

アルミニウム表面とインヒビターとの化学結合および 防食効果について

大沢茂樹*, 武田 誠*

(昭和56年9月7日受理)

A Chemical Bonding between Inhibitor and Aluminum and Its Inhibition

SHIGEKI OHSAWA and MAKOTO TAKEDA

Abstract – The oxide film on aluminum has stability in neutral region but it dissolves steadily in acidic and alkaline regions. It is profitable to look for an inhibitor of aluminum in these regions. To recognize the inhibition effect of 8-hydroxyquinoline, which is used for quantitative analysis of aluminum, the bonding mechanism of 8-hydroxyquinoline with aluminum and its inhibition effect for aluminum were examined.

The following can be pointed out from the infrared spectra of complexes and the ATR (Attenuated Total Reflection) spectra of the surface film on aluminum.

- (1) The absorption band of C=N stretching vibration in the $\begin{matrix} \text{C} \\ \text{C} \end{matrix} \text{=N-Al}$ appears at 1604cm^{-1} , where its absorption band is in agreement with that of chelate complex.
- (2) The absorption band of C–O stretching vibration on aluminum surface appears at about 1108cm^{-1} , and it shifts to a lower wave number than that of chelate complex. Accordingly the C–O bond in the C–O–Al bond on aluminum surface is longer than that of chelate complex.

From the above facts, it is found that 8-hydroxyquinoline be formed chemical bonding with aluminum surface.

The polarization curves show that 8-hydroxyquinoline mainly inhibits the cathodic reaction. The corrosion was markedly inhibited in the neutral and alkaline solutions than in the acidic solution. It is concluded that the inhibition is due to the inhibition effect of 8-hydroxyquinolate film.

1. 緒 言

インヒビターが金属表面にどのような状態で存在しているかという、金属表面に形成した皮膜の構造を論ずるには、現在のところ赤外分光法、特に全反射分光法によるのが最適である。この全反射分光法では、従来の赤外線吸収スペクトルと異なり金属表面にできた薄膜をそのまま試料にできるという利点をもつ。しかも空気-試料界面でのスペクトル測定から一歩進んで、空気の代わりに赤外域に透明でかつ屈折率が試料より高い媒質を利用

している。この方法で問題になるのは感度で、金属表面に 10Å 程度より厚い皮膜の形成が必要である。

アルミニウムの微量定量に用いられている 8-ハイドロキシキノリンは、アルミニウム表面と化学結合して、防食効果を示すことが期待できる。そこで本研究では、8-ハイドロキシキノリンをアルミニウム表面のインヒビターとして用いて、その化学結合と防食効果を、赤外線吸収スペクトル、遠赤外線吸収スペクトル、腐食試験を用いて考察した。その結果、アルミニウム試片を 8-ハイドロキシキノリン溶液に浸漬すると、その表面に 8-ハイドロキシキノリネート錯体が形成され、その被膜

* 茨城大学工学部金属工学科（日立市中成沢町）

はインヒビターになることが確認された。

2. 実験

2.1 赤外線吸収スペクトル用試薬の調製

8-ハイドロキシキノリン：市販の8-ハイドロキシキノリンをpH5にて再結晶させ、ガラスフィルターでろ過し、純水で洗浄後これを乾燥して使用した。

Al-8-ハイドロキシキノリネート：65~70℃の硝酸アルミニウム溶液にpH4.5の酢酸々性の8-ハイドロキシキノリン溶液を、モル比1：3の割で加え、65~70℃で30分間加熱攪拌した後、ガラスフィルターでろ過し、温水および純水にて洗浄し乾燥の後使用した。

2.2 試料の作製

全反射赤外線吸収スペクトル(ATR)用試料：市販の99.99% Al板を、20×48mm, 20×56mmに成型し、400℃, 3時間窒素雰囲気中で焼鈍した後、ダイヤモンド研磨し、エチルアルコールを用い超音波洗浄する。pH4.5, 65℃, 表面活性のための4%NaCl溶液を少量加えた0.02mol/l 8-ハイドロキシキノリン溶液中に1時間浸漬した後、表面の余分な8-ハイドロキシキノリンを温水および純水で洗浄し、これをATR用試料とした。

