研究論文

Al-Zn-Mg 系合金のアノード分極挙動に及ぼす
表面粗度の影響

井上 哲雄*・沖 猛雄**

Influence of surface roughness on anodic polarization
behavior of Al-Zn-Mg alloys

Tetsuo INOUE* and Takeo OKI**

The effect of surface roughness of Al-Zn-Mg alloy on passivation and corrosion behaviors was investigated by measuring anodic polarization curves in 0.5N NaCl solution. It is shown that pitting potential tends to shift less noble and passivation current density increases with increase of surface roughness. It is found that there is a border line for the surface roughness ($R_{\max}$) between 5 and 10 μm where the pitting potential and the passivation current density change sharply in 0.5N NaCl solution. It is considered from the results of polarization behavior that the pitting corrosion resistance of a passivation film on a specimen decreases remarkably at the surface roughness beyond 30 μm .

Keywords: polarization, surface roughness, passivation, pitting, Al-Zn-Mg alloys

(Received July 12, 1989)

1. 緒 言

Al-Zn-Mg 系合金は、溶接性、耐食性に優れているために一般構造用材料として広く使用されているが、環境や温度などの要因により応力腐食割れなどの腐食に起因する問題が多い。アルミニウム合金の応力腐食割れ等についてはこれまでに多くの研究がなされており、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見受けられる。

著者らはこれまでに本系合金において応力腐食割れと関連があると思われる表面酸化皮膜の特性、特に孔食電位および不動態保持電流の変化と表面皮膜の状態、すなわち皮膜の厚さや密さ等との関係を、溶解鋳造法 (Ingot metallurgy) による圧延材^{5),6)}や、また粉末冶金法 (Powder metallurgy) による合金粉末材等⁷⁾において調べてきた。それらによると時効処理あるいは微量元素の添加等により、孔食電位や不動態保持電流が変化するのは表面に形成される酸化皮膜の特性により大きく影響されるという傾向が認められた。

一方、分極挙動などの電気化学特性の変化を調べるときには、試料の表面についてはバフ研磨等の鏡面仕上げを行い傷等表面の凹凸を極力少なくして実験を行っているが、この表面に存在する凹凸がこれらの特性に対して実際にどの程度に影響するかという報告はほとんど見当らず、多くの調査項目の中の一部^{8),9)}として認められる程度である。そこで本報では種々の方法を用いて表面あらさを変化させそれが電気化学特性に対してどれくらいの影響を与えるかを常温 0.5N NaCl 溶液中における分極特性を調べることににより明らかにしようとした。

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銅およびクロムを約0.2 wt%添加した合金を試料として用いた。その化学組成を Table 1 に示す。

2.2 熱処理および表面粗さの調整

それぞれの試料については、Fig. 1 に示すように電気炉にて溶製後、金型鋳造を行い、723 K にて16時間の均

* 鈴鹿工業高等専門学校 (鈴鹿市)。Suzuka College of Technology (Suzuka-shi, Mie).

** 名古屋大学工学部 (名古屋市)。Faculty of Engineering, Nagoya University (Nagoya-shi, Aichi).

Table 1 Chemical composition of materials (wt%)

Specimen	Zn	Mg	Cu	Cr	Fe	Si	Al
pure-Al	0.00	0.01	<0.01	<0.01	0.07	0.06	>99.7
Al-Zn-Mg	3.87	2.44	<0.01	<0.01	0.12	0.06	bal.
AlZnMgCu	3.95	2.45	0.13	<0.01	0.09	0.07	bal.
AlZnMgCr	3.87	2.44	<0.01	0.09	0.11	0.07	bal.

Fig. 1 Schematic diagram of heat treatment.

