

硫酸イオンおよび亜硫酸イオンを含む塩化物水溶液における アルミニウム合金の孔食*

大谷 良行**, 本川 幸翁**, 兒島 洋一**

Pitting Corrosion of Aluminum Alloy in Chloride Solution Containing Sulfate Ion and Sulfite Ion*

Yoshiyuki Oya**, Yukio Honkawa**, Yoichi Kojima**

The effects of the sulfate ion and the sulfite ion on the pitting corrosion for the Al alloy in the chloride solution were investigated by the potentiodynamic polarization measurements. If the concentrations of the sulfate ion and the sulfite ion were equal to each other, the oxygen diffusion-limited current density in the sulfate ion solution was higher than that in the sulfite ion solution and the hydrogen ion diffusion-limited current density in the sulfite ion solution was higher than that in the sulfate ion solution. The pitting potential became more noble with an increase in the sulfate ion and the sulfite ion concentration. The open circuit potential was independent of the sulfate ion concentration and increased with the sulfite ion concentration. These results indicated that the difference between the pitting and the open circuit potential became larger with the sulfate ion concentration and smaller with the sulfite ion concentration. Upon the above results, it was concluded that the sulfate acted as an inhibitor and the sulfite acted as an accelerator.

Keywords: aluminum alloy, pitting corrosion, sulfate ion, sulfite ion, inhibitor, accelerator

1. 緒 言

アルミニウム (Al) 合金に関して、一般的な使用環境で問題となる腐食形態は孔食である。塩化物イオン (Cl^-) 等によって誘起される孔食は、 Cl^- 以外の共存アニオンによって抑制される場合が多い^{1)~4)}。H. Boehniらは中性 Cl^- 環境における孔食電位に及ぼす共存アニオンの影響について調査し、孔食抑制作用が $\text{SO}_4^{2-} < \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{CrO}_4^- < \text{NO}_3^-$ の順であることを報告している¹⁾。海塩粒子や化石燃料の燃焼ガスなどには硫黄 (S) 化合物が含まれる。大気中を漂い大気汚染物質ともなる S 化合物は、水に溶解すると硫酸 (H_2SO_4) もしくは亜硫酸 (H_2SO_3) を生じ、酸性雨の原因となり、建材や構造部材として使用されるアルミニウム合金の耐食性に影響を与えることが懸念される。S 化合物の化学量論組成は様々で、S 元素の価数も、-2, 0, +4, +6 等

のマイナスからプラスまで種々の値を示す。こうした S 化合物の電気化学反応の標準電極電位 (E^0) は、-1.13 ~ +1.96 V (SHE)⁵⁾ の広い範囲に渡る。一方、3.5% NaCl 水溶液における 1050 (99.5 mass% Al (以下%と記載)) の孔食電位 (E_{PIT}) は、-0.491 V (SHE)⁶⁾ との報告がある。 Cl^- と S 化合物とが共存する環境においては、Al の E_{PIT} より E^0 の貴な S 化合物の還元反応は Al の孔食を促進するカソード反応となりうる。本報では、+6 価の S 化合物である硫酸イオン (SO_4^{2-}) および +4 価の S 化合物である亜硫酸イオン (SO_3^{2-}) がアルミニウム合金の孔食に与える影響について調査する。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には、3003 を用いた。この供試材は、溶解、

* 本稿の主要部分は、Zairyo-to-Kankyo 63 (2014), 394-400. に掲載。

The main part of this paper has been published in Journal of Zairyo-to-Kankyo 63 (2014), 394-400.

** (株) UACJ 技術開発研究所 第二研究部

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

金型鋳造, 873 K × 10.8 ks の均質化処理, 面削, 793 K 加熱, 3.5 mm までの熱間圧延, さらに冷間圧延を順次行い 0.5 mm の板とし, 673 K × 7.2 ks の最終焼鈍を行い作製した。化学組成の分析値は, 0.4%Si, 0.4%Fe, 0.15%Cu および 1.1%Mn である。

2.2 自然浸漬試験

浸漬試験用試片として, 供試材から 40 mm × 40 mm の試片を切り出した。端面は SiC 紙で # 1500 まで湿式研磨し, 前処理として 333 K · 5 % 水酸化ナトリウム (NaOH) 中 30 s 浸漬, 脱イオン水洗浄, 室温 · 30% 硝酸 (HNO₃) 中 60 s 浸漬, 脱イオン水洗浄を順次行い, 乾燥させ試験に供した。試験液は, 特級試薬の塩酸 (HCl), H₂SO₄ もしくは, H₂SO₃ を用いて, **Table 1** に示す組成の溶液を調製し, 特級試薬の NaOH を用いて pH 3 にした。溶液量は 100 mL とした。本論文中において, 溶液の Cl⁻ 濃度を C_{Cl⁻}, 未解離 H₂SO₄ 濃度を C_{H₂SO₄}, 一段解離硫酸水素イオン (HSO₄⁻) 濃度を C_{HSO₄⁻}, および二段解離硫酸イオン (SO₄²⁻) 濃度を C_{SO₄²⁻} とし, +6 価の S 化合物の合計濃度を C^{total}_{S(VI)} (C^{total}_{S(VI)} = C_{H₂SO₄} + C_{HSO₄⁻} + C_{SO₄²⁻}) とする。同様に, 未解離 H₂SO₃ 濃度, 一段解離亜硫酸水素イオン (HSO₃⁻) 濃度, 二段解離亜硫酸イオン (SO₃²⁻) 濃度, および +4 価の S 化合物の合計濃度をそれぞれ, C_{H₂SO₃}, C_{HSO₃⁻}, C_{SO₃²⁻}, および C^{total}_{S(IV)} (C^{total}_{S(IV)} = C_{H₂SO₃} + C_{HSO₃⁻} + C_{SO₃²⁻}) とする。溶液は, 大気飽和, 静止とした。試験温度は 298 K であり, 期間は 1209.6 ks とした。試験後の試料は, 室温 · 30 % HNO₃ 中 0.6 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, 乾燥後, 質量を測定し, 試験前後の質量差を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 (g m⁻²) を算出した。質量減量を, 2.7 Mg m⁻³ と仮定した密度で除することにより, 平均腐食深さを得た。さらに, 光学顕微鏡を用いて焦点深度法により最

