酸 洗 抑 制 剤 の 研 究 (第2報) 各種酸洗抑制効果と電気化学的諸性質*

足 立 彰** 藤 本 昭 治**

Akira Adachi and Shoji Fujimoto : A Study of Pickling Inhibitors (2nd Reports). The Effect of Various Acid Pickling Inhibitors and Their Electrochemical Properties.

Adsorption and desorption from the acid pickling solution with organic inhibitors such as Xylidine, Laurylamine, Chemisol and commercial corrosion inhibitors—Picknoc(Japan), Ibit (Japan), Rodine 120 (U. S. A), Henkel (Germany), on mild steel were measured. Laboratory tests to measure (1) the loss in weight of metal (specimens of hot-galvanized mild steel sheets) in 1N-H₂SO₄ solution with and without inhibitors, (2) the amount of hydrogen evolved in the same case as (1), (3) the effect of the inhibiting film on the electrode potentials of adsorbed metallic surfaces in 1N-HCl solution against N-Calomel electrode, (4) the galvanic current between the adsorbed or desorbed metallic surface and Pt electrode in 1N-HCl solution with electrodes of 1 cm² and 1 cm apart by with a milliammeter were carried out. The surface activities on mild steel measured with these electrochemical procedures are determined and compared with other results (weight loss and H₂ evolution). The initial potentials are measured with an oscillograph and steady state potentials are measured with potentiometer. Desorption of inhibiting films on mild steel are studied—dipping and washing in tap water, boiling water, dilute acid solutions neutral salt (NaCl, Na₂CO₃) solutions, alkaline solutions and also electrolytic cleaning in alkaline solution. The desorption of inhibiting films are most effective and perfect after electrolytic cleaning. These effects of desorption are measured through electrochemical tests (surface potential measurement).

(Received April 30, 1954)

I. 緒 言

鐵鋼製品の表面仕上處理に先立ち酸洗して脱銹する場合に用いられる抑制剤については種々數多の研究が發表され、著者もこれに關し⁽¹⁾特に熔融亜鉛鍍金に際して抑制膜と亜鉛花との關係を調査した⁽²⁾。本報では各種有機抑制剤を添加せる酸液で脱銹せる軟鋼板上に吸着せる抑制膜の抑制効果とその除去法の効果とを前報⁽³⁾と同様に鋼板試片表面上の電気化学的變化によつて觀察した。

II. 實 驗 方 法

1. 浸 漬 試 験

試験片は亜鉛鍍金用鋼板より 0.75×10×100 mm³, (500 mg±10 mg) の大きに裁斷したもので 0/3 まで研磨仕上げ、ベンゼンに 10 分浸漬、次にアルコールにて洗滌し乾燥した。各種抑制剤 0.02 % 添加せる 1 N-H₂SO₄ 溶液 (500 cc) を 30°, 50°, 70° にそれぞれ保持し、試片を 30 分、60 分浸漬して酸による溶解量ならびに倒立ビューレット中に捕集せる水素ガス發生量を測定した。使用せる抑制剤は

(1) Henkel (獨乙製)。 (2) Picknock (日本製)。 (3)

** 大阪大學工學部冶金學教室

* 1954 年 4 月本會東京大會に發表。

(1) 金屬表面技術, 4-1 (1953), 23; 金屬, 23 (1953), 785.

(2) 鐵と鋼, 38 (1952), 916.

(3) 本誌, 18 (1954), 9.

Ibit (日本製)。 (4) Rodine No. 120 (米國 A. C. P. 社製)

