

クラウンエーテルの Zn-4%Al 合金におよぼす 腐食抑制効果の研究

大澤茂樹*, 武田 誠*

(平成元年 8 月 31 日 受理)

Studies of Inhibition Effect of Crown Ether on Zn-4% Al Alloy

Shigeki OHSAWA*, and Makoto TAKEDA*

Abstract— ^1H NMR, ^{13}C NMR, IR and IR-ATR spectra for bonding states and polarization curves measurements were carried out, and corrosion protection effects of two kinds of Crown Ether of 15-Crown-5 and 18-Crown-6 on Zn-4%Al alloy were clarified.

(1) Corrosion protective mechanism

^1H NMR, ^{13}C NMR, IR and IR-ATR spectra suggested that both 15-Crown-5 and 18-Crown-6 made film on Zn-4%Al alloy surface. It was confirmed that the films were chelate compounds produces by coordination between oxigene of saturate Ether compounds and Zinc ion.

(2) Corrosion protective effects

15-Crown-5 had a corrosion protective effects on Zn-4%Al alloys at pH=4.0 and 7.0 and 18-Crown-6 showed corrosion protective effects on Zn-4%Al alloys at pH=4.0, 7.0 and 9.0, respectively.

It was known from the polarization curves that the former effects appeared on cathode side in 3%NaCl solution.

1. 緒 言

Zn-4%Al 合金は、その優れた塑性加工性から、ダイカストおよび工芸用製品などに使用されているが、それらに対する防食処理はまだ確立していないのが現状である。

亜鉛の防食処理には従来から種々の方法が開発され、適用されてきたが、そのうちの一つとして、使用される腐食環境に腐食抑制剤を添加する方法がある。インヒビターは作用機構から分類すると、次の3つの型にわけられる。

- 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。

本研究で腐食抑制剤として使用するクラウンエーテルは、金属イオンが環状のエーテル酸素に配位することによりキレート化合物を生成する。もし生成したキレート化合物が金属表面を覆い、緻密に吸着すれば、沈殿型の被膜を形成するインヒビターとして、優れた腐食抑制効果をもつものと考えられる。

本研究では腐食抑制剤として次の2種のクラウンエーテルを用いた。

15-クラウン-5 (1, 4, 7, 10, 13-Pentaoxacyclo-pentadecane)。18-クラウン-6 (1, 4, 7, 10, 13, 16-Hexaoxacyclo-octadecane)。

この2種のクラウンエーテルについて、IR, IR-ATR, ^1H NMR および ^{13}C NMR スペクトルにより、

* 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

Zn-4%Al 合金表面の被膜構造を解析した。更に、その被膜の腐食抑制効果を分極曲線から検討した。

2. 実 験

2.1 腐食抑制剤

腐食抑制剤には次の2種の有機化合物①、15-クラウン-5および②、18-クラウン-6を使用した。腐食抑制剤はAldrich Chemical Company製のもので、15-クラウン-5の純度98%、18-クラウン-6の純度99%のものを使用した。

2.2 ^1H NMR および ^{13}C NMR スペクトルの測定

15-クラウン-5および18-クラウン-6と亜鉛の結合状態を検討するために ^1H NMR および ^{13}C NMR スペクトルを測定した。これらの測定には日本電子GSX400核磁気共鳴吸収装置を使用した。

これらの試料の調整には酢酸亜鉛とクラウンエーテルをモル比1:1の割合の混合し、その水溶液をpH=7.0に調整し保持した後、その沈殿物だけを採取して、デシケータ中にて乾燥して試料とした。また溶媒にはDMSO- d_6 、 ^1H NMR および ^{13}C NMR の測定には内部基準物質として、テトラメチルシラン(TMS)を使用した。

2.3 IR スペクトルの測定

Zn-4%Al 合金表面上に作成した被膜の構造に関する知見を得るため、15-クラウン-5および18-クラウン-6とクラウンエーテルと亜鉛との化合物を測定した。IRスペクトル用試料には ^1H NMR および ^{13}C NMR スペクトルと同一の試料を使用した。

15-クラウン-5のIRスペクトルはジクロロエタンで希釈した溶液法により、18-クラウン-6およびクラウンエーテル・亜鉛の化合物のIRスペクトルはKBr錠剤法によって測定を行なった。測定には日本分光A-102型赤外分光光度計および日立295型赤外分光光度計を使用した。測定領域は $4000\sim 250\text{cm}^{-1}$ とした。

2.4 IR-ATR スペクトルの測定

Zn-4%Al 合金表面の被膜構造を解析するために、合金表面に15-クラウン-5および18-クラウン-6の金属キレート化合物の吸着したIR-ATRスペクトルを測定した。

