

## 定露点型サイクル試験中の1100アルミニウム合金の 腐食挙動における付着塩の影響\*

島田 隆登志\*\*, 大谷 良行\*\*, 本川 幸翁\*\*, 兒島 洋一\*\*

### Effects of Deposited Salts on Corrosion Behavior for 1100 Aluminum Alloy during Constant Dew Point Test\*

Takatoshi Shimada\*\*, Yoshiyuki Oya\*\*, Yukio Honkawa\*\* and Yoichi Kojima\*\*

Effects of deposited salts on corrosion behavior for an 1100 aluminum alloy were investigated by a constant dew point test with NaCl, MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub>. In the constant dew point test, the corrosion depth of the 1100 depended on the deposited salts, increased in the order of MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> and NaCl. On the other hands, in an immersion test, the corrosion depth was independent of the cation species in relatively dilute solutions but depended in concentrated solutions. Furthermore, in a polarization measurement, a cathodic reaction strongly depended on the cation species in the concentrated solutions. It is suggested that the deposited salts in the atmospheric corrosion affect not only the time of wetness but also a cathodic reaction around deliquescence relative humidity where concentrated solutions are formed.

**Keywords:** constant dew point test, aluminum alloy, deposited salt, concentrated solution

#### 1. 緒言

アルミニウム合金は、軽量で耐食性、加工性、装飾性などに優れているため、屋根、外壁、自動車用部材、標示板、橋梁などの屋外での使用が多い。そのため、大気環境下における腐食を正確に再現できる腐食加速試験が求められている。日本工業規格 (Japanese Industrial Standards : JIS) で規格化されている腐食加速試験は多数あり、代表的な例として規格番号 JIS H 8502 の中性塩水噴霧試験、キャス試験、酢酸酸性塩水噴霧試験などが挙げられる。しかしながら、これらの腐食加速試験では、温度や相対湿度の変動範囲およびそれらの挙動が大気環境と異なるため、大気腐食を再現できていない。そこで、大気環境を再現する試験方法として、定露点型サイクル試験が提案されている<sup>1), 2)</sup>。この試験は、大気環境における温度および相対湿度の日

変化を模擬し、露点を一定に保持することを特長とする。アルミニウム合金<sup>2), 3)</sup>、ステンレス鋼<sup>1)</sup>、マグネシウム合金<sup>4)</sup>および亜鉛合金<sup>5), 6)</sup>に本試験を適用した場合、質量減少および腐食形態などにおいて、大気腐食との相関性が高いことが見出されている。

一方、四方が海に囲まれている日本では、大気腐食を引き起こす最大の要因として、飛来海塩粒子の付着が挙げられる<sup>7)</sup>。この付着塩が吸湿し、水膜を形成することにより大気腐食は進行する<sup>8)</sup>。水膜の厚さは、Tomashov モデルに示されるように腐食速度と密接に関連する<sup>9), 10)</sup>ため、付着塩の量および成分が水膜厚さに及ぼす影響について多数検討されている<sup>1), 2), 8), 11), 12)</sup>が、付着塩の成分各々が腐食挙動に及ぼす影響については、ほとんど明らかになっていない。

本報告では、大気環境を再現できる定露点型サイクル試験中の1100アルミニウム合金の腐食挙動における

\* 材料と環境, **62** (2013), 56-60に掲載された“定露点型サイクル試験中の1100アルミニウム合金の腐食挙動における付着塩の影響”の改訂版

Revision of “Effects of Deposited Salts on Corrosion Behavior for 1100 Aluminum Alloy during Constant Dew Point Test” published in Zairyo-to-Kankyo, **62** (2013), 56-60.

\*\* (株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター 第二部

No. 2 Department, Fukaya Center, Research & Development Division, UACJ Corporation

付着塩の影響を、浸漬試験および電気化学測定から検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 定露点型サイクル試験

