相の存在する場合は局部陽極を形成し、孔食、脱 Al が著しく材質劣化の原因となるので耐食性の点からも r_2 の存在は避けるのが望ましい。

(2) β' 相は $10\sim70\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の陽極電流で容易に不動態化し、不動態は他相の場合より安定していると考えられる。

(3) α 単相の Cu-Al 二元合金鋳物は電流密度 $10\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、電位 $-0.4\ \text{V}$ (対飽和甘汞電極) で陰極防食を行

なうことができ、また $<30\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ では過防食現象は見られなかった。(昭和 35 年 9 月 17 日受理)

参 考 文 献

- 1) Inst. of Metals: Annoted Equilibrium Diagram Series, 4 (1944)
- 2) J. S. Vanick: *Foundry*, 79, No. 8, 98; No. 9, 108 (1951)
- 3) W. L. William: *A. S. N. E. Journal*, Aug. 453 (1957)
- 4) 金森, 植田, 松尾: 日本金属学会誌, 24, No. 5, 268 (1960)
- 5) E. Hasbach: *Schiff und Hafen*, 1957 H. 9, 747~751

アセチレン化合物の酸洗い抑制効果 (その 2)* アセチレン化合物と界面活性剤との配合効果

馬 場 富 雄**

Corrosion Inhibiting Effects of Acetylenic Compounds in Acid Media. (Part 2) Synergistic Effect of Some Surface Active Agents on the Inhibiting Effect of Acetylenic Compounds

Tomio Baba

The synergistic effect of some surface active agents on the corrosion inhibiting effect of two acetylenic compounds (i.e. propargyl alcohol and dipropargylthioether) in acid media were studied.

In the case of propargyl alcohol, it was found that the N-containing surface active agents, such as polyoxyethylene-amide and -amine, were most effective, and that non-ionic agents, such as polyoxyethylene-alkyl or -aryl ether and -sorbitane

ester, were next to them and that anionic agents, such as SDS, DBS, aerosol-OT, were almost ineffective.

In the case of dipropargyl thioether, however, all of the surface active agents, if not decomposed in the corrosion environments examined, were found to be very effective.

Polarization characteristics also confirmed the experimental results.

1. 緒 言

酸洗い抑制剤にはそれ自身水あるいは酸溶液に溶けて界面活性を示すものとしからざるものがある。前者はポリオキシエチレン脂肪アミド、ポリオキシエチレンロジンアミン、アルキルアンモニウムハライド等のごとき非イオン、あるいは陽イオン活性剤があげられ、後者はチオ尿素、キノリン、等があげられる。界面活性を持たない抑制剤は適当な界面活性剤と併用することで効果の向上することが知られる。

Cardwell¹⁾ 等はキノリン、チオ尿素等による酸溶液中の鉄の腐食抑制に高級アルコール硫酸エステル塩のごとき陰イオン活性剤を併用し効果の向上することを述

べ、その理由の一つとして鉄表面上で生ずる水素の気泡が、界面活性剤の湿潤作用で、表面にとどまり生長することなく、小さい泡として離脱し、ために孔食型の腐食が抑制されると述べているが、腐食度の減少はこれのみでは説明できず、界面活性剤の他の効果をも考慮しなければならぬとつけ加えている。

F. Heinrich²⁾ は抑制剤と界面活性剤の間では効果の大きい抑制剤は界面活性剤により影響されないが効果の小さいものは活性剤の添加でしばしば改善されると述べている。また W. Machu³⁾ 等は希硫酸中で抑制剤 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) と界面活性剤の作用について研究し、界面活性剤は必ずしも抑制効果を向上せしめず、場合によっては一旦吸着した抑制剤をその分散作用により離脱せしめたり、また高温の場合分解した活性剤が腐食に促進的に作用することがあると報告している。

アセチレン化合物はある種の構造***のものを除いて

* 昭和 35 年 7 月 19 日学振 97 委員会月例会議で発表

** 日東理化学研究所 (浦和市上木崎)

*** $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} > \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} < \text{R} \end{array}$ で表わされるあるものは界面活性を有する。

第1表 供試界面活性剤

分類	名 称	略 号	構 造 式	摘 要
陰イオン系	Na-ドデシルサルフェート	SDS	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	純度 100%
	Na-ドデシルベンゼンスルホネート	DBS	$C_{12}H_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3Na$	純度 80% 他はビルダー
	Na-ジオクチルスルホサクシネート	A-OT	$C_8H_{17}OOC-\overset{\overset{H}{ }}{\underset{\underset{SO_3Na}{ }}{C}}-COOC_8H_{17}$	純度 100%
陽イオン系	ポリオキシエチレン脂肪アミン	POE-amine	$RNH(CH_2CH_2O)_nH$	$R=C_8\sim_{10}, n=6.6$
非イオン系	ポリオキシエチレンラウリルエーテル	POE-LA	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_nH$	$R=C_{16}\sim_{18}F1$ $n=15$
	ソルビタンモノオレエート	T-80	$\begin{array}{c} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ H_2C \quad CHCH_2OCOR \\ \quad \quad \\ H(CH_2CH_2O)_nOHC \quad CHO(CH_2CH_2O)_nH \\ \\ HO(CH_2CH_2O)_nH \end{array}$	
	ノニルフェノール	POE-NP	$C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-O(CH_2CH_2O)_nH$	
	脂肪アミド	POE-amide	$RCONH(CH_2CH_2O)_nH$	

