ベーマイト皮膜の組成と構造におよぼす添加剤と 加圧水蒸気処理の影響

阿部 隆*・津田 俊二*・富永 哲生*

Effects of Additives and Super-heated Water Vapor Treatment on Composition and Structure of Boehmite Films

Takashi ABE, Shunji TSUDA and Tetsuo TOMINAGA

The effects of additives and super-heated water vapor treatment on the composition and structure of boehmite films were studied by measurement of weight changes, X-ray diffractometry, thermal analysis, infrared spectra, and measurement of impedance. Al specimens of 99.85 and 99.99% in purity were Pretreated and dipped in boiling baths of 0.03~0.15 mol triethanol amine, diethyl amine, and monoethyl amine for 0~60 min. After the boiling treatment, some specimens were treated in super-heated water vapor at 4 kg/cm² for 30 min. The following results were obtained: (1) The effects of amines as additives were remarkable: the weight of coated film was 10~15 times as large as that in case of no amine additives. The super-heated water vapor treatment resulted in the increase in the coated weight of boehmite films. (2) Bayerite was not generally contained in boehmite films having been formed in boiling water and various amine solutions; but some of boehmite badly crystallized was often contained. Such boehmite films produced would be assumed to be pseudo-boehmite, because of containing hydrate with 1.7~1.9 H₂O per Al₂O₃. (3) The crystallization of boehmite films was not developed by the super-heated water vapor treatment. However, the hydration degree decreased to 1.5~1.6 H₂O per Al₂O₃ and the impedance of the films increased. (4) It was considered that boehmite films consisted of thin, but dense inner layer adjacent to the metal and a thicker and more permeable outer layer; the former was mainly composed of monohydrate and the latter of hydroxide. (5) It was also considered that the corrosion resistance of boehmite films depended upon the film thickness and the amount of monohydrate.

1. 緒 言

アルミニウムは、75°C 以上の水または水蒸気と反応してベーマイト (γ -AlO $\cdot$ OH) を生成することが多くの^{1)~5)} 研究で知られている。しかしその組成および構造については、不明な点が多い。

著者らは、脱イオン水中に添加するアミンの種類⁶⁾ によって得られるベーマイト皮膜の生成速度や耐食性に差があること、また煮沸処理の後処理として加圧水蒸気処理を行なうことにより耐食性が向上することに着目し⁷⁾、煮沸処理における添加剤や加圧水蒸気処理による後処理が、皮膜の組成と構造におよぼす影響について検討を加えた。

2. 実験方法

2-1 試 料

試料は厚さ0.06~0.1mmの99.99%アルミニウムハクを、400°C、1h熱処理したものを用いた。なお、赤外分光分析(反射法)に供した試料については、高感度を得るために厚さ0.8mmの鏡面仕上げした99.89%のアルミニウム板を用いた。

2-2 ベーマイト処理

試料表面をあらかじめ、メチル・エチルケトンで脱脂し、85%リン酸35cc、無水クロム酸20gを脱イオン水に溶かし1lとした液中(以下、リン酸-クロム酸皮膜ハク離液と略す。)で、20min煮沸して酸化皮膜を除去した後に水洗して、ただちにベーマイト処理を行なった。

ベーマイト処理は、脱イオン水(比抵抗:100 $\times$ 10⁴ Ω ・cm以上)にトリエタノールアミン、ジエチルアミン

* 昭和アルミニウム(株) (大阪府堺市海山町6丁-224)
Showa Aluminium K.K.

