

塩に極めて強い新規アルマイト被覆型アルミニウム材料の創製

菊地 竜也

北海道大学大学院工学研究院

概要

本研究においては、新規な電解質であるエチドロン酸を用いたアルミニウムのアノード酸化により、従来のアルミニウム材料に比べて 500 倍以上の高い耐食性をもつポーラス型酸化皮膜(アルマイト)被覆型アルミニウム材料の創製に成功した。

現在、工業的なアルマイト形成法は硫酸を用いて行われており、操業におけるアノード酸化電圧は 20 V 程度である。一方、著者らが近年見出した新規なアノード酸化電解質であるエチドロン酸を用いてアルミニウムをアノード酸化すると、アノード酸化条件の最適化によって 200 V 以上の高いアノード酸化電圧が誘起される。ポーラス型皮膜の底部に存在する腐食抑制のための最後の砦「バリアー層」の厚さはアノード酸化電圧に比例するので、エチドロン酸アノード酸化によって 10 倍以上厚いバリアー層が形成できたことになる。素地のアルミニウムを外界から守るバリアー層の厚さが厚いほど、耐食性の向上が期待できる。このような高電圧アノード酸化は従来の硫酸法では不可能である。エチドロン酸を用いて作製したポーラス皮膜形成試料を沸騰蒸留水中に浸漬すると、酸化アルミニウムの水和反応が進行し、上部のナノスケール細孔を完全に封じることができた。

ポーラス皮膜被覆アルミニウムを海水模擬 3.5 wt%塩化ナトリウム水溶液に浸漬して腐食電流を測定すると、硫酸皮膜の腐食電流は $3.40 \times 10^{-5} \text{ Am}^{-2}$ 、エチドロン酸皮膜は $3.28 \times 10^{-7} \text{ Am}^{-2}$ と測定され、100 倍以上耐食性の高いアルミニウム材料を作製できた。さらに、それぞれの試料に封孔処理を施してナノ細孔を充填すると、腐食電流の値は硫酸皮膜の場合で $1.87 \times 10^{-6} \text{ Am}^{-2}$ 、エチドロン酸皮膜においては $3.18 \times 10^{-9} \text{ Am}^{-2}$ となり、アルミニウムの耐食性が従来の硫酸皮膜からおおよそ 590 倍も向上することを見出した。「590 倍の耐食性がある」ということは、例えば塩化ナトリウムが存在する環境において従来 10 年間メンテナンスせずに使用することのできたアルミニウム材料が、5,900 年間メンテナンスせずに使用できることと等価であり、塩化ナトリウム環境下において実質的にメンテナンスフリーアルミニウム材料として応用できることを意味する革新的な成果である。

1. 研究目的

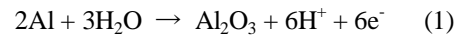
アルミニウム材料は、鉄鋼材料とともに幅広い分野に利用される重要な金属材料である。一般的に、アルミニウムは鉄に比べて高い耐食性をもつことが知られている。これは、アルミニウム表面に存在する酸化アルミニウムの皮膜(不働態皮膜とよぶ)が、素地のアルミニウムを外界から守っているためである。しかしながら、この不働態皮膜は塩化物イオンに非常に弱く、「塩」が存在する環境において

不働態皮膜は容易に破壊されてしまい、アルミニウム素地が腐食する危険が生じる。不働態皮膜の破壊によって一旦腐食が生じてしまうと、その領域において腐食が加速的に進行する(孔食)。この腐食現象は、熱力学・電気化学(すなわち、自然の摂理)に基づくため、アルミニウムの腐食自体を完全に避けることは難しい。一方、アルミニウム材料に何らかの工夫を施すことにより、腐食の開始点の低減や、腐食に至る過程の時間を大幅に増大させることが

できれば、アルミニウムの腐食を最大限に抑制できると予想される。現在、一般的な金属材料の腐食抑制法として、(1)素地金属に合金元素を添加して腐食を抑制する方法、(2)表面に腐食を抑制するコーティング層を形成する手法、などが主に研究されている。アルミニウム材料を考慮した場合、(1)の合金元素を添加する手法はガルバニック対の形成によって腐食を加速するネガティブな効果が生じるため、(2)の腐食抑制層を形成する研究が盛んに行われている。

