

火薬類原材料に用いるアルミニウムの腐食反応

中村英嗣*, 秋吉美也子*, 広崎義一**

原 泰毅*

粉末および板状アルミニウムの塩素の酸素酸塩や塩化物による腐食を浸せき試験、湿潤状態での接触試験、限界孔食電位の測定および腐食生成物の分析などを行うことにより検討した。

アルミニウム板の浸せき試験では塩素酸カリウム水溶液より純水中での腐食が大きい。純水中および希薄塩素酸カリウム水溶液中での腐食生成物はバヤライトであるのに対し、飽和塩素酸カリウム水溶液中ではアルミン酸カリウムであった。初期の腐食量は99.99%より99%アルミニウムの方が大きい、25日以降では差違はなかった。また、腐食に及ぼすアニオンおよびカチオンの影響が認められた。

アルミニウム板の塩素酸カリウム湿潤粉末による腐食試験では腐食は雰囲気湿度やアルミニウムの純度に影響される。上述の浸せき試験やこの湿潤試験での腐食はアルミニウムに特徴的な孔食が生じる。高純度のアルミニウムでは表面の孔食の数は少ないが、その深さは大きい。腐食生成物はバヤライトとアルミン酸カリウムであった。

アルミニウム粉末の湿潤酸素酸塩粉末による腐食ではバヤライトとアルミン酸カリウムを生成するとともに、水素ガスを発生する。この水素ガス発生には誘導期が認められ、塩素酸塩添加量が多くなることにより、また反応温度が高くなることにより減少した。

アルミニウムの塩素の酸素酸塩および塩化物溶液中での限界孔食電位はナトリウム塩と比較すると、塩素酸塩、過塩素酸塩、亜塩素酸塩、塩化物の順序で減少したが、カチオンの効果は認められなかった。

1. 緒 言

煙火工業でのアルミニウム(Al)粉末と塩素酸カリウム(KClO_3)との反応による自然発火や爆発事故¹⁾、含水爆薬などの雷管用アルミニウム管体腐食による不発現象²⁾および含水爆薬の貯蔵中の起爆感度の低下などはアルミニウムの塩素酸塩や硝酸塩などの無機塩類濃厚水溶液や湿潤粉末による腐食が原因と考えられる。

アルミニウムの腐食に関する研究は専門の雑誌に数多く発表されている^{3,4)}。しかし、その大部分が希薄水溶液に限られている。本研究では、粉末や板状のアルミニウムの塩素酸カリウムを主とした酸素酸塩や塩化物などの無機塩類濃厚水溶液中の腐食を種々の腐食試験法、発生ガスの定量および電気化学的試験法によって検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

アルミニウム粉末は市販の工業用(平均粒子径 $100\mu\text{m}$)を用いた。純度は99.5wt%で、不純物として0.36wt%の鉄およびトレース量のケイ素を含む。

アルミニウム板は純度は99wt%(厚さ0.5mm)および99.99wt%(厚さ0.6mm)の2種類を用いた。前者は不純物として0.41wt%の鉄およびトレース量のケイ素と銅を含む。後者は不純物として0.0041wt%の鉄およびトレース量のケイ素と銅を含む。

その他の試薬は市販品を水溶液から再結晶して用いた。

純水は蒸留水をイオン交換して、比抵抗 $500 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上としたものを用いた。

1996年8月5日受理

*九州工業大学工学部応用化学教室
〒804 北九州市戸畑区仙水町1-1
TEL 093-884-3319
FAX 093-884-3300

**日本油脂(株)愛知事業所武豊工場研究開発部
〒470-23 愛知県知多郡武豊町宇北小松谷61-1
TEL 0569-72-0921
FAX 0569-73-7376

2.2 分析方法

塩素酸イオン量は2価の鉄イオンを用いた常法により⁵⁾、鉄は吸光光度法で⁶⁾、塩素イオン量は2価の水銀を用いた容量分析法により⁷⁾、アルミニウムは吸光光度法によりそれぞれ定量した⁸⁾。

