

# 難燃性 Mg-Ca 鑄造合金の耐食性について

化学部 井上さより 機械金属部 浜石和人

## Corrosion Resistance of Non-combustible Cast Mg-Ca Alloys

Sayori INOUE and Kazuto HAMAISHI

Mg合金は、実用金属の中で最も軽く、比強度も高いといった長所を有する反面、耐食性が劣り、高温になると大気中で燃焼するため溶解・鑄造が困難といった欠点がある。Mg合金にCaを添加すると大気中高温において難燃化し、特別な設備が無くとも溶解・鑄造が可能になることが明らかにされている。

本研究では、Ca添加のMg合金（AZ922と称する）について、JIS規格H5203のMg合金（AZ91）を比較材として塩水噴霧試験により耐食性の検討を行った。この結果、Ca添加のAZ922の方がAZ91より優れた耐食性を示すことがわかった。

### 1. 緒言

Mg合金は切削性が良く、比強度も実用金属の中では高いため省資源・省エネルギー・省力化の時代においてこの合金の利用の拡大が望まれるところである。しかし、じん性が低く、また活性に富んでいるため耐食性が劣るなどの問題点がある。更に大気中における高温雰囲気では激しく燃焼するため溶解・鑄造が困難であり、不活性雰囲気や真空雰囲気溶解鑄造設備が必要となり用途拡大の上でネックとなっている。

Mg合金にCaを添加すると大気中における燃焼反応が大幅に抑えられ、大気雰囲気溶解・鑄造が可能となることが工業技術院九州工業技術研究所で明らかにされ、難燃性Mg合金（AZ922と称す）が開発されている。しかし、このMg合金の鑄造特性や機械的性質及び耐食性などが十分に把握されていないので、実用合金として活用していくためには

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料

試料は九州工業技術研究所で開発したCaを含む難燃性Mg合金のAZ922とJIS規格H5203のAZ91の2種類である。試験片は、この2種類の合金を溶解・鑄造しインゴットとしたものを約10mm厚さに切断し、SiC耐水研磨紙で研磨後1 $\mu$ mのダイヤモンドを用いてバフ研磨した。

各試料の化学分析値（AZ922については大分県工業試験所の分析結果）を表1に示す。

#### 2.2 塩水噴霧試験

塩水噴霧試験の条件は表2の通りで、JIS Z 2371に基づいている。試験時間は24, 48, 72, 168, 240, 336時間とし、それぞれの試験時間経過後の試料を試験機から取り出し表面及び断面の解析を行った。なお、試験機はスガ試験機(株)製塩水噴霧試験機ST-ISO-3を用いた。

表1 マグネシウム合金の化学分析値

種類	化学成分 (%)					
	Al	Zn	Ca	Mn	Si, Ni, Ti, Fe	Mg
AZ922	8.28	1.87	2.02	0.19	微量	残
AZ91	8.1~9.3	0.40~1.0	—	0.13~0.5	微量	残

これらの諸特性を明らかにしていく必要がある。

従って、AZ922についてJIS規格H5203のAZ91相当の合金を比較材として鑄造特性や機械的性質および耐食性について明らかにするため、九州工業技術研究所、大分県工業試験所、岡山県工業技術センター、そして鹿児島県工業技術センターの4機関で共同研究を行った。

当センターでは塩水噴霧試験によるこの合金の耐食性について検討したので、その結果について報告する。

表2 塩水噴霧試験条件

使用塩	濃度	温度	噴霧量
試薬一級NaCl (イオン交換水)	5 Wt%	35 $\pm$ 1 $^{\circ}$ C	1.2ml/80cm <sup>2</sup> /Hr

## 2. 3 塩水噴霧試験後の評価方法

### 2. 3. 1 マクロ観察

塩水噴霧試験後の AZ 922 と AZ 91 試料表面の腐食状況の肉眼観察を行い、両合金の耐食性を比較検討した。

### 2. 3. 2 ミクロ観察

塩水噴霧試験後の AZ 922 と AZ 91 試料表面及び断面の SEM 観察を日本電子工業㈱製 EPMA ( JXA-8621 MX ) を用いて行い、腐食状況の詳細を検討した。

表面組織は、腐食生成物の付着していない箇所を、断面組織は、試料を樹脂に埋め込み Si 耐水研磨紙で研磨後、1  $\mu\text{m}$  ダイヤモンドでバフ研磨し、2%硝酸アルコール溶液でエッチングさせて観察した。

