

# メタノール燃料中におけるめっき鋼板の腐食挙動におよぼすめっき種と鋼板成分中クロムの影響

樋口征順\*・水口俊則\*・麻川健一\*・片山俊則\*

## Effect of Plated Metals and Cr Contents in Steel on Corrosion Behavior of the Metal Plated Sheets in Methanol Fuel

Seijun HIGUCHI, Toshinori MIZUGUCHI, Ken-ichi ASAKAWA and Toshinori KATAYAMA

### Synopsis:

In order to develop the metal plated steel sheet for alcohol fuel tank corrosion of metals in methanol solution and effect of chemical composition of steel on corrosion behavior of surface finished steel were investigated.

Tin and nickel have corrosion resistance in methanol solution. In methanol containing formic acid, tin and nickel have nobler potentials than steel, so they have no ability of cathodic protection for steel. Tin or nickel plated steel corroded at the defect of plating layer in methanol containing formic acid with the yellow corrosion product. To avoid this phenomenon, using of chromium added steel as base metal is effective. Immersion potential of steel shifts to the noble by addition of chromium. The surface of steel was investigated by ellipsometry method and X-ray photoelectron spectroscopy method. And it is presumed that chromium added steel has corrosion resistance for methanol containing formic acid by the formation of  $Cr_2O_3$  film.

**Key words:** alcohol fuel; methanol; Cr added steel; formic acid; corrosion; cathodic protection; electrochemical measurement; surface analysis.

## 1. 緒 言

近年、メタノールは石油代替燃料あるいは低公害燃料として注目されており、次期自動車燃料として有望視されている<sup>1)</sup>。しかし、プロトン性極性溶媒である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を持つ。そのため、燃料タンク、キャブレター、燃料フィルター等、燃料にさらされる部分の材料の見直しが必要であり、種々の耐食性試験が実施されている<sup>2)3)</sup>。特に、現在、ガソリン用の燃料タンク用材料として使用されている Pb-Sn 合金めっき鋼板、すなわちターンめっき鋼板はメタノールにより激しく腐食される<sup>3)4)</sup>ため、これに適応可能な材料の選定あるいは材料の開発が必要である。そこで、本報ではメタノール燃料タンクに対する適正な表面処理鋼板の開発を目的として、まず各種金属の耐食性におよぼすメタノール中不純物の影響の検討を行い、適正めっき金属の選定を行った。

ついで、選定されためっき金属を被覆した表面処理鋼板の腐食挙動におよぼすメタノール中不純物の影響を明らかにし、さらに、耐食性におよぼす鋼成分の影響も明らかにした。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

本実験に用いた金属試料の化学成分を Table 1 に示す。また、Table 2 に示すように鋼成分の影響の検討に用いた鋼板は極低 C、Ti 添加鋼を基本として、これに Cr を添加した鋼である。この鋼は電解鉄を原料として真空溶解炉で目標成分に溶製され、熱間鍛造、冷間圧延によって 0.8 mm の鋼板に仕上げられた後、800°C-1 min の焼鈍により作成されたものである。エメリー研磨紙により金属試料および供試鋼をすべて段階的に 1000 番まで研磨した後、耐食性試験やその他の試験に用いた。

昭和 63 年 4 月本会講演大会にて発表 平成元年 11 月 2 日受付 (Received Nov. 2, 1989)

\* 新日本製鉄(株)八幡技術研究部 (Yahata R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1-1-1 Edamitsu Yahatahigashi-ku Kitakyushu 805)

Table 1. Chemical composition of specimens (wt%).

Sample	Chemical composition											
	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Ni	Cr	Sn	Zn	Fe
Sn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	99.9	ND	ND
Ni	ND	ND	0.19	ND	ND	0.45	0.16	99.0	ND	ND	0.02	0.06
Zn	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	99.99	ND
Al-Si	ND	9.4	ND	ND	ND	89.1	ND	0.09	0.04	ND	ND	1.38
Steel	0.052	0.017	0.21	0.011	0.010	0.042	0.01	0.02	0.06	ND	ND	—

ND: Not detected (<0.01 wt%) —: Not measured

Table 2. Chemical composition of steel specimens tested (wt%).

