

有機インヒビターによる亜鉛単結晶の腐食抑制機構

大澤茂樹*, 勇 晋平**, 武田 誠*

(昭和61年9月8日受理)

Studies of Corrosion Inhibition for Zinc Single Crystalline by Organic Inhibitors

Shigeki OHSAWA*, Shinpei ISAMI** and Makoto TAKEDA*

Abstract – The corrosion inhibition mechanisms of organic inhibitors for zinc single crystal are explained by adsorption and/or formation of inhibitors on the zinc.

The effects of inhibitors such as BIT (2-Mercaptobenzimidazole) and BOT (2-Mercaptobenzoxazole) on corrosion of zinc single crystal in 3%NaCl solution are investigated by measuring the polarization curves.

The structures of surface films formed on zinc are determined with NMR, IR, ATR, and ESCA spectra.

The polarization curves show that the Zn-BIT and Zn-BOT films acted as physical barriers. These barriers markedly inhibit both anodic and cathodic corrosion reactions, and BIT is superior to BOT as corrosion inhibitor for zinc. The polarization curves also indicate that the degree of corrosion inhibition is a function of crystal orientation, pretreatment time and nature of inhibitors.

1. はじめに

吸着型インヒビターは、防食効果に関与する基として極性基と非極性基を備えており、極性基は、親水性で金属との配位結合により、金属表面の電荷状態を変え、腐食反応の活性化エネルギーを大きくして反応し難くする。一方、金属から遊離した状態で存在するC、Hを中心とする非極性基は、金属表面に多数配列して、疎水性の皮膜を形成し、腐食反応に関係する電荷や物質の拡散を阻止する性質をもつ。そこで本稿では、電子供与性の極性基を持つベンズイミダゾールチオールおよびベンズオキサゾールチオールを用い、亜鉛単結晶の腐食抑制機構について検討した。

2. 実験

使用したインヒビターは、2-ベンズイミダゾールチオール (BIT, 2-Benzimidazole-thiol), 2-ベンズオキサゾールチオール (BOT, 2-Benzoxazole-thiol) である。

試料は、ブリッジマン法により作製した純亜鉛単結晶 (99.996 mass%) を用いた。これより (0001), (10 $\bar{1}$ 0), (10 $\bar{1}$ 1) の各面を有する厚さ 3mm の亜鉛板を切り出し、ひずみを取り除くため 210℃ 油浴中において 3hr の焼鈍を施した。さらに、片面を樹脂に埋め込み、試料面を 1 μ のダイヤモンド研摩剤で研摩した後、リン酸 37.5%、エタノール 62.5% 混合溶液中で電解研摩した。

亜鉛試料上に生成した皮膜の構造に関する知見を得る

* 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

** 茨城大学大学院工学研究科金属工学専攻 (現, 日新製鋼株式会社)

Graduate Student, Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Ibaraki University, Hitachi 316, Japan (Present, Nisshinseiko Co. Ltd.)

ため、次のような金属錯化合物の合成を行った。0.1M-Zn(CH₃COOH)₂・2H₂Oにモル比1:2の割合でインヒビター溶液を加え、1hr後生成した沈殿を洗浄、乾燥後標準試料とした。これらについて、¹HNMR(Perkin-Elmer Model 日立-20 B型核磁気共鳴装置)、IR(日本分光A-102型赤外線分光光度計、日立295型赤外分光光度計)の測定を行うと共に、20%酢酸水溶液中で活性化処理後、BIT 0.1mol/lエタノール溶液(pH5.5)およびBOT 0.1mol/lエタノール溶液(pH5.5)に24hr懸垂した亜鉛試料について、IR-ATR(日本分光ATR-6型多重反射装置)、ESCA(島津製ESCA750)の測定を行った。

インヒビター溶液に懸垂し皮膜処理した試料について、定電位迅速法により分極曲線を求めた。測定は、北斗ポテンショ・ガルバノスタットHA501型、参照電極に飽和カロメロ電極を用い、3%NaCl水溶液(pH7.0)の電解液を25℃に保持し、電位掃引速度をアノード側5mV/min、カソード側10mV/minとして行った。測定中は電解液中の溶存酸素を取り除くため、精製N₂ガスを吹き込んだ。