### 2. 3. 3 EPMA による解析

塩水噴霧試験後の AZ 922 と AZ 91 試料表面及び断面の腐食箇所について主要元素のマッピング解析を日本電子工業㈱製 EPMA ( JXA-8621 MX ) を用いて行い、腐食部の冶金学的検討を加えた。解析を行った場所はミクロ観察と同じ位置であり、倍率1,000の写真に対応している。

### 2. 3. 4 X線回折による解析

理学電機工業㈱製X線回折装置 RAD-II B を用いて、塩水噴霧試験後の AZ 922 と AZ 91 試料表面を解析した。試料は中央部分から切り出した。

## 3. 実験結果と考察

### 3. 1 塩水噴霧試験後のマクロ観察結果

図1に塩水噴霧試験前と、それぞれの塩水噴霧試験時間後の AZ 922 と AZ 91 の外観を示す。

図1から明らかなように、両合金共に試験開始後24時間で表面の光沢が失われ、全体的に白く曇った状態になった。

更に AZ 91 は、試料の周囲側面より白色粉末状の腐食生成物が生成し始め、塩水噴霧試験時間の経過と共に白色粉末状の腐食物の面積が広がっていき、240時間で試料表面のほぼ全面がこの白色粉末状腐食物で覆われて、図1の336時間塩水噴霧試験後の試料に見るように、これ以上塩水噴霧試験時間を長くしても変化は認められなかった。その白色粉末状腐食物は、著しく成長し、剥離し易いものであった。

これに対して、AZ 922 は、インゴットとして鋳込み後の凝固時に発生した収縮孔、またはガスホールが生じた部分には白色粉末物の発生が見られ、金属光沢は大幅に減少したが AZ 91 のように白色粉末状腐食物によって試料全面が覆われることは無かった。

以上の事から AZ 922 の方が AZ 91 より塩水噴霧試験においては優れた耐食性を示すといえる。

### 3. 2 塩水噴霧試験後のミクロ観察結果

図2に塩水噴霧試験前の試料表面の組織を、図3に24、336時間塩水噴霧試験後の試料表面の組織を、図4に48、336

時間塩水噴霧試験後の試料断面の AZ 922 と AZ 91 の組織を示す。

図2から、AZ 922 と AZ 91 共に Mg マトリックス中に析出物が網状組織となって存在しているのが観察された。その網状組織は、AZ 91 に比べて AZ 922 の方が細かく分散していた。これは鋳込み寸法や鋳込み温度等の違いによるものと考えられる。

マクロ観察で AZ 922 表面の金属光沢が減少したのは、図3に示すように AZ 922 試料表面の微細な孔食が AZ 91 より多く発生しているためと考えられる。

図4の断面観察では、AZ 922 の試料表面に塩水噴霧時間が48時間を越えると腐食孔が発生し始め、時間の経過と共に腐食孔の数は増える傾向が認められた。しかし、336時間塩水噴霧試験後の図に見るように深さ方向への顕著な腐食の進行は見られなかった。これに対して、AZ 91 の試料表面には24時間塩水噴霧試験後でも試験表面に腐食孔が認められた。そして、塩水噴霧試験時間の経過にともなって、腐食は内部へと進行していき、図にみるように336時間ではきわめて大きな腐食孔が多く認められるようになった。

断面観察結果においても AZ 922 が AZ 91 より耐食性に優れているといえる。

更に、両合金の腐食部分を拡大し観察すると、腐食箇所において網状組織は影響を受けず健全な状態で存在し、Mg マトリックスが腐食されていることがわかった。つまり、この網状組織が腐食に対して障壁層となることで防食の役割を果たしていると考えられる。

### 3. 3 EPMA による解析結果

図5に塩水噴霧試験開始後168時間の AZ 922 の試料表面の Mg, Al, Zn, Ca のマッピング解析結果を示す。

この結果、AZ 922 の網状組織の構成元素は、Mg, Al, Zn, Ca で、AZ 91 では Mg, Al, Zn であることがわかった。

なお、Mg, Al, Ca は網状組織に比較的均一に分布しているが、Zn は部分的に偏析する傾向が見られた。

### 3. 4 X線回折による解析結果

図6に AZ 922 と AZ 91 試料表面の塩水噴霧試験前と336時間後のX線回折パターンを示す。

図6に明らかなように、試験前の試料については AZ 91 では Mg, Al-Mg 化合物等が、AZ 922 では加えて Al-Ca 化合物が検出された。

塩水噴霧試験後の AZ 91 には Mg の水和物や塩化物が検出された。すなわち3.1で述べた AZ 91 を覆った白色粉末状腐食生成物は Mg の水和物や塩化物であると考えられる。

