

Al合金の自己耐食性簡便評価法

Simplified Method to Estimate Corrosion Resistance of Al Alloys

松田敏彦* 荻原吉章* 石川和徳*
Thoshihiko Matsuda Yoshiaki Ogiwara Kazunori Ishikawa

概要 高耐食性のアルミニウム合金材料を迅速かつ効率よく開発するためには、耐食性の評価を短期間で行う必要がある。腐食試験と電気化学的手法を腐食形態の観点から関連づけて、アルミニウム合金の自己耐食性の簡便な評価を試みた。

ある腐食環境下で均一腐食を仮定したときの腐食深さに対する実際の最大腐食深さの割合を腐食形態評価係数と定義し、これを用いて純Al、Al-Mn、Al-Zn系合金の腐食形態の違いを数値化し評価を行った。さらに、腐食形態評価係数と電気化学的手法と組み合わせ、Cuを含むAl-0.8Mn合金の最大腐食深さの推定を試み、実際のサイクル腐食試験(CCT)及びCASS腐食試験の最大腐食深さと比較を行った。

1. はじめに

耐食性の優れたアルミニウム合金材料を迅速かつ効率よく開発するためには、耐食性の評価を短期間で行う必要がある。金属材料の自己耐食性の評価方法としては塩水噴霧試験、噴霧-湿潤-乾燥のサイクル試験(CCT)、CASS試験等の腐食試験を行い、腐食データを確率・統計論的に取り扱い、材料の寿命の定量的予測を行う方法¹⁾や、分極抵抗法や交流インピーダンス法等の電気化学的手法により腐食速度を見積もる方法²⁾⁻⁵⁾がある。前者の腐食試験は試験期間が1ヶ月以上かかる場合が多く、評価に要する時間が長くなる。一方、後者の電気化学的手法は短時間で評価できるが、腐食が孔食形態を示す場合は解釈に困難さを伴う。

アルミニウム合金は合金の種類によって腐食の形態が異なるという知見をこれまでの経験より得ている。1050のような純Al系、3003のようなAl-Mn系は孔食型の腐食形態を示す。一方7072のようなAl-Zn系は間口の広い面食型の腐食形態を示す。このような腐食形態の観点から腐食試験と電気化学的手法を関連づけることによって、自己耐食性の評価を試みた。さらに、このような腐食形態の評価法を電気化学的手法と組み合わせ、Cuを含むAl-0.8Mn合金の最大腐食深さの推定を試み、実際のCCT、CASS腐食試験の最大腐食深さと比較を行った。

2. 評価

2.1 腐食形態評価係数

ある腐食環境下でアルミニウム合金が均一腐食すると仮定し、式(1)のアルミニウムの溶解反応が進行するとした場合、その均一腐食深さ(x_{calc})は式(2)で表される。



ここで、 A_w 、 d はそれぞれアルミニウムの原子量、及び密度、 Q はアルミニウムの溶解反応における通電量、 S はアルミニウム合金試験片面積、 z は溶解反応の電子数、 F はFaraday定数である。

アルミニウム合金表面から内部方向への腐食の進行度を x_{calc} に対する実際の最大腐食深さ(x)の割合とし、これを腐食形態評価係数(h)と定義する。

$$h = x / x_{\text{calc}} \quad (3)$$

このように定義を行うと、腐食形態評価係数の値が大きいほど腐食形態は孔食型になり、逆に値が小さくなるほど間口の広い面食型になっていることを表している。

2.2 腐食深さの推定

定電流条件下でのアノード電解の場合、2.1項で定義した腐食形態評価係数は式(4)で表される。

$$h = x / \{(A_w i t) / (d S z F)\} \quad (4)$$

ここで、 i は電解電流密度、 t はアノード電解時間を表す。 x はアノード電解後の実測の腐食深さを表す。式(4)は腐食形態評価係数がアルミニウムの溶解反応の電流密度に反比例することを示している。よって電解電流密度に対して腐食形態評価係数の逆数をプロットし、外挿することによって自己腐食電流密度における腐食形態評価係数を見積もることができる。

