

マグネシウムの腐食特性に関する試験研究 (第 3 報)

行武 栄太郎* 石川 洋明** 飯村 修志** 早乙女 秀丸*
 上田 聖* 石川 裕理* 齋藤 和哉* 浅野 俊之**

1. はじめに

近年、マグネシウム合金は輸送機器部品、情報携帯端末部品など、軽量化が必要な部材への利用が拡大している。しかし、その多くは携帯電子機器カバー、エンジンカバー、スピーカーコーン等構造強度メンバではない製品が多い。しかし、自動車、高速車輛及び航空機などは更なる軽量化を求められている。特に、自動車においては近年、機能の多機能化で車体重量が年々増加する傾向にあり、構造強度メンバ(車体等)の軽量化が急務である。そこで、マグネシウム合金の構造体への適用を検討する必要があるが、腐食状態及び腐食環境下での機械的性質に関する試験評価方法及びそのデータ蓄積が不十分であり、マグネシウム合金の腐食挙動の解析方法及びそのメカニズムの解明が必要とされている。

2. 目的

本研究では、一般マグネシウム合金の腐食特性及び応力腐食割れの評価を行う。腐食特性評価には電気化学的手法(分極曲線測定、電気化学インピーダンス測定)を用い、応力腐食割れの評価に関しては、低歪速度試験機を用いて材料評価を行うことを目的とする。

対象材料は一般的なマグネシウム合金 AZ31 とし、室温での組織観察、強度試験、低歪速度試験、電気化学測定、X線回折を行い、腐食挙動データを蓄積するとともに、腐食反応過程や腐食生成物の解析を行い腐食特性を評価した。

昨年度は、AZ61 は AZ31 より反応抵抗が大きく腐食しにくいこと、結晶粒径が小さいと腐食反応が起き易い傾向であることが確認された。

3. 研究内容

3.1 供試材

供試材にはマグネシウム合金 AZ31 を用いた(板厚 2.0 mm, 表面研磨済み)。表 1 にその化学組成を示す。

表 1 化学組成 (mass%)

	Al	Zn	Mn	Si	Fe	Mg
AZ31	2.85	0.99	0.2	0.02	0.002	Bal

3.2 表面処理

表 1 に示す AZ31 について JIS H 8651 に従い、陽極酸化処理(5種)及び化成処理(1種)を施した。

陽極酸化処理は、硫酸アンモニウム 30g/l, 重クロム酸ナトリウム 30g/l, アンモニア水(28%) 2.5ml/l の溶液を 50~60℃に保持し、電解時間 10 分にて行った。電流密度は 0.2~1A/dm² の間で三水準とし、処理後は水洗・乾燥処理を施した。

化成処理は、重クロム酸ナトリウム 180g/l, 硝酸(60%) 260ml/l の溶液を 20℃~30℃の保持したものに試験片を

浸漬することにより行い、その後、水洗・乾燥処理を施した。

3.3 電気化学測定

実験概略図を図 1 に示す。試験片(AZ31)を作用極としてガラスセル内に設置して 30 分間試験溶液に浸した後、電気化学測定(分極曲線測定、電気化学インピーダンス測定)を行った。参照電極には銀/塩化銀(飽和塩化カリウム溶液)電極、対極には白金を用いた。なお、測定で使用したガラスセル内のテフロン樹脂には加工が施されており、樹脂に試験片を押しつけて設置することで、試験片の直径 10 mm の部分のみを試験溶液に接触させて電気化学測定を行うことができる。

分極曲線測定はポテンシostat (Solartron 1287 型)を用い、走査電位範囲は開回路電位に対して-0.2 V ~+2 V, 掃引速度は 1 mV/sec とした。また、電気化学インピーダンス測定はポテンシostat と周波数応答解析器 (Solartron 1260 型)を組み合わせ、周波数範囲 1 MHz ~10 MHz, 交流振幅 10 mV-rms で開回路電位にて行った。電気化学測定の試験溶液には 0.01 M 硫酸ナトリウム溶液を用いた。

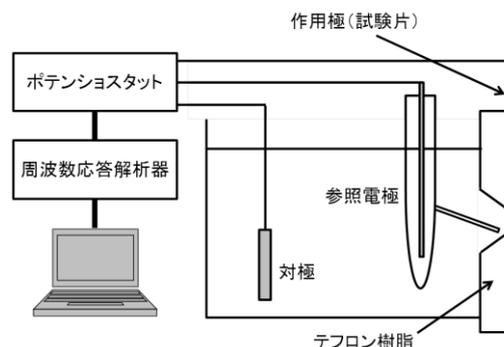


図 1 実験概略図(電気化学測定)

