

アルミニウム合金の腐食試験における酢酸の孔食促進効果

Effects of Acetic Acid on Pitting Corrosion Acceleration
in Corrosion Tests of Aluminum Alloys大谷 良行
Yoshiyuki Oya児島 洋一
Yoichi Kojima

概要 促進腐食試験におけるアルミニウムの腐食挙動に及ぼす酢酸の影響を電気化学的測定および自然浸漬試験により調査した。孔食電位の比較的貴なAl-1 mass%Mn合金の孔食は、溶存酸素の還元反応を主なカソード反応として進行し、その腐食速度は酢酸添加量に依存しない。一方、孔食電位の卑なAl-Zn合金の孔食は、水素イオンの還元反応を主なカソード反応として進行し、その腐食速度は酢酸添加量とともに増大する。酢酸がアルミニウム合金の孔食を促進する理由は、pHの低下よりも酸解離定数の小さい酢酸が水素イオンのキャリアとして働くことによる。

Abstract : Effects of CH_3COOH on the corrosion behavior for aluminum alloys during accelerated corrosion tests were investigated. Based upon polarization curves, the dominant cathodic reaction for pitting corrosion of Al-Zn alloys was reduction of hydrogen ion because their pitting potentials were less noble, while that of Al-1 mass%Mn alloy, whose pitting potentials were relatively noble, was reduction of dissolved O_2 . While the corrosion rate for the Al-Zn alloys were also increased with the concentration of CH_3COOH , that for Al-1 mass%Mn alloy were independent of the concentration of CH_3COOH . It is indicated that corrosion rate for Al-Zn alloys is related to the concentration of CH_3COOH added in the solutions. The relation between the corrosion rate and concentration of CH_3COOH were confirmed from immersion tests. The reason for increase in the corrosion rate for the Al-Zn alloys is due to that CH_3COOH acts as a hydrogen ion carrier rather than agent of lowering pH. The concentration of CH_3COOH is should be standardized but not the pH to increase the reproducibility of the corrosion tests.

1. はじめに

アルミニウム (Al) 合金およびその製品の実使用環境における耐腐食寿命は種々の促進腐食試験¹⁾の結果から推察される場合が多い。アルミニウム合金の耐食性は、表面に生成する下地保護性を持つ酸化皮膜(不働態皮膜)によって保たれており、多くの実使用環境で問題となる腐食形態²⁾は、不働態皮膜が塩化物イオン (Cl^-) によって局部的に破壊されて発生する孔食などの局部腐食である。促進腐食試験のほとんどは、こうした孔食をさまざまな方法で"促進"させるものである。促進腐食試験の試験液の多くは、中性塩化物水溶液か、これに酢酸を添

加した酸性塩化物水溶液であり、酸性液試験において孔食はより促進される。酸性促進腐食試験の代表的な規格としては、SWAAT (Sea Water Acidified Test, ASTM G85-A3), CASS (Copper Accelerated Acetic Acid Salt Spray, JIS H 8681), およびAASST (Acetic Acid Salt Spray Test, ASTM G85-A1)がある。SWAATでは、人工海水 (ASTM D1141) に氷酢酸を $10 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 添加し、 $\text{pH} = 2.8 \sim 3.0$ とした水溶液を用い、噴霧 (322 K, 1.8 ks) および湿潤 (322 K, 98%RH以上, 5.4 ks) をサイクルとして繰り返す。CASSでは、5%NaCl-100 ppm Cu^{2+} 水溶液に氷酢酸を $1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 添加し、 $\text{pH}=3$ とした水溶液を 323 Kで連続噴霧する。また、AASSTでは、5%NaCl水溶液に氷酢酸を

