かに高温領域に位置し、Meijering によって理論的に求められたものとほぼ一致した。この結果は G.P. ゾーンを母相と同じ結晶構造を有する整合な析出物とみなすことによって解釈され、したがって、G.P. ゾーンの生因は母相に対する自由エネルギー-濃度曲線によって理解出来るものである。

のである。

最後に、試料の分析をして下さった神戸製鋼所中央研究所の御厚意に感謝する。また、実験のため協力して下さいた久保田二郎氏にも感謝する。なお、本研究の一部は軽金属学会からの研究助成金によって行なわれた。

アルミニウム金属間化合物の電気化学的性質と アルミニウム合金の腐食形態の関係*

杉 本 克 久** 沢 田 可 信**

Katsuhisa Sugimoto and Yoshinobu Sawada : Relations between the Polarization Characteristics of Aluminum Intermetallic Compounds and the Corrosion Morphology of Binary Aluminum Alloys. The corrosion potentials of binary aluminum alloys (Al-0.5% Fe, Al-0.5% Ni, Al-0.5% Mn and Al-4% Cu) and the polarization curves of pure aluminum (99.999% Al) and aluminum intermetallic compounds (Al_3Fe , Al_3Ni , Al_4Mn and Al_2Cu) have been measured in 1 mol solutions of H_2SO_4 , NaCl, Na_2SO_4 and NaOH. The binary alloys were heat-treated at proper temperatures in order to precipitate intermetallic compounds, so that the resulting phases are the aluminum matrix and intermetallic compounds. The corrosion morphology of the alloys containing a small amount of intermetallic compounds was discussed on the basis of the differences between the dissolution rates of pure aluminum and the intermetallic compounds at the potentials corresponding to the corrosion potentials of the binary alloys.

The corrosion morphology of the binary alloys tested can be classified into the following four types according to the kinds of solutions used : (1) The intermetallic compounds are attacked preferentially with an acid solution, (2) the intermetallic compounds undissolved remain on the specimen surfaces in an alkaline solution, (3) the pitting corrosion breaks out around the intermetallic compounds in a neutral solution with chloride ions and the intermetallic compounds will remain in corrosion pits because the dissolution rate of these compounds is lower than that of the pitting corrosion of the matrix phase, and (4) no apparent changes by corrosion occur in a neutral solution without chloride ions because of the very small dissolution rates of both the matrix and the intermetallic compound phases.

(Received June 29, 1972)

I. 緒 言

純アルミニウムおよびアルミニウム合金の耐食性は、不純物元素あるいは合金元素の種類と量によって大きな影響を受ける⁽¹⁾⁽²⁾。殊にそれらの元素がアルミニウムと金属間化合物を作り、地と電気化学的性質が非常に異なる第2相として析出した場合には、この第2相が局部腐食の原因となることが知られている。例えば、純アルミニウム(1100材)中には $\alpha(\text{Fe}, \text{Si})$ 化合物が微細な析出物として存在するが、純水中におけるピットはこれらの化合物粒子の周囲に発生することが観察されている⁽³⁾⁽⁴⁾。また、Al-4% Cu 合

金については、時効によって粒界に Al_2Cu 相が析出した状態になると粒界腐食を起すことが報告されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。したがって析出相を含むアルミニウム合金の腐食過程を明らかにするためには、金属間化合物の電気化学的性質を知ることが重要である。

多くの研究においては、同一溶液中における純アルミニウムと金属間化合物の単極電位⁽⁷⁾の違いから、腐食の局部電池における金属間化合物の役割りを推定している⁽³⁾⁽⁴⁾。しかしながら、純アルミニウムと金属間化合物の単極電位の違いのみからでは、実際の合金の腐食電位における各相

(3) 呉 台根：軽金属，18(1968)，127。

(4) 堀部欽也：軽金属，19(1969)，105。

(5) S.J.Ketcham and F.H.Haynie : Corrosion, 19(1963)，242 t。

(6) J.R.Galvele and S.M.de De Micheli : Corros.Sci., 10(1970)，795。

(7) E.H.Dix : Metals Handbook, Vol.1 (8th edition), ASM, (1960)，916。

** 東北大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

* 1972年4月金属学会東京大会に発表

(1) 杉本克久，沢田可信，森岡 進：金属学会誌，34(1970)，312。

(2) 杉本克久：防食技術，20(1971)，443。

Table 1 Chemical compositions and heat treatment conditions of binary aluminum alloys(wt%)

