論　文

表面科学 Vol. 22, No. 9, pp. 573−578, 2001

導電性を有する板状試料のゼータ電位（2）†

―アルミニウムおよびアルミニウム合金板への適用―

柳澤佳寿美・呉　淑芬*,§・大迫達也*・西澤　節

（株）神戸製鋼所化学環境研究所　〒651−2271　兵庫県神戸市西区高塚台 1−5−5
*（株）コベルコ科研技術本部　〒651−2271　兵庫県神戸市西区高塚台 1−5−5

（2001 年 3 月 3 日受付；2001 年 5 月 22 日掲載決定）

Zeta Potential of Conductive Plates (II)

Application for Al and Al Alloy Plates

Kasumi YANAGISAWA, Shu-Feng WU*, Tatsuya OSAKO* and Takashi NISHIZAWA

Kobe Steel, Ltd., 1−5−5 Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651−2271
*KOBELCO Research Institute, INC., 1−5−5 Takatsukadai, Nishi-ku, Kobe, Hyogo 651−2271

(Received March 3, 2001 ; Accepted May 22, 2001)

Zeta potentials of Al and Al alloy plates are measured to investigate the relationship between zeta potentials and the structure of surface oxide layers. It is clarified that the formation of Boemite on the surface results in zeta potential decrease. It is also revealed that the pH-zeta potential curves of Al-Mg-Si alloy plates are in fair agreement with those of complex oxide particles of $MgAl_2O_4$ that are considers to be a model of surface oxide layers of the alloy. The plate surface of Al-Mg-Si is more negatively charged than that of Al-Mg in aqueous solutions above pH 4.

1. は　じ　め　に

ゼータ電位は溶液中における固体表面の帯電状態を示す値で，粒子状の試料では溶液に電場をかけたときの粒子の移動速度から求めることができる[1〜3]。

このようにして求められたゼータ電位の測定値は，粒子同士の付着性と密接な関係があるため，従来の工業分野では，顔料やセメントなど粒子の分散性や凝集性の評価に利用されてきた[3]。

粒子に限らずプラスチック等の板状の試料のゼータ電位も，試料面の接する溶液中に帯電状態が既知のモニター粒子を分散させて電場をかけ，試料板表面との相互作用で変化するモニター粒子の移動速度から見積もることができるため，界面活性剤の吸着挙動の解析[4]や医用高分子シートへのタンパク質の付着性評価などに適用されている[5]。しかし，これまでの板状の試料のゼータ電位測定は絶縁性材料に限られており，導電性を有する金属板の測定はできなかった。

一方，板状の金属材料においても，材料表面と粒子やイオンとの付着しやすさを簡便に評価したいというニーズはある。例えば，環境への配慮から，交換頻度の少ない配管材や錆防止のための塗装性に優れた自動車車体等，長期間の使用に耐える製品が求められているが，配管中のクーラントや塗装液に含まれる成分の金属材料表面への付着性をゼータ電位から評価することができれば，材料開発や製造プロセスの改善に反映できる有用な手法となる。

そこで我々は，金属試料表面の一部を絶縁性シートで被い，測定の妨げとなる水の電気分解を抑制することにより，板状金属のゼータ電位測定を試みてきた[6]。本研究では，この方法で測定した Al 板および Al 合金板のゼータ電位に，表面に形成される 100 Å 以下の薄い酸化膜

† 第 20 回表面科学講演大会（2000 年 11 月 29 日〜12 月 1 日）にて発表

E-mail: k-yanagisawa@rd.kcrl.kobelco.co.jp
§ 現所属　Industrial Technology Research Institute of Taiwan

