高純 Al-In 系二元合金の溶解挙動*

Al-In, Al-Sn 系合金のアノード溶解 (第1報)

久松 敬弘**・小玉 俊明***

Dissolution behavior of high-purity Al-In alloy*.

Anodic dissolution of Aluminum-Indium and Aluminum-Tin alloys (1st report)

UDC 669.715'872 : 715'6 : 537.39

HISAMATSU Yoshihiro** and KODAMA Toshiaki***

Aluminum can effectively be debased by the addition of a small amount of indium or tin.

This paper describes the experimental results for anodic dissolution of high-purity Al-In binary alloys in chloride solutions.

At first, cast alloys having various indium contents were galvanostatically electrolyzed for 300 hrs. in synthetic sea water at a constant anode current density of 1 mA/cm². Anode potential of 0.1% In alloy was constant at -1.1 V (SCE) and its anode efficiency was found to be about 90%.

Secondly, alloys, containing 0.01~0.2% In, were cold rolled to 90% reduction and subjected to solution heat-treatment at temperatures of 470~620°C. subsequently, they were galvanostatically electrolyzed at a constant current density of 1 mA/cm² for 1 hr. in 1M- NaCl (pH= 5.5) at 25°C. Stationary anode potential was measured and after anodic dissolution for 1 hr., dissolution morphology of alloys was examined.

The dissolution was pitting and anodic behavior of alloys was found to be classified into two groups.

Anode potential of alloys, solution-treated at temperatures lower than 500°C, was slightly less noble than that of 99.99% Al (-0.7V, SCE). While, alloys, containing more than 0.06% In and quenched from above 500°C, showed less noble anode potential of -1.1 V.

The shape of pits produced on pure aluminum was a rugged polyhedron having facets of {100} planes. The pit morphology of thin foils was examined under a transmission electron microscope and it was found that the process of pit growth was tunneling, by which (100) plane as an active front proceeded in [100] direction. Such a crystallographic growth of pits by tunneling was more remarkable in alloys showing dissolution at a potential more noble than -w0.9 V (A-type dissolution). Facets of the pits developed on the alloys, dissolved at less noble potential of -1.1 V (B-type dissolution), included {111} and other planes as well as {100} planes.

Anodic behavior of the alloy having air-formed film was compared with that of the alloy treated in pure water at 30°C for 72 hrs. and very little difference was found in pitting behavior in the chloride solution between the both.

(Received May 14, 1969)

1. 緒 言

塩化物イオンを含む水溶液を念頭におくとして、アルミニウムの通常の電位域における溶解は3価溶解であるから、陰極防食用ガルバニック・アノードとして、アルミニウム合金は亜鉛合金・マグネシウム合金より優位にある。

亜鉛合金の場合、それがガルバニック・アノードとし

て十分に卑なアノード電位を長期間にわたって保持できるかどうかは、使用環境における比較的さだかな腐食生成物が固着して大きな皮膜抵抗を与えずに済むかどうかにかかっている¹⁾としてよからう。

しかしアルミニウム合金の場合、この用途での表面皮膜は duplex-film であつて、barrier 層の存在が大きな意味をもつてくるであろう。ガルバニック・アノードとしてのアルミニウム合金の基本となる二元系合金²⁾は、主

* 第14回腐食防食討論会 (1967) にて一部発表

** 東京大学工学部 (東京都, 文京区) University of Tokyo (Bunkyo, Tokyo)

*** 現, 金属材料技術研究所 National Research Institute for Metals.

として Al-In, Al-Sn, Al-Hg 系である。Al-Hg 系について筆者の一人は、その極限の形である、表面をアマルガメートした純アルミニウムのアノード挙動についてさきに報告^{3,4)}している。表面をアマルガメートしたアルミニウムはいわば film-free である——ただし表面液体合金中のアルミニウム濃度は非常に低い——が、表面皮膜をもつ Al-In, Al-Sn 合金が塩化物イオンを含む水溶液中でガルバニック・アノードとして使えるほど実存のアルミニウムを卑化 (debase) させることの理由は、逆にアルミニウム表面皮膜の保護性の究明に関連させても興味のある対象である。

