

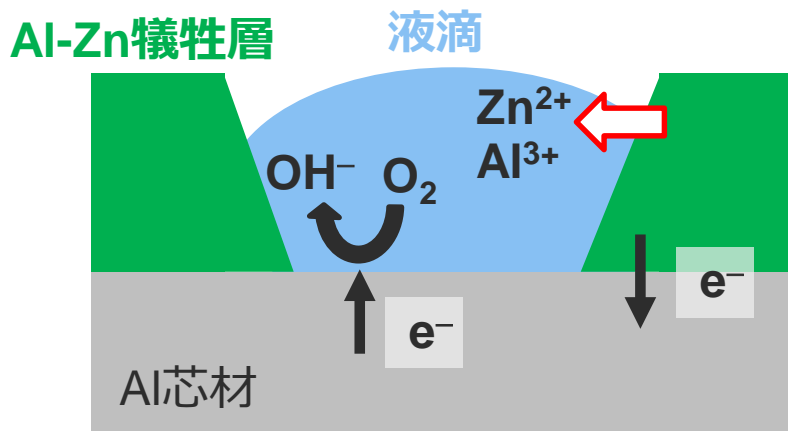
第66回材料と環境討論会 D-312

# Zn犠牲陽極層付きAl材の 腐食進行モデル構築

2019年10月22日

三菱電機株式会社 先端技術総合研究所  
○長瀬誉英 栗木宏徳 野田清治

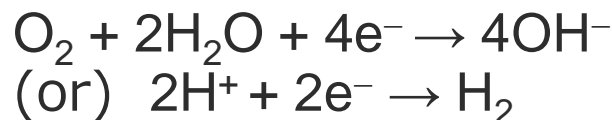
## Zn犠牲層とは — Al材表面に形成される**Al-Zn合金層**



### Anode反応(Al-Zn犠牲層)



### Cathode反応 (Al芯材)



Zn犠牲層が優先的に腐食されることで芯材を保護する作用を持つ (**犠牲防食作用**)

腐食進行とともにZn犠牲層は消費され減少するため

Zn犠牲層の腐食速度を把握し、腐食進行を予測することが重要

# 過去の研究：Zn犠牲層の腐食速度・Zn分布

## 萩原らの過去の報告<sup>[1]</sup>より

### Zn犠牲層の腐食速度

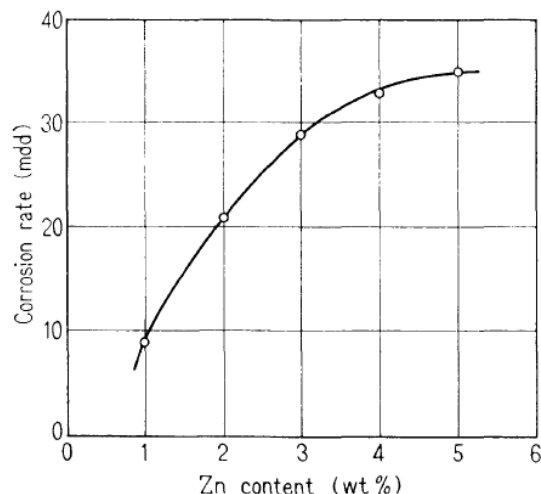


Fig. Relation between corrosion rate and zinc-content of Al-Zn binary alloys corroded in 0.25 g/L  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  solution.

Zn濃度が高い程、腐食速度が速い

## 当社の過去の報告<sup>[2]</sup>より

### Zn犠牲層の濃度分布

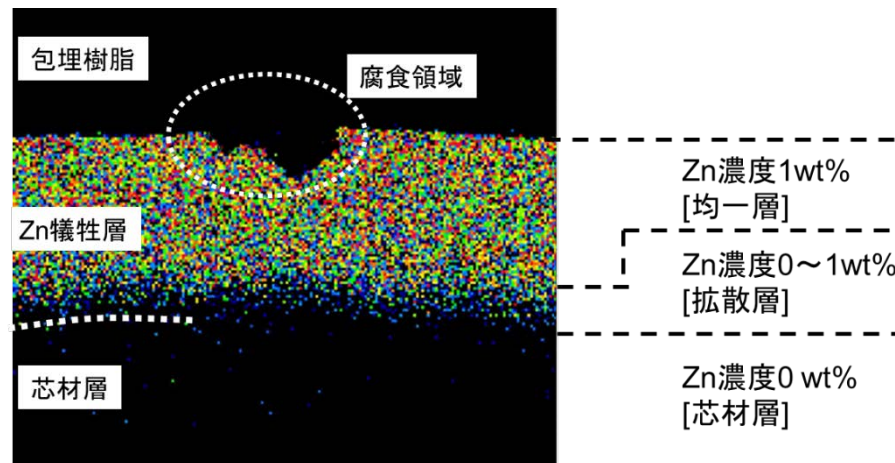


Fig. Zn distribution of Zn sacrificial layer by EPMA. Thickness of Zn diffusion layer is 300  $\mu\text{m}$ .

クラッド材で形成した犠牲層は  
Znの均一層が形成



**クラッド材**により作成したZn犠牲層が対象  
Al-Zn合金部分のZn濃度は**～5%**の範囲で評価

[1] 萩原理樹, 馬場義雄, 直江正久, “軽金属”, 21,3, (1971).

[2] 栗木宏徳, 宮一普, 古川誠司, “第60回材料と環境討論会,” (2013).

