酸 洗 抑 制 剤 の 研 究

和 田 次 郎 *

笹 川 雅 信 **

Study on the Pickling Inhibitors

Jiro WADA and Masanobu SASAGAWA

ABSTRACT

A quantitative relation between the cathode potential rise with the addition of inhibitor and its inhibition efficiency is suggested and proved. The difference in functions between nitrogen-containing organic inhibitors and inorganic inhibitors is pointed out. The function of inorganic inhibitors may be due not only the high hydrogen overvoltage of deposited metal which covers the original cathode by replacement, but also the formation of various cathode films such as metastable Sb_2O_3 , $(\text{OH})_3\text{Cl}_3$ in antimony trichloride-containing hydrochloric acid solution at higher temperature. The inhibition efficiency increases with the concentration of inhibitor in solution. Thiourea may be the more useful and efficient inhibitor than monoaliphatic amines and nitrogen-containing aromatic compounds of the short hydrocarbon chains.

1. 緒 言

金属表面を清浄にするため酸により金属表面の酸化物等を溶解除去することは通常用いられる方法である。この場合酸化物のみを溶解除去し、地の活性な金属面の溶解を防ぐことが工業上極めて大切である。もし他の金属面の溶解が自由に行われるならば、鉄鋼の如く、使用量の多いものではその損失は莫大なものであり、且つ金属そのものの損失許りでなく酸の損失も大きい。一方酸に溶解するため発生する水素の吸着、拡散により鉄鋼に脆化が起ると共にブリストーの原因となる。又酸洗過度のため廃品となる率も大きくなる。このため金属表面の酸化物のみを溶解除去し、地の活性な金属面の溶解を防ぐことが必要である。

それには活性な金属面が酸溶液中で露出した場合に直にその面を保護するような被膜が形成されることが望ましい。この目的のために添加するものが酸洗抑制剤である。この抑制剤には無機化合物と有機化合物とがあるが、ここでは有機化合物の中殊に窒素を含む化合物と鉄鋼表面との関係を主として陰極電位を測定する方法により求めた。これと共に無機抑制剤の機能についても検討を加えることとした。

従来の多くの研究によれば^{1)~(2)}上記の有機抑制剤では酸溶液中で正に荷電し、金属の陰極表面に吸着され、保護被膜をつくとされている。Jimeno, Grifoll, Morral等³⁾は数種の異なる抑制剤を用い、その陰極電位を測

定し、何れも陰極電位の昇することを認めた。Mann^{(6),(7),(13)}は窒素、酸素、硫黄その他週期率表の5,6のグループに属する元素を含む有機化合物はある条件の下でオニウム化合物をつくり、陽イオンを形成することを示した。又Mannは吸着された抑制剤イオンは単分子層に配列すると言っている。

一方Ch'iao, Mann⁽¹⁴⁾は窒素を含む有機抑制剤の吸着はTraubeの法則に従うことを明にし、monoaliphatic amineの長いhydrocarbon chainが金属表面に傾斜するとし、この傾斜角が抑制剤濃度と共に変化することを示した。又この場合の吸着にはLangmuirの式の適用が可能であると述べている。又有機抑制剤としては一般にオニウム化合物を作る高分子化合物、即ち脂肪族及び芳香族アミン及びケトン等の高分子のものがよく、その中でも立体化学構造上非対称的で金属面に垂直でなく平行に近く吸着し、投影面積の大なるものがよいとも言われている⁽⁷⁾。

著者は異つた構造をもつ窒素を含む有機化合物を用い、それらの金属表面への吸着に対し、如何なる機能の差異があるか明にせんとした。

又無機抑制剤の機能はアンチモン、砒素等の塩類は基地金属より高い水素過電圧をもつ被膜を形成するためとなつてはいるが、この点についても陰極電位の測定等により検討を加えることとした。

