軟鋼とアルミニウムの接触腐食におけるインヒビター効果*

川野 一忠** 田 島 栄**

The Corrosion Behavior of Couples of Aluminum and Mild Steel in NaCl Solution Containing an Inhibitor

Kazutada Kawano and Sakae Tajima

The corrosion behavior of couples of aluminum and mild steel in 0.42 M NaCl solution containing an inhibitor such as Na_2CrO_4 , Na_2MoO_4 , Na_2WO_4 and organic one was studied not only by electrochemical means, that is, corrosion current and potential measurement and rapid polarization methods but also by weight loss measurement, X-ray analysis and electron microscopy.

In this experiment, Na_2MoO_4 (0.05 M) was found to be the most effective inhibitor for contact corrosion in 0.42 M NaCl (pH 2) solution. The protective action of Na_2MoO_4 was due to the film of MoO_2 formed on aluminum surface. Organic inhibitors

were effective due to their suppressive action of cathodic process in solution of pH 2, but these were not so in both pH 6 and pH 12 NaCl solutions.

The hydrogen evolved in pits reduced some of chromate ions, and slightly soluble golden-brown or black chromium chromate ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) was formed in pits of aluminum in NaCl solution (pH 6), thereby reducing the galvanic current and the weight loss of aluminum.

A combination of Na_2CrO_4 and sodium silicate was most effective in retarding the corrosion of aluminum in contact with the mild steel in NaCl (pH 12) solution.

1. 緒 言

アルミニウムの単独腐食におけるインヒビター効果については、K. Schwabe¹⁾, T. L. Rama Char²⁾, 加藤³⁾, 早川⁴⁾により、また Al と異種金属との接触腐食におけるインヒビター効果については、M. J. Pryor ら⁵⁾, S. T. Ketchum⁶⁾, J. C. Cessna⁷⁾ や著者ら⁸⁾によってすでにいくつか報告されている。しかしながら軟鋼とアルミニウムとの接触腐食におけるインヒビターの効果については、アルミニウムの単独腐食の場合のように系統的研究はなされていない。

そこで著者らは被毒作用型インヒビター、被膜形成型インヒビターおよび吸着型インヒビターについて種々の pH に調製した海水濃度の NaCl 溶液中でのインヒビター効果について研究したので以下に報告する。

2. 実験方法

2.1.1 前 処 理

試料は 99.99% Al, および軟鋼を使用した。その組成ならびに前処理は前報⁹⁾と同じである。

2.1.2 腐食溶液および腐食量の測定

腐食溶液は 0.42 M (海水濃度) NaCl 溶液に 10% NaOH および 10% HCl 溶液を加えて、pH 2, pH 6, pH 12 に各々調製したのちインヒビターを添加したものを用いた。空気開放下の 25°C の 1 l 溶液中に試料を浸漬し、2 日間試験した後試料を液から取り出し、水洗乾燥後腐食量を測定した。

2.1.3 分極曲線の測定

上記腐食溶液に 1 時間浸漬後の試料の分極曲線を測定した。測定法は前報⁹⁾と同じく迅速法を用いた。

2.1.4 接触腐食電流の測定

前報⁹⁾と同じく、内部抵抗 0.02 Ω の直流電流計を用いて接触腐食電流を測定した。

2.1.5 皮膜の見掛けの成長速度の測定

腐食溶液中で Al 面上に生成した皮膜の成長速度を測定するために試料を一定時間腐食溶液に浸漬して水洗乾燥して秤量後、リン酸-クロム酸混合液中で皮膜を剝離した後再び水洗、乾燥後秤量して、剝離前の重量から剝離後の重量の差を皮膜の重さとし、その結果から皮膜の見掛けの成長速度を求めた。

3. 実験結果と考察

NaCl (0.42 M) 溶液の各 pH におけるインヒビター効果を表 1 にまとめて示す。その結果を以下各項目ごとに述べる。

* 昭和 44 年 5 月 15 日軽金属学会第 36 回春期大会 (京都) にて一部発表

** 東京都立大学工学部工業化学科 (東京都世田谷区深沢 2-1-1)

表 1 NaCl (0.42 M) を各 pH に調整した腐食溶液における抑制効果

腐食量の単位: $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{day}$ -は減量, +は増量を示す

$$\text{抑制率} = \frac{\text{抑制剤のないときの腐食量} - \text{抑制剤添加のときの腐食量}}{\text{抑制剤のないときの腐食量}}$$

