

## 中性塩化物環境における Al-Cu 合金と Al-Cu-Mg 合金の 粒界腐食発生の前駆現象

吉田 大輝 \*

### Precursory Process of the Intergranular Corrosion of Al-Cu and Al-Cu-Mg Alloys in Neutral Chloride Solution

Hiroki Yoshida \*

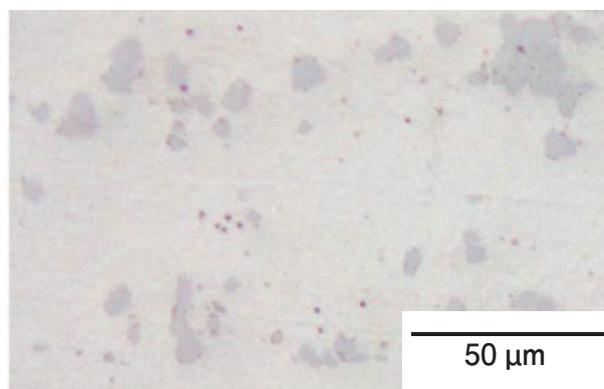
#### 1. はじめに

合金元素として主にCuを含むアルミニウム合金は2000系合金と呼ばれ、優れた強度を有する一方で粒界腐食(IGC; Inter-Granular Corrosion)が生じやすいことが知られている。アルミニウム合金の粒界腐食の加速試験方法としてはISO11846-methodBに代表されるように塩酸酸性溶液での浸漬が一般的である。一方で、アルミニウム合金の使用環境は中性環境がほとんどであるから、中性環境における腐食挙動を理解しておくことも重要である。一般的に、中性環境においてはアルミニウムの表面に不働態皮膜が安定に存在できるため腐食はほとんど生じないが、塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)が存在する場合は金属間化合物などの第二相粒子を起点として孔食や粒界腐食などの局部腐食が生じることが知られている<sup>1)</sup>。本稿では、中性塩化物環境における2000系合金(Al-Cu二元系合金とAl-Cu-Mg三元系合金)の粒界腐食の発生に関して著者らの研究成果を用いて解説する<sup>2)</sup>。

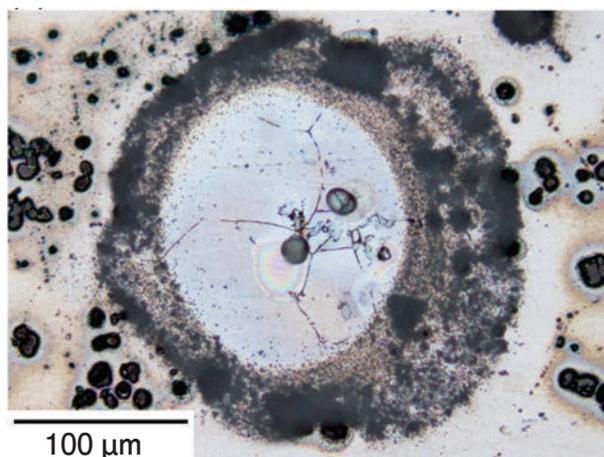
#### 2. 中性塩化物環境における Al-Cu 合金の 粒界腐食発生の前駆現象

はじめに、Al-Cu二元系合金を対象に解析を行った結果を解説する。**Fig. 1**は、pH 6.0の0.1 M NaCl水溶液中に5h浸漬する前と後のAl-4.5mass%Cu(以降Al-4.5Cuと表記する)合金表面の光学顕微鏡画像である。この合金の質別はT6である。腐食形態に及ぼす金属組織の影響を分かりやすくするために、腐食試験前にSiC研磨紙とダイヤモンドペーストを用いて表面研

(a)



(b)



**Fig. 1** Optical micrographs of surface of the Al-4.5mass%Cu alloy (a) without and (b) with the immersion test in 0.1 M NaCl at pH 6.0 (25°C) for 5 hours. Reproduced under terms of the CC-BY license from ref. 2).

磨を行っている(a)。試料表面に露出している粒子はほとんどすべてが薄いグレーのAl<sub>2</sub>Cuであり、ごく一部

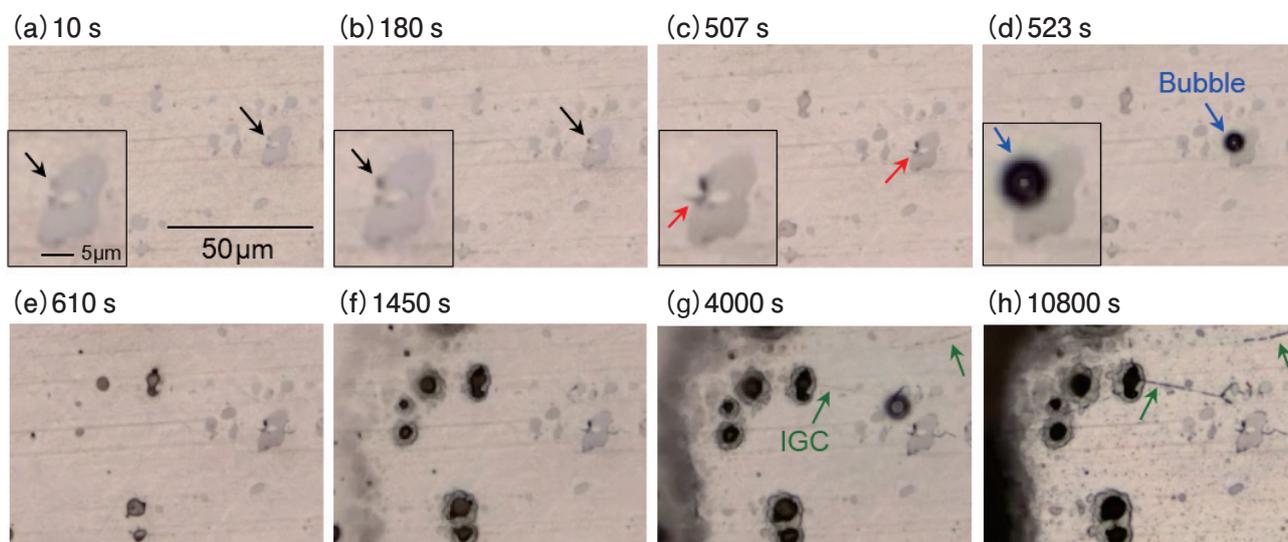
\* (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 板・鍛製品開発部  
Flat Rolled, Foundry and Forged Products Development Department, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation.

