MgSO₄とNaHCO₃を含む孔食抑制剤の アルミニウム合金に対する効果

磯部保明*, 田中慎一**, 保田昌樹**, 日根文男**

Effects of Corrosion Inhibitors Containing MgSO₄ and NaHCO₃ on Pitting of Aluminum Alloys

Yasuaki ISOBE*, Shin-ichi TANAKA**, Masaki YASUDA** and Fumio HINE**

The effects of inorganic inhibitors on pitting corrosion of aluminum and its alloys were studied in NaCl solutions with and without ethylene glycol and a trace of cupric ions. The addition of MgSO₄ and NaHCO₃ was effective as of either Na₂CrO₄ or NaNO₂ in preventing corrosion. The addition of ethylene glycol resulted in some increase in pit depth but had virtually no effect on the effectiveness of these corrosion inhibitors. An oxide film composed of a basic salt of Al and Mg was deposited on the alloy surface when the specimen was exposed to dilute NaCl solution containing MgSO₄ and NaHCO₃ at temperatures higher than 40°C, and ethylene-glycol did not affect the formation of this film. When the specimen was covered with this protective film, the corrosion potential moved to the negative and the pitting potential tended toward the positive, so that the resistance to pitting corrosion was markedly improved.

Key Words: Aluminum Alloy, Pitting Corrosion, Inorganic Inhibitor

1. 緒 言

アルミニウム合金製熱交換器の腐食防止に関する技術開発は実用上、重要な課題である。中性水溶液環境中でのアルミニウムおよびアルミニウム合金の孔食に対して種々の無機系抑制剤が検討され^{1)~18)}、特にクロム酸塩や硝酸塩が有効とされているが、Cl⁻イオンとCu²⁺イオンを含む孔食促進試験溶液中では多くの無機系孔食抑制剤は特に低濃度の場合にその機能を示さない。

著者らが自動車用ラジエターの内部環境を考慮して、Cu²⁺イオンを含む中性のNaCl水溶液で行った各種無機系孔食抑制剤の試験結果(表1、詳細については後述)によると、エチレングリコール添加の有無にかかわらず、クロム酸塩と硝酸塩が孔食抑制効果を示し、亜硝酸塩、モリブデン酸塩、およびタングステン酸塩はほとんど効果がなく、またケイ酸塩とリン酸塩はむしろ孔食を促進した。

著者らは先に内山らの研究¹⁹⁾に注目して、MgSO₄とNaHCO₃の混合溶液を用いてアルミニウムを化成処理し、生成した皮膜の物性²⁰⁾や合金成分と皮膜との関係²¹⁾などについて検討した。すなわち、MgSO₄とNaHCO₃の混合水溶液中でアルミニウムを煮沸化成処理するとアルミニウム、マグネシウム、および硫酸イオ

ンを含む複合塩基性塩皮膜(Mg処理皮膜)がアルミニウム表面に生成する。この皮膜は処理条件に依存するが厚さが10μm以下であり、X線的に非晶質構造で電気絶縁性が高い²⁰⁾。合金成分がアルミニウムと固溶する合金(A 5052, A 7072)や純アルミニウム(A 1099, A 1050)上には正常なMg処理皮膜が生成するが、CuAl₂、(Fe, Mn)Al₃などの金属間化合物や晶出Siが存在するアルミニウム合金(A 2017, A 3003, BA 4045)では皮膜生成が不充分であった。

さらに、MgSO₄とNaHCO₃(表1中のMG、以下Mg剤と言う)をラジエターの内部環境を模擬した腐食溶液中に添加すると孔食抑制効果を示すことが分かり、本研究ではこれを詳しく検討した。すなわち、アルミニウム合金の孔食に対するMg剤の抑制効果を比較的低温(40°C)のCu²⁺イオンを含む0.01M NaCl水溶液および30%エチレングリコール(以下、EGと略す)とCu²⁺イオンを含む0.01M NaCl水溶液中で検討し、従来の無機系孔食抑制剤と比較した。

2. 実験方法

供試したアルミニウムおよびアルミニウム合金は純度99.99%以上の高純度アルミニウム(JIS規格にないが便宜上、A 1099と記す)、A 1050(純度99.5%)、A 3003(Mn含有)、A 5052(Mg含有)、およびA 7072(Zn含有)の0材(板厚1mm)で、その化学成分を表2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)し、水洗、30%硝酸水溶液でデスマット(室温、1分間)後、水洗し、前洗浄²²⁾した。

* 日本電装㈱ (〒448 愛知県刈谷市昭和町1-1)
Nippondenso Co., Ltd. (1-1, Showa-cho, Kariya-shi, Aichi 448)

** 名古屋工業大学 (〒466 愛知県名古屋市中区御器所町)
Nagoya Inst. of Tech. (Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi 466)

Table 1 Maximum depth of pits on aluminum and its alloys (in μm) during the immersion test for 336 hours.
Solutions=aerated 0.01M NaCl containing Cu^{2+} at 40°C ($\text{pH}=6.5\sim 8.7$). Concentration of inhibitor=0.01M.