試験片はZn-4%Al合金板をプリズムに合うよう

$20\times 49\text{mm}$ および $20\times 56\text{mm}$ の大きさに切り出した。それらを厚さ0.1mmになるまで、耐水性研磨紙(240~1500)で研磨した後、ダイヤモンドペースト(6 μ , 1 μ)で境面仕上げを施し、アセトンで洗浄した。

金属キレート化合物を吸着させる場合は上記の試験片を0.1N酢酸で活性化させた後、0.01mol/lに調整したクラウンエーテルの水溶液(pH=7)に24時間浸漬する。その後合金表面の余分なクラウンエーテルを除去するためにアルコールで洗浄し、デシケータ中で乾燥したものを試験片とした。

IR-ATRスペクトルは、日本分光A-102型赤外分光光度計に日本分光ATR-6型のMultipul Reflection Singlem Beamを組合せて測定した。

2.5 Zn-4%Al 粉末と試薬の反応吸着物のIRスペクトルの測定

亜鉛と試薬の結合状態を解析するためにZn-4%Al粉末と試薬の反応吸着物のIRスペクトルを測定した。

試料の調整にはZn-4%Al粉末を0.1N酢酸で活性化させた後、0.01mol/lに調整した15-クラウン-5および18-クラウン-6の水溶液(pH=7.0)に24時間浸漬する。それをデシケータ中にて乾燥後、試料した。Zn-4%Al粉末と試薬の反応吸着物のIRスペクトルはKBr錠剤法によって測定した。

2.6 分極曲線の測定

クラウンエーテルによって、Zn-4%Al合金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。

測定に伴う試験片の作成にはZn-4%Al合金を $10\times 10\text{mm}$ に切り出し、電極面を残して樹脂埋めした。その電極面を耐水性研磨紙(#240-1500)で研磨後、ダイヤモンドペースト(6 μ , 1 μ)で境面仕上げを施し、アセトンで洗浄後デシケータ中で乾燥させたものを試験片とした。

クラウンエーテルを吸着させる場合には、IR-ATRスペクトル用試験片と同様の手順で吸着させた。

分極曲線の測定には三電極動電位法を使用した。電解液は3%NaCl水溶液およびこの水溶液に0.001mol/lのクラウンエーテルを溶解し、pH=4.0, 7.0および9.0としたものを使用した。また溶存液酸素の影響を除くためにセル内は空気飽和状態に保持した。測定は三電極動電位法で行い、ポテンショスタットは北斗

電子工業製 HA-301 を使用した。参照電極には飽和カロメル電極, 対極には白金電極を用いた。電位掃引速度はアノード側に 5 mv/min , カソード側に 10 mv/2 min で行った。なお電解液は高温槽で 25°C に保持した。

3. 実験結果と考察

クラウンエーテルにより Zn-4%Al 合金表面に生成する被膜の構造を IR, IR-ATR, ^1H NMR および ^{13}C NMR スペクトルの測定により検討した。

3.1 ^1H NMR および ^{13}C NMR スペクトル

図 1 に示す 18-クラウン-6 および 18-クラウン-6 と亜鉛イオンとの化合物の ^1H NMR スペクトルの測定結果を示す。18-クラウン-6 および 18-クラウン-6 Zn 配位化合物のスペクトルにおいて, 6.5τ 付近に共鳴している二重線のシグナルは, クラウンエーテルの CH_2 のプロトンによるものである¹⁾。 7.5 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 TMS のプロトンによるものである¹⁾²⁾³⁾。

18-クラウン-6 Zn 配位化合物のスペクトルの 18-クラウン-6 のスペクトルには見られない新しいシグナルが 8.2τ に共鳴しているが, これは不純物によるシグナルで, 試料調整に使用した酢酸亜鉛の CH_3 のプロトンによるものである¹⁾。

15-クラウン-5 および 15-クラウン-5 Zn 配位化合物のスペクトルに関しても同様であり, 各クラウンエーテルによるスペクトルの差は見られない。図 2 に 15-クラウン-5 および 15-クラウン-5 Zn 配位化合物の ^{13}C NMR スペクトルの測定結果を示す。

15-クラウン-5 および 15-クラウン-5 Zn 配位化合物のスペクトルにおいて 69.9δ 付近に共鳴している一重線のシグナルはクラウンエーテルの炭素によるものである⁴⁾。また 39.3δ 付近に共鳴している多重線のシグナルは溶媒の DMSO-d_6 によるものである⁵⁾⁶⁾。

