アルミニウムの保護皮膜と組織に依存する腐食^{*1}O. P. Arora^{*2} J. A. Isasi^{*3} & M. Metzger^{*4}

概 要

高温酸化皮膜やその他の皮膜を有する高純度アルミニウムの試料を、電解研磨あるいはエッチングした試料と16%塩酸中で比較した。孔食は試料を冷却するさいに、皮膜が機械的な損傷を受けた部分で始まった。この部分は、空孔が集積してできたボイドや粒界の剪断を伴っており、このような組織に関連のある場所の分布が下地組織の本質的な影響以上に、腐食の分布状態を決定していた。孔食のパラメーターは腐食速度と関係があった。初期表面状態が結果に及ぼす影響について、これまでの研究を再検討した。

組織や不純物に敏感な高純度アルミニウムの塩酸中における腐食について最近行なった研究と関連し¹⁻⁴、あらかじめ存在する皮膜の影響について検討した。その目的は

(1) 粒界、結晶粒表面の方位、不純物の偏析のような因子が陽極挙動に及ぼす影響を及ぼすかを調べるための一つのテクニクとして、皮膜破壊部に対する組織の関係を明らかにすること⁵、

(2) 一般的な興味の対象として⁶、従来の研究で疑問とされていた腐食速度および腐食形態に及ぼす初期表面状態の影響に関する情報を得ること、

の二つである。

初期皮膜をエッチングで完全に除去した後浸漬した試料と^{3,4}、前報のように熱処理の時とか^{1,2}、電解研磨のさいに⁷⁻¹⁰形成された皮膜が完全には除去されていない試料とどの程度比較できるかというのが一つの疑問であった。もう一つの疑問は、時々観察された^{9,11}逆粒界腐食の原因は何かということであった。

本研究において、適切な初期保護性を得るために用い

た酸化皮膜は、上記1の目的には適していず、別の原因によって組織と関連した損傷を受けやすかった。したがって本研究では主眼を上記2においた。強い自己触媒的の反応を避けるために、銅含有量の十分少ない材料を使用するように注意した。

図1 16%塩酸中におけるロット III-A の腐食形態。平均腐食深さは約10 μ 。(a) 9日間浸漬する前に、電解研磨しエッチングした試料(基準処理 T-1)。(b) 10日間浸漬する前に、電解研磨しエッチングは行なわなかった試料(T-1 A)。虫のはったような跡を示している。(×175)

約99.999%の単相多結晶アルミニウムを電解研磨し、さらに研磨のさいに生じた皮膜を除去するため希弗酸でエッチングした後、数日間16%塩酸に浸漬した試料の組織に敏感な腐食の様相を図1aおよび図2に示す。各結晶粒では、表面の大部分が均一に溶解し、初めの光沢を失ってはいない。同一試料でも結晶粒が異なれば、腐食深さに40%もの違いが生ずる(最高の腐食速度を示すのは(111)面で、(100)面よりも70%も速く溶解する)。

粒界で起こる選択溶解によって、全面腐食の平均深さの1.20~1.25倍の深さをもった溝が生ずる。本ロットにおいて、結晶粒表面や粒界に見える孔食は、インゴットにもともと含まれている鉄不純物の分散が不完全なために生じたミクロ偏析によるものである。孔食は浮遊帯精製して鉄含有量を少なくしたアルミニウムでは小さく、また密度も低い。しかし粒界腐食や、腐食異方性は不純物にあまり敏感ではない⁴。前報では、これらの現象を下地組織の陽極皮膜に及ぼす影響によるものとした³。

*1 訳者：山本博司・小泉達也(古河電工株式会社中央研究所)

*2 Annapolis Div., Naval Ship Research and Development Center, Annapolis, Md.

*3 Lester Branch, Westinghouse Electric Corp., Philadelphia, Pa.

*4 Department of Mining, Metallurgy, and Petroleum Engineering and Materials Research Laboratory, University of Illinois, Urbana, Ill.

(原文) Protective Films and Structure Dependent Corrosion in Aluminum. *Corrosion*, Vol. 25, No. 11. 445~454 (1969) Nov.

図 2 腐食実験前に、電解研摩しエッチングした試料で、ふたつの結晶粒表面の模型。

実 験

本研究では ppm (重量) で Fe 2.4, Cu 1, Si 1.5, Mg 0.6 程度含有したアルミニウムを主として用いた (ロット III-A, 分析値は文献 3 を参照)。このロットでは図 1 a に示すごとく、鉄のマイクロ偏析による孔食が顕著にあらわれ、かつ銅含有量が十分低いため試料に採用した。他の極微量元素は影響がないものと考えられる。厚さ 1.5 mm の冷延板から総面積 8cm² のものを切り出し、650℃ で 24 時間大気焼鈍し空気気流中で冷却した。本研究の標準操作を次のような順序で行なった。まず過塩素酸-エタノール-エーテル浴で電解研摩し、研摩のさいに生じた皮膜を除去するため 10 % 弗酸で 2 分間エッチングを行ない、次いで蒸留水と試験酸溶液で洗浄し、脱気したガラスびんの中で、16 % 塩酸 150ml に試料を浸漬した。ガラスびんは暗所で 24.0 ± 0.3℃ に保ち、攪拌は陰極反応によって生ずる水素ガスによるものだけであった。電解研摩は結晶粒に高低差のない平滑

