

屋外構造物へのアルミニウムの適用における腐食と対策*

京 良彦**, 小山 高弘***

Corrosion and Protection for Aluminum Structures*

Yoshihiko Kyo** and Takahiro Koyama***

1. はじめに

アルミニウムは軽量で比強度が高く、耐食性や意匠性にも優れることから、身の回りの様々な製品はもちろんのこと、土木・建築^{1)~3)}、船舶^{4),5)}、車両⁶⁾、鉄道^{7),8)}、航空・宇宙機^{9),10)}といった大型構造物に至るまで、非常に幅広く用いられている。しかし、「軽くて・錆びない」アルミニウムとて腐食しないわけではなく、使用環境、構造、施工条件によっては腐食が問題となる場合があるため、特性や腐食挙動を理解した上で、適切に使用することが肝要である。本報ではアルミニウムの腐食の基礎に加え、アルミニウム構造物において重要な腐食現象とその対策について概説する。

2. 腐食の基礎

2.1 アルミニウムの表面

アルミニウムは耐食性が高い金属であるというイメージが日常生活においても浸透していると思われる。実際に、通常の大気腐食環境（いわゆる野ざらし状態）におけるアルミニウムの耐食性は非常に高く、日本各地で最長53年間実施された大気暴露試験^{11),12)}において、炭素鋼や亜鉛めっき鋼板は腐食によりほぼ消失したのに対し、各種アルミニウム合金の腐食深さは最大でも数百 μm 程度であり、機械的性質もほとんど変化しなかったことが示されている。

アルミニウムの高い耐食性は、表面に存在する酸化皮膜の保護作用によるものである。金属アルミニウム

そのものは非常に活性が高いために容易に酸化されるが、最表面は常にごく薄い緻密な酸化皮膜で覆われ、内部の金属アルミニウムの腐食を抑制する。仮に機械的な損傷で酸化皮膜が破壊され、素地の金属アルミニウムが露出した場合でも即座に再生する¹³⁾。アルミニウムの腐食は、表面の酸化皮膜が主に化学的な作用で破壊され、それが持続するときに生じると言え、具体的には塩化物イオンのようなハロゲン化物イオン、強酸・強アルカリの作用によって引き起こされる（機械的な摩耗が継続することで生じるフレッティング腐食と呼ばれる現象もあるが、本稿では取り扱わない）。塩化物イオンによる腐食では酸化皮膜が局所的に破壊され、孔食といった局部腐食を引き起こす。塩化物イオンによってアルミニウムの酸化皮膜が局所的に破壊され腐食に至るメカニズムは複雑であるが、現在も活発な研究が行われている^{14)~21)}。一方で、強酸や強アルカリ中ではアルミニウムの酸化皮膜は溶解するため、作用を受けた部位が全体的に溶解する均一腐食が生じる。鉄鋼やステンレス鋼はアルカリ環境中で安定的であるのに対して両性金属であるアルミニウムはアルカリ中で腐食する点で相違する。

一般的にアルミニウム構造物がさらされる環境は弱酸性～中性であり、海塩や融雪塩に由来する塩化物イオンにより、孔食が問題となる場合が多い。アルミニウムの腐食におよぼす塩化物イオンの影響は大きいですが、実環境においては他にも様々な因子が重畳し、塩化物イオン量のみで腐食挙動を予測することは一般的には難しい。

* 軽金属溶接, 62 (2024), 493-500 より転載

This paper has been published in Journal of Light Metal Welding, 62 (2024), 493-500.

** (株) UACJ マーケティング・技術本部 R&Dセンター 基盤研究部, 博士 (工学)

Fundamental Research Department, Research & Development Center, Marketing & Technology Division, UACJ Corporation, Dr. Eng.

*** (株) 古河 UACJ メモリーディスク

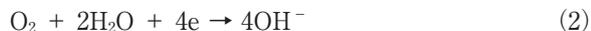
Furukawa UACJ Memory Disk Co., Ltd.

2.2 腐食の電気化学

腐食とは、化学的には金属がイオン化して溶出し、金属以外の状態に変化（酸化）していく現象である。前述した要因によって表面の酸化皮膜が局部的に破壊され、式(1)の反応で金属アルミニウム (Al) が溶解し、アルミニウムイオン (Al^{3+}) が生成する。



式(1)は0価のAlが電子(e)を3つ失い、3価の Al^{3+} になる酸化反応(アノード反応)である。このとき生じた Al^{3+} は、加水分解により水和酸化アルミニウムや水酸化アルミニウムとなり、腐食部の間口付近に沈殿する。これがアルミニウムの白錆(腐食生成物)である。アノード反応によって生成した電子は、対となる還元反応(カソード反応)が表面の別の場所で同時に生じることにより消費される(電気的中性条件から、生成した電子が金属中に蓄積することはない)。したがって、アノード反応の量とカソード反応の量は必ず釣り合っている。このとき生じるカソード反応は、環境やpHにより異なるが、一般的に中性水溶液環境中では、水中の溶存酸素(O_2)が電子を受け取って OH^- に還元されるもので、式(2)で表される。



なお酸性環境では水素イオンの還元反応、アルカリ環境や中性の酸素欠乏環境中では水の還元反応が溶存酸素の還元反応に量的に勝り、これらが主たるカソード反応となる。これらのアノード反応とカソード反応は、電子の授受を伴う化学反応であるため電気化学反応という。