3.4 低歪速度引張試験

低歪速度試験は、超低速でひずみを負荷することで、応力腐食割れ感受性の評価をすることができる。

図 2 に装置外観写真を示す。試験機は本体(最大荷重 1 トン)、制御装置からなり、恒温恒湿槽を有する。温度範囲は-50~200℃で、湿度は温度範囲 50~80℃で 50~98% の湿度範囲で試験が可能な恒温恒湿槽である。試験片形状はφ3mm の円柱試験片、板厚 2mm の板状試験片を用いた。平行部は共に 30mm とし



図 2 低歪速度引張試験機

た。試験片は機械加工により作製し 150°C でなました。本実験では試験温度は室温として、ひずみ速度 $10^{-5}/s$ とした。試験時の試験片の様子を図 3 に示す。

試験片は腐食液（硫酸ナトリウム 0.01Mol/l）に平行部が完全に浸漬するように容器に設置した。試験片表面は #800 で研磨した。機械的な応力腐食割れ評価と同時に電気化学的手法を用いた電位測定を行い、応力腐食割れが発生するメカニズムの検討も同時に行った。

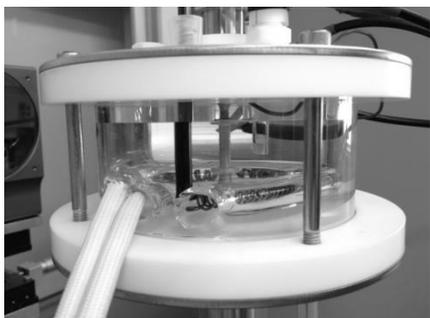


図 3 試験片の様子

4. 実験結果

4.1 電気化学的手法による腐食反応測定

電気化学インピーダンス測定結果の模式図を図 4 に示す。これはナイキストプロットと呼ばれ、横軸に交流抵抗の実数成分 (Z') を、縦軸に交流抵抗の虚数 (負) 成分 ($-Z''$) を描いたものである。

円弧の形状から、測定結果は三つの領域に分けることができる。領域 I は測定に使用する溶液や導線、導線と電極の接触部に起因するもの、領域 II は腐食反応に起因するもの、領域 III はマグネシウム表面の皮膜に起因するものであると考えられる。これらの半円弧は、その直径が大きいほどそれぞれの抵抗成分が大きいことを示している。すなわち、領域 II の半円弧の直径が小さいほど腐食反応が起こり易いといえる。

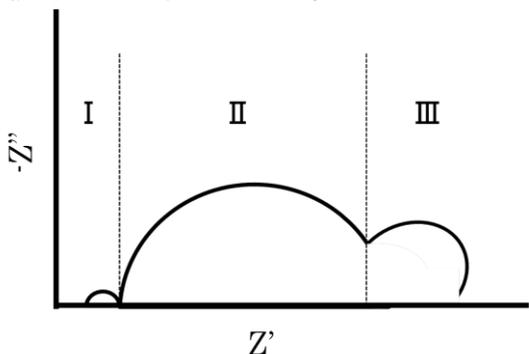


図 4 ナイキストプロット (模式図)

本研究では表面処理を施した AZ31 の腐食特性を評価するため、電気化学インピーダンス測定を行った。陽極酸化処理を行った時の結果を図 5 に示す。なお、陽極酸化処理における電流密度の影響を調べるため $0.2A/dm^2$, $0.5A/dm^2$, $1.0A/dm^2$ の三水準で処理を施した。図 5 より、未処理 (皮膜なし) に比べて、陽極酸化処理を施した方が領域 II の半円弧の直径が大きくなっており、腐食反応が起こりにくくなっていることが分かる。また、電流密

