

アルミニウムコンデンサの孔食成長挙動の解析と耐食性評価技術の確立

Analysis of Pitting Corrosion Growth Behavior of Aluminum Condensers and Establishment of Corrosion-Resistant Evaluation Method

植木 光彦* 熊田 正隆*
Mitsuhiko UEKI Masataka KUMATA

要 旨

本研究は、自動車用エアコンシステムのアルミニウム製室外熱交換器の耐食性評価技術構築を目的として行なった。市場回収品の腐食実態調査で得られた腐食深さのデータを統計分布解析した結果、アルミニウムコンデンサの腐食過程には「核発生」と「成長」の二つのメカニズムがあり、その促進要因も異なっていることが判った。腐食の核発生は、乾燥、湿潤を繰り返す事により発生する濃淡電池作用を引き出す事で促進が可能となる。腐食成長は孔食内部を酸性環境に保持させる事により促進が可能となる。それぞれ異なる促進要因を単一条件の試験では高い促進度が得られないため途中で切り替える方法を設定した。この方法により、アルミニウムコンデンサの市場の腐食形態を再現しつつ、促進度の高い試験条件を確立した。

ABSTRACT

The purpose of this investigation is to establish an evaluation method of corrosion resistance on the aluminum condenser of an automobile air conditioning system under actual conditions. Based on the statistical analysis with the corrosion data on several condensers, we found the mechanism of pitting corrosion of aluminum material consisting of two processes. The first process is a generation of pitting nuclei, and the second is pitting growth. The acceleration factors of corrosion of the two processes are different in nature. Generation of pitting nuclei in the first process can be accelerated with ion concentration cells by repeated wet / dry cycles. Pitting growth in the second process can be done by keeping the pitting in an acid condition. Because it was impossible to get a good result in acceleration with only one condition for two different factors, we decided to switch over the test condition, from one to another, in the middle of the test. Thus, a corrosion test method with higher acceleration could be obtained, resulting in revealing a similar corrosion morphology to that found in the market.

1. はじめに

自動車の腐食に対する品質基準(カナダコード)が設定された後、自動車各社は、車体防錆品質の高性能化を進めてきた。その結果、とくに鉄系材料については、腐食の評価手法、防錆手法ともども完成された技術となってきた。

しかし、アルミニウム材料に関しては、自動車への本格的な適用の歴史が浅いために、耐食性について解明されていない部分が多い。とくに市場での腐食機構と寿命については、使用実績評価に時間がかかることもあって、推定の域を出ていない。そこで、エアコンシステムの室外熱交換器(コンデンサ)について、市場腐食に関する実証的な研究

を行った。Fig.1に代表的なアルミニウムコンデンサの写真を示す。

鉄系材料の腐食試験については、塩水噴霧試験が最もよく用いられている。これは、とくに北米において、路面の凍結防止のために岩塩(塩化ナトリウム)などを散布するという事情を考慮したものである。一方、アルミニウム材料の場合は、銅などの電位的に貴な金属を添加した薬液や、酸性薬液を用いる試験条件が多い。これらの試験条件が自動車の使われている環境中にあるとは考えにくい、この点については次のような割り切った議論がある。すなわち、「一般に腐食試験は材料の特性を明らかにするものであり、材料の実環境での使用可能性を評価するものではない」と言われている。しかし、実環境での使用可能性の判断こ

それが自動車会社の使命である。そこで、市場におけるアルミニウムコンデンサの腐食について詳細に調べた。その結果、市場でのアルミニウムコンデンサの腐食機構を把握できた。また、この知見に基づいて、相関性が高かつ短時間で市場腐食をシミュレートするテスト条件を確立したので、以下に報告する。



Fig.1 Aluminum condenser

2. 研究のねらい

本研究は、コンデンサの市場における腐食形態が再現できる促進試験条件を確立し、耐食性評価技術を構築することを目的とした。そして、この目的を達成するための技術課題として以下の4項目を設定した。

- ①市場における腐食の実態と腐食に与える環境因子の調査
- ②既存の試験方法と市場との相関性
- ③市場における腐食メカニズムの解析
- ④促進試験条件の確立

3. 試験方法

(1)供試品

コンデンサでは、アルミニウム製チューブの表面に、主に亜鉛からなる犠牲防食層を形成させて貫通孔の防止をはかっている。しかし、犠牲防食層が消失した後に生じるアルミニウム材料特有の腐食の挙動や、その評価技術については完成されたものにはなっていない。このため本研究では、表面に犠牲防食層を持たないコンデンサを用いて調べた。

(2)付着物質の成分分析方法

付着物質のうち、水溶性成分についてはイオン交換水で煮沸・抽出し、イオンクロマトグラフィーと原子吸光分析によって定性・定量分析した。水に不溶な成分についてはX線回折によって定性分析した。

(3)腐食量の評価方法

腐食量は、腐食総量(たとえば腐食による重量減少量)ではなく腐食深さで評価した。その理由は、コンデンサは一点の貫通孔が機能損失につながる部品だからである。腐食深さを測定するためコンデンサを解体してチューブ面を観

察し易い状態にした。ついで、りん酸クロム液で煮沸して腐食生成物を除去し、光学顕微鏡による焦点深度法でチューブに発生した腐食深さを求めた。

(4)腐食深さの統計解析方法

調査する範囲は、最大腐食深さ値が測定されたフィン間とした。チューブの1フィン間に発生しているすべての腐食孔の深さを測定し、深さと累積確率との関係で整理した。

4. 市場における腐食の実態と環境因子

北米において一定期間走行した車両のコンデンサを回収し、以下の解析を行った。

(1)外観

回収したコンデンサには、白色の粉末状物質が全面にわたって付着していた。また、フロント側については表面に小石が当たった形跡や、フィンの隙間に砂が入り込んでいる様子が確認された。これは、ロードスブラッシュが直接当たる事によるものである。

