研究論文

連続ねじり加工を行った Al-Mg 合金の耐孔食性

中野博昭*, 孫 仁俊**, 大原秀樹**, 大上 悟*, 中村克昭***, 福島久哲*

*九州大学 大学院工学研究院 (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744)

**九州大学 大学院工学府 (〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744)

***九州大学 ユーザーサイエンス機構 (〒819-0395 福岡県福岡市東区箱崎 6-10-1)

Pitting Corrosion Resistance of Aluminum-Magnesium Alloy Processed with Continuous Rotation Evolutional Control

Hiroaki NAKANO*, In-Joon SON**, Hideki OHARA**, Satoshi OUE*,
Katsuaki NAKAMURA*** and Hisaaki FUKUSHIMA**

*Faculty of Engineering, Kyushu University (744, Motooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 819-0395)

**Graduate School of Engineering, Kyushu University (744, Motooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 819-0395)

***User Science Institute, Kyushu University (6-10-1, Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka 812-8581)

The pitting corrosion resistance of an Al-Mg alloy produced by continuous rotation evolutional control (CREO) was investigated by means of polarization curves in solutions containing 0.1 mol/L Na_2SO_4 and 300 ppm Cl^- , and by surface analysis. The pitting potential of Al-Mg alloy was evidently shifted to the noble direction by CREO, and the time required for initiating pitting corrosion of the Al-Mg alloy while kept at a constant potential of -0.1 V was longer with CREO than without, indicating improvement in the pitting corrosion resistance by application of CREO. Al-Mg alloy contained such precipitates as Al-Fe intermetallic compounds and trace quantities of Si, around which pitting corrosion occurred. CREO pulverized these precipitates. The time-dependence of corrosion potential and the polarization resistance determined by the AC impedance technique suggest that the resistance of Al oxide films was increased with CREO. Therefore, it was concluded that the improvement of pitting corrosion resistance of Al-Mg alloy with CREO was caused by both decreasing the size of the precipitates which acted as cathodes during corrosion and increasing the film resistance of Al oxide.

Keywords : Aluminum-Magnesium Alloy, Continuous Rotation Control, Corrosion Resistance, Pitting Corrosion

1. 緒 言

Al は本来活性な金属であるが、中性の環境下では安定な酸化膜が表面に生成しやすいため良好な耐食性を有している。しかし環境中に Cl^- が含まれるとその酸化膜が破壊され、局部腐食である孔食が生じ易い^{1),2)}。一方、近年、強ひずみ加工である ECAP(equal-channel angular pressing)^{3)~8)}、CREO(continuous rotation evolutional control)^{9)~13)} により Al の結晶粒を微細にして、強度および延性などの機械的特性を改善することが注目されている。ECAP は、金型の中で曲がっている内径の同じ溝(equal-channel)を通して材料を押し出し(angular pressing)、曲り角で材料に大きなせん断変形を与える加工法である。それに対して CREO は、金型を使わずに棒状試料の一部のみを誘導加熱しながら加熱部分にねじり変形を集中させるものである。CREO では材料を長手方向に移動させることにより連続的に試料全体にわたって大きなひずみを加えることができるので実用化の上で有望である。

しかし、強ひずみ加工を行った Al の耐孔食性については

これまでにほとんど報告されていない^{14),15)}。著者らはすでに、ECAP 処理により Al の耐孔食性が改善されることを報告した^{16),17)}。本研究では、電気化学的手法を用いて、CREO 処理された Al-Mg 合金の耐孔食性を調べ、表面解析、電気化学インピーダンス法により、CREO 処理により耐孔食性が変化する要因について検討した。

2. 実験方法

AA 5056 (0.01%Cu, 0.06%Si, 0.14%Fe, 0.06%Mn, 4.94%Mg, 0.01%Zn, 0.06%Cr, 0.15%以下のその他不純物, 残部 Al) を供試材として用い、以下 Al-Mg 合金と称する。図 1 に CREO による歪み導入の模式図を示す。15 mm ϕ ×長さ 2000 mm の円柱試料の一部のみを誘導加熱しながら加熱部分にねじり変形を付与した。加熱部の円柱表面および中心部の温度はそれぞれ 588 K, 518 K であった。円柱試料を 66 rpm で回転させながら高周波加熱コイルを長手方向に 5 mm/s の速度で移動させ連続的に試料全体にわたってひずみを加えた。円柱の中心部(図 1 の矢印①の箇所)と端部(矢印②の箇所)では、加工度に差が生じ、端部の方が加工度

は大きい。以下に述べる本研究での CREO 材の結果は、すべて端部で評価したものである。供試材の結晶粒径は、加工前が $30\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ であるのに対して、CREO 処理後は $1.0\text{--}2.0\text{ }\mu\text{m}$ となることが TEM 観察により確認された⁹⁾。

