

# アルミニウムの腐食のおはなし その6

## The Fundamentals of Corrosion of Aluminum VI

兒島 洋一  
Yoichi Kojima

本川 幸翁  
Yukio Honkawa

大谷 良行  
Yoshiyuki Oya

### 1. はじめに

5年ほど前、「アルミニウム合金と鉄鋼材料とで一番違うところは何か。」との甚だ漠たる質問を、博士課程での鉄鋼材料の研究を経験してから入社してきた材料屋研究員にしてみたところ、「アルミニウムはマルテンサイト変態しない。」との即答を得、目から小鱗の感があった。自問自答してみるに、「アルミニウムには活性態が見えない。」というのが腐食屋としてのその頃の思いであった。活性態が見えないことで、不動態化/脱不動態化、局部腐食の発生・成長がイメージしにくかったからである。最近では、「鉄は酸に易溶し、アルカリで不動態化するが、アルミニウムはどちらにも溶ける両性金属で、アルカリ側でより溶けやすい。」という答がより相応しいと実感している。このような特徴に起因するアルミニウム(Al)の腐食挙動について、諸先達の研究に基づきながら“おはなし その6”として続けさせていただく。

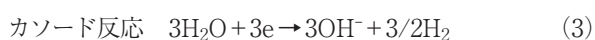
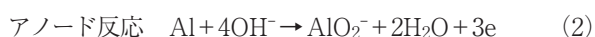
### 2. 両性金属

#### 2.1 アルミン酸イオン

室温の5%NaOH水溶液に浸漬した99.5%Alの腐食速度を図1<sup>1)</sup>に示す。このように、アルカリ性水溶液に金属Al片を浸漬するとAl片の表面がほぼ均一に溶解し、同時に水素ガス(H<sub>2</sub>)が発生する。このときの腐食反応は次の式(1)で示される。



これは次式のアノード反応とカソード反応とに分解して示される。



アルミニウムイオン(Al<sup>3+</sup>)は水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)と容易に錯イオンをつくり<sup>2)</sup>、さらにAl/AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>の平衡電位がH<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>のそれより十分に卑なため、こうした腐食反応が進行する。

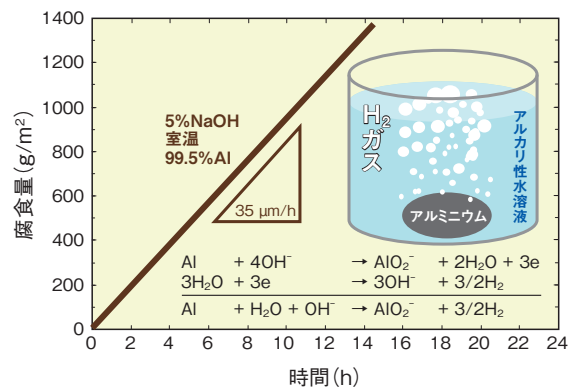


図1 室温の5%NaOH水溶液中における99.5%Alの腐食速度<sup>1)</sup>  
Fig.1 Corrosion rate for 99.5% Al in 5% NaOH solution at room temperature<sup>1)</sup>.

25℃における、bayerite ( $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )の溶解度に与えるpHの影響<sup>3)</sup>、およびAl-bayerite-H<sub>2</sub>O系の電極電位-pH平衡図(E-pH図)を図2(a)<sup>3)</sup>および(b)にそれぞれ示す。Alは酸性側ではAl<sup>3+</sup>として、アルカリ性側ではアルミン酸イオン(AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>)として水(H<sub>2</sub>O)環境中に溶出する両性金属であることが分かる。両性金属には、Alの他に亜鉛(Zn)、錫(Sn)、鉛(Pb)などがある。図2(a)より、Alの水酸化物および水和酸化物の溶解度が最も小さくなるpHは約5と酸性側に寄っている。ZnおよびPbのそれは9より大きい<sup>3)</sup>。こうしてAlの不動態pH域はより酸性側に広く、アルカリ側で狭い。酸性雨に対してはAlの方がZnめっき銅板より耐食的であるが、コンクリートなどの弱アルカリ性環境では、不動態化できる鉄(Fe)は安心できるのに対して、Alの腐食速度は無視できない場合がある<sup>4),5)</sup>。

#### 2.2 水和酸化物

図2(a)および(b)をこうして縦にならべて描くと(b)のE-pH図中で平衡pHを示す縦線の意味を理解しやすい。Pourbaixの書<sup>3)</sup>には、金属Alの表面に生成しうる皮膜、腐食生成物としてbayeriteの他にamorphous hydroxide (Al(OH)<sub>3</sub>)、corundum ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )、boehmite

( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), hydrargillite ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )などが挙げられており、これらのうちhydrargilliteが熱力学的に最も安定であるということから、Al-H<sub>2</sub>O系のE-pH図としてAl-hydrargillite-H<sub>2</sub>O系のそれが載っている。Pourbaixに倣ってAl-hydrargillite-H<sub>2</sub>O系のE-pH図が他書でも多く見られると思われるが、70~85°C以下の水中の腐食生成物はhydrargilliteでなくbayeriteであるとGodardの書<sup>6)</sup>にあることから、図2 (b)にはAl-bayerite-H<sub>2</sub>O系のE-pH図を詳細に描いてみた。図2 (a)にはhydrargilliteの溶解度も合わせて示している。bayeriteの溶解度の方が少し大きく、これを反映してE-pH図の不動態pH域はbayeriteの方が少し狭くなる。

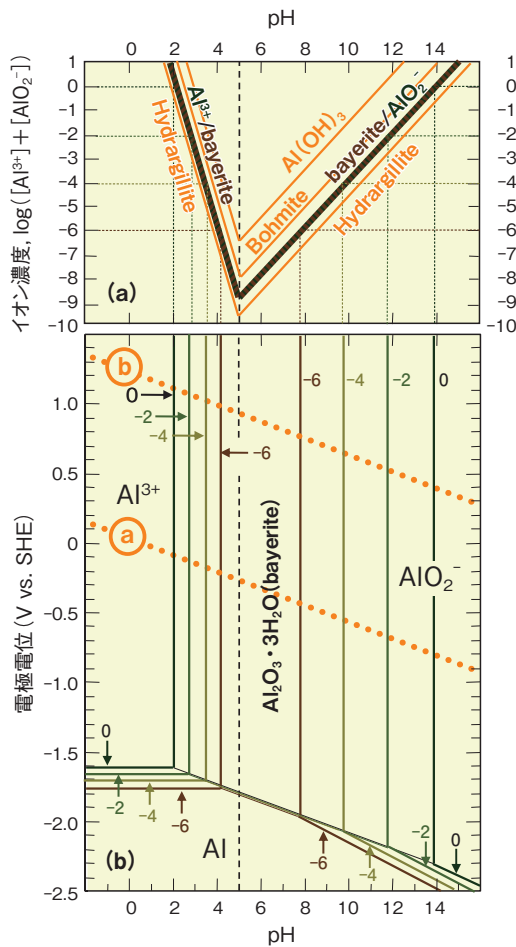


図2 25°Cにおける、バイヤライト( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )- $\text{Al}^{3+}$ - $\text{AlO}_2^-$ 系の溶解度に与えるpHの影響 (a)<sup>3)</sup>、およびAl-バイヤライト-H<sub>2</sub>O系における電極電位-pH平衡図 (b)

Fig.2 pH influence on solubility for bayerite ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) -  $\text{Al}^{3+}$ - $\text{AlO}_2^-$  system (a)<sup>3)</sup>, and electrode potential - pH equilibrium diagram for Al-bayerite-H<sub>2</sub>O system (b), at 25°C.

### 2.3 脱不動態化pH

99.5%AlのNaOH水溶液中303Kおよび333Kにおける腐食速度<sup>7)</sup>、および6061合金の1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を基本とした水溶液中299Kにおける自然電位のpH依存性<sup>8)</sup>を図3 (a)および(b)にそれぞれ示す。ただし、本報を含め、腐

食のおはなしシリーズで引用した電極電位値は、全て標準水素電極 (standard hydrogen electrode : SHE) 基準への換算値を示した。これらの腐食速度、自然電位のpH依存性に関しては“おはなし その3”<sup>9)</sup>でH<sub>2</sub>O環境のカソード反応の同依存性ととも詳述した。すなわち、pHの上昇とともに式(2)のアノード反応が速くなり、これを賄うカソード反応として式(3)の反応が必要になったpHで自然電位が急激に卑化する、というものである。孔食を誘起しうる塩化物イオン(Cl<sup>-</sup>)環境であれば、この急激に卑化するpHより酸性側で孔食が起こり、アルカリ性側で均一腐食が進行し孔食は起こらない。こうした腐食形態に関する臨界pHは、鉄鋼材料に関する酸性側の脱不動態化pH (pH<sub>d</sub>)の概念<sup>4)</sup>に類似する。片やAlに関する酸性側ではpHによる腐食形態の変化は不明瞭である。海水程度のCl<sup>-</sup>濃度環境であれば、塩化アルミニウム (AlCl<sub>3</sub>)の飽和水溶液のpHである2.3以下であっても、水素イオン(H<sup>+</sup>)のH<sub>2</sub>への還元をカソード反応として、孔食などの局部腐食と均一腐食とが同時に進行しうる。

