アルミニウムの水によるピット生成に関する研究(第3報)*

堀部 欽也**

Studies on pit formation on aluminum immersed in artificial waters (3rd Report)*

UDC 669.71 : 546.212 : 620.193

HORIBE Kinya**

In the 2nd report, the author described the mechanism of pit formation on aluminum in artificial water (LSW 1) and presented a hypothesis concerning the pit formation on aluminum.

In this paper, there are reported studies on some methods for preventing or retarding pit formation on aluminum in LSW 1. No pits were formed on aluminum in LSW 1 during not very long period after the oxide film was removed from it (by electrolytic polishing). No pits were also formed after heating at around 500°C. Moreover, pits were hardly formed on Al-Mg alloy (Mg = 2.57).

(Received Jan. 14, 1969)

1. 研究目的

第1報によつて、アルミニウムが純水ならびに塩を配合した水中において、どのような挙動をするかを述べ、続いて第2報において、純水に Na_2SiO_3 (SiO_3^{2-} として5 ppm)および NaCl (Cl^- として5 ppm)を配合した人工水LSWIによつて、アルミニウムにピットが発生する経過とその機構を明らかにした。本研究においては、アルミニウムに水によるピット発生を防止する二、三の方法を研究しようとするものである。

2. 実験方法

2.1 ピット発生人工水

本研究に使用したピット発生人工水はアルミニウム科学技術振興委員会の腐食グループ委員会、小委員会において発見された人工水であつて、そのpHは天然水に近く9.3~9.5、その成分は Na_2SiO_3 (SiO_3^{2-} として5 ppm)+ NaCl (Cl^- として5 ppm)+純水であるが、これをこれからLSWI(軽金属科学技術振興委員会人工水第1号)と呼ぶ。

実験はポリエチレン容器に250 ccのLSWIを入れ、その中に十分脱脂、洗滌した各種試片を浸漬し、これを35°Cの恒温水槽中に保持した。なお腐食試験前の表面膜厚は脱膜前後の重量差から測定¹⁾した。脱膜には〔クロム酸4%、燐酸10%、(80°C×6 min)〕を使用し、重量測定には精密化学天秤を使用した。

2.2 試料の成分、試料表面の酸化膜厚および試片寸法

試料には主として1Sを使用した。それは中間焼鈍

Table 1 Chemical composition of specimen.

Element	Fe %	Si %	Mg %	Cr %	Mn %	Cu %	Zn %	Al %
1S	0.072	0.037	...	...	...	...	...	99.89 (bal.)
52S	0.15	0.08	2.5	0.26	0.01	0.03	0.01	bal.

を経て、最後に $\frac{1}{2}\text{H}$ にしたものである。なお52Sについても少数の実験を行なつた。それらの成分をTable 1に示す。

1Sは長期間室内に保存されたためと思われるが、表面の酸化皮膜の膜厚^{注1)}は180~200Åであつた。(この状態のものを以下実用状態のものと呼ぶ)。52Sも市販のものであるが、製作後数年経過したもので、その酸化膜厚^{注2)}は450~500Åであつた。

試片寸法は30×15×1 mmおよび60×30×1 mmであつてTable 1の試料からせん断して作製した。

3. 実験結果

3.1 アルミニウムの空気中での重量の変化

前に述べたように、実用状態の1Sの試片には180~

注1 文献³⁾ではAA-1099材について、湿度の差による大気中皮膜生成についての5年間の記録がある。それによると比湿度52%で222Å, 72%で281Å, 85%で378Å, 100%で1710Åである。ただし膜を Al_2O_3 、その比重3.0、表面あらさ2.0と仮定して重量増から計算したものである。

注2 アルミニウムの比重は2.7であり、52Sの比重¹²⁾は2.68である。また Al_2O_3 の比重¹³⁾は3.5~3.9であり、 MgO のそれは¹³⁾3.65~3.75である。52Sの酸化膜には少量の MgO を含¹¹⁾んでいる程度であるのでその比重はほぼアルミニウムの場合の酸化膜の比重と同じと考え比重3.0として³⁾皮膜厚を計算した。