添加し、 $\text{pH}=3.1 \sim 3.3$ とした水溶液を308 Kで連続噴霧する。

一般に、酸性環境で腐食が促進される理由としては、電極電位-pH平衡図(電位-pH図)³⁾において、アルミニウムイオン(Al^{3+})の安定領域と酸化アルミニウム($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, hydrargillite)のそれとの境界の平衡pHが $3.90^3)$ ($a_{\text{Al}^{3+}} = 10^{-6}$, 298 K)であるため、不働態皮膜が不安定になることが挙げられることが多い。しかしながら、このような熱力学的平衡論からの説明を酸性促進腐食試験における促進要因にそのまま適用することは、不働態化表面上での Cl^- 局部腐食の発生・成長という非平衡現象の評価をそもそもの目的とした促進腐食試験の規格の主旨と矛盾する。 Cl^- の影響を考慮の対象としていない電位-pH図の意味するものは、こうした酸性領域における均一腐食の可能性にとどまる。そこで本研究では、アルミニウム合金の酸性促進腐食試験における酢酸添加量を一定にすることの妥当性を明瞭にせんとした。

2. 実験方法

2.1 電気化学的測定

供試材には、化学組成を表1に示すアルミニウム合金を用いた。これらは溶解、金型 casting, 873 K, 10.8 ksの均質化処理、面削, 793 K加熱, 3.5 mmまで熱間圧延、さらに冷間圧延を順次行い0.5 mmの板とし、最終焼鈍として673 K, 7.2 ksを行い作製した。電気化学的測定用試片として、供試材から $10 \times 10 \text{ mm}^2$ の試片を切り出し、その片面にリード線を導電性接着剤で固定し、もう片面を測定面として露出させるように樹脂埋めした。測定面は、SiC紙で#1500まで湿式研磨し、前処理として333 K・5%NaOH中30 s浸漬、脱イオン水洗浄、室温・30% HNO_3 中60 s浸漬、脱イオン水洗浄を順次行った後、速やかに測定に供した。分極曲線は、試片を1.8 ks試験液中に自然浸漬した後、自然電位(E_{CORR})より0.33 mV/sの速度で掃引して測定した。試験液は、アノード分極曲線測定時は N_2 脱気、カソード分極曲線測定時は大気飽和である。ただし電位掃引中は、溶液中への気体吹き込みは行わず、溶液は静止しており、測定セルの気相部を各雰囲気保持了。測定温度は298, 308, 323および353 Kである。

表1 供試材の化学組成

Table 1 Chemical compositions of specimens.

	(mass%)				
	Si	Fe	Cu	Mn	Zn
Al-1Mn	0.2	0.6	0.1	1.11	0.0
Al-0Zn	0.2	0.6	0.1	0.0	0.0
Al-1Zn	0.2	0.6	0.1	0.0	1.0
Al-2Zn	0.2	0.6	0.1	0.0	2.0

カソード分極曲線は、白金(Pt)電極を用いた場合も同様に測定した。

2.2 自然浸漬試験

浸漬試験用試片として、2.1節と同じ供試材から $10 \times 10 \text{ mm}^2$ の試片を切り出した。端面は、SiC紙で#1500まで湿式研磨し、電気化学的測定と同じ前処理を行った後、試験に供した。試験液は、5%塩化ナトリウム(NaCl)水溶液、5%NaCl水溶液に酢酸または塩酸(HCl)を添加して $\text{pH}=3.0$ に調整した溶液、5%NaCl水溶液に $0.1 \sim 10 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 酢酸を添加した溶液、5%NaCl水溶液に $100 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 酢酸を添加し酢酸ナトリウムで $\text{pH}=3.0$ に調整した溶液、5%NaCl水溶液に $300 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ 酢酸を添加し水酸化ナトリウムで $\text{pH}=3.0$ に調整した溶液を用い、大気飽和、静止とした。試験温度は、298, 308, 323および353 Kであり、期間は1209.6 ksとした。試験後の試料は、室温・30% HNO_3 中7.2 ks浸漬、水道水洗浄、沸騰・7%リン酸-2%クロム酸溶液中0.6 ks浸漬、水道水洗浄を順次行い腐食生成物を除去した後、質量を測定し、表面積で除すことで浸漬後の単位面積あたりの質量減量を算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 酢酸添加量の影響

