モデルセルを用いたメタノール溶液中での鉄の局部腐食の研究

戸嶋茂郎*, 水流 徹**, 春山志郎***, 中川善隆****, 広瀬祐輔*****

Localized Corrosion of Iron in Methanol Solution Using Occluded Cell

Shigero TOSHIMA*, Tooru TSURU**, Shiro HARUYAMA***,
Yoshitaka NAKAGAWA**** and Yusuke HIROSE*****

Key Words : Localized Corrosion, Iron, Methanol, Occluded Cell

1. 緒 言

オイルショック以来, わが国でも自動車用石油代替燃料の研究・開発が広く行われており, 中でもメタノールは天然ガスあるいはバイオマスから安価に製造でき低公害燃料であることから, 最も有望視されている。しかしメタノールを含む燃料は, ガソリンに比較して金属材料に対する腐食性が大きい¹⁾ため, 燃料供給系の腐食が大きな問題となってきた²⁾。

メタノール中での鉄の腐食は, 局部腐食の形態を取ることが知られている³⁾。従って, 水溶液中でのすきま腐食あるいは孔食と同様に, メタノール中での局部腐食発生部においては, 溶液組成および腐食速度がバルクのそれとは大きく異なることが予想される。そこで本研究では, モデルセル (Occluded Cell) を用いて鉄の溶解に伴う局部腐食部におけるpHおよびCl⁻イオン濃度の変化を調べると共に鉄の溶解速度について検討した。

2. 実験方法

本実験で用いたモデルセルを図1に示す。セルは内容積1cm³以下で, 直径0.08cm, 長さ1cmの外部連絡孔を持ち, 図のようにセル上部よりCl⁻イオン濃度測定用のAgClを被覆したAg線 (以下, Ag/AgCl電極), pH測定用のガラス電極および参照電極用のルギンキャ

Fig. 1 Schematic set-up of model cell for corrosion test in methanol solution (a : Glass electrode, b : Luggin capillary, c : AgCl/Ag wire, d : Working electrode).

ピラーを挿入できる構造である⁴⁾。

試料は炭素鋼 (炭素量 : 0.23wt.%) をエメリー紙 #2000まで研磨した後, メタノール中で超音波洗浄したものをを用いた (電極面積0.196cm²)。電解液は市販のメタノール (含水量0.07%以下) を使用し, 蒸留水を加えることにより含水量1%一定とした。また支持電解質としてNaClO₄を0.1mol/dm³添加し, Cl⁻イオン濃度はNaClを添加することにより10ppmに調整した。対極にはPt電極を, 参照極には飽和KCl銀塩化銀電極 (市販の参照電極, 以下SSEと略す) をそれぞれ用いた。

試料極の電位を腐食電位より約200mV 貴な電位 (+200mV vs. SSE) にアノード分極し, アノード電流およびモデルセル内のpHおよびCl⁻イオン濃度の変化を測定した。なお, 測定に先立ち, Cl⁻イオンを10~5000ppm含む0.1mol/dm³ NaClO₄メタノール溶液中でSSEに対するAg/AgCl電極の電位を測定し, 次の関係式を得た。

$$[Cl^-] (\text{ppm}) = 5.9 \times 10^4 \exp[-42.4 \times E (\text{V vs. SSE})] \quad \dots\dots\dots (1)$$

3. 実験結果および考察

モデルセル内において試料を+200mVの定電位で, 通過電流量30Cまでアノード分極したときのアノード電流, pHおよびCl⁻イオン濃度の変化を図2に示す。分

* 東京工業大学大学院 (〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1) Graduate School, Tokyo Inst. of Tech. (2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152)

** 東京工業大学工学部 (〒152 東京都目黒区大岡山2-12-1) Fac. of Eng., Tokyo Inst. of Tech. (2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152)

*** 東京工業高等専門学校 (〒192 東京都八王子市桐田町1220-2) Tokyo National College of Tech. (1220-2, Kunugida-cho, Hachioji, Tokyo 192)

**** 日新製鋼大阪支社 (〒541 大阪市中央区北浜3-6-13) Nisshin Steel Co., Ltd. (3-6-13, Kitahama, Chuo-ku, Osaka 541)

***** 日新製鋼鉄鋼研究所 (〒592 大阪府堺市石津西町5) Nisshin Steel Co., Ltd. Steel R. & D. Lab. (5, Ishizunishimachi, Sakai, Osaka 592)

極初期において電気量の増加と共にpHは6.3から4.0付近まで低下した。pHが4.0付近まで減少した電気量1C付近からアノード電流の増加が見られた。鉄の溶解に伴うpHの低下は、水溶液中での腐食の際に見られる鉄イオンの加水分解によるpHの低下と同様の傾向であるが、メタノール中ではどのような反応機構によりpHの低下が起こるかはさらに検討する必要がある。著者らは、メタノール溶液のバルクのpHの低下が、鉄の溶解速度を増大させることをすでに報告した³⁾。本実験の結果、モデルセル内のメタノール溶液のpHが4.0付近まで低下することにより、鉄のアノード溶解速度が増加していることから、このpHの低下がアノード溶解速度の増大の一因であることは明らかである。

