

# 硫黄系インヒビターの適用例

三新化学工業（株） 赤司 澄夫

## 1. はじめに

金属表面に比較的厚い膜で腐食環境から保護する防食方法に、塗料による被覆、めっきや化成処理などの表面処理、ライニングやコーティングなどがある。「腐食環境中に少量添加することで、腐食環境にある材料（金属）の腐食を抑制する働きを持つ物質」が腐食抑制剤（コロージョン・インヒビター）と定義され、一般にインヒビターと呼ばれている。インヒビターの添加は、表面にかなり薄い皮膜を形成して防食する方法である。腐食環境を変化させる物質として、酸性環境の緩和を目的としたアルカリ中和剤や、溶存酸素の除去を目的とした脱酸素剤なども広義に含まれ、防食薬剤として重要な役割を果たしているが、インヒビターとは区別されている。インヒビターの研究は、1900 年頃から始まり今日まで数多くの有効なインヒビターが開発されている。

1997 年の腐食損失調査によれば、インヒビターの腐食コストは 449 億円と見積もられており、1975 年調査の 161 億円のコストに対して約 2.8 倍に拡大している。特に、冷却水に使用されるインヒビターのコストが増大しており、近年の産業構造の変化やビルの増加などが原因していると分析されている。<sup>1)</sup>

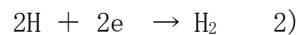
古くから、硫黄を含む有機化合物が金属の腐食を抑制することは良く知られている。私どもは、永年にわたり硫黄化合物を専門に製造をしているが、中でも 2-メルカプトベンゾチアゾール (MBT) とその誘導体の多くは、タイヤなどのゴム製品に配合されるゴム用添加剤（硫黄架橋促進剤）として、国内だけでも数千トン規模で利用されている。その基本骨格である MBT が、銅系金属のインヒビターとして利用されている。

ここではインヒビターの概要と MBT などの硫黄系インヒビターの特徴や適用などを紹介する。また、化学物質の安全性についても簡単に紹介する。

## 2. インヒビターについて

### 2-1. 作用と分類

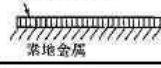
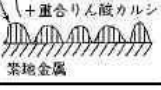


水溶液中における金属の腐食は、電気化学反応によって進行し、金属の溶解反応であるアノード反応 1) 式（鉄の例を示す）と、
$$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \quad 1)$$
カソード反応との組み合わせで起こる。アノード反応で生成した電子が酸性水溶液中では  $\text{H}^+$  の還元反応 2) 式として消費され、酸素を含む中性水溶液中では、溶存酸素の還元反応 3) 式として消費される。



インヒビターは、金属表面に直接作用して腐食環境に対する遮蔽皮膜を形成するか、あるいは金属に安定した不動態皮膜を形成させることによって、アノード反応、カソード反応のいずれかまたは両反応に作用し、効果的に腐食を抑制する働きを持っている。

成分から無機インヒビターと有機インヒビターに分類されることもあるが、表-1に示すように皮膜によって酸化皮膜型、沈殿皮膜型、吸着皮膜型に分類されている。<sup>2)</sup>

表-1 腐食抑制剤の皮膜による分類

腐食抑制剤の分類	代表的な腐食抑制剤名	防食皮膜の模式図	防食皮膜の特徴
酸化皮膜型 (不動膜皮膜型)	クロム酸塩、亜硝酸塩、 モリブデン酸塩	酸化皮膜 (ex. $\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 	緻密、薄膜 (30~200Å)、素地 金属との密着性大、防食性良好
沈 殿 皮 膜 型	水中イオン型 (水中のカルシウムイオンなどと 不溶性の塩を生成するもの)	沈殿皮膜 (ex. 正りん酸カルシウム + 重合りん酸カルシウム) 	比較的多孔質、比較的厚膜、素地 金属との密着性やや不良、防 食効果やや不良
	金属イオン型 (防食対象となる金属のイオン と不溶性の塩を生成するもの)	メルクアトベンゾチア ゾール、ベンゾトリア ゾール、トリルトリア ゾール 	かなり緻密、かなり薄膜、防食 性かなり良好
吸着皮膜型	アミン類、 界面活性剤類	吸着皮膜 ex. アミノ基 炭化水素鎖 	酸液、非水溶液中など、金属表 面が清浄な状態において、良好 な吸着層が形成される。淡水中 の炭素鋼表面のような非清浄面 では吸着層は形成されにくい。

