脱イオン水中におけるアルミニウムの 水和挙動について

高谷 泰之*・西羅 正芳*

礪山 永三**・新井 浩三**

Hydration behavior of aluminum in deionization water

UDC: 669. 715. 620. 193

Yasuyuki TAKATANI*, Masayoshi NISHIRA*

Eizo ISOYAMA** and Kozo ARAI**

Property of oxide film of aluminum hydrated in deionized water was studied by measuring anodic polarization curves in ammonium tartrate solution. The anodic polarization curves show the initial stage of hydration. The hydrated films consists of the duplex oxide layers of fine and cylindrical crystals.

(Received February 14, 1983)

1. 緒 言

アルミニウムは純水中に浸漬すると全面腐食を起こして、その表面に水和酸化物が形成されることがよく知られている^{1)~5)}。腐食初期では腐食生成物である水和酸化物がきわめて少なく、水和酸化物の形成過程の初期挙動はいまだ不明な点が多い。

著者らは、脱イオン水中でのアルミニウムの水和挙動を調べる手段として、水和初期のアルミニウム表面状態を電気化学的手法により測定し、その結果と表面の水和酸化物の生成との関連について検討を加えた。

2. 実験方法

2.1 試料

試料は厚さ0.1 mmの99.99%以上のアルミニウム箔(100 mm×200 mm)の焼なまし材を用いた。前処理として5%水酸化ナトリウム溶液にて60℃1分間アルカリ洗浄し、その後30%硝酸でデスマット処理を行い、水洗した。続いて、電気化学測定用試料は、電極面積10 cm²を残してエポキシ樹脂で被覆した。

2.2 水和試験

試験槽はガラス製ビーカーであり、30℃、60℃、およ

び95℃恒温にした水300 mlに、2-1項の試料を浸漬して水和試験を行つた。用いた水は脱イオン水であり、試験前の比抵抗は10⁶Ωcm以上、pH 7.2であつた。また、脱イオン水は試験期間中とにかえず、空気開放静止状態で試験を行つた。

2.3 電気化学測定

水和させた試料をとりだして、3%酒石酸アンモニウム水溶液中(30℃)に移し、試料のアノード分極挙動を測定した。電解槽はパイレックスガラス製であり容量1 lであつた。陰極として白金黒付白金電極(6 cm²)また比較電極に銀-塩化銀電極を用いて、試料の電位をルギン毛管を通して測定した。

電位走査法による試料のアノード分極曲線は、次のようにして測定した。ポテンシオスタット(北斗電工製HA 102型)にリニヤ・スキャンナー(HB-101型)を接続し、電位のスイープ速度を6 V/minとして、浸漬電位から試料をアノード分極した時に流れる電流をレコーダにより記録した。

2.4 水和生成物の観察

アルミニウム表面に脱イオン水中で形成された水和生成物を調べるため、水中より試料をとりだして水洗、乾燥後、試料表面の水和生成物の形態を走査型電子顕微鏡

* 兵庫県機械金属工業指導所(三木市)。Mechanical & Metal Industry Research & Guidance Institute of Hyogo Prefecture (Miki).

** 昭和アルミニウム株式会社(堺市)。Showa Aluminum Corporation (Sakai).

Fig. 1 Rest potential of hydrated aluminum in 3% ammonium tartrate solution at 30°C.

Fig. 2 Anodic polarization curves of aluminum hydrated in water at 30°C for different times.

(日本電子製 JEOL-35C 型) により観察した。

また、水和生成物の同定は、X線回折装置(理学電機製)により Cu-K α 線(黒鉛モノクロメーター付)を用いて、20 kV25 mA で行った。分析法としては、水和生成物を残したアルミニウム箔のまま直接行い、検出器として GM 計数管を用いた。

さらに、60°Cの脱イオン水中で水和させた試料は、りん酸-クロム酸はく離液で水和生成物を除去した。その前後の重量差を水和生成物の量とした。

Fig. 3 Anodic polarization curves of aluminum hydrated in water at 60°C for different times.