* 軽金属学会第34回春期大会にて一部発表

** 明治大学(川崎市) Meiji University (Kawasaki)

200Å厚の酸化膜がある。アルミニウムの空気中酸化は、どのように進行するかを知るために、できるだけ裸に近いような状態のアルミニウムの空気中での酸化の進行をしらべた。アルミニウム試片をできるだけ裸に近いようにするために (1)エメリー研磨後ラシヤ研磨したもの、(2)エメリー研磨後電解研磨したもの、および(3)参考のために実用状態のものを脱脂洗滌したままのものについて、それぞれ $23 \pm 1^\circ\text{C}$ の恒温室内での空気中酸化を測定した。測定に当り、いずれの試片も前処理として、純水で十分に洗滌し、ブローアーで水分を吹き去り、冷風ドライヤーで約20 min間乾燥後、デシケーター中で約4 hr乾燥させた。前処理を経た試片の空気中酸化測定結果はFig. 1に示すようである。(1)のラシヤ研磨した試片および(2)の電解研磨した試片には、保持時間が増加するにつれ微量ながら重量増が観察された。それによると酸化の速度は、初めはきわめて早い、時間の経過とともに遅くなる。重量増を Al_2O_3 と仮定して膜厚計算すると、150 hr保存後は、(1)のラシヤ研磨した試片では2 Å (2)の電解研磨した試片では11 Åであつた。(3)の実用状態の試片には150 hrの測定では、何の変化も観察できなかった。

3.2 試片寸法の差違によるピット発生の有無

Fig. 1 Weight changes of aluminum (1S) in the room, kept at $23 \pm 1^\circ\text{C}$.

Table 2 Capable of generating macro-pit on various processed aluminum surface in artificial water (LSW 1).

Condition of specimen surface	Specimen size	
	30×15×1mm	60×30×1mm
1S, Specimen surface with passive film formed during room temperature holding in the air	No	Yes
1S, Electrolytic polishing	No	No
1S, Heating at $500^\circ\text{C} \times 5 \text{ hr}$	No	No
52S, Specimen surface with passive film formed during room temperature holding in the air	...	No

試片の大きさを変えることによって、その他の条件が同一であつても、ピットが発生したり、しなかつたりする。それはTable 2のようである。

3.3 表面酸化膜(不動態化膜)の差違によるピット発生の有無

この頃での研究の場合の試片寸法はすべて $60 \times 30 \times 1 \text{ mm}$ である。

3.3.1 実用状態のままの試片をLSWIに浸漬した場合
第2報のFig. 1²⁾に示したような経過を経て、20 hr後にマクロ・ピットが常に発生する。

3.3.2 エメリー紙 0/5 まで研磨し、さらに電解研磨した場合

エメリー紙 0/5 まで研磨し、脱脂、洗滌を行ない乾燥後、電解研磨を行なう。電解研磨後の試片は、純水で十分に洗滌し、ブローアーで水分を吹き去り、冷風ドライヤーで約20 min間乾燥後デシケーター中で約4 hr以上乾燥させた。(この状態での酸化膜厚は $20 \sim 40 \text{ Å}$ である。ただし、膜を Al_2O_3 比重3と仮定しての厚さである。)この試片をピット発生人工水LSWIに浸漬した。この条件では終局的に、マクロ・ピットは発生しない。さらにそれを詳細に述べると、その重量変化はFig. 2に示すようである。この図から、解るように腐食重量は、48~72hrで急激な減少を示すが、その後は余り変化しない。つぎにそれを顕微鏡的に観察した。図に示すように金属間化合物は電解研磨した直後から現われている。浸漬24 hrまでは金属間化合物などに原因するマイクロ・ピットは観察できないし、その他の変化もほとんど見られない。48 hrになると一部に小さなマイクロ・ピットが発生し始める。さらに72 hrになると、やや大きなマイクロ・ピットが発生する。これらのマイクロ・ピットは金属間化合物周辺がわずかに掘り下げられた程度であつて、純水などに浸漬した場合のマイクロ・ピットと比較すると、非常に

Fig. 2 Weight change of aluminum (1S) in artificial water capable of generating pits at 35°C . Testing condition: 1/2H, Electrolytically polished specimen ($60 \times 30 \times 1 \text{ mm}$), and continuous corrosion.

小さい。そのマイクロ・ピットの外側には、小さな白色輪を持つている。なお白色輪の外側は酸化したため、色付いている。96 hr になると、この白色輪は消失し、金属間化合物によるマイクロ・ピットは、72 hr の時よりやや大きくなる。その後これらの状態は、ほとんど変わらず、肉眼的には、試片全体がやや薄茶色に色付く。前にも述べたが、マクロ・ピットはこの実験範囲内ではついに発生しなかった。この種の実験は何回となく繰り返し、特にマクロ・ピット発生の有無について検討したのであるが、常に発生しなかった。

