メタノール溶液中の鉄の腐食挙動に及ぼす pH と Cl^- イオン濃度の影響

戸 嶋 茂 郎* 水 流 徹**
中 川 善 隆*** 広 瀬 祐 輔****

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 4 (1991), pp. 419-423

Effect of pH and Cl^- Ion Concentration on Corrosion Behaviour of Iron in Methanol Solution

Shigero Toshima*, Tooru Tsuru**,
Yoshitaka Nakagawa*** and Yusuke Hirose****

The effects of pH and Cl^- concentration on the corrosion behaviour of iron in methanol solution have been investigated. In the pH range of neutral to 2.5, it is found that anodic polarization curves do not change dramatically, and the passive state is clearly observed. However, at pH 2.0, iron does not exhibit passive behaviour. Furthermore below pH 1.5, the corrosion potential shifts to a more negative value and the uniform dissolution is observed. On the other hand, lowering of the pH value causes an increase in cathodic current around the corrosion potential. Therefore, it can be presumed that methanol itself plays a role of the oxidant in the corrosion of iron in methanol solution at a low pH value. Anodic polarization behaviour is affected enormously by the presence of Cl^- . In the methanol solution containing only 10 ppm of Cl^- , the anodic dissolution current is increased about two orders of magnitude.

(Received November 29, 1990)

Keywords: corrosion, iron, methanol, pH, Cl^- concentration, anodic dissolution

I. 緒 言

近年、石油代替燃料としてメタノール燃料が注目されている。しかしながら、メタノール燃料は金属材料に対する腐食性が大きいと、実用化に当たり大きな問題となっている⁽¹⁾。著者らは、メタノール中での鉄の腐食が、 Cl^- イオンなどのアニオンを含まない場合においても局部腐食の形態を取ること、さらに鉄の溶解の進行に伴い、局部腐食部において pH の低下が起り、溶解反応速度が増すことをすでに報告した⁽²⁾⁽³⁾。また、前報⁽⁴⁾で酸素分圧と腐食速度との関係を求め、酸素分圧が最も低いとき腐食速度が最も大きくなったことから、カソード反応として溶存酸素の還元反応以外にメタノールの還元(プロトンの還元)が考えられることを述べた。このことから溶解反応に影響する局所的な pH の変化と共に、バルクの pH が腐食反応速度に影響を与えることが予想された。さらに、環境からメタノール溶液中へ Cl^- イオンが混入すると水溶液腐食と同様に局部腐食部における鉄の溶解が促進されると推測され

る。このようにメタノール溶液中での鉄鋼材料の使用に当たっては、溶液の pH および Cl^- イオン濃度が鉄鋼材料の腐食に対する重要な因子であると言える⁽⁵⁾⁻⁽¹⁰⁾。しかし、これまでにメタノール中の鉄の腐食挙動に及ぼす pH および Cl^- イオンの影響について詳細に検討した例はほとんどない。

本研究では、電気化学測定によりメタノール溶液の pH および Cl^- イオン濃度と鉄のアノード挙動との関係を調べると共に、カソード反応に及ぼす pH の影響を解析し、メタノール中における鉄の腐食挙動に及ぼす pH と Cl^- イオン濃度の影響について検討した。

II. 実 験 方 法

試料：試料として軟鋼を使用した。試料の化学組成およびその前処理法は前報⁽⁴⁾と同様である。

電解液：電解液は市販のメタノール(試薬特級、含水量 0.07% 以下)を使用した。また、含水量は2回蒸留水を添加することで1%とした。支持電解質として過塩素酸ナ

* 東京工業大学大学院生(Graduate Student, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

** 東京工業大学工学部(Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

*** 日新製鋼(株)(Nisshin Steel Co., Ltd., Osaka)

**** 日新製鋼(株)鉄鋼研究所(Steel R & D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., Osaka)

トリウムを 0.1 kmol/m^3 添加し, pH は濃硫酸あるいは過塩素酸を添加することにより, また Cl^- イオン濃度は塩化ナトリウムを添加することによりそれぞれ調整した.

測定方法: 電気化学測定はいずれの場合もあらかじめ -50 A/m^2 で 5 min カソード還元し, 試料表面の酸化皮膜を除去した後行った. 分極曲線の測定は浸漬電位より定電位法および $(1 \sim 10) \times 10^{-3} \text{ V/s}$ の速度の電位走査法により行った. また, カソード分極曲線の測定には白金電極および白金回転電極も使用した. 対極には白金電極を, 参照電極には銀塩化銀電極(以下 SSE と略す)をそれぞれ使用した. したがって本論文中的実験結果はすべて SSE 基準である. また, 所定の条件で試料を 7 d 浸漬した後, 前報⁽⁴⁾と同様に浸漬前後の質量変化より腐食速度を求めた(検出限界: 腐食電流に換算すると $1.0 \times 10^{-4} \text{ A/m}^2$). また SEM による浸漬後の表面観察も行った.

