淡水中の鉄腐食に対するインヒビターについて

加藤 正義*

*東京理科大学工学部

Corrosion Inhibitors for Iron in Fresh Water

Masayoshi Kato*

**Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Science University of Tokyo*

The present review is composed of four items, preface, conditions required for the inhibitors, inhibitors list and important chief inhibitors, including calcium ion, aluminium ion polyphosphates, polysilicates, phosphonates, molybdates and some other ones.

Special attention is given for nonpolluting inhibitors throughout the review.

1. ま え が き

淡水中の鉄の腐食, 防食は, 循環冷却系, 給水・給湯系, ボイラー用水系, 貯槽系等において, 省資源, 省エネルギー, 安全操業, 設備の寿命, 経済性等の観点より極めて重要な問題であるにもかかわらず, 生産に直結しないためか, 従来地味で日蔭の存在に甘んじてきた。しかしながら今や人類にとって, 資源とエネルギーの問題は極めて深刻であり, 防食の重要性はもはや一企業の経済的問題にとどまらず, 国家的, 世界的観点より強調されるべきであるといえる。

従来各種金属に対するインヒビターの研究は極めて多いが, その内のかなりの部分は酸, アルカリまたは比較的高濃度の塩溶液中での腐食に対する研究である。この理由は淡水中での腐食に比べて, (1) 錆層ができ難く, 比較的均一に腐食する。(2) 腐食速度が早く, 短時間で結果が得られる。(3) 液の導電率が高く, 各種の電気化学的測定法の適用が可能であるためと考えられる。

これに対して, 淡水中での腐食は上記課題と密接に関連するものであるにもかかわらず, その研究は少なくとも公表されている論文数に関する限り, かなり少ない。この理由の一つは, 各企業内では活発な研究が行われているにもかかわらず, その結果は秘密のペールに覆われ, たまに発表されても, 商品名やインヒビター A, B 等の略号で扱われるためであろう。しかしもう一つの理由として, 淡水中では, 表面に腐食生成物が厚く, かつ不均一に生成し, ピットを生じ易く, また液の導電率が低いために電気化学的試験法の誤差が大きく, 更にまた

長期にわたる試験を必要とする等, 研究に多大な困難を伴うことが挙げられる。次にその困難性の一例を示したい。

よく知られた分極抵抗法とか最近注目されている, クーロスタット法¹⁾や交流インピーダンス法²⁾は, 腐食試片の表面状態を乱さずして瞬間腐食速度を迅速に求め得るという特長があるが, 淡水腐食にこれらを適用する場合, その精度や信頼性を評価するためには, オーソドックスな浸漬重量減と比較しなければならない。しかし重量減法では平均腐食速度しか得られないので, 瞬間腐食速度の経時変化曲線の積分値を重量減と比較するという方法で精度の検定が行われている。つまり瞬間腐食速度そのものの検定ではないわけである。そこで重量減の代わりに溶出鉄イオン量を比色分析や原子吸光等の方法で追跡すれば, 瞬間腐食速度が得られると考えられる。しかし淡水中では表面に厚い錆層が形成されるので, この錆層中の鉄も分析しなければならない。ということは一試料についての連続分析は不可能であり, たとえば 10 点の測定に対して 10 試料を要するということを意味する。この一例だけでも淡水中での腐食試験がいかに労力を要するかが知られるであろう。しかしながら, それゆえにこそ一層活発で, 地道な研究が望まれるといえよう。特に大学や公立の研究所等の, 発表の自由を有する機関の研究者が労力を惜しまずに, この分野に挑戦することが望まれる。

2. インヒビターの条件

インヒビター (以下 In と略記する) を広義に解釈すれば, 単に腐食だけを抑制すればよいことになるが, 実

* 〒162 東京都新宿区神楽坂 1 の 3 (1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162, Japan)

用的観点からすると、下記の諸条件を満たすことが望ましい。

- (1) 排水基準に抵触しないこと（無公害 In）
- (2) 静止、流動の両条件下で高い抑制効果を示すこと
- (3) 低濃度で効果を発揮すること
- (4) 適正濃度以下または以上でも孔食発生や腐食の促進をしないこと（いわゆる危険な In でないこと）
- (5) 孔食や局部腐食を起こさないこと
- (6) 高温水に対しても抑制効果を示すこと
- (7) スケール生成を助長しないこと。成るべくはスケール抑制効果も併せもつこと
- (8) 防食皮膜が厚く成長し過ぎて、管の熱伝導を疎害しないこと
- (9) 既に錆の発生した系に対しても効果的であること
- (10) 異種金属との接触腐食および異種金属（特に銅）に対する腐食促進作用をもたないこと
- (11) 河川の富栄養化をもたらないこと
- (12) 長期間分解することなく安定に抑制効果を発揮すること
- (13) 赤水防止効果を有すること
- (14) 安価なこと

