

腐食性実験計画案

(第3回委員会審議による修正点および金属材料の試験手順)

- 高濃度アルコール含有燃料の安全性の検証試験 -

- 目的

- 当該実験は、高濃度アルコール含有燃料が、既存のガソリン車に与える影響を科学的に検証するプロセスの一つ。
- 高濃度アルコール含有燃料で発生し、ガソリンでは発生しなかった部品への影響(腐食性)に着目し、高濃度アルコール含有燃料特有に含まれる成分が、既存のガソリン車の燃料系部品の材料に対して与える影響(腐食性)について検証する実験を行い、当該成分の腐食性・腐食傾向を明らかにすることが目的。

試験方法

ガソリンをナフサに変更

- 材料の試験片をアルコールもしくはアルコールとナフサの混合液中に浸漬し、金属材料における腐食の発生の有無、ゴム・樹脂材料の物性の変化等を観察する方法による(浸漬試験)。ナフサは、市販のライトナフサを使用する。
- 測定項目
 - 金属の浸漬試験
 - 質量変化、容器内圧力、溶液中の金属分、腐食状況観察(写真撮影)、水分カルボン酸およびアルデヒドの濃度
 - ゴムの浸漬試験
 - 質量変化、体積変化、引張試験、伸び試験、硬さ試験
 - 樹脂の浸漬試験
 - 質量変化、体積変化、引張試験、伸び試験、衝撃試験
- 浸漬試験は自動車での使用条件(温度)にて行う。
 - 金属材料の浸漬温度は、デリバリーパイプの実測値を用い、100 とする。
 - ゴム・樹脂については、試験設備の制約も考慮し、70 にて浸漬する。

動的粘弾性、遊離ラジカル、ガラス転移温度についても、条件をしばって測定する。

ライトナフサの性状(測定結果)

分析項目	単位	性状値
密度	g/cm ³	0.6642
蒸気圧 (37.8) (ASTMD5191)	kPa	81.0
蒸留		
10%		46.0
50%		55.0
90%		66.0
終点		118.5
残油量	体積%	0.0
実在ガム(洗浄)	mg/100ml	0
実在ガム(未洗)	mg/100ml	0
炭化水素組成		
芳香族分	容量%	3.2
オレフィン分	容量%	0.0
飽和分	容量%	96.8
ベンゼン	容量%	3.0
MTBE	容量%	0.0
硫黄分	wt. %	0.0000
酸化安定度	min	240以上
銅板腐食	-	1a
色	-	非オレンジ色 (無色透明)
水分	wt. ppm	28
元素分析		
炭素分	wt. %	84.0
水素分	wt. %	16.0
酸素分	wt. %	0.0
アルコール成分		
メタノール	容量%	0.0
エタノール		0.0
n-プロパノール		0.0
i-プロピルアルコール		0.0
i-ブタノール		0.0
n-ブタノール		0.0

供試材料

- 第2回委員会の審議に基づき、既存のガソリン車の燃料系統に使用される金属、ゴム、樹脂材料を供試する。

変更点

- 第3回委員会の審議に基づき、金属試験片の表面研磨については以下のように行う。
 - 金属試験片は、表面を統一した手順で研磨(#400)したものを試験に供試する。(金属の浸漬試験手順は末尾資料を参照下さい。)
 - アルミニウムについては、表面の酸化被膜が薄くなった状態と、十分に酸化皮膜が形成された状態の違いを比較するため、A1050試験片について研磨の有無両方の形態について試験を行う。

金属	
	A1050(アルミニウム)
	A6061(アルミニウム合金)
	ADC12(アルミニウム合金ダイカスト)
	銅
	鋼
	ニッケル
	亜鉛
	錫
×	銀合金

ゴム	
	CHC(ビトリンゴム)
	FKM(フッ素ゴム・2元)
	FVMQ(フロロシリコン)
	NBR(ニトリルゴム)
	H-NBR(水素化ニトリルゴム)
	NBR・PVC(NBR系ポリマー)

樹脂	
	EVOH(エチレンビニルアルコールポリマー)
	PA11(ナイロン11)
	POM(ポリアセタール)
	PPS(ポリフェニレンサルファイト)
	フェノール
×	ETFE(フッ素樹脂)
×	HDPE(高密度ポリエチレン)
×	PA(ナイロン)
×	PA12(ナイロン12)
×	PA6(ナイロン6)
×	PA66(ナイロン66)

- ： 試験実施
×： 実施しない

試験マトリックス(ゴム, 樹脂)

