インヒビターの防食効率と表面被覆率との関係[†]

村川 享男*・加藤 敏春*・脇坂 五郎*

Relationship between Inhibition Efficiency and the Degree of Surface Coverage of Corrosion Inhibitors

Takao MURAKAWA*, Toshiharu KATO* and Goro WAKISAKA*

The degree of surface coverage (μ) obtained from electrical double layer capacity and inhibition efficiency (η) determined gravimetrically in organic and inorganic corrosion inhibitors—such as amines, halides, and propionate—were determined with regard to iron-acid solution systems. Each of the values of μ and η was also measured as a function of inhibitor concentration (m).

There was a significant difference between HCl-amines and HCl-halides (or propionate) systems. That is, a maximum appeared on μ - or η -m curves prior to attaining to a definite value in the former system; while in the latter system, the curves obtained were typical Langmuir adsorption isotherms.

Linear correlation was observed between μ and η , but the correlation factor varied according to the concentration ranges of each inhibitor. The above facts and the appearance of maximum on μ - or η -m curves suggest that the inhibition mechanism of corrosion inhibitors is not a simple one, but probably is a complex type of adsorption at active centres, overall adsorption, and film-forming mechanisms, or their mixed type.

1. 緒 論

酸性水溶液中での鉄の腐食を抑制するためには、有機インヒビターとしてアミン類、無機インヒビターとしてハロゲンイオンが有効であることはすでによく知られている。またそれらの腐食抑制機構は、インヒビターが化学吸着によって金属表面を覆い、したがって鉄の溶解あるいは H^+ の接近を抑えて防食するということも広く認められている¹⁾。ところで、インヒビターが金属の表面を被覆することによって、腐食速度に影響を与えるというならば、金属の表面被覆率と防食効率とはどういう関係にあるのであろうか。この問題に対する答えをえようとして本研究を行なった。表面被覆率をパラメーターとしてインヒビターの作用機構を論ずることもまた、本研究の目的の1つである。

2. 実験方法

2-1 インヒビターの防食効率の測定

防食効率 (η , $0 \leq \eta \leq 1$) はつぎの式から求めた。

$$\eta = 1 - \frac{\Delta\omega_i}{\Delta\omega_0} \dots\dots\dots (1)$$

$\Delta\omega_0$, $\Delta\omega_i$: それぞれインヒビターを添加しないとき、および添加したときの単位面積当りの腐食減量

$\Delta\omega_0$ および $\Delta\omega_i$ の測定装置は、第1図のごとくである。すなわち直径 0.55mm, 長さ 34cm の純鉄線*をコイル状にし 500cc の三角フラスコに入れ、全体をプラスチック製恒温槽に並べた。この恒温槽の底部には強力マグネットがとりつけてあるので、鉄線はマグネットにともなわれてフラスコの中で回転し、腐食液はカクハンされる。鉄の腐食量の測定は、 Fe^{++} を o-phenanthroline によって発色させ、島津スペクトロクス 20 によって、508m μ の波長で比色分析を行なった。

2-2 表面被覆率の測定

被覆率 (μ , $0 \leq \mu \leq 1$) は、インヒビターの添加による界面二重層 (edl) の容量変化から求めた。すなわち被覆率を θ とすれば

$$\theta = \frac{C_0 - C_i}{C_0 - C_{\theta=1}} \dots\dots\dots (2)$$

ここに C_0 , C_i , $C_{\theta=1}$ は、それぞれインヒビターを添加しないとき、添加したとき、および表面が単分子層で完全に覆われたと仮定したときの容量値である。

さて (2) 式は

[†] 金属腐食と電気二重層に関する研究 (第2報)

* 大阪市立大学工学部応用化学教室 (大阪市住吉区杉本町) Dept. of Applied Chemistry, Osaka City Univ.

