

亜鉛合金の粒間腐蝕の研究

和田 次郎, 笹川 雅信

Study on Intergranular Corrosion of Zinc Alloys

Jiro WADA and Masanobu SASAGAWA

ABSTRACT: Intergranular corrosion of metals and alloys has been extensively investigated and one of the current conclusions is the effect of the grain boundary as a function of the orientation of adjacent grains. However, it is believed that impurities may be the most fatal factor in zinc alloys. The authors investigated, therefore, on the various effects of intergranular corrosion of zinc alloys.

The results obtained are as follows: (1) intergranular corrosion of zinc alloys may be one of electrochemical corrosion; (2) the monotectoid transformation of Zn-Al binary alloys may not be essential for their intergranular corrosion, because the corrosion exists in Zn-Mg binary alloys having no monotectoid transformation; (3) therefore, zinc alloys may be intergranularly corroded by having a different phase, and the intergranular corrosion may be promoted by impurities such as cadmium, lead and tin, which are more noble in electrode potential than the matrix, and which may bring forth various defects in crystals on account of their low melting points.

(Received October 1, 1952)

1. 緒 言

合金の粒間腐蝕なる現象は夫々の合金について異つた名称で呼ばれている。例えば真鍮に於ける時期割れ、或は高力アルミニウム合金に於ける応力腐蝕、更には Zamak 合金の撰択腐蝕等である。これら異つた名で呼ばれているも、その内容は腐蝕媒質が結晶粒界或は結晶内部の或る面に沿つて侵入し、しばしば外部には余り現われないで、広い範囲に亘つて材料を破壊するもので、化学的に侵す物質による材料の破壊の色々な形の中で、最も恐ろしいものである。

ところで外部より連続的に腐蝕される通常の腐蝕過程に対して、ここではこれら一連の内部的に進行する腐蝕を一応粒間腐蝕と呼ぶことにする。この粒間腐蝕なる現象は 18Cr-8Ni の不銹鋼の場合の如くクロム炭化物の生成による炭化物周辺のクロム濃度の低下と、これに基因する局部電池の形成で説明される如く⁽¹⁾、一般に相変化によ

る析出物の存在による場合が多いようである。これに対して真鍮の場合には単一な相であるに拘らず、強加工を受けたときには時期割れを生ずる。このとき低温焼鈍を行えば時期割れを防止出来ることは既に明にされている事実である。後者の場合の原因については不明の点が少くない。最近結晶粒界の自由エネルギーの差より、一般に無秩序に分布している多結晶体では、撰択方位をもつ多結晶体よりも時期割れを生じ易いことが明にされた⁽²⁾⁽³⁾。即ち結晶粒相互のエネルギー差が腐蝕の進行に重大な役割を演ずることが示された訳である。

この時効過程に於ける析出物の問題と結晶粒の無秩序状態の強加工による結晶粒界のエネルギー差との問題とは決して別個のものではなく、例えば高力アルミニウム合金の場合の如く両者の問題を考えなければならない。唯その合金の履歴によつて、どちらの要素が大なる効果を示すかを考究

する必要がある。

吾々は Zamak 系合金の研究の進行と共に Al を含む亜鉛合金に於ける粒間腐蝕の機構を明にする必要を痛感し、色々と実験を進めて来た。そこで先ずこの系統の合金より研究を行うこととした。

2. Zn-Al 系合金の粒間腐蝕についての従来の研究

Al を含む Zn 合金では湿気のある大気中に放置すれば粒間腐蝕を起す。この現象は湿気が結晶粒界に沿って侵入し結晶の結合を弛め、合金の膨脹を来たすものである。この場合に Pb, Sn, Cd 等が多量に合金中に存在すれば粒間腐蝕は短時間に進行する。これについて従来考えられていた説によれば次の如くである。それは上述の Pb, Sn, Cd 等の不純物が凝固時に結晶の粒界に析出し、容積の大きい酸化亜鉛の生成を促し、膨脹の原因になる。この酸化亜鉛の層は腐蝕媒質である酸素や水分の透過に便であるので、腐蝕は次々と進み結晶粒間の結合を弱めるというのである。この如く考えれば、Al を含まぬ Pb, Cd 等の不純物の多い蒸溜亜鉛単独の場合でも粒間腐蝕が起つてよい筈であるが実際には起らない。