2. 實 験 方 法

* ** 東京大学理工学研究所

制剤を添加したときの酸溶液中の電流密度である。この場合同一陰極面積では測定電流をそのまま使用出来ることになる。

C. 腐蝕速度

上述の(1)式の場合の腐蝕速度を求めるため4.2×45×49mmの軟鋼板を用い、上述の如く清浄にし、同一条件の10% H_2SO_4 溶液30c.c.中に浸漬した。抑制剤も同一濃度で種々加えた。又液温は20°Cの恒温槽を用いることにより一定とし、この条件で一時間当りの腐蝕減量を求め腐蝕速度を出した。

D. 抑制剤

上記の目的のため有機抑制剤としてアミルアミン、チオ尿素、ピリジン、アニリン、*p*-トルイジン、*o*-トルイジンを添加した。これ以外の窒素を含む化合物で水溶性のものをも実験したかつたが、入手出来なかつたので、先づこれらのものについて比較することとした。これらの抑制

剤の窒素濃度を同一にして10% H_2SO_4 溶液中で測定した。窒素濃度は0.008, 0.016及び0.08%の三種類を選んだ。従つて重量パーセントでは各抑制剤によつて異なる訳である。窒素濃度は100c.c.の酸溶液中に窒素1g含むものを1%として示してある。

一方無機抑制剤としては10% H_2SO_4 溶液に塩化第二水銀、塩化カドミウム、塩化リチウム、塩化アンモニウム、塩酸ヒドロキシルアミンを夫々重量パーセントで0.05, 0.1及び0.5%添加し比較した。これと共に $SbCl_3$ の役割を明にするためHCl溶液に $SbCl_3$ を添加した場合について

第2圖 10% H_2SO_4 溶液中に於ける時間による陰極電位の変化

A. 陰極電位の測定 第1圖 陰極電位の測定装置

陰極電位の測定装置を第1圖に示す。即ち白金を陽極とし鉄板を陰極とする電池を構成し、外部より一定電流を通じた時の鉄板表面の電位の変化を測定するのである。

用いた試料は20×30×12mmの軟鋼板で、先づエメリーペーパー(06迄)で磨き、更にラシヤ研磨盤で鏡面とし水洗、エーテル、アルコールで脱脂した。更に蒸留水で水洗後乾燥し、裏面に導線を半田付けし、表面の鏡面以外はパラフィン塗り化学反応の起らぬようにした。尚実際の測定に当つては測定電流を10mAより10mAづゝ3分毎に上昇して測定し、抑制剤添加の場合は100mA迄、抑制剤なき場合は180mA迄測定した。尚測定中の温度は19°±1°Cである。

B. 抑制効率

通常抑制効率 (inhibition efficiency) は次式で示される。

$$\text{抑制効率} \% = \frac{R_1 - R_2}{R_1} \times 100 \quad (1)$$

(1)式で R_1 は酸だけの腐蝕速度、 R_2 は抑制剤のある量を添加した酸による腐蝕速度である。

この酸溶液に浸漬した場合の腐蝕は電気化学的であるのでFaradayの法則により腐蝕速度は電流密度に比例することより次の如くに書き直される。

$$\text{抑制効率} \% = \frac{i_1 - i_2}{i_1} \times 100 \quad (2)$$

但し i_1 は抑制剤なきときの酸溶液中の電流密度、 i_2 は抑

も種々実験を行った。

3. 実験 結 果

A. 有機抑制剤の陰極電位

一定電流 (100mA) を通じた場合の時間の経過による鉄鋼表面の変化を電位 (補正值) で見れば第2図の如くである。第2図では判り易くするためチオ尿素を0.1% (重量%) で添加した場合のみ、抑制剤なき場合と比較して示した。他の抑制剤の場合も同様な傾向が存在するのである。このことは抑制剤なき場合は発生する水素

に対し陰極電位は最初の中ほどは比例するが、その後は緩慢になる。この結果はCh'ao, Mann⁽¹⁴⁾ の結果と一致する。このことは陰極表面に於ける水素が電流と比例しないことを意味する。然しこの曲線は抑制剤なきときの電流と陰極電位の平衡を示していると考えて差支ない。これに対し芳香族化合物のo-トルイジン (< > NH_2)、p-トルイジン ($\text{CH}_3\text{< > NH}_2$)、ピリジン (< > N)、アニリン (< > NH_2) 等は同様な陰極電位の上昇を示す。この電位の上昇は前述の理由で溶液中の抵抗