アルカリ側の臨界pHを本報ではpH<sub>d</sub><sup>base</sup>と記す。図3 (a)では腐食速度の立ち上がるpHは303Kよりも333Kでより低い。より高温の368~393KではpH 7~8で立ち上がる<sup>10)</sup>。こうしてpH<sub>d</sub><sup>base</sup>は温度の影響を大きく受けて低くなる<sup>11)</sup>。熱力学的平衡を示すE-pH図を基に、電極電位 (E) と pH とに関する腐食領域図を考察する場合、Alに限らず溶存イオン濃度10<sup>-6</sup> Mを基準とすることが慣例である<sup>4), 12), 13)</sup>。図3 (b)にもみられるように、実験的に観察されるpH<sub>d</sub><sup>base</sup>はE-pH図においてAlO<sub>2</sub><sup>-</sup>濃度を10<sup>-4</sup> Mとしたときの平衡pH<sup>14)</sup>と対応している。腐食形態領域を考察する場合には、10<sup>-6</sup> Mでない平衡pHが有用な場合もある。以前<sup>15)</sup>にも述べたが、各腐食形態 (corrosion form)<sup>16)</sup>の名称は、必ずしも侵食形状 (penetration shape) と対応した意味合いの用語でなく、腐食機構に基づく分類名称である。各腐食事例における腐食形態の把握は、防食設計に根本的方向性を与えるものとして重要である。

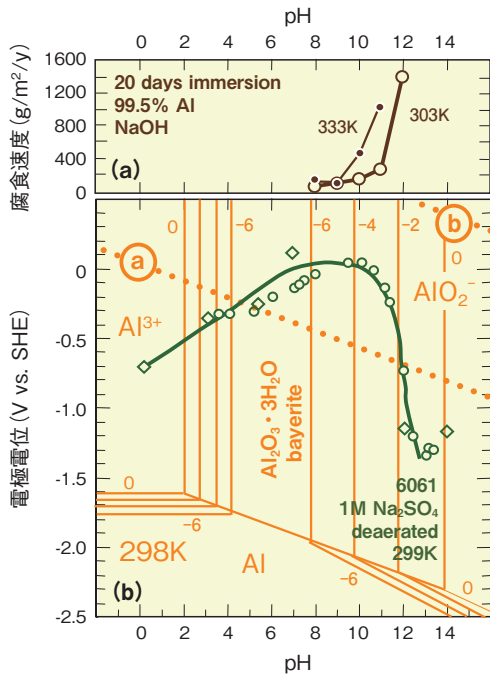


図3 99.5%AlのNaOH水溶液中303Kおよび333Kにおける腐食速度(a)<sup>7)</sup>、および6061合金の1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液中299Kにおける自然電位(b)のpH依存性<sup>8)</sup>  
 Fig.3 Corrosion rate of 99.5% Al in NaOH solution at 303K and 333K (a)<sup>7)</sup>, and open circuit potential of 6061 alloy in a deaerated 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 299K (b)<sup>8)</sup> as a function of pH.

### 3. カソード腐食

#### 3.1 カソード近傍のpH上昇

腐食反応において、アノード近傍ではAl<sup>3+</sup>が式(4)のように加水分解し、pHが下がる。



これに対してカソード近傍のpHは上がる。H<sub>2</sub>O環境のカソード反応<sup>9)</sup>がすべて、H<sup>+</sup>消費またはOH<sup>-</sup>生成であるからである。これらのpH変化は、アノードとカソードとが場所的に重なっている場合は互いに相殺されて進まないが、分離の程度が大きいほど促進される。分離したアノード近傍では、生成したAl<sup>3+</sup>およびH<sup>+</sup>に対する電気的中性条件の要請により、沖合溶液から陰イオンが泳動してくる。Cl<sup>-</sup>などが泳動してくるとH<sup>+</sup>の活量係数が増大し、pHはさらに下がる<sup>17),18)</sup>。また、分離したカソード近傍に、沖合からアルカリ金属イオンが泳動する場合にアルカリ化は進みやすい。アノード近傍のpH低下は、Al合金も含まれる不動態化金属材料に起こる孔食・すきま腐食などの局部腐食の発生と成長のメカニズムに相当する。局部腐食に限らなくても、アノード反応によるpH低下がさらにアノード反応を促進した結果、また炭素鋼の場合などはカソード反応によるpH上昇がカソード表面を不動態化させた結果、腐食面に凹凸ができることもある。Al合金は、カソード近傍のpH上昇によっても腐食しうる。この

