モデルによる金属酸化物溶解特性の評価

田村 紘基*, 井藤 尚継*, 高崎 新一**, 古市隆三郎*

*北海道大学 工学研究科 機能材料化学講座,

**栗田工業株式会社 テクノリサーチセンター

Evaluation of Dissolution Properties of Metal Oxides by Modeling

Hiroki Tamura*, Naotsugu Ito*, Shinichi Takasaki**, and Ryusaburo Furuichi*

*Laboratory of Materials Chemistry, Graduate School of Engineering, Hokkaido University

**Techno Research Center, Kurita Water Industries Ltd.

Corrosion products of metals comprising of oxides protect metals from, corrosion, and it is thought that less soluble and more compact oxide films have higher protection ability. This investigation developed a model of the kinetics of oxide dissolution by assuming that the transfer of the lattice metal and oxide ions to solution couples to keep the electric neutrality. The model reproduced the time changes in the concentrations of metals dissolved from CuO and magnetite in chelating agent solutions and the peaking dissolution rate at a pH.

Key words : weathering steel, metal oxide, chelate, protective ability, dissolution, modeling

1. 結 言

金属の腐食により生成した酸化物皮膜は金属に対して保護作用を示し、保護機能が十分な場合腐食は事実上停止し不働態になる^{1)~2)}。不働態皮膜は、酸化物が緻密で溶解性が小さいほど安定なものと考えられ、これまで、不働態皮膜の安定性に関連して金属酸化物の溶解反応が研究されてきた^{3)~6)}。

鋼の耐候性にかかわる大気さびは、鋼の成分である各種金属の酸化物や複合酸化物からなるが、それらのうち主体的に防食機能を発揮している成分を確定することは耐候性の向上をはかるために重要である。上述のように、腐食生成物の防食機能は溶解反応特性と関係するものと考えられ、各種金属酸化物や複合酸化物の溶解特性からそれぞれの防食機能を評価できる可能性がある。

金属酸化物の溶解反応挙動を説明、再現し、特性を定量的に評価するために、反応のモデル化が有用である。本研究は、評価法としてのモデルの開発とそれによる溶解反応特性の評価を目的とする。

酸化物の溶解反応はキレート剤溶液中で促進され、強酸の場合より高 pH まで溶解領域が拡大するが、鉄系の酸化物では、ある pH で溶解速度が最大値を示すことが報告されている^{7)~23)}。

著者らは既報^{15)~17)}で、キレート剤溶液中のマグネサイト (Fe₃O₄) の溶解反応に対し、格子鉄イオンのキレート化による溶出と格子酸化物イオンのプロトン化による水としての溶出が電気的中性を維持するようにカップルするものとして独自の速度モデルを提案した。得られたモデルにより溶出鉄イオン濃度と時間の関係および溶

液 pH の影響が定量的に再現できた。

本研究では、このようなモデル化を各種酸化物、複合酸化物等に拡大する一環として、EDTA 溶液による酸化銅(II) の溶解反応を検討した。著者らの提案したモデルは、一般化により、この系についても適用可能であることが明らかになった。

2. 金属酸化物のキレート溶解反応速度モデル

金属イオン M^{m+} の酸化物 M₂O_m がキレート剤 H_nY により溶解する反応の経路を次のように表す。

経路(1)では、酸化物上の金属イオンサイトと酸化物イオンサイトが対になって $-\text{MO}_{m/2}$ として挙動し、酸解離によって生成した残存プロトン数 n のキレート剤化学種 $\text{H}_n\text{Y}^{(p-n)-}$ が速度定数 k_1 で金属イオン M^{m+} をキレート化して溶液相に移行する。このとき n 個のプロトンが遊離し、酸化物上には“孤立酸化物イオン” $-\text{O}_{m/2}^{m-}$ が取り残される。経路(1)の正反応は、溶出 M^{m+} イオンが溶液に過剰の正電荷 $m+$ を与え、“孤立酸化物イオン”が酸化物に過剰の負電荷 $m-$ を与えるので電気的中性条件を満足しない。このため経路(1)の生成系は不安定で、速度定数 k_{-1} の逆反応を伴い、速度定数 k_2 の経路(2)の正反応により電気的中性を回復して反応が完結する。

