

機関番号：17401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2008～2010

課題番号：20686050

研究課題名(和文) 加工熱処理によるマグネシウム合金内部組織の電気化学的均質化と腐食制御

研究課題名(英文) Improvement of Corrosion Resistance of Magnesium Alloys by Controlling of Microstructure and Electrochemical Homogeneity

研究代表者

山崎 倫昭 (YAMASAKI MICHIAKI)

熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：50343885

研究成果の概要(和文)：高耐食高強度 Mg 合金の開発を目的として、長周期積層構造型 Mg-Zn-希土類元素合金の内部組織を急速凝固や加工熱処理を施すことで過飽和固溶体形成、結晶粒微細化、再結晶、析出等を利用して制御し、電気化学的な組織の均質化を図り、局部腐食を制御し、不働態化現象を引き出す事を試みた。母相と電位差を有する第二相を含む Mg 合金であっても、その存在形態(サイズ、分散度、体積分率)を急速凝固法などで制御し、電気化学的均質性を高めることにより、糸状腐食の発生を抑制できることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)： Highly corrosion-resistant Mg-Zn-rare earth (RE) alloys with long period stacking ordered phase have been developed by microstructure control through the rapid solidification and thermo-mechanical treatment. Enhancement of microstructural and electrochemical homogeneities in the Mg-Zn-RE alloys by rapid solidification techniques results in the passivity of substrate materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	13,400,000	4,020,000	17,420,000
2009年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	20,100,000	6,030,000	26,130,000

研究代表者の専門分野：金属工学

科研費の分科・細目：材料工学 材料加工・処理

キーワード：マグネシウム、加工熱処理、急速凝固、組織制御、腐食防食、長周期積層構造

1. 研究開始当初の背景

省エネルギー社会構築が望まれる今日、輸送機器の軽量化にかかる期待は大きい。輸送機器軽量化の技術の一つとして、部材の軽量化が挙げられるが、Mg合金はその軽量高比強度により軽量構造金属材料として注目されている。しかしながら、Mg金属は、生来、電気化学的に卑であるため耐食性が低い、hcp金属であるため結晶異方性が大きく加工性に劣る、絶対値としての強度が低いといった

克服すべき課題も有している。近年、長周期積層構造(LPSO)相を強化相として有するMg-Zn-希土類元素(RE)合金が開発された。このLPSO相は、従来Mg合金の低強度の原因であった双晶変形を抑制することから極めて優れた機械的性質を発現すること、高温でも安定に存在することが明らかにされてきており、耐熱高強度Mg合金として注目を集めている。しかしながら、母相 α 相とLPSO相からなる二相合金であるため、ガルバニック

腐食を起し易いという問題点を有し、その解決が求められてた。

2. 研究の目的

本研究では、高耐食高強度Mg合金の開発を目的として、二相Mg合金の内部組織を、急速凝固や加工熱処理による過飽和固溶、結晶粒微細化、再結晶、析出等を利用して制御することで電気化学的な組織の均質化を図り、マクロなバルバニック腐食を制御し、不動態化現象を引き出す事を試みた。

3. 研究の方法

LPSO相を有する多相Mg合金Mg-Zn-REに急速凝固薄片固化成形法、金型射出鋳造法、溶解鋳造法、鋳造押出法を適用して、強化相であるLPSO相の形状および分散状態を制御することで、耐食性の改善を試みた。

腐食挙動は、塩水浸漬試験、電気化学測定(分極曲線測定、交流インピーダンス測定)を用いて調査した。腐食表面観察および腐食皮膜分析は、光学顕微鏡(OM)、FE-SEM、グロー放電発光分光分析(GDOES)を用いて行なった。