大孔食深さを測定した。

2.3 電気化学的測定

電気化学的測定用試片として, 供試材から 10 mm × 10 mm 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, 2.2 節と同じ前処理を行った後, 速やかに測定に供した。分極曲線は試片を 1.8 ks 試験液に自然浸漬した後, 自然電位 (E_{OC}) より 0.33 mV s⁻¹ の速度で掃引して測定した。試験液は, 2.2 節と同じ溶液を用い, アノード分極曲線測定時は N₂ 脱気, カソード分極曲線測定時は大気飽和とした。ただし電位掃引中は, 溶液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を保った。測定温度は 298 K である。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。

3. 実験結果および考察

3.1 浸漬試験における腐食挙動

10 ~ 10000 ppm C_{Cl⁻} + 0 ~ 100000 ppm C^{total}_{S(VI)} 水

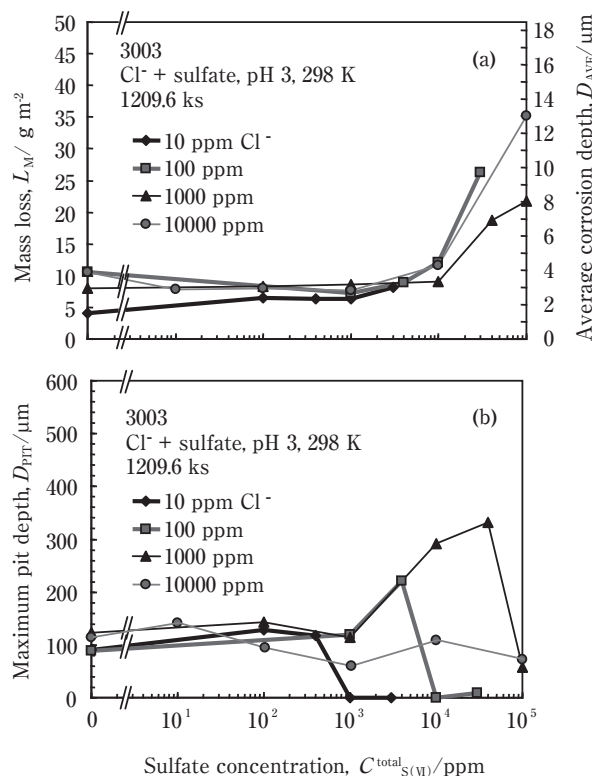


Fig. 1 Influences of the sulfate concentration, C^{total}_{S(VI)}, on (a) mass loss, average corrosion depth and (b) maximum pit depth of 3003 in Cl⁻ + the sulfate solutions at 298 K.

Table 1 Composition of the test solutions.

(ppm)		
Chloride concentration C _{Cl⁻}	Sulfate concentration C ^{total} _{S(VI)}	Sulfite concentration C ^{total} _{S(IV)}
10	0, 100, 400, 1000, 3000	0
10	0	0, 100, 400, 1000, 3000
100	0, 1000, 4000, 10000, 30000	0
100	0	0, 1000, 4000, 10000, 30000
1000	0, 10, 100, 1000, 10000	0
1000	0	0, 10, 100, 1000, 10000
10000	0, 10, 100, 1000, 10000, 100000	0
10000	0	0, 10, 100, 1000, 10000, 40000

溶液に3003を1209.6 ks浸漬した後の、質量減量と平均腐食深さおよび最大孔食深さをFig. 1 (a) および (b) にそれぞれ示す。質量減量は C_{Cl^-} によらず、10000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ までは 8 g m^{-2} 程度の一定で、10000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ 以上では $C_{S(VI)}^{total}$ とともに増大した。表面積 $40 \times 40 \times 2 \text{ mm}^2$ のAl試片の質量減量 8 g m^{-2} は、 $2.84 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の電子の放出に相当する。この電子を、溶存酸素の還元反応を無視して100 mLの試験溶液の水素イオン(H^+)、 H_2SO_4 、および HSO_4^- による H^+ 還元反応のみで消費するとした場合、必要な $C_{S(VI)}^{total}$ は $5.44 \times 10^3 \text{ ppm}$ に相当する。つまり $C_{S(VI)}^{total} < 5.44 \times 10^3 \text{ ppm}$ では、1209.6 ksの浸漬試験中に溶液の H^+ 源が枯渇したと推察される。 $C_{S(VI)}^{total} > 5.44 \times 10^3 \text{ ppm}$ において、 $C_{S(VI)}^{total}$ とともに質量減量が増大したのは、 H^+ 源が枯渇せずに H^+ 還元のカソード反応が孔食を促進したこと、および試験液が中性化せず均一腐食速度が低下しなかったことが原因であると考えられる。最大孔食深さは、硫酸イオンを添加していない溶液では、 C_{Cl^-} によらず $100 \mu\text{m}$ 程度であった。各 C_{Cl^-} において、 $C_{S(VI)}^{total}$ がある濃度に達すると最大孔食深さが浅くなり、孔食が抑制された。この臨界の $C_{S(VI)}^{total}$ は C_{Cl^-} とともに増大した。このことは、孔食を抑制するためには Cl^- に対して一定割合以上の $C_{S(VI)}^{total}$ が必要であったことを示している。孔食が抑制されなかった10000 ppm C_{Cl^-} において孔食を抑制するためには100000 ppm以上の $C_{S(VI)}^{total}$ が必要であると推察される。

