電位—微分容量曲線から見たアミン系インヒビターと アニオンとの相乗作用について†

村川 享男*・加藤 敏春*・堺 裕彦*

Synergistic Effects between Amines and Anions as Inhibitors Interpreted from the Relation between Electrode Potential and Differential Capacity

Takao MURAKAWA*, Toshiharu KATO* and Hirohiko SAKAI*

Mechanism of synergistic effects between amines and anions as inhibitors was studied from the curves showing the relation between electrode potential and differential capacity of Fe-HClO₄ system containing mono-ethyl amine, tri-ethyl amine or di-methyl aniline together with or without bromide or propionate. The amines adsorbed on iron surface in acid solutions differed in their forms as to the availability of unshared electron-pair of N-atom and also to negative field intensity produced by pre-adsorbed anions.

In Fe-HClO₄ system containing no other anions than ClO₄⁻, amines were always adsorbed on iron surface as ammonium cations only in cathode potential region. However, in Fe-HClO₄-Br⁻ system, primary amines were adsorbed as ammonium cations over the pre-adsorbed Br⁻, while tertiary or ring amines were adsorbed as amine molecules together with Br⁻. In Fe-HClO₄-propionate system, all kinds of amines were adsorbed as ammonium cations together with propionate anions, but not as amine molecules.

From the above findings, the mechanism of synergistic effects between amines and anions were explained as co-adsorption or overlap adsorption of these additives on iron surface.

1. 結 論

鉄鋼の酸洗イに際して広く用いられるアミン系インヒビターの防食効果は、硫酸中よりも塩酸中でより大きく、したがって硫酸中での効果を期待するためには、ハロゲン化物の添加が役立つことがすでによく知られている¹⁾。これはアミンが鉄表面に吸着する場合、共存するアニオンとしてのハロゲンイオン——それ自身やはりインヒビターであるが——がアミンとの相乗作用を示すからである。このようなアミンとアニオンとの相乗効果の機構について、著者らは鉄—酸水溶液界面の電気二重層容量(*C*)の測定からインヒビターによる鉄表面の被覆率を求め、その結果の考察から coadsorption および overlap adsorption の2つの吸着モデルを提出した²⁾。たとえば、Br⁻を含む過塩素酸水溶液中にアミンを添加した場合、アミンはアンモニウムイオンとなっているが、鉄表面でアミンが吸着するに際してはアミンの:Nの電子供与性の大小に基づいて第1図-(a)および(b)の2つの異なった吸着型がある。(a)は、たとえば脂肪族第

3アミン、芳香族アミンあるいは脂環アミンのように電子供与性が大きい場合、(b)は脂肪族第1アミンのように電子供与性が小さく、したがってアンモニウムイオンとしての電場の強さが大きいアミンの場合である。また第1図のようなアニオンとアミンとの相乗作用は、著者らによって有機アニオンの場合にも見出された²⁾。たとえば、過塩素酸水溶液中に有機酸を添加すれば、有機酸は酸水溶液中では分子として存在するが、その吸着 species はアニオンの形であると考えられ、ハロゲンアニオンと類似の相乗効果が認められるのである。

以上の結果は、インヒビターの表面被覆率の測定^{2),4)}から結論されたものであるが、本報では、電位—微分容量曲線(*C-E*曲線)および電位—電流曲線(*E-i*曲線)の測定から、アニオンとアミンとの相乗効果をさらに

第1図 Br⁻アニオンとアミンとの相乗作用

† 金属腐食と電気二重層に関する研究(第5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, Faculty of Engineering, Osaka City Univ.

詳細に検討するとともに著者らが、さきに提出した coadsorption および overlap adsorption モデルが妥当であることを別の角度から証明しようとした。

2. 実験方法

測定方法および材料はすべて前報³⁾で述べたごとくであるからここでは省略する。 $E-i$ 曲線は、 $C-E$ 曲線の測定と同時にしない、電位の変化方向はすべて鉄の溶解電位から水素発生電位に至る。測定を行なった系は次の通りである。

- (1) $\text{Fe}-0.6N\cdot\text{HClO}_4$ -アミン系
- (2) $\text{Fe}-0.6N\cdot\text{HClO}_4$ - $5\times 10^{-3}\text{ M/l}\cdot\text{NaBr}$ -アミン系
- (3) $\text{Fe}-0.6N\cdot\text{HClO}_4$ - $5\times 10^{-2}\text{ M/l}\cdot$ プロピオン酸ナトリウム-アミン系

