アミン類を主剤とする防食剤の研究(第35報)*

酸アミド類の金属への吸着性

藤井 晴一** 菅野 良士**

Studies on Amine-Type Corrosion Inhibitors (35th Report)

Adsorption of Acid Amides on Metal Surface

Seichi Fujii and Ryoji Sugano

The adsorption of acid amides as organic corrosion inhibitors on metal surface was studied by corrosion tests and catalytic hydrogenations. Mild steel specimens were preliminarily treated with inhibitors and then corrosion tests were carried out with them in 5% HCl aqueous solutions at 50°C. The following corrosion inhibitors have been used: caprylic acid amide and N-methyl substituted acid amides. Corrosion rates were obtained from weight losses of the specimens. Corrosion rates which were measured in the corrosion tests with pre-filmed specimens prepared in isooctane solution of caprylic acid amide, decreased with the concentration increase of the inhibitor up to 0.01M/l. The minimum corrosion rate was attained at 0.01 M/l. Judging from the infrared spectra of the filming solutions, the concentration of the solution which gave the minimum corrosion rate was the case that free-molecular acid amide was the most predominant. Further addition of the inhibitor lowered free-molecular parts because of intermolecular association of the inhibitor. These results demonstrated that the adsorption behavior of inhibitors on metal surface was highly dependent on the intermolecular hydrogen bonds of acid amides. Since an unshared pair of electrons of the inhibitor which was necessary for its chemisorption on metal surface was occupied by intermolecular hydrogen bonding, the inhibitor molecules were unable to donate their unshared pairs to metal surface and the formation of adsorption film was disturbed. When the concentration of the solution of caprylic acid amide was enhanced,

it was difficult to be adsorbed on metal surface, due to its strong molecular association. However, intermolecular hydrogen bonds of acid amide could be released by adopting some polar solvents, e.g. dioxane. When its association was released, the adsorption film was easily formed on metal surface. In consequence, this film gave high resistance to corrosion. On the other hand, N, N-dimethyl-caprylic acid amide had no molecular association, so that it was easily adsorbed on metal surface, but it could not give good inhibition. One of these causes was steric hindrance of the N-substituents of acid amide.

The same conclusions were obtained from the evaluation of the reactivity of the catalytic hydrogenation. The catalytic hydrogenations were carried out by using Cu(R) and Cu-Cr-Ba oxide as catalysts which were preliminarily immersed in the solutions containing various amounts of caprylic acid amides. The rates of reaction were determined with gas chromatography of reaction products. Results showed that immersed Cu(R) inhibited the reactions, considerably, but similarly treated Cu-Cr-Ba oxide could not do so remarkably. Therefore, it was assumed that acid amide was easily adsorbed on metal surface, but difficult on metallic oxide surface. For the adsorption behavior of acid amides, these catalytic hydrogenations had intimate relation with the corrosion tests. These catalytic hydrogenations were, therefore, available for studying the adsorption behavior of the materials and their inhibition abilities.

1. 緒 言

インヒビターとして使用される酸アミドの金属に対す

* 昭和41年11月17日 第13回腐食防食討論会(松山)において発表

** 慶応義塾大学工学部(横浜市港北区日吉町)

る吸着性には、酸アミド分子が示す分子間の自己会合性が大きな影響を与える。この自己会合は酸アミド分子相互間の水素結合により起こり、金属への化学吸着にあずかる不対電子を、会合した分子間に拘束する。その結果酸アミド分子の金属への化学吸着が困難になり、吸着被膜の形成を妨害する。自己会合は非極性溶媒には影響を受けにくい、ある極性溶媒によって解会合を受けると不対電子が解放される。解放された不対電子は金属表面へ化学吸着し、金属に対する酸アミドの吸着被膜形成が容易になる。一方、酸アミドの自己会合の状態は赤外線吸収スペクトルで測定することが可能である。カプリル酸アミドの $C=O$ 伸縮振動の吸収が、非会合状態では 1700 cm^{-1} 付近に現われるのに対し、分子間水素結合によって自己会合すると長波長側にシフトして、 1630 cm^{-1} 付近に吸収のピークが現われる。この方法を用い、あらかじめ温度、濃度、および溶媒量等の条件を変化させて、そのときの酸アミドの自己会合状態を測定する。次いで、それぞれの条件下で金属試験片表面に酸アミドの吸着被膜を形成させ、この試験片を用いて腐食試験を行なう。この腐食試験からは、酸アミドの金属表面への吸着被膜形成の状態を知ることができる。したがって、赤外線吸収スペクトルによる溶液中の酸アミドの分子状態と、腐食試験による金属表面への吸着性との両者を比較することで、分子の挙動を知ることができる。