(2)表面付着物

つぎに、回収したコンデンサの表面に付着していた粉末状物質を分析した。Table 1に分析結果の代表例を示す。同表より、Cl, Na, Al, SiO₂が多く付着していることが分る。これらはロードスブラッシュとして付着する融雪塩(NaCl)、道路上の土、砂(SiO₂)、およびアルミニウムの腐食生成物(Al(OH)₃)によるものと考えられる。これらのうち、とくに塩(NaCl)の付着している点が、コンデンサの腐食機構を考えるうえで重要である。

Table 1 Substrates on condenser

Ingredient	Stuck		Analysis method
	(mg/car)	(%)	
F ⁻	96	0.4	Ion chromatograph
Cl ⁻	4710	17.7	
NO ₃ ⁻	0	0.0	
SO ₄ ²⁻	833	3.8	
Na	3777	17.4	Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer
K	309	1.4	
Mg	105	0.5	
Ca	337	1.6	
Al	2938	13.0	
Cu	4	0.0	
Fe	428	2.0	X-ray diffractometer
SiO ₂	4560	21.0	

(3)最大腐食深さ

腐食の進行度合いを調べるために、1台のコンデンサに発生している最大腐食深さを測定した。Fig.2に、市場での経過月数と最大腐食深さの関係を示す。同図からも分るように、市場では、約1年で最大200μmを超える深さの腐食が発生している。

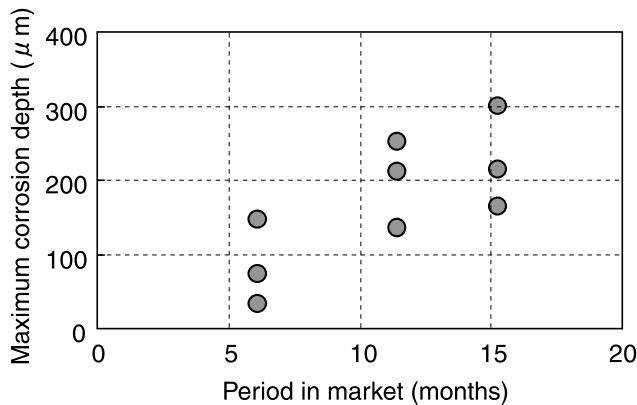


Fig.2 Period in market vs. corrosion depth

(4) 腐食形態

深さ最大値が検出された部位の断面観察結果を Fig.3 に示す。同図によると、周辺に未腐食部を残したまま深さ方向に腐食が進行しているのが分る。すなわち、市場で発生している腐食は、全面腐食ではなく局部腐食である。このようないわゆる孔食が回収品の腐食形態の特徴だった。



Fig.3 Cross sectional view of optical microscope

(5) コンデンサの使用環境

エアコンシステムとしてのコンデンサの役割は、コンプレッサーで圧縮し、高温高圧の冷媒から熱を奪う事である。よって、ロードスプラッシュによって被水しても表面は強制的に乾燥される。このような乾燥・湿潤の繰り返しはコンデンサ表面では常に起こっている。

以上のことより、コンデンサの市場における腐食の実態と環境因子は、次のようなものと推定される。

- ①融雪塩がコンデンサの表面に付着する。
- ②約1年で深さ200 μm を越える孔食が発生する場合がある。
- ③腐食形態は、全面腐食ではなく局部腐食(孔食)が主体である。
- ④コンデンサ表面は、被水と強制的な乾燥が繰り返される環境である。

5. 市場における孔食成長挙動

市場での孔食進行過程が、単一のメカニズム支配か否かを確認するために、腐食深さの統計分布を調べた。Fig.4 に調査結果の代表例を示す。いずれの回収品についてもこれと同様の傾向であった。同図によると、孔食深さの浅い側と深い側にそれぞれ相異なる回帰直線があり、二つの腐食機構があることが分る。各々の回帰直線の傾きは分散値を示していることから反応の速度に置き換えることができる。このことから、Aの分布に比べてBの分布の方が圧倒的に腐食の速度が速いことになる。

Fig.5 に市場回収コンデンサの腐食深さの統計分布とアスペクト比率の関係を示す。アスペクト比率とは、腐食孔の間口と深さの比率のことである。同図によると、孔食深さの浅い側の腐食は、アスペクト比率が1よりも小さいのに対して、深い側の腐食は、アスペクト比率が1よりも大きくなっている。これは、腐食が進行するとともに、深さ方向の腐食速度の方が広がり方向の速度よりも速くなっていくことを示している。

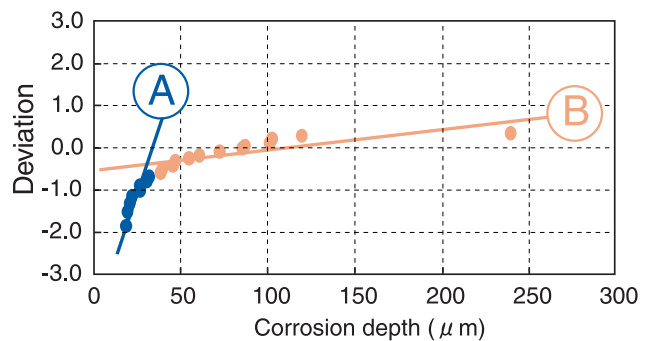


Fig.4 Distribution of pitting depth

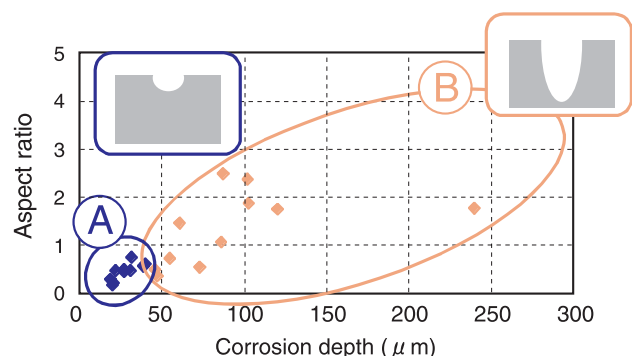


Fig.5 Aspect ratio of pitting depth

6. 既存の腐食促進試験方法の市場との相関性

Table 2 に一般に用いられている腐食試験方法を示す。これらの試験方法について、腐食促進因子の推定、コンデン

サの腐食試験結果、および前項で述べた市場における腐食との比較結果をTable 3に示す。

(1) 塩水噴霧試験

塩水噴霧試験は35℃の雰囲気において5%の中性塩水を連続噴霧する試験である。この場合、フィンに腐食が発生する点とチューブの腐食が孔食にならない点が市場における腐食状態とは異なる。また腐食の進行も遅い。