の状態が，どのように反映されるのかを明らかにすることを目的とした。

2．実　　験

2.1 測定試料

測定試料として，3 cm×6 cm 厚さ 2 mm に切り出した純 Al 板（純度 99.99％）と Al 合金板を用いた。純 Al 板では，表面酸化膜中に生成したベーマイト（AlOOH）の濃度がゼータ電位に及ぼす影響に着目し，ベーマイトが最も生成しやすい 90℃[7]で 15 分間大気中で熱処理を施した試料と，より高温の 200℃ で 20 分間熱処理を施した試料とを比較した。

Al 合金板では，酸化膜の基本構造とゼータ電位の相関を調査する目的で，4.5％ Mg を含む非熱処理型 5000 系 Al 合金と 6000 系とよばれる 1.0％ Si および 0.6％ Mg を含む熱処理型 Al 合金を比較した。これらの Al 合金の Mg バルク濃度は 5％ 以下にとどまるが，表面近傍には Mg が濃縮されており，時には Mg/Al 比で 2〜3 に達することが XPS により明らかになっている[8]。FT-IR スペクトルからは，5000 系 Al-Mg 合金の酸化膜は，1000 cm^{-1} 以下にはアモルファス Al_2O_3 の Al-O 伸縮振動に帰属される 950 cm^{-1} 付近のピークとアモルファス MgO の Mg-O に帰属される 700 cm^{-1} 付近のピークの 2 本のピークが観測されるため，Al_2O_3 層と MgO 層から成ると考えられている[9〜11]。一方，6000 系 Al-Mg-Si 合金の酸化膜の FT-IR スペクトルには 1000 cm^{-1} 以下の低波数領域には 1 本のピークしか観測されず，酸化膜はアモルファス Al_2O_3 とアモルファス MgO が均一に混合した構造を有すると考えられている[12, 13]。

さらに，材料開発の指針を得るための 1 つの手段として板状金属試料のゼータ電位測定を活用することを想定し，配管材料として用いられる熱処理条件の異なる 3000 系 Al-Mn 合金板と配管を流れる水中のスラッジの付着性をゼータ電位から評価した。

2.2 ゼータ電位測定

金属板試料のゼータ電位測定前処理として，純 Al 板および 3000 系 Al-Mn 合金板の試料は，アセトン中で 5 分間超音波洗浄を行い，15％ 硝酸水溶液に室温で 15 秒浸せきした後，純水洗浄を施した。5000 系および 6000 系 Al 合金板試料は，アセトン洗浄の後，圧延や熱処理時に形成された厚い酸化膜を除去するため pH 12 の塩基性水溶液で 80℃，2 分間処理し，純水で洗浄した。その後，純 Al 板同様に 15％ 硝酸水溶液に室温で 15 秒浸せきした後，純水洗浄を施した。ゼータ電位の測定は，大塚電子製 ELS 800 型測定装置を用い電気泳動光散乱法により印加電圧 20 V で行った。板状試料が測定溶液と接する部分を，モニター粒子検出用のレーザー光が通過する中心部の 2 mm×10 mm とし，それ以外の試料表面を厚さ 45 μm の PP（ポリプロピレン）製スペーサーで被い測定に供した。モニター粒子には，大塚電子製のラテックス粒子を用いた。測定溶液はイオン強度を 10 mmol/l とし，pH 調整には 10 mmol/l HCl，10 mmol/l NaOH および 10 mmol/l NaCl 水溶液を用いた。試料の洗浄液および測定溶液は，いずれも特級試薬を用いて調整した。

熱処理条件を変えた純 Al 板および 6000 系 Al-Mg-Si 合金板の表面酸化膜を模擬する粒子として α-Al_2O_3 粒子（高純度化学社製，純度 99.9％），$Al(OH)_3$ 粒子（高純度化学社製，純度 99.9％）および $MgAl_2O_4$ 粒子（フルウチ化学社製，純度 99.9％）を用いた。粒子のゼータ電位測定は，Pen Kem 社製 501 型装置を用いて顕微鏡電気泳動法により次のように行った。目的の粒子約 5 mg を水溶液 50 ml に分散させた後，粒子の表面状態を安定させるために約 30 分間静置した。分散液約 20 ml を泳動セルに注入し，気泡の混入がないことを確認した後，装置本体にセットした。モニター画面で，粒子が静止していることを確認し，50〜150 mV の印加電圧でゼータ電位（実測値 ζ_{obs}/mV）を測定した。ゼータ電位の実測値 ζ_{obs} は，次の式から 20℃ の値（ζ/mV）に換算した。