質化熱処理を施した。その後、573 K にて熱間圧延および常温での冷間加工を行った後、738 K にて 2 時間の溶体化処理を施し、393 K の塩浴中にて時効処理を行った。時効後ベルトグラインダー、#240 および #1000 のエメリーペーパーならびにバフ研磨（アルミナ研磨材使用）等を用いて表面粗さを変化させ、その粗度を測定した後試験に供した。

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 0.5N 塩化ナトリウム溶液 ($298 \text{ K} \pm 2$) を用いた。分極測定用試料は $1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ の測定面以外を樹脂で絶縁を行い、323 K の 10% 水酸化ナトリウム溶液中で 60 s のアルカリ洗浄を行った。その後室温の 10% 硝酸中で 60 s の中和処理を施し、水洗、乾燥後、試験に供した。約 $1.2 \times 10^3 \text{ s}$ 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。分極測定時の電位掃引速度は、 $1 \times 10^{-3} \text{ V/s}$ とした。得られた分極曲線から孔食電位 (E_p)、不働態保持電流 (I_{pass}) および孔食電位以後の電流の増加割合 (R_p) を求めた。 R_p は孔食電位 E_p (V) と孔食電流が 5 A/m^2 に達したときの電位 E (V) とから次式⁹⁾により算出した。

$$R_p = 1/5(E - E_p)(\Omega \cdot \text{m}^2) \quad (1)$$

絶縁被覆用樹脂と試料表面との間にすき間腐食を生じた試料が一部見受けられたので、孔食電位 (E_p) と孔食発生後の電流の増加割合 (R_p) については、すき間腐食の発生しなかった試料より求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 表面粗さおよび時効による硬さの変化

Fig. 2 An example of optical micrographs and profiles of surface roughness: (a) belt grinded, (b) #240 emery paper polished, (c) #1000 emery paper polished, (d) $0.05 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ polished.

表面粗さを変化させるために、ベルトグラインダー研磨、エメリー紙による研磨およびアルミナけん濁液によるバフ研磨をそれぞれ行った。各研磨仕上げによる表面の顕微鏡写真と表面粗さ計（触針式、 $5 \mu\text{m R90}$ 度円錐ダイヤモンド使用）による測定結果のチャートを Fig. 2 に示す。(a) のベルトグラインダーでは全体的にばらつきが大きく、最大たかさ (R_{max}) 30~40 ミクロンと粗大な引っ掻き傷が認められる。(b) #240 エメリー紙研磨

Table 2 Index numbers of surface roughness

	No. 1			No. 2			No. 3		
	$R_{\max}$	R_z	R_a	$R_{\max}$	R_z	R_a	$R_{\max}$	R_z	R_a
belt grinded	39S	17Z	7.1a	31S	15Z	6.6a	42S	18Z	7.0a
#240* polished	9.5S	7.5Z	3.2a	10S	7.0Z	2.9a	10S	7.4Z	3.0a
#1000** polished	4.5S	3.5Z	1.5a	4.0S	3.0Z	1.4a	4.3S	3.0Z	1.4a
Al_2O_3 *** polished	2.0S	1.3Z	0.5a	2.0S	1.2Z	0.4a	2.0S	1.1Z	0.5a

*: #240 emery paper polished

**: #1000 emery paper polished

***: 0.05 μm Al_2O_3 polished Fig. 3 Relationship between factors of surface roughness: $R_{\max}-R_z$ (●) and $R_{\max}-R_a$ (○).

では10ミクロン程度, (c) #1000エメリー紙研摩では5ミクロン程度の全体的に平滑な表面となった。また(d) バフ研摩ではほとんど凹凸は認められず, わずかに1ミクロン程度の傷が所々に観察されるぐらいである。Table 2に各試料の表面粗さ因子である最大たかさ ($R_{\max}$), 十点平均粗さ (R_z) および中心線平均粗さ (R_a) を示した。今回用いた, ベルトグラインダーから0.05ミクロンアルミナ研摩までの4種類の表面状態において, ベルトグラインダーの $R_{\max}$ においてのみばらつきは大きい, $R_{\max}$, R_z , R_a それぞれある一定範囲内にはいっていると思われる。Fig. 3に表面粗さ各因子間の関係を示した。これより $R_{\max}$ と R_z , R_a との間にはそれぞれ傾きは異なるけれども, 正の相関関係が認められた。以上のことより, 今回の実験では表面粗さを表す指数として, 最大たかさ ($R_{\max}$) をもって表示することにした。また, 表面が粗になることによりみかけの表面積に比して, 実際の表面積がどの程度に大きくなっているかを Fig. 2の表面あらさ曲線をもとに算出した。その結果によると30~40ミクロンの表面ではみかけの表面積よ

Fig. 4 Aging curves of various specimens heated in salt bath at 393 K.

