冷却水腐食抑制剤の分極研究*

D. A. Carter** & C. C. Nathan**

冷却水系の腐食環境における腐食抑制はまず第一に無機系インヒビターの処方によって有効に行なわれる。一般によく用いられるものはリン酸塩およびクロム酸塩を主剤にするもので、不動態化剤として知られている。リン酸塩¹⁻³⁾、クロム酸塩⁴⁻⁵⁾およびそれらの複合⁶⁻⁷⁾による防食機構は多年にわたって明らかにされている。

冷却水中におけるこれらやその他のインヒビターの効果を評価するために、この実験を始めた。また、実験の間にポテンシオダイナミック分極法の適用とその限界を研究した。

実 験
装 置

冷却水環境中の無機および有機インヒビターの防食効果と作用方法を判定するのにポテンシオダイナミック分極法を用いた。低炭素鋼の円筒形電極をインヒビターを含まないあるいは含む冷却水類似の水溶液中に浸漬して試験した。照合電極として飽和甘汞電極を、対極として白金網を用いた。

図1に実験装置の配置を示す。電位調節に Duffers 600 型ポテンシオスタットを用いた。簡単な電位走査装置をポテンシオスタットに結び、電位が時間とともに変化できるようにした。これによって試験電極の電位をア

図1 分極試験の回路図

ノード側へもカソード側へも 300mV/hr の速さで走査することができる。試験電極と対極の間の電流密度は 1Ω の標準抵抗による電位降下として Beckman 10in 記

* 訳者：荒牧国次（慶応義塾大学工学部）

** Betz Laboratories, Inc., Trevose, Pa.

（原文）A Polarization Study of Cooling Water Corrosion Inhibitors. *Mater. Prot.*, Vol. 8, No. 9, 61~66 (1969).

図2 分極実験用のセルの配置

録計に記録した。電位は Corning 12型 pH メーターで監視した。

図2に実験に用いたセルを示す。円筒形の軟鋼電極の周囲を白金網の対極が取り巻いている。鋼表面の比較的近い位置の電位を測定するために、試験電極表面から3~4mmのところにもルギン毛細管を設置した。毛細管から照合電極容器までの短絡は塩橋により行なった。電極は研究用溶液の入ったビーカー中に設置した。溶液(pH 6)は常に通気し、マグネチックスターラーでかきまぜ、温度は 30°C に調整した。試験電極は低炭素鋼の丸棒を 6 in の長さに切断して作った。この丸棒をアセトンで脱脂、33% 硫酸中で 15 秒間腐食し、水洗、5 N 塩酸中で 2 秒間洗浄した後、水次いでイソプロパノールでそそぎ、熱風で乾燥した。表面の 4.7cm² だけを試験電極として露出し、下端面はエポキシ樹脂で被覆し、そして上部はガラス管をかぶせエポキシ樹脂で固定した(図2b)。

表1 研究に用いた冷却水類似の水溶液の組成¹⁾

重量(g)	化 合 物	モ ル
0.829	塩化ナトリウム	0.014
0.045	塩化カルシウム	0.004
0.049	硫酸マグネシウム水和物	0.0002
0.74	硫酸ナトリウム	0.005

1) これらの成分は蒸留水 1 l に対するもので、pH を 6 に調整し、30°C で試験した。この溶液のイオン強度は 0.03 である。

pH 6 の冷却水と類似の水溶液(表 1)を全実験に用いた。これはフィラデルフィア地区で用いられる典型的な工業用冷却水である。

測定法

各条件について、一つずつのアノードおよびカソード分極試験を行なった。分極開始の 2 時間前に電極を溶液に浸漬した。この時間以後における軟鋼電極の平衡腐食電位を初期電位と呼ぶ。初期電位からアノード側あるいはカソード側に 300mV/hr の速度で電位を 1.5 時間走査し、この間連続的に電流を記録した。

図 3 凝似冷却水 (pH 6) 中の軟鋼のポテンシオダイナミック分極

冷却水類似溶液のみの標準分極曲線を図 3 にプロットした。このカーブは 50 から 150mV のアノード分極の間ターフェル域の存在とカソード分極における限界酸素還元拡散電流の存在を示している。ターフェル線を腐食電位まで外挿して、腐食電流 2.2×10^{-4} A/cm² を得た。この電流は 100 mpy に相当し、同条件における重量減少データから求められた腐食速度 98 mpy に対応する。インヒビターが存在するときの i_{corr} 減少の百分率が防食率であり、 i_{diff} の減少の百分率がカソード防食率である。