15-クラウン-5 Zn 配位化合物のスペクトルにはクラウンエーテルには見られない新しいシグナルが 22.6δ 付近に現われているが, これは試料調整に使用した酢酸亜鉛の CH_3 の炭素のシグナルである⁷⁾。

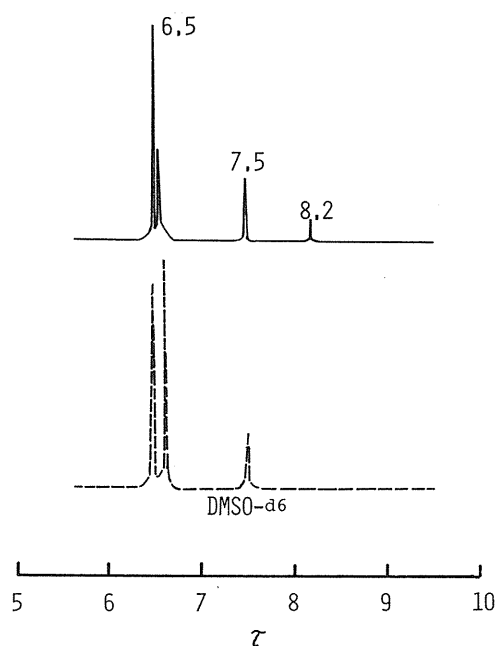


Fig. 1 ^1H NMR Spectra
 ----- Spectrum of 18-Crown-6.
 —— Spectrum of 18-Crown-6-Zn.

18-クラウン-6 および 18-クラウン-6 Zn 配位化合物のスペクトルに関する結果も同様であり, 各クラウンエーテルによるスペクトルの差は見られない。以上の結果から得られたことは, (1) 2つのクラウンエーテルの ^1H NMR スペクトルからは環プロトンの磁気異方性効果による差は認められない。即ち CH_2 のプロトンの共鳴吸収は 2つのクラウンエーテルの磁気異方性効果が等価であることを示唆する。クラウンエーテルと Zn イオンとの配位化合物が, 15-クラウン-5 も 18-クラウン-6 も 2つの配位化合物が環プロトンを型成する CH_2 の共鳴のシグナルが等しい値を示すことは平面構造が変形することなく同じ型態を型成していることを示唆する。

クラウンエーテルのような飽和エーテルはスピン結合定数 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もち, 飽和エーテルの酸素と亜鉛イオンとが結合しても環全体の平面構造が変形しないことが確認できる。(2) ^1H NMR スペクトルによる環プロトンのシグナルからはクラウンエーテルとクラウンエーテルと亜鉛イオンとの配位化合物の差異は認められない。それがクラウンエーテルの平面構造に変化がない

ことを示唆することから、環構造の変化を見つけるために、環の CH_2 の炭素のシグナルを ^{13}C NMR スペクトルから求めた。

その結果、クラウンエーテルおよびクラウンエーテル Zn 配位化合物のクラウン環の炭素のシグナルが等磁場にあらわれ、環構造に変化が現われなかった。このことはクラウンエーテル環の $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ の結合間隔が等しく、また結合角 $\angle\text{C-O-C}$ の角度も等しいことが確認できる。即ち C-O の結合距離と $\angle\text{C-O-C}$ の結合角が等価であることからクラウンエーテルの平面構造は亜鉛イオンによる配位結合が生じても平面構造は変化しないことが確認できた。

また $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ の $^1J_{\text{CC}}$ スピン結合が 69.9Hz にあらわれることから 2 つのクラウンエーテルも亜鉛イオンとの配位化合物も等価であり、クラウン環の変型はみられないことが解明できた。

鉄イオンとクラウンエーテルの酸素との結合状態を明確にするために赤外線吸収スペクトルおよび全反射赤外線吸収スペクトルの測定を行った。

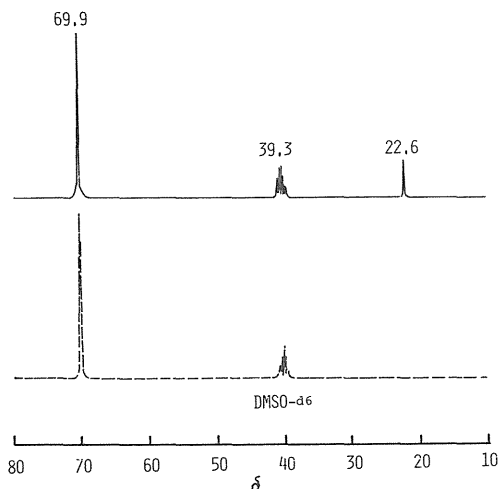


Fig. 2 ^{13}C NMR Spectra
 -----Spectrum of 15-Crown-5.
 -----Spectrum of 15-Crown-5-Zn.

