淡水中におけるアルミニウム合金の孔食成長 防止電位と孔食形態*

内 山 郁 夫**, 佐 藤 栄 一***

宇都宮大学大学院 *宇都宮大学工学部

The Prevention Potential of Pitting Corrosion Growth and the Form of Pitting Corrosion of Aluminum Alloy in Fresh Water

Ikuo Uchiyama** and Eiichi Sato***

**Graduate School, Utsunomiya University

***Faculty of Engineering, Utsunomiya University

In the previous paper, the protection potential for pitting growth of 1100 in fresh water has been reported to be -0.35 V (vs.SCE) in flowing tapwater and -0.45 V in flowing artificial water. In this paper, such potential for Al alloy (5052) in fresh water has been estimated by measuring the time dependence of current at various potential in artificial water and tapwater, the weight loss of Al alloy, the amount of Al^{3+} ion and Mg^{2+} ion dissolved, and surface observation. The artificial water contained 10 ppm of Cl^- and 20 ppm of SO_4^{2-} . As a result, the protection potential for pitting growth of 5052 in fresh water was determined to be -0.60 V in tapwater and -0.55 V in artificial water. The composition of the substance inside a pit was elucidated by use of a scanning electron microscope and an X-ray microanalyzer. It was ascertained that a large amount of iron and a small amount of silicon existed in a marked projection of the center of pit. That is to say, the compound Al-Fe-Si which was cathodic against aluminum was a macroscopic nucleus of pitting corrosion of aluminum.

1. 結 言

前報¹⁾において著者らは流動水道水および人工水などの淡水中における 1100 の孔食成長防止電位を定電位法を用いて 1100 の腐食量, 溶出 Al^{3+} 量, 表面観察などから測定し, 流動水道水中では -0.35 V (vs.SCE), 流動人工水中では -0.45 V と決定した。ここでいうアルミニウムの孔食成長防止電位とは鉄における完全防食電位とは異なり, この電位に保持しても多少の溶解や食孔の形成を伴う。アルミニウムの溶解量や食孔の成長を最小に防ぐことができる電位を孔食成長防止電位という。

本報では, 1100 と同様に一般に広くカソード材として用いられ, また最近, 海水淡水化装置の伝熱管材料として注目されている^{2,3)} アルミニウム合金 (5052) の孔食成長防止電位を決定することを目的として, 静止水道水および人工水などの淡水中において定電位法を用いて 5052 の腐食量, 溶液中に溶出した Al^{3+} および Mg^{2+} の

分析, 電流の経時変化, 表面観察などから孔食成長防止電位を検討した。

また, アルミニウムの純水中での孔食発生に関して石田⁴⁾, 呉⁵⁾, 堀部ら⁶⁻⁸⁾は顕微鏡観察からアルミニウムに不純物として含まれる Al-Fe-Si 三元の金属間化合物が孔食発生と密接に関係することを推察しているが, Fe, Si を具体的に確認している報告はみられない。そこで, 著者らは淡水中における孔食形態について走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察し, さらに X 線マイクロアナライザー (XMA) を用いて, Fe, Si などを中心に元素分析した結果, 孔食部において Al, Fe, Si を検出し Al-Fe-Si の化合物と孔食との関係を明確にしたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料および試験液

試料は Al-Mg 合金 5052 (Cu: 0.02%, Si: 0.09%, Fe: 0.24%, Mn: 0.02%, Mg: 2.5%, Cr: 0.18%, Ti: 0.01%, Al: Bal.) を用いた。

水道水中での孔食成長防止電位の測定における試料の

* 1976 年 5 月 金属表面技術協会第 53 回学術講演大会にて発表

, * 千321-31 栃木県宇都宮市石井町 2753
(2753, Ishiicho, Utsunomiya 321-31, Japan)

前処理には実用面を重視して一般に工業的に使われているトリクレン脱脂法を用い、人工水中の場合には常法に従って水酸化ナトリウム-硝酸法を用いた。また、SEMによる腐食後の試料表面の孔食形態の観察には電解研磨法(過塩素酸:無水酢酸=1:4, 40 V, 30 秒)を用いた。

試験液は宇都宮市の水道水¹⁾と人工水を用いた。人工水は石田ら⁹⁾の LSW₁, LSW₂ と宇都宮市の水道水中の Cl⁻, SO₄²⁻ 含有量を参考にして蒸留水 (pH 約 5.7) + NaCl (Cl⁻: 10 ppm) + Na₂SO₄ (SO₄²⁻: 20 ppm) から成る人工水を調整した。

