

有機インヒビターによる亜鉛の腐食抑制機構

大沢茂樹*, 広江和美**, 武田 誠*

(昭和56年9月7日受理)

Studies on Corrosion Inhibition of Zinc by Organic Inhibitors

SHIGEKI OHSAWA, KAZUMI HIROE and MAKOTO TAKEDA

Abstract – For a better understanding of the corrosion inhibitor mechanism, it should be quite profitable to know the structure of the films of adsorbed inhibitor molecules or surface films on metals. Most of organic corrosion inhibitors are chemically adsorbed on metallic surface by the formation of a chemical bond between their polar atoms and the metal. They cover the surface of metal specimens to separate metals from the corrosive environment.

The inhibitors used were 2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole (DMTDA), 2-amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazole (AMTDA) and 2-mercaptobenzothiazole (MBT). These inhibitors are all azole derivatives which have mercapto groups.

The protectiveness of the films formed on zinc was dependent on pretreatment concentration, temperature and etc. From these results the most desirable protection could be afforded to zinc.

Corrosions inhibitors afforded by pretreating zinc was evaluated. Electrochemical characteristics of pretreated zinc mirrors were monitored using rapid polarization technique.

The electrochemical polarization results show that the inhibition of the pretreated zinc is mainly cathodically controlled in the NaCl solution. Polarization curves also shows that the films acted as physical barrier layers. It appears that the breakdown of protective films initiates at relatively weak spots of its films such as grain boundaries. Day long corrosion test in aerated, uninhibited 3% NaCl solutions correlated well with results of electrochemical polarization measurements. Both types of tests indicated that DMTDA were generally superior to the other inhibitors tested, both in near neutral and mildly acidic NaCl solutions. The efficiency of these inhibitors were found to increase in the order, AMTDA < MBT < DMTDA.

The structures of the surface films formed on Zinc was determined with UV, NMR, IR, ATR and ESCA. Experiment data suggested that the surface films formed on zinc by inhibitors were composed of a highly inert films. The spectra also indicated that such films continued to grow beyond the chemisorbed monolayer stage to form films. Film growth involved precipitation of Zn ions as highly insoluble Zn complexes at the solid/liquid interface. It is concluded that the inhibition is due to protection of deposit type films, but not due to the chemisorbed films.

1. 緒 言

有機インヒビターは、金属に結合して、金属と腐食性物質との反応を遮断することで防食効果を示す。そのため金属との結合の強さが大きく影響する。この結合の強

いものほどインヒビターとしての効果を高める。したがって、化学結合が強いものが要求される。すなわち、インヒビターの反応基の中心原子の電子供与性の高いもの¹⁾ほどよい。

結合分子の極性基の中心元素は、周期律表第5族bおよび第6族bすなわち、N、P……およびO、S……系

* 茨城大学工学部金属工学科（日立市中成沢町）

** 茨城大学大学院工学研究科金属工学専攻（現、三井金属鉱業株式会社，神奈川県川崎市）

列のものが多い。一般に、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SH}$ 、のような酸基を含む化合物は、水素と置換することによって金属と結合しやすく、 $=\text{O}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $=\text{NH}$ 、 $-\text{N}=\text{}$ 、 $=\text{NOH}$ 、 $-\text{S}-$ および $-\text{OH}$ のような塩基性基は金属に電子を与えることによって結合しやすい。酸性溶液中では、分子中に $-\text{S}-$ または $=\text{O}$ 結合をもつ $-\text{SH}$ 基が抑制効果が著しく、食塩水溶液中では、 $=\text{NH}$ または $-\text{SH}$ 基が存在するとより効果的であるとされている²⁾。そこで S が結合中心原子と考えられるメルタプタン類の、亜鉛に対する結合が極めて強いことから、これらの誘導体についてその反応機構を解明した。

