

2, 3-ジヒドロキシピリジンによるアルミニウムの腐食抑制について

武田 誠*, 大沢茂樹*

(昭和58年9月10日受理)

Study of Corrosion Inhibition Action of 2,3-Dihydroxypyridine on Aluminum Surfaces

MAKOTO TAKEDA*, SHIGEKI OHSAWA*

Abstract - The oxide film on aluminum surfaces is stable in neutral region but it dissolves steadily in acid and alkaline region. Then 2,3-dihydroxypyridine (HP) was used for protection of the films formed on aluminum surfaces.

The potentiostatic anodic polarization curves for a specimen treated with HP are shifted towards lower current density.

The i.r. spectrum of (HP)-Al shows interesting feature in that it splits in all the bands for the ligand in the fingerprint and far-infrared regions.

1. まえがき

金属アルミニウムは、Al-水溶液系において $Al_2(OH)_3$ から $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ までいくつかの変態で存在でき、熱力学的安定か、もしくは免疫である電位-PH領域は狭く¹⁾、この領域外での腐食を抑制するインヒビターが必要となる。先に著者等は、8-ヒドロキノリンを使用したアルミニウムの腐食抑制作用について報告²⁾したが、その後種々の有機系試薬についてその作用を検討した結果、2, 3-ジヒドロキシピリジン (HP) について興味ある知見を得たので報告する。

2. 実験

板状アルミニウム (99.99%) 試料 (20×56×1 mm IR-ATR用) (10×20×1mm腐食試験用) を、1 μダイヤモンドで研磨後、電解研磨を行ない、アルコールで脱脂洗浄した。

2, 3-ジヒドロキシピリジン (HP) を、濃度0.01 mol/l, pH8.5 に調整したものを処理液とした。0.1N水酸化ナトリウム中で活性化処理したアルミニウム試料を、70°Cに加熱した処理液へ2時間浸漬後、純水で超音波洗浄し、被膜処理とした。

アルミニウム板上被膜の構造：アルミニウム板上に生成した被膜の構造に関する知見を得るため、次のような金属錯化合物の合成を行なった。

pH 8.5 に調整した 0.01 M- $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ に、モル比 1 : 3 の割合で HP 溶液を加え、70°Cで約1時間攪拌後、過剰洗浄を行ない乾燥後比較試料とした。この試料について、IR (日本分光 A-102 型赤外分光光度計) の測定を行なうとともに、アルミニウム板上被膜の IR-ATR (日本分光 ATR-6 型多重反射装置) の測定を行なった。さらに、200 メッシュ以下にしたアルミニウム粉末について、被膜処理と同様の処理を行ない、ヌジョール法により IR の測定を行なった。

分極曲線の測定：アルミニウム試料の裏面をシリコーンシーリング材で絶縁し、被膜処理後、定電位迅速法に

* 茨城大学工学部金属工学科 (日立市中成沢町)

より分極曲線を求めた。測定には、北斗A-305型ポテンショスタットを用い、電解液3% NaCl水溶液中でpH 7.0およびpH 9.0・25°Cに保持し、電位走査速度10 mV/minで行なった。なお、電位は飽和甘コウ電極基準とした。

3. 実験結果および考察

3-1 IR, ATRスペクトル

Fig. 1にHPおよび錯化合物HP-Alの赤外線吸収スペクトルを示す。 δ O-H ($1370(s) \rightarrow 1365(s) \text{cm}^{-1}$)のシフトは、Al-O結合の存在を示唆し、さらに新しい吸収帯、 $1348(m) \text{cm}^{-1}$ 、 $1270(m) \text{cm}^{-1}$ の出現は、Ueno³⁾⁴⁾⁵⁾らが明らかにしたO-M結合による ν M-O 1337cm^{-1} に相当するものと考えられる。アルミニウム板上に被膜を形成させ、赤外線反射吸収スペクトルを測定した結果、Fig. 5に示すように、 $455(m) \text{cm}^{-1}$ 、 $440(m) \text{cm}^{-1}$ に新しい吸収帯が現われる。これらも、Uenoらが明らかにした面外変角振動 δ M-Nによるもので、 δ Al-Nに帰属した。

以上のことより、HP-Al、アルミニウム板上被膜において、(O-H)、(Al-O)、(Al-N)の結合の存在が確認できた。さらにFig. 2~4に示すように、腐食抑制剤(HP)とアルミニウムイオンとを反応させ得られた錯化合物*i*・*r*スペクトルと、アルミニウム粉末を腐食抑制剤で処理したもののヌジョール法による*i*・*r*

