電解質を添加した無水有機溶媒中における鉄の腐食と抑制

荒 牧 國 次*

* 慶応義塾大学理工学部名誉教授

Corrosion of Iron in Anhydrous Organic Solvents Containing Electrolytes and Its Inhibition

Kunitsugu Aramaki*

* Professor Emeritus, Keio University

Our recent studies on corrosion of iron in anhydrous organic solvents containing electrolytes are reviewed. Iron corrodes in an anhydrous methanol containing 0.1 M LiClO₄ forming a precipitate of ferrous methoxide Fe(OCH₃)₂ on the iron surface. Similar electrochemical corrosion of iron to that in an aqueous solution occurs in anhydrous acetonitrile and dimethylformamide solutions of carboxylic acids. The anodic process of iron corrosion in the anhydrous methanol solution is stimulated by adding complexing agents to form soluble complexes with Fe²⁺ at the surface. Accelerated corrosion of iron occurs in anhydrous methanol and acetonitrile solutions containing FeCl₃ and is suppressed by the addition of adsorption-type corrosion inhibitors effectively.

Key words: iron corrosion, anhydrous organic solvents, polarization, impedance, XPS, carboxylic acids, complexing agents, FeCl₃, adsorption-type inhibitors

1. はじめに

常温付近での金属の腐食現象は水の存在なしには語れない。しかし、水のほとんど存在しない非水溶媒中でも腐食は起こる。水以外の無機溶媒に一般的なものはないので、非水溶媒は有機溶媒と考えてよい。含水量の低い溶媒中の腐食現象は水溶液中のような水が関係した腐食と比べて極端に違う現象ととられることがあるが、よく考えてみると特別な現象ではない。たとえば、Al が沸騰した水のない酢酸中で激しい腐食を起こすのは、Al 表面の不働態皮膜が存在しない状態では普通の現象である。

電解質を含む無水有機溶媒中で起こる腐食反応の大部分は電気化学的な反応である。ここ十年あまり、筆者の研究室で比較的含水量の低い (500 ppm 以下) 有機溶媒中での電気化学的腐食について研究してきたので、その成果をまとめてみたいと思う。

2. 有機溶媒中の金属の腐食

まず、一般的有機溶媒中における金属腐食について簡単に述べよう。なお、詳しく知りたい方は Heitz の著書¹⁾、筆者の便覧²⁾や解説³⁾、その他の解説⁴⁾や総説論文⁵⁾を参照されたい。

有機溶媒は溶媒分子に電気的な片寄りのない非極性分子と片寄りのある極性分子に大別される。前者は双極子モーメント $\mu=0$ で、比誘電率 ϵ が小さく、後者は $\mu>0$ で、 ϵ が大きい。極性溶媒は静電的に溶媒和しやすいので、イオンを溶解して電解質溶液になりやすく、その中で電気化学的な腐食が起こりやすい。表 1 に代表的な溶媒をあげた。もう一つの分類に、溶媒が H⁺ を放出するプロトン性 (protic) 溶媒と放出しない非プロトン性 (aprotic) 溶媒がある。たとえば、酢酸やメタノールは

のように解離して H⁺ を放出する。プロトン性溶媒はそれ自身でイオンを生成するので、純粋な溶媒であっても

* 〒223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1 (3-14-1, Hiyo-shi, Kohoku-ku, Yokohama, 223-8522 Japan)

表1 主な溶媒の性質

(a: 非プロトン性, p: プロトン性)							
溶	媒	分	類	双極子モ メント μ (debye)	比誘電率 ϵ	ドナー数 D_N	アクセプ ター数 A_N
ヘキサン	C_6H_{14}	非極性	a	0	1.89	—	0.0
ベンゼン	C_6H_6	"	a	0	2.28	0.1	8.2
四塩化炭素	CCl_4	"	a	0	2.24	—	8.6
ジエチルエーテル	$(C_2H_5)_2O$	極性	a	1.06	4.19	19.2	3.9
ピリジン	C_5H_5N	"	a	2.15	12.3	33.1	14.2
アセトニトリル	CH_3CN	"	a	3.89	37.5	14.1	18.9
ジメチルホルムアミド	$HCON(CH_3)_2$	"	a	3.82	36.7	26.6	16.6
メタノール	CH_3OH	"	p	1.69	32.6	23.5	41.3
エタノール	C_2H_5OH	"	p	1.44	24.3	—	37.1
ギ酸	$HCOOH$	"	p	1.41	58.5	~17	—
酢酸	CH_3COOH	"	p	1.70	6.15	—	52.9
ホルムアミド	$HCONH_2$	"	p	3.71	109	24.7	39.8
水	H_2O	"	p	1.94	78.5	18.0	54.8

