海水成分を用いて生成する アルミニウムの化学皮膜に関する研究

内山 利光*, 長谷川 実*, 松本 裕志*

A Study on Chemical Conversion Coatings Formed on Aluminum in Boiling Sea Water

Toshiteru UCHIYAMA*, Minoru HASEGAWA* and Hiroshi MATSUMOTO*

During corrosion tests on aluminum specimens in natural or synthetic sea-water, pitting corrosion of the surfaces occurs. Except for the local sites of pitting, however, the formation of a milk white film is generally observed. In regions covered with this film, pitting corrosion hardly occurs even if the corrosion test is continued for a prolonged period. Based on this observation, it was attempted to obtain corrosion-resistant conversion coatings by utilizing sea-water or solutions containing selected compounds of sea-water.

The following results were obtained.

- (1) When aluminum specimens were dipped in boiling ASTM sea-water, a uniform conversion coating was formed on their surfaces. The coating was found to consist of two distinct layers: an outer layer containing magnesium and aluminum, and an inner dense layer containing only aluminum.
- (2) Magnesium chloride, sodium hydrogen carbonate and sodium sulfate were found to be essential in obtaining uniform, corrosion resistant conversion coatings.
- (3) The corrosion resistance of the conversion coatings formed in ASTM synthetic sea-water was found to be better than that of boehmite films commonly used for the corrosion-protection in aluminum heat exchangers.

1. 結 言

天然海水あるいは人工海水中で無処理アルミニウム材料の浸せき腐食試験を行うと、しばしば孔食発生部以外の表面に乳白色皮膜の生成する現象が認められる¹⁾。著者らの経験ではその後の長期間にわたる浸せき試験においてもいったん皮膜が生成したアルミニウム表面には、あらたに孔食の発生をみることは少なく、生成皮膜それ自身が海水に対し良好な耐食性を有しているものと考えられる。同様の現象は海洋温度差発電用熱交換器にアルミニウムを用いた研究においても報告されている²⁾。

著者らは、上述のような現象をもとに高温海水中でアルミニウムの浸せき処理を行うことにより化学皮膜生成の可能性を検討し、その結果無公害かつ安価で防食性にすぐれた化学皮膜を生成させようことを見出した。本報では高温海水中で生成する皮膜の組成、構造ならびに耐食性について検討するとともに皮膜生成に関与する海水成分を抽出して処理液系を単純化することを試み、各成分の濃度、pH、処理温度等の皮膜生成に及ぼす影響に

ついても検討を加えたので報告する。

2. 実 験 方 法

2-1 試 料

試料は厚さ1 mm、純度99.0%以上の純アルミニウム(A1100-H24)を用いた。前処理として30%硝酸にて脱脂後水洗を行い、その後5%水酸化ナトリウム溶液中で45℃、5分間エッチングを行い水洗ののち30%硝酸にてデスマット、水洗、乾燥を行い化成処理に供した。

2-2 化成処理および皮膜生成量の測定

処理液として天然海水(大阪湾より採取)、ASTM人工海水³⁾(以下人工海水と略称)を用いた。さらに、皮膜生成に及ぼす海水含有成分の影響を検討するため塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、塩化ナトリウムの混合溶液を用い比液量1 L/dm²にて化成処理を行った。試薬はいずれも特級を用いた。

皮膜生成量の測定は後述するように生成皮膜が硝酸に易溶な上層と難溶な下層から成るため1規定硝酸を用いて上層を除き、その後リン酸-クロム酸皮膜はく離液中で沸騰温度にて30分間浸せき処理することにより下層を除去し、それぞれの脱膜前後の重量測定により両層の生

* 昭和アルミニウム㈱(〒590 大阪府堺市海山町6-224)
Showa Aluminum Corporation (6-224, kaisancho, Sakai-shi, Osaka 590)

成量を求めた。

2-3 皮膜の解析

天然海水、人工海水および皮膜生成に影響を与える海水成分の混合浴中で生成させた皮膜表面および断面の観察は、日本電子製 JXA-50 A 走査型電子顕微鏡を用い加速電圧 15 kV にて行った。さらに生成皮膜の構成成分を分析するため皮膜表面および皮膜上層を 1 規定硝酸で除去した下層皮膜表面についてイオンマイクロアナライザー（日立製 IMA-S）で 1 次イオン Ar^+ 、加速電圧 10 keV、ビーム径 500 μm の条件で定性分析を行うとともに、上層皮膜を 1 規定硝酸で溶解させた溶液を原子吸光分析法、吸光光度法により、定量分析を行った。また下層皮膜については硝酸により上層皮膜を除去した表面を赤外分光光度計（日本分光製 DS-403G）により反射法で入射角 65° 偏光 +45° の条件でスペクトルを測定した。

