ギ酸水溶液中の Al の孔食発生に及ぼすリン酸の影響*

須田伸吾**, 世利修美***

** 室蘭工業大学大学院 機械航空創造系学科

*** 室蘭工業大学大学院 もの創造系領域

Effect of Phosphoric Acid on Pitting Attack of Aluminum in Formic Acid Solution *

Shingo Suda** and Osami Seri***

** Department of Mechanical, Aerospace, and Materials Engineering, Graduate school of Muroran Institute of Technology

*** Database of Researchers, Graduate school of Muroran Institute of Technology

An effect of phosphoric acid on pitting attacks of aluminum A1050 in a formic acid solution has been investigated. Surface observation after corrosion test revealed that the pitting attacks with 10~20 μm diameter occurred when H_3PO_4 concentration was higher than 100 ppm and temperature was 333 K or more. The anodic and cathodic reactions for the corrosion reaction were thermodynamically determined from E -pH diagrams.

Key words : pitting attack, aluminum, formic acid solution, phosphoric ions

1. 緒 言

アルミニウム合金は軽く、熱伝導性に優れるため熱交換器、特に自動車用ラジエータなどに広く用いられている。通常のラジエータの冷却水にはロングライフクーラント (LLC) が使用されている。LLC の主成分はエチレングリコール (EG) と腐食抑制剤である。80 $^{\circ}\text{C}$ 前後の高温状態で長期間使用すると LLC 中の EG が酸化されてギ酸が生成することが報告されている¹⁾。また、腐食抑制剤として一般的に添加されているリン酸ナトリウムは LLC をアルカリ性にする場合がある²⁾。この環境変化におかれたラジエータは短期間で腐食貫通したという報告があり¹⁾、早急の腐食防止が課題となっている。この腐食問題の特徴はギ酸を含んだ pH 約 10 の環境下での腐食現象であるが、そのメカニズムに関する報告はほとんど見当たらない。本文では上記の腐食環境下におけるアルミニウムの腐食挙動の解明の一環としてリン酸に着目し、その影響を調べた。アルミニウム及びその合金の腐食防食のデータの蓄積とその整備の一環として得られた知見を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

試験片は 7.5×70 mm の板状アルミニウム合金 1050 (以下 A1050 と略記する) を用いた。前処理は 333 K の 10 mass% 水酸化ナトリウム水溶液中に 60 s 浸漬し、水洗後、さらに室温の 30 mass% 硝酸水溶液に 60 s 浸漬し、水洗後、風乾した。試薬は特級のギ酸、リン酸、水酸化ナトリウムを用いた。試験液は 1000 ppm ギ酸水溶液 (ブランク試験溶液)、1000 ppm ギ酸 + 100 ppm リン酸水溶液、1000 ppm ギ酸 + 1000 ppm リン酸水溶液をそれぞれ

水酸化ナトリウムで pH を 10 に調整したものを用いた。

2.2 腐食浸漬実験

恒温器にはドライブロックバス (アズワン (株)) を用いた。試験片と試験液 5 ml を試験管に密封し、604.8 ks (1 週間) 浸漬させた。試験終了後は、脱膜処理 (4 mass% クロム酸ナトリウム + 10 mass% リン酸水溶液に 240 s 浸漬による方法) を行い、水洗、風乾をした後、電子顕微鏡で表面の観察を行った。

2.3 自然腐食電位測定

自然腐食電位 E_{corr} の測定にはエレクトロメータ (北斗電工 (株) HE-104) を用いた。試験片の露出面積は 4.5 cm^2 とし、露出部以外は絶縁テープでマスキングを施した。試験液は 1 dm^3 とし、窒素脱気、液静止の溶液条件で測定した。参照電極は飽和塩化カリウム中の銀 / 塩化銀電極を用いた。(以下この参照電極基準の V vs. SSE を略して V と記す。) サンプル間隔は 120 s ごととし、測定期間は 604.8 ks (1 週間) とした。

2.4 分極曲線測定

計測機器はポテンショ・ガルバノスタット (北斗電工 (株) HZ-5000) を用いた。作用極には 2.3 節と同じ試験片を用い、露出面積を 4.5 cm^2 とし、露出部以外は絶縁テープでマスキングを施した。対極には白金電極を用いた。電位掃引速度は 0.2 mV s^{-1} とした。開路電位で 600 s 保持後 -1.8 V までカソード分極し、その後 -0.1 V までアノード分極した。

3. 実験結果

3.1 腐食浸漬実験

2.1 節で既述した 3 種類の試験液を室温 (298 K)、333 K、353 K の液温でそれぞれ 604.8 ks (1 週間) 浸漬させた後の表面観察結果をまとめて Fig. 1 に示す。室温ではリン酸の有無にかかわらず局部腐食の発生は観察されなかった。しかし、高温 (333 K、353 K) で、かつリン酸が添

* 第 61 回材料と環境討論会 (米子, 2014 年) で発表

*** 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1 (27-1, Mizumoto-cho, Muroran-shi, 050-8585 Japan)

Fig. 1 Observations of specimen surfaces after corrosion tests.