エメリー紙 (No. 600) により研磨した供試材を大気解放の 8.46 mmol/L NaCl (300 ppm Cl^-) を含む $0.1\text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液 (298 K) に 1 時間浸漬後、電位掃引法により 0.5 mV/s の速度で -0.65 V vs. NHE から貴な電位に移行させ分極曲線を測定した。また、同溶液中に供試材を 1 時間浸漬した後、 -0.1 V vs. NHE の定電位に保持し、アノード電流密度の経時変化を調べた。電極電位は、参照電極として飽和 KCl, Ag/AgCl 電極 (0.197 V vs. NHE , 298 K) を用いて測定したが、電位は標準水素電極基準に換算して表示した。次に、 0.2 mol/L AlCl_3 水溶液中において、供試材の腐食電位で $\pm 10\text{ mV}$ の交流正弦波 (周波数 $0.05\text{--}1000\text{ Hz}$, 10 点/decade) を重畳し、作用極-参照電極間の電圧変化から周波数解析器を用いてインピーダンスおよび位相差の周波数依存性を測定した。各周波数に対応するインピーダンスの実数部と虚数部から Cole-Cole 図を作成した。

また、CREO 前後における Al-Mg 合金の表面形態を電解研磨後、SEM により観察した。電解研磨は、エメリー紙 (No. 1500) で研磨した供試材を 0.75 mol/L NaOH , 298 K の水溶液中で 30 秒間エッチングし、次に 0.48 mol/L HNO_3 の水溶液で 30 秒間中和した後、メタノールと過塩素酸の混合溶液 ($\text{MeOH}:\text{HClO}_4=4:1$, 293 K) において、 10 V の電圧で 5 分間行った。孔食を発生させた箇所の形態および成分は、供試材を 0.2 mol/L AlCl_3 を含む 298 K の水溶液中に 18 時間浸漬した後、SEM, EDX により調査した。

3. 結果および考察

3. 1 Al-Mg 合金の耐孔食性に及ぼす CREO の影響

図 2 に Al-Mg 合金の分極曲線に及ぼす CREO の影響を示す。Al-Mg 合金を腐食電位からアノード方向に分極させると CREO の有り無しに関わらずある電位で電流密度が急激に増加した。この電流密度の増加は、孔食の発生によるものである。孔食が発生する電位 (孔食電位) は CREO 処理を施した方が明らかに貴に移行しており、CREO の強ねじり加工により耐孔食性が改善されることが分かった。一方、腐食電位も僅かであるが、CREO 処理を施した方がより貴で

あった。

図 3 に Al-Mg 合金を -0.1 V に保持した場合の電流密度の経時変化を示す。Al-Mg 合金のアノード電流密度は CREO の有り無しに関わらずある時間で急激に増加した。これは孔食が発生したためである。孔食が発生するまでの時間は、CREO 処理を行った方が長かった。また孔食発生後のアノード電流密度も CREO 処理を行った方が小さかった。

3. 2 孔食部の表面形態

CREO 処理を行った Al-Mg 表面の SEM 像および EDX スペクトルを図 4 に示す。SEM 像 (a) より、第 2 相である析出物 (図中白矢印で示す) が存在していることが分かる。正常部の EDX スペクトル (b) では Al, Mg のみが検出されたのに対して、析出物の箇所では、Al, Mg 以外に Si (c) または Fe (d) が検出された。不純物として Fe を含む Al では、

Fig. 2 Effect of CREO on the polarization curves of Al-Mg alloys in a solution containing $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ of Na_2SO_4 and 300 ppm of Cl^- .

Fig. 3 Time-dependence of the anodic current density of Al-Mg alloy specimens with and without CREO while kept at constant potential of -0.1 V in a solution containing $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ of Na_2SO_4 and 300 ppm of Cl^- .

Fig. 1 Schematic diagram of CREO.

Fe-Al 系の金属間化合物が析出することが知られている¹⁹⁾。本研究の Al-Mg 合金では、析出物は Si および Fe-Al 系の金属間化合物の 2 種類が存在すると考えられる。なお、Mg は Al と金属間化合物 (Al_3Mg_2) を形成する一部を除き Al に固溶していると考えられる。

電解研磨した Al-Mg 合金を AlCl_3 0.2 mol/L を含む溶液中に 18 時間浸漬して、表面を SEM により調べた。CREO 無しの場合を図 5 (a), (b), (c) に CREO 有りの場合を図 5

(d), (e), (f) にそれぞれ 3 種類の倍率毎に示す。CREO 処理の有りに無しに関わらず、析出物の周辺(図(c), (f)中に矢印で示す)で数 μm サイズのピットが認められ孔食が開始していることがわかる。次に、ピットの中心部の成分を EDX により調査した。Al-Mg 表面の SEM 像および EDX スペクトルを図 6 に示す。ピットの箇所、Si [(b)] または Fe, Al [(c), (d)] が検出され、この析出物は Si または Fe 系の金属間化合物であることが確認された。析出物の Si, Fe

Fig. 4 SEM image and EDX spectra of Al-Mg alloy with CREO after electropolishing.

