アルミニウム合金の異種金属との接触

腐食とその防止法 (第1報)

A STUDY ON CORROSION AND ITS PROTECTION OF ALUMINUM ALLOYS IN CONTACT WITH DISIMILAR METALS

加 藤 正 夫^{*}
M A S A O K A T O

中 村 康 治
YASUJI NAKAMURA

The authors dealt with the corrosion behavior of aluminum alloys in contact with mild steel or brass and methods of its protection. In the first place, regarding various kinds of aluminum alloys—2S, 3S, A51S, 52S, 56S and ND—and other metals, the relative potentials to platinum pole in the aqueous solution containing 5.85%NaCl and 0.3% H_2O_2 were measured. Also in regard with 2S treated by means of various kinds of surface-preparation processes—ano-dizing, MBV, BV, phosphoric acid-alcohol and etc. — the similar measurement was carried out. Further on, the protecting effects by inserting zinc chromate paste, zinc sheet and cadmium sheet between aluminum alloy plate and steel or brass plate were measured based on the drop of tensile strength and elongation after immersion for a month in the previous solution. Insertion of zinc sheet proved best result and other two were next to it. But any of them was better than direct contact.

§ 1 緒 言

アルミニウムおよびその合金を構造材料として用いる場合に、鉄鋼や銅合金などの異種金属と接触して用いることは避け難い。この場合アルミニウム合金はこれらの金属より電気化学的に卑であるから、腐食性の電解質溶液に接すると選択的な腐食を受ける。この報告では数種のアルミニウム合金についてこの接触腐食の程度とその防止法について研究した結果を述べる。

§ 2 実験方法

数種のアルミニウム合金、すなわち 2S—0, 3S—0, A 51S—0, 52S—0, 56S—0, ND—0 および軟鋼、四六黄銅、亜鉛、カドミウムの各 1mm 板について、局方試験による NaCl 5.85%+ H_2O_2 0.3% の水溶液中における白金板に対する電位差を測定して相対的な電溶圧を求め、また 2S について種々の表面処理を施したときの相対的な電溶圧と浸漬液の異なる場合の影響を測定した。さらに各種のアルミニウム合金板に軟鋼および四六黄銅板をアルミニウム板で銲接し、前述の促進腐食液中に 1 カ月浸漬して表面状況の変化と機械的性質に及ぼす影響を測定し、これと同時に接触部に亜鉛板またはカドミウム板を挿入した場合のおよび絶縁ペーストを塗布した場合の防食効果と測定した。

§ 3 電気化学的研究

アルミニウム合金の単極電位差⁽¹⁾⁽³⁾については今日までに他の実験者による研究報告もあるが、本実験では白金板を極として促進液中での相対的な電位差をポテンシオメーターを用いて測定した。極板の寸法は 33×100mm で間隔は 100 mm である。電位差は浸漬後かなり時間的に変化するが 15~30 分後には平衡に達する。測定結果の数例を第 1 図に示し、平衡値を一括して第 1 表に掲げる

第 1 表 各種金属および合金の対白金極電位差

金属または合金	測定温度 °C	電 位 差 volt	備 考
Zn	13	-1,409	平 衡 値
99.8 Al—H	20	-1,276	〃
A 51 S—0	8	-1,210	〃
56 S—0	8	-1,205	〃
52 S—0	10	-1,205	〃
2 S—0	8	-1,199	〃
3 S—0	8	-1,190	〃
ND—0	8	-1,172	〃
Cd	10	-1,070	〃
軟 鋼	8	-0.98~-0.84	平均-0.91
四六黄銅	18	-0,563	平 衡 値

上表の測定は金属または合金板の表面を脱脂洗滌したものにおいて、行つたものであるが、この表面状態の差異

* 東京大学助教授 生産技術研究所

第1図 各種のアルミニウム合金の(対白金)単極既位

によつても異なるので23について数種の表面処理を行つて測定した。第2表はその一括したものを示す。測定後その表面状況の変化したものを写真1に示す。

第2表 表面状態を異にする2S-0の対白金極電位差

表面処理法	測定温度 °C	電位差 volt	備考
MBV 法	12	-1,237	平衡値
エメリー (03) 研磨	8	-1,225	平均値
10%HF 3分	10	-1,203	変平
受入れのまま	10	-1,199	"
10%NaOH50°C 5分	10	-1,185	"
15%H ₂ SO ₄ 1日	11	-1,165	"
磷酸アルコール法	8	-1,155	変化やや大
BV 法	12	-1,150	"
蔦酸アルマイト30分	12	-1,127	"
硫酸アルマイト30分	12	-1,108	"