## Zn犠牲層形成方法の比較

	クラッド材	Zn溶射
Zn濃度	低濃度（～数%）	高濃度領域も存在 （数%～数十%）
犠牲層厚み	制御が容易 （クラッド厚みと熱処理に依存）	溶射時の目付量によって ばらつきあり
コスト	高	低
適用対象	平板や配管など	複雑な形状に適用可能

## 研究の目的

Zn溶射で形成したZn犠牲層を対象に

1. Zn溶射材の腐食形態、腐食速度を把握する
2. Zn分布に基づくZn犠牲層の腐食進行の予測モデルを構築する

## **1. Zn溶射Al材の腐食進行の把握**

### **1.1 Zn溶射Al材のZn分布**

### **1.2 腐食加速試験結果**

## **2. Zn濃度分布モデルによるZn犠牲層の腐食進行予測**

### **2.1 Zn犠牲層のZn分布モデル**

### **2.2 腐食速度のZn濃度依存性**

### **2.3 Zn犠牲層の腐食進行の予測**

## **3. 腐食加速試験結果と計算結果の比較**

## 1.1 Zn溶射Al材のZn分布

Zn溶射によって形成されるZn犠牲層のZn濃度分布把握のため、断面EPMAを実施

### EPMA測定

測定サンプル： **Zn溶射Al材**（空調機用冷媒配管を想定）

### 測定結果

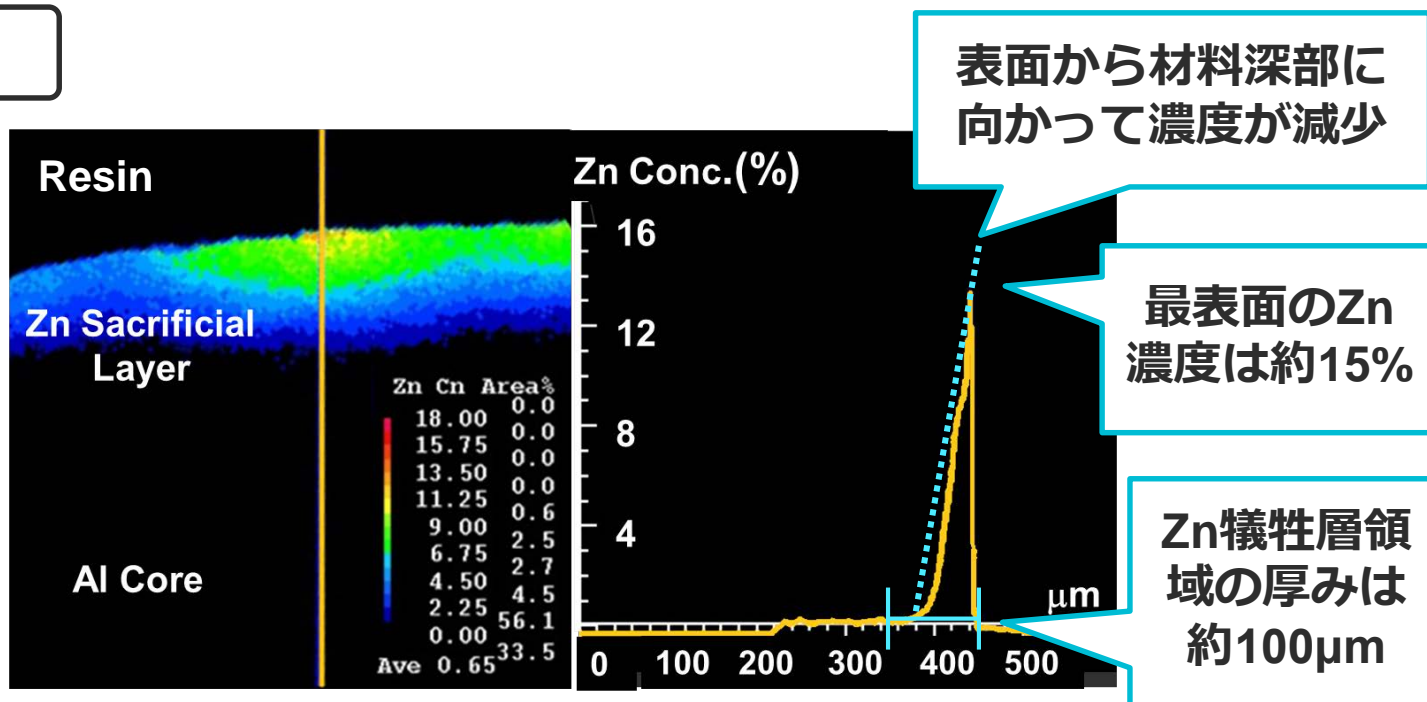


Fig. Quantitative Zn mapping and line analysis of cross section of Zn sacrificial layer by EPMA.

### Zn溶射Al材の腐食形態把握のため腐食加速試験を実施

#### 複合サイクル試験(CCT)

サンプル		Zn溶射Al材
噴霧	温度	35°C ± 1°C
	噴霧液	人工海水アクアマリン（八洲薬品(株)） H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> でpH=7に調製
乾燥	温度	60°C ± 1°C
	相対湿度	20～30%RH
湿潤	温度	50°C ± 1°C
	相対湿度	95%RH以上
サイクル時間		噴霧 2 h , 乾燥 4 h, 湿潤 2 h
試験時間		240, 480, 960, 2000, 4000 h

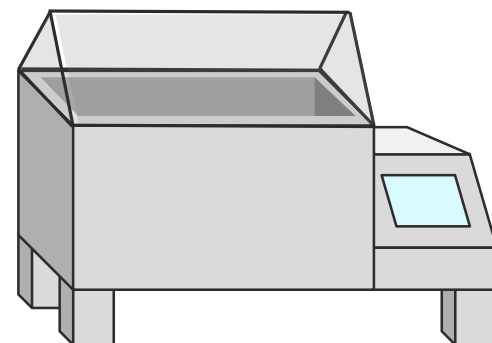
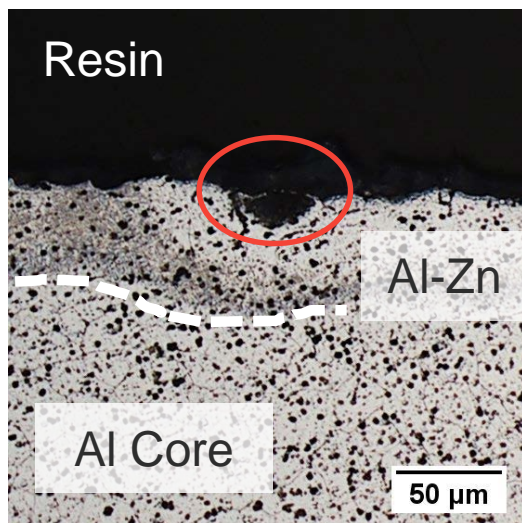


