希薄 NaCl 水溶液におけるアルミニウム合金の 電気化学的分極挙動

当摩 建*・竹内 庸*

Electrochemical polarization characteristics of aluminum alloys in dilute NaCl solution

UDC: 669.715 : 621.357.8 : 620.193

Ken TOHMA* and Yo TAKEUCHI*

The electrochemical anodic polarization measurement and anodic dissolution test in a solution containing 20 ppm Cl^- are carried out on aluminum, Al-Mg and Al-Mn alloys to examine pitting corrosion characteristics. The anodic polarization characteristics are considerably affected by stirring the solution, which has a suppression effect on pitting corrosion. Both the current density and stirring the solution in the anodic dissolution test have an effect on the pitting corrosion. The anodic dissolution test is applicable to promote corrosion testing in this solution, if an appropriate current density is used.

(Received June 7, 1979)

1. 緒 言

アルミニウムやアルミニウム合金は、不動態酸化皮膜を形成することによつて中性環境では一般にすぐれた耐食性を示す。しかし、この種の不動態型の材料は環境中にハロゲンイオン、例えば Cl^- イオンが微量でも含有されると孔食の発生が懸念される。アルミニウム合金の孔食に及ぼす Cl^- イオン濃度の影響に注目した研究はそれほど多くないが、水道水あるいは低濃度 Cl^- イオン溶液中での腐食試験^{1)~6)}によれば、海水の場合のような比較的高 Cl^- イオン濃度溶液の場合よりも、むしろ低濃度の環境の方がより孔食的であると考えられる。例えば、耐海水腐食用として広く用いられているアルミニウム合金でも、淡水用としては必ずしも安心して使用できるか否か疑問の点が多い。一方、孔食を電気化学的に研究する試みも多くなされている^{7)~12)}が、これらの研究は従来、主として比較的 Cl^- イオン濃度の高い領域に限られており、淡水に相当する環境での研究例は少ない^{13)~15)}。

本研究では、淡水中、あるいはこれと類似の環境で実用アルミニウム合金を使用する場合を想定し、浸漬試験を行なつて、耐食上の問題点を指摘すると共に、希薄 NaCl 水溶液中における電気化学的分極挙動を調べ、この環境における孔食の発生について検討した。

2. 試験方法

2.1 供試材

試料は純度99.7%のアルミニウムと、この地金を用いて溶製した Al-Mg 合金 (JIS 5052) と Al-Mn 合金 (JIS 3003) である。試料の作製法、分析値等は前報¹²⁾と同様である。腐食試験片は50×80 mmの寸法であり、分極測定用試験片は15×50 mm、アノード溶出試験片は60×120 mm であるが両者ともこのうち10×10および50×80 mm を残して絶縁塗料で被覆した。いずれの試験片も10% NaOH 水溶液でアルカリ洗浄後30% HNO_3 で中和し、水洗、乾燥後供試材とした。

2.2 腐食試験および電気化学的測定法

浸漬腐食試験は、水道水 (17 ppm Cl^-) に1 ppmのCuイオンを添加した25℃の溶液中で30日間行ない、試験後クロム酸系溶液で腐食生成物を除去し¹²⁾、腐食減量、孔食数、最大孔食深さを測定した。

電気化学的測定は、イオン交換水に20 ppmの Cl^- イオンを添加した液 (比抵抗約 $10^4 \Omega \text{cm}$, pH 約6) に30分間以上高純度窒素ガスを通して脱気した後、溶液攪拌の有無の二つの場合について行なつた^{**}。アノード分極測定は主として電位掃引速度40 min/V で行ない、アノード溶出試験での電流密度は1および10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ とした。なお、分極曲線や溶出試験における電位変化曲線では測定

*三菱アルミニウム株式会社技術研究所(裾野市)。Technical Research Laboratory, Mitsubishi Aluminum Co. Ltd. (Susono).

Table 1 Pitting data after immersion test.

