

アルミニウム合金の防食に関する研究

1990年

磯 部 保 明

目 次

第1章 序 論

1. 研究の背景	1
2. 孔食抑制に関する従来の研究	3
2.1 陽極酸化処理	4
2.2 クロメート系化成処理	4
2.3 ベーマイト処理	5
2.4 新しい化成処理	6
2.5 陰極防食法	6
2.6 腐食抑制剤	7
3. 本研究の目的と概要	8
第1章の参考文献	10

第2章 $MgSO_4$ と $NaHCO_3$ の混合水溶液による化成処理 (Mg処理)

皮膚

1. 緒言	16
2. 実験方法	17
3. 実験結果	18
3.1 Mg処理法の検討	18
3.2 Mg処理皮膚の安定化	22
3.3 耐食性の比較	26
4. 考察	30
5. 結論	31
第2章の参考文献	32

第3章 Mg処理に及ぼすアルミニウム合金成分の影響

1. 緒言	33
2. 実験方法	33
3. 結果と考察	34
3.1 Mg処理による皮膜生成	34
3.2 Mg処理材の耐孔食性	41
4. 結論	46
第3章の参考文献	47

第4章 シュウ酸ナトリウム水溶液による化成処理

1. 緒言	49
2. 実験方法	49
3. 結果と考察	50
3.1 各種化成処理材の耐食性	50
3.2 SOX処理皮膜	54
4. 結論	64
第4章の参考文献	64

第5章 $MgSO_4$ と $NaHCO_3$ を含む腐食抑制剤の効果

1. 緒言	66
2. 実験方法	67
3. 結果と考察	69
3.1 無機系腐食抑制剤の孔食抑制効果	69
3.2 Mg剤の孔食抑制効果	71
3.3 アルミニウム合金に対するMg剤の効果	74
4. 結論	79

第5章の参考文献	-----	79
第6章 有機系腐食抑制剤の効果		
1. 緒言	-----	81
2. 実験方法	-----	82
3. 結果と考察	-----	84
3.1 有機系腐食抑制剤の孔食抑制効果	-----	84
3.2 BTA、SMBT、およびOXNの孔食抑制機構	-----	86
4. 結論	-----	98
第6章の参考文献	-----	98
第7章 総括	-----	101
謝辞	-----	104
発表論文一覧	-----	105

第 1 章 序 論

1. 研究の背景

自動車エンジン冷却システムを構成する金属部品の材質は鋳鉄、黄銅、およびアルミニウム合金などであり、これらの金属を防食するため、冷却液に用いられる不凍剤（LLC）中には凍結防止用のエチレングリコールと共に、種々の腐食抑制剤（インヒビタ）が添加されている^{1)~3)}。

近年、自動車の軽量化のため欧米を中心にアルミニウム合金製ラジエータの採用が積極的に進められ、我が国でも今後、生産数の増加が予想される⁴⁾。エアコン用熱交換器がほとんどアルミニウム合金製であるのに対して^{5), 6)}、ラジエータのアルミニウム合金化が遅れた主因は内面通水部の腐食問題であった^{4), 6), 7)}。

エンジン冷却液中には冷却システム構成部品から溶出した金属イオンや、市水中に不可避免的に存在する Cl^- イオンなどの腐食性物質が混入する。特に気温が高く、LLCがあまり使用されない地域で混入の傾向が高い。実際に市場走行車の冷却液を回収し分析したところ、平均値で Cl^- イオンが 43ppm、 Cu^{2+} イオンが 14ppm検出された。

アルミニウムは微量の Cl^- イオンを含む水溶液環境で腐食し易く、特に $\text{pH}=4\sim 8$ の中性水溶液中では孔食型の局部腐食を起こす^{8)~11)}。さらにこの溶液中に Cu^{2+} イオンが存在すると、 Cu^{2+} イオンはアルミニウム表面にCuとして還元析出して陰極となり、孔食を著しく促進する¹²⁾。孔食は全面腐食と異なり小さい面積に集中し、局部的に深い損傷が起こるので、板厚が 0.4mm程度と非常に薄いラジエータにとって致命傷になる最重要問題の1つである。

アルミニウム合金の孔食機構は既によく研究されている^{13)~50)}。中性水溶液環境ではアルミニウム合金の表面にはパイライトやベーマイトなどの水和酸化物皮膜が生成して⁹⁾、いわゆる不働態化する。したがってアルミニ

ウム合金の孔食はハロゲン化物イオン（通常 Cl^- イオン）による不動態皮膜の局部的破壊が第一原因である^{13)~15)}。Foleyら^{16)~21)}は孔食発生機構を検討し、次のような段階を提唱した。すなわち、

- (1) アルミニウム表面酸化皮膜へのアニオン (Cl^- イオン) の吸着
- (2) 吸着アニオンと酸化皮膜中のアルミニウムイオンとの化学反応
- (3) 酸化皮膜の溶解
- (4) 露出した金属アルミニウムへのアニオンの侵食

孔食はアルミニウムを陽分極する際の急激な電流増加で観測でき、その電位を孔食電位と呼ぶ。NaCl水溶液環境におけるアルミニウム合金の孔食電位に対する合金成分^{22)~27)}、 Cl^- イオン濃度²⁸⁾、溶液温度^{29)・30)}、 pH ^{31)~34)}などの影響が検討され、FeとMnは合金量が変わっても孔食電位にほとんど変化がないが、CuとSiは孔食電位を貴にし、逆にMgは卑にする。 Cl^- イオン濃度が高いほど、また 60℃までは溶液温度が高いほど孔食電位は卑になるとされる。Broliら^{35)~41)}は孔食電位と共に再不動態化電位も孔食の判断指標になるとした。

このようにして発生した孔食が成長するためには孔食部が陽極となってアルミニウムが優先溶解し、陰極部との間に腐食電流が流れることが必要である。この電流の一部はバルク溶液からの Cl^- イオンの泳動によって分担される結果、食孔内ではアルミニウムの塩化物が形成され、これが加水分解することにより、Galveleら^{47)・48)}が報告したように食孔内の pH が低下する。そのため食孔内の Al^{3+} イオンの溶解度はバルク溶液に比べて高くなる。この溶解度の差によって孔食部入口に腐食生成物が堆積し、食孔内溶液の流出を制限するので、食孔内の酸性環境が維持され、孔食の成長が促進される。すなわちNaCl水溶液中で生じたアルミニウムの食孔内部では本質的に塩酸による侵食が進行する。当摩ら^{49)・50)}が食孔内部を AlCl_3 水溶液で近似し、溶解形態や溶解電位を検討した結果、 $\text{pH}=2.5$ の AlCl_3 水溶液中での孔食電位は中

性NaCl水溶液中の値より卑であり、また不働態域の電流密度は約100倍であったとしている。

溶存酸素の陰極還元がアルミニウムの孔食に対する主な相手反応であるから⁹⁾、NaCl水溶液中の溶存酸素量が多いほど孔食発生は著しいが²⁹⁾、陰極反応の進行する場所が重要である。世利ら^{51)~56)}は種々のAl-Fe合金、Al-Si合金を作製し、アルミニウム合金の孔食に対するFeおよびSiの影響を研究した。Feはアルミニウムと固溶して合金中で $FeAl_3$ という金属間化合物を形成する。Al-Fe-Mn合金では $(Fe,Mn)Al_6$ ^{57)~63)}、Al-Cu合金では $CuAl_2$ ^{27)、64)}が形成される。一方、Siはアルミニウムとほとんど固溶しないため、晶出ケイ素として合金中に存在する⁵⁹⁾。これら金属間化合物および晶出ケイ素は電気化学的にアルミニウムより貴であり^{65)、66)}、しかも表面が水和酸化物皮膜で覆われにくいので、NaCl水溶液中ではこれらの表面で溶存酸素の還元反応が進み^{67)~69)}、アルミニウムが孔食する。佐藤ら⁷⁰⁾は表面分析を行い、腐食生成物中にAl-Fe-Si系の金属間化合物を、またその周囲に孔食を確認し、アルミニウムの孔食とFe、Siとの関係を明らかにした。上述したように溶液中の Cu^{2+} イオンは貴なCuとしてアルミニウム表面に析出するので^{71)~73)}、孔食を促進する。逆に高純度アルミニウムやMgを2.5%まで固溶したアルミニウム合金には析出層がないので⁵⁹⁾、孔食しにくい。

2. 孔食抑制に関する従来の研究

中性水溶液環境におけるアルミニウム合金の孔食には表面皮膜を破壊する Cl^- イオン、孔食の相手反応となる溶存酸素還元反応が必要条件であり、合金中の $FeAl_3$ 、 $(Fe,Mn)Al_6$ 、 $CuAl_2$ などの金属間化合物および晶出ケイ素、もしくは析出銅など、電気化学的に貴な物質の存在が孔食を著しく促進する。従来このようなアルミニウム合金の孔食を抑制するために種々の方法が考察されてきた。

2. 1 陽極酸化処理

陽極酸化処理によってアルミニウム合金の耐食性が向上する。これは硫酸やシュウ酸などの浴中でアルミニウムを陽極酸化する方法で、古くから実用に供されている⁷⁴⁾。一般的な硫酸法、シュウ酸法では 1953年に Kellerら⁷⁵⁾が発表した皮膜の2層構造モデルが広く知られており、内層の極めて薄く緻密なバリアー層と多孔質な外層から成る⁷⁶⁾。

希硫酸を電解液とする陽極酸化は工業的に最も普及している方法であり、得られる皮膜は耐食性の他に耐摩耗性、光輝性、着色性に優れる⁷⁷⁾。また、加圧水蒸気を用いた封孔処理によって耐食性はさらに向上する⁷⁸⁾。

しかし非常に複雑な形状である自動車用ラジエータに対して適用することは難しい。

2. 2 クロメート系化成処理

クロメート系の化成処理はアルミニウムの一部を強い酸またはアルカリに溶解させ、溶出したアルミニウムイオンと反応させて耐食性の沈殿膜を形成するものである^{79)~82)}。1915年、BauerとVorgelによって K_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 、 K_2CrO_7 の混合塩基性浴に浸せきする方法が発表され、BV法として工業化されたのが最初である。しかし最近では皮膜特性、生産性、および作業性に優れるクロム酸塩法およびリン酸クロム酸塩法が主に採用されている。

クロム酸塩法の基本的浴成分は CrO_3 、HFおよび反応促進剤であり、15~50℃、10~300秒間で処理する。得られる皮膜は $0.05\sim 1.6g/m^2$ で皮膜の比重を1.82と仮定する⁸³⁾と膜厚は $0.03\sim 0.9\mu m$ となる。Woodら⁸⁴⁾、⁸⁵⁾は2次イオン質量分析装置(SIMS)と透過型電子顕微鏡を用いて皮膜中にFの存在を、またTrevertonら⁸⁶⁾はX線光電子分光装置(XPS)で皮膜の主成分は $CrO_3 \cdot 1\sim 2H_2O$ であることを確認した。

リン酸クロム酸塩浴の基本成分は CrO_3 、 PO_4^{3-} 、および HFであり、通常30~

60℃で 1～5分の処理が行われる。得られる皮膜厚は用途によって異なり、0.05～3g/m²の範囲で選択される。Newhard⁸³⁾や畑中ら⁸⁷⁾が化学分析、熱重量分析、および赤外反射スペクトルを用いて解析した結果によれば、皮膜組成は Al₂O₃・2CrPO₄・8H₂Oであった。

クロメート系化成皮膜は比較的軽度の腐食環境に対する防食や塗装の下地処理として利用され、常温付近で処理できること、処理時間が非常に短いことなど工業上有利な点が多い一方、クロム酸を用いるため環境保全が課題である⁸⁸⁾。

2. 3 ベーマイト処理

アルミニウムを煮沸蒸留水中に浸せきすると $Al + 2H_2O = \gamma Al(OH)_3 + 3/2 H_2$ の反応で多孔質のベーマイト ($\gamma Al(OH)_3$) 皮膜が表面に生成する。ベーマイト皮膜は皮膜自体が無毒であり、また化成処理も無害であるから食器類の殺菌処理時の水道水による黒変防止、塗装の前処理、熱交換器のような複雑な回路を有する内面の防食など、多方面に利用されている。

Altenpohl⁸⁹⁾が防食皮膜としての有効性を報告して以来、種々の研究が行われてきた。山田らは耐食性に及ぼす処理液量、水の純度、アルミニウム中の不純物、合金成分、処理温度の影響について検討し^{90)~94)}、比抵抗 10⁵ Ω・cm以上のイオン交換水が処理液として優れ、不純物のFe、Siはベーマイト処理材の耐食性を低下させ、合金ではAl-Cu系、Al-Si系が Al-Mg系、Al-Mg-Si系に比べて悪く、添加元素ではZnが極めて悪いとしている。Bakerら⁹⁵⁾はA 3003の金属間化合物(Fe,Mn)Al₃もベーマイト処理に悪影響を及ぼすとしている。阿部ら⁹⁶⁾はトリエタノールアミンの添加や加圧水蒸気処理によって良好な皮膜を得ている。Kudoら⁹⁷⁾はこの皮膜の断面を精度よく作製し、その構造が複層構造を有することを確認している。糸井ら^{98)~100)}はこのベーマイト皮膜は αAl_2O_3 および $\gamma Al(OH)_3$ から成っており、 $\gamma Al(OH)_3$ が耐食

性に有効であることを示した。またBernardら¹⁰¹⁾は皮膜中のベーマイトは過剰に水和した擬ベーマイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.5 \sim 2.5\text{H}_2\text{O}$) で結晶化率が低いことを分析した。同様の結果は Vedderら、Alwitt、および高村らによっても認められた^{102)~104)}。

2. 4 新しい化成処理

蕊ら¹⁰⁵⁾は Li^+ 、 NO_3^- を含むアルカリ溶液中で硝酸化合物を含む厚い酸化皮膜が短時間で生成することを見出した。NaOH- LiNO_3 浴で 75°C の処理の場合、初期には 2.3 $\mu\text{m}/\text{min}$ の割合で皮膜が成長し、得られた皮膜はアルカリ性の腐食環境で耐食性に優れたとされる。

Wittrock¹⁰⁶⁾は硬水をアルミニウム製容器で煮沸すると白色の析出層が得られることから、アルミニウムを $\text{CaCl}_2 + \text{NaOH}$ 浴で煮沸処理し、正反射率が非常に低く灰色で花卉状の比較的厚い皮膜を得た。皮膜の構造は X 線回折より $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ などであるとしている。

内山ら¹⁰⁷⁾は海水中に浸せきしたアルミニウムの表面にしばしば乳白色皮膜が生成していることに着目し、高温海水中でアルミニウムを処理することによりベーマイト皮膜よりも耐食性が良く、スポンジ状で多孔質の水和酸化物皮膜を得た。皮膜生成に関与する処理液の成分は Mg^{2+} 、 HCO_3^- 、および SO_4^{2-} であり、 SO_4^{2-} の添加は皮膜形態に影響を及ぼすとしている。

2. 5 陰極防食法

アルミニウムに Zn を 1% 程度固溶させた合金の自然電位はアルミニウムに比べて 0.1~0.15V 程度卑であり、表面が不働態化しにくいためアルミニウムに対する犠牲腐食材となりうる。この特徴を利用して Al-Zn 合金をアルミニウムにクラッドしたり¹⁰⁸⁾、Zn を表面から拡散させて¹⁰⁹⁾、¹¹⁰⁾ アルミニウムを防食する方法が広く熱交換器に応用されている。

内山らは NaCl水溶液中で A 1100と種々の Al-Zn合金とを接触させて腐食挙動を観察した結果、Al-Zn合金は粒界から腐食し、陰極となるべき A 1100も金属間化合物の周辺に孔食が認められたと報告している¹¹¹⁾。当摩ら¹¹²⁾はZn濃度と孔食成長速度の関係を検討し、浸せき試験ではZn濃度分布は孔食速度にほとんど影響しないが、Zn濃度上昇と共に孔食電位は低下するとしている。Wongら^{113)~115)}は腐食溶液中に Zn粉末を懸濁させてもアルミニウムを防食できることを示した。最近では Znの代わりに Snを固溶させる犠牲腐食材も検討され、実用化されている^{5), 116)}。

しかしアルミニウムに Al-Zn合金をクラッドした材料は犠牲腐食層が完全に溶解し、アルミニウム母材が露出した状態で Cu^{2+} イオンが母材表面に析出すると母材が孔食する危険性がある。

2. 6 腐食抑制剤

腐食環境に微量添加することによって防食できる物質を腐食抑制剤と言い、金属表面近傍の存在状態により一般に吸着型、拡散型、および表面変化型の3つに分類される^{117)~120)}。

中性の水溶液環境におけるアルミニウム合金の孔食抑制にはクロム酸塩、硝酸塩、アミン類、および高濃度の安息香酸塩などが効果的である^{2), 71), 121)~124)}。KoudelkovaらはXPSを用いて表面皮膜を分析し、クロム酸塩の効果はアルミニウム表面に Al_2O_3 と Cr_2O_3 を含む緻密な不動態皮膜が生成するためであり、また硝酸塩は NO_3^- が吸着し、孔食電位を著しく上昇させるためであるとした^{125), 126)}。Böhniら⁷¹⁾、Salvarezzaら¹²⁷⁾、およびShalabyら¹²⁸⁾もクロム酸塩や硝酸塩による孔食電位の上昇を認めた。クロム酸塩は Mg^{2+} や Ca^{2+} などのカチオンと併用するとさらに効果的である¹²⁹⁾。Bairamowら¹³⁰⁾はXPSによりモリブデン酸はアルミニウム表面に MoO_2 を含む皮膜を生成させるため防食効果があるとした。リン酸塩やホウ酸塩はアルミニウム

合金には適さないが、モリブデン酸塩と併用すると効果がでるようである^{131)~133)}。また、Arnottら¹³⁴⁾は Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} などのカチオンはアルミニウム表面に水和酸化物皮膜を形成するため、孔食抑制することを見い出した。Khedrら¹³⁵⁾は Ni^{2+} 、 Co^{2+} なども同様の効果を示すことを認めたが、高濃度になれば堆積物が生成してアルミニウムと局部電池を構成するので、かえって孔食を促進した。アルミニウムと難溶性化合物を形成する安息香酸塩、シュウ酸塩、クペロンなど¹²³⁾やメチルオレンジなどの染料¹³⁶⁾、およびオキシシン¹³⁷⁾、¹³⁸⁾も防食効果を示した。ベンゾトリアゾールやメルカプトベンゾチアゾールにも孔食抑制効果が認められたが、その防食機構は不明である¹³⁹⁾。

3. 本研究の目的と概要

Cu^{2+} イオンを含むNaCl水溶液はアルミニウム合金に対して過酷な環境であり、自動車エンジン冷却液中に混入する程度の微量な Cu^{2+} イオンと Cl^{-} イオンでもアルミニウム合金が孔食するに十分な条件となる。このような環境での腐食抑制に関する研究例は比較的少なく、また従来のクロメート系化成処理やペーマイト処理では防食効果が不十分である。一方、実際のラジエータの防食はAl-Zn合金の犠牲腐食による陰極防食と、黄銅や鉄鋼材料に用いられる腐食抑制剤の対象療法的な適用に限られる。しかしながら犠牲腐食層が部分的にしる完全に溶解したところにCuが析出すると、アルミニウムの孔食は避けられない。さらに、冷却液の有効な腐食抑制剤として使用されてきたクロム酸塩やトリエタノールアミンなどが有害物質として使用を規制された結果、 Cu^{2+} イオンと Cl^{-} イオンを含む系のような過酷な環境におけるアルミニウム合金の防食研究が重要となってきた。

本研究は新しい化成処理および腐食抑制剤によりアルミニウム合金の耐食性向上を図り、その防食機構を考察するものである。標準の腐食環境を Cu^{2+}

イオンを30ppm含む中性 0.01M NaCl水溶液とした。アルミニウム合金の孔食の相手反応は溶存酸素の還元であるため、孔食を抑制するには合金表面全体に溶存酸素の拡散障壁となる皮膜を生成させることが効果的と考え、第2章から第4章で化成処理、第5章と第6章で腐食抑制剤によってその実現を試みた。

第2章では無機系の化成処理を検討した。すなわち、 $MgSO_4$ と $NaHCO_3$ の希薄混合水溶液中でアルミニウムを煮沸処理することにより得られた化成処理皮膜(Mg処理皮膜)について、皮膜の生成機構と耐食性、および硫酸イオンによる皮膜の安定化作用などについて考察した。

第3章でA 3003、A 5052など通常使用される7種のアルミニウム合金にMg処理を施し、皮膜生成における合金成分の影響と耐孔食性の差異について検討した。

第4章ではシュウ酸ナトリウム水溶液を用いてアルミニウム合金を化成処理し、得られた皮膜の生成機構、耐孔食性を検討し、従来のベーマイト処理と比較した。

第5章で各種無機系腐食抑制剤の効果を評価した。第2章、第3章で検討した $MgSO_4$ と $NaHCO_3$ を腐食溶液に添加すると、クロム酸塩よりも優れた孔食抑制効果を示したため、その防食機構を中心に考察した。また、腐食溶液に添加したエチレングリコールの影響も検討した。

第6章では各種有機系腐食抑制剤の効果を検討し、優れた防食効果を示したベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾールナトリウム、およびオキシンの孔食抑制機構を考察した。

第1章の参考文献

- 1) 黒沢 章：防食技術, 9, 293 (1960).
- 2) 菊地 稔、田島秀夫：自動車技術, 42, 471 (1988).
- 3) C.Fiaud, P.Netter, and M.Tzinmann: "Engine Coolant Testing" Second Symposium, pp.87-122, ASTM (1986).
- 4) 野沢史郎: "輸送機関へのアルミニウムの利用" 国際シンポジウム, pp.2-9, 軽金属協会 (1989).
- 5) 石丸典生、三浦達夫：軽金属, 33, 157 (1983).
- 6) 大塚雅彦：自動車技術, 39, 892 (1985).
- 7) 津田俊二: "アルミニウム表面技術便覧", pp.862-864 (1980).
- 8) 宮本三也: "アルミニウム技術便覧", p.134, 軽金属出版 (1985).
- 9) 伊藤伍郎：軽金属, 31, 683 (1981).
- 10) 馬飼野信一、塩原國雄：防食技術, 27, 284 (1978).
- 11) R.T.Foley : Corrosion, 42, 277 (1986).
- 12) 当摩 建: "防食技術便覧", p.193, 日刊工業新聞社 (1986).
- 13) 杉本克久：防食技術, 20, 443 (1970).
- 14) 高谷泰之、西羅正芳、磯山永三、新井浩三：軽金属, 33, 533 (1980).
- 15) 小林賢三、清水健一、藤沢 晃：軽金属, 35, 611 (1985).
- 16) F.D.Bogar and R.T.Foley : J.Electrochem.Soc., 119, 462 (1972).
- 17) S.Dallek and R.T.Foley : J.Electrochem.Soc., 123, 1775 (1976).
- 18) S.Dallek and R.T.Foley : J.Electrochem.Soc., 125, 731 (1978).
- 19) T.H.Nguyen and R.T.Foley : J.Electrochem.Soc., 126, 1855 (1979).
- 20) T.H.Nguyen and R.T.Foley : J.Electrochem.Soc., 129, 27 (1982).
- 21) R.T.Foley and T.H.Nguyen : J.Electrochem.Soc., 129, 464 (1982).
- 22) R.A.Bonewitz : Corrosion, 29, 215 (1973).
- 23) D.M.Aylor and P.J.Moran : J.Electrochem.Soc., 133, 868 (1986).

- 24) D.M.Aylor and P.J.Moran : J.Electrochem.Soc., 133, 949 (1986).
- 25) J.Perkins, J.R.Cummings, and K.J.Graham : J.Electrochem.Soc., 129, 137 (1982).
- 26) I.L.Muller and J.R.Galvele : Corr.Sci., 17, 179 (1977).
- 27) I.L.Muller and J.R.Galvele : Corr.Sci., 17, 995 (1977).
- 28) S.M.De Micheli : Corr.Sci., 18, 605 (1978).
- 29) 当摩 建、西山貞雄、竹内 庸 : 軽金属, 37, 67 (1987).
- 30) 糸井康彦、神戸 哲、佐藤栄一 : 軽金属, 38, 114 (1988).
- 31) 皆川一泰、伊豆正弥、佐藤栄一、糸井康彦 : 軽金属, 34, 182 (1984).
- 32) 皆川一泰、佐藤栄一 : 軽金属, 34, 702 (1984).
- 33) S.C.Dexter : Corrosion, 36, 423 (1980).
- 34) Ph.Gimenez, J.J.Rameau, and M.C.Reboul : Corrosion, 37, 673 (1981).
- 35) A.Broli and H.Holton : Corr.Sci., 13, 237 (1973).
- 36) A.Broli, H.Holton, and K.L.Prestrud : Corrosion, 30, 427 (1974).
- 37) A.Broli and H.Holton : Corr.Sci., 17, 59 (1977).
- 38) W.J.Rudo and J.C.Scully : Corr.Sci., 20, 611 (1980).
- 39) 当摩 建、竹内 庸 : 軽金属, 31, 422 (1981).
- 40) 内山郁夫、佐藤栄一 : 防食技術, 25, 385 (1976).
- 41) 内山郁夫、佐藤栄一 : 防食技術, 25, 725 (1976).
- 42) F.Hunkeler and H.Böhni : Corrosion, 37, 645 (1981).
- 43) F.Hunkeler and H.Böhni : Corrosion, 40, 534 (1984).
- 44) J.A.Richardson and G.C.Wood : Corr.Sci., 10, 313 (1970).
- 45) S.Evans and E.L.Koehler : J.Electrochem.Soc., 108, 509 (1961).
- 46) 石川雄一、H.S.Isaacs : 防食技術, 33, 147 (1984).
- 47) S.B.Wexler and J.R.Galvele : J.Electrochem.Soc., 121, 1271 (1974).
- 48) J.R.Galvele : J.Electrochem.Soc., 123, 464 (1976).

- 49) 菅井義裕、当摩 建：軽金属,34,69 (1984).
- 50) 当摩 建：軽金属,36,89 (1986).
- 51) 世利修美、増子 昇：軽金属,34,41 (1984).
- 52) 世利修美、増子 昇：軽金属,35,98 (1985).
- 53) 世利修美、田頭孝介：軽金属,37,185 (1987).
- 54) 世利修美、田頭孝介：防食技術,37,273 (1988).
- 55) 世利修美、田頭孝介：軽金属,38,191 (1988).
- 56) 世利修美、田頭孝介：軽金属,38,407 (1988).
- 57) H.P.Godard : Mater.Perform.,20 (7),9 (1981).
- 58) M.Zamin : Corrosion,37,627 (1981).
- 59) F.King : "Aluminum and Its Alloys",p.103,Ellis Horwood Ltd.,
(1987).
- 60) J.J.Théler and P.Furrer : Aluminium,50,467 (1974).
- 61) 呉台 根：軽金属,18,127 (1968).
- 62) H.Warlimont : Aluminium,53,171 (1977).
- 63) 福塚敏夫、下郡一利、藤原和雄：防食技術,28,323 (1979).
- 64) J.R.Galvele and S.M.De Micheli : Corr.Sci.,10,795 (1970).
- 65) K.R.Van Horn : "Aluminum",Vol.1,p.212,ASM (1971).
- 66) 皆川一泰、伊豆正弥、佐藤栄一：軽金属,33,96 (1983).
- 67) 佐藤正寿、佐藤栄一：防食技術,25,499 (1976).
- 68) K.Nisancioglu and H.Holtan : Corr.Sci.,19,537 (1979).
- 69) K.Nisancioglu, O.Lunder, and H.Holtan : Corrosion,41,247 (1985).
- 70) 佐藤正寿、佐藤栄一、内山郁夫：防食技術,24,223 (1975).
- 71) H.Böhni and H.H.Uhlig : J.Electrochem.Soc.,116,906 (1969).
- 72) 当摩 建：軽金属,36,89 (1986).
- 73) 当摩 建、竹内 庸：軽金属,29,232 (1979).

- 74) 中山孝廉：“アルミニウムの表面処理”，pp.111-225,日刊工業新聞社 (1969).
- 75) F.Keller, M.S.Hunter, and D.L.Robbinson : J.Electrochem.Soc., 100,411 (1953).
- 76) G.E.Thompson and G.C.Wood : Corr.Sci.,18,481 (1978).
- 77) 海部昌治：“アルミニウム技術便覧”,pp.1292-1322,軽金属出版 (1985).
- 78) 中山孝廉：“アルミニウムハンドブック”,p.838,朝倉書店 (1972).
- 79) 前田寿弘：金属表面技術,15,98 (1964).
- 80) 馬場宣良：軽金属,34,205 (1984).
- 81) 石井 透：“アルミニウム技術便覧”,p.1285,軽金属出版 (1985).
- 82) 岡部泰二郎、目黒 明：金属表面技術,15,39 (1964).
- 83) N.J.Newhard,Jr. : Metal Finishing,70,49 (July 1972), and 70,66 (Aug.1972).
- 84) M.F.Rabbo, J.A.Richardson, and G.C.Wood : Corr.Sci.,18,117 (1978).
- 85) R.C.Furneaux, G.E.Thompson, and G.C.Wood : Corr.Sci.,19,63 (1979).
- 86) J.A.Treverton and N.C.Davies : Metals Tech.,10,480 (1977).
- 87) 畑中孝一、福井正信、向井良和、豊瀬喜久郎：軽金属,39,210 (1989).
- 88) 内山利光、阿部 隆：軽金属,32,202 (1982).
- 89) D.G.Altenhohl : Corrosion,18,143t (1962).
- 90) 山田啓之、岡本常義：軽金属,21,398 (1971).
- 91) 山田啓之、岡本常義：軽金属,21,405 (1971).
- 92) 山田啓之、岡本常義：軽金属,21,543 (1971).
- 93) 山田啓之、岡本常義：軽金属,21,589 (1971).
- 94) 山田啓之、岡本常義：軽金属,21,597 (1971).
- 95) B.R.Baker and J.D.Basler : Aluminium,52,197 (1976).
- 96) 阿部 隆、津田俊二、富永哲生：金属表面技術,24,700 (1973).

- 97) T.Kudo and R.S.Alwitt : *Electrochim.Acta*,23,341 (1978).
- 98) 糸井康彦、内山郁夫、佐藤栄一 : *金属表面技術*,28,621 (1977).
- 99) 糸井康彦、内山郁夫、佐藤栄一 : *金属表面技術*,29,68 (1978).
- 100) 糸井康彦、佐藤栄一 : *金属表面技術*,30,12 (1979).
- 101) W.J.Bernard and J.J.Randall, Jr. : *J.Electrochem.Soc.*,107,483 (1969), and 108,603 (1961).
- 102) W.Vedder and D.A.Vermilyea : *Trans.Faraday Soc.*,65,561 (1969).
- 103) R.S.Alwitt : *J.Electrochem.Soc.*,121,1322 (1974).
- 104) 高村 勉、木原森下泰周 : *電気化学*,40,757 (1972).
- 105) 蒔 正勝、新後閑京一 : *金属表面技術*,23,370 (1972).
- 106) H.J.Wittrock : *Metal Finishing*,71,50 (Dec.1973).
- 107) 内山利光、長谷川 実、松本裕志 : *金属表面技術*,37,178 (1986).
- 108) 福井利安、入江 宏、池田 洋、田部善一 : *軽金属*,29,410 (1979).
- 109) 萩原理樹、馬場義雄、直江正久 : *軽金属*,21,137 (1971).
- 110) 田部善一、萩原理樹、重永光治 : *防食技術*,23,485 (1974).
- 111) 内山郁夫、佐藤栄一 : *防食技術*,25,11 (1976).
- 112) 当摩 建、高橋憲昭、竹内 庸 : *防食技術*,30,99 (1981).
- 113) D.Wong, L.Swette, and F.H.Cocks : *J.Electrochem.Soc.*,126,11 (1979).
- 114) D.Wong and F.H.Cocks : *Corrosion*,36,513 (1980).
- 115) D.Wong and F.H.Cocks : *Corrosion*,36,587 (1980).
- 116) 田部善一、馬場義雄、宇野照生、萩原理樹 : *住友軽金属技報*,27,1 (1986).
- 117) 伊豆山 実 : *金属表面技術*,25,310 (1974).
- 118) 中川 哲 : *防食技術*,26,461 (1977).
- 119) S.W.Dean, Jr., R.Derby, and G.T.Bussche : *Mater.Perform.*,20(12),47 (1981).

