塩水環境下における純マグネシウムの
腐食挙動に及ぼす不純物の影響井上 誠*・岩井 正雄*・松澤 和夫**
鎌土 重晴***・小島 陽***

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 48, No. 6 (1998), pp. 257-262

Effect of impurities on corrosion behavior of
pure magnesium in salt water environmentMakoto INOUE*, Masao IWAI*, Kazuo MATUZAWA**
Shigeharu KAMADO*** and Yo KOJIMA***

Various amount of impurity element such as Fe, Ni and Cu were added to 99.99% purity magnesium, and the samples were remelted in a vacuum high frequency induction furnace. The corrosion behavior of the obtained magnesium were investigated by means of a 3% NaCl salt-water immersion test, a 5% NaCl salt-water spray test and an electrochemical method. The corrosion resistance of magnesium is unaffected by specimens containing 104 ppm, or less, of Fe in both the 3% NaCl salt-water immersion and the 5% NaCl salt-water spray environment. However, it is deteriorated by specimens containing more than 16 ppm of Ni in the 3% NaCl salt-water immersion and specimens containing more than 23 ppm of Ni in the 5% NaCl salt-water spray environment. While it is unaffected by specimens containing 1660 ppm, or less, of Cu in the 3% NaCl salt-water and specimens containing 250 ppm, or less, of Cu in the 5% NaCl salt-water spray environment. The current density of the anodic part of polarization curve does not vary significantly with the amount of impurities. But the current density of the cathodic part increases as the amount of the impurities increases.

(Received September 12, 1997)

Keywords: pure magnesium, salt immersion test, salt spray test, corrosion, polarization curve

1. 緒 言

マグネシウムは比重が1.74と実用金属材料中でもっとも軽量であることから、構造材としての需要が北米および欧州を中心に世界的に増加傾向にあり、日本国内でも今後の需要の伸びが期待されている¹⁾。

しかしながら、マグネシウムは実用金属材料中、もっとも卑な金属で、他の金属を接触させた場合、陽極的傾向を示す。マグネシウムの耐食性は強アルカリ性領域では優れているが、中性および酸性領域ではよくない。食塩水中でのマグネシウムの耐食性はFe, NiおよびCuを微量に含むだけでも、顕著に腐食が進行し、その許容限界量が存在する。

Reichekら²⁾は5 mass% (以下、%と略す) NaCl水溶液による塩水噴霧環境における、AZ91マグネシウム合金中のFe, NiおよびCuの許容限界量は、凝固速度およびMn量に影響されることを報告している。すなわちダイカスト鋳造品の方が金型鋳造品より許容限界量が多くなり、Feの許容限界量はMn量と相関がある。Feの許容限界量 (ppm) は320

×Mn(%), Niの許容限界量はダイカスト鋳造品で50 ppm, 金型鋳造品で10 ppm, Cuの許容限界量はダイカスト鋳造品が700 ppm, 金型鋳造品が400 ppmとされている。

純マグネシウムの腐食に関しては、1940~1950年代に3% NaCl水溶液中への浸漬試験による純マグネシウムの不純物の影響について検討されている。Hanawaltら³⁾によるとFeの許容限界量は160 ppm, Niは5 ppmおよびCuは1000 ppmとされている。Feの許容限界量に関してはFahrenhorstら⁴⁾および麻田ら⁵⁾も研究し、それぞれ60 ppmおよび14 ppmと報告し、研究者によって大きく異なっている。

そこで本研究では、蒸留法により99.99%以上の純度まで精製したマグネシウムにFe, NiおよびCuを不純物として添加した試料を、高周波誘導真空溶解炉を用いて溶解・鋳造した。その試料を用いて、塩水噴霧試験、3% NaCl水溶液による浸漬試験および電気化学的測定を行い、塩水環境下におけるマグネシウムの腐食挙動に及ぼす不純物の影響を調査した。

