が静止液の場合よりも増加するものと考察される。

5. 結 言

塩酸溶液中に有機抑制剤を添加して、鉄鋼の腐食度に及ぼす影響を測定した結果、添加濃度と腐食度との関係を電気理論的立場より考察することによって最適濃度の存在理由が明確になったと信ずる。

付 記

実験データの作成については住友化学研究部西村次男君に負ったことを付記して深甚なる謝意を表するものである。なお当報告文に記載のデータは、すでにその要点は特許公告、昭 27-3607 に記載されたものであり、これに今回は電気的理論の考察に重点を置いて解明を試みた次第である。なお上記は第 2 報、第 3 報その他本研究全般に対しても同様である。(昭和 36 年 5 月 17 日受理)

鉄鋼の腐食抑制に関する研究 (第 2 報)*

鹿野松太郎** 伊藤貞志***

Studies on the Inhibition of Corrosion of Mild Steel (Part 2)

Matsutaro Kano and Sadashi Ito

Corrosion rate of mild steel in phosphoric acid or sulfuric acid were studied using one kind or a mixture of 2 or 3 kinds of nitrogen or sulphur containing organic inhibitors.

The results indicate as follows:

(1) Inhibiting efficiency of the mixture is excellent compared with the case in which one kind of inhibitor is used.

(2) Some inhibitors react as corrosion stimulator when singly used in different kinds of

acid, but when they are mixed with one or two other inhibitors they behave as excellent inhibitors.

The cause of these phenomena is considered as the formation of compact films of inhibitor molecules, which are polarized by the effect of electric field and great dielectric constant in solution. Such adsorption film becomes compact, when 2 or 3 kinds of inhibitor molecules are adsorbed.

1. 緒 言

第 1 報で塩酸溶液中における鉄鋼の腐食は抑制剤添加濃度によって影響を受けるが、その防食率は抑制剤イオンの濃度 p およびその移動速度 v とに密接な関係があることを、防食皮膜の密性が p および v に従うものと推定することによって解説し、添加量のある範囲において、腐食度の最低点の生ずる原因を究明し得たとしたが、本報においては、さらに抑制剤を 2 種以上混合する場合においても、単独添加のときと同様に最適濃度が存在し、同一法則に従うことを確かめるとともに、多種混合による防食率増加の機構について究明することとし

た。

供試抑制剤は第 1 報に用いたもののほかにロダンアンモン (R) を使用した。

酸液としては、磷酸、硫酸の 2 種類を選び、実験方法および試験片は、第 1 報と同様のものを採用した。

2. 実験結果

2.1 磷酸溶液についての実験結果

磷酸溶液について、塩酸のときに用いた腐食抑制剤にさらに数種類追加して、これらの単独添加の場合と 2 種または 3 種組合せて混合したものを添加したときの鉄鋼片の腐食度の比較を行なった。

実験はすべて磷酸濃度を 5.0% とし、沸騰温度で行ない、測定時間は 6 時間とした。図 1 には抑制剤の添加量を、1.0% とした場合の腐食度を示す。磷酸のみの場合な

* 昭和 36 年 4 月 腐蝕防止第 97 委員会において発表

** 住友機械工業 (株) 新居浜製造所 (新居浜市乙 31・9)

*** 愛媛大学工学部 (新居浜市庄内)

図1 5% 磷酸溶液に抑制剤 1.0 % 添加した場合の腐食度
 美しい面を呈しており、水素発生状況も全く窒素系抑制剤におけるときと異なっていた。すなわち硫黄系のものは磷酸溶液に対して、窒素系よりもすこぶる効果的である。

らびに、窒素系抑制剤添加の場合は、はじめの約3時間は、盛んに水素を発生して、鉄は溶解し、塩酸の場合に比較して抑制効果は著しく劣り、特に A は単独使用においては、効果をほとんど発揮せず、鉄表面は粗雑な厚い磷酸皮膜でおおわれていた。一方、硫黄系抑制剤を添加した試片においては、磷酸皮膜の生成を見ないで、やや美

得た結果を図3に示した。なお、比較のため一部データを図2に転載したが、これにより明らかなように3種類を組合せて添加することによって、飛躍的に効果を発揮することがわかり、単独添加と2種混合、3種混合のグループ別に見ると、各グループごとに腐食度は約一桁あての差を生じている。また、図3において A, U, R 各 0.15% 組合せ添加によるものが最低腐食度を示していることは、第1報において報告したとおりであって、最適添加濃度が存在し、濃度変化による傾向がほぼ単独添加のときと同様であると推察される。

