腐食現象に関連したイオンの吸着挙動と 硬いおよび軟らかい酸塩基の法則

荒 牧 國 次*

* 慶應義塾大学理工学部

Adsorption Behavior of Ions Related to Corrosion Phenomena and the Hard and Soft Acids and Bases Principle

Kunitsugu Aramaki*

* Faculty of Science and Technology, Keio University

Specific adsorption of anions on surfaces of metals and oxidized metals is reviewed in relation to the hard and soft acids and bases principle. Anions classified as soft bases are readily chemisorbed on the bare metal surface equivalent to a soft acid, resulting in suppression and stimulation of metallic corrosion in an acid solution with inhibitive and aggressive anions, respectively. Anions acting as hard bases are adsorbed on the oxidized surface, a hard acid without difficulty. Adsorption of aggressive anions on a passive surface of iron in a borate buffer is associated with passive film breakdown. The formation of protective films with metallic cations on the oxidized surface in a neutral solution is also related to the principle.

Key words : specific adsorption, hard and soft acids and bases principle, inhibitive anions, aggressive anions, joint adsorption, passive film breakdown, metallic cations

1. はじめに

前回の解説¹⁾で、金属や酸化された金属表面への腐食抑制剤の作用が硬いおよび軟らかい酸塩基の法則(HSAB 則)によって説明できることを述べた。この法則は概念的に理解しにくい面があるが、酸と塩基の反応によって生成した結合や錯体を形成する結合の安定性を評価できるので、実用的に利用価値がある。今回はこの法則を腐食に関連するイオンの吸着挙動に適用し、腐食あるいは腐食抑制との関係を解説して見よう。なお、より詳しい内容は筆者の総合論文²⁾やオリジナル論文を参照していただきたい。

界面電気化学の分野では、古くから Hg 表面を中心に電気二重層の構造という観点から、イオンの吸着挙動が研究されている。特に、陰イオンの吸着についてよく研究され、その挙動が単に静電的な引力によって金属表面に吸着するだけでなく、化学的な結合力が含まれていることから、特異吸着と呼ばれている^{3)~5)}。たとえば、F⁻ と I⁻ は正に帯電した Hg 表面に吸着し、正にな

ればなるほどよく吸着する。しかし、F⁻ は負に帯電した表面に吸着しないが、I⁻ はかなり負に帯電した表面にも吸着する。このようなことから、F⁻ は特異吸着はしないが I⁻ は特異吸着すると言われている。この吸着の特異な部分が化学的な吸着現象と考えると、I⁻ が Hg 表面に

のように、化学吸着すると考えるのが無理がない。ここで、: は非共有電子対(結合に使われていない電子対)である。もっと一般的に、陰イオン:X⁻は金属 M に

のように化学吸着する。金属は酸、陰イオンは塩基に対応するので、陰イオンの吸着結合の安定性は HSAB 則に関係することになる(前解説 2 章を参照)。

陽イオンは水和しやすいので、金属表面に直接接触する特異吸着をしにくい。吸着しても表面から少し離れた位置に水和したまま吸着することが多い。そのため、陽イオンの吸着は HSAB 則と関連づけない。テトラアルキルアンモニウムイオン R₄N⁺(R はアルキル基 C_nH_{2n+1})は酸性水溶液中の Fe 腐食の抑制剤であるが、

* 〒223 横浜市港北区日吉 3-14-1 (14-1, Hiyoshi 3-Chome, Kohoku-ku, Yokohama, 223 Japan)

H₂SO₄中ではあまり有効ではない。しかし、I⁻を添加するかあるいはI⁻の塩として使うと、高い抑制効果を示すようになる。これは、SO₄²⁻がFe表面上にあまり特異吸着しないのに対して、I⁻が特異吸着し表面の負電荷を増加させるので、R₄N⁺の吸着量が増加し、表面がよく被覆されるためである。

…は静電気的な吸着結合を示す。このような場合には、アンモニウムイオンの吸着はI⁻の特異吸着を通じてHSAB則と関係することになる。このほかにも、陽イオンを酸として扱い、塩基である抑制剤との錯体の安定性を検討することも可能である。ここでは筆者の研究結果を中心にイオンの吸着およびそれに関連した腐食、抑制現象とHSAB則の関係を解説する。

2. 硬いおよび軟らかい酸塩基の法則

もう一度、HSAB則について簡単に説明しておく。

(2)式のように、電子を受容するのが酸 [(2)式のM]、電子を供与するのが塩基 [:X⁻] で、酸、塩基各々を硬いものと軟らかいものに分類する。分類の基準は、電場に入れたときに硬いものは変形しにくく、軟らかいものは変形しやすいというものである。硬い酸は高い正電荷をもち、反応する部分(原子・イオン)が小さく、分極率は低い。軟らかい酸は低い正電荷か無電荷で、大きく、分極率は高い。硬い塩基は小さく、低い分極率と高い電気陰性度をもち、軟らかい塩基は大きく、高い分極率と塩基としては低い電気陰性度をもつ。どんなイオンや化合物が硬いか軟らかいかは前解説の表1を参照していただきたい。硬い酸は硬い塩基と結合して安定なイオン結合性の酸-塩基結合を作りたがり、軟らかい酸は軟らかい塩基と結合して安定な共有結合性の結合を作りたがる。これ以外の組合せは安定な結合を作りたがらない。これがPearsonのHSAB則である^{6)~8)}。したがって、硬いもの同士、軟らかいもの同士の組合せによって安定な化合物ができやすいと考えればよい。

