研究論文

塩化アルミニウム水溶液中における Al-Fe 合金の
腐食電位の検討*

世利修美**・田頭孝介**

An investigation on corrosion potential of
Al-Fe alloys in AlCl_3 solution

Osami SERI and Kohsuke TAGASHIRA

Effects of iron on the corrosion potential and behavior of Al-Fe alloys corroded in deaerated 0.1 M AlCl_3 solution were studied by electrochemical measurements. Iron in Al-Fe alloys in the form of intermetallic compound dissolves into AlCl_3 solution and deposits on the surface of aluminum in the solution. The cathodic reaction of hydrogen evolution easily occurs on the surface of the deposited iron. The aluminum matrix therefore remains a pitting corrosion state, where the corrosion potential is equivalent to the pitting corrosion potential -0.78 V vs. Ag/AgCl.

Keywords: corrosion potential, Al-Fe alloy, 0.1 M AlCl_3 solution, immersion test, electrochemical measurement

(Received December 12, 1986)

1. 緒 言

塩素イオンを含有した自然水環境中でのアルミニウムの腐食は孔食を主体とした局部腐食の形態で進行するのが通常である。食孔内環境は脱気した塩化アルミニウム水溶液で近似できる¹⁾。したがって、アルミニウムの腐食研究においては、食孔内溶液近似としての塩化アルミニウム水溶液中のアルミニウム合金の電気化学的挙動を把握することが重要な課題の一つになってくる²⁾。

一般に、自然腐食状態における金属材料の電気化学的挙動を把握するには腐食電位の長期追跡が有用である³⁾。Al-Fe 合金の孔食過程でも塩化アルミニウム水溶液中における腐食電位の変化は、Al-Fe 合金の局部腐食挙動に関する電気化学的情報を反映して変化しているはずである。

本報では、脱気処理した塩化アルミニウム水溶液中に Al-Fe 合金を浸漬し、その腐食電位の経時変化を長期にわたって追跡した。得られた腐食電位変化を食孔内における電気化学的挙動の変化を反映したものとしてとらえなおし、その腐食電位の意味付けを行い、興味ある知見を得た。Al-Fe 合金の腐食における基礎データの蓄積と

整備の一環として、得られた知見を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

Al-Fe 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) に鉄を添加し、溶解、鑄造後、均質化处理 (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。

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

Table 1 Chemical composition of specimens

Specimen No.	Chemical composition (wt%)		
	Fe	Si	Al
F1	0.32	0.10	bal.
F2	0.59	0.09	bal.
F3	1.04	0.10	bal.
F4	1.45	0.11	bal.
Fe	99.9	tr.	tr.

* 軽金属学会秋期大会講演 (1986-11) にて一部発表。

** 室蘭工業大学 (室蘭市)。Muroran Institute of Technology (Muroran)。

の30% HNO_3 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。

実験終了後、試料表面に付着した腐食生成物は脱膜処理⁴⁾を行い、溶解除去した。

2.2 試験液

試験液はイオン交換水を用いた。その容量は総て1 lとした。試薬は特級を用い、所定の濃度に作製し、実験に供した。溶存酸素の除去方法としては、溶液攪拌状態下にて窒素ガスを流しておいた。

2.3 測定方法

分極曲線の測定は通常のポテンシオスタットを用いる動電位法で行い、電位掃引速度は0.4 mV/secに統一した。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。

3. 実験結果

3.1 AlCl_3 水溶液中のAl-Fe合金の腐食量

溶液攪拌、窒素ガスによる脱気処理状態下の0.1 M AlCl_3 水溶液中でのAl-Fe合金(試料番号F1~F4)の腐食量をFig. 1に示す。鉄添加量が0.32 wt%の試料番号F1の腐食量は15~25 $\text{mg}/\text{cm}^2/10^3 \text{ h}$ で、鉄添加量が1.45 wt%の試料番号F4のそれは26~31 $\text{mg}/\text{cm}^2/10^3 \text{ h}$ を示し、鉄添加量が増えるにつれて腐食量は増加する。

Al-Fe合金中の鉄添加量と腐食量との間の相関関係を調べた。有意水準5%で相関関係が認められ、その回帰式は次のようになる。

$$W = 17.4 + 8.7 [\text{Fe}] \quad (1)$$

ただし、

W : AlCl_3 水溶液中のAl-Fe合金の腐食量 ($\text{mg}/\text{cm}^2/10^3 \text{ h}$)

Fig. 1 Weight loss of Al-Fe alloys in deaerated 0.1 M AlCl_3 solution.

