研究報告

アルミニウムに孔食を発生させる人工水に およぼす SO_4^{2-} *, HCO_3^{-} ** の影響

石田 四郎***・中村 颯***・大塚 立躬****・入谷 隆****

Effects of SO_4^{2-} * and HCO_3^{-} ** upon the artificial waters capable
of generating pit on aluminum

UDC 669.71-12:620.193

ISHIDA Shiro***, NAKAMURA Hiroshi***, OTSUKA Tatsumi**** and IRITANI Takashi****

In this study, coexisting effects of Na_2SiO_3 and Na_3PO_4 upon the artificial water LSW₁ (capable of generating pit on aluminium immersed in waters) found by the authors were investigated. Related to the permanent hard water, effect of SO_4^{2-} ion upon LSW₁ was studied, and very complicated relations were found. Related to the temporary hard water, effect of $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ upon LSW₁ was studied. Coexisting effect of the permanent (CaSO_4) and the temporary [$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$] waters was studied.

By variations of coexisting ratio of SiO_3^{2-} (or PO_4^{3-}) and $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, pH of the natural waters becomes either alkali or acid. And in each pH side there existed a unique pitting characteristic.

(Received October 25, 1973)

1. 序

著者の研究室においては、アルミニウムに孔食を発生させる人工水¹⁾が1966年6月に発見された。すなわち、LSW₁ [純水 (pH 約 5.7) + NaCl (Cl 5ppm) + Na_2SiO_3 (SiO_3 5 ppm)] および LSW₂ [純水 (pH 約 5.7) + NaCl (Cl 5ppm) + Na_3PO_4 (PO_4 5ppm)] である。なお、著者等によつて考えられた。水中での孔食機構²⁾として、水中に SiO_3^{2-} または PO_4^{3-} のような、いわゆるインヒビター作用をするイオンの存在において、 Cl^- がアルミニウムの空間格子に存在する欠陥部をおかすものと考えた。本研究においては、まず人工水中における Na_2SiO_3 および Na_3PO_4 の共存の影響を検討した。つぎに、天然水中に存在する重要イオンの影響を検討した。すなわち、永久硬水の場合として、LSW₁ におよぼす SO_4 の影響 (Ca , Na あるいは H との結合状態で)、一時硬水の場合として、LSW₁ におよぼす $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ の影響を調べた。引続き、 Cl^- , Na_2SiO_3 の存在における $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ と CaSO_4 の共存の影響を調べた。

2. 実験方法および使用材料

使用したアルミニウムの試片は $30 \times 60 \times 1 \text{ mm}$ であつて、その成分は $\text{Fe} = 0.077\%$, $\text{Si} = 0.038\%$, $\text{Al} =$ 残である。ポリエチレン瓶 (容量 250 cc) に試験水 250 cc を入れ、その中に 1 個のアルミニウム試験片を入れる。これを 35°C に 100hr 保持した後、試片をとり出し、水洗後、および脱膜後の試片の重量変化を測定する。脱膜後の孔食深さを光学顕微鏡で測定する。それによつて、孔食能 K を式 $d = Kt^{1/3}$ によつて求める。ただし、 d = 孔食深さ (μ), t = 浸漬時間 (day) である。本研究では、純水は、イオン交換樹脂を通して作り、それを 3 日間空気の接触状態で保つたものを使つた。その間に pH は 5.6 ~ 5.8 になつたが、これは空気中から CO_2 を吸収したことによるものと思われる。公知のように CaCO_3 は H_2O には溶けないが、 CO_2 を含んだ H_2O には溶けるので、Table 1 に示した順序で作つた溶液 (C) を、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ の原液として使用した。Table 1 に示すように、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ の原液の pH は空気中の大気圧に平衡