2.2 実験装置および実験方法

Fig. 1 は 5052 を定電位電解する装置である。試料の電極面積を 100 cm² とし、その対極には白金ブラックを用いその距離を 40 mm とし、またマイクロキャピラリーの先端との距離を 1 mm 一定とするホルダーをつくり実験に使用した。試験液は 2 l とした。実験方法は静止状態で温度 25°C の空気開放下のもとで 16 時間一定の各電位で電解しその際の電流の経時変化を測定し、また電解後の腐食量、溶出した Al³⁺ および Mg²⁺ の量を測定した。なお、電解後の液は pH を 2 に調整して分析に供した。

電極電位の測定には試験液の抵抗が非常に高いので測定値に I·R 降下による誤差が入らないようにするため、ポテンショスタットは入力インピーダンス max. 10¹¹Ω の高入力インピーダンスのものを使用した。また、Fig. 1

Fig. 1. Instrumental arrangement

Fig. 2. Time variation of corrosion potential for 5052

に示すように先端径 0.5 mm のマイクロキャピラリーを用い試料との距離を 1 mm 一定とした。照合電極には飽和カンコウ電極を使用した。

腐食量の測定および Al³⁺ の溶出量の測定にはそれぞれリン酸-クロム酸法¹⁾, エリオクロムシアン R 法^{1,10-12)}を用いた。Mg²⁺ の溶出量の分析は原子吸光法で HITACHI 508 A Atomic Absorption Spectrophotometer を用い標準添加法で行った。バックグラウンドは D₂ ランプで補正した。人工水中における 5052 の孔食形態および元素分析は 5052 を 16 時間定電位電解した後の表面を日立製 HXM-2 X Electron probe microanalyzer を用いて行った。

3. 実験結果および考察

3.1 自然電極電位の測定

Fig. 2 は人工水および水道水中における 5052 の自然電極電位の経時変化である。人工水中では浸漬直後, 30 分後, 16 時間後の自然電極電位はそれぞれ -0.72 V, -0.61 V, -0.48 V と時間の経過とともに貴に移行した。水道水中においても同様な傾向がみられた。これは前報¹⁾において報告した 1100 の自然電極電位が浸漬直後から 20 分くらいまでは貴になり、その後卑になるという傾向と異なる。5052 の自然電極電位が時間の経過とともに貴に移行するのは自然浸漬状態では時間の経過とともに皮膜生成速度は遅くなるが皮膜生成が起こり 1100 に比べて表面が活性化しにくいためと推察される。また、浸漬 10 分後の人工水中の 1100 と 5052 の自然電極電位を比較すると前者が、-0.36 V、後者は -0.68 V と 5052 の方が卑な電位を示した。これは、ゆるやかな流動溶液中で電位を測定した 1100 に対し 5052 は静止溶液中で測定したため両者の電位にかなりの差を生じさせたものと思われる。また、5052 は Mg がほぼ固溶していると思われるが、一部 Mg₂Al₃ の金属間化合物を形成していることも予想され、この Mg₂Al₃ の電位は -1.24 V {vs.N/10 CE} で、99.95% Al の電位 -0.85 V {vs.N/10 CE} に比べてかなり卑であることが知られている¹⁸⁾。このため、5052 は -0.68 V と通常の淡水中でのアルミニウムの電位よりもやや卑になったものと思われる。

3.2 分極曲線の測定

Fig. 3 は浸漬 30 分後の 5052 の空気開放下の水道水および人工水中のアノードおよびカソード分極曲線である。0.5 N NaCl 中の分極曲線と比べるとアノード分極、カソード分極はともに大きく、混合支配型に近いものになっている。水道水と人工水中のアノード分極曲線において孔食電位よりもやや卑な -0.4 ~ -0.2 V 付近の電流を比べると人工水中の方が水道水中の電流よりも大き

な値を示している。人工水は水道水に比べて buffer 性が小さく水道水に比べて酸性になりやすいためと、試験液そのものの pH が人工水 5.6, 水道水 6.8 であるので人工水の方がより酸性になりやすいためアノード反応が大きくなったものと考えられる。また、カソード分極曲線では水道水中の方が人工水中に比べて大きなカソード電流が流れている。これは前報¹⁾で報告したように、ウィンクラー法によると溶存酸素の濃度は水道水 8.8 ppm, 人工水 9.9 ppm とほぼ同じであったので溶存酸素以外の酸化剤、とくに遊離塩素の還元反応が大きく影響を及ぼしているものと思われた。また一方、人工水中では水道水中に比べて均一なゲル状 $\text{Al}(\text{OH})_3$ が生成されやす

