

クラウンエーテルの鋼におよぼす腐食抑制効果

大澤茂樹*, 武田 誠*

(平成元年 8 月 31 日受理)

Inhibition Effect of Crown Ether on Stainless Steel (SUS430)

Shigeki OHSAWA* and Makoto TAKEDA*

Abstract—The corrosion protective effects and the protective mechanism of two organic reagents 15-Crown-5 and 18-Crown-6 on stainless steel (SUS430) were investigated and the following characteristics were obtained.

(1) Corrosion protective mechanism

¹HNMR, ¹³CNMR, IR and IR-ATR spectra were analysed and it was clarified that 15-Crown-5 and 18-Crown-6 formed coordination bonding chelate compounds with Fe ions on stainless steel (SUS430) surface.

(2) Corrosion protective effects

In the cathode side the corrosion protective effects of 15-Crown-5 and 18-Crown-6 on stainless steel (SUS430) were observed in 3% NaCl solution from neutral to weak alkalinity domain.

1. 緒 言

腐食抑制剤には大別して有機インヒビターと無機インヒビターの 2 種類がある。若干の例外はあるが、無機インヒビターは金属表面を酸化させて金属の電位の貴な方向に移動させ不動態化させる作用を持つものが主体であるが、これに対して有機インヒビターは腐食電位に殆んど影響を与えず、主として分子の状態で金属に吸着して、金属面における腐食種との接触を妨害することにより金属を保護する。

本研究においては、腐食性溶液として 3%NaCl 水溶液を用い、ステンレス鋼 (SUS430) に対し防食試薬 (15-クラウン-5, 18-クラウン-6) を用い、その腐食抑制効果を分極曲線の測定により検討し、さらに金属表面との結合状態を赤外線吸収スペクトル (IR スペクトル), 全反射赤外線吸収スペクトル (IR-ATR スペクトル), 核磁気共鳴吸収スペクトル (¹HNMR スペクトル, ¹³CNMR スペクトル) で解析した。

2. 実 験

2.1 試 薬

本研究では有機試薬として腐食抑制効果が期待される 15-クラウン-5 (1, 4, 7, 10, 13, -Pentaoxacyclo-pentadecane) および 18-クラウン-6 (1, 4, 7, 10, 13, 16-Hexaoxacyclooctadecane) を使用した。

2.2 核磁気共鳴吸収スペクトル

試薬と鉄の結合状態を検討するために、試薬および試薬と鉄の化合物の ¹HNMR, ¹³CNMR スペクトルを測定した。

¹HNMR および ¹³CNMR スペクトルの試料には赤外線吸収スペクトル用試料と同一のものを用いた。溶媒として DMSO-d₆, 内部基準物質にはテトラメチルシアン (TMS) を使用した。

¹HNMR および ¹³CNMR スペクトルの測定には日本電子 GSX400 核磁気共鳴吸収装置を使用した。

* 茨城大学工学部金属工学科 (日立市中成沢町)

Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan

2.3 赤外線吸収スペクトル

試薬および試薬と鉄の化合物の構造を解析するために、赤外線吸収スペクトルを測定した。試料は硫酸第一鉄アンモニウムおよび有機試薬 (15-クラウン-5, 18-クラウン-6) を *mol* 比 1 : 1 の割合で混合し、pH 7 で反応させた化合物を沈殿後ろ過し、純水で洗浄乾燥させた後デジケータ内で保存した。

赤外線吸収スペクトル, 2-2-1 による試料および18-クラウン-6 を KBr 錠剤法によって測定し, 15-クラウン-5 をジクロロメタンを溶媒として溶液法によって測定した。また, *nujol* 法により遠赤外部スペクトルも測定した。測定には日本分光IR-RA-102型および日立295型赤外分光光度計を使用した。

2.4 全反射赤外線吸収スペクトル

ステンレス鋼 (SUS430) 表面での試薬の吸着構造を解析するために全反射赤外線吸収スペクトルを測定した。試料は市販のステンレス鋼 (SUS430) を $20 \times 49 \text{ mm}$ および $20 \times 56 \text{ mm}$ に成形し, 厚さが十分に薄くなるまで耐水性研磨紙で1500番まで研磨を行い表面を鏡面状態とし, アセトンで超音波洗浄した。さらに試薬を吸着させるためにN/10酢酸で上記の試験片を活性化し $1/100 \text{ mol/l}$ に調整したクラウン溶液に約8時間浸漬する。その後, 金属表面の余分なクラウンを除去するためにアルコールで洗浄し, デシケータ内で乾燥した。

