AZ 系 Mg 合金の自然浸漬環境下における腐食特性に及ぼす Al 含有量の影響

川村 貴人^{1,*} 砂田 聡² 能登谷久公³ 近藤 勝義⁴ 真島 一彦²

¹富山大学大学院理工学教育部

²富山大学大学院理工学研究部

³株式会社高松メッキ

⁴大阪大学接合科学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 3 (2008), pp. 216–223
© 2008 The Japan Institute of Metals

Influence of Al Content on Corrosion Characteristics of AZ Series Mg Alloys

Takahito Kawamura^{1,*}, Satoshi Sunada², Hisakimi Notoya³, Katsuyoshi Kondo⁴ and Kazuhiko Majima²

¹Graduate School of Science and Engineering for Education, University of Toyama, Toyama 930–8555

²Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama, Toyama 930–8555

³Takamatsu Plating Co. Ltd., Toyama 939–2366

⁴Joining and Welding Research Institute, Osaka University, Osaka 567–0047

Though Mg alloys are the outstanding candidates for the use in automotive, aerospace and electronic industries because of their low density and excellent strength to weight ratio, they have a great disadvantage in corrosion resistance. In this study, their corrosion behavior has been investigated by the polarization test and electrochemical impedance spectroscopy test for their practical use. AZ series Mg alloy samples produced by conventional ingot metallurgy showed a little slight decrease E_{corr} with an increase of Al content, while they indicated a remarkable decrement of I_{corr} with increasing amount of Al content.

(Received October 16, 2007; Accepted January 7, 2008)

Keywords: polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy, Na_2SO_4 solution, Evans diagram

1. 緒 言

Mg 合金は実用合金中では最軽量であることから、携帯用端末の構造材等の軽量化が求められる製品を生産する上で非常に有用である。さらに、高い比強度を持つことから、自動車産業や航空宇宙産業等の多方面で Al 系合金や鉄系合金の優位的代替材料として期待されている。

上記のように Mg 合金は比強度が高いという有利な特性を有するが、電気化学的には非常に活性な金属であることから、腐食による制約が実用化への大きな問題となっており解決策が求められている。しかしながら、本合金の活性な性質上、電気化学的な測定や腐食特性の評価が難しく、腐食に関する研究報告¹⁾はまだ少ないのが現状である。

そこで、本研究では Mg 合金の中でも機械的特性に優れ、一般構造材料として用いられる Mg–Al–Zn 系合金(以降 AZ 系合金と略記する)に焦点を当て、その腐食特性に及ぼす添加元素の影響について調査することを目的とした。具体的には、一般溶製法により作製された AZ31W, AZ61W, AZ91W 合金を用い、その腐食特性に及ぼす Al 含有量の影

響について電気化学的な検討を行った。

2. 実 験 方 法

2.1 試 料

本実験には Table 1 に示した化学組成を有する AZ31W, AZ61W, AZ91W の Mg 合金の一般溶製材を使用した。

電気化学的測定に用いた試験電極および乾湿繰返し試験に用いた試料寸法はともに、15 mm×20 mm×3 mm である。測定の前処理として、電極面を耐水エメリー紙 80～2000 番を用いて順次研磨した後、アセトンを用いて脱脂、洗浄し、乾燥させた。このようにして得られた試料表面に電極面積 $1.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ を残して、シリコーンゴムで絶縁して供試電

Table 1 Chemical composition of the specimen used.

