アルカリ浴中における金属アルミニウムおよび溶存 アルミニウムの挙動並びに沈殿物の析出防止について†

吉村長蔵*・野口駿雄*・中易善四郎*

Electrolytic Behavior of Aluminum in Various Concentrations of Sodium Hydroxide Aqueous Solutions

Studies on The finishing of aluminum in alkaline media (Part 1)

Chozo YOSHIMURA, Hayao NOGUCHI and Zenshiro NAKAYASU

The dissolved amount, I-E curve, and normal electrode potential were determined in various concentrations ($1 \times 10^{-3} \sim 1$ M) of alkaline solutions for aluminum (99.50%) and its alloy (5052).

The dissolved amount was measured by gravimetric method and conductometric titration with carboxylic acid in dimethyl formamide.

The results obtained were as follows :

(1) The dissolved amount of Al-Mg alloy (5052) was much greater than that of pure aluminum (99.50%). It would be due to a local battery formed between aluminum and other metals.

(2) The normal electrode potential was increased in direct proportion to dipping time and finally reached a constant value.

(3) I-E curve had a distinct inflection point in 0.025~0.05 M-NaOH solution and it was considered to be the decomposition voltage of aluminum ionic species in the solution.

(4) Conductivity and electrolysis time by a. c. were inversely proportional to alkaline concentration. It was believed that the fact was due to the peeling of sodium aluminate and re-dissolution of aluminum.

The precipitate separated from sodium hydroxide solution of high concentration was estimated to be $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ by means of X-ray analysis and thermal decomposition method. The precipitation was prevented by the addition of sodium gluconate and sorbitol.

1. 結 言

アルミニウムおよびその合金は、水酸化ナトリウムなどのアルカリに対して非常に活性であるため、低濃度のアルカリに対しても非常に腐食されやすい。ゆえに、アルカリ性水溶液中で純アルミニウムの自然電極電位や腐食電流の測定あるいは防食法などについての研究¹⁾およびアルミニウム—亜鉛合金、アルミニウム—マンガ合金の腐食に関する研究²⁾が報告されているが、電解皮膜生成法に関する報告はほとんどない。

本報は、低濃度の水酸化ナトリウム浴中にある種の添加剤を加えて交流電解を行なうとき、添加剤の種類により電解皮膜の生成することを認めたので、低濃度の水酸化ナトリウムアルカリ溶液中における金属アルミニウムの溶解挙動および溶出アルミニウムの電気化学的挙動に

つき導電率の面より検討するとともに、一方、脱脂浴などの高濃度水酸化ナトリウム浴に多量のアルミニウムが溶解すると、器壁に非常に堅い固着物（通常クリンカーと呼ばれているので、以下この固着物をクリンカーと称す）が生成するため、このクリンカーの生成機構ならびに防止法について、無機および有機化合物（多糖類、有機酸塩類など）を添加して検討し、組成はX線回折および熱分解機構より推定した。

2. 実験方法

2-1 アルミニウム試験片

純アルミニウム、耐食アルミニウム合金および住友軽金属製光輝合金 257 S を使い、アルミニウムの溶出量測定の場合には $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm} \times 0.03 \text{ cm}$ の試験片を用いた。また、電流—電圧曲線、自然電極電位の測定など電気化学的な実験については片面に 1 cm^2 を残し、他の部分は合成樹脂により被覆し、電気絶縁性とした。クリンカー生成防止剤の研究については、99.85% 純アルミニウム

† アルミニウムのアルカリ性浴処理法の研究(第1報)

* 近畿大学理工学部(東大阪市小若江)

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University

第1表 アルミニウム試片の種類および成分

No.	合 金 名 (A. A. 記号)	成 分 (%)								略 号*
		Cu	Si	Fe	Mn	Mg	Cr	Zn	Al	
1	1085	0.02	0.2	—	—	—	—	—	残	A—85
2	1050	0.05	0.5	—	—	—	—	—	残	A—50
3	5052	0.1	0.45	—	0.1	2.2 ~2.8	0.15 ~0.35	0.1	残	52 S
4	6063	〃	0.2 ~0.6	0.3	〃	0.45 ~0.9	0.1	〃	残	63 S
5	住友軽金属性光輝合金 257 S									257 S