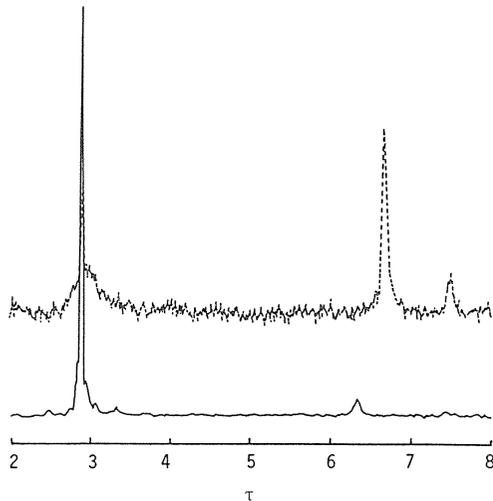


Fig. 1 ¹H NMR spectra of BIT and BIT-Zn.
 ——— BIT in dimethylsulfoxide-d₆
 - - - BIT-Zn in dimethylsulfoxide-d₆

3.2 赤外線吸収スペクトル, 赤外線全反射吸収スペクトル

BIT-ZnにおけるIRスペクトルで、イミダゾール環νring²⁾は、BITのそれと比較すると(1515(s), 1470(s)→1510(m), 1460(m)cm⁻¹)低波数側へシフトしている。このことは、配位化合物の形成によるイミダゾール

3.1 核磁気共鳴スペクトル

Fig. 1において、BITのSH基のプロトンは、一重線の鋭いシグナルとして6.3τに共鳴するが、BIT-Znになることにより6.7τにシフトする。Fig. 2において、BOTのSH基のプロトンのシグナルが消失している。こ

れは、溶媒和によりO⁻C-S-DMSO-d₆結合が生じた

ためであり、 $\begin{matrix} \text{C}-\text{N}^+\text{H} \\ || \\ \text{C} \end{matrix}$ のプロトン附加によるものと考え

られる。そしてBOT-Zn形成に伴い、Nに附加したプロトンが再びSH基を形成するため、6.7τ付近にシグナルが現われる。Bharucha¹⁾は一般に-COOH, -SO₃H, -SH, -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やすいと報告しているが、以上の結果から、BITおよびBOTのSH基の水素はこのような置換はしないことが確認できる。

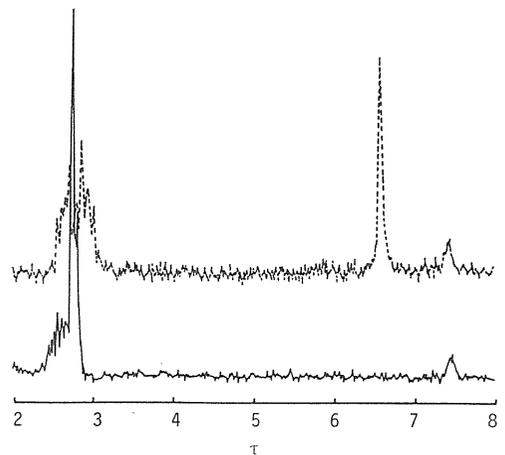


Fig. 2 ¹H NMR spectra of BOT and BOT-Zn.
 ——— BOT in dimethylsulfoxide-d₆
 - - - BOT-Zn in dimethylsulfoxide-d₆

環の変化に起因するものである。さらにイミダゾール環νC-Sが(619(w)→615(w)cm⁻¹)へ、νC=N²⁾が(1618(m)→1610(w)cm⁻¹)へ、νC-N(1359(s)cm⁻¹)とそれぞれ低波数側へシフトしている。このことは各結合間距離が長くなったことを意味するものである。(Table 1を参照)またFig. 3に示すATRスペクトルにおいて、νC-N 1610(w)cm⁻¹, νC=N 1355(m)cm⁻¹

Table 1 Infrared Absorption and ATR spectra with Inhibitor and its complexes.