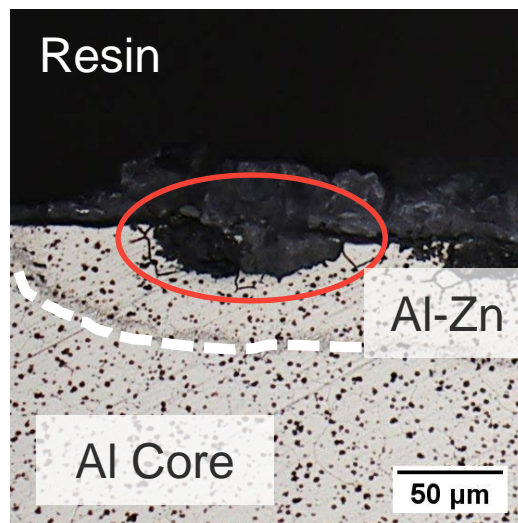
Fig. A equipment of combined cycle test.

## 1.2 腐食加速試験—腐食形態

(a) 960 h



(b) 2000 h



(c) 4000 h

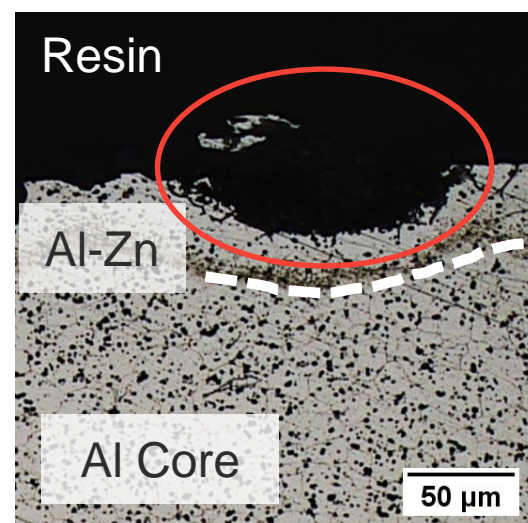
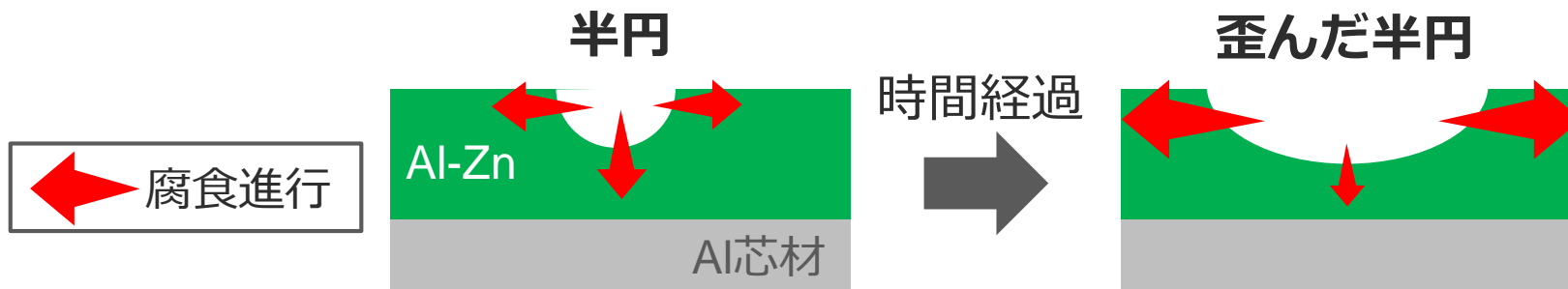


Fig. Cross sectional images of Zn thermal spraying Al after combined cycle test.

腐食の進行に伴い、表層方向の腐食が促進され、深さ方向への腐食は抑制されている





## 1.2 腐食加速試験－腐食深さ

### 加速試験サンプルの腐食深さ

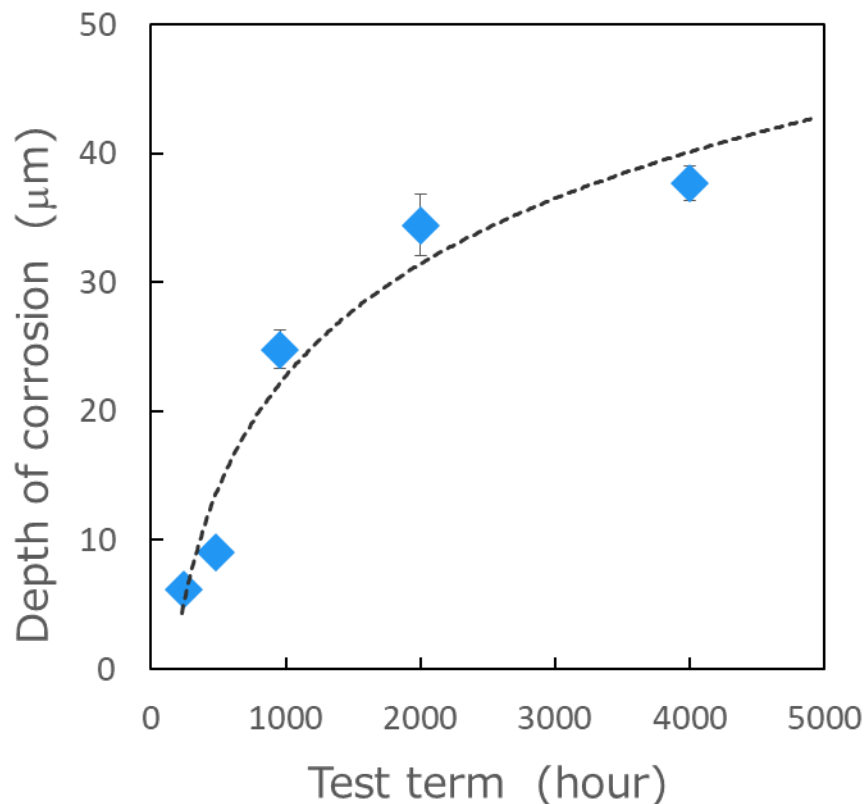
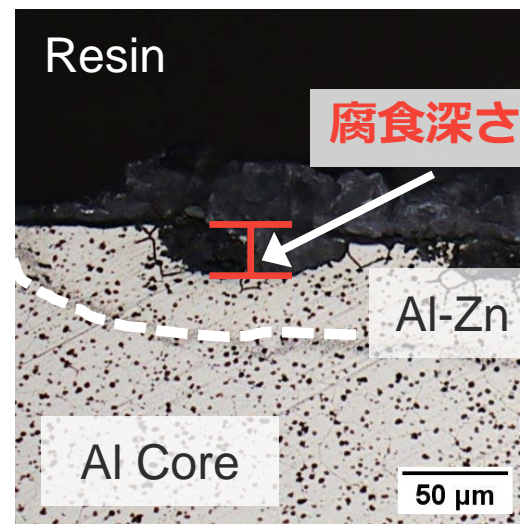


