純水中での A3003 アルミニウム合金の腐食

石井 勝也¹ 尾崎 良太² 金子 賢治³ 増田 正孝³

¹株式会社デンソー技研センター

²住友軽金属工業㈱

³九州大学大学院材料工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 12 (2007), pp. 1080–1083

© 2007 The Japan Institute of Metals

Corrosion of 3003 Aluminum Alloy in Deoxidized Water

Katsuya Ishii¹, Ryota Ozaki², Kenji Kaneko³ and Masataka Masuda³

¹Technology Department, DENSO Training Center, Co., Obu 474-0011

²Research and Development Department, Sumitomo Light Metal Industries Ltd, Nagoya 455-8670

³Department of Material Science and Engineering, Graduate School of Engineering, University of Kyushu, Fukuoka 819-0395

Corrosion test of A1N99 (99.99% pure aluminum) and A3003 (Al-Mn Alloy) in deoxidized ($O_2 < 0.1$ ppm) pure water was conducted at the different temperatures. Although the incubation period, from the beginning of the test until the corrosion rate dramatically increased, was varied depending on temperature, it was not affected much by the composition of the material. It was also found that the corrosion rate changed remarkably depending on the temperature and the composition of the material after the incubation period; the corrosion rate of A1N99 was about three times faster than that of A3003. This was not caused by the speed of reaction of aluminum and water on the aluminum surface. A1N99 corroded all over the surface, while A3003 corrodes partially because Mn and Cu are distributed and the corroded area is small. However, the amount of corrosion was almost the same at the saturated condition, whereas the corrosion rate changes depending on the temperature and the composition of the material. This was because the corrosion continued until corrosion products accumulate to the same level on the surface. Accordingly, it became clear that when corrosion rate was fast, corrosion time was short; on the other hand, corrosion time was long when corrosion rate was slow.

(Received September 28, 2005; Accepted September 11, 2007)

Keywords: continuous corrosion rate, hydrogen evolution, deterioration of barrier layer

1. 緒 言

中性付近の純水中ではアルミニウムは大気中で生成された障壁層により不動態化し、安定であると言われている。しかし溶存酸素が少ない純水中では障壁層に $0.1 \mu\text{m}$ 程度の孔が生成され、腐食が比較的短期間で進行することが明らかにされた¹⁾。さらに純水中では溶存酸素の有・無により腐食が大きく変化し、カソードで発生する水素が障壁層の破壊および腐食に影響を及ぼしたと推定された²⁾。

本報ではカソード分布が A1N99 (99.99% アルミニウム) と異なると推定される A3003 (Al-Mn 合金) で前報¹⁾ と同様の実験を行い、結果を A1N99 アルミニウム合金の結果と比較することにより、脱気した純水中での A3003 アルミニウム合金の腐食機構を議論する。

2. 試料および実験方法

先報^{1,2)} と同じ装置 (内径 60 mm, 高さ 60 mm) および方法で試験を行った。試料は A3003 (Al-Mn 合金) で、先報と同じ寸法 (300 mm × 50 mm × 0.1 mm) のものを用いた。試料の

調査は先報に加えて X 線回折による結晶構造の解析およびアノード分極測定による陽極分極電位の測定を行った。腐食生成物の結晶構造は RINT-1500 で Cu-K α 線を用い、走査軸 $2\theta/\theta$, スキャンスピード $2.0^\circ/\text{min}$, スキャンステップ 0.02° , 走査範囲 $10 \sim 90^\circ$ で測定した。電極電位の測定は 3% 酒石酸溶液中でアルミニウム表面に $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流密度アノード分極をした場合の電極電位を測定した。

3. 実験結果

3.1 A3003 と A1N99 の腐食量および腐食速度の比較

A3003 について、温度を変えた腐食量の浸漬時間変化を A1N99 と比較し、結果を Fig. 1 に示す。Fig. 2 は Fig. 1 の腐食量を時間で微分し、腐食速度で表したものである。Fig. 2 において、腐食速度は試験開始から一定期間小さく、その後急に増加し、再び減少して停止している。試験開始より腐食速度が小さい期間を潜伏期間、腐食が急増したあとと停止した状態における腐食量を飽和腐食量とする。Fig. 1 および Fig. 2 より A3003 の潜伏期間の長さや飽和腐食量は A1N99 とあまり変わらないが腐食速度は大きく異なることが分かる。しかし A3003 の最大の腐食速度は A1N99 の最大の腐

Fig. 1 Corrosion loss calculated from the hydrogen pressure at different temperatures.

