アルミニウム合金の孔食に及ぼす有機系食品添加物の影響

加藤 彰*, 高木章嘉*, 吉原佐知雄*, 糸井康彦**, 神戸 哲***, 佐藤栄一*

Effect of Organic Food Additives on Pitting Corrosion of Aluminum Alloys

Akira KATO*, Akiyoshi TAKAKI*, Sachio YOSHIHARA*,
Yasuhiko ITOI**, Satoshi KAMBE*** and Eiichi SATO*

The effects of organic food additives on pitting corrosion of aluminum alloys were studied in a neutral solution of sodium chloride. The advance of corrosion was estimated by time variation of the rest potential, anodic and cathodic polarization curves and polarization resistance. Pit depth was evaluated with an optical microscope and photoacoustic spectroscopy (PAS) was newly applied to evaluate the spatial distribution of corrosion pits.

Results obtained were as follows.

- 1) Organic substances that showed an inhibiting effect, decreasing the maximum pit depth, were : for 3003 alloy DL-thioctic acid, caffenin anhydride and L-tryptophan ; for 5052 alloy casein ; and for 6063 alloy pyridoxine hydrochloride and hydantoin.
- 2) In the presence of an organic substance as pitting corrosion inhibitor, obtained corrosion potential at pH7 shifted to the noble side, and these results support the evaluated results for the maximum pit depth.

In an acid solution of pH3, obtained corrosion current decreased in the presence of the organic substance.

These results suggests the possibility of an inhibitive effect inside the pits as well as outside the pits.

Key Words : Aluminum Alloy, Pitting Corrosion, Organic Inhibitor, Photoacoustic Spectroscopy

1. 緒 言

アルミニウム合金の孔食に対するインヒビターとして、多くの無機・有機物質が用いられている^{1), 2)}。しかし、それらのインヒビターにも幾つかの問題がある。例えば、クロム酸塩等の無機インヒビターに対する公害規制^{3), 4)}や、一個のピットが貫通することによる化学装置等の機能損失等である。

本研究ではこれらの点を考慮し、塩化物イオンを含む中性水溶液中のアルミニウム合金に対するインヒビターとして有効な物質を、無公害の有機系食品添加物約70種類の中より見いだした。その抑制効果は、アルミニウム合金に生じるピットの最大深さや孔食電位の測定によって評価した。

また腐食評価法の1つとして、近年、光音響的及び光電気化学的手法を用いた鉄や銅に対する*in situ*観測による酸化物の生成状況やインヒビターの抑制効果を光電

流の変化で評価した研究などが報告されつつある^{5)~8)}。そこで光音響分光法（以下PASと略す）により、ピットの生成による表面の凹凸の評価を試みたので併せて報告する。

2. 実験方法

2. 1 試料, 試験液

用いた試料は、JIS規格に基づく3003合金（板厚0.4 mm）、5052合金（板厚1.2mm）、6063合金（板厚1.2 mm）である。それらの合金の分析値を表1に示す。これらの試料は、前処理としてアセトン脱脂後、10wt%水酸化ナトリウム水溶液（55℃, 1 min）でエッチングし、水洗した後に20wt%硝酸（室温, 90s）で中和・スラット除去を行い、その後水洗した。

試験液は、イオン交換水により作製した3%塩化ナトリウム水溶液と、 10^{-4} mol/dm³の有機物質を添加した水溶液を用いた。pH調整はイオン強度を合わせるために0.513mol/dm³の塩酸及び水酸化ナトリウム水溶液で

Table 1 Chemical composition of aluminum alloys (wt%).

Alloy	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Al
3003	0.27	0.63	0.16	1.1	0.0042	0.0022	0.26	0.0072	0.0114	bal.
5052	0.094	0.24	0.067	0.024	2.3	0.0077	0.0020	0.0097	0.0174	bal.
6063	0.42	0.18	0.0281	0.0141	0.49	0.0136	*57	0.0255	0.0145	bal.

