有機溶媒中における金属の腐食

関 根 功*

1. はじめに

近年化学工業の発達に伴い製造プロセス装置、機器、容器など金属が有機溶媒に接する箇所は極めて多くなり、これに応じて新しい腐食事例が多発している。例えば、N 社が 1963 年～1973 年の 10 年間に取扱った 884 件の腐食事例中、有機酸や有機化合物による腐食は全体のほぼ 1/3 の 298 件に達していた¹⁾。

これまでに有機溶媒中での金属の腐食に関する研究は、多岐にわたって報告されているが、組織的な研究は意外に少ない。Heitz²⁾ は各種有機溶媒中での金属の腐食について分類し体系化した。この総説は 1973 年頃までの研究について詳しく網羅してあるので参照されたい。これによると有機溶媒中の腐食現象は、水溶液中での腐食と比べて特に大きな違いは無く、腐食例 55 件についての腐食形態として最も多いのは全面腐食、これに次いで孔食、このほかは大差なく応力腐食割れ、粒界腐食、すきま腐食、エロージョン・コロージョン、水素脆性割れなどが起こっていた。しかし、有機溶媒中での腐食は水溶液中でのものと異なり、予想できないほどに特徴的な挙動を示す。

2. 腐食の多様性

図 1 は 0.05 wt% 硫酸を添加した各種溶媒中でのニッケルの腐食重量減の経時変化を示す²⁾。この図においてエタノール溶液中での腐食速度は、水溶液中よりも大きい、アセトン溶液中ではほとんどゼロであった。しかし、酢酸溶液中での腐食速度は硫酸添加によって著しく減少した。腐食速度への温度の影響は、溶媒によって異なり、水溶液中での腐食速度は高温になるほど急増しているが、他の溶媒では必ずしもそのように変化していない。これらの事実は、有機溶媒中での金属の腐食の多様性を示す好例であり、それぞれの有機溶媒に特有な反応が起こる可能性を示唆している。

3. 有機溶媒の物性と腐食挙動

有機溶媒中での腐食挙動を考えるには、その溶媒の組成と構造ならびに物理化学的性質を充分に理解する必要がある。有機溶媒は大きく分類すると (1) プロトン性溶媒 (アルコール類、カルボン酸類、アミン類など)、(2) 極性非プロトン性溶媒 (ジメチルホルムアミド、アルデヒド類、ケトン類、エステル類、アセトニトリル、非対称性ハロゲン化炭化水素など)、(3) 無極性非プロトン性溶媒 (芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、対称性ハロゲン化炭化水素など) に分けられる。

表 1 は各種有機溶媒の主なものについて腐食反応に強

図 1 0.05 wt% 硫酸を含む各種溶媒中でのニッケルの腐食

(A) エタノール, (B) アセトン, (C) 酢酸, (D) 水

(Plenum Publishing Corporation の許諾を得て転載)

* 〒278 千葉県野田市山崎 2641 東京理科大学理工学部工業化学科

表 1 腐食反応に関する溶媒の物性値

溶媒	型 ^a	比誘電率 [*] 25°C	酸素の溶解度 ^{b*} cm ³ O ₂ in 1cm ³ sol.	比導電率 [*] Ω ⁻¹ cm ⁻¹	H ⁺ の拡散係数 [*] cm ² /sec	粘性率 ^e cP	ドナー数
水	p	78.5	0.027	5.6×10 ⁻¹ c	8.7×10 ⁻⁵	1.002	33
メタノール	p	32.6	0.227	1.6×10 ⁻¹ c	1.3×10 ⁻⁵	0.593	19.0
エタノール	p	24.3	0.221	4.3×10 ⁻² c	4.1×10 ⁻⁶	1.194	20
1-ブタノール	p	17.1	0.193	5.9×10 ⁻³ c	1.1×10 ⁻⁶	2.948	—
1-ヘキサノール	p	13.3	～0.18	1.4×10 ⁻³ c	4.9×10 ⁻⁷	5.2	—
1-オクタノール	p	10.3	～0.18	5.0×10 ⁻⁴ c	2.3×10 ⁻⁷	8.93	—
ギ酸	p	48	0.047	2.8×10 ⁻² d	—	1.784	—
酢酸	p	6.4	～0.18	2.8×10 ⁻³ d	—	1.222	—
プロピオン酸	p	3.2	—	1.4×10 ⁻⁴ d	—	1.102	—
酪酸	p	2.8	—	2.4×10 ⁻⁵ d	—	1.540	—
アセトン	a p	20.7	0.256	—	—	0.331	17.0
酢酸エチル	a p	6.0	0.20	—	—	0.546	17.1
ベンゼン	a p	2.28	0.185	—	—	0.647	0.1
ヘプタン	a p	1.90	0.316	—	—	0.416	—