3.2 IR および IR-ATR スペクトル

図 3. に 15-クラウン-5 および 15-クラウン-5 と亜鉛イオンとの配位化合物による IR スペクトルを示す。

15-クラウン-5 では、C-H の面外変角振動が 940cm^{-1} に現われ、 1120cm^{-1} 付近に環状の C-O-C 伸縮振動の吸収帯が現われる。また 1350 および $1470\sim 1420$

cm^{-1} に C-H の面内変角振動の吸収帯が現われた⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾。

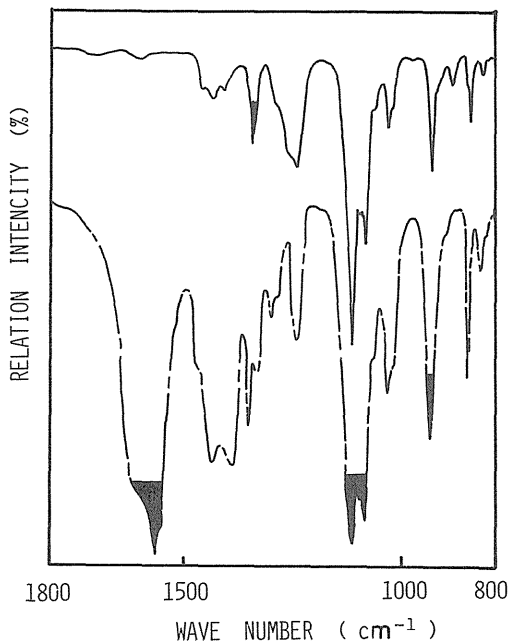


Fig. 3 IR Spectra of 15-Crown-5 and 15-Crown-5-Zn
 -----Spectrum of 15-Crown-5.
 -----Spectrum of 15-Crown-5-Zn.

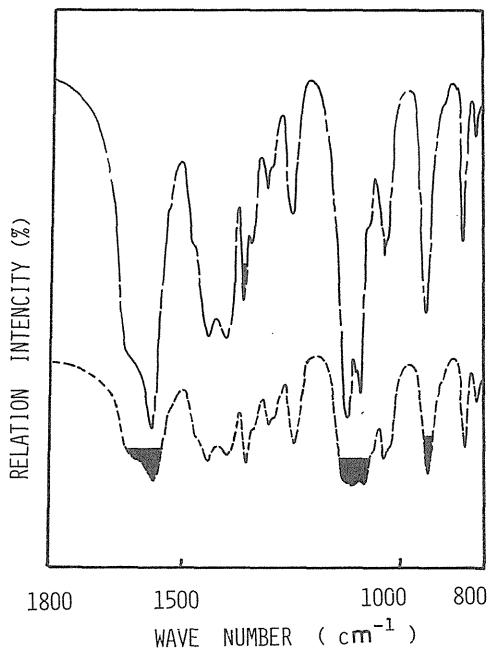


Fig. 4 IR and IR-ATR Spectra of 15-Crown-5-Zn
 -----IR Spectrum of 15-Crown-5-Zn.
 -----IR-ATR Spectrum of 15-Crown-5-Zn.

これと比べて15-クラウン-5 Znの配位化合物のIRスペクトルは, C-H 面変角, C-O-C 伸縮および C-H 面内変角振動が15-クラウン-5 しほほ同波数に吸収帯が現われる。そして, それらの吸収帯の他に1570 cm^{-1} 付近に新しい吸収帯が現われている。これは H. S. Gold¹¹⁾らが指摘した15-クラウン-5の酸素と亜鉛イオンが配位結合することによって生じたキレート化合物の骨格振動の吸収帯である。

