ポリオキシエチレン基を有するアルキルホスホネートの 酸性浴中における鉄に対する防食作用*

松田好晴**, 野村 修***, 田村英雄***

山口大学工学部, *大阪大学工学部

Inhibiting Effect of Alkylphosphonates with Polyoxyethylene Groups on Corrosion of Iron in Acidic Solution*

Yoshiharu Matsuda,** Osamu Nomura*** and Hideo Tamura***

**Faculty of Engineering, Yamaguchi University

***Faculty of Engineering, Osaka University

Inhibiting effects of diethyl phosphite, diethyl α -hydroxyethyl phosphonate and diethyl α -polyoxyethylene ethylphosphonates on corrosion of iron were studied in sulphuric and hydrochloric acids. Measurements of hydrogen gas evolution, polarization and capacitive impedance were applied. Among the compounds, diethyl α -polyoxyethylene ethylphosphonates were excellent inhibitors. They inhibited the cathodic corrosion reaction in sulphuric acid, and the both anodic and cathodic reactions in hydrochloric acid.

1. 緒 言

従来有機腐食防止剤の腐食浴中の金属上への吸着作用については、腐食防止剤の窒素、酸素、硫黄原子上の孤立電子対や二重結合、三重結合の π 電子が関与することが多いといわれている¹⁻¹⁵⁾。またすでに報告^{14,15)}しているごとく、ポリオキシエチレン基を含む有機化合物がきわめて有効な腐食防止剤であった。そこで本研究では $>P=O$ 結合を含む化合物で、しかもポリオキシエチレン基を有するアルキルホスホネートを防食剤としてとりあげその防食特性を調べた。このような化合物は水溶性の物質で、防食効果は水素ガス発生量の測定、分極特性、ならびにインピーダンス測定を行なうことにより調べた。

2. 実験方法

腐食防止剤として用いたものはジエチルホスファイト $[(C_2H_5O)_2 POH]$ 、ジエチル- α -ヒドロキシエチルホスホネート

ならびに ジエチル- α -ポリオキシエチレン エチルホスホネート

である。後二者は大阪大学工学部阿河研究室において合成されたものであり、ジエチル- α -ヒドロキシエチルホスホネートはジエチルホスファイトとアルデヒドを塩基触媒により反応させて合成されたものであり¹⁶⁾、さらにこのものにエチレンオキシドを付加させてポリオキシエチレン基を導入することによりジエチル- α -ポリオキシエチレンエチルホスホネートが得られた¹⁷⁾。

これらのうち、ジエチルホスファイトは市販品を精留 (77~78°C/20 mm Hg) してから使用した。 n_D^{25} は 1.4060 であった。ジエチル- α -ヒドロキシエチルホスホネートの場合も、反応により得られた試料を精留 (71°C/0.05 mm Hg) してから用いた。 n_D^{25} は 1.4321 であった。なお、これの生成反応の終点は IR で 2400 cm^{-1} 付近の P-H に基づく吸収の消滅によって判断し、さらに試料の構造は IR および NMR で確認されている。

ジエチル- α -ポリオキシエチレンエチルホスホネートにエチレンオキシドを無溶媒吹込み法で付加させたが、この場合には一般にほとんど副反応は起こらないといわれており、ポリオキシエチレン基の生成と未反応物質の残存量を調べれば、あとはポリオキシエチレン基としての付加物となったものしかありえない。しかし未反

* 電気化学協会第 39 回大会 (昭和 47 年 3 月, 東京) にて発表

** 〒755 宇部市常磐台 (Tokiwadai, Ube, 755, Japan)

*** 〒565 吹田市山田上 (Yamadakami, Suita, 565, Japan)

応のジエチル- α -ヒドロキシエチルホスホネートは、ほとんど残っていないことは薄層クロマトグラフィーで確認されている。生成試料のポリオキシエチレン鎖の長さは反応前後の重量差より求めた。構造については IR で 2860 cm^{-1} にエチレン基, 1115 cm^{-1} にエーテル基による吸収が, NMR で 6.4τ にオキシエチレン基によるシグナルが認められている。