Fig. 2 SEM observation of corrosion surface on Al-Fe alloy (specimen No.: F3) in deaerated 0.1 M AlCl_3 solution.

Fig. 3 Corrosion potential vs time curves for Al-Fe alloys (specimen No.: F1~F4) in deaerated 0.1 M AlCl_3 solution.

[Fe]: Al-Fe合金中の鉄添加量 (wt%)

Al-Fe合金中の0.32~1.45 wt%の鉄添加量とその腐食量に及ぼす寄与率を $dW/d[\text{Fe}]$ とすれば、 AlCl_3 水溶液中のそれは $8.7 \text{ mg}/\text{cm}^2/10^3 \text{ h}/\text{wt}\% \text{ Fe}$ となる。0.1 M NaClでは $0.69 \text{ mg}/\text{cm}^2/10^3 \text{ h}/\text{wt}\% \text{ Fe}$ であり⁵⁾、 AlCl_3 水溶液中の腐食量の方が12.6倍と多くなっている。食孔内溶液環境におけるAl-Fe合金の溶解量はバルク環境中のそれよりおよそ一桁大きいといえる。

実験終了後の表面SEM観察の結果を、試料番号F3を代表にとり、Fig. 2に示す。表面には金属間化合物はほとんど観察されず、孔食が起こっていたことを示す方位ピットが存在している。

3.2 AlCl_3 水溶液中のAl-Fe合金の腐食電位の経時変化

溶液攪拌、窒素ガスによる脱気処理状態下の0.1 M AlCl_3 水溶液中でのAl-Fe合金(試料番号F1~F4)の

(a): SEM

(b): Fe-K α (c): Al-K α

Fig. 4(a)~(c) EPMA observation of corrosion product which existed on the surface of Al-Fe alloy in deaerated 0.1 M AlCl_3 solution.

腐食電位の経時変化を **Fig. 3** に示す。試料番号 F1 の腐食電位は、浸漬後 1 時間から 100 時間までは $-1.0 \sim -1.08$ V を示し、その後の 900 時間は -0.78 V の一定値を示している。試料番号 F2 の腐食電位は試料番号 F1 とほぼ同じ経緯を示すが、 -0.78 V の一定値を示すのは試料番号 F1 のそれよりやや早く、浸漬後 80 時間を経過してからである。試料番号 F3, F4 は試料浸漬後約 10 時間から -0.78 V の一定値を示し、その期間は試料番号 F3, F4 とともに非常に長く、990 時間の長期にわたっている。

腐食電位 -0.78 V の一定値を示すまでの腐食電位は試料番号 F3 では $-0.9 \sim -1.0$ V であり、試料番号 F4 のそれは $-0.88 \sim -0.93$ V を示し、鉄添加量の最も多い試料番号 F4 が最も貴な電位域で変動している。

試料浸漬後、150 時間経過時点での試料表面の目視観察では、試料番号 F1~F4 のすべての試料表面に黒褐色の付着物が見られ、その表面で水素発生が起きていることが目視でも観察された。

実験終了後この黒褐色の付着物をこさぎ落とし、その物質の EPMA 観察を行った。その結果を **Fig. 4(a), (b), (c)** に示す。Fig. 4(a), (b), (c) はそれぞれ SEM 像、Fe-K α 面分布、Al-K α 面分布を示す。Fe-K α 、Al-K α 両面分布より、この黒褐色の付着物中にはアルミニウムはほとんど含まれておらず、またその成分は鉄であることがわかる。この付着物は脱落した FeAl_3 等の金属間化合物ではなく、析出鉄である。

3.3 AlCl_3 水溶液中での Al-Fe 合金の分極曲線

3.1 の腐食電位の経時変化の測定において、試料番号 F1~F4 の腐食電位がやや卑な電位域（約 -1.0 V 前後）を示す浸漬初期と長期間一定値（ -0.78 V）を示す浸漬後期の 2 領域が存在することを指摘した。そこで浸漬前期、浸漬後期の電位域における分極曲線を、試料番号

Fig. 5 Anodic polarization curve for Al-Fe alloy (specimen No.: F1) in deaerated 0.1 M AlCl_3 solution after immersion period (18 hrs).

Fig. 6 Anodic polarization curve for Al-Fe alloy (specimen No.: F1) in deaerated 0.1 M AlCl_3 solution after immersion period (200 hrs.).

Fig. 7 Cathodic polarization curve for Al-Fe alloy (specimen No.: F1) in deaerated 0.1 M AlCl_3 solution after immersion period (18 hrs.).

