亜鉛拡散処理被膜によるアルミニウムの孔食防止*

萩原 理樹**・馬場 義雄**・直江 正久**

Prevention of pitting corrosion of aluminum by zinc diffusion cladding*

UDC 669.718 : 620193

HAGIWARA Michiki**, BABA Yoshio** and NAOE Masahisa**

A new process called zinc diffusion cladding was developed which shows an effect similar to that of the conventional sacrificial claddings and it is easily applied to various aluminum shapes.

The process consists of the following two stages:

(1) A thin zinc film is deposited on aluminum surfaces from alkaline zincate solutions by chemical substitution.

(2) Zinc is diffused into the basic alloy.

Distribution of zinc solute in the cladding, which affects the pitting corrosion, depended upon the amount of zinc in the deposit as well as time and temperature for diffusion. The amount of zinc was increased with the rise of solution temperature and the increase of dipping time. When the temperature for diffusion was lower, the thickness of effective layer was decreased, which reduced the life of clad. Whereas, when the temperature for diffusion was higher than the melting point of zinc, the sacrificial protection was also decreased owing to a smoother gradient of zinc concentration in the diffusion clad.

Therefore, it was concluded that the depth of pitting corrosion was restricted by the diffusion cladding at 350~400°C for 2~24 hrs. in a similar way to that of the conventional sacrificial claddings.

(Received Dec. 9, 1970)

1. 緒 言

アルミニウムは表面が緻密な酸化皮膜でおおわれているために、きわめて耐食性のすぐれた金属材料として、その用途が拡大されてきているが、一方では、このような酸化皮膜が存在するために、腐食のほとんどが孔食の形態をとり、とくに中性領域の水にしばしば生ずる著しい孔食については、その原因がはっきりしないため、水に対するアルミニウムの利用は現段階では、きわめて限られた分野にとどまっている。

アルミニウムの孔食に関しては、古くから多くの研究がなされ、材料側の問題点として不純物としての鉄およびケイ素の影響¹⁾、合金元素としてのマンガンおよびマグネシウムの影響²⁾などが検討されており、水質の影響としては、pH³⁾、銅イオン⁴⁾、塩素イオン⁵⁾などの影響が報告されている。しかしながら、現時点ではまだ水質と

腐食との関係については不明な点が非常に多い。

一方、孔食の防止手段としては、陽極酸化処理をはじめとする種々の表面処理方法が検討されているものの、確実といえる方法はほとんどなく、合せ材 (Alclad 材) の利用を除いて、水による貫通腐食孔をさけるもつとも手軽で有効な手段はない。しかも、この合せ材は板材では比較的容易に製造できるが、管材その他複雑な形状のものには適用が困難である。かかる欠点を克服する方法として、アルミニウム表面にアルミニウムより電気化学的に卑な亜鉛の層を化学処理によつて形成し、その後の熱処理によりこの亜鉛をアルミニウム中に拡散させてこの拡散層を犠牲陽極として、Alclad 材における皮材と同様の役割を果たさせようとする試みが二、三みられるが^{6)~8)}、最適処理条件とくに熱処理温度について大きく意見が分かれている。すなわち、前二者^{6,7)}は熱処理温度として亜鉛の融点 419°C 以上を採用しているが、

* 軽金属学会第38回春期大会(45-5)に一部発表した。

** 住友軽金属工業(株) Sumitomo Light Metal Ind., Ltd. (Nagoya)

われわれはむしろこれ以下の温度で拡散処理を行なった方が防食効果がすぐれていることを認めている。本研究では、亜鉛の化学メッキ処理条件およびその後の熱処理条件と亜鉛の拡散状況との関係をくわしく調査し、さら

に各処理材の腐食試験から、どのような熱処理を行なえば、もつともすぐれた防食効果が認められるかを検討することを目的とした。

2. 試料と実験方法

供試材は工場製の JIS 1050-H18 板 (板厚 0.8 mm) で、これを 30×45 に成形したものを試験片として用いた。試験片の前処理は苛性ソーダ洗浄とし、その後に亜鉛メッキ処理ならびに熱処理を施した。前処理は 10% NaOH 50°C×30 sec, 水洗, 10% HNO₃ 室温×3 sec 中和, 水洗を行なった。