(a) NaCl (0.42 M) を pH 2 に調整した腐食溶液における抑制効果

腐食溶液+抑制剤	pH	Al の単独腐食		軟鋼と接触させた Al の腐食		軟鋼の単独腐食		Al と接触させた軟鋼の腐食	
		腐食量	抑制率	腐食量	抑制率	腐食量	抑制率	腐食量	抑制率
抑制剤なし	2	-1.2		-10.8		-11.1		-0.2	
Na_2MoO_4 (0.05 M)	5	+1.2*	100%	-0.7*	94%	+2.5*	100%	-0.2*	
(0.01 M)	5	+1.1*	100%	0.0*	100%	+8.5*	100%	+15.7*	100%
(0.005 M)	3	+1.1*	100%	-0.1*	99%	+5.0*	100%	+38.6*	100%
(0.001 M)	2	-1.3*		-7.4*	31%	-11.5		8.0*	100%
Na_2WO_4 (0.05 M)	6	-0.5	58%	-3.5	68%	-6.0	47%	-7.2	
(0.01 M)	6	-0.5	58%	-6.0	44%	-5.0	56%	8.0	100%
(0.005 M)	3	-0.2	83%	-6.3	41%	-2.3	81%	5.0	100%
(0.001 M)	2	-2.5		-13.5		-12.7		-13.3	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ (0.01 M)	2	-0.3	75%	-1.4	87%	-14.3		-5.3	
Na_2CrO_4 (0.01 M)	6	-0.3	75%	-3.6	67%	-7.7	31%	-0.1	50%
ビリジン (1cc/l)	4	-0.1	92%	-2.3	79%	-4.3	61%	0.0	100%
ラウリルアミン (飽和)	2	-0.1	92%	-5.7	47%	-2.4	78%	0.0	100%
チオ尿素 (0.01 M)	2	-1.2		-11.0		-10.6	4%	0.0	100%
ドデシルアルコール (飽和)	2	-1.2		-4.4	59%	-6.3	43%	0.0	100%
プロパギールアルコール (1 cc/l)	2	-1.7		-3.9	64%	-4.1	63%	-0.4	
ソルビン酸 (飽和)	2	-0.1	92%	-9.0	17%	-3.3	71%	0.0	100%
<i>D,L</i> マンデン酸 (1 g/l)	2	-2.0		-8.5	21%	-6.7	40%	0.0	100%
オキシソ (飽和)	2	-1.1	8%	-4.5*	58%	-3.4	70%	-0.2	
アセチルサルチル酸 (飽和)	2	0.0	100%	-11.0		-8.0	28%	-1.4	
フルフラール (1 cc/l)	2	-1.0	17%	-7.6	30%	-7.2	35%	-1.2	
β -ジメチルアミノエチルアルコール(1cc/l)	2	-1.2		-5.4	50%	-5.2	53%	0.0	100%
ソルビン酸 + Na_2MoO_4	5	+0.9*	100%	-3.9*	64%	+5.0	100%	+27.3*	100%
ドデシルアルコール + Na_2MoO_4	5	+0.9*	100%	-5.1*	53%	+4.8	100%	+27.3*	100%
プロパギールアルコール + Na_2MoO_4	5	+0.9*	100%	-2.1*	81%	+2.8	100%	+26.3*	100%
フルフラール + Na_2MoO_4	5	+0.9*	100%	-2.8*	74%	+7.8	100%	+25.2*	100%
亜ヒ酸 (0.01 M)	2	-0.3		-4.1	62%	-3.9	63%	0.0	100%

(b) NaCl (0.42 M) を pH 6 に調整した腐食溶液における抑制効果

腐食溶液+抑制剤	pH	Al の単独腐食		軟鋼と接触させた Al の腐食		軟鋼の単独腐食		Al と接触させた軟鋼の腐食	
		腐食量	抑制率	腐食量	抑制率	腐食量	抑制率	腐食量	抑制率
抑制剤なし	6	0.0		-1.6		-3.9		-1.3	
Na_2CrO_4 (0.1 M)	10	0.0		-0.3	81%	-0.4	89%	+0.8	100%
(0.05 M)	9	0.0		0.0	100%	-0.3	92%	+0.3	100%
(0.01 M)	9	0.0		-0.8	50%	-0.5	87%	0.0	100%
(0.005 M)	9	0.0		-0.6	60%	-1.7	56%	0.0	100%
(0.001 M)	8.5	0.0		-0.7	56%	-2.1	46%	0.0	100%
Na_2WO_4 (0.01 M)	8	0.0		+4.9	100%	-0.3	92%	-0.5	87%
Na_2MoO_4 (0.01 M)	8	0.0		+0.2	100%	+1.1	100%	0.0	100%
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ (0.01 M)	6	0.0		+2.5	100%	-3.2	2%	-4.4	
カンテン (1 g/l)	6	0.0		-2.7		-1.6	61%	-0.9	30%
ラウリルアミン (1 g/l)	10	0.0		-3.1		-1.4	50%	-1.0	20%
ドデシルアルコール (飽和)	8	0.0		-4.3		-3.1	2%	-1.0	20%

腐食溶液+抑制剤	pH	Al の単独腐食		軟鋼と接触させた Al の腐食		軟鋼の単独腐食		Al と接触させた軟鋼の腐食	
		腐食量	抑制率	腐食量	抑制率	腐食量	抑制率	腐食量	抑制率
ソルビン酸 (飽和)	3	-0.8		-4.5		-3.0	3%	-8.0	
オキシソ (飽和)	2	0.0		-4.0		-3.4		-3.6	
β-ジメチルアミノエチルアルコール	11	-3.8		-2.9*		-2.6		0.0	100%
亜ヒ酸 (0.01 M)	7	-1.7		-1.3	12%	-6.7		0.0	100%
Na ₂ SO ₃ (0.01 M)	2	0.0		0.0	100%	-0.5	87%	-1.5	