3. 金属表面への陰イオンの吸着とHSAB則⁹⁾

脱気した1 M HClO₄溶液中におけるFe表面への種々の陰イオンの吸着挙動をHSAB則から検討する。ここで脱気HClO₄溶液を用いたのは酸化物のない表面を保つためと、Fe上にClO₄⁻がほとんど吸着しないためである。陰イオンを添加あるいは添加しない1 M HClO₄中のFe表面の電気二重層容量をインピーダンス測定から求める。表面被覆率θは

$$\theta = (C_d^0 - C_d) / (C_d^0 - C_d^*) \quad (4)$$

によって求められる。ここで、C_d⁰、C_dおよびC_d^{*}はそれぞれ陰イオン無添加、添加および陰イオンが完全に表

面を覆ったとき(θ=1)の二重層容量である。しかし、吸着能力の低い陰イオンでは、C_d^{*}を求めることは困難であるので、C_d^{*}=0と仮定して、

$$\theta = 1 - C_d / C_d^0 \quad (5)$$

によって近似的にθを求める。

陰イオン:X⁻の金属M上への化学吸着平衡

がHSAB則に従うとすれば、この平衡の平衡定数Kは

$$\log(K/K^0) = \alpha E_n + \beta H \quad (7)$$

によって示される¹¹⁾。ただし、K⁰は塩基の標準物質としてH₂Oを用いたときの平衡定数で、右辺の第1項は軟らかい酸-軟らかい塩基の相互作用を、第2項は硬い酸-硬い塩基の相互作用を表している。E_n、Hはそれぞれ塩基(陰イオン)の軟らかさ、硬さを示すパラメータで、

$$E_n = E^0 + 2.60 \quad (8)$$

$$H = \text{p}K_a + 1.74 \quad (9)$$

によって与えられる¹¹⁾。ただし、E⁰は陰イオン酸化の平衡反応

の標準電極電位、pK_aはX⁻の共役酸の解離

の解離定数K_aの指数(-log K_a)である。また、α、βはそれぞれ酸の軟らかさ、硬さを示すパラメータである。

前回の解説で、抑制剤の抑制効果から金属の酸としての軟らかさを評価したが、その中でFeは特に軟らかい部類に属することが明らかにされている。したがって、Fe表面では硬い酸-硬い塩基の相互作用は起こりにくいので、(7)式の右辺第2項は無視できる。(6)式の吸着平衡定数Kは

$$\begin{aligned} K &= [\text{M}:\text{X}^-] / ([\text{X}^-][\text{M}]) \\ &= \theta / \{[\text{X}^-](1-\theta)\} \end{aligned} \quad (12)$$

([] はモル濃度)

で示され、[X⁻]を一定とし、また、K⁰も一定であるので、(7)式は

$$\log[\theta / (1-\theta)] = \alpha E_n + \gamma \quad (13)$$

となる。ただし、γは定数である。

図1の○は(5)式から求めたθによるlog[θ/(1-θ)]とE_nの関係を示している。θが大きいS₂O₃²⁻とSH⁻を除いては、正の勾配をもつ直線関係が得られ、軟らかい塩基である(E_nが大きい)陰イオンほど大きいθをもつ(13)式の関係が成立している。また、図1の△は(4)式から求めたθについてのlog[θ/(1-θ)]とE_nの関係で、同様に正の勾配をもつ直線関係が得られている。このようにして、1 M HClO₄中におけるFe表面(軟らかい酸)上への陰イオンの吸着は軟らかい塩基

図1 1×10^{-3} M の陰イオンを含む 1 M HClO_4 中の Fe 表面における $\log [\theta/(1-\theta)]$ と軟らかさの尺度 E_n の関係。(○は (5) 式から, △は (4) 式から求めたもの。●はさらに 3×10^{-4} M の TBA^+ を添加したもの。)

である陰イオンほど容易であることが認められた。この結果は陰イオンの金属表面への吸着が HSAB 則に従うことを示したもので、特異吸着の中で化学吸着が重要な役割を果たしていることを暗示している⁹⁾。

4. 金属表面への陰イオンの吸着と腐食反応^{9), 10)}

つぎに、陰イオンの吸着が腐食反応に与える影響と HSAB 則の関係について述べる。 1×10^{-3} M の陰イオンを含む 1 M HClO_4 中における Fe の腐食速度を分極測定によって腐食電流密度 i_{cor} として求める。陰イオンを含まないときの腐食電流密度 i_{cor}^0 から抑制率 I を求める。

$$I = 1 - i_{\text{cor}} / i_{\text{cor}}^0 \quad (14)$$

また、インピーダンス測定によって電荷移動抵抗 R_t を求め、腐食速度に対応する腐食電位におけるファラデーコンダクタンス $K_t (=1/R_t)$ を得る。陰イオンが存在するときのファラデーコンダクタンス K_t と存在しないときの値 K_t^0 から、抑制率 I_K を

$$I_K = 1 - K_t / K_t^0 \quad (15)$$

によって求める。

図2に I および I_K と陰イオンの被覆率 θ の関係を示す。 I や I_K が負であることは腐食の促進を意味するので、図2は腐食を抑制する陰イオンと促進する陰イオンがあることを示している。 SO_4^{2-} は反応速度にほとんど影響しない。抑制性の陰イオン Cl^- , Br^- , N_3^- , I^- で

図2 1×10^{-3} M の陰イオンを含む 1 M HClO_4 中の Fe についての腐食抑制率 I (○) または I_K (△) と陰イオンの表面被覆率 θ の関係。

