アルミニウム製器物の腐食発生に及ぼす水質の影響

古俣 和直*・鈴木 孝司*
小林 淳哉*・世利 修美**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 51, No. 4 (2001), pp. 242-245

Effect of quality of tap-water on corrosion
attacks of aluminum utensilsKazunao FURUMATA*, Takashi SUZUKI*
Junya KOBAYASHI* and Osami SERI**

The aluminum kettles used in Noboribetsu in Hokkaido leaked in around one year or so. The leakage was caused by corrosion attacks at the bottom of the kettle. The characteristics of corrosion behavior were investigated by SEM, EPMA and electrochemical measurements. The EPMA analysis showed that some ions such as silicate, calcium and sulfate ions dissolved in tap water deposited on the anodized film. The deposited water glass with various contents of silicon and calcium elements causes cracks in the anodized film, which makes the adherence between anodized layer and aluminum substrate weaker and more brittle. The electrochemical measurement reveals that as the temperature becomes higher and concentration of the dissolved ions increases, the anodic polarization resistance of aluminum becomes lower.

(Received September 6, 2000)

Keywords: aluminum kettle, pitting attacks, anodized film, electrochemical measurement, anodic polarization resistance

1. 緒 言

通常のアルミニウム材料は裸で使用されることは少なく、陽極酸化等の表面処理が施される。特に、一般の調理用アルミニウム製器物の内面には、陽極酸化処理の製品が多く、ほとんどの場合、問題なく使用されている。

道南地域の一部地域、特に登別地区でアルミニウム製器物の底面に腐食が発生し、1年ほどの間に漏洩したという苦情が寄せられた。この地域では、給湯用配管の漏洩も報告されており^{1)~3)}、アルミニウム製器物の腐食は、この地区特有の水道水の水質に起因するところが大きいことが考えられる。

陽極酸化皮膜の研究開発が多く行われているにもかかわらず、アルミニウム製調理用具の腐食に及ぼす水道水の影響や加熱冷却に起因する熱劣化に関する研究報告は少ないのが現状であり^{4),5)}、今回の登別のケースに該当する報告例はほとんど見当たらない。そこで本研究では、漏洩したアルミニウム製やかんの原因究明の一環として、やかん現物を用いてその地区の水道水とアルミニウム製やかんの腐食の関係を実験的に調べた。アルミニウムの腐食に関するデータの蓄積と整備の一環として、得られた知見を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は、孔食漏洩したアルミニウム製やかんの現物と市販の工業用純アルミニウム1100板材を用いた。アルミニウム製やかんは工業用純アルミニウム(1100)相当品であり、陽極酸化処理が施されてあった。実験用試片には底部および側面を一部切り取り、アセトン脱脂後、露出面積部以外は絶縁塗料で覆い、実験に供した。1100板材の試験片は厚さ1 mm、幅15 mm、長さ100 mmに裁断し、前処理を施し実験に供した。なお、1100の陽極酸化処理条件は、10%の硫酸水溶液中で電流密度1 A/dm²の30分通電処理とした。陽極酸化処理後の試料は沸騰水中に60分間浸漬させ、封孔処理を施した。

2.2 試験液

腐食試験用の水は漏洩事故が発生している地域(登別市千歳水系)の水道水を用いた。その分析値をTable 1に示す。なお、参考までに備考欄に水道水の基準値を示しておいた⁶⁾。陽極酸化処理や前処理にはイオン交換水を用いた。

2.3 測定方法

分極曲線の測定は通常の動電位法を採用した。電位掃引速度は0.05 mV/sとした。照合電極には飽和塩化カリウム水溶液中のAg/AgClを採用した^{*1)}。対極には白金電極を使用した。アノード分極では、溶液中の溶存酸素除去のため窒素ガ

* 函館工業高等専門学校 (〒042-8501 北海道函館市戸倉町14-1)。Hakodate National College of Technology (14-1 Tokura-cho, Hakodate-shi, Hokkaido 042-8501)。

** 室蘭工業大学 (室蘭市)。Muroran Institute of Technology (Muroran-shi, Hokkaido)。

Table 1 Chemical analysis of tap water in Noboribetsu area (data at January 1999)

Items	Noboribetsu area	Remarks (tap water standard)
pH	7.2	5.8~8.6
Solution conductivity ($\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$)	174	—
M-alkalinity (ppm as CaCO_3)	12	<300
Total hardness (ppm as CaCO_3)	54	<300
Ca hardness (ppm as CaCO_3)	45	<300
HCO_3^- (ppm)	15	—
SO_4^{2-} (ppm)	47	—
SiO_2 (ppm)	37	—
Cl^- (ppm)	9	<200
Total Fe (ppm)	<0.1	<0.3
Residuals (ppm)	126	<500

Fig. 1 SEM observation of the bottom surface (a) and bottom section (b) of aluminum kettle.

