エチレングリコールを含む水溶液中での アルミニウム合金の腐食挙動

加藤 昌宏*, 磯部 保明**, 大塚 俊明*, 日根 文男*

* 名古屋工業大学応用化学科
** 日本電装株式会社材料技術部

Corrosion Behavior of Aluminum Alloys in Aqueous Solution Containing Ethylene Glycol and NaCl

Masahiro Kato*, Yasuaki Isobe**, Toshiaki Ohtsuka* and Fumio Hine*

* Nagoya Institute of Technology
** Material Eng. R & D Dept., Nippondenso Co., Ltd.

The corrosion test of aluminum alloys has been made in water-ethylene glycol mixture containing NaCl at temperature 40 and 80°C. In aqueous solution without ethylene glycol the pitting corrosion decreases with increase of temperature, while in water-ethylene glycol mixture the maximum depth of the pitting corrosion increases with temperature. In water-ethylene glycol mixture the hydrated oxide film on aluminum alloys becomes relatively thin and porous. If comparing the pitting corrosion between in aqueous solution and water-ethylene glycol mixture, the ethylene glycol accelerates the growth of pitting, probably because of its heterogeneous adsorption on the aluminum alloys.

Key words: aluminum, alloy, ethylene glycol, pitting, corrosion, chloride solution

1. 緒 言

先に自動車用ラジエーター用の各種のアルミニウム合金の腐食抑制のために、2, 3 の化成処理法および腐食インヒビターに関する研究成果を報告してきたが^{1)~5)}、これらはエチレングリコールを含まない塩化物水溶液中での腐食に関するものである。ラジエーターには不凍液としてエチレングリコールが添加されている。水溶液中でのアルミニウムの腐食に関する報告は多いけれども^{6)~9)}、エチレングリコールを含む水溶液中での腐食挙動に関する研究例は少ない^{10)~12)}。本研究ではエチレングリコールを含む塩化物水溶液中でのアルミニウム合金の腐食挙動について考察した。

2. 実 験

供試した工業用純アルミニウム A 1050 およびろう材

BA 4045 の化学成分を Table 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°C, 30 秒)、水洗、30% 硝酸水溶液でデスマット (室温, 1 分間) し、水洗した¹³⁾。

0.01 M NaCl 水溶液 (以下標準腐食溶液という) およびエチレングリコールを 30 vol% 添加した 0.01 M NaCl 水溶液 (以下, E. G. 添加腐食溶液という) に NaOH を添加して pH を 7.5 に調整したものを腐食試験溶液として用いた。なお、腐食試験溶液は特級試薬ならびにガラス蒸留水から調整した。

洗浄した試料を通気静水で腐食試験溶液 (溶液温度 40°C あるいは 80°C) に 336 時間浸せきし、試料の自然電位を測定した。銀/塩化銀参照電極を室温下に置いたが、温度差による液間電位を補正しなかった。

試験後の孔食深さを光学顕微鏡による焦点合わせで測定した。顕微鏡観察前には試料表面に生成した腐食生成物を 5% リン酸-2% クロム酸混合溶液に浸せき (80°C, 20 分) して除去した。

上記の腐食溶液中での分極を電位走査法 (電位走査速

* 〒466 名古屋市昭和区御器所町 (Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, 466 Japan)

** 〒448 愛知県刈谷市昭和町 1-1 (1-1, Showa-cho, Kariya-shi, Aichi-ken, 448 Japan)

Table 1 Chemical composition of aluminum alloys (by wt%).

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al
A 1050	0.08	0.31	0.01	-	-	-	0.02	bal.
BA4045	9.82	0.39	0.04	0.01	0.02	0.02	0.02	bal.

