軟鋼の腐食に対するポリビニルピリジン塩酸塩の抑制効果

岡原 治男*, 香西 道雄*, 松田 好晴**

Inhibition Effect of Polyvinylpyridine Hydrochloride on the Corrosion of Mild Steel

Haruo OKAHARA*, Michio KOZAI* and Yoshiharu MATSUDA**

Key Words : Inhibition of Polyvinylpyridine Hydrochloride, Corrosion of Mild Steel, Hydrochloric Acid

1. 緒 言

鋼の熱間圧延工程において、鋼の表面は高温酸化を受け酸化鉄皮膜に覆われている。これを除去するための高温のHClによる酸洗において、鋼板母材の腐食を抑制するインヒビターとして一般に水溶性の高分子アミン化合物が用いられている。しかし、高温のHCl中における低合金鋼に対する水溶性高分子アミン化合物の腐食抑制挙動に関する研究はあまり多くない^{1), 2)}。

著者らはインヒビターとしてピリジン系高分子化合物を取り上げ、粘度平均分子量の異なるポリ-2-ビニルピリジンおよびポリ-4-ビニルピリジンの塩酸塩について、熱間圧延軟鋼板に対する腐食抑制挙動を検討した。その結果、ポリ-4-ビニルピリジン塩酸塩の $\bar{M}_v=21000$ のものが低添加量においても優れた腐食抑制性能を有していることを確認したので、結果を報告する。

2. 実験方法

2. 1 腐食試験

厚さ2mmの市販の熱間圧延鋼板を幅20mm、長さ30mmの試験片に加工し、これを蒸留水中および試薬特級アセトン中で超音波脱脂し、さらに1M HCl中で表面の酸化鉄皮膜を溶解除去した後1500番の耐水研磨紙で研磨して試験片とした。さらに腐食試験前に再度上記と同様の脱脂処理を施した。鋼板の化学組成は、0.06%C、0.02%Si、0.2%Mn、0.01%S、0.027%Pである。

腐食試験のための試験液は1MのHClおよび1MのHClO₄(いずれも試薬特級をイオン交換後蒸留した蒸留水で希釈して調製)をアルゴンガスで脱気した後ポリビニルピリジン塩酸塩を10から1000ppm添加して用いた。また、Cl⁻の影響について検討するため上記のHClO₄に0.1MのNaCl(試薬特級)を添加して用いた。腐食試験の試験時間は353Kで300sとした。なお、ポリ-2-

ビニルピリジン塩酸塩はHClO₄に不溶のため、ポリ-4-ビニルピリジン塩酸塩についてのみHClO₄中に10から1000ppm添加して行った。ポリビニルピリジン塩酸塩の平均分子量は粘度法により、式 $[\eta]=K\bar{M}_v^a$ から求めた粘度平均分子量 $\bar{M}_v$ を用いた。粘度測定はオストワルド粘度計を用い、エタノール中において298Kで測定した。定数 K および a の値はそれぞれ、 1.2×10^{-4} および0.73を用いた。

2. 2 分極測定

電解質は腐食試験に用いたのと同じ1MのHCl用い、試験極は上記の熱間圧延鋼板を幅10mm、長さ300mmに加工し腐食試験用の試験片調整と同様に処理した後、2000番のエメリー紙で研磨し先端10mm以外の部分をテフロンテープでシールして用いた。ポリビニルピリジン塩酸塩の添加量は100ppmとし、参照極には飽和Ag/AgCl電極を用い、アノードおよびカソード分極曲線を100mV min⁻¹の走査速度で測定した。

3. 実験結果および考察

3. 1 腐食試験

1M HCl中におけるポリ-2-ビニルピリジンの塩酸塩 $[\bar{M}_v=18000(\text{P2VPL})$ および $128000(\text{P2VPH})$]およびポリ-4-ビニルピリジンの塩酸塩 $[\bar{M}_v=21000(\text{P4VPL})$ および $82000(\text{P4VPH})$]の添加量と軟鋼の腐食度との関係を図1に示す。10ppmの添加量ではP4VPHは無添加のときの腐食度とほぼ同等であり、添加量の増加とともに腐食度が顕著に減少するのに対して、P4VPLでは添加量に依存せず低添加量においても優れた腐食抑制性能を有することが分かった。これに対して、P2VPHおよびP2VPLは添加量が10ppmのときはP4VPLに比べて腐食度が若干大きい値となるが、P4VPHに比べて添加量および分子量の影響は小さく一定の腐食度を示した。このようなP4VPとP2VPの腐食抑制性能の差はHCl中においてそれぞれの分子が伸びた状態にあるのか、または絡まった状態にあるのかといった存在状態の違いによる可能性がある。

次にHClO₄中およびこれにCl⁻を添加したときの

* 朝日化学工業(株) (〒536 大阪府大阪市城東区鳴野西4-1-24) Res. Lab., Asahi Chemical Industry Co., Ltd. (1-24, Shiginonishi 4-chome, Joto-ku, Osaka-shi, Osaka 536)

** 山口大学 工学部 (〒755 山口県宇部市常盤台2557) Fac. of Eng., Yamaguchi Univ. (2557, Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755)

Fig. 1 Corrosion rate of mild steel in 1M HCl solutions containing P4VP and P2VP.
Immersion time : 300s, 353K.