アミンとしてはエチル

アミン、ジエチルアミン、トリエチルアミンおよびジメチルアニリンを用いた。

3. 測定結果

3-1 $C-E$ 曲線

3-1-1 $\text{Fe}-\text{HClO}_4$ -アミン系

アニオンとアミンとの相乗効果を検討する前に、 ClO_4^- アニオンの吸着力が弱いという点を利用して、過塩素酸水溶液について、アミンの添加によって $C-E$ 曲線がどのように変化するかを調べた。

第2図および第3図に示した点線は、アミンあるいは ClO_4^- 以外のアニオンを含まない場合、すなわち $\text{Fe}-\text{HClO}_4$ 系の $C-E$ 曲線であるが、すでに前報³⁾でも詳しく論じたように3つのピークを示す。これに対してエチルアミンを加えると容量は全体にやや低下するが、はじめの $C-E$ 曲線に見られた3つのピークはそのまま存続する。しかしアミンの添加濃度の増大に伴って、 ClO_4^- の脱離と考えられるピークBは消滅し、新しいピークD

第2図 $\text{Fe}-0.6N\cdot\text{HClO}_4$ -エチルアミン系の $C-E$ 曲線

第4図 $\text{Fe}-0.6N\cdot\text{HClO}_4$ - $5\times 10^{-3}\text{ M/l}\cdot\text{NaBr}$ -エチルアミン系の $C-E$ 曲線

第3図 $\text{Fe}-0.6N\cdot\text{HClO}_4$ -ジメチルアニリン系の $C-E$ 曲線

第5図 $\text{Fe}-0.6N\cdot\text{HClO}_4$ - $5\times 10^{-3}\text{ M/l}\cdot\text{NaBr}$ -ジメチルアニリン系の $C-E$ 曲線

がB(水分子の reorientation による)とC(H^+ の吸着による)との間に現われる(第2図)。新しいピークが現われることは、他のアミン、たとえばジメチルアニリンあるいはトリエチルアミンについてもほとんど同様で、第3図にジメチルアニリンの場合を示す。

3-1-2 $\text{Fe}-0.6N\cdot\text{HClO}_4$ - $5\times 10^{-3}\text{ M/l}\cdot\text{NaBr}$ -アミン系

すでに前報³⁾でも論じたが、 $\text{Fe}-0.6N\cdot\text{HClO}_4$ - $5\times 10^{-3}\text{ M/l}\cdot\text{NaBr}$ 系の $C-E$ 曲線を比較のために第4図および第5図に点線で示す。この場合は Br^- 濃度がかなり小さいため、 Br^- の脱離によると考えられるピークEが認められる。このような系にエチルアミンおよびジメチルアニリンを添加し、そのときの $C-E$ 曲線の変化を測定した結果が、それぞれ第4図および第5図である。第5図のジメチルアニリンの場合は添加濃度の増加に伴って広い電位範囲にわたって容量が低下し、 Br^- の脱離によるピークEは消失する。第4図のエチルアミンの場合は、容量低下はあまり顕著でなく、ピークEは消失するが、

第6図 Fe-0.6N·HClO₄-5×10⁻²M/l・プロピオン酸ソーダ-エチルアミン系の C-E 曲線

第7図 Fe-0.6N·HClO₄-5×10⁻²M/l・プロピオン酸ソーダ-ジメチルアニリン系の C-E 曲線

第8図 Fe-0.6N·HClO₄-アミン系の E-i 曲線

第9図 Fe-0.6N·HClO₄-5×10⁻³M/l・NaBr-アミン系の E-i 曲線

第10図 Fe-0.9N·HClO₄-5×10⁻²M/l・プロピオン酸ソーダ-アミン系の E-i 曲線

新しくピークFが現われ、アミンの添加濃度の増大に伴って、そのピークはカソード電位方向へずれるのが見られる。

3-1-3 Fe-0.6N·HClO₄-10⁻²M/l・プロピオン酸ナトリウム-アミン系

Fe-0.6N·HClO₄-プロピオン酸ナトリウム系の C-E 曲線はすでに前報²⁾でも論じたが、参照のために第6図および第7図において点線で示す。左からピークA(水分子の配向)、B(ClO₄⁻の脱離)およびG(プロピオン酸ナトリウムの脱離)が認められ、H⁺の吸着ピークCはGと重なって明瞭ではない。このような系にエチルアミンおよびジメチルアニリンを添加した結果は第6図および第7図に示したごとくである。第6図のエチルアミンの場合、ピークA(水分子の reorientation)およびG(プロピオン酸ナトリウムの脱離)は消失しないが、ClO₄⁻の脱離によるピークBはアミン濃度の増大に伴ってほと

