Mg-Al 合金と Ti の界面における局所腐食現象の解析*中西 望^{*1}, 竹井 怜^{*2}, 今井 久志^{*3}, 近藤 勝義^{*3}**Analysis of Local Corrosion Phenomenon on Interface
between Mg-Al Alloy and Ti**Nozomi NAKANISHI^{*1}, Rei TAKEI, Hisashi IMAI and Katsuyoshi KONDOH^{*1} Graduate School of Engineering
Osaka University, Suita 565-0871, Japan

Magnesium has poor corrosion resistance because of its less noble standard electrode potential (SEP). Therefore, it is easily corroded in first when contacting with other metals having a higher SEP. For alloy development of Mg matrix composites reinforced with Ti particles, the corrosion behavior between Mg matrix and Ti dispersoids is one of very crucial phenomena. In this study, the surface potential difference (SPD) between Mg-Al alloy (AZ80) and Ti was investigated by using Scanning Kelvin Probe Force Microscope, and the corrosion resistance was evaluated with that SPD. In this experiment, two specimens were prepared. One was a joined material of AZ80 and Ti by using spark plasma sintering (SPS) process in solid state (AZ80(solid)-Ti) and the other by melting AZ80 after SPS (AZ80(liquid)-Ti). The latter specimen included the reacted layer of enriched Al at interface between AZ80 and Ti due to diffusion of Al during melting. AZ80(solid)-Ti had no reacted layer at the interface. The measured SPD between AZ80 and Ti of AZ80(solid)-Ti was about 0.62V and mostly the same to that between Mg and Fe. The pair of Mg and Fe generally shows largely poor corrosion resistance. On the other hand, the SPD between AZ80 and the layer of enriched Al was about 0.29V and smaller than that between AZ80 and Ti. The results indicated the enrichment of Al at interface between AZ80 and Ti improved corrosion resistance of Mg-Al alloy matrix composites reinforced with Ti particles. AZ80(liquid)-Ti showed superior corrosion resistance to AZ80(solid)-Ti in salt immersion test.

Key Words : Magnesium Alloy, Titanium, Composite Material, Interface, Corrosion, SKPFM, Surface Potential, Salt Immersion Test

1. 緒 言

マグネシウム (Mg) 合金は比重が約 1.8g/cm^3 と実用金属のなかで最も軽量であり, 工業製品の軽量化において期待される材料である. しかしながら, Mg 合金を構造材料として利用するに当たっては, 耐力およびヤング率の不足といった強度面での問題が存在する. 現在, 構造材料として最も多く利用されている材料は一般構造用圧延鋼である. 代表的な SS400 鋼材では, 400MPa 以上の引張強さを有する材料として日本工業規格(JIS)により規定されており⁽¹⁾, ヤング率は 200GPa 程度を示す. 他方, 汎用 Mg 合金 AZ31B 押出材は引張強さ 261MPa, ヤング率が 45GPa であり⁽²⁾, 引張強さ, ヤング率ともに鋼材には及ばない. ゆえに, Mg 合金を構造材料として利用するためには高強度化が不可欠である. そのため, Mg を強化する手法の一つとして, 高強度・高剛性を有する第 2 相分散による Mg 基複合材料の研究が近年盛んに行われている⁽³⁾⁽⁴⁾. 複合材料における分散強化粒子に要求される性質として, ①ヤング率が素地の Mg より高いこと, ②Mg と分散第 2 相との反応によって脆性化合物を形成しないことが挙げられる. また, Mg 基複合材料の作製手法として溶湯法を用いる場合には③界面での濡れ性が良好であることも第 2 相粒子に要求される性質の一つである. さらに, 本研究では複合材料の延性保持の観点から, 上記に加えて④添加粒子自身が延性を有することが分散第 2 相に求められる条件と考える. そこで, 汎用 Mg 合金に対して高延性かつ Mg よりも高いヤング率 (106.3GPa) を有し⁽⁵⁾, Mg と脆性化合物を形成しない

* 原稿受付 2010 年 5 月 31 日

^{*1} 学生員, 大阪大学大学院 工学研究科 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)^{*2} 大阪大学大学院 工学研究科^{*3} 正員, 大阪大学 接合科学研究所