全反射赤外線吸収スペクトルの測定は, 日本分光IR-A-102型赤外分光光度計に日本分光ATR-6 *Multipul Reflection Single Beam* を組み合わせておこなった。

2.5 分極試験

15-クラウン-5 および18-クラウン-6 によって, ステンレス鋼 (SUS430) 表面上に形成した被膜の腐食抑制効果を電気化学的に検討するために分極曲線を測定した。

試験片は市販のステンレス鋼 (SUS430) を $30 \times 30 \text{ mm}$ 切り出し, 60°C の濃硝酸 (30%) で1時間煮沸して不動態化する。さらに導線をつなぎ電極となる面を残して樹脂埋めし, 耐水性研磨紙で1500番まで研磨を行い表面を鏡面状態にして, アセトンで超音波洗浄した。

試薬を用いる場合, 試薬片はN/10酢酸で活性化し, $1/100 \text{ mol/l}$ に調整したクラウン溶液に24時間浸

漬したものを使用した。

分極曲線の測定の電解液には3% NaCl水溶液を使用し, 試薬を添加する場合は, 3% NaCl水溶液に15-クラウン-5 および18-クラウン-6 を $1/1000 \text{ mol/l}$ に溶解したものを電解液とした。また電解液のpHはNaOH水溶液および CH_3COOH 水溶液を用いて4, 7および9に調整した。さらに電解溶液中の溶存酸素の影響を取り除くために空気を飽和させた状態を維持し, 恒温槽を使用して電解液の温度を 25°C 一定に保った。測定は自然電位が安定した後, アノードおよびカソード側に分極させて掃引速度 $20 \text{ mV} / 2 \text{ min}$ で測定を行った。測定には北斗電工 (株) 製HA-305型ポテンショスタットを使用した。また, 対極には白金電極, 参照電極には飽和カロメル電極 (S. C. E) を使用した。

3. 実験結果と考察

15-クラウン-5 および18-クラウン-6 によりステンレス鋼 (SUS430) の表面に形成された被膜構造を $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, IRおよびIR-ATRスペクトルにより解析した¹⁾²⁾³⁾。

3.1.1 $^1\text{H NMR}$ および $^{13}\text{C NMR}$ スペクトルの測定結果と考察

図1に15-クラウン-5のスペクトルと鉄イオンとの化合物の $^1\text{H NMR}$ スペクトルの測定結果を示す。この図から考察されることは, 15-クラウン-5 および15-クラウン-5-Feのスペクトルの中で 6.5τ 近傍 (6.6τ) に共鳴している二重線のシグナルは CH_2 のプロトンによるものである。 7.5τ および 10.0τ に共鳴しているシグナルはそれぞれ, 溶媒の DMSO-d_6 および内部基準物質のテトラメチルシラン (TMS) のプロトンによるものである⁴⁾。 CH_2 のシグナルの 6.5 および 6.6τ の共鳴吸収は15-クラウン-5も鉄イオンとのキレート化合物も磁気異方性の効果が等価であることを示唆する。18-クラウン-6の CH_2 およびその鉄イオンとの化合物の CH_2 も15-クラウン-5および15-クラウン-5-Feと全く等価のシグナルが共鳴する。これらの事実はクラウンエーテルおよび鉄イオンとの化合物が15-クラウン-5においても18-クラウン-6においても同じ型態の構造を形成することを示唆している。これらの飽和エーテルはスピイン結合定数 J_{AX} が CH_2 のシグナルの等価であることから全て等しい値を