腐食形態は、両性金属であってアルカリ側の耐食pHの低いAlに特徴的であるといえ、“カソード腐食”と呼ばれる。

一般的な金属の防食法の1つに“カソード防食”がある。これは当該材料にカソード電流を印加して、腐食が進行している自然電位(腐食電位)より卑な電位域に保持することでアノード反応を抑制するものである。Al合金ではこうしたカソード電流の印加で腐食することがある。pH11の1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+NaOH溶液中で自然電位より卑な電位域に保持したAlの溶解速度を図4(c)<sup>2)</sup>に示す。これらの保持条件をE-pH図中にプロットしたものを図4(a)に、99.7%AlについてpH11の水溶液中で測定した分極曲線を図4(b)<sup>11)</sup>にそれぞれ示す。図4(a)から最も卑な保持電位はAl/AlO<sub>2</sub><sup>-</sup>の平衡電位あたりにあり、図4(b)の分極曲線から各電位では2章の式(3)に示したH<sub>2</sub>発生反応が活発に起こることが分かる。図4(c)では、保持電位が卑なほど溶解速度は速い。すなわち、保持電位が卑なほどカソード腐食が促進されており、Alの不感域近くでの保持も例外でない。こうした現象は中性環境でも同様である<sup>16)</sup>。これらの定電位保持時に外部電流として測定されていたであろうカソード電流は、式(3)を内容としたカソード電流から式(2)を内容としたアノード電流を減じた値に相当している。

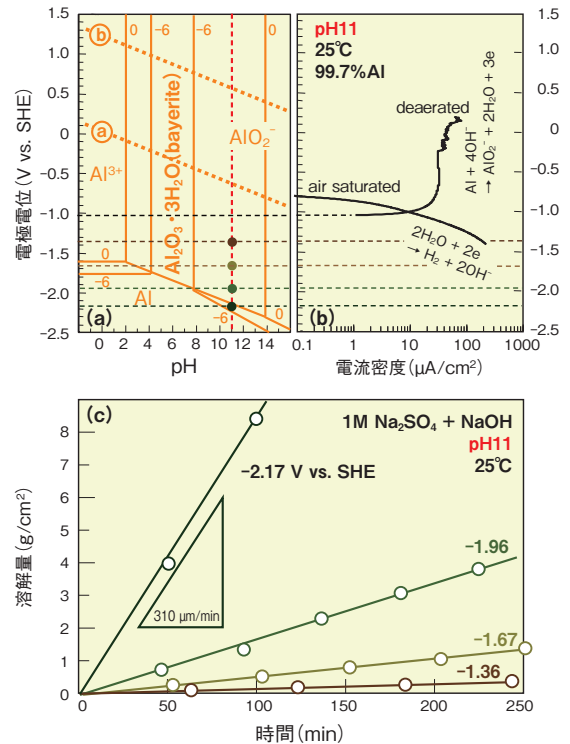


図4 電極電位-pH平衡図中の保持電位(a)、pH=11の溶液中における99.7%Alの分極曲線(b)<sup>11)</sup>、およびpH=11の1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+NaOH水溶液中で水素発生電位域に保持した場合の溶解量  
 Fig.4 Experimental potentials plotted in E-pH equilibrium diagram (a), polarization curves obtained for 99.7% Al in aqueous solution at pH11 (b)<sup>11)</sup>, and mass loss for cathodic potentiostatic polarization in 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-NaOH solution at pH11 (c)<sup>2)</sup>, at 25 °C.

### 3.2 カソード防食

「われわれは、普通、裸の金属Alを見ることはできないが、もし裸の金属Alが扱えるとしてこれをカソード防食法によって完全に防食しようとするれば、 $E$ -pH図の不感域にあるように、その電位を下げることによって達成される。」と久松先生の解説<sup>19)</sup>にある。この達成には、文中にある“(不動態皮膜のない)裸の金属Alを扱える”ことの他にも仮定が必要なことは図4からも推察できる。しかし、カソード防食により塩化物環境における孔食を抑制することはできる。孔食は孔食電位( $E_{PIT}$ )より卑に保持することで発生を防止できるからである。さらに、 $E_{PIT}$ より卑な食孔再不動化電位( $E_{R,PIT}$ )より卑な電位域に保持することで、たとえ孔食が進行していても、その進行を止めることができる。また $E_{R,PIT}$ はすきま腐食電位( $E_{CREV}$ )に近く、こうした電位域ではすきま腐食をも防止できる<sup>15)</sup>、<sup>20)</sup>。0.03%塩化ナトリウム(NaCl)水溶液中の3003合金および人工海水中の5083合金にカソード防食を施した場合の保持電位と腐食減量との関係を図5に示す<sup>21)</sup>、<sup>22)</sup>。それぞれの合金/環境の組み合わせで最適防食電位域があり、それより卑電位域でカソード腐食が生じる。保持電位が最適防食電位域の下限値を下回らないことが重要である。