んど認められなくなり、その代りに新しいピークDが現われ、その状況は第2図の Fe-0.6N·HClO₄-エチルアミン系にひじょうによく似ている。第7図のジメチルアニリンの場合もほぼ同じであるが、容量低下は前者ほどではないこと、およびピークAがアミン濃度が増加すれば不明瞭になる点が異なっている。

3-2 E-i 曲線

3-2-1 Fe-0.6N·HClO₄-アミン系

第8図は Fe-0.6N·HClO₄系にエチルアミンおよびジメチルアニリンを添加したときの E-i 曲線の変化である。どの場合もアノード分極曲線には変化がなく、カソード分極曲線だけがアミンの添加によって影響されることがわかる。

3-2-2 Fe-0.6N·HClO₄-5×10⁻³M/l・NaBr-アミン系

Fe-HClO₄系に臭化ナトリウムを添加し、さらにその

上にエチルアミンあるいはジメチルアニリンを加えたときの $E-i$ 曲線の変化は、第9図に示すごとくである。すなわち、 Br^- アニオンの添加によってアノード分極およびカソード分極がともに増大し、その程度は両分極についてはほぼ同様である。これにジメチルアニリンを加えると分極はさらにアノード側およびカソード側それぞれほぼ同程度に増加する。しかしエチルアミンについてはカソード分極と比較してアノード分極はきわめてわずかである。

3-2-3 $\text{Fe}-0.6N\cdot\text{HClO}_4-5\times 10^{-2}\text{M}/l\cdot$ プロピオン酸ナトリウム—アミン系

$\text{Fe}-0.6N\cdot\text{HClO}_4$ 系にプロピオン酸ナトリウムを加えたときの $E-i$ 曲線の変化は第10図に示すように、アノード分極およびカソード分極ともに増大する。この系にたいして、さらにエチルアミンおよびジメチルアニリンを添加したときは、それぞれ第10図のようにカソード分極は著しく増大するが、アノード分極に対する影響はわずかである。

4. 考 察

4-1 $\text{Fe}-\text{HClO}_4$ 系にたいするアミンの影響

$E-i$ 曲線について $\text{Fe}-\text{HClO}_4$ 系に対するアミンの影響を調べた結果は、第8図のように、エチルアミンおよびジメチルアニリンあるいはトリエチルアミンについて、どの場合もカソード分極は増大するが、アノード分極には変化が認められない。アミンが $:\text{NR}$ の形になって鉄表面で化学吸着するとすれば（たとえば塩酸中にジメチルアニリンを加えたときのように）アノードおよびカソード分極はほぼ同じ程度に増大するはずである。しかしカソード分極だけしか増大しないとすれば、それは $:\text{NR}$ としてではなくアンモニウムイオン $(\text{NRH})^+$ として静電的な吸着をカソード電位においておこなうためと推定される。

そこで $C-E$ 曲線について $\text{Fe}-\text{HClO}_4$ 系にエチルアミンおよびジメチルアニリンを加えたときの様子を調べてみると、どちらの場合にも新しいピークDが認められる（第2, 3図）。 ClO_4^- が脱離し、 H^+ の吸着が始まる付近の電位においてピークDが生ずることは、このピークは $(\text{NRH})^+$ の吸着に基づくと考えることができ、上述の $E-i$ 曲線からの推定ともよく一致する。すなわち過塩素酸水溶液中の鉄に対するアミンの吸着は、 $(\text{NRH})^+$ による静電的な吸着であって、その効果はカソード電位範囲でのみ認められる。したがって、塩酸水溶液の場合のようにアミンが $:\text{NR}$ の形で鉄に対して全面化学吸着をしないで、局部カソード部分でだけ $(\text{NRH})^+$ として物理吸着をおこなうと結論される。

しかし、エチルアミン（第2図）とジメチルアニリン（第3図）とについて、それぞれの $C-E$ 曲線のアノード電位部分を比較すると、前者では水の reorientation に

よると考えられるピークAはほとんどそのままであるの
にたいして、後者ではピークが不明瞭になる。このことはエチルアミンと比較して、ジメチルアニリンはアンモニウムイオンとして鉄表面に、より接近できるためではないかと考えられるが、その根拠はまだ十分ではない。

