塩酸中の低炭素鋼の腐食に対する有機燐化合物の効果*

Z. Szklarska-Smialowska & B. Dus**

種々の有機化合物は鉄および鋼の酸による腐食を抑制することができる。これらの効果はほとんどすべて化学吸着のためと考えられている。そこで分子構造と抑制効果の関係、あるいは金属と溶液の界面に吸着する分子、またはその極性基の敏速さと抑制効果の関係を明らかにしようとする多くの試みが行なわれてきた。

ある場合には抑制剤の性質を予想できる。それゆえ脂肪族化合物では一定炭素数以上の鎖長があれば抑制効果が良くなると言うことができる。一般に芳香族化合物は脂肪族よりも効果が少ないのだが、芳香族化合物の分子構造と抑制効果との関係について多くの研究にもかかわらず、どの程度の抑制効果があるかは実験によってのみ得られるにすぎない。

多くの研究者は抑制機構の研究に電気化学的方法を適用し、いくつかの興味ある結論が引き出されてきた。環境のいかにによって、アノードおよびカソード抑制剤（すなわちアノードまたはカソード反応のどちらかを抑制する抑制剤¹⁻²）が見いだされ、また全金属表面に一樣に吸着する抑制剤³⁻⁴（すなわちアノードならびにカソード反応の両方に影響する抑制剤⁴⁻⁵）も見いだされてきた。

腐食抑制機構に関していくつかの説がたてられているが、観察される現象すべてを説明できるものではなく、特別の場合にのみあてはまるものである^{2-3, 6-11}。

酸溶液中の低炭素鋼の腐食抑制効果を試験する方法は重量減の測定、あるいは腐食期間中放出される水素の体積を測定することである。そのような実験によって明らかにされた資料から、抑制剤濃度、温度等の関数として腐食度を示すことができる¹²⁻¹³。これらの方法は与えられた抑制剤の吸着が知られている等温吸着の一つによるものかどうかを決定することに用いられる。その結果抑制剤は Langmuir の式によって常に吸着されるものでないことが確認された^{4, 12}。たとえば、高分子量の抑制剤は Temkin's の等温式によって表面に吸着される¹⁴。

抑制剤を研究する他の方法は分極測定とか電気二重層

容量の測定のような電気化学的なものがある。分極曲線測定は抑制剤が活性で水素の放出と鉄の溶解に影響を及ぼす電位の範囲を決めることができる^{2, 5, 13, 15-17}。二重層容量の測定もまた抑制剤の吸着を生じる電位の範囲を示すことである。

水銀の電気二重層容量に対する抑制剤の影響について以前から調べられているが¹⁸⁻²⁴、金属の溶解速度に及ぼす抑制剤の効果と水銀と電解質溶液界面の二重層容量変化との間に相互関係は見られない。抑制剤を含んでいる溶液中で電気二重層容量を測定すれば抑制効果との良好な相互関係が得られることが予想されるが、そのような測定は非常に困難であり、今までごくわずか行なわれているだけである。

有機化合物のはいった酸溶液中で鉄の二重層容量の研究は Murakawa と Hackerman²⁵、Yamaoka と Fischer²⁶、および Yofa¹⁷）によって行なわれた。しかしながらこれらの人々は検討した化合物の抑制機構と鉄-酸界面の二重層容量の間のはっきりした関係を示していない。

研究目的

本研究の目的は塩酸中で低炭素鋼の腐食におけるいくつかの有機燐化合物の効果をはっきりとし、そして電気化学的方法で得られたデータと実験の結果を比較検討することである。その結果次のような情報が得られることを期待する。

- (1) 抑制効果に及ぼす化合物の構造の影響
- (2) 抑制効果を判定する二つの測定法の有効性
- (3) 有機燐化合物の腐食抑制機構の説明

予備実験で S と Se を含む化合物が最も良い効果を示したのでジエチル-ジブチル-ジヘキシル-, ジオクチル-, トリエチル- チオホスフェイト, また トリエチル-, トリブチル-セレンホスフェイトについて検討した。

実験

測定は次の成分を持つ直径 0.6mm の鋼線で行なった。

C	P	S	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Fe
0.06%	0.005	0.019	0.25	0.04	0.05	0.035	0.07	残

針金は沸騰ベンゼン中に 20 時間浸漬して脱脂し、900°C で 1 時間真空焼鈍を行なった。さらに良好な再現性を得るために試験片を試験温度の 1 N 塩酸中で 10 分間エッチングし、酸溶液中で試験するのと等しい抑制剤濃度を含む水-アルコール溶液中に 8 分間浸漬した。試験する

* 訳者：新堀忠次（大日本インキ理化学研究所）

** Institute for Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland.

(原文) Effect of Some Organic Phosphorus Compounds on the Corrosion of Low Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solutions. *Corrosion*, Vol. 23, No. 5, 130-141 (1967) May