* 不純物: 0.015% C, 0.09% Mn, 0.009% Si, 0.01% P, 0.0012% S

$$\theta = \frac{1 - \frac{C_i}{C_0}}{1 - \frac{C_{\theta=1}}{C_0}} \dots \dots \dots (3)$$

となり、 $\frac{C_{\theta=1}}{C_0}$ はそれぞれの系について、インヒビターの種類に基づいて一定の値をとるはずであるから、これを λ とおけば (3) 式は

$$\theta = \frac{1 - \frac{C_i}{C_0}}{1 - \lambda} \dots \dots \dots (4)$$

となる。ゆえに $(1 - \frac{C_i}{C_0})$ を測定すれば、その値は表面被覆率に比例することになる。 $C_{\theta=1}$ の値を正確に知ることは現在なお成功していないので、本報ではもっぱら $(1 - \frac{C_i}{C_0})$ を求め、表面被覆率の代りとして相対的被覆率 (μ) を採用した。すなわち

$$\mu = (1 - \lambda)\theta = (1 - \frac{C_i}{C_0}) \dots \dots \dots (5)$$

となる。もし $C_{\theta=1} \ll C_0$ ならば、近似的に $\mu = \theta$ と考えてよい。

2-3 測定セル

第2図のように、直径 0.55 mm, 長さ 3 mm の鉄線をそれぞれ2本のガラス管に封じ込み、さらにパラフィンでシールしたのち酸水溶液の入ったビーカーに入れる。この二つの電極間の容量を測定すれば、鉄の単位面積当りの edl 容量を知ることができる。容量測定は、前報で述べた charging-up²⁾ 法によった。

2-4 測定上の問題点

測定上の問題点は、(i) 酸水溶液中で鉄の表面状態が刻々に変化すること、(ii) カクハンによって容量値が変化することにある。第3図は、鉄線を過塩素酸中に浸したときの容量変化である。このように、腐食の進行にともなって C_{edl} はしだいに増加し、カクハンによってさらに急激に増大する。この際の容量値の変化は、鉄の表面積が増大したためと説明できる。またカクハンは、鉄の腐食速度を促進させるから、その結果は、やはり表面積の増加、すなわち容量の増加となって現われる。

一般に、エメリー摩きと脱脂処理のみを行なった試料

A: 冷却管 B: フラスコ C: 鉄線
D: マグネット E: ベルト F: モーター
G: 恒温槽 H: 冷却水

第1図 腐食試験装置

第2図 測定セル

は、容量の時間的変化が不規則であるが、予備処理として電解研摩*を行なったものは、かなり再現性があることが見出された。 C_0 には、インヒビターを添加する直前の値を用い、 C_i としてはインヒビター添加後容量がほぼ一定となったときの値を用いることによって、電極の表面積の変化に基づく誤差をほぼ完全に消去することができる。インヒビターの添加濃度が小さいため、その効果が少ない場合には、edl 容量は一度低下したのちふたたび時間とともに上昇することがある。この場合は、容量が再上昇する直前の値をとった。

3. 実験結果

3-1 HCl-ジメチルアニリンおよびキノリン系の μ - m 曲線

2N-HCl 中に、インヒビターとしてジメチルアニリンあるいはキノリンを種々の濃度 (m) に添加し、そのときの相対被覆率 (μ) を求めたものを、第4図および第5図においてそれぞれ点線で示す。これらの図から分るように、 μ - m 曲線はかならずしも完全に Langmuir

第3図 edl 容量の時間的変化とインヒビターの効果

第4図 ジメチルアニリンの表面被覆率と防食効率

* 酢酸 (100%) と過塩素酸 (60%) を 20:1 に混合した液中で $0.4 \sim 0.5 \text{ A/cm}^2$ の電流を流し数 s 間研摩。

第5図 キノリンの表面被覆率と防食効率

(a)

(b)

第6図 2N-HCl-アミン系についての η と μ の比較

型の等温吸着曲線にはならない。容量値が一定になるまでに、ある濃度でピークが現われることが見出された。

3-2 μ - m 曲線と η - m 曲線との比較

上記 3-1 のシステムについて、腐食試験結果からインヒビターの濃度と防食率との関係を測定したものは、第4図および第5図においてそれぞれ実線で示したごとくである。これらの図から、 μ と η とはかなりよい対応を示すことが分る。 μ と η との相関関係は、第6図に示すように、インヒビターの濃度範囲をいくつかに分けて(たとえば η - または μ - m 曲線においてピークを生ずる濃度を境にするなど)すれば、かなりよい直線性を示している。

