アルミニウム合金のすきま腐食再不働態化電位*

古 谷 修 一** 曾 我 昇**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 7 (1990), pp. 772-777

Repassivation Potential for Crevice Corrosion of Aluminum Alloys*

Shuichi Furuya** and Noboru Soga**

The repassivation potential for crevice corrosion (E_R crev.) of commercial aluminum alloys was measured successfully using the method developed for stainless steel. The measured E_R crev. was then compared with the pitting potential of various alloys. The results showed that the E_R crev. of aluminum alloys was less noble than the pitting potential by 150 to 200 mV, confirming that crevice corrosion is the more easily occurring type even in aluminum alloys just as in the case of stainless steel.

Further, with commercial Al-Mg alloys, the greater the amount of magnesium contained, the less noble the repassivation potential for crevice corrosion (E_R crev.) became, thus suggesting that the greater the amount of magnesium contained, the more prone they were to crevice corrosion as well as pitting.

The E_R crev. of Al-Mg alloy and Al-Mn alloy using 99.99% Al, were also measured. In Al-Mg alloy, E_R crev. became less noble as the amount of magnesium contained increased. In Al-Mn alloy, on the other hand, it became more noble as the amount of manganese contained increased.

In case of both high purity alloys, however, the value of E_R crev. became less noble than crevice corrosion (E_R crev.) of commercial aluminum alloys by about 300 mV. This is thought to be because Fe, which is contained in commercial Al Alloys as an impure element, acts as a powerful cathode and shifts the potential in a less noble direction.

(Received September 15, 1989)

Keywords: repassivation potential for crevice corrosion (E_R crev.), crevice corrosion, aluminum alloy, pitting potential, aluminum-magnesium alloy, aluminum-manganese alloy

I. 緒 言

ステンレス鋼のすきま腐食については各方面で多くの研究成果が報告されているが、ステンレス鋼と同様に表面に生成する保護皮膜によって耐食性を有する Al 合金のすきま腐食に関する報告は少ない⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。

一方、すきま腐食の臨界電位および再不働態化電位についての研究はステンレス鋼においても比較的少ないが⁽⁵⁾⁻⁽⁹⁾辻川ら⁽¹⁰⁾は2枚のステンレス鋼ナットの間で定電位的にすきま腐食を発生・成長させ、次に極くゆっくりと段階的に電位を卑な方向へ移動させることにより得られるすきま腐食再不働態化電位(E_R crev.)はすきま腐食開始の下限電位と一致することを見だし、次いでこの測定をマイクロコンピュータを使用して自動測定する装置を開発した⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。

そこで著者らは辻川らの開発したすきま腐食再不働態化電位自動測定装置を用いて代表的市販 Al 合金である

1100, 3004, 5052, 5182および5082合金について中性の塩化物環境中での E_R crev. を測定した。次いで比較のため高純度 Al に Mg および Mn を 1~4.5% および 0.5~3.5% 添加した Al-Mg 合金および Al-Mn 合金の E_R crev. を測定し市販 Al 合金との比較をおこなった。

アルミニウムの場合ステンレス鋼と同様、すきま腐食と孔食との関係は重要であるので、 E_R crev. と孔食電位 (V_c pit.) との関係についても比較検討した。

II. 実 験 方 法

Al 合金厚板から Fig. 1 に示すサイズの長ネジボルト (M10, 長さ 200 mm) とナットとを切削加工で作製し、幅 5 mm の環状ナット頂部が合わさる様に組立て、試験片とした。試験に供した市販合金の化学組成を Table 1 に、高純 Al (99.99%) ベースの Al-Mg, Al-Mn 合金の化学組成を Table 2 に示す。また Table 3 には比較のため引用した孔食電位測定用試験片の化学組成を示す。Fig. 1 の試験片は

* 1988年10月第35回腐食防食討論会に一部発表

** 古河アルミニウム工業(株)技術研究所 (Technical Research Laboratories, Furukawa Aluminum Co., Ltd., Nikko)

Fig. 1 Test specimen (in mm). Crevice specimen assembly (3) is formed by a bolt (1) and two nuts (2) made of Al alloy. Crevice conditions are provided by two nuts in contact with each other having inner and outer diameter of 10 and 20 mm respectively.

