単一成分および多成分有機溶液中における軟鋼の腐食挙動*

関根 功^{**,***}, 湯浅 真^{**,***}, 可児一郎^{**}

** 東京理科大学理工学部工業化学科

*** 東京理科大学界面科学研究所

Corrosion Behavior of Mild Steel in Organic Solutions of One Component
and Multicomponent Systems*Isao Sekine^{**,**}, Makoto Yuasa^{**,**} and Ichiro Kani^{**}

^{**} *Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Science University of Tokyo*

*** Institute of Colloid and Interface Science, Science University of Tokyo

The corrosion behavior of SS 400 (mild steel) was investigated in one component system of pure organic solvents (acetic acid, ethanol, diethylamine and acetone) and multi-component system of organic solutions containing additive agents (water, lithium perchlorate, sulfuric acid and nitric acid) by the corrosion weight loss tests, electrochemical measurements and surface analyses. From these results, the corrosion of mild steel was remarkably promoted by sulfuric acid and nitric acid in organic solutions. The corrosion rate increased in strong basic solvent (ethanol), and decreased in weak basic solvent (acetic acid) by addition of sulfuric acid. The passive state region was observed in wide potential range on anodic polarization curves, and the rest potential existed in passive state region in non-corrosion systems. In a.c. impedance measurements, the charge transfer process was observed in remarkable corrosion systems, and the film resistance of passive state was increased in non-corrosion systems. In surface analysis by XPS, the salt film of acetate on steel surface was observed in acetic acid of corrosion system, while the passive film made up by adsorption of solvent molecules and the oxides was observed in ethanol or acetone of non-corrosion systems.

Key words : corrosion, mild steel, organic solution, one component, multicomponent

1. 緒 言

化学製造プロセスの装置で、有機溶媒中の金属の腐食が問題となっており、様々な事例が報告されてきた¹⁾。有機溶媒の物性は水と大きく異なるため耐食性に大きな影響を与える。従って有機溶媒中での腐食は水溶液中に比べて予想できないほどに特徴的な挙動を示すものが多い。有機溶媒の種類は極めて多く、金属/有機溶媒系の種類も膨大な数に達する。

Heitz²⁾ は、有機溶媒の分類と金属の腐食挙動の検討を行った。分類にあたって、純溶媒がプロトン性か非プロ

ロトン性のいずれか、またその溶媒の成分数および相数（一相か多相か）がどのようになっているかが重要である。有機溶媒系では一般に、腐食反応が進行するとき、攻撃性のある試薬と腐食生成物が、溶解して溶媒とされる必要がある。有機溶媒は多くの場合化学的に純粋でなく、製造プロセスや以前に行った反応によって水、酸、金属化合物などの不純物を含み、これらの物質の影響を強く受けることが知られている。

有機溶媒中での金属の腐食挙動は 1970 年代まで数例^{3)~7)}に過ぎなかったが、Heitz (1974 年)²⁾が総説の中で各種有機溶媒中の金属の腐食について一部を分類し、体系化して以来、組織的な研究が行われるようになってきた。Heitz と Czepurnyi⁸⁾は、腐食速度と不純物濃度に関する研究を行い、不純物が加速因子あるいは抑制因子として作用する結果を得た。Kerry と Moran⁹⁾は

* 腐食防食 '94 (つくば, 1994 年) で一部発表

** 〒278 野田市山崎 2641 (2641, Yamazaki, Noda, 278 Japan)

*** 〒162 東京都新宿区神楽坂 1-3 (3, Kagurazaka
1-chome, Shinjuku-ku, Tokyo, 162 Japan)

非水有機溶液中で不動態化が起こる機構を総説し、金属表面上の保護性皮膜形成における酸と水の影響を論じ、酸性・中性溶液中の金属の不動態挙動における影響を実験し説明した。Farina と Olivani ら¹⁰⁾はメタノール溶液中の純鉄の不動態形成と安定性を、含水量と Cl^- イオンの濃度の変化によって評価した。筆者ら^{11)~15)}は有機酸、アルコール、DMF、DMSO 中での軟鋼、ステンレス鋼の腐食挙動についての組織的研究を展開し、一連の報告を行っている。

本報では、有機溶媒をプロトン性〔酸性溶媒、両性溶媒、塩基性溶媒〕および、非プロトン性に分類し、それぞれの溶媒を代表する各純溶媒の一成分系と微量不純物の影響を調べるために、添加物を含む多成分系有機溶液中の鋼材の腐食挙動と保護皮膜について検討した。測定は、それぞれ室温系と沸点系について、腐食挙動として腐食重量減試験、電気化学的挙動として分極曲線の測定、自然電位の経時変化の測定、交流インピーダンスの測定、さらに表面解析として XPS による評価を行った。

2. 実験方法

2.1 試験片および試験溶液

腐食重量減試験には、試験片として $20 \times 20 \times 1.55$ mm の SS 400 鋼板 (C : 0.04, Si : trace, Mn : 0.30, P : 0.020, S : 0.017%, Fe : bal.) を使用し、電気化学的測定には鋼材を 3.65 mm^2 の断面のみ残して他の面を熱収縮ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) チューブでシールドした SS 400 鋼を電極として使用し、表面解析には高純度電解鉄 (99.995%) を使用した。

使用した試験溶液の各種有機溶媒として、①酢酸 (酸性溶媒)、②エタノール (両性溶媒)、③ジエチルアミン (塩基性溶媒) および ④アセトン (非プロトン性) の単一成分系とこれらに添加物として硫酸、硝酸、過塩素酸リチウムおよび水を加えた多成分系の有機溶液を調製した。

溶媒の脱水法として、酢酸は試薬特級 (99.5%) 1 dm^3 につき五酸化二リン 10 g を添加し 48 時間以上放置してから、常圧蒸留した。エタノールは試薬特級 (99.5%) 1 dm^3 につき金属ナトリウム 7 g を添加し、完全に反応した後、フタル酸ジエチルを 24.5 cm^3 添加して 3 時間還流後常圧蒸留した。ジエチルアミンとアセトンは試薬特級 1 dm^3 につきモレキュラーシーブ 20 g 添加し、5 日間放置してからろ過した。