2.3 アルミニウム板の腐食

アルミニウム板を3×6mmに切断し、ベンゼン、エーテル、アルコールで脱脂後に純水で水洗し、35℃で、250mlの塩水溶液に浸せきし、断続法 (Intermittent immersion test) および連続法 (Continuous immersion test) により測定した。断続法では、一定時間浸せきして試験片を取り出し、重量増加の測定と腐食状況の観察を行い、続けて同じ試験片を新しく調製した腐食液に浸せきすることにより行った。連続法では、一定時間浸せきして試験片を取り出した。腐食後の試験片は重量増加を測定し、リン酸-クロム酸混液で脱膜後に金属減量を測定した。また、金属顕微鏡およびX線マイクロアナライザーで腐食前後の形態観察およびピット (食孔) の深さを測定し、あわせて腐食生成物を粉末X線回折装置を用いて同定した。

アルミニウム板に無機塩類粉末を載せて放置した場合の腐食も同様の方法で検討した。

2.4 アルミニウム粉末の腐食

アルミニウム粉末と無機塩類粉末に純水を加えて混合し、所定の温度に放置した。発生する気体はガスクロマトグラフで定性し、その容積はガスビューレットで定量した。あわせて腐食生成物を粉末X線回折装置を用いて同定した。

2.5 限界孔食電位の測定

種々の濃度の塩水溶液中で、アルミニウムを電極として、ポテンシオスタットを用いた定電位法で、電流電圧曲線を求めて測定した。対極には白金電極を、照合電極には銀-塩化銀電極を用いた。その装置図をFig. 1に示す。

3. 結果および考察

3.1 アルミニウム板の塩素酸塩および塩化物水溶液中での腐食

Fig. 2に、アルミニウム板の純水および塩素酸カリウム水溶液中での断続法による浸せき試験の結果を示す。純水中および塩素酸カリウム希薄水溶液中では腐食による重量増加は大きかった。これに対して、塩素酸カリウム飽和溶液中では変化量は小さく、塩素酸カリウムは腐食抑制効果を持つ。重量増加および脱膜後の金属減量から推定した腐食生成物を検討した結果をTable 1に示す。純水中および塩素酸カリウム希薄水溶液中での腐食生成物は $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ であった。

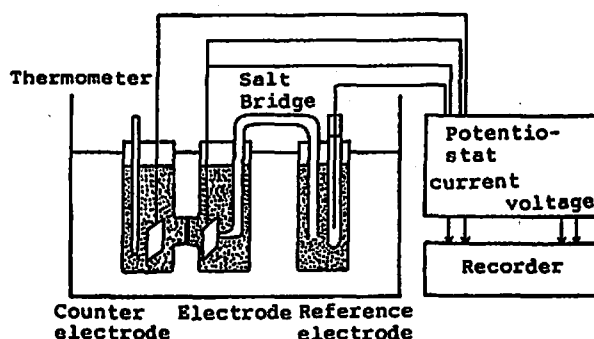


Fig. 1 Apparatus for a measurement of the critical pitting corrosion potential of aluminum
Reference electrode; $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{sat. KCl sol.}$, Electrode; 99.99% Al plate (1.1cm × 1.3 cm), Counter electrode; platinum

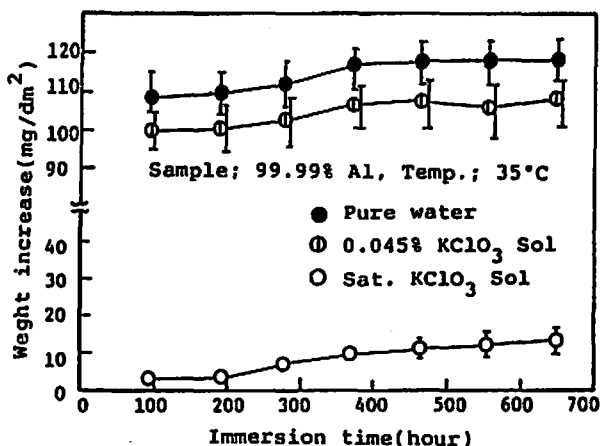


Fig. 2 Weight change of aluminum plate in pure water and in KClO_3 solution by an intermittent immersion test

この腐食後のアルミニウム板の粉末X線回折ではバヤライト (Bayerite, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) の生成が確認された。これに対し、塩素酸カリウム飽和溶液中での生成物はアルミン酸カリウムであった。

Fig. 3に、純度の異なる2種類のアルミニウム板の塩素酸カリウム飽和水溶液中での連続法による浸せき試験の結果を示す。初期の腐食量は高純度アルミニウムの方が少ないが、25日以上経過するとその差は認められなかった。純水中での浸せき試験では腐食量は塩素酸カリウム飽和水溶液中より多いが、アルミニウム純度の腐食に及ぼす効果については上と同様の結果が得られた。

