

# 第一次腐食性試験結果

(金属の浸漬試験結果の中間報告)

- 高濃度アルコール含有燃料の安全性の検証試験 -

# 試験目的と条件

- 目的

- 全体傾向を見るため, アルコール濃度50%の条件および比較のためにナフサで浸漬試験を行った. パラメータとして水分濃度を変えた.

- 試験条件

- 試験片: アルミニウム (A1050, A6061, ADC12), 鋼, 銅, ニッケル, 亜鉛, 錫
- 浸漬温度 × 浸漬時間: 100 × 480時間
- 浸漬液: ナフサとアルコール50%の混合液
  - エタノール, n-プロパノール, i-プロパノール, n-ブタノール, i-ブタノール
- 試験形態: 単体, すきま, 異種金属接触
- 水分濃度:
  - アルコール50%: 150, 500, 2000, 10000ppm (10000ppmは, 単体のみ実施)
  - ナフサ100%: 28ppm
- 浸漬時の試験片組み合わせ (同一浸漬容器に複数試験片を組み合わせで浸漬)
  - 水分150, 500, 2000, およびナフサ
    - A1050 × A1050, A1050 × Fe, A6061, ADC12
    - A1050 × Cu, A1050 × Ni, A1050 × Zn, A1050 × Sn
    - A1050, Sn, Sn × Sn, Fe × Sn
    - Fe, Cu, Fe × Fe, Cu × Cu
    - Ni, Zn, Ni × Ni, Zn × Zn
    - Fe × Cu, Fe × Ni, Fe × Zn
  - 水分10000ppm
    - A1050, A6061, ADC12
    - Fe, Cu, Ni
    - Zn, Sn

試験片材料の名称については, 資料末尾の記号・略号表を参照ください.

# 金属浸漬試験よりこれまでに得られた結果

主に、試験片の完全な溶解や質量減少の有無の観点から結果を整理した。

## • アルミニウムについて

- エタノール, n-プロパノール, i-プロパノール, n-ブタノール, i-ブタノールの何れのアルコール成分についても, アルミニウム材料を腐食させる特性が示された。アルミニウム材料の腐食は著しく, 完全に溶解するかあるいは質量減少を起こす例が, 何れのアルコール成分についてもみとめられた。完全に溶解する条件では, 浸漬容器の著しい圧力増加がみとめられた。アルコール成分を含まないナフサ100%の浸漬では, 完全に溶解したり質量減少を起こす例はみとめられなかった。
- 水分が多いほどアルミニウムの溶解や質量減少を抑制する傾向があった。
- i-ブタノール, i-プロパノールよりも エタノール, n-プロパノール, n-ブタノールの方がアルミニウムの溶解や質量減少を起こしやすい傾向があった。
- 酸化被膜によりアルミニウムの溶解や質量減少が抑制される傾向があった。

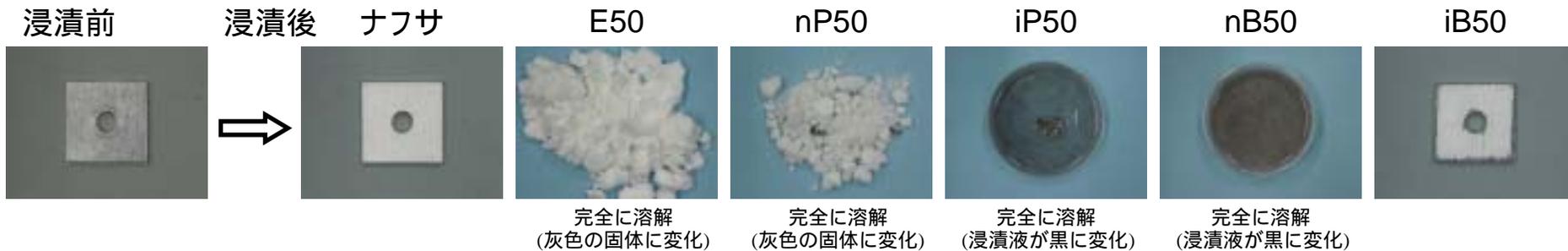
## • 他の金属について

- アルミニウム以外の金属については, 亜鉛がアルミニウムとの異種金属接触の形態で質量減少を示した例があり, 水分が多いほど質量減少率が高い傾向があった。その他には, 完全に溶解したり質量減少が生じたものはなかった。
- 完全な溶解や質量減少がみとめられなかった金属種類の試験片において, 表面の色や金属光沢が浸漬前後で変化した例があったが, この点に関しては, アルコールを含む試料による浸漬とナフサのみの浸漬との間の顕著な差はみとめられなかった。