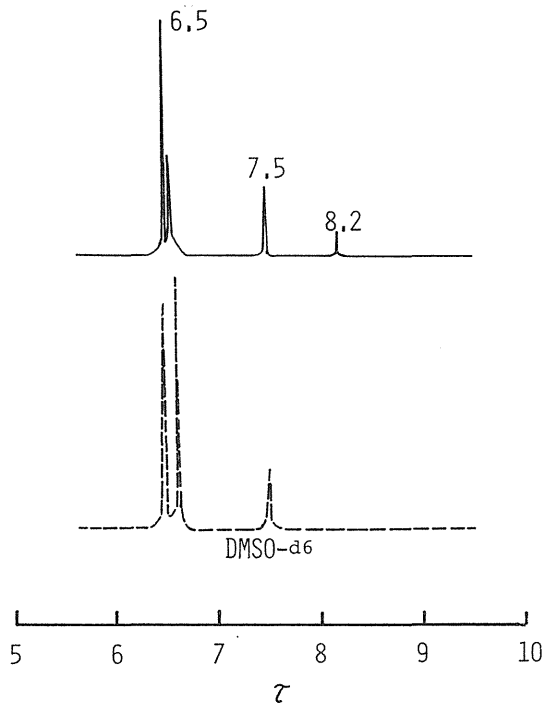


Fig. 1 ^1H NMR Spectra
 -----Spectrum of 15-Crown-5.
 -----Spectrum of 15-Crown-5-Fe.

もっていることが確認できる。また環プロトンの値が等しいことはクラウンエーテルも鉄イオンとのキレート化合物も平面構造が変化しないことを示唆する。

^1H NMRスペクトルの環プロトンのシグナルからは鉄イオンの結合によるクラウンエーテル鉄のシグナルのシフトは現われなかったため、環構造の変化をみつけるために、さらに炭素のシグナルのシフトをみるための ^{13}C NMRスペクトルの測定を行った。

図2に15-クラウン-5および鉄イオンとの化合物の ^{13}C NMRスペクトルの測定結果を示す。図2のスペクトルの中で69.9 δ 付近に現われているシグナルは環の炭素によるものである。また39.5 δ に現われている多重線のシグナルは、溶媒のDMSO- d_6 による炭素のシグナルである。

18-クラウン-6に関しても同様であり、各試薬によるシグナルの差およびクラウンエーテル鉄の炭素のシグナルによる差も見出すことができない。

クラウンエーテル鉄の環の炭素のシグナルの磁場が等しいことは $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ の距離が等しく $\angle\text{C-O-C}$ の角度も等しいことを示唆する。即ちC-O結合距離とC

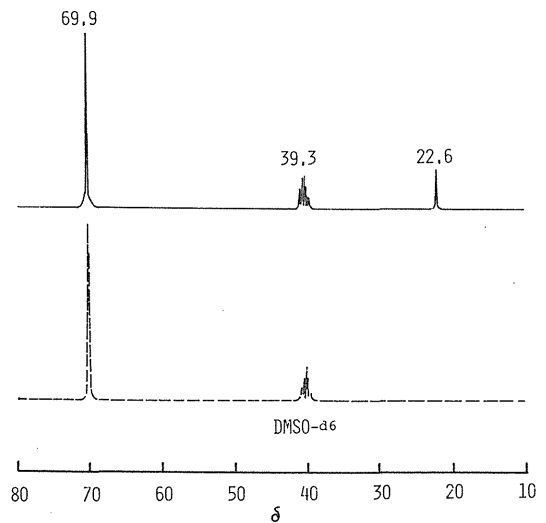


Fig. 2 ^{13}C NMR Spectra
 -----Spectrum of 15-Crown-5.
 -----Spectrum of 15-Crown-5-Fe.

-O-C結合角が等価であることが確認できた。また CH_2 - CH_2 の $^1\text{J}_{\text{CC}}$ スピン結合が69.9 Hz あらわれることからクラウンエーテルの結合角は15-クラウン-5も18-クラウン-6も等価であることが解明できた。

以上の結果より15-クラウン-5および18-クラウン-6と鉄イオンが結合するときは CH_2 のプロトンおよび炭素に磁気異方性効果による化学シフトが見られず平面構造を形成することが認められた。これらクラウンエーテルが鉄イオンと結合するときは酸素と結合することが解明できた。