Fig. 2 Corrosion rate of mild steel in 1M HClO₄ solutions containing P4VP with and without Cl⁻.
Immersion time : 300s, 353K.

P4VPの腐食抑制性能を検討した結果を図2に示す。HClO₄中における軟鋼の腐食挙動はHCl中における結果と異なりP4VPの分子量および添加量による影響は少なく、優れた腐食抑制性能を示した。これに対してCl⁻を添加したときはHCl中における結果と同様、P4VPHを10ppm添加した場合には腐食抑制効果は認められなかった。以上のことから、P4VPHが低添加量の条件においてCl⁻はP4VPHの軟鋼表面での腐食抑制作用を阻害していると考えられる。

3. 2 分極測定

1M HCl中における軟鋼の分極曲線に対するポリビニルピリジン塩酸塩の添加(100ppm)効果を図3に示す。P4VP、P2VPともにアノードおよびカソードの両反応を抑制しており、HCl中の軟鋼の腐食に対して両反応抑制型のインヒビターとして働くことが分かった。

分極測定の結果から、P4VPLはその他のポリビニルピリジン塩酸塩よりも両方の分極ともに大きく、より腐食を抑制していると考えられる。これは腐食試験の結果と一致しており、P4VPLはHCl中における軟鋼の優れたインヒビターであると言える。

3. 3 考察

以上の実験結果から、ポリビニルピリジン塩酸塩はHCl水溶液中でアノードおよびカソード両反応を抑制する優れたインヒビターであることが明らかになった。

Fig. 3 Polarization curves of mild steel in 1M HCl solutions containing P4VP and P2VP. 353K.

アノード反応が抑制される理由は、ポリビニルピリジン塩酸塩分子中のすべてのピリジン環のN原子がプロトン化を受けてN⁺になっているのではなく、一部はプロトン化されていないためN原子の孤立電子対による鉄表面での化学的な吸着が起こるため、あるいは、ハッカーマンの全面吸着説に従えば³⁾、プロトン化を受けてN⁺となったピリジン環のN原子により先ず鉄表面のカソード部位に物理吸着し、その後鉄表面から電子を提供されて還元され、その後N原子の孤立電子対による鉄表面における化学的な吸着を形成するためであることなどが考えられる。

P4VPおよびP2VPの分子量の違いによる腐食抑制性能の違いについては、HCl中におけるP4VPおよびP2VP分子の存在状態の違いによる金属表面に対する吸着のしやすさや金属表面に対する分子の配向状態の違いによる可能性が考えられる。

Cl⁻は純鉄表面に吸着してカチオン吸着型インヒビターの腐食抑制に対して相乗効果を示すことがすでに報告されているが^{4)~6)}、ポリビニルピリジン塩酸塩の鉄腐食に対する抑制機構も同様であると考えられる。

しかし、P4VPHが10ppmのような低添加濃度ではCl⁻の軟鋼に対する腐食促進効果⁷⁾などを抑制できないことも分かった。このようなポリビニルピリジン塩酸塩のHCl中における分子の形態と腐食抑制性能との関係および抑制機構の詳細については現在も検討中である。

おわりに本研究を行うにあたり、ポリビニルピリジン塩酸塩を提供していただいた広栄化学工業(株)研究所丸山氏に深く感謝の意を表します。

(Received July 26, 1994; Accepted September 5, 1994)

文 献

- 1) K. Aramaki; *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1553 (1971)
- 2) M. Hartman; *Materials Performance*, **11**, 28 (1972)
- 3) 例えば N. Hackerman; *Corrosion*, **18**, 332 (1962)
- 4) N. Hackerman, F. S. Snavely, Jr & J. S. Payne; *J. Electrochem. Soc.*, **113**, 677 (1966)
- 5) 村川享男, 加藤敏晴, 長浦茂男; 防食技術, **16**, 159 (1967)
- 6) 田村英雄, 松田好晴, 飯島 昌; 工業化学雑誌, **72**, 1077 (1969)
- 7) 岡原治男, 香西道雄, 松田好晴; 電気化学, 投稿中