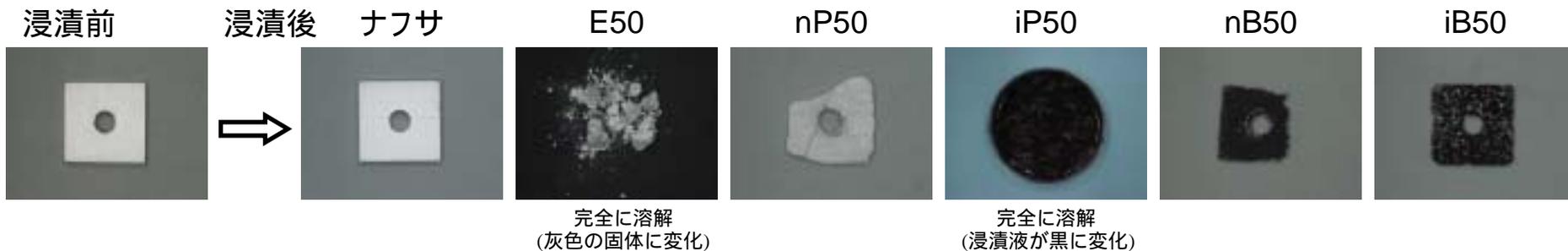
# 金属浸漬試験中間報告(浸漬前後の外観写真)-1

試験条件: 単体腐食試験、アルコール50%、水分150ppm

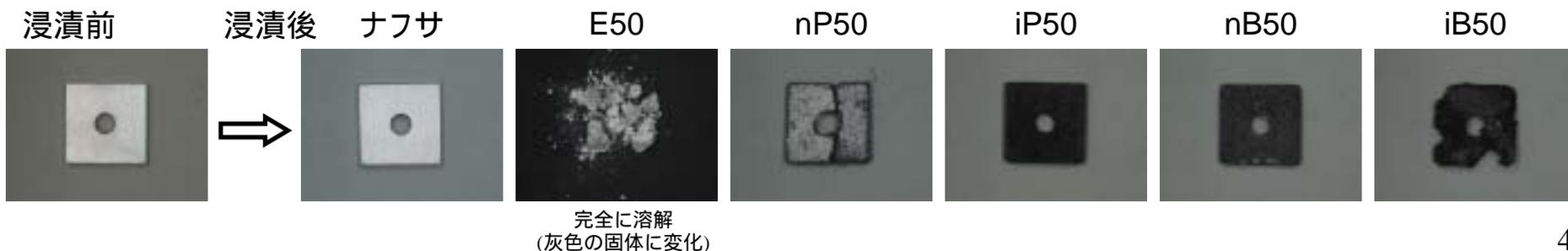
材料:A1050



材料:A6061



材料:ADC12



# 金属浸漬試験中間報告(浸漬前後の外観写真)-2

試験条件: 単体腐食試験、アルコール50%、水分150ppm

材料: Fe



材料: Cu



材料: Ni



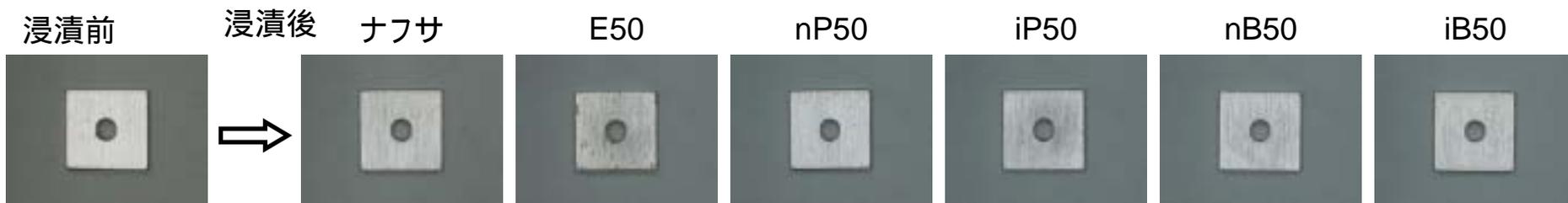
# 金属浸漬試験中間報告(浸漬前後の外観写真)-3

試験条件: 単体腐食試験、アルコール50%、水分150ppm

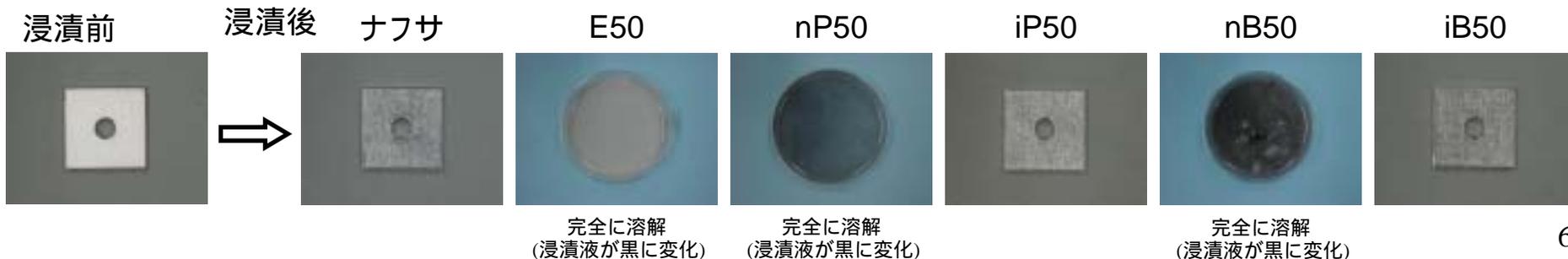
材料: Zn



材料: Sn



材料: A1050(酸化被膜あり)



# 金属浸漬試験中間報告

試験	材料	ナフサ 100%	アルコール50%, 水分150ppm					アルコール50%, 水分500ppm					アルコール50%, 水分2000ppm					アルコール50%, 水分1%					
			E50	nP50	i P50	nB50	i B50	E50	nP50	i P50	nB50	i B50	E50	nP50	i P50	nB50	i B50	E50	nP50	i P50	nB50	i B50	
単体	A1050		××	××	××	××	×	××	××	××	××	××	××	××	×	××	×						
	A6061		××	××	××	×	×	××	××	××	×	×		××		×							
	ADC12		×	×	×	×	×	×	××	××	××	×		××	×	××							
	鋼																						
	銅																						
	ニッケル																						
	亜鉛																						
錫																							
すきま	A1050 / A1050		××	××	××	××	××	××	××	××	××	××		××		××							
