研究論文

食塩水溶液中における Al-Si 合金の 腐食挙動に及ぼすけい素の効果*

世利 修美**・田頭 孝介**

Effect of silicon in Al-Si alloys on
corrosion behavior in NaCl solution*

Osami SERI** and Kohsuke TAGASHIRA**

The effect of silicon on corrosion behavior of Al-Si alloys has been investigated by means of immersion corrosion test and electrochemical measurements. The corrosion weight loss increased with increasing silicon content in Al-Si alloys. Corrosion of Al-Si alloys in aerated 0.1 M NaCl solution has been controlled by the cathodic process of water reduction which reacts on the eutectic silicon which is segregated.

Keywords: corrosion, Al-Si alloys, cathodic control, eutectic silicon, water reduction

(Received June 23, 1986)

1. 緒 言

アルミニウム材料においてけい素は重要な合金元素の一つである。アルミニウム腐食に及ぼすけい素の影響についての研究はすでに数多くなされているが^{1), 2), 3)}, その影響を Al-Si 合金の実際に起つた腐食に当てはめ子細に検討するとさらに追求する項目は多いように思われる。

既報⁴⁾において、Al-Si 合金中のけい素添加量の増加 (0.01~1.49%Si) に応じて Al-Si 合金の腐食量は増加する結果を得たが、そのけい素添加量の増加に応じてアノード、カソード分極曲線に差異は生じなかつた。

本報では、この直接測定法の結果としての腐食量と間接測定法の結果としての分極曲線との間の齟齬の究明を試み、Al-Si 合金の基礎データとして興味ある知見を得たのでここに報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

Al-Si 合金の化学分析値を Table 1 に示す。

試片の作製は高純度アルミニウム (99.97%Al) にけい素を添加し、溶解、鋳造後、均質化処理 (540°C で

160時間保持、後炉冷)を経て、熱間および冷間圧延を行い、厚さ 1 mm の板とした。腐食減量の時の試料表面積は 5×6 cm, 分極曲線のそれは 1.5×1.5 cm とした。

各試片の前処理はアルカリ洗浄 (70°C の 10%NaOH 水溶液で 1 分間浸漬)を行い、水洗後、中和処理 (室温の 30%HNO₃ 水溶液で 1 分間浸漬)を施し、十分な水洗、乾燥の後、測定に供した。

電気抵抗測定用の試料は線引加工によつて 0.6 mmφ の線材を制作し、加工歪除去後 (560°C で約 30 分間窒素ガス雰囲気中で焼鈍)測定に供した。

実験終了後、試料表面に付着した腐食生成物は脱膜処理*を行い溶解除去した。

Table 1 Chemical composition of Al-Si alloys
(wt%)

Specimen No.	Composition			History
	Si	Fe	Al	
S1	0.10	0.01	bal.	rolled
S2	0.50	0.02	bal.	
S3	0.97	0.03	bal.	
S4	1.49	0.02	bal.	

* 軽金属学会春期大会講演 (61-5) にて一部発表。

** 室蘭工業大学第 2 部機械工学科 (室蘭市)。Muroran Institute of Technology (Muroran)。

(a) S1

(b) S2

(c) S3

(d) S4

Fig. 1(a)~(b) SEM observation of surface on Al-Si alloys (specimen No. S1~S4) before immersion test.

2.2 試験液

試薬は特級を用いた。イオン交換水の容量はすべて 1 l にし、所定の濃度で実験に供した。

溶存酸素の導入方法としては、溶液攪拌状態でガラスボールフィルタを通して空気（エヤポンプで約 0.4 l/min）を吹込み、通気状態にしておいた。溶存酸素の除去方法については上記と同様な機構で、空気を窒素ガス（99.99% N₂ を約 0.4 l/min）に取り替えて吹込み、脱気状態にしておいた。

2.3 測定方法

電気化学的測定方法の一つの分極曲線測定法については、通常のポテンシオスタットを用いた動電位法で行った。その時の電位掃引速度は 0.4 mV/sec とした。アノード分極曲線測定では、まずカソード側（-5 mA/2.25 cm²）で 10 分間保持後、アノード分極曲線を描かせた。照合電極はすべて飽和塩化カリウム水溶液中の Ag/AgCl 電極を使用した。分極曲線への iR 補正は省略し

た。

電気抵抗測定については、液体窒素を満たしたデュワー瓶中に試料を浸漬し、通常の 4 端子法⁵⁾で行った。

3. 実験結果

3.1 Al-Si 合金の金属組織観察

腐食実験を行う前に、本実験で用いた試料番号 S1~S4 の表面の金属組織を調べるため SEM 観察を行った。それらの写真をそれぞれ Fig. 1(a)~(d) に示す。