高い腐食抑制効果が期待できるコーティング層を形成するためには、アルミニウム最表面において生じる「塩との化学反応」をいかに抑制するか、そのために化学的安定性の高いコーティング層をいかに構築するか、考慮する必要がある。従来の国内外の研究によって、アルミニウム材料の腐食挙動や腐食メカニズムの考察を相当明らかになってきている。一方、メカニズムが深く理解されつつあることとは対照的に、腐食を防ぐ技術の創出と革新は現状大きく遅れていると言わざるを得ない。(1)アルミニウムに対して親和性が高く、(2)化学的に安定で、(3)人間・環境に対して安全で、(4)高いバリア性をもつ、革新的なアルミニウム表面を形成する研究開発を遂行しなければならない。そのためには、アルミニウム表面のナノ構造を電気化学的な理論に基づいて設計し、新規な発想に基づいたアルミニウム表面を構築することが極めて重要である。

アルミニウムを電解質水溶液中に浸漬してアノード酸化(陽極酸化)すると、以下の化学反応式によってアルミニウム表面に酸化皮膜が生成する。



電解質水溶液が中性の場合には「バリアー型酸化皮膜」が、酸性および塩基性水溶液の場合には「ポーラス型酸化皮膜」が生成する。バリアー型皮膜は緻密であるが、厚さが最大でも $1\ \mu\text{m}$ 以下と大変薄く、アルミニウムの耐食性を向上させるには不向きである。そのため、耐食性コーティングとしてポーラス型皮膜が工業的に利用されている(商標名「アルマイト」の名称として広く知られる)。**図 1** はポーラス型皮膜の縦断面を模式的に示したものである。ポーラス皮膜は、底部の薄くて緻密なバリアー層と上部のポーラス層の2層構造をもち、アノード酸化時間の増大とともにポーラス層が厚くなるが、バリアー層の厚さは時間とともに変化しないことが知られている。この**図 1**より、アルミニウムの素地を外界から隔てて守っているのは、底部の薄いバリアー層のみであることがわかる。そのため、工業的な利用においては、上部のポーラス層の細孔を充填する「封孔処理」を行うことにより、耐食性のさらなる向上が図られている。しかしながら、封孔処理を施すにしても、アルミニウム素地を保護している最後の砦がバリアー層であることに変わりなく、いかに厚くて緻密なバリアー層を形成するかが、アルミニウムの耐食性の観点から極めて重要であると考えられる。従来、アルミニウムのアノード酸化によるポーラス皮膜の形成は、電解質水溶液として硫酸が広く用いられてきた。この硫酸ポーラス皮膜の場合、バリアー層の厚さは高々 $20 - 25\ \text{nm}$ 程度であり、極めて薄い。したがって、より厚く、耐食性に優れたバリアー層を形成することができれば、アルミニウムの耐食性を格段に向上できるものと期待される。

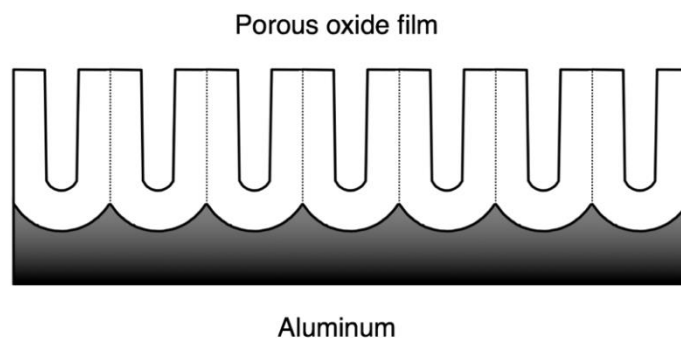


Figure 1. Schematic model of porous oxide film formed by anodizing aluminum.