これらの化合物は室温で水に可溶性であり, 1 N 硫酸水溶液および 1 N 塩酸水溶液に 10^{-2} mol/l 以下の任意の濃度で溶解混合させることができる。したがって本実験では電解液に分散剤を加えることはしなかった。なお比較のために一部実験では平均分子量 400 の市販ポリエチレングリコールを使用した。

鉄試験片としては日新製鋼 K.K. の冷間圧延鋼 (JIS, SPC-1, 厚さ 0.06 cm , 分析値 C 0.08, Mn 0.35, P 0.012, S 0.014, Si 0.01%) を使用した。分極測定においては試験片は 1 cm 幅の矩形状にし, エメリーペーパー #2000 で研摩した。その後 10% NaOH, 10% Na_2CO_3 混合溶液中で 10 分間加熱洗浄し水洗後先端 1 cm^2 のみ残し他の部分はダイフロイル #200 で絶縁被覆し, 露出部を 10% ヒドラジン水溶液に 10 分間浸漬後十分に水洗して使用した。水素発生試験においては鉄試験片はエメリーペーパー #2000 で研摩後 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ に切り取り, その後同様の処理を行なった。容量性インピーダンスの測定においては 2 mm 幅に切った試験片の先端 0.04 cm^2 を残し, 他部をガラス管中にエポキシ樹脂で封入し, 同上の処理をして用いた。

腐食液には 1 N 硫酸および 1 N 塩酸を用い, 添加する腐食防止剤の濃度は既報^{7,8)} の有機腐食防止剤についての一般的な実験結果と本実験で用いる腐食防止剤の分子の大きさを考慮して 10^{-4} mol/l を採用し, 試験温度は 30°C とした。

水素発生量から防食率の測定を行なうさいには測定前に 20 分以上窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を除去した。1 N 硫酸または 1 N 塩酸 350 ml 中に鉄試料片を浸せきして 30 分ごとに発生する水素ガスを測定し, ガス発生速度が一定となったのち 6 時間測定した。防食率は式 (1) から算出した。

$$\text{防食率} = [(V_0 - V)/V_0] \times 100 (\%) \quad (1)$$

ここで V_0 は腐食防止剤を添加しないときの水素発生量, V は腐食防止剤を入れたさいの水素発生量である。

分極法による腐食の測定装置を Fig. 1 に示す。窒素ガスの吹き込み口をガラス管で隔離して試験極付近の溶液の攪拌を防止した。照合電極は硫酸浴の場合には $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ 極を, 塩酸浴の場合には $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/1\text{ N HCl}$ 極を使用した。測定前 20 分以上窒素ガスを吹き込み溶存酸素を除いた。そして測定中も窒素ガスを吹

き込んだ。測定にはポテンシオスタットを用い, 静止電位よりカソード側に分極させた後, 硫酸中で照合電極に対して $-1.10 \sim -0.80\text{ V}$, 塩酸中では $-0.70 \sim -0.40\text{ V}$ の範囲で各測定点ごとに 1 分間分極後の電流値を測定した。腐食電流は $V\text{-log } i$ 線図においてカソード分極の Tafel 線と腐食電位との交点より求めた⁸⁾。これは水溶液中の鉄上の腐食において, アノード分極曲線はカソード分極曲線にくらべて再現性が悪く, Tafel 線も直線が得られないことが多いことによるものである。

Fig. 2 にリサージュ図形よりの容量性インピーダンスの測定装置を示す。これは試験片の電位を電池で変化さ

Fig. 1. The arrangement of apparatus for evaluation of corrosion inhibition by polarization measurement. P: potentiostat, T: test electrode, R: reference electrode, C: counter electrode, K: thermostat.