スによるバブリングを行った。カソード分極曲線の測定条件は大気開放、溶液静止とした。

表面観察には SEM を、元素分析には EPMA (日本電子製 JXA-8900R) を用いた。

3. 実験結果

3.1 漏洩を起こしたアルミニウム製やかんの表面観察

登別市千歳水系の水道水 (以下、登別水と略記する) を使用したアルミニウム製やかんの漏洩報告は年に数件以上あ

Fig. 2 SEI (a), and distribution of oxygen (b), aluminum (c), sulphur (d), calcium (e) and silicon (f) by EPMA analysis.

る。漏洩箇所はやかん底部に集中しており、1年以内に漏洩するケースが多いのが特徴的である。漏洩箇所付近の表面観察と断面を **Fig. 1** に示す。漏洩箇所は腐食による貫通であり、その表面には $100\sim 200\ \mu\text{m}$ 位の盛上がりが見られる。盛上がり部分は、陽極酸化皮膜の亀裂と腐食生成物の付着が常に観察される。盛上がり部の詳細な情報を得るため、EPMA による元素分析を行った。それらの結果を **Fig. 2** に示す。Fig. 2(a)は表面の電子顕微鏡写真である。幅数 μm の亀裂が縦横に走っている。中央部には陽極酸化皮膜の脱落した箇所が観察されている。Fig. 2(b)は酸素の面分布を示す。亀裂部には酸素はほとんど分布していない。Fig. 2(c)はアルミニウムの面分布を示す。アルミニウムは全体的に認められるが、特に、亀裂底部の強度は高くなっている。陽極酸化皮膜はマトリックスと強固に密着しているのではなく、隙間の多い構造になっているのがわかる。Fig. 2(d), (e), (f)はそれぞれ硫黄、カルシウム、けい素の面分布を示すが、硫黄は酸化皮膜のブロック中央部で主に観察され、カルシウムとけい素は、ブロック周辺部で主に観察されているのが特徴的である。

3.2 やかん底部の自然腐食電位の時間変化

漏洩を起こしたやかん底部を切り取り、その自然腐食電位 (以下、 E_{corr} と略記する) の時間変化を調べた。その結果を

*1 以下、特に断わらない限り、飽和塩化カリウム水溶液中の銀塩化銀参照電極基準の V vs. Ag/AgCl を略して V と記す。

Fig. 3 Corrosion potential-time curve of bottom specimen of aluminum kettle in tap water in Noboribetsu city.

Fig. 4 Anodic polarization curves of bottom specimen of the aluminum kettle in deaerated tap water.

Fig. 3 に示す。

浸漬直後の E_{corr} は約 -360 mV を示し、すぐ -710 mV の極小値を示した後徐々に貴方向へ振動しながら移行した。浸漬5000分以後はほぼ $-330 \sim -320 \text{ mV}$ の範囲に収まった。

3.3 やかん底部のアノード分極曲線

やかん底部のアノード分極挙動を知るためアノード分極曲線を測定した。それらの結果を Fig. 4 に示す。図中の200% tap water, 300% tap water とは、水分を蒸発させ、それぞれ2倍、3倍に濃縮した溶液のことである。濃縮していない登別水 (100% tap water) では、電位を貴に上げていくと -170 mV 位で電流が急に流れ孔食電位に似た屈曲点が現れる。この屈曲点は2倍濃縮液 (200% tap water) では約 -300 mV , 3倍濃縮液 (300% tap water) では約 -350 mV と、濃縮されるにつれて卑な電位に移行する。

3.4 1100アルミニウムのカソード分極曲線

陽極酸化皮膜を付けた工業用純アルミニウム (1100) のカソード分極曲線を測定した。その結果を Fig. 5 に示す。開路電位は -370 mV 位を示す。カソードに分極すると、途中 -400 mV 付近に電流密度が乱れる電位域が観察されるが、その後なだらかに卑方向に移行する。

3.5 やかん底部のアノード分極抵抗と水温の関係

通常の使用では、やかんは加熱冷却されている。ここでは加熱によるアノード分極抵抗値の変化を定電流法により調べ

Fig. 5 Cathodic polarization curve of anodized 1100 aluminum in stagnant tap water.