式(1)、(2)の結果、溶液側には荷電粒子であるイオンが生成して電荷の偏りが生じ、これを打ち消すために溶液中のイオンが泳動する。全体としてFig. 1に示すように、金属側(電子伝導)と溶液側(イオン伝導)を循環するように腐食電流が流れる“局部電池”と呼ばれる仕組みで腐食が進行する。

アルミニウムの表面は、酸化皮膜で覆われていることでカソード反応が起きにくいという特徴があり、これもアルミニウムの高耐食性に寄与している。これは、アノード反応量とカソード反応量は釣り合う原則があるため、アルミニウム表面で生じるカソード反応量が制限されることで、アルミニウムの溶解反応であるアノード反応量も制限されるからである。そのため、カソード反応が促進される条件では、アルミニウムの腐

食量も増大することになる。特に塩化物イオン環境で発生する孔食はカソード反応律速型の腐食であり、後述する異種金属等により著しく促進される。

2.3 電位

腐食は電気化学反応であり電子の授受を伴う。そして、電子は電磁気力によって電位の低いところ(-側)から高いところ(+側)へ移動する。したがって、電位は電子が移動する方向、すなわち電気化学反応が進む向きと関わり、腐食現象を考察するうえで非常に重要なパラメータである。アルミニウム合金中に局部的に電位が低い部位が存在すると、アノードになりやすいため優先的に溶解する。反対に局部的に電位が高い部位は、カソードとして作用しやすい。前述の局部電池が生じる理由はこれである。より巨視的なスケールでは、後述する異種金属接触腐食も、アルミニウムと異種材との電位差によって電子の移動が駆動されるために生じる現象である。

電磁気学では真空無限遠を電位0Vの基準点とするが、電気化学における電位(電極電位という)は参照電極を基準点として用いる。参照電極は、ある一定の電位を保つように作製された電極で、参照電極との電位差として対象物の電位を測定・表示する。電位の実測は簡単で、任意の測定溶液中に参照電極と測定試料とを浸漬し、電圧計(エレクトロメータ)に接続することで、対象物とその溶液中において示す電位(自然電位、または腐食電位)を参照電極との電位差として測定することができる。

参照電極にはいくつかの種類があり、それぞれ異なった一定の電位を示す。したがって、電位データを比較する際には、どの参照電極に対する数値かを必ず確認する必要がある。同様に電位データを表示する際には用いた参照電極を明示する必要がある。参照電極の示す電位は既知のため、換算が可能である。代表的な参照電極としては、標準水素電極(Standard Hydrogen Electrode, SHE)、飽和カロメル電極(Saturated Calomel Electrode, SCE)、飽和銀-塩化銀電極(Silver-

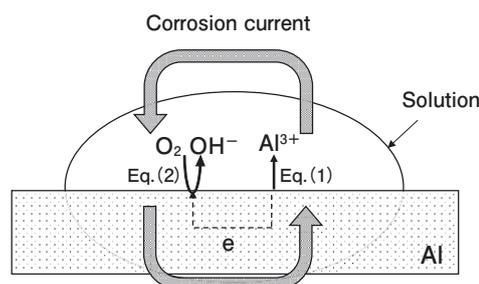


Fig. 1 Local cell model of corrosion.

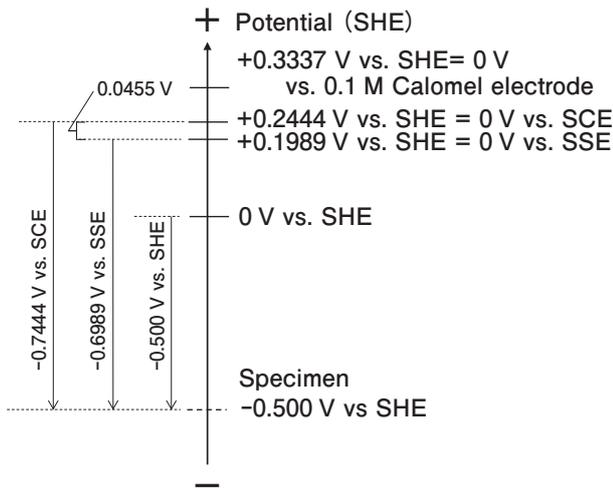


Fig. 2 Conversion between reference electrodes at 25 °C (drawn from literature data^{22), 23)}.

Silver chloride Electrode, SSE) などがある。標準水素電極 (SHE) は電気化学体系における 0 V を与えるもので、標準電極電位は SHE 基準で表示される。しかし、取り扱いが煩雑なため、一部の用途を除いてあまり使われることはない。カロメル電極 (SCE) は一昔前までは一般的に用いられており、ハンドブック等でも SCE 基準で表示されるデータは多い。しかし内部に水銀を使用しているため、近年ではあまり用いられなくなった。銀-塩化銀電極は、現在もっとも広く用いられている参照電極であり、市販品が容易に入手可能である。なお、銀-塩化銀電極のうち内部液が飽和塩化カリウム (KCl) の場合は飽和銀-塩化銀電極 (SSE) となるが、内部液の濃度が異なるものもあり示す電位は異なるため、確認が必要である。

