研 究

各種手法により作製された Mg 合金の腐食特性

砂田 聡^{☆1}, 川村 貴人^{☆2}, 近藤 勝義^{☆3}, 能登谷久公^{☆4}, 真島 一彦^{☆1}^{☆1} 富山大学大学院理工学研究部, 〒 930-8555 富山市五福 3190.^{☆2} 富山大学大学院理工学教育部大学院生, 〒 930-8555 富山市五福 3190.^{☆3} 大阪大学接合科学研究所, 〒 567-0047 茨木市美穂ヶ丘 11-1.^{☆4} (株)高松メッキ, 〒 939-2366 富山市八尾町保内 2-10.

Corrosion Characteristics of Magnesium Alloys Produced by Several Method

Satoshi Sunada^{☆1}, Takahito Kawamura^{☆2}, Katsuyoshi Kondo^{☆3},
Hisakimi Notoya^{☆4} and Kazuhiko Majima^{☆1}^{☆1} Graduate School of Science and Engineering for Research, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan.^{☆2} Graduate Student, Graduate School of Science and Engineering for Education, University of Toyama, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan.^{☆3} Joining and Welding Research Institute, Osaka University, 11-1 Mihogaoka, Ibaraki 567-0047, Japan.^{☆4} Takamatsu Plating Co. Ltd., 2-10 Honai Yatsuomachi, Toyama 939-2366, Japan.

Received May 28, 2007

SYNOPSIS

The fundamental corrosion behavior of conventional AZ-series Mg alloys, i.e. AZ31, AZ61 and AZ91, has been conducted through the electrochemical test to investigate the corrosion behavior of extruded Mg alloys using powders fabricated by roll compaction process (RCP). The corrosion behavior of AZ-series Mg alloys depended on the standard electrode potential of Al content in Mg alloys. And the corrosion resistance has been improved most in AZ91 Mg alloy. The corrosion behavior of extruded AZ31B Mg alloys using powders fabricated by RCP has been also investigated through the polarization test, immersion test and SEM observation in comparison to that of the conventional AZ31W Mg alloy. The extruded AZ31B Mg alloys using RCP powder showed little change in E_{corr} irrespective of number of pass cycles. Both anodic and cathodic current density suppression of the RCP specimens became larger with an increase in number of pass cycles. It was also confirmed that the corrosion characteristics of the RCP specimens depended strongly on their structural morphology and that the corrosion resistance of the RCP specimens subjected to 50 pass cycles was nearly same as that of the I/M specimen.

KEY WORDS

Roll Compaction Process, polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy, Na_2SO_4 solution

1 緒 言

Mg 合金は実用合金中で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^{1,2)}、自動車産業において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。

一方、Mg合金の機械的性質を向上させる方法の1つに結晶粒微細化が挙げられる。塑性加工によって微細な結晶粒を得て、機械的性質を向上させる方法が注目されている^{1,3)}。特にRoll Compaction Process (以降RCPと略記)によって作製されたMg合金粉末は、RCPの処理回数(以降pass回数と略記)の増加に伴い結晶粒が微細化され、また、これを用いたMg合金押出材の機械的特性は従来の溶製材の場合に比較し、飛躍

的に上昇することが明らかにされている^{1,3)}。

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はまだ少ないのが現状である。

そこで、本研究では一般溶製法により作製されたAZ31W, AZ61W, AZ91W合金の基本的な腐食特性に関する電気化学的な検討を活性金属の腐食試験にしばしば用いられている Na_2SO_4 水溶液⁴⁾を用いて行い、その結果を踏まえ、RCPにより作製されたAZ31B Mg合金の腐食特性に関する基礎データを得ることを目的とした。

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	—
AZ31B	Bal.	3.03	0.96	0.33	0.02	0.002	0.002	0.0006

