アルミニウムの糸状腐食*

岩田 元章**・糸井 康彦***・佐藤 栄一****

Filiform corrosion of aluminum*

UDC: 669.71: 620.193

Motoaki IWATA**, Yasuhiko ITOI***

and Eiichi SATO****

Filiform corrosion of A-1070 and pitting corrosion of A-1050 were investigated. Dipping tests and electrochemical measurements in 3 wt% NaCl solution were carried out. A saturated calomel electrode as a reference electrode was used. Scanning electron microscopy on the sample surface was made. Filiform corrosion terminates after immersion for 120 min. It is caused by slight dissolution of oxygen. A-1070 shows a lower corrosion rate than A-1050. Effective cathodic areas of A-1070 and A-1050 are caused by Fe and Cu of an impurity, respectively.

(Received August 17, 1983)

1. 緒 言

純度99.5%程度のアルミニウムの表面層を磷酸、苛性ソーダ等の酸やアルカリでエッチング除去し、そのまま水道水中に浸漬すると短時間で糸状の腐食を発生することがある。

通常の孔食が長時間で奥深く進行するのに対して、この腐食は極めて短時間で表面層に限って進むという特異な腐食現象である。

一般的な糸状腐食は塗膜下の金属に表れる腐食形態として知られており、アルミニウムでは湿度の影響によって発生、進行すると報告されている^{1),2)}。

これに対して本実験で検討した純アルミニウムの場合には塗膜が存在せず、銅含有量の少ないものにもみ発生する^{3),4)}。

本報では、糸状腐食発生材と糸状腐食非発生材の腐食

挙動の違いを表面観察および電気化学的測定により比較し検討したので報告する。

2. 実験方法

板厚0.5 mmの市販純アルミニウム A-1070, A-1050, 99.99%アルミニウム, 99.9%銅, 99.9%鉄および99.99%亜鉛を試験片として用いた。このうち銅含有量の非常に少ないA-1070が糸状腐食発生材であり、銅含有量0.020%のA-1050が糸状腐食非発生材である。

Table 1 に試験片の化学組成を示した。

浸漬実験には55×77 mmに裁断したものを用いた。自然電極電位の経時変化および分極曲線の測定には試験片にアルミニウム線を接続した後、1 cm²の測定面を残して側面および接続部をポリウレタンで被覆したものをを用いた。

自然電極電位の経時変化および分極曲線の測定は、

Table 1 Chemical composition of aluminum (wt%).

element sample	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	V
A-1070	Tr.	0.079	0.130	0.002	0.004	Tr	0.020	0.016	0.001
A-1050	0.020	0.051	0.320	0.002	0.006	Tr.	0.008	0.017	0.002

* 軽金属学会第64回春期大会 (58—5) において一部発表した。

** 宇都宮大学大学院 (宇都宮市)。Graduate School, Utsunomiya University (Utsunomiya)。

*** 小山工業高等専門学校 (小山市)。Oyama Technical College (Oyama)。

**** 宇都宮大学工学部 (宇都宮市)。Faculty of Engineering, Utsunomiya University (Utsunomiya)。

Fig. 1 Time variation of electrode potential in 3 wt% NaCl solution at 25°C. —: A-1070, ----: A-1050, — · —: 99.99% Al,: Cu, — — —: Fe.

酸素吹き込み下、大気開放下、窒素吹き込み下の各々 3% NaCl 水溶液を用いて、25°Cの恒温水槽中で飽和甘汞電極を基準電極に用いて行った。分極曲線の測定は 200 mV/min の動電位法で行い対極に白金板を用いた。

研磨液には H_2SO_4 18.9%、 H_3PO_4 15.5% の混合水溶液を用い、前処理として試験片を研磨液中、103°C、1 分間の化学研磨、水洗をし、キムワイプで表面の水を除去した。

