腐食抑制剤の作用 (その3)

荒牧 國次*

* 慶應義塾大学名誉教授

Action of Corrosion Inhibitors (Part 3)

Kunitsugu Aramaki*

* Professor Emeritus, Keio University

Corrosion inhibitors suppressing generalized corrosion of metals have been reviewed in the earlier articles, "Action of Corrosion Inhibitors (Part 1) and (Part 2)" [*Zairyo-to-Kankyo*, 56, 243 and 292 (2007)]. Actions of corrosion inhibitors for local corrosion, stress corrosion cracking, hydrogen embrittlement, corrosion-wear, corrosion of rebar in concrete and corrosion in non-aqueous solutions, and also of additives in rust preventing oils, scale inhibitors, oxygen scavengers, and volatile corrosion inhibitors are described in this review.

Key words : corrosion inhibitor, local corrosion, stress corrosion cracking, hydrogen embrittlement, corrosion-wear, reinforced concrete, non-aqueous solution, rust preventing oil, scale inhibitor, oxygen scavenger, volatile corrosion inhibitor

1. はじめに

前々回と前回の二つの解説「腐食抑制剤の作用 (その1) (その2)」^{1), 2)}において, 腐食抑制剤が吸着型, 酸化型および沈殿型に分類されることと, 各抑制剤の作用を代表的な抑制剤をあげながら説明した. また, 酸性水溶液中において存在する裸の金属表面と酸素を含む中性水溶液中における酸化物で覆われた金属表面に対する抑制剤の作用を「硬いおよび軟らかい酸塩基の法則」(HSAB 則)を用いて説明した. 詳しい内容は本誌の解説³⁾⁻⁵⁾にあるので, 参考にしていただきたい. (その1)と(その2)で述べた腐食抑制剤の作用は, 全面腐食で代表されるような電解質水溶液中における一般的な金属腐食を対象にするものである. そのほかにも, 腐食抑制剤が作用する腐食環境には様々なものがあるので, ここでまとめておきたい.

2. 局部腐食に対する抑制作用

2.1 局部腐食が起こる場合のアノード分極曲線

一般に局部腐食が起こる金属表面は不動態皮膜のような保護性の皮膜があって, その皮膜に局部的な欠陥部がある場合である. 欠陥部がアノードとなって金属が溶解し, その他の大部分がカソードとなるために, 金属の溶解は欠陥部に集中し, 激しい局部腐食になる. 局部腐食はアノード反応と関係するために, アノード分極曲線に特徴が現れるのが普通である. (その2)の図1に不動態皮膜を作る金属 M のアノード分極曲線を示してある. 活性領域で, 電位 E の上昇と共に電流密度 i が増加し, アノード反応,

が起こる. さらに E が高くなると, 表面に不動態皮膜を生じるために, i は急速に減少する. たとえば Fe では,

のように, 酸化物の皮膜すなわち不動態皮膜が生成する. この i の低い領域が不動態領域である. さらに E が増加すると,

によって, i は再び増加し, 過不動態領域となる.

ここでは, すでに不動態領域で表面が不動態化した Fe 電極を考える. たとえば, pH 8.49 のホウ酸塩緩衝溶液 (ホウ酸塩 Na_3BO_3 は酸化型抑制剤であるので, Fe 表面に安定な不動態皮膜を生成する) 中において, Fe 電極を不動態領域の一定電位に保てば, 表面に不動態皮膜が生成する. X 線光電子分光法によると, この不動態皮膜は主に Fe_2O_3 から成り, 表面に $FeOOH$ が存在し, BO_3^{3-} と Na^+ が少量含まれていて⁶⁾, 厚さは約 6.2 nm である⁷⁾.

この電極を同じホウ酸塩緩衝溶液中で遅い電位走査速度で動電位アノード分極曲線を測定すると, 図1の曲線 A のような曲線が得られる. 自然浸漬電位 (a 点) から E を正方向に移動すると, i は少しずつ増加する. 表面に不動態皮膜があるために活性領域は現れず, i の急速な増加が起こらずに, 約 0.9 V vs. SCE (以下も E はすべて SCE 基準) の b 点から i は増加し始め c 点に至る. a~b 間は安定な不動態皮膜で覆われているために i は小さく (不動態領域), b~c 間は (6) 式が起こる過不動態領域である.

次にこの溶液に 0.05 M の Cl^- を添加すると, 曲線 B のように変化する. 自然浸漬電位は a とあまり変わらないが, E の上昇と共に電流スパイクと呼ばれる i の小さな増加とすぐに元に戻る現象が現れる. E の上昇によって電流スパイクが多数現れた後, ある E で i は急速に増加し再び戻ってこない (d 点). このときの E が孔食電位 E_{pit} (この場合, 抑制剤無添加であるので E_{pit}^0 とする) で, 電極表面に安定な局部腐食 (ピット) が生じ, 不動態皮膜は破壊される. E_{pit} はピット発生による不動態皮膜破

* 〒158-0083 東京都世田谷区奥沢2-23-26 (2-23-26, Okusawa, Setagaya-ku, Tokyo, 158-0083 Japan)

図1 0.05 M Cl^- を含むホウ酸塩緩衝溶液中における不動態化 Fe 電極のアノード分極曲線 (曲線 A: Cl^- を含まない緩衝溶液中, 曲線 B: 抑制剤無添加, 曲線 C: 硬い塩基の沈殿型抑制剤 NaOTP 添加, 曲線 D: 軟らかい塩基の吸着型抑制剤 NaI 添加, 曲線 E: 酸化型抑制剤 Na_2WO_4 添加)

壊の尺度である。 Cl^- による不動態皮膜破壊の過程はまだ完全に解明されていないようであるが、次のように考えている。不動態皮膜表面へ Cl^- が吸着し、次に皮膜内部へと侵入する。不動態皮膜には欠陥部が存在するので、この部分へ侵入した Cl^- が集中し蓄積される。 Cl^- は不動態皮膜を構成する金属陽イオンと結合して可溶性物質を作り、皮膜を溶解させる。この溶解が地金金属表面に達すると、 Cl^- によって地金金属のアノード溶解反応が促進され、金属は局部的に腐食が進行するようになる。このため E_{pit} において i は急速に増大する。 Cl^- の局所的な集中の程度が少ない場合が電流スパイクの発生で、 Cl^- の侵入量が少ないために i の増加は小さく、また溶液中のホウ酸イオン、水や酸素の作用によってピット部の不動態皮膜が補修されるために、 i は元へ戻る。このように、電流スパイクの発生は孔食発生の前兆現象である。不動態皮膜が破壊された d 点直後の Fe 表面の電子線プローブ微小分析法 (EPMA) による分析結果が文献⁵⁾の図 2 にある。

E_{pit} 後に i が $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ になったときに (e 点), 電位走査を負方向へ切り換える。 E が高く (普通に Fe が腐食するときよりも約 0.8 V 正方向にある), ピット内部のアノード溶解は激しく起こるので, i は急速に増加し続ける。 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上のスケールが大きいことに注意して欲しい。しかし, E の低下とホウ酸塩や水による不動態皮膜再生の作用によって, ピット内に不動態皮膜が再生し始めると i の増加は減少に転じ, 曲線は f 点でピーク (i_{peak}^0) となり, その後急速に i は減少して元の不動態皮膜で覆われた状態と同じ値に戻る (g 点)。このときの E を再不動態化電位 E_{rep} (無添加 E_{rep}^0) と呼び, ピット成長の尺度となる⁸⁾。 E_{pit} および E_{rep} は不動態皮膜破壊と再生過程に関連する多くの因子に依存するために再現性が極めて悪く, 多数の実験値の平均値として求めるのが普通である。