ここで挙げた参照電極の示す電位は、25 °C においては SHE 基準に対して SSE が +0.1989 V vs. SHE, SCE が +0.2444 V vs. SHE であり^{22), 23)}、これらの関係を数直線上に表示すると Fig. 2 となる。仮に測定試料の電位が SHE に対して -0.500 V vs. SHE であったとすると、SSE を基準に測定・表示すると -0.6989 V vs. SSE となり、SCE を基準にすると -0.7444 V vs. SCE と換算できる。なお厳密には参照電極の電位には温度依存性^{22), 23)}があるため、測定時の温度が異なる場合は、影響度を事前に確認した方がよい。

3. アルミニウムの腐食挙動

3.1 合金元素と金属組織の影響

アルミニウムは純アルミニウムである 1000 系以外に、特性を改善するために種々の合金元素を添加したアルミニウム合金が用いられる。例えば、土木・建築分野の展

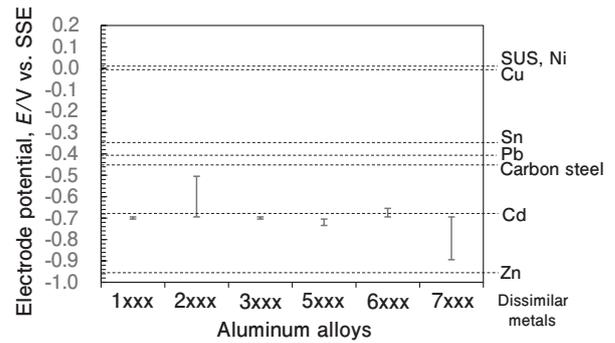


Fig. 3 Typical corrosion potentials of representative aluminum alloys and dissimilar metals (53 g/L NaCl + 3 g/L H₂O₂ at 25 °C, drawn from literature data²⁴⁾).

伸材では、1000 系のほか、3000 系 (Al-Mn 系)、5000 系 (Al-Mg 系)、6000 系 (Al-Mg-Si 系) の使用が一般的である。2000 系や 7000 系は高力系アルミニウム合金であり、軽量化が重視される輸送機材での使用が多いが、一般にこれらの耐食性は劣る傾向にあり、注意が必要である。5000 系合金は特に塩化物イオンが多い環境での一般耐食性に優れるが、高 Mg 系では調質によっては粒界腐食性や応力腐食割れ性が劣る場合がある。

アルミニウムに添加される合金元素は、その種類、添加量、製造条件に応じて母相中に固溶ないし第二相粒子として存在し、耐食性に大きな影響を与える。母相中に固溶した元素は合金の電位を変化させるが、その作用は元素により異なる。銅、マンガンは電位を上昇させ、亜鉛は低下させる。ケイ素は電位をやや上昇させ、マグネシウムは電位をやや低下させるが、影響は小さい。例えば、添加量約 4mass% の 2 元系合金を溶体化処理後に急冷した場合において、純アルミニウムに比べて銅は +140 mV 程度、マグネシウムは約 -30 mV 程度、電位を変化させる²⁴⁾。また、熱処理は添加元素の固溶析出状態を変化させるため、熱処理型合金の場合は調質の違いによる影響が大きい。Fig. 3 に、代表的な各種アルミニウム合金、およびその他の金属が示す電位の目安を示す²⁴⁾。純アルミニウム (1000 系) の 3.5% 食塩水中での電位は約 -0.7 V vs. SSE である。アルミニウム合金の電位は、添加される元素の種類と量、および熱処理条件によって大きく変化するため幅があるが、全体的には銅を含有する 2000 系合金の電位は高く、亜鉛を含有する 7000 系合金のそれは低い傾向にある。異種金属の影響については、4 章で述べる。

第二相粒子はその組成によって母相と電気化学的特性が異なることが多く、特に Cu 系や Fe 系の第二相粒子は母相より高い電位を示すことから²⁵⁾、アルミニウム表面でカソード反応が起こる部位となりやすい^{26), 27)}。このため、純アルミニウムでも不可避不純物として含まれる微量の鉄

はカソード反応が優先的に生じる部位として働き、銅や鉄の添加はアルミニウムの耐食性を低下させる。同じ理由により、環境中に銅イオンなどが存在すると、アルミニウム表面に析出してカソード反応を促進する作用があるため、耐食性に悪影響がある。これとは反対に、 Al_3Mg_2 のような第二相粒子は母相よりも電位が低いため、優先腐食を受けやすくなる。

このように、合金元素と金属組織はアルミニウムの耐食性に非常に大きな影響があるが、その端的な例として粒界腐食と応力腐食割れが挙げられる。

3.2 粒界腐食

粒界腐食は、文字通り結晶粒界が選択的に腐食される現象であり、目視ではそれと判別できない場合でも、金属内部まで深く進行し機械的特性が低下している場合がある。粒界腐食は、結晶粒界において電位が低く優先腐食されやすい領域が形成されることで生じるが、①粒界に連続的に析出した金属間化合物自体が優先腐食されやすいため生じる場合と、②金属間化合物の粒界析出に伴って周囲に母相よりも電位が低い領域が形成される場合、の2つに大別される。