り約1.32倍であり, 10ミクロンでは約1.18倍, 5ミクロンでは約1.1倍の表面積になっていることが判明したので, 分極曲線の電流密度や不働態保持電流の値等はみかけの値と共に, この真の表面積に対する電流密度に換算した値を () で表示するようにした。なおグラフはすべてみかけの電流密度 (apparent current density/ $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$) で示した。

各試料の393 K 塩浴中における時効曲線を Fig. 4に示した。溶体化処理後 $\text{HV}=50$ 程度の硬さであるが, 時効の進行と共に硬化し24時間前後において最大硬さ $\text{HV}=130\sim140$ となり, その後過時効による軟化現象が現れたので, 本実験では溶体化材 ($\text{HV}=50$) と24時間時効材 ($\text{HV}=130\sim140$) の2種類を試料として用いた。

3.2 アノード分極曲線の変化

Fig. 5に各試料の溶体化処理後のバフ研摩 ($R_{\max}=1\mu\text{m}$) における分極曲線を示した。本実験では分極曲線はそれぞれの粗さについて3個ずつ試料を測定し, 各試料間に変動が認められた値については, その平均値をもって表示した。各試料において孔食発生後はアノード

Fig. 5 Polarization curves of various specimens with surface roughness of about $1\ \mu\text{m}$.

Fig. 7 Polarization curves of various surface roughness of solution treated (738 K WQ) Al-Zn-Mg-Cu alloy in 0.5N NaCl solution.

(a) before anodic polarization

(b) after anodic polarization

Fig. 6 Changes in profiles of surface roughness of Al-Zn-Mg-Cu alloy by anodic polarization.

電流が急激に増加した。孔食電位は Al-Zn-Mg 合金が -0.90 V 、それに銅やクロムを添加すると $-0.87\sim -0.84\text{ V}$ と貴に変化する傾向が認められ、純 Al では約 -0.75 V であった。また不動態保持電流の値は Al-Zn-Mg 合金が約 $0.12\sim 0.08\text{ A/m}^2$ と一番大きく、銅やクロムを添加した合金では $0.07\sim 0.03\text{ A/m}^2$ と減少の傾向を示し、純 Al においては約 0.02 A/m^2 と非常に小さい値であった。これは、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耐食性等の違いに起因するものと考えられる。銅やクロムはその添加効果^{11), 12)}により、また純 Al においてはち密な皮膜が形成されるため、耐食性が良好である¹³⁾と考えられる。

Fig. 6 に Al-Zn-Mg-Cu 合金のアノード分極前後の表面粗さ曲線の一例を示した。アノード分極させることにより平滑であった表面に孔食が発生し、それにより表面状態が変化していることがよくわかり、孔食深さの大きいものは $20\text{ }\mu\text{m}$ 程度のもが見受けられる。

Fig. 7 に Al-Zn-Mg-Cu 合金の溶体化材による表面粗さの違いによるアノード分極曲線の変化を示した。この実験では最も粗い R_{max} が $30\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ においては $-0.88\sim -0.86\text{ V}$ を示したが、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、 $5\text{ }\mu\text{m}$ と表面が平滑に近づいてくるにつれて $-0.85\sim -0.84\text{ V}$ と貴に変化した。 $1\text{ }\mu\text{m}$ の表面では約 -0.81 V と最も貴な値を示し、表面が平滑面に近いほど孔食電位は貴であるという傾向を示した。一方、不動態保持電流の値は R_{max} が $30\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ では $0.09\sim 0.13\text{ A/m}^2$ ($0.07\sim 0.11\text{ A/m}^2$)、 $10\text{ }\mu\text{m}$ では $0.07\sim 0.1\text{ A/m}^2$ ($0.05\sim 0.08\text{ A/m}^2$)、 $5\text{ }\mu\text{m}$ では $0.05\sim 0.08\text{ A/m}^2$ ($0.04\sim 0.07\text{ A/m}^2$) および $1\text{ }\mu\text{m}$ では $0.04\sim 0.06\text{ A/m}^2$ となり、表面の状態が平滑面に近づくほど不動態保持電流の値は減少する傾向を示した。

