飽和水酸化カルシウム水溶液中における 各種アルミニウム合金の腐食挙動[†]

高 谷 泰 之* 山 川 宏 二** 吉 沢 四 郎***

Corrosion Behavior of Aluminum Alloys in Saturated Calcium Hydroxide Solution

by

Yasuyuki TAKATANI

(Mechanical and Metal Industry Research and Guidance Institute of Hyōgo Prefecture, Miki)

Koji YAMAKAWA

(College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Sakai)

and Shiro YOSHIZAWA

(Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto)

The corrosion of aluminum alloys in a saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution containing NaCl has been studied through the measurements of weight loss and anodic polarization curves. The weight loss of aluminum alloy showed the following sequence: $\text{Al-Mg-Si} \gg \text{Al-Zn} > \text{Al-Mg} \approx \text{Al} > \text{Al-Mn} > \text{Al-Cu}$. It is concluded that the corrosion of aluminum alloys is controlled by the accumulation of corrosion products and its rate is proportional to the passivation current.

(Received Jan. 21, 1983)

キー・ワード：アルミニウム合金, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaCl, アノード支配

1 緒 言

コンクリートやモルタルなど高アルカリ環境中のアルミニウムの腐食挙動を調べるため、モルタルを模擬した飽和水酸化カルシウム水溶液を選び、その腐食挙動を検討してきた。

本報告では、食塩を含む飽和水酸化カルシウム水溶液中での6種類のアルミニウム合金の腐食挙動を調べて、それらを比較、検討した。

2 実験方法

2・1 試料および腐食液

試料は Table I に示す6種類のアルミニウム合金であり、板材および丸棒(2017合金)から短冊状に切り出し(電極面積 20 cm^2)、#1000 エメリー紙により研摩後、エチルアルコールで洗浄、電解研摩、水洗の順に前処理をほどこして実験に供した。

腐食液は飽和水酸化カルシウム水溶液単独と0.5

mol/l 食塩を加えた水溶液の2種類であり、市販1級試薬の水酸化カルシウムおよび特級試薬の塩化ナトリウムをイオン交換水に溶解して調整した。腐食液には実験前1時間以上空気を通気し、実験中も通気を継続した。実験はすべて30℃恒温で行った。

2・2 浸漬試験および電気化学測定

浸漬試験および電気化学測定は前報と同じである。すなわち、浸漬試験は試料を3枚1組にして腐食液に浸漬し、試験終了後、腐食生成物をブラシにて洗い落とし、つづいて化学溶解した後ひょう量し、その重量差から腐食減量を求めた。腐食生成物のうち内層被膜量は化学溶解された量とした。

アノード分極挙動の測定は、空気飽和水溶液中で定常電位ステップ法により行った。さらに、浸漬によるアノード分極挙動の変化を確認後、各浸漬期間ごとの試料を-0.8V (vs. Ag/AgCl) 附近に電位設定し、そのときの定常電流値をアノード分極曲線の不動態保持電流として求めた。

3 実験結果

3・1 腐食減量の経時変化

[†] 原稿受理 昭和58年1月21日

* 正 会 員 兵庫県機械金属工業指導所 三木市平田字フケ

** 正 会 員 大阪府立大学工学部 堺市百舌鳥梅町

*** 正 会 員 京都大学工学部 京都市左京区吉田本町

Table I. Chemical composition of aluminum alloys.

Speimens	Composition (wt.%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
Aluminum (1050)	0.10	0.31	0.005	0.002	0.001	—	0.002	0.012	Balance
Al-Mg (5052)	0.11	0.23	0.06	0.03	2.51	0.21	Tr	0.02	Balance
Al-Mg-Si (6063)	0.46	0.18	0.03	0.01	0.57	0.02	0.01	0.02	Balance
Al-Mn (3003)	0.21	0.64	0.15	1.07	Tr	Tr	0.01	0.02	Balance
Al-Zn (7072)	0.08	0.26	0.02	0.01	Tr	Tr	1.07	0.01	Balance
Al-Cu (2017)	0.32	0.22	4.07	0.43	0.45	0.01	0.02	0.02	Balance

飽和水酸化カルシウム水溶液中におけるアルミニウム合金の腐食減量を Fig.1 および 2 に示す。水溶液単独 (Fig.1) の場合, 5052, 1050, 3003 および 2017 合金の腐食減量は緩やかに増加し, 10 日間ではほぼ一定値となって, 腐食は抑制される。7072 および 6063 合金では, 浸漬期間の対数に対して直線的に腐食減量は増加し, とくに 6063 合金は他の合金に比べて 1 か月で約 3 倍の腐食量となった。食塩を含む場合の腐食減量 (Fig.2) は, 含まない場合と同じ傾向である。すべての合金において腐食減量は, 含まない場合に比べて小