亜鉛メッキ処理条件とその後の熱処理条件が亜鉛の拡散に大なる影響を与えられられるので、亜鉛メッキ処理液の温度を 20°C と 50°C, 処理液中に試験片を浸漬する時間を 2 分と 10 分, その後の熱処理温度を 300, 350, 400 および 500°C, 熱処理時間を 2, 5, 15 および 24 hr とし、Table 1 に示す 16 種の組合せと Table 2 に示す 32 種の組合せについて実験した。なお、亜鉛メッキ処理液は、銅メッキあるいは銀メッキなどの下地処理としての亜鉛浸漬処理⁹⁾に用いられる苛性ソーダと酸化亜鉛の混合水溶液で、濃度を (ZnO 60 g/l + NaOH 450 g/l) とした。

Table 1 に示した 16 種の試料について、亜鉛の拡散状況を顕微鏡および X 線マイクロアナライザーにより確認するとともに、40°C の工業用水中に 1 カ月間浸漬して腐

Table 1 Conditions of zinc-deposition and diffusion treatment

Specimen No.	Zinc-deposition		Zinc diffusion treatment	
	A. Solution temp. (°C)	B. Dipping time (min)	C. Temperature (°C)	D. Time (hr)
1	20	2	300	5
2	20	2	300	24
3	20	2	400	5
4	20	2	400	24
5	20	10	300	5
6	20	10	300	24
7	20	10	400	5
8	20	10	400	24
9	50	2	300	5
10	50	2	300	24
11	50	2	400	5
12	50	2	400	24
13	50	10	300	5
14	50	10	300	24
15	50	10	400	15
16	50	10	400	24

Table 2 Conditions of zinc-deposit on and diffusion treatment

Specimen	Zinc deposition*		Zinc diffusion treatment		Specimen	Zinc deposition*		Zinc diffusion treatment	
No.	C. Dipping time (min)	A. Temperature (°C)	B. Time (hr)		No.	C. Dipping time (min.)	A. Temperature (°C)	B. Time (hr)	
1	2	300	2		17	2	400	2	
2	2	300	5		18	2	400	5	
3	2	300	15		19	2	400	15	
4	2	300	24		20	2	400	24	
5	10	300	2		21	10	400	2	
6	10	300	5		22	10	400	5	
7	10	300	15		23	10	400	15	
8	10	300	24		24	10	400	24	
9	2	350	2		25	2	500	2	
10	2	350	5		26	2	500	5	
11	2	350	15		27	2	500	15	
12	2	350	24		28	2	500	24	
13	10	350	2		29	10	500	2	
14	10	350	5		30	10	500	5	
15	10	350	15		31	10	500	15	
16	10	350	24		32	10	500	24	

* solution temperature: 20°C

食状況を観察した。一方、Table 2 に示した32種の試料については、主に腐食状況を中心に調査することとし、塩化銅を含んだ促進腐食液 (0.25 g/l $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 中に浸漬し、 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ にて1カ月間保持し、ピットの発生状況を観察した。

3. 実験結果

3.1 拡散状況

各試料の表面から内部への亜鉛の濃度勾配をX線マイクロアナライザーにより求めた結果から、 $\text{Zn}0.3\%$ 前後の一定値に至る試料表面からの距離を拡散層の厚みとして測定し、この数値と Table 1 に示した各条件との関係を分散分析により求め、Table 3 をえた。危険率1%と5%で有意と判定された要因は数多いが、寄与率の値が誤差のそれよりも大きいもののみに着目すると、メッキ処理温度、メッキ処理時間、熱処理温度と熱処理時間の各因子単独の影響のほかに、熱処理の温度と時間の交互作用が影響することがわかる。これら5個の要因についてのヒストグラムの平均値と標準偏差を求めると Fig. 1 のごとくで、処理液の温度が高く、処理時間が長く、熱

