

(741) 鉄の腐食挙動に対するpHおよびCl⁻イオンの影響
(メタノール中における鉄の腐食挙動 第2報)

日新製鋼(株) 阪神研究所 ○中川善隆 入江泰佑
東京工大 工学部 水流 徹 春山志郎

1 緒言 近年メタノールの自動車燃料としての使用が検討されているが、メタノール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という欠点がある。メタノール中におけるFeの腐食挙動は、含水量、溶存酸素、Cl⁻イオン、pHなどにより複雑に変化する。前報にて、含水量の影響について研究を行なった結果、メタノール中における水の存在はFeの不動態化および活性溶解を促進することを報告した。本報では、Cl⁻およびpHの影響について報告する。

2 実験方法 試料は純鉄で、試片は#1500まで研磨した後、脱脂を行ない、ホウ酸+四ホウ酸ナトリウム水溶液(pH8.39)中で電解還元し気相酸化物を除去したものを測定に供した。Cl⁻濃度の調整はメタノール中にLiClを添加して行ない、pHの調整はH₂SO₄の添加により行なった。支持電解質としてLiClO₄ 0.1 mol/lを用いた。測定は0.1~10mV/secの電位走査による分極曲線測定、電位ステップ法による定常状態の電流測定により行なった。なお電位は全て飽和カンコウ電極(SCE)基準である。

3 実験結果

(1) メタノールのpHが小さくなるとFeの活性溶解のピーク電流の値が大きくなり、pH2以下になるとFeの不動態化は起こりにくくなる。不動態保持電流はpHの低下とともに大きくなり、過不動態溶解の起きる電位も卑な値に変化する。一方、カソード還元電流はH⁺イオンの増加により大きくなるためpH2以下ではFeの腐食速度は非常に大きくなる。

(Fig. 1)

(2) メタノール中のCl⁻濃度の増加に伴ってFeの活性溶解のピーク電流値が大きくなり、30ppm以上ではFeの不動態化は起こりにくくなる。Cl⁻濃度20ppm以下では、不動態保持電流と過不動態溶解の電位はあまり変化しない。カソード還元電流はCl⁻濃度の影響を全く受けない。腐食速度はCl⁻の増加とともに大きくなるが腐食電位は変化しない。(Fig. 2)

(3) Cl⁻濃度20ppmのメタノール中に水が殆ど存在しない場合、Fe不動態保持電流は水が存在する場合に比べて大きくなり不動態領域が狭くなる。このことから、Feの不動態皮膜の安定性はCl⁻濃度と含水量の影響を受けることがわかる。しかし、腐食速度および腐食電位はCl⁻の存在化でも含水量の影響をあまり受けない。(Fig. 3)

(4) 以上の結果から、活性溶解はCl⁻とH⁺により加速され含水量の影響を受けないこと、不動態化はCl⁻とH⁺の増加で起こりにくくなること、および含水量の増加により皮膜の安定性が増すことがわかった。

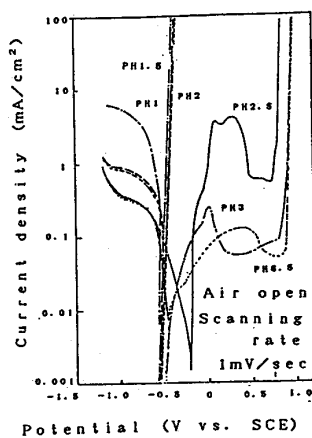


Fig. 1 Effect of PH on polarization curves of Fe in 10% H₂O methanol solutions

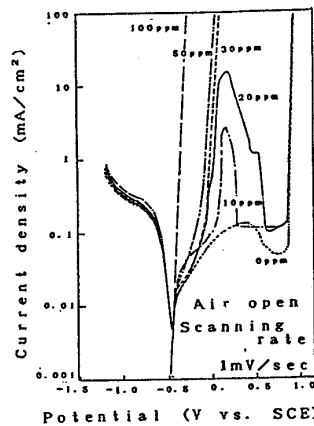


Fig. 2 Effect of chlorine content on polarization curves of Fe in 10% H₂O methanol solution

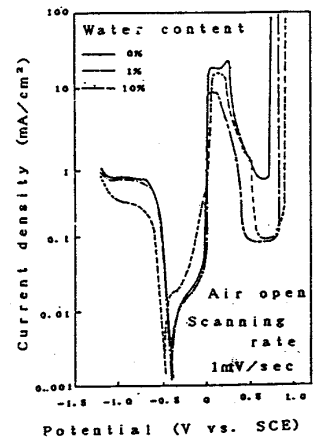


Fig. 3 Effect of water content on polarization curves of Fe in 20ppm Cl⁻ methanol solution