第3図 10% H_2SO_4 溶液中に於ける陰極電位
(窒素濃度0.08%の場合)

ガスによる電位の上昇が認められ、これは最初急激に上昇し、以後緩慢となる。長時間測定すれば平衡値に達する筈である。一方チオ尿素を添加する場合は最初の数分で急激に上昇する。これは溶液中の抵抗の増加による電位上昇では説明つかず、又酸濃度も同一であるので水素発生量が急激に増したとも考えられない。結局鉄鋼表面にチオ尿素の被膜が形成され、ために電位の上昇を来したと考えるのが最も妥当のようである。

次に同一窒素濃度の場合の電流と陰極電位との関係を第3図に示す。又窒素濃度の差による陰極電位の相違を代表してチオ尿素の場合につき第4図に示す。第3図Aの曲線は抑制剤を添加しないときであるが、電流の上昇

第4図 10% H_2SO_4 溶液中に於ける陰極電位に及ぼす抑制剤濃度の影響 (チオ尿素の場合)

によるものでも、又陰極表面の水素の急激な増加によるものでも無く、これら化合物の被膜によるものと考えられる。この中前三者は殆んど同一の電位を示し、アニリンのみやゝ高い電位を示す。これに対し脂肪族化合物たるアミルアミン [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$] では電流電位曲線がやゝ異り 20mA 以上に於ける陰極電位の上昇は可成り鈍化する。このことは鉄鋼の基地表面の被膜が可成り迅速に形成されるが以後の被膜の形成は側鎖の水溶液中に於ける運動のため妨げられることを暗示している。一方、チオ尿素 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ では前四者と同様な陰極電位曲線の上昇を示すが電位の上昇が、電流の小さい所で急激である。このことはやはり被膜形成の早い事を想像させる。

又第4図で窒素濃度の相違による陰極電位曲線をチオ尿素を例にして示したが、他の抑制剤の場合も大体同様である。窒素濃度を増すことは、抑制剤の添加量を増加したことであり、従つて抑制剤の陰極表面に吸着される機会が多くなり、被膜がより早く且つ広い面積に形成されることを意味する。このことが第4図に示されている。

の(3)式より抑制剤を添加した場合電流が少くて同一電位を示すことは、電流の減少分に相当するものが抑制剤の被膜形成面積に関係することになる。

一方腐蝕速度より求めた抑制効率を第2表に示す。この場合の抑制剤の添加量は0.1%であるので、窒素濃度は各抑制剤によつて異なる。従つて窒素濃度も第2表には

第 1 表

抑 制 剤 の 種 別	窒素濃度 %	C. D. * = 20		C. D. = 40		C. D. = 60		C. D. = 80		C. D. = 100	
		C. D.	I. E. **	C. D.	I. E.	C. D.	I. E.	C. D.	I. E.	C. D.	I. E.
アミルアミン	0.008	14.0	30.0	31.5	21.3	47.0	21.7	64.0	20.0	85.0	15.0
	0.016	10.0	50.0	22.5	43.8	35.0	41.7	49.0	38.8	67.0	33.0
	0.08	4.5	77.5	10.0	75.0	16.0	73.3	23.0	71.3	32.0	68.0
チ オ 尿 素	0.008	7.5	62.5	15.0	62.5	23.0	61.7	30.0	62.5	39.0	61.0
	0.016	4.5	77.5	11.0	72.5	18.0	70.0	25.0	68.8	33.0	67.0
	0.08	4.5	77.5	10.0	75.0	16.0	73.3	22.0	72.5	28.0	72.0
ピ リ ゼ ン	0.008	13.0	35.0	30.0	25.0	50.0	16.7	68.5	14.4	90.0	10.0
	0.016	11.5	42.5	31.5	21.3	49.0	18.3	67.0	16.3	85.0	15.0
	0.08	10.5	47.5	27.0	32.5	41.0	31.7	56.0	30.0	70.0	30.0
ア ニ リ ン	0.008	16.5	17.5	35.0	12.5	53.0	11.7	71.3	11.3	88.5	11.5
	0.016	12.5	37.5	28.0	30.0	44.0	26.7	59.0	26.3	73.0	27.0
	0.08	7.0	65.0	18.5	53.8	28.5	52.5	37.5	53.1	48.0	52.0
p-ートルイデン	0.008	15.0	25.0	32.0	20.0	49.0	18.3	69.0	13.8	94.0	6.0
	0.016	7.0	65.0	24.0	40.0	38.0	36.7	54.0	32.5	73.0	27.0
	0.08	5.0	75.0	22.0	45.0	36.5	39.2	50.0	37.5	67.0	33.0
o-ートルイデン	0.008	16.5	17.5	36.0	10.0	56.0	6.7	76.0	5.0	98.0	2.0
	0.016	11.0	45.0	28.0	30.0	45.5	24.2	63.0	21.3	83.0	19.0
	0.08	9.0	55.0	26.5	33.8	43.0	28.3	59.0	26.3	76.0	24.0

