

金属腐食に及ぼすインヒビターと金属カチオンの相乗効果機構の解明

坂入 正敏¹, 大谷 恭平², Md. Saiful Islam², 鈴木 啓太³

¹北海道大学大学院工学研究院材料科学部門, ²北海道大学大学院工学院材料科学専攻,

³北海道大学工学部光電子分光分析研究室

概要 実用金属材料であるアルミニウム合金や鉄鋼材料の耐食性は、表面に形成されている数 nm の酸化皮膜(不働態皮膜)の保護性に依存している。この皮膜は、淡水や海水など環境中に存在する塩化物イオンにより局部的に破壊されて腐食に繋がる。前年度までの研究から、昨年度に検討した以外の金属カチオンとインヒビターであるグルコン酸イオンが環境中に共存する場合の腐食抑制作用については不明であり、鋼の腐食速度に及ぼす高濃度の塩化物イオン環境における亜鉛イオンの影響は調査できていなかった。そこで、本年度はこれらの点を明らかにすることを目的に研究を行った。なお、金属カチオンの定量的な評価には、昨年度有効性が明らかとなっている、金属カチオンの吸着により形成する層のモル体積と不働態皮膜のモル体積を考慮した指標, Y , を用いた。

試料には、鉄板とA3003アルミニウム合金板を用いた。使用前にSiC研磨紙で#4000まで流水中で機械研磨とコロイダルシリカを用いて鏡面まで研磨した。電気化学測定用試料は、導線を接続して樹脂に埋め込んでから研磨した。溶液には、グルコン酸ナトリウムと各種金属カチオンを含む模擬淡水とグルコン酸ナトリウムと亜鉛イオンを含む模擬海水を用いた。電気化学測定の際に、必要に応じて $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$ - $0.05 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を溶液に添加した。腐食試験は、大気開放で 298 K に保持した各溶液に最長 7 日間、浸漬することで行った。電気化学インピーダンス(EIS)測定は、各溶液に 1 時間もしくは 24 時間浸漬した後、浸漬電位にて振幅 10 mV, 周波数範囲を 10 kHz から 100 mHz の交流電圧を印可することで測定した。

模擬淡水中の腐食におよぼす金属カチオンとグルコン酸イオンの影響を調査した結果、腐食速度と模擬淡水中の金属カチオンの Y の値の間には良い相関があり、 Y の大きな金属カチオンが溶液中に存在すると腐食は抑制されることが示された。EIS より求めた電荷移動抵抗の逆数は、 Y の増加に従って低下しており、 Y の大きなカチオンが存在すると腐食が抑制されることが EIS からも確かめられた。

模擬海水中の腐食に及ぼす亜鉛イオンとグルコン酸イオンの影響を調査した結果、溶液中にグルコン酸イオンや微量の亜鉛イオンが存在すると腐食は抑制され、両イオンが存在するとそれぞれが単独で存在するときより腐食は抑制された。塩化物イオン濃度や試料組成によらず、亜鉛イオンはグルコン酸イオンの腐食抑制効果を向上することが明らかとなった。

1. 研究目的

実用金属材料であるアルミニウム合金や鉄鋼材料の耐食性は、表面に形成されている数 nm の酸化皮膜(不働態皮膜)の保護性に依存している。この皮膜は、淡水や海水など環境中に存在する塩化物イオンにより局部的に破壊され^{1, 2)}、腐食に繋がる。金属材料の腐食速度や形

態は、環境中存在する腐食因子である塩化物イオン濃度や水素イオン濃度(pH)により影響を受けることが知られている。そのため、金属材料の研究においてこれらの腐食因子に着目した研究は数多く報告されている³⁻⁸⁾。

一方、淡水のような稀薄溶液における金属材料の腐食速度はそれほど速くはないが、淡水環境の施設において

も腐食が起こると大きな損失に繋がるため多くの研究がある^{9, 10)}。淡水は低い塩化物イオン濃度であるにも関わらず、アルミニウム合金の腐食形態は水源により大きく異なる¹¹⁾。申請者らは、金属カチオンが影響していると仮定して、従来ほとんど検討されてこなかった金属カチオンによる実用金属材料の腐食に及ぼす影響を系統的に調査した。その結果、金属カチオンに着目してアルミニウム合金や鋼の淡水腐食に関する研究を行い、pH や塩化物イオン濃度が同じであっても金属カチオン種が異なると、腐食速度が大きく異なることを報告した⁽¹²⁻²⁰⁾。金属カチオンによる影響を定量的に評価する指標として、Zhang らは、電気陰性度、 X^0_M 、と全イオン化ポテンシャル、 ΣI_n 、により計算される金属カチオンの硬さ、 X 、を用いていた²¹⁾。 X の物理的意味は、溶液中の金属カチオンが不動態皮膜に吸着する能力である。浸漬試験の結果を X のみで全ての金属カチオンの影響を定量的に評価できないことから、表面に形成される各相の体積を考慮する評価指標、 Y 、を提案し、その有効性を報告した²²⁾。

