ポテンシヨスタットによる Al-Mg 合金の耐食性の研究

高野道典* 橋本功二* 下平三郎*

Michinori Takano, Koji Hashimoto and Saburo Shimodaira: Study on the Corrosion Resistivity of Al-Mg Alloys by a Potentiostat. The electrochemical behavior of Al-Mg alloys were studied by means of a potentiostat. Since oxide films can be easily formed on Al-Mg alloys, both components of which are active, the reproducibility of results obtained by the potentiostatic was not so good. From the polarization curves in acid, neutral, and alkaline solutions, however, the effects of magnesium content could be seen. Results of these measurements were in good agreement with that obtained by corrosion tests. Anodic polarization of Al-1% Mg alloy in hydrochloric acid or chloride solutions showed sometimes abnormal behavior. The surface of these alloys were examined by electron diffraction. According to the electron diffraction patterns, formation of $MgAl_2O_4$ films could be observed on the surface of Al-1% Mg alloy. This film may be more stable to chloride ions than the surface films of pure aluminium and high magnesium content alloys. The effect of aging on Al-Mg alloys was recently studied by Jacquet and his coworker only in the anodic region. In the present research, this effect on Al-5% Mg alloy was measured both in the anodic and the cathodic regions. In the anodic region, the degree of etching was dependent on aging time, and cathodic polarization was also dependent on aging time; namely, the longer the aging time, the alloys were more corrosive. From these results, it was concluded that the potentiostatic measurements could be applied to the study of aging of light alloys.

(Received January 22, 1962)

I. 緒 言

水溶液に対する軽合金の耐食性の試験には従来主として浸漬法（一定時間後に重量の変化の測定あるいは機械的性質の変化の測定を行なう）が採用されてきたが、水溶液による軽合金の腐食は多くの場合電気化学腐食であるから、耐食性の試験法として電気化学的分極測定法が適当しているはずである。電気化学的分極測定法が従来あまり利用されなかつたのは、(i) 分極測定に適したポテンシヨスタットがなかつたことと、(ii) 軽合金では鉄鋼におけるようなはなばなしい受動態化 (passivation) 現象がみられないためであろう。電気化学的分極測定法には定電流法と定電位法がありおのおの特徴があるが、定電位法は金属の酸化還元電位を任意に規正できる方法であるから、耐食性の試験法としては最も適切なもののひとつである。定電位法すなわちポテンシヨスタットを用いて軽合金の耐食性を研究した報告はきわめて数少ない⁽¹⁾ので、われわれは先に発表した自製のポテンシヨスタット⁽²⁾を用い、Al-Mg 合金の分極曲線を測定して耐食性との関係をしらべてみた。Al-Mg 合金は耐海水性のすぐれた軽合金としてよく知られているので本研究では主に塩素イオンを含む水溶液中における合金元素としての Mg の性質をしらべた。

II. 試料および実験方法

* 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

(1) 次の報告が唯一のものであろう。M.M.Ph. Berg et P.A. Jacquet: 3°C Colloque de métallurgie sur la corrosion [North Holland Publishing] (1960), 175.

(2) 下平, 松尾, 菅原, 蛸子: 本誌, 26(1962), 100.

1. 耐食性を比較するための実験

試料は 99.999% Al, 99.99% Al, Al-1% Mg, -3% Mg, -7% Mg, -20% Mg および 99.99% Mg の 7 種類を選び、エメリ紙 05 で研磨した後、純 Al および Al-Mg 合金は磷酸 (95-容) + 硝酸 (5 容) の混液 (100°C) で、純 Mg は酞酸溶液 (常温) 中でそれぞれ化学研磨した。

中性水溶液中における Al 合金の腐食は一般にカソード支配であるから、主としてカソード分極を測定したが、この場合測定速度は 0.05 V ごとに 1 分間放置してその時の電流を読む、断続的な測定法を用いた。またアノード分極の測定には 1 V/3 min の速さで連続的に電位を変化させた。実験に際しては電解液に 10 分間放置したのち自然電極電位から測定を開始した。ただしアルカリ性水溶液中では自然電極電位をつかみ難いため水素発生電位から測定を開始した。

2. 熱処理の影響をしらべるための実験

Al-5% Mg 合金を試料とし硫酸 (40%) + 磷酸 (40%) + 水 (20%) で電解研磨した。測定速度についてはアノード分極、カソード分極ともに 1. と同じ方法を用いた。

なお 1. 2. と測定中は溶液を攪拌し、試料はパラフィンを塗布し、測定面を 1 cm² だけ露出した。

III. 実験結果および考察

1. 酸性溶液中のカソード分極曲線

Fig. 1 および 2 にそれぞれ 0.5 N HCl 水溶液および 0.5 N H₂SO₄ 水溶液中のカソード分極曲線を示した。酸性水溶液中では Al-Mg 合金は、Mg 含有量が大きくなるにしたがつてカソード分極が小さくなり、99.99% Mg に至つては自己腐食も伴ない分極がほとんど零に近い。自然電極電

位も一般に Mg 含有量の増加につれて卑の方向に移動するが、1% Mg 合金は純 Al と同一またはむしろ貴の方に位置

Fig.1 Polarization curves of Aluminium, Magnesium and Al-Mg alloys in 0.5 N HCl (pH=1.5) solution; room temperature, under exposure to air.

