

アルミニウムの腐食のおはなし その5

The Fundamentals of Corrosion of Aluminum V

大谷 良行
Yoshiyuki Oya

兒島 洋一
Yoichi Kojima

1. はじめに

おはなしその4¹⁾で促進腐食試験(腐食試験)に触れ、少なからぬ反響を賜った。腐食試験について、論文などには取り上げられる機会が少ないながら、業界各位の関心の高いことが窺えた。腐食試験規格には、日本工業規格(Japanese Industrial Standards : JIS)、国際標準化機構(International Organization for Standardization : ISO)、米国材料試験協会(American Society for Testing and Materials : ASTM)などの規格団体およびその他の学協会によるもの、さらに各製品の製造・使用会社による独自規格がある。試験目的・対象に応じて、浸漬試験、交互浸漬試験、連続噴霧試験、サイクル試験などの実施方式、試験液組成、温湿度条件などはさまざまである。上述の高い関心の背景にある、これら腐食試験の意義・必要性については本稿での繰り返しを避けるとして、連続噴霧試験およびサイクル試験における腐食環境条件について考察することで、おはなしその5を続けさせていただく。

2. 促進腐食試験環境

水溶液を相対湿度(relative humidity : RH)および湿度が一定の雰囲気中に保持すると、平衡濃度に達するまで水(H₂O)の吸収もしくは蒸発が起こる²⁾。この平衡濃度とは保持したRH雰囲気と水溶液とのH₂Oの活量が等しい濃度である。押川ら³⁾はこの平衡濃度を熱力学的データを用いて計算した。塩化ナトリウム(NaCl)および塩化マグネシウム(MgCl₂)に関するRHと塩化物イオン(Cl⁻)濃度との平衡関係³⁾、さらにこれらに倣って計算した塩化アルミニウム(AlCl₃)に関する同関係を図1に示す。平衡Cl⁻濃度のこれら塩間の差は大きくないが、海塩に含まれるMgCl₂やアルミニウム(Al)合金の食孔内に濃縮するAlCl₃は溶解度が大きく、NaClよりも低RHまで乾燥しないことが分かる。ただしAlCl₃水溶

液に関する高濃度域の熱力学的データが見当たらず、低濃度域のそれら^{4), 5)}の外挿値を用いたため、RH90%以下では破線で示した。実際にMgCl₂およびAlCl₃水和物の粉末をRH35%に保持したところ、MgCl₂は潮解してもAlCl₃は潮解せず、40%でAlCl₃も潮解した。AlCl₃の平衡関係は図中の破線よりもMgCl₂に近いことになる。

実験によって求めたNaCl水溶液に関するRHとNaCl濃度との50℃における平衡関係⁶⁾を、図1に示した計算による25℃における同関係³⁾とともに図2に示す。これら関係の温度依存性は大きくなく、このことは海塩においても確認されている²⁾。図1および図2に示した関係から、材料表面に塩が付着したとき、その付着塩量と各RH雰囲気下で塩が吸水してできる水膜の厚さとの関係も計算できる。NaClに関する同計算結果を図3に示す。図中の赤丸については後述する。

JIS H 8502に規格化されている腐食試験を表1に示す。表1中(C)1)の「中性塩水噴霧サイクル試験方法」では、【噴霧】35℃・5%NaCl水溶液噴霧・2 h → 【乾燥】60℃・RH 20~30%暴露・4 h → 【湿潤】50℃・RH 95%以上 暴露・2 h、を繰り返す。この保持条件の温度およびRHに関するものを図4(a)および(b)にそれぞれ示す。このときの試片付着液のCl⁻濃度および水膜厚さを図1~図3に示した平衡関係を用いて求め、図4(c)および(d)にそれぞれ示す。ただしここでは、保持条件移行時はすみやかに平衡に達する、平衡関係の温度依存性は無視できる、および噴霧中の水膜厚さの定常値は100 μm⁷⁾(100 g/m²)とした。5%NaCl噴霧液100 g/m²は、NaCl付着量5 g/m²に相当する。図3中の赤丸はこのNaCl付着量に対する各RHにおける水膜厚さを示し、図4(d)にはこれらの値を用いた。この試験における試片表面の付着液の状態などは次のとおりである。

