アルミニウム合金の孔食成長速度に及ぼす亜鉛濃度の分布*

当 摩 建**, 高 橋 憲 昭**, 竹 内 庸**

**三菱アルミニウム株式会社技術研究所

Effect of Zinc Content Distribution on the Pit Growth Rate of Aluminum Alloys*

Ken Tohma**, Noriaki Takahashi** and Yo Takeuchi**

**Mitsubishi Aluminum Co. Ltd., Technical Research Laboratory

To investigate the effect of zinc content distribution on pit growth rate toward the direction of thickness, immersion test has been carried out in tap water containing 1 ppm Cu^{++} on vacuum heated Al-Zn, Al-Mn-Zn and Al-Mg-Zn alloys. Pitting potential of aluminum alloys decreases with zinc content, whereas, no apparent difference is observed on pit growth rate between the materials having various profiles of zinc. This is attributed to the relatively uniform anodic dissolution of the alloys containing small amount of zinc in the solution within pit.

1. 緒 言

アルミニウムやアルミニウム合金は一般に亜鉛を含有することによって電気化学的に卑になる。このような特性に着目し、亜鉛を含んだ合金をクラッドしたり¹⁾,あるいは亜鉛を表面から拡散させたりして^{2),3)}孔食の成長を最小に抑える試みもなされている。一方、アルミニウム製熱交換器の製造などに真空ろう付法⁴⁾が採用されることがあるが、このような場合には真空高温熱処理を受けるために亜鉛の蒸発や拡散がおこり、その後の濃度分布は上述の観点からは問題である⁵⁾。

従来、このような表面に亜鉛を含有する材料の優れた耐孔食性についてはこの層の有する犠牲陽極効果によるとされ、この種の現象は主として食塩水中における電気化学的特性をもとに説明されていた⁶⁾。しかし、このような特性からだけでは理解し難い現象も多い⁷⁾。本研究は真空高温熱処理後の亜鉛濃度分布をもった材料の孔食成長挙動を調べ、このような場合の電気化学的検討を行ったものである。

2. 実験方法

材料は実用的観点から、高温強度と耐食性に優れた

Al-Mn 系と、比較のためにアルミニウム系、および Al-Mg 系合金を選んだ。各材料はいずれも 99.7% 純度のアルミニウム地金を用いて溶製し、熱間および冷間圧延によって 1 mm 厚の板とした。各材料の化学分析値を表 1 に示した。浸漬腐食試験用試片、および、電気化学測定用試片はこの板材より切出し焼鈍処理を行った、それぞれ 50 mm×80 mm、および、20 mm×80 mm の大きさである。この試験片を 50°C の 10% NaOH 水溶液中で 1 min 洗滌後、30% 濃度の HNO_3 中で 1 min 中和処理を施し、水洗、乾燥した。その後、約 10^{-4} Torr の真空中で昇温し 600°C 到達後 3 min 保持の熱処理を行い、窒素ガス吹込みによって強制空冷して試験に供した。

材料内の亜鉛濃度は XMA によって亜鉛の K_{α} 線の強度から換算してその分布を調べた。浸漬腐食試験は 1 ppm の Cu イオン ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ として) を添加して 40°C に保持した裾野市の水道水中で 700 h 実施した。試験後に沸騰 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CrO}_3$ 系水溶液中で腐食生成物を除去し、孔食発生状況を調査した。電気化学的分極測定は 40°C の 3% NaCl 水溶液と、主として 1 規定濃度の AlCl_3 水溶液 (特級 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を使用) 中で 5×10^{-4} V/sec の電位掃引速度で行った。いずれの場合も測定前に約 30 min 高純度窒素ガスを溶液中に通して脱気処理を施した。

* 第 26 回腐食防食討論会 (大阪) で一部発表

** 千410-11 裾野市平松 85 (85, Hiramatsu, Susono, 410-11 Japan)

Table 1. Chemical composition of specimens (wt%).

