塩化物水溶液中におけるペーマイト皮膜の電気化学的性質

内 山 郁 夫*・佐 藤 栄 一**

Electrochemical Properties of Boehmite Film in Sodium Chloride Solution

Ikko UCHIYAMA* and Eiichi SATO**

Electrochemical properties of aluminum oxide films formed chemically in hot water were studied by the measurements of corrosion potential, polarization curves and impedance in a sodium chloride solution. In addition, the films were examined by electron diffraction and scanning electron microscopy. Aluminum specimens of 99.99, 99.8, and 99.3% in purity were pretreated in 2% H_2SO_4 -6% HNO_3 and then dipped for 20 min in either of the following solutions; (1) distilled water, (2) boiling water containing 0.3% triethanolamine, (3) boiling water containing 0.1N ammonia. Corrosion potential of the aluminum treated in the boiling water was less noble than that of the aluminum pretreated only, because of an increase in cathodic polarization. This tendency is more notable with the specimens treated in super-heated steam at 4 kg/cm^2 for 30 min. The corrosion potential becomes less noble for increasing treatment time, water temperature and purity of aluminum. It is shown that thickness of the inner layer adjacent to the metal is increased by super-heated steam treatment.

1. 緒 言

アルミニウムを高温の純水、または高温高圧水蒸気中で化成すると、アルミニウム表面に $\gamma\text{-AlOOH}$ からなるペーマイト皮膜が生成されることが知られている^{1),2)}。また純水中にアンモニアやトリエタノールアミンなどを添加した浴で化成すると耐食性のよい皮膜が生成され^{3)~4)}、さらに加圧蒸気処理を行なうと耐食性が一段と向上する皮膜となる⁴⁾とされている。

これらのペーマイト皮膜はアルミニウム製熱交換器などの複雑な回路を有する器壁内面の水による腐食の防止やアルミニウムの塗装下地や陽極酸化の下地処理⁵⁾として利用されている。

しかし、従来の研究は皮膜の耐食性や組成に関するものが主であり、ペーマイト皮膜の電気化学的挙動については志村ら⁶⁾によるインピーダンス測定の結果があるにすぎず、ほとんど皆無である。そこで、著者らはペーマイト皮膜の電気化学的性質を明らかにするためペーマイト皮膜（ここでは、ペーマイト皮膜を後述の実験結果から AlOOH と Al_2O_3 の混在した皮膜をいう）生成後のアルミニウムを用いて、その自然電極電位、分極曲線及びインピーダンスなどの測定を行ない、耐食性との関係を検討したので報告する。

2. 実験方法

2-1 化成処理

試料は 99.99% Al, 99.8% Al 及び 99.3% Al を用い、アセトンで脱脂し、2% H_2SO_4 -6% HNO_3 (80°C) 中で15分間前処理を行なった後、化成を行なった。化成浴は蒸留-脱イオン水（以下、純水と呼ぶ）と、この純水（比抵抗が $1.6 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ ）で調整した 0.3% トリエタノールアミン及び 0.1N アンモニア水を用いた。化成温度は 85°C 及び 100°C、化成時間は 20 分とした。また一部の試料は化成後、オートクレーブを用いてゲージ圧 4 kg/cm^2 で 30 分加圧蒸気処理を行なった。

2-2 自然電極電位、分極曲線及びインピーダンスの測定

自然電極電位は 0.5N NaCl (pH 5.4, 室温) 中で飽和甘コウ電極基準で測定した。分極曲線の測定は空気開放状態の 0.5N NaCl 中で 200mV/24min の電位走査速度で行なった。インピーダンス測定は杉本⁷⁾、佐藤ら⁸⁾の界面インピーダンス法を用いた。なお、本実験では化成処理後、一昼夜放置後の試料を用いた。

2-3 皮膜厚さの変化^{9),10)}

試料を 3% 酒石酸アンモニウム (pH 5.5) 中で 600mV/10sec の電位走査速度でアノード分極させ、自然電極電位と電流が急激に増加する電位との差 ΔV から皮膜厚さの変化を求めた。

2-4 皮膜の表面分析

化成後の試料表面を金蒸着した後、日立製 HXM-2X Electron probe microanalyzer にて観察した。また JEM

* 宇都宮大学大学院 (〒321-31 宇都宮市石井町2753)
Graduate School of Utsunomiya Univ.
2753, Ishii-cho, Utsunomiya