(2) CASS試験

CASS試験は50℃の雰囲気において塩化銅を添加した酸性塩水(pH3酢酸調整)を連続噴霧する試験である。この場合、全面腐食の形態となり市場における腐食を再現できていない。CASS試験は非常に強い促進手法であり、腐食の進行速度は速い。

(3) 複合腐食試験

複合腐食試験とは、5%の中性塩水を噴霧する環境と、乾燥、湿潤環境を組み合わせたサイクル試験である。この

試験方法は市場の腐食形態再現が可能であった。ただし、腐食の促進度が低く、長期間の市場寿命を評価するには長いテスト日数が必要となる。

(4) 試験方法の比較

まず、コンデンサの評価方法としての、各試験方法の妥当性について述べる。実験室で行う腐食試験は、短時間で評価するために何らかの促進条件にせざるをえないが、その際、腐食の形態が市場と一致している事が重要である。腐食形態が異なるのは、腐食機構が異なっていることを示しており、促進性のみを追求するのは危険である。

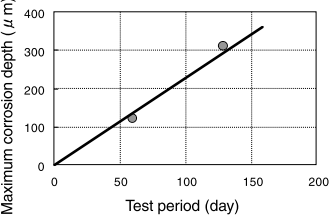
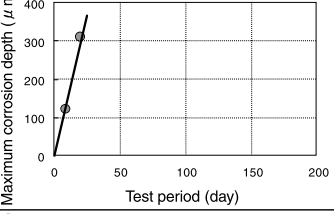
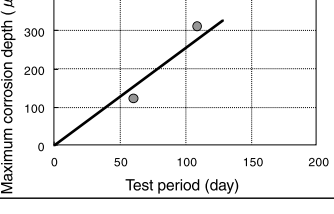
このような観点で見ると、すでに述べたようにCASS試験は腐食形態の相関性がない。また、Cu添加によるカソード反応が市場の環境にはないため、「実環境における使用可能性評価」という本研究の目的に反する。そして、CuとAlの異種金属接触腐食の評価になってしまい、材料固有の耐食性の優劣を評価できない可能性もある。以上のことよりCASS試験は不採用とした。塩水噴霧試験も、腐食形態の相関性がないので不採用とした。

これに対して、中性塩水を用いた複合腐食試験は相関性があるので、これを改良して促進性を上げることにした。つぎに、塩水噴霧試験と複合腐食試験の比較に基づいて、市場での腐食要因について述べる。塩水噴霧試験は腐食形態の市場相関性がなく、複合腐食試験は相関性がある。試験方法としての両者の違いは、基本的に乾燥プロセスの有無だけである。すなわち、塩水噴霧試験は連続噴霧する試

Table 2 Test item for corrosion

Spec No.	Test item
ASTM B-117-73	SST
ASTM B-287-74	ASS
ASTM G-43-75	SWAAT
ASTM B-368-68	CASS
JASO M610-92	Cycle corrosion test

Table 3 Corrosion accelerating factor of representative test method for condenser and the results of actual condenser corrosion test

No.	Test item	Corrosion Accelerating Factor	Reproducibility of corrosion appearance in market	Corrosion depth	Judgment
1	SST Continuous mist spray of neutral salt water	1) Destruction of oxide film by Cl ⁻ 2) Acceleration of anode reaction by Cl ⁻	Not acceptable • Fin corrosion and tube uniformity corrosion occur. • Market reproducibility NG		Not acceptable
2	CASS Continuous mist spray of acidic salt, & Copper chloride solution	1) Destruction of oxide film by Cl ⁻ and acid 2) Acceleration of anode reaction by Cl ⁻ 3) Acceleration of cathode reaction by Cu precipitation	Not acceptable • Fin corrosion and tube uniformity corrosion occur. • Market reproducibility NG		Not acceptable
3	Cycle Corrosion Test Cyclic change • Mist spray of neutral salt water • Dry • Wet	1) Destruction of oxide film by Cl ⁻ 2) Acceleration of anode reaction by Cl ⁻	Acceptable • Fin corrosion does not occur, and pitting corrosion of tube appears. • Market reproducibility OK		Acceptable

験であるため、全面が常に塩水で濡れている状態となる。これに対して、複合腐食試験では被水、乾燥が繰り返される。したがって、被水と乾燥の繰り返しが腐食機構の根本部分に関係しているのは間違いない。

7. 腐食機構

(1) 塩の影響

Fig.6に、アルミニウムの電位-pH図(プルベダイアグラム¹⁾)を示す。同図から分るように、中性領域ではアルミニウムの表面に自然酸化皮膜($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)が形成されている。この皮膜は非常に安定、緻密で絶縁性があり、機械的な損傷を受けてもすぐに再生する特性を持っている。このことから、アルミニウム材料の中性における耐食性は比較的良好だと言われている²⁾。

しかし、コンデンサの場合は、4章で指摘したように使用環境中に塩が存在するため、事情は一変する。一般に、環境中に塩が混入すると局部腐食が発生し、アルミニウムの耐食性に決定的なダメージを与えられている²⁾。これは、塩素イオンが皮膜の一部分を破壊し、続いて皮膜の不連続部を攻撃して再生を妨害するためである。このように、塩の有害性についてはよく知られているが、塩のある環境下での腐食の進行過程や機構についてはあまり調べられていない。

