

難燃耐熱Mg合金KEHMA[®]の耐食性に関する検討Corrosion Resistance of Flame-Retardant and Heat-Resistant Mg Alloy KEHMA[®]岡田 皓稀* 森 陽一** 宮脇 幸代** 堺 貴洋*
Koki Okada Yoichi Mori Yukiyo Miyawaki Takahiro Sakai

当社が難燃耐熱 Mg 合金として開発した KEHMA[®] について、耐食性を評価した。KEHMA[®] は、カソードとなる金属間化合物を多量に有しているにもかかわらず、塩水噴霧試験および複合サイクル試験において AZ91D や ADC12 と比較して優れた耐食性を示し、屋外曝露試験では AM60 よりも優れた耐食性を示した。屋外曝露試験後の試験片を調べたところ KEHMA[®] は AM60 と異なる腐食生成物が生じていること、また KEHMA[®] の連続した金属間化合物のネットワーク構造が腐食の進行を妨げていることが確認された。

The corrosion resistance of KEHMA[®], developed by our company as a flame-retardant and heat-resistant Mg alloy, was evaluated. In spite of having a large amount of intermetallic compounds as cathodes, KEHMA[®] indicated superior corrosion resistance to AZ91D and ADC12 in salt spray and combined cycle tests, and better corrosion resistance than AM60 in outdoor exposure tests. Analysis of specimens after outdoor exposure tests confirmed that KEHMA[®] exhibits different corrosion products than AM60, and that the continuous network structure of intermetallic compounds in KEHMA may hinder corrosion progression.

1 はじめに

近年、カーボンニュートラルなどの環境配慮への意識の高まりにともなって製造業の各分野でも省エネルギーや省資源、有害物質の低減についての取り組みが社会的課題となっている。自動車や航空機といった輸送機器の軽量化は、燃料消費量の削減による省エネルギーにつながるため、軽量かつ高強度な材料を選ぶことが重要となる。このような環境の中、Mg は実用金属中で最軽量であり、リサイクル性に優れること、またその豊富な資源量からエコマテリアルの一つとして注目されている。

また、金属材料の腐食に起因する設備・機器・施設の損傷は、消費財の機能喪失のみならず生産設備の稼働停止や社会インフラの供用中断などを伴い、大きな経済的損失をもたらす。たとえば、腐食を防止するための経費、すなわち「腐食コスト」については調査があり、国内においては GDP の数%に達すると推定されている¹⁾。このように、金属材料の腐食損失の経済的波及効果は膨大

であるので、機械的特性のみならず、耐食性も重要な特性である。

前報では、当社が開発した難燃耐熱 Mg 合金「KEHMA[®]」(以下、開発材)の難燃性や室温および高温での機械的特性の評価を報告した²⁾。本報では、開発材の耐食性について、他の実用金属と比較調査した結果を報告する。

2 供試材

開発材は Mg-Al-Ca-Si-Mn 合金で、JIS H 5303 の MDC-AXS620 に相当するダイカスト用マグネシウム合金である。また、開発材に対する比較材として、代表的な Mg 合金 JIS 材である AM60 と AZ91D、および Al 合金 ADC12 を用いた。表 1 に用いた供試材に関する寸法や作製方法、表 2 に化学組成を示す。3 章では、開発材の耐食性を比較するため開発材、AZ91D、ADC12 を用い、4 章では腐食プロセスを比較するため開発材と AM60 を用いた。

表 1 供試材の寸法および作製方法

合金種	寸法	備考
開発材	140 mm × 70 mm × 3 mm	ダイカスト材
AM60	140 mm × 70 mm × 3 mm	熱間押出材
AZ91D	140 mm × 70 mm × 3 mm	ダイカスト材
ADC12	120 mm × 75 mm × 4 mm	ダイカスト材

表 2 供試材組成 (mass%)

	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
開発材	Bal.	5.92	0.28	1.87	0.23	0.0017	< 0.001	< 0.0005	0.001
AM60	Bal.	6.07	0.01	< 0.04	0.30	0.0040	< 0.001	< 0.0005	0.02
AZ91D	Bal.	9.25	0.03	-	0.20	0.0040	< 0.001	< 0.0005	0.76
ADC12	0.27	Bal.	10.51	-	0.21	0.81	-	1.95	0.79