10 ~ 10000 ppm C_{Cl^-} + 0 ~ 40000 ppm $C_{S(IV)}^{total}$ 水溶液に3003を1209.6 ks浸漬した後の、質量減量と平均腐食深さおよび最大孔食深さをFig. 2 (a) および (b) にそれぞれ示す。質量減量は C_{Cl^-} によらず、1000 ppm $C_{S(IV)}^{total}$ までは 10 g m^{-2} 程度の一定で、1000 ppm $C_{S(IV)}^{total}$ 以上では10 ppm C_{Cl^-} を除き、 $C_{S(IV)}^{total}$ とともに増大した。 10 gm^{-2} のAlの溶解は $3.56 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の電子の放出に相当する。この電子を100 mLの試験溶液の H^+ 、 H_2SO_3 、および HSO_3^- による H^+ 還元反応のみで消費するとした場合、必要な $C_{S(IV)}^{total}$ は $2.49 \times 10^3 \text{ ppm}$ に相当する。実際には、 HSO_3^- もしくは SO_3^{2-} および溶存酸素の還元反応もAlの溶解に関するため、相当する $C_{S(IV)}^{total}$ は $2.49 \times 10^3 \text{ ppm}$ 未満になる。Fig. 1に示した硫酸イオン含有水溶液の場合と同様に、亜硫酸イオン含有水溶液でも、こうした $C_{S(IV)}^{total}$ の臨界値を境に腐食速度が変化した可能性がある。最大孔食深さは、亜硫酸イオンを添加していない溶液では、 C_{Cl^-} によらず $100 \mu\text{m}$ 程度であった。100 ppm以上の Cl^- 環境では、 $C_{S(IV)}^{total}$ が1000 ppmを越えると増大した。10 ppm C_{Cl^-} 以外では孔食は硫酸イオン含有水溶液と異なり高 $C_{S(IV)}^{total}$ でも抑制されな

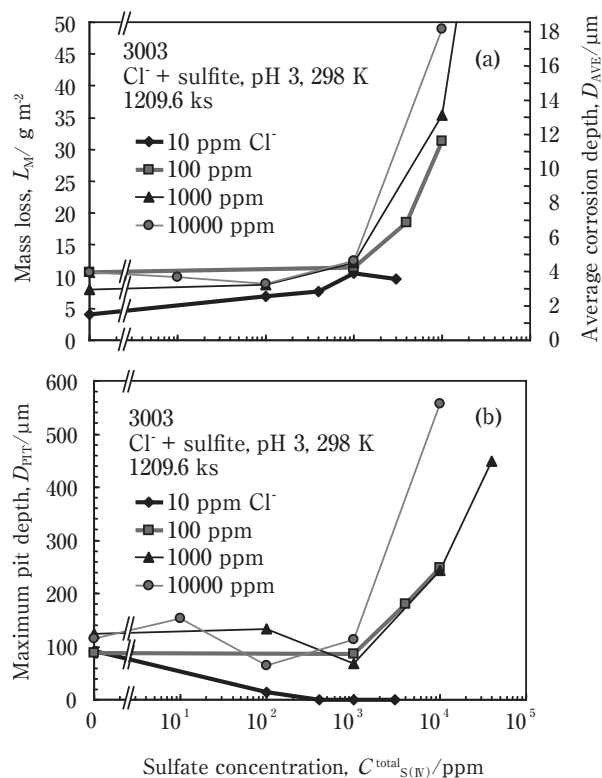


Fig. 2 Influences of the sulfite concentration, $C_{S(VI)}^{total}$, on (a) mass loss, average corrosion depth and (b) maximum pit depth of 3003 in Cl^- + the sulfite solutions at 298 K.

かった。

3.2 硫酸イオンおよび亜硫酸イオン含有水溶液の電気化学的特性

10 ppm C_{Cl^-} + 0 ~ 3000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ 水溶液および10000 ppm C_{Cl^-} + 0 ~ 100000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ 水溶液におけるPtのカソード分極曲線をFig. 3 (a) および (b) にそれぞれ示す。貴電位域より順次、溶存酸素還元反応に関するターフェル域と限界電流域、 H^+ の水素(H_2)への還元反応に関するターフェル域と限界電流域、水(H_2O)の H_2 への直接還元反応に関する電流^{7), 8)}がみられた。Fig. 3 (a)において、溶存酸素拡散支配に関する限界電流密度および H^+ 還元反応の過電圧は $C_{S(VI)}^{total}$ の影響を受けず一定であったが、 H^+ 還元の限界電流密度は $C_{S(VI)}^{total}$ とともに増大した。 HSO_4^- の酸解離定数(pK_a)は、1.99⁹⁾で、pH 3において $C_{H_2SO_4}$ はほぼ0で、 $C_{HSO_4^-}$ は $C_{SO_4^{2-}}$ の約1/10である。 H^+ が還元消費されて濃度の低くなる電極近傍では、 HSO_4^- が H^+ と SO_4^{2-} とに解離する。 H^+ 還元の限界電流密度は、 $[H^+] = 10^{-3}$ の沖合溶液からの H^+ の移動支配電流に、 HSO_4^- が解離して生じた H^+ の還元電流が重畳したものであり、 $C_{S(VI)}^{total}$ とともに $C_{HSO_4^-}$ が増大することで限界電流密度が増大する。

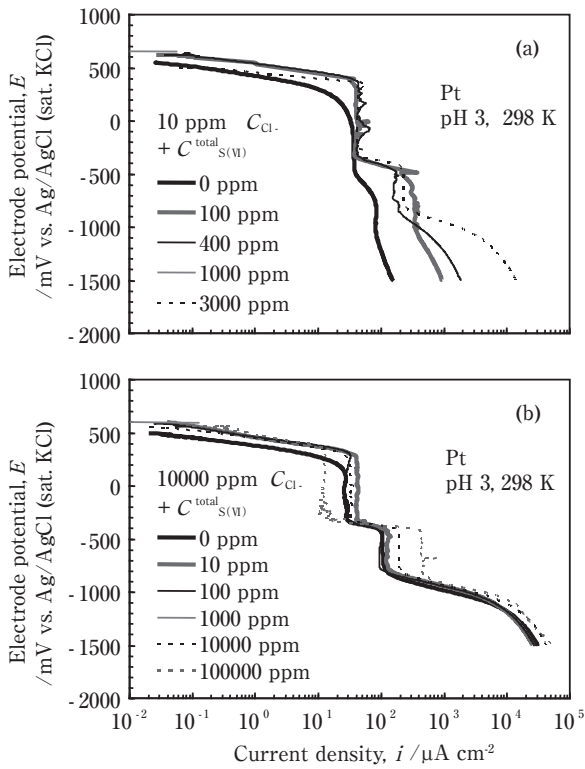


Fig. 3 Cathodic polarization curves for Pt in (a) 10 ppm C_{Cl^-} + 0-3000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ and (b) 10000 ppm C_{Cl^-} + 0-100000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ solutions at 298 K. C_{Cl^-} and $C_{S(VI)}^{total}$ mean chloride and the sulfate concentrations, respectively.

