アミン類を主剤とする防食剤の研究(第37報)*

金属表面上の吸着水の二型

小林賢三* 藤井晴一**

Studies on Amine-Type Corrosion Inhibitors (37 th Report)

Two Types of Adsorbed Water on Metallic Surface

Kenzo Kobayashi and Seiichi Fujii

Several methods were adopted for the study of the adsorption mechanism of organic corrosion inhibitors. These methods included weight loss measurements of test coupons in corrosive media, gas chromatographic measurements of the inhibitor solutions to give amounts of consumption of the inhibitor, I. R. absorption spectroscopic measurements of the inhibitor solution which gave amounts of desorbed water from metal surface, and polarization curve measurements for inhibitor-filmed Cu electrodes in 5% aq. solution of HCl at 35°C.

Inhibitors were classified into two groups. One of which was proton-donating and proton-accepting (I), and the other, proton-accepting (II). Methanol or hexadecylamine was (I), while dimethyl-*n*-hexadecylamine or dimethyl-*n*-butylamine was (II). Hexadecylmercaptan was also used as a special inhibitor due to its weaker proton-accepting and stronger proton-donating properties at low temperatures.

Filmings of metal surface were made by placing metal in xylene solution of the inhibitor. Preliminarily filmed Cu-coupons were dipped in 5% aq. solution of HCl at 50°C and the degrees of corrosion inhibition were obtained from the weight losses of the coupons. Better inhibition was generally obtained for coupons filmed with (I) than for ones treated with (II). Only poor inhibition was observed for coupons filmed with mercaptan at low tempera-

tures. It was found, however, that coupons filmed with mercaptan at 28°C and then refilmed with (II) gave better inhibition than those filmed only with (II). Furthermore, I. R. absorption spectra of the filming solution showed that contrary to (II) type of inhibitor mercaptan could not displace the adsorbed water on metal surface. Gas chromatogram of the solution of (I) showed that metal surface treated with (II) has some areas on which adsorption of (I) is still possible.

Judging from these experiments, there might be some areas where (II) could not be adsorbed but (I) or mercaptan could. In other words, there might be two kinds of active points on metal surface, one accommodating both (I) and (II), the other accommodating (I) only. We supposed that these phenomena were brought about from two types of adsorbed water, as illustrated as follows:

(metal accepting a lone pair of electrons from oxygen atom of H₂O)

(metal donating electrons to hydrogen atom of H₂O)

(I) and (II) could be adsorbed on A by displacing the water and (I) could be adsorbed on B by hydrogen-bridging with the water.

1. 緒 言

インヒビターの金属表面への吸着は金属表面吸着水と

* 一部は昭和42年10月27日, 第14回腐食防食討論会(箱根)で発表; 一部は昭和43年4月7日電気化学協会第35回大会(富山)で発表

** 慶応義塾大学工学部(横浜市港北区日吉町)

インヒビターの交替によって起こると報告してきた¹⁻⁴⁾。インヒビターに高分子量脂肪族メルカプタンを用いると, 脂肪族アミン類と異なり低温度では金属表面への吸着は困難である⁴⁾。したがって, 低温度ではすぐれた防

食効果を与えない。この原因はメルカプタン分子のS原子がプロトン提供性は強いが、第2周期原子、たとえばN, O等に比べプロトンの受容性に欠けるためである。しかし、低温度において、メルカプタンはわずかではあるが、ある条件下で常にプラスの防食効果を与える。

この事実は、メルカプタンと水素結合できる型の吸着水の存在を推定させる。すなわち、水分子の水素が金属から電子の提供を受けて吸着している場合を想定している。このような吸着水が金属表面に存在した場合に、メルカプタンはその強いプロトン提供性により次式の吸着を起こすであろう⁶⁾。