(2) 被水と乾燥の状態

上で述べたように、被水と乾燥の繰り返しが、腐食機構の根本部分に関係しているので、被水と乾燥の状態を観察した。実験は5%の塩水をアルミ板の表面に滴下して塩水滴を作り、後に60℃のオープン中で完全に乾燥し、さらに

50℃RH95%の湿潤環境に入れてその様子を観察した。Fig.7に塩水滴の乾燥時の様子に示す。乾燥の中間段階で水膜が薄くなり端部より部分的に塩が析出する。このことから、被水と乾燥の繰り返される塩水滴内部には、相当大的な塩の濃度差が発生していると考えられる。つづいて完全に乾燥した状態から湿潤環境に入れた結果をFig.8に示す。塩が環境中の水分を吸収して徐々に水膜を形成し、やがて元の塩水滴に戻った。この時も、水滴内部では塩素イオンの大きな濃度差が生じていると考えられる。なお、乾燥過程と吸湿過程を比べると、吸湿の方がゆっくりと進む。

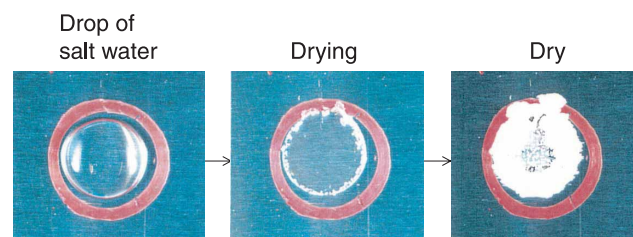


Fig.7 Behavior of drop of salt water in drying

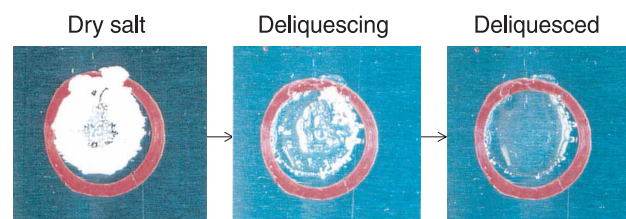


Fig.8 Water absorption process of solid salt in humidity atmosphere

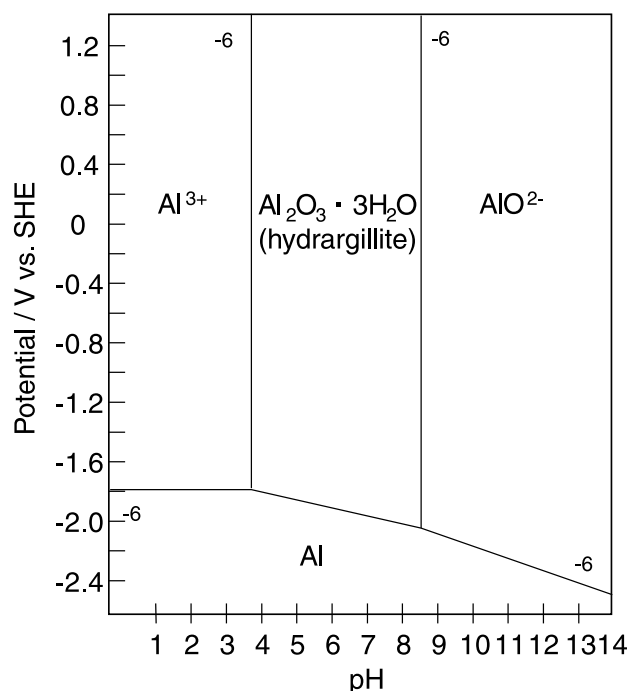


Fig.6 Potential-pH equilibrium diagram of aluminum

(3) 濃淡電池の発生

前節の水滴実験の結果より、濃淡電池による腐食促進作用が生じていると推定されたので、この点について詳しく調べた。まず、標準電極とアルミニウム電極を用いて、塩水濃度に対する分極特性を測定した。その結果をFig.9とFig.10に示す。Fig.9によると、塩水濃度が濃くなると腐食電位が卑になることが分る。Fig.10はアノード、カソード間の塩水濃度差と腐食電流密度の関係である。同図によると、塩濃度差が大きくなると腐食電流密度が増す。すなわち、腐食量が増えることが分った。つぎに、コンデンサでの濃淡電池の発生状態に近い形で測定するために、Fig.11に示すような回路を組んでさらに検証した。同図から分るように、電極を2つともアルミニウム試験片にした事と両極の塩濃度を変えてあることが、上で述べた分極測定に対する違いである。この場合も、塩素濃度の差が大きいほど電流値が増すという結果になり、分極測定の場合と同様だった。短期間しか使用していないコンデンサでも深い腐食の発生する場合は既に述べた通りである。そして、本節で述べた塩素濃淡電池機構は、市場での腐食促進

