

Al-Mg 合金の熱処理による耐食性向上に関する研究

村上 和美*, 湯浅 幸久*, 前川 明弘*

Improvement of Corrosion Resistance of Al-Mg Alloys by Heat Treatment

by Kazumi MURAKAMI, Yukihiisa YUASA
and Akihiro MAEGAWA

[要旨]

473 Kにおける Al-Mg 合金の時効に伴う耐食性の変化を、主としてサイクリックポルタンメトリーを基本とする孔食電位測定で検討した。その結果、JIS AC7A 相当のシリーズ A に関しては、時効に伴う変化は認められなかった。一方、JIS AC7B 相当のシリーズ B については、ピーク時効状態までは孔食電位が卑にシフトし、過時効状態になると、逆に貴にシフトした。したがって、シリーズ B は時効析出により、ピーク時効状態までは耐食性が低下し、過時効状態になると、逆に耐食性は向上することがわかった。

1. はじめに

Al-Mg 系合金は固溶体硬化および加工硬化で適度の強度をもち、かつ耐食性、形成加工性、溶接性などにも優れているため、幅広い用途をもっている。最近では、輸送機器の軽量化志向に伴う自動車用外板などへの応用が検討され、熱履歴を受ける際の時効硬化挙動に関心がもたれるようになってきている^{(1) - (3)}。塗装焼付けは、おもに 473 K 程度で行われているが、それに伴い、機械的特性および化学的特性などが変化する。これまでに、Al-Zn-Mg 合金について NaCl 溶液中において分極測定などを行い、その結果時効析出に伴い、母相中の固溶元素濃度が変化し、これに対応して表面に形成される酸化皮膜の塩素イオンに対する安定性が増加することが観察されている^{(4) - (10)}。また、Al-Mg 合金に関しても同様な傾向が見いだされている^{(11) - (12)}。しかしこれらの研究は、人工時効であるが、たかだか 453 K (180)程度までの時効であり、焼付け塗装が問題となる 473 K 以上の時効に関しては検討されていない。しかしながら、今後輸送機器の軽量化に伴う Al-Mg 系合金の需要増により、高温での時効に伴う耐食性変

化に関する知見がより必要になってくるものと予想される。そこで、本実験では、473K における Al-Mg 合金の時効に伴う耐食性の変化を、主としてサイクリックポルタンメトリーを基本とする孔食電位測定で検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

試料としては鋳造用の Al-Mg 合金を用いた。シリーズ A は JIS AC7A 相当の組成、シリーズ B は JIS AC7B 相当の組成の Al-Mg 合金である。その化学組成を Table1 に示す。このような化学組成をもつ鋳塊を作製し、493 K にて 86.4ks 均質化処理した。本系合金においては Mg の含有量が 7wt % 以下である場合には

Table 1 Chemical composition of specimens.
(wt%)

	Si	Fe	Ti	Mg
SeriesA	0.10	0.15	0.10	4.50
SeriesB	0.10	0.12	0.12	10.20

析出による時効がないといわれている⁽⁴⁾。したがって、シリーズ A は時効硬化を起こさない非熱処理型の合

* 応用材料グループ

金，シリーズBはMgの含有量が10.20wt%であり，アルミニウムとマグネシウムの金属間化合物 $AlMg_2$ の析出による時効硬化が期待できる合金である．このような組成をもつ2種類の合金を10mm角のブロックに切り出し，試験片として用いた．この試験片を703Kにて6.48ks保持し（溶体化処理），その後水中に焼入れた．焼入れ後ただちに473Kにて所定時間等温時効し，水中に焼入れた．熱処理した試料は273K以下の冷蔵庫に保存し，適宜試験に供した．なお，試料名はシリーズ，時効時間（時間単位）をそれぞれ表している．