* 軽金属学会第40回春期大会 (46-5) にて発表した。

** 軽金属学会第44回春期大会 (48-5) にて発表した。

*** 明治大学工学部 (川崎市) Faculty of Engineering, Meiji University (Kawasaki).

**** 明治大学大学院 (川崎市) Graduate School of Meiji University (Kawasaki).

Table 1

Solution	Preparation	pH	Dissolved Oxygen ppm
pure water (A)	Pure water prepared by passing water through ion-exchange resins was kept at equilibrium with atmospheric pressure in air for 3 days.	5.6~5.8	8.4~9.1
solution $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ immediately after prepared (B)	Fine powder of CaCO_3 (CO_3 50 ppm) was added into pure water (A) into which CO_2 gas was bubbled for about 5 hr. Thus, a transparent solution was obtained.	5.1~5.2	1.4
original solution of $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, kept at equilibrium with the atmospheric pressure (C)	Transparent solution (HCO_3 about 100 ppm) obtained by holding the solution (B) kept at equilibrium with atmospheric pressure for 8 days. pH varies with holding time (After 1, 3, 5 and 8 days, pH becomes 5.2, 5.3, 5.5 and 5.7 respectively.).	5.6~5.7	7.5~8.7
pure water (A) + NaCl (Cl 5ppm) (D)	Adding NaCl to pure water. (A)	5.8	8.0~9.1

させた純水(A)の pH とほぼ同じであるが、作製直後の $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ の溶液(B)の pH よりやや高い。これは過剰の CO_2 を放出したからであろう。使用した NaCl , Na_2SiO_3 , Na_3PO_4 , CaSO_4 , Na_2SO_4 , H_2SO_4 および CaCO_3 はすべて特級試薬である。

3. 研究結果

3.1 純水 + NaCl(Cl 5ppm) 中に Na_2SiO_3 (変数) + Na_3PO_4 (変数) が共存する場合の孔食能 K

著者の研究室で発見したアルミニウムに孔食を発生させる人工水は前述のように LSW_1 [純水 (pH5.7) + NaCl(Cl 5ppm) + Na_2SiO_3 (SiO_3 5ppm)] および LSW_2 [純水 (pH 5.7) + NaCl(Cl 5ppm) + Na_3PO_4 (PO_4 5ppm)] である。塩 Na_2SiO_3 および Na_3PO_4 は共にアルカリ性であるので、人工水の孔食能 K におよぼす両塩共存の影響をまず調べた。その結果は Fig. 1 のようである。Fig. 1 に書き入れてある数値は、その点が示す成分水による孔食能 K で、また図中に K 値の等値線 20, 30, 60 の通るとみられる位置を示した。原点付近の孔食能 K は、Table 2 に示す通りである。両アルカリ塩の共存の場合は、 Na_3PO_4 の微量の存在によっても孔食が生ずる (Table 2)。

3.2 永久硬水に関連して

3.2.1 NaCl- Na_2SiO_3 - CaSO_4 (中性塩)系の場合の孔食能 K

Fig. 2 において○は孔食発生を、×は孔食が発生しないことを示すものであつて、それらの点に記入してある数値は、その点(成分)における孔食能 K を示す。縦軸上、すなわち純水 + NaCl(Cl 5ppm) + CaSO_4 (変数) の

場合は、孔食は発生しない。したがつて、孔食発生の観点からすれば、 CaSO_4 は Na_2SiO_3 あるいは Na_3PO_4 とは性能の異なるものである。なぜならば、 Na_2SiO_3 あるいは Na_3PO_4 はある濃度において、 Cl^- を含め単純水中での全面腐食 (General Corrosion) に対しては、いわゆるインヒビター作用³⁾があるが、 Cl^- との共存においては強い孔食発生作用¹⁾をもっているからである。横軸上では、 SiO_3^{2-} 2~25 ppm で孔食を発生するが、この範囲外では孔食は発生しない。 Na_2SiO_3 と CaSO_4 の共存

Fig. 1 Pitting ability, K , of [pure water + NaCl (Cl 5ppm) + Na_2SiO_3 (variable) + Na_3PO_4 (variable)].

Table 2

Na ₂ SiO ₃ (SiO ₃ ppm)	Na ₃ PO ₄ (PO ₄ ppm)	pH before Immersion of the Test Piece	Generation of Pite	Pitting Ability K
0	0	5.7	No	—
0	0.01	6.0	No	—
0	0.05	5.8	No	—
0	0.1	5.8	No	—
0	0.2	6.0	Yes	31
0	0.3	6.2	Yes	16
1	0	6.5	No	—
1	0.01	6.4	No	—
1	0.05	6.4	Yes	39
1	0.1	6.4	Yes	24
1	0.2	6.5	Yes	27
1	0.3	6.6	Yes	22