昨年度は、従来より X の大きな金属カチオンによる鋼の腐食への影響と金属カチオンとインヒビターによる腐食と不動態皮膜構造への影響について電気化学的測定と表面分析により研究を行った。その結果、より X の大きい金属カチオンである Al^{3+} においても Zn^{2+} と同様に、鋼の腐食速度を抑制することが明らかとなった。さらに、 Zn^{2+} が環境中に存在するとインヒビターの抑制効果が向上することも明らかになった。その理由として、グルコン酸イオンが不動態皮膜の上に吸着して形成する単分子程度の厚さを有する膜の欠陥を Zn 酸化物もしくは水酸化物が埋めることが考えられた。

前年度までの研究から、昨年度に検討した以外の金属カチオンとインヒビターであるグルコン酸イオンが環境中に共存する場合の腐食抑制作用については不明であり、鋼の腐食速度に及ぼす高濃度の塩化物イオン環境における金属カチオンの影響は調査できていなかった。そこで、本年度はこれら2点を明らかにすることを目的に研究を行った。

2. 研究方法

2.1 試料

鉄板と A3003 アルミニウム合金板 (Al 合金) を切り出し

て用いた。浸漬試験用試料 ($7 \times 7 \text{ mm}^2$) は、使用前に SiC 研磨紙で #4000 まで流水中で機械研磨とコロイダルシリカを用いて鏡面まで研磨した。研磨後の試料は樹脂から取り出した後、高純度水及びエタノール中で超音波洗浄した。電気化学測定用試料は、 $10 \times 10 \text{ mm}^2$ に切り出した後、導線を接続して樹脂に埋め込み、浸漬試験用と同様に鏡面まで研磨した。浸漬試験後の試料はエポキシ樹脂から取り出して使用し、電気化学測定の樹脂から取り出さずに高純度水及びエタノール中で超音波洗浄して用いた。

2.2 溶液

2.2.1 模擬淡水

塩化物イオン濃度を 1 mol m^{-3} になるように調整した、 $1 \text{ mol m}^{-3} \text{ NaCl} + 1 \text{ mol m}^{-3}$ グルコン酸 Na (NaG)、 $1 \text{ mol m}^{-3} \text{ NaCl} + 0.5 \text{ mol m}^{-3}$ グルコン酸 Ca (CaG)、 $1 \text{ mol m}^{-3} \text{ NaCl} + 0.5 \text{ mol m}^{-3}$ グルコン酸 Zn (ZnG) を模擬淡水として用いた。電気化学インピーダンス測定の際には、それぞれに溶液に $0.5 \text{ kmol m}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3 - 0.05 \text{ kmol m}^{-3} \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ を添加して用いた。ここで、グルコン酸塩の化学式は、グルコン酸 Na: $\text{NaC}_6\text{H}_{11}\text{O}_7$ 、グルコン酸 Ca: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{CaO}_{14}$ 、グルコン酸 Zn: $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Zn}$ である。

2.2.2 模擬海水

$0.6 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl}$ (NaA)、 $0.598 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl} + 1 \text{ kmol m}^{-3} \text{ ZnCl}_2$ (ZnA)、 $0.6 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl} + 10 \text{ mol m}^{-3}$ グルコン酸 Na (NaG)、 $0.598 \text{ kmol m}^{-3} \text{ NaCl} + 10 \text{ mol m}^{-3}$ グルコン酸 Na + $1 \text{ mol m}^{-3} \text{ ZnCl}_2$ (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、全て 0.6 kmol m^{-3} であり、pH は 5.6 から 6.0 であった。

2.3 腐食試験

大気開放、298 K に保持した各溶液に 1 日から 7 日間の時間浸漬することで行った。その際、溶液量は 20 mL とした。

2.3.1 電気化学インピーダンス測定

各溶液に 1 時間もしくは 24 時間浸漬した後、浸漬電位にて振幅 10 mV、周波数範囲を 10 kHz から 100 mHz の交流電圧を印可することで測定した。その際、対極に Pt 板を参照電極には飽和 KCl の Ag/AgCl 電極を使用した。

2.3.2 表面観察と皮膜の分析

試験前後の試料表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。短時間の浸漬試験後に形成した皮膜の分析に

