流動塩化ナトリウム水溶液中における アルミニウム合金の腐食速度*

高谷泰之**, 舩形 剛***, 藤原和雄***, 新開光一†, 林 浩一†

** 兵庫県立工業技術センター

*** 株式会社コベルコ科研

† 株式会社神戸製鋼所

Corrosion Rate of Aluminum Alloy in Moving Sodium Chloride Solution*

Yasuyuki Takatani**, Tsuyoshi Masugata***, Kazuo Fujiwara***,
Koichi Shinkai† and Koichi Hayashi†

** Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research

*** Kobelco Research Institute Inc.

† Kobe Steel Co., Ltd.

The corrosion rates of rotating aluminum alloy disk were estimated from the measurement of the polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy in 3.5 mass% sodium chloride solution (pH 8.2) at 273K. The corrosion rate of aluminum alloy increased with increase of rotational speed and had a constant value at all immersion times. Corrosion current measured by polarization resistance and electrochemical impedance spectroscopy and corresponded with that from weight loss. It is found that above each technique are a convenient tool for monitoring of the corrosion processes of rotating aluminum alloy.

Key word: aluminum alloy, polarization resistance, AC impedance, sodium chloride, corrosion, rotating, monitoring.

1. 緒 言

液化天然ガスを気化させる熱交換器にはアルミニウム合金が用いられている^{1),2)}。冷媒としては海水が使用され、その海水はアルミニウム表面上を流下している。さらに、天然ガスは液体状で極低温であり、表面の海水が凍結している。凍結あるいは低温で流動している海水におけるアルミニウム材料の腐食挙動は保安上知っておく必要がある。

海水中における実用アルミニウム合金の腐食に関する報告は少なく、孔食電位や犠牲陽極能が調べられているのみである^{3)~6)}。著者ら²⁾は室温以下の低温静止および

流動状態におけるアルミニウム合金の電気化学的挙動を報告し、その腐食反応が溶存酸素によって律速されると予測した。

本報では、流動海水を模擬させるために、考案した回転装置を用いての腐食試験法の確立と電気化学測定による腐食速度の推定を行った。すなわち、分極抵抗法^{7),8)}および交流インピーダンス法^{9),10)}によって回転条件下にあるアルミニウム合金の腐食速度を経時的に追跡し、実装置における腐食損失を直接予知できる可能性を調べた。

2. 実験方法

実験に供したアルミニウム合金は Al-Mn 系 3003 合金であり、その化学組成 (mass%) は、0.47 Fe, 0.06 Si, 0.13 Cu, 1.19 Mn, 0.01 Zn である。腐食試験用および電気化学測定用の試料は棒状素材から Fig. 1 に示すそれぞれの円筒形状に機械加工して作製した。腐食試験

* 第 43 回腐食防食討論会 (1996, 大阪) で一部発表

** 〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-12 (3-1-12, Yukihiro-cho, Suma-ku, Kobe, 654-0037, Japan)

*** 〒651-0072 神戸市中央区脇浜町1-5-8 (1-5-8, Waki-hama-cho, Chuo-ku, Kobe, 651-0072, Japan)

† 〒676-0008 高砂市荒井町新浜 2-3-1 (2-3-1, Sin-hama, Arai-cho, Takasago, 676-0008, Japan)

Fig. 1 Specimens for (a) rotating corrosion test and (b) electrochemical measurement.

Fig. 2 Schematic illustration of holder for rotating corrosion test.

用試料 (a) の表面積は $16.58 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ であり、電気化学測定用 (b) のものは側面のみで $3.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ の表面積である。

アクリルあるいはテフロン樹脂製回転治具は腐食試験用 (Fig. 2) と電気化学測定用 (Fig. 1 (b)) を作製した。回転装置 (北斗電工製 HR 103 A) の概略図を Fig. 3 に示す。電解槽は二重になったパイレックスガラス製円筒状容器であり、内槽に 1 dm^3 の腐食液を満たし、外槽には冷却水を循環させて腐食液を 273 K に保った。

腐食試験用回転治具 (Fig. 2) の回転速度は 4100 rpm に設定し、その場合試料表面上の流速は $15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ となる。電気化学測定用試料 (Fig. 1 (b)) は回転速度を 2500 , 4500 と 5000 rpm に設定した。腐食液は特級試薬 NaCl をイオン交換水に溶解し、ホウ酸- NaOH 緩衝液で pH を 8.2 に調整した $3.5 \text{ mass\% NaCl}$ 水溶液であり、 NaOH を通した空気を吹き込み空気飽和とした。

Fig. 3 Schematic illustration of cell for electrochemical measurement and for rotating corrosion test.