3-3 HClO_4 -ハロゲンイオン系の μ - m 曲線

ハロゲンイオンのうち Cl^- , Br^- および I^- は、酸性水溶液中の鉄の腐食を抑制する作用があることはすでに知られているとおりである。さきに述べた有機カチオンと対応させて、無機アニオンとしての Cl^- , Br^- , I^- について、過塩素酸水溶液系に関して測定した。これらのアニオンは、いずれもナトリウム塩として添加した。 μ - m 曲線は第7図のごとくであるが、この場合はピークは

第7図 ハロゲンイオンによる表面被覆, μ - m 曲線

第8図 プロピオン酸ソーダの効果

認められなかった。なお η と μ との相関は第9図に示す。

3-4 HClO_4 -プロピオネート系の μ - m および η - m 曲線

酸水溶液中の鉄の防食のためには、有機カチオンが効果をもつことはすでに述べたが、有機アニオンもまた条件によってはインヒビターとなりうる。この代表的な例として、0.3N- HClO_4 -プロピオン酸ソーダ系について、 μ - m ならびに η - m 曲線を求めた結果は第8図である。この場合も、キノリンあるいはジメチルアニリンを添加したときとは異なり、ピークは認められず、典型的な Langmuir 型等温吸着曲線を示した。 η と μ との相関は第10図のごとくである。

4. 考 察

4-1 表面被覆率と防食率との関係

第6図に示すように、インヒビターによる表面被覆率(μ)と防食率(η)とは一般に

$$\eta = K_i(\mu + \mu_i)$$

で表わされ、 K_i および μ_i は、それぞれの酸およびインヒ

第9図 HClO_4 -NaX 系の η と μ との比較 (X: Cl^- , Br^- , I^-)

ビターの種類に
よって決る定数
である。ただし

K_i および μ_i は、
同一のインヒビ
ターについても
濃度範囲によっ
てその値が異な
る。しかし、こ
のように η と μ
とが直線関係に

あるという事実
は、インヒビタ
ーの作用機構は

金属-溶液界面において、金属表面が被覆されるためであることを示す有力な根拠である。ただしインヒビターの濃度範囲によって、その比例係数 K_i が変化するのは、その作用がかならずしも単分子層形成による表面の様な被覆ではないことを示している。腐食抑制のためには、インヒビターは金属全面ではなく、局部電池のカソードまたはアノードのいずれかに吸着しただけでもよく、また腐食に対して活性点のようなものが存在するとすれば、それらの点を被覆しただけでも、顕著な腐食抑制効果を生ずることが考えられる。

ここでそれぞれのインヒビターに関して、 η と μ との相関直線について検討しよう。

4-1-1 プロピオン酸ソーダ (第10図)

この場合は、低い濃度から等温吸着曲線が定常状態に達する添加濃度 (第8図参照) にいたるまで、 η と μ とは非常にきれいな直線関係を示している。インヒビター濃度がきわめて低い場合は、添加後のedl容量変化が腐食による表面積の変化によって妨げられるので、測定はむずかしく、したがって μ に関するデータはない。しかし、 $\mu=0$ のときは $\eta=0$ となるはずであるから、すでに測定によってえられた直線を外挿して、インヒビターの添加量がきわめてわずかの場合の η - μ 直線(——で示す)が推定できる。この直線(K_1)は、プロピオン酸ソーダの添加濃度が 5×10^{-1} mol/l 以上の場合の直線(K_2)とは、やや傾斜をことにしている。これは、インヒビターの添加濃度範囲によって、その作用機構がことなるためであると推定される。すなわちきわめて低い濃度では、 μ (被覆率) が比較的小さいにもかかわらず η (防食率) が増大する ($K_1=1.1$) が、濃度が増加すれば、 μ に対する η の増加率はあまり大きくならない ($K_2=0.7$)。これは、前者が腐食活性点へのインヒビターの吸着であると仮定すれば、表面の被覆率が小さくても防食効果をもつわけで、後者の場合、すなわち全面吸着による腐食

