脱気塩酸中の高純度 Al の腐食とアクリジン添加の影響*

小林 賢三**, 清水 健一**, 大矢 徹***, 大羽 通安****

**慶應義塾大学理工学部

***慶應義塾大学経済学部

**** (現) 関東医師製薬 (株)

Corrosion Behaviour of High Purity Aluminium in Deaerated Hydrochloric Acid with and without Acridine*

Kenzo Kobayashi**, Kenichi Shimizu**, Toru Ohya*** and Michiyasu Ohba****

**Faculty of science and technology, Keio University

***Faculty of economics, Keio University

****Kanto Ishi Seiyaku Co. Ltd.

Corrosion behaviour of 99.99% aluminium was studied in deaerated 2N hydrochloric acid aqueous solution with and without acridine by potentiostatic polarisation measurements and surface observation with scanning electron microscopy (SEM). The polarisation curves of the aluminium gave Tafel's relationship in the range of cathodic and anodic potentials between -1100 and -1380 , and between -980 and -860 mV vs. SCE, respectively in the acid without acridine. The current density was found to increase suddenly at cathodic potentials below -1400 , and at anodic potentials above -860 mV vs. SCE, respectively. Acridine added in the acid showed to inhibit the anodic reaction, but to accelerate the cathodic reaction, owing to the hydrogenation of acridine. The potentials where the current density increased abruptly were not affected by acridine added. After the specimens were polarised below -1400 , or above -840 mV vs. SCE in the acid without acridine, SEM observation of the surface has shown numerous small crystallographic pits of sizes up to few μm with occasional appearance of developed pits of sizes, several tens μm . It is concluded that the aluminium has been covered with oxide layer, probably amorphous air-formed one, in hydrochloric acid aqueous solution similar to that in neutral aqueous solution containing Cl^- ion and is corroded through it, and acridine inhibits strongly the formation of small pits on the surface polarised below -1400 , and above -840 mV vs. SCE.

1. 緒 言

アルミニウムは非常に酸化され易い金属で、大気中でも容易に酸化皮膜が形成され、その酸化皮膜は電気化学的に簡単には還元されないと一般に言われている。インヒビターを用いたアルミニウムの酸腐食に関する論文は、往々にしてアルミニウム上の酸化皮膜の存在が考慮されず、アルミニウムは酸中であたかも活性溶解が起こ

り、そしてインヒビターが裸のアルミニウム表面に吸着するように受止められる記述が多いと思われる。しかしながら、アルミニウムを強酸中に浸漬したとき、その浸漬電位はアルミニウムの酸化還元電位より貴な値を示すのが一般である。このことは強酸中においても、アルミニウムの酸化皮膜は完全に溶解し去るのではなく、その皮膜を通して起こっているように思われる。

そこで、脱気 2N HCl 水溶液中における 99.99% アルミニウムの腐食を定電位分極法、及び走査型電子顕微鏡観察を行い、また塩酸中にインヒビターとしてアクリジンを添加した場合の結果との比較から、アルミニウムの塩酸中における腐食反応について報告する。

* 日本化学会, 第 21 回化学関連支部合同九州大会で一部発表

** 〒223 横浜市港北区日吉 3-14-1 (3-14-1 Hiyo-shi, Kohoku-ku, Yokohama-shi, 223 Japan).

*** 〒223 横浜市港北区日吉 4-1-1 (4-1-1 Hiyo-shi, Kohoku-ku, Yokohama-shi, 223 Japan).

2. 実験方法

試験片として 99.99% アルミニウム ($40 \times 10 \times 0.3$ mm) を用いた。試験片はアルミニウムのリード線を付し、電極表面、約 1 cm^2 を残し、エナメル塗装した。塗膜が十分に乾燥した後、過塩素酸-エタノール溶液中で電解研磨を行い、次いで 1 N NaOH 水溶液中に 2 分間浸漬、蒸留水で十分に洗浄後、直ちに実験に供した。

定電位分極曲線の測定は H 型セル中で、電位を飽和カロメル電極に照合し、対極に白金網を用い、自然浸漬条件下に 1 時間保持したのち、自然浸漬電位からカソード方向、あるいはアノード方向に 20 mV 間隔で電位を移行して行った。腐食後の 2 N HCl は特級濃塩酸と再蒸留水から調製し、沸とう処理および N_2 ガス通気により脱気した。また、インヒビターとして用いたアクリジンは特級試薬を再結晶法により精製したものをを用いた。

3. 実験結果及び考察

脱気した 30°C 、2 N HCl 中の 99.99% Al の分極曲線、及びその HCl 中にアクリジンを 5.0×10^{-4} から $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ までの種々の濃度で添加し、Al の分極曲線に及ぼす影響を調べた。その結果を Fig. 1 に示した。脱気した 2 N HCl 水溶液中における 99.99% Al の自然浸漬電位は約 -1080 mV vs. SCE であり、カソード側 -1100 から -1380 mV vs. SCE までの電位範囲、及びアノード側 -980 から -860 mV vs. SCE までの電位範囲において、それぞれ Tafel 領域が認められた。しかし、電位がカソード側 -1400 mV vs. SCE 及びアノード側 -840 mV vs. SCE 付近に達すると電流の急

Fig. 1 Polarisation curves of 99.99% aluminium in 2 N HCl aqueous solution with and without acridine at 30°C .