F 地処理条件を以下に記しておく。

(1) MBV 法 無水炭酸ソーダ 10 70g
無水クロム酸ソーダ 3 150g
苛性ソーダ 11
水 11
70°C 5分、水洗

B V 法 無水炭酸ソーダ 30g
クロム酸カリ 3g
11

煮沸 10分 水洗、
磷酸アルコール法

磷酸 1
メチルアルコール 3

常温 20分 水洗、

蔦酸アルマイト法

蔦酸 5%水溶液

電流密度 1~1.1 A/dm² 直流

時間 30分

蒸気処理せず

硫酸アルマイト法

硫酸 15%水溶液

電流密度 1.1~1.2 A/dm² 直流

時間 30分

蒸気処理せず

また NaCl および H₂O₂ の影響を見るために 2S 板についてその含有量の変化による対白金極電位差の変化を求めたものが第2図および第3図である。

第2図 5.85% NaCl 水溶液 第3図 0.3% H₂O₂ 水溶液

中に H₂O₂ を変化したときの

中に NaCl を変化したときの

2S-0の対白金極電位差

2S-0の対白金極電位差

写真 1. (1) H₂SO₄ 溶液浸漬、(2) 受入れのまま、(3) 硫酸アルマイト法、
(4) 蔦酸アルマイト法、(5) BV法、(6) HF溶液浸漬、(7) MBV法
(8) エメリーペーパー、(9) NaOH溶液浸漬、(10) 磷酸アルコール法

§ 4 機械的性質と外観の変化

第4図に示すようにアルミニウム合金板に異種金属帯をアルミニウム銀で銲接し(第4図)、5.85%NaCl+0.3

第4図 腐食試験用試験片の取り方

%H₂O₂ 水溶液に1ヵ月浸漬して JES 5号試験片を各5枚切り出して引張試験を行つた結果の平均を一括して第3表に示す。

尚この試験に用いた合金は試料の関係で 2S、3S、A51S、NDについてはO材、52S、56SはH材であつたので52S、56Sの腐食後の機械的性質の低下の割合が大きいはこの理由によるものであらう。第3表中の記号は各合金の腐食状況写真を対照するためのものである。

各合金について腐食試験前後の外観を写真 2~7 に示す。

第3表 アルミニウム合金板の接触腐食と防食

方 法	合 項 目	写真 対照 記号	2S—O		3S—O		A51S—O		52S—H		56S—H		ND—O	
			測定 値 平均	同左 低下 率	測定 値 平均	同左 低下 率	測定 値 平均	同左 低下 率	測定 値 平均	同左 低下 率	測定 値 平均	同左 低下 率	測定 値 平均	同左 低下 率
腐食前	引張強さ	A	10.5	0	10.5	0	12.1	0	29.1	0	44.8	0	18.8	0
	伸び		31.2	0	29.9	0	33.4	0	2.8	0	3.5	0	16.0	0
単腐食	引張強さ	B	10.5	0	10.5	0	11.7	3	28.9	1	44.0	2	14.1	25
	伸び		28.0	10	26.7	11	26.0	12	2.6	1	2.4	31	7.5	53
軟鋼接触	直接触	C	10.3	2	10.4	1	10.0	17	11.1	72	14.8	67	10.6	43
	絶縁		27.6	11	26.1	12	10.3	69	0.4	86	0.8	77	2.3	86
	1スト	D	10.4	1	10.4	1	11.0	9	12.4	58	16.9	62	12.4	3.7
	ベ		28.6	8	25.6	14	10.9	67	0.5	82	0.7	80	3.4	77
接触	亜鉛板	E	10.4	1	10.3	2	11.5	5	25.2	13	43.2	4	17.5	7
	カドミ		30.4	2	27.7	7	27.8	17	1.3	53	2.8	20	12.3	23
板	ミ	F	10.3	2	10.5	0	11.5	5	13.3	54	18.0	60	10.7	42
	板		28.4	9	25.7	13	27.8	17	0.5	82	0.6	83	3.4	79
黄銅接触	直接触	G	9.9	6	9.9	6	10.8	11	14.8	49	20.3	55	10.8	42
	絶縁		20.8	33	22.0	26	11.1	66	0.8	71	0.9	74	3.2	80
	1スト	H	10.3	2	9.9	6	11.1	8	15.5	46	21.8	51	12.1	36
	ベ		24.5	21	15.4	48	11.5	65	0.4	86	1.4	50	3.5	78
接触	亜鉛板	I	10.4	1	10.3	2	11.5	5	27.7	5	43.4	3	18.3	2
	カドミ		30.9	1	25.5	14	30.8	8	1.5	46	2.6	25	14.8	7
板	ミ	J	10.5	0	10.4	1	10.8	11	14.1	51	18.2	59	9.8	48
	板		30.7	1	26.9	10	29.0	15	0.6	79	1.2	57	3.0	81

