

# 有機化合物によるアルミニウムの腐食抑制の研究

大澤茂樹, 武田 誠, 井坂 功一

(昭和63年 8月26日受理)

## Studies on Corrosion Inhibition of Aluminium by Organic Compound

Shigeki OHSAWA\*, Makoto TAKEDA\*, Isao ISAKA\*\*

**Abstract** — The studies of adsorption structures of quinoline derivatives 8-hydroxyquinoline (HQ), 8-hydroxyquinoline (HQI) and 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid (HQS) adsorbed on Aluminium surface in alkaline solution are investigated by IR, ATR, <sup>1</sup>HNMR and ESCA. Inhibition effects are discussed based on corrosion current densities from polarization curves.

(I) On the adsorption structures.

(1) HQ molecules formed 6 coordinate octahedral structure

Three HQ-molecules coordinated with an aluminium ion.

The hydrogen in the —OH group was substituted by the aluminium ion. The nitrogen in quinoline ring formed coordinate bond with addition of Al ion. The same structure as above formed also on aluminium surface.

(2) HQI had the same coordinate as HQ bonding, but —CH<sub>3</sub> group disturbed coordinate bonding by the steric hindrance of HQI form.

(3) HQS had the same coordinate as HQ bonding, but HQS was not formed soluble complex because HQS had a solubilizing group —SO<sub>3</sub>H.

(II) On polarization curves.

(1) HQ had corrosion inhibition effects on anodic and cathodic reactions at pH=7.5~9.5. Especially it could be seen that HQ solution has good corrosion inhibition effects at pH=8.5.

(2) HQI had not corrosion inhibition effects.

(3) HQS had the same coordinate bonding as HQ had, but HQS was not adsorbed on aluminium surface, because HQS had solubilizing group —SO<sub>3</sub>H and formed soluble complex.

本研究は、キノリンの誘導体である8-ハイドロキシキノリン(HQ)、8-ハイドロキシキノリン(HQI)および8-ハイドロキシキノリン-5-スルホン酸(HQS)についてIR, ATR, <sup>1</sup>HNMRおよびESCAスペクトルを

用いて、アルカリ溶液中でのアルミニウム表面の吸着構造を解析し、また分極曲線よりその防食効果について検討したものである。

事象事実から次のことが明らかになった。

\* Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ibaraki University; Hitachi 316, Japan

\*\* Graduate Student, Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan  
(Present, Victor magnetic Co, Ltd)

## (I) 吸着構造について

(1)HQ分子は六配位八面体構造を形成する。3つのHQ分子はAlイオンと配位する。OH基の水素はAlイオンによって置換される。キノリン環のNはAlイオンと付加して配位結合を形成する。アルミニウム表面でも同じ構造を形成する。

(2)HQIはHQの結合と同じような配位結合をする。しかしCH<sub>3</sub>基が配位結合するとき、HQIの立体障害によって皮膜の形成は困難になる。

(3)HQSはHQの結合と同じ配位結合をするが、可溶性基SO<sub>3</sub>Hをもつために、可溶性錯体を形成し、アルミニウム表面に吸着しない。

## (II) 分極曲線について。

(1)HQはアルカリ側pH7.5~9.5でアノードおよびカソード反応を抑制し、腐食抑制を示す。特にpH8.5では良い抑制効果を示すことが認められた。

(2)HQIは抑制効果には関与しない。

(3)HQS結合のように配位結合するが、HQSは可溶性基SO<sub>3</sub>Hをもち、可溶性錯体となるのでアルミニウムには吸着しない。

## 1. 緒言

アルミニウムの防食の方法の一つにBregman<sup>1)</sup>およびAshworth<sup>2)</sup>らに代表される各種インヒビターが研究されてきた。有機系インヒビターの作用機構から分類すると①酸化型インヒビター、②沈殿型インヒビター、③吸着型インヒビターの三つのタイプに分類することができる<sup>3)</sup>。腐食抑制効果の高いものは、インヒビターの吸着中心原子の電子供与性が大きく、吸着性が強い。そこで-COOH、-SO<sub>3</sub>H、-OHのような酸グループを含む化合物は水素と置換することによって金属と結合し易く、また=O、=NH、-N=のような塩基グループは、金属に電子を与えることによって吸着し易い<sup>4)</sup>ことを考慮して、本研究ではキノリン誘導体HQ(8-ハイドロキシキノリン)、HQI(8-ハイドロキシキノリン), HQS(8-ハイドロキシキノリン-5-スルホン酸)の三種類を使用した。さらにアルミニウムがアルカリ水溶液に弱く、これらの試薬の結合がアルカリ側で安定であることから、液性をアルカリ性に決定した<sup>5)</sup>。吸着モデル解明には、IR、ATR、<sup>1</sup>HNMRおよびESCAスペクトル等の分析を行った。また電気化学的に腐食抑制効果を検討するとともに、面密度の違いによる腐食挙動を多結晶の(111)面を用いて検討するこ

とを目的とした。

## 2. 実験

## 2.1 試薬

HQ; 8-ハイドロキシキノリン, HQI; 8-ハイドロキシキノリン, HQS; 8-ハイドロキシキノリン-5-スルホン酸の三種類を使用した。試薬はΣ, Aldrich Chemical社の高純度のもを使用した。

2.2 IRおよび<sup>1</sup>HNMRスペクトル用試料。

2.2.1 HQ-Al. 0.002mol/lのHQ水溶液に0.01mol/lの硝酸アルミニウム水溶液をモル比3:1で加え、pH 8.5に調整し60°Cに保持して生成物を成長させた後、沈殿物をろ過して乾燥させ、試料とした。

2.2.2 HQI-Al. HQI-AlはHQ-Alと同様の操作を行い試料とした。

2.2.3 HQS-Al. 0.002mol/lのHQS水溶液に0.01mol/lの硝酸アルミニウム水溶液をモル比3:1で加え、pH 8.5で反応させたものを蒸発乾固して試料とした。

## 2.3 ATRスペクトル

アルミニウム板を、真空中で350°C、3時間焼鈍後0.5mmまで圧延しプリズムに合わせて20×50および20×55mmの大きさに切り、耐水研磨紙(#800~1500)で研磨後ダイヤモンドペーストで鏡面化し標準試料とした。次に標準試料と同じ試験片を0.1N水酸化ナトリウム水溶液で30秒間活性化処理し、pH 8.5の0.002mol/lのHQ水溶液に浸漬した。浸漬時間は6時間とした。これをデシケータ中で乾燥させて試料とした。HQIおよびHQSについても同様の操作を行ったものを試料とした。