$$\zeta = \zeta_{obs} \times \{1 - 0.02(T - 20)\}$$

T：測定温度/℃

2.3 FT-IR 測定

板状試料の表面酸化膜の状態を調査するため，フーリエ変換赤外分光測定（FT-IR）を Nicolet 製 Magna-IR 750 型装置を用い，高感度反射法により行った。試料は，120℃で 1 時間真空乾燥を行い吸着水を除いたものを測定に供した。この吸着水の乾燥除去条件の妥当性については，3.1 で述べる。FT-IR 測定は，外部反射用アタッチメントを使用し，入射角 75 °で窒素雰囲気中で行った。検出器は DTGS タイプを使用した。ワイヤグリッドタイプの偏光子による平行偏光のみをモニタし，バックグラウンドスペクトルの採集には，金蒸着ミラーを用いた。8 cm^{-1} の分解能で 1000 回の積算を行った。

3．結 果 と 考 察

3.1 FT-IR 測定試料の吸着水の除去

Al および Al 合金表面に形成される薄い酸化膜の構造，とりわけ酸化膜を構成する水酸基の量を FT-IR スペクトルから比較するためには，酸化膜の構造を保ったまま吸着水の影響をできるだけ排除するように測定試料を乾燥させることが必要である。乾燥に伴う酸化膜の構造変化として最も危惧されるのは，常圧の水溶液中では 90

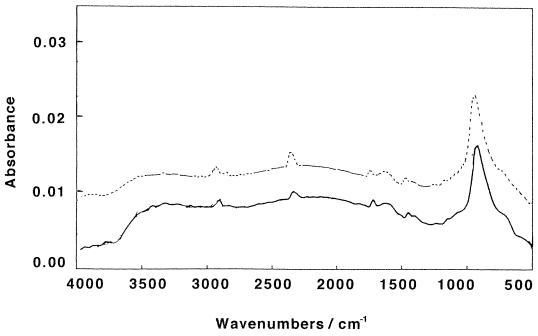

Fig. 1　FT-IR spectra of Aluminium plates before (full line) and after (dotted line) the heat treatment in vacuo at 120℃ for 60 min.

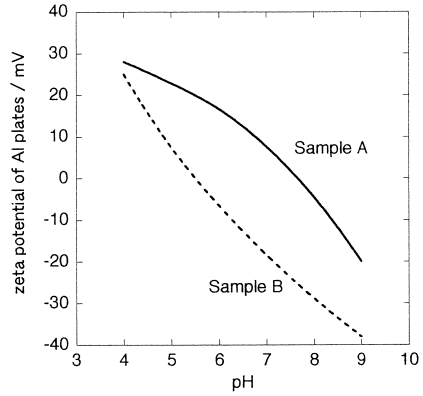

Fig. 2　The comparison of pH-zeta potential curves for Aluminium plates. Sample A (full line) is treated at 200 ℃ for 20 min, while sample B (dotted line) is prepared at 150℃ for 15 min. The both samples are heated in air conditions.

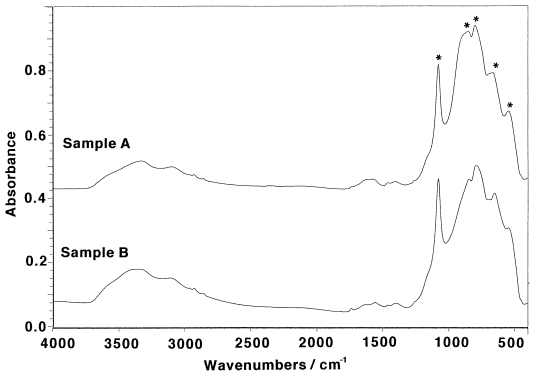

Fig. 3　FT-IR spectra of Aluminium plates after the heat treatment in air conditions. Sample A is treated at 200 ℃ for 20 min, while sample B is prepared at 150℃ for 15 min.