写真 2 2S—O 板の腐食試験による外観変

写真3 3S-O板の腐食試験による外観変化

写真4 A51S-O板の腐食試験による外観変化

写真5 ND-O板の腐食試験による外観変化

写真6 52S—H板の腐食試験による外観変化

写真7 56S—H板の腐食試験による外観変化

2 S ; 総評—全面殆ど変化なし

接触面—直接々触では光沢を失いやや粗面になり、Zn, Cd 板挿入のものは多少光沢を失ったが、絶縁ペースト塗布は全く光沢を失わない。

接触線—直接々触ではごく浅い腐蝕線が認められる。Zn 板挿入では腐食は全くないがやや黒ずんでいる。Cd 板、絶縁ペーストではやや腐食線がある。

3 S ; 2J と大体同業である。

A15S ; 総評—圧延方向に平行な縞状のくもりを生じた。

接触面—直接々触では光沢を失い粗面になっている。絶縁ペーストは変化なく、Zn 板は光沢を失った。Cd 板はやや粗面になっている。

接触線—直接々触では比較的連続した腐食孔を生じた。絶縁ペースト、Cd 板では接触線の外側に点蝕が散在している。Zn 板では点蝕

は全くないがやや黒ずんでいる。

52S ; 総評—全面が多少くもつて灰褐色となつたが点

食は全くない。直接々触では点蝕がある

接触面—直接々触では粗面になり、接触面以外と比べて銀白色で、軟鋼帯のときここに赤錆が附着している、絶縁ペーストでは光沢を残している。Cd 板では多少粗面になる。

Zd 板では殆ど腐食されていないが光沢を失っている。

接触線—直接々触では比較的深い腐食孔が連続している。絶縁ペースト、Cd板では少し離れたところに点食がある。Zn 板では黒褐色になつただけで腐食孔はない。

56S ; 52S と大体同業である。

ND ; 総評—浸漬2日後にすでに全面的に点食が始まり、1 月後にはゲル状の腐食生成物が附着してやや緑がかつた灰褐色になる。

Zn 板の場合全体の腐食も防止されて一

様な光沢のない灰色になり、点食の程度もむしろ単純腐食より良好である。

接触面—直接々触では一様にかなりひどく腐食されて粗面になっている。絶縁ペーストが十分塗布されたところは光沢を残している。Zn 板では多少粗面になり、Cd 板はその中間程度である。

接触線—直接々触では深・連続した腐食孔があるが、Zn 板では殆ど変化がない。Cd 板では浅い腐蝕孔があり、絶縁ペーストでは浅いが広い中に亘つて腐食孔が散在している。

§ 5 総括および考察

(1) 2S, 3S の耐食性は非常によく単純腐食では 1 月後も外観、機械的性質ともに殆ど全く変化がない。A 51S, 52S, 56S も比較的良好である。ND は外観、機械的性質ともににはなほだしく低下する。

(2) 2S, 3S のように耐食性のよい合金では接触腐食の影響も小である。

(3) 軟鋼と黄銅との影響の差異は 2S, 3S については後者が大であるが、その他の合金については軟鋼の方がむしろ大であつた。

(4) 異種金属を 52S, 56S, ND に直接々触させることはなほだしい悪影響がある。

(5) 接触腐食の防止法としては亜鉛板挿入法が最も

効果的でこれは単に接触部ばかりでなくアルミニウム合金板全面を電気化学的に保護する。しかし亜鉛はそれだけ消耗するわけで、ND 軟鋼帯の場合この実験で 1 月後 1mm 厚の亜鉛板は殆んど消耗し盡されていたことから考えて構造材料に適用する場合には十分な対策が必要と考えられる。

(6) 絶縁ペースト塗布法は接触面の保護は比較的十分であるが接触線および少し離れたアルミニウム合金面の保護は行われない。したがって接触面の幅より広く塗布し、あるいはアルミニウム合金板の全面に防錆塗料の塗装を併用する必要がある。