分極曲線測定用試験片の作製：市販の99.99% Al板を、幅21mmに切り出しATR用試料と同様な熱処理・研磨・洗浄を行う。電極となる部分・10×20mm以外は、エポキシ樹脂で絶縁した。

2.3 赤外線吸収スペクトルの測定

赤外線吸収スペクトルの測定には、日本分光IRA-2型赤外分光光度計を使用し、8-ハイドロキシキノリン、Al-8-ハイドロキシキノリネートは、十分乾燥した後、KBr法によって測定した。また全反射赤外線吸収スペクトルの測定については、日本分光ATR-6型の反射装置を用いた。

遠赤外線吸収スペクトルの測定には、日本分光DS-601型遠赤外分光光度計を使用し、十分乾燥した8-ハイドロキシキノリン、Al-8-ハイドロキシキノリネートおよびATR用試料と同様の処理をしたアルミニウム粉末を、ヌジュール法により測定した。

2.4 分極曲線の測定

分極曲線の測定には、北斗HA 305型ポテンショスタットを使用した。

腐食溶液には、4%NaCl溶液を、水酸化ナトリウムおよび酢酸により、pH4, 7, 9に調製したものと、0.001mol/l 8-ハイドロキシキノリン4%NaCl溶液をpH4に調製したものを使用した。

溶液中の溶存酸素の影響を除くために、洗浄した窒素を1時間流した。自然電位に30分間浸漬した後、カソードおよびアノード側に、10mv/minの掃引速度で分極させた。測定中は50℃一定温度に保持し、常時洗浄した窒素を流入した。

3. 実験結果と考察

3.1 錯体化合物の赤外線吸収スペクトルと構造

3.1.1 $\begin{matrix} C \\ \parallel \\ C \end{matrix} = N - Al$ 結合および $\begin{matrix} C \\ \parallel \\ C \end{matrix} = O - Al$ 結合と赤外線吸収スペクトル

8-ハイドロキシキノリン(遊離の配位子)とAl-8-ハイドロキシキノリネート〔キレート錯体(I)〕の結晶をKBr法で測定し、Al板上に配位結合した8-ハイドロキシキノリネート〔キレート錯体(II)〕をATR法で測定した結果、NaCl領域のスペクトルから、これらの(遊離配位子)〔キレート錯体(I)〕および〔キレート錯体(II)〕の構造に関して興味ある結果が得られた。

図1に(遊離の配位子)および〔キレート錯体(I)〕を測定した結果を比較して図3に示した。

図1において〔キレート錯体(I)〕に特有な吸収帯が 1604 cm^{-1} 近傍に現われている。この吸収帯は(遊離の配位子)の $\nu C=N$ 吸収帯 $1625, 1614\text{ cm}^{-1}$ と型が異なり鋭い、吸収強度の強い吸収帯として低波数側へシフトする。

さらに、ATR法によって〔キレート錯体(II)〕のスペクトルを測定したが、〔キレート錯体(I)〕のスペクトルとの比較を図2に示した。この図において、 1604 cm^{-1} の $\nu C=N$ の吸収帯は完全に一致する。

これは(遊離の配位子)の構造では $C=N$ 結合距離は通常 1.28 \AA ¹⁾²⁾であるのに対して、〔キレート錯体(I)〕では、 1.33 \AA ³⁾⁴⁾⁵⁾と長くなる。 $C-N$ 結合においても同様な比較をしてみると、(遊離の配位子)では 1.33 \AA であるのに比べて〔キレート錯体(I)〕では 1.34 \AA と少し長くなる。このように金属が結合することにより、配位子の $C=N$ 、 $C-N$ 結合距離が長くなるのは、 $\nu C=N$ の吸収帯が低

