研究論文

孔食係数に及ぼす Al-Mn 合金中の
マンガン含有量の影響

世利 修美*

Effect of manganese content in Al-Mn
alloys on pitting factor

Osami SERI*

The occurrence of pitting attacks in Al-Mn alloys were investigated by using "pitting factor". The pitting factor for the Al-Mn alloys galvanic-coupled with pure iron in deaerated 0.1M NaCl solution decreased with increasing manganese content in Al-Mn alloys. The pitting factor was smaller than 1 when the manganese content in Al-Mn alloy was higher than 1.62%. This leads to the no-occurrence of pitting attacks for aluminum.

Keywords: corrosion, aluminum, pitting attacks, manganese

(Received April 18, 1990)

1. 緒 言

アルミニウムの良好な耐食性は表面の酸化皮膜によるものである。この皮膜は強固なため、通常中性の水環境ではアルミニウムの腐食は問題にならない。しかし、環境中に塩素イオンが存在すると孔食を代表とする局部腐食を引き起こす場合がある。この局部腐食はその強固な皮膜のゆえに板厚方向への腐食穿孔となり、構造用あるいは機能用材料としてのアルミニウムの特性を失う。たとえば、自動車向けのアルミニウム製ラジエーターは孔食によりその機能は完全に喪失する。

先般、耐孔食アルミニウム材料設計の指針の一つとして孔食係数（以下、 f_{pit} と略記する）を提案した¹⁾。この f_{pit} は材料と環境で決るパラメータであり、 $f_{pit} \geq 1$ で孔食発生、 $f_{pit} < 1$ で孔食抑制を示す。

本文では f_{pit} の有効性をさらに検討するため、耐食合金として知られている Al-Mn 合金を取上げ、鉄とのガルバニック対腐食における Al-Mn 合金中のマンガン含有量と f_{pit} の関係を調べた。

アルミニウム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

各試片の化学分析値を **Table 1** に示す。Al-Mn 合金試片（試料番号 M1～M4）の作製は高純度アルミニウム（99.97%Al）にマンガンを添加し、溶解、鑄造後、均質化処理（540°Cで16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。試料番号 Fe（以下、Feと略記する）は市販の高純度鉄（99.999%Fe）を用いた。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。

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リットルとした。試薬は特級のNaClを用いた。溶存酸素の除去は溶液中への窒素ガスのバブリングで行った。

2.3 測定方法

分極曲線の測定は動電位法で行い、電位掃引速度は0.5 mV·s⁻¹に統一した。照合電極は飽和塩化カリウム

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

Table 1 Chemical compositions of specimens

Specimen	Chemical composition/wt%				Remarks
	Mn	Fe	Si	Al	
M1	0.19	0.01	0.01	bal.	Al-Mn alloy
M2	0.86	0.03	0.02	bal.	"
M3	1.62	0.07	0.04	bal.	"
M4	2.57	0.10	0.04	bal.	"
Fe	—	99.999	—	—	5NFe

中の Ag/AgCl 電極を使用した^{*1}。カソード分極抵抗, 溶液抵抗は iR 分極法を用いて測定した²⁾。

3. 実験結果

3.1 Al-Mn 合金アノード分極曲線

表面積 (以下, S_a と略記する) 6 cm^2 を持った M1～M4 のアノード分極曲線を 0.1M NaCl 水溶液 (室温, 脱気, 攪拌状態) 下で測定した。それらの結果を Fig. 1 に示す。

孔食電位 (以下, E_{pit} と略記する) と Al-Mn 合金中のマンガン含有量の関係を Fig. 2 に示す。 E_{pit} は Al-Mn 合金中のマンガン含有量の多少にほとんど関係なくほぼ -0.65 V の一定値を示す。 E_{pit} でのアノード電流 (以下, I_{pit}^* と略記する) と Al-Mn 合金中のマンガン含有量の関係を Fig. 3 に示す。M1 では $I_{pit}^* \approx 4\text{ }\mu\text{A}$ を示す。M4 になるとおよそ $15\text{ }\mu\text{A}$ を示し, I_{pit}^* は Al-Mn 合金中のマンガン含有量と共に増大する。

3.2 Fe のカソード分極曲線

1 cm^2 のカソード表面積 (以下, S_c と略記する) を持った Fe のカソード分極曲線を 0.1M NaCl 水溶液 (室温, 脱気, 攪拌状態) 中で測定した。その結果を Fig. 4 に示す。自然腐食電位 (以下, E^0 と略記する) は

Fig. 1 Anodic polarization curves for Al-Mn alloys in NaCl solution.

Fig. 2 Relationship between pitting potential and manganese content in Al-Mn alloys.

Fig. 3 Relationship between anodic current at pitting potential and manganese content in Al-Mn alloys.