一方 Al のみを含み不純物を含まぬ場合についてはどうであろうか。これについて著者は再蒸溜による極めて純度の高い Zn 地金を用いて実験したが粒間腐蝕の進行を認めた⁽⁴⁾。然し上述の地金の不純物の中、殊に Pb を 0% にすることは困難であるが、上述の研究に用いたのは 0.0005% 程度で、殆んど問題にならない。

結局現在迄に指摘し得る点は次の如きものである。

(1) 粒間腐蝕の原因は湿気が本質的な影響を及ぼし、温度は加速するだけである。

(2) 粒間腐蝕は結晶粒界で始まり、表面より内部に進行する。

(3) 腐蝕されるのは α 相であり、 β 相は侵されない。

(4) 偏析変態による容積変化が急激なため、貯えられる内部応力が大きい。

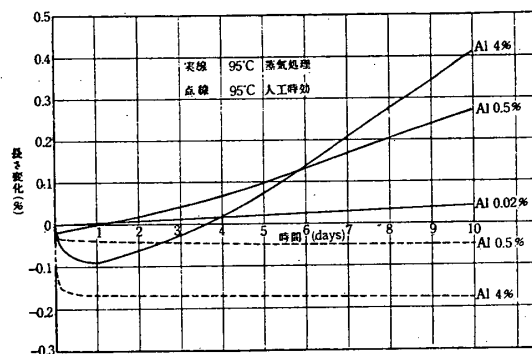
これらの諸点は主として E, Brauer and W. M. Peirce⁽⁵⁾ によつて指摘されたものであるが、Pb, Sn, Cd 等の存在する場合の腐蝕進行過程に

については充分な説明ではない。著者等は不純物 Pb, Sn, Cd と粒間腐蝕抑制剤たる Mg との定量的関係を明にした⁽⁶⁾ が、この点についても一貫した研究を進める目的で実験を行った。

3. Zn-Al 系合金の粒間腐蝕

実験 I. Al 含有量の影響

Al 含有量一定で不純物 Pb の量が増加すれば粒間腐蝕は著しくなることは既に明白な事実である。此处では偏析変態の有無、析出の有無が粒間腐蝕に及ぼす影響を明にするため、Pb 含有量 0.0067% の four nine zinc を用いて、偏析変態を起す Al 4%, 偏析変態温度は通過せず、単に析出を生ずる Al 0.5%, 並に単相の Al 0.02% の合金を同一条件で熔解鑄造し 8 mm ϕ × 200 mm の丸棒に仕上げ、これにて 95°C の人工時効、並に蒸気処理を行い、その場合の長さ変化をマイクロメーターで正確に測定すると共に、破面並に顕微鏡組織を調べた。この実験により温度及び湿気の影響も同時に検討した。この場合の長さ変化の結果を第 1 図に示す。この実験により得られた結果を要約すれば次の如くである。



第 1 図 長さ変化に及ぼす Al 含有量の影響

(1) α 固溶体の単相の場合には粒間腐蝕は起らない。但し表面よりの酸化が大で、そのため稍膨脹した結果が得られたが、顕微鏡で観察した結果粒間腐蝕は認められなかつた。

(2) 偏析変態を起さぬ Al 0.5% の場合にも析出に基く収縮が認められる。この場合でも粒間腐蝕は可成り進行する。従つて腐蝕は偏析変態の存在に関係なく、唯 α 相の外に β 相を析出すること、換言せば二相の共存に基因すると考えられる。

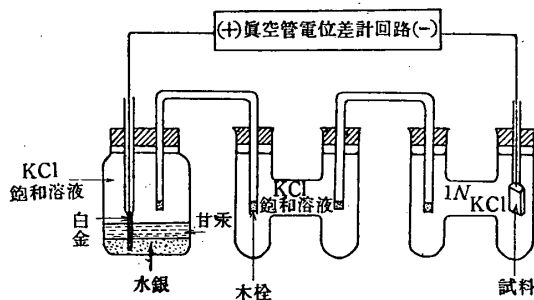
(3) 偏析変態を起す Al 4% の場合には偏析変態と以後の析出による収縮とがある。而して