* ppm

* 宇都宮大学工学部（〒321 栃木県宇都宮市石井町2753）
Fac. of Eng., Utsunomiya Univ. (2753, Ishii-machi, Utsunomiya-shi, Tochigi 321)
** 小山工業高等専門学校（〒323 栃木県小山市中久喜771）
Oyama National College of Tech. (771, Nakaguki, Oyama-shi, Tochigi 323)
*** 帝京大学理工学部（〒320 栃木県宇都宮市長岡町西北山1189-4）
Fac. of Sci. and Eng., Teikyo Univ. (1189-4, Nishikitayama, Nagaoka-machi, Utsunomiya-shi, Tochigi 320)

Table 2 Organic food additives tested as inhibitor.

Saccharin	β -Carotene	Sodium L-Glutamate
Caffein Anhydride	Linoleic Acid	Aspartame
L-Tryptophan	Riboflavin	Pyridoxine Hydrochloride
D-Fructose	Adipic Acid	
Folic Acid	Casein	
DL-Thioctic Acid	Hydantoin	

行った。また、浸せき試験の試験液には、促進剤として塩化第二銅を0.26g/dm³添加して行った。

2. 2 インヒビター

約70種類の有機物質^{9)~11)}を、インヒビターとして試みた。その一例を表2に示す。

2. 3 浸せき試験

浸せき試験液100mLに対して、約40×20mmに切断した試料1枚をビーカー底部に静置し、大気開放下、室温で5、10、15、20日間各々3種類の合金に対して試験した。その試料は、露出面が5×5mmになるようにマスキングテープ及びエポキシ樹脂により被覆した。

2. 4 ピット深さ測定

浸せき試験後、試料の腐食生成物をリン酸－クロム酸混液（85% H₃PO₄、35mL + CrO₃ 20g/dm³、95℃、5min）により除去した後、読取顕微鏡（ピカ精工、Z方向のみをデジタル型に改造したPRM-2）を用いて、各々の試料に対するすべてのピットの深さ及び数を測定した。またピットの径の測定は、本研究の主旨が深さ方向への成長を抑制するインヒビターを見いだすことなので除外した。

2. 5 電気化学的測定

測定には、ポテンシオガルバノスタット（北斗電工㈱、HA-301）、ファンクションジェネレーター（北斗電工㈱、HB-104）、X-Yレコーダー（横河電機㈱、TYPE 3036）、X-tレコーダー（横河電機㈱、TYPE3046）を用いた。

測定条件としては、浴温が25℃で、H型セルを用い、作用極には50×20mmに切断して露出面が10×10mmになるように被覆したアルミニウム合金板、対極には白金板、参照電極には飽和カロメル電極を用いた。電位のスイープ速度は1mV/sとした。

分極曲線の測定は、pH 3及びpH 7に調整した試験液中で行い、自然電極電位の経時変化の測定は、pH 7の試験液中で4時間行った。分極抵抗法では、腐食計（北斗電工㈱、HK103）を用い30分間行った。そしてSternの式(1)を応用した式(2)より、腐食抵抗 *R* を求めた。

$$I_{corr} = K \Delta I / \Delta E \cdots \cdots (1)$$
$$\Delta E / \Delta I = K / I_{corr} = R \cdots \cdots (2)$$

腐食計によって $\Delta I = 1 \mu A$ を与え、 ΔE の応答を測定

し *R* へ換算した。

2. 6 PAS

PASによるピットの評価は、腐食生成物を除去した試料に対して行った。検出器は外部からの振動や電気的ノイズを防ぐため鉄製のシールドボックス内に置いた。光源にはアルゴンイオンレーザー（ILT5000, Ion Laser Technology, マルチライン）を用い、ライトチョッパー（5584, NF ELECTRONIC INSTRUMENTS）で断続し、試料表面に照射した。PAシグナルは、試料裏面に高真空用シリコングリース（DOW CORNING）をカップリング剤としてホフマン式ピンチコックにより圧着した圧電素子PZT（TOKIN, NPM, N-21, 直径10mm, 厚さ1mm, 円板型）により電気信号に変換し、チョッパーからの参照信号に同期した信号をシングルフェイズロックインアンプ（5600, NF ELECTRONIC-INSTRUMENTS）によりロックイン検出した。