図4に15-クラウン-5 Zn配位化合物および Zn-4%Al合金表面上に15-クラウン-5を吸着させた IR-ATR スペクトルを示す。

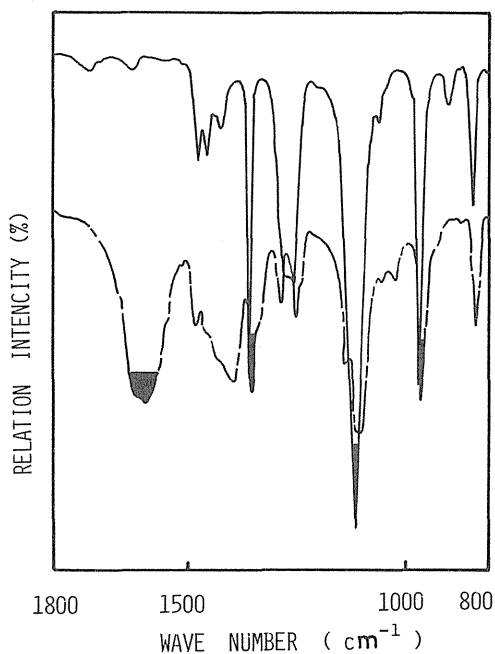


Fig. 5 IR Spectra of 18-Crown-6 and 18-Crown-6-Zn
Spectrum of 18-Crown-6.
Spectrum of 18-Crown-6-Zn.

これらの2つのスペクトルはほぼ同波数に吸収帯が現われている。これらの事実は Zn-4%Al合金から遊離した亜鉛イオンが, 15-クラウン-5の酸素に配位することによりキレート錯体が形成され, その錯体が Zn-4%Al合金表面に沈殿吸着しているものと確認できる。

図5に18-クラウン-6および18-クラウン-6 Zn配位化合物のIRスペクトルを示す。

18-クラウン-6の構造は15-クラウン-5の構造に酷似しているため, これら2つの吸収帯は殆んど同

波数に現われている。またキレート錯体の骨格振動が1590 cm^{-1} に現われているのが確認できた。

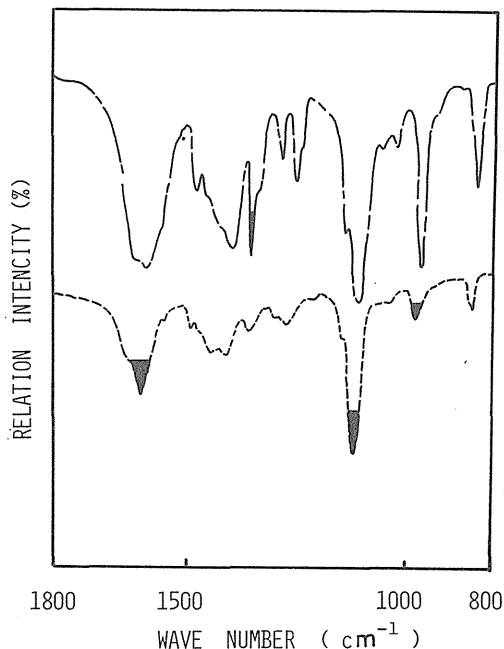


Fig. 6 IR and IR-ATR Spectra of 18-Crown-6-Zn
IR Spectrum of 18-Crown-6.
IR-ATR Spectrum of 18-Crown-6-Zn.

図6に18-クラウン-6 Zn配位化合物および Zn-4%Al合金表面上に18-クラウン-6を吸着させた IR-ATR スペクトルを示す。吸収スペクトルと全反射吸収スペクトルの2つのスペクトルの比較から得られた結果は, キレート骨格振動, C-H 変角振動および C-O-Cの飽和エーテルの伸縮振動のどの波数部分も同波数に吸収帯が現われている。これらの事実は18-クラウン-6 Zn配位化合物の透過吸収スペクトルと Zn-4%Al合金表面に沈殿吸着した化合物が全く同じ構造を持っていることが明確になった。

クラウンエーテルの酸素と金属イオンとの結合状態をさらに詳しく検討するために18-クラウン-6 Zn配位化合物のIRスペクトルを400 cm^{-1} の領域まで測定した。それを図7に示す。