鉄イオンとクラウンエーテルの酸素との結合状態をさらに明確に理解するために赤外線吸収スペクトルの測定を行った。

3.1.2 IRおよびIR-ATRスペクトルによる測定結果

(I) 15-クラウン-5のIRおよびIR-ATRスペクトル

図3に15-クラウン-5およびクラウンエーテルと鉄との化合物のIRスペクトルおよびステンレス鋼表面のクラウンエーテルと鉄との化合物のIR-ATRスペクトルを示す。

15-クラウン-5のIRスペクトルのC-H面外変角振動の吸収帯⁵⁾が850および940 cm^{-1} に現れた。また、1120および1250 cm^{-1} に環状のC-O-Cの飽和エーテルの伸

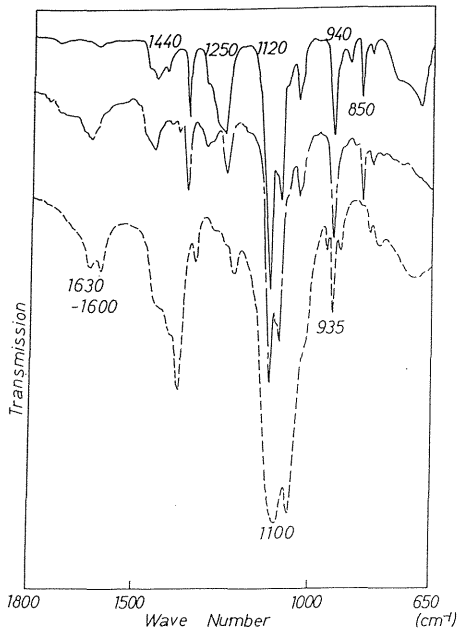


Fig. 3 IR and IR-ATR Spectra
IR Spectrum of 15-Crown-5.
 -----IR Spectrum of 15-Crown-5-Fe.
 -----IR-ATR Spectrum of 15-Crown-5-Fe on
 Stainless Steel surface.

縮振動の吸収帯が現れ⁶⁾, 1350および1470~1415 cm^{-1} にC-Hの面内変角振動の吸収帯が現われた⁷⁾。これらの吸収帯を, クラウンエーテルと鉄イオンとのIRスペクトルと比較することにより, クラウンエーテルと鉄イオンとの結合状態を解明した。その結果, 次のような注目すべき事実が確認された。

- ① C-O-C伸縮振動吸収帯1120 cm^{-1} の低波数側1100 cm^{-1} へのシフト。
- ② C-H面外変角振動940 cm^{-1} の935 cm^{-1} へのシフト。
- ③ 1630~1600 cm^{-1} に新しい吸収帯の確認。

上述の①および②のシフトからクラウンエーテルに鉄イオンが結合することにより, C-O-CおよびC-H結合の結合間距離が長くなったことを示唆する⁸⁾。またここで特に注目すべき点は③の新しい吸収帯の出現である。これはH. S. Goldらが指摘したクラウンエーテルの酸素と鉄イオンとの配位結合によるキレート化合物の骨格振動と確認された⁹⁾。