Table 1 Chemical composition of specimen used in the crevice corrosion experiments. (commercial Al alloys and 99.99% Al).

Alloy	Alloying element (mass%)							
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
99.99% Al	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1100	0.10	0.48	0.11	0.01	0.02	0.00	0.00	0.02
3004	0.17	0.56	0.15	0.14	1.01	0.01	0.01	0.04
5052	0.10	0.22	0.02	0.03	2.65	0.20	0.02	0.01
5182	0.09	0.26	0.02	0.33	4.36	0.03	0.00	0.02
5082	0.07	0.13	0.02	0.06	4.87	0.06	0.00	0.01

Table 2 Chemical composition of specimen used in the crevice corrosion experiments. (Al-Mg alloy and Al-Mn alloy).

Alloy	Alloying element (mass%)							
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn
Al-Mg-1	0.004	0.004	0.000	0.000	0.920	0.001	0.000	0.001
Al-Mg-2	0.007	0.003	0.001	0.000	2.440	0.000	0.000	0.001
Al-Mg-3	0.010	0.004	0.000	0.000	3.920	0.001	0.000	0.000
Al-Mg-4	0.010	0.005	0.000	0.000	4.450	0.001	0.000	0.000
Al-Mn-1	0.005	0.010	0.004	0.590	0.003	0.000	0.000	0.002
Al-Mn-2	0.006	0.013	0.008	1.230	0.002	0.004	0.000	0.002
Al-Mn-3	0.010	0.014	0.016	2.380	0.002	0.008	0.000	0.003
Al-Mn-4	0.014	0.016	0.013	3.390	0.002	0.013	0.000	0.004

Table 3 Chemical composition of specimen used in the pitting experiments.

Alloy	Alloying element (mass%)							
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti
3004	0.11	0.38	0.14	1.18	1.30	0.01	0.01	0.02
5052	0.11	0.19	0.03	0.06	2.51	0.19	0.01	0.01
5182	0.10	0.25	0.02	0.38	4.51	0.03	0.00	0.01
5082	0.07	0.14	0.01	0.13	4.69	0.12	0.01	0.01

ボルトの下端から約 40 mm までの部分が試験液に浸漬される。この試験片にはナット/ナット(それぞれの頂面が内径 10 mm, 20 mm の環状面で相接する)とナット/ボルト(ネジ部で接する)との 2 種のすきま構造が含まれるが、後者の構造の方がより貴なすきま腐食再不働態化電位を示すことと、測定をこの電位より卑な電位域で行うことにより、ナット/ボルトの接触部は成長性のすき間として考えなくてもよい。

試験片はアセトンで脱脂したのち、ナットの頂面を湿式研磨(SiC 研磨紙, #1000)し、次いで別容器の 3% NaCl 水溶液中で試験片を組立て、すばやく測定用セル中に浸漬した。ナットの締め付けは手で軽く締め、測定は 298 K の大気で行った。すきま腐食再不働態化電位($E_{R \text{ crev.}}$)の測定は Fig. 2 に示すように 4 段階より成っており、step-1 では浸漬直後の電位より貴方向に 1 mV/60 s (10 mV/10 min) の速度で電位を連続的に上げて行く。次に電位の上限を試験片の孔食電位およびナット/ボルトのすきま腐

Fig. 2 Polarization procedure to control electrode potential (a) and corresponding variation of current (b). Step-1 is the initiation stage, step-2 is the growth stage, and also step-3 and step-4 are the repassivation stage of crevice corrosion.

Fig. 3 Schematic diagram of the apparatus used in the crevice corrosion experiments.

