AZ91D マグネシウム合金の大気中における
異種金属との接触腐食挙動*

梅原 博行**・高谷 松文***・伊藤 哲司****

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 49, No. 4 (1999), pp. 172-177

Atmospheric galvanic corrosion behavior of
AZ91D coupled to other metals*

Hiroyuki UMEHARA**, Matsufumi TAKAYA*** and Tetsuji ITOH****

The high purity magnesium alloy AZ91D has demonstrated superior corrosion resistance to the atmosphere, when compared with commercial alloys previously available. Magnesium is anodic to all other engineering metals and has no defense against galvanic corrosion when a magnesium-dissimilar metal assembly is exposed to salt water or other electrolyte. Although galvanic couples are unavoidable in most practical applications of magnesium, there are very few reports about galvanic corrosion of magnesium alloys coupled to other metals. Atmospheric galvanic corrosion test was done to get basic data about the galvanic corrosion behavior of magnesium alloys coupled to dissimilar metals and alloys. This paper reports the results of atmospheric galvanic corrosion test of magnesium alloy AZ91D coupled to a number of dissimilar metals and alloys in Asahikawa, Choshi, Miyakojima and Kayamajima. According to our result this time, it appears the mild steel and SUS304 stainless steel accelerate and anodized aluminum alloys reduce a galvanic corrosion of magnesium alloys. And the corrosion area of atmospheric galvanic corrosion of magnesium alloys were in and around dissimilar metals. We obtained similar results by electrochemical measurements in chloride solution of the magnesium alloy AZ91D and mild steel or SUS304 stainless steel.

(Received September 22, 1998)

Keywords: AZ91D magnesium alloy, galvanic corrosion, atmospheric corrosion, steel, aluminum alloy

1. 緒 言

マグネシウム合金は、実用金属中で最も密度が小さい部類に属し、軽量化が望まれる機器には極めて有望な材料である。さらに、アルミニウムなどと同様リサイクル可能な金属材料として注目されている¹⁾。しかしながらその実用化にあっては、機械的特性に加え機器の使用環境を考慮すると耐食性も重要な要素である。

マグネシウムは標準電極電位が非常に卑な金属であり、マグネシウム中への Fe, Ni, Co, Cu 等の不純物の混入や異種金属との電気的な接触により激しい腐食を引き起こすことが知られている²⁾。近年、不純物の極めて少ない高純度地金が製造されており、ダイカスト製品への応用例では、耐食性が格段に改善されることが報告されている。実際、筆者らの所属している日本マグネシウム協会表面処理分科会においては、これまでマグネシウム合金材 (AZ91D) に種々の表面処理を施し、塩水噴霧試験や大気暴露試験を行った結果、クロメート系化成処理と陽極酸化処理したマグネシウム合金ダイカ

スト塗装材はアルミニウム合金 (ADC12) ダイカスト塗装材と同程度の耐食性を示すことを明らかにした^{3),4)}。一方、異種金属との接触腐食に関しては、種々の材料に対しての接触腐食試験の研究例は少なく^{5),6)}、実用を考えると十分なデータの蓄積が必要となる。そこでマグネシウム合金の異種金属との接触腐食に関する基礎データを得るために、大気環境下における接触腐食試験を行った。本報告では、異種金属として軟鋼、ステンレス鋼、アルミニウムを対象に一般的な表面処理を施し、マグネシウム合金 (AZ91D) と接触させ、宮古島、嘉弥真島、銚子、旭川において1年間暴露した結果について報告する。さらにマグネシウム合金および異種金属材料の電気化学的挙動を測定し、接触腐食試験結果と比較検討した。

2. 実験方法

接触腐食試験に使用したマグネシウム合金は、70×150×3 mm の AZ91D (化学組成は Table 1 参照) の無処理材 (表面はフライスにより面削) を使用した。マグネシウム合金の

* 軽金属学会第92回春期大会 (平成9年5月) で一部発表。

** 物質工学工業技術研究所 (〒305-8565 茨城県つくば市東1-1)。National Institute of Materials and Chemical Research (1-1. Higashi, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8565)。

*** 千葉工業大学 (習志野市)。Chiba Institute of Technology (Narashino-shi, Chiba)。

**** (財)日本ウェザリングテストセンター (東京都)。Japan Weathering Test Center (Minato-ku, Tokyo)。

Table 1 Chemical composition of magnesium alloy (mass%)

Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni	Si
9.3	0.83	0.22	0.002	0.002	0.001	0.01