E-mail: nakanishi-n@jwri.osaka-u.ac.jp

チタン (Ti) に着目し、これを分散第 2 相粒子として利用する。

他方、Mg 基複合材料を構造材として使用する場合、その腐食現象は考察すべき項目の一つである。一般に電解質溶液中で異種金属が接触する場合、金属間の電位差により局部電池が形成される。その結果、異種金属接触腐食（ガルバニック腐食）が起り、標準電極電位の低い卑な金属が優先的に腐食される⁽⁶⁾。Mg は標準電極電位が -2.36V であり、実用金属中で最も低い値を示す⁽²⁾。そのため、異種金属が混入した場合には自身が卑になることが多く、Mg 素地において腐食が進行する。ゆえに工業的知見において、Mg 合金においては鉄(Fe)や銅(Cu)など Mg との電位差が大きい金属不純物元素の含有量の削減・管理が行われている⁽⁷⁾。本研究が対象とする Ti 粒子分散 Mg 合金基複合材料においても、母材 Mg 合金と Ti 粒子が接触することから、接触界面での電位差に起因するガルバニック腐食現象を検討する必要がある。そこで本報では、Al を含む汎用 Mg 合金 AZ80 を対象に、Mg 合金母材と Ti 粒子の界面における組織構造と局所腐食現象を調査し、Mg 合金中の Al が界面での腐食現象に与える影響について検討した。

2. 実験方法

2・1 界面構造解析用試料の作製

Mg 合金母相と Ti 粒子の界面での組織構造を解析するため、両者の界面組織を模擬的に再現した Mg 合金/Ti 接合材料を以下の手順により作製した。出発原料には AZ80 押出材(直径; 16mm)および純 Ti 押出材(直径; 16mm)を用いた。図 1 に示すように、両材料の押出垂直断面を接触させた状態でカーボン型に充填し、放電プラズマ焼結装置 (Spark plasma sintering (SPS) ; SPS シンテックス製 SPS-1030S) を用いて直径 16mm、長さ約 50mm 程度の固相焼結体 (以下 AZ80(solid)-Ti) を作製した。その際の接合条件として焼結温度; 673K、成形圧力; 40MPa、高温保持時間; 7.2ks を設定した。さらに、作製した接合体をカーボン製のつぼ内に挿入した状態で温度 1073K、Ar 雰囲気下で管理した赤外線ゴールドイメーシ炉 ((株) ULVAC 製 RHL-P610) 中で 1.8ks 保持し、AZ80 を熔融させた接合体試料 (以下 AZ80(liquid)-Ti) を作製した。各々の試料について、AZ80 と Ti の界面構造を調査するため走査型電子顕微鏡 (Field emission - scanning electron microscope, FE-SEM; (株) 日本電子製 JSM-6500F) およびエネルギー分散形 X 線分析装置 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) ; (株) 日本電子製 EX-64175JMU) を用いて組織観察および元素分析を行った。

2・2 SKPFM を用いた表面電位差計測

Mg 合金/Ti 接触界面での表面電位差が局所的な腐食現象に及ぼす影響を定量的に調査するため、走査型ケルビンプローブフォース顕微鏡 (Scanning Kelvin Probe Force Microscope (SKPFM) ; (株) 島津製作所製 SPM-9600) を利用した。SKPFM は、カンチレバー (Point Probe EFM; Nano World 社製) 先端部の探針 (PtIr5 コーティング) が試料表面と一定距離 (約 10nm) を維持しながら、非接触の状態で試料の表面形状および試料表面/カンチレバー間の表面電位差 (V_{CPD}) 分布を計測する装置である。金属の表面電位と腐食電位の間には相関が見られることから⁽⁸⁾⁽⁹⁾、母相/第 2 相粒子の微小領域界面における局所的表面電位差を用いてガルバニック腐食を評価する研究は数多く行われている⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾。ここで、母相、第 2 相および探針の表面電位をそれぞれ V_m 、 V_g 、 V_p とすると、母相/第 2 相界面の表面電位差 V_{CPD-mg} は

$$\begin{aligned} V_{CPD-mg} &= (V_m - V_g) \\ &= (V_m - V_p) - (V_g - V_p) \\ &= V_{CPD-m} - V_{CPD-g} \end{aligned} \quad (1)$$

と表せる。したがって、SKPFM により測定される母相-カンチレバーの表面電位差 (V_{CPD-m}) および第 2 相-カンチレバーの表面電位差 (V_{CPD-g}) の差が母相と第 2 相界面の表面電位差に相当し、これが界面でのガルバニック腐食を誘発する駆動力となる。

表面電位差計測に用いた試料の表面は平滑度を確保するため、水道水中にて SiC 耐水研磨紙 (#4000) を用いて研磨を行い、続いてオイルベースのダイヤモンドペースト (ダイヤモンド粒径; 0.25 μ m) を用いたバフ研磨を

