

大気中および純水中におけるマグネシウム合金の疲労挙動に及ぼす 陽極酸化皮膜の影響*

植松 美彦^{*1}, 戸梶 恵郎^{*1}, 大橋 隆司^{*2}
西中 一仁^{*3}, 秋本 政弘^{*3}

Effect of Anodic Oxide Film on Fatigue Behaviour of Magnesium Alloys in Laboratory Air and Demineralized Water

Yoshihiko UEMATSU^{*4}, Keiro TOKAJI, Takashi OHASHI,
Kazuhiro NISHINAKA and Masahiro AKIMOTO

^{**}Department of Mechanical and Systems Engineering, Gifu University,
1-1 Yanagido, Gifu-shi, Gifu, 501-1193 Japan

This paper describes the effect of anodic oxide film on fatigue behaviour of wrought magnesium alloys. Rotating bending fatigue tests have been performed using smooth specimens with anodic oxide films in laboratory air and demineralized water. Two different anodic oxide films, Mg-Hard and Mg-Light, were evaluated, in which both films had the same thickness of 30 μm , but the former had considerably higher hardness than the latter. In laboratory air, the fatigue strength of the anodized specimens with Mg-Hard was nearly the same as, or slightly higher than, that of the bare or untreated specimens, while the anodized specimens with Mg-Light exhibited higher fatigue strength than the bare specimens. In demineralized water, the fatigue strengths of both anodized specimens were the same as these of the bare specimens, indicating no improvement of corrosion fatigue strength by the anodic oxide films. This was because pores and crackings preexisted within the anodic oxide films acted as penetration path of the solution, thus similar corrosion fatigue process to the bare specimens took place underneath the anodic oxide films.

Key Words: Corrosion Fatigue, Fatigue Behaviour, Magnesium Alloy, Anodic Oxide Film, Demineralized Water

1. 緒 言

マグネシウム (Mg) 合金は軽量, 高比強度, 高比剛性および良好なリサイクル性などの性質を有するので, 環境調和型の軽量構造材料として注目されている⁽¹⁾. しかし, 現時点では電子機器の筐体等の利用が主体であり, 強度部材への応用は進んでいない. これは, Mg 合金については古い研究例が多いために最新の疲労特性に関するデータの蓄積が十分でなく, さらに耐食性を向上するための処理を施した新しい材料の疲労などについてほとんど知られていないためである. そこで, 著者らはこれまでに, 今後重要な構造部材への応用が期待される各種展伸 Mg 合金の疲労特性と破壊機構について評価, 検討してきた⁽²⁾⁻⁽⁸⁾. この一連の研究のなかで, 大気湿度が約 1 オーダーのき裂進展速度の加速

を引き起こすこと⁽⁷⁾, 各種展伸合金の疲労強度は純水中において大きく低下し, 合金の種類に依存しなくなること⁽⁸⁾などを明らかにした. もとより Mg は卑な金属であることが知られており, こうした Mg 合金の高い環境感受性が実用に対する障害のひとつにもなっている.

Mg 合金の耐食性を本質的に改善することは困難であるから, 何らかの表面被覆を施して耐食性を保持させることが現実的であると考えられる. 陽極酸化被覆はアルミニウム (Al) 合金や Mg 合金にすでに適用されている表面処理であるが, Mg 合金の疲労挙動に及ぼす陽極酸化皮膜の影響と破壊機構については, 未だ十分検討されていないのが現状である⁽⁹⁾⁻⁽¹³⁾.

そこで本研究では, 2 種類の陽極酸化皮膜を被覆した展伸 Mg 合金を用いて, 大気中および純水中において回転曲げ疲労試験を行い, 疲労挙動に及ぼす陽極酸化皮膜の影響について検討する.

* 原稿受付 2007 年 8 月 13 日.

^{*1} 正員, 岐阜大学工学部 (〒501-1193 岐阜市柳戸 1-1).

^{*2} ブラザー工業(株) (〒467-8561 名古屋市瑞穂区苗代町 15-1).

^{*3} 電化皮膜工業(株) (〒242-0027 大和市下草柳 822-3).

