



アルミニウムと亜鉛めっき鋼板との隙間部における ガルバニック腐食メカニズムの電気化学的検討*

村田 拓哉**, 大谷 良行***

Electrochemical Study of Galvanic Corrosion Mechanism between Aluminum and Galvanized Steel*

Takuya Murata** and Yoshiyuki Oya***

1. 背景

近年の世界的な環境問題への関心から、産業界においてCO₂の削減に関する活動が活発である。自動車業界では、内燃機関から電動化への変化を始めとした技術革新が進んでいる。それら技術と同時に、燃費の向上により環境負荷を下げるために、車体そのものの軽量化技術も進んでいる。車体の軽量化とは、これまで鉄鋼材が使用されていた部材を例えばアルミニウムや樹脂材に置き換える、マルチマテリアル化である。

車体に異種材料が使用されると、構造形成において異種材料の接合部位が増加することは想像に易い。異種材料の接合について、例えばアルミニウムと鉄鋼材との接合部を考えると、腐食環境に曝された際、鉄鋼材よりも卑な金属であるアルミニウムがガルバニック腐食により早期に腐食し、構造上必要な強度を満たせなくなる等の影響が生じる可能性がある。よって、自動車車体のマルチマテリアル化においては、異種材料の接合部におけるガルバニック腐食を考慮した設計とすることが必須である。しかしながら、接合部には少なからず隙間が生じることがある。つまり、単純なガルバニック腐食ではなく、隙間におけるガルバニック腐食という複雑な環境での腐食挙動を把握しなければならない。特にアルミニウムにおいては、自動車車体への使用量が増えているにもかかわらず腐食挙動は不明確な点が多い。

このような背景から、(公益社団法人)腐食防食学会・

自動車腐食分科会サブWG1の活動として、実車を想定したアルミニウムと亜鉛めっき鋼板との接合部の隙間を形成した試験片を作製し、電気化学測定および腐食試験を実施することで、隙間部におけるガルバニック腐食を評価してきた。アルミニウムと亜鉛めっき鋼板隙間部の腐食挙動として、亜鉛が消失した後は、鉄とのガルバニック腐食によりアルミニウムが激しく腐食することは予測でき、また実車においては塗装やシーラー等の防食処理により亜鉛が消失するまで腐食する可能性は極めて低い。本活動では、未だ不明確であるアルミニウムと亜鉛めっき鋼板が接触した隙間部における最初期の腐食挙動の解明を目的とする。本研究では、電気化学測定により、アルミニウムと亜鉛めっき鋼板が接触した隙間部の最初期の腐食挙動を考察した。

2. 基礎検討^{1),2)}

2.1 アルミニウム/亜鉛接触サンプルの腐食

アルミニウムと亜鉛めっき鋼板の隙間部におけるガルバニック腐食を考察するにあたり、アルミニウムと純亜鉛を用いた基礎実験を実施した。6000系合金板および純亜鉛板を60 mm × 150 mmに切断した。6000系合金同士もしくは6000系合金と純亜鉛とを30 mm重ねて5箇所を接合し腐食試験用サンプルとした。腐食試験用サンプルについてJASO M610 (噴霧: 5%NaCl, 35°C, 2 h → 乾燥: 60°C, 30%RH, 4 h → 湿潤: 50°C, 95%RH, 2h) を90サイクルまで実施した。

* 本稿の主要部分は(公社)腐食防食学会 第190回腐食防食シンポジウムにて発表、同シンポジウム概要集を加筆修正。

The main part of this paper has been presented at the 190th Symposium of the Japan Society of Corrosion Engineering.

This paper was revised from the summary of the symposium.

** (株)UACJ R&Dセンター 第一研究部

Research Department I, Research & Development Division, UACJ Corporation

*** (株)UACJ R&Dセンター 研究企画部, 博士(工学)

Research Planning Department, Research & Development Division, UACJ Corporation, Ph. D. (Eng.)

