二価金属イオンの共存におけるヘキサメタリン酸塩の防食効果*

竹 内 康 三**

Corrosion Inhibition by Hexametaphosphate in the Presence of Bivalent Metallic Ions

Kōsō Takeuchi

We studied on the inhibitive effect of sodium hexametaphosphate against the corrosion of steel in the presence of bivalent metallic ion such as Ca^{++} , Zn^{++} , Ni^{++} , Cd^{++} , etc. The experiment is a batch test, using the solution containing 100ppm NaCl. The inhibitive action was found to be much influenced by the ratio of metallic ion to sodium hexametaphosphate and the optimum ratio of

Ca^{++} , Zn^{++} and Ni^{++} to be 50, 25 and 60 parts respectively to 100 parts of sodium hexametaphosphate. The best inhibition is gained with the concentration of sodium hexametaphosphate between 75 ppm and 100 ppm, and with pH range from 6 to 9. We studied also on the influence of temperature.

1. 緒 論

中性溶液中でヘキサメタリン酸ソーダと Ca^{++} とを併用すると軟鋼の防食にヘキサメタリン酸ソーダを単独で用いるより有効であることを G. B. Hatch¹⁾, H. H. Uhlig²⁾ 等が報告している。著者はこのことに注目し、これを確認すると同時にヘキサメタリン酸ソーダを使用して、中性溶液中での軟鋼の防食機構を調べる一段階として、 Ca^{++} のみならず、二価金属イオンとの併用実験を行なった結果、 Ca^{++} と同様な効果を認めたのでそれらについて報告する。二価金属イオンにはカルシウム、マグネシウム、亜鉛、ニッケル等の塩化物を用い、その他カドミウム、鉛、銅、鉄等の塩化物についても行なった。その結果カルシウム、亜鉛、ニッケルの外は顕著な効果がないことを定性的に確かめたので今回は上記のカルシウム、亜鉛、ニッケルについて詳細に報告する。

2. 実 験

実験には腐食液として食塩 100ppm の溶液を使用し、液量は 1000cc である。使用鉄片は湊川金属社製の $1 \times 30 \times 50\text{mm}$ (成分組成 S 0.040, Mn 0.71, C 0.27, P 0.021, Si 0.28%) のもの、ヘキサメタリン酸ソーダは市販品で、 P_2O_5 の含有量は 69.7% である。薬品はすべて特級試薬をこれに当てた。試験片は前処理として 20% 硝酸で試験片の表面に均一な結晶面ができるまで 1min 洗い、のち水洗、続いて 10% 硫酸で硝酸処理によってで

きた酸化物被膜を洗い去り、再び純水で洗浄し、最後にメタノールで脱水乾燥し、重量を測定した。この試験片を上記腐食液に浸し、第 1 図に示すように運動方向に 45 度傾け垂直に吊した。振動回数は毎分 37 回で振巾は 6cm である。なお実験時間は 48hr とした。腐食量の表示は 48hr 後の試験片を 5% 塩酸に 1% の酸洗防食剤イビット (住友化学製) を加えた液で洗った後純水で洗浄し最後にメタノールで脱水乾燥して重量を測定し、試験前の重量との差を mdd 単位に換算したものを採用した。

第 1 図 装置の概略

(1) 最高の防食率を示すヘキサメタリン酸ソーダと二価金属イオンとの比の決定

(a) ヘキサメタリン酸ソーダ 100ppm の場合

ここでは前述のような腐食液 (100ppm 食塩水) にヘキサメタリン酸ソーダの濃度を一定 (100ppm) にして各種金属イオンの量を変えて加え、前処理した試験片を浸してその腐食量を測った。液温は 25°C である。結果は第 2 図の通りである。それによるとヘキサメタリン酸ソーダ 100 に対してカルシウムイオンで 50、亜鉛イオンで 25、ニッケルイオンで 60 の割合のところで防食の極大点認められた。また試験片の表面を観察するに金属イオン濃度が 0 のときは、表面に黒褐色の被膜ができ、所々赤錆

* 昭和 33 年 11 月 18 日 第 2 回防食技術研究討論会にて発表

** 栗田工業 (株) 中央研究所 (西宮)

第2図

ヘキサメタリン酸ソーダ 100ppm の場合における各種金属イオン濃度と腐食量との関係

が生じている部分が見られ、酸洗後には赤錆部は鉄肌が現われていた。しかし、金属イオンを併用すると、一面緑または青緑色を呈していたが、ニッケルの場合は所々黒色になっており、カルシウム、亜鉛の場合に比べるといくぶん汚れていた。

(b) ヘキサメタリン酸ソーダ 50, 200, 300ppm の場合

前述のようにヘキサメタリン酸ソーダに対して、ニッケルイオンで60の時の最高の防食率を示すことがわかったが、ヘキサメタリン酸ソーダの濃度を変えた場合でもこの100:60という比で最高の防食率を示すかどうかを確かめるために、ヘキサメタリン酸ソーダ 50, 200, 300ppm の時の場合について実験を行なった。腐食液 (100ppm 食塩水) にヘキサメタリン酸ソーダの濃度を一定(50, 200, 300ppm)にして、金属イオンはニッケルイオンを、量を変えて加え、前処理した試験片を浸してその腐食減量を測った。液温は 25°C である。結果は第3図の通りである。

この図からわかるように、ヘキサメタリン酸ソーダ 100 に対してニッケルイオン60の割合が最適である。ここで注目すべきは、ヘキサメタリン酸ソーダ 50ppm の場合でニッケルイオンで 25ppm 以下、40ppm 以上では発錆が見られたことである。このことは試験片表面積と添加剤の量との間に何か関係があるものと思っ

