沃素イオンによる酸性溶液中の鉄溶解の抑制過程の速度*

小宮山孝平** 工藤清勝** 佐藤教男**

Inhibition Process of Anodic Dissolution of Iron by Iodide Ions in Acid Solutions

Kôhei Komiyama, Kiyokatsu Kudô and Norio Satô

The anodic dissolution current of iron at constant potential in acid solution decreases markedly by addition of a small amount of iodide ions into the solution. The transient fall in the dissolution current was recorded to follow the inhibition process of iron dissolution by iodide ions, and the following results were obtained.

The rate of the inhibition process by iodide ions is represented by

$$d\varphi/dt = A \exp(-B\varphi)$$

where φ is the relative amount of inhibition in percentage, and A and B are constants independent

of the potential. Parameter A is proportional to the concentration of iodide ions, while B appears to be almost independent of the inhibitor concentration. Parameter A , which represents a rate constant of the inhibition process, is calculated to be much larger in the case of perchloric acid than that in sulphuric acid. It is suggested that the adsorbability of matrix anions of the solution on the surface of iron is closely related to the rate of the inhibition process by iodide ions; the stronger the adsorbability of matrix ions, the smaller the rate constant A .

1. 緒 言

金属腐食に関連して最近注目されている問題に、電解質溶液中の金属の溶解挙動に及ぼすアニオンの作用がある。特に金属腐食に対するハロゲンイオンの影響は実際上きわめて重要な問題である。ハロゲンイオンは、不働態化金属に対しては孔食を生じさせ、不働態皮膜を破壊する作用を持つと同時に、活性態の金属に対しては腐食抑制効果を有する。

ハロゲンイオンの鉄に対する腐食抑制作用に関する研究は以前から数多く報告されているが¹⁻⁴⁾、これらは主として鉄の自然腐食状態や鉄の分極特性に及ぼすハロゲンイオンの影響を調べることにとどまっている。しかしこの種の研究ではインヒビターの腐食抑制作用の詳細を明らかにすることは困難であるように思われる。従来の研究では腐食抑制過程の速度論はほとんど顧慮されていなかった。すなわち、腐食抑制の定常状態に至る途中の過程に着目してインヒビターの腐食抑制速度を測定した例は報告されていない。

そこで本研究では、酸性溶液中の鉄のアノード溶解に対する I^- イオンの腐食抑制速度を測定し、沃素イオンの腐食抑制効果と酸のアニオンの吸着性との関連を検討した。

2. 実験方法

2.1 試 料

本実験の鉄試料はドイツ製のカルボニル鉄(純度 99.9%)である***。柄部を持った 1 mm×10 mm×10 mm の大きさに切り出した試料の表面を 4/0 番エメリーペーパーで仕上げ、ベンゼンで脱脂した。次いで試料を 600°C、10⁻² mm Hg で 10 分間焼鈍した後、試料柄部に導線にハンダ付けしてから、柄部と導線を松やにと蜜ろうの 1:1 混合物でガラス管に固定して、非被覆表面積が 2cm² になるように試料表面をエポライト樹脂で被覆した。実験に際しては 20% 硝酸中で 30 秒間、10% 硫酸中で 1 分間エッチングを行ない、水洗後に供試した。

2.2 溶 液

酸性溶液およびインヒビターは市販の特級試薬を再蒸留水に溶解して調製した。用いた酸性溶液は 1N-H₂SO₄、1N-HClO₄ である。インヒビターの I^- イオンは沃化カリウムの水溶液として用いた。なお、インヒビター KI 溶液は容積約 300 cc の試験液中に 10 cc 添加したが、あらかじめ 10 cc の純水添加が鉄の溶解電流に影響のないことを確かめた。

2.3 電解槽

電解槽は容積が約 400 cc の硬質ガラス製で、試料室と対極室を持ち、インヒビターを添加するための補助容器を備えている。

* 昭和 41 年 11 月 17 日第 13 回腐食防食討論会(松山)において発表

** 北海道大学工学部応用化学科(札幌市北 12 条西 8 丁目)

*** 試料鉄中の不純物分析値 Si 0.008%, Mn 0.0005, P 0.0024, Ni 0.04, Cr 0.001, Cu 0.002, Mo 0.01, Al 0.0004, C 0.035

2.4 実験操作

電解槽に 275 cc の酸性溶液を入れ、インヒビター添加補助容器には 10 cc の沃化カリウム水溶液を入れておいてから、溶液中の溶存酸素を除去するために電解槽全体を真空デシケーター内に置き、真空ポンプで脱気しながら溶液の減圧沸騰を 40 分行ない、その際時折り水素ガスを通して脱気を促進する。水素置換の操作後、さらに溶液中に水素ガスを 1 時間通してから鉄試料を電解槽溶液内に挿入して実験を開始する。水素は実験の間中電解槽を通して溶液を常に水素飽和下に保つようにする。電解槽溶液は試料挿入直前からマグネティックスターラーで攪拌する。