腐食後のアルミニウム板の金属顕微鏡による観察から、腐食の初期には、99%アルミニウム板では孔食が生じ、その直径は $20\mu\text{m}$ 以下、深さ3~ $10\mu\text{m}$ であった。これに対し、99.99%の高純度アルミニウム板では全面腐食が生じた。しかし、腐食後期には腐食は全

Table 1 Immersion test of aluminum plate in pure water and KClO₃ solution

	Weight increase M ₁ mg	Metal loss M ₂ mg	M ₁ /M ₂	Dissolved Al μg	Surface product
Pure water	44.8	21.5	2.0	18	Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O
	40.7	19.5	2.0	30	
KClO ₃ sol. (0.04%)	35.6	16.1	2.2		(Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O)
	40.6	19.2	2.1		
KClO ₃ sol. (saturated)	10.6	4.0	2.6	100	(KAlO ₂)
	6.6	2.7	2.4	134	

$M_1 \div M_2$ for Al₂O₃ · 3H₂O

$$\{0.5W(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) - W(\text{Al})\} / W(\text{Al}) = (78 - 27) / 27 = 1.9$$

$M_1 \div M_2$ for Al₂O₃ · 3H₂O

$$\{W(\text{KAlO}_2) - W(\text{Al})\} / W(\text{Al}) = (98 - 27) / 27 = 2.6$$

W(Al₂O₃ · 3H₂O), W(Al), and W(KAlO₂) ; molecular weight of Al₂O₃ · 3H₂O, Al and KAlO₂, respectively

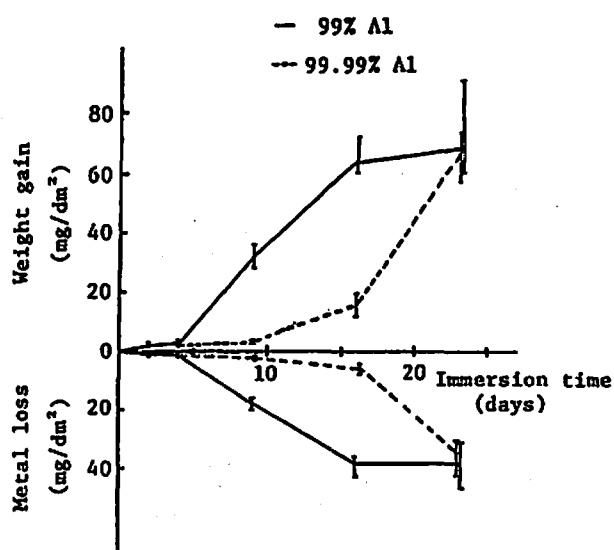


Fig. 3 Weight gain and metal loss for corrosion of aluminum plate in saturated KClO₃ solution by a continuous immersion test

面的に進行し、両者の外観上の差違は認められなかった。Photo. 1に、腐食前後のアルミニウム板のX線マイクロアナライザーによる観察の結果を示す。試料アルミニウム板に含まれる鉄は腐食前には試料の一部に偏在しているのに対し、腐食後にはその偏在は認められなかった。これは不純物である鉄の存在する箇所腐食が生ずることを示している。

Fig. 4に、99%アルミニウム板の純水および1 mol/lの種々の塩素の酸素酸塩溶液中での連続法による浸せき試験の結果を示す。純水中の場合は腐食量は初期に大きな値を示し、4日以降はゆるやかに増加した。塩素の酸素酸塩溶液中での24日後の腐食による重量増加は塩素酸カリウムで112mg/dm²、塩素酸ナト

リウムで35mg/dm²、塩素酸バリウムで5 mg/dm²で、金属イオンの違いの腐食に及ぼす影響が認められた。また、過塩素酸ナトリウムの場合の24日後の腐食による重量増加は128mg/dm²、亜塩素酸ナトリウムでは腐食初期でこれ以上の腐食量を示し、酸素酸塩の種類の違いによる大きい影響が認められた。この時のガスの定性分析より、腐食により水素ガスが発生することが判った。さらに、溶液中にはアルミニウムが溶出し、溶液のpHは増加した。また、99.99%アルミニウム板の腐食量は99%板より小さかった。