Fig. Corrosion depth of Zn thermal spraying Al after combined cycle test.

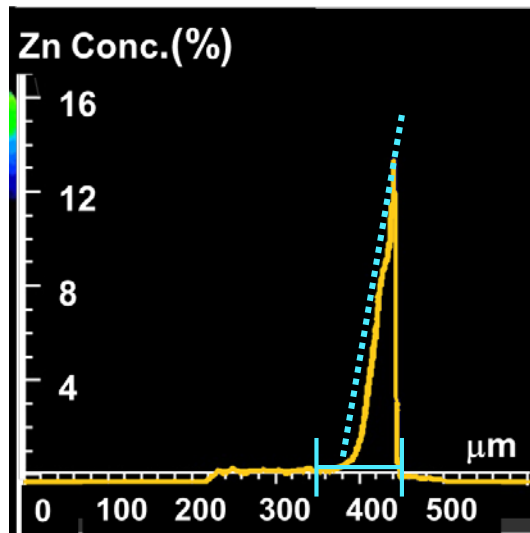
断面画像から、腐食孔の腐食深さを計測しプロット（腐食深さの上位10孔の平均値）



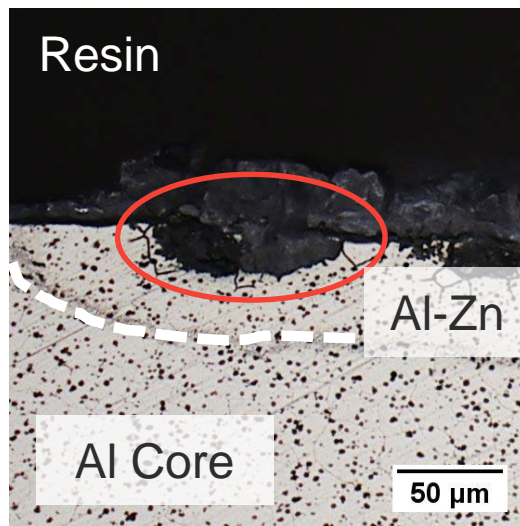
時間経過に伴い、腐食深さが飽和することが示唆された

# 1. Zn溶射Al材の腐食進行の把握一まとめ

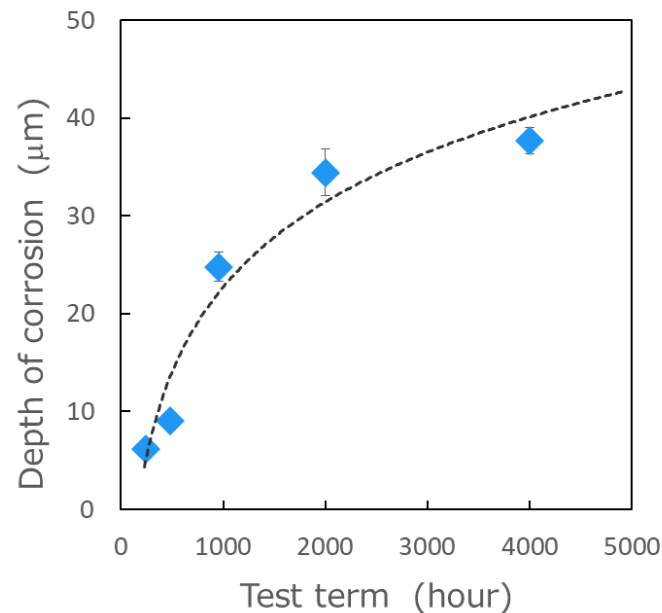
Zn濃度分布



腐食形態



腐食進行



表層から深部へ線形に  
濃度減少

歪んだ半円状の腐食

腐食進行とともに鈍化

## 1. Zn溶射Al材の腐食進行の把握

### 1.1 Zn溶射Al材のZn分布

### 1.2 腐食加速試験結果

## 2. Zn濃度分布モデルによるZn犠牲層の腐食進行予測

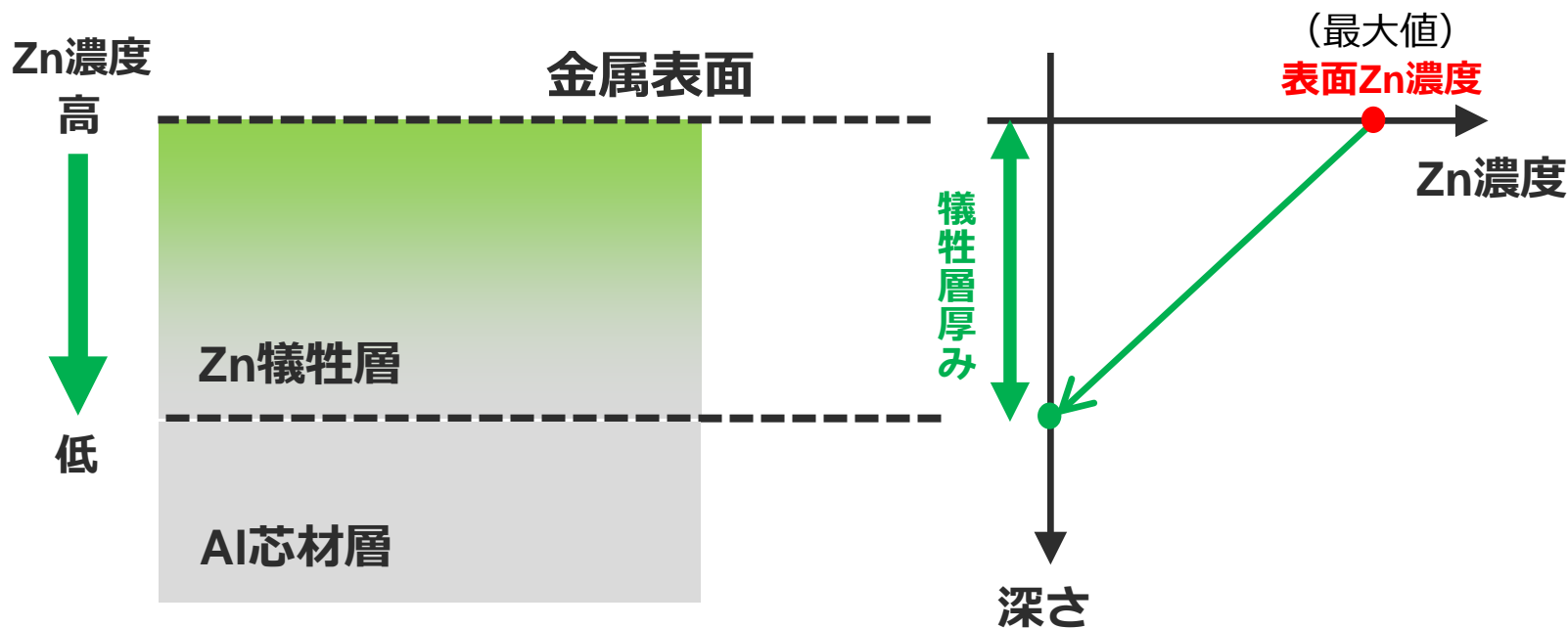
### 2.1 Zn犠牲層のZn分布モデル

### 2.2 腐食速度のZn濃度依存性

### 2.3 Zn犠牲層の腐食進行の予測

## 3. 腐食加速試験結果と計算結果の比較

## 2.1 Zn犠牲層のZn濃度分布モデル



前述のEPMA結果をもとに、簡易モデルとして