4-2 $\text{Fe}-\text{HClO}_4-\text{Br}^-$ 系に対するアミンの影響

ジメチルアニリンに関しては、第4図の $C-E$ 曲線および第9図の $E-i$ 曲線から、 $:\text{NR}$ 型の全面吸着が起り、 Br^- と $:\text{NR}$ とが coadsorption をおこなっていることは確かであろう。しかし、エチルアミンの場合は、アノード電位部分で（ $E-i$ 曲線にピークが認められること（第4図）、および $E-i$ 曲線はアノード分極がアミンの添加によってもほとんど変化しないことの2つから、ジメチルアニリンのような coadsorption を考えることは困難である。したがって第1図-(b)のようなモデルを考えなければならないであろう。

なお第5図において Br^- の脱離ピークEがジメチルアニリンの添加によって消失するのは、 $:\text{NR}$ と Br^- との coadsorption の結果 Br^- が固定されたためである。

エチルアミンの場合に、アノード電位で認められるピークFは、アミンの添加濃度の増大に伴ってしだいにカソード電位側へずれるが、ピークそのものはアミン濃度が増加してもなお明瞭に認められる。このピークFは Br^- の脱離によるピークEと同じものであって、 Br^- の脱離が $(\text{NRH})^+$ の存在によって容易になったため、よりアノード電位側で脱離ピークが現われたと解釈することができかもしれない。しかしそれならば、アミン濃度が増したときピークFがなぜカソード電位側へずれるのかの説明が困難になる。このようなピークFの原因については、研究の現段階では十分に説明することができない。しかしいづれにしてもエチルアミンの場合は、 Br^- と $:\text{NR}$ との coadsorption ではなく、 Br^- の上を $(\text{NRH})^+$ がおおう状態で吸着がおこるということは確かである。

4-3 $\text{Fe}-\text{HClO}_4$ —プロピオン酸ナトリウム系に対するアミンの影響

第6図の $C-E$ 曲線によれば、エチルアミンの添加は ClO_4^- の脱離ピークBをほとんど消失させるほかは、水分子の reorientation のピークAおよびプロピオネートの脱離ピークGのどちらに対してもあまり影響がない。しかしピークA, BおよびGのほかには新しいピークDが現われる。このピークは $\text{Fe}-\text{HClO}_4$ —アミン系の $C-E$ 曲線および $E-i$ 曲線について論じたように、おそらく $(\text{NRH})^+$ (カチオン) の吸着によるものと考えられる。そのことは第10図の $E-i$ 曲線において、エチルアミンの添加が、アノード分極よりもカソード分極をより著しく増大させることから支持される。すなわちカソード電位においてアンモニウムカチオンの吸着が起こる結果、カソード分極が増大するからである。しかしアノード電位においても、ある程度分極が認められること、 $C-E$ 曲線（第6図）において ClO_4^- (アニオン) の脱離

第11図 プロピオネートアニオンに引きつけられたアンモニウムカチオンの状態

ピークBがおさえられていることから考えて、 $(\text{NRH})^+$ はアノード電位部分でも ClO_4^- あるいはプロピオネートアニオンでおおわれた鉄表面に静電的に引きつけられていると推定される。すなわち第1図-(b)と類似の吸着が起こるものと想像される。しかしプロピオネートイオンの上に $(\text{NRH})^+$ がおおひ場合、分子構造から考えて第1図-(b)というよりはむしろ第11図のような状態となるであろうから、overlap adsorption ではあっても、 $\text{Br}^-(\text{NRH})^+$ 型とはかなり異なった状態となる。

ジメチルアニリンの場合も、第7図のC-E曲線および第10図のE-i曲線から考察して、おそらくエチルアミンの場合と同様の吸着状態にあるものと言えよう。しかし第6図のエチルアミンと第7図のジメチルアニリンの場合を比較すると、後者の場合は水分子のreorientationと考えられるピークAが不明瞭になっている。これは4-1で述べたようにエチルアミンと比較して、ジメチルアニリンは $(\text{NRH})^+$ として鉄表面により接近できるためと考えられる。

4-4 酸水溶液中の鉄にたいするアミンの吸着とアニオンの効果

塩酸あるいは硫酸水溶液中の鉄に対するアミンの吸着機構については、アミンのN-原子の持つ孤立電子対による general adsorption 説⁵⁾が広く認められているが、この場合のアニオン (Cl^- あるいは SO_4^{2-}) の効果については十分な検討がおこなわれていない。そこで著者らは、アニオンの吸着力が弱い過塩素酸中で、吸着力が大きいアニオンとして Br^- を添加した場合としない場合とについて、電子供与性の異なる3種のアミンを用いてその作用機構を検討したのである。