食再不働態化電位より卑な領域に定め、試験片に流れる電流をある値 I_H 近傍に一定期間保持する(Step-2)。Step-3ではStep-1と同じ速さで電位を下げて行き、そしてある電流値 I_L 以下になったら、3600 s(1 h 毎)に 10 mV ずつ電位を下げて行く(Step-4)。そこで電流値にアノード方向の増加が見られなくなった時の(具体的には試験片のアノード電流が $-(5 \sim 10) \mu\text{A}$ で電位を 3600 s(1 h) 保持してもアノード方向への増加が認められなくなった時の)電位を試験片の $E_R \text{ crev.}$ とした。

なお実験後、試験片を分解し、すきま面に十分なすきま腐食が発生している事を光学顕微鏡を用いて毎回確認を行った。以上の測定法は辻川ら⁽¹¹⁾⁽¹²⁾が開発したすきま腐食食再不働態化電位自動測定装置を用いて行ったが、その略図をFig. 3に示す。

照合電極には特にことわらない限り、すべて飽和カロメル電極を使用した。

III. 実 験 結 果

1. 市販合金のすきま腐食食再不働態化電位($E_R \text{ crev.}$)

最初に5082合金を用いて測定条件の設定を行った。その結果、測定があまり長時間におよばず、かつすきま腐食が十分成長して再現性良く測定ができる条件としてTable 4を標準条件として選定し、以後の実験はこの条件にておこなった。

Fig. 4に5082合金の実測データを示すが、 $E_R \text{ crev.}$ は(298 K, 3.0%NaCl) -1000 mV(SCE) となった。本測定結果を確認するために $E_R \text{ crev.}$ 前後の電位ですきま腐食の有無を定電位法で確認した。5082合金の定電位法によるすきま腐食電位測定結果をFig. 5に示すが、3%NaCl 中でのすきま腐食の発生(×)と不発生(○)との境界線はステンレス鋼と同様な傾向を示した。すなわちすきま腐食開始までの時間は試験電位が卑になるほど長くなり、 $6 \times 10^4 \text{ s}$ (10^3 min) 以内のすきま腐食開始の下限電位は -1010 mV(SCE) となり $E_R \text{ crev.}$ 測定結果と良い一致が認められた。

Table 4 Standard control program for $E_R \text{ crev.}$ testing procedure.

S_1 (s)	I_H (μA)	I_L (μA)	T_1 (s)	S_3 (s)
600	200	50	1.8×10^4	3600

Fig. 4 Variation of potential and current in $E_R \text{ crev.}$ testing procedure. $E_R \text{ crev.}$ of 5082 alloy is determined -1000 mV(SCE) in 3% NaCl solution at 298 K.

有無を定電位法で確認した。5082合金の定電位法によるすきま腐食電位測定結果をFig. 5に示すが、3%NaCl 中でのすきま腐食の発生(×)と不発生(○)との境界線はステンレス鋼と同様な傾向を示した。すなわちすきま腐食開始までの時間は試験電位が卑になるほど長くなり、 $6 \times 10^4 \text{ s}$ (10^3 min) 以内のすきま腐食開始の下限電位は -1010 mV(SCE) となり $E_R \text{ crev.}$ 測定結果と良い一致が認められた。

Table 5に1100, 3004, 5052, 5182および5082合金の $E_R \text{ crev.}$ 測定結果を示す。なお同表には比較のために Cu^{++} イオン法⁽¹³⁾で測定した孔食電位($V'c \text{ pit.}$)の結果も示す。市販 Al 合金の $E_R \text{ crev.}$ と $V'c \text{ pit.}$ の比較については他に詳しく述べたが⁽¹⁴⁾、その要点をTable 5とFig. 6に示す。Fig. 6では3種類の市販合金(1100, 3004, 5082)の $E_R \text{ crev.}$ と $V'c \text{ pit.}$ のNaCl濃度依存性を同一の図にプロットしたものであるが、 $E_R \text{ crev.}$, $V'c \text{ pit.}$ 共にNaCl濃度の増大に伴って卑な電位となり、NaCl濃度の高い程すきま腐食、孔食共に起こり易くなる傾向を示している。 E_R

Fig. 5 Occurrence (×) or non-occurrence (○) of crevice corrosion in specimens kept under conditions of various potentials and times.

Table 5 $E_R \text{ crev.}$ and $V'c \text{ pit.}$ (in mV vs. SCE) of Al alloys in sodium chloride solutions at 298 K.