著者らはこれまでの研究において、新規な電解質化学種である「エチドロン酸」を用いたアルミニウムのアノード酸化に関する研究を遂行してきた⁽¹⁻⁴⁾。エチドロン酸アノード酸化においては、誘起されるアノード酸化電圧が格段に高くなるため、厚いバリアー層が形成できる特徴をもつ⁽⁵⁾。このエチドロン酸皮膜を形成したアルミニウム試料は、過酷な腐食環境である塩環境(塩化ナトリウム水溶液)中においても高い耐食性をもつことが期待できる。平成 31 年度(令和元年度)の助成研究においては、(1)アルミニウム試料をエチドロン酸水溶液中に浸漬してアノード酸化したさいの、ポーラス型皮膜の生成挙動およびそのナノ構造を詳細に検討するとともに、(2)ポーラス型皮膜の細孔を封じ、(3)塩化ナトリウム水溶液中において高い耐食性を発現する新規アルミニウム材料の開発に挑戦した。

2. 研究方法

試料として電解研磨した純度 99.999 wt%のアルミニウム板を用いた。アルミニウム試料を 99.5%エタノール中(室温)に浸漬して超音波洗浄を 10 min 行った。その後、超音波試料を 2.5 M NaOH(333 K)に 5 min 浸漬して化学研磨を行ったのち、4.0 M HNO₃(室温)に 30 s 浸漬してデスマット処理を行った。

上述の前処理を行ったアルミニウム試料を 0.2 M エチドロン酸(1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸, 293 K)に浸漬して定電流アノード酸化を 120 min 行い、アルミニウム上にポーラス型皮膜を形成した。この際、シリコーン樹脂を用いてアノード酸化するアルミニウム表面の面積を 10 mm × 20 mm に固定した。アノード酸化においては、対極として Pt 板を用い、マグネチックスターラーを用いて水溶液を攪拌した。のちの耐食性試験に用いるために、0.3 M 硫酸(293 K)を用いて同様のアノード酸化を行い、典型的なポーラス型皮膜も形成した。アノード酸化ののち、試料を沸騰蒸留水に 240 min まで浸漬し、ポーラス型皮膜のナノ細孔を封孔した。

ポーラス型皮膜形成アルミニウム試料の耐食性を評価するために、試料を海水模擬 3.5 wt% 塩化ナトリウム水溶液(298 K)に浸漬し、ポテンショスタットを用いて分極曲線を測定した。分極曲線の測定においては、電気化学セルをファラデーゲージ中に保持し、参照電極として飽和 KCl-Ag/AgCl 電極を、対極として Pt 電極を用いた。得られ

た分極曲線からターフェル外挿法を用いて腐食電流を測定することにより、ポーラス型皮膜形成アルミニウム試料の耐食性を評価した。

生成したポーラス型酸化皮膜のナノ形状を電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM, JSM-6500F, JEOL, Japan)により観察した。破断面の観察においては、アノード酸化試料を機械的に 90 度曲げ、露出した破断面を観察した。SEM 観察の前に、マグネトロンスパッタ法を用いて試料表面に導電性 Pt 層をコーティングした。酸化皮膜の結晶構造を X 線回折(XRD, XpertPro, Phillips, Netherlands)により同定した。

3. 研究結果と考察

図 2 は、化学研磨したアルミニウム試料を 0.2 M エチドロン酸水溶液(293 K)に浸漬し、10 - 40 Am²の定電流アノード酸化を 60 min 行った際の、電圧-時間曲線を示している。電流密度が比較的低い 10 Am²においては、電圧は初期に直線的に増大して 200 V 程度の極大値を示したのち、若干減少して 150 V 程度の定常値を示していることがわかる。このような電圧の変化は、アルミニウムのアノード酸化におけるポーラス型酸化皮膜の典型的な形成挙動、すなわち(1)バリアー皮膜の形成による電圧の増大、(2)ナノ細孔の生成による極大値と若干の減少、および(3)定常的なポーラス型皮膜の形成に良く一致している。ここで注目すべきは、アノード酸化電圧の高さである。通常、工業的に用いられている硫酸を用いたアノード酸化においては、アノード酸化電圧は高くても 20 - 25 V 程度であることが知られている。図 1 に示したポーラス型皮膜のバリアー層の厚さ(δ_b)は、定電流アノード酸化において測定されたアノード酸化電圧に比例し、以下の式により計算できることが実験的に確かめられている。