(c) NaCl (0.42 M) を pH 12 に調整した腐食溶液における抑制効果

腐食溶液+抑制剤	pH	Al の単独腐食		軟鋼と接触させた Al の腐食		軟鋼の単独腐食		Al と接触させた軟鋼の腐食	
		腐食量	抑制率	腐食量	抑制率	腐食量	抑制率	腐食量	抑制率
抑制剤なし	12	-19.9		-2.6*		-1.5		-0.3	
Na ₂ CrO ₄ (0.1 M)	12	+0.6*	100%	-0.9*	60%	+0.3	100%	0.0	100%
(0.05 M)	12	+0.6*	100%	-1.7*	35%	+0.3	100%	0.0	100%
(0.01 M)	12	+0.4*	100%	-1.2*	50%	-1.2	8%	+1.1	100%
水ガラス (3 g/l)	12	0.0	100%	-2.5	5%	-1.1	9%	0.1	67%
Na ₂ CrO ₄ (0.1 M)+水ガラス (1 g/l)	12	+0.2	100%	+0.3	100%	+0.3	100%	+0.3	100%
(0.05 M)+(1 g/l)	12	+0.2	100%	+0.4	100%	+0.1	100%	+0.1	100%
(0.01 M)+(1 g/l)	12	0.0	100%	-0.8	79%	-0.1	93%	+0.1	100%
(0.005 M)+(1 g/l)	12	0.0	100%	-1.0	61%	-0.1	93%	+0.2	100%
(0.001 M)+(1 g/l)	12	-0.6	97%	-0.6	80%	-0.5	67%	+0.2	100%
(0.01 M)+(0.1 g/l)	12	0.0	100%	-1.0	61%	-0.2	87%	+0.2	100%
(0.01 M)+(0.5 g/l)	12	0.0	100%	-0.8	79%	-0.2	87%	+0.2	100%
(0.01 M)+(2 g/l)	12	0.0	100%	-0.8	79%	+0.2	100%	+0.2	100%
(0.01 M)+(3 g/l)	12	0.0	100%	-0.6	80%	+0.2	100%	+0.2	100%
Na ₂ WO ₄ (0.01 M)	12	-16.6	17%	-4.0		-1.7		+0.2	100%
Na ₂ MoO ₄ (0.01 M)	12	-17.0	15%	-4.8		-1.5		-1.1	
C ₆ H ₅ COONa (0.01 M)	12	-16.9	15%	-5.4		-1.8		-0.5	
ラウリルアミン (飽和)	12	-12.5	37%	-4.2*		-1.6		0.0	100%
カンテン (1 g/l)	12	-8.5	57%	-3.3*		-1.0	30%	-0.2	33%
デンブ (1 g/l)	12	-13.1	34%	-8.2*		-1.7		0.0	100%
ソルビトール (1 g/l)	12	-13.0	35%	-6.2*		-1.2	20%	0.0	100%
ドデシルアルコール (飽和)	12	-11.7	41%	-4.6*		-1.3	13%	0.0	100%
プロパギールアルコール (1 cc/l)	12	-22.5		-5.0*		-1.4		0.0	100%
エチレングリコール (1 cc/l)	12	-15.5	22%	-9.0*		-1.3	13%	0.0	100%
ソルビン酸 (飽和)	10	-0.8	96%	-2.6*		-1.7		-1.4	
D, L マンデン酸 (1 g/l)	10	-0.5	98%	-0.8*	70%	-1.5		-1.7	
オキシソ (飽和)	12	-0.8	96%	-0.1*	96%	-3.5		0.0	100%
アセチルサルチル酸 (飽和)	3	-0.3	99%	-0.4	85%	-4.0		-5.9	
2,4-ジニトロフェニールヒドラジン(飽和)	12	-18.5	7%	-8.9*		-3.5		0.0	100%
フルフラール (1 cc/l)	12	-10.1	49%	-6.9*		-0.9	40%	-0.6	
β-ジメチルアミノエチルアルコール(1cc/l)	12	-20.0		-15.0*		-2.4		-0.9	
亜ヒ酸 (0.01 M)	10	0.0*	100%	-2.2*	15%	-3.7		-0.8	
Na ₂ SO ₃ (0.01 M)	12	-24.7*		-3.2*		-0.4		0.0	100%

* 皮膜を形成するもの

3.1 被毒作用型インヒビター

3.1.1 亜ヒ酸と亜硫酸ナトリウム

軟鋼と Al との接触腐食は中性領域で酸素拡散によって支配され、その時のカソード反応は

$$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \longrightarrow 4\text{OH}^-$$

に従う酸素還元反応であることから⁹⁾、O₂を腐食溶液から除去すれば接触腐食は抑制できるであろう。

表 1 に示した腐食量および図 1 に示した腐食電流測定

図1 pH 6 および 12 の NaCl 溶液に Na_2SO_3 (0.01 M) を添加した時の Al と軟鋼との接触腐食電流-時間曲線

結果からも中性領域 (pH 6) に Na_2SO_3 を添加すると接触腐食は抑制されることがわかった。これは SO_3^{2-} によって $\text{SO}_3^{2-} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ のように反応して溶存酸素は除去され、カソード反応を抑制するため接触腐食を抑制するものと考えられる。

いっぽう酸またはアルカリ領域においては、Al との接触腐食中軟鋼面で起こる反応が水素還元反応であることから⁹⁾、アルカリ領域では図1に示すように SO_3^{2-} イオンの添加によって抑制効果を示さなかったのかも知れない。

酸またはアルカリ領域では、表1に示すように As_2O_3 が接触腐食に対して抑制効果をもつことがわかった。

As_2O_3 は水中で AsO^+ として存在し、カソード面に吸着して、As に還元され、さらに As は、 $\text{H(ads)} + \text{H(ads)} \rightarrow \text{H}_2$ 反応を抑制する作用があることから¹⁰⁾、カソード反応が抑制され、Al の接触腐食量を減じたものと考えられる。