- 120) 荒牧国次 : 金属表面技術, 25, 578 (1974).
- 121) L.C.Rowe, R.L.Chance, and M.S.Walker : Mater.Perform., 22(6), 17 (1983).
- 122) R.R.Wiggle, V.Hospadaruk, and E.A.Styloglou : Mater.Perform., 20(6), 13 (1981).
- 123) B.W.Samuels, K.Sotoudeh, and R.T.Foley : Corrosion, 37, 92 (1981).
- 124) W.J.Rudo and J.C.Scully : Corr.Sci., 20, 611 (1980).
- 125) M.Koudelkova, J.Augustynski, and H.Berthou : J.Electrochem.Soc., 124, 1165 (1977).
- 126) M.Koudelkova and J.Augustynski : J.Electrochem.Soc., 126, 1659 (1979).
- 127) R.C.Salvarezza, M.F.L.de.Mele, and H.A.Videla : Corrosion, 39, 27 (1983).
- 128) L.A.Shalaby, K.M.El Sobki, and A.A.Abdul Azim : Corr.Sci., 16, 637 (1976).
- 129) J.C.Cessna, H.M.Joseph, and R.A.Powers : Corrosion, 20, 1t (1964).
- 130) A.K.Bairamow, S.Zakipour, and C.Leygraf : Corr.Sci., 25, 69 (1985).
- 131) M.S.Vukasovuch and F.J.Sullivan : Mater.Perform., 22(8), 25 (1983).
- 132) 川本 晋、鈴木尚男 : 三菱重工技報, 10, 892 (1973).
- 133) M.S.Walker : Mater.Perform., 12(7), 29 (1973).
- 134) D.R.Arnett, B.R.W.Hinton, and N.E.Ryan : Corrosion, 45, 18 (1989).
- 135) M.G.Akhedr and A.M.S.Lashien : J.Electrochem.Soc., 136, 968 (1989).
- 136) F.Tirbonod and C.Fiaud : Corr.Sci., 18, 139 (1978).
- 137) J.E.Tackett and D.T.Sawyer : J.Inorg.Chem., 3, 692 (1964).
- 138) R.J.Magee and L.Gordon : Talanta, 10, 967 (1963).
- 139) 海部昌治、岡本好雄、松浦芳宏 : 神戸製鋼技報, 20, 40 (1970).

第 2 章 $MgSO_4$ と $NaHCO_3$ の混合水溶液 による化成処理 (Mg 処理) 皮膜

1. 緒言

クロメート系化成処理、あるいはベーマイト処理など、種々のアルミニウムおよびアルミニウム合金の防食処理が考察され、実施されているけれども^{1)~12)}、 Cl^- イオンと Cu^{2+} イオンを含む孔食発生加速試験溶液中ではいずれの防食処理も十分な耐食性を発揮しない。

一方、内山らによれば^{13), 14)}、天然海水または人工海水中でアルミニウムを煮沸処理すると、耐食性にすぐれた乳白色の化成皮膜が容易に生成する。皮膜形成に必要な化学成分は塩化マグネシウムおよび重炭酸ナトリウムであり、硫酸ナトリウムは皮膜中のアルミニウム量を増加させる。皮膜は二層構造であり、上層は主としてアルミニウムとマグネシウムの水和物から成る海绵状の多孔質な形態を示し、下層は緻密なアルミニウムの水和物から成るとしている。

ここでは内山らの研究内容をさらに詳細に検討することを目的に、硫酸マグネシウムと重炭酸ナトリウムの混合水溶液を用いたアルミニウムの表面処理法 (以下、Mg 処理と略す) について検討した。本章ではMg 処理皮膜の生成機構、 Cl^- イオンと Cu^{2+} イオンを含む中性の水溶液中における孔食発生の電気化学的検討、孔食試験溶液中に添加した SO_4^{2-} イオンによるMg 処理皮膜の安定化作用などについて考察した。

2. 実験方法

供試材には板厚1mm、純度99.61%（分析値）の工業用純アルミニウムA1050-H24材を用いた。供試材の前洗浄¹⁵⁾として、5%水酸化ナトリウム水溶液でエッチング(60℃、30秒)し、水洗、30%硝酸水溶液でデスマット(室温、1分間)し、水洗した。

試薬特級の硫酸マグネシウムと重炭酸ナトリウムを蒸留水に溶解させた溶液中(温度約95℃)に、前洗浄した供試材を30分浸せきし、Mg処理した。本研究ではMg処理の標準液組成を0.05M MgSO₄+0.005M NaHCO₃とした。比較として、硫酸マグネシウムのかわりに塩化マグネシウムおよび硝酸マグネシウムを、また重炭酸ナトリウムのかわりに炭酸ナトリウムを含む溶液を用いてMg処理の効果を検討した。供試材の表面積当りの比液量を5cc/cm²とした。

電位走査法(電位走査速度20mV/min.)によって供試材を陽分極し、電流密度が急増する点を孔食電位とした。試験液は0.01M NaCl水溶液(pH=7.5、40℃)で、予め高純度窒素ガスを1時間通じて充分脱酸素してから分極測定に供した。電位はすべて銀/塩化銀電極基準で測定した。

一方、空気を通気した0.01M NaCl水溶液(pH=6~8、40℃、以下、孔食試験溶液と言う)を用いて336時間、孔食試験を行った。試験片(10cm²)を浸せきしてから約2、100、および200時間後にpH変化がないように注意しながら、孔食発生を促進するためにCu²⁺イオン(CuSO₄・5H₂Oを使用)を10ppmずつ添加した。試験中の自然電位の経時変化を測定した。試験後、試験片表面に生成した腐食生成物をリン酸-クロム酸混合溶液で除去し、光学顕微鏡による焦点合わせで孔食深さを測定した。

走査型電子顕微鏡(SEM)で試料の表面観察を行い、X線マイクロアナライザー(EPMA)を用いて、Mg処理皮膜を構成する元素の試料断面方向の分布を測定した。

3. 実験結果

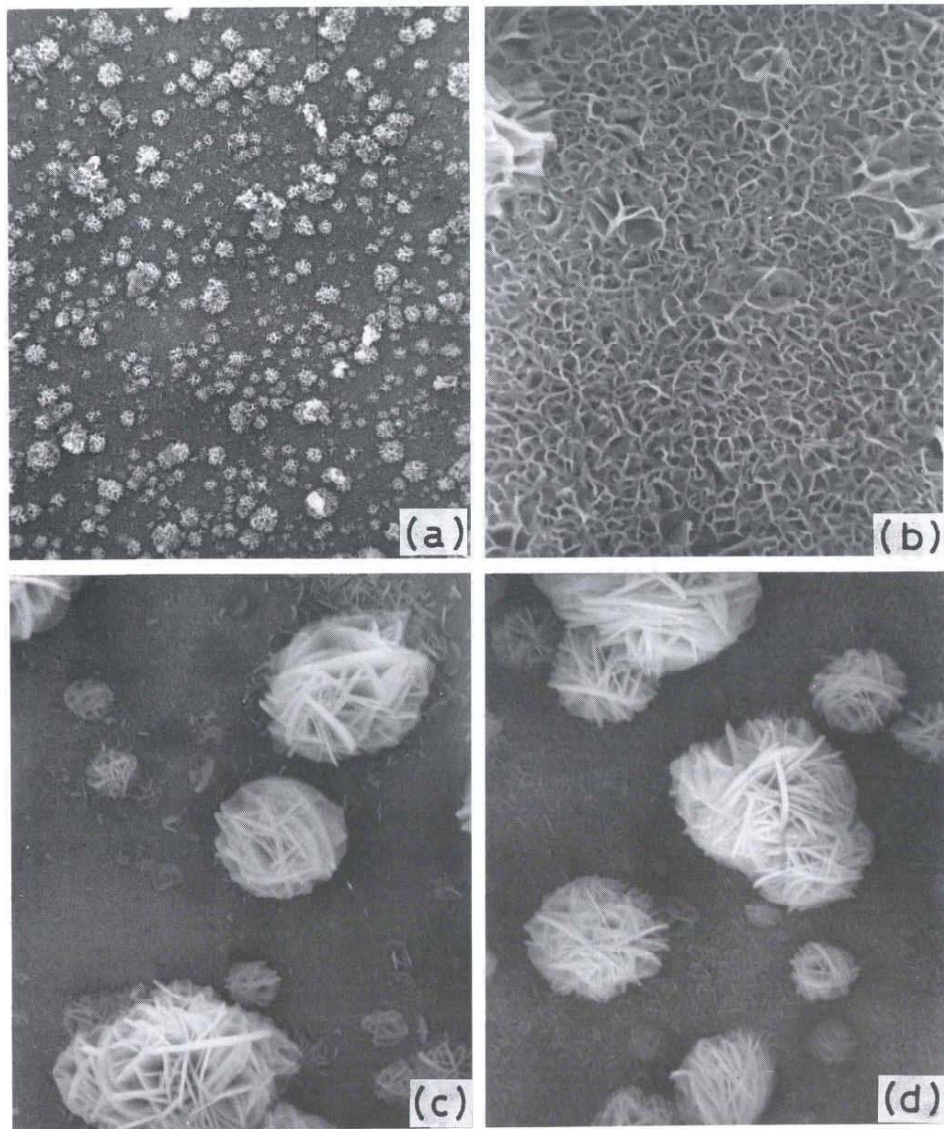
3. 1 Mg 処理法の検討

Mg 処理標準溶液、 $0.05\text{M Mg(NO}_3)_2 + 0.005\text{M NaHCO}_3$ 溶液、および $0.05\text{M MgCl}_2 + 0.005\text{M NaHCO}_3$ 溶液を用いて得られた皮膜の表面状態を図2.1に示す。硝酸マグネシウムおよび塩化マグネシウムを用いた場合は均一な皮膜が生成しなかったが(図2.1(c), (d))、硫酸マグネシウムを用いた場合は、均一な多孔質皮膜が得られ(図2.1(b))、皮膜上には塊状のクラスターが点在していた(図2.1(a))。処理時間によって異なるが、膜厚は $4\sim 7\mu\text{m}$ 程度である。重炭酸ナトリウムを炭酸ナトリウムに代えてもほぼ同様の結果を得た。

このMg 処理皮膜はX線的に非晶質構造であり、また4端子法で測定した皮膜の厚さ方向の抵抗は $20\text{M}\Omega$ 以上あり、電気絶縁性は非常に高い。

0.01M NaCl 水溶液にて求めた未処理材およびMg 処理材の陽分極曲線を図2.2に示す。未処理材の浸せき電位は約 -850mV であり、また孔食電位が -470mV であるのに対し、Mg 処理を行うと、浸せき電位は約 -1300mV と著しく卑になると共に孔食電位も 190mV 付近まで上昇する。すなわち、Mg 処理すると孔食発生に対する安定電位域が拡大し、耐孔食性が改善されると予想できる。

Mg 処理溶液の構成成分である MgSO_4 および NaHCO_3 の濃度に対する孔食電位の依存性を図2.3に示す。 NaHCO_3 濃度 0.005M 一定の下では、 MgSO_4 濃度 $0.01\text{M}\sim 0.1\text{M}$ の範囲で孔食電位の値はほぼ一定であった。また MgSO_4 濃度 0.05M 一定、かつ NaHCO_3 濃度 $0.001\text{M}\sim 0.01\text{M}$ の範囲で孔食電位はほぼ一定であった。したがって上記の濃度範囲ではほぼ同一組成の皮膜が生成しているものと思われる。処理溶液中に NaHCO_3 が存在しなければ孔食電位は未処理材とほとんど同じ値であるため、Mg 処理には NaHCO_3 が不可欠である。 NaHCO_3 単独溶液で処理すると孔食電位が高い値になるのはベーマイト皮膜が生成したためと考えられる。



(a): $50\mu\text{m}$

(b),(c),(d): $5\mu\text{m}$

図2.1 各種溶液中で化成処理（95℃，30分）した皮膜の表面SEM像.
 (a),(b) : $0.05\text{M MgSO}_4 + 0.005\text{M NaHCO}_3$, (c) : $0.05\text{M Mg(NO}_3)_2 + 0.005\text{M NaHCO}_3$, (d) : $0.05\text{M MgCl}_2 + 0.005\text{M NaHCO}_3$.

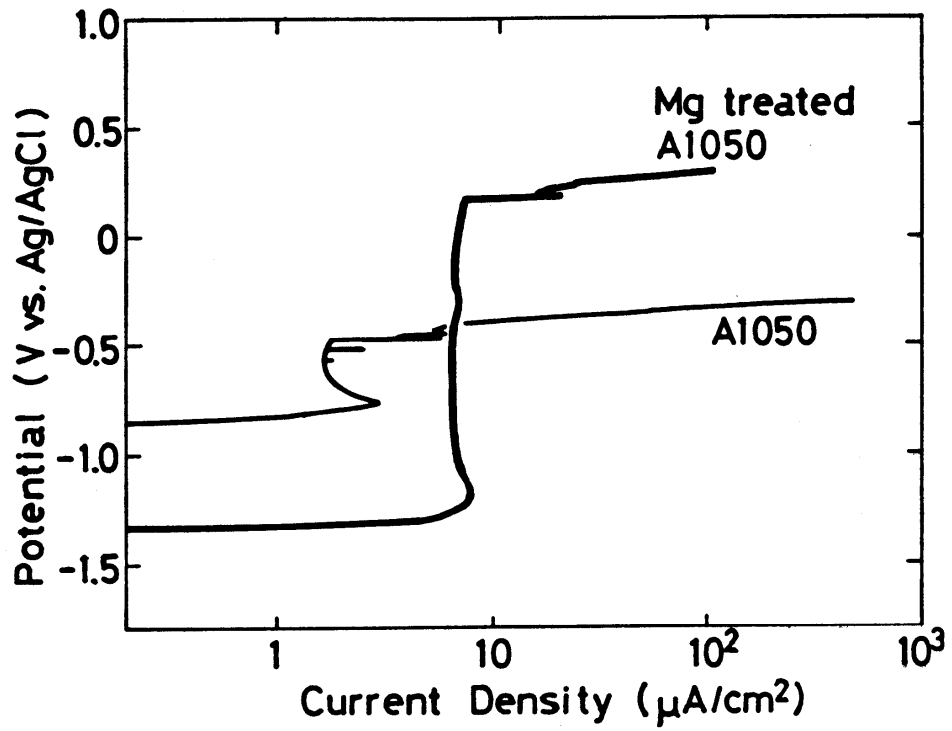


図2.2 0.01M NaCl水溶液 (pH=7.5, 40°C, 脱酸素)における陽分極曲線.

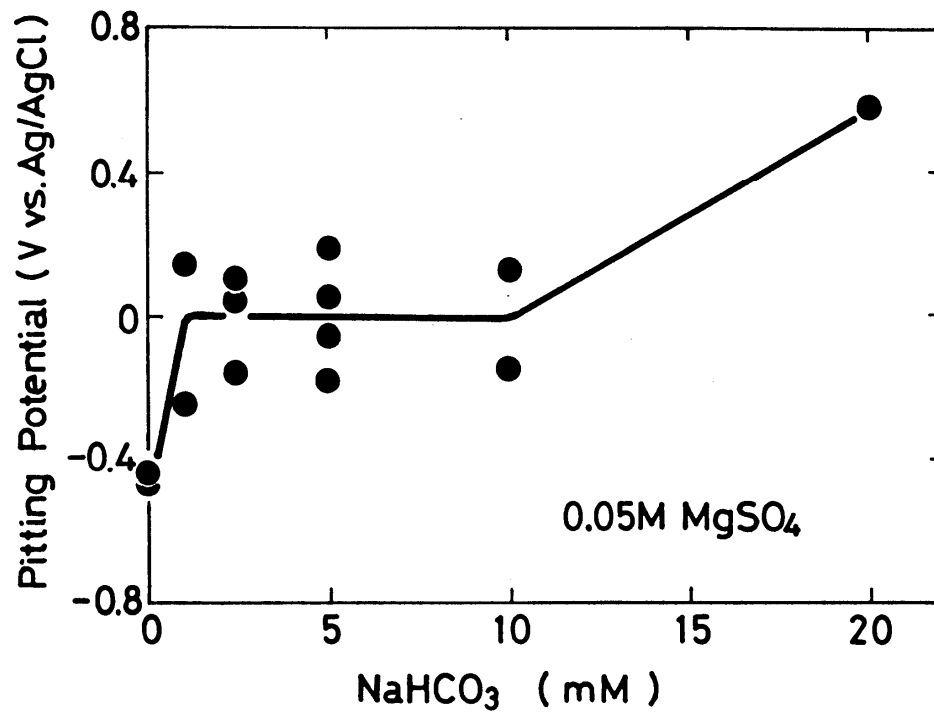
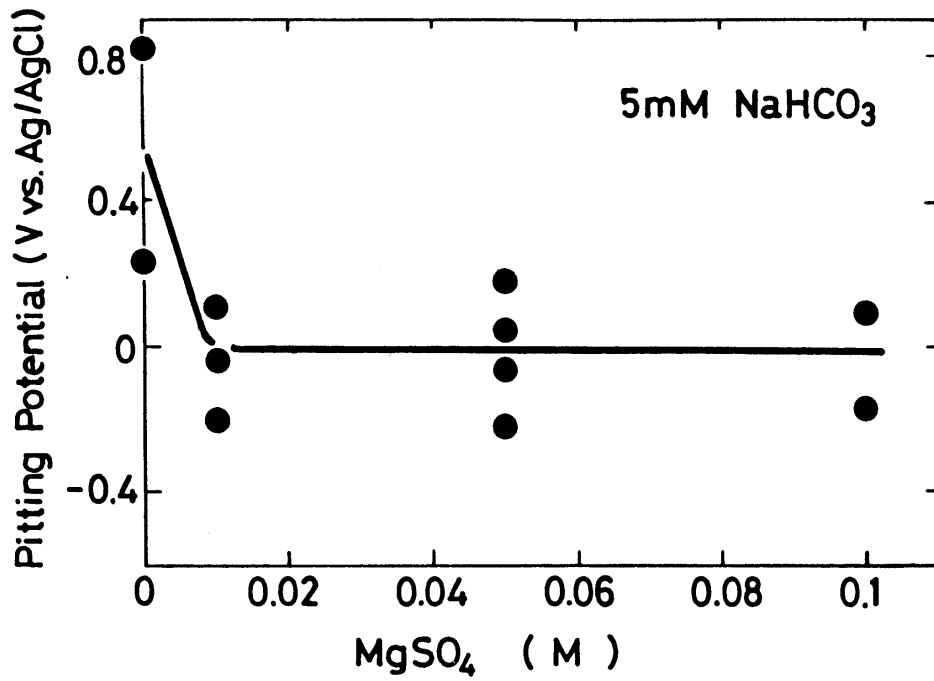


図2.3 0.01M NaCl水溶液 (pH=7.5, 40°C, 脱酸素) 中の孔食電位に及ぼすMg処理におけるMgSO₄およびNaHCO₃濃度の影響.

2時間Mg処理したA1050の皮膜の断面方向の元素分布をEPMAで調べた(図2.4)。SEM像中央の隆起物は図2.1(a)で認められた塊状のクラスターである。皮膜の構成元素としてAl、Mg、O、Sが検出されたが、NaとCは検出されなかった。この結果から、 SO_4^{2-} イオンは皮膜の構成成分であるが、 HCO_3^- イオンはアルミニウムの溶解のみに寄与すると理解できる。内山らは、皮膜を二層構造としているが¹⁴⁾、今回の分析ではその証拠を見出すことができなかった。

孔食試験溶液に Cu^{2+} イオンを添加した時の未処理材とMg処理材の自然電位の経時変化を図2.5に実線で示す。 Cu^{2+} イオンを10ppm添加すると Cu^{2+} イオンがCuとして表面に析出するため自然電位は上昇する¹⁶⁾。未処理材では自然電位が孔食電位近傍まで上昇するので孔食が発生するが、Mg処理材の自然電位ははるかに卑であるため孔食は発生しない。

3.2 Mg処理皮膜の安定化

Mg処理皮膜の一層の耐食性向上を図るため、添加剤の効果を検討した。

0.01M NaCl水溶液に Na_2SO_4 、 NaClO_4 、 NaH_2PO_4 、 NaNO_3 をそれぞれ0.01M添加した溶液中(pH=7.5)におけるMg処理材の陽分極曲線を図2.6に示す。 NaClO_4 や NaNO_3 は孔食電位にほとんど影響しなかったが、 Na_2SO_4 を添加した場合は孔食電位は著しく上昇した。 Na_2SO_4 ほどではなかったが、 NaH_2PO_4 も有効であった。

図2.7に、Mg処理材の孔食電位と Na_2SO_4 濃度の関係を示す。わずか0.001Mの Na_2SO_4 の添加でも孔食電位が上昇し、0.01M添加すると電位は約4Vに達する。このような高い電位での孔食発生は、皮膜が絶縁破壊した状態に近い(後述)。

Mg処理材の、処理のまま(a)、0.01M NaCl水溶液(b)中、および0.01M NaCl+0.01M Na_2SO_4 水溶液(c)中で、50mVの電位で陽分極処理したもの、の

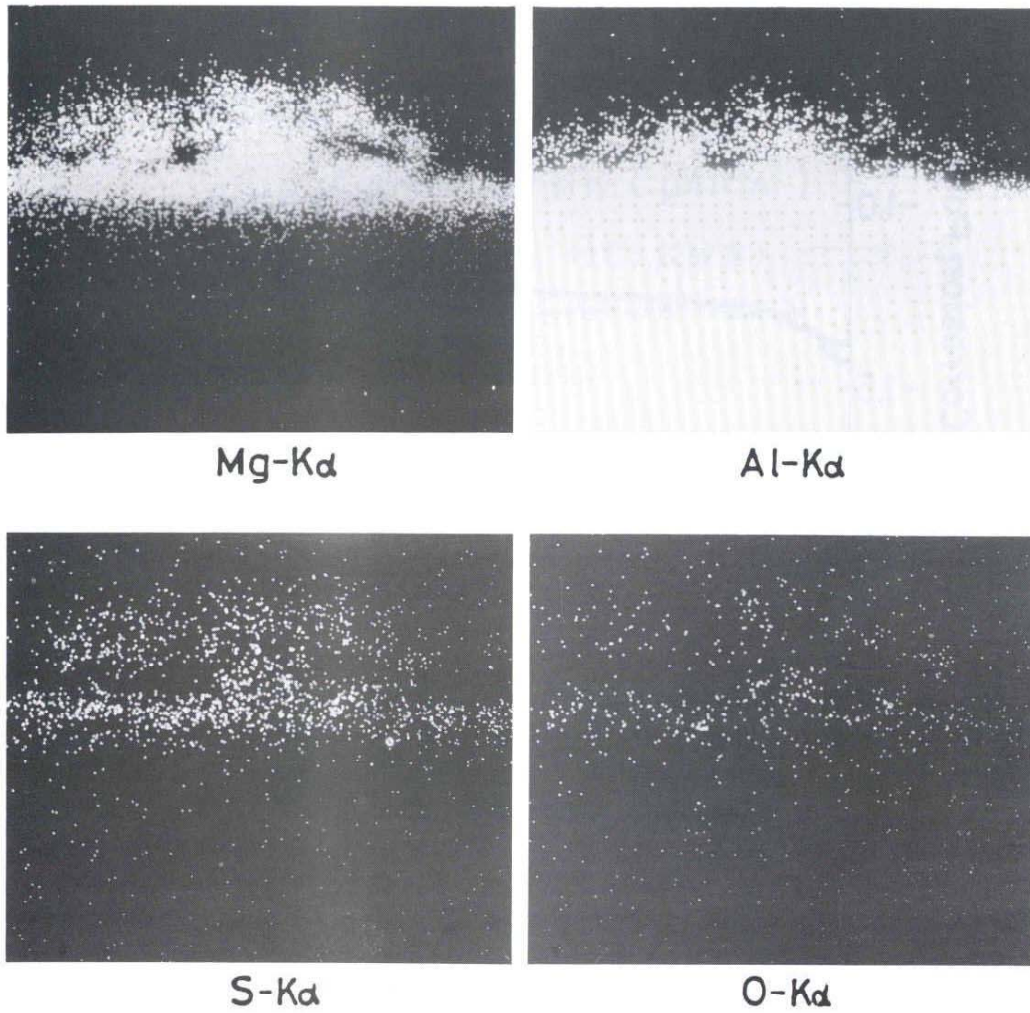
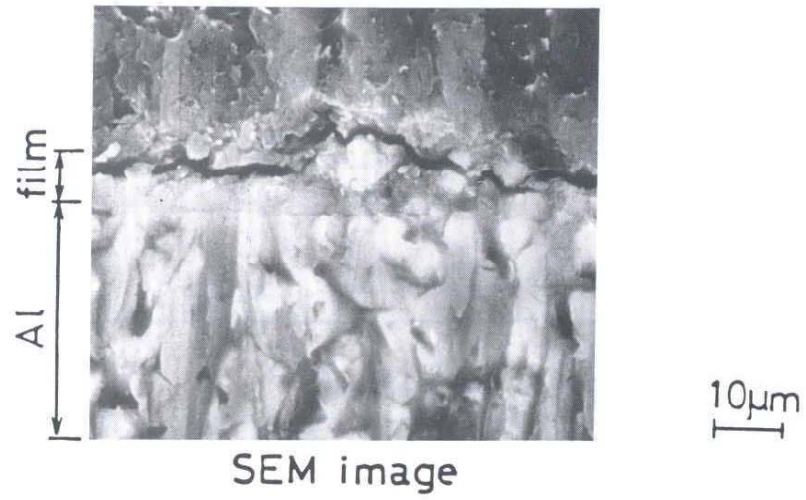


図2.4 Mg 処理（2時間）した皮膚のEPMAによる断面元素分析.

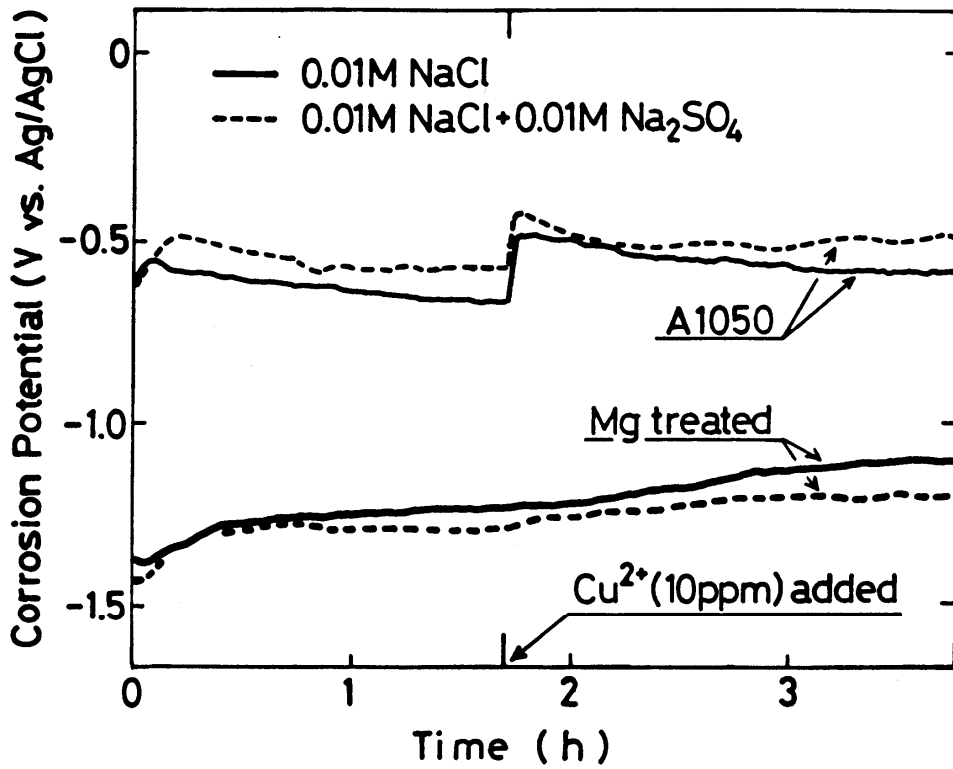


図2.5 通気した溶液 (pH=6~8, 40°C) にCu²⁺イオンを添加した場合の自然電位変化

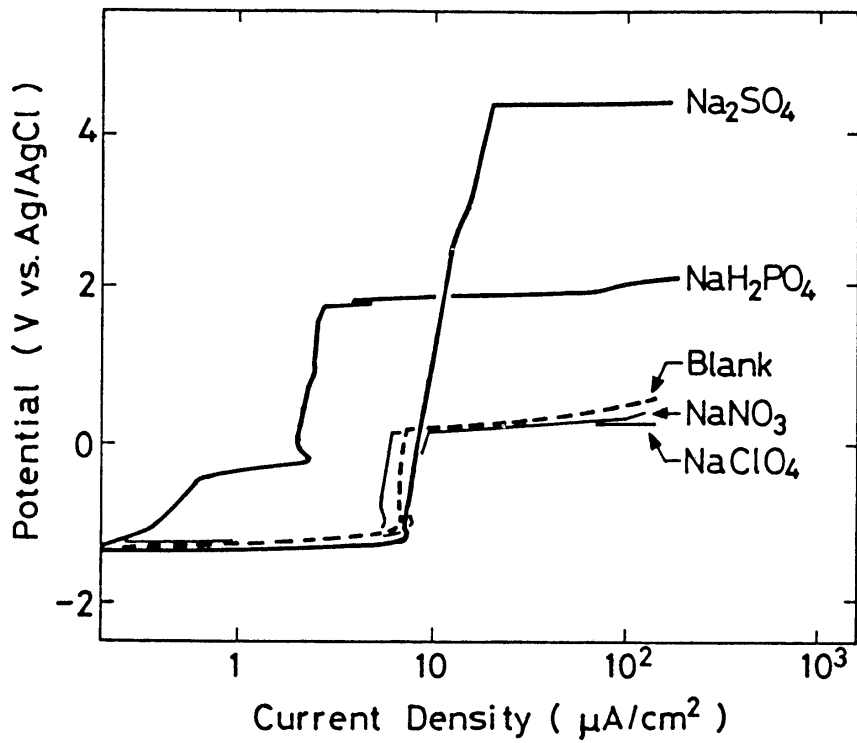


図2.6 0.01M NaCl水溶液 (pH=7.5, 40°C, 脱酸素) にアニオンを0.01M 添加した場合のMg処理材の陽分極曲線.

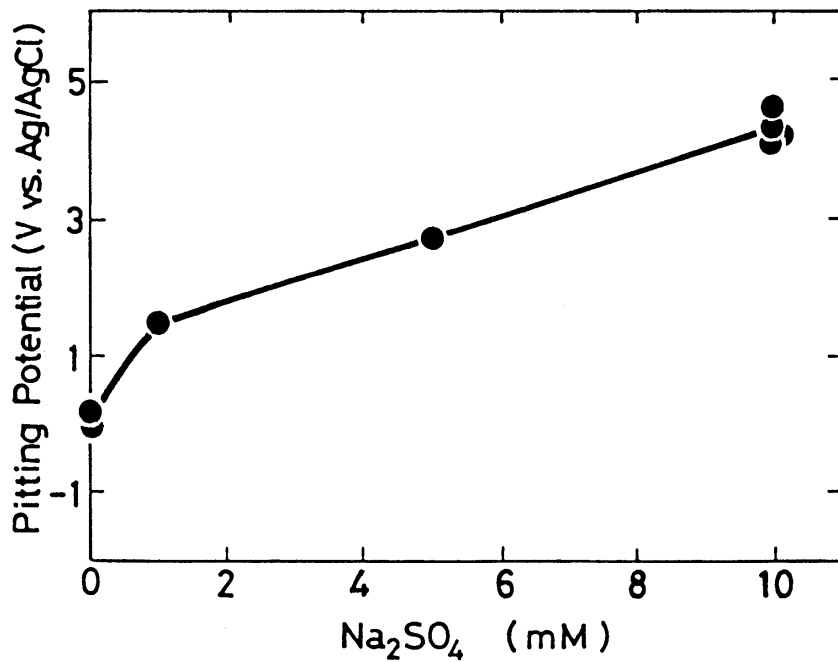


図2.7 0.01M NaCl水溶液 (pH=7.5, 40°C, 脱酸素) に添加したNa₂SO₄濃度に対するMg処理材の孔食電位.