界面活性をもっていない。そこでこれらと界面活性剤を配合したものについて、その抑制効果の検討を行なった。

2. 実験法

2.1 試料

a) アセチレン化合物：供試アセチレン化合物はプロパルギルアルコール ($CH\equiv CCH_2OH$) および既報⁴⁾の最も抑制効果の高いジプロパルギルチオエーテル ($CH\equiv CCH_2SCH_2C\equiv CH$) の2種類である。

b) 界面活性剤：市販の一般的に使用されている陰イオン、陽イオンおよび非イオン活性剤を用いた。これらを第1表に示す。表中ポリオキシエチレン脂肪アミド、アミンはそれ自体ですぐれた抑制効果を示すものである⁵⁾。

2.2 試験片、試験法

前報 (その1) に述べた方法と同一である。

3. 実験結果および考察

3.1 プロパルギルアルコールおよびジプロパルギルチオエーテル—界面活性剤の抑制効果

10% HCl, 60°C, 2 hr の条件におけるプロパルギルアルコール (以下 PA と略号) と各界面活性剤の配合効果を第1図に示す。界面活性剤との配合割合は種

第1図 PA-界面活性剤の抑制効果
10% HCl, 60°C, 2 hr

々あるがここではすべて抑制剤+界面活性剤の量を一定にしてその配合比を変えて行なった。またその量は抑制率が 97% 以上になるように定めた。第1図では総量が 1,000 ppm になるようにした。活性剤単独 1,000ppm では SDS, DBS, A-OT (それぞれ略号, 第1表参照) のとき陰イオン系はほとんど抑制効果なく, POE-LE, POE-NP, T-80 のとき非イオン系では 70~75% の抑制率を示すが N を含む POE-amide, amine は 94~95% でそれ自身かなりすぐれた抑制剤といえる。PA と活性剤の比が 1/1 以下, すなわち第1図中央より左側においては活性剤効果は三つのグループに分けられ, それ自身抑制効果の全くない陰イオン系の3種類は PA 単独の場合 (太線で示す) とほとんどかわらず配合効果はみられない。次に3種の非イオン系のもの POE-LA, POE-NP, T-80 は PA との比 1:3~1:1 でかなりの配合効果を示し PA 単独 1,000 ppm とほぼ同等の 97~98% の抑制率を示す。最も良いものはそれ自体か

第2図 PA-界面活性剤の抑制効果
10% HCl, 30°C, 20 hr

もすぐれた結果を示している。PA : 活性剤の比が 3:1

なり抑制効果のある POE-amide, POE-amine で, PA との比 1:3~1:1 で98%を超える抑制効果を示し, PA, 活性剤いずれの単独 1,000 ppm より

になってくると、PA の抑制効果が大きく現われてきて、活性剤の種類による差は明瞭でなくなって 98% 前後の抑制率を示すようになるが配合効果はあまり大ではない。第 2 図は PA と代表的な界面活性剤 SDS, T-80, POE-amide の 30°C における配合効果を示す。その結果はほぼ 60°C の場合と同じで SDS は効果なく、T-80 がこれに次ぎ、POE-amide が最もよい。POE-amide は 30°C では PA とほとんど同程度の抑制効果を示すので、配合効果も PA との割合が 1:3 の付近が最もよい抑制効果を示す。

第 3 図は HCl 5%, 60°C の場合を示す。Cardwell¹⁾

は界面活性剤の配合効果は酸濃度の低いときに大きくあらわれてくると述べているが、われわれの結果は HCl 10% と 5% では逆になっている。

すなわち

SDS も T-80 もほとんど配合効果を示さず、ただ POE-amide が配合効果を示すのみである。

以上第 1, 2, 3 図の結果から PA と配合効果を示す界面活性剤はそれ自身すでに抑制効果を有するもので、なかんずく POE-amide が最も適している。それ自身ほとんど抑制効果を示さない陰イオン活性剤は配合効果は低く、温度の低下、酸濃度の減少するに従ってますます効果は失われる。酸溶液の表面張力を第 4 図に示しているが、SDS の方が POE-amide より表面張力低下能が大にもかかわらず、上述の結果が示されたことより、抑制効果と表面張力低下能とは PA の場合には余り関係がないようである。