Al 含有量の増加により β 相の存在は Al 0.5% の場合より多くなり、そのため粒間腐蝕も著しくなる。

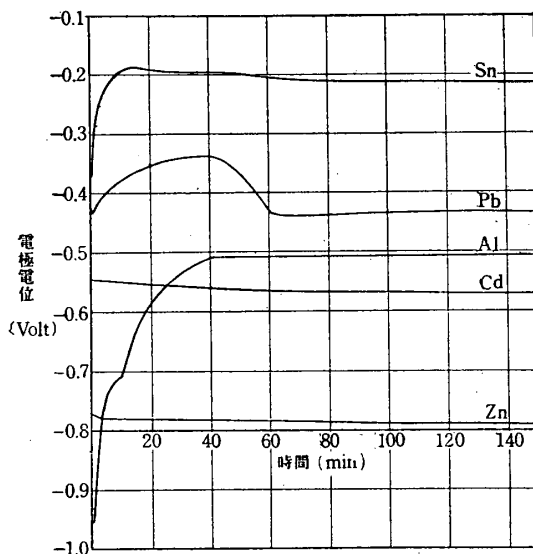
(4) 95°C の湿気のない空気中では粒間腐蝕は進行しない。従つて腐蝕に関係するのは水分である。

実験 II. 電極電位に及ぼす Al の影響

上述の four nine zinc を使用し、これに Al を添加した合金について、Al 含有量による電極電位の変化を真空管電位差計を用いて測定した。尚 Al 含有量は 2, 4, 10 及び 20% で夫々熔融点より 30°C 高温より常温の 15 mm ϕ の金型に鑄造し、これを 20 mm に切断し、更に半円形断面にし、液に触れる表面を平面とした。これ以外の部分はワックスで液に直接触れぬようにした。平面の部分は切断後酸化クロムで研磨し、更に清浄にして使用した。尚合金は予め 350°C で 40 時間加熱後徐冷し平衡状態にした。尚溶液としては 1 N の KCl を用い 24°C で測定したが、配線図を示せば第 2 図の如くである。

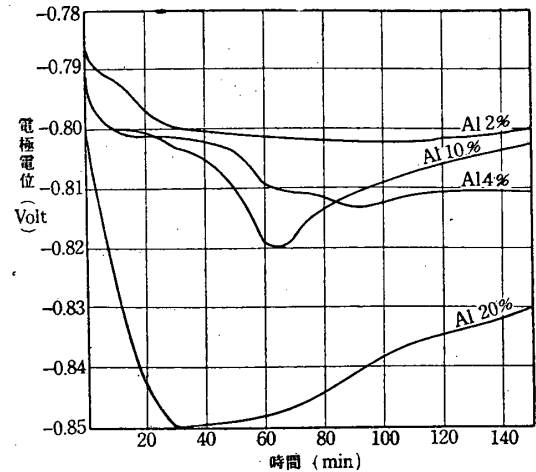


第 2 図 電極電位の測定装置



第 3 図 純金属の電極電位

又比較のため 1 N の KCl に対する純金属の Al, Cd, Pb, Sn, Zn の電極電位も測定した。これを第 3 図に示す。一方合金の測定結果を第 4 図に示す。これらの実験結果を纏めれば次の如くなる。

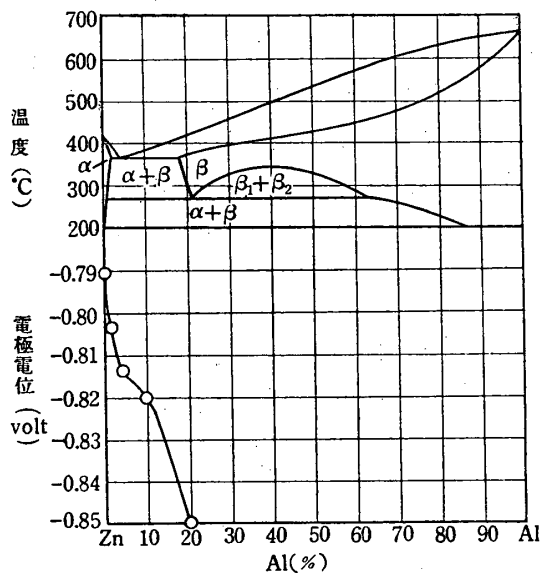


第 4 図 Zn-Al 合金の電極電位

(1) 金属の電極電位は表面の状態によるため、例えば Al ではこの絶対値は従来実測されているものより高い。然し此处では絶対値は余り意味がなく、寧ろ時間による金属表面の変化である。即ち Al では表面に緻密な酸化膜を生じるため電位は短時間に上昇し平衡値に達する。この傾向は Sn の場合にも認められる。Pb では一度形成された酸化膜が何らかの原因により除去されたような傾向を示すが、やはり短時間で平衡値に達する。一方 Cd, Zn は最初より電位は漸減する傾向をもち仲々一定値に達しない。このことは出来た膜の多孔質なことを意味すると共に又比較的除去され易いことも現している。