Fig. 8 Cathodic polarization curve for Al-Fe alloy (specimen No.: F1) in deaerated 0.1 M AlCl_3 solution after immersion period (200 hrs.).

Fig. 9 Weight loss of Al-Fe alloys (specimen No.: F3) in deaerated 0.1 M AlCl_3 solution which contains $10^{-3} \sim 10^{-1}$ M FeCl_2 .

F1 を代表にとり、調べてみた。溶液攪拌、窒素ガスによる脱気処理状態下の 0.1M AlCl_3 水溶液中に浸漬約 18 時間後のアノード分極曲線を Fig. 5 に、浸漬約 200 時間後のそれを Fig. 6 に示す。また、浸漬約 18 時間後のカソード分極曲線を Fig. 7 に、浸漬後のそれを Fig. 8 に示す。

Fig. 5 と Fig. 6 を比較すると、その相違点は腐食電位から孔食電位までの全面溶解域の有無にある。Fig. 5 には全面溶解域が存在するが、Fig. 6 には存在しない。つまり、Fig. 6 では腐食電位が孔食電位と一致しており、ほとんどアノード分極はなく容易に多大の孔食電流が流れやすいことを示している。

カソード分極抵抗の傾向を示す Fig. 7 と Fig. 8 を比較すると、 $-0.78 \text{ V} \sim -1.1 \text{ V}$ の電位域におけるカソード分極は浸漬後期の Fig. 8 のほうが浸漬初期の Fig. 7 よりやや大きい。分極時の電流の振動が常に観察されることが特徴的である。

3.4 Fe(II) イオンを含有した塩化アルミニウム水溶液中での Al-Fe 合金の腐食量

Al-Fe 合金表面の金属間化合物は AlCl_3 水溶液内では容易に溶解する⁶⁾。その結果生じた鉄イオンの挙動がその後の Al-Fe 合金の腐食挙動に影響を及ぼす⁶⁾。そこで、溶液中の鉄イオンの濃度差による Al-Fe 合金の腐食量の相違を調べてみた。溶液攪拌、窒素ガスによる脱気処理状態下の 0.1M AlCl_3 水溶液中に FeCl_2 を $10^{-3} \sim 10^{-1}$ M 添加した溶液環境中での Al-Fe 合金の腐食量を、試料番号 F3 を代表にとって、Fig. 9 に示す。

FeCl_2 を 10^{-3} M 添加した溶液環境中での試料番号 F3 の腐食量は $32 \sim 38 \text{ mg/cm}^2/10^3 \text{ h}$ 、 10^{-1} M FeCl_2 のそれは $33 \sim 38 \text{ mg/cm}^2/10^3 \text{ h}$ を示している。

0.1 M AlCl_3 水溶液中に添加した FeCl_2 の濃度と Al-

Fig. 10 SEM observation of corrosion surface on Al-Fe alloy (specimen No.: F3) in deaerated 0.1 M AlCl_3 solution which contains 10^{-2} M FeCl_2 .

Fig. 11 Corrosion potential vs time curves for Al-Fe alloys (specimen No.: F3) in deaerated 0.1 M AlCl_3 solution which contains 10^{-3} to 10^{-1} M FeCl_2 .

Fe 合金 (試料番号 F3) の腐食量との間の相関関係を求めたが相関関係 (有意水準 5%) は認められず、ほぼ一定値を示している。

$$W = 34.5 \quad (2)$$

ただし、

W : 0.1 M AlCl_3 水溶液中の Al-Fe 合金 (試料番号 F3) の腐食量 ($\text{mg}/\text{cm}^2/10^3 \text{ h}$)

0.1 M AlCl_3 水溶液中への FeCl_2 添加が Al-Fe 合金の腐食量に及ぼす効果は、その濃度範囲 10^{-3} to 10^{-1} M では一定値 $34.5 \text{ mg}/\text{cm}^2/10^3 \text{ h}$ をとるとされる。

実験終了後の表面 SEM 観察結果を、 FeCl_2 濃度 10^{-2} M の場合を代表にとって、Fig. 10 示す。Fig. 2 と同じような方位ピットの存在が観察され、孔食が起っていたことを示している。