* 以下本文中この略号をもって記す。

のみを用いた。アルミニウム試片の成分を 第1表 に示す。

2—2 試験片の前処理

50~60℃ の10% 水酸化ナトリウム溶液中に1 min 間浸セキし、水洗と同時にブラッシングを行ない、さらに上記アルカリ溶液に1 min 間浸セキ後良く水洗し、室温で濃硝酸に浸セキ後、水、アルコールおよびエーテルにて順次洗浄、乾燥を行なった。

2—3 アルカリ性溶液

水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムおよび水酸化アンモニウムの各溶液を用いたが、炭酸ナトリウムおよび水酸化アンモニウムについては、アルミニウムの溶出量の測定についてのみ使い、水酸化ナトリウムの場合と比較した。炭酸ナトリウムおよび水酸化アンモニウムは、いずれも $5 \times 10^{-2} \text{M} \sim 1 \times 10^{-1} \text{M}$ の範囲内で種々の濃度の溶液を調整した。また、水酸化ナトリウムについては $1 \times 10^{-3} \text{M} \sim 1 \text{M}$ の範囲内で、第2表 に示すように種々の濃度の溶液を調整し、常法にしたがい塩酸にて濃度決定を行ない、実験法に応じて種々の濃度の溶液を適宜選択して使用した。クリンカーの生成防止法の研究に対しては5%水酸化ナトリウム溶液を用いた。以下本文中( )内の濃度で記した。

2—4 金属溶出量の測定法

ここに述べる方法では、アルミニウムと同様に他の金属(アルミニウムと同時に溶け出した不純物あるいは合金成分)も定量される³⁾ため、アルミニウム溶出量とせず金属溶出量とした。即ち、種々の濃度のアルカリ溶液(100ml)に、重量を測定した全面積18 cm² の試験片を浸セキし、時間を変えてそれぞれのアルカリ溶液より試験片を取り出し、その溶液一定量を採取してジメチルホルムアミド(DMF)を加え、EDTA のDMF 溶液にて導電率滴定を行ない³⁾、アルカリ溶液中に溶け出した金属量を求め、次の式より溶出量を%として算出した。“アルカリ溶液中の金属量(g)/浸セキ前の試験片の重量

(g)×100=金属溶出量” また、白金を対極として30℃、0.5 A/dm² にて交流電解を行ない、先の場合と同様に金属の溶出量を求めた。

2—5 自然電極電位の測定法

精密級直流電位差計(横河電機製作所製P—1型、測定限界10⁻²mV)により、飽和甘コウ電極を標準として、電位が一定値を示す1 h後までの電位変化を測定した。

2—6 電流—電圧曲線の測定法

対極に白金板(1 cm²)を用いて直流および交流の浴電圧を0~100 V まで変化させ、その時の電流値を安定した2 min 後に読みとり、電流—電圧曲線を求めた。

2—7 導電率の測定法

柳本製電気伝導度測定装置YM—7型を用い、C型電導槽(容量10ml、極面積1 cm²、極間距離1.2 cm、セルコンスタント:0.01 M-KCl、25℃で0.49)にて、25±1℃で導電率を測定した。

2—8 クリンカーの生成法

5%の水酸化ナトリウム溶液100mlを用い、65℃で99.85% 純アルミニウムを1~5%溶解させ、クリンカーの生成状態を観察するとともに、生成したクリンカー

第2表 水酸化ナトリウム濃度 (M/l*)

1	$9.8_8 \times 10^{-4}$	÷ (1×10^{-3})
2	$2.4_8 \times 10^{-3}$	÷ (2.5×10^{-3})
3	$5.1_0 \times 10^{-3}$	÷ (5×10^{-3})
4	$9.8_8 \times 10^{-3}$	÷ (1×10^{-2})
5	$2.6_4 \times 10^{-2}$	÷ (2.5×10^{-2})
6	$5.5_3 \times 10^{-2}$	÷ (5×10^{-2})
7	$9.8_8 \times 10^{-2}$	÷ (1×10^{-1} または 0.1)
8	$2.0_3 \times 10^{-1}$	÷ (2×10^{-1} または 0.2)
9	$2.6_4 \times 10^{-1}$	÷ (2.5×10^{-1} または 0.25)
10	$5.5_3 \times 10^{-1}$	÷ (5×10^{-1} または 0.5)
11	$9.8_8 \times 10^{-1}$	÷ (1)