また、金属試験片のかわりに金属粉末触媒を用いて酸アミドの接触還元反応を行なった。その目的は、触媒表面上に酸アミド分子が化学吸着して被膜を形成すると、金属触媒表面上に吸着した分子が触媒と被還元体との接触を妨げて反応性を低下させるであろう。また、インヒビターの溶液中の分子状態から金属に被膜できない状態におかれて、インヒビターと金属との接触を妨げられている場合にも接触反応は妨げられる。これらの場合にはインヒビターの吸着しないと予想する金属酸化物触媒が使用できる。この観点に基づき、腐食試験において試験片に酸アミドの吸着被膜を形成させたのとまったく同じ条件下で、金属触媒および金属酸化物触媒に被膜処理をほどこした。この被膜処理触媒を用いて接触還元反応を行ない、その反応性を調べた。被膜処理による反応性の低下の状態から、酸アミドの金属に対する吸着状態および吸着被膜の耐久性を知ることができるし、また酸化物面に対しては酸アミドのおかれた条件で接触できない状態を知ることができると考えた。

なお、金属触媒および金属酸化物触媒には従来反応に使用された既知のものを使用し、二種の触媒に対する酸アミド類の挙動から、被膜する機構を明らかにしたいと考えた。

2. 実験

2.1 試料

本実験でインヒビターとして使用した3種の酸アミドは表1のごときものである。

表1 使用したインヒビター

インヒビター	化学式	
カプリル酸アミド	$C_7H_{15}CONH_2$	m. p. 104.2°C
N-メチルカプリル酸アミド	$C_7H_{15}CONHCH_3$	m. p. 40.3°C
N, N-ジメチルカプリル酸アミド	$C_7H_{15}CON(CH_3)_2$	b. p. 113.5°C /1mmHg

上記のインヒビターは、再結晶あるいは蒸留を繰り返して、十分乾燥したものを用いた。さらに赤外線吸収スペクトルで不純物が含まれていないことを確認した。

溶媒にはイソオクタンとジオキサンを用いた。これも蒸留および脱水処理を行ない、赤外線吸収スペクトルでその純度を確認した。

2.2 腐食試験

インヒビターには表1に記した3種の酸アミド類を用い、溶媒には極性溶媒としてジオキサンを、非極性溶媒としてイソオクタンを用いた。試験片は $5 \times 3 \times 0.05\text{ cm}$ の軟鋼板 (JIS G-3310) を用い、No. 2000 エメリーペーパーまで鏡面研磨した。ただちに四塩化炭素、メタノール、イソオクタンで順次洗浄し、乾燥後秤量した。あらかじめその一部で加熱セルを用い赤外線吸収スペクトルにより自己会合状態を測定した各濃度のカプリル酸アミド類のイソオクタンおよびジオキサン溶液中に試験片を浸漬し、恒温槽中で 40°C に3時間保持して十分に被膜処理をした。次いで、被膜処理をほどこした試験片を、 50°C のインヒビターを含まない5% HCl 腐食液中に懸架して一定時間腐食試験を行なった。試験後、試験片を取り出して、希アルカリ水溶液、蒸留水、メタノール、およびイソオクタンで順次洗浄し、真空乾燥後ただちに秤量した。腐食試験は、常にインヒビター被膜処理を行わない試験片による空試験を平行した。これらの試験片の腐食減量から試験片のうける腐食率を求めた。