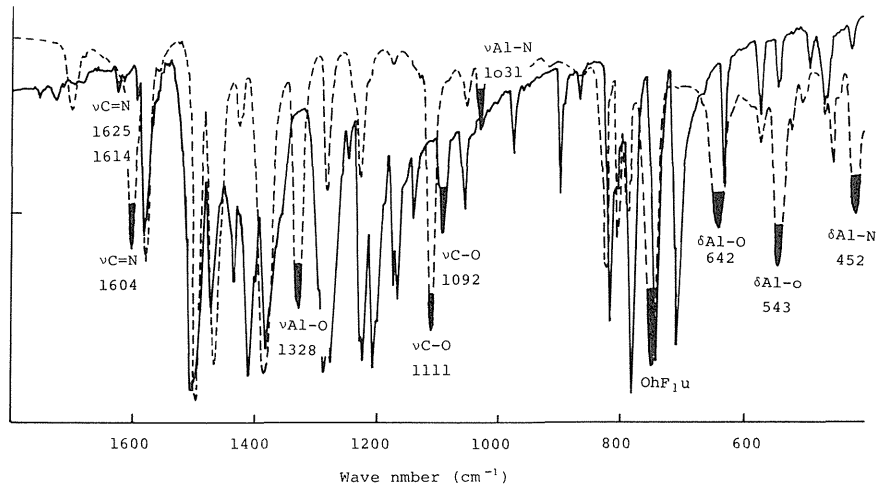


Fig. 1 Infrared absorption spectra of 8-Hydroxyquinoline and Al-8-Hydroxyquinolate

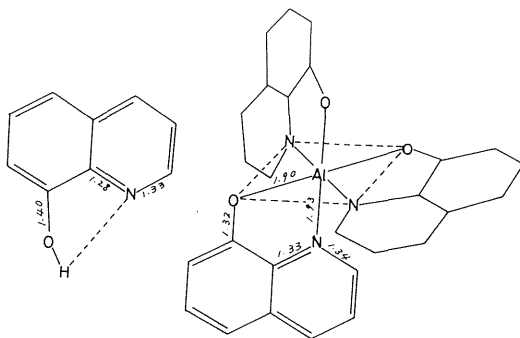


Fig. 3 The structures of 8-Hydroxyquinoline and Al-9-Hydroxyquinolate

波数側へシフトすることに対応する。

図2において、前述したように $\text{C} \equiv \text{N} - \text{Al}$ 結合中の $\nu\text{C}=\text{N}$ の吸収帯は、 1604 cm^{-1} に現われる。〔キレート錯体(I)〕および〔キレート錯体(III)〕においても、同じ波数に $\nu\text{C}=\text{N}$ の吸収帯が現われる。このことは、同じ結合状態を示すものであり、構造も類似すると考えられる。このことより、Al板上の8-ハイドロキノリネートは、 $\text{C} \equiv \text{N} - \text{Al}$ 結合をしていることが確認された。

(遊離の配位子)、〔キレート錯体(I)〕および〔キレート錯体(III)〕の赤外吸収スペクトルの比較において、重要な位置を占める吸収帯は、 $\nu\text{C}=\text{N}$ の他に $\nu\text{C}-\text{O}$ がある。X線結晶解析より、(遊離の配位子)の $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ 結合中の $\text{C}-\text{O}$ 結合の長さは 1.40 \AA ²⁾ であり、〔キレート

錯体(I)〕の $\text{C}-\text{O}$ 結合の長さは 1.32 \AA ^{4) 6)} である。これらの比較からつぎのことがいえる。

(遊離の配位子)の $\text{C}-\text{O}$ 結合は、金属イオンと配位結合することにより、 $\text{C}-\text{O}$ 結合は短くなり、(遊離の配位子)の $\nu\text{C}-\text{O}$ の吸収帯 1092 cm^{-1} が〔キレート錯体(I)〕においては、 1111 cm^{-1} と高波数側へシフトする。

このように、X線結晶解析の結果と赤外線吸収スペクトルとの対応を、さらに〔キレート錯体(III)〕に適用すると、 1111 cm^{-1} 近傍の $\nu\text{C}-\text{O}$ の吸収帯は、 3 cm^{-1} 程度低波数側にシフトする。

この事実は、アルミニウム表面にインヒビターとして用いた8-ハイドロキシキノリンが〔キレート錯体(I)〕に極めて近い結合状態をもつ化合物を形成し、 $\text{C}-\text{O}-\text{Al}$ 結合の存在を明らかにするとともに、その結合が〔キレート錯体(I)〕の $\text{C}-\text{O}$ 結合よりやや長くなっていることが低波数側にシフトした 1108 cm^{-1} の $\nu\text{C}-\text{O}$ の吸収帯から明らかになった。以上、(遊離の配位子)、〔キレート錯体(I)〕および〔キレート錯体(III)〕の主な吸収帯の帰属を表1に示す。

