硫酸水溶液中におけるアルミナ繊維強化 Al-Si合金の 腐食に及ぼす繊維および Si 含有量の影響

筒井 光範* 山田 隆志*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 3 (1992), pp. 271-277

Effects of Fiber and Silicon Contents on Corrosion Behavior of Alumina Fiber-Reinforced Al-Si Alloys in Sulfuric Acid Aqueous Solution

Mitsunori Tsutsui* and Takashi Yamada*

Fine alumina fiber-reinforced aluminum alloys were formed by means of a squeeze casting process. The microstructures of composites were observed through optical and scanning electron microscopes. The fiber and aluminum alloy were joined intimately, and there was little evidence of chemical reaction at the interface. In order to clarify the effect of fiber and silicon contents on the corrosion behavior of the composites, the specimens were immersed in a sulfuric acid aqueous solution, and the mass-loss of specimens was measured after removing the corrosion products. The cathodic and anodic polarization curves were measured to investigate the corrosion behavior of the composites. From the anodic polarization curves, it was presumed that the dissolution reaction of aluminum alloy increased with increasing fiber content. Microstructural observation revealed that the corrosion of aluminum was advanced along fibers. Therefore, the corrosion rate of specimens increased with increasing fiber content. However, the corrosion rate of the composites which contained more than 12 mass% silicon in the matrix decreased in comparison with that of the fiber-free specimens. This shows that silicon is effective for the corrosion inhibition of this composite material.

(Received August 21, 1991)

Keywords: fiber-reinforced aluminum alloy, composite material, corrosion behavior, hardness, fiber content, silicon content, cathodic and anodic polarization, microstructure

I. 緒 言

繊維強化金属は耐熱性および機械的諸特性に優れることから、多方面にわたって開発、実用化が進められている。とくに航空機、自動車用部品は軽量化、高強度化が望まれることからアルミニウム合金を SiC ウィスカやアルミナ繊維で強化した複合材に関する研究が多く行われている。

SiC あるいは炭素繊維によって強化したアルミニウム合金は高温高圧鋳造時において、繊維と熔融アルミニウムが反応し、繊維の劣化と強度の減少を示す⁽¹⁾⁽²⁾。アルミナ繊維によって強化したアルミニウム合金では SiC 繊維の場合とは異なり、アルミナ繊維とアルミニウム合金とのあいだには反応は認められず、繊維とアルミニウム合金とは非常に良好な接合状態にあると報告されている⁽³⁾。繊維の強度において、アルミナ繊維は SiC 繊維に劣るものの⁽⁴⁾、鋳造時の繊維の劣化による問題がほとんど無く、かつ経済的という利点がある。

一方、繊維強化金属の耐摩耗性や強度に関する研究も多く行われている。アルミナ繊維に SiC ウィスカを分散させアルミナ繊維の移動を抑制する方法⁽⁵⁾や、SiC ウィスカ

と BN を複合化することによって耐摩耗性を向上する研究⁽⁶⁾、ウィスカあるいは微粒子の添加による機械的強度を向上する研究⁽⁷⁾などが行われている。

上述したように、これまでの研究は、軽量で高強度を有する繊維強化金属を開発するという目的から、強化繊維と母材の界面状態や、あるいは複合材料の機械的特性に関するものが主流であった。しかしながら、新しい材料の開発とその実用化に伴って、必ずと言ってよいほど腐食による材料の劣化が問題となるが、繊維強化金属の腐食に関する研究はほとんど行われていないのが現状である。

そこで本研究においては、繊維の劣化による強度の減少がほとんどなく、成形性、加工性が良好であることから、もっとも実用化が期待されるものの 1 つであるアルミナ短繊維アルミニウム合金の腐食特性、とくに含有されるアルミナ繊維および母合金中の Si の腐食におよぼす影響について検討することを目的とした。

II. 試料および実験方法

1. 試料の化学組成

腐食におよぼす繊維の影響を調べるために母合金の化学

* 名古屋市工業研究所金属・無機材料部金属課(Nagoya Municipal Industrial Research Institute, Nagoya)

