キレート化剤による鉄の腐食抑制作用の研究*

荒 牧 国 次**, 小 池 好 智**

**慶応義塾大学理工学部

Studies on Inhibition of Iron Corrosion by Chelating Agents*

Kunitsugu Aramaki** and Yoshitomo Koike**

**Faculty of Science and Technology, Keio University

Inhibition effects of chelating agents were studied on corrosion of iron in a simulated cooling water. Twenty two chelating agents were used as the inhibitors, which were able to react with a ferrous or ferric ion and to form an insoluble protective film on the iron surface. Results of weight loss experiments showed high inhibition effect of such chelating agents as 8-oxyquinoline, 8-oxyquinoline, anthranilic acid, and β -(S-n-butylmercapto) propionic acid and stimulating effect of some other agents on the corrosion. Little correlation was obtained between the inhibition efficiency and the molecular structure of the chelating agents.

1. 緒 言

金属イオンと2個以上の官能基で結合してキレート化合物を作る複座配位子であるキレート化剤は、腐食抑制剤（インヒビター）として優れた抑制効果を持つ可能性がある。それは、2個所以上で結合することによって5員環あるいは6員環が生成すれば、金属イオンと配位子の間に極めて安定な配位結合を生成できること¹⁾、及び、キレート化剤の電荷と金属イオンの電荷が打ち消し合って、無電荷キレートを生成させ、水溶性を減少させることによって、安定な沈殿被膜を金属表面に作ることができるからである。この考え方は Hackerman²⁾ によって古くから示され、早川³⁾により Al, Zn, Cd について多くのキレート化剤の腐食抑制効果が検討された。その結果は安定なキレート化合物を生成できる条件で抑制効果が高く、キレートが水溶性の場合には腐食が促進されることを示した。Ushenina と Klyuchnikov⁴⁾ は 10 種類のキレート化剤について、Zn, Cu, Fe, Co とキレート化合物を作り得るような腐食条件を選んで抑制効果を調べているが、Zn, Cu に有効なものが多いが

Fe については余り高い抑制効果が得られていない。Nathan ら⁵⁾はキレート化剤が金属表面に存在する金属イオンと反応してキレートの結合をすることによる一種の吸着を予想し、その結合した状態を表面キレートと呼んだ。その後、Zeicher⁶⁾を初め多くの研究者が表面キレートの考え方に基づいて研究しているが、いまだ実証されていない。

金属表面において金属イオンと反応して沈殿被膜を作ることによって金属の腐食を抑制するインヒビターは、Cu に対するベンゾトリアゾールを初めとして広範に研究され、表面被膜の分析も行われている⁷⁾。しかし、Fe に対するキレート化剤の研究は余り多くなく、系統的な研究は極めて少ない。中性水溶液中の Fe に対する有効な有機系インヒビターの開発のためにも、キレート表面被膜を生成するインヒビターの基礎的研究は重要である。本報では、その予備実験として、Fe²⁺ または Fe³⁺ イオンと比較的安定なキレートを生成し、抑制効果のある沈殿被膜を作る可能性の多い 22 種類のキレート化剤⁸⁾を選び、冷却水類似の中性水溶液中における Fe の腐食抑制効果を調べた。

2. 実 験

Table 1 にインヒビターに使用したキレート化剤、キ

* 一部を腐食防食協会 '83 春期学術講演大会で発表
(於 東京・機械振興会館)

** 〒223 横浜市港北区日吉 3-14-1, (3-14-1, Hi-yoshi, Kohoku-ku, Yokohama, 223 Japan)

Table 1 Chelating agents.

No.	Chelating agent	Number of ring member	Coordinating atoms
1	acetylacetone	6	O, O
2	trifluoroacetylacetone	6	O, O
3	methylacetoacetate	6	O, O
4	dibenzoylmethane	6	O, O
5	kojic acid	5	O, O
6	alizarin	6	O, O
7	salicylic acid	6	O, O
8	cupferron	5	O, O
9	aceturic acid	5	O, O
10	8-oxyquinoline	5	N, O
11	8-oxyquinoline	5	N, O
12	anthranilic acid	6	N, O
13	salicylaldehyde	6	N, O
14	α -nitroso- β -naphthol	6	N, O
15	phthalocyanine	6	N, N
16	thioglycolic acid	5	S, O
17	S-n-butylthioglycolic acid	5	S, O
18	β -mercaptopropionic acid	6	S, O
19	β -(S-n-butylmercapto)-propionic acid	6	S, O
20	dithiopropionic acid	6	S, O
21	dithiooxamide	5	S, N
22	dithizone	6	S, N

Table 2 Composition of simulated cooling water.⁹⁾

Compound	mol
NaCl	0.014
CaCl ₂	0.004
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.0002
Na ₂ SO ₄	0.005

made up to 1 dm³ with distilled water.

レート環の員数及び配位原子を示した。S-n-butylthioglycolic acid (No. 17) 及び β -(S-n-butylmercapto) propionic acid (No. 19) は合成し、他は市販品より得た。腐食溶液は Table 2 の成分の溶液⁹⁾で、所定濃度のインヒビターを溶解した後、希 NaOH で pH 6.8~7.0 に調整した。試験片は電磁材料用の Fe* (50 mm×30 mm×0.5 mm) で、表面を 2000 番までのエメリー紙で研磨し、沸騰アセトン中で脱脂して用いた。腐食溶液 0.5 dm³ 中に試験片を吊り下げ、大気開放、40°C で振盪 (50 rpm) しながら 12 h 腐食試験を行った。水、アセトン洗滌後、インヒビターを含む 3% HCl 中に浸漬して表面付着物を除いた。腐食試験前後における腐食減量から腐食速度を求めた。

3. 結果及び考察

抑制率 I は (1) 式により求めた。

$$I = (1 - W/W_0) \times 100 (\%) \quad (1)$$

W_0 及び W はブランク及びインヒビター添加時の腐食減量である。Fig. 1 は 2 個の O 原子によってキレート結合を作るキレート化剤 (No. 1~8), Fig. 2 は N 原子によるキレート結合を含むもの (No. 9~15), 及び Fig. 3 は S 原子によるキレート結合を含むもの (No. 16~

Fig. 1 Inhibition efficiency, I , of chelating agents (I). Numbers indicate the inhibitor numbers listed in Table 1. Fig. 2 Inhibition efficiency, I , of chelating agents (II). Numbers indicate the inhibitor numbers listed in Table 1.