図1 インピーダンス測定回路および測定セル

およびモノエチルアミンをそれぞれ0.03, 0.06および0.15M添加した溶液を用い、最高60minまで煮沸処理を行なった。また後処理として、オートクレーブを用いゲージ圧4 kg/cm²で30min 加圧水蒸気処理を行なった。

2-3 ペーマイト皮膜重量測定

煮沸処理試料(重量: W_0)およびさらに加圧水蒸気処理した試料(重量: W_1)を、リン酸-クロム酸皮膜ハク離液⁹⁾で20min 煮沸し、ペーマイト皮膜を溶解させたのちヒョウ量し(重量: W_2)、溶解前後の重量差($W_0 - W_2$ または $W_1 - W_2$)により、皮膜重量を求めた。

2-4 X線回折

ペーマイト処理後、臭素メタノール法^{注1)}にて、アルミニウムのみを溶解させ、皮膜をガラスフィルターでろ別したのちメタノールで十分洗浄した。皮膜が乾燥してから、さらにエアバス中110°Cで1 h加熱し、物理吸着水を除去し、乳パチで粉末にしてデシケーター中に保存し、X線回折の試料とした。

X線回折は、理学電機製MODEL D-3Fを使用し、CuK α 線で、管電圧30kVp, 10 mAの条件で測定した。

2-5 ペーマイト皮膜の熱重量測定

理学電機製熱天ビンDTA-TGA 8001型を使用し、X線回折試料と同様のペーマイト皮膜粉末試料約50mgをヒョウ量し、10°C/minの昇温速度で

注1) メタノール中に試料を浸せし、40°C以上にならないように冷却しながら、試薬特級臭素を徐々に加え、素地のアルミニウムを溶解した。

650°Cまで昇温し、重量減少を測定した。

2-6 赤外吸収スペクトルによる解析

ペーマイト処理後、エアバス中にて110°Cで1 h加熱し、物理吸着水を除去した試料を用いて、日本分光製DS-403G型による反射法で、測定波数範囲4000cm⁻¹~600cm⁻¹、反射角65°の条件により赤外吸収スペクトルを測定し、つぎに生成した皮膜の組成を面積強度法により定量した。

2-7 インピーダンス測定

横河電機製万能ブリッジBUX-13C型を使用して、3.5%NaCl水溶液中におけるペーマイト処理試料のインピーダンスを測定した。測定条件は、交流電圧500mV、周波数1000Hz、温度25±1°Cであり、試料浸せキ2 min後に測定を行なった。図1に測定回路と測定セルを示した。

3. 実験結果および考察

3-1 ペーマイト皮膜の生成速度について

添加アミンの種類、濃度と生成皮膜重量の関係を、煮沸処理のみの試料、およびさらに後処理として加圧水蒸気処理した試料について示すと図2のようである。

ペーマイト皮膜の生成速度は、アミン無添加浴に比べて、アミンを添加することにより著しく増大することがわかる。また、アミンの種類によってもその添加効果が異なり、トリエタノールアミン、ジエチルアミン、そしてモノエチルアミンの順で皮膜生成量におよぼす添加効

図2 各種アミン添加浴による生成皮膜重量

図3 0.03Mジエチルアミン添加浴による生成皮膜のX線回折図形

果が大きくなる。また、アミン濃度(0.003~0.15M)の影響も大きく、濃度が高くなるにしたがい皮膜生成量が増加する。なお、煮沸処理後加圧水蒸気処理を行なうと、いずれも皮膜重量は、明らかに増加しており、過去の報告⁷⁾にあるように、後処理としての加圧水蒸気処理の過程で、ペーマイト皮膜は成長することがわかる。

3-2 生成皮膜の組成について

3-2-1 生成皮膜の結晶化度

各種アミンを添加した浴中で生成した皮膜および煮沸処理の後処理として、4 kg/cm²で30min、加圧水蒸気処理を行なった皮膜は、いずれも脱イオン水のみで生成した皮膜と、まったく同一のX線回折像を示した。このことから、各種アミンを添加してもまたこの程度の加圧水蒸気処理を行なっても、結晶化の進行は少ないものと考えられる。

図3に、0.03Mジエチルアミン添加浴中で生成した皮膜および後処理として加圧水蒸気処理した皮膜のX線回折像を示したが、ASTMカードと比較して同定したところ、(020)面の結晶回折を除いてすべてペーマイト(γ -AlO $\cdot$ OH)と一致した。しかし、パイアライト(α -Al₂O₃·3H₂O)に相当する回折像は認められなかった。この回折像は、図4に示した注2)標準ペーマイトの回折像に比べると、回折強度が弱く、ブロードとなっていることから結晶化度の低いペーマイトと考えられ、また(020)面の面間隔は、標準ペーマイトの6.11Åに対して、6.2Å前後に広がっていることから、いわゆる擬^{9),10)}ペーマイトであると推定される。