℃～100℃で形成されることが知られている[7]ベーマイト（AlOOH）の生成である。そこで，酸化膜中にベーマイトが生成しないような乾燥方法を3000系Al-Mn板を用いて検討し，120℃で1時間の真空乾燥を吸着水の除去方法として採用した。この条件で乾燥させた試料のFT-IRスペクトルを乾燥前のスペクトルと比較した（**Fig. 1**）。乾燥前のスペクトルには，OH伸縮振動に帰属される3400 cm^{-1}付近のブロードなピークとアモルファスアルミナ（Al_2O_3）のAlO伸縮振動に帰属される950 cm^{-1}付近のピークが観測され，ベーマイト（AlOOH）のAlO伸縮振動に特徴的な1077 cm^{-1}にピークはみられない。120℃で1時間の真空乾燥を施した試料のスペクトルにおいても，1077 cm^{-1}にピークは観られず，1300 cm^{-1}以下の低波数領域のAlO吸収帯のプロファイルは乾燥前と良く一致している。このことから，試料の乾燥に伴いベーマイトは生成せず，酸化膜の構造は乾燥処理の前後で保たれていると判断した。一方，乾燥後の試料のOH伸縮振動に帰属される3400 cm^{-1}付近のブロードなピークは，乾燥前に比べてピーク強度（面積値）が50％程度減少しており，吸着水が除去されていることを示している。

3. 2　熱処理条件の異なる純Al板のゼータ電位と表面酸化膜の水酸基

Fig. 2に熱処理条件の異なる純Al板のゼータ電位と水溶液のpHの関係を示した。200℃で20分間熱処理を施した純Al板（Sample A）は，pH 8にゼータ電位の値がゼロを示す等電位点を有している。等電位点よりも酸性側ではプラスの値を示し，pH 4のゼータ電位は約＋28 mVである。90℃で15分熱処理を施した純Al板（Sample B）もpH 4の水溶液中のゼータ電位はSample Aとほとんど同じ＋25 mVを示しているが，pHの増加と共にゼータ電位は減少し，Sample Bの等電位点はpH 5.8である。等電位点よりもアルカリ側のpHではマイナスの値を示し，pH 9におけるSample Bのゼータ電位は－38 mVになる。Sample AとSample Bを比較すると，pH 4ではほとんど同じゼータ電位が，pH 4を越えるpH領域では，90℃で15分熱処理を施したSample Bの方が低くなることがわかる。

熱処理条件の異なる純Al板Sample A，Bの表面酸化膜の状態を調査するため，高感度反射法によるFT-IRスペクトルを比較した（**Fig. 3**）。1300 cm^{-1}以下の低波数領域に見られる吸収はAlO伸縮振動に帰属される。この領域には，図中に＊で示したように，ベーマイト（AlOOH）に特徴的な1077 cm^{-1}の吸収を含めて5つのピークがみられるが，これらのピーク位置はSample A,

B 間で変わらず，強度のみが変化している。このことから，両試料の酸化膜は基本的に同じ構造であり，その構成要素の濃度に違いがあると考えられる。そこで，1320 から 430 cm^{-1} の面積（total AlO）に対する 1320〜1022 cm^{-1} の面積値（AlOOH）と，total AlO 面積に対する水酸基（OH）に帰属される 3340 cm^{-1} 付近のブロードピークの面積値を Sample A，B で比較した（**Table 1**）。その結果，ゼータ電位の低い 90℃ で 15 分熱処理を施した純 Al 板（Sample B）の表面酸化膜の方が，200℃ で 20 分間熱処理を施した純 Al 板（Sample A）よりもベーマイト構造が発達しており，水酸基の濃度も高いことが明らかになった。