ここで腐食形態が腐食環境の溶液組成のみに依存する、すなわち溶液組成が同じであると仮定すると、アノード電解より求めた腐食形態評価係数は腐食試験に供した材料に対しても適用できる。式(2)(3)より腐食試験環境での最大腐食深さ(x_e)が推定できる。

$$x_e = h_c x_{\text{calc}} = h_c \{(A_w i_c t) / (d S z F)\} \quad (5)$$

ここで、 x_{calc} は腐食試験環境下でアルミニウム合金が均一腐食すると仮定した場合の均一腐食深さ、 i_c は腐食試験環境下にお

* メタル総合研究所 第1製品開発室

る腐食電流密度, h_c は i_c における形態評価係数, t は腐食試験期間を表す。

3. 実験

3.1 供試材

供試材のアルミニウム合金の化学組成を表1に示す。各合金は溶解鋳造後、ソーキング、面削を施し、熱間及び冷間圧延により所定の板厚とした。さらに、合金A, Bはろうづけを想定して、600℃、3分間の真空加熱処理を行い供試材とした。又、以下に示す電気化学測定において、供試材は所定の試験電極の形状にし、60℃の5%NaOH水溶液中で1分間エッチングした後、室温の30%HNO₃水溶液中で中和処理を行い、流水で水洗して直ちに測定に供した。

3.2 電気化学測定

3電極単室型セルを用い、電位規制下における分極曲線の測定を室温で電位掃引速度20mV/minにて行った。アノード分極曲線の測定には予め窒素ガスを吹き込み十分に脱気を行った5%NaCl水溶液を、カソード分極曲線の測定には予め空気を吹き込み十分に空気を飽和させた5%NaCl水溶液を試験液に用いた。試験電極は供試材を所定の大きさに切り出し、露出部分1×1cm²を残し、シール及びエポキシ樹脂で被覆し使用した。対極には白金電極を、参照電極には飽和KCl溶液中の銀・塩化銀電極(Ag/AgCl)を用いた。

また、自然開放下の室温の5%NaCl水溶液を用いて定電流、及び定電位条件下でアノード電解を行った。電解条件を表2に示す。電解後試験電極を室温で60%HNO₃水溶液に2時間浸漬、リ

ン酸クロム酸水溶液中で15分間煮沸し腐食生成物の除去を行い、腐食深さを光学顕微鏡を用いた焦点深度法により測定した。

3.3 腐食試験

供試材を所定の大きさに切り出し、露出部分2.5×7cm²を残し、シール及びエポキシ樹脂で被覆し試料とした。これを5%NaCl水溶液に100ppmCu²⁺を添加しCH₃COOHでpH=3に調整した腐食試験液を試験温度50℃で連続噴霧(CASS)、及び5%NaCl水溶液を試験温度50℃で噴霧(3時間) 湿潤(2時間, RH98%) 乾燥(1時間, RH20%)のサイクル(CCT試験)に360及び720時間供した。試験条件を表3に示す。試験後3.2項と同様にして腐食深さを測定した。

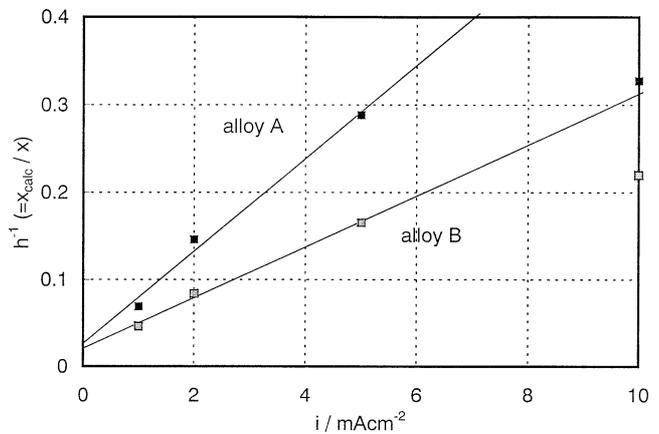


図1 腐食形態評価係数(h) – 電流密度(i)プロット
Plot of of h vs. i

表 1 供試材化学組成

Chemical composition of the specimens

Alloy	Composition (wt%)						
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Al
1050	0.20	0.25	-	-	-	-	remainder
3003	0.25	0.62	0.15	1.1	-	-	remainder
7072	-	0.25	-	-	-	1.0	remainder
Al-4Zn	-	0.25	-	-	-	4.0	remainder
A	0.1	0.15	0.15	0.8	0.2	-	remainder
B	0.1	0.15	0.7	0.8	0.2	-	remainder