Alloy		NaCl concentration (%)		
		0.3	1.0	3.0
1100	E_R	-810	-840	-880
	$V'c$	—	—	—
3004	E_R	-790	-860	-900
	$V'c$	-610	-655	-690
5052	E_R	-940	-970	-1000
	$V'c$	-626	-670	-710
5182	E_R	-930	-940	-960
	$V'c$	-650	-692	-730
5082	E_R	-920	-960	-1000
	$V'c$	-677	-720	-755

Fig. 6 Comparison between E_R crev. and V_c pit. of commercial Al alloys in open air sodium chloride solutions.

Fig. 7 Effect of the Mg content upon E_R crev. and V_c pit. of commercial Al alloys.

crev. と V_c pit. の電位を比較すると, E_R crev. は V_c pit. より 200 mV 程度卑となっており, すきま腐食が孔食よりさらに起こり易い事を示している. Fig. 7 は 5 種類の市販合金 (1100, 3004, 5052, 5182, および 5082) の E_R crev. を 1% と 3% の NaCl 中で測定したものであるが, Mg 量が多くなると E_R crev. は卑となりすきま腐食が発生しやすくなることを示している. また比較のため V_c pit. を破線で示したが, 上記の傾向は V_c pit. でも同様であるが, E_R crev. のほうが V_c pit. より 200 mV 程卑となっている.

2. 高純 Al(99.99%) ベース 2 元合金のすきま腐食再不働化電位 (E_R crev.)

市販合金の場合には不純物元素として鉄, 銅などが含まれてくるため解析が複雑となるので, 99.99% Al に Mg, Mn を添加した Al-Mg, Al-Mn について E_R crev. の測定を行った. 測定結果を Table 6 ならびに Fig. 8, Fig. 9 に示す. Fig. 8 は Al-Mg 合金の Mg 含有量と E_R crev. の関

Table 6 E_R crev. (in mV vs. SCE) for Al-Mg alloy and Al-Mn alloy in sodium chloride solutions at 298 K.

Alloy No.	NaCl concentration	
	1%	3%
Al-Mg-1	-1200	-1210
Al-Mg-2	-1205	-1245
Al-Mg-3	-1250	-1250
Al-Mg-4	-1260	-1290
Al-Mn-1	-1170	-1220
Al-Mn-2	-1160	-1180
Al-Mn-3	-1080	-1115
Al-Mn-4	-1070	-1100

Fig. 8 Effect of the Mg content upon E_R crev. of high purity binary Al alloys in 1% and 3% NaCl solutions respectively (solid lines). Dashed lines delineate commercial alloys and Tanabe's results.

Fig. 9 Effect of the Mn content upon E_R crev. of high purity binary Al alloys in 1% and 3% NaCl solutions respectively (solid lines). Dashed lines delineate commercial alloys and Tanabe's results.

係を示す. 点線で市販合金の結果も併せて示すが, いずれも Mg 量が多くなるほど卑となる傾向は同じであるが, 全体的に Al-Mg 合金の方が 300 mV 程卑な電位を示した.

一方 Al-Mn 合金の結果を Fig. 9 に示すが、市販合金より 300 mV 程卑となる傾向は共通しているものの、添加元素である Mn の増加に伴って E_R crev. は貴となる傾向を示した。Fig. 8 および Fig. 9 には 5%NaCl 中で測定した田辺と長沼⁽³⁾の結果も示すが、傾向は一致するものの著者らの値の方が 100~200 mV 程度卑な値となった。

IV. 考 察

ステンレス鋼のすきま腐食電位については辻川ら⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾が開発した E_R crev. 測定法が用いられているが、この方法が Al 合金にも使用可能であることが明らかになった。測定された E_R crev. は $V'c$ pit. よりかなり (200 mV 程度) 卑となり、Al 合金においても構造的にすき間を作ることは腐食に対して良くないことが理論的に確認された。なお E_R crev. の Cl^- 濃度依存性は下式となり、

$$E_R \text{ crev. (V vs. SCE)} = -a \log (Cl^-) - b \quad (1)$$

Fig. 6 から分かる様に、 $V'c$ pit. より傾きはやや大きく、低 Cl^- 濃度側で $V'c$ pet. と E_R crev. の差が小さくなる傾向を示している。式(1)の定数 a および b を Table 7 に示す。