さくなり, 食塩は腐食を抑制させる効果が認められた。

各種アルミニウム合金の腐食量を比較すると, $2017 < 3003 < 1050 \div 5052 < 7072 \ll 6063$ の順であった。

3・2 腐食生成物の経時変化

アルミニウム表面に付着した腐食生成物のうち, 素地に密着した内層被膜量を化学溶解した量から求めた。その結果を Fig.3, 4 に示す。

内層被膜量は食塩の有無にかかわらず, 浸漬期間の対数に対して直線的に増大する。なかでも, 食塩を含まない場合の 1050, 食塩を含む場合の 1050, 3003 合金

Fig. 1. Change in weight loss of aluminum alloys in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution at 30°C.

Fig. 3. Change in weight gain of inner corrosion product of aluminum alloys in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution at 30°C.

Fig. 2. Change in weight loss of aluminum alloys in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution containing 0.5 mol/l NaCl at 30°C.

Fig. 4. Change in weight gain of inner corrosion product of aluminum alloys in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution containing 0.5 mol/l NaCl at 30°C.

の内層被膜量は, 10日間でそれぞれ一定値となった. 内層被膜量は, $1050 < 3003 < 5052 < 7072 < 2017 < 6063$ の順となり, 銅を含む2017合金を除くと, 腐食減量の大小と, 内層被膜量の大小の順は同じであった. すなわち, 腐食量が大きい合金ほど内層被膜量が多いことが示された.

3・3 腐食電位の経時変化

アルミニウム合金を腐食液に浸漬したときの腐食電位の経時変化を Fig. 5 および 6 に示す. 浸漬直後のアルミニウム合金の腐食電位は $-1.6 \sim -1.4$ Vの間にあり, その電位はすぐに貴方向へ移行して, 約10分後に一定となった. その後, 10日間ほど一定な電位を保持し, 食塩を含まない1050, 5052, 6063合金では, その後も腐食電位は大きな変動が認められなかった. 7072合金の場合, 腐食電位は10日後から急激に貴へと移行して, 40日後には -1.2 Vとなった. また, 3003, 2017合金では浸漬直後から腐食電位は貴方向へ移行し, 3003で -1.3 V, 2017で -1.5 Vの電位を保持しながら, 10日以降さらにゆっくり貴に移行して, 40分で2017合金は -0.9 Vの電位にまでなった.

一方, 食塩が含まれると (Fig. 6), 浸漬10日間を含まない場合と同じ傾向であるが, 10日以降食塩を含まない場合に大きな変動のなかった 1050, 5052 および 6063合金においても, 腐食電位は貴への急激な移行が

示された. 他の合金でも, 食塩を含む方が, 腐食電位はより貴な値となった.

これらの腐食電位と Fig. 1 および 2 の腐食減量を比べると腐食電位が貴なほど腐食量は小さかった.

3・4 アノード分極挙動の経時変化

飽和酸化カルシウム水溶液中にアルミニウム合金を一定期間浸漬した後, 定電位ステップ法によりアノード分極曲線を測定した. その1例として3003合金の結果を Fig. 7 および 8 に示す. 水酸化カルシウム単独水溶液に浸漬した直後のアノード分極曲線は, 腐食電位からアノード分極すると, -1.0 Vあたりの電流ピークに続いてほぼ 0.2 mA/cm^2 の一定電流を示した. 浸漬期間が長くなると, 2日後には -1.0 Vの電流ピークは消失し, 0.1 mA/cm^2 と低い一定電流のみ

Fig. 7. Change in anodic polarization curve of 3003 aluminum alloy with immersion time in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution at 30°C .

Fig. 8. Change in anodic polarization curve of 3003 aluminum alloy with immersion time in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution containing 0.5 mol/l NaCl at 30°C .

Fig. 5. Corrosion potential of aluminum alloys in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution at 30°C .

Fig. 6. Corrosion potential of aluminum alloys in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution containing 0.5 mol/l NaCl at 30°C .