ただし、Mは金属……は水素結合を表わす。

ここで金属と吸着水との間の結合が十分に強いと仮定すれば、吸着水を介したメルカプタンの吸着が可能で、この吸着皮膜が防食効果を与える。このように金属表面に二様の吸着水を想定すると、第2周期元素を吸着基中心原子とするアルコールや第一アミン等活性水素をもつ物質を用いた場合には次式のように二様の吸着が可能である。たとえば、第一アミンでは

上記二つのタイプのインヒビターの吸着を仮定した場合、プロトン受容性に劣るメルカプタンは(2)式のタイプの吸着は低温度では起こりにくいが、(1)式〔第一アミンでは(3)式〕のタイプの吸着はそのプロトン提供性の強いために十分考へうる。これが先に記したメルカプタンの低温度で常にプラスの防食効果を与える原因と考えると一応の説明はできる。

本報では、金属表面上に上記の二様の吸着水の存在を仮定し、次のような実験を行ない、その結果から金属表面上の二様の吸着水の存在を推定しようとした。

いま、インヒビターに活性水素を有しない第三アミンを用いるとき、(2)式による吸着は可能であるが、(3)式に示した吸着は不可能である。この第三アミン処理を非水液中で十分に完了した金属片をさらに低温度における非水液中のメルカプタン処理を行なうと、(1)式に示した吸着もあわせて起こりうる。このように二様に皮膜をうけた金属を腐食環境に浸すことにより、二様の吸着水を防食に利用することになる。

2. 実験

2.1 試料

インヒビターにセチルメルカプタン $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SH}$ 、メチルアルコール CH_3OH 、セチルアミン $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2$ 、ジメチルセチルアミン $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、ジメチル-*n*-ブチルアミン $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、およびそれらの溶媒としてキシレンを用いた。吸着量を測定する場合には *o*-キシレンを用いた。いずれも脱水および精製に十分留意したものである。

2.2 防食効果の測定

試験片に市販 99.9% の銅片 (30×60×0.5 mm) を用いた。試験片は No. 2000 までのエメリーペーパーで十分鏡面研磨し、四塩化炭素で脱脂し、5% HCl 水溶液に1分間浸漬し、次いで脱気蒸留水で十分洗浄した後、真空硫酸デシケータ中で乾燥秤量した。この乾燥銅試験片をインヒビターとしてセチルメルカプタンを含むキシレン中で、あるいはジメチル-*n*-ブチルアミン、もしくはメチルアルコールを含むキシレン中でそれぞれ一定時間被膜処理を行なった。インヒビター被膜処理をほどこした試験片を四塩化炭素で余分に付着したインヒビター等を取り除き、真空乾燥を行なってから、50°C、5% HCl 水溶液中で一定時間腐食試験を行なった。なお第三アミンで処理した試験片の腐食試験に関しては、いわば待機分子として 0.004 M の第三アミンを腐食液中に添加した。腐食試験は単に被膜処理を行なわない試験片による空試験を平行させ、その重量減と皮膜処理試験片の重量減から防食率を求めた。

2.3 インヒビターの吸着量、および離脱した吸着水の測定

メチルアルコールおよびジメチル-*n*-ブチルアミンの吸着量の測定、および被膜処理溶液中への金属表面から離脱した水の測定には還元銅粉末 (150~325 メッシュ) のデバルタ合金を 30% NaOH で展開して調製⁷⁾、脱気蒸留水中に保存) を用いた。還元銅粉末の乾燥、および被膜処理法は前報と同様に行なった⁴⁾。

被膜処理前後の被膜処理液中のメチルアルコール、もしくはジメチル-*n*-ブチルアミンをガスクロマトグラフィーで定量し、それらの差を銅表面への吸着量とみなした。ガスクロマトグラフィーの測定条件は次の通りである。カラム : Silicone HV grease, 1 m, 85°C, キャリヤーガス : He, 30 cc/min.