E-mail: yuematsu@gifu-u.ac.jp

2. 実験方法

2・1 材料および試験片 用いた材料は、直径 20.4mm、押出比 19.5 の Mg 合金 AZ61A 押出材および AM60 押出材である。それらの化学成分を表 1 に、光学顕微鏡による断面の組織を図 1 に示す。図から明らかなように、両合金とも組織は等軸結晶粒から成っている。AM60 では未再結晶粒が含まれているため結晶粒径が不均一であるが、平均結晶粒径は AZ61A では 12 μ m、AM60 では 9 μ m である。機械的性質を表 2 に示す。両合金はほぼ同程度の機械的性質を有することがわかる。

供試材から機械加工によって試験片軸が押出方向と一致するように、直径 8mm、平行部長さ 10mm の平滑回転曲げ疲労試験片を採取した。加工後、平行部をエメリー紙で順次研磨し、さらにバフ研磨により鏡面に仕上げた。その後、以下に述べる陽極酸化被覆を試験片に施した。

2・2 陽極酸化被覆 陽極酸化皮膜として Mg-Hard と Mg-Light の 2 種類を用いた。後述するように、AZ61A と AM60 の間で大気中と純水中における疲労強度に相違は見られなかったので、前者には Mg-Hard を、後者には Mg-Light を被覆した。Mg-Hard はアルカリ系浴で 2~3A/dm² 交流電解、Mg-Light はアルカリ系浴で 1 A/dm² 直流電解で製膜している。製膜後、皮膜には脱イオン水を用いて 95℃以上で約 30 分間の沸騰水封孔処理を施した。

両皮膜の性質を表 3 に示す。皮膜厚さはいずれも 30 μ m であるが、Mg-Hard は Mg-Light よりもかなり高硬度の皮膜である。なお皮膜硬さは、微小硬度計（アカシ製：MVK-E）を用い、荷重 0.49N (50gf)、保持時間 12s で測定した。

2・3 実験方法 疲労試験には容量 98Nm の小野式回転曲げ疲労試験機を用いた。繰返し速度は約 20Hz である。腐食環境は純水であり、リザーブタンクから

Table 1 Chemical compositions of materials

Alloy	Al	Zn	Mn	Ni	Cu	Fe	Si	Pb	Ca	Sn
AZ61A	6.4	0.74	0.35	0.0012	0.003	0.001	0.015	0.001	0.001	<0.001
AM60	6	0.02	0.32	0.0005	0.03	0.003	0.03			

Table 2 Mechanical properties of materials

Alloy	0.2% proof stress $\sigma_{0.2}$ (MPa)	Tensile strength σ_B (MPa)	Elongation ϕ (%)	Reduction of area ψ (%)	Vickers hardness HV	Grain size d (μ m)
AZ61A	186	248	14	24	66	12
AM60	196	246	13	33	64	9

Table 3 Properties of anodic oxide films

Anodic oxide film	Thickness t (μ m)	Vickers hardness HV	Film structure
Mg-Hard	30	500-600	MgO, Mg(OH) ₂
Mg-Light	30	100-120	MgAl ₂ O ₃ , Mg(OH) ₂

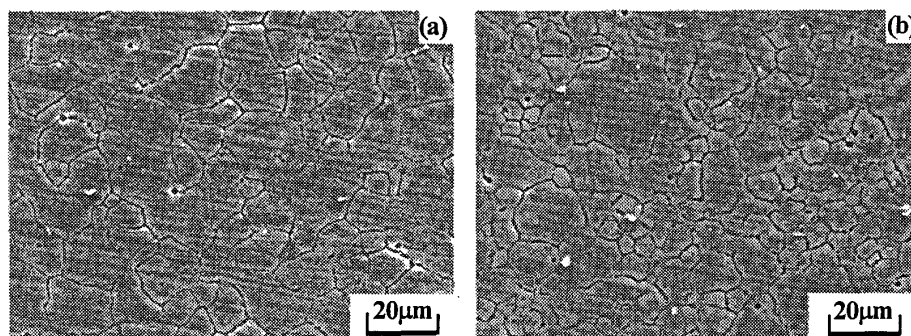


Fig.1 Optical micrographs showing microstructures of materials: (a) AZ61A, (b) AM60