3.1.2 O-Al結合とC-O結合およびN-Al結合とC-N, C=N結合の相互作用

キレート錯体の最も特徴的な吸収帯は、伸縮振動吸収帯 $\nu\text{O}-\text{Al}$ 、 $\nu\text{N}-\text{Al}$ および変角振動吸収帯 $\delta\text{O}-\text{Al}$ である。そこで、(遊離の配位子)に見られない特有なスペクトルを区別してとり出してみたところ、 1328 cm^{-1} と 1031 cm^{-1} に $\nu\text{O}-\text{Al}$ と $\nu\text{N}-\text{Al}$ に対応する吸収帯

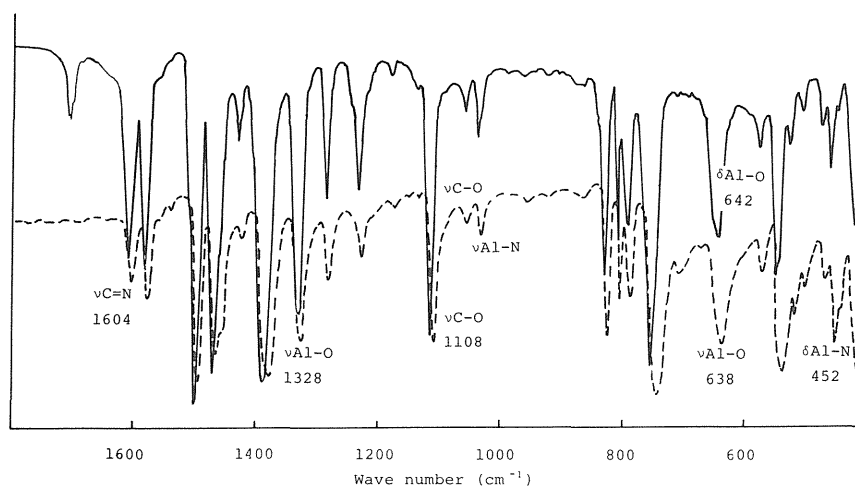


Fig. 2 Infrared absorption spectra of Al-8-Hydroxyquinolate and 8-Hydroxyquinolate on Aluminum surface

Table 1. Infrared absorption bands of 8-hydroxyquinoline, Al-8-hydroxyquinolate and 8-hydroxyquinolate on aluminum surface

8-hydroxyquinoline	Al 8-hydroxyquinolate	8-hydroxyquinolate on aluminum surface
1625 νC=N	1604 νC=N	1604 νC=N
1614	1580	1578
1593	1495	1490
1580	1468 νC=C	1464 νC=C
1504	1426	1425
1472 νC=C	1385	1375
1434	1328 νO-Al in >C=O-Al	1328 νO-Al in >C=O-Al
1412	1283	1281
1382	1228 νC-O	1228 νC-O
1286	1111 νC-O	1108 νC-O
1275 νC-O	1053	1053 νC-O
1222	1031 νN-Al in C=N-Al	1031 νN-Al in C=N-Al
1092	825	823
1056 νC-O	805 δC-H out of plane	803 δC-H out of plane
1026	788	786
974 δC-OH in plane	748 Oh Flu	742
898	642	638
867	543 δO-Al	538
818 δC-H out of plane	452 δN-Al	452 δN-Al
781		
742		
707 δO-H out of plane		
631 δC-C ring deformation		
570		

を見出すことができた。さらに 642cm^{-1} および 452cm^{-1} に $\delta\text{O-Al}$ および $\delta\text{N-Al}$ に対応する吸収帯を見出すことができた。

これらは、Ueno⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾らが明らかにした、N-M結合による 1000cm^{-1} 近傍の伸縮振動の吸収帯および、O-M結合による 1337cm^{-1} 近傍の吸収帯から推定しても極めて

妥当なものといえる。

例として、〔キレート錯体(I)〕と類似した八面体型構造をもつZn-8-ハイドロキシキノリネート・ジハイドレート⁶⁾のX線結晶解析からのO-ZnおよびN-Znの結合距離は、 2.07 および 2.10\AA となる。この値を参考にすると、図3に示すように、キレート錯体(I)のO