* 註 C. D. は電流密度を示す。

** I. E. は抑制効率を示す。

B. 有機抑制剤の抑制効率

電流密度による抑制効率の計算は(2)式によつて行われる。即ち第3図で抑制剤なき場合の電流 i_1' (同一表面積であるので、電流そのものをとり得る)によつて示される陰極電位と同じ電位を示す抑制剤を添加した場合の電流は、例えばp-ートルイデンでは i_2' で示される。この i_1' 、 i_2' の値より計算によつて求めたものを第1表に示す。

このことは次のことを意味する。今溶液中及び回路の抵抗を陰極表面の抵抗に比較し無視し得るとすれば、次の関係が成立する。

$$\frac{i_1' - i_2'}{i_2'} = \frac{(r_2 - r_1)a}{r_1 A} \quad (3)$$

但し i_1' は抑制剤なき場合 V_1 なる電位を示すときの電流、 i_2 は抑制剤を添加した場合の V_1 なる電位を示すときの電流である。又 r_1 は抑制剤なき場合の陰極表面の単位面積当りの抵抗、 r_2 は抑制剤の被膜による単位面積当りの抵抗、 A は陰極表面積、 a は被膜生成面積である。こ

第 2 表

抑 制 剤 の 種 別	含有窒素 濃度 %	腐蝕速度 mg/cm ² /hr.	抑制効率* %	抑制効率** %
抑制剤なし	—	1.98	—	—
アミルアミン	0.016	0.79	60.1	50.0
チ オ 尿 素	0.037	0.23	88.4	77.5
ピ リ ゼ ン	0.018	1.27	35.9	42.5
ア ニ リ ン	0.015	1.10	44.4	37.5
p-ートルイデン	0.013	1.39	29.8	65.0
o-ートルイデン	0.013	1.75	11.7	45.0

註 * 腐蝕速度より求めたもの

** 第1表の電流密度より求めたもので、C. D. = 20mAの値で窒素濃度 0.016% のものを参考に記載した。

示した。又参考のために陰極電位よりの抑制効率も示した。チオ尿素を除き窒素濃度は大体似ているので、0.016%窒素濃度のものを使用した。この表より電流密度の小さい範囲ではカトリジン、0-トルイジン、ピリジン等の陰極電位より計算せる抑制効率はよくなっている。このことは陰極電位の如く短時間の測定と腐蝕速度の如く比較的長時間の測定では被膜の生成の速度と安定性により異なるものと思われる。然しチオ尿素、アミルアミン等は何れの場合でも抑制効率が良い。然し従来側鎖の長い窒素を含む有機化合物が抑制効率が大きいという説に対し、チオ尿素の優れていることはこの考え方に対し修正を必要とするものと思われる。即ち側鎖の長いことにより陰極表面を動き、酸に侵される陰極面積を減少して保護するという考え方に対し、活性な鉄表面と化合物との吸着能力並に化合物の溶解度に対しても考える必要のあることを示しているものと思われる。

