腐食抑制剤の作用 (その 1)

荒 牧 國 次*

* 慶應義塾大学名誉教授

Action of Corrosion Inhibitors (Part 1)

Kunitsugu Aramaki*

* Professor Emeritus, Keio University

Corrosion inhibitors for metals are classified into three types, adsorption, oxidation, and precipitation-type ones. Action of the adsorption-type inhibitors is reviewed here. Electrostatic and chemical adsorptions using a polar group of the inhibitor molecule on metals, inhibition effects associated with the linear free energy relationship and the hard and soft acids and bases principle, and action of a non-polar group are described.

Key words : metallic corrosion inhibitor, adsorption-type, oxidation-type, precipitation-type, polar group, non-polar group, electrostatic adsorption, chemical adsorption, linear free energy relationship, hard and soft acids and bases principle

1. は じ め に

1.1 腐食抑制剤

“腐食環境に少量添加されて、材料の腐食を抑制する物質”，これが腐食抑制剤 Corrosion inhibitor (インヒビター) の一般的な定義である。腐食される材料は金属以外にもプラスチックやセラミックなど多岐にわたるが、金属以外の材料に対する腐食抑制剤はほとんど開発されていないので、ここでは材料は金属に限ることとする。広義の腐食抑制剤には腐食環境の性質を変えて腐食を抑制する環境処理剤が含まれる。たとえば、硫酸還元菌のような腐食を促進する微生物の発生を防ぐ殺菌剤や装置内の冷却水中で発生する海藻や貝類の発生を防ぐ生物処理剤なども含まれることになるが、筆者の専門外であるので除外する。主に金属に直接作用して腐食を抑制する物質について、筆者が経験した腐食抑制剤の作用を中心に述べることにする。なお、「腐食抑制剤研究の発展と展望」については筆者の解説がある¹⁾。

1.2 腐食抑制剤の分類

表 1 は Sastri の著書 Corrosion Inhibitors, Principles and Applications²⁾ に書かれている腐食抑制剤の適用例を中心に示している。表の中で表面改質・表面処理に分類されているものは腐食抑制剤を応用したものである。多くの分野で多種類の抑制剤が使われている。このほかに、研究されているものは非常に多く、おそらく何万種類もの抑制剤が使われているであろう。このような抑制剤を大きく分類する。この表の適用された腐食環境を (1) 酸素を含む中性水溶液、(2) 酸性水溶液、(3) 石油を含む環境、(4) その他の環境 (大気中、コンクリート中など) に大別する。(1) の環境には無機化合物が、(2) の環境には有機化合物が、(3) の環境では有機化合物が多いが無機化合物もあり、(4) の環境では様々である。

もう一つの分類法は作用機構に基づく分類で、(a) 吸着型抑制剤、(b) 酸化型抑制剤、(c) 沈殿型抑制剤に分類する³⁾。(a) は金属表面に抑制剤分子が吸着して単分子皮膜を作るもので、酸性水溶液中で有効なものが多く、有機化合物が多い。皮膜の厚さは分子の大きさであるから 1~2 nm と薄い。(b) は抑制剤自身が酸化剤として作用するか水溶液中の溶存酸素を酸化剤に使って、金属表面に酸化物や水酸化物のち密な薄い皮膜 (不動態皮膜) を作るもので、主に酸素を含む中性あるいは弱塩基性の水溶液中で有効で無機物が多く、皮膜の厚さは数 nm 程度である。(c) はもっと厚い 10 nm 以上の沈殿皮膜を作るもので、金属表面と溶液の接触を断つことで腐食を抑制する。酸性水溶液中と酸素を含む中性水溶液中で有効なものがある。石油が存在する場合には、腐食が酸性水溶液中で起これば吸着型抑制剤を、酸素を含む中性水溶液中で起これば酸化型抑制剤を、あるいは各々の溶液に適した沈殿型抑制剤を用い、また、石油の中で起これば石油に可溶な有機物を使うことになる。吸着型、酸化型、沈殿型抑制剤に含まれる元素を周期表に記したものが本誌の解説¹⁾にあるので、参照していただきたい。吸着型抑制剤は 14~17 族に、酸化型抑制剤は 5~7 族と 13~16 族に、そして沈殿型抑制剤は全体に分布している。

吸着型抑制剤は金属表面に吸着した分子が二次元的な皮膜を作るので二次元 (2D) 抑制剤、酸化型と沈殿型抑制剤は三次元的な皮膜を作るので三次元 (3D) 抑制剤と呼ぶことがある⁴⁾。たしかに、中性水溶液中で作用する酸化型抑制剤と沈殿型抑制剤を区別しにくいことがある。しかし、各々の典型的なものは全く異なる作用機構によって行われるので、分けておいた方が理解しやすい。

1.3 環境問題とのかかわり合い

解説「腐食抑制剤研究の発展と展望」¹⁾ で述べたが、腐食抑制剤の歴史は環境問題と深くかかわり合っている。たとえば、冷却水系に用いられたクロム酸塩や亜硝酸塩が毒性や発がん性のために用いられなくなり、次いでポリリン酸塩が河川水や海水の富栄養化のため用いられなくなって、ホスホン酸塩に替えられた。ホスホン酸塩は自

* 〒158-0083 東京都世田谷区奥沢 2-23-26 (2-23-26 Okusawa, Setagaya-ku, Tokyo 158-0083, Japan)

表1 腐食抑制剤の適用例

主に V.V. Sastri, Corrosion Inhibitors, Principles and Applications, John Wiley & Sons, Chichester (1998)より引用