(2) 一方 Al を添加した Zn 合金では、どの場合も電位の最低値を経て、電位は上昇し仲々飽和値に達しないことが判る。即ち最低値は純 Zn の場合より低く、殊に Al 量の増加と共に低い値を示す。然しその後は表面に出た Al が不動態化するため電位は上昇する。今この電位の最低値と Al 量との関係を示せば第 5 図の如くである。

(3) 以上の電極電位の測定結果より合金中に Zn と Al とが異つた相で存在する場合には、例えば蒸気の如き電気化学的腐蝕を起させる媒質の存在に於て先ず電位の低い β 相が腐蝕されるも直に緻密な酸化膜を形成し以後の進行を阻止する。



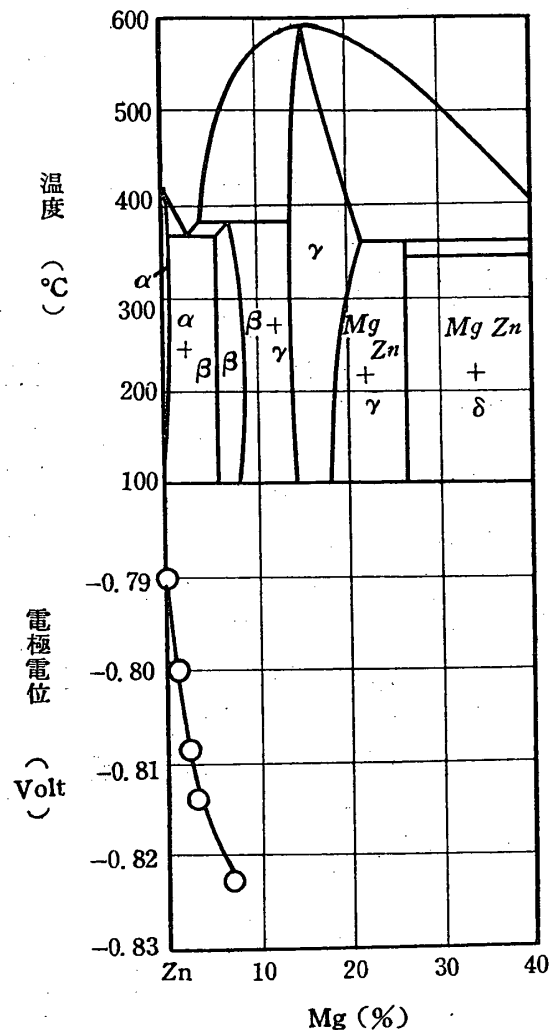
第5図 Zn-Al 合金の状態図と電極電位

その状態になれば逆に電位の低い α 相が腐蝕されることになり、この α 相の膜は多孔質のため（電極電位の測定結果より）阻止されることなく α 相が侵されることになる。この場合に α 相より電極電位の高い Sn, Pb, Cd の存在は一層 α 相の腐蝕を促進することになる。このことは Sn, Pb, Cd が Zamak 合金の粒間腐蝕を加速する事実をよく説明している。殊に Cd より Sn, Pb が粒間腐蝕に対し著しい悪影響を及ぼすことは⁽⁶⁾ この電極電位からも一応説明される。