食速度の約 1/3 と著しく小さい。腐食速度が異なるのに飽和腐食量がほぼ同じなのは、腐食速度が増加・減少するメカニズムによると考えられる。腐食速度が増加するのは障壁層が破壊するからであり、腐食速度が減少し腐食量が飽和するのは、試料表面に腐食生成物が堆積して腐食反応部分に水が供給されない、腐食生成物が腐食反応部分から除去されないためと考えられる。したがって両試料で飽和腐食量がほぼ同じとなるのは、A3003 も A1N99 とほぼ同じ腐食生成物厚さになったときに腐食が停止したためであると考えられる。

3.2 Al, O および H の深さ方向分布と腐食生成物の分析

Fig. 3 は GD-OES で測定した飽和腐食時の表面から内部への Al, O および H 濃度の深さ方向分布である。Fig. 3 において表面から約 1.3 μm の範囲は O, H および Al の濃度の分布が一定であり、腐食生成物が堆積した層と考えられる。ただし、表面から約 0.3 μm は水と接しているため水和が進行して O と H の濃度が大きくなっている。深さ方向に 1.3 μm から 2.5 μm の範囲は Al の濃度が増加している。この領域では、金属 Al と腐食生成物が混在していると考えられる。すなわち Al が腐食により、浸食されてポーラスになり、表面に近いほど Al の溶出量が多いため Al 濃度が低く、内部にいくほど Al の溶出量が少いため Al 濃度が高くなっている。そして表面から 2.5 μm の位置から金属 Al のみの領域となる。Fig. 3 では A3003 の腐食生成物は O, H および Al の濃度分布は A1N99 とほぼ同じであり、堆積厚さもほぼ同じである。このことは、腐食速度から推論した

Fig. 2 Corrosion rate, differentiation of the of corrosion loss by the length of time.

Fig. 3 Depth profile of oxygen, aluminum, manganese and hydrogen from the surface obtained using GD-OES after corrosion test for 72 h at 30°C.

3.1 の結果を裏付けている。

Fig. 4 は腐食試験 30°C, 72 h の試料表面の SEM 像である。Fig. 5 は Fig. 4 の表面を X 線回折で分析した結果である。Fig. 4 および Fig. 5 より腐食生成物は $\text{Al}(\text{OH})_3$ であることがわかる。

3.3 A3003 と A1N99 の分極電位の比較

Fig. 6 はアノード分極法^{3,4)}により測定した分極電位を浸漬時間に対して表したものである。Fig. 6 において、分極電

Fig. 4 SEM image of the surface of A3003 after the corrosion test for 72 h at 30°C.

Fig. 5 X-ray diffraction pattern taken from the A3003 specimen after corrosion test for 72 h at 30°C.

位は浸漬時間とともに減少し、その後やや回復する傾向にある。分極電位と Fig. 2 の腐食速度を比較すると腐食速度が最大となる浸漬時間で電位は最小となると推定され、腐食速度と浸漬時間に相関があることがわかる。

次に A3003 と A1N99 の電位を比較する。A3003 は温度が異なっても最小の電位は -1000 mV までしか低下していないが A1N99 はいずれも -1500 mV まで低下している。これは、4.2 の考察で詳述するが、電極電位が最小の浸漬時間では A1N99 の試料表面に障壁層が存在していないのに、A3003 には障壁層が残っていることを示していると考えられる。

3.4 試料表面の SEM 像の比較

Fig. 7 は A3003 について腐食試験 30°C, 72 h で、既報⁽¹⁾と同じ方法により腐食生成物を除去した試料表面を A1N99 と比較したものである。Fig. 7 より A1N99 の表面は表面のアルミニウムがすべて浸食されて障壁層が破壊されていると

Fig. 6 Anodic electrode potential of the A3003 and A1N99 specimens at 1 μA leak current as a function of immersion time.

Fig. 7 SEM image of the aluminum surface after the corrosion test for 72 h at 30°C and the removal of corrosion products.

推定される。他方 A3003 の表面には腐食が進んでいる所は丸くアルミニウムが浸食されていて、腐食が生じていない所は圧延痕がより鮮明に観察される。したがって A3003 では障壁層が破壊されている所と破壊されていない所が存在することが解る。

4. 考 察

4.1 水中のアルミニウムの腐食特性

従来、腐食量は重量法で測定され、ある測定時間当たりの腐食減量で腐食速度を表わすことが多かった^{5,6)}。重量法で腐食速度を求めようとすると、測定時間が短いと測定精度が悪くなり、測定時間が長いとその時々速度が求められなくなる。

本報ではカソードで発生する水素量を測定することにより、腐食量を連続的に測定した。腐食量を連続的に測定することで腐食は潜伏期間の長さ、腐食速度および飽和腐食量で特徴づけられることが解った。例えば、異なる温度で行った腐食試験の結果では潜伏期間の長さや腐食速度は温度に大きく依存するが飽和腐食量は温度に余り依存しない。これは 3 つの特性に作用する因子がそれぞれ異なるからである。

4.2 A3003 の腐食速度が A1N99 より遅い理由

Fig. 1 および Fig. 2 に示すように A3003 の腐食は A1N99 の腐食と同様、潜伏期間が過ぎると腐食は急に増加し、30℃ の場合、約 48 h で最大となりその後減少している。既報⁽¹⁾の SEM 像より、A1N99 の場合、表面に 0.1 μm 程度の細孔が生成されると腐食速度が急増し、障壁層が破壊されて腐食面積が増加して腐食速度が増加したと推測された。この現象は A3003 でも基本的には同じであると考えられる。