2.2 硬い塩基の沈殿型抑制剤と軟らかい塩基の吸着型抑制剤による抑制作用

不動態皮膜破壊を抑制剤によって抑制する場合, ピットの発生と成長を抑制することが考えられる。ピットの発生は皮膜欠陥部における Cl^- 蓄積から皮膜溶解へと連なる現象によって起こるので, 欠陥部の溶解を抑制すればよい。このためには, 欠陥部で沈殿しアノード反応を抑制する沈殿型抑制剤が使われる。Fe 表面でピットが発生するときに不動態皮膜から溶解する金属イオンは主に Fe^{3+} であり, HSAB 則によれば硬い酸に属する (文献³⁾参照)。したがって, 硬い塩基の沈殿型抑制剤が Fe^{3+} と沈殿を作り, 欠陥部を補修すればピット発生が抑制できる。たとえば, オクチルチオプロピオン酸ナトリウム $\text{NaC}_8\text{H}_{17}\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2$ (NaOTP と略す。解離して OTP^- となり作用する。(その 2) 4.3.2 参照) を添加すると曲線 C のようになる。分極曲線は a 点付近から始まり, しばらくは何も起こらないが, そのうちに電流スパイクが発生する。 E が E_{pit}^0 になっても破壊が起こらないで, E_{pit}^1 になって不動態皮膜が破壊される。 $E_{\text{pit}}^1 > E_{\text{pit}}^0$ であり, 不動態皮膜破壊を抑制したことになる。 E_{pit}^1 直前の E における表面の EPMA の結果が文献⁵⁾の図 4 に示してある。欠陥部は沈殿によって修復され, その部分に S の存在が確認されたのは OTP^- に S が含まれているため, Fe (OTP)₃の沈殿によりピット発生が抑制されている。 Cl^- が蓄積されているが, 欠陥部に閉じこめられている⁷⁾。曲線 C の E_{pit}^1 後に走査方向を逆にすると, i は大幅に増大する。発生したピット内では Fe^{3+} が高濃度で pH が低く, ピット内部は裸の Fe が露出している状態である。裸の Fe は軟らかい酸であるので, 硬い塩基の OTP^- は作用できないためと, E が大きく正方向に移動しているためである。 i は増加し続け, 高い i_{peak}^1 で下降し始め, その後急速に i は低下し E_{rep}^1 で元に戻る。 $E_{\text{rep}}^1 < E_{\text{rep}}^0$ で, これは OTP^- がピットの成長を抑制しなかったことを示している。硬い塩基の沈殿型抑制剤はピット発生を抑制するが, ピット成長の抑制には効果がない。表 1 に硬い塩基の沈殿型抑制剤を添加したときの E_{pit} を示す。安息香酸ナトリウム $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$ (NaBz) は酸化型抑制剤であるが, 自身に酸化能力がなく, 局所的な沈殿によって腐食を抑制するので入れてある。8-キノリノール $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$ (8-QOH) は Fe^{3+} とキレート化合物の沈殿を作るが ((その 2) 4.3.2 参照), 沈殿が剥離しやすいので効果が低い。

ピットの成長を抑制するには, ピット内の地金金属の腐食を抑制しなければならない。ピット内は Cl^- と Fe^{3+} が高濃度で, Fe^{3+} の加水分解によって pH は低下し (pH 3 くらいになると言われている), 裸の地金 Fe 表面でアノード溶解が起こる。裸の金属表面は軟らかい酸であるから, 軟らかい塩基の吸着型抑制剤に効果がある。しかし, 溶液に添加された抑制剤がピットの内部へ移動するのは容易ではないので, 低濃度で高い抑制効果のあるものあるいは高濃度の添加が可能な抑制剤が選ばれる。その一例として, ヨウ化ナトリウム (解離したヨウ化物イオン I^- が作用する) を添加したときのアノード分極曲線を図 1 D に示す。a 付近から出発した曲線に電流スパイクがすぐ現れ, E_{pit}^2 で不動態皮膜が破壊される。 $E_{\text{pit}}^2 < E_{\text{pit}}^0$ であるので, この抑制剤はピット発生には抑

表1 硬い塩基の沈殿型抑制剤を添加した 0.05 M Cl^- を含むホウ酸塩緩衝溶液中における不動態化 Fe の孔食電位 E_{pit} (NaOTP: オクチルチオプロピオン酸ナトリウム $\text{NaC}_8\text{H}_{17}\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2$, NaDS: ドデカノイルサルコシナトリウム $\text{NaC}_{11}\text{H}_{23}\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CO}_2$, NaOI: オレイン酸ナトリウム $\text{NaC}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}_2$, NaBz: 安息香酸ナトリウム $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$, 8-QOH: 8-キノリノール $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$)

抑制剤	濃度 (M)	E_{pit} (V vs. SCE)
なし	—	0.20
NaOTP	1×10^{-3}	0.61
NaDS	1×10^{-2}	0.42
NaOI	1×10^{-3}	0.53
NaBz	5×10^{-3}	0.47
8-QOH	1×10^{-3}	0.20

表2 軟らかい塩基の吸着型抑制剤を添加した 0.05 M Cl^- を含むホウ酸塩緩衝溶液中における不動態化 Fe の再不動態化電位 E_{rep} (DBTU: 1,3-ジブチルチオ尿素 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NH})_2\text{CS}$)

抑制剤	濃度 (M)	E_{rep} (V vs. SCE)
なし	—	-0.43
DBTU	1×10^{-4} (飽和)	-0.30
NaBr	3×10^{-2}	-0.37
NaI	3×10^{-2}	-0.34

制効果がない。不動態皮膜の欠陥部に存在する Fe^{3+} は硬い酸であるので、軟らかい塩基の I^- は作用できないからである。その後、 E の走査を反転すると i が増加するが、すぐに i_{peak}^2 となって i は低下し、 E_{rep}^2 で不動態皮膜は再生される⁹⁾。これはピット内部に I^- が吸着し、ピットの成長を抑制するために i の増加が少なく、 E の低下と共にホウ酸塩や水により不動態皮膜が再生されたためである。この状態の表面の EPMA の結果が文献⁵⁾ の図 7 に示されている。ピット内部の裸の Fe に I^- が吸着し Cl^- が排除されている。 $E_{\text{pit}}^2 > E_{\text{pit}}^0$ であることはピットの成長を抑制することになる。表 2 にいくつかの軟らかい塩基の吸着型抑制剤を添加したときの E_{rep} を示す。あまり大きな抑制効果がないのは、ピット内への抑制剤の移動が困難なことに起因していると思われる。

また、ピット発生を抑制する硬い塩基の沈殿型抑制剤とピット成長を抑制する軟らかい塩基の吸着型抑制剤を混合添加することで、ピット発生と成長の両方を抑制することができる¹⁰⁾。

2.3. 酸化型抑制剤による抑制作用

酸素酸イオン MO_4^{2-} (M は金属イオンなど) で代表される酸化型抑制剤は、大部分が硬い塩基である。 NO_2^- は中間の硬さの塩基であるが、酸化反応で生成する OH^- が硬い塩基であるので、硬い塩基として扱うことができる。これらの抑制剤は硬い酸である Fe^{3+} と反応して不動態皮膜の欠陥部に沈殿し、ピット発生を防ぐことができる。したがって、ピット内は不動態皮膜が再生しやすくなる。 Na_2WO_4 を添加したときのアノード分極曲線を図 1 E に示す。a 点付近から出発した曲線は電流スパイクが現われた後 E_{pit}^3 でピットが発生し、不動態皮膜が破壊される。