2-4 耐食性試験

耐食性試験として人工海水、上水道水（堺市上水道水）中で、また促進耐食性試験としてはアルミニウムの孔食を促進させる食塩-硫酸銅水溶液⁴⁾ ($NaCl$ 0.05% + $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0.05%) 中で浸せき試験を行った。

試験温度は上水道水浸せき試験を除きいずれも室温で行い、上水道水浸せき試験の場合、85℃にて 8 時間保持後 16 時間放冷を 1 サイクルとして昇温、冷却を繰り返した。

なお、腐食試験に用いたアルミニウム試料は犠牲陽極材との合わせ板であるアルクラッド材 (A7072-1100 両面クラッド材) である。

3. 実験結果および考察

3-1 皮膜生成および皮膜の生成に関与する成分の検討

人工海水、または天然海水を弱アルカリ性に調整した

Table 1 Probability of film formation in various solutions

Treatment solution	Probability of film formation
1) natural sea water (in Osaka bay)	formed
2) ASTM synthetic sea water ¹⁾	"
3) $NaCl + Na_2SO_4$ + stock soln. 1 ²⁾ + stock soln. 2 ²⁾	"
4) $NaCl + Na_2SO_4$ + stock soln. 1 ²⁾	not formed
5) $NaCl + Na_2SO_4 + MgCl_2$	"
6) $NaCl + Na_2SO_4 + CaCl_2$	"
7) $NaCl + Na_2SO_4 + MgCl_2 + NaHCO_3$	formed
8) $MgCl_2 + NaHCO_3$	"
9) $CaCl_2 + NaHCO_3$	not formed
10) $MgCl_2 + CaCl_2 + NaHCO_3$	formed
11) $NaCl + MgCl_2 + NaHCO_3$	"
12) $Na_2SO_4 + MgCl_2 + NaHCO_3$	"

[Treatment conditions] concentration of salts: same with ASTM synthetic sea water (ASTM D 1141-52)

PH: 8.2

temperature: 95°C up

time: 30 min

¹⁾ ASTM synthetic sea water: prepared based on ASTM D 1141-52

²⁾ stock solution 1, stock solution 2: prepared based on ASTM D 1141-52

の煮沸温度でアルミニウムの化成処理を行うと、その表面には均一な乳白色の皮膜が生成する。表 1 に天然海水、人工海水および人工海水組成を順次単純化し、処理液の成分を絞り込んで調整した溶液中で化成処理を行い、皮膜生成の有無を評価した試験結果を示す。人工海水は 16 種類の無機塩より構成されているが、海水中の成分全てが皮膜生成に関与するのではなく、人工海水成分の中では塩化マグネシウムおよび重炭酸ナトリウムが皮膜生成に必要な不可欠な成分であることがわかる。

図 1 に処理液 1 (天然海水)、処理液 2 (人工海水)、処理液 8 ($MgCl_2 + NaHCO_3$)、および処理液 12 ($MgCl_2 + NaHCO_3 + Na_2SO_4$) により得られた皮膜の走査型電子顕微鏡による表面形態の観察結果を示した。皮膜形態は天然海水、人工海水による皮膜いずれも海綿状のポーラスな形態を示すが、液系が最も単純化した処理液 8 では針状形態を示し天然海水、人工海水の場合と異なっている。しかし、処理液 8 にさらに硫酸ナトリウムを添加した処理液 12 の場合、皮膜形態は針状から海綿状の形態になり天然海水、人工海水による皮膜と同様の形態を示すことから、生成される皮膜形態に硫酸イオンが大きく影響を与えているものと考えられる。

海水成分溶液中での皮膜生成可能性の検討、および皮膜形態からの検討により天然海水、人工海水による皮膜と同形態の皮膜を形成させるには塩化マグネシウム、重炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウムの必要ことがわかった。

Fig. 1 SEM micrographs of film formed in Various treatment solutions 1), 2), 8), 12)

- (a) natural seawater
(b) ASTM synthetic seawater
(c) $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; 11.1g/L + $NaHCO_3$; 0.2g/L
(d) $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; 11.1g/L + $NaHCO_3$; 0.2g/L + Na_2SO_4 ; 4.1g/L

[Treatment conditions]

PH: 8.2

temperature: 95°C up

time: 30 min

(a) Cross section of film formed in ASTM synthetic seawater

(b) Cross section of film formed in $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 11.1g/L + NaHCO_3 0.2g/L + Na_2SO_4 4.1g/L solution.

