

日新製鋼㈱      ○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。しかし、メタノール中での金属の腐食挙動について詳細な解析をした報告は少ない。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<sup>-</sup>イオン、PHなどにより複雑に変化する。本報では、Feの腐食挙動に及ぼすメタノールの含水量の影響について電気化学的手法を用いて研究を行なった。

2 実験方法      試料は軟鋼で、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。また、メタノールの電解酸化および還元反応についてはPt極を用いて測定した。含水量の変化は、市販のメタノール (試薬特級、含水量0.1%以下) に蒸留水を添加して行ない、支持電解質としてNaClO<sub>4</sub> 0.1 mol/lを用いた。測定は、0.1~10 mV/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、および原子吸光分析によるFe<sup>2+</sup>の定量を行なった。なお電位は全てAg/AgCl電極 (SSE) 基準である。

3 実験結果

(1)      メタノールは水に比較して酸素の溶解度が大きいため、メタノール中では酸素の還元反応による限界電流密度が水溶液中に比べて大きくなる。一方、メタノール中でのFeのアノード溶解電流は水溶液中に比べてかなり小さくなる。このためFeの腐食速度はアノード溶解の速度により制御される。(Fig. 1)

(2)      メタノールのアノード酸化は、水の存在により急激に加速され、有機酸等の生成がおこる。このため、有機酸等が原因となる腐食の発生する可能性が大きくなる。(Fig. 2)

(3)      メタノールの含水量が小さい時、明瞭なFeの活性溶解のピークは見られず、不動態化による腐食の抑制も殆ど観察されなかった。メタノールの含水量10%では、Feは活性溶解および不動態化の挙動を示す様になる。しかし、メタノール中で生成した不動態皮膜は腐食の抑制効果があまり大きくない。さらに、いずれの溶液においても 0.8~0.9 V以上の電位では、Feの2価での溶解に加えてメタノールの酸化がおこり、アノード電流が急増する。(Fig. 3)

(4)      メタノール中で生成するFeの不動態皮膜は腐食の抑制効果が小さいため、メタノール中でのFeの腐食は全面腐食よりも局部腐食の形態をとる可能性が高いと思われる。

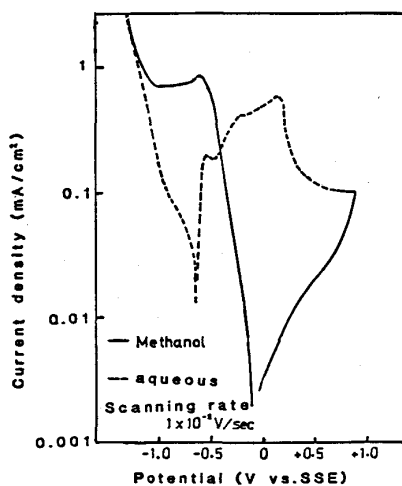


Fig.1 Polarization curves of Fe in methanol solution and aqueous solution

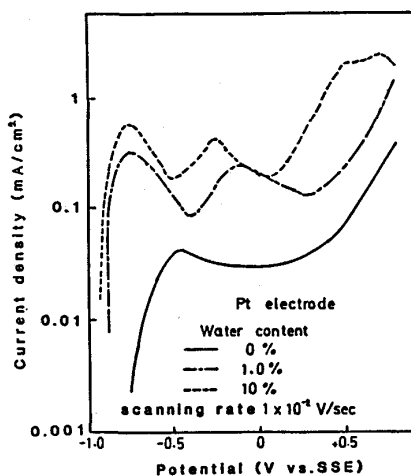


Fig.2 Effect of water content on anodic oxidation of methanol

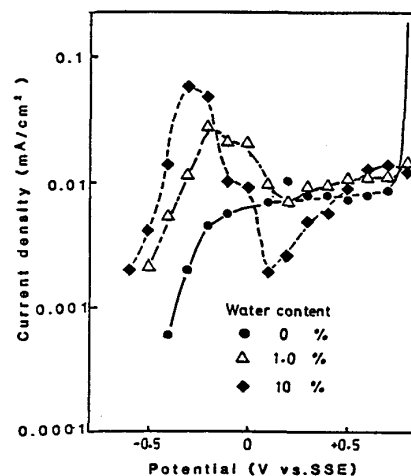


Fig.3 Effect of water content on anodic polarization curve of Fe in methanol solution