



## アルミニウムの表面処理に関する基礎的研究

|       |                                                                                                                                      |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| メタデータ | <p>言語: jpn</p> <p>出版者:</p> <p>公開日: 2014-12-04</p> <p>キーワード (Ja):</p> <p>キーワード (En):</p> <p>作成者: 蘇, 蓓蓓</p> <p>メールアドレス:</p> <p>所属:</p> |
| URL   | <p><a href="https://doi.org/10.15118/00005121">https://doi.org/10.15118/00005121</a></p>                                             |

氏 名 蘇 蓓蓓  
すう べいべい

学 位 論 文 題 目 アルミニウムの表面処理に関する基礎的研究

論 文 審 査 委 員 主 査 教 授 世 利 修 美  
教 授 河 合 秀 樹  
准教授 境 昌 宏

## 論文内容の要旨

本研究では、電気化学の基礎的な観点に立脚して、アルミニウムの表面処理によく使用されている硝酸、リン酸水溶液中のアルミニウムの腐食挙動の解析を試みた。分極曲線の解析手法の1つとして提案されている微分分極法（Differential Polarization Method）をアルミニウムの溶解挙動に適用し、その有効性を調べ、腐食速度や電気化学的なパラメーターを求めた。硝酸（ $\text{HNO}_3$ ）水溶液中の Al 1050 試片の溶解反応は、速い系に属していた。微分分極法から得られる腐食電流密度はおよそ  $0.29 \text{ mA cm}^{-2}$  となり、腐食重量から換算された値  $0.25 \text{ mA cm}^{-2}$  とほぼ一致した。リン酸（ $\text{H}_3\text{PO}_4$ ）水溶液（室温）中のアルミニウムの腐食系のカソード半反応は非可逆系に属し、水素イオンの還元反応の律速素反応の透過係数  $\beta$  はおよそ 0.5 で電荷移動数  $n$  は 1 が得られた。微分分極法から得られた腐食速度はおよそ  $0.03 \text{ mA cm}^{-2}$  となり、この値は重量減少から換算された腐食速度  $0.04 \text{ mA cm}^{-2}$  にほぼ一致した。次に、液温を変えた（液温 303 K, 313 K, 323 K, 333 K）リン酸水溶液中のアルミニウムの分極抵抗～電流密度曲線を解析した。液温 303 K, 313 K において水素イオンの還元反応の律速素反応式は  $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ad}}$  と推測された。微分分極法より算出された腐食速度はそれぞれ約  $0.28 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $0.30 \text{ mA cm}^{-2}$  で、実測した腐食量の電流密度換算値の  $0.30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $0.33 \text{ mA cm}^{-2}$  と近い値を示した。液温 323 K, 333 K でのアルミニウムの溶解反応では、硝酸水溶液中のアルミニウムの溶解反応の様に速い系に属していた。腐食電流密度の理論値はそれぞれ  $0.3 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $0.8 \text{ mA cm}^{-2}$  が得られた。硝酸水溶液中とリン酸水溶液中、または液温を変えたリン酸水溶液中でのアルミニウムの腐食速度を微分分極法を用いて推定できることを示した。

## ABSTRACT

Attempts have been made to clarify polarization behavior and to estimate corrosion rates and electrochemical parameters of aluminum and its alloys in nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) solution and phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) solution which are often used in the surface treatment of aluminum. The electrochemical parameters and corrosion rates were calculated by using the differential polarization method (DPM). It is shown that the dissolution of aluminum 1050 in nitric acid solution behaves in the fast system. The corrosion rate of  $0.25 \text{ mA cm}^{-2}$  obtained from the corrosion mass loss roughly corresponded to the corrosion current density of  $0.29 \text{ mA cm}^{-2}$  calculated by DPM. The cathode reaction of aluminum dissolution in phosphoric acid solution (298 K) behaves in the irreversible form. Transfer coefficient of rate-determining step for hydrogen ion reduction reaction is 0.5. The number of the charge transfer is 1. The current density calculated by DPM is  $0.03 \text{ mA cm}^{-2}$ , which roughly coincided with the corrosion rate of  $0.04 \text{ mA cm}^{-2}$  from the corrosion weight loss. Polarization resistance-current density curve in phosphoric acid solution at 303 K, 313K, 323K and 333K have been analyzed. The rate-determining step for hydrogen ion reduction reaction at 303 K and 313 K is  $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ad}}$ . The corrosion rates are  $0.28 \text{ mA cm}^{-2}$  and  $0.30 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectively. Corrosion rates estimated by the DPM are roughly corresponding to the values  $0.30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $0.33 \text{ mA cm}^{-2}$  which obtained from corrosion mass loss. Dissolution of aluminum at 323 K and 333 K of solution temperatures are categorized to electrochemical reaction of the fast system. And the estimated corrosion current densities are  $0.3 \text{ mA cm}^{-2}$  and  $0.8 \text{ mA cm}^{-2}$  respectively. Corrosion rates of aluminum in phosphoric acid solution, nitric solution, and phosphoric acid solution at various temperatures can be estimated by using DPM.