各種測定を行う前に溶液の脱気を行った。脱気法として、沸点系では 2 時間還流し、溶存する空気を追い出し、室温系では溶液 1 dm^3 につき 2 時間乾燥窒素で窒素置換し酸素の影響を取り除いた。

2.2 腐食重量減試験

腐食重量減試験は、SS 400 鋼板 ($20 \times 20 \times 1.55$) をエメリー紙で 240, 400, 800, 1200, 1500 番の順番で研磨し、メタノールに 3 分間浸漬して脱水、アセトンで 30 秒間超音波洗浄を行った。浸漬期間は沸点系で 1 日間 (1.0 N 硝酸添加酢酸系 : 6 時間)、室温系 (25°C) で 3 日間とし、溶液量は 200 cm^3 とした。後処理は沸騰 Zn 粉末添加 20 wt% KOH 溶液中に試験片を 12 分間放置し、その後メタノールで脱水してからアセトンで超音波脱脂し、乾燥後重量測定した。溶液の添加物濃度は、0.02, 0.1, 0.5 および 1.0 N とし濃度変化の影響を検討した。

2.3 電気化学的測定

電気化学的測定は、分極曲線の測定、自然電極電位の経時変化の測定、交流インピーダンス測定を行った。

溶媒一成分系では支持電解質として、沸点酢酸系用に酢酸カリウムと他の系用に過塩素酸リチウムを、それぞれ 5 時間以上加熱、真空乾燥して用いた。硫酸、硝酸、過塩素酸リチウム添加系では添加物をそのまま支持電解質として使用した。また水添加系では支持電解質として、沸点酢酸系では酢酸カリウム、他の系では過塩素酸リチウムを添加した。支持電解質の濃度はすべて 0.5 N とした。

調製した溶液は、モレキュラーシーブを添加後 7 日間放置して脱水後使用した。

2.3.1 分極曲線の測定

温度は各溶液につき室温 25°C と沸点で測定し、溶液量は 300 cm^3 とした。作用極は側面を PTFE で被覆した SS 400 鋼板 (4 mm^2) を用い、対極は白金線をラセン状にしたものを使用した。参照極は銀-銀イオン (Ag/Ag^+) 電極とし、有機溶媒に硝酸銀を 0.01 M 溶解させて用いた。測定はポテンシオスタット (北斗電工 HA-301)、アンメーター (北斗電工 HM-104)、ファンクションジェネレーター (北斗電工 HB-104) の機器を用い、試験極を $-1.5 \text{ V vs. Ag}/\text{Ag}^+$ で 10 分間定電位還元後、直ちに自然電位 (E_{corr}) から走査速度 50 mV/min の動電位法でカソード側に -0.3 V 分極し、この電位からアノード側の $+1.5 \text{ V}$ まで分極させて行った。

2.3.2 自然電極電位の経時変化の測定

試験溶液、鋼材、測定装置、セル、条件は分極曲線の測定と同様にして行い、試験極を $-1.5 \text{ V vs. Ag}/\text{Ag}^+$ で 10 分間定電位還元後、ポテンシャルレコーダー (東亜電波工業 EPR-111 A) を用いて自然電位の経時変化を 24 時間測定した。また参照極として Ag/Ag^+ 電極を用いた。

2.3.3 交流インピーダンス測定

交流インピーダンス測定は、自然電位の経時変化を

Fig. 1 Corrosion rates of SS 400 in various solutions at b.p.

24 時間測定後電位が一定になったことを確認してから、ポテンシオスタット（東方技研 Model 2000）で自然電位に設定し、周波数特性分析器（NF 回路設計ブロック Model 5020）と連動させて 20 kHz から 10 mHz まで測定した。試験溶液、鋼材、測定装置、セル、条件は分極曲線の測定と同様に行った。

2.4 XPS による表面分析

脱気した室温下での酢酸、エタノール、アセトン中に 1 日間浸漬した試験片表面を X 線光電子分光装置（島津製作所製 ESCA-850）を用いて分析した。このときエッチングイオンとして Ar^+ を用い、エッチング速度は約 10 nm/min であった。X 線源には Mg K α を用いた。

3. 結果および考察

3.1 酢酸系

3.1.1 腐食重量減試験

沸点酢酸系（Fig. 1 ①）では、酢酸単一成分中での SS 400 鋼の腐食速度はかなり大きく、 5.0×10^3 mdd～

1.0×10^4 mdd となった。このときの腐食の形態は全面腐食で、試験片表面は灰白色となり腐食生成物は試験溶液に完全に溶出し、溶液は赤褐色となった。

硫酸を添加した場合、酢酸単一成分に比べて腐食速度はわずかに減少した。これは、硫酸が水溶液中の場合と異なり、弱酸として作用したためである。水以外の溶媒の場合、溶媒の塩基性の強度が酸（HA）の強度を決定する。酢酸は弱酸であるため下式のプロトン解離はわずかな範囲でしか起こらないと考えられる¹⁶⁾。

このため腐食速度は酢酸一成分系より減少したと考えられる。

硝酸を添加した場合、腐食速度は著しく増加した。これは混合物中の硝酸の酸化力が極めて強く、次の反応が生じていると考えられる。

過塩素酸リチウムを添加した場合、腐食速度はかなり急増し、0.5 N 以上の濃度ではほぼ一定になった。これ

Fig. 2 Polarization curves of SS 400 in various solutions at b.p.