第 5 図は 10% HCl, 60°C におけるジプロパルギルチオエーテル (以下 PTE と略号) と界面活性剤合計 200 ppm の場合であって、前とは異なりすべての活性剤は著しい配合効果を示している。PTE それ自身は 200 ppm ではすぐれた抑制効果を示すが、添加量の減少に従って抑制効果は急激に失われてくる性質があり、PTE の少ないときに活性剤の効果は特に大きくあらわれている。抑制率も PTE 50~100 ppm で 99~99.5% とほぼ完全抑制に近い値となっている。

界面活性剤の種類による影響は明瞭ではないが、S を

第 4 図 アセチレン化合物—界面活性剤の表面張力
10% HCl, 30°C

第 5 図 PTE-界面活性剤の抑制効果
10% HCl, 60°C, 2 hr

含む DBS, SDS が PA の場合と異なり著しい配合効果を示していることは興味がある。

元来 PTE は PA とは異なりかなり酸に難溶性の物質で第 4 図 b に示される

ごとく表面張力も大きい。このようなものに対して界面活性剤の本来の乳化、分散作用が大きく働き配合効果が著しくなるものであろう。

そして活性剤自身の抑制効果は余り問題ではなくなっ

てきている。

第6図に20% H_2SO_4 , 80°CにおけるPTEと界面活性

剤との効果を示す。活性剤により二つのグループに分けられ、SDS, T-80, A-OTのごとくエステル結合を含む活性剤グループは配合効果はなく、逆に腐食促進的に作用している場合がある。

これらの活性剤はこの腐食環境ではエステル結合の分解が起るためと考えられる⁶⁾ので同条件(活性剤のみ200 ppm)で処理した硫酸溶液の表面張力を測定した所、

第7図に示すごとくエステル結合を有するA-OTは時間とともに表面張力は増加し分解を示し、これに反して比較的安定と考えられるPOE-amineはほとんど表面張力に変化をきたさないことがわかった。

このように腐食環境で比較的安定と考えられる他の活性剤は一樣にすぐれた配合効果を示し、第5図と同様にPTEの少ない場合に大きくあらわれ、50~100 ppmで99~99.5%に及んでいる。

3.2 分極特性について

界面活性剤を併用した抑制剤についての分極特性は余り文献には見当たらない。前報に述べたと同じ方法(すなわち1点法)で第2図に示した10% HCl, 30°CにおけるPA-活性剤中の鉄の分極曲線を第8図にまとめて示す。陰、陽各分極曲線はブランクとほぼ平行の関係が

第6図 PTE-界面活性剤の抑制効果
20% H_2SO_4 , 80°C, 1 hr

第7図 20% H_2SO_4 + 界面活性剤
200 ppm の界面張力 (80°C 処理)

第8図 PA-界面活性剤(合計 1,000 ppm) の分極曲線
10% HCl, 30°C

あり、これは陰、陽両極の交換電流の減少と解され⁷⁾、抑制剤、界面活性剤の吸着による陰、陽両極面積の縮小を示している。自然腐食状態(◎にて示す)に関しては活性剤単独ではSDSはブランクとほぼ同程度、T-80はやや電位上昇し、腐食電流密度はブランクの1/6位に減ずる。POE-amideではさらに電位は上昇し腐食電流密度も約1/50位に著しく減少し、その抑制作用は陰、陽両極反応に関係しているが、いずれかといえばFeの溶出を抑制する陽極支配型でPAと同じであることがわかる。PA+活性剤の挙動もそれに従ってSDSを除き各々の場合よりいずれも電位高く、腐食電流密度も減少し、その配合効果を示していることは重量法の結果とよく一致している。

4. 総 括

二つのアセチレン化合物、プロパルギルアルコールおよびジプロパルギルチオエーテルに各種界面活性剤を配合したときの酸洗い抑制効果を検討し

1) プロパルギルアルコールに対しては活性剤自身抑制効果の高いPOE-amide, およびPOE-amineが最もよく、非イオン活性剤がこれに次ぎ、抑制効果のない陰イオン活性剤の効果はほとんどないことが示された。

2) ジプロパルギルチオエーテルに対してはすべての活性剤は有効であったが、腐食環境が苛酷になるとエステル結合を有する活性剤は分解を受けるために効果はなく、腐食に促進的に働く場合もあった。活性剤の表面張力低下能と抑制効果とは本研究の範囲では関係がなかった。

3) 分極特性も実験結果とよく一致していた。

(昭和35年8月16日受理)

文 献

- 1) P. H. Cardwell: *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1755 (1952)
- 2) F. Heinrich: *Beiztechnik*, **2**, 177 (1953)
- 3) W. Machu: *Metallberfl.*, **11**, 135 (1957)
- 4) 馬場, 吉野: *工化*, **63**, 1377 (1960)
- 5) 馬場, 武士田: *工化*, **63**, 150 (1960)
- 6) 宇田川: *油化協*, **2**, 253 (1953)
- 7) M. Stern: *Corrosion*, **13**, 775 t (1957)