	TapWater			3%NaCl		
	Weight loss (mg/cm ²)	Pit Density (cm ⁻²)	Max.Pit Depth(μm)	Weight Loss (mg/cm ²)	Pit Density (cm ⁻²)	Max. Pit Depth(μm)
Al	0.19	0.8	170	2.61	1.3	110
Al-Mg	0.40	0.5	280	3.18	0.7	180
Al-Mn	0.42	3.0	110	2.16	3.5	80

を比較的低電流密度域で行なっているので、試料面とキャピラリー先端間（距離：1 mm）の I-R 降下の補正は特に行なわなかった。

3. 結 果

3.1 腐食試験結果

1 ppm の Cu イオンを添加した水道水中での浸漬試験後の試料には、いずれも明瞭な孔食が見られた。試験結果を比較のために同じく 1 ppm の Cu イオンを含む 3 % 食塩水中での浸漬試験結果と共に **Table 1** に示した。表によると、水道水中での試験後の腐食減量には材料間で顕著な差は認められないが、形成される孔食は、Al-Mg 合金では Al-Mn 合金に比べて数は少ないが著しく深く、アルミニウムでは両者の中間の値をとっている。また、各材料で水道水と食塩水の場合を比較すると、水道水中の方が腐食減量は少ないが孔食は深くなっている。すなわち、水道水の方が環境としてより孔食的であるといえる。このような水道水中でのアルミニウム合金の孔食発生を理解する一助として、以下に電気化学的測定を行なった。なお、水道水中には Cl⁻ イオン以外の種々のアニオンが共存し、これらも腐食挙動に影響を与える^{2),3)}が、Cl⁻ イオンの影響が支配的であると考えられるので、本研究では他のアニオンの共存効果については特に調査しない。

3.2 アノード分極測定

20 ppm の Cl⁻ イオンを含む溶液中で、液を静止のまま測定したアノード分極曲線を **Fig. 1** に示す。測定には、自然電位から電位を上げ、 $i = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示す電位に達したら約 30 秒間定電位保持し、その後で電位を下

Fig. 1 Anodic polarization curves on aluminum, Al-Mg and Al-Mn alloy in solution containing 20 ppm Cl⁻.

げて再び自然電位に戻す方法を採用した。図中の矢印は電位掃引方向を示している。いずれの材料でもアノード電流は電位の上昇と共に増加するが、ある電位に達すると電流が急増し、いわゆる孔食発生電位が決定できる。この孔食発生電位は、今回の材料のうちではアルミニウムの場合が約 -500 mV (vs SCE) と最も低く、Al-Mg 合金と Al-Mn 合金ではこれより約 100 mV 程度高い値を示し、両者の間には顕著な差は認められない。これらの孔食発生電位の値は Kaesche¹⁶⁾ や Bohner¹⁷⁾ らの Cl⁻ イオン濃度依存性を示す実験式から予想される値とほぼ一致している。

Fig. 1 には示されていないが、孔食発生電位以上になると電位を下げてでも電流値は増加し続け、いずれの材料でも最大、約 1 mA/cm² 程度のアノード電流が流れるが、電位が充分低下すると急に電流値も減少し、それ以下の電位ではいわゆる不動態保持電流に相当すると考えられる微小電流が流れ、自然電位に戻る。この電流の急減

****** 溶液と空気が共存したガラス製密閉容器中の溶液中に、排ガス管側からの空気の逆流のないようにして窒素ガスを毎分約 200 cc の速度で約 30 分間通し、空気を窒素ガスで置換することによって溶液の脱気処理を行なった。自然電位はこの処理の開始時から継続して測定すると時間と共に次第に低下するが、約 20 分以上経過するとほぼ定常値を示すようになる。したがって、脱気の種類は特に確認していないが、このような方法で達成し得る最小溶存酸素量で測定できたものと考えられる。

Fig. 2 Effect of potential scanning rate on anodic polarization characteristics of Al-Mg alloy.

Fig. 3 Anodic polarization curves on aluminum, Al-Mg and Al-Mn alloy in stirred solution.