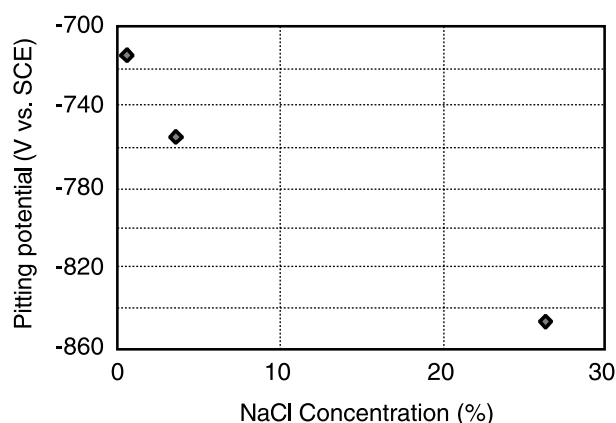


Fig.9 NaCl concentration vs. pitting potential

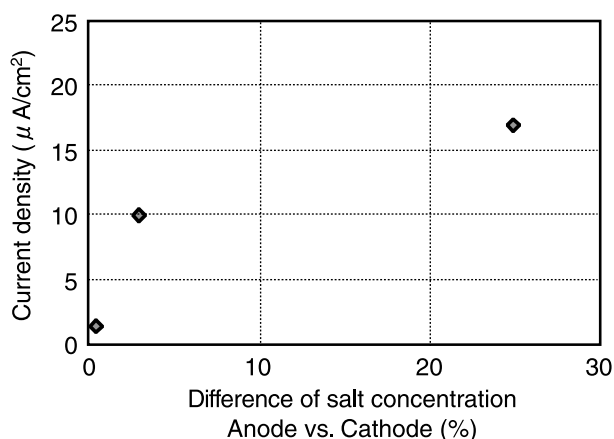


Fig.10 Difference of salt conc. Anode/Cathode vs. current density

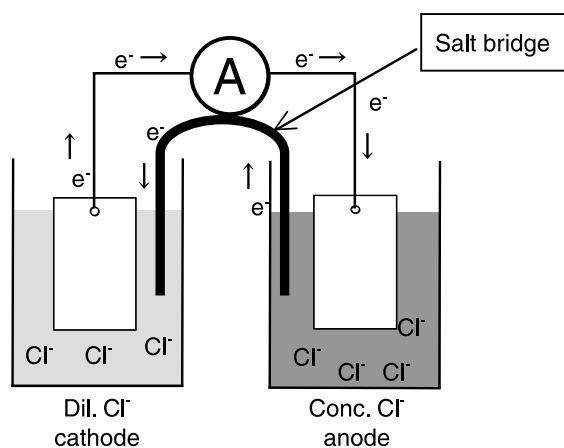


Fig.11 Corrosion caused by Cl⁻ concentration difference

を説明するメカニズムとして有力と考える。なお、濃淡電池機構としては、塩素濃淡、酸素濃淡、温度差濃淡などがよく論じられている。

酸素濃淡電池の一例として、Fig.12にU.R.Evansによる通気差電池腐食の機構を示す。水滴と接している鉄板の中央

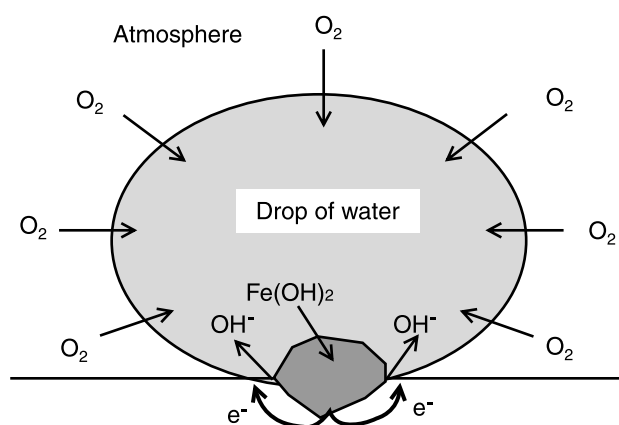


Fig.12 Difference aeration theory

部は、酸素濃度が低いためにアノードになり、外周部がカソードになって腐食が進行する。このような濃淡電池とは、反応物質の輸送が妨げられる隙間、濃度勾配、温度勾配、速度勾配などによって生じるものである。上では塩素濃淡電池について解析した結果を述べたが、Evansの唱える酸素濃淡電池も重畳している可能性もある。

(4) 腐食速度の変化機構

ところで、5章で述べたように、腐食が進行するとともに、深さ方向の腐食速度の方が広がり方向の速度よりも著しく速くなる。しかし、上に述べてきた「塩の影響」「被水と乾燥の影響」「濃淡電池の発生」だけでは、腐食速度の変化は説明できない。そこで、腐食速度が途中から急増する理由について検討した。まず、著者らはつぎの現象に注目した。すなわち、Fig.4で見た腐食深さが深くなった段階で腐食速度が大きくなるという現象である。

一方、アルミニウムの孔食の内部は塩酸酸性状態になるという説がある。Fig.13に、この説の模式図と腐食反応式を示す。同図に示したように、アノード側ではイオンとなったAl³⁺がCl⁻と反応し、AlCl₃(塩化アルミ)となる。さらに水と反応することによってAl(OH)₃(水酸化アルミ)と、HCl(塩酸)となるため、腐食の孔内は、塩酸酸性環境になる。そして、これらの現象と知見に基づいて、腐食孔による塩酸酸

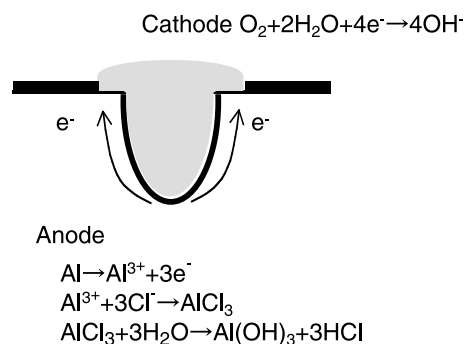


Fig.13 Corroding reaction of aluminum

性状態の形成が腐食速度の増加原因になっているという仮説をたてた。この仮説を立証するために、まず最初に、孔食の内部が酸性になるか否かを確認した。試験サンプルをFig.14に示す。この状態で、中性塩水溶液に試験片を浸漬し定電流電解を行い、強制的に腐食させた後に、穴明け加工部の溶液のpHを測定した。試験結果をTable 4に示す。これによると、腐食後の穴明け加工部の溶液はpH3前後になっており、孔食内部は強い酸性になることが証明された。つぎに、酸性環境の腐食促進作用を証明するために、pHと腐食電流密度の関係を求めた。Fig.15は、中性環境における塩濃度差のみによる腐食電流値と、酸性環境による腐食電流値の測定結果である。同図によると、アノード環境(孔食の内部)のpHが小さくなるにしたがい腐食電流値は大きくなっている。そして、pH3の環境では200mA/cm²となっており、濃淡電池により発生する電流値と比較して10倍以上大きくなっていることが判った。これは、最初にゆっくりと腐食し途中から急速に腐食していくという、Fig.4およびFig.5でみた市場回収品の現象とよく合っている。以上の結果から、「腐食孔による塩酸酸性状態の形成が腐食速度の増加原因になっているという仮説」は、間接的にはあるが立証されたと考える。

