研究論文

Al-Zn-Mg 合金のアノード分極挙動に及ぼす時効
および圧延加工の影響

井上 哲雄*・篠田 武雄*・沖 猛雄**

Effects of aging treatment and rolling process on anodic
polarization behaviors of Al-Zn-Mg alloysTetsuo INOUE*, Takeo SHINODA*
and Takeo OKI**

Aging behavior and electrochemical polarization characteristics of Al-Zn-Mg alloys sheets and castings containing Cu, Cr, Si and Ti up to 0.1 at% were investigated. The HV values of sheets are 110~120 which are higher 20~30 than those of castings. Grain size of sheets decrease with increases of element contents, especially in the addition of Ti. Pitting potential in 0.5N NaCl solution changes toward to noble value with increases of additional contents, especially in the sheets contained Cu. Passivation current density reduces with increases of additional contents. The pitting potential changes toward to noble value and the passivation current density reduces with increase of aging time, respectively. These phenomena are explained by correspondance of change of solute quantity of Zn and/or Mg on the surface.

Keywords: Al-Zn-Mg alloys, polarization characteristics, pitting potential, passivation current density

(Received June 9, 1987)

1. 緒 言

Al-Zn-Mg 系合金はその優れた機械的強度、耐食性のために一般構造用材料として使用されつつあるが、応力腐食割れなどの腐食に起因する問題が多く、これをさけるため加工方法¹⁾、熱処理²⁾などを検討したりまた微量元素^{3), 4)}の添加によりその特性を改善しようという試みがある。

また本系合金はアルミニウム合金の中でも高い時効硬化能を有しており、この硬化に大きく寄与するものとして、亜鉛とマグネシウム原子からなる球状 G.P. zone と微細な中間相が考えられており、この G.P. zone 形成に影響を及ぼす割合により元素が分類⁵⁾されている。そこで前々報⁶⁾、前報⁷⁾に続いて本研究ではこれらの作用を電気化学的性質とどのような関係にあるかを理解するために、ひとつは均質化処理を行っただけの鋳造材、他方は均質化処理後、熱間圧延および冷間圧延を施した圧延

材の2種類を作製し180°Cにて時効処理を行い、0.5 N NaCl 溶液中における分極特性を調べた。

2. 試料および実験方法

2.1 供試材

材料は99.7%純度のアルミニウム地金と99.9%純度の亜鉛、マグネシウムを用いた三元合金に添加元素として亜鉛やマグネシウム原子の G.P. zone に参加し、その密度を増すグループから銅を、亜鉛やマグネシウム原子の G.P. zone と相互作用をもたないが、その形成速度を遅くするグループからチタンとクロムを Al-5.3%Ti および Al-5.1%Cr 中間合金を用いて添加し、亜鉛およびマグネシウム原子の G.P. zone の密度を減少し、その結果低温時効硬化を抑制するグループからシリコンを Al-25%Si 中間合金をもちいてそれぞれ添加した。その化学組成を Table 1 に示す。

* 鈴鹿工業高等専門学校材料工学科 (鈴鹿市)。Department of Material Eng., Suzuka College of Technology (Suzuka).

** 名古屋大学工学部 (名古屋市)。Faculty of Eng., Nagoya Univ. (Nagoya).

Table 1 Chemical composition of materials (wt%)

Specimen	Zn	Mg	Cu	Cr	Si	Ti	Al
Cu (0.01 at%)	3.95	2.45	0.021	—	—	—	bal.
Cu (0.03 at%)	3.95	2.45	0.062	—	—	—	bal.
Cu (0.05 at%)	3.95	2.45	0.13	—	—	—	bal.
Cu (0.1 at%)	3.95	2.45	0.25	—	—	—	bal.
Cr (0.01 at%)	3.87	2.44	—	0.02	—	—	bal.
Cr (0.03 at%)	3.87	2.44	—	0.06	—	—	bal.
Cr (0.05 at%)	3.87	2.44	—	0.095	—	—	bal.
Cr (0.1 at%)	3.87	2.44	—	0.17	—	—	bal.
Si (0.01 at%)	3.83	2.37	—	—	0.015	—	bal.
Si (0.03 at%)	3.83	2.37	—	—	0.037	—	bal.
Si (0.05 at%)	3.83	2.37	—	—	0.065	—	bal.
Si (0.1 at%)	3.83	2.37	—	—	0.11	—	bal.
Ti (0.01 at%)	3.96	2.63	—	—	—	0.021	bal.
Ti (0.03 at%)	3.96	2.63	—	—	—	0.048	bal.
Ti (0.05 at%)	3.96	2.64	—	—	—	0.088	bal.
Ti (0.1 at%)	3.96	2.63	—	—	—	0.18	bal.

