アルミニウム高圧送電線の耐食性向上のための
金属間化合物の選択除去の応用

世利 修美*・小澤 健**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 54, No. 8 (2004), pp. 328-332

Application of selective removal of intermetallic compound on improvement
of corrosion resistance for aluminum power cable

Osami SERI* and Ken OZAWA**

The corrosion characteristics of aluminum power cable on which the intermetallic phase were successfully removed by the cathodic treatment in a 20% nitric acid solution at current density of -2 kA/m^2 were examined in a 1.0 kmol/m^3 NaCl solution. It was found that the FeAl_3 free surface of aluminum power cable by the treatment showed corrosion behavior of high purity aluminum. Electrochemical measurements revealed that the FeAl_3 free surface coated by the anodizing finishing treatment exhibits excellent oxide film performance.

(Received January 28, 2004)

Keywords: corrosion resistance, aluminum, surface treatment, power cable, intermetallic compound

1. 緒 言

アルミニウム材料は軽量で加工性に優れているため、多くの製品に利用されている。たとえば高圧送電線に広く用いられている鋼心アルミニウムより線は中心部に垂鉛めっき鋼線を用い、その外側に十数本の硬質アルミニウム線をより合せて製造された複合電線で、ACSR (Aluminum Conductor Steel Reinforced) 電線とも呼ばれている。通常はまったく問題なく使用されている。しかし産業廃棄物処理場の焼却炉の直上に架線された場合、腐食により断線し深刻な社会問題を引き起こしたことがある¹⁾。この問題を重く見た電気学会は「架空送電線の電線劣化 (腐食) 現象調査専門委員会」を設置した。ACSR 電線の重防食対策としてグリースが塗られているのが現状である²⁾。昨今の環境変化、特に酸性雨や酸性霧による環境の悪化にも十分耐えうるような耐食 ACSR 電線の研究開発が期待されている³⁾。

腐食現象は材料の表面問題 (Corrosion is a surface problem.) でありアルミニウムの耐食性や表面処理性に悪影響を及ぼすのは表面に露呈している金属間化合物である。板厚内部の金属間化合物はほとんど関与しない。表面の金属間化合物だけを除去すれば耐食性や表面処理性に好都合な表面が得られる。著者らはアルミニウム表面の金属間化合物、特に FeAl_3 を選択除去する方法を提案しており、この方法によれば表面の FeAl_3 はほとんどなくなる⁴⁾。このアイデアを ACSR 電線の耐食性向上に適用した。すなわち表面の金属間化合物を除去した ACSR 電線を作りその腐食挙動を調べた。さらに耐食性向上の一方法として陽極酸化処理を施し、その耐食性について電気化学的観点から評価した。

2. 実験方法

2.1 供試材

試験片は実際に用いられている ACSR 電線 (以下試験片 Al と略記) を用いた。化学成分は JISH2110 相当 (0.08%Si, 0.13%Fe, 0.03%Zn, Mn<0.01%, Cu<0.01%) である。直径 2.6 mm の ACSR 電線 (試験片 Al) を長さ 150 mm に裁断し、絶縁テープとエナメル塗料を用いて露出面積 4.5 cm^2 とした。試験片 Al の初期表面状態を統一するために前処理を施した。前処理はアルカリ洗浄 (70°C の 10%NaOH 水溶液中に 1 分間浸漬) を行い、水洗後、中和処理 (室温の 30% HNO_3 水溶液中に 1 分間浸漬) とイオン交換水を用いての十分な洗浄を行った。24 時間自然乾燥後、実験に供した。

2.2 試験液

試験液はイオン交換水と市販の特級塩化ナトリウムを用いた。分極曲線と自然腐食電位の時間変化の測定では 1.0 kmol/m^3 の NaCl 水溶液を用いた。溶液の量はすべて 1 dm^3 とし、液温は室温とした。溶液はマグネチックスターラーを用い、攪拌状態でアノード分極曲線と自然腐食電位の測定を行った。