Al-Mg合金では、不動態保持電流密度( $i_{pass}$ )およびカソード反応活性の環境依存性が他合金より大きい。海水中であっても、溶存酸素( $O_2$ )還元反応が $i_{pass}$ を凌いで自然電位を $E_{PIT}$ まで押し上げて保持しにくく、これがAl-Mg合金が海洋性環境耐孔食性合金として用いられる所以である<sup>23)</sup>。これらから、5083合金の自然電位の値域が広く、自然電位直下でのカソード防食効果が3003合金ほど明瞭でないと推察できる。

カソード防食としては、外部電源からのカソード電流の印加のみならず、自然電位のより卑な金属・合金を電気的に接触させ、これを犠牲材とする方法も含まれる。Al合金を孔食からカソード防食する犠牲材としては、Znを添加したAl合金が用いられる。Al合金へのZn添加は $E_{PIT}$ を卑化させ、例えば1 mass%の添加で100 mV程度卑化する<sup>24)</sup>。 $E_{PIT}$ は環境中Cl<sup>-</sup>濃度依存性が大きい<sup>15)</sup>が、このようなZn添加合金を犠牲材として用いることで、被防食合金の $E_{PIT}$ と犠牲材の $E_{PIT}$ とが環境のCl<sup>-</sup>濃度に応じて連動して、その差が常に100 mV程度に保たれる。最適防食電位域の環境依存性が問題になりにくい方法といえる。

### 3.3 Znとの接触腐食

図5中には中性塩化物環境における炭素鋼およびZnの自然電位、さらにFeの平衡電位( $E_{eq}^{Fe}$ )も示した。Znめっき鋼板では、Znの自然電位が $E_{eq}^{Fe}$ より卑なことでFeを不感域に保持する。さらに、めっきZnの腐食生成

物の平衡pHがアルカリ寄りであることも、端面などに露出した鋼の腐食速度を遅らせる<sup>25)</sup>。それでは、Al合金とZnとが接触したらどうなるであろうか。Znの自然電位とAl合金の最適防食電位域の下限値との関係は微妙である<sup>4)</sup>が、結果としては、どちらかが犠牲材となり他方を防食することはなく、Al合金とZnの双方の腐食が促進されてしまう<sup>26)</sup>。Al合金との接触でZnの腐食が促進され、鋼に対しては腐食抑制に働いたZnの腐食生成物の高い平衡pHがAlには攻撃的に働く、という負の因果関係の連鎖が起こるからである。

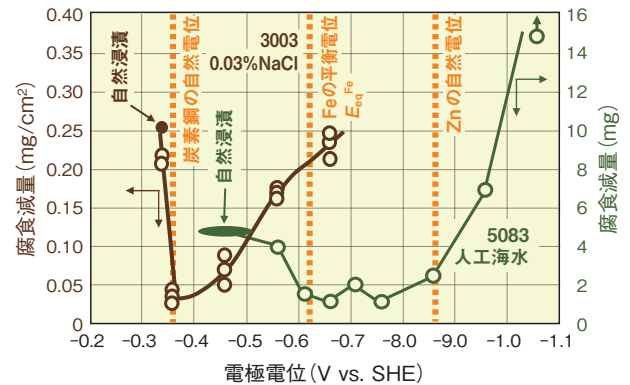


図5 0.03%NaCl水溶液中の3003合金<sup>21)</sup>および人工海水中の5083合金<sup>22)</sup>を自然電位より卑に定電位保持した場合の腐食減量

Fig.5 Mass loss of cathodic potential-statically controlled 3003 alloy in 0.03% NaCl aqueous solution<sup>21)</sup> and 5083 alloy in artificial marine water<sup>22)</sup>.