$$\delta_b = kU_a \quad (2)$$

ここで、 U_a はアノード酸化電圧、 k は比例定数(文献によって多少の違いがあるが、概ね 1.0 nmV⁻¹程度の値を示す)である。すなわち、従来の硫酸アノード酸化により生成するポーラス型皮膜のバリアー層は 20 - 25 nm 程度の値をもつのにに対し、エチドロン酸を用いて 10 Am²の定電流アノード酸化を行うことにより生成するバリアー層は 150

nm 程度の厚さを持ち、6 倍以上厚い。硫酸を用いて高電圧アノード酸化を試みても、アノード酸化中に容易に「焼け」が生じ、均一なポーラス型皮膜を形成することはできない。したがって、硫酸を用いて達成することが不可能な高電圧アノード酸化、すなわちバリアー層が厚いポーラス型皮膜の形成を、エチドロン酸によって容易に達成することができる。

次に、電流密度を 30 Am^{-2} として同様のエチドロン酸アノード酸化を行うと、初期の電圧極大値は 270 V 程度、定常電圧は 210 V 程度と大きく増大した。これは、電流密度の増大によって酸化アルミニウムの成長が高速誘起されたことに対応しており、従来の硫酸アノード酸化によって得られるバリアー層に比べておよそ 10 倍程度の厚さをもつポーラス型皮膜を形成できることがわかった。一方、電流密度をさらに増大して 40 Am^{-2} とすると、極大電圧からの低下後、若干の振動を伴った不均一な電圧変化が生じた。このアノード酸化試料を目視観察すると、試料表面には不均一な厚さの酸化皮膜が観察された。このような不均一皮膜の形成は、アノード酸化中に発生するジュール熱の増大によって局所的な皮膜成長が生じたことによる「焼け」が発生したためと考えられる。図 2 より、アルミニウムをエチドロン酸水溶液中に浸漬して 30 Am^{-2} の定電流アノード

ド酸化を行うことにより、 210 V の高い定常電圧を誘起し、厚いバリアー層をもつポーラス型皮膜を形成できることがわかった。

図 3 は、エチドロン酸を用いて 30 Am^{-2} の定電流アノード酸化を 60 min 行った試料の表面および断面を FE-SEM により観察した写真である。表面写真を観察すると、マイクロスケールの比較的大きな凹凸構造をもつ表面に、微細なナノスケール細孔が無数に生成している様子が観察される。このようなマイクロスケールの凹凸は、アルミニウム試料を NaOH 水溶液中に浸漬して化学研磨を行った際、アルミニウムがエッチングされたために生じたものであり、無数のナノスケール細孔は、アノード酸化によるポーラス型皮膜の生成に対応する。この試料の縦断面を観察すると、サブマイクロスケールの直径をもつ細孔が試料表面からアルミニウム素地に生成していることがわかる。細孔配列に分岐などの欠陥部はあまり観察されず、垂直な細孔が比較的規則配列している様子が観察される。また、細孔の底部には半球状のバリアー皮膜の生成が認められる。ポーラス型酸化皮膜を広範囲に観察したところ、均一で欠陥部の無い皮膜がアルミニウム表面に形成できていることを確認した。