H_2O の H_2 への直接還元反応による電流密度は $C_{S(VI)}^{total}$ とともに増大した。これは、これら測定溶液のベース溶液が10 ppm C_{Cl^-} と希薄で電気伝導度が低く、 $C_{S(VI)}^{total}$ とともに $C_{HSO_4^-}$ および $C_{SO_4^{2-}}$ が増大し溶液の電気伝導度が高くなり、測定における IR 降下が緩和されたためと考えられる。Fig. 3 (b)において、溶存酸素拡散支配に関する限界電流密度は、0~10000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ では $C_{S(VI)}^{total}$ の影響を受けずほぼ一定であったが、10000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ ではこれらより減少した。これは濃厚溶液において溶存酸素濃度が低下するためである。 H^+ 還元限界電流密度は、Fig. 3 (a)と同様に $C_{S(VI)}^{total}$ とともに増大した。 H_2O の H_2 への直接還元反応による電流密度は、Fig. 3 (a)と異なり $C_{S(VI)}^{total}$ の影響は小さかった。Fig. 3 (b)では、ベース溶液に10000 ppm C_{Cl^-} が添加されており、 $C_{HSO_3^-}$ および $C_{SO_3^{2-}}$ による電気伝導度の増大の測定への影響が小さいためである。

10 ppm C_{Cl^-} + 0~3000 ppm $C_{S(IV)}^{total}$ 水溶液および10000 ppm C_{Cl^-} + 0~10000 ppm $C_{S(IV)}^{total}$ 水溶液におけるPtのカソード分極曲線をFig. 4 (a)および(b)にそれぞれ示す。Fig. 3に示した硫酸イオン含有水溶液でみられた分極曲線に、-200 mV付近から HSO_3^- もし

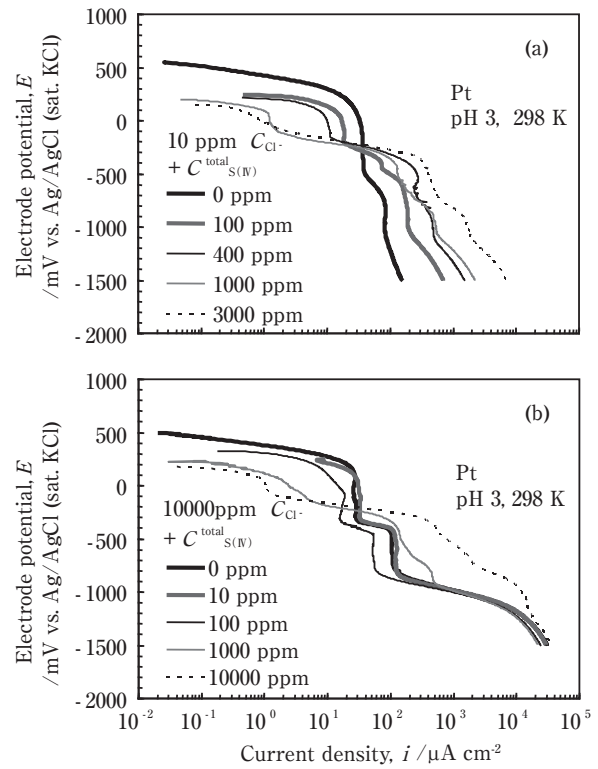


Fig. 4 Cathodic polarization curves for Pt in (a) 10 ppm C_{Cl^-} + 0-3000 ppm $C_{S(IV)}^{total}$ and (b) 10000 ppm C_{Cl^-} + 0-10000 ppm $C_{S(IV)}^{total}$ solutions at 298 K. C_{Cl^-} and $C_{S(IV)}^{total}$ mean chloride and the sulfite concentrations, respectively.

くは SO_3^{2-} の還元と相当すると考えられるターフェル関係および拡散支配の限界電流が重畳した。溶存酸素拡散支配による限界電流密度は、 $C_{S(IV)}^{total}$ とともに減少した。これは、+4価の亜硫酸イオンの+6価の硫酸イオンへの酸化によって溶存酸素が還元され濃度が低下したためと考えられる。 HSO_3^- もしくは SO_3^{2-} 還元限界電流密度は $C_{S(IV)}^{total}$ とともに増大した。 H^+ 還元反応の限界電流密度は、硫酸イオン含有水溶液のそれよりも大きかった。これは、 H_2SO_3 の pK_a が1.76⁹⁾、 HSO_3^- の pK_a が7.19⁷⁾と H_2SO_4 、 HSO_4^- のそれらよりも大きいためであり、pH 3の水溶液において $C_{HSO_4^-}$ は $C_{S(VI)}^{total}$ の約9%であるのに対し、 $C_{HSO_3^-}$ は $C_{S(IV)}^{total}$ の約95%とその大部分を占める。これにより、 HSO_3^- が解離して生成する H^+ の影響が H^+ 還元反応の限界電流密度の増大として硫酸イオン含有水溶液よりも大きく現れた。Fig. 4 (a)および(b)とを比較すると、Fig. 3 (a)および(b)と同様に、ベース溶液の電気伝導度違いによる IR 降下の変化がみられた。