* 技術開発室 Mg 合金プロジェクト ** 技術開発室 基盤技術グループ

3 耐食性試験および結果

3.1 腐食促進試験

3.1.1 試験片

試験片には開発材、AZ91D、ADC12 を用いた。試験片は表面を #1200 サンドペーパーで研磨した試験片（以下、研磨試験片）と鋳肌の状態の試験片（以下、鋳肌試験片）を準備した。鋳肌試験片は、試験前後の外観を比較し、研磨試験片は後述する方法で腐食速度を算出した。曝露面積は 100 mm × 50 mm となるように曝露面以外を図 1 のようなマスキングをした。

3.1.2 試験条件

腐食促進試験として、ISO 9227 および ISO11997-1 に準拠した中性塩水噴霧試験（以下、SST）、複合サイクル試験サイクル A（以下、CCT）を行った。試験時間は、両試験ともに 96 時間とした。試験後、JIS Z 2371 に従いマスキングテープを剥がし、開発材と AZ91D は 10%CrO₃ 水溶液で 1 分間、ADC12 は 2%CrO₃・5%H₃PO₄ 水溶液で 10 分間煮沸することで、試験片表面に形成された腐食生成物を除去した。腐食速度は、腐食試験前後の試験片の重量を測定して重量差を求め、その重量差から非曝露の試験片の酸処理による減耗量を差し引き、曝露面積と試験時間で除することで算出した。



図1 マスキング後の開発材外観

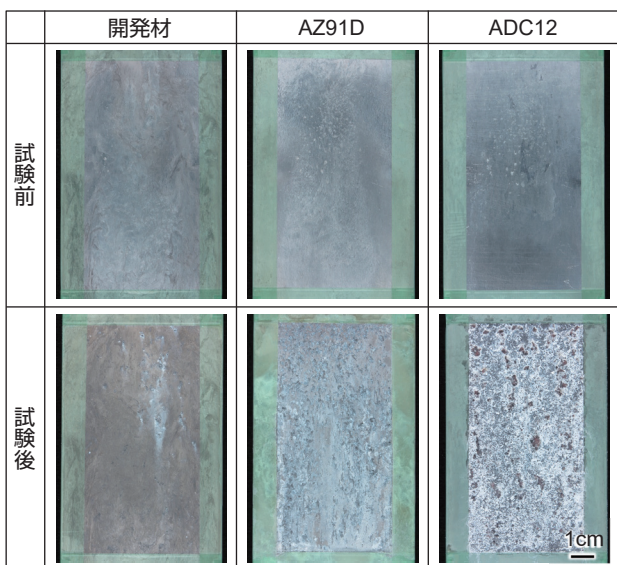


図2 鋳肌試験片のSST前後の外観

3.1.3 試験結果

図 2 に鋳肌試験片の中性塩水噴霧試験前後の外観を示す。図 2 に示した通り試験前は、いずれも金属光沢のない鋳肌となっていたが、試験後は合金種ごとに表面の色および模様が異なることがわかった。特に開発材は、試験前後でかなり変色したことがわかった。

次に、SST、CCT 後に算出した腐食速度を図 3 に示す。図 3 より両試験とも腐食速度は、開発材、ADC12、AZ91D の順で大きくなり、開発材は 3 つの合金の中で最も低い腐食速度を示した。

3.2 屋外曝露試験および結果

3.2.1 試験片

屋外曝露試験には開発材、AM60 を用いた。試験片は表面を #800 サンドペーパーで研磨し、曝露面積は開発材が 130 mm × 60 mm、AM60 が 110 mm × 65 mm となるように曝露面以外を 3.1.1 項と同様にマスキングをした。