これらの諸条件については、In の各論の項で言及するが、結論として残念ながら現状では以上すべての条件を満たす In はない。

3. インヒビタースト

文献、成書、特許等に発表された In のリストを次に示した。原則として和文名で記したが、字数短縮のため、例えばカルシウム塩等は Ca^{2+} のように略記した。また引用文献は膨大になるので省略した。

淡水中の鉄に対するインヒビタースト

A. 無機系インヒビター

- (a) 単一系； Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , 各種ポリリン酸塩, 各種ポリけい酸塩, CrO_4^{2-} , NO_2^- , MoO_4^- , WO_4^- , 過テクネチウム酸塩 (TcO_4^-), LiOH , $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$,
- (b) 混合系； $\text{CrO}_4^{2-} + (\text{Zn}^{2+}, \text{MoO}_4^{2-} \text{または} \text{Cr}^{3+})$, ポリリン酸塩 + (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , モリブドリン酸塩または $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$), ポリけい酸塩 + (Ca^{2+} または Zn^{2+}), ポリリン酸塩 + $\text{CrO}_4^{2-} + \text{Zn}^{2+}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + (\text{Zn}^{2+} \text{または} \text{NO}_2^-)$,

B. 有機系インヒビター

- (a) 単一系；ホスホン酸塩^{*1)}, アミノトリスメチレン

ホスホン酸塩^{*2)}, 1-ヒドロキシ-エチリデン-1, 1-ジホスホン酸塩^{*3)}, 有機りん酸エステル^{*4)}, アミノりん酸塩^{*5)}, ホスホニウム化合物^{*6)}, ザルコシン類^{*7)}, 安息香酸塩, オキシカルボン酸塩^{*8)}, アミン類^{*9)}, リグニンスルホン酸塩, ポリアクリルアミド, 2, 3-ジメチル-1-ニトロ-2-ブテン, *p*-アミノベンツアルデヒド, けい皮酸塩^{*10)}, メチル（またはトリメチル）アンモニウム-2, 4-ジニトロ安息香酸塩, 高級脂肪酸塩, $\text{HOOC}(\text{CHOH})_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{B}(\text{OH})_2$ の金属塩, こはく酸ナトリウム, ベンゾイルアクリル酸ナトリウム, 2, 3-ジメチル-1-ニトロ-2-ブテン, グルコン酸塩, *n*-ラウロイルザルコシン^{*11)}, *n*-ココアミノプロピオン酸^{*12)}, 4-*n*-ヘキシル（またはブチル）カテコール, ローダミン

(b) 混合系；ホスホン酸塩 + 高分子電解質

C. 無機-有機混合系インヒビター

アミノメチルスルホン酸ナトリウム + Zn^{2+} , 有機りん酸エステル類 + Zn^{2+} + グリシン, ポリけい酸塩 + (グルコン酸塩 または タンニン), Na_2MoO_4 + (1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ホスホン酸, 1-ジホスホン酸 または メルカプトベンゾチアゾール), リグニンスルホン酸塩 + りん酸塩 + Zn^{2+} , Na_2MoO_4 +

ホスホン酸といい、 $-\text{OM}$ の形になったものをホスホン酸塩という。

*2) これもホスホン酸塩の一つ。 $(\text{MO})_2\text{OP}-\text{CH}_2-[\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{PO}(\text{OM})_2]_n-\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}(\text{OM})_2)_2$ 。

で表わされるホスホン酸の塩類

*4) オルトりん酸の水素が R 置換された化合物。一般式 $\text{PO}(\text{OR})(\text{OH})_2$, $\text{PO}(\text{OR})_2\text{OH}$ および $\text{PO}(\text{OR})_3$ で表わされる。

*5) 一般式, $\text{N}\{\text{PO}-(\text{OM})[\text{O}-\text{PO}(\text{OM})]_n-\text{OM}\}_3$

*6) 一般式, R_4PX , X はハロゲンイオン, 他の酸基または水酸基であるような化合物。

*7) $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{COOH}$ (*N*-メチルグリシン)

*8) 例えばくえん酸や酒石酸等。

*9) 例えばジまたはトリエチルアミン, ジブチルアミン, シクロヘキシルアミン, アダマンタン（ヘキサメチルテトラミンの誘導体）等。

*10) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOONa}$

*12) $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

MBT*¹⁴) + HEDP*¹³) + Zn²⁺, けい酸塩 + (ホスホン酸塩または有機りん酸エステル),

4. 主なるインヒビター

4.1 ま え が き

上記 In リストの内、クロム酸塩や亜硝酸塩等の周知の In については、既に多くの報文や解説があるので省略する。また今後の In としては、「無公害」という点が最も強く要望されるであろうから、本文ではこの観点より比較的少数の、特定の In についてのみ詳述することにする。

4.2 カルシウムイオン

このイオンは金属表面に炭酸カルシウムの皮膜を生成するので、古くから最も安価で有効な In とされているが、条件を誤ると過度に沈析してスケールを生成するという欠点がある。実験室規模での短期間(数日)の腐食試験ではたかだか 20~30% の抑制率*¹⁵)しか示さないが(筆者の実験)、長期にわたる現場の経験ではかなり顕著な効果が認められている^{3),4)}。またポリりん酸塩やポリけい酸塩等の In の効果も Ca²⁺ の共存によって増大する。