表 2 アノード電解における通電量 (Ccm⁻²)

Passed charge (Ccm⁻²) in anodic electrolysis

Alloy	Galvanostatic(mAcm ⁻²)				Potentiostatic(mV)	
	1	2	5	10	E _p +50	E _p +100
1050	5 ^{a)}	-	-	-	7.6 ^{b)}	27 ^{b)}
3003	5 ^{a)}	-	-	-	18 ^{b)}	44 ^{b)}
7072	5 ^{a)}	-	-	-	14 ^{b)}	35 ^{b)}
Al-4Zn	5 ^{a)}	-	-	-	30 ^{b)}	57 ^{b)}
A	7.2 ^{c)}	14 ^{c)}	36 ^{c)}	72 ^{c)}	-	-
B	7.2 ^{c)}	14 ^{c)}	36 ^{c)}	72 ^{c)}	-	-

electrolytic time: a)5000s, b)3600s, and c)7200s

表 3 腐食試験

Corrosion tests

Test	Cycle description	Temperature	Solution
CCT	Salt Spray (3hr) -	50℃	5%NaCl(pH=7.6)
	Wet(2hr, RH98%) -		
	Dry(1hr, Rh20%)		
CASS	24 hr continuous exposition	50℃	5%NaCl + 100ppm Cu ²⁺ (pH=3.0)

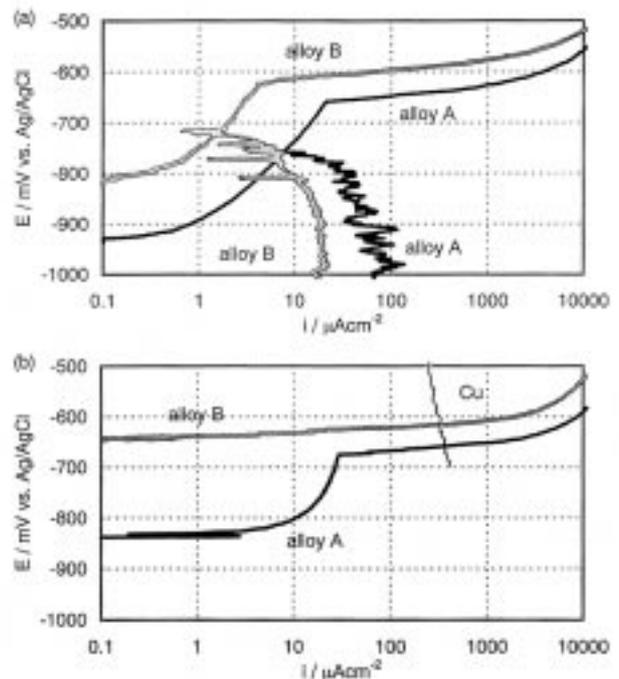


図 2 中性 (a), 酸性 (b) 5%NaCl 水溶液中での合金 A, 合金 B、及び Cu の分極曲線
Polarization curves for alloy A, alloyB, and Cu in neutral (a) and acidic 5%NaCl solution (b)

4. 結果及び考察

4.1 1050, 3003, 7072, Al-4Znの腐食形態の評価

アノード電解における各合金の腐食形態評価係数を表4に示す。定電位条件下では腐食形態評価係数はAl-4Zn, 7072, 3003, 1050の順序に大きくなっている。定電流条件では7072とAl-4Znの順列が逆転している。これは腐食深さの測定の誤差によるものと考えられる。間口の広い面食型では通電量が少ない場合において腐食深さが浅くなる。そのため光学顕微鏡を用いた焦点深度法では測定値の精度が悪くなる。

定電位条件下 ($E_p+100mV$) の腐食部の外観及び断面写真を写真1に示す。孔食型の腐食形態を示す1050, 3003の定電位条件下 ($E_p+100mV$) の腐食形態評価係数はそれぞれ19と6.8であり、孔食の程度の違いを数値により示すことができた。同様に間口の広い面食型の腐食形態を示す7072, Al-4Znにおいても腐食形態評価係数はそれぞれ4.2と2.8で、違いを数値化できた。Al-4Znの方が数値が小さくなっており、Zn含有量の増加によって面食状に腐食が進む事を示している。上記のように腐食形態評価係数を導入することにより曖昧さを含む腐食形態の表現を数値化することにより評価できた。