** 宇都宮大学工学部 (同上)
Fac. of Eng., Utsunomiya Univ.

-6AEM 高分解能反射電子線回折を用いて皮膜の同定を行なった。

3. 実験結果及び考察

3-1 自然電極電位及び分極曲線の測定

図1は純水, 0.3%トリエタノールアミン, 0.1Nアンモニア水の各化成浴で化成した99.99% Al及び化成後, さらに加圧蒸気処理した試料の0.5N NaCl中における自然電極電位の経時変化である。自然電極電位が前処理後 -0.85V であったものが, 化成後 $-1.1\sim-1.15\text{V}$ と約300mV 卑な電位になった。また加圧蒸気処理後には約 -1.3V とさらに卑な電位になった。一般にアルミニウムの酸化皮膜は自然電極電位を貴にすると思われるが, 本実験では全く逆の結果になった。Altenpohlは, ペーマイト皮膜がリン酸-クロム酸に易溶性な γI 層と難溶性な γS 層からなっていると報告している。このことから, リン酸-クロム酸によってペーマイト皮膜(γI 層+ γS 層)の γI 層を溶解し, γS 層の自然電極電位を測定したところ, ペーマイト皮膜(γI 層+ γS 層)の電位よりも約400mV 貴な電位になった。このことはペーマイト皮膜の自然電極電位を卑にするのは, γI 層に起因していることを示唆している。次に, ペーマイト皮膜(γI 層+ γS 層), 特に γI 層に対する溶存酸素の影響を調べるため, 化成後の試料を左右に振動させながら自然電極電位を測定したところ, 静止した場合よりも約100mV 貴に変化した。以上の結果よりペーマイト皮膜の自然電極電位を卑にするのは, ペーマイト皮膜の γI 層が溶存酸素の拡散抵抗となるため,

カソード分極を増大させる結果, 自然電極電位を卑にしたものと推察される。

図2は0.5N NaCl中における前処理後の試料, 純水浴中で化成した後の試料及び加圧蒸気処理後の試料の分極曲線である。アノード分極曲線において $-1.1\sim-0.9\text{V}$ の電位領域においてアノード電流はほとんど流れなかった。また孔食電位は前処理後に比較して化成後の方が約50mV 貴に変化した。一方, カソード分極曲線では前処理後の試料には $-1.0\sim-1.3\text{V}$ の電位領域で数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の溶存酸素の還元電流がみられたが, 化成後の試料及び加圧蒸気処理後の試料では溶存酸素の還元電流は約 $10^{-3}\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と非常に小さな値となった。このようにペーマイト皮膜では $-1.3\sim-0.9\text{V}$ の電位領域において電流はほとんど流れず, このことはペーマイト皮膜が絶縁性皮膜であると同時に非常に耐食性の良好な皮膜であることを裏づけている。また, 上記の電位領域以外でのアノード分極及びカソード分極の大きさに注目すると, 前処理後の試料に比較して化成後の試料ではアノード分極はやや大きくなり, 一方, カソード分極はかなり増大しているのが明らかである。このカソード分極を増大させる原因は前述したようにペーマイト皮膜の γI 層が溶存酸素の拡散抵抗になるためである。カソード分極時に溶存酸素の還元電流が現われる -1.2V において, 電極を静止したまま溶液を強くバブリングするとカソード電流は約10倍になった。この事実は上記の考察を裏づけるものである。カソード分極の増加は加圧蒸気処理によってさらに顕著になった。

Fig. 1 Variations in corrosion potentials for 99.99% Al pretreated in 2% H_2SO_4 -6% HNO_3 and then dipped in (○) distilled water, (□) water containing 0.3% triethanolamine or (△) water containing 0.1N ammonia at 85°C .

Fig. 2 Polarization curves for 99.99% Al having boehmite film formed in distilled water at 85°C .

○pretreatment, ▲ boehmite, △ steam treatment

図3は前処理後の試料及び化成後の試料の分極形式の変化を Evans diagram で示したものである。図2の考察で示したように化成後はアノード分極、カソード分極がともに増加し、とりわけカソード分極の増加が著しいため、局部アノード分極曲線と局部カソード分極曲線から求める自然電極電位は卑に変化するのである。ただし、ペーマイト皮膜は絶縁性皮膜であるので皮膜による電位降下が考えられ、ペーマイト皮膜の自然電極電位は局部アノード分極曲線と局部カソード分極曲線とが交わる一点で表わされず、図に示すように $E_{\text{corr.1}} \sim E_{\text{corr.2}}$ の電位になる。このため、自然電極電位の再現性は地金のアルミニウムよりも劣る傾向にあった。本実験では一つの実験に際し5～10回の測定をし、その平均的な値を

Fig. 3 Evans-type diagram.

1. pretreatment, 2, 3. boehmite

Fig. 4 Variations in corrosion potentials for 99.99%, 99.8% and 99.3% Al specimens pretreated in 2% H_2SO_4 -6% HNO_3 and then dipped in water containing 0.3% triethanolamine at 100°C.