Fig.2 Polarization curves of Aluminium, Magnesium and Al-Mg alloys in 0.5 N H₂SO₄ (pH=0.3) solution; room temperature, under exposure to air.

する場合もある。Cl⁻ イオンが存在すると合金の表面皮膜が破壊されやすいので、自然電極電位は H₂SO₄ 水溶液中に比べて HCl 水溶液中では約 300 mV 程度卑な方向に移動する。しかしながら Mg 含有量が 5% 以上になると Cl⁻ イオンに対する Mg 自身の影響が現われてくる。Cl⁻ イオンと Mg との関係については後に述べる。

2. 中性溶液中のカソード分極曲線

0.5 M NaCl 水溶液と 0.25 M Na₂SO₄ 水溶液の中性溶液中で測定したカソード分極曲線を Fig.3 および 4 に示した。

中性溶液中では Al-Mg 合金の耐食性がよい事実がこれらの分極曲線によく現われている。分極性、自然電極電位、および Cl⁻ イオンの影響も (1) の場合とほぼ同様の傾向を示している。

3. アルカリ性水溶液中のカソード分極曲線

0.5 M NaOH 水溶液中でのカソード分極曲線を Fig.5 に

示した。酸性、および中性水溶液中の場合と異なり純 Mg については非常に分極が大きく、したがって耐食性がよいこ

Fig.3 Polarization curves of Aluminium, Magnesium and Al-Mg alloys in 0.5 M NaCl (pH=5.3) solution; room temperature, under exposure to air.

Fig.4 Polarization curves of Aluminium, Magnesium and Al-Mg alloys in 0.25 M Na₂SO₄ (pH=5.6) solution; room temperature, under exposure to air.

Fig.5 Polarization curves of Aluminium, Magnesium and Al-Mg alloys in 0.5 M NaOH (pH=11.0) solution; room temperature, under exposure to air.

とを示しており、Mg 含有量が減少するにつれて自然電極電位は卑な方向に移り、活性になってくる。これらの傾向

は Mg がアルカリ性水溶液中で耐食性がすぐれている事実とよく一致する。

以上のように酸性、中性、およびアルカリ性水溶液中のカソード分極曲線には、各組成の Al-Mg 合金がその水溶液に対して有する耐食性が系統的に明確に示されている。

4. pH の影響

Cl^- イオンが存在する場合と存在しない場合について、0.5 M NaCl 水溶液と 0.25 M Na_2SO_4 水溶液中で 99.999% Al、および 99.99% Mg を試料として、pH の影響を調べた結果を Fig. 6 および 7 に示した。なお pH の調整は H_2SO_4 水溶液および NaOH 水溶液を添加して行なった。

Cl^- イオンの有無にかかわらず Al の場合には、中性傾

る腐食が酸性水溶液中より激しいことが分極曲線からただちに知られる。

次に Mg の場合には、その溶解機構ははなはだ複雑であつて、電気化学的溶解説⁽⁵⁾、化学的溶解説⁽⁶⁾⁽⁷⁾ などがある。しかしながらその機構はともかく、ポテンショスタットによる分極曲線からは、 Cl^- イオンが存在すると Mg は pH の如何にかかわらず激しい腐食を示す。また Cl^- イオンが存在しない場合には Fig. 7 に示すように、pH が大きくなるに従つて自然電極電位は貴な方向に移り、pH 11.8 位になるとかなり大きい分極性をもつことを示している。

Cl^- イオンが存在する場合、Al-Mg 合金は本実験で用いた 20% Mg 合金までは pH による影響が明確にあらわれ

Fig. 6 Effect of pH on the polarization of Aluminium and Magnesium in 0.5 M NaCl solution; room temperature, under exposure to air.

Fig. 7 Effect of pH on the polarization of Aluminium and Magnesium in 0.25 M Na_2SO_4 solution; room temperature, under exposure to air.

域では分極が大きく、したがつて耐食性がよいことを示しており、これらは Pourbaix⁽³⁾ の pH-電位ダイアグラム、および Markovic, Balasa⁽⁴⁾ の示している pH-腐食ダイアグラムとよく一致する。とくにアルカリ性水溶液中におけ

Fig. 8 Effect of pH on the polarization of Al-20% Mg alloy in 0.5 M NaCl solution; room temperature, under exposure to air.

