Al-0.1%Sn 合金の電気化学的性質に及ぼす微量亜鉛含有の効果*

当摩 建**・工藤 元**・竹内 庸**

Effect of a small amount of Zn addition on the electrochemical properties of Al-0.1% Sn alloy*

UDC : 669.715'6'5 : 541.138

Ken TOHMA**, Hajime KUDO**
and Yo TAKEUCHI**

Anodic polarization characteristics and corrosion resistance of Al-0.1% Sn alloys containing Zn up to 0.3% were examined in NaCl and AlCl_3 solutions. Remarkably less noble characteristics and abnormally low corrosion resistance of solution treated Al-Sn alloys are greatly improved by an addition of Zn 0.2% or more. Localized dissolution morphology of Al-Sn-Zn alloys is controlled mainly by dissolution potential, that is, canal-like and (100) type of crystallographic pits are observed in the solution treated and precipitation treated noble alloys respectively. Zn addition has little effect on the microstructure of Al-Sn alloys both solution treated and precipitation treated. A small amount of Zn addition is effective to improve electrochemical properties of Al-Sn alloys in practical use.

(Received July 8, 1983)

1. 緒 言

アルミニウムの電気化学的性質は含有元素の種類や量によつて変化する。これらの性質は、例えば、異種合金によつて構成され、接触腐食による効果が比較的明瞭に現れるアルミニウム熱交換器の腐食挙動を理解したり¹⁾、これに基づいて材料設計を行なう場合などの必要な資料となるので実用的にも重要である。このような場合に犠牲陽極用として用いられる材料にはすず^{2),3)} やインジウム^{3),4)}、亜鉛^{5),6)} などを含んだ合金があり、それぞれ、用途に応じて使用されている。これらの含有元素のそれぞれがアルミニウムの電気化学的性質に及ぼす効果については既に明らかにされている点が多い。しかし、実用材料では二元合金の例は比較的少なく、諸特性を付与するために第三元素を含有して使用されることが多いが、このように複合的に含有されたときの挙動⁷⁾ については必ずしも容易に予測できるとは限らない。例えば、流電陽極用 Al-Sn-Zn 系合金では通常、数パーセントの亜鉛が含有されるが、筆者らの研究⁸⁾ によるとこの合金中の亜鉛は Al-Sn 合金の溶解形態を著しく改善し、結果的に

陽極効率を上げる作用を有するものの、溶解電位は逆に上昇させることが明らかにされている。本研究では亜鉛含有量が微量の場合について調査した。

2. 実験方法

2.1 供試材

Al-Sn 合金は0.05%程度以上のすずを含有することによつてその電気化学的特徴を発揮できるので、Al-0.1% Sn 合金と、これに亜鉛を0.02%から0.3%まで変量した Al-Sn-Zn 合金を供試材とした。各材料の化学組成を **Table 1** に示す。材料は溶解後、金型に鑄造して 100×

Table 1 Chemical composition of specimens.
(wt%)

	Sn	Zn	Fe	Si	Al
Al-0.1%Sn	0.08		0.15	0.06	bal.
Al-0.1%Sn-0.02%Zn	0.09	0.03	0.12	0.06	bal.
Al-0.1%Sn-0.05%Zn	0.09	0.06	0.15	0.08	bal.
Al-0.1%Sn-0.1%Zn	0.09	0.09	0.15	0.08	bal.
Al-0.1%Sn-0.3%Zn	0.09	0.28	0.15	0.07	bal.

*軽金属学会第64回春期大会 (58-5 於盛岡) にて一部発表。

**三菱アルミニウム(株)技術研究所 (裾野市)。Technical Research Laboratory Mitsubishi Aluminum Co., Ltd.

30×150 mm の大きさのスラブとし、面削後、熱間圧延によつて4 mm 厚の板とした。ここで、600℃で1時間保持の溶体化処理を施し、すぐに水冷してずずを強制固溶させたものと、炉冷による徐冷過程で析出処理を行ったものを作製した。これらの材料はいずれも冷間圧延で1 mm 厚の板とし、これから供試材を切出した。なお、溶体化処理後の冷間圧延は材料の電気化学的性質にほとんど影響を与えないことを確認した。

電気化学的測定用試片は、20×80 mm、浸漬腐食試験用試片は20×30 mmの大きさに切出し、それぞれ、50℃の10%水酸化ナトリウム水溶液中で約30秒間のアルカリ洗浄を行った後、水洗、次に5%硝酸中で約30秒間の中和処理後、水洗、乾燥して試験に供した。