2.3 酸アミド類の接触還元

内容 50 ml の小型オートクレーブ中に 0.0425 M の酸アミドを入れ、触媒として Cu-Cr-Ba oxide¹⁾ を酸アミドの15 wt % 加えた。溶媒には極性溶媒であるジオキサン、あるいは非極性溶媒であるイソオクタンの諸量を加えた。反応条件は、 H_2 圧力 150 atm 、温度 260°C 、攪拌速度 27 rpm で3時間反応させた。反応生成物であるアミンを蒸留および滴定法で定量分析して反応率を求めた。

2.4 酸アミドで被膜処理した触媒によるアセトンの接触還元

金属触媒として新たに調製した Cu(R)¹⁾ を、金属酸化物触媒として先にしるした Cu-Cr-Ba oxide を使用

図 1 酸アミドで被膜処理した軟鋼試験片のうける腐食率

した。実験 2・2 で使用した被膜処理溶液と同じ濃度の酸アミド溶液を調製し、この中に被還元体の 15 wt % 量の触媒を加え、試験片の被膜処理とまったく同じ条件下で触媒表面上に酸アミドの吸着被膜を形成させた。本実験では溶媒として非極性のイソオクタンを用いた。被膜処理の後、触媒を含む被膜溶液中に被還元体であるアセトンの一定量を加え、小型オートクレーブ中で、 H_2 圧力 100 atm、温度 95 および 120°C、攪拌速度 27 rpm の条件下で一定時間接触還元した。反応生成物のイソプロピルアルコールと未反応物のアセトンは、ガスクロマトグラフィーで定量分析を行なって反応率を求めた。

3. 結果ならびに考察

3.1 カプリル酸アミド類の腐食抑制効果

カプリル酸アミド類が軟鋼試験片に与える腐食抑制効果を図 1 に示した。インヒビターとしてカプリル酸アミドを、溶媒にイソオクタンを用いた場合(図 1-F) では、0.001~0.01 M までインヒビターの濃度が増加するに伴い吸着被膜が次第に密に形成されるようになり、腐食抑制効果が上昇した。そして 0.01 M で最大の効果を示しそれ以上濃度が増加すると、逆にその効果が低下する傾向がみられた。これは、カプリル酸アミドの自己会合性に起因する。たとえば、

にみられるように金属に提供すべき電子を水素結合によ

図 2 酸アミド類の ν_{CO} 赤外線吸収スペクトル

って占有し、インヒビターを金属に向かわせないようにする。すなわち、濃度が 0.03 M 以上では自己会合性が急激に強くなり、金属に対する吸着性は著しく阻害される。その結果、腐食抑制効果が低下したものであろうと推定させる。一方、カプリル酸アミドのジオキサン溶液(図 1-E) では、0.001~0.01 M までは F と同様に濃度増加に伴い腐食抑制効果が上昇し、それ以上の濃度ではほぼ一定の効果を示した。これは、カプリル酸アミドの自己会合が、極性溶媒であるジオキサンによって解会合されるために、吸着行動に対する阻害を受けない。なお全面に吸着被膜を形成するのに十分な濃度である 0.01 M 以上では、インヒビターを過剰に添加しても腐食抑制効果はそれ以上向上しない。

これらの傾向は、赤外線吸収スペクトル(図 2-a) と対比させると一層明らかになる。すなわち、イソオクタン溶液中のカプリル酸アミドの濃度が 0.001~0.01 M までは、非会合 ν_{CO} (1700 cm^{-1} 付近) の吸収が順次増加し、0.01 M で最大を示した。これは腐食試験において最高の腐食抑制効果を示した点とまったく一致している。0.01 M 以上では会合 ν_{CO} (1630 cm^{-1} 付近) の吸収が急増し、非会合 ν_{CO} の量はむしろ減少している。ゆえに、この濃度では十分な吸着被膜が形成しにくいために、腐食抑制効果が低下した。一方、極性溶媒であるジオキサン中の赤外線吸収スペクトルは、試験したすべての濃度範囲で解会合作用のために、非会合状態にあり、自己会合による会合 ν_{CO} の吸収はまったく見られない。このことは、高濃度においても腐食抑制効果の低下がま