合金の内部組織の観察は、OM、SEM、TEMを用いて行った。表面電位をケルビンプローブフォース走査顕微鏡(SKPFM)により測定した。

4. 研究成果

(1) LPSO型Mg-Zn-Y合金の腐食挙動に及ぼす凝固速度の影響の調査

重力鋳造法、銅金型射出鋳造法、単ロール液体急冷法といった凝固時の冷却速度の異なるプロセスをMg-Zn-Y合金に適用し、本合金の不動態化する合金組成および、必要な冷却速度を調査した。その結果、 $Mg_{97.25}Zn_{0.75}Y_2$ (at%)を中心とした組成域において、 $3 \times 10^4 K/s$ よりも遅い冷却速度で凝固させた合金は、比較的低い耐食性を示すのに対し、 $3 \times 10^4 K/s$ 以上の冷却速度で凝固させた急速凝固材は過飽和固溶体単相となることで、電気化学的均質性が高まり、高い耐食性を示すことが明らかとなった。急速凝固薄帯押出固化成形材についても、押出固化する際に α 母相と電位差を持つLPSO相が析出するものの、このLPSO相がナノスケールで分散析出することで、高い電気化学的均質性を保つため、その押出固化成形材も高い耐食性と優れた機械的特性を示すことが明らかとなった。マグネシウム金属の塩水環境下の腐食は主に糸状腐食の進展により腐食が進行するが、適当な合金組成を冷却速度で凝固させることで糸状腐食の発生を抑制することが出来ることがわかった。

母相と電位差を有する第二相を含むMg合金であっても、その存在形態(サイズ、分散度、体積分率)を制御し、電気化学的均質性

を高めることで、局部腐食の発生を抑制させることが明らかになった。

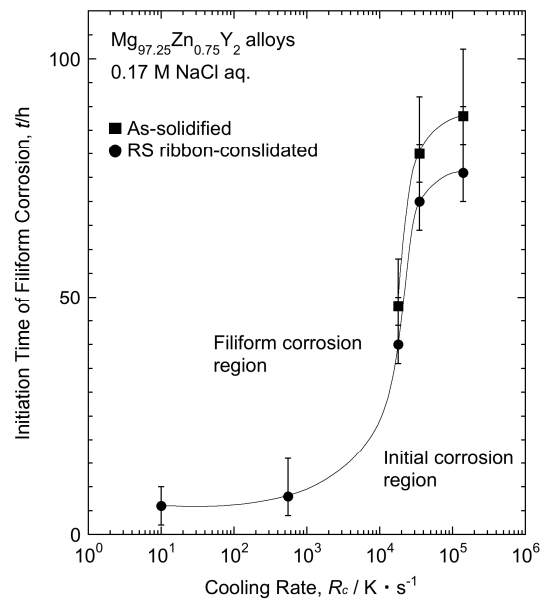


図1 凝固時の冷却速度が、Mg-Zn-Y合金の糸状腐食発生時間に及ぼす影響

(2) LPSO型Mg-Zn-Y合金の高耐食化

$Mg_{97.25}Zn_{0.75}Y_2$ 急速凝固薄片固化成形材へAlを微量添加することで、糸状腐食発生時間が長時間化し、耐食性がより向上することが明らかとなった。形成される皮膜のFE-SEM断面観察及びEDS分析、GDOES分析によりAlの表面皮膜への侵入が確認されたこと、そしてAl添加 $Mg_{96.75}Zn_{0.75}Y_2Al_{0.5}$ 四元系合金は三元系合金に比べ、塩水中のアノード分極曲線測定においてbreakdown電位が貴な方へ移行していることから、Al添加による皮膜改質が示唆された。

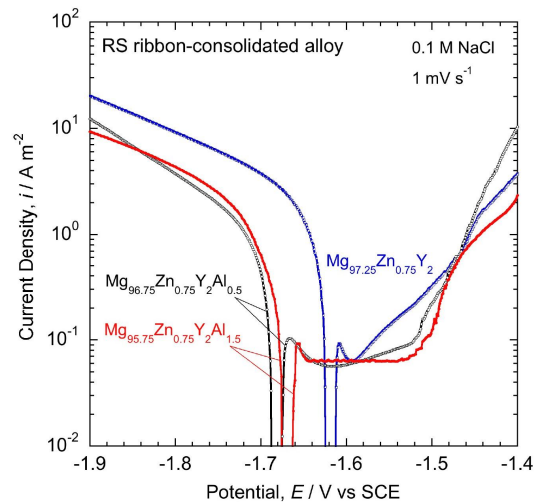


図2 急速凝固薄片固化成形Mg-Zn-Y合金とMg-Zn-Y-Al合金の分極曲線

Mg_{97.25}Zn_{0.75}Y₂ 鑄造押出合金へ Al と La を微量添加することで、糸状腐食発生時間が長時間化し、耐食性がより向上することも明らかとなった。第四元素の添加は、腐食皮膜の改質を促し、高い耐食性を発現することがわかった。