2.2 実験手順

これら熱処理を施された各試料について，ピッカース硬さ測定，X線回折およびサイクリックボルタメトリー法による孔食電位の測定を行った．ピッカース硬さ測定は，ピッカース硬さ試験機（明石製作所製MVK-D）を用いた．X線回折は，X線回折装置（Philps社製-PW3050）を用い，CuK α で2 θ を35°~45°までステップ角0.020°で測定を行い，2ストリップ処理したのち，汎用計算ソフト（Microsoft社Excel）を用いてグラフ化し，出力した．孔食電位の測定は，時効材の裏面にリード線を接続してエポキシ樹脂中に埋め込み，研磨したのち作用電極とし，白金を対極，銀塩化銀電極（ $Ag/AgCl/3.03kmol \cdot m^{-3}KCl$ 以下電位はこの参照極を基準として記述される）を参照電極として，これら3つの極を $0.6kmol \cdot m^{-3}NaCl$ 溶液（303K）中に浸漬してセルを構成した．そしてこれら3つの極の端子をポテンショスタット（北斗電工製HA-501G）に接続した．関数発生器（北斗電工製HB-105）を用いて電位を掃引し，電位および電流は GPIB を介してパーソナルコンピュータに取り込み，計算ソフト（北斗電工製HZ-1A）を用いて，電流軸を対数目盛とする電流密度電位曲線を作製し，孔食電位の測定を行った．サイクリックボルタモグラムはいずれもアルゴンにより600s脱気したのち，試料表面を清浄にするため，自然浸漬電位から水素発生電位である-1.65Vまで，カソード方向に掃引しその電位で180s間保持したのち，-0.5Vまでアノード方向に掃引した．なお，掃引速度は $0.05V \cdot s^{-1}$ で行った．

3. 実験結果および考察

3.1 時効曲線

Fig.1に，時効処理に伴う試料の硬さの時間に対する変化を示した．縦軸にはピッカース硬さ，横軸には

時効時間の対数がとってある．シリーズAには，大きな変化は認められなかった．これはすでに述べたように，シリーズAの合金がマグネシウム含有量が低いために，時効硬化を起こさないことを裏づけている．

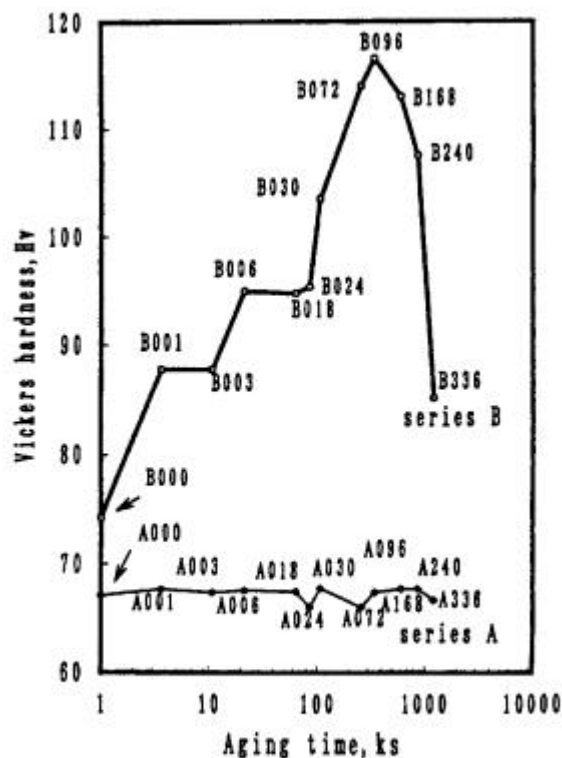


Fig. 1 Vickers hardness and aging time for Al-Mg alloys.

一方，シリーズBは，時効の進行とともに，ピッカース硬さはしだいに上昇し，B096において最大値を示した．さらに時効を続けると，硬さが低下することが認められた．最大硬さを示すB096は，ピーク時効に相当し，B168以降の試料は，過時効に相当しているものと考えられる¹³⁾．なお，A000，B000は，それぞれシリーズA，Bに関して，溶体化直後の試料の硬さを測定した結果である．

3.2 X線回折結果

3.1に示された時効挙動をもつ各試料について，X線回折を行った．シリーズAのX線回折結果をFig.2に，シリーズBのX線回折結果をFig.3にそれぞれ示す．それぞれの図に現れるピークは，アルミニウムのものであり，(111)，(200)面のピークが確認された．シリーズAは溶体化状態からピークは，しだいに強度が強くなり，鋭くなったが，そのピーク位置には大きな変化が認められなかった．一方，シリーズBのFig.3においても認められたピークは，シリーズ