Element Specimen	Fe	Cu	Si	Mn	Mg	Zn	Cr	Ni	Ti	Heat treatment
Al-0.5% Fe	0.620	0.0004	0.018	<0.0005	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	<0.0003	(1)
Al-0.5% Mn	0.010	0.0003	0.005	0.53	0.001	0.0010	0.0013	<0.0003	<0.0003	(1)
Al-0.5% Ni	0.038	0.004	0.012	0.0010	<0.0005	<0.005	<0.003	0.52	<0.005	(2)
Al-4% Cu	0.030	4.04	0.006	Tr	Tr	Tr	Tr	—	Tr	(3)

(1) 500°C, 3 hr→WQ, (2) 550°C, 24 hr→WQ, (3) 450°C, 24 hr→WQ

の腐食速度は判らない。すなわち、各相の腐食速度を知るためにはそれらの相の分極曲線が必要であり、これらが分かっていれば、合金の腐食電位に等しい電位における各相の腐食挙動を推定できると考えられる。現在のところ金属間化合物の分極曲線の測定例は極めて少ないが、アルミニウムの金属間化合物については、NaCl 溶液中における $\text{Al}_2\text{Cu}^{(5)(6)}$, $\text{Al}_2\text{CuMg}^{(8)}$, $\text{FeAl}_3^{(9)}$, $\text{FeAl}^{(9)}$, $(\text{Fe}, \text{Ni})\text{Al}^{(9)}$, $(\text{Fe}, \text{Cu})_3\text{Al}^{(9)}$, $(\text{Fe}, \text{Cu})\text{Al}^{(9)}$, $\text{Ni}_3\text{Al}^{(9)}$, $(\text{Ni}, \text{Cu})\text{Al}^{(9)}$, $\text{NiAl}^{(9)}$ の分極曲線が測定されている。

本実験では、合金含有量の少ない 2 元系アルミニウム合金が金属間化合物を析出した組織を持つ場合、環境によってどのような腐食形態が生ずるかということを、合金を構成する各相の分極曲線を基にして推察した。すなわち、アルミニウムの耐食性に大きな影響を与えられと考えられる合金元素のうちから Fe, Cu, Ni, Mn を選び、これらの元素を少量合金した Al-Fe, Al-Cu, Al-Ni, Al-Mn の各 2 元系合金、およびこれらの合金の状態図⁽¹⁰⁾において Al 側 α 固溶体と平衡する金属間化合物を試料として作成した。まず、作成した金属間化合物の分極曲線を種々の溶液中で求めて、高純度 Al の分極曲線と比較した。次に、これらの金属間化合物を析出した組織を持つ 2 元系合金の自然電極電位は、純 Al および金属間化合物の分極曲線上のいかなる領域に相当するか検討した。そして、それらの結果を基にして、溶液と合金の組合せによって腐食形態がどの様に変化するかを推定した。

II. 実験方法

試料には帯溶融精製した高純度 Al (99.999% Al 以上)、2 元系アルミニウム合金 (Al-0.5% Fe, Al-0.5% Ni, Al-0.5% Mn, Al-4% Cu) およびアルミニウム金属間化合物 (Al_3Fe , Al_3Ni , Al_4Mn , Al_2Cu) を用いた。2 元系合金は高純度 Al と各母合金を黒鉛のつぼ中で電熱炉によって、また金属間化合物は高純度 Al と純金属をマグネシアのつぼ中で高周波炉によって溶解して作った。高純度 Al と 2 元合金は鋳塊を鍛造した後、冷間圧延によって厚さ 2mm の板にした。この板から $35\text{l} \times 25\text{w} \times 2\text{t}$ (mm) の小片を切り

Table 2 Chemical compositions of aluminum intermetallic compounds used

Specimen	Equilibrium composition in phase diagram (wt%)	Analytical composition (wt%)	Proportion of the phases in specimen (wt%)
Al_3Fe	Fe : 38.2~42.1	Fe : 38.62	Al_3Fe : 100
Al_2Cu	Cu : 53.3~53.9	Cu : 47.57	Al_2Cu : 88.2 α Al : 11.8
Al_4Mn	Mn : 30.0~33.73	Mn : 30.89	Al_4Mn : 100
Al_3Ni	Ni : 42.0	Ni : 53.01	Al_3Ni : 17.3 Al_3Ni : 82.7

