鉄—酸水溶液界面のイオン吸着と電位—微分容量曲線[†]

村 川 享 男*・加 藤 敏 春*

Ionic Adsorption at the Interface between Iron and Acid Solution Interpreted by Differential Capacity vs. Electrode Potential Curves Studies on Electrical Double Layer and Corrosion (Part 1)

Takao MURAKAWA* and Toshiharu KATO*

It is widely known on the effects of inorganic anions and organic ions on the corrosion behaviors of iron. Since these ions inhibit corrosion by the adsorption on iron surface, it is valued for their adsorption capacity to determine it as a function of electrode potential. Adsorption capacity of inorganic ions was found to be arranged in ascending order of $\text{ClO}_4^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ by C-E curves. Whereas, adsorption-desorption potentials of these anions were indicated by several peaks on the above curves. Synergism and antagonism between inorganic anions and organic ions were interpreted in terms of ionic adsorption at the interface between iron and acid solution.

1. 緒 論

酸水溶液中で鉄の腐食を抑制するために使われる有機インヒビターは、共存するアニオンによって著しい影響を受けることが、すでに Iofa をはじめ多くの研究者¹⁾によって、腐食試験あるいは分極特性曲線の測定などから指摘されている。またごく最近に、Hackerman および Snavely ら²⁾によって、酸水溶液中の鉄の溶解量あるいは水素発生量から、有機インヒビターに対するアニオンの相乗作用を知ろうとして、系統的な実験もはじめられた。一般に酸の種類の違い(すなわちアニオンの違い)、あるいは酸水溶液中に添加したアニオンによって金属の腐食速度が変化する場合としては、(1) アニオンの吸着によって鉄の表面が保護される場合(たとえば少量の NaI の添加によって硫酸中で鉄の腐食が顕著に抑制される)。(2) 防食皮膜がアニオンによって破壊される場合(たとえばハロゲンイオンの共存によってステンレス鋼が孔食を起こす)。(3) アニオンの吸着が金属の溶解反応を促進する場合(たとえば硫酸中のカドミウムの腐食は KI の添加によって促進される)の3つがある。本報ではまず(1)の場合について、アニオンによる腐食抑制作用を、さらにまたそれらと有機アニオンおよび有機カチオンとの作用について、従来の分極特性曲線の測定に加えて、鉄—酸水溶液界面の電気二重層容量というパラメー

ターを利用して検討した。このように、界面の電気二重層(以下 edl と略す)の構造から金属の腐食機構を論じようとする研究は、今日まであまり行なわれていないが、著者らはその重要性を認め、ここに一連の研究を開始した。

酸水溶液中に浸した鉄試片と溶液との界面の edl 容量は、インヒビターの作用によって顕著に減少すること、すでに著者らの一人(村川)によって見出され³⁾、これをインヒビターの評価法とする試みがなされた。しかしこの場合、界面の edl 容量は交流インピーダンス・ブリッジで 1 kc の交流を用いて測定されたため、いわゆる Faraday 成分と非 Faraday 成分の分離が困難で、正確な議論をすることができなかった。この欠点は、最近のパルス技術を利用し著者の一人(村川)が⁴⁾、米国 Texas 大学の Hackerman 教授の研究室で行なったように⁵⁾、charging-up 法による容量測定を行なうことによって、容易に克服することができた。したがって本報では、そのような方法に基づいて、鉄—過塩素酸、硫酸および塩酸水溶液系について電極電位—微分容量の関係を測定し、さらに無機アニオン、有機カチオンおよび有機アニオンの効果についても実験を行なった。

2. 実 験 方 法

2-1 材 料

界面電気二重層容量の測定は、電極の表面状態によって著しい影響を受けるから、十分な注意がなされなければ再現性のあるデータをえることは困難である。たとえば、炭素含有量の多い鉄を使用すれば、酸水溶液中で

[†] 金属腐食と電気二重層に関する研究(第1報)

* 大阪市立大学応用化学教室(大阪市住吉区杉本町)
Dept. of Applied Chemistry, Faculty of Engin.,
Osaka City Univ.