表3 酸化型抑制剤を添加した 0.05 M Cl^- を含むホウ酸塩緩衝溶液中における不動態化 Fe の孔食電位 E_{pit} と再不動態化電位 E_{rep}

抑制剤	濃度 (M)	E_{pit}	E_{rep} (V vs. SCE)
なし	—	0.20	-0.43
Na_2MoO_4	1×10^{-2}	0.73	-0.32
Na_2WO_4	1×10^{-2}	0.32	-0.34
NaNO_2	1×10^{-2}	0.38	-0.24
NaNO_3	1×10^{-2}	0.25	-0.30
Na_2CrO_4	1×10^{-2}	0.34	-0.56
NaVO_3	1×10^{-2}	0.39	-0.65

$E_{\text{pit}}^3 > E_{\text{pit}}^0$ であるから、ピット発生を抑制している。 E_{pit}^3 直前における表面の EPMA の結果は、欠陥部を W 化合物の沈殿が覆い、蓄積した Cl^- を中に閉じ込めている (文献⁵⁾ の図 12 参照)。

E_{pit}^3 後に E の走査を反転させても i はあまり増加せず、比較的低い i_{peak}^3 で i は下降に転じ、 E_{rep}^3 で不動態皮膜は再生する。 $E_{\text{rep}}^3 > E_{\text{rep}}^0$ であるから、ピットの成長を抑制したことになる。これはピット内の裸の表面を酸化して硬い酸に変えるためと考えられる。このように、酸化型抑制剤はピット発生と成長の両方を抑制することができる¹¹⁾。表 3 に代表的な酸化型抑制剤 (ここでは自力で酸化力を持つもの) を用いたときの E_{pit}^3 と E_{rep}^3 の値の一例を示している。多くの酸化型抑制剤がピット発生とピット成長を抑制しているが、 CrO_4^{2-} と VO_3^- がピット成長を抑制していない。 E_{rep}^3 における電子顕微鏡観察から、大きなピットが成長していた¹¹⁾。適用条件を選ぶ必要があると思われる。

ピットが発生しなければピットの成長を抑制する必要はないので、ピットの発生をよく抑制し、また発生しても成長を抑制するように、 5×10^{-3} M の酸化型抑制剤とすぐれた沈殿型抑制剤である 1×10^{-3} M の NaOTP を混合して抑制剤に用いると、 Na_2MoO_4 , Na_2WO_4 , NaVO_3 , Na_2CrO_4 と NaOTP の混合物が E_{pit} を 0.72~0.76 V まで上昇させるが、完全にピット発生を抑制することはできない¹²⁾。一般に、 Cl^- のような侵食性陰イオン濃度 c_a と抑制性陰イオン濃度 c_i は E_{pit} との間に、

$$E_{\text{pit}} = a + b \log(c_i/c_a) \quad (7)$$

の関係がある^{13),14)}。ただし、 a , b は定数である。この研究で用いられた $c_a = 0.05$ M と高いために、すぐれた混合抑制剤といえども常識的に用いられる抑制剤濃度 $c_i = 5 \times 10^{-3}$ M + 1×10^{-3} M 程度では 0.9 V 以上の過不動態領域まで E_{pit} を高めることができない。しかし、あらかじめ抑制剤のち密な吸着膜 (自己組織化膜) を不動態皮膜表面に作り、化学修飾によって規則正しく重させた超薄膜 (厚さ 5.4 nm 以下) で覆った不動態化 Fe 電極は、 $c_a = 0.1$ M であっても不動態領域において電流スパイクも E_{pit} も現れないような、不動態皮膜の破壊を完全に防止することが可能である¹⁵⁾⁻¹⁸⁾。

3. 応力腐食割れに対する抑制作用

引張り応力のかかった金属が腐食環境で局部腐食を生じた場合に、局部腐食を起源とした割れが起こり、腐食

は金属内部へと割れを伴って進展する。ピット内部の溶液には Cl^- のような侵食性陰イオンの濃度が高く、pH が低いために再不動態化しにくく、ピット底部から応力によってき裂が起こると、き裂の先端部がアノード部に、他の大部分の表面がカソード部になって、き裂の先端部で金属の溶解が進行する。ピット内の溶液の交換によってき裂が再不動態化されても、先端部は再不動態化されにくいので、内部へ割れが進展する。この様子を模式図で図2に示す。このような応力腐食割れは薄い不動態皮膜を作るステンレス鋼、アルミニウム合金、チタン合金などで起こりやすい¹⁹⁾。

応力腐食割れを抑制するために腐食抑制剤が使われる。研究は数多く行われているが、統一的な考え方に基づいて抑制剤を選び、その作用機構を解明している例は少ないようである。そのいくつかを紹介する。

1 M Na_2CO_3 + 1 M NaHCO_3 溶液中におけるマンガン鋼の応力腐食割れを抑制するのに Na_2CrO_4 が用いられる。この抑制剤は酸化型抑制剤で、局部腐食を抑制するので、応力腐食割れも抑制できる。応力腐食割れの抑制にはピット内部に移動する必要があるため、高い濃度を必要とする²⁰⁾。100℃の酸性 NaCl 水溶液中における鋭敏化(700℃で10 h 処理)した SUS304 ステンレス鋼の粒内応力腐食割れを 600 h の U ベンド試験によって種々の抑制剤の効果を調べた。割れの起こらなかった抑制剤として NaI , SnCl_2 , SnCl_4 , CdI_2 , CdSO_4 , プチルアミンなどがあげられている。 I^- やプチルアミンは酸性水溶液中で有効な吸着型抑制剤であり、 Sn^{2+} や Cd^{2+} もき裂中の金属表面に吸着して割れを抑制しているのかも知れない²¹⁾。 I^- の抑制作用は酸性 0.5 M NaCl 溶液中 (55℃) における SUS321 ステンレス鋼の応力腐食割れについて検討され、 I^- の吸着によってアノード反応を抑制し、応力による腐食速度の増加を抑制することが明らかにされている²²⁾。

室温の 1 M HCl 中における SUS304 ステンレス鋼の応力腐食割れはベンズイミダゾール-2-チオール $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}(\text{SH})\text{NH}$, ベンゾチアゾール-2-チオール

$\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{C}(\text{SH})\text{S}$, フェニルチオ尿素 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSNH}_2$ によって抑制される²³⁾。また、70℃の 0.5 M H_2SO_4 中における鋭敏化 SUS304 ステンレス鋼の粒内応力腐食割れがフ

図2 応力腐食割れの模式図

エニルチオ尿素, ジベンジルスルホキシド ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$)₂ SO によって抑制される²⁴⁾。これらの抑制剤はすべて軟らかい塩基の吸着型抑制剤であり、き裂先端部の裸の金属表面に吸着し、アノード反応を抑制するものと考えられる。

1×10^{-4} M の種々の陰イオンを含む水溶液 (95℃) 中における鋭敏化 SUS304 ステンレス鋼の粒内応力腐食割れ発生頻度に及ぼす陰イオンの影響を陰イオンの硬さの尺度によって解析し、硬い塩基である陰イオンが不動態皮膜の安定化によって応力腐食割れ発生頻度を抑制する²⁵⁾。また、陽イオンの添加による応力腐食割れへの影響を調べた結果、硬い酸の陽イオンがき裂発生過程を抑制するが成長過程には影響しない²⁶⁾。

総合的に考えれば、局部腐食発生を抑えるための酸化型抑制剤や硬い塩基の沈殿型抑制剤と、き裂先端部のアノード反応を抑制するための軟らかい塩基の吸着型抑制剤が有効である。

