

Corrosion Properties of ZK60 Alloys Processed by Equal Channel Angular Pressing

Masashige MAJIMA*, Motohiro YUASA**, Hiroyuki MIYAMOTO***

(Received January 8, 2020)

Corrosion properties of Mg–5.5mass%Zn–0.6mass%Zr (ZK60) alloys processed by equal channel angular pressing (ECAP) was investigated using immersion tests and potentiodynamic polarization measurements in 5 mass% NaCl aqueous solution. The corrosion rates of ECAPed ZK60 alloys increased by increasing number of ECAP passes. The result of potentiodynamic polarization curves showed that cathodic reaction was activated, and a passive film formed during immersion tests was weakened, by increasing ECAP passes. The increased corrosion rate can be due to increasing intermetallic compounds and dislocation density during ECAP process. After heat treatment at 573 K for 1.5 h, the corrosion rates of ECAPed ZK60 alloys were significantly reduced. This is because the heat treatment decreased dislocation density, leading to the improvement of the passive film.

Key words : magnesium alloys, corrosion, microstructure, sever plastic deformation

キーワード : マグネシウム合金, 腐食, 組織, 強ひずみ加工

ECAP 加工に供した ZK60 マグネシウム合金の腐食特性

馬島 正成, 湯浅 元仁, 宮本 博之

1. 緒言

マグネシウム合金は、実用金属材料中で最も低密度であり、優れた比強度および比剛性、金属特有の易リサイクル性を有することから、軽量構造材料として各種輸送機器メーカー、家電メーカーから注目を集めている。しかしながら、鉄鋼材料やアルミニウム合金に比べて腐食しやすいことが問題となり、マグネシウム合金の輸送機器への適用は、内装用小型部品にとどまっているのが現状である。マグネシウム合金の耐食性を向上させるためには、その腐食

メカニズムを明らかにすることが不可欠であるが、その腐食メカニズムはいまだに明らかになっていない点が多い^{1,2)}。

近年、強ひずみ加工法の一つである Equal Channel Angular Pressing (ECAP) 法を用いることで、純マグネシウムの耐食性が向上したことが報告された^{3,4)}。これは、ECAP による結晶粒微細化により腐食反応時に生成される不動態皮膜が母材と密着しやすくなることに起因すると考察されている。その一方で、汎用マグネシウム合金の一つである AZ31 合

*Graduate school of Science and Engineering, Doshisha University, Kyoto

**Faculty of Science and Engineering, Doshisha University, Kyoto

Telephone: +81-774-65-7078, FAX: +81-774-65-6801, E-mail: myuasa@mail.doshisha.ac.jp

***Faculty of Science and Engineering, Doshisha University, Kyoto

Telephone: +81-774-65-6406, FAX: +81-774-65-6801, E-mail: hmiyamot@mail.doshisha.ac.jp

金は、ECAP 加工により導入される大量の転位により耐食性が劣化することが報告された⁵⁾。このように ECAP 加工が、マグネシウム合金の耐食性に及ぼす影響はよくわかっていないのが現状である。そこで、本研究では、高強度展伸用材料として知られる Mg-5.5mass%Zn-0.6mass%Zr (ZK60) 合金を対象とし、ECAP 加工がその耐食性に及ぼす影響を明らかにする目的で研究を行った。

2. 実験方法

本研究では、ZK60 合金の押出材を供試材とした。その化学組成を Table 1 に示す。本合金は、マグネシウム母相中に金属間化合物が微細析出する析出強化型と呼ばれるマグネシウム合金であり、この析出物は、マグネシウム合金の耐食性に影響する組織因子の一つである。そこで、ECAP 加工前に、金属間化合物を溶け込ませる溶体化処理(Solution Treatment : ST)を 693K, 24h の条件で行った。ECAP 加工は、Fig. 1 に示す屈曲部が $\phi = 110^\circ$ の金型を用い、押し出し速度を 2 mm/min, 押し出し温度を 523 K として行った。本研究では、ECAP 加工ルートとして試験片を各パスごとに 90° 回転させるルート Bc とし、ECAP 加工を最大で 4 パス行った(Fig.1)。以下、ST を行った ZK60 合金を ST-0 パス材、ECAP 加工を行った ZK60 をそのパス回数に応じて ST-1 パス材、ST-2 パス材、ST-4 パス材と呼ぶ。また、ECAP 加工により導入される転位が耐食性に与える影響を調査するため、ECAP 加工後の試験片に熱処理を行った。電気炉を用いて 573K で 1.5 h 加熱後、室温になるまで炉冷を行った。以下、熱処理を行った試験片を ST-ECAP-HT 材と呼ぶ。各試験片の組織を観察するため走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, 以下 SEM) , 電子線後方散乱回折(Electron Backscattering Diffraction, 以下 EBSD)を用いて観察を行った。