a. p: プロトン性, a p: 非プロトン性

b. p_{O2}=1atm at 25°C

c. 1N LiCl+0.01N HCl

d. 1N LiCl

e. 20°Cにおける値

* 文献2)より引用

く関係すると考えられる物性値を示す。まず、溶媒がプロトン性、非プロトン性のどちらを示すかは、プロトンを提供する能力によって決められるが、プロトン性溶媒では多少なりとも酸性の水素原子を含んでいるが、非プロトン性溶媒ではそれを含んでいない。このように溶媒のプロトン性の有無あるいは極性の大小は、溶媒分子同士あるいは溶媒-溶質分子間の相互作用、溶媒和や可溶化力を支配しており重要な因子である。特に有機溶媒のプロトン性の大小は、金属腐食のカソード反応がどのように起こるか、また溶出した金属イオンがどんな形で存在するかを決めることになる。

これに関連しているものとして、溶媒の誘電率は静電的相互作用に基づく溶媒和、可溶化、イオン化、イオン会合、イオン相互作用などの溶媒特性に重要な因子である。

次に溶媒中に溶存する酸素の影響であるが、表1に見られるように、有機溶媒の溶存酸素量は水に比べて5～8倍ほど大きい。そのため溶存酸素による腐食への影響は水溶液中よりも大きいと考えられる。

さらに表1に示したように溶媒の比導電率、拡散係数、粘性などによっても溶媒の腐食性は変化する。例えば、図2は第1アルコール(0.01N HCl+1N LiCl)中での亜鉛、鉄、ニッケルの腐食速度を示す²⁾。腐食速度はアルコールの炭素数の増加とともに減少している。これは表1からも明らかのように、炭素数の増加に伴って溶媒の粘性が増加し、比導電率やプロトンの拡散係数が減

図 2 0.01N HCl+1N LiCl を含む第 1 アルコール中での亜鉛、鉄、ニッケルの腐食速度 (25°C) (Plenum Publishing Corporation の許諾を得て転載)

少したことに基づくと考えられる。

有機溶媒中での金属の腐食に低濃度に添加された無機酸が重要な効果を及ぼすことが多い。これは、無機酸の添加が例えば金属が活性になるか不動態になるかを決定するからであると考えられる。無機酸が溶媒中に共存している場合の溶媒の腐食性は、その溶液の酸性度により支配される。例えば酸 HA の溶媒中での解離平衡は、

と表される。この式の酸解離定数 K_a は次の式で与えられる。

$$K_a = \frac{[H^+ \cdot \text{Solvent}][A^-]}{[HA][\text{Solvent}]}$$

K_a は酸の強さを表す定数で、この値が大きいほど強い酸である。普通は $pK_a (= -\log K_a)$ を用い、この pK_a 値が小さいほど酸の強さは強いことを意味する。 pK_a 値は、単に無機酸自体の性質だけではなく、溶媒がプロトンと結合しやすいかどうかというその溶媒の塩基性および解離イオンの溶媒和エネルギーにも関係している。表 1 に示したドナー数は、溶媒の塩基性の指標であり、これが大きいほど塩基性が強い。また、溶媒和エネルギーは溶媒の誘電率の関数であり、誘電率が大きいほど静電エネルギーは小さいから溶媒和による安定化は大きい。例えば、水中では強い酸である塩酸がベンゼン中ではほとんど解離し得ないのは、ベンゼンのドナー数が小さいからである。また、種々の溶媒の中で水が最もイオン化を起こさせやすいのは、水のドナー数と誘電率とが大きいことに基づいている。このように、溶媒のドナー数と誘電率が大きい溶媒ほど酸性度は大きく (pK_a 値は小さく) なり、その溶媒の腐食性は大きいと考えられる。