3.3 分極曲線

10 ppm C_{Cl^-} + 0~3000 ppm $C_{S(VI)}^{total}$ 水溶液および

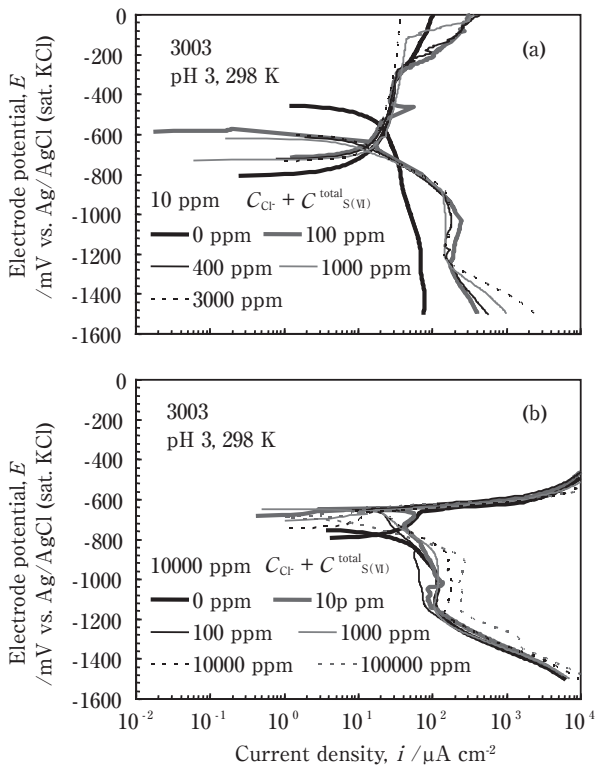


Fig. 5 Cathodic polarization curves for 3003 in (a) 10 ppm $C_{Cl^-} + 0-3000$ ppm $C_{S(VI)}^{total}$ and (b) 10000 ppm $C_{Cl^-} + 0-100000$ ppm $C_{S(VI)}^{total}$ solutions at 298 K. C_{Cl^-} and $C_{S(VI)}^{total}$ mean chloride and the sulfate concentrations, respectively.

10000 ppm $C_{Cl^-} + 0 \sim 100000$ ppm $C_{S(VI)}^{total}$ 水溶液における3003の分極曲線を Fig. 5 (a) および (b) にそれぞれ示す。不動態保持電流密度は $C_{S(VI)}^{total}$ に依存していなかった。 E_{PIT} は、Fig. 5 (a) では $C_{S(VI)}^{total}$ とともに貴化したため、 HSO_4^- もしくは SO_4^{2-} には孔食抑制作用があることがわかる。カソード電流は、 H^+ の H_2 への還元におけるターフェル関係と、 H^+ 還元の限界電流密度と、 H_2O の H_2 への直接還元反応による電流がみられた。 H^+ 還元の限界電流密度は、Ptの場合と同様に、 $C_{S(VI)}^{total}$ とともに増大した。非脱気環境における E_{OC} であるカソード電流の立ち上がり電位は、 $C_{S(VI)}^{total}$ によらず一定であった。Fig. 5 (a) と (b) とを比較すると、同じ $C_{S(VI)}^{total}$ では、10000 ppm C_{Cl^-} の E_{PIT} の方が10 ppm C_{Cl^-} よりも卑である。 HSO_4^- もしくは SO_4^{2-} による E_{PIT} 貴化効果は、10 ppm C_{Cl^-} でみられ、10000 ppm C_{Cl^-} では $C_{S(VI)}^{total}$ によらず孔食電位はほぼ一定であった。孔食の抑制効果は C_{Cl^-} の対数と共存アニオン濃度の対数との比例関係¹⁾で表され、10000 ppm C_{Cl^-} 水溶液で孔食抑制効果を発現させるためには、今回の実験よりも高い $C_{S(VI)}^{total}$ が必要であったと推察される。

10 ppm $C_{Cl^-} + 0 \sim 3000$ ppm $C_{S(IV)}^{total}$ 水溶液および

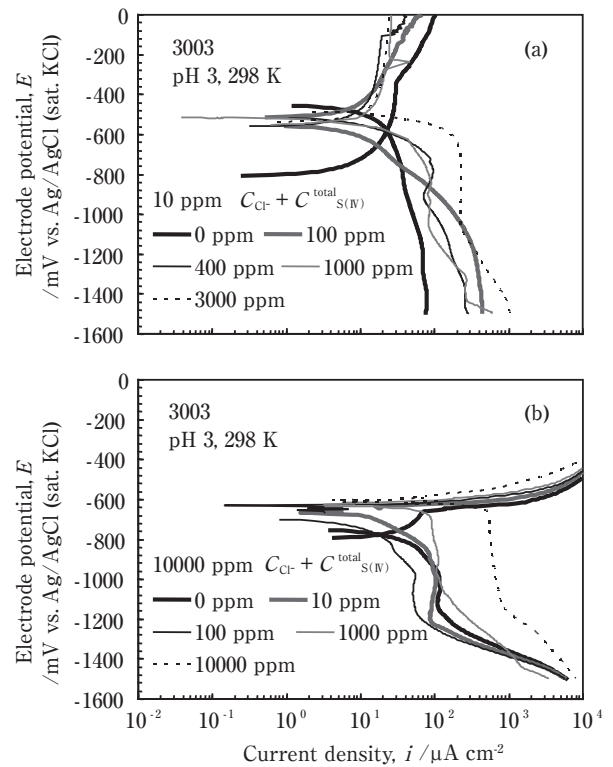


Fig. 6 Cathodic polarization curves for 3003 in (a) 10 ppm $C_{Cl^-} + 0-3000$ ppm $C_{S(IV)}^{total}$ and (b) 10000 ppm $C_{Cl^-} + 0-10000$ ppm $C_{S(IV)}^{total}$ solutions at 298 K. C_{Cl^-} and $C_{S(IV)}^{total}$ mean chloride and the sulfite concentrations, respectively.

