アルミニウムに対するアルコールの作用*

吉村 長蔵**・小倉 利明**

Reaction of alcohols to aluminum

UDC: 669.71 : 620.193 : 547.26

Chozo YOSHIMURA and Toshiaki OGURA

Electrode potential and weight loss of aluminum and anodized aluminum in alcohols were measured. Continuous measuring of the surface electrode potential (VS. Pt) using a high sensitivity potentiometer shows that aluminum is uncorroded in alcohols at temperatures below 90°C and the action is moderated with increase of the carbon number in alcohols. Water in alcohols suppresses corrosion. Straight chain alcohols react more vigorously than the other ones.

(Received July 16, 1979)

1. 緒 言

有機溶媒のアルミニウムに対する化学作用についての研究は古くから行なわれ^{1),2)}, またアルミニウムはエチルアルコールや1-ブチルアルコールと長時間接触すると徐々に侵食を受ける事が知られている³⁾。しかし炭素数や構造の異なるアルコール中における系統的な研究や、アルミニウム陽極酸化皮膜に対する、侵食実態についての研究は、ほとんど行なわれていない。

本報では、アルコール中におけるアルミニウムの耐食性について炭素数や構造の面から検討し、種々の温度で共存水分の影響や表面処理の影響などを、自然電極電位変化や重量変化の測定より検討した。

2. 材 料

2.1 試 薬

市販特級アルコール類 (メチル, 1-ブチル, 1-オクチル, 1-ドデシル, S-ブチル, t-ブチル, 2-オクチル) を用いた。アルコール中の共存水分量は、カールフィッシャー法によると、メチルアルコールは0.38%, 1-ブチルアルコールは0.08%, 1-オクチルアルコールは0.03%, 1-ドデシルアルコールは0.03%であつた。

2.2 試験片

2.2.1 アルミニウム

電気化学的計測用試験片は純度99.85%アルミニウム (5×1.5×0.04 cm) で、重量約0.75 gのものを水酸化

ナトリウムで脱脂後、硝酸で中和、水洗の順で前処理を行ない供試した。以後この試料を無処理試料と称する。重量変化測定用試験片も同様の大きさのものを用いた。

2.2.2 アルミニウム陽極処理試料

無処理試料を各浴 (酸性浴: 15%硫酸浴, 対極 Pb, DC 1A/dm², 30分, 5%シュウ酸浴, AC 12/dm², 100分, アルカリ性浴: アンモニアフッ化物系浴⁴⁾, 対極ステンレス鋼, DC 2A/dm², 20分) で20±2°Cで陽極酸化を行ない, 10±1 μm の皮膜を生成させた。これを未封孔試料と称し, 沸騰水中で60分間処理したものを封孔試料と称する。

3. 装置ならびに実験方法

装置を Fig. 1 に示す。90°C以下の場合には Fig. 1a, それ以上の場合には Fig. 1b を用いた。Fig. 1a はフラスコに直接、冷却器を付け、Fig. 1b はフラスコと冷却器の間に水分定量器を接続したものである。1-ブチル, 1-オクチル, 2-オクチル, 1-ドデシルアルコールの沸点では水はアルコールよりも先に蒸発するので、Fig. 1a の装置で実験を行なうと、冷却器より還流してきた水分は、フラスコ内の高温のアルコールと接触した瞬間、急激に気化しその圧力のために器具が割れる危険性がある。また水分がフラスコ内へ還流するために共存水分量が変化し重量や電位の変化測定に対して再現性が悪くなる。

メチルアルコールは水より低沸点のため Fig. 1a を用い、S-ブチル, t-ブチル, は共沸するので Fig. 1b を

*「アルミニウムのアルコールに対する耐食性の研究」金属表面技術協会第58回講演大会 (1978) にて発表

**近畿大学理工学部応用化学科 (東大阪市)。Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University (Higashi Osaka).

Fig. 1 Apparatus for measurement Fig. 1a of Fig. 1b electrode potential. 1) Condenser, 2) Sample electrode, 3) Thermometer, 4) Pt electrode, 5) Sample plate, 6) Pt plate, 7) Moisture test receiver.