2.3 表面処理方法

2.3.1 金属間化合物の選択除去

20% HNO_3 水溶液中に浸漬した試験片 Al にカソード定電流密度約 -2 kA/m^2 を 1.2 ks 間流した。溶液は室温とし、攪拌状態で処理を行った。以下、本文ではこの方法を CTNA (Cathodic Treatment in Nitric Acid) 処理と略称する。

2.3.2 陽極酸化処理

陽極酸化処理の方法は色々提示されている⁵⁾ が、本件では

* 室蘭工業大学工学部機械システム工学科 (〒050-8585 室蘭市水元町 27-1)。Muroran Institute of Technology (27-1 Mizumotocho, Muroran-shi, Hokkaido 050-8585)。

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

Fig. 1 Surface observation of aluminum specimen treated by CTNA (cathodic treatment in nitric acid) (The photo (a) is blank test which is treated by pretreatment only).

試験片 Al を攪拌状態下の 15% H_2SO_4 水溶液中で定電流密度約 200 A/m^2 で 0.9 ks 間通電する方法を用いた。

CTNA 処理の効果を比較するため、4 通りの表面処理法で試験片 Al を処理し、それらの電気化学挙動と表面の変化を調べた。具体的には、

表面処理①：前処理だけ

表面処理②：前処理 + CTNA 処理

表面処理③：前処理 + 陽極酸化処理

表面処理④：前処理 + CTNA 処理 + 陽極酸化処理

とした。表面処理①と③は CTNA 処理の効果を比較するためのブランクテストである。

2.4 測定方法

アノードおよびカソード分極曲線を測定した。これらの測定には通常の動電位法を用いた。電位掃引速度は 0.5 mV/s とした。照合電極には飽和塩化カリウム水溶液中の銀塩化銀参照電極を用いた。以下、特に断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の V vs. Ag/AgCl を略して V と記す。対極には白金電極を使用した。脱気条件は 99.999% 窒素ガスをガラスボールフィルターに通して電解槽に連続通気条件とした。

自然腐食電位（以下、 E_{corr} と略記する）の時間変化を測定した。その測定にはデータマーク（白山工業㈱製 LS-3300Ptv）を用いて、30 分ごとの E_{corr} の値を自動測定とした。なお腐食期間は約 45 日間とした。

3. 実験結果

3.1 CTNA 処理前後の試料表面観察

CTNA 処理前後の試料表面を SEM で観察した。その結果を Fig. 1 に示す。

前処理のみの表面写真 (a) から試料表面には数 μm の大きさの金属間化合物が点在していることがわかる。

CTNA 処理後の写真 (b) では金属間化合物が取除かれた表面が得られ、その跡は凹部となっている。本実験で用いる試験片上の金属間化合物は CTNA 処理により取除かれることを確認した。

3.2 分極曲線

表面処理①、②、③、④を施した試験片 Al を脱気・溶液攪拌状態下の 1.0 kmol/m^3 NaCl 水溶液中に浸漬し、そのときの分極曲線をそれぞれ測定した。それらの結果を Fig. 2(a)~(f) に示す。

Fig. 2(a) は表面処理①（前処理のみ）の場合の分極曲線である。孔食電位（以下、 E_{pit} と略記する）は約 -711 mV を示した。全面溶解域は観測されず、典型的な孔食発生型の分極挙動を示した。

Fig. 2(b) は表面処理②（前処理 + CTNA 処理）の場合である。ほとんど Fig. 2(a) と同じ形をしているが、 E_{corr} 約 -786 mV と E_{pit} 約 -747 mV の間には、わずかではあるが、全面溶解域が観測されている。

Fig. 2(c) と Fig. 2(d) は同じ表面処理③（前処理 + 陽極酸化処理）を施した試験片 Al に現れる 2 つのタイプの分極曲線である。合計 13 回測定した内 Fig. 2(c) のタイプは 11 回、Fig. 2(d) は 2 回得られた。それぞれ代表的な分極曲線を示した。Fig. 2(c) の E_{pit} は約 -538 mV を示す。しかし、その後は電流密度 $1 \sim 9 \mu\text{A/cm}^2$ を示し、電流は流れにくくなり 300 mV まで大きな分極抵抗領域を示している。一方 Fig. 2(d) では約 34 mV 付近で E_{pit} と推定される電流増大が観察され電流密度約 $0.01 \mu\text{A/cm}^2$ から約 $0.1 \mu\text{A/cm}^2$ へと電流はわずかに流れる。その後また電流は流れにくくなり $0.1 \sim 0.15 \mu\text{A/cm}^2$ 位で、ほとんど電位軸と平行な分極挙動を示している。 $0.01 \mu\text{A/cm}^2 \sim 0.1 \mu\text{A/cm}^2$ の腐食電流の値は孔食発生・成長とは言えず、Fig. 2(d) の場合の分極曲線は局所的に陽極酸化皮膜が破壊されその後、再生・補修されたことを示唆している。