Table 1 Chemical composition in matrix of specimen A (mass%).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Ni	Zn	Al
12.0	0.8	1.2	0.1	1.1	1.1	0.1	balance

Table 2 Chemical composition in matrix of specimen B (mass%).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Al
3.38	0.8	0.53	0.1	0.73	0.038	0.28	0.1	balance
6.25	0.8	1.05	0.1	0.85	0.025	0.55	0.1	balance
12.0	0.8	1.20	0.1	1.10		1.1	0.1	balance
19.0	0.94	0.94		0.93		1.0	0.17	balance
23.0	0.88	0.88		0.87		0.98	0.18	balance

組成は一定にして含有されるアルミナ繊維の体積率を 0, 10, 15, 20, 25%と変化した試料(A)と、母合金中の Si の影響を調べるためにアルミナ繊維の体積率を20%と一定にし、Si の含有量を変化した試料(B)をそれぞれ作製した。試料(A), (B)の化学組成を Table 1 および Table 2 に示す。

ここでアルミナ繊維は 85 mass% Al_2O_3 ・15 mass% SiO_2 を使用した。

2. 試料の作製

長さ 10~20 mm, 直径約 3 μm のアルミナ繊維をミル処理で長さ 1 mm 程度に調製したのち、 SiO_2 バインダを加え、室温でプレス成形し、大気中(373~393 K)で 2 h 乾燥した。さらに 1123 K で 30 min 焼成し、プリフォームを作製した。ついでこのプリフォーム(1073 K)を 573 K に保持した金型にセットし、アルミニウムの溶湯(1073 K)を流し込み、圧力 98 MPa で 2 min 加圧したのち、取り出し、大気中で冷却した。

3. 硬さ試験

試料を機械加工によって表面と裏面が平行になるように研削したのち、試料表面をエメリー研磨(~1000番), ダイヤモンド研磨(6 μm), アルミナ研磨(0.05 μm)した。試料の硬さは、それぞれの試料につき10箇所、ロックウェル B スケール(基準荷重: 98.07 N, 試験荷重: 980.7 N)で測定し、その平均値を求めた。

4. 腐食試験

作製した複合材から厚さ 5 mm, 直径 30 mm の円板を切り出し腐食試験片とし、エメリー研磨(~1000番), ダイヤモンド研磨(6 μm), アルミナ研磨(0.05 μm), 水洗, 脱脂したのち、液温を30°C一定に保った 50 mol/m³(0.1規定)硫酸水溶液に試料を全面浸漬して腐食試験を行い、腐食減量を求めた。

5. カソードおよびアノード分極曲線の測定

腐食反応を理解するためにカソードおよびアノード分極特性について検討した。そのため厚さ 12 mm, 直径 16 mm の円板にリード線を接合したのちエポキシ樹脂に埋め込み実験に供した。試料表面をエメリー研磨(~1000番), ダイヤモンド研磨(6 μm), アルミナ研磨(0.05 μm)したのち、50 mol/m³(0.1規定)硫酸水溶液中に浸漬し、自然電位が定常値を示すまで保持した。その後定電流ステップ法によってカソード分極曲線を測定し、この η -log I 曲線の直線部分から腐食電流密度を求めた。

アノード分極曲線は定電位走査法によって測定した。まず自然電位から貴方向に電位を掃引し、+0.1 V で卑方向に反転した。この際電位走査速度は 1 V/min を採用した。ここで参照電極には銀/塩化銀電極を使用した。

III. 実験結果および考察

1. 繊維の分布と硬さ

長繊維で強化した場合とは異なり、短繊維で強化した複合材では、その製造上の理由から、強化繊維は方向性を持たず分布している。そのため繊維は Fig. 1 に見られるように米粒状のものから細長い棒状のものまでが観察される。顕微鏡あるいは走査電子顕微鏡で観察するかぎり、強化繊維とアルミニウム合金とのあいだには、なんら反応の痕跡は認められず、良好な接合状態にあった。