その結果電子供与性の小さいアミン、たとえば脂肪族第1アミンなどは、 $:\text{NR}$ として鉄に吸着できないから $(\text{NRH})^+$ として吸着する。したがって、このようなアミンはカソード電位においてその効果が現われるのである。しかし鉄表面にアニオンが強く吸着している場合、 $(\text{NRH})^+$ はアニオンが形成する負電場に引きつけられ、アニオンの上におおいかぶさるように吸着する、すなわち overlap adsorption をおこなうのである。

一方、脂肪族第3アミンあるいはジメチルアミンのように、N-原子の孤立電子対による電子供与性が大きい場合は、 $(\text{NRH})^+$ が吸着アニオンの負電場によって鉄表面へ引きつけられた後、プロトンを失って $:\text{NR}$ としてアニオンとともに吸着する、すなわち coadsorption をおこ

なう。しかしアニオンの吸着力が弱いときは、 $(\text{NRH})^+$ は鉄表面へ十分に近く引きつけられないから $:\text{NR}$ として吸着できず、アニオンの上からおおひように静電的な吸着をおこなう。 $(\text{NRH})^+$ (カチオン) はカソード電位においては鉄表面へ強く引きつけられることは間違いないが、この場合はどんなに表面近くに $(\text{NRH})^+$ が来ても、そしてN-原子の電子供与性が大きくても、 $:\text{NR}$ 型の吸着は起らない。その理由は、鉄自身がカソード電位においては負に帯電しているため、N-原子からの電子供与を困難にすると考えられる。

酸水溶液中に存在するアニオンは、 F^- を除く他のハロゲンイオンのように強い化学吸着をするものは、鉄表面をおおってアノード電位においても負の電場を形成し、アンモニウムカチオンを引きつける。アンモニウムカチオンのN-原子の孤立電子対が、鉄に対してその電子供与性が大きければ(たとえば環状アミンあるいは脂肪族第3アミンなど) $:\text{NR}$ 型の吸着となる。しかし電子供与性が小さいアミン(脂肪族第1アミンなど)の場合は、 $(\text{NRH})^+$ はそのままの形態で鉄表面の吸着アニオンの上へさらにおおいかぶさった状態となっている。またアニオンが鉄に対して弱い吸着しかない場合(ClO_4^- など)は、たとえ電子供与性が大きいアミンであっても $:\text{NR}$ 型の吸着をしないで、カソード電位ではじめて $(\text{NRH})^+$ として吸着する。

なお第1アミンでは活性水素のため会合がおこり、電子供与が妨げられることも十分考えられる。しかし酸水溶液中にアミンを添加した場合、アミンは水和し、またアンモニウムカチオンを生成する傾向の方が大きいから、会合はほとんど無視してよいであろう。

5. 結 論

$\text{Fe}-\text{HClO}_4$ 系に Br^- アニオンあるいはプロピオネートを添加し、さらに、エチルアミン、トリエチルアミンあるいはジメチルアニリンを加えたときのC-E曲線およびE-i曲線の変化から、防食効果に対するアニオンとアミンとの相乗作用機構について検討しつぎの結論をえた。

(1) 過塩素酸水溶液中の鉄に対して、アミンは共存アニオンの吸着力の大小および吸着アニオンによって生ずる負電場の強さに基づいて $:\text{NR}$ 型の化学吸着をするか、 $(\text{NRH})^+$ 型の物理吸着をするかが決まる。

(2) しかしアニオンの吸着力が大きいアニオンによる負電場の強さが大きいとしても、アミンのN-原子の孤立電子対の電子供与性が小さければ $:\text{NR}$ 型の吸着は起らず、アニオンの上にアンモニウムイオン $(\text{NRH})^+$ がおおいかぶさった吸着をするにすぎない。(1968-4-11受理)

文 献

- 1) N. Putilova, S.A. Balezin & V.P. Barannik, *Metallic Corrosion Inhibitors*, Chap. II & III (1960, Pergamon Press)
- 2) 村川, 加藤, 本誌, **18**, 426 (1967)
- 3) 村川, 加藤, 本誌, **17**, 432 (1966)
- 4) 村川, 加藤, 本誌, **17**, 438 (1966)
- 5) L. L. Shreir (Ed.), *Corrosion*, **2**, 18・2 (1963, George Newnes Ltd., London)