3 試料を作成し、試料表面の Cl と S をEPMAで分析した(図2.8)。上述の処理電位 50mV は0.01M NaCl水溶液中におけるMg処理材の孔食発生電位直下の電位である。0.01M NaCl水溶液中で陽分極したMg処理皮膜表面には Cl元素が多く検出されるのに対し、0.01M NaCl+0.01M Na₂SO₄水溶液中では Cl量が著しく少なく、S元素、すなわち硫酸根(SO₄²⁻)が多く検出された。同様の分析結果がそれぞれの溶液中に浸せきしたままの試料でも確認された。

電気化学的に発生させた食孔の顕微鏡写真を図2.9に示す。NaCl単独溶液中では孔食が発生したように見える(図2.9(a))が、SO₄²⁻イオンが共存する場合には、絶縁破壊に近い形態を呈している(図2.9(b))。

0.01M Na₂SO₄を添加した孔食試験溶液にCu²⁺イオンを添加した時の、未処理材とMg処理材の自然電位の経時変化(図2.5 破線)からわかるように、SO₄²⁻イオンは自然電位を上昇させないので、Mg処理皮膜を安定化する添加剤として期待できる。

3.3 耐食性の比較

図2.10にMg処理材、未処理材およびベーマイト処理材(A1050を蒸留水中で30分間煮沸)の孔食試験後の最大孔食深さを示す。A1050はMg処理することにより Cu²⁺イオンを含む孔食試験溶液中での耐食性が大幅に向上する。さらに Na₂SO₄を0.01M 添加した溶液中ではMg処理材はほとんど孔食発生しなかった。ベーマイト処理皮膜は自然電位が未処理材よりも高いため、孔食が著しく進んだ。

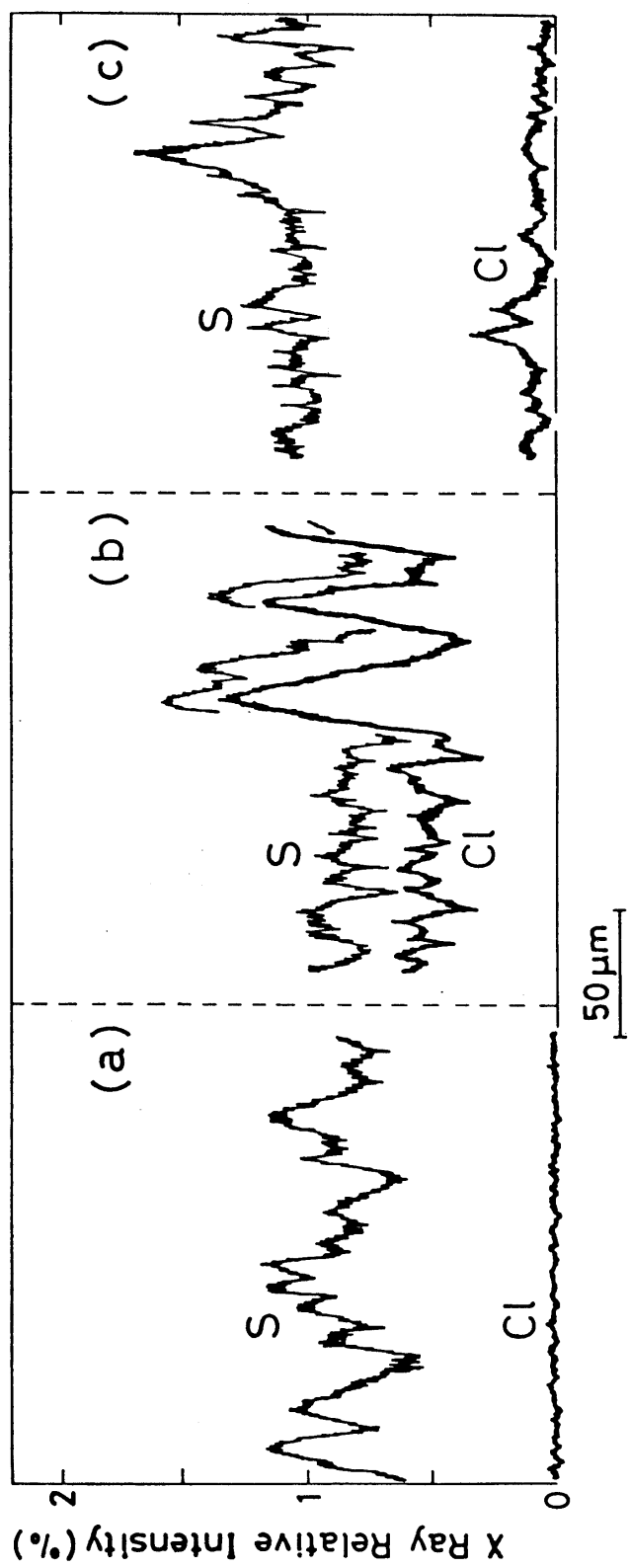


図2.8 EPMA ($K\alpha$) によるMg処理材表面のClおよびSの分布.

(a): Mg処理のまま, (b): 0.01M NaCl水溶液 (pH=7.5, 40°C) 中にて50mVの電位で陽分極処理, (c): 0.01M NaCl + 0.01M Na_2SO_4 水溶液 (pH=7.5, 40°C) 中にて50mVの電位で陽分極処理.

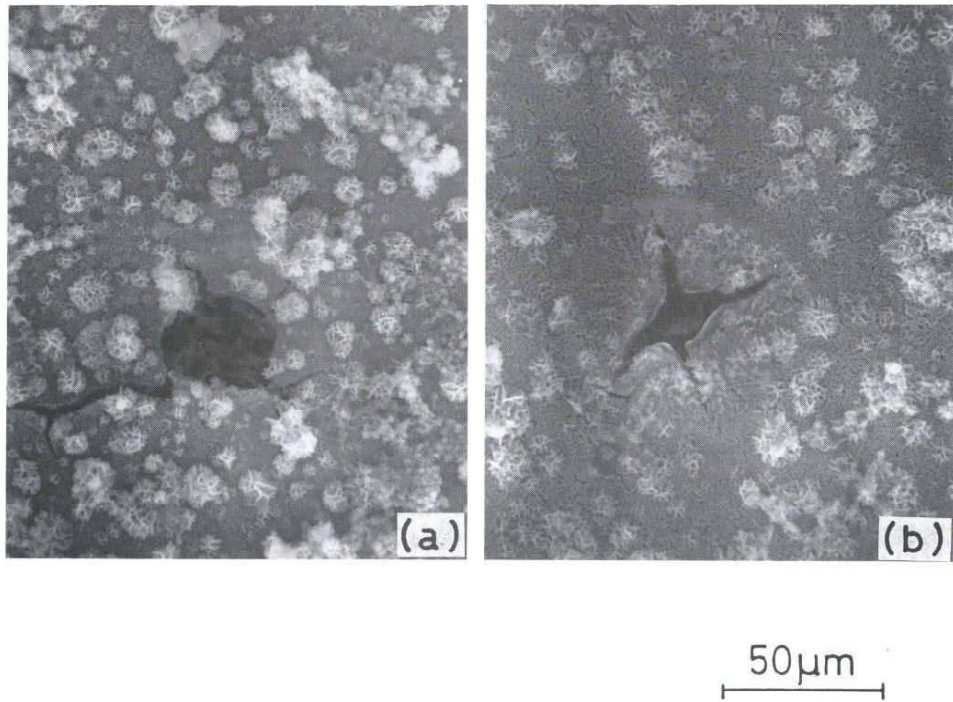


図2.9 Mg 処理材を陽分極し，電気化学的に発生させた孔食のSEM像.
(a) : 0.01M NaCl水溶液 (pH=7.5, 40°C, 脱酸素).
(b) : 0.01M NaCl + 0.01M Na₂SO₄水溶液 (pH=7.5, 40°C, 脱酸素)

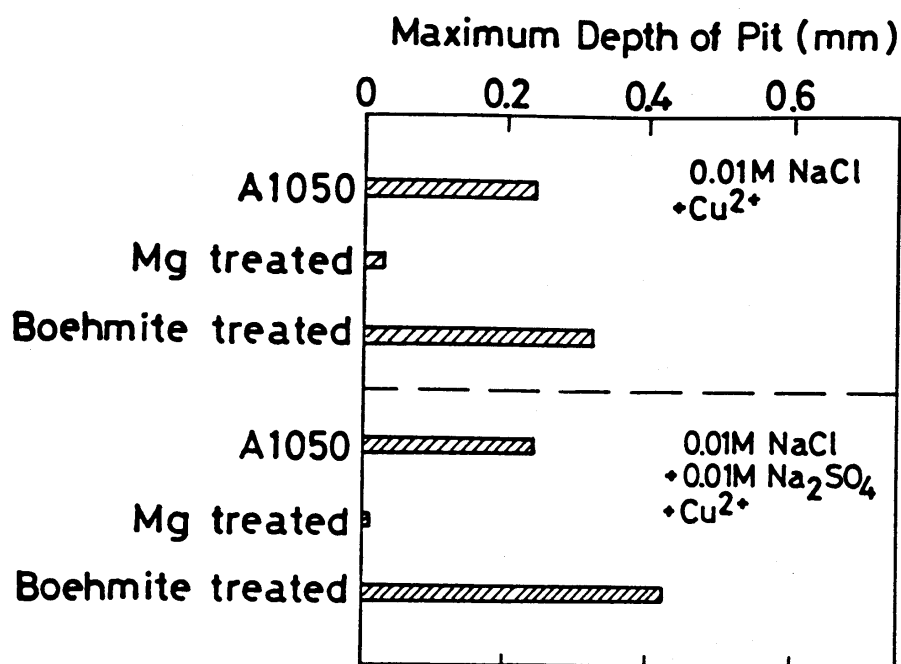


図2.10 通気した溶液 (pH=6.0~8.0, 40°C) での浸せき腐食試験 (336時間) における最大孔食深さ.

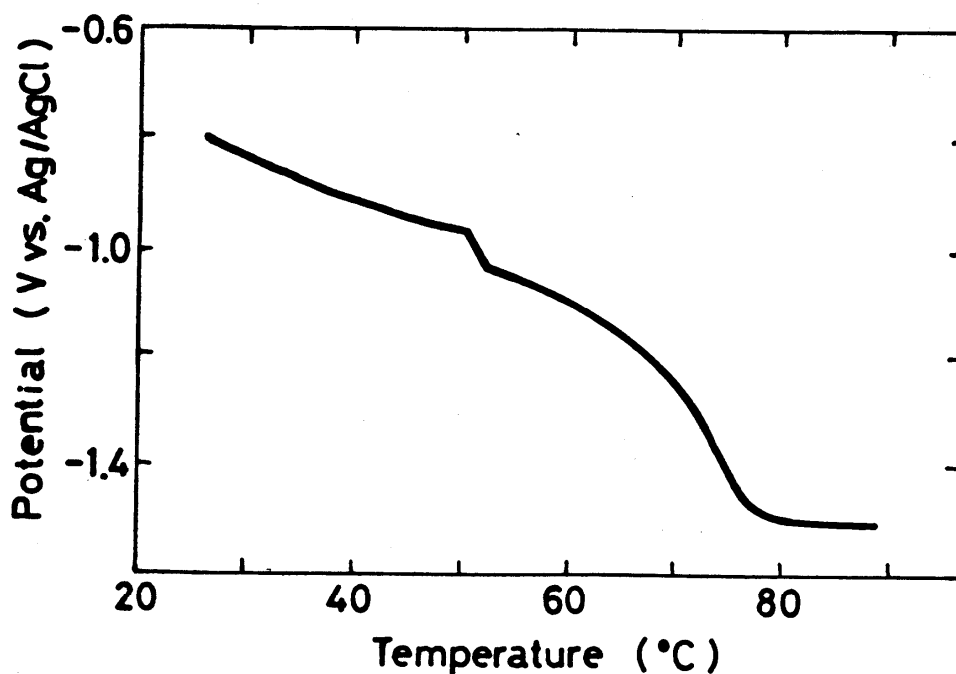
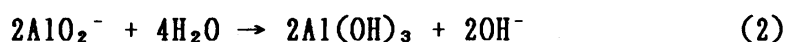
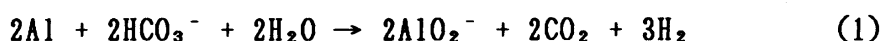


図2.11 Mg 処理溶液の温度に対するアルミニウムの自然電位.

4. 考察

Mg 処理に必要な化学成分は、アルミニウムの溶解を促進させる HCO_3^- イオンと、Mg 処理皮膜の構成成分である Mg^{2+} イオンおよび SO_4^{2-} イオンである。

図2.11に示すようにMg 処理溶液中にA1050を浸せきし、溶液温度を約 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温させると供試材の自然電位が変化する。温度 50°C 付近になるとアルミニウムはガス発生を伴って溶解し始め、電位が低下する。この発生ガスは水素および二酸化炭素であることを確認した。 NaHCO_3 単独の煮沸溶液にアルミニウムを浸せきし、その後 MgSO_4 を添加すると白い沈澱が多量に生成するので、 HCO_3^- イオンはアルミニウムの溶解を促進する化学種であり¹⁷⁾、次式の反応に従いアルミニウムは溶解すると考えられる¹⁸⁾。



したがって HCO_3^- イオン濃度が高いほどアルミニウムの溶解が促進され、皮膜が厚くなることが予想される。

Mg 処理前の溶液のpHは $7.9\sim 8.0$ であるが、Mg 処理中に二酸化炭素ガスが発生するので、処理後のpHは約 9.5 になる。このpH領域ではアルミニウムの水酸化物は生成するがマグネシウムの水酸化物は生成しないので、Mg 処理ではアルミニウム表面にアルミニウムとマグネシウムの複合塩基性塩の水和物 $\text{Al} \cdot a\text{Mg} \cdot b(\text{SO}_4) \cdot c(\text{OH}) \cdot d\text{H}_2\text{O}$ が堆積するものと推定される。

このMg 処理皮膜は多孔質であり、かつ電気絶縁性が高いが、 NaCl 水溶液中に浸せきすると Cl^- イオンが吸着し易い(図2.8(b))。 NaCl 水溶液中で陽分極したMg 処理皮膜は電位が上昇するにつれて Cl^- イオンによる侵食と思われる斑点が皮膜表面の至るところに見られ、そのうち最も侵食の著しいところで Cl^- イオンが母材に到達し、孔食発生する(図2.9(a))。

これに対して SO_4^{2-} イオンが共存すると、皮膜表面上の SO_4^{2-} 濃度が高くなり (図2.8(c))、 Cl^- イオンの吸着が抑制され、耐孔食性が向上するものと考えられる。図2.6に示す著しく貴な電位における電流の増加は、皮膜の薄い部分で Mg 処理皮膜が絶縁破壊したものである (図2.9(b))。 SO_4^{2-} イオンを含む溶液で絶縁破壊させた表面の健全部には、 Cl^- イオンによると思われる斑点は全く見られなかった。

以上のような機構でアルミニウム表面に生成する Mg 処理皮膜は Cu^{2+} イオンを含む中性の NaCl 溶液中で優れた耐食性を示し、また、NaCl 溶液に SO_4^{2-} イオンを添加することにより皮膜が安定化するものと考えられる。

5. 結論

硫酸マグネシウムと重炭酸ナトリウムの混合水溶液中にアルミニウムを浸せきして生成させた Mg 処理皮膜について次の結論を得た。

- (1) Mg 処理皮膜は厚さ約 4~7 μm であり、多孔質で電気絶縁性が高い。皮膜の組成は $\text{Al} \cdot a\text{Mg} \cdot b(\text{SO}_4) \cdot c(\text{OH}) \cdot d\text{H}_2\text{O}$ であると推定した。
- (2) Mg 処理したアルミニウムの自然電位は中性の NaCl 水溶液中で著しく卑になり、また孔食電位は貴となるため耐孔食性が向上する。
- (3) NaCl 水溶液中に SO_4^{2-} イオンが共存すると Mg 処理皮膜の孔食電位が著しく上昇した。

第2章の参考文献

- 1) M.F.Abd Rabbo, J.A.Richardson, and G.C.Wood : *Corr.Sci.*, 18,117 (1978).
- 2) R.C.Furneaux, G.E.Thompson, and G.C.Wood : *Corr.Sci.*, 19,63 (1979).
- 3) J.A.Treverton and N.C.Davies : *Metals Tech.*, 10,480 (1977).
- 4) 石井 透 : アルミニウム技術便覧, p.1285, 軽金属出版, 1985.
- 5) 中山孝廉 : アルミニウムの表面処理, p.225, 日刊工業新聞社, (1969).
- 6) 岡部泰二郎、目黒 明 : 金属表面技術, 15,39 (1964).
- 7) D.G.Altenpohl : *Corrosion*, 18,143t (1962).
- 8) W.Vedder and D.A.Vermilyea : *Trans.Faraday Soc.*, 65,561 (1969).
- 9) B.R.Baker and J.D.Balser : *Aluminium*, 52,197 (1976).
- 10) R.S.Alwitt : *J.Electrochem.Soc.*, 121,1322 (1974).
- 11) 糸井康彦、内山郁夫、佐藤栄一 : 金属表面技術, 29,68 (1978).
- 12) 山田啓之、岡本常義 : 軽金属, 21,597 (1971).
- 13) 内山利光、阿部 隆 : 軽金属, 32,202 (1982).
- 14) 内山利光、長谷川 実、松本裕志 : 金属表面技術, 37,178 (1986).
- 15) 軽金属学会研究部会報告書, No.15 : アルミニウムおよびアルミニウム合金の電気化学的分極測定, p.7, (1985).
- 16) H.Böhni and H.H.Uhlig : *J.Electrochem.Soc.*, 116,906 (1969).
- 17) 馬場宣良 : 軽金属, 34,205 (1984).
- 18) 田島 栄 : 表面処理ハンドブック, p.467, 産業図書, (1969).

第3章 Mg処理に及ぼすアルミニウム合金成分の影響

1. 緒言

アルミニウムおよびアルミニウム合金の防食を目的として、既に種々の化成処理法が考察され、実施されているけれども^{1)~11)}、いずれの防食処理材の耐食性も Cl^- イオンと Cu^{2+} イオンを含む孔食発生加速試験溶液中ではなお不十分である。

しかし、天然海水または人工海水中でアルミニウムを煮沸処理すると耐食性に優れた乳白色の化成皮膜が容易に生成するとの報告があり^{12), 13)}、第2章で著者らはこれを追試し、検討した¹⁴⁾。その結果、比較的高純度のアルミニウム (A 1050) を硫酸マグネシウムと重炭酸ナトリウムの混合水溶液中で煮沸処理すると、アルミニウムとマグネシウムおよび硫酸根を含む化成処理皮膜 (Mg処理皮膜) が表面に生成し、 Cl^- イオンと Cu^{2+} イオンを含む孔食加速試験溶液中でも優れた耐孔食性を示した。

本章では各種アルミニウム合金のMg処理皮膜生成における合金成分の影響と、 Cu^{2+} イオンを含む中性のNaCl水溶液中における耐孔食性の差異について考察した。

2. 実験方法

供試したアルミニウムおよびアルミニウム合金は純度 99.99% 以上の高純度アルミニウム (JIS規格にないが便宜上、A 1099 と記す)、A 1050 (純度 99.5%)、A 2017 (Cu含有)、A 3003 (Mn含有)、BA 4045 (Si含有)、A 5052 (Mg含有)、および A 7072 (Zn含有) の 0 材 (板厚1mm) で、その化学成分を表3.1に示す。供試材を5%水酸化ナトリウム水溶液でエッチング (60℃、30秒) し、水洗、30%硝酸水溶液でデスマット (室温、1分間) 後、

水洗し、前洗浄¹⁵⁾した。

温度約 95℃のMg処理液（組成：0.05M MgSO₄+0.005M NaHCO₃）に、前洗浄した供試材を 30分浸せきし、Mg処理した¹⁴⁾。供試材の表面積当りの比液量を 5cc/cm²とした。

0.01M NaCl水溶液（pH=7.0±0.5、40℃、以下、孔食試験溶液と言う）に空気を通気しつつ、試験片（10cm²）を 336時間浸せきして孔食試験を行った。試験片を浸せきしてから約 2、100、および 200時間後に、pHが変化しないように注意しながら Cu²⁺イオン（CuSO₄・5H₂Oを使用）を 10ppmずつ添加した。試験中の自然電位の経時変化を銀/塩化銀電極基準（以下、本文では V vs. Ag/AgCl を V と略記する）で測定した。試験後、試験片表面に生成した腐食生成物を 50%硝酸水溶液で除去し、光学顕微鏡による焦点合わせで孔食深さを測定した。

予め高純度窒素ガスを通じて充分脱酸素した孔食試験溶液中にて電位走査法（電位走査速度20mV/min.）で供試材を陽分極し、電流密度が急増する点を孔食電位とした。また、空気を吹き込んだ孔食試験溶液中で陰分極測定しMg処理皮膜の酸素還元反応に対する抑制効果を調べた。溶液のIR損はカレントインタラプタ法で補正した。

走査型電子顕微鏡（SEM）で試料の表面観察を行い、X線マイクロアナライザー（EPMA）を用いてMg処理皮膜表面のMg濃度を測定した。

3. 結果と考察

3.1 Mg処理による皮膜生成

Mg処理溶液に各種アルミニウム合金を浸せきした時の自然電位の経時変化を図3.1に示す。電位変化を観測しやすくするため、液温を 80℃とした。通常、沸点に近い高温でMg処理すると処理時間が短く、また正常なMg処理皮膜が生成すると自然電位は -1.4V以下になることがわかっている¹⁴⁾。

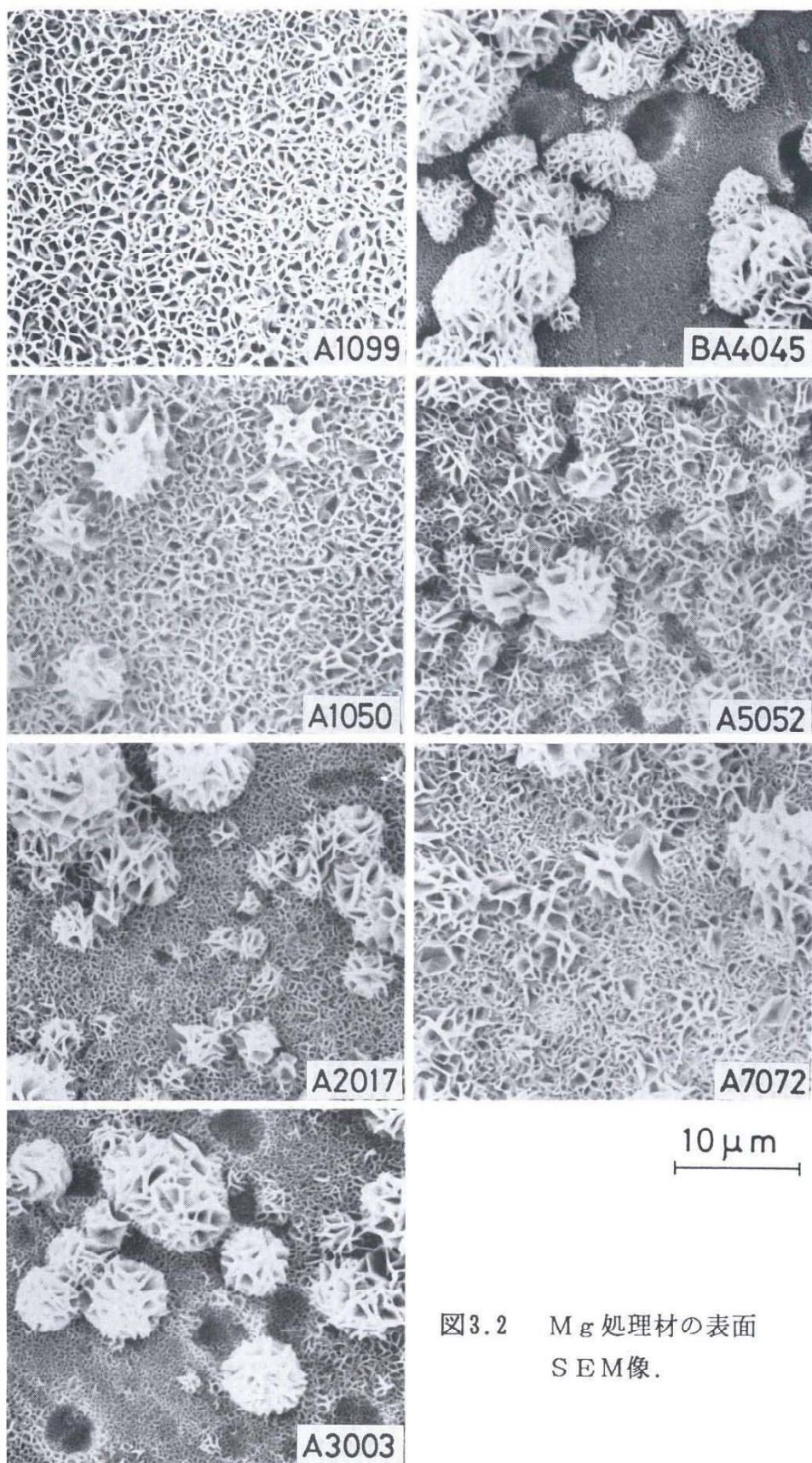


図3.2 Mg 処理材の表面 SEM 像.

正常なMg処理皮膜が生成する A 1099、A 1050、A 5052、および A 7072では自然電位は約 -1.5Vと卑な電位領域に停滞するのに対し、A 2017、A 3003および BA 4045では皮膜が充分生成しないために電位が -1.0~-1.1Vと比較的貴な領域に留まった。

Mg処理皮膜は HCO_3^- イオンの作用により溶解した AlO_2^- イオンが Mg^{2+} イオンや SO_4^{2-} イオンと共にアルミニウム表面に堆積する複合塩基性塩であると考えられる。正常なMg処理皮膜は厚さが $10\mu\text{m}$ 以下でありX線的に非晶質構造を示すが、電気絶縁性が高い¹⁴⁾。Mg処理したアルミニウム合金の表面状態を図3.2に示す。A 1099は極めて均一な皮膜が生成していた。

A 1050、A 5052、および A 7072上の皮膜は塊状に生成したクラスターが点在するもののほぼ均一であるから、Mg処理中におけるアルミニウムの溶解およびMg処理皮膜の析出反応が試料表面全体にわたって比較的均一に進行したものと考えられる。一方、A 2017、A 3003、および BA 4045の表面には多数のクラスターが見られ、クラスターの存在しない部分の皮膜は薄い。後述するように、これらのアルミニウム合金 (A 2017、A 3003、BA 4045) では CuAl_2 や $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_6$ などの金属間化合物や晶出ケイ素が影響するためにMg処理中のアルミニウムの溶解反応が不均一かつ不充分であり、正常なMg処理皮膜が生成しにくい。

表3.2にMg処理前後のアルミニウム合金の重量減と、EPMAで定量分析したMg処理皮膜の均一皮膜部分のMg量を示す。試料を30%硝酸に浸せき(室温、10秒間)後、5%リン酸-2%クロム酸溶液に浸せき(80℃、20分^{13), 16)}してMg処理皮膜を除去した。A 1099、A 1050、A 5052、および A 7072ではアルミニウム母材の溶解量が多く、またMg量が2.5%以上あり、十分に皮膜が生成していることを示している。合金成分としてMgを含むA 5052は母材の影響を受け、Mgの分析値が高くなっている。一方、A 2017、A 3003、および BA 4045はMg処理中のアルミニウム母材の溶解量が少なく、

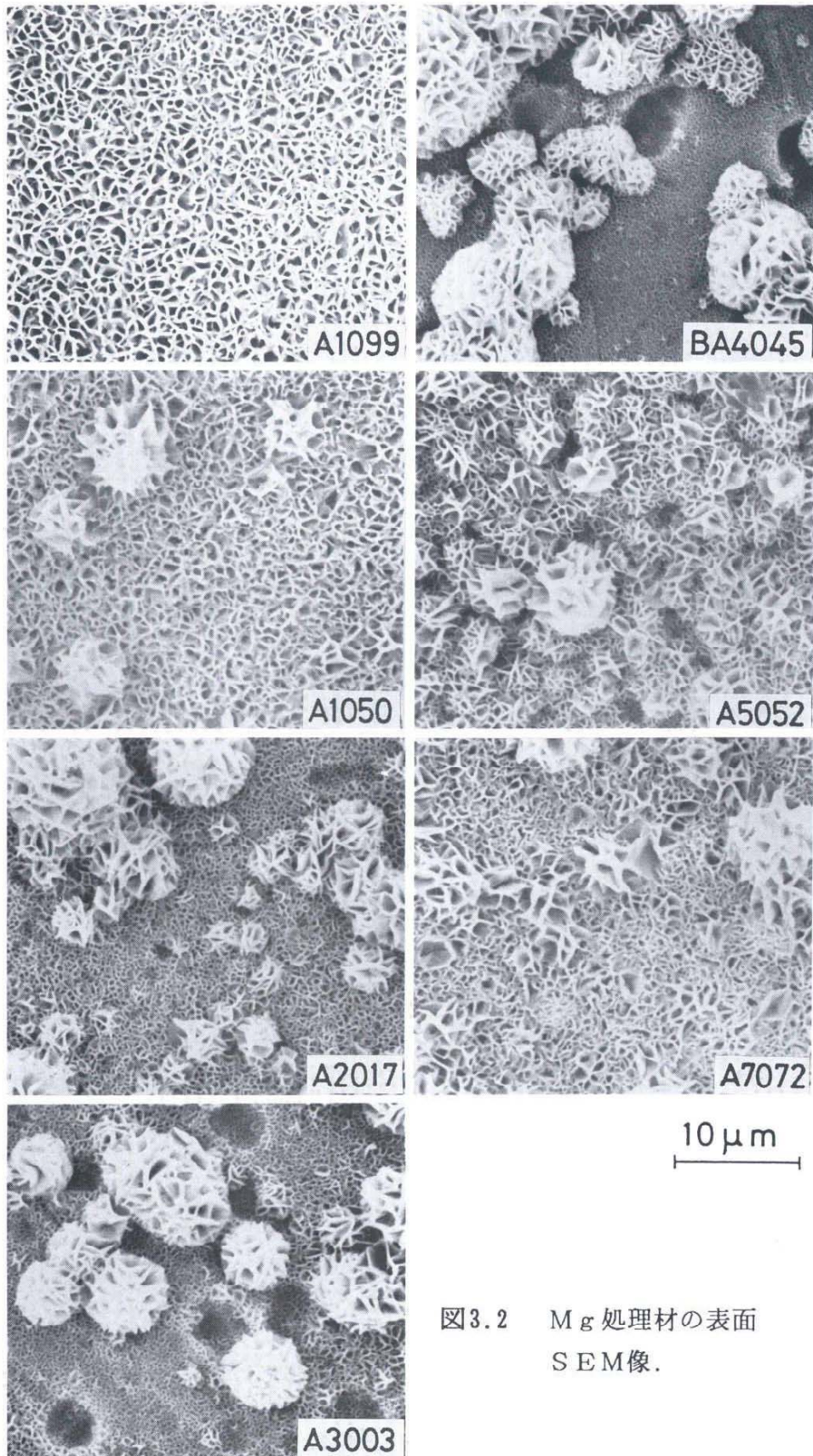


図3.2 Mg 処理材の表面 SEM 像.

表3.2 Mg処理によるアルミニウム合金の重量減とEPMA (K α)によるMg処理材表面のMg量.

合金	A1099	A1050	A2017	A3003	BA4045	A5052	A7072
重量減 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	94	82	44	56	19	96	88
MgのX線 強度 (%)	2.9	2.5	1.3	1.3	0.5	3.5	2.5

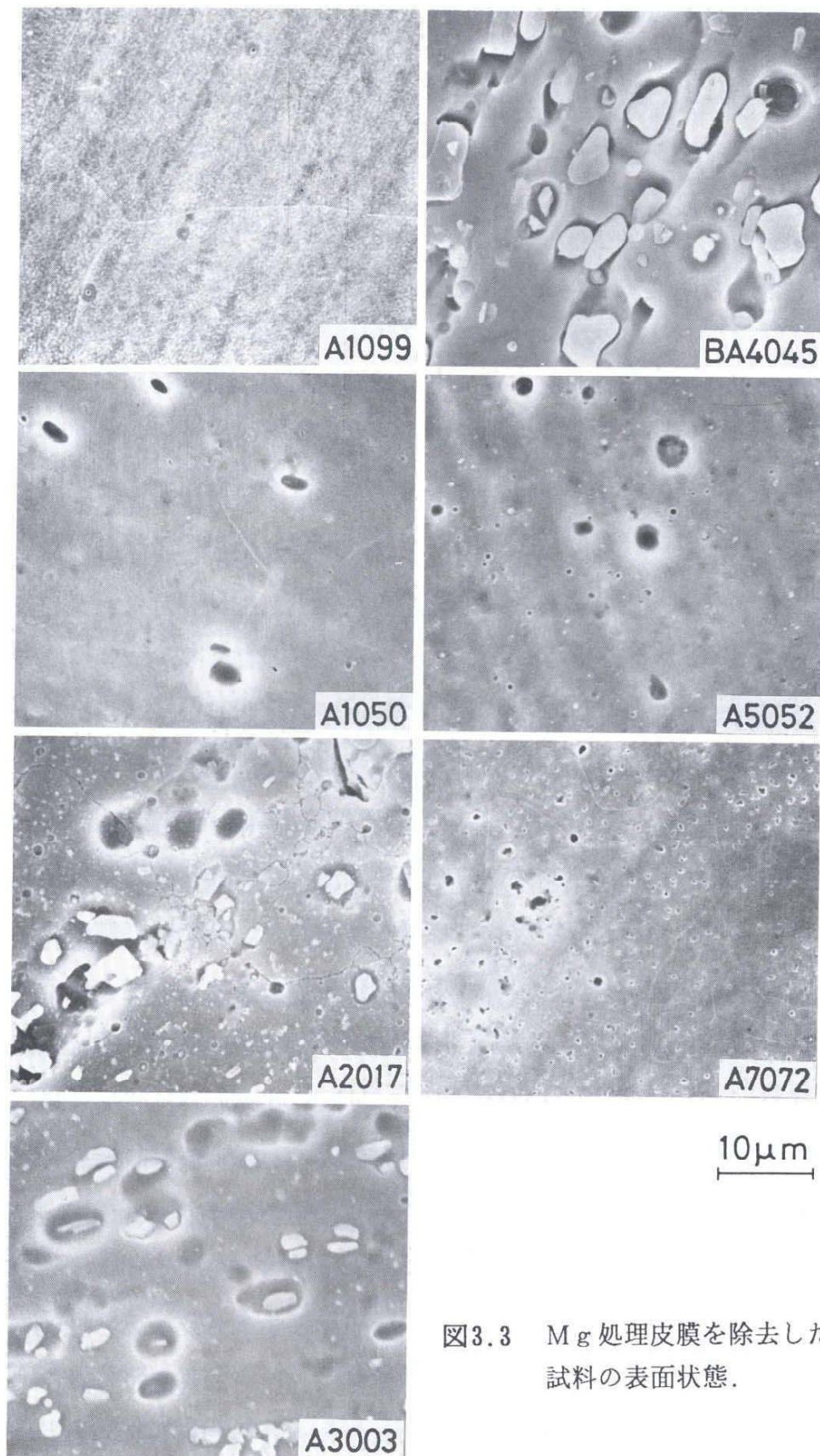


図3.3 Mg 処理皮膜を除去した試料の表面状態.