3.3.3 実用状態の酸化膜をさらに各種温度を加熱した場合

実用状態のままの試片を加熱し、表面酸化皮膜および金属組織を変化させた後、ピット発生人工水 LSWI に浸漬した。その結果 **Fig. 3** に示すようになる。ただし、加熱に際し、空気が十分流入するようにして、空気中加熱による試片表面の酸化を確実にした。加熱時間は、5, 24, 50, および 100 hr である。500°C においては 2 hr の加熱も行なつた。**Fig. 3** に示すように 200°C 以下の加熱では、いずれの加熱時間においても LSWI 中の浸漬によって、マクロ・ピットが多数発生するが、300°C を越えると急激に減少し少数個となる。また 400°C の加熱ではマクロ・ピット発生量は数量的にも形状的にも 300°C 加熱と変わらない。加熱時間の違いによつても、このことはいうる。これに反して 500°C 加熱では、2 hr ではなお

Fig. 3 Formation of pits on the surface of specimen when immersed in artificial water (LSWI) capable of generating pits. Testing condition: Specimen (60×30×1 mm) is covered with oxide film which was formed when heated under the indicated condition.

注3 500°C×24hr加熱した試片には、当研究室(川崎市)における流動水道水(流速1ton/day)中に浸漬しても、1か月ではマクロ・ピットは発生しない。実用状態のままの試片では同一条件の水道水中で3day間で多数のマクロ・ピットが発生する。

数個のマクロ・ピットが発生するが、500°C×5 hr^{注3}以上加熱すると、ピットは発生しなくなる。なおこの酸化膜はクロム酸、磷酸の脱膜液で脱膜しえない。

3.3.4 実用状態の試料表面の酸化膜を取り去つた後、それを 530°C に加熱した場合

ラシヤ研磨、電解研磨、脱膜などにより実用状態の試料表面の酸化膜を取り去り、それを 530°C に加熱後炉冷した。(もちろんそれぞれ研磨や脱膜直後に表面は薄膜で覆われている)電解研磨後、加熱を行なつた場合の変化は **Photo. 1, 2, 3, 4** に示すようである。それによると 2 hr 加熱により、一部の金属間化合物周辺にエッチ・ピットに似たピットが発生する(**Photo. 2, 4**)。光学顕微鏡的に観察しても、他のアルミニウム地には何の変化も観察されない。この加熱によつて発生するピットは加熱時間が長くなつても、これ以上は発達しないようである。このピットを以後、加熱ピットと呼ぶことにする。加熱時間がさらに増加すると、一部の結晶に酸化膜が付着し始める。その酸化膜の生成は結晶粒ごとに、異なるようである。加熱時間 10 hr になると酸化膜は、さらに成長し酸化膜の多い粒、少ない粒、ほとんど付着してない粒などになる。この時点で、肉眼的に観察すると全体は、光沢のある乳白色の酸化膜で覆われている。断続的に 70 hr 加熱したが、結局この加熱ピットは、酸化膜で覆われることはない(**photo.3**)。加熱温度が 500°C になると加熱ピットは 24 hr で発生するが、数量的には 530°C の場合よりも減少している。また表面に酸化膜も容易には付着しない。480°C 加熱では 100 hr 経過しても、このような加熱ピットは発生せず、ほぼ電解研磨直後の金属光

Photo. 1 As electrolytically polished. ×800

Photo. 2 Crystallographic pit generated by heating in air bath, 530°C×5 hr. ×800

沢を保っている。

表面をラシャ研磨および脱膜した場合にも加熱温度、加熱時間について、ほぼ同様な加熱ピットが発生する。しかし電解研磨した場合ほど加熱ピットは、形がシャープではなく、やや丸みを帯びている。なお実用状態のままの酸化膜の試片には、このような加熱ピットは観察できなかった。

3.3.5 52 S による場合

52 S の試片を LSWI に浸し、1 S の場合と同じような観察を行なったが、浸漬 100 hr 後にもマクロ・ピットは発生しなかった。

4. 考 察

筆者は第 2 報において、人工水 LSWI (pH 9.3~9.5) 中で、ピットが発生する機構をくわしく研究した結果、つぎのような仮説を提出した。

アルミニウムには、一般金属材料と同様に、加工状態ではもちろんのこと、焼鈍状態でも、空位、転位が存在する。その量は、不純物、たとえば $\alpha(\text{FeSi})$ とアルミニウム地との接触面ではアルミニウムの地中より一層多い。なお純アルミニウムの場合でも、試片表面は電子的不均衡のために、水に溶け易い状態にある。