Steel	Chemical composition											
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Ni	Cr	Cu	Mo	
3% Cr added	0.003	0.02	0.20	0.011	0.004	0.039	0.12	<0.01	2.96	<0.10	<0.10	
5% Cr added	0.004	0.02	0.24	0.012	0.005	0.040	0.15	0.06	5.53	<0.10	<0.10	
7% Cr added	0.003	0.01	0.18	0.008	0.004	0.038	0.10	<0.01	7.20	<0.10	<0.10	
9% Cr added	0.003	0.01	0.19	0.009	0.004	0.036	0.10	<0.01	9.09	<0.10	<0.10	
11% Cr added	0.006	0.48	0.36	0.020	0.003	0.062	0.32	0.07	10.71	<0.10	<0.10	

Table 3. Composition of methanol solutions.

No.	Composition
1	Methanol alone
2	Methanol containing 0.1 vol% formaldehyde
3	Methanol containing 0.1 vol% formic acid

## 2.2 浸漬試験

200 cc の腐食液を入れたガラス瓶に寸法が  $0.8 \times 30 \times 70 \text{ mm}^3$  の金属試料を浸漬した後、 $60^\circ\text{C}$  の恒温槽に10日間保持し、金属溶出量を高周波誘導プラズマ発光分析装置(ICP)により測定した。腐食液としてはメタノールおよび各種不純物を含むメタノールを使用した。不純物としてはメタノールの酸化により生成するホルムアルデヒドおよびギ酸を選択した。その腐食液の組成をTable 3に示す。腐食液には含水率0.1 wt%以下の特級試薬として市販されているメタノールを用いた。また、ホルムアルデヒドについては含有率35 wt%のギ酸については含有率88 wt%の市販品を用いた。腐食液を生成した系については一部、X線回折による腐食物の同定も行った。

## 2.3 電気化学的測定

メタノール中における表面処理鋼板の腐食挙動を把握するため、腐食電位、分極、およびガルバニック腐食電流の測定を行った。参照電極には飽和甘汞電極を用いた。測定はすべて $27^\circ\text{C}$ 、大気開放下において行った。また、分極測定およびガルバニック腐食電流測定には溶液の導電性確保のため、支持電解質として0.1 mol/lの $\text{LiClO}_4$ を加えた。

腐食電位を以下の方法により測定した。メタノール溶液を入れたガラス瓶を二つ用意し、両者をメタノール溶

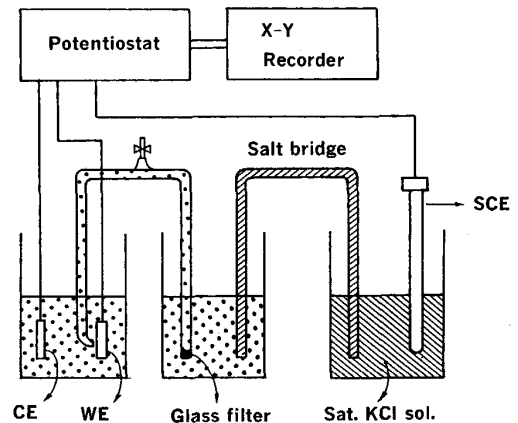


Fig. 1. The apparatus of polarization measurement.

液で満たしたガラス管でつなぐ。一方を作用極とし、他方を寒天塩橋を用いて参照電極側とつなぐ。寒天塩橋より測定系への水の浸入が考えられることから、前記のメタノール溶液を満たしたガラス管の両端にガラスフィルターを取り付けた。また、水の混入の影響も考え、電位が定常値となる浸漬20 min後の値を腐食電位とした。

分極測定は日亜計器製CW-E2型ポテンシオスタットを用い、電位走査法により行った。実験に用いた装置の模式図をFig. 1に示す。走査速度は1 mV/s、電極は $20 \times 20 \text{ mm}^2$ を残してエポキシ系樹脂でシールした。

金属試料-鋼板間のガルバニック腐食電流の測定は日亜計器製N-HT-5M型無抵抗電流計にて測定を行った。電極面積は両方とも $20 \times 20 \text{ mm}^2$ 、極間距離は20 mmである。