繊維はおおむね均一に分布していたが、繊維密度が他の箇所と比べて低いところや、高いところも認められた。そこでつぎに画像分析装置(ルーゼックス450)によって繊維の分布状態を調べた。Fig. 2 は 20 vol% 繊維を含有させた試料(A)の繊維の分布状況を示す。ただしここでは画像分析によって得られた面積率を体積率として示した。図から明らかなように、体積率-測定頻度曲線のピークは約

Fig.1 Optical micrograph of alumina fiber-reinforced aluminum alloy containing 12 mass% silicon and 20 vol% fiber in matrix.

Fig. 2 Distribution of fine alumina fiber in composite reinforced with 20 vol% fiber.

20%にあり、繊維はほぼ正規分布している。繊維含有量の異なる他の試料の場合も同様な分布曲線が得られた。

本実験に用いた試料は自動車のエンジン用部品として開発されたものであることから、耐熱性ならびに耐摩耗性が要求される材料である。

そこでつぎにこれらの硬さ試験を行った。Fig. 3 は母合金が共晶組成 (12 mass% Si) の試料の硬さにおよぼす繊維含有量の影響、Fig. 4 は母合金中の Si 量の影響をそれぞれ示す。Fig. 3 から明らかなように、強化繊維体積率が增加するに伴って硬さはほぼ直線的に増加している。繊維体積率が25%のときに硬さは約 HRB80 であり、繊維が入っていない材料、すなわち母合金だけの硬さより50%程度向上し、エンジン部品として使用するための十分な硬さが得られた。

Fig. 4 にみるように、母合金中の Si の含有量の増加に伴い硬さは増加し、繊維の体積率が20%、Si 含有量が19 mass%以上で HRB90 と非常に高い硬さが得られた。ただし共晶組成 (12 mass% Si) 以上の Si 含有量になると、Si の大きな結晶が析出するため、測定箇所によっては硬

Fig. 3 Effect of fiber content on hardness of specimens containing 12 mass% silicon in matrix.

Fig. 4 Effect of silicon content on hardness of specimens.

○ Fiber free, ● 20 vol% fiber.

さにバラツキが生じるようになった。

以上の結果から、母合金中の Si 含有量が多く、かつ繊維体積率が高いほど硬い材料が得られ、耐摩耗性も向上することが期待される。

2. 腐食に及ぼす繊維の影響

(1) 繊維体積率と腐食減量

すでに述べたように、繊維強化金属はその用途が広がるにつれて、耐食性が要求されるようになって考えられる。

そこでつぎに、アルミナ繊維強化アルミニウム合金の腐食試験を行った。

試料を 50 mol/m^3 (0.1 規定) 硫酸水溶液中に全面浸漬して腐食させたのち、腐食液から試料を取り出し、ブラッシング、洗浄によって腐食生成物を取り除き、乾燥してから試料重量を測定した。また腐食後の試料表面を目視によって観察したところ、母合金中の Si 含有量が共晶組成 (12 mass% Si) 以下の場合には、その表面は灰色の梨地を、Si 含有量が 12 mass% よりも多くなると試料表面は黒灰色の梨地を呈していた。

Fig. 5 は母合金は共晶組成 (12 mass% Si) である試料 (A) の腐食減量とアルミナ繊維の体積率との関係を示す。図から明らかなように強化繊維の体積率が高くなると腐食量は増加した。この理由の 1 つとして、アルミナ繊維と母材とのあいだにマイクロセルが形成されるため、母材単体の場合よりも腐食量は増加する、すなわち繊維の周りでは局部腐食が発生しやすくなり、かつ腐食速度が速くなることが考えられる。

つぎにアルミナ繊維強化アルミニウム合金の腐食特性について検討するために、カソード、アノード分極曲線の測定を行った。

(2) カソード分極特性

カソード分極曲線は定電流ステップ法によって測定し

Fig. 5 Relationship between fiber content and mass loss of specimens containing 12 mass% silicon in matrix. Specimens were corroded for 70 h in 50 mol/m³ sulfuric acid aqueous solution at 303 K.