インヒビターとの交替吸着により被膜処理溶液中へ銅粉末から離脱した水は赤外線分光光度計により水の O-H 伸縮振動吸収スペクトル ν_{OH} からその吸光度 D を求めて概算した⁸⁾。

2.4 分極曲線の測定

分極測定に用いた銅電極 (市販 99.9% 銅、電極面積、

図1 分極曲線測定装置

15 cm²) は防食試験と同じ処理をほどこした。インヒビターはセチルアミン、ジメチル *n*-セチルアミンである。

またその装置は図1のごとくである。

分極測定には脱気 5% HCl を用い、白金を対極としてポテンシostat (日亜製 N-FP-2 型) により求めた。電位測定はすべて飽和甘汞電極に照合した。

3. 結果および考察

3.1 メルカプタンおよび第三アミンの与える防食効果

セチルメルカプタン-キシレン溶液およびジメチル *n*-ブチルアミン-キシレン溶液でそれぞれ被膜処理した銅試験片、またセチルメルカプタン-キシレン溶液で処理し

被膜処理: キシレン中 28℃

A: 0.00019 M C₁₆H₃₃SH, 1 hr 処理

B: 0.0019 M C₄H₉N(CH₃)₂, 1 hr 処理

C: A の処理の後さらに B の処理

腐食条件:

5% HCl, 50℃, 50 rpm 振とう

(BおよびCは 5% HCl 中に 0.004 M C₄H₉N(CH₃)₂ を添加)

図2 メルカプタン、第三アミンおよびメルカプタン第三アミン処理による被膜の与える防食効果

た試験片をさらにジメチル *n*-ブチルアミンの溶液で2段の処理をほどこした試験と3種の被膜の異なった試験片を用いた。これらの 5% HCl 水溶液中で求めた防食効果の腐食時間との関係を図2に示した。メルカプタンのみの処理をほどこした試験片の与える防食効果はわずかに認められ、しかも防食効果が経時的に変化しない。また、メルカプタン—第三アミンの2段処理の効果は第三アミン単独で処理をほどこした銅試験片の与える防食効果よりもすぐれている。この二者の防食効果の差はメルカプタン単独処理で得られる防食効果と第三アミン単独処理の効果の総合であるかに見える。この事実は金属表面上におけるメルカプタンの吸着しうる場所と第三アミンの吸着場所の異なることを類推させるものであろうと考える。すなわち、第三アミンは活性水素の受容性が強いので、(2)式と同じ型式でN原子で吸着水と水素結合して金属表面吸着水を金属面から離脱せしめ、さらにその吸着水離脱個所にN原子の孤対電子対を提供して吸着できる。いっぽう、メルカプタンではこのような吸着水を離脱させる能力に欠けるために、低温度では(2)式に準じたS原子の電子提供による吸着は考えられぬ。したがって、メルカプタンの強いプロトン提供性にあずかる吸着、すなわち、(1)式の吸着を行なっているのではないかと推定できる。

3.2 金属表面からの離脱水

このような銅表面へのインヒビターの吸着を推定するには被膜処理溶液中に離脱してくる水を測定することも意義がある。図3に時間の経過にともなってインヒビターの交替吸着をうけた銅粉末から被膜処理液中に離脱してくる水の量を被膜処理液中の赤外線吸収スペクトルの