取り、試片とした。金属間化合物は鋳塊から大きさ $35\text{l} \times 25\text{w} \times 5\text{t}$ (mm) の小片を切り出し、試片とした。2 元合金の分析値および熱処理条件を Table 1 に示す。これらの熱処理により、合金は金属間化合物試料とはほぼ同じ種類の第 2 相を析出していると考えられる。作製目標の金属間化合物の状態図⁽¹⁰⁾上の組成範囲、出来上った試料の化学分析結果、およびこの組成の試料を構成する各相の占める割合を状態図から求めた結果を Table 2 に示した。これらの試料については、すべて X 線分析による構成成分の同定を行なった。ASTM カードの無い Al_4Mn を除けば、各試料は Table 2 に示した各相から構成されていることを確認した。作製した試料のうち Al_3Fe および Al_4Mn は目標の金属間化合物が得られたが、 Al_2Cu および Al_3Ni については、これらと平衡する他の相がかなり多く存在していることが判った。しかし、本実験では作製したすべての金属間化合物試料を目標とした化合物の名前で呼ぶことにする。

試料の前処理は、高純度 Al および 2 元合金はエメリー紙 5/0 番まで研磨してから 10% NaOH, 70°C, 15~30 sec 浸漬、水洗、30% HNO_3 , 常温, 30 sec 浸漬、水洗、空気吹付乾燥の順に行なった。ただし、Al-4% Cu 合金のみは硝酸処理を省き、NaOH 処理後表面に残ったスマットを脱脂綿で拭き取り、水洗、乾燥した。金属間化合物試料はエメリー紙 5/0 番まで研磨した後、水洗し、さらに特級エチルアルコールで洗った後乾燥させた。

電極面の面積は高純度 Al、すべての 2 元合金、金属間化合物試料のうち Al_3Fe と Al_2Cu は 1cm^2 としたが、その他の金属間化合物、 Al_4Mn と Al_3Ni には試料面に多数のブローホールがあったためブローホールのない場所を選

(8) S.J.Ketcham : Corros.Sci., 7 (1967), 305.

(9) P.Süry and H.R.Oswald : Corros. Sci., 12 (1972), 77.

(10) M.Hansen : Constitution of Binary Alloys, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, (1958).

び 0.25 cm^2 とした。電極面以外の部分は、酸性および中性溶液に対してはパラフィン、アルカリ性溶液に対してはアラルダイトで被覆した。

電解液としては $1 \text{ M-H}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=0.4$)、 1 M-NaCl ($\text{pH}=5.3$)、 $1 \text{ M-Na}_2\text{SO}_4$ ($\text{pH}=6.05$) および 1 M-NaOH ($\text{pH}=13.1$) の各水溶液を用いた。電解液には測定前に約 30 min 精製 N_2 ガスを泡立て通すことによって溶存酸素を除去した。

分極曲線の測定はポテンシオスタットを用いて定電位に行ない、試料を溶液に漬けてから 10 min 後の自然電極電位からアノードまたはカソード方向に 25 mV ずつ分極してゆき、各電位に 1 min 保持後の電流を読んだ。測定は $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、静止状態、 N_2 ガス雰囲気中で行なった。照合電極には飽和カロメル電極を使用した。

自然電極電位の経時変化の測定には、入力インピーダンス $1000 \text{ M}\Omega$ のエレクトロメーター (北斗電工製, EM-1 型) を用いた。各試料の自然電極電位は、溶液に浸漬直後から 20 hr 測定した。他の測定条件は分極曲線の測定の場合とまったく同じである。

III. 実験結果

1. 純 Al および金属間化合物のアノード分極曲線

$1 \text{ M-H}_2\text{SO}_4$ 溶液中におけるアノード分極曲線を Fig. 1 に示す。純 Al は電位を上げるにつれて単調な電流の増加を示し、広い電位域にわたって約 $1 \sim 1.5 \text{ mA/cm}^2$ の限界電流が現われる。 $+2.0 \text{ V}$ に到っても酸素ガスの発生による電流増加は見られない。 Al_3Fe は -0.675 V に約 100 mA/cm^2 の極めて大きな活性溶解電流のピークを示すが、これより電位を約 50 mV 貴にすると直ちに不動態化する。 -0.625 V 付近には負の電流が流れる、いわゆる negative loop が現われる。 -0.600 V 以上では電流は再び正に変わり、 -0.500 V に小さなピークが現われる。その後は純 Al とほぼ同じ大きさの限界電流を示す。限界電流は $+2.0 \text{ V}$ 以上においても持続し、純 Al の場合と同様酸素ガス発生による電流の急増は見られない。 Al_2Cu には 0 V 付近に約 8 mA