抑制の場合よりも直線の傾きが急である理由が説明できる。

4-1-2 アミン類 (第6図 (a) および (b))

アミン類の場合は、プロピオン酸ソーダの場合と比較すれば著しく複雑で、約4つの異なった傾斜をもつ直線がえられる。これは、濃度範囲によっては、すでに幾人かの研究者¹⁾³⁾によって指摘されているような、錯塩皮膜の形成が起こっていることを示しているものと考えられる。すなわち第6図 (a) において、 K_1 は活性点吸着 (ただし、ジメチルアニリンは低濃度において腐食促進傾向をもつため、 $K_1 < K_2$ となっている)、 K_2 は単分子層形成による吸着、 $K_3 \sim K_4$ はおそらく分子層吸着あるいは錯塩皮膜形成と推定されるが、まだその根拠は薄弱である。第6図 (b) の場合には、 μ の増加に対して η が減少する範囲がある (K_3)。これは、この濃度範囲ではキノリンの吸着が鉄に対して腐食作用を及ぼしているためと考えられるが、インヒビターが防食と腐食促進との両方の作用をもつことについては統報で述べる。結局、第6図 (b) の場合をまとめれば、 K_1 は活性点吸着 (この場合もジメチルアニリンと同様に、低い添加濃度では腐食促進傾向をもつ)、 K_2 は単分子吸着、 K_3 は溶解しやすい皮膜の生成、 K_4 は耐食皮膜の形成と推測される。

4-1-3 ハロゲンイオン

Cl^- の場合の η - μ 直線は、4-1-1のプロピオン酸の場合とよく似て、 K_1 は非常に大きく $K_2 < K_1$ である。 K_1 を活性点吸着、 K_2 を単分子吸着と考えれば、プロピオン酸と同様に説明できる。つぎに Br^- の場合は、 K_1 、 K_2 および K_3 という3つの直線に分れるが、 K_3 の部分は皮膜形成の可能性が大である。前報²⁾でも述べたように、 Cl^- の場合は、C-E曲線に Cl^- の脱着と見られる顕著なピークを生ずるが、 Br^- の場合はわずかにピークが認められる程度で、C-E曲線が著しく平坦になる。この実験結果からも、 Br^- は高濃度では単なるイオン吸着ではなくて、さらに強力な化学結合あるいは皮膜形成をしているものと考えられる。これは、 Br^- に関する μ - η 直線のうち、 K_3 部分が皮膜であるという推定を裏付けるものである。

一方 I^- については、前報のC-E曲線からは、 Br^- よりもさらに強い化学結合をしているものと考えられるにもかかわらず、 I^- の μ - η 直線は K_1 および K_2 の2つの部分だけである。この理由は、 I^- は酸水溶液中の鉄に対しては、きわめて低い添加濃度でも高い防食率を与え、したがって第9図に示すように、 I^- に関する μ - η 直線はその全濃度範囲にわたって皮膜型となり、したがって Br^- の場合のように、3つの部分に分れることがないと想像される。