Pretreatment: ○99.99% Al, △99.8% Al, □99.3% Al
Boehmite(B): ●99.99% Al. B, ▲99.8% Al. B, ■99.3% Al. B

採用した。

図4は化成を施すアルミニウムの純度の違いによる自然電極電位への影響を示したものである。99.3% Al, 99.8% Al, 99.99% Alのいずれも前処理後に比べて化成後の方が卑に変化している。また、アルミニウム純度が高いほど卑な電位を示し、前処理後に比べて卑になる傾向が顕著であった。このことから、地金純度の高いアルミニウムほど皮膜が生長しやすいものと考えられる。

図5は化成時間を10秒～60分とした場合の自然電極電位への影響を示したものである。化成時間を長くするほど自然電極電位は卑になった。また20分の化成で電位は安定になりはじめ、30分以上では電位はほぼ一定になった。また、化成浴の温度を変えたところ、浴温が高いほど卑な電位を示した。これらの結果より化成後のアルミニウムの自然電極電位は、アルミニウム純度、処理時間、浴温の影響を受けやすく、アルミニウムの純度が高く、処理時間が長く、浴温が高いほど卑な電位になることがわかった。

図6は化成を何回も繰り返した後の、かなり老化したトリエタノールアミン浴中で99.8% Alを化成した場合の自然電極電位の経時変化とインピーダンス測定の結果である。50～100mVの電位の振動現象が観察された。電位測定と同時に抵抗と容量成分の変化を測定した結果、時間の経過とともに抵抗値が減少し、容量値が増加することがわかり、これらのことから時間の経過とともに皮膜が溶解することが推察されたが、振動現象との対応関係はみいだせなかった。

3-2 皮膜厚さの変化

Fig. 5 Effect of formation time on corrosion potentials for 99.99% Al pretreated in 2% H_2SO_4 -6% HNO_3 and then dipped in water containing 0.3% triethanolamine at 85°C.

図7は0.3%酒石酸アンモニウム溶液中における化成処理後の試料及び加圧蒸気処理後の試料を浸せき後ただちにアノード分極した際の自然電極電位と電流が急激に増加する電位との差 ΔV を求めたものである。この方法は元来、陽極酸化皮膜の障壁層の厚さを測る方法¹¹⁾として考えられたが、その後、Hunter⁹⁾らはアルミニウムの表面に大気中で形成された皮膜の測定にも用いている。本実験では、化成後のアルミニウムの皮膜が易溶性の外層(γ -AlOOH)と、より密な難溶性の内層(γ_s -AlOOH)の二層から成っているという Altenpohl¹²⁾の報告をもとに、 ΔV を測定することによって密な内層の厚さの変化を測定した。図に示すように $\Delta V_1 > \Delta V_2$ となり、加圧蒸気処理後の方が化成だけの試料に比べて、密な難溶性の内層(γ_s -AlOOH)が厚く生長することがわかった。この変化が加圧蒸気処理によって耐食性を向上させる原因の一つであると推考される。

3-3 浸せき試験後の溶液のpH変化

純水浴及びトリエタノールアミン浴でそれぞれ化成した試料(アルミニウムはく、表面積75cm²)を0.5N NaCl(15ml, pH5.4)中に20日間浸せきさせた場合の溶液のpHの変化を測定した。前処理だけの試料の場合pH5.4→pH6.4, トリエタノールアミン浴で化成処理した試料の場合pH5.4→pH6.8, 純水浴で化成した試料の場合pH5.4→pH9.2となった。すなわち、化成したアルミニウムを0.5N NaCl中に浸せきすると、化成によって生成された皮膜が溶解しアルカリ性を示した。

図8は上記のpHの変化から0.5N NaCl溶液中で生成する皮膜の変化を考えた模式図である。化成皮膜は(1)式に示すように生成され、プロトンを放出する。この皮膜を0.5N NaCl中に浸せきすると、(2)式のように AlO^+ と OH^- に解離する。 AlO^+ は非常に不安定なイオン種でただちに Cl^- と反応し、(3)式に示すように AlOCl へ変化

する。(2)式によって解離した OH^- が皮膜/溶液界面に拡散するため、溶液中のpHがアルカリ性へ変化するものと推考した。なお、塩化物水溶液中でも化成皮膜の耐食性良好な一因に AlOCl 皮膜の生成が考えられる。しかし、これに関しては目下検討中である。

3-4 化成皮膜の表面分析

図9は純水浴、トリエタノールアミン浴、アンモニア浴でそれぞれ化成した後のアルミニウム表面を走査型電子顕微鏡で観察したものである。いずれの場合も針状晶からなる皮膜であり、三者の間に違いはみられなかった。

次に純水浴で化成した後のアルミニウム表面を反射型の電子線回折で分析し皮膜の同定を行なった。電子線回折ではAlOOHは確認されず Al_2O_3 が主体であった。一方、地金のアルミニウムをブロム-メタノール¹²⁾にて溶

Fig. 7 Determination of the thickness of inner layer adjacent to the metal substrate in 3% ammonium tartrate.