3.2 被膜形成型インヒビター

3.2.1 クロム酸ナトリウム

i) 中性領域でのインヒビター効果

図2に示した接触腐食電流測定の結果および表1に示した腐食量測定の結果から、 Na_2CrO_4 (0.05 M) の添加により、接触腐食は抑制されることがわかった。図3に示した分極曲線から、接触腐食はカソード支配であり軟鋼との接触腐食において Al 面にピットを発生しており、その中に沈殿物が観察された。これはすでに報告されている¹¹⁾ようにピット内で発生した H_2 のために CrO_4^{2-} が還元されてできた $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の沈殿物と考えられる。

図4の Al に対し一定のアノード電流を流した時の

図2 pH 6 の NaCl 溶液に Na_2CrO_4 を添加した時の Al と軟鋼との接触腐食電流-時間曲線

○ : pH 12, ● : pH 6, ● : pH 8

図3 pH 2, pH 6 および pH 12 の NaCl 溶液に Na_2CrO_4 (0.01 M) を添加した時の Al と軟鋼の分極曲線(迅速法)

図4 pH 2, pH 6 および pH 12 の NaCl に Na_2CrO_4 (0.01 M) を添加した溶液中において Al 一定アノード電流を流した時の電位-時間曲線

Al の電位は孔食電位を示しており、この孔食電位は CrO_4^{2-} の添加により 0.42 M NaCl 溶液の孔食電位 (-0.48 V)⁹⁾ よりも $+0.03 \text{ V}$ だけずれた。またこの孔食電位のずれは pH には依存しなかった。

以上の結果から、 Na_2CrO_4 を含む中性溶液に単独に Al を浸漬した場合には Al 面で $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を生成することにより¹²⁾ Al の腐食が抑制されると考えられる。しかし軟鋼との接触腐食においては、 Na_2CrO_4 を添加しても Al に孔食を発生するが、この場合にもピット中での CrO_4^{2-} の還元により $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ の沈殿物の生成のため軟鋼との接触腐食により Al の腐食が抑制されたことが推定できる。

ii) アルカリ領域でのインヒビター効果

Al または軟鋼の単独ならびに接触腐食は、 CrO_4^{2-} によって抑制効果を示したが、この場合の接触腐食は図 3 に示すようにアノード支配であった。

Al を単独に腐食溶液中に浸漬した場合、または軟鋼と接触腐食させた場合のいずれにおいても Al 表面に灰緑色の皮膜が形成された。

著者ら¹³⁾は前に単独腐食中の Al 面上での皮膜形成過程において Al 面上で

局部アノードでは

局部カソードでは

の反応が起こり、局部カソードにおいて Cr_2O_3 の皮膜が形成されるものと考えた。

また、軟鋼との接触腐食中の Al 面上では図 4 に示したように、一定のアノード電流を流した場合に Al が孔食電位を示すことから Al がアノードとなり、 CrO_4^{2-} によって $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の皮膜が形成されることも考えられる¹²⁾。しかし、 Cl^- イオンの存在によって $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 皮膜が破壊され孔食を発生して、Al 面上で局部カソード、および局部アノードを形成し上記の反応により Cr_2O_3 の皮膜ができるため、Al の腐食が抑制されたのであろう。

iii) 酸性領域でのインヒビター効果

酸性溶液中では、 $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ によって CrO_4^{2-} は塩基性を示し、表 1(a) のように pH を上昇させて Al の腐食を抑制しているが、Al と軟鋼との接触電位は孔食電位を示した。この場合の Al の孔食も Cl^- イオンによって発生したものであろう。しかし、この場合には中性領域中でピット中に発生したような沈殿物やアルカリ領域で観察されたような灰緑色皮膜も観察されなかったことから、酸性領域中では Al の腐食は $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ によっては抑制されにくいものと考えられる。

○ : NaCl (0.45 M), pH 12
 × : Na_2CrO_4 (0.05 M) + NaCl (0.45 M)
 □ : 水ガラス + NaCl (0.45 M)
 △ : 水ガラス + Na_2CrO_4 (0.05 M) + NaCl (0.45 M)
 図 5 pH 12 の NaCl 溶液に水ガラスと Na_2CrO_4 を添加した時の Al と軟鋼との接触腐食電流-時間曲線

図 6 pH 12 の NaCl 溶液に水ガラスと Na_2CrO_4 を添加した溶液中において Al に一定アノード電流を流した時の時間-電位曲線

3.2.2 水ガラスとクロム酸

図 5 から明らかなように水ガラス 3 g/l の添加によって接触腐食は抑制された。ここで 2 日間浸漬後の Al を取り出して表面を肉眼的に観察した結果、ピットの周囲に水ガラスの沈殿物を付着していることが確認された。Al の単独腐食の場合の水ガラスの添加は Al の電位を貴の方向に移動することから、水ガラスはアノードインヒビターとして作用するものと考えられる。

図 6 に示すように、一定アノード電流を Al に流すと数分後には孔食電位に達する。また図 4, 6 から CrO_4^{2-} と水ガラスを同時に添加した溶液中での Al のアノード挙動は CrO_4^{2-} のみを添加した場合よりも、水ガラスの

○ : Na_2CrO_4 (0.05 M) + 水ガラス (1 g/l)
 □ : Na_2CrO_4 (0.001 M) + 水ガラス (1 g/l)
 △ : Na_2CrO_4 (0.01 M) + 水ガラス (0.1 g/l)
 × : 水ガラス