* 富山工業高等専門学校 (〒939-8630 富山市本郷町13)。Toyama National College of Technology (13. Hongo-machi, Toyama-shi, Toyama 939-8630)。

** 東京都立工業高等専門学校 (東京都)。Tokyo Metropolitan College of Technology (Shinagawa-ku, Tokyo)。

*** 長岡技術科学大学 (長岡市)。Nagaoka University of Technology (Nagaoka-shi, Niigata)。

2. 実験方法

組織観察および耐食性の評価に用いた試料は、真空蒸留法により精製した純度99.99%以上のマグネシウム^{6),7)}に所定のFe, NiおよびCuを加えて500 gとなるように秤量し、高周波誘導真空溶解炉にて溶製した。それぞれの不純物はFeを0.04%含む99.9%の純マグネシウム地金、純度99.9%, 外径0.5 mmのNi線材および純度99.99%, 粒径1~2 mmのCu粒を用いて添加した。試料の溶製はまず、油回転真空ポンプおよび油拡散真空ポンプで真空排気後、99.9995%アルゴンガスをチャンバ内に導入し、試料溶解後、780~810°Cで1 min 保持し、室温のS55C製40 mm×80 mm×120 mmの金型へ鑄造した。溶製した試料の化学組成をTable 1に示す。組成分析はICP発光分光法および原子吸光法で行った。

ミクロ組織観察は鑄造したままの試料を、エメリー紙#1200まで湿式研磨後、0.05 μmのアルミナ研磨材でバフ研磨し、3%硝酸エタノールでエッチングして行った。さらに、化合物相を同定するため、EPMA面分析を行った。

耐食性は鑄造したままの試料を用いて、エメリー紙#800まで湿式研磨し、3%NaCl水溶液による塩水浸漬試験および5%NaCl水溶液による塩水噴霧試験により評価した。なお試験後、試料を煮沸した100 g/lのCrO₃水溶液中に浸漬し、脱スケールを行い、腐食減量を測定した。塩水浸漬試験用試料は5 mm×12 mm×30 mmの形状に機械加工し、ナイロン製の道糸を用いてつり下げるために直径2 mmの穴をあけた。塩水浸漬試験は3日間まで行い、各不純物量との関係を調べた。塩水噴霧試験の試料は、8 mm×37 mm×75 mmの形状に機械加工し、試験面積25 mm×60 mmを残して、市販のふっ素樹脂テープでシールした。塩水噴霧試験はJIS Z 2371に準拠し、3日間の連続噴霧とした。

電気化学的測定用試料は、約5 mm×15 mm×15 mmの形状に機械加工し、銅線を接着し、熱硬化性樹脂で埋込んだ後、試料表面をエメリー紙#800まで湿式研磨し、試験面積10 mm×10 mmを残してシールした。また、電気化学的測定の際の比較材として、Table 1に併記した純度99.999%以上（以下、6Nと略す）の超高純度マグネシウムを用いた。なお、組成はグロー放電質量分析（GD-MS）による結果である。また、Feを添加した試料には純度99.9%の純鉄、Niを添加した試料にはMg₂Niおよび純度99.9%の純ニッケルも比較材として用い、カソード分極曲線を求めた。

電気化学的測定は0.1% HClO₄水溶液で数秒間酸洗し、水洗後、25°Cの非脱気の3%NaCl水溶液に浸漬し、Ag-AgCl電極を参照電極として用い、自然電位の経時変化を10 min 測定後、掃引速度1 mV/sでアノードおよびカソード分極曲線を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 鑄造材のミクロ組織

Fe, NiおよびCu含有量の異なる純マグネシウムのas-cast材の光学顕微鏡組織をFig. 1に示す。結晶粒界および粒内に黒い粒状の晶出物が観察され、添加量の増加とともに粒内への晶出が増加する。マグネシウムに対してFe, NiおよびCuは室温中ではほとんど固溶せず、粒界および粒内に晶出し、それらはマグネシウムに対してカソードとなるもの