しかも不均一であるから、均一皮膜部分の Mg量が 0.5~1.3%と低く、膜厚が薄い。

Mg 処理皮膜を除去した試料の表面状態を図3.3に示す。A 1099はMg 処理により母材が均一に溶解する。A 1050、A 5052、および A 7072も小孔が点在するものの母材はほぼ均一に溶解している。この小孔は母材の溶解と共に金属間化合物（後述）が脱落してできたものと思われる。一方、正常な Mg 処理皮膜が生成しにくい A 2017、A 3003、および BA 4045では化合物相が溶解せずに残り、その周辺のアリミニウム下地が局所的に溶解していたこれらの化合物相をEPMA分析した結果、A 2017では Cu、Fe-Mn、および Siが、A 3003では Fe-Mn が、また BA 4045では Siがそれぞれ検出された。このような元素分析結果と文献を参照した結果、A 2017では CuAl_2 ¹⁷⁾、 $(\text{Fe},\text{Mn})\text{Al}_6$ および Si、A3003では $(\text{Fe},\text{Mn})\text{Al}_6$ ^{18)、19)}、また BA 4045では $\text{Si}^{20)}$ が金属間化合物および晶出ケイ素として存在していると考えられる。アリミニウムに比べてこれら金属間化合物および晶出ケイ素は自然電位が高いので²¹⁾、Mg 処理中のアリミニウム下地の溶解反応が金属間化合物および晶出ケイ素周辺に限られやすい。そのため、金属間化合物および晶出ケイ素周辺にはMg 処理皮膜が塊状に堆積するものの、その他の部分では均一な皮膜が生成しにくい。A 1050には金属間化合物として FeAl_3 と $\alpha(\text{Fe},\text{Si})$ が存在するが²⁰⁾、微量なためにMg 処理には悪影響していない。また A 5052の合金成分である Mgはほとんどアリミニウムに固溶しており^{20)、22)}、また仮に金属間化合物 Mg_2Al_3 として存在したとしても、 Mg_2Al_3 の自然電位はアリミニウムに比べて低く²¹⁾、Mg 処理中に溶解するため、正常なMg 処理皮膜が生成する。同様にA 7072に含まれる Znはアリミニウムと完全に固溶する²⁰⁾ため、Mg 処理に影響していない。

アリミニウムに比べ電気化学的に貴な金属間化合物および晶出ケイ素がアリミニウム中に存在するとMg 処理中のアリミニウムの溶解反応が局所的に

なり、生成した皮膜は不均一になる。換言すればMg処理皮膜が生成する条件として合金成分がアルミニウムと固溶していることが必要であろう。

3.2 Mg処理材の耐孔食性

脱酸素した孔食試験溶液中で測定したMg処理材および未処理材の陽分極曲線を図3.4に示す。未処理材に比べてMg処理したA1099、A1050、およびA5052の孔食電位は上昇したが、A2017、A3003、およびBA4045ではMg処理皮膜が不完全であるため孔食電位はほとんど変化していない。A7072は比較的低い電位で電流が流れるが、これはアルミニウムに固溶したZnが選択的に溶解するためであろう。

通気した孔食試験溶液にMg処理したアルミニウム合金を浸せきして耐孔食性を調べた。浸せき開始2時間後に Cu^{2+} イオンを10ppm添加し、孔食発生を加速²³⁾した場合の自然電位の経時変化の一例を図3.5に示す。A1099、A1050、およびA5052は Cu^{2+} イオン添加後も自然電位が低く維持されるために耐孔食性が良好である。これに対してA2017は浸せき開始後約1時間で自然電位が上昇し、その過程でMg処理皮膜が脱落した。A3003やBA4045も同様の傾向を示した。

Cu^{2+} イオンを含む孔食試験溶液中に336時間浸せきしたMg処理材および未処理材の最大孔食深さを図3.6に示す。Mg処理すると、A1099、A1050、A5052、およびA7072は優れた耐食性を示したが、A3003はやや耐孔食性に改善が認められたものの、A2017とBA4045はMg処理の効果がほとんどなかった。A1099は未処理材でも優れた耐孔食性を示すが、これは高純度アルミニウム表面に生成する欠陥のない水和酸化物皮膜が酸素還元反応に対して不活性なためである(後述)。またMgを含むA5052の未処理材も、もともと自然電位が低い²²⁾ために耐孔食性が良好と考えられる。

アルミニウム合金の孔食発生反応における陰極反応は溶存酸素の還元が主

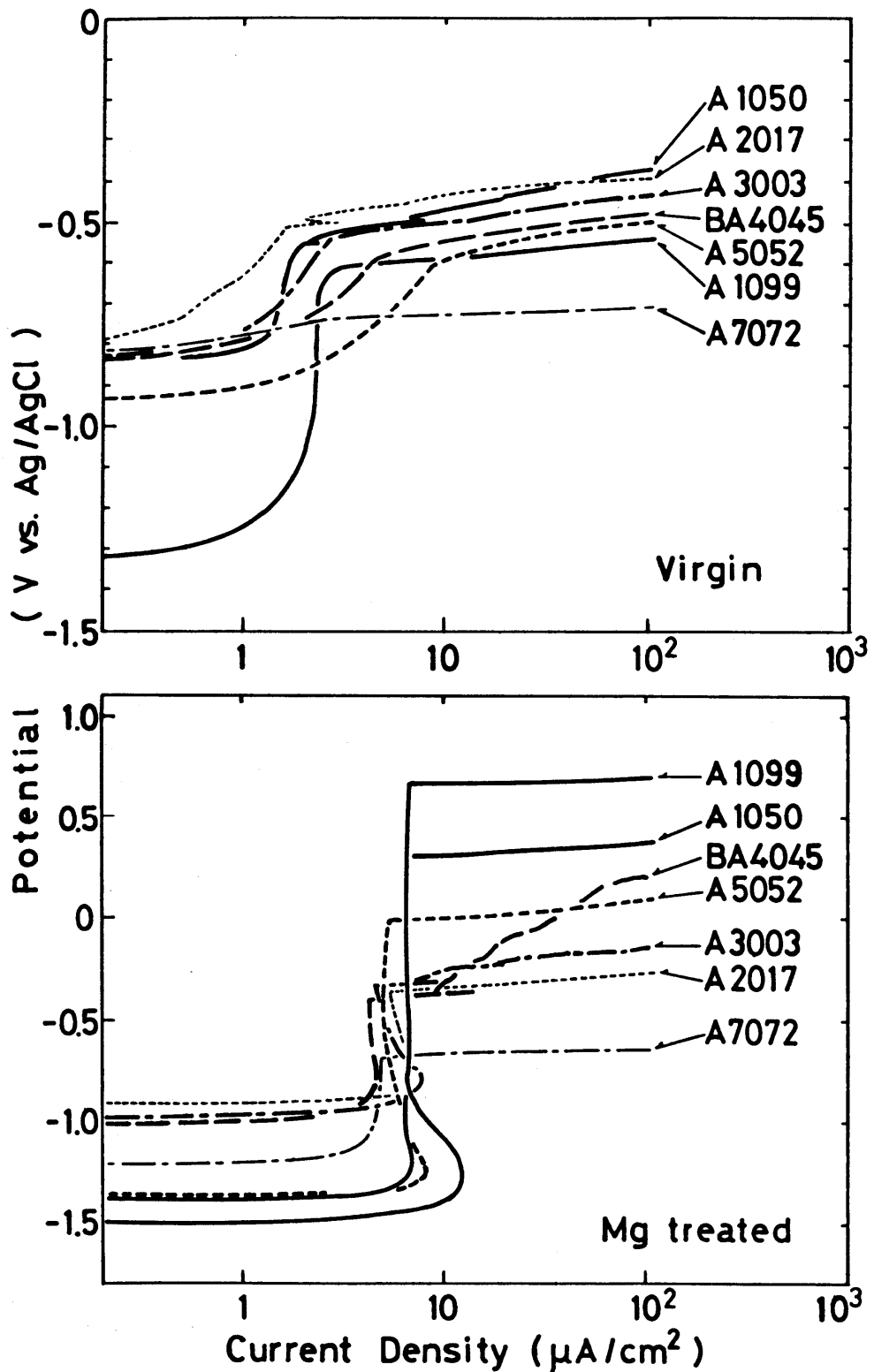


図3.4 0.01M NaCl水溶液 (pH=7.2, 40°C, 脱酸素) における陽分極曲線. 電位走査速度: 20mV/min.

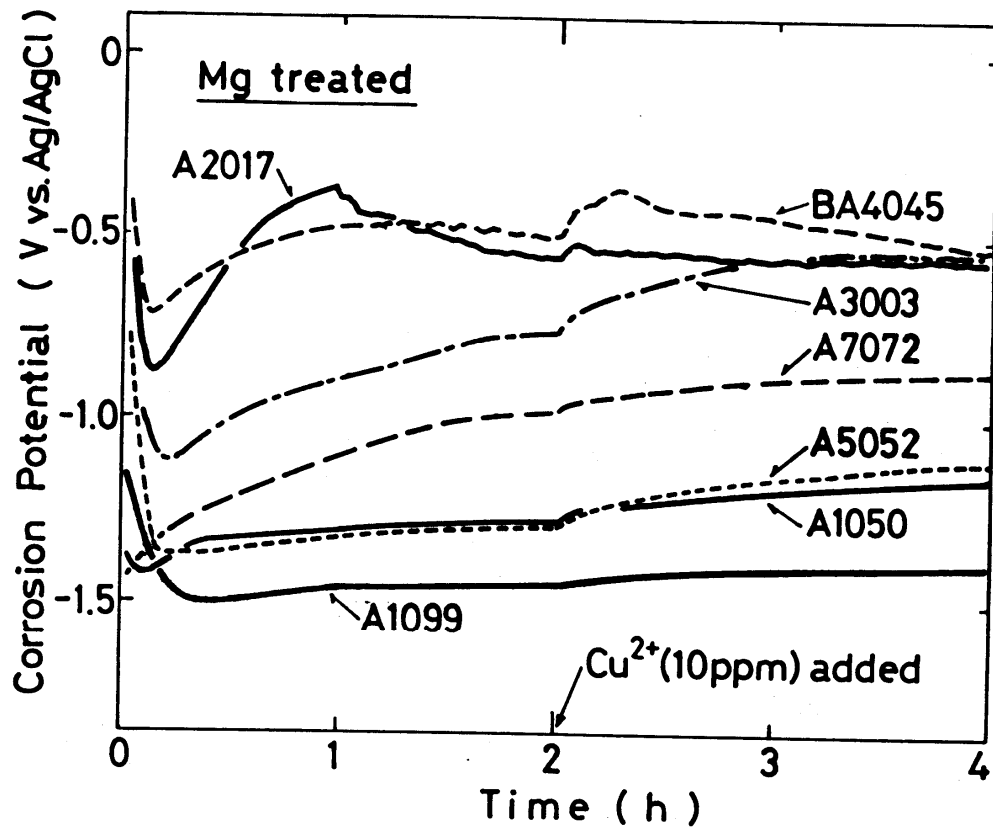


図3.5 0.01M NaCl水溶液 (pH=6.5~7.5, 40℃, 通気) に Cu^{2+} イオンを添加した場合のMg処理材の自然電位変化.

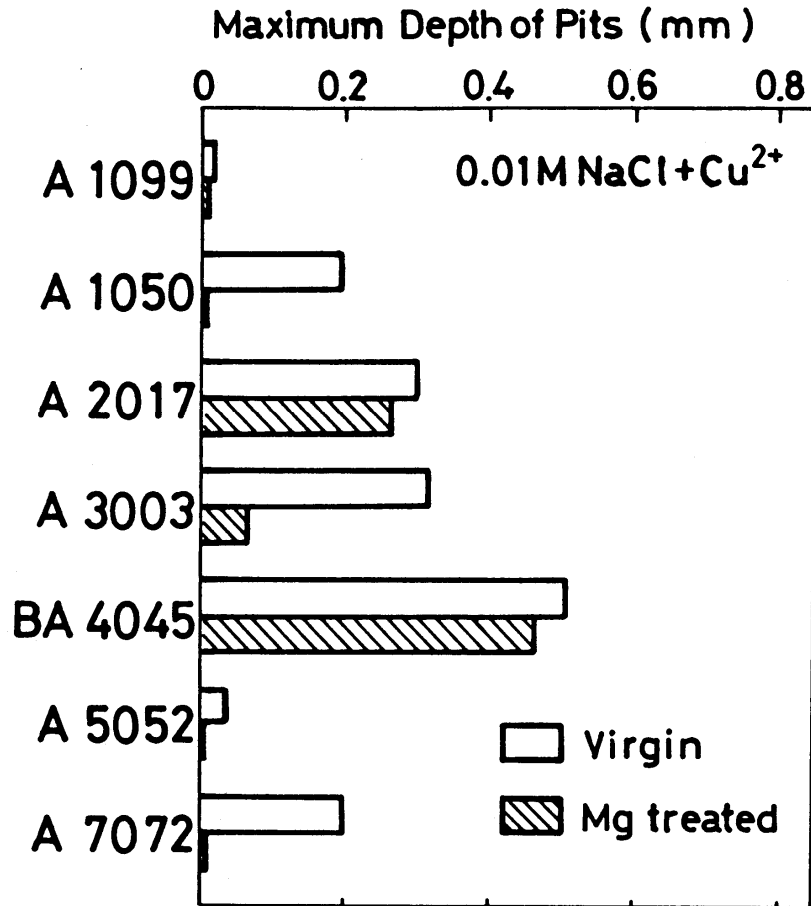


図3.6 通気した溶液 (pH=6.5~7.5, 40°C) での浸せき腐食試験 (336時間) における最大孔食深さ.

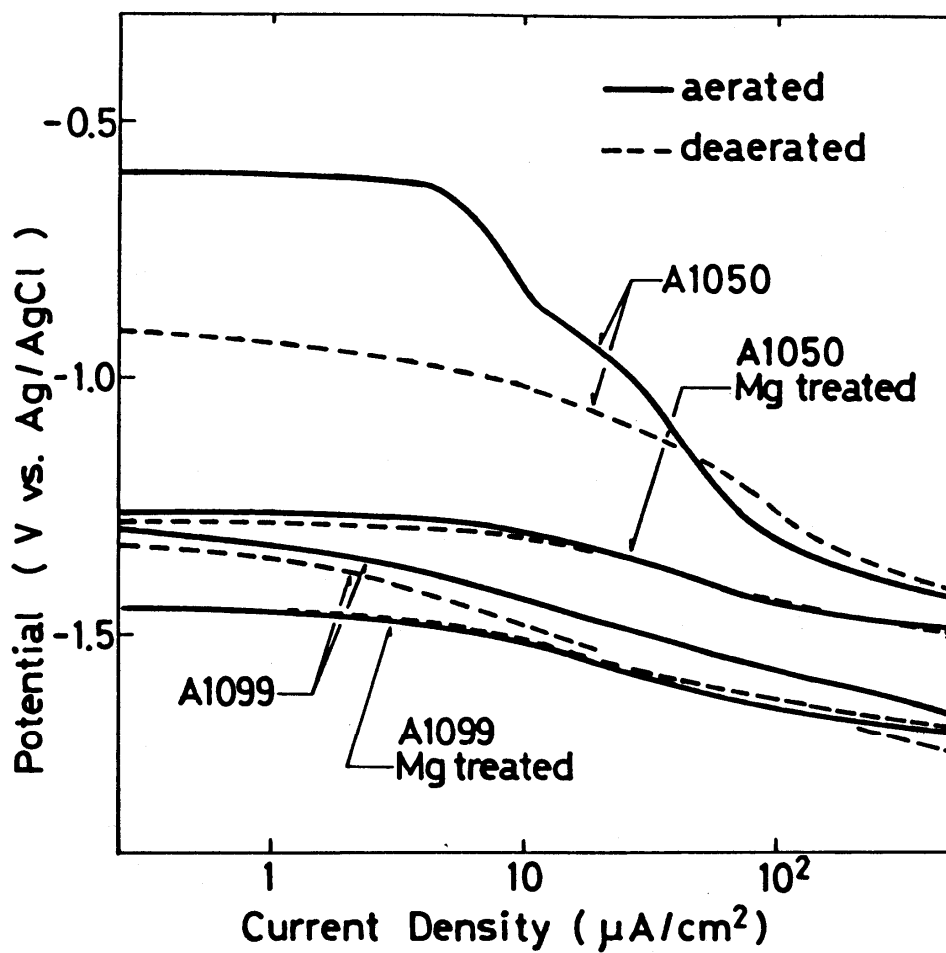


図3.7 通気および脱酸素した0.01M NaCl水溶液 (pH=7.2, 40°C) における陰分極曲線. 電位走査速度: 20mV/min.

体である²⁴⁾。図3.7に通気した孔食試験溶液中で測定した A 1099および A 1050の Mg 処理材と未処理材の陰分極曲線を示す。参考のために充分脱酸素した溶液中における陰分極曲線も併記した。未処理の A 1099では溶存酸素の還元電流が認められないので、アルミニウムの水和酸化皮膜は酸素還元反応に対して不活性であると考えられ、A 1099の未処理材が耐孔食性に優れている証左となっている(図3.6)。一方、A 1050(未処理材)についてはわずかながら酸素拡散限界電流が認められるので、A 1050に存在する微量の FeAl₃や α(Fe,Si)などの金属間化合物の表面で酸素還元反応が起こっていると考えられる²⁵⁾。しかし Mg 処理した A 1050では酸素還元反応が抑えられるので、Mg 処理皮膜が酸素拡散障壁の作用をしていることがわかる。図示していないが、金属間化合物を含むアルミニウム合金(未処理材)はすべて明瞭な酸素拡散限界電流を観測することができる。

アルミニウム合金の耐孔食性を改善する Mg 処理法は比較的高純度のアルミニウムや、合金成分がアルミニウムと固溶する合金(A 1050、A 5052、A 7072)に対して有効である。正常な Mg 処理皮膜は自然電位を低下させ、かつ溶存酸素の還元反応に対する障壁として作用する。Mg 処理皮膜が不完全に生成する合金(A 2017、A 3003、BA 4045)では孔食試験中に Mg 処理皮膜が脱落し、電気化学的に貴な金属間化合物および晶出ケイ素が露出するとその表面で溶存酸素の還元が進み、孔食が発生する。

4. 結論

各種アルミニウム合金の Mg 処理を検討し、次の結論を得た。

(1) 合金成分がアルミニウムと固溶する A 5052(Mg含有)と A 7072(Zn含有)は、A 1099(99.99% Al)や A 1050(99.5% Al)と同様に正常な Mg 処理皮膜が生成し、Cu²⁺イオンを含む中性の NaCl水溶液中における耐孔食性が向上した。

(2) CuAl_2 、 $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_6$ 、Siなどの金属間化合物や晶出ケイ素が存在する A 2017 (Cu含有)、A 3003 (Mn含有)、および BA 4045 (Si含有) は Mg 処理皮膜が不均一かつ不十分に生成するため、耐孔食性はほとんど改善しない。

第3章の参考文献

- 1) 前田寿弘：金属表面技術, 15, 98 (1964).
- 2) 馬場宣良：軽金属, 34, 205 (1984).
- 3) 石井 透：アルミニウム技術便覧, p.1285, 軽金属出版 (1985).
- 4) 中山孝廉：アルミニウムの表面処理, p.225, 日刊工業新聞社 (1969).
- 5) 岡部泰二郎、目黒 明：金属表面技術, 15, 39 (1964).
- 6) D.G.Altenpohl：Corrosion, 18, 143t (1962).
- 7) W.Vedder and D.A.Vermilyea：Trans.Faraday Soc., 65, 561 (1969).
- 8) B.R.Baker and J.D.Balser：Aluminium, 52, 197 (1976).
- 9) R.S.Alwitt：J.Electrochem.Soc., 121, 1322 (1974).
- 10) 糸井康彦、内山郁夫、佐藤栄一：金属表面技術, 29, 68 (1978).
- 11) 山田啓之、岡本常義：軽金属, 21, 597 (1971).
- 12) 内山利光、阿部 隆：軽金属, 32, 202 (1982).
- 13) 内山利光、長谷川 実、松本裕志：金属表面技術, 37, 178 (1986).
- 14) 磯部保明、保田昌樹、日根文男：防食技術, 37, 553 (1988).
- 15) 軽金属学会研究部会報告書, No.15：アルミニウムおよびアルミニウム合金の電気化学的分極測定, p.7 (1985).

- 16) B.W.Samuels, K.Sotoudeh, and R.T.Foley : Corrosion,37,92 (1981).
- 17) J.R.Galvele and S.M.De Micheli : Corr.Sci.,10,795 (1970).
- 18) M.Zamin : Corrosion,37,627 (1981).
- 19) 福塚敏夫、下郡一利、藤原和雄 : 防食技術,28,323 (1979).
- 20) F.King : "Aluminium and Its Alloys",pp.90-129,Ellis Horwood Ltd.
(1987).
- 21) Kent R.V.Horn : "Aluminum",Vol.1,p212,ASM (1971).
- 22) 内山郁夫、佐藤栄一 : 防食技術,25,725 (1976).
- 23) 当摩 建、竹内 庸 : 軽金属,33,457 (1983).
- 24) 伊藤伍郎 : 軽金属,31,683 (1981).
- 25) 世利修美、田頭孝介 : 防食技術,37,273 (1988).

第4章 シュウ酸ナトリウム水溶液による化成処理

1. 緒言

クロム酸塩処理あるいはペーマイト処理などアルミニウムおよびアルミニウム合金の耐食性向上を目的として種々の化成処理が検討され^{1)~13)}、蒸留水もしくはトリエタノールアミン水溶液で化成処理することにより、耐食性を有するペーマイト皮膜がアルミニウム表面に生成するとされる。しかし、 Cl^- イオンと Cu^{2+} イオンを含む孔食発生加速試験溶液中ではペーマイト処理材の耐食性は不十分である。またA 3003は合金中に $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_6$ のような金属間化合物が存在するので^{14)~18)}、ペーマイト処理が不完全となり⁸⁾、したがって耐食性もほとんど向上しない⁸⁾。

一方、シュウ酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、およびベンゾトリアゾールなどの有機系化学種はアルミニウムイオンと安定な化合物を形成するため、これらをNaCl水溶液中に添加するとアルミニウムの腐食を抑制するという報告がある¹⁹⁾。

本章ではシュウ酸ナトリウムを用いてアルミニウム合金の化成処理を行い、得られた皮膜の生成機構および Cu^{2+} イオンを含む中性NaCl水溶液中における耐孔食性を検討し、従来のペーマイト処理と比較した。

2. 実験方法

供試材には市販のアルミニウム合金 A 1050 (0.31% Fe, 0.08% Si) と A 3003 (1.15% Mn, 0.68% Fe, 0.24% Si) の焼鈍材 (板厚 1mm) を用いた。供試材を5%水酸化ナトリウム水溶液でエッチング (60℃、30秒) し、水洗、30%硝酸水溶液でデスマット (室温、1分間) 後、水洗し、前洗浄した。

シュウ酸ナトリウム (SOX と略す)、安息香酸ナトリウム (SBE)、メルカプトベンゾチアゾールナトリウム (SMBT)、ベンゾトリアゾール (BTA)、およびトリエタノールアミン (TEA) を化成処理剤として選び、蒸留水で希釈して濃度を 0.05M にした。比較のため、蒸留水 (DW) のみでも化成処理を行った。これらの処理溶液に前洗浄した供試材を浸せきし、約 95°C で 30 分間化成処理した。供試材の表面積当たりの比液量を 5cc/cm² とした。

0.01M NaCl 水溶液 (pH=7.0±0.5、40°C. 以下、孔食試験溶液と言う) に空気を通じつつ、試験片 (10cm²) を 336 時間浸せきして孔食試験を行った。試験片を浸せきしてから約 2、100、および 200 時間後に、pH が変化しないように注意しながら Cu²⁺ イオン (CuSO₄ · 5H₂O を使用) を 10ppm ずつ添加し、孔食を促進した。試験中の自然電位の経時変化を銀/塩化銀電極基準 (以下、本文では V vs. Ag/AgCl を V と略記する) で測定した。

高純度窒素ガスを通じて充分脱酸素しつつ孔食試験溶液中にて電位走査法 (電位走査速度 20mV/min.) で供試材を陽分極し、電流密度が急増する点を孔食電位とした。また、空気を吹き込んだ孔食試験溶液中で供試材を陰分極し、酸素還元反応に対する化成処理皮膜の抑制効果を調べた。

走査型電子顕微鏡 (SEM) で試料の表面観察を行い、赤外反射吸収分光分析 (IR-RAS、入射角 = 70°、積算回数 = 300 回) と X 線回折 (XRD) により化成処理皮膜の分析を行った。

3. 結果と考察

3. 1 各種化成処理材の耐食性

アルミニウム合金が Cl⁻ イオンにより孔食することは広く知られている。NaCl 水溶液中に Cu²⁺ イオンを添加すると、これが Cu として表面に析出しアルミニウム合金の自然電位が貴になるため、孔食はさらに促進される²⁰⁾。

Cu^{2+} イオンを含む孔食試験溶液中に 336時間浸せきしたA 1050およびA 3003の各種化成処理材および未処理材の最大孔食深さを図4.1に示す。A 3003は合金表面に $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_6^{(14) \sim (18), (21)}$ で表される金属間化合物が存在するためA 1050より自然電位が貴であり、孔食深さがA 1050より深い。このような金属間化合物は蒸留水やトリエタノールアミン水溶液を用いるベーマイト処理 (DWおよびTEA処理) にも悪影響を及ぼす結果⁶⁾、これら化成処理材の耐食性は良くなかった⁸⁾。しかしA 1050の耐食性はTEA、SBE、およびSMBT処理によって向上した。BTA処理はA 1050、A 3003両合金に対して効果がなかった。一方、SOX処理するとA 1050のみならず、A 3003も優れた耐孔食性を示すことがわかる。

このような耐食性の差異は図4.2に示すような孔食試験中の自然電位変化と関係がある。SOX処理以外の化成処理を行ったA 1050およびA 3003の自然電位はそれぞれ $-0.4 \sim -0.8\text{V}$ および $-0.2 \sim -0.6\text{V}$ の範囲であり、試験中ほとんど変化しなかった。一方、SOX処理したA 1050の自然電位は約 -1.0V と卑であった。また、SOX処理したA 3003の自然電位は浸せき開始時には他の化成処理材とほとんど同じレベルであったが、1時間以内に約 0.5V 卑になった(下図)。ほとんどすべての試料について、浸せき 2時間後の Cu^{2+} イオン添加により自然電位が上昇したが、SOX処理したA 1050およびA 3003は卑な電位(約 -1.0V)を保った。

SOX処理材が耐食性に優れるのは処理皮膜生成に基づく自然電位の低下に原因があるため、SOX処理したA 3003の孔食抑制機構について、TEAおよびDW処理と比較しながら検討した。

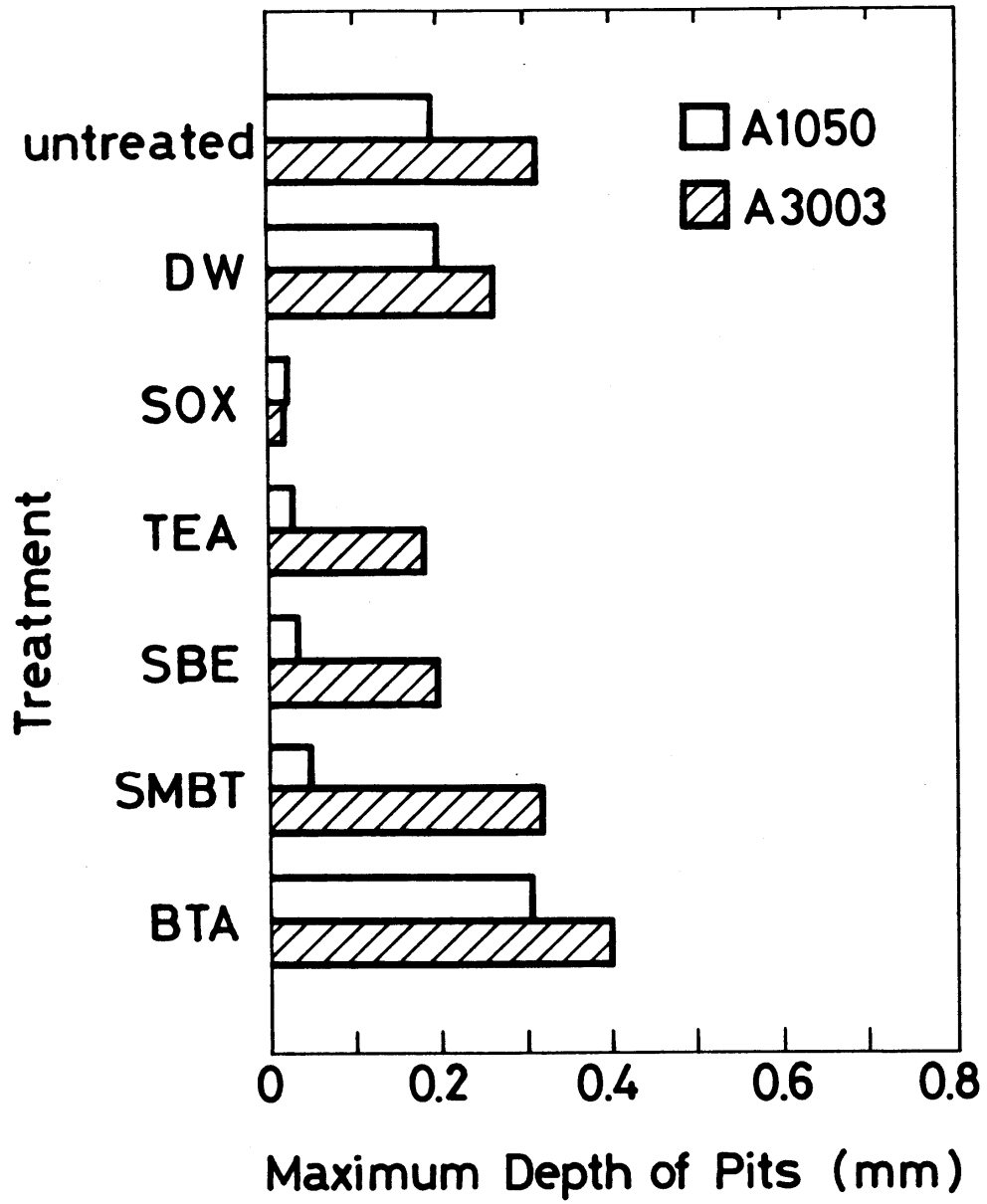


図4.1 Cu^{2+} イオンを含む0.01M NaCl水溶液 (pH=6.5~7.5, 40°C, 通気) での浸せき腐食試験 (336時間) 後の最大孔食深さ。

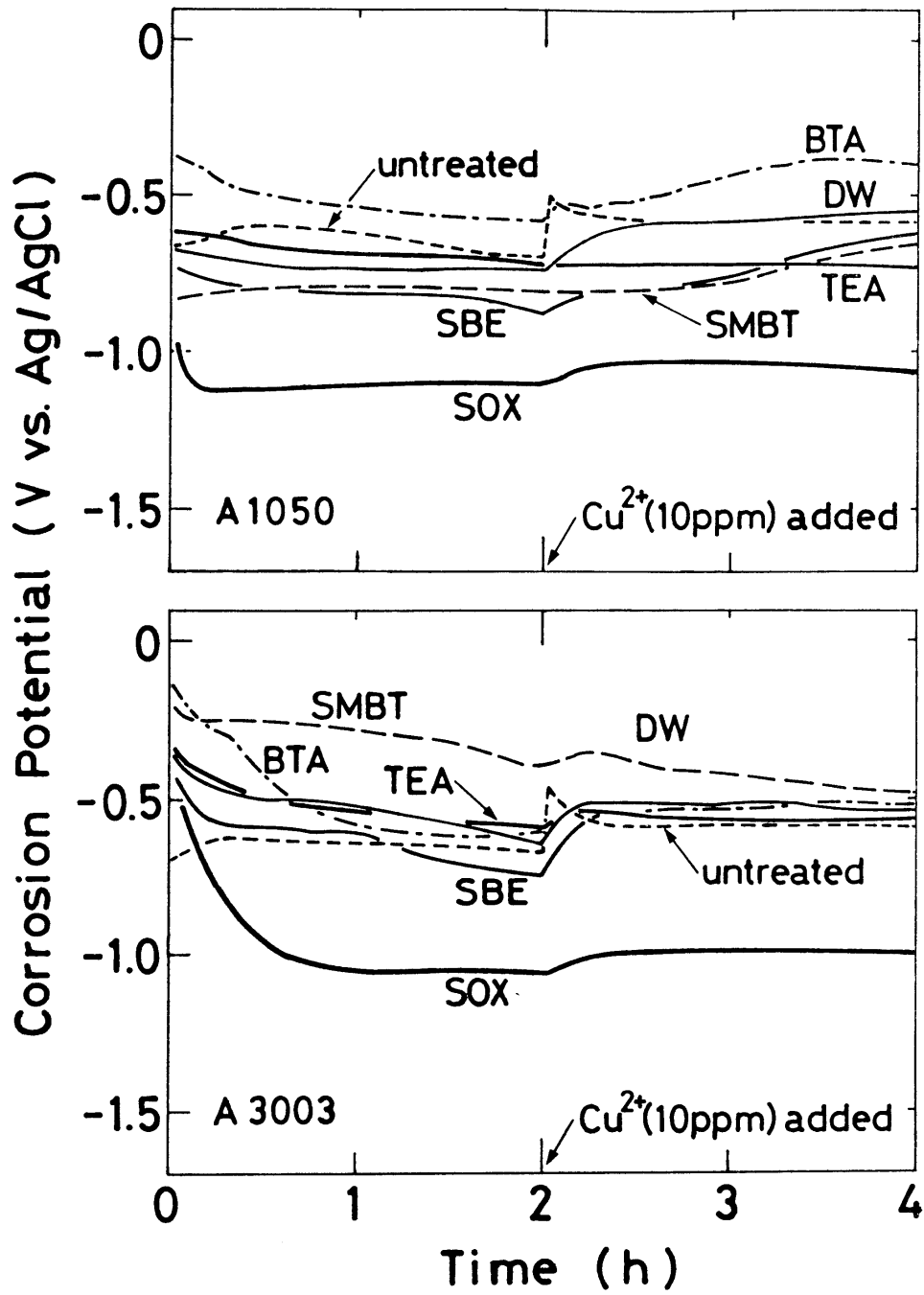


図4.2 0.01M NaCl水溶液 (pH=6.5~7.5, 40°C, 通気) に Cu^{2+} イオンを添加した時の化成処理材の自然電位変化.