## 2-2. 評価方法

インヒビターの基本的な性能を評価する方法に、金属試験片の腐食減量を測定する方法がある。測定には、JIS 腐食水のように侵食性アニオンを含む標準腐食液を使用する場合や使用環境を再現した腐食液が使用される。その際のインヒビターの腐食抑制率 I (%)は、4) 式によって計算される。

$$I (\%) = (W_0 - W_1) / W_0 \times 100 \quad \text{---4)}$$

W<sub>0</sub> : インヒビター無添加の場合の腐食速度 (g・m<sup>2</sup>・day<sup>-1</sup>)

W<sub>1</sub> : インヒビターを添加した場合の腐食速度 (g・m<sup>2</sup>・day<sup>-1</sup>)

また、電気化学的測定による分極曲線から腐食電流密度を求めて、抑制率を計算することもできる。短時間でインヒビターの性能を評価することができ、アノード反応、カソード反応に与える影響から作用について検討するのに有効である。

表面分析法としては、赤外線吸収分光法、オージェ電子分光法、ラマン分光法、その他多くの分析方法があり、インヒビターの金属表面への作用の解析などに役立っている。

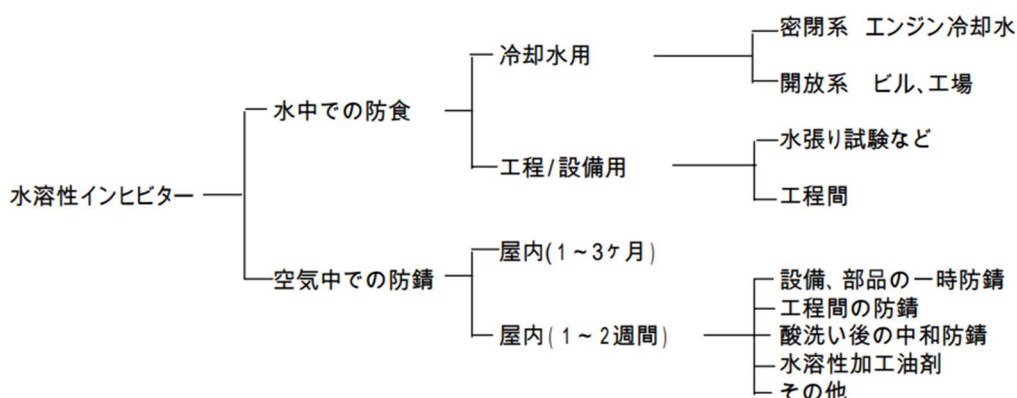
## 2-3. 種類と適用

数多いインヒビターも、その適用場面によって分類され、実際に使用される有効なインヒビターは、かなり絞込みが行われ限定されてきている。石油や天然ガスなどの環境では、アミン類やスルホン酸類などが使用されている。水溶液の環境の中で、酸性水溶液で扱われるものには、酸洗浄（鉄鋼材料のミルスケール除去のためのピッキング用やクリーニング用）がある。アミン類、チオ尿素類などの吸着型インヒビターが使用されている。中性領域の水溶液では、表-2に示すとおり多くの適用場面に分類され、適用されるインヒビターもさまざまである。酸化皮膜型インヒビターの亜硝酸塩、モリブデン酸塩、安息香酸塩などや、沈

殿皮膜型インヒビターのチアゾール類やトリアゾール類、カルボン酸類、そして正リン酸塩、ポリリン酸塩、ホスホン酸塩などのリン系化合物が使用されており、それぞれ作用する環境や金属に特徴をもっている。また、大気中の金属の腐食を抑制する気化性インヒビターがある。常温で蒸気圧を持った化合物のジシクロヘキシルアミン硝酸塩やベンゾトリアゾールなどが使用されている。

