アルミニウム合金の孔食電位*

古谷 修一**, 曽 我 昇**

** 古河アルミニウム工業株式会社技術研究所

The Critical Pitting Potential of Aluminum Alloys*

Shuichi Furuya** and Noboru Soga**

** Furukawa Aluminum Co., Ltd.

The critical pitting potential of aluminum alloys sold on the market have been measured at chloride ion concentration of 0.01 to 1.0 M/l at 25°C. The critical pitting potential at 25°C of chloride ion concentration dependency of aluminum alloys 1100, 3003, 3004, 4343, 5052, 5182, 5082, 6061, 6063, 7N01 and 7072 becomes: $V'c(\text{V vs. SCE}) = (-0.077 \pm 0.009) \log(\text{Cl}^-) - b$. In this equation, the value of b became less noble the greater the amount of magnesium contained and as for 7N01 and 7072 which contain zinc, it became nearly 150 mV less noble than the other alloys. Cu^{++} ion method was used as a method of measuring critical pitting potential in this experiment and a high degree of correspondence was shown with potentiodynamic method hitherto in use. And especially with chloride ion concentration below 0.03 M/l, whereas dispersion in measured value occurs with the potentiodynamic method, good reproducibility was shown for our method. Further, with Al-Mg alloys sold on the market, critical pitting potential becomes less noble the greater the amount of magnesium contained and it was verified that they were more prone to local corrosion.

Key words: critical pitting potential, aluminum alloy, Cu^{++} ion method

1. 緒 言

ステンレス鋼の孔食電位については各方面で多くの研究成果が報告されているがステンレス鋼と同様に表面に生成する保護皮膜によって耐食性を有する Al 合金の孔食電位に関する報告は少ない。そこで代表的市販合金である 1100, 3003, 3004, 4343, 5052, 5182, 5082, 7N01 および 7072 合金について中性の塩化物環境での孔食電位を測定しその関係を調べた。

純 Al の孔食電位測定法については最初 Kaeshe¹⁾ によって定電位法と定電流法で測定され、次いで Bond ら²⁾ が高純度 Al (zone-refined Al) の 0.5 M NaCl 中で測定し、Kaeshe と同様の結果を得た。Leckie ら³⁾ は Al をカソード防食する電位は炭素鋼のように開路アノード電位ではなくて、塩化物溶液中での孔食電位より卑な電位であると指摘し、Al 合金における孔食電位の重要性

を示唆している。

軽金属学会研究委員会⁴⁾ では塩化アルミニウム溶液中 (2.67% AlCl_3 , pH はほぼ 3) および 3.5% NaCl 中で各種 Al 合金の孔食電位を定電位法にて測定しているが、中性の NaCl 水溶液中のデータは少ない。

Böhni ら⁵⁾ は Al の孔食電位 ($V'c$) におよぼす溶液温度、合金元素、アニオンの添加量などについて定電位的に調べ、加えて 0.1 N NaCl 水溶液中における 99.99% Al の孔食電位について微量の Cu^{++} イオン添加直後の腐食電位は $V'c$ にほぼ等しい電位を示すことを明らかにした。そこで筆者らは Böhni らの Cu^{++} イオン添加法を市販 Al 合金の孔食電位の迅速測定法に発展出来ないものか検討を行った。なお比較のため従来の動電位法も併用した。

2. 実験方法

用いた試料は厚さ 0.3 mm^t の冷延板を 5×120 mm に切断したものを使用した。前処理はアセトン脱脂→

* 腐食防食 '87 (東京) にて発表

** 〒321-14 栃木県日光市清滝桜ヶ丘町 1 (1, Kiyotaki-Sakuragaoka, Nikko, Tochigi, 321-14 Japan)

Fig. 1 Corrosion potential profiles of 3004 alloy in various conditions in 0.1 N NaCl.

Table 1 Chemical composition of specimen.