Ⅲ. 実験結果および考察

1. 鉄のアノード反応に及ぼす pH の影響

前報⁽⁴⁾において著者らは鉄のアノード挙動に及ぼす含水量の影響について調べ, 鉄は水を含まないメタノール中では不動態化しないが, 含水量が $0.5 \sim 5.0\%$ のとき広い電位域において不動態化すること, また 10% 以上になると活性溶解が促進されることを示した. すなわち, 鉄は無水メタノール中では不動態化せず, 不動態化するためには水の存在が必要であることから, メタノール中での鉄の不動態化は水溶液中での機構と類似した経路で進行するものと考えられる. 本研究では鉄が不動態化し, かつ活性溶解の抑制される含水量 1% を基本条件として以下の測定を行った. メタノール溶液の pH を 6.3 から 1.0 まで変化させたときの鉄のアノード分極曲線を Fig. 1 に示す. pH $6.3 \sim 3.0$ の範囲で分極曲線に大きな変化は見られず, 電流は $+0.85 \text{ V}$ 付近まで増加せず明確な不動態化の挙動を示している. pH が 2.5 になるとアノード電流は増大し $+0.4 \text{ V}$ 付近にピークを示すが, その後電流は減少し pH 3.0 以上の場合と同様に不動態化している. さらに, pH が 2.0 に低下すると電流は電位と共に増加し続け, もはや不動態化の挙動は示していない. また, 電解液の pH が 1.5 以下になると腐食電位は卑な電位に大きく移行し活性溶解の挙動だけが観測される.

メタノール溶液中で得られた電流-電位曲線を次の 3 領域に分けて考えてみる. すなわち, ① $+0.4 \text{ V}$ より卑な電位, ② $+0.4 \sim +0.85 \text{ V}$, ③ $+0.85 \text{ V}$ より貴な電位である.

①の $+0.4 \text{ V}$ より卑な電位領域は活性溶解領域とみなすことができる. 図には示さなかったが, 例えば, pH 2.5 の溶液中で溶液を攪拌することにより腐食電位は約 0.15 V 卑な電位に移行し, 0 V 付近にはおよそ 1.5 A/m^2 の電流ピークが現れた. また前報⁽⁴⁾で示したように含水量

Fig. 1 Anodic polarization curves of iron in methanol solutions of various pH (sweep rate: $1 \times 10^{-3} \text{ V/s}$, air-opened).

0.07% 以下のメタノール中では明確な不動態化は示さなかったものの, $+0.1 \sim +0.25 \text{ V}$ 付近に電流ショルダーが見られた. これらのことから, $+0.4 \text{ V}$ より貴な電位で生成する不動態皮膜とは異なる沈澱皮膜が, 自然浸漬状態もしくは低い電位において生成し, 電極表面を覆っているものと考えられる. この沈澱皮膜は鉄イオンがメタノール(あるいはその酸化生成物)もしくはカソード反応生成物と反応し生成したものと考えられるが, 溶液の攪拌あるいは pH の低下により容易にバルク中に溶解するため, このような条件下では顕著な活性溶解の挙動が現れる. また, それに引き続く $+0.4 \text{ V}$ 付近の電流ピークは, 定電位分極の結果でも観測されたことから, 低い電位域で生成した沈澱皮膜の溶解と考えることができる. この電流ピークは, pH が 2.5 前後まで低下したとき, またはメタノール溶液中にギ酸が存在する場合に見られ⁽²⁾, 卑な電位で生成した沈澱皮膜が安定な皮膜でないことを示唆している.

②の電位領域では, 水溶液中での鉄の不動態化と同様に, 次式の不動態皮膜の生成が起きていると考えられる.

この電位域での不動態保持電流は pH, あるいは含水量⁽⁴⁾およびギ酸濃度⁽²⁾の影響を受けないことから, Fe_2O_3 などの安定な皮膜であると考えられる.

③の $+0.85 \text{ V}$ より貴な電位域において電流の増加が見られたが, 前報⁽⁴⁾で示したように鉄の 2 価による溶解が確認された. また電流の増加する電位が含水量, 溶存酸

素⁽⁴⁾, pH および Cl^- イオン濃度の影響を受けないことから, この電位域においてメタノールもしくは支持電解質の NaClO_4 の酸化反応が起こり, その酸化生成物により不働態皮膜が溶解しアノード電流が増大すると考えるのが妥当と思われる。

以上のアノード分極曲線の結果より, メタノールの pH 低下が鉄の不働態化を抑制し, アノード溶解反応を促進することが分かる。このことから, 局部腐食部などで pH の低下が起こるとアノード溶解反応が加速されることになる。