3.2.2 試験条件

屋外曝露試験の期間は 1 ヶ月、3 ヶ月、6 ヶ月、12 ヶ月、36 ヶ月で、場所は当社住吉工場クリモト創造技術研究所屋上（大阪市住之江区）にて行った。設置状態を図 4 に示し、試験条件を表 3 に示す。なお、表 3 中の腐食に影響を与えるイオンの平均付着量は、JIS Z 2382 に従い測定した。曝露試験後、3.1.2 節の AZ91D や開発材同様に 10 %CrO₃ 水溶液を用いて煮沸し、腐食生成物を除去して重量を測定し、試験前後の重量差を曝露面積で除することで重量減を算出した。

3.2.3 試験結果

重量減を比較した結果、図 5 に示す通り大気環境下では、開発材が AM60 と比較していずれの試験時間でも優れた耐食性を示した。

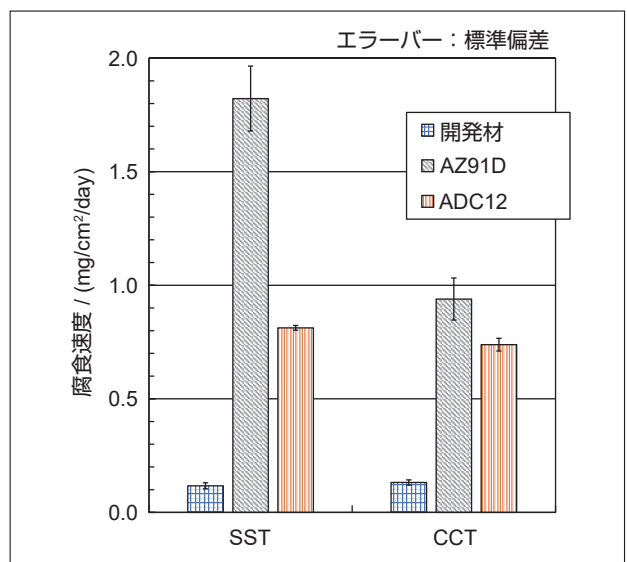


図3 SST及びCCT結果 (96hr)

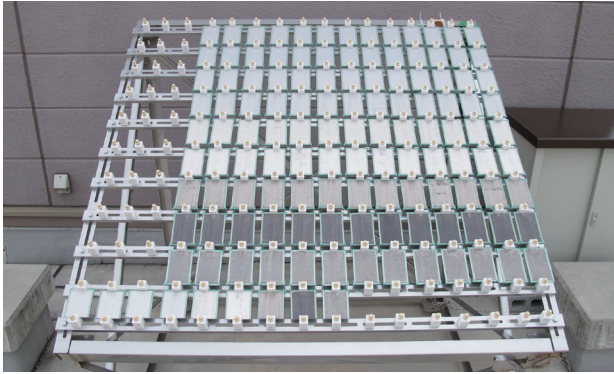


図4 屋外曝露試験片の設置状態(JIS K 5600に準拠)

表3 屋外曝露試験条件

曝露期間の平均気温	17℃
曝露期間の平均相対湿度	63%
傾斜角度	45度
曝露方法	直接曝露
SO ₄ ²⁻ イオンの平均付着量	3.4 mg/m ² /day
Cl ⁻ イオンの平均付着量	1.1 mg/m ² /day