Alloy	Alloying element (wt %)							
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
99.9%A1	0.02	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1100	0.10	0.50	0.15	0.02	0.01	0.00	0.02	0.01
3003	0.22	0.61	0.15	1.02	0.03	0.00	0.01	0.01
3004	0.11	0.38	0.14	1.18	1.30	0.01	0.01	0.02
4343	7.32	0.42	0.08	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01
5052	0.11	0.19	0.03	0.06	2.51	0.19	0.01	0.01
5182	0.10	0.25	0.02	0.38	4.51	0.03	0.00	0.01
5082	0.07	0.14	0.01	0.13	4.69	0.12	0.01	0.01
8081	0.71	0.40	0.29	0.10	0.92	0.09	0.04	0.01
6063	0.46	0.20	0.03	0.02	0.47	0.01	0.02	0.01
7N01	0.09	0.22	0.09	0.42	1.05	0.12	4.32	0.01
7072	0.08	0.23	0.01	0.00	0.00	0.00	1.12	0.01

Fig. 2 Critical pitting potential measurement of Al alloys by Cu⁺⁺ method (Cu⁺⁺, 5 ppm) in aerated 0.1 N NaCl solution.

Fig. 3 Critical pitting potential of 3004 alloy in various Cu⁺⁺ concentrations in aerated 0.1 N NaCl solution.

NaOH エッチング (5% NaOH, 60°C, 30 秒)→中和 (30% HNO₃, 室温, 1min)→水洗の順に行った。前処理した試料をあらかじめ所定量の Cu⁺⁺ イオンを添加した試験液 (300 ml) 中に浸漬し、浸漬後の腐食電位より孔食電位を求めた (銅イオン法)。この際 Cu⁺⁺ イオン添加に

は塩化銅 (CuCl₂) を用いた。同時に動電位法による孔食電位測定も比較のため行ったが、その場合の試料は常温硬化型樹脂でマスクした 10×10 mm サイズのものを用い電位走査速度は 1 mV/min で測定した。用いた Al 合金の化学組成を Table 1 に示す。またすべての測定は

室温 (25°C) で行い、照合電極には飽和カロメル電極を使用した。

3. 実験結果

微量の Cu^{++} イオンを添加することによって塩化物を含む溶液中で Al 合金の腐食電位が急速に貴となり孔食電位に近くなることはよく知られており、Böhni⁵⁾ らは純 Al の場合孔食電位にほぼ等しくなると報告している。しかしながら Al 合金について系統的な研究は成されておらず、本研究ではまずこの有用性について検討した。

Fig. 1 に 3 つの方法の比較を示す。すなわち (1) は大気中で Cu^{++} イオンなしの場合、(2) は脱気中で Cu^{++} イオン添加の場合、(3) は大気中で Cu^{++} イオン添加の場合 (著者らが用いた方法) である。この図より (1) は腐食電位が安定するまでに長時間を要すること、(2) は脱気にかかると時間がかわることがわかり、(3) の著者らの方法が Al 合金の孔食電位迅速測定法として最も優れていることが

わかる。Fig. 2 では試験片浸漬後の腐食電位の経時変化を示す。どの合金でもほぼ 3 分後には安定した電位を示すことから、3 分後の電位を孔食電位とした。試料浸漬

Fig. 4 Reproducibility of critical pitting potential by Cu^{++} method (Cu^{++} , 5 ppm) in the same solution 10 times in aerated 0.1 N NaCl solution.

Fig. 5 Critical pitting potential of Al alloys. (Cu^{++} method)

Fig. 6 Critical pitting potential of Al alloys. (Potentio-dynamic method)

Table 2 Effect of Cl⁻ concentration on the critical pitting potential by Cu⁺⁺ ion method, V'_c vs. SCE at 25°C. Comparison between Cu⁺⁺ ion method and potentiodynamic method.

Alloy	Cl ⁻ concentration(M/l)		
	1.0	0.1	0.01
1100	-740	-861	-589
	(-740)	(-870)	
3004	-727	-836	-560
	(-720)	(-855)	
5052	-741	-644	-585
	(-740)	(-670)	
5182	-766	-673	-583
	(-750)	(-670)	
5082	-780	-700	-629
	(-780)	(-710)	

()Values measured by potentiodynamic method.