2. メタノール中のカソード反応に及ぼす pH の影響

Fig. 1 に示した条件と同様のメタノール溶液中で鉄のカソード分極曲線を測定した結果を Fig. 2 に示す。-0.4 V~-0.9 V 付近の限界電流は溶存酸素の拡散限界電流, -0.9 V より卑な電位での電流の立ち上がりは水素発生反応による電流である⁽⁴⁾。溶存酸素の拡散限界電流を示す電位域より貴な, 腐食電位に近い電位で, 中性のメタノールでは見られなかった電流ショルダーが現れている。

この電位域でのメタノール中でのカソード反応を詳細に調べるために, 白金電極を用いて分極測定を行った結果を Fig. 3 に示す。pH の低下に伴うカソード電流の増加が, 溶存酸素の拡散限界電流を示す電位より貴な電位で見られ, pH 1.0 では約 2 A/m^2 の電流値を示している。この限界電流が現れる電位はいずれも鉄が腐食電位を示す電位域に相当している。図中の破線で示したように窒素ガスにより 50 h 以上脱気した後の測定も同様の結果となった。このことからこの電位域におけるカソード反応に溶存酸素が関与していないことが分かる。この電位域での限界電流を

Fig. 2 Cathodic polarization curves of iron in methanol solutions of various pH (sweep rate: $1 \times 10^{-2} \text{ V/s}$, air-opened).

Fig. 3 Cathodic polarization curves of Pt in methanol solutions of various pH (broken line: deaerated by N_2 for 50 h).

pH に対してプロットした結果および白金回転電極を用いて限界電流の回転速度依存性を測定した結果を Fig. 4 および Fig. 5 にそれぞれ示す。限界電流は pH, すなわちプロトンの濃度に対して直線関係を示し, プロトンに関する反応パラメータは+1 となる。さらに回転速度依存性も, $\sqrt{\omega}$ に対して原点を通る直線関係となったことから, この電位における反応はプロトンの拡散を含む還元反応であることが分かる。しかしその反応機構については現在検討中である。

この電位域がメタノール中での鉄の腐食電位に相当し, pH の低下と共にカソード電流が増大することから, メタノールの pH が低下することにより, メタノール溶液それ

Fig. 4 Relationship between the limiting current density and pH of methanol solutions (Pt electrode).

Fig. 5 Relationship between the limiting current density and square root of rotation rate (Pt rotating disk electrode, pH 2.0).

自身が酸化剤の役割を果たし腐食反応のカソード反応を形成していることが予想される。

試料を pH 3.0 および 1.0 のメタノール溶液に 7 d 浸漬した後、試料表面の観察を行った。pH 2.0 以上では局部的な溶解であり、赤褐色の腐食生成物が見られたが、浸漬後の重量変化は検出限界以下であった。一方、腐食電位が大きく卑に移行した pH 1.5 以下では全面が黒色に変化し、浸漬前後の重量減から腐食速度を求めると pH 1.0 では、約 $3.6 \times 10^{-2} A/m^2$ となった。この平均腐食速度は Fig. 1 および Fig. 2 の分極曲線から予想される値より約 2 桁小さい。また 7 d の浸漬中に腐食電位が $-0.33 V$ から $+0.03 V$ まで変化した。このことは腐食速度が時間の経過と共に小さくなっていることを示唆している。なお、本研究における一連の浸漬試験では、pH 1.5 以下の溶液への浸漬の場合を除き、その腐食形態はほとんどすべての場合において局部的な腐食であった。

以上、メタノール溶液の pH は鉄の腐食反応のアノードおよびカソード両反応に大きな影響を与え、pH の低下により腐食速度が増大することが分かった。

3. 鉄のアノード反応に及ぼす Cl^- イオンの影響

すでに述べたようにメタノール中での鉄の腐食は局部腐食の形態を取る。これはメタノール中への浸漬により生成する沈澱皮膜の腐食に対する抑制効果が小さく、皮膜の不安定な場所より局所的に溶解が進行することによると思われる。局部腐食部での溶解速度は環境より Cl^- イオンが混入することにより増大することが推測される⁽³⁾。そこでメタノール中の Cl^- イオン濃度と鉄のアノード挙動を調べるために、メタノール溶液に Cl^- イオンを添加しアノード分極測定を行った。その結果を Fig. 6 に示す。著者らは Cl^- イオンを含む過塩素酸水溶液中で鉄の分極曲線を測定し、活性溶解領域において溶解電流と Cl^- イオン

Fig. 6 Effect of Cl^- concentration on anodic polarization curves of iron in methanol solutions (sweep rate: $1 \times 10^{-3} V/s$, pH 6.3, air-opened).

