研究論文

アルミニウムの腐食に及ぼす銅含有量の効果

世利 修美*・古谷 修一**・曾我 昇**

Effect of copper content on corrosion of aluminum

Osami SERI*, Shyuichi FURUYA**
and Noboru SOGA**

The corrosion behaviors of the four kinds of Al-Cu alloys with different copper contents ranging from 0.36~1.30% were investigated in terms of the corrosion weight loss, micromorphology observations and measurements of the corrosion potentials. Increasing the content of copper in aluminum results in decreasing the corrosion resistance of aluminium. It is shown that the copper in solid solution has less effect on the corrosion resistance than the copper as intermetallic phases of CuAl₂.

Keywords: corrosion, Al-Cu alloys, solid solution, intermetallic phases, electrochemical measurement

(Received April 26, 1989)

1. 緒 言

銅はアルミニウムの耐食性を劣化させることは広く知られている¹⁾。耐食性を劣化させる銅の存在形態としては二つ挙げられる。一つは環境中の銅(通常, 銅イオン)であり, もう一つは合金元素としての銅である。前者はアルミニウム表面に析出して有効カソード部となり, 腐食電位を孔食電位に引上げアルミニウムを孔食状態にする。後者は金属組織に左右される。熱処理条件により α 固溶体, 溶質欠乏域, 金属間化合物の3相が存在可能だが, それらの腐食に及ぼす影響は異なる。たとえば, α 固溶体1相では粒界腐食は起こらないが溶質欠乏域と金属間化合物の2相が存在すると孔食を伴った粒界腐食が起こる²⁾。

本研究は後者, つまり合金元素としての銅を取り上げ, その金属組織と腐食形態の関係を調べた。とくに, α 固溶体中の銅とCuAl₂中の銅はアルミニウムの腐食にどのように影響するかといった基礎的な挙動を調査した。

アルミニウム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

Al-Cu合金の化学分析値をTable 1に示す。Al-Cu合金試片(試料番号C1~C4, 面積; 5×6 cm)の作製は高純度アルミニウム(99.99%Al)に銅を添加し, 溶解, 鑄造後, 均質化処理(560°Cで2時間)を経て, 熱間および冷間圧延を行い, 厚さ1 mmの板とし, 低温焼鈍(200°Cで2時間)後, 炉冷した。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。腐食生成物除去はクロム酸ナトリウム4%, りん酸10%水溶液中で80°C, 4分間浸漬による方法を用いた。

2.2 試験液

試験液はイオン交換水を用いた。液温は室温とし, その容量はすべて1 lとした。試薬は特級のNaClを用いた。溶存酸素の除去は溶液かく拌状態下にてちっ素ガスを流しておいた。

2.3 測定方法

* 室蘭工業大学(室蘭市)。Muroran Institute of Technology (Muroran-shi, Hokkaido)。

** 古河アルミニウム工業(株)技術研究所(日光市)。Technical Research Lab., Furukawa Aluminum Co., Ltd. (Nikko-shi, Tochigi)。

Table 1 Chemical compositions of specimens

Specimen	Chemical composition (wt%)					Remarks
	Cu	Si	Fe	Zn	Al	
C1	0.36	0.002	0.002	0.001	bal.	Al-Cu alloy
C2	0.55	0.003	0.002	0.001	bal.	"
C3	0.87	0.004	0.002	0.002	bal.	"
C4	1.30	0.003	0.002	0.002	bal.	"

Fig. 1 TEM observation of the Al-Cu alloys (specimen C1: upper and C4: lower) before corrosion test.

分極曲線の測定は通常のパテンショスタットを用いる動電位法で行った。照合電極は市販の飽和塩化カリウム中のAg/AgCl電極*を使用した。腐食電位の検定は実験期間中随時行ったがその経時誤差は小さい(10³時間で1 mV以下)ので、その補正は省略した。

3. 実験結果

3.1 Al-Cu 合金試片の金属組織

腐食実験に供する前にAl-Cu合金試片の金属組織を透過電子顕微鏡(TEM)と走査電子顕微鏡(SEM)を用いて調べた。試料番号C1とC4を代表にとり、そのTEM写真をFig. 1に示す。C1には析出物は観察され

Fig. 2 SEM observation of the Al-Cu alloys (specimen C1: upper and C4: lower) before corrosion test.

Fig. 3 Relation between weight loss and copper content of the Al-Cu alloys in 0.1 M NaCl solution.