(3) 電位分布測定と腐食挙動の関係解明

原子間力走査顕微鏡のケルビンフォースプローブモード (SKPFM) を用いて合金の表面電位測定を行うことで、合金の内部組織と耐食性の関連を構成相の表面電位差で整理したところ、Mg-RE (RE: 希土類元素) 化合物の種類によって、 α -Mg母相との表面電位差が大きく異なり、耐食性、特に糸状腐食の発生時間に大きく影響することが明らかとなった。この結果は、SKPFMによる表面電位分布測定が局部腐食 (糸状腐食) の発生を予測する手段になり得ることを示唆している。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 21 件)

1. M. Yamasaki, K. Hashimoto, K. Hagihara, Y. Kawamura, Effect of Multimodal Microstructure Evolution on Mechanical Properties of Mg-Zn-Y Extruded Alloy, *Acta Materialia* (査読有), Vol. 59, Issue. 9, pp. 3646-3658, 2011
2. M. Yamasaki, S. Izumi, Y. Kawamura, H. Habazaki, Corrosion and Passivation Behavior of Mg-Zn-Y-Al Alloys Prepared by Cooling Rate-controlled Solidification, *Applied Surface Science* (査読有), Vol. 257, Issue 19, pp. 8258-8267, 2011
3. 森川龍哉, 広谷潤, 三谷祐貴, 東田賢二, 山崎倫昭, 河村能人, 長周期積層構造相を含むマグネシウム合金押出材における組織と不均一変形挙動熱処理, 熱処理 (査読無), Vol. 50, No. 3, pp. 200-204, 2010
4. T. Itoi, T. Inazawa, Y. Kuroda, M. Yamasaki, Y. Kawamura, M. Hirohashi, Tensile property and cold formability of a Mg₉₆Zn₂Y₂ alloy sheet with a long-period ordered phase, *Materials Letters* (査読有), Vol. 64, pp. 2277-2280, 2010
5. K. Hagihara, A. Kinoshita, Y. Sugino, M. Yamasaki, Y. Kawamura, H. Y. Yasuda, Y. Umakoshi, Plastic deformation behavior of Mg₈₉Zn₄Y₇-extruded alloy composed of long-period stacking ordered phase, *Intermetallics* (査読有), Vol. 18, pp. 1079-1085, 2010
6. K. Hagihara, A. Kinoshita, Y. Sugino, M. Yamasaki, Y. Kawamura, H. Y. Yasuda and Y. Umakoshi, Effect of Long-period Stacking Ordered Phase on Mechanical Properties of Mg₉₇Zn₁Y₂ Extruded Alloy, *Acta Materialia* (査読有), Vol. 58, No. 19, pp. 6282-6293, 2010
7. S. Izumi, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Improvement of Corrosion Resistance of Extruded Mg-Zn-Y Mg/LPSO Two-Phase Alloys by Fourth Element Addition, *Materials Science Forum* (査読有), Vol. 654-656, pp. 767-770, 2010
8. M. Yamasaki, K. Hashimoto, K. Hagihara, Y. Kawamura, Multimodal Microstructure Evolution in Wrought Mg-Zn-Y Alloys with High Strength and Increased Ductility, *Materials Science Forum* (査読有), Vol. 654-656, pp. 615-618, 2010
9. K. Hagihara, A. Kinoshita, Y. Sugino, M. Yamasaki, Y. Kawamura, H. Y. Yasuda, Y. Umakoshi, Temperature Dependence of Compressive Deformation Behavior of Mg₈₉Zn₄Y₇ Extruded LPSO-Phase Alloys, *Materials Science Forum* (査読有), Vol. 654-656, pp. 607-610, 2010.
10. M. Hirano, M. Yamasaki, K. Hagihara, K. Higashida, Y. Kawamura, Effect of Extrusion Parameters on Mechanical Properties of Mg₉₇Zn₁Y₂ Alloys at Room and Elevated Temperatures, *Materials Transactions* (査読有), Vol. 51, No. 9, pp. 1640-1647, 2010.
11. K. Hagihara, A. Kinoshita, Y. Sugino, M. Yamasaki, Y. Kawamura, H. Y. Yasuda and Y. Umakoshi, Plastic Deformation Behavior of Mg₈₉Zn₄Y₇ Extruded Alloy Composed of Long-period Stacking Ordered Phase, *Intermetallics* (査読有), Vol. 18, pp. 1079-1085, 2010.
12. K. Hagihara, A. Kinoshita, Y. Sugino, M. Yamasaki, Y. Kawamura, H. Y. Yasuda and Y. Umakoshi, Plastic Deformation Behavior of Mg₉₇Zn₁Y₂ Extruded Alloys, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* (査読有), Vol. 20, pp. 1259-1268, 2010.
13. K. Hagihara, A. Kinoshita, Y. Sugino, N. Yokotani, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Y. Umakoshi, Relation between the Microstructure and the Plastic Deformation Behavior in Mg₁₂ZnY with

