



# アルミニウムの腐食試験法\*

大谷 良行\*\*

## Corrosion Tests for Aluminum\*

Yoshiyuki Oya\*\*

### 1. はじめに

腐食試験の目的は、実用的な耐食材料の選定・開発および品質管理・検査あるいは基礎的な腐食機構の解明に分けられる。通常、実際の使用環境の再現は困難なため、実験室的に模擬した加速（促進）試験が行われることが多い。しかし、一般的に試験を加速するほど実際の環境の現象と乖離するため、試験条件の設定には十分な検討が必要である。腐食試験方法全般に関しては、便覧等<sup>1)~7)</sup>において詳細に解説されているので参考にされたい。本報では、主にアルミニウムおよびアルミニウム合金に関する各種腐食試験法とその特徴を示す。

### 2. 腐食試験の各種規格

腐食反応には多くの材料因子および環境因子が関与する。そのため、ある試験に対してその目的に即した再現性のある結果を得るためには、その手引き書が必要であることから、種々の腐食試験が規格化されている。腐食試験法規格を規定団体別に分類すると、国際的な統一規格にはISO (International Organization for Standardization) がある。また、NACE (National Association of Corrosion Engineers) 等の学会等による規格もある。各国規格には、JIS (日本)、ASTM (アメリカ)、BS (イギリス) および DIN (ドイツ) 等がある。

### 3. 腐食試験の種類

腐食試験を試験方法（場所）によって大別すると、実地（暴露）試験と実験室（室内）試験の2つに分けられ

る。実地試験は大気暴露試験、水中暴露試験および実際に材料が使用されるプラント等での暴露試験等に、実験室試験は、浸漬試験、噴霧試験、恒温恒湿試験、以上を組合せたサイクル試験、腐食環境で応力を負荷した応力腐食試験、および電気化学的試験等に分けられる。

### 4. 暴露試験

暴露試験の各種規格を **Table 1** に示す。大気暴露試験は実験室試験に比べ、促進性に劣るが、自然環境における耐食性を比較的正確に評価することができる<sup>8)</sup>。アルミニウムおよびアルミニウム合金の大気暴露試験方法はJIS H 0521に示されている。腐食状況は暴露場の地理的および気象的環境によって大きな影響を受けるため、試験期間中の環境の変化を充分把握しておかなければならない。環境因子の測定項目として、気温、相対湿度、絶対湿度、降水量、降水のpH、降水中の成分（硫酸イオン、塩化物イオン）、ぬれ時間、硫酸化物量、海塩粒子量、日射量の月および年ごとの平均値の記録が推奨されている。

河川や海に暴露する水中暴露試験では、大気暴露と同様に試験場所の水の特性および気象環境に大きく影響される。液温、流速、pH、比伝導度、イオン、溶存酸素、付着生物の種類等が影響因子になる。

**Table 1** Standards for exposure test.

Standard	Number	Title
JIS	H0521	Methods for weathering test of aluminum and aluminum alloys
JIS	Z2381	General requirements for atmospheric exposure test
ASTM	G50	Standard practice for conducting atmospheric corrosion tests on metals

\* 本稿の主要部分は、軽金属溶接, 59 (2021), 481-485 に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of Light Metal Welding, 59 (2021), 481-485.

\*\* (株) UACJ R&Dセンター 研究企画部, 博士 (工学)

Research Planning Department, Research & Development Division, UACJ Corporation, Ph. D. (Eng.)

## 5. 実験室試験

### 5.1 噴霧試験(サイクル試験)

噴霧試験(サイクル試験)の各種規格をTable 2に示す。塩水等の腐食液を試験片に噴霧する噴霧試験は、材料の耐食性の優劣を比較する試験として広く一般的に用いられている。塩水噴霧試験(SST(JIS Z 2371, JIS H 8502, ISO 9227, ASTM B 117))には5%NaClの中性液が用いられる。腐食性を増すために酢酸で酸性にした酸性塩水噴霧試験(ASST(JIS H 8502, ISO 9227, ASTM G 85-A1)), さらに塩化第二銅を添加してより腐食性を促進したCASS試験(JIS H 8681, JIS H 8502, ISO 9227, ASTM B 368)等が規格化されている。CASS試験では噴霧液中の銅イオンが試料表面に析出して強力なカソードになるため、塩水噴霧試験に比べて腐食性が数倍に促進される。CASS試験は本来、陽極酸化皮膜等表面処理材の耐食性評価法として規定されたものだが、腐食促進性が大きく短時間で評価できるため、一般のアルミニウム合金の促進腐食試験としても用いられている。また、腐食液として人工海水を採用して噴霧と湿潤とを交互に繰り返して、実際に近い腐食環境をつくり出すとともに腐食性をさらに増大させたSWAAT(Seawater Acidified Test(ASM G 85-A3))も規格化されている。