施した。バフ研磨にて試料表面を鏡面に仕上げた後、エタノール中で超音波洗浄を行った。その後、ビッカース硬度試験機（（株）島津製作所製 HMV-2T）を用いて図 2 に示す通り試料表面の観察領域内に圧子痕を形成し、SEM-EDS 分析により圧子痕に対する Mg 合金/Ti 界面の位置を確認した。SKPFM 付属の光学顕微鏡を用いて先に示した圧子痕の相対座標から SEM-EDS 分析を行った場所を特定し、室温および大気下で各試料に対して $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ の正方領域における表面電位を測定した。

2・3 塩水浸漬試験

溶液温度を 303K に保持した 5mass% 塩化ナトリウム水溶液中に Mg 合金試料を浸し、塩水浸漬環境下における腐食試験を行った。試験過程において、試料表面での酸化還元反応 ($\text{Mg} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$) により発生した水素が表面に付着するのを防ぐため、本実験ではマグネチックスターラー（（株）AS ONE 製 HS-5BHSD）を用い、水溶液中で攪拌することで試料表面の気泡を取り除いた。実験前および 10.8ks 浸漬後の試料表面における SEM-EDS 分析を行った。

Fig. 1 Schematic illustration of spark plasma sintering process to join AZ80 and Ti in solid-state.

Fig. 2 Indentation points around observed

3. 実験結果および考察

3・1 界面の組織観察結果

前述のプロセスに基づいて作製した AZ80/Ti 界面の模擬再現試料である 2 種類の接合体 (AZ80(liquid)-Ti, AZ80(solid)-Ti) の界面近傍について SEM-EDS による組織観察および元素マッピング分析を行った。AZ80(liquid)-Ti の分析結果を図 3 (a) に、AZ80(solid)-Ti の分析結果を図 3 (b) に示す。いずれの試料界面においても微細孔・空隙などの欠陥は確認されず、良好な接合界面を示した。また界面付近において明確な酸素の濃化は見られないことから、両者の結合を阻害する酸化物の顕著な存在は確認できない。(a) より、液相工程を経て作製した試料の AZ80/Ti 界面においては Ti 表層に $3 \sim 4\mu\text{m}$ 程度の Al の濃化域が確認できる。他方、図 3 (b) に示す固相状態で接合を行った AZ80(solid)-Ti において、界面では Al の濃化は確認されなかった。これは、今回の SPS 法による固相焼結において 673K と比較的低い温度を適用したため、Al が界面に十分に拡散・濃化しなかったためと考えられる。例えば、1 次元拡散方程式を用いて Al の移動を考えた場合、式 (2) に示すように拡散挙動を記述する際には拡散係数 D が重要な因子であり、その値が大きいほど原子の移動が早いことを示す⁽¹⁾。Mg-Al 合金に関する拡散の研究としては、Moreau ら⁽¹²⁾が純 Mg と純 Al の相互拡散の実験から、Mg 側の固溶体領域での相互拡散係数の温度依存性が Al 濃度依存性を無視して

$$D = 8 \times 10^{-7} \times \exp\left(\frac{-103 [\text{kJ/mol}]}{RT}\right) \quad (2)$$

で表されるとしている。式(2)を用いて Mg と Al の相互拡散係数を算出すると、673K においては $D=8.1 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ 、1073K においては $D=7.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ となり、温度上昇に伴って拡散速度が著しく増加する。実際には 1073K において Mg-Al 合金は液相状態であることから、固相状態と仮定した場合よりもさらに原子の拡散が進行しやすくなると考えられる。したがって、1073K で保持した試料は 673K で固相焼結を行った試料と比較して、より短時間で AZ80/Ti 界面に Al が濃化したと考えられる。また図 3 より、界面に反応層が見られない AZ80(solid)-Ti と比較すると、Al 濃化層を有する AZ80(liquid)-Ti は AZ80/Ti 接合界面における凹凸が激しいことが確認できる。接合前の Ti 押出材は、Mg 合金と接触する面に湿式機械研磨を施し、鏡面に仕上げた。したがって、接合面の形状変化は反応層の生成に伴って起こった現象であると考えられる。

Fig. 3 SEM observation and EDS analysis results on interface between AZ80 and Ti joined material fabricated by SPS and re-melting (a) and SPS process in solid-state (b).