(1) 全体的傾向を把握するための試験

燃料	組成	アルコール50%、ガソリン					
		A	B	C	D	E	F
材料	エタノール		50				
	n-プロパノール			50			
	イソプロピルアルコール				50		
	n-ブタノール					50	
	イソブタノール						50
	ナフサ	100	50	50	50	50	50
ゴム(6種)	CHC(ビトリウム)						
	FKM(フッ素ゴム2元)						
	FVMQ(フッ素シリコン)						
	NBR(ニトリルゴム)						
	H-NBR(水素化ニトリルゴム)						
	NBR・PVC(NBR系ポリマー)						
樹脂(5種)	EVOH(エチレンビニルアルコールポリマー)						
	PA11(ナイロン11)						
	POM(ポリアセタール)						
	PPS(ポリフェニレンサルファイド)						
	フェノール						

ガソリンをナフサに変更

(2) アルコール100%、サワー化、混合影響検討のための追加試験

燃料	組成	アルコール100%					サワー化			2種混合					3種混合				
		G	H	I	J	K	L	M	N	2A	2B	2C	2D	2E	3A	3B	3C	3D	3E
材料	エタノール	100								25	25				17	17	17		
	n-プロパノール		100							25	25				17	17		17	
	イソプロピルアルコール			100			50				25	25			17			17	17
	n-ブタノール				100		50			25			25		17	17		17	17
	イソブタノール					100							25	25			17	17	17
	ナフサ	0	0	0	0	0	50	50	100	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
ゴム(2種)	** ゴムA						*	*	*										
	** ゴムB																		
樹脂(2種)	** 樹脂A																		
	** 樹脂B																		

*: 過酸化剤の添加量は、別途検討する。

** : 追加試験のゴムA, ゴムB, 樹脂A, 樹脂Bは, (1) 全体傾向を把握するための試験で影響の見られたものについて行う。

試験マトリックス(金属)

ガソリンをナフサに変更

燃料	組成	アルコール50%、ガソリン						アルコール100%					アルコール35%					2種混合					3種混合				
		A	B	C	D	E	F	G	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	2A	2B	2C	2D	2E	3A	3B	3C	3D	3E
材料	エタノール		50					100					35					25	25				17	17	17		
	n-プロパノール			50					100					35				25		25			17	17		17	
	イソプロパノール				50					100					35					25	25		17			17	17
	n-ブタノール					50					100					35			25			25		17	17		17
	イソブタノール						50					100					35				25	25			17	17	17
	ナフサ	100	50	50	50	50	50	0	0	0	0	0	65	65	65	65	65	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	金属(8種)	A1050(アルミニウム)																									
単体, 異種金属 接触腐食, すき ま腐食の3形態 で試験を行う	A6061(アルミニウム合金)																										
	ADC12(アルミニウム合金ダイカスト)																										
	鋼																										
	銅																										
	ニッケル																										
	亜鉛																										
	錫																										

- * 単体での試験: 試験片を他の試験片と絶縁する.
- * 異種金属接触腐食の試験: 異なる種類の金属試験片同士を接触させる.
- * すきま腐食の試験: 同一種類の金属片同士を接触させる.
- * アルコール50%の燃料では水分を4水準程度変えて試験する.
- * イソプロパノール50%の燃料で, サワー化の影響を試験する.

酸化皮膜の影響検討のための追加試験

アルミニウムの酸化被膜の影響検討のため、研磨なし(研磨後、室内で7日間放置)で試験片を浸漬する。

燃料 材料	組成	アルコール50%、ガソリン					
		A	B	C	D	E	F
	エタノール		50				
	n-プロパノール			50			
	イソプロピルアルコール				50		
	n-ブタノール					50	
	イソブタノール						50
	ナフサ	100	50	50	50	50	50
金属(1種)	A1050(アルミニウム)酸化皮膜あり						

- * 単体での試験：試験片を他の試験片と絶縁する。
- * 異種金属接触腐食の試験：異なる種類の金属試験片同士を接触させる。
- * すきま腐食の試験：同一種類の金属片同士を接触させる。
- * 水分を3水準程度変えて試験する。

第3回委員会の審議により、研磨無しのアリミニウム試験片の浸漬を追加

金属材料の浸漬試験器材と試験片



浸漬用密閉容器と内挿ガラス容器

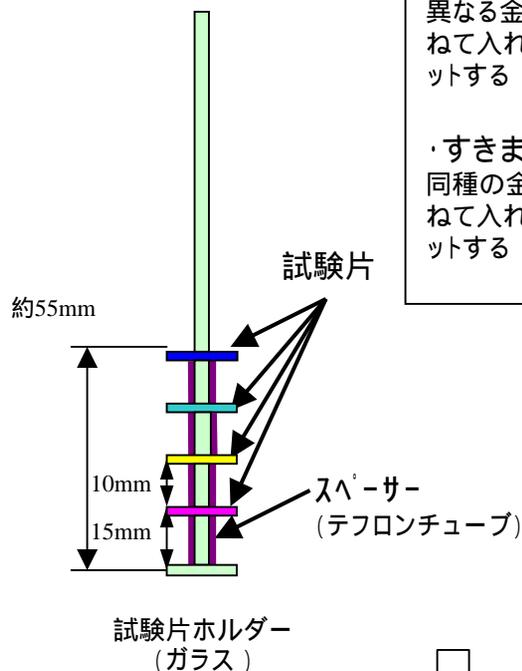
浸漬用密閉容器 (SUS316)