度の違いに着目すると、電流密度が大きい方が腐食反応が起こりにくい傾向を示した。このことから、陽極酸化

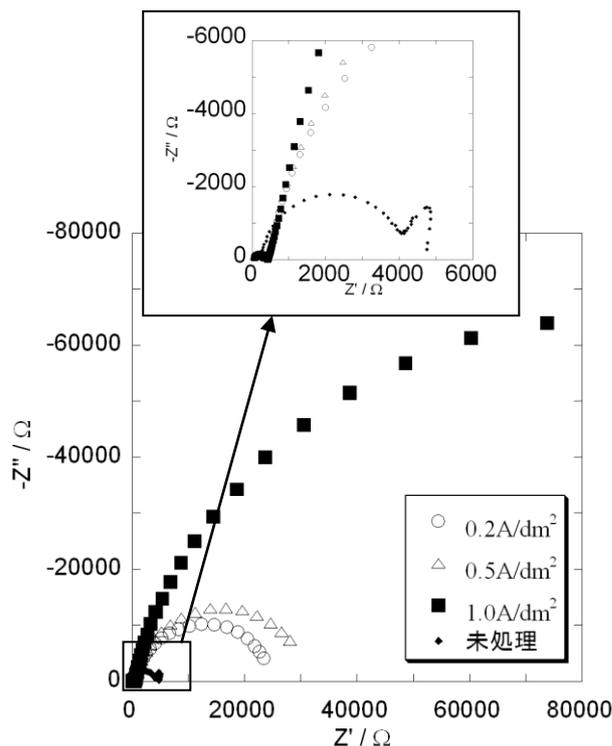


図 5 電気化学インピーダンス測定結果

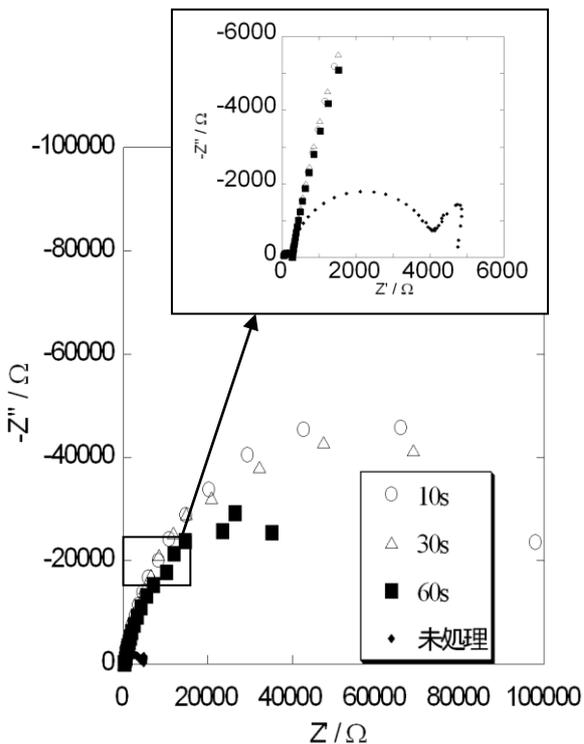


図 6 電気化学インピーダンス測定結果

処理時の電流密度が腐食特性に大きな影響を与えることが示唆された。これは、皮膜の緻密性と密接に関連していると考えられる。

化成処理品の結果を図 6 に示す。なお、化成処理においては、浸漬時間の影響を調べるため 10s, 30s, 60s の三水準で処理を施した。図 6 より、未処理 (皮膜なし)

に比べて、化成処理を施した方が領域Ⅱの半円弧の直径が大きくなっており、腐食反応が起こりにくくなっていることが分かる。また、処理時間の違いに着目すると、処理時間が短い方が腐食反応抵抗が大きい傾向を示した。処理時間と腐食特性の影響については、更なる検討が必要であると考えられる。

陽極酸化処理品、化成処理品、未処理品の腐食反応抵抗をまとめたものを図7に示す。表面処理を施すことにより、未処理品に比べて反応抵抗値が約25から40倍になることが分かった。電流密度や処理時間の最適化を行えば、更に腐食特性が向上するものと考えられる。

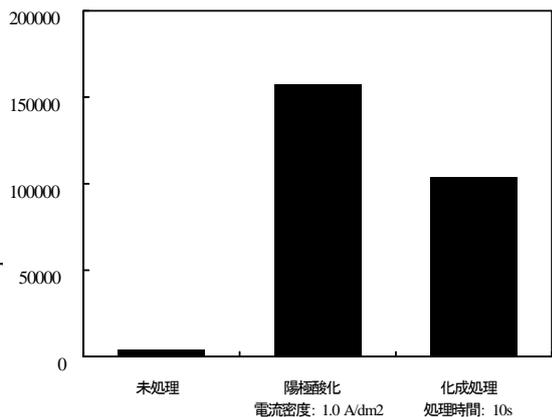


図7 腐食反応抵抗値

今回の硫酸ナトリウムによる腐食試験における腐食生成物を確認するため、腐食試験前後の試験片について X線回折装置 (株式会社リガク製 Smartlab) により測定を行った結果を図8に示す。図8中の●は、水酸化マグ

