

腐食抑制剤の基礎と応用

—高分子化合物を中心に—

工学博士 湯浅 真 著

コロナ社

まえがき

腐食抑制剤（別名，腐食インヒビター）は，従来から，金属の腐食抑制に用いられており，1章の表1.1に示すように，多くの薬剤が検討されている。

ここでは，非常に多用されている冷却水系，ボイラー系などのような水誘導装置系について，下記の1)～6)のように順を追って説明する。

- 1) 従来からの腐食抑制剤（モリブデン酸塩，リグニンスルホン酸など）
- 2) 天然ポリフェノール系（高分子）腐食抑制剤（タンニン酸，没食子酸など）
- 3) 合成ポリフェノール系高分子腐食抑制剤
- 4) 合成アニオン系高分子腐食抑制剤（共重合体も含まれる）
- 5) 合成ポリカフェ酸+合成ポリアクリル酸の複合系の高分子腐食抑制剤（ポリフェノール+ポリアクリル酸，3) +4)）
- 6) 高分子間コンプレックス系腐食抑制剤

さらに，それらの興味深い作用機構についても言及する。特に，このような各種水質系において，中性（pH 7）環境においては，腐食抑制を行う腐食抑制剤，さらに，アルカリ性（pH 11）環境においては，腐食抑制とスケール抑制の相乗的な効果を行う腐食抑制剤が必要となってくる。

また，その腐食抑制剤濃度の低減は，環境問題，資源問題などにおいても，重要な検討課題の一つであり，このためには現状に即した水質と金属腐食の関係を明確にする必要がある。そのためにも，各種の水質因子の影響による水の腐食性の指標である，Langelier 指数（飽和指数），Ryznar 指数（安定度指数），補正 Ryznar 指数，Larson 指数などが検討されている。そのため，本書では，

7) 水の安定度指数と腐食抑制剤との関係について，一章を設けて説明している。

ii ま え が き

このように、環境問題、資源問題などと非常に密接した「腐食抑制剤（別名、腐食インヒビター）」について、おもに、高分子化合物類を中心に、解説しているので、参考にしていただければ、幸いである。

なお、この分野の書籍は従来ほとんどなく、学協会の総説、解説などばかりであったが、この書籍の重要性を理解し、協力していただいたコロナ社の皆様に心より感謝申し上げます。どうもありがとうございます。

2023年10月

湯浅 真

目 次

1. はじめに

1.1 水誘導装置とその問題点	1
1.2 腐食抑制剤の種類と特徴	1
1.3 水の安定度指数	3
コラム① 安定度指数と安定度定数の違い	3
コラム② 循環水の低濃縮水条件と高濃縮水条件	5

2. 従来から使用されている腐食抑制剤の効果と問題点

2.1 モリブデン酸塩系腐食抑制剤	7
2.1.1 モリブデン酸塩の特徴	7
2.1.2 腐食重量減試験	9
2.1.3 電気化学測定	10
2.1.4 鉄イオンの影響	13
2.1.5 鉄イオンに対する対策	16
コラム③ 電気化学測定で使用する参照電極	18
2.1.6 鉄イオンの影響に対する防止策	19
2.2 リグニン（リグニンスルホン酸）系腐食抑制剤	20
コラム④ ステンレスが錆びにくいのは、なぜですか？	20
2.2.1 リグニンスルホン酸塩の脱炭素性能	21
2.2.2 リグニンスルホン酸塩の腐食重量減試験	21
コラム⑤ リグニンスルホン酸塩の基本構造と構造模型	22
2.2.3 腐食抑制機構の解析	23

2.2.4	軟銅の腐食に対するリゲニンスルホン酸塩の腐食抑制効果	30
2.3	そのほかの腐食抑制剤	30
コラム⑥	腐食抑制剤の錯体化学的な見方 (その1): HSAB 則	31
3. 天然物ポリフェノール系高分子腐食抑制剤 (タンニン酸, (比較として, 活性中心の低分子系) 没食子酸など)		
3.1	タンニン酸などの脱酸素試験	34
3.2	タンニン酸溶液の紫外・可視吸収スペクトルと pH	36
コラム⑦	腐食抑制剤の錯体化学的な見方 (その2): 配位子の強さ	36
3.3	タンニン酸使用時の腐食重量減試験	37
3.4	タンニン酸の電気化学的測定, 物理化学測定, 表面分析	38
3.4.1	電気化学測定	38
3.4.2	表面分析	42
コラム⑧	腐食抑制剤の錯体化学的な見方 (その3): 配位子による影響	46
3.4.3	錯形成試験	47
3.4.4	実験ボイラーでの試験	47
3.4.5	タンニン酸の腐食抑制機構の可能性とその検討	48
コラム⑨	マルトオリゴ糖による脱酸素反応機構	54
3.5	タンニン酸の腐食抑制効果	57