は、X線光電子分光分析装置(XPS, Al K α 線)を用いた。

3. 研究結果

3.1 鉄板の模擬淡水における試験

3.1.1 浸漬試験

Fig. 1 に 24 h の浸漬試験より求めた鉄板の腐食速度と Y の関係を示す。ここで、 Y は、 γ - Fe_2O_3 のモル体積 $V_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ と各金属カチオンの水和酸化皮膜のモル体積 V_{cat} を用いて求めた¹⁸⁾。腐食速度は、 Y の大きな金属カチオンが溶液中に存在すると減少している。腐食速度と模擬淡水中の金属カチオンの Y の値の間には良い相関があることがわかる。このことは、模擬淡水中のグルコン酸の鋼に及ぼす腐食抑制効果は模擬淡水に含まれる金属カチオンの Y が大きいほど向上することを示している。7 日間浸漬前後に試験溶液の pH を測定した。浸漬前は全ての溶液で pH 5.8 であったが、浸漬後の pH は全ての溶液で上昇していた。しかし、溶液中にグルコン酸が含まれると溶液中に含まれる金属カチオンの Y の増加に伴って試験後の pH 上昇幅は減少していた。浸漬試験後の pH の上昇は、腐食による Fe^{2+} のアノード溶出に伴う OH^- の発生によるものである²³⁾。言い換えると浸漬試験前後の pH 変化幅が小

さいことは腐食が抑制されていることを示している。このことは、Fig. 1 の結果とよく一致している。

試験後の表面を目視で観察したところ、試験前と殆ど変化していなかった。より詳細に観察するために SEM により表面を観察した。その結果を Fig. 2 に示す。ZnG に浸漬した試料表面は、他の溶液に比較して平坦であり、孔食も殆ど観察できない。SEM 観察からも同様に Zn^{2+} とグルコン酸イオンを含む模擬淡水は鋼の淡水腐食に対して高い腐食抑制性能を示すことがわかる。

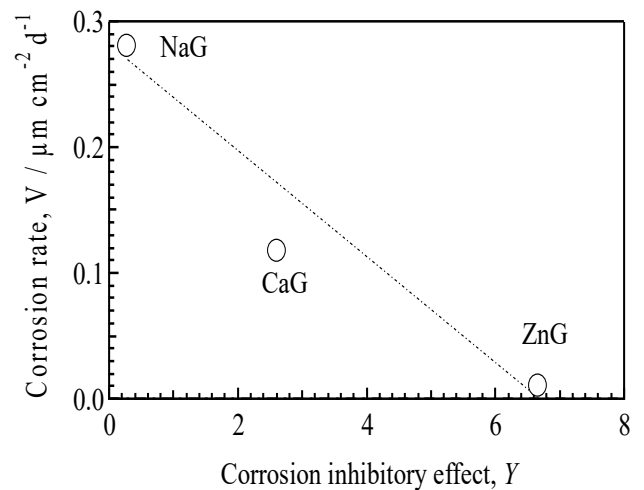


Fig. 1. Corrosion rate as a function of corrosion inhibitory effect, Y .

