

銅所に敬意を表すると共に御懇篤なる御指導を賜りたる  
室蘭製作所長鴨下克己氏に感謝する。尙本實驗遂行に當

り終始熱心に協力せられたる井上益治郎、赤石光夫兩君  
に厚く御禮申上げる。(昭和 27 年 8 月寄稿)

## 亜鉛鍍金鋼板に於ける酸洗抑制劑の影響

(昭和 27 年 4 月本會講演大會にて講演)

多賀谷正義\*・足立 彰\*・河口 善雄\*・林 美考\*\*

### EFFECT OF THE PICKLING INHIBITORS ON HOT GALVANIZED IRON SHEETS

*Masayoshi. Tagaya, Dr. Eng., Akira. Adachi, Dr. Eng.,  
Yoshio. Kawaguchi, and Yoshitaka. Hayashi*

#### Synopsis:

Pickling inhibitors are the agents which may be added to an acid pickling solution both to diminish the attack of acid on metallic area from which the scale has been removed, without appreciably retarding the rate at which the acid removes scale or rust, and diminish the vaporization of acid fume, so that the inhibitor has following advantages,.....reduction in metal loss, saving of pickling acid, prevention or minimizing of scrap losses from overpickling, decreases the blistering and the hydrogen embrittlement, etc.

In our country, however, the inhibitor was not used on the hot galvanizing practice. Because of inferior finish of coated metal that had no or very small spangle, and dull finish. It was important to have some method of researching or testing the inhibiting layer and its aftertreatments before hot dipping. The authors investigated electrochemically the inhibiting layers.

In laboratory test, the inhibiting layers were easily removed and the fine hot galvanized finish was obtained.

In the authors' tests, as the acid inhibitors, Xylidine, Quinoline, Rohdine, Restin, Picknock were used and measured in the 10 per cent sulfuric acid solution with or without 1 per cent inhibitors. The electrode potentials and galvanic currents of iron sheets against calomel electrode with or without inhibiting layers, in the acids, neutral salt solutions and alkaline solutions, were measured. These values indicated the surface activities of the iron sheets. When the potential values was noble or current value was low, the surface was not active and in this case, the zinc-coating was not fine, but when the surface potential value was baser or current value was high, the surface was active and perhaps the inhibiting layer would be removed from the metallic surface, and in this case the zinc-coating was in general very fine. After acid pickling with inhibitors, the iron sheet must wash perfectly with water and dilute alkaline solution, then wash again with water and dilute hydrochloric acid solution. In such treated sheet, the inhibiting layer on metal surface was removed almost perfectly and good coating could be obtained.

#### I. 緒 言

鐵鋼製品の酸洗脱銹の際酸液中に少量の無機或は有機の抑制劑を添加すると鐵地金の溶解損失を防止し酸減りを少くし惡臭ガスの發生を抑制する等の諸効果が擧げら

れる。一般に廣く行われている熔融亜鉛鍍金法によつて所謂トタン板を製造する場合その前處理としての酸洗作業は鍍金の仕上げ成績に著しく影響が大きい事が知られ

\* 大阪大學工學部工博 \*\* 大同鋼板 K. K.

ている。この場合酸液中に少量の抑制剤を加えると酸洗そのものは極めて好都合に行われるが鍍金の出来栄へが甚だ悪いので一般には使用されていない現状である。

これは酸洗抑制剤が鐵板表面にその薄膜を作るため不平滑な鍍金層或は亜鉛結晶模様(スパンゲル)の不鮮明な部分とか光澤のない部分を作り不良鍍金の原因をなすためである。著者等はこの原因をなす抑制剤薄膜の性状を調査しその不良原因を除去せんと試みた。即ち種々の有機抑制剤を添加せる酸液中で処理せる鋼板表面の性状変化と次に種々洗滌せる場合並に酸液、中性鹽液、アルカリ液等に浸漬せる場合に於て鋼板表面状態を電氣化學的に観察した。次にこれと關聯して小規模な實驗装置で熔融亜鉛鍍金を行い鍍金層の模様を観察した。最後に實地試験を行い實用方法を検討した。