用いた。

電位測定には入力抵抗 $1 \times 10^{12} \Omega$ の高入力抵抗電位差計（エレクトロメーター，NE-1，日厚計測社製）を用いた。

3.2 実験方法

アルコール100 ml を500ml 四つ口フラスコに入れ一定温度下にて実験を行なった。電位は平滑白金板 ($50 \times 10 \times 0.2$ mm) を対極として、電極間距離を50 mmに固定し電位差計にて浸漬時より一定時間(2時間以内)連続的に測定を行なった。電位測定の試料は白金リード線を封入したガラス製治具で固定し実験を行なった。この白金—ガラス治具の白金と試料の接続部はガラス管に凹部を作り凝縮した溶媒や蒸気が極力触れない様にした。白金—ガラス治具を **Fig. 2a** に示す。また接続部が溶媒中に浸漬されると、特に封孔試料では、酸化物層の比抵抗が大きいために、わずかな白金によつて電位に誤差を生じ、さらに局部電池ができる。これらを防ぐためにその接続部は溶媒液面より12 mm 上部に固定した。この場合液面の面積変化による電位変化は見られなかった。

重量変化は、各種アルコールに浸漬する前の重量と、一定時間(2時間以内)浸漬後、取り出し、水洗、真空乾燥後の重量差より求めた。なお重量変化は、ガラス棒で作ったガラス治具を用い、液中に固定して行なった。ガラス治具を **Fig. 2b** に示す。本報では電位は3回、重量は5回の実験結果より結論をだした。

電位測定系のインピーダンスが高いのでシールドやアースには十分注意した。

Fig. 2 Specimen holder. 1) Pt wire, 2) glass tube, 3) glass rod, 4) Specimen.

4. 結果と考察

4.1 前処理の違いによる重量変化

結果を **Fig. 3** に示す。酸化第二クロムによる機械研磨、およびアルカリ脱脂後の硝酸の作用について検討した。硝酸の作用が強い程減量が少なく、アルコールに対して十分な耐食性があることが判つた。これは硝酸による酸化アルミの生成で、不働態化がおり耐食性が向上したと考えられる。

4.2 メチルアルコール中における E-T 曲線

測定結果を **Fig. 4** に示す。どの曲線も温度が高くな

Fig. 3 Variation of the weight decrease in octyl alcohol (at 195°C) after pretreated.

- Pretreatment
- 1); Mechanical polished with Cr_2O_3
 - 2); Dipped in 2% HNO_3 (at 30°C)
 - 3); Dipped in 30% HNO_3 (at 50°C)
 - 4); Dipped in 61% HNO_3 (at 70°C)

Fig. 4 Variation curves of electrode potential of anodic oxide film (formed in H_2SO_4) in methyl alcohol. 1); Pretreated (at 50°C), 2); Sealed (at 50°C), 3); Unsealed (at 50°C), 4); Pretreated (at 64°C), 5); Sealed (at 64°C), 6); Unsealed (at 64°C).

る程、浸漬直後の電位変化は大きかった。浸漬直後から電位は卑方向へ降下した。これは試料表面の酸化物質層に対する溶媒の侵入や、表面活性サイトに対するアルコールや、共存水分の反応等による過度電位変化と考えられ

Fig. 5 Variation curves of electrode potential of anodic oxide film (formed in H_2SO_4) in butyl alcohol 1); Pretreated (at 50°C), 2); Sealed (at 50°C), 3); Unsealed (at 50°C), 4); Pretreated (at 117°C), 5); Sealed (at 117°C), 6); Unsealed (at 117°C).

る。しかし電位は時間の経過と共に、また貴方向へ上昇した。

これは表面が酸素、水、アルコールなどと化学反応して電気2重層が生じ、金属のイオン化を妨げる結果、安定となつて電位が上昇すると考えられる。メチルアルコールでは減量は0.1%以下で侵食は認められなかった。

同一温度、同一溶媒では、未封孔>封孔>無処理の順で貴な電位を示した。未封孔試料では表面が水和されずに高い酸化状態を保つので白金に近い電位を示したと考えられる。封孔試料は水和によつて擬パーマイトとなりプロトンを放出して表面は(−)に帯電しやすくなるためと思われる。

4.3 1-ブチルアルコール中における E-T 曲線

結果を **Fig. 5** に示す。50°Cでの試料のE-T曲線〔1), 2), 3)〕は時間の経過と共に貴方向へ上昇する。これは、4.2の場合と同様に表面が安定化するためである。90°C以下では侵食は認められなかったが沸点(117°C)においては、無処理試料は約10分で100%、封孔試料では約35分で48%、未封孔試料では約50分で3%それぞれ溶解した。封孔試料では全体にクラックが入り、その部分より侵食が起る。これは沸騰水処理による体膨張で、表面酸化物が脆くなり高温のアルコールに接触しクラックが入ると考えられる。未封孔試料は周辺より中心に向つて徐々に侵食が起つていた。また無処理試料の表面は全体面に細い点食が起つていた。これら沸点における電位の変化は浸漬直後の卑方向への過渡変化の後一度貴な方

Photo 1 Surfaces of specimens reacted with octyl alcohol. 1) Untreated aluminum ($\times 40$), 2) Anodized film (formed in H_2SO_4) with sealing ($\times 60$), 3) Anodized film (formed in H_2SO_4) without sealing ($\times 40$).