軽金属学会表面技術部会ではアルミニウム合金AA1100, AA3003およびAA5182を用いて各種促進腐食試験法を比較検討し、最大孔食深さおよび腐食減量から腐食性の大きい順に並べ、SWAAT>CASS>ASST≒交互浸漬>中性腐食試験(SST, CCT等)、と報告している<sup>9)</sup>。

Table 2 Standards for spray and cyclic corrosion test.

Standard	Number	Title
JIS	H8502	Methods of corrosion resistance test for metallic coatings
JIS	H8681	Test methods for corrosion resistance of anodic oxide coatings on aluminum and aluminum alloys — Part 1: Alkali resistance test, — Part 2: CASS test
JIS	Z2371	Methods of salt spray testing
ISO	9227	Corrosion tests in artificial atmospheres — Salt spray tests
ASTM	B117	Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus
ASTM	B368	Standard test method for copper-accelerated acetic acid-salt spray (fog) testing (CASS test)
ASTM	G85	Standard practice for modified salt spray (fog) testing
ASTM	G87	Standard practice for conducting moist SO <sub>2</sub> tests

### 5.2 浸漬試験

浸漬試験の各種規格をTable 3に示す。試験片を腐食液中に浸漬する浸漬試験は最も簡単な実験室試験である。浸漬試験は材料の耐食性の優劣を比較する場合、または液の腐食性の強弱を比較する場合に用いられる。浸漬試験に影響を及ぼす因子には、腐食液の成分、pH、温度、試験片の表面積に対する液量の比(比液量)、

Table 3 Standards for immersion test.

Standard	Number	Title
ASTM	G31	Standard guide for laboratory immersion corrosion testing of metals
ISO	11846	Corrosion of metals and alloys — Determination of resistance to intergranular corrosion of solution heat-treatable aluminum alloys
ASTM	G34	Standard test method for exfoliation corrosion susceptibility in 2XXX and 7XXX series aluminum alloys (EXCO test)
ASTM	G66	Standard test method for visual assessment of exfoliation corrosion susceptibility of 5XXX series aluminum alloys (ASSET test)
ASTM	G67	Standard test method for determining the susceptibility to intergranular corrosion of 5XXX series aluminum alloys by mass loss after exposure to nitric acid (NAMLT test)
ASTM	G112	Standard guide for conducting exfoliation corrosion tests in aluminum alloys
JIS	H8711	Test methods for stress corrosion cracking on aluminum alloys
ISO	7539	Corrosion of metals and alloys — Stress corrosion testing — Part 10: Reverse U-bend method
ISO	9591	Corrosion of aluminum alloys — Determination of resistance to stress corrosion cracking
ASTM	G30	Standard practice for making and using U-bend stress-corrosion test specimens
ASTM	G38	Standard practice for making and using C-ring stress-corrosion test specimens
ASTM	G39	Standard practice for preparation and use of Bent-beam stress-corrosion test specimens
ASTM	G44	Standard practice for exposure of metals and alloys by alternate immersion in neutral 3.5% sodium chloride solution
ASTM	G47	Standard test method for determining susceptibility to stress-corrosion cracking of 2XXX and 7XXX aluminum alloy products
ASTM	G49	Standard practice for preparation and use of direct tension stress-corrosion test specimens
ASTM	G58	Standard practice for preparation of stress-corrosion test specimens for weldments
ASTM	G64	Standard classification of resistance to stress-corrosion cracking of heat-treatable aluminum alloys

液の流動と通気の有無、液の更新頻度等がある。ISO 11846, ASTM G34, G66, G67, G112はアルミニウム合金の層状腐食および粒界腐食の感受性を簡便に評価する場合に用いられている。