た。すなわち自然電位が定常値を示したのち、試料に一定の微小な負電流を流し、電位が安定したら再び電流を僅かに増加させた。この操作を繰返して過電圧 η と $\log I$ との関係求めた。Fig. 6 は強化繊維の体積率を変化させたときのカソード分極曲線の一例を示す。Fig. 6 から明らかに同じ過電圧でみると、繊維強化されたもののほうが小さい電流値を示している。つぎにこの分極曲線から腐食電流密度を求めた。一般に腐食電流密度は Fig. 7 のようにして求めることができる⁽⁸⁾。ここでは最も簡便な方法として、カソード分極曲線の直線部分を外挿し、 η (過電圧) = 0 と交わる点を求め、これを見かけの腐食電流密度 $I_{\text{corr}1}$ とした。Table 3 に示すように $I_{\text{corr}1}$ は繊維体積率が高くなるほど小さな値を示した。これはアルミナ繊維が含

Fig. 6 Cathodic polarization curves of specimens containing 12 mass% silicon, in 50 mol/m³ sulfuric acid aqueous solution at 303 K.
○ Fiber free, ● 20 vol% fiber.

Fig. 7 Determination of I_{corr} by anodic and cathodic Tafel plot.

Table 3 $I_{\text{corr}1}$ and $I_{\text{corr}2}$ obtained from cathodic polarization curves.

vol% of fiber	$I_{\text{corr}1}$ (A/m ²)	$I_{\text{corr}2}$ (A/m ²)
0	1.5	1.5
10	1.4	1.6
15	1.3	1.5
20	1.2	1.5
25	1.1	1.5

有されることにより、電極反応に関わる有効面積がその繊維の面積分減少するためであると考えられる。この繊維による電極面積の減少を考慮して次式により腐食電流密度 $I_{\text{corr}2}$ を求め、Table 3 に併記した。

$$I_{\text{corr}2} = I_{\text{corr}1} \times 100 / (100 - \text{繊維の体積率}) \quad (1)$$

$I_{\text{corr}2}$ はいずれの繊維体積率の試料もほぼ同程度の値 (1.5 A/m²) を示した。

カソード分極曲線から求めた腐食電流密度と腐食量が相関すると仮定すると、電位的に安定なアルミナ繊維の体積率が増加 (電極面積すなわち腐食面積の減少) するに伴って腐食量は減少すると予測されるが、実験結果はこれとは逆に、繊維含有量が多くなるにしたがって腐食量は増加した (Fig. 5)。これはカソード分極曲線から求めた腐食電流密度には、アノード反応としての、アルミニウムの溶解反応、とくに酸化皮膜の破壊とその腐食形態が考慮されていないからであろう。これについてさらに詳しく検討するために、アノード分極曲線の測定ならびに腐食試料断面の顕微鏡観察を行った。

(3) アノード分極特性

Fig. 8 は強化繊維の体積率を変化した試料のアノード分極曲線を示す。自然電位より僅かに卑な電位から貴方向に一定の電位走査速度 (1 V/min) で電位を掃引しアノード電流を測定した。いずれの試料の場合も -0.2 ~ -0.1 V

Fig. 8 Effect of fiber content on anodic polarization curves of specimens containing 12 mass% silicon, in 50 mol/m³ sulfuric acid aqueous solution at 303 K.

