アルミニウムの腐食のおはなし

The Fundamentals of Corrosion of Aluminum

兒鳥 洋一

Yoichi Koiima

1. はじめに

アルミニウム(AI)に対しては"軽くてきれい"というよ いイメージが定着していることはうれしい限りである。 しかしながら、弊社にも、Alの腐食防食に関する一般的 な相談が少なからず寄せられるのも事実である。目にす る、錆びずにきれいなAIには、多くの場合アルマイト処 理・塗装等の防食被覆が施されており、これらの人工被 覆が非常に有効に機能してよいイメージに貢献している のもAIという金属材料の大きな長所であり、先達技術者 の努力の恩恵である。ところが1円玉のような被覆のな い裸AIとなると話は別で、上記相談に繋がる現象が多い。 財布の中ではきれいであった1円玉も、水がかかったま ま放置されると光沢を失い、このとき10円玉と接して いたりすると短時間のうちに表面がぼろぼろになったり する。水中に沈んでいたのを拾い上げると、下向きになっ て底とすきまをつくっていた面がひどくやられている場 合がある。海水であった場合にはさらに激しい。これら 腐食現象の理解の一助となることが本稿の目的である。

2. 腐食反応

2.1 単一電極反応

金属Alが水溶液環境におかれたとき、表面のAl原子がAlイオン(Al³+)となって環境中に出て行き、金属中に電子(e)を残すような酸化反応のことをアノード反応という。その逆に、環境中のAl³+が、金属表面でeを受け取りAl原子となって析出するような還元反応のことをカソード反応という。アノード・カソード反応は、後述する電極電位がそれぞれ高い・低い(貴な・卑な)ほど大きい速度で進む。これら反応速度と電極電位との関係を模式的に図1に示す。両反応が同じ速度で進み、見かけは溶解・析出しない電極電位が平衡電位(E_{eq}^{Al})である。ただし、後述のごとく E_{eq}^{Al} は著しく卑なため水(H_2O)環境では通常は実測できず、表面をアマルガム化した場合には E_{eq}^{Al} に近い電位が測定できる 1 。

電解質を介して二電極間に電流が流れている場合,カソード・アノード反応がおこっている電極 (場所)をそれぞれカソード・アノードという。電池における正(+)極,外部負荷への電流流出極がカソードで,負 (-)極,電流流入極がアノードである。電気分解における陰極,外部電源からのe注入極がカソードで,陽極,e放出極がアノードである。燃料電池においても H_2O の電気分解においても,酸素 (O)極がカソード,水素 (H)極がアノードである。eの授受方向を基準としたアノード・カソードという名称は混乱を招かない。これら電池や電気分解の各電極では,それぞれの電極電位において,基本的に一つのアノードまたはカソード反応 (単一電極反応)が進行している。

2.2 複合電極反応

酸性水溶液に金属AI片を投入すると、次式に従ってAI の溶解と同時に水素ガス(H₂)が発生する。

腐食反応 : $2Al+6H^+ \rightarrow 2Al^{3+}+3H_2$ (1) これは次式の素反応に分解され、模式的に**図2**に示される。

アノード反応 :
$$Al \to Al^{3+} + 3e$$
 (2)

カソード反応 :
$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$$
 (3)

電極が2本あり、外部回路とeを取り交わす電池や電気分解と異なり、金属Alが単独で浸漬されている"自然浸漬"状態では、系のすべての反応は金属/液界面で起こる。このとき金属・液の両相で電気的中性条件が満たされ、金属相ではe、液相ではマイナスイオン(X^-)がこれを仲立する。AlのAl³⁺への酸化で放出されるeがそっくり水素イオン(H^+)の H_2 への還元に使われる。 H^+ はAlの酸化剤として、逆にAlは H^+ の還元剤として働いたという。

このときの定量的考察には、図1のような電極電位— 反応速度図が有用である。 Al/Al^{3+} に関する電極電位— 反応速度図に、 $H_2/2H^+$ のそれを重ねて**図3a**に示した。 この組合せの場合、 E_{eq}^{Al} がHの平衡電位 E_{eq}^{H} より卑なので、Alor J-F線とHのカソーF線とが交点をもつ。 この交点で図2に示した"腐食反応"が上記の中性条件を

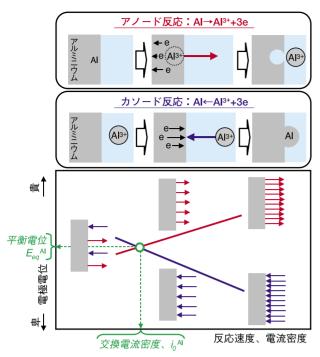


図1 アルミニウムに関するアノード反応とカソード反応、 およびこれらの反応速度と電極電位との関係

Fig.1 Anodic and cathodic reactions of aluminum, and rate of these reactions in relation to electrode potential.

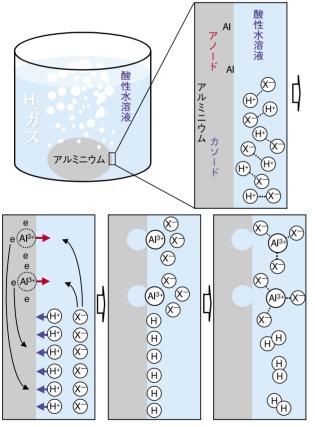


図2 酸性水溶液中アルミニウムの腐食の素反応の模式図 Fig.2 Schematic of elementary reactions of aluminum corrosion in acid aqueous solution.