Table 2 Materials and their surface treatments of cathodic plate

Notation	Matrix	Surface treatment	Remark
SPCC	SPCC	Untreated	Semi-gloss Ni plating Bright Ni plating
Cr/SPCC		Crelectroplating	
E-Zn/SPCC		Zn electroplating 60 g/m ²	
H-Zn/SPCC		Zn hot dipping 350 g/m ²	Chromate conversion
Zn/Fe/SPCC		Zn/Fe electroplating 80 g/m ²	Chromate conversion
Zn/Ni/SPCC		Zn/Ni electroplating 80 g/m ²	Chromate conversion
Zn/Al/SPCC		Zn/Al hot dipping 350 g/m ²	
D380/SPCC		Dacrotized 380 25 g/m ²	
D780/SPCC		Dacrotized 780 25 g/m ²	
H-Al/SPCC		Al hot dipping 110 g/m ²	
SUS304	SUS304	Untreated	
D380/SUS304		Dacrotized 380 25 g/m ²	
D780/SUS304		Dacrotized 780 25 g/m ²	
5052	A15052	Untreated	
Anodized/5052		Anodizing	
ADC12	ADC12	Untreated	Sealing
Anodized/ADC12		Anodizing	

相手材となる異種金属板の大きさは25×70×3 mmで、その材質および表面処理をTable 2に示す。表中のダクロタイズド処理とは、金属亜鉛を3価のクロム化合物で結合した(亜鉛粉末入り化成処理)耐食性皮膜である。

接触試験片はASTM規格G104-89を基にFig. 1のように絶縁ワッシャを介してダクロ処理したステンレスボルトを一定のトルク(150 kg・m)で締付け接触させた。

試験後の評価は、特に接触部周辺について腐食生成物の除去前後で目視観察を行い、腐食程度によって6段階に評価した。その後腐食生成物を90~95℃の無水クロム酸とクロム酸銀混合溶液中(CrO₃: 30 g/l + Ag₂CrO₄: 30 g/l)に浸せきして除去し、重量測定を行い腐食減量を測定した。孔食深さは、接触部およびその近傍(接触部と呼ぶ)とその他の部分(非接触部)に分け、それぞれの部分においてそれぞれ5点を表と裏について選び、光学顕微鏡による焦点深度法により測定した。

Fig. 1 Assembly for the atmospheric galvanic corrosion testing.

マグネシウム合金(AZ91D)および相手材とした異種金属の分極測定には、通常の関数発生装置とポテンシオスタットを使用した。測定手順としては、液温313 Kの0.05 MNaCl+0.5 MNa₂SO₄溶液中に約600 s浸せきした後、自然電位から電位走査速度1 mV/sでアノードまたはカソード方向に分極を行った。接触腐食電流は、分極測定と同じ溶液中にアノードとなるAZ91Dとカソードとなる異種金属(SPCC, SUS304, ADC12, 5052, Zn)を浸せきし、無抵抗電流計を使用する代わりにアノードとカソード間に1 Ωの抵抗を接続してその電位差から求めた。

3. 試験条件

大気暴露試験は、(財)日本ウェザリングテストセンター銚子、旭川、宮古島暴露試験場および日本軽金属(株)沖縄嘉弥真島暴露場において南向き傾斜30°の条件で1995年10月から1年間行った。銚子、旭川、宮古島暴露試験場においては一般的に金属の腐食に影響を及ぼすと考えられる環境因子⁷⁾の測定も行った。ここではそれらの中でも接触腐食に大きな影響を与えられられる気温、絶対湿度、濡れ時間、海塩粒子量の測定結果をFig. 2に示す。これを見ると気温、湿度、海塩粒子量は宮古島が高く、濡れ時間は銚子の方が長いことがわかる。

4. 実験結果

4.1 腐食部の外観

暴露後のAZ91D単体(異種金属との接触がない試験片)は、全体的にやや灰色に変色し、光沢がなくなり、全面に軽微な腐食(顕微鏡による観察結果では深さ20~30 μmの微小な孔食)が見られるが比較的優れた耐食性を示していると言える。異種金属接触AZ91D試験片では、接触部において腐食が進行している試験片には白色の腐食生成物の付着が多く見られた。また陽極酸化処理したアルミニウム合金と接触させた試験片では接触部は最初の金属光沢を残しており、非接触部より健全な表面状態であった。このように接触部腐食状況は異種金属の材質や表面処理により大きく異なっていた。一方、非接触部における腐食状況はAZ91D単体とほとんど

Fig. 2 Monthly temperature, humidity, time-of-wetness and concentration of chloride averages for Choshi, Asahikawa and Miyakojima exposure laboratory for the time between October 1995 and September 1996.

