研 究

高温塩化ナトリウム水溶液中における ベーマイト皮膜の耐食性

糸 井 康 彦*・佐 藤 栄 一**

Corrosion Resistance of Boehmite Films in Sodium Chloride Solution of High Temperature

Yasuhiko ITOI* and Eiichi SATO**

The corrosion resistance of chemically treated aluminum was investigated from following experiments in 0.5M NaCl at 80°C. Changes of the film structure were revealed from the weight gain of specimens (γ_1 -layer) during immersion in 0.5M NaCl at 80°C. IRRS measurement and SEM observation showed the composition of the film and the surface appearance of the specimens respectively. The corrosion resistance of chemically treated aluminum and aluminum alloys have been examined by measuring the polarization curves.

These results showed as follows; The weight of γ_1 -layer on 99.99% Al and Al-Mg alloy were greater than that of Al-Zn alloy. In such a corrosive condition even at 80°C, the pitting potential of 99.99% Al and Al-Mg alloy was more noble than that of Al-Zn alloy. These results indicated that the corrosion resistance of the specimens was responsible for the formation of the γ_1 -layer. IRRS of the oxide film proved the formation of the Al_2O_3 containing amorphous hydroxide when specimens was immersed in 0.5M NaCl at 80°C for long duration. SEM observation revealed that the film grew into needle like microscopic structure with increasing immersion time in 0.5M NaCl at 80°C.

1. 結 言

アルミニウムおよびアルミニウム合金は熱交換器や海水淡水化装置の伝熱管材料として工業的に広く利用されている。これらの材料には防食のための表面処理としてベーマイト処理が施されている。しかし腐食性の高温の水溶液に接しているベーマイト皮膜の腐食挙動に関する研究はほとんど報告をみない。そこで本報では、ベーマイト処理を施したこれらの材料の80°Cの塩化ナトリウム水溶液中における自然電極電位、分極曲線を測定し、その耐食性を検討するとともに、このような環境下で生成する皮膜について Altenphol¹⁾ の用いたリン酸-クロム酸試薬（この試薬は γ_1 層だけを溶解する）および Hunter 法²⁾（リン酸-クロム酸試薬に難溶性な γ_2 層の膜厚を比較できる）を用いて γ_1 層と γ_2 層の各々の膜厚の変化を比較し、赤外偏光反射スペクトルや走査型電子

顕微鏡を用いて皮膜の性質や表面形状について明らかにしたので報告する。

2. 実験方法

2-1 化成処理

使用した試料の分析値を表1に示す。試料は上記のアルミニウムおよびアルミニウム合金を用い、アセトンで脱脂し2%硫酸-6%硝酸混酸中で15分間の煮沸処理（前処理）の後に化成処理を行なった。化成は0.006 M アルミン酸ナトリウム水溶液中で20分間の煮沸処理により行なった。

2-2 自然電極電位、分極曲線の測定

自然電極電位および分極曲線は0.5M 塩化ナトリウム水溶液中で飽和甘コウ電極基準で測定し、分極曲線は200mV/24minの電位走査速度で求めた。液温は80±0.5°Cとした。

2-3 皮膜の重量変化

化成処理後の各試料を80°Cの塩化ナトリウム水溶液中に長時間浸せし、その重量変化を比較した。この場合、三酸化クロム20gと85%リン酸35cm³を純水を用いて1dm³に希釈した水溶液¹⁾を98°C一定にし、その水溶液中に試料を10分間保ち、この混液に易溶性の γ_1 層除去前後の試料の重量変化を求めた。

*宇都宮大学大学院（〒321-31 宇都宮市石井町2753）
Graduate School of Utsunomiya Univ.

（2753, Ishii-machi, Utsunomiya 321-31）

**宇都宮大学工学部（〒321-31 宇都宮市石井町2753）
Fac. of Eng., Utsunomiya Univ.

（2753, Ishii-machi, Utsunomiya 321-31）

Table 1 Chemical composition of specimens (wt %)

	Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Zn	Cr	Ti	Al
99.99% Al	5.3×10^{-3}	1.8×10^{-3}	2.2×10^{-3}	—	—	—	—	—	bal.
Al-Mg	0.07	0.08	0.20	0.02	2.49	0.01	0.23	0.02	bal.
Al-Zn	0.01	0.09	0.23	Tr	Tr	0.88	Tr	Tr	bal.