適 用	抑 制 剤
石油井 CO ₂ 腐食	アルカノールアミン, 第四アンモニウム塩, アルカンチオール, イミダゾリン, メタパナジン酸ナトリウム, クエン酸ビスマス
H ₂ S 腐食	フェノール誘導体, ポリアルケニルアミン, 第四アンモニウム塩, アルキルイミダゾリン誘導体, シアノアルキルアミン
ガス井	アルキルアミン, イミダゾリン, カルボン酸アミド, 第四アンモニウム塩
石油精製および	水酸化ナトリウム, アンモニア, モルホリン, シクロヘキシルアミン, イミダゾリン誘導体,
石油プラント	アルキレンジアミンとピリミジンおよびこれらのカルボン酸, ナフテン酸, スルホン酸複合体
石炭-水スラリー	モリブデン酸ナトリウム, タングステン酸ナトリウム, 亜硝酸ナトリウム, ホスホン酸ナトリ
パイプライン	ウム, クロム酸ナトリウム
飲料水	炭酸カルシウム, ケイ酸ナトリウム
冷却水系	クロム酸ナトリウム, 亜硝酸ナトリウム, モリブデン酸ナトリウム, リン酸ナトリウム, ポリリン酸ナトリウム, ホスホン酸ナトリウム, ケイ酸ナトリウム, カルボン酸やスルホン酸を含むポリマー, 亜鉛塩, ベンゾトリアゾール
ボイラー水系	ヒドラジン, 亜硫酸ナトリウム, カルボヒドラジド, エリソルビン酸, 1-アミノピロリジン, 1-アミノ4-メチルピペラジン
酸性水溶液 HCl	脂肪族および芳香族アミンとジアミン, エトキシ化アミン, イミダゾール, ベンズイミダゾール, 第四アンモニウム塩, ニトロ化合物, ホルムアルデヒド, アセチレンアルコール, 脂肪族および芳香族チオール, スルフィド, スルホキシド, チオ尿素
H ₂ SO ₄	アセチレンアルコール, 2-メルカプトベンズイミダゾール, アミンまたは第四アンモニウム塩+ハロゲンイオン
HNO ₃	アセチレンチオールおよびスルフィド
H ₃ PO ₄	アルキルアミン+ヨウ化カリウム
HF	ジベンジルスルホキシド
鉱山	クロム酸ナトリウム, リン酸ナトリウム, ホスホン酸ナトリウム, 亜硝酸ナトリウム, ケイ酸ナトリウム, ホスホン酸+ケイ酸ナトリウム, 亜鉛塩+ホスホン酸ナトリウム, モリブデン酸ナトリウム
鉄筋コンクリート	亜硝酸カルシウム, アルキルアミンとエステル, ポリアルコール, ポリフェノール, アルカノールアミン
大気腐食系	亜硝酸ジシクロヘキシルアミン, 安息香酸シクロヘキシルアミン, ベンゾトリアゾール
表面改質・表面処理	
化成皮膜	クロム酸ナトリウム, リン酸ナトリウム, ホスホン酸ナトリウム, 亜硝酸ナトリウム, ポリリン酸ナトリウム+カルシウムイオン, ホスホン酸ナトリウム+リン酸ナトリウム, 鉛丹, タンニン+クロム酸ナトリウム, 安息香酸+タンニン酸
鍍安定化油	タンニン+リン酸ナトリウム, カルボキシル基を含むポリマー
防錆油	長鎖カルボン酸塩, 長鎖アルキルスルホン酸塩, トリエタノールアミン+ラウリルサルコシン+ベンゾトリアゾール, アルキルアミン+ベンゾトリアゾール+亜硝酸ナトリウム+リン酸ナトリウム
有機塗料の顔料	クロム酸カルシウム+酸化鉄, クロム酸亜鉛, モリブデン酸亜鉛, モリブデン酸カルシウム, 鉛酸カルシウム, 酸化鉛, リン酸水素亜鉛

然浄化されにくいために使いにくい方向にある。最終的には自然浄化されやすい天然物由来の化合物へ代わるものと思われる⁵⁾。アミンのような脂肪酸から誘導される化合物やタンニンのような天然高分子化合物が対象として考えられているが、効果が十分でないのが現状である。

1.4 金属の腐食

腐食抑制剤の作用と関係が深い金属表面状態を理解するために、金属の腐食反応について簡単に述べておく。一般に、腐食反応は電気化学によって説明され、アノー

ド反応は金属 M の溶解反応である。

カソード反応は酸性水溶液中では H⁺ の還元反応、

酸素を含む中性あるいは弱塩基性の水溶液中では O₂ の還元反応である。

(1) 式の e⁻ が (2) 式, (3) 式に使われる。したがって、酸性水溶液中では生成した Mⁿ⁺ は水溶液中に溶解し、発生した H₂ は大気中へ放出されるので、裸の金属表面が存在する。それに対して、中性水溶液中では表面に Mⁿ⁺ と

OH^- が生成するので反応し、水酸化物を生成する。

普通に使われる金属では多価の金属イオンの水酸化物は溶解度が小さいので、表面に沈殿し、さらに

によって徐々に酸化物となる。こうして、金属表面には水酸化物や酸化物の沈殿すなわちさびが生成する。一方、ステンレス鋼のように腐食しにくい金属の場合には、表面にち密で薄い酸化物や水酸化物の不動態皮膜を作る。いずれも金属表面は水酸化物や酸化物で覆われ、そこに存在するのは金属原子ではなく多価の金属イオンである。この2つの表面の違いが後で述べる腐食抑制剤の作用と深く関係する。

普通に大気中で研磨し、有機溶媒や水で洗浄して表面を調製した金属表面はすでに薄い水酸化物や酸化物の皮膜で覆われている。調製した金属を Cl^- を含む無水メタノール中に浸漬すると、激しい局部腐食を生じる⁶⁾。これは表面が酸化皮膜で覆われていることを暗示する。また、調製したFe電極のX線光電子スペクトルにおいても、薄い酸化鉄の存在が確認された⁷⁾。裸の金属表面は腐食生成物が沈殿しない酸性水溶液中で得られる。