## 4. カソードピット

### 4.1 実測腐食領域図

各種2元系合金および化合物について、ASTM G69に従って53 g/L NaCl水溶液に3 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加した液中で測定した自然電位<sup>24)</sup>を図6に示す。ほとんどの実用Al合金は、元素を固溶した母相に第2相として化合物が分布した複合材料として捉えることができ、こうした構成が機械的特性のみならず溶解・腐食挙動にも様々な特徴を与える<sup>27)</sup>。5086合金について、海水相当のCl<sup>-</sup>濃度の種々のpH緩衝溶液を用いて実験的に求められた腐食領域図を図7<sup>28)</sup>に示す。酸溶解、アルカリ溶解、全面での孔食、およびカソード腐食によるgeneral attack(全面腐食)域の中にpassivity(不動態)域が浮かんでいる。passivity域の貴側にあるpitting(孔食)域は通常のCl<sup>-</sup>による孔食である。imperfect passivity(不完全不動態)域の下限電位は3章で述べた $E_{R,PIT}$ および $E_{CREV}$ に相当する。図7ではpassivity域の卑側にもpitting域が示されている。これは、式(3)で示したH<sub>2</sub>発生反応の過電圧が、母相と第2相とで異なるために起こる<sup>11)</sup>。すなわち、第2相表面では母相表面より貴な電位からH<sub>2</sub>発生が起こる

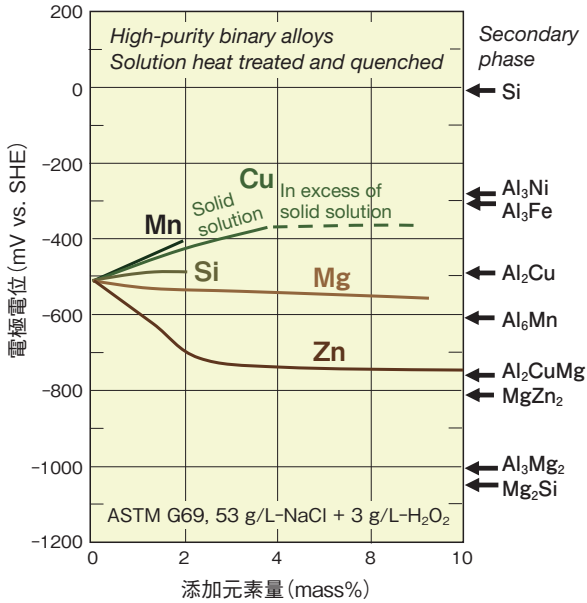


図6 高純度二元系合金および化合物の25°Cの53 g/L NaCl + 3 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 水溶液 (ASTM G69) 中自然電位<sup>24)</sup>  
 Fig.6 Open-circuit potentials obtained in a solution of 53 g/L NaCl + 3 g/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 25°C for high-purity binary alloys and intermetallic phases<sup>24)</sup>.

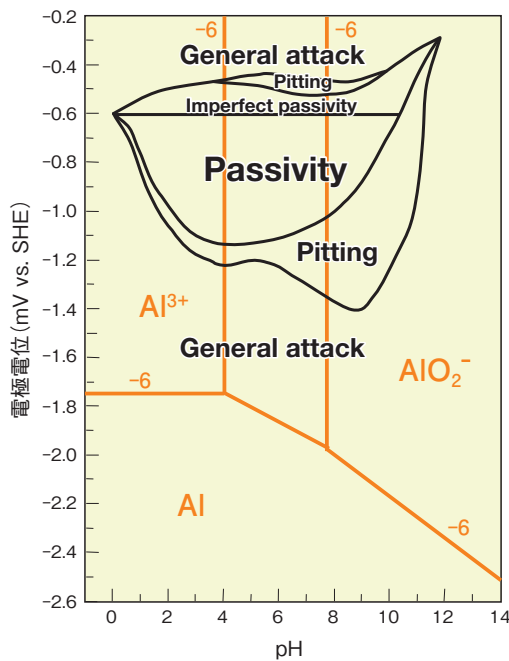


図7 5086合金について塩化物環境で実験的に求められた電極電位とpHとに関する腐食領域図<sup>28)</sup>  
 Fig.7 Experimentally determined corrosion diagram in terms of electrode potential and pH for 5086 alloy in a chloride environment<sup>28)</sup>.