図 7 pH 12 の NaCl 溶液中に水ガラスと Na_2CrO_4 を添加した溶液中における Al と軟鋼の分極曲線

みを添加した場合のアノード挙動に類似していることがわかった。図 7 においても、これらの添加物を有する溶液中での分極曲線は混合支配を示した。

以上の結果から、水ガラスは腐食溶液中でコロイドとして存在しアルカリ溶液中で負に帯電し局部アノードに吸着するためアノードインヒビターとして作用するが、孔食電位にはほとんど影響を及ぼさないことから孔食の抑制効果は余りなかった。

水ガラスのほかにさらに Na_2CrO_4 を添加すると、図 5 に示すように接触腐食電流は著しく減少し、ある程度 Al 面の孔食を抑制した。表 1 から水ガラス 1 g/l + Na_2CrO_4 (0.05 M) の混合比が最も有効であることがわかった。

3.2.3 モリブデン酸ナトリウム

i) 酸性、中性領域でのインヒビター効果

表 1 からわかるように、 Na_2MoO_4 は酸性、中性のいずれの領域においても Al の単独腐食を抑制する効果を示した。また、 Na_2MoO_4 (0.01 M) の添加により、pH 4~pH 10 の NaCl 溶液で茶〜黒茶の皮膜が観察されたので、この皮膜の見掛けの生長速度を pH 5 の溶液の場合について求めた結果、図 8 に示すように対数則に従って成長することがわかった。

皮膜の比重を測定するために塩化第二水銀溶液で皮膜を剥離して、次式①から皮膜の比重を求めた。

$$\frac{(b-a)s}{b+d-a-s} \dots \dots \textcircled{1}$$

a : 比重ビンの重量
 b : 比重ビン + 試料の重量
 c : 比重ビン + 試料 + 水 (25°C)
 d : 比重ビン + 水の重量 (25°C)

図 8 pH 5 の $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{MoO}_4$ (0.01 M) 溶液中の Al 面にできた皮膜の見掛け上の成長速度

写真 1 pH 2 の NaCl (0.42 M) 溶液に Na_2MoO_4 (0.01 M) を添加した時に Al にできた皮膜の電子顕微鏡透過像 ×5000

s : 25°C の水の密度

その結果、上記の皮膜の比重は 2.17 を示した。したがって 1 日後の皮膜の厚さ (D) を次式②

$$\begin{aligned} SD\rho &= W \\ D &= W/S\rho \dots \dots \textcircled{2} \end{aligned} \quad \left\{ \begin{array}{l} S: \text{表面積 (cm}^2\text{)} \\ D: \text{厚さ (cm)} \\ \rho: \text{比重} \\ W: \text{重さ (g)} \end{array} \right.$$

から求めると、1200 Å の見掛け上の厚さとなった。試料をカーボン蒸着後、 HgCl_2 溶液で皮膜を剥離し水洗した後、皮膜の電子顕微鏡透過像を観察した結果の一例を写真 1 に示す。皮膜中に白い点状のものが観察されたが、これが皮膜内の孔かどうかは明らかでなかった。また回折像からは皮膜の組成は決定できなかった。しかし皮膜の色または Al の腐食電位の測定結果から、この皮膜は MoO_3 ではないかとも推定される。

表 1 (a) からわかるように MoO_4^{2-} の添加により pH が上昇しているのは MoO_4^{2-} が酸性溶液中で塩基として働き、

のように作用して pH を上昇し、さらに

の反応に従い, MoO_2 を生成したことも十分考えられる。この場合の還元電位を $E_0 = 0.429 - 0.0886 \text{ pH} + 0.0295 \log [\text{HMoO}_4^-]$ から求めると -0.073 V となり, $0.42 \text{ M NaCl} + 0.05 \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$, $\text{pH } 5$ の溶液中での腐食電位 -0.45 V (NHE) よりも貴な電位であることから上記の反応が容易に起こると推定できる。したがってアルミニウム表面上で形成された沈殿物は, HMoO_4^- の還元により生じた MoO_2 であろう。このことは pH -電位図からも十分推定できる。

この場合の皮膜形成機構は CrO_4^{2-} の場合と同様に,

局部アノードでは

局部カソードでは

の反応が起こり, カソード面において MoO_2 (茶色) の皮膜を生成したものであろう。

いっぽう接触腐食も図 9 に示したように, 0.05 M の Na_2MoO_4 の添加により抑制されることがわかった。図 10 の Al と軟鋼の分極曲線において, $\text{pH } 5$ の溶液中での Al の腐食はカソード支配を, $\text{pH } 8$ および $\text{pH } 12$ の溶液ではアノード支配を示した。また, 接触腐食電位は Al の孔食電位を示し, この電位は MoO_4^{2-} の影響によって貴の方向に 0.03 V だけずれた。

NaMoO_4 を添加した $\text{pH } 5$ の溶液中で軟鋼と接触腐食を行なった Al にのみピット内に茶色の沈殿物が観察されたが, これは単独腐食の場合と同様 MoO_2 の沈殿

--- pH 2 の NaCl 溶液に Na_2MoO_4 を添加したもの
 ---- pH 6 の NaCl 溶液に Na_2MoO_4 を添加したもの
 ○ : pH 2 の NaCl 溶液
 □ : pH 6 の NaCl 溶液

図 9 Al と軟鋼との接触腐食電流-時間曲線

○ : Na_2MoO_4 ($\text{pH } 12$), Δ : Na_2MoO_4 ($\text{pH } 5$),
 □ : Na_2MoO_4 ($\text{pH } 8$)

図 10 $\text{pH } 2$, $\text{pH } 6$ および $\text{pH } 12$ の NaCl 溶液に Na_2MoO_4 (0.01 M) を添加した時の Al と軟鋼の分極曲線 (迅速法)