2. 実 験

使用したインヒビターは、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-アジアゾール(DMTDA, 2, 5-Dimercapto-1, 3, 4-thiadiazol), 2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール(AMTDA, 2-Amino-5-mercapto-1, 3, 4-thiadiazol), 2-メルカプトベンゾチアゾール(MBT, 2-Mercapto-benzothiazol)である。亜鉛試料の化学組成は次のとおり: $\text{Pb} 28$, $\text{Cu} 4$, $\text{Cd} 3$, $\text{Sn} 2$, $\text{Fe} 2$, $\text{Al} 2$ ppm 板状亜鉛試料 ($20 \times 56 \times 1$ mm IR-ATR用), ($10 \times 20 \times 1$ mm 腐食試験用, ESCA用)を, $3 \mu\text{m}$ ダイヤモンド研摩後アセトンで洗浄した。インヒビターを25ml エタノールに溶解後, 全量を蒸留水で50mlとした。処理液のpH調整は, 0.1M 塩酸および0.1M 水酸化ナトリウムを用いた。20% 酢酸水溶液中で活性化処理した亜鉛試料を, 処理液中へ懸垂し, 被膜処理とした。

分極曲線の測定: 亜鉛試料の裏面をシリコンシーリング材で絶縁し, 被膜処理後, 定電位迅速法により分極曲線を求めた。測定には, 北斗A-305型ポテンシオスタットを用い, 電解液3% NaCl水溶液中でpH 6.0, 25°Cに保持し, 電位走査速度10mV/minで行った。

亜鉛板上被膜の構造解析: 亜鉛板上に生成した皮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った。0.01M- $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に等モル濃度のインヒビター溶液を加え, 数時間攪拌後濾過し, 生成した沈澱を洗浄, 乾燥後標準試料とした。これら標準試料について, UV(日立200-10型ダブルビーム分光光度計), ^1H NMR(Perkin-Elmer Model 日立-20B型核磁気共鳴装置), IR(日本分IR A-2型赤外分光光度計)の測定を行うと共に, 亜

鉛板上皮膜のIR-ATR(日本分光ATR-6型多重反射装置), ESCA(VG製ESCALAB5)の測定を行った。

3. 実験結果と考察

3.1 分極曲線

板状亜鉛試料を, DMTDA濃度0.01および0.001 mol/lのpH 5.5処理液に5分間浸漬した後, pH 6.0, 25°Cの3%水溶液中における亜鉛電極の定電位分極特性を調べた。その結果, カソード電流密度は, インヒビター被膜処理を行わないものより, 処理を行ったものの方が大であった。このことは, DMTDAの還元に基づくものである³⁾。また, 濃度を0.01 mol/l一定とし, pHを3.0, 5.5, および8.0に変化させ亜鉛試料を浸漬した後, 同様に測定した結果, 低pHほどカソード電流密度が大きくなる。このことは, 低pHではプロトン付加が容易におこり, DMTDAが金属表面に化学吸着するためである⁴⁾。さらに, 処理液濃度0.01 mol/l, pH 5.5で, 処理液温度を25, 50および80°Cに変化させ, 5分間浸漬した。その結果, 試料表面への皮膜形成状態は, 低温の方が吸着量は多く, 高温になるにつれ吸着量が減少する。このことは, 高温になるに従い, 物理吸着から化学吸着への移動が妨げられるためである⁵⁾。

AMTDAについても, DMTDAの場合と同じ条件下で定電位分極特性を調べた。その結果, インヒビター濃度を変化させた時と, 処理液温度を変化させた時のカソード電流密度は, DMTDAと同様の傾向を示す。しかし, 処理液pHを変化させた時のカソード電流密度は, まったく逆の傾向を示した。このことは, 低pH中での皮膜形成がプロトンの放電反応を促進し, 高pHでの処理が有利になるためである^{4) 6)}。

MBTを使って処理した場合, インヒビター濃度を変化させた時と, 処理液pHを変化させた時のカソード電流密度は, DMTDAと同様の傾向を示す。しかし処理液温度を変化させた時のカソード電流密度は, 高温で処理した方が大きいことから, 高温における皮膜生成速度は低温時より速く, 化学吸着による試料表面への吸着量が増加している。以上の結果より被膜処理条件を決定し, Table 1に示す条件で処理した亜鉛の定電位分極特性を求めた。その結果以下のことを確認した。