ため、こうした電位域では第2相近傍溶液がアルカリ化して局所的なカソード腐食が起こり、ピットができる。これをここではカソードピットという。さらに卑な general attack 域では母相表面からも H<sub>2</sub>が発生し、カソード腐食が全面で進行する。

#### 4.2 生成を駆動するアノード反応

カソードピットは自然浸漬でも発生する。希薄塩化物水溶液への自然浸漬後の3000系合金および弱アルカリ水溶液への自然浸漬後の5000系合金に見られたピットの観察写真を図8<sup>31)</sup>および図9<sup>32)</sup>にそれぞれ示す。自然浸漬状態では外部電源からのカソード電流はないので、これに相当するカソード反応および対応するアノード反応がともに合金表面で進行する必要がある。中性環境における  $i_{pass}$  レベルのアノード反応速度ではカソードピットは生成しない。このときの環境条件は図7中の passivity 域にある。図8ではCl<sup>-</sup>孔食が、図9ではアルカリ溶解がアノード反応速度を増加させ、これらに対応するカソード反応が第2相表面に集中してカソードピットが生成した。図8では通常のCl<sup>-</sup>食孔 (Cl<sup>-</sup> corrosion pit) とカソードピットとが隣り合うコンビネーションピットとなっている。左側がカソードピットで、溶解面が滑らかである。右側のCl<sup>-</sup>食孔部には粒界腐食も見られる。海水環境の自然浸漬でも、通常のCl<sup>-</sup>食孔とカソードピットとが同時に成長する場合がある<sup>29)</sup>。このときの環境条件は図7中の passivity 域の貴側にある。図9 (a)に示したカソードピットに関する生成メカニズムを図9 (b)に示す。このときの環境条件は図7中の passivity 域の右下辺りの pitting 域にある。本報で述べてきたことが集約されたような現象である。通常のCl<sup>-</sup>孔食に関しては、その発生を促し、成長を駆動するのがカソード反応であるという考え方をするが、カソードピットに関しては、それが入れ替わった主客逆転が面白い。

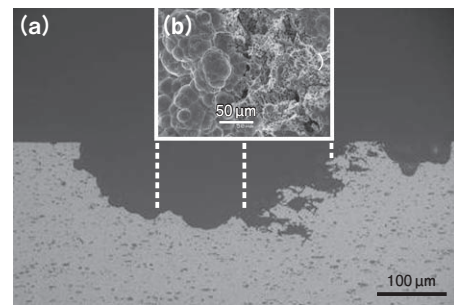


図8 希薄塩化物水溶液に自然浸漬した3000系合金に生成したCl<sup>-</sup>およびカソードコンビネーションピットに関する、断面の光学顕微鏡写真 (a)、およびピット底部のSEM写真 (b)<sup>31)</sup>  
 Fig.8 Cross section photograph (a), and SEM image of the bottom surface (b) for the Cl<sup>-</sup> and cathodic combination corrosion pit generated on 3000 series alloy under dilute chloride environment<sup>31)</sup>.

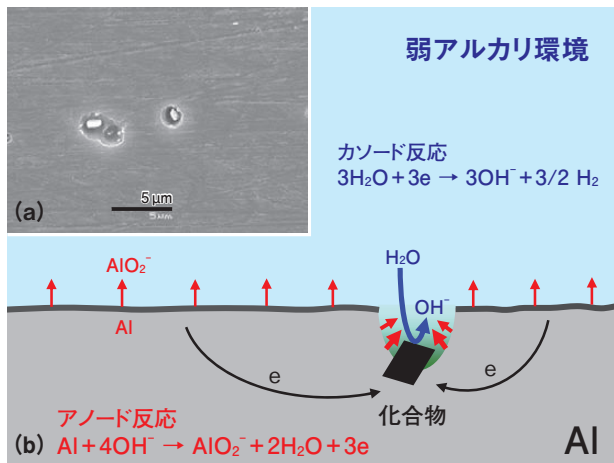


図9 弱アルカリ性水溶液に自然浸漬した5000系合金に生成したカソードピットに関する、SEM写真(a)、および生成機構の模式図(b)<sup>32)</sup>

Fig.9 SEM image (a), and schematic illustration of generation mechanism (b), for the cathodic corrosion pit generated on the 5000 series alloy under mildly alkaline environment<sup>32)</sup>.

## 5. おわりに

昨年、表面技術協会殿主催のセミナー<sup>30)</sup>で午前中の講義を1コマ仰せつかった際、腐食挙動についてひととおり話し終えてから、「アルミニウムは、四面楚歌で逃げ道の塞がれた“絶望的な金属”である。」と申し上げた。この四面とは、もちろん電位-pH図における貴・卑・酸・アルカリのことである。アルミニウム合金メーカーに身を置きながら、“絶望的な金属”とは不謹慎極まる発言とお叱りを受けるかもしれないが、セミナーがアルミニウムの表面処理技術者を対象としていたため、「だからこそ、表面処理技術が重要。」と続けるために用いた表現であった。意図に反して、“表面処理技術の重要性”よりも“腐食挙動の絶望性”を強く印象付けてしまったためか、続きのコマの講師の先生方の幾人かが、「アルミニウムは“絶望的な金属”であります、…」と小職の言をその日のKeywordのように引用され、終日苦笑することとなった。アルミニウム合金が、適切な合金選択・防食設計・表面処理のもと、その自力が過小、過大に評価されることなく、使用される製品群が今後も増え続けることを願いながら、本年も大方のご批判を切に請う次第である。