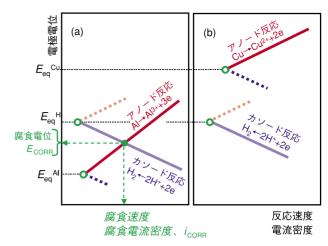


図3 (a)アルミニウムおよび水素、(b)銅および水素に関する、アノード反応およびカソード反応の反応速度と電極電位との関係の模式図

Fig.3 Anodic and cathodic reactions of (a) aluminum and hydrogen, and (b) copper and hydrogen, and rate of these reactions in relation to electrode potential.

満たしながら自然に進行しうる。交点の反応速度が腐食速度に相当し、電極電位を腐食電位 (E_{CORR}) という。このように腐食反応は、アノード反応とカソード反応とを取り混ぜた少なくとも二つの単一電極反応で構成された複合電極反応である。Alを銅 (Cu) にかえてHと組み合わせて図3bに示す。Cuの平衡電位 (E_{eq}^{Cu}) は E_{eq}^{H} より貴なので、Cuのアノード線とHのカソード線とは交点をもたない。これが、CuがH⁺溶液環境で自然には溶解しない理由である。

2.3 電極反応速度

腐食反応は上述のように電極反応 (電気化学反応)であるから、その反応速度は電流密度で表せる。図1、3を電極電位-電流密度図としたものを分極曲線とよぶ。アノードとカソードとでは電流の向きが逆であるが、分極曲線ではこのように電位軸に対して同じ側にかいても混乱が無く、複合電極反応である腐食反応の $E_{\rm CORR}$ における腐食速度 (腐食電流密度, $i_{\rm CORR}$) の考察にはこのほうが便利である。腐食速度と電流密度との関係はファラデーの法則により与えられる。表面積 $S({\rm m}^2)$,原子量M=27,密度 $\rho=2.7\times10^6{\rm g/m}^3$ のAlbin=3価のイオンとして溶出し、期間 $\Delta t({\rm s})$ で $\Delta W({\rm g})$ の重量損失したときの腐食電流密度を $i({\rm A/m}^2)$ とすると、ファラデー定数F=96500Cを用いて、

$$n\cdot F\cdot \Delta W/M=i\cdot S\cdot \Delta t$$
 (4) が成立する。この関係を用いて腐食速度 \dot{W} (g/m²/s) および \dot{L} (m/s) は、それぞれ

$$\dot{W} = \Delta W/S/\Delta t = 9.3i \times 10^{-5}$$
 (5)

$$\dot{L} = \dot{W}/\rho = 3.5i \times 10^{-11} \tag{6}$$

となる。身近な単位では0.11mm/yが $10\,\mu$ A/cm 2 に相当する。

3. 電極電位—pH平衡図

3.1 水と酸素の環境

ある水溶液環境のもつ金属腐食性については、それ が"酸性かアルカリ性か"とその"酸化力が強いか弱い か(酸化性か還元性か)"が問題となる。これらの指標が それぞれpHと電極電位で、これらを横軸と縦軸にした 図42中の位置でその水溶液環境の腐食性が示される。 破線@, ⑤はそれぞれH, Oに関する各酸化還元反応の 平衡電位で、@線が上述の E_{eq} Hに相当する。これらの反 応式、および、熱力学的に計算した平衝電位式を各破線 の下に示した。H, OはH₂O自体の構成元素であり、水 溶液環境には必ず存在する。これによると、液体の水 (H₂O, H⁺, OH⁻) は **(a)**・ **(b)**間でのみ安定である。 **(b)**線 より貴側では、Oが-2価のOH⁻またはH₂Oでは不安定で、 0価の酸素ガス(O₂)に酸化されうる。また@線より卑側 では、Hは+1価のH⁺, OH⁻またはH₂Oでは不安定で、 0価のH₂に還元されうる。つまり@線より平衡電位の卑 な金属に対しては、H₂O環境自体が酸化剤として働き、 H₂を発生させながらこれらを腐食させうる。H₂Oの電 気分解では、アノードおよびカソード電極がそれぞれ[®] 線より貴および@線より卑な電位域に保持され、各電極 からO。およびH。が発生する。

生命活動麗しき我々の地上は H_2O と O_2 の環境である。この"地上水"の腐食性を考える。大気を構成する O_2 は分子のまま地上水に常温で約8mass ppm溶け込んでおり、これを溶存 O_2 といい、多くの水中生物はこれを呼

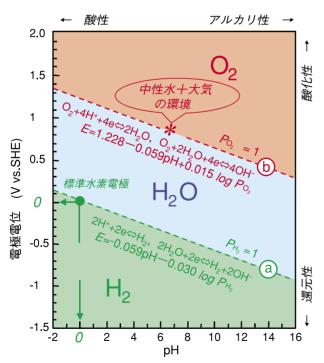


図4 水環境の特性(25℃におけるH₂Oの電位—pH平衡図²) Fig.4 Characteristic of water environment (*E*-pH equilibrium diagram for oxygen-water-hydrogen system at 25℃).

