アルミニウム合金の孔食発生電位と再不働態化電位

当 摩 建*

Pitting Potential and Repassivation Potential of Aluminum Alloys

Ken TOHMA*

Anodic polarization measurements as well as surface observations have been carried out on Al-Cu, Al-Mn and Al-Mn-Zn alloy both in NaCl and in AlCl_3 solution to examine the meaning of pitting potential, E_p , and particularly, of repassivation potential, E_{rep} , in NaCl solution. In NaCl solution, remarkable difference between E_p and E_{rep} value was obtained both on Al-Cu alloy and on Al-Mn alloy, while no noticeable difference was observed in Al-Mn-Zn alloy. In AlCl_3 solution, on the other hand, E_p was nearly equal to E_{rep} on all the materials examined. E_p just coincided with the critical potential of facet-pit formation on the former two materials, while relatively uniform type of dissolution was observed even in the potential region more noble than E_p on Al-Mn-Zn alloy. The relationships between E_p and E_{rep} values in NaCl solution were discussed in terms of the extent of local salt concentration within the pit.

1. 緒 言

アルミニウム合金は孔食発生電位 (E_p) を越えて分極されると材料に孔食が発生する。この電位の貴卑は異種合金間のガルバニック腐食挙動に直接関係するため、この値に及ばず合金添加元素や溶液の影響が調べられている^{1), 2)}。しかし、この値から各材料の耐孔食性は直接評価できない³⁾。一方、再不働態化電位 (E_{rep}) の孔食成長程度との関係に注目した研究も行われている⁴⁾。 E_p と E_{rep} との関係は孔食の発生、成長の可能性を予測する上で重要であると考えられるにもかかわらず、両者の関係は必ずしも明らかにされてはいない。

ところで、筆者らは微量の亜鉛を含有することによって耐孔食性を改良した材料では E_p と E_{rep} の値の差が無視できる程小さいことを報告した⁵⁾。したがって、両値のもつ内容を明らかにすることによってこのような材料の腐食挙動を解明する手掛りも得られると考えられる。本研究では主として Al-Mn 系合金について E_p と E_{rep} の値の示す意味について検討した。

2. 実験方法

供試材は Al-1%Mn 合金 (材料1) と Al-1%Mn-0.3%Zn 合金 (材料2)、および、Al-0.2%Cu 合金 (材

料3) である。このような材料を選定したのは E_p と E_{rep} との差、 ΔE の値の違いが大きいことによる。すなわち、 ΔE の値は材料3では特に大きく、材料2ではほとんど零に等しく、一方、材料1では中程度である^{5), 6)}。なお、材料1と材料2は99.7%純度のアルミニウム地金を、また、材料3は99.99%純度の地金を用いて調製した。供試材の化学組成を表1に示した。

いずれの材料も鋳造後、面削、均質化熱処理、熱間圧延、冷間圧延によって1mm厚の板とした。この板材より20×80mmの大きさの試片を切出し、焼鈍 (材料1, 2は400°C 1時間、材料3は350°C, 1時間) 後、アルカリ洗滌、中和処理、水洗、乾燥後、試験に供した。アルカリ洗滌は50°Cの10%NaOH水溶液中で1分間、中和処理は25°Cの10% HNO_3 中で1分間行なった。測定面の10×10mm以外は絶縁塗料で覆った。

電気化学的測定はあらかじめ約30分間高純度窒素ガスを通して脱気した、それぞれ、3, 0.3% 濃度の NaCl 水溶液 (40°C) と、1, 0.1 規定濃度の AlCl_3 水溶液 (pHはそれぞれ2.5, 3.5) 中で実施した。測定時には窒素ガスふん囲気を保ったまま吹き込みを止め、液は静止のままとした。分極測定における電位掃引速度は $5 \times 10^{-4} \text{V/sec}$

Table 1 Chemical compositions of the specimens (wt%)

	Mn	Zn	Fe	Si	Cu
Al-Mn	1.08	0.01	0.16	0.06	0.01
Al-Mn-Zn	1.10	0.28	0.17	0.06	0.01
Al-Cu			<0.01	<0.01	0.21