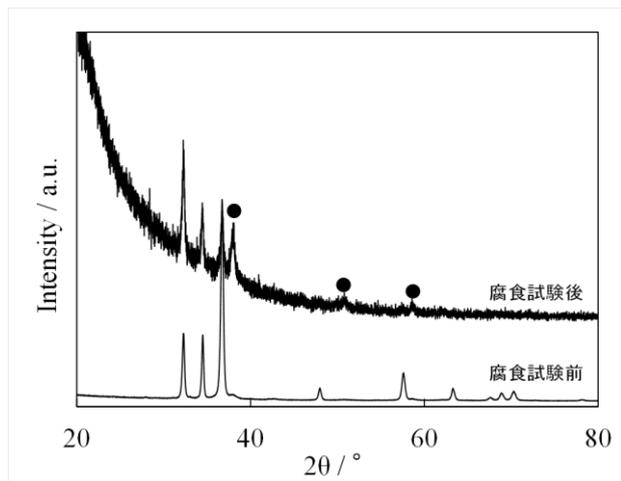


図8 X線回折結果

ネシウムのピーク位置を表している。図8より、腐食試験前はマグネシウム合金のピークしか見られないが、腐食試験後は水酸化マグネシウムに由来するピークが観測された。このことから、本試験における腐食生成物は水酸化マグネシウムであると推察される。

4.2 応力腐食割れ評価

AZ31の低歪速度試験の結果を示す。図9に耐力、破断強度を示す。腐食環境中での耐力はほとんど変化はない。

破断強度については約100MPa (30%以上) 低下した。また、破断強度と耐力はほとんど同じ値を示した。これは、塑性変形することなく破断していることを示しており脆性的な破壊をしている。これは応力腐食割れ現象と同様な破壊形態であり、低歪速度試験により応力腐食割れを評価できることが確認できた。

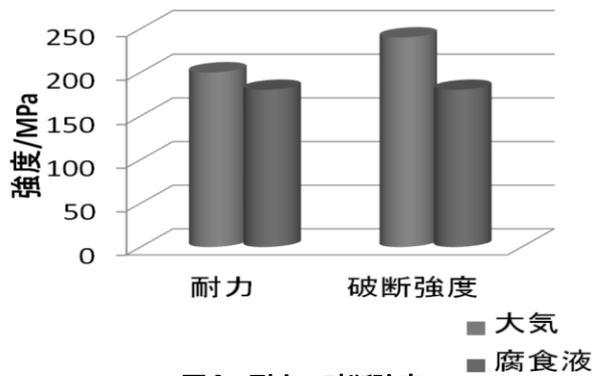


図9 耐力、破断強度

図10に破断伸びの結果を示す。強度試験結果からも推察できるように、腐食環境下ではほとんど伸びが無く、数%で破断 (脆性破壊) した。この現象は腐食破壊の典型的な現象であり、材料が変形しないで破壊するため危険である。材料腐食により破壊の起点が材料表面に発生し、腐食液が破壊面 (割れ、穴等) に侵入し内部まで浸食し破断したと考えられる。