	鋼 / 鋼																						
	銅 / 銅																						
	ニッケル / ニッケル																						
	亜鉛 / 亜鉛																						
錫 / 錫																							
異種金属	A1050 / 鋼	/	××/	××/	××/	××/	××/	××/	××/	××/	××/	××/	/	××/	/	××/	/						
	A1050 / 銅	/	××/	××/	××/	××/	/	××/	××/	××/	××/	/	××/	××/	××/	××/	××/	/					
	A1050 / ニッケル	/	××/	××/	××/	××/	/	××/	××/	××/	××/	/	××/	××/	××/	××/	××/	/					
	A1050 / 亜鉛	/	××/×	××/×	××/	××/	/	××/×	××/×	××/	××/	/	××/×	××/×	××/	××/	××/	/					
	A1050 / 錫	/	××/	××/	××/	××/	/	××/	××/	××/	××/	/	××/	××/	××/	××/	××/	/					
	鋼 / 鋼	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	鋼 / ニッケル	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	鋼 / 亜鉛	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
鋼 / 錫	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	
酸化皮膜	A1050		××	××		××		××	××														

浸漬温度:100

浸漬時間:480時間

略号

E50:エタノール50%, ナフサ50%  
 nP50:ノーマルプロパノール50%, ナフサ50%  
 iP50:イソプロパノール50%, ナフサ50%  
 nB50:ノーマルブタノール50%, ナフサ50%  
 iB50:イソブタノール50%, ナフサ50%