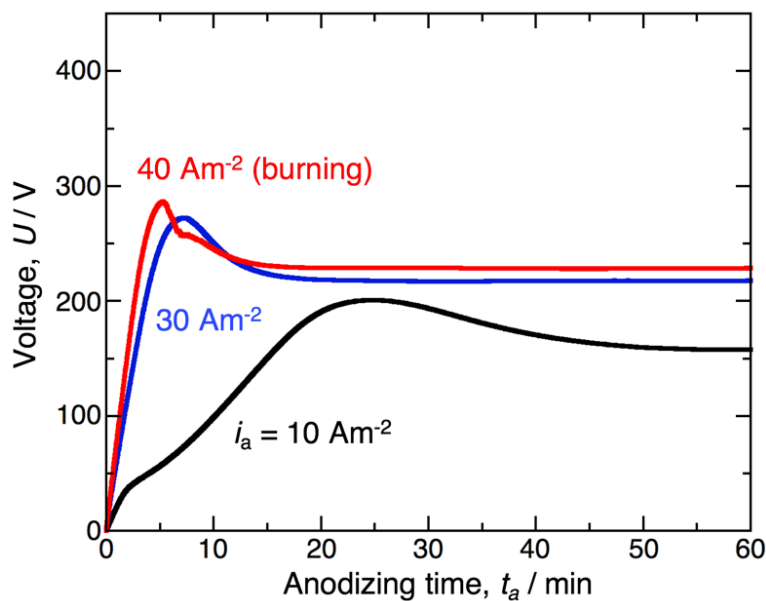


Figure 2. Changes in voltage, U , with time, t_a , during anodizing aluminum in a 0.2 M etidronic acid solution at 293 K and various current densities of 10 - 40 Am^{-2} for 60 min.

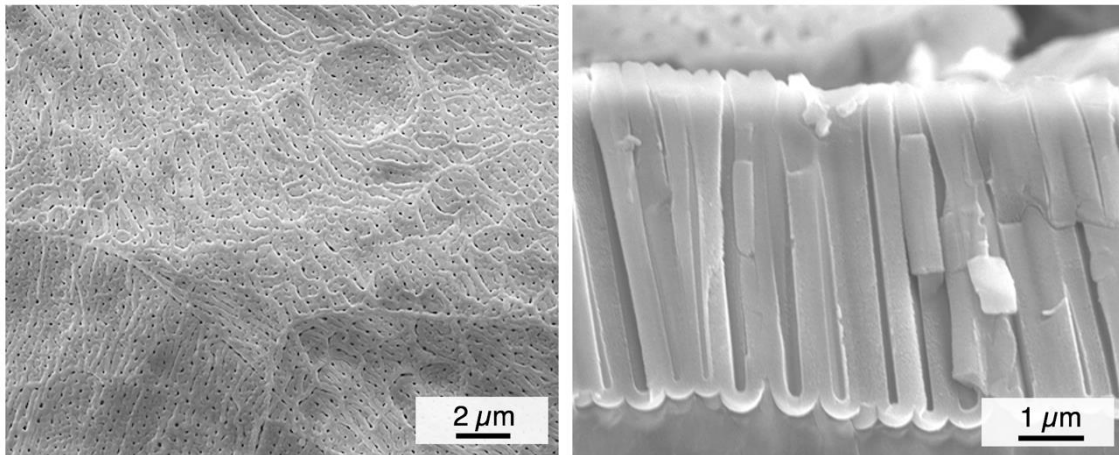
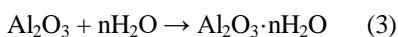


Figure 3. SEM images of the surface (left) and the fracture cross-section (right) of the aluminum specimens anodized in etidronic acid at 30 Am^{-2} for 60 min.

図4は、エチドロン酸を用いて作製したポーラス型皮膜形成アルミニウム試料の XRD 回折パターンを示している。 38° 付近、 45° 付近および 66° 付近に測定されるシャープなピークは、素地のアルミニウム金属結晶に由来するものであり、その他に結晶性のピークは測定されないことがわかる。一方、 $20^\circ \sim 40^\circ$ 付近にかけて、緩やかな傾斜をもったブロードなピークが測定される。これはアモルファス構造に由来するものであり、アルミニウム表面に存在するポーラス型皮膜がアモルファスの酸化アルミニウム(アルミナ)からなることを示している。結晶性のアルミナとは異なり、アモルファスのアルミナはある程度の曲げを許容するため、アルミニウム表面のコーティング層として機械的にも優れることが予想される。ポーラス型皮膜形成アルミニウム試料を沸騰蒸留水中に 240 min 浸漬すると、以下の水和反応によって水和物が生じ、ポーラス型皮膜中のナノスケール細孔が封じられた。