な表面を得るために必要であり、試薬は含まれている金属不純物の影響を避けるために、一定の純度のものが必要であった。このほか、さらに詳しいことは前報に述べてある^{3,4)}。

目的 1 のためには、できるだけ薄くわずかな期間だけ保護性のある皮膜が望ましかった (したがってこの皮膜は、局部的には下地の組織に最も敏感である)。電解研摩によって生じた皮膜や、pH 5.6 の硼酸アンモニウム中で、数 V~60V で生じた陽極酸化皮膜、あるいは 300℃ で大気加熱することによって生じた酸化皮膜等是不適当であった。電解研摩で生じた皮膜以外は、16% 塩酸中で表面のいかなる部分も保護作用を持たず、初期腐食速度は浸漬前にエッチングした試料と同じであった。650℃ で大気酸化することによって生じた皮膜は保護性があり、難点はいくつかあったけれども、少なくとも目的 2 には適していた。

粗大結晶粒組織を得るために、あらかじめ焼鈍した試料についても実験を行なった。650℃ で 24 時間大気酸化を行ない、2 分間で 100℃ 以下に空冷したり、あるいは水冷によって約 1 秒間で室温に下げた。いくつかの試料はロール仕上げのままで脱脂し、直接酸化した。アルミニウムの酸化に関する従来の研究によれば、このような酸化処理をほどこした試料表面は、外層が 0.1μ 以下の非晶質膜と、内層に密度 10³cm⁻² の γ-Al₂O₃ 微粒子からなる酸化皮膜におおわれているものと思われる^{12,13)}。この酸化皮膜は結晶粒、および粒界をおおっているため、その性質は個々の下地表面組織に敏感であるとは思われないが、局部的には結晶粒、あるいは粒界での溶質元素の偏析部で影響を受けているかもしれない。

実験結果および考察

金相学的な観察とその解釈を次のように分類して以下

表 1 16%塩酸中におけるアルミニウムの初期腐食

符 号	表 面 調 整 方 法			
	T-1	T-2	T-3	T-4
前 処 理 冷 却 後 650℃で焼鈍後 最終表面処理	空 冷 電解研摩— フッ酸でエッチング	650℃で予備焼鈍 電解研摩 空 冷 な し	650℃で予備焼鈍 電解研摩 水 冷 ⁽²⁾ な し	(ロール仕上げのまま) 水 冷 な し
16%塩酸中で1~5日経過した場合				
金属表面	均一腐食	腐食せず	腐食せず	腐食せず
食孔表面	比較的平滑	粗く、一部結晶学的	粗く、一部結晶学的	粗く、一部結晶学的
食孔密度	10 ⁵	10 ⁶	10 ⁴	10 ⁶
粒 界	浅い溝	腐食されず、浮き彫りとなる	深い溝	深い溝
亜結晶粒界	溝は存在せず	腐食されず、浮き彫りとなる	腐食せず	腐食せず

(1) 処理T-1Aの場合このエッチングを省略した。
(2) 処理T-3Aで急冷前に 1 秒間空气中で保持した試料。

に述べる。

(1)皮膜破壊部の確認、(2)孔食の密度とその発生点、(3)孔食の成長速度、(4)腐食と時間の関係およびそれと(2)、(3)との関連性。

本研究に用いた主な処理方法と 16% 塩酸中における腐食分布状態をまとめれば表 1 のようになる。

皮膜の破壊部

空冷試料 (T-2)

400°C 以上の温度からアルミニウムを空冷した場合、過剰な空孔の一部が集積して酸化皮膜の内側に小さなボイドを形成することが知られている¹⁴⁾。このボイドは粒界や、亜結晶粒界には形成されない。なぜならば、これらは空孔の効果的な吸収帯であるために、その両側はボイドのない帯域となるからである。浅いボイドは {111} 面に囲まれており、本研究の試料ではその直径が 1 μm 以下であった。暗視野観察によれば、表面のわずかな凹凸でもコントラスト良く見ることができる。空冷によって生じたボイドの分布もこの方法で観察することができる。図 3a の 20 μm ほどの黒い帯は水平な粒界であり、ここにあるやや明るい線は熱エッチで生じた溝である。上の結晶粒内には亜結晶粒界が二つあるが、これはボイ

図 3 酸化焼鈍後、空冷した (T-2) ロット III-A で、あらかじめ研磨した試料の微小構造。(a) 空冷したままの状態。微小なボイドと、粒界、亜結晶粒界で消失した部分。暗視野照明。(×47)。(b) 16% 塩酸に 6 日間浸漬した後の、(a) と同じ視野。粒界、亜結晶粒界部分が浮き彫りとなっている (×47)。(c) 電解研磨後、再度 6 日間浸漬した後の同視野 (T-1A)。ふつうの腐食形態 (×47)。(d) あらかじめ研磨した試料を、1 日間浸漬した後のもので、熱エッチされた粒界溝では腐食が起こっていない。写真上右にある、粒界近くの孔食は、ボイドの最初の位置と関係がある。三差点の下の腐食を受けていない部分に、剥離した皮膜の細片をみることができる (×168)。(e) 粒界は、6 日後でも選択的に腐食されていない。(×235)