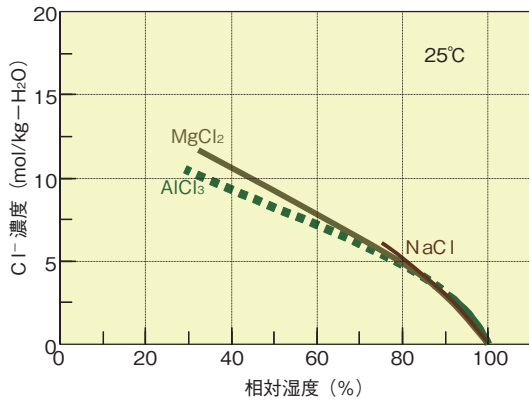


図1 NaCl³⁾, MgCl₂³⁾およびAlCl₃の各水溶液に関する25°Cにおける相対湿度とCl⁻濃度との熱力学的データに基づく計算による平衡関係

Fig.1 Equilibrium relationships calculated based upon the thermodynamic data between relative humidity and molality of chloride ion for aqueous solutions of NaCl³⁾, MgCl₂³⁾ and AlCl₃ at 25°C.

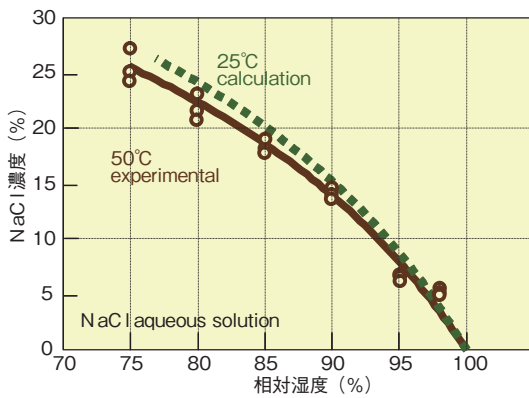


図2 NaCl水溶液に関する相対湿度とNaCl濃度との平衡関係の50°Cにおける実測値⁶⁾、および25°Cにおける計算値³⁾

Fig.2 Equilibrium relationships between relative humidity and NaCl concentration experimentally determined at 50°C⁶⁾ and calculated for 25°C³⁾.

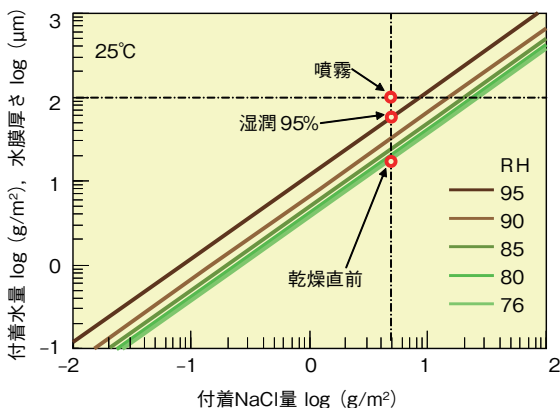


図3 NaCl水溶液に関する25°C, 76~95%RHにおけるNaCl付着量と水膜厚さとの関係

Fig.3 Relationships between surface NaCl amount and water film thickness under the atmosphere of 76~95%RH at 25°C.

【噴霧】5%NaCl噴霧液が付着し、水膜は100 μmの定常値となる。→【乾燥】NaCl溶液が濃縮し、RH76%以下でNaCl結晶が析出して乾燥する。→【湿潤】RH76%以上でNaClが吸水し、RH上昇とともにNaCl濃度が低下し、RH95%で平衡濃度8.8% (1.64 mol/kg-H₂O)、水膜厚さ57 μmとなる。

1%Mn, 1%Mn-1%Cuまたは1%Mn-2%Znを添加した各Al合金に関する孔食電位 (E_{PIT})のNaCl濃度依存性を図5に示す。CuまたはZnの添加は、 E_{PIT} をそれぞれ貴化または卑化させる。自動車熱交換器などで多用される犠牲防食では、このような合金間の E_{PIT} の差を利用する⁸⁾。すなわち、被防食合金の表面または近傍に E_{PIT} のより卑な犠牲合金を配することで、被防食合金における孔

