

有機アミン系抑制剤について (第1報)

Res Cor W711の防食効果 (その1)

藤	井	龍
崎	山	孝
藤	本	正
森	中	清

Studies on the Organic Amine Type Inhibitor (I)

Anti corrosive effects of Res-Cor W 711

Toru Fujii
Kazutaka Sakiyama
Masami Fujimoto
Kiyoshi Morinaka

In order to examine the anti corrosive effects on Res Cor W 711, we measured weight loss, inhibition efficiency natural electrode potential and polarization for mild steel in sea water, B. H. C. brine, solutions of 10% and 20% calcium chloride, some of which contain varying amount of inhibitor, while others containing no inhibitor. Results obtained are as follows.

- (1) From an immersion test, we found weight loss was smaller, as the chlorine ion and inhibitor contents were higher.
- (2) By the addition of Res Cor from 300 to 500 ppm, inhibition efficiency attained maximum value over 50% after 10 days, and decreased with the lapse time.
- (3) An immediate change in the natural electrode potential in sea water and B. H. C. brine to potential less noble than that of the immersion potential was observed. The potential then continued constant at this level. On the other hand, potential in calcium chloride solutions containing inhibitor changed into less noble momentary, but gradually regained its noble potential to some extent.
- (4) It is suggested that Res Cor W 711 may be considered as general inhibitor.

1. まえがき

近年塩化カルシウムを冷媒とする冷凍工業に有機アミン系抑制剤 Res Cor W 711 (脂肪酸アミンを主成分とした日東化学KK製氷中防食剤) を実装置に適用して鉄の腐食防止に成功した報告⁽¹⁾がある。それゆえ閉循環冷却系統においては相当の効果があると考えられるので海水、B. H. C. ブラインならびに10%、20%塩化カルシウム溶液に防食剤を種々添加した液中における軟鋼の腐食減量より防食率を求め、また電極電位の時間的变化および分極曲線を測定して抑制効果を検べた基礎的研究の結果を報告する。

2. 実験条件

○試料 軟鋼板, 表面積22~24 cm², エメリー紙-

にて02まで研磨し, アルコール次にエーテル洗滌を行いデシケーター中で乾燥使用する。

○温度 室温 (約30°C)

○溶液 使用液は海水, B. H. C. ブライン (NaCl 41.28g/l, CaCl₂ 1.59g/l, Fe₂O₃ 2005g/l), 10%および20%塩化カルシウム溶液の4種尖に抑制剤をそれぞれ100, 300, 500 ppm 添加した総計16種である。各液のPHおよび電気伝導度を測定した結果は Table 1 に示す。抑制剤添加による影響は余り現れていない。簡単のため表中の記号 A……, A'……, A''……, A'''……を使用する。例えば海水だけのときは A液, 海水に 500 ppm Res Cor が存在すると D液, 20% CaCl₂+500ppm Res Cor は D'''液, ……。

Table 1 PH and Specific conductivity of solutions

Solution	Symbol	PH	Specific conductivity K($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
Seawater // + Res Cor 100ppm // + // 300 // // + // 500 //	A	8.1	0.073
	B	7.6	0.072
	C	7.6	0.070
	D	7.6	0.064
B. H. C. Brine // + Res Cor 100ppm // + // 300 // // + // 500 //	A'	6.5	0.076
	B'	6.5	0.071
	C'	6.2	0.071
	D'	6.3	0.070
10% CaCl ₂ // + Res Cor 100ppm // + // 300 // // + // 500 //	A''	6.3	0.162
	B''	6.3	0.150
	C''	6.3	0.150
	D''	6.3	0.158
20% CaCl ₂ // + Res Cor 100ppm // + // 300 // // + // 500 //	A'''	6.2	0.225
	B'''	6.2	0.225
	C'''	6.0	0.225
	D'''	6.0	0.225

3. 実験結果および考察

I 浸せき試験ならびに防食率

○浸せき試験 1l 広ロビンに約 800cc の液を入れ、軟鋼を浸せきして腐食減量を測定した結果は図 1 およ

び 2 の通りである。明らかに抑制剤の添加量が多くなるにしたがって腐食量が減少し、また海水、B. H. C. ブライン、10%、20%塩化カルシウム溶液の順にすなわち Cl⁻ion が増加するにつれて低下するのが認められる。これは 0.5 N NaCl (30°C)、2% NaCl (90°C) 溶液中で軟鋼の腐食量は最大となり食塩濃度の増大とともに減少するという H. H. Uhlig⁽²⁾ の実験結果に一致している。