- (1) アノード分極挙動はほとんど変化しないが, カソード分極電流値はいずれも著しく小さくなる。これは, インヒビター・Zn沈澱皮膜が酸素還元反応活性部位

Table 1 Effective condition for pretreatment

Inhibitor	Conc. (mol/l)	Temp. (°C)	pH	Immersion time	Active time (sec)
DMTDA	0.001	25	3.0	1 day	10
AMTDA	0.01	25	8.5	1 day	10
MBT	0.001	80	4.0	60min	10

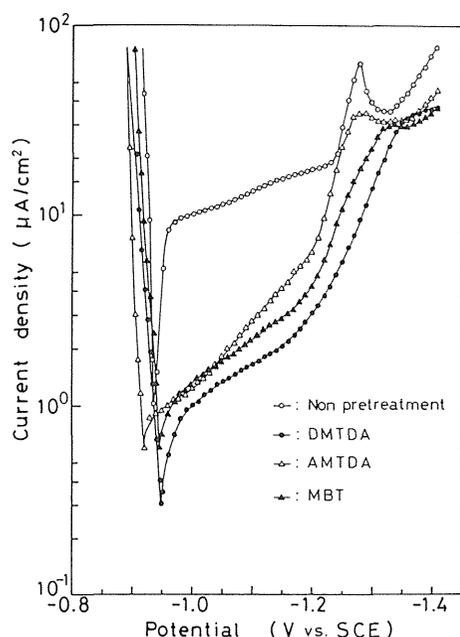
Active time: Time of 20%CH₃COOH immersion

Fig. 1 Polarization curves of zinc in aerated 3% NaCl of pH6.0 at 25°C after pretreatment at three different inhibitors.

を被覆することによる。

- (2) 1.3Vよりも貴側における腐食抑制効果は著しい。
- (3) アノード分極挙動は、カソード分極の時よりも再現性が悪い。しかし、腐食抑制効果が明らかに認められる。
- (4) AMTDAの平衡電位は、DMTDA、MBTと異なり、貴側へ移動している。
- (5) 腐食抑制効果は、DMTDA > MBT > AMTDAの順である。

3.2 紫外吸収スペクトル

Table 2にDMTDA, DMTDA-Zn, AMTDA,

Table 2 Ultraviolet Absorption Spectra of DMSO Solution with Inhibitor and its Compounds.

Compounds	Max. λ (nm)
DMTDA	275 353
DMTDA-Zn	270 348
AMTDA	322
AMTDA-Zn	331
MBT	327
MBT-Zn	331

AMTDA-Zn, およびMBT, MBT-Znの紫外吸収スペクトルを示す。

DMTDAの275, 353 nmの2つの吸収極大がZn²⁺イオンが配位結合してDMTDA-Znを形成することにより、270, 348 nmに吸収極大を示し、それぞれΔλ5 nm短波長側にブルーシフトする。このシフトの原因は、-S-Zn結合をつくることによりDMTDAのチアゾール環のC=N結合の長さが1.29 Åも短くなり、1.26 Åに変化したためである。またAMTDAは322 nmに吸収極大を示すが、AMTDA-Znは331 nmに吸収極大を示しΔλ9 nm長波長側にレッドシフトする。このシフトの理由はチアジアゾール環のC=N結合には余り関係なく、C-S結合が長くなるためであるとされている。同様にして、MBT 327 nmとMBT-Zn 331 nmの吸収極大の差4 nmも、ベンゾチアゾール環のC-S結合が長くなったために長波長側にレッドシフトしたものと推定される。

3.3 核磁気共鳴スペクトル

極性基-SHと-NH₂の挙動に着目するため、NMR

スペクトルの化学シフトを測定した。

Table 3にDMTDA, DMTDA-Zn, AMTDA, AMTDA-Zn, およびMBT, MBT-ZnのNMRスペクトルを示す。

Table 3 ¹H NMR Spectra of DMSO₆ Solution with Inhibitor and its Compounds.