は下式¹⁷⁾のように溶液中の過塩素酸リチウムが高温のため酸化剤として作用したと考えられる。

水を添加することによって腐食速度はやや増加した。このことは H_2O を加えることにより CH_3COOH が解離して生じた H_3O^+ が鋼材を腐食したことによる。

室温酢酸系では、酢酸一成分系の腐食速度は 5.5×10 mdd とかなり小さな値となった。これは温度が沸点系に比べて低いため腐食が進行しなかったことによる。

硫酸、硝酸、水添加系の腐食速度は、沸点系に比べて小さな値を示したが、沸点系と同じ傾向を示したので、同様な腐食機構が起こったと考えられる。過塩素酸リチウム添加系では、腐食速度はやや増加した。これは室温 (25°C) では酸化剤として作用せず、非酸化性の塩として作用したと考えられる。

3.1.2 分極曲線測定

沸点酢酸系の分極曲線 (Fig. 2 ①) で、アノード反応では不動態、カソード反応では反応抑制の領域は見られず、いずれの系でも活性溶解が進行したことがわかる。しかし、硫酸添加系ではアノードおよびカソード分極曲線の電流密度が最も小さく、アノードおよびカソード反応が抑制されていた。このため腐食反応は他の系に比べて進行しなかったと考えられる。

水添加系のカソード反応は、 H_2O が CH_3COOH によってプロトン供与された H_3O^+ の還元反応である。

硫酸添加系のカソード反応は、(6)式¹⁸⁾の反応で生成した酢酸イオンが水素発生のプロトン供与物質として作用する $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ の還元反応が考えられる。

硝酸添加系では、(7)式¹⁹⁾のように強い酸化力を持った硝酸の還元反応が生じ、このため著しい腐食速度の増加が起きたと考えられる。硝酸添加系の分極曲線は電位が安定しなかったため図に示すことができなかった。

室温酢酸系の分極曲線測定では、水および過塩素酸リチウム添加系でわずかなアノード反応抑制域が観察された。これは酢酸鉄の塩皮膜が形成されたことによるが、貴な電位に存在していたため腐食抑制に寄与することなく沸点系同様いずれの系でも活性溶解が進行した。

硫酸添加系ではアノード反応が沸点系に比べかなり抑制され、このため腐食速度が各系の中で最小値 (約 0.05 mA/cm^2) を示した。酸性溶液中では酸化物による不動態形成は困難であり、不動態による腐食抑制は起こらない。一方硝酸添加系ではアノード反応抑制域は観察されず腐食速度は大きな値を示した。

カソード反応は、沸点系と同じ反応が起きているが、過塩素酸リチウム添加系では沸点系と異なり、取り除くことのできなかった微量の水がプロトン供与され、(5)式で示した H_3O^+ の還元反応が想定される。

3.1.3 自然電位経時変化測定

沸点酢酸系の自然電位の経時変化の測定 (Fig. 3 ①) では、還元後直ちに貴な電位に移行し安定した。24 時

Fig. 3 Rest potentials of SS 400 in various solutions at b. p.

間後の自然電位はいずれも活性化支配域に存在し、活性溶解の進行が推測される。硫酸添加系の自然電位は -0.66 V で、過塩素酸リチウム添加系の -0.86 V や水添加系の -0.85 V より貴な電位を示し、 $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+/\text{H}_2$ の酸化還元電位が $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ の酸化還元電位より貴な電位であると考えられる。硝酸添加系の自然電位は安定しなかったため図に示すことはできなかった。

室温酢酸系の自然電位の経時変化の測定では、還元後直ちに貴な電位に移行した。自然電位は沸点系と同じく活性化支配領域に存在し、活性溶解が進行したことが考えられる。硝酸添加系では、 -0.85 V と卑な電位を示した。

3.1.4 交流インピーダンス測定

沸点酢酸系の交流インピーダンス測定の Cole-Cole プロット (Fig. 4 ①) では、24 時間後の自然電位に設定して測定したところ、完全な円弧が一つ得られ、活性化支配される酸素を含まない酸性水溶液中の鉄腐食と同じプロットを示した。電極表面は図中に示した二重層容量 C_{dl} を持つコンデンサーと電荷移動抵抗 R_{ct} と溶液抵抗 R_{sol} からなる等価回路が存在し、酸性水溶液中と同じ腐食機構が考えられる^{20), 21)}。 R_{ct} 値は硫酸添加系で $9.3 \times 10\ \Omega\text{ cm}^2$ 、酢酸カリウム添加系 (ブランク) で $5.3\ \Omega\text{ cm}^2$ を示し、抵抗が大きい系で腐食速度が小さくなることが判明した。沸点系では系が乱れるため、過塩素酸リチウムおよび水添加系では円弧の一部しか得られなかった。 R_{ct} と電流密度との間に次の関係がある。

$$i = \frac{R \cdot (273 + T)}{Z \cdot F \cdot R_{ct}} \quad (8)$$

インピーダンス測定より求めた硫酸添加系の電流密度は $3.2 \times 10^{-3}\text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、酢酸カリウム添加系の電流密度は $1.8 \times 10^{-4}\text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ となり、重量減試験の結果から求めた電流密度 (硫酸添加系 $2.8 \times 10^{-3}\text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、酢酸カリウム添加系 $3.0 \times 10^{-5}\text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) と一致する傾向を示した。

室温酢酸系の Cole-Cole プロットでは、高周波数側の小さな円弧と低周波数側の大きな円弧の二つの歪んだ半円が得られ、電荷移動反応と不動態皮膜形成反応の支配を受け、電極表面は C_{dl} と皮膜容量 C_f を持つコンデンサーと R_{sol} と R_{ct} と皮膜抵抗 R_f からなる等価回路が存在すると想定される。このとき得られた皮膜は不動態皮膜でなく保護性の悪い電導度の高い塩沈殿皮膜⁹⁾で腐食抑制にほとんど寄与しないと考えられる。腐食速度の最も小さい硫酸添加系では R_f が $52\ \Omega\text{ cm}^2$ と最も大きく、腐食速度の大きな過塩素酸リチウム添加系では $17\ \Omega\text{ cm}^2$ 、水添加系では $8.9\ \Omega\text{ cm}^2$ と小さな値を示した。一方腐食速度がきわめて大きな硝酸添加系では小さな円弧が一つだけ得られ、電極表面は C_{dl} を持つコンデンサーと R_{ct} と R_{sol} からなる等価回路が考えられる。

3.1.5 表面解析

室温酢酸系に1日間浸漬した試験片表面の XPS による解析結果では、 O_{1s} 、 $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ および C_{1s} の内殻電子の結合エネルギーと光電子の検出強度の関係を Fig. 5 ①に示す。

C_{1s} スペクトルでは、エッチング時間0分の試験片最表層にピークが現れ、時間の経過と共にピークは急激に小さくなった。このピークは 285 eV に現れ、炭素結合の種類の中で ($-\text{CH}_2-$; 285.0 eV)²²⁾ に相当すると考えられる。炭素結合が試験片の最表層とその下層から検出したため、酢酸に浸漬後の鋼材表面には酢酸イオンと

① CH₃COOH ② C₂H₅OH ③ CH₃COCH₃

Fig. 4 Cole-Cole plots of SS 400 in various solutions at b. p.

