エチル化ガソリン中におけるエレクトロン AZM の腐蝕

遠藤彦造* 横山五郎* 浅賀 質*

Hikożō Endō, Gorō Yokoyama and Makoto Asaka : Corrosion of Elektron AZM in Ethylated Gasoline. The corrosion of elektron AZM in ethylated gasoline was researched, and the following results were obtained :

1. Elektron was corroded in ethylated gasoline only when the gasoline contains some water.
2. Ethylated gasoline containing water always corrodes the elektron, but the corrosion can be prevented by a suitable protective treatment.
3. Ethylated gasoline washed by a large amount of water decreases its corroding power.
4. Ethylated gasoline containing aqueous salt solution shows the vigorous attack on the elektron, and it cannot be prevented by ordinary protecting treatment.

(Received September 30, 1949)

I. 緒 言

先に鐵鋼がエチル化ガソリン中でどのような腐蝕行動をするかについて種々な實驗を行つた⁽¹⁾。その結果によれば鐵鋼はエチル化ガソリン中に水が混在しない限り腐蝕しないことが明らかになった。その後マグネシウム合金、エレクトロン AZM について同様な試驗を行つたのでその結果を簡単に述べる。マグネシウム合金は腐蝕性が強くメチルアルコール中でも腐蝕することが知られてゐるので、エチル化ガソリン中でも腐蝕が起るものと豫想したのである。

が、實驗の結果によると鐵鋼と同様に水の混在によつてのみ腐蝕することが明らかになった。又この腐蝕に對する防蝕處理の效果について少し試驗した結果等も述べる。

II. 試驗に使用した材料

ガソリンはエチル化しないもの1種、エチル化したもの5種で前者はオクタン價 70、後者は 85~92 である。

試験片はエレクトロン AZM 板を厚さ 2 mm に壓延後 20×20 mm の大きさに切取つた後 250° で約3時間焼鈍したものを用い、表面は 1 M エメリー紙で研磨する。

又、この報告中で水と云うのは蒸留水であり、薬品は化學用最純のものである。

* 東北大學金屬材料研究所

(1) 學術振興會學術部第5(腐蝕防止)小委員會報告第21號, (1940)。

III. 實驗(i) ガソリンによる腐蝕

先づガソリンだけで腐蝕が起るか否かを見るため、AZM 板をエチル化ガソリン及びエチル化しないガソリン（以後單にガソリンと呼ぶ）中に浸し1ヶ月放置した。

尙比較のために軟鋼板も同じく試験をしてみた。その結果、AZM 板も軟鋼板と共に腐蝕を起さない。

次に各種ガソリン 100 cc 中に水 10 cc を加へ、よく混合振盪した後静置し、上澄液（ガソリン部）に AZM 板及び軟鋼板を浸したが、これでも腐蝕は起らない。

即ちマグネシウム合金でもガソリンだけではたとえエチル化してあつても腐蝕は起らないことが判つた。

尙以後の試験で軟鋼板についても行つてゐるが、これは前報⁽¹⁾と違ひがないので省略する。又エチル化ガソリンは5種であるがこれも種類による差は殆んど見られないので、以後特に差の見られるものについてだけ述べる。

IV. 實驗(ii) ガソリンと水滴による腐蝕

先づ AZM 面上に水を1滴落し、靜かに各種ガソリン中に浸して腐蝕をみると、水滴部には何れも腐蝕が起り、1ヶ月後の状態は、エチル化ガソリン中では水滴中に4~5ヶの黒色の點蝕が生じ、銹が盛上つてくる。これは空氣中で水滴による腐蝕よりも激しい様に見える。

ガソリン中では水滴中は變化なく、水滴の外側に白色の銹の薄膜が出来たが、これを取り出して洗つてみると殆んど腐蝕痕はない。僅かに黒色化してゐる程度で、空氣中で水滴による腐蝕よりも少い。

即ちガソリン中に水が混入すれば腐蝕を生ずるが空氣中でよりは少く、エチル化ガソリン中に水が混入すれば空氣中でより激しい腐蝕を生ずることになる。

次に各種ガソリン中にビュレットで水を3滴落し、AZM 板を浸漬した後振盪し、これを1ヶ月静置して腐蝕を見た。

試片面には各所に多數の小水滴が附着してゐるので前の様にガソリン中で白い點蝕が、又エチル化ガソリン中では黒點蝕が散在する。塹壁に接觸した部分では水滴が比較的多くついたのでこゝでは點蝕はやゝ大きいものが出来た。これからすると、水滴との接觸が多くても、又水滴が小さくても腐蝕が起ることが判る。

次に、各種ガソリン中に3%食鹽水を3滴落して同様な試験をしてみるとこれは水の場合と同じ腐蝕狀況を示し、差は見分けられない。これからすると混入した水滴が小さいときは、蒸留水でも食鹽水でも同様な腐蝕を生ずることが判明する。そしてこれは水滴の小さいときだけに適用出来ることである。