測定は、直前に試料をリン酸－クロム酸混液により酸化物を除去し、一定時間後にレーザーを照射し、定常状態になった後に変調周波数を4～4000Hzに変化させ行った。これは、低い変調周波数では式(3)に示す熱拡散長は大きくなり、より深いところの情報を得ることができ、高い変調周波数のときは熱拡散長は小さくなり、表面に近いところの情報が得られるという概念¹²⁾に基づく。

$$\mu_s = \alpha / (\pi \cdot f)^{1/2} \cdots \cdots (3)^{13)}$$
$$\alpha = k / (\rho \cdot C_p) \cdots \cdots (4)$$

ここで、

$$\mu_s: \text{熱拡散長} [\text{cm}] \quad \alpha: \text{熱拡散率} [\text{cm}^2/\text{s}]$$
$$f: \text{変調周波数} [\text{s}^{-1}] \quad k: \text{熱伝導度} [\text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$$
$$\rho: \text{物質密度} [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}] \quad C_p: \text{比熱} [\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$$

3. 結果と考察

3. 1 読取顕微鏡によるピット深さ測定

3. 1. 1 最大ピット深さ

20日間の浸せき試験の結果、最大ピット深さが無添加の場合よりも小さくなった有機物質の構造式等を図1に示す。そして図2に、それらの有機物質の最大ピット深さの経時変化を示す。3003合金ではDL-チオクト酸、無水カフェイン、L-トリプトファン、6063合金ではピリドキシン塩酸塩、ヒダントインを添加したとき、15日経過以降で無添加の場合と比べて最大ピット深さに差が生じ、5052合金に対するカゼインは、浸せき初期の段階から差が生じていることがわかる。これは、これらの物質がピット内のアノード反応を抑制し、ピットの深さ方向への成長を抑制していると推定できる。また、インヒビター効果のない物質、ここでは一例として3003合金における葉酸を示すが、最大ピット深さは常に無添加の場合より大きくなった。

Fig. 1 Structural formulas of substance showed inhibitive effect.

Fig. 2 Time variation of maximum pit depth of (a) 3003, (b) 5052 and (c) 6063 (pH 7).

3. 1. 2 ピット深さ分布

浸せき後20日目の試料に対するピット深さの分布を図3に示す。3003合金の場合では、深さ160 μm 以上では無添加の方が数が少なくなっている。これは、幾つかのピットが重なり径の大きいピットとなるために、観測した数としては少なくなった。5052合金の場合では、カゼインを添加したほうがピットの深さ方向への成長を抑制していることがわかる。6063合金の場合では、ヒダントインはどのサイズのピットも無添加の場合と同等であるが、ピリドキシン塩酸塩では、深いピットから浅いピットまでその数は無添加の場合よりも若干少ない傾向を示した。

3. 2 電気化学的測定

3. 2. 1 分極曲線による評価

3. 1でインヒビター効果を示した物質について、その有効性を確かめるため電気化学的測定を行った。使用したインヒビターの孔食に対する抑制効果の結果を表3に

Fig. 3 Depth profile for corrosive pits of (a) 3003, (b) 5052 and (c) 6063 after 20 days (pH 7).

示し、自然電極電位の経時変化を図4に示す。

まず孔食電位について考えた。3003合金に対するチオクト酸及び6063合金に対するピリドキシン塩酸塩の場合を除いて、表2に示した物質については孔食電位が無添加の場合よりも約5~20mV貴な電位を示した。これは局部アノード反応を抑制したことになり、いわゆる耐孔食性が良いと考えられる。この結果は、ピット深さ測定の結果との対応が見られる。

ここで、アルミニウムのピット内部のpHは2~3と報告されている例^{(4), (5)}もあるので、この条件に近似的なpH3の試験液中における腐食電位と腐食電流密度を測定してみた。3003合金ではDL-チオクト酸及びL-トリプトファンを添加した場合の腐食電位は、無添加の場合とほぼ同等とみられるが無水カフェインを添加した場合には、むしろ貴へシフトしている。5052合金に対してカゼインを添加した場合も同様の結果になった。しかし、6063合金では、ピリドキシン塩酸塩及びヒダントインを添加すると腐食電位は単にシフトした。腐食電流密度は、3003合金に対するL-トリプトファンの場合を除けば表3に示した物質の腐食電流密度は無添加の場合よりも小さい値を示しており、ピット内部においても腐食を抑制する効果は生ずる可能性があると考えられる。