* 三菱アルミニウム鋳技術研究所 (〒410-11 静岡県裾野市平松 85)
Technical Research Laboratory, Mitsubishi Aluminum Co., Ltd. (85 Hiramatsu, Susono-shi, Shizuoka 410-11)

とした。また、アノード溶出試験はそれぞれ 10^2 、 $10^3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で、前者は15時間、後者は1時間実施した。なお、対極には $15 \times 15 \text{mm}$ の大きさの白金板を用いた。分極後、あるいは溶出試験後の試料は水洗、乾燥後、SEMによって表面観察を行なった。

3. 結 果

3-1 NaCl 水溶液中での分極挙動

E_p と E_{rep} との差の値の大きい Al-Cu 合金のアノード分極曲線を図 1 に示した。図中、矢印は測定方向を示している。また、実線は一度目の測定曲線で、破線はこの測定直後、同一試料で再度測定を行なった場合の曲線で

ある。脱気処理を行うことによって腐食電位、 E_{corr} は著しく低下し、 E_{corr} と E_p との間の不働態域が明瞭になる。一度目の曲線では -730mV で電流は急増し始め、さらに分極すると電流は大きな変動を伴いながらも急激に増加する。通常のアルミニウム合金ではこの電流の急増電位をもって孔食発生電位、 E_p 、とすることができる。

電極電位が E_p を越え、例えばアノード電流が $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に達した後で直ちに電位を下げても電流値はしばらく増加を続け、十分電位が低下してはじめて電流値も減少する。さらに電位が低下すると曲線に変曲点が見われ、この電位以下では電流の変化は緩慢となる。この電

Fig. 1 Anodic polarization curves with the potential scanning rate of $5 \times 10^{-4} \text{V/sec}$ on Al-Cu alloy in 3% NaCl solution at 40°C saturated with N_2 . Solid curve was obtained from the first polarization and broken curve was from the second polarization.

Fig. 2 Anodic polarization curves on Al-Mn alloy in 3% NaCl solution

位が E_{rep} であり、この合金では E_p と E_{rep} との差が約 50mV と大きい。また、 E_p 以下、あるいは、 E_{rep} 以下の電位域（これを不働態域とよぶ）でのアノード電流は分極開始時、すなわち、電位を上げながら測定した場合に小さく、孔食を発生した後の電位降下時の測定では著しく大きくなる。また、 E_{corr} の値も分極前よりは低下している。

二度目の測定時の曲線は不働態域が一度目の電位降下時の曲線とほぼ同様であり、 E_p と E_{rep} の値も一度目とほとんど同じ値となっている。

Al-Mn 合金の分極曲線も図 2 に示したように Al-Cu 合金

の場合とはほぼ同様の挙動を呈するが、 E_p と E_{rep} との差がより小さく、かつ、孔食の発生に伴う不働化域の電流の増加の程度は小さい。

これに対して Al-Mn-Zn 合金では 図 3 に示したように亜鉛を含有することによって Al-Mn 合金よりも E_p が低下するが、分極による E_p 以上の領域での電流の増加が急速である他は Al-Mn 合金の分極曲線との間に顕著な差は認められない。しかし、この合金の場合には E_p 以上の領域の分極曲線は可逆的であり、電位降下時にも上昇時と同じ軌跡を描く。また、 E_{rep} も E_p とほとんど同じ値になる。 E_{rep} 以下の領域での電流は 図 1 と 図 2 の場合と同様に分極開始時のそれに比べて増加し、同様に、 E_{corr} の値も測定直前に比較して低下している。

溶液濃度が低下すると E_p と E_{rep} の値が上昇するものの以上のような分極挙動は、例えば Al-Cu 合金について 図 4 に示したように、いずれの材料でもほぼ同様である。

3-2 分極後の表面観察

3-1 で得られた E_p の内容を確認するために 3% NaCl 水溶液中で E_{corr} から E_p を越えて $500\mu\text{A}/\text{cm}^2$ のアノード電流が流れるまで分極し、再び E_{corr} に戻した後の試料の表面観察を実施した。結果を 図 5、図 6 および 図 7 に示した。

Al-Cu 合金と Al-Mn 合金では前述の分極操作で $10 \times 10\text{mm}$ の面積中に目視でも確認できる数個の孔食を生じ

Fig. 3 Anodic polarization curves on Al-Mn-Zn alloy in 3% NaCl solution.