Fig. 6 Variations in corrosion potential, resistance and capacitance for 99.8% Al pretreated in 2% H_2SO_4 -6% HNO_3 and then dipped in water containing 0.3% triethanolamine at 85°C.

Fig. 8 Schematic representation of composition change of aluminum oxide film immersed in 0.5N NaCl. The film is formed in boiling distilled water.

Fig. 9 Electron micrographs of aluminum films formed in (a) boiling distilled water, (b) boiling water containing 0.3% triethanolamine, (c) boiling water containing 0.1N ammonia.

かし、皮膜だけをX線回折で分析したところ AlOOH と Al_2O_3 が確認された。いずれにしても本実験で使用した化成皮膜は純粋な AlOOH ではなく、 AlOOH や Al_2O_3 が混在した皮膜であった。

4. 結 言

1) 純水浴などで高温 (85°C 及び 100°C) にてアルミニウムを化成すると AlOOH や Al_2O_3 からなる皮膜が形成された。この皮膜のうち、リン酸-クロム酸に易溶性な γ 層が溶存酸素の拡散抵抗となりカソード分極を増加させる結果、自然電極電位は前処理時に比較して約 300mV 卑になった。また、化成時間が長く、浴温度が高く、アルミニウム純度が高いほど卑になる傾向が顕著であった。

2) 分極曲線の測定から、 $-1.3 \sim -0.9\text{V}$ にかけて電流はほとんど流れず、ペーマイト皮膜は絶縁性皮膜であると同時に耐食性の良好な皮膜であることが立証された。

3) インピーダンス測定の結果からペーマイト皮膜は自然浸せき時において溶解することが確認された。

4) 加圧蒸気処理は化成だけの試料に比較してカソード分極を一層増加する結果、自然電極電位を卑にし、かつ絶縁性を増加させた。また、膜厚測定の結果から皮膜のより密な難溶性の皮膜層が生長することがわかった。これらのことから、化成後さらに加圧蒸気処理するとより耐食性が向上するものと推察された。

終わりに電子線回折を測定して下さった新日本製鉄㈱製品技術研究所 渡辺孝氏、実験の一部を担当して下さいた糸井康彦君に感謝します。なお、この研究は(財)軽金属奨学会の御援助のもとに行なわれたものであり、ここに深甚の謝意を表します。

(昭和51年11月、本協会第54回学術講演大会にて発表)

(1976-12-28 受理)

文 献

- 1) D.G. Altenpohl ; Über das Verhalten von Korn-

und Subkorn grenzen bei der Reaktion zwischen Aluminium und Wasser, Z. Metalkunde, **48**, 306 (1957)

- 2) D.G. Altenpohl ; Use of Boehmite Films for Corrosion Protection of Aluminum, Corrosion, **18**, 143t (1962)

- 3) 山田啓之, 岡本常義 ; ペーマイト皮膜の組成と構造, 軽金属, **21**, 398 (1971)

- 4) 阿部隆, 津田俊二, 富永哲生 ; ペーマイト皮膜の構造におよぼす添加剤と加圧蒸気処理の影響, 本誌, **24**, 700 (1973)

- 5) R.S. Alwitt ; The Anodic Oxidation of Aluminum in the Presence of a Hydrated Oxide, J. Electrochem. Soc., **114**, 843 (1967)

- 6) 志村美知子, 田島栄 ; Boehmite 皮膜の構造および生長機構, 電気化学, **36**, 377 (1968)

- 7) 杉本克久, 沢田可信, 森岡進 ; 塩化物水溶液中におけるアルミニウムの界面インピーダンス, 日本金属学会誌, **33**, 1042 (1969)

- 8) 佐藤正壽, 佐藤栄一 ; アルミニウムとアルミニウム-亜鉛合金のカソード分極時の界面インピーダンス, 防食技術, **24**, 345 (1975)

- 9) M.S. Hunter and P. Fowle ; Natural and Thermally Formed Oxide Films on Aluminum, J. Electrochem. Soc., **103**, 482 (1956)

- 10) 伊藤伍郎, 後藤建次郎, 清水義彦 ; アルミニウムの水腐食におよぼす障壁層厚さの測定, 軽金属, **19**, 264 (1969)

- 11) M.S. Hunter and P. Fowle ; Determination of Barrier Layer Thickness of Anodic Oxide Coatings, J. Electrochem. Soc., **101**, 481 (1954)

- 12) 軽金属協会 ; アルミニウム中の酸化アルミニウム定量方法, LIS A09-1971