4. 水素脆化に対する抑制作用

水素発生反応は次のように段階的に進行する。水素イオンがカソード反応によって電子と反応し、生成した原子状水素が金属表面に吸着する。

この吸着した水素原子は

のように、気体の水素分子となって表面から放出される。 H_{ads} は小さいので、一部が金属格子を通り抜けて金属内部へ侵入する。

金属に吸収された水素原子 H_{abs} の濃度が高くなると、金属内部で反応し、

気体の水素分子を生成するために、金属内部に割れを生じる。この様子を図3の模式図で示す。これが水素脆化で、鉄鋼、Ti, Zr などに pH 4 以下で起こる。また、硫化水素 H_2S の存在が H_{abs} の生成を促進する²⁷⁾。

水素脆化を抑制するには(8)式の反応を抑制すればよいので、アミン RNH_2 など²⁸⁾、第四アンモニウム塩 R_4NX (X は吸着性陰イオン)²⁹⁾、ベンゾトリアゾール $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NNH}$ (この抑制剤は中性水溶液中では沈殿型抑制剤であるが、酸性水溶液中では吸着型としても作用できる)³⁰⁾、三重結合を持つアルコール³¹⁾⁻³⁴⁾ のような吸着型抑制剤や酸性水溶液で作用する沈殿型抑制剤に効果がある。これらの抑制剤は吸着によって(8)式の反応の活

図3 水素脆化の模式図

性点を占めるので、 H_{ads} が生成しにくくなり、 H_{abs} も減少する。

0.5 M HCl 中における 1010 鋼に対するピロール C_4H_5N と 1-フェニルプロピノール $HC\equiv CCH(OH)C_6H_5$ の腐食抑制率 I (解説「腐食抑制剤の作用 (その 1)」¹⁾ 1.5 (6) 式に示されている。腐食抑制効果を示す数値) はそれぞれ 40% と 68% であるが、侵入した水素量についての抑制率は 87% と 98% である³⁴⁾。チオ尿素 $(NH_2)_2CS$ を添加すると (9) 式、(10) 式の反応を抑制するために (11) 式が促進され、また、塩化白金酸 H_2PtCl_6 を添加するとこれらの反応が促進されるので、(11) 式が抑制されると考えられる³⁵⁾。

5. 腐食-摩耗に対する抑制作用

石炭をパイプラインで輸送するために、石炭粉末を水と混合した石炭スラリーが鋼管中を流動する。このような固体と流体が衝突する金属面では、腐食と共に固体の衝突による金属の摩耗が起こり、腐食が加速される。腐食-摩耗を防ぐ目的で腐食抑制剤が使われる³⁶⁾。中性水溶液中の腐食であるので、酸化型抑制剤や沈殿型抑制剤によって表面に不動態皮膜を作っておき、さらにスラリーにもこれらの抑制剤を添加して摩耗により剥ぎ取られた皮膜を補修することによって、腐食-摩耗が抑制される³⁷⁾。また、陰イオンあるいは中性界面活性剤を添加して、金属表面 (不動態皮膜表面) 上に吸着させると、配列した界面活性剤分子が潤滑効果によって摩耗を減少させる³⁸⁾。

表 4 に酸化型抑制剤のモリブデン酸塩 Na_2MoO_4 およびタングステン酸塩 Na_2WO_4 に酸化型抑制剤の亜硝酸塩 $NaNO_2$ 、リン酸塩 Na_3PO_4 または沈殿型抑制剤 1-ヒドロキシエチルジジン-1, 1-ジホスホン酸塩 $CH_3C(OH)(PO_3Na)_2$ (HEDP) を加えた混合抑制剤を添加した 245 ppm NaCl+45 ppm Na_2SO_4 水溶液 (pH 8.58) に石炭粉末を 15% と 30% 加えたときの鋼の腐食-摩耗に対する抑制率を示す³⁸⁾。摩耗が加わったために起こる激しい腐食を高い抑制率によって防いでいる。

6. コンクリート中の鉄筋の腐食に対する抑制作用^{39), 40)}

セメントと水を混ぜたものが固化すると、混入した空気と凝縮収縮によって、体積の 10~20% に相当する細孔

表 4 石炭粉末を添加した 245 ppm NaCl+45 ppm Na_2SO_4 溶液 (pH 8.58) 中における鋼の腐食-摩耗に対する抑制率 I (HEDP: 1-ヒドロキシエチルジジン-1, 1-ジホスホン酸塩)

抑制剤	I (%)	
	15% 石炭	30% 石炭
0.005M Na_2MoO_4		
+0.005M $NaNO_2$	98.9	97.0
+0.005M Na_3PO_4	99.1	92.3
+0.005M HEDP	98.9	94.0
0.005 Na_2WO_4		
+0.005M $NaNO_2$	99.2	95.1
+0.005M Na_3PO_4	99.1	93.1
+0.005M HEDP	96.9	94.0

がコンクリート中にできる。この細孔内に存在する溶液は pH 12~13.5 の強塩基性である⁴¹⁾。Fe の電位-pH 図から見れば不動態領域で、表面には Fe_2O_3 や Fe_3O_4 から成る不動態皮膜があって、腐食は起こらない状態にある。しかし、大気中に長期間曝露されることで、大気中の酸性不純物の CO_2 や SO_2 が侵入し、細孔内の溶液の pH を下げ、また Cl^- の侵入によって不動態皮膜が破壊される。pH の低下は不動態皮膜を弱体化するが、長期にわたって徐々に起こり全面腐食になる。ダメージの大きいのは Cl^- による不動態皮膜の破壊で、局部腐食となるので局部的に生成した腐食生成物の体積膨張がコンクリートの破壊を招くことになる。 Cl^- の混入は海洋環境からの侵入と海砂を使用することに原因がある。

セメントと水を混合する段階で添加することによって鉄筋の腐食を抑制する代表的な抑制剤が亜硝酸カルシウム $Ca(NO_2)_2$ である。 NO_2^- が酸化型抑制剤として作用し、鉄筋表面の不動態皮膜をより完全なものとして腐食を抑制する。 Cl^- の侵入に対して欠陥部のピット発生を抑制し、またピットの成長を抑制するので、鉄筋の局部腐食を防止する。亜硝酸塩は毒性があるために、代替としてのホウ酸塩 Na_3BO_3 やモリブデン酸塩 Na_2MoO_4 も有効な酸化型抑制剤である。このほかにも、ポリアルコール、ポリフェノール、砂糖など毒性のないものとモリブデン酸塩を混合して使うことが考えられている⁴²⁾。

固化したコンクリートの表面から内部へ侵入させる抑制剤を移動性腐食抑制剤 (MCI) と呼び、たとえばアルカノールアミン (エタノールアミン $HOCH_2CH_2NH_2$ のような OH 基の入ったアミン) を界面活性剤と混合して用いると有効であると言われている⁴³⁾。割れの入った鉄筋コンクリートの腐食を抑制する方法として利用価値のありそうな方法であるが、アルカノールアミンは普通吸着型抑制剤であるので、酸化型か沈殿型抑制剤の方により効果があると思われる。カルボン酸塩のような界面活性をもった沈殿型抑制剤が有効かも知れない。また、気化性抑制剤 (後述, 11. 参照) が割れた部分を通して内部へ侵入できれば、効果がある可能性がある。