Fig. 8 に同組成のピーク時効材の表面粗さの違いによるアノード分極曲線の変化を示した。各試料において時効析出物 (MgZn_2 等) の溶解によると思われるアノード電流のピークが表れた。 $30\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ では $-0.85\sim -0.81\text{ V}$ 、 $10\text{ }\mu\text{m}$ では約 -0.81 V 、 $5\text{ }\mu\text{m}$ および $1\text{ }\mu\text{m}$ においては $-0.79\sim -0.77\text{ V}$ と溶体化材と同様に表面が平滑に近くなると共に貴に変化する傾向を

Fig. 8 Polarization curves of various surface roughness of peak-aged (393 K-86.4 ks) Al-Zn-Mg-Cu alloy in 0.5N NaCl solution.

Fig. 9 Variation of pitting potential (E_p) with surface roughness of solution treated (738 K W.Q.) alloys in 0.5N NaCl solution. () pure Al, (●) Al-Zn-Mg alloy, (○) Al-Zn-Mg-Cu alloy, (●) Al-Zn-Mg-Cr alloy.

示したが、孔食電位の値は溶体化材に比して20～30ミリボルト貴な値を示した。これは時効析出による母相中のZnまたはMgの固容量の減少^{(14),(15)}、それに伴う表面のアルミニウム純度の変化⁽¹³⁾などにより、ち密な皮膜が形成されるためであると考えられる。一方、不動態保持電流の値は R_{max} が30～40ミクロンでは0.07～0.12 A/m² (0.06～0.10 A/m²)、10ミクロンでは0.06～0.08 A/m² (0.05～0.07 A/m²)、5ミクロンでは0.04～0.07 A/m² (0.03～0.06 A/m²)となり1ミクロンにおいては0.02～0.05 A/m²というように表面が平滑面に近くなるほど電流値は減少する傾向を示し、溶体化材と同じように表面粗さとの対応をよく表した結果が得られた。Fig. 6の溶体化材との結果とあわせて考察すると、平滑面に近くなるほど凸部、凹部の差異が小さくなり表面皮膜の状態、すなわち皮膜の厚さとか、ち密さ等のばらつきが小さくなると考えられるため、局部腐食を起こす確率が小さくなり、表面に形成される酸化皮膜の破壊が起りにくくなるものと考えられる。J. A. S. Greenら⁽¹⁶⁾はAES (Auger electron spectroscopy) により、Al-Zn-Mg三元合金の結晶粒界にZnやMgの偏析の存在を、A. Kellyら⁽¹⁷⁾やA. J. Cornishら⁽¹⁸⁾はTEM (Transmission electron microscopy) によりAl-Zn-Mg三元合金の結晶粒界に偏析している析出物を解析を行い、MgZn₂の存在を報告している。P. Doigら^{(19),(20)}はAl-Zn-Mg三元合金に時効処理を行い、溶体化材と過時効材において粒界析出現象の差異を調べ、過時効材では粒界上にMgZn₂が析出し、その周辺のMg量が約0.2%程度低くなっていることなどを報告している。また、亜鉛やマグネシウムがアルミニウム中に含有されることによって、アルミニウムの純度が悪くなり塩化物イオンに侵されやすくなる⁽²¹⁾こ