電解質となって電気化学的腐食を起こす可能性がある。

溶媒の性質を示す数値にドナー数 D_N とアクセプター数 A_N がある。前者は溶媒分子の電子供与性、後者は電子受容性を示す数値である。たとえば、ピリジンは

のように電子を供与しやすいので D_N は大きく、酢酸は

のように電子供与体 $X:$ から電子を受容しやすいので A_N が大きい。これらは溶媒と溶質が化学結合するような化学的な性質を示すもので、溶媒が錯体を作ったり、金属表面に化学吸着する場合に重要になることがある。

有機溶媒中の金属腐食に大きく影響する因子は溶質である。酸、塩基、塩類などの電解質の混入は溶媒の電気伝導性を増すので電気化学的腐食を促進する。一般に、 10^{-7} Scm^{-1} 以下の比導電率であれば、腐食は問題にならないと言われている⁶⁾。しかし、極性溶媒に微量の電解質が混入すると、イオン解離して電気伝導性が増大する⁷⁾。さらに、 H^+ や O_2 などの酸化剤の存在は電気化学的腐食反応を促進する。有機溶媒中への O_2 の溶解度は水中よりも大きいので注意が必要である。また、水の混入が溶媒の極性を強める方向に作用することもある。

あまり多くのデータはないが、一般に有機溶媒中における金属の標準電極電位 E° の相対的な関係は水溶液中のものがほぼ保たれている^{8),9)}。たとえば、 $E^\circ_{Cu} > E^\circ_{Ni} > E^\circ_{Fe} > E^\circ_{Zn}$ である¹⁰⁾。金属表面の性質として重要なのは不動態皮膜の生成である。Al, Ti, ステンレス鋼のような金属では水の存在が不動態皮膜の生成に必要な。非水溶液中では、金属の不動態化は (a) 大気中で生成した酸化皮膜, (b) 塩の沈殿皮膜, (c) 溶媒の化学吸着, (d) 酸化物およびオキシ水酸化物沈殿皮膜の

生成によって行われると言われている¹¹⁾。これらの皮膜が溶液中で安定であれば、腐食反応は著しく抑制される。

非水溶液中における金属腐食の大部分は電気化学反応によって進行する。十分な電気伝導性を持つ電解質溶液中では、酸の混入は

によってカソード反応を促進する。 O_2 , Fe^{3+} , Cu^{2+} のような酸化剤によってもカソード反応が促進される。一方、アノード反応は金属 M の溶解反応

で、金属イオンが溶液に可溶であれば、腐食は進行する。これらの電気化学反応は水溶液中の反応と同じように考えればよい。

もう一つの非水溶液中における金属の腐食反応として化学的な腐食反応がある。有機合成に使われるグリニャール試薬は Mg と臭化アルキル RBr が無水ジエチルエーテル中で反応して作られ、 Mg はエーテル中に溶解する¹²⁾。

この反応は電解質の全くないエーテル中で起こるので、化学的反応と考えられる。

沸騰無水四塩化炭素中で Al や Ti が少しの誘導期間の後に激しい腐食によって溶解する^{13),14)}。

この反応は CCl_4 から反応性に富んだ遊離基が生成して、ラジカル反応によって進行すると言われているが、電気化学反応と考える異論もある¹⁵⁾。電気陰性度の低い金属と高い Br や Cl の化合物の反応であるから、イオンの反応が含まれるのは当然であろう。

以下に筆者の研究室で行った研究について述べよう。

3. 電解質無水メタノール中の Fe の腐食^{16),18)}

実験に用いた金属はすべて 99.99% Fe である。溶媒のメタノール (略号 MeOH) は含水量 100 ppm 以下の液体クロマトグラフ用のものをそのまま用いた。電解質は特に断りが無い限り 0.1 M (molcm^{-3}) $LiClO_4$ である。十分に水の混入を避けるように注意しても、実際に腐食測定を行った後の含水量は 100~500 ppm になっていた。含水量増加の主な原因は大気からの混入とガラス容器に吸着した水分と思われる、溶液の調製から測定までを乾燥アルゴン雰囲気グローブボックス (後述) 中に行ってはじめて 100 ppm 以下の含水量にすることができた。電気化学測定に用いる参照電極は同じ溶媒を用いた $Ag/AgCl$ 電極あるいは Ag/Ag^+ 電極を用いた。