腐食試験および電気化学測定の手順は次のとおりである。腐食試験でははじめに試料表面をアルミナグリッドブラスト処理、乾燥空気で清浄後秤量し、回転装置に装着、腐食液を流入して試験を開始した。一定期間回転させた後、試料を取りだし水洗後クロム酸-リン酸水溶液中で腐食生成物を除去、水洗乾燥し再び秤量した。腐食質量減は、実験前後の試料の質量差から求めた。

分極用試料は SiC 研磨紙 (#600) で研磨、水洗、乾燥後、回転電極支持具に取り付け電極有効面積 (側面) を残してシリコン樹脂で被覆し、一昼夜デシケータ内に保管した。その後回転装置に取り付け、実験を開始した。

分極曲線は一定期間回転させている試料の腐食電位からアノードおよびカソード方向に $0.2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ の電位走査速度で分極して求めた。なお、アノードとカソード分極は別試料により求めた。

分極抵抗および交流インピーダンス測定においては、分極測定用試料 (Fig. 1 (b)) を回転装置に固定、回転させながら一定時間経過後測定を行い、試料は測定期間中取り替えなかった。分極抵抗測定は腐食電位の -10 mV から 10 mV まで $0.6 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ の速度で電位走査した。交流インピーダンス測定は三電極式セルによって行い、ソーラトロン社製周波数応答解析装置 (FRA, SI 1260 型) と EG&G プリンストンアプライド社製ポテンショスタット (M273A 型) を使用した。測定は腐食電位における印加交流電圧の振幅を 5 mV とし、 10^{-3} Hz ~ 10^5 Hz の周波数範囲で行った。すべての電気化学測定には白金対極と飽和 KCl の Ag/AgCl 参照電極を用いた。

Fig. 4 Change in weight loss of rotating A3003 aluminum alloy in 3.5 mass% NaCl (pH 8.2) solution at 273 K.

3. 実験結果

3.1 腐食質量減

3.5 mass% NaCl 水溶液 (pH 8.2) 中での静止と回転状態におけるアルミニウム合金の腐食質量減の経時変化を Fig. 4 に示す。静止状態の場合、腐食質量減は浸漬期間に対し直線的に増加し、その勾配は $1.3 \times 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ である。また、本研究で考案した回転腐食試験法 (Fig. 2) によりアルミニウム合金を 4100 rpm (流速: $15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) で回転させた場合、腐食質量減は浸漬期間に対して直線的に増加し、その勾配は $2.1 \times 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ となる。なお、流速 $15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ は実機装置での海水の落下流速に一致させている。

273 K の NaCl 水溶液中におけるアルミニウム合金の腐食速度は、静止と回転状態ともに本実験期間中一定値を示すことがわかる。

3.2 分極特性

静止あるいは回転状態でアルミニウム合金を腐食電位からアノードあるいはカソードに分極し、得られた分極曲線を Fig. 5 に示す。

静止状態では、腐食電位は -0.60 V (vs. Ag/AgCl) 付近にあり、分極特性は浸漬直後ではアノード電流が急激に増加する。浸漬期間が長くなると、アノード電流の増加が緩やかになる傾向にある。一方、カソード分極特性は、浸漬直後電流が緩やかに増加し、 -1.40 V 付近からその増加速度が増し直線的となる。1週間後カソード分極すると、電流増加が小さくなり、 -1.40 V 付近から水素還元反応によると考えられる電流増加を示し、浸漬直後の場合と同じとなる。2~4週間浸漬すると、腐食電位から -1.40 V の電位域に $10^{-1} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ オーダーの拡散限界電流が現れる。 -1.40 V より卑な電位では浸漬時間に関係なく同じ水素還元にとまなう直線的

Fig. 5 Change in polarization curves of A 3003 aluminum alloy in 3.5 mass% NaCl (pH 8.2) solution at 273 K.