①の典型は高Mgの5000系合金で見られるもので、Fig. 4 (a) に示すように、母相に比べて電位が低く周囲よりも腐食されやすい β 相 (Al_3Mg_2) が粒界に連続的に析出することが原因である。②は2000系などの銅を含む合金で見られるものが典型的である。Fig. 4 (b) のように、粒界に Al_2Cu などのCu系金属間化合物が析出すると、周囲の固溶Cuが消費されるため、粒界に沿ってCu固溶量が減少した溶質欠乏帯 (Solute Depleted Zone, SDZ) が形成される。Cuが固溶すると母相の電位は高くなるため、Cu固溶量が少ないSDZは周囲よりも相対的に電位が低くなり、優先的に腐食される。粒界腐食はいずれも合金面での対策のほか熱処理の最適化により防止でき、①の電位が低い粒界析出物が原因の場合は析出形態を不連続化すること、②SDZが原因の場合は急冷による粒界析出の抑制か、過時効処理により粒内での析出を促進して母相全体の固溶量を減

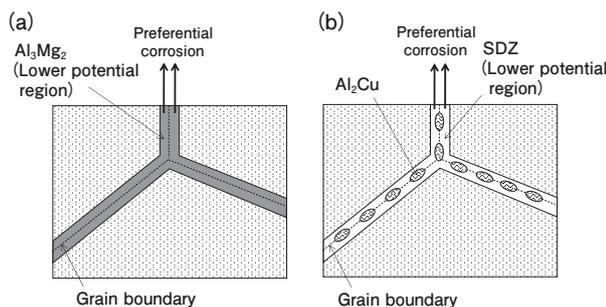


Fig. 4 Schematic illustration of intergranular corrosion.

少させ、SDZと母相の電位差を減少させる²⁸⁾ことが有効である。

3.3 応力腐食割れ

応力腐食割れ (Stress Corrosion Cracking, SCC) は、主に2000系、高Mgの5000系、7000系合金で見られ、感受性のある材料が引張応力下 (残留応力を含む) で腐食環境に置かれた際に生じることがある現象である。応力と腐食が重畳することで、それぞれが単独で作用する場合には起こらないような破壊が生じる。ステンレス鋼とは異なり、アルミニウムのSCCは基本的に粒界割れを示す。したがって粒界組織の影響が顕著であるが、そのメカニズムは粒界腐食と必ずしも同一ではなく、異なるメカニズムが介在していると考えられている。大まかには、①粒界腐食と同様の粒界の優先腐食が、引張応力で促進されて生じるものと、②腐食反応に伴って発生した水素により粒界が水素脆化して生じるものがあると考えられる。①は2000系と5000系、②は7000系 (一部5000系) においてSCCの原因になっていると考えられる²⁸⁾。SCCの対策は基本的に粒界腐食のそれに準じるが、7000系合金においては過時効処理により粒界析出物を粗大化することが有効である。

3.4 溶接部の影響

溶接のように大きな入熱があると、溶接部や周辺の熱影響部 (Heat-Affected Zone, HAZ) では金属組織が変化し、耐食性が変化する場合がある。非熱処理型合金よりも熱処理型合金の方が、受ける影響は大きい。また溶加材と母材の組成の差異による影響も起こりうる。しかし、溶接が適正な条件で行われていれば、一部の熱処理型合金を除いて耐食性に大きな影響はないとされる²⁹⁾。これまで、特に土木分野での使用が多い5000系合金を中心に、溶接した試験片を用いた大気暴露試験や淡水～海水までの各種水質での浸漬試験を行った結果^{30)~33)}が多数報告されており、5000系や1000系では溶接による影響はほとんど見られていない。しかし、特に7000系 (Cu無し) や2000系、5000系でも高Mgで溶接時に過大な入熱がある場合には、HAZの優先腐食に十分な注意が必要である。

4. 異種金属接触腐食と防食

4.1 異種金属接触腐食とは

構造物においてすべての部材がアルミニウム合金であることは少なく、アルミニウム合金とアルミニウム以外の材料とが接触して使用されることが一般的であ

る。例えば、ステンレス製ボルトは強度や部材の選択肢の多さといった利点からアルミニウム合金製構造物においても広く用いられており、実際に異種金属接触腐食を考慮すべき場面は多いため、詳細に解説したい。

自然電位が異なる金属どうしが電氣的に接続され(すなわち両者に導通がある状態)、腐食環境に置かれた場合、自然電位が低い(卑な)側の金属の腐食が促進され、反対に自然電位が高い(貴な)側の金属の腐食は抑制されることがある。これは異種金属接触腐食、またはガルバニック腐食と呼ばれる現象である。慣用的には「電食」という単語が用いられることも多いが、本来は迷走電流腐食³⁴⁾を指しており、異種金属接触腐食の意味での電食とは別の現象である。なお、異種金属接触腐食が生じているときに電位が高い側の金属の腐食が抑制される現象を積極的に利用したものが犠牲防食であり、アルミニウム製品では熱交換器の防食³⁵⁾などに幅広く応用されている防食技術である。