度 20 mV/min) で測定した。陽分極に際しては、窒素ガスをバージにより充分に脱酸素した腐食試験液中に試料を1時間浸せきした後、この浸せき電位から貴側へ電位を走査した。孔食電位としては、この陽分極時の電流密度が $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ 程度から急増する電位とした。陰分極に際しては、空気を液中に通じて、空気飽和下での酸素の還元電流の大小を測定した。

試料の表面を走査電子顕微鏡（日本電子製：JSM-820）で観察し、X線回折（XRD）および赤外反射吸収分光分析（日本電子製：JIR-100）で表面皮膜を分析した。

3. 結 果

試料を 336 時間腐食試験溶液に浸せきした後に測定した後に測定した最大孔食深さを Table 2 に示す。標準腐食溶液に浸せきした試料は温度が 40°C の時に最も深い孔食を起こしたが、E. G. 添加腐食溶液に浸せきした場合には、温度が 80°C で深い孔食が発生した。

中性水溶液中での Al の腐食反応において、溶液中に酸素が存在する場合、溶存酸素の拡散が腐食反応の律速過程となる¹⁴⁾。E. G. 添加腐食溶液中では、温度が上昇すると溶存酸素量が減少するが、溶液の粘度は低下するので酸素の拡散速度が増大する可能性がある。40°C および 80°C の E. G. 添加腐食溶液中での酸素拡散の相対速度を知るために、白金板を作用電極として通気下で陰分極した結果を Fig. 1 に示す。80°C の E. G. 添加腐食溶液中での酸素還元反応の限界電流密度は、40°C の場合に比べて若干大きかった。

Fig. 2 に A 1050 を腐食試験溶液に浸せき後 4 時間の自然電位変化を示す。温度が 40°C のとき、どちらの溶液中においても同様の自然電位変化を示し、A 1050 の電位は時間とともに卑に移行した。温度が 80°C のとき、A 1050 の電位は、標準腐食溶液中では 40°C の時よりも約 0.6 V 卑となり、E. G. 添加腐食溶液中では約 0.2 V 卑の電位となった。

Fig. 3 に A 1050 を腐食試験溶液に 1 時間浸せき後に測定した陽分極曲線を示す。自然電位から貴側に電位を走査すると電流は徐々に増大するが、孔食が発生すると急激に増大する。標準腐食溶液中での孔食電位は 40°C で -0.55 V、また 80°C では -0.4 V となる。E. G. 添

Table 2 Maximum depth of pits formed on BA 4045 and A 1050 immersed in aerated solution with and without ethylene glycol (pH 7.5) at 40 and 80°C for 336 hours (by μm).

		Free of E. G.	Containing E. G.
BA4045	40°C	190	210
	80°C	83	500
A 1050	40°C	20	20
	80°C	10 >	50

Fig. 1 Cathodic polarization curve for Pt in aerated 0.01 M NaCl solution containing ethylene glycol (pH 7.5) at 40 and 80°C. Potential sweep rate: 20 mV/min.

加腐食溶液では、孔食電位は温度の変化によってあまり変わらなかった。また孔食発生以前のアノード電流は、E. G. 添加腐食溶液中では標準腐食溶液中よりも小さかった。

A 1050 を通気下の腐食試験溶液に 1 時間浸せきした後の陰分極曲線を Fig. 4 に示す。40°C のとき、エチレングリコールの有無に関わらず -0.6 ~ -0.8 V の電位域で酸素還元反応の限界電流が現れ、分極挙動は類似していた。一方、80°C のときには限界電流が現れなかったが、E. G. 添加腐食溶液中での開回路電位は約 -0.4 V 低く、したがって標準腐食溶液中と異なる分極挙動を示した。

Fig. 2 Corrosion potential vs. time curve of A 1050 in aerated 0.01 M NaCl solution with and without ethylene glycol (pH 7.5) at 40 and 80°C.

Fig. 3 Anodic polarization curves for A 1050 in deaerated 0.01 M NaCl solution with and without ethylene glycol (pH 7.5) at 40 and 80°C.

Fig. 5 に A 1050 を腐食試験溶液に 200 時間浸せきした後の表面 SEM 像を示す。40°C の標準腐食溶液に浸せきした試料表面 (Fig. 5a) にのみ結晶性の皮膜が生成

Fig. 4 Cathodic polarization curves for A 1050 in aerated 0.01 M NaCl solutions with and without ethylene glycol (pH 7.5) at 40 and 80°C.

Fig. 5 Scanning electron micrographs of A 1050 after immersion in aerated 0.01 M NaCl solution with and without ethylene glycol (pH 7.5) at 40 and 80°C for 200 hours.