加された環境で直径 10~20 μm の孔食が観察された。

3.2 自然腐食電位測定

孔食ありと孔食なしの溶液条件下の A1050 の自然腐食電位 E_{corr} の時間変化を測定した。333 K と 298 K の 1000 ppm ギ酸 + 100 ppm リン酸水溶液を代表にとって Fig. 2 に示す。298 K の E_{corr} は測定開始直後では -1.0 V 前後を示したが徐々に貴方向に移動し、250 ks 以降ではほぼ -0.3 V の一定値を示した。333 K の場合は約 -1.2 V から貴方向に移動する時期が遅くなり、350 ks 以降で -0.3 ~ -0.4 V の一定値を示した。

3.3 分極曲線測定

孔食ありと孔食なしの溶液条件下の A1050 の分極曲線 $E(i)$ を調べた。各液温 (298 K, 333 K, 353 K) の 1000 ppm ギ酸 + 100 ppm リン酸水溶液の $E(i)$ 曲線をまとめて Fig. 3 に示す。曲線はカソード分極後 -1.8 V からのアノード分極時の軌跡を示す。液温が高くなると曲線は右側にシフトし、電流が流れやすことがわかった。また、1 週間浸漬させたときの分極曲線を同溶液条件下各液温 (298 K, 333 K) で測定した結果を Fig. 4 に示す。298 K の $E(i)$ は Fig. 3 と同じような挙動を示し、ほとんど経時変化は示さなかったが、333 K の $E(i)$ は電位が -0.5 V を超えたところで折点が観察され、その点を境に電流密度が増加する結果を得た。

Fig. 2 Corrosion potential-time curves of Al1050 specimen in 1000 ppm HCOOH + 100 ppm H_3PO_4 solution. Fig. 3 Polarization curves of Al1050 specimen in 1000 ppm HCOOH + 100 ppm H_3PO_4 solution with various solution temperatures (immediately after immersion). Fig. 4 Polarization curves of Al1050 specimen in 1000 ppm HCOOH + 100 ppm H_3PO_4 solution with 298 K and 333 K solution temperatures (after one week immersion).

4. 考 察

本実験を構成する反応種を電位-pH 図を用いて考察した。アルミニウム、炭素、リンの 3 つの電位-pH 図を重ね合わせたものを Fig. 5 に示す。電位-pH 図の × 点は自然電位 ($E_{\text{corr}} \approx -0.4 \text{ V} = -0.2 \text{ V vs. SHE}$, pH10) を示す。自然腐食状態での安定化学種は AlO_2^- , H_2O , HCO_3^- , HPO_4^{2-} となる。したがって上記の環境におかれたアルミニウムは下記のアノード半反応

で溶解することが予想される。ほかにも HPO_4^{2-} , HCO_3^- が関与した

などが考えられる。本系の孔食発生にはリン酸の存在が必要であり、その濃化の効果は分極曲線の測定結果として Fig. 3 に現れている。したがって本系のアノード反応は式 (2) の可能性が高い。カソード反応に関しては、本実験では密封した試験管中で行われているので定常状態においては溶存酸素の影響はほとんどないものと考えられる。Fig. 5 の考察から H_2O の還元反応の生起は熱力学的に不適となる。ギ酸は下記の Canizzarro 反応を起こすことはよく知られている。

Fig. 5 Superimposed E -pH diagrams of aluminum, carbon and phosphorus (298 K, 1 atm, activity 10^{-6}).

上記をアノード半反応とカソード半反応に分割すると、中性あるいはアルカリ性では

となる。酸性では

となる。ただし、 E^ϕ は各反応の式量電極電位 (V vs. SHE) を示す。

孔食発生が観察された系 (Fig. 2 中の液温 333 K) の自

然電位は Fig. 2 より $E_{\text{corr}} \approx -1.0 \sim -0.4 \text{ V} (= -0.8 \sim -0.2 \text{ V vs. SHE})$ を示したので本系を構成するカソード反応の式量電極電位 E^ϕ は少なくとも^{*1}

$$E_{\text{corr}} < E^\phi \quad (9)$$

を満足する必要がある。カソード反応の式 (6), (8) で式 (9) の条件を満足するのは式 (8) の反応^{*2} となる。したがって本系の孔食発生のアノード反応は式 (2) であり、カソード反応は式 (8) と推測される。

5. 結 言

アルミニウムの pH10 でのギ酸水溶液中におけるリン酸の影響について調べた。浸漬実験から、アルミニウムはギ酸水溶液中に 100 ppm 以上リン酸が添加されており、かつ液温が 333 K 以上の溶液環境で直径 10~20 μm の孔食が発生した。分極曲線からも液温が高いほどアノード分極曲線は右側へシフトし電流密度が増加する結果が得られた。腐食反応に関与するアノード反応とカソード反応種をリン酸とギ酸の Canizzarro 反応の観点から考察を行った。

参 考 文 献

- 1) K. Tange, T. Ishiura and R. Ashikawa, J. Soc. Automob. Eng. Jpn., **45** [6] 86-91 (1991).
- 2) H. Tanaka, R. Ozaki, T. Koyama, M. Takayanagi and M. Yonemitsu, The 117th conference of Japan institute of light metals, P121-122 (2009).

(Manuscript received December 22, 2014;
in final form April 7, 2015)

^{*1} 式 (6), 式 (8) の E^ϕ は 298 K の値であり、しかも実際に反応が起こるかどうかを判断するには過電圧 η を知る必要がある。ここでは既略の判断基準として式 (9) を提示した。

^{*2} Canizzarro 反応はアルカリ雰囲気で起こりやすい。一方、式 (8) は酸性雰囲気で起こる。局所的な pH のゆらぎ、あるいはリン酸や液温が関与した複合的影響が考えられるが、詳細は今後の課題としたい。

要 旨

アルミニウム A1050 の孔食に及ぼすリン酸の影響が調べられた。直径 10~20 μm の孔食が 100 ppm 以上の H_3PO_4 が含まれ、かつ溶液温度 333 K 以上で発生することが腐食実験後の表面観察からわかった。腐食反応を構成するアノード反応とカソード反応が E -pH 図の観点から考察された。

キーワード 孔食, アルミニウム, ギ酸水溶液, リン酸イオン