

研究主論文抄録

論文題目 長周期積層構造型 Mg-Zn-Y 系合金の腐食挙動と高耐食化

(Corrosion behavior of Mg-Zn-Y alloy with with a long period stacking ordered phase)

熊本大学大学院自然科学研究科 複合新領域科学専攻 衝撃エネルギー科学講座

( 主任指導 河村 能人教授 )

論文提出者 泉 尚吾

(by Shogo Izumi )

主論文要旨

近年、マグネシウムはアルミニウムよりも 3 分の 2 に軽量化できることから環境低負荷型の材料として注目されている。しかしながら、既存のマグネシウム合金は、機械的特性、耐熱性、耐食性などにおいてアルミニウム合金に比べて優位性が少なく、この問題を解決しなければマグネシウムの利用拡大には繋がらない。近年、優れた機械的性質を有する Mg-Zn-Y 系合金が開発され、産業界から注目を浴びている。本合金は長周期積層構造(LPSO)相を有するが故に、優れた機械的性質が発現することが明らかとなっており、Mg 合金の用途拡大が期待される。しかしながら、実用化を考えた場合本合金は  $\alpha$ -Mg 相と LPSO 相からなる二相合金であり、耐食性に注意する必要がある。本研究では、高強度・高耐食性長周期積層構造型マグネシウム合金の開発を目的に、本合金の腐食メカニズムを解明および、表面皮膜の形状および内部組織制御による高耐食化を試みた。

第 3 章では、耐食性の改善を目的に合金作製時の冷却速度に注目し、耐食性に及ぼす冷却速度を調査するとともに、更なる高耐食性化を目的に Al 添加の影響を調査した。Mg-Zn-Y 合金の腐食速度は合金の凝固時の冷却速度の上昇にともない低下することが明らかとなった。また、糸状腐食の発生を長時間化させる為に必要な臨界の冷却速度があり、その冷却速度は  $3 \times 10^4 \text{ K s}^{-1}$  であることが明らかとなった。この臨界冷却速度は、組織的な観点からは  $\alpha$ -Mg 固溶体を形成させる為に必要な冷却速度であることが分かった。

Mg-Zn-Y および Mg-Zn-Y-Al 合金の皮膜は二層構造であった。外側の層は主に Mg の酸化物/水酸化物層であり、内側の層は Y と Al を含有した Mg の酸化物/水酸化物層であった。また、 $\text{Mg}_{96.75}\text{Zn}_{0.75}\text{Y}_2\text{Al}_{0.5}$  合金の Y と Al を含有した内側の層は、 $\text{Mg}_{97.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Y}_2$  合金の内側の層より膜厚が厚いことが分かった。皮膜の内部（金属内部）には Y および Zn 欠乏層が存在し、皮膜及び合金内部をあわせると三層構造であることがわかった。

第 4 章では、LPSO 型 Mg 合金の構成相である  $\alpha$ -Mg 相および LPSO 相の腐食挙動、 $\alpha$ -Mg/LPSO 二相合金における腐食挙動の調査をおこなった。 $\alpha$ -Mg 単相合金の腐食速度は、約

1 mm/year であり非常に耐食性が高いことが分った。LPSO 単相合金は、 $\alpha$ -Mg 単相合金とは異なり非常に耐食性が低く、その腐食速度は約 35 mm/year であった。また、各相間には腐食電位および表面電位で約 0.2~0.3 V 程度の電位差が存在することが明らかとなった。さらに、LPSO 型 Mg 合金の耐食性の改善を目的に機能元素添加による Mg-Zn-Y-X 鑄造押出合金の開発及びその腐食挙動の調査をおこなった。耐食性に及ぼす機能元素添加の影響および機能元素を複合添加した際の影響を調査した結果、Al, RE および Zr を単独添加しても耐食性悪化に影響しない事、Al および RE の微量置換は耐食性の向上に有効であることが分かった。また、低い耐食性を示す合金においては粗な皮膜が、耐食性が向上した合金においては緻密な皮膜が形成しており、皮膜の形態変化が耐食性に大きく影響しており、緻密な表面の皮膜には酸素が含まれるとともに Al が若干ながら濃化していることが確認された。

第 5 章では、 $\alpha/\beta$  型二相マグネシウム合金の腐食挙動を分極挙動と皮膜形成挙動の観点から議論をおこなった。 $\alpha/\beta$  型二相マグネシウム合金の分極曲線の腐食電位や Tafel 外挿法を用いた耐食性の評価のみでは各種合金の耐食性を十分に評価することが出来ないため、水素発生量測定法等と併用して耐食性を議論する必要があることが分かった。マグネシウム合金の表面状態は、(I)局部腐食が発生し  $Mg(OH)_2$  が表面に偏在する場合、(II)水酸化物/酸化物の保護皮膜が形成する場合、(III)不動態皮膜が形成する場合の三つに状態に分けることが可能であることが明らかとなった。