3. 2 S O X 処理皮膜

脱酸素した孔食試験溶液中における未処理および化成処理したA 3003の陽分極曲線を図4.3に示す。未処理材の浸せき電位は比較的高く、約 $-0.9V$ であり、約 $-0.55V$ の孔食電位にて電流密度が急激に増大した（破線）。一方、S O X 処理したA 3003を浸せき電位 $-1.2V$ から陽分極すると、約 $0V$ で孔食が発生して電流密度が $5\mu A/cm^2$ から急増した。T E A 処理材はS O X 処理材よりも浸せき電位が貴であり、また孔食電位は約 $0.3V$ 卑であった。D W 処理材もT E A 処理材とほぼ等しい孔食電位を示した。したがって、浸せき電位と孔食電位の差が大きいS O X 処理材が耐孔食性に最も優れると言える。

図4.4はS O X とT E A 処理溶液および蒸留水で化成処理したA 3003のX線回折チャートである。すべての試料でベーマイト ($\gamma-Al_2O_3$) が認められたが、ピーク ($2\theta = 14.5^\circ$) が弱くてブロードなため、過剰に水を含む結晶化率の低い擬ベーマイト^{1)~4)} であると考えられる。 $2\theta = 18^\circ$ の $MnAl_2$ と、 22° の $FeAl_3$ は合金中の金属間化合物のピークである。

未処理および化成処理したA 3003のI R-R A Sの分析結果を図4.5に示す。化成処理した3試料にはベーマイト特有の吸収ピーク、 3280 cm^{-1} と 3090 cm^{-1} の $\nu-OH$ 、 1090 cm^{-1} の $\delta-OH$ 、および 900 cm^{-1} 以下の $\nu-AlO^{22)}, 22)}, 23)}$ が観測された。さらにS O X 処理材には 3400 cm^{-1} の $\nu-OH$ と $1300\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ の $\nu-C=O$ が認められ、これらはそれぞれ非晶質の水酸化アルミニウム^{22)}, 23)}} およびカルボキシル基に相当する吸収ピークである。したがってS O X 処理皮膜は擬ベーマイトと非晶質の水酸化アルミニウムの混合皮膜で微量のシュウ酸イオンを含んでいるものと考えられる。

図4.6に未処理および化成処理したA 3003の表面状態を示す。未処理材（図4.6(a)）の中央には涙滴状の金属間化合物が認められる。S O X 処理材にはアルミニウム地のみならず金属間化合物表面にも均一なスポンジ状の皮膜が生成していた（図4.6(b)）。一方、T E A およびD W 処理材の金属間化合物

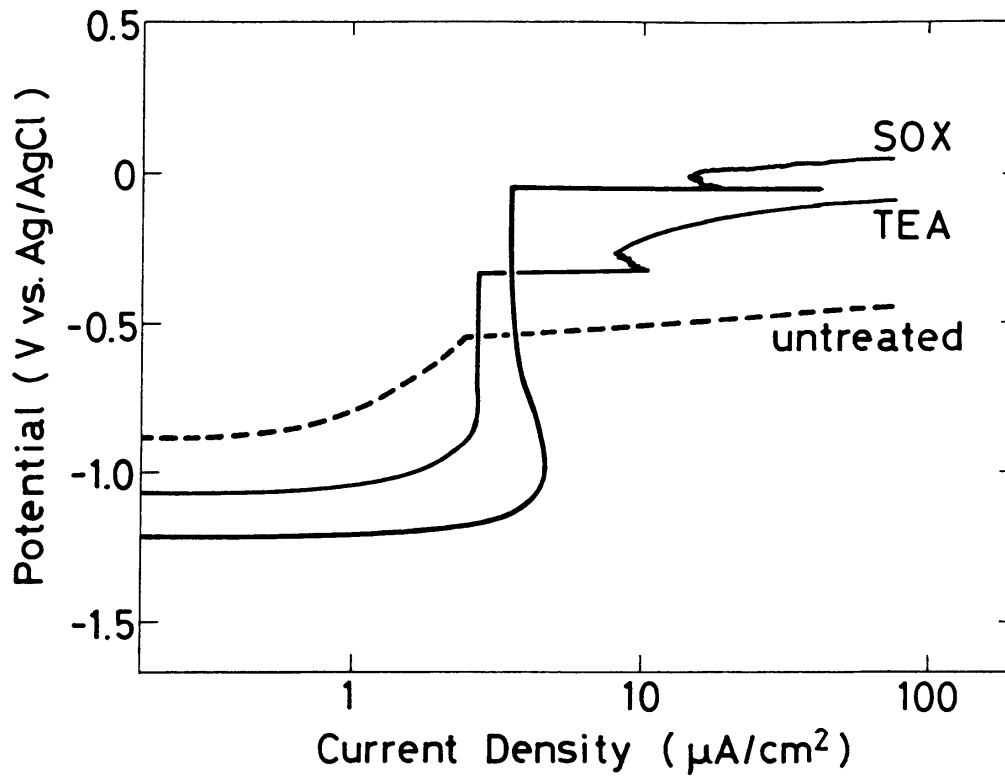


図4.3 0.01M NaCl水溶液 (pH=7.2, 40°C, 脱酸素) における化成処理したA 3003の陽分極曲線. 電位走査速度: 20mV/min.

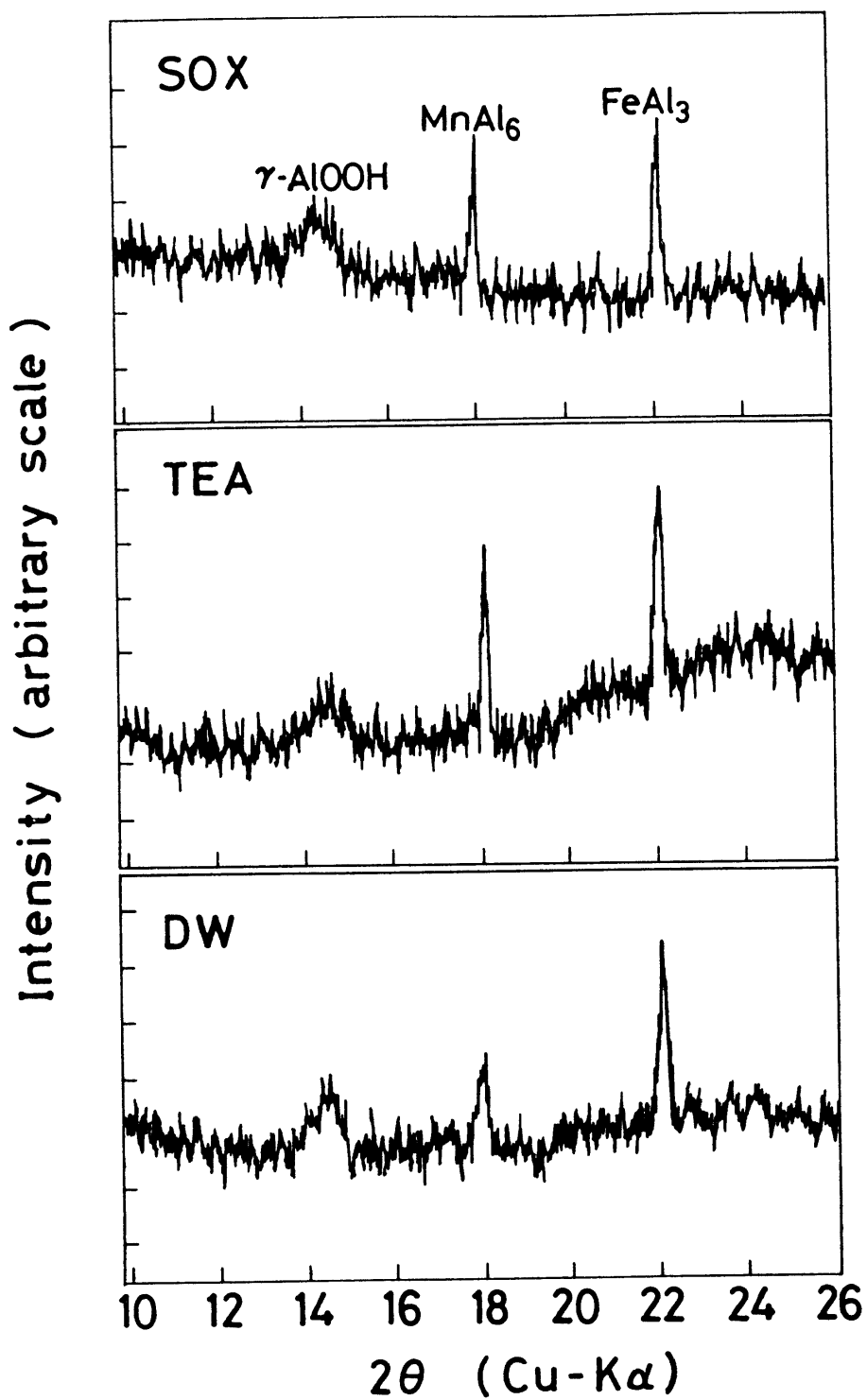


図4.4 化成処理したA 3003のX線回折チャート.

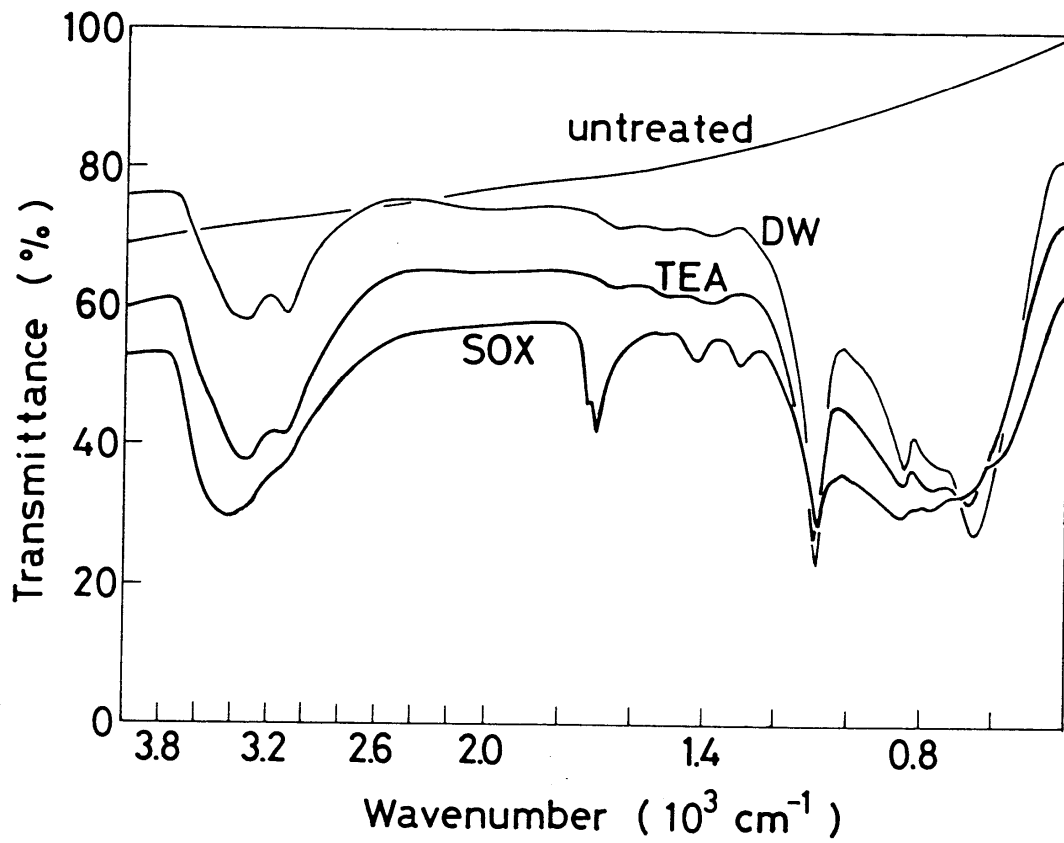


図4.5 未処理および化成処理したA 3003のIR分析結果.

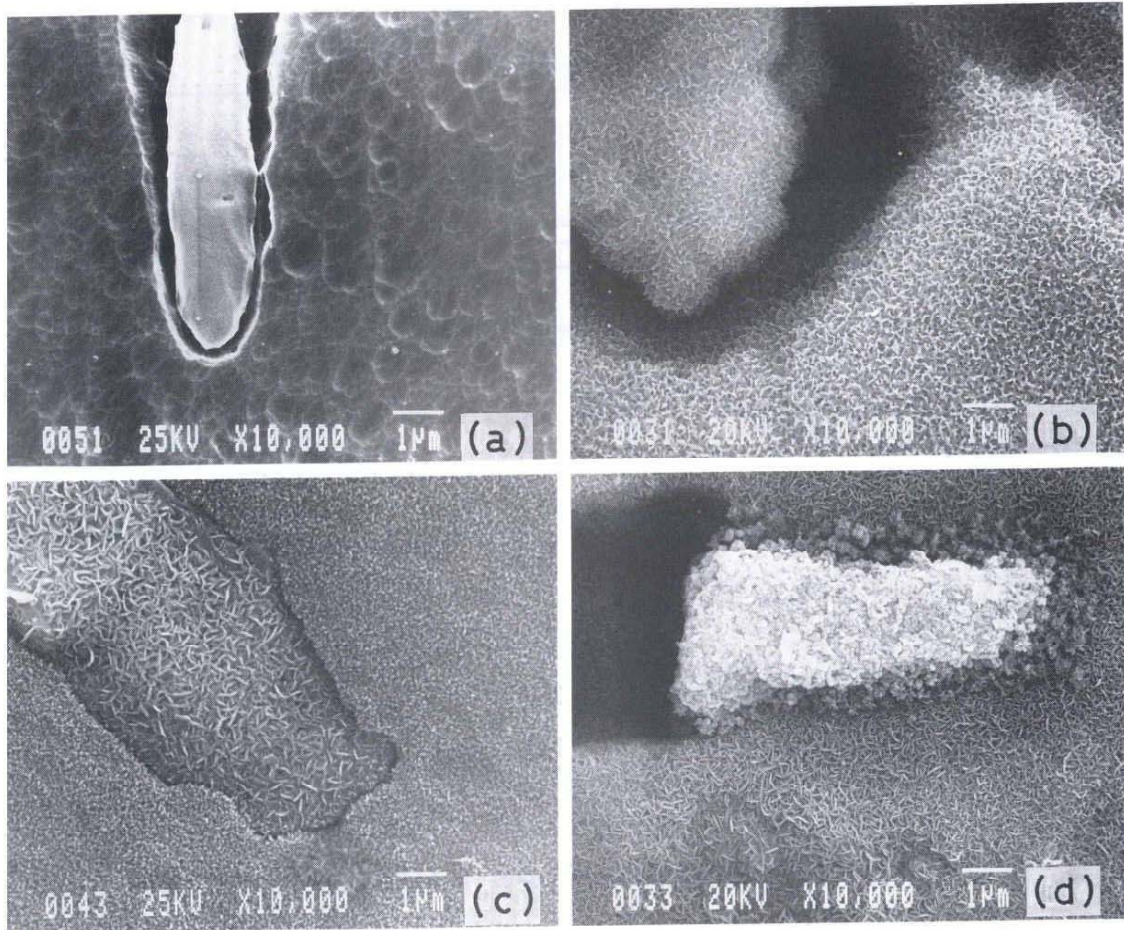


図4.6 未処理および化成処理（95℃，30分）したA 3003の表面SEM像。
(a)：未処理， (b)：0.05M シュウ酸ナトリウム処理，
(c)：0.05M トリエタノールアミン処理， (d)：蒸留水処理。

表面には粗雑な皮膜が生成し（図4.6(c),(d)）、これらの皮膜は化学的に不安定で NaCl水溶液中でしだいに溶解すると考えられる。

NaCl水溶液中のアルミニウム合金の孔食反応に対する陰極反応は溶存酸素の還元が主体であるため²⁴⁾、酸素還元反応の抑制が孔食防止につながる。図4.7の実線は通気した孔食試験溶液中におけるA 3003の未処理材および化成処理材の陰分極曲線である。参考のために充分脱酸素した溶液中における陰分極曲線も破線で併記した。未処理材の金属間化合物表面での酸素還元²⁵⁾の限界電流密度が $-0.6 \sim -1.0V$ の電位域に認められる。しかしSOX処理材では溶存酸素の還元が起らず水素発生が陰極反応となるので、金属間化合物表面上のSOX処理皮膜が酸素拡散障壁の作用をしていることがわかる。一方、TEA処理材では酸素還元反応が抑制されるものの未処理材の1/10程度の限界電流密度が認められた。したがってTEA処理皮膜は金属間化合物を完全には覆っていないことになる。DW処理材はTEA処理材とほぼ同様の陰分極挙動であった。

通気した孔食試験溶液に 2時間浸せきしたA 3003のSOX処理材の自然電位を図4.8に示す。横軸はSOX処理におけるシュウ酸ナトリウム濃度である。0.01~0.10Mのシュウ酸ナトリウム濃度範囲で表面には同様の処理皮膜が生成するため自然電位がほぼ一定であり、シュウ酸ナトリウムがない場合（DW処理に相当）よりも約0.4V 卑であった。

図4.9にSOX処理溶液の温度に対するA 3003の自然電位変化を示す。60℃で 2時間および80℃で 1時間処理した試料の表面状態も図中に示した。60℃で生成した表面皮膜は不十分であった。溶液温度が上昇するにつれて表面皮膜が生成するため、自然電位が卑になる。しかし、80℃以上では皮膜生成が完了するため電位が一定となった。したがってSOX処理には80℃以上が望ましい。

化成処理した試料を5%リン酸-2%クロム酸混合溶液（80℃）に 30分間

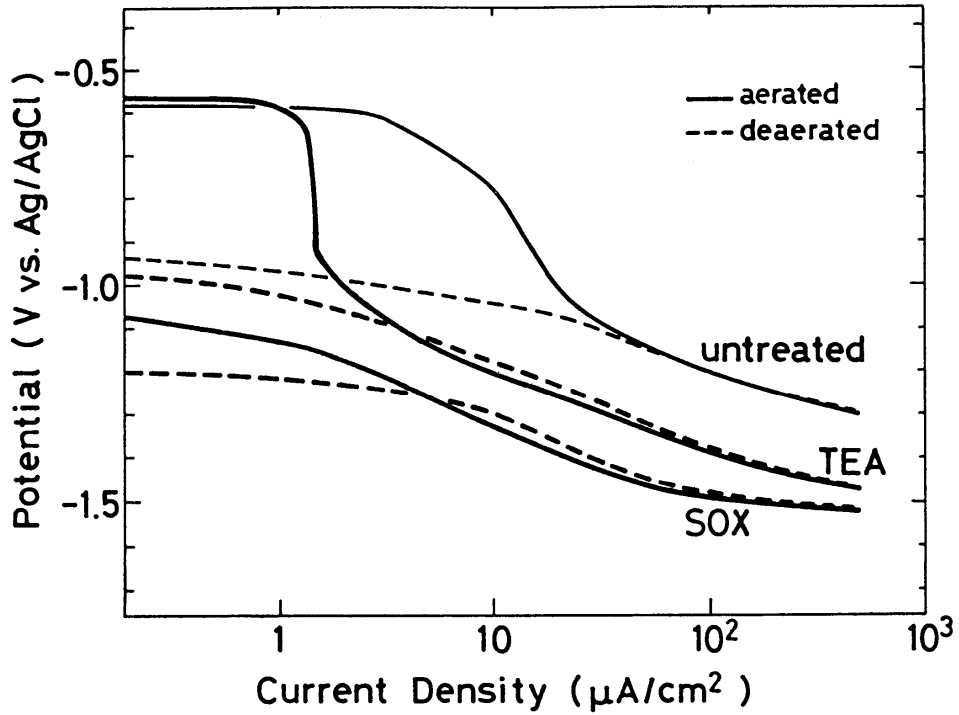


図4.7 通気および脱酸素した0.01M NaCl水溶液 (pH=7.2, 40℃) での A 3003化成処理材の陰分極曲線. 電位走査速度: 20mV/min.

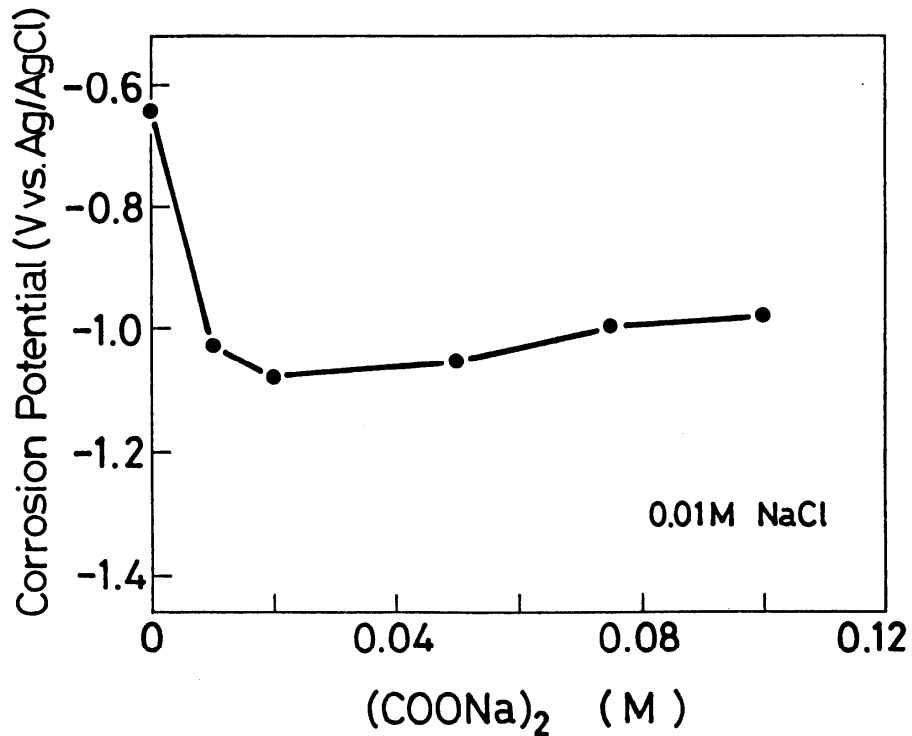


図4.8 SOX処理におけるシュウ酸ナトリウム濃度に対する0.01M NaCl水溶液 (pH=7.2, 40℃, 通気) 中におけるSOX処理したA 3003の自然電位 (2時間後).

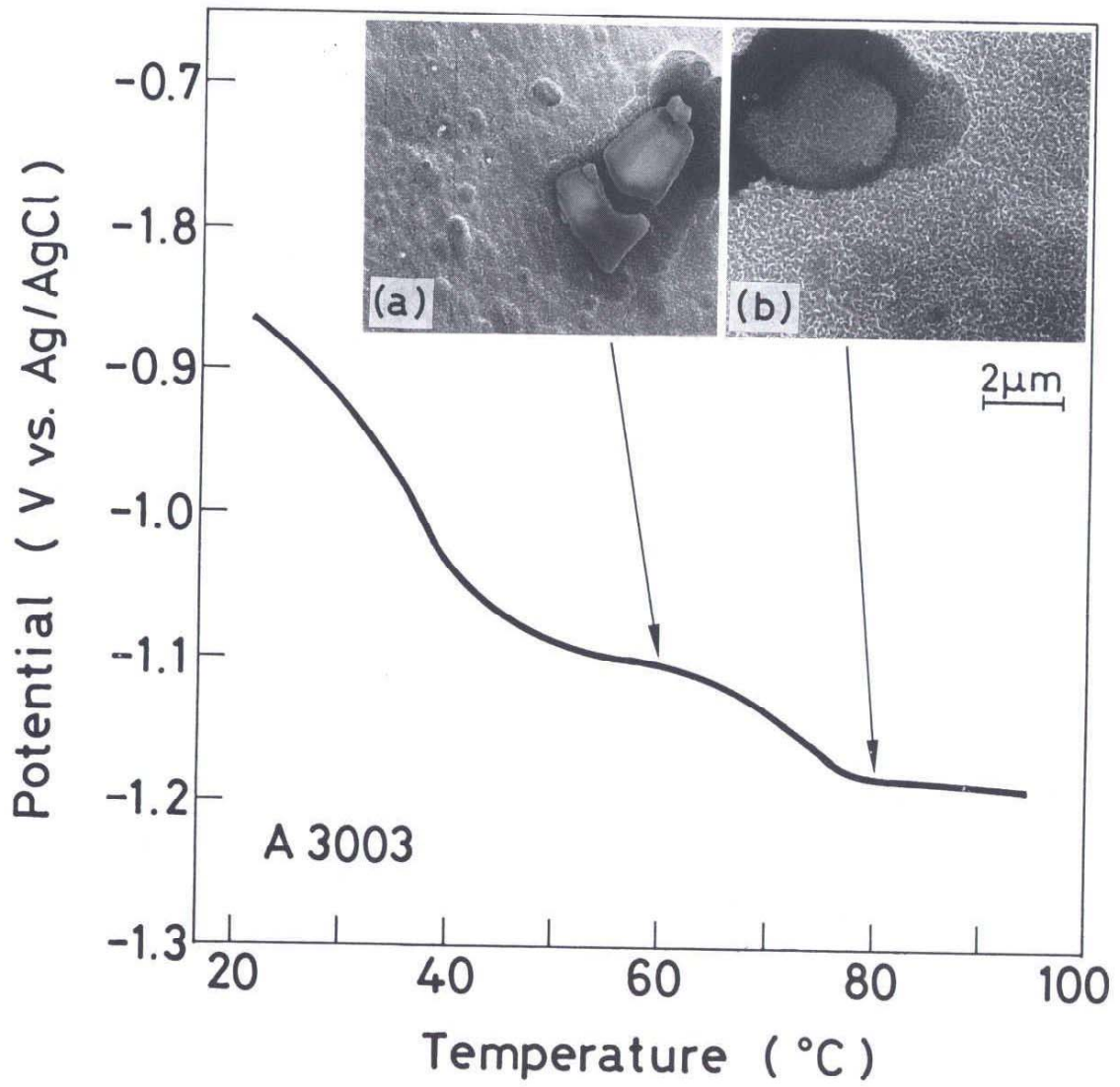
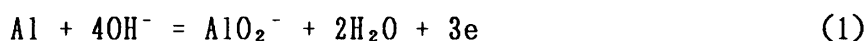


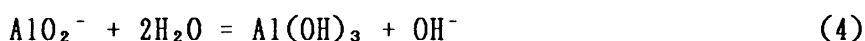
図4.9 SOX処理溶液の温度に対する A 3003の自然電位と表面状態.
 (a) : 60°C, 2時間, (b) : 80°C, 1時間.

浸せきし、A 3003表面に生成した化成処理皮膜を除去した。アルミニウム合金自体はこの溶液にほとんど溶解しないことが知られている^{1),3)}。試料を重量測定し、化成処理によるアルミニウムの単位面積当たりの重量減を計算した。また化成処理材の断面をSEMで観察し、皮膜厚さを測定した。これらの結果を表4.1に示す。アルミニウムは沸騰蒸留水中でも溶解するが反応速度は遅い。TEA処理溶液中では蒸留水中よりも速くアルミニウムが溶解するが、金属間化合物上に粗な皮膜が生成する(図4.6(c))。SOX処理溶液はアルミニウムに対して活性であるため²⁶⁾、アルミニウムの溶解量が多く30分処理で約1 μ mと厚い皮膜が試料表面全体に生成した(図4.6(b))。

弱塩基性であるSOX処理溶液に浸せきしたアルミニウム表面からは水素が発生したが、溶液中に沈澱物は認められなかった。アルミニウム合金表面には微量のシュウ酸イオンを含む擬ベーマイトと非晶質の水酸化アルミニウムの混合皮膜が生成した。したがってSOX処理では次のように反応が進み、皮膜が生成するものと考えられる。アルミニウムは陽極で溶解し、アルミン酸イオンとなる。相手反応として陰極で水素が発生する。アルミン酸イオンは水和してベーマイト(AlOOH)もしくは水酸化物となる。



もしくは



皮膜中のシュウ酸イオンは本質的な成分でなく、混入しているものと考えられる。

A 3003は(Fe,Mn)Al₆のような金属間化合物が表面に存在するためCu²⁺イオンを含むNaCl水溶液中で孔食しやすい。トリエタノールアミン水溶液や蒸留水を用いるベーマイト処理によって一般にアルミニウムは耐食性が向上

表4.1 化成処理によるA 3003の重量減と皮膜厚さ.

処 理	重 量 減 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	膜 厚 (μm)
SOX	244	0.95
TEA	136	0.65
DW	75	0.35

するが、A 3003に対しては不適當であった。しかし、80℃以上でSOX処理を行うと金属間化合物表面にも厚い皮膜が生成し、溶存酸素の拡散を妨げる(図4.7)。そのためNaCl水溶液中におけるSOX処理材の自然電位が低く(図4.2)、Cu²⁺イオンを含むNaCl水溶液中でも孔食発生しなかった。

4. 結論

アルミニウムおよびアルミニウム合金の耐食性向上を目的として化成処理を検討し、次の結論を得た。

(1) 80℃以上の希薄なシュウ酸ナトリウム水溶液中でアルミニウム合金を化成処理すると、表面に膜厚約1μmの多孔質皮膜が生成した。この皮膜は擬ベーマイトと非晶質の水酸化アルミニウムの混合皮膜で微量のシュウ酸イオンが混入していた。

(2) この処理によりA 3003は金属間化合物表面も完全に皮膜で覆われるため自然電位が卑になり、かつ孔食電位が上昇するので、Cu²⁺イオンを含むNaCl水溶液中において従来のベーマイト処理よりも耐孔食性に優れた。

第4章の参考文献

- 1) D.G.Altenpohl : Corrosion, 18, 143t (1962).
- 2) W.Vedder and D.A.Vermilyea : Trans.Faraday Soc., 65, 561 (1969).
- 3) W.J.Bernard and J.J.Randall, Jr. : J.Electrochem.Soc., 107, 483 (1960), and 108, 603 (1961).
- 4) R.S.Alwitt : J.Electrochem.Soc., 121, 1322 (1974).
- 5) T.Kudo and R.S.Alwitt : Electrochim.Acta, 23, 341 (1978).