各使用場面の薬剤は、配合技術によって細かく設計されており、単一金属で構成されているような系であればインヒビターの種類も少なく設計できるが、数種類で構成される場合は、複数のインヒビターを効果的に組み合わせる設計が必要であり、インヒビター同士の反応性など考慮すべき点も多い。したがって、インヒビターの化学的性質などの情報は、配合設計を行う上できわめて重要である。

表-2 水溶性インヒビターの中性領域での適用分類



### 3. 硫黄系インヒビターの特徴と適用

#### 3-1. 2-メルカプトベンゾチアゾール塩の不凍液への適用

硫黄系インヒビターが利用されている分野に、密閉循環式冷却系への適用がある。2-メルカプトベンゾチアゾールナトリウム塩(MBT・Na)は、液冷式内燃機関用冷却液の凍結防止と防食用に使用する不凍液に使用されてきた。不凍液は、アルコール系(エチレングリコール、プロピレングリコールなど)の凍結点低下剤を配合した水溶液の環境であり、密閉系で使用される。エンジン冷却システムは、多種類金属で構成されており、それらの金属の腐食を効果的に抑制するために数種類のインヒビターがバランスよく配合されている。MBT・Naは、古くから銅用のインヒビターとして使用されている。MBTは銅と反応してCu(MBT)<sub>2</sub>の沈殿を形成して銅の腐食を抑制する。酸化された表面においては、右図のように5員環の硫黄、窒素によって結合すると考えられている。<sup>3)</sup>

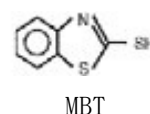
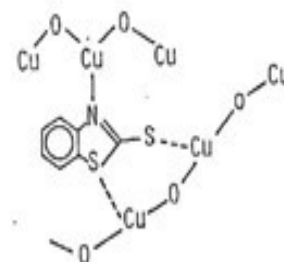


図-1は、不凍液の基本的な配合として取り扱われているMBT・Naと亜硝酸ソーダとの添加比率を変化させた場合の、铸铁、黄銅、ハンダの腐食抑制率を示したグラフである。亜硝酸ソーダとMBT・Naの併用で、適正な併用濃度で3種類の金属を効果的に抑制しているとわかる。<sup>4)</sup> 多種類の金属で構成される冷却システムにおいて、銅イオンの封鎖はきわめて重要とされている。ベンゾトリアゾールやトリルトリアゾールなどのアゾール系インヒビ



ターも優れた銅のインヒビターであり、MBT と併用して使用されることが多い。不凍液配合の研究は、長寿命化や軽量化に伴うアルミニウムの採用拡大、発ガン性物質であるニトロソアミン生成の恐れのある亜硝酸塩とアミン類の組み合わせを一部制限する動きなど、状況の変化により見直しが繰り返されている。

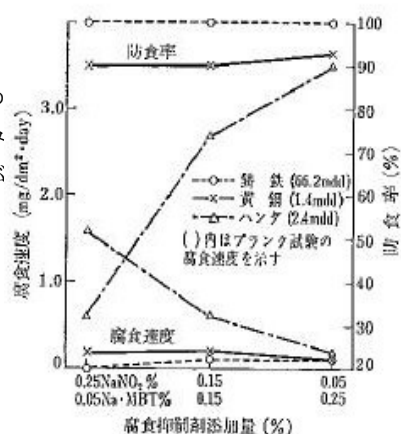


図-1 MBT-Na を含む不凍液の腐食試験

### 3-2. 3-(2-(ベンゾチアゾリル)チオ)プロピオン酸塩の水溶性防食剤としての効果

右図に示すように、MBT のメルカプト基 (SH) の H をプロピオン酸で置換した 3-(2-(ベンゾチアゾリル)チオ)プロピオン酸 (PBT) を開発した。MBT と同様にアルカリ金属やアルカノールアミンなどと反応させて水溶性塩として使用される。表-3 に PBT ナトリウム塩 (1000ppm) を JIS 腐食水 (25°C×60 日) に添加した際の各種金属の浸漬試験の結果を示す。鉄鋼や非鉄金属の銅、アルミニウムなど広範囲な金属に対して良好な防食効果を発揮することがわかる。<sup>5)</sup> 現在、不凍液、加工油剤などの水溶性防食剤や、一時防錆剤として利用されている。