(7) カドミウム板挿入法は接触腐食の影響を緩和する。またこの消耗は余りにはなほだしくない。

以上の結果から現在塗装された 52S 板についての接触腐食およびその防止に関する実験を継続中であり、結果は第 2 報に報告する予定である。

なお本研究に関して古河電工、神鋼金属、関西ペイントの各社が、試料作製について、援助を受けた。またこれは昭和二十六年科学試験研究費の一部によつたもので日本金属学会 1951 年春季講演会に報告した。

参 考 文 献

- (1) 加藤、中村、船舶用軽金属委員会第 2 回報告書 P. 67
- (2) Metals Hand book 1948 年 P. 792
- (3) 遠藤、金沢、金属の研究 vol. 10(1933) P. 471

参 考 文 献 紹 介

★金 属 (アグネ出版社)

靱性チタニウムの製造 京大工博西村秀雄(21巻6号)
衝撃押出法 東大助教授五方勇雄 (21巻6号)
衝撃押出によるチューブの製造 宮本工業(株)、性能を誇るアルミニウムの生産工場 古河電工(株)

(21巻7号)

稀有金属応用面の新展開 (株)日本精工所上林慶喜、一万毛の電極成型機、昭和電工(株)横浜工場(21巻9号)
金属に対するプラスチックの応用 東京工大多田彦二

(21巻10号)
金属部門に於ける分光分析の応用、日本曹達(株)小田伸彬(1)~(3) (21巻11, 12号22巻1号)

アルミニウムの薄もの鑄物に現れる二、三の現象、富山大学教授森永卓一、北陸隆金属(株)技術課長、池野尚志、これからの金属チタニウム (21巻12号)

航空機用材料、航空庁調査課田辺哲夫、耐熱合金の現況、東大助教授芥川武、製品メーカーは材料メーカーに何を望むか (座談会) (22巻1号)

アルミ及びアルミ合金中のガス量測定法神鋼金属工業(株)池村恭一、金属チタンの製法に劃期的発展、(株)神戸製鋼所研究部、爆発物中の微粉金属の用途、鉄は如何にして侵入するかアルミ熔解鍋—表面加工に依るマグネシウムの耐力増強、(22巻2号)

★鉄 鋼 (鉄鋼新聞社)

日本アルミニウム工業の課題は何か 軽金属協会総務部長藤井清隆 (2巻10号)

アルミニウムの橋梁 軽金属協会 (3巻3号)
非鉄金属の回顧と展望、資源庁鉱山局金属課長中山章 (2巻1号)

★日産協月報 (日本産業協議会)

東南アジア開発問題(座談会)、非鉄金属需給対策について、電線工業会々長西田善蔵 (6巻8号)
アルミニウム増産問題とその隘路の打開、資源庁鉱山

局金属課長中山章 (6巻10号)
自家発電の拡充と動員をめぐる諸問題 (座談会) (6巻12号)

★化学研究報告 (東京都立工業奨励館)

アルミ陽極酸化皮膜生成に関する現象、木村泰之、福島敏郎、アルミ陽極酸化皮膜の色、木村泰之、福島敏郎アルミ陽極酸化皮膜の微小硬度測定値、木村泰之、福島敏郎、市販品アルマイト製品の試験結果、木村泰之、福島敏郎、高橋和子

★運輸技術研究所報告 (運輸省運輸技術研究所)

軽合金製救命艇について、運研大阪支所土屋九一、船舶機装品への軽合金の利用性、運研江頭建、岡田恭蔵 (1巻4号)

★鉄道車両資料月報 (日本鉄道車両工業協会)

鉄道車両設計の動向について (No. 39 27. 1)
車両用軽金属委員会誕生す (No. 34 26. 8)

★金属表面技術 (金属表面技術協会)

軽合金の表面塗装に関する研究 第 3.4 報) 東大生研黒岩茂隆他 3 名 (2巻3.4号)

★日本金属学会誌 (日本金属学会)

本邦軽金属展伸工業の戦後の歩みと現状、新伏桑金属工業(株)製造部次長小崎正秀 (14巻10号)

★溶 接 界 (日本溶接協会)

アルミニウムの溶接 (2巻1.4.5号)

★市場分析 (企業経営協会)

アルミニウム工業に於ける輸入原料について、軽金属協会総務部長藤井清隆 (2巻10号)

★関西ペイント時報 (関西ペイント株式会社)

機械の塗装について、関西ペイント(株)研究所大長塩田良一 (No. 7 27. 1)

★工業の進歩 (大阪府工業奨励館)

金属チタニウム及其合金の資料 技師平松剛毅 (27. 1 創刊号)