3-2-2 生成皮膜の水和量

図4 標準ペーマイトのX線回折図形

熱天ビンによる脱水減量から、種々の生成皮膜の水和量を求め表1に示した。

脱イオン水浴で生成した皮膜も、種々のアミンをそれぞれ添加した浴で生成した皮膜もその水合量は、Al₂O₃ 1 mol に対して、1.70~1.87 mol の値を示しており、水合量と添加アミンの有無または添加アミン種の間には、差が認められなかった。しかし、煮沸処理の後処理として加圧水蒸気処理を行なうと、いずれの添加浴で生成した皮膜の水合量も、1.52~1.57 mol と減少している。前述の3-1項での皮膜生成重量が、加圧水蒸気処理によって増加している事実と考え合わせると、煮沸処理後の加圧水蒸気処理によって、さらにアルミニウムと水とが反応して1水和物の含有量の多い皮膜が新たに生成している⁷⁾以外に、煮沸処理で生成した皮膜の組成変化も考えられる。

このことを確認するために、煮沸処理後アルミニウム

注2) 標準ペーマイトは、伊藤、津田⁴⁾らによるAl-H₂O状態図のペーマイト生成域の条件から、オートクレーブを用い、210°C、13kg/cm²の脱イオン水浴に、99.99%のアルミニウムハクを120h保持し、生成したものである。

表1 各種アミン添加浴による生成皮膜の水和量

煮沸処理浴	煮沸処理条件	水合量; wt % (mol)	
		煮沸処理	煮沸処理+加圧水蒸気処理
0.03M モノエチルアミン	100°C, 30min	23.8 (1.77)	21.5 (1.55)
0.03M ジエチルアミン	100°C, 30min	23.1 (1.70)	21.1 (1.52)
0.03M トリエタノールアミン	100°C, 40min	24.8 (1.87)	21.7 (1.57)
脱イオン水のみ	100°C, 40min	23.7 (1.76)	21.4 (1.54)
標準ペーマイト	210°C(13kg/cm ²), 120h	15.7 (1.06)

図5 0.03Mジエチルアミン添加浴による
生成皮膜の赤外吸収スペクトル

ハクより皮膜を分離し、皮膜(粉体)のみを加圧水蒸気処理したところ、表2に示すように煮沸処理のみの場合は、1.70molの水和量を示したのに対して、加圧水蒸気処理の圧力が高くなるほど水和量が、減少する傾向が認められた。この現象は、煮沸処理によって生成した皮膜が、加圧水蒸気処理によって組成変化したことを示したものと考えられる。

3—2—3 生成皮膜の組成

図5に、0.03Mジエチルアミン添加浴で生成した皮膜の赤外吸収スペクトルを示した。

ジエチルアミン添加浴で生成した皮膜は、 1070 cm^{-1} に $\text{Al}\leftrightarrow\text{OH}$ の変角振動を示し、 3260 cm^{-1} には、 $\text{AlO}\leftrightarrow\text{H}$ の伸縮振動による吸収スペクトルが表われる。これらの吸収スペクトルは、煮沸処理2～3minで表われ、煮沸処理時間とともに大きくシャープになる。また後処理として、加圧水蒸気処理を行なうとさらに大きくシャープになる。このような傾向は、いずれのアミン添加浴で生成した皮膜でも認められるが、脱イオン水浴で生成した皮膜では、煮沸処理90minまでまったく吸収は表われなかった。

表2 煮沸処理皮膜の加圧水蒸気処理による水和量変化
(0.03Mジエチルアミン添加の場合)

加圧水蒸気圧力 (ゲージ圧; kg/cm^2)	加圧水蒸気処理 時間 (min)	水和量; wt% (mol)
無処理(煮沸処理のみ)	—	23.1 (1.70)
4	30	21.3 (1.53)
8	30	20.8 (1.49)
16	30	19.5 (1.37)