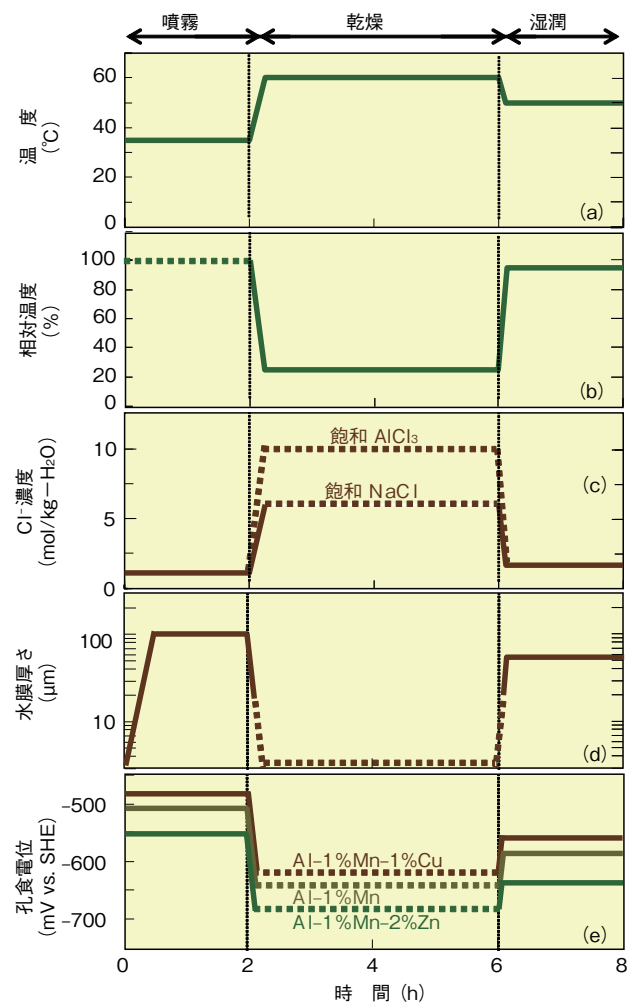


図4 JIS H 8502「中性塩水噴霧サイクル試験方法」の温度(a)・相対湿度(b)に関する試験条件、これらと平衡するNaCl溶液のCl⁻濃度(c)・水膜厚さ(d)、およびこれら濃度のNaCl溶液中の各Al合金の孔食電位(e)

Fig.4 Standardized conditions in terms of temperature (a) and relative humidity (b) for JIS H 8502 neutral salt spray cyclic corrosion test, equilibrium Cl⁻ concentration (c) and water film thickness (d) for NaCl solution, and pitting potentials for Al alloys in the NaCl solutions with the concentrations (e).

表1 JIS H 8502で規格化されている促進腐食試験
Table 1 Accelerated corrosion tests standardized in JIS H 8502.

規格番号	JIS H 8502
規格名称	めっきの耐食性試験方法
試験法の種類	a) 屋外曝露試験方法
	1) 直接曝露試験方法
	2) 遮へい曝露試験方法
	b) 連続噴霧試験方法
	1) 中性塩水噴霧試験方法
	2) 酢酸酸性塩水噴霧試験方法
	3) キャス試験方法
	c) サイクル試験方法
	1) 中性塩水噴霧サイクル試験方法
	2) 人工酸性雨サイクル試験方法
	d) コロドコート試験方法
	e) ガス腐食試験方法
	1) 二酸化硫黄ガス試験方法
	2) 硫化水素ガス試験方法
	3) 塩素ガス試験方法
	4) 混合ガス試験方法

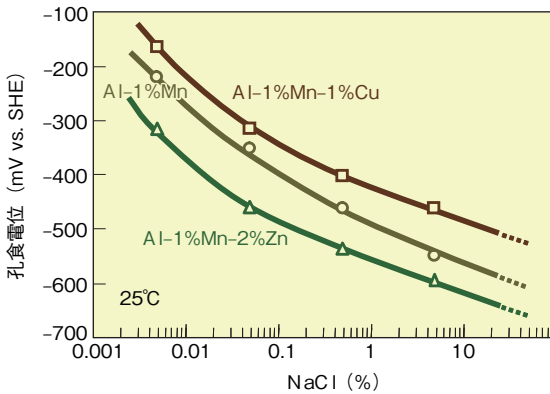


図5 Al-1%Mn-1%Cu、Al-1%MnおよびAl-1%Mn-2%Zn合金の孔食電位のNaCl濃度依存性
Fig.5 NaCl concentration dependence of pitting potential for Al-1%Mn-1%Cu, Al-1%Mn and Al-1%Mn-2%Zn alloys.