被膜処理: o-キシレン中 28℃

D: 0.145 M C₁₆H₃₃SH 処理

D': D の処理後、さらに 0.158 M C₄H₉N(CH₃)₂ 処理

E: 0.158 M C₄H₉N(CH₃)₂ 処理

E': E の処理後、さらに 0.145 M C₁₆H₃₃SH 処理

図3 被膜処理液中への銅粉末からの離脱水

ν_{OH} によってあらわした。図中のDが示すように、銅粉末のメルカプタン処理による被膜処理液中への離脱水はほとんど認められない。しかし、メルカプタンで低温で処理した銅粉末を、さらにジメチル *n*-ブチルアミンで被膜処理を行なうと、図 3D' に示したように被膜処理時の経過とともに、被膜処理液中へ離脱してくる水が増大することがわかる。また、第三アミンで処理を行なった銅粉末に、改めて第2段としてメルカプタン処理を行なう場合にも、最初の第三アミン処理の時に被膜処理液中へ離脱してくる水が被膜処理時間の経過とともに増加するが(図 3E)，第2段のメルカプタン処理では被膜処理液中に離脱してくる水はほとんど認められない(図 3E')。第1段メルカプタン処理、次いで第2段第三アミン処理、第1段第三アミン処理、次いで第2段メルカプタン処理の二つの2段階処理のいずれの場合にも、第三アミンで得られる離脱水の $D\nu_{OH}$ がほぼ一致する。これは銅表面上への第三アミンの吸着量が同程度であることを推定させるものである。これに対してメルカプタン処理ではいずれの場合にも被膜処理液中に離脱水がほとんど認められない。しかし、図 1A に示したように、低温度におけるメルカプタン処理で 20% 程度の防食効果を与える。したがって、メルカプタンは(1)式に示すような吸着水を介した吸着形式をとり、このような吸着皮膜がこの腐食条件ではわずかな防食効果を与えているものと考えられよう。

3.3 銅表面上へのアルコール、もしくは第三アミンの吸着

銅粉末上へのメチルアルコール、もしくはジメチル *n*-ブチルアミンの吸着量の経時的变化をそれぞれ被膜処理液中のそれらの減量から類推した(図 4)。

図 4 銅粉末へのアルコールおよび第三アミンの吸着(吸着による被膜処理液中からの減少量)

アルコールはメルカプタンと性質が比較的類似するが、メルカプタンと異なる点は、アルコールのO原子が周期律表の第2周期に属しプロトンの受容性もあり、かつ、プロトン提供性でもあるという点である。したがって、アルコールをメルカプタンの代りにインヒビターとして用いた場合には、(2)式のタイプの吸着水とアルコールとの交替吸着が起こると同時に、(3)式に示した吸着水を介したアルコールの吸着も考えられる(図 4F)。しかし、アルコールの(2)式のタイプの吸着は 50°C 付近に吸着皮膜の離脱臨界温度が存在する⁹⁾。ためにアルコールで十分に皮膜した銅粉末を、50°Cの第三アミン被膜処理液中に浸漬すると、熱により電子提供型のアルコールの吸着皮膜[(2)式]は銅表面から離脱し、そのアルコール離脱個所に第三アミンが次式のごとく吸着する⁴⁾。

アルコール処理、次いで第三アミン処理(50°C)の場合の第三アミンの吸着量は被膜時間とともに増加し、その吸着量は約 120 分位ではほぼ一定値に達する(図 4G)。しかし、アルコールのそれとは一致しない。これは熱により第三アミンと交替し得ないアルコールの吸着が銅表面に存在することを暗示する。

第三アミン処理、次いでアルコール処理を行なった場合のそれぞれの吸着量の経時的变化を図 5 に示す。図 4、図 5 の結果から明らかなように、アルコール処理、次いで第三アミン処理、および第三アミン処理、次いでアル

図 5 銅粉末への第三アミンおよびアルコールの吸着(吸着による被膜処理液中からの減少量)

コール処理のいずれの場合においても第三アミン吸着量はほとんど変わらない。この事実は第三アミンが(2)式のタイプの吸着を行なっていると考えさせるものであろう。また、第三アミンの処理を行ない、第三アミンの吸着量が定常状態になってから、銅粉末を被膜処理液から取り出し無水キシレンで洗浄後、アルコール-キシレン溶液に浸漬して、アルコール被膜を行なうと、銅表面上へさらに少量のアルコールの吸着がみられる(図5I)。第三アミンで(2)式のタイプの吸着が十分に行なわれた後にも、アルコールがさらに銅表面へ吸着する。また、このアルコールの吸着量が図4に示した第三アミンと交替吸着しえなかったアルコールの量とほぼ同程度である。この二つの結果からアルコールはプロトン提供型の吸着をも行なっているものと考えうる。