エチドロン酸および従来の硫酸を用いて作製したポーラス型酸化皮膜形成試料を塩化ナトリウム水溶液に浸漬し、アルミニウム試料の耐食性を検討した。ここで、アルミニウム表面に形成するポーラス型皮膜の厚さはいずれも $10 \mu\text{m}$ に調整、沸騰蒸留水を用いた封孔処理の有無の影響も検討した。図5は、種々のアルミニウム試料を 3.5 wt%

塩化ナトリウム水溶液 (298 K) に浸漬し、分極曲線を測定したものである。ここで、CP は化学研磨のみのアルミニウム、Sulfuric は硫酸を用いてポーラス型皮膜を形成したアルミニウム、Sulfuric/pore-sealing はその試料に封孔処理を施したアルミニウム、Etidronic はエチドロン酸を用いてポーラス型皮膜を形成したアルミニウム、Etidronic / pore-sealing はその試料に封孔処理を施したアルミニウムを用いた分極曲線を示している。また、これらの分極曲線を用いてターフェル外挿法により測定した腐食電流 (i_{corr}) を表1にまとめた。皮膜を形成していないアルミニウム試料表面には厚さ 3 - 5 nm 程度の自然酸化皮膜が生成しているが、この皮膜は多数の欠陥部を含むため分極曲線 (CP) の電流密度が比較的大きく、腐食電流も $9.57 \times 10^{-3} \text{ Am}^{-2}$ の大きな値を示した。この試料に硫酸を用いてポーラス型皮膜を形成すると (Sulfuric)、腐食電流は $3.40 \times 10^{-5} \text{ Am}^{-2}$ と 2 桁小さくなった。これは、アルミニウム素地がポーラス型皮膜底部に存在するバリアー層によって塩化ナトリウム水溶液から隔てられ、耐食性が向上したためである。この試料を沸騰蒸留水中に浸漬して封孔処理を行うと (Sulfuric/pore-sealing)、腐食電流はさらに 1 桁小さくなって $1.87 \times 10^{-6} \text{ Am}^{-2}$ の値を示した。これが現在一般的に用いられている硫酸皮膜の腐食電流である。

次に、著者らが見出したエチドロン酸を用いてアルミニウムをアノード酸化した試料の腐食電流を測定すると (Etidronic)、 $i_{\text{corr}} = 3.28 \times 10^{-7} \text{ Am}^{-2}$ と測定され、硫酸封孔

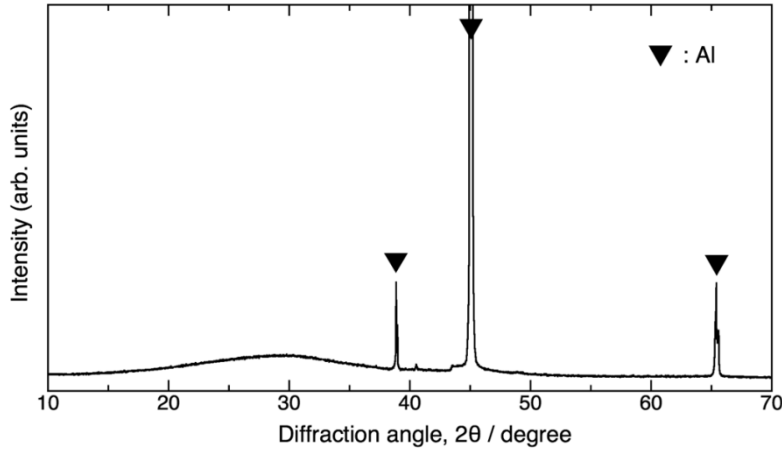


Figure 4. X-ray diffraction patterns of the aluminum specimen covered with the anodic oxide by anodizing in etidronic acid.