## 2.4 表面処理鋼板の耐食性試験

フェロスタン浴を用いて $45^\circ\text{C}$ 、電流密度 $7 \text{ A/dm}^2$ にて $20 \text{ g/m}^2$ のめっきを施したSnめっき鋼板およびワッ

ト浴を用いて 50°C, 電流密度 10 A/dm<sup>2</sup> にて 20 g/m<sup>2</sup> のめっきを施した Ni めっき鋼板を供試材として用いた。Sn めっき鋼板については 150 mmφ のブランクサイズより直径 75 mm, 深さ 40 mm に円筒絞り加工を施した。Ni めっき鋼板についてはめっき層が硬質なため, 深絞り加工が困難であったことから, 絞り深さを 20 mm とした。腐食溶液を前者では 100 cc, 後者では 20 cc を加え, プラスチックの蓋で封入した後, 27°C において 3 か月間保持した。溶液中へ溶出した金属量は ICP により分析した。

なお, 本研究のめっき鋼板の付着量は自動車用の電気めっき鋼板に一般に採用されているめっき量に対応して, 20 g/m<sup>2</sup> とした。

### 2.5 酸化膜測定試験

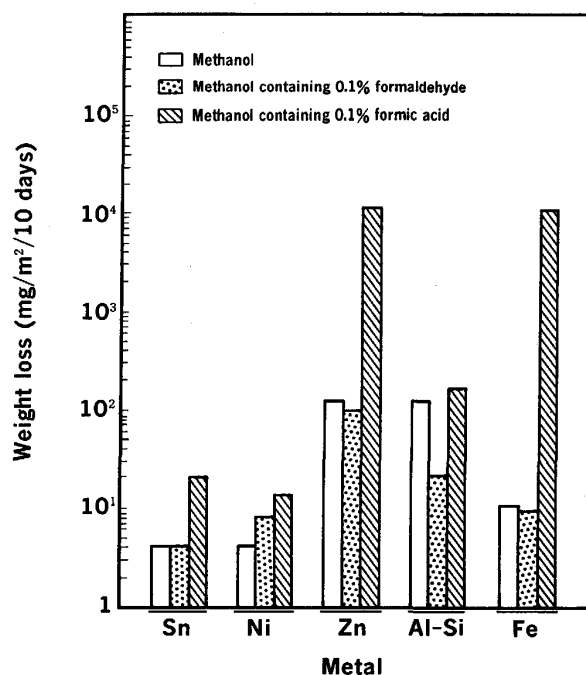
鋼の酸化膜の生成状態および腐食溶液中におけるその溶解挙動についての知見を得るため, エリプソメトリー法を適用した。測定には島津製作所製 AEP-100 型エリプソメーターを用いた。供試サンプルの表面にダイヤモンド研磨を施し鏡面仕上げとし, さらに測定直前にアセトン中で超音波洗浄を行った。レーザー光の入射角が 60° になるように供試サンプルをパイレックス製の溶液セル内にセットし, 所定の腐食液を注入して, 液中における酸化膜の状態を測定した。酸化膜の光学定数の算出にあたっては鋼の素地の光学定数である屈折率 ( $N_{sub}$ ) と吸収率 ( $K_{sub}$ ) が必要である。SUGIMOTO と MATSUDA<sup>5)</sup> は臭素メタノール溶液によって表面皮膜を剝離した後, 直ちにセル内の溶液を脱水メタノールに置換して, Fe および Fe-Cr 合金の素地の光学定数を求めている。我々はこの値を用いて酸化膜の光学定数を算出した。

また, 鋼表面に大気中で生成されている酸化膜の同定には光電子分光分析装置 (XPS) を用いた。測定には ESCA-850 型装置を用い, Target: Mg, Voltage-current: 10 kV-30 mA, スキャニング速度 0.05 eV/s の条件により測定を行った。エッチングは Voltage-current: 2 kV-30 mA の条件下でアルゴンスパッター法により行った。

## 3. 結 果

### 3.1 メタノール燃料中における各種金属の耐食性と腐食挙動

メタノール燃料に適用可能なめっき金属を選定するために, まず工業的に鋼板への表面処理が容易である Sn, Ni, Zn, Al-Si 合金および下地となる鋼板 (Fe) の耐食性を検討した。Fig. 2 はメタノールおよび不純物を含むメタノール中での浸漬試験の結果である。Sn お



Temperature: 60°C Duration: 10 days

Fig. 2. Effect of impurity in methanol on the weight loss in immersion test.