7. 非水溶液中の腐食に対する抑制作用

水を含まない非水溶媒 (多くは有機溶媒) 中でも金属が腐食する。この腐食とその抑制について、すでに解説「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」⁴⁴⁾ やその他の解説^{45), 46)} で述べた。非水溶媒の中で電解質溶液となるのは比誘電率のある程度大きい極性溶媒である。このような溶媒に支持電解質と酸化剤が含まれると、腐食は電気化学的に進行する。たとえば、0.1 M $LiClO_4$ (支持電解質) と 0.01 M の $FeCl_3$ (酸化剤) を含む無水メタノール CH_3OH 溶液中で Fe はアノード反応

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad (13)$$

とカソード反応

によって腐食が進行し、その腐食速度は 0.5 M HCl 中の Fe の腐食速度よりも大きい^{46), 47)}。 $FeCl_3$ を含むアセトニトリル CH_3CN 中における Fe でも同様な腐食が起こる。

酢酸 CH_3CO_2H のようなプロトン供与性溶媒中の Fe では、酢酸が解離して

生成した H^+ が酸化剤として作用し、(13) 式のアノード反応とカソード反応

によって腐食が進行する。この場合は H^+ や CH_3CO_2^- が支持電解質となる。カルボン酸を含むアセトニトリルやジメチルホルムアミド $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ 中でも同じような腐食が起こる^{51), 52)}。このように、非水溶液中でも水溶液中と同様な腐食が起こる。

0.1 M LiClO_4 と 0.01 M FeCl_3 を含むメタノールやアセトニトリル中における Fe 腐食の抑制は、裸の Fe 表面が存在するので、酸性水溶液中の Fe の腐食抑制と同じように考えればよい^{48) - 50)}。すでに解説 (その 1) 図 3 に示したように、 FeCl_3 を含むメタノール中における Fe 表面に N, N-ジメチルヘキサデシルアミン $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_2$ は化学吸着し、 1×10^{-2} M のときの I は 98.3% である⁵³⁾。図 4 にこの溶液中における 1×10^{-2} M のアルキルアミン $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$, N, N-ジメチルアルキルアミン $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_2$ およびアルカンチオール $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SH}$ の抑制率 I を示す。 n の増加と共に吸着皮膜の厚さが増すために Fe^{3+} の移動を抑制し、高い I が得られる⁵³⁾。

静電吸着も水溶液中と同じように起こる。 1×10^{-3} M NaBr を添加すると Br^- の化学吸着が起こり、 I は 91% である。一方、塩化トリメチルヘキサデシルアンモニウム $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ の添加により吸着した Cl^- とアンモニウムイオンが静電吸着して I は 96% である。両者を混合して添加すると、協同抑制効果によって I は 98.4% へと上昇する。 Br^- とアンモニウムイオンが静電吸着して効果を高めている⁵⁴⁾。

以上は吸着型抑制剤による腐食の抑制であるが、非水溶液中で溶解した金属イオンと結合して不溶性の錯体や塩の沈殿ができれば、沈殿型抑制剤として腐食を抑制することができる。カテコール $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ は 0.1 M LiClO_4 を含む無水メタノール中で解離するので、(16) 式によりカソード反応を促進する。

図 4 0.1 M LiClO_4 と 0.01 M FeCl_3 を含む無水メタノール中における Fe 腐食に対する 1×10^{-2} M N, N-ジメチルアルキルアミン $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (○), アルキルアミン $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$ (△) およびアルカンチオール $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SH}$ (□) の抑制率 I と炭素数 n の関係⁵³⁾

一方、アノード反応 (13) 式によって生成した Fe^{2+} と $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{O}^-$ が反応して、

のような、無電荷の錯体 (キレート化合物) が水素結合によって隣接分子と結合した沈殿を生成し、アノード反応を抑制する⁵⁵⁾。

非水溶液中の腐食で注意しなければならないことは、ステンレス鋼、アルミニウム、チタンのような不動態皮膜によって腐食を防止する金属である。不動態皮膜は常に自己補修することで高い抑制効果を保っているが、不動態皮膜の再生のためには水が必要である。メタノール中では 500 ppm 以下の含水量では不動態化しないといわれている⁵⁶⁾。不動態皮膜によって腐食が防止されている金属で、不動態皮膜が維持できないと激しい局部腐食が起こる。時には非常に激しい全面腐食によって金属が溶解するので、注意が必要である。水を添加することができれば、水によって不動態化するので腐食は抑制される。また、無水の非水溶液中で酸化型抑制剤は作用できないのが普通である。

電解質溶液を作りにくい、比誘電率が低い非極性溶媒中においては一般に金属の腐食は起こらないが、水が混入すると金属表面に水膜や水滴を作るので、その部分で腐食が発生する。石油系の溶媒には非極性溶媒が多いが、その中に酸素の溶解量が水中よりも 10 倍も多いので、カソード反応が促進されやすい。これらの水膜や水滴中の腐食の抑制には、中性水溶液であれば酸化型か沈殿型、酸性水溶液であれば吸着型抑制剤を使えばよい。ただし、抑制剤は非極性溶媒にも水にも溶解することが好ましい。

8. 防錆油に添加される抑制剤の作用

石油系の油やエステル、シリコンなどの合成油に、防錆能力を向上させるために抑制剤が添加される⁵⁷⁾。抑制剤には長鎖のカルボン酸 RCO_2H (R はアルキル基 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) またはその塩 $\text{M}(\text{RCO}_2)_n$ (M は金属イオン)、長鎖のアルキルスルホン酸の金属塩 $\text{M}(\text{RSO}_3)_n$ 、アルキルベンゼンスルホン酸のアミン塩 $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{NH}_3\text{R}'$ 、長鎖のアルキルアミン RNH_2 、ソルビタンモノオレエート (ソルビトールのオレイン酸エステル)

$\text{OCH}_2\text{CHOHCHOHCHOHCH}_2\text{OCOC}_{17}\text{H}_{33}$ のような界

面活性剤などが使われる。長鎖のアルキル基を持つのは油溶性を高めるためと、抑制剤の非極性基による腐食性物質の拡散を抑制する効果を高めるためである。いずれも硬い塩基の吸着型抑制剤で、大気中で生成した薄い酸化膜で覆われた金属上に存在する多価の金属イオン (硬い酸) と結合して、安定な吸着皮膜を作る。極性基で吸着したイオンまたは分子の非極性基は金属から離れる方向に伸び、油と分散力 (ファンデルワールス力) で結びついて皮膜を厚くし、ち密にする。この様子を図 5 A に模式図で示す。この疎水性の皮膜が外部から侵入する水、酸素、塩類などの腐食性物質の金属への接近を妨害し、腐食を防止する。

高温、多湿の環境で作製された金属製品の表面は酸化

膜だけではなく水膜で覆われたり、大気中から結露した水滴が存在することがある。この水膜や水滴は腐食発生の原因になるので取り除く必要がある。このため、防錆油に添加される抑制剤には水と置き換わる「水置換性」が要求される。図5Bに示すように、この現象は金属表面における油中の水滴の接触角 θ が 90° より大きくなると、次式の置換エネルギー D_{wo} が負になり安定化するために起こる。

$$D_{wo} = \gamma_{so} - \gamma_{sw} = \gamma_{wo} \cos \theta \quad (19)$$

ただし、 γ_{so} 、 γ_{sw} 、 γ_{wo} はそれぞれ金属/油、金属/水、水/油の間の界面張力である⁵⁸⁾。

この作用の説明は、腐食抑制剤を界面活性剤と考えると理解しやすい。抑制剤の極性基、非極性基を界面活性剤の親水基、親油基（疎水基）に対応させる。薄い酸化膜で覆った金属表面に水滴を落とし、油中に入れると、図5Cのように普通 $\theta < 90^\circ$ になる。この油中に界面活性剤（抑制剤）を添加すると、Dのように、油と金属の界面では酸化膜表面に親水基が、油中に親油基が配列し、油と水の界面では水側に親水基、油側に親油基が配列して安定な状態を作る。しかし、金属と水の界面には親油基の行き場がないので配列しない。このように、金属/油、水/油の界面が安定化するのに金属/水界面が安定化しないので、安定な金属/油界面と水/油界面を広げようとする。すなわち、金属上の水/油の界面が矢印方向へ移動し、 θ が増加し、 $\theta > 90^\circ$ となる(E)。さらに界面活性剤の配列は広がり、水滴は球形へと近づく。最後に水滴は金属表面から離れ、金属表面の薄い酸化膜全体に活性剤が吸着し、水滴も活性剤に覆われて油中に分散し、水置換性が達成される(F)。油中の金属表面、水共に親油基が外側に配列しているため、水滴が再び金属面上に付着することはない。