* 以下Mと略記する。

を水洗し、乾燥後組成決定用試料として保存した。

2-9 クリンカー生成防止剤および添加剤の調整法

防止剤として、無機化合物ではフッ化ナトリウム、リン酸三ナトリウム、硝酸ナトリウム、ヘキサシアノ鉄(Ⅲ)酸カリウム(赤血塩)および重クロム酸カリウムを、有機化合物では有機酸塩類として酢酸ナトリウム、シュウ酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム、フタル酸ナトリウム、アジピン酸ナトリウムおよびグルコン酸ナトリウムを、アミン類としてジメチルアミン、エチレンジアミンおよびDMFを、多糖類としてデンプン、アラビアゴム、ゼラチンおよびソルビットを用いた。

上記添加剤の1%を含有する5%水酸化ナトリウム溶液100mlを調整し、A-85試片の1~5%を溶解して添加剤の効果を観察した。

2-10 粘度測定法

アルミニウムを溶解させた2-8および2-9の各溶液を恒温槽で $25 \pm 1^\circ\text{C}$ に保ち、オストワルドの粘度計にて粘度測定を行ない、アルミニウム溶存量と粘度との関係について求めた。

2-11 クリンカーの組成決定

2-8の方法にて得たクリンカーを 110°C で2h乾燥後、熱天秤により熱分解曲線(温度上昇速度: $2^\circ\text{C}/\text{min}$, 試料採取量:0.5639g)を求め、また、X線回折を行ない組成を推定した。

3. 実験結果および考察

3-1 金属溶出量

第3表 種々の濃度のアルカリ浴を用いた場合の浸セキ時間と溶出量(%)との関係
(液温 30°C , 材質A-50)

アルカリ濃度 (M)	NaOH			Na_2CO_3		NH_4OH		
	15 min	30 min	60 min	30 min	60 min	15 min	30 min	60 min
1.0	1.9 ₄	3.8 ₁	6.8 ₇	0.5 ₆	1.1 ₃	0.2 ₃	0.3 ₄	0.8 ₅
0.5	1.1 ₅	2.2 ₆	4.0 ₆	0.3 ₈	0.8 ₁	0.1 ₅	0.2 ₇	0.5 ₆
0.2	0.3 ₂	0.7 ₄	1.5 ₆	0.2 ₄	0.6 ₁	0.1 ₃	0.2 ₄	0.4 ₇
0.1	0.2 ₂	0.5 ₀	1.1 ₈	0.1 ₉	0.4 ₁	0.1 ₁	0.1 ₈	0.3 ₅
5×10^{-2}	0.1 ₄	0.3 ₁	0.7 ₄	0.1 ₃	0.3 ₅	0.0 ₈	0.1 ₅	0.2 ₉
2.5×10^{-2}	0.1 ₂	0.2 ₆	0.4 ₀	—	—	—	—	—
1×10^{-2}	0.0 ₇	0.1 ₅	0.2 ₀	—	—	—	—	—
5×10^{-3}	0.0 ₆	0.1 ₀	0.1 ₃	—	—	—	—	—
2.5×10^{-3}	0.0 ₄	0.0 ₅	0.0 ₇	—	—	—	—	—
1×10^{-3}	0.0 ₃	0.0 ₃	0.0 ₄	—	—	—	—	—

第1図 種々の材質を用いた場合の水酸化ナトリウム濃度と溶出量との関係

3-1-1 水酸化ナトリウムアルカリ性浴を用いた場合
種々の濃度の水酸化ナトリウム溶液100mlを取り、これに99.50%のアルミニウム試験片を浸セキし、15min, 30min および 60min 後に試料を取り出し、2-4の方法にて溶出量(%)を求めた結果を第3表に示した。また、試験片の材質を変えて30min間浸セキし、種々の材質を変えて用いた場合の溶出量と水酸化ナトリウム濃度との関係を求めた。その結果、第1図に示すように、純アルミニウム(99.50)の溶出量(%)がもっとも少なく、63S, 257S, 52Sの順に溶出量は多くなり、合金の成分であるマンガンを多量に含有する52Sがもっとも多く溶出することを認めた。この定量法によるとアルミニウムと同時に溶出する他の金属も、溶出量として