けい素添加量を 0.10% から 1.49%（試料番号 S1~S4）まで変えているが、その影響は表面に露呈している晶出けい素**の大きさに現れている。つまり、試料番号 S4 の表面では 5~10 μm、試料番号 S3 では 7~8 μm、試料番号 S2 では 2~3 μm の長方形や三角形の晶出けい素が見られる。また、試料番号 S2~S4 にかけては 1 μm 以下の小

* 腐食生成物除去処理の一方法であり、本研究ではクロム酸ナトリウム 4%，リン酸 10% 残り純水の溶液中で 80°C、4 分間浸漬による方法を採用した。

** Al-Si 平衡状態図から本試片中のけい素の存在形態をけい素添加量だけで判断すると固溶けい素と析出けい素の 2 種類となる。しかし、4.1 で述べるように、実際の試片表面を子細に調べると晶出けい素の存在が観察されている。これはけい素の偏析に起因するものと考えられる。

Fig. 2 Resistivity of Al-Si alloys plotted as a function of silicon content.

さなけい素も観察されている。試料番号 S1 については晶出けい素などの 2 次相は観察されなかつた。

アルミニウム母地は試料番号 S1～S4 のすべてにわたって静止海面のような表面をしている。

3.2 Al-Si 合金中のけい素の固溶度

Al-Si 合金中のけい素の存在状態は析出けい素や 3.1 で観察された晶出けい素の他にアルミニウム母地中に固溶されている固溶けい素がある。この固溶けい素の多寡は電気抵抗測定値の大小に反映される。

そこで本実験で用いた試料の比抵抗を測定し、固溶けい素の量を見積った。それらの結果を Fig. 2 に示す。

比抵抗値は直線的に増加しており、本実験で使用した Al-Si 合金試料の比抵抗値とそれらの添加けい素量との間の相関関係は有意水準 5 % で有意である。その回帰式は次式となる。

$$\rho = 0.46 + 0.24[\text{Si}] \quad (1)$$

ただし、 ρ : Al-Si 合金の比抵抗値 ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)

$[\text{Si}]$: Al-Si 合金中のけい素添加量 (wt%)

3.3 腐食減量

試料番号 S1～S4 を空気吹込み、溶液攪拌状態下の 0.1 M NaCl 水溶液中で 1,000 時間浸漬した後の腐食減量を Fig. 3 に示す。腐食減量と Al-Si 合金中のけい素添加量間の関係は有意水準 5 % で相関関係がある。その回帰式は次式となり、腐食減量は Al-Si 合金中のけい素添加量が増加するに従い直線的に増加する。

$$\Delta W = 10.6 + 40.9[\text{Si}] \quad (2)$$

ただし、 ΔW : Al-Si 合金の腐食減量 ($\text{mg}/60 \text{ cm}^2/10^3$)

Fig. 3 Weight loss of Al-Si alloys in aerated 0.1 M NaCl solution.

h)

$[\text{Si}]$: Al-Si 合金中のけい素添加量 (wt%)

実験終了後の試料の表面状態の SEM 観察写真を Fig. 4(a)～(d) に示す。試料番号 S1, S2 では晶出けい素などの 2 次相はほとんど観察されていない。試料番号 S3, S4 では Fig. 1 の実験前の表面観察と同じような角の鋭い長方形や六角形の晶出けい素や小さなけい素が観察されている。これら 2 次相の残存は晶出けい素や析出けい素は腐食過程において溶解しなかつたことを意味する。

アルミニウム母地は試料番号 S1～S4 共腐食実験前と比べて肌荒れの様相を呈している。腐食前後の表面状態において最も特徴的なことは析出けい素周囲の窪地の有無である。つまり、腐食前存在していなかつたけい素周囲の窪地は腐食後必ず存在していることである。試料番号 S3, S4 の表面に存在している 10μ 前後の晶出けい素の周囲には必ず窪地が観察されている。この窪地は食孔ではない***。その窪地内の底や側面はなめらかな表面状態を保っており、Fig. 4(c) では脱着寸前の晶出けい素が観察されている。