4. 合成ポリフェノール系高分子腐食抑制剤

4.1	脱酸素試験	60
4.2	腐食重量減試験	61
4.2.1	室温常圧における腐食重量減試験	61
4.2.2	高温, 高圧条件での腐食重量減試験	63
4.2.3	ボイラー試験	64
4.3	物理化学的測定	64
4.3.1	分極曲線	65
4.3.2	自然電位の経時測定	66
4.3.3	交流インピーダンス測定	67

4.4 全有機炭素測定	68
4.5 電気化学測定および表面分析	68
4.5.1 室温常圧での電気化学測定および表面分析	68
4.5.2 高温高圧での電気化学測定および表面分析	70
4.6 合成ポリフェノールの腐食抑制効果	71
コラム⑩ ポリフェノールといえば、「抗酸化食品因子」	72

5. 合成高分子腐食抑制剤（カチオン系，共重合体系も含む）

5.1 腐食速度と腐食抑制率	77
5.2 重合体ごとの検討	81
5.2.1 単独重合体の検討	81
5.2.2 二元共重合体の検討	81
5.2.3 三元共重合体の検討	85
コラム⑪ 多用されるポリアクリル酸およびそのナトリウム塩	87
5.3 ポリアクリル酸系腐食抑制剤の物理化学的測定および表面分析	89
5.3.1 LC水条件の場合	89
5.3.2 HC水条件の場合	94
5.4 高分子の分子構造と腐食抑制能	102
コラム⑫ ポリビニルピリジン塩酸塩の腐食抑制剤	105

6. 合成ポリカフェ酸と合成ポリアクリル酸の複合系腐食抑制剤 （ポリフェノール＋ポリアクリル酸（4＋5）の複合系）

6.1 腐食重量減試験	107
6.1.1 LC水条件の場合	107
6.1.2 HC水条件の場合	108
6.2 物理化学的測定および表面分析	109
6.2.1 LC水条件の場合	109
コラム⑬ 複合的な合成高分子系の腐食抑制剤	110
6.2.2 HC水条件の場合	111

6.3	アクリル酸/カフェ酸アミド系二元共重合体およびその類縁体の腐食抑制能	111
-----	------------------------------------	-----

7. 高分子間コンプレックス (PPC) 系腐食抑制剤

7.1	コンプレックスの形成確認	114
7.2	腐食重量減試験および吸着試験	118
7.2.1	LC 水条件の場合	118
7.2.2	HC 水条件の場合	121
7.3	電気化学的測定, 物理化学的測定および表面分析	131
7.3.1	LC 水条件の場合	131
7.3.2	HC 水条件の場合	134
7.4	高分子間コンプレックス (PPC) 系腐食抑制剤の腐食抑制能	138
コラム⑭	合成高分子間コンプレックスの誕生	139

8. 水の安定度指数と腐食抑制剤との関係

8.1	安定度指数～水質因子 (シリカと塩素イオン)～腐食性	140
8.1.1	試験溶液	140
8.1.2	腐食重量減試験	141
8.1.3	安定度指数や腐食速度に及ぼすシリカおよび塩素イオンの影響	144
8.2	安定度指数の補正	153
8.3	安定度指数の数値解析	159
8.4	水の安定度指数と腐食抑制剤との関係	165
コラム⑮	数値解析の思い出	166

9. お わ り に

引用・参考文献	169
索引	174



1.1 水誘導装置とその問題点

水誘導装置とは、**冷却水系**、**ボイラー系**など、水を使用するプラント内に水を通す装置のことである。水誘導装置では水と装置の金属部分が直接接するので、金属部分の腐食が生じやすい。また、アルカリ環境下（pH 10～11）においては、水から**スケール**が析出し、配管に詰まりが生じやすくなる。

このように水誘導装置内に腐食物やスケールが堆積すると、配管を流れる水量が減るため、冷却水系やボイラー系では熱交換率が著しく低下する。さらに、配管が目詰まりを起こしたり、水が逆流するなどの悪影響が多くなる。

これらの悪影響のうち、腐食による障害を抑制するために、**腐食抑制剤**（**インヒビター**）が用いられる。

1.2 腐食抑制剤の種類と特徴

現在、腐食抑制剤は表 1.1^{1),2)†}のように分類されている。特に最近では、物質として**高分子化合物類**が考えられるようになってきているので、これらを中心に腐食抑制剤について、本書では紹介していく。