Specimen	Chemical composition (mass%)							
	Mg	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Fe	Ni
AZ31W	Bal.	3.42	0.98	0.53	0.007	0.002	0.004	0.001
AZ61W	Bal.	6.22	0.56	0.47	0.008	0.006	0.005	0.001
AZ91W	Bal.	8.16	0.621	0.23	0.07	—	0.004	—

Bal.: balance

* 富山大学大学院生(Graduate Student, University of Toyama)

極とした。

2.2 腐食溶液の調製

本実験では活性金属の腐食試験にしばしば用いられている²⁾濃度 2.5 mass% の Na_2SO_4 水溶液を腐食溶液として用いた。 Na_2SO_4 を 0.1 mg 精度の精密電子天秤で秤量した。 本実験で用いた腐食溶液は特級試薬および電気伝導率が $2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下の脱イオン水を用いて調製した。

2.3 分極曲線測定

上に示した 3 種類の Mg 合金の一般溶製材の基本的な腐食特性を調べるために分極曲線を測定した。 Fig. 1 には本実験で用いた電気化学試験の実験装置の模式図を示した。 分極曲線測定に用いた電解槽は内容積が $4 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ の H 字型セルである。 測定中に対極での反応の影響を防ぐために、多孔質ガラス製隔膜で区切られたアノード室およびカソード室を有するものである。

分極曲線の測定は、所定温度に保つため恒温槽中に保持した電解槽に、あらかじめ高純度 N_2 ガスで十分に脱酸素した腐食溶液 $2 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ を入れ、試料電極を浸漬し、1.8 ks 間保持した後、ポテンシostat で各試料の E_{corr} である -1.5 V 付近からカソード側を測定する場合 -2.0 V まで、アノード側を測定する場合 -0.7 V まで電位走査速度 $0.5 \times 10^{-3} \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ で走査し、その電位と電流密度の対数値を自動記録させた。 なお、すべての電気化学的計測は N_2 ガス通気中で行った。 対極には Pt 電極を、照合電極として Ag/AgCl ($3.33 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ KCl}$) 電極を用いた。 本報の電位は特に断らない限り Ag/AgCl 電極電位を基準にして示した。 なお、 Ag/AgCl 電極は温度 298 K で標準水素電極電位に対し $+0.206 \text{ V}$ である。

2.4 電気化学インピーダンス分光法

分極曲線測定によって得られた AZ 系合金の基本的な腐食特性をより詳細に調べるため、電気化学インピーダンス分光

法(以降 EIS と略記する)による測定を行った。 Fig. 1 に示した実験装置の模式図は、北斗電工製の HZ-3000 型ポテンシostat による定電位分極回路と、NF 回路製の 5080 型周波数応答解析器(以降 FRA と略記する)を組み合わせた電極インピーダンス測定装置から構成されている。 FRA で発生させた正弦波交流信号は、ポテンシostat を介して定電位分極下の試料電極に重畳される。 そのとき流れた交流電流の大きさと位相を求め、印加した電圧と比較しインピーダンスを求めた。 このインピーダンスを求める一連の過程は FRA に付属するコンピュータで自動的に行った。

電位規制による EIS 測定は、分極曲線によって得られたカソード反応領域、およびアノード反応領域における腐食特性を調査するため、三電極法を用いて電位を各試料の E_{corr} と $E_{\text{corr}} \pm 20 \text{ mV}$, $\pm 40 \text{ mV}$, $\pm 60 \text{ mV}$, $\pm 100 \text{ mV}$, $\pm 150 \text{ mV}$, $\pm 200 \text{ mV}$ の各電位にそれぞれ規制した。 Fig. 2 に EIS 測定時の設定電位の推移を模式的に示した。 本実験では、各設定電位における腐食特性を比較検討するため、定時間保持するステップアップ法による EIS 測定を行った。 図中の各ステップは各電位における電極の状態を安定させるため 1.8 ks 間設定電位にて保持し、その後、電位を保持したまま 3.0 ks

Fig. 2 Pattern diagram of transition of controlled potentials for EIS measurement.

Fig. 1 Experimental apparatus for electrochemical measurement.

間 EIS 測定した. すなわち 1 つのステップは 4.8 ks 間である. EIS 測定では, これらの設定電位に重畳する正弦波交流電位の振幅を 1.0×10^{-2} V とし, 1.0×10^5 から 1.0×10^{-3} Hz までの周波数範囲において周波数が 10 倍変化する間に 5 点の周波数について測定した.