肉眼観察では圧延方向に腐食は生成しており、その傾向は試料番号 S3, S4 において著しかつた。

3.4 腐食電位の経時変化

溶液攪拌、空気吹込みの 0.1 M NaCl 水溶液中での試料番号 S1～S4 の腐食電位の経時変化を Fig. 5 に示す。浸漬 12～13 時間後における腐食電位は $-0.84 \sim -0.94 \text{ V}$ の卑な電位域に移行している。その後 $-0.64 \sim -0.70 \text{ V}$ の間を 200 時間位変動し、再び卑貴方向の推移を繰り返している。

*** 食孔の定義は深さ/直径の比が 4～6 以上である。Fig. 4(c) や Fig. 4(d) から、析出けい素周囲の窪地のそれは 0.2～1 位である。

(a) S1

(b) S2

(c) S3

(d) S4

Fig. 4(a)~(d) SEM observation of surface on Al-Si alloys (specimen No. S1~S4) after immersion test.

Fig. 5 Corrosion potential vs time curves for Al-Si alloys (specimen No. S1~S4) in aerated 0.1 M NaCl solution.

Fig. 6 Anodic polarization curves for Al-Si alloys (specimen No. S1~S4) in 0.1 M NaCl solution after 600 h immersion period.

アノード分極曲線測定結果から、孔食電位 (E_{pit}) は -0.6 V である。腐食電位 (E_{corr}) との関係より、

$$E_{\text{corr}} < E_{\text{pit}} \quad (3)$$

となり、孔食は生じないことになる。Fig. 4(a)~(d) の SEM 観察から、方位ピットは存在せず、この電気化学

的推論は支持されている。

数回の腐食電位の測定結果から、試料番号 S1~S4 中のけい素添加量とそれらの腐食電位の間には一義的な対応は認め難い。しかし、一般的な傾向として浸漬500時間以降の試料番号 S1, S2 の腐食電位は試料番号 S3, S4

Fig. 7 Cathodic polarization curves for Al-Si alloys (specimen No. S1~S4) in 0.1 M NaCl solution after 600 h immersion period.

のそれらより約 0.1 V 卑な電位域で変動していた。

3.5 分極曲線の経時変化

通常の腐食過程ではアノード溶解による表面形状変化やカソード反応による溶液環境変化が起こることが予想される。そこで3.4の腐食電位測定において腐食電位の差が比較的大きく表れている浸漬600時間後のアノード、カソード分極曲線を測定した。その結果を Fig. 6, Fig. 7 に示す。

Fig. 6 より、試料番号 S1~S4 の孔食電位は -0.6 V で浸漬直後のアノード分極曲線と同じ形をしており、アノード分極曲線の経時変化はほとんど認められない。

Fig. 7 と浸漬直後のカソード分極曲線を比較すると、経時変化が起こっている。つまり、浸漬直後のカソード分極曲線は試料番号 S1~S4 にかけてほとんど差異は認められなかったが浸漬600時間のカソード分極は小さくなり、経時変化を起こしている。その程度は試料番号 S1, S2 よりも試料番号 S3, S4 の方が大きい。

溶存酸素の還元限界電流値を示す『垂直部分』は現れ

ないこと、溶液攪拌でもカソード電流は振動しないことから、このカソード分極曲線に対応するカソード反応は水の還元反応である。

3.6 アノード定電流保持後の表面観察

3.3 の晶出けい素周囲の窪地は腐食溶解した場所であるが、3.5 の試料番号 S1~S4 のアノード分極曲線の測定結果からはけい素添加量の多寡に対応した差異は認められず、また、アノード溶解の起点などの場所に関する情報は得られない。そこでアノード溶解が起こりやすい場所、つまり皮膜の弱い場所は晶出けい素周囲の窪地かどうか判別するためアノード定電流を強制的に流しその表面状態を観察した。試料番号 S4 を代表に取って、 $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ****で43時間流した時の表面 SEM 写真を Fig. 8 に示す。

表面には $5\sim 20 \mu$ 位の晶出けい素が観察されているが、その周囲に窪地は見られない。実験前の表面状態と同様にアルミニウム母地は滑らかである。アノード溶解が起こりやすい場所は晶出けい素周囲の窪地だけとは限らないことを示している。

この事実は3.3の窪地の成因はアルミニウム母地の表面皮膜の強弱という材料側だけでなく、晶出けい素が存在すること自体によつて起こる環境変化をも考慮しなければならないことを示唆している。

3.7 定電位保持のカソード電流の変化

3.2より、試料番号 S1~S4 とけい素添加量が増えるにつれて固溶けい素は増加する。特に、試料番号 S3, S4 は固溶けい素、析出けい素、晶出けい素の3種類が共存している。また、3.5のカソード分極曲線の経時変化において、けい素添加量の多い試料番号 S3, S4 のカソード分極は小さくなる結果を得た。そこで Al-Si 合金のカ

**** 試料番号 S1~S4 の腐食量の値は $10\sim 90 \text{ mg}/60 \text{ cm}^2/10^3 \text{ h}$ である。この腐食速度を全面腐食速度に換算すると約 $1\sim 5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ になる。ここではアノード分極曲線の電流値などを勘案して $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ とした。

Fig. 8 SEM observation of surface on Al-Si alloys (specimen No. S4) after galvanostatic dissolution ($1 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \times 43 \text{ h}$) test.