物によるものであろう。

一方軟鋼表面では黒色の沈殿物が付着していたが, この沈殿物を X 線回折により調べた結果, 無定形の物質であることがわかった。また図 11 に示した DTA 曲線から 400°C で $\text{MoO}_{2.5}(\text{OH})_{0.3}$ の結晶化が認められたことから, 軟鋼表面に付着した沈殿物は MoO_4^{2-} の還元によってできた $\text{MoO}_{2.5}(\text{OH})_{0.3}$ の化合物であろうと推定される。

以上の結果から, Al と軟鋼の接触腐食の抑制効果はピット内の MoO_2 および軟鋼面に付着した $\text{MoO}_{2.5}(\text{OH})_{0.3}$ によるものと考えられる。

ii) アルカリ領域でのインヒビター効果

表 1(c) に示したアルカリ領域での Ma_2MoO_4 の添加の効果が認められなかったのは, pH -電位図からも

図 11(a) $\text{NaCl}(0.42 \text{ M}) + \text{Na}_2\text{MoO}_4(0.01 \text{ M})$ $\text{pH } 5$ 溶液中で Al と接触した軟鋼面にできた沈殿物の DTA 曲線

図 11(b) NaCl(0.42 M)+Na₂MoO₄(0.01 M), pH 5 溶液中で Al と接触した軟鋼面にできた沈殿物の X 線回折
A: DTA 曲線 400°C まで加熱した試料
B: 加熱する前の試料

Mo が MoO₄²⁻ で存在したほうが安定なため、MoO₄²⁻ の還元が起こりにくくなり抑制効果を示さなかったのであろう。

3・2・4 タングステン酸ナトリウム

Na₂WO₄ は中性領域の接触腐食に対して表 1(b) に示すように著しく抑制効果を示した。

Al を pH 6 の NaCl(0.42 M)+Na₂WO₄(0.01 M) 溶液に単独に浸漬したときに腐食液は青色ないし茶色になったが皮膜は形成されなかった。この場合の反応としては次の二つの場合が考えられる。すなわち、その一つは

の反応であり、その平衡電位を $E_0 = 0.801 - 0.1773 \text{ pH} + 0.0591 \log[\text{WO}_4^{2-}]$ から求めると、0.01 M Na₂WO₄, pH 6 の溶液中では -0.381 V(NHE) となり、また他は

の反応であり、その平衡電位を $E_0 = 0.386 - 0.1182 \text{ pH} + 0.0293 \log[\text{WO}_4^{2-}]$ から求めると、-0.382 V(NHE) となりいずれも Al の腐食電位、-0.45 V(NHE) よりも貴な電位を示すことから、これらの反応は容易に起こりうる。したがって、Al 面上で WO₄²⁻ の還元が起こり W₂O₅ ないしは WO₂ を生成するものと考えられる。このことは pH-電位図からも十分推定できる。W₂O₅, WO₂ はいずれも水中で不安定であり H⁺ を放出して徐々に WO₄²⁻ にもどるため、Al 面に皮膜が形成されなかったのであろう。

軟鋼との接触腐食においても、Al または軟鋼面付近の溶液は青色～茶色に染まったが、いずれにも皮膜は形成されなかった。またアルカリ領域では pH 電位図から WO₄²⁻ イオンの存在が最も安定であることから、還元反応が起こりにくくて抑制効果を示さなかったものと考えられる。

3・2・5 キレート化剤 (オキシソ)

オキシソは図 12 に示すように、pH 2 および pH 12

○: NaCl (pH 2), ●: NaCl (pH 2)+オキシソ
□: NaCl (pH 6), ■: NaCl (pH 6)+オキシソ
△: NaCl (pH 12), ▲: NaCl (pH 12)+オキシソ

図 12 pH 2, pH 6 および pH 12 の NaCl 溶液にオキシソ (飽和) を添加した時の Al と軟鋼との接触腐食電流-時間曲線

○: pH 12, □: pH 6, △: pH 2

図 13 pH 2, pH 6 および pH 12 の NaCl 溶液にオキシソ (飽和) を添加した時の Al と軟鋼の分極曲線 (迅速法)

の溶液中では Al と軟鋼との接触腐食に対して抑制効果があったが、pH 6 では効果がなかった。またこれらの溶液における分極曲線は図 13 からわかるように、pH 12 の溶液ではアノード支配、pH 6 の溶液ではカソード支配、pH 2 の溶液では混合支配を示すことがわかった。

pH 12 および pH 2 溶液中において軟鋼と接触させた Al 表面には黄色の沈殿物が生成されたが、このような沈殿物は pH 12 の溶液中に単独浸漬したときにも認められた。

オキシソは pH 4.2～pH 9.8 の範囲で Al(C₉H₆ON)₃

(黄色)の難溶性の錯化合物を作ることが知られているが、pH 12 の溶液中での Al は、 $\text{Al} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \longrightarrow \text{AlO}_2^- + 3/2 \text{H}_2$ の反応にしたがって腐食されると考えられるが、溶液の pH の低下により Al 面付近では pH 9.8 以下まで低下して錯化合物を沈着したことも十分推定される。

いっぽう pH 2 の溶液中でも、Al は $3 \text{O}_2 + 12 \text{H}^+ + 4 \text{Al} \longrightarrow 4 \text{Al}^{3+} + 6 \text{H}_2\text{O}$ または、 $3 \text{O}_2 + 6 \text{H}^+ + 2 \text{Al} \longrightarrow 2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}^{(14,15)}$ の反応に従って腐食されて液の pH を上昇し、Al 面に錯化合物が沈着したと考えられる。