Compounds	Chemical Shifts (τ)		
	-SH	-NH ₂	ring proton
DMTDA	5.73		
DMTDA-Zn	6.70		
AMTDA	6.35	3.06	
AMTDA-Zn	6.64	2.84	
MBT	6.11		2.43 2.77
MBT-Zn	6.71		2.43 2.90

DMTDAの-SHは、一重線の鋭いシグナルとして5.73τに共鳴するが、DMTDA-Znになることにより

-SHはその対称性が失われ、隣接基による磁気異方性効果により6.70τに共鳴する。

AMTDAの-SHは、AMTDA-Znになることにより6.35τから6.64τにシフトする。一方、AMTDAの-NH₂は、2分子が会合する分子間水素結合による幅の広いシグナルとして3.06τに共鳴する。AMTDA-Znにおいてもその状態は変わらず、2.84τと低磁場へシフトする。以上、隣接基による磁気異方性効果のためのシフトである。

MBTの-SH 6.11τの幅広いシグナルは-SHのプロトンがNに帯電したためであり、磁気異方性が通常の-SHと異なっている。

3.4 光電子スペクトル

内核電子準位からのスペクトルの化学シフト測定より、原子の結合状態を明らかにするため、Zn, ZnS, AMTDA処理皮膜, AMTDA処理皮膜およびMBT処理被膜の光電子スペクトルを測定した。

Fig. 2に示した皮膜のスペクトルには、これらの構成元素であるZn, S, CおよびNの結合エネルギーが確認

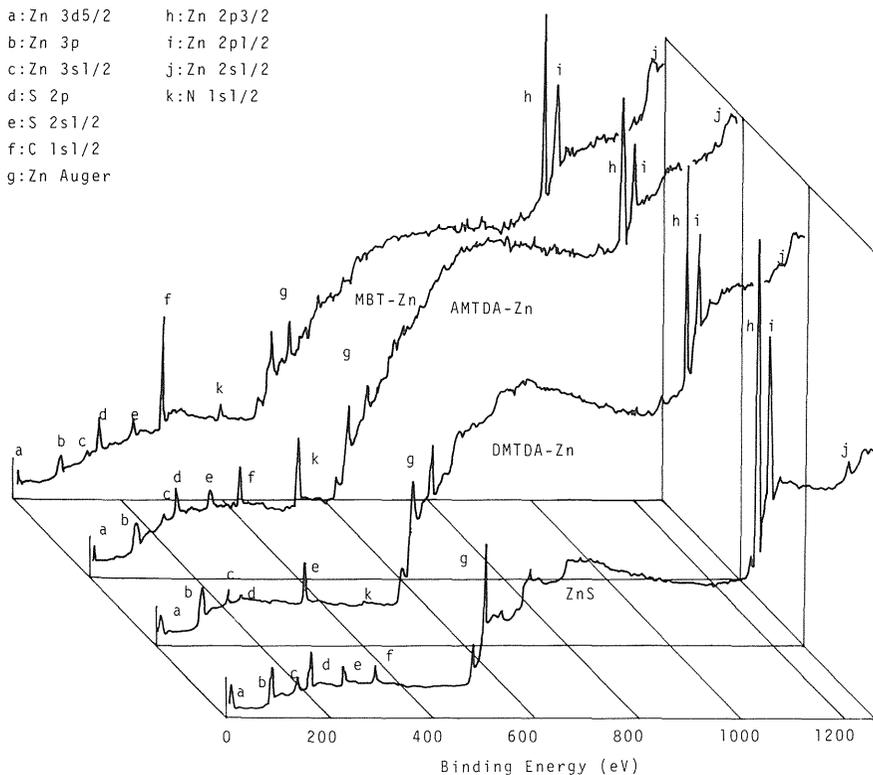


Fig. 2 ESCA spectra of a film formed by the reaction between zinc and inhibitors

できる。さらにそれぞれのZn 2p^{3/2}, S 2pおよびC 1s^{1/2}の結合エネルギーについて測定した結果をTable 4に示す。Zn 2p^{3/2}の化学シフトは順に, DMTDA>MBT>AMTDAであり, 定電位分極特性による結果と一致する。AMTDA処理皮膜のC 1s^{1/2}が, 2つのピークに分離しているのは=C-Sと=C-Nが存在するためである。