3.2 アルミニウム板の塩素酸塩粉末による腐食

アルミニウム板の塩素酸塩粉末による腐食に及ぼす湿度の影響を次の方法で検討した。すなわち、25℃で、相対湿度50%(塩化カリウム溶液)、80%(飽和塩化アンモニウム溶液)および100%(飽和水蒸気)のもとで、99%アルミニウム板上に塩素酸カリウムを載せて放置した。この場合、塩化カリウム溶液や飽和塩化アンモニウム溶液などの乾燥雰囲気では孔食は生じなかったのに対し、相対湿度100%下では孔食の発生が認められた。

Photo. 2に、99%および99.99%のアルミニウム板上に塩素酸カリウム粉末を載せて、相対湿度100%(密閉容器中)下、35℃で腐食試験を行い、表面状態を観察した結果を示す。腐食後の金属顕微鏡観察では腐食の状況は同一の試料片でも場所により異なった。また、アルミニウム板の種類によっても大きく異なった。すなわち、単位面積(1 cm²)当たりの孔食数は99%アルミニウムが1400個であるのに対し、99.99%のアルミニウムでは50であった。しかし、99%アルミニウムの脱膜後の孔食の直径はいずれも50 μm以下であったのに対し、99.99%のアルミニウムではいずれも大きく、

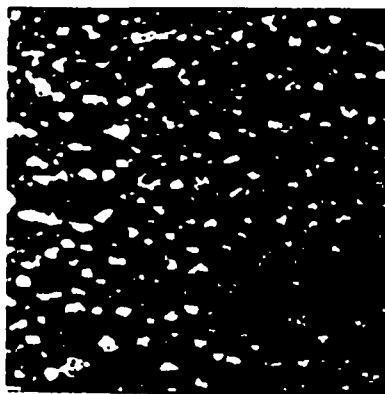
(1-1) Before corrosion,

(2-1) After corrosion

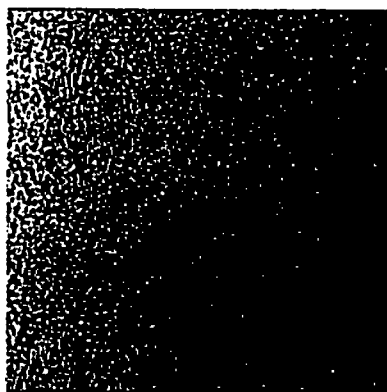
Composition



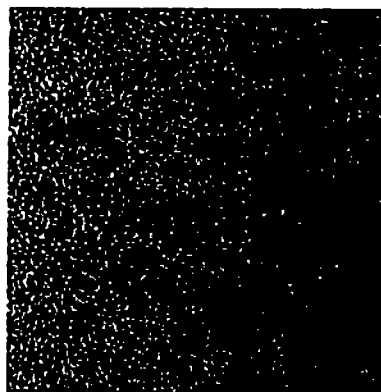
Composition



(1-2) Al-K α



(2-2) Al-K α



(1-3) Fe-K α



(2-3) Fe-K α



Photo. 1 Observation of aluminum plate by EPMA before and after corrosion in KClO₃ saturated solution for a month ($\times 1200$)

1 mm程度に成長しているものもあった。また、X線マイクロアナライザーによる観察の結果から、腐食は不純物の鉄が存在するところで生ずることが判った。試料アルミニウム表面をリン酸-クロム酸混液で処理した場合は腐食はほとんど生ぜず、表面処理による腐食抑制効果が認められた。同様の実験から、高純度のアルミニウム板は水溶液中に浸せきした場合の腐食と同様に、深い孔食を示し、アルミニウム板の違いの腐食に

及ぼす影響も確認された。

Table 2に、2種類のアルミニウム板について各種塩素酸塩の湿潤粉末による室温での腐食試験の結果を示す。99.99%の場合の16日後の腐食による孔食深さは塩素酸カリウムが特に大きく、塩素酸ナトリウムと塩素酸バリウムは同程度で小さかった。この時の皮膜重量は先の浸せき試験と同様に、塩素酸カリウム、塩素酸ナトリウム、塩素酸バリウムの順序で減少した。