Fig. 4 Anodic polarization curves of aluminum hydrated in water at 95°C for different times.

3. 結 果

3.1 浸漬電位

脱イオン水で水和させたアルミニウム試料が、酒石酸アンモニウム水溶液中に浸漬された直後に示す浸漬電位を Fig. 1 に示す。水和させていない試料の浸漬電位は、脱イオン水中での水和時間が長くなると卑となった。その傾向は、脱イオン水の温度にかかわらず同じであった。すなわち、水和させていない試料の浸漬電位は -0.7V (vs Ag/AgCl) であり、水和することによって卑側へ移行し、すべての水温において -1.35V の電位で一定となった。この一定となる水和期間は、95°Cで5分、60°Cで50分および30°Cで2日間であり、脱イオン水

Photo 1 Scanning electron micrographs of hydrate product of aluminum treated in water at 60°C.
Immersing time: a) 0 min, b) 20 min, c) 1 h., d) 2 h., e) 7 h., f) 30 h.

の温度が低いほど長くなった。

3.2 アノード分極挙動

一定期間30°C, 60°Cおよび95°Cの脱イオン水中に浸漬した後、アルミニウムのアノード分極挙動を3%酒石酸アンモニウム水溶液において測定した。その結果を **Fig. 2** ~ **4** に示す。

Fig. 2 ~ **4** に示される破線 a の曲線は、水和させていない試料のアノード分極曲線であり、浸漬電位 -0.7V からアノード分極してもほとんど電流は観察されず（領域 B）、約 0 V の電位から急激に電流が増加し、電流の極大（ピーク A）を示して、0.5 V 以上では 0.2 mA/cm² の平坦な電流を示した。ここで、図中 0 V 以上の領域での電流ピークを A とし、それに対して 0 V 以下の電流値を領域 B として区別した。次に、脱イオン水中で水和させた試料は、浸漬電位が卑側に移行し、分極すると浸漬電位から領域 B に電流が流出し、それに続いて 0 V 付近からの電流の増加と電流ピーク A が示されて、平坦な電流 (0.2 mA/cm²) となる。

いま、脱イオン水の温度が 60°C (**Fig. 3**) の場合には、水和時間が 80 分の時領域 B の電流値は 0.1 mA/cm²

と増大し、一方電流ピーク A の値は 0.25 mA/cm² と減少した。2 時間水和した場合、電流ピーク A と領域 B の電流は等しくなり、0.2 mA/cm² の水和させていない試料の一定電流値に一致して、浸漬電位から急激な電流増加と -0.7 V 以上で 0.2 mA/cm² の平坦な電流となった。しかも、2 時間以上水和時間を長くしても、分極曲線はほとんど変らなかつた。

以上のように、領域 B の電流は脱イオン水中での水和期間が長いと増加し、それにともなつて電流ピーク A は減少する。最後に、電流ピーク A は消失して、一定電流 (0.2 mA/cm²) の流出のみとなつて平坦な曲線となる。

Fig. 2 および **4** に示される 30°C と 95°C の脱イオン水中で水和させた場合も、アノード分極挙動の変化は 60°C の場合と同じ傾向を示し、脱イオン水の温度が高いと領域 B の電流増加と電流ピーク A の電流値の減少は速く、95°C の場合には 10 分、30°C と水温が低い場合は 7 日間で一定電流値のみの平坦な分極曲線となった。

3.3 水和生成物の観察

脱イオン水中で水和させた時、アルミニウム表面に生成する水和生成物の形態を観察した。**Photo 1** に 60°C 脱

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of hydrate products of aluminum in water at 60°C.

Fig. 6 Change in weight gain of hydrate product of aluminum in water at 60°C.