試料浸漬後 5～6 分で鉄の自然電極電位はほぼ一定になることを確認してから、定電位電解装置によって鉄電極を任意のアノード側電位に保持して、鉄をアノード溶解させる。鉄の溶解電流は 30～60 分後に大体一定になるので、そのときにインヒビター添加の補助容器を回転してインヒビターを電解液内に添加する。インヒビター添加と同時に鉄の溶解電流は急激に減少するので、その減少過程を日立製の記録計（応答速度 0.3 sec/full scale）によって記録した。記録計のチャート・スピードは 10 mm/sec である。

実験温度は恒温槽によって一定温度（0℃, 5℃, 10℃）に保った。0℃ の場合は恒温槽の水に碎水を浮かせて、ポンプで水を巡回、攪拌して恒温を得た。一方、5℃, 10℃ については温度制御装置“Coolnix”を使用した。

図 1 沃素イオン添加後の一定電位における鉄溶解電流の経時変化

図 2 電流減少曲線の記号説明図

0℃ という低温を実験温度として採用した理由は鉄のアノード溶解を小さくしてアノード分極できる電位域を広げるためである。

電極電位の測定は飽和甘汞電極に照合して行なった。

3. 実験結果

図 1 は実験結果の一例で、1 N-H₂SO₄ の場合である。一定のアノード電位に保持した鉄の溶解電流は 30～60 分で定常になるので、そのときに I⁻ イオンを添加すると、電流は図のような曲線を描いて時間とともに減少する。インヒビター添加直後の電流減少速度は図から明らかに設定電位が高くなるほど大きい。1 N-HClO₄ に 1 N-H₂SO₄ の場合と同じ 10⁻³ N の I⁻ イオンを添加したときは、電流が瞬間的に減少するので、初期の減少曲線を求めることはできなかった。しかし硫酸の場合よりも数十分の 1 も小さい濃度の I⁻ イオンを添加した場合は図 1 と同様の電流減少曲線が得られた。

図 1 におけるような電流減少曲線から I⁻ イオンの腐食抑制速度を表わす経験的な関係式を見出すことができた。すなわち、図 2 のごとく鉄溶解電流の経時変化曲線について I⁻ イオン添加前の一定溶解電流を i_s 、添加後の時間 t における電流を i とおき、図のように電気量 Q を定める。 $i_s - i = i'$ とすれば、 i' は I⁻ イオンによって抑制された分の鉄溶解電流を表わすので、I⁻ イオンによる腐食抑制量に対応すると考えられる。

いま、 i'/Q と時間 t とを両対数紙にプロットすれば直線関係が成立し、その傾きはほぼ -1 である。つまり、 i'/Q と t とは反比例し、次の (1) 式がなり立つ。

$$i'/Q = C/t \quad (C: \text{定数}) \quad (1)$$

定数 C は常に $1 < C < 2$ の関係を満足する。

(1) 式は 1 N-H₂SO₄, 1 N-HClO₄ について成立する。

(1) 式より (2) 式が導かれる。

$$di'/dt = (C-1)i'/t \quad (2)$$

図3 腐食抑制速度と電流抑制率との関係
(1N H₂SO₄)

図4 腐食抑制速度と電流抑制率との関係
(1N HClO₄)

di'/dt を求めるには図1のごとき電流減少曲線の接線をひくという不正確な操作の代わりに、(2)式によって計算を行なえばよい。

次の(3)式による電流抑制率 ϕ を定義する。

$$i'/i_s = \phi \quad (3)$$

(2)式を ϕ の時間的变化に書き直せば(4)式が得られる。

$$d\phi/dt = (C-1)i'/i_s t \quad (4)$$

図5 Aと電位との関係
(1N H₂SO₄)