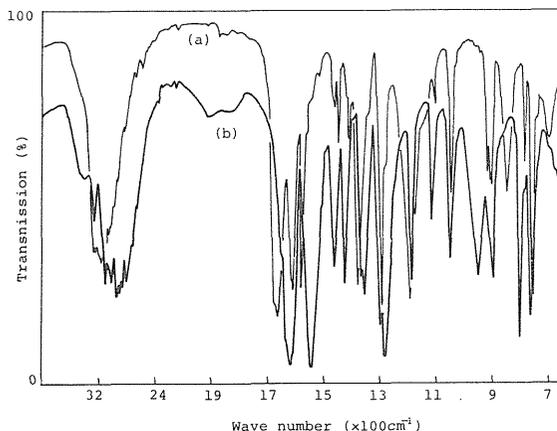


Fig. 1 Infrared absorption spectra of HP (a) and HP-Al (b).

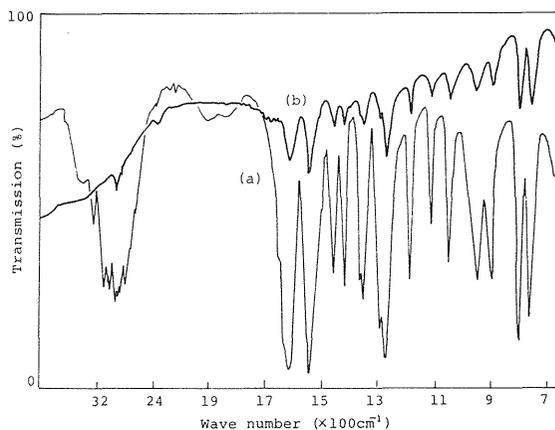


Fig. 2 Infrared absorption of HP (a) and surface film (b) on Al.

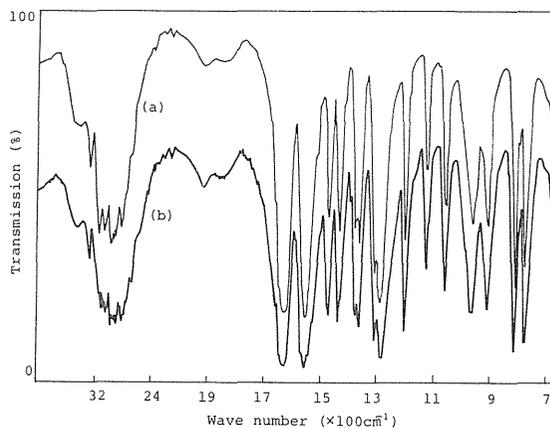
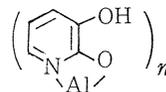


Fig. 3 Infrared absorption spectra of HP-Al (a) and HP-Al (obtained for the ionized aluminum board surface) (b).

スペクトルおよび、アルミニウム板上に形成した被膜の*i*・*r*スペクトルの吸収帯は、一致を見ることから、アルミニウム板上に形成した被膜の構造は、Hがとれ次のようなHPがキレート環を作ってアルミニウムに配位するものと考えられる。



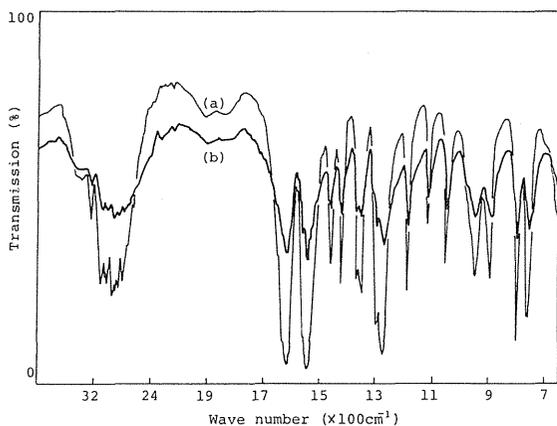


Fig. 4 Infrared absorption spectra of HP-Al (a) and HP-Al (powder) (b).

