アルミニウム合金の孔食電位を推定可能な自然電位測定条件

一般社団法人日本アルミニウム協会 耐食性評価試験委員会*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 67, No. 1 (2017), 16-19
© 2017 The Japan Institute of Light Metals

Recommended measurement conditions of open-circuit potential of aluminum alloys in sake of estimation of pitting potential

Japan Aluminium Association Corrosion Resistance Evaluation Committee*

Keywords: open-circuit potential; pitting potential; oxidant; statistical analysis; aluminum alloys

1. 緒 言

アルミニウム合金およびその製品において使用上問題となる腐食形態は孔食に代表される局部腐食である。孔食の起こりやすさは孔食電位 (pitting potential, E_{PIT}) として測定することができ、 E_{PIT} 差を利用したカソード防食が、航空機¹⁾、熱交換器^{2)~6)}、配管⁷⁾ 等に、孔食の防食方法として常用されている。アルミニウム合金の E_{PIT} を決定するためのアノード分極曲線の測定条件については、軽金属学会研究委員会表面処理部会腐食防食分科会の報告書⁸⁾に詳述されている。一方で、測定装置および手順がより簡便で、腐食に関する実務経験の少ない方にも直感的に理解がしやすい自然電位 (開回路電位, open-circuit potential, E_{OC}) を E_{PIT} に代用する場合がある。この E_{OC} の測定条件に関しては、国内の各機関においても統一されておらず、同じ材料と環境の組合せでありながら種々の測定値が報告されていることがあり、 E_{OC} を各測定機関が再現性よく測定できる方法の規格化が望まれる。こうしたことから、一般社団法人日本アルミニウム協会耐食性評価試験委員会では、再現性のよい E_{PIT} を簡便に得るために必要な E_{OC} の測定条件について、6機関によるラウンドロビンテストを実施して検証し標準化を目指した。

2. 実験方法

測定条件の規格化にあたっては測定誤差の小さい方法であることが要求される。ラウンドロビンテストは、提示された

Table 1 The conditions for measuring open-circuit potential in round robin tests.

Specimen	A1100-H24
Solution	5 mass% NaCl+1 mL/L CH ₃ COOH, stirring (60 rpm) 5 mass% NaCl+15 mL/L CH ₃ COOH, stationary
Concentration of source CH ₃ COOH	>99.7 mass% (JIS K 8355)
Temperature	25°C or RT
Aeration	No
Pretreatment	5 mass% NaOH, 60°C, 30 s→deionized water→30 mass% HNO ₃ , RT, 60 s→deionized water
Time	24 h
Measurement	1 point/min
Number	4

Table 2 The set up of equipment for measuring open-circuit potential in each organ verified by round robin tests.

	Equipment	Reference electrode	Cell	Salt bridge	Amount of water (mL/cm ²)	Temperature
A	HOKUTO-DENKO, HZ-3000	DKK-TOA, HS-205C	Commercial product	Use	600	25°C, water bath
B	HOKUTO-DENKO, HZ-5000	DKK-TOA, HS-205C	1 L beaker	Use	500	25°C, water bath
C	HOKUTO-DENKO, HA-151A	DKK-TOA, HS-205C	Original cell	Use	200	25°C, air conditioner
D	Solartron, SI-1286	DKK-TOA, HS-305D6	Original cell	Use	200	25°C, water bath
E	HOKUTO-DENKO, HE-104A	DKK-TOA, HS-205C	200 mL beaker	Disuse	100	25°C, water bath
F	HOKUTO-DENKO, HA-150G	DKK-TOA, HS-205C	1 L beaker	Disuse	1000	25°C, air conditioner

* 大谷良行、小山高弘、児島洋一 (株式会社UACJ)、岩尾祥平 (三菱アルミニウム株式会社)、小堀一博、南 和彦 (昭和電工株式会社)、松門克浩 (株式会社神戸製鋼所)、紺野晃弘 (一般財団法人日本ウエザリングテストセンター)、長澤大介 (日本軽金属株式会社)、石川龍男 (一般社団法人日本アルミニウム協会)

受付日:平成28年7月1日 受理日:平成28年10月20日

測定条件の信頼性の検証を目的として、複数の試験機関で同一試料について測定を行う共同実験である。今回の E_{OC} 測定条件に関して6機関（A～F）で検討した。 E_{OC} 測定条件および各機関における E_{OC} 測定装置の構成をTable 1およびTable 2にそれぞれ示す。供試材は、A1100-H24であり、同一ロットから切り出した試片について各機関で測定した。試験溶液には、アルミニウム合金に対する促進腐食試験であるCASS, SSTと同じく、 E_{PIT} に与える影響の小さいままにカソード反応の活性を増大できる CH_3COOH を添加した5 mass% NaCl水溶液を使用した。本報で示す酢酸添加量は、5 mass% NaCl水溶液1 Lあたりの、JIS K 8355に規定する特級または同等以上の CH_3COOH の原液の添加量（mL）として、mL/Lで示す。また、 E_{PIT} を E_{OC} 測定と同じ供試材を用いてTable 3に示す条件で測定した。

3. 実験結果

3.1 ラウンドロビントスト

10–30 min, 30 min–1 h, 1–2 h, 2–4 h, 4–8 h, 8–16 h および 12–24 h

Table 3 The conditions for measuring pitting potential.