本報では、実用 Al-Zn-In 合金⁵⁾の基本となる高純アルミニウムに少量のインジウムを添加した二元合金のアノード挙動について報告するが、まず金型鑄造合金の実用的な挙動をのべ、ついで熱処理合金の短時間での溶解挙動についてのべる。およそ、ある合金がガルバニック・アノードとして使えるためには、アノードとして分極しているときの電位が飽和甘こう電極 (SCE) 基準 -1.0 V 程度以下であることが望ましいが、含塩化物イオン溶液中でのアルミニウム合金の溶解は本質的に孔食 (pitting) 溶解であって、インジウム添加によりアルミニウムがこの特性をうるためには、ある限度以上のインジウムを固溶していることが必要であることが示される。

2. ガルバニック・アノードとしての鑄造高純 Al-In 二元合金

2.1 実験方法

2.1.1 試験片

99.99 up% Al (0.001% Fe, 0.004% Si, 0.001% Cu) 地

Fig. 1 Variation of anode potentials of cast aluminum-indium alloys with time in artificial sea water. Galvanostatically polarized at 1 mA/cm².

(1) ○ 99.99% Al (2) △ 0.005% In-Al (3) □ 0.01% In-Al (4) ● 0.10% In-Al (5) ▲ 1.0% In-Al

金と 99.9% In 地金を黒鉛電極から工作して作ったルツボで融解、純 Al, 0.005, 0.01, 0.1, 1.0% In 合金スラブを金型鑄造した。これをシェパーで 50×30×10 mm に仕上げた。

2.1.2 アノード特性試験

常温、人工海水 (NaCl 27.9, MgCl₂·6H₂O 5.1, CaCl₂·2H₂O 1.6, MgSO₄·7H₂O 0.7, NaHCO₃ 0.2 g/l, pH = 7.52) 250 ml 中に、脱脂した上記スラブを絶縁被覆せず中央部が液線になるよう 1 個あて浸漬し、初電流密度 1 mA/cm² の定電流電解を行なって、アノード電位の経時変化をしらべると共に 100 hr ごとに発生電流効率の測定を行なった。同一組成合金について試片 3 枚でスタートし 100 hr ごとに 1 枚ずつとり出し、1:2 HNO₃ 溶液 2~3 min 浸漬により腐食生成物を除去した。通電量は直列に入れた銅電量計により求め、人工海水は 100 hr ごとにとりかえた。

2.2 実験結果

約 1 mA/cm² 定電流分極時のアノード電位の時間変化を Fig. 1 に示す。純 Al とあまりかわらぬ貴の電位で溶解するグループと、インジウム含量の高い -1.1 V (SCE) の卑なグループとがみられる。発生電流効率 (AIⅢ) を Table 1 に示す。組織的にはこの鑄造合金では、0.1%, 1% In で亜粒界に In 析出相がみられた。1% In 合金の電流効率の低下は多量の貴な In 相の存在に起因する自己腐食の増大によるものとしてよからう。300 hr 溶解後腐食生成物を除去した試片のマクロ写真を Photo. 1 に示した。純アルミニウムの溶解はマクロ的にも著しい孔食である。また cubic corrosion のため溶解孔は金属光沢で輝いている。0.01% In までの合金はマクロ的に局部溶解であるが、0.1, 1% In 合金では浸漬面全体にわたってかなり均一の侵食をうけているが、やや詳細にみると粒界侵食が優先している。

3. 溶体化処理合金のアノード電位

実用 Al-Zn-Sn 合金およびその基本系である Al-Sn 合金のアノード電位を十分卑にするには溶体化処理が必要ことが示されている^{6,7)}。インジウムは錫と共にアルミニウムに対する添加元素として特異な地位にある

Table 1 Anode efficiency (%) of cast aluminum-indium alloys. (1 mA/cm²)

Alloy \ Duration, hr	100	200	300
99.99% Al	85.5	86.6	86.3
0.005% In-Al	90.3	92.9	92.3
0.01% In-Al	91.5	91.3	91.2
0.10% In-Al	93.9	92.4	91.9
1.0% In-Al	88.2	88.2	84.3

(固溶度小さく、体積拡散速度が非常に小さいなど)ことは周知のところである。本節では溶体化処理された高純 Al-In 合金のアノード電位についてのべる。Fig. 2 にインジウムのアルミニウムに対する溶解度^{8,9)}を示した。

