モルタル中におけるアルミニウム合金のカソード分極挙動[†]

高 谷 泰 之* 山 川 宏 二** 吉 沢 四 郎***

Cathodic Polarization Behavior of Aluminum Alloys in Mortar

by

Yasuyuki TAKATANI*, Koji YAMAKAWA** and Shiro YOSHIKAWA***

The corrosion behavior of aluminum alloys in mortar has been studied by electrochemical measurements. In mortar without NaCl, the corrosion rate calculated from the weight loss agreed fairly well with the limiting diffusion current of oxygen, and also with the passivation current. The corrosion mechanism changed from the hydrogen evolution type to the oxygen reduction type with immersion time, which brought the reduction in corrosion rate. On the other hand, the addition of 3%NaCl in mortar made the corrosion of hydrogen evolution type to continue.

キー・ワード：アルミニウム合金，モルタル，酸素拡散型腐食，水素発生型腐食

1 緒 言

1) 前報ではモルタル中でのアルミニウム合金（以下合金と略す）の腐食挙動を，腐食減量および定常アノード分極挙動から検討した。その結果，モルタル中での腐食反応は完全なアノード支配型であり，それは腐食生成物の堆積によることを示した。腐食が進行しているときには，アノード反応と同一電気量のカソード反応がほぼ同時に起っており，²⁾腐食生成物が堆積する合金のカソード分極挙動を調べることは腐食反応を考える上で重要である。

本報告では，カソード分極挙動と前報で報告したアノード分極挙動とを対比して，モルタル中での合金の腐食挙動およびその腐食に及ぼす食塩の影響について検討した。

2 実験方法

2・1 供試材およびモルタル粒の作成

試験片は，Table I に示す1100，7072および2017合金を使用し，前処理および試験片形状は前報¹⁾と同じである。

腐食環境としてのモルタルは市販のポルトランドセメント（住友セメント(株)製）と砂を1対3の割合で混合し，空气中で固化させた後2 mm 以下の粒子に粉碎した。3%食塩を含むモルタルは混合時に1 kg モルタルに対して30 g の食塩を加えて作成した。粉碎したモルタル粒は実験前1日以上イオン交換水に浸し，その中に合金を埋設して腐食試験を行った。試験温度は30℃である。

2・2 電位ステップ定常法による分極曲線の測定

水浸漬したモルタル中での合金の腐食電位および分極挙動の測定は，合金と同時にモルタル中に埋め込んだルギン毛管と対極 (Pt) を用いて行った。すなわち，腐食電位からポテンショスタットにより 50 mV ずつアノード側およびカソード側に電位を変化させ，各設定電位で電流値が定常となるまで保持する電位ステップ定常法により行った。なお，カソード分極曲線を測定した後にカーレントインターラプターにより，オーム損を測定してモルタルによる IR 降下の補正を行った。

Table I. Chemical composition of aluminum alloys.

Specimens	Composition (wt%)								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
Aluminum (1100)	0.11	0.54	0.12	0.01	Tr	Tr	0.01	0.03	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

[†] 本報を「アルカリ環境下におけるアルミニウムの腐食に関する研究 (第6報)」(Studies of Aluminum Corrosion in Alkaline Environments VI) とする。

原稿受理 昭和61年1月28日 Received Jan. 28, 1986

* 正 会 員 兵庫県立工業試験場 神戸市須磨区行平町, Industrial Research Institute of Hyogo Prefecture, Yukihira-cho, Suma-ku, Kobe

** 正 会 員 大阪府立大学工学部 堺市百舌鳥梅町, College of Engineering, University of Osaka Prefecture, Mozu-umemachi, Sakai

*** 正 会 員 京都大学 京都市左京区吉田本町, Kyoto University, Yoshida-hommachi, Sakyo-ku, Kyoto

3 実験結果

3・1 カソード分極挙動

モルタルに埋設した1100合金の電位ステップ定常法で得られたカソード分極挙動を Fig. 1 (a) に示す。埋設直後、合金を腐食電位からカソード側へ分極すると、カソード電流は直ちに増加する。そのとき電極付近に気泡が多量に発生することを認めた。埋設期間が3日