Fig. 2(e) と Fig. 2(f) は表面処理④（前処理 + CTNA 処理 + 陽極酸化処理）を施した試験片 Al に現れた典型的な 2 つのタイプの分極曲線である。Fig. 2(e) の分極曲線は合計 13 回測定した内 7 回、Fig. 2(f) は 6 回得られた。Fig. 2(e) では E_{pit} が -394 mV 付近で現れている。そのときの電流密度は $0.05 \mu\text{A/cm}^2$ から $1 \mu\text{A/cm}^2$ まで流れている。その後電流は流れにくくなる。一方 Fig. 2(f) では E_{pit} は現れず、電流密度

Fig. 2 (a) Polarization curve of aluminum specimen treated by the pretreatment only, (b) Polarization curve of aluminum specimen treated by the pretreatment +CTNA treatment, (c) One characteristic polarization curve of aluminum specimen treated by the pretreatment +anodizing finishing, (d) Another characteristic polarization curve of aluminum specimen treated by the pretreatment +anodizing finishing, (e) One characteristic polarization curve of aluminum specimen treated by the pretreatment +CTNA treatment +anodizing finishing, (f) Another characteristic polarization curve of aluminum specimen treated by the pretreatment +CTNA treatment +anodizing finishing.

約 $0.003 \sim 0.006 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示し、ほとんど電位軸と平行な分極挙動（アノード分極抵抗はほぼ無限大）を示している。Fig. 2(f) は Fig. 2(c), Fig. 2(d), Fig. 2(e) と比べ腐食抵抗の大きな陽極酸化皮膜であることを示す分極曲線である。CTNA 処理を施した方が欠陥の少ない健全な酸化皮膜を形成する可能性が高くなっていることがわかった。

Fig. 2(a)～Fig. 2(b) と Fig. 2(c)～Fig. 2(f) の比較により陽極酸化処理はアルミニウムの耐食性を向上させる方法であることが再確認された。また Fig. 2(d) と Fig. 2(f) の分極曲線

の比較から、健全な陽極酸化皮膜生成には表面の金属間化合物を除去した方、すなわち CTNA 処理を施した方が耐食性向上には効果的であることが明らかになった。

3.3 自然腐食電位の経時変化

3.2 の分極曲線測定では CTNA 処理の有利さが指摘された。ここでは表面酸化皮膜の長期における腐食挙動を調べた。従来からよく用いられている濃度、つまり海水中の塩化物イオン濃度程度（約 $0.1 \text{ kmol}/\text{m}^3$ NaCl 水溶液）より 10 倍濃度を高めた（腐食環境を強くした）環境中での腐食挙動を調査

Fig. 3 Corrosion potential-time curve of aluminum specimen corroded in 1.0 kmol/m³ NaCl solution.

Fig. 4 SEM observations of the specimen corroded in 1.0 kmol/m³ in NaCl solution for the period of 3800 ks.