吸している。地上水をこのような H_2O-O_2 環境とみると、この環境は $\mathbb O$ 線より平衡電位の卑な金属に対して腐食性を持ちうる。すなわち溶存 O_2 が酸化剤として働いてこれらを腐食させ、自らは OH^- または H_2O に還元される。図4中 $\mathbb O$ 線は気相 O_2 分圧 (P_{O_2}) 1atmの平衡電位を示す。大気では P_{O_2} の低い分だけ $\mathbb O$ 線より卑になるが、図のスケールではほぼ $\mathbb O$ 線に一致する。こうした地上水、中性 H_2O-O_2 環境の腐食性は、図4中に*で示した $\mathbb O$ 線上pH=7付近である。

本稿ではこのような中性 H_2O-O_2 環境を基本的腐食環境としているが、人工環境はそこに含まれる化学成分等により、図4中の様々な特性をもちうる。たとえば燃料電池では、アノード側は還元性雰囲気、カソード側は酸化性雰囲気における腐食が問題となる。とくにセパレータなどは裏・表でそれぞれ酸化性・還元性環境に耐えうる防食設計が必要になる。

⑧線において、pH=0、 $P_{H_2}=1$ のときにE=0 (図中
●)となる。すなわち電極電位は、標準状態における
水素電極反応 $(2H^+/H_2)$ の平衡電位が基準となっており、縦軸のSHEは標準水素電極 (Standard Hydrogen Electrode)を示している。このように電極電位は、物理学で用いられる真空中無限遠を基準とした内部電位とは異なるので、電極電位と呼ぶ。電極電位の物理学的概念 $^{3)}$ を取り扱うのは難しいが、照合電極(基準電極)を用いればその測定は容易で、その測定値は腐食現象・事例の解析にとって極めて有用である。

3.2 平衡図と速度論

金属が環境中で自然に腐食する可能性の有無は、これまで述べた酸化還元反応に関する平衡電位に加えて、酸塩基反応に関する平衡pHを考慮し予測する。これらを熱力学的に計算したものが電極電位-pH平衡図(E-pH図)である。 $H_2OOE-pH$ 図(図4)にAlOそれを重ねて図 $5a^{2i}$ に示す。 E_{eq} Alは、次式で表される。

 $E_{\rm eq}^{\rm Al}=-1.66+0.0197\log[{\rm Al}^{3+}]$ (V vs. SHE) (7) $E_{\rm eq}^{\rm Al}$ は環境中 ${\rm Al}^{3+}$ 濃度に依存する。その他平衡電位・pH線も各イオン濃度に依存し,図中にはこれらが ${\rm I}$ および ${\rm I}^{0-6}$ Mについて示した。 ${\rm Al}^{3+}$ または ${\rm AlO}_2^-$ の安定条件下に金属 ${\rm Al}$ をおけば,これらイオンとなって溶解腐食し,水和酸化物 (${\rm Al}_2{\rm O}_3 \cdot {\rm 3H}_2{\rm O}$) の安定条件下におけば,精錬前の鉱石のようになる可能性を持っている。このようにAlは, ${\rm H}_2{\rm O}$ 安定下限界の ${\rm al}$ の線よりずっと還元性域でないと金属として存在できない活性金属である。したがって,地上環境に生きる我々は金属 ${\rm Al}$ を見ることができないはずである。平衡図に基づいた, ${\rm Al}$ に対する地上水環境の酸化性という見地からは確かにそうであるが,幸い我々が生息するのは ${\rm Al}_2{\rm O}_3 \cdot {\rm 3H}_2{\rm O}$ の安定な中性環境である。我々の見ている金属 ${\rm Al}$ は,表面に ${\rm Al}_2{\rm O}_3 \cdot {\rm 3H}_2{\rm O}$

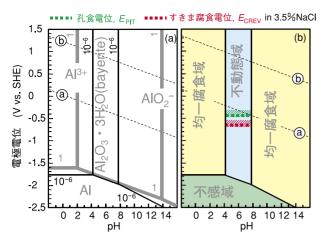


図5 アルミニウムの電位—pH平衡図²⁾(a)、および実測腐食 領域図⁴⁾ (b)

Fig. 5 E-pH equilibrium diagram for aluminum-water system(a), and corrosion diagram for aluminum in water environment(b) at 25℃.

の沈着皮膜をもち、これが保護皮膜として働くという "速度論的事実"のおかげで我々は長期間にわたって金属 Alの存在を見ることができる。

4. 耐食性の特徴

4.1 耐食金属材料

Alo実測腐食領域図を**図5b**⁴⁾に示す。イオン濃度 10^{-6} MのE-pH図とほぼ対応している。 Al^{3+} , AlO_2 ⁻安定域は,図2の例のように全面が比較的早い速度で溶解する均一腐食域である。 Al_2O_3 ・ $3H_2O$ 安定域は,これが下地保護性を持つ不動態皮膜を形成する不動態域で,Al安定域は,金属Alが環境の腐食性に感受性をもたない不感域である。