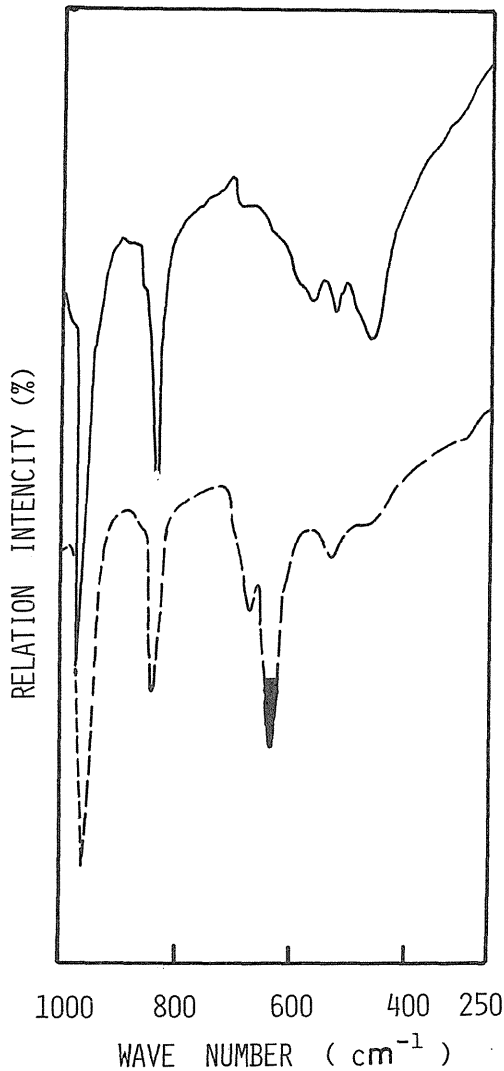


Fig. 7 IR Spectra of 18-Crown-6 and 18-Crown-6-Zn
 -----Spectrum of 18-Crown-6.
 -----Spectrum of 18-Crown-6-Zn.

この遠赤外部のスペクトルから得られた結果は18-クラウン-6のIRスペクトルからは得られない新しい吸収帯が18-クラウン-6 Zn 配位化合物では620 cm^{-1} 付近に現われていることである。この吸収帯はJ. Lecomte¹²⁾により明らかにされたZnイオンとクラウンエーテルの酸素との結合によるO-Znの変角振動吸収帯であることが明らかになった。

図8および図9に2つのクラウンエーテルのIR-ATRスペクトルとZn-4%Al粉末とクラウンエーテルの反応吸着物のIRスペクトルを示す。

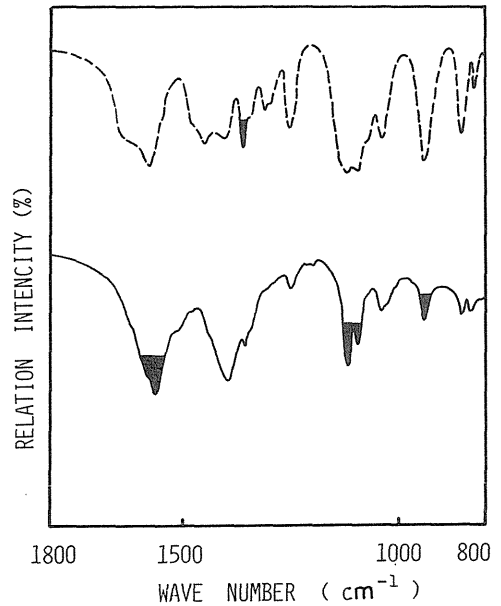


Fig. 8 IR-ATR Spectrum and IR Spectrum of adsorption of 15-Crown-5 on Zn-4%Al power surface.
 -----Spectrum of IR-ATR of 15-Crown-5 on metal surface.
 -----IR Spectrum of 15-Crown-5 on Zn-4%Al power surface.

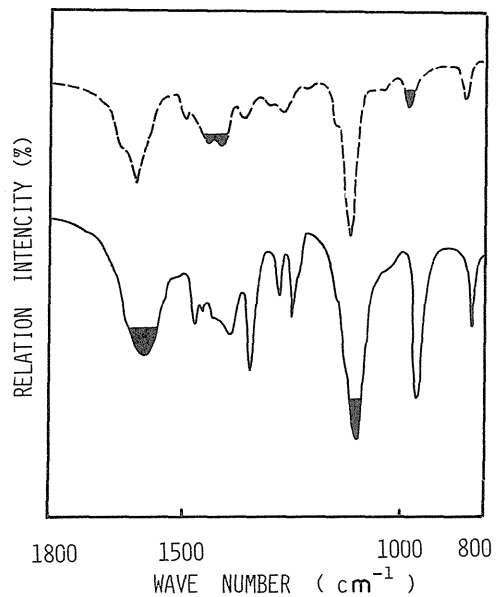


Fig. 9 IR-ATR Spectrum of 18-Crown-6 Zn and IR Spectrum of 18-Crown-6-Zn on Zn-4%Al power surface.
 -----IR-ATR Spectrum of 18-Crown-6-Zn on metal surface.
 -----IR Spectrum of 18-Crown-6-Zn on Zn-4%Al power surface.