vs Ag/AgCl あたりまでは不働態化のために、微小なアノード電流が流れるだけであるが、それ以上の電位になると不働態化皮膜が破れ、アルミニウムの溶解反応による電流の急激な増加が観察された。+0.1 V vs Ag/AgCl で電位の走査方向を反転し、卑方向に電位を掃引したところ、アルミニウム表面は再不働態化せず、アルミニウムの溶解反応による大きなアノード電流が引き続き測定された。このアノード電流は、強化繊維が含まれていない試料よりも強化繊維を含有している試料のほうが高い値が得られた。繊維が含まれることによって電極反応に関わる有効面積が減少するにもかかわらず、カソード分極曲線の場合とは反対に電流が増加するということは、強化繊維が存在することによって、試料表面の酸化皮膜が破壊されやすくなるか、あるいは皮膜が破壊されることによって内部でアルミニウムの溶解反応がより激しく起こる可能性を示すものと思われる。

(4) 腐食形態の顕微鏡観察

つぎに腐食後の試料をアクリル樹脂に埋め込み、研磨後腐食試料断面を顕微鏡によって観察した。Fig. 9-a はアルミニウム合金のみ、Fig. 9-b は繊維強化材の腐食試料断面を示す。いずれの場合も試料表面での腐食形態は酸化皮膜の破壊とアルミニウムの溶解による局部腐食を示している。繊維強化された試料の腐食形態をさらに詳細に検討したところ、繊維と母材との界面に沿ってかなり内部まで腐食が進行している箇所が多く認められた。このように腐食が強化繊維に沿って内部まで進行することが、腐食量が多くなる主な原因であろう。また繊維は方向性を持たないため、腐食の経路は無秩序な方向に、重なり合いながら広がっている。そのため表面近傍の正常部すなわち腐食されていない部分が内部と分離し、欠落する可能性がある。これも繊維体積率が増加することによって腐食量が増加する一因と推察される。

Fig. 9 Optical micrographs of section through specimens containing 12 mass% silicon in matrix. Specimens were corroded in 50 mol/m³ sulfuric acid aqueous solution at 303 K.

a: Fiber free, b: 15 vol% fiber.

3. 腐食に及ぼす Si の影響

(1) 母合金中の Si 含有量と腐食減量

アルミニウム合金はアルミナ繊維で強化することによって硬さが向上する反面、耐食性は劣化した。そこでつぎに母合金中の Si 含有量を変化させた試料(B)の腐食試験を行い、腐食におよぼす Si 含有量の影響について検討した。

Fig. 10 は腐食量と合金中の Si 含有量との関係を示す。アルミナ繊維で強化されていない場合には、Si 含有量の多い試料で、僅かな腐食量の増加を示した。これに対してアルミナ繊維(20 vol% Al₂O₃)で強化された試料では、その腐食におよぼす Si の効果は大きく、Si 含有量の増加に伴って腐食量は減少した。また Si 含有量が少ない場合には、繊維強化された試料の腐食量はアルミナ繊維が入っていない試料の腐食量に比べてかなり高い値を示したが、Si 含有量が多くなると、繊維強化材の方が腐食量は減少した。このように繊維強化された複合材では、母合金中の Si は腐食反応を抑制することが明らかになったが、これについて検討するため、顕微鏡および走査電子顕微鏡によ

Fig. 10 Relationship between silicon content and mass loss of specimens containing 20 vol% fiber. Specimens were corroded for 600 h in 50 mol/m³ sulfuric acid aqueous solution at 303 K.

○ Fiber free, ● 20 vol% fiber.

る観察を行った。

(2) 顕微鏡および電子顕微鏡観察

Fig. 11 は母材に Si を 23 mass% 含有した複合材の腐食試料断面の顕微鏡写真を示す。アルミナ繊維の周りに Si の大きな結晶が多く観察される。この Si は写真から明らかなように腐食面においても安定な状態で残留しており、黒灰色の腐食生成物が Si の結晶とアルミナ繊維の間隙に詰まった状態で残留している。

Fig. 12 は走査電子顕微鏡写真によるアルミナ繊維の状態を示す。母合金の Si 含有量が少ない場合 (Fig. 12-a) にはアルミナ繊維の表面は平滑であるが、Si 含有量が多くなると繊維表面に多くの析出物が観察され、平滑さが失われている。また 1 つの繊維から他の繊維へ析出物がつながっているところも観察された。この析出物を X 線マイクロアナライザーによって分析したところ、Si の初晶で

Fig. 12 SEM micrographs of 20 vol% fiber composite. Photo. b shows that silicon precipitate around alumina fiber.

a: 3.38 mass% silicon, b: 23 mass% silicon.