ないが、銅含有量の多いC4には明瞭な析出物(CuAl₂)が観察される。C1とC4のSEM写真をFig. 2に示す。TEM観察と同様、C1にはCuAl₂は認められないがC4には0.1 μmほどの大きさのCuAl₂が多数観察される。

* 以下、本文では銀塩化銀参照電極基準のV vs. Ag/AgClを略してVと記す。

Fig. 4 Microstructure of the Al-Cu alloys (specimen C1: upper and C4: lower) after corrosion test.

3.2 Al-Cu 合金の腐食量と表面観察

0.1 M NaCl 水溶液 (空気吹込み, 室温, 溶液かく拌) 中に Al-Cu 合金片を10³時間浸漬し, そのときの腐食量 (以下, ΔW と略記する) を測定した。その結果を Fig. 3 に示す。

C1~C4 と銅含有量が増えるにつれて ΔW は増加し, 次式の関係が成り立つ。

$$\Delta W(C1) < \Delta W(C2) < \Delta W(C3) < \Delta W(C4) \quad (1)$$

傾向として C1, C2 の ΔW の増加量は少ないが, C3, C4 の ΔW は大きくなる。

実験終了後の表面写真を試料番号 C1 と C4 を代表として Fig. 4 に示す。C1 には孔食は生じていないが, C4 には孔食状態下であったことを示す激しい凸凹が観察される。目視観察では C1 と C2 の表面は滑らかな黄金色を, C3 と C4 はざらざらの灰白色を呈していた。

3.3 腐食電位とバルク pH の経時変化

0.1 M NaCl 水溶液 (空気吹込み, 室温, 溶液かく拌) 中に Al-Cu 合金試片を10³時間浸漬し, そのときの腐食電位 (以下, E_{corr} と略記する) とバルク溶液の pH (以下, pH と略記する) を測定した。それらの結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 Variation of corrosion potential of Al-Cu alloys and pH with time in 0.1 M NaCl solution.

まず, E_{corr} に及ぼす銅含有量の効果を調べた。C1~C4 共それらの E_{corr} は浸漬時間と共に徐々に卑方向に経時変化する。3 回の実験結果から銅含有量の多寡の影響は浸漬後20時間まで現れず, 浸漬後500時間を過ぎて現れる。それらの関係をまとめると次のようになる。

【 $t < 20$ h では】

$$\begin{aligned} E_{\text{corr}}(C1) &= E_{\text{corr}}(C2) = E_{\text{corr}}(C3) \\ &= E_{\text{corr}}(C4) \approx -0.61 \sim -0.63 \text{ V} \end{aligned} \quad (2)$$

【 $t > 500$ h では】

$$E_{\text{corr}}(C1) < E_{\text{corr}}(C2) < E_{\text{corr}}(C3) < E_{\text{corr}}(C4) \quad (3)$$

アルミニウム中の銅はその含有量が増加するにつれて E_{corr} を貴に保持する働きがある。

次に pH について調べた。これも E_{corr} と同様な傾向が見られる。すなわち, pH は C1~C4 共徐々に高くなるが, 銅含有量の多寡の影響は浸漬後20時間まで現れず 500時間を過ぎて現れる。それらの関係をまとめると次式のようになる。

【 $t < 20$ h では】

$$\begin{aligned} \text{pH}(C1) &= \text{pH}(C2) = \text{pH}(C3) \\ &= \text{pH}(C4) \approx 6.0 \sim 6.5 \end{aligned} \quad (4)$$

【 $t > 500$ h では】

$$\text{pH}(C1) < \text{pH}(C2) < \text{pH}(C3) < \text{pH}(C4) \quad (5)$$

アルミニウム中の銅はその含有量が増加するにつれてバルク pH を高くする働きがある。

ここで特に指摘しておかなければならないことは C1, C2 と C3, C4 で E_{corr} , pH の経時変化の傾向が異なるということである。たとえば, 浸漬10³時間の時点では $E_{\text{corr}}(C1)$, $E_{\text{corr}}(C2)$ は -1.2 V 近傍であるのに対し $E_{\text{corr}}(C3)$, $E_{\text{corr}}(C4)$ は -0.7 V 前後を示す。同様に pH(C1), pH(C2) は 7.0 前後であるのに対し pH(C3), pH(C4) は 7.5 前後を示す。 ΔW や目視観察の場合と同様, 腐食挙動の差異が C1, C2 と C3, C4 の間に存在する。

Fig. 6 Anodic polarization curves of the Al-Cu alloys in 0.1 M NaCl solution.