90℃ で処理した Sample B の方が水酸基が多いのは，ベーマイト（AlOOH）濃度の増加に対応すると考えられる。そこで，酸化膜中にベーマイト（AlOOH）に由来する水酸基が多くなるとゼータ電位が低下することを確かめるため，ベーマイト（AlOOH）の少ない酸化膜の模擬物質として Al_2O_3 粒子，ベーマイト構造が発達して水酸基の量が増えた酸化膜の模擬物質として $Al(OH)_3$ 粒子を用い，両者のゼータ電位を比較した（**Fig. 4**）。Al_2O_3 粒子の等電位点が pH 10 であるのに対し，水酸基を含む $Al(OH)_3$ 粒子は pH 6 に等電位点を有しており，pH 5.5 以上の水溶液中ではマイナス側に帯電していることがわかる。このことから，Sample B の方がゼータ電位が低いのは，表面酸化膜にベーマイト（AlOOH）が生成し，“ベーマイト的”水酸基が増加したことによると考察できる。

3. 3 5000 系 Al-Mg および 6000 系 Al-Mg-Si 合金板のゼータ電位

5000 系 Al-Mg 合金の表面酸化膜は Al_2O_3 層と MgO 層から成ると考えられている。一方，6000 系 Al-Mg-Si 合金の表面酸化膜は，Al と Mg の酸化物が均一に混合した状態であるといわれていることから，6000 系合金の酸化膜は，$MgAl_2O_4$ 粒子のような複合酸化物で模擬できると考えられる。粒子のゼータ電位を比較すると，pH 6 以上の領域で，Al_2O_3 や MgO 粒子のゼータ電位に比べて $MgAl_2O_4$ 粒子のゼータ電位は，10 mV 以上低いという特徴がある（**Fig. 5**）。6000 系 Al-Mg-Si 合金板と $MgAl_2O_4$ 粒子のゼータ電位比較すると，両者は等電位点を pH 5.5 付近に有し，良い一致を示していることが明らかになった（**Fig. 6**）。

5000 系 Al-Mg 合金および 6000 系 Al-Mg-Si 合金のゼータ電位を比較した（**Fig. 7**）。ゼータ電位がゼロを示す pH 値（等電位点）は，5000 系 Al-Mg 合金が pH 7.8 付近であるのに対し，6000 系 Al-Mg-Si 合金は pH 5.5 付近であり，pH 4 以上の領域では 6000 系 Al-Mg-Si 合金の

Table 1 FT-IR peak ratio and zeta potential of heat treated Al plates.

	Heat treatment condition	Peak ratio of FT-IR spectra		Zeta potential at pH 8
		OH/totalAlO	AlOOH/totalAlO	
Sample A	200℃, 20 min, in air	0.23	0.16	−2 mV
Sample B	90℃, 15 min, in air	0.31	0.19	−30 mV

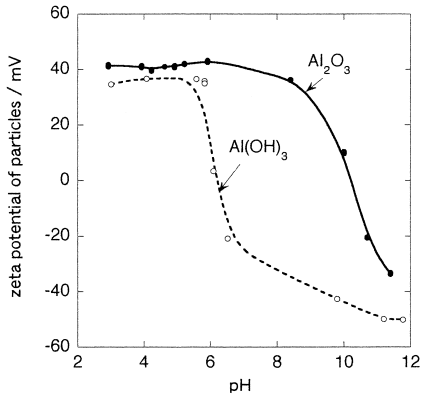

Fig. 4 The pH dependence of zeta potential for Al_2O_3 (full line) and $Al(OH)_3$ (dotted line) particles. The total ionic strength is kept at 10 mmol/l (HCl, NaOH).