となる. さらに, 浸漬することにより一定電流は低下し続けた. 食塩を含む場合 (Fig. 8), アノード分極曲線は -1.0 Vの電流ピークに続いて, -0.7 Vの電位 (孔食電位) に孔食発生による急激な電流の増加が示された. 1日間浸漬すると電流ピークは消失し, 一定電流 (0.03 mA/cm^2) のみとなった. 浸漬期間をさら

に長くすると、一定電流は低下し、その低下にともなう孔食電位は貴な方向へ移行した。すなわち、6日間浸漬で一定電流値は 0.003 mA/cm^2 であり、孔食電位は 0 V となった。以上のように、3003合金の結果はアノード分極曲線の一定電流が食塩を含む場合の方が含まない場合に比べて速やかに低下した。

このように、浸漬によるアノード分極挙動の変化は、6種類のアルミニウム合金すべてに見られ、腐食量の小さい合金ほどその一定電流の低下が速く、腐食量の大きい合金ほどこの低下が遅いことがわかった。

4 考 察

4・1 腐食速度

各浸漬時間における腐食電流（腐食速度）は、前報¹⁾で示したように腐食重量減から求めることができる。各アルミニウム合金ごとの腐食電流の経時変化を Fig. 9 および10に示す。すべてのアルミニウム合金の腐食電流は浸漬期間の対数に対して直線的に減少し、腐食の小さい合金ほど腐食電流の低下が著しい。すなわち、食塩の有無にかかわらず飽和水酸化カルシウム水溶液

Fig. 9. Change in corrosion current density calculated from weight loss of aluminum alloys with immersion time in saturated Ca(OH)_2 solution.

Fig. 10. Change in corrosion current density calculated from weight loss of aluminum alloys with immersion time in saturated Ca(OH)_2 solution containing 0.5 mol/l NaCl .

中での5052, 3003, 2017および1050の腐食電流はほぼ同程度に減少する。腐食量の直線的増加を示した7072および6063合金の腐食電流は直線的に減少するが、他の合金に比べて、30日後でも7072で約10倍、6063で約50倍の腐食電流を示し、腐食があまり抑制されない。しかし、7072合金は食塩を含むと10日頃から腐食電流が急速に低下して腐食が大きく抑制されることがわかった。

各合金の浸漬期間ごとの腐食電流はまたアノード分極曲線の一定電流値から求めることができる。すなわち、Fig. 7 および 8 に示される各浸漬期間ごとのアノード分極曲線の一定電流値と腐食重量減から求めた腐食電流の対応を調べた。その関係を Fig. 11 および12に示す。図中の点線は一定電流値と腐食電流が等しい1対1対応を示す。各合金ごとのプロットは食塩の有無にかかわらず点線にほぼ一致する。

Fig. 11. Relationship between constant current density on anodic polarization curve and corrosion current density calculated from weight loss in saturated Ca(OH)_2 solution.

Fig. 12. Relationship between constant current density on anodic polarization curve and corrosion current density calculated from weight loss in saturated Ca(OH)_2 solution containing 0.5 mol/l NaCl .

このことは、腐食電流と一定電流値が一致することを示唆し、腐食速度はアノード分極曲線の一定電流値に等しく、6種類のアルミニウム合金の腐食は完全な

アノード支配型である。

4・2 腐食挙動

飽和水酸化カルシウム水溶液中における Fig. 7 および 8 に示されるアノード分極挙動の変化は、その電流値の低下の速度に差はあるもののすべての合金において同じ傾向であった。このことは、6 種類のアルミニウム合金が同じ腐食挙動であり、合金表面に腐食生成物が堆積して被膜を形成し、その結果、素地の溶解が抑制され、腐食電流の低下をもたらす。

一方、腐食重量減の大きい合金ほど内層被膜が多く堆積することを認めた。その内層被膜が同性状の物質であるならば、被膜量に比例して腐食量は小さくなると推定される。けれども、今回の結果では、2017 合金をのぞいて内層被膜量と腐食量は逆の結果となった。さらに、内層被膜は X 線回折で同定した結果、すべての合金においてギブサイトとパイヤライトの混合体であることを認めた。

このことから、内層被膜が同じ物質であっても混合体の比率、密度、結晶体の粒径および堆積の不均一度など、種々異った性状が考えられる。さらに、今回求めた内層被膜は腐食を抑制する効果がなく、別のもの

であるとも考えられる。これらのことを現段階では明らかにすることはできなかった。

5 結 論

食塩を含む飽和水酸化カルシウム水溶液中において、6 種類のアルミニウム合金の腐食挙動を検討した結果、次の結論を得た。

腐食重量減は、 $2017 < 3003 < 1050 \approx 5052 < 7072 \ll 6063$ の順であり、腐食生成物の内層被膜量は腐食量が大きいほど多くなった。水溶液中の食塩は、アルミニウムの腐食を抑制する効果があった。

さらに、アルミニウムの腐食は表面に腐食生成物が堆積して抑制され、アノード分極曲線の一定電流値を測定することにより、腐食電流を求めることができる。すなわち、アルミニウム合金の腐食は完全なアノード支配型である。

最後に、試料を提供して頂いた昭和アルミニウム(株)に感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 高谷泰之, 山川宏二, 吉沢四郎, 材料, **31**, 1024(1982).