$-Al$ および $N-Al$ 結合距離は, 1.90 および 1.93 \AA になると考えられ, また $N-Al-O$ のなす角度は約 90 度になると考えられる。

さらに前述したように, (遊離の配位子) および〔キレート錯体(I)〕の $C-O$ と $C=N$, $C-N$ 結合距離を比較してみると, 図3に示すように, (遊離の配位子) においては, それぞれ 1.40 \AA と 1.28 , 1.31 \AA であり, 〔キレート錯体(I)〕においては, 1.32 \AA と 1.32 \AA と 1.33 , 1.34 \AA となる。すなわち, $O-Al$ 結合が形成させるためその結合距離は, 配位子の $O-H$ 結合距離より長くなる。このため, $C-O$ 結合は短くなる。さらに $N-Al$ 結合の形成に伴い, $C=N$, $C-N$ 結合は対称性を持ち,

結合距離が長くなる効果がある。これらのことは, (遊離の配位子) と〔キレート錯体(I)〕の赤外線吸収スペクトルにおいて吸収帯がシフトすることに対応している。Uenoらは, $\delta O-M$ ¹²⁾ および $\delta N-M$ ⁹⁾ の結合を $700 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$ および $500 \sim 450 \text{ cm}^{-1}$ に見出ししているが, これらの変角振動吸収帯も $\delta O-Al$ の 638 cm^{-1} および $\delta N-Al$ 452 cm^{-1} の吸収帯の説明を満足させるに充分である。

3.1.3 遠赤外線吸収スペクトルと構造

800 cm^{-1} 以下の一部赤外線領域と遠赤外領域において, 配位結合自体の吸収帯が現われるため, 遠赤外線吸収スペクトルを測定した。その結果を図4に示す。

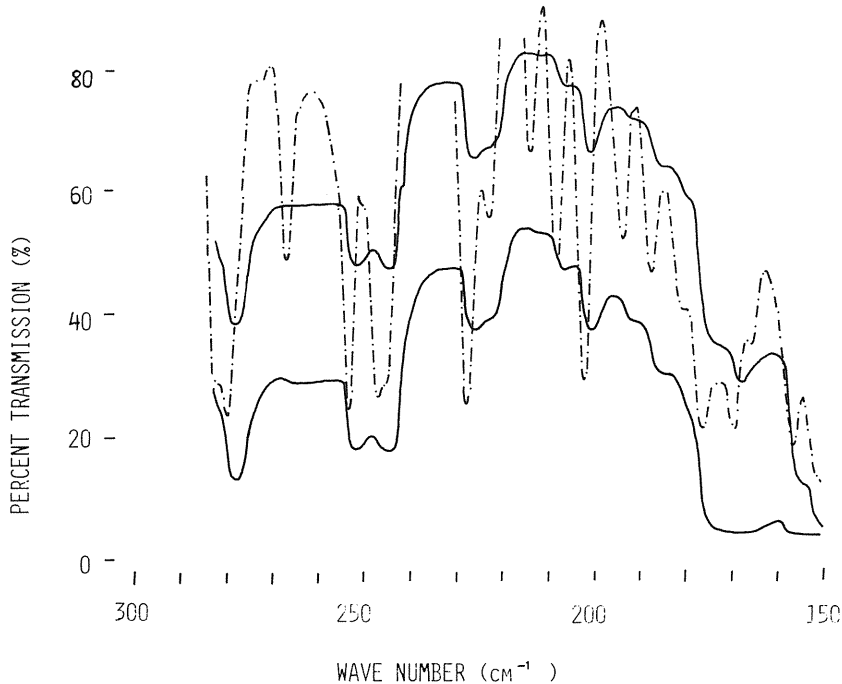


Fig. 4 Far infrared spectra of Al-8-Hydroxyquinolate, 8-Hydroxyquinolate on Aluminum surface and water