(4)式によってI⁻イオンの腐食抑制速度 $d\phi/dt$ を計算して、 ϕ との関係を図3、図4に示した。硫酸および過塩素酸の場合ともに抑制率70~80%まで直線関係が成立するので、これを式で表わせば腐食抑制速度式は(5)式によって書くことができる。

$$d\phi/dt = A \exp(-B\phi) \quad (5)$$

腐食抑制速度式として実測された関係は従来報告された例がなく、この結果が初めてである。

Aは腐食抑制反応の速度定数、Bは単位腐食抑制率あたりの活性化エネルギーの増分に関するパラメーターである。なお、(5)式は気体の固体表面への吸着に関する実測結果にしばしば認められるElovichの吸着速度式と同形である。

図5、図6に速度定数Aと電位との関係を示す。図5から1N-H₂SO₄においては温度による影響は、実験のバラツキを考慮すれば、ほとんど認められず、Aの温度依存性が零に近いことを暗示する。またAの平均値は電位に無関係に一定である。図6によれば1N-HClO₄においてもAは電位にほとんど依存せず一定であるが、I⁻イオン濃度には大きく依存し、ほぼ次の関係があるものと判断される。

$$d \log A / d \log a_{I^-} = 1 \quad (6)$$

または

$$A = A_0 a_{I^-} \quad (A_0: \text{比例定数}) \quad (7)$$

図7は定数Bと電位との関係を表わしているが、実験誤差の範囲内でBは電位によってほとんど変化せず、インヒビター濃度や酸の違い、温度にもほとんど依存しない。

従ってインヒビターの腐食抑制過程の速度論的定数のうちパラメーターAに注目し、Aに及ぼすI⁻イオン濃度の影響を図8に示す。図から明らかのように、硫酸よりも過塩素酸においてAの値は大きく、I⁻イオンは過塩素酸中で腐食抑制速度が大きい顕著なインヒビターであることを示している。

図 6 A と電位との関係
(1N HClO_4)

図 7 B と電位との関係

図 8 A に対する沃素イオン濃度の影響

4. 考 察

硫酸と過塩素酸についての図1のごとき電流減少曲線の比較から I^- イオンの腐食抑制速度は過塩素酸においてははるかに大きいことが明らかであり、酸のアニオンの

違いが I^- イオンの腐食抑制挙動に大きく影響することが明確である。

Murakawa, Hackerman⁵⁾は、 $\text{HClO}_4\text{-Fe}$ 系に Cl^- イオンを添加した場合の界面の電気二重層の容量測定結果により、 Cl^- イオンが ClO_4^- イオンよりもずっと強く吸着して ClO_4^- イオンと置換吸着することを示し、さらに類似の研究によって鉄におけるアニオンの吸着性の強さは次の順序にあることを見いだしている。

Hackerman⁶⁾は H_3PO_4 中の軟鋼の腐食速度に対する種々のアニオンの腐食抑制効果を調べ、アニオンの吸着性の強さと腐食抑制効果とは対応することを結論した。

本実験の結果と Hackerman らの結果を考慮すれば、 I^- イオンの酸性溶液中の鉄に対する腐食抑制作用は、界面における I^- イオンの吸着が大きく関与し、既に吸着している酸のアニオンと置換吸着することによると推察される。

従って、 I^- イオンが硫酸中よりも過塩素酸中で格段と大きい腐食抑制効果を示すのは、 I^- イオンの ClO_4^- イオンとの置換吸着が、 SO_4^{2-} イオン（または HSO_4^- イオン）との置換吸着よりもずっと容易に起こることに原因すると考えられる。

(7)式の関係からイオンの腐食抑制反応は次の置換吸着反応によって表わすことができる。

ここで、 A_{ad}^- はあらかじめ鉄表面に吸着しているアニオンを表わす。

本実験で求めた速度式(5)の定数 A は硫酸と過塩素酸とで相違するが、これはあらかじめ鉄表面に吸着していた硫酸イオンと過塩素酸イオンの吸着性の強さの違いによるものと考えられる。すなわち、アニオンの吸着性が弱いほど、 I^- イオンとの置換吸着反応は速く、従って腐食抑制速度も大きい。