Bal. : balance

2 試料および実験方法

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 合金の一般溶製材および AZ31B Mg 合金粉末による RCP 材を使用した。この合金粉末から RCP 処理を施さない粉末(以降 0 pass と表記する)と pass 回数別に 10 回, 20 回, 50 回 RCP 処理を施した粉末(以後 10 pass, 20 pass, 50 pass と表記する)を作製した。RCP 処理は室温で行い, 装置の概略は Fig.1 に示す通りである。なお, ロールクリアランスの設定値は 0 mm とし, ロール周速は 30.5 mm/s 一定とした。このようにして得られた粉体から粉体固化ピレットを作製し, N_2 中で温度 693 K で 5.4 ks 間加熱した後, 押出加工(押出比 34, コンテナ温度 573 K)を行い押出素材を作製した。また, 一般溶製材の腐食特性との比較のため, 一般溶製ピレットの押出材も用意した。

電気化学的測定に用いた試験電極および浸漬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, 洗浄ならびに乾燥を施した。このように得られた試料表面に電極面積 10 mm × 10 mm を残して, シリコンゴムで絶縁して供試電極とした。

Fig.1 Pattern diagram of RCP device.

2.2 腐食溶液

本実験には電気伝導度 $2.0 \times 10^{-4} S \cdot m^{-1}$ 以下の脱イオン水で調製した 2.5 mass% Na_2SO_4 水溶液を使用した。

2.3 分極曲線の測定

上に示した 3 種類の Mg 合金の一般溶製材, および RCP により作製された粉末押出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.2 には本実験で用いた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 $4 \times 10^{-4} m^3$ の H 字型セルとなっており, 測定中に対極で起こる反応の影響を防ぐために, 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所定濃度の腐食溶液 $2 \times 10^{-4} m^3$ を入れ, 試料電極を浸漬し, 1.8 ks 間保持した後, ポテンシオスタットで -2.0 V から 0 V まで電位走査速度 $0.5 \times 10^{-3} V \cdot s^{-1}$ 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 ガス気流中で行った。対極には Pt 電極を, 照合電極として Ag/AgCl ($3.33 kmol \cdot m^{-3} KCl$) 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。Ag/AgCl 電極電位は, 298 K において標準水素電極電位 (SHE) に

Fig.2 Experimental apparatus for electrochemical measurement.

対して +0.206 V である。

2.4 浸漬試験およびSEMによる試料の組織観察

RCPにより作製されたAZ31B粉末押出材の腐食形態を検討するため、腐食前の組織形態および浸漬試験後の組織形態を観察した。組織観察の準備として、各試料を有機性樹脂に埋めた。この試料を耐水エメリー紙を用いて80～2000番まで順次研磨した後、高純度 Al_2O_3 粉末を用いたバフ研磨、高純度 MgO 粉末、およびコロイダルシリカを用いたバフ研磨を施し鏡面状態に仕上げ、その研磨面をピクリン酸3.25 g、エタノール54 ml、酢酸2.5 ml、脱イオン水5.5 mlの混合溶液を用いてエッチングした⁵⁾。その後、試料をエタノール中で300 s間超音波洗浄し、真空デシケータ中で真空乾燥した後、SEMによる観察を行った。浸漬試験は、試料を温度298 Kの2.5 mass% Na_2SO_4 水溶液中に172.8 ks間浸漬するものである。試験後に水洗し、エタノール中で300 s間超音波洗浄し、真空デシケータ中で真空乾燥した後、SEMによる観察を行った。

3 実験結果および考察

3.1 一般溶製法により作製されたMg合金の分極曲線

一般溶製法により作製されたMg合金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.3には本実験で用いた試料の内、AZ31W, AZ61W, AZ91Wの分極曲線を示した。-2.00 Vから下記に示す E_{corr} までのカソード領域では、いずれの試料ともに分極曲線は $2.75 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 付近から始まり、AZ31Wでは-1.48 V, AZ61Wでは-1.46 V, AZ91Wでは-1.44 Vで E_{corr} を示した。 E_{corr} より高い電位では、電流の流れる方向が逆転し、アノード電流が流れた。アノード領域の分極曲線は-1.40～-1.30 Vで肩を持つような特徴的な挙動を示した。続いて、電位が1.00 V以上では、 $1.0 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 付近の電流密度で限界電流的挙動を示した。

アノード領域では、各試料でアノード分極曲線に違いがあ

Fig.3 Polarization curves of AZ31W, AZ61W, AZ91W Mg alloys measured in 2.5 mass% Na_2SO_4 solution at 298 K.