10000 ppm $C_{Cl^-} + 0 \sim 10000$ ppm $C_{S(IV)}^{total}$ 水溶液における3003の分極曲線を Fig. 6 (a) および (b) にそれぞれ示す。不動態保持電流密度は $C_{S(IV)}^{total}$ によらず Fig. 5 に示した硫酸イオン含有水溶液と同程度の値であった。 E_{PIT} は $C_{S(IV)}^{total}$ とともに貴化したため、 HSO_3^- もしくは SO_3^{2-} には孔食抑制作用があることがわかる。カソード電流は HSO_3^- もしくは SO_3^{2-} の還元反応に相当すると考えられるターフェル関係および拡散支配の限界電流と、 H^+ の H_2 への還元におけるターフェル関係と、 H^+ 還元の限界電流密度と、 H_2O の H_2 への直接還元反応による電流がみられた。 HSO_3^- もしくは SO_3^{2-} 拡散支配による限界電流密度および H^+ 還元の限界電流密度は、Ptの場合と同様に $C_{S(IV)}^{total}$ とともに増大した。カソード電流の立ち上がり電位である E_{OC} は、 $C_{S(IV)}^{total}$ とともに貴化した。これは E_{OC} での3003の腐食反応において、+4価の亜硫酸イオンが酸化剤として働きうることを示している。Fig. 6 (a) および (b) から、同じ $C_{S(IV)}^{total}$ では、 C_{Cl^-} とともに、 E_{PIT} が卑化した。これは硫酸イオン含有水溶液と同様に共存アニオンが孔食のインヒビターとして作用したためである。

3.4 自然電位・孔食電位

Fig. 5に示したものと同様の測定を100 ppm C_{Cl^-} および1000 ppm C_{Cl^-} + 硫酸イオン水溶液でも実施し、これらの結果をあわせて10 ~ 10000 ppm C_{Cl^-} における E_{OC} および E_{PIT} の $C_{S(V)}^{total}$ 依存性としてFig. 7 (a) ~ (d)にそれぞれ示す。 E_{PIT} は、孔食発生の臨界電位であり、当該環境においてとりうる E_{OC} の最貴値が E_{PIT} に達するかどうかは孔食発生の有無の指標となる。10 ppm C_{Cl^-} + 硫酸イオン水溶液に関するFig. 7 (a)において、 E_{OC} は $C_{S(V)}^{total}$ とともに卑化したが、その卑化幅は30000 ppm $C_{S(V)}^{total}$ でも100 mVと小さく、 E_{PIT} は400 ppm $C_{S(V)}^{total}$ まではほとんど変化しなかったが、1000 ppm $C_{S(V)}^{total}$ で大幅に貴化した。このことから、10 ppm C_{Cl^-} 水溶液では、 $C_{S(V)}^{total}$ とともに E_{OC} と E_{PIT} との差が広がって孔食が発生しにくくなり、その差が大きく広がる1000 ppm $C_{S(V)}^{total}$ ではほぼ完全に抑制されうると考えられる。10000 ppm C_{Cl^-} に関するFig. 7 (d)においては、 E_{PIT} がFig. 7 (a)に示した10 ppm C_{Cl^-} の場合より大きく卑化し、孔食が発生・成長し、図中にプロットされた E_{OC} の測定値は腐食電位(E_{CORR})として E_{PIT} の直下にある。10000 ppm C_{Cl^-} では高 $C_{S(V)}^{total}$ 域においても E_{PIT} が大きく貴化しないため、孔食は抑制されないと考えられる。Fig. 7 (b) および (c) に示した

100および1000 ppm $C_{S(V)}^{total}$ については、Fig. 7 (a) と (d)との間に位置する現象がみられる。

Fig. 6に示したものと同様の測定を100 ppm C_{Cl^-} および1000 ppm C_{Cl^-} + 亜硫酸イオン水溶液でも実施し、これらの結果をあわせて10 ~ 10000 ppm C_{Cl^-} における E_{OC} および E_{PIT} の $C_{S(IV)}^{total}$ 依存性としてFig. 8 (a) ~ (d)にそれぞれ示す。10 ppm および100 ppm C_{Cl^-} + 亜硫酸イオン水溶液に関するFig. 8 (a) および (b)において、 E_{OC} は $C_{S(IV)}^{total}$ とともに貴化する傾向にあった。これは、Fig. 6に示した分極曲線から HSO_3^- もしくは SO_3^{2-} の還元反応によって+4価の亜硫酸イオンが酸化剤として働いたことによる。 E_{PIT} は $C_{S(IV)}^{total}$ とともに E_{OC} よりも大きく貴化した。これらのことから、10 ppm および100 ppm C_{Cl^-} 水溶液では、 $C_{S(IV)}^{total}$ とともに E_{OC} と E_{PIT} との差が広がって孔食が発生しにくくなる。1000 ~ 10000 ppm C_{Cl^-} に関するFig. 8 (c) および (d)において、 E_{PIT} は、比較的高い C_{Cl^-} によってFig. 8 (a) および (b)に示したそれらよりも卑化し、 $C_{S(IV)}^{total}$ とともに貴化することもない。亜硫酸イオン含有水溶液においては、+4価の亜硫酸イオンが酸化剤として働き E_{OC} の経時的最貴値が E_{PIT} を越え孔食が進行する。図中にプロットされた E_{OC} の測定値は E_{CORR} として E_{PIT} の直下にあることを示している。以上のことから、低 C_{Cl^-} 環境では

