

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 10 月 28 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289251

研究課題名(和文)幾何学的ヘテロ/電気化学的ホモ組織制御による高強度高耐食マグネシウム合金設計

研究課題名(英文)High strength and high corrosion resistant Mg alloys designed using a heterogeneity integration method

研究代表者

山崎 倫昭 (Yamasaki, Michiaki)

熊本大学・先進マグネシウム国際研究センター・准教授

研究者番号：50343885

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：Mg合金組織の幾何学的不均質性が電気化学的均質性に与える影響の調査を行い、以下の結果を得た。(1) Mg-Zn-Y系およびMg-Zn-Gd系合金の表面電位分布を走査ケルビンプローブフォース顕微鏡法により調査し、構成相間の電位差と腐食挙動および電気化学的挙動の関係を明らかにした。(2) 長周期積層構造(LPSO)相を強化相として有するMg合金展伸材の異方性が腐食挙動に及ぼす影響を調査し、押出方向垂直面が押出方向平行面よりも耐食性が優れていることを明らかにするとともに、Alを添加することでこれらの異方性の影響が小さくなることを見出した。

研究成果の概要(英文)：I have sought to design multifunctional Mg alloys with synchronized LPSO phase, using heterogeneity integration method that considers geometrical and electrochemical viewpoints. The microstructure of extruded Mg/LPSO two-phase alloys is characterized by a multimodal microstructure; fine DRXed alpha-Mg grains with random orientation and coarse alpha-Mg grains with strong fiber-texture. The LPSO phase grains also develop string fiber texture. While the fine DRXed region contributes to the improvement in ductility, the coarse grains and LPSO phase contribute to its increased mechanical strength. From the viewpoint of corrosion science, the LPSO phase may be considered as a secondary phase causing a potential difference between phases. Controlling the Volta potential through chemical composition design of the LPSO phase is effective for reducing the potential difference. Al addition to the Mg/LPSO two-phase alloy is effective for reduction of potential difference.

研究分野：金属工学

キーワード：マグネシウム 腐食防食 集合組織 長周期積層構造

## 1. 研究開始当初の背景

Mg 合金は構造材料用金属としては最軽量であり古くから期待されている素材であるが、(1)比強度は高いものの絶対値としての強度値は低い、(2)hcp 構造に起因する変形異方性のため加工性が悪い、(3)電気化学的に卑な金属であることから耐食性が低い、といった克服すべき明確な課題を残している。その結果、用途のみならず製造プロセスも限定され、成形加工を施さなくても最終製品に近い形状を作り出せるダイカスト法及び射出成形法による部材生産が約9割を占めている。この現状を打開するために、従来 Mg 合金の強度及び耐食性を凌駕する新しい合金、特に展伸材の開発が国内外で望まれており、合金成分設計のみならず、異周速ロール圧延等の新しい加工熱処理技術の開発が国内外で進められている。しかしながら、機械的特性と耐食性の同時改善のための明確な指針を持った研究は少ないのが現状であった。

申請者は、長周期積層構造(LPSO)相を有する新規 Mg 合金の開発に携わり、Mg 合金展伸材の機械的特性と耐食性の向上に関する研究を行ってきた。機械的性質の向上を目的とした研究では、LPSO 相型 Mg-Zn-希土類(RE)合金に塑性加工を施すことで、延性を担う「ランダム配向した微細 $\alpha$ 相再結晶粒領域」と、強度を担う「繊維状集合組織を持つ粗大 $\alpha$ 相加工粒領域および微細分散 LPSO 相粒領域」からなるヘテロ組織が形成され、延性と強度という一見相反する機械的特性を同時に発現することを明らかにしてきた [Acta Mater. 59 (2011) 3646]。これは結晶塑性異方性の強い Mg 金属において強度と延性を両立するためには、均質組織よりもむしろヘテロ組織が有効であることを示している。一方、腐食防食学の観点からは、機械的特性を効果的に発現する幾何学的なヘテロ組織が合金の電気化学的挙動、すなわち腐食挙動にどのような影響を与えるのかといった興味深い疑問が湧いてくるが、 $\alpha$ -Mg 母相との電位差を有する第二相を持つ Mg 合金であっても内部組織をナノ結晶化することで、電気化学的均質性が向上し、それに伴い耐食性が改善されることが明らかになった [Corros. Sci. 51 (2009) 395 & Appl. Surf. Sci. 257 (2011) 8258]。