炭酸カルシウムの沈殿生成は質量作用則より、CO₃²⁻濃度に依存するが、この濃度は pH に依存する。そこで与えられた水が CaCO₃ について過飽和か、不飽和かを判定するのに、Langelier 指数(飽和指数)^{3),9)}が用いられている。すなわち水が固体の CaCO₃ と平衡にあるときの pH を pH_s とすると、

$$\text{pH}_s = (\text{pk}_2 - \text{pks}) + \text{p}[\text{Ca}^{2+}] + \text{p}[\text{Alk}] \quad (1)$$

で表わされる。ここで記号 p は $-\log$ の略号であり、k₂ と k_s は、図 1 に示した平衡定数である。また [Alk] は M・アルカリ度、[Alk] = [HCO₃⁻] + 2[CO₃²⁻]、であり、メチルオレンジの変色点までに要した NaOH の滴定量より求める。そして実際の水の pH を pH_r とすると、

$$\text{飽和指数} = \text{pH}_r - \text{pH}_s$$

で表わされる。指数が正值のときは過飽和で、防食的に働くが、負値の場合は不飽和で、こういう水は腐食性が大きいとされている。しかし飽和指数は実際の腐食結果と一致しないという指摘が多い。その理由を筆者は次のように考えている*¹⁶)。すなわち飽和指数は図 1 の点線より右側の平衡だけを考慮しており、ヘンリーの法則に従った大気中と水中の各 CO₂ 間の平衡を無視しているという欠点がある。従って取水直後の水ならば、水中 CO₂ は大気中 CO₂ と平衡状態にないから飽和指数の理論も

図 1 CO₂ 平衡

図 2 CaCO₃ の沈殿生成領域と pH との関係

成立するが、長期間貯水槽に貯めて大気と接触させたり、いったん冷却塔で曝気させたりすると、前記の平衡が成立するために水の pH と飽和指数とは大きく変化する。こういう水は、温度と pH さえ決まれば、CO₂ (水中)、H₂CO₃、HCO₃⁻ および CO₃²⁻ の濃度はすべて一義的に決まり、従ってまた CaCO₃ が沈殿し始める pH も溶解度積 k_s より一義的に決まってくる。図 2 はこの考えに従って 25°C における、CaCO₃ および大気中 CO₂ と平衡にある水の、pH と Ca²⁺ 濃度(図では p[Ca²⁺] で表示) との関係、

$$\begin{aligned} \text{p}[\text{Ca}^{2+}] &= \text{pk}_s - \text{pk}_1 - \text{pk}_2 - \text{p}[\text{CO}_2(\text{水中})] + 2\text{pH} \\ &= -13.6 + 2\text{pH} \end{aligned} \quad (2)$$

を示したものである。この図より、Ca 硬度が 10 ppm および 100 ppm のとき、それぞれ pH=8.8 および pH=8.3 以上にならないと CaCO₃ の沈殿は生じないことが知られる。日本の水の多くは、pH<8.3, Ca 硬度<100 ppm、であるから、沈殿は生成しないことになる。一方飽和指数で検討した場合でも、日本の水の大部分の指数は負値を示すから、沈殿生成の可能性はないことになる。

しかし、それにもかかわらず負の指数を示す水でも Ca²⁺ は防食効果を示す。この理由の一つは前述のように、取水後大気と接触させていると、pH と飽和指数が上り(ただし始めの水が CO₂ 濃度につき過飽和の場合)、

*¹⁴) 2-メルカプトベンゾチアゾールの略

*¹⁵) 抑制率(z)は次のように示される。

$$z = [(\rho_0 - \rho) / \rho_0] \times 100 (\%)$$

ただし、ρ₀ および ρ はそれぞれ抑制剤を加えないときおよび加えたときの腐食速度である。

*¹⁶) 詳しくはいずれ稿を改めて解説したい。

CaCO_3 析出の条件に適合するようになるためである。従って腐食性の判定は、取水直後の水を充分に大気と接触させた後に pH と Ca^{2+} 濃度を測定し、図 2 より判定することを提唱したい。ただし温度が変われば (2) 式の定数も変わるので、その温度における値を採用されたい。

次にもう一つの理由は、4.5 で後述するように、試料溶液界面の pH は沖合の pH に比べて著しく高くなるため、沖合では CaCO_3 不飽和の条件でも、界面では過飽和条件となるためである。このことは E. H. Hurst⁹⁾ によっても指摘されている。

しかしながら過飽和度が過大になるとスケールが生成するので、厳密な制御はなかなか難しいようである。それゆえ Butler⁷⁾ によれば、米国では「水をいったんアルカリ性にして CaCO_3 の皮膜を鉄の表面につけ、その皮膜が卵の殻程度の厚さになった後、アルカリ性を減じて、ほぼ平衡の pH に戻す」という方法が用いられている。