図3 5% 磷酸溶液に3種混合抑制剤を添加した場合、その濃度と腐食度 (U+A+R, 沸騰温度)
 混合腐食抑制剤添加量 (各々の %)

図2 5% 磷酸溶液に混合抑制剤を添加した場合の腐食度 (沸騰温度)

次に、これら抑制剤の2種を種々に組合せて添加したときの結果は図2に示すごとくであって、異種混合することによって単独添加のときに比較して一段と腐食度の低下を認めるが、さらに同一系統、すなわち窒素系または、硫黄系のみを組合せたものよりも異種系統を混合したものの方がより効果的である。2種混合、特に窒素、硫黄両系統を混合したものが防食皮膜形成に特に効果あることより、さらに3種混合の場合の実験を進め、

図4 5% 硫酸溶液に抑制剤 各々 0.1% 単独添加または組合せ添加した場合の温度と腐食度との関係
 2.2 硫酸溶液についての実験結果
 塩酸および磷酸溶液に添加して防食率の良好であった抑制剤を単独ならびに各種組合せ混合して硫酸に適用し、その腐食度に及ぼす影響を測定した。実験には前回同様、罐用鋼管材の軟鋼片を用い、硫酸の濃度は、5.0% として、これを逆流凝縮器つきの腐食瓶に入れて、測定時間は室温の場合は48時間、温度 75°C においては5時間、沸騰温度では6時間とし、試験片の腐食度を測定した。U のみの単独添加の場合は、硫酸溶液中においては腐食度は約 70%

の増加をきたしているが、組合せ混合添加によって抑制効果は十分現われている。70°C においては、U の添加の場合、鉄鋼片の腐食度は無添加の場合の約3倍以上も増加し、R の効果もすこぶる減退しているが、これらを混合添加することによって、格段の防食効果を発揮している。また、沸騰温度においても、70°C のときと同

1:2:3 の割合の混合物である。さらに 1:1:1 の混合より防食率の大きいものは、1:2:3, 1:2:2, 1:1:3 であることより、腐食促進剤の量が他に比較して多量であるものが効果的である。

3. 考 察

硫酸溶液中における U の作用は、単独に添加された場合は鋼材の腐食を促進し、塩酸、リン酸溶液に対する腐食抑制作用を呈するものとは全く反対の作用を表わしている。また、同じ硫酸中においても U と他の抑制剤と混合して用いるときは、2 種混合において相当の腐食抑制効果を表わし、3 種混合にいたっては、優秀な防食率を示すにいたることは興味ある問題であって、かかる酸種によって作用の逆転すること、ならびに混合による効果増進の現象の解明を電気理論の根拠に立って考察することとする。ただしこれらの抑制剤は化合物、複塩および錯塩を形成しないものと前提する。

図 5 塩酸濃度変化に対する腐食度 (75°C)

図 6 5% 硫酸溶液に 3 種混合抑制剤を添加した場合の腐食度

0.1~0.2% を混合した濃度範囲であり、このことは第 1 報に述べたとおりである。さらに 3 種抑制剤の混合比を変化させた場合の腐食度に及ぼす影響を測定した結果を図 6 に示したが、各々を等量に添加する場合よりも混合比を変えることによって抑制率の効果が上昇する場合と減退する場合が生じ、最も効果的なものは単独添加においては腐食促進作用をするものを最も多く混合した

一傾向をたどっている。これらの各種温度における腐食度を対数グラフにまとめて図示したものが図 4 であって、これより明らかなごとく低防食率の腐食抑制剤に腐食促進剤 U を添加することによって腐食抑制能力が一段と増加し、沸点においてもその傾向が衰えないことは特に注目し得る。

次に 5.0% 硫酸に対して 3 種抑制剤を等量に混合したものを添加濃度を変えて腐食度を測定した結果は、

図 5 に示すごとくであって、最適添加量は各成分

(a) 鉄の溶解とイオン
(分極しない場合の吸着)

(b) 分極したカチオンの鉄面への吸着 (3 層の場合)

(c) 分極したアニオンの鉄面への吸着 (2 層の場合)

