

# アルミニウムの腐食のおはなし その2

古河スカイ（株） 児島 洋一

## 1. はじめに

前報<sup>1)</sup>の5.おわりにで持ち越した課題の1つに答えたい。本稿では、アルミニウム（Al）合金が、他の耐食性不動態化合金と比べて著しく卑な局部腐食臨界電位をもつことによる、局部腐食挙動の特徴について解説する。

## 2. 局部腐食の発生と成長

### 2.1 卑な臨界電位

1000系および3000系Al合金に関する25°Cにおける孔食電位およびすきま腐食電位（ $E_{PIT}$ および $E_{CREV}$ ）の塩化物イオン（ $Cl^-$ ）濃度依存性<sup>2)</sup>を、SUS304ステンレス鋼（304鋼）のそれら<sup>3)</sup>とともに図1に示す。同図中の破線<sup>(a)</sup>および<sup>(b)</sup>はそれぞれpH=3および7における水素電極反応（ $H^+/H_2$ ）の平衡電位、<sup>(c)</sup>はpH=7における酸素電極反応（ $O_2/OH^-$ ）の平衡電位で、これらは電極電位-pH図<sup>4)</sup>における③線および①線による。pH=3は成長性食孔内溶液のpHに近い値である。Al合金の臨界電位と304鋼のそれらとは大きな開きがあり、 $E_{PIT}$ では1 V以上に及んでいる。ここで注目したいのは、304鋼の各臨界電位が<sup>(a)</sup>および<sup>(b)</sup>より完全に貴なのに対して、Al合金では $E_{CREV}$ は<sup>(a)</sup>および<sup>(b)</sup>より完全に卑、 $E_{PIT}$ はほぼ<sup>(a)</sup>より卑、海水程度の $Cl^-$ 濃度であれば<sup>(b)</sup>より卑になっていることである。このことは、常温においては、304鋼の局部腐食の少なくとも発生に関しては、そのときのカソード反応を溶存酸素（ $O_2$ ）還元のみ頼らざるをえないのに対して、Al合金では、食孔および腐食すきま内面からの、条件によっては自由表面からの水素（ $H_2$ ）発生も、局部腐食の発生および成長に寄与していることを示している。

### 2.2 孔食の発生

JIS 1100 相当の99%Alの5%塩化ナトリウム（NaCl）水溶液中で測定したアノード・カソード分極曲線を図2aに示す。分極曲線については、前報<sup>1)</sup>で模式的に解説したが、図2a中の実測電流は、アノード反応として金属Alの $Al^{3+}$ への酸化、カソード反応として水（ $H_2O$ ）の $H_2$ への還元および溶存 $O_2$ の $OH^-$ への還元<sup>5)</sup>の3つの反応を内容としている。この金属Alの酸化電流は、さらに不動態保持電流および孔食による腐食電流に分けることができる。これらの各反応による電流を、模式的に図2bに示した。図2aのアノード分極曲線の測定液は、液中に窒素（ $N_2$ ）ガスを吹き込んで、大気からの溶存 $O_2$ を追い出す脱気を施し、溶存 $O_2$ 還元電流を抑えている。カソード分極曲線の測定液は大気飽和のままである。脱気によって溶存 $O_2$ 濃度を抑えたのと同様に、測定系から水溶液の $H_2O$ および電極の金属元素そのものを取り除くことはできないため、また各反応の起こる電位域には重なりがあるため、図2bに示した各反応の電流をそれぞれ個別に実測することはできない。またアノード電流とカソード電流とは、電極と溶液との界面を基準とした方向がちがうため、これらがともに流れる電位域では相殺される。こうしてこれら図2b中の各電流の代数和がAl合金電極の外部に取り出されて図2aのごとく実測される。これを外部分極曲線とよぶ。これに対し、図2bに示した各単一電極反応の速度を反映したものを内部分極曲線とよぶ。ここで、溶存 $O_2$ 還元電流に電位依存性がないのは、反応速度が、 $O_2$ 分子の沖合溶液から界面への拡散律速下にあるためである。