3. 実験結果

3.1 自然電極電位の経時変化

大気開放下での各試験片の自然電極電位の経時変化を **Fig. 1** に示した。

A-1050 では浸漬直後にわずかな電位の変化がみられるが、その後は -740 mV 前後の電位で安定になりこの電位で 12 時間以上保たれた。これに対して A-1070 では浸漬直後の電位 -840 mV 前後から電位が大きく貴に変化する。この電位の変化は時間とともにだらかになり、120 分後には -780 mV 前後の電位で安定し、これ以後 12 時間ほとんど電位の変化がみられなかった。

銅の自然電極電位は -220 mV 前後に保たれ経時変化はみられなかった。鉄の自然電極電位も -660 mV 前後に保たれ経時変化はみられなかった。99.99% アルミニウムでは浸漬直後の電位 -1050 mV 前後から A-1070 よりもずっと早い電位変化がみられ、約 20 分で -730 mV 前後の電位となった。

溶存酸素量を変化させた A-1070 の自然電極電位の経

Fig. 2 Time variation of electrode potential of A-1070 in 3 wt% NaCl solution at 25°C. —: aerated, ----: O_2 bubbled, — · —: deaerated by N_2 .

Photo 1 Scanning electron micrographs of A-1070 immersed in 3 wt% NaCl solution for 2 h at 25°C. (a) aerated, (b) deaerated

時変化を **Fig. 2** に示した。

N_2 吹き込み下では初期にわずかな電位のゆれがみられその後 12 時間で約 10 mV 貴に変化した。

O_2 吹き込み下では電位の変化が大気開放下よりも早い浸漬直後の電位および安定する電位はほとんど同じである。

大気開放下および N_2 吹き込み下で 2 時間浸漬した A-1070 の腐食形態を **Photo 1** に示した。

大気開放下、 N_2 吹き込み下ではともに糸状腐食が発生し

Fig. 3 Polarization curves in 3 wt% NaCl solution at 25°C. —: A-1070, ---: A-1050, —·—: Fe,: Cu, ———: Zn, ———: 99.99% Al, ———: 99.99% Al (deaerated).

ているが、 N_2 吹込み下では大気開放下よりも浅いものとなった。 O_2 吹込み下では大気開放下と同じ糸状腐食となった。他の研磨液を用いて表面の圧延キズを消した後、所定の研磨を行い NaCl 水溶液中に浸漬しても糸状腐食の発生がみられる。また、Photo 1 でみられるように糸状腐食は圧延方向と無関係に進み、糸状腐食に対する圧延キズの影響はみられない。

3.2 分極曲線について

大気開放下での各試験片の分極曲線および N_2 吸込み下での 99.99% アルミニウムの分極曲線を **Fig. 3** に示した。

浸漬直後の自然電極電位からアノード分極を行うと A-1070、A-1050 ともに電流の急激な増加を示し、直ちに腐食領域に入っていることを示している。これは **Photo 2** に示すように浸漬直後の自然電極電位よりも約 10 mV 貴な電位に 10 分間保つと、A-1070 には糸状腐食が、A-1050 には孔食が発生することからもわかる。

また浸漬直後の自然電極電位からカソード分極を行うと A-1050 では電流の立ち上がりの後、約 3.5×10^{-2} mA/cm² の明確な溶存酸素の拡散限界電流密度が表れ、酸素および H^+ イオン還元反応の混在する領域を経て -1500 mV 前後の電位で水素発生反応によるターフェル直線部に至る。A-1070 では約 8×10^{-3} mA/cm² の溶

Photo 2 Scanning electron micrographs of A-1070 and A-1050 immersed in 3 wt% NaCl solution at 25°C for 10 min. (a) A-1070 (hold at -830 mV vs. SCE). (b) A-1050 (hold at -730 mV vs. SCE).