まったくみられない試験片による結果を良く説明している。

これに対して、N, N-ジメチルカプリル酸アミドは、活性水素を持たないために自己会合性がまったくない。赤外線吸収スペクトル (図 2-b) では、イソオクタンおよびジオキサン溶液との両者ともまったく同一の吸収になり、非会合 ν_{CO} (1670 cm^{-1}) の吸収のみを示す。したがって、常に金属への接触は自由でかつ容易であるが、被膜を形成するのに十分な濃度 0.003 M 以上では一定の腐食率を示した (図 1-A, B)。ここで溶媒の種類による腐食抑制効果への影響はさほど顕著でない。ただジオキサン溶液中で形成した被膜が与える腐食抑制効果は、イソオクタン溶液中のそれよりもわずかに低い。この原因は、ジオキサン分子自体が、金属面にそのO原子を吸着基として弱い吸着被膜を形成し、金属面への酸アミドの吸着、または接近を妨害する。ところが、ジオキサンの被膜はOによる吸着で熱振動に対して弱く、 50°C の腐食環境中ではジオキサン分子が金属面から脱離してしまう結果²⁾、この防食効果の差が現われたものと考えられる。

N-メチルカプリル酸アミド (図 1-C, D) が示す腐食抑制効果は、前二者の中間的傾向を示したが、本実験の濃度範囲では自己会合性が弱く³⁾、N, N-ジメチルカプリル酸アミドに類似した挙動を呈した。

カプリル酸アミド等の自己会合性の強い酸アミドの吸着被膜は、解会合処理によりいったん吸着できると金属面からの離脱は困難で、ためにその与える耐食性がすぐれている。しかし、N, N-ジメチルカプリル酸アミド、および N-メチルカプリル酸アミドは吸着は容易であるが、生じた吸着被膜は金属面から脱離しやすく、ために与える耐食性が乏しい。すなわち酸アミド分子内のNおよびOが吸着に寄与するが、このうちの一つOはその吸着の臨界温度以上であるため、Nが有する置換基の立体的障害によってNの金属に対する至近距離までの接近が困難となり、その吸着が弱められるからであろう。したがって、N, N-ジメチルカプリル酸アミドは、ここで用いた3種のインヒビターのうちで最も腐食抑制作用が低い。

3.2 カプリル酸アミド類の接触還元反応に及ぼす自己会合性の影響

酸アミド類の吸着が起りにくいと考えている金属酸化物として Cu-Cr-Ba oxide を触媒に用いて次式に示す接触還元反応を行ない、その反応率を図3に示した。

ここで、N, N-ジメチルカプリル酸アミドは高い反応率を示し、用いた溶媒の種類および量に関係なくほぼ一定の反応率を示した。この理由は、N, N-ジメチルカプリル酸アミドは活性水素を持たず自己会合性を示さない。

被還元体	記号	溶媒
N, N-ジメチルカプリル酸アミド	A	ジオキサン
	B	イソオクタン
N-メチルカプリル酸アミド	C	ジオキサン
	D	イソオクタン
カプリル酸アミド	E	ジオキサン
	F	イソオクタン

図3 Cu-Cr-Ba oxideによる酸アミドの接触還元反応率

したがって、分子が単独で存在し、触媒への接触が常に容易なために、一定の高い反応率を示した。これに対して、カプリル酸アミドは反応性が低い。これは、赤外線吸収スペクトルで明らかのように、強い自己会合のために反応基である $\text{C}=\text{O}$ が分子間に拘束され、触媒との接触が妨げられた結果である。しかし、溶媒量を増加するにしたがって反応性が高まった。この反応性の上昇の傾向は、イソオクタン溶媒では顕著でないが、ジオキサン溶媒では急速に現われている。すなわち、非極性溶媒のイソオクタンはカプリル酸アミドの自己会合を解会合する能力が非常に弱い、極性溶媒のジオキサンは解会合能力が強く、溶媒量の増加に伴って急速に $\text{C}=\text{O}$ 基を解放する。その結果、触媒との接触が促進されて反応率が高まる。N-メチルカプリル酸アミドの反応性は前二者の中間的な値を示した。これは、N-メチルカプリル酸アミドは1個の活性水素有し、それによって分子間の自己会合を起こすが、しかし、その会合性は比較的弱い。ために、腐食試験の結果から推定できるように、N-メチルカプリル酸アミドの接触反応性の挙動はむしろN, N-ジメチルカプリル酸アミドのそれに類似し、溶媒の影響は小さい。