ている。Al-20% Mg 合金の例を Fig. 8 に示した。

5. Cl^- イオン濃度の影響

99.999% Mg に対して Cl^- イオンが濃度にあまり関係な

Fig. 9 Effect of NaCl concentration on the polarization of 99.999% Al; room temperature, under exposure to air.

(3) E. Deltombe and M. Pourbaix: Corrosion, 14 (1958), 496.

(4) T. Markovic u. U. M. Balasa: Werk. u. Korros., 8 (1957), 402.

(5) J. L. Robinson and P. F. King: J. Electrochem. Soc., 108 (1961), 36.

(6) 飯高: 理論合金学.

(7) 和田: 電気化学, 25 (1957), 164.

く激しく作用することが明らかになったので、99.999% Al についても Cl^- イオン濃度の影響を調べてみた。Fig.9 に示すように 0.1~0.5 M NaCl 水溶液の範囲では分極性にそれほど差はないが、自然電極電位が Cl^- イオン濃度の増加につれて卑に移ってくる。しかし 1.0 M NaCl 溶液になると表面皮膜を破壊しやすくなり、分極は小さくなる。

6. アノード分極における異常性

HCl や NaCl など Cl^- イオンが存在する水溶液中で、カソード側の水素の発生する領域から分極曲線を測定すると、Fig.10 および Fig.11 に示すようにアノードにおいて

Fig.10

Fig.10 and Fig.11 The comparative illustration of the polarization curves of Aluminium, Magnesium and Al-Mg alloys in 0.5M NaCl solution (Fig.10) and 0.5M HCl solution (Fig.11). Abnormal behaviors can be seen of the anodic polarization of Al-1% Mg alloy.

金属の溶解する電位が Al-1% Mg 合金においてのみ 50~100 mV 純 Al より貴な方向に位置するという異常性が認められる場合がある。この異常性について、分極曲線と試料の表面皮膜の電子回折写真によって考察した。すなわち分極曲線から判断できることは、(a) Mg がアルカリ性水溶液に対して非常に強い性質をもつことである。水素発生領域においては、試料表面は十分アルカリ性になっており（これは測定中フェノールフタ

Al-1% Mg 合金は純 Al より一層安定な挙動を示す場合があると考えられる。

一方表面皮膜の構造を電子回折で調べてみると、Photo.1

(a) 99.999% Al

(b) Al-1% Mg alloy

(c) Al-3% Mg alloy

(d) Al-7% Mg alloy

Photo.1 Electron diffraction patterns from the surface films on Aluminium and Al-Mg alloys.

to.1 に示すように Al-1% Mg 合金にのみ $MgAl_2O_4$ が認められる。Mg 含有量が 3% 以上になると回折線はすべて MgO のみを示す。この $MgAl_2O_4$ が Al の酸化膜である $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ よりも Cl^- イオンに対して安定な挙動を示すために上述の異常性があらわれることも考えられる。

実用合金の 52S の場合、海水に対して耐食性がよい理由として $MgAl_2O_4$ 皮膜の存在をあげてよいかどうかはなお検討吟味が必要である。

7. 熱処理の影響

各種の軽合金はそのほとんどが時効硬化型であり、また Al-5% Mg, Al-7% Mg 合金は Mg_2Al_3 の析出により、応力腐食割れ感受性が高くなることが知られているので、時効による電気化学的性質の変化は興味ある問題である。

Al-Mg 合金の熱処理の影響について、ポテンショスタットによる研究はすでに Jacquet⁽¹⁾ らによりアノード分極曲線が示されているが、われわれは Al-5% Mg 合金について時効時間をいろいろ変化させて分極曲線におよぼす影響をしらべた。化学研磨して常温で測定すると、分極線に明確な差を見出せなかったもので、試料はとくに電解研

分極曲線の測定では試料表面には液に浸漬後の経過が残留して影響するので、えられた分極曲線は設定電位における試料の分極特性そのものからはずれたものである。このず

Photo.2 Microphotographs of Al-5% Mg alloys after the measurement of anodic polarization. ($\times 100$)

Fig.12 Effect of aging on the anodic Polarization curves of Al-5% Mg alloy in 2N H_2SO_4 solution; 29°C, under exposure to air.