Fig. 2. The arrangement for measurement of impedance. OSC: oscillator, OS: X-Y oscilloscope, T: test electrode, R: reference electrode, C₁: C₂: counter electrodes, R_s: resistor, V: electrometer, B: batteries, CH: choke coil, G: sintered glass diaphragm, K: thermostats.

Fig. 3. Equivalent circuits of an electrode system. C: capacitance, R: resistance, Cd: double layer capacitance, Cp: faradic capacitance of interface, Rp: faradic resistance of interface, Rs: resistance in electrolytic solution.

Fig. 4. Lissajous pattern on a X-Y oscilloscope.

せて容量性インピーダンスの変化を X - Y オシロスコープの上に現われるリサージュ図形を観察することによって行った¹⁸⁾。対極には $4\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ の表面積をもつ白金板を用い、試験極 (0.04 cm^2) に対して電極面積を大きくして対極のインピーダンス変化を無視できるようにした。溶液に浸された電極表面でのインピーダンスは Fig. 3 の (i) のとき等価回路で表わされる。この回路を (ii) のような簡単な回路におきかえて解析を行なう。電極に交流電圧をかけると X - Y オシロスコープ上に Fig. 4 のごとくりサージュ図形が得られる。この図形上の a , b の値より抵抗 R と容量性インピーダンス $1/\omega C$ を下記の式より計算する。なお式中の φ は位相角, k は比例定数である。

$$\varphi = \sin^{-1}(b/a) \quad (2)$$

$$R = 2ak \cos \varphi \quad (3)$$

$$1/\omega C = 2ak \sin \varphi \quad (4)$$

3. 結果と考察

まずジエチルホスファイト, ジエチル- α -ヒドロキシエチルホスホネートならびにジエチル- α -ポリオキシエチレンエチルホスホネート

を 1 N 硫酸中で各種濃度で添加した場合の水素発生量より求めた防食効果を Table 1 に示す。これらの場合、いずれの場合にも上記化合物は完全に溶解した。しかしこの表の結果によるとジエチル- α -ポリオキシエチレンエチルホスホネートの場合には有効な防食作用が認められたが前二者については強い防食作用は認められなかった。

なおこの表中、ジエチルホスファイトは 10^{-4} mol/l に、ジエチル- α -ヒドロキシエチルホスホネートは 10^{-3} mol/l に防食効果のピークがみられ、いずれも高濃度で防食効果が低下している。一般には高濃度で一定となるべきであろうがリン酸エステル類の鉄電極上での挙動は複雑であり、単なる吸着以外の現象も加わりこのような結果になったと考えられるがその詳細な機構については不明である。

つぎに上記の結果と従来の研究結果⁷⁾ よりみて防食率の差異が明確に現われると考えられる 10^{-4} mol/l の濃度における水素発生量より求めた 1 N 硫酸および塩酸中における防食率を Table 2 に示す。この結果からも Table 1 の場合と同様に実験で用いた2種のジエチル- α -ポリオキシエチレンエチルホスホネートは硫酸および塩酸浴中で有効な防食効果を示しているが、エチルホスファイトとジエチル- α -ヒドロキシエチルホスホネートではほとんど防食効果は認められなかった。なお平均分子量400のポリエチレングリコールでもかなりの防食効果があることから、酸素原子を含み末端に水酸基をもったポリオキシエチレン基も防食作用に直接関与していると考えられる。

Table 1. Inhibiting effects as determined by hydrogen evolution (1).