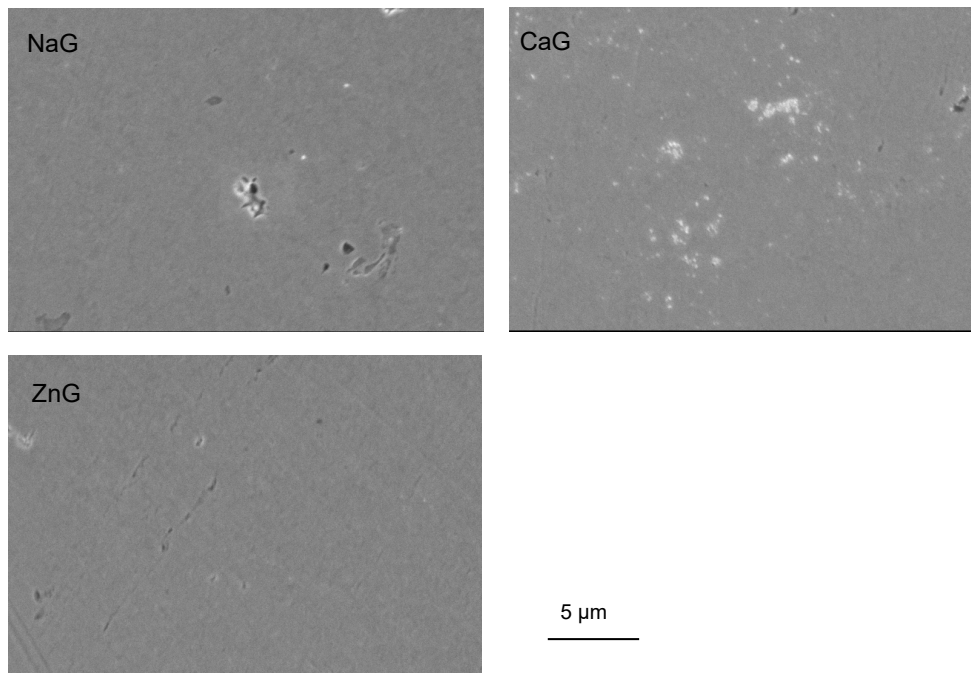


Fig. 2. SEM surface images after immersion for 24 h

浸漬腐食試験から、グルコン酸による鋼の腐食抑制効果は溶液中の金属カチオンの違いで変化することが示された。その理由として、鋼の不動態皮膜にはグルコン酸および金属カチオンが結合して保護性の皮膜を形成していると考えられた。そこで、表面皮膜の構造を確認するために各溶液に浸漬した試料表面の XPS 分析を行った。その結果、全ての試料表面から C, O および Fe のピークが測定されたが、 Na^+ に由来するピークは確認できなかった。このことから、グルコン酸イオンが存在しない時と同様に溶液中の Na イオンは鋼の不動態皮膜に結合して化合物を形成できないことが確認された。一方、CaG と ZnG に浸漬した試料のスペクトルからは、Ca および Zn の明確なピークが確認できた。CaG に浸漬した試料から得られた $\text{Ca}2p$ のナロウスペクトルのピーク位置より CaCO_3 が形成していたことが分かった。ZnG に浸漬した試料から得られた $\text{Zn}2p_{3/2}$ スペクトルのピーク位置から、試料表面には Zn(OH)_2 が形成していたことが分かった。

3. 1. 2 電気化学測定

浸漬試験において、溶液に含まれる金属カチオンにより腐食形態に大きな違いがみられ、XPS による表面分析から表面構造に違いが得られた。そのため、各溶液に浸漬 1h と 24h において EIS 測定を行った。その結果を Fig. 3 に示す。全ての溶液と測定時間において円弧の形状が得られており、浸漬時間が長くなると円弧の半径(インピーダ

ンス)は小さくなっている。等価回路を用いるカーブフィッティングより、電荷移動抵抗 R_c を求めた。電荷移動抵抗は腐食反応に関係しており、 $1/R_c$ は Fig. 1 の腐食速度に対応している。 $1/R_c$ と Y との関係を図. 4 に示す。浸漬時間に関係なく、 $1/R_c$ は Y の増加に従って低下しており、Y の大きな金属カチオンが存在すると腐食が抑制される浸漬試験の結果に良い一致を示している。浸漬時間が長くなると全ての溶液において $1/R_c$ は大きくなっていることから、腐食速度は浸漬時間により変化することがわかる。しかし、その変化量は ZnG が最も小さく、 Zn^{2+} による腐食抑制効果が、初期のみではないことも確認出来る。

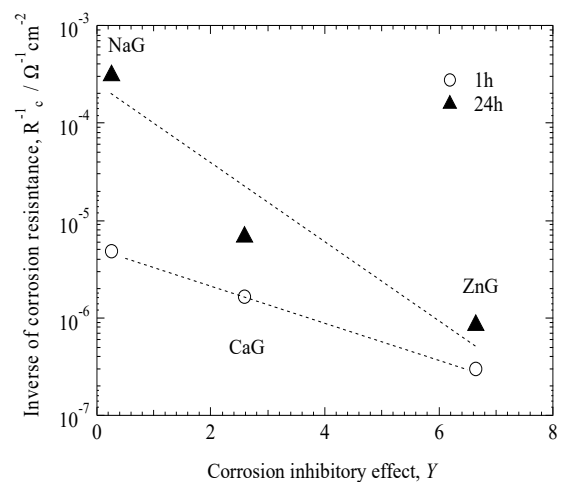


Fig. 4. Inverse of corrosion resistance as a function of Y.

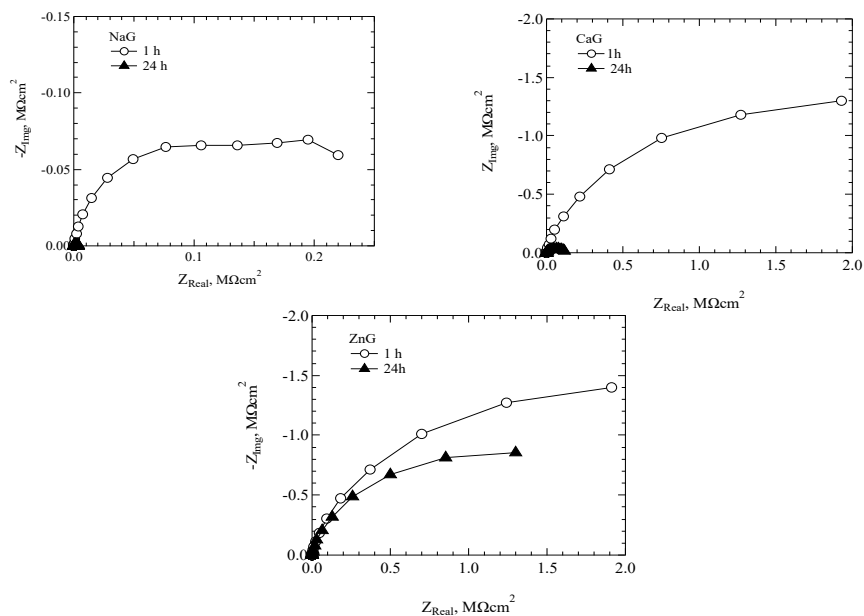


Fig. 3. Impedance Nyquist plot at 1h and 24h immersion

3. 2 Al 合金の模擬海水における試験

製塩環境や海浜環境における効果を調査するため、より塩化物イオン濃度の高い溶液における Zn^{2+} とインヒビターの効果を浸漬試験と電気化学インピーダンスを実施した。