あることが確認された。

母材の Si 含有量が多くなると繊維強化された複合材の耐食性が向上したが、これについては、Fig. 11, Fig. 12 の結果、および Si 含有量が多いときには腐食表面は黒灰

Fig. 11 Optical micrographs of section through specimens containing 23 mass% silicon. Specimens were corroded in 50 mol/m³ sulfuric acid aqueous solution at 303 K.

a: Fiber free, b: 20 vol% fiber.

色を呈し、強固なスケールが付着していたという事実からつぎのように推察される。

(1) Si の結晶とアルミナ繊維の間隙でアルミニウムの溶解反応が起こるが、安定な Si の結晶とアルミナ繊維によって腐食生成物あるいは腐食スケールの剥離が抑制され、その結果腐食量が減少する。

(2) アルミナ繊維と母材のアルミニウムとのあいだでマイクロセルが形成され、繊維まわりのアルミニウムがアノードとなって溶解し、繊維のまわりにすきまが形成される (Fig. 12-a の一部に繊維-母材界面におけるすきまが観察される)。すきま腐食によってさらにアルミニウムの溶解反応が促進され、腐食は繊維に沿って進行する。母材の Si 含有量が多くなると、アルミナ繊維の周りに初晶の Si が析出し、これが腐食の進行を抑制する。

IV. 結 言

高温高圧鋳造法によってアルミナ短繊維強化アルミニウム合金を作製し、硬さ、顕微鏡、腐食試験ならびに電気化学的特性の測定を行い、つぎの結果を得た。

(1) アルミナ繊維とアルミニウム合金との界面には顕微鏡観察において、反応生成物の形成の痕跡は認められず、繊維と母材は良好な状態で接合していた。

(2) 強化繊維は方向性を持たず、ほぼ均一に分布していた。この繊維体積率が高く、かつ母合金中の Si 含有量が多くなるに従い、硬さは向上した。

(3) 母材の Si 含有量が少ない場合には、腐食は強化繊維に沿って内部まで進行し、繊維体積率が増えるに従い腐食量は増加した。しかしこれとは逆に、母合金の Si 含有量が共晶組成 (12 mass% Si) よりも多くなると、繊維強化されているもののほうが腐食量は減少した。これはアルミナ繊維の周りに析出した多くの初晶の Si が、繊維に沿っての腐食の進行を抑制するためと考えられた。またアルミナ繊維の周りでの Si の析出は耐食性の向上のほかに繊維の移動を抑制し耐摩耗性を向上する効果が期待できる。

最後に、本実験に供した複合材は(株)エー・エム・テクノロジーの御好意によるものであり、ここに付記し厚く感謝の意を表します。

文 献

- (1) 砥綿真一, 山田銃一: 日本金属学会誌, **50**(1986), 336.
- (2) 小原嗣朗, 武藤範雄: 日本金属学会誌, **52**(1988), 1063.
- (3) T. W. Clyne, M. G. Bader, G. R. Cappleman and P. A. Hubert: J. Mat. Sci., **20**(1985), 85.
- (4) 坂本 昭: 溶接学会誌, **56**(1987), 20.
- (5) T. T. Long, 西村隆宣, 逢坂達吉, 合瀬路博, 森田幹郎: 日本金属学会誌, **52**(1988), 609.
- (6) T. T. Long, 西村隆宣, 逢坂達吉, 合瀬路博, 森田幹郎: 日本金属学会誌, **51**(1987), 864.
- (7) 砥綿真一, 生野 元, 山田銃一: 日本金属学会誌, **51**(1987), 248.
- (8) 沖 猛雄: 金属電気化学, 共立出版, (1969), 111.