図1 種々の電解質を加えた MeOH 中における大気中で調製した Fe 電極の動電位アノード分極曲線¹⁶⁾

(a) 0.1 M LiClO₄, (b) 0.1 M LiCl, (c) 0.1 M LiBr, (d) 0.1 M NaI

水溶液参照電極は水の混入と液間電位差が大きいので用いない方がよい。

Fe 電極表面の調製は大気中でエメリー紙 (3000 番まで) とアルミナ粉 (1 μm) で研磨した後, MeOH 中で超音波洗浄し, 大気中で乾燥した。この電極のアノード分極曲線をそれぞれ 0.1 M LiClO₄, 0.1 M LiCl, 0.1 M LiBr, 0.1 M NaI を含む MeOH 中で測定したところ, 図 1 のように電流の急激な立ち上がりが見られ, その電位は LiCl < LiBr < NaI < LiClO₄ の順であった。この順位は水溶液中において Fe 表面の不働態皮膜が侵食性アニオンによって破壊されるとき電位の順位と一致し, Fe 表面に不働態皮膜の存在が示唆された¹⁷⁾。事実, 図 2 に示すように, 0.1 M LiClO₄ 中に浸漬した Fe 表面にはほとんどピットの生成が見られないのに, 0.1 M LiCl 中では表面にピットが生成した。500 ppm 以下の含水量の MeOH 中では Fe 表面に不働態皮膜は生成しないと報告されているので¹⁸⁾, 大気中で Fe 表面を調製したときに生成した酸化皮膜が MeOH 中で不働態皮膜として作用したと結論した¹⁰⁾。

以上のように, 無水 MeOH 中における Fe の腐食挙動を調べるには不活性気体中で Fe 表面の研磨, 洗浄をする必要があり, 空気と水の混入の少ないアルゴン (O₂ < 0.01 ppm, H₂O < 5 ppm) を満たしたグローブボッ

(a)

(b)

図2 大気中で調製した後, (a) 0.1 M LiClO₄ および (b) 0.1 M LiCl に 5 h 浸漬した Fe 電極表面の顕微鏡写真¹⁶⁾

クス中で表面調製し, さらに電気化学測定も引き続きその中で行うことで, 水の混入と大気中で生成する酸化皮膜の影響を除くことができた。図 3 はこの実験に用いたグローブボックスと Fe 電極表面のアルミナ研磨および電気化学測定時のセルの様子を示している。

0.1 M LiClO₄ を含む無水 MeOH 中の Fe の腐食挙動を調べるために, インピーダンス測定により電荷移動抵抗の逆数であるファラデーコンダクタンス K_f を求めた。腐食電位における K_f は腐食速度に対応するので, K_f の時間変化を測定したところ, 図 4 のように K_f は時間と共に減少した。この結果から, 無水 MeOH 中で Fe は腐食し, 生成した腐食生成物の沈殿が表面を覆うために腐食速度が減少すると考えた。Fe は MeOH と反応し,

生成した鉄メトキシド $\text{Fe}(\text{OCH}_3)_2$ が MeOH に不溶であるために, Fe 表面に沈殿皮膜を作る。反応後の Fe 表面の X 線光電子分光法 (XPS) による分析で, 表面に鉄メトキシドの沈殿が認められた^{18), 19)}。MeOH がプロトン性溶媒であることから考えれば, (2) 式により生成した H⁺ のカソード還元反応 (5) 式と Fe のアノード溶解反応 (6) 式の電気化学反応によってこの反応は起こり, 生成した Fe²⁺ と CH₃O⁻ が反応して鉄メトキシドの沈殿を表面で作ると考えるのが妥当である。

図3 グローブボックス(a)とその中における Fe 電極表面のアルミナ研磨(b)³⁾ および電気化学測定用セル(c)