- 6) B.R.Baker and J.D.Balser : Aluminium, 52, 197 (1976).
- 7) 山田啓之、岡本常義 : 軽金属, 21, 543 (1971).
- 8) 山田啓之、川村知一、岡本常義 : 軽金属, 21, 589 (1971).
- 9) D.R.Arnott, B.R.W.Hinton, and N.E.Ryan : Mater.Perform., 26 (8), 42 (1987).
- 10) D.R.Arnott, B.R.W.Hinton, and N.E.Ryan : Corrosion, 45, 18 (1989).
- 11) M.F.Abd Rabbo, J.A.Richardson, and G.C.Wood : Corr.Sci., 18, 117 (1978).
- 12) R.C.Furneaux, G.E.Thompson, and G.C.Wood : Corr.Sci., 19, 63 (1979).
- 13) H.J.Wittrock : Metal Finishing, 71, 50 (Dec.1973).
- 14) H.P.Godard : Mater.Perform., 20 (7), 9 (1981).
- 15) R.T.Foley : Corrosion, 42, 277 (1986).
- 16) M.Zamin : Corrosion, 37, 627 (1981).
- 17) 福塚敏夫、下郡一利、藤原和雄 : 防食技術, 28, 323 (1979).
- 18) F.King : "Aluminium and Its Alloys", p.103, Ellis Horwood Ltd., West Sussex (1987).
- 19) B.W.Samuels, K.Sotoudeh, and R.T.Foley : Corrosion, 37, 92 (1981).
- 20) H.Böhni and H.H.Uhlig : J.Electrochem.Soc., 116, 906 (1969).
- 21) K.R.Van Horn : "Aluminum", Vol.1, p.212, ASM, Ohio (1971).
- 22) R.A.Nyquist and R.O.Kargel : "Infrared Spectra of Inorganic Compounds", Academic Press, New York (1971).
- 23) 高村 勉、木原森下泰周 : 電気化学, 40, 757 (1972).
- 24) 伊藤伍郎 : 軽金属, 31, 683 (1981).
- 25) 世利修美、田頭孝介 : 防食技術, 37, 273 (1988).
- 26) W.Wilhelmsen and A.P.Grande : Electrochim.Acta, 33, 927 (1988).

第5章 $MgSO_4$ と $NaHCO_3$ を含む腐食抑制剤の効果

1. 緒言

アルミニウム合金製熱交換器の腐食防止に関する技術開発は実用上、重要な課題である。中性水溶液環境中でのアルミニウムおよびアルミニウム合金の孔食に対して種々の無機系抑制剤が検討され^{1)~18)}、特にクロム酸塩や硝酸塩が有効とされているが、 Cl^- イオンと Cu^{2+} イオンを含む孔食促進試験溶液中では多くの無機系腐食抑制剤は特に低濃度の場合にその機能を示さない。

著者らが自動車用ラジエータの内部環境を考慮して Cu^{2+} イオンを含む中性の $NaCl$ 水溶液中で行った各種無機系腐食抑制剤の試験結果(表5.1、詳細については後述)によると、エチレングリコール添加の有無にかかわらず、クロム酸塩と硝酸塩が孔食抑制効果を示し、亜硝酸塩、モリブデン酸塩、およびタングステン酸塩はほとんど効果がなく、またケイ酸塩とリン酸塩はむしろ孔食を促進した。

著者らは先に内山らの研究¹⁹⁾に注目して、 $MgSO_4$ と $NaHCO_3$ の混合溶液を用いてアルミニウムを化成処理し、生成した皮膜の物性や²⁰⁾合金成分と皮膜との関係²¹⁾などについて検討した(第2章、第3章)。すなわち、 $MgSO_4$ と $NaHCO_3$ の混合水溶液中でアルミニウムを煮沸化成処理するとアルミニウム、マグネシウム、および硫酸根を含む複合塩基性塩皮膜(Mg処理皮膜)がアルミニウム表面に生成する。この皮膜は処理条件に依存するが厚さが $10\mu m$ 以下であり、X線的に非晶質構造で電気絶縁性が高い。合金成分がアルミニウムと固溶する合金(A 5052、A 7072)や純アルミニウム(A 1099、A 1050)上には正常なMg処理皮膜が生成するが、 $CuAl_2$ 、 $(Fe, Mn)Al_6$ などの金属間化合物や晶出Siが存在するアルミニウム合金(A 2017、A 3003、BA 4045)では皮膜生成が不十分であった。

さらに、 MgSO_4 と NaHCO_3 （表5.1中のMG. 以下、Mg 剤と言う）をラジエータの内部環境を模擬した腐食溶液中に添加すると孔食抑制効果を示すことが分かり、本章ではこれを詳しく検討した。すなわち、アルミニウム合金の孔食に対するMg 剤の抑制効果を比較的低温（40℃）の Cu^{2+} イオンを含む0.01M NaCl水溶液および30%エチレングリコール（以下、EGと略す）と Cu^{2+} イオンを含む0.01M NaCl水溶液中で検討し、従来の無機系腐食抑制剤と比較した。

2. 実験方法

供試したアルミニウムおよびアルミニウム合金は純度99.99%以上の高純度アルミニウム（JIS規格にないが便宜上、A 1099と記す）、A 1050（純度99.5%）、A 3003（Mn含有）、A 5052（Mg含有）、およびA 7072（Zn含有）の0材（板厚1mm）で、その化学成分は表3.1に示した。供試材を5%水酸化ナトリウム水溶液でエッチング（60℃、30秒）し、水洗、30%硝酸水溶液でデスマット（室温、1分間）後、水洗し、前洗浄²²⁾した。

供試した無機系腐食抑制剤はクロム酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、タングステン酸塩、モリブデン酸塩、ケイ酸塩、およびリン酸塩（すべてナトリウム塩）で、濃度を0.01M一定とした。Mg 剤は0.01M MgSO_4 +0.005M NaHCO_3 を用いた。

0.01M NaCl水溶液（40℃. 以下、孔食試験溶液と言う）およびEGを30 vol.% 添加した孔食試験溶液（以下、EG添加孔食試験溶液と言う）に腐食抑制剤を添加し、pHを 7.5 ± 0.5 に調整した後、空気を通じつつ、336時間試験片（10 cm^2 ）を浸せきした。試験片単位面積当りの比液量は約20cc/ cm^2 であった。試験片を浸せきしてから約2、100、および200時間後に、pHが変化しないように注意しながら Cu^{2+} イオン（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を使用）を10ppmずつ添加した。試験中の自然電位の経時変化を銀/塩化銀電極基準（以下、

表5.1 浸せき試験（336 時間）後のアルミニウム合金の最大孔食深さ（ μm ）。 溶液： Cu^{2+} イオンを含む0.01M NaCl（ $\text{pH}=6.5\sim 8.7$ ， 40°C ，通気）。 腐食抑制剤の濃度：0.01M。

合金	腐食抑制剤								
	Blank ^{*1}	MG ^{*2}	CrO_4^{2-}	NO_3^-	NO_2^-	MoO_4^{2-}	WO_4^{2-}	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}
A 1099	<10	<10	<10	<10	90	<10	<10	170	460
	<10	20	30	<10	80	140	50	400	330
A 1050	190	<10	<10	40	110	160	120	500	540
	270	<10	40	50	170	260	250	350	460
A 3003	320	<10	20	40	70	200	130	170	490
	280	20	30	140	130	250	280	430	370
A 5052	40	<10	30	30	30	120	30	200	440
	100	<10	20	120	80	190	190	360	310
A 7072	270	<10	50	20	30	190	120	220	490
	330	20	80	30	200	350	340	520	650

上段：エチレングリコールなし，下段：30 vol.% エチレングリコール添加。

*¹ Blank = 腐食抑制剤なし， *² MG = 0.01M MgSO_4 + 0.005M NaHCO_3 。

本文では V vs. Ag/AgCl を V と略記する) で測定した。試験後、試験片表面に生成した腐食生成物を 50%硝酸水溶液で除去し、光学顕微鏡による焦点合わせで孔食深さを測定した。

Mg 剤を含む孔食試験溶液 (pH=7.5) に高純度窒素ガスを通じて充分脱酸素しつつ、電位走査法 (電位走査速度 20mV/min.) で供試材を陽分極し、電流密度が急増する点を孔食電位とした。

走査型電子顕微鏡 (SEM) で試料の表面を観察し、また X線マイクロアナライザー (EPMA) で表面の元素分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 無機系腐食抑制剤の孔食抑制効果

表5.1に孔食試験後の供試材の最大孔食深さをまとめた。孔食深さが若干深くなることを除くと、いずれの腐食抑制剤の防食効果もEG添加の有無にあまり影響されない。Mg 剤では最大孔食深さが20 μ m以下で最も優れた防食効果を示し、クロム酸塩と硝酸塩がこれに続いた。クロム酸塩の効果は欠陥のないCr₂O₃を含む不働態皮膜がアルミニウム表面に生成するためであり^{1) 5)}、また硝酸塩は孔食電位を著しく上昇させるからである^{4) 6) 11)}。モリブデン酸塩とタングステン酸塩は酸性溶液中で有効とされるが¹⁾、本実験で採用した孔食試験環境ではその効果が不十分で、またケイ酸塩とリン酸塩はむしろ孔食を促進した。

図5.1に、通気した孔食試験溶液 (図5.1(a)) およびEG添加孔食試験溶液 (図5.1(b)) に浸せきした工業用純アルミニウム A 1050の自然電位の経時変化を示す。腐食抑制剤の種類による腐食挙動の差異を明確に把握するために A 1050 (純度99.5%) を用いて検討した。高純度アルミニウム A 1099と比べてこの材料は腐食し易く、また腐食量はアルミニウム合金と同程度かやや小さいので、A 1050は腐食抑制剤の電気化学的効果を判定する標準材料

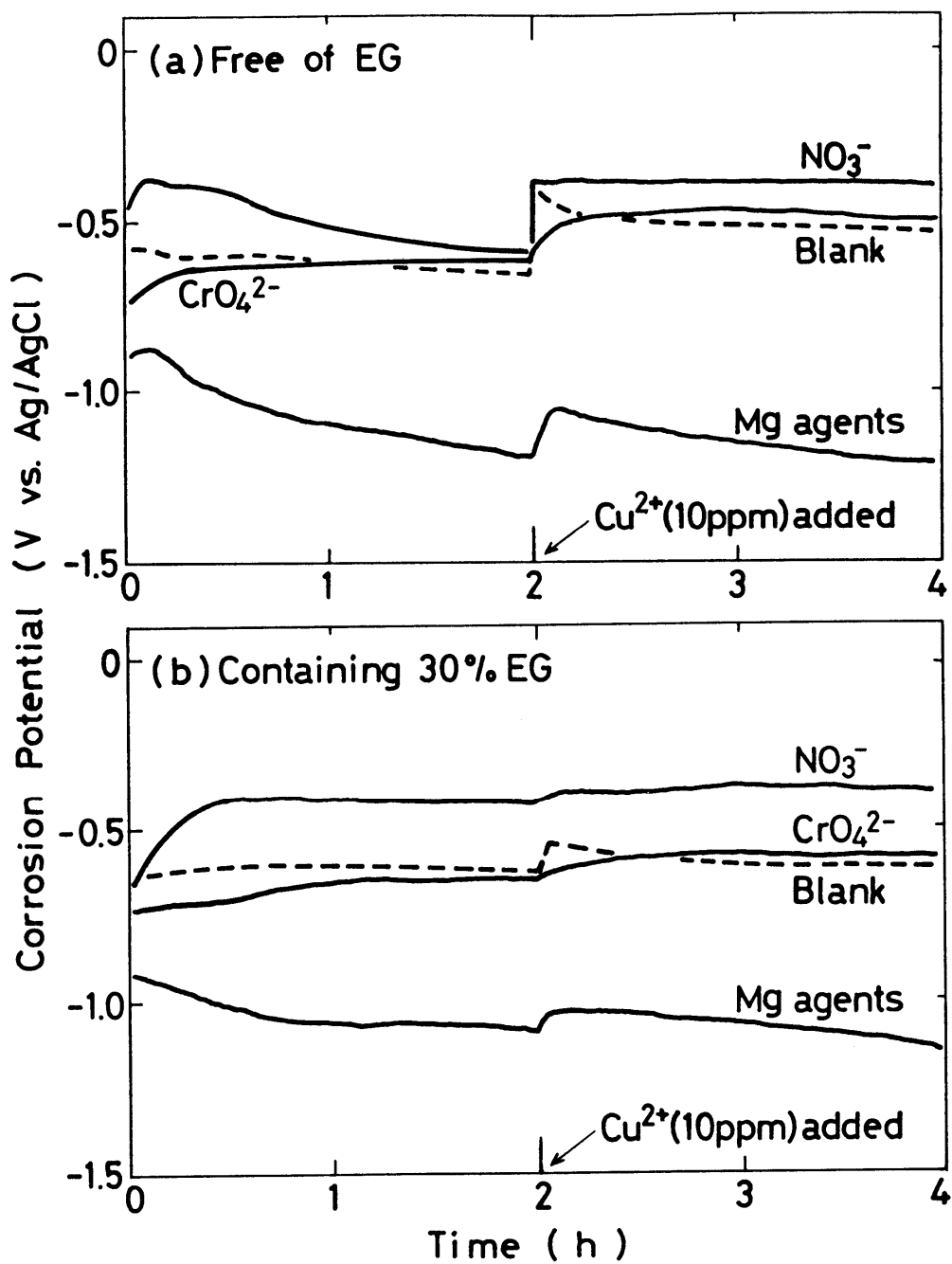


図5.1 0.01M NaCl水溶液(40°C, 通気)におけるA 1050の自然電位変化に対するエチレングリコール, 腐食抑制剤(0.01M), およびCu²⁺イオン(10ppm)添加の影響.

となる。腐食抑制剤には効果の優れたMg剤、クロム酸塩、および硝酸塩を選んだ。浸せき開始 2時間後に Cu^{2+} イオンを 10ppm添加し、自然電位の変化を調べた。図5.1に示すようにEG添加の有無にかかわらず、腐食抑制剤による自然電位の変化の様子はほぼ同様であった。すなわち硝酸塩およびクロム酸塩を含む溶液中での自然電位は無添加の場合とほとんど同じかもしくは貴な電位を示すが、Mg剤を添加すると自然電位は徐々に低下し、 Cu^{2+} イオンを添加しても -1V 以下に留まる。Mg剤の孔食抑制効果はMg処理皮膜生成に基づく自然電位の低下に一因がある。

3. 2 Mg剤の孔食抑制効果

温度の異なる孔食試験溶液中における A 1050の自然電位の経時変化および溶液温度 40°C における表面状態の経時変化を図5.2に示す。図示していないがEG添加孔食試験溶液でも同様の結果を得た。温度が高くなるほど自然電位の変化が速く、溶液温度 26°C の結果を除くと、最終的に約 -1.5V と卑な電位に停滞する。温度が低いと皮膜生成に時間がかかるので実用的には 40°C 以上が望ましい。図5.2中の表面状態から分かるように皮膜は時間の経過と共に成長する。このようにして得られた皮膜(Mg処理皮膜)は、 MgSO_4 と NaHCO_3 の混合水溶液で煮沸処理して生成させた皮膜とほぼ同様の形態であるがきめが細かい。皮膜生成が完了すると自然電位が約 -1.5V に停滞するので、自然電位の測定によってMg処理皮膜生成の完了を判定することができる。

Mg処理皮膜表面のEPMAによる元素分析結果を図5.3に示す。図中のピークは皮膜が塊状に生成した位置の測定値に相当する。合金中に金属間化合物が存在するとその周辺でアルミニウムが局所溶解するので塊状の皮膜が生成しやすい。Alの他にMgとSが皮膜の構成成分として検出され、またわずかではあるがClも検出された。従って $\text{MgSO}_4 + \text{NaHCO}_3$ 溶液のみで化成

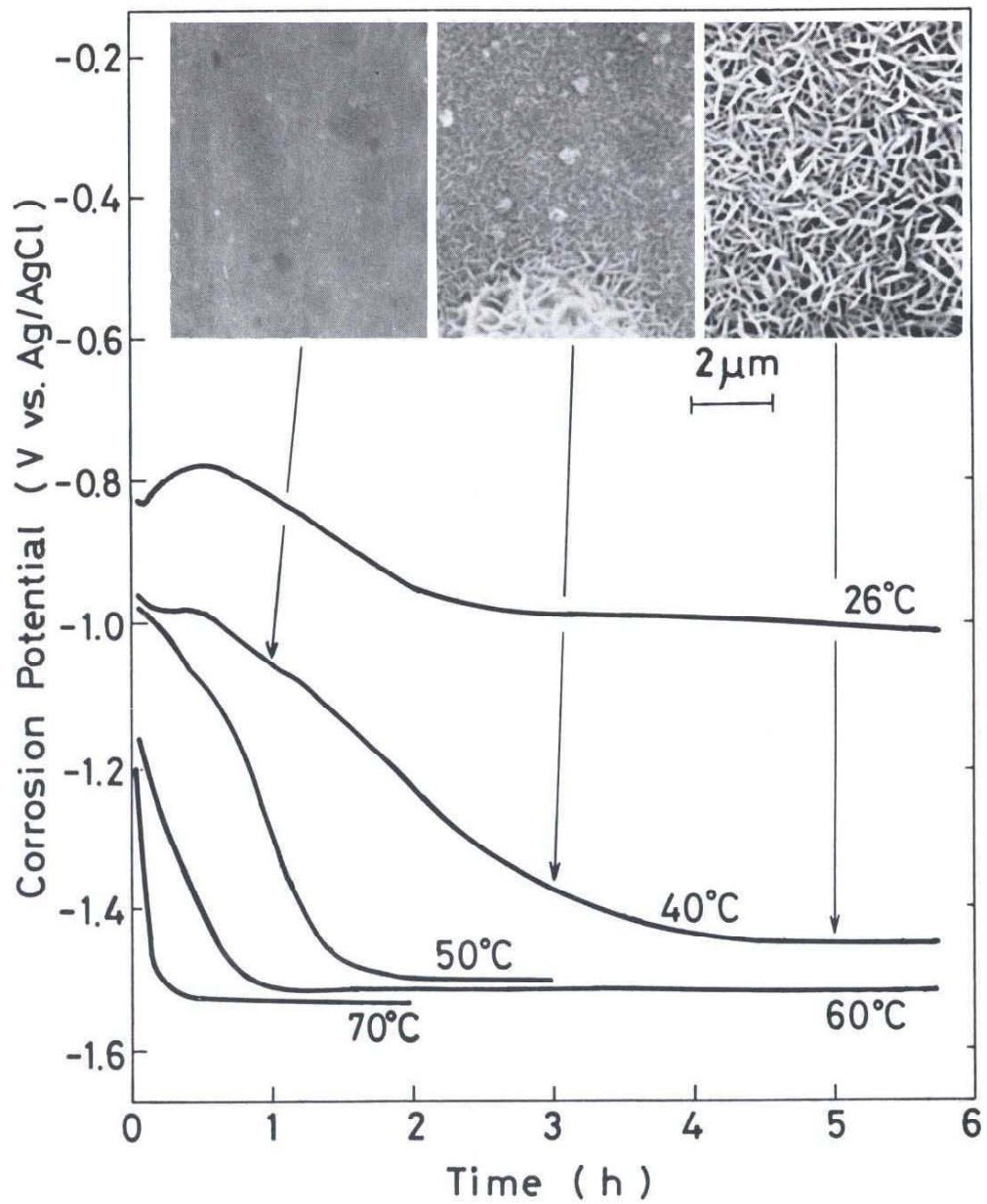


図5.2 Mg 剤を含み通気した0.01M NaCl水溶液の種々の温度における A 1050の自然電位変化と表面SEM像。

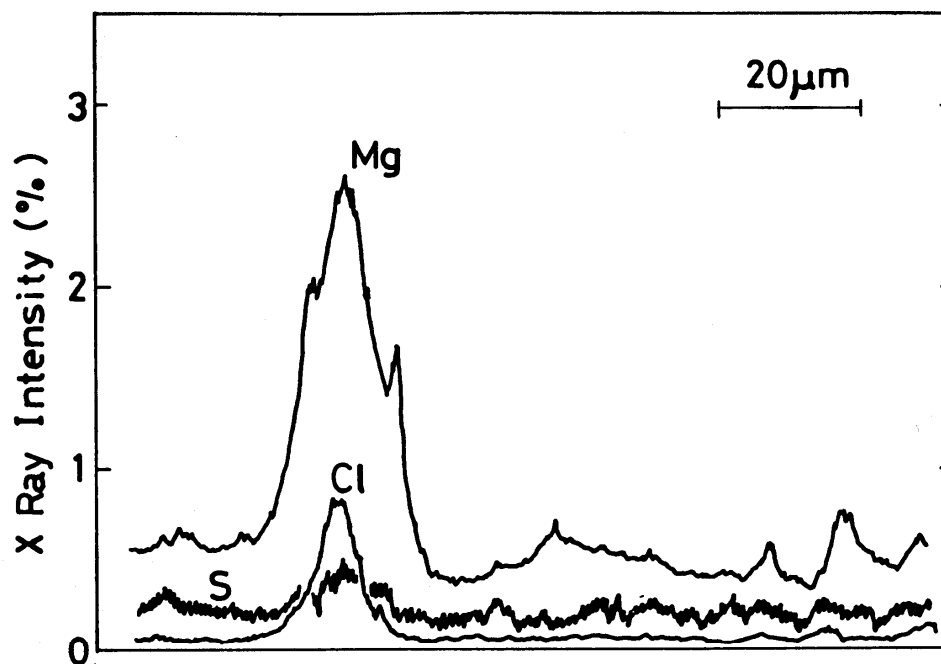


図5.3 Mg 剤を含む0.01M NaCl水溶液 (40°C, 通気) 中に 5時間浸せきしたA 1050表面のEPMA分析 ($K\alpha$) による Mg, S, および Cl の分布.

処理した皮膜²⁰⁾と異なり、この環境で生成したMg処理皮膜には微量のCl元素が混在する。

Mg剤中のNaHCO₃とMgSO₄の濃度に対する5時間浸せき後のA1050の自然電位を図5.4に示す。溶液温度40℃では5時間浸せきすると皮膜が充分生成する。図5.4から明らかなように、MgSO₄が0.005M以上存在すればNaHCO₃濃度0.001~0.01Mの範囲で最も低い電位を示す。従ってMg処理皮膜が最も生成しやすい最適NaHCO₃濃度範囲の存在することが分かる。NaHCO₃はアルミニウムを溶解する化学種であるから²³⁾、濃度が高すぎると悪影響がでるけれども、NaHCO₃を含まない溶液中では自然電位が低下せず(図5.4)、Mg処理皮膜が生成しない。0.01M MgSO₄のみを孔食試験溶液に加え、Cu²⁺イオンを添加した浸せき試験後のA1050の最大孔食深さは120μmであり、MgSO₄を添加しない場合(190μm、表5.1中のブランクの値)と同様、孔食が認められた。

Mg剤を含む脱酸素した孔食試験溶液中で測定したA1050の陽分極曲線を図5.5に示す。浸せき時間の増加と共にMg処理皮膜が生成し、成長するので孔食電位が上昇し、5時間後の孔食電位は約1.7Vに達した。既に報告したように、溶液中に存在するSO₄²⁻イオンはCl⁻イオンの特異吸着を抑制するためにMg処理した試料の耐孔食作用が著しい²⁰⁾。従って浸せき時間の経過と共にMg処理皮膜が成長すること(図5.2)と、SO₄²⁻イオンによる皮膜の安定化作用²⁰⁾が図5.5に示す孔食電位上昇の原因と考えられる。

3.3 アルミニウム合金に対するMg剤の効果

Mg剤を含む通気した孔食試験溶液(40℃)中に浸せきしたアルミニウム合金の自然電位の経時変化を図5.6に示す。A1050と同様に、時間の経過と共にA1099、A5052、およびA7072の自然電位が低下するので、低温でもこれらの合金上にはMg処理皮膜が生成しやすいことが分かる(図5.7)。

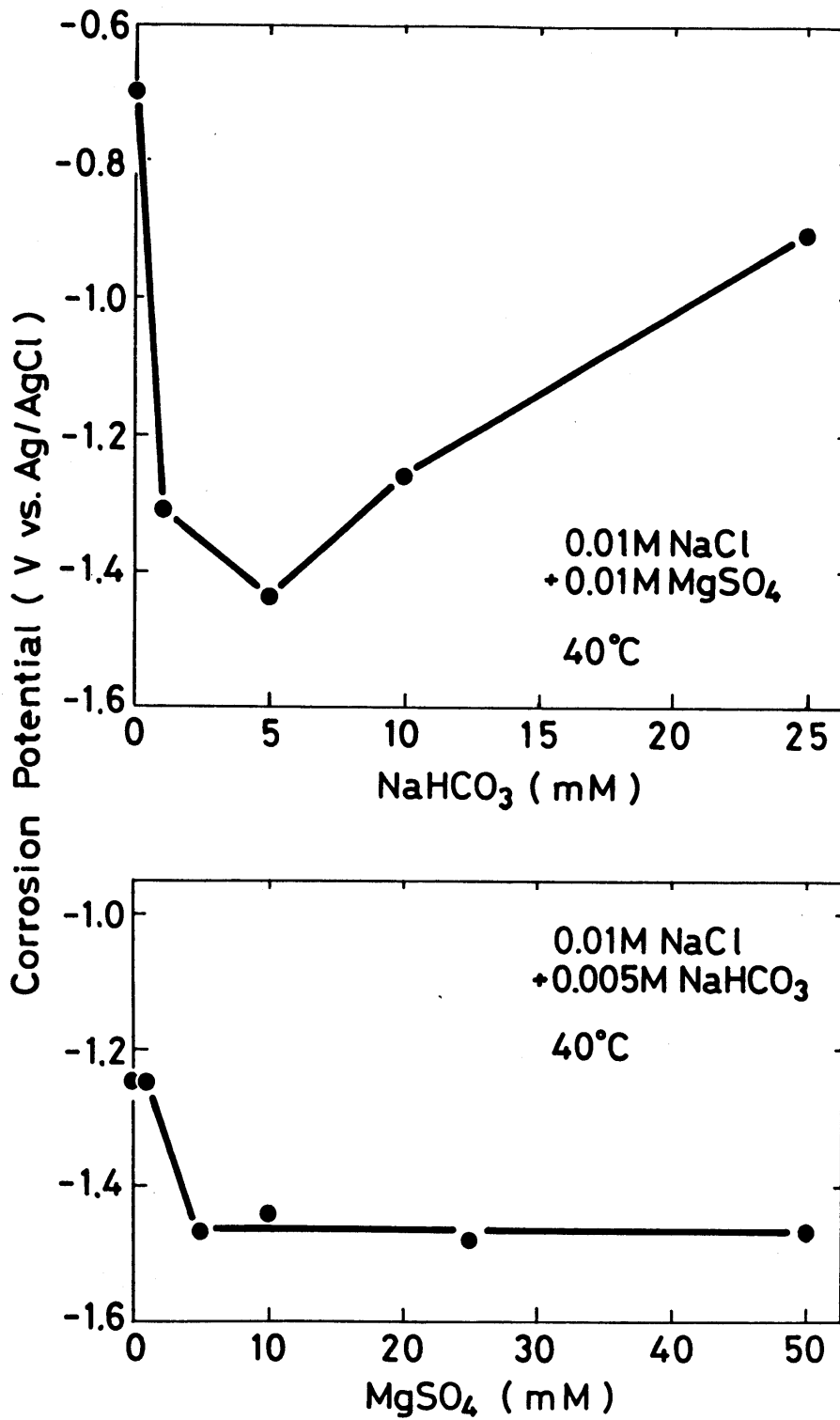


図5.4 NaCl, MgSO₄, および NaHCO₃の混合水溶液中に浸せきしたA 1050の自然電位(5時間後)と NaHCO₃および MgSO₄濃度の関係.

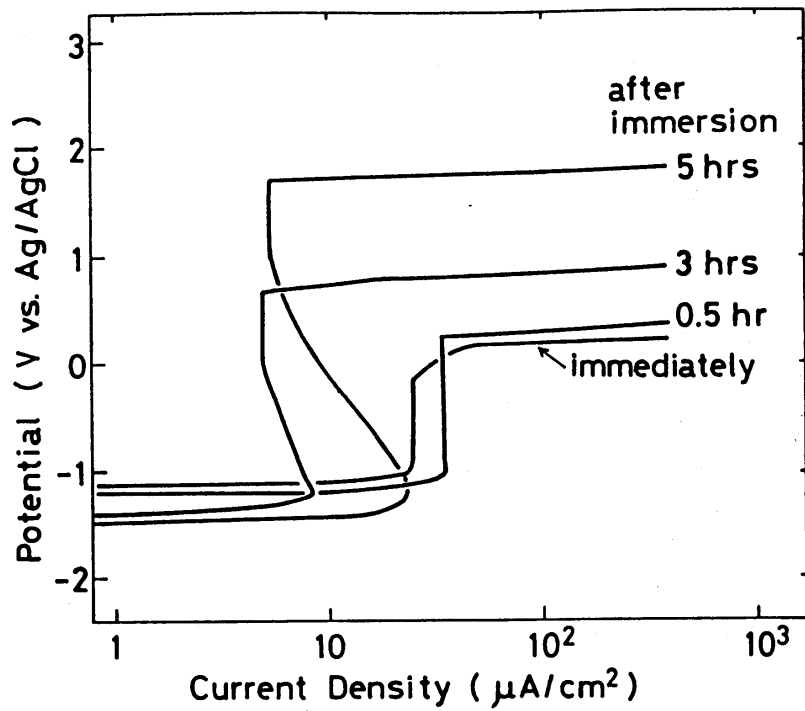


図5.5 Mg 剤を含む0.01M NaCl水溶液 (40°C, 脱酸素) におけるA 1050 の陽分極曲線. 電位走査速度: 20mV/min.

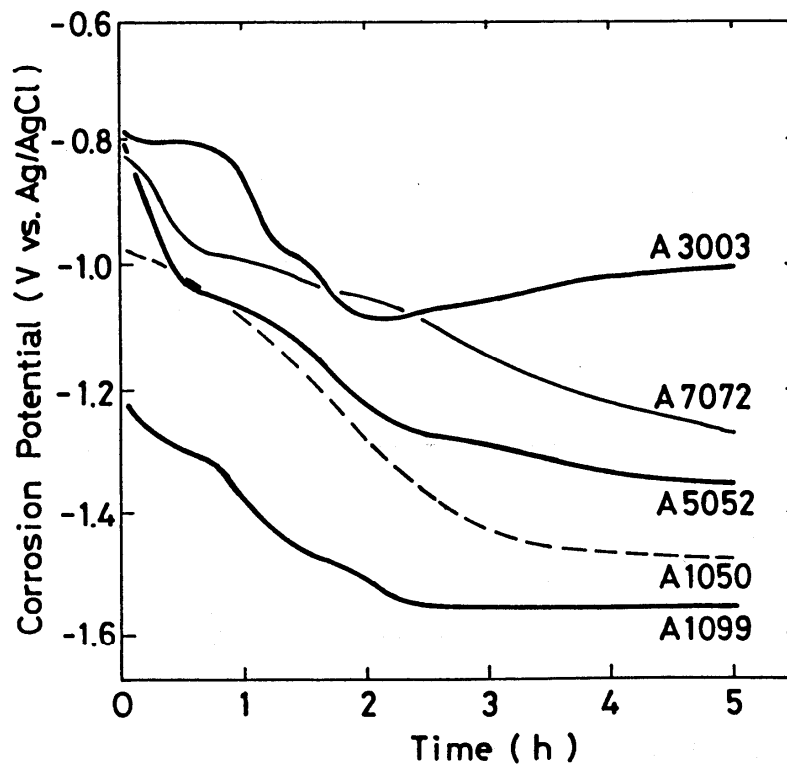


図5.6 Mg 剤を含む0.01M NaCl水溶液 (40°C, 通気) 中におけるアルミニウム合金の自然電位変化.