が濃いグレーの小さな $\text{Cu}_2\text{FeAl}_7$ であることがEDS分析からわかっている。浸漬試験後の表面(b)には、腐食生成物がリング状に堆積した箇所が見受けられ、その内側のみで粒界腐食由来の亀裂状の模様が観察される。腐食生成物のリングの外側で見受けられる黒い斑点状の模様は、 $\text{Al}_2\text{Cu}$ 金属間化合物粒子が脱合金化(Alが優先溶解してCuリッチな粒子に変化)し、変色したものである。この観察結果から明らかなように、中性塩化物環境における粒界腐食は、試料全面で生じるわけではなく、局所的(腐食生成物リングの内側)に生じる。そのような腐食発生活動の特定を目的として、筆者らはその場観察によって粒界腐食が生じるまでの過程を連続的に観察している。その場観察には水浸対物レンズを備えた光学顕微鏡を用い、観察視野以外の領域で腐食反応が生じないように、樹脂で被覆することによって水溶液と接触する面積を制限した。

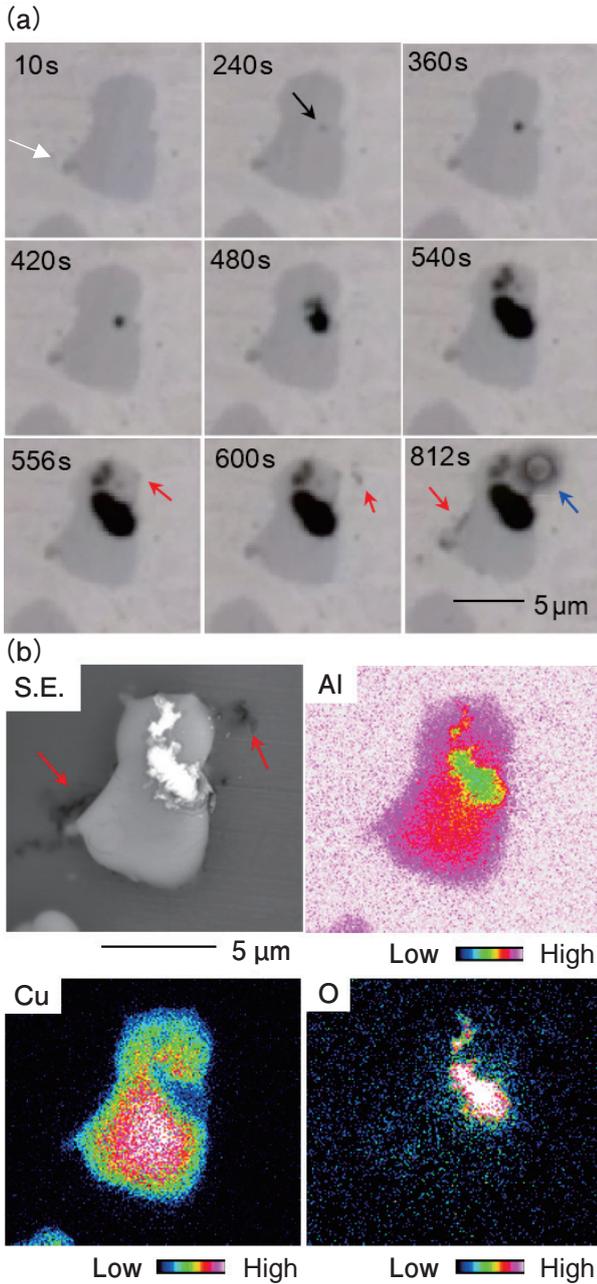
**Fig. 2**は、腐食試験中の試料表面の光学顕微鏡画像のうち、腐食が生じた領域周辺を切り抜いて拡大した画像である。浸漬直後(a)、試料表面には数 $\mu\text{m}$ オーダーの $\text{Al}_2\text{Cu}$ と思われる薄いグレーの粒子がいくつも見受けられ、その中の一部には $\text{Cu}_2\text{FeAl}_7$ と思われる濃いグレーの小さな粒子が隣接して観察される。試料表面と溶液が接触してしばらくすると、金属間化合物の一部が局所的に溶解し黒く変色する(b)。その後、赤い矢印で示すような箇所が黒く変色し(c)、腐食の進行を意味する水素ガスの気泡が断続的に発生する(d)。緑色の矢印で示すように、粒界腐食箇所である直線状の模様は、はじめはうっすらと観察され(g)、時間の経過でよりはっきりと観察されるようになる(h)。また、リング状の腐食生成物の堆積は気泡が発生した箇