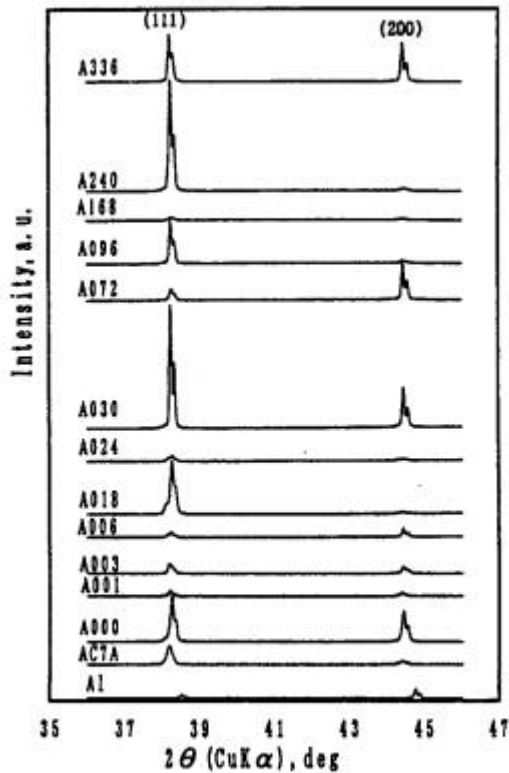


Fig. 2 XRD results of Al-Mg alloys (Series A).

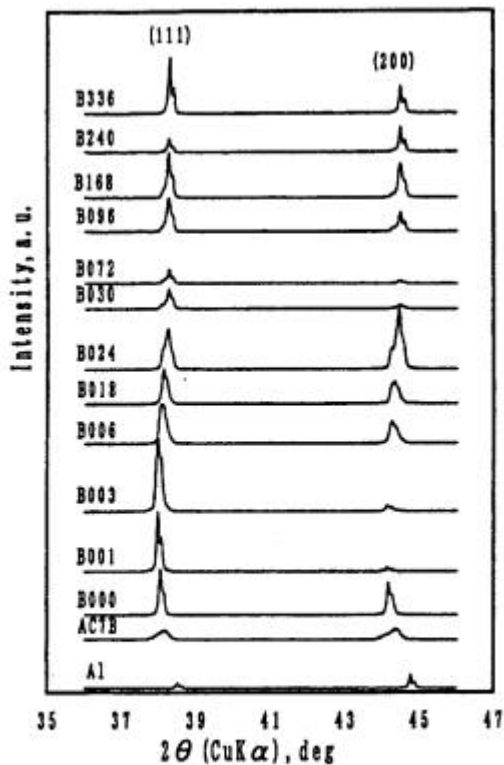


Fig. 3 XRD results of Al-Mg alloys (Series B).

Aと同様にアルミニウムの(111)面,(200)面のピークが認められた. Fig.2 と大きく異なるのは, 時効に伴い,(111)面のピーク, および(200)面のピークが, 共に高角度側にシフトしていることである. これは時効に伴い, 格子面間隔がわずかに変化することを示している. シリーズAについては, このような変化が認められなかったことから, これはアルミニウムマトリックス原子とサイズの異なる溶質原子の移動, GP ゾーンの生成, 第二相の析出により, マトリックスの格子間隔に若干の変化が認められることに対応しているものと考えられる. これらの変化はほぼ B096まで続いていることが認められる¹⁴⁾. B096はピーク時効材で, それ以降の試料は過時効材に相当する. 過時効状態になると, 析出物と母相との整合性がなくなるため, 格子の歪みが起こらなくなり, ピークのシフトは緩和されるものと考えられる.