外寸: 65 × 高さ165mm
(蓋付で約200mm)
内寸: 45 × 130mm

内挿用ガラス容器

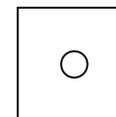
外寸: 40 × 120mm (容量100ml)

浸漬液量: 60mL



- ・単一試験片での腐食試験
試験片を、試験片ホルダーに1枚ずつスペーサーを介して入れ、互いに接触しないようにセットする
- ・異種金属接触試験
異なる金属試験片2枚を、試験片ホルダーに重ねて入れる。他はスペーサーで接触しないようにセットする
- ・すきま腐食試験
同種の金属試験片2枚を、試験片ホルダーに重ねて入れる。他はスペーサーで接触しないようにセットする

試験片形状



試験片寸法
15 × 15 × 1.5mm 3.5mm穴



この形態で、内挿ガラス容器にセットし、浸漬する

浸漬液の体積に対する試験片の表面積が過大にならないよう、試験片は、最大8枚までの同時浸漬とする。

$$\left(\frac{\text{浸漬液体積mm}^3}{\text{試験片総表面積mm}^2} \right) > 13.7 \text{ mm}$$

金属材料浸漬試験手順

1. 初期計測

試験片の重量測定

浸漬燃料の水分を測定，水分濃度の調整

2. 試験片研磨

表面を#400研磨後，浸漬燃料で洗浄

3. 金属試験片セット

試験片を試験片ホルダー（テフロンまたはガラス製）に取り付ける

内挿用ガラス容器（燃料60ml）に試験片をホルダーごと浸漬する

内挿用ガラス容器を浸漬用密閉容器内にセットする（初気圧は大気圧，気相部分は室内空気）

4. 浸漬試験開始

浸漬用密閉容器を防爆型恒温槽（設定温度100℃）にセットし，圧力および温度のデータ収録を開始。

5. 目視観察

定期的に金属試験片の表面を目視観察する（1MPa以上の圧力上昇が観察された場合，または1週間に1回）

試験片表面に腐食生成物が観察された場合は，その試験片を取り出して写真撮影と重量測定。

目視で表面外観に変化がない試験片は試験を継続する。

ただし，1MPa以上の圧力上昇や，目視で浸漬液中に多量の腐食生成物の生成がみとめられた場合は腐食した試験片を除いた状態で再度試験を行う。

6. 浸漬試験終了

480時間後、金属試験片を取り出して写真撮影，重量測定

浸漬燃料中の金属元素分析（Al，Fe，Cu）

浸漬燃料の水分測定

浸漬燃料中のカルボン酸，アルデヒド濃度測定

金属材料の重量測定における腐食生成物除去手順 と金属元素分析

1. 試験片表面に腐食生成物の付着が認められた場合は、表に示す条件で腐食生成物を除去してから重量計測を行う。ピット状の腐食の有無を確認する。

重量変化が微小で腐食量の定量が困難な場合は、腐食生成物中に含まれる金属元素の定量を行う。(この処理方法で計測可能なAl, Cuを対象に行う)

2. 試験片表面に変化が認められない場合は、浸漬液中の金属元素の定量分析を行う。

材料	腐食生成物除去処理			腐食生成物中の金属元素定量
アルミニウムおよびアルミニウム合金	70% HNO_3	2-3分	常温	可
銅	15-20% HCl	2-3分	常温	可
鋼	濃塩酸+ SnCl_2 (50g/L)+ SbCl_3 (20g/L)	きれいになるまで (最長25分)	低温	不可
ニッケル	15-20% HCl	きれいになるまで (最長25分)	常温	可
亜鉛	12.5% NH_3aq +2% $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	15分	常温	不可
錫	検討中	検討中	検討中	検討中

浸漬液の金属元素分析手順

測定元素	Al, Fe, Cu
測定方法	蒸発- 酸分解- ICP発光分光法
分析装置	ICP発光分光分析装置 (SII社SPS4000)
前処理	浸漬液を一定量テフロンビーカーに取り, ホットプレート上で溶媒を蒸発乾固 硝酸, 塩酸を加え, 加熱分解 冷却後, 濾過し, 濾液と洗液を合わせ濃縮乾固 冷却後, 硝酸を一定量添加し, 残渣を溶解 定容 25mL
測定	ICP発光分光法により計量

* 自動車部品の金属材料母材 (Al, Fe, Cu) の定量に向けた分析手順としている。

* メッキ皮膜材のNi, Zn, Snについても上記処理で定量可能な場合には計測する。