においては、孔食は斜線の範囲内にのみ発生する。孔食能Kは、この斜線内でも水の成分によって10倍の差があるものもある。

3.2.2 NaCl-Na₂SiO₃-Na₂SO₄ (中性塩) 系の場合の孔食能K

中性塩 Na₂SO₄ の影響を調べた結果は、Fig. 3 に示すようである。これは、その形が Fig. 2 と似ている。

3.2.3 NaCl-Na₂SiO₃-H₂SO₄ (酸性) 系の場合の孔食能K

酸性の場合の SO₄²⁻ の影響を明らかにするために、H₂SO₄ の影響を調べた。その結果は、Fig. 4(a), 4(b)

および 5 のようである。Fig. 4(a)においてNN' は pH 7 の線である。縦軸上では、NaCl(Cl 5ppm) を含むH₂SO₄ によって孔食が発生することを示している。これは、前にも述べた通り、H₂SO₄ にいわゆるインヒーター作用のあることを示すものである。縦軸と NN' の間 (酸側) には孔食を発生する範囲がある。横軸と NN' の間にも孔食発生範囲がある。その形は、Fig. 2 および 3 の形と似ている。なお、酸側孔食範囲とアルカリ側孔食範囲の間に孔食を発生しない範囲がある。アルカリ側範囲での孔食能Kの最大値は約 100であるが、酸側のそれは約 170である。換言すれば、孔食を発生しうるアルカリ性人工水におよぼす SO₄²⁻ 影響は孔食を発生しうる酸性人工水における SO₄²⁻ の影響とは異なるものである。Fig. 4(b) では、原点 (Table 1 の溶液(D)に相当) と SiO₃²⁻ 0.8ppm の間に孔食を発生しない範囲がある。Fig. 5 には、試片を試験溶液 [純水 + NaCl (Cl 5ppm) + Na₂SiO₃ (変数) + H₂SO₄ (変数)] に浸漬する前の pH および pH7 の線を示してある。

3.3 一時硬水に関連して――

NaCl-Na₂SiO₃-Ca(HCO₃)₂ 系の場合の孔食能KとpH

測定の結果は Fig. 6 および 7 のようである。Fig. 6 において、縦軸上に孔食発生範囲がある。したがって、この溶液中の Ca(HCO₃)₂ は 3.2.1で述べた意味で、いわゆるインヒーター作用をしている。縦軸の右側に狭い

Fig. 2 Pitting ability, K, of [pure water + NaCl (Cl 5ppm) + Na₂SiO₃ (variable) + CaSO₄ (variable)].

Fig. 3 Pitting ability, K, of [pure water + NaCl (Cl 5ppm) + Na₂SiO₃ (variable) + Na₂SO₄ (variable)].

孔食発生分野がある。試片を浸漬する前の試験溶液の pH7 の線は、Fig. 7 のようである。pH は試験溶液に試片を浸漬する前に測定するか、後で測定するかによって変わるのであつて、換言すれば pH7 の線の位置は多少変化する。この意味での pH7 線の位置の多少の変動を無視すれば pH7 線と横軸との間には、斜線を施した孔

Fig. 4 (a) Pitting ability, K , of [pure water + NaCl (Cl 5ppm) + Na_2SiO_3 (variable) + H_2SO_4 (variable)].

Fig. 4 (b) Pitting ability, K , of [pure water + NaCl (Cl 5ppm) + Na_2SiO_3 (variable) + H_2SO_4 (variable)].

食分野がある。その分野の形は、3.2.1 ($\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{CaSO}_4$) と 3.2.2 ($\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Na}_2\text{SO}_4$) に似ている。なお、pH 7 線と縦軸との間に比較的大い無孔食分野が見られる。

3.4 一時硬水と永久硬水の共存に関連して——

$\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2-\text{CaSO}_4$ 系

3.3 [$\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$] 系に CaSO_4 を添加することによって、広い無孔食分野がえられることは、Fig. 8, 9, 10, 11 のようである。 HCO_3^- と SO_4^{2-} との共存によって、 SO_4^{2-} の量が増すと無孔食分野が増大することがわかる。換言すれば、一時硬水に永久硬水成分 SO_4 の含有量を増大することによって孔食の発生が起こりにくくなる。これは、天然水にみられる孔食の発生とその水中含有成分量との関係を理解する資料と考えられる。

4. 検 討

永久硬水 (3.2) に関連した測定結果で示したように、pH の変化と共に、 SO_4 イオンはアルミニウムの孔食に対しいろいろと変った様相を示す。すなわち、酸側では比較的大きな孔食能の孔食分野があるのに、アルカリ側では、より小さい孔食能の孔食分野となる。アルカリ側では SO_4 イオンは低濃度では孔食を促進するが、高濃度では孔食を遅滞させる。別の表現をすれば、孔食能 K への影響は、pH との複雑な関係を考慮しない限り、一つの簡単式による計算は不能である。(にもかかわらず、

Fig. 5 pH before immersion of a test piece into [pure water + NaCl (Cl 5ppm) + Na_2SiO_3 (variable) + H_2SO_4 (variable)].