第1図 電極の構造

は正確な edl 容量値を測定することは不可能に近い。なぜならば、鉄の表面がスマットで覆われるからである。したがって本研究では、Battle Memorial Institute において、zone-melting 法によって製造された 99.99% の高純度鉄（不純物：Ni, 20; Al, 15; C, 10; Si, 10; P, 9; Cu, 7; Co, 5; Cr, 5; S, 4; O, 3; Mn, 0.5; H, 0.2 ppm）を使用した。電極は第1図のごとくで、シリンドラ状の三フッ化エチレン樹脂の中央に孔をあけて、棒状の高純度鉄（直径 0.4 mm, 長さ約 1 cm）を埋込み、これを金型の中に入れ、200°C で樹脂を液状にしたのち、水圧機によって 50~100 kg/cm² の圧力で加圧し、鉄と樹脂との密着を良好にした。このようにして得られた鉄埋込みの樹脂を旋盤で加工し、鉄電極を組立てた。使用した過塩素酸および塩類は、いずれも市販の特級薬品（和光純薬製）である。

2-2 装置

第4図のような測定セルを用いて、円板状の表面をもつ鉄電極と白金網電極との間の容量を求めた。白金網電極の表面積は、鉄電極のそれと比較して非常に大きいから、得られる容量値は、鉄電極の容量値そのものと考えてよい。測定回路は第2図のごとくである。著者らの研究室で設計したパルス発生器は第3図のごとくで、出力電流 0~2 mA, パルス幅 10 μs, パルス高サ 0~50 V, 立上り, 0.1 μs の性能をもつようにした。

鉄-水溶液界面の電気二重層の容量を C とすれば、

$$Q = CV \dots \dots \dots (1)$$

ここに Q , V は、それぞれ電気二重層の電荷および二重層にかかる電圧である。(1)の両辺を t (時間) で微分すれば

第2図 測定回路

第3図 パルス発生装置回路図

$$\frac{dQ}{dt} = C \frac{dV}{dt} \dots \dots \dots (2)$$

ところで

$$\frac{dQ}{dt} = I \dots \dots \dots (3)$$

であるから

$$C = I / \frac{dV}{dt} \dots \dots \dots (4)$$

となり edl 容量は、それにかかる電圧 (V) の時間的変化とパルス電流 (I) の大きさから求められる。第5図の $V(t)-t$ 曲線の最初の傾斜は、電気二重層容量を示すものと考えられるが、時間の経過とともに界面を通じて電荷の移動が起こり（すなわち電解反応が起こり）、 $V(t)-t$ 曲線は直線性を示さなくなる。ゆえに、できるだけ短いパルスを使用し、その initial slope dV/dt を求めれば、近似的に Faraday 成分を含まない電気二重層容量となる。たとえば 2N-HCl 中で鉄の容量は、自然電極電位において、charging-up 法では 20 μF/cm² 程度の値を示すが、1 kc の正弦波交流（1 ms のパルスに相当する）で求めた場合は 40 μF/cm² となる。この差は Faraday 成分によるものと考えられる。したがって 10 μs, 1 mA 程度のパルスを用い、edl の充電曲線から HClO₄-, H₂SO₄-, HCl-Fe 系について電位-容量曲線を求めた。

第4図 測定セル

第5図 コンデンサーの充電曲線

C-E 曲線の測定は次の順序による。

1. 鉄電極をエメリーペーパー(000)で磨いたのち、ソクスレー抽出器に入れアセトンで数h洗浄。
2. 電極を酢酸(100%)と過塩素酸(60%)をとを20:1とした溶液中で電解研磨(0.4~0.5 A/cm²)。
3. 測定液中の酸素を除くため、高純度窒素ガス(99.99%)を約10h吹込み。
4. 測定しようとする酸水溶液中に電極を入れ、陽極溶解(電流密度4 mA/cm², 5 min)。
5. 10 mV/5 min の速度で、アノード電位からカソード電位まで分極し、鉄の溶解電位から水素発生電位にまでもちきたす*。
6. それぞれの電位において charging-up 法をもちいて dV/dt を求め、これから C を計算する。 dV/dt は、オシロスコープのスクリーンに現われる図形をボラロイドフィルムに撮影し、その傾斜を求める。