ド密度が 10^7cm^{-2} である白い部分の中に、黒い帯として見えている。

腐食は 16% 塩酸中で、空孔が集積してできたボイドの部分で始まり、数日間で表面全体にわたるが、すべての粒界部分に存在するボイドのない帯域だけが腐食されずに残るため、浮き彫りのようにになっている。これを模式的に示せば図 4 のようになる。この形は逆粒界腐食、

図 4 あらかじめ研磨した試料を、酸化焼鈍後、空冷したもの (T-2) の表面模型。

もしくは“ハニーカム (はちの巣様) 腐食”である。図 3b の明視野像では、マトリックスが黒く見え、溶解は一部結晶依存性があるために、結晶粒の方位によってその黒さが異なっている。再研磨して (T-1A)、ふたたび浸漬したものでは、図 3c のように同一部分でも非常に様相が違っている。

皮膜のついた試料を鑿に浸漬する前に、折り曲げることによって少し変形させると、孔食は皮膜にできる微細な割れの全長にわたってつながるために、線となった。したがって下地の露出しているところならどこでも溶解が始まるであろうという予想が実際に裏づけられた。折り曲げる以前にも、腐食開始点は多数存在しているので、余分な腐食開始部分ができて、腐食の進行や重量減にはほとんど影響を与えなかった。

図 3b に示したように、腐食されていない、ボイドの存在しない帯域を詳細に検討した。図 3d のように、1 日たつとボイドに発生した孔食を、高倍率顕微鏡でははっきりと見ることができるが、熱エッチで生じた、粒界に存在する溝にそった部分では、孔食が起こらなかった。またこの帯域近傍でも、境界から内部へむかって進行する腐食によってこれが除去されないかぎり (6 日間以上

かかる) 孔食は発生しなかった (図3e)。したがって、粒界で溶質元素の偏析があったとしても、本実験の条件下では、その上にある皮膜に影響を及ぼすには不十分であった。

水冷試料 (T-3 と T-4)

結晶粒表面について研究する目的で、酸化焼鈍した試料を、アルミナ支持板から水中におとして急冷することにより、650°C での酸化皮膜の基本的な保護性を維持させ、しかもボイド形成を押さえようと試みた。空孔の拡散速度は焼鈍温度付近できわめて速いため、ボイド形成を完全に押さえることはできないが、空冷試料に比べるとその大きさ、および数をはるかに小さくすることができた。高傾角結晶粒界は、急冷のさいにほとんど大部分剪断を受けていたが、その他の部分では試料の急冷による変形で皮膜が損傷したと思われるような証拠は、ほとんど認められなかった。これらの試料において粒界での剪断は比較的無制限に起こるはずである。なぜならば粒界は板の厚さ全体にわたって広がり、わずかに曲っている可能性はあるけれども、ほとんど平面に近いからである。試料が支持台から投げ出された時、自重によって応力を受けるので剪断が起こったものと考えられる。アルミニウムの等温状態での粒界剪断に関する研究によれば、小傾角粒界では剪断が起こらないことを指摘している¹⁵⁾。し

たがって、亜結晶粒界で剪断が起こることは考えられず、本実験でもまったくその証拠は見いだされなかった。

図5は、あらかじめ研磨し急冷した試料 T-3 の顕微鏡写真であり、図6は腐食の進行を模型的に示したものである。図5aは急冷したままの状態、黒い線は剪断部分の傾きをあらわしており、図6aのようにその差は、約1 μ である。皮膜の微少な割れは、三差点から広がっている。試料を16%塩酸に浸漬した場合、腐食は図5cに見られるように、粒界部分に発生した。これは、皮膜が局所的な剪断を受けて、割れるためである。等軸孔食は、結晶粒内にも分散して、発生した。図5cの視野は、波状のすべりから理解できるように、高温で下地に変形が生じたという証拠が認められる点で、特別のものであった。この図では、すべりの線状に発生した孔食を認めることができるが、このような場合でも孔食は必ずしも、すべりの跡にそって線状に起こるわけではなく、全体に分散して発生している。急冷のさいに、すべりとか皮膜割れが、大部分の結晶粒表面で起こったという証拠は認められず、孔食が、皮膜に生じた割れに発生するという徴候もなかった。

図6 あらかじめ研磨した試料で、酸化焼鈍後、水で急冷したものの表面模型。

図5 あらかじめ研磨した試料を、酸化焼鈍後急冷したもの (T-3)。(a) ロット III-A で、急冷したものは、粒界で剪断を受け、皮膜に割れが生じたことを示している。(×52)。(b) ロット I-B で急冷したものは、粒界で剪断を受け、皮膜割れがともなっている。暗視野 (×325)。(c) 16%塩酸に3日間浸漬したロット III-A 試料の、下地が剪断を受けた部分に発生した孔食と、粒界腐食。(×52)。(d) 16%塩酸に2日間浸漬したロット I-B 試料に起きた粒界腐食と、比較的小さい孔食。

その他のアルミニウムロットについても、いくつか実験を行なった。浮遊帯精製し、0.1 ppm 以下の Cu, 0.15 ppm 以下の Fe を含有するロットを、薄い試料にして用いた。本ロットでは、図5bに示したように、粒界に接する剪断部分で、顕著な皮膜破壊を起こす傾向があった。したがって、塩酸に浸漬すると、図5dのように指状、もしくは網目状の腐食を生じた。結晶粒表面の孔食密度は、ロット III-A よりもはるかに低い。Fe 230 ppm,