3.5 Fe(II) イオンを添加した AlCl_3 水溶液中での Al-Fe 合金の腐食電位の経時変化

溶液攪拌、窒素ガスによる脱気処理状態下の 0.1 M

AlCl_3 水溶液中に FeCl_2 を 10^{-3} to 10^{-1} M 添加した溶液環境中での Al-Fe 合金の腐食電位の経時変化の結果を、試料番号 F3 を代表にとって、Fig. 11 に示す。 FeCl_2 を 10^{-3} M 添加した場合の腐食電位は浸漬後 10 時間から 70 時間までは約 -0.9 V to -1.2 V を示し、その後の 930 時間は -0.78 V の一定値を示している。 FeCl_2 を 10^{-2} M 添加した場合の腐食電位は、 10^{-3} M FeCl_2 添加の場合ほぼ同じ経緯を示す。 FeCl_2 を 10^{-1} M 添加した場合の腐食電位は、浸漬後 5 時間は特異な変化を示すが、その後は 10^{-3} M、 10^{-2} M 添加した場合とほぼ同じような経緯を示す。浸漬 10 時間以降の Al-Fe 合金 (試料番号 F3) の腐食電位は、 FeCl_2 の濃度が高くなるにつれて貴に移行する。つまり、浸漬 10 時間目の腐食電位は、 FeCl_2 の濃度が 10^{-3} M の時 -1.02 V 、 10^{-2} M では -0.94 V 、 10^{-1} M では -0.85 V と FeCl_2 の濃度が増えるにつれて腐食電位は貴に移行する。 -0.78 V の一定値を示すのは FeCl_2 の濃度 10^{-3} M、 10^{-2} M、 10^{-1} M 共変らず、浸漬後 70 時間を経過してからである。

浸漬後 100 時間位経ってから 10^{-1} M FeCl_2 添加の試料表面には肉眼で分かるほどの黒褐色の付着物が見られた。その付着物は試料表面から離脱し、マグネチックスターラに付着したことから、この黒褐色の付着物は磁性を持っていることが分かった。 FeAl_3 はほとんど磁性を持たないことから、この黒褐色の付着物は Al-Fe 合金から脱落した FeAl_3 ではなく、溶液から析出した鉄である。

3.6 AlCl_3 水溶液中での鉄の分極曲線

3.1, 3.2, 3.5 より、 AlCl_3 水溶液中の Fe(II) イオンは Al-Fe 合金表面に析出することが判明した。そこで AlCl_3 水溶液中での析出鉄の電気化学的性質を調べるため、その分極曲線を調べた。試料番号 Fe のアノード分極曲線を Fig. 12 に、カソード分極曲線を Fig. 13 に示

Fig. 12 Anodic polarization curve for iron (specimen No.: Fe) in deaerated 0.1 M AlCl_3 solution.

Fig. 13 Cathodic polarization curve for iron (specimen No.: Fe) in deaerated 0.1 M AlCl_3 solution.

す。腐食電位は -0.55 V であり、この電位は Fig. 5, Fig. 6 の孔食電位 -0.78 V より貴である。また、試料番号 Fe の表面で起こるアノード反応、カソード反応ともほとんど分極しない系である。

4. 考 察

4.1 AlCl_3 水溶液中での鉄イオンの挙動

Al-Fe 合金表面に露呈している FeAl_3 系金属間化合物は、 AlCl_3 水溶液中ではほとんど分極せず、容易にアノード溶解する³⁾。このアノード溶解によって生じた鉄イオンの状態は、その時の腐食電位と電極界面の pH によって熱力学的に規定される⁷⁾。本実験の腐食条件 (Fig. 3 参照)、つまり腐食電位 -1.08 V ～ -0.78 V 、バルク溶液の pH 値約 3 の条件を電位～pH 図に当てはめると熱力学的に存在する可能性のある化学種は Fe(II) と Fe になる。これらの化学種の電気化学反応式は次式のようになる。

$$E = -0.64 + 0.0295 \log (\text{Fe}^{2+})$$

ただし、

E : (3) 式の平衡電位 (V vs Ag/AgCl)

(3) 式の電極電位に影響を及ぼすのは溶液中の鉄イオン濃度； (Fe^{2+}) だけである。本実験の AlCl_3 水溶液中の鉄イオン濃度； (Fe^{2+}) は試料側の Al-Fe 合金中の鉄添加量； $[\text{Fe}]$ に応じて高くなっているはずである。つまり、Al-Fe 合金中の鉄添加量が多ければ多いほど AlCl_3 水溶液中へ溶出する鉄イオンの量も多いことが予想され、次式が考えられる。

$$(\text{Fe}^{2+}) \propto [\text{Fe}] \quad (4)$$

ただし、

(Fe^{2+}) : AlCl_3 水溶液中の鉄イオンの濃度 (M)

$[\text{Fe}]$: Al-Fe 合金中の鉄添加量 (wt%)

Fig. 14(a) Schematic explanation of corrosion potential for Al-Fe alloys in deaerated 0.1 M AlCl_3 solution.