く、この皮膜が溶存酸素の拡散をおさえるためカソード電流が小さくなったものと考えられる。また、前報¹⁾で報告した 1100 のカソード分極曲線と比べると溶存酸素の拡散限界電流は 5052 の場合、あまり明瞭にはみられなかった。

Fig. 4 は浸漬 16 時間後の 5052 のアノードおよびカソード分極曲線である。人工水中ではアノード電流、カソード電流がともに水道水中に比べてかなり小さくなっている。これは前述したように人工水中の方がゲル状 $\text{Al}(\text{OH})_3$ が生成されやすく、水道水中に比べてその皮膜がアノード反応およびカソード反応を抑制するためアノード電流およびカソード電流が小さくなったものと思われる。

Fig. 5 は水道水中で各電位に 5052 を 16 時間定電位電解した際の電流の経時変化である。-0.60 V, -0.65 V

Fig. 3. Polarization curves for 5052 after immersing for 30 min. in aerated solution.

Fig. 4. Polarization curves for 5052 after immersing for 16 hours in aerated solution.

Fig. 5. Current-time curves for 5052 during controlled-potential electrolysis in tapwater.

Fig. 6. Weight loss of 5052, Al^{3+} and Mg^{2+} dissolved after controlled-potential electrolysis in tapwater.

では電解後 5 時間程で電流が定常状態となった。

Fig. 6 は水道水中で各電位に 5052 を 16 時間定電位電解した後の 5052 の腐食量および液中に溶出した Al^{3+} の量である。腐食量および Al^{3+} はともに -0.60 V で最小になった。また、腐食量および Al^{3+} 量は -0.60 V よりも電位を卑にしても増加せず横ばい状態となり耐食性のよいことを示した。この傾向は前報¹⁾の 1100 と同様であった。すなわち、5052 の場合にも 1100 と同様に電位を卑にしても CaCO_3 や $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の保護皮膜

Fig. 7. Current-time curves for 5052 during controlled-potential electrolysis in artificial water.

Fig. 8. Weight loss of 5052, Al^{3+} and Mg^{2+} dissolved after controlled-potential electrolysis in artificial water.

が形成されるため腐食が抑制されるものと推察できる。ここで、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が生成される pH は pourbaix の電位-pH 図¹⁴⁾から pH 11.5 であり、これを (3) 式

$$E_{\text{SCE}} = -1.07 + 0.059(14 - \text{pH})$$

に代入すると $E = -0.920 \text{ V (vs. SCE)}$ となり Fig. 6 からこれらの反応が起こっていることが十分認められる。

Fig. 7 は人工水中において、5052 を 16 時間定電位電解した際の電流の経時変化である。どの電位においてもカソード電流は時間の経過とともに減少している。これは人工水中では時間の経過とともに皮膜が生成し、この皮膜が主たるカソード反応である溶存酸素の拡散を抑制するためカソード電流が小さくなったものと考えた。

Fig. 8 は人工水中に 5052 を 16 時間各電位で定電位電解した後の腐食量、液中に溶出した Al^{3+} と Mg^{2+} の量である。 Al^{3+} はエリオクロムシアニン R 法で、また Mg^{2+} は原子吸光法で分析したがそれぞれの傾向はほぼ同じであった。ただ Mg^{2+} は電位を -1.0 V と卑にした場合、 Al^{3+} の溶出する割合に比べてやや溶出する割合が小さくなっていく傾向があり、マグネシウムはアルカリ性に対してはアルミニウムよりも耐食性が良いことが推察される。また、腐食量、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} の量はすべて -0.55 V で最小になった。この溶解量最小電位は Fig. 2 に示した人工水中での 5052 の 16 時間後の自然電極電位 -0.48 V よりも 70 mV 卑な電位であった。また、前報¹⁾において求めた流動人工水中の 1100 の溶解量最小電位よりも 100 mV 卑な電位となった。

Fig. 9 は 5052 を人工水中での溶解量最小電位 -0.55 V で 16 時間および 180 時間定電位電解した際の電流の経時変化である。約 20 時間後には $1 \mu\text{A}/100 \text{ cm}^2$ 以下のほとんど検出できないほどの電流値となり腐食が進行しないことがわかった。

Fig. 10 は人工水中において 5052 を -0.20 V 、 -0.40

Fig. 9. Current-time curves for 5052 during controlled-potential electrolysis at -0.55 V in artificial water.