Fig. 2 Scanning electron micrographs of the aluminium surface after polarisation in the range of the potentials between -1380 and -860 mV vs. SCE in 2 N HCl aq. solution without acridine (a), and with $3 \times 10^{-3} \text{ M}$ acridine (b), at 30°C .

激な増加が起こった。

分極測定後、試料表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察の結果、Tafel 領域を示した -1380 から -860 mV vs. SCE の範囲においては、試料表面は Fig. 2(a) に示したように平滑であり、数は少ないが、1 N NaOH に浸漬した時に生じたと推定される数 μm 程度の大きさのピットが観察されるのみで、電位による表面状態の差異は殆ど認められなかった。これに対して、電流が急激に立上がる -1400 mV vs. SCE より卑、あるいは -840 mV vs. SCE より貴な電位まで分極した後の試料表面には、結晶方位に依存した形態をもつピットの発生が認められた。それらの SEM 観察の結果をそれぞれ Fig. 3 (a) 及び (b) に示した。双方共表面には数十 μm 程度までの大きさをもつ無数のピットに加え、数十 μm 程度の大きさまで発達したピットも存在していることがわかる。

-1400 mV vs. SCE より卑、及び -840 mV vs. SCE より貴の電位においてピットの発生が認められた事実は次のように説明される。アノード側で電流の急激な増加、及びピットの発生が認められたアノード電位 (-840 mV vs. SCE) は Cl^- イオンを含む中性水溶液中における高純度 Al の孔食電位にほぼ対応する¹⁾ことから、脱気した 2 N HCl 水溶液中においても Al 表面には酸化皮膜が存在していると推定される。この酸化皮膜は自然空気酸化皮膜に類似した無定形アルミナ皮膜と考えるのが妥当であろう。

酸化皮膜の生成反応、及びそれに対する平衡電位 (E_0) はそれぞれ次式で与えられることが知られている²⁾。

$$E_0 = -1.494 - 0.059 \text{ pH} \quad (2)$$

(2) 式の平衡電位は生成自由エネルギーが各種アルミナの中で唯一既知な α -アルミナに対して計算された値であり、無定形アルミナに直接対応するものではない。しかし、無定形アルミナと α -アルミナ生成に対する自由エ

Fig. 3 Scanning electron micrographs of the aluminium surface after polarisation in 2 N HCl aq. solution with and without acridine at 30°C.

Conc. of acridine	—1460 mV vs. SCE	—800 mV vs. SCE
—	(a)	(b)
3×10^{-3} M	(c)	(d)

エネルギーの差がそれ程大きくないと仮定すれば、酸化皮膜生成に対する平衡電位から、脱気した 2 N HCl 水溶液中に浸漬された Al 表面に酸化皮膜が存在するとは考えるのは、少なくとも熱力学的には不合理ではない。したがって、Al 表面に酸化皮膜が存在すると考えれば、 -1400 mV vs. SCE より卑な電位におけるピットの発生は、Al 表面を覆っている酸化皮膜が、その電位で局部的に不安定となり、その結果、皮膜が局部的に失われ活性な Al 素地が露出した箇所では皮膜で覆われた部分と比較し、活性な Al の溶解、及び水素発生が起きると考えれば説明できる。また、 -840 mV vs. SCE より貴な電位でのピットの発生は Cl^- イオンを含む中性水溶液中でのピットの発生と同様、アルミニウム酸化皮膜への Cl^- イオンの吸着、次いで Cl^- イオンの皮膜中への浸入により³⁾、また酸化皮膜の欠陥部⁴⁾より起こると推定される。

脱気 2 N HCl 水溶液 (30°C) 中にアクリジンを追加すると、99.99% Al の自然浸漬電位はアクリジンの添加濃度を増すに従い、 -1050 mV vs. SCE から -980 mV へと徐々に貴な方向にシフトする。また、Fig. 1 に示したように、アクリジン存在下では Al のカソード反応が促進され、アノード反応は抑制されることがわかる。カソード反応の促進、及びアノード反応の抑制はアクリジン添加濃度が高い程大きい。電位が -1400 mV vs. SCE、あるいは -840 mV vs. SCE に達すると、アクリジン存在下においてもアクリジン無添加時と同様、