そこでエバンス図で考えれば、上述した中で腐食電位

Table 3 Obtained pitting corrosion potential (pH 7), diffusion limiting current density (pH 7), rest potential (pH 7), corrosion potential (pH 3), and corrosion current density (pH 3) of each alloys in the 3 % NaCl solution with and without inhibitor.

Alloy JIS	Inhibitors	Pitting corrosion potential	Diffusion limiting current density	Corrosion potential	Corrosion current density	Rest potential
		pH 7 (mV vs. SCE)	pH 7	pH 3 (mV vs. SCE)	pH 3 (μ A)	pH 7
3003	Non-addition	-693	—	-774	18.2	—
	DL-Thioctic Acid	-694	Similar	-775	14.8	Less noble
	Caffeine Anhydride	-672	Decrease	-766	11.9	Similar
	L-Tryptophan	-689	Decrease	-775	20.4	Similar
5052	Non-addition	-683	—	-830	23.2	—
	Casein	-679	Increase	-730	9.89	Noble
6063	Non-addition	-701	—	-736	54.0	—
	Pyridoxine Hydrochloride	-707	Decrease	-808	14.9	Less noble
	Hydantoin	-687	Increase	-790	20.0	Noble

Fig. 4 Time variation of rest potential for aluminum alloys (a) 3003, (b) 5052 and (c) 6063 (pH 7).

が貴ヘシフトしたとすればピット内の局部アノード反応が抑制されたと考えられる。また、それとは逆に卑ヘシフトしたとすればピット内の局部カソード反応が抑制されたと考えられる。ただしここでは、ピット内部がすべて局部アノード部として作用しているとは考えずに、pH 3 程度の条件下では、ピット内部にも局部アノード・局部カソード部ともに存在すると仮定した。

次に、表 3 に示した pH 7 における自然電極電位とアノード・カソード分極曲線からピット内部とピットのな

Fig. 5 Schematic illustration showing the relation between the local polarization curves of (a) 3003, (b) 5052 and (c) 6063.

- (1) Non-addition
- (2) Caffeine Anhydride
- (3) L-Tryptophan
- (4) DL-Thioctic Acid
- (5) Casein
- (6) Hydantoin
- (7) Pyridoxine Hydrochloride

い外表面を含めた部分の耐食性を図 5 のモデル図より考えてみた。3003合金に対する無水カフェイン(2)及びL-トリプトファン(3)の場合、局部アノード・局部カソード反応ともに、分極が大きくなれば腐食電位も貴になると考えられるが、分極の程度が極めて小さいために電位はほとんど同じになったと思われる。DL-チオクト酸(4)の場合は、局部アノード反応はわずかに分極するが局部カソード反応が無添加の場合と同等なため電位は卑になったと考えられる。5052合金に対するカゼイン(5)の場合は、局部アノード反応がわずかに分極するが局部カソード反応が大きく復極するために、全体の腐食電流密度は大きくなり電位は貴にシフトしていった。6063合金に対するヒダントイン(6)の場合、局部アノード反応はわずかに分極し局部カソード反応は復極するために、電位は貴にシフトし全体の腐食電流密度は大きくなる。ピリドキシン塩酸塩(7)の場合は、局部アノード反応はわずかに復極し局部カソード反応は分極するために、電位は卑にシフトし全体の腐食電流密度は小さくなる。これらのことから、ピットの深さ方向への成長を抑制する物質がすべて、外

Fig. 6 Time variation of corrosion resistance for aluminum alloy 3003 (pH 7).