Fig. 7 Relation between E_{pit} , E_a^0 and copper content of the Al-Cu alloys in 0.1 M NaCl solution.

3.4 アノード分極曲線

0.1 M NaCl 水溶液 (脱気処理, 室温, 溶液かく拌) に Al-Cu 合金試片を浸漬し, 数分後のアノード分極曲線を測定した。その結果を Fig. 6 に示す。特徴的なことが二つある。一つは孔食電位 (以下, E_{pit} と略記する) は Al-Cu 合金中の銅含有量に無関係にほぼ -0.6 V の一定値を示す³⁾ ことであり, もう一つは自然腐食電位 (以下, E_a^0 と略記する) から E_{pit} までの範囲, いわゆるアノード全面溶解域は銅含有量が増加するにつれて狭くなることである。

アノード全面溶解域は E_{pit} と E_a^0 の差: $(E_{pit} - E_a^0)$ と孔食が開始するときの電流密度 (以下, i_{pit}^* と略記する) によって特徴づけられる。前者後者共小さければ小さいほどアノード全面溶解域は狭くなり, 孔食感受性は高くなる。Al-Cu 合金中の銅含有量と E_{pit} , E_a^0 の関係を Fig. 7 に, i_{pit}^* の関係を Fig. 8 にそれぞれ示す。銅含有量が増えるにつれて $(E_{pit} - E_a^0)$, i_{pit}^* は共に小さくなり, アノード全面溶解域は狭まる。アルミニウム中の銅はそ

Fig. 8 Relation between i_{pit}^* and copper content of the Al-Cu alloys in 0.1 M NaCl solution.

Fig. 9 Cathodic polarization curves of the Al-Cu alloys in 0.1 M NaCl solution.

Fig. 10 Relation between i_L and copper content of the Al-Cu alloys in 0.1 M NaCl solution.

の含有量が増加するにつれて孔食感受性を高くする働きがある。3.3でも指摘したようにこの場合も C1, C2 と C3, C4 で $(E_{pit} - E_a^0)$, i_{pit}^* の傾向に差異を見ることができる。すなわち C1, C2 ではアノード全面溶解域が認め

られるが C3, C4 ではほとんど認められない。

3.5 カソード分極曲線

0.1 M NaCl (大気開放, 室温, 溶液静止) 水溶液に Al-Cu 合金試験片を浸漬し, 数分後のカソード分極曲線を測定した。その結果を Fig. 9 に示す。溶存酸素の拡散律速による還元限界電流 (以下, i_L と略記する) を示す垂直部分は C1~C4 とともに -1.0 V 付近で明瞭に現れる。-1.0 V での i_L 値と銅含有量の関係を Fig. 10 に示す。C1 の i_L 値は $7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, C2 は $9.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示すが C3, C4 の i_L 値は $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ のほぼ一定値を示す。

4. 考 察

4.1 Al-Cu 合金試片の金属組織¹⁾

Al-Cu 合金の平衡相は α 固溶体と金属間化合物 CuAl_2 の共晶組織となる。 α 固溶体中への銅の固溶量は共晶温度 (548°C) で 5.7 wt%, 502°C で 4.0 wt%, 302°C で 0.45 wt%, 22°C で 0.05 wt% となる。 α 固溶体中に固溶しきれない銅は CuAl_2 相の形成にまわることになる。

本実験で用いた Al-Cu 合金試片 (試料番号 C1~C4) の熱処理は平衡状態ではないので α 固溶体中に固溶している銅の定量的な把握は平衡状態図からはできない。しかし, 少なくとも, 試料番号 C1 から C4 になるに従い α 固溶体中の銅固溶量は増え, かつ CuAl_2 相も出現しやすくなるものと考えられる。この指摘は Fig. 1 の TEM 写真や Fig. 2 の SEM 写真から, C1 には CuAl_2 相はほとんど観察されないが, 銅含有量の最も多い C4 では容易に観察されたという実験結果からも裏付けることができる。

腐食実験に供する前に全試片の全表面の金属組織を仔細に観察できれば一番確実だが, 実際上無理である。本文で用いた Al-Cu 合金中の CuAl_2 相の有無に関しては, 試料番号 C1 と C2 は CuAl_2 相はほとんど無くほぼ α 固溶体の単相, C3 と C4 は α 固溶体と CuAl_2 相の混合相として取り扱っても大きな間違いはないものと考えられる。