4.3 ポリりん酸塩

我が国でポリりん酸塩が In として使用されたのは約 20 年前である。その後クロム酸塩の全盛時代には、一時期ほとんど用いられなかったが、現在では再び活発に用いられている。その抑制効果や機構については既に多数の研究があるので省略するが、最近の動向は山本の資料⁹⁾に紹介されている。

この In は無毒であり、それ自体でも流水中でかなりの抑制効果を示し、また鉄イオンと可溶性の配位化合物を形成するので顕著な赤水防止効果を有するので、循環冷却系のみならず、上水道にも用いられている。 Ca^{2+} や Zn^{2+} が共存すると更にその効果は増大することもよく知られている。しかしながら欠点としては静止水中ではほとんど効果がないこと、加水分解によってオルトリン酸塩になり易く、りん酸カルシウムのスケールを生成し易いこと、排水口により微生物の富栄養化をもたらすこと等が挙げられる。そこで最近ではスケール障害が問題となるような高濃縮循環系に対しては後述のホスホン酸塩系が効果的に用いられている。

4.4 ポリけい酸塩

歴史的にはかなり古く、1920 年代より注目され、給水・給湯管に適用され、現在に至っている。しかしその研究や解説は比較的少ない。構造は図 3 に示すように、正四面体の中心に Si があり、各頂点に架橋酸素原子が存在し、シロキサン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) によって三次元網目構造を形成した、非晶質固体である。1 個の Si に対する架橋酸素の数 n がゼロの場合がオルト、2 個の場合がメタけい酸塩であり、4 個の場合が SiO_2 にな

図 3 ポリけい酸塩の構造

る。そして、 $2.5 < n < 4$ のものが通常ポリと総称されている。ポリが水に溶解すると、架橋は各所で分断され、

となるが、完全にモノマーにはならず、なお架橋酸素をもった重合度の低いポリマーとして存在する⁹⁾。このポリマーは水中でアニオンおよび負荷電のミセルを形成したコロイドとして存在し、これらが鉄面の局部アノードに吸着し、ついで腐食生成物と不溶性の防食皮膜を形成すると言われている¹⁰⁾¹¹⁾。事実好調に防食されている試片を引き上げてみると、その表面は美しい黄金色を呈している。

また $-\text{Si}-\text{O}:^-$ の非共有電子対が鉄イオンに配位して可溶性キレートを形成するので、ポリりん酸塩と同様に赤水防止作用を有し、 SiO_2 分として 20 ppm 以上添加した流水中では赤錆の発生は極めて少ない。

本来水中には SiO_2 のコロイドが、30~40 ppm 存在しており (ただしこの SiO_2 には防食効果はない)、我々はこの水を実験的にポリりん酸塩も無毒であると考えられ、事実各種の毒性試験でもその安全性が確認されている¹²⁾¹³⁾。我が国では 1972 年に、りん酸塩およびけい酸塩系の関連企業 20 社が、防錆技術協会と協同して、「給用水用防錆剤技術協議会」を結成し^{*17)}、両 In の適正な使用に関する自主規制を始め、ユーザーに対するマニュアルも作られている¹⁴⁾。その管理規格の第 4 条によれば、「飲料水に添加する給用水用防錆剤の濃度はさびの汚濁を防止しうる最低濃度とする。汚濁のはなはだしい場合でも P_2O_5 または SiO_2 あるいは P_2O_5 と SiO_2 の合計として 15 ppm を超えてはならない」とされており、非常識な濃度で添加することを規制している。

抑制効果は、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ モル比や製造方法等によって異なるが、図 4 に示した筆者の実験結果からも知られるように、流動条件下では大きな抑制効果を示す。しかし静止条件下では、ポリりん酸塩系と同様に抑制効果は

*17) 現在は「給水保全協議会」と改称〔幹事長：日本農薬(株)、物資部、家田俊和氏〕

図 4 ポリけい酸塩の腐食抑制効果
(SiO₂/Na₂O=3.0)

ほとんどなくなる^{*18)}。循環冷却系への適用はまだほとんど実施されていないが、無毒、無公害なこと、富栄養化をもたらさないことおよび加水分解もなく、長期間安定に使用し得ることから今後の利用が期待されている。問題点としては、けい酸カルシウム等のスケール生成であるが、スケール防止剤等の併用による改良が望まれる。また前記モル比 3.0 のポリケイ酸ナトリウムを、SiO₂として 50 および 10 ppm 添加すると、水の pH はそれぞれ 9.5 および 9.0 に上がるが、大気中の CO₂ を吸収して 2 時間後には、7.0 および 7.5 に低下する。従って pH が排水基準に抵触する恐れはない。なお低濃度では防食皮膜の形成に 3 週間も要するといわれているので¹⁹⁾、始め高濃度で急速に皮膜を形成させた後低濃度に落とす方法が一般に推奨されている。