○防食率 浸せき試験結果より次式を用いて防食率を計算した結果を図 3, 4 に示す。

$$\text{防食率}\% = \frac{a - b}{a} \times 100$$

ここに a : 抑制剤を添加しないときの試料の腐食量

b : 抑制剤を添加したときの試料の腐食量
100 ppm の添加では 20% 位の低い防食率であるが、300 ppm, 500 ppm に増加すると 50% 以上の防食率となり相当の防食性を示す。しかしいづれも 10 日程度で最高となり時日の経過とともに減少する。塩化カルシウム溶液は特にこの傾向が著しく、一ヶ月後には 20% あるいはそれ以下に低下する。それゆえ Res Cor W 711 は一時に多量加えるよりも、最初 500 ppm 位にと

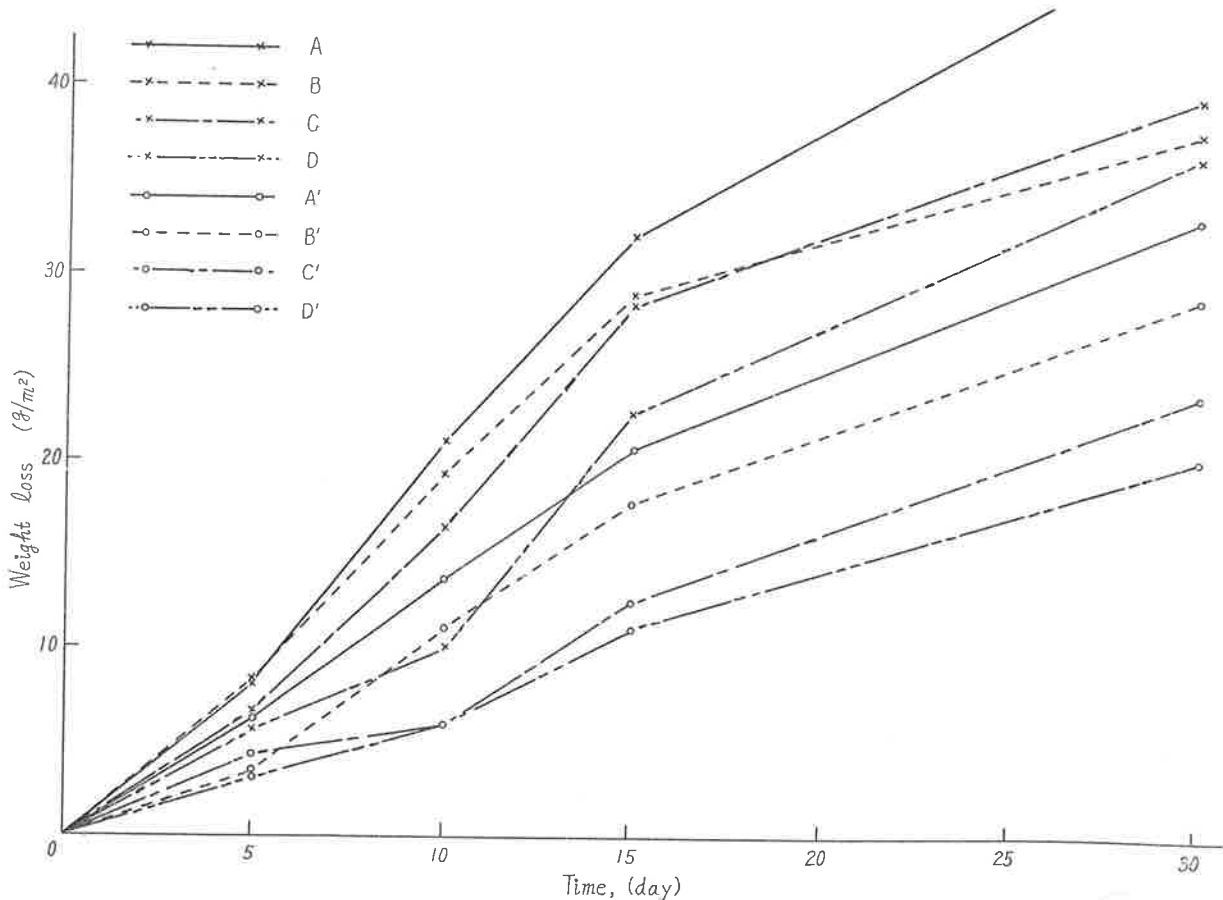


Fig. 1 Weight loss/time curves in sea water and B.H.C. brine

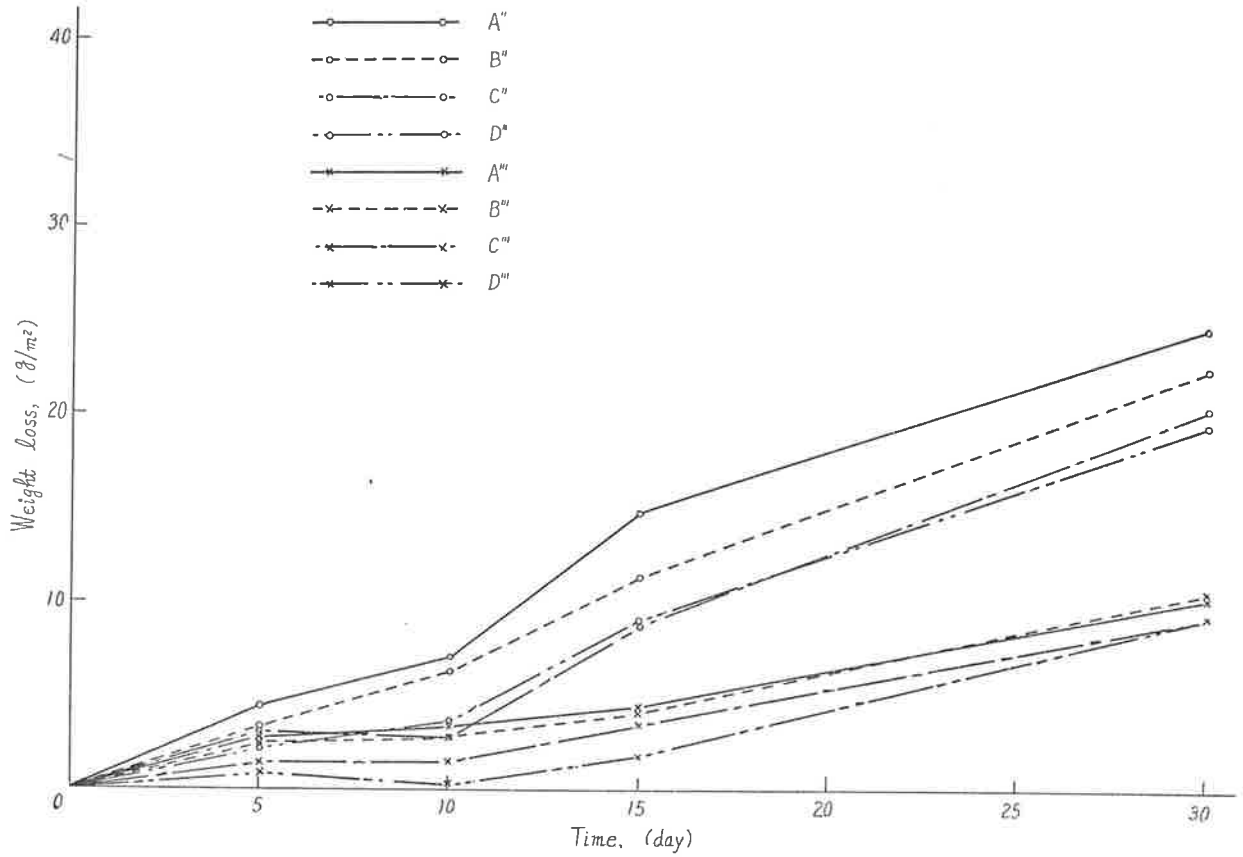


Fig. 2 Weight loss/time curves in solutions of 10% and 20% CaCl₂

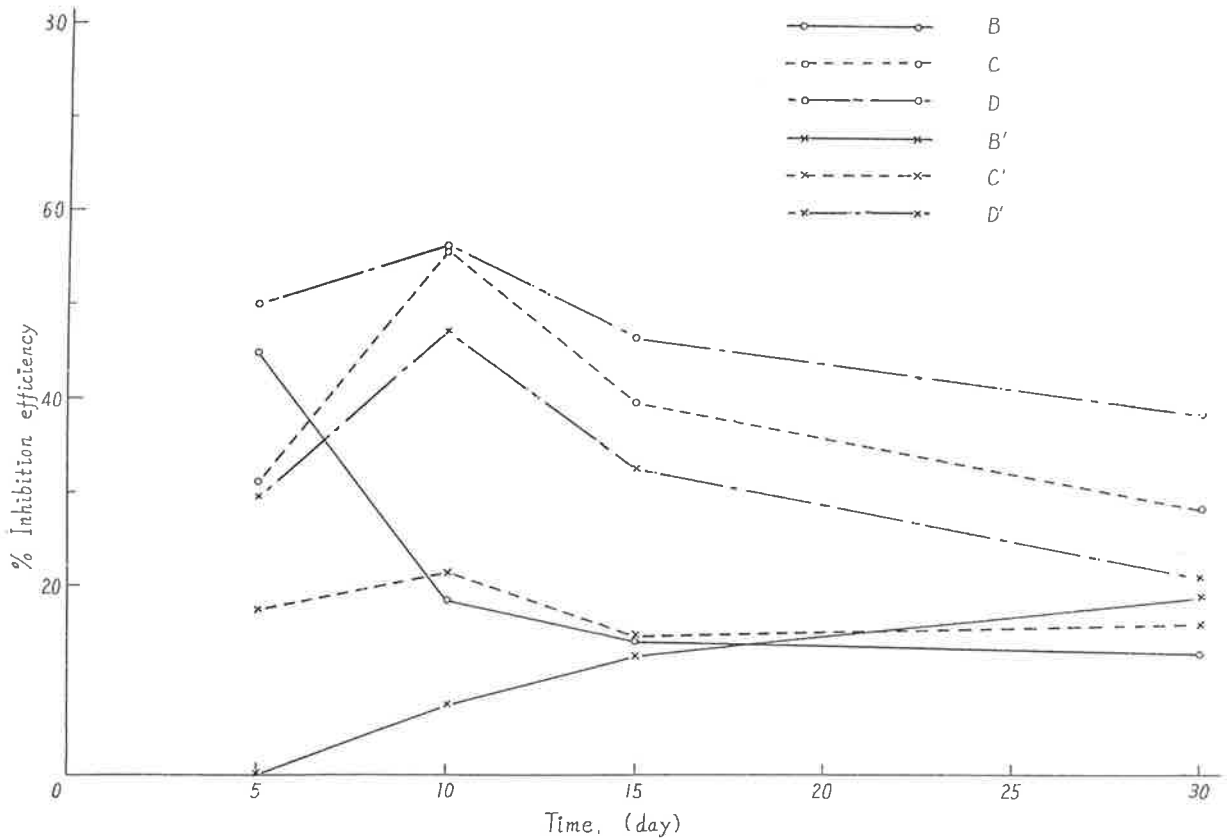


Fig. 3 Relationship between inhibition efficiency and immersion time in sea water and B.H.C. brine