- A) 表層から深さ方向に線形に濃度が減少する
  - B) Zn犠牲層の厚みは 100  $\mu\text{m}$
  - C) 表層方向の分布は一様に均一である
- と定義した

## 2.2 Al-Zn合金の電気化学測定—実験

腐食進行とともに、表層のZn濃度は変化する

▶ 腐食速度のZn濃度依存性の把握が必要

### Al-Zn合金の腐食速度測定

#### 【電極】

W.E.: Al-Zn合金 (Zn濃度= 0~100%, 電極面積 1 cm<sup>2</sup>)

C.E. : Pt 線

R.E. : Ag/AgCl

#### 【電解液】

5 wt% NaCl溶液 (25°C)

#### 【電気化学測定】

定電位分極測定

走査範囲 :  $-0.9\text{ V} \sim -0.5\text{ V}$  vs. NHE.

掃引速度 :  $20\text{ mV min}^{-1}$

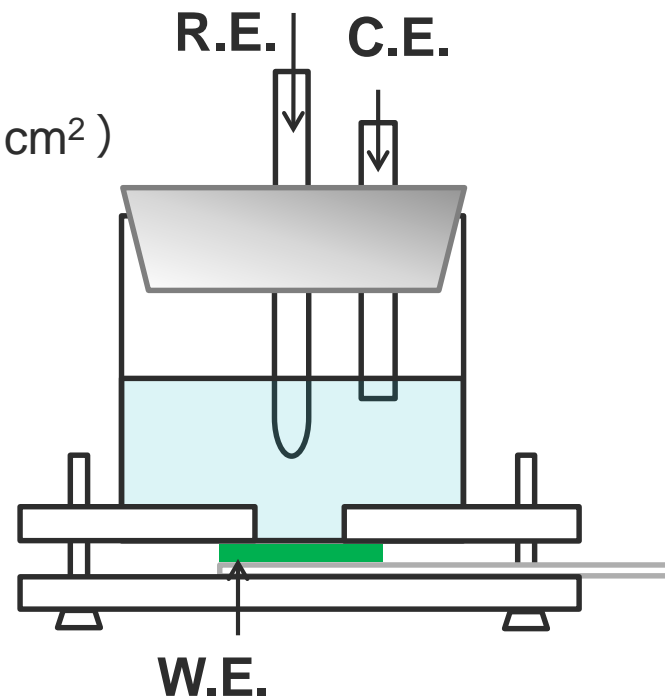


Fig. A schematic illustration of a three-electrode cell.