C 無機抑制剤の陰極電位

3-Aの項の場合と同様に無機抑制剤を一定濃度(0.5%)添加した場合の電流と陰極電位との関係を第5図に示

第5図 10% H_2SO_4 溶液中に於ける陰極電位
(無機抑制剤で濃度0.5%の場合)

す。第5図でB($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)、C(LiCl)、E(NH_4Cl)の如きものは電流の小なる範囲で陰極電位の昇が著しいが、電流の増加と共に緩慢になる。これに対しD(CdCl_2)

), F(HgCl_2) の如く二価金属の塩化物では、電流の増加による緩慢の程度がずつと少い。このことは後者のグループでは鉄表面に水素過電圧の大なる金属被膜が出来るため安定になるに反し、前者のグループでは析出せず、陰極表面に吸着され酸の侵蝕を妨害するためではないかと考えられる。

又抑制剤の濃度による陰極電位の相違を HgCl_2 を例として第6図に示す。他の無機抑制剤の場合も傾向は大体

第6図 10% H_2SO_4 溶液中に於ける陰極電位に及ぼす抑制剤濃度の影響(塩化第二水銀の場合)

似ている。

D. 無機抑制剤の抑制効率

電流密度よりの抑制効率を第3表に示す。一方腐蝕速度よりの抑制効率は第4表の如くである。第4表には参考のため第3表の電流密度よりの抑制効率をも示した。この両者の抑制効率は大体似た傾向を示している。表より判る如く $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 、 LiCl 、 NH_4Cl 等のグループが比較的優れた抑制効率を示すことである。これは Hg 、 Cd の如く鉄表面に水素過電圧の大なる金属被膜をつくる場合と異り、何らかの形で鉄表面を保護する如き被膜が形成されることを暗示している。又 Hg と Cd との抑制効率の違いは水素過電圧の大小によつて説明することが出来る。

第 3 表

抑 制 剤 の 種 別	濃 度 %	C. D. =20		C. D. =40		C. D. =60		C. D. =80		C. D. =100	
		C. D.	I. E.	C. D.	I. E.	D. D.	I. E.	C. D.	I. E.	C. D.	I. E.
HgCl ₂	0.05	14.0	30.0	25.0	37.5	36.0	43.3	49.0	38.8	65.0	35.0
	0.10	10.5	47.5	16.5	58.8	21.0	65.0	26.0	67.5	32.0	68.0
	0.50	9.0	55.0	13.0	67.5	16.0	73.3	18.5	76.9	21.5	78.5
CdCl ₂	0.05	19.0	5.0	34.0	17.5	48.0	20.0	61.0	83.8	73.0	27.0
	0.10	14.0	30.0	24.5	38.8	34.5	42.5	45.0	43.8	56.0	44.0
	0.50	9.0	55.0	16.0	60.0	22.5	62.5	29.0	64.4	35.0	65.0
LiCl	0.05	11.5	42.5	19.0	52.5	27.0	55.0	38.0	52.5	56.0	44.0
	0.10	8.5	57.5	15.5	61.3	55.0	63.3	29.5	63.1	38.5	61.5
	0.50	8.0	60.0	14.0	65.0	18.0	70.0	22.0	72.5	28.0	72.0
NH ₄ Cl	0.05	9.0	55.0	15.0	62.5	20.5	65.8	26.0	67.5	32.0	68.0
	0.10	7.0	65.0	13.0	67.5	19.0	68.3	23.0	71.3	27.0	73.0
	0.50	5.5	72.5	9.5	76.3	14.0	76.7	18.5	76.9	22.5	77.5
NH ₂ OH·HCl	0.05	11.5	42.5	26.0	35.0	43.0	28.3	61.0	23.8	82.5	17.5
	0.10	9.5	52.5	20.5	48.8	31.5	47.5	42.5	46.9	54.0	46.0
	0.50	7.0	65.0	15.5	61.3	25.0	58.3	35.0	56.3	46.5	53.5