	Mn	Mg	Zn	Fe	Si	Cu
Aluminum				0.15	0.06	<0.01
Al-0.5%Zn alloy			0.49	0.16	0.06	<0.01
Al-Mn alloy	1.04			0.17	0.10	0.01
Al-Mn-0.2%Zn alloy	1.03		0.21	0.17	0.10	0.01
Al-Mn-0.5%Zn alloy	1.07		0.59	0.17	0.09	0.01
Al-Mn-0.7%Zn alloy	1.03		0.73	0.18	0.09	0.01
Al-Mn-1.0%Zn alloy	1.02		0.98	0.17	0.09	0.01
Al-Mg alloy		0.28		0.15	0.06	<0.01
Al-Mg-0.5%Zn alloy		0.24	0.48	0.16	0.06	<0.01

3. 結 果

3.1 熱処理後の亜鉛濃度分布

真空熱処理後の材料断面の亜鉛濃度分布測定結果の一例を Al-Mn-Zn 合金の場合について図 1 に示した。材料内に均等に分布していた亜鉛は蒸気圧が高いために熱処理中に表面から蒸発し、一方、拡散も活発に起る結果、図 1 のように表面濃度がほとんどゼロで内部に入るにつれて濃度が増加する分布を呈する。このような熱処理の影響による濃度勾配の存在する領域はもともと材料内に含まれていた亜鉛濃度にほとんど依存せず、約 100 μm

Fig. 1. Profile of zinc concentration on Al-Mn-Zn alloys after heating at 600°C for 3 min in the atmosphere of 10^{-4} Torr.

程度になっている。したがって、予め含有される亜鉛量を種々変えることによって、内部の亜鉛量の違いのみならず、表面からの濃度勾配の影響をも調べることができる。このような亜鉛濃度分布は Al-Zn 合金と Al-Mg-Zn 合金でも同様である。

3.2 浸漬腐食試験結果

Al-Mn 系合金の浸漬試験後の孔食深さの経時変化を図 2 に示した。孔食深さは比較的深いものについての測定結果から、もっとも深い 10 個についての平均値を示したものである。アルミニウム合金はカソード支配型の腐食挙動を示すことから、強力なカソードを与え得る微量の Cu イオンを含有する水道水環境では、通常、容易に孔食を発生する。このような早期孔食発生傾向は材料表面に亜鉛を含有することによって抑えられるが、本試験で用いた材料はすべて表面の亜鉛濃度がほぼゼロで、孔食発生状況はいずれの材料でも同様であったと考えられる⁷⁾。図 2 によると浸漬後わずか 70h 後に孔食は既に 60~70 μm に成長している。この深さは図 1 の亜鉛濃度勾配を有する領域に相当するが、孔食深さは予め含有された亜鉛濃度、つまり、濃度勾配の大きさの影響をほとんど受けていない。孔食は時間の経過と共に更に成長を続け、700 h 後には 120~130 μm にも達する。この深さに達した孔食先端は濃度勾配をもたない領域に入っており、図 2 の結果はこのような場合にも成長速度はいずれの材料でもほとんど差がないばかりでなく、むしろ、0.2% 程度の亜鉛を含んだ領域で孔食の成長がよく抑えられていることを示している。

カソード反応の大きさがほぼ一定、つまり、浸漬中に材料表面に析出した Cu の面積に本質的な差がない場合には個々の孔食の成長速度は孔食数が少ない程大きいものと考えられる。そこで 700 h 浸漬後の材料で測定された孔食数をまとめて図 2 に示した。Al-Mn 系合金の場合には孔食数は亜鉛を含有しない材料でもっとも多く、

Fig. 2. Variation of pit depth with immersion time in tap-water containing 1 ppm Cu^{++} at 40°C .

Table 2. Pit density on Al-Mn and Al-Mn-Zn alloys after immersion test for 700 h (cm^{-2}).

Al-Mn	Al-Mn-0.2%Zn	Al-Mn-0.5%Zn	Al-Mn-0.7%Zn	Al-Mn-1.0%Zn
2.4	0.2	0.5	1.4	1.4

Table 3. Pitting data on Aluminum, Al-Zn, Al-Mg and Al-Mg-Zn alloy after immersion test for 700 h.

	Aluminum	Al-0.3%Zn	Al-Mg	Al-Mg-0.3%Zn
Pit Depth (μm)	215	210	240	230
Pit Density (cm^{-2})	10	15	7	11

逆に 0.2% の亜鉛を含む材料で最小であり、他の濃度の材料では両者の間の数となっている。また、アルミニウムと Al-Mg 系合金の場合では表 3 に示したように Al-Mn 系に比べて数、深さとも大きくなっているが、これらの材料でも孔食状態に及ぼす亜鉛含有の影響は認められない。

以上のように亜鉛を含有した材料でも発生孔食数数が本質的に変わらないか、場合によっては少ないにもかかわらず孔食が深くなっていることはない。このことは、亜鉛濃度が孔食の深さ方向への成長に都合の良い分布をとり、かつ、孔食 1 個当りの溶出量が多い場合があるにもかかわらず深さは本質的に変わらないことを示すものであり、アルミニウム合金の侵食進行形態、すなわち、アノード溶出形態が亜鉛を含むことによって変化することを示唆するものである。