Fig. 1 Anodic polarization curves for pure aluminum and aluminum intermetallic compounds in a deaerated $1 \text{ M-H}_2\text{SO}_4$ solution. A broken line shows a negative current

$/\text{cm}^2$ の活性溶解電流のピークがあり、それ以上の電位で不動態化する。限界電流の大きさは純 Al よりも僅かに大きい。やはり酸素ガス発生を示す電流変化はない。 Al_3Ni は $-0.4 \sim +0.4 \text{ V}$ の広い範囲で活性溶解を示し、 $+0.4 \text{ V}$ 付近で不動態化する。しかし、不動態保持電流は比較的大きく、約 7 mA/cm^2 の限界電流が流れる。 Al_3Ni には、 $+1.4 \text{ V}$ 以上の電位に酸素ガス発生による電流増加が見られる。 Al_4Mn は極めて大きなアノード溶解電流を示し、 $+0.6 \text{ V}$ 付近で最大となる。 $+1.1 \text{ V}$ 以上の電位に限界電流 (約 15 mA/cm^2) が現われるが、酸素ガス発生による電流変化は見られない。

すなわち、 Al_3Fe および Al_2Cu は不動態化した場合には純 Al とほぼ同じ溶解速度を示すけれども、活性溶解電位域では純 Al よりもはるかに大きな速度で溶解しうことを示している。 Al_3Ni および Al_4Mn は、すべてのアノード電位において純 Al よりも $10 \sim 30$ 倍大きな速度で溶解する。

1 M-NaCl 溶液中におけるアノード分極曲線を Fig. 2 に示す。純 Al は -0.975 V から -0.750 V の範囲では不動態を保っているが、 -0.750 V 以上では孔食が発生して電流は急激に増加する。金属間化合物には純 Al の場合のような不動態域は見られず、いずれも自然電極電位からほとんど分極を示さずに全面活性溶解を起す。 NaCl 溶液中では、金属間化合物の種類によるアノード分極挙動の違いは少ない。

$1 \text{ M-Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中におけるアノード分極曲線を Fig. 3 に示す。この溶液中ではいずれの金属間化合物も極めて大きな分極を示し、かつ不動態保持電流の大きさの違いが明確に現われる。不動態保持電流は純 $\text{Al} < \text{Al}_3\text{Fe} < \text{Al}_2\text{Cu}$

Fig. 2 Anodic polarization curves for pure aluminum and aluminum intermetallic compounds in a deaerated 1 M-NaCl solution

$\text{Al}_4\text{Mn} < \text{Al}_3\text{Ni}$ の順番に大きくなる。

1 M-NaOH 溶液中におけるアノード分極曲線を Fig. 4 に示す。純 Al は広い範囲に渡ってアノード限界電流を示すが、約 +0.8 V 以上の電位で酸素ガス発生によると考えられる電流の増加が現われる。しかし電流は約 15 mA/cm^2 以上には増加せず、再び限界電流となる。Al₃Fe は -1.2 ~ -0.5 V の領域に活性溶解電流のピーク (複数) を示す。-0.5 V 以上の電位では不働態化しており、+2.0 V にいたっても酸素ガス発生による電流増加は認められなかった。Al₂Cu と Al₃Ni はほとんど同じ分極挙動を示す。すなわち、両者とも -1.0 ~ +0.5 V の範囲で約 5 mA/cm^2 のアノード限界電流を保持し、+0.5 V 以上の電位では酸素ガス発生による電流増加を示す。

Fig. 3 Anodic polarization curves for pure aluminum and aluminum intermetallic compounds in a deaerated 1 M-Na₂SO₄ solution

Fig. 4 Anodic polarization curves for pure aluminum and aluminum intermetallic compounds in a deaerated 1 M-NaOH solution

2. 純 Al および金属間化合物のカソード分極曲線

1 M-H₂SO₄ および 1 M-NaOH 溶液中におけるカソード分極曲線をそれぞれ Fig. 5 および 6 に示す。金属間化合物のカソード分極曲線は、純 Al と比較すると著しく分極が小さいこと、および金属間化合物の種類による分極挙動の違いは少ないことが判る。