Table 3 Effect of Cl⁻ concentration on the critical pitting potential by Cu⁺⁺ ion method, V'_c vs. SCE at 25°C.

Alloy	Cl ⁻ concentration(M/l)			
	1.0	0.1	0.03	0.01
3003	-738	-656	-620	-580
4343	-741	-656	-620	-570
6061	-745	-676	-638	-618
6063	-750	-678	-644	-603
7N01	-900	-824	-781	-748
7072	-905	-829	-796	-760

直後、電位は短時間ながら孔食電位よりかなり貴な値を示すが、これは銅の析出電位 (Cu⁺⁺→Cu) が孔食電位よりも 200 mV 以上も貴であるため、一時的に電位が貴になったものと考えられる。析出した銅の付近で孔食が発生するに伴って電位は孔食電位を示すが、おおよそ 3 分以上時間が経過すると食孔内部の pH の低下や、塩素イオン等の濃縮により電位は卑方向に変化して行くものと考えられる。本来、試料浸漬後孔食電位を示すまでの時間は合金によって異なるものと思われるが、本研究では簡便法の開発に主眼を置いた関係で詳細な検討は省略した。Fig. 2 において各点は 5 回の測定の平均値である。Fig. 3 は Cu⁺⁺ イオン濃度を 0.1~50 ppm と変化させた時の 3004 合金の孔食電位測定値であるが、Cu⁺⁺ イオン量によらずほぼ一定の値を示すことから、Cu⁺⁺ イオン添加量として 5 ppm を採用した。Fig. 4 には 10 回の測定値のばらつきを示すが、同一溶液中で 10 回測定しても測定値にほとんど差がないことから、以後の測定では同一溶液中で 5 回測定し、その平均値を孔食電位とすることにした。このような方法で 4 種の Al 合金 (3004, 5052, 5182, 5082) と 99.9% Al の孔食電位を測定した結果を Fig. 5 に示すが、測定結果は Fig. 6 に示す動電位法(従来法)とよい一致が見られ、本方法の有用性が確認された。Fig. 5 と Fig. 6 の各 Cl⁻ イオン濃度における両法の孔食電位測定値の 詳細な 比較を Table 2 に示すが、かなり良い一致が見られる。Fig. 7 にその他の

Fig. 7 Critical pitting potential of Al alloys. (Cu⁺⁺ method)

Fig. 8 Effect of the Mg content upon $V'c$ pit. of commercial Al alloys.

合金 (3003, 4343, 6061, 6063, 7N01, 7072) を本方法により測定した結果を示す。また動電位法では低 Cl^- イオン濃度の測定に大きなばらつきが見られたが、本方法 (銅イオン法) では再現性良く測定することができた。Table 3 にはその他の合金の銅イオン法による孔食電位測定結果を示す。

次にこのようにして測定した 4 種類の市販 Mg 合金 (3004, 5052, 5182, 5082) の孔食電位を Mg 量を横軸にプロットすると Fig. 8 となるが、Mg の含有量が孔食電位に影響を与えていることが分かる。

4. 考 察

5 ppm の Cu^{++} イオンを添加する孔食電位の迅速測定法 (銅イオン法) は、大気中で簡易にできる上に定電位法と良い一致が見られることから、多数の Al 合金の孔食電位を短時間で測定する必要がある新合金の開発時⁶⁾、または特定の Al 合金のインヒビター開発時など実用上有用な手段に成り得ると思われる。また孔食電位の塩素イオン濃度依存性はこれまで純 Al について Kaeshe¹⁾ および Böhm¹⁾ の報告があるが、筆者らが測定した 11 種の市販合金 (3003, 3004, 4343, 5052, 5182, 5082, 6061, 6063, 7N01 および 7072) でも彼らの結果と同様に Cl^- 濃度 (mol/l) の対数に対し (2) 式に示すように直線的となった。

$V'c(V \text{ vs. SCE}) = -a \log(Cl^-) - b$ (2)
いずれの合金でも傾き a はほぼ同じとなったが b の値は Mg 量の多い合金ほど卑な傾向を示した。また 99.9% Al は Mg 量が少ないにもかかわらず 5182 合金とほぼ同じ卑な電位を示した。(2) 式の定数, a および b を Table 4 に示す。Table 4 より Al-Mg-Si 系合金 (6061,

Table 4 a and b in the equation [2].