3. 実験結果

3-1 HClO₄, H₂SO₄, HCl-Fe 系の C-E 曲線

金属-酸水溶液界面状態の研究においては、アニオンは一般に特異吸着しやすいため、界面状態に著しい影響を与えると考えられる。そこで本研究においては、吸着力が比較的弱いアニオンをもつ酸として過塩素酸を選び、ついでその順序にアニオンの吸着力が増大すると考えられる H₂SO₄ および HCl について、それぞれ C-E 曲線を測定した。第6図は、これらの3つの酸水溶液に関する結果である。なお、これらの曲線に見られるピークの意味については考察の部で述べる。

3-2 ハロゲンイオンの吸着

第7図は、0.3N-HClO₄ 系に Cl⁻, Br⁻ および I⁻ などを、ナトリウム塩として添加したときの C-E 曲線の変化である。同一濃度については、Cl⁻ < Br⁻ < I⁻ の順序に容量が減少する。ただし Cl⁻ および Br⁻ は、それらの添加によってハロゲンイオンの吸脱着と見なされるピークが現わ

第7図 ハロゲンイオンの影響

第6図 過塩素酸、硫酸および塩酸系の C-E 曲線

れるのに対し、I⁻ については、その添加濃度によらずピークは測定されなかった(第7図)。

3-3 有機カチオンの吸着

アミン類は酸水溶液中で

となって有機カチオンを生成する。このようなカチオンは、過塩素酸水溶液中では鉄にはほとんど吸着しないが、SO₄²⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ などが共存すれば吸着が顕著に起こる(第1表)。またハロゲン酸の中では、HF 以外では明らかに吸着が認められる。第8図は、1N-HCl にキノリンを添加したときの C-E 曲線の変化を示す。

4. 考察

4-1 C-E 曲線のピークについて

edl 容量(C)は

$$C = \frac{dq}{dE} \dots \dots \dots (5)$$

であるから、C-E 曲線に現われるピークは、その電位において鉄電極表面の電荷(q)が急激な変化をするためと考えられる。電荷の急激な変化は、すなわち界面において溶媒分子、イオンまたは有機物の吸着・脱着あるいは双極子の配向の変化が起こるためである。ゆえに C-E 曲

第8図 有機インヒビターの効果

* 電位変化をカソード側からはじめる場合は、鉄電極に水素が吸収されるためと考えられるが、C-E 曲線の再現性がよくない。

第1表 インヒビターの添加による(自然電極電位における) edl 容量変化
1N-HClO₄-Fe 系 (25°C)

インヒビター	濃度 mol/l	$\frac{\Delta C}{C} \times 100\%*$
キノリン, ジメチルアニリン	濃度によらず	抑制効果なし
プロピオン酸ソーダ	2×10^{-1}	48%
NaCl	3	38%
NaBr	2	48%
NaI	10^{-2}	66%
NaCl+ ジメチルアニリン	2.5×10^{-1}	42%
NaCl+ キノリン	5.9×10^{-2}	42%
NaCl+ プロピオン酸ソーダ	濃度によらず	抑制効果なし

* C: インヒビターを添加しないときの edl 容量
 ΔC : インヒビターを添加したときの容量変化

線の解釈は、この考え方に基づいてなされなければならない。

第6図に示した酸水溶液-鉄電極系の C-E 曲線について、それぞれのピークが何を示すかを考察しよう。電位をアノード側からカソード側へ変化させたとき、noble な電位において起こる界面の変化としては、(1) 水分子の配向の変化、(2) ClO₄⁻, SO₄⁼, Cl⁻ などのアニオンの脱着、(3) OH⁻ の脱着、また less noble な電位においては、(4) H⁺ あるいは H の吸着などが考えられる。