応力腐食割れ (SCC) は、腐食環境中で応力を負荷して材料を保持した場合に、通常環境中よりもはるかに小さい応力で材料が割れる現象であり、応力、環境および材料の3つの主要因子に影響される。応力腐食割れ試験は応力の負荷方法により、定ひずみ法、定荷重法、定ひずみ速度法、破壊力学的な方法 (予き裂入り試験片) 等に分類される。定ひずみ法は一定のひずみを与えた試験片を試験液中に浸漬する方法であり、U字曲げ試験片、Cリング試験片等がある。定荷重法は試験片に一定の荷重を負荷する試験であり、単軸引張試験法が一般的である。アルミニウム合金のSCC試験規格には、JIS H 8711, ISO 7539-1 ~ 7, 9591, ASTM G30, G38, G39, G44, G47, G49, G58, G64等がある。JIS H 8711には連続浸漬法と交互浸漬法があり、試験液は3.5%NaClでpH6.5, 温度は30℃とし、交互浸漬法では試験液中浸漬10 minと試験雰囲気 (常温, 常湿) 中保持50 minを交互に繰り返す。詳細は解説<sup>10)~12)</sup>を参考にされたい。

## 6. 異種金属接触腐食 (ガルバニック腐食) 試験

異種金属接触腐食試験の各種規格をTable 4に示す。異種金属接触腐食は、腐食環境において、電位がより高い金属またはグラファイトなどの非金属導体が電位のより低い金属と電気接触をした場合、後者の腐食が加速される現象である。一般に、アルミニウムの異種金属接触腐食では、アルミニウムの「局部腐食」が促進される場合が多い。異種金属接触腐食は、(a) 2つの金属間の自然電位の差、(b) 2つの金属間の電気抵抗、(c) 電解質の導電率、(d) カソードとアノードの面積比、および (e) 2つの金属の分極特性により予測できるとされている。異種金属接触腐食は、ISO 7411, ASTM G71, G82, G104, G116に規格化されている。

## 7. 電気化学的試験

電気化学的試験の各種規格をTable 5に示す。金属の腐食現象は電気化学反応である。各種環境における腐食機構の解明および腐食挙動の推定に電気化学的試験が広く活用されている。

### 7.1 自然電位測定

試験溶液中における材料の自然電位 (腐食電位) は、供試材と照合電極を組み合わせて電池を形成させ、そこに発生する起電力を測定する。照合電極は水銀カロメル (甘こう) 電極、銀塩化銀電極などが市販されている。自然電位は原理的には難しいが、その測定は極めて簡単である。アルミニウムの腐食電位測定方法には、ASTM G69がある。

一般社団法人日本アルミニウム協会 耐食性評価試験委員会からアルミニウムおよびアルミニウム合金の耐食性を評価するために、孔食電位を自然電位として測定する自然電位測定方法が提案されている。ここでは、25℃の5%NaCl+1mL/L酢酸、攪拌ありにおいて、30~60 minの自然電位を1点/minで測定した平均値を用いることを推奨されている。ただし、攪拌機がない場合には、15 mL/L酢酸、液静止でも良い。n数を多くすればより孔食電位に近い自然電位が得られる<sup>13)</sup>。

### 7.2 分極曲線の測定

分極曲線測定では溶液中に材料を浸漬し、その時の電極電位と電流との関係を求め、腐食速度および孔食発生の可能性を推定する。分極測定に関する規格にはASTM G3, G5がある。

軽金属学会表面処理部会ではアルミニウムおよびアルミニウム合金の分極測定法に関して共同研究を実施

Table 4 Standards for galvanic corrosion test.

Standard	Number	Title
ISO	7441	Corrosion of metals and alloys — Determination of bimetallic corrosion in atmospheric exposure corrosion tests
ASTM	G71	Standard guide for conducting and evaluating galvanic corrosion tests in electrolytes
ASTM	G82	Standard guide for development and use of a galvanic series for predicting galvanic corrosion performance
ASTM	G104	Standard test method for assessing galvanic corrosion caused by the atmosphere
ASTM	G116	Standard practice for conducting Wire-on-bolt test for atmospheric galvanic corrosion

Table 5 Standards for electrochemical measurement.

