



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	グルコン酸や亜鉛イオンを含む模擬海水におけるA3003アルミニウム合金の腐食による形態変化とその機構
Author(s)	大谷, 恭平; 坂入, 正敏; 兼子, 彬 他
Citation	軽金属, 68(1), 16-21 https://doi.org/10.2464/jilm.68.16
Issue Date	2018-01-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75933
Type	journal article
File Information	J. Jpn. Inst. Light Met. 68(1)_ 16-21 (2018).pdf



グルコン酸や亜鉛イオンを含む模擬海水における A3003 アルミニウム合金の腐食による形態変化とその機構

大谷 恭平*・坂入 正敏**・兼子 彬***・長澤 大介***

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 68, No. 1 (2018), 16-21

© 2018 The Japan Institute of Light Metals

Corrosion-induced morphological changes and the mechanism of A3003 aluminum alloy in model sea water containing gluconates and zinc ions

Kyohei OTANI*, Masatoshi SAKAIRI**, Akira KANEKO*** and Daisuke NAGASAWA***

Corrosion mechanism and morphology changes of aluminum alloy in model solution corresponding sea water containing gluconates and zinc ions were investigated by immersion corrosion tests with surface analysis. Surface and cross-sectional SEM results showed that zinc ions suppress the morphology changes of aluminum alloy in the solution containing gluconates. XPS analyses indicated that gluconates in the solutions adsorb on the oxide films of aluminum alloy and protective films of the adsorbed gluconates would prevent the penetration of chloride ions to the aluminum alloy. The XPS results also suggest that zinc ions in the solutions bond to the oxide film of aluminum alloy and zinc ions enhance the corrosion inhibition ability of the protective films of gluconates for aluminum alloy in model sea water.

(Received July 18, 2017 Accepted September 26, 2017)

Keywords: corrosion; corrosion inhibitor; metal cation; XPS; A3003 aluminum alloy

1. 緒 言

アルミニウム合金は、比強度の高さおよび表面に存在する酸化皮膜による高い耐食性から幅広い分野で使用されている。一方、酸化皮膜は塩化物イオンが含まれる溶液中で容易に破壊され、アルミニウム合金の腐食速度と溶液中の塩化物イオン濃度には相関があると報告されている^{1)~3)}。そのため、塩化物イオン濃度が一定なら水質によってアルミニウム合金の腐食速度に大きな差はないと考えられるが、実際の環境では塩化物イオン濃度が同程度でも水質ごとにアルミニウム合金の腐食速度に有意な差が生じたという報告がある⁴⁾。実環境には塩化物イオン等のアニオン以外に水質ごとに異なる種類の金属カチオンが存在しているため、その影響で腐食速度の差が生じたと推察できる。しかし、アルミニウム合金の腐食速度に及ぼす金属カチオンの影響に着目した研究は少ない^{5), 6)}。

そのため、著者らはアルミニウム合金の腐食速度に及ぼす溶液中の金属カチオンの影響に着目して研究を行ってきた^{7)~10)}。これまでに塩化物イオン濃度、pH、溶存酸素濃度が同一でも、溶液に含まれる金属カチオンの種類によってアルミニウム合金の腐食速度が異なることを明らかにし、亜鉛

イオンを含む模擬淡水でA3003アルミニウム合金の腐食速度は最も抑制された^{9), 10)}。

アルミニウム合金の腐食を抑制する腐食抑制剤（インヒビター）は多くの環境で使用されている。中でも、有機系の吸着型インヒビターは、アルミニウム合金の酸化皮膜への吸着によって保護層を形成して塩化物イオンによる酸化皮膜の破壊を防ぐことで腐食を抑制するため、工業的に広く用いられている¹¹⁾。一方、インヒビターは循環水等に直接添加されるため、環境負荷や保全費用の観点から使用量の低減および性能の向上が求められている。前述のとおり、亜鉛イオンはアルミニウム合金の腐食を抑制する効果を持つことがわかっている。このことは、インヒビターとともに添加した亜鉛イオンはインヒビターの持つアルミニウム合金への腐食抑制性能を相乗的に向上する可能性があることを示唆している。

本研究では、グルコン酸や亜鉛イオンを含む模擬海水におけるA3003アルミニウム合金の腐食による形態変化とその機構を表面・断面の観察、分析を伴う浸漬腐食試験により解明することを目的とした。短期間浸漬後の試料表面のXPS分析から模擬海水ごとに異なるアルミニウム合金の酸化皮膜への欠陥の発生しやすさの違い（酸化皮膜の安定性）を解

*北海道大学大学院工学院（〒060-8628 北海道札幌市北区13条西8丁目） Graduate School of Engineering, Hokkaido University (Kita-13 Nishi-8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