所から一定の距離だけ離れた領域で生じる(f-h)。これは粒界腐食内部のAlイオンを含む酸性の溶液が気泡発生部(≒開口部)から流れ出し、拡散とともに薄まってpHが上昇していき、ある距離で難溶性の $\text{Al}(\text{OH})_3$ となって沈殿、堆積するためと考えられる。 $\text{Al}_2\text{Cu}$ からのAlの脱合金化は、孔食に由来する気泡の発生が見受けられた後から顕著に生じ、 $\text{Al}_2\text{Cu}$ の色調が灰色→茶色→黒色と数十秒かけて変化する(d-f)。これは、孔食の発生、成長に伴って $\text{Al}_2\text{Cu}$ 上で生じるカソード反応量が増加し、 $\text{Al}_2\text{Cu}$ の表面近傍の溶液がアルカリ化し、両性金属であるAlだけが徐々に溶解するためと考えられる。Fig. 2の気泡発生箇所の近傍で $\text{Al}_2\text{Cu}$ の脱合金化が見受けられないのは、腐食発生箇所近傍が酸性環境であり、脱合金化するほど溶液がアルカリ化しなかったためと考えられる。

**Fig. 3**は、金属間化合物の局所的な溶解が生じ、気泡が発生するまでの様子をより高倍率の対物レンズでとらえた画像(a)と、同じ箇所のSEM二次電子像ならびに元素マップ(b)である。浸漬試験中の光学顕微鏡画像(a)に関して、薄いグレーの粒子は $\text{Al}_2\text{Cu}$ であり、白い矢印で示すような濃いグレーの小さな領域も隣接して観察された(10 s)。時間が経過すると、黒い矢印で示したように、金属間化合物表面の中央部が変色した(240 s)。その後、赤い矢印で示すように、金属間化合物と母相の界面や金属間化合物からわずかに離れた母相が局所的に黒く変色し(556-812 s)、青い矢印で示すように、金属間化合物と母相との界面付近から気泡が生じる様子がとらえられている(812 s)。SEM二次電子像と元素マップ(b)に注目すると、金属間化合物が変色した箇所は明るく観察され、酸素が強く検出され



**Fig. 2** Change in the surface appearance of the Al-4.5Cu alloy during the immersion test in naturally aerated 0.1 M NaCl at pH 6.0 (25°C). The insets in (a-d) are enlarged images of the particle indicated by the arrow. Reproduced under terms of the CC-BY license from ref. 2).

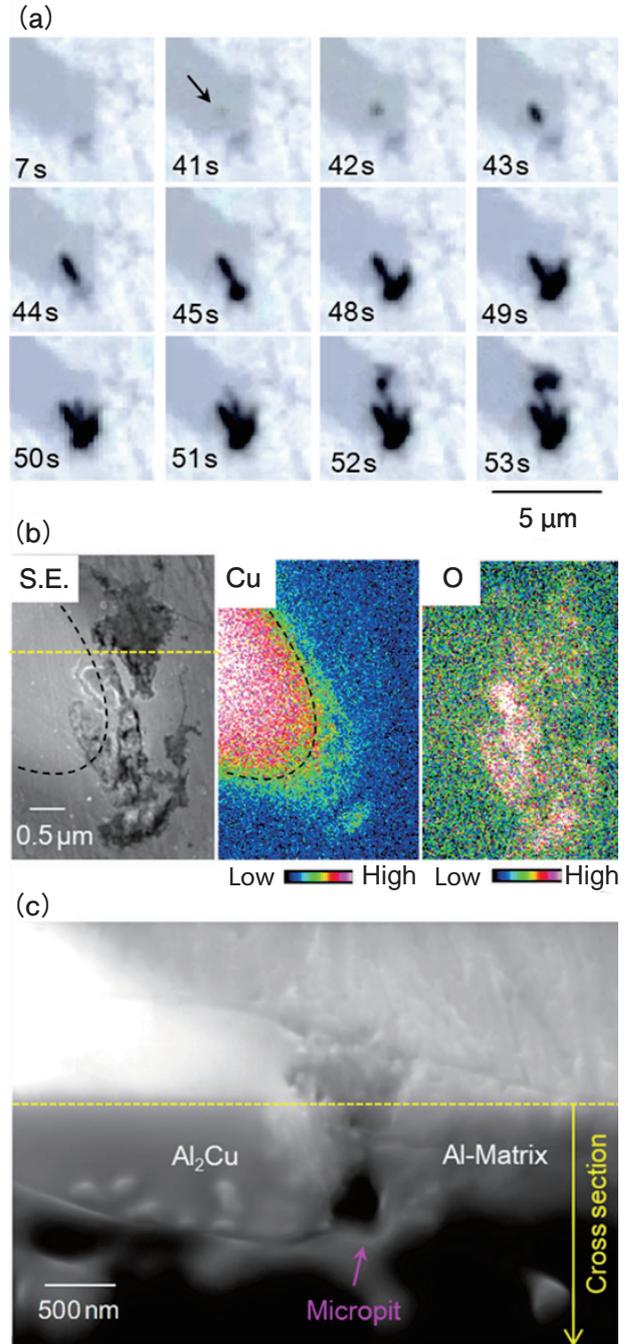


**Fig. 3** (a) Change in the appearance of an Al<sub>2</sub>Cu in the Al-4.5Cu alloy during the immersion test in naturally aerated 0.1 M NaCl at pH 6.0 (25°C). (b) SEM image and corresponding EDS maps of the Al<sub>2</sub>Cu after the immersion test.