(5)核発生と成長の二段階

以上述べてきた腐食機構からみて、コンデンサの市場腐食は塩素濃淡電池による初期段階と塩酸酸性環境になる後半段階の2つに分けるのが妥当と判断された。本稿では、この最初の段階を「腐食の核発生ステージ」、後半の段階を「腐食の成長ステージ」と呼ぶことにする。要するに、「腐食の核発生ステージ」では、アルミニウム表面の自然酸化皮膜が塩素イオンによって破壊され、腐食の核となる部分が発生する。また、「腐食の成長ステージ」では、孔内に塩酸酸性環境が保持され、深さ方向への腐食が急激に進む。

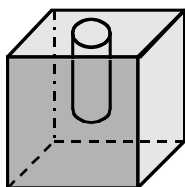


Fig.14 Drilled test sample

Table 4 pH Inside the pitting

	Initial	Solution sample tested (n=2)	
pH	6.75	2.93	3.05

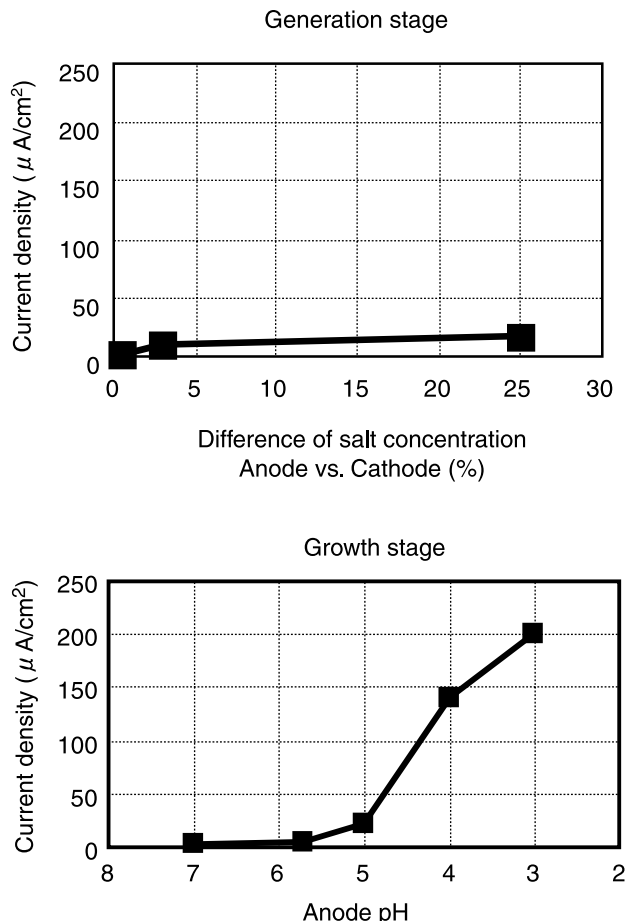


Fig.15 Current in acid condition

8. 促進試験条件の設定

以上の結果より、最大孔食深さの促進をねらいとするコンデンサ用の腐食試験条件は、以下に述べる方針で決めることにした。すなわち、腐食の核発生と、腐食の成長の二つのメカニズムに対する最良の促進条件(二つの試験モード)を設定し、適切なタイミングでモードを切り替えることにした。促進試験条件は、一般に市販されている複合腐食試験装置での試験が可能である事を前提に設定した。

(1)腐食の核発生促進試験条件の設定

「塩水噴霧」「乾燥」「湿潤」各々の工程における促進要因を、個別に解析した結果をTable 5に示す。塩水噴霧は、試験サンプル(コンデンサ)に塩水を安定して供給する事を目的としているため、そのために必要な時間を設定した。これまでの試験方法はこの塩水噴霧の時間が長く、この工程での腐食促進をねらいとしていた。しかし、今回は塩素濃淡電池による腐食促進効果を引き出すための、塩水供給として設定したことが特徴と言える。乾燥は、塩水噴霧工程において供給した塩水の水分を蒸発させ、塩をポイント析出させることを目的とした。したがって、乾燥工程は試験

Table 5 Factor analysis in generation stage

	Salt spray	Dry	Wet
Temp	→	→	↕ 50°C BEST
Time	↕ 0.75h 4.0h 1hr	Depends on temp, humidity	↕ 3hr
Humidity	—	→	→
NaCl concentration	↕ NaCl 5% BEST	—	—
Cycle condition	Salt spray → Dry → Wet		

サンプルに供給された塩水を完全に乾燥させることが可能な温度と時間に設定した。湿潤は乾燥からの切り替えで促進効果を引き出す重要な工程であることが分った。環境中の水分を塩の潮解性によって吸湿していく段階が最も高い促進度を得られるためである。したがって、促進性のためには各工程の時間を短くして同じ時間内での繰り返し数を多くすることが1つのポイントになる。そこで、1サイクルの時間をどの程度まで短くできるかを確認した。その結果をFig.16に示す。同図によると、サイクル頻度を4サイクル/day以上を増すと、かえって腐食の促進性が低下している。これは、サイクル数を増やし過ぎると噴霧・乾燥工程の時間が短くなり、各々の目的(塩水の供給と乾燥)が達成できなくなるためと考えられる。そこで、サイクル頻度は、4サイクル/dayを上限にした。以上の結果より、腐食の核発生促進条件をTable 6のように決めた。