Table 1. Chemical composition of ZK60 alloys (mass%).

Zn	Zr	Cu	Ni	Mg
5.5	0.60	0.03	0.005	Bal.

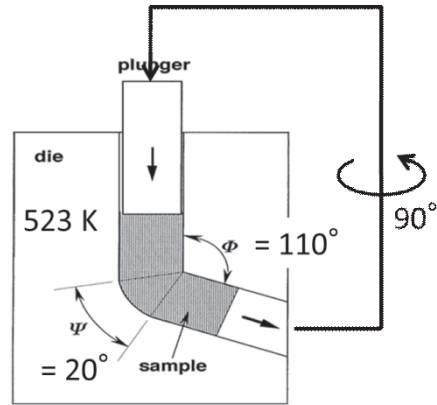


Fig. 1. Schematic illustration of ECAP die and ECAP process.

耐食性の評価は、JIS H0541 に準拠した塩水浸漬試験により行った。腐食液は、水酸化マグネシウムにより pH を 10-11 に調整した 5mass%NaCl 溶液を用い、溶液温度 308 K とした。各試験片を機械加工により $\phi 10 \times 20$ mm の円柱状に切り出し、SiC 研磨紙を用いて #240~#2000 まで湿式研磨した後、上記の溶液に試験時間を 72 h 浸漬した。浸漬試験後 10mass%クロム酸溶液を用いて、腐食性生物を除去した上で、試験前後の質量損失から腐食速度を算出した。

また、各試験片の電気化学特性を評価するため、5mass%NaCl 溶液中で分極曲線を測定した。本測定では、作用極を ZK60 合金試験片、正極を白金電極、参照極を Ag/AgCl 電極とし、試験片を 5mass%NaCl 溶液に 1 時間浸漬した後に測定を行った。電位掃引速度は 0.1 mV/s とした。

3. 結果

Fig.2 に各試験片の SEM 写真を示す。Fig.2(a)より、溶体化処理によってほとんどの金属間化合物が固溶していたことが確認できた。ECAP 加工を行った試験片では金属間化合物が確認でき、その数密度やサイズはパス数の増加に伴って増加した。これらの金属間化合物は、ECAP 加工中の動的析出により生じたものと考えられる。また、同じパス数の ST-ECAP 材と ST-ECAP-HT 材を比較すると、金属間化合物の分布やサイズに大きな変化は見られなかった。