試料には、 $5 \times 6 \text{ cm}^2$ のTable 1に示す組成の1100アルミニウム合金(以降:1100)を使用し、#240のSiC研磨紙で乾式研磨し、前処理として5mass%NaOH(60°C)水溶液中30 s浸漬、脱イオン水洗浄、30mass%HNO<sub>3</sub>(RT)水溶液中60 s浸漬、脱イオン水洗浄を実施した。前処理した試料を $4 \times 5 \text{ cm}^2$ を残してマスキングし、試験面上の塩化物(Cl<sup>-</sup>)量が $6.07 \times 10^4 \text{ g cm}^{-2}$ (NaCl, MgCl<sub>2</sub>およびCaCl<sub>2</sub>量でそれぞれ $1.00 \times 10^3$ ,  $8.14 \times 10^4$ ,  $9.50 \times 10^4 \text{ g cm}^{-2}$ )となるように塩化ナトリウム(NaCl)、塩化マグネシウム(MgCl<sub>2</sub>)、および塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)溶液を2 mL滴下した。滴下後、試験面全体に水膜が形成されるように溶液を広げた。水膜が形成された試料を試験槽に水平に設置した後、Fig. 1に示す沖縄の大気環境を模擬したサイクル<sup>1)</sup>にて試験を実施した。なお、塩を付着させるため、試料表面を試験開始直後に温度40°C、相対湿度30%で14.4 ks保持した。サイクル数は1~20サイクルとし、試験終了後、沸騰した7mass%りん酸+2mass%クロム酸溶液に試料を600 s浸漬させることにより腐食生成物を除去、次いで乾燥した後、焦点深度法により最大腐食深さ(以降:腐食深さ)を測定した。また、別途定露点試験を実施し、各サイクルが終了した後の外観写真撮影を50サイクルまで続けた。

Table 1 Chemical compositions of the 1100 aluminum alloy. (mass%)

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Ni	Al
1100	0.105	0.633	0.139	0.004	0.005	0.002	0.015	0.005	Bal.

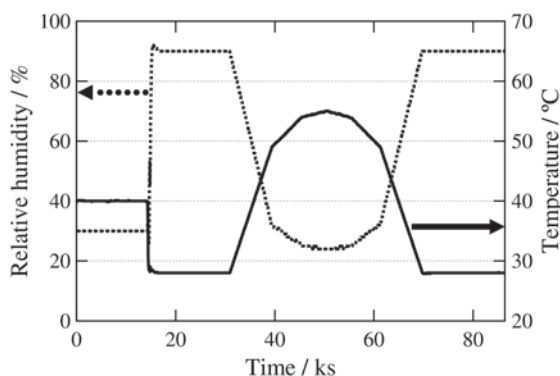


Fig. 1 Variation of the temperature and the relative humidity during the constant dew point test.

### 2.2 浸漬試験

試料には、 $2 \times 7 \text{ cm}^2$ の1100を使用し、2.1と同様の前処理を施した後、試料の背面および端面をマスキングし、Table 2に示す組成の25, 50および75°Cの溶液中で、604.8 ks浸漬した。浸漬後、2.1と同様にして腐食生成物を除去および乾燥後、腐食深さを測定した。なお、Cl<sup>-</sup>濃度5.39, 9.49および12.0 mol dm<sup>-3</sup>は、それぞれ、NaCl, MgCl<sub>2</sub>およびCaCl<sub>2</sub>溶液の25°Cにおける飽和濃度である。

Table 2 Chemical compositions of solutions employed in the immersion test.

Reagents	Cl <sup>-</sup> / mol dm <sup>-3</sup>				
NaCl	1.0×10 <sup>2</sup>	1.0×10 <sup>1</sup>	1	5.39	—
MgCl <sub>2</sub>					9.49
CaCl <sub>2</sub>					12.0

### 2.3 電気化学測定

試料には、 $1.5 \times 4 \text{ cm}^2$ の1100を使用し、 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ を残してマスキングし、2.1と同様の前処理を施した後、Table 3に示す組成の25, 50および75°Cの溶液中で、アノードおよびカソード分極を自然電位から掃引速度20 mV min<sup>-1</sup>で実施した。溶液は静止しており、アノード分極はN<sub>2</sub>脱気下、カソード分極は大気開放下で実施した。

Table 3 Chemical compositions of solutions employed in the electrochemical measurement.