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。

3.2 腐食特性に及ぼすAl含有量の影響

Fig.3に示した分極曲線のカソード領域では、各試料のカソード分極曲線は、-1.70～-1.50 Vで、ほぼ同じTafel勾配が得られた。すなわち、この範囲においていずれの試料ともに、Tafel勾配の傾きがほぼ等しく、電流密度の大きさも酷似している。なお、Tafel勾配とは、電位が電流密度の対数と比例関係が成立して示される直線の傾きを意味する。その電位範囲における反応機構に直線の傾きが一義的に対応すると考えられている。すなわち、いずれの試料ともにTafel勾配に違いがない場合、この電位範囲では反応の種類が同じであることを意味している。

本研究は2.5 mass% Na_2SO_4 の中性水溶液を使用しているため、このカソード領域では、式(1)に示す酸素消費型の還元反応がほぼ同規模で進行しているものと考えられる⁶⁾。

Fig.3に示した分極曲線のアノード領域では、電位-1.40～-1.20 Vの範囲でAZ31Wに対し、AZ61W, AZ91Wの電流密度が小さく、アノード分極曲線は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Mg合金の耐食性はAl含有量によって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外挿法を用いて算出される腐食電流密度 I_{corr} から求め、詳細に比較検討した。

Fig.4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 $0.39 \sim 0.57 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, AZ61Wが $0.21 \sim 0.30 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, AZ91Wが $0.06 \sim 0.15 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ であった。Fig.4中に示した直線のように、Al含有量を増加するに伴い I_{corr} がほぼ直線的に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に影響していることが明確になった。

Fig.4 Influence of content of Al on Corrosion current density for AZ31W, AZ61W, AZ91W Mg alloys.

Fig.4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.5には腐食電位 E_{corr} に及ぼすAl含有量の影響を示した。各試料の E_{corr} はAZ31Wが $-1.48 \sim -1.47$ V, AZ61Wが $-1.47 \sim -1.45$ V, AZ91Wが $-1.46 \sim -1.44$ Vを示し、Fig.5中の直線で示すようにAl含有量を増加より E_{corr} が上昇する傾向が見られた。Fig.4とFig.5の結果を後述のEvansの分極特性図より考え合わせると、Al含有量を増加に伴いアノード反応の抑制が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ものと考えられる。

このことを詳細に示すため、Fig.6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} が減少し、それに伴い E_{corr} が上昇する傾向を示したことから、アノード反応の抑制が起こっているものと考えられる。このような結果の要因の1つとして、構成する合金元素の影響が考えられる。そこで、各構成元素の標準電極電位と分極曲線測定によって得られた E_{corr} の値を示し比較検討した。

Fig.7には電位を縦軸にとり、各合金元素の標準電極電位と各試料の分極曲線測定によって得られた E_{corr} の値を示した。この場合 E_{corr} の値は標準水素電極(SHE)基準に示した。標準電極電位はそれよりも貴な電位であれば固体状態、卑な電位であればイオン状態となることを表す。各合金元素の標準電極電位はPourbaix diagram⁶⁾より酸素消費型の還元反応が $+1.23$ V, Znが -0.94 V, Alが -1.78 V, Mgが -2.54 Vである。各試料のSHE基準に換算した E_{corr} の値はそれぞれ、AZ31Wが -1.27 V, AZ61Wが -1.25 V, AZ91Wが -1.24 Vであった。なお、酸素消費型の還元反応は、溶液中の O_2 濃度、pH、に変化するが、標準状態の電位を示した。また、水溶液中の金属イオン活量により電位は変化するが、各金属イオンの活量を 1.0×10^{-6} として計算した。

Fig.5 Influence of content of Al on Corrosion potential for AZ31W, AZ61W, AZ91W Mg alloys.