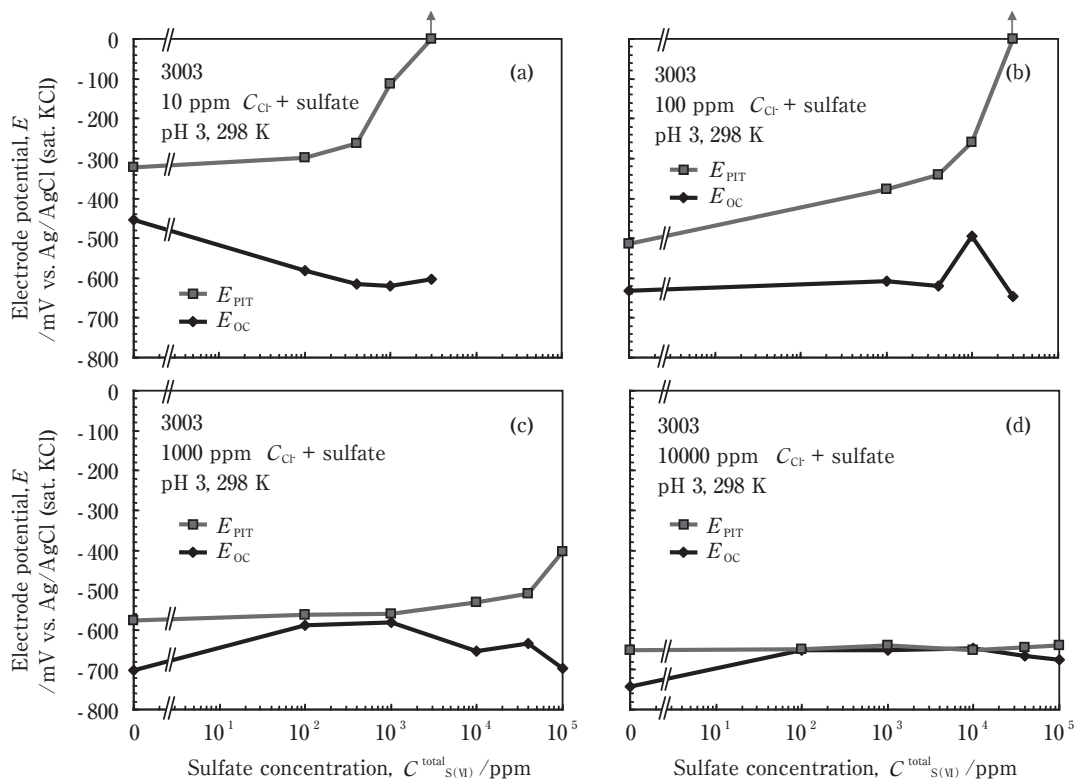


Fig. 7 Open circuit potential, E_{OC} , and the pitting potential, E_{PIT} , as a function of the sulfate concentration, $C_{S(V)}^{total}$ for 3003 in (a) 10 ppm C_{Cl^-} , (b) 100 ppm C_{Cl^-} , (c) 1000 ppm C_{Cl^-} and (d) 10000 ppm C_{Cl^-} + the sulfate solutions at 298 K.

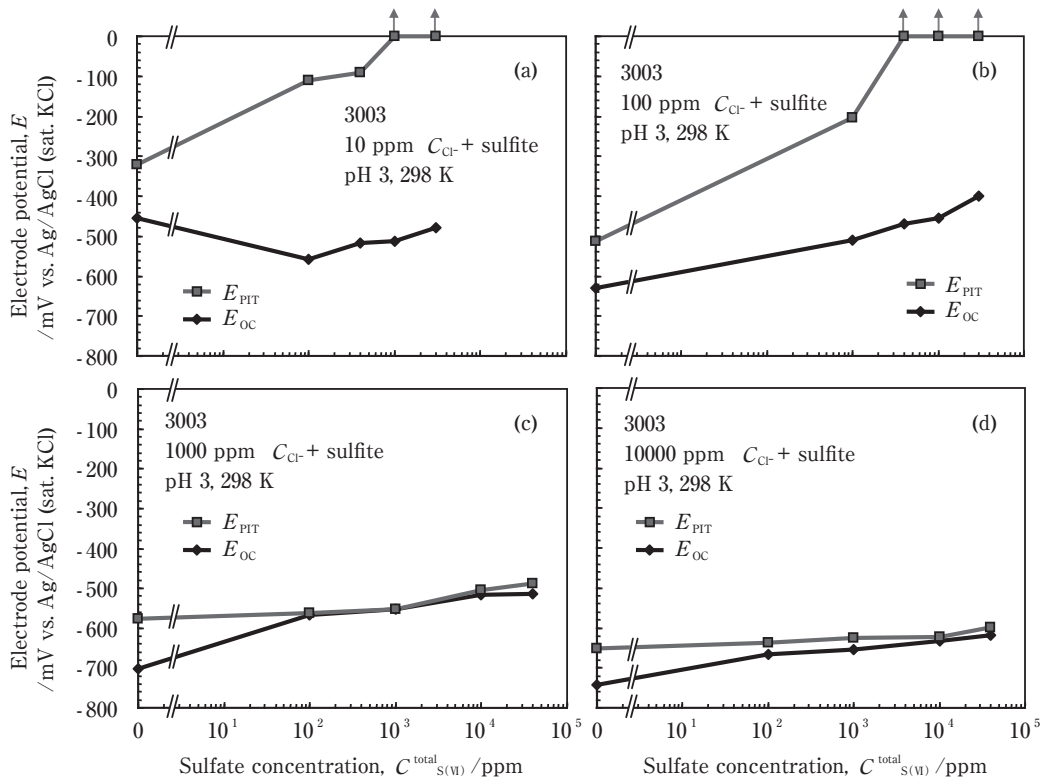


Fig. 8 Open circuit potential, E_{OC} , and the pitting potential, E_{PIT} , as a function of the sulfite concentration, $C_{S(IV)}^{total}$ for 3003 in (a) 10 ppm C_{Cl^-} , (b) 100 ppm C_{Cl^-} , (c) 1000 ppm C_{Cl^-} and (d) 10000 ppm C_{Cl^-} + the sulfite solutions at 298 K.