Fig. 2 Cross section micrographs of film formed in treatment solution 2) and 12)

[treatment conditons]

PH : 8.2

temperature : 95 °C up

time : 30 min

3-2 生成皮膜の構造および皮膜成分の分析

人工海水, $\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液, $\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3$ 溶液中で沸騰温度にて処理して生成した皮膜の構造と構成成分を中心に検討した。

Fig. 3 Analysis of film formed in ASTM synthetic seawater by IMA

Fig. 4 Analysis of film formed in $(\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3)$ solution by IMA

図1(a)(b)(c)(d)にみられる皮膜はいずれも1規定硝酸に易溶な上層と難溶な下層の二層に分けることができ、皮膜断面の観察を行ったところ図2に示したように、ポーラスな上層と緻密な下層より成る二重構造となっていることがわかった。

図3, 図4に皮膜の上層部分および1規定硝酸にて上層部分を溶解させた後の下層部表面のIMAによる成分分析結果を示す。上層皮膜から検出された主な成分は Al^{3+} と Mg^{2+} であり、下層部分からは Al^{3+} が主に検出された。従って上層部分はアルミニウムの水和物とマグネシウムの水和物の複合化された皮膜, 下層部分はアルミニウムの水和物がほとんどの皮膜と推定される。なお, 人工海水による処理皮膜と $\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液による処理皮膜との間に大きな相違はみられなかった。

皮膜上層部分を1規定硝酸に溶解させ化学分析により定量分析を行った結果を表2に示す。いずれの処理皮膜とも上層部分にはナトリウム, カルシウム, 硫酸イオン塩素イオンはほとんど含まれておらずマグネシウム, アルミニウムが主成分であった。 Al/Mg の比を求めると人工海水と $\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液による処理皮膜共, 約0.9という値が得られ, 一方 $\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3$ 溶液の場合には0.6の値であり, 硫酸イオンの存在した方がアルミニウムの量が多い。硫酸イオンは皮膜構成成分にはなっていないが, 上層部分のアルミニウム量増加に少なからず寄与し, 組成的にも影響を与えて

Table 2 Chemical composition of upper layer in film

Treatment solution	Chemical composition (wt%)					
	Mg	Al	Na	Ca	Cl	SO_4^{2-}
natural seawater	10.2	13.7	—	—	—	—
ASTM synthetic seawater	13.4	12.2	—	—	—	—
$\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3$	18.8	11.3	—	—	—	—
$\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$	15.3	14.2	—	—	—	—

— : No. detected

[Treatment conditions]

Composition : $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 11.1g/L, Na_2SO_4 : 4.1g/L, NaHCO_3 : 0.2g/L

PH : 8.2

temperature : 95 °C up

time : 30 min

Fig. 5 IR spectra of under layer in film formed in ASTM synthetic sea water or $\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ solution

いるものと考えられる。

後述のように本処理皮膜は後処理として加圧水蒸気処理を施すことにより皮膜生成量の増加等の特性向上がみられ、殊に皮膜下層部分への影響が大きいため下層部分について赤外吸収スペクトルを測定し図5に示す。人工海水による皮膜、 $\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液による皮膜のいずれも $3300 \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ に $\text{AlO}-\text{H}-\text{OH}$ (伸縮振動) による吸収および $1070 \sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ に $\text{Al}-\text{OH}\delta-\text{OH}$ (変角振動) による吸収がみられ擬ペーマイト化⁵⁾しているものと考えられる。

3-3 皮膜生成量に及ぼす海水成分濃度の影響

海水成分の中で皮膜生成に大きな影響を与えるのは硫酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、塩化マグネシウムであることがわかり、これらの濃度の皮膜生成量に及ぼす影響を検討した。

硫酸ナトリウム添加量の影響を図6に示す。硫酸ナトリウム濃度が変化しても皮膜上層部分、下層部分の生成量にほとんど影響を与えず、生成量の観点からは無添加の場合との違いはみられない。

Fig. 6 Relationship between Na_2SO_4 concentration in treatment solution and film weight

[Treatment conditions]

composition: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 11.1 g/L + NaHCO_3 : 0.2 g/L

PH: 8.2

temperature: 95°C up

time: 30 min

Fig. 7 Relationship between NaHCO_3 concentration in treatment solution and film weight

[Treatment conditions]

composition: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 11.1 g/L + Na_2SO_4 : 4.1 g/L