4-1-1 HClO₄ 系

C-E 曲線が示す3つのピーク(左から A, B, C と呼ぶ)のうち、カソード電位部分のピーク C は、H⁺ または H の吸着と考えられる。他の2つのピークのうち、A は水分子の配向の変化あるいは OH⁻ の脱着、B は ClO₄⁻ の脱着に関係していると推測される。しかしピーク A が現われる電位付近においては、鉄の溶解反応が起こっているから、A は Fe²⁺ イオンに関係していることも考えられる。ところが、わずかな量のハロゲンイオンの添加によってピークが消失することから(第7図)、A は Fe²⁺ イオンに関係するものではないことが推定される。一方、食塩の添加によってピーク B はしだいに消失し、新しく Cl⁻ イオンによるピークが現われるという事実(第7図)、また過塩素酸の濃度(したがって ClO₄⁻ の濃度)によって B の高さが変化することなどから、B は ClO₄⁻ の脱着に基づいていることは間違いないと考えられる。

4-1-2 H₂SO₄ 系

この系に関しては、ピークはただ1つ D のみである。過塩素酸に少量づつ硫酸ソーダを添加した場合、ピーク A, B が消失したのちに現われる新しいピークが、H₂SO₄

系のそれと非常に類似していることから、D は SO₄⁼ の脱着によると推測される。

4-1-3 HCl 系

上記 4-1-2 の H₂SO₄ の場合と比較して、ピークと断定できるような部分は存在しない。その理由は、SO₄⁼ と比較して Cl⁻ は吸着が強く、したがってその脱着が不可逆であるからで、実際非常に less noble な電位において微分容量値が時間とともに変化し、そのような電位ではじめて Cl⁻ の脱着が起こると想像される。

さて上述のような吸着・脱着によるピークは、他の金属についてはどのように現われるのであろうか。Schmidt ら⁶⁾によれば、金電極については、同じ HClO₄ 系について ClO₄⁻ の吸着のピークは認められているが、H⁺ または H の吸着のピークは現われていない。Banta ら⁷⁾は、酸水溶液中の白金電極に関して、水素吸着に基づくピークを認め、一方 Popat ら⁸⁾は、同様に白金電極についてハロゲンイオンの吸着に基づく顕著なピークを測定している。ピークは、電解液中のアニオンなどによって影響されるが、同時にそれぞれの金属に特有なものである。ピークの解釈は多数の研究者によって試みられているが、固体金属については、今日の段階ではいざんとし定性的であり、十分に確実な根拠によらずに推測される場合が多い。著者らの推論も、やはりその弱点をまぬかれることはできず、今後さらに検討を続けるとともに、他の測定法による結果と合せ考えるつもりである。

4-2 HClO₄ 系にハロゲンイオンを添加した場合の C-E 曲線について

4-2-1 Cl⁻ イオン

1N-HClO₄ 系に、わずかつづ食塩を添加したときの C-E 曲線の変化は、第7図に示されたごとくであるが、この図は、Cl⁻ の吸着がいかに水分子の reorientation, OH⁻ あるいは ClO₄⁻ の吸着を妨害しているかを示すものである。Cl⁻ の添加濃度が大きくなれば、Cl⁻ の吸脱着に基づく新しいピークが現われるが、添加濃度がさらに増大すれば、C-E 曲線全体が非常に抑えられピークも小さくなる。

4-2-2 Br⁻ イオン

Cl⁻ と比較して、Br⁻ の場合ははるかに少ない濃度でピークが認められる。これは、Cl⁻ よりも Br⁻ の吸着が強いことを示している。Cl⁻ と比較して、Br⁻ のピークがあまり顕著でないことは、Br⁻ の吸着が不可逆であることを意味する。

4-2-3 I⁻ イオン

I⁻ の場合の特色は、Cl⁻ および Br⁻ の場合のようなアニオンによるピークが認められないことである。ただし C-E 曲線は、I⁻ のわずかな濃度でも極端に抑えられる。この事実は、I⁻ はきわめて強い化学吸着を起こし、

その脱着は測定された電位範囲では困難で、したがってピークが現われないと説明できる。

4-3 有機インヒビターの吸着について

有機インヒビターとして、たとえばジメチルアニリンあるいはキノリンについて検討しよう。これらは、いずれも添加しないときと比較して、C-E 曲線に著しい効果を与える(第8図)。このような有機物は、不可逆かつ強い化学吸着をすると考えられ、有機物による吸脱着のピークは測定されなかった。有機インヒビターのうちアミン系は、 H_2SO_4 および HCl 系では著しい効果があるが、過塩素酸水溶液中では、容量の変化はほとんど認められない(第1表)。一方、プロピオン酸ソーダは顕著に容量を低下させる。これら2つの事実は、第9図のように説明できる。