3. 2. 1 浸漬腐食試験

浸漬試験前試料の表面および断面を SEM にて観察したところ試料表面には白色 (Al-Mn-Fe 系の金属間化合物)、黒色 (Al-Si 系の金属間化合物) と灰色 (母層) の 3 種類の領域が確認できた。試料断面の観察より、試料の表面は平滑であることを確認した。

Fig. 5 に浸漬後の試料表面の SEM 写真を示す。グルコン酸イオンを含まない、NaA と ZnA 試験終了後の表面には白色の腐食生成物が多数観察される。一方、グルコン酸を含む試料表面には多数の孔食が観察される。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観察でき、浸漬前に観察された金属間化合物は観察できない。後述する断面観察結果から、平滑な領域は Al 合金母材ではなく腐食生成物層であることを確認している。ZnA に浸漬した試料表面は NaA の試料と同様に金属間化合物は確認できないが、NaA とは異なり、針状の腐食生成物が観察できる。NaA と ZnA の試料表面に存在する白色と黒色の腐食生成物層は、別

途実施した表面 EDS 分析より同一の組成を有する腐食生成物であることを確認した。同じ組成を有するのに、SEM 観察において明暗差が生じた理由として、エッジ効果により尖った箇所輝度が高くなったためと考えられる。NaG に浸漬した試料全面から、多数の孔食と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 Al 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なかったことがわかる。ZnG に浸漬した試料表面は、浸漬前試料と比べてわずかに粗くなっているが、浸漬前のような金属間化合物と母相が観察できる。以上の様に、高濃度の塩化物イオンを含む溶液中においても、その中に含まれるアニオンと金属カチオンの種類により、腐食形態が大きく異なることが明らかとなった。

断面方向の状態を調査するために、試料を樹脂に埋め込み断面を SEM で観察した。その結果を **Fig. 6** に示す。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. 6** の断面 SEM 写真には黒色の樹脂部と白色の Ag 粒子が存在している。NaA に浸漬した試料断面の写真より、前述したように **Fig. 5** で平滑に見える部分は、厚さ数 μm の腐食生成物が存在し、その下部に孔食が形成していたことがわかる。この腐食生

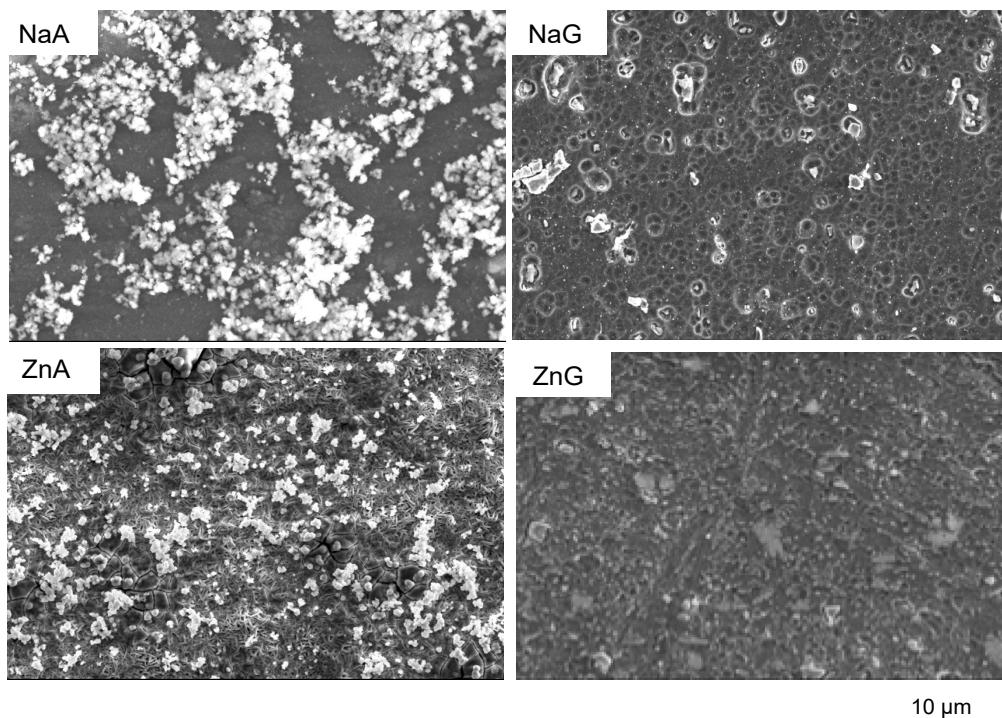


Fig. 5. Surface SEM images of specimens after immersion in NaA, ZnA, NaG, and ZnG