高分子を用いた腐食抑制剤（**高分子腐食抑制剤**）は、**吸着皮膜型**の機能以外

† 肩付き数字は巻末の引用・参考文献の番号を表す。

表 1.1 腐食抑制剤の分類^{1),2)}

腐食抑制剤の作用する対象による分類	I 型：腐食環境自体に働いて、その腐食性を軽減するもの (例) 亜硫酸塩、ヒドラジンなど
	II 型： <u>金属表面に作用して、その表面を不活性にするもの</u> (作用機構による分類)
	1) <u>酸化皮膜型</u> (例) クロム酸塩、モリブデン酸塩、タングステン酸塩、 <u>高分子化合物類</u> など 2) <u>沈殿皮膜型</u> (例) 亜鉛塩、リン酸塩、複素環類など 3) <u>吸着皮膜型</u> (例) アミン類、メルカプタン類、界面活性剤類、 <u>高分子化合物類</u> など
電気化学作用による分類	a) 局部カソード支配型
	b) 局部アノード支配型
	c) 混合支配型

に、スケール抑制能、脱酸素能などを有する薬剤もあるので、近年、多用され始めている。

冷却水系、ボイラー系のような水誘導装置では、中性 (pH 7) 環境においては、腐食抑制を行う腐食抑制剤が必要である。さらに、アルカリ性 (pH 10 ~ 11) 環境においては、腐食抑制とスケール抑制の相乗的な効果を示す腐食抑制剤が必要となってくる。実際にどの腐食抑制剤を使用するかを決めるには、まずは①従来からの腐食抑制剤 (モリブデン酸塩、リグニンスルホン酸など) の検討をし、それらとともに「新規な腐食抑制剤」(表 1.1 の下線部分の腐食抑制剤) として、②天然ポリフェノール系高分子腐食抑制剤 (タンニン酸、没食子酸など)、③合成ポリフェノール系高分子腐食抑制剤、④合成アニオン系高分子腐食抑制剤 (共重合体も含まれる)、⑤合成ポリカフェ酸+合成ポリアクリル酸の複合系の高分子腐食抑制剤 (ポリフェノール+ポリアクリル酸、③+④)、および⑥高分子間コンプレックス系腐食抑制剤を検討していくことになる。

さらに、これら以外にも各種環境、すなわち炭酸ガス吸収プロセス、および新規な物質、シッフ塩の金属錯体系の腐食抑制剤についても検討されてい

る^{3)~8)}。

1.3 水の安定度指数

腐食抑制剤は冷却水系、ボイラー系のような水誘導装置においては重要な薬剤であるが、その一方で腐食抑制剤濃度を低減することは、環境問題、資源問題などにおいて重要な検討課題の一つとなっている。そのため、現状に即した水質と金属腐食の関係を明確にする必要がある。各種の水質因子の影響による水の腐食性の指標として、Langelier 指数（飽和指数）、Ryznar 指数（安定度指数、以下本書では安定度指数と示す）、補正 Ryznar 指数、Larson 指数などが検討されている^{9)~16)}。例えば、飽和指数および安定度指数は、スケールとして炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）が析出するか、あるいは、溶解するかの指標であり、次式で求められる。

コラム① 安定度指数と安定度定数の違い

本文中に登場する「安定度指数」とよく似た用語に「安定度定数」がある。似ているが別の用語であるので、注意が必要である。

安定度指数（stability index, SI）：各種の水質因子の影響による水の腐食性の指標である。参考：本文中に示すように、安定度指数とは Ryznar（リズナー）指数ともいい、実際の pH と炭酸カルシウム飽和 pH（pHs）から求められた指標（ $2 \text{pHs} - \text{pH}$ ）で、水の腐食性・スケール性の傾向を示し、冷却水などの水質や濃縮倍率の管理上重要な項目である。安定度指数が 8 以上は腐食性、6 以下はスケール性を示し、6.5～7 が最適値である。

安定度定数（stability constant）：錯体化学において、一般的には錯体の水溶液中における安定性を表す指標であり、安定度定数は錯生成定数とも呼ばれる¹⁷⁾。

4 1. はじめに

$$(\text{飽和指数}) = \text{pH} - \text{pHs} \quad (1.1)$$

$$(\text{安定度指数}) = 2\text{pHs} - \text{pH} \quad (1.2)$$

$$\text{pHs} = (9.3 + A + B) - (C + D) \quad (1.3)$$

ただし、pH：溶液のpH（測定値）、pHs：腐食発生とスケール発生の均衡が得られるpH、すなわち、スケールが析出し始める限界のpHであり、式（1.3）より計算される。またA～Dのパラメータは、A：全固形物係数、B：温度係数、C：カルシウム硬度係数、およびD：M-アルカリ係数である（A～Dの係数は既存の飽和指数計算図表より求める）。