Reagents	Cl <sup>-</sup> / mol dm <sup>-3</sup>	
NaCl	2.8×10 <sup>2</sup>	5.39
MgCl <sub>2</sub>		9.49
CaCl <sub>2</sub>		12.0

## 3. 結果と考察

Fig. 2にNaCl, MgCl<sub>2</sub>およびCaCl<sub>2</sub>を付着塩として用いて定露点型サイクル試験を実施した際の1100の腐食深さの推移を示す。各付着塩において、腐食深さは、サイクル数とともに増加する。10サイクル以降において、NaClおよびMgCl<sub>2</sub>の腐食深さの増加程度はCaCl<sub>2</sub>よりも小さい。各付着塩で比較した場合、腐食深さは、MgCl<sub>2</sub> > CaCl<sub>2</sub> > NaClの順に大きくなり、20サイクルにおけるMgCl<sub>2</sub>およびCaCl<sub>2</sub>の腐食深さは、NaClのそれよりもそれぞれ2.0および1.7倍大きい。一般的に、大気環境下における腐食反応は水膜および液滴下、つまり試料表面が濡れている状態で起こるため、この塩種による腐食深さの差異の原因の一つとして、試料表面の濡れ時間の差が考えられる。各付着塩の潮解湿度

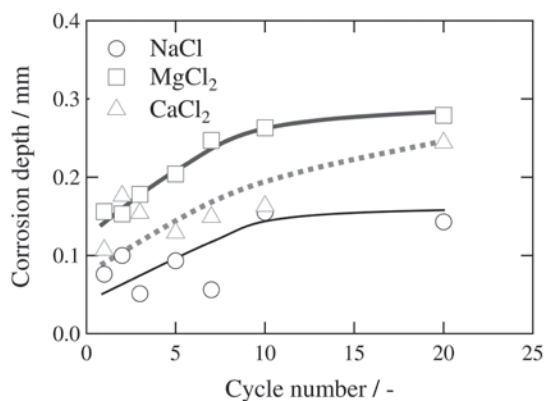


Fig. 2 Corrosion depth as functions of a cycle number in the constant dew point test with NaCl, MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub>.

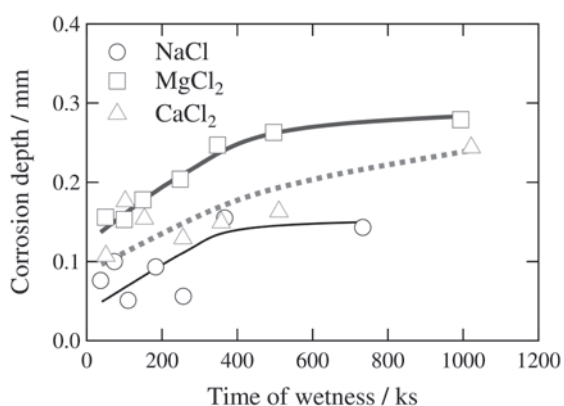


Fig. 3 Relation between the corrosion depth and the time of wetness in the constant dew point test with NaCl, MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub>.

以上において、試料表面が濡れると仮定し、NaCl, MgCl<sub>2</sub>およびCaCl<sub>2</sub>の潮解湿度をそれぞれ、76, 34および32%とした場合の定露点型サイクル試験における濡れ時間と腐食深さとの関係をFig. 3に示す。MgCl<sub>2</sub>およびCaCl<sub>2</sub>の濡れ時間は、NaClの濡れ時間のそれぞれ1.36および1.39倍になり、腐食深さの比よりも小さい。一方、MgCl<sub>2</sub>とCaCl<sub>2</sub>とで腐食深さおよび濡れ時間を比較した場合、MgCl<sub>2</sub>はCaCl<sub>2</sub>よりも濡れ時間も短いにも関わらず腐食深さは大きくなる。試料表面が濡れている状態において、相対湿度および付着塩のCl<sup>-</sup>量が同じ場合、水膜厚さおよびそのCl<sup>-</sup>濃度は付着塩種に依らずほぼ一定である<sup>8)</sup>ことから、MgCl<sub>2</sub>とCaCl<sub>2</sub>における腐食深さの差は、水膜中に存在するカチオンに起因するものと推察される。

塩種による腐食形態を比較するため、各サイクル試験後の外観写真をFig. 4に示す。付着塩がNaClの場合、サイクル数の増加とともに腐食部の数が増える。20サイクル以降では、腐食部の数はほとんど増加しない。一方、MgCl<sub>2</sub>の場合、腐食部の数はNaClよりも少なく、20サイクルまでは腐食部の数が増加し、発生した腐食部を基点に拡大している様子が伺える。CaCl<sub>2</sub>はMgCl<sub>2</sub>と同様の傾向、つまり、腐食部の数は20サイクルまで増加し、発生した腐食部を基点に広がる様子が観察される。しかしながら、腐食部の拡大程度はMgCl<sub>2</sub>よりも小さい。

