

アルミニウム合金上に形成される酸化皮膜の構造解析と形成機構

北海道大学・エネルギー変換マテリアル研究センター・山内 啓

北海道大学・エネルギー変換マテリアル研究センター・黒川一哉
東北大学・金属材料研究所・塗溶、東北大学・金属材料研究所・後藤孝

1. はじめに

アルミニウムの製造プロセスにおいて、様々な雰囲気・温度・保持時間で焼鈍や熱間圧延等が行われている。そして、このようなプロセスで形成される酸化皮膜の性状および構造によって、その後のプロセスに悪影響を及ぼすことが知られている。アルミニウム合金は様々な特性を発現させるために種々の合金元素が添加されており、例えば、Mg は添加することで適度な強度を示す他、形成加工性・溶接性にも優れている。しかしながら、Al-Mg 合金は製造工程において黒皮と呼ばれる厚い酸化皮膜が形成されると、その後の工程に不具合をもたらしてしまう。また、Al-Mg 合金に形成される酸化皮膜の構造・性質が酸化条件によってどのように変化するか、や酸化皮膜の形成メカニズムについては明確になっていないのが現状である。そこで、本年度は、二元系 Al-Mg 合金に形成される酸化皮膜構造を時間的遷移に注目し、皮膜構造を詳細に調べ、その形成メカニズムを明らかにすることを目的とした。

2. 研究経過

1mass%、3mass%、5mass%Mg 合金から約 $15 \times 15 \times 2 \text{mm}^3$ の試料を切り出し、湿式研磨・バフ研磨を行って鏡面に仕上げた。さらに、アセトン中で超音波洗浄を行って脱脂した後に酸化試験に供した。酸化条件は、温度 573-873K、雰囲気 (N_2 -20% O_2)-0or 6.9% H_2O 雰囲気、時間を 6 時間とした。酸化後に、形成された酸化皮膜の観察・分析・同定には、電解放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)、オージェ分光分析 (AES)、薄膜 X 線回折、X 線マイクロアナライザー (EPMA) を用いた。

3. 研究成果

酸化前の Al-Mg 合金は、 Al_2O_3 からなる不動態皮膜に覆われているが、短時間酸化から MgO 皮膜が形成されることがわかった。したがって、初期の酸化は Mg の外方拡散によって進行しているといえる。その際、Mg 濃度や水蒸気濃度の増加にともなって、酸化皮膜は厚く成長し、酸化が促進されることがわかった。また、酸化時間の増加につれて、乾燥大気雰囲気および水蒸気含有雰囲気いずれにおいても、平滑な MgO 皮膜から非常に多孔質な MgO 酸化皮膜へ遷移することが明らかとなった (Fig 参照)。その際、水蒸気の存在により平滑な MgO 皮膜から多孔質な MgO 皮膜への遷移時間は増加し、水蒸気は多孔質な MgO 皮膜やノジュール形成を抑制することが明らかとなった。これは、水蒸気によって MgO より安定に存在する Mg 水酸化物を形成するためと考えられるが、その裏付けはまだ取れていないので今後の検討課題である。

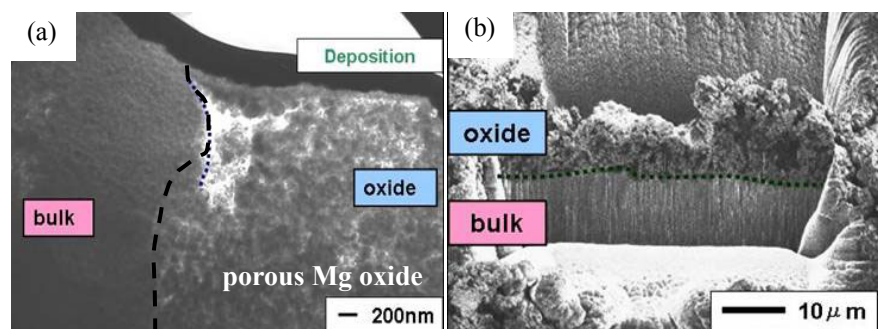


Figure TEM (a) and SEM (b) micrographs of the cross-sectional Al-5%Mg alloys oxidized at 73 K for 86.4 ks in (N_2 -20% O_2)-19.7% H_2O (a) and dry N_2 -20% O_2 (b) atmospheres.

4. まとめ

本研究では、Al-Mg 合金に形成された酸化皮膜構造について調べ、その形成メカニズムについて検討した。以下に得られた結果を示す。

1. 酸化前は不動態アルミナ皮膜が形成されているが、酸化初期から層状の MgO 皮膜が形成される。その際、Mg 濃度や水蒸気濃度の増加により、酸化皮膜は厚く成長する。
2. 酸化が進行するにつれ、平滑な MgO 皮膜は厚く成長する。その後、局部的に MgO 皮膜/素地界面に多孔質な MgO が形成して、試料表面に拡がり、全面が多孔質な MgO 皮膜で覆われる。
3. 水蒸気の存在および Mg 濃度の減少により、多孔質な MgO 皮膜への遷移を抑制できる。

以上の結果をふまえて、詳細なメカニズムを構築するとともに、研究の一部を論文として投稿する予定である。