Compounds	ν N-H	ν S-H	ν C-S	δ N-H	ν C-O-C	ν Ring in Imidazole	ν Ring in Oxazole	ν C=N	ν C-N
BIT	3160br	2325w	619w	745s		1470s 1515s		1618m	1359s
Zinc complex of BIT	3150br	2325w	615w	740s		1460m 1510m		1610w	1355s
Zinc complex of BIT on zinc plate	3150s	2325m		738s		1460m 1505m		1610w	1355m
BOT		2320w	610s		1170m		1450s 1475m 1510s	1620m	1345w
Zinc complex of BOT		2320w	605m		1170m		1430s 1460m 1500w	1615w	1330w
Zinc complex of BOT on zinc plate		2320m			1170w		1425s 1460m 1500m	1612w	1330w

BIT: 2-Mercaptobenzimidazole

BOT: 2-Mercaptobenzoxazole

Abbreviation: s, strong m, medium w, weak br, broad

の吸収帯は, BIT-Zn の吸収帯と一致することが確認できる。

同様に BOT-Zn における IR スペクトルを検討すると, BOT における吸収帯が BOT-Zn の形成により, オキサゾール環 ν ring が (1510 (s), 1475 (m), 1450 (s) \rightarrow 1500 (w), 1460 (m), 1430 (s) cm^{-1}) と低波数側へシフトしている。さらに, オキサゾール環 ν C-S が (610 (s) \rightarrow 605 (m) cm^{-1}) へ, ν C=N³⁾⁴⁾が(1620 (m) \rightarrow (1615 (w) cm^{-1}) へそれぞれ低波数側へシフトしており, 結合距離が長くなったことを示す。しかし, ν C-O-C(1170 (m) cm^{-1}) は変化がないことから, この位置の結合距離に

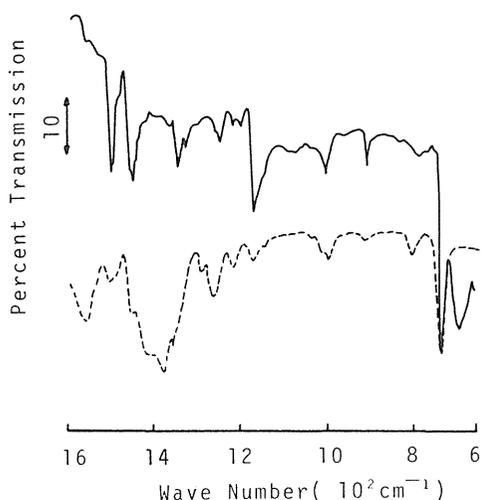


Fig. 3 Infrared absorption spectra of BIT-Zn and surface film on zinc.

— ATR spectra of film formed on zinc by BIT
 --- BIT-Zn

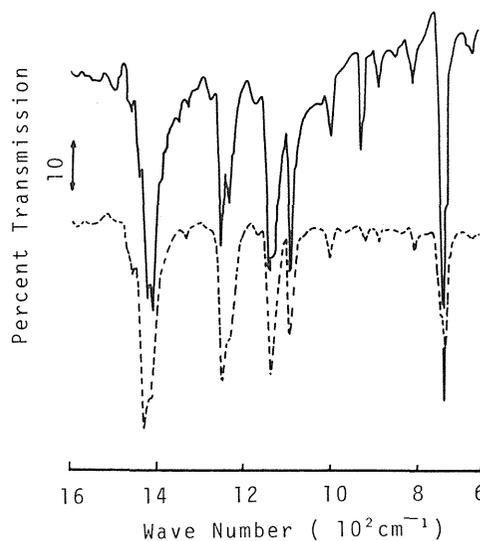


Fig. 4 Infrared absorption spectra of BOT-Zn and surface film on zinc.

— ATR spectra of film formed on zinc by BOT
 --- BOT-Zn

は変化がないことが示唆できる。また Fig. 4 に示す, ATR スペクトルから, ν C=N, ν C-O-C 吸収帯が BOT-Zn の吸収帯と一致することが確認できる。

3.3 光電子スペクトル

光電子スペクトルの化学シフトより電子の結合エネルギーおよび試料の化学結合の状態を知るため, BIT 処理皮膜および BOT 処理皮膜の光電子スペクトルを測定した。その結果を Fig. 5, Fig. 6 に示す。さらにそれぞれの S の 2p 軌道の結合エネルギーについて測定したが, ピー

クを確認するに至らなかった。このことは、金属表面では、酸化物、酸化物とインヒビターによる化合物、および Zn^{2+} とインヒビターによる化合物の3種の混在が考えられるが、本研究における皮膜処理の条件下では、皮膜表面に酸化物層が多く存在するため他の化合物が遮蔽されたものと考えられる。