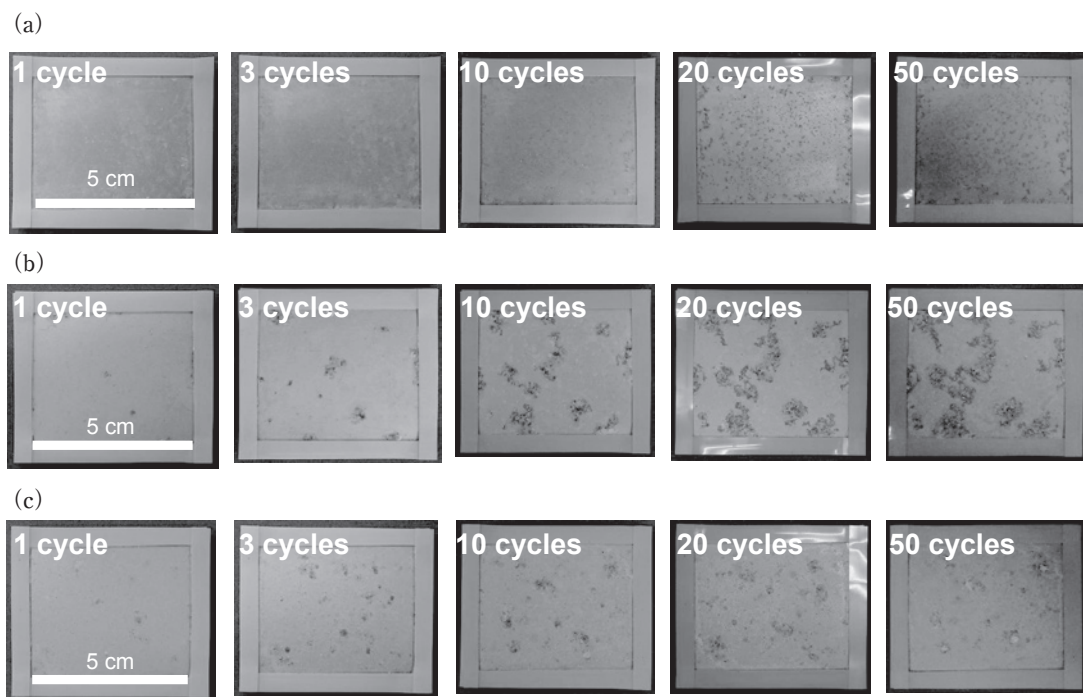


Fig. 4 Pictures of the corroded surfaces after 1, 3, 10, 20 and 50 cycles in the constant dew point test with (a) NaCl, (b) MgCl<sub>2</sub> and (c) CaCl<sub>2</sub>.

Fig. 5に25°CのNaCl, MgCl<sub>2</sub>およびCaCl<sub>2</sub>溶液に浸漬後の腐食深さのCl<sup>-</sup>濃度依存性を示す。Cl<sup>-</sup>濃度が1.0 mol dm<sup>-3</sup>以下の溶液における腐食深さは、Cl<sup>-</sup>濃度にはほとんど依存しない。しかしながら、Cl<sup>-</sup>濃度が1.0 mol dm<sup>-3</sup>以上の濃厚溶液における腐食深さは、Cl<sup>-</sup>濃度が1.0 mol dm<sup>-3</sup>以下の溶液におけるそれと比較した場合、NaCl溶液では同程度であり、MgCl<sub>2</sub>溶液では増加し、CaCl<sub>2</sub>溶液では減少する。Cl<sup>-</sup>濃度が5.39 mol dm<sup>-3</sup>における腐食深さは、MgCl<sub>2</sub> > NaCl > CaCl<sub>2</sub>溶液の順に大きくなる。さらに、定露点型サイクル試験において、潮解湿度付近での腐食挙動を検討するため、各飽和濃度溶液における腐食深さを比較した場合、Cl<sup>-</sup>濃度が5.39 mol dm<sup>-3</sup>における腐食深さと同様、MgCl<sub>2</sub> > NaCl > CaCl<sub>2</sub>溶液の順に大きくなる。これらは、濃厚溶液において、カチオン種が腐食速度に大きな影響を及ぼすことを示唆する。