鉄イオンが結合した酢酸鉄を含む層が存在していることが考えられる。

Fe_{2p3/2}スペクトルでは、試験片最表面にピークが現れなかった。0.5分後の709 eVにピークが現れ、FeO (709.2 eV)²²⁾と一致したためFeOが存在したと考えられる。さらにエッチングしていくと1.5分後から707 eV付近にピークが現れ、金属Fe (706.6 eV)²²⁾の存在が確認できる。他の酸化鉄、水酸化鉄等は観察されな

かった。

O_{1s}スペクトルでは、試験片最表面で532 eV付近にピークが現れ、水酸化物の酸素(M-OH: 531.4 eV)²³⁾に相当すると考えられる。エッチングを続けると0.5分後から530 eVにピークが現れ、酸化物の酸素に相当すると予想される。この酸化物は1.0分後まで明確に検出され、それ以後急激に消失していった。

以上のことから最表層には、酢酸鉄と水酸化鉄から構成される皮膜が存在し、その下層に酸化鉄FeOから構成される皮膜が存在し、内部は金属鉄のままであると考えられる。

3.2 エタノール系

3.2.1 腐食重量減試験

沸点エタノール系 (Fig. 1 ②) では、エタノール一成分中でのSS 400鋼の腐食は進行せず、試験片表面は浸漬前と同じ光沢を保っていた。この系に硫酸を添加すると腐食は著しく進行し、腐食速度は硫酸の濃度の増加とともに増大して、最高濃度の1.0 Nでは 1.5×10^4 mddとなった。このことはエタノール(酸解離定数 $pK_a = 16.00$ ¹⁶⁾)が、水($pK_a = 15.74$)と同様に強い塩基であるため、酸のプロトン解離がほぼ完全に進行し腐食速度が増加したと考えられる。

副反応として硫酸添加系では硫酸エステルの形成²⁴⁾が考えられる。この反応は、炭素-酸素結合が開裂せずかなり容易に進行する。反応後も-OHのH⁺が解離してかなりの腐食性をもつと予想される。

硝酸を添加すると、腐食は硫酸添加系よりもっと激しく進行した。腐食速度は最高濃度の1.0 Nのとき 8.0×10^4 mddとなった。

このことはエタノール中で硝酸が強酸として作用した上に、強い酸化剤として働いたことによると考えられる。

硝酸添加系ではエタノールが硝酸と反応して硝酸アルキルを与える²⁵⁾。

この物質は、酸性の水素が残っていないため腐食反応に寄与しないと考えられる。

Fig. 5 Surface analyses of SS 400 in various solutions at 25°C by XPS.

過塩素酸リチウムおよび水添加系では、一成分系と同じくいずれの系でも腐食速度は 0.0 mdd と腐食が進行せず、これらの物質はエタノール中で腐食加速因子とし

て作用しない。

室温エタノール系では、腐食挙動は沸点系と同じ挙動を示したが、温度が低いいため腐食速度は沸点系よりかなり小さな値となった。硫酸と硝酸の添加最高濃度 (1.0 N) でのそれぞれの腐食速度は 1.0×10^3 mdd と 7.8×10^3 mdd を示した。このことから反応機構は沸点系と類似していると考えられる。

3.2.2 分極曲線測定

沸点エタノール系 (Fig. 2 ②) では、いずれのアノード分極曲線にも不動態域が観測された。特に腐食が抑制された水添加系では約 -1.2 V から +0.1 V vs. Ag/Ag⁺ まで、過塩素酸リチウム添加系では約 -1.1 V から +0.5 V にいたる広範な電位領域で、不動態域が観察された。この不動態保持電流は 10^{-2} mA・cm⁻² と極めて小さく、試験片は不動態化によってアノード溶解反応が抑制されている。Kerry ら²⁶⁾ は溶媒の化学吸着による不動態化を指摘している。

水添加系では約 +0.1 V、過塩素酸リチウム添加系では約 +0.5 V から電流密度が急増する。貴な電位領域では不動態皮膜が破壊され腐食が進行し⁹⁾、この電位に保った試験片は灰白色に変色していた。また水分を添加することにより卑な電位で腐食が始まり、アノード分極曲線の電流密度が上昇することが観察された。この腐食は、(12)式²⁷⁾のような過塩素酸イオンの酸化により不動態皮膜が破壊されたと考えられる。

硫酸添加系では約 +0.5 V から +0.9 V vs. Ag/Ag⁺ の範囲、硝酸添加系では約 +1.1 V より貴な電位でアノード反応抑制領域が観察された。この貴な電位の抑制領域では、エタノール中で硫酸および硝酸が強酸として作用するが、皮膜生成速度が皮膜溶解速度に比べて大きいため塩皮膜を形成する。しかし自然電位ではアノード・カソード反応いずれも進行

し、腐食抑制に寄与しないと考えられる。

室温エタノール系では、いずれのアノード分極曲線も沸点系と同じ形状を示し、同じ腐食機構を示している

考えられる。水添加系では約 -1.0 V から $+0.2\text{ V}$ vs. Ag/Ag^+ まで、過塩素酸リチウム添加系では約 -0.9 V から $+0.2\text{ V}$ にいたる広範な電位領域で不動態域が観察された。硫酸添加系では約 $+0.1\text{ V}$ から 1.0 V vs. Ag/Ag^+ の範囲、硝酸添加系では約 $+0.1\text{ V}$ から $+0.4\text{ V}$ の電位領域でアノード反応抑制領域が観察された。

3.2.3 自然電極電位測定

沸点エタノール系 (Fig. 3 ②) では、硝酸および硫酸添加系の自然電極電位は急速に貴な電位側に移行し、24 時間後に硫酸添加系で -0.86 V 、硝酸添加系で -0.70 V と活性化支配領域に達した。このことから活性溶解の進行が考えられる。一方水および過塩素酸リチウム添加系の自然電位は、徐々に貴な電位に移行し、水添加系で -0.97 V 、過塩素酸リチウム添加系では -0.91 V と前述の分極曲線 (Fig. 2 ②) の不動態域上に存在し、不動態化による腐食抑制が考えられる。