した。具体的には大気開放、溶液攪拌の 1.0 kmol/m³ NaCl 水溶液中における試験片 Al (表面処理①, ②, ③, ④) の E_{corr} を 3800 ks 間測定した。それらの結果を Fig. 3 に示す。浸漬直後の E_{corr} は複雑な挙動を示すが約 1700 ks 以降は安定し、表面処理①, ②を施した試験片 Al はほぼ -770 mV、表面処理③, ④ではほぼ -870 mV を示す。陽極酸化処理を施した試験片 Al の E_{corr} は、施さない場合より 100~120 mV 卑な電位域で変動している。

自然電位測定前後の表面観察を行った。その結果を Fig. 4 に示す。表面処理①, ②を施した試験片 Al には孔食発生と成長の跡を示す方位ピットが明瞭に観察されるが、表面処理④では孔食発生は見られない。表面処理③には初期の孔食発

生の跡が観察されている個所があった。

4. 考 察

4.1 アルミニウム送電線の金属組織

本実験で用いた試験片 Al の化学成分は 0.08%Si, 0.13%Fe, 0.03%Zn, Mn<0.01%, Cu<0.01% で、残りがアルミニウムとなる。すなわち 99.74%<Al と推定される。鉄はアルミニウムに対する固溶度が共晶温度 928 K で最大 0.05% 程度を示し、室温下ではほとんど固溶されない⁶⁾。通常鉄は平衡相として固くて脆い金属間化合物 FeAl₃ を形成している⁶⁾。銅の固溶度は共晶温度 820 K で最大 5.7% である⁶⁾。平衡状態図によれば室温で 0.1% 前後まで下がる。本試験片は 0.01% 未満であるので完全に固溶されているものと考えられる。けい素に関しては共晶温度 850 K で 1.65% 固溶する⁶⁾。0.08% のけい素は、0.03% の亜鉛や 0.01% 未満のマンガンと同様、マトリックス中に固溶しているものと考えられる。

したがって、本実験で用いた試験片 Al の金属組織はマトリックス相 (99% 程度の純アルミニウム) と金属間化合物相 (FeAl₃) の混合組織としてとらえることができる。

4.2 CTNA 処理の電気化学

CTNA 処理の本質は硝酸中での水素ガス発生による金属間化合物の剥離・離脱過程である。アルミニウムの水素発生との交換電流密度 $i_{0,\text{Al}}$ は 10⁻⁹ A/cm² で鉄の交換電流密度 $i_{0,\text{Fe}}$ は 10⁻⁶ A/cm² である⁷⁾ ので、鉄の表面で起こる水素発生はアルミニウム表面より千倍位大きいことが予想される。したがって水素発生は鉄分の多い金属間化合物表面で起こる。一方 CTNA 処理の電気化学条件⁴⁾ での安定化学種はアルミニウムではないので金属間化合物中のアルミニウム成分の選択溶解が起こる⁸⁾。このアルミニウムの選択溶解が起こると同時に鉄成分リッチになった FeAl₃ 表面では激しい水素発生が起こる。

CTNA 処理による FeAl₃ の選択除去は定常状態での現象ではないため、通常の平衡式で表現することは困難となる。この場合の CTNA 処理の反応式は、たとえば下式のように表される^{8), 9)}。

まず FeAl₃ 中のアルミニウム成分の選択溶解が起こる。

その結果 FeAl₃ 表面には鉄成分が残存することになる。

FeAl₃ 中のアルミニウムが表面に拡散し、そして溶け出し、鉄成分だけが表面にそのまま留まるとは実質的に考えにくい。この場合 FeAl₃ が選択的に除去されるのは激しい水素ガス発生に起因する一種のキャビテーション作用により表面の鉄成分が剥離、脱落したのと考えられる。

この剥落・脱落現象は水素発生による物理的な攪拌効果で加速される。このように CTNA 処理は (1) 式から (3) 式のプロセスを繰返すことにより選択的に金属間化合物だけが除去されたものと考えられる。

4.3 アルミニウム送電線の耐食性の向上

中性域のアルミニウムの腐食問題は通常孔食を代表とする

局部腐食問題であり、アルミニウムの耐食性を向上させることは耐孔食性を向上させることに集約される。孔食発生の有無を判定するツールとしてアルミニウムの孔食発生係数 $f_{\text{pit}}^{\text{Al}}$ がある。 $f_{\text{pit}}^{\text{Al}}$ は下式のように表される¹⁰⁾。

$$f_{\text{pit}}^{\text{Al}} = \frac{E_c^0 - E_{\text{pit}}}{i_{\text{pit}} h_c (S_a / S_c)} \quad (4)$$