次に合金元素の影響であるが、 $V'c$ pit. と同様に E_R crev. も Mg 量に対し直線的に変化し、いずれも Mg の影響を大きく受ける事が分かった。一般的に Mg は Mg_2Al_3 などの溶出しやすい金属間化合物を析出しやすく、このため $V'c$ pit., E_R crev. 共に Mg 量の多くなるほど卑となる傾向を有するものと思われる。ちなみに金属間化合物 Mg_2Al_3 の孔食電位は Mg を 4.7% 含む 5082 合金のそれより約 150 mV も卑な値を示す⁽¹⁵⁾。ただし Mg 量が 2% 以下では金属間化合物の析出は考えにくいので、この領域は固溶量の違いに起因するものと思われる。

Fig. 8 および Fig. 9 において高純 2 元合金の E_R crev. が Mg の添加により卑な電位へ、また Mn によって貴な電位へ移行する現象は、孔食電位の場合と同じ理由によるものと考えられる。Mg と Mn の孔食電位に与える影響について、杉本⁽¹⁶⁾は次の様に説明している。すなわち Al 2 元合金の孔食電位が添加元素の影響を受けるのは、 Cl^- イオンとの親和力が合金元素の種類によって異なることに有り、 Cl^- イオンと反応しやすい元素ほど Al 合金の孔食電位を卑にする。このため Mg は孔食電位を最も卑にし、Mn は僅かに貴にする。Hollingsworth と Hunsicker⁽¹⁷⁾は 53 kg/m³ NaCl + 3 kg/m³ H₂O₂ 溶液中で高純 2 元 Al 合金

の腐食電位を測定し、Mn は電位を貴に、Mg は卑にする と報告している。

Fig. 5 において 1.2×10^4 s (200 min) 以上では、すきま腐食開始の下限電位は一定となり、 E_R crev. と一致したが、5%NaCl 中で行った田辺と長沼⁽³⁾の結果では 1.08×10^5 s (30 h) 以上にならないと一定とならず、本方法の方が短時間で一定となる。この違いは電極の構造とすきま面積の違いによるものと思われる。すなわち著者らの実験ではすきま面が内径 10 mm 外形 20 mm の細長い円環状であるのに対して、田辺らの場合は 20 mm × 20 mm の正方形でかつ、面積も大きいので十分なすきま腐食を成長させるには著者らの場合よりはるかに長い時間を要するものと思われる。この電極の構造の違いは Fig. 8 および Fig. 9 の両者の測定値に違いがあることにも関係しているものと思われる。

次に市販合金と高純 Al 2 元合金の間で E_R crev. の値が約 300 mV も異なる理由について考察する。いずれの電位も高純 Al ベース合金の方が約 300 mV 卑となっているが、この差は市販合金中に含まれる不純物元素、特に鉄の影響と思われる。市販合金ではすきまの内部の pH 低下による表面の Al 合金の溶出に伴い不純物として含まれている鉄または Al-Fe 金属間化合物(主に $FeAl_3$)が表面に濃縮する。これらの鉄はすきま内部で有効なカソードとして働き、鉄上で水素発生反応が起こり、すきま内部の Al 合金の溶出は加速される。一方高純 Al ベース合金の方は表面での鉄濃縮は起こらず、すきま内部でのカソード反応は Al 上での水素発生反応となる。Al の水素過電圧は Fe のそれより 250 mV 程度卑であり⁽¹⁸⁾、これが高純 Al ベース合金のすきま腐食再不動態化電位を卑にしている原因と考えられる。このように Al 合金の場合、不純物として含まれる鉄がその腐食電位に大きな影響を与えることは世利と田頭⁽¹⁹⁾も指摘している。彼らの研究によれば 0.1 kmol/m³ NaCl 溶液中に Al-Fe 合金を浸漬した場合、浸漬後 3.6×10^5 s (100 h) 程度(浸漬前期)では Al 合金中に含まれる金属間化合物がカソードとして働き腐食電位は孔食電位とはほぼ等しくなるが、 7.2×10^5 s (200 h) 以上(浸漬後期)になると孔食溶液中の塩素イオンが増加して腐食電位は卑方向へ移行すると同時に金属間化合物も鉄(II)イオン、再析出鉄、水酸化(II)鉄などに変化する。

なお本測定方法で注意しなければならないのは、測定電位が本当に E_R crev. であるか否かを試験後確認する事である。誤って孔食が発生した場合には著しく貴な電位が測定される危険がある。すきま面の腐食発生の確認は光学顕微鏡の観察で簡単にできる。

V. 結 論

市販 Al 合金のすきま腐食再不動態化電位(E_R crev.)測定法について検討し以下の成果を得た。

Table 7 Parameters a and b in eq. (1).