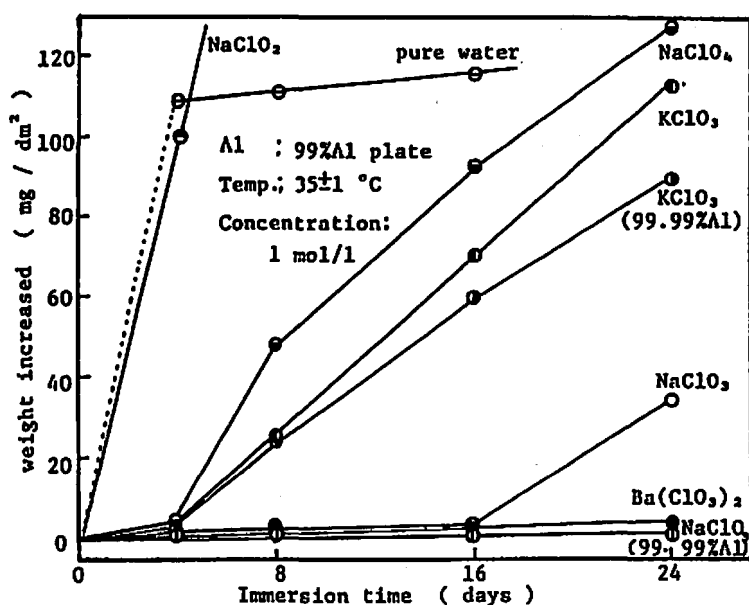
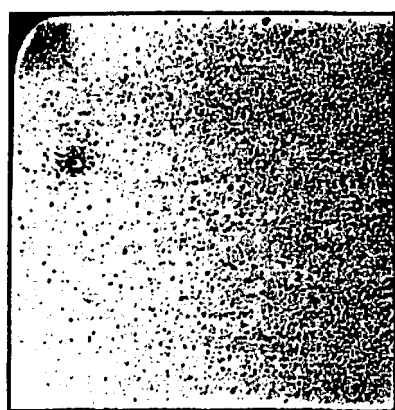
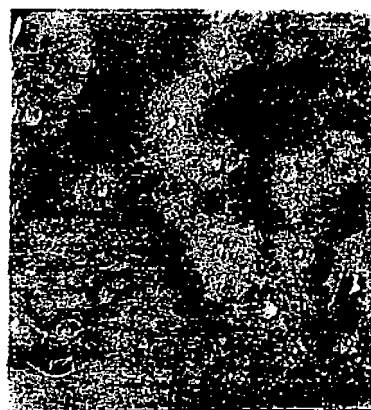


Fig. 4 Corrosion of aluminum plate in various chlorine oxyacid solutions by a continuous immersion test



99 % Al plate



99.99 % Al plate

Photo. 2 Observation of aluminum plate by optical microscope after corrosion for 34 days by wetted KClO₃ powder

Table 2 Corrosion of aluminum plate by wetted chlorine oxysalts powder

Days	KClO ₃				NaClO ₃				Ba(ClO ₃) ₂			
	99%Al		99.99%Al		99%Al		99.99%Al		99%Al		99.99%Al	
	ave	max	ave	max	ave	max	ave	max	ave	max	ave	max
2	16	22	72	118	11	13	12	15	13	18	8	13
4	20	25	116	164	13	17	13	11	14	20	10	10
8	21	27	162	206	18	22	14	14	16	23	9	9
16	21	30	191	353	20	25	17	20	17	30	11	20
24	22	29	209	575	20	25	17	32	19	24	14	14
32	23	27	256	361	20	27	17	18	12	24	11	16

ave; average value of depth of pit (μ)

max; maximum value of depth of pit (μ)

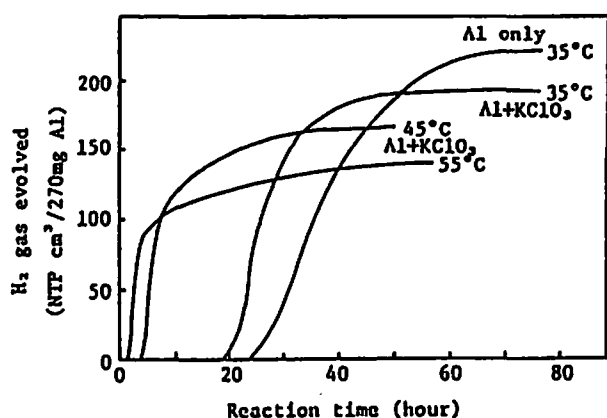


Fig. 5 Hydrogen gas evolution in the course of the reaction of aluminum powder with wetted KClO_3

Table 3 Reaction products and induction time for the reaction of aluminum powder with wetted KClO_3