存酸素の拡散限界電流密度となり A-1050 よりもかなり小さい。またすぐに混在領域となり、-1500 mV 前後の電位で A-1050 のターフェル直線部とほとんど一致する。

また銅のカソード分極曲線では溶存酸素の拡散限界電流密度は約 4.4×10^{-2} mA/cm² となり理論値の 4.8×10^{-2} mA/cm² に近い値を示す⁵⁾ 鉄ではわずかに溶存酸素の拡散限界電流密度が表れ、すぐに混在領域となり -1300 mV 前後の電位で水素発生反応のターフェル直線部に至り、水素発生電位は -900 mV で水素過電圧は最も小さい。亜鉛では -1800 mV 前後の電位で水素発生反応のターフェル直線部に至り水素発生電位は -1400 mV 前後で水素過電圧は最も大きい。

N_2 吹込み下の 99.99% アルミニウムでは水素発生電位の -1200 mV から直線的に電流密度が増加する。

4. 考察

銅のように腐食水溶液中での腐食反応が極めて小さくかつ非電導性の皮膜を生成しない金属ではカソード分極時に金属表面全体が溶存酸素の還元にあずかる有効カソ

Fig. 4 Schematic illustration showing the relation between electrode potential and corrosion current.

ードとして働くと仮定できる⁵⁾。

Fig. 3 で銅の表面全体が有効カソードとして働くと仮定すると、A-1050ではみかけの面積の約7/9が、A-1070では約1/6が有効カソードとして働くことになり、A-1070ではA-1050の約1/6.5の有効カソードしか存在しないことになる。

大気開放下でのアルミニウムの腐食反応速度の律速過程はカソード分極支配と考えられるから^{6),7)}、腐食反応速度はFig. 3でカソード分極曲線の延長とアノード分極曲線から求められる。A-1050の腐食反応速度は $3.5 \times 10^{-2} \text{mA/cm}^2$ 、A-1070では $7 \times 10^{-3} \text{mA/cm}^2$ となる。

このことから銅含有量の多いA-1050では試験片表面の銅による十分な有効カソードが存在し、これが局部カソードとなりその周辺部のアルミニウムを腐食させ腐食形態が孔食となる。これに対して銅含有量の非常に少ないA-1070では銅による十分な有効カソードが存在しないために孔食とならず鉄による駆動力の小さなカソードによつて表面層に限定された糸状腐食になるものと考えられる。

これらのことから、浸漬直後の自然電極電位と腐食反応速度の関係をFig. 4のモデル図で示した。

大気開放下におけるA-1050での孔食発生およびA-1070での糸状腐食発生の分極曲線モデル図をFig. 5(a)および(b)にそれぞれ示した。

A-1050の局部カソード分極曲線で示される溶存酸素の拡散限界電流は試験片に局在する銅に起因する。すなわち、不純物の銅が酸素還元活性点として働くものと考えられる。また、鉄は銅よりも弱いカソード点となりA-1050ではほとんど影響が表れない。

A-1070の局部カソード分極曲線にはこの拡散限界電流は表れない。さらにA-1070の水素発生はA-1050のそれよりも貴な電位で生じている。すなわち、不純物として存在する鉄の水素過電圧は銅に比べて小さく従つて銅含有量が非常に少なく、局部カソード点として鉄を

Fig. 5 Schematic illustration showing the relation between internal and external polarization curves (a) A-1050,: external polarization curve of Cu,: external polarization curve of 99.99% Al (deaerated), —: external polarization curve of A-1050, —: internal polarization curve of A-1050. (b) A-1070,: external polarization curve of Fe,: external polarization curve of 99.99% Al (deaerated), —: external polarization curve of A-1070, —: internal polarization curve of A-1070.

含有するA-1070ではその自然電極電位よりもわずかに卑の電位でも容易に水素が発生する。

A-1050およびA-1070の外部分極曲線は、局部アノード、カソード分極曲線の和として表される。

A-1070は分析の結果、銅は痕跡であるから、極めて少ないため無視できる。そこでA-1070の有効カソードは不純物として0.130%含まれる鉄によるものと考えられる。このことは99.99%アルミニウムは糸状腐食が発生しないが鉄を0.45%添加した試験片には糸状腐食が発生したことからもわかる。

また既に述べたように、 N_2 吹込み下でも糸状腐食が発生する。この場合、 N_2 によつて溶存酸素が完全に除去されたわけではないのでわずかな溶存酸素でも糸状腐食の発生することがわかる。糸状腐食を促進させるカソード反応としては溶存酸素の還元もわずかに関与するものの主な反応は H^+ イオンの還元である。