他方アルミニウムは空気中では、容易に酸化されて、その表面に酸化皮膜が出来る。一般にアルミニウムには鉄、けい素が不純物として存在するが、それが一般には $\alpha(\text{FeSi})$ の微粒として、アルミニウム地中に分散している。この状態で空气中酸化されると、先ずアルミニウム地の上に酸化膜ができるが、時間の経過と共に $\alpha(\text{FeSi})$

Photo. 3 After heating for 70 hr at 530°C. Specimen surface was covered with oxide. $\times 800$

Photo. 4 Pyramidal pit generated after heating for 2 hr at 530°C $\times 800$

上にも、アルミニウム酸化膜の橋が出来る。外見的には全体が様なアルミニウムの酸化膜で覆われたかのごとく見えるが、実際はその膜厚は場所によつて、厚い部分と薄い部分とが混在している。アルミニウムはかくて、不動態化されるが、それが水などに接した場合、特にその水がアルカリ側にある場合には、割合容易に不動態膜が溶解される。膜の薄層部は一番先に裸に近い状態になる。その時、厚い膜部はなお酸化膜に覆われている。この状態で薄膜部の直下にあつた $\alpha(\text{FeSi})$ と厚い酸化膜部との合計面積が陰極、 $\alpha(\text{FeSi})$ に接触するアルミニウム地が陽極となつて、その間に電気化学的接触電流が流れ始める。かくて瞬時的、局部的には LSWI 中へ大量のアルミニウムが溶け、そのために陽極直上の限定された範囲で pH が 1.8~2.7 となり、これが前述アルミニウムの空位、転位に作用して、結晶学的腐食を生ずる。それが集積して遂にはマクロ・ピットになると考えた。ここでマクロ・ピット発生に必要な条件と考えられるものは、材質側には①アルミニウム中に空位、転位などの存在、②空位、転位上にそれを覆っている酸化膜の存在であり、水側には①酸化膜を溶かしうる範囲の pH (LSWI の場合は 9.3~9.5)、②それによつてアルミニウムが溶解して、水中に瞬時的、局部的に H^+ の急増が起ること、③ LSWI 中に Na_2SiO_3 による腐食抑制作用が共存していることなのである。

筆者は以上の仮説に基いて、アルミニウムの水中におけるピットの発生をいくぶんでも少くしうる 2~3 の方法 (3.1~3.2, 3.3.2~3.3.4 および 3.3.5) を研究したのであるが、その結果を検討するとつぎのようである。

(1) 長時間空気中に保存していた実用状態の試料 (皮膜厚 180~200 Å) から取つた試片は、それを 200 hr 位常温で空気中に保存しても重量はほとんど増加しない。この実用状態の試片を機械的に、あるいは電解的に研磨したものには、少くとも 150 hr 以内では、常温の空气中保存によつて重量増が認められる。これは裸に近いアルミニウムは常温でも容易に酸化されることを示したものである。

(2) 試片寸法の差によつて、LSWI 中でアルミニウムにはピットを生じたり、生じなかつたりする。それは陽極に対する陰極面積の増減の影響であろう。このことは前からいろいろな人達⁴⁾⁵⁾⁶⁾によつて認められていることである。

(3) 試片 $60 \times 30 \times 1$ mm の場合、実用状態のままの試料 (酸化膜厚 180~200 Å) には LSWI 中でマクロ・ピットが生ずるのに、同じ寸法の試片でも、実用状態の 180~200 Å の酸化膜をエメリー研磨で除去し、その後電解研磨した場合には、その皮膜厚は 20~40 Å となるが、その状態では少くとも電解研磨後 500 hr は、LSWI によつて

ピットを発生しない。これは180~200Å膜の存在する場合は、その膜の本性にもよると思われるが、同時に膜に厚薄部が存在するのに反し、電解研磨した場合には、全体として薄膜で覆われており、自然LSWIによつて全体がほぼ同じ溶解、つまり一般腐食を生ずるからだと考えられる。