ポンプによって試験片の平行部に流量 140ml/min で滴下, 循環させて使用した。なお, 大気中の試験では相対湿度の制御は行っていない。

皮膜表面, 断面および疲労試験後の破面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により詳細に観察した。

3. 実験結果

3・1 皮膜形態 Mg-Hard と Mg-Light の両皮膜の表面を SEM で観察した結果を図 2 に示す。図から明らかなように, 両皮膜とも 10 μ m 程度の孔や割れが認められ, 孔の数は Mg-Hard のほうが Mg-Light よりも遙かに多い。縦断面における両皮膜の様相を図 3 に示す。Mg-Hard では, 内部でも表面と同様の孔や割れが認められるのに対して, Mg-Light では, 皮膜内部に孔は存在せず, Mg-Hard よりも緻密であるが, 縦横方向に割れが見られる。しかし, 表面から母地まで貫通し

ている割れは少なく, 図 2(b)で見られた表面上の割れは, そのほとんどが母地には達していないと考えられる。また, 図から明らかなように, Mg-Light では皮膜と母材の界面が平坦であるが, Mg-Hard では界面に顕著な凹凸が見られる。試料表面は製膜前にバフ研磨仕上げしており, この凹凸は製膜過程で生じたものである。

前述したとおり, Mg-Light には Mg-Hard におけるような孔はほとんど見られなかったが, 図 4 に示すような特異な孔が観察された。図 4(b)は図 4(a)の拡大写真である。図から明らかなように, 母材表面に介在物が確認できる。この介在物を起点として孔が生じたことが推測される。結果は省略するが, この介在物を EDS によって分析したところ, Al と Mn が検出されたことから, Mg 合金にしばしば存在する Al-Mn 系介在物⁽⁶⁾であると判断される。図 4 の観察結果は, 表面近傍に

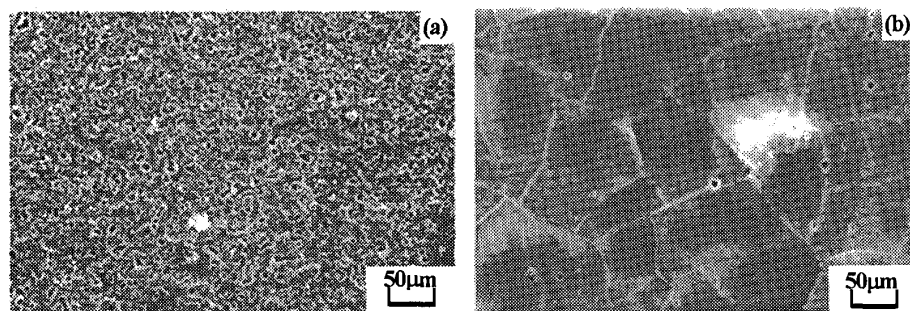


Fig.2 SEM micrographs showing surface appearance of anodic oxide films: (a) Mg-Hard, (b) Mg-Light

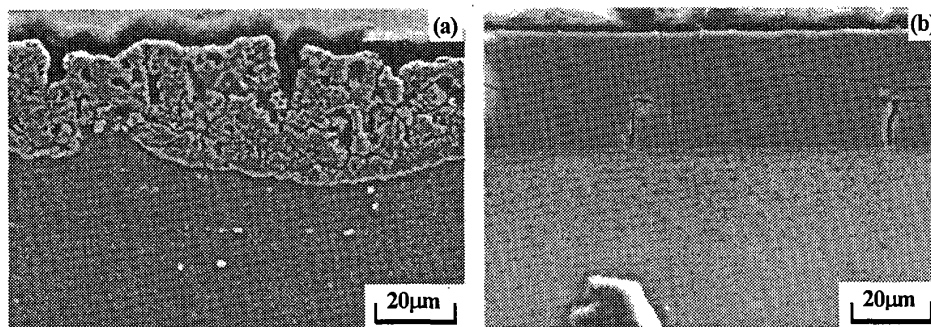


Fig.3 SEM micrographs showing appearance of anodic oxide films in longitudinal section: (a) Mg-Hard, (b) Mg-Light