第2図 種々の濃度の水酸化ナトリウム溶液を用いた場合の電解時間とアルミニウム溶出量との関係

第3図 種々の材質を用いた場合の炭酸ナトリウム濃度と溶出量との関係

第4図 種々の材質を用いた場合の水酸化アンモニウム濃度と溶出量との関係

求められる結果によるためと思われる。

次に白金を対極に用いて、液温 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ で交流電解を行ない、材質にA-50を用いた場合の溶出量を求めたが、第2図に示すように、たとえば0.01M水酸化ナトリウムの場合、60minで0.24%溶出したが、第3表の結果と比較した場合、同条件における溶出量は0.22%でほとんど差異は認められなかったが、水酸化ナトリウムの濃度が0.025M、30minの結果では約0.1%多く溶出することを認めた。

3-1-2 炭酸ナトリウムアルカリ性浴を用いた場合

水酸化ナトリウムの場合と同様に種々の濃度の炭酸ナトリウム溶液を用い、材質にA-50を用いて浸セキ時間と金属溶出量との関係を求め(第3表)、また試験片の種類を変えて炭酸ナトリウム濃度と金属溶出量との関係について求めた(第3図)。その結果、水酸化ナトリウムの場合と同様の傾向を示した。

3-1-3 水酸化アンモニウムアルカリ性浴を用いた場合

3-1-2の場合と同様に、種々の濃度の水酸化アンモニウム溶液を調整し、浸セキ時間と金属溶出量との関係およびアルミニウム試験片の種類を変えて金属の溶出量を求

めた。その結果を第3表および第4図に示した。

以上の事から、アルカリ浴の種類に関係なく52Sがもっとも多く溶解し、257S、63Sの順となり、純アルミニウムのA-50の溶解量をもっとも少ないことを認めた。即ち、合金の成分であるマグネシウムあるいはその他の金属とアルミニウムまたは成分金属間で局部的に分極を起こし、局部電池の生成により溶解を促進するためと考えられる。したがって、257Sについては、住友軽金属製高級光輝合金で特殊な合金であるため、その組成は不明であるが、52Sについては、使用した他の試験片に比べ異種金属を多く含むため、先に述べた理由によりもっとも多く溶解したものと思われる。

3-2 自然電極電位

アルミニウムは自然に生成した酸化皮膜にて表面がおおわれているが、アルカリ処理により一時的にこの薄膜は溶解するが、溶解と同時に表面にアルミン酸塩などの化成皮膜を生じ、十分なる洗浄を行なっても前記化成皮膜が残存したり、あるいは酸化皮膜が生成する。アルミニウムの自然電極電位は、アルカリ浴における腐食抑制についての一連の研究報告中¹⁾、pH 7 ~ 13.2の範囲内で測定されているが結果はふそろいである。これはアルカリ浴に浸セキ中化成皮膜の生成に起因するものと思われるので、純アルミニウムと比較するために52Sを用いてアルカリ浴に浸セキした直後より自然電極電位を測定した。第4表はそれぞれの水酸化ナトリウム溶液中で、液温 $30 \pm 1^\circ\text{C}$ にて1h後に測定した結果である。第5図は各材質について電極電位の経時変化の一例を示した。

また、第5図に示した結果では最初、電位は急激に低下し、後徐々に上昇して一定値となり安定するが、これ

第4表 自然電極電位 (1h経過の電位 v. s. S. C. E.)

	水酸化ナトリウム濃度 (M)				
	0.1	5×10^{-2}	1×10^{-2}	5×10^{-3}	1×10^{-3}
A-50	-1.55V	-1.54V	-1.49V	-1.39V	-1.22V
52S	-1.48V	-1.47V	-1.39V	-1.38V	-1.24V

第5図 電極電位の経時変化

第7図 交流における電流—電圧曲線

第6図 直流における電流—電圧曲線

は浸セキと同時に腐食が起り、次に化成皮膜が生成して一定の膜厚に達して、皮膜の生成と溶解が平衡状態になるため、約30minにて一定値を示すものと思われる。

3-3 電流—電圧曲線

2-6 にて述べた方法にて、試験片に A-50 を用い直流および交流の I-E 曲線を求めた。結果を 第6図 および 第7図 に示した。即ち、直流の場合については、水酸化ナトリウムの濃度が $5 \times 10^{-3} \text{M} \sim 2.5 \times 10^{-1} \text{M}$ の濃度範囲内で急激な電流値の上昇を与える電圧のあることを認めたが、それ以下の濃度、 $1 \times 10^{-2} \text{M}$ では極大波を示し、 $5 \times 10^{-3} \text{M}$ ではほぼ直線的に電流値は上昇した。また、上記範囲内の濃度で急激に電流値が上昇する電圧は、濃度が低くなるにしたがって高くなる傾向を示した。即ち、直流電解によりアルミニウムが溶出し、水酸化ナトリウム溶液中にて生成したアルミニウムイオン種、たとえば $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (水酸化ナトリウムの濃度によ