9. スケール抑制剤の作用

硬水のようなカルシウムなどの沈殿しやすい成分の多

図5 防錆油に添加された抑制剤の作用(A)と抑制剤の水置換性の模式図(B)～(F)

い水を装置で使うとき、ボイラーで加熱し、熱交換器で熱交換し、冷却塔で冷却を繰り返すと、炭酸カルシウム CaCO_3 、硫酸カルシウム CaSO_4 やシリカ SiO_2 などの沈殿（スケール）が析出するようになる。スケールの析出は装置の伝熱性を悪くし、腐食の原因にもなるので、スケール防止用の抑制剤が使われる。スケール抑制剤は腐食抑制剤が兼ねることが多いために、腐食抑制剤として取り扱われることが普通であったが、第10回腐食抑制剤に関するヨーロッパシンポジウム（2005年）でスケール抑制剤が独立したテーマとして取り上げられた。

スケール生成と抑制の機構はまだ定説に至っていないが、最も受け入れられているモデルの吸着説⁵⁹⁾に基づいて述べる。結晶化する物質の微粒子が結晶表面に到達すると、微粒子は結晶成長点（結晶面の段差、ステップが折れ曲がった点、キンク）や細孔（ピット）のような活性点に移動して、非可逆的な吸着結合によって結晶状に固定される。この活性点に抑制剤が吸着すれば、微粒子は結晶成長に使えず、スケール成長は抑制される。抑制剤の吸着は結晶核の成長段階では静電吸着（物理吸着）であるが、結晶成長点での吸着は非可逆な化学吸着であると考えられている。

スケール抑制剤の代表的なものの一つにホスホン酸誘導体（CとPが直接結合しているリン酸誘導体、 $\text{C-PO}_3\text{H}_2$ 構造を持つものあるいはその塩、（その2）4.3.1参照）がある^{60)～64)}。解離した C-PO_3^{2-} が活性点の Ca^{2+} と結合して吸着することによって、活性点を失わせ、結晶成長を抑制する。この化合物は1970年代に冷却水系で多用されていたポリリン酸塩が加水分解されリン酸塩となって、河川水や海水の富栄養化の原因になるために、使用されなくなったときの代替として広く使われるようになったが、加水分解されないことが自然浄化されにくいことにつながり、使いにくい方向にある。

もう一つのスケール抑制剤はカルボン酸基 $-\text{COOH}$ 、スルホン酸基 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、アミド基 $-\text{CONH}_2$ などを持つ高分子化合物（ポリマー、（その1）2.7参照）で^{59), 64)～73)}、た

例えばポリアクリル酸 $(\text{CH}_2\text{CHCOOH})_n$ は COOH が解離して COO^- となり、活性点の Ca^{2+} と結合して結晶成長を抑制する。表5に CO_2 を飽和した Ca^{2+} を含む NaCl 溶液および Ca^{2+} と Na_2SO_4 を含む NaCl 溶液中に 71°C で24h置いた後の、 Ca^{2+} 濃度変化から求めた CaCO_3 と CaSO_4 スケール析出に対する10ppmのスケール抑制剤の抑制率 I_s を示す。 I_s は次式で求める。

$$I_s(\%) = 100\{1 - (c_a - c_c) / (c_a - c_b)\} \quad (20)$$

ただし、 c_a は最初の Ca^{2+} 濃度、 c_b は24h後の抑制剤無添加のときの Ca^{2+} 濃度、 c_c は抑制剤添加のときの24h後の Ca^{2+} 濃度である。ポリマー抑制剤には環境にやさしい天然物ポリマーも用いられている⁶⁸⁾。HSAB則から考えると、ホスホン酸イオン $-\text{PO}_3^{2-}$ 、カルボン酸イオン $-\text{COO}^-$ 、スルホン酸イオン $-\text{SO}_3^-$ などは硬い塩基に属するので、硬い酸である

表5 スケール抑制剤の CaCO_3 および CaSO_4 析出に対する抑制率 I_s

スケール抑制剤	I_s (%)	
	CaCO_3 析出	CaSO_4 析出
有機ホスホン酸塩	95.5	76.9
アクリル酸塩ポリマー	16.7	92.3
カゼインポリマー	54.2	87.2
糖類ポリマー	16.7	89.7
大豆蛋白ポリマー	16.7	92.3
アスパラギン酸ポリマー	6.6	79.5

Ca^{2+} と結合して、結晶成長の活性点を失わせることでスケール抑制剤としての効果を発揮できる。一方、硬い塩基である CO_3^{2-} や SO_4^{2-} と結合する硬い酸の抑制剤に効果があってもよさそうに思えるが報告がない。 Fe^{2+} や Fe^{3+} が CaCO_3 の結晶成長を抑制するという報告があるので⁷⁴⁾、このタイプのスケール抑制剤も開発可能かも知れない。

10. 脱酸素剤の作用

ボイラー水系のような密閉系では、溶存酸素の除去はカソード反応を抑制できるので、有効な腐食抑制手段である。この目的のために脱酸素剤（酸素スカベンジャー）が使われる^{75)~77)}。従来から用いられている脱酸素剤は亜硫酸ナトリウム Na_2SO_3 とヒドラジン N_2H_4 である。亜硫酸ナトリウムは

によって、酸素を消失させる。この化合物は毒性が低く扱いやすいが、生成物の Na_2SO_4 が電解質であるために、ボイラー水の導電性を高め、腐食の可能性を残す。

ヒドラジンは

によって、酸素を除去する。反応は pH 10 のアルカリ性で行われ、ヒドロキノン $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ が反応の触媒になる。また、140℃で鉄鋼表面に不動態皮膜を生成する。発生する N_2 ガスは無害であるので、脱酸素剤としてはすぐれている。しかし、ヒドラジンには消化器系、皮膚接触などに毒性があり、種々の臓器への発がん性もある。こうして、従来から用いられてきた脱酸素剤には大きな欠点があり、代替が求められてきた。

新しい脱酸素剤として、カルボヒジラジド $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO}$ 、ジエチルヒドロキシルアミン $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NOH}$ 、ヒドロキノン $p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ 、エリソルビン酸 $\text{CH}_2\text{OHCHOHCHCOH}=\text{COHCOO}$ 、メチルエチルケトオキシム $\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{C}=\text{NOH}$ 、N-アミノピロリジン $(\text{CH}_2)_4\text{NNH}_2$ 、N-アミノ-4-メチルピペラジン $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{NNH}_2$ などが提唱されている^{76)~78)}。