1.5 腐食抑制作用の評価

腐食抑制剤の抑制効果を評価するのに腐食抑制率 $I(\%)$ が用いられる。

$$I(\%) = 100(1 - r/r^0) \quad (6)$$

ここで、 r^0 , r はそれぞれ抑制剤無添加および添加時における腐食速度である。腐食速度は試験片の質量変化(重量減法)、酸性水溶液中で発生する水素量、分極測定から得られる腐食電流密度、分極抵抗法によって得られる分極抵抗の逆数、インピーダンス法によって得られる電荷移動抵抗の逆数など同じ方法で得られた r^0 と r を用いれば互いにかなり一致する。この数値は100%で完全な腐食抑制、0%で全く効果がなく、そして負の数値は腐食促進である。100%に近づくときに変化しにくい数値である。

金属表面における抑制剤の吸着量を評価するのに表面被覆率 θ が用いられる。

$$\theta = (C_0 - C) / (C_0 - C_s) \quad (7)$$

C_0 , C , C_s はそれぞれ抑制剤無添加、添加および抑制剤の吸着が飽和したときの電気二重層容量である。 C_s を求めるのが難しいために、 $C_s = 0$ と仮定して、

$$\theta = 1 - C/C_0 \quad (8)$$

によって、近似的に θ が求められる。

2. 吸着型抑制剤

2.1 吸着型抑制剤の作用

裸の金属表面に吸着して単分子皮膜を作る抑制剤で、裸の金属が存在する酸性水溶液中で有効であり、有機物が多い。抑制剤分子は吸着に使われる極性基(吸着基)と非極性基から成っている。極性基は電荷や吸着に使える電子(非共有電子対)を持ち、金属原子と結合して吸着する。吸着された金属原子は水溶液中で水やイオンと結合するよりも安定化し、アノード反応(1)式が抑制される。極性基の中心原子は電気陰性度が大きい周期表15~17族の元素で、非共有電子対を持つ。二重結合、三重

図1 金属表面に吸着した吸着型抑制剤

結合、ベンゼン環などに存在する π 電子も吸着に使える。一方、非極性基は電気陰性度が中位のCとHから成り、電気的な片寄りが少ないために、水のような電氣的に片寄りの大きい双極子を反発し、疎水性を持つ。アルキル基($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, Rで表す)が代表的な非極性基である。

図1に金属表面に吸着した吸着型抑制剤の模式図を示す。極性基で吸着し、非極性基は水溶液側に向かって並び、ち密な吸着皮膜を形成する。特に n が大きい($n \geq 10$) アルキル基では、隣接する分子の非極性基との間に分散力(ファンデルワールス力、弱い分子間力)によって結びつき、皮膜を強固にする。このため、水和した H^+ (H^+ 自身は非常に小さいが水が多数結合しているので大きな塊になっている)が非極性基の間を移動するのが困難となり、カソード反応(2)式が抑制される。吸着型抑制剤の吸着方法には静電吸着と化学吸着がある。

2.2 静電吸着する抑制剤

イオンの静電気力による吸着で物理吸着とも言われる。分子内の電荷の片寄りによる弱い静電気力による吸着が提唱されているが⁸⁾、水が強い双極子であることを考えれば、水に代わって吸着するには強い電荷を持ったイオンである必要がある。Hackerman⁹⁾によれば、静電吸着は可逆的で溶媒により容易に除去でき、吸着熱は小さい。吸着は迅速で、温度にあまり影響されない。活性化エネルギーは小さく、しばしば拡散過程に基づく。金属の特性に関係しないファンデルワールス力か静電気力による吸着である。

代表的な抑制剤として第四アンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン(C_4H_9)₄N⁺(TBA⁺、過塩素酸塩)を1 M HClO_4 中のFeの腐食の抑制に用い、分極測定とインピーダンス測定から I と θ を求めた¹⁰⁾。 3×10^{-4} M の TBA⁺ を添加したときの分極曲線を図2に示す。この陽イオンは負電荷を帯びたFe表面、Fe⁽⁻⁾に吸着し、

となって、腐食を抑制できるはずである。ところが、 $\theta = 0.21$ とあまり吸着せず、分極曲線は無添加とほとんど変わらないので、 I は2.9%と極めて低い値であった。これはFe表面が負電荷を持たないためと考えられる。1 M HClO_4 中のFeの腐食電位 E_{cor} は -0.52 V vs. SCE (飽和カロメル電極基準) であるのに対して、Fe表面の帯電がなくなる電位、ゼロ電荷電位 E_{pzc} は -0.37 V vs. SHE (水素電極基準) すなわち -0.61 V vs. SCE であり、 $E_{\text{cor}} > E_{\text{pzc}}$ であるので、Fe表面は E_{cor} のとき正に帯電している。

図2 抑制剤無添加 (—), 3×10^{-4} M TBA⁺ 添加 (---), 1×10^{-3} M I⁻ 添加 (-·-) および 1×10^{-3} M I⁻ + 3×10^{-4} M TBA⁺ 添加 (---) したときの 1.0 M HClO₄ 中における Fe の分極曲線 (電位 E , 電流密度 i)¹⁰⁾

したがって、この表面に TBA⁺ は静電吸着できないし、腐食を抑制できない。

この溶液中の ClO₄⁻ は吸着性の陰イオンではないので、吸着によって電気二重層の構造を変えることができない。この溶液に 1×10^{-3} M の I⁻ を添加すると、I⁻ は Fe 表面に吸着する。

この吸着によって Fe 原子は安定化し、図 2 のようにアノード反応は大きく抑制された。θ は 0.70 と大きく、その結果、 I は 90% となって腐食は抑制された。実はこの I⁻ の吸着は静電吸着ではなく、次に述べる電子の授受による化学吸着であるため、I⁻ の負電荷はほとんど電気的中和を受けずに残っている。そこへ TBA⁺ を添加すると、

のように、I⁻ の負電荷によって陽イオンは吸着し (θ = 0.80)、図 2 のようにアノード、カソード両反応を抑制して、腐食抑制効果が増大した (I = 93%)。