表面の腐食をも抑制するとは限らないことがわかる。

3. 2. 2 分極抵抗法による評価

ここまでが局所的な腐食に対する検討であったが、ピット内部を含めた外表面に対する効果もみる必要があると考え、分極抵抗法による評価を行った。分極抵抗法による腐食抵抗の測定結果の一例を図6に示す。最大ピット深さを小さくするインヒビター効果のあった物質は、どれも無添加の場合よりも腐食抵抗は大きくなり、換言すれば腐食速度が減少したことになる。これは、これらの物質がピット内部とピット外表面ともに腐食を抑制していることを示している。また初期の膨らみは、破壊された不動態皮膜が修復され、再不動態化を起こしたための現象と思われる。

3. 3 PASによるピットの評価

次に、PASをピット深さの評価法の一つとして用いることができないかと考え、まず、*in situ* 観測の前駆段階としての基礎的データを得るための測定を試みた。その結果の一例を図7に示す。ここでPAシグナル強度は、変調周波数が4 Hzのときには熱の伝わる範囲内でピットの影響は無視できると考え、このときのPAシグナルを1と規格化し比較した。

ピットが存在しない(浸せき試験を行っていない)試料(6)とピットが存在する試料(1)~(5)の相対PAシグナル強度を比較すると、明らかにピットの存在する試料のほうが相対PAシグナル強度は大きくなっている。そしてインヒビター効果を示した物質(3)~(5)は、無添加の場合(2)の相対PAシグナル強度よりも全体的に小さくなった。これらのことは、ピットの深いものは反射して再び試料表面外に出てくる光の割合が小さく、レーザー光を多く吸収するためであると考えられるが、詳しい解釈については検討中である。

4. 結 論

- 1) 約70種類の有機物質の中で、3003合金に対してはDL-チオオクト酸、無水カフェイン及びL-トリプト

Fig. 7 Dependence of relative amplitude of PA signal on modulation frequency for aluminum alloy 3003.

ファン、5052合金に対してはカゼイン、6063合金に対してはピリドキシン塩酸塩及びヒダントインが最大ピット深さを小さくするインヒビター効果を示した。

2) ピットの深さ方向への成長を抑制する物質を添加した場合、分極曲線から得られる孔食電位は貴へシフトし、浸せき試験の結果のインヒビター効果を支持した。

また、pH 3の酸性試験液においても、これらの物質を添加した場合の分極曲線から得られる腐食電流密度は小さくなった。このことからピット内部でも腐食抑制の可能性があると思われる。(1989-11-24 受理)

文 献

- 1) H. Böhni and H. H. Uhling ; *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 906 (1969)
- 2) W. J. Rudd and J. C. Scully ; *Corros. Sci.*, **20**, 611 (1980)
- 3) 松島 巖 ; 電気化学, **54**, 378 (1986)
- 4) 藤井晴一 ; 金属表面技術, **35**, 222 (1984)
- 5) M. Seo, X. C. Jing and N. Sato ; *Werkst. Korros.*, **39**, 583 (1988)
- 6) A. Fujishima, Y. Nagae and K. Honda ; *J. Electroanal. Chem.*, **162**, 241 (1984)
- 7) A. Aruchamy, G. Zhou and A. Fujishima ; *J. Electroanal. Chem.*, **244**, 333 (1988)
- 8) J. A. Gardella, Jr., D.-Z. Jiang, W. P. McKenna and E.M. Eyring ; *Appl. Surf. Sci.*, **15**, 36 (1983)
- 9) 石館守三, 谷村顕雄 監修 ; 食品添加物公定書解説書, p. 1 (廣川書店, 1987)
- 10) 桜井芳人, 川城 巖 ; 食品別添加物用覧, p.596 (化学工業社, 1970)
- 11) 新村壽夫 ; 食品添加物の生化学と安全性, p.433 (地人書館, 1979)
- 12) 澤田嗣郎, 織田昌平, 鷲尾邦彦 ; 光音響分光法とその応用-PAS, p.111 (学会出版センター, 1982)
- 13) 澤田嗣郎 ; 化学と工業, **48**, 869 (1989)
- 14) 当摩 建, 山田一雄 ; 軽金属, **30**, 85 (1980)
- 15) 当摩 建 ; 金属表面技術, **32**, 521 (1981)