図4 0.1 M LiClO_4 添加無水 MeOH 中における Fe 電極のファラデーコンダクタンス K_f と時間の関係¹⁶⁾

4. プロトン酸を含む無水有機溶媒中の Fe 腐食^{23), 24)}

無水 MeOH 中に酢酸 HCOOH のようなプロトン酸を添加すると反応し、

H_2O を生成するので腐食系は複雑になる。この反応

は可逆であるので含水量が多い場合には無視できるが、無水 MeOH であると配慮が必要となる。図5は 0.1 M NaClO_4 と 0.5 M HCOOH を含む無水 MeOH 中の HCOOH 濃度 c と Fe 電極の K_f の時間変化を示す²⁰⁾。 $\log c$ は時間と共に直線的に減少し、 HCOOH が一次反応で反応していることを示した。それに応じて Fe の腐食速度に対応する K_f も減少するが、生成した H_2O や HCOOCH_3 の影響もあった。MeOH に H_2SO_4 のような強酸を加える実験が行われるが、無水であると、

のような反応が起こりやすいので注意が必要である²¹⁾。

無水プロトン性溶媒はプロトン酸と反応する可能性があるので、非プロトン性溶媒のアセトニトリル(略

号 AN) とジメチルホルムアミド(DMF)を用い、支持電解質 0.1 M LiClO_4 とカルボン酸 RCOOH (酢酸 R: CH_3 , クロロ酢酸 R: CH_2Cl , ジクロロ酢酸 R: CHCl_2) を含む溶液中における Fe 腐食を分極測定によって検討した。また、比較のために水溶液中でも同様

図5 0.1 M NaClO_4 と 0.5 M HCOOH を含む無水 MeOH 中における (a) Fe 電極の K_f と (b) HCOOH 濃度 c の時間変化²⁰⁾

図6 0.1 M LiClO₄ とカルボン酸を含む (a) 無水 AN および (b) 水中における Fe 腐食のカソード電流密度 i_c と $[H^+]$ の関係²³⁾

(a) の i_c は -0.7 V vs. Ag/Ag⁺(AN), (b) の i_c は -0.7 V vs. Ag/AgCl における値

の実験を行った。

これらの非水溶液には 100～数 100 ppm の水が混入しており、溶液中の H⁺ はカルボン酸の解離によるもの

以外に、混入した水により解離した H₃O⁺ が含まれている。

H⁺ の反応はカソード反応であるので、カソード分極曲線のターフェル領域の一つの電位における電流密度 (カソード電流密度 i_c) を求め、(12), (13) 式による H⁺ 濃度 $[H^+]$ を解離定数²²⁾ から求め、AN と水中における $\log i_c$ と $\log [H^+]$ の関係を示したものが図 6 である。いずれの溶媒中でも直線関係が得られ、 $[H^+]$ が高いほどカソード反応は促進された。水中に比べて AN 中では RCOOH の解離が少ないので腐食速度は低いが、直線の勾配がほぼ等しいことは Fe 表面で同じようなカソード反応が起こることを示唆している²³⁾。

一方、カルボン酸と 0.1 M LiClO₄ を含む DMF 中での Fe 表面におけるカソード反応は(12)式の解離よりも(13)式により生じた H₃O⁺ と密接な関係があった。これは DMF のドナー数 D_N が大きいために、DMF と溶媒和した H⁺ よりも H₃O⁺ の方がカソード反応しやすく、 $[H_3O^+]$ が i_c に関連したものと考えた²⁴⁾。

1 M CH₂ClCOOH を含む電解質 DMF 中における Fe のアノード反応はハロゲン化物イオン X⁻ (Cl⁻, Br⁻,

表 2 錯化剤の酸解離定数 pK_a と Fe²⁺ 錯体の安定度定数 pK_{st}

錯化剤	〈略号〉	pK_a	pK_{st}
NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	(en)	14.1	9.72
	(dpy)	9.3	17.2
	(phen)	9.6	21.0
CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	(Hacac)	13.1	8.67
	(H ₂ cat)	13.3	13.5
HSCH ₂ CH(SH)CH ₂ OH	(H ₂ dmp)	12.7	28

I⁻) の添加によって促進された。水溶液や MeOH 溶液中における Fe のアノード反応においては、Cl⁻ が促進することはあっても、Br⁻ や I⁻ は抑制するのが普通である。一般に、酸性溶液中にハロゲンイオン X⁻ が存在する場合、Fe のアノード反応は X⁻ の吸着過程を含む触媒反応が起こる²⁵⁾。

(s は表面物質を示す。)