実線 b で示した〔キレート錯体(I)〕のスペクトルにおいて, 543 cm^{-1} の $\delta O-Al$ に対応する 200 cm^{-1} の吸収帯および 748 cm^{-1} の $Oh F_{1u}$ と対応する 278 cm^{-1} の吸収帯は, Herzberg¹³⁾ によって見つけられた正八面体型化合物の基準振動の値に近似していることから, Oh -symmetry の振動のうち 1 つの型である F_{1u} の骨格振動回転に帰属する伸縮振動と回転運動の混合した状態

を示すものであると思われる。すなわち〔キレート錯体(I)〕は, 金属イオンと配位子の 6 配位による, 金属イオンを中心とした八面体構造^{14) 15) 16)}を形成していることが指摘できる。

実線 a で示した〔キレート錯体(II)〕のスペクトルにおいて, 452 cm^{-1} の $\delta N-Al$ と対応する 168 cm^{-1} の吸収帯は, 正四面体型化合物の基準振動のうち F_2 ^{13) 17)} の骨格

振動回転スペクトルに帰属する部分であることが指摘できる。

よってアルミニウム表面上のキレート化合物は、遠赤外領域の吸収帯から推定して、八面体型構造と一部四面体型構造をとる。さらに赤外線吸収スペクトルからの知見を得ると、〔キレート錯体(II)〕は、〔キレート錯体(I)〕に比べて歪んだ八面体型構造と四面体型構造であると考えられる。

以上の考察よりアルミニウム表面上の8-ヒドロキシキノリネートの構造は、図5のようになると考えられる。アルミニウム表面に、表面から溶出したアルミニウムイオンに、配位子が配位結合することにより四面体型のキレート錯体を形成し、歪んだ形で表面に結合し、その上に歪んだ八面体型キレート錯体が層状をなして形成されるものと思われる。

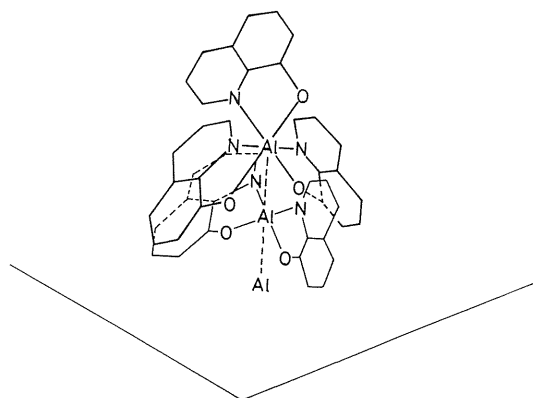


Fig. 5 The structure of 8-Hydroxyquinolate on Aluminum surface

3.2 分極曲線

図6, 7, 8は、pHをpH4, 7 および9と変化した4%NaCl水溶液中におけるアルミニウムの分極曲線である。

図7および8のpH7および9において、どちらも8-ヒドロキシキノリンの添加により、カソード領域での抑制効果が顕著にみられる。この領域ではAl表面においてカソード反応 $H^+ + e^- \rightarrow \frac{1}{2}H_2$ が行われているので、表面には H^+ および H_2 が多い。そのためpH4において水素イオンによる $\rightleftharpoons NH^+$ の構造をもつ8-ヒドロキシキノリンは、電極に近づきにくいと考えられる。そのた

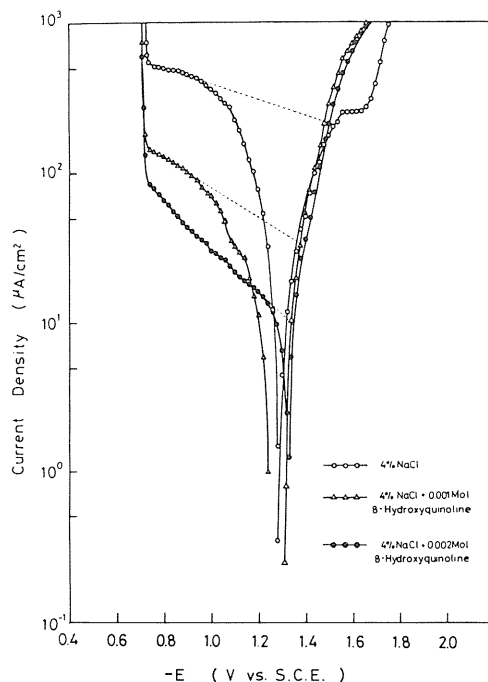


Fig. 6 Polarization curves of aluminum in N_2 -saturated 4% NaCl (pH4)