**北海道大学工学研究院（札幌市） Faculty of Engineering, Hokkaido University (Sapporo-shi, Hokkaido)

***日本軽金属株式会社グループ技術センター（静岡市） Nikkei Research & Development Center, Nippon Light Metal Co., Ltd. (Shizuoka-shi, Shizuoka)

明し、長期間浸漬後の試料断面観察から孔食のサイズを比較することで模擬海水ごとに異なる孔食進展速度の違いを明らかにした。本論文では、短期間の浸漬によって酸化皮膜に生じた再不動態化の可能性があるnmオーダーの孔を「欠陥」、長期間の浸漬により欠陥から μm オーダーまで成長した孔を「孔食」と区別して用いた。塩化物イオン濃度の高い模擬海水を用いた理由は、溶液中のインヒビターや亜鉛イオンの有無による腐食形態変化を明確にするためである。インヒビターとして用いたグルコン酸ナトリウムは、性能は低い人体や環境への害が少ないアルミニウム合金の吸着型インヒビターとして一部で報告されている¹²⁾。すなわち、アルミニウム合金への腐食抑制効果が特段高くないグルコン酸ナトリウムは、亜鉛イオンの有無による腐食形態の差を明確にするには適すると判断し、本研究で採用した。

2. 実験方法

2.1 試料

A3003アルミニウム合金板(厚さ: 0.7mm, 組成 (mass%): Cu, 0.11; Si, 0.36; Fe, 0.55; Mn, 1.08; Mg, <0.01; Zn, 0.01; Ti, 0.03, Al: bal) を $7 \times 7 \text{ mm}^2$ に切り出した後、樹脂に埋め込みSiC研磨紙で#4000まで機械研磨を行い、ダイヤモンドパウダーおよびバフを用いて鏡面研磨を行った。研磨後の試料は、樹脂から取り出した後、エタノールおよび高純度水中で各300s超音波洗浄を行った。

2.2 模擬海水

0.6M NaCl (NaA), 0.598M NaCl+1mM ZnCl_2 (ZnA), 0.6M NaCl+10mM グルコン酸Na (NaG), 0.598M NaCl+10mM グルコン酸Na+1mM ZnCl_2 (ZnG) の4種類の模擬海水を用いた。本研究で用いた模擬海水の塩化物イオン濃度はすべて0.6Mで、pHは5.6から6.0程度であった。

2.3 浸漬腐食試験

試料を298Kに保持した 20 cm^3 の模擬海水に7dもしくは1h浸漬した。

2.4 観察・分析

模擬海水に7d浸漬した試料の表面および断面を走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子株式会社, JSL6510-LA) を用いて10kVの加速電圧で観察した。また、模擬海水に7d浸漬した試料断面をSEM付属のエネルギー分散型X線分析 (EDS) を用いて20kVの加速電圧で分析した。1h浸漬後の試料表面をX線光電子分光分析装置 (XPS, 日本電子株式会社, JPS-9200) で分析した。X線源としてモノクロAlK α (1486.6eV) を使用し、分析領域は 7.07 mm^2 (直径3mm) で実施した。

3. 結果と考察

3.1 浸漬試験前の試料表面・断面SEM写真

Fig. 1に浸漬試験前試料の (a) 表面および (b) 断面のSEM写真を示す。Fig. 1(a) より、試料表面には白色、黒色と灰色の3種類の領域が確認できる。白色部分はAl-Mn-Fe系の金属間化合物、黒色部分はAl-Si系の金属間化合物、灰色部分はアルミニウムの母相である。Fig. 1(b) の試料断面写真より、試料の表面は平滑であることがわかる。なお本実験では試料断面観察のためにAg粒子を含んだ導電性樹脂を用いているため、Fig. 1(b) の上部のように断面SEM写真に

は黒色の樹脂部と白色のAg粒子が存在する。

3.2 7d浸漬試験後の試料表面SEM写真

Fig. 2には、(a) NaA, (b) ZnA, (c) NaG, (d) ZnGに7d浸漬後の試料表面SEM写真を示す。Fig. 2(a) より、NaClのみを含むNaAに浸漬した試料表面には、灰色の平滑な領域と特徴的な形状をした白色の部分が観察でき、浸漬前のような金属間化合物は確認できない。後述する断面観察結果から、平滑な領域はアルミニウム合金母材ではなく腐食生成物層である。Fig. 2(b) より、NaClと ZnCl_2 を含むZnAに浸漬した試料表面はFig. 2(a) 同様に金属間化合物は確認できないが、NaAとは異なる形状の腐食生成物が観察できる。Fig. 2(a) および (b) の腐食生成物層には白く見える箇所と黒く見える箇所が存在しているが、別途実施した表面EDS分析より白色と黒色の箇所は組成が同一の腐食生成物だとわかっている。明暗差が生じた理由として、尖った箇所にSEM観察の際に生じるエッジ効果が考えられる。Fig. 2(c) より、NaClとグルコン酸ナトリウムを含むNaGに浸漬した試料表面には全面から多数の孔食が確認でき、その内部に金属間化合物が確認できる。このことから、NaG中ではアルミニウム合金の全面で孔食発生に伴う溶解反応が生じていたにも関わらず、腐食生成物は形成していなかったことがわかる。Fig. 2(d) より、NaClと ZnCl_2 とグルコン酸ナトリウムを含むZnGに浸漬した試料表面は、浸漬前試料と比べてわずかに荒れているが、浸漬前のような金属間化合物と母相が観察できる。