Alloy	Inhibitors								
	Blank* ¹	MG* ²	CrO_4^{2-}	NO_3^-	NO_2^-	MoO_4^{2-}	WO_4^{2-}	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}
A 1099	<10	<10	<10	<10	90	<10	<10	170	460
	<10	20	30	<10	80	140	50	400	330
A 1050	190	<10	<10	40	110	160	120	500	540
	270	<10	40	50	170	260	250	350	460
A 3003	320	<10	20	40	70	200	130	170	490
	280	20	30	140	130	250	280	430	370
A 5052	40	<10	30	30	30	120	30	200	440
	100	<10	20	120	80	190	190	360	310
A 7072	270	<10	50	20	30	190	120	220	490
	330	20	80	30	200	350	340	520	650

Top lines=free of ethylene glycol, Bottom lines=containing ethylene glycol (30% by volume).

*¹ Blank=free of inhibitor, *² MG=0.01M $\text{MgSO}_4+0.005\text{M NaHCO}_3$.

Table 2 Chemical composition of aluminum and its alloys examined (wt%).

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
A 1099	0.001	0.001	0.005	—	—	—	—	—	bal.
A 1050	0.08	0.31	0.01	—	—	—	—	0.02	bal.
A 3003	0.24	0.68	0.15	1.15	0.011	0.002	0.005	0.016	bal.
A 5052	0.08	0.19	0.02	0.05	2.60	0.21	0.01	—	bal.
A 7072	0.019	0.30	0.003	0.005	—	—	1.15	—	bal.

供試した無機系孔食抑制剤はクロム酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、タングステン酸塩、モリブデン酸塩、ケイ酸塩、およびリン酸塩(すべてナトリウム塩)で、濃度を0.01M一定とした。Mg剤は0.01M $\text{MgSO}_4+0.005\text{M NaHCO}_3$ を用いた。

0.01M NaCl水溶液 (40°C 、以下、孔食試験溶液と言う) およびEGを30vol. %添加した孔食試験溶液 (以下、EG添加孔食試験溶液と言う) に孔食抑制剤を添加し、 pH を 7.5 ± 0.5 に調整した後、空気を通じつつ、336時間試験片 (10cm^2) を浸せきした。試験片単位面積当たりの比液量は約 $200\text{cc}/\text{cm}^2$ であった。試験片を浸せきしてから約2、100、および200時間後に、 pH が変化しないように注意しながら Cu^{2+} イオン ($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を使用) を10ppmずつ添加した。試験中の自然電位の経時変化を銀/塩化銀電極基準(以下、本文ではV vs. Ag/AgClをVと略記する)で測定した。試験後、試験片表面に生成した腐食生成物を50%硝酸水溶液で除去し、光学顕微鏡による焦点合わせで孔食深さを測定した。

Mg剤を含む孔食試験溶液($\text{pH}=7.5$)に高純度窒素ガスを通じて充分脱酸素しつつ、電位走査法(電位走査速度 $20\text{mV}/\text{min.}$)で供試材を陽分極し、電流密度が急増する点を孔食電位とした。

走査型電子顕微鏡(SEM)で試料の表面を観察し、またX線マイクロアナライザー(EPMA)で表面の元素分析を行った。

3. 結果と考察

3. 1 無機系孔食抑制剤の孔食抑制効果

表1に孔食試験後の供試材の最大孔食深さをまとめた。孔食深さが若干深くなることを除くと、いずれの孔食抑制剤の防食効果もEG添加の有無にあまり影響されない。Mg剤では最大孔食深さが $20\mu\text{m}$ 以下で最も優れた防食効果を示し、クロム酸塩と硝酸塩がこれに続いた。クロム酸塩の効果は欠陥のない Cr_2O_3 を含む不動態皮膜がアルミニウム表面に生成するためであり^{1), 5)}、また硝酸塩は孔食電位を著しく上昇させるからである^{4), 6), 11)}。モリブデン酸塩とタングステン酸塩は酸性溶液中で有効とされるが¹⁾、本実験で採用した孔食試験環境ではその効果が不十分で、またケイ酸塩とリン酸塩はむしろ孔食を促進した。