アルミニウム材料

A1050:純アルミニウム  
 A6061:熱処理型アルミニウム合金展伸材  
 ADC12:鋳造用アルミニウム合金

××:完全に溶解      ×:質量減少      :質量減少は無いが変色や光沢無などの変化あり  
 :変化無し

**質量減少の判断基準:試験片重量の0.3%以上の質量減少が浸漬前後の重量測定でみとめられること**

最も比重の軽いアルミニウム試験片の場合に,約2.6mgの質量変化に相当する.測定に使用した電子天秤(メトラートレドAB204-S)の仕様(直線性±0.2mg)に対して十分確実に質量変化を判断できるレベルとして0.3%の質量減少を判断基準とした.

# 金属浸漬試験中間報告(質量減少率)

試験	材料	ナフサ 100%	アルコール50%, 水分150ppm					アルコール50%, 水分500ppm					アルコール50%, 水分2000ppm					アルコール50%, 水分1%				
			E50	nP50	iP50	nB50	iB50	E50	nP50	iP50	nB50	iB50	E50	nP50	iP50	nB50	iB50	E50	nP50	iP50	nB50	iB50
単体	A1050		××	××	××	××	0.4	××	××	××	××	××	××	××		××	0.4					
	A6061		××	××	××	76.2	39.7	××	××	××	80.7	47.6		××		85.1						
	ADC12		64	72.2	38.9	60.4	65.7	22.6	××	××	××	59.2		××	0.5	××						
	鋼																					
	銅																					
	ニッケル																					
	亜鉛																					
錫																						
すきま	A1050 / A1050		××	××	××	××	××	××	××	××	××	××		××		××						
	鋼 / 鋼																					
	銅 / 銅																					
	ニッケル / ニッケル																					
	亜鉛 / 亜鉛																					
	錫 / 錫																					
	異種金属	A1050 / 鋼		××/ /	××/ /	××/ /	××/ /	××/ /	××/ /	××/ /	××/ /	××/ /	××/ /		××/ /		××/ /					
A1050 / 銅		××/ /	××/ /	××/ /	××/ /		××/ /	××/ /	××/ /	××/ /		××/ /	××/ /	××/ /	××/ /							
A1050 / ニッケル		××/ /	××/ /	××/ /	××/ /		××/ /	××/ /	××/ /	××/ /		××/ /	××/ /	××/ /	××/ /							
A1050 / 亜鉛		××/ 0.7	××/ 0.3	××/ /	××/ /		××/ 0.7	××/ 1.1	××/ /	××/ /		××/ 5.6	××/ 2.5	××/ /	××/ /							
A1050 / 錫		××/ /	××/ /	××/ /	××/ /		××/ /	××/ /	××/ /	××/ /		××/ /	××/ /	××/ /	××/ /							
鋼 / 鋼																						
鋼 / ニッケル																						
鋼 / 亜鉛																						
鋼 / 錫																						
酸化皮膜	A1050		××	××		××		××	××													

浸漬温度: 100

浸漬時間: 480時間

略号

E50: エタノール50%, ナフサ50%  
 nP50: ノーマルプロパノール50%, ナフサ50%  
 iP50: イソプロパノール50%, ナフサ50%  
 nB50: ノーマルブタノール50%, ナフサ50%  
 iB50: イソブタノール50%, ナフサ50%