11. 気化性抑制剤の作用

密閉したクラフト紙やプラスチックフィルム中の金属製品の大気腐食を抑制する目的で使用される抑制剤で、

アミンの亜硝酸塩やカルボン酸塩などが用いられる^{79)~81)}。大気中に気化する必要があり、常温で 10^{-7} mmHg (1.3×10^{-5} Pa) 以上の蒸気圧を持つものが多い。表6に気化性抑制剤として用いられる化合物の蒸気圧を示す。上記の抑制剤は Fe や Al とそれらの合金に有効なものであるが、Cu, Ag, Zn などにはベンゾトリアゾール

$\text{C}_6\text{H}_4\text{NHN}=\text{N}$ やベンズイミダゾール $\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCH}=\text{N}$ が有効である。

Fe 系金属の気化性抑制剤として古くから用いられている亜硝酸ジシクロヘキシルアンモニウム（ジシクロヘキシルアミンの亜硝酸塩）は気化した後に大気中の水が金属表面で結露して生成した水膜に溶解して作用する。この抑制剤は、

のように解離し、Fe 表面に化学吸着すると考えられている。しかし、大気中に曝露された Fe 表面が裸の Fe であることは考えにくいし、 NO_2^- は酸化型抑制剤であるので、表面に酸化物の薄い皮膜を生成し、その上に $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}$ が化学吸着あるいは $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}_2^+$ が静電吸着すると考えた方が無理がない。N の化合物は硬い塩基であるので、酸化物中の Fe^{2+} や Fe^{3+} に吸着することは可能で、そのため皮膜の撥水性は増加する。カルボン酸塩も溶存酸素と共に酸化皮膜を作ったり、沈殿皮膜を作るものと思われる。ベンゾトリアゾールやベンズイミダゾールの Cu, Zn に対する抑制作用は高分子錯体の沈殿皮膜生成による（(その2), 4.3.2 参照）。

亜硝酸ジシクロヘキシルアンモニウムそのものは比較的毒性が低いので、よく使われているが、この化合物は第二アミンの亜硝酸塩であるので、容易に反応して、

のように、発がん性のニトロソアミンに変わる可能性がある⁸²⁾。取り扱いには十分注意する方が賢明である。

12. おわりに

この解説のシリーズでは、(その1)で序論と吸着型抑

表6 気化性抑制剤の蒸気圧（測定温度：*は41℃，他は常温）

気化性抑制剤	蒸気圧 (Pa)
ベンゾトリアゾール $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3\text{H}$	5.32
亜硝酸ジイソプロピルアンモニウム $(\text{CH}_3\text{CHCH}_3)_2\text{NH}_2\text{NO}_2$	0.648
亜硝酸ジシクロヘキシルアンモニウム $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}_2\text{NO}_2$	0.017
安息香酸シクロヘキシルアンモニウム $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_3\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5$	0.010
カブリン酸ジシクロヘキシルアンモニウム $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}_2\text{O}_2\text{CC}_9\text{H}_{19}$	0.073
安息香酸ヘキサメチレンインモニウム $(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5$	0.10*
ニトロ安息香酸ヘキサメチレンインモニウム $(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	1.3×10^{-4} *
安息香酸ジシクロヘキシルアンモニウム $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}_2\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5$	1.5×10^{-4} *

制剤, (その2)で酸化型抑制剤と沈殿型抑制剤について述べ, (その3)でその他の特殊な腐食や環境に対する抑制剤の作用について述べた。これらの多くの抑制剤の作用を通して, 共通の尺度を表す概念として HSAB 則を用いたが, これですべてを説明できるわけではない。この概念では金属や酸化された金属表面への抑制剤の作用によってできた結合の安定性を知ることができるが, たとえば吸着型抑制剤の電子提供性や非極性基の効果は判断できないし, 沈殿型抑制剤の作る沈殿皮膜の密さや地金との密着性を評価できない。それでも裸の金属表面と酸化された金属表面に適用できる抑制剤の種類が異なることは理解していただけたと思っている。

今回の解説シリーズのほかに, 今までに腐食抑制剤研究の歴史⁸³⁾, 抑制剤の作用と硬いおよび軟らかい酸塩基の法則³⁾⁻⁵⁾, 非水溶液中の金属の腐食と抑制⁴⁴⁾, 抑制剤の作用を研究するための表面増強ラマン散乱分光法^{84), 85)}, さらに腐食抑制剤を応用した表面皮膜, たとえばクロムフリー自己補修性保護皮膜⁸⁶⁾や自己組織化膜の化学修飾により作製された保護皮膜^{18), 87), 88)}などについて解説してきた。これらはこのシリーズと密接に関係しているので, 理解や興味を深めるために必要に応じて参照していただきたい。