1 M-NaCl および 1 M-Na₂SO₄ 溶液中におけるカソード分極曲線をそれぞれ Fig. 7 および 8 に示す。金属間化合物のカソード分極曲線の分極が純 Al よりも著しく小さいことは酸およびアルカリ溶液中の場合と同じであるが、中性溶液中では金属間化合物の種類による分極の大きさの違いがかなり明瞭に現われる。NaCl 溶液中におけるカソード分極の大きさは、おおそ $\text{Al}_3\text{Ni} < \text{Al}_2\text{Cu} < \text{Al}_4\text{Mn} \leq \text{Al}_3\text{Fe} < \text{純 Al}$ の順番に大きくなる。

Fig. 5 Cathodic polarization curves for pure aluminum and aluminum intermetallic compounds in a deaerated 1 M-H₂SO₄ solution

Fig. 6 Cathodic polarization curves for pure aluminum and aluminum intermetallic compounds in a deaerated 1 M-NaOH solution

Fig. 7 Cathodic polarization curves for pure aluminum and aluminum intermetallic compounds in a deaerated 1 M-NaCl solution

Fig. 8 Cathodic polarization curves for pure aluminum and aluminum intermetallic compounds in a deaerated 1 M-Na₂SO₄ solution

3. 純 Al および金属間化合物の自然電極電位の経時変化

各種の溶液中における純 Al および金属間化合物の自然電極電位の経時変化を Fig. 9 に示す。純 Al の自然電極電位と金属間化合物のそれとの間の貴卑の関係は、溶液の種類によっても変わるしまた時間的にも大きく変化する。溶液の種類による違いを 20 hr 後の自然電極電位について比較するならば、1 M- H_2SO_4 および 1 M-NaOH 溶液中においては金属間化合物の自然電極電位はいずれも純 Al よりも貴であるが、逆に 1 M- Na_2SO_4 溶液中では金属間化合物の自然電極電位はすべて純 Al よりも卑である。1 M-NaCl 溶液中では、 Al_4Mn を除けば、純 Al と金属間化合物の自然電極電位は互いに極めて接近している。

時間的変化を一例として 1 M- H_2SO_4 溶液中の場合について見ると、試料を溶液に浸漬して 1 min 後の自然電極電位は $Al_3Fe < Al_4Mn < \text{純 Al} < Al_2Cu < Al_3Ni$ の順番に高くなっている。しかしこの関係は 20 hr 後には、純 Al $< Al_4Mn < Al_3Fe < Al_2Cu < Al_3Ni$ の順序に変わっている。この様な時間的変化は 1 M- Na_2SO_4 溶液中で最も顕著である。

各種溶液中における純 Al と 2 元合金の自然電極電位の経時変化を Fig. 10 に示す。1 M- H_2SO_4 溶液中においては、貴な単極電位を示す金属間化合物を含む合金ほど高い

Fig. 10 The changes in corrosion potentials with time for pure aluminum and binary aluminum alloys in deaerated solutions of H_2SO_4 , NaCl, Na_2SO_4 and NaOH

電位を示し、20 hr 後の自然電極電位は $Al-0.5\% Fe < \text{純 Al} < Al-0.5\% Mn < Al-4\% Cu < Al-0.5\% Ni$ の順番に高くなる。この順序は、 $Al-0.5\% Fe$ 合金の位置を除けば、金属間化合物の場合の序列と同じである。同様の傾向は、順序の多少の入れ代りはあるけれども、他の溶液についても認められる。

IV. 考 察

1. 純 Al および金属間化合物の分極曲線と合金の自然電極電位の関係

多相組織を持つ合金が水溶液中で腐食する場合、その時示す自然電極電位は合金中の各相上で起るアノード反応電流の和とカソード反応電流の和が釣り合った点の電位であり、いわゆるガルバニック・コロージョンの混成電位である。したがって、合金を構成する各相の分極曲線が判っていれば、合金が示す自然電極電位と等しい電位において各相がよりアノデックになり腐食速度を増すか、または逆にカンデックになって腐食速度を減少するかを定性的に知ることができる。これを電位-電流密度で示した分極曲線によって図示する場合、合金表面における各相の面積が等しいときは、それらの相の内部分極曲線も考慮した分極曲線について各電位における電流密度の和を求めることによ