(a) は、過塩素酸水溶液中にアミンを添加したとき、 $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{smallmatrix}$ はオニウムイオン R^+ となって溶解する。しか

し電極へは近づけない。この過塩素酸水溶液に食塩を添加したとき、あるいは塩酸水溶液中では、 Cl^- が鉄に吸着し鉄表面は負になるので、 R^+ は(b)のように電極に強く引きつけられ、(c) または (d) のごとく吸着する。一方、過塩素酸中にプロピオン酸ソーダを添加したときは(e)の状態となるが、塩酸中あるいは塩素イオンを含む過塩素酸水溶液では、(f)のごとく結局吸着が阻害される。このように、 Cl^- あるいは R^- (アニオン活性剤) が鉄に吸着しやすい理由は、酸水溶液中で鉄の ϕ 電位が正にあるためと Antropov ら⁹⁾ は説明している。

ただしここで、 R^+ の吸着に関しては問題が起こる。すなわち、 R^+ が(c)のように吸着するとすれば、有機インヒビターの効率は、 N の孤立電子供与性が大きく寄与するという事実を説明することができない。この点につ

いては、著者らは $\left[\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{smallmatrix} \right]^+$ は edl に近づいたのち、

$\text{N} \begin{smallmatrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \\ \text{R}_3 \end{smallmatrix}$ のごとくになって化学吸着すると考えてい

る。この問題については、表面被覆率の測定に基づいてさらに検討する必要がある、その詳細は続報で述べよう。

前述したように、交流インピーダンスブリッジによる C-E 曲線の測定は、次の理由から正確ではない。

第10図は、パルス法およびブリッジ法とを比較したものであるが、ブリッジ法でえられる曲線は、パルス法と比較してアノード部分およびカソード部分で、 C の値が非常に大きくなっている。これは、この付近で Faraday 成分が大きく寄与しているためと思われる。一般的に交流ブリッジ法で測定される容量値 (C_B) は

$$C_B = C_{\text{edl}} + C_F$$

金属 溶液

R^+ : 有機カチオン R^- : 有機アニオン

第9図 有機インヒビターの吸着機構

C_{edl} : 電気二重層容量

C_F : ファラデー擬似容量

であり、界面の構造を知るために必要なものは C_{edl} であって C_F ではない。したがって金属-溶液界面の構造を検討するには、通常用いられるような交流ブリッジ法を使用することはできない。また Faraday 成分が大きいため、交流ブリッジ法でえられる C-E 曲線では、吸着-脱着ピークを見出すことが多い。

第10図 交流ブリッジ法と charging-up 法との比較

5. 結 論

金属の腐食機構、特にインヒビターによる防食機構の研究にさいしては、従来の分極特性曲線の解析に加えて、金属-溶液界面構造を示す重要なパラメーターとしての edl 容量を測定することの重要性を指摘したい。

本報で述べたような方法によって C-E 曲線を測定すれば、金属-溶液界面において、イオンならびに有機化合物がどのように吸着するかについて——現在まだ定性的ではあるが——種々の情報をえることができる。現在までの研究によって、鉄-酸水溶液系に関してイオンの吸着の強さは

であることを知り、またハロゲンイオンの吸着は有機カチオンの吸着を容易にするが、有機アニオンの吸着を妨げることも明らかにされた。なおこれら C-E 曲線に現われるピークは、その電位において吸着・脱着が起こることを示しており、ピークの形から ClO_4^- の脱着はかなり可逆的であるのに対して、 I^- の場合は非常に不可逆で、鉄と強い共有結合的な吸着をしていることが明らかにされた。これは、酸水溶液中での鉄の腐食に際して、 I^- イオンが強いインヒビターとして作用するという事実ともよく一致する。