塩酸溶液は測定前水素を吹き込み脱酸素した。腐食試験は0からそれぞれの添加量の抑制剤を含む塩酸溶液(15 ml)に針金試験片(表面積 5 cm²)を浸漬して行なった。これらの化合物は水に対する溶解度が低いため、エタノールに溶解して使用した。したがって試験液はすべて8%のエタノールを含んでいるがこれによる溶解速度ならびに電気化学的測定への影響はなかった。

抑制剤を含む酸溶液は測定に先だって調製する。塩酸溶液中の腐食度測定は発生水素容積の測定によった。この方法によって実験中の腐食度変化を細かく観察できる。

測定温度は1 N 塩酸では50°C, 60°C, 75°Cの3点、高濃度塩酸(9 N 以上)では60°Cのみ1点、抑制剤濃度は0.00001 から0.2 m/l である。

発生水素量は2分ごとに70分間測定した。各実験は少なくとも3回行なった。酸液中に試験片を浸漬後最初の10分間は腐食度の変動がなく、すべての計算はこの値に基づいて行なった。

電気化学測定は抑制剤のはいったものとはいらないものについて25°Cの1 N 塩酸中で行なった。二重層容量の測定の場合塩酸溶液は化学的に純粋な試薬と3回蒸留の水とによって調製した。二重層容量ならびに分極曲線測定用の溶液は99.99% Ar を吹き込み脱酸素した(分極測定の前には18時間、二重層容量測定の前には5時間)。供試面積は分極測定では1 cm²(液量は50 ml)、そして二重層容量測定は0.07 cm²(液量20 ml)であった。

電気化学的測定用試験片は濃酢酸1 l、過塩素酸80 ml 無水酢酸2 mlの混合液中、電流密度0.4~0.5 A/cm²で電解研磨した。さらに測定前に三次蒸留水ですすぎ試験に供した。

陰陽分極曲線測定は2,000 mV/hr の速度で電位が変化する Tacussel* の定電位電解装置を用いて行なった。試験片を浸漬後、開回路に約15~20分おく。アノード、カソード分極曲線両方のデータは少なくとも三つの別々の試験片と別々の新しい溶液によって測定した。

抑制剤のはいったものとはいらないもので鉄-塩酸界面での電気二重層容量の従属電位の測定は、周波数1,600 c, 10 mV ACブリッジ法¹⁸⁾で行なった。二重層容量値はそれぞれの電位値ごとに新しい試験片を用いて20 mV 間隔で測った。それぞれの測定は3回もしくはそれ以上繰り返した。

容量と電流値は電位を与えるようになってから3.5, 7分間隔で測った。再現性が最も良かった5分後に得られた容量値について図示してある。しかし平均値と平均誤差範囲はすべての実験結果から計算した。すべての図は平均値で作ったが平均誤差範囲を二つの図だけに示してある。

図1 低炭素鋼腐食時の水素発生量に及ぼす $(C_4H_9O)_2P(S)OH$ の効果 (1 N HCl, 60°C)

結果ならびに考察

1. 速度論的測定

図1は1 N 塩酸にジブチル-チオホスフェイトを添加したときの発生水素量と時間との関係を示している。この結果より次式に従い抑制効果(I_E)を決定することができる。

$$I_E = \frac{V_0 - V_i}{V_0} \cdot 100\%$$

ここで V_0 は純粋な1 N 塩酸中の鉄の腐食度、 V_i は抑制剤を含んでいる1 N 塩酸中の腐食度である。

このようにそれぞれの抑制剤には抑制効果の最も高い最適濃度が存在している。最適濃度より高い濃度では効果が増すこともあり減じることもある。表1~3は研究したすべての抑制剤の各濃度における50, 60, 75°Cのときの抑制効果を示す。実用的な腐食抑制剤になりうるかどうかをみるため、さらに濃い塩酸中のこれらの化合物の効果について調べた。試験条件は60°C, 1~9 N の濃度範囲である。結果は表4に示すようにSeを含んでいる化合物がSを含んでいる化合物より良好な抑制剤であり、9 N に至るまで腐食を抑制するのに効果があることを示している。トリエチル-セレン-ホスフェイトはトリブチル-セレン-ホスフェイトより良好な結果を示すが、Sを含んでいる化合物の中で最も良いのは脂肪鎖中の炭素数が6個の場合であった。

種々の温度で腐食度を測定することにより腐食反応のおおよその活性化エネルギーを求めた。それは腐食度の対数と絶対温度の逆数との関係を示す直線の傾斜から計算される。1 N 塩酸中の鉄腐食反応の活性化エネルギーは17.7 kcal/mol である。抑制剤の存在する系の腐食度対 $1/T$ は直線であり Arrhenius の式に従うということもわかった。

* Solea, Lyon 13, France. Type, PRT 20-2

表 1 各化合物の抑制効果と添加濃度 (1 N HCl, 50°C)