測定されたインピーダンス軌跡はインピーダンス線図上に示した. すなわち, インピーダンスの実部 ($\text{Re } Z$) を横軸, 虚部 ($\text{Im } Z$) を縦軸とした複素平面上にプロットし, 虚部のマイナス側を第 1, 2 象限になるように示し, 電極インピーダンス軌跡を描いた. したがって, 第 1, 2 象限は容量性リアクタンスを示し, 第 3, 4 象限は誘導性リアクタンスを示す. また, 電極インピーダンス軌跡中には主な測定点に周波数を記入した.

2.5 乾湿繰返し試験

日中の高温乾燥雰囲気および夜間の低温多湿度雰囲気に代表される実環境下ではこの 2 つの環境が繰返されることによって腐食が進行することが大きな問題となっている. 本実験ではこのような実環境下を想定した実験として乾湿繰返し試験を行い, 上記の電気化学的試験によって得られた AZ 系合金の腐食特性と比較検討した. 試験溶液には本実験の電気化学試験と同じ 2.5 mass% の Na_2SO_4 の腐食溶液を用いた. 試料は試験面 $1.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ を残してポリミドテープで絶縁処理を施した. 温度および湿度は日中を想定した高温乾燥雰囲気として温度 323 K 湿度 10% の雰囲気と, 夜間を想定した低温多湿度雰囲気として温度 298 K 湿度 80% の雰囲気を採用した.

試験開始前に腐食溶液を $0.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ 滴下した後に低温多湿度雰囲気に 43.2 ks 間試料を保持した. その後 43.2 ks 間高温乾燥雰囲気に試料を保持した. これらの作業を合計 3 回繰返した. 試験終了後は試料を十分に水洗, 乾燥し, 視覚にて腐食の度合いおよび腐食形態を観察した.

3. 実験結果および考察

3.1 分極曲線測定

上記の AZ 系合金の腐食特性を調べるために分極曲線を測定した. Fig. 3 には各試料のカソード分極曲線を示した. 電位をアノード側からカソード側に掃引した場合, 分極曲線測定中に電流方向が反転する電位を $E_{\text{corr(a)}}$ とすると, $E_{\text{corr(a)}}$ は AZ31W では -1.55 V, AZ61W では -1.57 V, AZ91W では -1.60 V である. $E_{\text{corr(a)}}$ より低電位のカソード領域では, いずれの試料ともに $E_{\text{corr(a)}}$ より $0.05 \sim 0.15$ V 低い電位範囲で良好な Tafel 勾配を示し, -1.70 V 以下の電位で限界電流的挙動を示した. Fig. 4 には各試料のアノード分極曲線を示した. 電位をカソード側からアノード側に掃引した場合, 分極曲線測定中に電流方向が反転する電位を $E_{\text{corr(c)}}$ とすると, $E_{\text{corr(c)}}$ は AZ31W では -1.50 V, AZ61W では -1.53 V, AZ91W では -1.57 V であり, -1.45 V 付近で肩を持つような特徴的な挙動を示した. 続いて, 電位が $-1.30 \sim -1.25$ V で AZ31W は他の 2 つの試料と比較して電流密度が減少する挙動を示した. この電流密度の減少についての

Fig. 3 Cathodic polarization curves of AZ series Mg alloys measured in 2.5 mass% Na_2SO_4 solution at 298 K.

Fig. 4 Anodic polarization curves of AZ series Mg alloys measured in 2.5 mass% Na_2SO_4 solution at 298 K.

詳細は電極インピーダンスの解析と併せて 3.3 節に述べる. さらに貴な -1.20 V 以上の電位範囲では 3 つの試料ともに約 $3.5 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の電流密度を示し限界電流的挙動を示した.

Fig. 3 で示したカソード領域および Fig. 4 で示したアノード領域では, ともに各試料で分極曲線に違いがある結果が得られた. そこで, これらの違いを検討するため, 添加元素である Al 含有量の影響について調べた.