3.3 7d浸漬試験後の試料断面SEM写真と腐食生成物のEDS分析

Fig. 3に (a) NaA, (b) ZnA, (c) NaG, (d) ZnGに7d浸漬後の試料断面SEM写真を示す。Fig. 3(a) のNaAに浸漬した試料断面写真より、Fig. 2(a) で確認した平滑に見える腐食生成物は1~2 μm の厚さを持ち下部に孔食が形成していたことがわかる。腐食生成物層には大きな亀裂が多数見られるが、これは水を多く含んだ腐食生成物が乾燥したことで生じ、溶液中で腐食生成物はアルミニウム合金全面を覆っていたと考えられる。NaAで形成した腐食生成物は水を多く含んでいたと考えられることから、塩化物イオンは腐食生成物中を容易に泳動できたことが示唆される。Fig. 3(b) のZnAに浸漬した試料断面写真より、Fig. 2(b) で確認した腐食生成物はおよそ1 μm の厚さであったことがわかり、さらに拡大した写真から腐食生成物は針のような形状を有していたことを確認した。亜鉛の析出物はこの針のような腐食生成物によく似た形状を有していると報告されているため^{13), 14)}, ZnAの表面には模擬海水中的亜鉛イオンを含んだ腐食生成物が形

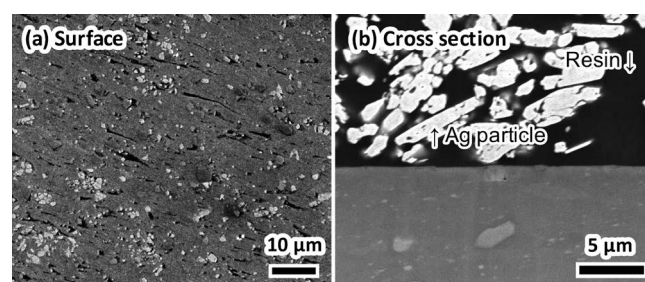


Fig. 1 SEM images of (a) surface and (b) cross section of the specimen before immersion corrosion test.

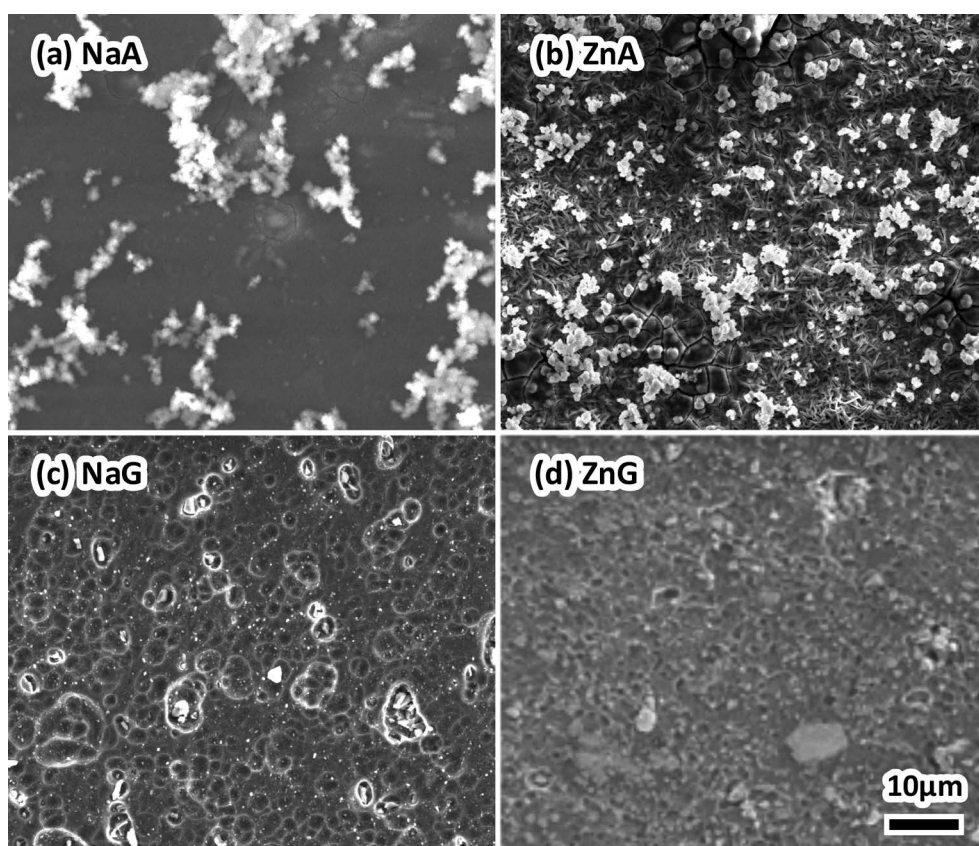


Fig. 2 Surface SEM images of specimens after immersion for 7 d in the solutions of (a) NaA, (b) ZnA, (c) NaG, and (d) ZnG.