次に, クラウンエーテルと鉄イオンとの化合物のスペクトルとステンレス鋼表面のIR-ATRスペクトルを比較した結果2つのスペクトルの吸収帯は同波数に現

われていることから, ステンレス鋼表面の鉄イオンとクラウンエーテルの結合によってキレート化合物を形成して, ステンレス鋼表面に沈殿吸着していることが解明された。

(II) 18-クラウン-6によるIRおよびIR-ATRスペクトル。

図4に18-クラウン-6およびクラウンエーテルと鉄イオンとの化合物によるIRスペクトルおよびステンレス鋼表面のIR-ATRスペクトルを示す。

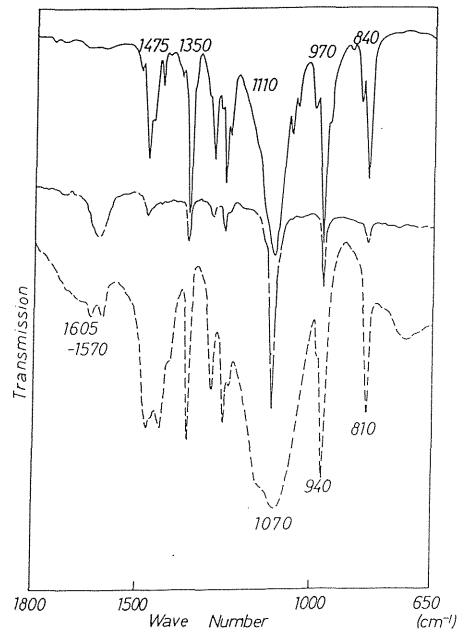


Fig. 4 IR and IR-ATR Spectra
IR Spectrum of 18-Crown-6.
 -----IR Spectrum of 18-Crown-6-Fe.
 -----IR-ATR Spectrum of 18-Crown-6-Fe on
 Stainless Steel surface.

このクラウンエーテルの構造は15-クラウン-5と極めて類似しているため, 吸収帯はほぼ同波数に確認された。

18-クラウン-6と18-クラウン-6と鉄イオンの化合物のIRスペクトルとを比較すると次のような注目すべき事実が確認された。

- ④ C-O-C伸縮振動1110 cm^{-1} の低波数側1070 cm^{-1} へのシフト。
- ⑤ C-H面外変角振動970および840 cm^{-1} の940および810 cm^{-1} へのシフト。
- ⑥ 1605および1570 cm^{-1} に新しい吸収帯の確認。

⑦ 遠赤外部 620cm^{-1} に新しい吸収帯の確認 (図5)

上述の④および⑤はC-O-CおよびC-H結合の結合間距離の増大を示す。⑥の新しい吸収帯は、18-クラウン

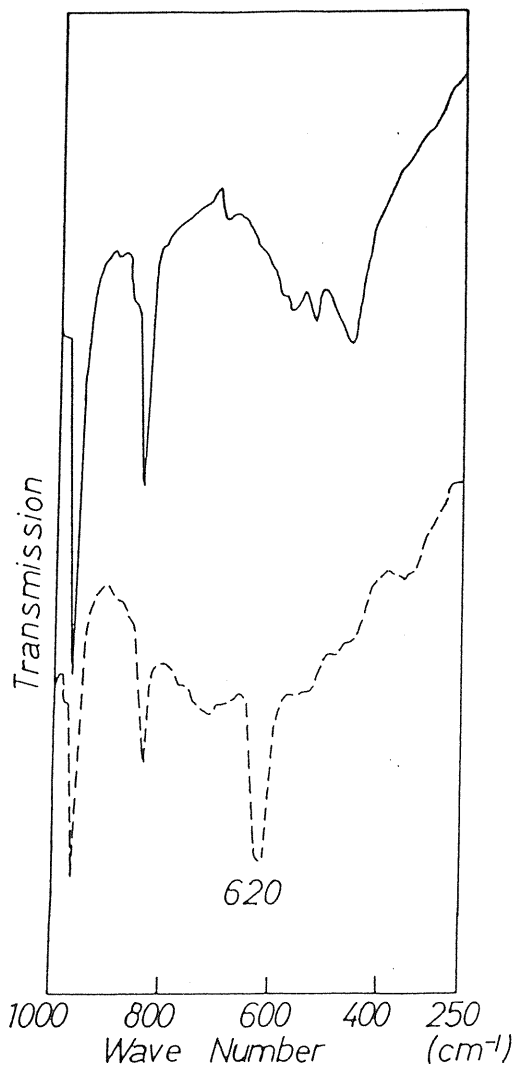


Fig. 5 IR Spectra
 ----- Spectrum of 18-Crown-6.
 ----- Spectrum of 18-Crown-6-Fe.

ウン-6の酸素と鉄イオンの配位結合によるキレート骨格振動と確認された。また、⑦の新たな吸収帯はJ.Lecomteによって明らかにされたO-Feの変角振動¹⁰⁾によるものである。次に化合物のIRスペクトルと

IR-ATRスペクトルを比較すると、2つのスペクトルは完全に一致した。

したがってステンレス鋼表面に生成した被膜の主成分は、ステンレス鋼表面の鉄イオンとクラウンエーテルによって形成されたキレート化合物であることが確認された。

3.2 分極による腐食反応の測定結果と考察

分極による腐食反応の測定をすることにより、腐食抑制剤がアノードまたはカソード反応のいずれか一方あるいは両方の反応を抑制するかを知ることができる¹¹⁾¹²⁾。腐食抑制剤がどちら側の反応を抑制するかを知ることは、また反応機構を知るための有効な手段である¹³⁾。