* 不純物: C, 0.004%; Si, 0.01%; Mn, 0.29%; P, 0.010%; S, 0.008%; Cu, 0.01%

Fig. 3 Inhibition efficiency, I , of chelating agents (III). Numbers indicate the inhibitor numbers listed in Table 1.

24) の抑制率と濃度との関係である。腐食試験は同一条件で少なくとも 2 回行い、腐食減量の平均値を求めたが、精度は必ずしも良くなかった。しかし、キレート化剤の抑制効果についての傾向を知ることはできる。

これらの結果から、高い抑制率を示すもの (No. 10, 11, 12, 19) もあれば、腐食を促進するもの (No. 1, 5, 7, 8, 13, 14) もあった。生成したキレート化合物が水溶性であれば腐食が促進されたが (No. 1, 5, 13, 14), 不溶性であっても沈殿が粗く、金属表面への密着性が悪いと沈殿が金属表面から離脱して腐食を促進した (No. 7, 8)。抑制効果の高いものはいずれも独得な色の沈殿被膜を Fe 表面上に作り、別に合成したキレート化合物の色と可視スペクトルにより一致することが確認された。低い抑制率を示したキレート化剤 (No. 2, 6, 16, 17, 18, 21) はいずれも表面にキレート化合物と一致する色の沈殿被膜を生成していたが、溶液中にも沈殿の存在あるいは溶液の着色が見られ、溶解性や被膜の密着性にその原因があるように思われた。この実験に用いた条件は試験片浸漬前に溶液の pH を 7 付近に調整し、その後は腐食反応による pH の変化にまかせたので、キレート生成のための最適条件に設定したわけではない。したがって、個々のキレート化剤に適した pH に調整すれば、更に高い抑制率になることが予想される。

キレート化合物の化学構造と抑制率の間には余り明確な相関性は得られなかった。配位原子が O, O である場合 (No. 1~8), N, O である場合 (No. 9~14), N, N である場合 (No. 15), S, O である場合 (No. 16~20), S, N である場合 (No. 21, 22) があるが、この分類は抑制率と余り相関性がない。あえて言えば、O, O を配位原子とするものには余り効果がないものが多い。

しかし、HSAB 則から考えれば、 Fe^{3+} は硬い酸であるので、硬い塩基である O や N が安定なキレート結合を作るはずであり¹⁰⁾、キレート化の条件や沈殿被膜の防食性の条件が整えば、高い抑制率が得られるかも知れない。また、S を含む化合物に高い抑制率があるのは、直接金属に吸着することが原因に含まれていると推定される。

本実験に用いたキレート化剤はいずれも 5 員環か 6 員環のキレート環を作るものであるが (Table 1), 5 員環と 6 員環の相違と抑制率に相関性は認められなかった。アルキル基の炭素数が増加すると、キレート化合物の水溶性が減少し、抑制率は増加すると推定される。No. 18 と 19 についてはその通りとなっているが、No. 16 と 17 では逆になっている。金属表面への沈殿の密着性や被膜の緻密さが疎水性の大きいアルキル基によって悪くなる可能性があるのかも知れない。

キレート化剤が 2 個の鉄イオンとキレート結合を作る場合、重合体を生成する可能性がある。たとえば No. 21 は

のようになろう。No. 20 と 21 はこの種のキレート化剤であるが、高い抑制率は得られなかった。キレート重合体は高い抑制率を示す可能性があるので、適切なキレート生成条件を求めることを今後の問題としたい。

4. 結 論

キレート化剤は Fe 表面にキレート沈殿被膜を作ることによって中性水溶液中の Fe の腐食を抑制した。しかし、キレートが水溶性であったり、沈殿被膜が粗く、表面への密着性に欠ける場合には、腐食を促進することもある。キレート化剤の化学構造と抑制効果の間に、明確な相関性は得られなかった。 (Received May 26, 1984).

文 献

- 1) 上野景平: キレート化学, vol. 3, p. 39, 南江堂 (1977).
- 2) N. Hackerman: *Bull. India Soc., Electrochem. Soc.*, **8**, 9 (1959).
- 3) 早川保昌, 加藤紘子, 河合重征: *電気化学*, **37**, 804 (1969).
- 4) U. F. Ushenina & N. G. Klyuchnikov: *Zhur-Prikl. Khim.*, **44**, 191 (1971).
- 5) A. Weissstuch, D. A. Carter & C. C. Nathan, *Mater. Prot. Perform.*, **10**, No. 4, 11 (1971).
- 6) D. C. Zecher: *Mater. Perform.*, **15**, No. 4, 33

- (1976).
- 7) 能登谷武紀: 防食技術, **27**, 661 (1978).
- 8) 小竹無二雄監修: 大有機化学, vol. 18, p. 425, 朝倉書店 (1957); 日本化学会編: 新実験化学講座, vol. 8, p. 1428, 丸善 (1977).
- 9) D. A. Carter & C.C. Nathan: *Mater. Prot.*, **8**, No. 9, 61 (1969).
- 10) K. Aramaki: 防食技術, **33**, 431 (1984).