たため、480 s以降の黒い領域の拡大は腐食生成物の生成量の増加によるものと考えられる。Fig. 3には載せていないが、Al<sub>2</sub>Cu粒子に隣接していた濃いグレーの小さな領域は溶解してしまったためかほとんどFeが検出されていない。その周囲の母相内部では、赤い矢印で示すように、材料内部が溶解したことによると思われるコントラストが確認できる。この結果は、金属間化合物自体が溶解し、トンネルのように奥行き方向に溶解部分が成長し、母相との界面に到達すると母相自体の溶解(孔食)に進展することを示している。このよ

うな孔食が結晶粒界に到達すると、結晶粒界に沿った溶解(粒界腐食)に進展するものと考えられる。

Fig. 4は、金属間化合物の局所的な溶解にのみ注目したその場観察画像(a)と、浸漬試験後の表面のSEM二次電子像と元素マップ(b)、ならびにFIBによる断面加工を行った後のSEM二次電子像(c)である。その場観察画像(a)に関して、左上のグレーの領域がAl<sub>2</sub>Cu



**Fig. 4** (a) Change in the appearance of an Al<sub>2</sub>Cu in the Al-4.5Cu alloy during the immersion test in naturally aerated 0.1 M NaCl at pH 6.0 (25°C). (b) SEM image and corresponding EDS maps of the Al<sub>2</sub>Cu after the immersion test. (c) SEM image of the Al<sub>2</sub>Cu and the lower part shows FIB cross-section. Reproduced under terms of the CC-BY license from ref. 2).

であり、濃いグレーの小さな領域も隣接して観察された。時間が経過すると、Fig. 3 (a)と同様に金属間化合物に黒い点状の変色が見受けられ(41 s)、画面右下方方向に変色部が拡大した後、画面上方向に拡大する様子が捉えられている(42-53 s)。SEM像(b)に注目すると、Fig. 3 (b)とは異なり白いものが付着しているような形態ではなく、溶解の痕跡と思われる模様が見受けられたことから、(a)の黒い変色部の拡大は金属間化合物の局所的な溶解が進行したことによるものと考えられる。(b)の黄色破線部に対してFIBによる断面加工を行った結果(c)、溶解部分がアルミニウム母相まで到達していることが観察されている。この領域は、 $Al_2Cu$ のCuも溶解していると考えられるため、アルカリ環境で生じる脱合金化とは異なり、酸性環境で溶解したと推定される。

以上の結果から、Al-Cu二元系合金の粒界腐食発生過程は以下の過程にまとめられる。

- i. 一部の金属間化合物粒子が局所的に溶解する。
- ii. 金属間化合物粒子の局所的な溶解箇所がアルミニウム母相に達し、母相が溶解する(孔食の発生)
- iii. 母相の溶解が進み、結晶粒界に到達すると、粒界の優先的溶解が生じる(粒界腐食の発生)

Al-Cu二元系合金の腐食発生過程の特徴は、母相の溶解である孔食や粒界腐食の前駆現象として、金属間化合物自体の局所的な溶解が生じることである。そのような金属間化合物の溶解箇所の内部は閉塞環境であるから、溶解した金属イオンと塩化物イオンが濃化することによって生じる酸性環境が薄まりにくいと考えられる。Fig. 3の場合のように、金属間化合物の溶解が局所的に狭く深く成長し、底部が母相に到達すると母相自体の溶解が生じると考えられる。もちろん、金属間化合物の溶解底部が結晶粒界と接していた場合も同様であり、その場合は直接粒界腐食に進展する。

Fig. 2で示すように、孔食の前駆現象である金属間化合物の局所的な溶解はすべての金属間化合物で生じるわけではなく、ある特定の金属間化合物で生じる。そのような金属間化合物の特定は非常に困難であり、特定には至っていない。

一般的な知見に反して、母相よりも電位の貴な金属間化合物粒子が先に溶解し始める詳細なメカニズムは不明であるが、表面の不動態皮膜が不安定になるような何らかの液性の変化が金属間化合物粒子の界面近傍で局所的に生じたためと推測される。

### 3. 中性塩化物環境におけるAl-Cu-Mg合金の粒界腐食発生の前駆現象

前述したように、Al-Cu二元系合金の粒界腐食の前駆現象の特徴は、 $Al_2Cu$ を主とした金属間化合物自体が局所的に溶解することである。一方で、Al-Cu-Mg三元系合金の場合、前記過程のiiからiiiへの移行は同様であるが、第二相として $Al_2CuMg$ が生成するために上記過程のiからiiへの移行に変化が生じ、腐食発生を助長することが明らかになっている。

Fig. 5は、pH 6.0の0.1 M NaCl水溶液中に5 h浸漬する前と後のAl-4.5mass%Cu-1.5mass%Mg(以降はAl-4.5Cu-1.5Mgと記載)合金表面の光学顕微鏡画像である。この合金の質別もT6である。この合金には主に $Al_2Cu$ と $Al_2CuMg$ の二種類の金属間化合物粒子がほぼ同等の存在比率で生成していることがEDS分析によって明らかになっているが、光学顕微鏡では色調による判別がつかない(a)。浸漬試験後の表面(b)には、Al-4.5Cu合金の場合と同様に(Fig. 1 (b)), リング状に