しており、これはパイヤライト皮膜であることが X 線回折によって分かった。80°C の標準腐食溶液および E. G. 添加腐食溶液に浸せきした試料表面 (b, c, d) には、スポンジ状の皮膜が生成していた。その中で 80°C の E. G. 添加腐食溶液中で生成した皮膜が見かけ上最も多孔であった。これらの皮膜は、非晶質の皮膜で X 線回折では検出できなかったが、赤外反射吸収分光を用いて分析したところ、いずれもアルミニウムの含水酸化物であることがわかった。

Table 3 に腐食試験溶液に 336 時間浸せきした試料の

Table 3 Weight of oxide film and weight loss of A 1050 immersed in aerated solution with and without ethylene glycol (pH=7.5) at 40 and 80°C for 336 hours (by $\mu\text{g}/\text{cm}^2$).

solution	free of E. G.		containing E. G.	
temperature	40°C	80°C	40°C	80°C
film weight	925	1231	405	243
weight loss	354	439	160	107

腐食減量および皮膜重量を示す。E. G. 添加腐食溶液よりも標準腐食溶液に浸せきした方が、また、40°C の時よりも 80°C の時の方が試料の腐食減量および皮膜重量は大きかった。

4. 考 察

温度が上昇すると水溶液中のアルミニウム上の保護皮膜の生成速度が増大するが、溶存酸素濃度が減少するので、腐食速度は 40°C 付近が最も大きいといわれている⁹⁾。実際、標準腐食溶液に浸せきした場合、80°C の時よりも 40°C の方が深い孔食が発生し、孔食の数も多かった。一方、E. G. 添加腐食溶液に浸せきした場合は、40°C の時よりも 80°C の時の方が深い孔食が発生し、孔食の数も多かった (Table 2)。また、E. G. 添加腐食溶液に浸せきした試料の腐食減量および皮膜重量は、標準腐食溶液に浸せきした場合よりも小さかった (Table 3)。このように E. G. 添加腐食溶液中と標準腐食溶液中とでは、試料の腐食挙動に明らかな差異が認められた。しかし、E. G. 添加腐食溶液中および標準腐食溶液中で生成した皮膜を分析すると、定性的には同じ皮膜であることがわかった。これらのことから腐食挙動の差異は、生成した皮膜の特性の差異によるものではないと考えられる。

A. Bayman ら¹⁵⁾ はトンネルスペクトル分光法を用いて、エチレングリコールを含む水溶液中では、エチレングリコールがアルミニウム酸化物上に吸着していることを確かめた。Shu ら¹⁶⁾ は吸着しているエチレングリコールの表面被覆率と腐食速度の関係について考察し、表面被覆率が增大するとともに腐食速度が減少すると述べている。しかし 30 vol% と比較的低濃度のエチレングリコール水溶液中では、表面被覆率は飽和に達しておらず、局部腐食が発生する可能性が高いと報告している。

エチレングリコールが試料表面上のアルミニウム酸化物上に吸着すると、アルミニウムの溶解が不均一に起こり、皮膜が不均一に生成するので孔食が発生しやすくな

Fig. 6 Potential vs. current density curves at 40 and 80°C.

る。孔食が発生した場合、温度が高いほど孔食の成長速度は大きくなるので、E. G. 添加腐食溶液中では 40°C のときよりも 80°C のときの方が深い孔食が発生したと考えられる。

次に E. G. 添加腐食溶液中での、A 1050 の電気化学的挙動を考察する。A 1050 表面上に、合金成分である Fe が金属間化合物 FeAl_3 として存在し、この上で酸素還元反応が優先的に進行する。温度が 40°C のとき、浸せき初期は溶存酸素の FeAl_3 上への拡散を律速過程とするカソード支配型の腐食が進行するが、時間の経過とともに、表面上に含水アルミニウム酸化物が生成して徐々に FeAl_3 を被覆する。この酸化皮膜が酸素拡散の障壁となり、水の還元による水素発生が主反応となって¹⁷⁾、電位が卑側に移行し (Fig. 2 a, b), 腐食形態は混合支配型に変わる。E. G. 添加腐食溶液中では、試料表面上に生成したアルミニウム酸化物にエチレングリコールが吸着して有効アノード面積が減少するので、E. G. 添加腐食溶液中の腐食電流 $i_{e(40)}$ は標準腐食溶液中の腐食電流 $i_{f(40)}$ よりも小さい (Fig. 6 a, b)。80°C になると A 1050 上には含水アルミニウム酸化物が厚く生成し (Table 3), 水素発生反応を抑制するようになる。E. G. 添加腐食溶液中よりも標準腐食溶液中の方がアルミニウムの溶解反応が速やかに進むのでより厚い皮膜が生成し (Table 3), 水素発生反応は著しく抑制される (Fig. 4 b)。アノード溶解反応は温度の上昇とともに促進されて (Fig. 3), 腐食電流は増大し ($i_{e(40)} \rightarrow i_{e(80)}$) 腐食電位は低下する ($E_{f(40)} \rightarrow E_{f(80)}$)。E. G. 添加腐食溶液中で、エチレングリコールはアルミニウム酸化物上に吸着し、アノード有効面積が減少し見かけのアノード電流密度が減少するので、腐