Table 4 Binding energy of Zn, ZnS, DMTDA-Zn, AMTDA-Zn and MBT-Zn (eV)

	Zn 2p ^{3/2}	S 2p ^{1/2}	S 2p ^{3/2}	C 1s ^{1/2}
Zn	1019.98			
ZnS	1020.37	160.69	159.67	
DMTDA-Zn	1020.99	161.38	159.99	283.40
AMTDA-Zn	1020.37	162.16	160.30	282.58 284.56
MBT-Zn	1020.87	162.128	160.69	283.16

3.5 IR・IR-ATRスペクトル

チアジアゾール環のC=N結合がDMTDA-Znの生成により短くなることは, 環のC-S結合にも影響をおよぼす。遊離のDMTDAのチアジアゾール環のC-S結合の長さは, 1.74 Å⁶⁾であり, これに比べDMTDA-Znの環のC-S結合は1.76 Å⁷⁾とほとんど変わらない。これらチアジアゾール環のνC-Sは, (1120(s), 1070(m), 1048(s)→1100(vs), 1048(s) cm⁻¹)と大きなシフトは見られない。

DMTDA-Znの形成による, DMTDAのδ S-H(940(m), 918(w) cm⁻¹)の消失は, C-S-Zn結合の存在を示唆し, チアジアゾール環ν ring中のνC=N(1620(s)→1470(m) cm⁻¹)もまたこのことを指示する。

SH基とチアジアゾール環との結合によるνC-Sは, Hirshmannらによって指摘されたように-S-C=Nより得られるνC-S(750(m), 710(vs), 655(m)→690(w), 665(m) cm⁻¹)は, DMTDA-Znの形成により低波数側へシフトしている。これはC-S結合距離が, 1.60 Å⁶⁾から1.74 Åと変化することに起因する。

板上亜鉛試料上に結合した皮膜では, チアジアゾール環のν ring 1620(s) cm⁻¹が消失し, 1500(m), 1470(m), 1380(s) cm⁻¹に新たに吸収帯が現われる。これ

らの吸収帯は, DMTDAチアジアゾール環のν ringに類似しており, DMTDAと同様の環構造を示唆している。チアジアゾール環のνC-Sは, DMTDA-Znと比較してνC-S(1100(s), 1048(s)→1100(s), 1035(s) cm⁻¹)はほぼ同じ位置にあらわれる。

チアジアゾール環と-SHの結合を示すνC-Sは, DMTのνC-Sに類似した波類を示しνC-S(750(m), 710(vs), 655(m)→750(m), 730(s), 650(s) cm⁻¹)に現われる。

これらの事実から, 板上亜鉛試料上に形成した皮膜の構造は, チアジアゾール環が試料表面に対し水平に結合しているものと思われる。そこで, これを確かめるため遠赤外スペクトルを測定した結果, ν S-M420(m) cm⁻¹を確認した。Fig. 3にその構造を示す。