同じ表面調製法による、同様な鋼の丸棒から作った試験片を用い重量減試験も行なった。この試験に用いた丸棒の長さは 1.5 in で、30°C の攪拌溶液中に懸垂するのに便利のように試験片の上部から 1/8 in の穴をあけた。浸漬前に試験片の重量を測定し、1 日および 3 日間浸漬した後取り出した。その試験片を 5 N 塩酸溶液中に 2 秒間浸漬し、そして水洗した。次に軽石とリン酸ナトリウムの混合物で研磨して皮膜を金属表面から除去し、水洗、熱風乾燥後、デシケーターに入れ、一定重量

になるまで重量を測定した。mpy 単位の腐食速度の計算には 1 日間と 3 日間の重量減の差を用いた。

結果

結果の再現性

分極法および重量減法を用い諸種の冷却水溶液中における軟鋼の腐食速度の統計的なばらつきを測定した。腐食速度が 0 から 100 mpy の間をとる各条件において、両測定法とも 4 回ずつ繰り返し行なった。腐食速度の算術平均値 $\bar{X}$ および標準偏差を次式を用い計算した。

$$\text{標準偏差} = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{N - 1}} \quad (1)$$

ここで X は測定した個々の腐食速度、 N は試験の数である。

重量減法および分極法を用いた腐食速度に対する標準偏差を図 4 に示した。 i_{corr} により求められた腐食速度を mpy 単位になおし、直接比較できるようにした。これらの方法が異なった結果を示すことが明らかである。重量減データは中程度の防食効果のときに最大のばらつ

図 4 重量減法および分極法の腐食結果のばらつき

きを与えるのに、防食性が非常に良いかあるいは非常に悪い溶液中では明らかに再現性が良い。この傾向は著者の 1 人⁸⁻⁹⁾によって他の環境でも示されているが、腐食抑制過程の性質に依存すると考えられる。中程度の防食効果を示すインヒビターでは、同一条件下にいかん防食皮膜が生長するかによって防食効果が増減するであろう。非常に良いインヒビターは金属表面上に防食性の皮膜を常に作り、ばらつきは少なくなる。

分極法による腐食速度の標準偏差は全腐食速度を通じて同一であった。ここに示された重量減法による結果は再現性が良いはずであるので、これは驚異的である。また、腐食速度を対数の電流密度軸の交点から求めている。これが支配的な因子であるならば、高腐食速度における mpy での腐食速度のばらつきは低腐食速度におけ

るものよりも大きいことが予想されたであろう。

重量減法と分極法の間の結果の相違は前者において用いられる長い平衡時間の結果と考えられる。分極法での2時間の平衡時間で中程度の防食しかなしないインヒビターではおそらく大きな差異を生じなかったものであろう。結果的にデータのばらつきは全腐食速度範囲で一定となった。対数目盛によるばらつきが顕著でなかったことは測定精度が支配的な因子でなかったことを示した。

これらの結果、分極法はインヒビターによる防食の全範囲を通じて防食効果を測定する上でより高い精度を与える。しかし、加速腐食試験法であれば、短時間での防食性のみを与え、皮膜の剝離や補修などのような金属表面上における長期的変化は除かれるであろう。

無機インヒビター

pH 6 の疑似冷却水中における四つの一般的なインヒビター、モリブデン酸塩、ケイ酸塩、ポリリン酸塩およびクロム酸塩の防食性の評価に分極法を用いた。結果を図5に示す。

モリブデン酸塩とケイ酸塩は低濃度で有効なインヒビターではなかった。クロム酸塩は非常に有効であったが、ポリリン酸塩は中程度の防食性しか与えなかった。ポリリン酸塩はカソード拡散電流密度を $4.6 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ (冷却水のみ) から $2.9 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ に減じた。ク

- : モリブデン酸塩 (MoO_3 として)
- △ : ケイ酸塩 (SiO_2 として)
- ⊕ : ポリリン酸塩 (PO_4 として)
- : クロム酸塩 (CrO_4 として)

図5 インヒビターを含む冷却水溶液 (pH 6) における軟鋼の腐食速度に及ぼす濃度の影響

ロム酸塩はカソード拡散電流密度を顕著には減少させず、アノードインヒビターであることを示している。

冷却水の条件におけるカソード反応は酸素の還元である。

冷却水条件下では腐食反応はカソード支配であり、結果的にアノードインヒビターは孔食の原因となる⁴⁾。それゆえに上の結果はポリリン酸塩よりもクロム酸塩で孔食の傾向が多いことを予想させる。これは試験後の金属表面を顕微鏡で調べることで明らかに認められ、現場においても明瞭である。