Fig. 1に示す腐食試験後の外観観察より、6000系合金同士の接触部（隙間部）では腐食が認められなかったが、6000系合金と純亜鉛の隙間部における6000系合金では腐食が認められた。その腐食は試験期間とともに深くなっていた。更に、隙間部において発生した腐食は、非接触部で発生した一般的な孔食ではなく、均一腐食のような形態であることが認められた。通常、亜鉛により防食されるはずのアルミニウムの方が腐食したことから、隙間部において一般的なガルバニック腐食とは異なる特異的な現象が起こったと推定される。

2.2 アルミニウムと亜鉛の自然電位

腐食試験の結果を考察するため、6000系合金と純亜鉛の自然電位を測定した。Fig. 2に各pHに調整した5%NaCl溶液中における6000系合金と純亜鉛の自然電位を示す。pH6からpH10までは、6000系合金の自然電位の方が貴であった。しかし、pH11以上では、純亜鉛の自然電位に変化は認められないが、6000系合金の

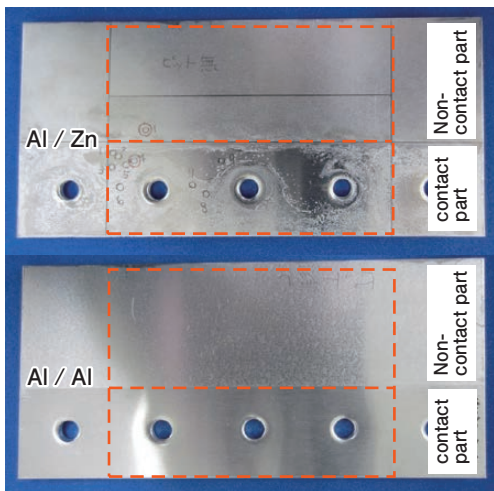


Fig. 1 Al sample image after JASO M610.

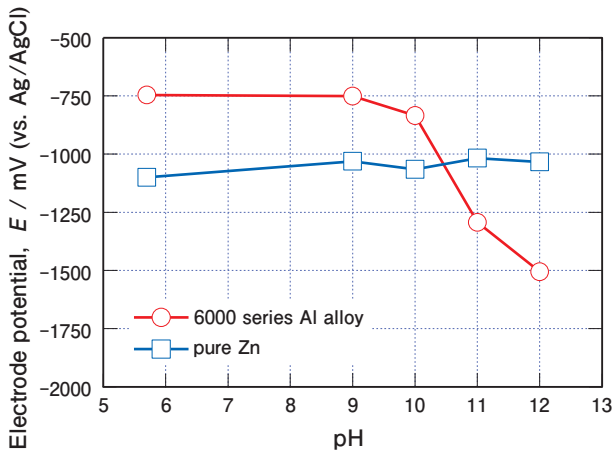


Fig. 2 Open circuit potential of 6000 series Al alloy and pure Zn.

自然電位は純亜鉛よりも卑となった。つまり、6000系合金と純亜鉛が接触している環境において、pHが上昇した場合には、6000系合金が純亜鉛を防食することとなるので、6000系合金の腐食が進行すると推定される。

3. 電気化学測定

3.1 電気化学測定用サンプルの形状

アルミニウムと亜鉛めっき鋼板の隙間部を模擬した条件で電気化学測定を行うために、サンプル形状は重要な因子である。サンプルの前提条件として、実際の構造に近いこと、簡易的に作製できること、これらを満足する必要がある。この前提条件に基づき、サンプル形状は6000系合金と純亜鉛それぞれについて、50 mm × 30 mmの板から露出面が10 mm × 30 mmになるように厚さ0.055 mmのマスキングテープで調整した。サンプルの露出面を向かい合わせて貼り合わせることで、隙間の大きさを0.11 mmとすることができる(Fig. 3)。なお、スペーサーを用いて隙間の大きさは調整可能である。張り合わせた後に、板端面はマスキング剤を用いてマスキングする。このようなサンプルとすることで、露出面の両側から溶液が侵入し、隙間部のみで反応を起こすことが可能となる。