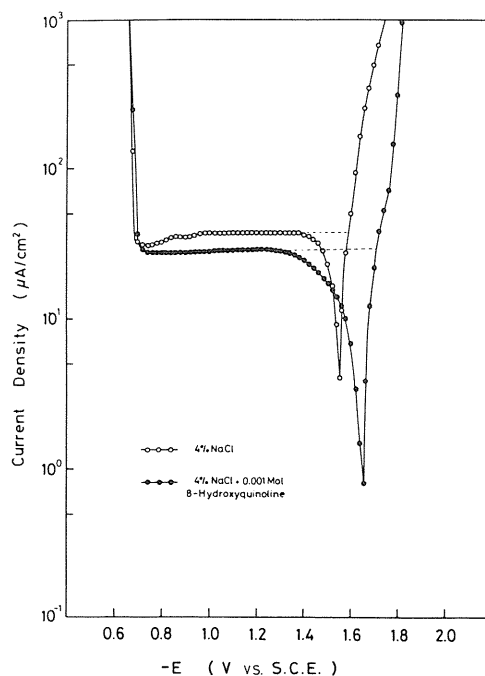


Fig. 7 Polarization curves of aluminum in N_2 -saturated 4% NaCl (pH7)

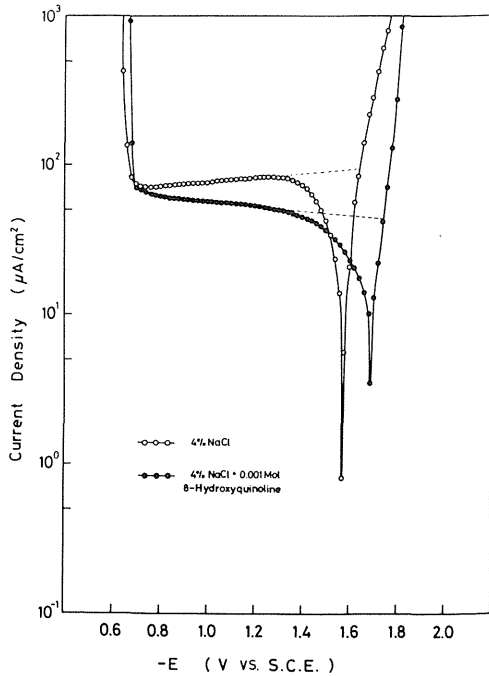


Fig. 8 Polarization curves of aluminum in N_2 saturated 4% NaCl (pH9)

め図6のpH4において、インヒビターの量が増加するにもかかわらずカソード領域での抑制効果はない。

ところが、pH7および9において、 $0.001\text{mol}/\ell$ 溶液中で自然電位に30分間浸漬した場合、O-H結合は解離しないで存在するため、ほとんど酸化皮膜を形成していないアルミニウム表面に、8-ヒドロキシキノリンが吸着する。そして溶出してくる Al^{3+} と反応して8-ヒドロキシキノリネートの皮膜を形成すると考えられる。

pH7および9において、インヒビターを添加しない場合は、試料片を溶液に入れるとすぐ水和物になり、アルミニウム表面に酸化皮膜を形成するため、自然電位が貴の方へ移動している。さらに自然電位からカソード側およびアノード側へ分極させると、カソード側においては、浸漬によって形成されたキレート錯体による皮膜はさらに厚くなり、電気抵抗が大きくなる。アノード側へ分極させた時は、 Al^{3+} の溶出に伴って溶液中へ流出する前に酸化され、酸化皮膜として表面に停まる。この過程がアノード領域の $-1.5\text{V} \sim -0.7\text{V}$ の平坦な部分に対応できると考えられる。

ここでインヒビターを添加した場合と添加しない場合の比較をしてみると、 -0.7V に近づくに従って両者の電流値の差がなくなる。これは、インヒビターを添加しない曲線においては、酸化皮膜の厚さを増すことにより電気抵抗が大きくなるのに対して、インヒビターを添加した曲線においては、キレート錯体の皮膜のため Al^{3+} の溶出があまりなく、酸化皮膜の成長はないと考えられるからである。