AMTDAとAMTDA-Znのスペクトルから, その構造を推定した。

Lieber⁸⁾, Sbrana, Ginanneshi⁹⁾ およびGoerdeler¹⁰⁾による結果から考察して, チアジアゾール環の

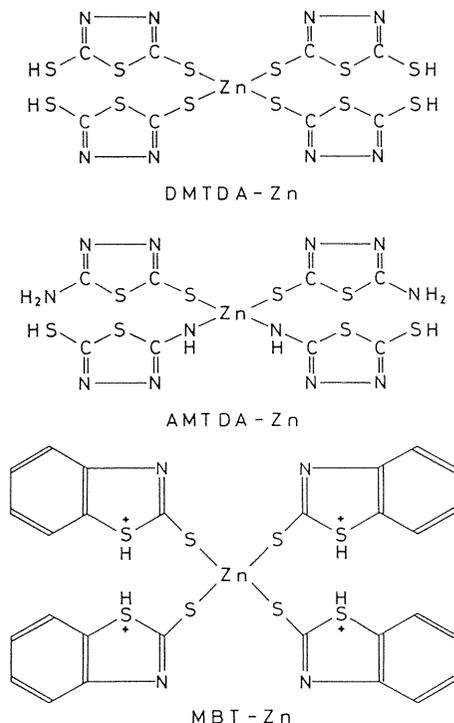


Fig. 3 Structures of chemical bond.

Table 5 Infrared Absorption and ATR Spectra with Inhibitor and its Compounds.

Compounds	(νC-S)			(δS-H)		Other bans		
2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole	1120s	1070m	1050sh	940m	918w	1500vs	1450s	1388sh
	1048s	750m	710vs			1265vs		
	655m							
Zinc complexe of 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole	1100vs	1048s	780s			1620s	1326vsbr	
	690w	665m						
Zinc complexe of 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole on zinc plate	1100s	1035s	750m			1470m	1500m	
	730s	650s				1380s		
2-Amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole	742vsbr			930m	850m	1600vs	1560s	1530vs
	665m	642w				1495vs	1450sh	1360vs
	1170m(νC-N)					1330s	1282sh	
Zinc complexe of 2-Amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole	757s	742vs	760m			1585m	1560m	1450s
	658w					1365vs	1310s	1275m
	1158m(νC-N)					1240s		
2-Mercaptobenzodiazole	1076s	1030vs		935w	870m	1600m	1495vs	1455m
				850m		1430vs	1322s	1285m
				1155m	1128m			
				1010s(δC-H)				
Zinc complexe of 2-Mercaptobenzodiazole	1086s	1026s		1165sh	1133sh	1570m	1455m	1380vs
				1020s		1315m	1285w	1240m
				760vs(δC-H)				
Zinc comp;exe of 2-Mercaptobenzodiazole on zinc plate	1084s	1026s		1020s		1450m	1370vs	1303w
				760vs(δC-H)		1235m		

Abbreviations: s, strong; m, medium; w, weak; sh, shoulder; br, broad

ν ring の高波数側へのシフトは、SH₂ 基の結合によるものであり、低波数側へのシフトはSH基の結合によるものであることが示唆できる。

AMTDAチアジアゾール環のν ring第1群および第2群はAMTDA-Znと比較してν ring第1群(1600(vs), 1560(s), 1530(vs), 1495(vs) → 1585(m), 1560(m), 1450(s) cm⁻¹), ν ring第2群(1360(vs), 1330(s), 1282(sh) → 1365(vs), 1310(s), 1275(m), 1240(s) cm⁻¹) 低波数側へシフトする。

これらのシフトの原因は、C=N結合距離が短くなり、C-S結合距離が長くなるためのものと考えられ、また環のN-N結合距離は、1.35 Åから1.36 Å¹¹⁾と変わらないため、ν ringのシフトも小さいものである。

チアジアゾール環に結合したNH₂基のνC-NはAMTDA-ZnになることによりνC-N(1170(m) → 1158(m) cm⁻¹) 低波数側へシフトする。このことは、Zn-NH-C結合が生じたことによる。¹³⁾

またUeno, Marteu¹⁴⁾のδN-Mの帰属から、δN-Zn 500(m) cm⁻¹, δS-Zn 320(m) cm⁻¹を帰属し、このことにより、νC-SがνC-Nよりも低波数側にシフトすることが確認できる。