(5) Xylidine (4 アミノ, 1.3. デメチル, ベンゼン)。

(6) Laurylamine (C₁₁H₂₃ NH₂)。 (7) Chemisol (アルキル, ベンゾール, スルフォン酸ソーダ)。

2. 電 位 差 計 による 電 極 電 位 の 測 定

前報⁽²⁾と同様に測定した。

2. オッシログラフによる電極電位の測定

前報⁽³⁾と同様に測定した。

4. 電 流 計 による 流 出 電 流 の 測 定

電極電位の測定の場合と同じ装置を用い、試片表面の流出電流の變化をミリアンメーターにて測定した。

5. 抑制皮膜除去試験

前記試片を抑制剤を飽和せる 1 N-H₂SO₄ 液 (20±1°) 中に 30 分浸漬して充分抑制被膜を形成せしめる。次に試片を 1 N-HCl 液に浸し抑制皮膜除去處理の前後における電位の變化を前記オッシログラフにより測定した。この場合に下記の如く 1/10 N 甘汞電極を基準極として測定した。

抑制被膜除去にアルカリ電解洗滌法は有効な結果を示した。本試験は抑制剤 Picknoc を飽和せる 1 N-H₂SO₄ 溶液中に 30 分浸漬せしめた試片を陰極とし陽極として同質の研磨軟鋼板を用い、兩極を 20 mm 間隔浸漬し 10⁻³A/cm² の電流を通す。次に前記の組を装置中で電極の變化を

測定した。電解洗滌の温度は 15°, 50°, 80°, 處理時間は 15, 30, 60 秒である。電位測定は 15° で行つた。

III. 實驗結果

1. 浸漬試験

實驗結果を Table 1 に纏めて示す。Laurylamin,

Table 1

Inhibitor	Temperature of acid solution (°C)	Dipping time (min)	Weight loss mg/100g	Volume of evolved gas cc/100 g	Inhibitor	Temperature of acid solution (°C)	Dipping time (min)	Weight loss mg/100 g	Volume of evolved gas cc/100 g
Rodine 120	30	30	40.94	1.78	Chemisol	30	30	76.07	20.69
	"	60	55.72	2.42		"	60	124.41	27.60
	50	30	44.33	4.52		50	30	206.26	59.96
	"	60	83.25	7.71		"	60	303.12	75.23
	70	30	66.24	6.77		70	30	868.00	344.48
	"	60	99.61	9.47		"	60	1384.77	537.94
IBIT	30	30	31.89	3.01	Laurylamine	30	30	81.62	10.42
	"	60	38.04	3.42		"	60	126.81	19.98
	50	30	50.17	5.22		50	30	50.74	9.15
	"	60	81.58	8.23		"	60	84.02	14.14
	70	30	83.41	8.67		70	30	594.87	264.34
	"	60	163.41	17.66		"	60	933.44	381.67
Pick noc	30	30	26.73	2.14	Xylidine	30	30	148.22	21.58
	"	60	30.83	2.50		"	60	235.29	58.15
	50	30	39.70	3.74		50	30	545.04	277.58
	"	60	64.79	5.75		"	60	718.63	392.97
	70	30	45.54	4.68		70	30	809.92	321.03
	"	60	78.67	8.12		"	60	1165.21	500.41
Henkel	30	30	33.17	2.69		30	30	182.04	50.13
	"	60	48.97	3.97		"	60	322.79	91.58
	50	30	46.39	3.76		50	30	486.32	209.63
	"	60	63.07	5.11		"	60	648.29	262.96
	70	30	81.81	6.66		70	30	1344.49	564.91
	"	60	140.18	11.42		"	60	1884.04	749.62

Xylidine 等は割合抑制作用の大きな有機物質と考えられるが、一般市販の抑制劑に比べるとその効果は甚しく劣っている。市販抑制劑は極めて極性の大きな主として含窒素有機化合物を組合せたものであつて、直鎖狀の Laurylamine やベンゼン核に二三の置換基の附加した Xylidine 等に比べると優れた効果を示している。Chemisol は Soapless soap の主成分で表面活性劑の一種であるがこの場合抑制効果は良好でない。一般に抑制効果は温度上昇に伴い低下しているがこの傾向は抑制作用の劣るものほど著しい。Laurylamine は 50° においては 30° におけるよりもかえつて抑制効果がよくなつてゐる。これは Laurylamine が硫酸溶液中で難溶でコロイド状態に懸濁しているが温度上昇に伴い溶解して行くため抑制効果を増したものと考えられる。70° になると溶解度は増大するが酸の浸漬作用の影響の方が著しくなり抑制力を失うものと考えられる。一般市販抑制劑においても低温度における抑制効果の順位と高温度のそれとは必ずしも一致していないのはこのような原因によるものと考えられる。