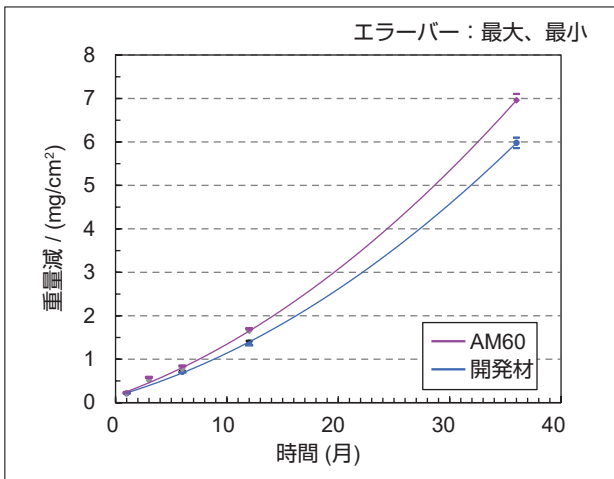


図5 屋外曝露試験における開発材とAM60の重量減

4 考察

4.1 開発材の金属組織

3.1節および3.2節で述べた通り開発材は、優れた耐食性を有していることが明らかになった。その要因について金属組織学的な観点から検討した。

図6に開発材およびAM60のEDS分析の結果を示す。開発材は、結晶粒界にAl、Caを含む金属間化合物が存在しており、また、この金属間化合物は連続的なネットワーク構造を有していることがわかる。一方で、AM60はネットワーク構造がなく、金属間化合物が粒状で存在していることがわかる。

開発材中のネットワーク状の金属間化合物は、(Mg, Al)₂Caであることがわかっている³⁾。一方で、Mg合金中に(Mg, Al)₂CaおよびAl₂Caといった金属間化合物が存在するとマイクロガルバニック腐食が起りやすく、耐食性が低下することが知られている^{4,5)}。これらのことから、(Mg, Al)₂Caを含む開発材は耐食性が低

下することが推察されるが、Caを含まないAZ91DやAM60よりも優れた耐食性を示した。すなわち、開発材の耐食性は単純なマイクロガルバニック腐食のみが支配しているのではないと考えられる。

4.2 開発材の屋外曝露試験結果について

大気環境下における腐食について検討するため、図7に屋外曝露12ヶ月後、図8に屋外曝露36ヶ月後の開発材およびAM60の断面SEM像を示す。

図7より開発材の場合は、腐食の進展が金属間化合物を避けて進んでいるが、AM60では直線的に腐食が進んでいる様子が確認できる。

図8では開発材、AM60ともに腐食の進展に伴う、腐食生成物層の形成と腐食生成物中に発生したクラックが確認できた。このクラックは、腐食生成物の乾燥収縮により発生していると考えられる。クラックについても、AM60は直線的に進展しているが、開発材は試料表面に対し平行方向にもクラックが進展していることがわかる。また、腐食生成物中のクラックはAM60の方がより長く、幅も大きいことがわかった。

腐食生成物の種類は、耐食性に影響を与える重要な要素であるため検討した。図9に、屋外曝露36ヶ月後の開発材およびAM60表面のXRD分析より得られた、X線回折パターンを示す。開発材表面に形成された腐食生