な電流増加を示す。

5000 rpm で回転しているアルミニウム合金の腐食電位は、約 -0.65 V 付近に常に位置し、静止状態より 50 mV 卑な電位である。アノード分極では腐食電位より直ちに電流増加が見られ、浸漬期間が長くなってもその挙動は変わらない。一方、カソード分極特性では拡散限界電流密度が静止状態のものに比べて 10 倍以上大きくなる。水素還元電流の直線的な増加は静止状態とよく一致する。

3.3 分極抵抗測定

アルミニウム合金の腐食電位は静止状態では -0.60 V にあり、4500 rpm と 5000 rpm で回転している場合には -0.65 V とわずかに卑な値となる。それらの腐食電位は浸漬期間が長くなってもほとんど変わらなかった。

Fig. 6 に 5000 rpm で回転しているアルミニウム合金の浸漬電位近傍で得られた電位-電流密度曲線を示す。浸漬電位近傍で良い直線性が得られ、浸漬期間が長くなってもその直線性は良い。これらの勾配 R_p (dE/di) が腐食抵抗であり、浸漬初期に $10^{-1} \Omega \cdot \text{m}^2$ オーダーの値をとり、1日経過後から $10^{-2} \Omega \cdot \text{m}^2$ オーダーである。

静止状態および回転状態で測定した R_p 値の経時変化を Fig. 7 に示す。静止状態での R_p 値は、浸漬期間によっても $1 \Omega \cdot \text{m}^2$ オーダーを保ち続ける。

試料を 2500 rpm で回転させると、 R_p は静止状態に比べて 1/10 に低下し、浸漬 20 日以降約 $2 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}^2$ で一定である。さらに、4500 rpm で回転させた場合、浸漬 10 日後 R_p 値は $10^{-1} \Omega \cdot \text{m}^2$ 付近で一定となる。5000 rpm では R_p 値は $10^{-2} \Omega \cdot \text{m}^2$ オーダーで一定である。

すなわち、273 K の NaCl 水溶液中におけるアルミニ

Fig. 6 Immersion time dependences of potential-current curves measured polarization resistance in 3.5 mass% NaCl (pH 8.2) solution at 273 K.

Fig. 7 Change in resistance (R_p) measured by polarization resistance.

ウム合金は、浸漬初期には腐食抵抗が小さい。回転させなくても浸漬にとまって一度腐食抵抗は大きくなる。その後腐食抵抗は浸漬期間が長くなっても一定のままであり、腐食が抑制されない。回転させるとアルミニウム合金の腐食抵抗はさらに低下することがわかる。

3.4 交流インピーダンス測定

NaCl 水溶液中において回転しているアルミニウム合金の交流インピーダンス特性を Fig. 8 に示す。その一例の 5000 rpm で回転させた時、試験期間中常にインピーダンス軌跡は半円をなすことがわかる。半円が 0 点

Fig. 8 Change in impedance diagram of rotating A3003 aluminum alloy in 3.5 mass% NaCl (pH 8.2) solution at 273 K.

Fig. 9 Change in corrosion resistance (R_c) of rotating A3003 aluminum alloy measured by AC impedance.

の X 軸のインピーダンス (高周波数域) が溶液抵抗を示し、約 $5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{m}^2$ である。一方の半円が X 軸を切る低周波数でのインピーダンスは、各浸漬時におけるアルミニウム合金の腐食抵抗 (R_c) を示している^{9)~11)}。

インピーダンスから求めた腐食抵抗 (R_c) の経時変化を Fig. 9 に示す。大気開放静止状態 (0 rpm) でのアルミニウム合金の R_c は、浸漬初期には $10^1 \Omega \cdot \text{m}^2$ オーダーと大きく、浸漬にとまって一度 $10^0 \Omega \cdot \text{m}^2$ に低下し、2 日以降わずかながら増加する。浸漬 30 日後には $2 \times 10^0 \Omega \cdot \text{m}^2$ の腐食抵抗を示している。