水溶液や MeOH 溶液中では(14)式の吸着した Br⁻, I⁻ や(15)式の表面錯体が安定であるために、律速段階である(16)式が進行しにくいので全体の反応は抑制される。しかし、DMF 中では DMF の D_N が大きいために (FeX)⁺ と DMF との溶媒和が容易であり、その結果(16)式の速度が大きくアノード反応は促進されたと考えている²⁴⁾。

5. 錯化剤を含む無水 MeOH 中の Fe 腐食^{23), 26), 27)}

電解質無水 MeOH 中においては鉄メトキシドの沈殿皮膜の生成によって Fe の腐食反応は時間と共に遅くなる。沈殿皮膜を溶解して反応を促進するために、Fe²⁺ と反応して錯体を作る錯化剤 (表 2 参照) を 0.1 M LiClO₄ 無水 MeOH 溶液に添加して、Fe の分極曲線を測定した。最初の 3 錯化剤 en, bpy, phen (L で表す。) は Fe²⁺ と反応する。

生成した錯体が MeOH に可溶であれば、Fe 腐食は促進されるはずである。表 2 の錯体の安定度定数 pK_{st} は水溶液の値であるが、MeOH 中でもこの値が大きいものほど錯体を作りやすいと考えられる。図 7 に 1 × 10⁻⁴ M の錯化剤を添加したときの Fe の分極曲線を示

図7 0.1 M LiClO₄ と 1×10^{-4} M の錯化剤を含む無水 MeOH 中における Fe 電極の分極曲線-1²⁶⁾

(a) 錯化剤無添加, (b) en, (c) bpy, (d) phen 添加

す。カソード反応は MeOH の解離による H⁺ の還元反応(5)式であり、アノード反応は(6)式による Fe の溶解反応に続く Fe²⁺ 錯体の生成反応(18)式によって MeOH に溶解する。このため、カソード分極曲線は錯化剤無添加時とほぼ同じであるが、アノード分極曲線では錯体の pK_{st} が大きいものほど Fe²⁺ とよく反応するのでアノード反応は促進され、en < bpy < phen の順に電流密度は増加した²⁶⁾。

その他の錯化剤 Hacac, H₂cat, H₂dmp はいずれも解離して H⁺ を放出する。たとえば、

表 2 に示す MeOH 中での酸の解離定数 pK_a から求めた H⁺ 濃度は MeOH の解離による H⁺ 濃度と同程度で、カソード反応への寄与は小さかった。そのため、図 8 に示すように、カソード分極曲線はこれらの錯化剤の添加の影響をほとんど受けなかった。一方、アノード分極曲線は影響され、アノード反応は Hacac < H₂dmp の順に促進され、H₂cat によって抑制された。前二者は

となって MeOH 中に溶解した。これらの錯体の pK_{st} から見ると H₂dmp の方がはるかに錯体を作りやすく、アノード反応が錯体生成によって促進されたことを示した。H₂cat は Fe²⁺ と反応し、

錯体の沈殿皮膜を Fe 表面に作るために、アノード反応を抑制した。H₂dmp と H₂cat を添加した無水 MeOH 中における溶液中と Fe 表面の生成物質は XPS と FTIR 分光法によって詳しく調べられた²⁷⁾。

図8 0.1 M LiClO₄ と 1×10^{-4} M の錯化剤を含む無水 MeOH 中における Fe 電極の分極曲線-2²⁶⁾

(a) 錯化剤無添加, (b) Hacac, (c) H₂cat, (d) H₂dmp 添加

図9 0.1 M LiClO₄ と種々の濃度の FeCl₃ を含む無水 MeOH 中における Fe 電極の分極曲線²⁸⁾

(a) 無添加, (b) 1×10^{-4} M, (c) 1×10^{-3} M, (d) 1×10^{-2} M の FeCl₃ 添加

6. FeCl₃ を含む無水 MeOH と AN 中の Fe 腐食^{28), 29)}

Fe³⁺ は H⁺ と同じように電子を受容しやすく、酸化剤として作用するので、FeCl₃ は非水溶媒中で HCl と似た溶質として働き、Fe を腐食すると予想される。図 9 に種々の濃度の FeCl₃ と 0.1 M LiClO₄ を添加した MeOH 中における Fe の分極曲線を示す。FeCl₃ 濃度の増加と共にカソード、アノード両反応とも大きく加速した^{28), 29)}。この腐食反応は、カソード反応