Alloy	a	b
99.9% Al	0.081	0.770
1100	0.074	0.739
3003	0.077	0.734
3004	0.085	0.729
4343	0.081	0.737
5052	0.084	0.737
5182	0.086	0.759
5082	0.075	0.779
6061	0.069	0.744
6063	0.072	0.750
7N01	0.076	0.899
7072	0.073	0.904
ave.	0.075	—

6063) の傾き a が他より小さくなり、Al-Mn 系 (3003, 3004) は比較的大きくなった。また Al-Mg 系では 5052, 5182 は大きく 5082 は小さくなった。また b 値は Mg 含有量の多いほど卑となり、また Zn を含む 7N01, 7072 では他の Al 合金より 150 mV 程度卑となった。

定電位法の場合低 Cl^- 濃度で測定値にばらつきが大きかったが、これは溶液抵抗が大きくなることに起因するものと思われるが、銅イオン法では Cl^- イオン濃度 0.01 M/l まで測定可能であった。また孔食電位 ($V'c$) は添加元素である Mg の影響を強く受け、Mg 量の多くなるほど卑となる傾向を有するものと思われる。ちなみに金属間化合物 Mg_2Al_3 の孔食電位は Mg を 4.7% 含む 5082 合金のそれより約 150 mV も卑な値を示す^{6), 7)}。また Ag 含有量が多くなると β 相が析出しやすくなり、粒界に析出した β 相の優先溶解によって粒界腐食が起こりやすくなる⁸⁾との報告もある。

5. 結 論

市販 Al 合金の孔食電位測定法について検討し以下の成果を得た。

(1) 孔食電位を測定する溶液にあらかじめ 5 ppm の Cu^{++} イオンを加えておき、この溶液中に大気中で Al 合金試験片を浸漬し、3 分後の腐食電位を測定することにより簡便に孔食電位を測定する方法を開発した。本方法 (銅イオン法) により得られた孔食電位は従来の動電位法による孔食電位と比較的に良く合うことを確認した。

(2) 11 種類の Al 合金 (1100, 3003, 3004, 4343, 5052, 5182, 5082, 6061, 6063, 7N01 および 7072) の孔食電位の Cl^- 濃度依存性は $0.01 \sim 1.0 \text{ M/l}$ の濃度範囲でいずれも Cl^- 濃度の対数に対して (2) 式のように直線的となった。

(3) Al 合金の孔食電位は Mg 含有量の多いほど卑となりまた Zn を含む合金では約 150 mV も卑な電位となった。

(Received May 15, 1989)

文 献

- 1) H. Kaeshe: *Z. Physik. Chem. N. F.*, **34**, 87 (1962).
- 2) A. Bond, G. Bolling & H. Domian: *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 773 (1966).
- 3) H. Leckie & H. H. Uhlig, *ibid.*, **113**, 1262 (1966).
- 4) 軽金属学会研究委員会: 同学会研究部会報告書, No. 15, p. 24 (1985.9).
- 5) H. Böhni & H. H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 906 (1969).
- 6) S. Furuya, M. Miyamoto, T. Masato & T. Yoshida, *Proc. 10th Inter. Conf. on Metallic Corrosion*, p. 3167, Madras, India (1987).
- 7) 正藤時彦, 古谷修一, 宮本三也: 軽金属学会第 72 回大会講演概要集, 187 (1987).
- 8) 当摩 建, 菅井義裕, 竹内 庸: 軽金属, **31**, 157 (1981).