3.3 孔食電位測定

シリーズAについて, 時効時間の異なる各試料のサイクリックボルタモグラムを測定した結果を Fig.4 に示す. 縦軸は電流密度が対数でとっており, 横軸は電位である. いずれも, アルミニウム合金の特徴的なサイクリックボルタモグラムを示した. 尚, -0.9V 付近にある自然浸漬電位から, -1.65V までカソード分極

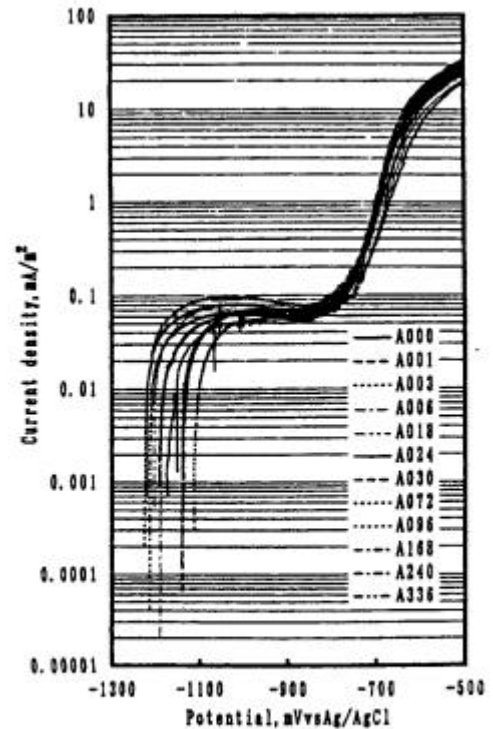


Fig. 4 Cyclic voltammogram of Al-Mg alloys in $0.6\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaCl}$ solution (Series A).

を行ったが、このカソード曲線は省略されている。水素が盛んに発生している-1.65V からアノード方向に掃引すると、しだいに水素発生は起こらなくなり、これに対応してカソード電流値は減少した。-1.3V 付近における水素発生の終了に伴い、カソード電流値が減少し、その後不働態化が起こることにより、わずかなアノード電流値一定の領域が続いた。そして、-0.9V 付近において孔食の発生により、電流の急激な増加が認められた。孔食は不働態が塩化物イオンにより破壊されることにより発生し、それは電流が急激に立ち上がる電位に対応している。この電位は孔食電位と呼ばれる。孔食電位は不働態皮膜の塩化物イオンに対する抵抗性を示す一つの指標となり、貴であればあるほど、耐食性（耐孔食性）は大きくなる。この孔食電位の時効に伴う変化をまとめたものを Fig.5 に示す。シリー

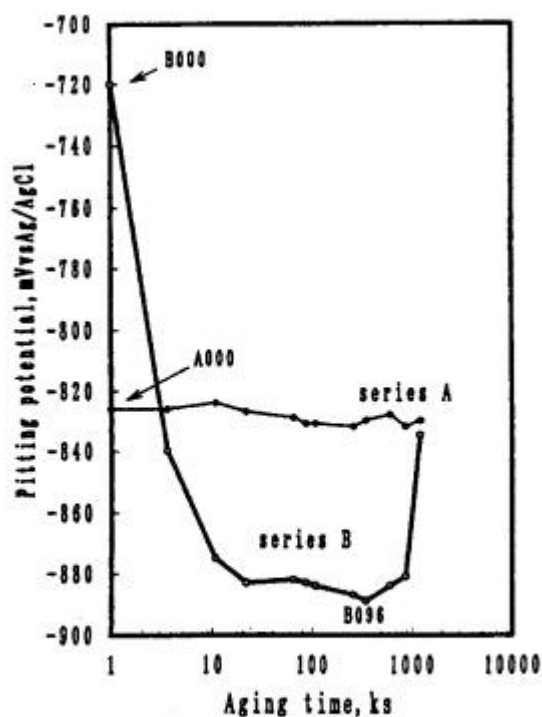


Fig. 5 Pitting potentials and ageing time for Al-Mg alloys.