経過すると腐食電位から急激な電流の増加を示した後、電流は $-1.35\text{V vs. Ag/AgCl}$ で緩やかになり変曲点が現れ、再び急激に増加する曲線となった。埋設とともに腐食電位は貴な方向へと移行し、その変曲点で示された限界電流は上昇する。30日経過後限界電流は $-1.3 \sim -1.5\text{V}$ の間で $5.5 \times 10^{-2}\text{mA/cm}^2$ である。それ以降埋設にともなって腐食電位はさらに貴な方向へ

(a) 1100

(b) 7072

(c) 2017

Fig. 1. Change in cathodic polarization curve of aluminum alloys buried in mortar without NaCl at 30°C during immersion.

(a) 1100

(b) 7072

(c) 2017

Fig. 2. Change in cathodic polarization curve of aluminum alloys buried in mortar with 3% NaCl at 30°C during immersion.

移行し、限界電流は逆に低下した。しかも、カソード分極曲線の電流値は全体的に低下し、一方、 -1.55 V より卑な電位での電流が急激に直線的な増加を示す部分はほぼ埋設期間にかかわらず一致した。

Fig. 1 (b)と(c)に 7072 および 2017 合金のカソード分極曲線の変化を示す。7072合金の結果は1100合金と類似し、モルタル中での埋設にともなう腐食電位の貴への移行と限界電流の低下が認められた。しかしながら、2017合金(c)では腐食電位は埋設後すぐに貴な方向へ著しく移行し、4日以降ほとんど変動せず、カソード分極曲線は埋設直後では直線的な電流増加および埋設4日以降円弧状の電流増加が示され、変曲点やプラトーとなる限界電流は認められず、1100 と 7072 合金の挙動と異なった。

つぎに、食塩を含むモルタル中での結果を Fig. 2 に示す。腐食電位は1100合金(a)ではほとんど変動せず、7072合金(b)では逆に 0.1 V ほど卑に移行し、2017合金(c)では -1.2 V の電位でほとんど変動しなかった。すべてのカソード電流は、それぞれの腐食電位から直線的に増加し、1100 と 7072 合金の電流の立上がる電位はモルタル単独での埋設初期ならびに停滞に続く急激な電流が増加する電位 (-1.55 V) にほぼ一致した。

3・2 アノード分極挙動

モルタル中に合金を一定期間埋設した後、電位ステップ定常法によってアノード分極曲線を測定した。1100合金の結果を Fig. 3 (a)に示す。埋設直後のアノード分極曲線は腐食電位から電流が増加し、 -1.2 V 付近に電流ピークを生じた後 $3 \times 10^{-1}\text{ mA/cm}^2$ の一定電流値(不動態保持電流)を示した。埋設期間が長くなると、 -1.2 V の電流ピークは消失し一定電流のみとなる。さらに、一定電流値は埋設期間にともなって低下し続ける。食塩を含むモルタル中の1100合金の結果を Fig. 3 (b)に示す。アノード分極曲線は埋設直後、食塩を含まない分極曲線に加えて、 -0.7 V の電位(孔食電位)に食塩の影響による急激な電流増加が見られた。埋設期間の増加によって一定電流値は減少し、孔食発生のための急激な電流増加は示さなくなった。120日後の分極曲線は一定電流値は $2 \times 10^{-2}\text{ mA/cm}^2$ と減少するが、孔食発生が -0.5 V 付近に再び現れた。以上のように、孔食電位の移行にはばらつきが認められたが、一定電流値は埋設にともなって低下する。7072および2017合金の結果も1100と類似したアノード分極挙動を示した。

3・3 水酸化カルシウム水溶液を用いてのカソード分極挙動

モルタル中で堆積した合金の腐食生成物が、溶液中の溶存酸素の金属界面への拡散を抑制することを実証するために、次の測定を行った。

(a) Mortar without NaCl.

(b) Mortar with 3% NaCl.

Fig. 3. Change in anodic polarization curve of 1100 alloy buried in mortar at 30°C during immersion.