Fig. 9 The changes in corrosion potentials with time for pure aluminum and aluminum intermetallic compounds in deaerated solutions of H_2SO_4 , NaCl, Na_2SO_4 and NaOH

で各相の混成電極である合金の分極曲線を描くことができる。しかし、各相の面積が異なる場合には、各相の分極曲線と合金の分極曲線の関係を同一の電位-電流密度図中に描いて各相の腐食速度を見積ることは困難である。各相の面積が異なる場合には、電流密度の代りに電流として電位-電流曲線で示すと、各相のアノード電流およびカソード

実験に用いた 2 元合金は熱処理によって Al 側 α 固溶体と平衡する金属間化合物を析出させてあるので、これらの合金の組織を純 Al 相の地中に金属間化合物が分散している単純な 2 相組織模型で近似することができると考えられる。

Fig.11 (a)~(d)には、使用した各溶液中における純 Al

Fig.11 The relations between the corrosion potential of Al-0.5% Fe alloy and the polarization curves of pure aluminum and an aluminum intermetallic compound, Al_3Fe , in several solutions

(a) 1 M- H_2SO_4 , (b) 1 M-NaCl, (c) 1 M- Na_2SO_4 , (d) 1 M-NaOH

ド電流の和をそのまま合金のアノード電流またはカソード電流として示すことができる⁽¹¹⁾。しかしながら、各相の面積がはっきり判っていないと、電位-電流曲線からは合金の自然電極電位における各相の腐食速度を推定することはできない。したがって著者らは各相についての分極曲線の実測値から内部分極曲線を考慮した分極曲線を想定し、合金の自然電極電位の実測値と組合せて合金中の各相の腐食の様子を定性的に解析し、種々の腐食形態を予想した。内部分極曲線を正確に知るには各電位での腐食量から求めなければならないが、定性的には外部分極曲線の内挿法によるか、または自然電極電位近くでの分極曲線の傾き、すなわち分極抵抗の大小で想像することができるので、後者の方法によって解析した。

と Al_3Fe のアノード、カソード両分極曲線と Al-0.5% Fe 合金の自然電極電位の経時変化を一緒に示してある。これによって合金の自然電極電位で Al と Al_3Fe の各相がどのような分極下にあるかを知ることができる。

1 M- H_2SO_4 の場合 (Fig.11(a))、Al-0.5% Fe 合金の自然電極電位は浸漬直後から 10^4 sec 位までは Al_3Fe のアノード分極曲線の不動態域あるいは negative loop の領域にあるが、 10^4 sec 後には Al_3Fe の活性溶解電流が最大となる電位に一致している。すなわち、Al-0.5% Fe 合金が H_2SO_4 溶液中で腐食する場合、浸漬後短時間のうちは合金中の Al_3Fe 相は不動態化しており、地の純 Al 相のみが溶解すると考えられる。しかし、長時間後には Al_3Fe 相は活性化し、その周囲の地の部分と比べてかなり大きな速度で溶解するであろうと推察される。

1 M-NaCl の場合 (Fig.11(b)) は、前述のように純 Al は孔食溶解であるが Al_3Fe は全面活性溶解を起す。Al-0.5%

(11) J.M.West: *Electrodeposition and Corrosion Processes*, D.Van Nostrand, London, (1965), 62; M.G.Fontana and N.D.Greene: *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York, (1967), 330.

Fe 合金の自然電極電位は純 Al の孔食電位に一致しており、かつ Al_3Fe の自然電極電位ともよく一致している。すなわち、Al-0.5% Fe 合金が NaCl 溶液中で腐食する場合は、地の Al 相が孔食によって大きな速度で溶解すると同時に析出物の Al_3Fe 相も活性溶解していると推察される。

1 M- Na_2SO_4 の場合 (Fig. 11 (c)), Al-0.5% Fe 合金の自然電極電位は純 Al および Al_3Fe のいずれの自然電極電位ともほとんど同じである。すなわち、この溶液中で Al-0.5% Fe 合金が腐食する場合、地の Al 相および析出物の Al_3Fe 相は同時に全面溶解しうが、自然電極電位における腐食電流は両者とも極めて小さいので、この合金の腐食による表面の変化はほとんどないであろう。