室温エタノール系では沸点系と同じ傾向が現れ、硝酸および硫酸添加系の自然電極電位は急速に貴な電位側に移行し、24 時間後に硫酸添加系で -0.87 V 、硝酸添加系で -0.74 V と活性化支配領域に達した。このことから活性溶解の進行が考えられる。一方水および過塩素酸リチウム添加系の自然電位は、徐々に貴な電位に移行し、水添加系で -0.62 V 、過塩素酸リチウム添加系で -0.56 V と不動態域に達したので不動態化による腐食抑制が考えられる。

一般に、自然電極電位が貴な電位側に移行することは保護皮膜形成と補修が進行し腐食が抑制されることを示す。しかし電極電位は金属表面の応力、荒さ、傷、切断部周辺、形状、表面皮膜などの金属側の因子および溶液のイオン濃度、通気状態、形状、表面皮膜などの環境側の因子によって影響を受ける²⁸⁾ので、測定した自然電極電位は完全に一致することはない。

3.2.4 交流インピーダンス測定

沸点エタノール系における Cole-Cole プロット (Fig. 4 ②) では、硫酸添加系で高周波数側の大きな円弧の一部と低周波数側の小さな円弧が得られ、電荷移動反応と皮膜形成反応の支配を受けている。このとき得られた皮膜は不動態皮膜でなく保護性の悪い塩皮膜と考えられる。一方、水および過塩素酸リチウム添加系では、高周波数側に円弧はなく、低周波数側に大きな円弧の一部が得られた。この円弧は抵抗の大きな皮膜形成に対応し、溶液中の水分によって鋼板表面に酸化物が形成することを示している。腐食速度が大きい硫酸添加系では皮膜抵抗が $3.0 \times 10^{-1}\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ と最も小さく、腐食が進行しなかった水および過塩素酸リチウム添加系ではそれぞれ $2.9 \times 10^2\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ と $2.3 \times 10^2\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ と大きな値を示した。

室温エタノール系では、沸点系と同様な結果が得られ、同じ腐食機構が起きていると考えられる。腐食速度が大きい硫酸および硝酸添加系では、皮膜抵抗はそれぞれ $8.8\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ 、 $1.1\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ と小さく、腐食が進行しなかった水および過塩素酸リチウム添加系では、それぞれ $1.1 \times 10^2\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ 、 $1.2 \times 10^2\text{ }\Omega\text{ cm}^2$ と大きな値を示した。また硫酸添加系では、沸点系より皮膜抵抗は増大し、腐食速度の減少に対応した。

金属の不動態化機構は次の4種類に分類できる⁹⁾：
(a) 空気形成皮膜、(b) 塩皮膜、(c) 溶媒の化学吸着、(d) 酸素/酸化物形成^{29), 30)}。この中で (a) の機構は空気形成皮膜が実験下の溶液中で安定である必要があるが、測定前に試験片の還元を行ったために消失したと考えられる。(b) の機構は活性溶解により金属カチオンと溶液とからのアニオンから構成された塩が、金属表面に過飽和される必要があるが、溶液からアニオンの供給がないので除かれる。(c) の機構は溶媒分子が、化学的あるいは電気化学的な吸着によって金属表面に接触する必要があるが、インピーダンス測定では皮膜形成を示す半円の一部が観察されただけで吸着を示す軌跡は観察されなかった。しかし Moran ら⁹⁾は、中性非水有機溶媒中で大部分の金属は溶媒の吸着によって不動態化し、低レベルの水分 (約 1000 ppm) の添加によって不動態化機構が劣化されることを指摘している。そこで吸着溶媒皮膜による不動態化が考えられる。(d) の機構は酸素あるいは、酸素を含むアニオンが表面上のカチオン金属に結合し、三次元構造の酸素/酸化物皮膜を形成する。有機溶媒の酸素原子は炭素原子と強く結び付けられ、酸化皮膜形成のために解離することはあり得ない。よって完全な非水有機溶媒ではこの機構は起こらない。しかし支持電解質を加えた溶液から微量の水を取り除くことは困難で、酸化物を形成する⁹⁾。水添加エタノール系では加えた水分により酸化され、一方過塩素酸リチウム添加系では、溶液中に残存する約 400 ppm の水分によって酸化されたことが考えられる。

以上より鋼材表面の酸化皮膜と吸着溶媒皮膜によって鋼材表面は不動態化され腐食抑制されたと推測される。

3.2.5 表面解析

室温エタノール系に1日間浸漬した試験片表面の XPS による解析結果 (Fig. 5 ②) では、 O_{1s} 、 $\text{Fe}_{2p_{3/2}}$ および C_{1s} の内殻電子の結合エネルギーと光電子の検出強度の関係を示す。

C_{1s} スペクトルでは、エッチング時間0分の試験片最表層にピークが現れた。このピークは 285 eV に現れ、炭素結合の種類の中で ($-\text{CH}_2-$: 285.0 eV)²²⁾に相当すると考えられる。炭素結合が試験片の最表面から検出したため、エタノール系に浸漬後の鋼材表面に溶媒分子

が吸着されたと考えられる。

Fe_{2p3/2} スペクトルでは、試験片最表面でピークが現れず、同定は困難であった。0.5 分後から 1.5 分後まで 709 eV にピークが現れ、FeO (709.2 eV)²²⁾と一致したため FeO が存在したと考えられる。さらにエッチングしていくと、2.0 分後から 707 eV 付近にピークが現れ、金属 Fe (706.6 eV)²²⁾の存在が確認できる。他の酸化鉄、水酸化鉄等は観察されなかった。

O_{1s} スペクトルでは、試験片最表面で 532 eV 付近にピークが現れ、水酸化物の酸素 (M-OH: 531.4 eV)²³⁾に相当すると考えられる。この水酸化物はエタノール中に残存する水分によって形成が予想される。エッチングを続けると 0.5 分後から 1.5 分後にいたる範囲において 530 eV に強いピークが現れ、さらに 2.0 分後から 5.0 分後まで徐々に弱いピークが現れ、酸化物の酸素 (M-O: 530.0 eV)²³⁾に相当すると考えられる。