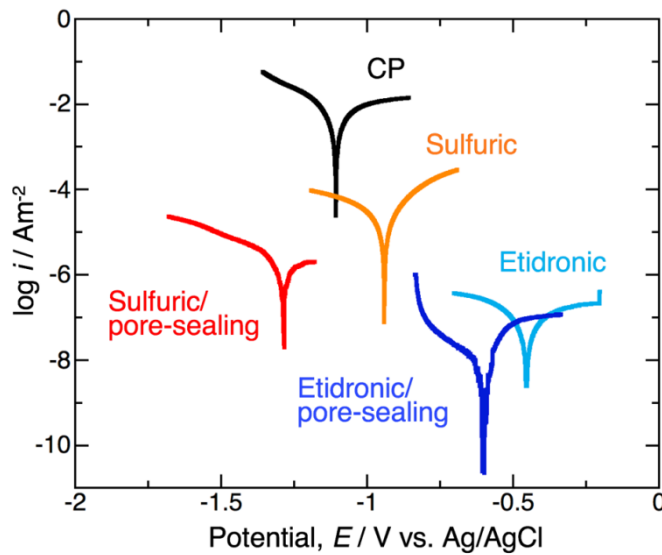


Figure 5. Potentiodynamic polarization curves of the aluminum specimen after various surface finishing processes. As-received specimens were chemically polished (CP) and then anodized in sulfuric acid (Sulfuric) and etidronic acid (Etidronic) for the formation of anodic oxide measuring 10 μm in thickness. Finally, the anodized specimens were immersed in boiling water (sulfuric/pore-sealing and etidronic/pore-sealing).

Table 1. Corrosion current densities calculated by the potentiodynamic polarization measurements in a 3.5 wt% NaCl solution at 298 K, which is described in Fig. 5.

Process	Corrosion current density, $i_{\text{corr}} / \text{Am}^{-2}$
Chemically polished	9.57×10^{-3}
Sulfuric	3.40×10^{-5}
Sulfuric/pore-sealing	1.87×10^{-6}
Etidronic	3.28×10^{-7}
Etidronic/pore-sealing	3.18×10^{-9}

皮膜の値 ($1.87 \times 10^{-6} \text{ Am}^{-2}$) よりも小さな腐食電流を示した。封孔処理を施していないにもかかわらずこのような小さな腐食電流となる理由は、エチドロン酸を用いたアノード酸化によってポーラス皮膜底部に厚いバリアー層が生成し、バリアー層内部を貫通する欠陥部が極めて少なくなったためと予想される。この試料に封孔処理を施すと (Etidronic/pore-sealing), 腐食電流はさらに小さくなって $i_{\text{corr}} = 3.18 \times 10^{-9} \text{ Am}^{-2}$ となった。この値は従来の硫酸皮膜と比べて 3 桁小さく、アルミニウムの耐食性がおよそ 590 倍向上したことを意味する革新的な結果である。

バリアー層の厚さが 10 倍程度の増大に留まるにも関わらず耐食性が 590 倍と極めて高くなった理由は定かでは無いが、バリアー層を貫通する欠陥量はバリアー皮膜の厚さとともに急減するためであろう。また、エチドロン酸により作製した皮膜は、不純物アニオンを含まない純アルミナ領域が厚く生成するため、このような純アルミナの形成が耐食性の向上に寄与していることも考えられる。

4. まとめと今後の課題

平成 31 年度 (令和元年度) の研究においては、エチドロン酸を用いた新規なアルミニウムのアノード酸化により、塩化ナトリウム水溶液においても良好な耐食性をもつアルミニウム材料の開発を試みた。アノード酸化条件の最適化により、従来の硫酸皮膜に比べておよそ 590 倍耐食性が向上したポーラス型皮膜被覆アルミニウム材料を作製することに成功した。アルミニウムのアノード酸化は、アルミニウムの耐食性を向上させることを目的として工業的に多用されており、アノード酸化における電解質化学種を硫酸からエチドロン酸に変更するだけで、高耐食性をもつアルミニウム材料を作製することができる。「590 倍の耐食性がある」ということは、例えば塩化ナトリウムが存在する環境において従来 10 年間メンテナンスせずに使用することのできたアルミニウム材料が、5,900 年間メンテナンスせずに使用できることを意味し、実質的にメンテナンスフリーアルミニウム材料として応用できることになる。