## II. 實驗方法

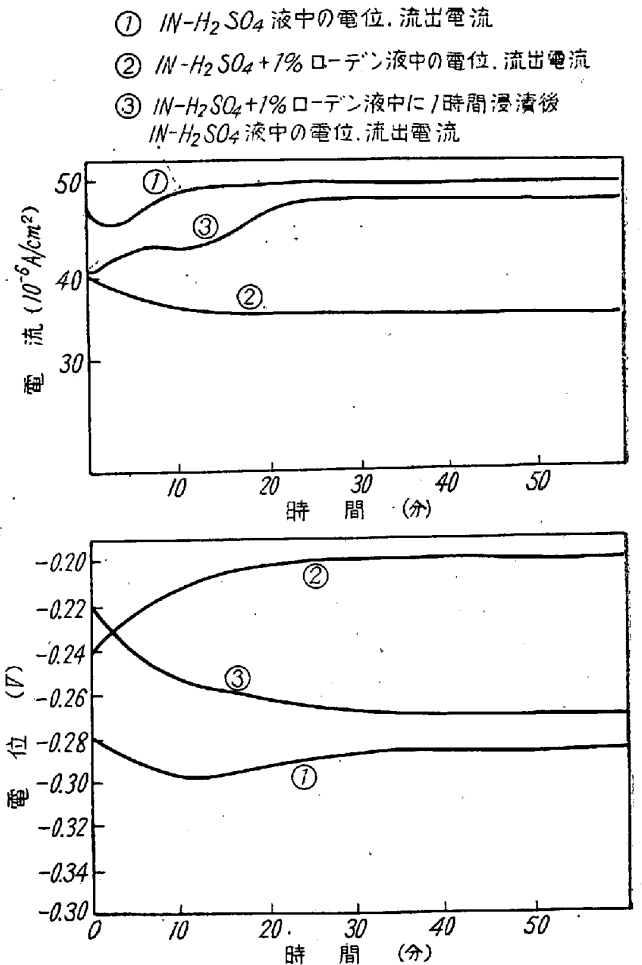
使用に供した試料は亜鉛鍍金用の軟鋼板で厚さ 0.5 mm 幅 10mm 長さ 85mm のものを先づ 0/3 迄充分研磨して一面の面積 1cm<sup>2</sup> を残してパラフィンで塗布する。次に本試料と 1/10N-甘汞電極とで電池を作り電位差計に接続して各時刻に於ける電位を読む。この場合擴散電位差を少なくするために 1/10-N-KCl の鹽橋を使用した。本實驗に供した抑制剤はキシリヂン、キノリン米國製市販品ローデン 77 號、國産市販品レスチン等である。添加量は何れも 1 規定硫酸に 1% とした。實驗温度は 25±7°C である。尙別に試料表面からの流出電流の時間経過による變化をマイクロアンメーターにて測定した。小規模な鍍金實驗としては次の 3 種の寸法の鍍金用鋼板を用いた。即ち [A] 35mm×95mm, #18 (1.2mm) [B] 38mm×130mm, #18 (1.2mm) [C] 8mm×120mm, #32 (0.26mm), 鍍金浴槽は内徑 40mm 深さ 135mm と内徑 130mm 深さ 200mm なる二種で底部に 80% Pb, 上部に 20% Zn の二層をなし亜鉛浴中にはスパンゲルを大きく鮮明に出すため Zn に對して Sn 及び Sb を夫々 0.1% 添加した。又浴の上部には鹽化アンモンの溶劑の層を作つた。鍍金浴の温度は 450°C になる様調整した。鋼板の浸漬時間は 2 秒間として垂直に入れ引上げた。次に實地亜鉛鍍金作業に於て硫酸中に抑制剤を添加したものとししないものとを並行に鍍金作業を行つてその影響を調査した。