濃度との間に $(\partial \log i / \partial \log [Cl^-])_{E, pH} = -0.6$ の関係があり、活性溶解速度は Cl^- イオンの増大に伴って減少することを示した⁽¹¹⁾。しかし、メタノール溶液中においては、10 ppm の Cl^- イオンを含むだけで鉄のアノード溶解電流は 2 桁近く大きくなり、50 ppm 以上の Cl^- イオンが存在するともはや不働態化せず、わずかの Cl^- イオンの存在によって鉄の溶解が大きく促進される結果となった。

Cl^- イオンによる溶解促進機構としては、次のことが考えられる。pH の効果と同様に、浸漬状態において生成した沈澱皮膜を溶解し、活性な金属表面を露出させ溶解速度を増大させること、あるいは、溶出した鉄イオンとクロロ錯体を形成し、溶解反応を加速することである。

ここで、鉄の溶解が Cl^- イオンとのクロロ錯体の形成により加速されるものとし、バルクからの Cl^- イオンの拡散フラックスの効果を計算する。 Cl^- イオンの拡散定数 D および拡散層の厚さ δ をそれぞれ $10^{-9} m^2/s$, $10^{-4} m$ と仮定すれば、次式より拡散フラックス $J (mol/m^2 \cdot s)$ の最大値が求まる。

$$J = D \frac{C^*}{\delta} \quad (2)$$

ここで C^* はバルク濃度である。また、このフラックスに対応する電流 $i_d (A/m^2)$ は、クロロ錯体において Fe^{2+} に対する Cl^- の配位数を n とすれば次式で与えられる。

$$i_d = 2FJ/n \quad (3)$$

Fig. 6 より Cl^- イオン濃度と各電位 ($+0.1 V$ から $+0.4 V$) でのアノード電流との関係を求め、両対数プロットし

Fig. 7 Dependence of anodic current on the concentration of Cl^- at constant potential. (Straight lines are diffusion current calculated from eq. (3).)

た結果を Fig. 7 に示す。図には Cl^- イオンの配位数 n をそれぞれ 1, 2, 6 とし、式 (2) および (3) より溶解電流のうちクロロ錯体形成による電流を計算した結果も示した。図のように Cl^- イオンが 5 ppm 以下のときは計算値と測定値に大きな違いは見られない。しかし、 Cl^- イオン濃度が 10 ppm 以上になると、活性溶解域の電流は計算された電流の 10 倍から 100 倍であり、クロロ錯体形成に伴う電流増加よりもかなり大きく、ここに述べた溶解加速機構では説明できない。それ故、例えば Cl^- イオンの電極表面への吸着に起因する触媒作用による加速機構が示唆される。

すでに報告したように、局部腐食が起こった場合、局部腐食部で pH の低下と共に移動度の大きい Cl^- イオンの

濃縮が起こる⁽³⁾。本研究の結果は pH の効果以上に Cl^- イオンの濃縮が局部腐食部での鉄の溶解速度を促進することを示している。

N. 結 論

メタノール中での鉄の腐食挙動に及ぼす pH と Cl^- イオン濃度の影響を調べた結果以下の結論を得た。

メタノール溶液の pH が中性から 2.5 の範囲で鉄は不働態化し溶解は局所的であるが、2.0 以下では不働態化せず、1.5 以下では全面溶解となった。また pH の低下に伴って溶存酸素の拡散限界電流を示す電位より貴な電位でカソード電流の増加が見られ、カソード分極曲線に溶存酸素とプロトンの二つの拡散限界電流が観測される。このことから低 pH での鉄の腐食においてはメタノール溶液が酸化剤として働くことが推測される。メタノール溶液中に Cl^- イオンが数 10 ppm 含まれるだけで鉄の溶解反応速度は数桁大きくなる。

文 献

- (1) 竹原竹一郎：自動車技術会学術講演会前刷集 No. 862 (1986), 613.
- (2) 戸嶋茂郎, 水流 徹：第 37 回腐食防食討論会講演集, (1990), 105.
- (3) 戸嶋茂郎, 水流 徹, 春山志郎, 中川善隆, 広瀬裕輔：表面技術, **41**(1990), 1204.
- (4) 戸嶋茂郎, 水流 徹, 春山志郎, 中川善隆, 広瀬裕輔：日本金属学会誌, **54**(1990), 1018.
- (5) 辻野文三, 沖 猛雄：防食技術, **38**(1989), 411.
- (6) C. A. Farina, G. Faita and F. Olivani: Corros. Sci., **18**(1978), 465.
- (7) P. Hronsky: Werks. Korros., **31**(1980), 619.
- (8) P. Hronsky: Corrosion, **37**(1981), 161.
- (9) P. L. de Anna: Corros. Sci., **25**(1985), 43.
- (10) F. Bellucci, L. Nicodemo and B. Licciardi: Corros. Sci., **27**(1987), 1313.
- (11) T. Tsuru, T. Nishimura and S. Haruyama: Mater. Sci. Forum, **8**(1986), 429.