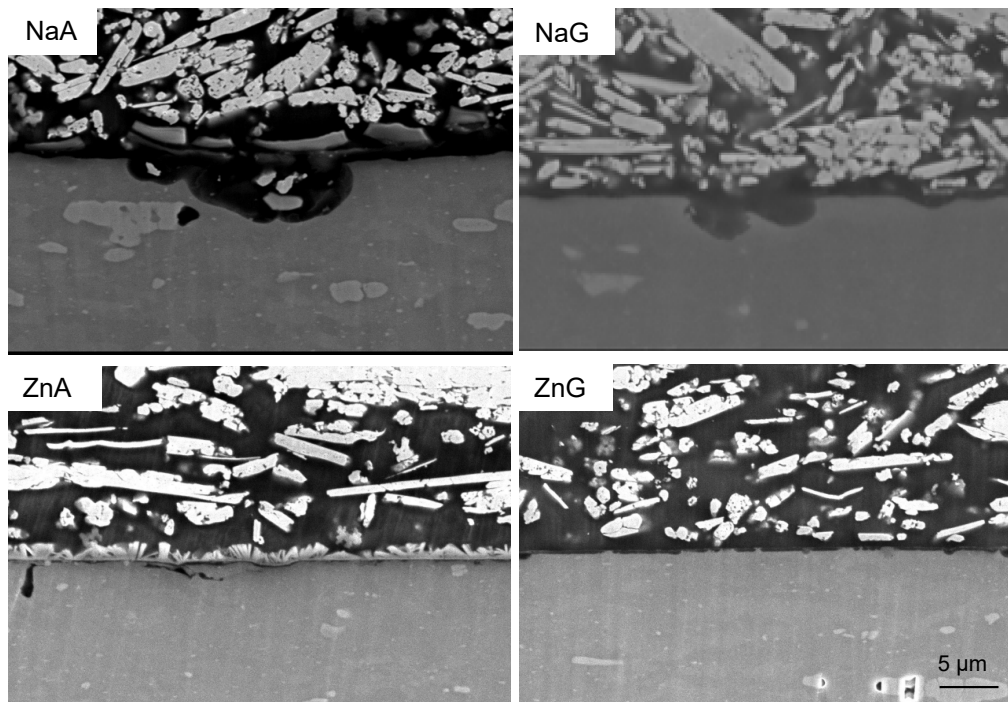


Fig. 6. Cross-sectional SEM images after immersion in NaA, ZnA, NaG, and ZnG

成物層には亀裂が多数見られる。このような亀裂は水を多く含んだ腐食生成物が乾燥したことで生じ、溶液中において腐食生成物は Al 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たことから、このような腐食生成物が存在しても、塩化物イオンはその中を容易に泳動できたとと言える。ZnA に浸漬した試料断面写真より、Fig. 5 で確認した腐食生成物はおおよそ 1 μm の厚さであったこと、針のような形状を有していたことがわかる。亜鉛の析出物はこの針のような腐食生成物に良く似た形状を有していると報告されているため^{24, 25)}、ZnA に浸漬した試料表面には亜鉛イオンを含んだ腐食生成物が形成したと考えられる。より詳細に観察すると、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、ZnA 中で形成した腐食生成物は、NaA 中で形成したそれより塩化物イオンの泳動を抑制したことを示唆する。NaG に浸漬した試料断面写真より、表面観察の結果と同様にその表面には腐食生成物が形成せず孔食が至る所で発生・成長していることがわかる。グルコン酸イオンが存在する NaG で 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 Al^{3+} 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

かったことがあげられる。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 Al 合金が最も腐食しにくい溶液といえる。各溶液におけ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において、 Zn^{2+} 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、グルコン酸イオンを含む溶液において亜鉛イオンを含む 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とが分かる。以上のことから、 Zn^{2+} はグルコン酸の添加の有無に関わらず模擬海水中の Al 合金の孔食進展速度を減少させる効果があることが示唆される。

Fig. 5 で観察された腐食生成物を EDS による分析を行った。NaA で形成した腐食生成物からは C, O, Al, Cl, Ag のピークが測定された。ここで、加速電圧 20 kV における EDS の点分析では点の中心から半径約 2 μm の領域からの情報が検出されることから^{26, 27)}、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と言える。EDS による分析結果から、NaA で Al 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と考えられた。ZnA で Al 合金上に形成した腐食生成物からは、C, O, Zn, Al と Ag のピークが観測できたことから、形成した