食の発生・成長を抑制する。図4(c)のCl⁻濃度変化に対応したこれら合金のE_{PIT}変化を図4(e)に示す。各合金とも噴霧中が最も貴で、乾燥直前の飽和溶液では100 mV程度卑化し、湿潤では噴霧より30 mV程度卑な値となる。サイクルを通して合金間の序列は入れ替わらず、差の変化も大きくない。ただし、孔食の発生・成長には、表面の付着塩分布の不均⁹⁾、¹⁰⁾、孔食の成長による腐食生成物の堆積および表面形状変化も影響を与えるが、ここでは考慮されていない。余談になるが、試験後の試片がRH40%以上の大気中に保持された場合、試片表面が完全に乾燥していても、食孔内では濃縮したAlCl₃により高Cl⁻濃度溶液環境が維持され(図1, 図4(c)), 自己触媒¹¹⁾に孔食が成長しうることになる。実際に、表面に乾燥した塩の付着した試験後試片の食孔を光学顕微鏡で観察したところ、食孔底部がゴソゴソと動き続けたというお話¹²⁾を伺った。水素(H₂)ガスの発生である。

3. 水膜下腐食

腐食速度の水膜厚さ依存性のTomashovモデル¹³⁾を図6(a)に示す。腐食速度は乾燥状態から水膜厚さとともに増加して1 μmで極大値をとったのち、酸素(O₂)の水膜を拡散しての供給が律速となって減少に転じ、1 mm以上で浸漬状態に相当した一定値となるものである。鉄(Fe)または炭素鋼、およびAl合金の腐食速度の各種実測値を水膜厚さ依存性としてまとめて整理したものを、溶存O₂還元限界電流密度の同依存性ととも図6(b)に示す。静止溶液の拡散層厚さが500 μmであることから、水膜厚さ500 μm以上については浸漬状態の各値を示した。図6(a)と図6(b)との横軸スケールを合わせたため、図6(a)の横軸は原図¹³⁾と多少異なっている。

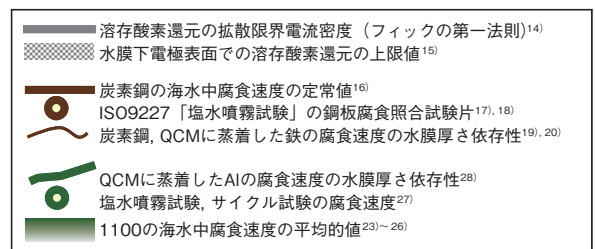
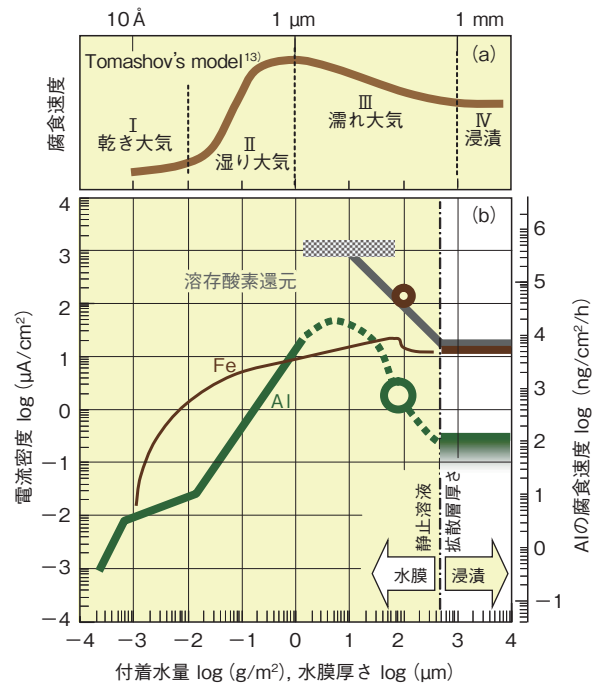