Fig. 5 (a) は、アルミニウムと鉄が接触せずに独立した状態でそれぞれの表面に海水を滴下し、腐食が生じている様子を模式的に示している。腐食現象は各金属において完結しており、Fig. 1の局部電池モデルによってそれぞれが単独で腐食している。このときの鉄の腐食は、アノード反応は Fe が溶解してイオン化する反応($\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$)、カソード反応は式(2)の溶存酸素の還元反応である。しかし、Fig. 5 (b)のように、アルミニウムと鉄が接触して導通し、さらに両者をブリッジする形で液滴が形成されると、異種金属接触腐食が生じる。このとき、Fig. 3に示したようにアルミニウムの電位よりも鉄の電位の方が高いため、両者には電位差が生じる。そのため、アルミニウムの溶解である式(1)のアノード反応で発生した電子は、電位が高い側である鉄の表面に移動して、式(2)のカソード反応により消費される。金属側では自由電子、溶液側ではイオンの泳動で電荷が移動することで、金属と溶液を循環する回路で腐食電流(ガルバニック電流)が流れる。これが異種金属接触腐食のメカニズムであり、鉄側が+極、アルミニウム側が-極となった電池(Fig. 1の局部電池がマクロスケールになったもの)と同じ構造である。

Fig. 6は、Fig. 5をボルタ電池の構造に描き換えた模式図を示しており、液滴が没水かなどの差異はあるが、異種金属接触腐食の原理的には等価である。複雑な構造物において異種金属接触腐食が起こりうるかを考察する際には、このように簡略化した模式図を用いると整理しやすい。Fig. 5 (a)の単独腐食はFig. 6 (a)の状態であり、Fig. 5 (b)のように両者が短絡されて同一の溶液でブリッジされると、Fig. 6 (b)と同じ構造をして

いることが分かる。さらに、Fig. 5 (a)からアルミニウムと鉄のみを接触させた状態がFig. 5 (c)である。これはFig. 6 (c)のように両金属は接触しているが、液滴はアルミニウムと鉄でそれぞれ独立しており、繋がっていない状態のため、溶液側をガルバニック電流が流れることができず、腐食現象としては各金属が単独で腐食している(a)と変わらないことが分かる。さらに、Fig. 5 (b)において、両金属の間に絶縁体を挟んだものが(d)であり、こちらもFig. 6 (d)のように両金属間を電流が流れることがないため、(a)の単独腐食と変わらない。なお、Fig. 5 (b)では金属部分が短絡しているため、この時に流れるガルバニック電流を外部に取り出すことができないが、Fig. 6 (b)のようにアルミニウムと鉄を物理的に分離して両者を導線でつなぎ、間に電流計を直列接続すれば、異種金属接触腐食の大きさであるガルバニック電流値を測定可能である。

4.2 異種金属接触が影響する腐食

2.2項で述べた通りアルミニウムの腐食はアノード反応とカソード反応が対になって進行する。異種金属接触腐食はカソード反応を促進する異種金属との接触によるアルミニウムの腐食の促進であるので、カソード反応速度に依存する腐食に影響する。前述したとおり、塩化物環境で生じる孔食の進行速度はカソード反応の影響が大きく、異種金属接触の影響が大きい。一方で、強酸や強アルカリ環境で発生する均一腐食はアノード律速型であり、異種金属接触の影響は小さい。よって以下は基本的には塩化物に起因する腐食に対する異種金属接触腐食に関して述べる。

4.3 異種金属接触腐食の影響因子

異種金属接触腐食に影響を及ぼす因子は大きく分けて、①各材料の自然電位、②導通部の電気抵抗、③溶液、④各材料の面積比、⑤分極特性がある。材料間の電位差で接触腐食の危険性を論じられる場合があるが、実際の腐食への影響度はそれだけでは決まらず、他の要因も考慮する必要がある。

4.3.1 自然電位の影響

異種金属接触腐食では相対的に電位が低い金属が腐食を受けるため、自然電位の高低から定性的には予測が可能である。Fig. 3でアルミニウム合金と異種金属と比べてみると、多くの実用金属はアルミニウムよりも自然電位が高く、アルミニウムに対して異種金属接触腐食を生じるリスクがあることがわかる。図中には表示されていないが、アルミニウムより電位が高く導

電性がある材料であれば、金属以外でもアルミニウムに対して異種金属接触腐食を生じる場合があり、例えば炭素繊維や炭素繊維強化プラスチック (CFRP) が該当する^{36), 37)}。亜鉛は実用金属の中では例外的にアルミニウムより自然電位が低く、アルミニウムを防食する作用がある。接触する金属どうしの電位差は小さい方がより安全であるが、その許容範囲については経験的に50 mV未滿³⁸⁾ないし100 mV未滿³⁹⁾とする報告があるものの、電位以外にも様々な影響因子が存在することから、明確に線引きをすることは難しい。自然電位は環境 (測定溶液、温度、溶存酸素ほか) の影響を受けるため、本来はできるだけ実環境に近い条件での測定が望ましいが、簡易的にFig. 3の溶液や海水中の電位列⁴⁰⁾などがよく参考にされている。標準電極電位やイオン化傾向 (標準電極電位を電位が低い順番から並べたもの) が異種金属接触腐食の検討において参照されることがあるが、標準電極電位は各金属の熱力学的な標準状態における電位を示しており、実環境での自然電位とは異なる。例えばアルミニウムの標準電極電位は約-1.68 V vs. SHE (約-1.88 V vs. SSE) と非常に低い