インヒビター インヒビ ター濃度	I_E % V [ml/min ·cm ²]		I_E % V [ml/min ·cm ²]		I_E % V [ml/min ·cm ²]		I_E % V [ml/min ·cm ²]		I_E % V [ml/min ·cm ²]		I_E % V [ml/min ·cm ²]		I_E % V [ml/min ·cm ²]	
	(C ₂ H ₅ O) ₃ PS	(C ₂ H ₅ O) ₃ PSe	(C ₄ H ₉ O) ₃ PSe	(C ₂ H ₅ O) ₂ · P(S)OH	(C ₄ H ₉ O) ₂ · P(S)OH	(C ₆ H ₁₃ O) ₂ · P(S)OH	(C ₈ H ₁₇ O) ₂ · P(S)OH	(C ₂ H ₅ O) ₃ PS	(C ₂ H ₅ O) ₃ PSe	(C ₄ H ₉ O) ₃ PSe	(C ₂ H ₅ O) ₂ · P(S)OH	(C ₄ H ₉ O) ₂ · P(S)OH	(C ₆ H ₁₃ O) ₂ · P(S)OH	(C ₈ H ₁₇ O) ₂ · P(S)OH
0.1	—	—	—	53	0.0104	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.08	96	0.0009	—	60	0.0088	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.04	96	0.0009	97	0.0007	99	0.0003	69	0.0068	—	—	—	—	—	—
0.02	95	0.0010	98	0.0004	99	0.0003	72	0.0062	89	0.0024	—	—	—	—
0.01	95	0.0010	98	0.0005	99	0.0003	—	—	—	—	—	—	—	—
0.005	86	0.0030	99	0.0003	99	0.0003	50	0.0108	94	0.0012	—	—	—	—
0.003	—	—	—	—	—	—	44	0.0122	—	—	—	—	—	—
0.0025	67	0.0072	99	0.0003	—	—	—	—	—	—	—	—	94	0.0012
0.0010	51	0.0108	96	0.0009	98	0.0004	16	0.0184	96	0.0010	96	0.0009	95	0.0010
0.0005	—	—	—	—	88	0.0028	—	—	—	—	—	—	—	—
0.0004	—	—	92	0.0017	83	0.0038	—	—	96	0.0009	99	0.0003	97	0.0007
0.0002	—	—	89	0.0024	66	0.0074	—	—	94	0.0013	—	—	—	—
0.00015	—	—	—	—	62	0.0085	—	—	94	0.0014	—	—	—	—
0.00010	—	—	—	—	—	—	—	—	58	0.0092	97	0.0006	96	0.0008
0.00005	—	—	—	—	—	—	—	—	27	0.0160	99	0.0003	93	0.0016
0.00002	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	93	0.0015	60	0.0088
0.00001	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	0.0177	41	0.0130
1 N HCl 50°C 0.0220 60°C 0.0484 75°C 0.1571														

表 2 各化合物の抑制効果と添加濃度 (1 N HCl, 60°C)

インヒビター インヒビ ター濃度	I_E % V [ml/min ·cm ²]		I_E % V [ml/min ·cm ²]		I_E % V [ml/min ·cm ²]		I_E % V [ml/min ·cm ²]		I_E % V [ml/min ·cm ²]		I_E % V [ml/min ·cm ²]		I_E % V [ml/min ·cm ²]	
	(C ₂ H ₅ O) ₃ PS	(C ₂ H ₅ O) ₃ PSe	(C ₄ H ₉ O) ₃ PSe	(C ₂ H ₅ O) ₂ · P(S)OH	(C ₄ H ₉ O) ₂ · P(S)OH	(C ₆ H ₁₃ O) ₂ · P(S)OH	(C ₈ H ₁₇ O) ₂ · P(S)OH	(C ₂ H ₅ O) ₃ PS	(C ₂ H ₅ O) ₃ PSe	(C ₄ H ₉ O) ₃ PSe	(C ₂ H ₅ O) ₂ · P(S)OH	(C ₄ H ₉ O) ₂ · P(S)OH	(C ₆ H ₁₃ O) ₂ · P(S)OH	(C ₈ H ₁₇ O) ₂ · P(S)OH
0.2	—	—	—	46	0.0263	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.1	—	—	—	57	0.0206	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.08	96	0.0019	98	0.0010	63	0.0177	—	—	—	—	—	—	—	—
0.04	95	0.0023	99	0.0006	69	0.0149	—	—	—	—	—	86	0.0070	—
0.03	—	—	—	—	25	0.0360	—	—	—	—	—	—	—	—
0.025	96	0.0019	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.020	96	0.0021	98	0.0010	60	0.0193	89	0.0055	—	—	—	—	—	—
0.010	87	0.0061	98	0.0008	99	0.0005	—	—	—	—	—	—	—	—
0.005	72	0.0137	98	0.0011	99	0.0005	42	0.0282	95	0.0026	—	—	—	—
0.0025	52	0.0234	98	0.0012	—	—	—	—	—	—	—	—	95	0.0023
0.0010	35	0.0316	89	0.0051	97	0.0016	12	0.0424	95	0.0022	96	0.0020	97	0.0015
0.0004	27	0.0353	88	0.0058	74	0.0128	—	—	92	0.0038	97	0.0015	—	—
0.0002	—	—	—	—	55	0.0217	—	—	38	0.0297	97	0.0013	—	—
0.00015	—	—	—	—	60	0.0193	—	—	26	0.0359	—	—	—	—
0.00010	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	98	0.0009	94	0.0029
0.00005	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	96	0.0017	79	0.0100
0.00003	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	92	0.0038	—	—
0.000025	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.000020	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	84	0.0078	—	—
0.000015	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	95	0.0025	—	—
0.000010	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16	0.0406	—	—