$C_{S(IV)}^{total}$ とともに E_{OC} と E_{PIT} との差が広がったため、孔食が発生しにくくなり、 E_{PIT} の卑な高 C_{Cl^-} 環境では、 $C_{S(IV)}^{total}$ とともに E_{PIT} が貴化せずに E_{OC} のみが貴化したため、孔食が発生しやすくなる。

3.5 孔食誘起性マップ

Cl^- + 硫酸イオンおよび亜硫酸イオン水溶液における E_{OC} および E_{PIT} を各イオン濃度で整理して Fig. 9 (a) および (b) にそれぞれ示す。Fig. 9 (a) の硫酸イオン含有水溶液において、 E_{OC} は $C_{S(IV)}^{total}$ とともに卑化し、 E_{PIT} は $C_{S(IV)}^{total}$ とともに貴化した。 $E_{OC} = E_{PIT}$ となる孔食の臨界条件を各図中に太線で示した。太線は右上がり、 C_{Cl^-} が高いほど孔食が促進され、 $C_{S(IV)}^{total}$ が高いほど孔食が抑制され、硫酸イオンは孔食抑制剤として働く。Fig. 9 (a) は Fig. 1 (b) に示した如く、各 C_{Cl^-} において $C_{S(IV)}^{total}$ がある濃度に達すると孔食深さが急激に浅くなり、孔食が抑制された浸漬試験の結果と整合した。ただし、Fig. 1 (b) において孔食が抑制される $C_{S(IV)}^{total}$ は、Fig. 9 (a) の孔食誘起性マップよりも高濃度であった。これは、孔食誘起性マップの E_{OC} が 1.8 ks 後の測定値であるのに対して、1209.6 ks 浸漬中の E_{OC} の最貴値はより貴な値をとりうる可能性があるためであると推察される。

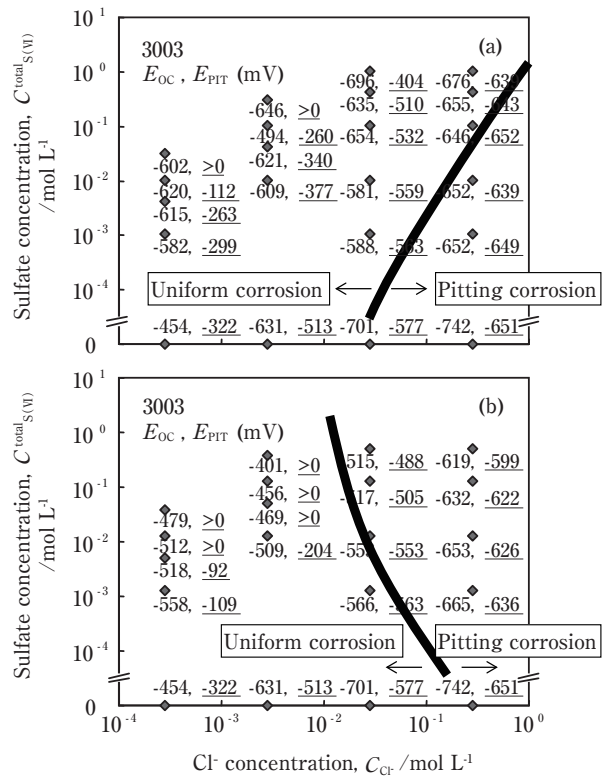


Fig. 9 Corrosion form map given as a function of Cl^- concentration, C_{Cl^-} , and the sulfate concentration, $C_{S(IV)}^{total}$, (a) and the sulfite concentration, $C_{S(IV)}^{total}$, (b) for 3003 in Cl^- at 298 K.

Fig. 9 (b) の亜硫酸イオン含有水溶液において, E_{OC} , E_{PIT} はいずれも $C_{S(IV)}^{total}$ とともに貴化した。これは, 亜硫酸イオンが孔食抑制剤とともに酸化剤としても働くことを示している。亜硫酸イオン含有水溶液においては, 酸化剤としての E_{OC} の貴化が, 孔食抑制剤としての E_{PIT} の貴化を上回る。このため孔食の臨界条件を示す太線は左上がりとなる。すなわち, 硫酸イオン含有水溶液とは逆に $C_{S(IV)}^{total}$ が高いほど孔食が促進される。Fig. 9 (b) の高 $C_{S(IV)}^{total}$ でも孔食が抑制されないという傾向は, Fig. 2 (b) の浸漬試験と一致した。

4. 結 言

アルミニウム合金の孔食に及ぼす硫酸イオンおよび亜硫酸イオンの影響について調査し, 以下の知見を得た。

- (1) 硫酸イオンを含む塩化物水溶液環境では, 硫酸イオン濃度とともに, 孔食電位が貴化するが自然電位は変化しないため, 孔食誘起性が低下する。アルミニウム合金の孔食に対し, 硫酸イオンは孔食抑制剤として働く。
- (2) 亜硫酸イオンを含む塩化物水溶液環境では, 亜硫酸イオン濃度とともに, 自然電位・孔食電位が貴化する。高 Cl^- 環境では自然電位は貴化するが孔食電位が貴化しにくくなるため, 亜硫酸イオン濃度とともに孔食誘起性が增大する。アルミニウム合金の孔食に対し, 亜硫酸イオンは孔食促進剤として働く。

参考文献

- 1) H. Boehni and H. H. Uhlig: J. Electrochem. Soc., **116** (1969), 906-910.
- 2) T. Murata, Y. Oya, Y. Honkawa and Y. Kojima: Proc. The 122th Conference of Japan Institute of Light Metals, (2012), 125-126.
- 3) Y. Oya, Y. Honkawa and Y. Kojima: Proc. The 125th Conference of Japan Institute of Light Metals, (2013), 221-222.
- 4) Y. Oya, Y. Honkawa and Y. Kojima: Proc. 60th Jpn. Conf. Materials and Environments, (2013), 323-324.
- 5) A. Fujishima: "Encyclopedia of Electrochemistry" 5th Ed., Maruzen, (2000), 92.
- 6) Z. Szklarska-Smialowska: "Pitting Corrosion of Metals", National Association of Corrosion Engineers, (1986), 297.
- 7) N. Sato: Denkyokugakaku, Lower volume, JATIS, Tokyo, (1994), 354.
- 8) A. J. Bard and M. Stratmann: Encyclopedia of Electrochemistry, **4** (2001), 72.
- 9) A. Fujishima: "Encyclopedia of Electrochemistry" 5th Ed., Maruzen, (2000), 102.

- 10) H. Kaesche: "Metallic Corrosion", NACE, Houston, (1985), 115.



大谷 良行 (Yoshiyuki Oya)
(株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部



本川 幸翁 (Yukio Honkawa)
(株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部



兒島 洋一 (Yoichi Kojima)
(株)UACJ 技術開発研究所 第二研究部