(a), (b), (c) : without CREO
(d), (e), (f) : with CREO

Fig. 5 SEM images of Al-Mg alloy with and without CREO after dipping in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of AlCl_3 solution for 18 h.

系の金属間化合物がAlの基地に対してカソードとなり、Alの孔食はこの析出物をカソードとして局部電池を形成しながら生じていると考えられる。なお、Siの析出物は絶縁性が高くカソードとなり難いことも予想される。析出したSiの極近傍のマトリックスAlの純度が向上してAlの活量が上がり、酸化物が安定に形成されやすくなり、そこがカソードになっている可能性もある。

3. 3 CREO 処理による耐孔食性改善の要因

3. 3. 1 第2相析出物の微細化

図7にAl-Mg合金を電解研磨した後の平均的な箇所表面SEM観察像を示す。図中の微細な析出物は不純物であるFe系の金属間化合物あるいはSiである。析出物は、CREOの有り無しに関わらず存在するが、CREOを行った方が微細な析出物(図(b)中の矢印の箇所)が増加しており、その分大きな析出物が減少している。材料に大きなせん断変形を与

えることができる。

ECAP(equal-channel angular pressing)処理では第2相粒子を細かく分断することができると言われており^{7),8)}、本研究のCREO処理においても、析出物が小さくなることが分かった。不純物から成る析出物はAlの基地に対してカソードとなるため、Alの孔食はこの析出物を核として生じる。析出物が小さくなるほど、すなわちカソード面積が小さくなるほど孔食は生じ難くなる。電子顕微鏡観察により、孔食の発生する環境条件下において、はじめ多数の孔食が発生するが、それらの多くは不安定で多くのものは再不動態化されてしまい、初期に進行し易い孔食だけが成長を続けてマクロな孔食となることが報告されている²⁾。すなわち、析出物が大きいと初期に大きな孔食が生じ、それが成長を続けてマクロな孔食になると考えられる。CREO処理を行うことにより耐孔食性が改善された原因の一つとして、析出物のサイ

Fig. 6 SEM image and EDX spectra of Al-Mg alloy with CREO after dipping in $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of AlCl_3 solution for 18 h.

Fig. 7 SEM images of the electropolished Al-Mg alloy without (a) and with (b) the CREO treatment.

Fig. 8 Time-dependence of corrosion potential of Al-Mg alloy with and without CREO in a solution containing $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of Na_2SO_4 and 300 ppm of Cl^- at 25°C .

ズが小さくなることが考えられる。

3. 3. 2 保護性の高い Al 酸化膜の形成

図 8 に 0.1 mol/L の Na_2SO_4 0.1 mol/L および 300 ppm の Cl^- を含む 25°C の溶液中における Al-Mg 合金の腐食電位の経時変化を示す。CREO 処理の有無に関わらず腐食電位は、初期から時間の経過とともに貴な方向に移行した。これは溶液に浸漬中に自然に Al の酸化膜が形成されたためと考えられる。腐食電位は CREO 処理の方がより早く貴側に移行しており、CREO により保護性の高い酸化膜が形成されることを示唆している。腐食電位の経時変化の要因としては、Al に固溶している Mg が浸漬中に溶解し Al の表面濃度が高くなっている可能性も考えられる。

ところで、上記の Al 酸化膜の保護性は、腐食電位より推定しているため、Al 全面の平均的なものについてである。本研究における Al-Mg 合金の孔食は、析出物の周辺で生じていることから、厳密には、析出物周辺の Al 酸化膜の保護性について検討する必要がある。しかし、ここでは、析出物周辺の酸化膜の保護性は、析出部から離れた部分の平均的な酸化膜の保護性とほぼ同一であると仮定して考察した。

Al の腐食反応の分極抵抗を評価するために、 0.2 mol/L の AlCl_3 を含む溶液中で腐食電位において AC インピーダンスを測定した。図 9 にこの溶液に 1 時間浸漬した後に測定した Al-Mg 合金の Cole-Cole プロットを示す。なお、インピーダンスの測定時間は、472 s であり、腐食電位は $-0.63 \sim -0.64 \text{ V vs. NHE}$ であった。CREO を行った場合 Cole-Cole プロットの半径が大きくなっており、腐食反応の分極抵抗は CREO により増加していることが分かった。CREO によるこの分極抵抗の増加は、インピーダンス測定前に溶液に 1 時間浸漬している際に皮膜抵抗の大きい Al 酸化膜が形成されたためと考えられる。

4. 結 論

連続強ねじり加工である CREO 処理を行った Al-Mg 合金の耐孔食性を電気化学的手法を用いて調べた。CREO を行

Fig. 9 Effect of CREO on the Cole-Cole plots of Al-Mg alloys in a solution containing $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ of AlCl_3 .