5%NaCl水溶液、5%NaCl水溶液に酢酸またはHClを添加して $\text{pH}=3.0$ に調整した各液中のPtのカソード分極曲線を図1(a)に、同図中に破線で示した中央部を拡大して図1(b)に示す。酢酸添加溶液中では E_{CORR} から150 mVまでの溶存酸素(dissolved oxygen, DO)還元反応におけるターフェル直線関係、150 mVから-350 mVまでのDO拡散支配、-350 mVから-550 mVまでの水素イオン(H^+)の水素(H_2)への還元反応におけるターフェル直線関係、-550 mVから-850 mVまでの H^+ 拡散支配、-850 mV以下での水(H_2O)の H_2 への還元反応を内容とすると考えられる電流がみられる⁴⁾。HCl添加溶液でも同様の反応を内容とする電流がみられるが、 H^+ 拡散支配電流と考えられる電流は約 $1 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ で、酢酸添加溶液の約 $6 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ より著しく小さい。酸無添加溶液ではこれに相当する電流は観察されない。

図1と同じ各溶液中におけるAl-1Mn合金のカソード分極曲線を図2に示す。過電圧の違いにより、 H^+ 還元反応を内容とする電流はPtよりもAl-1Mn合金の方が卑電位域でみられる。Ptと同様に、酢酸添加溶液中の H^+ 還元電流密度が最も大きい。HCl添加の有無による電流密度の差は、PtよりもAl-1Mn合金において大きい。これは、中性環境におけるアルミニウム合金表面のカソード反応は、Ptや鉄鋼材料ほど活性でなく、DOの還元反応

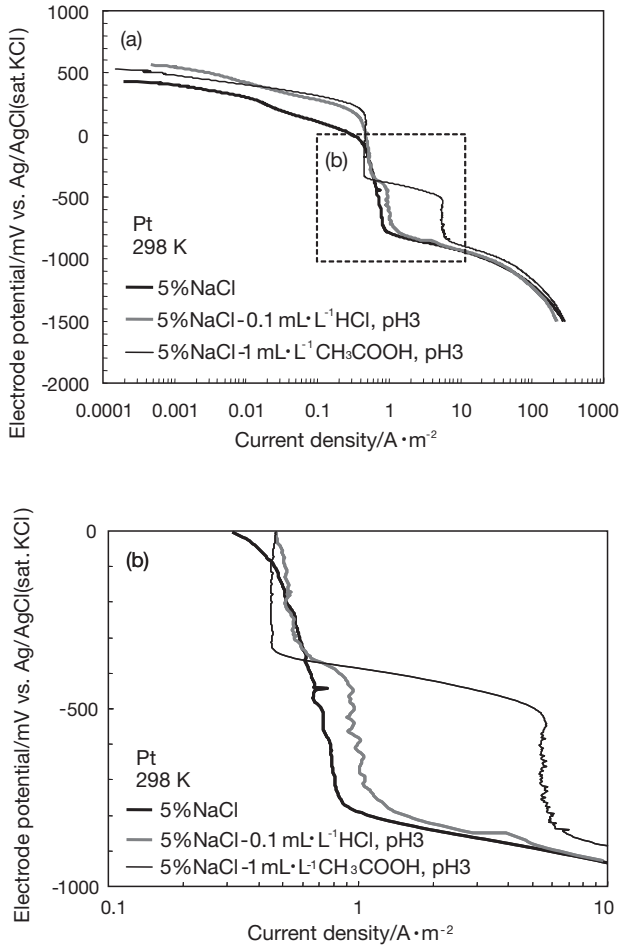


図1 (a) 298 Kの5%NaCl水溶液, 5%NaClに酢酸またはHClを添加してpH=3.0に調整した298 Kの各液中におけるPtのカソード分極曲線, (b) 破線中央部の拡大

Fig.1 Cathodic polarization curves for Pt obtained in (a) 5%NaCl, 5%NaCl-0.1 mL · L⁻¹ HCl and 5%NaCl-1 mL · L⁻¹ CH₃COOH solutions at 298 K. (b) The magnified figure for the dotted frame of (a).