Fig.3 に EBSD 法により得られた各試験片の結晶粒

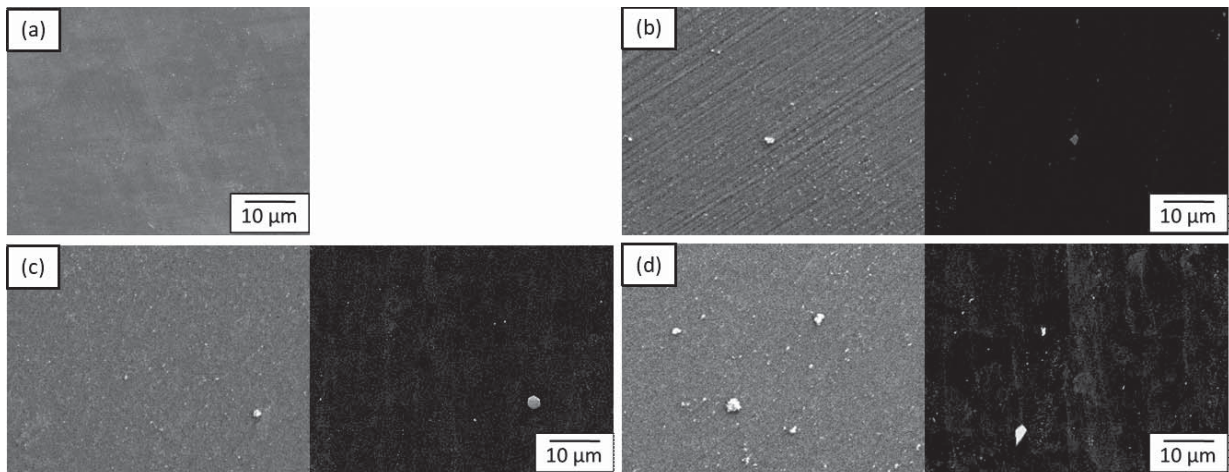


Fig. 2. SEM images of ST-ECAP(left) and ST-ECAP-HT(right) specimens : (a)0pass (no-ECAPed), (b)1pass, (c)2pass, (d)4pass.

マップを示す。0パスから1パスで結晶粒が大きく微細化されたことがわかる。その一方で、1パス以降の ECAP 加工を行っても結晶粒径はほとんど微細化しなかった。また、同じパス数の ST-ECAP 材と ST-ECAP-HT 材を比較すると、結晶粒径に差は見られず、熱処理による結晶粒の粗大化はほとんどおこっていないことが確認できた。

塩水浸漬試験から算出した腐食速度を Fig.4 に示す。ST-ECAP 材においては、ST-0 パス材の腐食速度が最も低く、ECAP 加工のパス回数が増加するにしたがって腐食速度が増加した。また、ST-ECAP-HT 材においても、ECAP 加工のパス回数の増加にともな

って腐食速度が増加する傾向は同じであった。すなわち、本研究において、ECAP 加工により耐食性は劣化したと言える。しかしながら、同じパス回数の ST-ECAP 材と ST-ECAP-HT 材を比較すると、ST-ECAP-HT 材の腐食速度は、すべてのパス回数で ST-ECAP 材よりも低かった。減少率が最も大きかった 4 パス材においては、腐食速度が約 55%低下したことが確認でき、加工後の熱処理により耐食性が向上したことが確認できた。

Fig.5 に各試験片の分極曲線を示す。Fig.5 (a)より、ST-ECAP 材では、電位が $-1.5\text{ V} \sim -1.7\text{ V}$ 付近のカソード曲線において、ECAP 加工のパス回数の増加に