-0.72 V 付近であり, ほとんど分極しない系である。

3.3 iR 分極法によるカソード分極抵抗と溶液抵抗

M1～M4 ($S_a = 6\text{ cm}^2$) と Fe ($S_c = 1\text{ cm}^2$) を 0.1M NaCl 水溶液 (室温, 脱気, 攪拌状態) 中に浸漬し, iR 分極法による M1～M4 の電位 (以下, $E(\text{M1}) \sim E(\text{M4})$ と略記する) と Fe の電位 (以下, $E(\text{Fe})$ と略記する) および M1～M4 の Al-Mn 合金試片と Fe の間を流れるガルバニック電流 (以下, I_g と略記する) を各々測定した。

*1 以下, 特に断らない限り, 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 Cathodic polarization curves for pure iron in NaCl solution.

Fig. 5 Relationship between pitting factor and manganese content in Al-Mn alloys.

得られた測定値からカソード分極抵抗 (h_c/S_c), 溶液抵抗 ($\rho l/S$) を下式を用いて計算した。

$$h_c/S_c = -\{E'(\text{Fe}) - E(\text{Fe})\} / \{I'_g - I_g\} \quad (1)$$

$$\rho l/S = (E(\text{Fe}) - E(Mk)) / I_g \quad (2)$$

ただし,

$E'(\text{Fe})$: バルブを変化させたときの Fe の電位 (V)

I'_g : バルブを変化させたときのガルバニック電流 (μA)

k : 試料の番号 ($k=1\sim 4$)

当然であるが, M1~M4 に関係なく h_c/S_c はおよそ $5\text{ k}\Omega$, $\rho l/S$ はおよそ $1\text{ k}\Omega$ 以下を示す。

4. 考 察

4.1 ガルバニック腐食と孔食係数

孔食係数, f_{pi} は次式で表される。

$$f_{pi} = (E_c^0 - E_{pi}) / \{I_{pi}^* (h_c/S_c + \rho l/S)\} \quad (3)$$

上式の右辺各項は環境条件や Fe およびアノードとしてのアルミニウムの電気化学的性質に依存し, $f_{pi} \geq 1$ ならば孔食発生が起こり, $f_{pi} < 1$ ならば孔食発生は起こさない。

(3)式に具体的な数値 (Fig. 2 および Fig. 3, 3.3 参照) を代入し, f_{pi} と Al-Mn 合金中のマンガン含有量の関係を示したのが Fig. 5 である。M2~M4 の f_{pi} はばらつくが, 傾向として Al-Mn 合金中のマンガン含有量が増加するにつれて f_{pi} は右下がりとなり, f_{pi} は小さくなる。逆に, Al-Mn 合金中のマンガン含有量が減ると f_{pi} は大きくなり, 1 以上の値を示す。

本実験条件下の M1, M2 は $f_{pi} > 1$ を示す。M3, M4 では $f_{pi} < 1$ を示している。腐食の観点からだけみると Al-Mn 合金中のマンガン含有量が多いほど耐孔食性は向上する。

4.2 Al-Mn 合金中のマンガン含有量による f_{pi} の評価

ここでは f_{pi} に影響をあたえる (3) 式の右辺各項について述べる。本実験の場合カソードとして Fe を用い, 溶液は 0.1M NaCl 水溶液に統一したので ($h_c/S_c + \rho l/S$) の項はほぼ $6\text{ k}\Omega$ の一定値を取る (3.3 参照)。したがって, Al-Mn 合金中のマンガン含有量が f_{pi} に影響を及ぼす項は ($E_c^0 - E_{pi}$) と I_{pi}^* の二つとなる。

4.1 で具体的な数値を代入すると, ($E_c^0 - E_{pi}$) の項は Al-Mn 合金中のマンガン含有量の多少に関係なくほぼ一定値 0.05 V である (Fig. 2 および Fig. 4 参照)。残りの I_{pi}^* の項が f_{pi} に決定的な影響を及ぼす。さらに ($E_c^0 - E_{pi}$) の電位差のオーダーは V であり, その値の変動は f_{pi} におよそ 10^{-2} のオーダーで作用するが, I_{pi}^* は μA であり f_{pi} に 10^6 で影響を及ぼす。したがって, 耐孔食性アルミニウム合金の今後の材料開発としては従来から精神的に行われている E_{pi} を貴にする努力ももちろん大切と考えるが, それよりも I_{pi}^* を大きくする合金元素の種類と添加量の研究開発の方がより重要と考える。

5. 結 言

0.1M NaCl 水溶液 (室温, 脱気, 溶液攪拌) 中で鉄と Al-Mn 合金 (0.19~2.57% Mn) のガルバニック対腐食を形成させ, Al-Mn 合金の孔食発生を孔食係数 (f_{pi}) を用いて調べた。その結果, Al-Mn 合金のマンガン含有量が増加するにつれて f_{pi} は減少した。つまり, 試料番号 M3 (Al-1.62%Mn) 以上のマンガン含有量になると $f_{pi} < 1$ となり, 孔食は発生しないことが分かった。

参 考 文 献

- 1) 世利修美, 田頭孝介: 軽金属, **40** (1990), 51.
- 2) 世利修美: 軽金属, **40** (1990), 424.