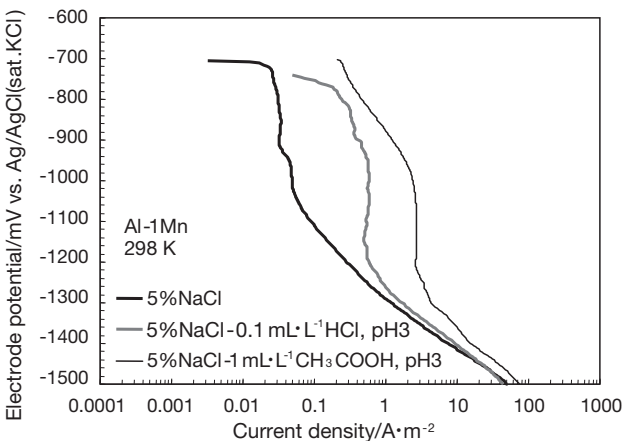


図2 298 Kの5%NaCl水溶液, 5%NaClに酢酸またはHClを添加してpH=3.0に調整した298 Kの各液中におけるAl-1Mn合金のカソード分極曲線

Fig.2 Cathodic polarization curves for Al-1Mn alloy obtained in 5%NaCl, 5%NaCl-0.1 mL · L⁻¹ HCl and 5%NaCl-1 mL · L⁻¹ CH₃COOH solutions at 298 K.

の電流密度はDO拡散支配の約0.2 A · m⁻²より小さい値にとどまるからである。

同じpH, 即ち同じH⁺活量の酢酸溶液およびHCl溶液を調製する場合, 解離定数(*K*_a)のより小さい弱酸である酢酸の添加量は, ほぼすべて解離するHClのそれよりかなり多い。298 K, イオン強度1の溶液において, pH3.0となるHCl (*pK*_a = -6⁵)および酢酸 (*pK*_a = 4.76⁵)濃度は, それぞれ, 0.001 Mおよび0.059 Mと計算される。カソード表面で消費されるH⁺は, HCl添加溶液では沖合からのH⁺の拡散により供給される。一方, 酢酸添加溶液では, 酢酸の拡散・解離による供給がさらに加わる^{6),7)}。つまり, H⁺よりも圧倒的高濃度(298 K, イオン強度1の溶液では58倍)で存在する酢酸がH⁺のキャリアとして働いており, これが酢酸添加溶液中H⁺拡散支配電流が大きい理由である。

Al-1Mn合金の5%NaCl水溶液に酢酸を添加した水溶液中アノード分極曲線を図3に示す。各アノード分極曲線において, 孔食の発生・成長に相当する急激な電流の上昇が観察され, この電位を孔食電位 (*E*_{PIT})とした。酢酸添加量によらず, *E*_{PIT}は約-660 mVで一定であった。酢酸イオンは孔食のインヒビターとして働くとの報告⁸⁾もあるが, 今回の酢酸イオンの添加範囲ではその影響は小さい。また, 酢酸添加によるpH変化の影響も小さいと言える。

各Al-Zn合金の分極曲線を図4に示す。アノード分極曲線より, *E*_{PIT}はZn濃度とともに卑化している。これら合金の*E*_{CORR}は各*E*_{PIT}近傍にあり, *E*_{CORR}におけるカソード反応をカソード分極曲線より読みとることで自然浸漬における腐食を駆動するカソード反応を推察できる。

Al-0Zn合金の*E*_{CORR}=-715 mVにおけるカソード反応

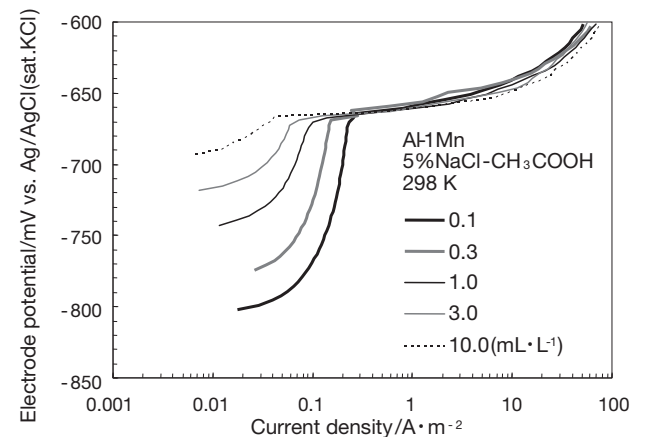


図3 5%NaClに酢酸を添加した298 Kの水溶液におけるAl-1Mn合金のアノード分極曲線

Fig.3 Anodic polarization curves for Al-1Mn alloy obtained in 5%NaCl - CH₃COOH solutions at 298 K.