(2) 腐食成長促進試験条件の設定

7章で述べた腐食機構の検討結果をベースに、成長促進に対する要因を解析した。Table 7にその結果を示す。核発生促進が乾燥工程から湿潤に切り換わる際に腐食促進効果

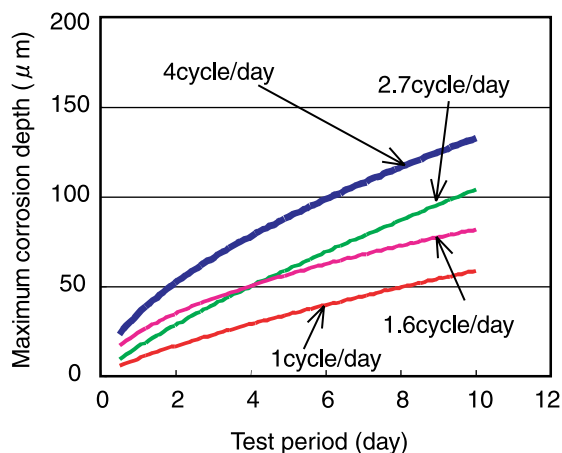


Fig.16 Corrosion acceleration on repetition times

Table 6 Test conditions for generation stage

Process	Temp	Time
Salt spray (5% NaCl)	50°C	1hr
Dry	60°C	2hr
Wet RH95%	50°C	3hr

4cycle/day

Table 7 Factor analysis in growth stage

	Salt spray	Dry	Wet
Temp	→	→	↕ 50°C BEST
Time	↕ 0.75h 4.0h 1hr	Depends on temp, humidity	↕ 21hr
Humidity	—	→	→
NaCl concentration	↕ NaCl 5%BEST	—	—
Cycle condition	Salt spray → Dry → Wet		

を引き出していたのに対し、成長促進は湿潤工程で促進効果を引き出せることが分った。これは孔食内部に濃化した酸性環境が腐食進行の駆動力となるので、外部からは反応に必要な水分、酸素の供給と、温度による促進を与えることが条件となるためと考えられる。成長速度を比較するために、腐食の核が発生した段階のテストサンプルを、湿潤時間が異なるサイクル条件で試験した。その結果をFig.17に示す。同図によると、湿潤時間が長くなるにしたがい成長

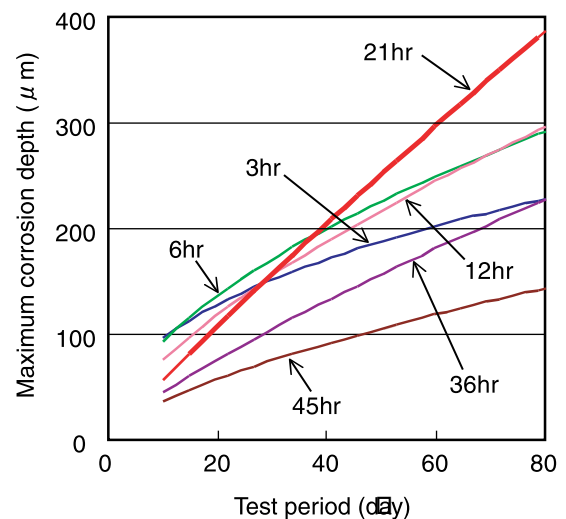


Fig.17 Influence of humidity exposure time on corrosion acceleration

速度は速くなり、21hr付近で最大になった。しかし、21hrを越えると、逆に、成長速度は遅くなる。湿潤時間に対する成長速度の変化に極大を示す理由を調べるために、腐食断面形態を観察した。その結果をFig.18に示す。同図によると、21hr以上湿潤したものは腐食形態が面状(全面腐食)となっている。したがって、湿潤時間が長すぎる場合に成長速度が低下するのは、酸性環境を保持すべき孔が消滅したことによると考えられる。すなわち、湿潤時間を21hr以上にすると、腐食機構の相関性とテスト時間の促進性が同時に損なわれることになる。以上の結果より、腐食の成長促進条件をTable 8のように設定した。

Table 8 Test conditions for growth stage

Process	Temp	Time
Salt spray (5% NaCl)	50°C	1hr
Dry	60°C	2hr
Wet RH95%	50°C	21hr

1cycle/day

(3) 切り替えタイミングの設定

上で述べたように、腐食の核発生段階の試験条件と成長段階の条件が違うので、両者の切り替えタイミングを決める必要がある。そこで、モードの切替えをテスト開始から何日目にするかを定めるために、核成長が見られる時間を確認した。具体的には、先程述べた腐食の核発生試験条件における腐食深さの統計分布の変化を調べた。Fig.19は試験時間(日数)に対する分布の変化である。0.5日(2サイクル)から2日(8サイクル)までの分布は、いずれも1つの直線で回帰することができる。しかし、3日(12サイクル)を経過すると分布に折れ曲がりが発生しており、この段階で

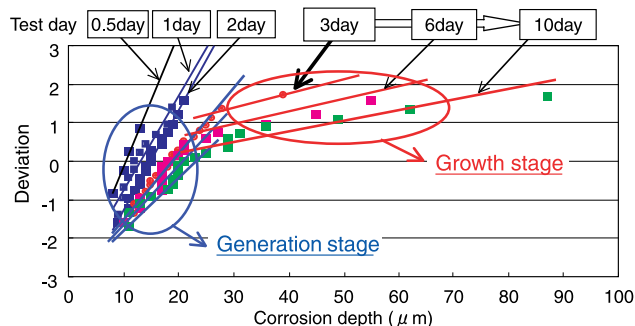


Fig.19 Change of distribution with investigated test method for acceleration on pitting core generation