一方、 Cl^- イオン濃度は電解初期には大きな変化を示さなかったが、電気量1C付近で Cl^- イオン濃度の急激な増加が観測された。これは水溶液中での局部腐食と同様に、溶解に伴って外部連絡孔を通じて電流が流れる際、移動度の大きい Cl^- イオンがセル内に移動してくるためである。従って、実際の局部腐食においても、溶解の進行と共に局部腐食部でのカチオン濃度が増大し、移動度の大きい Cl^- イオンが電気的中性条件を保つためにバルクより局部腐食部に進入し、 Cl^- イオンの濃縮が起こることが分かる。pHの低下と同様に、メタノール中の Cl^- イオン濃度の増加も鉄の溶解反応を加速する³⁾。従って、モデルセル内では鉄の溶解と共に進行するpHの低下と Cl^- イオンの濃縮の相乗効果により、鉄の溶解が加速的に進むものと言える。

約1Cまでの通電量の増加に伴うpHの低下の理由については、メタノールの酸化反応に伴うpHの低下、あるいは溶出した鉄イオンがメタノール中に含まれる水によって加水分解された結果生じるpHの低下などが考えられる。この点については、pHの変化に対する含水量の影響について調べる等、詳細についてはさらに検討する必要がある。また、 Cl^- イオン濃度の急激な増加以降ではpH低下傾向がゆるやかになり、約2～5Cの間ではpHの上昇が見られた。これは、メタノール中への鉄塩化物の溶解度が極めて大きい(FeCl_3 の CH_3OH に対する溶解度: 58.8wt% (15°C)⁶⁾)ため、加水分解で生成した鉄水酸化物の再溶解および加水分解反応の抑制によるものと考えられる。なお、約3C以降の Cl^- イオン濃度は測定できなかったが、アノード電流が引き続き増加することから、その濃度も増加し続けるものと考えられる。

先に述べたように、メタノール中での鉄の腐食は、多くの場合 Cl^- イオンなどのアニオンを含まない環境においても局部的な腐食形態を取る³⁾。従って、ひとたび局部腐食が起こると、本実験結果のように溶解に伴ってpHの低下が起こり、ある臨界値以下になるとそれが引

Fig. 2 Change in Anodic current, pH and Cl^- concentration in model cell during anodic polarization at 200mV (vs. SSE).

き金になって鉄の溶解速度が増大する。さらに、使用環境より Cl^- イオンが混入していると、溶解の進行と共に局部腐食部での Cl^- イオンの濃縮が起こり腐食速度がさらに大きくなる。

鉄鋼材料を実際に使用するに当たって局部腐食を防ぐには、メタノール燃料へのpH緩衝剤の添加の効果、メタノール中で鉄の安定な不動態皮膜の形成あるいは再不働態化を促進するための合金化の効果、さらには表面処理鋼板のメタノール中での耐食性等を調べる必要がある。

4. 結 言

メタノール中での鉄の局部腐食をシミュレートしたモデルセルを用い、アノード分極した際のアノード電流、セル内のpHおよび Cl^- イオン濃度を測定し以下のことが分かった。

局部腐食部では鉄の溶解の進行に伴ってpHの低下が起こり、ある値以下になると溶解速度が大きくなる。さらに環境中に Cl^- イオンが存在する場合には、溶解の進行と共に Cl^- イオンの濃縮が起こり、pHと Cl^- イオンとの相乗効果により局部腐食部における溶解速度が増大する。

(1990-9-10 受理)

文 献

- 1) 星野 崇, 岩井信夫; 自動車研究, 11, 178 (1989)
- 2) 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, 1018 (1990)
- 3) 戸嶋茂郎, 水流 徹; 第37回腐食防食討論会講演集, p.105 (1990)
- 4) T. Tsuru, K. Hashimoto, A. Nishikata and S. Haruyama; Mater. Sci. Forum, 44 & 45, 289 (1989)
- 5) 中川善隆, 入江泰佑, 水流 徹, 春山志郎; 日本鉄鋼協会第112回講演大会講演概要集(II), p.249 (1986)
- 6) H. Stephen and T. Stephen; Solubilities of Inorganic and Organic Compounds, p.1002 (Pergamon Press, 1963)