Al-Cu 合金の方位性ピットの成長過程*

大谷 南海男** 藤 島 芳 雄**

Namio Ohtani and Yoshio Fujishima: The Growth Process of Etch Pits on Al-Cu Alloy. The growth process of etch pits on the surface of Al-1% Cu alloy was studied in mixed solutions of NaF, HCl and HNO_3 . The results obtained are as follows:

(1) Although pits grow rapidly, they stop to grow very rapidly by forming a protective film in them.

(2) Usually crystal planes, such as {111} and {100}, tend to dissolve and appear predominantly, but {110} plane does not appear so often when no stress is applied to the alloy.

(3) The electropolishing mechanism seems to exist in the pit growth process especially at the noble potential.

(4) Etch pits tend to grow to macropits and to be hemispheres by electropolishing in the noble range of potentials when the dissolution current density is large and the ion-condensed layer may be formed in pits.

(Received November 15, 1968)

I. は し が き

さきに 18-8 ステンレス鋼に現われる方位性ピットの形態について報告した⁽¹⁾が、その際にはピットの成長過程における詳細な方位関係には触れなかつた。そこで本報では、応力を加えない Al-1% Cu 合金に生ずるピットについて、前報と同じ方法を用いて観察した結果のうち、とくにピットが成長する場合の方位関係について報告する。これは、たとえば最近注目を浴びている応力腐食割れのように、試料に応力を加えた場合に発生するピットの形態を検討するためにも有力な基礎的データとなりうるものと思われる。

II. 試 料 と 実 験 方 法

試料は Al-1% Cu 合金を 530°C×5 hr 加熱後、水冷却

Fig. 1 Polarization curve of Al-1 Cu alloy in a test solution: NaF 1 g/L, HCl 2 cc/L, HNO_3 5 cc/L and H_2O 993 cc/L, 16°C

て、NaF, HCl, HNO_3 の混合溶液 (常温) 中で、応力を加えない状態で方位性ピットを発生させた。溶液の組成は NaF = 1~5 g/L, HCl/ HNO_3 = 0.2~2 で、たとえば HCl = 2~20 cc/L, HNO_3 = 1~10 cc/L という程度である。

この溶液中での試料のアノード分極曲線の一例を Fig. 1 に示した。前報と同様にポテンシオスタットを用いて、-0.3~1.5 V (飽和甘汞電極電位基準、以下同じ) に電位を設定して、それぞれの電位で発生するピットの形態や成長の様子を、35 mm カメラ、8 mm シネカメラで撮影した。実験方法の詳細は前報を参照されたい。

III. 実 験 結 果 と そ の 考 察

1. 表面皮膜と方位性ピットの発生

実験終了後、試料表面を軽く水洗して乾燥している間に Photo. 1 のような表面皮膜が形成される。写真の中心付近

Photo. 1 Surface film formed during drying in air after the test (×400×4/5)

のピット内部にわずかに残存する腐食液によって、水素ガスを発生しながら皮膜が同心円状に発達するが、乾燥状態の外縁部で亀裂を生じて成長が止まる。このようにして、よく発達した皮膜の例を Photo. 2 に示した。これは、す

** 名古屋工業大学金属工学科 (Department of Metals Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

* 1968 年 10 月本会仙台大会に発表: 孔食に関する基礎的研究 (第 2 報)

(1) 大谷, 相原, 高本: 本誌, 33 (1969), 432.

でに報告した 18-8 ステンレス鋼の表面皮膜に類似している⁽²⁾。ところが、この皮膜の密着性はあまり良好でなく

な皮膜に似ていると考えられるからである。

ピットは粒内、粒界ともに多数発生するが、とくに皮膜

Photo.2 Surface film ($\times 280 \times \frac{5}{6}$)

Photo.3 Pits located at cracked area of the surface film ($\times 1000 \times \frac{4}{5}$)

Photo.4 Pits concentrated on scratched lines ($\times 150 \times \frac{4}{5}$)

て、ところどころに剥離したあとが見られる。また **Photo. 3** では、このような皮膜の割れ目に小さなピットが多数認められる。ピットのところで皮膜が破れたのか、皮膜の割れ目にピットを生じたのかわからないが、ピットの存在する場所が、皮膜の弱点であることは、孔食発生について暗示を与える。腐食液中で形成される沈澱皮膜も、このよう

(2) 大谷, 藤田, 細江, 上田: 本誌, **32**(1968), 694.