- LSP0 Structure, Magnesium Technology 2009(査読有), pp. 477-482, 2009.
14. K. Hagihara, N. Yokotani, A. Kinoshita, Y. Sugino, H. Yamamoto, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Y. Umakoshi, Role of the Microstructure on the Deformation Behavior in Mg₁₂ZnY with a Long-Period Stacking Ordered Structure, Materials Research Society Symposium Proceeding(査読有) Vol. 1128, 2009.
 15. M. Nishijima, K. Hiraga, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Characterization of Precipitates in Mg-Sm Alloy Aged at 200°C, Studied by High-Resolution Transmission Electron Microscopy and High-Angle Annular Detector Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy, Materials Transactions(査読有), Vol. 50, No. 7, pp. 1747-1752, 2009.
 16. M. Yamasaki, S. Izumi, Y. Kawamura, Development of High-Strength and Highly Corrosion-Resistant Bulk Nanocrystalline Mg-Zn-Y Alloys with Long Period Stacking Ordered Phase, ECS Transactions(査読有), Vol. 16, Issue 32, pp. 81-88, 2009.
 17. M. Yamasaki, Y. Kawamura, Thermal Diffusivity and Thermal Conductivity of Mg-Zn-Rare Earth Element Alloys with Long Period Stacking Ordered Phase, Scripta Materialia(査読有), Vol. 60, pp. 264-267, 2009.
 18. R. Matsumoto, M. Yamasaki, M. Otsu, Y. Kawamura, Forgeability and Flow Stress of Mg-Zn-Y Alloys with Long Period Stacking Ordered Structure at Elevated Temperatures, Materials Transactions(査読有), Vol. 50, No. 4, pp. 841-846, 2009.
 19. S. Izumi, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Relation between Corrosion Behavior and Microstructure of Mg-Zn-Y Alloys Prepared by Rapid Solidification at Various Cooling Rates, Corrosion Science(査読有), Vol. 51, pp. 395-402, 2009.
 20. S. Izumi, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Influence of Cooling Rate on Corrosion Resistance of Rapidly Solidified Mg-Zn-Y Alloys with a Long Period Stacking Ordered Phase, ECS Transactions(査読有), Vol. 16, Issue 32, pp. 65-72, 2009.
 21. Ono, E. Abe, T. Itoi, M. Hirohashi, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Microstructure Evolutions of Rapidly-Solidified and Conventionally-Cast Mg₉₇Zn₁Y₂ Alloys, Materials Transactions(査読有), Vol. 49, No. 5, pp. 990-994, 2008.
- [学会発表] (計 56 件)
1. M. Yamasaki, K. Hagihara, Y. Kawamura, Multimodal microstructure evolution of extruded Mg-Zn-Y alloys with high strength and increased ductility, The 5th Pan-Yellow Sea Rim International Symposium on Magnesium Alloys, MOTC Convention Center, Taipei, Taiwan, November 18, 2010.
 2. M. Yamasaki, S. Izumi, Y. Kawamura, Corrosion and passivation behavior of Mg-Zn-Y two-phase alloys prepared by cooling rate-controlled solidification technique, EMRS 2010 Fall Meeting: 10th international symp. on electrochemical/chemical reactivity of metastable materials, Warsaw Univ. of Tech., Warsaw, Poland, September 13, 2010
 3. M. Yamasaki, S. Izumi, Y. Kawamura, Corrosion and Passivation Mechanisms of alpha/LPSO Two-phase Mg Alloys Prepared by Cooling Rate-controlled Solidification Technique, The 4th Pan-Yellow Sea Rim Symposium on Mg Alloys, Kumamoto University, Japan, November 12-13, 2009.
 4. 山崎倫昭, 長周期積層構造相を有するマグネシウム合金の機械的性質と腐食挙動, 2009年北海道夏期セミナー(表面技術協会、腐食防食協会), JST プラザ北海道, 札幌市, 平成 21 年 7 月 30 日.
 5. M. Yamasaki, S. Izumi, Y. Kawamura, Development of High-strength and Highly Corrosion-resistant Bulk Nanocrystalline Mg-Zn-Y Alloys with Long Period Stacking Ordered Phase, Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRIME 2008), 214th Meeting of ECS, Hawaii, USA, Oct. 16, 2008.
- [産業財産権]
○出願状況 (計 5 件)