V, -0.55 V, -0.60 V でそれぞれ 16 時間定電位電解した後の試料表面の走査型電子顕微鏡写真である。分極曲線より求めた孔食電位よりやや卑な -0.20 V では (a) に示すごとく $100\mu \times 150\mu$ 程度の細長い孔食がみられ、その内部には小さな半球状の溶解の集合体¹⁵⁾が観察された。 -0.40 V では (b) に示すように孔食は楕円形をしており左半分がふくれあがったような孔食形態であった。これは孔食の内部で発生した水素ガスが溶液中に放出される際、溶液に接した孔の入口が腐食生成物でおおわれてしまったため、水素ガスが逃げ場を失い横ひろりの孔の比較的薄い部分、すなわち腐食生成物でおおわれている表面をもちあげるため、(b) に示すような左半分がふくれあがったような形態になったものと思われる。また、腐食量、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} の溶出量のすべてが最小になった -0.55 V で定電位電解した試料は実験に供した試料

の中では孔食が最も小さく、径は $2\sim 3\mu$ で深さも $2\sim 3\mu$ 程度のものしか認められなかった。このような結果と Fig. 8, Fig. 9 の結果を考え合わせると人工水中における溶解量最小電位である -0.55 V を 5052 の孔食成長防止電位であると決定できると思われる。また、孔食成長防止電位よりも 50 mV 卑にした -0.60 V では (c) に示すように 5μ 程度の丸型の孔食がみられ、(c) の左側の孔食にみられるように孔の中に突出したものが観察された。

Fig. 11 は人工水中で 16 時間 -0.60 V で定電位電解した後の 5052 の孔食を (a) 金属顕微鏡、(b) 走査型電子顕微鏡で観察した結果と、金属顕微鏡観察や走査型電子顕微鏡による孔食中央部をラインスキャンした電子線の波形から孔食の断面を模式化したもの (c, d) である。(c), (d) において中央の突出した部分は溶解しないで残

Fig. 10. Secondary electron image of 5052 surface after electrolysis for 16 hours at each potential in artificial water. (a) -0.20 V (b) -0.40 V (c) -0.55 V (d) -0.60 V.

Fig. 11. Form of pitting corrosion (a, b) and schematic cross section (c, d) for 5052 surface after electrolysis for 16 hours at -0.60 V in artificial water.

(a) Microphotograph (b) Secondary electron image (c) Cross section schemed from (a) (d) Cross section schemed from (b).

Fig. 12. Secondary electron image and X-ray image of 5052 surface after electrolysis for 16 hours at -0.20 V in artificial water. (a) Secondary electron image (b) Al- K_{α} X-ray image (c) Mg- K_{α} (d) O- K_{α} (e) Fe- K_{α} (f) Si- K_{α}

Fig. 13. Secondary electron image and X-ray image of 5052 surface after electrolysis at -0.60 V for 16 hours in artificial water. (a) Secondary electron image (b) Al- K_{α} X-ray image (c) Mg- K_{α} (d) Fe- K_{α} (e) Si- K_{α} (f) O- K_{α}

った部分であり、そのまわりは溶解してくぼんだ部分であり、さらにそのまわりに乳白色の輪を形成しているようなカルデラ状の孔食形態であることがわかる。

Fig. 12 は -0.20 V での孔食を拡大撮映して XMA で元素分析したものである。細長い孔食の内部には溶け残ったものがあり、この部分の元素は Al, O, Fe, Si が主であった。また、孔食のまわりには Al, O, Mg が観察されたが、Fe, Si はほとんど観察されなかった。ここで、孔食内部の Al は検出されていないようにみられるが、これは孔食のまわりの Al が非常に多いため、まわりと比べると一見内部には存在しないようにみえるだけで実際は、量は少ないものの Al も存在している。

Fig. 13 は前述したカルデラ状の孔食に注目して XMA 分析した結果である。中央の溶出し残った部分では孔食のまわりに比べて Mg はほとんど検出されず、Fe だけが明瞭に検出され、その他 O とわずかの Si が観察された。Fig. 12 および Fig. 13 の結果から人工水中での孔食には 5052 に含まれる不純物である Fe と Si の影響が大きいことがわかった。すなわち、Fe と Si は Fe が rich で Si が少ない Al-Fe-Si の化合物を形成し、おそらくこれが電気化学的に貴な電位を示し、地金のアルミニウムに対しカソードとして働くため、この Al-Fe-Si の化合物のまわりのアルミニウム部分を溶解させ孔食を発生させるものと推察した。なお、Al-Fe-Si の化合物がアルミニウムに対してどの程度電位的に貴になるかは目下検討中である。石田ら⁴⁻⁸⁾は光学顕微鏡による孔食形態の観察から $\alpha(\text{Fe Si})$ の金属間化合物が孔食と密接な関係にあると指摘しているが、Al-Fe-Si の状態図^{16,17)}から考えると $\alpha(\text{Fe Si})$ と $\beta(\text{Fe Si})$ の 2 種類が考えられ、