Table 3 Evaluation of appearance of AZ91D die cast panels after atmospheric galvanic exposure test for 1 year

	Kayamajima		Miyakojima		Choshi		Asahikawa		Total
	U*	D**	U	D	U	D	U	D	
SPCC	4	4	4	5	5	5	4	3	34
Cr/SPCC	3	4	3	4	3	3	2	3	25
E-Zn/SPCC	3	4	4	4	3	3	2	3	26
H-Zn/SPCC	3	4	3	4	3	3	1	2	23
Zn/Fe/SPCC	3	3	3	4	3	3	1	2	22
Zn/Ni/SPCC	3	3	4	5	3	3	2	2	25
Zn/Al/SPCC	4	4	4	5	3	3	2	3	28
D380/SPCC	3	4	4	4	3	3	3	2	26
D780/SPCC	1	1	2	3	2	2	1	1	13
H-Al/SPCC	5	6	4	4	3	3	3	2	30
SUS304	6	6	4	4	4	4	3	3	34
D380/SUS304	5	5	4	5	3	3	2	2	29
D780/SUS304	2	2	2	3	2	2	1	1	15
5052	3	3	2	3	3	3	3	2	22
Anodized/5052	2	2	2	2	2	2	1	1	14
ADC12	4	4	3	5	3	3	1	1	24
Anodized/ADC12	1	2	2	2	1	1	1	1	11
AZ91D	2	2	1	2	2	2	1	1	13
Total	57	63	55	68	51	51	34	35	

1 : Changeless→6 : Severe corrosion

* : Upward exposure, ** : Downward exposure

同じであり、接触腐食が接触部およびその周囲に限られているように思われる。このことは電気伝導度の高い海水中などでの状況と異なっている。腐食生成物除去後の AZ91D 試験片の外観観察による腐食程度の評価は、腐食生成物除去前と比較的よく対応していた。腐食生成物除去後の接触部の評価結果を Table 3 に、また銚子暴露試験片の AZ91D の表面状態を Fig. 3 に示す。これらの結果から判断すると接触部における抵抗が高い陽極酸化処理したアルミニウム合金 (5052, ADC12) やダクロ 380 処理 (亜鉛粉末入り化成処理) に塗装を施したダクロ 780 処理材、無処理材では 5052 との組合せが比較的優れており、逆に SPCC や SUS304 の無処理材や表面処理材では溶融アルミニウムめっき鋼板との組合せが

劣っていることがわかる。

また接触による腐食がどの程度周辺部へ影響を及ぼすのかを評価するため、腐食領域の最大幅から接触異種金属材料の大きさを引いた値の 1/2 を最大腐食幅として計算した結果を Fig. 4 に示す。腐食環境が厳しい宮古島や嘉弥真島では裏面の腐食領域が 3~4 mm とやや広がっているが、その他のものは多いもので 2~3 mm 程度であり、腐食の及ぶ範囲は接触周辺部に限られていることがわかる。

4.2 腐食減量

接触腐食が接触部およびその周辺部に限られていることから、接触部を含む 75×30 mm 以外の腐食量は AZ91D 単体の試験片のものと同じであると仮定して求めた接触部の腐食減

Fig. 3 Corrosion performance of AZ91D coupled to various metals exposed to the atmosphere at Choshi for 1 year.

量((接触腐食試験片の腐食減量) - (AZ91D 単体の腐食減量) × (非接触部面積) / (試験片全表面積)) を Fig. 5 に示す。

海塩粒子量が多く、気温や絶対湿度が高い嘉弥真島と宮古島暴露試験片の腐食量が全体的に多くなっており、特に海に最も近く海塩粒子量が非常に多いと思われる嘉弥真島では特にステンレス鋼や溶融アルミニウムめっき鋼板との組合せの腐食量が特に多い。しかし相手材の違いによる腐食量の傾向は暴露場所にはあまり依存しないようである。腐食減量は、接触相手材が無処理の SPCC や SUS304 の場合が多くなっている。またアルミニウム合金では 5052 に比べ ADC12 との組合せの方が腐食減量が多くなっている。このことは、高純度アルミニウムは塩水中においてマグネシウム合金と接触腐食をほとんど起こさないが、アルミニウム中に Fe, Cu, Ni, Zn