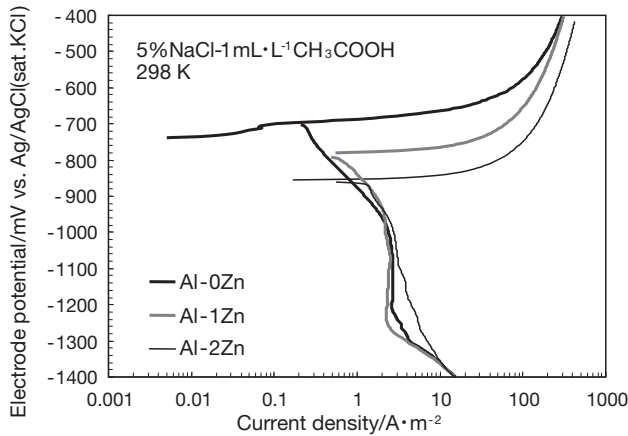


図4 298 Kの5%NaCl - 1 mL · L⁻¹CH₃COOH水溶液におけるAl-Zn合金のアノード分極曲線

Fig.4 Polarization curves for Al-Zn alloys obtained in 5%NaCl - 1 mL · L⁻¹ CH₃COOH solutions at 298 K.

は、DO還元反応であり、その速度はDO拡散支配電流に相当している。一般にAl合金では、中性環境におけるDO還元を内容とするカソード限界電流は、DO拡散支配電流よりもかなり小さく抑えられる⁹⁾。アルカリ環境では、この限界電流はDO拡散支配電流に近づき¹⁰⁾、酸性環境でもこれと同様であると考えられる。

Al-1Zn合金の $E_{CORR} = -780$ mV、Al-2Zn合金の $E_{CORR} = -860$ mVにおける主なカソード反応はいずれもH⁺還元反応であり、その速度はDO還元電流とH⁺還元電流の合計となる。Zn濃度とともに E_{CORR} が卑化することに伴って、腐食速度に及ぼすH⁺還元反応の寄与はより大きくなる。

各Al-Zn合金の自然浸漬試験1209.6 ksにおける質量減量をZn濃度依存性として、および同じデータを酢酸添加量依存性として図5 (a) および (b) にそれぞれ示す。各酢酸添加溶液中でZn濃度に応じて質量減量は増大した(a)。これは、図4でみられたように、Zn濃度とともに E_{PIT} および E_{CORR} が卑化することに伴ってH⁺還元反応に相当するカソード電流が増大し、カソード律速が緩和されたためである。Zn濃度が低い場合、質量減量は酢酸添加量の影響を受けず一定で、Zn濃度が高くなると、質量減量は酢酸添加量とともに増大した(b)。即ち、Zn添加の有無が、酢酸添加量依存性の有無と明瞭に対応した。この理由も図4から読みとることができる。Al-0Zn合金では、 E_{PIT} が高く、DO消費型腐食であり、DO還元反応速度が酢酸添加量の影響を受けないため質量減量は酢酸添加量の影響を受けず一定となる。一方、Zn添加合金では、 E_{PIT} が低く、H⁺消費型腐食であり、H⁺還元反応速度が酢酸添加量とともに増大するため質量減量は酢酸添加量とともに増大したと考えられる。ただし、アルミニウム合金のカソード分極曲線で測定されるのは自由