表 3 各化合物の抑制効果と添加濃度 (1 N HCl, 75°C)

インヒビター インヒビ ター濃度	I_E % V [ml/min ·cm ²]		I_E % V [ml/min ·cm ²]		I_E % V [ml/min ·cm ²]		I_E % V [ml/min ·cm ²]		I_E % V [ml/min ·cm ²]		I_E % V [ml/min ·cm ²]		I_E % V [ml/min ·cm ²]	
	(C ₂ H ₅ O) ₃ PS	(C ₂ H ₅ O) ₃ PSe	(C ₄ H ₉ O) ₃ PSe	(C ₂ H ₅ O) ₂ · P(S)OH	(C ₄ H ₉ O) ₂ · P(S)OH	(C ₆ H ₁₃ O) ₂ · P(S)OH	(C ₈ H ₁₇ O) ₂ · P(S)OH	(C ₂ H ₅ O) ₃ PS	(C ₂ H ₅ O) ₃ PSe	(C ₄ H ₉ O) ₃ PSe	(C ₂ H ₅ O) ₂ · P(S)OH	(C ₄ H ₉ O) ₂ · P(S)OH	(C ₆ H ₁₃ O) ₂ · P(S)OH	(C ₈ H ₁₇ O) ₂ · P(S)OH
0.2	89	0.0174	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0.08	87	0.0208	—	—	67	0.0516	—	—	—	—	—	—	—	—
0.04	89	0.0168	98	0.0034	68	0.0495	—	—	—	—	—	—	—	—
0.02	73	0.0426	98	0.0039	65	0.0556	—	—	—	—	—	—	—	—
0.01	58	0.0652	98	0.0023	45	0.0868	92	0.0127	—	—	—	—	—	—
0.005	53	0.0740	97	0.0041	56	0.0699	—	—	—	—	—	—	92	0.0121
0.0025	—	—	92	0.0126	90	0.0155	13	0.1367	93	0.0113	—	—	95	0.0070
0.0010	23	0.1216	86	0.0226	89	0.0177	—	—	—	—	—	—	96	0.0057
0.0008	—	—	—	—	76	0.0374	—	—	90	0.0155	97	0.0052	96	0.0059
0.0004	—	—	85	0.0238	—	—	—	—	90	0.0160	—	—	—	—
0.00025	—	—	—	—	62	0.0598	—	—	60	0.0622	96	0.0058	90	0.0155
0.00020	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	87	0.0205
0.00015	—	—	—	—	55	0.0706	—	—	—	—	95	0.0070	—	—
0.00010	—	—	—	—	47	0.0831	—	—	—	—	—	—	—	—
0.00005	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	94	0.0100	57	0.0675
0.00004	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90	0.0162	47	0.0828
0.00003	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	89	0.0174	—	—
0.000025	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	71	0.0449	—	—
0.00002	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	43	0.0901	—	—

表 4 塩酸濃度別の各化合物の抑制効果

インヒビター	インヒビター濃度 [m./l.]	HCl 濃 度				
		1N	3N	5N	7N	9N
(C ₂ H ₅ O) ₃ PSe	0.02	98	98	96	95	87
(C ₄ H ₉ O) ₃ PSe	0.02	99	99	97	83	12
(C ₂ H ₅ O) ₃ PS	0.04	95	37	—	—	—
(C ₂ H ₅ O) ₂ P(S)OH	0.02	69	67	—	—	—
(C ₄ H ₉ O) ₂ P(S)OH	0.001	95	97	—	—	—
(C ₆ H ₁₃ O) ₂ P(S)OH	0.001	97	99	48	—	—
(C ₈ H ₁₇ O) ₂ P(S)OH	0.001	97	93	—	—	—