3.3 食塩水中での孔食発生電位

3% NaCl 水溶液中でのアノード分極測定を行って測定した孔食発生電位、 E_{pit} の亜鉛濃度依存性を図 3 に示した。本測定で用いた材料はいずれも 400°C の大気中焼鈍材である。従来明らかにされているように、 E_{pit} の値は合金種によらず亜鉛濃度の増加と共に単調に低下す

Fig. 3. Effect of zinc concentration on pitting potential, E_{pit} , in 3% NaCl solution.

る。アルミニウム合金の孔食発生にはこの電位以上に分極される条件が必要であることから、この値が孔食現象と無関係でないことは勿論であるが、この値だけから亜

Fig. 4. Variation of E_{corr} value on vacuum heated Al-Mn-Zn alloys with immersion time in tap water containing 1 ppm Cu^{++} .

Fig. 5. Anodic curves on Al-Mn-Zn alloys in deaerated 1 N AlCl_3 solution.

鉛濃度分布をもった材料の厚さ方向への孔食成長に関する図2の結果を理解することは困難である。

3.4 自然電極電位の経時変化

浸漬腐食試験中の電気化学的過程を理解するための一助として 1 ppm の Cu イオンを添加した水道水中における真空熱処理後の Al-Mn 系合金の自然電位, E_{corr} , の経時変化を調べ, これを図4に示した。 Cu イオン添加によって E_{corr} は著しく上昇し, 孔食を発生する。この E_{corr} の最大値は通常, 分極測定で求まる孔食発生電位に一致するが⁹⁾, 水道水の場合のように低 Cl イオン濃度溶液ではこの対応が必ずしも良好でない。

E_{corr} はその後, 時間の経過と共に徐々に低下してくる^{9)~11)}。このことは, 孔食が成長しつつある過程がバルク溶液中での分極挙動だけでは理解できず, 特に食孔部

の電気化学的特性にも注目する必要があることを示唆するものである。十分な時間経過後には E_{corr} は亜鉛含有量が多い程低くなっている。

3.5 AlCl_3 水溶液中でのアノード分極挙動

孔食の発生, 成長に伴い食孔部では溶出したアルミニウムの塩が濃縮されると考えられることから, 筆者らはこの環境を脱気した AlCl_3 水溶液で近似し, この環境中でのアノード分極挙動を考慮することによって図4の結果などを含む孔食成長に伴う種々の現象を理解し得ることを明らかにした¹¹⁾。そこで, この溶液中での Al-Mn 系合金のアノード分極挙動に及ぼす亜鉛含有量の影響を調べた。1 規定濃度の溶液中での測定結果を図5に示した。

このような酸性溶液中では例えば中性の食塩水中など

に比べて分極が小さく、アルミニウム合金は活性溶解するが、この領域での分極挙動は亜鉛量の影響をほとんど受けない。従って、少なくともこの領域で孔食が成長する限り、孔食の成長に及ぼす亜鉛濃度勾配の影響はほとんどないことが理解できる。

十分分極すると曲線にはアノード電流の急な立上がりが見られ、この電位の立上がりを示す電位、 E_{pit}' 、は亜鉛を含まない材料でもっとも高く、亜鉛含有量と共に低下する。この傾向はアルミニウム系合金や Al-Mg 系合金でも同様に見られるが、溶液濃度が変わっても同様に成立つ。つまり、このような環境中でも $E > E_{pit}'$ なる電位域で孔食が成長すると亜鉛含有量の多い部分が優先的に侵食を受けることになる。

4. 考 察

4.1 亜鉛濃度分布と耐孔食性の関係

アルミニウム合金は亜鉛を含むことによって電気化学的に卑になることから、材料中の亜鉛濃度勾配と材料の耐孔食性の関係は次のように考えられていた。すなわち、図 6 に示した濃度勾配のうち a のような場合には表面部がより卑であり、孔食が生じてより表面に近い層が犠牲陽極として働いて深さ方向への成長を抑制する。この効果が支配的であるとすると逆に b のような分布の場合には深さ方向への侵食が促進されることになる。筆者らは微量の亜鉛を含有した材料では、特に a のような勾配をもたないでもマクロな孔食を発生しにくいことを明らかにしている⁷が、これは表面部の亜鉛含有層が孔食発生抑制効果をもっていることに起因すると考えられる。したがって、a の濃度勾配は表面濃度が適当であればいずれの観点からも耐孔食性に優れた特性を示すことが理解できる。このように孔食発生条件は表面亜鉛濃度の影響が大きいので、a と b の分布の材料について成長

Fig. 6. Schematic representation on the relationship between zinc concentration and pitting corrosion resistance.