3.4 アルコール、第三アミン皮膜銅試験片の与える防食効果

銅粉末を被膜処理したと同じ条件で銅試験片の処理を行ない、その皮膜銅試験片が5% HCl 水溶液中で与える防食効果の経時的变化を求めた(図6)。アルコールのみの処理をほどこした銅試験片は50°Cの5% HCl 水溶液中ではほとんど防食効果を与えず(図6L)、腐食時間

図6 アルコール、第三アミンおよびアルコール-第三アミン処理による被膜の与える防食効果

が長くなると、むしろ腐食が促進される傾向²⁾を示すこともある。この事実は吸着水と交替吸着したアルコール皮膜は50°Cで熱振動によって離脱し、その金属活性面が腐食性物質と接するため、防食効果を与えない。しかし、アルコール処理、次いで50°Cにおける第三アミン処理をほどこした銅試験片の与える防食効果は50°Cで

第三アミンのみで処理したものに比してわずかにすぐれている。これらの事実は図4、図5の結果から類推できるように、50°Cで第三アミンと交替吸着しえないアルコールの吸着皮膜がまだ銅表面に残存し、その残存皮膜が与える防食効果もあわせて求めているためであろう。すなわち、銅表面に残存したアルコールの吸着皮膜は低温度におけるメルカプタンと同じく、そのプロトンを吸着水に提供した(1)式の吸着タイプで、これはO原子で電子を提供した吸着と熱に対しても異なった挙動を示すものと考えられる。

3.5 インヒビターを皮膜した銅の分極曲線

インヒビターが(2)式のごとく電子提供型の吸着をしている場合、電極は電子を受容して貴に移動する。電極電位を自然電位より卑におくと、インヒビター分子の孤独電子対を強く引きつけるであろう。しかし電位を自然電位より貴におくときは電極表面の電子密度が増し、その結果インヒビター分子は孤独電子対を電極表面に提供する必要がなくなり離脱すると推定できる。いっぽう、(1)式もしくは(3)式のプロトン提供型の吸着は(2)式の場合とは逆に、金属面はプロトンに電子を提供して電位が貴におかれて水を介した吸着皮膜は安定するであろうと考えられる。

(2)および(3)式の吸着が可能な第一アミンおよび(2)および(3)の吸着をもつと考える。100°Cの水蒸気中でメルカプタン皮膜をほどこした電極を用いて、自然電位より卑な電位に設定し、貴の方向に電位を移動せしめたときの分極曲線を図7に示した。この図で明かなごとく、カソードおよびアノード領域においてより強い分極現象を示し、カソードおよびアノード反応を抑制していることがわかる。しかし活性水素を有しない第三ア

図7 インヒビター被膜処理をほどこした銅試験片の与える分極曲線(分極方向: カソード→アノード)

ミンで皮膜した銅電極の分極曲線はアノード領域では無処理銅電極と同様な分極挙動を示し、カソード領域でのみより強い分極を示す。これらの分極曲線から、第三アミンのように電子提供型のみの吸着皮膜は電位が自然電位より卑であれば、銅表面に強く吸着しているが、電位が自然電位より貴に移行すると、無処理電極の分極曲線とまったく同じ挙動を示す事実から、電極上に吸着皮膜が存在しないと推定できる。これに対し、第一アミンのごとき活性水素を有するインヒビターはアノード反応をも抑制している事実から、アノード領域においてもなお離脱しえない吸着体が銅表面に残存していることを示すと解釈できる。

低温度でメルカプタン被膜処理した銅電極のカソード分極曲線はほとんど無処理電極の場合と変わらないが、第一アミンと同程度のアノード分極を示す (図8P)。低温

被膜処理:

R: $C_{16}H_{33}SH$ 水蒸気中 (100°C), 1 hr 処理

S: $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2$ 水蒸気中 (100°C), 1 hr 処理