処理温度が高くて時間の長いほど拡散層が厚くなる。実際に測定した濃度勾配についてみると、処理液温度の影響は Fig. 2 のごとくで、液温度の高いほど試料表面の亜鉛濃度が高く、濃度勾配が急である。Fig. 3 はメッキ処理時間の影響を示すもので、処理時間の長いものほどやはり表面の亜鉛濃度が高く、濃度勾配も急であるが、その様相は液温度の場合ほど顕著ではない。これらの事実は試料表面にメッキされる亜鉛量が多いほど、表面の亜鉛濃度が高く、濃度勾配が急で、同一熱処理条件では拡散層が厚くなることを示すものである。一方、熱処理条件の影響についてみると、温度の影響は Fig. 4 のごとくで、温度が低い場合には拡散の進行が遅く、試料表面の亜鉛濃度が高く濃度勾配は急であるが、拡散層の厚みは小さい。同一温度においては熱処理時間の長いほど拡散は進行するから、時間の長いものほど表面の亜鉛濃度は低下し、濃度勾配がゆるやかになり、拡散層が厚くなる訳で、Fig. 5 にこの状況を示すが、温度の影響の方が時間の影響より顕著である。

Table 2 の各条件で処理した試料については、マイクロアナライザーによる亜鉛濃度測定は省略したが、熱処

Fig. 1 Average of histogram and standard deviation of factors shown in Table 3 as significance for thickness of diffusion layer in specimens.

Fig. 2 Effect of solution temperature on diffusion of zinc in 99.5%Al specimens.

Table 3 Analysis of variance for thickness of diffusion layer of specimens shown in Table 1.

Factors	S	ϕ	V	Fo	Pure effect	Ratio of contribution %
A	4,523	1	4,523	58 **	4,445	15.56
B	1,871	1	1,871	24 **	1,793	6.28
C	11,045	1	11,045	142 **	10,967	38.39
D	7,014	1	7,014	90 **	6,936	24.28
A x B	638	1	638	8.18*	560	1.96
A x C	473	1	473	6.06*	395	1.38
B x C	518	1	518	6.64*	440	1.54
B x D	315	1	315	4.02	237	0.83
C x D	1,702	1	1,702	22 **	1,624	5.69
e	465	6	78		1,167	4.09

* Denotes significance at 5% level
** Denotes significance at 1% level

理温度 500℃ のものは表面の亜鉛が溶融するため拡散状況に変化が生ずることが懸念されたので、このものについて二、三測定した結果の一例を **Fig. 6** に示す。**Fig. 4** と比較すると、他の条件がすべて同じ場合にはやはり温度が高いために、拡散の進行が速く、試料表面の亜鉛濃度が低下し、濃度勾配がきわめてゆるやかになっている。

Fig. 3 Effect of dipping time on diffusion of zinc in 99.5%Al specimens.

Fig. 4 Effect of heating temperature on diffusion of zinc in 99.5%Al specimens.

各試料の断面の顕微鏡組織を観察すると、**Photo. 1** にその代表例を示すごとく、亜鉛の拡散領域が明瞭に認められ、その厚みはマイクロアナライザーで測定した値とよく一致することが確認できた。

3.2 腐食状況

3.2.1 工業用水浸漬結果

Table 1 の条件で処理した各試料を40℃の工業用水中に1カ月間浸漬してその変化を観察したが、いずれの試料も全面腐食を生じ、孔食は全然発生しなかった。浸漬期間が短かく、水の腐食性があまり強くないために試料

Fig. 5 Effect of heating time on diffusion of zinc in 99.5%Al specimens.

Fig. 6 Effect of heating temperature on diffusion of zinc in 99.5%Al specimen.

Table 4 Analysis of variance for weight loss of specimens shown in Table 1 corroded in industrial water.