最近ダウケミカル社の Rocky Flat 地区工場の循環冷却系でポリけい酸塩 (SiO₂/Na₂O=3.3) を試験的に 60 日間使用した結果が発表されたが¹⁹⁾、抑制率 98% という優れた抑制効果を示し、安価であることから、地区内の全工場に適用する予定と記されている。

4.5 アルミニウムイオン

Al³⁺ およびこれが一部加水分解した多核錯体 (PAC) は、凝集沈殿剤として広く用いられているが、その効果は pH>5 で発揮される。

これに対し、筆者は pH 4.0~5.0 の範囲において、Al 塩が優れた腐食抑制作用を示すことを見出した¹⁷⁾¹⁸⁾。この In は、a); 流動条件下では顕著な、また静止条件下でもかなりの抑制効果を示す。b); 完全無公害。c); 赤錆や赤水を全く発生しない。d); 孔食や局部腐食の発生が僅少。e); 低濃度で効果を発揮する。f); 安価であ

る。という長所を有するが、一方 a); 高温において抑制効果が低下する。b); SO₄²⁻ が抑制効果を若干阻害する。c); pH が排水基準より低い。という欠点もあるので、現在その改良に努力している。

図 5 から知られるように、低濃度 (数 ppm) でいったん腐食は促進されるが、10~20 ppm で腐食速度は急激に低下して最小値を示し、以後再び徐々に増加している。図 5 は蒸留水に極く少量の NaCl を溶解した液での結果で、Al³⁺ として 10 ppm 添加時の最高抑制率は、静止で 66%、低速流動条件下で 82% を示した。水道水の場合の最適濃度は 30 ppm で、抑制率は静止で 40%、流動で 68% に低下するが、これに適当な第二成分を添加すると静止で 65%、流動で 85% に向上する。

図 5 アルミニウムイオンの腐食抑制効果

抑制作用は、鉄の表面に極めて薄い水酸化アルミニウムの保護皮膜を形成するためであることを、皮膜の化学分析と全反射赤外吸収スペクトルとによって確認した。皮膜の厚さは数千 Å で、可視光線の波長程度であるので、引き上げた試片は薄い黄金の干渉色を示す。抑制機構は次式で示される。

(3) 式で消費された H⁺ は (5) 式で再生されるので、溶液全体としての pH は変化しないが、(3) 式が界面だけで起こるのに対して、(5) 式は界面と沖合の両方で起こるので、界面の pH は増加する。腐食中の試片界面の pH を微小ガラス電極で測定した結果を図 6 に示したが、ブランク液の場合著しく界面 pH の増加することが知られる。これに対し Al³⁺ を添加した液では、Al³⁺ の部分

*18) ただし両 In 共、500 ppm 以上添加すれば、静止条件下でも顕著な効果を示す。

図 6 腐食中の試片の界面 pH

的加水分解のために^{*10)}液の pH は 4.0~4.7 に低下するので、(5) 式の反応は起こらず（赤錆の生じない理由）、(3) 式による界面 pH の増加は (6) 式、

の反応を右方に進めるので、皮膜が形成される。また同時に生成する H^+ のために、界面 pH の上昇はブランク液の場合より少なくなる。

次に図 5 の低濃度領域において、腐食が促進されるのは、皮膜の生成が不完全なためである。また高濃度領域で抑制効果が減少するのは液の pH が減少し過ぎるためであり、皮膜形成が不完全になると同時に一部水素発生型の腐食が起こり始めるためである。しかし始めの 5 日間を適正濃度 10 ppm で腐食させた後、後期 5 日間をいろいろな濃度の液中に浸漬した時の、後期 5 日間の腐食速度は図の黒丸印のようになり、もはや低濃度でも促進作用はなく、全濃度領域にわたって抑制効果を示す。従って腐食の初期のみ適正濃度に維持して均一な皮膜を形成させれば、その後はそれ程厳密な濃度管理は必要としない。このことは実用上極めて好適である。

写真 1 は Cl^- として 50 ppm の NaCl 溶液（ブランク液）中で、25°C、静止条件下で 5 日間腐食後の液中試片の表面状態を示したもので、著しい赤錆の発生が認められ、液底部にも表面から脱落した多量の赤錆が認められる。これに対して、塩化アルミニウムを Al^{3+} として 20 ppm 添加した液中での同条件下の腐食試片は、写真 2 に示したように全く赤錆や局部腐食は認められない。しかしながらこの Al^{3+} 添加溶液に、あらかじめアルカリを添加して pH を 5 以上に調製した後腐食させた場合には、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の沈殿はもはや試料表面には析出せず、溶液内全体で生成するので抑制効果は全くなり、その腐食試片の状態は写真 1 と同様になってしまう。この