## III. 實驗結果

### (i) 電氣化學的調査

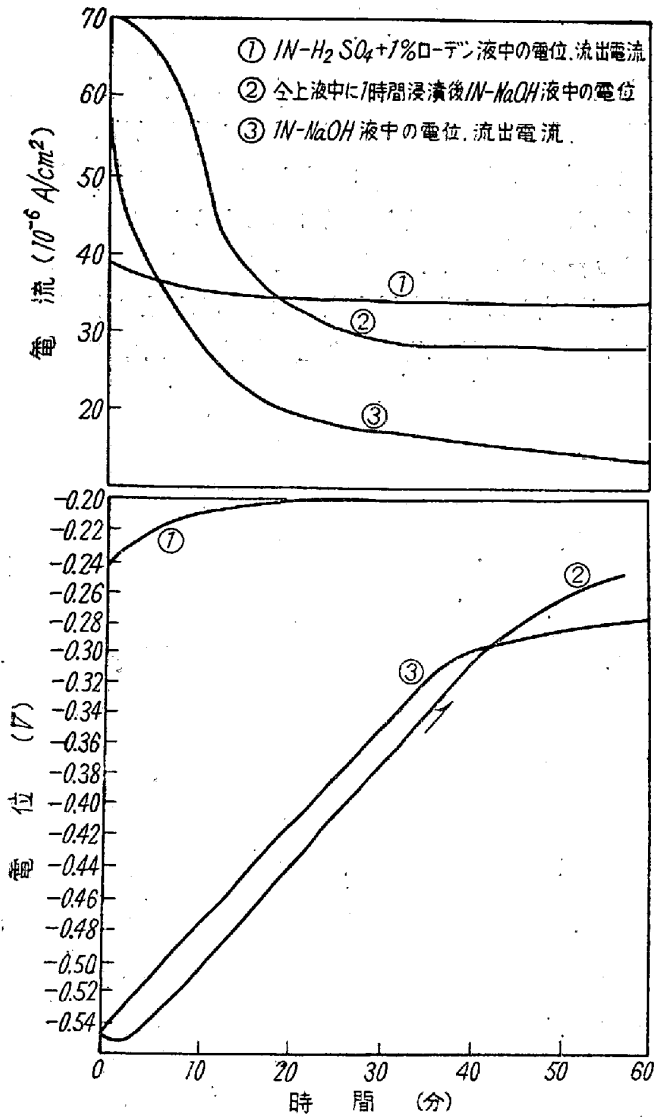
鋼板を抑制剤添加酸液中に浸すと安定な抑制膜を生じ

次に行う鍍金作業に有害となるがこの抑制膜が各種溶液即ち稀薄酸液、鹽類水溶液、アルカリ水溶液中に浸した場合或は水中で煮沸、流水中で洗滌した場合その他機械的摩擦を加へた場合鋼板表面に於ける流出電流や電位の變化を詳細に電氣化學的に測定し抑制薄膜の生成消失を観察した。此處では最も有効にして安定な抑制膜を形成するローデン 77 號を 1% 添加せる 1 規定硫酸溶液中に 1 時間浸漬したる後各種溶液中に浸した場合の模様を述べる。第 1 圖に於て曲線 (1) は 1 規定硫酸中、曲線 (2)



第 1 圖

は 1 規定硫酸中に 1% ローデン添加せる溶液中、曲線 (3) は前處理 1 時間後に引き上げ次に 1 規定硫酸中に浸した場合の夫々の流出電流と電位の變化を示す。第 2 圖は曲線 (1) が 1% ローデン添加せる 1 規定硫酸中の場合、曲線 (2) は前處理 1 時間後引き上げ 1 規定苛性曹達溶液中に浸した場合、曲線 (3) は研磨直後 1 規定苛性曹達溶液中に浸した場合の夫々流出電流並に電位の變化を示す。アルカリ溶液中に浸すと瞬時にして抑制膜は破壊し除去され活性の高い表面となるが次いで急速に流出電流は減少し電位は上昇し不活性状態となる。この現象は