図2a中のアノード分極曲線より、 $E_{PIT}$ は-500 mVである。大気飽和5%NaCl水溶液中では孔食が起こり、そのときの腐食電位（ $E_{CORR}$ ）は $E_{PIT}$ 付近にある。カソード分極曲線より、この $E_{CORR}$ における主なカソード反応は、 $H_2$ 発生ではなく溶存 $O_2$ 還元である。2.1で述べた平衡電位からはAl合金の $E_{PIT}$ で $H_2$ 発生が起こりうる。しかし、金属Alの自由表面からの $H_2$ 発生には大きな過電圧が必要で、カソード分極曲線で $H_2$ 発生電流が実測されるのは<sup>(b)</sup>よりかなり卑な電位からになる。アノード分極曲線の測定時のように外部電流を付加しないで、自然浸漬状態において孔食が発生するためには、アノード反応とカソード反応とが速度的にバランスして決まる自然電位が、 $E_{PIT}$ より貴にならねばならない。このような自然電位貴化のためのカソード反応としては、分極曲線を図2に示した中性環境では、溶存 $O_2$ 還元が必須である。

### 2.3 自己触媒的成長

Al合金の孔食成長に関しては、“自己触媒的に成長する”という記述がよく見受けられる。その元をたどるとWranglenモデル<sup>5)</sup>に行きつく。不動態化金属表面の孔食の発生と成長の一般的機構については前報<sup>1)</sup>で述べたが、Al合金に関するWranglenモデルでは、この一般的機構に食孔内面からの $H_2$ 発生がカソード反応として加わっている。他の不動態化金属に関しては自己触媒的という表現の使われないことから、この食孔内 $H_2$ 発生が表現の由来とも推察される。すなわち、成長性孔食の食孔内溶液は、前報<sup>1)</sup>でも述べたごとく低pH・高 $Cl_2$ 濃度環境となり、食孔内表面の脱不動態化を維持する。これと同時に、酸性化に伴う水素電極電位の図1中に<sup>(a)</sup>で示した電位への貴化と、脱不動態化した食孔内表面の水素過電圧の低下とにより、自由表面上では図2aに示したごとく起こりにく

かった $H_2$ 発生が、食孔内表面で起こるようになる。こうして、カソード反応として自由表面上における溶存 $O_2$ 還元、食孔内 $H_2$ 発生を加えて孔食が成長するという因果機構である。上述のような自己触媒作用の様子を図3に模式的に示した。Al合金を $E_{PIT}$ より貴な電位に保持すると、孔食によるアノード電流が実測されながらも、試料表面からは $H_2$ 泡が発生してくるのが目視できる。Scullyらは、NaCl水溶液にリン酸水素ナトリウム ( $Na_2H_2PO_4$ ) を添加した溶液中で、Al合金電極をアノード分極してその表面上に1つの孔食を生成させ、このときのアノード電流と食孔内からの $H_2$ 泡生成過程とを対応させ、 $H_2$ 発生が食孔内からのものであることを確認した。このときの電流の経時変化と $H_2$ 泡生成過程の模式図を図4に示す。 $H_2$ 泡の成長にともなう食孔内液量の減少にしたがって電流は減少し (A) ,  $H_2$ 泡の液中への浮遊と同時に食孔内に液が満たされ大きな電流が流れる (B) というものである。

このような食孔内 $H_2$ 発生反応速度の全Al溶解反応速度への寄与率の定量的扱いとなると話は難しくなる。Kaescheは弱アルカリNaCl水溶液環境中における半球状食孔について10%と見積もっている<sup>7)</sup>。Songらは、Al合金と同様に $E_{CORR}$ の卑なマグネシウム (Mg) 合金について、弱アルカリNaCl水溶液環境中アノード分極下でのMg溶解量とこのときの $H_2$ 発生量との関係を定量的に調べ、 $H_2$ 発生量の全Mg溶解量に対する寄与率として100%近い値を得ている<sup>8)</sup>。これにならい、Al合金を5%NaCl水溶液中で定電流アノード溶解し、このときに発生した $H_2$ を捕集した<sup>9)</sup>。JIS 1100相当の99%Al合金に1~10 mA/cm<sup>2</sup>のアノード電流を付加した場合の寄与率は約10%でKaescheの見積りに近い。同じ実験を99%Al合金に2%Znを添加し、 $E_{PIT}$ を約0.2 V卑にした合金でおこなうと、その寄与率は50~80%と大きくなる。ここまでくると、文字どおり自己触媒的に成長しているといえる。このような $E_{PIT}$  (=  $E_{CORR}$ ) のちがいのほかに、食孔内溶解新生面に現れる晶・析出物および再析出金属、食孔の幾何学的形状などが寄与率には影響を与える。Al合金のアノード分極下での $H_2$ 発生は、腐食表面からの場合の他に、陽極酸化処理時の表面からも観察される。その原因として、陽極酸化時には $Al^{3+}$ のほかに1価の $Al^+$ も生成し、これが $H_2O$ を還元して $H_2$ が発生するなどの説がある<sup>10)</sup>。