Fig. 6 Relationship between electrode potential and solution temperature at the current density of $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ and $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

た。やかん底部の試片を脱気した登別水中で定電流 ($0.1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $1 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $10 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) に保持し、水温を室温から 95°C まで変化させたときの電極電位を測定した。それらの結果を Fig. 6 に示す。いずれの場合も温度が上がるにつれて電極電位は卑方向に移行する。Fig. 6 のデータを電位～電流～温度の関係で整理したものを Fig. 7 に示す。水温が上昇するにつれてやかん底部のアノード分極抵抗は小さくなる。特に水温 75°C 以上ではほとんど分極抵抗を示していないことがわかる。このことは 75°C 以上では容易に溶解する可能性があることを示唆している。

4. 考 察

4.1 やかん底部の表面状態

本実験で用いたやかんの表面には約 $10 \mu\text{m}$ の厚さの陽極酸化皮膜が形成されていた。水道水中に含まれるカルシウム、けい素、硫酸イオンは微量ではあるが加熱冷却の繰返しによって、不溶物あるいは難溶物の硫酸カルシウム、炭酸カルシウムや二酸化けい素として濃縮される。これらは陽極酸化皮膜上に沈着する。これらの元素の存在は Fig. 2(a)～(f) に直接観察されている。これらの沈着物は一般的にもろく、たとえばけい酸塩化物は加熱によってガラス状となり、加熱冷却を繰返すことにより陽極酸化皮膜を変質変形させ、結果とし

Fig. 7 Relationship of electrode potential, current density and solution temperature which are re-plotted by using data of Fig. 6.

て陽極酸化皮膜状に亀裂を生じさせるものと考えられる。これらの程度は加熱冷却の度が最も大きいやかんの底部が最も高いものと考えられる。

4.2 アルミニウムの腐食に及ぼす熱流束

伊藤の著書⁷⁾によれば「ボイラーや熱交換器の熱伝達面のように熱流束がある場合には、一定温度の浸漬試験の結果とは異なる大きな腐食速度となることがある」し、しかも「Cu, Ni, Fe および Al などすべて pH に関係なく高温部がアノードになる」との記述がある。本実験で用いたやかんも 1 年以内という比較的速い腐食速度で、しかも腐食箇所はより高温部の底部で起きていることから、上記の記述を支持する現象の一つと考えられる。特に後者の記述は、高温になればなるほどアノード分極抵抗は小さくなるという Fig. 6 および Fig. 7 の実験結果によって補強されている。

4.3 アルミニウム製やかんの腐食

陽極酸化処理を施したアルミニウム製やかんを通常の水道水で使用する場合はまったく問題ない^{8),9)}。しかし、塩素イオンやけい素イオンがある量以上存在すると孔食を起こす場合がある^{10),11)}。たとえば、石田ら¹²⁾は高純度 Al (0.077% Fe, 0.038% Si, 残 Al) を 30°C の NaCl + Na₂SiO₃ + CaSO₄ 水溶液中に 100 時間保持の実験で、Cl⁻ (5 ppm) + SO₄²⁻ (40

ppm 以下) + SiO₃²⁻ (20 ppm 以下) の組合せで孔食が発生し、中でも Cl⁻ (5 ppm) + SO₄²⁻ (約 5 ppm) + SiO₃²⁻ (10 ppm) という特定の組合せ水溶液で強い孔食発生作用があることを実験的に示した。

本実験の場合、亀裂の存在するやかん底部の溶液組成は不明だが、繰返しの加熱冷却により、溶液組成は場所や経過時間により複雑に変化しているものと思われる。一方、材料側では加熱時のアノード分極抵抗の低下 (Fig. 6, Fig. 7) や、溶液濃縮によるアノード電流の急増 (Fig. 4) が実験的に確認されている。したがって登別地区におけるアルミニウム製やかんの漏洩の原因は、環境側と材料側の複雑な組合せと、長時間の使用によりアルミニウムの局部腐食の進行にとって好都合な条件が整ったものと考えられる。

5. 結 言

アルミニウム製やかんが登別市千歳水系で腐食漏洩した。その原因を表面観察や電気化学実験により推測した。原因は、水道水中のけい素、カルシウムイオン、硫酸イオンの沈着による劣化がやかん底部の陽極酸化皮膜と母地界面で起こり、劣化によって生成した亀裂部の耐食性が減少することである。この過程は高温によるアノード分極抵抗の低下や、溶液濃縮によるアノード電流の増加が実験的に示された。これらの複合作用により、亀裂底部の腐食が進行したものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) 北海道新聞：1996年12月12日。
- 2) 室蘭民報：1997年3月22日。
- 3) 広報のほりべつ：No. 556, (1997), 15.
- 4) 小西芳吉, 桜井高景, 山本洋一：防食技術, 4 (1955), 265.
- 5) 北村義治, 伊藤順一：ibid., 13 (1964), 257.
- 6) 日本環境管理学会編：新水道水質基準ガイドブック—建築物の水環境管理, 丸善, (1994).
- 7) 伊藤伍郎：腐食科学と防食技術, コロナ社, (1971).
- 8) 平野美那世：金属表面技術, 37 (1986), 14.
- 9) ASM International, Metals Handbook 9th Edition, Vol. 13, (1987).
- 10) 伊藤伍郎：軽金属, 4 (1954), 91.
- 11) 伊藤伍郎：防食技術, 27 (1978), 194.
- 12) 石田四郎, 中村 熙, 大場立躬, 入谷 隆：軽金属, 24 (1954), 135.