この2つのスペクトルも骨格振動のC-O-C-M, 飽和エーテル結合の伸縮振動C-O-Cおよび面内, 面外変角振動のC-Hがともに同波数に現われている吸収帯から考察して, Zn-4%Al合金表面に吸着している錯体と粉末に吸着している錯体が同じ構造を有していることが確認されるとともに, 金属イオンと酸素との結合状態が, より明確となった。

3.3 分極曲線の測定

腐食反応はアノードおよびカソード両反応の組み合わせによって進行するので, クラウンエーテルがいずれか一方あるいは両反応を抑制すれば, 腐食反応を抑制することができる。ゆえに通常分極曲線は防食効果を判定するための一つの目安となる。

図10, にクラウンエーテル未添加の3%NaCl水溶液(pH=4.0, 7.0および9.0)中におけるZn-4%Al合金の分極曲線を示す。pH=4.0および7.0の時は分極曲線がほぼ一致しているが, pH=9.0のときはカソード分極において電流密度の停滞域が低電流密度側へシフトしている。この現象はZn-4%Al合金表面上に安定な水酸化被膜が生成し, 不働態化被膜を形成したためである¹³⁾¹⁴⁾。

図11は, クラウンエーテル(15-クラウン-5および18-クラウン-6)を3%NaCl水溶液中に添加し, 液性をpH=4.0としたときの分極曲線の挙動をクラウンエーテルの未添加のときと比較したグラフである。なお, クラウンエーテルを添加する場合の試験片にはより大きな効果を期待するため, あらかじめクラウンエーテルを吸着させておいた。図11から得られたことは, クラウンエーテルを添加したときは, クラウンエーテル未添加のときよりも電流密度の停滞域が低電流側にシフトしている。これはZn-4%Al合金表面上に15-クラウン-5が吸着することによって形成された被膜が腐食を抑制するためである。18-クラウン-6を添加したときは, その停滞域がクラウンエーテル未添加のものよりも電流密度側にシフトしているが, 15-クラウン-5を添加したときに比べそのシフトの幅は小さい。

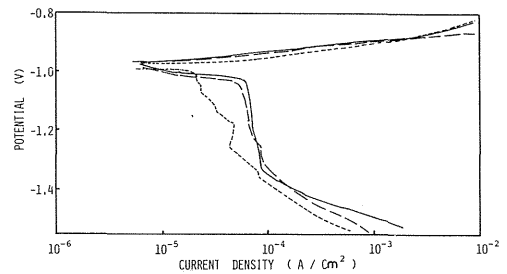


Fig. 10 Polarization curves of Zn-4%Al alloy at non addition Crown Ether.
pH=4.
pH=7.
pH=9.

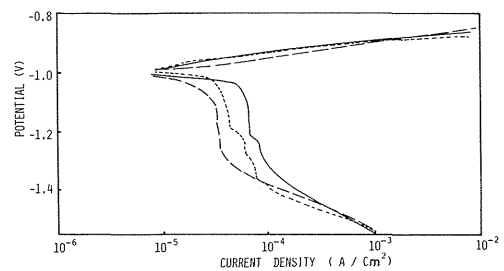


Fig. 11 Polarization curves of Crown Ether on Zn-4% Al alloy surface at PH=4. (298K)
—— Non addition Crown Ether.
..... Additive 15-Crown-5.
- · - · - Additive 18-Crown-6.

以上の実験事実より, 腐食は金属溶解のアノード反応と水素発生あるいは水酸化イオン生成のカソード反応の組合せで進行するため, カソード反応抑制効果のある15-クラウン-5および18-クラウン-6はZn-4%Al合金に対し腐食抑制剤であると言える。

図12はクラウンエーテルを添加し, 液性をpH=7.0としたときの, 分極曲線の挙動をクラウンエーテル未添加のときと比較したグラフである。

クラウンエーテルを添加したときは共にクラウンエーテル未添加のときよりもカソード領域で電流密度の停滞域が低電流密度側にシフトしている。

pH=4.0のときと同様にpH=7.0のときもまたZn-4%Al合金表面上に生成した被膜によって腐食が抑制されていることが理解できる。

図13はクラウンエーテルを添加し, 液性をpH=9.0としたときの分極曲線の挙動をクラウンエーテル未添加のときと比較したグラフである。

15-クラウン-5を添加したときはクラウンエーテ

ル未添加のときの分極曲線とほぼ一致している。これらの事実は15-クラウン-5による沈殿被膜とクラウンエーテル未添加のときに生成する水酸化被膜による腐食抑制効果には差異がないことを示している。

これに比べて18-クラウン-6を添加したときの分極曲線と比較して、15-クラウン-5はカソード領域で電流密度の停滞域が低電流密度側にシフトしている。したがって18-クラウン-6はpH=9.0でZn-4%Al合金に対して腐食抑制効果があることが明確になった。