2-4 皮膜厚さの変化

リン酸-クロム酸混液に難溶性の γ_s 層は3%の酒石酸アンモニウム水溶液中で600mV/10secの電位走査速度でアノード分極したときの自然電極電位と電流が急激に増加する電位との差 ΔV から皮膜厚さを求めた。

なおこの方法はHunterら²⁾が陽極酸化皮膜のバリヤ一層の厚さを求めた方法である。

2-5 赤外偏光反射スペクトル(IRRS)による測定³⁾

化成処理後の試料および80°Cの塩化ナトリウム水溶液中に長時間浸せきした試料のIRRSを求めた。測定は日本分光製IRA2型にPR21型偏光反射測定装置を装着して行なった。試料はいずれの場合も40°Cで3時間乾燥後デシケータ中に一昼夜放置したものを測定に供した。

2-6 走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察

99.99% AlはくについてはSEMを用いて表面観察を行なった。試料は塩化ナトリウム水溶液中で孔食が発生するまでアノード分極した試料をとり出し、水洗、乾燥後、SEMの観察に供した。

3. 実験結果

図1は80°Cの0.5M塩化ナトリウム水溶液中におけ

Fig.1 Variations in corrosion potentials of chemically treated specimens.

る各試料の自然電極電位の経時変化を示したものである。99.99% Alは浸せき直後-1.4Vから浸せき10分後には-1.6Vと200mV卑な電位を示した^{注)}。またAl-Mg合金やAl-Zn合金は浸せき直後-1.0Vから浸せき10分後には-1.3Vとなり、Al-Mg合金やAl-Zn合金

は99.99% Alに比べて300mV程、貴な電位を示した。

図2は80°Cの0.5M塩化ナトリウム水溶液中における各試料の分極曲線を示したものである。カソード分極曲線についてはいずれの試料も分極と同時に電流値は増加し、電極表面から電流の急激な増加にともなって水素ガスが盛んに発生した。またアノード分極曲線の場合、99.99% Alでは分極と同時に電流値が増加し-1.4~-0.7Vの電位領域に限界電流が観察され、その後孔食発生にともなう急激な増加がみられた。さらにAl-Zn合金については分極と同時に電流は緩慢に増大し、その後孔食発生にともなう電流の増加がみられる。この電位は一般には孔食電位と呼ばれておりAl-Zn合金では-0.75V、99.99% AlやAl-Mg合金では-0.6Vなので、後者の方

注) アルミニウムの場合、標準電極電位は $E^\circ = -1.9V$ (vs.SCE) であるので浸せき後10分くらいで電位が卑に変化するのは試料表面に生成しているペーマイト皮膜の一部に存在する地金のアルミニウムがより多く露出してくるためと考える。

Fig.2 Polarization curves of chemically treated specimens.

が前者よりも 150mV 程貴な電位から電流の急上昇すなわち孔食がおこる。故に 99.99% Al や Al-Mg 合金は Al-Zn 合金に比べて耐孔食性の良好な材料と考える。さらに 99.99% Al や Al-Mg 合金に顕著にみられる限界電流は図 6 に示したような化成処理によって生成したペーマイト皮膜や 80°C の塩化ナトリウム水溶液中において生成する皮膜がイオンの拡散を律速しているためと考えられるので以下にそのような皮膜について検討した。

表 2 は 80°C の塩化ナトリウム水溶液中に長時間浸せきした後の各試料について、リ

ン酸-クロム酸混液に易溶性の γ_i 層の重量変化を示したものである。いずれの試料も浸せき時間の経過とともに γ_i 層の重量は増加していることがわかる。特に 99.99% Al や Al-Mg 合金は Al-Zn 合金に比べ著しく重量増加している。