なお、C-E 曲線からえられる推論が、実際の腐食試験結果とどのような対応をするかについては続報で述べる。

本研究を行なうに際し、種々の助言を与えられた米国 Texas 大学 Hackerman 教授、大阪市立大学工学部長浦教授に感謝するとともに、研究の遂行に当って援助と便宜とを与えていただいた大阪市立大学井本稔教授にお礼申し上げる。なお研究費の一部は米国 Sigma Xi 会

の研究助成金によった。ここに併せて謝意を表する。

(1966. 7. 22 受理)

(昭和 40 年 11 月 25 日第 32 回学術講演大会にて講演)

文 献

- (1) S. Iofa, E. Liachoretzkaya and K. Schorifor, C. R. Akad. Sci., U.S.S.R., **84**, p. 573 (1952); R. E. Conway and R. G. Barradas, Trans. of Symp. on Electrode Processes, p. 799, John Wiley, New York (1961) など
- (2) H. Hackerman, E. S. Snively and J. S. Payne, Jr., J. Electrochem. Soc., **113**, 677 (1966)
- (3) Ya. M. Kolotyrkin and L. A. Medvedeva, Zhur. Fiz. Khim., **29**, 1477 (1955)
- (4) 村川, 大橋, 長浦, 電気化学, **29**, 183 (1961); T. Murakawa, K. Ohashi and S. Nagaura, Memoire of the Faculty of Engineering, Osaka City Univ., **3**, 175 (1961)
- (5) T. Murakawa & N. Hackerman, Corrosion Sci., **4**, 387 (1964)
- (6) G. M. Schmidt and N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., **109**, 243 (1962)
- (7) M. C. Banta and N. Hackerman, J. Electrochem. Soc., **111**, 114 (1964)
- (8) P. V. Popat and N. Hackerman, J. Phys. Chem., **62**, 1198 (1958)
- (9) L. I. Antropov, Kinetics of Electrode Processes and Null Points of Metals, Council of Sci. & Ind. Research, New Delhi (1961)

<金属表面技術関連規格集 (JIS) 完成> !! 価格 1 部 2,500 円

[掲載内容例]

素材一覧、電気メッキ用語、電気メッキの記号による表示方法、銀メッキ検査方法、電気亜鉛メッキ、カドミウムメッキ、鉄素地上のニッケルおよびクロムメッキ、銅合金素地上のニッケルおよびクロムメッキ、亜鉛合金素地上のクロムメッキ、工業用クロムメッキ、金メッキ、ニッケルメッキおよびニッケル・クロムメッキ作業標準、メッキ作業設備標準、工業用クロムメッキ作業標準、亜鉛合金素地上のクロムメッキ作業標準、熔融亜鉛メッキ、熔融アルミニウム、熔融亜鉛メッキ作業標準、亜麻羽布、ラミー羽布、研磨材粒度、研磨材・研削トインおよび研磨布紙の用語および記号、研磨布、研磨紙、耐水研磨紙、エンドレス研磨ベルト、研磨ジスク、金属前処理塗料、航空機機体および機体部品の金属表面処理、航空機機体部品の塗料ならびに防護被覆、エリクセン試験方法、ビッカースカタサ試験方法、曲げ試験方法、塩水噴霧試験方法、サビ発生度測定方法、塗料一般試験方法、自動車部品の塗膜通則、ウェザーメーター(塩水噴霧試験を含む)、自動車部品のメッキ通則、キャス試験方法(コロドコート試験方法を含む)、熔融亜鉛メッキ試験方法、スズメッキ試験方法、亜鉛溶射製品試験方法、鉛溶射製品試験方法、アルミニウム溶射製品試験方法、熔融アルミニウムメッキ試験方法、金属表面のポリエチレン皮膜試験方法、2 度視野における色の X, Y, Z 系による表示方法、三属性による色の表示方法、物体色の測定方法、表面色の比較方法、色名、色に関する用語、キセノン標準白色光源、光沢度測定方法。

型 式 B 5 版 頁 数 約 600 頁

定 価 一部 2,500 円

申 込 送付先、氏名を明記のうえ、代金を添えて現金書留にて下記へお申し込み下さい。

振替利用の方は東京 123987 番です。

東京都千代田区神田岩本町 2 共同ビル 社団法人 金属表面技術協会