2.2 電気化学的測定

被測定面積は10 mm×10 mmとし、他の部分は塗料で被覆した。アノード分極測定は40℃の1規定濃度 NaCl 水溶液 (pH: 約6) と AlCl₃ 水溶液 (pH=2.5) 中で行った。測定前に約30分間高純度窒素ガスを通して脱気処理をした*。測定は主として5×10⁻⁴ V/S の電位掃引速度で動電位的に実施した。また、アノード分極曲線上の各領域で一定時間保持の定電位アノード溶解を行い、その後、SEM による表面観察を行った。

2.3 浸漬腐食試験

大気開放の40℃、1規定濃度の NaCl と AlCl₃ 水溶液中でそれぞれ20時間実施した。試験終了後、試片は80℃のリン酸-クロム酸混合溶液中に約5分間浸漬して腐食生成物を除去した後で重量測定し、腐食減量を求めた。

2.4 透過電顕観察

Al-Sn 合金中のずずの存在形態を調べるために、あらかじめ圧延によつて0.2 mm の板材を作製し、所定の熱処理後、水酸化ナトリウム溶液中で溶解し、次いで過塩素酸-エタノール中での電解研磨によつて観察用薄膜を作製した。使用した電顕は JEM 200 CX で、EDXS 法によつて析出物の分析も行った。

3. 結 果

3.1 アノード分極挙動

溶体化処理後、水冷した各材料の NaCl 水溶液中でのアノード分極曲線を、比較のための純アルミニウムのそれと共に Fig. 1 に示す。Al-Sn 合金では溶解電位が著しく卑で、かつ、ほとんど分極しない。この合金は微量の亜鉛を含有すると溶解電位は約400 mV 程度上昇する。亜鉛含有合金では亜鉛量の違いによる分極挙動の系統的变化はほとんど見られず、かつ純アルミニウムの場

Fig. 1 Anodic polarization characteristics on water quenched alloys (solution treated at 600℃ for 1h) in deaerated 1N NaCl solution at 40℃.

Fig. 2 Anodic polarization characteristics on furnace cooled alloys in deaerated 1N NaCl solution at 40℃.

合のように孔食電位で電流が急増するという単純な曲線ではなく、アノード電流が急増した後で減少し、さらに分極すると再度急増するという特異な曲線⁹⁾が共通して見られる。

溶体化処理後、炉冷した材料についての曲線を Fig. 2 に示す。Al-Sn 合金は冷却条件を変えることにより電気化学的性質が大きく変わり、曲線が単純でなくなり、かつ、溶解電位は著しく上昇する。この熱処理を経た場合には亜鉛含有によつて分極挙動は影響を受けるものの、含有量による系統的变化は見られない。

一方、局部腐食環境を想定した酸性の AlCl₃ 水溶液中での分極挙動では、Fig. 3 と Fig. 4 に示すように、亜鉛を含んだ合金でアノード電流が得られ始める電位が NaCl 水溶液の場合より低下するので、分極した場合の二電位域での電流の急増現象がより明瞭に観察されるよ

* 脱気処理による腐食電位の低下とその後の電位の安定化を測定開始条件としたが、この処理後の溶存酸素量は0.1ppm以下である。

Fig. 3 Anodic polarization characteristics on water quenched alloys in deaerated 1N AlCl_3 solution at 40°C .

Fig. 4 Anodic polarization characteristics on furnace cooled alloys in deaerated 1N AlCl_3 solution at 40°C .

うになるが、その他に溶液による特に大きな影響は見られない。このことは、中性の環境でこれらの材料に局部腐食が生じた場合でもこれらの部分での電気化学的性質も基本的に変らないことを示唆している。

以上のように、 NaCl や AlCl_3 水溶液中でのアノード分極挙動は Al-Sn 合金では溶体化処理後の冷却条件の影響を大きく受け、すず含有の効果は水冷したもので特に発揮される。また、このような材料に対しては、例えば、アルミニウム単体に含有された場合にはその効果がほとんど無視できるような0.02%というごく微量の亜鉛でも著しく大きな影響を及ぼし、その効果は0.3%程度でも同様である。これらのことは、水冷した材料で発揮できるすず含有の著しい効果はごく微量の亜鉛を含んだアルミニウムでは発揮できないこと、および、このようなすずの顕著な効果の発揮し得ない材料では亜鉛含有量の効果は基本的でないことを示している。したがって、水冷した Al-Sn-Zn 合金がアルミニウムより電気化学的に卑であるのは、依然としてすず含有の効果が支配的であることによるものと考えられる。