Fig. 2 と Fig. 6 の比較では腐食が増加している浸食期間で電極電位が減少しており、腐食速度が最大の浸漬時間と電極電位が最小の浸漬時間がほぼ一致していると推定される。電極電位が低下するのは障壁層が破壊され、水がアルミニウム表面に到達したためと考えられる。従って潜伏期間が過ぎて電極電位が減少し、腐食速度が増加したのは水とアルミニウムの反応速度が速くなったのではなく、腐食面積が増加したためであることが、この結果からもわかる。

Fig. 2 において A3003 の腐食速度を A1N99 と比較すると A3003 の最大の腐食速度は A1N99 の約 1/3 である。Fig. 7 の SEM 像では、A1N99 の表面はすべて侵食され障壁層が破壊されているが、A3003 では腐食されている表面の面積は約 1/3 であり、腐食速度の違いとはほぼ一致する。

以上の結果より A3003 の腐食速度が遅いのはアルミニウムと水の反応速度が A3003 と A1N99 で違うのではなく、腐食面積が違うのが主な理由であると考えられる。

既報⁽²⁾の溶存酸素有・無の腐食試験では、溶存酸素が存在すると腐食速度は遅く SEM 像でも障壁層が破壊されていない所が多く確認され、カソードで発生する水素が障壁層の破壊と腐食速度と関係あると推定された。

A1N99 はアルミニウムが 99.99% であるため、表面のカソード分布が一様であると考えられる。A3003 は Mn, Cu

が微量含まれ、その周りがカソードになるため、カソード分布は一様ではない。水素はカソードで発生するので、水素の発生が障壁層の破壊と関係があるとすれば、カソードの近傍で腐食が進行すると推定される。

したがって A3003 はカソード分布により、障壁層が破壊される所とされない所が生じ、A1N99 に比べ腐食面積が小さくなり、腐食速度が遅くなったと考えられる。

4.3 飽和腐食量を支配する因子

溶存酸素が存在しない純水中では、アルミニウムの腐食速度は材質により大きく異なるが飽和腐食量はほぼ同じである。

Fig. 4 より、腐食生成物は腐食孔の部分だけでなく全面を覆っており、腐食面積が小さい A3003 の腐食生成物の堆積厚さが A1N99 と同じになったこと (Fig. 3) から、腐食孔内の腐食生成物の量は少なく、腐食生成物のほとんどは Fig. 4 のように全面を覆っているものと考えられる。腐食生成物は X 線回折より A3003 と A1N99 で $\text{Al}(\text{OH})_3$ と同じであり、Fig. 3 より O, H および Al の分布もほぼ同じである。

従って、腐食速度を減少させるのは表面に堆積する腐食生成物であり、腐食生成物の堆積厚が増えると腐食速度が減少し、堆積厚がある厚さになると腐食は停止すると考えられ、材質が違っても飽和腐食量はほぼ同じになったと考えられる。

5. 結 言

脱気して溶存酸素が 0.1 ppm 以下の純水中で A3003 の腐食試験を行い、その結果を A1N99 と比較し、次の結論を得た。

(1) 腐食の特性は潜伏期間、腐食速度、飽和腐食量で適切に表される。A3003 の特性は潜伏期間と飽和腐食量は A1N99 とほぼ同じであるが、A3003 の最大の腐食速度は A1N99 の最大の腐食速度の約 1/3 倍であることが判った。

(2) A1N99 の腐食速度が大きいのは、飽和時には表面全体が腐食し腐食面積が大きいからである。A3003 の腐食速度が小さいのは腐食する領域と腐食しない領域が存在し、腐食面積が小さいからである。

(3) 表面に腐食生成物がある一定の厚さに堆積すると腐食反応部分に水が十分供給されなくなり、腐食速度が低下し、さらに堆積すると停止する。腐食が停止する腐食生成物の堆積量は温度や材質 (A1N99・A3003) によらないため飽和時の腐食量が温度・材質によらずほぼ同じになると結論された。

文 献

- 1) K. Ishii, R. Ozaki, K. Kaneko and M. Masuda: J. JILM **56** (2006) 82-87.
- 2) K. Ishii, R. Ozaki, K. Kaneko and M. Masuda: J. Japan Inst. Metals **10** (2006) 845-848.
- 3) M. S. Hunter and P. Fowle: J. Electrochem. Soc. **101** (1954) 481.
- 4) G. Ito: J. JILM **31** (1981) 683-696.
- 5) G. Ito, S. Ishida, M. Kato, T. Nakayama and Y. Mishima: J. JILM **18** (1968) 530-536.
- 6) Y. Yamazaki and H. Harimoto: Journal of The Surface Finishing Society of Japan **20** (1969) 20-25.