よび Ni はいずれの溶液に対しても金属溶出が小さく, 耐食性にすぐれている。Al-Si 合金はギ酸の存在により孔食の起点と思われる点状の変色が見られた。また, Sn や Ni に比較して金属溶解量も大きい。一方, Zn および Fe はギ酸を含有するメタノール中において大きく腐食した。Zn は白色で粉状の腐食物を生成した。Fe では淡黄色で針状の腐食物を生成した<sup>6)</sup>。Fe より生成した腐食物の X 線回折図を Fig. 3 に示す。この図に明らかのように腐食生成物の主体は Fe (COOH)<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O であり, また一部 Fe (COOH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O に相当する腐食物の生成が示唆された。以上のように不純物の影響としてはギ酸の影響が大きく, ホルムアルデヒドの影響は小さい。ギ酸はプロトン供与基を持つものに対してホルムアルデヒドは非プロトン性であることに起因するものと推察される。このことはこの腐食が電気化学的反応に起因することを示唆するものである。

これら金属の各溶液に対する腐食電位を Fig. 4 に示す。溶液中に添加したギ酸によって Zn および Fe の腐食電位の低下が見られる。浸漬試験の結果からも推察されるように, これはギ酸によりアノード活性溶解反応が促進されたためと考えられる。Sn および Ni はギ酸による電位の変化は小さい。これはアノード反応に対するギ酸の影響が小さいことを示しており, 浸漬試験の結果と一致する。

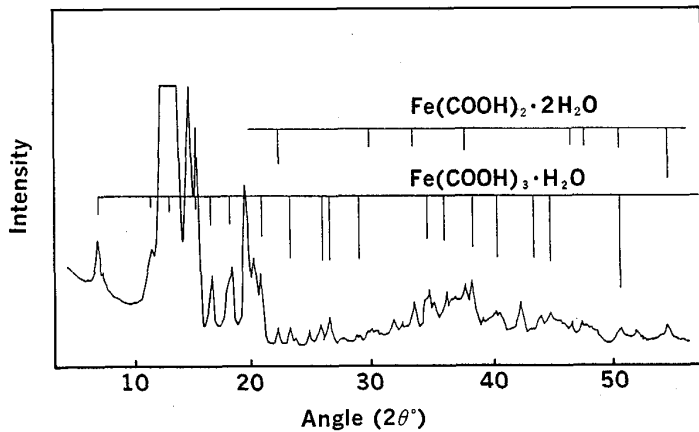


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of the corrosion product of Fe after the immersion test performed in methanol containing 0.1% formic acid.

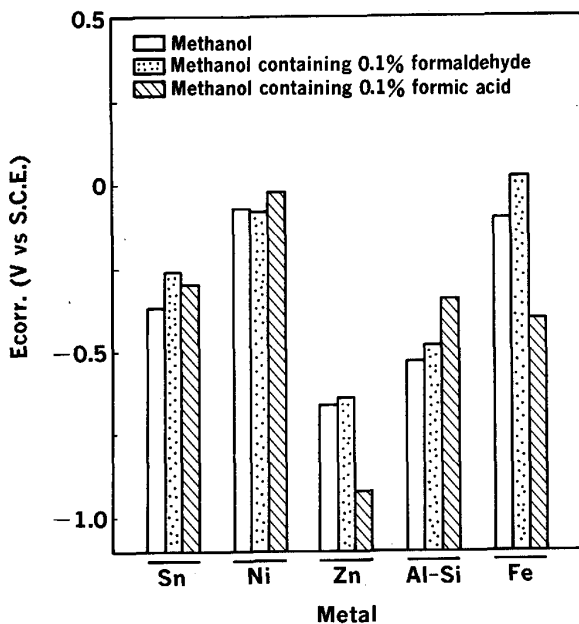


Fig. 4. Comparison of  $E_{corr.}$  value of metal in methanol containing various impurities.