(4)実用状態の酸化膜を各温度に加熱した場合、それが500℃付近の加熱後は、LSWI中でマクロ・ピットを発生しなくなる。これは1つには酸化膜の構造が500℃付近で非晶質から結晶質へと変化するからだと思われる。それは川島⁷⁾らのフクレ発生への酸化膜構造変化の影響の研究の結果からも、容易に推測出来る。なお500℃加熱後の酸化膜は筆者の実験によると、脱膜液では除きえないのであるが、このことから容易に理解出来る。また文献⁹⁾からも推測しうる。実用状態試料表面の180~200Åの厚い酸化膜を、ラシヤ研磨、電解研磨、脱膜とにより取り去つた状態、別の言葉でいえば、きわめて薄い膜が存在する状態の試片には、それを530℃に加熱することによつて、試片表面に加熱ピットが生ずる。それは530℃加熱によつて、アルミニウムの内部に存在していた空位、転位とうの相当量は表面に移動し、同時に表面に生じた酸化膜の空位、転位も酸化膜表面に露出したからだと考えられる。このことは天然の鉱物⁹⁾¹⁰⁾などの結晶の表面にしばしば観察されることであり、金属結晶の場合にも理論的には余りにもよく知られていることである。ただこの場合、単にアルミニウム表面に移つされた状態の空位、転位はアルミニウムが裸になつた場合に限つて、LSWI中でのピット発生に強く影響することは筆者の仮説から容易に理解しうるどころである。結局530℃加熱後LSWI中でのピット発生に、大きく影響する項目と考えうるものは、もつぱらその際、生ずる酸化膜中の空位、転位除去によるものであろう。つまり530℃加熱は表面酸化膜の構造を変えて、それを不溶解性にすると同時に、酸化膜そのものの空位、転位をも相当除去しより安定化しえたものと思われる。

(5)最後にアルミニウムを合金させて52S(Mg = 2.5%, Cr = 0.26%)とした場合、その表面酸化膜がLSWIに対しピットを発生しにくくすることに関しては、現在なお十分な研究がなされていないが、表面酸化膜中にマグネシウムを含むことはKubaschewski¹¹⁾からもわかっている。つまりマグネシウムを含むアルミニウム酸化膜がLSWIのpHに対し、マグネシウムを含みぬアルミニウム酸化膜よりも、耐溶解性の強いことを示すものと考えられる。Al-Mg合金が海水(中性のNaCl以外に各種塩を含み終局的にアルカリ性)に対し、最も耐食性の強い合金であることから考えると、Al-Mg合金表面の酸化膜のLSWIに対する耐溶解性は容易に理解出来る。

5. 結 論

本研究においてつぎのことを明らかにした。

- 1) 裸状態に近いアルミニウムは、室温の空气中で相当早い速度で、その表面が酸化される。
- 2) 試片の寸法の差違によつて、同一条件のピット発生人工水(LSWI)中で、ピットが発生したり、しなかつたりする。それは陽極・陰極面積比によるものと考えられる。
- 3) 電解研磨後、余り長く空气中に放置してない試片では、LSWI中でピットが発生しない。これは表面の酸化膜がきわめて薄いのでLSWIによつて、一般腐食を生ずるからだと考えた。
- 4) 実用状態の試片を530℃付近に加熱したものは、その後LSWIに浸漬させても、ピットを生じなくなる。これは、表面酸化膜の構造が変る(結晶化と欠陥の減少)からだと考えられる。
- 5) アルミニウム(IS)よりもAl-Mg合金(52S)の方がLSWI中のピット発生に対し抵抗性の強いことがわかった。

終りに本研究の遂行にあたり終始懇切なるご指導をいただいた明治大学石田四郎教授、また有意義なご討論をいただいた同研究室の中村瀬先生に深く感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) H. P. Godard, W. B. Jepson, M. R. Bothwell and R. L. Kane : The Corrosion of Light Metals. (1967) 6.
- 2) 堀部 : 軽金属 Vol. 19, 1969 106
- 3) H. P. Godard, W. B. Jepson, M. R. Bothwell, and R. L. Kane : The Corrosion of Light Metals (Ibid) (1967) 7.
- 4) Ja. M. Kolotyrkin : Corrsion **19**, No. 8 (1963) 264.
- 5) P. M. Aziz and H. P. Godard : J. Electrochem. Soc. 102 (1957) 577.
- 6) H. H. Uhlig : Corrosion and Corrosion Control (1963) 70.
- 7) 川島, 山田, 佐藤 : 軽金属 **61** (1963) 10
- 8) 北川 : アルミニウム工業 1963 42~43
- 9) J. J. Gilman : "Edited by H. C. Gatos, J. W. Faust and W. T. Lafleur" The Surface Chemistry of Metals and Semiconductors (1959) 139.
- 10) H. A. Miers : Mineralogy (1929) 125.
- 11) O. Kubaschewski and B. E. Hopkins : Oxidation of Metals and alloys (1953) 205.
- 11) Brouckere. L. : DE. J. Inst. Met. 71 (1945) 131
- 12) ASM編 : Metals Handbook Vol. 1. 8th Ed. (1961) 52.
- 13) 日本化学会編 : 化学便覧 (1952) 23, 28