Cu 22 ppm を含む (文献 4 のロット V-A 参照) 純度の低い, 厚さ 1.5 mm の試料でも実験を行なった。この試料の結晶粒内における初期孔食密度は, 浮遊帯精製した試料と同じ程度に低かった。これは, 孔食の核生成が, 単純に純度に関係するとは言えないことを示している。

ロール仕上げのままの状態, 酸化処理し, 水で急冷したロット III-A の試料について, (処理 T-4) 図 7 に示す。図 7 はコントラストを強くするために暗視野を用

図 7 酸化焼鈍後急冷し (T-4), 2 日間 16 % 塩酸に浸漬した, ロール仕上げのままの試料に発生した孔食と, 粒界溝。暗視野 ($\times 225$)。

いたが, この表面ではあまり強くなっていない。本試料と, 酸化する前に研摩した試料 (図 5c) との唯一の差は, 本試料の孔食がはるかに多いことと, この孔食は, ロールの条痕に平行な線となる傾向があることで, 図 7 には, これらの条痕のいくつか, 白い線として観察される。

電解研摩皮膜 (T-1A)

試料を電解研摩し, エタノール噴流で洗浄後乾燥し, 浸漬前にエッチングを行っていない試料では, 少なくとも残存する皮膜の一部が, 溶解に対して抵抗性を有している。この皮膜は, 保護性を持っていない, 図 1b, 3c に示すごとく, 腐食の様相は, 皮膜を除去するためにエッチングした試料と, ほぼ同じであった。しかしある部分では, 虫のはった跡のような腐食, もしくは糸状腐食が発生した。このような腐食は, 試料に残存している皮膜の下で起こり, 図 1b に示したように, 孔食から始めて, 下地組織には関係なく, しばしば粒界を横切って成長した。この跡は, おおむね深さが $0.5 \sim 1 \mu$ で, さしわたし 4μ であった。

孔食密度とその発生点

図 8 のデータで, 各点は, 結晶粒 1 個あたりの孔食密度をあらわしている。密度は, 各結晶粒でばらつきがあるが, この差や, 浸漬時間による差は, 処理方法による差に比べれば, 小さいことがわかる。あらかじめ非酸で

図 8 いろいろ前処理後の, 孔食密度とボイド密度。各点は, ひとつの結晶粒での平均密度を示す。

エッチングした T-1 処理試料の孔食密度を調べてみると, 素地の中には, 孔食が密度 10^5 cm^{-2} で生ずる部分があった。エッチングしなかった試料 T-1A では, 密度はやや低いが, 同様な孔食が発生した。このことより, この孔食は, 研摩によって生じた皮膜が局部的に破壊するためではなく, 直接下地の性質に, 起因するものと考えられる。

酸化後, 空冷した試料 T-2 では, 酸に浸漬した場合, 約半分のボイドが, 孔食を起こした。1 日以上酸の中に浸漬すると, いくらか乱流腐食 (インピンジメント) が生じ, はっきりした孔食の大部分が, 崩壊しはじめた。ボイドにまたがる皮膜の破壊機構については, いまだ知られていない。空冷後に, 大きなボイドにまたがる皮膜のごく少数部分に, 目に見える割れが入った。一般にボイドの内部は真空であるが, ボイドが小さいと, 皮膜は外圧に十分耐え得るはずである。Kasen らは, 概算で, 0.1μ の皮膜はボイド径が 6μ 以上ないかぎり, 崩壊しないと示した¹⁶⁾。内部応力をもった二重皮膜では, この値は過大評価であるかもしれない。試料 T-2 で, 比較的効率よく孔食の核がボイドで発生したということは, 皮膜が, 小さなボイドにまたがった場合にのみ, 割れを生じないと仮定すれば, 説明がつく。

酸化後、水で急冷した試料 T-3 の孔食密度は、わずかに 10^4 cm^{-2} であった。この孔食は、処理 T-1 でその原因と考えた、鉄のミクロ偏析とは関係がないように思われた。なぜならば、孔食密度が T-3 よりも低く、図 1a, 3c のミクロ偏析による孔食のように、ロールの条痕に沿った線とはならなかったからである。したがって、その発生点は、急冷でも押さえることのできなかった微小なボイドにまたがる皮膜の割れにあると考えられる。高倍率の暗視野顕微鏡写真に、これらのボイドが、密度 $10^5 \sim 10^6 \text{ cm}^{-2}$ で存在するのを認めることができた。コントラストはきわめて弱く、せいぜいさしわたし、10 分の数 μ であった。試料をゆっくりと冷却すると、小さなボイドにまたがった皮膜は、もとのままで残りがちである。しかし、試料 T-3 のように急激に冷却した場合には、ボイドの上にある下地と熱的に接していない皮膜と、他の部分にある皮膜の間では収縮が異なるため、瞬間的に皮膜に応力を与える結果になる。これが、微小なボイドの一部で皮膜の破壊する機構であるように思われる。このことは、T-3A のように、急冷するのがわずかに 1 秒間遅れても、かなり大きなボイドを生成するため、孔食密度がより高くなるという結果と一致している。