Fig. 3 に示したカソード分極曲線では, 電位 $-1.55 \sim -1.68$ V の範囲で AZ31W に対し, AZ61W, AZ91W の電流密度が小さく, カソード分極曲線は Al 含有量の増加に伴い分極する傾向を示した. さらに, Fig. 4 に示したアノード分極曲線では, 電位 $-1.50 \sim -1.45$ V の範囲で AZ31W に対し, AZ61W, AZ91W の電流密度が小さく, アノード分極曲線も Al 含有量の増加に伴い分極する傾向を示した. このような結果から, AZ 系合金の腐食特性は Al 含有量によ

てカソード反応およびアノード反応の規模が異なると考えられる．そこで，自然浸漬時における腐食速度を Tafel 外挿法を用いて腐食電流密度 I_{corr} を算出し，比較検討した．

Fig. 5 には腐食電流密度 I_{corr} に及ぼす Al 含有量の影響を示した．各試料の I_{corr} は AZ31W が $0.70 \sim 0.88 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ，AZ61W が $0.39 \sim 0.45 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ ，AZ91W が $0.19 \sim 0.32 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ を示した．Fig. 5 のように，Al 含有量が増加するに伴い I_{corr} が低下する傾向を示した．合金化による Al 含有量が自然浸漬時における腐食速度を減少させることが明確になった．

Fig. 5 に示した Al 含有量の増加による I_{corr} の減少が，カソード反応，アノード反応のどちらの抑制に起因しているか明らかにするため，Fig. 6 には $E_{\text{corr(a)}}$ に及ぼす Al 含有量の影響を示した．なお， $E_{\text{corr(c)}}$ の挙動は $E_{\text{corr(a)}}$ より $0.02 \sim 0.04 \text{ V}$ 高い値を示すが，Al 含有量による影響は同一傾向を示したので， $E_{\text{corr(a)}}$ を代表して示した．各試料の $E_{\text{corr(a)}}$ は AZ31W が $-1.56 \sim -1.54 \text{ V}$ ，AZ61W が $-1.58 \sim -1.56 \text{ V}$ ，

Fig. 5 Influence of Al content on corrosion current density for AZ series Mg alloys.

Fig. 6 Influence of Al content on corrosion potential for AZ series Mg alloys.

AZ91W が $-1.61 \sim -1.60 \text{ V}$ を示し，Fig. 6 中の直線で示すように Al 含有量を増加により $E_{\text{corr(a)}}$ がわずかに低くなる傾向が見られた．Fig. 5 と Fig. 6 の結果を後述の Evans の分極特性図より考え合わせると，Al 含有量の増加に伴いカソード反応とアノード反応の両者の抑制が AZ 系 Mg 合金の自然浸漬時における腐食速度を減少させるが，その抑制効果はカソード反応が顕著であると考えられる．

このことを詳細に示すため，Fig. 7 には Evans の分極特性図を用いて本実験で得られた分極曲線の模式図を示した．Al 含有量の増加に伴って I_{corr} が大きく減少し， E_{corr} がわずかに低下する傾向を示したことから，カソード反応の抑制とともにアノード反応のわずかな抑制が起こっているものと考えられる．アノード反応の抑制は，Mg 合金の場合，保護皮膜の形成によることが報告されている³⁾が，この場合保護皮膜上でのアノード反応，カソード反応の特性を表しているものと考えられる．したがって，AZ 系合金の腐食特性には Al 含有量が大きく影響を及ぼし，自然浸漬環境下における耐食性が大きく変化するものと考えられる．これらの分極曲線測定によって得られた傾向をより詳細に検討するため，EIS 測定を行った．

3.2 電気化学インピーダンス解析

分極曲線測定によって得られた分極曲線上で特徴的な挙動を示した電位で EIS 測定を行った．得られたインピーダンス軌跡の一例として AZ31W の E_{corr} に規制した電気化学インピーダンス軌跡の模式図を Fig. 8 に示す．