## 2.4 ESCAスペクトル

厚さ1.5mmのアルミニウム板から3×3mmの試験片を切りだし、耐水研磨紙(#800~1500)で研磨後、ダイヤモンドペースト1μで研磨し、未処理試料とした。防食試料は未処理試料と同様に処理した試験片を各試薬(0.002mol/l, pH9.5)に6時間浸漬したものを乾燥させて試料とした。

## 2.5 単結晶の作成

純度99.99%のアルミニウムのインゴットを使用し、

横型移動炉で一方凝固法により単結晶を作成した。炉内雰囲気は  $3 \times 10^{-6}$  torr で  $660^\circ\text{C}$  に保持し, 移動速度は  $8 \text{ cm/hr}$  とした。得た単結晶を, X線背面ラウエ法により (111) 面を決定し, さらに方電加工機で  $12 \times 12 \times 2 \text{ mm}$  に切り出し単結晶試料とした。

## 2.6 分極試験試料の作成

2.6.1 多結晶試料。厚さ  $1.5 \text{ mm}$  のアルミニウム板を  $12 \times 12 \text{ mm}$  に切り出し, 真空雰囲気で  $350^\circ\text{C}$  に保持し 3 時間焼鈍した。これに導線を接着し, 樹脂で固定した。それを耐水研磨紙 (#800~1500) およびダイヤモンドペースト ( $6 \sim 1 \mu$ ) で研磨したものを試料とした。

2.6.2 単結晶試料。単結晶を X線背面ラウエ法により面の確認を行った<sup>6)</sup>。この試料を多結晶試料と同様の焼鈍を行った。これに導線を接着し樹脂で固定して, 単結晶試料とした。

## 3. 測定方法

### 3.1 IRおよびATRスペクトル

結合状態を知るための IR スペクトルは KBr 錠剤法により, 日本分光 A-102 型赤外線分光光度計を使用した。ATR スペクトルは, 日本分光 ATR 6 型多重反射シングルビームを組合せて測定した。

### 3.2 $^1\text{H}$ NMR スペクトル

試薬および試料の  $^1\text{H}$ NMR のスペクトルの測定には Perkin-Elmer Model-1 日立 20B 型, 核磁気共鳴装置を用いた。溶媒には  $\text{DMSO}-d_6$ , 基準物質には TMS を使用した。

### 3.3 ESCA スペクトル

光電子スペクトルの測定には島津製作所の光電子分光計 ESCA-750 を使用し, データシステムには同社製の ESCAPAC-760 を組み合わせた。X線は  $\text{MgK}\alpha$  線を使用し, 強度は  $8 \text{ KV}$ ,  $30 \text{ mA}$  において  $0 \sim 1170 \text{ eV}$  のエネルギー範囲を測定した。

### 3.4 分極試験

腐食電流の測定は, 北斗電子工業のポテンショスタット HA501 型を使用した。参照電極には, 飽和カロメル電極を使用し, 対極には  $10 \times 20 \text{ mm}^2$  の白金電極を使用した。掃引は北斗電子工業の Funktion Genelater

HB104 型を使用し, アノードおよびカソード側に毎分  $10 \text{ mV}$  ずつ分極させた。腐食液は  $3\% \text{ NaCl}$  水溶液で 3 種類の試薬  $0.002 \text{ mol/l}$ ,  $0.001 \text{ mol/l}$  を添加し, pH を 7.5, 8.5 および 9.5 に調整したものをを使用した。測定前および測定後には, ピロガロールで酸素を除去した窒素ガスを毎分  $100 \text{ ml}$  吹き込み, 酸素の影響を除いた。腐食液は恒温槽により  $25^\circ\text{C}$  に保持した。

## 4. 結果および考察

### 4.1 IR および ATR スペクトル

4.1.1 HQ および HQ-AI の透過スペクトルおよび HQ-AI の ATR スペクトルを図 1 に示す。HQ スペクトルには  $1590 \sim 1375 \text{ cm}^{-1}$  に Cullertson<sup>7)</sup> および Katritsky<sup>8)</sup> による環の伸縮振動が現われ,  $1280 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  には C-H の面内変角振動,  $860 \sim 735 \text{ cm}^{-1}$  には C-H の面外変角振動が現われている<sup>9)</sup>。また  $1160 \sim 1055 \text{ cm}^{-1}$  には Mocke と Rossmly<sup>10)</sup> による C-O 伸縮振動,  $970 \text{ cm}^{-1}$  には C-OH 面内変角振動,  $705 \text{ cm}^{-1}$  には O-H の面外変角振動が現われている。

これと比較して HQ-AI のスペクトルには  $1600 \sim 1378 \text{ cm}^{-1}$  に環の伸縮振動,  $1278 \sim 1222 \text{ cm}^{-1}$  には C-H の面内変角振動,  $820 \sim 742 \text{ cm}^{-1}$  には C-H の面外変角振動が現われている。これらの吸収帯の比較から特に注目し値することは, ①  $1322$  および  $1030 \text{ cm}^{-1}$  に新しい吸収帯が現われていることである。これらは上野ら<sup>11,12)</sup> によって明らかにされた N-M 結合および O-M 結合の伸縮振動吸収帯に対応するものであり, 前者は N-AI の伸縮振動吸収帯, 後者は O-AI の伸縮振動吸収帯である。

② HQ スペクトルに現われた C-OH の面内変角振動および O-H の面外変角振動吸収帯が HQ-AI スペクトルでは消失していることである。③ HQ スペクトルの C-O 伸縮振動吸収帯が  $1090$  から  $1112 \text{ cm}^{-1}$  の高波数側へシフトしていることである。これらは AI が O と結合し, キノリン環の N と結合していることを表わした結果である。