MBTは、Goulden¹⁵⁾およびFabian¹⁶⁾らによるνC=C

N帰属と、Katrizky¹⁷⁾らによるνC=Cの帰属から、ν ring第1群(1600(m), 1495(vs), 1455(m), 1430(vs) cm⁻¹)を帰属した。さらに、Sbrana⁹⁾のチアジアゾール環のν ring帰属から、ν ring第2群(1322(s), 1285(m), 1245(m) cm⁻¹)に帰属した。これに比べ、MBT-Znのν ring第1群、第2群の低波数側へのシフトは、C-SH結合のC-S結合距離の変化(1.60 → 1.73 Å¹⁸⁾)によるものである。

MBTのδS-HはMBT-Znの生成によりδS-H(935(w), 870(m), 850(m) cm⁻¹)消失している。これは明らかにC-S-Zn結合の生成を意味し、MBT-Znの存在を確認した。

MBT環のν ringはMBT-Znを形成することにより1570(mbr) cm⁻¹に現われるが、板状亜鉛試料皮膜では消失している。またベンゼン環のνC=C(1455(m) → 1455(m) → 1450(m) cm⁻¹)には、大きな変化は認められない。以上のことから、板状亜鉛試料上皮膜は、MBT-Znに近い構造を有し、板状亜鉛試料上に垂直に結合しているものと考えられる。

5. 結 論

(1) 電気化学的分極挙動は前処理した亜鉛の腐食抑制効果は、NaCl溶液中でもカソード側にあることが確認できた。また、弱酸性NaCl溶液中で、DMTDAが他の2つのインヒビターよりすぐれていることを示した。これらのインヒビターの腐食抑制効果は順に、AMTDA < MBT < DMTDAである。

(2) 表面皮膜の構造をATRおよびESCAで調べた結果、インヒビターによって亜鉛上に形成された表面皮膜は、不活性な皮膜で構成されていた。またスペクトルはそのような皮膜が、化学結合した皮膜の単一層から、積層皮膜へ成長していることも示した。皮膜の成長は、固液界面で不溶の亜鉛錯体として亜鉛イオンの化学結合を伴っている。以上より腐食抑制は、不溶性亜鉛錯体と亜鉛表面との化学結合によるものであることが確認された。

Referenses

- 1) 藤井晴一, 田辺弘佳, 前田浩: 防食技術 18, 404 (1969).
- 2) 能登谷武紀: 防食技術, 27, 661 (1978).
- 3) 森戸延行, 末高澄: 日本金属学会誌 37, 216 (1973).
- 4) 荒牧国次: 金属表面技術, 25, 578 (1974).
- 5) 中川哲: 防食技術, 26, 461 (1977).
- 6) 荒牧国次: 防食技術, 25, 693 (1976).
- 7) Yu Tashpulatov, Z. V. Zvonkova, G. S. Zhdanov: Krista; ografiya, 2, 33 (1957).
- 8) Lieber et al: Can. J. Chem., 36, 801 (1958).
- 9) Sbrana & Ginanneschi: Spectro. Chimica. Acta, 22, 517 (1966).
- 10) Goerdeler et al: Chem. Ber., 89, 1534 (1956).
- 11) H. W. W. Ehrlich: Acta Cryst., 13, 946 (1960).
- 12) Stewart: J. Chem. Phys., 30, 1259 (1959).
- 13) F. Hanic, M. Serator: Chem. Zvest, 18, 572 (1964).
- 14) K. Ueno, A. E. Martell: J. Phys. Chem., 60, 934 (1956).
- 15) J. D. S. Goulden: J. Chem. Soc., 1953, 997.
- 16) Fabian et al: Bull. Soc. Chim. France, 23, 287 (1956).
- 17) Katritzky, Simons: J. Chem. Soc., 1959, 2051. Katritzky, Simons: J. Chem. Soc., 1959, 2058. Katritzky, Simons: J. Chem. Soc., 1959, 3670.
- 18) J. D. Forrester et al: Inorg. Chem., 3, 1507 (1964).