は θ の増加と共に I や I_K は増加し、陰イオンの吸着によって Fe 表面が覆われると腐食反応が抑制される。一方、促進性の陰イオン SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SH^- では θ の増加と共に I や I_K は著しく低下し、陰イオンの吸着が腐食反応を大きく促進することを示している⁹⁾。

少し詳しい話になるが、ここで陰イオンが吸着する場合の腐食反応について述べておく¹⁰⁾。酸性水溶液中の Fe の腐食反応はカソード反応

とアノード反応

によって進行する。陰イオンの特異吸着によって表面の負電荷が増加するために、カソード反応の促進が起こる場合もあるが、ここでは影響の大きいアノード反応について述べよう。吸着性の陰イオンを含む酸性水溶液中の Fe のアノード溶解反応は OH^- の吸着を経る過程^{12), 13)}

と陰イオンの吸着を経る過程^{13), 14)}

表1 1 M HClO₄中のFe腐食におけるOH⁻の吸着を経由する過程のアノード電流密度*i_a*¹と陰イオンX⁻の吸着を経由する過程のアノード電流密度*i_a*². (電位: -0.42 V vs. SCE)¹⁰⁾

陰イオン	<i>i_a</i> ¹ /mAcm ⁻²	<i>i_a</i> ² /mAcm ⁻²
なし	26.6	0
Cl ⁻	13.3	13.1
Br ⁻	8.4	6.6
I ⁻	0.4	-0.1
SO ₄ ²⁻	27.4	-0.6
N ₃ ⁻	13.6	-0.5
S ₂ O ₃ ²⁻	0.7	98.7
SH ⁻	0.6	88.1
SCN ⁻	0.4	95.2

によって進行する。ここで、s は表面物質を示し、(20), (24)式が律速段階である。

アノード分極曲線のターフェル領域のある一定電位 (-0.42 V vs. SCE) における電流密度を (18)~(21) 式によるもの*i_a*¹と (22)~(25)式によるもの*i_a*²に分けた結果を表1に示す¹⁰⁾。吸着性の低いSO₄²⁻では*i_a*¹の過程を経るが、吸着性が増加すると共に*i_a*¹は減少し、*i_a*²の過程を経るようになる。*i_a*²は抑制性の陰イオンでは吸着性の増加と共に減少するが、促進性の陰イオンでは大きく増加する。このように、吸着性の陰イオンが存在する場合には、(18)~(21)式の過程よりも (22)~(25)式の過程を経る方が優先される。(22), (23)式の生成物のどちらかが安定であれば反応は遅くなり、抑制される。反対に安定でなければ、律速段階 (25)式を経て反応は促進される。HSAB 則から考えれば、吸着性の陰イオンの (FeX⁻)_sは安定のはずであるので、(FeX)_sの性質が抑制性、促進性を分けていると思われる¹⁰⁾。

抑制性の陰イオンについては、(13)式のθをIやI_Kに置き換えて、

log[I/(1-I)] = α' E_n + γ' (26)

あるいは

log[I_K/(1-I_K)] = α_j' E_n + γ_K' (27)

が成立するはずである。ただし、α', α_K', γ' および γ_K' は定数である。図3は log[I/(1-I)] および log[I_K/(1-I_K)] とE_nの関係を示す。いずれも勾配が正の直線が得られ、軟らかい塩基である陰イオンほどよく吸着して腐食反応を抑制することを表している。この関係から、抑制性陰イオンの抑制率はHSAB 則に従うことが明らかである⁹⁾。しかし、促進性の陰イオンについては、陰イオンの促進作用が一種の触媒作用であり、

図3 1×10⁻³ Mの陰イオン (○, △) および1×10⁻³ Mの陰イオンと3×10⁻⁴ MのTBA⁺を添加したとき (●, ▲) の log[I/(1-I/(1-I))] (○, ●) または log[I_K/(1-I_K)] (△, ▲) とE_nの相関関係。

(FeX)_sの性質と関連するためにHSAB 則と直接関係づけることができない。

5. 陰イオンと陽イオン抑制剤の共吸着-相乗的抑制作用^{9), 10)}

(3)式のように、テトラ-n-ブチルアンモニウムイオン (C₄H₉)₄N⁺ (TBA⁺と略す。) は吸着性陰イオンと共吸着し表面を覆うことで、単独に用いたときよりも高い抑制効果、すなわち相乗的抑制効果を示す¹⁴⁾。ClO₄⁻がFe表面にあまり吸着しないために、TBA⁺も1 M HClO₄中のFeにあまり吸着できない。図4はインピー

図4 1 M HClO₄中のFeについての二重層容量C_d. (A: 無添加, B: 3×10⁻⁴ M TBA⁺, C: 1×10⁻³ M I⁻, D: 1×10⁻³ M I⁻ + 3×10⁻⁴ M TBA⁺.)

図5 1 M HClO₄ 中の Fe 表面における 6 B 族抑制剤についての $\log [\theta_1/(1-\theta_1-\theta_2)]$ と電気陰性度 χ の相関関係。(○: SH⁻無添加, △: 1×10^{-5} M, □: 1×10^{-4} M, ▽: 1×10^{-3} M SH⁻添加.)