図 7 鉄の溶解と抑制剤イオンの鉄面への吸着機構

図 7 (a) に概略を示したごとく、鉄が溶液中に溶解する反応は $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ に従って Fe^{2+} となって鉄面より離れていく。したがって鉄面には 2e^- が残されて陰極性を帯びる。かくのごとく鉄が溶解することによって電界 (electric field) が形成され、この電界の影響を受けて抑制剤イオンは分極されるが、大なる誘電率を有する溶液中に存在することによって電界による分極作用が一層助長される。一方分極作用を受けつつ抑制剤イオンは、熱運動を伴いながら電界作用によって方向運動を起こして、鉄面に到達し、イオンの正極部が鉄表面の負極と結びついて表面をおおうにいたる。これを拡大す

ると図7(b), (c)のごとく陽イオンと陰イオンのいずれもが分極作用を受けて、吸着されることがあることを意味する。

かくのごとく、まず、最も分極性に富んだ抑制剤イオンが、その正極側によって鉄面に結びつき、その反対側の負極側には、鉄に対して親和力の弱い、他種抑制剤イオンが同様に分極作用を受けて、その先端に結びついて層を形成することによって強固なすなわち、ち密な皮膜となるものと推定される。また多種混合の場合、その比率が1:2:3が1:1:1の同比率よりも防食率が大きいことは、分極度に応じて層を形成する場合、異種イオン間の吸引力の平衡を満たすために、その濃度に差を生ずるものと考えられる。次に、酸種によって腐食抑制作用が逆転することは、形成皮膜の多孔性に原因すると解される。すなわち、Uを単独に塩酸または磷酸に添加した場合は、ち密度の大なる吸着皮膜を生じて腐食度を低下させるが、硫酸中では、多孔性のものを生ずるためである。鉄面に防食皮膜が形成することによって一種のコンデンサが形成するものと考えられる。すなわち、塩

酸の場合は、その皮膜がち密なためエネルギーが蓄積するが、硫酸中においては多孔性であるため、集積されるエネルギーがたぶんにその孔を透して鉄面に供給され、侵食を促進するものと解することができる。しかるに、他種抑制剤がその分極の度合に応じて層を形成して通気孔を閉鎖すれば優秀な抑制能を発揮するにいたることは、推論し得るところである。これによって、腐食促進作用をするUが多種混合によって作用が逆転することも説明ができる。

4. 結 言

磷酸、硫酸中における鉄鋼の腐食を、腐食抑制剤の添加によって防止する実験データを考察して、従来の電気化学的論拠のみに依存しては不十分なことを察し、新たに電気理論的立場よりも観察して、(a) 多種混合抑制剤の効果を発揮するための最適添加濃度の存在することを確かめ、(b) 抑制剤を多種混合した場合腐食抑制率向上が著しい原因として、イオンが電界による分極により鉄面に吸着して、多種抑制剤の層を形成することによると推論した。(昭和36年5月17日受理)

鉄鋼の腐食抑制に関する研究 (第3報)*

鹿野松太郎** 伊藤貞志***

Studies on the Inhibition of Corrosion of Mild Steel (Part 3)

Matsutaro Kano and Sadashi Ito

To confirm the idea described in previous reports, some experiments have been carried on as follows.

(1) Corrosion rate of mild steel in hydrochloric, phosphoric, or sulfuric acid was measured, either with the addition of alcoholic compound singly, or with the addition of alcoholic compound in combination with sulfur or nitrogen containing inhibitors, or with the addition of alcoholic compound with chromate for the purpose of preventing pitting corrosion.

(2) In the case of phosphate film on mild steel, the character of film and the speed of film formation were measured with the addition of nitrate to the solution.

(3) Corrosion rate of mild steel dipped in industrial water or sea water with the addition of ordinary inhibitors was measured.

It became clear that the idea expressed in previous reports is applicable to wide range by this experiments. And a new idea about pitting corrosion is inferred as follows:—

Probably a kind of electric condenser is constructed due to adsorptive films, and energies to be accumulated in the condenser will be transported to iron surface through the small holes in the films.

Pitting corrosion occurs at the bottom surface of these small holes.

* 昭和36年4月 腐蝕防止第97委員会において発表

** 住友機械工業(株) 新居浜製造所(新居浜市乙 31・9)

*** 愛媛大学工学部(新居浜市庄内)