Fig. 1 Schematic diagram of process stage.

2.2 熱処理

Fig. 1に示すように鋳造材（図中ではCastと表す）については試験片の熱処理および形状は前報⁷⁾の場合と同じであるが、圧延材（図中ではRolledと表す）については、均質化処理後、熱間圧延、冷間圧延等を行い2 mm厚の板材とし、試験に供した。それぞれの試料は塩浴中にて465°C、2時間保持後水冷の溶体化処理を施した。溶体化処理後時効などの熱処理を行わずにそのまま

Fig. 2 Effects of additional element contents on 180°C aging characteristics of Al-Zn-Mg alloy.

Fig. 3 Variation of grain size with additional element contents of Al-Zn-Mg alloy.

試験に供した試料を、溶体化処理材（以後S.S.材と表す。）と称し、他の180°Cにおいて時効を行った試料は時効材と称した。

2.3 試験方法

電解液はあらかじめちっ素ガスにて十分に脱気した3%塩化ナトリウム溶液(298 K±2)を用い、分極測定用試料は1 cm²の測定面以外を樹脂で絶縁を行い、50°Cの10%水酸化ナトリウム溶液中で1分間のアルカリ洗浄を行い、室温の10%硝酸中で1分間の中和処理を施し、水洗、乾燥後、試験に供した。分極測定時の電位掃引速度は1 mV/sとし、約20分間試験液に浸漬し、自然電極電位が安定になったところで一度カソードへ分極させた後、アノード分極曲線の測定を行った。

Fig. 4 Optical micrographs of Al-Zn-Mg alloys in solution treated at 465°C 2 h.

3. 結果および考察

3.1 時効特性

銅，クロム，シリコン，チタンをそれぞれ0.1 at% 添加した試料で得られた時効曲線を Fig. 2 に示す。それぞれの曲線は，時効温度が180°Cと高いからと考えられるが，9時間前後にて鋳造材は最大硬さ HV. 80~90 の

値に，圧延材は HV. 110~120 の値に達した後，過時効状態となる。それぞれ添加元素による硬さの大きな差異は認められなかったが，最大硬さにおいては銅およびチタンの添加効果が一番大きかった。これは，銅は G.P. zone に参加し，その密度を増すグループに属している⁵⁾ ことより，またチタンは Fig. 3 (溶体化材における添加元素量による結晶粒度の変化) に示すように結晶粒微細

Fig. 5 Variation of Hv with additional element contents of aged Al-Zn-Mg alloy.

Fig. 6 Effects of copper contents on anodic polarization characteristics of aged Al-Zn-Mg alloy in 0.5N NaCl solution.

化効果によるものと理解できる。また casting 材に比べて圧延材の硬度の値が大きくなったのは Fig. 4 および Fig. 3 に示すように結晶粒の違いによるものと思われる。添加量による最大硬さの変化を Fig. 5 に示す。添加量が増えても時効硬化度合いが大きく変化しないのはシリコンやチタンについては亜鉛やマグネシウムの G.P. zone と相互作用を持たない⁵⁾ ことによるものか、銅については添加量が微量であるためかとも考えられるが、0.1 at% までの添加量の範囲では時効硬化度合いに顕著な硬化は認められなかった。

3.2 アノード分極曲線の変化

Fig. 6~Fig. 9 に 180°C 9 hr 時効材における添加量に

Fig. 7 Effects of chromium contents on anodic polarization characteristics of aged Al-Zn-Mg alloy in 0.5N NaCl solution.

Fig. 8 Effects of silicon contents on anodic polarization characteristics of aged Al-Zn-Mg alloy in 0.5N NaCl solution.

よるアノード分極曲線の変化を示す。実線は圧延材、破線は casting 材であり、それぞれの添加量が原子%で示してある。Fig. 6 において、微量の銅を添加することにより不働態保持電流の減少が認められ、添加量の増加と共に電流値が減少していく、孔食電位については銅添加量の増加と共に貴に変化していく現象が認められる。これは casting 材、圧延材とも同様の傾向を示している。また casting 材に比して圧延材の分極曲線は、孔食電位が貴に、不働態保持電流が小さくなる傾向を示している。これは圧延加工による結晶粒度の微細化および試料表面の硬化等によって緻密で堅固な不働態皮膜が形成されることによるものと思われる。Fig. 7 はクロムを添加した場合で、銅

Fig. 9 Effects of titanium contents on anodic polarization characteristics of aged Al-Zn-Mg alloy in 0.5N NaCl solution.