一般に $\beta(\text{Fe Si})$ は Si rich なものをいう。とはいえ、現在のところ Fe と Si の割合が明確でないのここでは、Al-Fe-Si を $\alpha(\text{Fe Si})$ あるいは $\beta(\text{Fe Si})$ と表現するのは困難であると思われる。

Fig. 14 は孔食中央部の溶出し残った箇所注目して XMA でラインスキャン分析した結果である。(a) および (b) はともに孔食中央部の溶出し残った部分に Fe および Si が明瞭に確認された。この結果より、Fig. 12, Fig. 13 では孔食中央部に Si があまり明瞭に検出されなかったがラインスキャン分析より Si も間違いなく存在することが確認できた。また、Fig. 12~Fig. 14 の結果から 5052 の合金成分であるマグネシウムは孔食に対してあまり大きな影響を与えないように思われる。

4. 結 言

淡水中におけるアルミニウム合金の孔食成長防止電位および孔食形態を検討したところ得られた結論は次の通りである。

- 1) 淡水中において各電位に定電位電解した際の電流の経時変化、定電位電解後の腐食量、溶出した Al^{3+} 量、および Mg^{2+} 量、試料表面の観察などから、それらが最小になった電位、すなわち孔食成長防止電位は水道水中で -0.60 V, 人工水中で -0.55 V であることがわかった。
- 2) 淡水中の孔食は走査型電子顕微鏡および X 線マイクロアナライザーの元素分析から Fe が rich で Si が少ない Al-Fe-Si の化合物が孔食と密接な関係にあることが明確になった。すなわち、Al-Fe-Si が孔食発生のマクロ的核となり、そのまわりのアルミニウムを溶解させ孔食となるものと推考した。
- 3) 5052 の合金成分であるマグネシウムの孔食に対する影響はマグネシウムが 2.5% 程度なのでアルミニウムにほぼ固溶していると思われ、そのため顕著でなかった。

終わりに、本研究に関して種々検討して下さいた東工試の梅野秀夫、中内博二両氏と金材研の後藤建次郎氏に心から感謝いたします。なお、この研究は(財)軽金属奨学会のご援助のもとに行われたものであり、ここに深甚の謝意を表します。

(Received July 21, 1976)

文 献

- 1) 内山郁夫, 佐藤栄一: 防食技術, **25**, 385 (1976).
- 2) 渡辺幸健, 永田公二, 中村寿雄, 鬼村吉郎: 防食技術, **25**, 323 (1976).
- 3) R. A. Bonewitz: *Corrosion*, **29**, 215 (1973).
- 4) 石田四郎: 金属表面技術, **16**, 411 (1965).

Fig. 14. Fe- K_{α} and Si- K_{α} line profile of 5052 surface after electrolysis at (a) -0.20 V and (b) -0.60 V for 16 hours.

- 5) 吳 台根: 輕金属, **18**, 127 (1968).
- 6) 堀部欽也: 輕金属, **18**, 579 (1968).
- 7) 堀部欽也: 輕金属, **19**, 105 (1969).
- 8) 堀部欽也: 輕金属, **19**, 184 (1969).
- 9) 石田四郎, 中村 潤, 大塚立躬, 入谷 隆: 輕金属, **24**, 135 (1974).
- 10) U. T. Hill: Anal. Chem., **28**, 1419 (1956).
- 11) U. T. Hill: *ibid.*, **38**, 654 (1966).
- 12) 西田 宏, 西田妙子: 分析化学, **22**, 963 (1973).
- 13) H. P. V. Leeuwen, J. A. M. Boogers, & C. J. Stentler: *Corrosion*, **31**, 23 (1975).
- 14) M. Pourbaix: "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution", p. 171, Pergamon Press, New York (1966).
- 15) 後藤建次郎, 清水義彦, 伊藤伍郎: 輕金属, **23**, 164 (1973).
- 16) J. N. Pratt & G. V. Raynor: J. Inst. Metals, **27**, 211 (1951).
- 17) H. W. L. Phillips & M. P. C. Varley: *ibid.*, **19**, 317 (1943).