表4 腐食形態評価係数
Estimated factor of morphology of corroded alloy

	1050	3003	7072	Al-4Zn
$1mAcm^{-2}$	49	39	16	21
E_p+50mV	50	11	7.6	4.5
$E_p+100mV$	19	6.8	4.2	2.8

4.2 最大腐食深さの推定

合金A, Bを定電流条件下でアノード電解を行い、電解電流密度における腐食形態評価係数を計算を行った。電解電流密度に対して計算した係数の逆数をプロットしたを図1に示す。図中の点は計算値を示し、直線は電解電流1, 2, 5mAcm²の計算値に対する直線近似を示す。

図2(a)は中性5%NaCl水溶液中での合金A, Bの分極曲線を表している。アノード分極はアルミニウムの腐食反応, カソード分極は合金表面での酸素還元反応を表す。アノード, カソード反応の面積比率が1:1で腐食が進行すると仮定すると、腐食電流密度(i_c)はアノードとカソード分極曲線の交点の電流密度で表される。図1の直線近似を用いて i_c に対する h_c を求める。このようにして求めた i_c と h_c を用いて式(5)よりCCT試験を想定して中性5%NaCl水溶液環境における所定時間での最大腐食深さを求めた。同様にCASS試験を想定して図1と図2(b)より

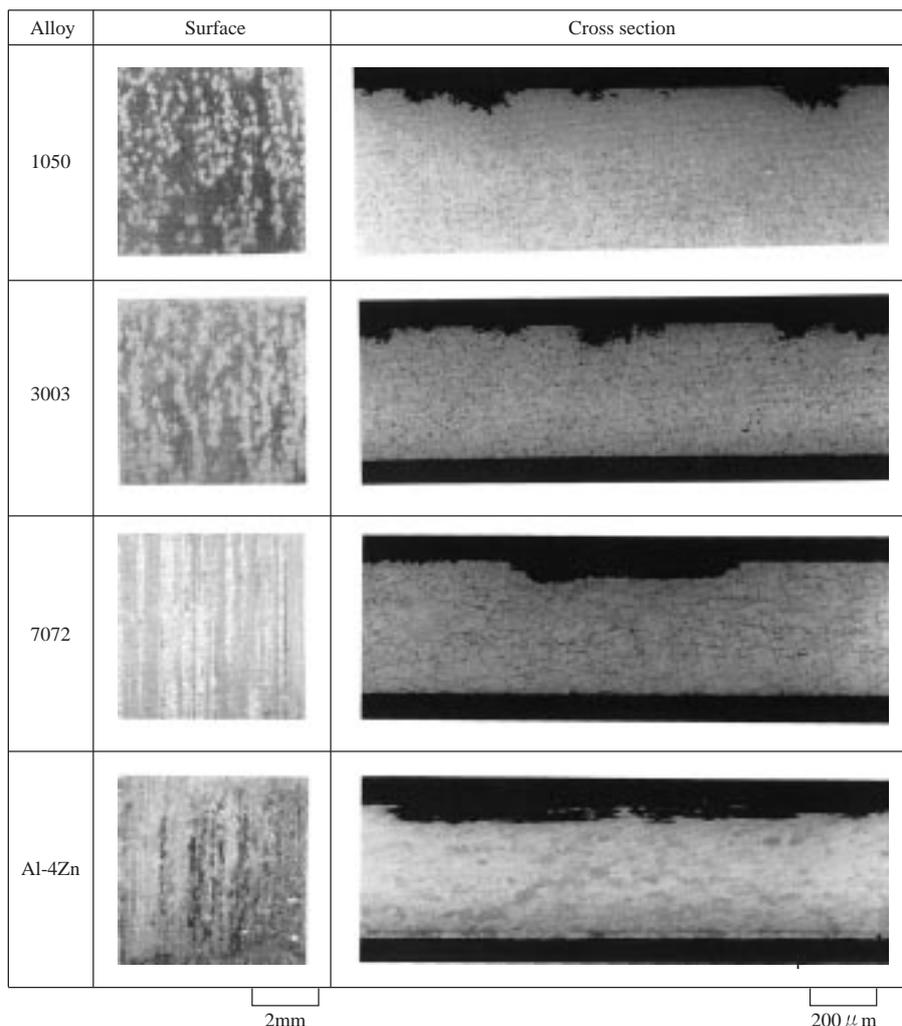


写真1 定電位条件下 ($E_p+100mV$) におけるアノード電解後の供試材の腐食部の表面及び断面写真
Photos of surface and cross section of specimens after anodic electrolysis under a potentiostatic condition of $E_p+100mV$

表 5 腐食試験における合金 A, B の最大腐食深さの実測値 (x) と推定値 (x_e)
Measured (x) and estimated (x_e) values of maximum corrosion depth of alloy A and B in corrosion test

Alloy		CCT		CASS	
		360hr	720hr	360hr	720hr
A	$x / \mu\text{m}$	179	393	415	penetrate
	$x_e / \mu\text{m}$	162	364	5176	10352
B	$x / \mu\text{m}$	272	293	378	penetrate
	$x_e / \mu\text{m}$	28	56	3373	6746