が、実際の中性塩水中における自然電位は前述のように-0.7 V vs. SSE程度である。これは、アルミニウムの標準電極電位は表面に酸化皮膜が存在しない金属アルミニウムの場合であるのに対して、実際のアルミニウムでは表面に常に酸化皮膜が存在しているためである。

4.3.2 導通部の電気抵抗の影響

Fig. 6(b)の模式図において、両金属を接続している導線に高抵抗を接続したとすると、ガルバニック電流は流れにくくなる。さらに、導線の抵抗が無限大になるとFig. 6(d)のように電氣的接続は完全に切断され、アルミニウムと鉄がそれぞれ独立して海水中で腐食している状態となる。したがって、何らかの方法で両金属を絶縁することは、異種金属接触腐食対策の大原則である。

4.3.3 溶液・環境の影響

ガルバニック電流は、金属から出て溶液中を流れ、再度金属に流れこむことで循環し、回路を形成している。金属が接している溶液は、ガルバニック電流が流れる導体としての役割もあるため、溶液の電気抵抗 (溶

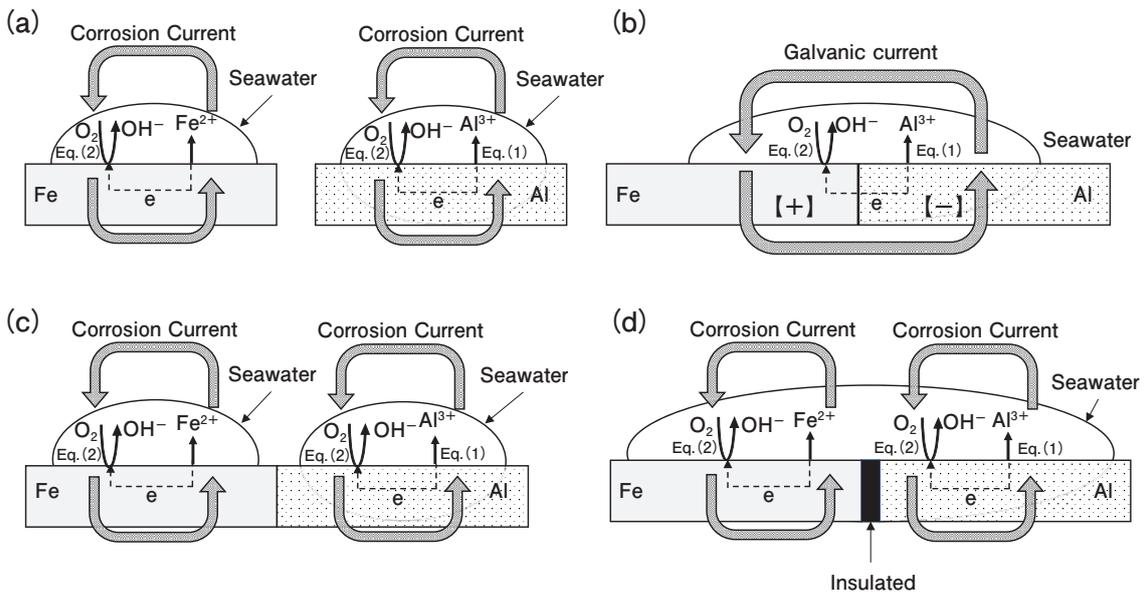


Fig. 5 Schematic illustration of galvanic corrosion.

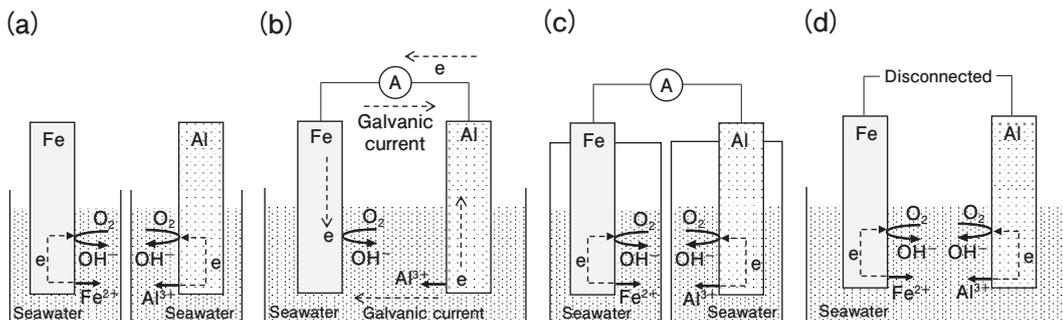


Fig. 6 Schematic illustration of galvanic corrosion (2).

液抵抗)はガルバニック電流の流れやすさに影響する。Fig. 6 (b)において、容器内の溶液が導電性の高いものであれば異種金属接触腐食は起きやすくなり、電気抵抗が非常に高い超純水であれば、異種金属接触腐食は実質的に起こらない。電気抵抗は導体の長さに比例し、断面積に反比例するから、両電極間の距離が大きくなると溶液抵抗も増大し、ガルバニック電流は流れにくくなる。このため、表面が薄い液膜で濡れている場合よりも、没水状態の方が導体としての断面積が大きく溶液抵抗は小さくなるため、異種金属接触腐食は促進される。腐食性の観点からは、そもそもアルミニウムが腐食しない溶液中であれば、ガルバニック腐食は起こらない。また同様にアルミニウムが腐食しない乾燥状態でもガルバニック腐食は起こらない。