3.2 アノード溶解挙動

通常、アルミニウム合金のアノード分極挙動は単純で、ある電位を越えて分極すると電流が急増し、これが方位ピットから成る孔食の発生と対応する¹⁰⁾ (孔食電位)。これに対して Fig. 1 ~ Fig. 4 の分極曲線のうち、電流の急増が二電位域で観察されるものについては溶解形態の変化との対応が不明で、特に、孔食電位がどれと対応しているか明らかでない。そこで、水冷した $\text{Al-0.1\%Sn-0.1\%Zn}$ 合金について、 AlCl_3 水溶液中で卑な方の急増電位 (E_1) より約30 mV 低い電位と、貴な方の急増電位 (E_2) より約20 mV 高い電位、および、 E_1 と E_2 の間の電位で定電位溶解試験を実施した。試験期間は Fig. 3 の分極曲線から得られる各電位域での電流値を考慮し、各々、15時間、1時間、10時間とした。試験後の表面観察結果を Photo 1 に示す。

Photo 1 から明らかなように、 E_1 より卑な電位では全面溶解が生じているのみで局部溶解は起っていない(a)。また、 E_1 より貴で E_2 より卑な領域でも多少の局部型溶解は見られるものの、基本的には全面溶解型である(b)。つまり、電位 E_1 は全面型溶解が促進され始まる臨界電位と考えられる。また、 E_2 より貴な電位域に分極した

(a)

(b)

(c)

Photo 1 Surface observation after potentiostatic dissolution on Al-0.1%Sn-0.1%Zn alloy in deaerated AlCl_3 solution at 40°C . (a) at -1130 mV for 15h (b) at -1030 mV for 10h (c) at -950 mV for 1h

ときには明瞭なピットが試料面に形成される。したがって、このような材料の孔食電位は E_2 に対応することになる。実際、分極測定時の電位掃引速度を4倍、あるいは、 $\frac{1}{4}$ にすると **Fig. 5** に示すように電位 E_1 で見られた現象は極めて不明瞭となる。以上のような溶解形態の分

Fig. 5 Variation of anodic polarization curve with potential scanning rate in deaerated 1N AlCl_3 solution at 40°C .

Fig. 6 Variation of pitting potential with Zn content on Al-Sn alloy in deaerated 1N NaCl and AlCl_3 solution at 40°C .

極挙動との対応は他の合金や、炉冷した材料でも同様に成立つ。

3.3 孔食電位

3.2の結果に従って、 E_2 によって求めた孔食電位の亜鉛量依存性を **Fig. 6** に示した。なお、分極曲線のこの電位近傍での電流の増加が緩慢で E_2 を決定し難い場合には電流の極小付近と、より高電位の直線性の良好な部分の外挿線の交点によって求めた。

孔食電位には熱処理や溶液の違いによる差は認められるものの、水冷した Al-Sn 合金で特に卑であることを除けば材料側の亜鉛濃度の影響はほとんど見られない。炉冷材では溶液の影響がさほど明瞭でないのに対し、水冷材では NaCl 水溶液の方が孔食電位が数10 mV 貴になっている。これは、中性溶液中では孔食誘導時間が比較的長い¹³⁾ ことも関係し、酸性溶液の場合のように所定の電位に達するとすぐに孔食を発生して電流が急増することにはならないことによるものと推定される。これらは電位掃引速度とも関連づけてさらに検討する必要がある。

通常、アルミニウム合金が犠牲陽極として働くときには溶解電位は孔食電位、あるいは、これよりやや高い電位であると考えられるので電位に関する限りでは亜鉛を含まない水冷した Al-Sn 合金がもつとも優れており、微量でも亜鉛を含有することによって犠牲陽極効果にすぐ

れた実績のある JIS 7072 合金¹²⁾ (Al-1%Zn 合金) でも孔食電位は本研究の Al-Sn-Zn 合金よりやや貴であることから、実用上、これらの合金には十分な効果が期待できると考えられる。