磨し、浴温を 29°C に保持した。Fig.12 は 2N H_2SO_4 水溶液中でアノード分極を測定した結果であるが、アノード側では測定速度を 1V/3 min で連続的に電位を変化するとよい結果がえられた。3.0 V まで測定した後に試料表面を顕微鏡で観察すると Photo.2 に示すように、時効時間によってエッチングの差がはつきりあらわれている。連続的な

れの場合一般に電位変化速度がおそい程大きくなるから、電位変化速度をなるべくはやくすべきである。しかしあまりはやすぎると常に過渡の状態のみを測定することになり、電極反応の変化を十分にとらえることができなくなる。本実験ではこれらの点を考慮して電位変化速度を定めた。もし電位変化速度をあまりおそくすると溶解に敏感な相は測定の初期に溶け去って表面には安定な相のみが残留し、その後の分極特性は安定相のみの性質を示すことになる。ここに不安定相、安定相というのはある設定電位に対していえることであつて、設定電位が変化すれば安定度が逆転する場合があります。したがって連続的な分極曲線の測定においては常に合金中のすべての相が表面にあらわれている状態を保持しなければ分極曲線によつて耐食性を判断する根拠がうすくなる。不均一相合金合では合金表面がいちように設定電位にあるわけではなく、おそらく最も卑な相の電位が設定電位に相当する。始めに最も卑な相が全部溶け去り、その後で次に卑な相が設定電位に相当する電位になつて溶け始める。このようなエッチングが十分進行する状態で連続的に分極曲線を測定すれば、えられる結果はあらかじめエッチングを施した合金の分極曲線であつて、合金の最初の状態の分極特性からはほど遠いものであるおそれがある。

図から明らかなように、時効時間が増してくるにしたがつて、析出が多くなり自然電極電位は卑な方向に移り、溶解電流も大きくなる。

Fig.13 は中性水溶液中の カソード分極曲線であるが、

Fig.13 Effect of aging on the cathodic polarization curves of Al-5% Mg alloy in 30 grams of K_2CrO_4 per liter of 0.5 M NaCl solution; $29^\circ C$ under exposure to air.

酸化剤として K_2CrO_4 を添加した場合には 金属表面酸化皮膜が強固になつたためと考えられる分極が大きくなり、水素ガス発生領域が明確に認められるようになった。この図においても Fig.12 と同じく自然電極電位は時効時間の増加によつて卑な方向に移り、また分極も小さくなり、耐食性が劣化することを示している。

以上ポテンシオスタットによつて Al, Al-Mg 合金および Mg の分極曲線を測定した結果を示したが、Al, Mg はいずれも非常に活性でともに酸化皮膜を生じやすい金属であるために、測定結果の再現性は低い方である。したがつてそれぞれの環境で測定速度を種々変化して実験を行なう必要があり、またアルカリ性水溶液中ではアノード、カソードいずれの側からの測定でもよい結果がえられたが、中性、酸性水溶液中では自然電極電位からの測定でないとよい結果がえられなかつた。表面仕上げは化学研磨で十分で

あるが、電解研磨の方が一層よい結果がえられる。

IV. 結 論

ポテンシオスタットによつて測定した分極曲線から、Al-Mg 合金の耐食性を検討した。

(1) 酸性および中性水溶液中では Mg 量の増加とともにカソード分極曲線では分極が小さくなり、したがつて腐食がカソード支配である限り耐食性はわるくなる。99.999% Al, Al-1% Mg 合金は自然電極電位がほとんど同一である。Al-3% Mg 合金以上では Mg 量の増加とともに自然電極電位が卑に移動する。

アルカリ性水溶液中では以上のことが逆になり、Mg 量とともに耐食性がよくなる。

(2) 酸性および中性水溶液の場合、 Cl^- イオンが存在すると自然電極電位は卑に移動する。

(3) Al および Al-Mg 合金は Cl^- イオンの有無にかかわらず、中性水溶液中では分極が大きい。酸性およびアルカリ性水溶液中では中性水溶液中におけるよりも分極が小さく、その大きさの順序は、中性>酸性>アルカリ性である。

(4) Mg は SO_4^{2-} イオンの存在する水溶液中では自然電極電位がアルカリ性>中性>酸性の順に貴であり、とくにアルカリ性水溶液中では分極が著しく大きい。

(5) Al は Cl^- イオン濃度が大きくなると自然電極電位が卑な方向に移る。0.01~0.5 M NaCl 水溶液中では分極にそれほど差は認められないが、濃度が 1.0 M になると分極は小さくなる。

(6) Al-1% Mg 合金は表面に $MgAl_2O_4$ の皮膜が形成されている。これが OH^- イオンあるいは Cl^- イオンに対して比較的安定であるために、海水に対する耐食性がよいとも考えられる。

(7) Al-5% Mg 合金の熱処理時効の影響は分極曲線に明らかにあらわれ、今後軽合金の応力腐食割れの研究や電解エッチングにポテンシオスタットが十分利用できることがわかつた。