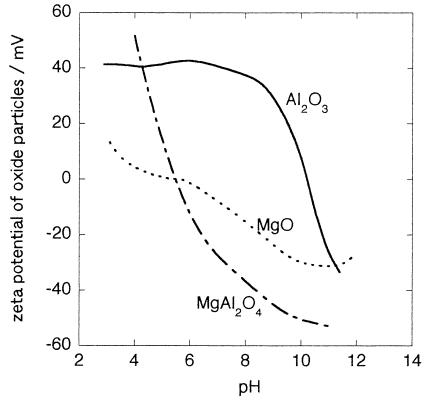

Fig. 5 The pH dependence of zeta potential for Al_2O_3 (full line), MgO (dotted line) and $MgAl_2O_4$ (dashed line) particles. The total ionic strength is kept at 10 mmol/l (HCl, NaOH).

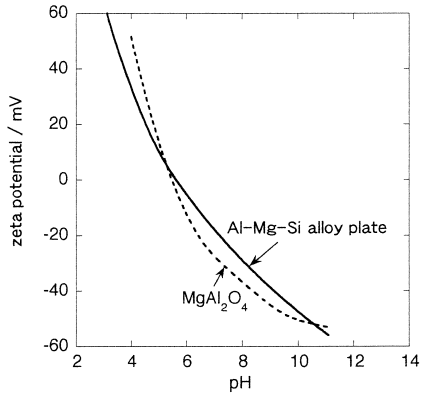

Fig. 6 The pH dependence of zeta potential for Al-Mg-Si alloy plate (full line) and $MgAl_2O_4$ particles (dotted line). The total ionic strength is kept at 10 mmol/l (HCl, NaOH).

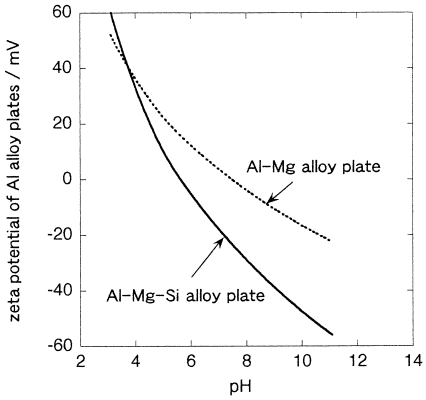

Fig. 7 The comparison of pH-zeta potential curves for Al-Mg-Si alloy (full line) and Al-Mg alloy plate (dotted line). The total ionic strength is kept at 10 mmol/l (HCl, NaOH).

方がよりマイナスに帯電していることが明らかになった。pH 8〜pH 10 程度の弱アルカリ条件で，−80 mV 程度のゼータ電位を有するコロイド粒子の付着性を 5000 系 Al-Mg 合金と 6000 系 Al-Mg-Si 合金とで比べると，5000 系 Al-Mg 合金の方がその付着量が多いことが知られている[14]。これは，5000 系 Al-Mg 合金の方が，マイナスに帯電したコロイド粒子との静電反発力が小さいためであると説明できる。

3.4 金属板のゼータ電位測定から得られる材料開発の指針例

配管材料として用いられる材料として，熱処理条件の異なる Mn を 1％程度含む Al-Mn 合金（3000 系合金）

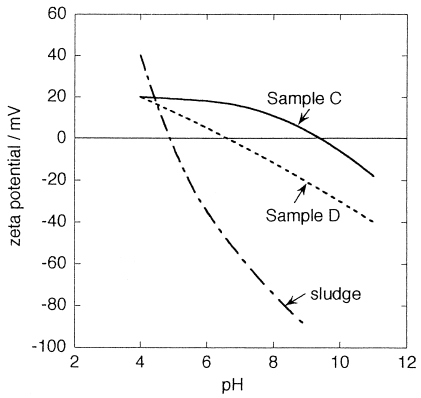

Fig. 8 The pH dependence of zeta potential for Al-Mn alloy plates, Sample C(full line) and Sample D(dotted line), as well as Fe-Oxide containing sludge (dashed line). The total ionic strength is kept at 10 mmol/l (HCl, NaOH).