以上のことから鋼板表面にエタノール分子が吸着され不動態皮膜を形成し、次に、水酸化鉄から構成される皮膜が存在し、その下層に酸化鉄 FeO から構成される皮膜が存在し、さらに下層に金属 Fe と酸化鉄から構成される皮膜が存在し、内部は金属鉄のままであることが推測される。

3.3 ジエチルアミン系

3.3.1 腐食重量減試験

沸点ジエチルアミン系 (Fig. 1 ③) では、ジエチルアミン一成分中での SS 400 鋼の腐食は進行せず、試験片表面は浸漬前と同じ光沢を保っていた。水および過塩素酸リチウム添加系の腐食速度も 0.10 N, 0.5 N, 1.0 N の各濃度で腐食はまったく進行せず、これらの物質はジエチルアミン系で腐食促進物質として作用しない。硫酸および硝酸添加系は、溶媒と反応して不溶性の沈殿を生じたため結果は得られなかった。

室温系でも同じ結果が得られ、腐食機構は沸点系と等しいと考えられる。ジエチルアミン系では、不動態化の中で次のような機構が考えられる。(a) 空気形成皮膜の機構は、空気形成皮膜が実験下の溶液中で安定である必要があるが、重量減試験の前に、鋼材の還元を実行できなかったためにそのまま残存する。(b) 塩皮膜形成は、溶液からアニオンの供給がないので除く。(c) 溶媒の化学吸着は、アミン分子中の電気陰性度の高い窒素原子が、孤立電子対を鉄の空の d 軌道と共有するため、金属表面に接触し化学吸着をしている³¹⁾。

そこで溶媒分子の吸着による不動態化が考えられる。(d) 酸素/酸化物皮膜形成は、支持電解質を加えた溶液から微量の水を取り除くことは困難で、残存する水分により不動態化される。水分子の吸着はジエチルアミン分

子と競合する。水分子のモル比はアミンよりはるかに少ないが金属表面に特異吸着し、わずかな水分濃度でも酸化皮膜を形成する。そこで水および過塩素酸リチウム添加系では溶液中に残存する微量水分による不動態化が想定される。

3.4 アセトン系

3.4.1 腐食重量減試験

沸点アセトン系 (Fig. 1 ④) では、アセトン一成分中の SS 400 鋼は腐食が進行せず、試験片表面は浸漬前と同じ光沢を保っていた。この系に硫酸を添加すると、腐食速度は 0.02 N のとき 2.2 mdd, 0.10 N のとき 3.3 mdd, 0.5 N のとき 4.3 mdd, 1.0 N のとき 20 mdd となり、ある程度腐食が進行したが、酢酸およびエタノール系の腐食速度に比べて著しく小さな値を示した。このことはアセトンはエタノールと異なり強い塩基性を示さないため、水素イオンの解離があまり進行しないと考えられる。副反応としてアセトンが硫酸によって脱水する反応が考えられるが、反応は複雑と考えられ生成物質は同定できなかった。

硝酸を添加すると、浸漬後溶液に溶解できない腐食生成物が約 1 mm の厚いスケール層として鋼板表面に付着していた。この腐食は硫酸添加系より激しく進行し、腐食速度は 0.02 N のとき 6.2×10^2 mdd, 0.10 N のとき 1.5×10^3 mdd, 0.5 N のとき 6.9×10^3 mdd, 1.0 N のとき 1.6×10^4 mdd となった。このことは、硝酸のアセトン中における強い酸化剤としての作用による。硝酸系のスケール層は 2 層からなり、外層の赤褐色の軟質な層と内層は黒色のやや硬質な層から形成され、浸漬直後は急速に腐食が進行するが、浸漬時間が経過するにつれてスケール層形成により腐食速度は浸漬直後から減少したと考えられる。

水および過塩素酸リチウム添加系での腐食はほとんど進行せず、各濃度 (0.02, 0.10, 0.5, 1.0 N) での腐食速度はすべてゼロであった。これらの物質はエタノール系同様アセトン中でも腐食加速因子として作用しない。

室温アセトン系では、腐食挙動は沸点系と同じ挙動を示したが、温度が低いため腐食速度は沸点系よりかなり小さな値となり、硫酸添加系で腐食速度は 0.02 N のとき 0.38 mdd, 0.10 N のとき 1.5 mdd, 0.5 N のとき 2.4 mdd, 1.0 N のとき 4.0 mdd となった。硝酸添加系ではスケール層が付着したが、0.02 N のとき 3.4×10^2 mdd, 0.10 N のとき 1.2×10^3 mdd, 0.5 N のとき 3.1×10^3 mdd, 1.0 N のとき 5.6×10^3 mdd となり同様の傾向を示した。このことから反応機構は沸点系と等しいと考えられる。

3.4.2 分極曲線測定

沸点アセトン系 (Fig. 2 ③) では、硫酸、水および過塩素酸リチウム添加系のアノード分極曲線に不動態域が観測された。腐食が抑制された水添加系では約 -1.0 V から -0.1 V vs. Ag/Ag⁺ まで、過塩素酸リチウム添加系では約 -0.6 V から $+0.5$ V にいたる広範な電位領域で不動態域が観測された。この不動態保持電流は約 10^{-1} から 10^1 mA $\cdot$ cm $^{-2}$ と比較的大きいが、試験片は不動態化によってアノード溶解反応が抑制されていると考えられる。過塩素酸リチウム添加系の方が水添加系より、広範な電位領域にわたり保持電流密度が低い不動態域が現れた。またエタノール系と同様、水分の添加により腐食が開始する電位が卑な電位へ移行し、不動態保持電流密度の上昇が観測された。

硫酸添加系では約 -0.4 V から $+1.1$ V の範囲で不動態域が観測された。この不動態化機構は (b) 塩皮膜形成で、活性溶解により金属カチオンと溶液からのアニオン (SO $_4^{2-}$) から構成される硫酸鉄は皮膜溶解速度が小さいため、腐食速度が小さな値を示したと考えられる²⁷⁾。酸性有機溶液中では溶媒分子吸着は起こりにくく、酸化皮膜は溶解されるため (c) (d) の不動態化機構は除かれる。