図6 水膜下腐食速度のTomashovモデル(a)¹³⁾、溶存酸素還元限界電流密度¹⁴⁾、¹⁵⁾、炭素鋼または鉄の腐食速度^{16)~20)}およびアルミニウム合金の腐食速度^{23)~28)}の水膜厚さ依存性(b)

Fig.6 Tomashov's model¹³⁾ for corrosion rate under water film (a), film thickness dependence of limiting current density for dissolved oxygen reduction¹⁴⁾、¹⁵⁾ and corrosion rates for carbon steel, iron^{16)~20)} and aluminum alloys^{23)~28)} (b).

溶存O₂拡散限界電流密度は、フィックの第一法則に基づいた計算値¹⁴⁾を示した。このときの拡散層厚さは、水膜厚さ500 μm 以上については500 μm、これより薄い場合は水膜厚さとした。このため、500 μm 以下では水膜厚さの逆数に比例して電流密度が増大している。水膜厚さの薄い領域について、Nishikataら¹⁵⁾は律速段階が水膜中拡散から気相/水膜界面でのO₂の溶解にかわり、溶液の塩濃度に応じた1 mA/cm²前後の一定値になると報告している。

炭素鋼の海中定常腐食速度は1 mm/y程度¹⁶⁾で、溶存O₂拡散限界電流密度に相当することはよく知られている。ISO 9227「塩水噴霧試験」¹⁷⁾では、中性塩水噴霧試験に関して、試験機の腐食性の確認・調整用に鋼板腐食照合試験片が定められ、その腐食速度が70±20 g/m²/48 hと規定されている。これを水膜厚さ100 μm⁷⁾に対してプロットした。この腐食速度は国際ラウンドロビンテストに基づいて決定された実験値¹⁸⁾であるが、図中の溶存O₂の100 μm 水膜中拡散限界電流密度に相当している。炭素鋼が溶存O₂還元のカソード律速のもと均一腐食することを反映しており、1~2 mL/h/80 cm²と規定されている塩水噴霧量をさらに増加することは腐食の加速に繋がらないという事実とも整合する。篠原ら¹⁹⁾、²⁰⁾の測定した炭素鋼あるいはQCMに蒸着したFeの腐食速度は水膜厚さ56 μm で極大値となっている。Nishikataら¹⁵⁾、山本ら²¹⁾およびNaganoら²²⁾の各測定でも極大値の得られる水膜厚さは10~100 μm であり、Tomashovモデルの1 μm よりかなり厚い。

1100に関する各地での天然海水中浸漬試験結果^{23)~26)}に基づいて、Al合金に関する浸漬状態の腐食速度を~10 g/m²/yとして示した。また、塩水噴霧試験およびサイクル試験の腐食速度²⁷⁾を2章で述べた水膜厚さ57~100 μm に対してプロットした。大城戸ら²⁸⁾はQCMに蒸着したAlについて、初期の腐食速度と水膜厚さとの関係を調べた。これらを繋げ、図6中の他のデータと合わせて概観すると、Alに関する腐食試験の環境条件が見えてくる。海水中浸漬状態および腐食試験ではいずれもカソード律速で孔食が進行したと考えられるが、鉄鋼材料と異なり、腐食速度は溶存O₂還元の限界電流密度に及ぶことがない。中性環境のAl合金表面ではカソード反応が不活発なことによる。表1中b) 3)の「キヤス試験方法」では、試験液に銅イオン(Cu²⁺)を添加することでAl合金表面に金属銅(Cu)を置換析出させる。こうした析出Cuが溶存O₂の還元律速を緩和して腐食を促進できるのは、上述のような腐食速度と限界電流密度との大小関係があるからである。このb) 3)およびb) 2)「酢酸酸性塩水噴霧試験方法」では、試験液に酸化剤となる水素イオン(H⁺)の供給種として酢酸(CH₃COOH)を添加す