図6 0.03Mの各種アミン添加浴による
生成皮膜のA/B比

G. A. Dorsey Jr.¹¹⁾は、 1070 cm^{-1} の吸収を1水和物また 3260 cm^{-1} の吸収を水酸化物によるとしている。そこで著者らは、 1070 cm^{-1} の吸収を1水和物(以下、Aと記す。)また、 3260 cm^{-1} の吸収を水酸化物(水酸化物には、1水和物を含むことから以下水酸化物を、 $[\text{A}+\text{B}]$ と記す。)のKey Bandとして、面積強度法により定量(図式積分量の重量を定量)し、それぞれをAおよび(A+B)として、A(1水和物の重量)、B(1水和物を除く水酸物の重量)の量から種々のアミン添加浴中で生成した皮膜のA/B比を求め、その結果を図6に示した。

ペーマイト皮膜は、表面状態が煮沸時間とともに粗面化し、また添加剤の種類によって粗面化度が異なるために、反射法による赤外吸収スペクトルの定量値からAおよびBの量と煮沸処理時間、または添加剤の関係を比較することはできないが、3—1項の生成皮膜重量の結果とA/B比から、AおよびBの量(相対重量)と煮沸処理時間または添加剤の関係を比較することは可能である。このようなことを考慮に入れると、図6よりA/B比は、反応初期から煮沸処理5minまで増加し、0.3付近(最大値)に達する。その後、15minまで逆に減少し、0.12～0.15になり、以後、略平衡状態となり0.15付近で安定化する。この現象は、反応初期から煮沸処理5minまで1水和物(A)を多く含む皮膜が生成し、その後1水和物に比べ、水酸化物(B)の生成が進み、以後、AとBの生成比が0.15の平衡状態で皮膜が成長することを示している。ただ、トリエタノールアミン添加浴で生成した皮膜は、皮膜生成速度がおそいために、A/B比の最大値に達するのが、他のアミン添加浴で生成し

図7 ペーマイト皮膚のモデル構造

た皮膚に比べて、2～3 min おくれている。つぎに後処理として加圧水蒸気処理を行なうとA/B比が増加するが、このことは、加圧水蒸気処理により、前述の皮膚生成重量の増加すること、皮膚水含量の減少することを考え合わせると、1水和物(A)の増加していることが考えられる。このような傾向は、いずれのアミン添加浴で生成した皮膚についても認められる。

3-3 生成皮膚の構造について

X線回折、水含量の測定および赤外吸収スペクトルの解析結果から、各種アミン添加浴で煮沸処理によって生成する皮膚は、1水和物を含む水酸化物から構成され、しかも煮沸処理初期には、1水和物の生成が多く、以後水酸化物の生成が進み、さらに後処理としての加圧水蒸気処理により1水和物の含有量の多い新たな皮膚の生成と水酸化物の一部が脱水して、1水和物に変化することから、つぎのようにモデル構造を推定した。

すなわち、煮沸処理により得られたペーマイト皮膚は1水和物に富む密な内層と、水酸化物に富む粗な外層よりなり、煮沸処理後の加圧水蒸気処理によって、1水和物に富む新たな皮膚の生成と外層の水酸化物の一部が変化して1水和物となると考えられ、図7のようなモデル構造が推定される。

このモデル構造を説明するために、図8、9に生成皮膚の抵抗および静電容量を示した。

ここでモデル構造から等価回路を考えると、田島、志村¹²⁾らが報告しているように、皮膚の凹凸をも考慮に入れると、図10(a)ようになる。ここで回路を簡略化すると、外層は粗な厚い水酸化物に富む層で比誘電率が低いと推定され、Cb、Cb'を省略して考える。また内層は、ち密でごく薄い1水和物に富む層で比抵抗は小さいとの推定から、Ra、Ra'が省略され、したがって、図10(b)ようになる。このように等価回路を考えると、アミン添加浴では、煮沸処理初期には、1水和物に富む密な薄膜の生成のために静電容量が著しく減少するのに対して、皮膚抵抗の増加はきわめて少ない。その後、水酸化物に富む粗な皮膚が厚く生成するために、皮膚抵抗は著しく増加するのに対して、静電容量の減少は少ない。また後処理の加圧水蒸気処理を行なうと外層の水酸化物の一部が脱水して1水和物となり、1水和物に富む内層が