腐食深さに明瞭な溶液種依存性が見られる飽和溶液

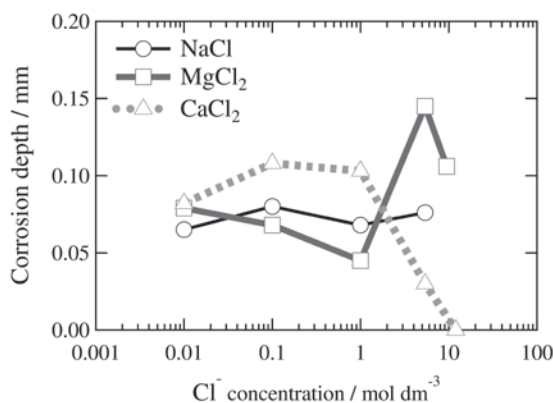


Fig. 5 Dependence of Cl<sup>-</sup> concentration on corrosion depth after the immersion test in NaCl, MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> solutions.

において温度の影響について検討した。Fig. 6に腐食深さの温度依存性を示す。腐食深さの温度依存性はカチオン種により異なる。CaCl<sub>2</sub>溶液における腐食深さは、温度の影響を最も顕著に受けるため、25°CではMgCl<sub>2</sub> > NaCl > CaCl<sub>2</sub>溶液の順になるが、50°Cでは、MgCl<sub>2</sub> > CaCl<sub>2</sub> > NaCl溶液、75°Cでは、MgCl<sub>2</sub> > NaCl溶液の順になり、Fig. 2に示した定露点型サイクル試験における腐食深さと定性的に一致する。これは、定露点型サイクル試験における付着塩種による腐食深さの差異は、飽和溶液となる潮解湿度付近の腐食挙動に起因することを示唆する。

溶液中のカチオンの影響を把握するため、Fig. 7に25°CのCl<sup>-</sup>濃度が2.8 × 10<sup>2</sup> mol dm<sup>-3</sup>および飽和のNaCl, MgCl<sub>2</sub>およびCaCl<sub>2</sub>溶液中における1100の分極曲線を示す。Cl<sup>-</sup>濃度が2.8 × 10<sup>2</sup> mol dm<sup>-3</sup>の各溶液中のアノード分極曲線において、-590 mV (Ag/AgCl) に電流が急激に上昇する孔食電位が観測される。カソード分極

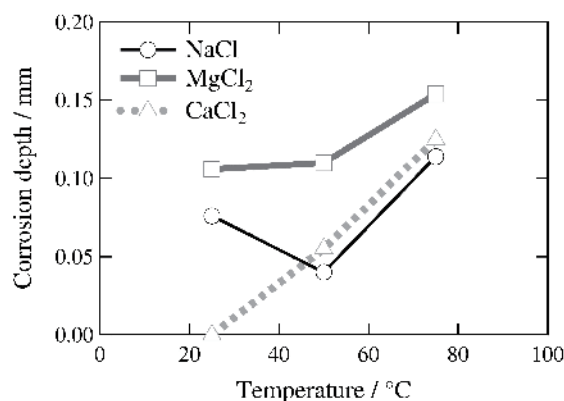


Fig. 6 Dependence of solution temperature on corrosion depth after the immersion test in saturated NaCl, MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> solutions.