このように、吸着性の陰イオンの添加によって陽イオン抑制剤の静電吸着は容易になり、抑制効果は増加する。ClO₄⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ や F⁻ などの陰イオンは吸着性が乏しいので、吸着性の陰イオン I⁻, Br⁻, Cl⁻, SH⁻ などを添加すれば陽イオンの吸着性が増し、抑制効果は増加する。SH⁻ は吸着性が良いが、腐食を促進する性質があるので¹¹⁾、添加量に注意が必要である。銅の場合には不純物の S が SH⁻ となって陽イオンの吸着を助けると言われている。また、HCl 中では Cl⁻ の吸着によって Fe 表面に TBA⁺ は容易に吸着できる。

陽イオン抑制剤と陰イオン抑制剤の相乗的抑制効果を評価するのに相乗作用パラメータ s が使われる。いま、2 種類の抑制剤 (抑制率 I_1 , I_2) が独立して作用すると仮定すると、両者の作用による抑制率 I_{1+2} は

$$I_{1+2} = I_1 + I_2 - I_1 I_2 / 100 \quad (12)$$

で示される。 I_{1+2} の計算値と実測値を比較するのに、

$$s = \{100 - I_{1+2}(\text{計算値})\} / \{100 - I_{1+2}(\text{実測値})\} \quad (13)$$

とし、 $s > 1$ であれば抑制剤が独立して作用するよりも相乗的な効果をあげていることになり、 $s < 1$ であれば効果をあげていないことになる¹²⁾。TBA⁺ と I⁻ の I から求めた I_{1+2} (計算値) は 90.3% で、実測値の方が大きく、 $s = 1.4$ で両者による相乗抑制効果が働いている。これは I⁻

と TBA⁺ の間の静電的な結合によって、独立して吸着するよりも吸着皮膜全体が安定化したためである。

アルキルアミン RNH₂, R₂NH, R₃N は酸性水溶液中で H⁺ と反応して陽イオンになる。たとえば、

したがって、TBA⁺ と同様に陽イオンとして Fe 上に静電吸着する。

Mann¹³⁾ はこの吸着によって Fe 腐食のカソード反応を抑制することでアルキルアミンの抑制作用を説明した。筆者はピペリジン ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}$ 誘導体¹⁴⁾、クロロアミン、たとえば ClC₃H₆NH₂ など¹⁵⁾、アルキルアミン C_nH_{2n+1}NH₂, (C_nH_{2n+1})₂NH, (C_nH_{2n+1})₃N ($n = 1 \sim 4$)¹⁶⁾、アルケニルアミン C_nH_{2n-1}NH₂¹⁷⁾、側鎖を持つアルキルアミン¹⁸⁾、フェニルアルキルアミン C₆H₅(CH₂)_nNH₂ ($n = 0 \sim 3$)¹⁹⁾、*N*-置換アニリン C₆H₅NHC_nH_{2n+1}, C₆H₅N(C_nH_{2n+1})₂ ($n = 0 \sim 4$)²⁰⁾ を HCl 中の Fe 腐食の抑制に用い、カソード反応の抑制がこれらの抑制剤の静電吸着によって行われ、その結果 I が陽イオンの解離定数 K_a とイオンの大きさに関係することを明らかにした。この場合、(16) 式の陰イオンは Cl⁻ である。

2.3 化学吸着する抑制剤

抑制剤の極性基の非共有電子対を金属原子との間で共有することで結合する吸着が化学吸着である。非可逆で、吸着熱は 41 kJ/mol 以上と大きく、高い活性化エネルギーを持つ遅い吸着である。金属と抑制剤の間に固有の相互作用を持つ⁹⁾。金属 M の空のオービタル (軌道) に抑制剤 R_nX: (: は極性基 X にある非共有電子対) の非共有電子対が提供され、両者の間で共有される強い結合 (配位結合) による吸着である。

アルキルアミン RH₂N: は Fe 表面に化学吸着する。

この吸着方法は静電吸着に次いで提唱され、HCl 水溶液中における Fe 腐食に対するアルキルアミンの抑制作用を説明するのに数多く用いられた^{9), 21)}。筆者らも HCl 水溶液中の Fe 腐食の抑制について、アミン抑制剤の分子構造が抑制効果に与える影響²²⁾、抑制効果に及ぼす水素結合の影響^{23)~27)}、Fe 表面における吸着水と抑制剤の交代吸着^{28), 29)} などの現象を化学吸着に基づいて検討した。これらの結果はアミン抑制剤の化学吸着を支持したが、化学吸着を十分に納得させるには決め手に欠けている。それは酸性水溶液中においては、アミンが (14) 式のようにアンモニウムイオンになって (15) 式や (16) 式のように静電吸着することができるからである。

アンモニウムイオンを生成しない腐食環境として、0.1 M LiClO₄ と 0.01 M FeCl₃ を含む無水メタノール中の Fe 腐食に対するアミン抑制剤 *N,N*-ジメチルヘキサデシルアミン C₁₆H₃₃N(CH₃)₂ (DMHA) の抑制効果を調べた。この溶液中には H⁺ は 10⁻⁸ M 程度しか存在しない。しかし、アノード反応

とカソード反応

図3 無添加(—, ○)および 1×10^{-2} M DMHAを添加(---, △)したときの 0.1 M LiClO_4 と 0.01 M FeCl_3 を含む無水メタノール中におけるFeの分極曲線と電気二重層容量 C と電位 E の関係³¹⁾

によって、 HCl 水溶液中のFe腐食に匹敵する激しい腐食が起こる³⁰⁾。ここに 1×10^{-2} MのDMHAを添加したときの分極曲線と電気二重層容量 C の電位変化を図3に示す。抑制剤無添加に比べて抑制剤を添加したときの C は減少しており、この抑制剤がFe表面に吸着している。分極曲線からアノード、カソード両反応の電流密度は大きく低下し、 I は98.3%に達した。このように、 H^+ が微量の溶液中で高い抑制効果がみられたことから、静電吸着は起こらずに化学吸着によって腐食が抑制されたことを実証した^{31), 32)}。さらに、この吸着の存在を分光学的に支持する実験結果がある。たとえば、Fe表面に吸着したピリジン $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ や N,N -ジメチルアニリン $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ を表面増強ラマン散乱分光法(SERS分光法)で調べたところ、Fe-N結合に帰属されるピークが観測された^{33), 34)}。詳細は筆者の解説³⁵⁾にあるのでここでは省略する。