## 参考文献

- 1) E. Nactigall : Aluminium, **33** (1957), 95.
- 2) H. Kaesche : Metallic Corrosion, NACE, (1985), 270.
- 3) M. Pourbaix : Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions, Pergamon Press, (1966), 168.
- 4) 腐食防食協会編：材料環境学入門，丸善，(1993)，19, 24, 97, 98, 261, 269.
- 5) 高谷泰之，山川宏二，吉沢四郎：材料，**35** (1986)，25.
- 6) H. P. Godard, W. B. Jepson, M. R. Bothwell and R. L. Kane : The Corrosion of Light Metals, John Wiley & Sons, Inc., (1967), 4, 9.
- 7) M. R. Tabrizi, S. B. Lyson, G. E. Thompson and J. M. Ferguson : Corrosion Science, **32** (1991), 733.
- 8) T. C. Tan and D. T. Chin : J. Electrochem. Soc., **132** (1985), 766. P. Drodten : Corrosion Resistance of Aluminium and Aluminium Alloys, Wiley-VCH, (2010), 468, 490, 475.
- 9) 兒島洋一：Furukawa-Sky Review, **4** (2008), 73.
- 10) H. H. Uhlig and R. W. Revie : Corrosion and Corrosion Control 3rd ed., John Wiley & Sons, (1985), 341. 岡本剛他監訳 腐食反応とその制御第3版，産業図書，(1989)，353.
- 11) 本川幸翁，坂井一成，兒島洋一：材料と環境2010講演集，腐食防食協会，(2010)，363.
- 12) G. Wranglén : An Introduction to Corrosion and Protection of Metals, 吉沢四郎他訳 金属の腐食防食序論，化学同人，(1973)，231.
- 13) 腐食防食協会編：金属の腐食・防食Q&A，丸善，(1988)，154.
- 14) 池田洋：住友軽金属技報，**41** (2000)，134.
- 15) 兒島洋一：Furukawa-Sky Review, **2** (2006)，62.
- 16) M. G. Fontana and N. D. Greene : Corrosion Engineering, McGraw-Hill, (1967), 28.
- 17) 増子 昇，高橋正雄：電気化学—問題とその解き方—，アグネ技術センター，(1993)，98.
- 18) 高橋正雄：防食技術，**23** (1974)，625.
- 19) 久松敬弘：軽金属，**18** (1968)，173.
- 20) 当摩 建，竹内 庸：軽金属，**29** (1979)，498.
- 21) 田部善一，萩原理樹，重光治：防食技術，**23** (1974)，485.
- 22) 軽金属協会：アルミニウム材料の基礎と工業技術，軽金属協会，(1985)，215.
- 23) 大谷良行，兒島洋一：材料と環境2008講演集，腐食防食協会，(2008)，371.
- 24) J. R. Davis : Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, ASM, (1999), 28.
- 25) 日本鉄鋼協会 材料の組織と特性部会：建材用塗装鋼板の端面防錆機構解明および寿命予測研究会報告書，日本鉄鋼協会，(2009)。
- 26) 宮島知久，小林敏明，倉田正裕，兒島洋一：材料と環境2011講演集，腐食防食協会，(2011)，B204.
- 27) 軽金属学会 研究委員会 表面技術部会：研究部会報告書 No.22，アルミニウム合金の表面処理性に及ぼす金属間化合物の影響(その1)調査報告，軽金属学会，(1990)，2.
- 28) Ph. Gimenez, J. J. Rameau and M. C. Reboul : Corrosion, **37** (1981), 673.
- 29) Kemal Nisancioglu : Corrosion behavior and protection of copper and aluminium alloys in sea water, edited by D. Féron, Woodhead Publishing, (2007), 145.
- 30) 表面技術協会：第30回ライトメタル表面技術部会サマーセミナー，表面技術協会，(2010)，7.
- 31) 大谷良行：未発表
- 32) 本川幸翁：未発表



児島 洋一 (Yoichi Kojima)  
技術研究所



本川 幸翁 (Yukio Honkawa)  
技術研究所



大谷 良行 (Yoshiyuki Oya)  
技術研究所