鉄 (Fe) oE – pH図と炭素鋼の実測腐食領域図を図 $6a^{2l}$ と b^{4l} にそれぞれ示す。Feの不感域は、Alのそれよりかなり広く、これら領域の上限電位である平衝電位を比べると、 E_{eq}^{Al} は、Feの平衡電位 (E_{eq}^{Fe}) に比べ約1Vも卑なことがわかる。鋼では、強酸環境を除いて貴電位域に不動態域が広がり、図4中に示した*環境はこれに含まれる。このため通常環境で不動態化してもよさそうである。ところが、後述の如く速度論的事実から決まる自然電位が、不動態域の卑側に存在する均一腐食域に溜まり、鋼は不動態化できない。炭素鋼の"自然電位"5l0 を図 l1 を図 l2 の自然電位の含まれる領域から、鋼は、アルカリl2 のl2 では不動態化できるが、通常の中性l2 のl2 では均一腐食する。これが"鉄は錆び易い"という一般的イメージの所以である。

このような炭素鋼に対し、 $Fecni \cdot Cre添加したステンレス鋼$ 、あるいはチタン合金などは中性 H_2O-O_2 環境において不動態化する。この場合速度論的に"腐食していない"とみなせる。このような金属・合金は耐食

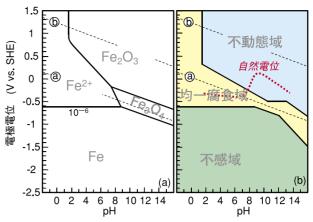


図6 鉄の電位—pH平衡図²⁾(a)、および炭素鋼の実測腐食 領域図⁴⁾(b)

Fig.6 E-pH equilibrium diagram for iron-water system (a) and corrosion diagram for steel in water environment (b) at 25℃.

金属材料とよばれ、一般に、Al合金もこれに分類されている。一方、金(Au)や白金(Pt)等の貴金属は、平衝電位が貴で、不感域が®、⑥線間のH2O安定域をほぼ凌駕することで高い耐食性を確保している。通常環境中で均一腐食する鋼については、その均一腐食速度の容認できる使用目的では設計段階での"腐食しろ"の確保で、また容認できない使用目的では防食手段でそれぞれ対処される。環境との絶縁策としての塗装、電極電位を不感域に保持する亜鉛めっき・電気防食などである。

4.2 局部腐食

各種耐食金属材料は、それぞれの不動態域で不動態皮 膜との複合体として使用されるべきもので、均一腐食域 において全面が腐食する場合は大きな腐食速度を持ちう る。しかしながらこの不動態域も微妙である。自然環境 にかならず存在する塩化物イオン(CI⁻)等が、不動態皮 膜を局所的に攻撃破壊し、孔食・すきま腐食等の局部腐 食を起こしうるからである。CI⁻を考慮していない実測 腐食領域図(図5b)によると、pH4~8.5で耐食的である が、Cl⁻の存在により、この領域の貴電位側に局部腐食 域が出現する。図5b中に示した緑・赤の破線の貴側に 相当するが、これらに関しては後述する。孔食は不動態 化した金属の自由表面で成長する侵食で、すきま腐食は 不動態化金属表面に非自由表面が構成されたとき、その 内部で起こる侵食である。非自由表面とは、金属表面ど うし、または金属表面と別物質の表面とが接して"閉塞 環境となるすきま"が構成された場合をいう。ボルト・ ナットの密着部分等の構造的すきまはもちろんのこと、 付着物の下なども腐食すきま(腐食を起こしているす きま)となりうる。これに対して自由表面とは、金属表 面がその上にすきまを形成する物体を何ももたず、環境 と接している場合をいう。

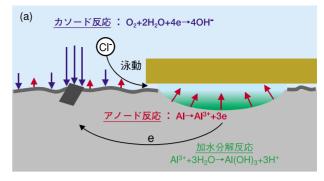
4.3 すきま腐食機構

すきま腐食の発生過程は**図7a**に概念を示すように、 (1) すきま内溶存O₂の消費、(2) すきま内と外とでの通気 差電池の成立、(3) すきま内CI 濃度上昇とpH低下、か らなる50。この各過程を以下に説明する。不動態"皮"膜 は、人工的に被せた"被"覆と異なり、合金が環境との相 互作用により生成した自前の皮(skin)である。したがっ て、生命活動における代謝のように、局所的破壊と修復 が絶えず繰り返されながら維持されている。こうして速 度論的には腐食していないとみなせても軽微にアノード 溶解してAl3+が溶出し、これに相当する電流を不動態保 持電流密度(i_APASS)という。これにみあうカソード反応 として、表面で溶存O₂が還元されている。沖合との物 質移動が制限されるすきま内では、これらのアノード・ カソード反応により、Al3+が蓄積し、溶存O₂は枯渇する。 溶存O。枯渇後のカソード反応は主にすきま外表面で起 り、アノード・カソードがすきま内・外にそれぞれ分離 する。蓄積したAl³⁺に対して電気的中性条件を満たすた めに、沖合からCl⁻などが泳動してすきま内Cl⁻濃度が 上昇する。さらにAl3+は加水分解してH+を放出してpH が低下する。これらが進行して不動態の維持できない高 Cl⁻濃度・低pHが達成されるとすきま腐食が発生し、す きま内アノード溶解を外表面カソード反応が支えて成長 する。