V. 實驗(iii) 吸水物質添加の影響

ガソリン中に吸水物質を添加すれば腐蝕は減少するか又は停止することは鐵鋼の場合に試験したが、同じ試験を AZM 板でも行つてみた。吸水物質としては生石灰、鹽化カルシウム、シリカゲル及び弗化カリ粉を用ひ弗化カリ以

外は何れも木綿袋に入れてガソリン中に吊下げた。即ち、各種のエチル化ガソリン 100 cc 中にビュレットから水を5滴入れ、振盪して後吸水劑の袋をガソリン中に吊下げ直ちに AZM 板を浸漬する。吸水劑の量は弗化カリ以外は各 10 g 宛で、弗化カリだけは 0.5 g 及 1.0 g の2種を袋に入れずに投入した。

試片を入れてから 24 時間後の状況を見ると、シリカゲル添加のものだけは黒點蝕が現れたが他の吸水劑を添加したものでは腐蝕が起つてゐない。シリカゲルで腐蝕が生ずるのは吸水速度が遅いためと云ふよりはむしろ振盪から試片浸漬までの技術的な理由によるものと思はれた。免に角吸水物質を豫めエチル化ガソリン中に添加しておけば腐蝕が殆んど起らないことは鐵鋼の場合と全く同様である。防蝕の目的には更に添加量の試験をすべきであるが、こゝでは可能性を指示するだけの試験にとどめた。

VI. 實驗(iv) 水抽出液による腐蝕

これまでの試験でマグネシウム合金の腐蝕も水分の混入によつてのみ起ることが確められたので、次にエチル化ガソリン中に多量の水がある場合について試験してみた。その試験方法は次のごとくである。

各種エチル化ガソリン 900 cc と水 100 cc とを混じてよく振盪した後 24 時間静置して二層に分ち、下層を 100 cc 入り廣口壺に分取し、これに AZM 板を浸漬した。又防蝕處理の效果を見るために同様な方法で得た抽出液中に亜セレン酸處理及びマグバ處理を施した AZM 板を浸漬して腐蝕を試験した。

浸漬1日後には防蝕しない無處理の AZM 板は全面から氣泡を發して腐蝕するが防蝕したものは兩種とも變化しない。

40 日後には無處理の AZM 板は依然として氣泡を發しながら腐蝕を續け、白色のゲル狀の腐蝕生成物が多量に生成してゐる。亜セレン酸處理をしたものは2ヶ所から白色の腐蝕生成物を出して腐蝕してゐるが氣泡は發生しない。又マグバ處理のものは 40 日後も不變である。更に 150 日後には無處理板は白色腐蝕生成物が更に多量に出来、その量はガソリンの種類によつて異りオクタン價の高いガソリンの抽出水が腐蝕性が強い様に見られる。亜セレン酸處理のものは 40 日後と 150 日後と殆んど變化がなく腐蝕の進行はあまり早くない。又マグバ處理のものは 150 日後も依然として不變である。これからみるとエチル化ガソリン中に多量に含まれた水による AZM 板の腐蝕は適當な防蝕處理で防ぐことが出来るように思はれる。尙こゝに用ひた防蝕處理は次のごときものである。

亜セレン酸法は、

10%の亜セレン酸溶液をつくり、室温で5分間 AZM 板を浸し取出したら直ちに次の第2液に浸す。

$$\text{第2液} \begin{cases} \text{K}_2\text{CrO}_4 & 1.5\% \\ \text{NaOH} & 0.1\% \end{cases}$$

第2液中に約1時間室温で浸した後、電気爐中に入れ215°で約1時間の焼付を行ひ空冷する。

マグバ処理法は⁽²⁾

約30gのマグバ潮を1Lの水に溶解し、沸騰しつつAZM板を浸し約1.5時間煮沸する。これを取り出し10分間湯洗ひし第2液で30分間保ち、次いで湯洗ひ乾燥する。第2液は亜セレン酸処理のものと同じものをを用いた。

次に一度水で抽出したエチル化ガソリンが未だ腐蝕性を保つてゐるか否かについて次の様な試験を行つた。

1. 高オクタン價のエチル化ガソリン 900 cc と水 100 cc とを混じり充分振盪して得た抽出水中に AZM 板を浸す。
2. 一度水で抽出したガソリンを更に 100 cc の水で抽出し、抽出水に試片を浸す。
3. このガソリンを更に3回目の抽出を行ひ抽出液に試片を浸す。
4. 4 回目の抽出水に試片を浸す。
5. 5 回目の抽出水に試片を浸す。
6. 6 回目の抽出水に試片を浸す。