腐食速度が著しく大きな硝酸添加系では、不動態域等のアノード・カソード反応抑制領域は観測されず、活性溶解が進行したことがわかる。腐食重量減試験で観測されたスケール層の影響は、分極曲線測定で観測されなかった。

室温アセトン系では、いずれのアノード分極曲線も沸点系と同じ形状を示し、同じ腐食機構が起きていると考えられる。水添加系では約 -0.9 V から 0.0 V まで、過塩素酸リチウム添加系では約 -0.4 V から $+0.7$ V にいたる広範な電位領域で不動態域が観測され、硫酸添加系では約 -0.4 V から $+1.3$ V の範囲でアノード反応抑制域が観測された。

3.4.3 自然電極電位測定

沸点アセトン系 (Fig. 3 ③) では、硫酸添加系の自然電極電位は急速に貴な電位側に移行し、24 時間後に -0.64 V とアノード反応抑制領域に達した。このことから表面に形成された皮膜による腐食抑制が考えられる。硝酸添加系では電位は急速に貴な電位側に移行し一度安定したが、数時間後さらに貴な電位に移行し 24 時間後に $+0.24$ V となった。一方水および過塩素酸リチウム添加系の自然電位は、徐々に貴な電位側に移行し、水添加系で -0.75 V、過塩素酸リチウム添加系では -0.90 V と不動態域に達し、不動態化による腐食抑制が想定される。

室温アセトン系では沸点系と同じ傾向が現れた。硫酸

添加系の自然電極電位は 24 時間後に -0.66 V とアノード反応抑制領域に達し、硝酸添加系の電位は $+0.08$ V となった。一方、水および過塩素酸リチウム添加系ではそれぞれ -0.60 V、 -0.66 V と不動態域に達し、沸点系と同じ機構が考えられる。

3.4.4 交流インピーダンス測定

沸点アセトン系における Cole-Cole プロット (Fig. 4 ③) では、24 時間後に自然電位に設定して測定した。硫酸添加系では低周波数側に円弧が得られ、皮膜形成反応の支配を受けているが、このとき得られた皮膜は酸化物や吸着溶媒分子による不動態皮膜でなく保護性の悪い硫酸鉄皮膜と考えられる。硝酸添加系では高周波数側と低周波数側に円弧の一部が得られ、電荷移動反応と皮膜形成反応の支配を受けていると考えられる。このとき得られた皮膜は、鋼板表面に形成されていた硝酸鉄の塩皮膜で、この皮膜形成によって抵抗が、比較的大きな値を示したと考えられる。

水および過塩素酸リチウム添加系では、高周波数側には円弧はなく低周波数側の大きな円弧の一部が得られた。この円弧は抵抗の大きな皮膜形成に対応し、不動態化が進行したことを示している。腐食が進行した硫酸添加系では皮膜抵抗が 2.0×10^2 Ω cm 2 、硝酸添加系では 6.6×10^2 Ω cm 2 と大きく、腐食が進行しなかった水および過塩素酸リチウム添加系では、それぞれ 4.1×10^2 Ω cm 2 と 1.7×10^3 Ω cm 2 と大きな値を示した。

室温アセトン系では、沸点系より温度が低い皮膜溶解速度が小さく、大きな皮膜抵抗を示した。腐食が進行した硫酸および硝酸添加系では皮膜抵抗はそれぞれ 1.2×10^3 Ω cm 2 、 9.2×10^2 Ω cm 2 と小さく、腐食が進行しなかった水および過塩素酸リチウム添加系では、それぞれ 2.7×10^3 Ω cm 2 と 6.7×10^3 Ω cm 2 と大きな値を示した。

3.4.5 表面解析

室温アセトン系に 1 日間浸漬した試験片表面の XPS による結果 (Fig. 5 ③) では、O $_{1s}$ 、Fe $_{2p_{3/2}}$ および C $_{1s}$ の内殻電子の結合エネルギーと光電子の検出強度の関係を示す。

C $_{1s}$ スペクトルでは、エッチング時間 0 分の試験片最表面にピークが現れた。このピークは 284 eV 付近に現れ、炭素結合 ($-\text{CH}_2-$: 285.0 eV)²²⁾ からシフトしたと考えられる。炭素結合が試験片の最表面から検出したため、浸漬により鋼材表面に吸着されたアセトン分子が存在すると考えられる。

Fe $_{2p_{3/2}}$ スペクトルでは、試験片最表面で 711 eV にピークが現れ Fe $_2\text{O}_3$ (710.7 eV)²²⁾ と Fe $_2\text{O}_4$ (711.1 eV)²²⁾ の存在が考えられる。0.5 分後から 1.0 分後まで 709 eV にピークが現れ FeO (709.2 eV)²²⁾ と一致し、

FeO の存在が予想される。さらにエッチングしていくと 1.5 分後から 707 eV 付近にピークが現れ金属 Fe (706.6 eV)²²⁾ の存在が確認できる。

O_{1s} スペクトルでは、試験片最表面で 531 eV 付近にピークが現れ、水酸化物の酸素 (M-OH : 531.4 eV)²³⁾ と酸化物の酸素 (M-O : 530.0 eV)²³⁾ に相当すると考えられる。この水酸化物はアセトン中に残存する水分によって形成されたと考えられる。エッチングを続けると 0.5 分後から 1.0 分後にいたる範囲にわたって 530 eV に強いピークが現れ、さらに 1.5 分後から 2.0 分後まで弱いピークが現れ、酸化鉄の酸素に相当すると考えられる。この酸化鉄は、アセトン系では腐食が進行しないため、浸漬以前に空気中の酸素によって形成された皮膜と予想される。

以上のことから鋼板表面上にアセトン分子が吸着され不動態皮膜を形成し、次に、水酸化鉄と酸化鉄 Fe₂O₃ と Fe₃O₄ から構成される皮膜が存在し、その下層に酸化鉄 FeO から構成される皮膜が存在し、内部は金属鉄のままであると考えられる。

4. 結 論

各種有機溶液中の鋼材 (SS 400) の腐食挙動について検討したところ次の結論を得た。

(腐食重量減試験)