うことにより、Al-Mg 合金の孔食電位は貴に移行しており、また孔食が発生するまでの時間が長くなっていることから、孔食性が改善されることが分かった。Al-Mg 合金には不純物である Fe 系の金属間化合物、Si が析出しており、孔食はその析出物の周辺で発生した。CREO を行うと、析出物が分断され微細なものが増加した。また、腐食電位の経時変化、腐食反応の分極抵抗の結果より、CREO を行うと保護性の高い Al の酸化膜が形成されることが予想された。これらの結果から CREO により Al-Mg 合金の耐孔食性が改善されるのは、カソードとして作用する析出物のサイズが減少すること、および保護性の高い Al 酸化膜の形成によるものと考えられる。

(Received November 28, 2007 ; Accepted March 17, 2008)

文 献

- 1) H. H. Uhlig ; Corrosion and Corrosion Control, p. 320 (Sangyo Tosho, 1968) (in Japanese).
- 2) G. Ito ; Corrosion Science and Engineering, p. 306 (Corona Publishing Co., 1973) (in Japanese).
- 3) R. Z. Valiev, N. A. Krasilnikov and N.K. Tsenev ; *Mater. Sci. Eng.*, A 137, 35 (1991).
- 4) R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev and I. V. Alexandrov ; *Prog. Mater. Sci.*, 45, 103 (2000).
- 5) Y. T. Zhu, T. G. Langdon, R. S. Mishra, S. L. Semiatin, M. J. Saran and T. C. Lowe ; *Ultrafine Grained Materials II*, The Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, PA, (2002).
- 6) Z. Horita, M. Furukawa, M. Nemoto and T. G. Langdon ; *Mater. Sci. Tech.*, 16, 1239 (2000).
- 7) Z. Horita ; *J. Jpn. Weld. Soc.*, 74, 88 (2005).
- 8) Z. Horita ; *Materia Japan*, 41, 422 (2002) (in Japanese).
- 9) K. Nakamura, K. Neishi, K. Kaneko, M. Nakagaki and Z. Horita ; *Materials Transactions*, 45, 3338 (2004).
- 10) K. Nakamura, K. Neishi, K. Kaneko, M. Nakagaki and Z. Horita ; *Materials Science Forum*, 503-504, 385 (2006).
- 11) Y. Kawasaki, K. Neishi, Y. Miyahara, K. Nakamura, K. Kaneko, M. Nakagaki and Z. Horita ; *Materials Science Forum*, 503-504, 943 (2006).

- 12) Y. Miyahara, N. Emi, K. Neishi, K. Nakamura, K. Kaneko, M. Nakagaki and Z. Horita ; *Materials Science Forum*, **503-504**, 949 (2006).
 - 13) K. Neishi, A. Higashino, Y. Miyahara, K. Nakamura, K. Kaneko, M. Nakagaki and Z. Horita ; *Materials Science Forum*, **503-504**, 955 (2006).
 - 14) M. K. Chung, Y. S. Choi, J. G. Kim, Y. M. Kim and J. C. Lee ; *Mater. Sci. Eng.*, **A 366**, 282 (2004).
 - 15) A. Balyanov, J. Kutnyakova, N. A. Amirkhanova, V. V. Stolyarov, R. Z. Valiev, X. Z. Liano, Y. H. Zhao, Y. B. Jiang, H. F. Xu, T. C. Lowe and Y. T. Zhu ; *Scripta Materialia*, **51**, 225 (2004).
 - 16) I. J. Son, H. Nakano, S. Oue, S. Kobayashi, H. Fukushima and Z. Horita ; *J. Japan Inst. Metals*, **69**, 892 (2005) (in Japanese).
 - 17) I. J. Son, H. Nakano, S. Oue, S. Kobayashi, H. Fukushima and Z. Horita ; *Materials Trans.*, **47**, 1163 (2006).
 - 18) Z. Horita, T. Fujinami, M. Nemoto and T. G. Langdon ; *Metallurgical and Mater. Trans. A*, **31 A**, 691 (2000).
 - 19) Saisin Hyomen Shori Gijyutsu Soran, p. 524 (Sangyo Gijyutsu Service Center, 1987) (in Japanese).
- ~~~~~