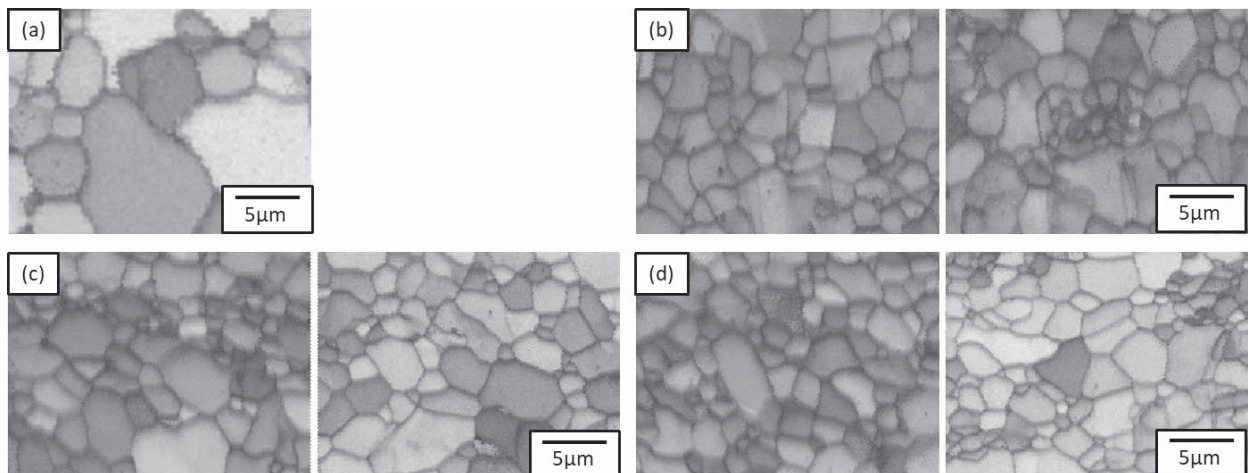


Fig. 3. Image quality maps of ST-ECAP (left) and ST-ECAP-HT (right) specimens observed by EBSD method: (a)0pass (no-ECAPed), (b)1pass, (c)2pass, (d)4pass.

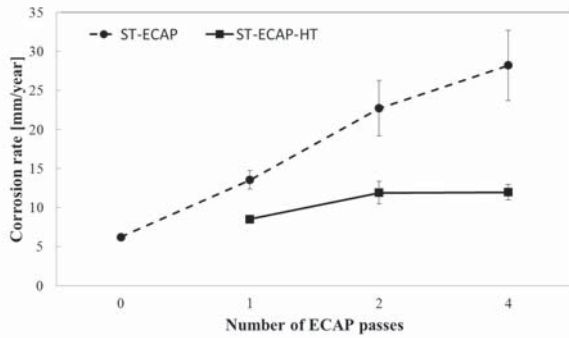


Fig. 4. Corrosion rate of ST-ECAP and ST-ECAP-HT specimens measured from immersion tests in 5mass% NaCl solution.

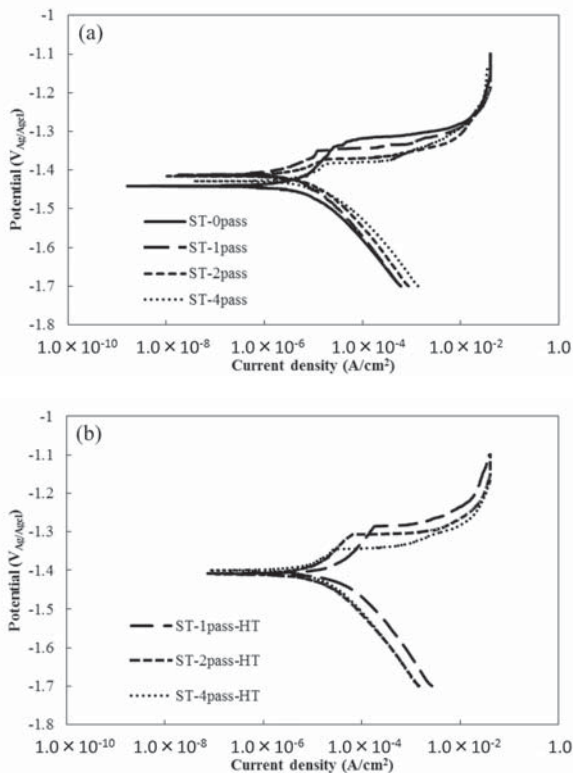


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of (a) ST-ECAP, (b) ST-ECAP-HT specimens in 5% NaCl solution.

に伴い、同一電位での電流密度が増加している。このことから、局部電池の形成が促進されているとわかる^{1,6)}。また、電位が $-1.4\text{ V} \sim -1.1\text{ V}$ 付近のアノード曲線において、ECAP 加工のパス回数の増加に伴い、同一電位での電流密度が増加していることから、マグネシウム母相の溶解が促進されていることがわかる。次に、Fig.5(a)と Fig.5 (b)を比較すると、ST-ECAP

材に比べて ST-ECAP-HT 材のアノード曲線の電流密度が大きく下がっていることが確認できた。すなわち、Fig.4 において熱処理により腐食速度が減少した理由として、マグネシウム母相の溶解が抑制されたことを挙げることができる。