HQ-AI のスペクトルと HQ-AI の ATR スペクトルが一致すれば, ATR スペクトルの解析は容易となる。そこで両者を比較した結果, 2 つのスペクトルが一致していることが明らかとなった。この吸収帯の一致は  $\text{Al}^{3+}$  の錯体の構造と AI 表面に吸着した沈殿型皮膜の構造が全く同じか, 酷似していることを示している。(図 1, 表 1)

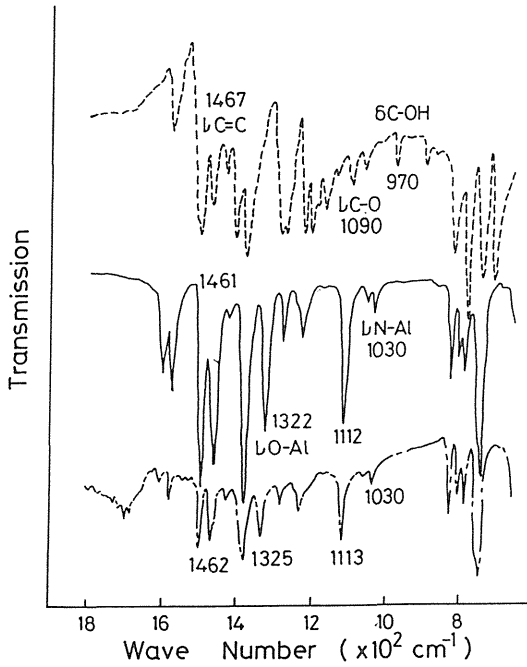


Fig. 1 Infra-red absorption spectra  
 ..... : HQ in KBr disk  
 ——— : HQ-Al in KBr disk  
 - - - : ATR spectrum of HQ on Al film surface

4.1.2 HQIおよびHQI-Alスペクトル

HQIおよびHQI-Alスペクトルを表2に示す。HQIスペクトルには1595~1420cm<sup>-1</sup>に環の伸縮振動, 1380 cm<sup>-1</sup>にHerman<sup>13)</sup>によるCH<sub>3</sub>の面内変角振動, 1240および1210cm<sup>-1</sup>にC-Hの面内変角振動が現われている。865~742cm<sup>-1</sup>にC-Hの面外変角振動, 1180~1090 cm<sup>-1</sup>にC-Oの伸縮振動, 718cm<sup>-1</sup>にOHの面外変角振動が現われている。これと比較してHQI-Alスペクトルには1605~1423cm<sup>-1</sup>に環の伸縮振動, 1280および1230cm<sup>-1</sup>にC-Hの面内変角振動, 1130および1105 cm<sup>-1</sup>にC-Oの伸縮振動, 880~747cm<sup>-1</sup>にC-Hの面外変角振動が現われている。これらの吸収帯の比較から特に注目し値する点は, ①1340cm<sup>-1</sup>にO-Alの伸縮振動および1040cm<sup>-1</sup>にN-Alの伸縮振動吸収帯が現われていることである。②HQIスペクトルの718cm<sup>-1</sup>のO-Hの面外変角振動吸収帯が消失していること, ③C-Oの伸縮振動吸収帯が1090から1105cm<sup>-1</sup>の高波数側へシフトしていることである。これらの結果はAlのOH基の置換と, Alのキノリン酸のNとの配位を示すものである。

4.1.3 HQSおよびHQS-Alスペクトル

HQSおよびHQS-Alスペクトルを表3に示す。HQSスペクトルには1600~1490cm<sup>-1</sup>に環の伸縮振動吸収

Table 1 Infra-red absorption spectra of 8-hydroxyquinoline, 8-hydroxyquinoline-Al and 8-hydroxyquinoline-Al surface

8-hydroxyquinoline	8-hydroxyquinoline-Al	8-hydroxyquinoline-Al surface
1590	1600	1600
1578 νC=N	1575 νC=N	1575 νC=N
1500	1490	1498
1467 νC=C	1461 νC=C	1462 νC=C
1430	1420	
1405		1402
1375	1378	1372
1280	1322 νO-Al in $\begin{matrix} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{matrix}$ -O-Al	1325 νO-Al in $\begin{matrix} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{matrix}$ -O-Al
1270 δC-H in plane	1278 δC-H in plane	1280 δC-H in plane
1220	1222	1225
1200		
1160	1112 νC-O	1113 νC-O in plane
1090 νC-O	1050	
1055	1030 δN-Al in $\begin{matrix} \text{C} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix}$ -Al	1030 δN-Al in $\begin{matrix} \text{C} \\ \diagup \\ \text{N} \end{matrix}$ -Al
970 δC-OH in plane	890	
860	820 δC-H out of plane	821 δC-H out of plane
815 δC-H out of plane	803	802
775	782	783
735	742	742
705 δO-H out of plane		

Table 2 Infra-red absorption spectra of 8-hydroxyquinoline and 8-hydroxyquinoline-Al

8-hydroxyquinoline	8-hydroxyquinoline-Al
1595	1605
1560 $\nu\text{C}=\text{N}$	1560 $\nu\text{C}=\text{N}$
1498	1500
1460 $\nu\text{C}=\text{C}$	1450 $\nu\text{C}=\text{C}$
1420	1423
1380 $\delta\text{C}-\text{CH}_3$	1380 $\delta\text{C}-\text{CH}_3$
1320	1340 $\nu\text{O}-\text{Al}$ in $\text{>C}=\text{O}-\text{Al}$
1240 $\delta\text{C}-\text{H}$ in plane	1309
1210	1280 $\delta\text{C}-\text{H}$ in plane
1180	1230 $\delta\text{C}-\text{H}$ in plane
1150	1130
1090 $\nu\text{C}-\text{O}$	1105 $\nu\text{C}-\text{O}$
865	1040 $\nu\text{N}-\text{Al}$ in $\text{C}=\text{N}-\text{Al}$
825 $\delta\text{C}-\text{H}$ out of plane	880
795	825 $\delta\text{C}-\text{H}$ out of plane
742	790
718 $\delta\text{O}-\text{H}$ out of plane	747
690	

Table 3 Infra-red absorption spectra of 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid and 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid-Al