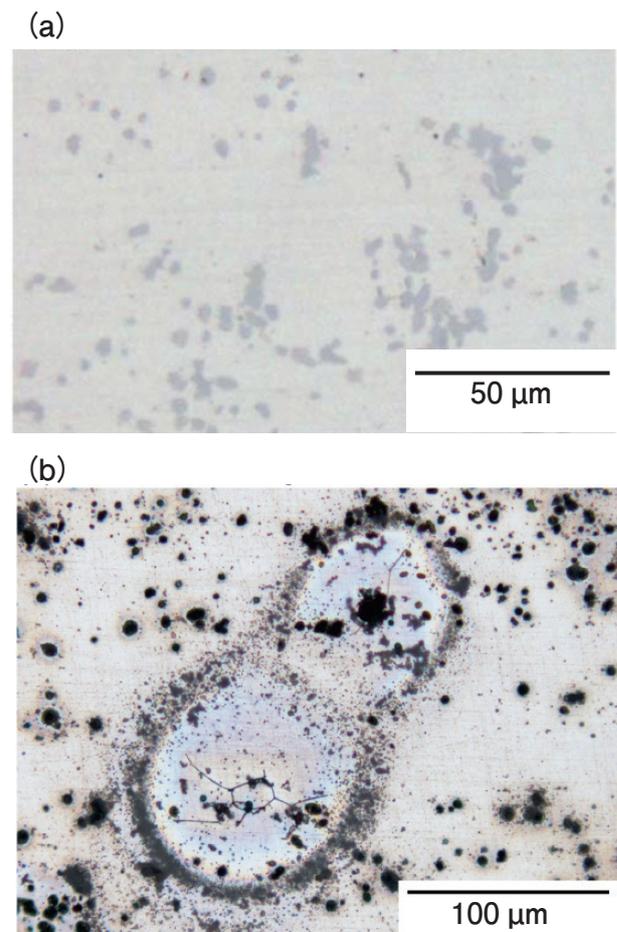


Fig. 5 Optical micrographs of surface of the Al-4.5mass%Cu-1.5mass%Mg alloy (a) without and (b) with the immersion test in 0.1 M NaCl at pH 6.0 (25°C) for 5 hours. Reproduced under terms of the CC-BY license from ref. 2).

堆積した腐食生成物が観察され、その内部には粒界腐食に由来する亀裂状の模様が観察される。Al-4.5Cu 合金の場合との相違点は、腐食生成物リングの内側でも脱合金化して黒く変色した金属間化合物粒子が見受けられることである。このことは粒界腐食発生の前駆現象が Al-Cu 二元系合金とは異なることに由来するが、詳細は後述する。

Fig. 6 は、pH 6.0 の 0.1 M NaCl 水溶液中の Al-4.5Cu-1.5Mg 合金表面のその場観察結果である。はじめに生じるのが金属間化合物の局所的な溶解であるのは Al-4.5Cu 合金の場合と同様であるが (b)、その箇所から気泡が発生する前に一部の金属間化合物粒子が茶色く変色する (c)。詳細は後述するが、この変色は脱合金化によるものであり、この時点で変色した粒子が  $Al_2CuMg$  で、変色していない粒子が  $Al_2Cu$  である。 $Al_2CuMg$  が  $Al_2Cu$  よりも早く脱合金化し始めるのは、 $Al_2CuMg$  を構成する Mg が、Al や Cu と比較して中性の溶液に溶解しやすい元素であるためと考えられる。黒色と紫色の矢印で示したように、二種類の金属間化合物粒子が隣接して生じていた箇所も存在していた。なお、画像下部の領域は樹脂によって被覆された領域

であり、水溶液と接触していないため、金属間化合物の脱合金化は生じていない。その後、脱合金化した一部の  $Al_2CuMg$  と母相との界面付近で気泡が生じる様子が捉えられている (d)。その気泡は断続的に生じ、気泡発生箇所を中心としたリング状の腐食生成物の堆積も確認されている (e)。 $Al_2Cu$  の脱合金化は気泡の発生後に顕著に生じ、気泡発生箇所の近傍では変色しにくいという傾向は Al-4.5Cu 合金の場合と同様である (e, f)。その後、気泡の発生は停止したが (f)、別の  $Al_2CuMg$  の周囲から気泡が発生し (g)、粒界腐食が観察された (h-j)。粒界腐食ははじめにうっすら観察され (h の赤色矢印)、その後、金属間化合物から離れた位置で気泡が発生した (i の青色矢印)。このことは、金属間化合物周囲の合金内部で生じた (g の青矢印) 粒界腐食が進展して表面に到達したことで、溶解した部分の内部に蓄積していた水素ガスが放出されたものと想像される。はじめに気泡が発生した箇所 (d の青色矢印) の周囲には腐食生成物がリング状に沈殿したため、その部分では孔食がある程度成長したと考えられるが、結晶粒界に到達せず成長が停止したと考えられる。後発の孔食は近くに結晶粒界が存在したため、粒界腐食