4.2 CuAl_2 の電気化学的性質

3.1~3.4 で得られた結果から, C1, C2 と C3, C4 の腐食のメカニズムは相違していたものとする。その原因は金属組織にあり, CuAl_2 相の有無にあると考える。ここでは CuAl_2 の電気化学的性質について考察する。

標準電極電位 0.14 V の銅と -1.86 V のアルミニウムの化合物である CuAl_2 は一般に不安定であり成分金属の選択溶解の可能性が予想される。 CuAl_2 中のアルミニウムと銅の溶解の平衡式⁴⁾は次式のようになる。

$$E_{\text{eq}}(\text{CuAl}_2/\text{Al}^{3+}) = -1.86 + 0.02 \times \log \{a(\text{Al}^{3+})/a(\text{Al})_{\text{CuAl}_2}\}$$

$$E_{\text{eq}}(\text{CuAl}_2/\text{Al}(\text{OH})_3) = -1.75 - 0.06\text{pH} - 0.02 \times \log \{a(\text{Al})_{\text{CuAl}_2}\}$$

$$E_{\text{eq}}(\text{CuAl}_2/\text{Cu}_2\text{O}) = 0.27 - 0.06\text{pH} - 0.06 \times \log \{a(\text{Cu})_{\text{CuAl}_2}\}$$

ただし,

$(\text{Al})_{\text{CuAl}_2}$: CuAl_2 中のアルミニウム

$(\text{Cu})_{\text{CuAl}_2}$: CuAl_2 中の銅

$E_{\text{eq}}(\text{CuAl}_2/\text{Al}^{3+})$: CuAl_2 中の金属 Al と Al^{3+} イオンの平衡電位 (V)

$E_{\text{eq}}(\text{CuAl}_2/\text{Al}(\text{OH})_3)$: CuAl_2 中の金属 Al と $\text{Al}(\text{OH})_3$ の平衡電位 (V)

$E_{\text{eq}}(\text{CuAl}_2/\text{Cu}_2\text{O})$: CuAl_2 中の金属 Cu と Cu_2O の平衡電位 (V)

$a(\text{Al}^{3+})$: Al^{3+} イオンの活量 (-)

$a(\text{Al})_{\text{CuAl}_2}$: CuAl_2 中の金属 Al の活量 (-)

$a(\text{Cu})_{\text{CuAl}_2}$: CuAl_2 中の金属 Cu の活量 (-)

孔食状態でのアルミニウムの選択溶解は (6) 式が対応しアノード全面溶解域のそれは (7) 式が対応する。

CuAl_2 中のアルミニウムおよび銅の溶解の可否を (6) ~ (8) 式を用いて調べる。概略の値として $a(\text{Al}^{3+}) = 10^{-6} \sim 10^{-3}$, $\text{pH} = 6.5 \sim 7.5$ で, $a(\text{Al})_{\text{CuAl}_2} = 0.53$, $a(\text{Cu})_{\text{CuAl}_2} = 0.47$ とすると,

$$E_{\text{eq}}(\text{CuAl}_2/\text{Al}^{3+}) = -1.97 \sim -1.91 \text{ V}$$

$$E_{\text{eq}}(\text{CuAl}_2/\text{Al}(\text{OH})_3) = -2.13 \sim -2.19 \text{ V}$$

$$E_{\text{eq}}(\text{CuAl}_2/\text{Cu}_2\text{O}) = -0.10 \sim -0.16 \text{ V}$$

となる。

$E_{\text{corr}} = -0.6 \sim 1.2 \text{ V}$ であるから

$$E_{\text{eq}}(\text{CuAl}_2/\text{Cu}_2\text{O}) > E_{\text{corr}} \gg E_{\text{eq}}(\text{CuAl}_2/\text{Al}^{3+}) > E_{\text{eq}}(\text{CuAl}_2/\text{Al}(\text{OH})_3) \quad (9)$$