## 2. 研究の目的

前項で述べた知見から、結晶塑性異方性の強い Mg 合金の強度と延性を同時に高めるためにはヘテロ組織制御が有効であること、電気化学的に卑である Mg 合金の耐食性を高めるためには電気化学的均質性の向上が重要であることがわかってきた。機械的特性を制御する幾何学的パラメータと耐食性を制御する電気化学的均質性との関係を明らかにした上で、これらを結びつけて考えることは、優れた機械的特性と耐食性を兼ね備える Mg 合金展伸材を開発するために重要であるとの考えに至った。

そこで、本研究では、優れた機械的特性を発現させる幾何学的不均質性と耐食性に關与する電気化学的均質性を兼ね備える高強度高耐食 Mg 合金展伸材の開発を目的として、『幾何学的ヘテロ/電気化学的ホモ組織制御による高強度高耐食マグネシウム合金設計』と題する研究を推進することとした。

## 3. 研究の方法

### ・合金作製

重力鑄造法と押出加工法により、所定の合金成分を持つ展伸材を作製し、機械的特性評価、腐食挙動評価、組織観察実験に供した。また、必要に応じて、鑄造まま材、急速凝固材、急速凝固薄片固化成形材、一方向凝固材を作製し、実験に供した。一方向凝固材は、大阪大学・萩原幸司准教授、熊本大学・安藤新二教授のご支援を得てブリッジマン炉を用いて作製した。

### ・腐食特性評価

塩水浸漬試験により腐食挙動を調査した。腐食速度は、水素ガス発生量測定結果、重量減少測定結果、電気化学的測定結果よりそれぞれ個別に算出し、比較評価した。電気化学的挙動については、分極曲線測定、交流インピーダンススペクトル測定を行い評価した。

### ・機械的特性評価

引張試験により評価した。なお、SCC 挙動調査においては、溶液浸漬低歪速度引張試験を行うことで評価した。

### ・組織観察

合金の内部組織観察については、光学顕微鏡、SEM、TEM を用いて行なった。結晶方位解析は電子線後方散乱回折法(SEM-EBSD)を用いて行なった。合金組織の電位分布を明らかにするために、走査ケルビンプローブフォース顕微鏡(SKPFM)を用いて、SKPFM 表面電位分布測定を行なった。

## 4. 研究成果

Mg 合金の電気化学的均質性評価手法の確立と腐食メカニズムの解明と Mg 合金組織の幾何学的不均質性が電気化学的均質性に与える影響の解明についての研究を行い、以下の結果を得た。

### (1) Mg/LPSO 二相合金鑄造材を用いた電気化学的均質性評価手法の確立

Mg-Zn-Y 系および Mg-Zn-Gd 系合金の表面電位分布を走査ケルビンプローブフォース顕微鏡(SKPFM)法により調査し、構成相間の電位差と腐食挙動および電気化学的挙動の関係を明らかにした(図1)。Mg-Zn-Gd-Al 合金において、Al を添加することで LPSO 相中の Zn が Al に置換されることにより LPSO 相の電位が母相の電位に近づき、結果として耐食性が向上することがわかった(図2)。

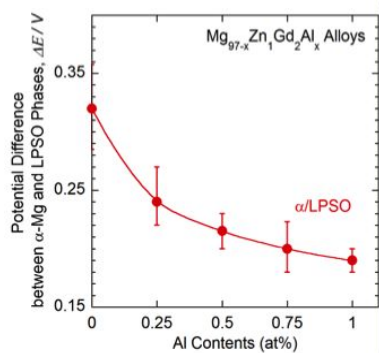


Fig. 1. Al compositional dependence of potential difference between  $\alpha$ -Mg and LPSO phases in Mg-Zn-Gd-Al alloys.