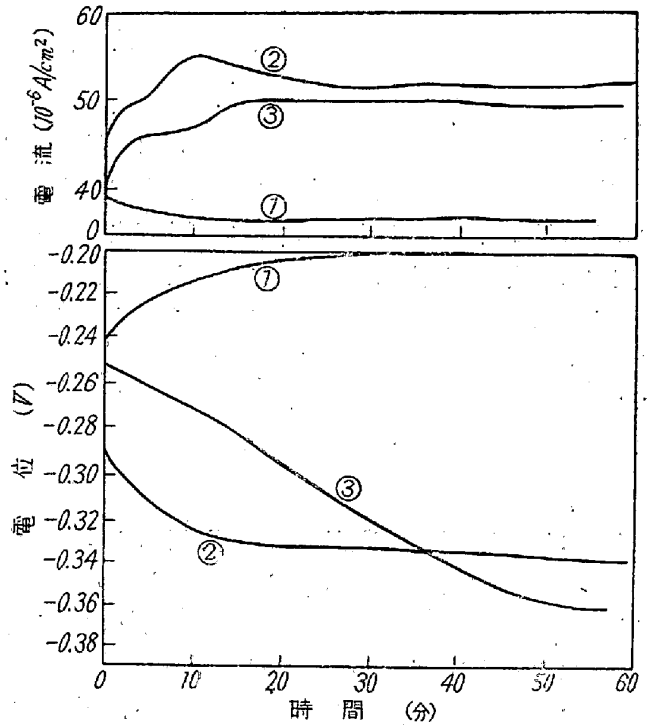
第 2 圖

抑制膜を有しない研磨直後の試料の場合に於ても同様であつて金属表面に水酸化鐵の被膜を生じ不活性状態となる。第3圖に於て曲線(1)はローデンを添加せる1規定硫酸溶液中に浸した場合、曲線(2)は(1)の處理を1時間施した後引上げ1規定食鹽水中に浸した場合、曲線(3)は研磨直後1規定食鹽水中に浸した場合に於ける夫々金属表面流出電流及び電位の變化を示す。この場合金属表面上の抑制膜はNaCl等の中性鹽類水溶液中にても可なり離脱され表面は著しく活性化している。

(ii) 小規模鍍金試験

鋼板試料の表面脱銹處理方法としては(1) 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  液中にて脱銹後更に 2%  $\text{HCl}$  液中に5分間浸した場合(2) 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  液に 1%キノリンを添加せる液中で脱銹したもの(3) (2)の處理後  $3\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  なる複鹽の飽和水溶液中に5分間浸漬したるもの(4) (2)の處理後  $1\text{N-NaOH}$  中に5分間浸漬したるもの(5) (2)

- ①  $1\text{N-H}_2\text{SO}_4+1\%$ ローデン液中の電位、流出電流
- ② 全上溶液中に1時間浸漬後  $1\text{N-NaCl}$  溶液中の電位、流出電流
- ③  $1\text{N-NaCl}$  中の電位、流出電流



第 3 圖

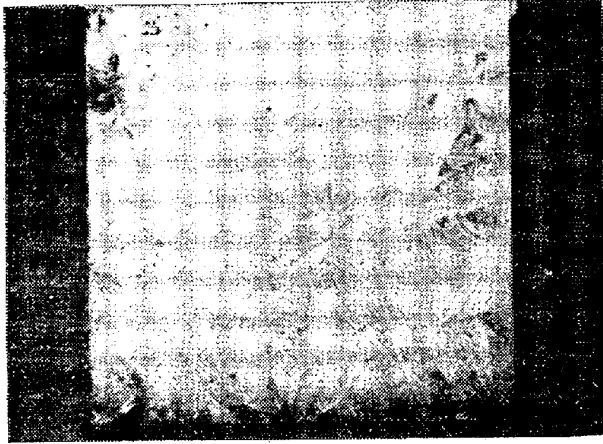
の處理後  $\text{NH}_4\text{-Cl}$  飽和水溶液中に浸したるもの(6) (2)の處理後流水にて洗滌せるもの(7) (2)の處理後ブラッシにて機械的に抑制膜を洗滌し去つた場合(8) (2)の處理後沸騰水中にて洗滌したる場合。以上の處理を行つた鋼板を(II)項で述べた條件の下で鍍金したる處(1)は普通見られる程度の美しい亜鉛結晶模様を示す鍍金層が得られた。(2)は光澤なき亜鉛結晶模様が全然現はれていない鍍金層であつた。(3) (4) (5)は亜鉛結晶模様の大變大きく發達した美しい光澤ある鍍金層が得られた。(6) (7) (8)も可なり美しく亜鉛結晶模様が發達しているが少々小さい花の鍍金層が得られた。尚ほ抑制剤の種類を變へた場合も略々同様の結果が得られた。(寫眞参照)