Fig. 9 Change of cathodic current density for Al-Si alloys (specimen No. S1~S4) in 0.1 M NaCl solution.

ソード反応の特徴を調べるため、定電位保持のカソード電流の変化を調べた。3.4の腐食電位の測定からカソード反応域を -0.8 V にとり、空気吹込み、溶液攪拌状態下のカソード電流の変化を調べた。その結果を Fig. 9 に示す。

試料番号 S1, S2 は $-20\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下のカソード電流が流れている。試料番号 S3, S4 では2~4時間に $-250\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 前後の極大値を示す。明らかに試料番号 S3, S4 は試料番号 S1, S2 と違ったカソード電流の経緯曲線を示している。100時間以降では、試料番号 S3 は約 $-30\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、試料番号 S4 では $-40\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ のカソード電流が流れている。この事実は試料番号 S3, S4 の表面には試料番号 S1, S2 よりもカソード反応が起こりやすい物質が存在していることを示している。

4. 考 察

4.1 Al-Si 合金の金属組織

本実験で用いた Al-Si 合金試験片の金属組織を考察する。

Al-Si 平衡状態図は典型的な共晶組織であり、 α 固溶体の最大けい素固溶量は 577°C で 1.65% である。従つて、本実験で用いた Al-Si 合金試験片中のけい素は Table 1 の添加量の範囲から判断すると、 α 固溶体中に固溶されている固溶けい素とそれから析出してできた析出けい素の2種類だけが出現しているはずである。しかし、Fig. 1(c)や(d)で観察された $10\text{ }\mu$ 前後の析出物は α 固溶体からの析出物とは考え難く、偏析によつて生成された晶出けい素と考えられる。この析出物の形状は長方形や六角形を示していることも考慮すると、偏析が起こつた可能性が強いと考えられる⁶⁾。

この晶出けい素は Al-Si 合金中のけい素の添加量が多ければ多いほど出現する可能性が高くなり、本実験の試

片でも試料番号 S2 より S3, S3 より S4 に大きな晶出けい素の存在が認められている。従つて、本試験片中のけい素の存在形態としては固溶けい素、析出けい素、晶出けい素の3種類を考慮しなければならない。

4.2 Al-Si 合金中の固溶けい素

本実験で用いた試料中のけい素の存在形態は固溶けい素、析出けい素と偏析によつて生じた晶出けい素の3種類があることを4.1で考察した。そこで、この3種類の内、固溶けい素について考察する。

3.2より、比抵抗値 ρ におよぼすけい素添加量の寄与率は(1)式より

$$\partial\rho/\partial[\text{Si}]=0.24(\mu\Omega\cdot\text{cm}/\text{wt}\%) \quad (4)$$

となる。

一般に希薄合金（この場合 Al-Si 合金）の比抵抗は次式で表される。

$$\rho=\rho_0(T)+\rho(\text{Si})+\Delta(T, \text{Si}) \quad (5)$$

ただし、

$\rho_0(T)$ ：フォノンによる電子散乱に起因する項であり、温度のみに依存する。 $(\mu\Omega\cdot\text{cm})$

$\rho(\text{Si})$ ：残留抵抗であり、温度には依存せず母地中の溶質原子濃度（この場合けい素の原子濃度）に依存する。 $(\mu\Omega\cdot\text{cm})$

$\Delta(T, \text{Si})$ ：マラーゼン則からのずれで温度と母地中の溶質原子濃度（この場合けい素の原子濃度）に依存する。 $(\mu\Omega\cdot\text{cm})$

Al-Si 合金における $\Delta(T, \text{Si})$ の値は小さい⁷⁾ので無視できる。本実験の場合、(5)式より

$$\partial\rho/\partial[\text{Si}]=\partial\rho(\text{Si})/\partial[\text{Si}] \quad (6)$$