図1に、通気した孔食試験溶液中 (図1(a)) およびEG添加孔食試験溶液中 (図1(b)) に浸せきした工業用純アルミニウムA 1050の自然電位の経時変化を示す。孔食抑制剤の種類による腐食挙動の差異を明確に把握す

るためにA 1050 (純度99.5%)を用いて検討した。高純度アルミニウムA 1099に比べてこの材料は腐食し易く、また腐食量はアルミニウム合金と同程度かやや小さいので、A 1050は孔食抑制剤の電気化学的效果を判定する標準材料となる。孔食抑制剤には効果の優れたMg剤、クロム酸塩、および硝酸塩を選んだ。浸せき開始2時間後にCu²⁺イオンを10ppm添加し、自然電位の変化を調べた。図1に示すようにEG添加の有無にかかわらず、孔食抑制剤による自然電位の変化の模様はほぼ同様であった。すなわち硝酸塩およびクロム酸塩を含む溶液中での自然電位は無添加の場合とほとんど同じかもしくは貴な電位を示すが、Mg剤を添加すると自然電位は徐々に低下し、Cu²⁺イオンを添加しても-1V以下に留まる。Mg剤の孔食抑制効果はMg処理皮膜生成に基づく自然電位の低下に一因がある。

3. 2 Mg剤の孔食抑制効果

温度の異なる孔食試験溶液中におけるA 1050の自然電位の経時変化および溶液温度40℃における表面状態の経時変化を図2に示す。図示していないがEG添加孔食試験溶液でも同様の結果を得た。温度が高くなるほど自然電位の変化が速く、溶液温度26℃の結果を除くと、最終的に約-1.5Vと卑な電位に停滞する。温度が低いと皮膜生成に時間がかかるので実用的には40℃以上が望ましい。図2中の表面状態から分かるように皮膜は時間の経過と共に成長する。このようにして得られた皮膜(Mg

処理皮膜)は、MgSO₄とNaHCO₃の混合水溶液で煮沸処理して生成させた皮膜とほぼ同様の形態であるがきめが細かい。皮膜生成が完了すると自然電位が約-1.5Vに停滞するので、自然電位の測定によってMg処理皮膜生成の完了を判定することができる。

Mg処理皮膜表面のEPMAによる元素分析結果を図3に示す。図中のピークは皮膜が塊状に生成した位置の測定値に相当する。合金中に金属間化合物が存在するとその周辺でアルミニウムが局所溶解するので塊状の皮膜が生成しやすい。Alの他にMgとSが皮膜の構成成分として検出され、またわずかではあるがClも検出された。従ってMgSO₄+NaHCO₃溶液のみで化成処理した皮膜²⁰⁾と異なり、この環境で生成したMg処理皮膜には微量のCl元素が混在する。

Mg剤中のNaHCO₃とMgSO₄の濃度に対する5時間浸せき後のA 1050の自然電位を図4に示す。溶液温度40℃では5時間浸せきすると皮膜が充分生成する。図4から明らかにMgSO₄が0.005M以上存在すればNaHCO₃濃度0.001~0.01Mの範囲で最も低い電位を示す。従ってMg処理皮膜が最も生成しやすい最適NaHCO₃濃度範囲の存在することが分かる。NaHCO₃はアルミニウムを溶解する化学種であるから²³⁾、濃度が高すぎると悪影響がでるけれども、NaHCO₃を含まない溶液中では自然電位が低下せず(図4)、従ってMg処理皮膜が生成しない。0.01M MgSO₄のみを孔食試験

Fig. 1 Corrosion potential vs. time curves of A1050 immersed in aerated 0.01M NaCl solutions with and without ethylene glycol at 40℃ and the effects of the corrosion inhibitors (0.01M in concentration) and cupric ion (10ppm).

Fig. 2 Corrosion potential vs. time curves of A1050 in aerated 0.01M NaCl solution containing 0.01M MgSO₄ and 0.005M NaHCO₃ under various temperatures and electron micrographs of the surface.

Fig. 3 EPMA profiles ($K\alpha$) of Mg, S, and Cl on the surface of A1050 immersed in aerated 0.01M NaCl solution containing 0.01M $MgSO_4$ and 0.005M $NaHCO_3$ at 40°C for 5 hours.

Fig. 4 Corrosion potential of A1050 in mixed solution of NaCl, $MgSO_4$ and $NaHCO_3$ after 5 hours of immersion as a function of the concentration of $NaHCO_3$ and $MgSO_4$.