り酢酸調整の酸性 5% NaCl 水溶液中での合金 A, B の最大腐食深さを求めた。図 2 (b) のアノード分極は合金 A, B の腐食反応を, カソード分極は Cu 表面での酸素還元反応を示す。Cu 表面でのカソード分極は CASS 試験においてアルミニウム合金表面に析出した Cu を想定している。以上のようにして求めた CCT 及び CASS 試験における最大腐食深さの推定値と実測値の結果を表 5 に示す。

CCT 試験においては合金 A の推定値が実測値と良く一致した。一方, 合金 B では推定値は実測値よりも浅く見積もられている。この結果は合金 A は CCT 試験, アノード電解ともに孔食型の腐食形態を示したのに対し, 合金 B は CCT 試験では孔食型, アノード電解では粒界腐食型になったことに起因すると考えられる。本評価法では腐食試験とアノード電解で腐食形態は同様であるという前提のもとで評価を行っているために, 腐食試験とアノード電解で腐食形態が異なる合金 B の場合は本評価法の適応は難しい。また, CASS 試験においては合金 A, B ともに最大腐食深さの推定値は実測値よりもオーダーが一桁大きくなっている。ここで, 逆に 360h 後の合金 A の実測の最大腐食深さより, 図 1 の線形近似式と式 (5) を用いて腐食電流密度を見積もると約 20mAcm^{-2} となる。このときアノード反応とカソード反応の面積比率はおおよそ 20 となる。

5. まとめ

アルミニウム合金表面から内部方向への腐食の進行度を, 均一腐食を仮定したときの腐食深さに対する実際の最大腐食深さの割合とし, これを腐食形態評価係数と定義して腐食形態の評価を行った。

- (1) アノード電解において 1050, 3003, 7072, Al-4Zn の腐食形態の違いを腐食形態評価係数により数値化できた。
- (2) 腐食形態評価係数を用いて, CCT 試験における最大腐食深さの推定を行った。その結果合金 A の最大腐食深さの推定値が実測値とよく一致した。一方腐食試験とアノード電解で腐食形態の異なった合金 B の場合は本評価法は適応できなかった。
- (3) CASS 試験においては CCT 試験と同様の条件では最大腐食深さは実測値よりも 1 桁オーダーが大きかった。逆にこれよりアノード反応とカソード反応の面積比率はおおよそ 20 と見積もれる。

参考文献

- 1) 腐食防食協会編: 装置材料の寿命予測入門, 丸善 (1984)
- 2) G. Rocchini: Corros.Sci., 139 (1997), 1381.
- 3) K. Kanno, M. Suzuki, and Y. Sato: Boshoku Gijutu, 26 (1977), 697.
- 4) T. Tsuru, S. Haruyama: Boshoku Gijutu, 27 (1978), 573.
- 5) F. Mansfeld, S. Lin, S. Kim, and H. Shih: J. Electrochem. Soc., 137 (1990), 78