する電位、いわゆる再不働電位はアルミニウムでは約 -550 mV であるのに対して、Al-Mg 合金と Al-Mn 合金では約 -600 mV とやや低い。したがって、前報¹²⁾で3%食塩水中での材料の耐孔食性の評価に採用した孔食発生電位と再不働電位との差、 ΔE の値はアルミニウムでは約 50 mV であるのに対し、Al-Mg、Al-Mn 合金では約 200 mV と大きい。

なお、このような溶液中でもアノード分極挙動は電位掃引速度による影響を受ける。その一例として Al-Mg 合金の場合について Fig. 2 に示す。図より、孔食発生電位は掃引速度の増加と共に貴な方向へ移動することが判る。

このようなアルミニウム合金のアノード分極挙動は溶液の攪拌の効果を大きく受ける。その例を Fig. 3 に示す。測定法は Fig. 1 の場合と同様であるが、測定中にマグネチックスターワで溶液を攪拌（試料面での流速は約 20 cm/sec）したものである。本研究では流速は測定ごとに厳密に確認していないが、この程度の流速域ではアノード分極挙動は流速の多少の違いにはほとんど影響されない。したがって、定性的ながら攪拌の効果は再現できていると考えられる。

Al-Mg、Al-Mn 合金では溶液の攪拌によつて分極挙動が変化し、液静止の場合の孔食発生電位以上になつてもアノード電流の急激な増加は見られない。今回の電位掃引速度では、少なくとも 0 mV 程度まで電位を上げて、電流値は電位の上昇と共に増加するものの、急激な

Fig. 4 Effect of stirring the solution on polarization curve on aluminum, Al-Mg and Al-Mn alloy. A symbol "S" represents starting the stirring, and "SS" represents stopping the stirring, respectively.

立上がりは見られない。したがって、このような条件下では孔食発生電位は決められない。また、この両合金は $i = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で電位を降下させた場合には、電流が単調に減少し、同電位で比較すると上昇時よりも大きな電流値を示すものの、液静止の場合のような著しく大きな電流値は示さない。Al-Mg や Al-Mn 合金に見られるこのような傾向は、アルミニウムの場合には見られず、単に分極曲線の高電位側への移行に留まっている。このような低濃度 Cl イオン溶液中で顕著に見られる、アノード分極挙動に及ぼす溶液の攪拌の効果は前報¹²⁾にも示したように、Cl イオン濃度が高くなるとほとんど認められない。

以上のような結果から、低濃度 Cl イオン溶液中での孔食の発生には溶液の攪拌が大きな影響を与えるものと考えられる。これを再確認するために、液の攪拌と静止

をくり返しながらか極挙動測定を行なった場合の曲線を **Fig. 4** に示した。測定は自然電位より溶液を攪拌しながら電位を上昇させ、液静止の分極曲線に見られる孔食発生電位よりも高い電位域で攪拌の停止と攪拌をくり返したものである。図より明らかなように、孔食発生電位以上の電位域では攪拌を止めると電流は急増するが、再度攪拌を開始すると電流の急減がおり、攪拌しながら測定した曲線の延長上にほぼ戻る。電位がさらに高くなると、攪拌停止時の電流の増加がさらに大きくなる。このような傾向は今回測定した材料いずれについても同様に見られる。

3.3 アノード溶出試験

3.2 のアノード分極測定の結果から、本研究の場合のような環境では、試料にアノード電流を流したアノード溶出試験を行なった場合にも溶液の攪拌の有無が溶出状態、例えば孔食の数や深さなどに大きな影響を与えるものと考えられる。したがって、この種の試験はこのような環境における各材料の耐孔食性と共に、環境側の流動の効果を理解する一助となるものと期待される。そこで、アノード分極測定の場合と同様の環境で、 $i = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で20時間、および $i = 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で70時間の溶出試験を行なった。

各材料のアノード溶出試験中の電位の経時変化の一例を、Al-Mg 合金の $i = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の場合について、比較のための分極曲線と共に **Fig. 5** に示した。Fig. 5 (a) の液静止の溶出試験では、試験開始と同時に電位が急激に上昇し、その後溶出時間と共に徐々に低下し、約10分経過後は、ほとんど時間に依存せずほぼ一定となる。また、液攪拌の Fig. 5 (b) の場合には、試験開始直後に急激に電位が上昇した後、数十秒間は時間と共に、電位はわずかではあるが上昇し、その後、徐々に低下し、数十分以後はほとんど時間に依存しなくなる。いずれの場合にも、電位の最大値は分極曲線 $i = 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に対応する電位よりはやや低い。また、十分な時間溶出後の電位の定常値は、いずれも液静止の場合の再不働電位にほぼ等しくなる。