となり、室温下での Al-Si 合金の固溶けい素量は Al-Si 合金中のけい素添加量に比例し、その寄与率はほぼ(4)式の $0.24\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}/\%$ 程度の値を示す。この値は比抵抗増加の測定値 $0.63\sim 1.72\text{ }\mu\Omega\cdot\text{cm}/\text{wt}\%$ ⁸⁾よりも小さいが、少なくとも試料番号 S1~S4 になるに従い固溶けい素の量は Al-Si 合金中のけい素添加量に比例して増加していることを示している。

この固溶けい素の増加は原子レベルでのアノード分極抵抗の低下をもたらすと考えられるが、3.1の腐食後の表面観察でアルミニウム地は滑らかなこと、また3.5のアノード分極曲線においてその形や孔食電位がほとんど変わらないことなどを考慮すると、この固溶けい素が Al-Si 合金の腐食減量におよぼす影響は非常に小さいものと考えられる。従つて、本実験における Al-Si 合金の腐食におよぼす影響としては、析出けい素と晶出けい素の2つに絞るのが妥当と思われる。

4.3 Al-Si 合金の腐食量と分極曲線

試料番号 S1 から S4 の腐食量とそれらの分極曲線の関係を、Fig. 10 の分極曲線を使つて定性的に考察す

Fig. 10 Schematic explanation of polarization curves for Al-Si alloys in 0.1 M NaCl solution.

る。

アノード分極曲線については、浸漬直後も浸漬600時間後も試料番号 S1~S4 ともそれらの孔食電位は -0.6 V と一定値を示した結果から、Al-Si 合金の腐食過程においてアノード分極曲線の形はほとんど変化しないものとして取り扱うことができる*****。

カソード分極曲線については、経時変化が認められる。特に、けい素添加量の多い試料番号 S3, S4 のカソード分極抵抗は著しく小さくなる。このカソード反応は水の還元反応である。水素の交換電流密度はアルミニウム表面上で 10^{-8} A/cm²、けい素表面上で 10^{-6} ~ 10^{-8} A/cm² 程度であり⁹⁾、けい素添加量の多い試料番号 S3, S4 で、水の還元反応はより起こりやすくなる。また、その反応はアルミニウム母地よりけい素含有率の高い析出けい素、晶出けい素表面上で起こりやすかつたものと考えられる。カソード面積の大小から、本試片上で起こったカソード反応は、析出けい素よりむしろ晶出けい素表面上で最も起こりやすい。これらのことは Fig. 7 の試料番号 S3 や S4 のカソード分極曲線の経時変化や Fig. 9 のカソード電流の経緯曲線が試料番号 S1 や S2 のそれらと比較して特異的であることの説明の一助になるものと思われる。

5. 結 言

0.1 M NaCl 水溶液中の Al-Si 合金の腐食特性や電気化学的性質を調べた結果、次の結論を得た。

- (1) Al-Si 合金中のけい素添加量が増えるに従いその腐食量は増加する。Al-Si 合金の腐食はカソード反応支配である。
 - (2) Al-Si 合金の腐食のカソード反応は水の還元反応であり、その反応はけい素添加量が多く面積の広い晶出けい素表面上で起こりやすいと考えられる。
- 終わりに、本試験の供試材を提供して頂いた三菱アルミニウム(株)技術研究所の当摩建氏に感謝の意を表します。

本研究の一部は軽金属奨学会の補助金によつたことを記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) アルミニウム加工技術便覧編集委員会編：アルミニウム加工技術便覧，日刊工業新聞社（1970）。
- 2) 軽金属学会：アルミニウムの表面処理技術（1981）。
- 3) L. F. Mondolfo: *Aluminum alloys*, Butterworths (1979)。
- 4) 世利，田頭：軽金属投稿中
- 5) 長村，中村：軽金属，**33** (1983)，55。
- 6) 大目方，小松：日本金属学会，**19** (1955)，736。
- 7) Y. Fukai: *Phys. Rev.*, **186** (1968)，697。
- 8) 横田，佐藤：軽金属，**32** (1982)，432。
- 9) 喜多，魚崎：電気化学の基礎，技報堂（1983）。

***** Fig. 6 の実際のアノード分極曲線で全面溶解域は現れないのに、Fig. 10 の模式図で全面溶解域が存在する理由は、(3)式の関係が成立する限り、Al-Si 合金の全面溶解域は存在すると考えることができることによる。この全面溶解域は非常に狭いものと考えられ、この全面溶解域の存在は Fig. 1 や Fig. 8 の SEM 観察からも首肯できるものと思われる。