測定結果はまたこの環境で短時間の浸漬後におけるインヒビターの作用方法と同様に分極法がインヒビターの防食性を予知するのにいかに用いることができるかを示している。

リン酸塩のみおよび亜鉛の存在するときの防食性をさらに詳細に研究した。四つのリン酸塩、オルトリン酸二水素ナトリウム NaH_2PO_4 、ヘキサメタリン酸ナトリウム (NaPO_3)_n、ピロリン酸四カリウム $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ およびトリポリリン酸ナトリウム $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ について実験した。

リン酸塩を研究する上での一つの問題点の一つの化合物から他へ化学変化する可能性があることである。しかし、この実験の短い時間内には顕著な変化は認められなかった。この実験結果は図6および図7に示してある。

PO_4 として 40 ppm において、リン酸塩のみの防食効果は、

- : NaH_2PO_4 , ● : $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 5 \text{ ppm}$ 亜鉛
- △ : (NaPO_3)_n, ▲ : (NaPO_3)_n + 5 ppm 亜鉛

図6 冷却水 (pH 6) 中のオルトリン酸塩およびヘキサメタリン酸塩の防食性に及ぼす亜鉛の影響

○: $K_4P_2O_7$, ●: $K_4P_2O_7$ + 5 ppm 亜鉛
 △: $Na_5P_3O_{10}$, ▲: $Na_5P_3O_{10}$ + 5 ppm 亜鉛

図 7 冷却水 (pH 6) 中のピロリン酸塩およびトリポリリン酸塩の防食性に及ぼす亜鉛の影響

ヘキサメタリン酸塩 > トリポリリン酸塩 > オルトリン酸塩 > ピロリン酸塩

の順であった。

どの場合も防食効果は濃度増加とともに増加した。ヘキサメタリン酸塩を除いて、亜鉛の添加は全腐食速度とカソード拡散電流を減少させた。亜鉛はカソード反応生成物 (水酸イオン) と反応してカソード面上に水酸化亜鉛の不溶性沈殿を作り、カソードインヒビターとして作用する。これは全腐食速度と孔食を生ずる傾向の両方を減少させる。ヘキサメタリン酸塩だけが有効なカソードインヒビターであって、亜鉛の添加によって著しい効果がないことが理解できる。

有機インヒビター

pH 6 の冷却水中で有機アルコールの種々のオルトリン酸エステルおよびピロリン酸エステルの防食性を研究した。二、三のエステルは市販品として入手し、若干のものは Betz 研究所で合成した。このエステルの構造を以下に示す。

エトキシ化ピロリン酸エステル

この研究に用いたアルキル基はすべて直鎖のものである。エトキシ化ピロリン酸エステルの x は 1 である。

* 原文にはこの O がない。ミスプリントと思われる (訳者)。

ピロリン酸エステル

オルトリン酸モノエステル

オルトリン酸ジエステル

分子の末端に極性のリン酸基を持つものはオルトリン酸モノエステルだけであることに注意。リン酸を含む反応が複雑なために高純度のエステルを調製することが困難であるので、合成したエステルの純度は大部分が 90% あるいはそれ以上であった。エステルは PO_4 濃度として 30 ppm で評価した。結果を図 8 に示す。

△: オルトリン酸モノエステル
 ○: オルトリン酸ジエステル
 +: ピロリン酸エステル
 ▽: エポキシ化ピロリン酸エステル

図 8 冷却水 (pH 6) 中における有機リン酸エステルの分極研究

リン酸モノエステルではアルキル基の炭素数が C_2 から C_5 へ増加するに従って防食効果は増加した。オルトリン酸ジエステルでも同じ傾向を示したが、同じアルキル基の置換 (炭素結鎖の長さは二つのアルキル基の合計) での効果は少なかった。リン酸エステル類は金属表面上にリン酸基によって化学吸着することで作用すると考えている。アルキル基は金属表面から離れて位置し、金属表面上に防食性の有機物障壁を生成する。アルキル基の長さが増加すると障壁の厚さが増し、防食性が向上する。炭素数の増加によって、やがて炭素結鎖が吸着過程を立体的に妨害する一つの点に到達するが、この点にオルトリン酸エステルでは到達しない。モノ置換エステルは金属表面上により密に配列しうるであろうから、ジ

置換エステルよりもインヒビターとして有効であると期待されよう。リン酸エステル同志を結びつける分子間力はそれゆえにより強いであろう。著者らの結果はこの考え方と一致している。