Photo.5 Continuous observation on pit growth at 0.5 V. Interval from (a) to (e) is about 3 min ($\times 400 \times \frac{4}{5}$)

の剥離した部分、たとえば研摩傷などに生じやすい。これを **Photo.4** に示した。

前報のステンレス鋼におけるピットとの大きな相違は、Al 合金での成長速度が **Photo.5** に見るように、常温においてもきわめて大きく、短時間に成長して停止する傾向のあ

ることである。Photo.5(b),(d)では、まず水素ガスが発生して四角形のピットが現われる。これが八角形に成長すると、すぐ丸味を帯びて、やがて成長が停止する有様がよくわかる(四角形のピットの周りに丸く見えるのが水素ガス)。このピットの成長、停止の早い傾向は、Alが本質的にはきわめて活性なことで、 Al_2O_3 皮膜を作りやすいという、相反する性質をもっていることに関係しているものと思われる。

形の各頂点が延びる傾向が認められる。したがって Photo.10に見るような十字形のピットを生ずる。また Photo.11

Photo.6 Hexagonal pit on a {111} plane ($\times 600$)

2. ピットの成長と方位関係

試料の電位を一定に設定すると、一般に前報で示したと同じ形状の方位性ピットが発生する。すなわち(111)面では六角形や三角形、(100)面では四角形、(110)面ではひし形が代表的である。この基本的なピットの形態については前報を参照されたい。

Photo.7 Triangular pit on a {111} plane ($\times 1500 \times \frac{4}{5}$)

(1) 表面(111)の場合

ピットが成長するための溶解面と(111)表面との交線は Photo.6(a)のa,bで示される。これは(100)または(111)面の出現が優勢であることを意味している。したがってピットは最初の六角形のままで、Photo.6(b)に見るように成長していく。(110)面の溶解

Photo.8 Quadrangular pit on a {100} plane ($\times 800 \times \frac{4}{5}$)

をあらわす Photo.6(a)のc方向への成長は認められないので、ピットが六角形から十二角形へ形を変えることはない、しかし(110)面の出現が優先する場合も全くないわけではない。Photo.7にその例を示した。図中の{111}面で構成されている三角錐の{110}面が溶解して、三角形の頂点方向に延びるとともに、それに垂直な交線として見える{111}面も溶解して現われつつある。

(2) 表面(100)の場合

Photo.8(a)に見るように四角形のピットの{100}面[†]が溶解しはじめて、Photo.8(b)、Photo.9に示すとおり、四角

に示したように{111},{100}面で構成されているが、外見적으로는四角形に見えるピットから{100}面が優先的に溶解、出現して、ピットは次第に八角形に見えはじめる。しかし、この八角形は十六角形にはならない。したがって Photo.11(b)に見るように、同一結晶粒内に見え別種と思われる形状のピットが現われる。これは、はじめに{111}面と{100}面のどちらが優先的に溶解、出現するかという相違があるだけである。

[†] {110}面の場合も考えられるが、その可能性はかなり小さいように思われる。

外見上、八角形に見えるピットの内部の一例を **Photo. 12** に示した。(a) はピットの外観、(b) はピットの底に焦

形に近づいたものである。このピットの成長過程を **Fig. 2** に示した。(a) の四角形のピットから $\{100\}$ 面が溶解して

Photo. 9 Growth of quadrangular pits ($\times 600 \times \frac{4}{5}$)

Photo. 10 Cross-shaped pits which grew from quadrangular pits ($\times 4000 \times \frac{4}{5}$)

Photo. 11 Relation between quadrangular and octagonal pits ($\times 600 \times \frac{4}{5}$)

Photo. 12 Octagonal pit ($\times 600 \times \frac{4}{5}$)

点を合わせたものである。このピットの構成面は $\{111\}$ 、 $\{100\}$ で、対称的であるが、やや複雑な形態を保ちながら、次第に水平方向と垂直方向へと成長していく。

(3) 表面 $\{110\}$ の場合

ひし形に見えるピットでは、**Photo. 13** のように $\{100\}$ 面の溶解が認められるが、あまり顕著ではない。また $\{110\}$ 面の溶解はほとんど認められない。

(4) ピットの成長過程と電解研摩作用

Photo. 14 に示すピットは電位を 1.0 V に設定して 5 min 後に発生した八角形であるが、次第に丸味を帯びて円

十字形に成長するとともに、 $\{111\}$ 面も発達して (b) の八角形が現われる。これが電解研摩作用を受けて (c) のように丸味を帯びるに至ったものと思われる。このようなピットのもつ電解研摩作用はすでに Franck⁽³⁾、その他⁽⁴⁾ によって指摘されているが、**Photo. 15** にも、その傾向が明瞭に認められる。したがって **Photo. 14** に見られるピットの丸味も、この研摩作用によるものと思われる。

(3) U.F.Franck: Werks.u.Korr., 11 (1960), 401.

(4) H.Kaesche: Die Korrosion der Metalle, Springer (1966), 251.