腐食生成物は Al と Zn の酸化物もしくは水酸化物と考えられた。

浸漬試験後の試料表面と断面観察より、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 Zn^{2+} により向上することが明らかになった。浸漬初期の Al 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ため、Al 合金に観察可能な孔食が生じるより短い期間 (1 h) 試料を浸漬し、表面を XPS により分析した。その結果、全ての試料表面から O, C, Al のピークが確認でき、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た。グルコン酸イオンを含まない NaA と ZnA には、試料の最表面から Al 合金素地までの全ての深さから Cl が検出された。このことから、NaA もしくは ZnA に短期間浸漬後に Cl は Al 合金素地まで到達し、酸化物皮膜には欠陥が生じていたことが示唆される。一方、グルコン酸イオンを含む 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かった。この結果は、グルコン酸イオンが Al 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、Cl による欠陥の発生を抑制していたことを示唆している。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、Cl 1s XPS ナロウスペクトルを詳細に解析した。その結果、グルコン酸イオンを含む NaG および ZnG に浸漬した試料から 288.5 eV 付近にピークが得られた。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²⁸⁾と一致していたことから、グルコン酸イオンは Al 合金の酸化物皮膜に吸着することと言える。すなわち、グルコン酸イオンが存在することで Al 合金の耐食性が変化するのは、グルコン酸イオンが Al 合金の酸化物皮膜に吸着し、表面層が陽イオン透過性の性質を有するようになることで、塩化物イオンの透過を抑制し、結果として酸化物皮膜の破壊を抑制したと考えられる。

3. 2. 2 電気化学インピーダンス

浸漬試験において、溶液中に含まれる金属カチオンやグルコン酸により腐食形態に大きな違いがみられ、XPS による表面分析から表面構造に違いが得られた。そのため、各溶液に浸漬 1h において EIS 測定を行った。その結果を Fig. 7 に示す。図中プロットは測定値、実線は等価回路を用いて計算した結果である。NaG を除いて、インピーダン

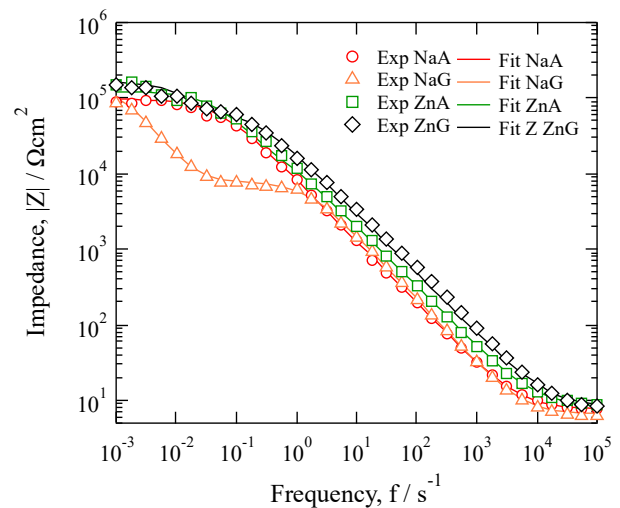


Fig. 7. Bode plot of specimens immersed for 1h

ススペクトルはほぼ同じ形状をしている。NaG において中間周波数領域でインピーダンスが停滞している理由は不明である。インピーダンスは NaA < ZnA < ZnG の順に大きくなっている。このことは、浸漬腐食試験の結果や XPS の分析結果と良い一致を示している。

4. まとめ

本年度の研究から、Y の大きな金属カチオンである Zn^{2+} は吸着型インヒビターであるグルコン酸イオンの腐食抑制効果を向上させることが示された。さらに、海水程度の濃度においても微量に存在する Zn^{2+} により Al 合金の腐食速度は抑制されることを明らかにした。

5. 今後の課題

金属カチオンに着目した塩化物イオンを含む環境中の腐食に関して、以下のような課題が残されている。

- 1) 3 種類以上の金属カチオンが共存するより実環境に近い溶液による腐食挙動は不明であり、その腐食速度を定量的に評価する指標はない。そのため、数種類の金属カチオンが存在する溶液中における腐食指標を作成することが必要である。
- 2) グルコン酸イオン以外のインヒビターについても、 Zn^{2+} の存在により腐食抑制効果が向上するのかわ不明である。