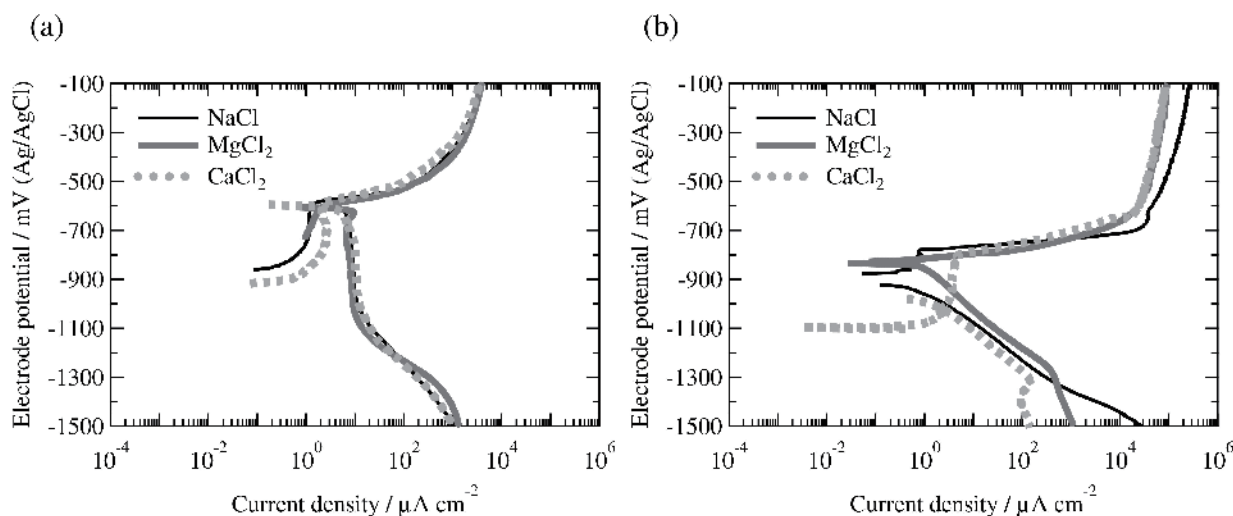


Fig. 7 Polarization curves of an 1100 in NaCl, MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> solutions with Cl<sup>-</sup> = (a) 2.8 × 10<sup>2</sup> mol dm<sup>-3</sup> and (b) saturated NaCl, MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> solutions at 25°C.



曲線において、自然電位と孔食電位がほぼ一致するため、自然電位付近では、電流が急激に増加し、 $-1000 \sim -1060$  mV (Ag/AgCl) まで、溶存酸素の拡散限界電流に対応するプラトーが観測され、それ以下の電位では、水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) の還元反応に対応すると考えられる電流の増加が観測される (Fig. 7 (a))。これらアノードおよびカソード分極曲線は、溶液の種類に依らず同様の波形を示す。別途、Cl濃度  $2.8 \times 10^{-4}$  mol dm<sup>-3</sup> の溶液中で同様の測定を実施したが、アノードおよびカソード分極曲線は塩種に依らず同様の波形を示した。しかしながら、各種の飽和溶液中において、分極曲線は、カチオン種により明瞭に異なる。アノード分極曲線における孔食電位は、 $\text{NaCl} > \text{MgCl}_2 \geq \text{CaCl}_2$  溶液の順にわずかに卑になり、各溶液におけるCl濃度に対応する。カソード分極曲線において、Fig. 7 (a) で観測された溶存酸素の還元電流はほとんど観測されない (Fig. 7 (b))。これは、塩濃度の増大により溶存酸素濃度が低下<sup>13)</sup> したことで、およびCl濃度の増加により孔食電位が卑化し、溶存酸素の還元電流が観測され難いことによるものである。Cl濃度  $2.8 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup> の溶液中では、各溶液中におけるカソード電流の差は見受けられなかったが、飽和溶液中のカソード電流はカチオン種に依存する。さらに、50および75℃の各飽和溶液中での分極測定も実施したところ、各溶液中のカソード電流の差異は温度が増加するとともに明瞭になった。この差を定量的に示すために、各溶液、各温度でアノード電流の影響が小さいと考えられる  $-1100$  mV (Ag/AgCl) における電流値を Fig. 8 に示す。各溶液におけるカソード電流の差は、温度の増加とともに大きくなる。カソード電流は、25℃では  $\text{MgCl}_2 > \text{NaCl} > \text{CaCl}_2$  溶液、50℃では  $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$  溶液、75℃では、 $\text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$  溶液の順に大きくなる。定露点

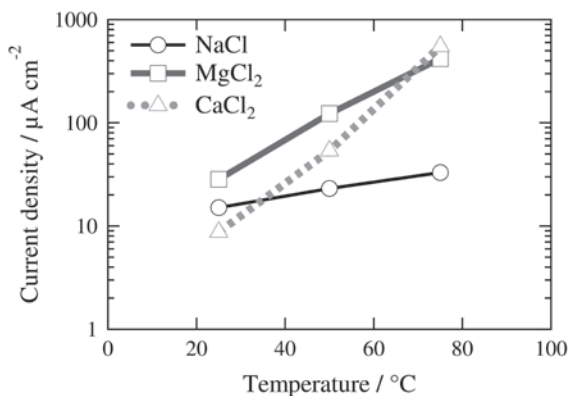


Fig. 8 Dependence of solution temperature on current densities at  $-1100$  mV (Ag/AgCl) in saturated NaCl, MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> solutions.