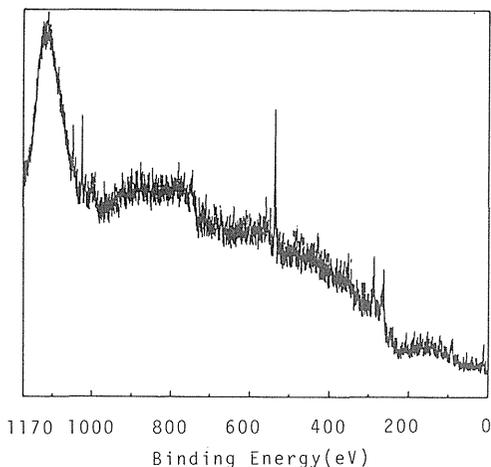


Fig. 5 ESCA spectrum of film formed by the reaction between zinc and BIT.

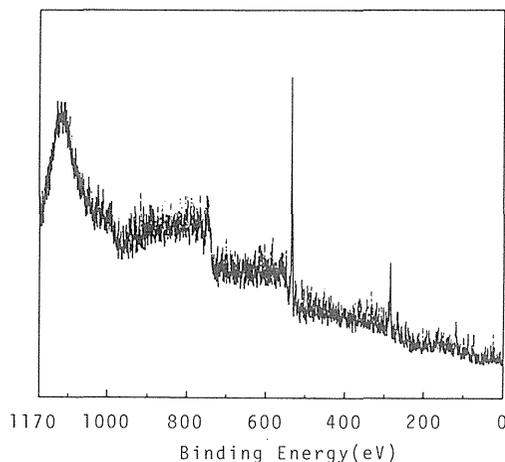


Fig. 6 ESCA spectrum of film formed by the reaction between zinc and BOT.

3.4 皮膜構造の決定

以上の結果から、BITの C_1-N および C_2-N の結合距離は、Zn と結合することにより短くなっており、 $\geq N$ および $\geq NH$ の Zn への吸着は考えにくい。また、BOT の $C-N$ の結合間距離も Zn と結合することにより短くな

っており、BIT同様 $\geq N$ の Zn への吸着は考えにくい。これらのことにより、インヒビター BIT および BOT の Zn に対する結合は、Fig. 7 に示す構造になることが示唆できる。

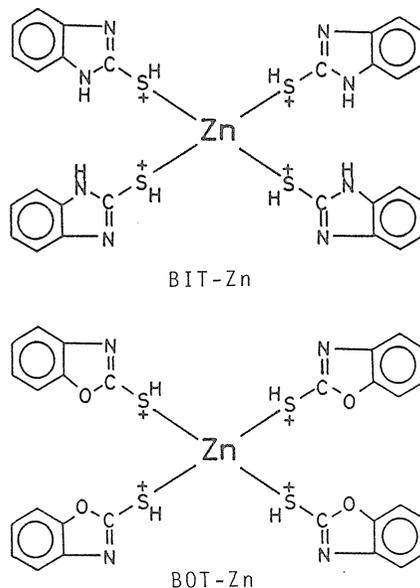


Fig. 7 Structures of Chemical bond.

3.5 分極曲線

多結晶体では、方位の異なる結晶が相接して表面に並んでいる。反応の駆動力となる表面エネルギーは、結晶粒の方位により異なり Smoluchowski⁵⁾ の計算によると5倍の違いがある。そこで面の違いによる影響を調べるため、各面における分極曲線を求めた。岡本ら⁶⁾によると、金属結晶格子表面において原子密度の大きい面ほど安定で、したがって不活性で腐食しにくいとされているが、結晶方位による安定性の差は、Lacombe や Gwathmey ら⁷⁾ によって認められているものの必ずしも前記の原則に合わない。原子密度は、(0001), (10 $\bar{1}0$), (10 $\bar{1}1$) の順に小さくなり、この順に腐食されやすいはずであるが、本実験では、カソード反応において (1010) と (10 $\bar{1}1$) の差はほとんどなく、原子密度が一番大きい (0001) が最もカソード反応が進行しやすい結果を得た。理由として、(i) 結晶方位による安定性の差が腐食液により異なる、⁹⁾ (ii) ひずみ取り時の残留ひずみの程度が各面により異なる、等が考えられるが、結論づけることはできない。アノード反応についての差はほとんどない。