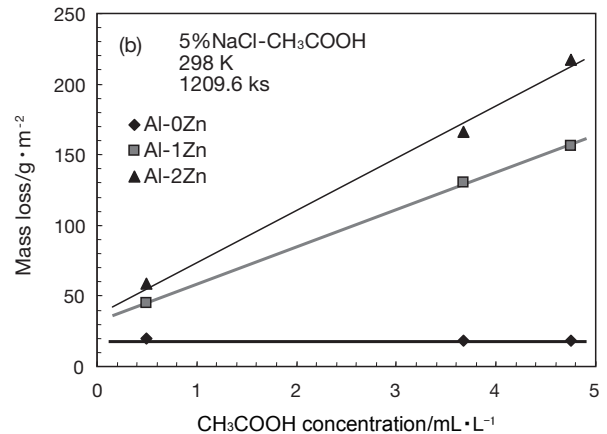
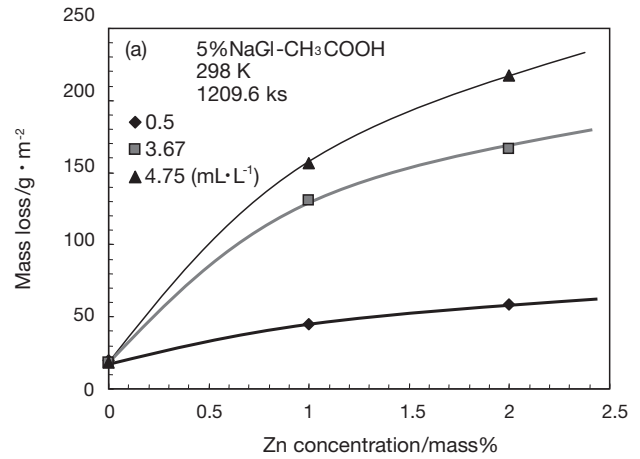


図5 5%NaClに酢酸を添加した298 Kの水溶液における自然浸漬試験1209.6 ksの質量減量の(a) Zn濃度依存性 (b) 酢酸濃度依存性

Fig.5 (a) Mass loss dependence on Zn concentration and (b) CH₃COOH concentration after immersion test at 298 K for 1209.6 ks for Al-Zn alloys.

表面上のカソード反応であり、孔食の進展とともに食孔内部で起こりうるH₂発生¹¹⁾については、本報では考慮していない。

3.2 酢酸の影響の温度依存性

各温度における酢酸添加溶液中Al-0Zn合金の分極曲線を図6に示す。アノード分極曲線より、温度上昇とともに、不働態保持電流密度は増大し、 E_{PIT} はわずかに卑化している。カソード分極曲線より、温度上昇とともに E_{CORR} から-1100 mV付近までのH⁺のH₂への還元相当と考えられる反応および-1250 mV以下のH₂OのH₂への直接還元相当と考えられる反応の過電圧はいずれも小さくなり、-1100 mVから-1250 mV付近で観察されるH⁺の拡散支配の電流密度も大きくなる。前述したとおり、Al-0Zn合金の室温におけるカソード反応はほぼDO拡散支配電流に相当しているが、高温では、上述の E_{PIT} 卑化と過電圧減少とにより、DO還元電流にH⁺還元電流が加わり、温度上昇とともにその寄与は大きくなる。

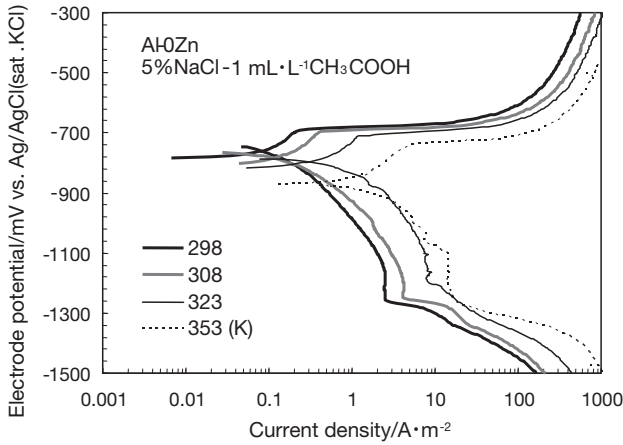


図6 298 ~ 353 Kの5%NaCl - 1 mL · L⁻¹ CH₃COOH水溶液におけるAl-0nの分極曲線

Fig.6 Polarization curves for Al-0Zn alloy obtained in 5%NaCl - 1 mL · L⁻¹ CH₃COOH solutions at 298-353 K.