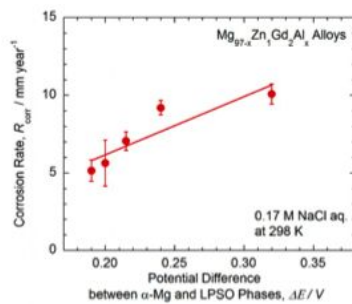


Fig. 2. Change in the corrosion rate of Mg-Zn-Gd-Al alloys in 1 wt% NaCl aqueous solution as a function of potential difference between  $\alpha$ -Mg and LPSO phases.

(2) Mg/LPSO 二相合金展伸材の集合組織が腐食挙動に及ぼす影響の調査

Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> 合金押出材の異方性が腐食挙動に及ぼす影響を調査し、押出方向垂直面が押出方向平行面よりも耐食性が優れていることを明らかにした。また、Al を微量添加した Mg<sub>96.75</sub>Zn<sub>0.85</sub>Y<sub>2</sub>Al<sub>0.35</sub> 合金押出材においては、Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> 合金で見られた異方性が見られないこともまた明らかになった(図3)。押出方向平行面の耐食性が低い理由は、 $\alpha$ -Mg 相の bimodal 化によるものではなく、押出方向に繊維状に形成される LPSO 相集合組織による影響であることがわかった。

(3) Mg/LPSO 二相合金の成分設計とその電気化学的特性の評価

母相との電位差が小さい LPSO 相の探索を行い、Mg-Zn-Y 系、Mg-Zn-Y-Al 系、Mg-Zn-Gd 系、Mg-Zn-Gd-Al 系合金において、LPSO 相を形成する新しい合金組成をみつけるとともに、それらの SKPFM 表面電位に関する情報と腐食挙動に関する基礎的知見を得た。第四元素として添加する Al の役割が Mg-Zn-Y 系と Mg-Zn-Gd 系では大きく異なり、前者では皮膜形成に寄与し、後者では LPSO 相の電位低下に寄与することが示唆された。

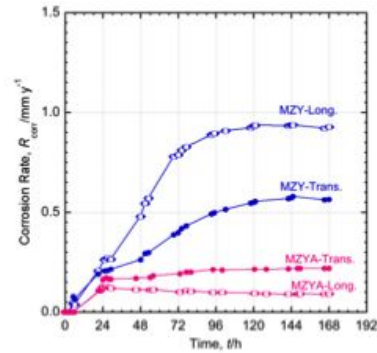


Fig. 3. Changes in the corrosion rate of extruded Mg<sub>96.75</sub>Zn<sub>0.85</sub>Y<sub>2</sub>Al<sub>0.35</sub> and Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> alloys in 1 wt% NaCl aqueous solution as functions of immersion time. "MZY-Long" represents longitudinal sections of extruded Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> alloys. "MZY-Trans" represents Transverse section of Mg<sub>97</sub>Zn<sub>1</sub>Y<sub>2</sub> alloys.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計 27 件)

1. K. Hagihara, M. Okubo, M. Yamasaki, T. Nakano, Crystal-orientation-dependent corrosion behaviour of single crystals of a pure Mg and Mg-Al and Mg-Cu solid solutions, *Corrosion Science*, 109 (2016) 68-85. 査読有  
DOI: 10.1016/j.corsci.2016.03.019
2. Koji Hagihara, Tsuyoshi Mayama, Masahito Honnami, Michiaki Yamasaki, Hitoshi Izuno, Takuya Okamoto, Tetsuya Ohashi, Takayoshi Nakano, Yoshihito Kawamura, Orientation dependence of the deformation kink band formation behavior in Zn single crystal, *International Journal of Plasticity*, 77 (2016) 174-191/ 査読有  
DOI: 10.1016/j.ijplas.2015.10.005
3. Mitsuhiro Okayasu, Shuhei Takeuchi, Masafumi Matsushita, Naoya Tada, Michiaki Yamasaki, Yoshihito Kawamura, Mechanical properties and failure characteristics of cast and extruded Mg<sub>97</sub>Y<sub>2</sub>Zn<sub>1</sub> alloys with LPSO phase, *Materials Science & Engineering A*, 652, (2016) 14-29. d 査読有  
DOI: 10.1016/j.msea.2015.11.069
4. H. Okuda, M. Yamasaki, Y. Kawamura, M. Tabuchi, H. Kimizuka,