AZ 922 は試験前後でX線のピーク位置の変化が認められず、表面に腐食生成物が生成しなかったものと推定できる。このことから AZ 922 は AZ 91 に比べて耐食性が優れていると考えられる。




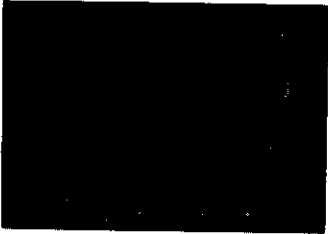


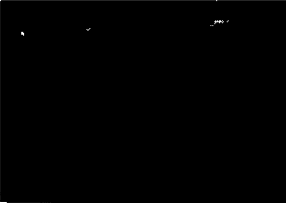
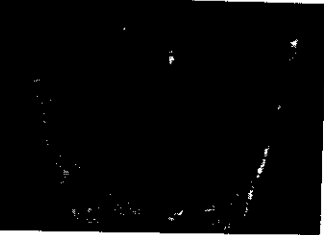


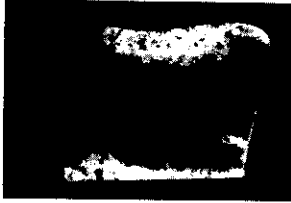
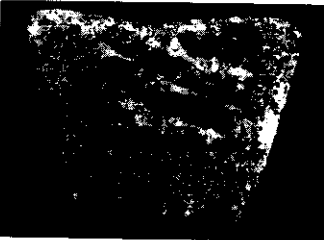
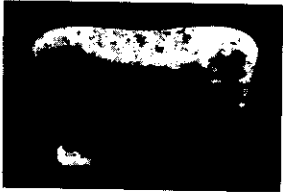

塩水噴霧試験時間	AZ 922	AZ 91
0		
24		
48		
72		
168		
240		
336		

図1 塩水噴霧試験後の試料表面のマクロ観察結果



塩水噴霧試験時間	AZ 922	AZ 91
0		

図2 塩水噴霧試験前の試料表面のミクロ観察結果

100 $\mu$ m



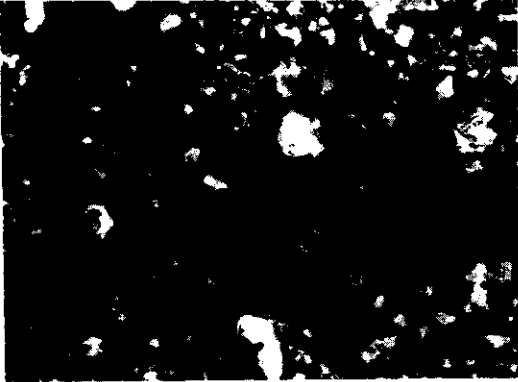
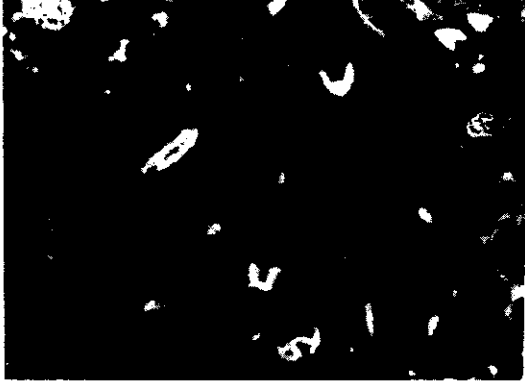
塩水噴霧試験時間	AZ 922	AZ 91
24		
336		