Specimen	A1100-H24
Area	10 mm×10 mm
Solution	5 mass% NaCl, stationary
Temperature	25°C or RT
Deaeration	Ar or N ₂ (100–200 mL/min)
Pretreatment	5 mass% NaOH, 60°C, 30 s→deionized water→30 mass% HNO ₃ , RT, 60 s→deionized water
Immersion time	30 min
Sweep rate	0.33 mV/s
Measurement	1 point/min
Number	2

のそれぞれの期間の E_{OC} をFig. 1に示す。各機関のデータにおいて、各プロットは $n=4$ の算術平均値で、そこにそれぞれの上下限界をエラーバーで示している。さらに、全機関の算術平均値を合せて示した。全機関の算術平均値の経時変化は小さく、浸漬初期から安定した値を示した。

3.2 JIS Z 8402による統計解析

Fig. 1に示した6機関、 $n=4$ の E_{OC} の値をJIS Z 8402に準拠して解析した結果をTable 4に示す。解析により得られた項目は、全機関算術平均値、機関内標準偏差、機関間標準偏差、Cochran検定に用いるC統計量、およびGrubbs検定に用いるT統計量である。Cochran検定では、C統計量が、試験機関数6、 $n=4$ における危険率1%および5%の棄却限界値である0.626および0.532を超えない場合を合格、超えた場合を不合格とする。Grubbs検定では、T統計量が、試験機関数6、 $n=4$ における危険率1%および5%の棄却限界値である1.944および1.822を超えない場合を合格、超えた場合を不合格とする。Table 4中には、こうした合否を色分けで示している。

Table 4に示した E_{OC} に関する各検定値の合否を○×で表しTable 5に示す。脱気した5 mass% NaCl水溶液における E_{PIT} の全機関による測定値の算術平均値は、 -695.2 mVであった。これと E_{OC} の算術平均値との差も、Table 5に合せて示す。Cochran検定およびGrubbs検定の合否には経時的な傾向は認められず、長時間側で不合格となる場合もあった。5 mass% NaCl+1 mL/L CH_3COOH 試験溶液、攪拌ありの方が、5 mass% NaCl+15 mL/L CH_3COOH 試験溶液、液静止よりも検定が合格となる場合が多かった。これは、攪拌によって CH_3COOH によるカソード反応が活性になるとともに、 E_{OC} におけるアノード反応とカソード反応の進行に伴う試料電極近傍の液性の変化が軽減されたことが一因であると推察される。 E_{OC} と E_{PIT} との差は、経時的に減少する傾向にあったが、いずれも10 mV未満であった。

3.3 推奨測定条件

Table 5にまとめた結果を、 E_{OC} 測定に求められる以下の3つの基準と照合した。基準は、①測定機関によらず再現性が

Fig. 1 Time dependence of open-circuit potentials in round robin tests.

Table 4 Summary of statistical values on open-circuit potential and evaluated values.

Time		10–30 min	30 min–1 h	1–2 h	2–4 h	4–8 h	8–16 h	12–24 h
A1100-H24 5 mass% NaCl+ 1 mL/L CH ₃ COOH stirring	Arithmetic mean	−687.096	−687.450	−687.459	−686.974	−687.310	−688.733	−689.381
	Standard deviation in a single organ	2.946	2.858	2.674	2.396	2.780	1.554	1.564
	Standard deviation in a group	4.213	3.521	3.467	3.167	3.186	2.221	2.083
	C statistic	0.514	0.407	0.520	0.702	0.864	0.571	0.406
	T statistic	1.453	1.438	1.438	1.628	1.745	1.311	1.273
A1100-H24 5 mass% NaCl+ 15 mL/L CH ₃ COOH stationary	Arithmetic mean	−688.942	−689.759	−690.401	−690.446	−690.389	−690.360	−690.686
	Standard deviation in a single organ	1.896	1.914	2.147	2.443	2.163	2.100	2.222
	Standard deviation in a group	3.295	2.857	3.450	4.120	4.369	4.713	4.800
	C statistic	0.369	0.439	0.389	0.626	0.636	0.710	0.708
	T statistic	1.655	1.654	1.858	1.876	1.584	1.498	1.643

□: accepted (failure rate 5%), □: accepted (failure rate 1%), ■: rejected (failure rate 1%).