ただし、 E_c^0 はカソード部の自然腐食電位、 E_{pit} は孔食電位、 i_{pit} は孔食電位での電流密度、 h_c はカソード部の分極抵抗、 (S_a / S_c) はアノード部とカソード部の面積比を表す。

式(4)によれば、 $f_{\text{pit}}^{\text{Al}} \geq 1$ になれば孔食が発生し、 $f_{\text{pit}}^{\text{Al}} < 1$ の条件下では孔食は起こらないと判定される。

本実験におけるCTNA処理の意味を(4)式を用いて整理する。CTNA処理はカソード部として作用する金属間化合物相をなくすことにある。すなわちCTNA処理を施した表面のカソード部の自然腐食電位 E_c^0 の値は金属間化合物相がなくなっているためマトリックス相になる。したがって E_c^0 は $E_c^0(\text{FeAl}_3)$ ではなくマトリックス相の電極電位 $E_c^0(\text{Al})$ になる。この場合、

$$E_c^0(\text{FeAl}_3) > E_c^0(\text{Al}) \quad (5)$$

であるため、(4)式中の E_c^0 の値は小さくなり、したがって $f_{\text{pit}}^{\text{Al}}$ の値は下がり、孔食発生の危険性は軽減される。この指摘は全面溶解域が現れず($i_{\text{pit}} \approx 0$)孔食発生が必ず起こることを示唆するFig. 2(a)にCTNA処理を施せば、Fig. 2(b)のように全面溶解域がわずかに現れ、孔食発生の危険性が若干軽減されることと関係している。

陽極酸化皮膜を施すことは人工的に酸化皮膜を形成させることであり、この処理によりアノード分極抵抗値が大きくなる。その結果皮膜破壊に関係する孔食電位は現れず、そのときの条件は(4)式では

$$E_{\text{pit}} \approx \infty \quad (6)$$

と表現される。これは $f_{\text{pit}}^{\text{Al}} < 1$ (あるいは $f_{\text{pit}}^{\text{Al}} \leq 0$) となることを

意味し、孔食発生は発生しないことになる。したがって表面の FeAl_3 だけを除去するCTNA処理は、金属組織学的に言えば表面だけを純アルミニウム状態に改質することを意味し、表面処理工学的に言えばCTNA処理は純アルミニウム表面に陽極酸化皮膜を施すことを意味する。したがってCTNA処理は健全な陽極酸化皮膜を得るための有効な前処理の一つになるものと考えられる。ただこの方法は下地の板厚方向に金属間化合物が連鎖的に存在していれば奥深い凹部を形成することになり、実用的には凹部を埋める後処理が必要になる。

5. 結 言

送電線用アルミニウム線(ACSR電線)表面の金属間化合物を20%硝酸水溶液中で -2 kA/m^2 でカソード処理(CTNA処理)し、除去した。その表面の耐食性を 1.0 kmol/m^3 NaCl水溶液中で調べた。アルミニウムの耐食性はCTNA処理により純アルミニウムと同等の表面性質を示し、さらに陽極酸化処理と組合せた場合は耐食性に優れた表面が得られることを電気化学的に示した。

参 考 文 献

- 1) 静岡新聞：1998年9月1日。
- 2) 井上定雄，芳村徳巳：防食技術，**27** (1978)，179。
- 3) 電気学会・架空送電線の電線劣化(腐食)現象調査専門委員会編：アルミニウム架空送電線の腐食現象(仮称)(2003年4月)刊行予定。
- 4) 世利修美，瀧川正人：日本金属学会誌，**63** (1999)，776。
- 5) ㈱表面技術協会編：表面技術協会便覧，(日刊工業新聞社)(1998)，490。
- 6) L. F. Mondolfo: Aluminum Alloys, (Butterworth) (1976)。
- 7) J. M. West・岡本剛監訳：電析と腐食(産業図書)(1977)，57。
- 8) 世利修美，渡部 賢，真保良吉：日本金属学会誌，**66** (2002)，1067。
- 9) 柴田俊夫：材料，**41** (1992)，1321。
- 10) O. Seri (edited by M. Schuetze): Corrosion and Environmental Degradation, (Wiley-VCH), (2000), 113。