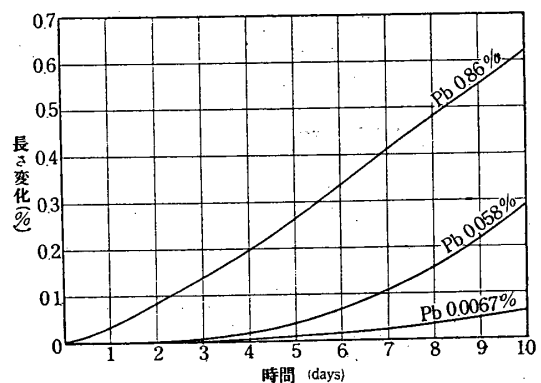
4. Zn-Mg 系合金の粒間腐蝕

実験 I. Mg 並に Pb 含有量の影響

Zn-Al 系合金に於て粒間腐蝕の起ることは既知のことであるが、Al と同様電極電位の低い Mg を含む Zn 合金についても存在するや否やを明らかにするため次の実験を行つた。Zn-Mg 系合金の状態図は第6図の如く Zn 側では α と β の二相よりなり、Zn-Al 系合金の如く偏析変態はない。この状態図より共晶温度 364°C での最大 Mg 溶解度の Mg 0.1%、これより多い Mg 0.3%、並に少い 0.05, 0.01 及び 0.005% の Mg 量を添加した。一方 Pb は Pb 0.0067% の four nine zinc, 0.058% 及び 0.86% の三種類を選んだ。これらの組合せによる合金試料につき Zn-Al 系合金の場合と同様に 8mm ϕ の丸棒について蒸気処理による長さ変化並に顕微鏡組織を観測した。今 Mg 0.3% で Pb 量の異なる場合の長さ変化を第7図に。又 Pb 0.86% で Mg 量の異なる場合の長さ変化を第8図



第6図 Zn-Mg 合金の状態図と電極電位

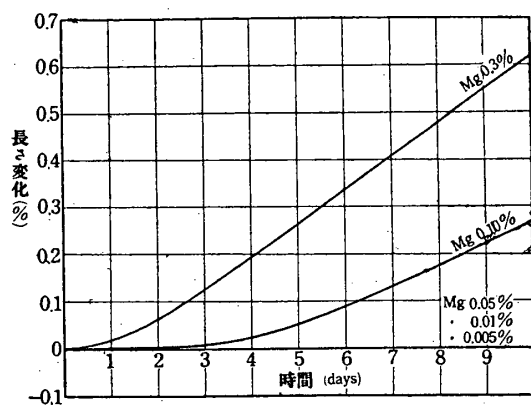


第7図 Zn-0.3% Mg 合金の長さ変化に及ぼす Pb 含有量の影響

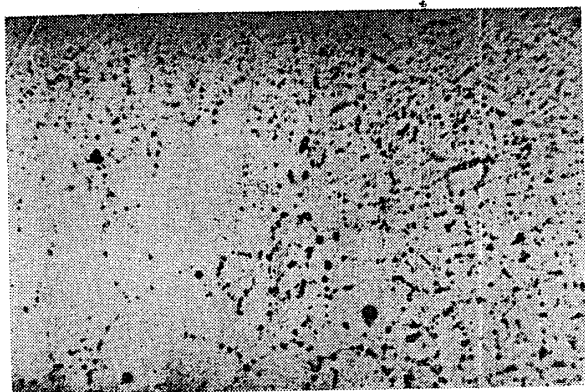
に示す。又この場合の蒸気処理前後の顕微鏡組織の一例を第9, 10図に示す。これらの実験により次のことが明になった。

(1) Pb を 0.86% も含有する場合には Mg 0.1% 以上で粒間腐蝕が起る。然しこれより少い Mg 量では起らない。

(2) Mg 0.3% 含有する場合には Pb 0.0067%



第 8 図 Zn-Mg合金の長さ変化に及ぼす Mg 含有量の影響



第 9 図 Pb 0.86%, Mg 0.094%, Zn 残の試料の顕微鏡組織, 黒い斑点が Pb である



第 10 図 同上の試料を 95°C で 12 日蒸気処理した後の顕微鏡組織, 黒い線が粒間腐蝕を受けた個所である

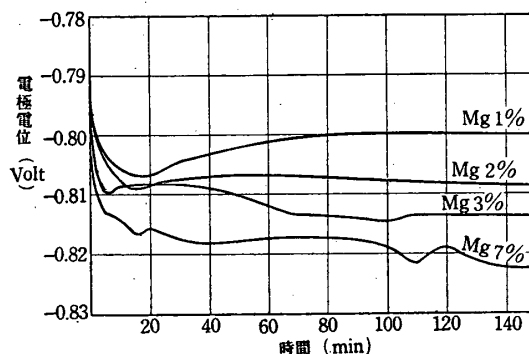
でも試料の外周部の一部に粒間腐蝕を生じた。即ち Mg 量が増加すれば少量の Pb でも粒間腐蝕を生ずる。