1 M-NaOH の場合 (Fig. 11 (d)), Al-0.5% Fe 合金の自然電極電位は純 Al の自然電極電位とほぼ一致しているが、 Al_3Fe の分極曲線に対してはカソード分極領域に相当し、しかもかなり大きなカソード電流が流れうる電位である。したがって、この溶液中で Al-0.5% Fe 合金が腐食する場合、地の Al 相は大きな速度で溶解するが、析出物である Al_3Fe 相は水素ガスを発生するのみでほとんど溶解しないと考えられる。

2. 合金の腐食形態と構成相の分極曲線の関係

Fig. 12(a)~(c) は、純 Al を A 相、 Al_3Fe を B 相とし、Al-0.5% Fe 合金を A, B 両相から成る 2 相合金に近似して、A-B 2 相合金の自然電極電位と A, B 両相の内部分極曲線の関係を Fig. 11 に基づいて定性的に推定した図である。ここで E_A^{corr} , E_B^{corr} および E_{A-B}^{corr} はそれぞれ A, B 単独および A-B 混合電極の自然電極電位を表わす。 I_A^a および I_B^a はそれぞれ E_{A-B}^{corr} の電位において A 相および B 相が分担するアノード電流密度を、また I_A^c および I_B^c は同じくカソード電流密度を表わす。

各相の侵食速度は次式によって表わすことができる。

$$dX/dt = (i \cdot M) / (z \cdot F \cdot \rho) \quad (1)$$

ここで、 X : 侵食深さ、 t : 時間、 i : 溶解電流密度、 M : 分子量、 z : 溶解原子価、 F : ファラデー定数、 ρ : 密度である。各相の侵食速度を比較する場合、(1)式における $M/(z \cdot F \cdot \rho)$ の値がほぼ等しい相については、 i の大きさを比較することによって侵食速度を比較することができる。金属間化合物については z および ρ が不明であるので、Al, Fe, Cu, Ni, Mn の各純金属について $M/(z \cdot F \cdot \rho)$ の値を比較した結果を Table 3 に示す。Al の値とその他の純金属に対する値との間にはほとんど違いがないことが判る。本実験で用いた金属間化合物についても、おそらくほぼ同様の関係が成立するであろうと考えられるので、2 元合金の自然電極電位に相当する電位における金属間化合物相と純 Al 相のアノード溶解電流密度を比較することによって、2 元合金中の両相の侵食速度の違いを推定した。

H_2SO_4 溶液中の場合 (Fig. 12 (a)), A-B 2 相合金の自然電極電位 E_{A-B}^{corr} においては、B 相のアノード溶解および H^+

イオン還元いずれの電流密度も A 相のそれらと比べて大きい。このような関係が成立している場合の腐食では、B 相が優先的に溶解することになる。合金の A 相と B 相の面積

- (a)~(c) 1: Anodic polarization curve for A
 1': Cathodic polarization curve for A
 2: Anodic polarization curve for B
 2': Cathodic polarization curve for B
 3: Corrosion potential-time curve for A-B alloy

Fig. 12 Schematic diagrams showing the relations between the internal polarization curves for A and B phases and the corrosion potential for a two-phase alloy which is composed of A and B phases. A-B, A and B represent a binary aluminum alloy, pure aluminum and an aluminum intermetallic compound, respectively

(a) 1 M- H_2SO_4 , (b) 1 M-NaCl, (c) 1 M-NaOH

Table 3 Calculated values of the coefficient of Eq. (1)

Metal	M (g)	z	ρ (g/cm ³)	$M/z\rho F$ (cm ² /coul)
Al	26.97	3	2.70	3.45×10^{-5}
Fe	55.85	2	7.86	3.68×10^{-5}
Cu	63.57	2	8.92	3.69×10^{-5}
Ni	58.69	2	8.90	3.42×10^{-5}
Mn	54.93	2	7.2	3.95×10^{-5}