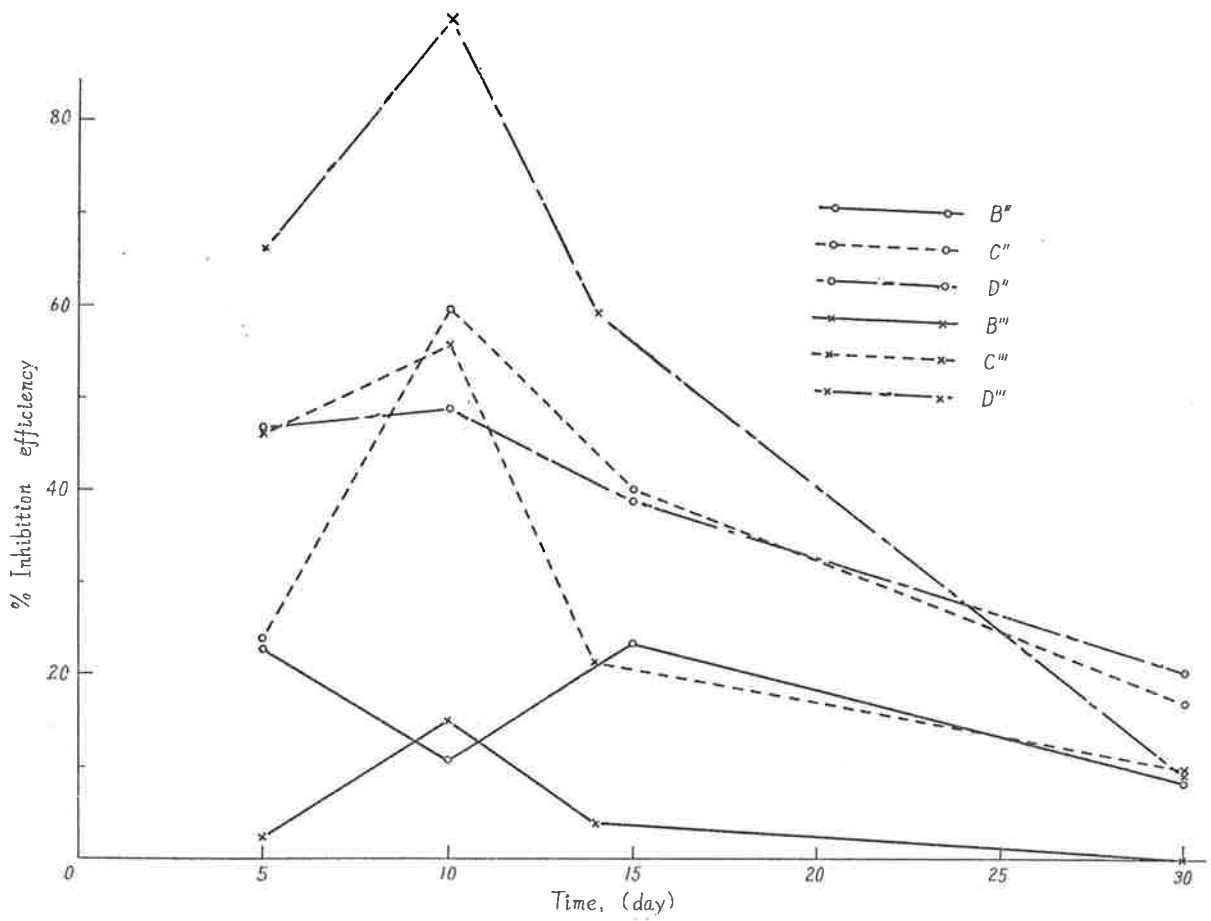


Fig. 4 Relationship between inhibition efficiency and immersion time in solution of 10% and 20% CaCl₂