図3 塩水噴霧試験後の試料表面のミクロ観察結果

100 $\mu$ m

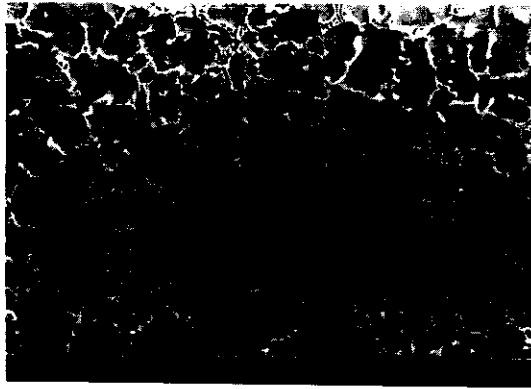

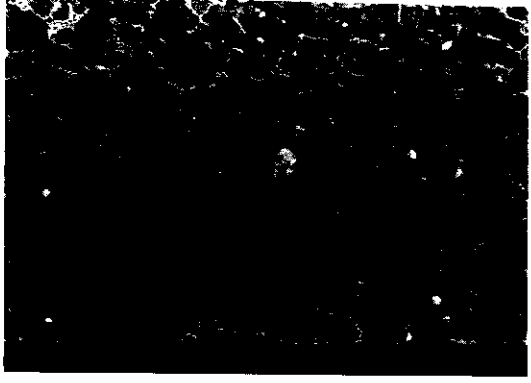
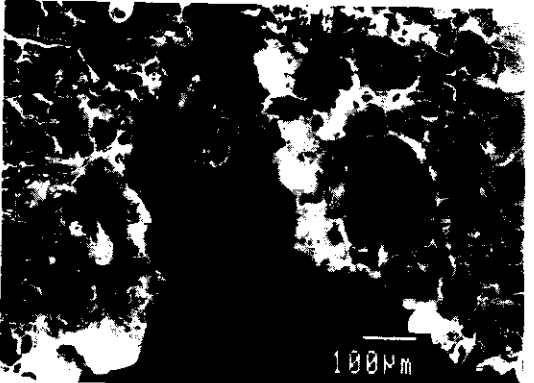
塩水噴霧試験時間	AZ 922	AZ 91
48		
336		

図4 塩水噴霧試験後の試料断面のミクロ観察結果

100µm

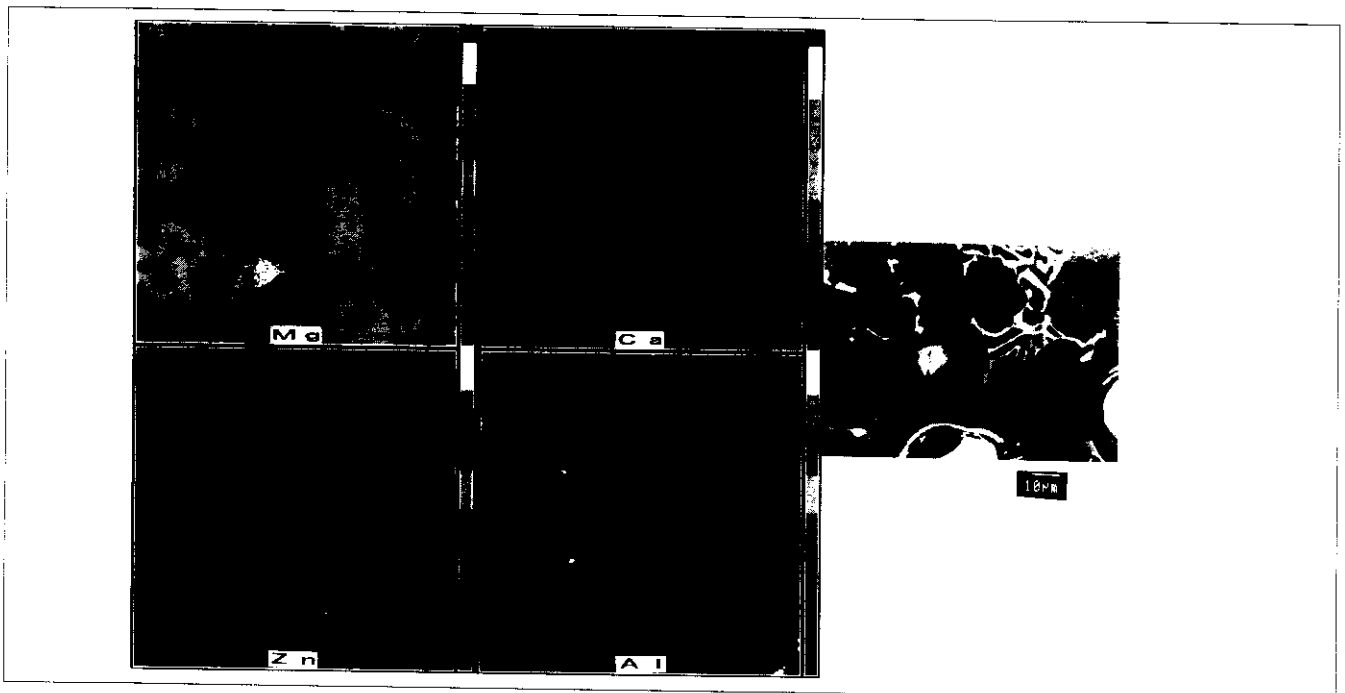


図5 EPMAによるマッピング解析結果

(168時間塩水噴霧試験後のAZ 922の表面)