図 8b のデータに示したように、浮遊帯精製したロットの孔食密度が、観察したロットの中では、最も低かった。ロット間の差についての疑問は、後で研究することにした。

ロール仕上げのままの状態で酸化し、急冷した試料では、はっきりした孔食の初期密度は、 10^6 cm^{-2} 以上であったが、図 8b に示すように、1 日経過すると急減した。乱流腐食は、試料 T-2 よりもはるかに早く発生し、しかも 1 日目でもひどかった。その理由は、T-4 の孔食はあまりよく分散されていず、図 7 のようにロールの条痕に沿って密集しているためである。これがロールによって表面に埋め込まれた不純物のせいであることを示す証拠は、腐食速度においても、また腐食形態においても認められなかった。したがって、孔食の分布状態およびその密度の高さは、皮膜が相異なる収縮によって応力を受けたり、かつまた電解研磨した下地のように、皮膜がしっかりと支えられていない表面部分で急冷のさいに局部的に割れる結果であると解釈される。

孔食の成長

水で急冷した試料 T-3 について、約 9 日間孔食の成長を追跡した結果を図 9 に示す。食孔を高倍率顕微鏡で調べてみると、図 10 のように、食孔にまたがる皮膜は依然として、大部分存在しており、写真では灰色に見える。図 10 の挿入写真は、1 日後に起きた孔食である。食孔の深さはわずかに約 $\frac{1}{2} \mu$ の円環状で、その中心に直径約 1μ 以下の光沢ある金属面をみることもできた。さ

図 9 あらかじめ研磨し、酸化焼鈍後急冷した試料の (T-3)、16% 塩酸中における孔食と溝。(a) 2 日後。(b) 5 日後。(c) 9 日後。(×26)

図 10 試料 T-3 にみられる 9 日後の食孔は、残存している皮膜に放射状の割れをとまなび、突起を示している。(×540)。挿入写真は、皮膜割れのない、1 日後の丸い、小さな孔食である (×788)。

らに時間が経過すると、食孔は角ばってきた。図 10 の中央にある大きな食孔は、9 日間後のもので、さしわたし約 50μ 、深さ 15μ であった。皮膜は、黒い溝のように見えるいくつかの穴以外では、依然として存在していた。ここに見える食孔や、その食孔の角度は、結晶学的なものではなく、ほとんどその根元にまで達している。手の指状の食孔にまたがった皮膜には、放射状の割れが見られた。前に想像したように、微小なボイドにまたがる皮膜にもともと存在する傷は、短い割れであり、このため酸が徐々に侵入してくるとすれば、この割れが拡大して小さな穴となり、その後支えられていない皮膜の部分では、食孔の中で生成する水素気泡によって生ずる応力で、この割れが促進される。扇形に切られた粒界溝も、同様な皮膜割れを伴った。

図 11 は各結晶粒について、30 個、またはそれ以上の食孔の深さを測定した結果であり、平均値を点、ばらつきを棒線で示す。1 個の結晶粒内でのばらつきは大きいけれども、平均値は各結晶粒で、大差はなかった。平均侵食度は、3～4 日後に急増したが、これは、下を切りとられた皮膜に放射状の割れが入る時期に相当してい

図 11 あらかじめ研磨し、水で急冷した試料の (T-3)、孔食と粒界溝の深さの進行状態。各点は平均値を示し、棒線はひとつの結晶粒、または粒界でのばらつきである。はっきりさせるために、時間軸をずらしてある。

た。図 11 に示したように、粒界溝の深さは、ほとんどばらつくことなく、一定の速度で増加した。厚い皮膜におおわれていないこれらの溝は、はじめから酸にさらされていた。いっぽう、孔食は、皮膜にある小さな割れから始まると予想され、下地へ酸の接近する機会が制限されるために、下を切りとられた皮膜に放射状割れの影響が出てくるまでは、ゆっくりと成長した。初期成長過程にある食孔と割れを起こす時点にある食孔の相違は、ある時点での食孔深さに、ばらつきがあるということによるものであろう。

試料 T-3 の孔食平均直径を、標線の入った接眼レンズを用いて測定した。食孔の投影面積を代表するに適している三つの方向の測定値を平均した。平均直径のばらつきと、平均値を図 12 に示す。放射状割れの成長速度は、侵食速度の約 2 倍で、その他の挙動については図 11 に示したのと、ほぼ同じであった。試料 T-2、T-4 では、孔食密度が 2 桁大きく、図 12 に示したごとく、1 日か 2 日後の食孔平均直径は、わずかに小さかった。図 12 には、粒界溝の幅を示していないが、これらは、剪断部分の幅が異なるため、明らかに大きくばらついていた。

孔食の成長について、いくつか一般的な解釈を行なうことができる。まず第 1 は、孔食成長速度が、孔食部分の増大に伴って、減少しなかったということで、これは孔食反応のカソードが、孔食を受けていない皮膜表面には分布していないで、食孔内部にのみ存在することを示すものである。したがって、孔食の成長は、局部的な条

図 12 あらかじめ研磨し、水で急冷した試料 T-3 の平均食孔直径。あらかじめ研磨し、空冷した試料 T-2、およびロール仕上げのまま水冷した試料 T-4 の、1 日後、2 日後のデータもいっしょに示す。