Sを含む化合物、アルカンチオール(アルキルメルカプタン) RSH やジアルキルスルフィド R_2S は金属表面に化学吸着する。

図4に 3 M HClO_4 中におけるFeの分極曲線と 1×10^{-3} Mのトリプロピルアミン(C_3H_7)₃Nおよび 1×10^{-2} ジプロピルスルフィド(C_3H_7)₂Sを添加したときの分極曲線を示す³⁶⁾。前述のように、この溶液中では静電吸着しにくいので、主に化学吸着による抑制効果が現れていて、アノード、カソード両反応が抑制されている。Feは電子を受け取って結合するので、正電荷を帯びている方が電子を受け取りやすい。そのため、化学吸着はアノード分極したFe表面の方が行いやすい。しかし、ち密に化学吸着し、非極性基の配列によって H^+ の移動を制御することができれば、カソード反応も大きく抑制される。 HCl 水溶液中のような吸着性の陰イオンが存在する場合でも、カソード反応は静電吸着によって影響されるが、アノード反応の抑制は主として化学吸着に依存する。

図4 無添加(—), 1×10^{-3} M トリプロピルアミン(---)および 1×10^{-2} M ジプロピルスルフィド(-.-)添加したときの 3 M HClO_4 中におけるFeの分極曲線³⁶⁾

2.4 化学吸着による抑制効果と直線的自由エネルギー関係

抑制剤分子が金属表面に化学吸着する場合、極性基は非共有電子対を金属に提供するので、極性基の電子密度や電子提供性が高いものほど化学吸着に有利である。その結果、アノード反応をよく抑制する。 6.1 M HCl 中のFe腐食を種々のアルキルアミンを使って抑制するとき、アノード反応に対する抑制率 I_a [アノードターフェル線の領域の一定電位におけるアノード電流密度 i_a^0 (無添加)と i_a (添加)から求めた抑制率]を極性基の電子密度や電子提供性を表すパラメータを使って解析する³⁷⁾。電子密度のパラメータとして極性置換基定数の和 $\Sigma\sigma^*$ (アミンはN原子に3つの基や原子が結合しているの、各々の極性置換基定数 σ^* の和を使う。)を、電子提供性のパラメータとしてイオン化ポテンシャル(イオン化エネルギー) I_p を用いた。

I_a とこれらのパラメータの関係はハメット式で代表される直線的自由エネルギー関係によって表現される³⁸⁾。 I_a の比較的低い値の範囲で、 I_a と $\Sigma\sigma^*$ の関係を

$$\log(I_a A_0 / I_{a0} A) = \rho^* \Sigma\sigma^* + \alpha \quad (22)$$

と書くことができる。 A は有効被覆面積(吸着分子が表面を有効に覆う面積、分子模型を使って測定する。), “0”は標準物質、 ρ^* と α は定数である。図5は $\log(I_a A_0 / I_{a0} A)$ と $\Sigma\sigma^*$ の関係で、(22)式の直線関係が得られている。 σ^* はN原子に結合する基や原子がNの電子を引きつけたり押しやったりして、N原子の電子密度を変える程度を示す数値で、負の値ほどNの電子密度は高くなる。図5の関係から、Nの電子密度が高いものほど I_a が高くなること、すなわち電子密度の高いものほど化学吸着による抑制効果が高いことを明らかにした³⁷⁾。

同じように I_p を用いれば、

$$\log(I_a A_0 / I_{a0} A) = \rho_1 I_p + \alpha_1 \quad (23)$$

ρ_1 , α_1 は定数である。図6は $\log(I_a A_0 / I_{a0} A)$ と I_p の関係で、 I_p が小さいすなわち電子提供性が高いほど I_a が高くなることを表している。Nの非共有電子対が提供されやすいほど化学吸着しやすいので、この関係も妥当である³⁷⁾。このほかにも、立体置換基定数(立体障害の程度を示すパラメータ)³⁹⁾や π 電子の影響を示すパラメータ⁴⁰⁾⁻⁴²⁾などによって I_a を詳細に解析した。

図5 6.1 M HCl 中の Fe 腐食に対するアルキルアミンの抑制効果における $\log(I_a A_0 / I_a 0 A)$ と極性置換基底数の和 $\Sigma\sigma^*$ の関係³⁷⁾

図6 6.1 M HCl 中の Fe 腐食に対するアルキルアミンの抑制効果における $\log(I_a A_0 / I_a 0 A)$ とイオン化ポテンシャル I_p の関係³⁷⁾

表2 メチル化合物 CH_3X のイオン化ポテンシャル I_p ⁴³⁾

X	I_p (eV)	X	I_p (eV)
F	12.47	SH	9.44
Cl	11.22	SCH ₃	8.69
Br	10.54	NH ₂	8.80
I	9.53	NHCH ₃	8.24
OH	10.85	N(CH ₃) ₂	7.82
COOH	10.65	CN	12.20
CONH ₂	9.65	PH ₂	9.72

以上の話は1種類の極性基の化学吸着能力をそれに結合する基や原子の違いによって解析するものであった。極性基の吸着に使われる原子の種類によっても化学吸着能力は大きく変わる。表2にメチル化合物の I_p を示す⁴³⁾。アミン ($\text{X}=\text{NH}_2$ など), チオール ($\text{X}=\text{SH}$), ヨウ化物 ($\text{X}=\text{I}$) などの I_p が小さく, 電子提供性が高いことが分かる。