参 考 文 献

- 1) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **56**, 243 (2007).
- 2) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **56**, 292 (2007).
- 3) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **45**, 674 (1996).
- 4) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, 342 (1997).
- 5) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **46**, 748 (1997).
- 6) K. Aramaki, M. Mizoguchi and H. Nishihara, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 394 (1991).
- 7) M. Yamaguchi, H. Nishihara and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **36**, 241 (1994).
- 8) D.A. Jones, Corrosion Process, R.N. Parkins ed., p.161, Applied Science Publishers, London (1982).
- 9) M. Yamaguchi, H. Nishihara and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **37**, 571 (1995).
- 10) E. Fujioka, H. Nishihara and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **38**, 1669 (1996).
- 11) E. Fujioka, H. Nishihara and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **38**, 1915 (1996).
- 12) K. Aramaki and E. Fujioka, *Zairyo-to-Kankyo*, **47**, 460 (1998).
- 13) K.J. Vetter and H.H. Strehblow, Localized Corrosion, NACE, Houston (1977).
- 14) V.S. Sastri, Corrosion Inhibitors, Principles and Applications, p.567, John Wiley & Sons, Chichester (1998).
- 15) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **47**, 1582 (2005).
- 16) K. Aramaki and T. Shimura, Proc. 10th European Symposium on Corrosion and Scale Inhibitors, Vol.1, p.63, University of Ferrara, Ferrara (2005).
- 17) K. Aramaki and T. Shimura, *Corros. Sci.*, **48**, 209 (2006).
- 18) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **55**, 224 (2006).
- 19) Corrosion Handbook (Jpn.), p.101, Maruzen, Tokyo (2000).
- 20) R.N. Parkins and R.D. Tems, *Mater. Perform.*, **18** [10] 28 (1979).
- 21) C.S.O'Dell, B.F. Brown and R.T. Foley, *Corrosion*, **36**, 183 (1980).
- 22) Y.L. Huang, C.N. Cao, M. Lu and H.C. Lin, *Corrosion*, **49**, 644 (1993).
- 23) A. Frignani, G. Trabanelli and F. Zucchi, *Corros. Sci.*, **24**, 917 (1984).
- 24) A. Frignani, M. Tassinari, C. Monticelli and G. Trabanelli, *Corros. Sci.*, **27**, 75 (1984).
- 25) S. Zhang, T. Shibata and T. Haruna, *Corros. Sci.*, **42**, 1071 (2000).
- 26) S. Zhang, T. Shibata and T. Haruna, *Corros. Sci.*, **47**, 1049 (2005).
- 27) Corrosion Handbook (Jpn.), p.116, Maruzen, Tokyo (2000).
- 28) Y.T. Al-Janabi, A. L. Lewis and G. A. Oweimreen, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2865 (1995).
- 29) G. Schmitt, B. Olbertz and K.-R. Kurtz, *Werks. Korros.*, **35**, 107 (1984).
- 30) D. L. Dull and K. Nobe, *Corrosion*, **35**, 535 (1979).
- 31) Y. Saito and K. Nobe, *Corrosion*, **36**, 178 (1980).
- 32) K. Nobe and Y. Saito, *Werks. Korros.*, **34**, 348 (1983).
- 33) H.A. Duarte, D.M. See, B.N. Popov and R.E. White, *Corrosion*, **54**, 187 (1998).
- 34) H.A. Duarte, D.M. See, B.N. Popov and R.E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2313 (1997).
- 35) H. Craig and R. N. Parkins, *Br. Corros. J.*, **19**, 3 (1984).
- 36) E.I. Meletis, *Mater. Perform.*, **29** [3] 54 (1990).
- 37) V.V. Sastri, Corrosion Inhibitors, Principles and Applications, p.704, John Wiley & Sons, Chichester (1998).
- 38) V.S. Sastri and J. Bednar, *Mater. Perform.*, **29** [5] 44 (1990).
- 39) V.S. Sastri, Corrosion Inhibitors, Principles and Applications, p.689, John Wiley & Sons, Chichester (1998).
- 40) N.S. Berke, *Mater. Perform.*, **28** [10] 41 (1989).
- 41) C.M. Hansson, *Cement and Concrete Research*, **14.4**, 574 (1984).
- 42) G. Wiczorek and J. Gust, Proc. 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, vol. 1, p.599, University of Ferrara, Ferrara (1995).
- 43) E.H. Samil, R. Boulif, A. Srhiri, M.F. Montemor and M.G.S. Ferreira, Proc. 10th European Symposium on Corrosion and Scale Inhibitors, vol. 2, p.727, University of Ferrara, Ferrara (2005).
- 44) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **48**, 190 (1999).
- 45) K. Aramaki, *Bosei Kanri*, **42**, 126 (1998).
- 46) K. Aramaki, Proc. 128th Symposium, p.1, JSCE (2000).
- 47) T. Kawai, H. Nishihara and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **37**, 823 (1995).
- 48) K. Aramaki, T. Kawai and H. Nishihara, Proc. 8th European Symposium on Corrosion Inhibitors, vol. 2, p.736, University of Ferrara, Ferrara (1995).
- 49) K. Aramaki and T. Kikuchi, Proc. 14th International Corrosion Congress, Paper No.13.1, Cape Town (1999).
- 50) T. Kikuchi and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **42**, 817 (2000).
- 51) K. Aramaki, K. Shimizu, M. Sakakibara and H. Nishihara, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1561 (1993).
- 52) Y. Matsumoto, T. Kawai, H. Nishihara and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **38**, 1899 (1996).
- 53) T. Kawai, H. Nishihara and K. Aramaki, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3866 (1996).
- 54) T. Kawai, H. Nishihara and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **38**, 225 (1996).
- 55) T. Kawai, H. Nishihara and K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **36**, 2111 (1994).
- 56) P.L. De Anna, *Corros. Sci.*, **25**, 43 (1985).
- 57) D.F. Knaack and D. Brooks, Corrosion Inhibitors, C.C. Nathan, ed. p.220, NACE, Houston (1973).
- 58) F. Mamiya, Fushoku Yokuseizai to Ouyo Gijutsu (腐食抑制剤と応用技術), p.148, Maki Shoten, Tokyo (1977).
- 59) J.S. Gill, Proc. 10th European Symposium on Corrosion and Scale Inhibitors, vol. 1, p.305, University of Ferrara, Ferrara (2005).
- 60) K.S. Sorbie, Proc. 10th European Symposium on Corrosion and Scale Inhibitors, vol. 1, p.571, University of Ferrara, Ferrara (2005).
- 61) G.H. Nancollas, T.F. Kazmierczak and E. Schuttringer, *Corrosion*, **37**, 76 (1981).
- 62) G.H. Nancollas, W. White, F. Tsai and L. Maslow, *Corrosion*, **35**, 304 (1979).
- 63) J.S. Gill and G.H. Nancollas, *Corrosion*, **37**, 120 (1981).
- 64) J.B. Arots, *Mater. Perform.*, **19** [1] 28 (1980).
- 65) A.-L. Vaur, A. Neville and K. Sorbie, Proc. 10th European Symposium on Corrosion and Scale Inhibitors, Vol.1, p.413, University of Ferrara, Ferrara (2005).
- 66) K.D. Demadis and E. Neofotistou, Proc. 10th European Symposium on Corrosion and Scale Inhibitors, Vol.1, p.451, University of Ferrara, Ferrara (2005).
- 67) M. Heine, M. Bodewig, M. Winkler and W. Hater, Proc. 10th European Symposium on Corrosion and Scale Inhibitors, vol. 1, p.467, University of Ferrara, Ferrara (2005).

- 68) B.A. Miksic, M.A. Kharshan and A.Y. Furman, Proc. 10th European Symposium on Corrosion and Scale Inhibitors, vol. 2, p.525, University of Ferrara, Ferrara (2005).
- 69) R.J. Ross, K.C. Low and J.E. Shannon, *Mater. Perform.*, **38** [4] 53 (1997).
- 70) E. Mueller, C.S. Sikes and B.J. Little, *Corrosion*, **49**, 829 (1993).
- 71) A. Amjad, *Mater. Perform.*, **29** [11] 52 (1989).
- 72) T. Imai, T. Uchida, S. Ano and T. Tsuneki, *Mater. Perform.*, **29** [5] 41 (1989).
- 73) T. Wake and M. Horiike, *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 3 (2001).
- 74) J.L. Katz, M.R. Reick, R.E. Herzog and K.I. Parsiegla, *Langmuir*, **9**, 1423 (1993).
- 75) V.S. Sastri, Corrosion Inhibitors, Principles and Applications, p.508, John Wiley & Sons, Chichester (1998).
- 76) Corrosion Handbook (Jpn.), p.502, Maruzen, Tokyo (2000).
- 77) K. Agata, *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 8 (2001).
- 78) T. Sato, J. Takahashi and Y. Shimura, Proc. 2006 Denki Kagaku Shuuki Taikai (電気化学秋季大会), p.223 (2006).
- 79) D.F. Knaack and D. Brooks, Corrosion Inhibitors, C.C. Nathan, ed., p.224, NACE, Houston (1973).
- 80) V.S. Sastri, Corrosion Inhibitors, Principles and Applications, p.787, John Wiley & Sons, Chichester (1998).
- 81) H. Nishimura, Bosei Kanri (*Rust Prev. Control*), **42**, 94, 137 (1998).
- 82) N. Sax and R. J. Lewis, Sr., Dangerous Properties of Industrial Materials, 7th ed., Vol.III, p.2543, Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
- 83) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **53**, 348 (2004).
- 84) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 138 (2001).
- 85) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 264 (2001).
- 86) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **54**, 410 (2005).
- 87) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **51**, 136 (2002).
- 88) K. Aramaki, *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 332 (2003).

(2007 年 5 月 15 日受理)

要 旨

金属の全面腐食を抑制する腐食抑制剤について前回の解説「腐食抑制剤の作用 (その 1), (その 2)」 [*Zairyo-to-Kankyo*, **56**, 243, 292 (2007)] において解説した。この解説では、局部腐食、応力腐食割れ、水素脆化、腐食-摩耗、コンクリート中の鉄筋の腐食および非水溶液中の腐食に対する腐食抑制剤と防錆油添加剤、スケール抑制剤、脱酸素剤、気化性抑制剤などの作用について述べる。

キーワード 腐食抑制剤, 局部腐食, 応力腐食割れ, 水素脆化, 腐食-摩耗, 鉄筋コンクリート, 非水溶液, 防錆油, スケール抑制剤, 脱酸素剤, 気化性抑制剤