抑制剤のはいった塩酸中で鉄の腐食に対して測定された活性化エネルギーは 1 M の鉄イオンが金属格子から金属表面に吸着した抑制剤層を通して溶液中へ移動する過程に対応するものであろう。したがって、この数値の物理化学的意味を確立することは容易でない。

抑制作用が増すとき活性化エネルギーも同様に増すであろうと仮定できるかもしれない。この仮定が試験した化合物にどの程度適用できるかをみるために、各化合物 0.0004 m/l 添加時の抑制効果と活性化エネルギーの関係をプロットした (図 2 参照)。

図 2 各化合物の抑制効果と活性化エネルギーの関係 (1 N HCl + 0.0004 m/l)

また試験した抑制剤が既知の等温吸着式に従って鉄表面に吸着しているのかどうかをも検討した。1-V_i/V₀ 値は、吸着した抑制剤の単分子膜により被覆した鉄表面の割合 (θ) とみなすことができよう。この場合 1-θ の部分は酸と反応するのに θ の部分は反応しないことを意味する。三つの温度における抑制剤濃度と被覆割合との関係を両対数グラフ上に画いてみる。これらの図は両者の関係が次に示す Freundlich の等温吸着式に一致していることを示す。

$$\log \theta = \frac{RT}{q_m} \log a + \frac{RT}{q_m} \log c$$

“a” と “q_m” は与えられた吸着系の特性定数である。

図 3 に温度 50, 60, 75°C におけるトリブチルセレンホスフェイトの log c と log θ との関係を示す。log c と log θ の直線関係はある濃度以上であっても得られる。

図 3 (C₄H₉O)₃PSe の濃度と鉄表面被覆率の関係 (50, 60, 75°C)

他の化合物の場合でもこのようなことは認められるが、この濃度は抑制剤分子が鉄表面を最大限に被覆したときのものである。

この事実は化学吸着が Freundlich 吸着型で起こり、針金表面が不均一であることを示している。この後者の結論は試験に用いた針金の組成を考えればおのずとよく理解できよう。

▲: (C₂H₅O)₃PSe △: (C₄H₉O)₃PSe ×: (C₂H₅O)₃PS
 ○: (C₂H₅O)₂P(S)OH ●: (C₄H₉O)₂P(S)OH
 ○: (C₆H₁₃O)₂P(S)OH ●: (C₈H₁₇O)₂P(S)OH

図 4 各化合物の濃度と鉄表面被覆率の関係 (1 N HCl, 50°C)

図 4 は試験した七つの化合物全部の 50°C における log c と log θ の関係を示したものである。図からわかるようにこれらの化合物は Freundlich 等温吸着にしたがっているであろう。化合物は周期律表第 6 属の元素と、脂肪族置換基の炭化水素鎖の長さの効果を検討するために選んだ。

S 化合物に関する限り、被覆の割合は抑制剤濃度が同じなら、脂肪族鎖の長さとともに増すと言える。しかしながら脂肪族鎖の炭素数が 8 の化合物では炭素数 6 の化合物よりもかなり低い被覆を低い濃度 (たとえば 0.00002 m/l) で示している。同じような現象が抑制剤濃度 0.0004

m/l 以下で脂肪族鎖の炭素数が2と4の Se 化合物の場合に起こっている。

鎖の中に炭素原子二つを持つ化合物の等温吸着を比較するとき、Se を含んでいる化合物は S を含んでいる化合物より良好な抑制剤であり、H 原子の代りに C_2H_5 基を置換しても抑制剤効果を増すということがいえる。そうして、これらの現象を考察するとき、これらが二つの別々の効果により生じると考えうるであろう。すなわち表面被覆率が増す原因の一つは S の代りに Se が用いられること。他の一つは脂肪族鎖の長さが増すことである。効果的の被覆は化学吸着結合力とか、金属表面上に多数存在する活性点とかの因子に影響される。後者の因子に関係するのは金属表面への抑制剤の拡散速度である。これは炭素鎖長のような分子の型とか、大きさによって決定されるが、炭素数が大きくなるとその拡散速度は減少し、これは逆の効果になる。実際の効果は吸着能力と拡散速度の二つの因子に影響される。それゆえ脂肪鎖が長い場合には拡散速度は最も重要になるだろうが、炭素鎖長が比較的短かいときには、この拡散速度因子は吸着作用にあまり影響しない。

S 化合物よりも Se 化合物の方が化学吸着力が強いが、この点を考慮すれば Se の場合、拡散速度支配になるのは S 化合物よりも炭素原子数が少ないところであろう。これは θ を脂肪族鎖中の炭素原子数の関数として図式的にプロットした図 5 にハッキリと見られる。上向きの直

図 5 脂肪族鎖中の炭素原子数と鉄表面被覆率の関係

線が化学吸着支配を示すのに対して下向き直線は被覆における拡散支配を示している。さらに高濃度の塩酸溶液で行なった試験においても上述の抑制剤の作用に関する仮定を是認している (表 4 参照)。