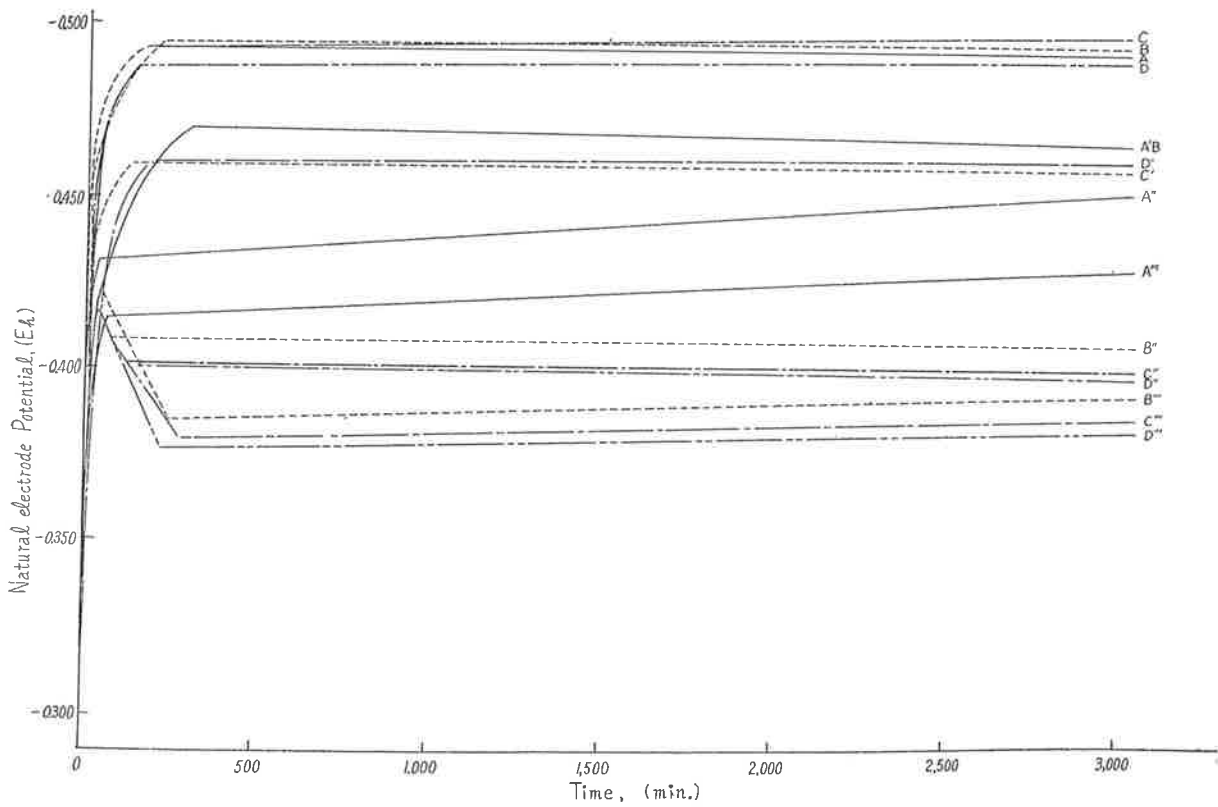


Fig. 5 Natural electrode potential/time curves for 16 solutions

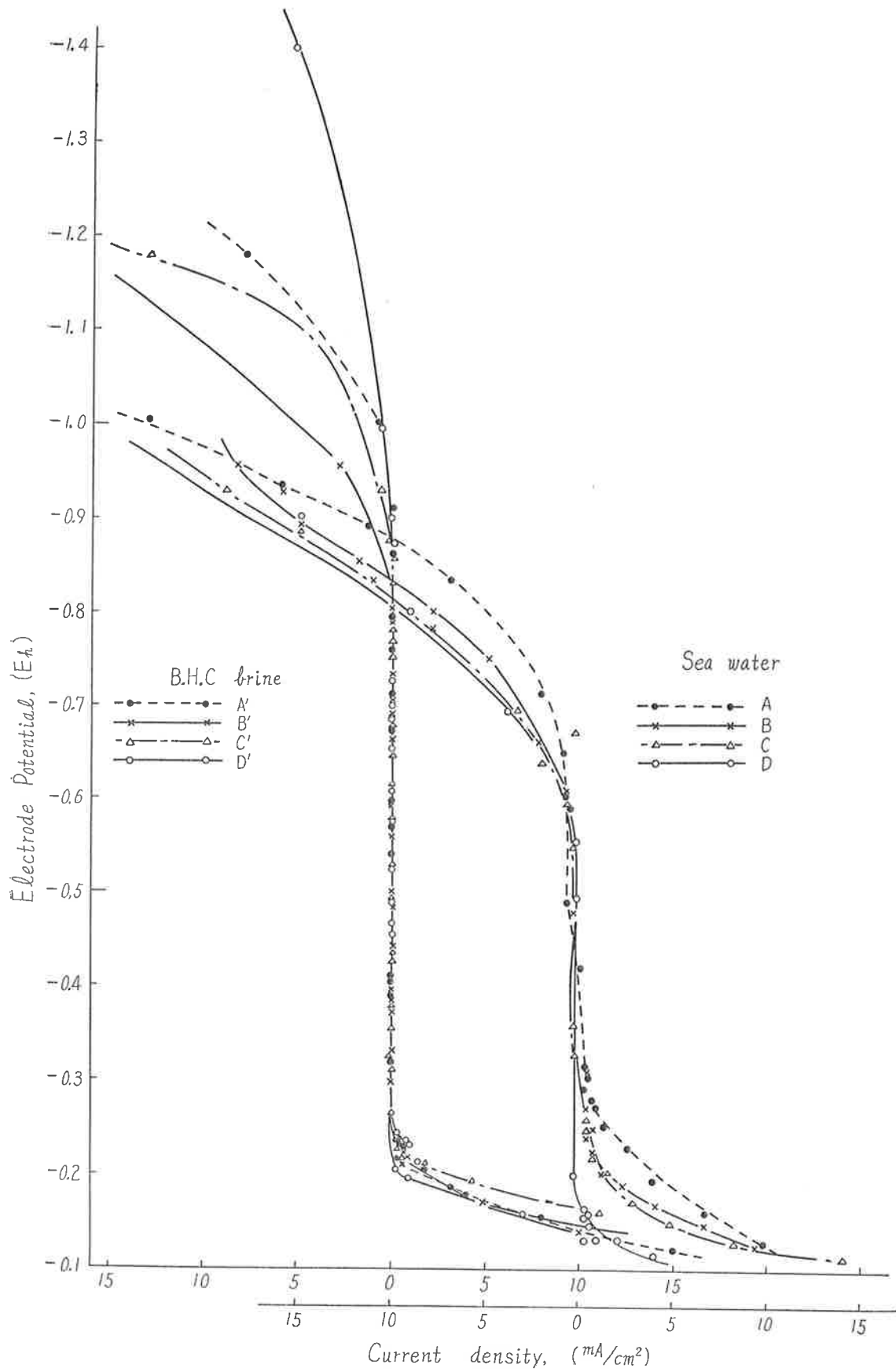


Fig. 6 Polarization curves in sea water and B.H.C. brine

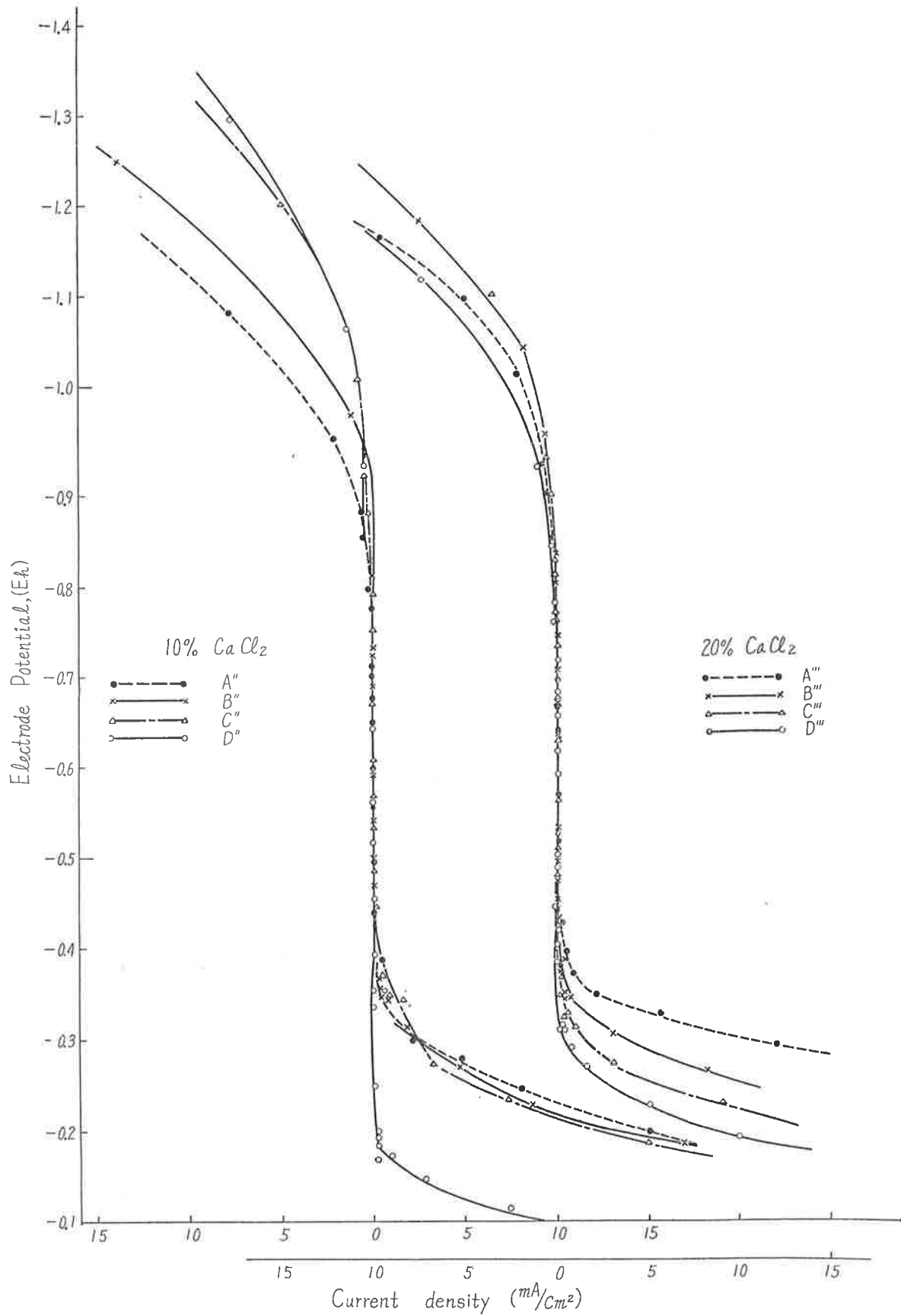


Fig. 7 Polarization curves in solutions of 10% and 20% CoCl_2

どめ, 15日後に少量添加し, 10日乃至は15日置きに補充する方法を採るのが最も有効と思われる。それについては引き続き実験を行う予定である。

II 自然電極電位の測定

抑制剤添加により自然電極電位が時間とともにいかに変化するかを検べた。結果を図5に示す。海水, B.H.Cブライン両溶液中における軟鋼の電極電位は浸せきすると $-0.3V$ から $-0.5V$ 近くまで急激に卑となり, その後ほとんど一定となる。抑制剤が存在すると貴になる傾向を示すがその変化は僅かである。一方10%, 20%塩化カルシウム液中では約 $-0.43V$ まで卑となるが次第に再び貴となり, 海水, B.H.Cブラインと比較して非常に相違する。