Inhibitor	Concentration of inhibitor in $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$			
	10^{-2} mol/l	10^{-3} mol/l	10^{-4} mol/l	10^{-5} mol/l
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \rangle \text{P-OH}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	1.4%	6.8%	11.4%	-3.2%
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \rangle \text{P-CH-CH}_3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \parallel \quad \text{OH}$	27.0	34.2	11.1	9.0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \rangle \text{P-CH-CH}_3$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \quad \parallel \quad \text{O-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_{6.73}\text{H}$	87.5	82.0	75.1	58.6

塩酸浴中におけるこれら腐食防止剤を添加した場合の分極曲線を Fig. 6 に示す。ジエチルホスファイトは防食効果がなく、またジエチル- α -ヒドロキシエチルホスホネートも防食効果がほとんど認められなかった。しかしジエチル- α -ポリオキシエチレンエチルホスホネートではカソード分極もアノード分極も増大し、明確な防食効果が認められた。なおこの図中、腐食防止剤の添加によりカソード側の Tafel 線の傾きが変化しているのは腐食防止剤の吸着による電極/電解液界面での電気二重層の変化にともなう Tafel 式の b 係数の変化によるものと考えられる。

腐食防止剤を含む硫酸浴中に浸漬された鋼板についての容量性インピーダンス測定結果を Fig. 7 に示す。水素発生測定および分極測定からみた防食効果が優れていたジエチル- α -ポリオキシエチレンエチルホスホネートを含めてこれらリン化合物を浴に添加すると容量性インピーダンス値が増大し、これはこれら化合物の防食効果と対応していることがわかる。この場合、腐食電位 (-0.91 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/1$ N H_2SO_4) より卑な電位側で容量性インピーダンス値が大きくなっており、これら化合物の防食効果はカソード反応を抑制することにより生じていることが明らかである。

さらに塩酸浴中に浸せきした鋼板について同様の測定をした結果を Fig. 8 に示す。この場合も水素発生およ

Fig. 8. Relations between capacitive impedance and potential on iron in hydrochloric acid with and without inhibitors.

- : 1 N HCl,
- : 1 N HCl + 10^{-4} mol/liter $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{POH}$,
- △—: 1 N HCl + 10^{-4} mol/liter $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{POCHOHCH}_3$,
- ◇—: 1 N HCl + 10^{-4} mol/liter $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{POCHCH}_3$
- : 1 N HCl + 10^{-4} mol/liter $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2 \text{POCHCH}_3$
 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{8.50}\text{H}$,
 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{6.73}\text{H}$.

び分極測定からみて効果のあったジエチル- α -ポリオキシエチレンエチルホスホネートを浴に添加することにより容量性インピーダンスが増加しており、しかもその傾向が腐食電位 (-0.53 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/1$ N HCl) から貴の電位においても、卑の電位においても認められる。したがって、この化合物は腐食のアノード反応もカソード反応も抑制することが明らかである。この原因としては硫酸イオンより異質吸着性のつよい塩素イオンが共存するとこの化合物の共吸着効果が大きいのではないかと推定される。

以上とりあげた有機リン化合物の中では分子中にポリオキシエチレン基を有するジエチル- α -ポリオキシエチレンエチルホスホネートに高い防食効果があることが明らかになった。このことはすでに報告した^{14,15)}硫黄を含む有機化合物であるアルキルサルファイドにポリオキシエチレン基を導入することにより優れた腐食防止剤が得られたことに対応している。本研究ではジエチルホスファイトとジエチル- α -ヒドロキシエチルホスホネートでは防食効果は極めて低いか、全く認められなかったが、ポリオキシエチレン基を導入すると高い防食効果が認められた。このようにアルキルホスホネート類に親水性のポリオキシエチレン基が導入されると腐食防止剤の水との反発力が小となりジエチルホスファイトやジエチル- α -ヒドロキシエチルホスホネートにおけるよりも親水性がまし、さらに $>\text{P}=\text{O}$ 基による金属表面との結合を助けるほか、Table 2 中でポリエチレングリコールでみられたようなポリオキシエチレン基中の酸素原子による吸着作用も加わり、安定な吸着膜が鉄表面に形成され、防食効果が生じるものと考えられる。この $>\text{P}=\text{O}$ 基の吸着への寄与はこの基の π 電子によるか、酸素原子上の孤立電子対によるものか明らかでない。しかしこの基の吸着への寄与があることは Table 2 でこの化合物の防食率がポリエチレングリコールの防食率より高いことから十分推定されるところである。

