アミン類を主剤とする防食剤の研究(第33報)*

銅表面吸着水とメルカプタンの交替吸着

藤井 晴 一** 小林 賢 三**

Studies on Amine-Type Corrosion Inhibitors (33rd Report)

Adsorption of Mercaptan on Cu-Surface by

Displacing the Pre-Adsorbed Water

Seiichi Fujii and Kenzô Kobayashi

In our previous reports, we concluded that adsorption of high molecular-weight mercaptan on Cu-surface could be made up by elevating the temperature of filming solution, or by adding suitable amount of stronger electron-accepting substances such as ether, alcohol, acid, ester, and amine. At first these substances pulled adsorbed water off and then mercaptan could be adsorbed on the site where the adsorbed water had been removed. These two-step processes could be explained by following equations:

M: metal, R, R': alkyl radical

In our experiments test coupons were always filmed in xylene solution of a corrosion inhibitor preliminarily, and the filmed coupons were dipped in corrosive media to get the efficiency of the inhi-

bitor. And in the case of the equation 2) we found that higher inhibition efficiency could be obtained only when proton-accepting substance in suitable dose, and its excess amount caused lower inhibition.

In this report, we studied on the relation between the amount of proton-accepting substance and mercaptan. And results were summarized as follows:

1) Mercaptan could be adsorbed only when ether, as a proton-accepting substance, removed the adsorbed water by its hydrogen-bonding with the water.

2) When excess amount of ether in the filming solution, the ether was preferentially adsorbed on Cu-surface and mercaptan could not be adsorbed, as it occupied the place where mercaptan to be adsorbed. As the ether was more easily desorbed at lower temperature, ether film on the surface could not protect the metal more effectively than mercaptan film in the corrosive media.

3) Quantitative relations might be dependent not on the ratio of ether to mercaptan but on the ratio of ether to the adsorbed water on Cu-surface.

緒 言

高分子量メルカプタンの銅表面への吸着が次式のようにメルカプタンと金属表面吸着水との交替で起こり、銅表面にインヒビター皮膜が形成される。

ただし M は銅表面, R, R' はアルキル基, : は不対電子対, ... は水素結合を表わす。

しかし、インヒビターとして高分子量のメルカプタンを用いた場合には、メルカプタン分子は会合性に乏しく、

* 昭和40年11月11日第12回腐食防食討論会(名古屋)において発表

** 慶応義塾大学工学部(横浜市港北区日吉町)

プロトンの受容性が小さいため、自身で金属表面吸着水を離脱させる能力に劣る。したがってメルカプタンを金属表面に吸着させるためにはある程度の加熱を必要とした¹⁾。すなわち (1) 式に示したように加熱することにより金属表面吸着水の離脱を促進し、その離脱個所にメルカプタンが吸着する。また金属表面吸着水の離脱を、熱に代る方法として、プロトンの受容性の強い物質、たとえばエーテル、アルコール、酸、エステル、アミン等をメルカプタン-キシレン被膜処理溶液中に添加することで、それらの物質が吸着水の離脱を行ない、銅表面へのメルカプタンの吸着を (2) 式のように行なわしめることができる²⁾。すなわち、これらの物質が銅表面吸着水と水素結合を行ない、銅表面から吸着水の離脱を強制し、その離脱個所 (水の離脱した瞬間には金属表面は活性状態にあると考える) にメルカプタンが吸着水に代わって吸着する。しかし、これらの電子提供性物質をメルカプタン-キシレン被膜処理溶液中に添加して、メルカプタンの吸着を容易に行なわしめるには、これらの物質のある限られた濃度範囲が存在し、特にこれらの物質の添加量の多い場合にはメルカプタンの吸着が妨害される結果となる。これらの事実は被膜処理溶液中のメルカプタン、電子提供性物質、あるいは銅表面上の吸着水がそれぞれ量的に相関性があるのではないかと推定させる。

本報では、電子提供性物質にエーテルを用い、キシレン中のエーテル濃度を一定にしてメルカプタン濃度を変化させ、それによって得られるメルカプタン皮膜を受けた銅試験片の 5% HCl 水溶液 中における耐食試験の結果から、エーテル、メルカプタンおよび金属表面吸着水との間の量的関係、さらにメルカプタンと銅表面吸着水との交替吸着の機構を考察しようとした。