3.2 電気化学測定条件

電気化学測定に際し、6000系合金のみ前処理を施した。前処理は、表面の酸化皮膜を一度除去することで測定バラつきを小さくするためである。前処理方法は、60℃の5%NaOHに30 s浸漬し、次いで室温の30%HNO₃に60 s浸漬する。各工程後には純水による水洗を実施する。測定溶液は5%NaClを用い、溶液温度を25℃に制御して、サンプル間のガルバニック電流と自然浸漬電位を24 h以上測定する。このような条件において、6000系合金と純亜鉛のガルバニック電流に対する隙間の大きさの影響を評価した。

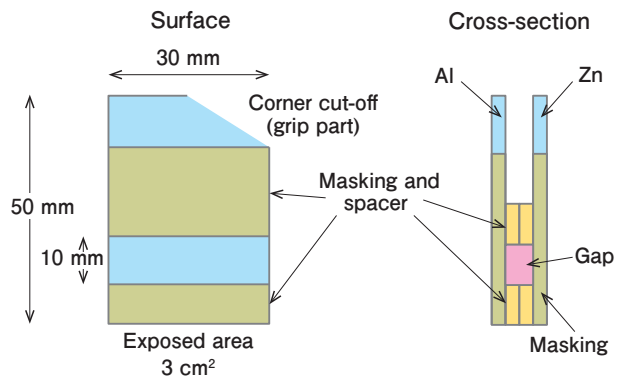


Fig. 3 Sample for electrochemical measurement.

3.3 電気化学測定および表面観察結果

6000系合金と純亜鉛のガルバニック電流測定結果をFig. 4に示す。6000系合金の溶解が起こる場合、正の電流が流れる。6000系合金と純亜鉛を30 mm離れた場合、ガルバニック電流は測定開始からZn溶解の電流が計測され続けた。隙間の大きさを1 mmとした場合、測定開始時は亜鉛が溶解する電流が測定された。電流値は振動しながら6000系合金が溶解する電流へと変化し、約1.5日経過後には亜鉛が溶解する電流となった。その後は再び6000系合金が溶解する電流が測定された。隙間の大きさを0.1 mmとすると、6000系合金が溶解する電流が継続して測定された。隙間の大きさにより、溶解挙動が変化していることが認められた。

隙間内部の環境を把握するため、電気化学測定終了後にサンプルを溶液から引き上げ、解体直後にpH試験紙を評価面に付着させた。pH試験紙の変色からアルカリ環境であることが認められた。更に隙間0.1 mmとした場合において、電気化学測定後のAl表面を観察すると、露出面全体に半球状の溶解痕が発生していた。半球状の溶解は、一般的な孔食ではなく、酸やアルカリ環境で引き起こされる均一腐食の特徴であり³⁾、これは即ち隙間内部がアルカリ環境になっていたことを示す。

4. アルミニウムと亜鉛の接触腐食のメカニズム推定

4.1 腐食環境の変化に関する考察

隙間内部の腐食環境の変化を考察するために、6000系合金と純亜鉛について、それぞれ単板で5%NaCl水溶液中を用いて定電位分極を行い、分極後の溶液pHを測定した。測定結果をFig. 5に示す。6000系合金では、定電位電解での電気量、即ち溶液中に溶出したアルミニウム量が大きくなると溶液pHが上昇し、最大で9~10程度となった。純亜鉛においても傾向は同様であっ