(iii) 實地試験

(A) 抑制剤キノリン添加に依る亜鉛鍍金層の影響

使用鋼板は釜石製鐵所製 #26,  $2.5' \times 8'$  500枚, 酸洗槽容量は 1,655立, 抑制剤添加後は 0%と 0.02%として二槽に 10%  $\text{-H}_2\text{SO}_4$  液を準備する。各槽にて各々 250枚洗滌した。その結果は第1表に示す。次に通常の如く水洗後鹽酸槽 (18Be', 21.24%  $\text{HCl}$ ) を通して  $465^\circ\text{C}$  で亜鉛鍍金を行つた。亜鉛附着量は平均 522gr ( $0.92\text{oz/ft}^2$ ) である。その結果は表で明かな様に抑制剤添加せる

寫眞 (1)



10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 液で脱銹後 2% HCl 液で洗滌せるもの

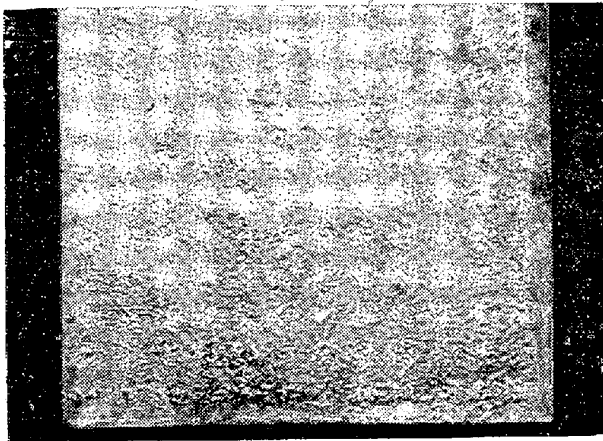
(3)

(2)



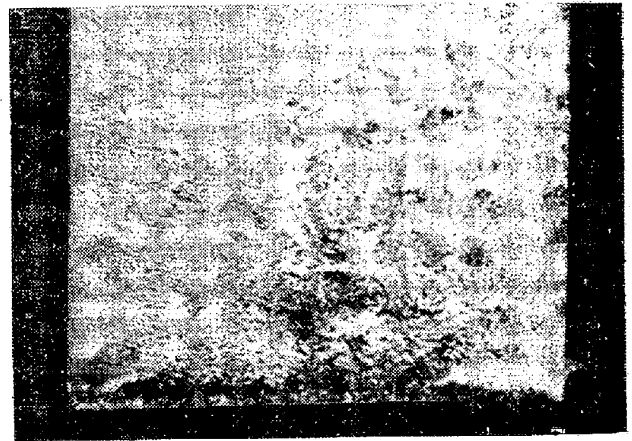
10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 液で脱銹後 3NH<sub>4</sub>Cl·ZnCl<sub>2</sub> なる複鹽の飽和水溶液中に浸したるもの

(4)



10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+1% キノリン液で脱銹後その儘鍍金す

(5)

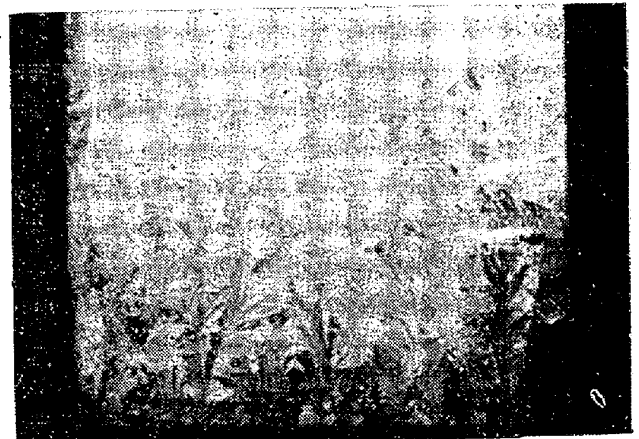


10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+1% キノリン液で脱銹後 2% HCl 液を通したるもの