Fig. 4 Anodic polarization curve on Al-Cu alloy in 0.3% NaCl solution.

トから成立っている。すなわち、Al-Mn 合金では方位ビットが連なっており、一方、Al-Cu 合金ではいわゆるカリフラワ状を呈している。

これに対し、亜鉛を含有する合金ではこのような孔食は目視では全く認められず、微視的にも 図 7 のような局部侵食がわずかに見られるだけである。すなわち、このような合金では E_p が明瞭な孔食の発生とは対応していない。分極曲線がループを描かず、比較的高電流が流れる領域に長時間保持されない分だけ上記分極操作による印加電気量は少ないものの、この合金でも同様に溶出が生じている

50μm

Fig. 5 Scanning electron micrograph of Al-Cu alloy after anodic polarization measurement in 3 % NaCl solution.

20μm

Fig. 6 Scanning electron micrograph of Al-Mn alloy after anodic polarization measurement in 3 % NaCl solution.

50μm

Fig. 7 Scanning electron micrograph of Al-Mn-Zn alloy after anodic polarization measurement in 3 % NaCl solution.

ことから、これは Al-Cu や Al-Mn 合金の場合のように局部的でなく、ほぼ全面的に溶出を起こしていることを示しているものである。

3-3 AlCl_3 水溶液中での分極挙動

局部腐食が生じた場合には腐食部では塩が濃縮され、pH が低下する。筆者らはこのような環境は 1 規定程度の濃度の AlCl_3 水溶液で近似できることを明らかにしている⁸⁾。このような溶液中での分極挙動を調べることによって孔食の成長に関する情報が得られ、例えば E_{rep} の示す意味が明らかにされと考えられる。そこで、この環境中での各材料のアノード分極挙動を調べ、これを図 8 に示した。

いずれの材料でも、このような酸性溶液中では全面で活性溶解することに対応して、図 1～図 3 の場合に比較して腐食電位近傍、すなわち、 E_p あるいは E_{rep} 以下の電位域では分極が小さく、かつ、この分極の大きさには材料間の差がさ程認められない。このような環境中에서도 E_p 、 E_{rep} が観察され、この E_p 、 E_{rep} も Al-Cu 合金でもっとも貴で、以下、Al-Mn 合金、Al-Mn-Zn 合金の順となっている。しかし、この場合にはいずれの電位域でも電位上昇時と下降時の曲線の可逆性が良好で、 E_p と

Fig. 8 Anodic polarization curves on Al-Cu, Al-Mn and Al-Mn-Zn alloy in 1N AlCl_3 solution at 40°C saturated with N_2 .

E_{rep} との値の差も Al-Cu 合金でわずかに見られる他はほとんど認められない。つまり、このような環境では $E_p \approx E_{\text{rep}}$ である。また、溶液濃度を多少変えても E_p 、 E_{rep} の値が濃度の増加と共に低下するだけで、前述の分極挙動はほぼ同様である。

このような環境中での E_p は孔食成長速度の著しい増加の開始電位に、また、 E_{rep} はこのような高速成長の停止電位に相当することから、孔食の成長挙動は環境の塩濃度に応じて電極電位に対して可逆的に変化することになる。

3-4 AlCl_3 水溶液中での溶出形態

AlCl_3 水溶液中での E_p の示す意味を明らかにするために E_p より卑な電位域と貴な電位域でのアノード溶出試験を行なった。この試験では、特に E_p 以上の電位域では電位に対する電流の変化が著しく大きいために、印加電流量、すなわち、溶出アルミニウム量を同程度に調整するには定電位法を適用しにくいことから、いずれの領域でも定電流法を採用した。すなわち、 $E > E_p$ の領域