1. 名称：マグネシウム合金およびその製造方法
発明者：山崎倫昭，河村能人
権利者：熊本大学
種類：特許
番号：特願 2010-066476
取得年月日：H22年3月23日
国内外の別：国内
2. 名称：マグネシウム合金およびその製造方法
発明者：山崎倫昭，河村能人
権利者：熊本大学
種類：特許
番号：特願 2010-066477
取得年月日：H22年3月23日
国内外の別：国内
3. 名称：マグネシウム合金およびその製造方法
発明者：山崎倫昭，河村能人
権利者：熊本大学
種類：特許
番号：特願 2010-066478
取得年月日：H22年3月23日
国内外の別：国内
4. 名称：マグネシウム合金およびその製造方法
発明者：山崎倫昭，河村能人
権利者：熊本大学
種類：特許
番号：PCT/JP2009/066370
取得年月日：H21年9月18日
国内外の別：国外
5. 名称：マグネシウム合金材およびその製造方法
発明者：中田守，山田雄一，板倉浩二，河村能人，山崎倫昭
権利者：株式会社神戸製鋼所，日産自動車株式会社，熊本大学
種類：特許
番号：PCT/JP2008/067356
取得年月日：H21年9月18日
国内外の別：国外

○取得状況（計3件）

1. 名称：高強度高靱性マグネシウム合金及びその製造方法
発明者：河村能人、山崎倫昭
権利者：河村能人
種類：外国特許（中国）
番号：ZL200480034689.4
取得年月日：H22年7月7日
国内外の別：国外
2. 名称：高強度高靱性マグネシウム合金及びその製造方法
発明者：河村能人、山崎倫昭
権利者：河村能人
種類：外国特許（中国）

番号：ZL200480034690.7
取得年月日：H22年4月28日
国内外の別：国外

3. 名称：鋳造物及びマグネシウム合金の製造方法
発明者：河村能人、山崎倫昭
権利者：河村能人
種類：特許
番号：特許第 4139841 号
取得年月日：H20年6月13日登録
国内外の別：国内

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.msre.kumamoto-u.ac.jp/~kanky o/index-j.htm>

6. 研究組織
(1)研究代表者
山崎 倫昭 (YAMASAKI MICHIAKI)
熊本大学・大学院自然科学研究科・准教授
研究者番号：50343885