アルミニウム材料

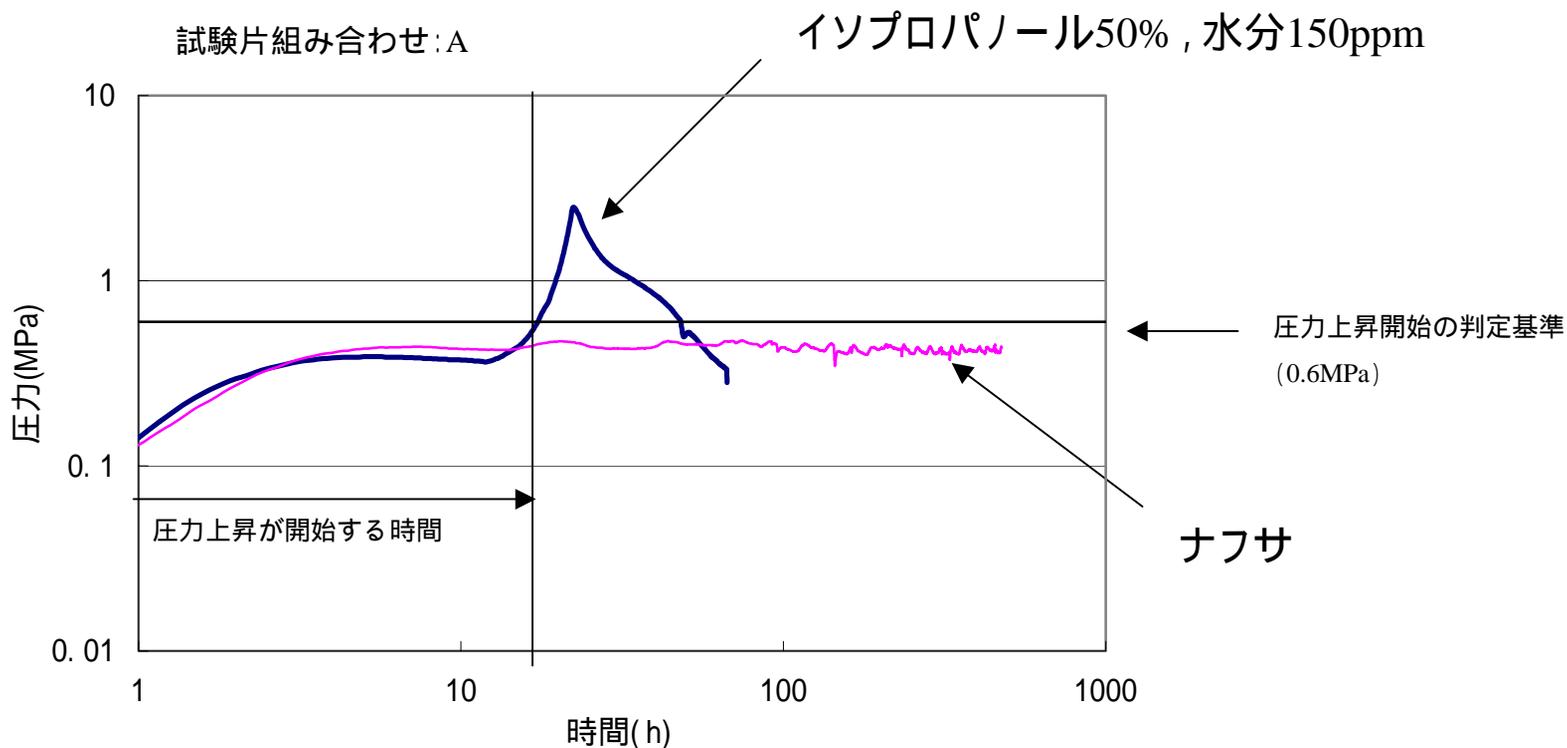
A1050: 純アルミニウム  
 A6061: 熱処理型アルミニウム合金展伸材  
 ADC12: 鋳造用アルミニウム合金

××: 完全に溶解      数値: 質量減少率(%) (0.3%以上の減少率, 完全に溶解したもの以外)