Table 1 Chemical composition of specimens for microstructural observation and corrosion tests (ppm)

Additives	Fe	Ni	Cu	Mn	Mg
Fe	12	16	—	<5	bal.
	18	5	—	—	bal.
	25	3	—	—	bal.
	37	—	—	—	bal.
	39	2	—	—	bal.
	41	3	—	—	bal.
	104	—	—	—	bal.
	171	—	—	—	bal.
Ni	280	3	—	<10	bal.
	24	7	—	—	bal.
	—	23	—	—	bal.
	—	107	—	—	bal.
	8	161	—	—	bal.
Cu	—	215	—	—	bal.
	<10	—	250	—	bal.
	<10	—	540	—	bal.
	<10	—	950	—	bal.
	<10	—	1660	—	bal.
99.9999% Mg	<10	—	2040	—	bal.
	<0.1	<0.02	<0.1	<0.05	bal.

Fig. 1 Microstructures of as-cast magnesium with different (a) iron, (b) nickel and (c) copper contents.

と考えられる。Fe量を280 ppmおよびCu量を2040 ppm含有する試料の、EPMA面分析結果をFig. 2に示す。また、Niを含む試料については、Niの濃化は粒界および粒内ともに認められなかった。FeおよびCuは結晶粒界に沿って濃化する。これらの濃化相は平衡状態図⁸⁾から考えると、Fe添加試料では単体のα-Fe、Ni添加試料ではMg₂NiおよびCu添加試料ではMg₂Cuに相当するものと思われる。

3.2 純マグネシウムの腐食特性に及ぼすFeの影響

Fe量が異なる純マグネシウムの3%NaCl水溶液中への浸

Fig. 2 Results of EPMA analyses of as cast magnesium.

漬試験後の試料の概観を Fig. 3 に示す。浸漬時間が長く、Fe 量が多いほど腐食量は増え、凹凸の激しい局部腐食の形態を示す。特に、Fe 量が171 ppm 以上含まれる試料の腐食は著しくなる。3 日間までの3%NaCl 水溶液中への浸漬試験におけるマグネシウムの腐食減量と Fe 量との関係を Fig. 4 に示す。マグネシウム中の Fe 量が104 ppm までは3 日間でも腐食減量は少ないが、171 ppm になると1 日で50 mg/cm² 以上に増大する。従来報告されている許容限界量、すなわち Fahrenhorst ら⁴⁾の60 ppm と Hanawalt ら³⁾の160 ppm と比較すると、それらの中間くらいの許容限界量となり、麻田⁵⁾らの結果よりは多くなる。麻田らの腐食試験に用いた試料は、350℃で押出し後、350℃で1 h 焼なまししており、 casting 時、固溶されていた不純物が熱処理によって、析出していることが考えられる。本研究では casting したままの試料を用いており、固溶されたままの Fe 量が麻田らの試料より多くなり、晶出する Fe 量が減り、麻田らの結果より許容限界量が多くなったものと思われる。

5%NaCl 水溶液を用いた3 日間の塩水噴霧試験におけるマグネシウムの腐食速度と Fe 量との関係を Fig. 5 に示す。3 日間の塩水噴霧ではマグネシウム中の Fe 量は104 ppm までは、腐食速度は10 mg/cm²/d 以下と小さいが、280 ppm になると200 mg/cm²/d 以上に増大する。塩水噴霧試験における Fe の許容限界量は、171 ppm の結果がないため明確ではないが、3%NaCl 水溶液による浸漬試験の結果とほぼ同じと考えられる。なお、40 ppm 程度の含有量で10 mg/cm²/d 以上の腐食速度を示す試料もあるが、これは casting 時の偏析に