Temp. (°C)	Added KClO_3	Added H_2O	Reacted KClO_3 ($\times 10^2$)	Produced Cl^- ($\times 10^2$)	Evolved H_2	Induction Period (hr)
35	0.99	4.8	7.1	7.0	0.83	25
	0.97	6.7	7.5	7.7	0.90	22
	0.96	6.7	7.7	8.0	0.87	20
	0.10	4.5	6.2	6.2	0.71	13
	0.00	5.8	—	—	1.09	28
45	0.94	7.2	6.0	8.7	0.72	4.4
55	0.72	4.9	8.0	6.2	0.61	1.7

Units of reactants and products concerned are described by moles per 1 mole of reactant aluminum powder

99%のアルミニウム板についてはこの違いは認められなかった。また、過塩素酸カリウムや過塩素酸ナトリウム粉末の場合は腐食の進行は塩素酸カリウムより遅いが、亜塩素酸ナトリウム粉末の場合は目立って速かった。

3.3 アルミニウム粉末の湿潤酸素酸塩粉末による腐食

Fig. 5およびTable 3に、アルミニウム粉末の塩素酸カリウムの湿潤粉末による35~55℃での腐食反応試験の結果および水素ガス発生時間変化を示す。腐食反応の生成物を粉末X線回折法により検討した結果、腐食生成物としてバヤライトおよびアルミン酸カリウム(KAlO_2)の生成が確認された。また、減少した塩素酸カリウムに相当する塩素イオンの生成が認められた。ガスクロマトグラフによる定性分析から、腐食時の発生ガス中には水素ガスの存在は認められたが、酸素ガスは含まれていなかった。このようにアルミニウム粉末は純水との反応で水素ガスを生成するが、塩素酸カリウムの添加は全水素ガス発生量を減少させる。ガス

ビューレット法により測定した水素ガス発生量をTable 3の第6欄に示した。この水素ガス発生が始まるには誘導期が存在する。この誘導期は塩素酸塩カリウム添加量が多くなることにより、また反応温度が高くなることにより減少した。この時、誘導期の対数と反応温度の逆数(K^{-1})の間には直線関係が成立した。

3.4 アルミニウムの塩素の酸素酸塩および塩化物溶液中での限界孔食電位

Fig. 6に、電極として99.99%アルミニウム板を、対極として白金板を用いた時の定電位分極曲線を、Table 4に、これから求めた限界孔食電位(V_c)の一例を示した。1 mol/lの溶液では限界孔食電位(V_c)は添加する酸素酸塩または塩化物の種類により異なった。

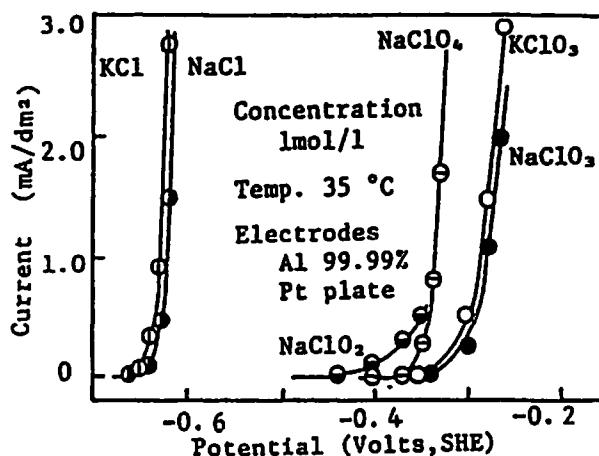


Fig. 6 Current vs. potential curves for aluminum corrosion

すなわち、塩素酸塩が最も大きい値をもち、孔食に対する抵抗の大きいことが判った。また、ナトリウム塩で比較すると、塩素酸ナトリウム>過塩素酸ナトリウム>亜塩素酸ナトリウム>塩化ナトリウムの順序で減少し、アニオンの種類の影響が認められ、塩化物が最

Table 4 Critical pitting corrosion potential of aluminum in chlorine oxyalts solution

	Concentration	V _c (SHE)
NaClO ₃	0.10 mol/l	-0.343
	0.93	-0.343
	2.00	-0.363
KClO ₃	0.93	-0.343
NaClO ₄	0.93	-0.363
NaClO ₂	0.93	-0.443
NaCl	1.00	-0.653
KCl	1.00	-0.663