は $i=1\text{mA/cm}^2$ で、 $E < E_p$ は $i=10^2\mu\text{A/cm}^2$ でそれぞれ代表した。

Al-Mn 合金では E_p より 卑な電位域では 図 9-a に示したようにほぼ全面的に溶出が起り、局部侵食は全く認められない。これに対して、 E_p より 貴な領域では、溶出時間が前者の $1/15$ であるために印加総電流量が少ないにもかかわらず、図 9-b に示したように図 6 の孔食内部と同様の方位ピット⁹⁾がほぼ試料全面に形成される。つまり、このような環境中での E_p は方位ピットが生じるか否かの臨界電位であることが判る。このような E_p を境にした侵食状況はピットの形態に多少の違いは見られるものの、Al-Cu 合金でも同様である。

一方、Al-Mn-Zn 合金で図 10-a に示したように $E < E_p$ の電位域では Al-Mn 合金の場合と同様の形態を示すが、図 10-b に見られるように $E > E_p$ の領域でもほぼ全面溶出形態を呈しており、Al-Mn 合金で見られた方位ピットによる深さ方向への著しい侵食は認められない。つまり、Al-Mn 合金は微量の亜鉛を含有することによって特に $E > E_p$ での溶出形態に著しい変化を生じる。したがって、NaCl 水溶液中での分極曲線において見掛け上、亜鉛を含まない材料の場合と同様に見られた E_p の示す内容が必ずしも同等でなかったことがある程度理解できる。

4. 考 察

高純度アルミニウムなどの例を除き、通常のアルミニウム合金では本研究で採用したような比較的高濃度の NaCl 水溶液中でカソード分極が比較的小さく、酸素を溶存した環境での腐食電位はほぼ孔食発生電位に等しい⁶⁾。また、高純度アルミニウムの場合でも、例えば溶液中に Cu^{+2} で代表される貴な金属イオンが含まれると容易に孔食発生電位に達する。いずれにしても多くの実用環境中では孔食を生じ得る条件ができており、このような電位域における溶出形態とそれに伴う溶出部の環境変化が材料の耐孔食性を支配する要因となると考えられる。以下、これらについて考察する。

4-1 孔食発生電位

図 1～図 3 と図 4、および図 8 から判るように各材料の E_p は溶液の pH にほとんどよらず、 Cl^- イオン濃度によってほぼ決まる。このような方法で求めた E_p の値は厳密には測定時の電位掃引速度に依存し¹⁰⁾、掃引速度が低下する程 E_p の値も低くなるが、本研究で採用した $5 \times 10^{-4}\text{V/sec}$ は十分低速であると考えられること、および、すべてこの速度を採用しているので、速度の影響があったにしても各材料の値に及ぼす効果は同等であったと考えられる。

材料と環境によって決まる E_p の値の必然性については未だ明らかでないが、図 5、図 6 と図 9 の対応から判

50μm

(a) $i=10^2\mu\text{A/cm}^2$, $t=15\text{h}$

20μm

(b) $i=1\text{mA/cm}^2$, $t=1\text{h}$

Fig. 9 Scanning electron micrographs of Al-Mn alloy after anodic dissolution.

(a) $i=10^2\mu\text{A/cm}^2$, $t=15\text{h}$

20μm

(b) $i=1\text{mA/cm}^2$, $t=1\text{h}$

Fig. 10 Scanning electron micrographs of Al-Mn-Zn alloy after anodic dissolution.

るように E_p は通常のアリミニウム合金では局部腐食環境が形成され、方位ピットを作りながら孔食が成長する臨界電位である。NaCl 水溶液のような中性溶液中ではこのような環境は材料中の限られた場所で形成されるのに対して、酸性の $AlCl_3$ 水溶液はこのような環境を想定したことに対応して方位ピットはほぼ試料全面に形成されている。実用環境で発生した孔食の底面は基本的に方位ピットより成立っており、方位ピットはまず環境の pH の低下が起こり、かつ、 Cl^- イオン濃度によって決まる臨界電位より貴な電極電位が確保できればどのような面でも発生、成長できると考えられる。

いずれにしても NaCl 水溶液中での E_p は形成された酸性環境中における方位ピットの成長開始電位であり、 $E > E_p$ では孔食は確実に成長する。これに対して亜鉛を含有した合金では $E > E_p$ でも電位域によっては方位ピットが形成されない。つまり、 E_p における電流の急増は局部侵食の開始とは必ずしも対応しない。