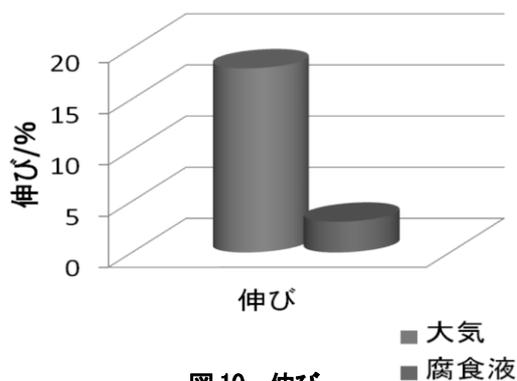


図10 伸び

そこで、破断後の破面観察を行い、破壊の起点を走査型電子顕微鏡で観察した。

図11に大気中での引張試験破断面を、図12に腐食液中での引張試験 (低歪速度試験) 破断面を示す。

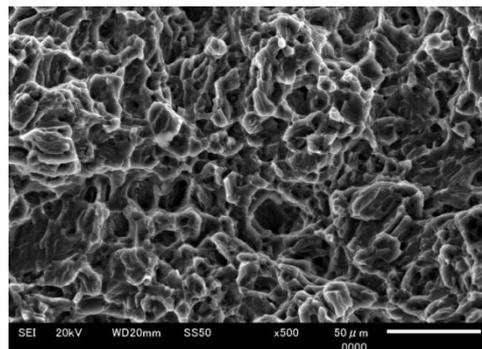


図11 大気中での引張試験破断面

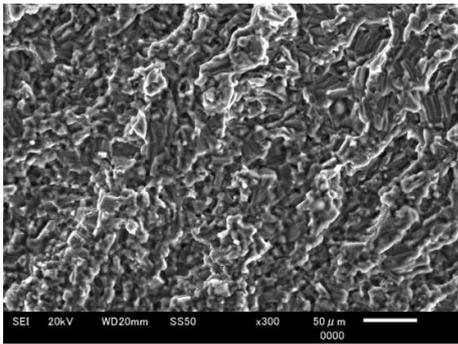


図 12 腐食液中での引張試験（低歪速度試験）破断面

図 11 では破断面写真には無数のディンプルが確認できる。ディンプルは延性破壊するときを観察される特有な形状であり、この破面は延性破壊したことを示す。よって、大気中では延性破壊（塑性変形領域での破壊）していると考えられる。

一方、図 12 に示す腐食環境下での破断面写真では、延性破壊特有のディンプルは観察できない。破断面はガサガサした脆性的な破面をしており脆性破壊したことが推察できる。よって、マグネシウム合金は腐食環境中では脆性的な腐食破壊を起こすことが考えられる。しかも、耐力付近で破壊すりことより、構造材として使用するには十分な表面処理及び塗装が必要と考えられる。

図 13 に腐食液中で低歪速度試験を行い、応力腐食割れを起こした円柱試験片の破断面写真を示す。試験片周辺には数カ所ピット（空孔）が観察され、それらが起点となり破壊が進行したことが観察された。また、破断面中奥部はディンプルが観察され延性破壊したことを示すが、脆性破面が 60%以上である。

破面の円周上に無数に確認できるピットをさらに詳しく観察した結果を図 14 に示す。ピットは大きく腐食されており 100 μm 以上のドーム状の空隙になっている。ここから、内部へ腐食液が侵入し腐食を進めたと考えられる。そこで、ピット部に残る残留物を特定するために EPMA により成分の定性分析を行ったが、何も確認できなかった。マグネシウム合金の腐食は Al-Mn 化合物が起因していることが多いが、今回も試験片表面に露出した Al-Mn 化合物が起因して空孔が発生し腐食が進行したと考えられる。そこで、図 14 に示す空孔に Al-Mn 化合物の残骸がないかを X 線回折で観察した。しかし、Al-Mn 化合物は観察されなかった。空孔は水酸化物が観察され、Al-Mn 化合物の腐食後の残骸ではないかと考えられる。

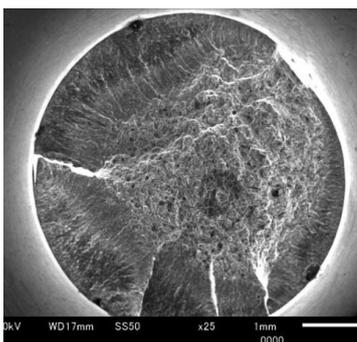


図 13 応力腐食割れ後の試験片破断面

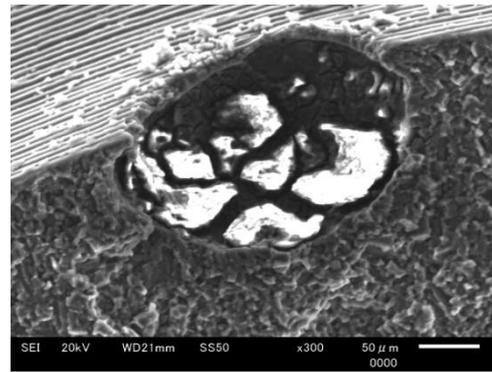


図 14 空孔部表面写真

今後は、空孔部の詳細評価及び歪速度が与える応力割れ現象へ影響について電気化学的手法と組合せ、幅広い温度域（-40～200℃）で評価し、マグネシウム合金に関する腐食減少に関するデータの蓄積を進めたい。

5. 結言

- (1) 陽極酸化処理品は、処理時の電流密度により耐食性に違いが出ることが分かった。
- (2) 陽極酸化・化成処理を施すことで腐食反応抵抗値が約 25 から 40 倍大きくなる傾向が見られた。
- (3) 硫酸ナトリウムを用いた本試験における腐食生成物は水酸化マグネシウムであることが示唆された。
- (4) 腐食環境下では耐力付近で破断し、伸び変形はなく脆性的な破壊を起こす。
- (5) 腐食の起点は材料表面に発生した空孔であり、無数の空孔が連動し低応力で破壊を起こす。