4.4 すきま腐食電位と孔食電位

すきま腐食の成長の可否は、すきま内のAl3+の蓄積濃 度による。蓄積濃度は、Al³⁺のすきま内溶出速度と、す きまから沖合への流出速度との競合で決まる。図1に示 した如く溶出速度は電極電位に依存し、流出量はすきま の閉塞度に律速される。したがって、すきまの閉塞度に 応じて、必要なAl³⁺蓄積濃度となる電極電位の臨界値が 存在する。これがすきま腐食電位 $(E_{CREV})^{6,7}$ — すきま腐 食の発生・成長臨界電位-である。 E_{CREV} はすきまの閉 塞度がゆるいほど貴になり、最もゆるい自由表面で最も 貴になることになる。孔食の開始過程では、自由表面の 不動態皮膜がCl⁻によって局所的に破壊されたときに生 じる小孔の閉塞度に応じた電極電位が必要になる。これ が孔食電位(E_{PIT})—孔食の発生臨界電位—である。孔食 の概念図を図7bに示した。間口の小さな食孔(孔食に よって生じた孔)が深さ方向に成長した場合には、その 溶解底部の閉塞度は成長に応じてきつくなる。したがっ て、孔食を継続できる臨界電位は、食孔が成長するほど 卑になりうる⁸⁾。上述のように考えると、孔食とすきま 腐食とは本質的には同じと考えられるが、すきま腐食は 孔食よりも卑な電位域―酸化性のマイルドな環境条件 下一で発生しうるぶんだけやっかいである。

1000 · 3000 · 5000系Al合金に関する25℃における



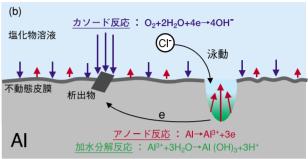


図7 すきま腐食(a)・孔食(b)の成長過程の模式図 Fig.7 Schematic of growth process of the crevice corrosion (a) and pitting corrosion (b).

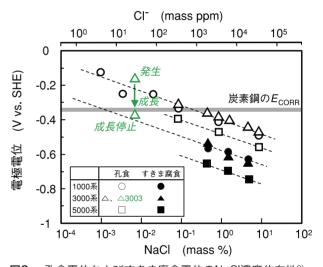


図8 孔食電位およびすきま腐食電位のNaCl濃度依存性⁹⁾ Fig.8 NaCl concentration dependence of pitting potential and crevice corrosion potential at 25℃.

 $E_{\text{PIT}} \cdot E_{\text{CREV}}$ の CI^- 濃度依存性を $\mathbf{28}^9$ に示す。各電位は CI^- 濃度とともに卑化する。環境の局部腐食性には, CI^- 濃度の影響が大きい。 E_{CREV} は E_{PIT} より約200mV卑である。また,各臨界電位は合金元素の影響もうけ,添加元素によってある程度貴化または卑化させうる 10 0。図中には20ppm CI^- 環境中3003合金について, E_{PIT} ,および一定深さまで成長した孔食の成長に関する臨界電位を緑色の \triangle で示した 11 0。孔食は E_{PIT} で発生した後,成長によって,成長継続に関する臨界電位が E_{CREV} に向かって卑化したことになる。このような卑化現象は,上述の,食孔の成長にともなう閉塞度の経時変化の結果と考えられる。食孔の形状は合金種と環境条件に依存する。食孔の間口が広く,成長しても閉塞度のきつくならない場合

には、成長の影響は小さい。図中の炭素鋼の E_{CORR} については、 $\mathbf{4.7}$ 項で述べる。

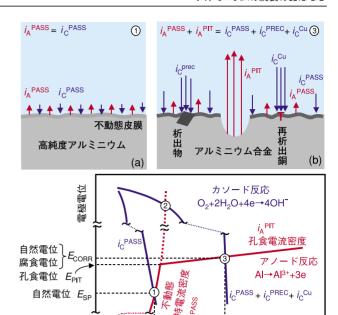
実測腐食領域図(図5b)に、海水相当の3.5%NaCl中の $E_{PIT} \cdot E_{CREV}$ をそれぞれ緑・赤の破線で記入した。これらより貴電位域が、各局部腐食域である。同環境中SUS304L鋼の E_{PIT} =0.5V、SUS316L鋼の E_{CREV} =0V 12)で、これらステンレス鋼と比べるとAl合金の臨界電位は著しく卑である。臨界電位以下では不動態皮膜が小さく抑えていた溶解速度も、これ以上ではその破壊により非常に大きくなりうる。Al合金の臨界電位は@線より卑で、 H_2 O- O_2 環境の酸化性からみるとひとたまりも無いことになる。すなわちAl表面で溶存 O_2 、 H^+ がそれぞれの平衡電位直下から活発に還元されれば、 CI^- のない清浄環境を除いて、局部腐食は避けられない。3.2項で述べたように、著しく卑な E_{eq} Alは不動態化で乗り切ったが、局部腐食によりまたもや我々はきれいな金属Alにお目にかかれないことになってしまう。