HQS	HQS-Al
1700	1600
1600	1570 $\nu\text{C}=\text{N}$
1580 $\nu\text{C}=\text{N}$	1498
1560	1460 $\nu\text{C}=\text{C}$
1490 $\nu\text{C}=\text{C}$	1380 $\nu\text{S}=\text{O}$ in $\text{SO}_3\text{H}$
1380 $\nu\text{S}=\text{O}$ in $\text{SO}_3\text{H}$	1320 $\nu\text{O}-\text{Al}$ in $\text{>C}=\text{O}-\text{Al}$
1360	1210 $\delta\text{C}-\text{H}$ in plane
1290	1180
1220 $\delta\text{C}-\text{H}$ in plane	1140 $\nu\text{C}-\text{O}$
1175	1090 $\nu\text{N}-\text{Al}$ in $\text{C}=\text{N}-\text{Al}$
1150	1032
1125 $\nu\text{C}-\text{O}$	970 $\nu\text{S}-\text{O}$ in $\text{SO}_3\text{H}$
1035	837
940 $\nu\text{S}-\text{O}$ in $\text{SO}_3\text{H}$	815 $\delta\text{C}-\text{H}$ out of plane
850	780
805 $\delta\text{C}-\text{H}$ out of plane	752 $\delta\text{O}-\text{H}$ out of plane
763	700
718 $\delta\text{O}-\text{H}$ out of plane	
670	

帯, 1380および1360 $\text{cm}^{-1}$ にDetoniら<sup>14)</sup>によるS=Oの伸縮振動吸収帯, 1220 $\text{cm}^{-1}$ にはC-Hの面内変角振動, 1175~1125 $\text{cm}^{-1}$ にはC-Oの伸縮振動吸収帯が現われている。また1035および940 $\text{cm}^{-1}$ にはS-Oの伸縮振動吸収帯, 785~763 $\text{cm}^{-1}$ にはC-Hの面外変角振動, 718 $\text{cm}^{-1}$ にはO-Hの変角振動吸収帯が現われている。これらの吸収帯と比較してHQ-S-Alのスペクトルには1600~1490 $\text{cm}^{-1}$ に環の伸縮振動吸収帯, 1380 $\text{cm}^{-1}$ にS-Oの伸縮振動吸収帯, 1210 $\text{cm}^{-1}$ にC-Hの面内変角振動, 1180~1140 $\text{cm}^{-1}$ にC-Oの伸縮振動吸収帯, 970 $\text{cm}^{-1}$ にS-Oの伸縮振動吸収帯が現われている。

これらの吸収帯の比較から注目する点は, ①1320 $\text{cm}^{-1}$ にO-Alの伸縮振動吸収帯および1090 $\text{cm}^{-1}$ にN-Alの伸縮振動吸収帯が新たに現われたこと, ②C-Oの伸縮振動吸収帯が1125から1140 $\text{cm}^{-1}$ の高波数側へシフトしていることである。これらの事実はHQおよびHQ-S-Al同様にAlのOH基のHとの置換反応およびキノリン酸のNとの結合による錯体の生成を示している。

## 4.2 $^1\text{H}$ NMRスペクトル

### 4.2.1 HQおよびHQ-Alスペクトル。 HQのスペ

クトルで $\tau$ 値が1.2のシグナルは2の位置の環プロトン,  $\tau$ 値が1.8のシグナルは7の位置の環プロトン,  $\tau$ 値が2.5のシグナルは3, 4, 5および6の位置の環プロトンである。 $\tau$ 値が2.6のシャープなシングレットのシグナルはOHのシグナルである。これらのシグナルと比較してHQ-Alのシグナルは2.6 $\tau$ のシャープなOH基のシグナルが消失している。また $\tau$ が1.4の多重線のシグナルは, 1.2 $\tau$ および1.8 $\tau$ の環プロトンのシグナルがシフトして重なったものである。これは2の位置のシグナルと7の位置のシグナルの高磁場と低磁場へのシフトを示す。即ち7の位置の電子密度が小さくなることにより低磁場へのシフトが現われる。<sup>15)16)</sup>(図. 2)

### 4.2.2 HQIおよびHQI-Al

図2に示すように, HQIは1.8 $\tau$ に環プロトンのシグナル, 2.7 $\tau$ は環プロトンのシグナルnとシャープな一重線のOHのシグナルが重なったものである。7.3 $\tau$ の鋭い一重線のシグナルはCH<sub>3</sub>のプロトンである。これらのシグナルと比較してHQI-Alのスペクトルには1.8 $\tau$ に二重線, 2.6 $\tau$ に多重線の環プロトンのシグナルが現われている。しかしHQIのOHシグナルが消失している。この事実はOHのHとAlの置換反応を示し, O-Al