Fig. 6 Variation curves of electrode potential of anodic oxide film (formed in H_2SO_4) in octyl alcohol. 1) Pretreated (at 50°C), 2) Sealed (at 50°C), 3) Unsealed (at 50°C), 4) Pretreated (at 195°C), 5) Sealed (at 195°C), 6) Unsealed (at 195°C).

へ向いその後侵食と伴に卑な方へ移つて行つた。この侵食を伴つた電位の変化は、アルミニウムがアルコールと反応し、水素とアルミニウムアルコキシド⁶⁾を生成する事より、アルミニウムが溶媒を還元し、その時生ずる電子によるものと考えられる。

4.4 1-オクチルアルコール中における E-T 曲線

結果を Fig. 6 に示す。50°Cの曲線〔1), 2), 3)〕は時間の経過と共に貴方向へ上昇し、試料の侵食は認められなかった。沸点 (195°C) では、無処理試料は約8分経過後より、侵食を伴つた卑方向への電位降下が始まり約27分ですべて溶解した。封孔試料は短時間で電位が卑方向へ降下した。これは、室温から沸点 (195°C) への急激な温度変化のために生じるクラックが、一面に微細に入るために、電位が変化すると考えられる。侵食は約30分経過後よりおこり約65分ですべて溶解した。未封孔試

Fig. 7 Variation curves of electrode potential of anodic oxide film (formed in H_2SO_4) in dodecyl alcohol. 1) Pretreated (at 50°C), 2) Sealed (at 50°C), 3) Unsealed (at 50°C), 4) Pretreated (at 259°C), 5) Sealed (at 259°C), 6) Unsealed (at 259°C).

料の場合は約60分経過後に侵食を伴つた卑方向への電位降下が始まり、約240分で42%溶解した。侵食は4.3同様に周辺から侵食がおこつていた。Photo 1 に顕微鏡写真を示した。

4.5 1-ドデシルアルコール中における E-T 曲線

結果を Fig. 7 に示す。50°Cでの曲線〔1), 2), 3)〕は時間の経過と共に貴方向へ上昇し試料の侵食は認められなかった。これらは4.2と同様と考えられる。沸点 (259°C) においては、無処理試料は約70分より侵食をおこし、卑方向への電位の降下が始まり、約120分ですべて溶解した。封孔、未封孔試料は、約90分経過後より電位は卑方向へ徐々に降下した。120分後、未封孔試料は3%, 封孔試料は33%それぞれ溶解した。曲線4)5)に見られる約25分経過後の山は金属表面に生成した酸化アルミニウムが、 AlOOH として固体酸となり高温においてア

Fig. 8 Variation of electrode potential of aluminum in secondary and tertiary alcohol. 1); s-butyl alcohol (at 50°C), 2); s-butyl alcohol (at 99.5°C), 3); t-butyl alcohol (at 50°C), 4); t-butyl alcohol (at 82.5°C), 5); 2-octyl alcohol (at 50°C), 6); 2-octyl alcohol (at 179°C).

Fig. 9 Relationships between electrode potential of aluminum and coexisting water in butyl alcohol. 1); Absolute butyl alcohol (at 117°C), 2); Dehydrate butyl alcohol (at 117°C), 3); Boiling point of butyl alcohol (at 117°C), 4); 1% water in butyl alcohol (at 115°C), 5); 20% water in butyl alcohol (at 100°C).

ルアルコールとエステル化様反応⁶⁾がおり、放出されるプロトンによって電位が卑方向へ移ると考えられる。

4.6 第2および第3アルコール中における E-T 曲線

結果 **Fig. 8** に示す。各溶媒沸点での実験には **Fig. 1b** を用いた。すべての曲線は貴方向へ上昇し、試料の侵食

Fig. 10 Variation of weight decrease by surface finishing methods in octyl alcohol (at 195°C). 1) Pretreated, 2) Anodic oxide film in H_2SO_4 (sealed), 3) Anodic oxide film in H_2SO_4 (unsealed), 4) Anodic oxide film in NH_4F (sealed), 5) Anodic oxide film in NH_4F (unsealed), 6) Anodic oxide film in $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (sealed), 7) Anodic oxide film in $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (unsealed).