4.5 自然電位

Alが他の実用合金と異なる大きな特徴に、不動態化表面での溶存 O_2 や H^+ 還元等のカソード反応が不活発なことがある $^{10)}$ 。この原因は、Alの不動態皮膜の絶縁性の高さにあるため、高純度Alでこの傾向が強い。添加元素や不純物元素が皮膜の絶縁性を低下させたり、カソード反応の活発な析出物をつくったりしてこの傾向を弱める。逆に、こうした析出物を選択的に表面から除去するとカソード反応は不活発になる $^{13)}$ 。Cu含有2000系合金等では、溶出した Cu^{2+} が皮膜欠陥部で金属Cuとして還元析出し、そのCu表面でのカソード反応が非常に活発になる。

材料が単独で水溶液中に浸漬され、単体表面でのアノード反応とカソード反応との速度がバランスしている自然浸漬状態で示す電極電位を自然電位という。表面で均一腐食、局部腐食等を起こしている場合には先述の腐食電位、 E_{CORR} 、と同義になるが、自然電位のほうが語義が広い。自然電位は、Ptのように腐食しない金属や、局部腐食を起こしていない不動態化合金に関しても使用する。この場合には E_{CORR} と区別して E_{SP} (Spontaneous Electrode Potential) と標記する。

Alの上述のようなカソード特性と、 $i_A^{PASS} \cdot E_{PIT}$ 等のアノード特性とできまる自然電位を、模式図と分極曲線を用いて図9に示した。アノード電流密度は、 E_{PIT} 以下では i_A^{PASS} に抑えられ、 E_{PIT} 以上で孔食電流密度 (i_A^{PIT})が加わり急増する。このようなアノード曲線にカソード曲線を重ね、その交点によって自然電位が与えられる。高純度Alでは、不動態皮膜上のカソード電流密度 (i_C^{PASS})が小さく、これと i_A^{PASS} とがバランスして自然電位は E_{SP} として E_{PIT} より卑側にとどまる (図中①)。このような



雷流密度

(c)

図9 孔食を起こしていない場合(a)、および起こしている場合(b)のアノード・カソード反応の模式図、およびこれらの場合の分極曲線における自然電位

Fig.9 Schematic of anodic and cathodic reactions for the fully passivated surface (a) and the pitting surface (b), and the open-circuit potentials on the polarization curves for these cases.

 $E_{\rm SP} < E_{\rm PIT}$ の場合,孔食は起こらない。Al合金では一般的に, $i_{\rm C}^{\rm PASS}$ 自体も高純度Alより大きくなり,これに析出物・再析出Cu表面上のカソード電流密度($i_{\rm C}^{\rm PREC} \cdot i_{\rm C}^{\rm Cu}$)が加わる。孔食の起こらない低Cl $^-$ 濃度環境条件下であれば, $i_{\rm A}^{\rm PASS} \ge i_{\rm C}^{\rm PASS} \cdot i_{\rm C}^{\rm PREC} \cdot i_{\rm C}^{\rm Cu}$ の総和とがバランスするため,①にあった $E_{\rm SP}$ は,カソード電流密度の増加とともに,環境がもつ酸化力の電極電位に向かって貴化する(図中②)。孔食の起こる環境条件下では, $E_{\rm PIT}$ より貴電位域で $i_{\rm A}^{\rm PIT}$ が急増して,カソード電流の総和と, $i_{\rm A}^{\rm PASS} \cdot i_{\rm A}^{\rm PIT}$ の総和とがバランスする結果,自然電位は $E_{\rm CORR}$ として $E_{\rm PIT}$ 直上にとどまる(図中③)。

4.6 防食手段

平衡電位 Each

Al合金以外の耐食金属材料は、局部腐食の起こらない使用可能条件" $E_{\text{PIT}} \cdot E_{\text{CREV}} > E_{\text{SP}}$ "下で用いるのが基本 $^{14,15)}$ で、特別な場合を除いて、防食手段に頼ることをしない。使用可能条件が満足されず局部腐食の懸念される場合は、合金元素添加および不純物低減による $E_{\text{PIT}} \cdot E_{\text{CREV}}$ の貴化 (使用材料の高級化) で対処される場合が多い。Al合金では、上述のようなカソード反応の不活発さから E_{SP} は他合金より卑で、これ自体は局部腐食感受性に対して安全側に寄与する。しかしながらAl合金の $E_{\text{PIT}} \cdot E_{\text{CREV}}$ も上述のように極めて卑であり、しかもこれらの合金元素添加による改善幅は、使用可能条件を目に見えて広げるほどではない。これに対して E_{SP} は合金・不純物組成の影響を大きく受け、元素によっては容易に

貴化する。また使用合金の選定は耐食性の観点からのみなされるわけではないため、当該環境条件と選定合金とによって $E_{\text{PIT}} \cdot E_{\text{CREV}} \times E_{\text{ESP}} \times E_{\text{BP}}$ 型関係は常に微妙である。上述の一般の耐食材料の使用可能条件を厳密に適用することは,その用途を著しく限定することになる。さらに,合金種と環境条件との組合せによっては,孔食を起こさない使用条件であっても, $i_{\text{A}}^{\text{PASS}}$ が大きくなり,使用目的によっては"腐食していない"とはみなせない場合もある。したがって,中性環境で不動態化し,耐食性金属材料に分類されているAl合金であっても,下に例を示す防食手段の講じられる場合が多い。これらは,使用可能条件そのものを広げるわけではなく,腐食の発生・進行を遅らせるということをその主な内容としている。