A 3003の場合は電気化学的に貴な金属間化合物 (Fe, Mn)Al₆^{24), 25)} が合金中に存在するために自然電位が -1V 程度に留まる²¹⁾。従ってA 3003は短時間の煮沸処理ではMg処理皮膜が生成しにくい²¹⁾、低温(40℃)では自然電位は -1V 程度に留まるものの正常な皮膜が生成するようである。浸せき5時間後のアルミニウム合金の表面状態(図5.7)から明らかのように、A 1099、A 5052、および A 7072と共に、A 3003にも正常なMg処理皮膜が生成している。

表5.2に孔食試験溶液およびMg剤を添加した孔食試験溶液中のアルミニウム合金の孔食電位をMg処理材の値²¹⁾と比較した。A 7072を除くすべての試料(未処理材)の孔食電位は -0.5~-0.6V の範囲にあり、ほとんどEG添加の影響がない。A 7072(未処理材)では固溶したZnが選択的に溶解するので、見掛け上孔食電位が低くなっている。表5.2から明らかのように、データのばらつきはあるもののMg剤を添加した場合の孔食電位は著しく貴であり、EGを含む環境でもMg剤添加によって耐孔食性が向上する。予め煮沸処理したMg処理材よりもMg剤を添加した低温の孔食試験溶液中で長時間浸せきした方が更に高い孔食電位を示した。これは高温で短時間に皮膜を生成させるよりも低温で徐々に生成させる方が強固な皮膜が得られ、またSO₄²⁻イオンによって皮膜が安定化するため²⁰⁾と考えられる。

表5.1に示すようにMg剤はアルミニウムおよびアルミニウム合金の腐食抑制剤として優れている。クロム酸塩や硝酸塩は孔食電位を上昇させるけれども、これらのイオンを含む溶液中では自然電位も幾分上昇する危険がある。これに対し、Mg処理皮膜が生成すると孔食電位が上昇すると共に自然電位が低下するので、Cl⁻イオンとCu²⁺イオンが共存する溶液中でも孔食が起らなかった。

本実験での試験は336時間であったが、長期間の試験によってMg処理皮膜の有効性を確認することが今後の課題である。

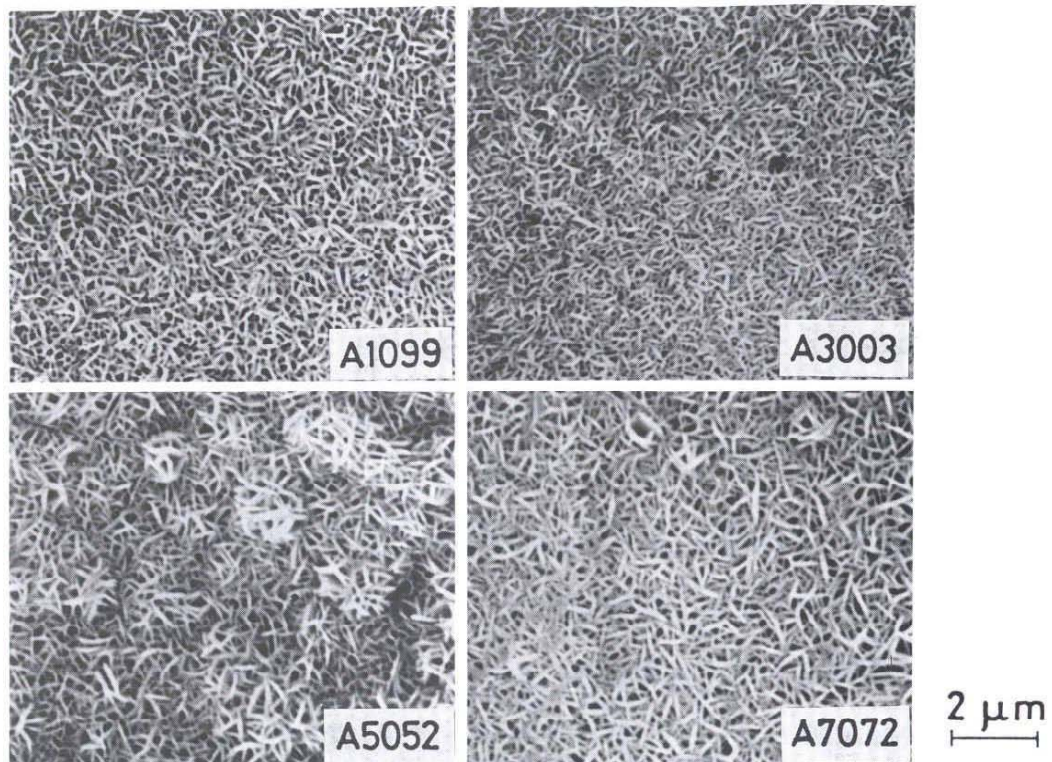


図5.7 Mg 剤を含む0.01M NaCl水溶液（40℃，通気）に 5時間浸せきしたアルミニウム合金の表面SEM像。

表5.2 脱酸素した溶液（pH=7~8，40℃）におけるアルミニウム合金の孔食電位。

試料	溶液	孔食電位 (V vs. Ag/AgCl)					
		A 1099	A 1050	A 3003	A 5052	A 707	
未処理材	0.01M NaCl	-0.60	-0.55	-0.53	-0.59	-0.75	
		-0.58	-0.55	-0.52	-0.60	-0.74	
未処理材	0.01M NaCl	* ¹	1.85	1.70	0.92	0.39	-0.10
	+0.01M MgSO ₄ +0.005M NaHCO ₃	* ²	0.55	0.54	0.29	0.02	0.11
Mg 処理材* ³	0.01M NaCl	* ⁴	0.65	0.30	-0.33	-0.01	-0.67
		-	-	-	-	-	

上段：エチレングリコールなし，下段：30 vol.% エチレングリコール添加。

*¹：5時間浸せき後， *²：3時間浸せき後， *³：0.05M MgSO₄と0.005M NaHCO₃の海水溶液にて化成処理（95℃，30分）， *⁴：第3章から引用。

4. 結論

アルミニウムおよびアルミニウム合金の無機系腐食抑制剤の効果を Cu^{2+} イオンを含む中性 0.01M NaCl水溶液および Cu^{2+} イオンを含む30%エチレングリコールを添加した 0.01M NaCl水溶液中で調べ、次の結論を得た。

- (1) Mg 剤、クロム酸塩、および硝酸塩は孔食を抑制する。
- (2) エチレングリコールが混入すると孔食深さが幾分大きくなるものの、定性的には腐食抑制剤の効果にあまり影響しない。
- (3) エチレングリコールの有無にかかわらず、Mg 剤を添加すると低温の NaCl溶液中でもアルミニウムおよびアルミニウム合金 (A 1099、A 1050、A 3003、A 5052、A 7072) 表面にMg 処理皮膜が生成した。Mg 剤の効果を数時間以内で発揮するには 40°C以上の溶液温度が必要である。
- (4) Mg 処理皮膜が生成するとアルミニウム合金の自然電位が卑になり、かつ孔食電位が上昇するため耐孔食性が向上する。

第5章の参考文献

- 1) 伊豆山 実：金属表面技術, 25, 310 (1974).
- 2) S.W.Dean, Jr., R.Derby, and G.T.von dem Bussche: Mater. Perform., 20 (12), 47 (1981).
- 3) L.C.Rowe, R.L.Chance, and M.S.Walker: Mater. Perform., 22 (6), 17 (1983).
- 4) 馬飼野信一、塩原國雄：防食技術, 27, 284 (1978).
- 5) M.Koudelkova, J.Augustynski, and H.Berthou: J.Electrochem.Soc., 124, 1165 (1977).

- 6) M.Koudelkova and J.Augustynski : J.Electrochem.Soc.,126,1659
(1979).
- 7) L.A.Shalaby, K.M.El Sobki, and A.A.Abdul Azim : Corr.Sci.,16,637
(1976).
- 8) M.S.Vukasovich and F.J.Sullivan : Mater. Perform.,22 (8),25 (1983).
- 9) J.C.Cessna, H.M.Joseph, and R.A.Powers : Corrosion,20,1t (1964).
- 10) G.Schick : Mater. Perform.,14 (2),23 (1975).
- 11) R.R.Wiggle, V.Hospadaruk, and E.A.Styloglou : Mater. Perform.,
20 (6),13 (1981).
- 12) M.S.Walker : Mater. Perform.,12 (7),29 (1973).
- 13) 川野一忠、田島 栄 : 防食技術,19,17 (1970).
- 14) M.Khobaib, L.Quakenbush, and C.T.Lynch : Corrosion,39,253 (1983).
- 15) R.C.Salvarezza, M.F.L.de Mele, and H.A.Videla : Corrosion,39,27
(1983).
- 16) H.Böhni and H.H.Uhlig : J.Electrochem.Soc.,116,906 (1969).
- 17) B.W.Samuels, K.Sotoudeh, and R.T.Foley : Corrosion,37,92 (1981).
- 18) 中川 哲 : 防食技術,26,461 (1977).
- 19) 内山利光、長谷川 実、松本裕志 : 金属表面技術,37,178 (1986).
- 20) 磯部保明、保田昌樹、日根文男 : 防食技術,37,553 (1988).
- 21) 磯部保明、田中慎一、保田昌樹、日根文男 : 防食技術,38,161 (1989).
- 22) 軽金属学会研究部会報告書, No.15 : アルミニウムおよびアルミニウム合
金の電気化学的分極測定, p.7 (1985).
- 23) 馬場宣良 : 軽金属,34,205 (1984).
- 24) M.Zamin : Corrosion,37,627 (1981).
- 25) 福塚敏夫、下郡一利、藤原和雄 : 防食技術,28,323 (1979).

第 6 章 有機系腐食抑制剤の効果

1. 緒言

アルミニウムは熱伝導性に優れるため、淡水熱交換器、特に自動車用として広く利用されているが、腐食防止が重要な課題となっている。水溶液環境中でのアルミニウムおよびアルミニウム合金の腐食に対する有機系腐食抑制剤^{1)~23)}は金属表面近傍での存在状態によって吸着型、拡散型、および表面変化型の3つに分類され^{24)~28)}、カルボキシル基、アミノ基などの極性基をもつ吸着型化合物や、アルミニウムイオンと不溶性錯体をつくる表面変化型のキレート剤が有効とされている。

これらの腐食抑制剤を含む水溶液中での腐食挙動と耐食性を調べるために実状に適した迅速試験の設定と検討が必要である。淡水熱交換器の場合、微量の Cl^- イオンが孔食の主因となり、特に溶存酸素などによって腐食電位が貴になれば腐食の危険性が増す。溶液中に Cu^{2+} イオンを添加すればこれが再現でき、迅速試験として利用しうるが具体例は少なく、また腐食抑制の機構は充分解明されていない。

本章では各種有機系腐食抑制剤の孔食抑制効果を Cu^{2+} イオンを含む中性の 0.01M NaCl 水溶液および 30% エチレングリコール (以下、EG と略す) と Cu^{2+} イオンを含む 0.01M NaCl 水溶液中で検討し、優れた防食効果を示したベンゾトリアゾール、メルカプトベンゾチアゾールナトリウム、およびオキシンの孔食抑制効果を考察した。



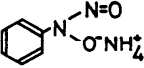

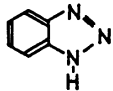
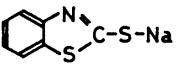
2. 実験方法

供試したアルミニウムおよびアルミニウム合金は純度 99.99%以上の高純度アルミニウム (JIS規格にないが便宜上、A 1099 と記す)、A 1050 (純度 99.5%)、A 3003 (Mn含有)、A 5052 (Mg含有)、および A 7072 (Zn含有) の 0 材 (板厚 1mm) で、その化学成分は表3.1に示した。供試材を 5%水酸化ナトリウム水溶液でエッチング (60℃、30秒) し、水洗、30%硝酸水溶液でデスマット (室温、1分間) 後、水洗し、前洗浄²⁹⁾ した。

前述した分類の中から有機系腐食抑制剤を選択し、供試した。すなわち吸着型抑制剤から安息香酸ナトリウム (SBE)、シュウ酸ナトリウム (SOX)、アゼライン酸ナトリウム (SAZ)、およびセバシン酸ナトリウム (SSE)、表面変化型抑制剤からクペロン (CUP)、グリシン (GLY)、およびオキシシン (OXN) を選んだ。また現在、銅合金用の腐食抑制剤として使用されているベンゾトリアゾール (BTA)^{30), 31)}、とメルカプトベンゾチアゾールナトリウム (SMBT)^{32), 33)}、アルミニウム合金のペーマイト処理に用いられるトリエタノールアミン (TEA)^{34), 35)} も実験に用いた。これらの構造式を表6.1に示す。濃度は 0.01M 一定としたが、オキシシンは溶解度が小さいため 0.005M とした。以下、本文では括弧内の略記号を用いる。

0.01M NaCl水溶液 (40℃. 以下、孔食試験溶液と言う) およびEGを 30 vol.% 添加した孔食試験溶液 (以下、EG添加孔食試験溶液と言う) に腐食抑制剤を添加し、pHを 7.5に調整した後、空気を通じつつ試験片 (10cm²) を 336 時間浸せきした。試験片単位面積当りの比液量は約 20cc/cm²であった。試験片を浸せきしてから約 2、100、および 200時間後に、pHが変化しないように注意しながら Cu²⁺イオン (CuSO₄ · 5H₂Oを使用) を 10ppmずつ添加して孔食発生を促進した¹⁾。試験中の自然電位の経時変化を銀/塩化銀電極基準 (以下、本文では V vs. Ag/AgCl を V と略記する) で測定した。孔

表6.1 供試した有機系腐食抑制剤の構造式.

有機系腐食抑制剤	構造式
Sodium Benzoate (SBE)	
Sodium Oxalate (SOX)	
Sodium Azelate (SAZ)	$\text{NaOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COONa}$
Sodium Sebacate (SSE)	$\text{NaOOC}-(\text{CH}_2)_8-\text{COONa}$
Cupferron (CUP)	
Glycine (GLY)	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Oxine (OXN)	
Benzotriazole (BTA)	
Sodium 2-mercaptobenzothiazole (SMBT)	
Triethanolamine (TEA)	$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3\text{N}$

食試験終了後、試験片表面に生成した腐食生成物を 50%硝酸水溶液で除去し、光学顕微鏡による焦点合わせで孔食深さを測定した。

腐食抑制剤含む孔食試験溶液 (pH=7.5) に高純度窒素ガスを通じて充分脱酸素しつつ、電位走査法 (電位走査速度 20mV/min.) で供試材を陽分極し、電流密度の急増した点を孔食電位とした。試験片の浸せき 2時間後に分極測定を開始した。また腐食抑制剤を含む孔食試験溶液中で通気しつつ試験片を陰分極し、酸素還元反応に対する腐食抑制剤の効果を調べた。

走査型電子顕微鏡 (SEM) で試料表面を観察し、X線回折 (XRD) により表面皮膜を同定し、表面皮膜の分析にはX線光電子分光装置 (XPS) とフーリエ変換型赤外分光光度計 (FT-IR) を用いた。粉末試料のIR測定には KBrをマトリックスとする透過法を、アルミニウム表面については高感度反射法 (入射角 70°、積算回数 300回) を用いた。

3. 結果と考察

3. 1 有機系腐食抑制剤の孔食抑制効果

腐食抑制剤と Cu^{2+} イオンを添加し、通気した孔食試験溶液およびEG添加孔食試験溶液に浸せきした供試材の最大孔食深さを表6.2に示す。表中のBlankは腐食抑制剤を含まない場合であり、以下本文中でもBlankと記述する。BTA、SMBT、およびOXNがすべての合金に対して優れた孔食抑制効果を示した。EG添加によって孔食深さが若干大きくなるものの腐食抑制剤の防食効果にはあまり影響がなかった。これは著者らが先に行った無機系腐食抑制剤の結果³⁹⁾と類似する。高濃度のSBE (0.2M程度) は腐食抑制剤として機能するが^{2), 3)}、本実験で採用した 0.01Mでは孔食抑制効果が不十分であった。ジカルボン酸塩 (SOX、SAZ、およびSSE) も効果がほとんど認められず、またCUP、GLY、およびTEAはむしろ孔食を促進した。

表6.2 浸せき腐食試験（336時間）におけるアルミニウム合金の最大孔食
 深さ（ μm ）．腐食溶液： Cu^{2+} イオンを含む0.01M NaCl水溶液（ $\text{pH}=6.0$
 ～8.0, 40°C, 通気）．腐食抑制剤の濃度：0.01M, O X Nは0.005M.

合金	有機系腐食抑制剤										
	Blank* ¹	BTA	SMBT	OXN	SBE	SOX	SAZ	SSE	CUP	GLY	TEA
A 1099	<10	40	30	<10	30	30	40	20	<10	30	20
	<10	30	30	<10	80	<10	60	30	30	<10	<10
A 1050	190	<10	20	20	40	320	200	210	340	680	220
	270	20	20	40	110	710	290	210	590	410	620
A 3003	320	<10	30	20	270	290	350	270	650	310	430
	280	20	30	30	300	310	250	410	620	260	390
A 5052	40	<10	<10	<10	130	250	170	<10	240	420	230
	100	30	30	<10	150	480	150	70	440	450	480
A 7072	270	30	40	<10	130	220	170	200	800	560	1000
	330	30	40	40	220	380	310	390	800	700	550

上段：エチレンジグリコールなし，下段：30 vol.% エチレンジグリコール添加．

*¹ Blank = 腐食抑制剤なし．

図6.1に腐食抑制剤を加え通気した孔食試験溶液（図6.1(a)）およびEG
添加孔食試験溶液（図6.1(b)）に浸せきした工業用純アルミニウム A 1050
の自然電位の経時変化を示す。腐食抑制剤の種類による腐食挙動の差異を明
確に把握するために A 1050（純度 99.5%）を用いた。A 1050は高純度アル
ミニウム A 1099に比べて腐食し易く、また腐食量はアルミニウム合金と同
程度かやや小さいので、腐食抑制剤の電気化学的効果を判定するのに好都合
である。図6.1では混雑を避けるために防食効果の優れたBTA、SMBT、
およびOXNと、高濃度の場合に効果のあるSBEとCUP²⁾を選んで図
示した。浸せき開始 2時間後に Cu²⁺イオンを 10ppm添加し、自然電位変化
を調べた。Cu²⁺イオンを溶液中に添加すると Cuが試料表面に還元析出して
自然電位が上昇する¹⁾。EGの有無にかかわらずBTA、SMBT、OXN、
およびCUPを添加した場合には Cu²⁺イオンを加えても自然電位がほとん
ど変化しなかった。一方、SBEの場合は Cu²⁺イオンの添加によって自然
電位が上昇し、孔食電位を越えるために孔食が発生した。他の合金種につい
ても同様の傾向であったので、BTA、SMBT、およびOXNの孔食抑制
機構の検討は A 1050を用いて孔食試験溶液にて行った。

3. 2 BTA、SMBT、およびOXNの孔食抑制機構

Cu²⁺イオンを含む孔食試験溶液による孔食試験後の最大孔食深さに対する
BTA、SMBT、およびOXNの濃度の影響を図6.2に示す。BTAは
0.001Mでも孔食抑制効果を示したが、SMBTとOXNは十分な効果を得る
には 0.005M以上とすることが必要であった。腐食抑制剤を含む孔食試験溶
液中に Cu²⁺イオンを 10ppm添加して生じた沈澱をろ過し、ろ液中に存在す
る Cu²⁺イオンの量を原子吸光分析した（図6.3）。生じた沈澱物はBTA、
SMBT、OXN、およびCUPについてそれぞれ CuBTA³⁰⁾、
Cu(MBT)₂³²⁾、Cu(OXN)₂³⁷⁾、およびCu(CUP)₂³⁷⁾ であると考えら

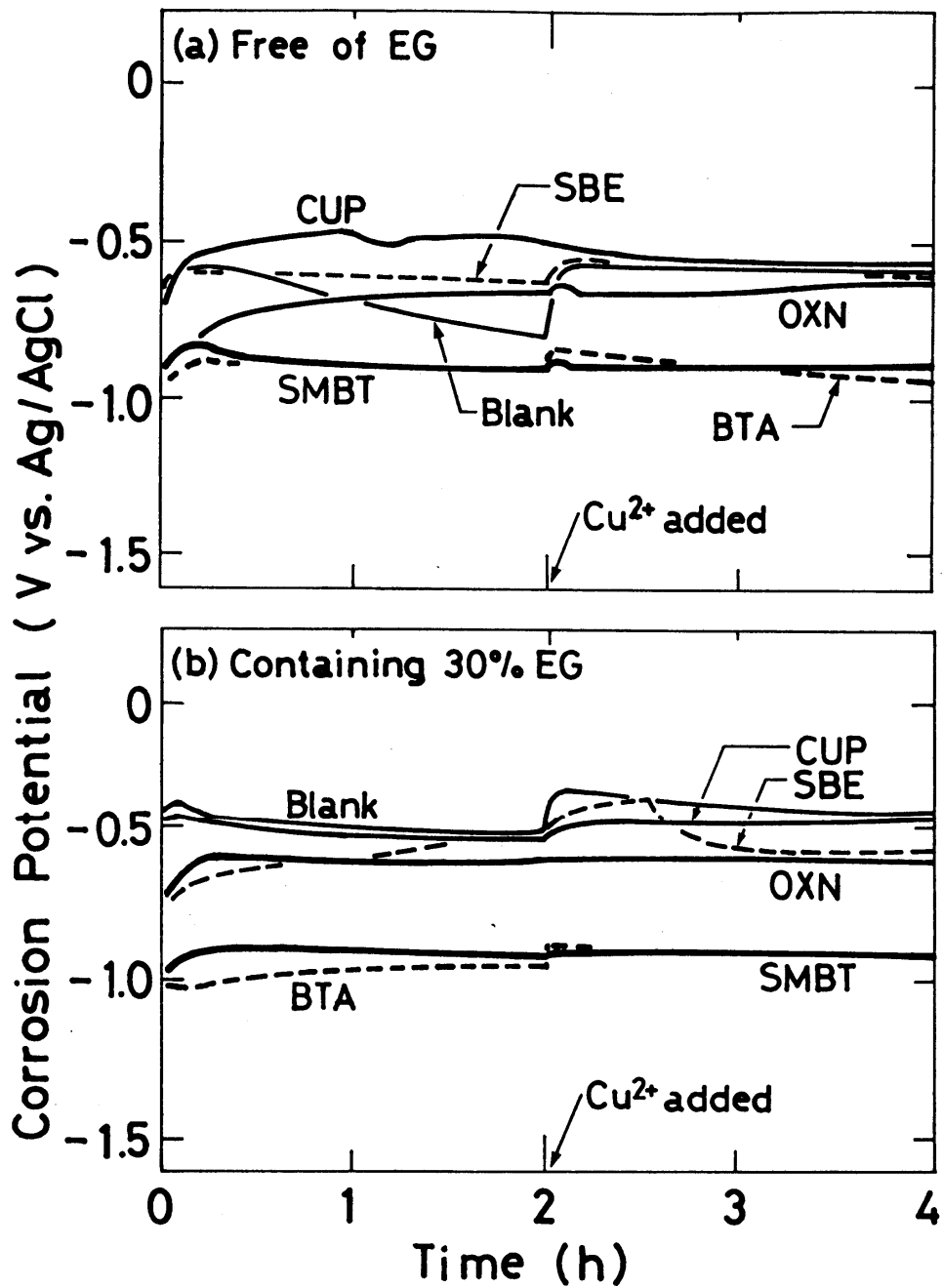


図6.1 腐食抑制剤を含む0.01M NaCl水溶液 (pH=6.0~8.0, 40℃, 通気) にCu²⁺イオン (10ppm) を添加した場合のA 1050の自然電位変化.

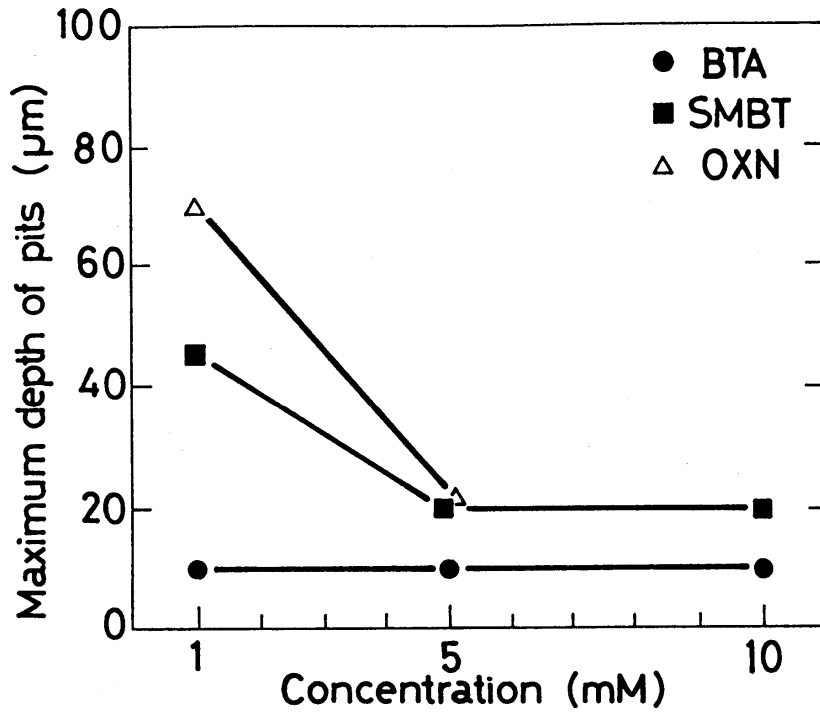


図6.2 腐食抑制剤の濃度に対する浸せき腐食試験（336時間）における最大孔食深さ。腐食溶液：Cu²⁺イオンを含む0.01M NaCl水溶液（pH=6.0~8.0, 40℃, 通気）。

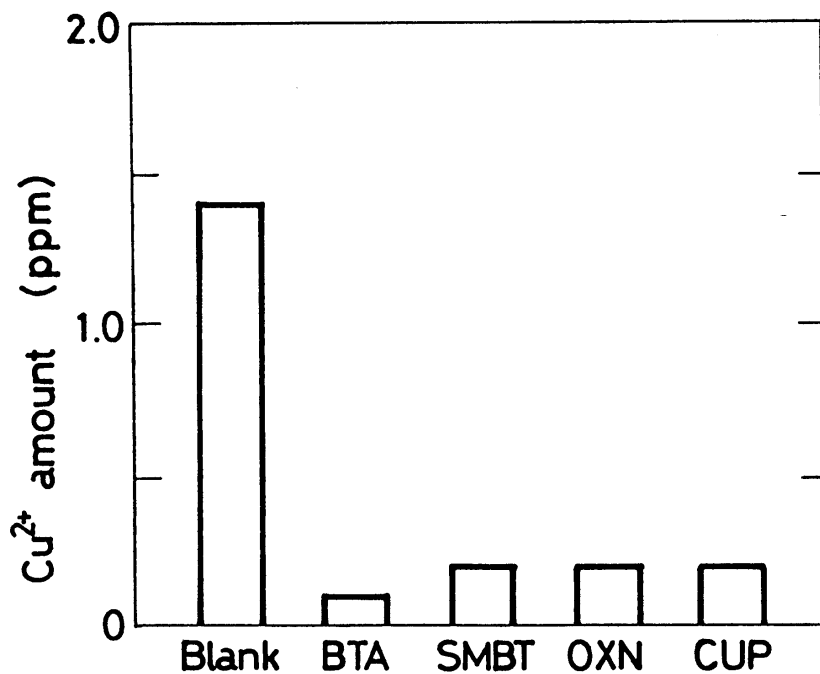


図6.3 Cu²⁺イオン（10ppm）と腐食抑制剤（0.01M, OXNは0.005M）を含む0.01M NaCl水溶液（pH=7.0, 40℃）のろ液の原子吸光分析。

れ、これらは沈澱形成により溶液中の Cu^{2+} イオン濃度を低下させて孔食発生を抑制することがわかる。これらの腐食抑制剤を添加した場合には、 Cu^{2+} イオンを添加しても自然電位がほとんど変化しなかった（図6.1）。ただし CUP の場合、 Cu^{2+} イオンを添加しなくても自然電位が貴であり、孔食電位を越えるために孔食した。

BTA、SMBT、およびOXNの孔食抑制効果が Cu^{2+} イオンの除去作用だけに起因するものか否かを BA 4045の浸せき試験で検討した。腐食抑制剤を加えた孔食試験溶液中に浸せきした BA 4045の孔食深さを図6.4に示す。BA 4045は A 1050に約 10% Siが添加された材料であり、Siはアルミニウムとほとんど固溶せず晶出ケイ素として存在する³⁸⁾。この晶出ケイ素はアルミニウムに比べて電気化学的に貴であり³⁹⁾、孔食試験溶液中の溶存酸素が晶出ケイ素表面で還元されてアルミニウムが孔食を起こす。したがって BA 4045表面の晶出ケイ素はアルミニウムの孔食に対するカソードという点で A 1050表面に析出した Cuと同等であると考えられる。実際、孔食試験溶液中の BA 4045は図6.4に示したように深さ約 0.25mmの孔食が認められた。しかしBTA、SMBT、およびOXNを添加すると BA 4045の孔食は著しく抑制された。したがって、BTA、SMBT、およびOXNは溶液中の Cu^{2+} イオンを沈澱として除去するだけでなく、アルミニウム合金表面に直接作用して孔食抑制するものと考えられる。

図6.5に各種腐食抑制剤を含む孔食試験溶液に 5時間浸せきした試料の表面状態を示す。Blankでは A 1050表面に存在する FeAl_3 や $\alpha(\text{Fe,Si})$ などの金属間化合物³⁸⁾ がそのままの形で認められたが（図6.5(a)）、BTAを添加するとこれらを完全に覆う網目状の皮膜が生成した（図6.5(b)）。SMBTの場合も金属間化合物の表面を均一に皮膜が覆った（図6.5(c)）。OXNの場合、5時間の浸せきでは不十分なものの、200時間後には金属間化合物表面の皮膜生成が完了した（図6.5(d),(e)）。他の合金種についてもそれぞれ

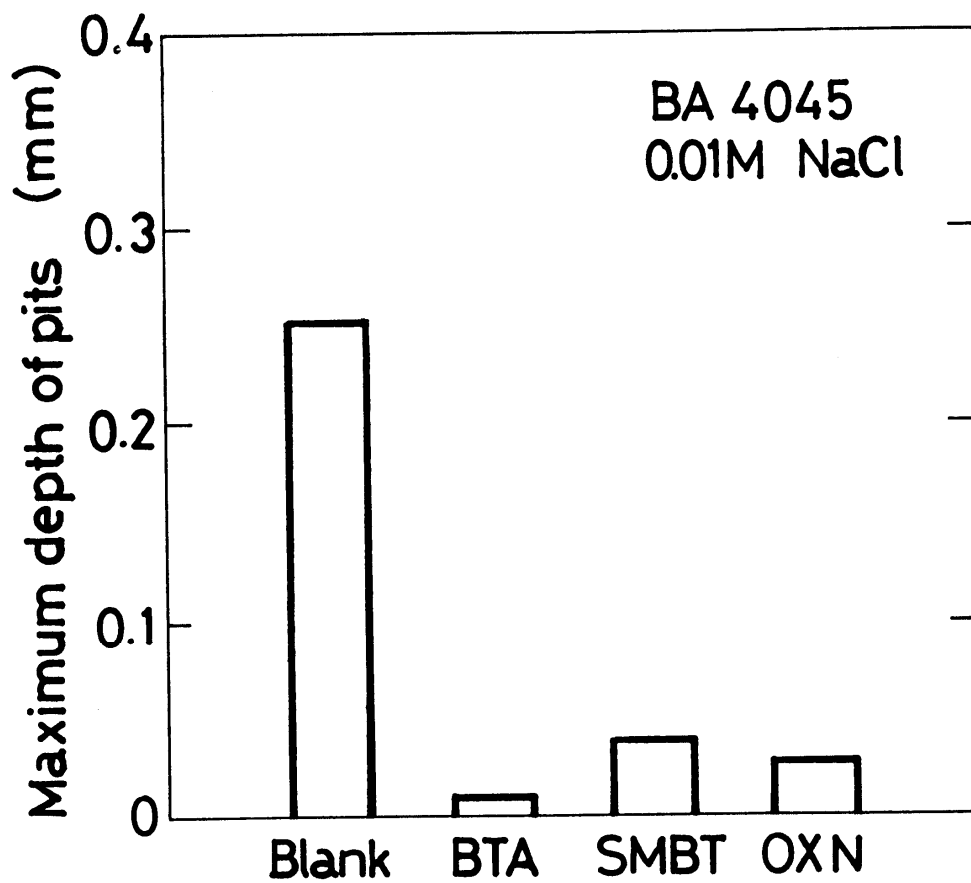
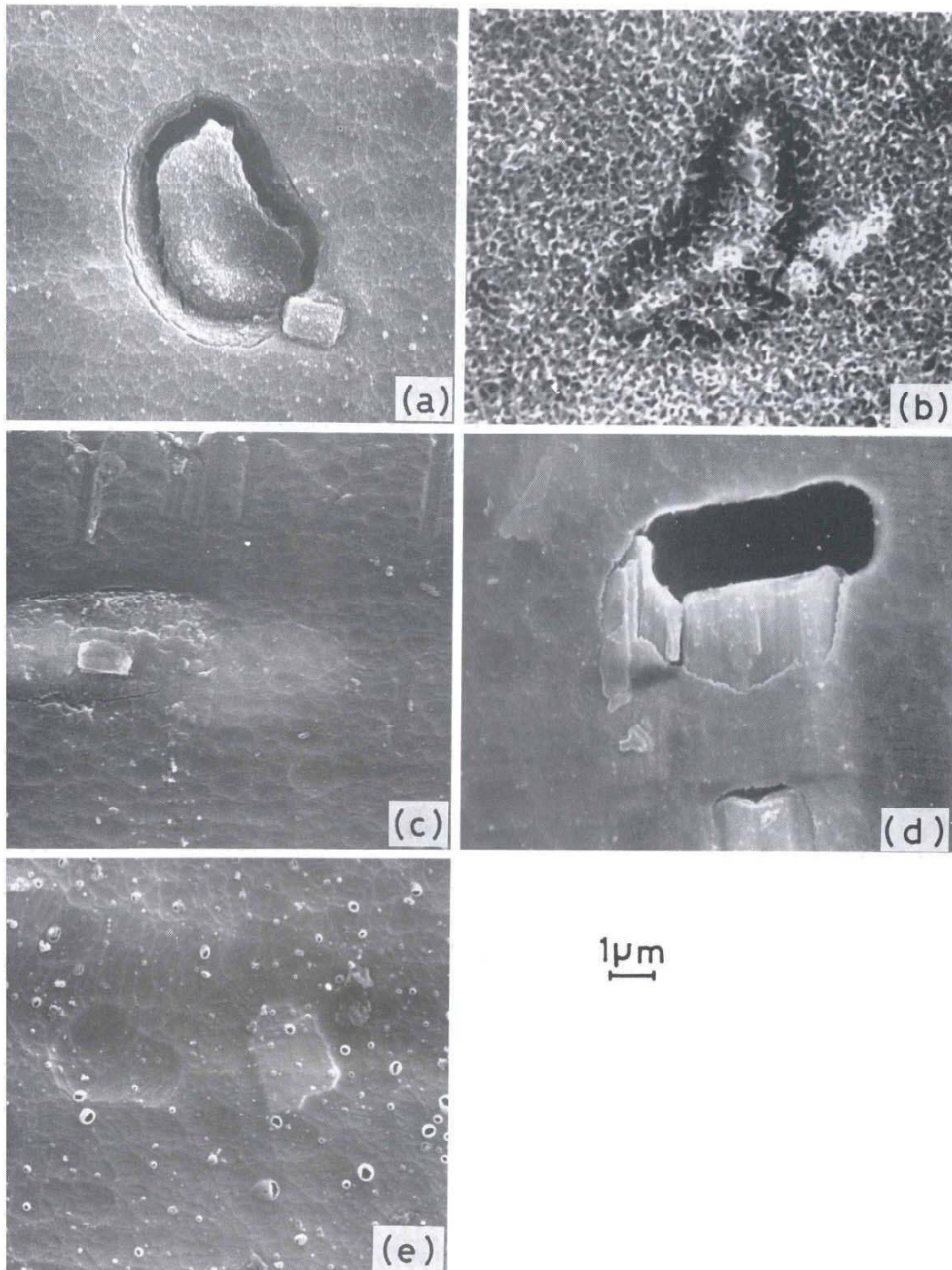


図6.4 腐食抑制剤（0.01M，OXNは0.005M）を添加した0.01M NaCl水溶液（pH=6.0~7.5，40℃，通気）に336時間浸せきしたBA 4045の最大孔食深さ。



16.5 腐食抑制剤を含む0.01M NaCl水溶液 (pH=7.5, 40°C) に浸せきしたA 1050の表面SEM像. (a): Blank, 5時間, (b): 0.01M BTA, 5時間, (c): 0.01M SMBT, 5時間, (d): 0.005M OXN, 5時間, (e): 0.005M OXN, 200時間.