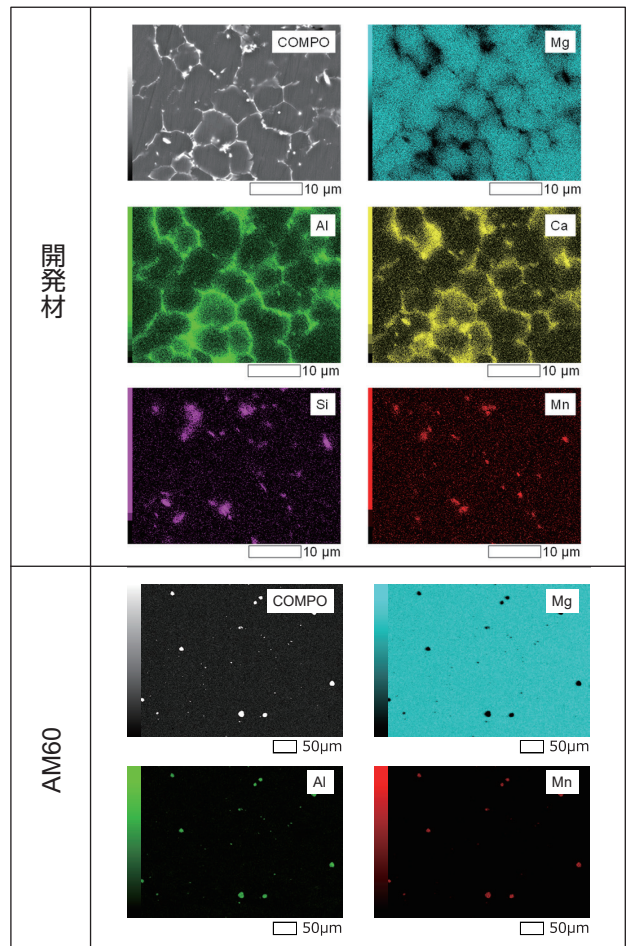


図6 開発材およびAM60のEDS分析結果

成物は、アルミニウムマグネシウム水酸化炭酸塩水和物 $((Mg_{0.833}Al_{0.167})(OH)_2(CO_3)_{0.083} \cdot 0.75H_2O)$ とネスケホナイト $(MgCO_3 \cdot 3H_2O)$ であるのに対し、AM60 表面に形成した腐食生成物は、 $((Mg_{0.833}Al_{0.167})(OH)_2(CO_3)_{0.083} \cdot 0.75H_2O)$ のみであった。

4.3 開発材の腐食プロセス

4.2 節より開発材の腐食プロセスについては図 10 に示した模式図のように考えられる。腐食初期では、試料表面側から腐食が起こる。また、前述したとおり Mg 合金中にカソードとなる金属間化合物が存在しているため、アノードとなる α -Mg が腐食される。しかし、金属間化合物自体はカソードであるため腐食しにくいと考えられる。そのため、中期から後期ではネットワーク状の金属間化合物が存在する開発材の場合、腐食が直進的に進まず金属間化合物を避けるような進展をしたと考えられる。また、連続したネットワーク構造が腐食の進行やクラックの成長を妨げるため、酸素などの侵入が起こりにくくなり、ネットワーク構造を持たない AZ91D や AM60 よりも腐食速度が小さくなったと予測される。