インヒターへの浸漬時間の増加は、金属表面における皮膜形成量の増加により腐食抑制効果を増大すると期待できる。そこで、浸漬時間を 1 hr および 16 hr とした場合について分極測定を行った。その結果を Fig. 8 ~ 13 に示す。これらの結果から、いずれの面においても、自然電極電位が 1 hr のものより 16 hr のものの方が、貴な方向へ移動していることがわかる。特に(0001) でアノード反応およびアノード反応の両方が、浸漬時間の増加に伴い抑制されているのが顕著である。(Fig. 8, 9) また、他の 92 面については、カソード反応の抑制効果はあまり増大されておらず、アノード反応の抑制効果の増大が確認できる。このことは、亜鉛表面に対するインヒターの化学吸着の寄与が大きいかを意味する。

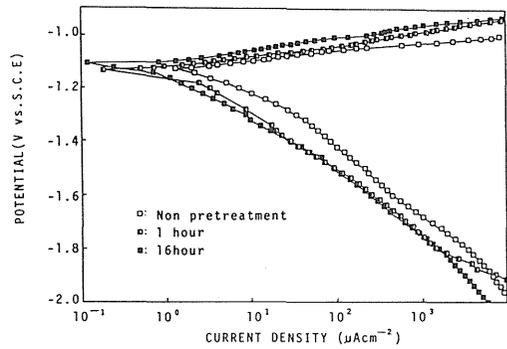


Fig. 10 Polarization curves of Zinc in aerated 3% NaCl of pH 7.0 at 25°C after pretreatment (BIT) for three different times with regard to (1010).

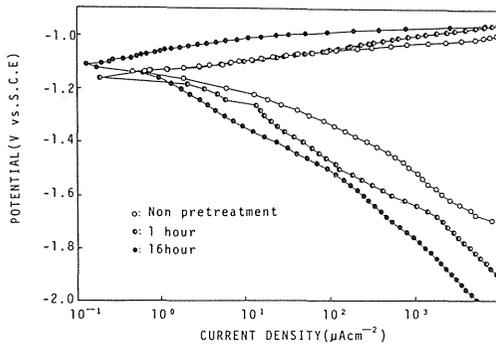


Fig. 8 Polarization curves of Zinc in aerated 3% NaCl of pH 7.0 at 25°C after pretreatment (BIT) for three different times with regard to (0001).

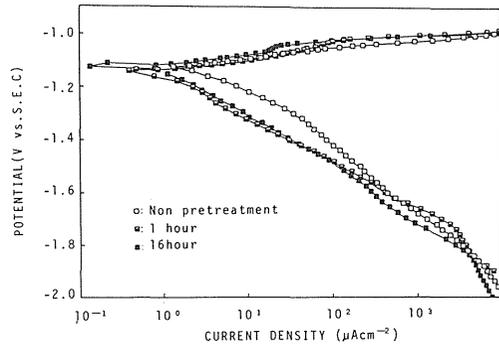


Fig. 11 Polarization curves of Zinc in aerated 3% NaCl of pH 7.0 at 25°C after pretreatment (BOT) for three different times with regard to (1010).

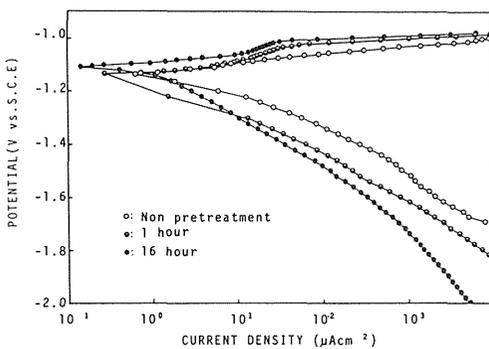


Fig. 9 Polarization curves of Zinc in aerated 3% NaCl of pH 7.0 at 25°C after pretreatment (BOT) for three different times with regard to (0001).