3.1 実験方法

3.1.1 試験片：前述のようにして作った各種 Al-In 合金 (0.02% ~ 0.2% In) 金型鑄造スラブをシエーパー仕上げし、これを 1 mm 厚まで冷間圧延 (90% 加工) し、15 × 30 mm 試験片を切り出す。熱処理後これを塩化ビニル板に接着し、機械研摩後 Jacquet 浴 (過塩素酸 100 ml, 無水酢酸 400 ml), 8 ~ 10°C, 24 ~ 30 V, 30 ~ 60 min 電解研摩した。

このような air-formed oxide を表面皮膜とするものの他に、電研後 48 hr 以上デシケータ中に保存し、脱イオン水 1 回蒸留の純水 ($10^8 \Omega\text{-cm}$) 中、30 ± 1°C, 72 hr, 50

Photo. 1 Cast anodes after being galvanostatically dissolved for 300 hrs.

Fig. 2 Solubility of indium in aluminum.

ml/cm² で水処理された表面皮膜をもつ試片も用いられた。

試片はいずれも 10 × 10 mm の露出面積を除きエポキシ樹脂で絶縁被覆された。

3.1.2 アノード溶解：1M NaCl (pH = 5.5 に調整), 25 ± 0.5°C 溶液中 10 min 自然電位測定後主として 1 mA/cm² の定電流電解を 1 hr 行なった。

3.2 実験結果

3.2.1 分極方法について：定電位分極曲線 (10 mV/2 min) の 1 例を Fig. 3 に示した。電流急増の電位は孔食電位と呼ばれるもので、この値は 1 mA/cm² 定電流電解における定常アノード電位とあまり差がない。後述するように溶解は孔食溶解である。

3.2.2 定電流分極による定常アノード電位について

a) air-formed film をもつ試片

500, 590°C 溶体化処理 (12 hr, WQ) のものと鑄放しのものとを比較して、定常アノード電位のインジウム含

Fig. 3 Potentiostatic polarization behaviors of 0.1% In-Al alloy heat-treated in different processes.

A: 500°C-Furnace cooled. B: 580°C-Water quenched.

Fig. 4 Effect of indium content of aluminum on stationary anode potential when polarized galvanostatically at 1 mA/cm² in 1M-NaCl (pH = 5.5) for 1 hr. Specimen with air-formed film. (1) as cast (2) 500°C WQ (3) 590°C WQ

量による変化を **Fig. 4** に示した。500°C溶体化処理のもの(曲線(2))についてみると、インジウム含量0.04%で純アルミニウムのそれより約0.2V 卑になり、インジウム含量がまして明らかに純インジウム析出相をもつにいたつてもアノード電位は-0.9V (SCE) とかわらない。一方590°C溶体化処理のもの(曲線(3))では0.06% In以上の合金で前者と異なり -1.1V の卑なアノード電位を示すが、それ以上のインジウム含量でもこの値に保たれる。曲線(1)に示される鑄放し材では 0.1% In 以上で電位が卑のグループに入る。図には混雑をさけて示していないが、冷間圧延材では 0.08% In からこの卑なグループに入り、0.1% In 以上の合金の定常電位は 590°WQ のものと同様になる。このように定常アノード電位(孔食電位と読んでも大きな誤りがない)は構造敏感であることが知られる。

1 mA/cm² の定電流分極時のアノード電位は一般に 10 min 以内に定常となり以後 1 hr まで変化がない。しかし -1.1V の卑な電位を示すときは、定常状態での電位の時間変化には幅 100 mV 程度の振動があるのが普通で、図のプロットは振動の中央値をとっている。

b) 水処理皮膜をもつ試片

常温付近での純水とアルミニウムとの反応^{10,11)}をみると、誘導時間ののち速い腐食がおこり bayerite の厚い沈殿皮膜が生成して再び腐食速度の非常に小さい状態になる。伊藤ら¹²⁾の少量の塩を添加した場合の反応をも含めて考えるとインヒビタアニオンを含まぬ水中ではまず air-formed film の barrier 層が水中での barrier 層に置きかわると考えられる。本実験でとられた 30°C, 72 hr での重量変化は純 Al, Al-0.1% In (620°C, WQ)について共に ~30 mg/dm²であつて外観からしても厚い baye-

rite 皮膜はできていない。この皮膜をもつ溶体化処理材 24 hr, WQ) の定常アノード電位を **Fig. 5** に示した。それでも -0.9V より貴な電位で溶解するグループ(A)と、-1.1V のグループ(B)とにわけられる。0.06% In 以上の合金で 500°C を越える温度から焼入れられたものが、ガルバニック・アノードとして望ましい卑な電位で溶解するものになることが **Fig. 5** からわかる。