2. 実験およびその結果

2.1 試薬および実験方法

インヒビターにセチルメルカプタン $C_{16}H_{33}SH$ 、電子提供性物質としてジブチルエーテル $C_4H_9-O-C_4H_9$ を用いた。両者とも十分に脱水、精製を行なったものを試験に供した。溶媒のキシレンは濃硫酸、アルカリで十分に洗浄後、水洗を行なって後、無水リン酸を用いて脱水を行なった。この脱水キシレンを試験に供する直前に再度蒸留を行なった。試験片の被膜処理に当たっては図 1 に示すような装置を作り、可及的に外気と遮断した器内で行なった。すなわち、十分乾燥した器内に試験片を入れゴム栓をほどこして後 He ガスを通じて脱気乾燥を繰り返した。その後、He ガス通気を行ないつつ上部に取り付けた分液ロートのコックを開いてキシレンの一定量 (50 cc) を注入し、メルカプタン、エーテルなどは注射器によりあらかじめ取り付けられた試料注入口底部のシリコンゴムに注射針を貫通して所定量を注入することにし

図 1 メルカプタン被膜処理装置

た。

試験片は 99.9% 銅 ($60 \times 30 \times 0.5$ mm) を使用した。この試験片をエメリーペーパー No. 2000 まで研磨し、実験に供する直前に、試験片表面の酸化皮膜等を取り除く目的で 5% HCl-メタノール溶液中に 1 分間浸漬した。次いでメタノール、四塩化炭素で洗浄を行ない、真空デシケータ中で乾燥し、迅速に秤量を行なった。試験片を脱水キシレン中で恒温槽により一定温度に保って後、シリコンゴム栓を通した注射針による一定量のメルカプタンおよびエーテルの注入で被膜処理とした。随時攪拌を行ないインヒビター注入後 1 時間を被膜処理時間とした。メルカプタン被膜処理後、試験片を四塩化炭素により洗浄し、さらに試験片上に付着した四塩化炭素は真空硫酸デシケータ中で乾燥により除去した。メルカプタン被膜処理をうけた銅試験片を 5% HCl 水溶液 (50°C, 50 rpm 振とう) 中で 6 時間腐食試験を行なって、その重量減から防食率を求めた。

2.2 メルカプタンの吸着に及ぼすエーテルの影響

上記の装置を用いて、上記の方法でセチルメルカプタンの一定量を含むキシレン溶液 (0.00017 M) にジブチルエーテルの諸量を添加して、メルカプタンの銅に対する吸着に及ぼすエーテルの影響を調べた。図 2 は 0.00017 M のメルカプタンを含むキシレン (50 cc) に諸量 (メルカプタンに対するモル比で示した) のエーテルを添加した被膜処理溶液中で銅試験片に皮膜をほどこし、その銅試験片による 5% HCl 水溶液中における各皮膜の与える防食効果を示した。この図はメルカプタン-キシレン被膜処理溶液にジブチルエーテルを添加することがメルカプタンの銅表面への吸着に大いに影響することを示している。すなわち、既報²⁾ のようにエーテルが銅表面吸着水の離脱を行ない、メルカプタンの弱いプロトンの受容性による吸着水離脱過程の欠点を補っていると解釈させ

図2 メルカプタン皮膜の形成に及ぼすエーテルの影響

る。そのエーテルの効果はある限られた添加量の範囲にのみ有効に働いて、その範囲を超えた添加量では再び防食率が低下する。この事実はメルカプタンのS原子に比べ、プロトンの受容性の強いO原子をもつエーテル自身が優先的に銅表面吸着水と交替吸着することで、メルカプタンの吸着を妨害していると考えさせる。しかし、一方においてエーテルの量の増加にともないメルカプタンの量の相対的な濃度の低下がメルカプタンの吸着を困難にすると考えさせるので、メルカプタン-キシレン被膜処理溶液中のエーテル添加量を一定にして、メルカプタン濃度を变化させることにより、エーテルとメルカプタンとの量的な関係をさらに調べることにした。

2.2.1 エーテルとメルカプタン濃度の関係

図2に示したA点(エーテル量 $10^{-6}M$)、B点($3 \times 10^{-6}M$)、C点($2 \times 10^{-4}M$)の3点を選び、それらのエーテル濃度において、メルカプタン濃度を变じた処理溶液で形成される銅試験片上のメルカプタン皮膜の効果を、5% HCl水溶液中の腐食試験から求めることにした。その結果を図3に示した。たとえば図2において最高の防食効果を得たメルカプタン-キシレン溶液中のエーテル量($3 \times 10^{-6}M$, B点)を含むキシレン溶液を作り、その溶液に諸量のメルカプタンを加えて、先と同じような処置により試験片の被膜処理液とした。これらから得られるメルカプタン被膜処理を施した銅試験片による、5% HCl水溶液(50°C, 6時間)中での耐食試験の結果が図3 b曲線である。エーテル量 $10^{-6}M$ (A点)、 $2 \times 10^{-4}M$ (C点)においても同様な実験を行ない、それぞれa, c曲線を得た。