以上の考察から、 I^- イオンの吸着を基準にした硫酸イオンと過塩素酸イオンの吸着性の強さは、(7)式の A_0 で定量的に示すことができるであろう。つまり、図8から I^- イオン濃度 1 g ion/l の場合の A を補外によって求めれば、 1 N-HClO_4 では $A_0 = 8.8 \times 10^8 \text{ l/g ion} \cdot \text{sec}$ 、 $1 \text{ N-H}_2\text{SO}_4$ では $6.0 \times 10^2 \text{ l/g ion} \cdot \text{sec}$ が求まる。

5. 結 論

本実験では硫酸および過塩素酸中においてカルボニル鉄を定電位電解し、沃化カリウムをインヒビターとして添加したときの鉄の溶解電流の経時変化を追跡し、次の結果を得た。

(1) I^- イオンによる腐食抑制の速度式は次式で表わされる。

$$d\varphi/dt = A \exp(-B\varphi)$$

ここで、 A と B は電極電位に依存しない定数で、 A は I^- イオン濃度の一次に比例し、 B は I^- イオン濃度にはほとんど依存しない。

(2) I^- イオンの腐食抑制速度定数 A は硫酸よりも過塩素酸において著しく大きい。これは I^- イオンがあらかじめ吸着している酸のアニオン A_{ad}^- と置換吸着するためと考えられる。

(3) 以上の結果より酸のアニオンの吸着性の強さが腐食抑制反応の速度定数 A と密接な関係を持つものと推定される。すなわち、 A の大きいほど、酸のアニオンの吸着性は大きいから、(7)式の A_0 は従来知られている酸のアニオンの吸着性の強さの相違($SO_4^{2-} > ClO_4^-$)を

定量に表わすものと考えられる。過塩素酸では $A_0 = 8.8 \times 10^8$ 、硫酸では $A_0 = 6.0 \times 10^2$ l/g ion·secである。

本研究に対し、ご指導をいただいた北大工学部岡本剛教授に厚くお礼申し上げます。

(昭和42年4月19日受理)

文 献

- 1) G. Walpert: *Z. Physik. Chem.*, A 151, 219 (1930)
- 2) I. N. Putilova, S. A. Balezin & V. P. Barannick: "Metallic Corrosion Inhibitors", Pergamon Press, New York (1960)
- 3) K. E. Heusler & G. H. Cartledge: *J. Electrochem. Soc.*, 108, 732 (1961)
- 4) L. Cavallaro: *Electrochim. Acta*, 9, 485 (1964)
- 5) T. Murakawa & N. Hackerman: *Corr. Sci.*, 4, 387 (1964)
- 6) N. Hackerman: *J. Electrochem. Soc.*, 113, 677 (1966)

学振腐蝕防止第 97 委員会会議 (昭和 42 年 5 月 22 日) 講演概要

高張力鋼の硫化物応力腐食割れについて

日本鋼管(株), 技研 堀川一男・谷村昌幸

硫化物応力腐食割れと鋼種との関係および試作鋼の諸特性について述べる。

1) 鋼材のカタサまたは強度との関係

定歪曲げ方式では、引張り強さ $78 \sim 80$ kg/mm² 以上の高張力鋼は応力腐食割れを生ずるが、これより低い強度鋼は応力腐食割れ破断を生じない。一方、定荷重引張り方式では、引張り強さ 69 kg/mm² 以上になると、応力腐食割れ感受性を増大するが、それ以下の強度鋼でも、鋼種によって、応力腐食割れを生じ、低強度鋼といえども、応力腐食割れに対して、必ずしも、安全とはいえない。

2) 鋼材の化学成分、熱処理との関係

比較的低強度鋼では、鋼の化学成分、熱処理が応力腐

食割れに大きく影響するので、これらの因子の調査をした。Ni, Mn, Cu, Zr は有害であるが、Cr, Al, C, V, Mo, Ti, B は有効か、あるいは、ほとんど影響しない。また、熱処理については、完全に焼入れ後、可能な限り高温で焼戻すことが応力腐食割れ感受性を小さくする。

3) 試作鋼

適当な合金元素と熱処理を組合せることによって、応力腐食割れ感受性の小さな高張力鋼を開発しようであろう。その一例として、Cr-Al 系の API 規格 N-80 グレード油井管と HPI 規格 Hw 56 グレード厚鋼板を試作した。試作鋼の応力腐食割れ特性は非常にすぐれているが、溶接構造物の場合、溶接により特性が多少劣化するので、現状としては、コーティングと組合せることが安全で合理的であろう。