板と配管を流れる水中のスラッジの付着性をゼータ電位から評価した。Fe 酸化物を主成分とするスラッジの等電位点は pH 5 であり，配管を流れる水の pH 6.0〜8.5 の範囲では，マイナスに帯電していることがわかる（**Fig. 8**）。一方，配管材である Al-Mn 合金板の等電位点をみると，600℃で 30 分間空気炉で加熱後急冷（溶体化処理）した後，600℃で 12 時間さらに熱処理（析出処理）を施した Sample C では pH 9.5 であるのに対し，溶体化処理のみを施した Sample D では pH 6.8 となり，配管水の pH 範囲では，Sample D の方がスラッジとの静電反発が期待できる。このことから，配管材としては，Sample D の熱処理条件が望ましいと言える。

4．ま　と　め

本研究で明らかになったことをまとめると，次のようになる。

（1）純 Al 板のゼータ電位は，熱処理条件により変化することが明らかになった。200℃で 20 分間熱処理を施した純 Al 板（Sample A）と 90℃で 15 分熱処理を施した純 Al 板（Sample B）とを比較すると，pH 4 以上では 90℃で処理した試料（Sample B）のゼータ電位の方が低いことがわかった。

（2）純 Al 板の表面酸化膜にベーマイトが生成するとゼータ電位が低下することが明らかになった。

（3）6000 系 Al-Mg-Si 合金板のゼータ電位は，その表面酸化膜の模擬粒子である $MgAl_2O_4$ 粒子のゼータ電位と良い一致を示した。

（4）5000 系 Al-Mg 合金板と 6000 系 Al-Mg-Si 合金板

のゼータ電位を比較すると，pH 4 以上の領域では 6000 系 Al-Mg-Si 合金の方がよりマイナスに帯電していることが明らかになった。

謝　辞

FT-IR 測定に協力いただいた（株）コベルコ科研 環境・化学分析室の大西美和子氏，本稿をまとめるにあたり有意義なディスカッションを賜わりました（株）神戸製鋼所化学環境研究所の大脇武史博士に感謝いたします。

文　献

1) P. Sennett and J.P. Olivier: Ind. Eng. Chem. **57**, 33 (1965).
2) 近藤　保，大島弘行，村松延弘：“生物物理化学”第 6 章 (三共出版，1992).
3) 北原文雄，古澤邦夫，尾崎正孝，大島広行：“ゼータ電位”(サイエンティスト社，1995) および日本化学会編“コロイド科学 I. 基礎および分散・吸着”“コロイド科学 III. 生体コロイドおよびコロイドの応用”(東京化学同人，1996).
4) 菅野　勉，藤井政俊：表面科学 **20**, 486 (1999).
5) 大塚電子 Application Note LS-NO 19 (1994).
6) 呉　淑芬，柳澤佳寿美，西澤　節：表面科学 **22**, 504 (2001).
7) 軽金属協会編：“アルミニウム材料の基礎と工業技術”第 6 章 (軽金属協会，1985).
8) 鶴野招弘：R&D 神戸製鋼所技報 **43**, 51 (1993).
9) R. K. Viswanadham: Corrosion **36**, 275 (1980).
10) K. Wefers: Aluminium **57**, 722 (1981).
11) C. Lea: Appl. Surf. Sci. **17**, 344 (1984).
12) T. Ohwaki and T. Ohnishi: Jpn. J. Appl. Phys. **38**, L 1191 (1999).
13) 大脇武史：R&D 神戸製鋼所技報 **50**, 70 (2000).
14) 坂田真理子，大脇武史，柳澤佳寿美：日本特許出願公告 2000−239778 (2000).