得られた電気化学インピーダンス軌跡は，周波数 $1.0 \times 10^5 \text{ Hz}$ から $1.0 \times 10^{-1} \text{ Hz}$ の範囲で容量性の半円を第 1 象限に示した．また， $1.0 \times 10^{-1} \text{ Hz}$ から $1.0 \times 10^{-2} \text{ Hz}$ 付近の周波数範囲では第 1 象限に 2 つ目の容量性の半円を示した．続いて， $1.0 \times 10^{-2} \text{ Hz}$ から $1.0 \times 10^{-3} \text{ Hz}$ の周波数範囲では第 4 象限に誘導性の半円を示した．

第 1 象限に見られる容量性半円は電荷移動抵抗 (Charge transfer resistance : 以降 R_{ct} と略記する) と電気二重層容量 (Double layer capacitance : 以降 C_{dl} と略記する) からなる軌跡である．また，それに続く 2 つ目の容量性半円は Mg 合

Fig. 7 Evans diagram for polarization of AZ series Mg alloys.

金表面に形成される保護皮膜³⁾の形成に関するものであり、第4象限に見られる誘導性半円は、保護皮膜の溶解に関する吸着中間体を經由したアノード溶解反応によるものと考えられる。

電荷移動過程における吸着中間体を伴うインピーダンス軌跡は、杉本ら⁴⁻⁶⁾、Epelboinら⁷⁻⁹⁾、Armstrongら¹⁰⁻¹²⁾、Keddamら¹³⁻¹⁵⁾、原ら¹⁶⁾、板垣ら¹⁷⁾によって導出されている。それらを参考にして杉本¹⁸⁾の導出方に基づき、砂田らは式(1)を導いた¹⁹⁾。実測のインピーダンス軌跡とこの式(1)によって計算されるインピーダンス軌跡が一致するように各パラメータの値を試行錯誤法により決定した。

$$\frac{1}{Z} = \frac{1 + (j\omega\tau_0)^\gamma}{R_{ct}} + \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i(1 + j\omega\tau_i)} \quad (1)$$

ここで Z は電気化学インピーダンス、 j は虚数単位、 ω は規制電位に重畳する交流成分の角速度、 τ_0 は R_{ct} と C_{dl} の積、 γ は $0 < \gamma \leq 1$ の範囲内で変化する電極の面荒さ²⁰⁾等に起因する補正パラメータである。右辺の2項目は、主に誘導性半円を示す吸着中間体による軌跡を示すが、本試料からは安定した電気化学インピーダンスが得られないため、この部分の解析は今後の課題としてさらに検討することにした。

上記の方法で各電位における電気化学インピーダンス軌跡から R_{ct} 、 C_{dl} 、 τ_0 の各パラメータを決定した。

3.3 R_{ct} 、 C_{dl} 、 τ_0 に及ぼす電位の影響

電位を各試料の E_{corr} と、分極曲線上で特徴的な挙動を示した $E_{corr} \pm 20$ mV、 ± 40 mV、 ± 60 mV、 ± 100 mV、 ± 150 mV、 ± 200 mV の各電位で EIS 測定を行い、得られたインピーダンス軌跡を比較検討した。

Fig. 9 にはカソード領域で得られたインピーダンス軌跡の内、代表的なものとして Fig. 9(a) に各試料の E_{corr} 、Fig. 9(b) に各試料の $E_{corr} - 20$ mV、Fig. 9(c) に各試料の $E_{corr} - 100$ mV におけるインピーダンス軌跡を示した。 E_{corr} および $E_{corr} - 20$ mV におけるインピーダンス軌跡では Al 含有量の増加に伴い高周波側の容量性半円の直径の大きさが大きくなり、高周波側の容量性半円に続き、2つ目の容量性半円およびそれに続く誘導性半円が見られた。しかしながら、それ

Fig. 8 Pattern diagram of impedance diagram of AZ31W measured under E_{corr} .