かように電極電位が再び貴にもどるのは(1) cation (Ca^{++} と Na^+)の相違, (2) anion (Cl^-)の量的の差等に原因があると推察される。今のところ Ca^{++} イオンが金属表面に吸着するためあるいは Cl^- イオンの量的増加等の直接的原因によるのか, Ca^{++} や Cl^- イオンが抑制剤の吸着基や遮蔽効果を与える有機基に影響をおよぼす間接的原因によるのかその点明らかでないので説明し難い。しかしながら腐食減量と電極電位の変化との間に一定の関係が存在することは明白で何等かの関係を暗示はしているが, local cell の分極特性よりみて自然電極電位のみから抑制効果の挙動を述べるのは妥当でないので次に分極曲線の測定を行った。

III 分極曲線

Chappel, Roetheli, Mc Cartly⁽³⁾はキノオリンエチオサイドについて研究を行い有機抑制剤は cathodic inhibitor に限定されると結論した。Mann^{(4),(5),(6)}達も同様な考えに達しさらに他の研究者達^{(7),(8),(9)}もこの説を支持した。Bockris と Conway⁽¹⁰⁾は抑制作用は cathode 現象として認めるが吸着 film によって保護されるよりも水素過電圧の増すためであると考えた。一方周期律表第5, 6グループ元素(主にN, O, S)を含む抑制剤は cathodic inhibitor であるとする説は疑問であるとし他の型の inhibitor を考えた。