型サイクル試験中、NaCl, MgCl<sub>2</sub>およびCaCl<sub>2</sub>が潮解する際の温度は、それぞれ33, 48および49℃である。孔食の成長速度はカソード反応により律速される<sup>14)</sup> ため、Fig. 6より、各付着塩の潮解湿度における孔食の成長速度は、 $\text{MgCl}_2 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl}$ の順になり、定露点型サイクル試験における腐食深さに対応する。

濃厚溶液中のカソード反応がカチオン種について異なる原因について、濃厚溶液において、水素イオン ( $\text{H}^+$ ) の活量係数が増大する<sup>3)</sup> ため、pHが変化し、 $\text{H}_2\text{O}$ の還元反応の過電圧にカチオン種依存性が現れたことが挙げられる。しかしながら、NaCl, MgCl<sub>2</sub>およびCaCl<sub>2</sub>飽和溶液のpHは、それぞれ、5.1, 4.2および6.9となり、カソード電流のカチオン種依存性に対応しない。

もう一つの原因として、溶液中の水分子の構造変化が考えられる。溶液中の水分子は最大4つの水素結合した多種多様な構造を有する<sup>15)</sup>。これらの水分子の構造は、イオン種、イオン濃度あるいは溶液温度に依存する<sup>16)</sup>。純水の場合、水素結合した水分子が多数存在する。水分子が水素結合していない場合、水素結合エネルギーを切断せずに水の還元反応が起こるため、 $\text{H}_2\text{O}$ の還元反応の過電圧は小さくなるはずである。このことから、濃厚溶液環境下におけるカソード反応の増大は、水素結合していないあるいは水素結合数が減少した水分子に関連づけられると推測される。

以上のことから、定露点型サイクル試験中の腐食進展モデルを Fig. 9 に示す。試験直後の乾燥工程により、試料前面に付着塩が分散する。その後の相対湿度の増加により、付着塩は潮解し、水膜が形成される。付着塩近傍では高濃度のイオンを含む水膜が形成され、孔食が発生する。付着塩種によりカソード反応速度は異なる、つまり孔食の進展速度は異なるため、孔内に存在するCl量は、腐食速度が大きいほど多くなる。更なる相対湿度の上昇は、一部のClを孔外に拡散させ、孔周辺に新たな孔食を発生させる。相対湿度が低下すると、Clは塩として孔内部に析出するため、自由表面に存在するCl量は、腐食速度が大きいほど少なくなる。サイクル数の増加は自由表面上でのCl量の低下をもたらすため、サイクル数が増加すると、新たな孔食の発生は起こり難くなる。NaClの場合、水の還元反応速度がMgCl<sub>2</sub>やCaCl<sub>2</sub>よりも小さいため、孔の成長速度は小さく、孔食の発生点はサイクル数とともに増加しやすい。さらに、NaClにおける孔内のCl量もMgCl<sub>2</sub>やCaCl<sub>2</sub>よりも少なくなるため、孔周辺における新たな孔食の発生頻度も低くなる。以上のことから、定露点型サイクル試験における腐食形態の違いは孔食の進展速度、つまりはカソード反応の大小に関係づけられる。