より生じる Fe 量の多い部分を試料として用いたためと考えられる。

3.3 純マグネシウムの腐食特性に及ぼす Ni の影響

Ni 量が異なる純マグネシウムの3%NaCl 水溶液中への浸漬試験後の試料の概観を Fig. 6 に示す。浸漬時間が長く、Ni 量が多いほど腐食量は増え、Fe を添加した試料より激しい腐食の形態を示す。特に、Ni 量が161 ppm 以上含まれる試料の腐食は著しくなり、2 日間ではほとんど腐食してしまっている。2 日間までの3%NaCl 水溶液中への浸漬試験におけるマグネシウムの腐食減量と Ni 量との関係を Fig. 7 に示す。Ni と Fe の影響を同じ含有量で比較すると、Ni は少量でも腐食減量を大きくし、161 ppmNi および215 ppmNi の試料は、2 日間で300 mg/cm² 以上の腐食減量となった。マグネシウム中の Ni 量が16 ppm までは腐食減量が少なく、23 ppm になると増え始める。このことから、Ni の許容限界量は16 ppm と考えられる。この結果は Hanawalt ら³⁾が報告している許容限界量5 ppm より若干多い。

5%NaCl 水溶液を用いた3 日間の塩水噴霧試験におけるマグネシウムの腐食速度と Ni 量との関係を Fig. 8 に示す。マグネシウム中の Ni 量が23 ppm までは腐食速度は10 mg/

Fig. 4 Relationships between the iron contents and weight losses of magnesium in a 3%NaCl salt-water immersion test.

Fig. 3 Outward appearances of pure magnesium with different iron content after a 3%NaCl salt-water immersion test.

Fig. 5 Relationships between the iron contents and corrosion rate of magnesium in a 5% NaCl salt-water spray test.

cm²/d 以下と小さく、107 ppm になると約380 mg/cm²/d に増大する。Ni の許容限界量は23 ppm と考えられ、Fe に比べると少なく、腐食速度も大きくなる。また、Reichek ら²⁾ の塩水噴霧試験における AZ91 マグネシウム合金の許容限界量と比較すると、金型鋳造材の10 ppm より許容限界量は若干多くなる。

3.4 純マグネシウムの腐食特性に及ぼす Cu の影響

Cu 量が異なる純マグネシウムの 3% NaCl 水溶液中への浸

漬試験後の試料の概観を Fig. 9 に示す。浸漬時間が長く、Cu 量が多いほど腐食量は増えるが、Fe や Ni を添加した試料に比べ、侵食は少なくなっている。3 日間までの 3% NaCl 水溶液中への浸漬試験におけるマグネシウムの腐食減量と Cu 量との関係を Fig. 10 に示す。腐食減量はマグネシウム中の Cu 量が1660 ppm までは Cu 量の増加とともにゆるやかに増加し、1660 ppm を超えると急激に増加する。Fe や Ni に比べると許容限界量が明確には表れない。1660 ppm

Fig. 7 Relationships between the nickel contents and weight losses of magnesium in a 3% NaCl salt-water immersion test.

Fig. 6 Outward appearances of pure magnesium with different nickel content after a 3% NaCl salt-water immersion test.

Fig. 9 Outward appearances of pure magnesium with different copper content after a 3% NaCl salt-water immersion test.

を許容限界量と考えると, Hanawalt ら³⁾が報告している 1000 ppm より多くなる。

5%NaCl 水溶液を用いた 3 日間の塩水噴霧試験におけるマグネシウムの腐食速度と Cu 量との関係を Fig. 11 に示す。マグネシウム中の Cu 量が 250 ppm までは腐食速度が 20 mg/cm²/d 以下と小さいが, 540 ppm になると増大し始める。この結果から Cu の許容限界量は 250 ppm で, Fe や Ni に比べると多く, 腐食速度も小さくなる。また, Reichel ら²⁾の

Fig. 8 Relationships between the nickel contents and corrosion rate of magnesium in a 5% NaCl salt-water spray test.

Fig. 10 Relationships between the copper contents and weight losses of magnesium in a 3% NaCl salt-water immersion test.