抑制剤の化学吸着説は有機抑制剤分子が電子を与えることにより金属表面と化学吸着結合をすると仮定する。電子を受領する鉄は著しい力をして有機抑制剤と化学吸着結合を形成する。この場合、結合力は原子または原子団を取り巻いている電子密度、ならびにその原子団の

分極されやすさによりきまる。

S を含む抑制剤は N を含んでいるものより効果が大きいことは知られている²⁾。この現象を Hackerman は孤独電子対を窒素は一組しかもっていないのに対して硫黄では 2 組持っているためであると説明している³⁾。そのうへ S 原子の性質として電気陰性度が小さいため、N 原子よりも容易に分極される。この理論により Se 原子は S 原子よりも電気陰性度が小さいために、Se 化合物は S 化合物よりも高い効果を示すのであろう。この試験結果はこれを裏づけている。

2. 電気化学的測定

電気二重層容量測定と同じく陰陽分極曲線の測定はすべての抑制剤について 1N 塩酸中で鉄に対して行なった。抑制剤のはいったものとはいらないものの 1N 塩酸中で得られた分極曲線を比較してみると、試験したすべてではないが抑制剤が分極曲線に意味のある変化を与えていることがわかる。図 6 は 50°C で最も高い抑制効果

図 6 各化合物の 1N HCl 中の鉄に対する分極曲線

を与える濃度でトリエチルおよびトリブチル-セレン-ホスフェイトと、ジヘキシルおよびジオクチル-チオ-ホスフェイトについての定電位分極曲線を示す。アノード側についてみると、ある電位を過ぎると著しい電流増加がみられるが、それまですべての抑制剤は電流密度の減少を引き起こしていることを示している。これら電流密度が急激に変化する電位は、トリエチル-セレン-ホスフェイトとジヘキシル-チオホスフェイトではほとんど同じであるが、トリブチル-セレン-ホスフェイトとジオクチル-チオ-ホスフェイトではより卑である。

カソード側についてみると、与えられた電位における

図 7 1 N HCl 中の鉄に対する周波数と電気二重層容量の関係

電流密度の著しい減少は、ジヘキシル-チオ-ホスフェイト、ジオクチル-チオ-ホスフェイトについてみられ、トリブチル-セレン-ホスフェイトはわずかに落ちるだけである。しかるにトリエチル-セレン-ホスフェイトは逆に電流密度は増加する。他の抑制剤の分極曲線ではたいした変化はみられなかった。

種々な電位における電気二重層容量の測定は周波数 1,600 c, ブリッジ法により行なった。これは、ファラデー容量に大きな影響を与えない最も低い周波数である。図 7 は 1 N 塩酸中の鉄に対する周波数と電気二重層容量との関係を示し、図 8 では抑制剤のはいったのとは異なるものの鉄-塩酸界面の電気二重層容量と電位の関係を示している。この関係は平均容量値で示してある。

電気二重層容量が最小になるまでは実験値の標準偏差

図 9 ポテンシオカネチック法(a)とインテンシヨスタチック法(b)による陰分極曲線 [1 N HCl+0.0004 m/l (C₄H₉O)₃PSe]

は 3%, それ以後の容量が増加する範囲では偏差が 8% である。分極曲線測定の場合と同様に、測定は 50°C で最も高い抑制効果を示す添加濃度で行なった。

1 N 塩酸中で得られた電気二重層容量-電位線を抑制剤のはいったときとは異なるものと比較することにより、試験した有機化合物による影響は次の二つの理由によっているものと思われる。

- 1) 抑制作用による二重層容量の減少がある。
- 2) この特徴ある減少の起こる電位範囲は比較的広い。

抑制剤無添加塩酸中での曲線と比較して抑制剤による電気二重層容量の低下はアノード、カソード両方の範囲で起こっている。明らかに、研究した化合物はアノード、カソード作用の両方を抑制する。二重層容量の極小は、-0.37 V 付近で起こり、この電位は鉄のゼロチャージの電位と考えられる。したがってこれらの化合物は鉄表面に分子の形で吸着されるといえる。種々な抑制剤について二重層容量の極小値を比較するとき、それはおもに脂肪族鎖長に関係していることがいえる。炭素鎖長の同じ化合物については、これら極小値は周期律の第 6 属の元素には関係なく同じ電気二重層容量値に達する（すなわちジエチルトリエチル-チオ-ホスフェイトの極小容量値はトリエチル-セレン-ホスフェイトと等しい）。