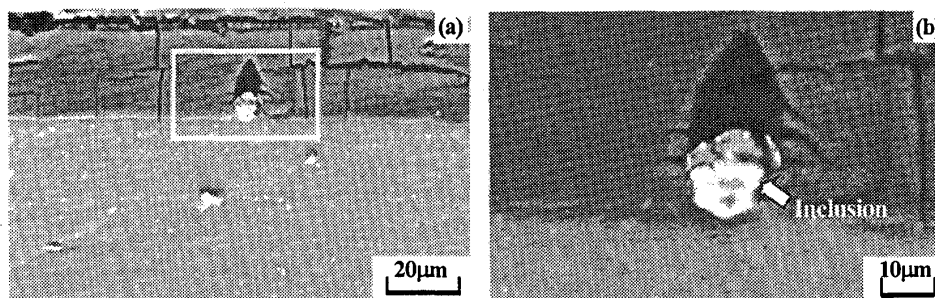


Fig.4 Pore developed from inclusion existed near surface of base material (AM60+Mg-Light). (b) is the magnified view of the rectangular region indicated in (a)

介在物が存在すると、介在物が皮膜発達障害となり、孔が形成されたことを示している。したがって、陽極酸化皮膜の製膜過程において、こうした材料内に存在する介在物に注意を払う必要がある。なお、図4は疲労試験後の試験片縦断面を観察した結果であり、疲労荷重負荷によって皮膜内の割れが図3(b)よりも多くなっている。

3・2 疲労挙動

3・2・1 疲労強度 大気中および純水中における母材のS-N曲線を図5に示す。前述したように、AZ61A

とAM60の両母材の疲労強度は、大気中および純水中ともほぼ同程度である。純水中の場合、疲労強度は短寿命領域では大気中と相違は見られないが、応力の減少に伴って大気中より低下し、大気中の非破壊の応力以下でも破壊が生じる、いわゆる一般的な腐食疲労の特徴を示す。

大気中および純水中における被覆材のS-N曲線を母材の結果とともに図6に示す。大気中の場合、図から明らかなように、AZ61Aの疲労強度はMg-Hard被覆により長寿命領域でわずかに改善されるが、またはは

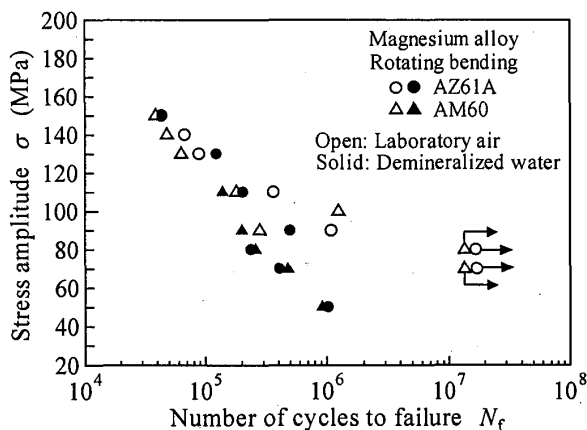


Fig.5 S-N diagram for bare or untreated specimens in laboratory air and demineralized water

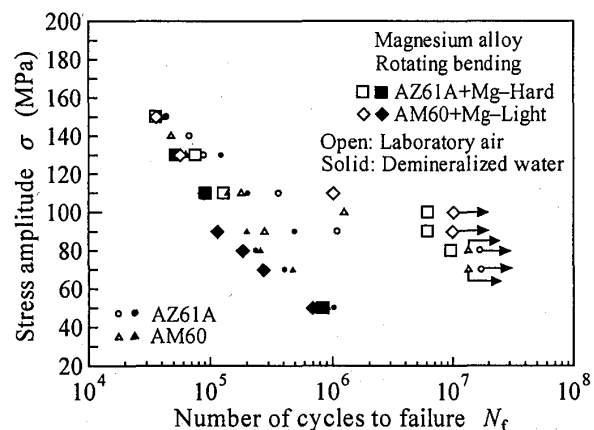


Fig.6 S-N diagram for anodized specimens in laboratory air and demineralized water