3) ステンレス鋼のように表面の酸化物皮膜構造が鋼や Al 合金と異なる実用金属材料にも Zn^{2+} が、同様の腐食抑制効果があるのかは不明である。

6. 文 献

- 1) R. T. Foley, *Corrosion*, 26, 58 (1970).
- 2) H. J. Engell, *Eletrochimica Acta*, 22, 987 (1977).
- 3) T. H. Nguyen and R. T. Foley, *Journal of the Electrochemical Society*, 127, 2563 (1980),.
- 4) R. T. Foley, *Corrosion*, 42, 277 (1986).
- 5) P. C. Pitstorius and G. T. Burstein, *Corrosion Science*, 33, 1885 (1882).
- 6) G. K. Glass and N. R. Buenfeld, *Corrosion Science*, 39, 1001 (1997).
- 7) B. Zaid, D. Saidi, A. Benzaid and S. Hadji, *Corrosion Science*, 50, 1841 (2008).
- 8) J. Alcantara, B. Chico, I. Dianz, D. Fuente, M. Morcillo, *Corrosion Science*, 97, 74 (2015).
- 9) R. E. Melchers, *Corrosion Science*, 48, 4174 (2006).
- 10) G. S. Vasyliiev, *Corrosion Science*, 98, 33 (2015).
- 11) 日本アルミニウム協会, アルミニウムハンドブック (第七版), 73 (2007).
- 12) M. Sakairi, Y. Kaneko, K. Otani, Y. Seki and D. Nagasawa, *Proc. of 18th International Corrosion Congress*, paper 533 (10 pages) (2011).
- 13) 坂入正敏, 大谷恭平, 兼子 彬, 関 雄輔, 長澤 大介, *防錆管理*, 57, 147 (2013).
- 14) K. Otani, M. Sakairi, R. Sasaki, A. Kaneko, Y. Seki and D. Nagasawa, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18, 325 (2014).
- 15) M. Sakairi, K. Otani and R. Sasaki, *Procedia Engineering*, 86, 589 (2014).
- 16) M. Sakairi, R. Sasaki, A. Kaneko, Y. Seki and D. Nagasawa, *Electrochimica Acta*, 131, 123 (2014).
- 17) K. Otani, M. Sakairi and A. Kaneko, *Material Transaction*, 57, 1539 (2016).
- 18) K. Otani and M. Sakairi, *Corrosion Science*, 111, 302 (2016).
- 19) Md. S. Islam, K. Otani and M. Sakairi, *Corrosion Science*, 131, 17 (2018).
- 20) Md. S. Islam, K. Otani and M. Sakairi, *ISIJ International*, 58(9) (2018) accepted.
- 21) S. Zhang, T. Shibata, T. Haruna, *Corrosion Science*, 47, 1049 (2005).
- 22) K. Otani, M. Sakairi, *Corrosion Science*, 111, 302-312 (2016).
- 23) M. Mahdavian and R. Naderi, *Corrosion Science*, 53, 1194 (2011).
- 24) S. Peulon and D. Linco, *Journal of the Electrochemical Society*, 145, 864 (1998).
- 25) J. E. Yoo, K. Ogle and P. Bolovitch, *Corrosion Science*, 81, 11 (2014).
- 26) D. B. Holt and E. Napchan, *Journal of Scanning Microscopies*, 16, 78 (1994).
- 27) J. J. Chen, L. Sorelli, M. Vandammer, F. Ulm and G. Chanvillard, *Journal of American Ceramics Society*, 93, 1484 (2010).
- 28) K. Otani, Md. S. Islam and M. Sakairi, *Journal of the Electrochemical Society*, 164, C498 (2017).

Study on Synergy Effect of Corrosion Inhibitor and Metal Cation on Metals Corrosion

Masatoshi Sakairi¹, Kyohei Otani², Md. Saiful Islam², Keita Suzuki³

¹ Faculty of Engineering, Hokkaido University, ² Graduate School of Engineering, Hokkaido University,

³ Faculty of Engineering, Hokkaido University

Summary

It was reported that corrosion rate of steel inhibited as gluconate ions in model fresh water, and it suppressed more coexistence of Zn^{2+} . The increasing corrosion inhibition ability of gluconate ions by Zn^{2+} may be attributed to reduce the defects in the protective film of gluconates on steel. However, metal cation effect on inhibition ability of corrosion inhibitor is not clarify. In this study, the influence of metal cations on the ability of gluconates to inhibit corrosion of mild steel in a model fresh water, and corrosion behavior of aluminum alloy in model sea water containing gluconates and zinc ions were investigated. For these purpose, immersion test, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and surface observation and analysis with SEM and X-ray photoelectron spectroscope (XPS) were carried out.

The solutions used to investigate are model fresh water and model sea water. Three different solutions: 1 mol m^{-3} NaCl with 1 mol m^{-3} sodium gluconate (NaG), 1 mol m^{-3} NaCl with 0.5 mol m^{-3} calcium gluconate (CaG), and 1 mol m^{-3} NaCl with 0.5 mol m^{-3} zinc gluconate (ZnG), were used as the model fresh water. For electrochemical impedance measurement, 0.5 kmol m^{-3} H_3BO_3 - 0.05 kmol m^{-3} $Na_2B_4O_7$ (borate) was added to each solution as a supporting electrolyte. For different solutions: 0.6 kmol m^{-3} NaCl (NaA), $0.598 \text{ kmol m}^{-3}$ NaCl + 1 m kmol m^{-3} $ZnCl_2$ (ZnA), 0.6 kmol m^{-3} NaCl + 10 mol m^{-3} sodium gluconate (NaG), $0.598 \text{ kmol m}^{-3}$ NaCl + 10 mol m^{-3} sodium gluconate + 1 mol m^{-3} $ZnCl_2$ (ZnG) were used as the model sea water.

From immersion tests, the corrosion inhibition of gluconates with mild steel and aluminum alloy is improved by metal cations that have large Y values in the model solutions. Surface and cross-sectional SEM results showed that zinc ions suppress the morphology changes of aluminum alloy in model sea water with 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. From XPS analysis, gluconate ligands can adsorb on metals and metal cations that have large Y can bond to metals in the model fresh water. Metal cations that have large Y values may decrease the defect incidence in the protective film of gluconates on mild steel in the model fresh water.