## 2.2 Al-Zn合金の電気化学測定一結果

分極曲線

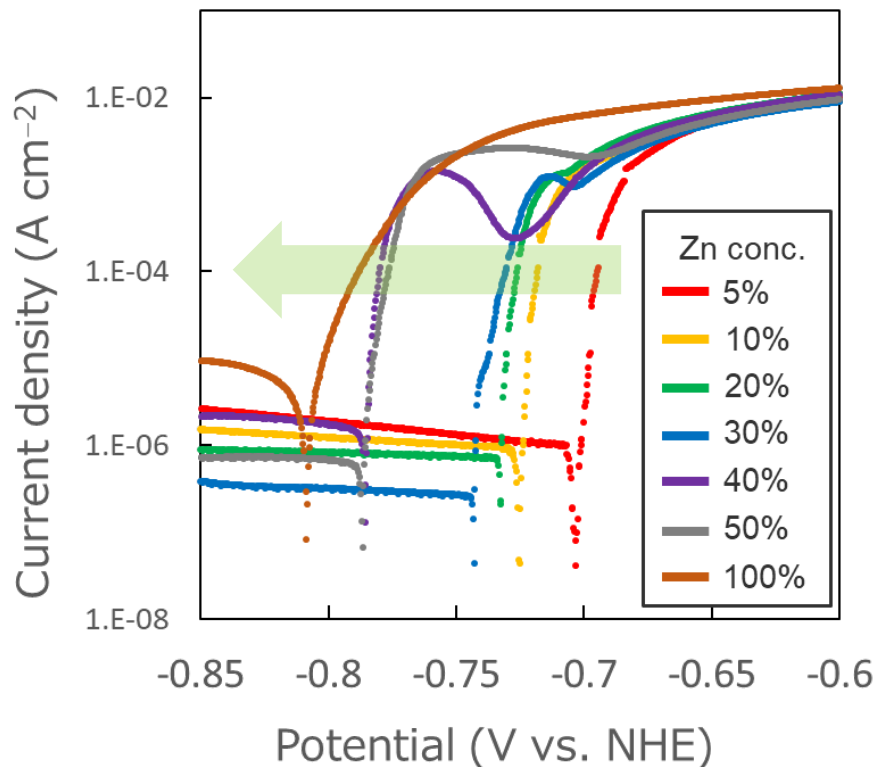


Fig. Potentiostatic polarization curves of Al-Zn alloy in 1 wt% NaCl solution.

Al-Zn合金の腐食速度

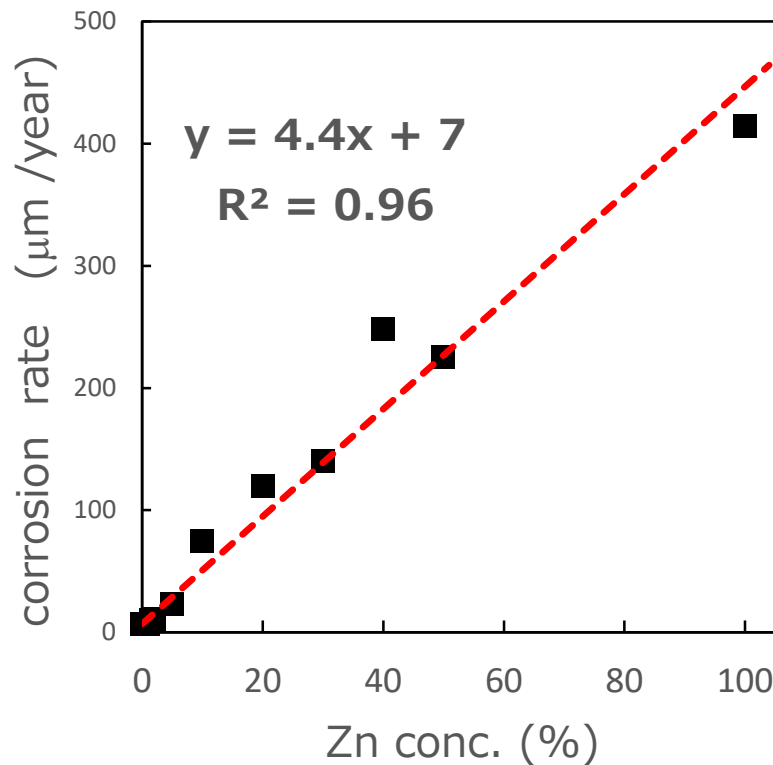
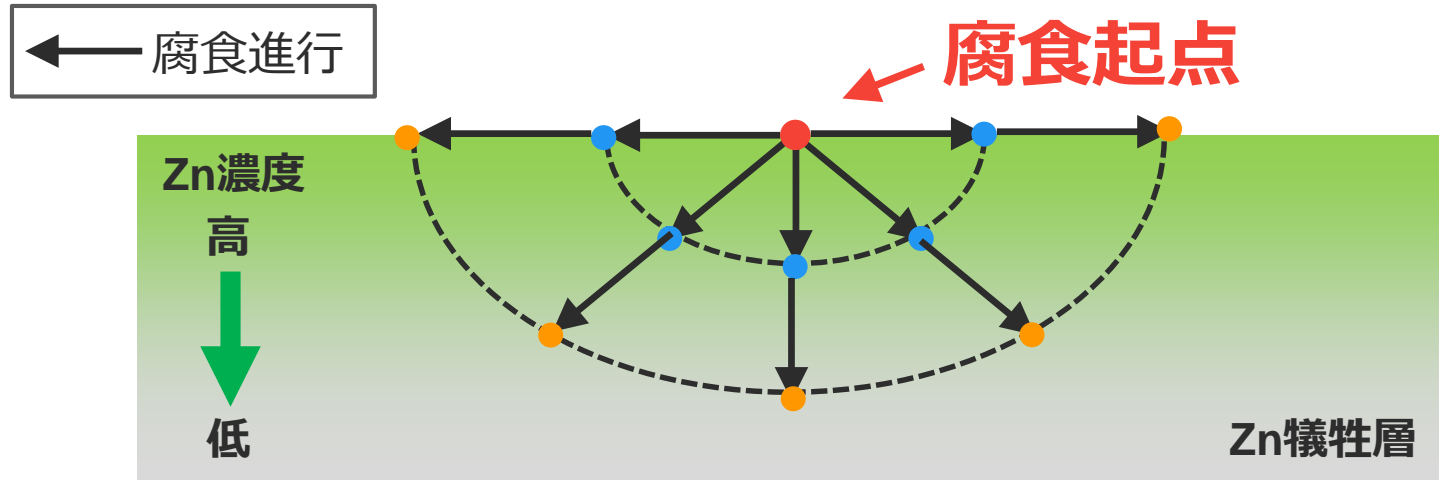



Fig. Corrosion rate of Al-Zn alloy in 5wt% NaCl solution calculated from corrosion current density.