3・2 AZ80/Ti 界面における腐食現象と表面電位差の関係

前節の結果から、液相工程を経由した試料については AZ80/Ti 界面に Al の濃化を確認した。そこで、AZ80(solid)-Ti および AZ80(liquid)-Ti の各試料界面における表面電位差を SKPFM を用いて測定し、Al 濃化層が界面における局所的なガルバニック腐食現象に及ぼす影響を定量的に評価した。まず、固相プロセスにより作製した試料 AZ80(solid)-Ti の接合界面について、SKPFM による 2 次元電位マッピング結果および計測ライン I-II における詳細な電位分析結果を図 4 に示す。SKPFM によって測定される電位は試料表面とカンチレバー先端部の探針 (PtIr5) 間の表面電位差であり、表面電位が低い卑な金属 (Mg 合金 AZ80) との表面電位差は大きく、反対に貴な金属 (Ti) との表面電位差は小さな値を示す。したがって図 4 においては左側が AZ80 領域、右側が Ti 領域を表している。ライン I-II で測定された表面電位に関しては、AZ80 と Ti の各領域において一定の電位を示す部分をその計測物質とカンチレバー先端との表面電位差と考え、両者の差が AZ80-Ti の表面電位差とした。任意の 4 点 (図中の*に相当) について測定を行った結果、AZ80 と Ti の表面電位差は 0.52V~0.71V となり、平均値は 0.62V であった。比較として、SKPFM 装置を用いて、Mg に対する腐食促進作用を示す Fe 粒子および Cu 粒子と純 Mg との界面における表面電位差を計測した結果、Mg-Fe の組合せでは 0.84V (0.80V~0.87V)、Mg-Cu の組合せでは 0.47V (0.33V~0.68V) 程度の電位差を示した。以上の結果より、今回の接合体試料において Al が濃化していない AZ80(solid)-Ti の界面は、Fe や Cu との接合界面と同程度の電位差を有しており、これに起因した局所的なガルバニック腐食の進行が懸念される。

次に、界面に Al の濃化が見られた試料 AZ80(liquid)-Ti に関しても同様に表面電位差測定を行った。まず、接合界面における EDS ライン分析結果を図 5 に示す。本結果より、AZ80(liquid)-Ti 試料の接合界面から Ti 試料側に及ぶ表層 3μm 程度の厚みで Al の濃化域が確認できた。ただし、Ti 試料側への Mg の拡散は見られなかった。そこで、Al の濃化域を含む AZ80/Ti 接合界面における表面電位差分布を測定した。その結果を図 6 に示す。AZ80/Ti 界面には約 1μm の範囲で一定の電位を示す領域が確認されており、その値は AZ80 母相電位と Ti 電位の中間的な電位であることを確認した。図 5 に示した EDS 分析結果との比較において、EDS ライン分析による Al 検出箇所および SKPFM による中間電位層の場所が一致していることから、上記の中間電位層の領域が Al 濃化層の電位に相当していると考えられる。前述の通りガルバニック腐食は接触界面の電位差により生じる現象であり、本試料における母相 AZ80 の腐食現象は AZ80-Al 濃化層の表面電位差に起因して生じると考えられる。SKPFM による AZ80 と Al 濃化層の表面電位差測定の結果、その値は 0.29V (0.24V~0.33V) を示し、先に述べた AZ80(solid)-Ti における AZ80-Ti の表面電位差 (0.62V) と比較して約 1/2 の値を示した。以上の結果から、Al 濃化層が生成することにより Mg 母相と Ti が直接接触する界面での局所腐食現象の進行は抑制されることが考えられる。

Fig. 4 Surface potential difference at interface of AZ80(solid)-Ti joined material.

Fig.5 EDS analysis result of interface on AZ80(liquid)-Ti joined material.

Fig.6 Surface potential difference at interface of AZ80(liquid)-Ti joined material.