以下の電位では $E_{corr} - 100$ mV のように、2つ目の容量性半円や誘導性半円は非常に小さくなった。このことから、 $E_{corr} - 20$ mV 以下の電位では保護皮膜の形成反応³⁾が小さくなっていることが考えられる。

Fig. 10 にはアノード領域で得られたインピーダンス軌跡の内、代表的なものとして Fig. 10(a) に各試料の E_{corr} 、Fig. 10(d) に各試料の $E_{corr} + 20$ mV、Fig. 10(e) に各試料の $E_{corr} + 60$ mV におけるインピーダンス軌跡を示した。各インピーダンス軌跡とも Al 含有量の増加に伴い高周波側の容量性半円の直径の大きさが大きくなり、高周波側の容量性半円に続き、2つ目の容量性半円およびそれに続く誘導性半円が見られた。一方、各試料で高周波側の容量性半円の大きさは電位によって大きく変化しており、試料表面での電荷移動に対する抵抗が電位によって大きく変化していると考えられる。そこで、3.2 節に示した試行錯誤法を用いて R_{ct} 、 C_{dl} 、 τ_0 を決定し、それらに及ぼす電位の影響について検討した。

Fig. 11 に R_{ct} に及ぼす電位の影響を示した。各試料の E_{corr} における R_{ct} の値は AZ31W で $1017 \times 10^{-4} \Omega \cdot m^2$ 、AZ61W で $1518 \times 10^{-4} \Omega \cdot m^2$ 、AZ91W で $1828 \times 10^{-4} \Omega \cdot m^2$ であった。すなわち、自然浸漬環境下における試料表面での電荷移動に対する抵抗が Al 含有量の増加に伴い増加している。このことは、先に Fig. 5 で示した自然浸漬環境下での

Fig. 9 Impedance diagrams of AZ series Mg alloys measured under various potentials. (a) E_{corr} , (b) $E_{corr} - 20$ mV, (c) $E_{corr} - 100$ mV.

腐食速度に及ぼす Al 含有量の関係と良好な一致を示している。

一方、カソード反応領域では $E_{\text{corr}} - 20 \text{ mV}$ での R_{ct} は、 E_{corr} に比較してわずかな増加が見られた。このときの R_{ct} の値は AZ31W で $1236 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}^2$ 、AZ61W で $1598 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}^2$ 、AZ91W で $1958 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}^2$ であった。また、前述のように $E_{\text{corr}} - 20 \text{ mV}$ のインピーダンス軌跡には皮膜形成に

関与すると考えられる 2 つ目の容量性半円やそれに続く誘導性半円が確認されていることから、 E_{corr} に近いカソード領域において保護皮膜の形成が起こっているものと考えられる。

また、アノード反応領域では R_{ct} の大幅な増加が見られた。これは、アノード反応によって溶出した Mg^{2+} イオンが保護皮膜の形成に関与しているためではないかと考えられる。なお、アノード反応領域では R_{ct} が $E_{\text{corr}} + 60 \text{ mV}$ 付近で最大値を示した。このときの各試料の R_{ct} の値は AZ31W で $1772 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}^2$ 、AZ61W で $3167 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}^2$ 、AZ91W で $4692 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}^2$ であった。この R_{ct} のピークを過ぎると電位のわずかな上昇で R_{ct} が急激に減少する挙動を示したことから、合金表面で孔食とみられる局部腐食が発生しているものと考えられた。そこで、 $E_{\text{corr}} + 200 \text{ mV}$ まで EIS 測定を行った試料の表面を目視により観察した。

Fig. 12 に EIS 測定後の試料外観写真を示した。(a)には AZ31W, (b)には AZ61W, (c)には AZ91W のものを示した。Fig. 12(b), (c)でそれぞれ示した AZ61W および AZ91W の表面にははっきりとした孔食の形態が観察され、Fig. 12(a)で示した AZ31W の表面には島状に堆積したフレーク状の腐食生成物層が観察され、他の(b), (c)では観察されなかった。ここで、前述のように AZ31W は $E_{\text{corr}} + 200 \text{ mV}$ で電流

Fig. 10 Impedance diagrams of AZ series Mg alloys measured under various potentials. (a) E_{corr} , (d) $E_{\text{corr}} + 20 \text{ mV}$, (e) $E_{\text{corr}} + 60 \text{ mV}$.