ズAの孔食電位には、大きな変化は認められなかった。一方、シリーズBは、時効の進行とともに孔食電位は卑な方向にシフトし、ほぼピーク時効状態で極小値をとり、その後過時効状態になると孔食電位は再び貴な方向にシフトした。すでに述べたように、孔食電位は貴なほうが耐食性は良好であるため、ピーク時効状態までは耐食性は低下し、過時効状態になると、耐食性は若干改善される。このような時効に伴うシリーズB

の孔食電位の変化は次の理由によるものと考えられる。すなわち、溶体化状態では、すべての合金成分がアルミニウムマトリックス中に一様に固溶している。時効が進むと、GPゾーンや中間析出相 $AlMg_2$ の析出により、X線回折の結果にも示されているように、格子が歪み、結晶がエネルギー的に不安定になり、化学的に活性となる。これに加えて、電気化学的に卑な析出物 $AlMg_2$ は粒界近傍に析出し、その結果粒界部が溶解しやすくなる。これらの効果により、時効進行とともにピーク時効状態までは、耐孔食性が低下し、孔食電位は卑な方向へ変化するものと考えられる。過時効状態になると、析出相は母相と整合性を失い、その結果、格子の歪みがなくなり、それに伴い、化学的な不安定性は緩和される。さらに、析出は粒内部にもより多く起こるようになり、そのため析出相に対して相対的に面積率の大きなマトリックスのアルミニウム純度は、かえって析出によるマグネシウム量の減少により増加する。この二つの効果があいまって、過時効状態になると、しだいに孔食電位は貴な方向へシフトし、耐食性は向上するものと考えられる。

4. まとめ

473KにおけるAl-Mg合金の時効に伴う $0.6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ NaCl}$ 溶液中における耐食性の変化を、主としてサイクリックポルタンメトリーを基本とする孔食電位測定で検討し、X線回折、硬度測定の結果と比較検討することにより次の結果を得た。

(1) 時効に伴い、シリーズAのビッカース硬度は変化しなかったが、シリーズBについては、ピーク時効状態、過時効状態が認められた。

(2) シリーズAにおいては、時効によりX線回折パターンピーク位置に関して変化は認められなかった。一方、シリーズBについては、時効に伴いピーク位置が高角度側にしだいにシフトした。

(3) 孔食電位はシリーズAに関しては、時効に伴う変化は認められなかった。シリーズBについては、ピーク時効状態までは孔食電位が卑にシフトし、過時効状態になると、逆に貴にシフトした。

(4) このことから、シリーズBは時効析出により、ピーク時効状態までは耐食性が低下し、過時効状態になると、逆に耐食性は向上することがわかった。

(5) ピーク時効状態までの耐食性の低下は、粒界析出物量の増大および析出に伴う格子の歪みによるものと考えられる。

参考文献

- 1) 内田秀俊, 吉田秀雄: 軽金属学会第 86 回春期大会講演概要集, p47 (1994)
- 2) 橋本夏子, 佐賀 誠, 菊池正夫, 植森龍治, 丸山直紀: 軽金属学会第 86 回春期大会講演概要集, p45 (1994)
- 3) 藤田 毅, 長谷川浩平, 新倉正和, 三田尾真司: 軽金属学会第 86 回春期大会講演概要集, p45 (1994)
- 4) 神尾彰彦: アルミニウムらの組成と性質, 軽合金学会, p265 (1991)
- 5) 兼松秀行, 興戸正純, 沖 猛雄: 軽金属, 36, p255 (1986).
- 6) 井上哲雄, 藤田武雄, 沖 猛雄: 軽金属, 34, p289 (1984)
- 7) 兼松秀行, 井上哲雄, 興戸正純, 沖 猛雄: 軽金属, 34, p811 (1987)
- 8) 井上哲雄, 藤田武雄, 沖 猛雄: 軽金属, 37, p736 (1987)
- 9) 井上哲雄, 沖 猛雄: 熱処理, 34, p110 (1994)
- 10) 兼松秀行: 名古屋大学学位論文, p50 (1989)
- 11) 兼松秀行, 井上哲雄, 国枝義彦, 沖 猛雄: 第 90 回表面技術協会講演大会講演要旨集, p77 (1994)
- 12) 兼松秀行, 井上哲雄, 国枝義彦, 沖 猛雄: 熱処理, 37, p88 (1997)
- 13) 村上和美, 兼松秀行, 国枝義彦, 沖 猛雄: 第 97 回表面技術協会講演大会講演要旨集, p63 (1997)
- 14) 村上和美, 兼松秀行, 国枝義彦, 沖 猛雄: 熱処理, 38, p230 (1998)