- Nanoclusters first: A hierarchical phase transformation in a novel Mg alloy, *Scientific Reports*, 5 (2015) Article no. 14186. 査読有  
DOI: 10.1038/srep14186
5. M. Matsushita, S. Yamamoto, N. Nishiyama, Y. Sakata, M. Yamasaki, J. Bednarcik, T. Irifune, Y. Kawamura, D03+hcp mixed phase with nanostructures in Mg85Zn6Y9 alloy obtained by high-pressure and high-temperature treatments, *Materials Letters*, 155 (2015) 11-14. 査読有  
DOI: 10.1016/j.matlet.2015.04.086
  6. S. Hosokawa, M. Yamasaki, Y. Kawamura, M. Inui, Y. Kajihara, S. Tsutsui, A.Q.R. Baron, Microscopic elastic properties of polycrystalline Mg85Zn6Y9 alloy with long-period stacking ordered 18R phase investigated by inelastic X-ray scattering, *Materials Transactions*, 56(7) (2015) 914-916. 査読有  
DOI: 10.2320/matertrans.MH201409
  7. Y. Mine, R. Maezono, H. Oda, M. Yamasaki, Y. Kawamura, K. Takashima, Deformation behavior of long-period stacking ordered structured single crystals in Mg85Zn6Y9 alloy, *Materials Transactions*, 56(7) (2015) 952-956., 査読有  
DOI: 10.2320/matertrans.MH201415
  8. K. Shiraishi, T. Mayama, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Influence of long period stacking ordered phase on non-uniform deformation in cast Mg-Zn-Y alloys, *Materials Science Forum* 816 (2015) 481-485. 査読有  
DOI:10.4028/www.scientific.net/MSF.816.481
  9. K. Hagihara, M. Honnami, R. Matsumoto, Y. Fukusumi, H. Izuno, M. Yamasaki, T. Okamoto, T. Nakano, Y. Kawamura, In-situ observation on the formation behavior of the deformation kink bands in Zn single crystal and LPSO phase, *Materials Transactions*, 56(7) (2015) 943-951. 査読有  
DOI: 10.2320/matertrans.MH201412
  10. H. Okuda, T. Horiuchi, H. Tanaka, M. Yamasaki, Y. Kawamura, S. Kimura, Stability of long-period stacking ordered structures at elevated temperatures examined by multicolor synchrotron radiation X-ray scattering/diffraction measurements, *Materials Transactions*, 56(7) (2015) 906-909., 査読有  
DOI: 10.2320/matertrans.MH201402
  11. M. Matsushita, Y. Sakata, T. Senzaki, M. Yamasaki, I. Yamada, H. Saitoh, T. Shinmei, T. Irifune, N. Nishiyama, Y. Kawamura, Phase relations among D03,  $\alpha$ -Mg, and long-period stacking orders in Mg85Zn6Y9 alloy under 3 GPa, *Materials Transactions*, 56(7) (2015) 910-913. 査読有  
DOI: 10.2320/matertrans.MH201413
  12. Masafumi Matsushita, Jozef Bednarcik, Yuya Sakata, Shutaro Akamatsu, Norimasa Nishiyama, Jana Michalikova, Michiaki Yamasaki, Yoshihito Kawamura, Synchronized collapse and formation of long-period stacking and chemical orders in Mg85Zn6Y9, *Physica B*, 461 (2015) 147-153. 査読有  
DOI: 10.1016/j.physb.2014.12.021
  13. Koji Hagihara, Michiaki Yamasaki, Masahito Honnami, Hitoshi Izuno, Masakazu Tane, Takayoshi Nakano, Yoshihito Kawamura, Crystallographic nature of deformation bands shown in Zn and Mg-based long-period stacking ordered (LPSO) phase, *Philosophical Magazine*, 95(2) (2015) 132-157., 査読有  
DOI: 10.1080/14786435.2014.987843
  14. Y. Jono, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Quantitative evaluation of creep strain distribution in an extruded Mg-Zn-Gd alloy of multimodal microstructure, *Acta Materialia*, 82(1) (2015) 198-211. 査読有  
DOI: 10.1016/j.actamat.2014.08.050
  15. H. Okuda, T. Horouchi, S. hifumi, M. Yamasaki, Y. Kawamura, S. Kimura, Microstructural evolution of long-period stacking ordered structures in Mg97Y2Zn1 alloys examined by in-situ small-angle X-ray scattering, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45 (2014) 4780-4785. 査読有  
DOI: 10.1007/s11661-014-2410-2
  16. M. Yamasaki, M. Matsushita, K. Hagihara, H. Izuno, E. Abe, Y. Kawamura, Highly ordered 10H-type long-period stacking order phase in a Mg-Zn-Y ternary alloy, *Scripta*