“孤立酸化物イオン” $-\text{O}_{m/2}^{m-}$ は不安定で微小な値をとるものと考えられるので、定常状態近似を適用するとその濃度(表面密度)は次のように与えられる。(以後簡単化のためキレート剤化学種及びキレートの電荷は省略する。)

$$d[-\text{O}_{m/2}^{m-}]/dt = k_1[-\text{MO}_{m/2}][\text{H}_n\text{Y}]$$

* 060-8628 札幌市北区北13条西8丁目 (Kita-13, Nishi-8, Kita-ku, Sapporo, 060-8628 Japan)

** 〒243-0124 厚木市森の里若宮7-1 (7-1, Wakamiya, Morinosato, Atsugi, 243-0124 Japan)

Fig. 1 Time changes in dissolved Cu concentration $[Cu(II)]$ in $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA solutions at 80°C for different pH. pH: 4($\circ$), 5($\square$), 6($\triangle$), 7(∇)

$$\begin{aligned} & -k_{-1}[MY][H^+]^n[-O_{m/2}^{m-}] \\ & -k_2[-O_{m/2}^{m-}][H^+]^m = 0 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\therefore [-O_{m/2}^{m-}] = \frac{k_1[-MO_{m/2}][Y]_T \alpha_{p-n}}{k_{-1}[MY][H^+]^n + k_2[H^+]^m} \quad (4)$$

ここで $[Y]_T$ は遊離キレート剤の全濃度, α_{p-n} は $H_n Y$ の分率である。

これを用いると溶液体積 V , 試料表面積 S の金属酸化物の溶出速度は次式によって与えられる。

$$\begin{aligned} (V/S)d[MY]/dt &= k_1[-MO_{m/2}][H_n Y] \\ & - k_{-1}[MY][H^+]^n[-O_{m/2}^{m-}] \\ & = \frac{k_1 k_2[-MO_{m/2}][Y]_T \alpha_{p-n}[H^+]^{m-n}}{k_{-1}[MY] + k_2[H^+]^{m-n}} \end{aligned} \quad (5)$$

3. 実 験

3.1 試 料

酸化銅(II)試料は、関東化学製特級酸化銅(II)粉末を 250 kg cm^{-2} で円盤状に加圧成形し 1000°C で 5 時間焼結したもので、これを樹脂に埋め込み研磨して断面を露出した。試料面積 S は、円の直径 16.2 mm から $2.06 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ であった。

3.2 溶解実験

溶解液は 0.475 dm^3 の $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA- 0.1 mol dm^{-3} NaClO_4 混合溶液で、これをテフロン蓋付き 0.5 dm^3 パイレックス反応容器にとった。蓋には pH 電極、温度センサー、還流凝縮器を取り付け、酸塩基溶液添加とサンプリングのための穴を設けた。溶解液は容器に巻き付けたリボンヒーターにより 80°C に加熱し、マグネチックスターラーで攪拌した。溶液 pH は水酸化ナトリウムあるいは過塩素酸溶液の添加によって調節し、pH スタットによって一定値に保った。溶解実験は、試料を溶解液に浸漬することによって開始し、1 時間ごとに 2 あるいは 5 cm^3 の溶液を採取し、溶出銅(II)イオン濃度を原子吸光法によって測定した。

Fig. 2 Time changes in dissolved Cu concentration $[Cu(II)]$ in $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA solutions at 80°C for different pH. pH: 8($\bullet$), 8.5($\blacksquare$), 9($\blacktriangle$), 9.5($\blacktriangledown$), 10($\blacklozenge$)