ることもカソード反応を活発にして腐食を促進していることは既報¹⁴⁾、²⁹⁾、³⁰⁾で述べた。

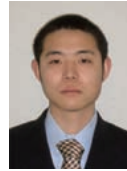
4. おわりに

連続噴霧試験、サイクル試験などにおける腐食環境条件は、水膜下腐食という点で大気腐食に類似する。大気腐食も浸漬腐食と同じ電気化学反応であり、金属のイオン化であるアノード反応と、溶存O₂あるいはH⁺の還元を主とするカソード反応とを内容とする。自然大気雰囲気中に置かれた金属は、表面の電解質の状態、組成、量などが気象条件の影響を受ける。こうした変動の大きい電解質環境下で進行する大気腐食現象は浸漬腐食に比べ複雑になる。一方腐食試験では、試験条件が厳密に規格化されており、試験機内の人工的に制御された環境で実施される。このため、再現性に優れるのみならず、表面に形成される電解質の物理化学的定量化および現象の電気化学的取り扱いが比較的容易となる。本稿がAl合金に関する腐食試験の環境条件のご理解のお役に立つことを願いつつ、本年も大方のご批判を切に請う次第である。

参考文献

- 1) 児島洋一:Furukawa-Sky Review, **4** (2009), 47.
- 2) 武藤 泉, 杉本克久:材料と環境, **47** (1998), 519.
- 3) 押川 渡, 篠原 正, 元田慎一:材料と環境, **52** (2003), 293.
- 4) 電気化学会編:電気化学便覧第5版, 丸善, (2000), 99.
- 5) 日本化学会編:化学便覧基礎編改訂2版, 丸善, (1975), 1196.
- 6) 大谷良行, 児島洋一:材料と環境 2008 講演集, (2008), 371.
- 7) 喜多勇人, 木本雅也, 工藤超夫:材料と環境, **56** (2005), 414.
- 8) 池田 洋:住友軽金属技報, **41** (2000), 134.
- 9) 植木光彦, 熊田将隆:HONDA R&D Technical Review, **11** (1999), 159.
- 10) 多田清志, 小堀一博, 植木光彦:軽金属, **52** (2002), 269.
- 11) 児島洋一:Furukawa-Sky Review, **2** (2007), 54.
- 12) 原 信義:社内講演会
- 13) N. D. Tomashov : Corrosion, **20** (1964), 76.
- 14) 児島洋一:Furukawa-Sky Review, **3** (2008), 73.
- 15) A. Nishikata, Y. Ichihara, Y. Hayashi and T. Tsuru : J. Electrochem. Soc., **144** (1977), 1244.
- 16) 腐食防食協会編:材料環境学入門, 丸善, (1993), 273.
- 17) ISO 9227 : 2006 Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray tests.
- 18) 神戸徳蔵, 須賀 霧:表面技術, **58** (2007), 526.
- 19) 篠原 正:ふえらむ, **11** (2006), 215.
- 20) 細谷雄司, 篠原 正, 押川 渡, 元田慎一:材料と環境, **54** (2005), 391.
- 21) 山本正弘, 片山英樹, 小玉俊明:日本金属学会誌, **65** (2001), 465.
- 22) H. Nagano, T. Doi and M Yamashita : Materials Science Forum, **289 - 292** (1998), 127.
- 23) 花崎昌幸, 吉田幸一, 佐藤健:軽金属学会第68回春期大会講演概要, (1985), 79.

- 24) 日本アルミニウム協会編:アルミニウムハンドブック第7版, (2007), 72.
 - 25) H. P. Godard : The Corrosion of Light Metals, John Wiley & Sons, Inc., (1967), 130-139.
 - 26) C. R. Southwell, J. D. Bultman and A. L. Alexander : Materials Performance, **7** (1976), 16.
 - 27) 軽金属学会技術部会腐食防食分科会:軽金属学会第82回春期大会講演概要, (1992), 251.
 - 28) 大城戸忍, 石川雄一:材料と環境, **47** (1998), 476.
 - 29) 児島洋一, 大谷良行:軽金属学会第111回秋期大会講演概要, (2006), 279.
 - 30) 児島洋一, 大谷良行:第53回材料と環境討論会講演集, (2006), 375.
-



大谷 良行 (Yoshiyuki Oya)
技術研究所



児島 洋一 (Yoichi Kojima)
技術研究所