一般に、Cl⁻の避けられない屋外での使用には、自然 皮膜よりも厚い、陽極酸化(アルマイト)・封孔処理、お よび塗装からなる複合防食被覆が施される。このような 被覆処理の許されない熱交換器等では、Al合金の表層に 亜鉛(Zn)との合金層を与える方法がある。表層にZnを 被覆またはAl-Zn合金をクラッドし、熱拡散によって表 面から深さ方向へZnの濃度勾配を形成させるいわゆる Zn拡散処理である。Al-Zn合金の自然電位に及ぼすZn 濃度の影響を**図10a**¹⁶⁾に示す。このNaCl-H₂O₂溶液環 境ではAl-Zn合金は孔食を起こしており、これら自然電 位は先述のごとく E_{CORR} として E_{PIT} 付近にある。すなわ ちZn濃度とともに E_{PiT} は卑化する。したがってZn拡散 層においては、Zn濃度の高い表層において E_{PIT} は最も卑 で深さ方向に向かってZn濃度の減少とともに貴化する。 このときの孔食の進展の概略を、図10bに示す。次項で 述べる如く、 E_{PIT} のより卑な金属はより貴な金属を防食 しうる。こうして、Zn拡散層においては、より表面に 近いところが、より深いところを防食しうる。こうして、 腐食機構を基に分類される腐食形態17)としては孔食であ

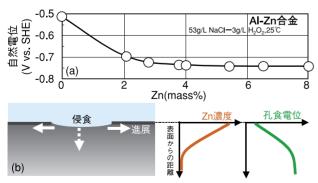


図10 NaCl- H_2O_2 溶液中Al-Zn合金の自然電位に及ぼすZn 濃度の影響(a) 16 、およびZn拡散層における侵食進展方向・Zn濃度・孔食電位の模式図(b)

Fig. 10 Open-circuit potentials in NaCl- H_2O_2 aqueous solution for Al-Zn alloy in relation to the Zn concentration (a)¹⁶), and schematic of the penetration propagation for the Zn diffusion layer(b).

りながらも、侵食形状は孔状とならずに、この防食方法が完全に理想的に機能した場合には、全面が同じ速度で腐食することになる。Al合金は、合金元素により E_{PIT} を貴化させることでその使用可能条件を大きく広げることはできなかったが、合金間 E_{PIT} の差を利用して孔食の成長方向を制御することに成功した。この手段は、海水中炭素鋼の均一腐食等に対して適用される"腐食しろを見込んだ設計"とトタン板における亜鉛めっきの"犠牲防食"をミックスしたようなユニークな防食概念である。

4.7 異種金属接触腐食

流動海水中で0.34mm/yであったAlの腐食速度が,ステンレス鋼(SUS)と接触(電気的に短絡)させた場合に3.2 倍に加速されたという報告がある $^{18)}$ 。異種金属としてSUSを想定し,AlとこれをSUSが孔食を起こすような濃厚NaCl環境において面積比1:1または1:2で接触後,および接触前単独自然浸漬の腐食条件を**図11**に模式的に示した。接触前の自然電位(腐食電位, E_{CORR}^{Al} および E_{CORR}^{SUS})では,Alが卑な金属,SUSが貴な金属である。接触後の腐食電位 E_{CORR}^{Al-SUS} は次式の電気的中性条件を満たす電位としてきまる。

$$I_{A}^{PIT,AI} = i_{C}^{AI} \cdot S^{AI} + i_{C}^{SUS} \cdot S^{SUS}$$
(8)

 $I_{\scriptscriptstyle A}^{\; {\scriptscriptstyle {
m PIT}}, {\scriptscriptstyle {
m Al}}}$ は電流密度ではなくAl上の総孔食電流, $i_{\scriptscriptstyle {
m C}}^{\; {\scriptscriptstyle {
m Al}}}$ およ \mhoi_{C}^{SUS} は各カソード電流密度、 S^{Al} および S^{SUS} は各表面積 である。簡単のため不動態保持電流を0とした。 E_{CORR}^{Al} $< E_{\text{CORR}}^{\text{SUS-Al}} < E_{\text{CORR}}^{\text{SUS}}$ となり、接触によって貴な金属 の電位は卑化、卑な金属の電位は貴化する。これに伴っ て、アノード反応は貴な金属で抑制、卑な金属で加速、 その逆にカソード反応は貴な金属上で加速, 卑な金属上 で抑制される。このように、異種金属接触時にいずれの 腐食が加速されるかは自然電位の貴卑から予測でき、よ り卑な金属の腐食が加速される。自然電位は、先述の如 く環境中のアノード・カソード特性により決まるので、 その序列は、これらの反映されていない各元素の平衡電 位の序列であるイオン化列とは異なる。Al合金と他金属 との組合せでは流動海水中¹⁸⁾,各種Al合金・化合物同 士ではNaCl-H₂O₂水溶液中の自然電位¹⁶⁾が参考になる。 しかしながら自然電位は、酸化力・pH・Cl⁻濃度等の環 境条件の影響を大きく受けるので、可能であれば当該使 用環境において実測・比較するほうが確実である。炭素 鋼の $E_{CORR}^{19)}$ を、図8中に示した。鋼は均一腐食ゆえに E_{CORR} のCl⁻濃度依存性がない一方で、Al合金の E_{CORR} は CI⁻濃度依存性の大きい各臨界電位の近傍にある。高CI⁻ 濃度環境においては、鋼との接触によってAl合金は接触 腐食を起こすが、低CIT濃度では鋼との電位が逆転し、 接触腐食は起こりにくくなる。