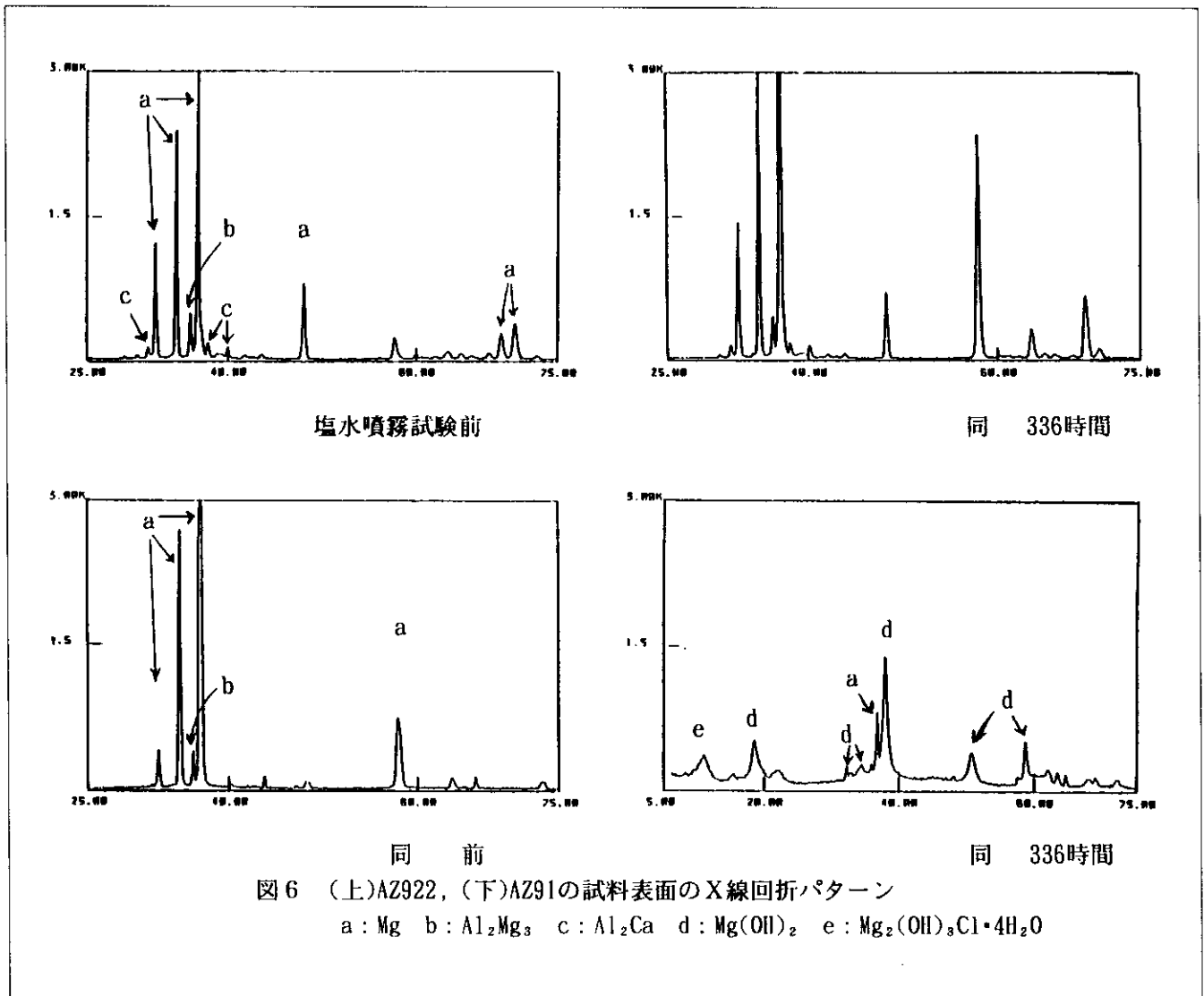


図6

#### 4. 結言

塩水噴霧試験の解析結果から、AZ922はAZ91に比べて耐食性に優れていることがわかる。しかしながら、その耐食性の向上が何に起因するのかについては今回の研究では解明出来なかった。

Mgおよびその合金の腐食速度に及ぼす不純物（Fe等の金属）の影響がHanawaltらにより報告されている<sup>1)</sup>が、未だCa添加の効果について報告はない。