インジウム含有量の高い 500°C 溶体化処理材にグループBに属するもののあることが**Fig. 4**とのちがいであるが、本質的なものではない。少なくとも air-formed film の barrier 層とわれわれの行なつた処理での水中の barrier 層とをもつ試片の間に一般的に孔食電位に変化がないとしてよい。分極前の自然電位は後者の試片の方が低いのが一般である。

インジウム過飽和固溶体の常温での時効は非常におそい¹³⁾。かたき測定では 40 day 間変化がなく(Hv ≈ 20), 0.1% In, 590°C WQ のB型溶解を示すものの、焼入れ後できるだけ速やかに表面調整した air-formed film をもつものと、これを 40 day 室温に放置したものにと定常アノード電位に差が見られなかつた。強制固溶体中のインジウムが常温でほとんど拡散しないという事実を立てば、**Fig. 4**, **Fig. 5** に示される、ガルバニック・アノードとして使える卑な電位での溶解(B型溶解)に必要な条件は、合金のインジウム含有量ではなくて、matrix中に固溶されるインジウム濃度であることがわかる。

この問題についての検討は Al-Sn 系と共に後報において行なう。

Fig. 5 Stationary anode potentials of aluminum-indium alloys galvanostatically polarized at 1 mA/cm² in 1M-NaCl for 1 hr. after treated in pure water at 30°C for 72 hrs. Specimens quenched from: ○470°C; △500°C; □590°C; ×620°C.

Photo. 2 Pit produced on aluminum of 99.994% purity after anodic dissolution for 1 hr in 1 M-NaCl (pH = 5.5) at 25°C.

4. 溶体化処理合金の溶解形態

4.1 実験方法

前述の 1MNaCl (pH = 5.5) 25°C, 1 mA/cm² 定電流分極, 1 hr 後の試片の溶解形態を光学顕微鏡で観察し, あるものについては日本電子KKのご好意により走査型電顕観察も行なった。また透過電顕用薄膜をつくり, これについてアノード溶解を試みたところこの目的には不向きであった。それで, 薄膜試片に対しては酸化剤を含む希薄な塩化物溶液として Cl⁻ を 100 ppm 含む CuCl₂ 溶液に 10 min 浸漬して孔食をおこさせたものについて観察を行なった。

4.2 実験結果

a) 純アルミニウム

-0.7Vで溶解する 99.994%Al の溶解は孔食溶解で, 外形は不規則に見えるが, **Photo. 2** に示すようにこれは cubic pit のあつまりである。薄膜でのピット (Cl⁻ の存在下における腐食ピット) の成長過程を示す **Photo. 3** によると, この薄膜面は (100) であるが, 500Å 程度の幅の {100} 面が active な front として, 制限視野回折解析により正確に <100> 方向に進行している。すなわちアルミニウムでの腐食ピットの成長は, このようなダイメンジョンでみれば, 本来 tunneling¹⁴⁾ である。

b) A型溶解

含In合金で -0.9V より貴の電位で溶解 (A型溶解)

Photo. 3 Pit growth process in thin-folied aluminum corroded in dilute CuCl₂ solution (100 ppm as Cl⁻) for 10 min.

Photo. 4 Pits produced on the alloy dissolved at noble potential (A-type dissolution). Specimen: 0.04 wt% In-Al, 500°C WQ.

したもののピットは **Photo. 4** に示すように, 特定の方向に溝状に成長している。この場合ピットの内壁は純アルミニウムの **Photo. 2** とちがつて広い面積の {100} でないことが走査型電顕観察 (**Photo. 5**) によって示される。そこで, この形態のピットを生ずる試片を, 前もって Barret 試薬で facet {100} のエッチピットを出しておき, アノード溶解して観察したものが **Photo. 6** である。これによりこの型の腐食ピットの溝状成長方向が <100> であることがわかる。また 0.04% In 合金薄膜を 100 ppm Cl⁻ の CuCl₂ 溶液で腐食させたときのピット成長は **Photo. 3** の純アルミニウムのそれと同様 {100} front の <100> 方向進行によるものであった。すなわち

Photo. 5 Scanning electron-microphotograph of the pit shown in Photo. 4. See: the wall is rugged.