(6)



10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+1% キノリン液で脱銹銹後 3NH<sub>4</sub>Cl ZnCl<sub>2</sub> 複鹽飽和水溶液に浸したるもの



10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+1% キノリン液で脱銹後 5% NaOH 液に浸したるもの

もので酸洗せる板は無光澤の亜鉛結晶模様の不鮮明な鍍金層が多く良品は 10% 程度に過ぎないが普通の酸洗した場合はこれに比べて良品は 90% 程度で残りは二級、

三級品であつた。

(B) 抑制劑キノリン及び市販品ピクノック添加酸にて処理後更に後處理を施した場合

第 1 表

	1 號槽 (抑制剤 使用せず)			2 號槽 (抑制剤 キノリン)		
	始	終	差	始	終	差
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	13.6	11.4	-2.2	13.6	10.6	-3.0
Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	15.2	21.4	+6.2	13.2	15.4	+2.2
温度	50.2	58.5	+8.5	48.0	56.5	+8.5
浸漬時間(分)	32			55		
酸洗減量 平均 gr.	251/7000			146/7000		
鍍金成績	91.0%			10.75%		
一級品	91.0%			10.75%		
二級品	9.0%			89.15%		
三級品	9.0%			89.15%		

備考 酸洗後の重量は硫酸洗，水洗  
 鹽酸洗後ゴムロールにて液を絞り秤量す。  
 試験枚数は各 250 枚である。

使用鋼板は輪西材 #28 3'×6'，酸洗條件は第 2 表に示す如く硫酸槽に抑制剤としてキノリン及びピックノックを夫々 0.02% 添加せるものと添加せぬものとの三槽を準備した。抑制剤添加酸中にて脱銹したるものを水洗後

鹽酸槽の代りに 3NH<sub>4</sub>Cl, ZnCl<sub>2</sub> の飽和水溶液槽を通過せしめたる後 455°C にて亜鉛鍍金を行つた。キノリン抑制剤添加槽の場合は第 1 表に示す鹽酸槽を通した場合よりも一級品(良品)の歩止りは高くなつてゐるが矢張亜鉛花は小さく尙ほ充分とは云えない。市販品ピックノックは抑制効果が著しく大きく，酸減りも最も少くて優秀であるが，後処理による抑制膜除去が困難であるため鍍金成績は第 2 表に示す如く甚だ悪かつた。

## IV. 結 言

以上の試験結果は尙ほ充分ではないが抑制剤添加酸中にて脱銹せる鋼板表面に生じている抑制膜は相當強固に結合してゐて後の鍍金作業に甚しく有害である。この抑制膜の離脱効果を各種處理條件の下で電気化學的並に鍍金試験によつて調査した處，簡単な水洗や酸洗では容易に抑制膜の除去は行われ難い。鹽類溶液中に浸して少々除去されるが實地作業條件の下では尙ほ不完全であつて，アルカリ液中に浸し更に水洗，酸洗を繰返すことによつて略々完全な除去が行われ従つて鍍金層も良好となるものと期待される。(昭和 27 年 5 月寄稿)

第 2 表

	1 號槽 (抑制剤 なし)			2 號槽 (抑制剤 キノリン)			3 號槽 (抑制剤 ピックノック)		
	初	終	差	初	終	差	初	終	差
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	6.0	4.4	-2.6	6.4	3.0	-3.4	8.0	6.0	-2.0
Fe <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	3.12	4.08	+0.98	3.0	4.0	+1.0	3.28	3.96	+0.68
温度 °C	51	54	+4	51	63	+12	47	—	—
浸漬時間(分)	66			74			65		
平均酸洗減量 gr.	220/5000			158/5000			135/5000		
鍍金成績	91.0			60.20			9.39		
一級品 %	91.0			60.20			9.39		
二級品 %	9.0			39.80			90.63		
三級品 %	9.0			39.80			90.63		
試験枚數	200			176			426		