となる。

本実験の場合 CuAl_2 中のアルミニウムの選択溶解の可能性は十分あるが, 銅の溶解は起こらないことがわかる。

銅は塩素イオンと錯体を作って溶解する可能性が考えられる。 $E_{\text{corr}} = -0.6 \text{ V}$ の規制から電気化学的な溶解はあり得ないが, 化学溶解を経由すれば銅の析出の可能性はでてくる。化学的な溶解反応は次式が考えられる⁵⁾。

$$\log a(\text{Cl}^-) = -5.82 + \text{pH}$$

$$\log a(\text{CuCl}_2^-) = -1.19 + \log a(\text{Cl}^-)$$

CuCl_2^- イオンと金属 Cu の平衡式は

$$E_{\text{eq}}(\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}) = -0.15 + 0.06 \times \log \{a(\text{CuCl}_2^-)/a(\text{Cl}^-)^2\}$$

(10)式に $\text{pH}=6.5\sim 7.5$ を代入し, (11), (12)式を計算すると,

$$E_{\text{eq}}(\text{CuCl}_2^-/\text{Cu}) = -0.05 \sim -0.11 \text{ V}$$

となり, CuAl_2 中の銅は CuCl と CuCl_2^- を経由して金属銅として析出する可能性がある。

(10)式は固相～固相反応であり, 通常その反応速度は遅く, また(10)式は水素イオンと塩素イオン, (11)式は塩素イオンの消費を伴うので高水素イオン, 高塩素イオン濃度になる食孔内部以外では銅の溶解と析出は起こりにくい。したがって, 食孔の成長した C3, C4 では(10)～(12)式は起こり得たが, 食孔の生じなかった C1, C2 ではほとんど起こらなかったものと考えられる。

4.3 Al-Cu 合金の腐食挙動

アルミニウムの選択溶解によって CuAl_2 表面の銅の濃度は高くなっており, CuAl_2 はカソード部として α 固溶体とガルバニック対を形成し α 固溶体の腐食を進行させる。浸漬20時間までは(2)式で示したように C1～C4 の各 E_{corr} の値は約 -0.6 V を示す。この E_{corr} はほぼ E_{pit} と同じであり C3, C4 と同様 C1, C2 にも孔食が起っていたことを示している。孔食が進むに連れて CuAl_2 周囲のアルミニウム母地は溶解し, C1, C2 の表面に存在していたわずかの CuAl_2 は脱落する⁶⁾。その結果, 溶存酸素の還元反応を引き受ける場所はなくなり, E_{corr} は卑な電位に移行する。一方, C3, C4 は板厚方向にも沢山の CuAl_2 が存在しているので多少の脱落でも CuAl_2 は無くなることはない。

CuAl_2 あるいは(10)～(12)式によって生じた析出銅が存在する限り E_{corr} は E_{pit} に一致し, 孔食状態は維持される。すなわち, CuAl_2 やそれから生じた析出銅が存在する限り孔食反応は継続され, 溶存酸素の還元反応を律

速としたカソード反応支配となる。このことは腐食量と i_L の関係から承認できる。たとえば, $\Delta W(\text{C4})$ はおよそ $260 \text{ mg}/(60 \text{ cm}^2 \cdot 10^3 \text{ h})$ であり, 電流密度に換算すると約 $13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となる。溶存酸素の還元反応は表面に存在する CuAl_2 の量や分布状態あるいは溶液のかく拌状態に存在するが, この値 (かく拌状態での値) はカソード分極曲線 (静止状態の値) から得られた i_L の値の $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ から判断して妥当な値を示している。

5. 結 言

アルミニウム中の銅はその量が多ければ多いほどアルミニウムの耐食性を劣化させるがその程度には軽重がある。すなわち, α 固溶体中に固溶された場合と固溶しきらず CuAl_2 の第2相析出物を形成した場合である。前者はその劣化の程度が軽微であるのに対し, 後者は孔食状態に維持し, 耐食性を著しく劣化させる。

終りに, 実験に協力してくれた本学学生の今泉美津徳君に感謝します。

参 考 文 献

- 1) L. F. Mondolfo: Aluminum Alloys, (1979), Butterworth.
- 2) J. R. Galvele and S. M. DE. Michel: *Corros. Sci.* **10** (1970), 795.
- 3) 杉本克久, 沢田可信, 森岡進: 日本金属学会誌, **34** (1970), 312.
- 4) F. Mansfeld: Corrosion Mechanism, Dekker. Inc. (1987).
- 5) 菅原英夫, 下平三郎: 日本金属学会誌, **30** (1966), 626.
- 6) 杉本克久, 沢田可信: 日本金属学会誌, **37** (1973), 148.