Photo. 6 Corrosion pits (A-type) and etch pits having {100} facet. Growth directions of A-type pit are [100].

Photo. 7 Pits developed on the alloy dissolved at less noble potential (-1.1 V, B-type dissolution). Specimen: 0.10 wt% In-Al alloy quenched from 620°C followed by pure water treatment.

Photo. 8 Pits formed by potentiostatic polarization on the alloy showing B-type dissolution. Specimen : 0.08 wt% In, 590°C WQ.

A型溶解を示す合金でのピット成長は純アルミニウムの場合と同じであるが、tunneling がもつと大きな規模でおこっていることが知られた。

c) B型溶解

−1.1Vの卑な電位で溶解するときの溶解（B型溶解）形態は、再び外形多面体のピット溶解になる。**Photo. 7**に水処理皮膜をもつ場合の例を示した。定電位定解法をとるとピットのfacetsはさらに明瞭になる（**Photo. 8**）この型のピットも方位性成長をするが—crystallographic corrosion—ただfacetsに純アルミニウムのときとちがって{100}以外の面も含まれる。Cl[−]を含む溶液でのエッチングでは通常facetは{100}であるが、B型溶解における(111) facetの例を**Photo. 9**に示しておく。

5. Al-In系実験結果のまとめ

金型鑄造材の人工海水中での300 hr アノード溶解によると高純0.1% In合金はアノード電位−1.1 V (SCE)、効率90%の良いガルバニック・アノードとなることが知られた。溶体化処理材での1MNaCl中短時間アノード溶解では、0.06% In以上で500°Cを越える温度から焼入れされた強制固溶体が−1.1Vのアノード電位を示す条件である。0.1% In以上の金型鑄造材およびその90%冷間加工材もこの条件をみたしている。アノード溶解電位はこのようにmatrix中のインジウム固溶量がある限度を越えているか否かで大きく変わり、析出インジウム相の存在は効率には関係するがアノード電位（孔食電位と余り差がない）には影響しない。

Photo. 9 (111) facet of B-type pit.

溶解はいずれも孔食溶解である。1 hr アノード溶解後のピット形態観察と薄膜透過電顕観察とから溶解形態についてつぎのような知見がえられた。

純アルミニウムの孔食溶解は{100}を壁とする、いわゆるcubic corrosionであり、本質的には{100}面が<100>方向に進行するtunneling成長をする。−0.9Vより貴な電位で溶解する合金では、ピットは<100>方向に溝状の成長をするが、上述のtunnelingがより大きな規模でおこつたものである。−1.1Vで溶解するときには{100}以外に{111}その他も含むfacetsの種類が増加した方位ピット成長の形式の孔食となる。

溶解機構に関する考察は第2報において行なう。

参考文献

- 1) 重野・吉野：防食技術，**6** (1957)，281；**7** (1958)，338
- 2) J. T. Reding, J. J. Newport: Mater. Prot., **5** No. 12 (1966) p. 15.
- 3) 久松：防食技術，**5** (1956)，250
- 4) 久松：電気化学，**27** (1959) 184；J. Electrochem. Soc. Japan (Overseas Ed.), **27** (1959) E73.
- 5) 坂野・戸田：防食技術，**11** (1962) 486；T. Sakano, K. Toda, M. Hanada: Mater. Prot., **5** No. 12 (1966) 45.
- 6) B. M. Ponchel, R. L. Horst, Jr.: Mater. Prot., **7**, No. 3 (1968) 38.
- 7) D. S. Keir, M. J. Pryor, P. R. Sperry: J. Electrochem. Soc., **114** (1967) 777.
- 8) H. K. Hardy: J. Inst. Metals, **80** (1951/52) 431.
- 9) L. E. Samuels: J. Inst. Metals, **84** (1955/56) 333.
- 10) R. K. Hart: Trans. Faraday Soc., **53** (1957) 1020.
- 11) 諸住・斎藤：防食技術，**17** (1968) 262
- 12) 伊藤・石田・加藤・中山・三島：本誌，**18** (1968) 530
- 13) H. K. Hardy: J. Inst. Metals, **78** (1950/51) 176.
- 14) C. Edeleanu: J. Inst. Metals, **89** (1960/61) 90.