研究論文

Al-Fe 合金に生ずる食孔内の塩素イオン濃度の推定式に及ぼす
バルク溶液中の NaCl 濃度の影響*

世利 修美**・田頭 孝介**

Influence of NaCl concentration in bulk solution on estimation
of Cl^- concentration in pit of Al-Fe alloy*

Osami SERI** and Kohsuke TAGASHIRA**

Natural corrosion potential of Al-Fe alloy which was corroded in aerated stirred NaCl (0.01 M, 0.05 M, 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M, 5.0 M) solutions for an immersion period of 1000 h has been studied in terms of electrochemical behavior. The conditional inequality between drop of natural corrosion potential; ΔE_{cor} and activities of Cl^- in bulk solution; $a(\text{Cl}^-)_{\text{bulk}}$ is given as follows: $\Delta E_{cor} \leq 0.09 - 0.10 \times \log a(\text{Cl}^-)_{\text{bulk}}$. It is confirmed that the data obtained satisfies the conditional inequality.

Keywords: corrosion, pit solution, Cl^- concentration, Al-Fe alloy, electrochemical measurement.

(Received November 24, 1987)

1. 緒 言

現状では自然な状態での腐食状況を知る手段は少なく自然腐食電位の測定が主になっている。この自然腐食電位測定だけでは腐食速度などの定量的な情報にはなり得ない。しかし、事前に電気化学的分極挙動を把握しておけばこの腐食電位測定データは質の高い情報となり得る。特に、アルミニウムの腐食においては電位依存性の高い孔食発生やその成長の可能性、あるいはアルミニウム中の中間析出物の溶解、析出と言った腐食挙動の把握において自然腐食電位の測定は有力な武器となり得る。

Al-Fe 合金を 0.1 M NaCl 水溶液中（溶液かく拌，通気状態）に長期間（1000時間）浸漬した場合その自然腐食電位は貴から卑へと経時変化をする。この浸漬前期（貴）と浸漬後期（卑）の腐食電位の差から食孔内塩素イオン濃度の推定式が提案され，食孔内塩素イオン濃度は 0.6~0.9 M 塩化アルミニウム相当と提示された¹⁾。

本文では上述の推定式の妥当性をさらに検討した。つまり，この推定式にはバルク溶液中の塩素イオン濃度に関する項が入っておりその項目が推定式に及ぼす影響について検討した。

Al-Fe 合金の腐食に関す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

供試材の化学分析値を Table 1 に示す。Al-Fe 合金試片（試料番号 F3）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。

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% 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。

Table 1 Chemical composition of specimens

Specimen	Chemical composition (wt%)					Remarks
	Fe	Si	Cu	Ti	Al	
F3	0.97	<0.01	<0.01	<0.01	bal.	Al-Fe alloy

* 軽金属学会第73回秋期大会（昭和62年11月）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).

2.2 試験液

試験液はイオン交換水を用い、容量は総て1 lとした。試薬は特級を用いた。脱気処理 (deaerated) の方法としては、高純度窒素をガラスフィルタを通して流しておいた。通気処理 (aerated) の方法としては、エアポンプにて空気をガラスフィルタを通して流しておいた。

2.3 測定方法

照合電極は特にことわらない限り、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 補正は測定範囲が低電流密度であること、および試料極とキャピラリー先端の距離を 2 mm としたことによりその値はきわめて小さい (たとえば、0.1 M NaCl の場合では、 $100 \Omega \text{cm} \times 100 \mu\text{A}/\text{cm}^2 \times 0.2 \text{ cm} = 2 \text{ mV}$ となる) ので、その補正は省略した。

腐食電位の経時変化測定において照合電極系の検定を随時行ったがその経時誤差は小さい (たとえば、1000 時間で $\pm 1 \text{ mV}$) ので、その補正は省略した。

3. 実験結果

3.1 各 NaCl 濃度における自然腐食電位の経時変化

溶接かく拌、通気処理下の各 NaCl 濃度の水溶液 (0.01 M, 0.05 M, 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M, 5.0 M の 6 種類) 中に Al-Fe 合金を 1000 時間浸漬しその時の自然腐食電位 (以下、 E_{cor} と略記する) の経時変化を測定した。その結果を Fig. 1 に示す。