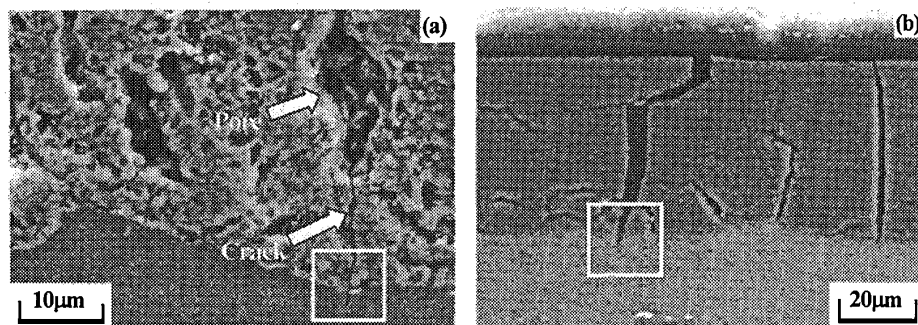


Fig.7 SEM micrographs showing crack initiation from pores or crackings preexisted within films followed by subsequent growth into base materials observed in longitudinal section in laboratory air: (a) AZ61A+Mg-Hard, $\sigma=130$ MPa, (b) AM60+Mg-Light, $\sigma=130$ MPa

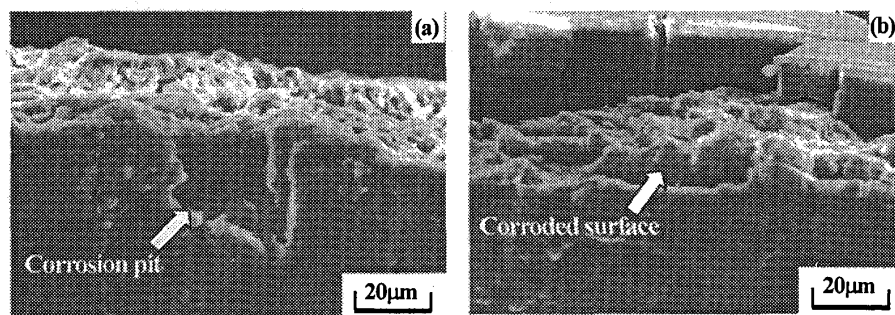


Fig.8 SEM micrographs of fracture surfaces near crack initiation site in demineralized water: (a) corrosion pit, AZ61A+Mg-Hard, $\sigma=110$ MPa, (b) corroded surface of base alloy, AM60+Mg-Light, $\sigma=50$ MPa

ほぼ同程度であるのに対して、AM60 の疲労強度は Mg-Light 被覆によって長寿命領域において明らかに向上する。

一方、純水中の場合、両被覆材は母材と同程度の疲労強度を示し、また両被覆材間の相違も見られない。このように、陽極酸化皮膜の被覆によって腐食疲労強度の改善は達成されないことがわかる。

3・2・2 き裂発生 大気中の場合、破面 SEM 観察によってき裂発生箇所近傍の皮膜内に孔や割れが認められた。しかし、き裂発生起点が皮膜であるか、その下部の母材であるか同定できなかったため、破壊した試験片の縦断面観察を行い、き裂発生様相を観察した。その結果を図 7 に示す。AZ61A+Mg-Hard の場合 (図 7(a))、皮膜内の比較的大きい孔 (図中、矢印) を起点としてき裂が発生し、皮膜/母材界面に達したき裂は連続的に母材中に成長している (四角の枠内)。また、AM60+Mg-Light の場合も (図 7(b))、皮膜内の割れを起点として発生、成長したき裂が母材内に成長している。以上の観察結果から、主き裂も皮膜内の孔や割れを起点として発生、成長して皮膜/母材界面に達すると、連続的に母材内に成長したと考えられる。