(I) pH = 4 の分極曲線の測定

図6にpH = 4に調整した電解液中におけるステンレス鋼(SUS430)の分極曲線を示す。カソード側に電

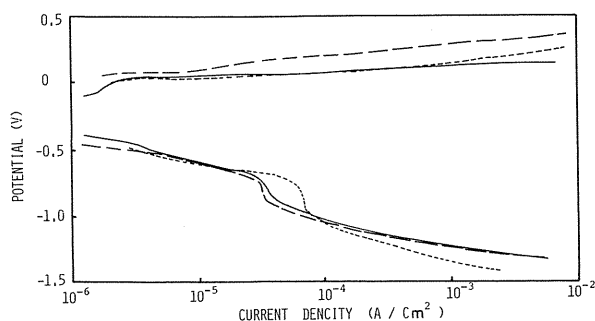


Fig. 6 Polarization curves of Stainless Steel (SUS430) make it is additive Crown Ethers. (pH = 4 at 298K)
 — Non addition Crown Ether.
 - - - Additive 15-Crown-5.
 Additive 18-Crown-6.

流密度の停滞域が現われているのはクラウンエーテル未添加の分極曲線の場合、ステンレス鋼表面に酸化被膜を形成しており、クラウンエーテル添加の15-クラウン-5および18-クラウン-6の分極曲線では、ステンレス鋼表面にクラウンエーテルと金属イオンの化合物が沈殿吸着していることが推定できる。

18-クラウン-6の分極曲線に比べて、クラウンエーテル未添加の分極曲線および15-クラウン-5の分極曲線が低電流密度側に移行しているのは、酸化被膜および化合物の沈殿吸着の影響によるものである。従ってpH = 4の酸性溶液中では、18-クラウン-6

の金属イオンとの化合物よりも、酸化被膜あるいは15-クラウン-5の金属イオンとの化合物の方が良く吸着しており、ステンレス鋼の腐食を抑制していることが確認できる。即ち18-クラウン-6は酸性溶液中では金属イオンとの反応が余り進行しないか或いは金属イオンとの配位化合物の構造が15-クラウン-5と比較して、平面構造に歪を生じているため腐食を生じやすいことが考察できる。これによってクラウンエーテルの配位化合物は環を構成する $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ の数が多くなるに伴い平面構造の歪が増大することにより腐食を促進することが理解できる。

アノード側での分極曲線には明確な差異は現われなかった。アノードおよびカソード側の分極曲線から考察できることは、15-クラウン-5および18-クラウン-6は酸性溶液中で際だった防食効果を示さない。これは、電解液中の水素イオンの影響でカソード反応の進行を早めている結果も考察できる。

(II) $pH = 7$ の分極曲線の測定結果と考察。

図7に $pH 7$ に調整した電解液中におけるステンレス鋼(SUS430)の分極曲線を示す。クラウンエーテル

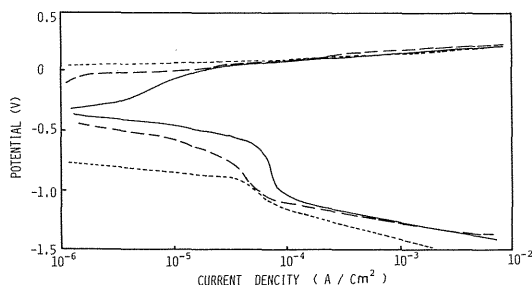


Fig. 7 Polarization curves of Stainless Steel (SUS430) make it is additive Crown Ethers. ($pH = 7$ at 298K)
 — Non addition Crown Ether.
 - - - Additive 15-Crown-5.
 ····· Additive 18-Crown-6.