比較的長鎖の化合物では二重層容量の極

◇: 1 N HCl+8% C₂H₅OH ○: 1 N HCl ×: 0.02 m/l (C₂H₅O)₃PS
●: 0.0025 m/l (C₂H₅O)₃PSe ▲: 0.005 m/l (C₄H₉O)₃PSe
△: 0.004 m/l (C₂H₅O)₂P(S)OH ●: 0.0004 m/l (C₆H₁₃O)₂P(S)OH
■: 0.0004 m/l (C₄H₉O)₂P(S)OH □: 0.0004 m/l (C₈H₁₇O)₂P(S)OH
図 8 各化合物の電位と電気二重層容量の関係 (1 N HCl)

小値は比較的低い。図9に見られるように、分子中に四つの炭素原子を持つすべての化合物は曲線の極小中で、同じ二重層容量を持っている。六つの炭素原子を持つ化合物は、四つの炭素原子を持つ抑制剤よりも低い二重層容量を持つ。しかし、八つの炭素原子を持つ化合物は二重層容量がさらに減少することは見られない。

抑制作用を決める特徴ある型はアノード範囲において二重層容量の著しい増加が始まる電位値のずれである。与えられた化合物の抑制効果が良くなればなるほど電気二重層容量が著しく増加をきたす陽極電位値を高くする(表1~3, 図4参照)。

アノード分極で容量の減じた範囲は抑制剤吸着と鉄溶解過程の間の動的平衡が起きている電位範囲に相当する。アノード分極の臨界電位における著しい容量増加はファラデー容量の増加により起こる。

同様な結論は、アノード分極曲線からも引き出せよう。電流密度が相当に減じる陽極電位を低い順に並べると、試験した化合物の抑制効果の順と一致する。抑制効果が高くなればなるほど、アノード電位もより高くなる。この電流密度が跳ね上がる電位値は、与えられた抑制剤の脱離を起こす電位値に等しいし、急速な二重層容量増加を起こす電位でもある。この二つの方法により得られた電位は ± 20 mV の範囲内で一致する。アノード分極範囲での電流密度の増加と、鉄溶解速度の増加が比例することは比色法によって確認した。

二重層容量が減少しているカソード電位の所を比較してみても、抑制効果との相互関係はアノード側におけるよりも少ないと言っていることができる。電気二重層容量が急に大きくなる臨界カソード電位は脂肪族鎖の長さによることがわかる。脂肪族鎖中の炭素原子が多くなるにつれて臨界電位はより卑になっている。これは大きな分子になるほど金属表面上の活性点をより多くおおうという事実によるものである。

同様な結論は各抑制剤のカソード分極曲線を比較するときにも推定できる。置換脂肪鎖の炭素原子が長くなればなるほど、陰極過電圧は高くなる。また逆に炭素原子数が少ない化合物ではカソード分極曲線は変化しない。これは分極曲線を定常状態に到達させないポテンシオカイネチック法によって測定されているということで説明されよう。

電流密度とか二重層容量は測定する時間によってかなり変化する。特に陰極電位では最初の3分間にはそうである。したがってカソード範囲について、この測定方法では塩酸溶液中の抑制作用に関する情報が定量的に得られないわけである。

そこで試験は分極曲線測定のために定電流法(インテンションスタチック法)を用いて行なった。電位値は、

図10 電位と電気二重層容量の関係
[1 N HCl + (C₂H₅O)₃PSe, 50°C]

それぞれ電流を変えて1分後に読んだ。この方法で得られた陰分極曲線は、抑制剤の存在中で定電位法により行なった実験の場合よりも同じ電位で電流密度の減少が大きかった。図9はトリブチルセレンホスフェイト 0.0004 m/l のはいたった 1 N 塩酸中で定電位法(a)と定電流法(b)によって測定したカソード分極曲線の例である。

二重層容量における温度の影響をみるために、トリブチルセレンホスフェイトの濃度 0.025, 0.0025, 0.0004 m/l について二重層容量の測定を行なった。図10は 50°C で二重層容量曲線における濃度の影響を示す。抑制剤の高濃度において電気二重層容量が増し始める電位は低濃度におけるよりも、より貴な電位である。そして無電荷電位近くの電気二重層容量は与えられた抑制剤の全濃度についてはほぼ同じ値である。抑制剤濃度 0.025 m/l で 25, 50°C における二重層容量曲線の比較から、これら二つの温度の曲線の極小値における電気二重層容量は同じであることがわかる。それは表面被覆率が両方とも同じであることを意味する。しかしながら、50°C で電気二重層容量が増すアノード電位は 25°C よりも少し卑な電位に位している。これらの結果は、25°C における電気二重層容量の測定から 50°C における抑制剤の挙動を推論しうることを示す。25°C で測定したカソード範囲における電気二重層容量が増加する電位を比較すると、抑制剤の少濃度を用いたときのみ差がある。

結 論

1) S または Se を含む有機燐化合物を添加した塩酸溶液中での鉄の溶解機構の速度論的測定により、これら抑制剤の吸着は Freundlich の等温吸着式に従うということがわかった。