3.4 耐食性

浸漬腐食試験による腐食減量の亜鉛濃度依存性を Fig. 7 に示した。NaCl 水溶液中では AlCl₃ 水溶液の場合に比べて溶液の pH の効果によって 1 桁程度腐食量が少なくなっている。また、炉冷した材料では亜鉛含有量の影響が必ずしも明瞭でない。これに対して水冷した材料では Al-Sn 合金が耐食性に著しく劣り、微量の亜鉛の含有によってこれが大きく改善されている。特に、AlCl₃ 水溶液中での Al-Sn 合金は浸漬と同時に活発に溶解し、20 時間で 1 mm 厚の試験片がほとんど溶解し尽くされてしまうが、このような環境でも材料へのわずか 0.02% 亜鉛の添加によって溶解量を数百分の 1 以下に抑えることができる。

このような亜鉛の効果は溶解電位の上昇と密接に関係していると考えられる。すなわち、溶解電位の著しい低下はアルミニウム合金に特長的な耐食性にすぐれた酸化皮膜の劣化にもとづくものと推定される。したがって、

Fig. 7 Variation of corrosion loss with Zn content on Al-Sn alloy after immersion tests in aerated 1N NaCl and AlCl₃ solution at 40°C for 20h.

Photo 2 Transmission electron micrographs of Al-0.04%Sn alloy. (a) water quenched (b) furnace cooled (c) EDXS analysis on precipitates in (b)

本来、すぐれた犠牲陽極効果と材料の耐食性の確保は相容れないものであり、実用上は両者の適度な均衡が必要であろう。

以上の結果は中性環境中でも水冷した Al-Sn 合金は腐食量が多く、特に孔食などの局部腐食が生じた場合にこの部分で異常に大きな成長を生じる可能性があることを示すものであり、この合金は耐食性上の問題が実用上大きな支障となると考えられる。微量亜鉛の含有は耐食性改善上極めて有効である。

4. 考 察

4.1 すずの固溶析出に及ぼす亜鉛の効果

溶体化処理後水冷した Al-Sn 合金が電気化学的に著しく卑になるのは強制固溶されたすずの影響であるとされている。この合金はさらに微量の亜鉛を含有することによつて比較的貴になるが、これは亜鉛がすずの固溶析出に影響を与えることによるものか否かを確認するため、水冷、炉冷材について透過電顕による組織観察を行

Photo 3 Transmission electron micrographs of Al-0.04%Sn-0.1%Zn alloy (a) water quenched (b) furnace cooled

Photo 4 Variation of dissolution morphology with Zn content on water quenched alloys after potentiostatic dissolution in deaerated 1N AlCl_3 solution at 40°C for 1h. (a) Al-0.1%Sn alloy at -1390 mV (b) Al-0.1%Sn-0.02%Zn alloy at -1010 mV (c) Al-0.1%Sn-0.3%Zn alloy at -990 mV.

った。なお、本研究で用いた Al-0.1%Sn 合金では本実験の熱処理では水冷しても完全に溶体化できず、冷却速度による組織変化が必ずしも明瞭でなかった。そこで、同様の純度のアルミニウムにわずを 0.04% 含有した合金、および、さらに 0.1% 亜鉛を含有した合金について調べた。

Al-Sn 合金の冷却速度の違いによる組織変化を **Photo 2** に示す。水冷した材料では析出物はほとんど見られないが、炉冷したものには丸型の比較的大きな析出物が点在して観察される。EDXS によつてこの析出物を分析すると、Photo 2 c のようにわずであることがわかる。このような冷却速度の違いによる組織変化は **Photo 3** に示すように亜鉛の含有によつても変らない。したがつて、水冷した Al-Sn 合金の電気化学的性質に及ぼす亜鉛の効果はわずの固溶量に影響を与えるのではなく、わずを固溶したアルミニウムの酸化皮膜の性質になんらかの作用を及ぼすことによるものと考えられるが、詳細については不明である。

4.2 Al-Sn-Zn 合金の溶解電位と溶解形態

3.1 で明らかにしたように、Al-Sn 合金では熱処理や微量亜鉛含有によつて溶解電位が著しく変化した。ところで、菅井らはアルミニウム合金では局部溶解を生じる

ような条件下での溶解形態は含有元素そのものの影響ではなく、各元素の含有に伴う溶解電位によつて決まると報告している¹⁸⁾。したがつて、Al-Sn 合金の電気化学的性質に及ぼす亜鉛含有の効果溶解形態の観点で検討することによつて電位と溶解形態の関係が再確認できると考えられる。そこで、 AlCl_3 水溶液中での定電位アノード溶解をそれぞれ 1 時間行い、SEM による表面観察を行つた。なお、孔食電位より貴な電位域での溶解試験では定電流法を採用した方が容易であるが、これらの材料は Fig. 3 や Fig. 4 に示したように分極挙動が単純でないので例えば、 1 mA/cm^2 程度の電流値を採用すると試験中に溶解電位が数 10 mV 変化する可能性がある。そこで、Fig. 3 の分極曲線上の孔食電位より貴で、かつ、約 1 mA/cm^2 の電流値が得られる電位で定電位保持した。