Factors	S	ϕ	V	Fo	Pure effect	Ratio of contribution %
A	11,130	1	11,130	107 **	11,026	34.92
B	9,025	1	9,025	87 **	8,921	28.25
C	7,569	1	7,569	73 **	7,465	23.64
D	324	1	324	3.12	220	0.70
A × B	625	1	625	6.00*	521	1.65
A × C	400	1	400	3.85	296	0.94
A × D	1,225	1	1,225	11.8 *	1,121	3.55
C × D	552	1	552	5.30	448	1.42
e	726	7	104		1,558	4.93

* Denotes significance at 5% level
** Denotes significance at 1% level

表面の亜鉛濃度の高い部分のみ様に侵食されたものと考えられる。

各試料の腐食による重量損失の値を求め、それにおよぼす各処理条件の影響を分散分析により求めると **Table 4** のごとくなる。寄与率をも考慮にいて判断すると、メッキ処理液温度、浸漬時間ならびに熱処理温度の影響が顕著であるが、熱処理時間の影響は認められない。**Fig. 7** に示すヒストグラムの平均値と標準偏差から各要因の影響を推定すると、メッキ処理温度が高く、浸漬時間が長くて、熱処理温度が低いほど腐食による重量損失の値は大きい。すなわち、メッキされる亜鉛量が多く、拡散の進行が不十分なほど腐食速度は速い。

3.2.2 促進腐食液浸漬結果

Table 2 に示した32種の亜鉛拡散処理試料を40℃の塩化銅水溶液中に1カ月間浸漬し、表面状況を観察した結

Fig. 7 Average of histogram and standard deviation of factors shown in Table 4 as significance for weight loss of specimens corroded in industrial water.

300°C

400°C

500°C

5 hrs

24 hrs

Photo. 1 Photomicrographs of cross-sections of specimens zinc diffusion-treated at each temperature for 5 or 24 hrs. after dipping for 10 min. in alkaline zincate solution at 20°C.

果、いずれの試料も全面腐食を生じ、面があれているが、熱処理温度が300℃および500℃のすべての試料と350℃の一部の試料には著しい孔食が発生している。300℃および500℃で熱処理した試料においては亜鉛メッキ処理時間、熱処理時間の影響はほとんどみられないが、350℃で熱処理したものにおいてはメッキ処理時間2分のものでは24hr熱処理したもののみ孔食が生じておらず、浸漬10分のはすべて全面腐食のみである。代表

的な試料の表面拡大状況を **Photo.2** に示すが、比較試料としての1050-O 材には大きな孔食がみられ、孔食以外の面は全般にきわめて平滑で、腐食が局部に限られていることが明らかである。

各試料の腐食の最大深さを測定した結果、300℃および350℃熱処理材で孔食の生じているものは最大0.3mm、350℃および400℃熱処理の全面腐食材では最大0.07mm、500℃熱処理材では最大0.2mmに達している。これら

A: 99.5 % Al

B: 300°C×5 hrs zinc diffusion-treated after dipping in alkaline zincate solution for 10 min. at 20°C.

C: 400°C×5 hrs zinc diffusion-treated after dipping in alkaline zincate solution for 10 min. at 20°C.

D: 500°C×5 hrs zinc diffusion-treated after dipping in alkaline zincate solution for 10 min. at 20°C.

Photo. 2 Surface appearances of specimens corroded in 0.25 g/l $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solution.

Table 5 Analysis of variance for maximum pit depth of specimens shown in Table 2 corroded in 0.25 g/l $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solution.

Factors	S	ϕ	V	Fo	Pure effect	Ratio of contribution %
A	2,304.6	3	768.2	63 **	2,292.4	68.60
B	95.6	3	31.9	2.61	83.4	2.49
C	36.1	1	36.1	2.96	23.9	0.71
A×B	328.5	9	36.5	2.99	316.3	9.46
A×C	376.1	3	125.4	10.28**	363.9	10.89
B×C	90.6	3	30.2	2.48	78.4	2.34
e	110	9	12.2		183.2	5.51