件にのみ依存すると考えられる。このことは、溶解している粒界溝近傍での孔食密度や、その大きさにはほとんど差がないという観察結果と一致している。食孔内部での陰極反応で生ずる水素気泡の放出は、その部分に激しい攪拌作用をもたらし、濃度変化を押さえている。このため、腐食媒が接近しにくいような条件でも、孔食成長を促進している。食孔内部の濃度変化が大きい、中性付近の塩化物中における自己触媒的孔食と、この孔食は、はっきりと区別すべきであるように思われる¹⁷⁾。

腐食速度

空冷試料と水冷試料とをはっきりさせるため、二つにわけて、重量減の経時変化を、図 13 に示す。この経時変化は、以下に述べるように、腐食形態とも関連している。

T-1

浸漬する前に、電解研磨しエッチングした試料は、実験初期から一定の腐食速度を示した。これは、すべての方向に平均化した平滑な試料表面の基準腐食速度である (図 1a でみられた孔食や、溝は重量減のわずか数%にしか相当しない)。電解研磨のさいに生じた皮膜を除去せずに浸漬した試料 T-1A では、初期腐食速度が少し小さかった。この皮膜は、表面全体で起こる溶解に対する保護作用を有していないが、溶解しつつある試料に付着しているため、数日間効果があった。試料 T-1 の腐食速度に近づくのは、図 13 にみられるように、約 7 日後

T-1: 電解研磨しフッ酸でエッチングした試料
 T-1A: エッチングしていない試料
 T-2: 焼鈍前に電解研磨し、エッチングは行っていない試料
 T-3: 焼鈍前に電解研磨した試料
 T-3A: 徐冷試料
 T-4: ロール仕上げのままの試料

図 13 前処理と、腐食と時間の関係。(a) の目盛は (b) の 2 倍である。

で、これは、かすかにくっついていた皮膜の大部分が浮きあがってしまう時期に相当していた。電解研磨によって生じた皮膜は多孔質であり、腐食速度に及ぼす影響が小さいことから、付着した皮膜によって、物質移動過程が制約されたものと考えられる。高温酸化皮膜の下では、決して観察することのできなかった、図 1b のような糸状腐食が起こったことは、この皮膜が腐食媒に対して、透過性のあることを示している。湿った環境にある、皮膜におおわれた金属について提案された腐食過程と同様に、糸状腐食は、均一腐食が一時的に妨げられ、濃淡電池が形成されるような皮膜の残留個所で、発生したものと思われる。

T-2, T-3, T-4

高温酸化皮膜の大半は、保護性を持っているが、はじめからいくつか小さな割れが存在するという事実に対応して、これらはすべて、初期腐食速度は小さかったけれども、ある一定の速度を示した。後に腐食速度が加速するということは、腐食の進行している食孔面積が増大していくことを示している。試料 T-3, T-3A の高温酸化皮膜は、ここに示した時間内では、孔食の拡大によって浮き上がってしまうことはなかった。しかし、孔食密度の高い試料 T-2, T-4 では、数日後に皮膜が浮き上がってしまった。後の二つは、たまたま基準となる T-1 の腐食速度に近い値を示した。しかし、この二つの試料は、溶解が均一でなく、一部結晶学的であった。図 14 は試料 T-2 の、16 日後のある結晶粒で、参考のために、 $\langle 100 \rangle$ 方向の巨視表面への投影を示してある。ブロック

図 14 16 日間浸漬した試料 T-2 の (522) 面に近い結晶粒における、結晶学的な腐食の発達状態。矢印は、 $\langle 100 \rangle$ 方向面の、巨視表面への投影を示している ($\times 1,000$)。

構造の縁は、もしすべての面が厳密に $\{100\}$ 面であるとするならば、これらの方向に平行となるはずであるが、実際は $\{100\}$ 面に近い、多くの平滑な、あるいは段のついた面が不完全に発達した、ブロック構造に近い構造となっている。この表面は、離れていた孔食が合併して生じるため、初めは不規則な孔食が成長するにつれてゆっくりと成長する $\{100\}$ 方向のファセットを発達させる傾向にあり、その結果、図にあるようなファセットができたものと思われる。ファセットのある試料 (T-2, T-4) と表面の均一な試料 (T-1) との間で重量減速度がわずかに異なることは、以前報告した腐食異方性と照らして理解できる¹³⁾。三角形の中心に、表面方位のある大半の結晶粒では、均一な面 (T-1) の 16% 塩酸中での腐食速度が (100) 面よりも、20~30% 大きい。もし、この結晶粒が完全にファセットになっていれば、投影面積に関する腐食速度は (100) 面よりも、50% は大きくなるであろう。したがって、 $\{100\}$ ファセットを有する表面の真面積は比較的大きいにもかかわらず、 $\{100\}$ ファセットの溶解速度が遅いため、帳消しになったのであろう。このために、結晶粒の溶解速度は、平滑な面であろうが、ファセットのある面であろうが、大差はなかったものと考えられる。