図 3 は 3% の酒石酸アンモニウム水溶液中にて測定したリン酸-クロム酸に難溶性の γ_s 層の膜厚の相対的な変化を示したものである。99.99% Al は浸せき 2 時間後も膜厚の変化はほとんどみられないが、浸せき 19 時間後には γ_s 層の膜厚はやや減少している。Al-Mg 合金については浸せき 2 時間後にはすでに γ_s 層の膜厚が減少している。Al-Zn 合金では 99.99% Al や Al-Mg 合金とは逆に γ_s 層は膜厚が増加していることがわかった。これらの結果から 99.99% Al や Al-Mg 合金のアノード分極曲線にあらわれる限界電流は、80°C の塩化ナトリウム水溶液中で生成する皮膜に起因しており、その構造の変化を図 4 のようなモデル図であらわすことができる。即ち 99.99% Al や Al-Mg 合金は 80°C の塩化ナトリウム水溶液中では γ_i 層は重量増加し、 γ_s 層の膜厚はわずかに減少する。Al-Zn 合金では γ_i 層の重量増加はわずかであり、むしろ γ_s 層の膜厚が増加することがわかる。

図 5 は化成処理後のアルミニウムおよび 80°C の塩化ナトリウム水溶液中に 72 時間浸せきした後のアルミニウムの赤外偏光反射スペクトルを示したものである。両者の相違点は $3600\text{cm}^{-1} \sim 2400\text{cm}^{-1}$ に観測される νOH バンドの吸収強度が化成処理後のアルミニウムに比べて 72 時間浸せき後のアルミニウムの方が強いこと。さらにこの波長領域では低波長側の吸収バンドより高波長側の吸収バンドの方が強いこと。このことから 80°C の塩化ナトリウム水溶液中において生成する皮膜は化成処理後のものに比べて比較的多量の無定形水酸化物を含むことがわかる。

Table 2 Weight gain of the outer γ_e -layer of specimens immersed in 0.5 M NaCl at 80°C.

	Immersion time 2 h	Immersion time 24h
99.99%Al	1.5	2.6
Al-Mg	0.4	1.7
Al-Zn	0.3	1.1

(mg/dm²)

Fig.3 Determination of the thickness of the inner layer adjacent to the metal substrate in 0.3wt% ammonium tartrate.

Fig.4 Schematic illustration of the specimens immersed in 0.5M NaCl at 80°C.

Fig.5 IRRS of the film on aluminum immersed in 0.5M NaCl at 80°C.

Fig.6 Electron micrographs of pitting corrosion of chemically treated 99.9% aluminum.

図6は80°Cの塩化ナトリウム水溶液中で発生した99.99% Alの孔食を走査型電子顕微鏡で観察したものである。(a), (b)に示すように試料表面には孔食が点在する。

この孔食の起こっていない周囲の表面と孔食内の表面を観察すると(d), (c)のようになる。孔食の周囲(d)には化成処理によって生成した針状晶を有する皮膜がみられるが、孔食の内部の表面(c)には一度破壊された表面上に80°Cの塩化ナトリウム水溶液中で生成したと思われる微細な凹凸が観察された。

4. 結 論

80°Cの塩化ナトリウム水溶液中における化成処理後のアルミニウムとアルミニウム合金の分極曲線から、

99.99% AlやAl-Mg合金の方がAl-Zn合金よりも耐孔食性は良好であることがわかる。またこのような高温水溶液中では、皮膜の上層(γ 層)が厚くなるために耐孔食性も良好になり、また長時間の浸せき試験結果からもわかるように化成処理皮膜は比較的多量の無定形水酸化物を含む皮膜に変化することがわかる。

終りに実験の一部を担当して下さった村松栄一君に感謝します。なお、この研究は(財)軽金属奨学会の御援助のもとに行なわれたものであり、ここに深甚の謝意を表わします。

(昭和53年5月、本協会第56回学術講演大会にて発表)

(1978—12—18 受理)

本論文中的非SI単位のSI単位に対する換算表

単位記号	SI単位による値
$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$1\mu\text{A}/\text{cm}^2=10^{-8}\text{mA}/\text{cm}^2=10^{-2}\text{A}/\text{m}^2$
M	$1\text{M}=1\text{mol}/\text{l}$

文 献

- 1) D. G. Altenpohl ; Use of Boehmite Film for Corrosion Protection of Aluminum, Corrosion, **18**, 143t (1962)
- 2) M. S. Hunter, P. Fowle ; Natural and Thermally Formed Oxide Films on Aluminum, J. Electrochem. Soc., **108**, 482(1956)
- 3) 高村勉, 木原森下泰周 ; Alの水腐食反応時に生ずる水和被膜の赤外反射スペクトル (IRRS), 電気化学, **40**, 757(1972)