そこで、測定した表面電位差と実際の腐食現象の相関を調査するため、AZ80(liquid)-Ti および AZ80(solid)-Ti の接合体試料を 5wt% の塩化ナトリウム水溶液に 10.8ks 浸し、塩水浸漬環境下における腐食現象を観察した。SEM-EDS 分析による腐食試験前後の組織観察結果および腐食後の元素分析結果を図 7 に示す。通常、Mg の腐食現象に関しては、以下に示される反応により腐食生成物 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) を伴って腐食現象が進行する⁽¹³⁾。

EDS 分析の結果において、AZ80 側にて酸素が濃化している部分が腐食生成物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が存在する領域に相当すると考えられる。腐食試験後の SEM 観察結果を比較すると、界面付近に生成した腐食生成物の量は AZ80(liquid)-Ti と比べて AZ80(solid)-Ti の方が明らかに多い。また EDS 分析結果においても、後者の試料では酸素の濃化がより顕著である。したが

って、AZ80/Ti 界面において Al 濃化層を有しない 接合体試料では、ガルバニック腐食現象がより速く進行し、AZ80 における Mg の腐食量が多いといえる。

Fig.7 SEM-EDS analysis results on AZ80(liquid)-Ti (a) and AZ80(solid)-Ti (b) joined materials after salt water immersion test for 10.8ks at 303K (NaCl solution ; 5%).

4. 結 言

本報では、固相焼結さらに液相化手法を用いて Mg-Al 系合金 AZ80 と純 Ti の接合体を作製し、Mg 合金中の Al が接合界面での腐食作用に与える影響を調査した。SKPFM を用いた接合界面における表面電位差の測定および塩水浸漬試験を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) AZ80 と Ti の接合材料を作製する場合、AZ80 が十分に溶解する温度まで昇温し、液相工程を経ることで Ti との界面に Al が濃化した。673K での固相焼結においては AZ80 合金中の Al の拡散が十分でなく、接合界面に Al の濃化は見られなかった。
- (2) AZ80 と Ti の界面に Al 濃化層が存在しない場合に表面電位差の平均値は 0.62V を示した。この値は Mg と Fe や Cu との組み合わせに匹敵する値であった。他方、界面に Al 濃化層が存在する場合には、AZ80-化合物相間の表面電位差は 0.29V まで低減した。また塩水浸漬試験の結果においても Al 濃化層が存在しない試料では、接合界面において、より顕著に腐食現象が進行した。以上のことより、AZ80 と Ti の接合界面において形成された Al の濃化域が中間層として Mg 側との表面電位差を減少させたことでガルバニック腐食現象の進行が緩和されたと考えられる。

謝 辞

本研究の一部は、平成 22 年度軽金属奨学会研究補助金により行われたものであり、関係各位に謝意を表する。

文 献

- (1) JIS G3101, 一般構造用圧延鋼材, (2004).
 - (2) 日本塑性加工学会編, マグネシウム加工技術, (2004), p. 37, コロナ社.
 - (3) Zhang, X., Wang, H., Liao, L., Teng, X., and Ma, N., “The mechanical properties of magnesium matrix composites reinforced with (TiB₂ + TiC) ceramic particulates”, *Materials Letters*, Vol.59, No.17 (2005), pp. 2105-2109.
 - (4) Goh, C. S., Wei, J., Lee, L.C., and Gupta, M., “Simultaneous enhancement in strength and ductility by reinforcing magnesium with carbon nanotubes”, *Materials Science & Engineering : A*, Vol.423, No. 1-2 (2006), pp. 153-156.
 - (5) 日本チタン協会編, チタン (現場で生かす金属材料シリーズ), (2007), p. 24, 工業調査会.
 - (6) 日根文男, 腐食工学の概要, (1977), p. 121, 化学同人.
 - (7) JIS H5203, マグネシウム合金鋳物, (2006).
 - (8) Stratmann, M., and Streckel, H., “On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers—I. Verification of the experimental technique”, *Corrosion Science*, Vol. 30, No. 6-7 (1990), pp. 681-696.
 - (9) Takei, R., Fukuda, H., Imai, H., Umeda, J., and Kondoh, K., “Corrosion phenomenon evaluation of Mg alloys using surface potential difference measured by SKPFM”, *Proceedings of TMS (The Minerals, Metals Society)*, (2010), pp. 169-172.
 - (10) 升田博之, “走査プローブ顕微鏡による腐食の表面電位解析”, 表面技術, Vol. 59, No. 12 (2008), pp. 812-817.
 - (11) Th. ホイマン, 藤川辰一郎訳, 金属における拡散: 純金属および合金における拡散の基礎, 理論, 現象, (2005), p. 5, シュプリンガー・フェアラーク東京.
 - (12) Moreau, G., Cornet, J. A., and Calais, D., “Acceleration de la diffusion chimique sous irradiation dans le systeme aluminium-magnesium”, *Journal of Nuclear Materials*, Vol.38, No.2 (1971), pp. 197-202.
 - (13) 日本マグネシウム協会編, マグネシウム技術便覧, (2000), p. 311, カロス出版.
-