写真 1

写真 2

点が凝集剤として使用する時の条件と大きく異なる。

Al 塩としては、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 > \text{AlCl}_3 > \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ の順に抑制率は低下する。つまり SO_4^{2-} は抑制効果を若干妨害するので、 SO_4^{2-} 濃度の高い水はあまり好ましくない。また pH が 4.2~4.6 の範囲で効果を発揮するので、排水基準には抵触するが、排水に当って少量の消石灰または NaOH で容易かつ急速に中和できるので、この点はあまり問題にならない。

以上の特性からみて、 Al^{3+} は淡水中の鉄腐食に対する In として今後大いに期待される。

4.6 ホスホン酸塩

化学便覧 (p. 120) でホスホン酸やホスホン酸カリウム

^{*10)} 例えば、 $6\text{Al}^{3+} + 15\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+} + 15\text{H}^+$ のような多核錯イオンを生じ、同時に H^+ を放出する。

を調べると、 H_2PHO_3 (亜りん酸) および K_2PHO_3 (亜りん酸カリウム) とある。亜りん酸の構造は今だに明らかでないが、図 7 (a) のように推定されており¹⁹⁾、強い還元性を示す。

図 7 亜りん酸 (a) と各種のホスホン酸 [(b)~(d)]

しかし近年 In やスケール防止剤として注目されているホスホン酸は、上記亜りん酸のことではないから混同しないように注意すべきである。通常有機化学でホスホン酸といえば、オルトリン酸の一つの OH の代わりに C が直接 P と結合した化合物を指す。ホスホン酸の最も簡単な構造を図 7 (b) に示したが、そのほかに例えば (c) に示したように、アルキレン基 R' を介してホスホン酸基 2 個を含むもの〔*⁸⁾ も参照〕や (d) に示したアミノメチレンホスホン酸のように、低重合の高分子化合物とみなされるものもある。そしてホスホン酸ナトリウムというのは、これら構造中の -OH が -ONa に変わったものであるが、ホスホン酸の解離定数と水溶液の pH とによって -OH と -ONa 間の平衡状態が決まる。亜りん酸と異なり還元性は極めて弱く、強酸化剤でないと酸化されない。腐食抑制作用を有することやいろいろな金属イオンと可溶性錯体を形成することはポリりん酸塩と同様であるが、異なる点は、P-R'-P の結合が強く、安定であるので加水分解によってオルトリン酸塩を生成し難いこと、従ってまたスケールを生成し難いことであって、ポリりん酸塩の欠点を充分にカバーしている^{8)20)~22)}。

図 8, 9 にアミノメチレンホスホン酸 (AMP) についての Hatch の報告²⁰⁾を引用した。図中の n は、図 7 (d) の n 値であり、抑制効果は n の小さいものの方が優れている。また図 8 の AMP 単独使用の場合よりも、図 9 の Zn^{2+} との併用の方が、AMP 添加濃度が少なくてもすむことが知られる。また銅に対しては、AMP 単独では促進作用を示すが、AMP に対して 20% の Zn^{2+} を添加すると (pH=6.9), 約 80% の抑制率を示す。また, Varsanik²¹⁾ によれば、各種のホスホン酸に共通して、それらの抑制効果は、pH>7.5 で発揮される。

図 8 AMP の腐食抑制効果
(G. B. Hatch: *Mat. Perf.*, 11, No. 1, 39, 1972)

図 9 AMP- Zn^{2+} 系の腐食抑制効果
 Zn^{2+} 濃度=30% AMP 濃度
(G. B. Hatch: *Mat. Perf.*, 11, No. 1, 39, 1972)

山本⁸⁾はホスホン酸のスケール抑制作用を、

- 1) 析出する CaCO_3 の結晶を微粒子にとどめ、特定の結晶が粗大化するのを防止する。
- 2) 粗大化しやすい結晶核の成長面にひずみを与えて結晶が正常に成長するのを防止する (threshold 効果)。

によるものとしている。もちろんこのほかに前記のように、ホスホン酸がオルトリン酸塩に加水分解し難いということも一因であろう。

またポリりん酸塩は静止水中ではほとんど抑制効果がないのに対して、ホスホン酸の中には静止水中でもかなり効果的なものがあることは興味深い。

ただホスホン酸の問題点としては、有機物であるため

に、COD, BOD が高く、微生物の富栄養化をもたらし、コストが高くなるという点であろう。

4.7 モリブデン酸塩

既に 1939 年に、鉄に対する In としての特許²³⁾²⁴⁾が出されている。クロム酸塩と同様に鉄を不動態領域に保持することによって防錆効果を発揮するとされているが、溶存酸素がないと不動態域に達しない点がクロム酸塩と異なる²⁵⁾。Lizlovs²⁶⁾によれば、始め腐食媒質中から鉄表面に吸着した MoO_4^{2-} が Fe^{2+} と錯体を作り、これが溶存酸素によって酸化されて不溶性のモリブデン酸第二鉄の皮膜を形成し、同時に鉄の電位は不動態域にもたせられる。 MoO_4^{2-} の吸着は、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等と競合するので、これらのイオンが共存する時には多量の MoO_4^{2-} を必要とする。従ってモリブデン酸塩単独で用いる場合は 200 ppm 以上を必要とし、経済的でない。