以上の結果からオキシンの抑制機構は、 $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5\text{ON})_3$ の形成によるものと推定される。

3.2.6 有機酸

安息香酸については、表1(a)に示したごとく酸性領域で Al の単独腐食に対して有効であったが、アルカリ領域ではあまり効果がなかった。またデータは示さなかったが安息香酸は Al の腐食電位を貴な方向に移動することからアノードインヒビターとして働くものと考えられる。

ソルビン酸、D,L マンデル酸は、表 1(a), (b) に示したように、酸性、アルカリ領域のいずれでも抑制効果を示した。

軟鋼との接触により安息香酸は中性領域で腐食電流を減少させたが、ソルビン酸はアルカリ領域では腐食電流を減じ、中性領域では逆に増大した。このような有機酸は Al の接触腐食は抑制しても、軟鋼の腐食を促進することが表 1 から明らかである。

有機酸によって軟鋼の接触腐食が促進されるのは、Brasher¹⁶⁾によれば、鉄の零荷電位 (zero charge potential) が -0.28 V (NHE) であり、これより貴であれば安息香酸イオンは鉄面に優先的に吸着してアノード面積を減じ、水中の O_2 により十分に皮膜の補修ができるため鉄の腐食は抑制されるが、それ以下では腐食が促進されると考えられている。また鉄面上で水素発生反応が起こった場合にも酸化皮膜を破壊して¹⁷⁾、抑制効果を示さなくなることもある。

このことは Al と接触させた軟鋼の電位が酸性および中性領域で -0.48 V (NHE) を示し、アルカリ領域では -0.98 V (NHE) を示したことから、上記の零荷電位よりも卑な電位にあり、また酸性、アルカリ領域のいずれにおいても軟鋼面では水素発生反応が起こることから、安息香酸の抑制効果はなく、かえって腐食を促進したものと考えられる。

3.3 吸着型インヒビター

i) 酸性領域でのインヒビター効果

pH 2 の溶液に吸着型有機インヒビターを添加すると図 14 の分極曲線に示したように、軟鋼のカソード反応

○ : 抑制剤なし, □ : $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, △ : $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}$
× : CON_2H_4 , ▽ : $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$
図 14 pH 2 の NaCl 溶液に種々の有機インヒビターを添加した時の Al と軟鋼の分極曲線 (迅速法)

○ : NaCl (pH 2), ● : $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} + \text{NaCl}$
□ : $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2 + \text{NaCl}$
× : β -ジメチルアミノエチルアルコール + NaCl
△ : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH} + \text{NaCl}$, ▽ : フルフラール + NaCl

図 15 pH 2 の NaCl 溶液に種々の有機インヒビターを添加した時の Al と軟鋼との接触腐食電流-時間曲線

が抑制された。

図 15 の接触腐食電流の測定からも有機インヒビターの添加により腐食電流は減少し、特にピリジンは表 1 (a)から明かなように 79% の抑制効果を示すことがわかった。またこの場合の Al の孔食電位は有機インヒビターの添加によっては影響を受けなかった。

以上の結果より、有機インヒビターの添加により軟鋼表面上での水素還元反応は起こりにくくなるため⁹⁾軟鋼と Al の接触腐食は抑制されたのであろう。

これらのインヒビターの中でアルコール類の添加によ

る Al の単独腐食の抑制効果は、表 1 に示したようにあまり認められなかったが、接触腐食に対する効果は認められた。

従来チオ尿素は HNO_3 溶液中での鉄、銅に対して抑制効果があるといわれているが¹⁸⁾、本実験においては N を含む化合物中でチオ尿素のみが抑制効果を示さなかった。

ii) 中性領域でのインヒビター効果

中性領域における Al の 1 日間浸漬後の腐食量は感知できないほど低かった。ただ β -ジメチルアミノエチルアルコールのみが溶液の pH を上昇し、Al の腐食を促進した。また有機インヒビターのなかでの軟鋼の中性領域における単独腐食に対して、抑制効果がかなり認めら

れたものもあった。いっぽう軟鋼と接触させた Al の腐食は表 1(b) に示したようになりかなり促進した。

図 16 に示すようにインヒビターの添加により、添加しないものに比べて 1 日間浸漬後の腐食電流の低下が少なかった。このことからインヒビターの添加が接触腐食を促進することが裏付けられる。図 17 からは抑制剤の添加の有無によっては、ほとんど分極曲線の差異は認められなかった。したがって分極曲線からは接触腐食促進の原因は究明できなかった。

インヒビターを添加していない腐食溶液中において、Al と接触させた軟鋼は部分的に腐食され、

の反応により腐食溶液中の溶存酸素が消費されることはすでに知られている¹⁹⁾。このような理由から軟鋼面でのカソード反応は妨害されて、接触腐食電流が減少したものと推定される。いっぽう表 1(b) に示したようにインヒビターを添加した場合には Al と接触させた軟鋼の腐食は抑制されるので、このときの溶存酸素の消費量はインヒビターを添加しない場合よりも少ない。このような理由から 1 日間浸漬後の接触腐食の減少が図 16 のように少なかったのであろう。したがって接触腐食はインヒビターの抑制効果よりも、溶存酸素の影響を強く受けるものと考えられる。

iii) アルカリ領域でのインヒビター効果

アルカリ溶液中で Al をアノードとした場合の腐食は OH^- の拡散支配により支配され、Al 面付近の pH が低くなり $\text{Al}(\text{OH})_3$ の皮膜が形成されることが報告されて