Fig. 10 Effect of aging time on anodic polarization characteristics of Al-Zn-Mg alloy in 0.5N NaCl solution.

と同様な傾向を示し、鋳造材に比べて圧延材の方が孔食電位は貴に、不動態保持電流は小さくなることがわかる。Fig. 8はシリコン、Fig. 9はチタンを添加した場合だが、銅やクロム添加の場合と曲線の形状、孔食電位や不動態保持電流の絶対値は異なるけれども、鋳造材、圧延材曲線の変化はよく似た傾向を示した。これは、後でも述べるが圧延材と鋳造材での試料表面に形成される酸化皮膜の塩化物イオンに対する強さなどの違いに起因するものと考えられる。Fig. 10にクロムを0.1at%添加した時の時効時間によるアノード分極曲線の変化を示す。SS材に比べ時効時間が増加すると共に、孔食電位は貴に不動態保持電流は減少する傾向がそれぞれ圧延材、鋳

造材ともに認められた。このことは、時効が進むとMgZn₂等の中間相が生成されることにより、母相中のZnまたはMgの固溶量が減少^{8),9)}し塩化物イオンに対して安定で、ち密な皮膜が形成されるためであると考えられる。さらに時効が進んで過時効状態になると、皮膜の安定性はピーク時効の場合に比べてさらに大きくなる⁹⁾ため、その腐食破壊が起こりにくくなったため孔食電位が貴に変化したと考えられる。またSS材では粒界部分の固溶ZnまたはMg量は多く、母相におけるアルミニウムとしての純度が悪いいため安定な皮膜は形成されない⁹⁾。これはFig. 10の不動態保持電流がSS材では大きい値を示していることから理解できる。また時効が進むと母相の純度が良くなるため、ち密で微細な安定した皮膜になることから時効時間と共に不動態保持電流の値が減少していくものと考えられる。この傾向は、他の銅、シリコン、チタンの場合でも同じであった。圧延材は鋳造材に比べて、今回用いた添加元素4種類ともに孔食電位は貴に、不動態保持電流は小さくなる方向に変化し試料表面に生成される皮膜の塩化物イオンに対する性質は良好になると考えられる。これはFig. 3に示したように圧延材は結晶粒が小さくなる点から考えると、単位面積あたりの粒界面積が大きくなり、粒界は活性で良好な酸化皮膜を作るために不動態保持電流が小さくなることと考えあわせると不動態皮膜の安定性が大きいと推察される。これによって孔食電位が貴になっていると考えられるが、ここで単にこの結晶粒度からのみでなく鋳造法や鋳造材等による組織等の変動要因も考えられ、さらに多数の因子の複雑な組み合わせから検討することが必要であると考えられる。

3.3 孔食電位に及ぼす影響

Fig. 11に各々添加元素量による孔食電位の変化を示す。破線で示す鋳造材については無添加の時、電位は約-900 mV前後の範囲にある。銅、クロム、チタンの場合添加量の増加と共にその値は貴に変化し0.1at%添加では-850 mVまでに達しているが、シリコンの場合は0.1at%添加してもおおよそ-900 mV前後の値を示している。実線で示す圧延材については無添加の場合、孔食電位は-860 mV程度であるが、0.03at%銅添加により-760 mVにまで貴に変化している。クロム、チタンについては-800~-810 mV程度であるが、シリコンについては鋳造材と同じような傾向を示した。シリコンにおいて添加効果が小さいのは、本系合金の時効過程⁹⁾は球状G.P. zone→中間相M'→平衡相M (MgZn₂)およびT [(AlZn)₄Mg₃₂]と考えられており、このうちZnとMg原子からなる球状G.P. zoneおよび微細な中間相M'に対しての作用の違いや前述した皮膜のち密さや安定性の差異と関係があるものと考えられる。Fig.

Fig. 11 Variation of pitting potential with additional element contents of aged Al-Zn-Mg alloy in 0.5N NaCl solution.

Fig. 13 Variation of passive current density with additional element contents of aged Al-Zn-Mg alloy in 0.5N NaCl solution.

Fig. 12 Variation of pitting potential of Al-Zn-Mg alloy in 0.5N NaCl solution with aging time.

Fig. 14 Variation of passive current density of Al-Zn-Mg alloy in 0.5N NaCl solution with aging time.