まず、NaCl 濃度の濃淡と E_{cor} の関係を調べた。浸漬数時間の E_{cor} を E_{cor} (初期) と表すと NaCl 濃度が高いほど E_{cor} (初期) は卑な電位域で変化している。つまり、

$$\begin{aligned} E_{\text{cor}}(\text{初期}, 0.01 \text{ M NaCl}) &> \\ E_{\text{cor}}(\text{初期}, 0.05 \text{ M NaCl}) &> \\ E_{\text{cor}}(\text{初期}, 0.1 \text{ M NaCl}) &> \\ E_{\text{cor}}(\text{初期}, 0.5 \text{ M NaCl}) \end{aligned}$$

Fig. 1 Corrosion potential-time curves for Al-Fe alloy which was corroded in various concentration of NaCl solution.

$$> E_{\text{cor}}(\text{初期}, 1.0 \text{ M NaCl}) >$$

$$E_{\text{cor}}(\text{初期}, 5.0 \text{ M NaCl}) \quad (1)$$

の関係が成立する。NaCl 添加量に応じて Al-Fe 合金の E_{cor} は卑な電位を示す。得られた E_{cor} (初期) と塩素イオンの活量 (以下、 $a(\text{Cl}^-)$ と略記する) の対数の間には有意水準 5 % で次式が成立する¹⁾。

$$E_{\text{cor}}(\text{初期}) = -0.72 - 0.07 \times \log a(\text{Cl}^-) \quad (2)$$

浸漬 1000 時間の E_{cor} を E_{cor} (後期) と表す。各 NaCl 濃度における E_{cor} (初期) と E_{cor} (後期) の関係を Fig. 2 に示す。高い NaCl 濃度の E_{cor} には経時変化はほとんど認められないが、低い NaCl 濃度のそれには大きな経時変化が認められる。つまり、0.5 M, 1.0 M, 5.0 M と濃い NaCl の場合、 E_{cor} (初期) から E_{cor} (後期) への変化 (以下、 $\Delta E_{\text{cor}} = E_{\text{cor}}(\text{初期}) - E_{\text{cor}}(\text{後期})$ と表す) は 0.05 V 以下である。0.01 M, 0.05 M, 0.1 M と薄い NaCl の場合、その ΔE_{cor} の値は 0.2~0.3 V 位を示す。NaCl 濃度が薄ければ薄いほど ΔE_{cor} の値は大きくなる。以上の指摘は次式の関係にまとめられる。

$$0.5 \text{ M}, 1.0 \text{ M}, 5.0 \text{ M NaCl の場合},$$

$$\Delta E_{\text{cor}} < 0.05 \text{ V} \quad (3)$$

が成立する。

$$0.01 \text{ M}, 0.05 \text{ M}, 0.1 \text{ M NaCl の場合}$$

$$\Delta E_{\text{cor}} < 0.2 \sim 0.3 \text{ V} \quad (4)$$

が成立し、さらにそれらの間には

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{cor}}(0.01 \text{ M NaCl}) &> \Delta E_{\text{cor}}(0.05 \text{ M NaCl}) > \\ \Delta E_{\text{cor}}(0.1 \text{ M NaCl}) \end{aligned} \quad (5)$$

の関係が成立する。

実験終了後の 0.01 M と 1 M NaCl 溶液の試片の表面の SEM 観察を行った。その結果を Fig. 3(a), (b) に示す。0.01 M NaCl 溶液の試片には FeAl₃ 系の金属間化合物は食孔内に痕跡程度存在するが、1 M NaCl 溶液では端部の明瞭な金属間化合物の存在が観察される。

Fig. 2 Relation between corrosion potential (measured in early and late immersion period) and activities of Cl^- of NaCl solution.

(A): 0.01 M NaCl

(b): 1.0 M NaCl

Fig. 3 SEM observation of surface for Al-Fe alloys after 1000 hrs corrosion period. (a): in 0.01 M NaCl sol. (b): in 1.0 M NaCl sol.