となどより、溶体化材に比して時効材の方がより良い皮膜特性を示したのは、時効が進むことによって24時間時効材はMgZn₂等の中間生成物が析出し、母相中のZnまたはMgの固容量が減少するという報告^{(13),(14)}もある。それゆえ純Alに近い表面状態に変化するため耐食性の良好なち密な酸化皮膜が形成されるためであると考えられる。また溶体化材は粒界部分の固溶ZnまたはMg量は多く、母相においてのアルミニウムとしての純度が低いため安定な皮膜は形成されないからだと考えることができる。

3.3 分極特性値に及ぼす影響

Fig. 9に溶体化材の表面粗さの違いによる孔食電位の変化を示した。純Alは表面の平滑な1ミクロンの場合は約-0.75 Vであったものが、35ミクロンになると-0.76～0.80 Vと約50 mV 卑に変化すると共に電位の変動が大きくなっている。Al-Zn-Mg合金は約-0.88 Vから-0.91～-0.93 V、Al-Zn-Mg-Cu合金は約-0.83 Vから-0.85～-0.87 Vに、Al-Zn-Mg-Cr合金は約-0.85 Vから-0.86～-0.89 Vと表面粗さが大きくなるほど孔食電位は卑に変化する傾向を示すと共に、純Alと同じように電位の変動は大きくなる傾向を示した。Fig. 10にピーク時効材の表面粗さの違いによる孔食電位の変化を示した。この時効材においても溶体化材と同じような変化を示したが、どちらも R_{max} が5ミクロンと10ミクロンを境にして孔食電位の値が大きく変化する傾向が認められた。これはFig. 2の表面粗さ曲線より明かなように1ミクロンや5ミクロンでは比較的表面は平滑な状態であるが、10ミクロン以上になるともはや

Fig. 10 Variation of pitting potential (E_p) with surface roughness of peak-aged (393 K-86.4 ks) alloys in 0.5N NaCl solution. (○) Al-Zn-Mg alloy, (○) Al-Zn-Mg-Cu alloy, (●) Al-Zn-Mg-Cr alloy.

Fig. 11 Variation of passivation current density (I_{pass}) with surface roughness of solution treated (738 K W.Q.) alloys in 0.5N NaCl solution. (○) pure Al, (○) Al-Zn-Mg alloy, (○) Al-Zn-Mg-Cu alloy, (●) Al-Zn-Mg-Cr alloy.

表面は平滑な状態とはいえなくなる。したがって厚さや、ち密さ等表面状態の均一な皮膜の形成ができにくくなり、このような傾向となって表れたものだと考えることができる。**Fig. 11**に溶体化材の表面粗さの違いによる不動態保持電流の変化を示した。純Alは R_{max} がおよそ5ミクロンにおいては約0.02 A/m²の値であるが、10ミクロン以上では電流値が増加すると共に変動が非常に大きくなる傾向を示した。Al-Zn-Mg合金については R_{max} が5ミクロン以下では電流は約0.1 A/m²前後でわずかに変動しているが、10ミクロン以上になると0.2～

Fig. 12 Variation of $1/R_p$ with surface roughness of solution treated (738 K W.Q.) alloys in 0.5N NaCl solution. (○) pure Al, (○) Al-Zn-Mg alloy, (○) Al-Zn-Mg-Cu alloy, (●) Al-Zn-Mg-Cr alloy.

0.5 A/m²と電流値の変動が大きくなった。また他の銅やクロムを添加した合金においても同様な傾向が表れ、さらに24時間時効材においても同じような現象が認められた。これらの結果より R_{max} が10ミクロン以上になると表面状態の均一な皮膜が得られにくくなるため、局部的に皮膜の弱い部分が存在することになる。その結果、不動態保持電流の値が大きくなると共に電流値の変動も増大したものだと推察される。