は認められなかった。第2および第3アルコールで侵食がおこらないのはアルキル基の立体障害のためと思われる。

4.7 共存水分と電位の関係

結果を **Fig. 9** に示す。曲線1)は **Fig. 1a** を用い、1-ブチルアルコール 100 ml に対して約 0.75 g のアルミニウムを溶解させアルミニウムアルコキシドを生成させる。アルミニウムアルコキシドは水と作用し、水酸化アルミニウムとアルコールを生じる。これを用いると、化学的に完全に脱水した状態が得られると考えられる。曲線は、浸漬時より侵食を伴い、電位の卑方向への降下が見られた。また、浸漬直後の電位変化の山は見られず、約6分で全て溶解した。曲線2)は **Fig. 1b** を用い、水分定量器で脱水した1-ブチルアルコールにより行なつた。曲線は浸漬時より3分経過後より侵食がおり、電位の卑方向への降下が見られた。また浸漬後20秒で電位変化の山が得られ、約10分ですべて溶解した。曲線3)は1-ブチルアルコール中の共存水分 (0.08%) を逃さない様に **Fig. 1a** で行なつた。曲線は浸漬後約6分経過後に侵食を伴った電位の卑方向への降下が見られた。また、浸漬後15秒で山が得られ約25分ですべて溶解した。曲線4)は、1-ブチルアルコール 99 ml に対して 1 ml の水を添加して行なつた。浸漬後 2 ~ 3 秒で山が得られた。電位は時間の経過と共に貴方向へ上昇し侵食は認められなかった。曲線5)は1-ブチルアルコール 80 ml に対して 20 ml の水を添加して行なつた結果で浸漬後の山は 10 秒で得られた。電位は時間の経過と共に貴方向へ上昇し侵食は認められなかった。なお曲線4), 5)の実験には、**Fig.**

1aを用いた。故に曲線1)に見られずに、他の曲線に見られる山は、共存水分によると考えられる。また、水は微量でも侵食を大きく抑制した。

4.8 1-オクチルアルコール沸点における陽極処理片の減量

耐食性は封孔試料の場合、硫酸>アンモニアフッ化物>シュウ酸浴の順で、未封孔試料の場合は、硫酸>シュウ酸>アンモニアフッ化物浴の順であつた。いずれの場合も硫酸浴皮膜が最も耐食性が大きであつた。Fig. 10にその結果を示す。重量の減少は、封孔試料の場合硫酸浴試料では65分、アンモニアフッ化物浴試料では23分、シュウ酸浴試料では17分ですべて溶解した。未封孔試料の場合、硫酸浴試料は150分で18%溶解し、無処理試料に比べると強い耐食性を示した。

4.9 各アルコールについて

以上の実験結果より90℃以下ではアルミニウムの侵食は見られなかつた。また脱水したブチルアルコールが最も侵食が激しかつた。オクチル、ドデシルと炭素数が増加するにつれ侵食は少なくなつた。アルミニウムに対するアルコールの作用は炭素数が少ない程作用が大きい。

これらはアルコールの誘電率や粘度、プロトンの放出などに関係があると考えられる。なおメチルアルコールについては侵食は見られなかつたがマグネシウムアルコキシドを用いて脱水したメチルアルコールの場合その気相で侵食がおこる。市販アルコールの場合その共存水分

のために通常では侵食は見られないと考えられる。

5. 結 論

(1) アルミニウムに対するアルコールの作用は炭素数が増加すると減少したが、2級3級アルコールでは立体障害のために作用が弱い。

(2) 温度は高い程アルコールは強く作用したが90℃以下では侵食はおこらない。

(3) アルコールの沸点ではアルミニウム表面の酸化物とのエステル化様反応によりアルキル化が起ると考えられる。

(4) 未封孔>封孔>無処理の順に耐食性があつた。

(5) アルコール中の共存水分によつて侵食は抑制された。

本研究は新生資源協会よりの研究費により行なつたものである。

参 考 文 献

- 1) R. Seligman and P. Williams: *J. Soc. Chem. Ind. Trans.*, **37** (1918), 159.
- 2) H. Buschlinger, *Z. Metallk.*, **19** (1927), 27.
- 3) J. Dornavf: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **41** (1928), 1000.
- 4) 吉村, 野口: 金属表面技術, **22** (1971), 568.
- 5) G. J. Burrows and K. H. Lander: *J. Amer. Chem. Soc.*, (1928), 222.
- 6) 吉村, 野口: 軽金属, **28** (1978), 138.