溶液に加え、 Cu^{2+} イオンを添加した浸せき試験後のA1050の最大孔食深さは $120\mu m$ であり、 $MgSO_4$ を添加しない場合 ($190\mu m$ 、表1中のブランクの値)と同様、孔食が認められた。

Mg剤を含む脱酸素した孔食試験溶液中で測定したA1050の陽分極曲線を図5に示す。浸せき時間の増加と共にMg処理皮膜が生成し、成長するので孔食電位が上昇し、5時間後の孔食電位は約1.7Vに達した。既に報告したように、溶液中に存在する SO_4^{2-} イオンは Cl^- イオ

Fig. 5 Anodic polarization curves of A1050 in a mixed solution (0.01M NaCl + 0.01M $MgSO_4$ + 0.005M $NaHCO_3$, deaerated) at 40°C. Potential sweep rate = 20mV/min.

Fig. 6 Time variation in the corrosion potential of aluminum alloys in a mixed solution (0.01M NaCl + 0.01M $MgSO_4$ + 0.005M $NaHCO_3$, aerated) at 40°C.

ンの特異吸着を抑制するためにMg処理した試料の耐孔食作用が著しい²⁰⁾。従って浸せき時間の経過と共にMg処理皮膜が成長すること(図2)と、 SO_4^{2-} イオンによる皮膜の安定化作用²⁰⁾が図5に示す孔食電位上昇の原因と考えられる。

3.3 アルミニウム合金に対するMg剤の効果

Mg剤を含む通気した孔食試験溶液(40°C)中に浸せきしたアルミニウム合金の自然電位の経時変化を図6に示す。A1050と同様に、時間の経過と共にA1099、A5052、およびA7072の自然電位が低下するので、低温でもこれらの合金上にはMg処理皮膜が生成しやすいことが分かる(図7参照)。A3003の場合は電気化学的に貴な金属間化合物(Fe, Mn) Al_{24} ^{24), 25)}が合金中に存在するために自然電位が-1V程度に留まる²¹⁾。従ってA3003は短時間の煮沸処理ではMg処理皮膜が生成しにくい²¹⁾、低温(40°C)では自然電位は-1V程度に留ま

Table 3 Pitting potential of aluminum alloys in deaerated solutions (pH = 7 ~ 8, at 40°C).

Specimen	Solution	Pitting potential (V vs. Ag/AgCl)				
		A 1099	A 1050	A 3003	A 5052	A 7072
Bare	0.01M NaCl	-0.60	-0.55	-0.53	-0.59	-0.75
		-0.58	-0.55	-0.52	-0.60	-0.74
Bare	0.01M NaCl	*1	1.85	1.70	0.92	0.39
	+0.01M MgSO ₄					-0.10
	+0.005M NaHCO ₃	*2	0.55	0.54	0.29	0.02
					0.02	0.11
Boiling Mg treated *3	0.01M NaCl without EG	*4	0.65	0.30	-0.33	-0.01
					-0.01	-0.67

Top lines=free of ethylene glycol, Bottom lines=containing ethylene glycol (30% by volume).
*1 : immersed for 5 hours, *2 : immersed for 3 hours, *3 : chemical conversion treated in a mixed solution (0.05M MgSO₄+0.005M NaHCO₃) at 95°C for 30min, *4 : quoted from Ref. 21.

Fig. 7 Electron micrographs of the surface of aluminum alloys exposed to aerated 0.01M NaCl solution containing 0.01M MgSO₄ and 0.005M NaHCO₃ at 40°C for 5 hours.

るものの正常な皮膜が生成するようである。浸せき5時間後のアルミニウム合金の表面状態(図7)から明らかのように、A 1099, A 5052, およびA 7072と共に、A 3003にも正常なMg処理皮膜が生成している。

表3に孔食試験溶液およびMg剤を添加した孔食試験溶液中のアルミニウム合金の孔食電位をMg処理材の値²¹⁾と比較した。A 7072を除くすべての試料(未処理材)の孔食電位は-0.5~-0.6Vの範囲にあり、ほとんどEG添加の影響がない。A 7072(未処理材)では固溶したZnが選択的に溶解するので、見掛け上孔食電位が低くなっている。表3から明らかなように、データのばらつきはあるもののMg剤を添加した場合の孔食電位は著しく貴であり、EGを含む環境でもMg剤添加によって耐孔食性が向上する。また予め煮沸処理したMg処理材よりもMg剤を添加した低温の孔食試験溶液中

で長時間浸せきした方が更に高い孔食電位を示した(表3)。これは高温で短時間に皮膜を生成させるよりも低温で徐々に生成させる方が強固な皮膜が得られ、またSO₄²⁻イオンによって皮膜が安定化するため²⁰⁾と考えられる。