成長ステージに移行してきたと考えられる。以上の結果より、切り替えタイミングは3日(12サイクル)終了後にした。

9. 新試験条件の相関性と促進性

上で設定した新試験条件の腐食形態相関性をFig.20に示す。同図によると、腐食の発生位置、孔食の発生状況いず

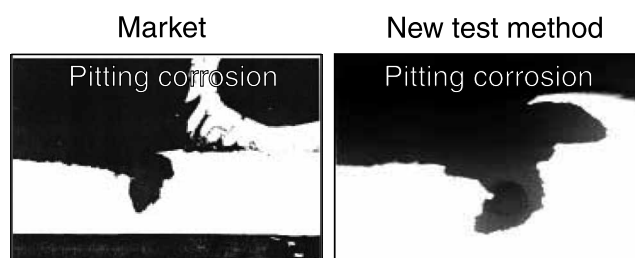


Fig.20 Corrosion appearance reproducibility in the newly developed test condition

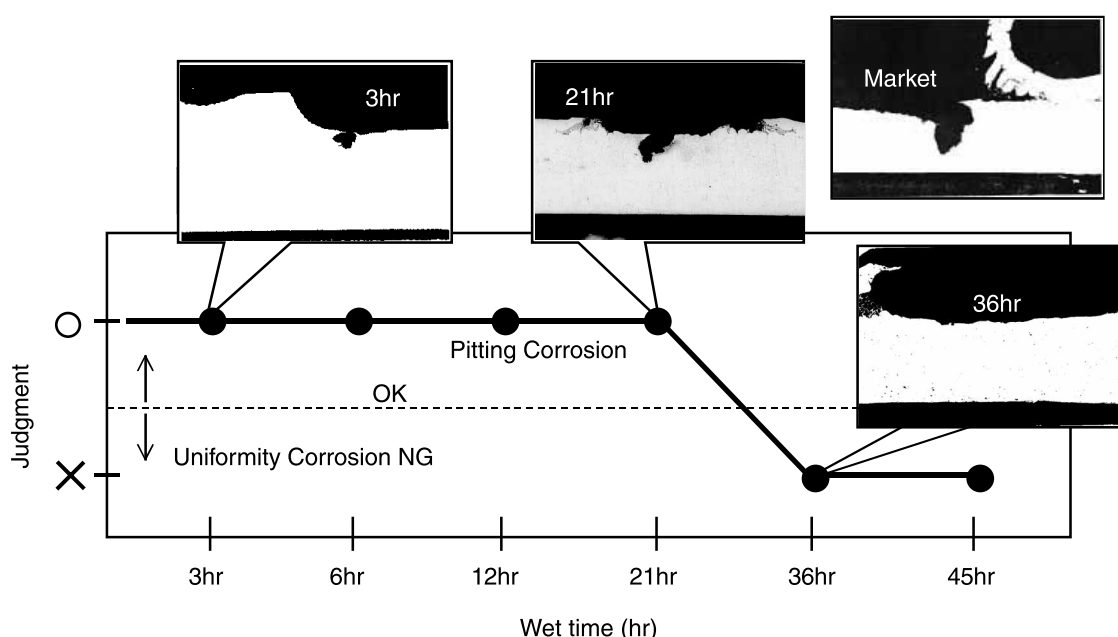


Fig.18 Influence of humidity exposure time on corrosion appearance

れについても、新試験条件は市場の腐食状況をよく再現できている事が分かる。Fig.21に従来試験条件との腐食促進性の比較を示す。これによると、新試験条件は従来試験条件に比べて約1/4の時間で評価できる。このように、新試験条件は、現象の相関性と試験の促進性を同時に改善したものになっている。したがって、核発生促進から成長促進への切り替えが、市場腐食促進の支配的な要因であることは、ほぼ間違いないところである。

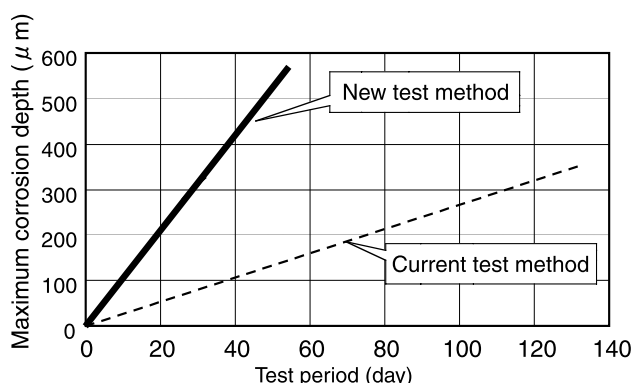


Fig.21 Comparison of corrosion test period between current test method and newly developed one

10. まとめ

アルミニウムコンデンサの、市場環境における孔食成長メカニズムを明らかにした。そして、これに基づいて、市場での腐食状況と相関し、かつ短時間で評価できる試験方法を確立した。その結果、従来の試験方法に比べて判断が正確になり、試験時間は約1/4に短縮された。腐食機構について、本研究で得られた知見は以下の通りである。

- ①アルミニウムコンデンサの腐食過程には、「腐食の核発生ステージ」と「腐食成長ステージ」の二つの段階がある。
- ②核発生ステージでは、乾・湿の繰り返しによる塩素濃淡電池により腐食が進む。
- ③成長ステージでは、孔食内部が酸性環境になるため、腐食速度が著しく大きくなる。

また、本研究で確立した試験方法の特徴は以下の通りである。

- ①アルミニウムコンデンサの腐食過程を調べるための測定法と統計処理方法を用いる。
- ②試験途中までは腐食の核発生促進条件でテストし、その後、成長促進試験条件に切り替える。
- ③腐食の核発生と成長とを別々に促進させる事により、最大腐食深さの増加速度を早くすることができる。

最後に、本研究に対して多大な御協力をいただいた昭和アルミニウム株式会社の皆様に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) M.K.Jhonson: Br.Corros.J., 6 (1971), 200.
- 2) 世利修美：アルミニウム腐食の基礎，軽金属，Vol.46, p.404-409, No.8 (1996)

■ 著 者 ■



植木 光彦



熊田 正隆