## 論文審査結果の要旨

本論文は、アルミニウムの表面処理に関する基礎的な研究であり、電気化学の基礎的な観点に立脚して、硝酸、リン酸水溶液中のアルミニウムの腐食溶解の実験を行い、電気化学的観点からその挙動を考察した。分極曲線の解析手法の1つとして提案されている微分分極法（Differential Polarization Method）をアルミニウムの溶解挙動に適用し、その有効性を調べ、腐食速度や電気化学的なパラメーターを求めた。

この論文ではまず、分極曲線から得られた分極抵抗曲線のある特徴を基準に反応系の種類を判断して、反応系の種類により腐食速度の推定ができることを理論的に述べた。実証例として、微分分極法を用いて硝酸（ $\text{HNO}_3$ ）水溶液中のAl合金1050をリン酸水溶液と液温を変化させた（液温 303 K, 313 K, 323 K, 333 K）リン酸水溶液中で腐食させ、その挙動の解析を行った。硝酸（ $\text{HNO}_3$ ）水溶液中のAl1050試片の溶解反応は、速い系に属することが判明した。微分分極法から得られる腐食電流密度はおよそ  $0.29 \text{ mA cm}^{-2}$  となり、腐食重量から換算された値  $0.25 \text{ mA cm}^{-2}$  とほぼ一致した。室温のリン酸水溶液中のアルミニウムのカソード半反応は非可逆系に属し、その水素イオンの還元反応の律速素反応は Volmer-機構に属し、その透過係数  $\beta$  はおよそ 0.5 と計算され、電荷移動数  $n$  は 1 が得られた。微分分極法から得られた腐食速度はおよそ  $0.03 \text{ mA cm}^{-2}$  となり、この値は重量減少から換算された腐食速度  $0.04 \text{ mA cm}^{-2}$  にほぼ一致した。液温を変えた（液温 303 K, 313 K, 323 K, 333 K）リン酸水溶液中のアルミニウムの分極抵抗～電流密度曲線を解析した。液温 303 K, 313 K において水素イオンの還元反応の律速素反応式は Volmer の放電機構と示された。微分分極法より算出された腐食速度はそれぞれ約  $0.28 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $0.30 \text{ mA cm}^{-2}$  で、実測した腐食量の電流密度換算値の  $0.30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $0.33 \text{ mA cm}^{-2}$  に近い値を示した。液温 323 K, 333 K でのアルミニウムの溶解反応では、硝酸水溶液中のアルミニウムの溶解反応の様に速い系に属していた。腐食電流密度の理論値はそれぞれ  $0.30 \text{ mA cm}^{-2}$ ,  $0.85 \text{ mA cm}^{-2}$  が得られた。Tafel の外挿法ばかりでなく微分分極法を用いても腐食速度の推定ができることを示した。DPM によれば、硝酸水溶液、リン酸水溶液、液温を変化させたリン酸水溶液におけるアルミニウムの腐食挙動の解析も可能であった。これらの研究を通じて示された一連のアルミニウムの腐食溶解に関する基礎的データの蓄積とその微分分極法による解析は、アルミニウムの表面処理に関する分野に貢献するところが大いなると思われる。

以上これらの成果は、硝酸、リン酸によるアルミニウムの表面処理やその分野に関心をもつ産業界に大いに貢献し、将来は大きく寄与するものと思われる。よって申請者は博士（工学）の学位に値すると認められる。