溶液中の溶存酸素を一定にするために、通気した飽和水酸化カルシウム水溶液を用いて、モルタル中で腐食させた合金をカソード分極した。すなわち、一定期間モルタル中に埋設した合金を取り出してモルタル成分を除去し、腐食生成物を完全に残した試験片を飽和水酸化カルシウム水溶液中に移し、そのときに示す浸漬電位から電位ステップ定常法によりカソード分極することによりカソード分極曲線を測定した。1100合金の結果を Fig. 4 に示す。(a)はモルタル単独中に埋設した結果である。埋設しなかった(0 day)試験片は浸漬電位 -1.5 V から直線的な電流増加が示された。モルタル中へ埋設した後とり出した試験片の飽和水酸化カルシウム水溶液中における浸漬電位は貴な方向へ移行し、カソード分極曲線はその電位 -1.35 V から電流の急激な増加と、それに続いて -1.4 V からの電流の停滞および -1.6 V より再び急激な電流増加を示した。さらに、モルタル中に長期間埋設した後とり出した試験片では、飽和水酸化カルシウム水溶液中での浸漬電位は変化しないが、 $-1.4\sim -1.6\text{ V}$ の停滞電流値は減少した。

食塩を含むモルタルで腐食させた後、飽和水酸化カ

(a) Corroded by mortar without NaCl

(b) Corroded by mortar with 3% NaCl.

Fig. 4. Polarization curve of 1100 alloy which corroded by mortar, in saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution at 30°C .

ルシウム水溶液中で測定した合金のカソード分極挙動の結果を Fig. 4 (b)に示す。この場合、電流の停滞や浸漬電位の変化は認められず、カソード電流は円弧状に増加し、埋設にともなうカソード分極挙動の変化は認められなかった。

4 考 察

4・1 腐食速度

前報で求めたモルタル中での合金の腐食減量から計算した腐食速度 (i_w) を Fig. 5 に○印で示す。腐食速度は埋設期間の対数に対して直線的に減少する。Fig. 1 に示したカソード限界電流はカソード分極曲線の停滞電流領域をささむ二つの直線と変曲点または停滞を示す曲線部分 ($-1.3 \sim -1.5\text{V}$) の接線の中点として求めた。得られたカソード限界電流値 (i_c , ▲印) および Fig. 3 の不働態保持電流値 (i_a , ●印) をそれぞれ Fig. 5 に示した。この両者は埋設初期に腐食速度 (i_w) から外れるが10日以降良好一致を示す。モルタル中のカソード限界電流は鈴木らが示したアルミニウムに対する溶存酸素の拡散限界電流密度の理論値

(a) 1100

(b) 7072

○; Corrosion current density calculated from weight loss.
●; Passivation current in anodic polarization curve.
▲; Limiting diffusion current in cathodic polarization curve.

Fig. 5. Change of currents during immersion.

($48\mu\text{A}/\text{cm}^2$) および酸素限界電流曲線とはほぼ一致した。それゆえに、カソード限界電流は酸素の拡散限界電流であると結論できた。また、埋設初期および限界電流の現れるカソード分極曲線における -1.55V より卑な電位に示される直線的な電流の増加は、Pourbaix の電位-pH 図の水素発生⁴⁾の電位に一致する。すなわち、モルタル中に合金を埋設した初期にはカソード分極曲線から水素発生反応が起っていると言える。

したがって、カソード反応が水素発生反応である場合には i_c および i_a と i_w は一致しないことになる。埋設10日以降、カソード限界電流および不働態保持電流で腐食速度が表示できる。そのときのモルタル中での合金の腐食反応は酸素拡散型であることを示唆する。

つぎに、7072 合金の結果を Fig. 5 (b)に示す。7072 合金の結果も1100合金と類似し、腐食速度、カソード限界電流値および不働態保持電流値は良好一致を示した。2017合金は、カソード限界電流値が観察されないが、前報で報告したように腐食速度と不働態保持電流値は良好一致した。