電流の急激な増加が認められた。種々の電位まで分極した試料表面の SEM の観察結果を、アクリジン添加濃度が 3.0×10^{-3} M の場合を例として Fig. 3 に示した。 -1380 から -860 mV vs. SCE の電位範囲においては、分極後の試料表面は Fig. 2 (b) に示したように平滑であり、アクリジン無添加時と同様、時々数 μm 程度の大きさのピットが観察されるのみで、電位による表面状態の差異は殆ど認められなかった。しかし、 -1400 mV vs. SCE より卑、あるいは -840 mV vs. SCE より貴な電位まで分極した後、試料表面には、それぞれ Fig. 3 (c) 及び (d) に示したようにピットの発生が認められた。アクリジン無添加時のそれと比較すると、発生するピットの密度がアノード側、カソード側双方において著しく低いことがわかる。この傾向はアクリジン濃度が高い程著しく、またカソード側よりアノード側において特に顕著であった。アクリジン存在下において -800 mV vs. SCE まで分極した後の試料表面には、アクリジン無添加時において同一電位まで分極した後の試料表面に存在した数 μm 程度までの大きさの無数のピットは全く存在せず、数十 μm 程度の大きさに発達したピットが所々に観察されるのみである。すなわち、アクリジンは小さなピットの発生を抑制し、その作用はカソード側よりアノード側において特に著しいことがわかる。

著者らは前報⁵⁾において、脱気した塩酸中における Al の腐食に対するアクリジンの防食作用は、Al 表面へのアクリジン及びアクリジニウムイオンの吸着、次いでア

クリジンの還元生成物である塩酸水溶液中に難溶なアクリダンと 9,9'-ビアクリダンが Al 表面に凝集した皮膜を形成するためであることを示した。本研究では、アクリジンは Al のアノード反応を抑制し、ピットの発生を強く抑制することが判明した。この結果はアクリジン及び還元生成物であるアクリダンと 9,9'-ビアクリダンが Al 表面の酸化皮膜を保護し、ピットの発生と酸化皮膜を通しての Al の溶解反応を抑制すると考えれば容易に説明できる。アクリダン及び 9,9'-ビアクリダンよりなる皮膜が Al 表面に形成されれば、水素発生反応も抑制されると期待されるが、分極曲線の測定結果は、逆にアクリジン存在下では Al のカソード反応が促進されることを示している。アノード分極時とは異なり、カソード分極時には Al 表面で水素発生が起こる。この時併行して形成されるアクリジンの還元生成物であるアクリダンと 9,9'-ビアクリダンは水素発生のため、Al 表面に止り凝集して皮膜を形成することができず、沖合へと拡散してしまうものと考えられる。したがって、カソード分極時には Al 表面にアクリダンと 9,9'-ビアクリダンよりなる皮膜が形成されず、水素発生反応と併行して起こるアクリジンの還元反応の寄与分だけカソード反応は、アクリジン無添加時と比べ増加する結果となったと考えられる。

4. 結 論

脱気した 2 N HCl 水溶液中の 99.99% Al の定電位分極曲線及び種々の電位まで分極後の試料表面の走査型電子顕微鏡観察の結果から次のような結論を得た。

1. 脱気した 2 N HCl 水溶液中において腐食している Al 表面は酸化皮膜で覆われており、その皮膜を通して溶解反応が起こる。

2. 塩酸中において、アノード側 -840 mV vs. SCE , カソード側 -1400 mV vs. SCE 付近に孔食電位が認められた。

3. 塩酸中に添加したアクリジンは、その吸着のためアノード反応を抑制するが、吸着したアクリジンが Al 表面で還元されるため、カソード反応が促進された。

4. アクリジンは Al 表面のピット発生を抑制する。その作用はカソード側よりアノード側で強く認められた。

謝 辞

本研究の一部は、慶応義塾学事振興資金によって行われた。記して謝意を表する。

(Received October 22, 1984)

文 献

- 1) 当摩 建, 竹内 庸: 軽金属, **29**, 232 (1979).
- 2) M. Pourbaix, N. de Zoubov & J. van Muylder: *Atlas D'équilibres Électrochimiques*, p. 169, Gauthier-Villars, Paris, (1963).
- 3) M. A. Heine, D. S. Keir & M. J. Pryor: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 29 (1965).
- 4) J. A. Richardson & G. C. Wood: *Corros. Sci.*, **10**, 313 (1970).
- 5) 小林賢三, 清水健一, 大矢 徹: 防食技術, **34**, 389 (1985).