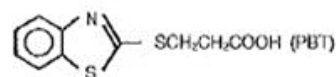
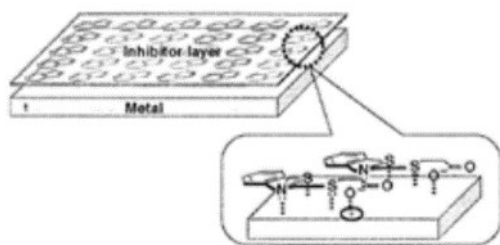


表-3 腐食水中における PBT・Na 塩(0.1%添加)の防食効果 (25°C×60 日)

No.	金属	結果	外観		腐食量 (mg)	腐食速度 mdd (mg/4m <sup>2</sup> /day)	効果 *1
			液相	表面			
①	アルミニウム鋳物	JIS H 5202 (AC 2A)	—	—	0.9	0.0	◎
②	アルミニウム	JIS H 4000 (A 2024F)	—	—	0.4	0.0	◎
③	銅	JIS H 3100 (C 1100P)	—	—	1.0	0.1	◎
④	黄銅	JIS H 3100 (C 2680P)	—	—	3.3	0.2	◎
⑤	鉛	JIS H 4301 (PbP)	—	—	3.3	0.2	◎
⑥	はんだ	JIS H 3282 (H 30A)	—	—	7.6	0.4	×~△
⑦	マグネシウム	JIS H 4201 (MP 1)	白色沈殿	灰色腐食生成物	20.6	1.4	△~○
⑧	亜鉛	JIS H 4321 (Class 2)	—	—	8.4	0.5	○
⑨	亜鉛めっきクロメート	JIS H 8610 (MPZn 5C)	—	—	0.2	0.0	◎
⑩	カドミウムめっき	JIS H 8611 (MFCd IV)	—	—	0.3	0.0	◎
⑪	錫めっき	JIS H 8619 (MFSn IV)	—	—	0.2	0.0	◎
⑫	ニッケルめっき	JIS H 8617 (MFNi II)	—	—	+0.3	+0.0	◎
⑬	クロムめっき	JIS H 8617 (MFCr III)	—	—	+0.3	+0.0	◎
⑭	鉄鋼	JIS G 5501 (FC 200)	赤褐色沈殿	黒色腐食生成物	39.0	2.1	○
⑮	銅	JIS G 3101 (SS 41)	—	—	2.5	0.2	◎

\*1 ◎: 腐食抑制効果(大) ○: 腐食抑制効果(中) △: 腐食抑制効果なし又は腐食性なし ×: 腐食性あり

なお、PBT は銅系金属に対しては、アノード、カソードの両反応を抑制するタイプのインヒビターである。6) 下図は、PBT の表面皮膜の模式図である。このような結果を踏まえて、PBT トリエタノールアミン塩を基本防錆剤とした一時防錆剤 (PMT) を実用化した。



PBT 皮膜モデル

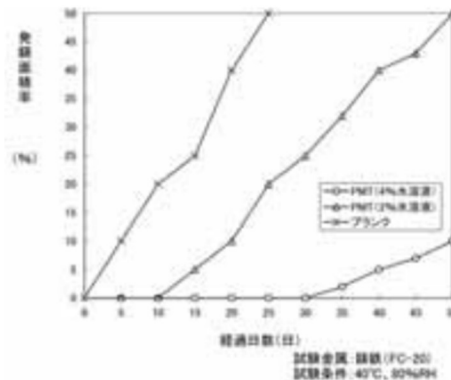


図-2 PMT の水溶性防錆試験

### 3-3. 酸性地熱水への 1, 4-ジ(チオシアナトメチル)ベンゼンの適用試験<sup>7)</sup>

クリーンなエネルギーのひとつに、わが国特有の地形を反映している地熱発電がある。地熱エネルギーは、地下のマグマに由来する熱水と蒸気の 2 相流体を利用する場合が多く、場所によってその組成もさまざまである。九州の八丁原地熱発電所は 1, 2 号機併せて 11 万 kW の国内最大の発電量を誇る地熱発電所である。右表に示すとおり典型的な食塩型の熱水で、組成変動によって酸性 (pH3~4) の熱水が噴出することがある。高温で酸性 2 相流体の地熱水による井戸鋼管及び周辺の機器への影響は大きく、生産井戸としての利用を断念する場合もある。掘削費用などを考慮し、生産井戸として利用する方法が模索されている。