2500 rpm で回転させると、アルミニウム合金の R_c の経時変化は浸漬初期に大きい R_c 値から急激に低下し、10 日後 $10^{-1} \Omega \cdot \text{m}^2$ を示す。それ以降わずかに増加している。2500 rpm での平均的な腐食抵抗は 2×10^{-1}

$\Omega \cdot \text{m}^2$ である。

次に、5000 rpm で回転させると、アルミニウム合金の腐食抵抗は浸漬初期に $10^{-2} \Omega \cdot \text{m}^2$ オーダーまで急激に低下する。その後一定値となっており、その平均的な腐食抵抗は $2 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{m}^2$ である。

以上のように、アルミニウム合金を NaCl 水溶液中で回転させると、回転速度に比例して腐食抵抗が低下し、腐食速度の経時変化はほとんど変わらないことが示唆される。

4. 考 察

アルミニウム合金が NaCl 水溶液中で腐食されている場合、アノード反応は

となり、カソード反応は

がおこる。中性あるいはアルカリ水溶液中で酸素が溶存していると、

がおこる。

ここで、Fig. 5 のアルミニウム合金の分極特性の経時変化を見ると、アノード分極曲線には腐食電位からただちに電流が増加し特徴的な変化が見られないが、カソード分極曲線に溶存酸素の還元反応に対応する限界電流が示され、浸漬期間中回転の有無にかかわらずその限界電流値は一定であることがわかる。このことは、273 K における NaCl 水溶液中ではアルミニウム合金の腐食が抑制されずに、つねに一定な腐食速度をもつことが示唆されている。

アルミニウム合金の腐食速度を電気化学的に求める方法としての分極抵抗法と交流インピーダンス法の相関性を検討する。2つの方法により腐食抵抗を測定し、それらと腐食質量減を比較検討する。

第1に分極抵抗法から得られた腐食抵抗値 (R_p) から腐食電流をもとめると、 R_p と腐食電流の関係は(4)式になる^{7), 8)}。

$$i_{\text{corr}} = \frac{RT}{F} \frac{1}{(\beta_a + \beta_c)(dE/di)} \quad (4)$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F はファラデー定数、 dE/di ($=R_p$) は測定される腐食電位近傍での抵抗であり、NaCl 水溶液中におけるアルミニウムでの鈴木ら¹²⁾ が報告している定数 $\beta_a = 120 \text{ mV}$ と $\beta_c = 70 \text{ mV}$ の値を採用した。

分極抵抗法より得たアルミニウム合金の腐食電流の経時変化を Fig. 10 に示す。静止状態では浸漬初期に $10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の腐食電流は一度増加し、10 日以降低下する。

Fig. 10 Change in corrosion current of rotating A3003 aluminum alloy measured by polarization resistance.

20 日後一定な腐食電流となる。この腐食電流の経時的な変化の傾向は回転状態でも見られ、回転速度が大きくなると腐食電流は大きくなっている。20 日以降の一定となる腐食電流 (R_p) は、 $1.0 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (0 rpm), $1.2 \times 10^{-1} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (2500 rpm), $3.0 \times 10^{-1} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (4500 rpm) と $6.0 \times 10^{-1} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (5000 rpm) である。

次に、交流インピーダンス法により求められる腐食抵抗 (R_c) と腐食電流 (i_{corr}) の関係は(5)式となる⁹⁾。

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{m\phi R_c} \quad (5)$$

ここで、 $\phi = F/RT$ であり、 $m=2$ は春山ら⁹⁾ が報告している値を用いた。

(5)式を用いて計算された腐食電流を Fig. 11 に示す。腐食電流の経時変化を見ると、浸漬初期に小さい値をとり、浸漬にともなって増加する。10~15 日以降逆にゆっくりと腐食電流は低下し、20 日以降一定な値となっている。これらの経時変化は分極抵抗法でのものと同様な傾向である。腐食電流は回転速度が増すと大きくなる。20 日以降の一定となる腐食電流は、 $7.0 \times 10^{-3} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (0 rpm), $6.0 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (2500 rpm) と $5.0 \times 10^{-1} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ (5000 rpm) である。

一方、腐食質量減は Fig. 4 で示した時間的な変化量 (dw/dt) から腐食電流を次式によって求めることができる¹³⁾。それらの関係は、

$$i_{\text{corr}} = \frac{nF}{AM} \frac{dw}{dt} \quad (6)$$

となる。 n は反応次数、 M は原子量、 A は面積である。アルミニウムが溶解するとして、(1)式より $n=3$

Fig. 11 Change in corrosion current of rotating A3003 aluminum alloy measured by AC impedance.