いずれの場合においても、図2で得た曲線の各点(A, B, C)より防食効果の向上は見られない。この事実は

図3 銅表面上のメルカプタンの吸着に及ぼすエーテル/メルカプタン比の影響

銅表面へのメルカプタンの吸着は被膜処理溶液中のメルカプタンがある一定濃度に達すると、それ以上のメルカプタンが存在しても、その与える防食効果にあまり影響を与えない。すなわち、銅表面上のメルカプタンの吸着量は増加しないことを示す。また、曲線の極大点の左方が示すようにメルカプタンの一定濃度以上では、エーテルの添加量がメルカプタンの銅表面への吸着量を決定する。したがって、銅表面へのメルカプタンの吸着にはエーテルが支配的に働いていると言える。また、キシレン中のメルカプタンの量よりむしろエーテル添加量によって防食率に差異を生ずることから、むしろエーテルと金属表面吸着水との間に量的な関連があると推定できる。このことは被膜処理溶液中のエーテル添加量の多いc曲線に顕著に見られる。すなわち、被膜処理溶液中のエーテルとメルカプタンのモル比が1を超えると防食効果は著しく低下する。さらにメルカプタンを減じて比率がメルカプタンの少ない側にずれると、さらに防食効果は低下し、極端のときには防食率は負となり、むしろ腐食が促進される結果となる。すなわち、メルカプタン-キシレン被膜処理溶液中のエーテルが銅表面吸着水の離脱を支配し、エーテルは水と水素結合して金属面に再び帰らせぬようにするに足る必要な量で十分で、それ以上のエーテル量が存在すると、この過剰のエーテルがそのO原子の電子提供性の点でメルカプタンのS原子にまさるために、メルカプタンを差置いて、エーテル自身が優先的に銅表面に吸着する。このエーテル吸着量の多い銅試験片を5% HCl水溶液(50°C)中で腐食試験を行なった場合、この腐食温度では吸着したエーテルはメルカプタンと異なり、その離脱臨界温度に達するらしく、そのエ

ーテル離脱箇所は吸着水の存在しない活性金属面で腐食性物質に直接暴露し、激しく腐食を受けると考えられる。このようにメルカプタンに比べエーテルが漸次過剰になるに従って、銅表面へのメルカプタンの吸着が抑えられ、最終的には銅表面の大部分がエーテルでおおわれるようになる。したがって、被膜処理を施した試験片による腐食試験の結果はエーテル自身の防食効果をしめすにすぎず、この耐食試験温度ではエーテルは金属表面にとどまることができず、腐食液中に離脱するために腐食が促進される結果となる。

2.2.2 被膜処理時間の影響

図3のa曲線、およびb曲線で示したようにそれぞれエーテル/メルカプタンモル比0.0059、および0.0176を境に防食効果が急激に低下する。この事実は先にも記したようにメルカプタンに比較してエーテル量が過剰となり、ためにメルカプタンの銅表面への吸着を妨害していると考えさせるが、さらにまたキシレン中のメルカプタン濃度が十分でも被膜処理時間(1時間)の不足で十分な皮膜が形成されない場合も考えられる。そこでエーテル/メルカプタンのモル比a曲線の0.0176、およびb曲線の0.0354の各被膜処理溶液濃度中で銅試験片の被膜処理時間を変化させて、その皮膜を受けた銅試験片について5% HCl水溶液中での腐食試験を行なった。結果を図4に示した。両者とも被膜処理時間を延長しても、その与える防食効果にさほど変化を示さない。すなわち、図3に示したごとく防食効果の低下する原因が、被膜処理時間の不足に起因するものでないことが明らかである。

○: エーテル/メルカプタンモル比 0.0354
 ×: エーテル/メルカプタンモル比 0.0176
 被膜処理: エーテル/メルカプタン-キシレン中, 50°C,
 腐食条件: 5% HCl, 50°C, 50 rpm 振とう, 6 hr

図4 処理時間の被膜形成に及ぼす影響

以上のごとく、メルカプタンの銅表面への吸着量がメルカプタン-キシレン溶液中へのエーテルの添加量によって決定されることから、エーテルとメルカプタンとの間には図3に示したようにメルカプタンの添加量を一定濃度以上にしても、それに応じた防食効果が得られない。すなわち、メルカプタンの量は十分である。またこの条件下で被膜処理時間を延長しても同様にその効果を認めないのであるから、メルカプタンとエーテルの間には直接的な量的関係がないと判断できる。したがって、メルカプタンの銅表面への吸着は先にも記したように、エーテルと金属表面吸着水との間に量的な関係が存在すると推定させる。この両者の関係を調べる初期段階として、同一条件下で銅試験片の被膜処理を行ない、腐食試験をエーテル皮膜の離脱臨界温度以上とそれ以下で行なうことにより、メルカプタンの銅表面への吸着機構の一端を知ることができよう。