と(14)～(17)式($X^-: Cl^-$)の Cl^- 表面錯体を経るアノード反応によって触媒作用的に進行し、0.01 M $FeCl_3$ を含む MeOH 中の腐食電流密度 i_{cor} は $0.12 mA cm^{-2}$ で、0.5 M HCl 水溶液中の Fe の i_{cor} $0.05 mA cm^{-2}$ より大きかった。

電解質無水 AN に $FeCl_3$ を添加した場合も全く同様で、(23)式によるカソード反応と(14)～(17)式によるアノード反応によって Fe 腐食は促進された³⁰⁾。以上のように、カソード反応を促進する酸化剤と Cl^- のようにアノード反応を促進する吸着種が存在する場合、表面に腐食生成物の沈殿皮膜ができなければ、電解質無水有機溶媒中において速い Fe 腐食が進行する。水溶液中で起こる OH^- の吸着を経る(14)～(17)式のアノード反応よりも速い反応が起こるものと予想される²⁵⁾。不動態皮膜が生成しにくい電解質無水有機溶媒中における金属の電気化学的腐食は、水溶液中と比べて同等あるいはそれ以上の激しさで起こる可能性があることを認識すべきである。

7. $FeCl_3$ を含む無水 MeOH と AN 中の Fe 腐食の抑制^{[29), 31), 32)}

$FeCl_3$ を含む電解質無水 MeOH 中の Fe 腐食を防ぐために、腐食抑制剤を検討した。この腐食系は(23)式のカソード反応と(14)～(17)式のアノード反応によって進行するので、酸性水溶液中の Fe 表面と同様に裸の Fe 表面が露出している。したがって、酸性水溶液中の Fe 腐食の抑制に使われる吸着型抑制剤が有効であると思われる。ただし、溶液中の Fe^{3+} と反応するような抑制剤は用いられない。たとえば、 I^- は酸性水溶液中の Fe 腐食に有効な抑制剤であるが、 Fe^{3+} によって酸化されて I_3^- となるので効果が低下する。ここではアニオン抑制剤としての臭化物イオン Br^- とカチオン抑制剤としてのトリメチルヘキサデシルアンモニウムイオン $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$ (略号 TMHA $^+$) およびそれらの相乗効果について述べ、さらに中性分子の抑制剤であるジメチルヘキサデシルアミン $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2$ (DMHA) とヘキサデカンチオール $C_{16}H_{33}SH$ (HT) の抑制作用について述べよう。

図10は抑制剤無添加および 1×10^{-2} M Br^- 、TMHA $^+$ および両者を添加した時の 0.01 M $FeCl_3$ を含む電解質無水 MeOH 中の Fe 電極の分極曲線である。 Br^- および TMHA $^+$ の添加によってカソード、アノード両反応共に抑制されたが、前者がアノード反応を、後者がカソード反応をより大きく抑制した。 Br^- は正に帯電した表面に、TMHA $^+$ は負に帯電した表面に静電吸着しやすいので、このような結果になったものである。両者を混合した時はカソード、アノード反応共によく抑

図10 0.1 M $LiClO_4$ と 0.01 M $FeCl_3$ を含む無水 MeOH 中における Fe 電極の分極曲線に及ぼすアニオンおよびカチオン抑制剤添加の影響³¹⁾

(a)無添加, (b) 1×10^{-2} M Br^- , (c) 1×10^{-2} M TMHA $^+$, (d) 1×10^{-2} M $Br^- + 1 \times 10^{-2}$ M TMHA $^+$ 添加

制し、相乗的な効果を示した。これらの分極曲線から得られた腐食電流密度から抑制率 I を求めた。

$$I (\%) = 100(1 - i_{cor} / i_{cor}^0) \quad (24)$$

ただし、 i_{cor}^0 、 i_{cor} はそれぞれ抑制剤無添加および添加時の腐食電流密度である。 I は Br^- が 92.8%，TMHA $^+$ が 98.1%，そして両者を添加した時が 98.5%であった。 $FeCl_3$ を含む無水 MeOH 中の Fe 腐食に対するアニオン、カチオン抑制剤の抑制効果と両者の相乗効果は、酸性水溶液中の Fe 腐食に対するものと同様に高い効果があった³¹⁾。これらの抑制効果が各イオンの吸着によることを確認する目的で、インピーダンス測定によって二重層容量 C_{dl} を求めた。図11に抑制剤無添加および 1×10^{-2} M Br^- 、TMHA $^+$ および両者を添加した時の 0.01 M $FeCl_3$ 無水 MeOH 中の Fe 電極の C_{dl} と電位の関係を示す。これらのイオンの添加によって C_{dl} は低下し、 Fe 表面にイオンが吸着していることを示した³³⁾。無添加時と比べて Br^- 添加によって高い電位で C_{dl} は低下するのでよく吸着し、TMHA $^+$ の添加は低い電位で C_{dl} が低下してよく吸着した。カチオンが高い電位でも吸着するのは溶液中の Cl^- と共吸着するためである。両者の添加によって全電位領域でさらに C_{dl} は低下し、強い共吸着が行われることを示した³²⁾。