等の不純物が存在すると、接触腐食を起こし、またアルミニウム中の Mg はこれら不純物の接触腐食に対する悪影響を抑さえる効果を示すとの報告⁸⁾とも同様の結果である。一方、陽極酸化処理したアルミニウム合金や、ダクロ780処理した SPCC や SUS304 との組合せが AZ91D 単体の腐食量とほとんど変わらなかった。この結果は前に述べた外観観察の結果と比較的よく対応している。

4.3 孔食深さ

実際に金属材料を使用する際に腐食に関して最も重要な問題は、孔食による腐食である。特に腐食量が多いマグネシウム合金の接触腐食の場合も重要な問題となる。暴露試験後の接触部とその周辺部における孔食深さの測定結果を Fig. 6 に示す。接触部とその周辺部における孔食深さは、腐食減量と同様、全体的に宮古島や嘉弥真島が深くなっており、海塩粒子量や温度が接触腐食に大きな影響を与えていることが推察される。相手材の違いによる孔食の深さの傾向は、腐食減量と比較的よく対応しており、無処理 SPCC、溶融アルミニウムめっき鋼板、無処理 SUS304 との組合せの孔食が深く、ダクロ780処理 SUS304 や、陽極酸化処理したアルミニウム合金が AZ91D 単体とほぼ同じであった。また腐食に対して厳しい腐食環境と考えられる宮古島や嘉弥真島暴露では ADC12 との組合せについても深い孔食が見られた。非接触部については、宮古島や嘉弥真島暴露の一部の試験片裏側に少し深い孔食が見られたが、全体的には AZ91D 単体とほとんど変わらず、このことから異種金属接触による接触腐食の影響は接触部およびその周辺に限られていることがわかった。

4.4 分極測定

これまで述べた大気中暴露の接触試験結果を実験室的に評価することができるかどうかを確かめるために、AZ91D を含むいくつかの材料について塩素イオンを含む中性溶液中においてアノードおよびカソード分極測定を行った。AZ91D のアノードおよびカソード分極曲線と今回使用したバルク金

Fig. 4 Maximum width of corrosion around contact region with various metals after atmospheric galvanic exposure test for 1 year.

Fig. 5 Corrosion mass loss of AZ91D die cast panels after atmospheric galvanic exposure test for 1 year.

Fig. 6 Maximum and average depth of pitting corrosion of AZ91D die cast panels after atmospheric galvanic exposure test for 1 year.

属 (SPCC, SUS304, 5052, ADC12) のカソード分極曲線を Fig. 7 に示す。

AZ91D の自然電位は約 -1.6 V (vs Ag/AgCl) の値を示した。一方、カソード材として使用した異種金属の自然電位はダクロ380、亜鉛および Zn/Al めっき材が -1 V 前後で比較的低く、SUS304 が -0.2 V で最も高かった。AZ91D のアノード分極曲線と異種金属のカソード曲線の交点の電流密度を接触腐食電流密度とした値を Fig. 8 に示す。無処理 SPCC、溶融アルミニウムめっき鋼板、無処理 SUS304 等との接触腐食電流密度が非常に大きく、陽極酸化処理したアルミニウム合金はカソード分極が大きいため接触腐食電流密度が非常に小さくなっており、ある程度は大気暴露の接触腐食による腐食減量と対応している。しかし Fig. 8 からわかるように表面処理鋼板 (クロム、溶融亜鉛、Zn/Fe、Zn/Al めっき、ダクロ処理) では、腐食減量に比べ接触腐食電流が小さくなっている。このことは腐食環境が同じではないこと、また腐食が進行している状態では腐食生成物が生成するなど表面状態が変化することにより、分極測定から求めた接触腐食電流と腐食減量が一致しないのであろう。

接触腐食電流が少ないものは、カソード材の自然電位が低いものや、カソード分極が大きいものであることがわかる。これらのことからアノード材となる AZ91D を表面処理し、アノード分極を大きくすることで、接触腐食を抑制することが可能と考えられる。例えばマグネシウム合金を陽極酸化し

Fig. 7 Polarization curves of AZ91D and typical metals in 0.05 M NaCl + 0.5 M Na₂SO₄ solution at 313 K.

た材料は、アノードおよびカソード分極がともに著しく大きくなることが知られており⁹⁾、AZ91D 材を陽極酸化処理することは接触腐食を抑制するための一つの方法であらう。しかし、マグネシウムの腐食はカソード支配型であるため、カソード面積の大小によって腐食が増減する。すなわちカソー

Fig. 8 Comparison between corrosion mass loss after atmospheric galvanic exposure test for 1 year and corrosion current density calculated by anodic polarization curve of AZ91D and cathodic polarization curves various materials.