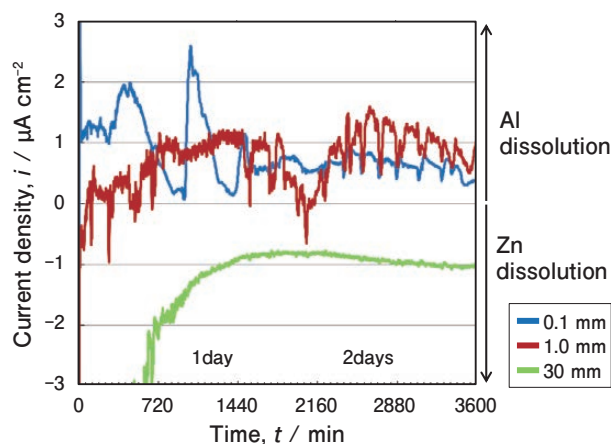
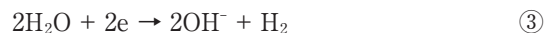


Fig. 4 Galvanic current in the gap sample.

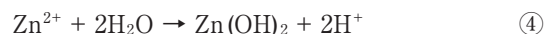
た。しかし、pHは12程度まで上昇することが認められた。この違いは、アルミニウムイオンもしくは亜鉛イオンとOH⁻との安定度定数に起因すると考えられる。この結果とFig. 2から、亜鉛の溶出により、5%NaClにおいては隙間内部で6000系合金と亜鉛の自然電位が逆転する環境になり得る可能性が示唆された。

4.2 腐食メカニズムの推定

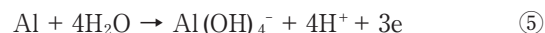
得られた結果から、6000系合金と純亜鉛とが接触した隙間部の腐食進行メカニズムを考察する (Fig. 6)。反応開始時ではpH6程度であり、6000系合金に対し純亜鉛の電位が卑であるため、純亜鉛側では亜鉛の溶解(①式)、6000系合金側では還元反応(②式)が進行し、亜鉛溶解に伴いpHが上昇する。



pHの増加が進行していくと、6000系合金側での還元反応(②式もしくは③式)は継続するが、純亜鉛側では、亜鉛の溶解(①式)に加え溶出したZn²⁺の加水分解反応(④式)が起こり、これによりpHの上昇が抑制される。同時に亜鉛の表面に水酸化亜鉛の皮膜が形成されるため、亜鉛の溶解反応は抑制される。



ここで、亜鉛の溶解反応が抑制されるが、代わって6000系合金側でアルミニウムのアルカリ溶解反応(⑤式)、亜鉛側では還元反応(②式もしくは③式)が開始する。



この反応により今度は環境のpHが低下していくこと

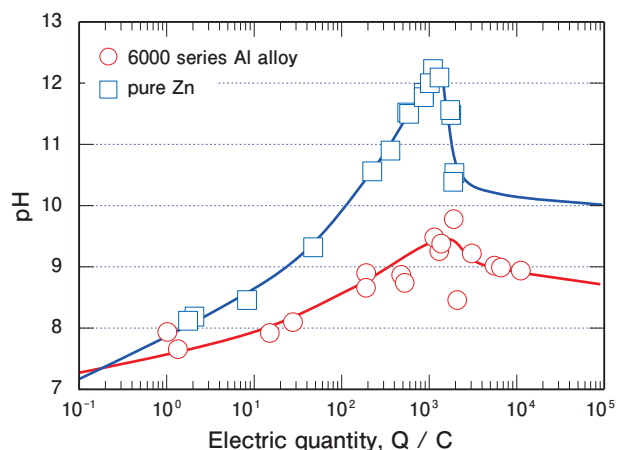


Fig. 5 Solution pH after electrolysis.