図12は無添加および 1×10^{-2} M DMHA を添加した

図11 0.1 M LiClO₄ と 0.01 M FeCl₃ を含む無水 MeOH 中における Fe 電極の二重層容量 C_{dl} に及ぼすアニオンおよびカチオン抑制剤添加の影響³¹⁾
(a) 無添加, (b) 1×10^{-2} M Br⁻, (c) 1×10^{-2} M TMHA⁺, (d) 1×10^{-2} M Br⁻ + 1×10^{-2} M TMHA⁺ 添加

図12 0.1 M LiClO₄ と 0.01 M FeCl₃ を含む無水 MeOH 中における Fe 電極の分極曲線 (a) と二重層容量 C_{dl} (a') に及ぼす 1×10^{-2} M DMHA 添加の影響 (b, b')³²⁾

0.01 M FeCl₃ を含む電解質無水 MeOH 中の Fe の分極曲線と C_{dl} の電位変化である。この抑制剤の添加によって C_{dl} は低下し、Fe 表面に化学吸着していることを暗示した。

その結果、Fe 腐食はカソード、アノード反応共に抑制され、 I は 98.3% と高い値であった³²⁾。従来、アミンの化学吸着が酸性水溶液中の Fe 表面で起こるという前提で論議され、吸着挙動や抑制効果が化学吸着によって説明されている³⁴⁾。しかし、酸性水溶液中でアミンは

となって静電吸着することもあり得るので、酸性水溶液中で取り扱っている限り、化学吸着だけを取り出して論議することは不可能であった。FeCl₃ を含む無水 MeOH 中の $[\text{H}^+]$ は不純物の水を配慮しても 2.8×10^{-8} M 程度であって、酸性水溶液中の $[\text{H}^+]$ と比較して極端に低く、(26)式によって生成するカチオンの量は無視できるので、(25)式の化学吸着が主に起こる。こうして、非水溶液中の研究からアミンの化学吸着が実証された³²⁾。

中性抑制剤 HT は Au や Cu 表面に強い化学吸着し³⁵⁾,

Fe 表面にも化学吸着する化合物であるが³⁶⁾、水に難溶のために抑制剤として用いにくい。図13に 1×10^{-3} M HT を添加した 0.01 M FeCl₃ を含む無水 MeOH 中の Fe 電極の分極曲線と C_{dl} の電位変化を示す。この抑制剤は、

のように化学吸着する。HT の添加により C_{dl} は低下し、化学吸着したことを示した。分極曲線はカソード、アノード両反応を抑制し、 I は 82.3% であった。以上のように、FeCl₃ を含む電解質無水 MeOH 中の Fe の腐食は吸着型抑制剤によって抑制できた。また、FeCl₃ を含む AN 中でも Fe の腐食を吸着型抑制剤によって同様に抑制できることが明らかになった³⁰⁾。

8. おわりに

筆者の研究室で行った含水量の低い有機溶媒中の Fe の腐食と抑制について述べた。これらの研究を通じて、無水であっても電解質溶液中では水溶液と類似の腐食反応が起こり、その抑制も同様に行えることが明らかになった。無水有機溶媒中と水溶液中とで大きな相違は水による不動態化が起こらない点で、Al, Ti, ステンレス鋼のような不動態皮膜によって腐食を防止している金属では、無水有機溶媒中で不動態皮膜が破壊されると激し

図13 0.1 M LiClO₄ と 0.01 M FeCl₃ を含む無水 Me OH 中における Fe 電極の分極曲線 (a) と二重層容量 C_{dl} (a') に及ぼす 1×10^{-3} M HT 添加の影響 (b, b')³²⁾

い活性溶解を起こす可能性がある。したがって、水の混入が腐食挙動に大きく影響することになる。

(1998年11月25日受理)