Standard	Number	Title
ASTM	G3	Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing
ASTM	G5	Standard reference test method for making potentiodynamic anodic polarization measurements
ASTM	G69	Standard test method for measurement of corrosion potentials of aluminum alloys



し、試料の前処理、測定装置、電位掃引速度、電解液、塩素イオン濃度等について検討を行い、各種実用材料の測定結果を報告している<sup>14)</sup>。アルミニウム合金では孔食が問題になることが多いため、各種材料の孔食電位を求めることは耐食性評価の基本となる。**Table 6**に軽金属学会で推奨されている分極測定試料の前処理条件を、また、**Table 7**にアノード分極測定条件を示す。試験液が3.5%NaClの中性の場合には分極測定のばらつきが大きくなりやすいが、塩化物イオン濃度の等しい2.67%AlCl<sub>3</sub>水溶液にすると液作製のままでpHが約3になり分極測定のばらつきが小さくなる。分極測定前に試験液中に不活性ガスを吹き込んで脱気(溶存酸素の除去)を行うと、アノード分極曲線から孔食電位が求めやすい。アルミニウム合金の孔食電位は試験液中の塩化物イオン濃度の増加とともに低下するが、同一塩化物イオン濃度でも合金成分により孔食電位が異なり、銅やマンガンは孔食電位を上昇、亜鉛は低下させる。また、同一合金でも質別により添加元素の固溶・析出状態が変われば孔食電位も変化する。

### 7.3 アノード溶解試験

アノード分極測定の応用として、アノード分極曲線上の種々の位置で材料を強制的に定電位または定電流溶解させることにより、腐食形態が全面溶解型か局部溶解型か、さらに粒界腐食等の選択溶解が生じるか否かをある程度推定できる。例えば、アルミニウム合金を食塩水中で定電流電解する場合には、10～1000  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度のアノード電流を試験片に一定時間印加し、その後の表面観察および断面観察によって孔食型と粒界腐食型が判別できる。なお、これらの電気化学的方法はあくまで迅速評価法であるため、使用環境での耐食性は通常の腐食試験結果と比較しながら判断する必要がある。

## 8. 試験片の調整

### 8.1 形状と大きさ

試験片の大きさとしては、材料組織の影響を無視しうる程度に大きい方が望ましく、それによって腐食面に関する平均的な情報が得られる。試験片は板材を用いることが多いが、試験の目的に応じて、形、管、棒材等からも切り出して使用する。例えば、塩水噴霧試験JIS Z 2371では70×150×1 mmまたは60×80×1 mmの平板が推奨されている。腐食状況は試験片の形状によって影響を受ける場合があり、板材では表面と端面との違いに注意を要する。また、成形あるいは接合された最終

**Table 6** Pre-treatment for polarization curve measurement.

Process	Condition
Masking	1 cm × 1 cm with polyester tape + epoxy resin adhesive
Etching	5%NaOH, 60 °C, 30 s
Rinse	Deionized water
De-smutting	30%HNO <sub>3</sub> , RT, 60 s
Rinse	Deionized water
Immersion	Immersion in the solution without drying the surface

**Table 7** Anode polarization measurement conditions.

Item	Condition
Solution	2.67%AlCl <sub>3</sub>
pH	No adjustment (about pH 3)
Deairation	N <sub>2</sub> , Ar (100-200 mL/min, 60 min)
Sweep rate	20 mV/min

製品の腐食試験では、形状によっては試験液の溜まりやすい部分が発生するため試験片の設置方向にも注意を要する。なお、試験片の数は腐食試験結果のばらつき等を考えると複数個準備するのが望ましい。

### 8.2 前処理

試験片の表面状態が腐食試験結果に影響を与える場合があるため、試験の目的に応じて研磨、脱脂、洗浄等の前処理を行う。研磨にはエメリー紙等を、また、脱脂にはアルコール、アセトン等を用いることが多い。洗浄は酸あるいはアルカリ溶液中で行われ、アルカリ洗浄には水酸化ナトリウム溶液(5～20%、室温～60 °C、数分以内)が一般的である。アルカリ洗浄した場合は、アルカリ環境に不溶な合金添加元素によって生じたスマットを硝酸洗浄により除去する。洗浄後は十分に水洗し、直ちに乾燥させる。

### 8.3 試験後の処理

腐食試験後の試験片の表面に付着した腐食生成物は機械的方法、化学的方法で除去する。腐食生成物のみを厳密に溶解・除去することは難しいが、アルミニウム合金では**Table 8**に示す化学的方法が一般的に用いられている(JIS Z 2371, ISO 9227)。

## 9. 試験結果の評価

### 9.1 表面状況の観察

腐食試験の評価方法の各種規格を**Table 9**に示す。腐食試験後の試験片の表面観察により、腐食状況の概略を把握できる。観察方法には、肉眼、低倍率拡大鏡および顕微鏡(光学、SEM)が用いられる。評価法に関する規格は、ISO 11463, ASTM G1がある。

**Table 8** Chemical cleaning procedures for removal of corrosion products.

Item	Procedure A	Procedure B
Chemical products	50 ml of phosphoric acid (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , ρ = 1.69 g/ml) 20 g of chromium trioxide (CrO <sub>3</sub> ) Add the above chemicals to distilled water to make 1,000 ml	Nitric acid (HNO <sub>3</sub> , ρ = 1.42 g/ml)
Total time	5 to 10 min	1 to 5 min
Temperature	80 °C to boiling	20 to 25 °C
Remarks	Boil gently. If corrosion-product films remain, then follow with procedure B as for right.	To avoid reactions that may result in excessive removal of base metal, remove extraneous deposits and bulky corrosion products.