第 4 表

抑 制 剤 の 種 別	濃 度 %	腐蝕速度 mg/cm ² / hr	抑制効率* %	抑制効率** %
HgCl ₂	0.05	1.41	28.8	37.5
	0.10	0.78	60.6	58.8
	0.50	0.44	77.8	67.5
CdCl ₂	0.05	1.60	19.2	17.5
	0.10	1.15	41.9	38.8
	0.50	0.77	61.1	60.0
LiCl	0.05	1.23	37.9	52.5
	0.10	0.95	52.0	61.3
	0.50	0.71	64.1	65.0
NH ₄ Cl	0.05	0.83	58.1	62.5
	0.10	0.57	71.2	67.5
	0.50	0.51	74.2	76.3
NH ₂ OH·HCl	0.05	1.45	26.8	35.0
	0.10	1.07	46.0	48.8
	0.50	0.83	58.1	61.3

註 * 腐蝕速度より求めたもの

** 第3表の電流密度より求めたもので、C. D.
=40mAの値を参考に記載した。

E. 抑制剤としての塩化アンチモン

無機抑制剤としてアンチモン、砒素等の塩類も従来新しい金属被膜を鉄表面につくりその水素過電圧の大きい
ため、抑制剤として有効であるとされて来た。著者はこのアンチモンの機能について他の研究より疑念があつた

ので、塩化アンチモンを用い塩酸溶液で実験を行つた。

第7圖 10%SbCl₃を含む30%HCl溶液中に於ける電
極電位(軟鋼)

- 写真 1. SbCl₃を含む HCl 溶液中に軟鋼片を渡せる場合その表面の廻折線で、これらの線は金属Sbの廻折線と一致する(Cu特性 X線, Niフィルター)
- 写真 2. 沈澱物の廻折線(Cu特性 X線, Niフィルター)
- 写真 3. 沈澱物を磁性ルツボで加熱するもの (Cu特性 X線, Niフィルター)
- 写真 4. Sb₂O₃の廻折線(Cu特性 X線, Niフィルター)

常温に於て SbCl_3 を含む HCl 溶液に軟鋼板を浸漬すれば17時間で0.18mmの厚さの割合で析出する。この値は SbCl_3 濃度により変動するが大体毎分150~200Å程度と思われる。このことは第7図の一定電流を通した場合の時間による電極電位の測定よりも又X線による廻折線の測定よりも明となつた。(写真1)

一方高温(約100°C)に於てはこの様子は異なる。例えば SbCl_3 0.5%, 濃 HCl 15c. c. を含む100c. c. の水溶液中に軟鋼板(50×50×0.3mm)を浸漬すれば板表面にコロイド状の沈澱物を生ずる。この沈澱物と溶液とを分離し、夫々化学分析したところ、両者共Sbの存在が認められ、殊に沈澱物には0.168gのSbが含まれていた。このSbが軟鋼板表面で如何なる形で存在するか調べるため板表面の沈澱物を落しX線による廻折線を調べたが、金属Sbの存在は認められなかつた。このことはSbの析出があつても極めて薄い層であることを示している。一方軟鋼表面に生じたコロイド状の沈澱物は何であるか明にする必要がある。この分析結果ではFeは含まれていない。この沈澱物の生成を考えるには $\text{SbCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ の三元平衡状態図¹⁰⁾(第8図)より考究する必要がある。上述の濃

第8図 20°Cに於ける $\text{SbCl}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 三元平衡状態図

として溶解している筈である。而してこの組成の液を沸騰すれば HCl は110°Cで20.2%となる。これは水100モルに換算すれば2.10モルになる。この状態でも SbCl_3 は大体そのまゝ溶解している筈である。