ダンス測定によって得た 1 M HClO₄ 中における Fe の二重層容量 C_d と電位 E の関係で、腐食電位は -0.55 V vs. SCE 前後である。TBA⁺の添加は、無添加時よりも Fe 表面が負電荷をもつカソード側で C_d を少し低下させるだけである。1 M HClO₄ に I⁻ を添加すると、 C_d は大きく低下し、I⁻ の特異吸着を示している。I⁻ と共に TBA⁺ を添加すると、 C_d はさらに低下し、とくに正電荷をもつアノード側で低下が著しい。本来は静電的に TBA⁺ が吸着しにくい正電荷をもつ Fe 表面に I⁻ が特異吸着することで、I⁻ の負電荷によって TBA⁺ が静電気吸着できたものである。

図 1 の●は 1×10^{-3} M の陰イオンに 3×10^{-4} M の TBA⁺ を添加したときの $\log [\theta/(1-\theta)]$ と E_a の関係を示す。 θ は陰イオンと TBA⁺ 両方の被覆率である。明らかに、正の勾配をもつ直線関係が見られ、陰イオンの特異吸着性が共吸着の能力を支配している。このように、陰イオンと陽イオンの共吸着能力は陰イオンの吸着性を通じて HSAB 則に関係する。

陰イオンと陽イオンによる相乗的腐食抑制効果についても、同様に HSAB 則に関連する。図 3 に 1×10^{-3} M の陰イオンと 3×10^{-4} M の TBA⁺ を添加したときの $\log [I/(1-I)]$ および $\log [I_k/(1-I_k)]$ と E_a の関係も示す。いずれのプロットも陰イオン単独よりも高い抑制率で、正の直線関係から HSAB 則との関係が成立することを示している⁹⁾。Fe 表面に吸着した OH⁻ や X⁻ と TBA⁺ が静電的に結合し安定化することによって、その後のアノード溶解反応過程 (19), (20), (23), (24) 式を抑制

表 2 1 M HClO₄ 中の Fe の腐食電位における 6 B 族抑制剤 (濃度 c_1) と SH⁻ (濃度 c_2) の相互作用パラメータ $a^{16)}$.

抑制剤	c_1/M	$c_2/\text{M}=1 \times 10^{-4}$	1×10^{-3}
R ₂ O	2×10^{-3}	0.12	0.65
R ₂ S	"	0.03	1.50
R ₂ Se	"	0.44	1.59
R ₂ Te	"	0.89	1.73
R ₂ O	4×10^{-3}	0.46	0.32
R ₂ S	"	0.53	1.49
R ₂ Se	"	0.55	1.99

する。そのため、 i_a ¹ も i_a ² も減少する¹⁰⁾。

6. 陰イオンの吸着と中性分子抑制剤の化学吸着^{15), 16)}

陰イオンの特異吸着が起こると金属表面の電荷状態が変わるので、中性分子の抑制剤の化学吸着にも影響が起こる。ここでは、1 M HClO₄ 中の Fe 表面上に陰イオン SH⁻ が吸着したときの 6 B 族抑制剤 R₂O, R₂S, R₂Se, R₂Te (R = *n*-C₃H₇) の化学吸着への影響について述べる。独立した 2 種類の吸着物質が存在するために、各々の被覆率を Frumkin の吸着等温式

$$[\theta_1/(1-\theta_1-\theta_2)] \exp[-2a(\theta_1+\theta_2)] = K_1 c_1 \quad (28)$$

により求める。ここで、 θ_1, θ_2 は抑制剤および SH⁻ の被覆率、 c_1, K_1 は抑制剤濃度および定数である。 a は吸着した抑制剤と SH⁻ 間の相互作用に関するパラメータで、 $a > 0$ において吸引的な相互作用、 $a < 0$ において反発的な相互作用を意味する。

前回と同様に、抑制剤の塩基としての軟らかさの尺度を電気陰性度 χ とし、 θ_1 と χ の関係を

$$\log [\theta_1/(1-\theta_1-\theta_2)] = \rho_a' \chi + \alpha_a' \quad (29)$$

で表す。ただし、 ρ_a' は金属の酸としての軟らかさのパラメータ、 α_a' は定数である。図 5 に一定 c_1 、種々の SH⁻ 濃度 c_2 における $\log [\theta_1/(1-\theta_1-\theta_2)]$ と χ の関係を示す。いずれも負の勾配をもつ直線であり、軟らかい塩基である抑制剤ほど軟らかい酸である Fe 表面によく吸着する。すなわち、SH⁻ が吸着していても抑制剤の吸着に HSAB 則が成立する¹⁶⁾。

直線の勾配 ρ_a' は c_2 の増加と共に減少し、SH⁻ の吸着によって Fe 表面の酸としての軟らかさが増加していることを示している。一方、(28) 式の相互作用のパラメータ a はいずれも正で、R₂O < R₂S < R₂Se < R₂Te の順に大きい (表 2 参照)。すなわち、抑制剤と SH⁻ の相互作用は吸引的で、軟らかい塩基ほど大きい。この結果は次のように説明できる。前に述べたように、陰イオンの特異吸着には化学的な結合が含まれるために、吸着した陰イオンは電荷を残している。これは陽イオンとの

図6 大気開放ホウ酸塩緩衝溶液中における Fe のアノード分極曲線。(A: 無添加, B: 1×10^{-4} M Cl^- 添加, C: 1×10^{-2} M Cl^- 添加.)