表1に示すようにラジエターの内部環境を模擬した溶液中にて、Mg剤はアルミニウムおよびアルミニウム合金の孔食抑制剤として優れている。クロム酸塩や硝酸塩は孔食電位を上昇させるけれども、これらのイオンを含む溶液中では自然電位も幾分上昇する危険がある。これに対し、Mg処理皮膜が生成すると孔食電位が上昇すると共に自然電位が低下するので、Cl⁻イオンとCu²⁺イオンが共存する溶液中でも優れた防食効果を示した。

本実験での試験は336時間であったが、長時間の試験によってMg処理皮膜の有効性を確認することが今後の課題である。

4. 結 論

- アルミニウムおよびアルミニウム合金の無機系孔食抑制剤の効果をCu²⁺イオンを含む中性0.01M NaCl水溶液およびCu²⁺イオンを含む30%エチレングリコールを添加した0.01M NaCl水溶液中で調べ、次の結論を得た。
- (1)Mg剤、クロム酸塩、および硝酸塩は孔食を抑制する。
 - (2)エチレングリコールが混入すると孔食深さが幾分大きくなるものの、定性的には孔食抑制剤の効果にあまり影響しない。
 - (3)エチレングリコールの有無にかかわらず、Mg剤を添加すると低温のNaCl溶液中でもアルミニウムおよびアルミニウム合金(A 1099, A 1050, A 3003, A 5052, A 7072)表面にMg処理皮膜が生成した。Mg剤の効果を数時間以内で発揮するには40°C以上の溶液温度が必要である。
 - (4)Mg処理皮膜が生成するとアルミニウム合金の自然電位が卑になり、かつ孔食電位が上昇するため耐孔食性が向上する。

謝 辞

研究費の一部は文部省科学研究費補助金一般研究C
(課題番号63550602)による。

実験に協力した卒業研究学生 伊藤正昭, 近藤万紀子,
吉田 哲の諸君に感謝する。

(1988-11-30 受理)

文 献

- 1) 伊豆山 実; 金属表面技術, **25**, 310 (1974)
- 2) S. W. Dean, Jr., R. Derby, & G. T. von dem Bussche; *Mater. Perform.*, **20**, (12), 47 (1981)
- 3) L. C. Rowe, R. L. Chance, & M. S. Walker; *Mater. Perform.*, **22**, (6), 17 (1983)
- 4) 馬飼野信一, 塩原國雄; 防食技術, **27**, 284 (1978)
- 5) M. Koudelkova, J. Augustynski, & H. Berthou; *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1165 (1977)
- 6) M. Koudelkova & J. Augustynski; *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1659 (1979)
- 7) L. A. Shalaby, K. M. El Sobki, & A. A. Abdul Azim; *Corr. Sci.*, **16**, 637 (1976)
- 8) M. S. Vukasovich & F. J. Sullivan; *Mater. Perform.*, **22**, (8), 25 (1983)
- 9) J. C. Cessna, H. M. Joseph, & R. A. Powers; *Corrosion*, **20**, 1t (1964)
- 10) G. Schick; *Mater. Perform.*, **14**, (2), 23 (1975)
- 11) R. R. Wiggle, V. Hospadaruk, & E. A. Styloglou; *Mater. Perform.*, **20**, (6), 13 (1981)
- 12) M. S. Walker; *Mater. Perform.*, **12**, (7), 29 (1973)
- 13) 川野一忠, 田島 栄; 防食技術, **19**, 17 (1970)
- 14) M. Khobaib, L. Quakenbush, & C. T. Lynch; *Corrosion*, **39**, 253 (1983)
- 15) R. C. Salvarezza, M. F. L. de Mele, & H. A. Videla; *Corrosion*, **39**, 27 (1983)
- 16) H. Böhm & H. H. Uhlig; *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 906 (1969)
- 17) B. W. Samuels, K. Sotoudenh, & R. T. Foley; *Corrosion*, **37**, 92 (1981)
- 18) 中川 哲; 防食技術, **26**, 461 (1977)
- 19) 内山利光, 長谷川実, 松本裕志; 金属表面技術, **37**, 178 (1986)
- 20) 磯部保明, 保田昌樹, 日根文男; 防食技術, **37**, 553 (1988)
- 21) 磯部保明, 田中慎一, 保田昌樹, 日根文男; 防食技術, **38**, 161 (1989)
- 22) 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)
- 23) 馬場宣良; 軽金属, **34**, 205 (1984)
- 24) M. Zamin; *Corrosion*, **37**, 627 (1981)
- 25) 福塚敏夫, 下郡一利, 藤原和雄; 防食技術, **28**, 323 (1979)