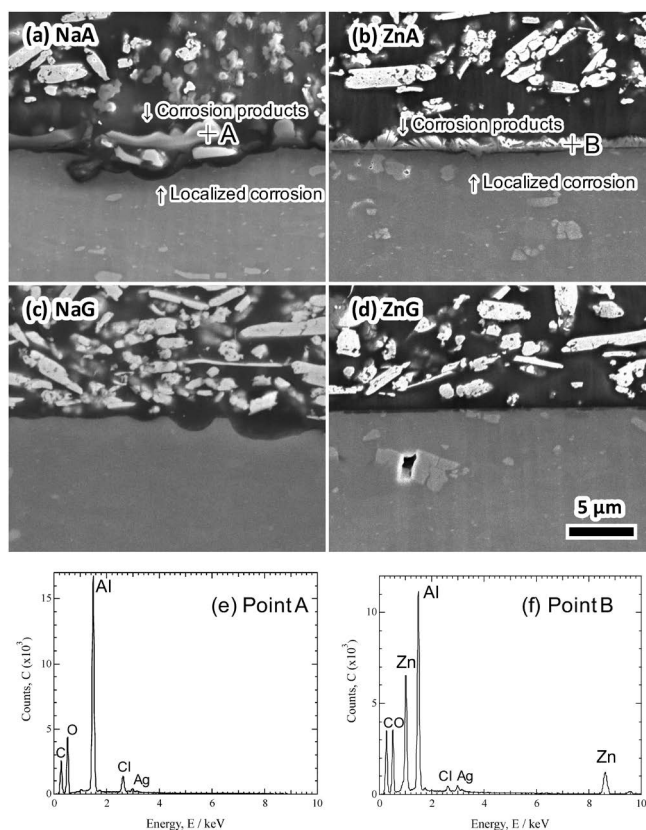


Fig. 3 Cross-sectional SEM images of specimens after immersion for 7 d in the solutions of (a) NaA, (b) ZnA, (c) NaG, and (d) ZnG. EDS spectra of corrosion products formed in (e) NaA and (f) ZnA.

成したと考えられる。また、腐食生成物の下部にはNaAで観察されたものより小さな孔食が観察できる。このことは、NaA中に比べてZnA中で形成した腐食生成物の方が塩化物イオンの泳動を抑制したことを示唆している。Fig. 3(c)のNaGに浸漬した試料断面写真より、Fig. 2(c)で観察したとおり表面には腐食生成物が形成せず孔食に至る所で発生・成長していることがわかる。NaAやZnAのように腐食生成物が形成しなかった理由は、溶解したアルミニウムイオンがグルコン酸ナトリウムのキレート作用により模擬海水中で錯体を形成し、表面に腐食生成物として析出できなかったことが考えられる。Fig. 3(d)のZnGに浸漬した試料断面写真には、孔食や腐食生成物がほとんど観察できないため、ZnGは4種類の模擬海水の中でアルミニウム合金が最も腐食しにくい溶液といえる。孔食の大きさを比較すると、グルコン酸を添加しない条件では亜鉛イオンを含むZnAに浸漬した試料の孔食はNaAに浸漬した試料の孔食に比べて小さいことがわかる。さらに、グルコン酸を添加した条件でも亜鉛イオンを含むZnGに浸漬した試料の孔食はNaGに浸漬した試料の孔食に比べて小さい。このことは、亜鉛イオンはグルコン酸の添加の有無に関わらず模擬海水中のアルミニウム合金の孔食進展速度を減少させる効果があることを示唆している。

Fig. 3(e)にNaAで形成した腐食生成物(点A)、Fig. 3(f)にZnAで形成した腐食生成物(点B)のEDSによる点分析結果を示す。Fig. 3(e)より、NaAで形成した腐食生成物からはC, O, Al, Cl, Agのピークが確認できる。加速電圧20kVにおけるEDSの点分析では点の中心から半径約 $2\mu\text{m}$ の領域からの情報が検出されることから^{15), 16)}、CとAgのピークは腐食生成物の近くに存在する導電性樹脂由来のものだと推察す

る。すなわち、NaAでアルミニウム合金上に形成した腐食生成物はアルミニウムの酸化物もしくは水酸化物である。Fig. 3(d)より、ZnAでアルミニウム合金上に形成した腐食生成物からはC, O, Zn, Al, Agのピークが確認できる。Fig. 3(e)と同様にCとAgは周辺の導電性樹脂由来のものであると考え、ZnAで形成した腐食生成物はアルミニウムと亜鉛の酸化物もしくは水酸化物である。断面SEM写真およびEDS分析から、亜鉛を含有するアルミニウムの腐食生成物は塩化物イオンの泳動を抑制する効果を持つことがわかった。