▶ Zn濃度と腐食速度の関係式が得られた

## 2.3 腐食進行の計算方法



1. 腐食の起点（一点）から深さ方向下向きに180°の角度で腐食が進行すると仮定
2. 各点でZn濃度を計算
3. 各点のZn濃度から腐食速度を計算
4. 時間で積算し、腐食の進行を予測

 Zn濃度分布モデルを使用

 腐食速度のZn濃度依存性を使用

## 2.3 Zn犠牲層の腐食予測モデルー腐食形態

条件

表面Zn濃度：15%

Zn犠牲層厚み：100  $\mu\text{m}$

で計算を実施

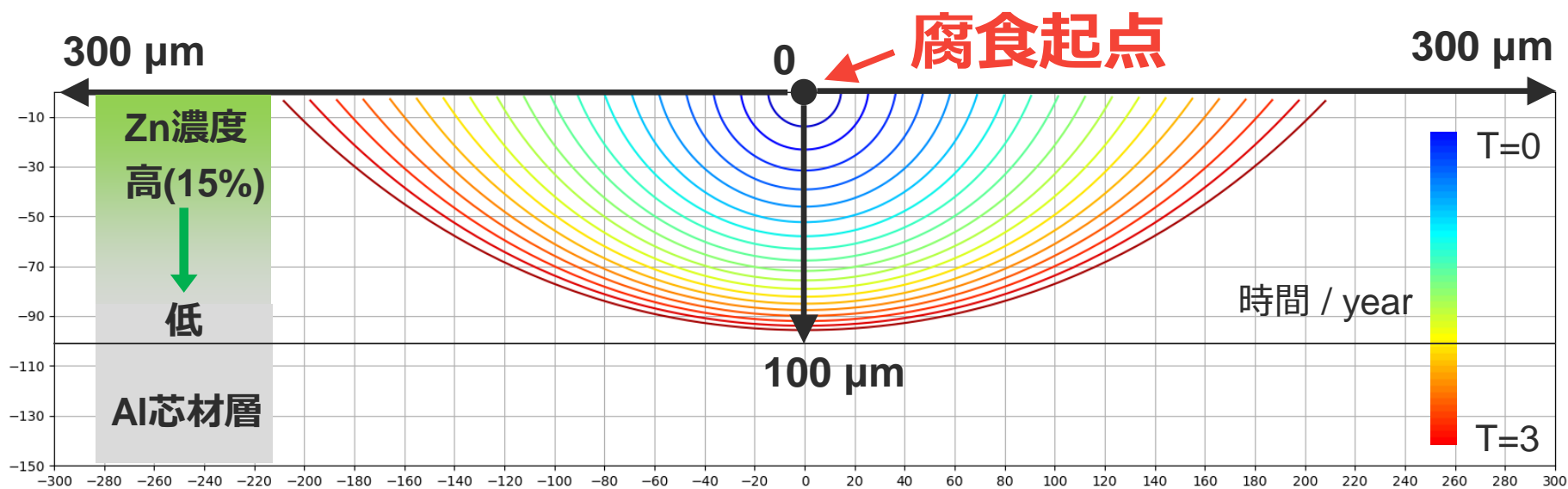


Fig. Corrosion simulation calculated from corrosion current density and Zn distribution in 5wt% NaCl solution. (Surface Zn concentration is 15%, Thickness of Zn diffusion layer is 100  $\mu\text{m}$ .)



半円状の腐食から「歪んだ半円状」の腐食形態へと変化した  
腐食加速試験で観察した腐食形態と一致する結果



## 2.3 Zn犠牲層の腐食予測モデルー腐食進行

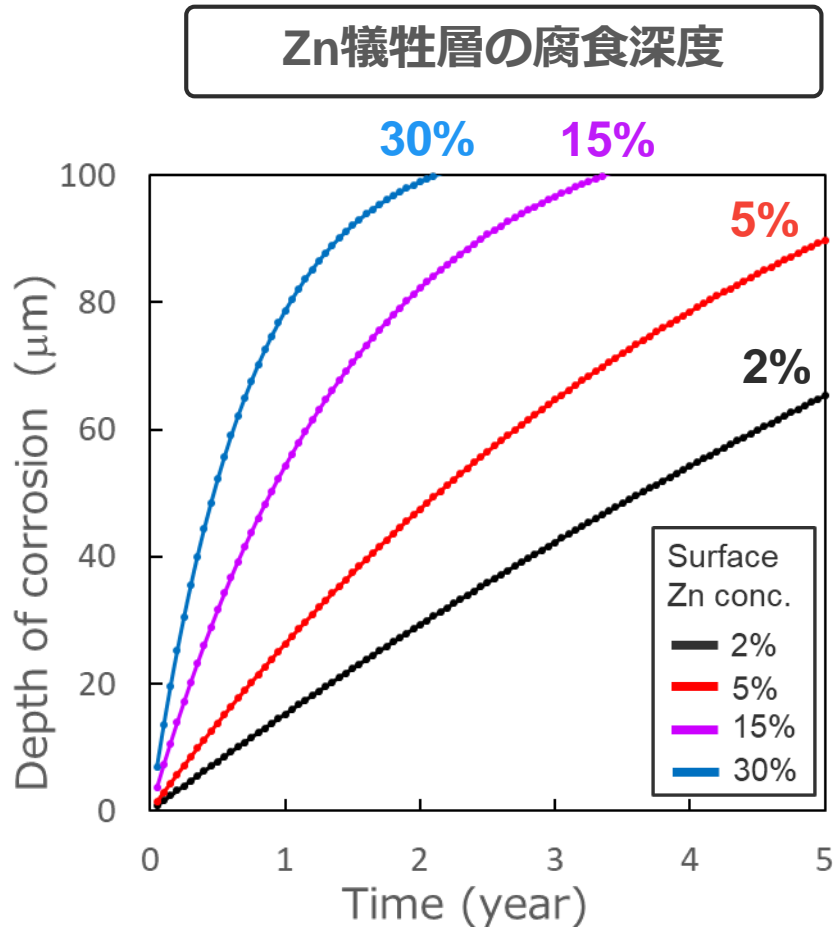


Fig. Corrosion depth of Zn sacrificial layer calculated from corrosion current density and Zn distribution. (Thickness of Zn diffusion layer is 100  $\mu\text{m}$ .)