3. 方位性ピットとマクロ・ピットとの関係

Photo.13 Rhombic pit on a {110} plane ($\times 1500 \times \frac{4}{5}$)

Photo.14 Relation between octagonal and cross-shaped pits ($\times 1500 \times \frac{4}{5}$)

Fig.2 Schematic explanation of the formation of the octagonal pit shown in Photo.14

従来のピットの研究では、Fig.1のアノード分極曲線に見られる低電位側(卑, 溶解電流小)では方位性ピットが発生し、高電位側(貴, 溶解電流大)ではマクロ・ピットが発生しやすいとされてきた。本実験においても、確かにその傾向が認められるが、高電位側で発生するマクロ・ピットも元来は方位性ピットから成長していることがわかる。本実験の電位変化の範囲では、ピットの方位性自体にはあまり大きな変化はない。

たとえば **Photo.16** のピットは {100} 表面に発生した四角形のピットの複雑な集合体として発達しており、**Photo.17** のピットもやはり四角形のピットの集合体である。この個々のピットの構成面は {111}, {100} であるが、底は平坦で浅い。このような浅いピットは、ある期間たつと成長が止むが、その底には皮膜が認められる。 **Photo.18** にその

一例を示した。このように方位性ピットも次第に複雑に成長して、やがて方位性を失うに至る。また後で述べるよう

に、高電位側では溶解電流が大きいので、電解研磨作用によつて瞬間的にピットが円形になる。このために方位性がないように見えるに過ぎない。

このような観察結果から、方位性ピットとマクロ・ピットとの発生、成長の機構を厳密な意味で区別することは困難なように思われる。ピットの発生問題は別として、成長の過程については、つぎのように考えられる。つまり低電位側ではピット内部のアノード溶解電流が小さいので、濃厚なイオン層がなくて比較的

Photo.15 Electrolytic polishing effect recognized during pit formation ($\times 400$)

方位性を維持しやすい。これに反して、高電位側では本来のアノード溶解電流がきわめて大きくて、Rosenfeld らによれば数 A/cm^2 の桁に達する⁽⁵⁾。したがつてピットの周りに大きな陰極防食効果をおよぼすので、ピットの数はず

Photo.16 Complicated pit growth
($\times 600 \times 4/5$)

Photo.17 An aggregate of pits
($\times 600 \times 4/5$)

Photo.18 Protective film formed at the
bottom of pits ($\times 1000 \times 4/5$)

なくなるが、直径は大きくなる傾向を示す。また上述のように、瞬間的にイオンの濃厚層を生じて電解研磨作用が働き、ピットの方位性が失なわれて、円形に近づくに過ぎないものと思われる。

多くの金属では、電解研磨のようなアノード溶解過程においては、その過程の活性化エネルギーは約 $6 \sim 9 \text{ kcal/mol}$ であつて、イオンの拡散が律速していることが認められている⁽⁶⁾⁽⁷⁾。すでに前報で、18-8 ステンレス鋼におけるピットの成長過程では、見かけの活性化エネルギーが約 9.3 kcal/mol であつて、拡散律速と推察した⁽¹⁾。

本実験においても、きわめて明瞭な電解研磨効果が認められる点を考慮すれば、Al-Cu 合金のピットの成長過程はやはり拡散律速の溶解機構によるものと推察される。しかし、その詳細については今後の研究にまたなければならない。

IV. 結 論

NaF, HCl, HNO_3 の混合溶液中で、応力を加えない状態で Al-1% Cu 合金に発生する方位性ピットの成長過程を検討してつぎの結論を得た。

(1) Al-1% Cu 合金のピットの成長速度はきわめて早いですが、すぐ皮膜を生じて成長が止みやすい。

(2) (111), (100) および (110) 表面でピットが成長する場合、一般に {111} または {100} 面の溶解、出現が優勢で、{110} 面の出現することは比較的少ない。

(3) ピットの成長過程には電解研磨作用が関与している場合が多い。高電位領域ではとくにそうである。

(4) 方位性ピットとマクロ・ピットとの関係については、前者が成長して後者になることが認められる。前者はピット内部の溶解電流密度が小さい場合で、後者はその大きい場合である。したがって後者では、ピット内部にイオンの濃縮層を生じて、電解研磨機構によつてピットの形状が円形に近づくに過ぎないと思われる。

(5) したがって Al-1% Cu 合金においても、ピットの成長過程はイオンの拡散が律速しているものと推察される。

最後に本研究を行なうに当たつて資金の援助を受けた軽金属奨学会に厚くお礼を申し上げたい。

(5) I. L. Rosenfeld and I. S. Danilov : Corr. Sci., 7 (1967), 129.

(6) 佐治 : 金属化学, 5(1968), 3.

(7) 春山, 向 : 電気化学, 35(1967), 361.