Fig. 3 Relationship between dissolved Cu concentration $[Cu(II)]$ and pH in $3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ EDTA solutions at 80°C after 5 h. Curve: calculated with Eq. (15)

4. 結果と考察

4.1 溶解速度挙動

Fig. 1 は種々の pH (≤ 7) における溶出銅(II)イオン濃度と時間の関係を示す。濃度-時間プロットは直線でその傾き(溶解速度)は pH とともに増加する。一方 $\text{pH} > 8$ では濃度-時間プロットは曲線となり (Fig. 2), 溶出銅(II)イオン濃度は pH が高いほど小さい。この実験では添加 EDTA 全濃度 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ に対し最大溶出銅(II)イオン濃度は $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ で、90%以上の EDTA が未反応で残存する。

Fig. 3 は 5 時間後の溶出銅(II)イオン濃度と pH の関係を示す。溶出濃度は pH 7~8 で最大になり、緒言で述べた各種キレート剤溶液中の各種鉄系酸化物の溶解挙動と同様、pH ピーク挙動を示した。

Fig. 4 Plot of $[\text{Cu(II)}]^2$ vs. time for different pH.
pH: 8.5(Δ), 9.0($\square$), 9.5(∇), 10.0($\circ$)

4.2 モデルのあてはめ

前記のモデル式(5)に $m=2$, $p=4$ を代入すれば酸化銅(II)とEDTAに対応する次の溶解反応速度式が得られる。

$$\begin{aligned} (V/S)d[\text{CuY}]/dt &= k_1[-\text{CuO}][\text{Y}]_T \alpha_{4-n} \\ &\quad - k_{-1}[\text{CuY}][\text{H}^+]^n [-\text{O}^{2-}] \\ &= \frac{k_1 k_2 [-\text{CuO}][\text{Y}]_T \alpha_{4-n} [\text{H}^+]^{2-n}}{k_{-1}[\text{CuY}] + k_2 [\text{H}^+]^{2-n}} \end{aligned} \quad (6)$$

低pHで $k_{-1}[\text{CuY}] \ll k_2 [\text{H}^+]^{2-n}$ の場合(後述のように n は1と2の間の値とみなせる)

$$d[\text{CuY}]/dt = k_1 [-\text{CuO}][\text{Y}]_T \alpha_{4-n} (S/V) \quad (7)$$

(7)式右辺の (S/V) 項は本実験では一定, α_{4-n} もpH一定では一定なので(7)式を積分すると

$$\begin{aligned} [\text{CuY}] &= k_1 [-\text{CuO}][\text{Y}]_T \alpha_{4-n} (S/V) t \\ &= k' t \end{aligned} \quad (8)$$

ここで $k' = k_1 [-\text{CuO}][\text{Y}]_T \alpha_{4-n} (S/V)$ は複合速度定数で, 式(8)はFig. 1の直線的溶解挙動を説明し, 直線の傾きから速度定数 k' を得た。

高pHで $k_{-1}[\text{CuY}] \gg k_2 [\text{H}^+]^{2-n}$ の場合

$$\begin{aligned} d[\text{CuY}]/dt &= k_1 k_2 [-\text{CuO}][\text{Y}]_T [\text{H}^+]^{2-n} \\ &\quad \times \alpha_{4-n} (S/V) / (k_{-1}[\text{CuY}]) \end{aligned} \quad (9)$$

式(9)を積分して

$$\begin{aligned} [\text{CuY}]^2 &= 2k_1 k_2 [-\text{CuO}][\text{Y}]_T [\text{H}^+]^{2-n} \alpha_{4-n} S / (V k_{-1}) t \\ &= 2k'' t \end{aligned} \quad (10)$$