而して鉄表面が HCl により侵蝕され水素が発生し、鉄表面の HCl 濃度が2.10モルより低下したとすれば第8図より $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ が出来る可能性がある。然るに $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$ は針状結晶を示すものであり、上述の如くコロイド状の沈澱物はこの化合物でない。従つてこの沈澱物は次の反応により生じたmetastableな $\text{Sb}_4\text{O}_3(\text{OH})_3\text{Cl}_3$ ではないかと思われる。この沈澱物のX線による廻折線は写真2の如く不鮮明なもので、このものを磁性ルツボで加熱すれば、写真3の如く廻折線が鮮明になつてくるが、これは Sb_2O_3 (写真4)とは異なる。

この $\text{Sb}_4\text{O}_3(\text{OH})_3\text{Cl}_3$ は中性溶液で出来るもので、 HCl 濃度が高くては生じないものである。この $\text{Sb}_4\text{O}_3(\text{OH})_3\text{Cl}_3$ は不安定であるので漸次次の如く変化するものと思

われる。

$\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, SbOCl 共安定なものである。

以上の如く SbCl_3 はその HCl 濃度により変化すると共に、鉄表面の状態により異つた様子を示す。即ち鉄と HCl 及び SbCl_3 の反応速度を考慮する必要がある、一概に金属Sbが形成されるため抑制剤として有効であると決めることは当を得ていない。無機抑制剤についてはこれらの点を考慮する必要がある。

4. 考 察

窒素を含む有機抑制剤としてCh'lao, Mann⁽⁴⁾の研究等より脂肪族アミンで高分子のもの程、又 m -アルキルアニリン系でも同様に高分子のもの程有効なことが示された。即ちアニリンよりは m -トルイジンの方が抑制効率が良いのである。然るに著者の実験で o -トルイジン、 p -トルイジンはアニリンより抑制効率は僅か劣る。更に o -と p -でも異り o -の方が劣る。このように同じトルイジンでも CH_3 -の結合する位置により抑制効率は異なる。即ちトルイジンでは m -, p -, o -の順に抑制効率は低下することになる。これは立体化学構造上の対称性に関係するものと思われる。又芳香族化合物でも m -トルイジンではアミルアミンより劣る。然しこれより高分子の m -プロピルアニリン、 m -ブチルアニリンになればアミルアミンより抑制効率は上昇する。従つて NH_2 -を含むものでは脂肪族化合物より芳香族化合物で高分子のもの程有効である⁽⁴⁾。然し著者の実験でチオ尿素が優れた抑制効率を示すことはCh'lao, Mannの考え方では十分に説明出来ない。即ちCh'lao, Mannの考え方に更に抑制剤の吸着能力及び溶解度という考えを導入する必要がある。

一方無機抑制剤で常温でHg, Cd, Sb等は鉄表面に析出し、鉄の溶解を防ぐが、これが高温になつた場合、或は酸濃度の低下した場合等では大分異つて来る。仮令えば SbCl_3 を含む HCl 溶液に鉄を浸漬したときにはSbの析出があつても極く初期で、且つ極めて薄い層であり、その薄層の表面をmetastableな $\text{Sb}_4\text{O}_3(\text{OH})_3\text{Cl}_3$ の如くコロイド状の膜がつつむ。又 NH_4Cl , $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, LiCl 等も抑制剤として有効であるが、これらは電流密度の小さいときに陰極電位の上昇が著しく、電流密度が大になれば陰極電位の上昇は緩慢となる。このことは水素の発生が著しくなる程陰極電位は余り上昇しないことを示している。従つて水素の発生により鉄表面はかなり不安定な状態に置かれる訳で、これらは吸着の状態でカソードフィルムを形成し鉄表面を保護するものと思われる。

以上の如く抑制剤でも夫々その種類により、鉄の酸へ

の溶解を妨げる方法が異つている。即ち陰極表面の吸着によるもの、陰極金属との置換により析出した水素過電圧の大なる金属被膜によるもの、酸への溶解を妨げるカソードフィルムの形成によるもの等である。