り当然種々のイオン種が考えられるが、便宜上 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ と記す) がアルミニウム極板上で電気化学的に酸化されるためと思われ、以下電圧の上昇による電流値の変化がほとんど見られないことから、反応が定常に達したためと思われる。また、低濃度の水酸化ナトリウム溶液中ではこれらと異なった曲線を表わすが、 $2.5 \times 10^{-2} \text{M}$ においては最初アルミニウムが溶出し、電圧の増加とともに電流値は増加するが、極近傍にて多量生成したアルミニウムイオン種のために電極界面で電解液が濃淡分極を生じたためか、あるいは電解酸化を受けたために生じた酸化皮膜の影響により一時電流値は低下するが、電圧の上昇とともに再び皮膜の破壊が起り、電流値は上昇すると考えられる。 $5 \times 10^{-3} \text{M}$ の濃度ではアルミニウムの溶出量が他の場合に比較して少なく、極表面に蓄積されるアルミニウムイオン種が少ないので通常生じる逆起電力が非常に低いため、直線的に上昇するものと思われる。 $5 \times 10^{-2} \text{M}$ の濃度ではやや不明瞭であるが、 $5 \times 10^{-2} \text{M} \sim 2.5 \times 10^{-1} \text{M}$ の範囲内にて電流値の急上昇する電位はアルミニウムイオン種の分解電圧と考えられる。一方、交流電解については直流の場合と同様に考察できないが、第7図の結果から水酸化ナトリウム濃度が大になるにしたがって変曲点は低電圧のほうに移動する。ゆえに、交流電圧を加えた場合、直流の場合に比べて低電圧で分解電圧に達すると思われる。

3-4 金属溶出量と導電率との関係

各種アルミニウム試験片を用いて、 $1 \times 10^{-1} \text{M}$ 水酸化ナトリウム溶液中で 1 A/dm^2 にて交流電解を行ない、一定時間ごとに電解液の一定量を取り、2-4 の方法にて金属の溶出量を測定し、一方同じ液の導電率を測定し、金属の溶出量と導電率との関係について求めた結果、第8図に示すように、金属溶出量が増加するにしたがって直線的に導電率は減少した。

第8図 導電率とアルミニウム溶出量との関係

3-5 高濃度アルカリ浴中アルミニウム溶存量とクリンカーの生成および導電率との関係

高濃度のアルカリ浴、即ち、通常脱脂浴として10%程度の水酸化ナトリウムアルカリ浴が用いられているが、脱脂処理により大量のアルミニウムが溶出すると槽壁に通常クリンカーと呼ばれる堅い固着物が生成する。したがって、本報にて低濃度アルカリ浴中でのアルミニウムの挙動につき検討するに際し、あわせて高濃度アルカリ浴中でのアルミニウムの挙動につき検討した。

即ち、5%水酸化ナトリウム溶液にアルミニウムを0.5% 間隔で5%まで溶解させ、2h 放置冷却後、上澄ミ液を採取し、導電率を測定すると同時にクリンカーの生成状態を観察した。その結果、第9図に示すようにクリンカーの生成は溶解冷却後2hで、 $\text{Al}:\text{NaOH} = 1:1$ のモル比で認められ、溶液の導電率測定結果では $\text{Al}:\text{NaOH} = 1:3$ 付近に変曲点が得られた。また、この溶液を長時間放置すると、即ち、溶解直後では溶存アルミニウムが3%のところでクリンカーの生成が認められたが(第9図(1))、1day 放置後では2.5% (第9図(2))、21day 放置後では2% (第9図(4)) 溶解した溶液中で生成した。一方導電率については最初アルミニウムの溶解量が多くなると減少するが、クリンカーを生成するにしたがって増加した。なおこの場合、アルミニウムの溶解直後では導電率の変曲点とクリンカー生成点との間にかなりの差があるが、21day 放置した場合、導電率の変曲点(溶存アルミニウム 1.5%)とクリンカーの生成点(溶存アルミニウム 2%)とがほぼ一致した。以上の結果から、アルミニウムを水酸化ナトリウム溶液に溶解した場合、まず導電率に変曲点を示す $1:3$ のモル比でオルトアルミン酸ナトリウム(Na_3AlO_3 ①式)を生成し、さらにアルミニウムが溶解するとメタアルミン酸ナトリウム(NaAlO_2 ②式)が生成し、これが加水分解によりクリンカーを生成するものと思われる。また、クリンカー