算出された飽和指数および安定度指数により、水質を式（1.4）のように判断する^{9), 10), 12)~16)}。

$$\left\{ \begin{array}{l} (\text{安定度指数}) < 6 \quad [(\text{飽和指数}) > 0] : \text{スケール生成傾向} \\ (\text{安定度指数}) = 6 \quad [(\text{飽和指数}) = 0] : \text{化学平衡状態} \\ (\text{安定度指数}) > 6 \quad [(\text{飽和指数}) < 0] : \text{腐食性傾向} \end{array} \right. \quad (1.4)$$

しかしながら、現在の多様化した水質条件に、これらの指数が完全に対応するかは疑問である。そこで本書では、腐食抑制剤の添加濃度の低減による、より高度な防食システム構築のための基礎知見を得るため、水の腐食性の指標である安定度指数や軟銅の腐食速度に及ぼす水質因子（シリカ（=SiO₂）、塩化物イオン（=塩素イオン=Cl⁻）など）の影響を検討している。特に、これら水質因子が及ぼす式（1.4）で示されるような安定度指数と腐食速度への影響について検討している。そしてそれらの点を考慮しながら、水誘導装置における腐食抑制剤²⁾について解説していく。

コラム② 循環水の低濃縮水条件と高濃縮水条件

本書では「冷却水系」として、図^{2)のc)}に示す開放循環式冷却水系を考えている。開放循環式では、水が冷却塔で冷却される際に空気と接触するため、空気飽和条件の溶存酸素がつねに補給され、循環水による金属の腐食リスクが恒常的に生じている。また、冷却塔では水の蒸発、飛散などが頻繁に生じるため、運転初期などでの「低濃縮 (LC) 水条件」および循環していく中で水中の成分が濃縮された「高濃縮 (HC) 水条件」の二つの条件が生じ、相対的に前者は高腐食性・低スケール性および後者は低腐食性・高スケール性の環境を呈すことになる^{2)のc)}。

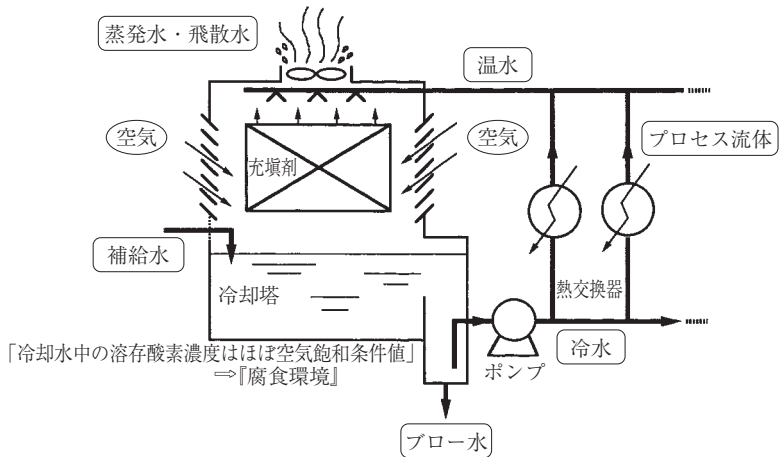


図 開放循環式冷却水系^{2)のc)}

— 著者略歴 —

1983年 早稲田大学理工学部応用化学科卒業
1985年 早稲田大学大学院理工学研究科修士課程修了（応用化学専攻）
1988年 早稲田大学大学院理工学研究科博士後期課程修了（応用化学専攻）
工学博士
1998年 東京理科大学助教授
2001年 東京理科大学教授
現在に至る

腐食抑制剤の基礎と応用 — 高分子化合物を中心に —

Fundamentals and Applications of Inhibitor
— Focusing on Polymer Compounds as Corrosion Inhibitor —

© Makoto Yuasa 2023

2023年12月27日 初版第1刷発行

検印省略

著者 湯 浅 真^{ゆ あさ まこと}
発行者 株式会社 コロナ社
代表者 牛来真也
印刷所 壮光舎印刷株式会社
製本所 株式会社 グリーン

112-0011 東京都文京区千石 4-46-10
発行所 株式会社 コロナ社
CORONA PUBLISHING CO., LTD.
Tokyo Japan
振替00140-8-14844・電話(03)3941-3131(代)
ホームページ <https://www.coronasha.co.jp>

ISBN 978-4-339-06667-8 C3043 Printed in Japan

(森岡)



JCOPY < 出版者著作権管理機構 委託出版物 >

本書の無断複製は著作権法上での例外を除き禁じられています。複製される場合は、そのつど事前に、出版者著作権管理機構（電話 03-5244-5088, FAX 03-5244-5089, e-mail: info@jcopy.or.jp）の許諾を得てください。

本書のコピー、スキャン、デジタル化等の無断複製・転載は著作権法上での例外を除き禁じられています。購入者以外の第三者による本書の電子データ化及び電子書籍化は、いかなる場合も認めていません。落丁・乱丁はお取替えいたします。