水冷した場合の Al-Sn 合金の溶解形態に及ぼす亜鉛の効果 **Photo 4** に示す。Al-Sn 合金では溶解電位が著しく卑であるので方位性のない溶解形態(a)を呈すが、0.02% 亜鉛を含有することにより溶解電位が上昇することを反映して成長方向に方位性のある溝状のピットが観察され、溶解電位がこれよりやや高い 0.3% 亜鉛含有合金では方位性がさらに明瞭となる(b および c)。

一方、炉冷した Al-Sn 合金では溶解電位は純アルミ

Photo 5 Comparison of dissolution morphology on furnace cooled alloys after potentiostatic dissolution in deaerated 1N AlCl_3 solution at 40°C for 1h. (a) Al-0.1%Sn alloy at -830 mV (b) Al-0.1%Sn-0.05%Zn alloy at -840 mV (c) Al-0.1%Sn-0.3%Zn alloy at -860 mV

ニウムよりわずかに卑であるので **Photo 5** に示すように局部溶解は(100)型の方位ピットより成る(a)。この熱処理では亜鉛を含有しても溶解電位はそれほど変わらないので、依然、同様の方位ピットが観察される(bおよびc)。

以上のような観察結果は溶解形態が含有元素ではなく、溶解電位によつて決まることを支持しており、さらに、溶解電位が約-800 mVを境にして、これより貴側の(100)型から、卑側の溝状方位ピットに変わることを明らかにした菅井らの報告とよく一致する。いずれにしても、局部溶解電位が約-1000 mVより貴で方位性のあるピットが形成されるような場合には材料の耐食性も比較的良好であるので、以上のような溶解形態も考慮して犠牲陽極用合金の設計を行うべきであろう。

5. 結 言

犠牲陽極材としての Al-0.1%Sn 合金の1規定濃度 NaCl、および、 AlCl_3 水溶液中での電気化学的性質と耐食性に及ぼす微量亜鉛含有の効果調べ、以下の結果を得た。

1. 溶体化処理した Al-Sn 合金では孔食電位は -1400 mV 程度と著しく卑であるが、0.02%程度の亜鉛を含有すると約-1000 mV 程度とかなり貴となり、それ以上、0.3%まで亜鉛を増加しても電気化学的性質はほとんど変わらない。

2. 析出処理した Al-Sn 合金は純アルミニウムよりやや卑であり、亜鉛を含有しても電気化学的性質はほとんど変わらない。

3. 溶体化処理した Al-Sn 合金で著しく劣る耐食性

は微量の亜鉛含有によつて十分抑制できる。

4. Al-Sn 合金中のすずの固溶析出の熱処理による影響は微量亜鉛の含有によつてもほとんど変わらない。

5. Al-Sn、および、Al-Sn-Zn 合金の局部溶解形態は溶解電位によつて決まり、後者の合金では溶体化処理したときには溝状、析出処理したときには(100)型の方位ピットより成る。

以上のような結果より、溶体化処理して用いられる Al-Sn 合金犠牲陽極材の特性改善には微量亜鉛含有が有効であることが結論できる。

参 考 文 献

- 1) 石丸, 三浦: 軽金属, **33** (1983), 157
- 2) 久松, 小玉: 軽金属, **19** (1969), 358
- 3) 久松, 小玉: 軽金属, **19** (1969), 352
- 4) 金井: 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, (1976), p. 49
- 5) 須藤, 阿部, 相沢, 長谷川: 軽金属, **20** (1970), 129
- 6) 当摩, 飯田, 山田: 軽金属, **30** (1980), 196
- 7) 当摩, 高橋, 竹内: 軽金属, 投稿中
- 8) 当摩: 第29回腐食防食討論会予稿集, (1982), p. 139
- 9) K. Tohma and Y. Takeuchi: *Proceedings of 7th International Light Metal Congress*, (1981), p. 138.
- 10) 当摩, 竹内: 軽金属, **31** (1981), 422
- 11) 杉本: 防食技術, **20** (1971), 443
- 12) I. L. Muller and J. R. Galvele: *Corr. Sci.*, **17** (1977), 995.
- 13) 菅井, 当摩, 竹内: 軽金属, **34** (1984),