第9図 5%水酸化ナトリウム溶液中の溶存アルミニウム量と導電率との関係

生成後、導電率が上昇するのは上記加水分解の結果(③式)によるか、あるいは、重合⁴⁾(④式)により OH^- を生成するためと考えられる。したがって、アルミニウムを溶解させたそれぞれの水酸化ナトリウム溶液の上澄ミ液の一定量を取り、塩酸にて滴定を行ない(水酸化アルミニウムの沈殿を生成するまでの滴定量を遊離アルカリの中和に要する滴定量とした)、大略の塩酸の消費量を求めた結果、第9図の点線にて示すように、導電率の測定結果と同様の傾向を示した。

次に、5%水酸化ナトリウム溶液に2.5%になるようアルミニウムを溶解し(溶解直後ではクリンカーを生成していない)、液を二分して、一方は完全密封を行ない、他方は開栓のまま放置したが、封をしていないほうが早くしかも多くのクリンカーが生成することを認めた。ゆえに、空気中の炭酸ガスの影響により、たとえば⑥式のような反応が起こり沈殿を生成するためかあるいは③式に示したように、アルミン酸ナトリウムの加水分解により徐々に含水アルミナを生成するため、クリンカーの生成移動が起こったものと思われる。

3-6 各種添加剤のクリンカー生成への影響

5%の水酸化ナトリウム溶液に種々の添加剤を加え、クリンカーの生成状態について観察した結果、無機化合物では重クロム酸カリウムおよび硝酸カリウムの効果が良く、水酸化ナトリウム単独浴に比べ、アルミニウムが1%多く溶解した溶液中でクリンカーの生成を認めた。

第10図 添加剤を加えた5%水酸化ナトリウム溶液中の溶存アルミニウム量と導電率との関係

第11図 添加剤を加えた5%水酸化ナトリウム溶液中の溶存アルミニウム量と粘度との関係

また、有機化合物についてはグルコン酸ナトリウムおよびソルビットの効果がもっとも良く、これらを添加した場合、まったく沈殿物の生成は認められなかったが、長時間放置すると重合し、ゼリー状となった。デンプン、アラビアゴムおよび酒石酸ナトリウムを添加すると、容器に固着するクリンカーは生成しないが、無機化合物の場合のように、アルミニウムが1%多く溶解したところで白色コウ状沈殿を生成した。

アルミニウムは有機酸塩類や多糖類などと錯イオンを形成するため、アルカリ溶液中での沈殿防止剤としてこれらの有機化合物が多用されている。たとえば、酒石酸ナトリウムについては次のような反応が知られており、

またグルコン酸ナトリウムやソルビットのように水酸基を多く有する化合物については、アルミニウムと複雑な反応を行ない高分子化合物を生成するものと考えられる。

他の添加剤については、抑制効果がまったく認められなかった。結果を第10図に示す。また、種々の添加剤を添加した溶液についての粘度測定を行なったが、高分子化合物を生成するグルコン酸ナトリウム添加の場合を除き、いずれもアルミニウム溶存量2~3%にて最高の粘度を示しており、導電率曲線の変曲点とほぼ一致することから、この点を過ぎるとクリンカーの生成により、溶液中のアルミニウムが減少し粘度が低下すると考えられる(第11図)。

3-7 クリンカーの熱分解およびX線回折

水酸化ナトリウム単独浴中にて、生成したクリンカー

第12図 クリンカーの熱分解曲線

を用いて熱分解曲線(第12図)およびX線回折図(第13図)を求めた。まず、熱分解曲線については190°C付近で分解が始まり、急激な重量減(約29%)が210~330°Cの間で認められ、その後500°C付近まで徐々に分解が起こり(約5%)一定となった。