有機溶媒中での金属の腐食においては、無機酸と同様に水の影響についても重要である。水は有機溶媒中に不純物として存在しているか、あるいは任意量が添加されていることが多い。Heitz²⁾ はモノカルボン酸中での鉄の分極曲線が少量の水の添加によって影響を受けることを示した。水分量が増すほど、酢酸中ではアノード反応のみが促進されるが、酪酸ではアノードとカソードの両方の電流密度が著しく増大した。アノード反応の増大は、 H_2O や OH^- によってアノード反応が活性化されること、及び不動態の範囲がアノード生成物の溶解度が増大するために減少することによるものであろうと説明している。また、McKee³⁾ は沸騰モノカルボン酸中でのアルミニウム合金の腐食について研究した結果、沸騰酢酸中に 0.2~0.3% の水が含まるとき腐食は小さいが、水が 0.08% に少なくなると激しく腐食した。沸騰プロピオン酸や酪酸中でも水がそれぞれ 0.2% 以下、0.05% 以下になると激しく腐食したことを報告している。筆者ら^{4), 5)} は沸騰酢酸中での SUS 430 や SUS 444 鋼の腐食速度は、水がそれぞれ 2%, 100 ppm 以下になると激しく急増することを観察している。この現象は、水分量が

ある値 (臨界水分量) 以下になると安定な不動態皮膜の形成が妨げられるためであると考えた。臨界水分量は金属と溶液の組み合わせにより決まることが報告されている⁶⁾。また、金属が吸着水により保護されている場合、熱振動などにより局所的に吸着水が脱離したとき、周りの環境から水の補給が行われないと、その点が求電子あるいは求核的性質を帯びた反応活性になるために、腐食は進行すると考える説⁷⁾ もある。この現象については今後さらに検討が必要であると思われる。

4. おわりに

以上、有機溶媒中での金属の腐食を理解するために、溶媒の組成やそれらの物性の重要な因子をいくつかの例をあげて解説した。しかし、それらの腐食挙動は多種多様複雑であり、不明な点が多い。実際の腐食反応は、金属と溶液との界面反応であるから、界面での金属側と溶液側との相互関係を考えなければ有機溶媒中の腐食を十分に理解することはできないと思われる。最近では優れた表面分析機器の利用が可能となり、従来不明であった腐食挙動も次第に解明できるようになった。それゆえ今後は耐食性の改善や適切な防食方法を確立するための基礎データとなるように、有機溶媒中に共存する無機酸や水の濃度、脱気、流速、温度などの諸条件を変えて、各種環境での系統的な研究がますます必要とされるであろう。

文 献

- 1) 久松敬弘：鉄と鋼，**63**, 574 (1977)。
- 2) E. Heitz: "Advances in Corrosion Science and Technology", Vol. 4, Ed. by M. G. Fontana and R. W. Staehle, p. 149, Plenum Press, N. Y. (1974)。
- 3) A. B. McKee & W. W. Binger: *Corrosion*, **13**, 786 (1957)。
- 4) I. Sekine, S. Hatakeyama & Y. Nakazawa: *Corros. Sci.*, **27**, 275 (1987)。
- 5) 関根 功, 伊藤卓也, 藤田 剛: 防食技術, **34**, 500 (1985)。
- 6) A. I. Tsinman, L. M. Pischik, R. A. Balieva and M. R. Klochka: *Zashch. Met.*, **10**, 677 (1974)。
- 7) 藤井晴一: 防食技術, **23**, 605 (1974)。