共吸着によって実証されている¹⁰⁾。この残存している負電荷は Fe 表面の電子の分布を変えるので、周辺の表面に無電荷に近い場所を生じる。無電荷の金属は最も軟らかい酸に分類されるので (前回の表 1 参照), 軟らかい塩基である抑制剤ほど Fe に容易に化学吸着する。こうして, SH^- と軟らかい塩基の抑制剤は Fe 表面を仲介にして互いに吸引的な相互作用をすることになる。このような関係は Fe や Ni 表面に吸着した Cl^- と抑制剤についても得られている¹⁵⁾。また, 中性分子抑制剤による陰イオンが特異吸着している金属の腐食抑制についても, 同様な結果が得られている^{15), 16)}。

7. 酸化された金属表面への陰イオンの吸着と HSAB 則¹⁷⁾

酸素を含む中性水溶液中における金属表面は水酸化物や酸化物に覆われ, 裸の金属はほとんど存在しない。このような金属の表面には多価の金属イオンが存在する。多価の金属イオンの多くは硬い酸に属するので, 硬い塩基の抑制剤が吸着することを前解説¹⁾で述べた。また, 不動態皮膜が存在する場合についても同様である。

大気開放系の中性水溶液中での金属腐食に有効な抑制剤には密着性のよい酸化物皮膜を作る酸化型抑制剤 (パッシベータ) や緻密な沈殿皮膜を作る沈殿型抑制剤が使われる。酸化型に多いオキソ酸イオン (たとえば, CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} など) は硬い塩基であり, 沈殿型に多いカルボン酸イオン RCOO^- , ポリリン酸イオン $(\text{OPO}_2)_x^-$ やホスホン

図7 ホウ酸塩緩衝溶液中で不動態化された Fe 表面の X 線光電子スペクトル (Fe, O, B) (A) と 1×10^{-4} M の Cl^- を添加したときのスペクトル (Cl). (B) (t_s : スパッタ時間.)

酸イオン RPO_3^{2-} も硬い塩基に属する。 NO_2^- は中間の塩基に分類されているが, 水溶液中には硬い塩基である OH^- や O^{2-} などが存在するので, 酸化物皮膜は容易にできる。このようにして, 硬い塩基は酸化によって生成した多価の金属イオン (硬い酸) と反応して, 緻密で安定な皮膜を金属表面に生成することで腐食を抑制する。

Cu の腐食抑制剤として有効なベンゾトリアゾールは

のように高分子錯体の緻密な沈殿皮膜を作り, 腐食を抑制する¹⁸⁾。Pearson の分類によると⁶⁾, Cu^+ は軟らかい酸に属している。N の化合物の多くは硬い塩基に属しているが, アニリン $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ やピリジン $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ が中間の塩基に属していることから考えると, ベンゾトリアゾールの陰イオンはかなり軟らかい塩基として Cu^+ と安定な結合を作っていると思われる。

8. 不動態皮膜への陰イオンの吸着と HSAB 則¹⁷⁾

ホウ酸塩緩衝溶液 (pH 8.49, 30°C) 中における Fe 電極の動電位アノード分極曲線 (電位 E , 電流密度 i) を図 6 に示す。0.4~0.8 V vs. SCE の間に不動態領域 (i がほぼ一定の領域, ここでは Fe 表面は酸化鉄の薄い緻密な皮膜で覆われている。)が存在する。この溶液に 1×10^{-4} M の Cl^- を添加すると, 不動態保持電流密度 i_p (不動態領域のほぼ一定な i) が少し低下する。

図 7 (A) に不動態皮膜で覆われた Fe 表面の X 線光電子スペクトル (Fe, O, B) を示す。深さ方向の組成の変化を Ar^+ スパッタ時間 t_s で表してある。Fe 酸化物に OH^- あるいは H_2O が含まれ, また少量のホウ酸イオンが含まれている。 1×10^{-4} M の Cl^- を添加したときに

図8 1×10^{-4} M の陰イオンを含むホウ酸塩緩衝溶液中の Fe における $\log [I_p / (1 - I_p)]$ と硬さの尺度 H の相関関係。

は、図 7 (B) のように、Cl の X 線光電子スペクトルは最表面に少量の Cl^- の存在を示し、Fe 不動態皮膜上に Cl^- が吸着したために i_p が低下したことが認められる。最も再現性のよい 0.4 V vs. SCE における i_p を種々の陰イオンを含むホウ酸塩緩衝溶液中の Fe 電極について同様に測定し、不動態皮膜上の陰イオンの吸着について考察する。

前回¹⁾と同様に、不動態保持電流に対する抑制率 I_p を

$$I_p = 1 - i_p / i_p^0 \quad (31)$$

から求める。ここで、 i_p^0 、 i_p は陰イオン無添加および添加時の 0.4 V における不動態保持電流密度である。不動態皮膜の表面にある Fe^{3+} は硬い酸に属するので、ここでの吸着は硬い酸-硬い塩基の相互作用が支配的である。すなわち、(7) 式の軟らかい酸-軟らかい塩基の相互作用を示す右辺第 1 項は省略されて、

$$\log [I_p / (1 - I_p)] = \beta H + \gamma_p \quad (32)$$

γ_p は定数である。図 8 に 1×10^{-4} M の陰イオンを添加したときの $\log [I_p / (1 - I_p)]$ と H の関係を示す。 i_p の変化が小さいためにプロットはかなり分散しているが、最小二乗法によって求めた直線は

$$\log [I_p / (1 - I_p)] = 0.04H - 1.41 \quad (33)$$

と正の勾配をもち、硬い塩基である (H が大きい) 陰イオンほど硬い酸である Fe^{3+} と安定な吸着結合を作り、 i_p を低下させる。こうして、Fe の不動態皮膜上の陰イオンの吸着が HSAB 則に従うことが明らかにされた。

(32) 式の関係は硬い酸-硬い塩基の相互作用をパラメータとしているために、溶液中に多量に存在する硬い酸である水と陰イオンの相互作用 (溶媒和) の影響を含んでいる。陰イオンがよく溶媒和すれば、非共有電子対は拘束され、化学吸着しにくくなる。