PH: 8.2

temperature: 95°C up

time: 30 min

重炭酸ナトリウム添加量の影響を図7に示す。重炭酸ナトリウム濃度については最適濃度が存在し、約 $0.2 \text{ g/L} \sim 0.4 \text{ g/L}$ の間で上層皮膜の著しい生成がみられるが、下層皮膜に対してはほとんど影響を与えていない。化成処理時、重炭酸ナトリウム添加量が少ない場合には試料表面から微細なガス発生を伴って皮膜生成が認められてくるのに比べ、添加量が過剰な場合には短時間で表面からのガス発生が認められなくなった。これはアルミニウム表面が炭酸塩で被覆されたためアルミニウムの溶出が抑制され、上層部分の生成量が小さくなったものと考えられる。

塩化マグネシウム濃度を变化させた場合の皮膜生成量を図8に示す。塩化マグネシウム添加量の増加に伴い上層部分の生成量の増加がみられるが、 11 g/L 以上では飽和状態に到達する。このような状態に至っても処理液のpHを上げることにより表面の反応を促進し、上層部分の生成を増加させることができる。殊に塩化マグネシウム濃度の低い場合 (5 g/L) に皮膜生成効果が顕著である。これはpHの上昇により皮膜中への OH^- イオンの拡散⁸⁾ 量が増し、その結果アルミニウムの溶出が多くなり皮膜生成の増加につながったものと考えられる。

Fig. 8 Relationship between $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ concentration in treatment solution and film weight

[Treatment conditions]

composition: Na_2SO_4 :

4.1 g/L + NaHCO_3 : 0.2 g/L

temperature: 95°C up

time: 30 min

3-4 皮膜生成量に及ぼす処理温度、処理時間、および皮膜生成処理後の加圧水蒸気処理の影響

処理温度を変化させた時の皮膜生成量を図9に示す。処理温度90℃までは上層皮膜、下層皮膜ともにゆるやかに成長するがその程度は小さい。100℃にて上層皮膜の大きな生成量増加が認められ、アルミニウムイオンの急激な溶出により下層皮膜の成長を伴いながら上層皮膜の成長が大きく進んだものと考えられる。

一方処理時間の影響を図10に示す。下層皮膜はゆるやかな成長であるが上層皮膜は時間と共に成長が著しく、放物線的な生成量の増加がみられる。

また皮膜生成処理後、加圧水蒸気処理 (4 kg/cm² 25 分間) を行くと図9、図10に示したように皮膜重量の増加が認められ、殊に下層皮膜にその程度は著しく、皮膜生成処理温度、処理時間に関係なくほぼ一定量の増加がみられる。下層皮膜はアルミニウム水和物がほとんどで

あり、またアルミニウム水和皮膜 (ペーマイト皮膜) は加圧水蒸気処理により重量増加すること^{8),9)}から本処理の場合もペーマイト皮膜の場合と同様の効果が生じたものと考えられる。

一方上層皮膜については、皮膜生成量の少ない領域の皮膜を加圧水蒸気処理しても上層皮膜の増加はみられないが、処理温度が高く処理時間の長い皮膜量の多い試料を加圧水蒸気処理を行うと上層皮膜の皮膜重量も増加し、上層皮膜の組成、構造などが影響していると考えられるが、増加する機構については現在のところ、明確になっていない。

3-5 生成皮膜の耐食性試験

このように海水成分を用いて生成した皮膜の耐食性について、防食化学皮膜としてアルミニウム製熱交換器などに実用されているペーマイト皮膜¹⁰⁾との比較について検討した。なお、耐食性試験に供した試料は各々の皮膜を生成させた後、一層の耐食性向上を目的⁹⁾として加圧水蒸気処理を行ったものである。

Fig. 9 Relationship between treatment temperature and film weight

[Treatment conditions]

composition: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 11.1 g/L + Na_2SO_4 : 4.1 g/L + NaHCO_3 : 0.2 g/L

PH: 8.2 time: 30 min

Fig.10 Relationship between treatment time and film weight

[Treatment conditions]

composition: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 11.1 g/L + Na_2SO_4 : 4.1 g/L + NaHCO_3 : 0.2 g/L

PH: 8.2

temperature: 95°C up

3-5-1 食塩-硫酸銅溶液浸せき促進腐食試験

人工海水にて処理した試料, $\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液による処理試料についてペーマイト処理試料との比較で促進腐食試験を行った。なお、ペーマイト処理は常法の通り0.3%トリエタノールアミン溶液中¹⁰⁾で30分間沸騰温度にて処理した。