3.4 1h浸漬試験後の試料表面のXPS分析

Fig. 2およびFig. 3から、塩化物イオン濃度が同一でも含有する金属カチオンの違いにより腐食形態や腐食生成物の組成は異なること、グルコン酸ナトリウムの腐食抑制能力は模擬海水中の亜鉛イオンにより向上することが明らかになった。一方、これらの知見は7dの浸漬試験結果から得られたため、浸漬初期のアルミニウム合金の酸化物皮膜の安定性や欠陥の発生機構は不明である。そこで、アルミニウム合金に観察可能な孔食が生じるより短い期間（1h）試料を模擬海水に浸漬し、表面をXPSにより分析した。Fig. 4に模擬海水に1h浸漬した試料表面のXPSワイドスペクトルを示す。すべての模擬海水に浸漬した試料表面からO, C, Alのピークが確認でき、亜鉛を含むZnAおよびZnGに浸漬した試料最表面からはZnのピークも確認できる。グルコン酸ナトリウムを含まないNaAとZnAのワイドスペクトルにはClのピークが確認できる。さらに、Arイオンガンを用いて異なる深さのClに関するXPS分析を実施したところ、NaAとZnAに浸漬した試料の最表面からアルミニウム合金素地までのすべての深さからClが検出された。これは、塩化物イオンが中性溶液中でアルミニウム合金表面に形成した Al_2O_3 表面に結合している OH^- と置換してアルミニウムイオンに結合し、最終的にアルミニウム合金素地まで至り欠陥が生じるという報告と一致している¹⁷⁾。このことから、NaAおよびZnAに短期間浸漬後に塩化物イオンはアルミニウム合金素地まで到達し、酸化物皮膜には欠陥が生じていたと考えられる。一方、グルコン酸ナトリウムを含むNaGとZnGに浸漬した試料表面からはClのピークは確認できない。この結果から、模擬海水中のグルコン酸イオンがアルミニウム合金の酸化物皮膜に吸着して保護層を形成することにより、塩化物イオンによる欠陥の発生を抑制していたと考えられる。

そこで、グルコン酸イオンの吸着による保護層の形成を確認するため、Fig. 5に模擬海水に1h浸漬した試料表面のC 1s XPSナロウスペクトルを示す。すべての模擬海水に浸漬した試料からC-C結合に由来する285.0eV付近のピークが確認できる。一方、グルコン酸ナトリウムを含むNaGおよびZnGに浸漬した試料のみから288.5eV付近にピークが確認できる。このピーク位置は粉末のグルコン酸ナトリウムで得られたピーク位置と一致している¹⁸⁾。このことから、模擬海水中のグルコン酸イオンはアルミニウム合金の酸化物皮膜に吸着することがわかる。これまでに陰イオン透過性の鉄の酸化物皮膜は表面に吸着型インヒビターを吸着させることにより陽イオン透過性の性質に変化して陰イオンの透過を抑制したという報告がある¹⁹⁾。すなわち、本研究のグルコン酸を吸着したアルミニウム合金の酸化物皮膜でも同様の変化が生じて、塩化物イオンによる酸化物皮膜の破壊を抑制したと推察

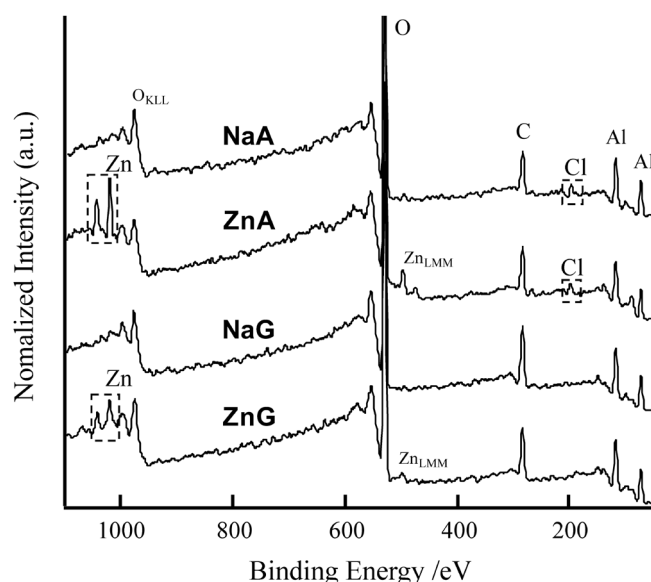


Fig. 4 XPS wide spectra the on specimens after immersion for 1 h in the solutions.