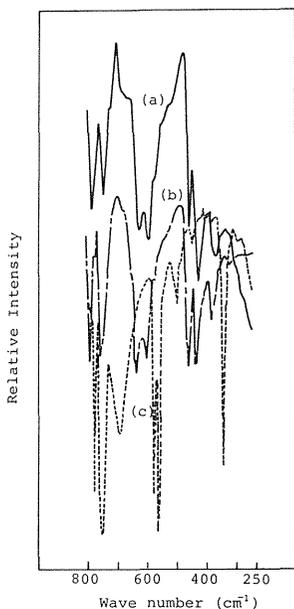


Fig. 5 Infrared absorption spectra of HP (a), HP-Al (b) and surface film (c) on Al.

3-2 分極曲線

DHP処理を行なった板状アルミニウム試料について、pHを7.0および9.0に調整した3% NaCl溶液(25°C)における定電位分極特性を調べた。その結果以下のことを確認した。

(1) Fig. 6: pH 7, 3% NaCl溶液中では、カソード分極挙動に変化は確認できなかったが、アノード分極電流は、HP処理を行なった電極の方が著しく小さくなる。 $-1.2V \sim -0.7V$ 付近で電流の停帯が確認できる。

(2) Fig. 7: 腐食電位は、中性溶液では $-1.3V$ (vs. S. C. E) 付近であったが、pH 9, 3% NaCl溶液中では、アノード方向に移行した。アノード分極挙動は、中性溶液のそれとほぼ同じであるがカソード電流は、幾分減少する傾向を示した。

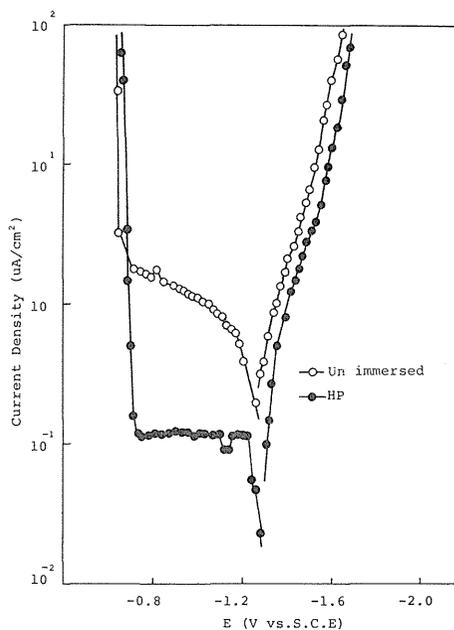


Fig. 6 Polarization curves of Aluminum in N_2 saturated 3% NaCl solution of pH.7 at 25°C after immersed (HP) for two hours.

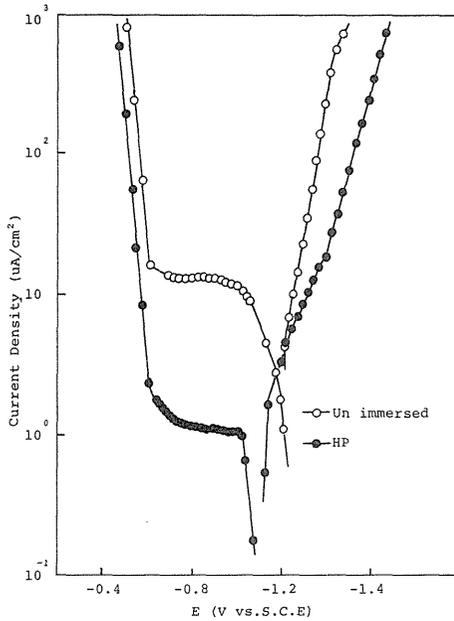


Fig. 7 Polarization curves of Aluminum in N_2 saturated 3% NaCl solution of pH.9 at $25^\circ C$ after immersed (HP) for two hours.

4. まとめ

電気化学的分極挙動において、HPで前処理したアルミニウムの腐食抑制効果は、NaCl溶液中 (pH 7~9) でおもにアノード側にあることが確認できた。

前処理によって形成された表面被膜の構造は、IR ATR スペクトルより明らかなように、N-Al, O-Al 結合を持った金属錯化合物である。

Reference

- 1) 日ソ通信社翻訳部：金属腐食の基礎理論，日ソ通信社，6，213 (1973)。
- 2) 大沢，武田：茨城大学工学部研究集報，29，7 (1981)。
- 3) K. Ueno, A. E. Martell, J. Phys. Chem., 59, 998 (1955)。
- 4) K. Ueno, A. E. Martell, J. Phys. Chem., 60, 1270 (1956)。
- 5) K. Ueno, A. E. Martell, J. Phys. Chem., 60, 934 (1956)。