12にそれぞれの元素を0.01 at%添加した試料での時効時間による孔食電位の変化を示す。鋳造材、圧延材とも時効が進むと共に電位は貴に変化していく傾向が認められたが、圧延材のほうがその効果は大きいようである。このことは、3.2でも述べたが時効の進行による母相中のZnまたはMgの固溶量が減少^{8),9)}し塩化物イオンに対して安定で、緻密な皮膜が形成されるためであるとの考えの正しいことが確認できる。さらに時効が進んで過時効状態になると、皮膜の安定性はピーク時効の場合に比べてさらに大きくなる⁹⁾ため、孔食電位が貴に変化したと考えられる。

3.4 不動態保持電流に及ぼす影響

Fig. 13に各々添加元素量による不動態保持電流の変化を示す。破線で示す鋳造材、実線で示す圧延材とも添加量の増加により不動態保持電流は減少する傾向が認められる。Fig. 14に4種類の元素をそれぞれ0.01 at%添加した試料における不動態保持電流と時効時間との関係を示す。それぞれ時効の進行に伴い電流密度の減少傾向が認められる。特に鋳造材、圧延材それぞれ時効初期段階(SS材から3時間時効材)において減少度合が大きい。時効初期では試料表面での固溶ZnやMgの量が多く、塩化物イオンに対して堅固な皮膜は生成されず不働

態保持電流が大きいが、時効の進行と共に母相は純アルミニウムに近づくことになり、よってち密で微細な皮膜が形成され不動態保持電流の値が小さくなることが理解できる。鑄造材に比して圧延材のほうが不動態保持電流の値は小さく、孔食電位の変化 (Fig. 12) ととも考え合わせると圧延材は鑄造材よりもち密で堅固な皮膜が生成されるということが推察される。また時効の進行と共に孔食電位は貴に、不動態保持電流は減少することより時効の進行とともに MgZn_2 等の中間相の生成→母相中の固溶 Zn および Mg 量の減少→安定な皮膜の成長という過程の考えの正しいことが推測される。

4. 結 言

Al-Zn-Mg 合金に時効挙動の異なる 4 種類の元素 (銅, クロム, シリコン, チタン) を添加し, 均質化処理のみを施しただけの鑄造材と圧延加工をも加えた加工材との 2 種類作成し時効特性, 電気化学特性などを検討した結果, 以下の結論を得た。

(1) G.P. zone との作用の異なる元素を 4 種類添加したが, 180°C 時効においての硬化曲線では圧延材は鑄造材に比して Hv で約 20~30 高い値 110~120 が得られた。添加元素では銅とクロムが他の元素より硬化度合が大きかった。

(2) 本実験で添加した 4 種類の元素については, 添加量の増加と共に結晶粒の微細化傾向が認められ, 圧延材

においてその傾向が大きかった。

(3) 孔食電位の変化は圧延材における銅添加の場合にもっとも顕著に現われ 0.03 at% で約 100 mV 貴に移行した。他のクロム, チタンも貴に変化した但那変化量は小さく, またシリコンについてはほとんど変化しなかった。時効処理が進行すると, 圧延材, 鑄造材ともに孔食電位が貴に変化することが確認された。

(4) 不動態保持電流は, それぞれ元素の添加量の増加により減少する傾向が得られ, 圧延材, 鑄造材とも同様な傾向であったが, その電流密度は圧延材のほうが低い値であった。また時効時間の増加と共にその値は減少する傾向を示した。

参 考 文 献

- 1) 須藤, 清水, 伊藤: 軽金属, **27** (1977), 442.
- 2) 馬場, 高橋: ibid, **24** (1974), 216.
- 3) 馬場, 高橋: ibid, **31** (1981), 20.
- 4) 当摩: 防食技術, **31** (1982), 451.
- 5) 馬場: 日本金属学会誌, **31** (1967), 507.
- 6) 井上, 篠田, 沖: 軽金属, **34** (1984), 289.
- 7) 井上, 篠田, 沖: 軽金属投稿中.
- 8) J. M. Chen, T. S. Sun, R. K. Viswanadhan and J. A. S. Green: *Met. Trans.*, **8A** (1977), 1935.
- 9) P. Doig and J. W. Edington: *Met. Trans.*, **6A** (1975), 943.
- 10) 兼松, 興戸, 沖: 軽金属, **36** (1986), 255.
- 11) A. Kelly: *Progress in Metal Sci.*, **10** (1963), 218.