アルミン酸ナトリウム溶液から加水分解によって得られた含水アルミナの熱分解曲線について報告⁵⁾されているが、この報告によると第1段の減量は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ (c.a. 200°C)であり、第二段は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (>200°C)と考えると、第1段の水分放出量が理論値より多く、第2段の水分放出量が少ない。ゆえに、この理由として第1段より第

第13図 クリンカーのX線回折図

2段への転移点が分解速度の時間的差を伴うために、測定結果では第1段の分解に第2段の分解が入っていると考察し、X線回折の結果より明らかになったと述べている。しかるに、本実験の結果では、第1段(約24%)、第2段(約5%)ともに上述の報告による理論値よりも低値を示している。即ち、分解放出した29%の水分がクリンカー中の全水分とすれば、この29%の水分に相当する $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 量は89% (試料採取量 564 mg) となり、残りの11%は Al_2O_3 であると思われる。次に、水酸化アルミニウムは一般に、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Hydrargillite)、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Böhmite)、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Bayerite)、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Diaspore) などの4者が知られており、また、アルミン酸ナトリウムの加水分解により Hydrargillite が生成し、炭酸ガスの吹き込みにより、30°C では安定な Bayerite が生成すると報告されている⁶⁾。クリンカーもこの Hydrargillite および Bayerite と同様の生成機構が考えられるが、Bayerite については炭酸ガスの影響により生成するため、アルミニウムを溶解した直後のクリンカーは主として Hydrargillite が生成し、長期放置した浴中では徐々に Bayerite が生成するのではないと思われる。また、X線回折の結果、クリンカーは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が主成分をなし、他に Al_2O_3 (beta, kappa, chi, delta など) が含有されていると考えられる。

以上、研究室にて生成したクリンカーおよび工場の脱脂槽にて生成したクリンカーについて行なったが、両者の差はほとんど見られなかった。

また、アルミン酸ナトリウム溶液中より水酸化アルミニウムの析出する速度は、通常考えられている過飽和溶液中より沈殿の析出する現象に比べ、非常に長時間を有するために、3—5で述べたように、クリンカーの生成比が時間の経過とともに変化したのは、この理由と先に述

べた炭酸ガスの影響によると見なされる。

4. 結 論

以上の実験結果より次の結論を得た。

1) アルミニウムの溶出量については、硫酸浴の場合、通常の電解条件で 6μ の皮膜を生成させた場合、 1m^2 に対して 11g 溶出するといわれているが⁷⁾、 0.1M 水酸化ナトリウム浴中、 $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ 、60min の交流電解により、A-50 は 1m^2 に対して約 2.2g 溶解した。

2) 自然電極電位について A-50 と 52S を用いて測定した結果、 $5 \times 10^{-3}\text{M}$ 水酸化ナトリウム溶液中ではほぼ同じ電位を示した。

3) 本実験で用いたアルカリ濃度では交流電解を行なった場合、あまりアルミニウムが溶出しないので、適当な溶解抑制剤あるいは皮膜生成促進剤を添加することにより、アルカリ浴中でも厚い電解皮膜を生成させることが可能と思われる。

4) クリンカーの生成については、高濃度水酸化ナトリウム溶液にアルミニウムが溶解してアルミン酸ナトリウムとなり、加水分解により含水アルミナを生成する。一方、炭酸ガスの吸収により Bayerite も徐々に生成するものと思われる。

クリンカーの生成比 (Al : NaOH) が時間の経過により変化するの、上記理由と飽和アルミン酸ナトリウム溶液より生成する沈殿の析出速度が遅いためと思われる。

5) クリンカーの組成は熱分解およびX線回折の結果より、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が主成分をなし、これに Al_2O_3 が混在しているものと推定した。

6) クリンカーの析出防止剤としては、グルコン酸ナトリウムおよびソルビットがもっともすぐれた効果を示した。

(1969—7—17 受理)

(昭和43年11月、本協会第38回学術講演大会にて
一部発表)

文 献

- 1) 早川ら、電化, **26**, 643 (1958)
- 2) 加藤、電化, **35**, 356 (1967)
- 3) 吉村ら、本誌, **18**, 333 (1967)
- 4) Heyrovsk'y, Collection of Checkoslovak Chemical Communication 1(2), (1929)
- 5) 舟木、電化, **10**, 103 (1942)
- 6) 佐藤、工化誌, **55**, 66 (1952)
- 7) 西邑ら、住友技報, **4**, 215 (1963)