○ : NaCl (pH 6), ● : $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH} + \text{NaCl}$
□ : $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2 + \text{NaCl}$, △ : デンブロン + NaCl
図 16 pH 6 の NaCl 溶液に種々の有機インヒビターを添加した時の Al と軟鋼との接触腐食電流-時間曲線

○ : $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2 + \text{NaCl}$, □ : デンブロン + NaCl, ■ : NaCl

図 17 pH 6 の NaCl 溶液に有機インヒビターを添加した時の Al と軟鋼の分極曲線 (迅速法)

○ : プロパギルアルコール □ : ラウリルアミン (pH 12)
△ : デンブロン (pH 12), ● : (抑制剤なし) (pH 12)

図 18 pH 12 の NaCl 溶液に有機インヒビターを添加した時の Al と軟鋼の分極曲線 (迅速法)

図 19 pH 12 の NaCl 溶液に有機インヒビターを添加した時の Al と軟鋼との接触腐食電流-時間曲線

いる^{9,20)}。図 18 の分極曲線からは、インヒビターの添加により OH⁻ の拡散電流密度は高い方にずれていることから、皮膜形成が妨害されることも推定できる。図 19 に示した接触腐食電流の測定から初期においては、インヒビターの添加により腐食電流は減少するが、添加しない場合に比べてその後の腐食電流の減少は小さかった。このような理由から、表 1 に示すようなアルカリ領域中の Al の接触腐食を促進したものであろう。

以上の結果から、インヒビターの添加により Al 面上における Al(OH)₃ の形成がおくれたため、Al の接触腐食を促進したものと考ええる。

表 1(a) に示した pH 2 の溶液中における Na₂MoO₄ と有機インヒビターの混合インヒビターによる抑制率の低下も同じ理由によると考えられる。すなわち、Al 面への有機インヒビターの吸着により、MoO₄²⁻ の還元が妨害された結果皮膜形成がおくれて抑制率を低下したのであろう。

4. 総 括

軟鋼と Al との接触腐食に関して、酸性領域では Na₂MoO₄、中性領域では Na₂CrO₄、アルカリ領域では Na₂CrO₄(0.05 M) + 水ガラス (1 g/l) のインヒビターがすぐれた効果を示した。

有機インヒビターは酸性領域で有効であったが、中性

またはアルカリ領域では逆に接触腐食を促進した。

有機酸は Al と軟鋼との接触腐食において Al の腐食を抑制し軟鋼の腐食を促進させることがわかった。

謝 辞

この研究は、財団法人軽金属奨学会からの奨学金と研究資金の御援助の下に行なわれたものであり、アルミニウムと軟鋼の試料はそれぞれ軽金属奨学会、東洋鋼鈑株式会社より提供されました。ここに厚く御礼申し上げます。

(昭和 44 年 9 月 1 日受理)

文 献

- 1) K. Schwabe & C. H. Micheis : *Corr. Sci.*, 8, No. 3, 285 (1968)
- 2) J. Sundrajan & T. L. Rama Char : *Corrosion*, 17, No. 1, 39 t (1961)
- 3) 加藤正義, 田中 清 : 工化, 67, No. 8, 1197 (1964)
- 4) 早川保晶, 堀口克子 : 電気化学, 34, No. 6, 436 (1966)
- 5) M. J. Pryor, R. T. Hogen & F. B. Putten : *J. Electrochem. Soc.*, 105, No. 1, 9 (1958)
- 6) S. T. Ketcham & W. Beck : *Corrosion*, 13, No. 10, 609 (1957)
- 7) J. C. Cessna, H. W. Josephand & P. A. Pomers : *Corrosion*, 20, No. 1, 1 (1964)
- 8) S. Tajima, S. Okazaki, N. Baba & T. Mori : *Extended Abstract, CITCE 17 th Meeting (Tokyo)*, p. 98 (1966)
- 9) 川野一忠, 森 健実, 田島 栄 : 第 15 回腐食防食討論会講演予稿集, p. 59 (1968)
- 10) J. M. West (石川, 柴田共訳) : “電析と腐食” 産業図書 (1968)
- 11) L. L. Shreir : “Corrosion, Vol. II” p. 34, George Newnes, London (1963)
- 12) M. A. Heine & M. J. Pryor : *J. Electrochem. Soc.*, 114, No. 10, 1001 (1967)
- 13) K. Yamamoto, N. Baba & S. Tajima : *Proc. 2nd Europ. Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara* (1966), p. 777
- 14) T. Hagyard & J. R. Santhiapilai : *J. Appl. Chem.*, 9, No. 7, 323 (1959)
- 15) 加藤正義, 田中 清 : 工化, 68, No. 1, 166 (1965)
- 16) D. M. Brasher : *Nature*, 185, No. 3, 338 (1960) See also D. E. C. P., *Nature*, 180, No. 6, 803 (1957)
- 17) H. H. Uhlig : “Corrosion and Corrosion Control”, p. 220, John Wiley and Sons Inc., New York
- 18) Putilova, Balezin & Barannish : “Metallic Corrosion Inhibitors”, p. 141, Pergamon (1960)
- 19) 伊藤伍郎 : 腐食科学と防食技術, p. 275, コロナ社 (1969)
- 20) H. Kaesche : *Werks. Korr.*, 13, No. 7, 557 (1963)