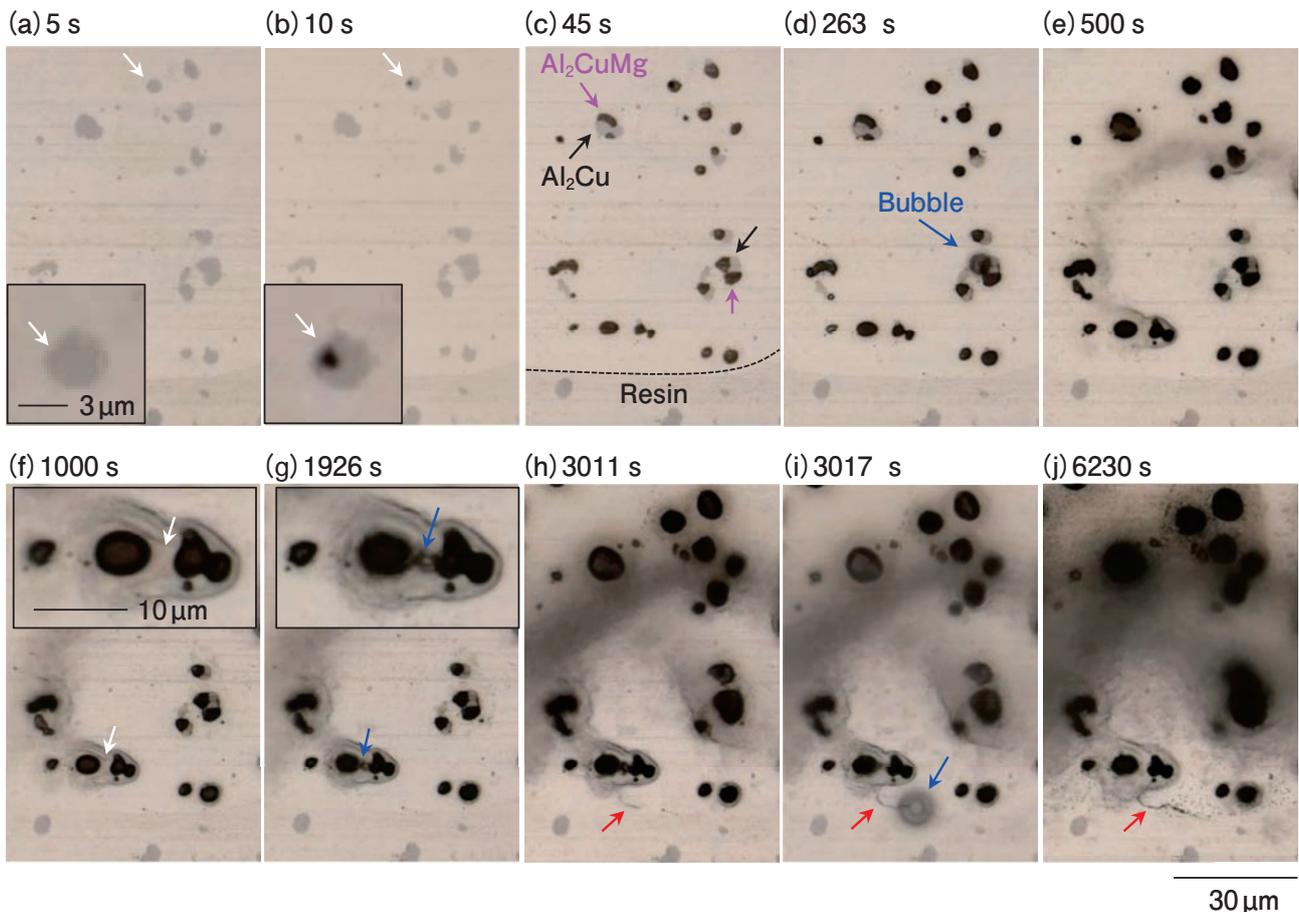


Fig. 6 Change in the surface appearance of the Al-4.5Cu-1.5Mg alloy during the immersion test in naturally aerated 0.1 M NaCl at pH 6.0 (25°C). The insets in (a, b) are enlarged images of the particle indicated by the black arrow. Reproduced under terms of the CC-BY license from ref. 2).

に進展したと推定される。この結果から、孔食が粒界腐食に進展するか否かは孔食発生起点と結晶粒界と位置関係が重要であると言える。本観察では、孔食の発生起点が腐食生成物に覆われてしまったため、孔食発生起点の観察はより短時間の浸漬試験を行った試験片に対して行った。

Fig. 7は、同水溶液に浸漬した後のAl-4.5Cu-1.5Mg合金表面の光学顕微鏡画像ならびに、SEM二次電子像と元素マップである。Table 1は点i-ivの部分の組成のうち、金属元素に限定して定量した結果である。(a)は60 sの浸漬をした後の試料で、Fig. 6 (c)と同様に茶色く変色した金属間化合物とほとんど変色していない金属間化合物とが見受けられる。点分析の結果から前者が $Al_2CuMg$ 、後者が $Al_2Cu$ であることがわかる。(b)は400 sの浸漬をした後の場合であり、Fig. 6 (d)のように黒く変色し気泡が確認された金属間化合物画像を拡大したものである。60 sの場合(a)と比較すると、SEM像では黒く変色した金属間化合物粒子とその周囲との界面に深い溝が形成されているように見える。点分析に注目すると黒く変色した箇所からはほとんどMgが検出されおらず、Al/Cu比も約1であることから、 $Al_2CuMg$ からのMgやAlの脱合金化が進んだことによって金属間化合物粒子の体積が収縮したため溝が形成されたと考えられる。その溝の内部は閉塞環境であり、濃化した金属イオンと塩化物イオンからなる酸性の溶液が薄まりにくく、孔食の起点になりやすいと考えられる。

上記の結果から、Al-Cu-Mg合金の粒界腐食発生過程は以下の過程にまとめられる。

I. 一部の金属間化合物が局所的に溶解する。

II. ほとんどすべての $Al_2CuMg$ 金属間化合物に脱合金化が生じる。

III. 脱合金化した $Al_2CuMg$ と母相との界面に溝状の隙間が生じ、その内部で母相の溶解が生じる(孔食の発生)

IV. 母相の溶解が進み、結晶粒界に到達すると、粒界の優先的溶解が生じる(粒界腐食の発生)

第二相と母相の界面に溝が生じ、その内部が孔食の起点になるという現象はステンレス鋼でも確認されており、特に溝が深い場合に孔食が生じやすいことが示唆されている<sup>3)</sup>。金属イオンや塩化物イオンが濃化することによって生成された溝内部の酸性溶液は、狭くて深い溝であるほど薄まりにくくと考えられるからである。Al-Cu-Mg合金においても、数多くある金属間化合物のうち、母相との間で深い溝が形成された部分が孔食の起点になりやすいと考えられる。