図11において、定量的に考察する。接触前は両金属とも孔食を起こしているが、 $E_{\text{CORR}}^{\text{SUS-Al}}$ はSUSの孔食電

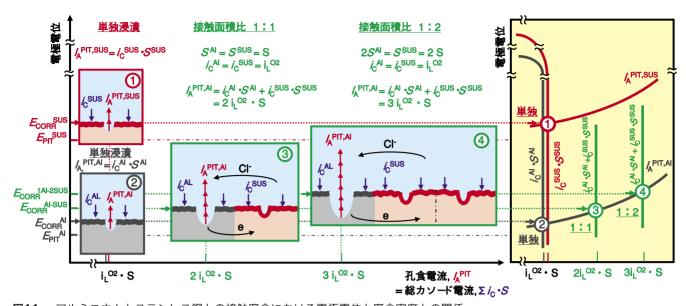


図11 アルミニウムとステンレス鋼との接触腐食における電極電位と腐食密度との関係 Fig.11 Relationships between corrosion potentials and corrosion current for a galvanic couple of aluminum and stainless steel.

位 (E_{PIT}^{SUS}) より卑になりSUSの孔食はとまる。すな わち、AlによってSUSは防食される。かわりにAlの孔 食がSUSによって加速され、その速度は(8)式のI^{PIT,Al} で与えられる。カソード電流密度が金属および接触前後 を問わず一定値 $(i_{C}^{Al}=i_{C}^{SUS}=i_{L}^{O2}$, 溶存 O_{2} 還元の拡散限 界電流密度)と仮定すると、 $I_A^{PIT,AI}$ は、 $S^{AI}:S^{SUS}=1:1$ のとき2倍、1:2のとき3倍に加速される。両金属の面 積比が重要であることがわかる。この防止策として、 SUSに塗装を施して I_{C}^{SUS} =0にすれば、 $I_{A}^{PIT,AI}$ を接触前 の値に戻すことができる。逆に、腐食するからといっ てAlに塗装すると、孔食発生が塗装欠陥部に限られ、 I_APIT,AIが数の減少した孔食に集中する結果,個々の孔食 の成長速度は著しく加速される可能性がある。Al合金は その自然電位の低さから、接触腐食で被害者となる場合 が多い。Al合金の、自動車等の他金属との併用環境にお ける活躍に対する期待感の益々高まるなかで、上述のよ うな接触腐食防止法は重要な工学的センスとなる。

5. おわりに

著しく卑な平衡電位・孔食電位等がAl合金特有の腐食 現象を生み、生成皮膜特性の環境条件への敏感さ、多岐 にわたる合金組成・制御組織などが、その現象を多様化 させている。本稿では、基礎現象をご理解頂くため模式 的説明に終始し、個々の現象に対して厳密さを欠いた部 分も多々ある。対応できなかった現象については、機会 があれば次回以降の課題とさせて頂きたい。Al合金を耐 食的に用いるには、環境条件の見極め、防食手段への配 慮が必須で、これらと強度等その他の要求特性とのバラ ンスの上で材料選択せねばならないことをご理解頂けれ ば幸いである。

参考文献

- 1) 久松敬弘:電気化学, 27(1959), 184.
- 2) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions, Pergamon Press, (1966).
- 3) 佐藤教男:電極化学(上), 日鉄技術情報センター,(1993),147.
- 4) 久松敬弘:日本金属学界会報, 20(1981),3.
- 5) 腐食防食協会編:材料環境学入門、丸善、(1993)、34,264.
- 6) 辻川茂男, 久松敬弘: 防食技術, 29 (1980),37.
- 7) 兒島洋一, 岸元 努, 辻川茂男: 材料と環境, 45, (1996), 305.
- 8) 久松敬弘: 鉄と鋼, 63(1977),574.
- 9) S. Furuya and N. Soga: Corrosion, 46(1990),989.
- 10) 杉本克久, 沢田可信: 日本金属学界会報, 37(1973),148.
- 11) 当摩 建, 竹内 庸: 軽金属, 29(1979),498.
- 12) 腐食防食協会編: 金属の腐食·防食Q&A, 丸善, (1988),128.
- 13) 世利修美, 滝川正人: 日本金属学界誌, 63(1999),776.
- 14) 兒島洋一:配管技術, 8 (2005),1.
- 15) Y. Kojima, S. Tsujikawa : Scientific Basis for Nuclear Waste Management XVI, MRS,(1993),311.
- 16) E.H.Hollingsworth and H.Y.Hunsicker: in Metals Handbook, 9th Edition, 13, ASM, (1987), 583.
- 17) M.G.Fontana and M.D.Greene:Corrosion Engineering, Mc Graw-Hill,(1967),28.
- F. L. LaQue: Marine Corrosion, Causes and Prevention, J. Wiley & Sons, (1975), 197.
- 19) 西山貞雄, 当摩 建:材料と環境, 42,(1993),569.



兒島 洋一 (Yoichi Kojima, pH. D) 工学博士 技術研究所