** Denotes significance at 1% level

最大侵食深さにおよぼす各処理条件の影響を分散分析により求めた結果を **Table 5** に示す。熱処理温度の影響はきわめて大きく寄与率が60%を越え、ほかに熱処理温度とメッキ処理時間、熱処理温度と熱処理時間の2つの交互作用の効果も無視できないようである。これら三要因についてのヒストグラムの平均値と標準偏差は **Fig. 8** のごとくで、350℃熱処理の一部と400℃熱処理のすべてにおいて侵食深さがきわめて浅くなっているのがわかる。

代表試料の腐食部の断面顕微鏡組織を **Photo. 3** に示すが、300℃熱処理において孔食を生じているのは、亜鉛拡散層がすべて腐食により消耗されてしまい、その後の腐食が孔食になったものと推測される。350℃および400℃熱処理材では拡散層内で全面腐食が進行中であり、500℃熱処理材では腐食は拡散層内で生じているが、形態としては孔食と一部に顕著な粒界腐食が認められる。亜鉛拡散処理を施さない1050-O材においては侵食深さは0.5mmに達している。

以上の結果より、400℃で熱処理したものは亜鉛メッキ処理条件のいかにかわらずいずれも全面腐食しか起らず、腐食速度も比較的遅く、深い孔食の進行を防止する手段として、Alclad 材に匹敵する効果が期待できることが明らかとなった。

4. 考 察

Al-Zn 合金の犠牲陽極作用は亜鉛含有量とともに増大するが、合金自体の腐食速度も亜鉛量とともに著しく大きくなる、本実験に用いた 99.5%Al をベースとした Al-Zn 二元合金について、促進腐食液中における腐食状況を調査した結果、**Photo. 4** に示すように亜鉛含有量 1 %

Fig. 8 Average of histogram and standard deviation of factors shown in Table 5 as significance for maximum pit depth of specimens corroded in 0.25 g/l $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solution.

A: 99.5 % Al

B: 300°C × 5 hrs zinc diffusion treated after dipping in alkaline zincate solution for 10 min. at 20°C.

C: 400°C × 5 hrs zinc diffusion treated after dipping in alkaline zincate solution for 10 min. at 20°C.

D: 500°C × 5 hrs zinc diffusion treated after dipping in alkaline zincate solution for 10 min. at 20°C.

Photo. 3 Photomicrographs of cross-sections of specimens corroded in 0.25 g/l $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solution.

では孔食であるが、亜鉛量が多くなれば腐食の形態は全面腐食に変わり、腐食速度も増してくる。

亜鉛拡散処理材についての実験結果において、300℃熱処理材と500℃熱処理材がすべて孔食を示したのは、前者は表面の亜鉛濃度が高く、濃度勾配が急なため、腐食速度が速く、全面腐食を示す領域が急速に消耗されてしまい、その後の腐食が孔食となつたもので、後者は全体に亜鉛濃度が低く、全面腐食を示す領域がごくわずかないため、腐食速度はあまり速くなくてもやはりこの部分が腐食により消耗して、その後、孔食が生じたものと考えられる。これに対し、400℃熱処理材と350℃熱処理材の大部分は、全面腐食を示す領域が試料表面からかなり深くまで存在し、亜鉛濃度勾配が比較的ゆるやかで、腐食速度があまり速くないため、長時間全面腐食が進行するものと思われる。

Al-Zn 二元合金の促進腐食液中での腐食速度を求めると **Fig. 9** がえられる。図中の点は実測値で、曲線はこれらの実測値から最小自乗法を利用して¹⁰⁾求めた近似二次曲線である。一方、20℃で10分間の亜鉛メッキ処理を施した試料を 300, 400, 500℃ の各温度で 5 hr 熱処理した後の亜鉛濃度勾配は **Fig. 4** および **6** に示してあるが、これらについて試料表面から50μ程度までを単純化すると **Fig. 10** のごとくなる。ここで、**Fig. 9** について亜鉛濃度を z wt%, 腐食速度を y mdd とおくと、 y と z との関係は近似的に(1)式で表わされる。

$$y = -\frac{12}{7}z^2 + \frac{584}{35}z - \frac{203}{35} \quad (1)$$

Photo. 4 Surface appearances of Al-Zn binary alloy specimens corroded in 0.25 g/l $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solution.