速度だけを比較することは不可能である。そこで、本研究では表面濃度をほぼ一定、つまり、ゼロにした b と c の分布の比較を行った。

4.2 $AlCl_3$ 水溶液中での溶出挙動

図 5 の特性電位、 E_{pit}' 、は通常の亜鉛を含まない材料ではいわゆる方位ピットの形成電位に相当する¹²⁾が、材料中に微量の亜鉛を含有することによってこの電位のもつ内容がかなり変わってくる。この点を明らかにするために E_{pit}' に相当する電流値 (通常材料で約 $200 \sim 300 \mu A/cm^2$) より低い電流域 ($i = 100 \mu A/cm^2$) と、これより十分高い電流域 ($i = 1 mA/cm^2$) で定電流溶出試験を行い、試験後、走査電顕によって表面観察を行った。結果の一例を、大気中で焼鈍したアルミニウムと Al-Zn 合金について写真 1 と写真 2 に示した。写真 1 が示すように亜鉛を含まない材料は E_{pit}' より低い電位域では不純物化合物を残してほぼ全面的に溶解する (a) が、 E_{pit}' 以上では全面溶解に加えて方位ピットの形成が起こる (b)。これに対して亜鉛を含む場合には写真 2 に示したように全面溶解形態も異なる (a) ばかりでなく、 E_{pit}' 以上の領域でも全面溶解が起こるだけで、方位ピットは全く見られない (b)。このような現象は他の合金系でも同様に

(a)

(b)

Photo 1. Surface observation on aluminum after anodic dissolution in 1 N $AlCl_3$ solution.
(a) $100 \mu A/cm^2$ for 20 h
(b) $1 mA/cm^2$ for 1 h

(a)

(b)

Photo 2. Surface observation on Al-Zn alloy after anodic dissolution in 1 N AlCl_3 solution.

(a) $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ for 20 h

(b) $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ for 1 h

観察される。つまり、つまり、一定アノード電流を付加したときに深さ方向への侵食は材料に微量の亜鉛を含有させることによって最小に抑えることができる。

本研究で採用した Cu イオン添加の浸漬腐食試験中には材料表面に析出した Cu をカソードとし、食孔内がアノードとなって孔食が成長するものと推定される¹⁰⁾。このことから、食孔部を想定した環境中での前述の定電流アノード溶出試験は浸漬腐食試験中の孔食成長過程を良く近似できていると考えられる。したがって、亜鉛含有の有無によるアノード溶出形態、特に、 E_{pit}' 以上での形態の基本的相違は深さ方向への孔食成長速度に対して極めて大きな影響を与えていると考えられる。実際、真空熱処理後の材料の 700 h 浸漬後の孔食を走査電顕によって観察すると、亜鉛を含まない材料と含有した材料では孔食底部の形態に明らかな相違が見られる。すなわち、写真 3 に示したように、前者では、いわゆる dimple 型となっている (a) のに対して、後者では平面的な形態を呈している (b)。この結果は、浸漬環境では写真 1, 2 において、それぞれ b の条件に更に a を付加した条件が実現されることを考慮すれば基本的に写真 1, 2, によって理解できる¹²⁾。

(a)

(b)

Photo 3. Surface observation on vacuum heated aluminum (a) and Al-Zn alloy (b) after immersion test in tap water containing 1 ppm Cu^{++} for 700 h.

4.3 亜鉛濃度勾配と孔食成長速度

図 1 のような亜鉛濃度勾配をもった材料の深さ方向への侵食速度の大小は図 5 に示した、亜鉛濃度が高くなることによる E_{pit}' の低下に伴う侵食促進効果と、4.2 で明らかにした全面溶出形態を呈することによる抑制効果のうち、どちらが支配的であるかによって決まると考えられる。そこで、真空熱処理を施した Al-Mn-0.2% Zn を表面から約 $40 \mu\text{m}$ の深さまで機械研磨、およびアルカリ洗浄等の処理を施すことによって露出させた亜鉛を含む表面について AlCl_3 水溶液中でのアノード溶出試験を行った。付加電流値は $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ($E > E_{\text{pit}}'$) である。試験後の表面観察結果を写真 4 に示した。それによると、亜鉛濃度勾配があるにもかかわらず、写真 2 (b) と同様のほぼ全面溶出形態を呈しており、深さ方向への局部的侵食はほとんど見られない。したがって、溶出形態の効果が濃度勾配の効果に比べて大きいことが分かる。