Alloy	a	b
1100	0.085	0.850
3004	0.105	0.850
5082	0.080	0.962
ave.	0.090	—

(1) 辻川らがステンレス鋼用に開発した、すきま腐食再不働態化電位自動測定装置を用いて、市販 Al 合金の $E_{R\text{ crev}}$ を測定した。ナット/ナット界面にすきま腐食を十分成長させたのち電位をゆっくり卑に移行させ、アノード電流が増加しなくなった電位、 $E_{R\text{ crev}}$ は定電位法によるすきま腐食電位と良く一致した。

(2) 市販 Al 合金の $E_{R\text{ crev}}$ は孔食電位より約 200 mV も卑な電位となり、Al 合金の場合でも清浄面よりすきま構造部のほうがはるかに腐食が発生しやすいことを示唆している。

(3) 高純 Al に Mg および Mn を添加した Al-Mg, Al-Mn 合金の $E_{R\text{ crev}}$ は同量の Mg および Mn を含有する市販合金より約 300 mV も卑な電位を示した。

(4) 上記電位差は市販合金中に含まれる不純物元素である鉄および Al-Fe 金属間化合物(主に FeAl_3)上で起こる水素イオンの還元反応(カソード反応)が Al 上と比較して 250~300 mV 貴である事に起因するものと考えられる。

最後に、すきま腐食再不働態化電位の測定法を御指導いただいた、東京大学工学部 辻川茂男教授、および篠原 正講師に深く感謝いたします。

文 献

- (1) K. Hevert and R. Alkire: J. Electrochem. Soc., **130**, (1983), 1001.
- (2) 北村公一, 佐藤栄一: 軽金属, **29**(1979), 563.
- (3) 田辺信夫, 長沼義裕: フジクラ技報, **71**(1986), 63.
- (4) 板垣武志, 高橋憲昭, 当摩 健, 竹内 庸: 軽金属学会第72回大会講演概要集, (1987), 191.
- (5) M. Pourbaix: Corrosion, **26**(1970), 431.
- (6) T. Suzuki and Y. Kitamura: Corrosion, **28**(1972), 1.
- (7) K. D. Efrid and E. D. Verink, Jr.: Corrosion, **33**(1977), 328.
- (8) J. M. Drugli and E. Bardal: Corrosion, **34**(1978), 419.
- (9) Z. S. Simalowska and J. Mankowski: Corrosion Sci., **18**(1978), 953.
- (10) 辻川茂男, 久松敬弘: 防食技術, **29**(1980), 37.
- (11) 篠原 正, 辻川茂男, 久松敬弘, 高野太刀雄, 岡村弘之: 防食技術, **31**(1982), 650.
- (12) Y. Uesugi, M. Kimura, T. Kurisu, Y. Nakai and S. Tsujikawa: Corrosion/85, Boston, (1985), Paper No. 230.
- (13) 古谷修一, 曾我 昇: 防食技術, **39**(1990), 65.
- (14) 古谷修一, 曾我 昇: Corrosion, 投稿中.
- (15) S. Furuya, M. Miyamoto, T. Masato and T. Yoshida: Proc. 10th Inter. Conf. on Metallic Corrosion, Madras, India, (1987), 3167.
- (16) 杉本克久: 防食技術, **20**(1971), 443.
- (17) E. H. Hollingsworth and H. Y. Hunsicker: Metals Handbook 9th Edition, vol 2, American Society for Metals, p. 206.
- (18) H. H. Uhlig: Corrosion and Corrosion Control, 2nd edition, John Wiley & Sons Inc., (1971) 49: 松田誠吾, 松島 巖共訳: 腐食反応とその制御, 産業図書, (1968), 43.
- (19) 世利修美, 田頭孝介: 軽金属, **38**(1988), 29.