**Table 9** Standards for corrosion tests evaluation.

Standard	Number	Title
ISO	11463	Corrosion of metals and alloys — Guidelines for the evaluation of pitting corrosion
ASTM	G1	Standard practice for preparing, cleaning, and evaluation corrosion test specimens

## 9.2 質量変化の測定

腐食試験前後の試験片の質量変化の測定は全面腐食型の腐食状況の調査に対して有効である。腐食量の表示は一般的に全面腐食型を想定した平均的腐食速度が用いられ、単位時間における単位面積当たりの腐食量を示す場合と、単位時間における腐食深さを示す場合とがある。

## 9.3 断面状況の観察

アルミニウム合金の孔食および粒界腐食等の局部腐食状況の調査では、一般的に試験片を樹脂に埋め込んで研磨し、腐食部の断面を顕微鏡にて観察する。

## 9.4 孔食の測定

アルミニウム合金の孔食の程度はその数、大きさおよび深さで表すことが多く、実用的には孔食深さが最も重要である。孔食深さを正確に測定することは難しいが、顕微鏡による焦点深度法(健全部と腐食底部の焦点距離の差をダイヤルゲージ等にて表示する)が一般的に用いられる。最も一般的な表示法は最大孔食深さであるが、10個の最大深さの平均値で表す場合もある。なお、腐食形態が複雑な場合には、断面観察による腐食深さの測定と焦点深度法を併用することが望ましい。

## 9.5 機械的性質の変化の測定

腐食による機械的性質の劣化は構造材では重要な問題であり、粒界腐食等では引張強さや伸び等の機械的性質を腐食試験の前後で測定する。具体的方法としては、大きな試験片で腐食試験を行いそれから引張試験片を採取する場合と、成形済みの引張試験片について腐食試験を行う場合とがある。

## 10. おわりに

本報では規格化された腐食試験について解説した。実施する試験の選択には、各試験の特徴を踏まえ、試験目的との整合性を理解することが重要である。また各種試験規格は定期的に見直しが実施されるため、改定等に関する最新情報に注意する必要がある。

## 参考文献

- 1) 伊藤伍郎：アルミニウムハンドブック軽金属協会編，朝倉書店，(1963)，288.
- 2) 寺井士郎，田部善一，萩原理樹：住友軽金属技報，8 (1967)，174.
- 3) 当摩建：アルミニウム技術便覧，軽金属協会編，軽金属出版，(1985)，235.
- 4) 腐食防食協会編：防食技術便覧，日刊工業新聞社，(1986)，751.
- 5) 日本材料学会編：金属腐食の現地試験と評価，さんえい出版，(1990)，69.
- 6) 腐食防食協会編：コロージョンエンジニアリング，腐食防食協会，(1991)，217.
- 7) R. Baboian: Corrosion Tests and Standards Application and Interpretation, ASTM, (1995).
- 8) 一般社団法人 日本アルミニウム協会：アルミニウム合金板の耐候性 - 50年間の大気暴露試験結果 -，耐食性評価試験委員会，(2012).
- 9) 軽金属学会表面技術部会：軽金属学会第82回春期大会講演概要，(1992)，251.
- 10) 小島陽，高橋恒夫：軽金属，26 (1976)，473.
- 11) 大西忠一：軽金属，34 (1984)，132.
- 12) 柴田俊夫：アルミニウムの腐食・防食技術，軽金属学会，(1985).
- 13) 大谷良行，小山高弘，兒島洋一，岩尾祥平，小堀一博，南和彦，紺野晃弘，長澤大介，田尻彰，正路美房，石川龍男：アルミニウム，24 (2017)，15-23.
- 14) 軽金属学会表面処理部会編：Al及びAl合金の電気化学的分極測定，(1985).



大谷 良行 (Yoshiyuki Oya)  
(株)UACJ R&D センター 研究企画部  
博士 (工学)