ここで $k'' = k_1 k_2 [-\text{CuO}][\text{Y}]_T [\text{H}^+]^{2-n} \alpha_{4-n} S / (V k_{-1})$ は複合速度定数である。Fig. 2の非直線的溶解データから式(10)によって $[\text{CuY}]^2 - t$ プロットをとると直線となり(Fig. 4), 非直線的溶解挙動が放物線則に従うことがわかる。直線の傾きから速度定数 k'' を決定した。

4.3 pHの影響

得られた k' , k'' の値をpHに対してプロットした(Fig. 5)。 k' はpHとともに増加し, 次式で表せる。

$$k' = 10^{-5.6} [\text{H}^+]^{-0.15} \quad (11)$$

このプロトン濃度依存性は(8)式からEDTA種 H_nY の

Fig. 5 Relationship between k' or k'' and pH.
 k' ($\circ$), k'' ($\bullet$)

分率 α_{4-n} 項に対応し, 理論的には次式で表される。

$$\begin{aligned} \alpha_{4-n} &= K_1 \cdots K_{4-n} [\text{H}^+]^n / ([\text{H}^+]^4 + K_1 [\text{H}^+]^3 \\ &\quad + K_1 K_2 [\text{H}^+]^2 + K_1 K_2 K_3 [\text{H}^+] + K_1 K_2 K_3 K_4) \end{aligned} \quad (12)$$

ここで, $K_1 \sim K_4$ はEDTAの4段の酸解離定数で, $K_1 \cdots K_{4-n}$ 項は, $n=0$ のとき $K_1 K_2 K_3 K_4$, $n=1$ のとき $K_1 K_2 K_3$, $n=2$ のとき $K_1 K_2$, $n=3$ のとき K_1 , $n=4$ のとき1である。

α の計算値²⁴⁾ は, pH 4~7の領域でいずれの単一の n 値(0, 1, 2, 3, または4)についても(11)式のプロトン濃度依存性に一致しなかった。しかし, HY^{3-} ($n=1$) と H_2Y^{2-} ($n=2$) がともに溶解にあずかるものとするれば, α_2 と α_3 の合成によって実測のプロトン濃度依存性が説明できる(n は平均値として1と2の間の値になる)。

k'' はpHとともに減少し,

$$k'' = 10^{-1.6} [\text{H}^+]^{0.85} \quad (13)$$

k'' のpH依存性は(10)式から $[\text{H}^+]^{2-n} \alpha_{4-n}$ 項に対応するが, (12)式を用いてこれを求めるとプロトン濃度項は n に無関係でどのEDTA種が溶解に関係するかによらない。その計算値はpH 8.5~10でプロトン濃度の一次に依存するが, 実測値は0.85で計算値より若干小さい。

k' , k'' を用いれば速度式(6)は次式のように書き換えられる。

$$d[\text{CuY}]/dt = k' k'' / (k' [\text{CuY}] + k'') \quad (14)$$

積分すると

$$k' [\text{CuY}]^2 / 2 + k'' [\text{CuY}] = k' k'' t \quad (15)$$

式(11), (13)を(15)に代入し, $t=5$ 時間, 種々のpHにおける溶出銅(II)イオン濃度を(15)式から計算した。結果はFig. 3に曲線として示すが, pHに関するピーク挙動をよく再現している。

4.4 他の酸化物, キレート剤へのモデルの適用

既報^{15)~17)}で提案したEDTAおよびクエン酸溶液中のマグネタイトの溶解反応速度のモデルは, 式(5)に, マグネタイトについては $m=8/3$, EDTAについては

$p=4$, クエン酸については $p=3$ を代入したものに相当する (ただし, 既報の k', k'' は, α およびプロトン濃度項を除外したもので, ここでの定義と異なっていた). このモデルにより, マグネタイトからの溶出鉄イオン濃度と時間の関係および溶出鉄イオン濃度がある pH で最大値を示す挙動が定量的に再現できた.