Fig. 11 Influence of potential on charge transfer resistance of AZ series Mg alloys.

Fig. 12 Corrosion surface appearance of AZ series Mg alloys after measured EIS test under various potentials. (a) AZ31W, $E_{\text{corr}} + 200 \text{ mV}$, (b) AZ61W, $E_{\text{corr}} + 200 \text{ mV}$, (c) AZ91W, $E_{\text{corr}} + 200 \text{ mV}$, (d) AZ31W, $E_{\text{corr}} + 150 \text{ mV}$.

密度が他の2合金と比較して減少する傾向が確認された。すなわち、この電流密度の減少は合金表面に堆積した腐食生成物に起因していると考えられる。そこで、AZ31Wについては $E_{\text{corr}} + 150 \text{ mV}$ までEIS測定を行った後の試料表面についてもFig. 12(d)に示した。 $E_{\text{corr}} + 150 \text{ mV}$ までEIS測定を行ったAZ31Wの試料表面にはFig. 12(a)で観察された腐食生成物層よりも小さな腐食生成物層が確認された。一方、この腐食生成物層を機械的に除去すると孔食発生が見られた。これは、AZ31Wも他の2合金と同様、孔食が発生していることが示唆される。しかしながら、AZ31Wは他の2合金に比べ、耐食性に劣ることから、溶解速度の増加によって孔食表面での腐食生成物の堆積が顕著に現れたものと推定される。

Fig. 13に C_{dl} に及ぼす電位の影響を示した。AZ61WおよびAZ91Wは電位の変化によらず C_{dl} の値は $7 \times 10^{-2} \text{ F} \cdot \text{m}^2$ 程度とほぼ一定であった。一方、AZ31Wは E_{corr} では $8.5 \times 10^{-2} \text{ F} \cdot \text{m}^2$ であったが、アノード反応領域で C_{dl} の大幅な上

Fig. 13 Influence of potential on electric double layer capacitance of AZ series Mg alloys.

昇が確認され、 $E_{\text{corr}} + 200 \text{ mV}$ では $17.1 \times 10^{-2} \text{ F} \cdot \text{m}^2$ であった。この C_{dl} の傾向は先にFig. 12で示した試料表面での腐食生成物の堆積による傾向と一致していたため、この腐食生成物の堆積が C_{dl} に影響を与えているものと考えられる。

Fig. 14に τ_0 に及ぼす電位の影響を示した。各試料の τ_0 はカソード反応領域である $E_{\text{corr}} - 20 \text{ mV}$ で値が上昇し、 $E_{\text{corr}} + 60 \text{ mV}$ 付近で最大値を示した。この傾向は前述した R_{ct} に及ぼす電位の影響の傾向と非常に良く一致しており、 τ_0 は R_{ct} に依存するものと考えられる。一方、アノード反応領域ではAZ31Wが右側に張り出した曲線形状を示した。これは、先にFig. 13で示した C_{dl} の影響を受けているものと考えられる。

3.4 乾湿繰返し試験

以上の電気化学的試験によって得られたAZ系合金の耐食性に及ぼすAl含有量の影響を試料側から確認するため、乾湿繰返し試験を行った。

Fig. 15に試験後の試料外観写真を示した。(a)はAZ31W, (b)はAZ61W, (c)はAZ91Wのものをそれぞれ示している。

Fig. 14 Influence of potential on time constant of AZ series Mg alloys.