4. 考察

一般的に、マグネシウム合金の金属間化合物は、マグネシウム母相(α -Mg 相)よりも貴であり、金属間化合物をカソード相、 α -Mg 相をアノード相とする局部電池により腐食を促進する働きがある事が知られている⁷⁻⁹⁾。また、カソード相の面積が大きいほど、局部電池の効果は大きくなるという報告もある。すなわち、金属間化合物の分布やサイズが大きくなるほど、局部電池による腐食は促進されると言える。本研究で、ECAP 加工のパス回数の増加に伴って、ST-ECAP 材の耐食性が劣化した原因として、溶体化処理でマグネシウム母相中に固溶していた金属間化合物が、ECAP 加工により析出し、さらにそのサイズが粗大化したことによって局部電池の効果が大きくなり、腐食を促進したと考えられる。これは、Fig.5 の ECAP パス数の増加に伴ってカソード曲線の電流密度が増加したことから示唆される。また、Fig.2 より熱処理を行っても、金属間化合物のサイズや分布に大きな変化は見られなかったため、熱処理により耐食性が向上した原因としては金属間化合物の局部電池の影響は小さいといえる。

ECAP 加工などの強ひずみ加工は、結晶粒を微細化するために広く使用されている方法である。この結晶粒微細化がマグネシウムの耐食性に大きく影響を与えることが報告されている^{3,10)}。Fig.6 に ST-ECAP 材の結晶粒径と腐食速度の関係を示す。ST-0 パス材は粒径が $8.8\ \mu\text{m}$ であり、ST-1 パス材でその粒径が $2.5\ \mu\text{m}$ まで微細化し、腐食速度も増加していた。しかしながら、ST-1 パス材から ST-4 パス材はほぼ同等の結晶粒径を有しているにもかかわらず、腐食速度は増加し続けた。このことから、本研究において結晶粒径が ZK60 合金の耐食性に与える影響は小さいことが示唆された。また、Fig.3 から ST-ECAP 材と ST-ECAP-HT 材の結晶粒径に大きな差

はなく 熱処理により耐食性が向上した原因でもないことがわかる。

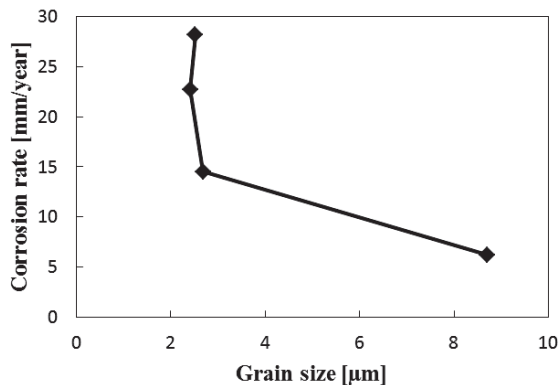


Fig. 6. Relationship between grain size and corrosion rate in ST-ECAP specimens.

分極曲線測定後の各試験片の断面の SEM 画像を Fig.7 に示す. ST-ECAP 材, ST-ECAP-HT 材ともに ECAP 加工のパス回数の増加に伴い表面に形成される腐食生成物が薄くなっていた. さらに, ST-ECAP 材と ST-ECAP-HT 材を比較すると, ST-ECAP-HT 材の腐食生成物の方が厚く, 不動態被膜としての保護性能が高いことがわかる. これは, 塩水浸漬試験により得られた, ECAP 加工により耐食性が劣化し, 熱処理により耐食性が改善された結果と一致しており, ZK60 の耐食性には被膜の性能が大きく関わっていることがわかった. すなわち, 熱処理により転位が削

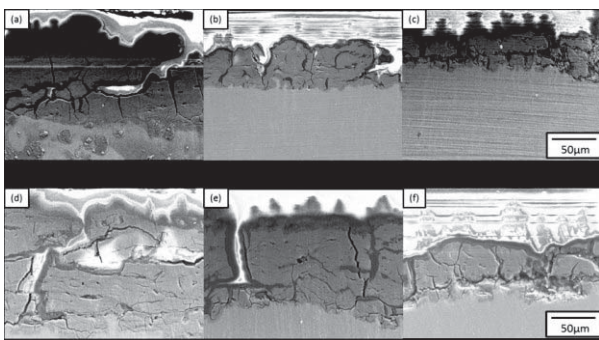


Fig. 7. SEM images of the cross-section morphology of corrosion product on (a) ST-1pass, (b) ST-2pass, (c) ST-4pass, (d) ST-1pass-HT, (e) ST-2pass-HT, (f) ST-4pass-HT specimens after measurement of potentiodynamic polarization in 5mass% NaCl solution.