イオン水中に浸漬した場合の結果を示す。a)は水和させない試料の表面であり、平滑な面をなしている。20分水和させる(b)と微細なりんぺん状結晶物が表面全体に現れ、水和期間が長くなるにつれて微細な結晶は大きくなる(c, d)。そして、7時間水和した試料表面には、微細な結晶の上に大きく成長する結晶が見られるようになった(e)。30時間水和すると、試料表面は完全に1 μm 程度の円柱状結晶物で埋めつくされることを認めた(f)。

これらのアルミニウム表面に生成する結晶を同定するためX線回折により分析を行った。Photo 1a~d のりんぺん状結晶物の試料の場合、はっきりとした回折線は観察できず、同定することができなかった。ここでは、円柱状結晶物試料の回折線を Fig. 5 に示す。この回折線から円柱状結晶物がバイアライト ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) であることを認めた。

また、95°Cおよび30°Cの脱イオン水での水和させたアルミニウム表面も60°Cの場合と水和生成物の形態は同じ

Fig. 7 Diagram to estimate electric quantity (Q_A , Q_B).

Curve 1, not hydrated

Curve 2, hydrated

であつた。

続いて、60°C脱イオン水の浸漬試験によって得られる水和生成物の量(W)を測定し、その結果を Fig. 6 に示した。Wは水和期間30分までゆつくりと、その後速度を増して1時間以降再びゆつくりと増加することが示された。

4. 考 察

4.1 水和挙動の電気化学測定

アルミニウムの純水中で起こる腐食は、その表面の水和反応として知られている。その水和の初期過程を調べるため、脱イオン水中で水和させたアルミニウムを酒石酸アンモニウム水溶液中でアノード分極曲線を測定した。その結果、アノード分極曲線には脱イオン水中でのアルミニウムの水和挙動が顕著に現れることを認めた。

水和させない場合 (Fig. 2-a), アノード分極曲線は0 V以下の卑な電位域では、Hunter⁶⁾による空气中で形成された皮膜の厚さに相当する電流の流れない領域Bがある。アルミニウムを水和させると領域Bの電流が増大し、それにとりまわって水和させない試料に現れた電流ピークAは減少した。この現象はアルミニウム表面が水和することにより変質することを示唆し、領域Bの電流は表面の水和進行状態に関係すると推察できる。

浸漬による水和の進行状態を求めるために、Fig. 7 に示すモデルを用いて、領域Bおよび電流ピークAに関連する電流量を計算した。図中、曲線1は水和させない試料のアノード分極曲線および曲線2は水和させた試料の分極曲線である。分極曲線が領域Bから電流ピークAに移る2つの曲線の交点をPとし、交点Pから電位(時間)軸

Fig. 8 Relationship between electric quantity (Q) and hydrating time of aluminum in water at 95°C.

Fig. 10 Relationship between electric quantity (Q) and hydrating time of aluminum in water at 30°C.

Fig. 9 Relationship between electric quantity (Q) and hydrating time of aluminum in water at 60°C.

Fig. 11 Relationship between electric quantity (Q) and rest potential of aluminum hydrated in water.

に垂線を引き PQ とする。領域 B に相当する電気量 Q_B は OPQ の曲線で囲まれる斜線部の面積とした。電流ピーク A の電気量 Q_A は上部斜線部である交点 P より上方の面積とした。全電気量 Q_T は Q_A と Q_B の和である。このようにして求められるそれぞれの電気量を水和期間に対して図示したのが、Fig. 8, 9 および 10 である。

水和温度にかかわらず、 Q の変化は 3 段階にわかれる。その第 1 過程は Q_A が減少し、それに比例して Q_B が増加する。しかし、 Q_T は一定量 (0.5 mC/cm^2) を保っている。それに続いて、 Q_B の増加とともに Q_T も急激に増加し、 Q_A は Q_B より小さくなる第 2 過程となる。さらに水和が進行すると、 Q_T が一定となる第 3 過程になり、この過程では Q_A が零であつて Q_T は Q_B に等しくなる。各過程への進行は、水和温度が高いほど速く、第 3 過程に到達する期間は 95°C で 10 分、60°C で 90 分および 30°C で 4 日間であつた。