■: 試験中

(注) 完全な溶解と質量減少が観察されたもの以外は, 表を見やすくするため, 空欄のままにしています。

# 浸漬試験における圧力波形の例

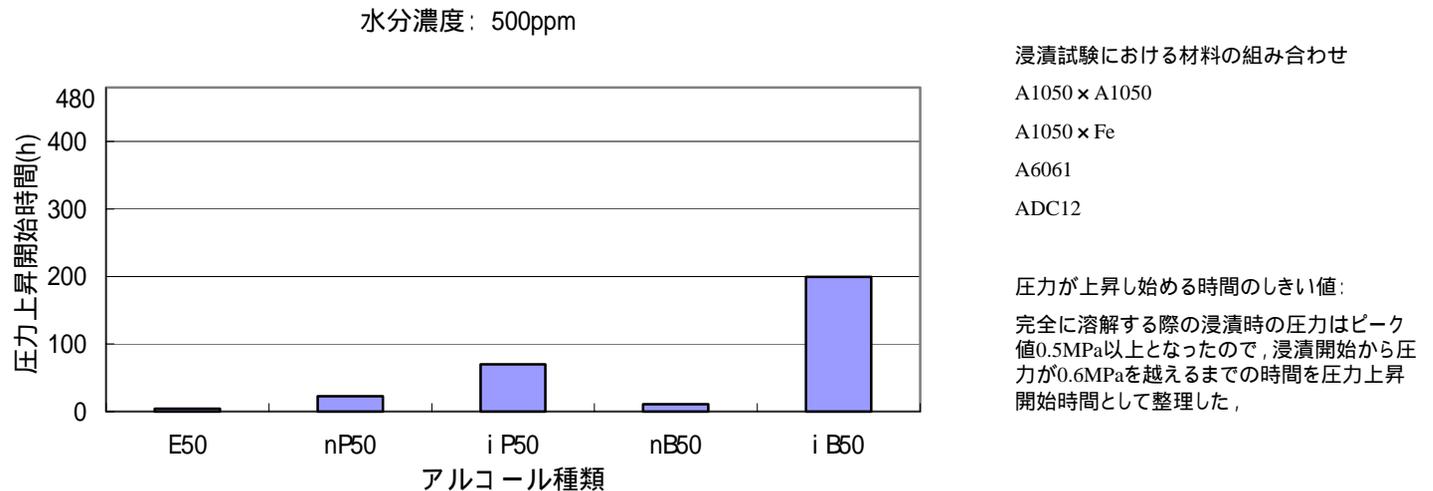


浸漬直後(数時間)の圧力上昇は、室温で密閉した浸漬容器の温度上昇により内部のアルコールやナフサの蒸気と空気の圧力が上昇する分が0.3~0.5MPa程度含まれている。

アルミニウムが溶解する条件では、0.6MPaを越える圧力上昇がみとめられた。そこで、浸漬開始から圧力が0.6MPaを越えるまでの時間を圧力上昇が開始する時間として整理した。

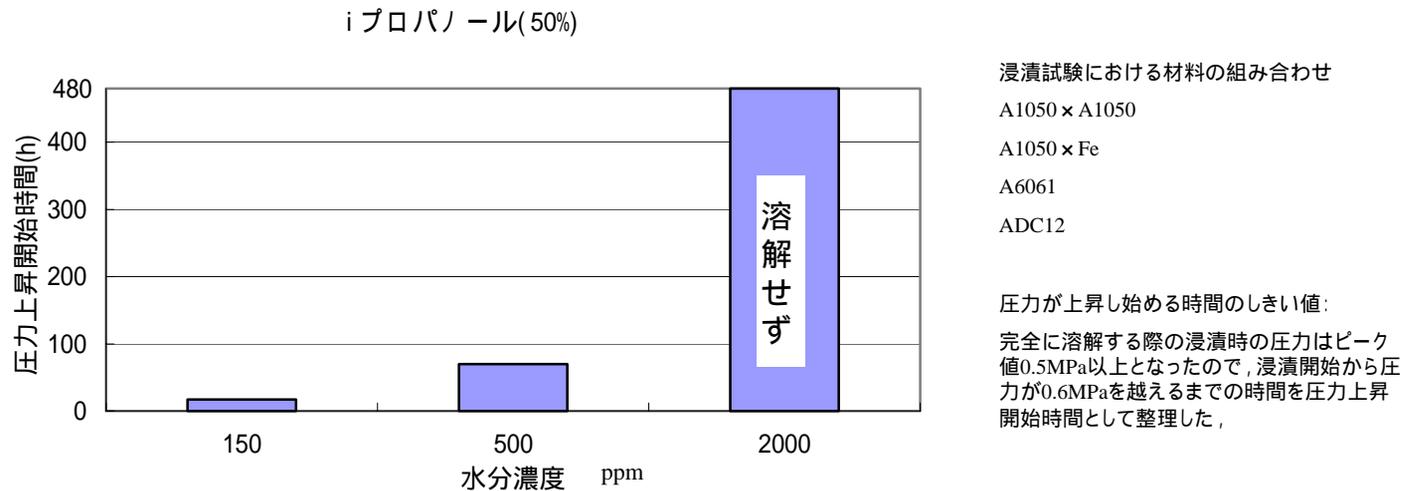
0.6MPaを越える圧力上昇がみとめられた場合には、圧力変化が落ち着くまで待ってから浸漬を中断して内部の様子を確認し、試験片の完全な溶解や著しい沈殿物の生成がみとめられた場合には浸漬を終了した。