減され, その結果不動態被膜の性能が向上したことにより, 耐食性の向上につながったことが示唆された¹¹⁾.

5. 結言

ZK60 マグネシウム合金に対して, ECAP 加工が腐食特性に及ぼす影響を評価することを目的に ECAP 加工, 熱処理を行った各試験片に対し, 組織観察, 腐食特性の評価を行った. その結果, 以下の知見を得た.

- (1) ECAP 加工のパス回数の増加に伴い, ZK60 合金の耐食性は劣化した. しかし, ECAP 加工後に熱処理を施すことで耐食性が大きく改善した.
- (2) 分極曲線の結果から ECAP 加工により耐食性が劣化した原因として, ECAP 加工中に析出する金属間化合物, ECAP 加工により導入される大量の転位の二つが考えられる.
- (3) 分極曲線後の被膜観察の結果, ECAP 加工パスの増加に伴い, 腐食生成物の厚さが減少していることがわかった. また, 熱処理に供した試験片は, ECAP 加工のままよりも腐食生成物の厚さが大きかった. すなわち, 熱処理による転位の減少が不動態被膜の性能を向上させ, 耐食性を向上させたことが示唆される.

本研究は, 2016 年度同志社大学ハリス理化学研究所助成金によって行った. ここに記して謝意を表す.

参考文献

- 1) G. Song and A. Atrens, "Corrosion Mechanisms of Magnesium Alloys", *Advanced Engineering Materials*, **1**[1], 11-33 (1999).
- 2) G. Song and A. Atrens, "Understanding Magnesium Corrosion—A Framework for Improved Alloy Performance", *Advanced Engineering Materials*, **5**[12], 837-858 (2003).
- 3) N. Birbilis, K. D. Ralston, S. Virtanen, H. L. Fraser and C. H. J. Davies, "Grain Character Influences on Corrosion of ECAPed Pure Magnesium", *Corrosion Engineering, Science and Technology*, **45**[3], 224-230 (2010).
- 4) C. Hoog, N. Birbilis, Y. Estrin, "Corrosion of Pure Mg as a Function of Grain Size and Processing Route",

- Advanced Engineering Materials*, **10**[6], 579-582 (2008).
- 5) G.B. Hamu, D. Eliezer and L. Wagner, "The Relation between Severe Plastic Deformation Microstructure and Corrosion Behavior of AZ31 Magnesium Alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, **468**[1-2], 222-229 (2009).
 - 6) G. Song, A. Atrens, X. Wu and B. Zhang, "Corrosion Behavior of AZ21, AZ501 and AZ91 in Sodium Chloride", *Corrosion Science*, **40**[10], 1769-1791 (1998).
 - 7) G. Song, A. Atrens and M. Dargusch, "Influence of Microstructure on the Corrosion of Diecast AZ91D", *Corrosion Science*, **41**[2], 249-273 (1998).
 - 8) G. Song, A.L. Bowles and D.H. StJohn, "Corrosion Resistance of Aged Die Cast Magnesium Alloy AZ91D", *Materials Science and Engineering A*, **366**[1], 74-86 (2004).
 - 9) M.C. Zhao, M. Liu, G.L. Song and A. Atrens, "Influence of Homogenization Annealing of AZ91 on Mechanical Properties and Corrosion Behavior", *Advanced Engineering Materials*, **10**[1-2], 93-103 (2008).
 - 10) G.R. Argade, S.K. Panigrahi and R.S. Mishra, "Effects of Grain Size on the Corrosion Resistance of Wrought Magnesium Alloys Containing Neodymium", *Corrosion Science*, **58**, 145-151 (2012).
 - 11) X. Li, J. Jiang, Y. Zhao, A. Ma, D. Wen and Y. Zhu, "Effect of Equal-Channel Angular Pressing and Aging on Corrosion Behavior of ZK60 Mg Alloy", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **25**[12], 3909-3920 (2015).