B: Al-1wt%Zn alloy C: Al-2wt%Zn alloy

D: Al-3wt%Zn alloy E: Al-4wt%Zn alloy

F: Al-5wt%Zn alloy

また、**Fig. 10** において試料表面からの距離を x μ とおくと、 x と z との関係は $z \geq 1$ の範囲内で各熱処理温度について(2), (3), (4)式で表わされる。

$$z = -\frac{1}{4}x + \frac{9}{2} \quad (2) \quad 300^\circ\text{C熱処理材}$$

$$z = -\frac{7}{200}x + \frac{19}{10} \quad (3) \quad 400^\circ\text{C熱処理材}$$

$$z = -\frac{3}{40}x + \frac{3}{2} \quad (4) \quad 500^\circ\text{C熱処理材}$$

Fig. 9 Relation between corrosion rate and zinc-content of Al-Zn binary alloys corroded in 0.25 g/l $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ solution.

Fig. 10 Simplified graph for zinc concentration gradient of specimens zinc-diffusion treated for 5 hrs. at each temperature after 10 min. dipping in alkaline zincate solution at 20°C.

さらに、亜鉛濃度 z wt% の合金の密度を γ g/cm³ とすると z と γ との関係は(5)式のごとくなる。

$$\gamma = \frac{1}{100} \times (4.4z + 270) \quad (5)$$

亜鉛拡散処理した試料の表面から 任意の距離 x_1 の位置まで腐食されるに要する時間を T 日とすると、 T は(6)式で与えられる。

$$T = \int_0^{x_1} \frac{\gamma}{y} dx \quad (6)$$

重さの単位を mg, 長さの単位を μ , 時間の単位を day として係数をそろえると, (1)および(5)式はそれぞれ(7)および(8)式に改められる。

$$y = \left(-\frac{12}{7}z^2 + \frac{584}{35}z - \frac{203}{35} \right) \times 10^{-10} \quad (7)$$

$$\gamma = (4.4z + 270) \times 10^{-11} \quad (8)$$

(7), (8)式に(2), (3), (4)式を代入して各試料についての T を求めると(9), (10), (11)式がえられる。

$$T_{300} = 2.15 \times 10^{-1} \times \left[86.4 \log(x + 19.5) - 75.4 \log(16.6 - x) \right]_0^{x_1} \quad (9)$$

$$T_{400} = 1.10 \times \left[226 \log(x + 213) - 210 \log(44.0 - x) \right]_0^{x_1} \quad (10)$$

Fig. 11 Zinc concentration gradient of 1100 alloy pipe zinc diffusion-treated for 5hrs. at 400°C. pipe size: $25\phi \times 3$ t

$$T_{500} = 2.39 \times \left[17.9 \log(x + 179) - 14.6 \log(8.93 - x) \right]_0^{x_1} \quad (11)$$

亜鉛濃度 1 wt% になる位置の表面からの距離を各熱処理材について (2), (3), (4) 式より求めると, それぞれ 14μ , 25.7μ , 6.67μ となる。この値を (9), (10), (11) 式の x_1 に代入すると $T_{300} = 17.5$, $T_{400} = 95.5$, $T_{500} = 21.5$ となる。すなわち, 表面から亜鉛濃度 1 wt% の位置まで侵食されるのに, 300°C 熱処理材は 17.5 日, 500°C 熱処理材は 21.5 日であるのに対し, 400°C 熱処理材では 95.5 日もかかる。したがって, 1 カ月間の腐食テストを行なった場合, 300°C と 500°C で熱処理した試料表面の亜鉛濃度は 1 wt% 以下になり, 孔食を生ずるのに対し, 400°C 熱処理材では表面から 10μ の位置まで腐食されるのみで, この位置の亜鉛濃度は 1.55 wt% であり, まだ全面腐食範囲内で, 孔食の発生しなかった事実とよく一致する。