3.2 各塩素イオン濃度におけるアノード分極特性

溶液かく拌, 脱気処理下の各 NaCl 濃度の水溶液 (0.01 M, 0.05 M, 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M, 5.0 M の 6 種類) と各 AlCl₃ 濃度の水溶液 (0.01 M, 0.05 M, 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M, 3.0 M の 6 種類) 中での Al-Fe 合金のアノード分極特性を調べた。その結果をそれぞれ Fig. 4, Fig. 5 に示す。各アノード分極曲線には孔食電位 (以下, E_{pit} と略記する) が存在するが 5.0 M NaCl の場合や 0.5 M 以上の AlCl₃ の場合ではアノード限界電流を示す全

面溶解域は存在せず, その E_{cor} は E_{pit} に等しくなる。

Fig. 4, Fig. 5 から得られた E_{pit} と $a(\text{Cl}^-)$ の関係を調べた。 E_{pit} と $a(\text{Cl}^-)$ の対数の間には有意水準 5% で相関関係があり, それぞれ次式が成立する。つまり,

NaCl 水溶液の場合:

$$E_{pit}(\text{動電位法}) = -0.74 - 0.10 \times \log a(\text{Cl}^-) \quad (6)$$

AlCl₃ 水溶液の場合:

$$E_{pit}(\text{動電位法}) = -0.71 - 0.06 \times \log a(\text{Cl}^-) \quad (7)$$

の関係が成り立つ。

3.3 定電流法による E_{pit} の測定

3.2 の動電位法で測定した E_{pit} は塩素イオン濃度が薄い場合 E_{pit} の決定に恣意性の残る余地があり, また濃厚塩素イオン溶液中での電流は振動し不安定で明瞭な E_{pit} を得にくい場合が多かった²⁾。4. の考察で使用する実験式の係数をより信頼できるものにするため, ここで定電流法による E_{pit} の測定をさらに行った。

溶液かく拌, 脱気処理下の NaCl 水溶液では $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ *, AlCl₃ 水溶液中では $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ** の定電流を試片に流し安定した E_{pit} を測定した。得られた E_{pit} と $a(\text{Cl}^-)$ の関係を調べた。 E_{pit} と $a(\text{Cl}^-)$ の対数の間には有意水準 5% で相関関係があり, それぞれ次式が成立する。つまり,

NaCl 水溶液の場合:

$$E_{pit}(\text{定電流法}) = -0.71 - 0.11 \times \log a(\text{Cl}^-) \quad (8)$$

AlCl₃ 水溶液の場合:

$$E_{pit}(\text{定電流法}) = -0.72 - 0.07 \times \log a(\text{Cl}^-) \quad (9)$$

の関係が成り立つ。

Fig. 4 Anodic polarization curves for Al-Fe alloy in NaCl solution.

Fig. 5 Anodic polarization curves for Al-Fe alloy in AlCl₃ solution.

* 流す電流は溶存酸素の拡散限界電流密度相当とし, ここでは $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を採用した。

** 0.1 M AlCl₃ 水溶液中での Al-Fe 合金 (0.32~1.45% Fe) の腐食量は $20 \sim 30 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot 10^3 \text{ h})$ であり³⁾, この実験値から換算した電流値は $60 \sim 90 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となる。ここでは $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ とした。

4. 考 察

4.1 バルク溶液中の NaCl 濃度と ΔE_{cor} の関係

溶液かく拌、通気処理下の0.1 M NaCl 水溶液中に Al-Fe 合金を長期間 (1000時間) 浸漬した場合必ずその表面は食孔が生じる。その食孔内の塩素イオン濃度の推定式が下式のように提示された¹⁾。

$$\log a(\text{Cl}^-)_{pit} = \{A - A' - \Delta E_{cor} + B \times \log a(\text{Cl}^-)_{bulk}\} / B' \quad (10)$$

ただし、

$a(\text{Cl}^-)_{pit}$: 食孔内の塩素イオン活量 (—)

A, A' : 材料によって決まる係数

(V vs. Ag/AgCl)

B, B' : 材料によって決まる係数

(V/decade)

ΔE_{cor} : E_{cor} (初期) - E_{cor} (後期) (V)