#### 2.4 すきま腐食感受性

自己触媒作用はすきま腐食にも影響を与える。一般的に、不動態化金属におけるすきま腐食では、アノードとカソードとの場所的分離がその発生と成長の大前提となっていると前報<sup>1)</sup>で述べた。そのためステンレス鋼やチタン (Ti) 合金では閉塞度の大きい、フランジやボルトナット部などの密着すきまですきま腐食感受性が大きくなる。その一方、Al合金では必ずしも構造的閉塞度とすきま腐食感受性とが対応せず、密着すきまではかえってすきま腐食の成長しにくい場合がある。またすきま腐食感受性の大きいJIS 2014やJIS 7075などはすきま間距離が0.9 mm程度でもおきる<sup>11)</sup>。図1に示した如く $E_{CREV}$ は $E_{PIT}$ より卑であることから、すきま腐食を起こしているときの $E_{CORR}$ は孔食のそれより卑で、カソード反応である $H_2$ 発生はより起こりやすく、腐食すきま内面の自己触媒作用の寄与が大きくなりやすいことが一因と考えられる。

### 3. おわりに

腐食防食技術解説書の多くで、基礎的事項の説明に鉄・ステンレス鋼などに関する現象が多用されている。Al合金に関しては、その腐食挙動が非常に多様かつ複雑であることから、基礎的説明には不向きなのも事実であり、典型的な事例解説にとどまりがちである。そのすきまを埋めるのに役立てばと願いながら、本号でも大方のご批判を請うしだいである。

#### 参考文献

- 1) 兒島洋一: Furukawa-Sky Review, **2** (2006), 62.
- 2) S. Furuya and N. Soga: Corrosion, **46** (1990), 989.
- 3) 腐食防食協会編: 材料環境学入門, 丸善, (1993), 30.
- 4) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions, Pergamon Press, (1966).
- 5) W. Hubner and G. Wranglen: Current Corrosion Research in Scandinavia, Keskusliitto: Helsinki, (1965), 59.  
G. Wranglen: An Introduction to Corrosion and Protection of Metals, 吉沢四郎他訳 金属の腐食防食序論, 化学同人, (1973), 96.
- 6) W. J. Rudd and J. C. Scully: Corros. Sci., **20** (1980), 611.
- 7) H. Kaesche: Metallic Corrosion, NACE, (1985), 340.
- 8) G. Song et al.: Corros. Sci., **39** (1997), 855.
- 9) 兒島洋一: 未発表.
- 10) H. H. Uhlig and R. W. Revie: Corrosion and Corrosion Control 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley & Sons, (1985), 341. 岡本剛他監訳 腐食反応とその制御第3版, 産業図書, (1989), 348.
- 11) 増子昇, 柴田俊夫, 当摩建: アルミニウムの腐食・防食技術, 軽金属学会, (1985), 20.

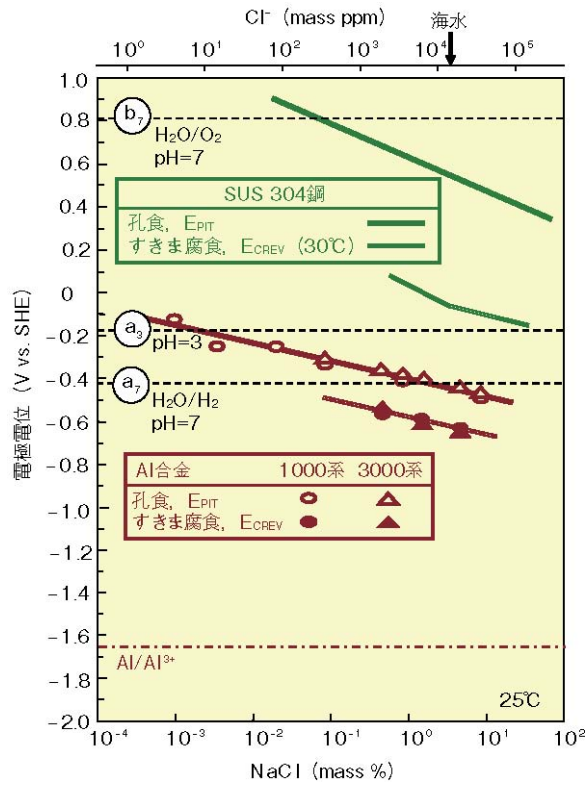


図1 Al合金およびステンレス鋼の孔食電位・すきま腐食電位の塩化物濃度依存性

Fig. 1 Chloride concentration dependence of the pitting potential and crevice corrosion potential for aluminum alloy and stainless steel.