- Materialia, 78-79 (2014) 13-16. 査読有  
DOI:10.1016/j.scriptamat.2014.01.013
17. H. Okuda, T. Horouchi, M. Yamasaki, Y. Kawamura, In situ measurements on stability of long-period stacking-ordered structures in Mg85Y9Zn6 alloys during heating examined by multicolor synchrotron radiation small-angle scattering, Scripta Materialia, 75 (2014) 66-69., 査読有  
DOI:10.1016/j.scriptamat.2013.11.021
  18. H. Okuda, T. Horouchi, T. Maruyama, M. Yamasaki, Y. Kawamura, K. Hagihara, S. Kohara, Development of microstructures of long-period stacking ordered structures in Mg85Y9Zn6 alloys annealed at 673 K (400 C) examined by small-angle x-ray scattering, Metallurgical and Materials Transactions A, 45 (2014) 147-151. 査読有  
DOI: 10.1007/s11661-013-1766-z
  19. K. Hagihara, Y. Fukusumi, M. Yamasaki, R. Matsumoto, M. Honnami, H. Izuno, T. Nakano, Y. Kawamura, Deformation behavior of LPSO phase and Zn accompanied by kink band formation, 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing 2013, PRICM 8, Vol. 2 (2013) pp. 973-978. 査読有
  20. J.P. Hadorn, M. Yamasaki, J. Kim, Y. Kawamura, Characterization of an Al-Y-Zn intermetallic particle phase in extruded Mg96-xAlxZn2Y1.9La0.1 alloys, Metallurgical and Materials Transactions A, 44 (2013) 2839-2848. 査読有  
DOI: 10.1007/s11661-013-1621-2
  21. T. Itoi, T. Inazawa, M. Yamasaki, Y. Kawamura, M. Hirohashi, Microstructure and mechanical properties of Mg-Zn-Y alloy sheet prepared by hot-rolling, Materials Science and Engineering A 560 (2013) 216-223. 査読有  
DOI: 10.1016/j.msea.2012.09.059
  22. K. Hagihara, A. Kinoshita, Y. Fukusumi, M. Yamasaki, Y. Kawamura, High-temperature compressive deformation behavior of Mg97Zn1Y2 extruded alloy containing a long-period stacking ordered (LPSO) phase, Materials Science and Engineering A 560 (2013) 71-79. 査読有
  23. M. Yamasaki, K. Hagihara, S. Inoue, J.P. Hadorn, Y. Kawamura, Crystallographic classification of kink bands in an extruded Mg-Zn-Y alloy using intragranular misorientation axis analysis, Acta Materialia 61, 6 (2013) 2065-2076. 査読有  
DOI: 10.1016/j.actamat.2012.12.026
  24. H. Okuda, T. Horiuchi, T. Tsukamoto, S. Ochiai, M. Yamasaki, Y. Kawamura, Evolution of long-period stacking ordered structures on annealing as-cast Mg85Y9Zn6 alloy ingot observed by synchrotron radiation small-angle scattering, Scripta Materialia 68, 8 (2013) 575-578. 査読有  
DOI:10.1016/j.scriptamat.2012.11.041
  25. Daisuke Egusa, Michiaki Yamasaki, Yoshihito Kawamura, Eiji Abe, Micro-Kinking of the Long-Period Stacking/Order (LPSO) Phase in a Hot-Extruded Mg97Zn1Y2 Alloy, Materials Transactions 54, 5 (2013) 698-702., 査読有  
DOI: 10.2320/matertrans.MI201216
  26. K. Hagihara, Y. Fukusumi, M. Yamasaki, T. Nakano, Y. Kawamura, Non-basal slip systems operative in Mg12ZnY long-period stacking ordered (LPSO) phase with 18R and 14H structures, Materials Transactions 54, 5 (2013) 693-697. 査読有  
DOI: 10.2320/matertrans.MI201208
  27. Yuri Jono, Michiaki Yamasaki, Yoshihito Kawamura, Effect of LPSO Phase-Stimulated Texture Evolution on Creep Resistance of Extruded Mg-Zn-Gd Alloys, Materials Transactions 54, 5 (2013) 703-712. 査読有  
DOI: 10.2320/matertrans.MI201218
- 〔学会発表〕(計 181 件)  
主要 10 件を抜粋して掲載
1. Ongoing research for the high strength Mg-Zn-rare earth alloys with LPSO phase, M. Yamasaki, AMPAM Seminar, Centre for Advanced Materials Processing and Manufacturing, School of Mechanical and Mining Engineering, The University of Queensland, November 3 2015, School of Mechanical and Mining Engineering, The University of Queensland, Brisbane, Qld,