今回の材料では、このような溶出試験後にはいずれも孔食が生じたが、この孔食の光学顕微鏡観察結果を **Photo a ~ h** に、また形成された孔食数や最大深さについての測定結果を **Table 2** に示した。これらの結果から判るように、同種材料を電流密度と時間を同じにして溶出試験を行なった場合でも、溶液を攪拌した場合の方が形成される孔食数は多いが、孔食は小さく浅くなる。また、Al-Mn合金の例で見られるように、電流密度を低くした場合の方が孔食数は減少するが、流れた電気量は少ないにもかかわらず、より深くなる。一方、同一溶出条件で各材料間の比較をすると、この種の環境では Al-Mn

Fig. 5 Variation of electrode potential with time during anodic dissolution test on Al-Mg alloy. (a) for not-stirred solution and (b) for stirred solution. Curve — and — are anodic polarization characteristics in not-stirred and stirred solution, respectively.

Table 2 Effect of stirring of solution and anodic current density on pitting.

	$i (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	Solution	Pit Density (cm^{-2})	Max. Pit Depth (μm)
Al	10	No Stirring	3	150
		Stirring	15	15
Al-Mg	10	No Stirring	11	300
		Stirring	25	25
Al-Mn	10	No Stirring	18	35
		Stirring	30	10
	1	No Stirring	0.5	55
		Stirring	4	10

合金で孔食がもつとも浅く、次いでアルミニウムで、Al-Mg合金はこれらに比較して著しく深い孔食を生じる。

4. 考 察

4.1 アノード分極挙動に及ぼす溶液の攪拌の効果

アルミニウム合金の孔食は不働態酸化皮膜の弱い部分、例えば化合物粒子の周囲⁽¹⁹⁾や粒界、あるいは粒界析出物⁽²⁰⁾、さらに酸化皮膜の機械的傷⁽²¹⁾などに、優先的に

(a) Al

(d) Al

(b) Al-Mg

(e) Al-Mg

(c) Al-Mn

(f) Al-Mn

(g) Al-Mn

(h) Al-Mn

Photo (a)~(h) Pits on aluminum. Al-Mg and Al-Mn alloy after anodic dissolution test.

(a), (b), (c) not-stirred, $i=10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

(d), (e), (f) stirred, $i=10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

(g) not-stirred $i=1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

(h) stirred $i=1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

発生することが明らかにされている。このような Al イオンの溶出がおこる、いわゆるアノード領域では、泳動電流に基づく物質収支を考慮することにより、溶出したアルミニウムの塩、すなわち AlCl_3 が濃縮されることが理解できる²²⁾。この AlCl_3 は加水分解によつてこの領域の pH を低下させ、塩酸腐食となつて孔食が成長する²³⁾。実際、ステンレス鋼²⁴⁾などと同様に、アルミニウムの場合にも食孔内の Cl イオン濃度や pH を測定し、このような点を確認した例²⁵⁾がある。

したがつて、Fig. 1 に見られる、液静止の場合の電流の急激な増加は、このような条件が試料表面の局部で満足され、その部分が活性溶解すること、すなわち孔食の成長開始に対応するものと考えられる。これに対して、分極測定中に溶液を攪拌すると AlCl_3 は十分な濃縮がおこらないうちに、バルク溶液中へ流出されるために、Fig. 3 のように、孔食発生電位以上でも急激な電流増加が見られず、また、Fig. 4 の場合のように、液静止で孔食が発生しても、攪拌によつて食孔の底の液をバルクのそれに近い組成にすることによつて活性溶解を阻止でき、電流が著しく低下するものと考えられる。