2.5 化学吸着と硬いおよび軟らかい酸塩基の法則

化学吸着の安定性を示す尺度として「硬いおよび軟ら

かい酸塩基の法則 (HSAB 則)」がある。すでに抑制剤の抑制効果と HSAB 則の関係について解説した⁴⁴⁾⁻⁴⁶⁾, 金属表面への抑制剤や陰イオンの化学吸着についての部分を述べる。ここで取り扱う酸と塩基はルイスの酸塩基で, 電子を収容するものが酸, 電子を提供するものが塩基である。(17)式の M は電子を収容して結合するので酸, 抑制剤 R_nX は電子を提供するので塩基である。同様に, 陰イオン X^- も塩基であるので, 陰イオンの化学吸着

も酸塩基の反応と考えることができる。これらの酸塩基をそれぞれ硬いものと軟らかいものに分類する。この硬い, 軟らかいという概念は吸着に使われる極性基の中心原子やイオンを電場に入れたときに, 変形しにくいものを「硬い」, 変形しやすいものを「軟らかい」と表現する。原子やイオンを電場に入れたときの状態を理解するために, 硬いに対して小さい, 軟らかいに対して大きい原子やイオンを考える。原子やイオンは中心に原子核があって正電荷を持ち, 電子は負電荷を持って外側に分布し, 両者が静電的に引き合っている。小さい原子やイオンでは原子核から一番外側の電子までの距離が小さいので, 引力は強く, 電場に入れても位置は変わりにくい。つまり変形しにくく硬いことになる。これに対して, 大きい原子やイオンの外側の電子は原子核から遠く, 引力が弱いので電場に入れたとき変形しやすい。つまり軟らかい。電子を収容する酸の場合には, 一番外側の電子が入っているオービタルの次の空のオービタルを考える。こうして, 小さい原子やイオンの硬い酸と硬い塩基, 大きい原子やイオンの軟らかい酸と軟らかい塩基に分類される。分類した原子やイオンの一覧表が解説⁴⁴⁾の表1にある。硬い酸と硬い塩基が安定なイオン結合性の配位結合を, 軟らかい酸と軟らかい塩基が安定な共有結合性の配位結合を作るとというのが HSAB 則である^{47), 48)}。

裸の金属表面の原子は大きく軟らかい酸であるので, 軟らかい塩基である原子や陰イオンが安定な配位結合によって化学吸着する。すなわち, 軟らかい塩基である抑制剤や陰イオンが安定な化学吸着をして抑制効果をあげることになる。これを, 直線的自由エネルギー関係を用いて酸性溶液中の種々の金属表面における抑制剤や陰イオンの θ や I と硬さ軟らかさの間に密接な関係があることを実証した^{49), 50)}。解説⁴⁴⁾の表1を見ると, たとえば R_2S , RSH , R_3P , R_3As や I^- , SCN^- などは軟らかい塩基に, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ や Br^- は中間に属する塩基であり, H_2O , ROH , RNH_2 や F^- , RCOO^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , Cl^- は硬い塩基である。この内, RNH_2 や Cl^- はやや中間に近く, CrO_4^{2-} のような酸素酸イオンは硬い塩基に属する。軟らかい塩基である S, P, As の化合物は安定な化学吸着をする優れた抑制剤となり得る。 RNH_2 が硬い塩基であるのに抑制効果があるのは, 静電吸着するのと電子提供性が高く, 中間に近い硬さであるためと考えている。なお, 陰イオンの化学吸着によって Fe の腐食が抑制されるもの (I^- , Br^- , N_3^- , Cl^- など) と促進されるもの (SH^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- など) がある^{11), 45)}。これは Fe のアノード溶解反応⁵¹⁾,

図7 0.5 M HCl 中における無添加 (—), DBS(飽和濃度) 添加 (---) および 1×10^{-4} M DBSO 添加 (- · -) したときの Fe の分極曲線⁵²⁾

([]_s は表面物質を表す.)

において, (25-1) 式または (25-2) 式の生成物が安定であれば反応は抑制されるが, 律速段階 (25-3) 式へ進めば陰イオンの触媒作用によってアノード反応は促進される。

2.6 化学反応を伴う吸着型抑制剤

酸性水溶液中で抑制剤が化学反応を起こした後に抑制作用をすることはよくある現象である。前に述べたアルキルアミンが H^+ と反応して (14) 式のようにアンモニウムイオンとなり (15) 式, (16) 式のように静電吸着したり, アルカンチオールが (20) 式のように H^+ を放出して化学吸着して腐食を抑制する。ジベンジルスルホキシド ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$)₂SO (DBSO) は 0.5M HCl 中の Fe 腐食に対して 1×10^{-4} M の濃度で $I = 89\%$ の抑制効果がある⁵²⁾。DBSO は酸性水溶液中で H^+ と反応して溶解する。

この陽イオンが Fe 表面に Cl^- と共に静電吸着する。

静電吸着した陽イオンの S 原子は別の Fe に化学吸着し,

Fe から電子を供給されてカソード還元される。

この結果, Fe 表面には難溶性のジベンジルスルフィド ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$)₂S (DBS) が化学吸着し抑制効果をあげる。図7に DBS(飽和溶液) と 1×10^{-4} M DBSO を添加したときの分極曲線を示す。溶解性の低い DBS は抑制効果が低い ($I = 25\%$) のに, DBSO が還元されて生成した化学吸着 DBS の抑制効果ははるかに高くなった。この抑制作

用は SERS 分光法により検討された^{52), 53)}。弱い自由能に, 迅速に吸着できる静電吸着によって表面に吸着した後に還元されて強い化学吸着に変わったものである。

同じような現象が HCl 水溶液中のアルキルアミンでも起こっているように思われる。RNH₂ は溶液中で RNH₃⁺ として存在しているので, Cl^- と共に静電吸着する方が迅速であり単分子皮膜を作りやすい。次に化学吸着へ移行する過程が起こり, ち密で安定な化学吸着へと変化し, 高い抑制効果をあげると考えている。

2.7 酸化された金属表面に吸着する吸着型抑制剤

酸素を含む中性水溶液中で生成した酸化皮膜に吸着して効果をあげる抑制剤は多くない。不動態皮膜のようにち密な酸化皮膜は保護性が高いので, 抑制剤分子が吸着しても抑制効果にあまり影響しない⁵⁴⁾。また, ち密でない氧化物や水酸化物に吸着しても, 金属表面をち密に覆うことができないので効果があがらない。