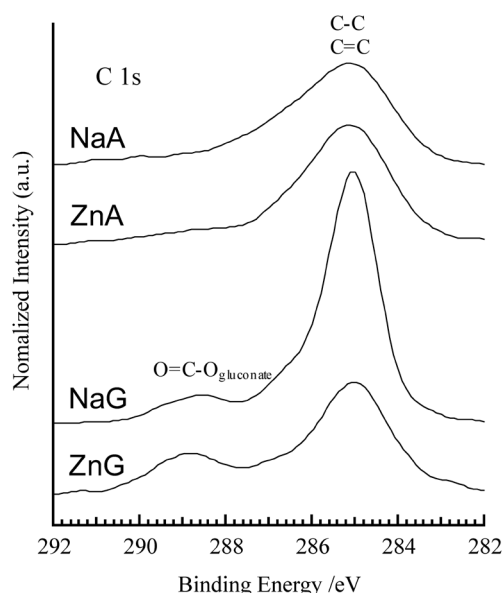


Fig. 5 XPS narrow spectra of C 1s on the specimens after immersion for 1 h in the solutions.

する。

Fig. 4とFig. 5の模擬海水に1h浸漬した試料のXPS分析から、NaG中で溶液中のグルコン酸イオンは試料表面に保護層を形成して塩化物イオンによる酸化物皮膜の破壊を抑制したと考えられる。一方、Fig. 2とFig. 3の模擬海水に7d浸漬した試料のSEM観察からは、NaG中では試料の至る所で局部腐食が発生したという1h浸漬した試料の場合とは反対の結果が得られた。このことは、アルミニウム合金の腐食機構がNaGに短期間浸漬した場合と長期間浸漬した場合で大きく異なることを意味している。

3.5 アルミニウム合金の腐食機構

これまでの結果から考えられる各模擬海水におけるアルミニウム合金の腐食機構をFig. 6に示す。上段の図 (Fig. 6(a), (c), (e), (g)) は試料を模擬海水に短期間（1h）浸漬した際の腐食機構で、下段の図 (Fig. 6(b), (d), (f), (h)) は試料を

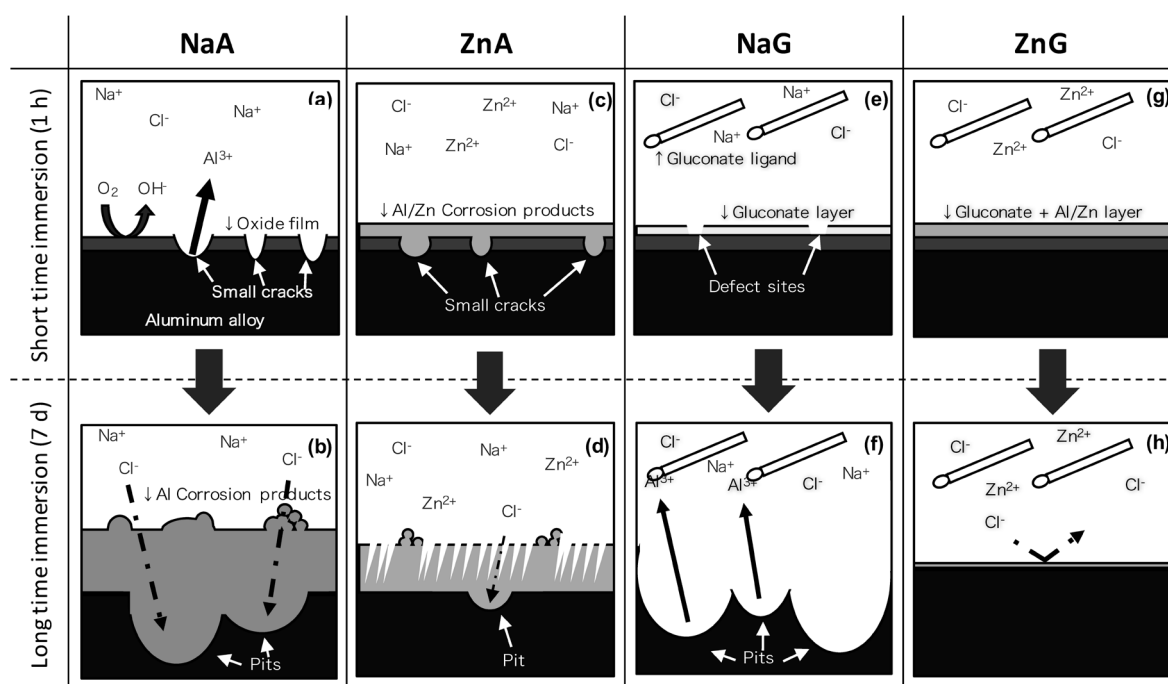


Fig. 6 Schematic images of the corrosion processes of aluminum alloy in the solutions after short time immersion ((a), (c), (e), and (g)) and after long time immersion ((b), (d), (f) and (h)).