AZ922, AZ91を比較すると、添加金属（Al, Zn, さら

にはCa）で構成される網状組織の分布状態に大きな違いがある。Mg合金はMgマトリックス自体から腐食されるといふ観察結果を踏まえて、腐食の進行にAl, Zn, Caで構成される組織が障壁層となることで防食の役割を行い、その網状組織が細かく分散しているAZ922合金が耐食性に良い結果を示したと考えられる。

#### 参考文献

- 1) J.D.Hanawalt: Trans. AIME, 147, 273 (1942)

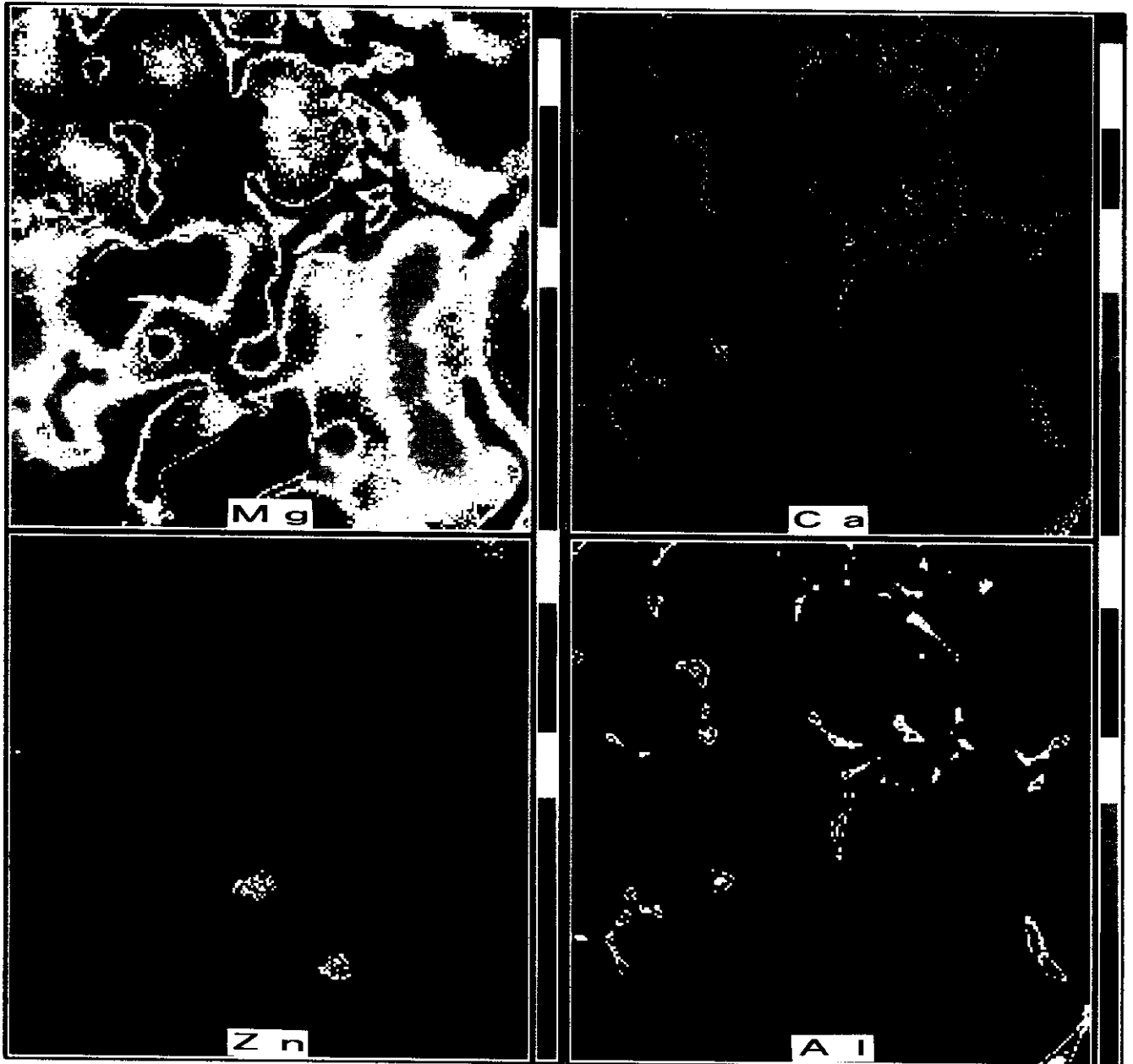


図5 (本文25ページ)