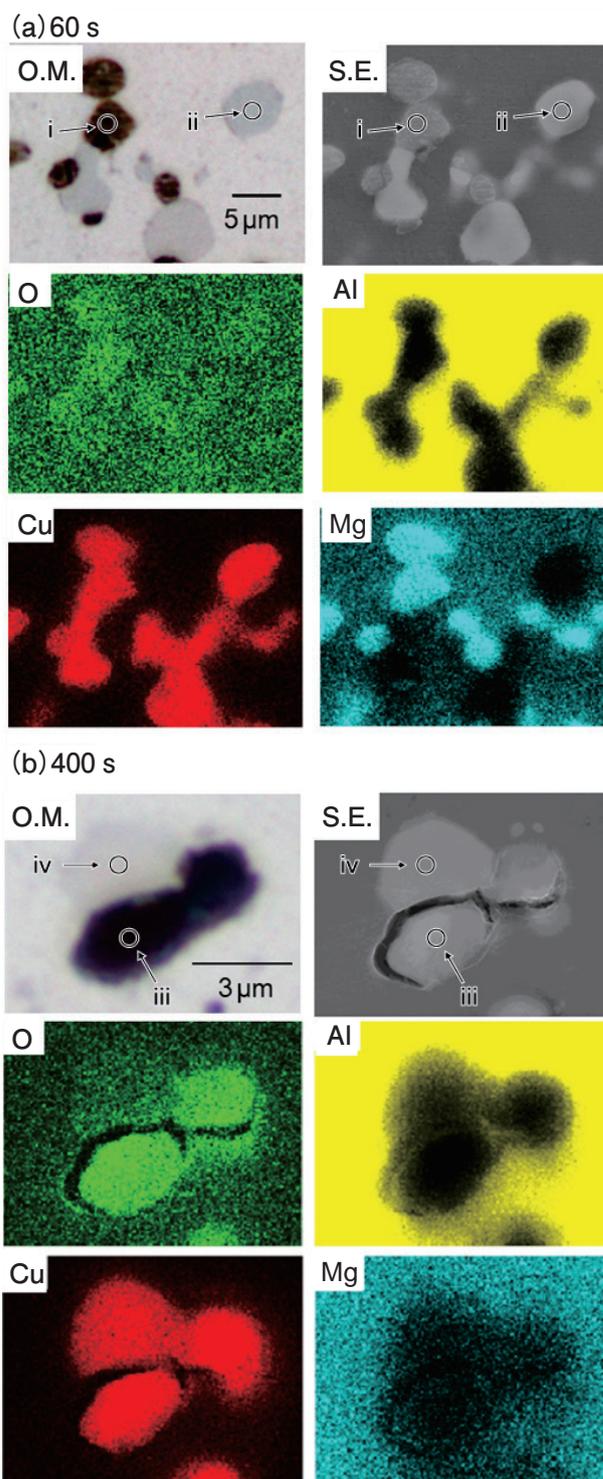


Fig. 7 Optical micrographs and SEM images and corresponding EDS maps of surface of the Al-4.5Cu-1.5Mg alloy after the immersion test for (a) 60 s or (b) 400 s. Reproduced under terms of the CC-BY license from ref. 2).

Table 1 Relative concentrations (at%) at Point i - iv in Fig. 6.

Point	Al	Cu	Mg	Fe
i	55.9	25.3	18.8	<0.1
ii	67.3	31.4	1.2	0.1
iii	53.8	44.9	1.2	0.1
iv	70.8	28.3	0.8	0.1

#### 4. 粒界腐食の前駆現象である孔食の発生メカニズムと発生頻度の関係

これまでに解説した通り、今回用いた2種の合金は、中性塩化物環境において、金属間化合物を起点とした孔食が粒界腐食に進展する。粒界腐食の発生に限って耐食性を評価するとすれば、その優劣は①孔食発生頻度、②孔食発生起点と結晶粒界との近接頻度の二つが支配していると考えられる。後者に関しては、例えば、金属間化合物の数を減らして結晶粒界を大きくするなどすれば、Fig. 6 (d)-(f) のように孔食が発生しても粒界腐食に進展しない場合が増え、粒界腐食の発生箇所を減らしたり、粒界腐食の発生を遅らせたりできる可能性がある。前者に関しては、起点となる金属間化合物の数を減らすことに加えて、起点になりやすい種類の金属間化合物を減らす方法も考えられる。Al-Cu系合金で孔食の前駆現象として生じた金属間化合物の局所的な溶解現象は、ある特定の金属間化合物で生じ、すべての金属間化合物で生じるわけではない。一方で、Al-Cu-Mg合金の場合はほとんどすべての $Al_2CuMg$ 金属間化合物が脱合金化し、孔食や粒界腐食の起点になりうる溝を生成させる。このように、両合金で孔食発生のメカニズムが異なるため、孔食発生頻度も異なる。

Fig. 8は、Al-4.5Cu合金とAl-4.5Cu-1.5Mg合金の孔食発生起点となった金属間化合物の割合である。これは、それぞれその場観察を9回ずつ行い、腐食生成物を伴う孔食の発生起点(気泡発生箇所)の割合を集計したものである。Al-4.5Cu合金の場合、ほとんどが母相ではなく $Al_2Cu$ 粒子を起点に発生している。腐食発生箇所に明瞭な金属間化合物粒子が見受けられなかった

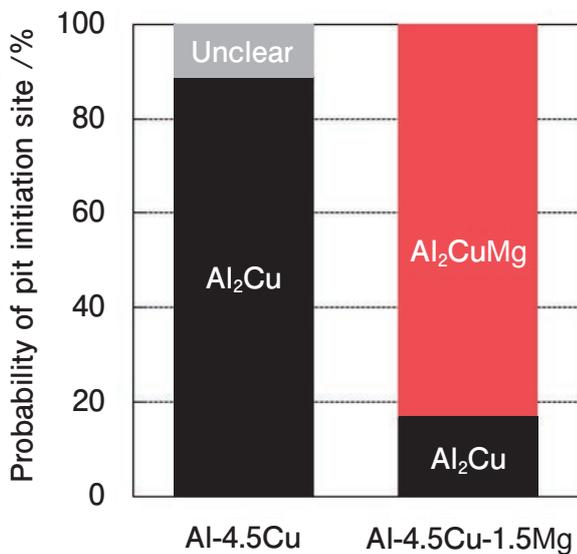


Fig. 8 Difference of probability of pitting initiation site between Al-4.5Cu to Al-4.5Cu-1.5Mg.