各温度における酢酸添加溶液中自然浸漬試験におけるAl-0Zn合金の質量減量を図7に示す。298 Kでは、質量減量は酢酸添加量依存性をもたないが、温度が高いほどこの依存性は大きくなる。この理由は、図6で示されたとおり、 E_{Pt} が貴で、298 KではDO消費型腐食であるAl-0Zn合金でも、高温環境中においてはH⁺消費型腐食になり、H⁺還元電流の大きさは酢酸添加量を反映するからである。酢酸によるアルミニウム合金の孔食促進は、高温でより図られることが図6においてH⁺還元反応の寄与度が大きくなること、および図7において酢酸添加量依存性が大きくなることから裏付けられる。

3.3 促進腐食試験液の酢酸添加量

pHがいずれも3に調整され、酢酸添加量の異なる各溶液中におけるPtのカソード分極曲線を図8に示す。pHが同じであるため、H⁺還元反応が-300 mV付近から卑電位域で起こるが、拡散支配の電流密度が酢酸添加量とともに増大している。これら溶液中における各アルミニウム合金の質量減量を図9に示す。質量減量は、酢酸添加量とともに明瞭に増大し、その依存性は合金のZn濃度とともに大きくなっている。酢酸によるアルミニウム合金の孔食促進は、pHの低下が主因ではないことが確認された。酢酸添加溶液における腐食速度は、pHよりも酢酸添加量に大きく依存している。

CASS試験液の調整方法について、JIS H 8502 7.3.2 試験液の調整順序 e) に次のように記載されている。「酢酸は、JIS K 8355に規定する特級又は同等以上のものを前項の溶液約1L当たり1 mL添加し、よくかくはんしてからpHを測定する。25℃でpHが3.1以上であれば更に酢酸を加え、よくかくはんしてからpHを再度測定する。これを繰り返して、25℃でpH3.0に合わせる。」これに従

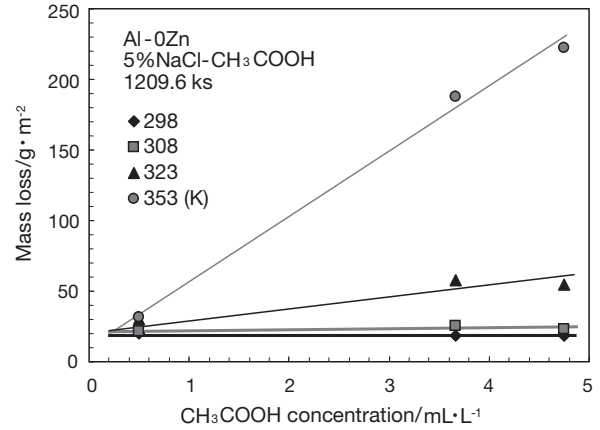


図7 5%NaClに酢酸を添加した298 ~ 353 Kの水溶液におけるAl-0Znの浸漬試験1209.6 ksの質量減量の酢酸濃度依存性

Fig.7 Mass loss dependence on CH₃COOH concentration after immersion test at 298-353 K for 1209.6 ks for Al-0Zn alloy.

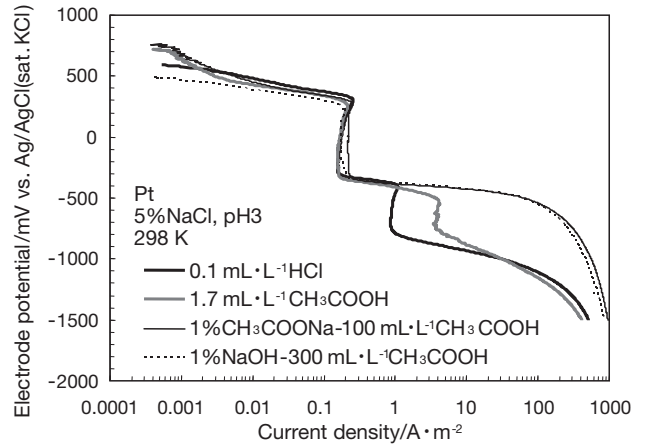


図8 酢酸でpHを3に調整した298 Kの5%NaCl水溶液におけるPtのカソード分極曲線

Fig.8 Cathodic polarization curves for Pt obtained in 5%NaCl solutions whose pH value was adjusted to 3 at 298 K.