以上の実験結果から得られた結論は次のようにあらわすことができる。

(1) Zn-4%Al合金はアルカリ性水溶液中で比較的腐食されにくい。

(2) Zn-4%Al合金に対して15-クラウン-5は酸性および中性水溶液中で腐食抑制効果を示したが、アルカリ性水溶液中では顕著な腐食抑制効果を示さなかった。

(3) Zn-4%Al合金に対して18-クラウン-6はアルカリ性水溶液中にもかかわらず腐食抑制効果を示した。

上述した実験結果よりZn-4%Al合金に対しての腐食抑制効果は15-クラウン-5よりも18-クラウン-6の方が大きいことが明らかになった。

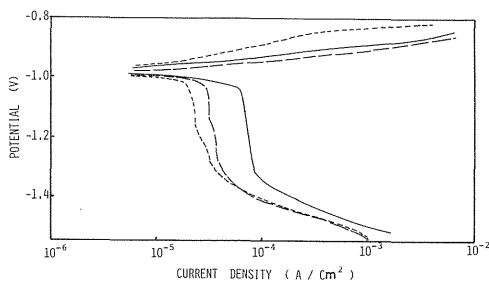


Fig. 12 Polarization curves of Crown Ether on Zn-4% Al alloy surface at pH=7. (298K)
 — Non addition Crown Ether.
 - - - Additive 15-Crown-5.
 ····· Additive 18-Crown-6.

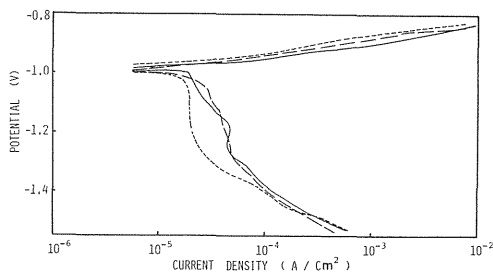


Fig. 13 Polarization curves of Crown Ether on Zn-4% Al alloy surface at pH=9. (298K)
 — Non addition Crown Ether.
 - - - Additive 15-Crown-5.
 ····· Additive 18-Crown-6.

4. 結 言

2種類の腐食抑制剤のクラウンエーテル(15-クラウン-5および18-クラウン-6)のZn-4%Al合金に対する腐食抑制効果および機構について、¹HNMR, ¹³CNMR, IRおよびIR-ATR等による結合状態の解析および分極曲線の解析の結果、次のようなことが明らかになった。

(1)腐食抑制機構

¹HNMR, ¹³CNMR, IRおよびIR-ATRスペクトルの測定結果より15-クラウン-5および18-クラウン-6はZn-4%Al合金表面に被膜を形成すると考えられる。この被膜は亜鉛イオンがエーテルの酸素に配位することによって生成したキレート化合物であり、腐食抑制効果を示す。

(2)腐食抑制効果

15-クラウン-5はpH=4.0および7.0において、Zn-4%Al合金の腐食抑制効果を示し、18-クラウン-6はpH=4.0, 7.0および9.0においてZn-4%Al合金の腐食抑制効果を示す。その効果は3%NaCl水溶液中でカソード側にあった。

参 考 文 献

- 1) H. A. Szymanski, R. E. Yelin; "NMR Band Handbook" P. 351 1F1/Plenum corporation,
- 2) 泉美治 他監修, "機器分析のてびき IR, NMR, MS, UV" P. 6, 化学同人(1986)
- 3) 山崎咏, "核磁気共鳴分析法" P. 25 共立出版

- 4) W. Bremser, L. Ernst, Carbon-13NMR Spectral Data, verlag chemie(1979)
- 5) R. J. Abraham, P. Loftus, “H および¹³CNMR 概説” P. 53, 69, 176 化学同人(1989)
- 6) 実験化学講座“核磁気共鳴吸収” 続 12 P. 279, 304, 308 丸善(1967)
- 7) J. W. Akitt, “NMR 入門” P. 60 化学同人
- 8) S. J. Cyvin, Spectrochimica Acta 16, 1022(1960)
- 9) W. R. Ward, Spectrochim, Acta, 21, 1311(1965)
- 10) A. Palm, E. R. Bissell, Spectrochim, Acta, 16, 459(1960)
- 11) H. S. Gold, Spectrochimica acta, 38, 611(1982)
- 12) J. Lecomte, Disc. Farady, 9, 125(1950)
- 13) “亜鉛ハンドブック” P. 86 日本鉛亜鉛需要研究会(1977)
- 14) T. Ishikawa, I. Cornet, B. Bresler, Proc., 4th Intern, Cong. Met. Corr., 556(1972)