測定項目	H-10号井
pH	6.9
Cond	10900 ( $\mu$ S/cm)
Na	2130 (mg/l)
K	257 (mg/l)
Li	12.3 (mg/l)
Ca	37.7 (mg/l)
Mg	0.58 (mg/l)
Cl	3510 (mg/l)
SO <sub>4</sub>	67.9 (mg/l)
HCO <sub>3</sub>	14.1 (mg/l)
F	4.6 (mg/l)
HBO <sub>3</sub>	166 (mg/l)
As	3.75 (mg/l)
T-SiO <sub>2</sub>	618 (mg/l)

酸性水溶液で効果を発揮するインヒビターの多くは、吸着型インヒビターが利用されているが、高温酸性水溶液 (2 相流体) で抑制効果を発揮するインヒビターは、きわめて少ない。チオシアナートの高温状態であっても安定した腐食抑制効果をもっていることから井戸への注入法による酸性井戸の復活を目的として試験を行った。

4-ジ(チオシアナトメチル)ベンゼン (DTCMB) は、地熱水中で分極曲線を測定した場合、図-3に示すように主にカソード反応を抑制するタイプの抑制剤で、表面分析などから Fe-SCN 錯体と  $-SCN$  の一部が加水分解して酸アミド構造に変化したものが、皮膜形成に関与していると考えられる。この抑制剤を現地発電所において、実際の井戸から熱水を取り出し、図-4に示すラインで熱水を塩酸で酸性に調整して、インヒビターの注入効果を判定した。

図-5にインヒビター注入と注入無しの場合の試験管写真を示すが、インヒビター注入無しの場合においては、きわめて腐食速度が大きいことがこの写真から確認できると同時に、インヒビター注入の場合の有効性が確認される。結果としては、表-4に示すとおりであり、83ppm の注入で、腐食抑制率に換算して 99%の結果であった。図-6は腐食速度として計算した結果である。実用運転を考慮して、このデータが今後の注入法やその周辺の技術に応用される可能性を示す結果となった。

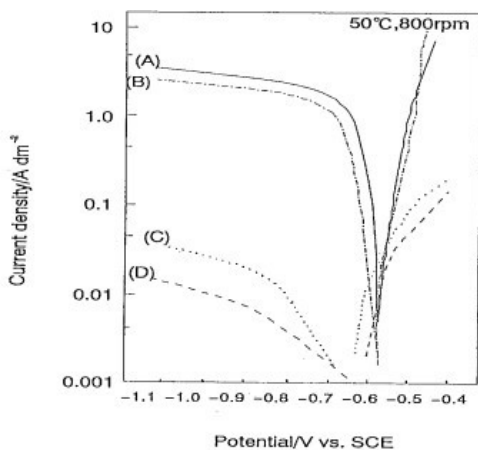
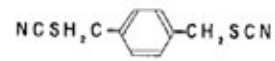


図-3 地熱水 (pH2) に DTCMB を添加した鉄の分極曲線

(A) 地熱水のみ (B) 地熱水と DMF+界面活性剤  
 (C) B)+DTCMB  $5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  (D) B)+DTCMB  $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$