同様の皮膜が認められた。

BTA、SMBT、およびOXNを含む溶液中に浸せきした A 1050の表面の X線回折結果を図6.6に示す。すべての試料に見られる FeAl_3 や Siのピークは供試材表面に存在する金属間化合物によるものである。BTAの場合にのみ $2\theta = 14.5^\circ$ にベーマイト ($\gamma\text{-AlOOH}$) のピークが認められた。このピークはブロードであるため、過剰に水和した擬ベーマイトである⁴⁰⁾と考えられる。他の試料では $\text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が同定された。

各種腐食抑制剤を含む溶液中に浸せきした A 1050の表面を X線光電子分光分析した結果を表6.3に示す。BTA、SMBT、およびOXNは化合物中に窒素原子が含まれるので(表6.1)、N 1Sピークの有無で腐食抑制剤が皮膜の構成成分であるか否かの判断基準となる。BTAの場合は N 1Sピークが検出されなかったため、BTAは皮膜を構成せず擬ベーマイトの生成を促進する効果がある(図6.6)。一方、SMBTとOXNでは N 1Sピークが認められたため、これらは皮膜成分の一部になっていることがわかる。また両者とも Al 2Pが基体のピーク(72.8eV)⁴¹⁾より高エネルギー状態の位置に検出されたため、アルミニウムは水酸化物を形成していると思われる。SMBTでは Naが分析されなかったため、生成した皮膜は水酸化アルミニウムとMBTの混合皮膜と考えられる。

OXNを含む孔食試験溶液中に 200時間浸せきしたアルミニウム表面の赤外線反射吸収スペクトルを図6.7に示す。比較のためオキシンおよびアルミニウム-オキシン錯体の赤外線吸収スペクトルを併記した。オキシンの 1090cm^{-1} および 1060cm^{-1} 付近の吸収帯は C-O伸縮振動であり、アルミニウムにオキシンが配位すると 1113cm^{-1} 付近に吸収帯が移動することが知られている⁴²⁾。OXNを含む溶液に浸せきした A 1050の表面スペクトルには 1114cm^{-1} に吸収帯(図中の矢印)が認められたため、生成した表面皮膜には水酸化アルミニウムと共に不溶性のアルミニウム-オキシン錯体 $\text{Al}(\text{OXN})_3$ が

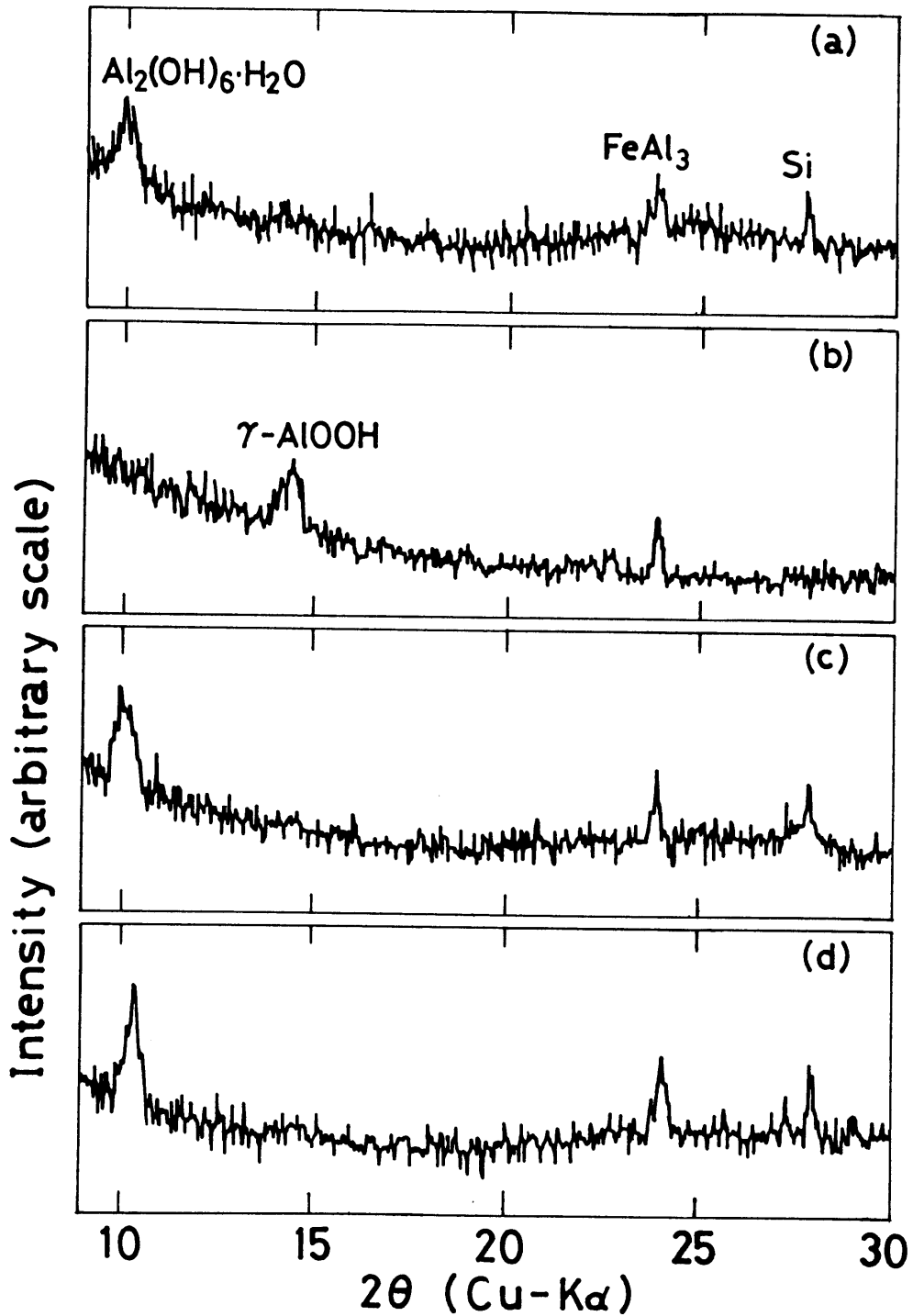


図6.6 腐食抑制剤を含む0.01M NaCl水溶液 (pH=7.5, 40°C) に 5時間浸せきしたA 1050のX線回折. (a): Blank, (b): 0.01M BTA, (c): 0.01M SMBT, (d): 0.005M OXN.

表6.3 腐食抑制剤を含む0.01M NaCl水溶液に 5時間浸せきしたA 1050
 表面皮膜のXPSによる結合エネルギー (eV) .
 腐食抑制剤の濃度 : 0.01M, O X Nは0.005M.

試料	腐食抑制剤	結合エネルギー (eV)				文献
		Al 2P	O 1S	N 1S	S 2P	
表面皮膜	Blank	72.0 73.9	539.1sh 531.2			
	BTA	72.5 73.8	531.6			
	SMBT	76.8	532.6sh 534.3	401.8	166.3 170.9	
	OXN	72.7 75.5	532.6	400.8		
Al°		72.8				41
AlOOH		75.4	530.8 531.8			41
Al(OH) ₃		75.6	532.0			41

sh=ショルダー

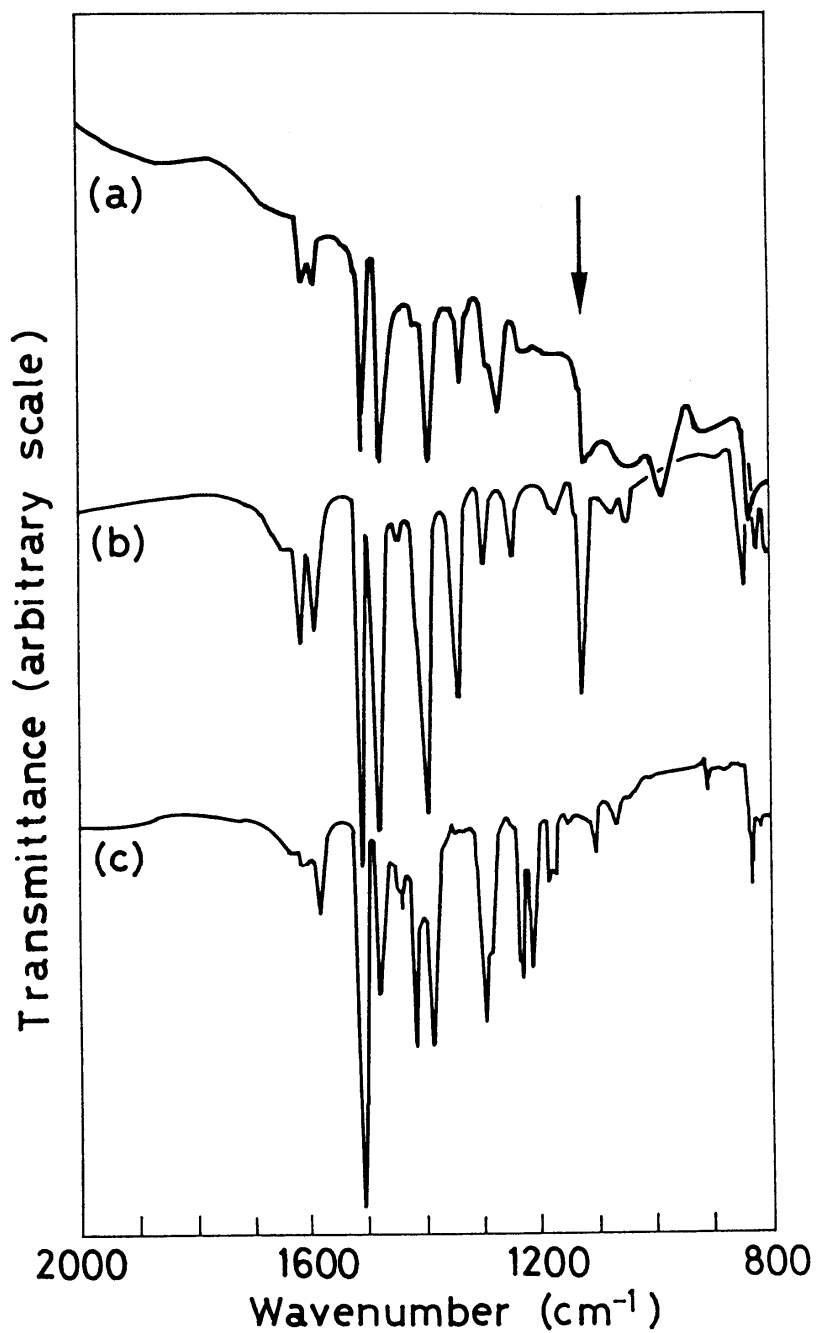


図6.7 FT-IR吸光分析. (a): 0.005M OXNを含む0.01M NaCl水溶液 (pH=7.5, 40°C) に 200時間浸せきしたA 1050の表面皮膜, (b): Al(OXN)₃試薬, (c): OXN試薬.

含まれると考えられる。

BTA、SMBT、およびOXNを含み、脱酸素した孔食試験溶液中で測定した A 1050の陽分極曲線を図6.8に示す。BTAやSMBTを添加するとBlankよりも陽極限界電流密度が約1桁大きく、アルミニウムが全面的に溶解して皮膜を形成しているのがわかる。この皮膜生成のため孔食電位がBlankに比べて貴になった。OXNの場合はBlankとほとんど同じ孔食電位を示したが、浸せき時間が増すと共に孔食電位は貴になり、200時間後には約0Vを示した。

アルミニウム合金の孔食発生反応における陰極反応は溶存酸素の還元が主体である⁴³⁾。BTA、SMBT、およびOXNを含み通気した孔食試験溶液中で測定した A 1050の陰分極曲線を図6.9に示す。参考のために充分脱酸素した溶液中における陰分極曲線も併記した。通気した溶液中で A 1099を陰分極すると溶存酸素の還元電流が観察されない⁴⁴⁾、A 1050では金属間化合物の表面で酸素還元が進行するものと考えられる⁴⁵⁾。BTAやSMBTを添加すると通気しても溶存酸素の還元電流が認められないため、A 1050の表面には溶存酸素の拡散障壁となる皮膜が生成していることがわかる。OXNの場合は溶存酸素の還元電流が観測されたため、短時間では皮膜は金属間化合物を完全には覆っていない(図6.5(d))。これはBlankに比べて酸素過電圧が高く自然電位近傍での腐食電流密度が小さいので、アルミニウムの溶解量が少なく皮膜生成速度が遅いためである。皮膜生成が完了すると(図6.5(e))、この溶存酸素の還元電流は認められなかった。

BTA、SMBT、およびOXNをNaCl水溶液中に添加すると Cu^{2+} イオンが存在してもアルミニウム合金の孔食は著しく抑制された。これらの腐食抑制剤は沈澱形成により、溶液中の Cu^{2+} イオン濃度を低下させると共に、合金表面に皮膜を生成する。これらの皮膜はアルミニウム合金の孔食電位を上昇させ、また溶存酸素の還元反応に対して不活性なため孔食を抑制した。

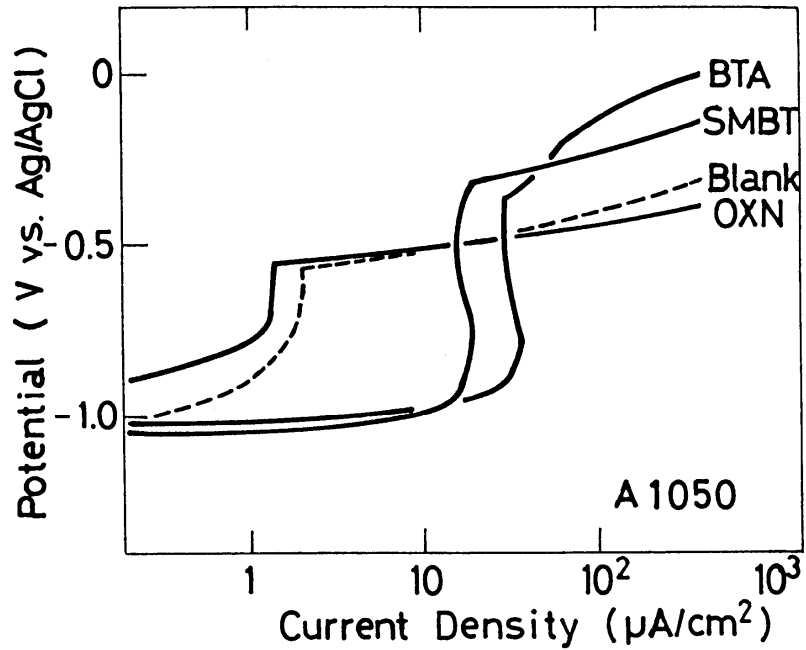


図6.8 腐食抑制剤（0.01M，OXNは0.005M）を含む0.01M NaCl水溶液（pH=7.5，40℃，脱酸素）におけるA 1050の陽分極曲線（浸せき2時間後）。電位走査速度：20mV/min.

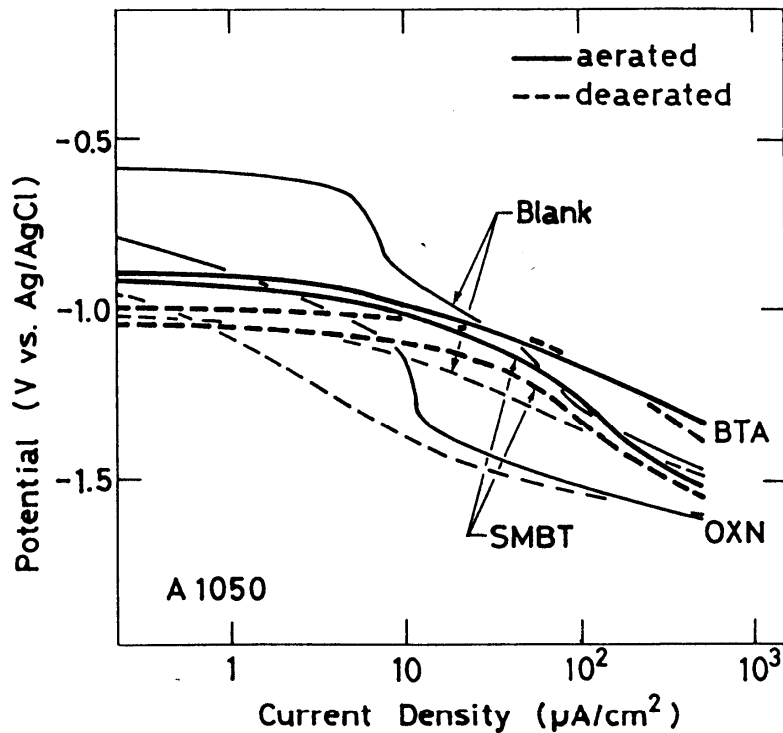


図6.9 腐食抑制剤（0.01M，OXNは0.005M）を含む0.01M NaCl水溶液（pH=7.5，40℃，通気）におけるA 1050の陰分極曲線（浸せき2時間後）。電位走査速度：20mV/min.

4. 結論

アルミニウムおよびアルミニウム合金に対する有機系腐食抑制剤の効果を Cu^{2+} イオンを含む中性の 0.01M NaCl 水溶液および 30% エチレングリコールと Cu^{2+} イオンを添加した 0.01M NaCl 水溶液中で検討し、次の結論を得た。

(1) エチレングリコールを添加すると孔食深さが若干深くなるものの、定性的には腐食抑制剤の効果にほとんど影響しない。

(2) BTA、SMBT、および OXN は沈澱形成により溶液中の Cu^{2+} イオン濃度を低下させると共にアルミニウム合金表面の金属間化合物を覆う皮膜を生成する。BTA では擬ベーマイト皮膜、SMBT では水酸化アルミニウムと MBT の混合皮膜、また OXN では水酸化アルミニウムと $\text{Al}(\text{OXN})_3$ の混合皮膜であった。これらの皮膜は孔食電位を上昇させ、また溶存酸素の還元反応に対して不活性なために孔食を抑制する。

第6章の参考文献

- 1) H. Böhni and H.H. Uhlig: J. Electrochem. Soc., 116, 906 (1969).
- 2) B.W. Samuels, K. Sotoudeh, and R.T. Foley: Corrosion, 37, 92 (1981).
- 3) 菊地 稔、田島英夫: 自動車技術, 42, 471 (1988).
- 4) C. Fiaud, P. Netter, M. Tadjamoli, and M. Tzinmann: "Engine Coolant Testing" Second Symposium, pp.162-175, ASTM (1986).
- 5) G.G. Eldredge and R.B. Mears: Industrial and Engineering Chemistry, 37, 736 (1945).

- 6) J.D.Talati and R.T.Modi : *Corr.Sci.*,19,35 (1979).
- 7) R.M.Saleh and A.M.Shams El Din : *Corr.Sci.*,12,689 (1972).
- 8) P.J.Zanzucchi and J.H.Thomas III : *J.Electrochem.Soc.*,135,1370 (1988).
- 9) T.M.Salem, J.Horvath, and P.S.Sidky : *Corr.Sci.*,135,363 (1978).
- 10) M.S.Vukasovich and F.J.Sullivan : *Mater.Perform.*,22(8),25 (1983).
- 11) A.H.Roebuck, T.R.Pritchett : *Mater.Protec.*,5(7),16 (1966).
- 12) L.C.Rowe, R.L.Chance, and M.S.Walker : *Mater.Perform.*,22(6),17 (1983).
- 13) R.R.Wiggle, V.Hospadaruk, and E.A.Styloglou : *Mater.Perform.*,20(6),13 (1981).
- 14) M.Khobaib, L.Quakenbush, and C.T.Lynch : *Corrosion*,39,253 (1983).
- 15) W.J.Rudo and J.C.Scully : *Corr.Sci.*,20,611 (1980).
- 16) 早川保昌、井田郁夫 : *電気化学*,26,643 (1958).
- 17) 早川保昌、三田村 孝、金子 智 : *電気化学*,29,39 (1961).
- 18) 三原紘子、早川保昌 : *電気化学*,35,502 (1967).
- 19) 三原紘子、早川保昌 : *電気化学*,36,657 (1968).
- 20) 三原紘子、早川保昌 : *電気化学*,37,288 (1969).
- 21) 川野一忠、田島 栄 : *防食技術*,19,17 (1970).
- 22) 川本 普、鈴木尚男 : *三菱重工技報*,10,892 (1973).
- 23) 海部昌治、岡本好雄、松浦芳宏 : *神戸製鋼技報*,20,40 (1970).
- 24) 伊豆山 実 : *金属表面技術*,25,310 (1974).
- 25) 中川 哲 : *防食技術*,26,461 (1977).
- 26) 荒牧国次 : *金属表面技術*,25,578 (1974).
- 27) 早川保昌、加藤紘子、河合重征 : *電気化学*,37,804 (1969).
- 28) 早川保昌 : *電気化学*,39,774 (1971).

- 29) 軽金属学会研究部会報告書、No.15 : アルミニウムおよびアルミニウム合金の電気化学的分極測定, p.7 (1985).
- 30) D.Chadwick and T.Hashemi : *Corr.Sci.*, 18, 39 (1978).
- 31) T.Hashemi and C.A.Hogarth : *Electrochim.Acta.*, 33, 1123 (1988).
- 32) D.Chadwick and T.Hashemi : *Surface Sci.*, 89, 649 (1979).
- 33) M.Ohsawa and W.Suëtaka : *Corr.Sci.*, 19, 709 (1979).
- 34) D.G.Altenpohl : *Corrosion*, 18, 143t (1962).
- 35) 内山郁夫、佐藤栄一 : *金属表面技術*, 28, 374 (1977).
- 36) 磯部保明、田中慎一、保田昌樹、日根文男 : *表面技術*, 40, 695 (1989).
- 37) R.A.Day, Jr. and A.L.Underwood : "定量分析化学", pp.81-84, 梅風館 (1971).
- 38) F.King : "Aluminium and Its Alloys", pp.90-129, Ellis Horwood Ltd. (1987).
- 39) K.R.Van Horn : "Aluminum", Vol.1, p.212, ASM (1971).
- 40) 軽金属学会研究部会報告書, No.16 : アルミニウムの機能皮膜とその応用, p.4 (1985).
- 41) T.L.Barr : *J.Physic.Chem.*, 82, 1801 (1978).
- 42) 竹内俊夫、大内 昭 : *日本化学会誌*, (4), 604 (1976).
- 43) 伊藤伍郎 : *軽金属*, 31, 683 (1981).
- 44) 磯部保明、田中慎一、保田昌樹、日根文男 : *防食技術*, 38, 161 (1989).
- 45) 世利修美、田頭孝介 : *防食技術*, 37, 273 (1988).

第 7 章 総 括

本論文は微量の Cu^{2+} イオンを含む希薄な中性 NaCl 水溶液系におけるアルミニウム合金の防食について研究したものである。

近年、自動車の軽量化に伴い、アルミニウム合金製ラジエータの採用が積極的に進められているが、 Cu^{2+} イオンを含む NaCl 水溶液はアルミニウム合金に対して過酷な環境であり、自動車エンジン冷却液中に混入する程度の微量な Cu^{2+} イオンと Cl^- イオンでもアルミニウム合金が孔食する懸念がある。このような環境では従来のクロメート系化成処理やペーマイト処理では十分な防食効果を期待しえない。実際のラジエータでは Al-Zn 合金の犠牲腐食による陰極防食と、黄銅や鉄鋼材料に用いられる腐食抑制剤の対象療法的な適用が採られているけれども、腐食抑制剤が使用されなかったり、犠牲腐食層が部分的にでも完全に溶解した場合には孔食する可能性が残る。さらに、冷却液の有効な腐食抑制剤として使用されてきたクロム酸塩やトリエタノールアミンなどが有害物質として使用を規制された結果、 Cu^{2+} イオンと Cl^- イオンを含む系のような過酷な環境におけるアルミニウム合金の防食が重要な課題となっている。

本研究では新しい化成処理および腐食抑制剤を用いてアルミニウム合金の耐食性向上を図り、その防食機構を考察した。

第 2 章では工業用純アルミニウム (A 1050) を MgSO_4 と NaHCO_3 の混合水溶液中に浸せきして生成させた化成処理 (Mg 処理) 皮膜の生成機構および耐食性を検討した。Mg 処理皮膜は厚さ $4\sim 7\mu\text{m}$ であり、多孔質で電気絶縁性が高い。皮膜の組成は $\text{Al} \cdot a\text{Mg} \cdot b(\text{SO}_4) \cdot c(\text{OH}) \cdot d\text{H}_2\text{O}$ であると推定した。Mg 処理したアルミニウムの自然電位は中性 NaCl 水溶液中で著しく卑であり、また孔食電位は貴となるため耐孔食性が向上した。 NaCl 水溶液中に SO_4^{2-} イオンが共存するとMg 処理材の孔食電位が著しく向上した。

第3章では第2章で検討したMg処理を各種アルミニウム合金（A 1099、A 1050、A 2017、A 3003、BA 4045、A 5052、A 7072）に施し、皮膜生成における合金成分の影響と耐孔食性の差異について検討した。合金成分がアルミニウムと固溶するA 5052（Mg含有）とA 7072（Zn含有）は、A 1099（99.99%Al）やA 1050（99.5%Al）と同様に正常なMg処理皮膜が生成し、Cu²⁺イオンを含む中性NaCl水溶液中における耐孔食性が向上した。しかし、CuAl₂や(Fe,Mn)Al₆などの金属間化合物や晶出ケイ素が存在するA 2017（Cu含有）、A 3003（Mn含有）、およびBA 4045（Si含有）はMg処理皮膜が不均一かつ不十分に生成するため、耐孔食性はほとんど改善しなかった。

第4章ではシュウ酸ナトリウム水溶液を用いてA 1050とA 3003を化成処理し、得られた皮膜の生成機構と耐孔食性を従来のベーマイト処理と比較検討した。80℃以上の希薄なシュウ酸ナトリウム水溶液中でアルミニウム合金を化成処理すると、表面に厚さ約1μmの多孔質皮膜が生成した。この皮膜は擬ベーマイトと非晶質の水酸化アルミニウムの混合皮膜で微量のシュウ酸イオンが混入していた。この処理によりA 3003は金属間化合物表面も完全に皮膜で覆われるため自然電位が卑になり、かつ孔食電位が上昇するので、Cu²⁺イオンを含むNaCl水溶液中において従来のベーマイト処理よりも耐孔食性に優れた。

第5章ではアルミニウム合金に対する無機系腐食抑制剤の効果と腐食溶液に添加したエチレングリコール（EG）の影響を検討した。第2章、第3章で検討したMgSO₄とNaHCO₃（Mg剤）を腐食溶液に添加するとクロム酸塩や硝酸塩よりも優れた孔食抑制効果を示した。EGが腐食溶液に混入すると孔食深さが幾分大きくなるものの定性的には腐食抑制剤の効果にあまり影響しない。EGの有無にかかわらず、Mg剤を添加すると低温のNaCl水溶液中でもアルミニウム合金（A 1099、A 1050、A 3003、A 5052、A 7072）表面にMg処理皮膜が生成した。Mg剤の効果数を数時間以内で発揮するには40℃以

上の溶液温度が必要である。Mg 処理皮膜が生成するとアルミニウム合金の自然電位が卑になり、かつ孔食電位が上昇するため耐孔食性が向上した。

第6章ではアルミニウム合金に対する有機系腐食抑制剤の効果と腐食溶液に添加したEGの影響を検討した。EGを添加すると孔食深さが若干大きくなるものの定性的には腐食抑制剤の効果にほとんど影響しない。ベンゾトリアゾール(BTA)、メルカプトベンゾチアゾールナトリウム(SMBT)、およびオキシシン(OXN)は沈澱形成により溶液中の Cu^{2+} イオン濃度を低下させると共にアルミニウム合金表面の金属間化合物を覆う皮膜を生成する。BTAでは擬ベーマイト皮膜、SMBTでは水酸化アルミニウムとMBTの混合皮膜、またOXNでは水酸化アルミニウムと $\text{Al}(\text{OXN})_3$ の混合皮膜であった。これらの皮膜は孔食電位を上昇させ、また溶存酸素の還元反応に対して不活性なため孔食を抑制した。

以上、種々の化成処理および腐食抑制剤を用いたアルミニウム合金の孔食抑制機構を考察したが、孔食抑制には合金表面全体に溶存酸素の拡散障壁となる皮膜を生成させることが効果的であった。このような皮膜が生成するとアルミニウム合金の自然電位が卑になり、かつ孔食電位が上昇するため Cl^- イオンと Cu^{2+} イオンを含む過酷な環境でも孔食発生が著しく抑制された。したがってラジエータの内面通水部は表面材質に純アルミニウムもしくはAl-Mg系合金を用い、Mg処理を行うことにより耐食性向上が期待できる。さらにMg剤あるいはSMBTなどを冷却液中に添加すると、長期間、高耐食性が維持されるものと考えられる。また、本研究で得られた結果はラジエータ以外にも応用できるであろう。

謝 辞

本研究は著者が名古屋工業大学博士後期過程在学中に行ったものであり、研究の遂行に際し、終始懇切な御指導、御鞭撻を戴きました名古屋工業大学 日根文男教授、故保田昌樹教授に心から感謝の意を表します。本論文の作成に際し、貴重な御教示を戴きました名古屋工業大学 伊藤 要教授、平岡節郎教授に厚く感謝いたします。また、実験中に有益な御助言を戴きました尾形幸生助手（現京都大学助教授）に深く感謝いたします。

著者に国内留学の機会を与えて下さり、御激励を戴きました日本電装株式会社 田中太郎社長、伊東章郎常務、人事部 鈴木克己部長、生産技術部 岩井克夫主監に厚く感謝いたします。また、終始暖かい御支援を戴きました同社生産技術部 長谷川義治主査、竹内桂三主任はじめ生産技術部金属材料・腐食グループの皆様に御礼申し上げます。

本研究の一部は名古屋工業大学大学院生 田中慎一氏、加藤昌宏氏、卒業研究生 山内伸哉氏、伊藤正昭氏、近藤万紀子氏、吉田 哲氏、小林冬樹氏、坂東裕幸氏の多大な協力を得て行われたものであり、ここに深く感謝いたします。

発表論文一覧

本論文中
の所在

- 1) 磯部保明、保田昌樹、日根文男 “硫酸マグネシウム添加浴によるアルミニウムの化成処理皮膜” 防食技術, 37, 553 (1988). 第2章
- 2) 磯部保明、田中慎一、保田昌樹、日根文男 “ $MgSO_4$ と $NaHCO_3$ の混合水溶液による各種アルミニウム合金の化成処理” 防食技術, 38, 161 (1989). 第3章
- 3) Yasuaki Isobe, Shin-ichi Tanaka, and Fumio Hine “Chemical Treatment of Aluminum Alloys with Sodium Oxalate Solution” Corrosion-NACE 投稿中 第4章
- 4) 磯部保明、田中慎一、保田昌樹、日根文男 “ $MgSO_4$ と $NaHCO_3$ を含む孔食抑制剤のアルミニウム合金に対する効果” 表面技術, 40, 695 (1989). 第5章
- 5) 磯部保明、田中慎一、日根文男 “アルミニウム合金の孔食に対する有機系腐食抑制剤の効果” 防食技術 投稿中 第6章