T: $C_{16}H_{33}NH_2$ 水蒸気中 (100°C), 1 hr 処理

測定条件:

5% HCl (脱気), 35°C, 分極速度 10 mV/min

図9 インヒビター被膜をほどこした銅試験片の与える分極曲線 (分極方向: アノード→カソード)

ン提供型の吸着はこれらの条件ではなお金属面に残存していることを推定させる。

4. 結 論

以上の結果から、金属表面には次のような二様の吸着水が存在するのではないかと推定した。

たとえば、第一アミンをインヒビターとして用いた場合には、(A)タイプの吸着水と水素結合を行なって、その吸着水を金属面から離脱せしめ、その離脱個所にアミンのN原子の孤独電子対を金属に提供して吸着すると同時に第一アミンのプロトン提供により、(B)タイプの吸着水と水素結合して、いわば吸着水を介した吸着を行なう。(B)タイプの吸着水は水素原子の特異性により金属とはかなり強い吸着を行ない、第一アミンとの水素結合によっても金属表面から離脱することはないと考えさせる。このように第一アミンは金属表面で二様の吸着を同時に行ない、この両者の吸着皮膜によりすぐれた防食効果を与えるものであろう。これに対し、低温度におけるメルカプタンはプロトンの受容性に欠けるために(A)タイプの吸着水を金属表面から引き離しえないからS原子の電子提供による吸着はないが、そのプロトンの提供性によって(B)タイプの吸着水のO原子と結んで吸着を行なう。したがって、低温においてはすぐれた防食効果を与えない。しかし、熱により(A)タイプの吸着水を離脱せしめるか、あるいは第三アミン、もしくはアルコール、エーテル、エステル等のようなプロトン受容性のインヒビターを併用することで電子提供型の吸着をも行なわすことができる。これらを模型的にまとめると次のようである。

被膜処理: キシレン中 20°C

P: 0.0002 M $C_{16}H_{33}SH$: 1 hr 処理

Q: Pの処理後、さらに 0.002 M $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2$, 1 hr 処理

測定条件:

5% HCl (脱気), 35°C, 分極速度 10 mV/min

図8 インヒビター被膜をほどこした銅試験片の与える分極曲線 (分極方向: カソード→アノード)

度でメルカプタン処理した電極を、さらに第三アミンで被膜処理を行なうと、第一アミンと同程度のアノードおよびカソード分極を示すようになる (図8Q)。これらの事実からも先に記した防食試験の結果と同様に低温度でのメルカプタンの吸着と第三アミンの吸着には差異のあることを知ることができる。また、メルカプタンおよびアミン類でそれぞれ皮膜した銅電極を先とは逆に自然電位より貴な電位に設定し、卑の方向に分極させた場合の分極曲線 (図9) から明らかなように活性水素をもたない第三アミンでは無処理銅電極の場合とまったく同じ挙動を示すが、活性水素を有する第一アミン、およびメルカプタンではアノード、およびカソード領域において分極曲線に変化がみられる。これらの事実からも先に記したと同様に電子提供型の吸着は試験片を自然電位より貴の電位にすることにより完全に金属面から離脱し、プロト

インヒビターの吸着タイプ

	メルカプタン		第一アミン	第三アミン	メルカプタン-第三アミン (低温)
	高 温	低 温			
$M: \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	$M: \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \text{S} \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	$M: \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ のまま	$M: \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N}-\text{R} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$M: \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{R} \end{array}$	$M: \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{R} \end{array}$
$M: \begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$M: \begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \cdots \text{HS} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{R} \end{array}$	$M: \begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \cdots \text{H}-\text{S} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{R} \end{array}$	$M: \begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}-\text{R} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$M: \begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ のまま	$M: \begin{array}{c} \text{H}-\text{O} \cdots \text{H}-\text{S}-\text{R} \\ \\ \text{H} \end{array}$

(昭和 43 年 7 月 27 日受理)