# アルミニウムとアルコールの反応に及ぼすアルコール種類と水の含有率の影響について: アルコール種類の影響



圧力が上昇し始めるまでの時間に及ぼすアルコール種類の影響の例 (水分500ppm)

# アルミニウムとアルコールの反応に及ぼすアルコール種類と水の含有率の影響について：水分濃度の影響



圧力が上昇し始めるまでの時間に及ぼす水分影響の例(イソプロパノール)

# アルミニウムとアルコールの反応機構と圧力上昇について

考えられる反応式:



観測された圧力増加の最高値は、この反応式から予想される水素の発生によるものと概ね対応していて、アルミニウム試験片枚数とともに増加する。

## 表 水素(H<sub>2</sub>)による圧力上昇の計算値と試験結果

アルミニウム試験片枚数	圧力上昇計算値 (MPa)			浸漬試験で観測された ピーク圧力 (最高圧力:MPa)
	水素の発生以外の温度上昇によるもの	水素の発生によるもの	合計	
5	0.3~0.5	6.3	6.6~6.8	6.1
4		5.0	5.3~5.5	5.7
1		1.3	1.6~1.8	1.8

# 圧力上昇の原因となったガスの成分確認試験

試験方法： 圧力上昇した際のガス成分をガスクロマトグラフィーで分析した。

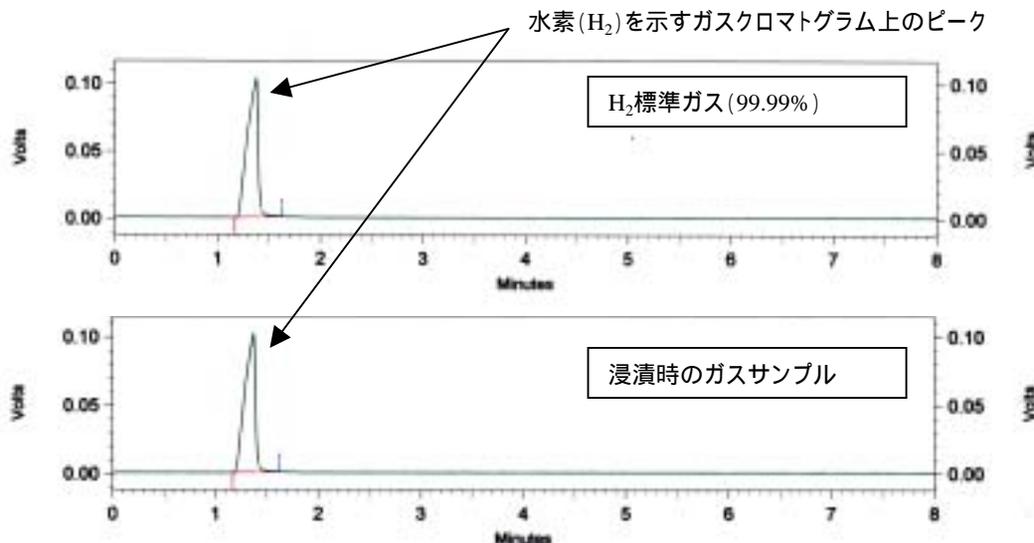
条件： イソプロパノール50%-ナフサ50%，水分150ppm

試験片の組み合わせ： A1050 × A1050，A1050 × Fe，A6061，ADC12

ガス採取時の圧力：3.7MPa

結果： 水素(H<sub>2</sub>)濃度 91vol.%

圧力上昇の原因となったガスの主成分が水素(H<sub>2</sub>)であることが確認された。



	H2
分析装置	GC323
カラム1	Porapak T 50/80(2m)
カラム2	モレキュラシーブ 5A 60/80 3m
検出器	TCD
検出器温度( )	80
OVEN温度( )	50
CURRENT(mA)	70
キャリアガス	N2