Fig. 12に孔食電位以後のアノード電流の増加に対する抵抗(R_p)と表面粗さとの関係を示した。10ミクロンまでの R_{max} においてはほとんど変化はなく3～5の値であるが、30～40ミクロンになると R_p の変動幅が大きくなると共に、その逆数($1/R_p$)すなわち孔食の増加割合が大きくなる傾向が得られた。これはアルミニウム試料の表面状態の違いが、孔食の発生により皮膜が破れた後の修復度に大きく影響していることを表している。これに比べ1～10ミクロンの R_{max} においては R_p の各種合金種に対する差異が小さくなり、($1/R_p$)も小さくなる傾向を示した。つまり表面粗さが大きくなると共に表面における凸凹の差が大きくなり、特に凹部においては酸素の供給等が不十分であり、また高濃度のアルミニウムイオンや塩化物イオンが含まれている¹⁵⁾ためpHが低くなっていると考えられる。したがって凹底部の皮膜は塩化物イオンによりアタックされやすく、また、一度皮膜が破れてしまうとその補修能力が凸部や平滑部に比べると著しく小さいため、孔食発生後の成長度合にも大きな影響を与えたものだと考えられる。以上のことにより、NaCl溶液中において分極挙動等の実験を行う場合には試料表面は少なくとも、 R_{max} を10ミクロン以下、でき

れば5ミクロン以下程度に平滑に研磨した試料を用いなければならないといえる。

4. 結 言

Al-Zn-Mg合金のアノード分極特性に及ぼす表面粗さの影響について検討を行った結果次のようにまとめることができる。

(1) 表面粗さを変化させることにより分極挙動に変化があらわれ、孔食電位や不働態保持電流の変化は $R_{\max}$ で5ミクロンと10ミクロンの間に境界部が存在するようである。これは皮膜の厚さやち密さ等表面状態の均一性の違いにより、塩化物イオンに対する抵抗性が異なり、局部腐食の発生に差が生じたからだと考えられる。

(2) 孔食の成長に及ぼす表面粗さの影響については、 $R_{\max}$ が30ミクロン以上の粗な表面においてはその影響は大きく変動すると共に、孔食の成長は増大される傾向にある。これは表面皮膜が破れた後の修復度が、この表面粗さにより大きく影響されているからだと推察される。

(3) アルミニウムに亜鉛やマグネシウムを添加すると耐孔食性は悪くなる。さらに銅やクロムを添加することによりその特性は改善されるが、その効果は銅の方が大きい。

参 考 文 献

- 1) 後藤, 清水, 伊藤: 軽金属, **27** (1977), 442.
- 2) 馬場, 高橋: 軽金属, **24** (1974), 216.
- 3) 馬場, 高橋: 軽金属, **31** (1981), 20.
- 4) 当摩: 防食技術, **31** (1982), 451.
- 5) 井上, 篠田, 沖: 軽金属, **34** (1984), 289.
- 6) 井上, 篠田, 沖: 軽金属, **38** (1988), 47.
- 7) 井上, 沖: 軽金属, **39** (1989), 907.
- 8) R. B. Mears and R. H. Brown: Ind. Eng. Chem., **33**, 8, 1001.
- 9) 伊藤: 改訂腐食科学と防食技術, コロナ社, (1982), 127.
- 10) 興戸, 沖: 電気化学, **54** (1986), 45.
- 11) W. A. Anderson and H. C. Stumpf: Corrosion, **36** (1980), 212.
- 12) 当摩: 日本金属学会誌, **46** (1982), 973.
- 13) 井上, 篠田, 沖: 軽金属, **37** (1987), 736.
- 14) P. Doig and J. W. Edington: Met. Trans., **6A** (1975), 943.
- 15) R. T. Foley: Corrosion, **42** (1986), 227.
- 16) J. A. S. Green and W. G. Monogue: Corrosion, **31** (1975), 209.
- 17) A. Kelly and R. B. Nicholson: Prog. Mater. Sci., **10** (1963), 151.
- 18) A. J. Cornish and M. K. B. Day: J. Inst. Metals, **97** (1969), 44.
- 19) P. Doig and J. W. Edington: Brit. Corros. J., **9** (1974), 220.
- 20) P. Doig and J. W. Edington: Brit. Corros. J., **9** (1974), 461.
- 21) 兼松, 興戸, 沖: 軽金属, **36** (1986), 333.