5. 結 言

金属酸化物 (マグネタイト, 酸化銅(II)) の溶解はキレート剤 (EDTA, クエン酸) によって促進され, 溶解速度はある pH でピークを示す. これを, 格子金属イオンのキレートしての溶出過程 (逆反応を伴い, キレート剤のプロトン解離のため pH 増加とともに促進) と格子酸化物イオンのプロトン化による水としての溶出過程 (pH 増加とともに抑制) が電氣的均衡を維持するようにカップルすることを仮定した速度モデルにより説明, 再現した. 今後, 本研究で提案した溶解反応速度モデルによって各種金属酸化物の溶解特性を評価するとともに, 防食機能との関連を調べる.

参 考 文 献

- 1) J.M. West: "Electrodeposition and Corrosion Processes", p. 86, D. Van Nostrand (1965).
- 2) J. W. Diggle: "Oxides and Oxide Films" Vol. 2, Ed. by A. J. Bard, p. 281, Marcel Dekker (1973).
- 3) M. Seo, R. Furuichi, G. Okamoto and N. Sato: Trans. JIM, 16, 519 (1975).
- 4) 瀬尾眞浩, 佐藤教男 (M. Seo and N. Sato): 防食技術 [Boshoku-Gijyutsu (Corros. Eng.)], 25, 161 (1976).
- 5) 水流徹, 財津知久, 春山志郎: 電気化学, 45, 405 (1977).
- 6) S. Haruyama and K. Masamura: Corros. Sci., 18, 263 (1978).
- 7) A. Amirbahman, L. Sigg and U. Von Gunten: J. Colloid Interface Sci., 194, 194 (1997).
- 8) J.S. LaKind and A.T. Stone: Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 961 (1989).
- 9) R.M. Cornell and P.W. Schindler: Clays Clay Min., 35, 347 (1987).
- 10) J. Rubio and E. Matijević: J. Colloid Interface Sci., 68, 408 (1979).
- 11) H.-C. Chang and E. Matijević: J. Colloid Interface Sci., 92, 479 (1983).
- 12) Y. Zhang, N. Kallay and E. Matijević: Langmuir, 9, 479 (1993).
- 13) I. G. Gorichev, V.S. Dukhanin and N.A. Kipriyanov: Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 54, 1341 (1980).
- 14) E.B. Borghi, A.E. Regazzoni, A.J.G. Maroto and M.A. Blesa: J. Colloid Interface Sci., 130, 299 (1989).
- 15) 高崎新一, 小倉和美, 田村紘基, 永山政一 (S. Takasaki, K. Ogura, H. Tamura, and M. Nagayama): 材料と環境 [Zairyo - to - Kankyo (Corros. Eng.)], 44, 86 (1995).
- 16) 高崎新一, 小倉和美, 田村紘基, 永山政一 (S. Takasaki, K. Ogura, H. Tamura and M. Nagayama): 材料と環境 [Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)], 45, 67 (1996).
- 17) 田村紘基, 高崎新一, 古市隆三郎: 分析化学, 47, 397 (1998).
- 18) E. Baumgartner, M.A. Blesa and A.J.G. Maroto: J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1982, 1649.
- 19) M.A. Blesa, H.A. Marinovich, E.C. Baumgartner and A.J.G. Maroto: Inorg. Chem., 26, 3713 (1987).
- 20) A.J.G. Maroto and M.A. Blesa: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 84, 9 (1988).
- 21) E.B. Borghi, P.J. Morando and M.A. Blesa: Langmuir, 7, 1652 (1991).
- 22) E. Baumgartner, J. Romagnolo and M. I. Litter: J. Chem. Soc., Faraday Trans., 89, 1049 (1993).
- 23) M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, and P. J. Morando: J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 82, 2345 (1986).
- 24) 小熊幸一, 渡川雅美, 酒井忠雄, 石田宏二, 二宮修治, 山根 兵: 「基礎分析化学」, p. 51, 朝倉書店 (1997).

(Manuscript received August 20, 1999;
in final form October 8, 1999)