1. 有機溶媒中では、硫酸・硝酸などの添加により、水素イオン濃度が增大するときおよび酸化剤として作用するとき腐食が著しく促進された。

2. 酢酸系のように腐食が進行する系では、水や過塩素酸リチウムの添加は、系に存在する水素イオン濃度の増大の作用や酸化剤としての作用がある。エタノール、アセトン系のように腐食が進行しない系では、水や過塩素酸リチウムを添加してもこれらが腐食加速因子として作用しない。

3. 硫酸のような強酸を添加した時、エタノールのように強い塩基性の溶媒中では腐食速度が増大し、酢酸のように弱い塩基性の溶媒中では減少した。

(分極曲線、自然電位の測定)

4. 腐食が抑制された系では、アノード分極曲線上に広範な電位領域にわたり不動態域が観察され、自然電位は不動態域上に存在した。一方、腐食が著しく進行した系では、分極曲線上に不動態域は観察されず自然電位は活性溶解域上に存在した。

5. エタノール、アセトン系では水を添加すると、不動態域の電流密度が増加する、このことは皮膜の劣化によると考えられる。

(インピーダンス測定)

6. 測定より、沸点酢酸系のように腐食が著しく進行

している系では電荷移動過程のみ現れ、腐食の進行が弱くなるにつれて皮膜形成反応が支配的になり、腐食が進行しなかった系では大きな皮膜抵抗を持つ皮膜が現れた。

7. 有機溶媒中では、不動態皮膜の形成によって腐食が抑制された。このとき観察される皮膜は、完全に腐食が抑制される不動態皮膜とある程度抑制される塩皮膜による不動態皮膜が存在すると考えられる。

8. 不動態によって腐食が完全に抑制されている系でも、溶液系の条件により、皮膜抵抗は最小 $1.1 \times 10^2 \Omega \text{ cm}^2$ から最大 $6.7 \times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$ と大きく変化した。

(表面解析)

9. 有機溶媒中の鉄水酸化物皮膜は、残存する微量水分の消費により形成され、塩による皮膜形成は、鉄イオンのカチオンと酢酸イオンや硫酸イオンのアニオンから構成される酢酸鉄や硫酸鉄と考えられる。

10. 腐食が進行した系では、鋼板表面に塩皮膜が存在し、進行しない系では吸着溶媒や鉄酸化物から構成される皮膜が存在する。いずれの系でも下層に酸化鉄 FeO から構成される層が存在し、内部は金属 Fe のままである。

(Manuscript received December 5, 1996 ;
in final form February 25, 1997)

参 考 文 献

- 1) 久松敬弘 : 鉄と鋼, **63**, 574 (1977).
- 2) E. Heitz : Advance in Corrosion Science and Technology, Vol.4, Ed. by M. G. Fontana and R. W. Staehle, p.149, Plenum Press, New York (1974).
- 3) K. Schwade : Acid Corrosion of Metals in Nonaqueous Solvents, Verlag Technik, Berlin (1952).
- 4) A. Bukowiech : Metall, **13**, 536 (1959).
- 5) W. Schmidt : Zashchita Metal (Met. Prot.), **5**, 608 (1969).
- 6) J. J. Demo : Chem. Eng. World, **7**, 115 (1972).
- 7) E. Heitz, M. Hukovic and K. H. Maier : Werkst. u. Korros., **16**, 178 (1965).
- 8) E. Heitz and T. Czepurnyi : ibid, **21**, 1404 (1975).
- 9) R. G. Kerry and P. J. Moran : Corros. Sci., **30**, 495 (1990).
- 10) C. A. Farina, G. Faita and F. Olivani : Corros. Sci., **18**, 465 (1978).
- 11) I. Sekine and A. Chinda : Corrosion, **40**, 95 (1984).
- 12) I. Sekine, S. Hatakeyama and Y. Nakazawa : Electrochimica Acta, **32**, 500 (1987).
- 13) I. Sekine and K. Momoi : Corrosion, **44**, 136 (1988).
- 14) I. Sekine and C. Okano : Corrosion, **45**, 924 (1989).

- 15) 関根 功：表面, **27**, 160 (1989).
- 16) E. Heitz : Advance in Corrosion Science and Technology, Vol.4, Ed. by M. G. Fontana and R. W. Staehle, p.163, Plenum Press, New York (1974).
- 17) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭編：「化学大辞典」, p.289, 東京化学同人 (1989).
- 18) L. M. Varsanyi, G. N. Markosyan, L. Sziraki, A. I. Molodov, A. Vertes, V. V. Losev and L. Kiss : *Elektrokhimiya*, **20**, 625 (1984).
- 19) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭編：「化学大辞典」, p.771, 東京化学同人 (1989).
- 20) 杉本克久, 細谷敬三：防食技術, **34**, 63 (1985).
- 21) 高橋勝緒：電気化学, **53**, 876 (1985).
- 22) 島津 X 線光電子分析装置 (ESCA) アプリケーションデータ, No.1~53, 島津製作所.
- 23) K. Asami and K. Hashimoto : *Corros. Sci.*, **17**, 559 (1977).
- 24) W. W. Linstromberg, H. E. Baumgarten 共著, 野副重男訳：「有機化学—その基礎の理解—」, p.678, 東京化学同人 (1991).
- 25) J. マクマリー著, 伊藤 徹, 児玉三明, 新井万之助, 荻野敏夫, 恒次丈介, 通 元夫, 深沢義正共訳：「有機化学」, p.203, 東京化学同人 (1987).
- 26) R. G. Kerry, P. J. Moran, C. Zollman, E. Gileadi and J. Kruger : *J. Electrochem. Soc.* **136**, 3262 (1989).
- 27) C. Mann and K. Barnes : "Electrochemical Reaction in Nonaqueous Systems", p.452, Dekker, New York (1970).
- 28) 腐食防食協会：「金属防食技術便覧」, p.642, 日刊工業新聞社 (1977).
- 29) U. R. Evans : *Electrochim. Acta*, **16**, 1825 (1971).
- 30) T. P. Hoar, D. C. Mears and G. P. Rothwell : *Corros. Sci.*, **5**, 279 (1965).
- 31) 荒巻国次：防食技術, **25**, 693 (1976).