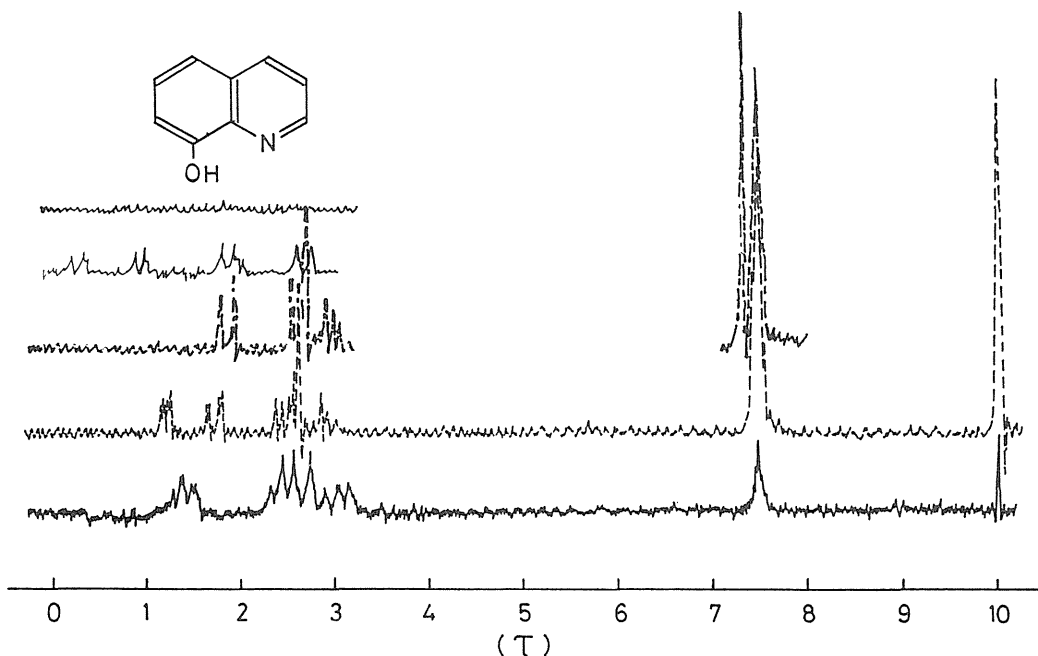


Fig. 2  $^1\text{H}$  NMR spectra of HQ and HQ-Al, HQI-Al  
 --- : HQI-Al  
 ..... : HQ  
 — : HQ-Al

結合の生成を確認することができる。

#### 4.2.3 HQSおよびHQS-AI

図2に示されたように, HQSの環プロトンのシグナルは $0.2\tau$ ,  $0.8\tau$ ,  $2.6\tau$ に共鳴する。これと比較してHQs-AIの環プロトンのシグナルは消失している。これは溶媒和による環プロトンの不活性に基因する。

#### 4.3 ESCAスペクトル

IRおよびATRスペクトルから得られた結果をさらに詳しく調べるために光電子スペクトルの測定を行った。

未処理およびHQ, HQI, HQSで処理した試料の光電子スペクトルを $0 \sim 1000\text{eV}$ の範囲で測定した。IR, ATRで検討した結果を基に金属との結合に関係するC, O, N, Alのナローキャンおよびワイドキャンの結果から次の事実が得られた。O<sub>1s</sub>ピークはAlが活性であり, 試料が厚い酸化皮膜を作りやすいことを考慮して, 測定した波形および半値幅からのスペクトルの変化<sup>17)18)</sup>を考慮して, OHのHの置換反応によるAlとの結合の状態をHQIスペクトルから $400.8\text{eV}$ に確認することができた。またHQ-AIスペクトルにはさらに強く現れることが確認された。これは金属表面にHQ-AIおよびHQI-AIの結合が存在することを示している。

次にAl<sub>2p</sub>スペクトルから得られた結果はAlでは $75.4\text{eV}$ および $72.5\text{eV}$ にピークがある。前者は酸化物に伴うAl<sub>2p</sub>ピークであり, 後者はAlのピークである。HQS×Alでは $72.5\text{eV}$ のAl<sub>2p</sub>が2つの波形から単波形に変化し, 強度が減少している。HQI-AIもHQS-AIと同じ変化を示す。HQ-AIも同じ変化を示し, 強度が減少する。YatesおよびBrundleら<sup>19)20)</sup>の報告から, N, O吸着による金属スペクトルのシフトおよび形状には変化がみられず, スペクトルの強度のみが変化する, 即ち減少することから, 考慮して, 試薬とAlの吸着が明らかとなった。またCl<sub>2s</sub>近傍のスペクトルから, HQS-AIスペクトルには, Cl<sub>2s</sub>スペクトルが確認できる。これらの事実から金属表面の腐食を促す塩化物の生成が明らかとなった。(図. 3, 4, 5)

#### 4.4 皮膜構造

<sup>1</sup>HNMR, IR, IR-ATRおよびESCAの解析結果からHQ-AI, HQIの皮膜の構造を中心に検討した結果, 図. 6のような結合構造をとると考えられる。HQ-AI, HQI-AIおよびHQS-AIは金属イオンと結合して5員環のキレート化合物を形成し, SP<sup>3</sup>d<sup>2</sup>混成軌道を形成