AZ91 マグネシウム合金の許容限界量と比較すると, 金型鋳造材の 400 ppm の許容限界量にはほぼ一致する。

3.5 電気化学的特性

Fe 量, Ni 量および Cu 量の異なる純マグネシウムの 3% NaCl 水溶液中でのアノードおよびカソード分極曲線を Fig. 12~Fig. 14 に示す。分極曲線はいずれの試料でも, アノード側では大きな変化はないが, カソード側で不純物量が多いほど電流密度は大きくなる。マグネシウムの腐食反応は, 大部分, 水素の発生によって進行する⁹⁾。したがって, カソー

Fig. 11 Relationships between the copper contents and corrosion rate of magnesium in a 5% NaCl salt-water spray test.

Fig. 12 Polarization curves of pure magnesium with different iron content in a 3% NaCl salt-water.

Fig. 13 Polarization curves of pure magnesium with different nickel content in a 3% NaCl salt-water.

ド側で溶存酸素の限界電流密度は確認できない。また、アノード側では不働態の発生は認められない。

Feを含む試料のカソード分極曲線は、Fe量が多いほど純Feの曲線に、Niを含む試料のカソード分極曲線も、Ni量が多いほどMg₂Niおよび純Niの曲線に近づく。Cuを含む試料は、その含有量がFeやNiを含む試料より一桁多いにもかかわらず、同じような曲線を示す。したがって、Cuを含む試料は、腐食試験と同様に、FeやNiを含む試料より許容限界量が大きく、腐食への影響が小さい。

4. 結 言

本研究では、蒸留法により99.99%以上の純度まで精製したマグネシウムにFe、NiおよびCuを添加した試料を、高周波誘導真空溶解炉を用いて溶製し、3% NaCl水溶液を用いた浸漬試験、5% NaCl水溶液を用いた塩水噴霧試験および電気化学的測定を行い、塩水環境下におけるマグネシウムの腐食挙動に及ぼす不純物の影響を調べた。得られた結果をまとめると以下のようになる。

(1) Feは3% NaCl水溶液中および5% NaCl塩水噴霧下でも、104 ppmまでは耐食性に悪影響を及ぼさない。

(2) Niの許容限界量はFeより少なく、Niは3% NaCl水溶液への浸漬試験では16 ppmを超えると、5% NaCl水溶液

Fig. 14 Polarization curves of pure magnesium with different copper content in a 3% NaCl salt-water.

を用いた塩水噴霧試験では23 ppmを超えると耐食性を劣化させる。

(3) Cuの許容限界量はFeより多く、Cuは3% NaCl水溶液中への浸漬試験では1660 ppmまで、5% NaCl水溶液を用いた塩水噴霧試験では250 ppmまで耐食性に悪影響を及ぼさない。

(4) Fe、NiおよびCuを含む純マグネシウムの分極曲線は、アノード側ではほとんど変化しないが、カソード側でこれらの不純物量が多くなるほど電流密度が大きくなる。

参 考 文 献

- 1) 日本マグネシウム協会: '97マグネシウムマニュアル, (1997), 1.
- 2) K. N. Reichek, K. J. Clark and J. E. Hills: SAE technical paper series 850417, (1985).
- 3) J. D. Hanawalt, C. E. Nelson and J. A. Peloubet: Trans. AIME, 147 (1994), 273.
- 4) E. Fahrenhorst and W. Bullan: Z. Metallkunde, 33 (1941), 31.
- 5) 麻田 宏, 小森進一, 青木頭一郎, 青山耕三: 軽金属, 33 (1958), 65.
- 6) 井上 誠, 丹野 敦, 小島 陽: 軽金属, 40 (1990), 879.
- 7) 井上 誠, 鎌土重晴, 小島 陽: 軽金属, 45 (1995), 697.
- 8) 佐藤英一郎: 金属, 57 (1987), 12.
- 9) 例えば, H. H. ユーリック, R. W. レヴィー: 腐食反応とその制御 (第3版), 産業図書(株), (1989), 362.