なおジエチルホスファイトにおいては水素発生量からみた防食率が低く、また Fig. 6 の分極特性の測定ではブランク液中よりもこの化合物を添加した浴中におけるほうが分極が少なかった。しかしそれにもかかわらず Fig. 8 でこの化合物を浴に添加するとインピーダンス値が大きくなることからみて、この化合物は電極表面上で防食作用に寄与しないなんらかの錯形成反応が行なわれているのではないかと推定される。

4. 結 論

ジエチルホスファイト、ジエチル- α -ヒドロキシエチルホスホネートおよび 2 種のジエチル- α -ポリオキシエチレンエチルホスホネートの 1 N 硫酸および 1 N 塩酸浴

中における鉄腐食に対する防食効果を水素発生量, 分極測定, および容量性インピーダンス測定より調べ, 以下の結論を得た。

1) ジエチル- α -ポリオキシ エチレンエチル ホスホネートでは高い防食効果が認められたが, これはポリオキシエチレン基が導入されることにより腐食防止剤の水との反発が小となり安定な吸着膜が鉄表面に形成されるからであると推定された。

2) ジエチル- α -ポリオキシ エチレンエチル ホスホネートは硫酸浴中では鉄腐食のカソード反応を抑制し, 塩酸浴中ではカソード反応とアノード反応の再反応を抑制する。

3) ジエチル ホスファイトおよびジエチル- α -ヒドロキシエチルホスホネートでは防食作用が弱い, まったく認められなかった。

本研究を行なうにあたり, 腐食防止剤試料をご提供, また有益なご助言をいただきました大阪大学助教授大城芳樹氏, ならびに鉄試料をいただきました日新製鋼K.K. 高津正祐氏に謝意を表します。

(Received March 25, 1974)

文 献

- 1) N. Hackerman: *Corrosion*, **18**, 332 t (1962).
- 2) 藤井晴一, 荒牧国次: 防蝕技術, **11**, 2 (1962).
- 3) P. E. Cox, R. E. Every & O. L. Riggs: *Corrosion*, **20**, 229 t (1964).

- 4) F. M. Donahue & K. Nobe: *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 886 (1965).
- 5) S. Fujii & G. Aramaki: 3rd International Congress on Metallic Corrosion extended abstracts, Moscow (1966), p. 125.
- 6) G. W. Poling: *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 1209 (1967).
- 7) T. Murakawa, T. Kato, S. Nagaura & N. Hackerman: *Corrosion Sci.*, **8**, 341, 483 (1968).
- 8) 田村英雄, 松田好晴, 飯島 昌: 工化, **72**, 1077 (1969).
- 9) Y. Matsuda, Y. Kinuhata, M. Okahara, S. Komori & H. Tamura: *Corrosion Sci.*, **10**, 179 (1970).
- 10) 中川 哲, 橋詰源蔵: 電気化学, **38**, 831 (1970).
- 11) 田村英雄, 松田好晴, 衣畑良則, 岡原光男, 小森三郎: 工化, **73**, 438 (1970).
- 12) H. Brandt, M. Fischer & K. Schwabe: *Corrosion Sci.*, **10**, 631 (1970).
- 13) K. Aramaki: *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1553 (1971).
- 14) Y. Matsuda, K. Kusakabe, H. Yoneyama, I. Ikeda, S. Komori & H. Tamura: *Corrosion Sci.*, **12**, 93 (1972).
- 15) Y. Matsuda, K. Kusakabe & H. Tamura: *ibid.*, **13**, 587 (1973).
- 16) F. K. Fields: *U. S. P.*, **2**, 579, 810 (1951); H. Zimmer: *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 2777 (1965).
- 17) 大城芳樹, 三木久也, 阿河利男: 油化学, **18**, 199 (1969).
- 18) 長浦茂男, 村川享男, 大橋邦夫: 電気化学, **30**, 165 (1962).