AZ系Mg合金では、Alの含有量が多いほど E_{corr} が高い傾向を示した。このことは、Alの含有量が多いことによりMgの量が小さくなり、Mgが E_{corr} を下げる効果が少なくなるためと考えられる。Fig.7で示したアノード反応の抑制は、構成元素の標準電極電位に依存しているものと考えられる。なお、Znは、各試料の含有量がほぼ同じであるため、各試料で E_{corr} の違いを発生しないものと考えられる。

3.3 RCPにより作製されたMg合金の分極曲線

これまでの、一般溶製法により作製されたMg合金の腐食特性を分極曲線の測定結果から、Al含有量の増加に伴いアノード反応が抑制され、それが構成元素の標準電極電位に依存しているものと考えられた。そこでこれらの結果を基に

Fig.6 Evans diagram for polarization of AZ31W, AZ61W and AZ91W specimens.

Fig.7 Standard electrode potential of alloy elements.

RCPにより作製されたMg合金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.8に一般溶製材(I/M)およびRCPにより作製されたMg合金のpass回数毎の分極曲線を示した。いずれの試料ともに、カソード領域ではカソード分極曲線が $2.75 \times 10^2 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ から始まり、 $-1.75 \sim -1.55 \text{ V}$ で良好なTafel勾配が得られた。 -1.49 V 前後で E_{corr} を示した。 E_{corr} より高い電位ではアノード領域となり、電流の流れる方向が逆転し、アノード分極曲線は $-1.4 \sim -1.3 \text{ V}$ で肩を持つ特徴的な挙動を示した。電位が -1.0 V より高い範囲では、 $1.0 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 前後で限界電流的挙動を示した。

アノード領域の電位が $-1.40 \sim -1.00 \text{ V}$ の範囲では、試料により分極曲線に違いが見られた。すなわち、一般溶製材に対し、各粉末押出材のアノード分極曲線は大きい電流密度を示し、アノード反応が促進されている。さらに粉末押出材のアノード分極曲線では、pass回数の増加に伴いアノード電流密度が小さくなる傾向が見られた。このような結果からRCPにより作製されたMg合金の耐食性はpass回数によってアノード反応が異なるものと考えられる。そこで、自然浸漬時における腐食速度を示す腐食電流密度を $-1.75 \sim -1.55 \text{ V}$ で良好なTafel勾配からTafel外挿法を用いて求め、詳細に比較検討した。

Fig.9に腐食電流密度 I_{corr} に及ぼすpass回数の影響を示した。各試料の I_{corr} は一般溶製材が $0.36 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ と最も小さく、RCPにより作製されたMg合金では、0 pass試料が $0.66 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、10 pass試料が $0.51 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、20 pass試料が $0.44 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、50 pass試料が $0.42 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ を示した。これらの結果より一般溶製材が最も腐食速度が小さくことが分かった。また、pass回数の増加より自然浸漬時における腐食速度が低下する傾向を示し、20 passや50 passでは一般溶製材と近似する腐食速度になることが判明した。

Fig.8 Polarization curves of Mg alloys produced by RCP measured in 2.5 mass% Na_2SO_4 solution at 298 K.

Fig.9で得られた要因を検討するため、各試料の E_{corr} に及ぼすpass回数の影響を一般溶製材も含めてFig.10に示した。一般溶製材が -1.46 V 、0 pass試料が -1.48 V 、10 pass試料が -1.47 V 、20 pass試料が -1.48 V 、50 pass試料が -1.47 V であった。各試料の E_{corr} に及ぼすpass回数の影響は、ほぼ一定値を示した。このことより一般溶製材およびRCPにより作製されたMg合金では、 E_{corr} に及ぼす作製方法およびpass回数による影響が小さいものと考えられる。すなわち、作製方法およびpass回数は、アノード反応、カソード反応の両方に同程度影響を与えるものと考えられる。

3.4 SEM 観察結果

RCPにより作製されたAZ31B粉末押出材の腐食形態を調べ

Fig.9 Corrosion current density of AZ31B Mg alloys produced by RCP measured in 2.5 mass% Na_2SO_4 solution at 298 K.

Fig.10 Corrosion potential of AZ31B Mg alloys produced by RCP measured in 2.5 mass% Na_2SO_4 solution at 298 K.