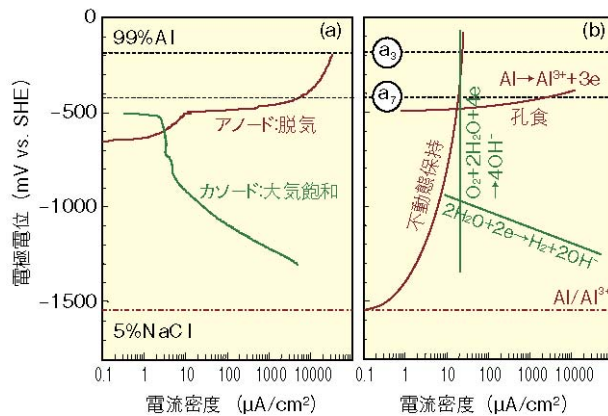


図2 99%Al合金の5%NaCl水溶液中におけるアノード・カソード分極曲線の測定例(a), および各アノード・カソード反応の内部分極曲線の模式図

Fig. 2 Typical anodic and cathodic polarization curves obtained for 99% aluminum alloy in 5% aqueous solution of NaCl (a), and schematic illustration of internal polarization curve for each anodic and cathodic reaction (b).

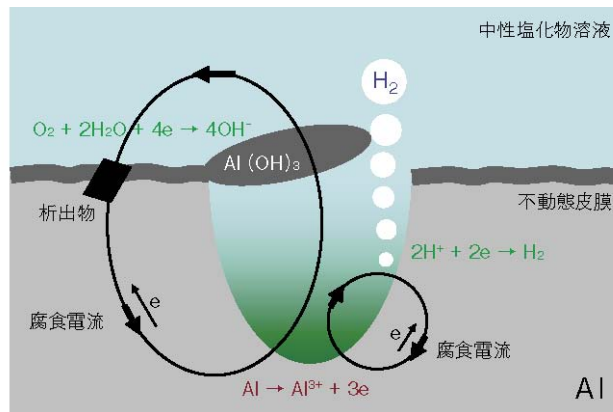


図3 孔食の自己触媒的成長の模式図

Fig. 3 Schematic illustration for self-catalytic growth of pitting corrosion.

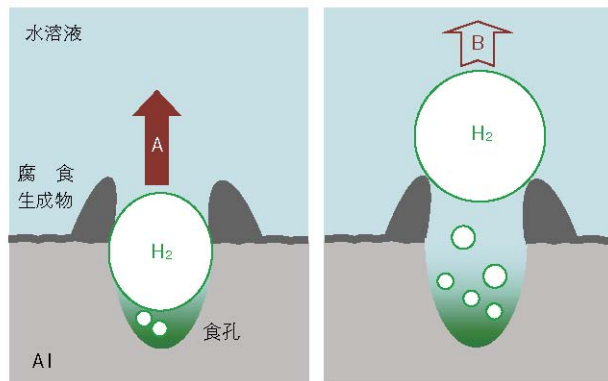
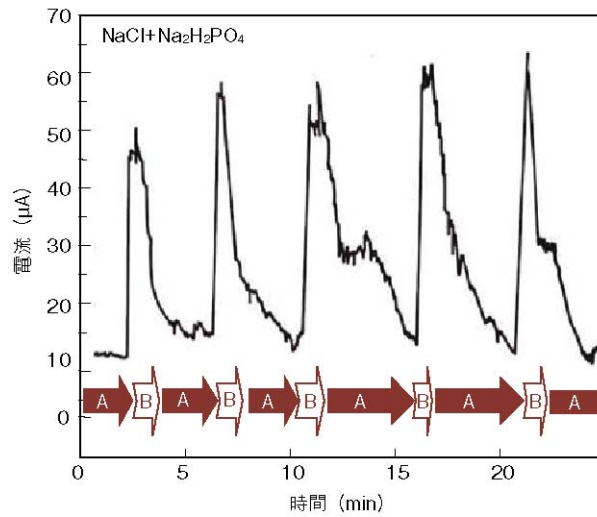


図4 単一食孔からの電流と食孔内からの水素泡発生

Fig. 4 Corrosion current obtained from single corrosion pit and schematic illustration for hydrogen bubble generation from the corrosion pit.