Hackermann と Sudbury,⁽¹¹⁾ Hoar,⁽¹²⁾ Machn,⁽¹³⁾ Fink⁽¹⁴⁾などは陰分極とともに陽分極も存在することを認め, 特殊な cathode inhibitor よりも general inhibitor と結論した。かように抑制剤の抑制作用の本質は明らかでないのが現状である。分極測定装置

(東曹研究報告1巻2号参照)を用いて陰陽両分極曲線を求めた。結果を図6, 7に示す。陰分極とともに陽分極が明らかに認められ, 特に海水ならびにB.H.Cブライン溶液に比較して塩化カルシウム溶液においては陽分極は大きく, これが腐食量を減少させる原因ではないかと予想される。それゆえ Res Cor W 711は陰極抑制剤とするより一般抑制剤とみなす方が妥当であると推定される。

4. むすび

有機アミン系抑制剤 Res-Cor W711を加えた海水, B.H.Cブライン, 10%および20%塩化カルシウム溶液中に浸せきした軟鋼の腐食減量, 防食率, 電極電位の時間的变化, 分極曲線より防食効果を調べた結果は次の通りである。

- 1) Cl^- イオンが増すにつれて, また抑制剤の添加量が多くなるにしたがって腐食量は減少する。
- 2) 防食率は300ppm以上の添加で50%以上の最高に達し, 10日を過ぎると徐々に減少する。100ppmでは20%前後であまり抑制効果はない。
- 3) 海水, B.H.Cブライン中の電極電位は浸せきすると著しく卑となり以後その電位を保持する。塩化カルシウム溶液に Res Cor を添加すると浸せき直後は一時卑となるが, 次第に再び貴に移行し抑制剤の影響は大きい。
- 4) Res Cor W 711の抑制効果は一般吸着によるためであると推察される。

5. 文 献

- (1) 防食技術 6巻1号 P35
- (2) Corrosion Handbook p.131, 169.
- (3) Ind Eng Chem. 20 582 (1928)
- (4) ibid 28 159 (1936)
- (5) ibid 39 910 (1947)
- (6) Trans Electrochem. Soc. 69 115 (1936)
- (7) ibid 55 287 (1929)
- (8) ibid 69 105 (1936)
- (9) J. Electrochem. Soc. 99 259 (1952)
- (10) J. Phys. & colloid. chem. 53 527 (1949)
- (11) J. Electrochem. Soc. 97 107 (1950)
- (12) J. Appl. chem. 3 502 (1954)
- (13) Trans. Electrochem. Soc. 72 333 (1937)
- (14) ibid 76 197 (1939)