そのほか、溶存酸素濃度や攪拌(溶液の流動)も影響がある。カソード反応が溶存酸素の還元反応である場合、溶存酸素濃度が変化すると腐食速度も影響を受けるし、溶液に流動がある場合は金属表面への溶存酸素の供給が促進されるため、腐食量は増大する。

4.3.4 各材料の面積比の影響

異種金属接触腐食では、電位の高い側がカソード反応を、低い側がアノード反応を主に分担することになることから、電位の高い側が大面積のカソード部位を提供することでアノード反応を促進していると言える。極端な例として、巨大な鉄の板に微小なアルミニウム板を貼って導通を取り、全体を海水に浸漬した場合を想定すると、アルミニウムが受ける異種金属接触腐食は甚大なものになることが想像できる。反対に、巨大なアルミニウムの板に微小な鉄の板を合わせた場合では、影響は限定的であろう。このように、接触している両金属が濡れている部分の面積比は、異種金属接触腐食に影響を与える。ただし、溶液の導電率が低い場合は接触部からの距離が離れるほどガルバニック電流は流れにくくなるため、相対的に面積比の影響は現れにくくなる。

4.3.5 分極特性

電位は同程度であっても、アルミニウムに対する異種金属接触腐食量が異なる場合がある。例えば、Fig. 3に示すように、塩水中において銅とSUS(ステンレス鋼)の電位は比較的近い値を示すが、アルミニウムに対する影響度は銅の方が大きい。これは、銅とSUSではカソード反応の起きやすさが異なっており、銅は表面が電気化学反応に対して活性で、SUSよりもカソード反応が起きやすいためである。分極特性は材料自体の特

性に加え、表面状態の影響も受ける。

4.4 異種金属接触腐の防止

3.2で述べた異種金属接触腐の影響因子を踏まえ、その主な防止法について述べる。塩害地域や融雪塩散布地域においては異種金属接触腐食も厳しくなるため、特に注意が必要である。複数の方法を併用することで、より確実性の高い防食が可能である。

アルミニウムと異種金属の間に導通がない場合には異種金属接触腐食を生じないこと、および対策の容易さと信頼性から、絶縁は最も重要かつ効果的な防食法である。具体的には、ボルトなどでは樹脂製ブッシュを挟む、両金属間に樹脂シート等を入れる、また金属表面全体を塗装やコーティング等で完全に被覆する方法などがある。ただし、異種金属接触腐食を受ける側のみに被覆をしてしまうと、被覆に欠陥部が存在した場合にはガルバニック電流が集中し、激しい腐食が生じて短期間で貫通に至る可能性がある点には注意が必要である。そのため、両方の金属か、電位が高い相手材を優先して施工することが推奨される。これは、4.3.4で述べたように、塗装・コーティングの欠陥部は面積が微小であるのに対して、相対的に大面積の相手材との異種金属接触腐食となるため起こる現象である。コンクリートに埋設して使用されるアルミニウム製構造物の場合、沿岸地域など飛来塩分量の多い環境ではコンクリート中でアルミニウムと鉄筋が接触していると、内部に侵入した腐食因子によってアルミニウムに異種金属接触腐食が起こる場合があるが⁴¹⁾、適切な絶縁処理によって防止することが可能である^{41), 42)}。

異種金属接触腐食は、接触している両金属が濡れている状態でなければ生じない。また、濡れている時間が短く、すぐに乾燥する環境であればその影響は小さい。したがって、接合部に水が入らないようにする、あるいは水抜き穴を設けて水はけを良くし乾燥しやすい構造にすることが有効である。直接水濡れが無い場合でも、飛来海塩や結露によって影響を受ける場合があるため注意したい。濡れ時間が長い状態が続くことは、各金属の単独での腐食に対しても悪影響があるため、乾燥しやすい構造とすることはこの点でも効果的である。埋設され湿潤状態にある構造物ではアルミニウムとステンレスの接触腐食に注意が必要だが、腐食水の滞留することが少ない地上部ではステンレスとアルミニウムの接合は多用されている。

面積比の観点では、電位が低いアルミニウム側の面積を大きくし、電位が高い相手材の面積を小さくすることが必要である。理由は相手材(カソード)の面積が

大きいと、面積にほぼ比例したガルバニック電流が面積の小さなアルミニウムを腐食させるため、電流が集中して著しい腐食が進むためである。

他には、Fig. 3に示したように、亜鉛はアルミニウムよりも電位が低く、アルミニウムに対して異種金属接触腐食を起こさない。そのため、アルミニウムと電位の高い相手材との間に亜鉛板を挟む³⁾、亜鉛系コーティングや表面処理を用いる、亜鉛めっき鋼板のような亜鉛で被覆された材料を相手材とする、といった方法があるが、亜鉛が腐食により消失して電位の高い相手材が露出するとアルミニウムに異種金属接触腐食を引き起こすリスクがあるため、腐食が厳しい環境においては亜鉛の消耗速度に留意する必要がある⁴¹⁾。

5. おわりに

本報では主に土木分野を想定したアルミニウム製構造物について、できるだけ直感的に理解しやすいような切り口で、耐食と防食の基礎について解説した。紙幅の関係もありすべての項目を網羅できていないが、アルミニウムの性質について理解の一助になれば幸いである。