模擬海水に長期間（7d）浸漬した際の腐食機構である。上段の図の皮膜は厚さ数nm，下段の図の腐食生成物は厚さ数 μm のスケールと考える。

NaAにアルミニウム合金を浸漬した場合，Fig. 6(a)のように短期間の浸漬で塩化物イオンにより酸化皮膜が局部的に破壊され欠陥が生じ，そこを起点としてアノード反応とカソード反応が発生し，溶出したアルミニウムイオンと水酸化物イオンが結合して腐食生成物が形成する。Fig. 3(a)の断面SEM写真より，長期間浸漬後にはFig. 6(b)のようにアルミニウム合金に数 μm の腐食生成物層が形成し，腐食生成物層下部の金属間化合物周辺に孔食が形成したと考えられる。金属間化合物周辺の母材で優先的に欠陥が孔食へと至った理由は，金属間化合物と母材が局部電池を形成して母材の腐食を促進したためと考えられる。腐食によりアルミニウムイオンが生じるため，電気的中性条件を満たす必要性から塩化物イオンが沖合から泳動して孔内部に濃縮し，腐食生成物の下部で孔食が成長を続けたと考えられる。

ZnAにアルミニウム合金を浸漬した場合，短期間の浸漬でFig. 6(a)のように塩化物イオンにより酸化皮膜が破壊されて欠陥が生じた後，Fig. 6(c)のように欠陥から溶出したアルミニウムイオンと模擬海水中的亜鉛イオンは亜鉛を含むアルミニウム主体の腐食生成物層を形成すると考えられる。その後，長期間の浸漬により，Fig. 6(d)のように μm オーダーまで成長し，欠陥は孔食へと進展すると考えられる。この層はEDS分析の結果から塩化物イオンの含有量がNaAで形成した腐食生成物層に比べて少なく，断面観察の結果からこの腐食生成物層の下部に形成した孔食は小さいことがわかった。すなわち，ZnAで形成した腐食生成物層はNaAに比べて塩化物イオンによる攻撃を抑制して，形成以降の泳動による塩化物イオンの濃縮と孔食の成長を妨げる効果を持つと考えられる。

NaGにアルミニウム合金を浸漬した場合は，Fig. 6(e)の

ように短期間の浸漬後に模擬海水中的グルコン酸イオンがアルミニウム合金の酸化皮膜の表面に保護層を形成するため，塩化物イオンによる酸化皮膜への欠陥の発生は抑制されることが考えられる。これまでの研究から，グルコン酸により形成する保護層は一部に欠陥を含むことが報告されている^{20), 21)}。そのため，浸漬初期ではグルコン酸の保護層と酸化皮膜により塩化物イオンがアルミニウム合金素地まで到達することは妨げられるが，グルコン酸の保護層の欠陥部からアルミニウム合金の酸化皮膜に到達した塩化物イオンにより酸化皮膜に欠陥が生じ，長期間の浸漬後にはすべての保護層が消滅してFig. 6(f)のように至る所に孔食が生じたと考えられる。Fig. 2(c)の表面SEM写真では，孔内部に存在する白色の金属間化合物の周囲に特に大きな孔が形成していた。これは金属間化合物と母材の間で局部電池を形成して母材部分の腐食が促進されたために生じたと考えられる。本研究の結果は，0.6 Mの塩化物イオンに対して10 mMのグルコン酸ナトリウムの添加だけではアルミニウム合金の腐食を抑制できないことを意味する。

ZnGにアルミニウム合金を浸漬した場合は，Fig. 6(g)のように短期間の浸漬後にグルコン酸および亜鉛からなる保護層が表面に形成する。以前の研究から溶液中の亜鉛イオンはグルコン酸の保護層に存在する欠陥部を埋めるように金属の酸化皮膜に結合することで，保護層の欠陥を減少させる効果があると報告されている¹⁸⁾。さらに水酸化亜鉛と酸化アルミニウムは原子間距離の差が小さいことが報告されており¹⁰⁾，原子間距離の差が小さいと界面で内部応力や欠陥が生じにくく，酸化アルミニウム上に形成した水酸化亜鉛は塩化物イオンによる破壊を妨げる効果が高いと考えられる。本研究および以前の報告から，NaG中ではグルコン酸の保護層の欠陥から塩化物イオンがアルミニウムの酸化皮膜を破壊して局部腐食に至るが，ZnG中ではグルコン酸の保護層の欠陥には水酸化亜鉛が結合するため，Fig. 6(h)のようにアル

ミニウム合金の酸化皮膜に塩化物イオンが到達できず欠陥の形成および孔食への成長に至らなかったと考えられる。以上のような機構で亜鉛イオンとグルコン酸イオンは相乗的にアルミニウム合金の腐食を抑制したと考えられる。

ZnGに含まれる亜鉛イオンとグルコン酸イオンが溶液中でキレート結合しなかった理由は、グルコン酸のキレート作用がpHに強く依存することに起因している。グルコン酸イオンは塩基性の溶液中でアルミニウムイオンや亜鉛イオンと強い親和力を有するが、本研究で用いた中性から弱酸性の溶液中では親和力は低下すると報告されている²²⁾。この理由により、ZnG中で亜鉛イオンとグルコン酸はキレート結合をせず、アルミニウム合金上にそれぞれが結合できたと考えられる。