2.3 メルカプタンの吸着に対するエーテルの妨害作用

銅表面へのメルカプタンの吸着をエーテルがどの程度妨害しているかを研究するために、まずエーテルの銅表面に対する防食能力を調べた。その結果を図5に示した。この図でわかるように、エーテルの皮膜を受けた銅試験片の5% HCl水溶液中の腐食試験は、腐食温度が30°Cのときにはエーテル皮膜の与える耐食性は被膜処理溶液中のエーテル濃度が増加するに従い増加する傾向を示す。これに反し腐食温度が50°Cのときのエーテル皮膜の与える耐食性は、被膜処理溶液中のエーテル濃度を増加しても防食効果を与えず、むしろ腐食を促進する結果となった。30°Cの腐食試験において、エーテル皮膜はある程度の耐食性を与えるが、50°Cの腐食試験で腐食を促進する事実は、エーテルが銅表面に吸着するこ

被膜処理: キシレン中, 1 hr
 腐食条件: 5% HCl, 50 rpm 振とう, 6 hr
 ●: 30°C
 ○: 50°C

図5 エーテル皮膜の耐食性

とはできても、そのエーテル皮膜の離脱の臨界温度が 50°C 付近に存在することを教えるものである。エーテル皮膜を受けた銅試験片を 50°C の腐食液中に浸漬した場合に、エーテルが漸次銅表面から離脱し、吸着水やエーテルの防壁の存在しない活性金属面が直接腐食性物質と接するために腐食が促進されたものと考えられる。

以上のごとく、腐食温度の差異によりエーテル皮膜の与える防食効果に差異を生ずる事実から、エーテルを含むメルカプタン-キシレン被膜処理溶液中で同条件下で、メルカプタン皮膜を施した銅試験片を腐食温度 30°C と 50°C の 5% HCl 水溶液中で耐食試験を行なったとき、被膜処理液中のエーテルが銅表面へのメルカプタンの吸着にどのような影響を及ぼしているかが推定できる。すなわち、30°C と 50°C における腐食試験の結果を図 6 に示した。この図のように、被膜処理溶液中のメルカプタン量に対してエーテルの少ない側においては腐食温度の差異で、メルカプタン皮膜を施した銅試験片の与える防食効果に大きな差を与えない。しかし、エーテル/メルカプタンのモル比 0.0176 以上、すなわち、メルカプタン量に対しエーテルが多い側に移るにしたがって、30°C と 50°C の腐食試験において、メルカプタン皮膜をうけた銅試験片のしめす防食効果の差が大きくなる。この防食効果の差は銅表面へのエーテルの皮膜の参加の度合を示している。すなわち、エーテルがメルカプタンに対し多い側になるに従い——銅表面吸着水に対しエー

テル量が過剰になる——エーテルの電子提供性がメルカプタンよりすぐれるために、被膜処理溶液中の過剰のエーテルが優先的に銅表面上に吸着し、メルカプタンの吸着に席をゆずらない。したがってエーテルの増大するほどメルカプタン皮膜は減じ、エーテル皮膜は増大する。極端の場合ではメルカプタンの吸着がほとんど起こらない。これらの試験片の 50°C 腐食試験における防食効果はエーテル吸着個所に腐食を受け、メルカプタン吸着個所のみ防食されることになる。結果はメルカプタンのみの防食効果でエーテルの占めていた表面は腐食を受けていて防食効果に寄与せず、むしろ腐食量に負の効果を与えている。これに反し 30°C 腐食試験においてはメルカプタンとエーテルの両者の与える防食効果の総計として防食率を与えることになる。二つの腐食試験の与える防食率の差はエーテルの防食への寄与の有無から生じたと考えてよからう。

3. 結 論

- 1) メルカプタンの銅表面上への吸着には周期律表第 2 週期元素の原子で電子提供性の良いものを含む物質の適当量を必要とし、この物質が金属表面吸着水と水素結合によって結んでその離脱を促進し、その吸着水の離脱した個所にメルカプタン分子が吸着すればその強い吸着で効果的な皮膜を形成する。
- 2) 銅表面吸着水に対し、エーテルが過剰に存在する場合にはメルカプタンよりエーテルの吸着が先行するために、吸着水の離脱個所にエーテルが優先的に吸着し、メルカプタンの吸着を妨害する。すなわち次式のようにある。

- 3) 銅表面へメルカプタンが吸着するにあたって、メルカプタンと電子提供性物質の間には直接的な量的関係はない。むしろ電子提供性物質と銅表面の吸着水との間に量的な関係が存在する。

文 献

- 1) 藤井, 小林: 防蝕技術, 13, No. 2, 65~69 (1964)
- 2) 藤井, 小林: 防蝕技術, 14, No. 10, 449~453 (1965)

(昭和 41 年 9 月 29 日受理)

図 6 メルカプタンの吸着に対するエーテルの妨害作用