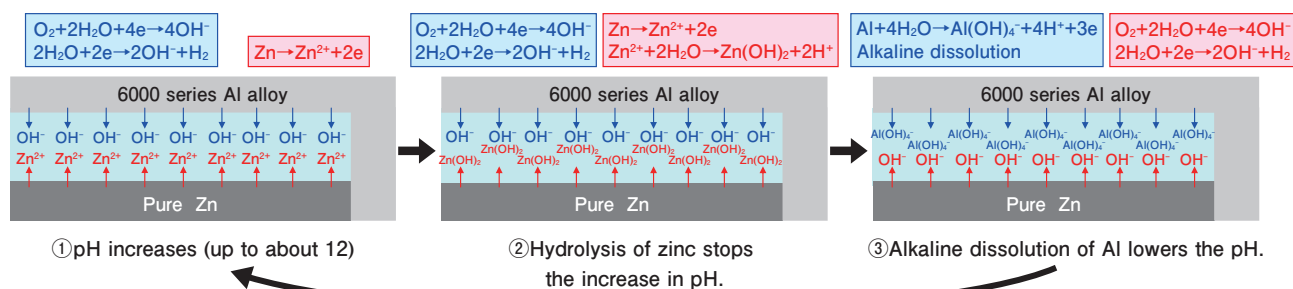


Fig. 6 Corrosion mechanism in the gap between Al and Zn.

となる。pHが低下すると、再び亜鉛の電位が卑になるため、アルミニウムのアルカリ溶解反応は停止し、純亜鉛側では亜鉛の溶解(①式)、6000系合金側では還元反応(②式もしくは③式)が進行することとなる。これは最初期の反応と同じであり、即ち同様の反応が繰り返される。このように、6000系合金と亜鉛が接触した場合には、各々の溶解反応が交互に繰り返されると推定される。

4.3 実環境での腐食メカニズム推定

電気化学測定の結果から、6000系合金と純亜鉛が接触した隙間部の腐食進行メカニズムを推定した。電位から考察すると、本来防食されるはずのアルミニウムが腐食するという特異な腐食が発生することが考えられる。

このメカニズムを基に、実環境におけるアルミニウムと亜鉛めっき鋼板(GA, GI)隙間部の腐食進行モデルを推定した。腐食初期は、亜鉛めっき鋼板表面の亜鉛が腐食し、次いでFig. 6に示した、交互腐食モードに移行する。その後、交互腐食モードの進行に従い、亜鉛の腐食生成物が形成され、隙間部に詰まると考えられる。亜鉛の腐食生成物の保護作用により、腐食速度は極めて遅くなると推定される。しかし、徐々に表面の亜鉛が消耗されていき下地の鉄が露出すると、アルミニウム/鉄のガルバニック腐食によりアルミニウムの腐食が進行する。

電気化学検討により、腐食進行メカニズムを推定したが、別のメカニズムの可能性も含め、これらの検証にはさらに多角的な実験、考察が必要と考えられる。

5. 結論

6000系アルミニウム合金と亜鉛とが接触した場合の腐食挙動について調査した結果、隙間部では単純なガルバニック腐食で亜鉛が消耗するのではなく、閉鎖環境における液性の変化により6000系合金の腐食も発生することが見出された。

ただし、本研究により認められた6000系アルミニウム合金と亜鉛の交互腐食は、腐食最初期に発生する現象であると考えられ、構造体の寿命に影響を与えるような支配的な腐食現象では無いと推定される。

6. 謝辞

本研究を行うにあたりまして、電気化学測定を実施して頂きました自動車腐食分科会会員の方々に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 島田隆登志, 大谷良行, 本川幸翁, 児島洋一: 軽金属学会第125回秋期大会講演概要, (2013), 217-218.
- 2) 島田隆登志, 大谷良行, 本川幸翁, 児島洋一: 材料と環境2013講演集, (2013), 293-296.
- 3) 児島洋一, 本川幸翁, 大谷良行: Furukawa-Sky Review, No.7 (2011), 38-44.



村田 拓哉 (Takuya Murata)
(株)UACJ R&Dセンター 第一研究部



大谷 良行 (Yoshiyuki Oya)
(株)UACJ R&Dセンター 研究企画部
博士(工学)