4-2 再不働態化電位

図 1 と図 2、図 4、および図 8 によると中性溶液中では通常、 $E_p > E_{rep}$ であるのに対して、酸性溶液中では $E_p \approx E_{rep}$ である。また、いずれの溶液中でも Cl^- イオン濃度の増加と共に E_p の値は低下する。したがって、中性溶液中での E_{rep} は E_p を越える分極操作によって形成された孔食部の、塩濃度の増加した酸性環境での E_p に対応していると考えられる。すなわち、中性溶液中で $E > E_p$ に分極されることによって発生した孔食は成長を続け、孔食部では Al^{3+} イオンが多量に溶出し、これに伴

う環境側の Cl^- の泳動によってこの部分で Cl^- の濃度が増加してバルクの溶液とは著しく異なる環境が形成される¹¹⁾。 $E_p > E_{rep}$ は孔食部でのこのような環境変化に基づく E_p の低下を反映したものと考えられる。

したがって、 $E > E_p$ に分極されることによって安定な孔食が形成され易い材料ほど局部的塩濃縮が著しく、中性溶液中で測定される E_{rep} 、すなわち、酸性溶液中での E_p の値を大きく低下させるものと推定される。中性溶液中での $E_p - E_{rep} = \Delta E$ の値の大きさによる材料の耐孔食性の評価^{6), 12), 13)} はこのような現象に基づいた方法であると考えられる。

NaCl 水溶液中での分極曲線の E_{corr} から E_p に至るまでの不動態域の保持電流の大きさは分極履歴の影響を大きく受ける。すなわち、試料面に孔食が生じた後ではこの電流が著しく増大する。一方、 $AlCl_3$ 水溶液中ではいずれの材料でもこのような現象は見られず、かつ、図 9-b から判るようにこの領域では全面溶出形態を呈する。したがって、NaCl 水溶液中で一度 E_p より貴に分極された材料のこの不動態電位域での電流の大きさは方位ピットから成る孔食の全面溶解速度を反映しているものと推定される。

したがって、 E_p を越えて分極した後の不動態保持電流の増加は孔食の発生、成長による活性溶出面積の増大に対応していると考えられる。NaCl 水溶液中においてはこの電位域で侵食部を除いた大部分が不動態化していると考えられることからアノード電流の大きさに及ぼす孔食の有無の影響が支配的に大きいのに対し、酸性溶液中では全面で電流を分担することになるので、分極による表面積増大の効果は比較的小さいものと思われる。

4-3 分極による孔食部の環境変化

4-1、および 4-2 のような検討結果に基づき、本研究の NaCl 水溶液中での分極測定中の孔食発生時、および、再不働態化時における孔食内の塩濃度を推定してみる。すなわち、孔食内の環境は $AlCl_3$ 水溶液で近似し、図 11 に示したように、まず、 $AlCl_3$ 水溶液中で測定した各材料の E_p の値の $AlCl_3$ 濃度依存性を求め、次に本測定(図 1 ~ 図 3) で求めた 3 % NaCl 水溶液中での E_p と E_{rep} の値をこの直線上に示した。図中、上向き矢印は E_p を、また、下向き矢印は E_{rep} を示している。これから判るように、本研究の場合のような分極操作を行うと、 E_p 、すなわち孔食発生時の孔食部の塩濃度はバルクの溶液中の Cl^- イオン濃度にほぼ等しく、一方、Al-Cu と Al-Mn 合金では E_{rep} が E_p に比べて著しく低いことに対応して分極による孔食発生後には著しい濃縮が生じていることになる。この濃縮度は Al-Cu 合金でより顕著である。

このような関係によると、Al-Mn-Zn 合金では局部濃縮はほとんど生じていないことになる。このことは、少なくとも本研究での印加電流範囲内では溶出が局部的

Fig. 11 Relationships between $AlCl_3$ concentration dependence of E_{pit} and E_{pit} ($\uparrow$), as well as E_{rep} ($\downarrow$), obtained from the polarization measurement in 3 % NaCl solution.