図9 1×10^{-2} M の陰イオンを含むホウ酸塩緩衝溶液中の Fe の孔食電位 E_{pit} と H の関係。

こうして、溶媒和するものほど i_p は低下することになる。Kuznetsov^{19)~21)} は Hansch²²⁾ が提唱した疎水性に関する置換基定数 π を用いて、不動態化臨界電流密度や孔食電位を HSAB 則に関連づけている。Kuznetsov が用いた安息香酸イオン $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ の誘導体やアントラニル酸イオン $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}^-$ の誘導体のような疎水基をもつ陰イオンでは π は有用なパラメータであるが、ここで用いた陰イオンでは疎水性はほとんどなく、 π は H に含まれていると考えることができる。また、不動態表面の Fe^{3+} と H_2O や OH^- の間の硬い酸-硬い塩基相互作用はいずれの陰イオンに対して同等であり、 H_2O や OH^- と陰イオンが交替吸着した結果を見ていると考えればよい。

9. 陰イオンによる不動態皮膜の破壊と HSAB 則¹⁷⁾

濃度を増して 1×10^{-2} M の Cl^- を含むホウ酸塩緩衝溶液中の Fe のアノード分極曲線を図 6 C に示す。0.2 V vs. SCE 付近から小さい電流密度の立ち上がりが見られ、Fe 上の不動態皮膜の破壊と補修が繰り返されている様子を表している。0.314 V で電流密度は急激に立ち上がり、不動態皮膜の破壊が起こる。この破壊が起こる電位を孔食電位 E_{pit} と呼び、不動態皮膜破壊の起こりやすさの尺度として使われる。 E_{pit} が低いと不動態皮膜が破壊されて孔食が発生しやすい。Kuznetsov らによると、 E_{pit} は陰イオンの硬さの尺度 H に比例するので^{21), 23)},

$$E_{\text{pit}} = \beta' H + \gamma' \quad (35)$$

β' は酸の硬さのパラメータ、 γ' は定数である。

図 9 は 1×10^{-2} M の種々の陰イオンを含むホウ酸塩緩衝溶液中の Fe の E_{pit} と陰イオンの H の関係である。この図から陰イオンは 2 つのグループに分類される。第

図10 X線光電子分光法で得られたホウ酸塩緩衝溶液中のFe表面における元素の相対濃度 c とスパッタ時間 t_s の関係。(A: 1×10^{-2} Mの Cl^- , B: SH^- , C: SCN^- およびD: SO_4^{2-} 添加.)

1のグループは侵食性陰イオンで、 I^- , Br^- , Cl^- , S^{2-} がこれに属する。 H の増加によって E_{pit} は低下し、硬い塩基ほどFe不動態皮膜を破壊しやすい。その他のイオンは第2のグループに属する非侵食性の陰イオンで、 H の増加によって E_{pit} はほとんど変化しない¹⁷⁾。

2つのグループ、侵食性と非侵食性の陰イオンの挙動を知るために、前者として Cl^- と S^{2-} 、後者として SCN^- と SO_4^{2-} を選び、これらを含む溶液中で E_{pit} よりも少し低い電位までアノード分極測定を行った後、Fe電極表面の不動態皮膜をX線光電子分光法(XPS)で分析した。Fe, O, Bと加えた陰イオンに含まれる元素(Cl^- ではCl, S^{2-} , SCN^- と SO_4^{2-} ではS)の相対濃度 c のスパッタ時間 t_s による変化を図10に示す。第1グループの陰イオンが皮膜内部にも存在しているのに対して、第2グループの陰イオンは皮膜表面にしか存在していない。陰イオンの不動態皮膜内部への侵入能力の違いによって2つのグループに分類されたものと結論される¹⁷⁾。

不動態皮膜破壊の機構はいろいろな説があるが^{(23), (24)}、次のように考えている。ホウ酸塩緩衝溶液中でFe表面に生成した不動態皮膜上に陰イオンの吸着が起こる。アノード分極が始まると、皮膜表面に吸着していた侵食性陰イオンは皮膜の欠陥部などに集まり、あるいは、新たな吸着が欠陥部に集中的におこり、局部的に皮膜を溶解させる。この陰イオンが欠陥部に集中する様子は電子線マイクロ分析法(EPMA)によって確かめることができる。アノード分極が小さいうちはホウ酸塩緩衝溶液に不動態皮膜の補修能力があるため(ホウ酸塩イオンは抑制剤で、図7(A)のように皮膜内部に含まれている。), 電流の立ち上がりがあっても元に戻るが、ついには補修しきれなくなり、孔食の発生が起こる。このときが E_{pit}

である。不動態皮膜表面での侵食性陰イオンの吸着が孔食発生初期の過程であるために、吸着性の強い、硬い塩基である侵食性陰イオンほど不動態皮膜の破壊をすることになる。すなわち、孔食発生はHSAB則と関連している。

一方、非侵食性陰イオンでは皮膜内部へ侵入しないか侵入しても皮膜を溶解しないので孔食の発生がなく、不動態皮膜の破壊も起こらない。なぜ、これらの陰イオンが侵食性と非侵食性に分けられるのかは明らかでない。陰イオンが不動態皮膜中を移動する容易さに影響するイオン半径や電荷は E_{pit} と相関性が見られない。錯体生成による不動態皮膜破壊のモデルが提唱されている²⁵⁾。侵食性陰イオンのみが Fe^{3+} とある錯体を作って溶解し、それが皮膜破壊につながれば、 E_{pit} とHSAB則との関係が成立することになるが、真偽のほどは分からない。