4. 結 言

模擬海水中 ($[Cl^-]=0.6M$) に含まれるグルコン酸ナトリウムおよび亜鉛イオンの影響により変化するアルミニウム合金の腐食形態を浸漬腐食試験により調査した結論を下記に記す。

(1) NaClのみを含む模擬海水では、アルミニウム合金上にアルミニウムの腐食生成物とその下部に孔食が形成する。アルミニウムの腐食生成物は塩化物イオンの泳動を抑制しないため、腐食生成物の下部で孔食は持続的に進展すると考えられる。

(2) NaClと1mMの亜鉛イオンを含む模擬海水では、アルミニウム合金上にアルミニウムと亜鉛から構成される腐食生成物と下部に小さな孔食が形成する。アルミニウムと亜鉛の腐食生成物はアルミニウムのみの腐食生成物よりも塩化物イオンの泳動を抑制すると考えられる。

(3) NaClと10mMのグルコン酸ナトリウムを含む模擬海水では、腐食生成物はグルコン酸のキレート作用により析出せず、アルミニウム合金上の至る所に孔食が形成する。0.6Mの塩化物イオンに対して10mMのグルコン酸ナトリウムの添加だけではアルミニウム合金の腐食を抑制できない。

(4) NaClと1mMの亜鉛イオン、10mMのグルコン酸ナトリウムを含む模擬海水では、アルミニウム合金表面はほとんど腐食しない。模擬海水に含まれる微量の亜鉛イオンによりグルコン酸ナトリウムによるアルミニウム合金の腐食抑制能力は向上する。

謝 辞

本研究は、日本学術振興会による特別研究員奨励費 (17J00602)、ソルトサイエンス財団研究助成 (1609)、日本アルミニウム協会研究助成事業による助成を受けたものである。また、本研究は北海道大学光電子分光分析研究室において文部科学省ナノテクノロジープラットホーム事業およびマテリアル分析・構造解析共用ユニット (MASAOU) を通じた技術的支援を受けて実施された。

参 考 文 献

- 1) T. H. Nguyen and R. T. Foley: J. Electrochem. Soc., **127** (1980), 2563–2566.
- 2) R. T. Foley: Corrosion, **42** (1986), 277–288.
- 3) B. Zaid, D. Saidi, A. Benzaid and S. Hadji: Corros. Sci., **50** (2008), 1841–1847.
- 4) 日本アルミニウム協会標準化総合委員会編：アルミニウムハンドブック (第7版), 日本アルミニウム協会, (2007), 73–74.
- 5) 伊藤伍郎, 石田四郎, 加藤正夫, 中山孝廉, 三島良績: 軽金属, **18** (1968), 530–536.
- 6) 藤村涼子, 小山高弘, 内田秀俊: 軽金属, **63** (2013), 175–181.
- 7) K. Otani, M. Sakairi, T. Kikuchi and A. Kaneko: Zairyo-to-Kankyo, **59** (2010), 330–331.
- 8) M. Sakairi, R. Sasaki, A. Kaneko, Y. Seki and D. Nagasawa: Electrochim. Acta, **131** (2014), 123–129.
- 9) K. Otani, M. Sakairi, R. Sasaki, A. Kaneko and Y. Seki: J. Solid State Electrochem., **18** (2014), 325–332.
- 10) K. Otani, M. Sakairi and A. Kaneko: Mater. Trans., **57** (2016), 1539–1546.
- 11) A. H. Roebuck and T. R. Pritchett: Mater. Prot., **5** (1966), 16–19.
- 12) K. R. Smith, M. E. Besse, M. Bartelme and M. M. Lawrence: US 7709434 B2, (2010).
- 13) S. Peulon and D. Linco: J. Electrochem. Soc., **145** (1998), 864–874.
- 14) J. D. Yoo, K. Ogle and P. Bolovitch: Corros. Sci., **81** (2014), 11–20.
- 15) D. B. Holt and E. Napchan: J. Scanning Microscopies, **16** (1994), 78–86.
- 16) J. J. Chen, L. Sorelli, M. Vandamme, F. Ulm and G. Chanvillard: J. Am. Ceram. Soc., **93** (2010), 1484–1493.
- 17) P. M. Natishan and W. E. O'Grady: J. Electrochem. Soc., **161** (2014), C421–C432.
- 18) K. Otani, Md. S. Islam and M. Sakairi: J. Electrochem. Soc., **164** (2017), C498–C504.
- 19) 坂下雅雄, 佐藤教男: 防食技術, **28** (1979), 450–461.
- 20) R. Touir, M. Cenoui, M. E. Bakri and M. E. Touhami: Corros. Sci., **50** (2008), 1530–1537.
- 21) J. Li, B. Zhao, J. Hu, H. Zhang, S. Dong, R. Du and C. Lin: Int. J. Electrochem. Sci., **10** (2015), 956–968.
- 22) 刈米和夫: 近畿アルミニウム表面処理研究会会誌, **77** (1979), 1–8.