食電流 $i_{e(80)}$ は標準腐食溶液中の腐食電流 $i_{f(80)}$ よりも小さい。また標準腐食溶液中の自然電位 $E_{f(80)}$ は E. G. 添加腐食溶液中の自然電位 $E_{e(80)}$ よりも卑側にある。(Fig. 6 a', b')。

5. 結 論

エチレングリコールおよび NaCl を含む水溶液中でアルミニウム合金の腐食試験を行い、次の結論を得た。

(1) NaCl を含む水溶液中では温度が 40°C より高くなると孔食は起こりにくくなるが、エチレングリコールを含む水溶液中では逆に温度が高くなると孔食が促進されるようになる。この時アルミニウムの全面溶出は減少し、生成する水和アルミニウム酸化物の皮膜は比較的薄く、多孔質になる。つまり、エチレングリコールが無い場合には温度が 40 から 80°C へ高くなると腐食量は増加するが、孔食深さは浅くなる。一方、エチレングリコールが含まれる場合、温度が高くなると腐食量は減少するが、孔食深さは深くなる。

(2) 水溶液中とエチレングリコール水溶液中での結果を比較するとエチレングリコールはアルミニウムの孔食を促進する。この原因として、エチレングリコールの不均一な吸着が考えられる。

謝 辞

本研究の一部は名古屋工業大学大学院生田中慎一氏、同大学卒業研究生小林冬樹君、坂東裕幸君、永田淳君、西山真樹さんの多大な協力を得て行われたものであり、ここに深く感謝致します。

(Received March 18, 1991)

文 献

- 1) 磯部保明, 保田昌樹, 日根文男: 防食技術, **37**, 553 (1988).
- 2) 磯部保明, 田中慎一, 日根文男: 防食技術, **38**, 161 (1989).
- 3) 磯部保明, 田中慎一, 日根文男: 表面技術, **40**, 695 (1989).
- 4) 磯部保明, 田中慎一, 日根文男: 防食技術, **39**, 185 (1990).
- 5) Y. Isobe, S. Tanaka & F. Hine: *Corros.*, **46**, 798 (1990).
- 6) 宮本三也: 「アルミニウム技術便覧」, p. 134, 軽金属出版 (1985).
- 7) 伊藤伍郎: 軽金属, **31**, 683 (1981).
- 8) 馬飼野信一, 塩原國男: 防食技術, **27**, 284 (1978).
- 9) R. T. Foley: *Corros.*, **42**, 277 (1986).
- 10) R. R. Wiggle, V. Hospadaruk & E. A. Styloglou: *Mater. Perform.*, **20**, 13 (1981).
- 11) T. W. Weir: "Engine Coolant Testing: Second Symposium (ASTM STP 887)", R. E. Beal (Ed.), p. 256, American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1986).
- 12) G. Butler & A. D. Mercer: *Br. Corros. J.*, **12**, 163 (1977).
- 13) 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).
- 14) 世利修美, 田頭孝介: 軽金属, **37**, 185 (1987).
- 15) A. Bayman & P. K. Hansma: *Nature*, **285**, 97 (1980).
- 16) Q. Q. Shu, P. J. Love, A. Bayman & P. K. Hansma: *Appl. Surf. Sci.*, **13**, 374 (1982).
- 17) 世利修美, 増子 昇: 軽金属, **34**, 41 (1984).