$a(\text{Cl}^-)_{bulk}$: バルク溶液中の塩素イオン活量 (—)

ここで、本実験のバルク溶液中の各 NaCl 濃度、つまり $\log a(\text{Cl}^-)_{bulk}$ と実験で得られた ΔE_{cor} の関係を調べてみる。(10)式を変形して次式を得る。

$$\Delta E_{cor} = \{A - A' - B' \times \log a(\text{Cl}^-)_{pit}\} + B \times \log a(\text{Cl}^-)_{bulk} \quad (11)$$

(11)式には2つの制約が付く。すなわち、食孔内の塩素イオン濃度は AlCl_3 の飽和溶解度以上にはならないこと (制約①) とバルク溶液中の塩素イオン濃度は NaCl の飽和溶解度以上にはならないこと (制約②) の二つである。つまり、

(制約①): $(\text{Cl}^-)_{pit} \leq \text{sat. AlCl}_3$ (31.1g/100 g 水溶液⁴⁾)

よって、

$$\log a(\text{Cl}^-)_{pit} \leq 2.08^{5),6)} \quad (12)$$

(制約②): $(\text{Cl}^-)_{bulk} \leq \text{sat. NaCl}$ (26.4 g/100 g 水溶液⁴⁾)

よって、

$$\log a(\text{Cl}^-)_{bulk} \leq 0.77^{5),6)} \quad (13)$$

の条件を(11)式は具備しなければならない。

4.2 食孔内の塩素イオン濃度の推定式の検討

ここで具体的な数値を(11)式に代入し(10)式の妥当性を検討する。まず実験式(6)、(7)と制約①を(11)式に代入し下式を得る。

$$\Delta E_{cor} \leq 0.09 - 0.10 \times \log a(\text{Cl}^-)_{bulk} \quad (14)$$

別の実験式(8)、(9)と制約①を(11)式に代入し下式を得る。

$$\Delta E_{cor} \leq 0.16 - 0.11 \times \log a(\text{Cl}^-)_{bulk} \quad (15)$$

得られた(14)、(15)式を Fig. 6* に示す。

制約①、②は Fig. 6 の右上部であり、本実験の測定値はその領域内に入ってはならない。Fig. 6 中に記入し

Fig. 6 Relation between ΔE_{cor} and activities of Cl^- of NaCl solution.

ている18個のデータは条件式(14)、(15)式を満足している。この結果は(10)式の妥当性を示す傍証の一つとなるものと考えられる。

5. 結 言

溶液かく拌、通気処理下の各 NaCl 濃度の水溶液 (0.01 M, 0.05 M, 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M, 5.0 M の6種類) 中に Al-Fe 合金を1000時間浸漬しそのときの自然腐食電位の経時変化を測定した。その結果、提示されている食孔内の塩素イオン濃度の推定式は下式のような条件式で表される。

$$\Delta E_{cor} \leq 0.09 - 0.10 \times \log a(\text{Cl}^-)_{bulk}$$

上式は0.01 M~5.0 M NaCl 水溶液中の ΔE_{cor} の実測値を満足する。

終わりに、本実験の供試材を提供して頂いた新日輕㈱の加藤正人センター長、日輕技研㈱の吉田幸一室長、花崎昌幸研究員に感謝の意を表します。また、実験に協力してくれた本学学生、澤田勝裕君に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 世利修美, 田頭孝介: 軽金属投稿中。
- 2) 軽金属学会研究委員会: 「アルミニウム及びアルミニウム合金の電気化学的分極挙動」 (1985・9)。
- 3) 世利修美, 田頭孝介: 軽金属, **37** (1987), 535。
- 4) 大木道則, 竹林保次, 武藤義一共編: 「化学データブック」 (1970), 培風館。
- 5) J. M. West: *Basic Corrosion and Oxidation*, (1980), Ellis Horwood Ltd.
柴田俊夫訳: 「腐食と酸化」 (1983), 産業図書。
- 6) ア・エム・スホーチン: 「電気化学データブック」 (1982), 日ソ通信社。

* 条件式としては(14)式の方が(15)式より厳しくなる。

Fig. 6 には(14)式の方を採用した。