DTCMB



図-5 現地テスト管

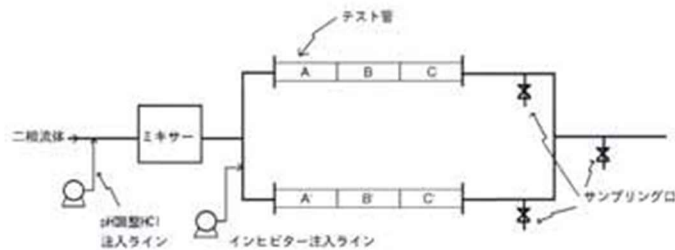


図-4 現地試験装置

表-4 現地テスト結果

No.	添加剤	腐食量(g)			防食率(%)		
		テスト管			テスト管		
		A,A'	B,B'	C,C'	A'	B'	C'
1	無添加	50.8	40.7	34.2	-	-	-
	インヒビター (51ppm)	7.4	7.3	6.3	85.4	82.1	81.6
2	無添加	41.2	36.0	32.9	-	-	-
	インヒビター (83ppm)	0.6	0.4	0.3	98.5	98.9	99.1

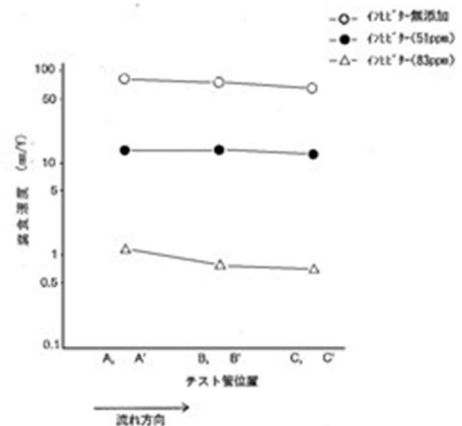


図-6 現地試験結果 (腐食試験)

### 3-4. 化学研磨剤への適用

化学的溶解による金属の研磨は、銅、銅合金の光輝処理や今日最も普及しているアルミニウムの光輝・平滑処理などが良く知られている。機械研磨(バフ研磨、バレル研磨など)や同じ化学的処理法として用いられる電解研磨と比較されることが多い。腐食抑制剤は、化学研磨や電解研磨の光沢剤としても有効に作用する。光沢剤だけでなく、エッチング抑制剤、めっき

のレベリング剤などのように、腐食抑制作用によって過度の溶解を抑え、局所的な侵食を抑制して均一の溶解を行わせるなどの重要な役割をもっており、表面処理剤の分野でも多用されている。ステンレス鋼は、今日最もよく利用される耐食材料であり、真空材料や電子材料にも多く使用されている。複雑な形状で機械研磨が困難なものについては、電解研磨が行われていたが、設備導入費用の安さや特殊な形状で比較的小さな材料を一度に大量にかつ均一に研磨できるなどから、化学研磨が見直されている。オーステナイト系ステンレス鋼の場合、L材などの鋼種によっては、化学研磨剤を使い分ける必要があったが、硫黄系インヒビターの使用により安定した研磨ができるようになってきている。

図-7は、硫黄系インヒビターを配合した化学研磨剤で浸漬処理をしたボールチェーンや家電製品用部品の研磨前と研磨後の写真であるが、光沢性のある研磨が特長であり、細部で重要なことは微小なバリが除去されることである。

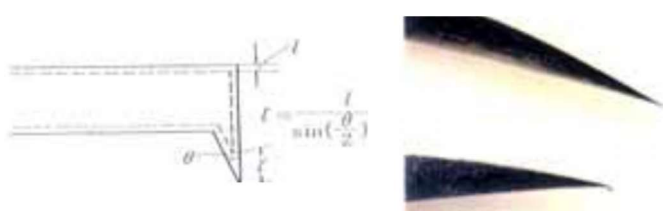
研磨機構については、酸化性の環境においてまず酸化物層を形成して、酸化物層を酸で可溶性の塩にして溶解し、その際に凸部が優先して溶解していくことによって平滑化が進行する。その理由として金属酸化物や抵抗性の粘性膜によって、右図に示すように拡散層が形成され、金属が拡散層を通して液中に拡散溶解していく。したがって、凸部の拡散層の厚みが薄いために拡散速度が速くなり平滑化が行われる。光沢剤は、過度の溶解を抑える働きをされると考えられている。<sup>8)</sup>