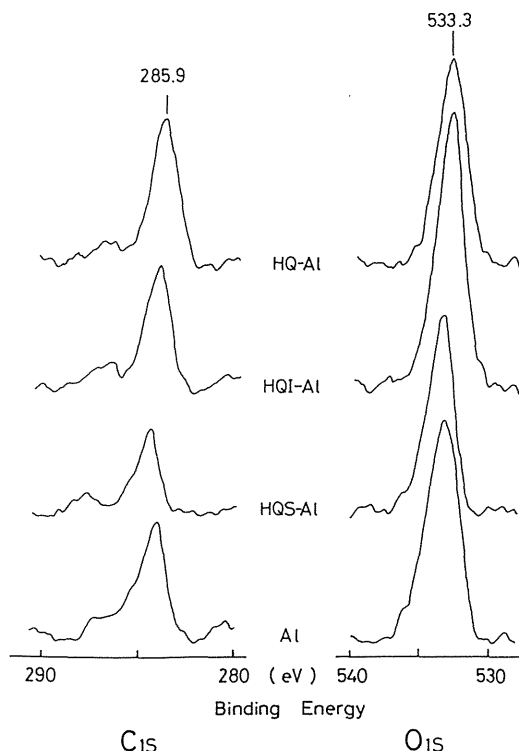


Fig. 3 ESCA narrow scan

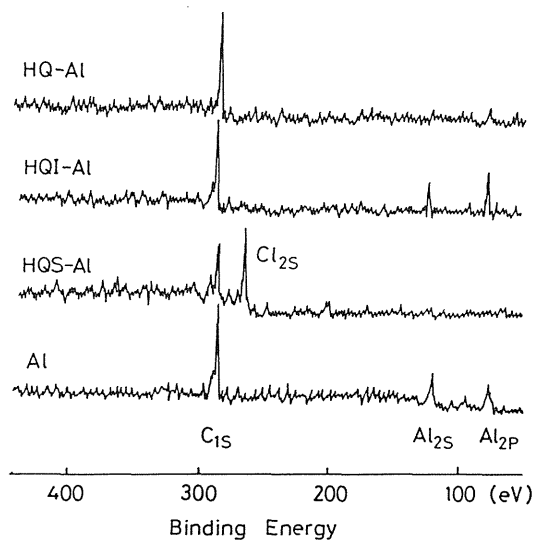


Fig. 4 ESCA wide scan

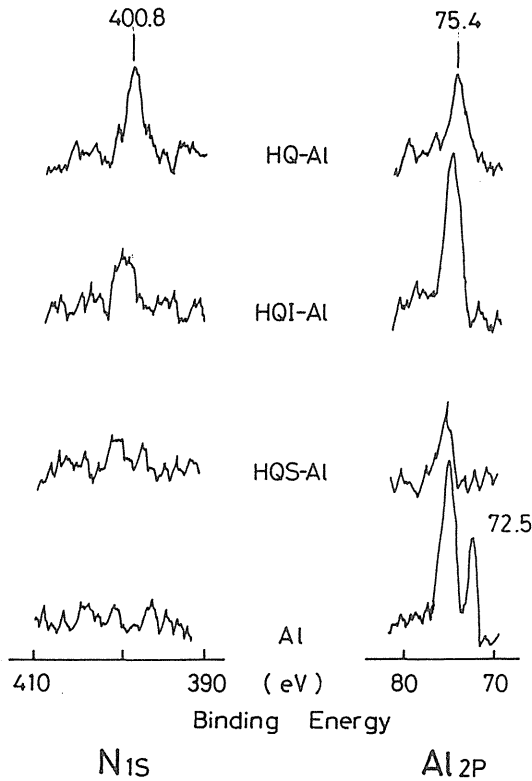
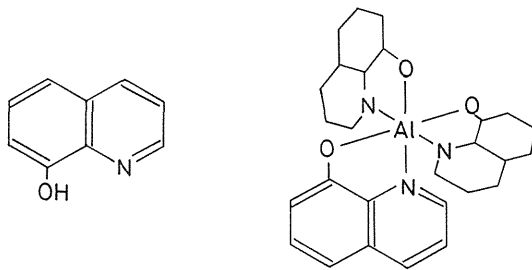


Fig. 5 ESCA narrow scan



The case of HQ-Al

Fig. 6 The bonding structure

し六配位八面体構造をつくる。ただし金属表面上では試薬と錯体の混合した状態の2種の層が考えられる。そこでこの皮膜の腐食抑制効果を検討するため、分極特性を調べた。皮膜形成をしないのは $\text{CH}_3^{21\sim 24}$ 、 $\text{SO}_3\text{H}^{25\sim 26}$ の障害の影響である。

#### 4.5 分極試験

アルミニウム単結晶における面密度は(110) < (100) < (111)の順に大きくなる。一般に面密度が大きい順序に腐食され難い。そこで、単結晶の腐食され難い面が3面のうち(111)面であることを注目して、(111)面と多結晶面を比較し、面密度の違いにより腐食がどのように変化するかを検討するために、分極曲線を測定した。

図. 7 に pH を 7.5 ~ 9.5 に変化させた未添加の単結晶および多結晶の分極曲線を示す。この図から両結晶は初期に分極にアノード側での電流の停滞領域がある。これらは表面の酸化皮膜によるものである。-0.65V 近傍において急激な電流の増加が現われるのは酸化皮膜が破られて、ピットを発生するからである。また、単結晶の自然電位が -1.4V と多結晶の -0.9V に比較して卑であるのは、多結晶アルミニウムが水和物を作り、皮膜を形成するためである。この現象は多結晶が pH によりアノード電流の停滞領域が大きく左右されることから明らかである。また単結晶は pH の変化による電流の変化が現われないことから、多結晶よりも安定である。

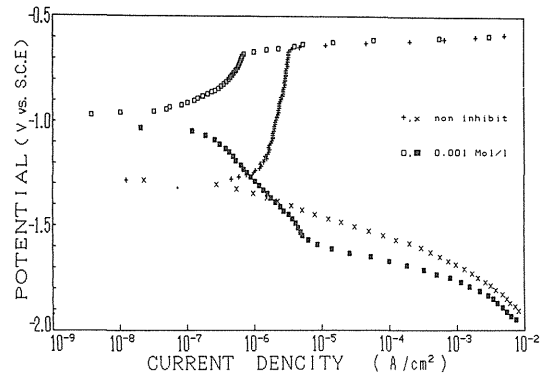


Fig. 7 Polarization Curves of Al (111) in  $\text{N}_2$  saturated 3% NaCl solution at 25°C; containing agents (HQ), pH=7.5

##### 4.5.1 化学処理皮膜と添加皮膜の関連性

化学処理皮膜(浸漬して皮膜を作った試料)および添加皮膜(未処理の試料に  $\text{HQ} 0.002 \text{ mol/l}$  を添加して分極試験中に形成された皮膜)は未処理の試料と比較してアノードおよびカソード反応を抑制する。これは分極により金属表面が活性になるに従い、化学処理皮膜と同じ挙動を示し、表面に沈殿皮膜を生成することに



よる。これらの現象から金属表面には、試薬の吸着と錯体の吸着の混合した2種類の層の生成が考えられる。

4.5.2 多結晶アルミニウム表面の皮膜

HQ添加皮膜は図. 8 に示すようにpH7.5~9.5でアノードおよびカソード反応を抑制する。特にpH8.5および9.5では高濃度で高い抑制効果を示す。pH7.5では主としてカソード反応を抑制し、低濃度で抑制が大きい。この理由はpH7.5では金属表面の活性が弱く、高濃度ではHQが過剰になり、pHが8.5~9.5にくらい錯体の形成が少ないからである。HQI添加の分極曲線はpH9.5では濃度が高くなるに従い、電位が卑に移動し腐食が増加する。pH8.5では高濃度になるに従い、アノード側で電流密度が減少するため抑制効果を示す。HQS添加の分極曲線はpH8.5および9.5において電位が卑に移動し、アノード電流停滞領域も増加する。この理由は、HQSが腐食を促進することによる。(図. 8, 10)

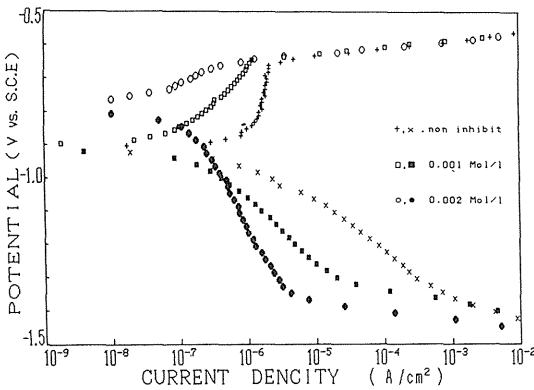


Fig. 8 Polarization Curves of Al(poly) in N<sub>2</sub> saturated 3% NaCl solution at 25°C; containing agents (HQ), pH=8.5