この様にして腐蝕が抽出回数とどんな關係にあるかを知らうとした。

浸漬後 40 日目の状態は

1. 全面的に氣泡に覆はれ白いゲル状沈澱を生じて腐蝕する。
2. これは 1. と殆んど同状態。
3. 氣泡の生成は同様であるが沈澱がやゝ少い様である。
4. 氣泡の数ははるかに少くなり、沈澱は殆んど生じないで試片表面は黒色化してゐる。
5. 氣泡は 3~4 ケ附着する程度で表面は黒色化してゐる。
6. これは 5 と殆んど同状態

これからみると、2 回目の抽出水は腐蝕性がかなり大きいが第3回以後の抽出水は漸次腐蝕性を減少してゆく。これは更に 150 日後の状態を見ると尙明かになる。即ち

1. 全面が白色沈澱に覆はれる。
2. これは 1 と同状態。
3. 一部分白色沈澱が生じてゐるが大部分黒灰色の面で腐蝕してゐない。皮膜を生じてゐる様にも思はれる。
4. 白色沈澱は殆んど生じない。
5. 表面は黄褐色になり 2~3 ケの小點蝕があるが白色沈澱は生じてゐない。
6. これは 5 と殆んど同状態。

となり、2 回目の抽出までに腐蝕性物質は大部分水中へ移り、第3回以後の抽出ではむしろ腐蝕抑制効果が見られることは興味ある現象で、この理由が何であるかは不明である。

150 日後の試片を引上げ、腐蝕生成物を除去した上で秤量すると Table 1 の様になつた。これは外観々察の結果と一致し、エチル化ガソリン中の腐蝕促進物質は 2 回の水

Table 1 Extraction Number and Corrosion Loss

Number	Initial Weight	Final Weight	Weight Decrease
1	2.1564 g	2.1120 g	44.4 mg
2	2.0396	1.9917	47.9
3	2.0590	2.0504	8.6
4	2.1053	2.1005	4.8
5	2.0908	2.0894	1.4
6	2.0500	2.0498	0.2

抽出で殆んど抽出されることが判り、これはエチル化ガソリン中に水分が混入すれば常に直ちに腐蝕が始まることを意味すると同時に 2 度多量の水で洗つたエチル化ガソリンは腐蝕性が非常に減少することを示す。但しこれがガソリンのオクタン價に與へる作用は不明である。

VII. 實驗(v) 食鹽水抽出液による腐蝕

實驗 (iv) と同様な防蝕處理の效果試験を水の代りに食鹽水を用ひて行つた。食鹽水濃度は 0.5, 1.0, 3.5, 及 10% の5種で處理は前と同様に無處理、亜セレン酸處理及マグバ處理の3種である。

ガソリンの抽出は、食鹽水 100 cc と高オクタン價のエチル化ガソリン 100 cc とを混じてよく振盪して靜置し、食鹽水部分を取つて腐蝕液とする。その結果を要約すると、

浸漬第1日目は防蝕處理を施したものは變化しないが無處理板は何れも氣泡を發して腐蝕が盛んである。

3 日後の状態は 5% 以下の食鹽水濃度で無處理試片は腐蝕が激しく未だ氣泡を發生し、試片表面及び壘底に多量の白色ゲル状沈澱が生じてゐる。10% 食鹽水中では無處理試片の腐蝕は更に激しく、試片は小片となつて壘底に缺けて落ちて尙腐蝕を續けてゐる。防蝕處理を施したのも何れも腐蝕し、食鹽水濃度の高い程腐蝕も激しい。又亜セレン酸處理とマグバ處理とでは食鹽水濃度が高い抽出液中では前者の方が耐蝕性が良く、3% 以下の低濃度ではマグバ處理の方が幾分良好であつた。しかしこの差は僅かで共に腐蝕がかなり激しい。

7 日後には無處理試片は何れも全部溶解し去つて白色の腐蝕生成物だけになつてしまふ。防蝕處理試片は食鹽水濃度 5% 以上ではいづれも小片となつて壘底に落ち、尙氣泡を發生して溶解を續ける。3% 以下の溶液では小片にはならないが腐蝕が激しく、殆んど全面に白色生成物が覆つて元の試片が見えない程になつてゐる。生成物の量からすると、3 日後と同様に低濃度溶液ではマグバ處理が幾分良いことが見られた。兎に角 AZM 板は食鹽水と接觸すればガソリン中でも激しい腐蝕を生じ、これを防蝕處理では防げない様である。

VIII. 結 言

結局以上の試験から次のことが云える。

1. エチル化ガソリン中で AZM 板が腐蝕するために

(2) 遠藤、板垣、本誌、4 (1940), 91 ; 127 参照。

は水分が必要である。

2. エチル化ガソリン中に水分が混入し AZM 板と接触すれば必ず腐蝕を起すがこれは吸水物質の添加, 又は試片の適当な防腐處理によつて防ぎ得る。

3. エチル化ガソリンを多量の水で洗えば腐蝕性が減少

する。

4. ガソリン中に食鹽水が混入して AZM 板と接触すれば激しい腐蝕を生じ, これは防腐處理によつても防げない。