Fig. 12 Relationships between the corrosion currents of A3003 aluminum alloy and rotation rate. ○ and □; weight loss, △; polarization resistance and ▽; AC impedance.

とし、電流換算すると、アルミニウム合金の腐食速度は静止状態では $1.6 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ および回転状態 ($15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) では $2.6 \times 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ となる。

腐食質量減測定、分極抵抗法および交流インピーダンス法によって得られた腐食電流と回転速度に対する関係を Fig.12 にまとめて示すと、これら腐食電流は回転速度と比例関係にあることがわかる。

本研究で考案した腐食試験法におけるアルミニウム合金の回転状態 ($15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) は、Fig.12 の回転速度と腐食電流の関係から回転速度 1500 rpm に相当すると言える。

以上のことより、NaCl 水溶液中におけるアルミニウム合金の腐食モニタリングとして分極抵抗法と交流インピーダンス法は有用な手法であると結論できる。

5. 結 論

流動水を模擬した回転式腐食試験法を考案し、アルミニウム合金の腐食速度を分極抵抗法と交流インピーダンス法により求め、それらと腐食質量減との相関性を調べた結果、次のことがわかった。

(1) アルミニウム合金の腐食速度は回転速度に比例して増加する。分極抵抗法および交流インピーダンス法から求めた腐食速度（腐食電流換算）は腐食質量減からのものとよく一致し、アルミニウム合金の腐食速度の経時変化を電気化学的に追跡できる。

(2) 273 K における NaCl 水溶液中でのアルミニウム合金は回転の有無にかかわらず浸漬期間に対してつねに一定値を取り、その腐食は抑制されない。

(3) 考案した回転式腐食試験法はその回転速度が 1500 rpm に相当し、流速 $15 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ に一致する。

(4) 分極抵抗法と交流インピーダンス法はアルミニウム合金の腐食モニタリングとして有用な手法である。

(Manuscript received October 20, 1997;
in final form December 15, 1997)

参 考 文 献

- 1) 林 浩一, 梶原修三, 藤原和雄, 高谷泰之, 稲葉光晴: 神戸製鋼技報, **41**, 111 (1991).
- 2) 舩形 剛, 藤原和雄, 梶原修三, 林 浩一, 高谷泰之, 稲葉光晴: 材料, **43**, 1422 (1994).
- 3) T. J. Lennox, Jr., R. E. Groover and M. H. Peterson: *Mater. Prot. Perform.*, **20**, 9, 39 (1971).
- 4) I. L. Muller and R. Galvele: *Corrosion Science*, **17**, 995 (1977).
- 5) 古谷修一, 曾我 昇: 防食技術, **39**, 65 (1990).
- 6) A. Tamada and Y. Tamura: *Corrosion Science*, **34**, 261 (1993).
- 7) 竹原善一郎, 山名 忠, 吉沢四郎: 電気化学, **40**, 364 (1972).
- 8) 竹原善一郎, 山名 忠, 吉沢四郎: 電気化学, **40**, 426 (1972).
- 9) 春山志郎, 水流 徹, 阿南正治: 防食技術, **27**, 449 (1978).
- 10) 水流 徹, 春山志郎: 防食技術, **27**, 573 (1978).
- 11) 西方 篤, 熊谷草平, 水流 徹: 材料と環境, **43**, 82 (1994).
- 12) 鈴木隆三, 長坂秀雄, 張 凱明, 小貫徳彦: 日本溶射協会誌, **23**, 1057 (1986).
- 13) たとえば, 日根文男: 電気化学反応操作と電解槽工学, p. 25, 化学同人 (1979).