以上のような酸アミド類の金属酸化物触媒を用いた接触反応性に対する種々の挙動の中、反応性の低いのは、触媒に接触せんとするインヒビター分子をその自己会合性が妨害するために触媒表面に到達できないことが原因となっている。金属試験片を用いた実験においてもイソ

図4 被膜処理した Cu(R) によるアセトンの接触還元反応生成物の、ガスクロマトグラフィー分析例

ヒビター自体の原因で金属に吸着できない条件も存在する。これらの場合はすべて腐食抑制効果に負の効果となつてあらわれる。したがって、接触反応を行なうことによって、種々の物質の吸着挙動を予知し、さらに防食性の高低をも評価することが可能である。

3.3 酸アミド類の触媒への被膜性

あらかじめ種々の濃度の酸アミド類を含むイソオクタン溶液中で被膜処理した金属触媒 Cu(R) によるアセトンの接触還元反応の反応率を図5に示した。反応率はガスクロマトグラフィー分析結果から得た。その一例を図4に示した。なお、ガスクロマトグラフィーの測定条件は下記の通りである。

ガスクロマトグラフィーの測定条件		
カラム	T.C.P.	4 m
キャリアー	He	30 ml/min
測定温度	65°C	

ここでは被膜処理溶液中のカプリル酸アミド濃度が増加するにしたがつて、被還元体であるアセトンが、イソプロピルアルコールへ還元される反応を抑制する状態が明確に示されている。この反応中、少量のピナコールの副生を認めたが、しかし、その量は非常に微量であるために反応全般には大きな影響を与えない。

カプリル酸アミドで被膜処理した Cu(R) による 95°C におけるアセトンの反応率 (図5-C) では酸アミドの濃度増加に伴って、次第に被膜性が強くなった。0.01 M でかなりの反応抑制作用を示し、それ以上の濃度でも徐々にではあるが反応率は低下した。また、カプリル酸アミドは、他のN置換酸アミドに比べて被膜性が非常に強く、したがって反応抑制作用が強く現われている。この結果は、図1に示した腐食試験の結果と良く一致している。すなわち、カプリル酸アミドが Cu(R) 触媒の活性面上に密に吸着被膜したために強い接触妨害となり、還元反応を抑制したからである。しかしこの曲線Cでは、図1-F でみられたような最低点は示さない。この理由

図5 被膜触媒によるアセトンの反応率

は、腐食試験では温度が 50°C であったのに比べて、この還元反応では 95°C とかなり高温であることに起因している。すなわち、高濃度では自己会合して吸着が困難になっているカプリル酸アミドが、温度上昇につれて熱による解会合を受け⁴⁾、金属表面への吸着が容易になったからである。この熱による酸アミドの解会合の状態は、加熱セルを用いた赤外線吸収スペクトルの測定で確認できる⁵⁾。

N,N-ジメチルカプリル酸アミド (図5-A) では被膜性が前者より非常に弱く、濃度の低い範囲ではほとんどの分子が熱によって金属面から脱離してしまうと考えられる。その結果、被膜性がほとんどなく反応抑制作用を示さない。しかし、濃度を増加させると多少反応を抑制した。これは、温度条件が 95°C になると、N,N-ジメチルカプリル酸アミドの吸着性はきわめて弱く、濃度を増加して金属面上の吸着離脱の平衡における溶液中のいわば吸着待機分子を多くすることによって始めて平衡が吸着側に移行し、わずかに吸着被膜の耐久性が生じたためであろう。

N-メチルカプリル酸アミド (図5-B) は前述の実験結果と同様に N,N-ジメチルカプリル酸アミドと類似の挙動を示した。

カプリル酸アミド被膜触媒の 120°C における接触反応 (図5-D) では、95°C の場合に比べてかなり被膜性が低下している。これは、酸アミド類の吸着被膜は温度上昇に伴って吸着分子が熱により脱離して溶液中に移行するために、被膜の耐久性が急速に衰えることを示唆している。