(3) 偏析変態のない Zn-Mg 系合金でも α と β との二相を生ずれば粒間腐蝕を起す。而してこの現象は Pb の含有量の増加と共に著しくなるし、又 β 相の増加 (Mg 含有量の増加) と共に甚しくなる。

(4) ミクロ組織よりこの粒間腐蝕は Pb の存在する位置に沿って進行しているものと考えられる。

実験 II. 電極電位に及ぼす Mg の影響

前述の Zn-Al 系合金の場合と同様に four nine zinc を使用し、これに Mg を 1, 2, 3 及び 7% 添加した試料について真空管電位差計を用いて測定した。試料の大きさ、研磨、清浄方法等 Zn-Al 系合金のときと同様である。尚溶液としては 1N の KCl を用いた。この場合の測定結果を第 11 図に示す。



第 11 図 Zn-Mg 合金の電極電位

この Zn-Mg 系合金では Mg 含有量によつて多少異つた電位—時間曲線を示す。即ち Mg 1% では最低値があるが、Mg 2% 以上では電位は急に減少した後も漸減する。これは共晶の影響と考えられる。Mg の場合には Al のときの如く不動態化はなく金属表面が絶えず KCl 溶液に接触していることになる。従つてこの場合に腐蝕により侵される相は α と β の両者と考えられる。尚飽和値に近い値で Mg 量と電極電位の関係を示したのが第 6 図 (下) である。

以上の実験事実より Zn-Mg 系合金の粒間腐蝕の原因は電位の低い β 相の析出と共存する Pb の存在によるものと考えられる。勿論 β 相の析出に伴う結晶内の格子の不連続性、Pb の存在する周囲の格子の異常性等の問題があるが、これは β 相と Pb とを考える場合に同時に含まれる問題である。

又ミクロ組織より判る如く粒間腐蝕は結晶粒界のみでなく、Pb の比較的連続して存在している部分で進行する。このことは粒間腐蝕という言葉では不充分であることを示している。

5. 考 察

以上の実験により Zn 合金に生ずる粒間腐蝕はその含有合金元素の量と不純物の量とが重大な影響を持つことが明になった。即ち前者は単相であるか、異相として析出するかに限界があり、後者は Pb, Sn, Cd 等の如く電極電位が Zn に比較して高いこと、且つその状態図より共晶として最後に低温度で凝固するものである。

而して此の見地より考えれば腐蝕は電気化学的のものと言え（乾燥した空気中では粒間腐蝕は起らず、湿気のある雰囲気にて著しい事実が証明している）。その場合に腐蝕されるのは E. Brauer 及び W. M. Peirce⁽⁵⁾ の如く α 相で β 相は全然侵されないと考えるのは不適當で、最初は β 相の極く薄い表面が侵されるが直に不働態化し、以後 α 相が腐蝕されると考えるべきである。又電気化学的腐蝕と考える場合に Pb の周囲に β 相が存在する可能性の多いことを明にしておく必要がある。これについては次の如く考えられる。例えば Al 4.1% の合金は凝固点では殆んど α 固溶体と β 固溶体の共晶よりなっている。この共晶温度では Pb は融体であり、Pb は 318°C で共晶 (Zn 0.5%) として凝固する。従つて少量の Pb を含む合金では 380°C の Zn-Al の共晶温度と 318°C の間は融体で存在することになる。（圧力の関係はガスの問題もあり詳細に論じられないので一応考えないことにする）。この Pb が凝固する場合には周囲は固体であり、318°C で Pb が融体のときの容積より固体の容積に変化することになる。即ち Pb の凝固時の収縮は 9×10^{-3} 程度なので、それだけ固体の間に空隙を生じることになる。他方合金全體としては収縮するので Pb の周囲の局部に於ては周囲の格子より圧迫されることになる。換言せば空隙はそれだけ狭ばめられることになる。この合金の平均線膨脹係数を 2.7×10^{-5} とすれば、Pb が 0.005% (重量パーセント) 以上では微細な間隙がこの場合に生ずる可能性がある。Pb の凝固後の平均線膨脹係数は 2.9×10^{-5} であるので、318°C 以下ではこの間隙は多少狭ばめられる。又結晶の方向により熱膨脹は異なるので、この点 Pb の周囲の結晶の方位が問題になる。而してこの合金は 272°C で偏析変態を起す。この変態により Al 含有量の高い β 相を分離するが、これ