このことは糸状腐食の発生時に水素と思われる気泡が先端部で激しく発生することからもわかる。

以上のことからA-1070とA-1050の外部分極曲線を見ると、A-1050の場合には0.020%含まれる銅がカソードとなつて大きな酸素の還元電流を生じ、腐食電流も大きくなつて孔食となる。A-1070の場合には0.130%含まれる鉄がカソードとなり酸素還元はわずかでそれよりも水素還元の影響が大きく、しかも腐食反応速度はA-1050より小さく糸状腐食となる。

発生する気体が水素であれば、A-1070の表面で糸状

腐食の活性な先端部で鉄と腐食溶液の界面に次のような H^+ イオンの還元が起こる。

Fig. 3 から求められるように鉄表面では水素過電圧は小さいのでその近傍では H^+ イオンが欠乏してアルカリ性になり表面皮膜とアルミニウム地金が溶解して糸状腐食が進行すると考察される。

自然電極電位の経時変化にみられるように浸漬直後の A-1070 の表面層は非常に不安定で活性である。

この活性なアルミニウムが溶解してアノード部が形成され、同時に近傍の鉄表面上で水素発生とわずかな溶存酸素の還元によってカソード部が形成される。分極曲線でみられるように鉄は水素を発生しやすく、カソード反応の大部分が水素発生となり、この水素発生電位とアルミニウムの溶解電位の差が糸状腐食の駆動力になると考察される。糸状腐食発生時に起こる反応は主として次の 2 つの式で示される。

故に、鉄の表面で水素ガスが発生するとその周辺部では H^+ イオンの欠乏によって OH^- が残ってアルミニウムが溶解する。

残った OH^- はアルミニウムの溶解にほとんど使用される。

亜鉛が存在すると水素過電圧が大きいため H^+ イオンの還元は起こりにくい。アルカリ性雰囲気中に H^+ イオンが残り酸性雰囲気となることは肯定できるが、これらに関しては目下検討中である²⁾。

このように活性ヘッドで水素発生を起こしながらアルミニウムを溶解させて前へ進み、その直後でアルミニウムの腐食生成物がつくられると考察した。

5. 結 言

糸状腐食は不安定で活性な皮膜を破壊しながら進むと考えられるので、水中の溶存酸素によって皮膜が安定し不活性になると糸状腐食は停止すると考えられる。

糸状腐食発生材の A-1070 の大気開放下の自然電極電位は浸漬後 120 分間で約 60mV 貴の -840mV から -780mV まで変化し、この間に糸状腐食が発生し、終了することがわかった。

A-1070 では N_2 吹込み下でも糸状腐食が発生し、わずかな酸素でも糸状腐食の発生が起こることがわかった。

分極曲線から銅表面での溶存酸素の還元電流は大きいこと、鉄表面での溶存酸素の還元電流は小さく水素過電圧も小さいことがわかった。

分極曲線から A-1050 の溶存酸素の還元電流は A-1070 よりも大きいことがわかった。

モデル図から A-1050 は銅が有効カソードとなり腐食電流が大きく孔食となるのに対して、A-1070 は鉄が有効カソードとなり腐食電流が小さく表面層に限定された糸状腐食になることがわかった。

終りに、この研究は(財)軽金属奨学会の御援助のもとに行われたものであり、ここに深甚の謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) G. M. Hoch and R. F. Tobias: *Corrosion-NACE* **71**, **19** (1971), 1.
- 2) 前田: 金属表面技術, **29** (1978), 388.
- 3) O. P. Arora and M. Metzger: *Trans. Met. Soc. Aime.*, **227** (1963), 1305.
- 4) 海部, 八木, 藤本: 軽金属学会第46回大会講演概要 (1974) p. 53.
- 5) 鈴木, 加藤: 電気化学, **41** (1973), 832.
- 6) 伊藤: 軽金属, **31** (1981), 682.
- 7) 伊藤: 防食技術, **27** (1978), 194.