Fig. 15 Corrosion surface appearance of AZ series Mg alloys after alternate wetting and drying test. (a) AZ31W, (b) AZ61W, (c) AZ91W.

AZ61W および AZ91W の表面には保護皮膜が形成されており, AZ61W は保護皮膜が破れた形態を示した. 一方, AZ31W には表面に腐食生成物が堆積している. 前述の電気化学的な測定によって得られた各種腐食特性と良い一致を示していると考えられる.

4. 結 言

本報の主要な結果を要約すると次の通りである.

(1) 分極曲線測定および E_{corr} での EIS 測定の結果より, Al 含有量の増加に伴い I_{corr} が大きく減少し, R_{ct} が増加したことから, AZ 系合金の自然浸漬環境下における耐食性向上には Al の含有が有効である.

(2) 各種電位に規制した EIS 測定の結果より, AZ 系合金は E_{corr} 近傍の電位において, アノード反応によって Mg 合金表面に保護性の皮膜が形成し, その保護皮膜の特性は Al 含有量の増加に伴い, その保護性が向上する.

(3) 各種電位に規制した EIS 測定の結果および測定後の試料表面観察より, 上記²⁾によって形成された保護皮膜は局部的に破壊され, 孔食が発生するが, 中でも AZ31W 合金は耐食性に劣ることによる溶出速度の増加によって腐食生成物が堆積する.

文 献

- 1) S. Sunada, T. Kawamura, K. Kondo, H. Notoya and K. Majima: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **54**(2007) 658-664.
- 2) M. Fukuzumi, Y. Kaneko and K. Majima: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, **50**(2002) 41-44.
- 3) N. Hara, D. Kagaya and N. Akao: *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers, A Selection of Papers from the 9th International Symposium*, Paris, France, 27 June-1 July 2005, ed. by P. Marcus and V. Maurice, (Elsevier, 2006) pp. 217-223.
- 4) S. Sugimoto: Kinzoku hyomen gijyutsu, **32**(1981) 355-365.
- 5) K. Sugimoto: The Japan Institute of Metals (2003) 134-138.
- 6) K. Sugimoto and M. Yuki: J. Japan Inst. Metals **46**(1982) 1156-1163.
- 7) I. Epelboin, M. Keddam and J. C. Lestrade: Faraday Disc. Chem. Soc., **56**(1974) 264-275.
- 8) I. Epelboin and M. Keddam: J. Electrochem. Soc., **117**(1970) 1052-1056.
- 9) I. Epelboin, M. Keddam and H. Takenouti: Electrochimica Acta, **20**(1975) 913-916.
- 10) R. D. Armstrong: J. Electroanal. Chem. **22**(1969) 49-53.
- 11) R. D. Armstrong and M. Henderson: J. Electroanal. Chem. **39**(1972) 81-90.
- 12) R. D. Armstrong and R. E. Firman: Electroanal. Chem. & Interfacial Electrochem. **45**(1973) 3-10.
- 13) M. Keddam, O. R. Mattos and H. Takenouti: J. Electrochem. Soc. **128**(1981) 257-266.
- 14) M. Keddam, O. R. Mattos and H. Takenouti: J. Electrochem. Soc. **128**(1981) 266-274.
- 15) M. Keddam, J.-F. Lizée, C. Pallotta and H. Takenouti: J. Electrochem. Soc. **131**(1984) 2016-2024.
- 16) Y. Hara: Japan Society of Corrosion Engineering, (2004) 19-28.
- 17) M. Itagaki and K. Watanabe: DENKI KAGAKU **65**(1997) 758-764.
- 18) K. Sugimoto: Zairyo-to-Kankyo **48**(1999) 673-680.
- 19) S. Sunada, T. Yamamoto, K. Majima and N. Nunomura: J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy **52**(2005) 551-561.
- 20) M. Itagaki and K. Watanabe: DENKI KAGAKU **65**(1997) 758-764.