は母体の α 相の六方軸の収縮と六方格子底面の a 軸の膨脹をもたらす。一方 Zn の鑄造聚合組織は六方軸が冷却面に平行になるように位置する。従つて丸棒に鑄造した試料では変態による収縮が起ることになる。析出の場合も同様である。この場合 Al 含有量の高い β 相がどの面に析出するかは研究中であるが、底面に出る可能性が計算によればある。又 Pb の析出についても研究中であるが、もし六方格子の底面に出るとすれば、Pb, α 相, β 相が同位置に存在することになる。殊に Pb の周囲に空隙のあることは一層 β 相のその位置への析出を容易にするものと考えられる。

次にこの空隙は蒸気の如き湿気を通過し易いものであり、又 α 相の腐蝕による被膜も吸湿性で湿気を通し易く、腐蝕を促進する原因になる。又 α 相の腐蝕による膨脹のため、その周囲にある種の変化を与えることも想像される。

又 E. Brauer 及び W. M. Peirce⁽⁶⁾ が指摘した β 分解による内部応力の増加はその容積変化のため周囲に或る種の変形を与えそれが湿気の通過に寄与するかも知れないが、Brauer 及び Peirce の考えた如く応力そのものとの考え或はこの β 分解による結晶粒界にミクロ的な微細なヒビを生ずるとの考えには疑点がある。即ち前者については β 分解を終了させ更に焼鈍により応力を除去した状態でも粒間腐蝕を起す事実があり、又後者についてはミクロ的ヒビにしろ β 分解時に結晶粒界に生じるとせば、notch effect のため可成り機械的性質が低下する筈であるが、その如き事実の認められないことより、 β 分解による内部応力の増加と直接結び付けることは困難である。

その他鑄物に生ずる気泡、巣等はやはり湿気の通過を容易ならしめ、又鑄造歪、加工歪等も電極電位の異なる部分を結晶内に生ずるため、何れも腐蝕を加速する原因となる。

6. 結 語

Zamak 系合金の粒間腐蝕の生ずる原因を探究するため、Zn-Al 系及び Zn-Mg 系合金の粒間腐蝕について研究を進め、次のことを明にした。

(1) 粒間腐蝕なる言葉は必ずしも適當していない。これは Pb が必ずしも粒界のみに存在しないからであり、この Pb の存在位置に於て腐蝕は

進行するからである。

(2) 湿気のない場合には粒間腐蝕は起らない。それ故この腐蝕は電気化学的のものである。

(3) Zn-Mg 系合金の如く偏析変態がなくとも異相を析出することにより, Pb の存在に於て粒間腐蝕を起す。

(4) 即ち Zn 合金の粒間腐蝕は一相のみでなく或る限界量以上の合金元素により異相を析出することに原因する。而してその場合 Pb, Sn, Cd の如く電極電位が Zn より高く, 且つ低熔融点金属である場合には腐蝕を著しく加速せしめる。即ちそれら低熔融点金属によるミクロ的欠陥が異相の析出並に湿気の通過を容易ならしめるものと考えられる。この場合結晶方位の差が勿論問題にな

るが, 寧ろ腐蝕の開始に影響し, その程度は不純物の量が最も著しく, 次で合金元素の添加量による析出物の大きさ, 分布等によるものと考えられる。

文 献

- (1) P. Schafmeister: *Arch. Eisenhüttenwes.*, 10 (1937), 405.
- (2) P. Laccmbe and L. Beaujard: *J. Inst. Metals*, 74 (1947), 1.
- (3) W. D. Robertson: *J. Metals*, 2 (1950), 790.
- (4) 和田, 笹川: 理工研報告, 6 (1952), 225.
- (5) E. Brauer and W. M. Peirce: *A. I. M. E.*, 68 (1923), 796.
- (6) 和田, 笹川: 理工研報告, 3 (1949), 280; 5 (1951), 87; 日本金属学会分科会報告, 第 IX 輯 (1952)

(1952 年 10 月 1 日受理)