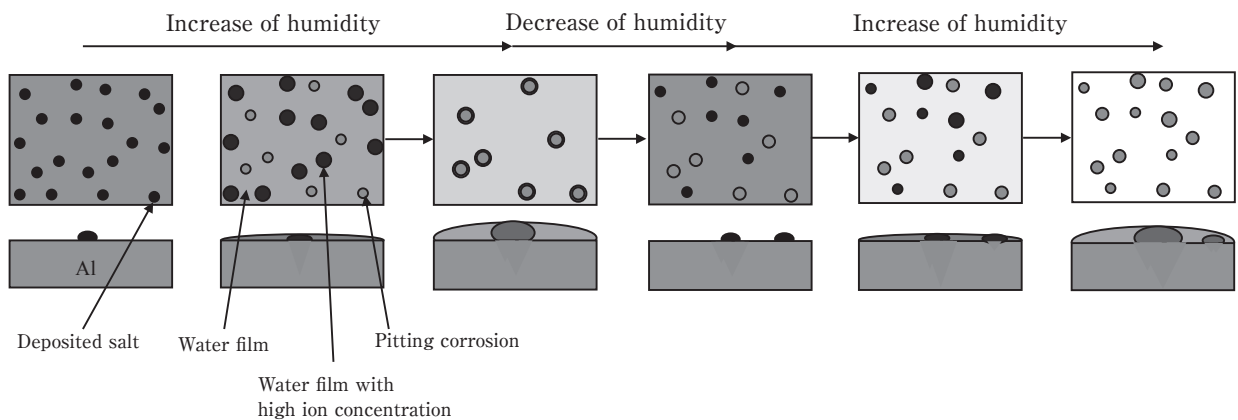


Fig. 9 Schematic model of the corrosion mechanism during the constant dew point test.

#### 4. まとめ

大気腐食を模擬した定露点型サイクル試験における1100の腐食挙動における付着塩の影響を浸漬試験および電気化学測定から検討した結果、以下の結論が得られた。

- (1) 定露点型サイクル試験において、腐食深さは、 $MgCl_2 > CaCl_2 > NaCl$ の順に大きくなる。
- (2) 定露点型サイクル試験中、 $MgCl_2$ および $CaCl_2$ が潮解する温度近傍である $50^\circ C$ において、濃厚溶液中の浸漬試験および分極測定結果よりそれぞれ得られた腐食深さとカソード電流は、 $MgCl_2 > CaCl_2 > NaCl$ の順に大きくなる。
- (3) 以上のことから、大気腐食において、濃厚溶液が形成される潮解湿度付近での腐食挙動に着目することが重要である。

#### 参考文献

- 1) I. Muto and K. Sugimoto: *Zairyo-to-Kankyo*, **47** (1998), 519-527.
- 2) K. Takahashi, K. Fujii and K. Ohashi: *Zairyo-to-Kankyo*, **63** (2014), 341-348.
- 3) Z. Dan, S. Takigawa and I. Muto: *Corros. Sci.* **53** (2011), 2006-2014.
- 4) S. Takigawa, I. Muto and N. Hara: *ECS Trans.* **16** (2009), 71-84.
- 5) I. Muto, H. Yoshida, H. Ogawa and N. Hara: *J. Japan Inst. Metals* **72** (2008), 337-346.
- 6) J. Shinozaki, I. Muto, H. Ogawa and N. Hara: *J. Japan Inst. Metals* **73** (2009), 533-541.
- 7) T. Kodama: *Zairyo-to-Kankyo*, **49** (2000), 3-9.
- 8) W. Oshikawa, T. Shinohara and S. Motoda: *Zairyo-to-Kankyo*, **52** (2003), 293-298.
- 9) N. D. Tomashov: *Corros.* **20** (1964), 7-14.
- 10) A. Nishikata, Y. Ichihara, Y. Hayashi and T. Tsuru: *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1977), 1244-1249.

- 11) S. Okido and Y. Ishikawa: *Zairyo-to-Kankyo*, **47** (1998), 476-483.
- 12) W. Oshikawa, S. Itomura, T. Shinohara and T. Tsujikawa: *Zairyo-to-Kankyo*, **49** (2000), 690-695.
- 13) M. Takahashi: *Bosyoku-Gijutsu* (presently *Zairyou-to-Kankyo*), **21** (1972), 199-208.
- 14) Y. Oya and Y. Kojima: *J. JILM*, **62** (2012), 244-248.
- 15) H. Maeda, Y. Ozaki, M. Tanaka, N. Hayashi and T. Kojima: *J. Near Infrared Spectrosc.*, **3** (1995), 19-201.
- 16) 福原亘治, 内田考哉, 吉村季織, 高柳正夫: 第6回分子科学討論会講演集, (2012), 1P-028.



島田 隆登志 (Takatoshi Shimada)  
(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター  
第二部



大谷 良行 (Yoshiyuki Oya)  
(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター  
第二部



本川 幸翁 (Yukio Honkawa)  
(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター  
第二部



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)  
(株)UACJ 技術開発研究所 深谷センター  
第二部