- Australia (Invited)
2. Kink boundary formation in an 18R-LPSO structure of Mg-Zn-Y alloy, M. Yamasaki, T. Matsumoto, K. Hagihara, T. Mayama, Y. Kawamura, Advanced Materials Week 2015, June 15-19, 2015, Park Hotel, Togliatti (Invited)
  3. KUMADAI マグネシウム合金の研究開発動向, 山崎倫昭, 第93回軽金属学会九州支部例会, 2015年7月31日, 福岡アルミ工業株式会社, 福岡 (招待講演)
  4. Ongoing Research for the LPSO-typed Mg-Zn-Rare Earth Alloys in Japan, M. Yamasaki, K. Hagihara, Y. Kawamura, The 6th Asian Symposium on Magnesium Alloys, ASMA6, December 20-22, 2014, Chengdu, China (Keynote)
  5. Microgalvanic Activity and Volta Potential of LPSO Phases in Mg-Zn-Gd-Al Alloys, M. Yamasaki, M. Ohtani, Y. Kawamura, International Symposium on Long-Period Stacking Ordered Structure and Its Related Materials 2014 (LPSO2014), October 5-8, 2014, Kumamoto, Japan (Invited)
  6. LPSO 相の結晶塑性異方性を利用した Multimodal 組織制御による高強度耐熱 Mg 合金展伸材の開発, 山崎倫昭, 萩原幸司, 河村能人, 第58回日本学会材料工学連合講演会, 2014年10月27-29日, 京都テルサ (招待講演)
  7. Mg 基 LPSO 相におけるキンク変形と格子回転, 山崎倫昭, 萩原幸司, 眞山剛, 河村能人, 日本金属学会 2014 年 (第 154 回) 春期講演大会, 2014 年 3 月 21 日~23 日, 東京工業大学大岡山キャンパス (基調講演)
  8. Kinking as a mode of plastic accommodation in LPSO-typed Mg-Zn-Y alloys, M. Yamasaki, K. Hagihara, Y. Kawamura, KIM-JIM Symposium in Japan Institute of Metals Annual 2013 Fall Meeting, September 18, 2013, Kanazawa University, Kanawaza, Japan (Invited)
  9. Influence of Volta Potential Distribution on the Corrosion Behavior of Mg-Zn-Gd Alloy with LPSO Phase, M. Yamasaki, M. Ohtani, Y. Kawamura, H. Habazaki, 5th Asian Symposium on Mg Alloys (ASMA5), October 6-8, 2013, Toki Messe, Niigata, Japan, (Invited)
  10. Influence of SKPFM Volta Potential Distribution on the Corrosion Behavior of Mg-Zn-Gd Alloys with LPSO Phase, M. Yamasaki, Y. Kawamura, MagNET Workshop, November 1, 2013, McGill University, Montreal, Canada, (Invited)

〔その他〕

<http://www.mrc.kumamoto-u.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

山崎 倫昭 (YAMASAKI, Michiaki)  
熊本大学・先進マグネシウム国際研究センター・准教授  
研究者番号：50343885

### (2)連携研究者

幅崎 浩樹 (HABAZAKI, Hiroki)  
北海道大学・工学研究院・教授  
研究者番号：50208568

眞山 剛 (MAYAMA, Tsuyoshi)  
熊本大学・大学院先導機構・准教授  
研究者番号：40333629