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)
- 3) 藤井, 小林: 防蝕技術, 15, No.11, 486~489 (1966)
- 4) 小林, 藤井: 防蝕技術, 16, No.10, 416~420 (1967)
- 5) 藤井, 小林: 防蝕技術, 10, No.10, 433~437 (1961)
- 6) L. I. Antropov: *Corr. Sci.*, 7, No.9, 607~20 (1967)
- 7) たとえば日本化学会編 “実験化学講座”, 17 (下), p. 340, 丸善 (1958)
- 8) 藤井, 荒牧: 防蝕技術, 15, No.9, 400~405 (1966)
- 9) 藤井, 荒牧: 防蝕技術, 7, No.6, 342~346 (1958)

新 刊 紹 介

金属表面の物理化学

日本金属学会会報, 7, No. 10, 546~631 (1968)

本号は“金属表面の物理化学”と題した特集号であり, 金属表面を原子的な観点にたつて眺め, 表面構造と化学反応性との関係を主体に 8 人の先生がそれぞれ異なった立場から解説されているので順を追って紹介する。

まず, “表面の熱力学と表面エネルギー”と題し, 固体表面の熱力学的性質を液体の表面エネルギーを基礎にして述べ, ステップを有する表面の安定性, 結晶の平衡状態での形, 結晶の生長および溶解におけるステップの重要性などについても言及している (10 頁, 前田正雄)。“清浄表面”では原子的にみた清浄表面の作り方と電界イオン顕微鏡, 電界電子顕微鏡または低速電子回折法による表面の観察について述べ, さらに表面の汚染経路やその防止対策にまで言及している (10 頁, 屋代雄三)。“金属による気体の化学吸着”では, Ni と W の単結晶を用いて清浄表面における H_2 , O_2 , CO 等の化学吸着を低速電子回折法により観察した結果について解説している。吸着原子が表面原子を再配列することによって生じた超格子構造説に対して, 最近では吸着粒子だけが配列するという多重散乱説が有力になりつつあることを述べている (17 頁, 恩地勝)。“電気二重層”では水溶液を対象に電極界面を分極性界面と非分極性界面とに分類して, 界面活性物質の吸着について述べ, さらに電気二重層の構造と相互作用についても詳しく解説している (12

頁, 臼井進之助)。金属工業やその他の工業で重要な“金属表面のぬれ, 接着”に関し, ここでは“ぬれ, 接着”の物性およびそれらを支配する因子について基礎的に述べ, 工学的な観点から表面処理や機械化学活性化による表面の活性化への役割を取り上げている (8 頁, 玉井康勝)。“格子欠陥の化学反応性”では格子欠陥における溶解, 蒸発などの現象を欠陥の種類 (ステップ, キンク, 転位等) と関係づけて解説している。金属表面反応におけるステップ (キンク) の重要性および塑性変形に伴って発生するすべりステップが化学活性に富んでいることから, このようなメカノケミカル反応により銅または鉄系合金の応力腐食割れにおいて優先溶解が起こることを示している (9 頁, 下平三郎)。“金属の初期酸化”では酸化膜と母結晶の結晶方位との関係に注目し, ニッケル, 銅, 鉄およびクロムの各々について初期酸化膜の結晶構造をバルク表面の低速電子回折法および蒸着膜の透過電子回折法で調べた結果を基に解説している (9 頁, 坂田茂夫)。最後の“不働態皮膜”では皮膜の生成過程を考えるうえで活性溶解反応も同時に考察する必要性を強調し, 皮膜厚測定へのエリプソメトリーの利用, 電子線回折による皮膜の結晶構造決定, 皮膜内結合水の役割を述べている。また皮膜の成長, 溶解, および破壊速度に関して著者の実験結果をもとに考察を行なっている (14 頁, 佐藤教男)。

本号では最近の研究成果を中心に解説しており, 未解決の問題もかなり含まれているが, 今後研究を行なううえでの指針を与えるであろう。 (T. I.)