しかし最近この塩と他の In とを併用することによってモリブデン酸塩自体の添加濃度を著しく低下し、かつ抑制効果も向上するようになった²⁷⁾²⁸⁾。これらの情報は花田の解説²⁹⁾に良くまとめられているので、これから若干引用させて頂く。

表 1 はモリブデン酸塩を含む多成分系の In を用いた時の腐食試験結果であるが、多成分系による相乗効果が顕著に認められる。また表 2 に魚に対する急性毒性の試験結果を示したが、クロム酸塩に比べて著しく毒性が低いことが知られる。この表で、TL-50 とは、表示の In 添加濃度で 50% の魚が死亡するまでの時間である。

以上のようにモリブデン酸塩は有効な In として今後の発展が期待されるが、やはり重金属であるという点で規制に抵触することが懸念される。

表 1 鉄に対するモリブデン酸塩の腐食抑制効果

インヒビター（濃度 ppm）					腐食速度 (mil/year)	Inの原価 排水100万ポンド 当りの\$
ホスホン酸 HEDP	ベンゾトリ アゾール (BZT)	ナトリウム ・ベンゾチ アゾール	Zn ²⁺	Na ₂ MoO ₄		
<軟水>						
0	0	0	0	0	103.6	—
3	0	11.4	0.72	0	21.6	—
3	0	11.4	0.72	5	3.3	18.9
3	0	11.4	0.72	10	2.9	26.7
3	0	2.3	0.72	5	4.0	15.1
3	1	0	0.72	5	2.2	17.0
<硬水>						
0	0	0	0	0	55.6	—
3	0	11.4	0.72	0	5.0	—
3	0	11.4	0.72	5	1.6	18.9
3	0	11.4	0.72	10	1.7	26.7
3	1	0	0.72	5	0.9	17.0

表 2 モリブデン酸塩とクロム酸塩の急性毒性試験

試 薬	魚 種	TL-50 (h)	添加濃度 (ppm)
モリブデン酸塩	にじます	96	7,340
クロム酸塩	にじます	96	285
モリブデン酸塩	ダフニア	48	3,220
クロム酸塩	ダフニア (water flea)	48	3

5. その他のインヒビター

5.1 無機系インヒビター

Zn^{2+} は、 Al^{3+} と同様な機構で鉄の表面に $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の防食皮膜を形成する、いわゆるカソード型 In で、静止水中 50 ppm 程度でも高い抑制率を示し (96%)、液の pH もほとんど中性で、孔食、局部腐食および赤錆も発生し難い。その上前記 In リストに示したように、他の多くの In と低濃度で相乗効果を示すので、大変好ましい In といえる。しかしながら重金属規制に抵触することが大きな欠点である。

クロム酸塩は長い実績をもち、多くの研究がなされているので詳細は省くが、高い毒性のため、完全クローズドシステムが経済ベースにのって実施されない限り、今後の利用は期待できない。

亜硝酸塩も鉄を不動態化し、20 ppm 程度の低濃度で、かつ静止液中でも極めて高い抑制率 (90% 以上) を示す。好適条件の下では、赤錆、赤水、孔食を全く発生せず、長期にわたって表面状態は全然変化せず、優れた効果を発揮する。しかし問題点も多く、その第一は排水基準において亜硝酸態窒素の規制に抵触することである。また硝化バクテリアによって分解されることや、 SO_4^{2-} 濃度の高い水では抑制効果が落ちるので、高濃度を要する。また非鉄金属には無効の場合が多い。ただクロム酸塩とちがってアルコールやエチレングリコールと反応し難いので、不凍液用の In としては好適である。

5.2 有機系インヒビター

酒石酸やくえん酸のようなオキシン酸は、数十 ppm の添加でかなりの抑制効果を示すが、微生物によって容易に酸化される。

安息香酸塩およびその誘導体、たとえばモノエタノールアミン安息香酸塩も抑制効果を示し、局部腐食を起こし難く、またはんだ部を良く防食するが、高価でかつ高濃度を要する。

アミン類およびアミノ酸類は、酸溶液中の鉄に対しては秀れた抑制効果を示し、その機構についても配位吸着説等多くの説が発表されている。しかし筆者の経験によれば、淡水中の腐食に関する限り、その抑制効果は極め

て僅少で問題にならない。

最近界面活性剤兼キレート化剤として働く化合物が有効な In として注目されている⁸⁰⁾。たとえば^{*11)}と^{*12)}に示した、*n*-ラウロイルザルコシンや *n*-ココアミノプロピオン酸は 100 ppm の添加でそれぞれ、96% および 98% の抑制率を示すと報告されている。しかし低濃度では抑制率が低く、また高価であることが欠点であり、この点が改良されれば新規な In として興味深い。