侵食性陰イオンによる不動態皮膜の破壊を抑制剤を用いて防止することができる。この抑制剤の作用もHSAB則によって説明することができるので、別の機会に解説することにする。

10. 金属陽イオンの沈殿型抑制剤の作用とHSAB則

開放系の中性水溶液中の金属の腐食抑制剤として、金属陽イオンがある²⁶⁾。たとえば、 Zn^{2+} , Al^{3+} , Ce^{3+} などがあげられる。いずれも O_2 のカソード反応

によって生成した OH^- と反応して、水酸化物あるいはその後に酸化物の沈殿皮膜をつくり、金属表面を覆うことで主にカソード反応を抑制する。したがって、金属イオンの水酸化物の沈殿生成が最初の重要な過程となる。

たとえば、 Zn^{2+} では、

$\text{Zn}(\text{OH})_2$ の沈殿しやすさは、溶解度積 K_{sp}

$$K_{\text{sp}} = [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad (38)$$

によって表される。 K_{sp} が小さいほど沈殿しやすく、腐食抑制のためには有利と思われる。

Pearsonの分類によれば、 OH^- は硬い塩基に属するので(前解説¹⁾表1参照)、硬い酸である陽イオンほど OH^- と安定な結合を作る。水酸化物が沈殿になるかどうかは水酸化物の構造に依存する面が多いが、水溶液中で H_2O と結合(溶媒和)していた陽イオンが OH^- に置き換わることを考えれば、 OH^- と強い結合を作るものが沈殿しやすいと見ることができる。金属陽イオンの酸の硬さの尺度 β は求められていないので、多くの錯体生成の平衡定数から求めた硬さの尺度 X を用いる²⁷⁾。硬い酸ほど X は大きくなる。図11は種々の陽イオンの $-\log K_{\text{sp}}$ と X の関係を示す。明らかに、 X の増加が $-\log K_{\text{sp}}$ を増大させる、すなわち、沈殿を起こしやす

図11 水酸化物の溶解度積 K_{sp} と陽イオンの硬さの尺度 X の関係。

くすることを示している。

Fe^{3+} や Al^{3+} の $-\log K_{sp}$ が大きく、沈殿しやすいことが安定な酸化物の不動態皮膜を作ることにつながっていることは理解できる。しかし、 Zn^{2+} が開放系中性水溶液の Fe 腐食に有効であるとされていることはこの図からは伺い知ることができない。 Zn^{2+} の K_{sp} が Fe^{2+} や Ni^{2+} と同程度であることは、腐食している Fe や Ni 表面上に $Zn(OH)_2$ 皮膜を生成しにくいと思われる。たしかに、 Zn^{2+} の効果は持続性に乏しく、単独では使われることが少ないので²⁸⁾、この程度の K_{sp} の効果しかないのかも知れない。

開放系の中性水溶液中で有効な抑制剤であるヒドロキシエタンジホスホン酸イオン $CH_3C(OH)(PO_3)_2^{4-}$ (HEDP と略する。) は種々の金属イオンと安定な錯体を作り沈殿する。もちろん腐食によって生成した金属イオンとも錯体を作る。この陰イオンは結合する部位が PO_3^{2-} であるので、硬い塩基に属すると推定される。したがって、金属陽イオンの硬い酸としての尺度に応じて沈殿の生成が容易となり、腐食の抑制が行われるはずである。

種々の金属陽イオンと 1 : 1 の mol 比で作った HEDP 錯体を大気開放 0.513 mM NaCl と 0.564 mM Na_2SO_4 を含む水溶液に添加したとき、炭素鋼 St3 (C 含有量 = 0.2%) の腐食が 95% 抑制されるのに必要な錯体抑制剤の濃度 c_{min} ²⁹⁾ を陽イオンの酸としての硬さの尺度 X との関係づける。図 12 に $-\log c_{min}$ と X の相関関係を示す。多くの陽イオンは X の増加、すなわち酸としての硬さの増加に従って、 $-\log c_{min}$ の増加、す

図12 0.513 mM NaCl + 0.564 mM Na_2SO_4 水溶液中の鋼 St3 の腐食を 95% 抑制するのに必要な金属陽イオン-HEDP 錯体の濃度 c_{min} と X の関係。

なわち抑制効果の増加を示す直線関係が得られ、金属イオンと HEDP の錯体沈殿皮膜の生成による腐食の抑制に HSAB 則が成立することを表している。

Zn^{2+} のプロットが直線の上部にずれているのは、単に Zn^{2+} と HEDP の錯体だけでなく、 Fe^{3+} や Fe^{2+} を含んだ Zn^{2+} と HEDP の錯体の沈殿皮膜が特に高い腐食防止能力をもっているためと思われる。このように、カソード反応を抑制する $Zn(OH)_2$ の沈殿皮膜の生成能力だけでなく、アノード反応を抑制する硬い塩基の抑制剤との組合せによって、 Zn^{2+} はより高い腐食抑制効果を示すのが普通である。