Table 5 Summary of judgments against the measurement conditions of open-circuit potentials by JIS Z 8402 and difference between the open-circuit potential and the pitting potential.

Time			10–30 min	30 min–1 h	1–2 h	2–4 h	4–8 h	8–16 h	12–24 h
A1100-H24 5 mass% NaCl+ 1 mL/L CH ₃ COOH stirring	Cochran's test	Failure rate 1%	○	○	○	×	×	○	○
		Failure rate 5%	○	○	○	×	×	×	○
	Grubbs' test	Failure rate 1%	○	○	○	○	○	○	○
		Failure rate 5%	○	○	○	○	○	○	○
	Difference with E_{PT} in 5% NaCl (mV)		8	8	8	8	8	6	6
A1100-H24 5 mass% NaCl+ 15 mL/L CH ₃ COOH stationary	Cochran's test	Failure rate 1%	○	○	○	×	×	×	×
		Failure rate 5%	○	○	○	×	×	×	×
	Grubbs' test	Failure rate 1%	○	○	○	○	○	○	○
		Failure rate 5%	○	○	×	×	○	○	○
	Difference with E_{PT} in 5% NaCl (mV)		6	5	5	5	5	5	4

○: accepted, ×: rejected.

Table 6 Recommended measurement conditions of open-circuit potential based on results of round robin tests.

Solution	5 mass% NaCl+1 mL/L CH ₃ COOH, stirring (60rpm)
Temperature	25°C or RT
Aeration	No
Pretreatment	5 mass% NaOH, 60°C, 30 s→deionized water→30 mass% HNO ₃ , RT, 60 s→deionized water
Time	30 min–1 h
Measurement	More than 1 point/min

よい (Cochran検定およびGrubbs検定に合格する) こと, ② 5 mass% NaCl水溶液における E_{PT} との差が小さいこと, ③ 測定時間が短いこと, である。ラウンドロビテストは, A3003-O, および 600°C, 3 min のろう付相当加熱を施した A4045/A3003 プレージングシートの A4045 面でも実施してい

る。これらの結果も踏まえ推奨条件を選定した。①の基準から, 検定に合格する場合の多い試験溶液条件として 5 mass% NaCl+1 mL/L CH₃COOH 試験溶液, 攪拌ありを選定した。②の基準である電位差はすべて 10 mV 未満で, いずれの測定条件でも問題ないと判断した。③の基準から, 検定がすべて合格となる最も短い時間として, 測定時間は 30 min–1 h とした。以上のように導いたアルミニウム合金の E_{OC} の推奨測定条件を **Table 6** に示す。ただし, 攪拌機がない場合への対応として, 15 mL/L CH₃COOH, 液静止という条件でも許容できる測定値が得られる場合が多いことを付記する。また, 測定回数を多くすることは, E_{PT} により近い E_{OC} を得ることに寄与する。

本推奨条件は, A1100-H24, A3003-O, ろう付相当加熱を施した A4045/A3003 プレージングシートの A4045 面での検討から選定した。高純度アルミニウムなどを除き多くのアルミニウム合金のカソード反応の活性は, 条件を選定したアルミニウム合金と同等もしくはそれ以上と推察される⁹⁾ ため, アルミニウム合金の種類を問わず, 本推奨条件は適用できると

考えられる。

4. おわりに

アルミニウムおよびアルミニウム合金の耐食性を評価するために、 E_{PTT} 近傍にある E_{OC} を測定する「自然電位測定条件」を6機関によるラウンドロビンテストで検証して推奨条件を選定した。本検討に関する詳細は投稿予定の別報をご参照いただきたい。推奨条件に基づいた標準を作成予定である。活用いただければ幸いである。

参 考 文 献

- 1) 磯野英二：軽金属, **10** (1960), 341–347.
- 2) 福井利安, 入江 宏, 木村 聡, 田部善一：軽金属, **29** (1975), 410–417.
- 3) 川瀬 寛, 山口元由, 石川和徳：軽金属, **29** (1975), 505–512.
- 4) 多田清志, 小堀一博, 植木光彦：軽金属, **52** (2002), 269–275.
- 5) 吉野路英, 江戸正和, 麻野雅三：軽金属, **58** (2008), 279–284.
- 6) 本川幸翁, 水谷高大, 兒島洋一, 興戸正純：軽金属, **61** (2011), 383–388.
- 7) 軽金属協会 海水淡水化委員会：軽金属, **25** (1975), 392–401.
- 8) 軽金属学会 研究委員会 表面処理部会腐食防食分科会編：アルミニウム及びアルミニウム合金の電気化学的分極測定, 軽金属学会, (1985).
- 9) 原 康人, 大谷良行, 兒島洋一：軽金属学会第118回春期大会講演概要, (2010), 295–296.