図8 0.03Mの各種アミン添加浴による生成皮膚の抵抗

厚くなるために静電容量がさらに著しく減少し、全体の厚さも増加し、ち密化するために皮膚抵抗は増加する。

一方、脱イオン水浴では、皮膚生成速度がきわめておそいために、生成皮膚量も少なく、したがって、アミン添加浴で見られる煮沸処理初期の1水和物に富む密な薄膜の生成がきわめて少ないために、静電容量の減少も緩慢であり、また水酸化物に富む粗な皮膚の生成も少ないために、皮膚抵抗の増加も緩慢である。しかし、脱イオン水浴で生成した皮膚は、X線回折、熱重量測定およびインピーダンス測定において現われた挙動より、アミン添加浴で生成した皮膚と同じく2層よりなる構造であると考えられる。

したがって、各種アミン浴および脱イオン水浴で生成する皮膚のモデル構造は、1水和物に富む密な内層と水酸化物に富む粗な外層の2層からなると推定される。

4. 結 論

(1) ペーマイト皮膚の生成量は、脱イオン水浴に比べ、トリエタノールアミン、ジエチルアミン、モノエチルアミン添加浴の順に著しく増加し、その生成量は10～15倍に達する。また、加圧水蒸気処理をすることによりさらに皮膚生成重量は増加する。

(2) 常圧の沸騰水で生成する皮膚は、アミン添加浴の有無、アミンの種類にかかわらずペーマイト($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{OH}$)を含むが、パイアライト($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)を含ま

図9 0.03Mの各種アミン添加浴による
生成皮膜の静電容量

ず、結晶化度の低い擬ペーマイトであり、 Al_2O_3 1 mol に対して、1.7~1.9molの水和量を有する。

(3) 煮沸処理後 4 kg/cm^2 , 30min の加圧水蒸気処理を行なうと、ペーマイト皮膜の結晶化度の進行は認められないが、1水合物が増加し、 Al_2O_3 1 mol に対して、水和量が1.5~1.6molと減少した。

(4) ペーマイト皮膜は、1水合物に富んだ密な内層と水酸化物を主成分とする粗な構造の外層の二つの層からなると考えられる。また加圧水蒸気処理により内層は厚くなると考えられる。

(5) ペーマイト皮膜の抵抗および静電容量からなるインピーダンスは、皮膜厚さと1水合物に大きく、依存していると考えられる。(1973—8—22 受理)

図10 ペーマイト皮膜の等価回路

(昭和47年5月、本協会第45回学術講演大会にて発表)

文 献

- 1) R. K. Hart, Trans. Faraday Soc., **50**, 269 (1954)
- 2) W. J. Bernard, J. J. Randall, J. Electrochem. Soc., **107**, 483 (1960)
- 3) M. S. Hunter, P. F. Towner, J. Electrochem. Soc., **108**, 139 (1961)
- 4) 伊藤伍郎, 津田俊二, 金材技研報告, **9**, 415 (1966)
- 5) D. G. Altenpohl, Corrosion, **18**, [4], 143 t~153 t (1962)
- 6) 潮田豊治, 須藤延, 阿部隆, 相沢浩司, 軽金属学会第25回大会講演概要, 2
- 7) 阿部隆, 相沢浩司, 内山利光, 軽金属学会第36回大会講演概要, 189
- 8) I. D. Edwards, Proc. Amer. Soc. Test. Mat., **40**, 960 (1940)
- 9) R. Tertian, D. Papée, J. Chim Phys., **55**, 341 (1958)
- 10) D. Papée, R. Tertian, M. R. Biais, Bull. Soc., Chim., Fr. 1301 (1958)
- 11) G. A. Dorsey Jr., J. Electrochem. Soc., **113**, 169 (1966)
- 12) 志村美知子, 田島栄, 電気化学, **36**, 377 (1968)