防錆油に添加される長鎖のアルキルスルホン酸イオン RSO_3^- や長鎖カルボン酸イオン RCO_2^- は薄い酸化皮膜で覆われた金属表面に吸着し, 防錆油と共に疎水性の皮膜を作り腐食を抑制する⁵⁵⁾。この場合, 金属表面には酸化皮膜があり多価の金属イオンが存在する。多価の金属イオンは小さく硬い酸に属するので, RSO_3^- や RCO_2^- のような硬い塩基の抑制剤が表面に安定な吸着皮膜を作る。

もう一つの酸化皮膜に吸着する抑制剤はカルボキシル基 CO_2H , スルホン酸基 SO_3H やアミド基 CONH_2 などを持つ高分子化合物である^{56) - 58)}。酸化皮膜中の多価の金属イオンにこれらの基が吸着し, 高分子の厚い皮膜を作ることによって腐食を抑制する。これも硬い酸に吸着する硬い塩基の抑制剤である。

2.8 非極性基の作用

図1に示すように, 極性基で金属表面に吸着した抑制剤の非極性基は溶液側に向かって配列する。隣接分子の非極性基との間をできるだけ近づけて, 両者の間を分散力によって結びつき安定化しようとする。このため非極性基は傾いていることが多い。規則正しい配列が起こるのはアルキル基の場合, 炭素数 n が 10 以上で, 10 以下では規則性が欠けている。図8に Cu 表面に吸着したアルカンチオールの皮膜を O_2 が拡散によって通過するときの拡散係数 D_f とアルキル基の n の関係を示す⁵⁹⁾。 D_f が大きいほど O_2 は皮膜中を透過しやすい。吸着型抑制剤は酸性水溶液中で用いられるので H^+ の D_f の方が適切であるが, 同じような傾向が見られると考えている。 $n = 6 \sim 10$ では D_f は大きく, O_2 の拡散が容易であり, アルキル基の配列に乱れがあることを示唆した。それに対して, $n = 10 \sim 18$ では D_f が小さく, 次第に一定値になる。 n の増加と共にアルキル基間に分散力が働き, アルキル基の配列に規則性を高めるので, O_2 の透過は困難となったものである。規則性が現れる $n = 10$ はアルキル基を持つ界面活性剤の性質にも同じような変換点があり, 水と油や水と空気界面の性質を変える界面活性剤と, 水と金属の界面の性質を変える吸着型抑制剤が類似の挙動をしている。

アルキル基の n の増加によって配列の規則性が増すと共に皮膜は厚くなるので, H^+ の溶液から金属表面への移

図8 Cu表面に吸着したアルカンチオール吸着皮膜中のO₂の拡散係数 D_f とアルキル基の炭素数 n の関係⁵⁹⁾

図9 6.1 M HCl中のFe腐食に対する 1×10^{-2} Mのジアルキルアミンの I とアルキル基の炭素数 n の関係¹²⁾

動は困難になる。したがって、同じ極性基を持つ抑制剤では n が増加すれば I も増加するのが普通である。図9は6.1 M HCl中のFe腐食におけるジアルキルアミン(C_nH_{2n+1})₂NHを 1×10^{-2} M添加したときの I と n の関係である¹²⁾。 n の増加と共に I は増加し、特に $n > 10$ において I の増加が著しい。

これまでの話は抑制剤濃度が高く、抑制剤が密に吸着して十分に抑制作用ができるような、 θ や I が高い場合であった。 θ や I が低いときには、抑制剤が独立して吸着しているので、吸着した抑制剤が表面をどれだけ覆えるかが問題になる。静電吸着した抑制剤は表面に対して自由な角度をとることができる。化学吸着した抑制剤は金属原子と電子を共有しているために吸着結合の方向は固定されているが、結合を軸として回転できる。一般的に言えば、大きい分子ほど大きな面積を被覆できる⁶⁰⁾。

吸着した抑制剤の被覆面積を求める方法には次のようなものがある⁶¹⁾。分子を球と考え、液体が六方最密充填配列したと仮定した分子断面積 σ は

$$\sigma = 1.091 (M/Nd)^{2/3} \quad (30)$$

ただし、 M は分子量、 d は液体の密度、 N はアボガドロ数($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)である。 σ を実験的に補正した吸着分子の断面積 σ_{ads} は次式のように表される。

$$\sigma_{\text{ads}} = 1.68 \sigma - 10.34 \quad (31)$$

筆者は分子模型を使って平面に投影し、吸着結合を軸として自由に回転できると考えた有効被覆面積 A などを使って I_a を解析し、 A が最も相関性があると結論した⁶¹⁾。

非極性基が直鎖(枝分かれしていない)アルキル基のときには、できるだけ並行に並ぼうとすることを述べたが、枝分かれした側鎖があるときには立体障害によって配列や吸着が妨害される。特に、極性基の近くに大きな側鎖があると、化学吸着に支障をきたす^{62), 63)}。この立体障害の程度を示すパラメータが立体置換基定数として使われている³⁹⁾。石油が存在するときには、非極性基が油と性質が近いために互いに結びつき、非極性基の層を厚くするので抑制効果は増加する。抑制剤の非極性基の構造と種々の油の親和性の効果が調べられている⁶⁴⁾。