しかし、孔食発生電位以上でのアノード分極中には、攪拌によつて局部的な活性溶解はある程度抑えられても、依然として溶出が進行し、不十分ながらも塩が濃縮されるために局部溶解速度が比較的大きく、長時間の溶出が続いた後には微細な孔食を形成しやすいと考えられる。Al-Mg, Al-Mn 合金の分極曲線が Fig. 3 のようなループを描くのはこのような点を示唆しているものと思われる。いったんこのような孔食が形成されると、攪拌の効果が食孔の底部まで十分に及びにくく、液静止の場合よりも浅いにしても、Photo b, d, f, h や Table 2 で示したようなマクロな孔食に成長するものと推定される。比較的短時間で行なわれるアノード分極挙動から予

想される溶出形態が、必ずしも溶出試験の結果と十分対応していないのは、このような時間的因子によるところが大きいと考えられる。したがつて、溶液を攪拌した方が孔食の生成を抑制できる²⁶⁾効果は、低 Cl イオン濃度中でも期待できるものの、この効果には限界があるはずである。孔食深さに及ぼす流速の影響が多少見られることを明らかにした津田らの実験結果⁵⁾は、このようなことを示したのと考えられる。

4.2 アノード溶出試験

Cl イオン濃度の低い溶液中でのアノード分極挙動は溶液の攪拌の影響を強く受ける上に、攪拌した場合には、アルミニウムとアルミニウム合金間で分極挙動が多少異なるなどの問題がある。これらの原因については、再検討の必要があると考えられることから、とりあえず、材料の耐孔食性の評価法としての目的でアノード溶出試験を行なつた。

試験中の電位の経時変化の分極測定結果との対応から明らかなように、孔食の形成初期には、電極電位はほぼ孔食発生電位（液攪拌の場合には、ほぼ電流密度に対応した電位）に達し、その後は再不働化電位付近で溶出が進行する。このような電位変化は、Fig. 5 の電位の最大が、アルミニウムの塩の濃縮開始直前、電位低下の終了が食孔底部での塩濃度の定常化の開始、電位降下域が両者の遷移域であることにもとづくと推定される。実際、吉井ら²⁴⁾はオーステナイトステンレス鋼の化学食孔の成長過程の電位変化を調べ、自然電位の降下が、食孔の発生成長に対応することを顕微鏡観察により確認し、自然電位の低下開始をもつて、食孔の発生の信号として良いことを明らかにしている。また、筆者ら²⁷⁾はアルミニウム合金でも孔食の成長と共に、自然電位が著しく低下することを示した。したがつて、液を攪拌した場合の電位変化や溶出形態の観察結果は、塩の濃縮開始あるいは

濃度の定常化に至るまでの時間は、攪拌によつて大幅に遅れるものの、長時間後には孔食の形成さらには低速度ながらも成長が起こることを示していると考えられる。

Table 1 と Table 2 から判るように、本研究で行なつた浸漬試験と、アノード溶出試験後の孔食発生状態の各材料間の相違は、比較的良好に対応している。これは孔食発生にもつとも重要な役割りを果たと考えられる Cl イオンの濃度を、両試験でほぼ同程度としたこと、および、浸漬試験で水道水中に微量の Cu イオンを添加したことが、結果的に溶出試験との対応を良くしたことによるものと思われる。すなわち、溶液中の Cu イオンは、アルミニウム材料表面に析出し、自然電位を孔食発生電位近傍に上昇させ¹⁷⁾孔食発生を促進し、発生後も安定してカソード電流を供給する。各材料における孔食深さや数の対応については、付加電流量や電流密度をも考慮して、適正条件を決定しなければならないが、特に電流密度と孔食数との対応に注目するならば、Table 2 で示した Al-Mn 合金の例より、より低電流密度の方が、浸漬試験の結果に近くなっているように思われる。これは、孔食発生電位においては Fig. 1 に見られるように、 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下の電流値から電流の急増がおこっていることから考えて、少なくとも、浸漬試験初期の孔食発生時においては、Cu による局部カソードの電流密度が $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、あるいはそれ以下で十分であることを示唆しているものと考えられる。また、電流密度が増加すると孔食数が増加するのは、無数に存在すると考えられるアノード点のうち、特に十分に塩の濃縮のおこりうる数、言い換えれば各アノードにおける Al イオン溶出の強さの分布が電流密度と関係していることに起因すると推定される。