この考え方に対応して、腐食速度が最大となるのは、ファセットが十分に発達する以前に、孔食の成長によって、真面積が投影面積以上になった場合である。また、最大値から減少していくのは、腐食しつつある局部表面の方位が、速度の違い $\{100\}$ 面で置きかえられることを表わしている。図 13 で、試料 T-2 がこのような最大腐食速度を示している。試料 T-4 では、図 13b のように最大値は現われなかったが、この場合は食孔の集積や、合併が同時に起こるため、二つの溶解過程をひき起こしているものと推定される。

詳細な考察

目的1の皮膜破壊におよぼす下地の影響に関して、本研究では、冷却時に付随して起こる皮膜の機械的な損傷が、組織に本質的な影響を与えており、粒界剪断や、皮膜の下がえぐりとられることと、関係があった。下地の欠陥組織や、溶質元素の偏析による、直接的な影響は認められなかった。以前の研究でも、粒界での溶質元素の偏析が、本質的に腐食に影響を与えているという証拠を見いだせなかったが、電解研磨し、エッチングした試料では、ミクロ偏析を孔食の原因として、考えることはほとんどできないとした結論と一致している。本研究でも、この結論を神経質に再検討する必要はなかった。

初期表面状態による、腐食速度や形態の変化は(目的2)、程度も大きいし、また組織に関連する皮膜の損傷の可能性という点でも異例であり、あまり目立たないけれども、このことが、本質的な基体の影響にもまさって、腐食の分布状態を支配していた。もし、初期状態の重要性が知られていなければ、試料 T-2 から、粒界近傍の金属は腐食されにくく、結晶粒内では、腐食されやすいと結論したかもしれない(図3b, 4c 参照)。いっぽう図5c, 6cのように、試料 T-3 からは、逆の印象を受けたであろうが、これらはいずれも誤りである(図1a, 2参照)。以前、高純度アルミニウムに関する研究で、粒界や、その他の金相学的様相が、塩酸中におけるアノード、カソード反応過程にいかなる影響をおよぼすかということを調べたときに起きた疑問について、これまでの観察結果に基づき、以下に考察する。以前用いた材料には、1 ppm 以上の銅が存在していたため、複雑さを加えているが、ここでは考慮しない。

1. 電解研磨皮膜

電解研磨のみを行ない、エッチングはしなかった試料を浸漬した研究では⁷⁻¹⁰⁾、皮膜が最初から残存していても、腐食形態および速度にそう大きな影響を与えなかったことを、これまでの結果が示している。電解研磨した表面のほうが、酸化物におおわれた表面よりも、全面腐食が少なかったという従来の研究は^{7,9)}、重量減よりも、むしろ顕微鏡観察からの印象であったと思われる(図3b, 3c 参照)。

2. 逆粒界腐食(はちの巣様腐食)

本研究において、逆粒界腐食は、保護酸化皮膜の下が最初にくぐりとられる位置の分布状態を反映していた。粒界の回りには、このような部分が存在しないか、あるいは除去された領域が、上述した空冷試料のみならず、ゆっくり冷却したり、早く冷却した試料にも存在している(ただし、孔食の大きさは異なる)。はちの巣様腐食に関する報文は、いくつか出されているが^{9,11)}、試料を熱処理後、電解研磨しているため、保護皮膜が存在していな

い。Bussy の示した顕微鏡写真のうちのあるものは⁹⁾、図3b, 3eにきわめてよく似ており、同じ原因によるものであることを暗示している。高温酸化皮膜は、電解研磨によって、溶解はしないけれども、下をえぐりとられるために、除去されるに相違ない。したがって、熱処理した試料を、軽く電解研磨することは、塩酸に短期間浸漬したのと同様な結果となり、おそらくは、粒界にまたがった保護皮膜を除去することなく、これらの試料を酸に浸漬したものと考えてよいであろう。いっぽう、はちの巣様腐食についての記述が、まったくこの説明と一致しない場合がある。これは、純度の低い材料を用いた場合で、たとえば、他の不純物にまざって、600 ppm の鉄を含むときがそうであり、高温焼鈍のさい、局部的な融解に伴う溶質元素の偏析によって、ある粒界近傍に陰極部分が形成されることに、原因があるように思われる。おおざっぱではあるが、これが組織の本当の影響であろう。

はちの巣様腐食は、かなり銅イオンを含んだ(～1ppm)塩酸に、酸化皮膜を完全に除去していない急冷試料を浸漬した場合にも、ある粒界で起こることが報告されている¹⁰⁾。T-4 の観察結果から言えば、急冷のさいに剪断を受けた粒界で、腐食の初期に選択的に銅イオンが侵透し、持続性のあるカソードが形成されたために起こったというのが、自然な解釈である。このような実験での挙動は、様々であって、ある面では逆の結果をもたらし、またある面では同じ結果になる可能性がある。銅イオンを添加した他の研究では、逆の結果はでなかった。前にのべたことから、本研究では、粒界近傍の下地が、局部的な融解によって比較的不純なアルミニウムとなっていないかぎり、カソードとなり得る証拠は認められなかった。