純水中における両被覆材のき裂発生箇所近傍の破面様相を図 8 に示す。AZ61A+Mg-Hard の場合 (Fig.8(a))、皮膜下部の母材表面に腐食ピット (図中、矢印) が観察される。また、AM60+Mg-Light の場合 (Fig.8(b))、皮膜が剥離して露出した母材表面は凹凸が激しく、腐食溶解が起きていたことを示している。

4. 考 察

これまでに、大気中における Al 合金および Mg 合金の疲労強度に及ぼす陽極酸化皮膜の影響に関する研究結果が報告されている。Al 合金の場合、被覆材の疲労強度は母材より低下すること^{(14),(15)}、また皮膜の影響は応力比に依存し、片振り引張荷重下 ($R=0.01$) では疲労強度は低下するが、回転曲げ荷重下 ($R=-1$) では疲労強度の低下は生じないことなどが指摘されている⁽¹⁴⁾。一方 Mg 合金の場合、被覆材の疲労強度は母材よりも向上する場合 (平面曲げ荷重, $R=0.1$)⁽⁹⁾、皮膜は疲労強度に影響を及ぼさない場合 (完全片振り引張, $R=0$)⁽¹¹⁾、および被覆材の疲労強度は母材よりも低下する場合 (片振り引張荷重, $R=0.1$)⁽¹⁰⁾ などが報告されている。このように疲労強度に及ぼす陽極酸化皮膜の影響に関して統一的な傾向は見られない。これは母材材質、皮膜の種類と性質、皮膜厚さ、負荷形式などの被覆材の疲労強度に影響を及ぼす多数の因子が存在するためと考えられ、系統的な研究の必要性が示唆される。し

かし、Al 合金や Mg 合金といった母材材質にかかわらず、被覆材の疲労強度が母材より低下する場合、その原因として早期の皮膜割れ^{(13)~(15)}が指摘されている。

図 6 に示したように、本研究の場合、大気中の疲労強度は Mg-Hard 被覆により長寿命領域でわずかに改善されるか、またはほぼ同程度であり、Mg-Light 被覆によって明らかに向上した。図 2 および図 3 に示したように、両皮膜とも皮膜内に予め多数の孔や割れが存在した。こうした皮膜では繰返し荷重下で容易に皮膜割れが生じて、被覆材の疲労強度の低下を招くことが考えられたが、上述のように疲労強度の低下は生じなかった。この理由として、皮膜内に皮膜を貫通するような孔や割れは存在しないこと、それらの欠陥の存在が皮膜と母材の変形の不適合を緩和する結果、皮膜を貫通する早期の皮膜割れの発生が抑制されること、皮膜内で疲労き裂の発生と成長が生じるため、直ちに母材にき裂が達しないこと、および母材よりも硬質な皮膜が母材表面のき裂発生を抑制したことなどが挙げられる。Mg 合金の疲労き裂発生抵抗は低いから、前述のようなき裂発生を遅延させる効果が存在すれば、疲労強度の向上が達成されることが考えられる。

一方、純水中では両被覆材の疲労強度は母材と同程度であり、皮膜による腐食疲労強度の改善は得られなかった (図 6)。これは皮膜内の孔や割れが純水の侵入経路となり、母材表面に達したためと考えられる。実際、図 8 に示したように、皮膜下部の母材表面で観察された腐食ピットや腐食溶解に起因する凹凸はそのことを支持している。なお、実験方法に記したように、皮膜には予め沸騰水封孔処理を施していたが、結果としてその効果は全く無いことも判明した。

最後に、当然の帰結ではあるが、腐食疲労強度の向上のためには皮膜が母材を腐食媒体から遮蔽する能力を有することが必要であり、陽極酸化皮膜の場合、皮膜内に存在する孔や割れを最小限、かつ不連続に制御することが不可欠である。

5. 結 言

本研究では、2 種類の陽極酸化皮膜 (Mg-Hard, Mg-Light) を被覆した展伸 Mg 合金を用いて、大気中および純水中において回転曲げ疲労試験を行い、疲労挙動に及ぼす陽極酸化皮膜の影響について検討した。得られた主な結論は以下の通りである。

(1) Mg-Hard の表面および内部には $10\mu\text{m}$ 程度の孔や割れが認められた。一方、Mg-Light の内部には孔は存在せず、Mg-Hard よりも緻密であったが、縦横方向に多数の割れが存在した。また、Mg-Light では皮膜/母