今迄これら抑制剤の作用に関する機構は十分解明されていないため種々の説が提出されており、その主なものは(1)negative catalyst 説、(2)水素過電圧説、(3)吸着又は被覆による薄膜説である。⁽¹⁷⁾而して著者の実験ではこれらの何れかに限定することは困難で、抑制剤の種類により、又腐蝕媒質並にその濃度、温度等により異つた機構によることがあり得る。従つて工業的には後処理の工程によりどの抑制剤を用るかは、その機構を考えて選択すべきである。

5. 結 語

主として陰極電位の測定より抑制剤の種類並に濃度による抑制効率を求めた。又これを検討するため腐蝕速度よりの抑制効率を求めた。それと共に各抑制剤による抑制作用の機構に対しても検討を加えた。その結果脂肪酸並に芳香族アミンの高分子のものが抑制剤として有効なことが確認されると共に、立体化学構造上の非対称性も考慮すべきことが判つた。尚チオ尿素の抑制効率の優秀なことは金属表面への投影面積によるとの従来の説だけでは不十分で、吸着能力を考える必要がある。又芳香族アミンの高分子のものは脂肪酸アミンの高分子のものより抑制効率のよいことは芳香族化合物の吸着され易いことと関連しており、無機抑制剤で NH_4Cl , $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, LiCl 等の良好なものこの吸着に関係する。それと共に Hg , Cd , Sb 等の重金属の塩化物もいくらか吸着されるが主として置換反応による水素過電圧で説明される。然し SbCl_3 を含む HCl 溶液で或る条件の下では metastable なコロイド状の被膜が出来る。このように抑制剤の種類並に腐蝕媒質の濃度、温度等により異つた現象が起るので、抑制作用の機構に対してもこのことを考慮する必要がある。

終りに本研究に当り実験の手伝をして戴いた佐近光三

君に感謝の意を表する。尙本実験の一部は文部省科学研究費の補助を受けたので、重ねて謝意を表する次第である。(昭和28年6月30日受理)

文 献

- (1) E. L. Chappell, B. E. Roetheli, & B. Y. McCarthy, Ind. Eng. Chem., 20 (1928) 582
- (2) E. J. Jenckel & E. Braücker, Z. anorg. allgem. Chem., 221 (1934) 249
- (3) E. Jimeno, I. Grifoll, and F. R. Morral, Tran. Electrochem. Soc., 69 (1938) 105
- (4) G. Lejeune, Compt. rend., 199 (1934) 1396
- (5) C. A. Mann, Trans. Electrochem. Soc., 69 (1936) 115
- (6) C. A. Mann, B. E. Lauer, & C. T. Hultin, Ind. Eng. Chem., 28 (1946) 159
- (7) Ibid, 28 (1936) 1048
- (8) H. P. Munger, Ibid, 69 (1936) 85
- (9) H. Pirak & W. Wenzel, Korrosion u. Metallschutz, 10 (1934) 29
- (10) F. N. Speller & E. L. Chappell, Chem. & Met. Eng., 34 (1929) 421.
- (11) A. Thieland C. Kayser, Ibid, A170 (1934) 407
- (12) J. C. Warner, Trans. Electrochem. Soc., 55 (1929) 287
- (13) H. Freundlich, "Colloid and Capillary Chemistry," English ed., New York, E. P. Dutton & Co., Inc., 1926
- (14) S. Ch'iao & C. A. Mann, Ind. Eng. Chem., 39 (1947) 910.
- (15) L. E. Swearingen, A. F. Shram, J. phys. Colloid Chem., 55 (1951) 180
- (16) J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, 9 (1929) 473.
- (17) Metals Handbook, Amer. Soc. Metals., (1948) 727

新 製 品 紹 介

金属面上の被覆膜の厚さを測定する装置が、我国において最近多数考案せられて何れも優秀な性能を示し、金属表面技術に大きな貢献をなしているが、この度、英国イースト・ランカシア・ケミカル 会社の製

品「エルコメーター」が輸入せられた。本機の特徴は磁気束の変化によつて、鉄板上の非磁性被覆の厚さを±5%, ±0.0001吋の正確さで示し得ること、しかも、掌中に入る位の小型な計器である。価格も比較的安価である。代理店は昭和計器株式会社である。