3. 初期酸化皮膜での実験

酸化皮膜のついた試料を、故意に酸に浸漬して、いくつかの実験を行ない、試験酸中で皮膜の下が腐食されることを期待した。本研究に用いた試料は、600 ppm まで銅を含有するアルミニウムで、大気焼鈍後急冷し、37.5%塩酸でかるくエッチングした、ロール仕上げのままの試料である。これは、侵透によって銅分に富んだ表面を深くエッチングすることで、完全に皮膜を取り除くのがよいと考えたからである。37.5%塩酸による重量減は、16%塩酸にわずか1時間浸漬したものと同程度であり、このため、これらの試料は依然として、T-4 の条件に近いものであった。この条件では、以前、1 ppm Cu を含んだアルミニウムで見られたように⁹⁾、短い潜伏期間、すなわち約1.5日後に一定の腐食速度となることが、図13bより理解できる(潜伏期間は、銅分の多いほど短い)。本処理方法は、下地の腐食を押さえ、しかも皮膜

が剥離できること、および、以下に述べるような条件が満たされていたために、粒界、結晶粒本体の相対的な腐食速度に対する結果を、誤まらなくてすんだという点で成功であったと言える。

1) はじめの T-4 条件は、高密度の腐食開始点を与えるものの一つであった。

2) この酸の中では、皮膜の下に孔食が広がる(図 11 の孔食深さは、図 12 の直径の $\frac{1}{4}$ の速度で成長した)。

3) 本実験は、皮膜を剥離するのに必要な腐食量よりも、はるかに大きな腐食量について行なわれた。

この実験過程は、前後関係から言って、効果的ではあったが、結果はファセットのある表面の挙動に関係している。したがって大体腐食速度は等しいにもかかわらず、厳密には他の影響のない、平滑な表面を得るための処理 T-1 とは異なった実験となっている。

本研究結果のうちのあるものは、皮膜自体に影響を及ぼす因子について、一般的な興味のあるものである。高密度の皮膜損傷を起こす原因である、空孔が集積してきたボイドは、アルミニウム以外の金属にも形成される²⁰⁾。全表面にわたって平均化した、このような部分の密度は、組織に依存することに注意されたい。上述した試料 T-2 は、ほとんどサブ組織のない粗大結晶粒であり、結晶粒内は特異的に密度が高く、ボイドのない、あるいは除去された粒界部にある 20μ の帯域でも、密度は薄められなかった。しかし、このような試料を折り曲げたり、電解研摩したり、あるいは、 650°C で焼鈍することによって、多くの亜結晶粒界を導入すると、亜結晶粒界に近接したボイドは、折り重なって消失した。このため、平均ボイド数、および孔食密度が大幅に減少し、ある結晶粒では、数値も少なくなった。皮膜の破損機構については、更に研究を必要とする。粗な表面を急冷することによって、損傷が起こることから、腐食実験に用いる表面調整法として、機械的に研摩することの適否について、興味のある考察ができる。機械的に研摩した表

面は、瞬間的に加熱、冷却されたものであり、腐食媒に対する反応が早いということは、大切な皮膜がないということよりもむしろ、損傷部分が異常に高い密度で存在しているということかもしれない。

謝 辞

本研究の大部分は、米国原子力委員会の材料研究所をとおして、イリノイ大学で行なわれた。Naval Ship Research and Development Center の Annapolis Division の援助を受けた。孔食密度の決定に関しては、N. T. Gibson 氏の援助をうけた。

文 献

1. O. P. Arora, G. R. Ramagopal, and M. Metzger. *Trans. Met. Soc. AIME*, **224**, 541-9 (1962).
2. M. Metzger and O. P. Arora. *Trans. Met. Soc. AIME*, **227**, 1305-13 (1963).
3. O. P. Arora and M. Metzger. *Trans. Met. Soc. AIME*, **236**, 1205-12 (1966).
4. L. E. Hendrickson and M. Metzger. *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**, 2329-37 (1968).
5. J. Kruger. *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 654-63 (1963).
6. U. R. Evans. "Properties of Metallic Surfaces," Institute of Metals Monograph and Report Series No. 13, 253-80 (1953).
7. P. Lacombe and N. Yannaquis. *Rev. Met.*, **45**, 68-77 (1948).
8. E. C. W. Perryman. *AIME Trans.*, **197**, 911-17 (1953).
9. P. Bussy. *Publ. Sci. Tech. Min. Air (France)*, No. 325 (1957).
10. F. Montariol. *Corrosion et Anti-Corrosion*, **6**, 101-6 (1958).
11. G. Chaudron, P. Lacombe, and N. Yannaquis. *Nature*, **162**, 854-5 (1948).
12. M. J. Dignam and W. R. Fawcett. *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 663-71 (1966).
13. A. F. Beck, M. A. Heine, E. J. Caule, and M. J. Pryor. *Corr. Sci.*, **7**, 1-22 (1967).
14. P. E. Doherty and R. S. Davis. *Acta Met.*, **6**, 118-23 (1959).
15. F. Weinberg. *Trans. Met. Soc. AIME*, **212**, 808-17 (1958).
16. M. B. Kasen, R. Taggart, and D. H. Polonis. *Phil. Mag.*, **13**, 453-64 (1966).
17. N. D. Greene and M. G. Fontana. *Corrosion*, **15**, 25t-31t (1959).
18. M. Van Loo, D. D. Laiderman, and R. R. Bruhn. *Corrosion*, **9**, 277-83 (1958).
19. M. Metzger and J. Intrater. N.A.C.A. Technical Note No. 3281 (1955).
20. M. B. Kasen and D. H. Polonis. *Acta Met.*, **10**, 821-7 (1962).