Fig. 9 Galvanic current between AZ91D and various metals in 0.05 M NaCl + 0.5 M Na₂SO₄ solution at 313 K.

ド(異種金属)面積が大きくなると腐食が増大する。このためマグネシウムの陽極酸化皮膜の欠陥を通じて異種金属が接触するとアノード面積に対するカソード面積が非常に大きくなるためマグネシウムの腐食が増大する危険性がある。

4.5 接触電流の測定

先に述べた分極曲線の交点から接触腐食電流を求める方法とは別に、より実際の腐食状態に近い方法としてAZ91Dと異種金属の電極を溶液中で短絡させ、そこに流れる電流を測定する方法がある。ここでは先の分極測定から求めた接触腐食電流の値が同じ溶液中で異種金属を電気的に接触させたときに流れる電流とほぼ同じになるか、すなわち分極測定により接触腐食電流を求めることの正当性を確かめるために、分極測定と同じ溶液、温度で測定した。使用した異種金属はSPCC, SUS304, ADC12, 5052, Znのバルク材であり、アノードとカソードの面積比はほぼ1とした。接触腐食電流の測定結果をFig. 9に示す。測定開始から3600 s後の電流から求めた腐食電流密度は、SPCCが178 A/m²で最も大きく、Znが5 A/m²で最も小さな値を示した。先に分極測定から求めた腐食電流密度と比較するとADC12が大きな値を示すが、他の金属はほぼ同じ値を示しており、分極測定により接触腐食電流を評価できることがわかった。なおADC12の場合は、他の金属と異なり試験後の試験片の表面が黒く変色していることからカソード表面で何らかの反応が起きていることが考えられ、このために分極測定から求めた値と異なったのかもしれない。

5. 結 言

各種表面処理を施した異種金属とマグネシウム合金(AZ91D)の接触試験体を嘉弥真島、宮古島、銚子および旭川で1年間の大気暴露を行い、以下のような結果を得た。

(1) 無処理SPCC, SUS304はマグネシウム合金の接触腐食を進行させる。

(2) SPCCやSUS304は亜鉛めっきやダクロ780処理等の表面処理を行うことで接触腐食を抑制することができる。

(3) 表面処理鋼板との組合せでは、溶融アルミニウムめっき鋼板と接触させたマグネシウム合金に深い孔食が発生する。

(4) 過酷な腐食環境ではアルミニウム合金ADC12は、接触腐食を進行させる。

(5) 陽極酸化処理したアルミニウム合金は、皮膜自体が絶縁性を有し、耐食性があるためマグネシウム合金の接触腐食を抑制する。

(6) 大気暴露における異種金属との接触腐食は、接触部およびその周辺部に限られる。

(7) 溶液中における接触腐食電流はアノードとなる金属のアノード分極曲線とカソードとなる金属の分極曲線を測定することで評価できることがわかった。

(8) 分極曲線から求めた接触腐食電流密度は、無処理SPCC, 溶融アルミニウムめっき鋼板、無処理SUS304等が非常に大きい。一方、陽極酸化処理したアルミニウム合金はカソード分極が大きいいため接触腐食電流密度が非常に少なくなっている。これらの結果は大気暴露による腐食減量とある程度対応している。

なお異種金属の腐食の進行に伴う孔食深さなどの経時変化や接触腐食に及ぼす環境因子の影響などについては、今後検討を行う予定である。

参 考 文 献

- 1) マグネシウム協会編：マグネシウムマニュアル, (1992), 201.
- 2) J. E. Hillis and K. N. Reichel: SAE Tech. Pap. Ser. (Soc. Automot. Eng.) No. SAE-860288 (1986).
- 3) 高谷松文, 伊藤哲司, 梅原博行: 軽金属, 42 (1992), 784.
- 4) 梅原博行, 高谷松文, 伊藤哲司, 福田芳雄: 軽金属, 45 (1995), 267.
- 5) R. Baboian: ASTM Spec. Tech. Publ., (1978) 17.
- 6) D. L. Hawke: SDCE 14th Int. Die Casting Congress, (1987), 1.
- 7) S. Feliu, M. Morcillo and S. Feliu, Jr: Corros. Sci., 34 (1993), 403.
- 8) M. R. Bothwell: J. Electrochem. Soc., 106 (1959), 1014.
- 9) 佐藤文博, 浅川義彦, 中山武典, 佐藤廣士: 軽金属, 42 (1992), 752.