参考文献

- 1) 社団法人 軽金属溶接構造協会：シンポジウム「最近の建築・土木（橋梁）におけるアルミ構造と接合」, (2003).
- 2) 熊谷正樹：本誌, **2** (2015), 174-178.
- 3) 一般社団法人 日本アルミニウム協会 土木製品開発委員会 耐久性WG：アルミニウム, **20** (2013), 15-20.
- 4) 社団法人 軽金属溶接構造協会：シンポジウム「アルミニウム合金船の現状と将来動向」, (1998).
- 5) 瀧本 努：軽金属溶接, **57** (2019), 81-86.
- 6) 内田秀俊：本誌, **10** (2023), 129-132.
- 7) 鈴木康文：軽金属, **60** (2010), 565-570.
- 8) 岡田俊哉：溶接学会誌, **81** (2012), 598-605.
- 9) 高橋孝幸：軽金属, **65** (2015), 455-459.
- 10) 吉田英雄：軽金属, **65** (2015), 441-454.
- 11) 社団法人 軽金属協会 大気ばく露試験委員会：アルミニウム合金板の耐候性 - 20年間の大気ばく露試験結果 -, (1977).
- 12) 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：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 -, (2012).
- 13) T. Hagyard and W. B. Earl: J. Electrochem. Soc., **114** (1967), 694-698.
- 14) G. S. Frankel: J. Electrochem. Soc., **145** (1998), 2186-2198.
- 15) Z. Szklarska-Smialowska: Corros. Sci., **41** (1999), 1743-1767.
- 16) P.M. Natishan and W.E. O'Grady: J. Electrochem. Soc., **161** (2014), C421-C432.
- 17) H. Kakinuma, I. Muto, Y. Oya, Y. Kyo, Y. Sugawara, and N. Hara: J. Electrochem. Soc., **166** (2019), C19-C32.
- 18) H. Kakinuma, I. Muto, Y. Oya, T. Momii, Y. Sugawara, and N. Hara: J. Electrochem. Soc., **168** (2021), 021504.
- 19) H. Kakinuma, I. Muto, Y. Oya, T. Momii, Y. Jin, Y. Sugawara, and N. Hara: J. Electrochem. Soc., **170** (2023), 021503.
- 20) M. Liu, Y. Jin, B. Chen, C. Leygraf, L. Wang, and J. Pan: J. Electrochem. Soc., **168** (2021), 081508.
- 21) Y. Ji, Q. Hu, D.-H. Xia, and J.-L. Luo: J. Electrochem. Soc., **170** (2023), 041505.
- 22) 公益社団法人 電気化学会：電気化学便覧 第6版, 丸善, (2013), 173.
- 23) D. Ives and G. Janz (ed): Reference Electrodes Theory and Practice, Academic Press, (1961), 161.
- 24) S.D. Cramer and B.S. Covino Jr. (ed): ASM Handbook Volume 13B, ASM International, (2005), 96-97.
- 25) N. Birbilis and R.G. Buchheit: J. Electrochem. Soc., **152** (2005), B140-B151.
- 26) 杉本克久, 沢田可信, 森岡 進：日本金属学会, **34** (1970), 312.
- 27) M.A. Jakab, D.A. Little, and J.R. Scully: J. Electrochem. Soc., **152** (2005), B311-B320.
- 28) 箕田 正, 戸次洋一郎：軽金属, **72** (2022), 431-440.
- 29) C. Vargel: Corrosion of Aluminium (2nd ed), Elsevier, (2020), 338.
- 30) 社団法人 軽金属協会 軽金属溶接技術会：溶接構造用超大形強力アルミニウム合金の開発研究報告書, (1966).
- 31) 寺井士郎, 杉山禎彦, 萩原理樹, 福井利安：住友軽金属技報, **10** (1969), 166-174.
- 32) 社団法人 軽金属協会：水門用アルミニウム合金耐食性試験報告書 - 手賀沼 (千葉県) における -, (1980).
- 33) 建設省土木研究所：土木研究所資料第3545号 ダム施設における鋼構造物の防食に関する調査報告書 (その2) - アルミニウム合金材料の適用性に関する試験 -, (1998).
- 34) JIS Z0103, (1996).
- 35) 池田 洋：住友軽金属技報, **41** (2000), 134-146.
- 36) 境 昌宏, 坂本千波：材料と環境, **64** (2015), 224-227.
- 37) 森本哲也：溶接学会, **87** (2018), 62-65.
- 38) G. Wranglen：金属の腐食防食序論, 化学同人, (1973), 87.
- 39) C. Vargel: Corrosion of Aluminium (2nd ed), Elsevier, (2020), 302.
- 40) 社団法人 腐食防食協会：腐食・防食ハンドブック, 丸善, (2000), 174.
- 41) 伊藤義人, 兼子 彬, 小嶋柁道：構造工学論文集, **67A** (2021), 431-442.
- 42) 一般社団法人 日本アルミニウム協会 土木製品開発委員会：アルミニウム合金製橋梁用防護柵設計要領, (2018), 110-111.



京 良彦 (Yoshihiko Kyo)
(株)UACJ マーケティング・技術本部
R&D センター 基盤研究部,
博士 (工学)



小山 高弘 (Takahiro Koyama)
(株)古河UACJ メモリーディスク