2. 電位差計による電極電位の測定

Fig. 1 は各種抑制劑を 1% 添加せる 1 N-H₂SO₄ 液中に試片を浸漬した場合の電位 (水素極基準に換算) の變化

を示したものである。抑制効果の大きなものほど鋼の表面が不活性であるから、電位は高く、小なるものほど表面が活性にあるから電位は低い。浸漬直後より 10 分程度までは不安定状態を示しているが時間の経過とともに抑制効果が定常状態に達し電位は漸次一定値に近づく。30 分後の電位の順序は Picknoc, Henkel, Ibit, Rodine No. 120,

Xylidine, Chemisol, 抑制劑なし, の順であつて、これは

Fig. 1 Electrode potentials on inhibitor adsorbed metal in N-H₂SO₄ solution.

30° における前記浸漬試験時の抑制効果の順位とほぼ一致している。

Fig. 2 は抑制劑添加量の影響の一例として、Henkel を 10% H₂SO₄ 液中に 1%, 0.3%, 0.02% 添加した結果を示す。すなわち 0.3% と 0.02% とでは抑制効果はほとんど差がないが 1% では抑制効果が著しく大きく電位が高くなつてゐる。

2. オッシログラフによる電極電位の測定

Fig. 3 は各種抑制劑 1% を添加せる 1 N-H₂SO₄ 液中

における浸漬初期すなわち 3 秒後の抑制効果の比較を示す。これを見ると浸漬試験、電位差計による前記測定結果

Fig. 2 Electrode potentials on the mild steel in $N-H_2SO_4$ solution with Henkel as inhibitor.

Fig. 3 Potential in $N-H_2SO_4$ solution with 1% inhibitor referring to the normal calomel electrode.

とほぼ同一順位になっている。すなわち、No inhibitor, Chemisol, Picknoc, Rodine 120, Ibit, Henkel の順に電位が高くなっている。ただしこの場合 Picknoc が意外に低い値を示し例外となつている。しかしこれはなお抑制膜の形成の不完全な初期不安定期であるため時間の経過とともに順位も変化して行くものである。

Fig. 4 は抑制剤を飽和せしめた 1 $N-H_2SO_4$ 液中に試片を浸漬して抑制膜を形成せしめた時間を横軸にとり、それぞれの時間後 1 $N-HCl$ 液中に移して測定した電位を縦軸

Fig. 4 Desorption in $N-HCl$ solution on the metal which treated in saturated $N-H_2SO_4$ with inhibitor.

Fig. 5 Galvanic current between N -calomel cell and mild steel plate which treated in $N-H_2SO_4$ solution with inhibitor.

Fig. 6 Potential in $N-HCl$ on the metal; Curve A. Polished surface, Curve B. Treated in $N-H_2SO_4$ saturated picknoc.