文 献

- 1) E. Heitz: Corrosion of Metals in Organic Solvents, "Advances in Corrosion Science and Technology", ed. by M. G. Fontana and R. W. Staehle, Vol. 4, p.149, Plenum Press, New York (1974).
- 2) 荒牧国次: 環境の腐食作用, 非水溶液, 「防食技術便覧」, 腐食防食協会編, p.291, 日刊工業新聞社, (1986).
- 3) 荒牧国次: 防錆管理, **42**, 130 (1998).
- 4) 関根 功: 表面, **27**, 160 (1989).
- 5) 関根 功, 湯浅 真, 可児一郎: 材料と環境, **46**, 424 (1997).
- 6) J. T. Demo, Jr.: *Chem. Eng. World*, **7**, 115 (1972).
- 7) P. Hronsky: *Corrosion*, **37**, 161 (1981).
- 8) M. H. Koepp, H. Wendt and H. Strehlow: *Z. Elektrochem.*, **64**, 483 (1960).
- 9) 日本化学会編: 「化学便覧」, 基礎編, 改定3版,

II-477, 丸善 (1984).

- 10) 文献1) p.169.
- 11) R. G. Kelly and P. J. Moran: *Corros. Sci.*, **30**, 495 (1990).
- 12) 山崎博史, 若槻康雄: 「有機金属の化学」, 新化学ライブラリー, 日本化学会編, p.54, 大日本図書 (1989).
- 13) M. Stern and H. Uhlig: *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 381, 389 (1952).
- 14) 藤井晴一, 菅野良士: 防食技術, **20**, 127 (1971).
- 15) S. W. Vorster: *Corros. Sci.*, **9**, 801 (1969).
- 16) M. Sakakibara, N. Saito, H. Nishihara and K. Aramaki: *Corros. Sci.*, **34**, 391 (1993).
- 17) K. Aramaki, M. Mizoguchi and H. Nishihara: *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 394 (1991).
- 18) P. L. De Anna: *Corros. Sci.*, **25**, 43 (1985).
- 19) K. Aramaki, M. Sakakibara and H. Nishihara: Proc. 12th Internat. Corrosion Congr., Vol. 5B, p.3868, NACE, Houston (1993).
- 20) K. Aramaki, M. Sakakibara, N. Saito and H. Nishihara: 材料と環境, **43**, 272 (1994).
- 21) V. I. Vigdorovic, L. E. Tsygankova and T. V. Abramova: *Sov. Electrochem.*, **9**, 1087 (1973).
- 22) 日本化学会編: 「化学便覧」, 基礎編, 改定3版, II-343, 丸善 (1984).
- 23) K. Aramaki, K. Shimizu, M. Sakakibara and H. Nishihara: *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1561 (1993).
- 24) Y. Matsumoto, T. Kawai, H. Nishihara and K. Aramaki: *Corros. Sci.*, **38**, 1899 (1996).
- 25) K. Aramaki, M. Hagiwara and H. Nishihara: *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1364 (1988).
- 26) M. Sakakibara, H. Nishihara and K. Aramaki: *Corros. Sci.*, **34**, 1937 (1993).
- 27) T. Kawai, H. Nishihara and K. Aramaki: *Corros. Sci.*, **36**, 2111 (1994).
- 28) T. Kawai, H. Nishihara and K. Aramaki: *Corros. Sci.*, **37**, 823 (1995).
- 29) K. Aramaki, T. Kawai and H. Nishihara: Proc. 8th Eur. Symp. Corrosion Inhibitors, Vol. 2, p. 763, Univ. of Ferrara, Ferrara (1996).
- 30) K. Aramaki and T. Kikuchi: 未公表.
- 31) T. Kawai, H. Nishihara and K. Aramaki: *Corros. Sci.*, **38**, 225 (1996).
- 32) T. Kawai, H. Nishihara and K. Aramaki: *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3866 (1996).
- 33) K. Aramaki, M. Hagiwara and H. Nishihara: *Corros. Sci.*, **27**, 487 (1987).
- 34) K. Aramaki: 電気化学, **41**, 875 (1973).
- 35) Y. Yamamoto, H. Nishihara and K. Aramaki: *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 436 (1993).
- 36) K. Nozawa, H. Nishihara and K. Aramaki: *Corros. Sci.*, **39**, 1623 (1997).