未添加のカソード分極曲線に比べて、クラウンエーテルを添加したカソード分極曲線は停滞域が低電流密度側へ移行し、また電位も卑な方向へ移行しており、カソード反応が進行しにくくなっていることが理解できる。アノード側では分極曲線に明確な差異は認められなかった。

腐食抑制剤がアノード反応およびカソード反応のいずれかの反応を抑制する事実を知ることは、その腐食抑制機構を知るための有効な手段である。一般に沈殿

吸着する腐食抑制剤は、溶液中の水素イオンを金属表面に接近しにくくするためカソード反応の抑制に有効なものが多い。本研究で使用したクラウンエーテルは、いずれもステンレス鋼の表面に沈殿吸着することにより溶液中の水素イオンの接近を防ぎ、カソード反応の抑制に有効であった。

(III) $pH = 9$ の分極曲線の測定結果と考察。

図8に $pH 9$ に調整した電解液中におけるステンレス鋼(SUS430)の分極曲線を示す。 $pH = 7$ のときと同様にクラウンエーテル未添加のカソード分極曲線と比べてクラウンエーテルを添加したカソード分極曲線は低電流密度側に移行しており、カソード反応が進行

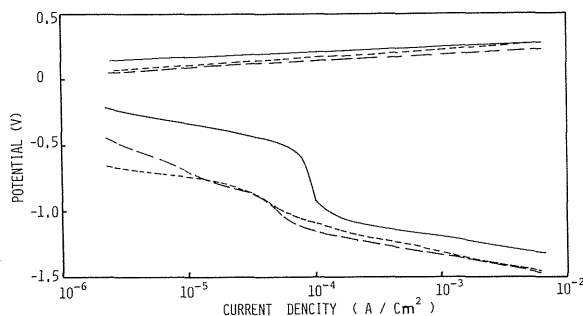


Fig. 8 Polarization curves of Stainless Steel (SUS430) make it is additive Crown Ethers. ($pH = 9$ at 298K)
 — Non addition Crown Ether.
 - - - Additive 15-Crown-5.
 ····· Additive 18-Crown-6.

しにくくなっていることが理解できる。従って、 $pH = 9$ においても15-クラウン-5および18-クラウン-6は腐食抑制効果を示していることが確認できた。

4. 結 言

本研究において腐食抑制試薬として2種数の有機試薬、15-クラウン-5および18-クラウン-6を使用した。

ステンレス鋼(SUS430)の腐食抑制効果および防食機構について、検討、解析した結果次のような性質が明らかになった。

(I) 腐食抑制機構の検討の結果 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、 IR および IR-ATR スペクトルの解析を行なった結果として15-クラウン-5および18-クラウン-6はステンレス鋼表面の鉄イオンと配位結合しキレート化合物

を形成するとともに, ステンレス鋼表面に沈殿吸着することが確認された。

(II) 腐食抑制効果を検討した結果として, 15-クラウン-5 および18-クラウン-6 は 3%NaCl水溶液中で中性からアルカリ性領域において, ステンレス鋼 (SUS430) の主としてカソード反応の腐食の抑制効果が確認された。

参 考 文 献

- 1) R. J. Abraham, P. Loftus, “ ^1H および ^{13}C NMR概説” p.53, 69, 176. 化学同人(1979)
- 2) Szymansky, “INTERPRETED INFRARED SPECTRA” Vol. 1~3 (1967)
- 3) 実験化学講座続10, “赤外線吸収スペクトル” 日本化学会(1969)
- 4) 泉美治他, “機器分析のてびき①, IR, NMR, MS, UV” p. 6 化学同人(1986)
- 5) S. J. Cyvin, Spectrochim, Acta, 16, 1022(1960)
- 6) W. R. Ward, Spectrochim, Acta, 21, 1311(1965)
- 7) A. Palm, E. R. Bissell, Spectrochim, Acta, 16, 459(1960)
- 8) G. Ferguson, STRUCTURE REPORTS, Vol, 46 B, 1980
- 9) L. J. Hilliard, M. R. Rice, H. S. Gold, Spectrochim, Acta, 38, 611(1982)
- 10) J. Lecomte, Disc. Farady, 9, 125(1950)
- 11) 電気化学協会, “新しい電気化学” p.160, 培風館(1984)
- 12) 井上徹他, “電気化学測定法” p.76~187(上) 技報堂出版株式会社(1984)
- 13) 荒牧国次, 金属表面技術, 25, 578(1974)