図-8にバリ取りの研磨機構のモデル図とその様子を表す写真を示すが、プレス加工による内部応力によって、金属組織が変化し溶解速度が大きくなると同時に、平坦部に比べて  $l/\sin(\theta/2)$  倍だけ多く溶解する。



処理前 処理後  
図-7 SUS304 部品の化学研磨処理



下 研磨前 上 研磨後  
図-8 バリ取りのモデルと針先の処理前後

図-9に塩酸と硝酸からなる研磨浴に、硫黄系インヒビターを光沢剤として配合した化学研磨剤（商品名：サンビット 507）を使用した場合の SUS316L 材の研磨時間と溶解量と光沢度の関係のグラフを示す。オーステナイト系ステンレス鋼の化学研磨において、数分間の浸漬処理で良好な光沢性が得られることがわかる。

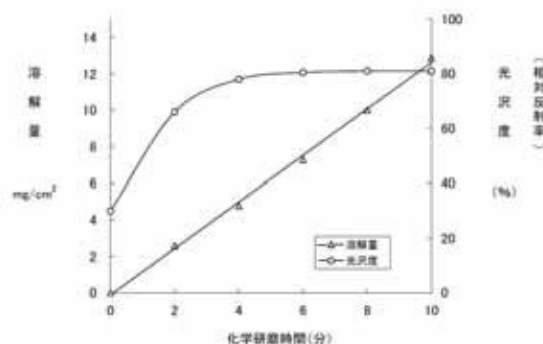


図-9 化学研磨(507)による光沢性と溶解量の関係

#### 4. 化学物質の安全性について

化学物質の安全性に係わる規制としては、化審法（化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律）、化管法（化学物質排出把握管理促進法）、労安法（労働安全衛生法）などがあり、環境規制として大気汚染防止法、水質汚濁防止法などがある。インヒビターにおいて、これまで 6 価クロムの問題やリンの富栄養化の問題、発ガン性のニトロソアミンの問題など、自主的な対応を迫られているケースもある。

表面処理剤で使用されているパーフルオロオクタンスルホン酸（PFOS）は、平成 22 年 4 月以降に第 1 種特定化学物質（原則製造・使用・輸入禁止）に指定される事が決定した。これによって、業界で自主的に全廃することが決定されている。

MSDS（Material Safety Data Sheet：製品安全データシート）は、使用者側の安全衛生性確保の目的で、取り扱いの注意点や有害性などが記載されている。化管法や労安法によって、MSDS の発行を義務付けられている化合物もあるが、これらにかかわらず使用者に発行するようになってきた。

#### 5. まとめ

硫黄系のインヒビターは、その吸着力の強さが特徴である。これからもさまざまな使用場面において、検討が進められていくものと思われる。各々の環境影響や人体への影響など、安全性については、今後も調査が続けられ議論されるだろう。

インヒビターの今後の課題について集約すると、腐食抑制効果はもちろんであるが人体や環境への影響がきわめて少ない、安全性の高いインヒビターの開発にある。安全性が高いといわれる天然系インヒビターのなかには効果のあるものもあるが、現段階では実用性に乏しい。したがって、これら安全性の高いインヒビターの効果を最大限に引き出す配合技術や、既存のインヒビターとの組み合わせを考慮した配合技術がさらに重要になってくると思われる。そのためには、インヒビターの性質や周辺の情報が十分に整備される必要がある。

#### 参考文献

- 1) 腐食コスト調査委員会：わが国の腐食コスト，材料と環境，50，NO. 11450-512(2001)
- 2) 鈴木隆：石油学会誌，15，586(1972)
- 3) J. I. Bergman：“Corrosion Inhibitors” Macmillan Company(1963)
- 4) 黒沢 章：防食技術，9，293(1960)
- 5) 赤司澄夫，堀 正：防錆管理，35，No12，406(1991)
- 6) 赤司澄夫，小泉達也，江口正浩，吉本信子，松田好晴：防食技術，33，273(1984)
- 7) 赤司澄夫，小泉達也，広渡和緒，松田好晴：表面技術，46，64(1995)
- 8) 間宮富士夫，山口裕渡辺與七：“化学研磨と電解研磨”，槇書店(1997)，p 12-14