Fig. 6 Pitting ability, K , of [pure water + NaCl (Cl 5ppm) + Na_2SiO_3 (variable) + $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (variable)].

Fig. 7 pH before immersion of a test piece into [pure water + NaCl (Cl 5ppm) + Na_2SiO_3 (variable) + $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (variable)].

Fig. 8 Pitting ability, K , of [pure water + NaCl (Cl 5ppm) + Na_2SiO_3 (variable) + $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (variable) + CaSO_4] in case of $(\text{HCO}_3^-:\text{SO}_4^{2-} = 2:1)$.

Fig. 9 Pitting ability, K , of [pure water + NaCl (Cl 5ppm) + Na_2SiO_3 (variable) + $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (variable) + CaSO_4] in case of $(\text{HCO}_3^-:\text{SO}_4^{2-} = 1:1)$.

Fig. 10 Pitting ability, K , of [pure water + NaCl (Cl 5ppm) + Na_2SiO_3 (variable) + $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (variable) + CaSO_4] in case of $(\text{HCO}_3^-:\text{SO}_4^{2-} = 1:2)$.

Fig. 11 Pitting ability, K , of [pure water + NaCl (Cl 5ppm) + Na_2SiO_3 (variable) + $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (variable) + CaSO_4] in case of $(\text{HCO}_3^-:\text{SO}_4^{2-} = 1:4)$.

文献⁴⁾には簡単な関係式が発表されているが、それは誤りだと思う。

実験結果に基づいて考えると、天然水に浸漬したアルミニウムに孔食を発生させる主な要因は、つぎのように考えられる。すなわち、一次的要因として、 Cl^- 、 SiO_3^{2-} と PO_4^{3-} (LSW₁ および LSW₂ 中に含まれる) が考えられる。二次的要因として、一次硬水の場合は $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ を考えねばならない。而して、さらに永久硬水の場合には CaSO_4 を考えねばならない。しかしながら、一時硬水と永久硬水の共存の場合には、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ と CaSO_4 の存在比が、ある値の場合に水は無孔食性となることは注目すべきことである。結局のところ、天然水において、アルミニウムに孔食を発生させる主な要因は、 Cl^- - SiO_3^{2-} (もしくは (PO_4^{3-}))- $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ - CaSO_4 である。Fig. 7 には原点での pH は示していないが、Table 1 からわかるように、それは(D)，すなわち [純水 (A)+NaCl (Cl 5 ppm)] の pH に相当するものであるから pH 5.7 である。したがって、縦軸上で、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ の ppm が原点から上方へと移つて、その量が增大するにつれて、pH は 5.7 から 5.9 ~ 6.0 と増大する。換言すれば、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ は溶液の pH を常にアルカリ方向に移すが、その pH は常に酸側に留っている。したがつ

て、天然水の pH は SiO_3^{2-} (あるいは PO_4^{3-}) の量の増加とともに増大するが、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ の増加とともに減少する。そこで、天然水の pH はアルカリ性にも酸性にもなる。アルカリ側にも酸側にも別々の孔食分野が存在する。この現象に基づいて、著者の一人は、日本列島内、代表16個所の天然水の孔食能 K を試算⁵⁾ した。この計算においては、孔食は天然水の pH が 6.9 ~ 7.1 の時および 6.0 ~ 6.2 の時だけ活発に進行するものと仮定して計算した。この仮定に基づいた計算の結果は水道水による測定結果⁶⁾ と相当よく一致する。

参 考 文 献

- 1) アルミニウム (軽金属協会), **437** (July, 1966), 44-46.
- 2) 堀部: 軽金属, **19**, (1969), 111.
- 3) S. Ishida: Proceedings of Third International Congress on Metallic Corrosion (Moscou), **1**, (1966), 185.
- 4) B. R. Pathak and H. P. Godard: Nature, **218**, (1968), 893.
- 5) 石田: 軽金属学会第 40 回春期大会講演概要 (May, 1971), 71-72.
- 6) アルミニウムおよびアルミニウム合金の水道水に対する耐食性 (軽金属協会), (1971).