にとり浸漬時間が抑制効果におよぼす影響を示したものである。実験温度は 15°C である。

4. 流出電流の測定結果

各種抑制剤 1% 含有せる 1 $N-H_2SO_4$ 液中に試片を浸漬して甘汞電極と組合せて電池を作つた場合の流出電流をミリアンペアで測定した

Table 2

Treatment	Condition	Time (sec)	Temp. (°C)	Potential in volt	Treatment	Condition	Time (sec)	Temp. (°C)	Potential in volt
Dipped in still water	As polished	60	15	-0.256	CuCN Solution	Electrolytic	60	15	-0.045
	With inhibiting film			-0.146		"	15	50	-0.095
	Tap water	60	15	-0.145		"	30	"	-0.080
	Still water			-0.150		"	60	"	-0.095
	N-NaOH	15	15	-0.155		"	15	80	-0.115
	"			-0.155		"	30	"	-0.110
	"	60	50	-0.160		"	60	"	-0.110
	"			-0.170		"	15	"	-0.140
	N-KCl	15	15	-0.140		"	30	"	-0.135
	N-H ₂ SO ₄			-0.140		"	60	"	-0.130
	N-NaCl	60	60	-0.150		"	15	"	-0.145
	Saturated soda ash solution			-0.160		"	30	"	-0.150
	N-NaOH	60	60	-0.155		"	60	"	-0.150
	"			-0.160		"	15	"	-0.150
	"	30	30	-0.165		"	30	"	-0.150
CuCN solution	Polished		50	-0.165	Saturated soda ash solution	"	60	"	-0.160
	"	30	30	-0.170		"	15	"	-0.145
	"			-0.195		"	30	"	-0.150
	"	15	80	-0.190		"	60	"	-0.160
	"			-0.200		"	15	"	-0.150
	"	60	60	-0.220		"	30	"	-0.155
	"			-0.040		"	60	"	-0.155
	"	30	30	-0.050		"	"	"	"
	"			"		"	"	"	"
	"	30	30	"		"	"	"	"
	"			"		"	"	"	"
	"	30	30	"		"	"	"	"
	"			"		"	"	"	"
	"	30	30	"		"	"	"	"
	"			"		"	"	"	"

CuCN solution : Distilled water 1000cc, Soda ash 40g CuCN 32 g, NaCN 60 g.

結果を Fig. 5 に示す。流出電流は小さいほど抑制膜層が完全な状態にあることを示すものである。抑制剤を添加しない硫酸溶液中で流出電流は浸漬時間 10 分程度で定常状態を示すが抑制剤を添加した場合の流出電流は時間とともに次第に低下する傾向を示している。抑制効果はこの結果より見ると Picknoc, Henkel, Rodine 120, 抑制剤なしの順序となつている前記他の測定結果とほぼ一致している。

5 抑制被膜除去試験

Fig. 6 は研磨試片を 1N-HC 液中で測定した A 曲線と Picknoc を飽和せしめた 1N-H₂SO₄ 液中に 30 分浸漬した試片を 1N-HCl 液中で測定した B 曲線との金属表面電位の違いを示している。被膜除去のためには出来るだけ A 曲線に近づく処理を施すべきである。Table 2 は種々の抑制膜除去処理を施した場合の試片表面の電位を示している。抑制被膜は常温では単に静水や動水に浸漬したりあるいは脱脂綿などで強く数十回もこすつても完全には除去されていない。1N-NaOH 液中で 15°, 50°, 80° で 15 秒浸漬した場合、ある程度は除去されているが完全ではない。ソーダ灰飽和液中では 1N-KCl, 1N-NaCl 液中より若干よく除去されている。1N-NaOH 液中の電解洗滌によつて 15° では大した効果はない。温度を 50°, 80° と上

昇し時間を長くすると除去効果は著しくなり試片表面は活性化されている。CuCN 液中の電解洗滌による結果は電位が低くなるとは限らずかえつて不活性状態を示しているがこれは試片表面に Cu が沈澱してその電位の影響を示すもので眞の表面活性度を示すものではないと考えられる。硫酸、鹽酸液中の電解洗滌も良好な結果を示していない。

IV. 結 論

研磨せる軟鋼板試片を各種抑制剤添加硫酸液中に浸漬した場合の抑制膜の効果を金属表面上の電位と流出電流の變化を測定して比較した。またこれら抑制膜除去処理を種々施した結果も同様に金属表面の電位の變化で測定して比較した。これら電気化學的な測定結果と金属表面の活性度とを検討するためには熔融鍍金などを併用するのがよいと思われる。別に電子廻折によつて表面状態の變化をも観察したが満足な結果は得られなかつた。各種抑制剤の抑制効果の比較は前記の方法では満足な結果が得られた。抑制膜除去処理としては各種電解液特に強アルカリ液中に單に浸漬しただけでは不完全であつて電解洗滌を相當高い温度で適當な時間行うのでなければ完全には行われないことを示した。しかし實用の點からはさらに種々検討を要するものと思われる。