また、この Q_T の変化はアルミニウム表面上の水和生

成物量の変化 (Fig. 6) と類似した傾向を示す。

以上のように、アルミニウムの水和過程はアノード分極挙動に反映され、その初期過程が電気量の変化として表すことができる。すなわち、脱イオン水中でのアルミニウムの水和挙動は、酒石酸アンモニウム水溶液中のアノード分極曲線を測定することによって知ることができる。

さらに、試料の浸漬電位と電気量 (Q_B , Q_T) の関係を Fig. 11 に示した。脱イオン水の水温 30°C, 60°C の場合は、その関係に良い一致を示し、浸漬電位が -1.1 V までは、 Q_T は一定値を示し、電位が卑になるにつれて Q_B はゆつくりと増加する。さらに電位が -1.1 V 以下と卑になると、 Q_T , Q_B は急激に増加する。

一方、95°C の場合 -1.0 V までの Q_T が一定値を示すことは、30°C, 60°C の場合と同じであるが、 -1.0 V より卑な電位での Q_T , Q_B は、30°C, 60°C に比べて急激に増加する。

このように、腐食電位を知ることによつてもアルミニウム表面の水和状態を推測することができる。この結果から、30℃、60℃、95℃では、電気量の増加速度に違いが認められ、水和過程に何らかの相違があることが推察されるが、この差異については現段階では明瞭でない。

4.2 アルミニウムの水和挙動について

アルミニウムの水和過程は、前項で述べた電気量の変化から次のように3段階に分別することができる。

空気中でうすい酸化皮膜を有したアルミニウムは、水と接触すると溶解され、アルミニウムの溶解イオン AlO_2^- が表面に増大し⁹⁾、順次水和酸化物として析出し始めて表面を被覆する(第1過程)。この過程は、初期表面を示す Q_A が減少し、それに対して水和した表面状態を示す Q_B が増大するが、その総和 Q_T は一定であることから、水和生成物の表面被覆が不完全であると察せられる。さらに、水和が進行して、水和生成物が急激に増大する。これは、Fig. 6 に示す水和生成物の急速な重量増加からも示唆できる。これが第2過程である。以上のように、微細な水和酸化物がアルミニウム表面を覆い、飽和状態となると、新たに大きな水和生成物の核化(Photo 1-e)と成長(Photo 1-f)が進行する。その時 Q_B は一定となつてかつ Q_T に等しくなる(第3過程)。

以上のように、アルミニウム表面での水和反応は、微細な生成物と大きな結晶の生成物との2層構造が考えられ、Alwitt ら^{9,10)} が示す2層モデルと類似する。

すなわち、第1層はアルミニウム下地に接したりんべん状の水和酸化物いわゆるペーマイト¹¹⁾であると察せられ、第2層はX線回折の結果から円柱状のパイヤライト結晶物であると結論できる。

5. 結 論

アルミニウムの脱イオン水中における水和挙動の初期過程を調べ、次の結論を得た。

酒石酸アンモニウム水溶液中で求められる水和させたアルミニウムのアノード分極曲線は、水和挙動を反映し、反応初期の水和進行を知ることができた。

その水和過程は、初期の酸化皮膜が順次水和され、微細な水和酸化物が形成されて、表面が飽和状態となると、パイヤライトの円柱状の大きな結晶物が成長するようになるかと推察した。

最後に、本報文をまとめるにあたって御指導いただいた大阪府立大学山川宏二教授に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) 山崎, 播本: 金属表面技術, **20** (1969), 68.
- 2) 山崎, 播本: 金属表面技術, **16** (1965), 250.
- 3) R. S. Alwitt: *J. Electrochem. Soc.*, **121** (1974), 1322.
- 4) R. S. Alwitt & L. C. Archibald: *Corrosion Sci.*, **13** (1973), 687.
- 5) 阿部, 相沢, 内山, 磯山: 軽金属, **24** (1974), 489.
- 6) M. S. Hunter & P. Fowle: *J. Electrochem. Soc.*, **101** (1954), 481.
- 7) E. Deltombe & M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press (1966), 170.
- 8) B. R. Baker & J. D. Balser: *Aluminum*, **52** (1976), 197.