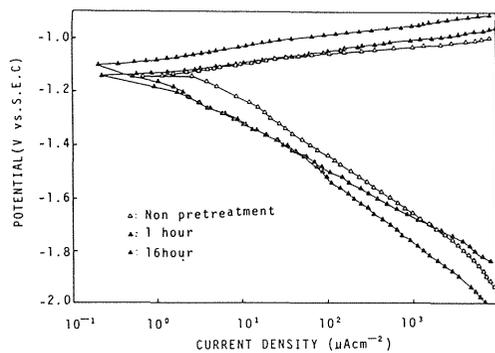


Fig. 12 Polarization curves of Zinc in aerated 3% NaCl of pH 7.0 at 25°C after pretreatment (BIT) for three different times with regard to (1011).

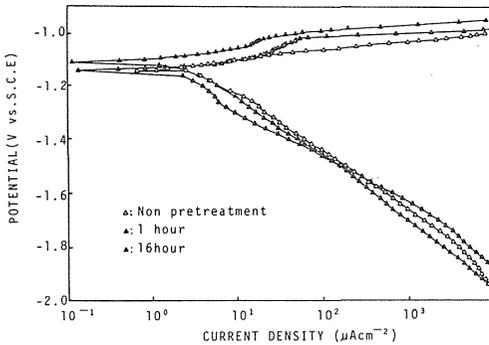


Fig. 13 Polarization curves of Zinc in aerated 3% NaCl of pH 7.0 at 25°C after pretreatment (BOT) for three different times with regard to (10T1).

BITの=NH, BOTの=Oは, 化学吸着による防食効果を増大させ, アノード反応の抑制に有利に働く。

Bharucha¹⁾によると, 食塩水溶液中では, Nを吸着中心とする化合物で, さらに-SH基を持つものの腐食抑制効果が著しいと報告されている。このことから, BITはBOTよりも高い腐食抑制効果が期待できる。Fig. 8～Fig. 13に示すように, アノード反応およびカソード反応ともにBITの方が抑制されていることがわかる。また, BOT処理したもののアノード分極において, 電流密度 $10\mu\text{A}/\text{cm}^{-2}$ 付近にみられる電流の停滞は, 濃度分極と微量に残っている溶存酸素による腐食生成物のための抵抗分極が考えられ, そしてその後の電流の急激な増加は, 腐食生成物もしくは錯体皮膜の一部破壊による Zn^{2+} の溶出によるものと考えられる。すなわち孔食発生に起因するものであると推定できる。¹⁰⁾ BOT処理したもののアノード反応の抑制効果がBITに比べ相対的に低いのは, このことにも起因しているものと考えられる。

4. 結 論

(1) 亜鉛表面における皮膜の構造は, ATRおよびESCA

の結果より2層構造と考えるのが妥当である。外層は酸化物を多く混在するインヒビターの縮合体あるいは誘導体を主成分としたものであり, 内層は金属イオンとインヒビターとの錯体を主成分としている。その構造は, インヒビターの吸着中心原子である-SH基のSの孤立電子対が金属側へ移動することで sp^3 混成軌道をつくり, Znに対し4配位することが明らかとなった。

(2) 電気化学的分極挙動において, 前処理した亜鉛の腐食抑制効果は, NaCl溶液中でアノードおよびカソード両側にあることが確認できた。また, 腐食抑制効果は, BITの方がBOTよりもすぐれている。特に(0001)において顕著である。

REFERENCE

- (1) N. R. Bharucha, British Non-Ferrous Metals Research Association Report, July (1966)
- (2) D. Garfinkel et al., J. Amer. Chem. Soc., 80, 3807 (1958)
- (3) Rosnati et al., Gazz. Chim. Ital., 90, 162 & 584 (1960)
- (4) R. P. Eichenbeger et al., Helv. Chim. Acta, 38, 284 (1955)
- (5) R. Smoluchowski, Phys. Rev., 60, 661 (1941)
- (6) G. Okamoto et al., Sci. paper Inst. Phys. Chem. Res., 29, 223 (1936)
- (7) P. Lacombe, L. Beaiyaid, J. Inst. Met., 74, 1 (1948)
- (8) A. T. Gwathmey, A. F. Benton, Tr. Electrochem. Soc., 77, 211 (1940)
- (9) R. Glauner, R. Glocker, Z. Krist., 80, 377 (1931)
- (10) 鈴木隆三, 柴田考夫, 長坂秀雄, 金属表面技術, 30, 11 (1979)