## ガスクロマトグラム

# 金属浸漬試験の今後の計画

## (1) 当初計画による試験の継続

試験	材料	アルコール100%					アルコール35%					アルコール2種混合					アルコール3種混合						
		E100	nP100	i P100	nB100	i B100	E35	nP35	i P35	nB35	i B35	E25 nP25	E25 nB50	i P25	i P25 i B25	nB25 i B25	E17 nP17 i P17	E17 nP17 i B17	E17 nP17 i B17	nP17 i P17 i B17	i P17 nB17 i B17		
単体	A1050																						
	A6061																						
	ADC12																						
	鋼																						
	銅																						
	ニッケル																						
	亜鉛 錫																						
すきま	A1050 × A1050																						
	鋼 × 鋼																						
	銅 × 銅																						
	ニッケル × ニッケル																						
	亜鉛 × 亜鉛 錫 × 錫																						
異種金属	A1050 × 鋼																						
	A1050 × 銅																						
	A1050 × ニッケル																						
	A1050 × 亜鉛																						
	A1050 × 錫																						
	鋼 × 銅																						
	鋼 × ニッケル																						
	鋼 × 亜鉛 鋼 × 錫																						

\* 水分は, 150ppmに統一して行う

略号

E50: エタノール50%, ナフサ50%  
 nP50: ノーマルプロパノール50%, ナフサ50%  
 iP50: イソプロパノール50%, ナフサ50%  
 nB50: ノーマルブタノール50%, ナフサ50%  
 iB50: イソブタノール50%, ナフサ50%

アルミニウム材料

A1050: 純アルミニウム  
 A6061: 熱処理型アルミニウム合金展伸材  
 ADC12: 鑄造用アルミニウム合金

# 浸漬試験の今後の日程(案)

## (1) 金属

試験	浸漬条件	2002年																													
		4月					5月					6月					7月					8月					9月				
		1	8	15	22	29	6	13	20	27	3	10	17	24	1	8	15	22	29	5	12	19	26	2	9	16	23	30			
アルコール濃度，混合影響のための追加試験	アルコール100%																														
	アルコール35%																														
	アルコール2種混合																														
	アルコール3種混合																														

## (2) ゴム・樹脂

試験	燃料溶液	2002年																														
		4月					5月					6月					7月					8月					9月					
		1	8	15	22	29	6	13	20	27	3	10	17	24	1	8	15	22	29	5	12	19	26	2	9	16	23	30				
全体傾向を把握するための試験 ゴム6種，72，144，480h	アルコール50%（6種）， ナフサ	3月までに試験完了し，結果解析中																														
全体傾向を把握するための試験 樹脂5種，480h	アルコール50%（6種）， ナフサ																															
アルコール濃度，サワー化，混合 影響検討のための追加試験 ゴム2種，72，144，480h	アルコール100%，サワー 化，2種混合，3種混合																															
アルコール濃度，サワー化，混合 影響検討のための追加試験 樹脂2種，480h	アルコール100%，サワー 化，2種混合，3種混合																															

# 記号, 略号表

## 1. 本資料における浸漬液の略号

E50	エタノール50%-ナフサ50%
nP50	n-プロパノール50%-ナフサ50%
iP50	i-プロパノール50%-ナフサ50%
nB50	n-ブタノール50%-ナフサ50%
iB50	i-ブタノール50%-ナフサ50%

## 2. 浸漬試験に使用した金属材料の記号

記号	材料種類	自動車の燃料供給系統部品としての使用例
A1050	純アルミニウム	デリバリパイプ, レギュレータ等に使用されるアルミニウム合金の代表成分
A6061	熱処理型アルミニウム合金展伸材	デリバリパイプ
ADC12	鋳造用アルミニウム合金	レギュレータ
Fe	鉄 (本試験ではSPCC鋼材を使用)	レギュレータ, デリバリパイプ, フューエルフィルターチューブ
Cu	銅	燃料ポンプ, フィードパイプ (メッキ被膜材), リターンパイプ (メッキ被膜材)
Ni	ニッケル	レギュレータ (メッキ被膜材), フューエルフィルターチューブ (メッキ被膜材)
Zn	亜鉛	燃料ポンプ (メッキ被膜材), 燃料タンク (メッキ被膜材)
Sn	錫	燃料ポンプ (メッキ被膜材), 燃料タンク (メッキ被膜材)