以上のような結果から、図 2 の孔食成長速度に、亜鉛濃度分布による本質的な差が見られないのは、いずれの材料でも表面濃度がゼロにほぼ等しいことによって同様に孔食が生じ、これが成長する過程で内部がより卑であることによる成長促進効果が、全面型の溶出形態に基づく抑制効果によって相殺されたことによるものと考えられる。実際、Al-Mn 合金と Al-Mn-Zn 合金についての 700 h の浸漬試験後の孔食断面は写真 5 のようになっ

Photo 4. Surface observation on vacuum heated Al-Mn-0.2%Zn alloy after anodic dissolution with current density of 1 mA/cm² for 1 h.

Photo 5. Cross sectional observation of pit on vacuum heated Al-Mn (a) and Al-Mn-0.2% Zn (b) alloy after immersion test in tap water containing 1 ppm Cu⁺⁺ for 700 h.

ており、亜鉛を含んだ材料の孔食は奥の部分で横方向に著しく広がりを見せている。したがって、このような濃度勾配をもった材料でも、材料内部の組成を全面溶出型を呈する最適亜鉛濃度にすることによって孔食の成長を最小に抑えることが可能であろう。図2の Al-Mn-0.2% Zn 合金に見られる成長停滞現象はこのようなことを反映していると思われる。

アルミニウム合金に全面溶出促進作用を付与する添加元素は現在のところ亜鉛以外には明らかではない。したがって、単に電気化学的に卑にする添加元素を図6のbように分布させた場合には孔食成長促進効果だけが有効

に作用し、侵食は激しくなるものと考えられる。

5. 結 論

アルミニウム合金の孔食成長速度に及ぼす材料中の亜鉛濃度分布の影響を調べるために真空高温熱処理後の材料について浸漬試験を実施し、結果を電気化学的に検討して以下の結果を得た。

1. 浸漬試験によると孔食成長速度は材料中の亜鉛濃度分布にほとんど影響されない。
2. NaCl, AlCl₃ 水溶液のいずれの環境中でもアノード分極曲線の電流値の急な立上がりを示す電位 E_{pit} , E_{pit}' は材料中の亜鉛濃度と共に低下する。
3. 2. の E_{pit}' は亜鉛を含有しない材料では方位ピットの形成に対応するが、亜鉛を含む場合には E_{pit}' 以上の領域でも全面溶出が維持できる。
4. 1. の結果は、2. の特性に基づく成長促進効果と、3. の全面溶出効果とが相殺したことによるものと考えられる。

以上のような結果より、内部に多少問題のあると思われる濃度分布を有していても、表面に微量の亜鉛を含む層が存在するアルミニウム合金は優れた耐孔食性を発揮することが期待できる。

(Received August 11, 1980)

文 献

- 1) 例えば海部昌治: 軽金属学会シンポジウム「アルミニウムの腐食とその防止」予稿集, p. 42 (1900).
- 2) 金井富義: *ibid.*, p. 49 (1900).
- 3) 池田 洋: 軽金属学会第 58 回春期大会講演概要, p. 135 (1980).
- 4) 例えば今泉重威: 軽金属, **29**, 115 (1979).
- 5) 当摩 建, 飯田政直, 山田一雄: 軽金属, **30**, 196 (1980).
- 6) 内山郁夫, 佐藤栄一: 防食技術, **25**, 11 (1976).
- 7) 当摩 建, 戸田一夫, 竹内 庸: 第 25 回腐食防食討論会予稿集, p. 90 (1978).
- 8) B. Böhni and H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 906 (1969).
- 9) J. A. Richardson and G. C. Wood: *Corros. Sci.*, **10**, 313 (1970).
- 10) K. Kisancioglu and H. Holtan: *Werkstoffe u. Corros.*, **30**, 105 (1979).
- 11) 当摩 建, 山田一雄: 軽金属, **30**, 85 (1980).
- 12) 当摩 建: 日本金属学会昭和 55 年度春期大会講演概要, p. 150 (1980).
- 13) 当摩 建, 竹内 庸: 軽金属, **29**, 232 (1979).