も大きい腐食性を示した。金属イオンの腐食に対する影響としては、前述の腐食試験では塩素酸カリウムが塩素酸ナトリウムや塩素酸バリウムに比較して腐食皮膜の成長速度は著しく大きかった。しかし、この限界孔食電位測定でV_cは-0.343V(SHE)で、金属イオンの違いによる差違は認められなかった。塩化物についても同様に金属イオンの相違による限界孔食電位に及ぼす効果はなかった。

4. 結 論

アルミニウム板の浸せき試験では塩素酸カリウム水溶液より純水中での腐食が大きい。純水や希薄塩素酸カリウム水溶液中での腐食生成物はバヤライトであるのに対し、飽和塩素酸カリウム水溶液中ではアルミン酸カリウムであった。アルミニウム板の塩素酸カリウム湿潤粉末による腐食試験では腐食は雰囲気湿度や

アルミニウムの純度に影響される。上述の浸せき試験やこの湿潤試験での腐食はアルミニウムに特徴的な孔食が生じる。高純度のアルミニウムでは表面の孔食の数は少ないが、その深さは大きい。腐食生成物はバヤライトとアルミン酸カリウムであった。

アルミニウム粉末の湿潤酸素酸塩粉末による腐食ではバヤライトとアルミン酸カリウムを生成するとともに、水素ガスを発生する。この水素ガス発生には誘導期が認められ、塩素酸塩カリウム添加量が多くなることにより、また反応温度が高くなることにより減少した。

アルミニウムの塩素の酸素酸塩および塩化物溶液中での限界孔食電位はナトリウム塩と比較すると、塩素酸塩>過塩素酸塩>亜塩素酸塩>塩化物の順序で減少したが、カチオンの効果は認められなかった。

文 献

- 1) 村井 一, 火薬と保安, 10, 28(1978)
- 2) 木村道夫, 井沢信之, 佐久間信彰, 工業火薬協会 昭和52年度秋季研究発表会講演要旨集(1977)p45
- 3) Bohni, H and H. H. Ulig, J. Electrochem. Soc., 116, 907(1969)
- 4) 萩原理樹, 軽金属, 3 (No. 11), 471(1973)
- 5) 中森一誠, 鹿川修一, 浜野有弘, 中村英嗣, 工業化学雑誌, 73(8), 1759(1970)
- 6) 日本分析化学会編, “分析化学便覧(改訂三版)”, P. 99(1981)丸善
- 7) ibid, P. 192
- 8) ibid, P. 137

Corrosion of aluminum utilized in raw materials of explosives

by Hidetsugu NAKAMURA*, Miyako AKIYOSHI*, Yosikazu HIROSAKI**
and Yasutake HARA**

Corrosion of platelike or powdered aluminum by chlorine oxysalts and chlorides was studied by some methods such as immersion tests, reaction tests with wetted reagents, measurements of the critical pitting potential and analysis of corrosion products. Results obtained were as follows.

In immersion test of aluminum plate, corrosion proceeds faster in pure water or in dilute aqueous potassium chlorate solution than in saturated potassium chlorate solution. Bayerite is a corrosion product in pure water or in dilute aqueous potassium chlorate solution and potassium aluminate in saturated potassium chlorate solution. Initial amount of 99 % aluminum corrosion is larger than that of 99.99%, but there is no difference in amount of corrosion at the later stage of corrosion. Corrosion is also affected by the types of aluminum, and the species of anion and cation of solution.

Corrosion of aluminum plate by wetted powder is affected by humidity and purity of aluminum. For high purity aluminum, the number of pits on the surface is not so many, but its depth is large. Corrosion products are bayerite and potassium aluminate.

Storage of the mixture of aluminum powder and wetted oxysalts produces bayerite and potassium aluminate, evolving hydrogen gas. This hydrogen gas evolution has an induction period which became longer, if the content of oxysalt is smaller or the reaction temperature is higher.

The critical pitting potential of aluminum in chlorine oxysalts and chloride solutions is in the order of chloride > chlorite > perchlorate > chlorate, but is not affected by the species of cation in chloride and chlorate.

(*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu Institute of Technology, 1 — 1 Sensui, Tobata, Kitakyushu 804, JAPAN

**NOF Corporation, Taketoyo Factory, 61—1 Kitakomatsudani, Taketoyo, Chita-gun, Aichi-ken 470—23, JAPAN)