第3図

ヘキサメタリン酸ソーダ 50, 100, 200, 300ppm の場合におけるニッケルイオン濃度と腐食量との関係

(2) 添加量による影響

上記の実験で決定した最高の防食率を示すヘキサメタ

リン酸塩と各イオンの比率のものを、添加量を変えてその影響を見た。腐食液は同じ 100ppm 食塩水である。第4図に示すようにカルシウム、亜鉛、ニッケルイオンについてヘキサメタリン酸ソーダ 75~100 ppm の点で各カーブとも防食率が不変に近い所があるが、一般に添加量が増大すると腐食量が増すことが見られる。この場合も液温は 25°C である。ここでその三者の場合の試験片表面を観察してみると、カルシウムの場合ではヘキサメタリン酸ソーダで 35ppm 以下のものでは点食が見られ、それが亜鉛になると 50ppm の点で見られる。しかしニッケルの場合では 30ppm の点においても点食を見なかった。

ヘキサメタリン酸ソーダ濃度 (ppm) →

第4図

最高の防食率を示す比のものについてその添加量と腐食量との関係

(3) pH による影響

次に各種 pH による影響を調べたところ、第5図のように中性領域、すなわち pH6~9 の範囲において防食効果が顕著であることがわかった。なおこの実験はヘキサ

pH →

第5図

pH と腐食量との関係

メタリン酸ソーダについて (最高の防食率を示す比のもの) 75ppm のもので pH 調整には塩酸、苛性ソーダを使用した。腐食液は同じ 100ppm 食塩水である (緩衝剤は一般にこの温度では防食効果が若干あるのでこれを用いなかった)。ここで注意すべきことは pH はいずれも実験当初における値で実験後は常に大体 6.8 位になっていたことである。液温は 25°C である。この場合の表面の状態は、カルシウムの場合は pH が 3 以下または 10 以上は発錆が多く腐食量を測定するに不適当であるため実験から除外した。亜鉛の場合は 9.5 でも断面に数個所点食が見られた。しかしこれがニッケルの場合になると、pH 4 ですでに発錆しており、8.0 以上になると同様発錆していた。

(4) 温度による影響

次に温度による影響を調べた。結果は第6図の通りであり、この場合もヘキサメタ磷酸ソーダについて(最高

第6図

温度と腐食量との関係

温度が異なると、45°C 付近になっていた。ニッケルの場合は、腐食液が白濁して前二者の場合と異なり、実験結果の再現性がなく結論を得ることができなかった。

(5) 腐食減量と時間との関係

以上のように中性領域溶液(100ppm 食塩水)中で軟鋼の防食にヘキサメタ磷酸ソーダと二価金属イオンとを併用する時の量的関係および条件による変化が大体わかったが、次にヘキサメタ磷酸ソーダで75ppmのもの(最高の防食率を示す比のもの)について、液温25°C、pH 4.8で48hrまでの腐食速度を測定した。その結果は第7図の通りである。これによると、傾向としては三者共一定時間を経過すると腐食速度が減少することが見られる。

3. 結論および考察

以上が本実験の大略であるが第2図のようにヘキサメタ磷酸ソーダと二価金属イオンとを中性溶液中で軟鋼の防食に併用する時には、ヘキサメタ磷酸ソーダ100に対

第7図 時間と腐食量との関係

して、カルシウムイオン50、亜鉛イオン25、ニッケルイオン60の割合のものが腐食減量最少の結果を示した。同様にヘキサメタ磷酸ソーダ50ppmの場合、200ppm、300ppmの場合についても金属イオンとの比に変化はなく、一定比をもつことを確認した。添加量の変化については、試験片表面積0.42cm²に対して、この種の防食剤の量は75~100ppmが最適で、それ以下では添加量不足の状態の腐食が起り、それ以上では防食剤の金属封鎖に類するような溶解腐食現象が現われているものと考えられる。pHによる影響では、この種の防食剤を使用する条件はpHが6~9の中性溶液でなければならないことを示している。次に温度による影響で最高の腐食量を示す点(たとえばカルシウムの場合で60°C、亜鉛の場合で47°C)のあることは溶存酸素の影響であろうと考えられる。最後に第7図の腐食速度と時間の関係であるがカルシウム、亜鉛の場合に比してニッケルの場合が時間的にずれているのは注目される。(昭和34年1月23日受理)

参考文献

- 1) G. B. Hatch & O. Rice: *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 752 (1945)
- 2) H. H. Uhlig, D. N. Triadis & M. Stern: *J. Electrochem. Soc.*, **102**, No. 2, 59 (1955)

技術トピック

酸性水中における炭素鋼とステンレス鋼の挙動

ある石炭化学プラントの wash-oil (コークス炉ガスからベンゾール、トルオール、キシロール等を吸収する)の再生装置で炭素鋼コンデンサーチューブを使用したところ、冷却用水が炭坑の坑内廃水で汚染されていて pH が低いため4ヵ月で破損してしまった。そこで Type 304 のステンレス鋼チューブを実装置で試験したところすぐれた成績を示し、維持費の節減から経済的にも安価であることが判明した。

[R. J. Schmidt: *Corrosion*, **14**, No. 10, 445t (1958)
Oct.] (H. T.)

腐食性環境における変圧器のゴム質塗装

変圧器に塗装したクロロブレン塗料(Melaprene)の塩水噴霧試験と実用試験の成績について述べている。変圧器にこの塗料の下塗、中塗、上塗を施した場合は塩水噴霧試験にも好結果を示し、湿気が多く浸水することもある地下室でも優秀な耐久性を示した。海水中に2週間浸漬されたものも塗膜に異状を生じなかった。酸、アルカリ、炭化水素、蒸留水等に対しても耐久性が強い。

[R. Hockridge: *Corrosion*, **15**, No. 1, 111 (1959)
Jan.] (E. F.)