2) 吸着過程は二つの因子により影響をうける。すな

わち、(a)吸着能力、(b)抑制剤分子の拡散抵抗。

3) 同じような脂肪族置換体を含んでいる化合物の抑制効果は、分子中にSを含んでいるものよりSeがある方がより良好である。

4) 試験した有機燐化合物は、二重層容量を低下させる電位範囲が広い。電気二重層容量-電位曲線のアノード、カソード両方の分岐点は抑制剤の存在により影響される。明らかに実験した化合物は、分子状で鉄表面に吸着している。

5) 二重層容量の極小値は脂肪族置換体の大きさに左右され、試験した化合物の抑制効果に関係しない。

6) カソード側でのポテンシオカイネチック法測定は、有機燐化合物の抑制作用の真の姿を描かないがアノード側では示している。

7) 実験した抑制剤は化学吸着論^{3,4)}に従って塩酸溶液中で鉄腐食速度に影響している。

8) 発生水素を測定する容量法の結果と、ここで用いた電気化学的方法によって得た結果とを比較して、抑制効果に関する定量的データは鉄溶解速度の直接測定によってのみ得られている。分極曲線から抑制効果の真の状況をうるために、定常状態の下で測定すべきである。電気化学的測定は抑制剤が効果的である電位範囲を示し、それらの作用機構の推論を可能にする。抑制効果のすべての状況を知るには両方の測定を行なうことが必要である。

引用文献

- 1) U.R.Evans: *Metallic Corrosion, Passivity and Protection*. London, Edward Arnold, p.534 (1948)
- 2) L.Horner & F.Rottger: *Korrosion*, 16, 57 (1963); *Werkstoffe und Korrosion*, 3, 228 (1964)
- 3) N.Hackerman & A.Makrides: *Ind. Eng. Chem.*, 46, 523 (1954)
- 4) T.P.Hoar & D.R.Holliday: *J. Appl. Chem.*, 3, 502 (1953)
- 5) L.Cavallaro, L.Felloni & F.G.Trabanelli: *Electrochim. Acta*, 9, 485 (1964)
- 6) H.Kaesche & N.Hackerman: *J. Electrochem. Soc.*, 105, 191 (1958)
- 7) C.A.Mann: *Trans. Electrochem. Soc.*, 69, 115 (1936)
- 8) W.Machu: *Korrosion und Metallschutz*, 10, 377 (1934); *ibid.*, 13, 120 (1937); *ibid.*, 14, 324 (1938)
- 9) W.Machu & H.J.Morcos: *Werkstoffe und Korrosion*, 11, 81 (1960)
- 10) H.Fischer: *Korrosion und Metallschutz*, 20, 285 (1944)
- 11) Z.A.Yofa: Second European Symposium on Corrosion Inhibitors, Ferrara, p.151 (1965)
- 12) R.J.Meakins: *J. Appl. Chem.*, 13, 339 (1963)
- 13) Howard F.Finley & N.Hackerman: *J. Electrochem. Soc.*, 107, 259 (1960)
- 14) R.R.Annand, R.M.Hurd & N.Hackerman: *J. Electrochem. Soc.*, 112, 144 (1965)
- 15) H.Fischer & H.Yamaoka: *Korrosion*, 16, 267 (1963)
- 16) H.Yamaoka & H.Fischer: *Electrochim. Acta*, 10, 678 (1965)
- 17) Z.A.Jofa, V.V.Batrakov & Cho-Nyok-Ba: *Electrochim. Acta*, 1, 1645 (1964)
- 18) W.I.Mielik & W.T.Gajkazjan: *Zh. Fiz. Khim.*, 26, 56 (1952)
- 19) W.I.Mielik & W.T.Gajkazjan: *Zh. Fiz. Khim.*, 26, 1184 (1952)
- 20) B.B.Damaskin, N.W.Nikolajewa-Fjedorowicz & R.W.Iwanowa: *Zh. Fiz. Khim.*, 34, 894 (1960)
- 21) B.B.Damaskin & N.W.Nikolajewa-Fjedorowicz: *Zh. Fiz. Khim.*, 36, 1279 (1961)
- 22) Z.Ostrowski, H.A.Brune & H.Fischer: *Electrochim. Acta*, 9, 175 (1964)
- 23) Z.Ostrowski & H.Fischer: *Electrochim. Acta*, 8, 1 (1963)
- 24) Z.Ostrowski & H.Fischer: *Electrochim. Acta*, 8, 37 (1963)
- 25) T.Murakawa & N.Hackerman: *Corros. Sci.*, 4, 387 (1964)
- 26) M.Yamaoka & H.Fischer: *Electrochim. Acta*, 10, 679 (1965)
- 27) W.I.Lorenz & H.Fischer: *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.*, 8, 689 (1965)
- 28) A.Frumkin: *Z. Elektrochem.*, 59, 807 (1955)
- 29) E.O.Ajasjan: *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 100, 473 (1955)