その他前記リストに挙げた各種の有機 In があるが、省略する。

有機系 In の共通の特長は、濃度管理を誤っても促進作用を示す傾向がないという点である。しかし一般に高価であり、排水中の COD^{*20)}を増すという欠点がある。有機化合物は、C, H のほかに O, N, P 等の元素も含むが、いま仮に C_nH_{2n+2} で代表されるという乱暴な仮定を設け、

なる式によって COD 値を計算してみると、 $n=1\sim 20$ の範囲内で、 $(3.5\sim 4.0)\times a$ ppm (ただし a は ppm で表わした水中有機物濃度) となる。つまり有機 In を 50ppm 濃度に添加した水の COD 値は、175~200 ppm という高い値を示すことが知られる。従って有機 In はよほど低濃度で効果を発揮するものだけに限られるであろう。

6. 結 言

既述のように、In に要求される条件は多数あるが、まだそのすべてを満足するようなものはない。これらのうち最低限パスしなければならない関門、つまり必須条件としては次のように考えられる。まず In という以上、抑制効果がなければならない。これが第一条件である。第二は無公害という点であって、今後は環境保全の観点より最も重要視されなければならない。第三は経済性である。これは企業サイドでは当然のことであろうが、筆者は若干異なる観点からこの点を注目したい。安価であるということは、その In の製造に多くのエネルギーを消費していないということに近似される。省資源、省エネルギーということが、In に課せられた使命であるとするれば、overall で見た場合にも当然省エネルギーにならなければならない。

以上の三条件に加えるに、更に充分条件として 2. の諸条件を満足させるような In の探求に、一層の努力を傾注するべきであろう。(1979年8月14日受理)

^{*20)} 化学的酸素要求量 (Chemical Oxygen Demand): 排水 1 l 中に含まれる被酸化性物質によって消費される酸素の量 (mg)

文 献

- 1) 菅野憲一, 鈴木雅行, 佐藤祐一: 防食技術, **26**, 697 (1977).
- 2) 水流 徹, 春山志郎: 防食技術, **28**, 134 (1979).
- 3) H. H. Uhlig 著, 岡本 剛, 松田誠吾, 松島 巖 訳: 「腐食反応とその制御」p. 97, 昭 43, 産業図書.
- 4) A. O. Fischer: *Materials Protection*, **1**, 54 (1962).
- 5) W. F. Langelier: *J. Am. Water Works Assoc.*, **28**, 1500 (1936).
- 6) J. I. Bregman: "Metallic Corrosion Inhibitors," p. 95, Pergamon Press, New York (1963).
- 7) G. Butler: "Corrosion and its Prevention in Water," p. 162, Reinhold Pub. Co., New York (1966).
- 8) 山本大輔: 第 24 回腐食防食シンポジウム資料, p. 1, 腐食防食協会, (1979).
- 9) *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 18, p. 149, Interscience Pub., New York (1969).
- 10) 文献 7), p. 169.
- 11) H. L. Schuldiner & S. Sussman: *Corrosion*, **16**, 354 t (1960).
- 12) 昭和 45 年度厚生科学研究報告, 第 1, 2 章. 文献 14) の pp. 156~159 にも引用してある.
- 13) 文献 9) の p. 161.
- 14) 給水用防錆剤技術協議会編: 「給水用防錆剤ガイドブック」, (1975).
- 15) J. W. Wood: *National Association of Corrosion Engineers*, **13**, 719 t (1957).
- 16) J. Briggs: *Material Performance*, **13**, No. 1, 20 (1974).
- 17) 加藤正義, 桑野潤, 小岩井瑞江, 家田俊和: 第 25 回腐食防食討論会, 予稿集, p. 71 (1978).
- 18) M. Kato, M. Koiwai & J. Kuwano: *Corrosion Science*, **19**, 937 (1979).
- 19) R. B. Heslop 著, 斉藤喜彦訳: 「無機化学(下)」p. 386, 東京化学同人 (1963).
- 20) G. B. Hatch & P. H. Ralston: *Materials Performance*, **11**, No. 1, 39 (1972).
- 21) R. G. Varsanik: *Materials Performance*, **14**, No. 12, 16 (1975).
- 22) C. M. Hwa: *Ind. Water Engineering*, Dec., 53 (1969).
- 23) A. L. Bayes: U. S. Pat. 2, 147, 395 (1939).
- 24) H. Lamprey: U. S. Pat. 2, 147, 409 (1939).
- 25) R. F. Sympton & G. H. Cartledge: *J. Phys. Chem.*, **60**, 1037 (1956).
- 26) E. A. Lizlovs: *Corrosion*, **32**, 263 (1976).
- 27) D. R. Robitaille: *Materials Performance*, **15**, No. 11, 40 (1976).
- 28) D. R. Robitaille & J. G. Bilek: *Chem. Eng.*, Dec., 20 (1976).
- 29) 花田博甫: 防錆管理, No. 7, 26 (1978).
- 30) D. C. Zecher: *Materials Performance*, **15**, No. 4, 33 (1976).