以下は「腐食抑制剤の作用(その2)」に続く。

参考文献

- 1) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **53**, 348 (2004).
- 2) V. V. Sastri, *Corrosion Inhibitors, Principles and Applications*, John Wiley & Sons, Chichester (1998).
- 3) K. Aramaki, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **25**, 693 (1976).
- 4) W. Lorenz and F. Mansfeld, *Electrochim. Acta*, **31**, 467 (1986).
- 5) W. W. Frenier, Proc. 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Vol.1, p.1, University of Ferrara, Ferrara (2000).
- 6) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **48**, 190 (1999).
- 7) M. Sakakibara, N. Saito, H. Nishihara and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **34**, 391 (1993).
- 8) O. L. Riggs, Jr., in *Corrosion Inhibitors*, C. C. Nathan, Ed., p.7, National Association of Corrosion Engineers, Houston (1973).
- 9) N. Hackerman, *Corrosion*, **18**, 332t (1962).
- 10) K. Aramaki, M. Hagiwara and H. Nishihara, *Corros. Sci.*, **27**, 487 (1987).
- 11) K. Aramaki, M. Hagiwara and H. Nishihara, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1364 (1988).
- 12) K. Aramaki and N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 568 (1969).
- 13) C. A. Mann, B. E. Lauer and C. T. Hultin, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 159 (1936).
- 14) K. Aramaki, *Denki Kagaku*, **40**, 566 (1972).
- 15) K. Aramaki, *Denki Kagaku*, **41**, 774 (1973).
- 16) K. Aramaki, *Denki Kagaku*, **42**, 566 (1974).
- 17) K. Aramaki, *Denki Kagaku*, **44**, 771 (1976).
- 18) K. Aramaki, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **26**, 297 (1977).
- 19) K. Aramaki, *Denki Kagaku*, **46**, 86 (1978).
- 20) K. Aramaki, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **28**, 77 (1979).
- 21) N. Hackerman and A. C. Makrides, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 523 (1954).
- 22) K. Aramaki, T. Ohya and S. Fujii, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **11**, 390 (1962).
- 23) K. Aramaki and S. Fujii, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **12**, 179 (1963).
- 24) K. Aramaki and S. Fujii, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **13**, 153 (1964).
- 25) K. Aramaki and S. Fujii, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **13**, 202 (1964).
- 26) K. Aramaki and S. Fujii, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **14**, 350 (1965).
- 27) K. Aramaki and S. Fujii, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **14**, 542 (1965).
- 28) S. Fujii and K. Aramaki, Proc. 3rd International Congress on Metallic Corrosion, Vol. 2, p. 70, Swets-Zeitlinger, Amsterdam (1966).
- 29) S. Fujii and K. Aramaki, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **15**, 400 (1966).
- 30) T. Kawai, H. Nishihara and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **37**,

- 323 (1995).
- 31) T. Kawai, H. Nishihara and K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3866 (1996).
 - 32) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **48**, 190 (1999).
 - 33) K. Aramaki and J. Uehara, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1299 (1989).
 - 34) J. Uehara, H. Nishihara and K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2677 (1990).
 - 35) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 264 (2001).
 - 36) K. Aramaki and S. Iizumi, *Denki Kagaku*, **45**, 396 (1977).
 - 37) K. Aramaki, *Denki Kagaku*, **41**, 875 (1973).
 - 38) M. Donahue and K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 886 (1965).
 - 39) K. Aramaki, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **26**, 297 (1977).
 - 40) K. Aramaki, *Denki Kagaku*, **43**, 696 (1975).
 - 41) K. Aramaki, *Denki Kagaku*, **46**, 86 (1978).
 - 42) K. Aramaki, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **28**, 77 (1979).
 - 43) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition, D. R. Lide, Ed., pp.10-186, CRC Press, Boca Raton (2004).
 - 44) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **45**, 674 (1996).
 - 45) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, 342 (1997).
 - 46) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, 748 (1997).
 - 47) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
 - 48) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.*, **45**, 581, 643 (1968).
 - 49) K. Aramaki, Proc. 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Vol. 1, p.267, Università Degli Studi di Ferrara, Ferrara (1980).
 - 50) K. Aramaki, S. Iizumi and F. Nakagawa, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **29**, 566 (1980).
 - 51) E. McCafferty, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 999 (1972).
 - 52) N. Ohno, J. Uehara and K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2512 (1993).
 - 53) K. Aramaki, N. Ohno and H. Nishihara, Proc. 12th International Corrosion Congress, Vol.3B, p.1804, National Association of Corrosion Engineers, Houston (1993).
 - 54) K. Aramaki and H. Nishihara, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1059 (1987).
 - 55) D. F. Fnaak, D. Brooks, in Corrosion Inhibitors, C. C. Nathan, Ed., p.220, National Association of Corrosion Engineers, Houston (1973).
 - 56) I. Sekine and M. Yuasa, *Hyoumen*, **33**, 191 (1995).
 - 57) Z. Amjad, J. Pugh, J. Zibrida and B. Zuhl, *Mater. Perform.*, **36** [1] 32 (1997).
 - 58) T. Wake and M. Horiike, *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 3 (2001).
 - 59) M. Ishibashi, M. Itoh, H. Nishihara and K. Aramaki, *Electrochim. Acta*, **41**, 241 (1996).
 - 60) K. Aramaki, *Denki Kagaku*, **41**, 740 (1973).
 - 61) K. Aramaki, *Denki Kagaku*, **42**, 75 (1974).
 - 62) K. Aramaki and S. Fujii, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **9**, 6 (1960).
 - 63) S. Fujii and K. Aramaki, Comptes Rendus du Symposium Européen sur les Inhibiteurs de Corrosion, p.215, Università Degli Studi di Ferrara (1961).
 - 64) K. Aramaki and S. Fujii, *Boshoku Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **11**, 2 (1962).

(2007年2月1日受理)

要 旨

金属の腐食抑制剤は3つのタイプ、吸着型、酸化型および沈殿型抑制剤に分類される。ここでは吸着型抑制剤の作用について解説する。抑制剤分子の極性基による金属上への静電吸着と化学吸着、直線的自由エネルギー関係と硬いおよび軟らかい酸塩基の法則と関連した抑制効果および非極性基の作用について述べる。

キーワード 金属腐食抑制剤, 吸着型, 酸化型, 沈殿型, 極性基, 非極性基, 静電吸着, 化学吸着, 直線的自由エネルギー関係, 硬いおよび軟らかい酸塩基の法則