4.5.3 単結晶アルミニウムの(111)面の皮膜

多結晶で抑制効果が現われたHQおよびHQIについて、単結晶の(111)を用いて分極曲線を測定した結果つぎのことが明らかになった。

多結晶と同じようにpH7.5~9.5でアノードおよびカソード反応を抑制している。pH9.5ではアノード電流停滞域が電流密度が大きい方に移行する。また電位が卑側に移行し、腐食が進んでいることを示している。pH8.5では電位が少し貴側へ移行するが、電流停滞域は重なり合いほとんど変化しない。(図. 9, 11)

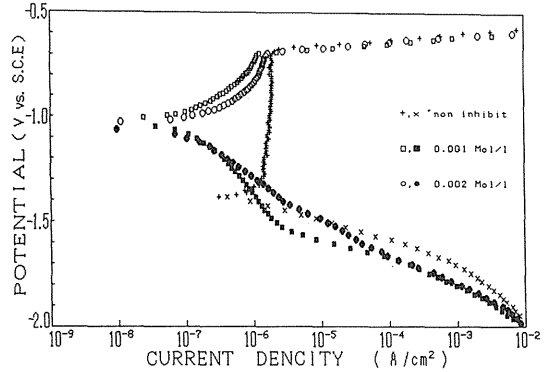


Fig. 9 Polarization Curves of Al(111) in N<sub>2</sub> saturated 3% NaCl solution at 25°C; containing agents (HQ), pH=8.5

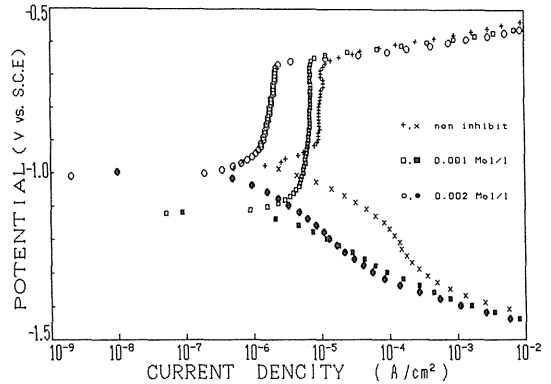


Fig. 10 Polarization Curves of Al (poly) in N<sub>2</sub> saturated 3% NaCl solution at 25°C; containing agents (HQ), pH=9.5

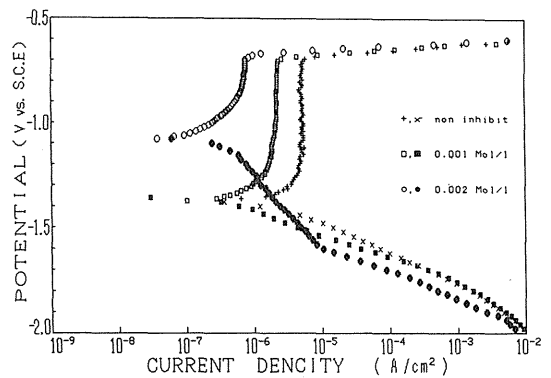


Fig. 11 Polarization Curves of Al (111) in N<sub>2</sub> saturated 3% NaCl solution at 25°C; containing agents (HQ), pH=9.5

#### 4.5.4 腐食抑制効果の考察

HQはpH7.5~9.5で腐食抑制効果を示す。これは金属表面に抑制皮膜が生成するためである。皮膜は分極の進行に伴い試薬と錯体の混在した腐食抑制皮膜を形成する。HQIは腐食抑制にほとんど関与しない。HQSは腐食を促進する<sup>25-27)</sup>。ターフェル線から腐食電流密度を求めた結果、pHの影響が大きいことが明らかになった。(図.12)

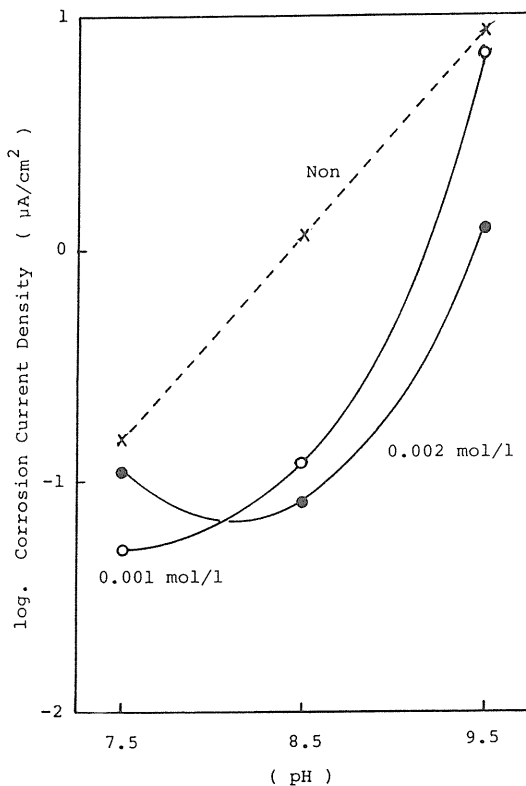


Fig.12 Relation between the corrosion current density and pH value in the 3% NaCl solution; containing HQ.