場合が一回だけあったが、光学顕微鏡の分解能ではとらえきれないほど小さな粒子であった可能性が高い。また、このサンプルに存在する $Cu_2FeAl_7$ も腐食の起点になる可能性があるが、 $Al_2Cu$ と比較して小さく、存在量もごくわずかであったため、妥当性の高い解析をすることが困難であった。Al-4.5Cu-1.5Mg合金の場合、発生した孔食のうち80%以上が $Al_2CuMg$ を起点として生じたことが分かっている。

Fig. 9は、気泡の発生箇所数と、浸漬開始から気泡発生までの時間に及ぼす水溶液との接触面積の影響である。水溶液との接触面積を小さくすることは、水溶液と接触する金属間化合物粒子の数を減らすことと同義である。気泡発生箇所数(a)に関して、Al-4.5Cu-1.5Mg合金の場合は面積が約10倍になると気泡発生箇所

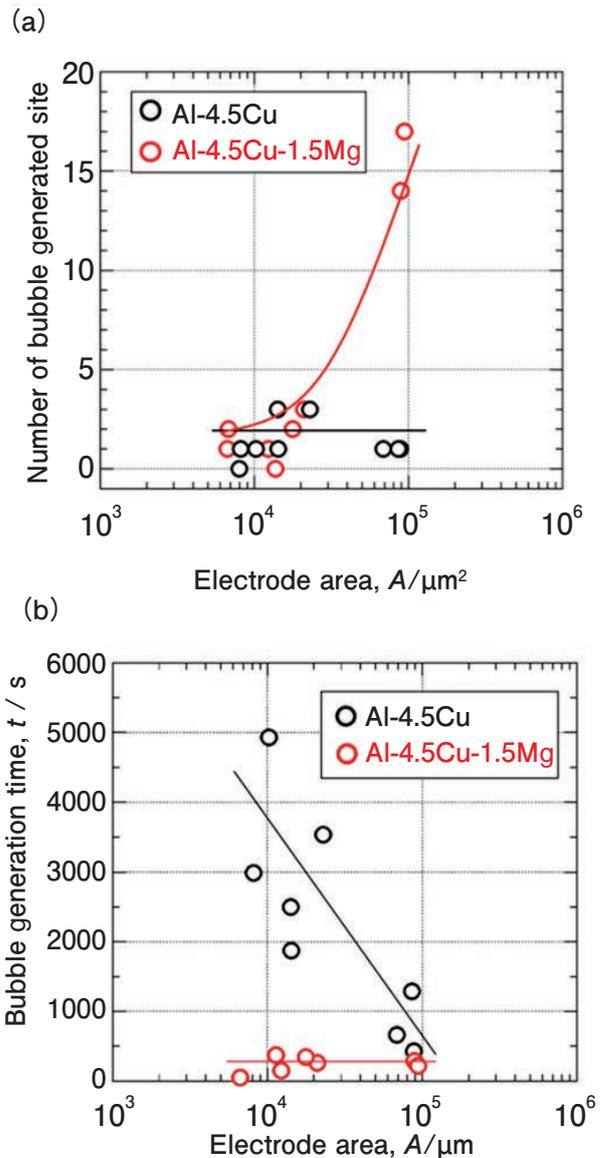


Fig. 9 (a) Relationship between number of bubbles generated site to Electrode area. (b) Relationship between pitting initiation time to Electrode area.

所数も約10倍になる一方で、Al-4.5Cu合金の場合は気泡の発生箇所数はほとんど増加しない。浸漬開始から気泡の発生までに要した時間 (b) に関して、Al-4.5Cu-1.5Mg合金の場合は電極面積が小さくなくても気泡の発生が生じるまでの時間が短いままである一方で、Al-4.5Cu合金の場合は電極面積を小さくすると気泡発生までに要する時間が増加する。中性環境において、Al<sub>2</sub>CuはAl<sub>2</sub>CuMgよりも溶解し始めにくく、孔食の起点になりにくいことがよくわかる。

## 5. 終わりに

本稿では2000系合金の粒界腐食の前駆現象として孔食が生じる必要があり、さらにその孔食発生の前駆現象として金属間化合物の溶解が生じること、またその金属間化合物の溶解挙動が組成によって変化することを解説した。孔食や粒界腐食の起点となる金属間化合物の種類が異なれば、孔食発生までの前駆現象が異なり、孔食発生の容易さが変化することを述べた。

現在、アルミニウム合金の耐食性を評価する加速試験法として、酢酸や塩酸等の酸性の水溶液を用いる方法が一般的になっている。製品寿命の相対評価を目的

に、腐食の成長を加速させるために有効な手法である。一方で、本解説の内容から分かるように、中性環境で生じる腐食の発生過程は、中性の溶液と接触している金属間化合物の溶解特性と密接に関わっている場合が多い。そのため、局部腐食の発生数や発生頻度を酸性溶液中での試験で正しく見積もることは難しく、加速試験結果の解釈には留意が必要であると思われる。

## 参考文献

- 1) 例えば, Hiroshi Kakinuma, Izumi Muto, Yoshiyuki Oya, Takahiro Momii, Yu Sugawara and Nobuyoshi Hara: J. Electrochem. Soc., **168** (2021), 021504.
- 2) Hiroki Yoshida, Masashi Nishimoto, Izumi Muto, Mai Takaya, Yoshihiko Kyo, Tadashi Minoda, and Yu Sugawara: J. Electrochem. Soc., **170** (2023), 111501.
- 3) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara: J. Electrochem. Soc., **159** (2012), C341.



吉田 大輝 (Hiroki Yoshida)

(株)UACJ マーケティング・技術本部  
R&D センター 板・鍛製品開発部