材界面が平坦であるのに対して、Mg-Hard では顕著な凹凸が皮膜/母材界面に見られた。

(2) 大気中の場合、疲労強度は母材と比べて Mg-Hard 被覆により長寿命領域でわずかに改善されるか、またはほぼ同程度であるのに対して、Mg-Light 被覆によって長寿命領域において明らかに向上した。

(3) 純水中の場合、両被覆材とも母材と同程度の疲労強度を示し、いずれの陽極酸化皮膜によっても腐食疲労強度の改善は達成されなかった。

(4) 母材表面に腐食ピットや腐食溶解の痕跡が認められたことから、腐食疲労強度の改善が得られなかったのは、溶液が皮膜内の孔や割れを通じて母材表面に達したためである。

文 献

- (1) Kojima, Y. et al., Platform Science and Technology for Advanced Magnesium Alloys -A Review on the National Project Supported by a Grant-in Aid for the Priority Area Research (B) from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology of Japan-, *Journal of Japan Institute of Light Metals*, Vol.51, No.11 (2001), pp.575-585.
- (2) Tokaji, K. et al., Fatigue Crack Propagation in Magnesium Alloy AZ31 Rolled Plate, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.52, No.7 (2003), pp.821-826.
- (3) Tokaji, K. et al., Fatigue Behaviour and Fracture Mechanism of a Rolled AZ31 Magnesium Alloy, *International Journal of Fatigue*, Vol.26 (2004), pp.1217-1224.
- (4) Kamakura, M. et al., Fatigue Behaviour and Fracture Mechanism of an Extruded AZ61 Magnesium Alloy, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.53, No.12 (2004), pp.1371-1377.
- (5) Kamakura, M. et al., Grain Refinement and Improvement of Fatigue Strength due to Controlled Extrusion in Magnesium Alloys, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.54, No.3 (2005), pp.245-250.
- (6) Uematsu, Y. et al., Effect of Extrusion Conditions on Grain Refinement and Fatigue Behaviour in Magnesium Alloys, *Materials Science and Engineering*, Vol.A434 (2006), pp.131-140.
- (7) Nakajima, M. et al., Effects of Humidity and Water Environment on Fatigue Crack Propagation in Magnesium Alloys, *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, in press.
- (8) Uematsu, Y. et al., Corrosion Fatigue Behaviour of Extruded AZ80, AZ61 and AM60 Magnesium Alloys in Distilled Water, *Strength of Materials*, in press.
- (9) Nakatani, K. et al., Development of Lighter Design and Safety on Surface Modified Magnesium Alloy Casting (The Effect of Spinel Film on the Fatigue Strength of HAE Anodized AZ91D), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol.63, No.616 (1997), pp.2673-2678.
- (10) Eifert, A.J. et al., Influence of Anodization on the Fatigue Life of WE43A-T6 Magnesium, *Scripta Materialia*, Vol.40 No.8 (1999), pp.929-935.
- (11) Tanadani, T. et al., Effect of Anodizing on the Fatigue Strength of AZ91D Magnesium Alloy, *Journal of Japan Institute of Light Metals*, Vol.52, No.10 (2002), pp.477-478.
- (12) Yerokhin, A.L. et al., Fatigue Properties of Keronite Coatings on a Magnesium Alloy, *Surface and Coatings Technology*, Vol.182 (2004), pp.78-84.
- (13) Miyashita, Y. et al., Fatigue Behavior of Anodized AM60 Magnesium Alloy, *Proceedings of the 28th Symposium on Fatigue, Committee on Fatigue, The Society of Materials Science, Japan* (2006), pp.148-151.
- (14) Shiozawa, K. et al., Characteristics of Fatigue Strength on Anodized 2014-T6 Aluminum Alloy, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol.66, No.652 (2000), pp.2170-2175.
- (15) Shiozawa, K. et al., The effect of Anodized Coating on Fatigue Strength of Aluminum Alloy, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, Vol.67, No.662 (2001), pp.1639-1646.