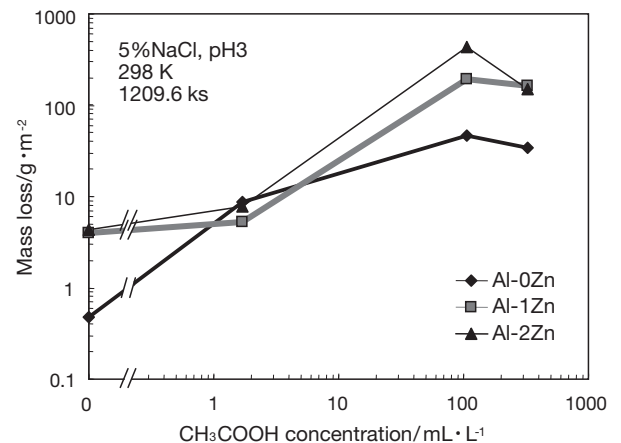


図9 酢酸でpHを3に調整した298 Kの5%NaCl水溶液におけるAl-Zn合金の浸漬試験1209.6 ksの質量減量の酢酸濃度依存性

Fig.9 Mass loss dependence on CH₃COOH concentration in immersion test in 5%NaCl solutions whose pH value was adjusted to 3 at 298 K for 1209.6 ks for Al-Zn alloys.

うと、CASS試験液の酢酸添加量は、液調製毎に異なる可能性がある。またSWAAT液の作製方法において、ASTM G85-02 A3.1 Salt Solutionに内容が次のように記載されている。「A3.1.1 合成海塩溶液 1L 当たり氷酢酸を 10 mL 添加する。A3.1.2 溶液の pH を 2.8 から 3.0 に調整する。」ここでは pH 調整方法は記載されているが、酢酸で調整すると、酢酸添加量は、液調製ごとに異なってしまふ。本報で述べてきた結果から、これら酸性促進腐食試験の結果の再現性向上には、pH よりも酢酸添加量を一定にすることを優先した方がよいと考えられる。

4. おわりに

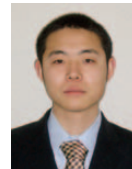
酢酸添加塩化物水溶液環境におけるアルミニウム合金の孔食挙動について、電気化学的測定および自然浸漬試験を行い次の知見を得た。

- (1) 孔食電位の比較的貴なアルミニウム合金の孔食の発生・成長は、室温では溶存酸素消費型であるが、高温では水素イオン消費型であり、その腐食速度は酢酸添加量とともに加速される。
- (2) Zn などの添加された孔食電位の卑なアルミニウム合金の孔食は、室温から高温において水素イオン消費型で発生・成長し、その腐食速度は酢酸添加量および温度とともに加速される。
- (3) 酢酸がアルミニウム合金の孔食を促進する理由は、pH の低下よりも酸解離定数の小さい酢酸が水素イオンのキャリアとして働くことによる。

なお、本論文は(一社)軽金属学会発行の軽金属、62(2012)に掲載されたものを転載しています。

参考文献

- 1) 正路美房：住友軽金属技報、38(1997) 169.
- 2) Mars G. Fontana：CORROSION ENGINEERING Third Edition, (1987), 39.
- 3) Marcel Pourbaix：Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, (1974), 168.
- 4) 佐藤教男：電極化学(下), 日鉄技術情報センター, (1994), 354.
- 5) 第5版 電気化学便覧, 丸善, (2000) 102.
- 6) 増子昇, 高橋正雄：改訂 電気化学 - 問題とその解き方 -, アグネ, (1994), 102.
- 7) A. J. Bard, M. Stratmann：Encyclopedia of Electrochemistry 4 (2001), 72.
- 8) H. Bohni and H. H. Uhlig：J. Electrochem. Soc., 116 (1969), 906.
- 9) 杉本克久, 沢田可信, 森岡進：日本金属学会誌, 34 (1970), 312.
- 10) 八重樫起郭, 本川幸翁, 兒島洋一：軽金属学会第121回秋季大会講演概要, (2011) 157.
- 11) W. J. Rudd and J. C. Scully：Corros. Sci., 20 (1980), 611.



大谷 良行 (Yoshiyuki Oya)
技術研究所



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)
技術研究所