さらに、開発材と AM60 で異なる腐食生成物が形成したため、耐食性に影響した可能性がある。

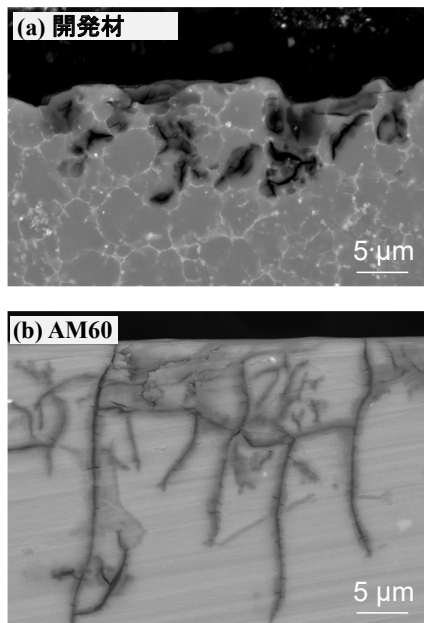


図7 12ヶ月屋外曝露後の試料断面SEM像

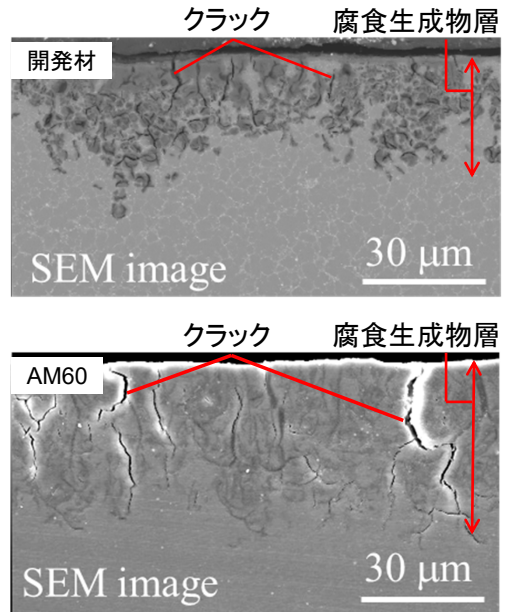


図8 屋外曝露36ヶ月後の試料断面SEM像

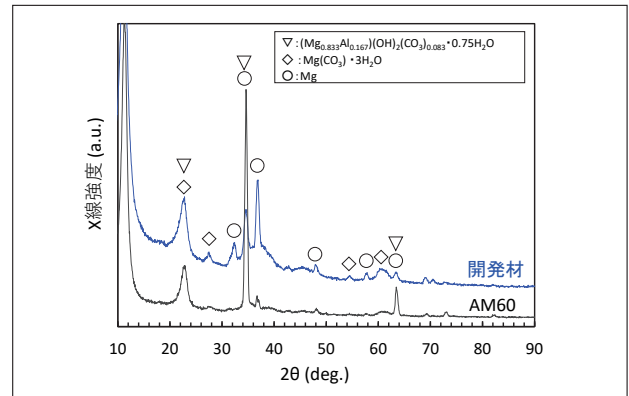


図9 屋外曝露36ヶ月後の開発材およびAM60表面の腐食生成物のX線回折パターン

5 おわりに

前報では、開発材の難燃性および強度について確認し、本報では耐食性を評価した。その結果、開発材が塩水噴霧試験および複合サイクル試験では AZ91D、ADC12 より優れた耐食性を有していることがわかり、屋外曝露試験では AM60 より優れた耐食性を発揮することがわかった。また、その優れた耐食性を発揮する要因が開発材特有の金属組織構造にあることを示唆した。今後も世界の軽量化のニーズにこたえることのできる Mg 合金を普及させるため、研究開発活動を継続する。

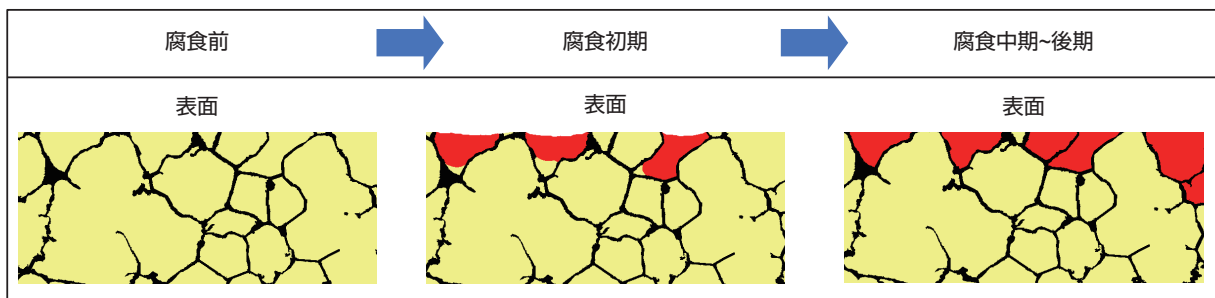


図10 開発材の腐食プロセス

参考文献：

- 1) 腐食コスト調査委員会：わが国の腐食コスト，材料と環境 Vol. 50 (2001) pp. 490-512.
- 2) 閣師昭彦，金津安秀，宮本武明，廖金孫：铸造用難燃耐熱マグネシウム合金 KEHMA の開発，クリモト技報 Vol. 67 (2018) pp. 27-32.
- 3) T. Sakai, T. Nakata, T. Miyamoto, S. Kamado, J. Liao : Tensile creep behavior of a die-cast Mg-6Al-0.2Mn-2Ca-0.3Si (wt.%) alloy, Mater. Sci. Eng. A Vol. 774 (2020) 138841
- 4) R.K. Gupta, N.L. Sukiman, K.M. Fleming, M.A. Gibson and N.Birbilisa : Electrochemical Behavior and Localized Corrosion Associated with Mg₂Si Particles in Al and Mg Alloys, ECS Electrochem. Lett. Vol. 1 (2012) pp. C1-C3.
- 5) J. Liao and M. Hotta : Atmospheric corrosion behavior of field-exposed magnesium alloys: Influences of chemical composition and microstructure, Corros. Sci. Vol. 100 (2015) pp. 353-364.

執筆者：

岡田皓稀

2022年入社

Mg合金の研究開発に従事



森 陽一

2007年入社

金属材料の表面処理の研究開発に従事
博士（工学）

宮脇幸代

2015年入社

金属材料の腐食試験に従事



堺 貴洋

2013年入社

Mg合金の研究開発に従事