ピロリン酸エステルについては反対の傾向が見られた。腐食速度はメチルエステルからヘキシルエステルへと増加した。ピロリン酸基は pH 6 で金属表面上に非常に弱くしか吸着しないと考えている。これは無機のピロリン酸塩の低い防食性を部分的に説明している。アルキル基がピロリン酸基にとって必要な金属表面をとり合うであろうから、ピロリン酸エステルの短鎖のアルキル基の存在でも金属表面上でのピロリン酸基の吸着を減ずるはずである。したがって、物理吸着が重要な因子となり良い防食効果は得られない。

エトキシ化ピロリン酸エステルは各アルコキシル基ごとに1個のエチレンオキシド付加基を持っている。図8の横軸に示した炭素数はアルコールの炭素数を示している。エーテル酸素の添加によってエトキシ化ピロリン酸エステルはピロリン酸エステルよりもより強い化学吸着の傾向を示すことが期待されるであろう。化学吸着はC₃からC₈までのエステルの防食率を増加させることになる。C₈以上ではアルキル基の立体障害で反対の傾向が認められた。

エチレングリコールからソルビトールまでの多価アルコールのピロリン酸エステルを合成し、PO₄濃度として30 ppm で評価した。その結果を図9に示す。このエステルの防食率はエチレングリコールからソルビトールへと増加した。このエステルは金属表面上で平面的に化学吸着すると思われる。吸着した分子当りの表面被覆面積

図9 冷却水 (pH 6) 中における多価アルコールのリン酸エステルの分極研究

が大きい多価のアルコールのエステルが鋼の腐食を減ずることになる。

有機リン酸エステルの分極測定はカソード拡散電流の最大 20% の減少を示し、これらのテスト類が主にアノードインヒビターであって高い孔食傾向を持つはずであることを示した。これらのエステルに亜鉛を添加すると無機のリン酸塩の場合のようにカソードの防食効果を増加させた。

結 論

わずか2時間の平衡時間の後に測定した冷却水環境におけるインヒビターの防食効果のポテンシオダイナミック分極法による評価はインヒビター効果の全域にわたって重量減法による評価よりも再現性のある結果を与えた。この方法は腐食速度の値を与えるだけでなく、インヒビターの作用機構をも明らかにした。

亜鉛が無機および有機リン酸化合物に加えられたときのカソード拡散電流の減少は孔食の傾向が減ずることを示した。有機リン酸エステルの防食効果と分子構造の間に若干の傾向が認められた。立体的な因子とともに化学吸着はインヒビターの防食効果を支配する重要な因子と思われる。

結果は腐食の研究のための分極法の価値を実証した。促進試験において、長期間におけるインヒビターの挙動を予知するためには分極法は余り有用ではなくなる。しかし、インヒビターの研究にとって有効な道具といえる。

文 献

1. G. B. Hatch. Inhibition of Lead Corrosion with Sodium Hexametaphosphate. *J. Amer. Water Works Association*, 33, 1179 (1941); *Protective Film Formation with Phosphate Glasses*, *Ind. Eng. Chem.* 44, (8), 1775, (1952).
2. G. B. Hatch and O. Rice. Surface-Active Properties of Hexametaphosphate. *Ind. Eng. Chem.* 31, 51 (1939).
3. O. Rice. Brief History of the Use of Glassy Phosphates for the Control of Difficulties Due to Corrosion. *J. Amer. Water Works Association*, 34, 1808, (1942).
4. U. R. Evans. *Metallic Corrosion, Passivity and Protection*. Chapter X, *Protection by Inhibitive Treatment Water*, 534-596 (1946), Longmans, N.Y.
5. F. N. Speller. *Corrosion Causes and Protection*. Chapter IX *Prevention of Corrosion Underwater*, 342-383 (1935), McGraw Hill.
6. H. L. Kahler and C. George. A New Method for the Protection of Metals Against Pitting, Tuberculation and General Corrosion. *Corrosion*, 6, 331 (1950).
7. H. L. Kahler and P. J. Gaughan. Protection of Metals Against Pitting Tuberculation and General Corrosion. *Ind. Eng. Chem.* 44, 1770 (1952).
8. C. C. Nathan. Correlations of Oil-Soluble, Water-Dispersible Corrosion Inhibitors in the Oil Field Fluids. *Corrosion*, 18, 282t (1962).
9. C. C. Nathan and E. Eisner. Statistical Concepts in the Testing of Corrosion Inhibitors. *Corrosion*, 14, 4, 193t (1958).