アノード領域において、 -0.7V を過ぎるとpH4および9のいずれにおいても、インヒビターの濃度に依存しないで急激に電流が増す。これは、酸化皮膜もしくはキレート錯体皮膜において、弱い部分が破壊して多量の Al^{3+} が溶出し始める。すなわち、孔食が起き始める電位ではないかと考えられる。溶解する反応でさらに分極が進み、孔食電位である -0.45V に達すると思われる。

pH4のカソード領域については前述したが、アノード領域 $-1.2\text{V} \sim -0.7\text{V}$ の範囲で、インヒビターの量が増すにつれて抑制効果が大きくなっている。pH7および9において腐食が主に孔食によって起こると異なり、pH4においては酸化皮膜を形成しないため、腐食は全面腐食となる。そのため、アノード領域において、pH7および9の曲線の型と異なり、 $-1.2\text{V} \sim 0.7\text{V}$ の範囲で勾配をもつ。アノード反応 $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$ により Al^{3+} は8-ヒドロキシキノリンと結合し、そのキレート錯体の皮膜だけの効果によって、抑制機構が成り立っていると考えられる。それに対してpH7および9においては、pH値がpH4より高いのでキレート錯体の皮膜は安定である。

以上のことより、8-ヒドロキシキノリンは、酸性溶液より中性およびアルカリ性溶液において防食効果があると考えられる。

4. 結 論

図2より、8-ヒドロキシキノリンはアルミニウム表面において、 $Al-8\text{-ヒドロキシキノリネート}$ に極めて近い結合状態を作ることが明らかとなった。また、アルミニウム表面上の8-ヒドロキシキノリネートのスペクトルにおいて、 1108cm^{-1} の $\nu\text{C-O}$ 吸収帯は、 $Al-8\text{-ヒドロキシキノリネート}$ の 1111cm^{-1} に比べ低波数側へシフトしていることから、アルミニウム板上のC-O結合の長さは、 $Al-8\text{-ヒドロキシキノリネート}$ のC-O結合よりやや長くなることがわかった。さ

らに分極曲線の測定による腐食試験により、A ℓ -8-
ハイドロキシキノリネートに極めて近い構造をもった防
食膜によって、主にカソード腐食反応が抑制されること
を認めた。

Reference

- 1) T. Bjorvatten, O. Hassel, *Acta. Chem. Scand.*,
16, 249 (1962).
- 2) B. Robinson, A. Hargreaves, *Acta Cryst.*,
17, 944 (1964).
- 3) J. A. Bevan, D. P. Graddon, J. F. Mc Conell,
Nature, 199, 373 (1963).
- 4) G. J. Palenik, *Acta Cryst.*, 17, 687 (1964).
- 5) F. Kanamaru, K. Ogawa, I. Nitta, *Bull. Chem.
Soc. Jap.*, 36, 422 (1963).
- 6) G. J. Palenik, *Acta Cryst.*, 17, 696 (1964).
- 7) J. N. Van Niekerk, F. R. L. Schoeing, *Acta
Cryst.*, 4, 35 (1951).
- 8) K. Ueno, A. E. Martell, *J. Phys. Chems.*,
59, 998 (1955).
- 9) K. Ueno, A. E. Martell, *J. Phys. Chem.*,
60, 1270 (1956).
- 10) K. Ueno, A. E. Martell, *J. Phys. Chem.*, 60, 934
(1956).
- 11) J. Fujita, K. Nakamoto, M. Kobayashi,
J. Phys. Chem., 61, 1014 (1957).
- 12) J. Lecomte, *Disc. Farady.*, 9, 125 (1950).
- 13) G. Herzberg, *Infrared Raman Spectra of
Polyatomic Molecules*, p. 122, 167 (1945).
- 14) T. G. Burke, D. F. Smith, A. H. Nielson,
J. Chem. Phys., 20, 447 (1952).
- 15) J. Gaunt, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 209 (1954).
- 16) H. C. Mattraw, N. J. Hawkins, D. R. Carpenter,
W. W. Sabol, *J. Chem. Phys.*, 23, 985 (1955).
- 17) A. D. Gaunt, L. N. Short,
L. A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.*, 48, 873
(1952).