次に、金属酸化物触媒 Cu-Cr-Ba oxide を種々の濃度のカプリル酸アミドで被膜処理し、120°C でアセトン還元した。得られた結果 (図 5-E) は、金属触媒 Cu(R) 上の被膜に比べてはるかに反応抑制作用が弱いことを示している。これは、カプリル酸アミドは金属表面には吸着して被膜を形成するが、金属酸化物表面に対してはあまり被膜性がないことを示している。

3. 結 論

酸アミド分子の自己会合は、酸アミド分子の金属面への吸着性を阻害する。しかし、たとえばジオキサン等の極性溶媒、あるいは熱によって自己会合を解会合させることにより金属表面に容易に吸着し、その結果形成された吸着被膜は耐久性にすぐれている。したがって、インヒビターとして使用する際にはすぐれた防食性を与えることができる。一方、自己会合性のない、N,N-ジメチ

ルカプリル酸アミドは容易に吸着できるが、生じた吸着被膜の耐久性は乏しい。

非会合状態の酸アミド類は金属に対し容易に吸着被膜を形成して各種の抑制作用を示したが、金属酸化物面に対してはあまり被膜性を示さない。

金属試験片を用いた腐食試験と、触媒を用いた接触還元反応との両者から得られた結果において種々の共通した挙動が見いだされた。したがって、インヒビター分子の吸着挙動を調べるために接触還元反応は有用な研究手段となる。

(昭和 42 年 10 月 21 日受理)

文 献

- 1) たとえば日本化学会編：実験化学講座 17 巻下，丸善，東京
- 2) 荒牧国次，藤井晴一：防蝕技術，13，202 (1964)
- 3) 藤井晴一，菅野良士：日本化学会第 19 年会 (1966.4.3.横浜)
- 4) 荒牧国次，藤井晴一：防蝕技術，12，179 (1963)
- 5) 菅野良士：未発表

学振腐蝕防止第 97 委員会会議 (昭和 42 年 11 月 22 日) 講演概要

銅合金の応力腐食割れ

(東北大金研) 高野道典

転位がセル構造→プラナ構造へ移行するにもなって割れ径路が粒界割れ→粒内割れへ遷移するのは、Cu-Zn, Cu-Al 合金において tarnish film が形成されない場合である。70Cu-30Zn 合金においては、割れ径路および割れ感受性に関係なく、応力腐食は slip step の微視的腐食によって発生する。この微視的腐食溝が粒内割れに成長するか、腐食を停止するかは腐食媒中における slip step の再不働態化作用の強さによってきまる。また粒界割れを起こす場合には、厚く密な表面皮膜が形成されるのが特徴である。この表面皮膜は粒内の step の成長を阻止する。同時に粒界においては欠陥が多く、すべりが活発であるため腐食が粒界にそって進行し粒界割れを生じる。定歪速度による各腐食媒中における応力腐食挙動は上記の機構で説明できる。また歪速度および荷重の大きさによって割れの機構が異なる。

α 黄銅の応力腐食割れ

(京大工) 村上陽太郎

(京大工大学院) 猪飼靖

α 黄銅単結晶，粗大結晶をアンモニアガス雰囲気中で応力腐食試験をした結果つぎの事がらわかった。

応力腐食割れの開始，伝播ともに塑性変形が不可欠のこと，格子欠陥の活性溶出が本質でないこと，電気化学的局部溶出の可能性の小さいこと，割れ発生から伝播までほぼ単一の機構で説明されなければならないことなどである。

また一方，純銅， α 黄銅の箔試料をいろいろな雰囲気中で引張り試験した結果，いくつかの雰囲気中で材料の破断強度が腐食以外の理由でかなり低下すること，歪と応力によって加速される腐食量はとくに大きなものではないことなどがわかった。

結局応力腐食割れは，腐食性雰囲気が材料表面の結合エネルギーを低下させている状況下で slip step や粒界等の応力集中部において破壊が生ずる現象であろうと予想される。