でなく、より全面的に生じていることを示唆するものである。これは図7の表面観察結果とよく対応している。

亜鉛を含んだ材料とそうでない材料とで溶出形態にこのような差が見られるのは何に起因するかは現在のところ明らかでないが、本研究の手法によって各種材料のアノード分極曲線の形状が分極による表面の環境変化の程度によって一応理解できたことになる。このような手法を広くアルミニウム合金全般について適用することによって孔食の発生、および成長と局部的な環境変化との関係がより明瞭になるものと考えられる。

5. 結 言

NaCl 水溶液中での分極測定によって求められる孔食発生電位と再不働態化電位の示す意味、および、両者の関係を明らかにすると共に、亜鉛を含有した材料の耐孔食性機構を検討するために、Al-Mn 合金、Al-Mn-Zn 合金、および Al-Cu 合金のアノード分極挙動を NaCl 水溶液と AlCl_3 水溶液中で測定し、以下のような結果を得た。

- 1) NaCl 水溶液中での孔食発生電位と再不働態化電位との差は Al-Cu 合金でもっとも大きく、次が Al-Mn 合金で、Al-Mn-Zn 合金ではほとんど零となる。
- 2) AlCl_3 水溶液中での分極曲線はいずれの材料でも電位上昇時と降下時とではほぼ可逆的である。したがって、この溶液中では孔食発生電位と再不働態化電位とはほぼ等しい値をとり、かつ、この電位は Al-Mn 合金と Al-Cu 合金では微視的ピット発生の臨界電位である。
- 3) Al-Mn-Zn 合金では E_p より貴に分極されると溶出が促進されるもののほぼ全面型の侵食を受ける。
- 4) 1)の結果は分極操作によって生じた侵食形態に応じて侵食部の塩濃縮の程度を反映していると考えられる。

以上のような結果より、アルミニウム合金ではアノード分極挙動を測定するだけでも苛酷な腐食環境における材料の耐孔食性がある程度推定できると結論できる。

(1981—4—2受理)

文 献

- 1) 杉本克久, 沢田可信, 森岡進; アルミニウムの孔食挙動におよぼす合金元素の影響, 日本金属学会誌, **34**, 312 (1970)
- 2) H. Holtan and H. Sigurdsson; Pitting Potentials of Aluminum Alloys, *Werkstoffe und Korrosion*, **28**, 475 (1977)
- 3) 森岡進, 沢田可信, 杉本克久; 金属および合金の孔食電位について, 日本金属学会報, **7**, 731 (1968)
- 4) W.J. Rudd and J.C. Scully; The Function of The Repassivation Process in The Inhibition of Pitting Corrosion on Aluminum, *Corr. Sci.*, **20**, 611 (1980)
- 5) 当摩建, 戸田一夫, 竹内庸; 電気化学的測定による耐孔食アルミニウム合金の研究, 軽金属学会第55回大会講演概要, p. 37 (1978)
- 6) 当摩建, 竹内庸, 電気化学的分極測定によるアルミニウム合金の耐食性と耐孔食性の推定, 軽金属, **29**, 232 (1979)
- 7) L. Alphen, P. Nauwen and J. Slakhorst; The Relation between the Composition, the Structure Parameters and the Etchability of Alloyed Al-Cathode Foils for Electrolytic Capacitors, *Z. Metallkunde*, **70**, 158 (1979)
- 8) 当摩建, 山田一雄; アルミニウムおよびアルミニウム合金の孔食成長に伴う自然電極電位変化, 軽金属, **30**, 85 (1980)
- 9) 久松敬弘; 金属表面構造と腐食——とくにアノード溶解と結晶方位, 電気化学, **38**, 691 (1970)
- 10) A. Broli and H. Holtan; Use of Potentiokinetic Methods for the Determination of Characteristic Potentials for Pitting Corrosion of Aluminum in A Deaerated Solution of 3 %NaCl, *Corr. Sci.*, **13**, 237 (1973)
- 11) 増子昇; 不均一電極の化学「泳動電流にもとづく物質収支と局所の濃度変化」, 第18回工業物理化学講習会テキスト, p. 33 (1978)
- 12) N. Nilsen and E. Bardal; Short Duration Tests and A New Criterion for Characterization of Pitting Resistance of Al Alloys, *Corr. Sci.*, **17**, 635 (1977)
- 13) S. Ciolac; Irreversibility of The Pitting Process, *Rev. Roumanie de Chim.*, **22**, 1151 (1977)