Fig.11 SEM micrograph of the surface for the AZ31B Mg alloys produced by RCP.

るため、腐食表面の組織観察を行った。Fig.11には各試料の浸漬試験前における試料表面のSEM写真を代表して、(a)には一般溶製材、(b)および(c)にはそれぞれ0および50 passの粉末押出材のものを示した。一般溶製材では、結晶粒径が10～30μm、0 passでは、10～20μmであるのに対し、50 passでは、2～3μmとなりpass回数の増加に伴い結晶粒が微細化され同時に金属組織が均一化されている。この均一性は20 pass以上のpass回数で有効に現れ、特にその特性が現れている。

Fig.9に示した結果から、pass回数の増加はアノード反応を抑制する働きがある。その要因はFig.11に示す結晶粒の微細化が、起因していると考えられる。すなわち、結晶粒の微細

Fig.12 SEM micrograph of the surface for the AZ31B Mg alloys produced by RCP after immersion test in 2.5 mass% Na_2SO_4 solution at 298 K.

化に伴う組織の均一化によってMg合金表面に形成される溶解抵抗体の均一性が向上するものと考えられる。この溶解抵抗体の存在は、いずれの試料ともにFig.3およびFig.8で示した電位-1.4～-1.3 Vで肩を持つ分極曲線からも考えられる。すなわち、溶解抵抗体が機能を失い電流密度が急増することにより肩を持つ分極曲線が得られるものと考えられる。

Fig.12には各試料の浸漬試験後の組織形態を示した。Fig.11と同様にFig.12(a)が一般溶製材、(b)および(c)がそれぞれ0および50 passの粉末押出材である。この結果から、pass回数の増加に伴い、浸漬試験による腐食によって発生した開口部分が小さくなっている。pass回数を増加させると開口しにく

くなることがアノード反応の抑制につながっていると考えられる。この結果は、Fig.9に示した pass 回数の増加に伴い I_{corr} が低下する結果とよい対応を示し、pass 回数の増加が、耐食性向上に有効に作用している。

4 ま と め

本実験で得られた主要な結果を要約すると以下ようになる。

- (1) Mg-Al系Mg合金の腐食特性は合金成分の標準電極電位に強く依存し、Mgよりも貴な合金元素であるAlを添加することで耐食性が向上する傾向にある。
- (2) RCPによって作製された粉末押出材は、pass 回数の増加に伴う E_{corr} の変化はほとんど見られなかった。
- (3) RCPによって作製されたMg合金はpass 回数が増加することによってアノード反応およびカソード反応ともに抑制されていた。
- (4) RCPによって作製された粉末押出材の腐食特性はその組織形態に強く依存している。
- (5) RCPは、処理を行うことによる耐食性の低下が懸念されていたが、その処理を十分に行うことによって一般溶製材に近い耐食性を持ったMg合金を製造することが可能である。

文 献

- 1) N.Fujii, K.Kaneko, S.Shiozaki, K.Kondoh and Y.Goho: "Development of Manufacturing Technology of Wrought Magnesium (Mg) Alloy with High Strength and High Ductility (Report I)", KURIMOTO GIHO, 55(2006)24-29.
- 2) T.Zhang, Y.Li and F.Wang: "Roles of β phase in the corrosion process of AZ91D magnesium alloy", Corrosion Science, 48 (2006)1249-1264.
- 3) K.Kondoh: "High Strength Wrought Magnesium Alloy by Employing Grain-Refined Powder", Magnesium Technology, (2005)77-80.
- 4) M.Fukuzumi, Y.Kaneko and K.Majima: "Effects of Co Addition on Improving the Corrosion Resistance of Nd-Fe-B Alloy", Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy, 50(2002)41-44.
- 5) T.Aida, N.Takatsuji, K.Matsuki, T.Ohara and S.Kamado: "Effect of extrusion speed on properties of the extruded AZ31B magnesium alloy machined chip", Journal of Japan Institute of Light Metals, (2006)166-171.
- 6) M.Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", PERGAMON PRESS, (1966).