モルタル中に食塩を含む場合には、3種類の合金に

全くカソード限界電流は現れず、腐食速度と Fig. 3 (b) の不働態保持電流とは一致しない。すなわち、水素発生型の腐食反応を起している合金の腐食速度はアノードおよびカソード分極挙動から推測することはできない。

また、銅を含む 2017 合金の場合水素発生型の腐食となり、その理由は不明であるがカソードサイトとしての作用があると考えられる。

4・2 腐食挙動

モルタル中に埋設した合金は埋設初期に水素発生と溶解反応を起す。Fig. 2 に示すカソード分極曲線は直線的な電流の増加を示し、Fig. 3 のアノード分極曲線には電流ピークが観察される。埋設にともなう、合金の溶解反応の進行は腐食生成物の合金表面への堆積をもたらす。そのために、カソード分極挙動に酸素還元電流およびアノード分極挙動に不働態保持電流が出現する。腐食電位が貴な方向へ移行して腐食反応は水素発生型から酸素拡散型反応へと移行し、合金の腐食は抑制される。しかしながら、モルタル中に食塩を含むと、合金の腐食反応は水素発生型から酸素拡散型反応へと移行しない。そのために、腐食は抑制されない。食塩を含む場合、モルタル単独に比べて合金の腐食は激しく腐食生成物は極端に多く、層状被膜として堆積する。層状被膜は前報⁵⁾で $10\mu\text{m}$ のち密な内層と被膜全体を占める粗なりんぺん状の外層から成り立っている。内層は乾燥状態で分析したために固体物として観察したが、ゲル状であると推察した。この内層で水素発生をとまなう合金の溶解反応が起ると考えられる。食塩を含むモルタル中のカソード分極曲線 (Fig. 2) が変わらないことは、腐食生成物の内層被膜と金属界面付近の環境が埋設初期とほとんど変わらないことを示唆する。すなわち、ゲル状の内層は強アルカリを保持し、合金の腐食反応は水素発生型から酸素拡散型反応へ移行できず、埋設期間中強アルカリ環境下での水素発生と溶解反応が持続する。さらに、カソード電流の直線的な増加がモルタル単独の場合の分極挙動に観察された水

素発生電位領域に一致することからも、水素発生型の反応が持続していることが裏付けられる。以上のように、食塩を含むモルタル中で生成する腐食生成物の層状被膜は、合金の腐食の抑制にほとんど効果を持たない。すなわち、 OH^- イオンなどが外部から内層へ層状被膜を通して容易に拡散でき、合金の溶解反応が進行できるアルカリ成分を保持している。または、金属界面に濃縮した Na^+ イオンが強アルカリ環境となる OH^- イオンの安定な存在を助長していると結論できる。

一方、合金の腐食が抑制されるモルタル単独では、被膜がち密であるのに加えてカルシウム化合物が混在するために、腐食生成物の合金表面への堆積が水素発生型の腐食を起す環境すなわち OH^- イオンなどの腐食性因子の拡散を阻止していると言える。それゆえ、被膜中を拡散する酸素が合金の腐食反応を支配すると考えられる。

5 結 論

モルタル中での合金の腐食反応を電気化学的挙動から検討した。モルタル単独の場合、合金の分極挙動の酸素限界電流値、不働態保持電流値は腐食減量から計算した腐食速度と良い一致を示した。合金の腐食反応は、水素発生型から酸素拡散型反応へと移行し、腐食は抑制される。食塩を含む場合、腐食生成物の堆積による被膜の形成にもかかわらず、合金の腐食は腐食生成物被膜の金属界面近傍の強アルカリ環境により水素発生反応が保持するために抑制されない。

参 考 文 献

- 1) 高谷泰之, 山川宏二, 吉沢四郎, 材料, **35**, 25 (1986).
- 2) 鈴木和久, 加藤正義, 電気化学, **41**, 832 (1973).
- 3) 清水義彦, 山田一雄, 軽金属, **26**, 356 (1976).
- 4) E. Deltombe and M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions" (1966) Pergamon Press.
- 5) 高谷泰之, 山川宏二, 吉沢四郎, 材料, **35**, 1202 (1986).