#### 4.5.5 HQの腐食抑制効果に与えるpHの影響

pH7.5, 8.5および9.5では未添加の場合、直接的に電流密度が増加するが、HQを添加すると腐食が抑制され電流密度が減少する。そしてpH7.5では低濃度で、pH9.5では高濃度で抑制効果が大きく、pH8.5では低濃度、高濃度の両濃度で抑制効果は大きい。これはHQがpH8.5において錯体を生成しやすい結果である。

#### 4.5.6 HQの腐食抑制効果におよぼす面密度の影響

HQは多結晶および単結晶の両方において腐食抑制効果を示す。そこで腐食電流密度の比較から、次式を用いてI%(腐食率)を求めることによって得た。

$$I(\%) = \frac{a-b}{a} \times 100 \quad a(\text{未添加の腐食電流密度}) \cdot b(\text{添加時の腐食電流密度}) \quad 28-30)$$

その結果を図.13に示す。pH8.5で多結晶および単結晶の(111)面の防食率が高い。これはこのpH域ではHQが錯体を生成しやすいために面密度の高い(111)面で高い腐食抑制効果を示す。多結晶ではpH域により大きく影響されpH9.5では急激に減少する。しかし単結晶(111)では全pH域で一様に高い防食率を示す。これは、HQの結合が原子間距離に関係して、特に(111)面では防食率が高い。

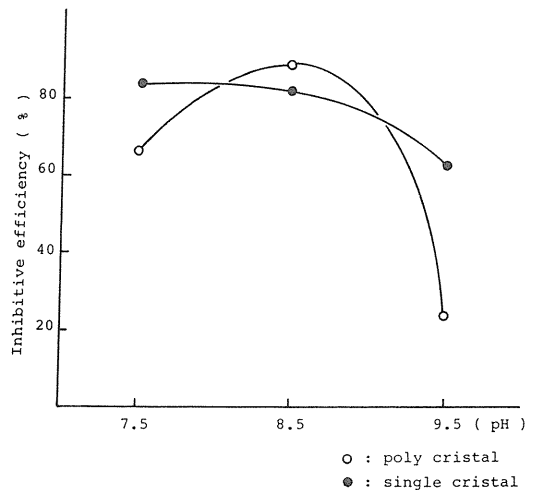


Fig.13 Relation between I% (Inhibitive efficiency) and pH; containing HQ(0.001mol/l).

## 5. 結 論

結合状態の解析および分極試験から、HQ、HQIおよびHQSのアルミニウムに対する腐食抑制効果が次のように明らかになった。

①HQはOHのHとAlが置換し、アルミニウムにキノリン環のNが不対電子を供与する。Al<sup>3+</sup>は電子配置が閉殻構造をとるために、錯体はSP<sup>3</sup>d<sup>2</sup>混成軌道を形成し、六配位八面体構造をとる。Al表面も酷似した構造をとる。

②HQIはHQと同じ構造の $Al^{3+}$ に対する錯体を作る。しかしオルト位に置換基の $CH_3$ をもつため立体障害により錯体の皮膜を形成し難い。

③HQSもHQおよびHQIと同じ錯体構造をとるが、親水基 $SO_3H$ により水溶液中では可溶性錯体となり、皮膜を形成しない。

④HQはpH7.5~9.5において腐食抑制効果を示す。特にpH8.5においては、極めて良好な腐食抑制効果を示す。また、単結晶の(111)は錯体の吸着が強く安定で、pHにより腐食抑制効果が左右されない。

⑤HQIはほとんど腐食抑制効果を示さない。

⑥HQSは腐食を促進する。

### 参 考 文 献

- 1) J.I.Bregman; "Corrosion Inhibitors", Macmilan, NEW YORK (1963)
- 2) V.Ashworth; C.Lkokoszky and N.H.Tahara; Proseeding of 6ICMC, p634(SYDNEY, 1975)
- 3) J.N.Breston; IND.and Eng.,Chem.,44,1755 (1952)
- 4) 能登谷 武紀; 防食技術, 27, 661(1978)
- 5) 荒牧 国次; 防食技術, 25, 693(1976)
- 6) B.D.Cullity(松村源太郎訳); "X線回折要論", p 57-73, アグネ社(1982)
- 7) Cullertson et al; J.A.C.S.,24, 4843(1952)
- 8) Katritsky et al; Spectro.,chem.,20, 593(1964)
- 9) Katritsky et al; Quat Reviv. (London)13, 353 (1959)
- 10) Mock & Rossmly; Z.Electrochemi.,59, 866(1955)
- 11) K.Ueno, A.E.Martell; J.Phys.,Chem.,59, 988 (1955)
- 12) K.Ueno, A.E.Martell; J.Phys.,Chem.,60, 1270 (1956)
- 13) Harman A.Szymansky; "Interreted Infraaed Spectra", PRENUM PRESS NEW YORK 1, 109(1964)
- 14) Dotoni & Hatzi; Spectro.,Acta,11, 601(1957)
- 15) 中川 直哉; "NMRスペクトルの解釈", 共立出版社(1948)
- 16) Harman A.Szymansky and Robert E.Yelin; "NMR BAND HAND BOOK", IFI/PRENUM NEW YORK-WASHINGTON (1986)
- 17) 中島 剛, 渡辺 伸淳; 島津器械ニュース Vol. 21 No.1(1980)
- 18) K.S.Kim, W.E.Baitinger, J.W.Amy and N. Winograd; J.,Electrosc.,Relat.,Phenon., 5, 35, 1 (1974)
- 19) Jhon T.Yates Jr, Theodore E.Madey and Nils E.Erickson; Surface Science, 43, 257(1947)
- 20) Jhon T.Yates Jr, Theodore E.Madey and Nils E.Erickson; Surface Science, 44, 489(1947)
- 21) 中川 哲; 防食技術 26, 461(1977)
- 22) 田村 英雄, 松田 好晴, 飯島 晶; 工化, 72, 1077(1967)
- 23) 藤井 晴一, 荒牧 国次; 防食技術, 8, 143(1959)
- 24) M,J,Caroll, K.E.Travis, J.H.Nogele; Corrosion., 31, 123(1975)
- 25) 荒牧 国次; 金表., 25, 11(1974)
- 26) 斎藤 勇, 早川 保晶; 電気化学, 35, 199(1963)
- 27) 斎藤 敏彦, 小野 幸子, 力丸 峰雄; 金表, 25, 7 (1974)
- 28) 荒牧 国次; 金表., 防食技術, 25, 693(1976)
- 29) Shigeyuki Kawai, Hiroko Kato and Yasuyuki Hayakawa; Denki kagaku, 39, No.4(1971)
- 30) 朝倉 祝治, 石橋 喜孝; 金表., 32, 6 (1981)