前述の計算結果から、腐食深さのみを抽出してプロット



最表面のZn濃度を変化させて計算を実施（2～30%）



最表面の濃度が高い程、腐食進行が速く、進行に伴う速度鈍化の傾向も顕著に

## **1. Zn溶射Al材の腐食進行の把握**

1.1 Zn溶射Al材のZn分布

1.2 腐食加速試験結果

## **2. Zn濃度分布モデルによるZn犠牲層の腐食進行予測**

2.1 Zn犠牲層のZn分布モデル

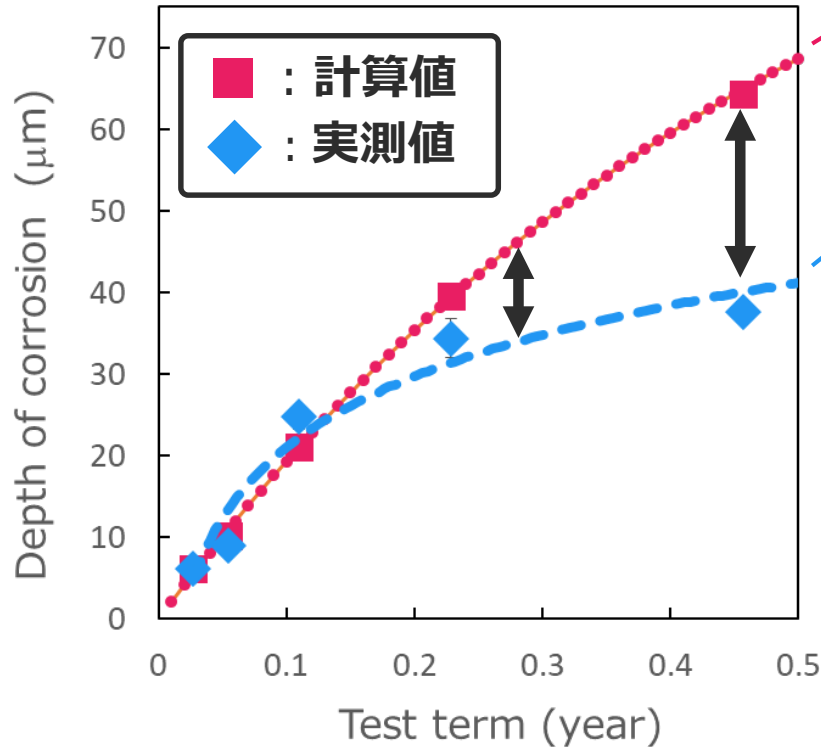
2.2 腐食速度のZn濃度依存性

2.3 Zn犠牲層の腐食進行の予測

## **3. 腐食加速試験結果と計算結果の比較**

## 3.1 腐食加速試験結果と計算結果の比較

### CCTとシミュレーションの比較



最表面Zn濃度15%の犠牲層の  
計算予測結果

最表面Zn濃度15%の犠牲層の  
加速試験結果

時間経過とともに、**差異が大  
きくなる傾向**が示唆された

実腐食の方が深さ方向の進行  
の鈍化の傾向が強い

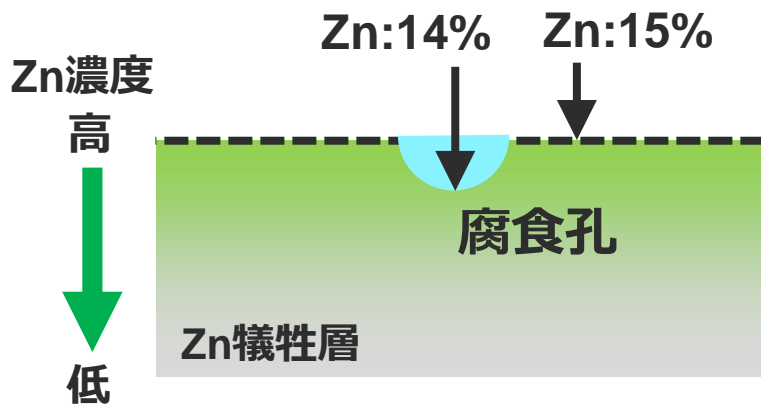
Fig. Corrosion depth of Zn thermal spraying Al after combined cycle test and calculated value (Surface Zn concentration is 15%, Thickness of Zn diffusion layer is 100 μm)

## 3.2 加速試験と計算結果の比較—考察

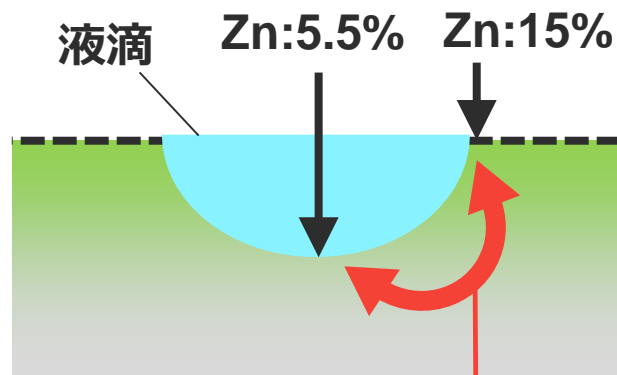
腐食進行初期(480h)



腐食進行後(4000h)



腐食孔深部と表面でZn  
濃度差なし



深部と表面でZn濃度差が発生

	Zn濃度	電位	腐食反応
表面	高	低	促進
孔深部	低	高	抑制

▶ 加速試験（実腐食）では、Zn犠牲層内での電位差による電気防食作用によって、孔深部での腐食反応が抑制された

## 結論

- Zn溶射Al材を対象に、犠牲層のZn濃度分布モデルと腐食速度のZn濃度依存性から、腐食形態と腐食進行の予測を実施した
- 腐食加速試験結果と、計算での予測結果を比較すると、腐食形態は一致したが、加速試験での結果の方が、腐食進行の鈍化の傾向が顕著だった
- 腐食加速試験結果と計算の差異の理由として、Zn犠牲層内のZn濃度差によって電気防食作用が働いたことが考えられる

## 今後の予定

- 他のZn濃度分布でのモデル妥当性の検証
- 腐食進行予測計算への電気防食作用の導入