図11(a)に試験後の腐食状況を示す。ペーマイト処理試料には腐食液中の銅イオンにより促進されたと思われる孔食が多数発生し、同時に白色腐食生成物および金属銅の析出がみられた。人工海水処理皮膜, $\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液による処理皮膜には変色、腐食の発生はなく、良好な耐食性(耐孔食性)を示した。

3-5-2 上水道水浸せき腐食試験および人工海水浸せき腐食試験

食塩-硫酸銅溶液浸せき試験の場合同様、人工海水処理試料, $\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液による処理試料, ペーマイト処理試料を腐食試験に供した。

高温での上水道水浸せき腐食試験結果を図11(b)に示す。ペーマイト処理試料には白色腐食生成物の付着と共にアルクラッド材特有のへん平な孔食がみられたが、人工海水処理試料, $\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液処理試料には腐食の発生はみられず良好な耐食性を示した。

人工海水浸せき腐食試験においては、いずれの試料にも乳白色の微細粉末が付着し(ペーマイト処理試料の腐食生成物が溶液側から付着したものと思われる)外観的に灰色ムラ状に見えるが容易に除去でき、この部分での腐食の発生は認められなかった。ペーマイト処理試料には白色腐食生成物を伴った孔食の発生が認められたが人工海水処理試料, $\text{MgCl}_2 + \text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液処理試料いずれにも腐食の発生は全く認められず良好な耐食性を示した。

4. 結 論

海水中にてアルミニウムの腐食試験を行うと孔食部以外の個所に乳白色の皮膜生成がみられるが、素地には腐食の発生が認められないことを見出したため、これらを手掛りに海水成分により耐食性の良好な化成皮膜が人工的に得られないかどうかを検討し次の結論を得た。

(1)天然海水またはASTM人工海水中でアルミニウムを煮沸処理することにより均一な皮膜を生成させることができ、主としてマグネシウムとアルミニウムの水和物から成る海綿状のポーラスな形態

を示す上層部分とアルミニウムの水和物がほとんどの緻密な下層部分の二層から成る化成皮膜を得ることができた。

(2)皮膜形成に必要な成分を検討したところ、皮膜形成には塩化マグネシウムおよび重炭酸ナトリウムの存在が必要不可欠であり、また硫酸ナトリウムの添加は皮膜形態に大きな影響を及ぼすことが判明した。

(3)生成した皮膜の耐食性はアルミニウムの防食化学皮膜として実用されているペーマイト皮膜より耐孔食性にすぐれ、かつ高温の上水道水または人工海水に対しても耐食性にすぐれた皮膜であることがわかった。

本処理方法は実用的な観点からユニークな化学皮膜処理と思われるが皮膜の生成反応、耐食性向上のメカニズムなどは今後の検討課題である。

(昭和51年5月、軽金属学会第50回大会にて一部発表)

(1985-9-2 受理)

文 献

- 1) 軽金属協会 海水淡水化委員会; 軽金属, **25**, 392 (1975)
- 2) B. Little, J. Morse, et al; Technical symposia of 1980 NACE, paper No. 43
- 3) ASTM D-1141-52
- 4) 福島敏郎; 金表誌, **25**, 510 (1974)
- 5) G.A. Dorsey Jr.; *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 169 (1966)
- 6) 阿部 隆, 津田俊二, 富永哲生; 金表誌, **24**, 700 (1973)
- 7) 阿部 隆, 相沢浩二, 内山利光, 磯山永三; 軽金属, **24**, 489 (1974)
- 8) J.W. Diggle and A.K. Vijk; *Oxides and Oxide Films*, **4**, 228, Marcel Dekker, New York (1976)
- 9) 内山利光; 軽金属学会第36回春期大会講演概要, p. 189 (1969)
- 10) 浅野祐一郎, 阿部 隆, 内山利光, 金井富義; 金表誌, **26**, 368 (1975)

(a) 0.05%NaCl+0.05%CuSO₄・5H₂O (period:100h)

(c) ASTM synthetic seawater (period:1year)

(b) high temperature city water (period:1year)

[Treatment conditions]
composition A: ASTM synthetic seawater
B: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 11.1g/L
+ NaHCO_3 0.2g/L
+ Na_2SO_4 4.1g/L
C: 0.3% Triethanolamine
(boehmite process)
temperature: 95°C up
time: 30 min

treatment after
film formation: in super heated water
(4 kg/cm², 25 min)

Fig.11 Surface corrosion behavior of film coated aluminum after immersing in various solutions