本研究では、溶出量と流れた電流量の関係については調査しなかつたが、通常、溶出量が電流量に比べて大きい¹⁸⁾ことから、孔食成長に対する食孔内での活性溶解の寄与、また、それとも関連して、浸漬試験における Cu イオン添加の孔食発生後の腐食速度に対する寄与を評価する必要がある。また、溶液中の Cl イオン濃度と腐食形態、特に孔食数や孔食深さとの関係²⁰⁾等を明らかにする等々この種の環境における孔食機構を考える上で、残された問題は多い。いずれにせよ、条件を適切に選定すれば、アノード溶出試験は材料の耐孔食性の評価法として十分利用できると考えられる。

5. 結 論

アルミニウムと Al-Mg 合金、Al-Mn 合金の水道水中での浸漬腐食試験と、20 ppm の Cl イオンを含む水溶液中でのアノード分極挙動の測定とアノード溶出試験を行ない、次のような結果を得た。

- 1) 水道水中の方が、3%食塩水中よりも形成される孔食は深い。
- 2) 水道水中で形成される孔食は、Al-Mg 合金、アルミニウム、Al-Mn 合金の順に深い。
- 3) いずれの材料でも、アノード分極挙動は溶液の攪拌の影響を強く受け、分極後比較的短時間は、液の攪拌が孔食生成抑制作用をもつ。
- 4) アノード溶出試験では、液の攪拌の効果と付加電流密度の増加は同様で、生成する孔食数を増加させ、深さを減少させるように働く。
- 5) アノード溶出試験と浸漬試験の結果は定性的によく対応し、前者は材料の耐孔食性の迅速評価法になり得る。

参 考 文 献

- 1) P. M. Aziz and H. P. Godard; *Corrosion*, **10** (1954), 269.
- 2) 後藤、清水、伊藤; 軽金属, **23** (1973), 164
- 3) 萩原; 軽金属, **23** (1973), 471
- 4) 堀部; 軽金属, **19** (1969), 105
- 5) 津田、佐藤、大道; 金属表面技術協会第 55 回講演大会要旨集 (1977) p 83
- 6) 新井、大塚、菊川、田口; 軽金属学会第 54 回大会講演概要, (1978) p 165
- 7) 杉本、沢田、森岡; 日本金属学会誌, **34**(1970), 312
- 8) 杉本、沢田、森岡; 日本金属学会誌, **37**(1973), 148
- 9) R. A. Bonewitz; *Corrosion*, **30** (1974), 53.
- 10) 佐藤、佐藤; 防食技術, **25** (1976), 499
- 11) N. Nilsen and E. Bardal; *Corrosion Science*, **17** (1977), 635.
- 12) 当摩、竹内; 軽金属, **29** (1979), 232
- 13) 内山、佐藤; 防食技術, **25** (1976), 385
- 14) 内山、佐藤; 防食技術, **25** (1976), 725
- 15) 馬飼野、塩原; 防食技術, **27** (1978), 284
- 16) H. Kaesche; *Z. Physik. Chem. N. F.*, **34** (1962), 87.
- 17) H. Böhm and H. H. Uhlig; *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969), 906.
- 18) 増子、当摩; 日本金属学会昭和 52 年度春期大会講演概要 p 134
- 19) 呉台; 軽金属, **18** (1968), 127
- 20) J. R. Galvele and S. M. De Micheli; *Corrosion Science*, **10** (1970), 795.
- 21) 後藤、清水、伊藤; 軽金属, **27** (1977), 442
- 22) 例えば、増子; 第 18 回工業物理化学講習会「金属表面の物理化学」(1978) p 33
- 23) 下平; 日本金属学会報, **16** (1977), 615
- 24) 吉井、久松; 日本金属学会誌, **36** (1972), 750
- 25) G. A. W. Murray; *Corrosion*, **20** (1964), 329t.
- 26) 伊藤; 防食技術, **27** (1978), 194
- 27) 当摩、山田; 腐食防食協会 1979 年春期大会予稿集 p 139
- 28) 当摩、山田; 日本金属学会昭和 54 年度春期大会講演概要 p 164