Fig. 14(b) Schematic explanation of corrosion potential for Al-Fe alloys in deaerated 0.1 M AlCl_3 solution.

(4) 式の正確な関数関係を求めるには非常な困難を伴うが、少なくとも試料番号 F1 より試料番号 F2、試料番号 F2 より試料番号 F3、試料番号 F3 より試料番号 F4 の方が溶出した鉄イオン濃度は高くなっているものと考えられる。したがって、(3) 式の影響が強く現れている電位域は、Al-Fe 合金中の鉄含有量に応じて腐食電位に差が現れている電位域と考えられる。この電位域は、浸漬初期に該当する。つまり、浸漬初期の反応 (3) 式は、Al-Fe 合金中の鉄添加量を変えた場合の Fig. 3 あるいは AlCl_3 水溶液の鉄イオンの濃度を変えた場合の Fig. 11 の浸漬初期に現れている現象に対応するものと

考えられる。

(3)式の析出によって生じた鉄は浸漬後期の -0.78 V 一定値を示す腐食電位において安定に存在でき、その表面で水素イオンの還元反応が起こる。この析出鉄表面で起こる水素イオンの還元反応の電極電位は -0.55 V であり、 0.1 M AlCl_3 水溶液中のアルミニウムの孔食電位の -0.78 V より貴であるため、容易にアルミニウム母地の孔食反応に対するカソード部となり得る。しかもこの反応は、Fig. 13からも分かる通り、ほとんど分極しない系であり、アルミニウムの孔食反応は激しく進行する。

4.2 AlCl_3 水溶液中でのAl-Fe合金の腐食電位の解釈

0.1 M AlCl_3 水溶液中のAl-Fe合金の腐食電位を $-0.8\text{ V} \sim -1.0\text{ V}$ を示す浸漬初期と -0.78 V の一定値を示す浸漬後期に分けて定性的に考察する。(Fig. 14(a), (b)参照)

浸漬初期の腐食電位は、Fig. 14(a)よりアルミニウム母地の全面溶解域と(3)式のカソード反応が起こっている電位域である。(3)式の反応は非常に遅く、また鉄イオンの供給律速になるので、腐食電位は(4)式の制約を受ける。すなわち、Fig. 3における鉄添加量の少ない試料番号F1やFig. 11における鉄イオン濃度の低い方が卑な電位を示すことになる。

浸漬後期の腐食電位はFig. 14(b)より、アルミニウム母地の孔食溶解と(3)式によって生じた析出鉄の表面で起こる水素イオンのカソード反応が起こっている電位域である。この電位域は $-0.78 \pm 0.02\text{ V}$ の一定値を長時間示していることが特徴的である。例えば、試料番号F1では約900時間、試料番号F2では920時間、試料番号F3, F4では990時間である。このような長時間腐食電位

が一定値を示す電位は孔食電位以外には考えられない。その上、Fig. 6より、この -0.78 V の電位は 0.1 M AlCl_3 水溶液中のAl-Fe合金の孔食電位と一致していることから、浸漬後期の腐食電位はアルミニウム母地の孔食電位と一致しているものと考えられる。

5. 結 言

脱気した 0.1 M AlCl_3 水溶液中へAl-Fe合金を浸漬し、その腐食電位を長期間調べた結果、以下のことが判明した。

- (1) Al-Fe合金表面の FeAl_3 系金属間化合物中の鉄は AlCl_3 水溶液中でカソード析出する。
- (2) このカソード析出した鉄は、その表面で起こる水素イオンのカソード反応を容易にする。
- (3) (2)のカソード反応はアルミニウム母地を孔食状態に保持し、その腐食電位は孔食電位 -0.78 V の一定値を示す。

終りに、本実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(財)實吉奨学会 (Saneyoshi Scholarship Foundation) の助成金によったことを記し、謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 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」p. 33.
- 2) 当摩，山田：軽金属，**30**，(1980)，85.
- 3) 世利，増子：軽金属，**34**，(1984)，41.
- 4) 世利，田頭：軽金属，**36**，(1986)，477.
- 5) 世利，田頭：軽金属投稿中.
- 6) 世利，増子：軽金属，**32**，(1982)，303.
- 7) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria (1966), Pergamon press.