このように, 350~400°C で熱処理を行なった亜鉛拡散処理材は実用上, 貫通孔食防止のための Alclad 材と同様の効果が期待できる。

亜鉛メッキ処理条件を調節し, 試料表面にメッキされる亜鉛の量を変えることにより, その後の熱処理条件も種々変更できるが, 低温での熱処理は亜鉛の拡散速度が遅く, 濃度勾配を適切にするのにかなり長時間を要するので実用的ではなく, 低温において粒界拡散が優先する

Fig. 12 Zinc concentration gradient of 1100 alloy pipe drawn from size of $25\phi \times 3$ t to $8\phi \times 1$ after zinc diffusion-treatment of 400°C × 5hrs.

という報告¹¹⁾もあり、好ましくない。一方、高温における熱処理の場合、本実験結果において 500℃ 熱処理材には粒界腐食現象が認められるので高温での熱処理もあり好ましくない。X線マイクロアナライザーではとくに粒界優先拡散現象は確認できなかったが、顕微鏡組織観察では、500℃ 熱処理材は他の温度での熱処理材と比較して、結晶粒界の食刻程度が異なり、粒界が明瞭に認められる。

筆者らは本実験をもつとも手軽な板材について実施したが、この亜鉛拡散処理方法は管の内面などにもきわめて容易に亜鉛拡散領域を形成せしめることが可能で、貫通腐食孔防止の有効な手段になる。しかも、亜鉛拡散処理後の圧延とか抽伸などの加工によつて、拡散領域が均一に伸張することにより、長尺物にも利用可能である。ちなみに、直径25mm、肉厚3mmの1100管に50℃で20分間の亜鉛メッキ処理を行ない、400℃で5hr熱処理した管内表面から肉厚方向への亜鉛濃度勾配はFig. 11のごとくで、これを直径8mm、肉厚1mmまで抽伸加工した後の亜鉛濃度勾配はFig. 12のごとくになり、十分実用に供しうる濃度勾配がえられることがわかる。

5. 結論

99.5%純度のアルミニウム板表面に化学的に亜鉛メッキ処理を施し、その後の熱処理により亜鉛を内部へ拡散せしめた試料の亜鉛の拡散状況をX線マイクロアナライザーを用いて調査するとともに、この試料の腐食現象を観察した結果、以下の事実をえた。

1. 亜鉛メッキ処理液の温度が高く、メッキ処理時間が長いほど、表面にメッキされる亜鉛量が多いために、熱処理後の試料表面の亜鉛濃度が高く、濃度勾配が急になる。

2. 熱処理温度が低すぎると、拡散領域がせまく、急速な全面腐食の後、孔食を発生しやすい。また、熱処理温度が高すぎても、濃度勾配がゆるやかになって、腐食ははじめから孔食になる。500℃熱処理材には一部粒界腐食も認められる。

3. 以上の結果、350～400℃で熱処理を行なつた亜鉛拡散処理材は、全面腐食が拡散層内で長期間にわたつて進行し、實際上、貫通孔食防止のために用いられるAlclad材と同等の効果をもつことが明らかとなつた。

参 考 文 献

- 1) P. M. Aziz, H. P. Godard: Corrosion, **10** (1954), 269.
- 2) P. M. Aziz, H. P. Godard: Ind. Eng. Chem., **44** (1952), 1791.
- 3) たとえば J. E. Draley, W. E. Ruther: Corrosion, **12** (1956), 441t.
- 4) たとえば O. Sverpa: Werk. und Korr., **9** (1958), 533.
- 5) たとえば D. P. Doyle, H. P. Godard: Oil in Canada, June (1962), 14.
- 6) M. R. Bothwell: Metal Progress, March (1965), 81
- 7) 神谷, 石川: 特許出願公告, 昭42—18050
- 8) 馬場, 直江: 特許出願公告, 昭43—22166
- 9) 波多野: 金属表面処理 (1959), 41
- 10) C. R. Wylie (富久泰明訳): 工業数学 (1960), 188
- 11) 西川, 小林: 軽金属学会第38回春期大会講演概要 (1970), 99