今後、このアノード酸化技術を工業的に応用するためには、アルミニウム素地に種々の添加元素を含む実用アルミニウム合金を用いたアノード酸化と腐食挙動を検討することが重要であり、次年度令和 2 年度の研究においてさらに探求を続けていきたい。

5. 文献

- 1) T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, and R. O. Suzuki, Fabrication of Self-Ordered Porous Alumina via Etidronic Acid Anodizing and Structural Color Generation from Submicrometer-Scale Dimple Array, *Electrochim. Acta*, 156, 235 (2015).
- 2) A. Takenaga, T. Kikuchi, S. Natsui, and R. O. Suzuki, Exploration for the Self-ordering of Porous Alumina Fabricated via Anodizing in Etidronic Acid, *Electrochim. Acta*, 211, 515 (2016).
- 3) M. Iwai, T. Kikuchi, R. O. Suzuki, and S. Natsui, Electrochemical and morphological characterization of porous alumina formed by galvanostatic anodizing in etidronic acid, *Electrochim. Acta*, 320, 134606 (2019).
- 4) M. Iwai, T. Kikuchi, and R. O. Suzuki, Initial Structural Changes of Porous Alumina Film via High-Resolution Microscopy Observations, *ECS J. Solid Sci. Technol.*, 9, 044004 (2020).
- 5) Y. Suzuki, K. Kawahara, T. Kikuchi, R. O. Suzuki, and S. Natsui, Corrosion-Resistant Porous Alumina Formed via Anodizing Aluminum in Etidronic Acid and its Pore-Sealing Behavior in Boiling Water, *J. Electrochem. Soc.*, 166, C261 (2019).

6. 謝辞

本研究は、北海道大学大学院工学院修士課程に在籍した鈴木雄介君とともに遂行されたものである。本研究の分析・評価の一部は、北海道大学における「文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業」の支援を受けて実施されたものであり、宮崎宣幸氏、遠堂敬史博士 (北大院工ナノ・マイクロマテリアル分析研究室) および大多亮氏 (同超高压電子顕微鏡室) に技術的な指導をいただいた。また、本研究の遂行にあたって、鈴木亮輔先生 (北海道大学大学院工学研究院) および夏井俊悟先生 (東北大多元物質科学研究所) に数多くの有益な助言を頂戴した。関係各位に深い感謝の意を表する。

Fabrication of Novel Corrosion-Resistant Aluminum Covered with Porous Oxide Film in a NaCl Solution

Tatsuya Kikuchi

Faculty of Engineering, Hokkaido University

Summary

The formation behavior of the anodic oxide film that forms on aluminum was investigated by galvanostatic anodizing in etidronic acid, and its corrosion resistance was examined in a 3.5 wt% NaCl solution by performing potentiodynamic polarization measurements. The aluminum specimen was galvanostatically anodized in a 0.2 M etidronic acid solution at 293 K, and an amorphous porous oxide film formed on the aluminum surface at lower current densities without oxide burning. The anodizing voltage increased with the current density, whereas excess current density enabled the formation of a nonuniform oxide film due to burning. The nanopores formed in the porous oxide film could be sealed with hydroxides by immersion in boiling water. Corrosion-resistant aluminum with a measured corrosion current density of $i_{\text{corr}} = 10^{-7} \text{ Am}^{-2}$ could be formed by anodizing in etidronic acid. Moreover, highly corrosion-resistant aluminum measuring 10^{-9} Am^{-2} in the corrosion current density was successfully obtained by subsequent pore-sealing. Based on these experimental results, the coating of the porous oxide film formed by anodizing in etidronic acid is a useful technique for corrosion protection of aluminum in a NaCl solution.