4-2 μ - m 曲線に現われるピークについて

インヒビターの添加濃度 (m) と edl 容量測定によってえられた表面被覆率 (μ), あるいは腐食試験結果から求められた防食率 (η) との関係, すなわち μ - m または η - m 曲線は, かならずしも従来考えられているような Langmuir 型の等温吸着曲線を示さない。十分注意深く測定された μ - m あるいは η - m 曲線では, HCl-ジメチルアニリンまたは HCl-キノリン系について, いずれも $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 程度の添加濃度で極大を生じる。また, 極大が現われる添加濃度から少し濃い濃度範囲において, edl 容量の測定値がかなり変動する部分がある。これらの2つの事実は, 極大点を境にして, すなわち $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ のインヒビター濃度を境にして, アミンの吸着機構が変化すると推定される。このことは, またすでに述べた μ - η 直線から, その濃度付近において, 直線の傾斜すなわち K_i の値の変化として現われ, 吸着の機構変化という推定を支持するものである。機構の変化がいかなるものであるかについては, 現在の段階においては, 単分子吸着型から皮膜形成型への変化であると考えているが, 今後エリブソメトリーなどによる表面状態の直接観察によって, さらに確かめるつもりである。HCl-アミン系において認められた極大は, HClO_4 -ハロゲン化ソーダ-アミン系についても同様に観察されたが, HClO_4 -プロピオン酸ソーダ系, HClO_4 -NaCl 系においてはまったく認められなかった。これは, 後者はそのすべての濃度範囲にわたって, いわゆる単分子吸着で皮膜型ではないことを示している。一方 HClO_4 -NaI 系は, すでに μ - η 曲線に関して論じたように, きわめてわずかの添加濃度から, すでに皮膜生成に近いきわめて強力な化学吸着が起こっているものと考えられる。したがって, μ - または η - m 曲線には極大は現われない。また NaBr の場合は, μ - または η - m 曲線には極大は認められないが, μ - η 直線が示すように, 高濃度で吸着から皮膜形成への変化が起こっているものと想像される。

5. 結 論

すでに前報²⁾で述べたように charging-up 法を利用すれば, いわゆる Faraday 成分をほとんど除いて, 金属-溶液界面の電気二重層容量を知ることができる。この容量値を利用し, 本報では鉄-酸水溶液 (HCl および HClO_4) 系について, インヒビターの添加に基づく鉄表面の被覆率を求め, これを腐食試験結果からえられたイ

ンヒビターの防食効率と比較した。相対的被覆率 (μ) と防食率 (η) とは, アミン類, プロピオネートなどの有機インヒビターおよび Cl^- , Br^- , I^- などのハロゲンイオンについてよい対応を示し, η と μ とは, 添加濃度範囲によって相関係数は異なるが, よい直線関係を示した。このことから, インヒビターの作用機構は金属表面の被覆であり, インヒビターの効率は, その被覆率に比例していることが明らかにされた。一般に η と μ との関係は

$$\eta = K_i(\mu + \mu_i)$$

で表わされるが, 恒数 K_i および μ_i の意味についてはなお吟味中である。

インヒビターの添加濃度 (m) と η または μ との関係を示す曲線は, かならずしも予想されたような Langmuir 型等温吸着曲線を示さず, 塩酸-アミン類系では, $5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 程度の添加濃度において極大を示した。これは, この濃度付近でアミン類の腐食抑制機構が単分子吸着型から皮膜形成型へと変化したものと考えられる。このことは, 他方 μ - η 直線の傾斜の変化からも推定された。アミン類と比較して Cl^- および プロピオネートは, その濃度範囲にかかわらず単分子吸着型と推論され, いわゆる極大点は認められなかったが, Br^- の場合は高濃度で μ - η 直線の相関係数 (K_i) が顕著に変化しており, 皮膜型への移行が起こるものと考えられる。 I^- はきわめて低濃度からすでに強い化学吸着を示し, 皮膜型に近いものと想像される。

以上の結論はその根拠がまだ十分ではないが, 今後他の方法によっても確かめ, これらの事実に基づいて従来のインヒビターの作用機構をさらに精密化しようとしており, その詳細については続報で述べる。

(1966. 8. 9 受理)

(昭和 41 年 6 月 21 日 第 33 回 学術講演大会にて発表)

文 献

- (1) I. N. Putilova, S. A. Balezin and V. P. Barannik, *Metallic Corrosion Inhibitors* (英訳), Pergamon Press, London (1960) など
- (2) 村川, 加藤, 金属表面技術, **17**, 432 (1966)
- (3) L. Horner, F. Rottger, *Korrosion*, **16**, Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Berstr. (1963), p. 57; *Werkstoffe u. Korrosion*, **15**, 125 (1964); *ibid.*, **15**, 228 (1964)