11. おわりに

金属表面が露出している酸性溶液中の金属表面への陰イオンの吸着は、HSAB 則に従って、軟らかい塩基として作用する陰イオンほどよく吸着する。吸着によって生成した表面物質が安定である場合には、腐食は抑制され (抑制性の陰イオン)、その抑制効果は HSAB 則に従う。表面物質が不安定な場合には、陰イオンの吸着過程を経る触媒的アノード反応によって、腐食速度は大きく促進される (促進性陰イオン)。テトラアルキルアンモニウムイオンのような陽イオンは陰イオンと共吸着し、相乗的に腐食を抑制するが、この場合も陰イオンの吸着に大きく依存し、陰イオンの吸着を通じて HSAB 則に従う。陰イオンの吸着によって金属表面上の電荷が変化し、その付近の金属がより軟らかい酸となるために、軟らかい塩基である中性分子の抑制剤の吸着能力は増加する。

一方、開放系中性水溶液中の金属のような酸化された金属表面は硬い酸と見なされるので、硬い塩基である陰イオンのほうがよく吸着する。Fe 不動態皮膜上の陰イオンの吸着にも HSAB 則が適用され、硬い塩基の陰イオンほどよく吸着する。陰イオン濃度が低い場合には、不動態保持電流は硬い塩基の陰イオンほど減少する。濃度が高くなると不動態皮膜の破壊が起こり、陰イオンは二つのグループに分けられる。侵食性陰イオン I^- , Br^- , Cl^- および S^{2-} は硬い塩基ほど不動態皮膜の破壊が著しい。その他の陰イオンは非侵食性で、不動態皮膜の破壊はほとんど起こらない。

金属陽イオンは開放系中性水溶液中の抑制剤として用いられる。カソード反応によって生成した OH^- と反応して水酸化物の沈殿皮膜を作るためには、水酸化物の溶解度積が小さいことが必要である。 OH^- が硬い塩基に属するために、硬い酸である陽イオンの溶解度積が小さい。同じように、 O^{2-} も硬い塩基であるので、硬い酸である Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} が O^{2-} との安定な結合を作って、不動態皮膜を金属表面に生成するのも理解できる。ただし、 H_2O も硬い塩基として作用するので、水和状態が安定な H^+ , Na^+ , K^+ などの硬い酸とは区別する必要がある。

Zn^{2+} のようなカソード抑制剤と HEDP のようなアノード抑制剤が安定な錯体の沈殿皮膜を作るかどうかを評価するのに、HSAB 則は有用である。しかし、HSAB 則は酸塩基の結合の安定性を評価するのみであるので、たとえば、皮膜の緻密さや密着性は評価できない。

(1997 年 1 月 10 日受理)

文 献

- 1) 荒牧国次：材料と環境, **45**, 674 (1996).
- 2) 荒牧国次, 西原 寛：材料と環境, **40**, 608 (1991).
- 3) P. Delahay : "Double Layer and Electrode Kinetics", p. 53, Interscience Publishers, New York (1966).
- 4) 玉虫伶太：「電気化学」, p.157, 東京化学同人 (1967).
- 5) 田村英雄, 松田好晴：「現代電気化学」, p.72, 培風館 (1977).
- 6) R. G. Pearson : *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
- 7) 田中元治, 森田 桂, 斎藤一夫：化学と工業, **26**, 184 (1973).
- 8) 田中元治：「基礎化学選書 8, 酸と塩基」, p.168, 裳華房 (1981).
- 9) K. Aramaki, M. Hagiwara & H. Nishihara : *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1896 (1987).
- 10) K. Aramaki, M. Hagiwara & H. Nishihara : *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1364 (1988).
- 11) J. O. Edwards : *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1540 (1954).
- 12) J. O'M. Bockris, D. Drazic & A. R. Despic : *Electrochim. Acta*, **4**, 325 (1961).
- 13) K. E. Heusler & G. H. Cartledge : *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 732 (1961).
- 14) K. Aramaki, M. Hagiwara & H. Nishihara : *Corros. Sci.*, **27**, 487 (1987).
- 15) K. Aramaki, T. Mochizuki & H. Nishihara : *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2427 (1988).
- 16) K. Aramaki, Y. Node & H. Nishihara : *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1354 (1990).
- 17) K. Aramaki, M. Mizoguchi & H. Nishihara : *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 394 (1991).
- 18) R. Youda, H. Nishihara & K. Aramaki : *Electrochim. Acta*, **35**, 1011 (1990).
- 19) Yu. I. Kuznetsov, S. V. Olejnik & N. N. Andreev : "Proceedings 9th International Congress on Metallic Corrosion", Vol.4, p. 125, National Research Council of Canada, Ottawa (1984).
- 20) Yu. I. Kuznetsov : "Proceedings 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors", Vol.1, p.1, Università Degli Studi di Ferrara, Ferrara (1990).
- 21) Yu. I. Kuznetsov : *Protection of Metals*, **30**, 291 (1994) ; **31**, 207 (1995) または *Zashch. Metal.*, **30**, 341 (1994) ; **31**, 229 (1995).
- 22) C. Hansch & T. Fujita : *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1616 (1964).
- 23) V. Jovancicevic, J. O'M. Bockris, J. L. Carbajal, P. Zelenay & T. Mizuno : *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 2219 (1986).
- 24) Z. A. Foroulis : 防食技術, **35**, 171 (1986).
- 25) T. P. Hoar & W. R. Jakob : *Nature*, **216**, 1299 (1967).
- 26) 荒牧国次：防食技術, **25**, 693 (1976).
- 27) 御園生 誠：触媒, **9**, 252 (1967).
- 28) G. B. Hatch : "Corrosion Inhibitors", C. C. Nathan ed., p.126, National Association of Corrosion Engineering, Houston (1973).
- 29) Yu. I. Kuznetsov : "Organic Inhibitors of Corrosion of Metals", p. 200, Plenum Press, New York (1996).