を考慮すればA相とB相のアノード電流の和とカソード電流の和は常に等しい。

NaCl 溶液の場合 (Fig.12(b)), A-B 2 相合金の自然電極電位 E_{A-B}^{corr} においては, A 相の孔食電流密度 I_A^{pit} と B 相のカソード電流密度 I_B^s が大きいことが判る。A 相の孔食を起していない部分は不働態電流に相当する I_A^{pass} なる電流密度で溶解する。B 相の溶解電流密度 I_B^s は, I_A^{pit} より小さいが I_A^{pass} より大きい。このような関係が成立している場合の A-B 2 相合金の腐食過程は次の様に予想される。すなわち, 地の A 相の不働態皮膜が最も不完全であると考えられる B 相との境界において最初にピットが発生する。孔食はこの境界に沿って発達し, A 相は侵食される。A 相の孔食と同時に B 相の溶解も行なわれるが, B 相の溶解速度 I_B^s は A 相の孔食速度 I_A^{pit} よりも小さいので, 或る時間後には B 相の周囲はすべて侵食されて大きなピットとなり, その中に B 相が残渣として残留することが予想される。このような腐食形態は, 純水中において 1100 材, 3003 材 (Al-Mn 系) および X 8001 材 (Al-Ni-Fe 系) に発生したピットについての顕微鏡観察結果とよく対応する⁽³⁾。なお, 腐食中のカソード電流はほとんど B 相によって受け持たれていると考えられる。

NaOH 溶液中の場合 (Fig.12(c)), A-B 2 相合金の自然電極電位 E_{A-B}^{corr} においては, 腐食電流のほとんどが I_B^s であり, カソード電流は大部分が I_B^s となると考えられる。このような関係が成立している場合には, A 相のみが全面的に

速い速度で溶解してゆき, 試料表面には B 相がほとんど元のままの形で残留することになる。このような腐食形態は, 低純度アルミニウムを NaOH 溶液中でエッチングした場合に見られる。

以上のような解析を実験に用いた合金と水溶液のすべての組合せについて行ない, その結果を Table 4 にまとめた。金属間化合物を析出物として含む合金の腐食形態は, 溶液の種類によって四つのタイプに分類できることが判る。金属間化合物相については, NaOH 溶液中の様にカソードとしてしか働かない場合もあるが, H₂SO₄ および NaCl 溶液中の様にそれ自身もかなり大きな速度で溶解する場合もある。したがって, 金属間化合物と純 Al についての単なる単極電位の値の比較から一般に金属間化合物の電位は純 Al よりも貴であるとして, アルミニウム合金の腐食において単純に金属間化合物相を局部電池のカソード, 地の Al 相をアノードと分けて考えては, 腐食過程を正しく理解することができない。

V. 結 論

(1) 金属間化合物は構成成分の純金属とは異なった特有の分極挙動をする。例えば, Al₃Fe の H₂SO₄ 溶液中におけるアノード分極曲線の場合, 活性溶解電流のピークを示した後不働態化するところは純鉄に似ているが, 純鉄が酸素ガス発生を示す電位域においても不働態保持電流が持続するところは, 純アルミニウムに類似している。

(2) 金属間化合物の自然電極電位と純アルミニウムのそれとの間の貴卑の関係は, 溶液の種類によって変り, また同一溶液中でも時間によって変化する。

(3) Al 側 α 固溶体と平衡する金属間化合物を析出した 2 元系アルミニウム合金の腐食形態は, この合金を純 Al 相と金属間化合物相から構成される 2 相合金に近似すると, 各相についての分極曲線と合金の自然電極電位を対応させることによって混成電位の理論から予想することができる。

(4) 金属間化合物を含むアルミニウム合金の腐食形態は, 溶液の種類によって四つに分類されることが予想された。すなわち, (i) 酸溶液中では金属間化合物相が優先溶解する。(ii) アルカリ溶液中では金属間化合物相は溶解せず残留する。(iii) Cl⁻ イオンを含む中性溶液中では金属間化合物相の周囲が孔食を受ける。金属間化合物相も活性溶解するが, その溶解速度は地の孔食溶解速度よりも遅いため, ピットの中に金属間化合物相が残留する。(iv) Cl⁻ イオンを含まない中性溶液中では, 地および金属間化合物相の溶解速度はいずれも極めて小さく, 見掛け上腐食による変化はない。

卒業研究として多くの実験に協力された桑原孝宣氏 (現伊藤忠商事株式会社) に厚く感謝いたします。

Table 4 Expected corrosion morphology for binary aluminum alloys containing precipitated intermetallic compounds. The arrows show time transitions

Alloy Solution	Al - Al ₃ Fe	Al - Al ₂ Cu	Al - Al ₃ Ni	Al - Al ₆ Mn
IM - NaCl				
IM - H2SO4				
IM - Na2SO4				
IM - NaOH				