浸漬試験の結果よりメタノール燃料タンク用材料としては Sn あるいは Ni めっき鋼板が適しているものと考えられる<sup>7)8)</sup>。しかし、ギ酸により Fe の腐食電位が低下し、Sn あるいは Ni を鋼板に被覆した場合、めっき欠陥部において Fe のガルバニック腐食が懸念される。

### 3.2 メタノール溶液中における Sn-Fe および Ni-Fe 間のガルバニック腐食挙動

ギ酸は Fe の腐食電位に大きく影響をおよぼすことから、表面処理鋼板のガルバニック腐食挙動に対する影響が大きい。そこで、ギ酸の影響に特に着目して Sn-Fe 間および Ni-Fe 間のメタノール中での電気化学的な腐食挙動について検討を行った。Fig. 5 に Sn, Ni および Fe の腐食電位におよぼすギ酸量の影響を示した。Sn および Ni の腐食電位は若干貴な方向に移行するもの

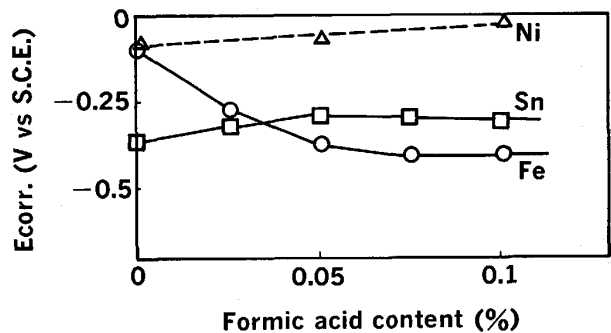


Fig. 5. Effect of the formic acid content in methanol on  $E_{corr.}$ .

大きな影響を受けない。ギ酸量が 0 から 0.05 vol% の間において Fe の腐食電位は 0.3 V ほど卑な方向に移行する。0.03 vol% 以上のギ酸を含有するメタノール中では Sn と Fe との腐食電位が逆転するため、Sn による Fe のカソード防食は期待されなくなる。なお、ギ酸を 0.05 vol% 以上含有するメタノール中において Fe の腐食電位は定常値を示すことから 0.1 vol% ギ酸含有メタノールを標準的腐食液とした。

0.1 vol% のギ酸を含有するメタノール中における Sn-Fe および Ni-Fe 間のガルバニック腐食挙動を Fig. 6 に示す。Sn および Ni のいずれも Fe を腐食する方向に電流は流れた。Sn と Fe の腐食電位は近いので、腐食電流は  $0.75 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  程度の小さな値であるが、Ni では電位差が 0.3 V 以上であるため、 $130 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  の大きな電流が流れ、Fe の腐食が著しく促進される。

したがって、Sn あるいは Ni めっき鋼板はめっき原板が普通鋼の場合、ギ酸を含有するメタノール中においてめっき欠陥部から Fe が溶出し、孔食を生じる可能性がある。

### 3.3 Sn-Fe および Ni-Fe 間のガルバニック腐食挙動におよぼす鋼成分中 Cr の影響

孔食の懸念の回避を目的としてギ酸含有メタノール中

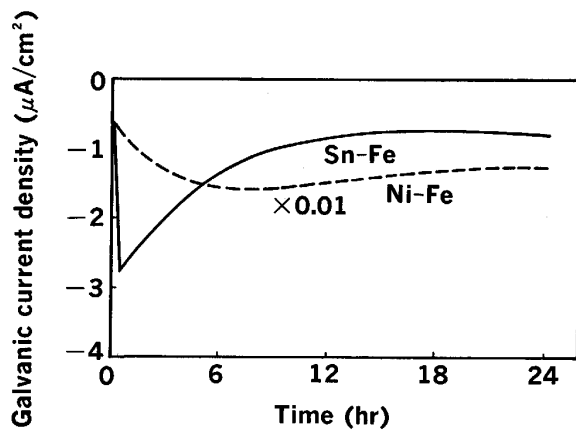


Fig. 6. Time variation of corrosion current density for the coupling system Sn-Fe or Ni-Fe in methanol containing 0.1% formic acid.

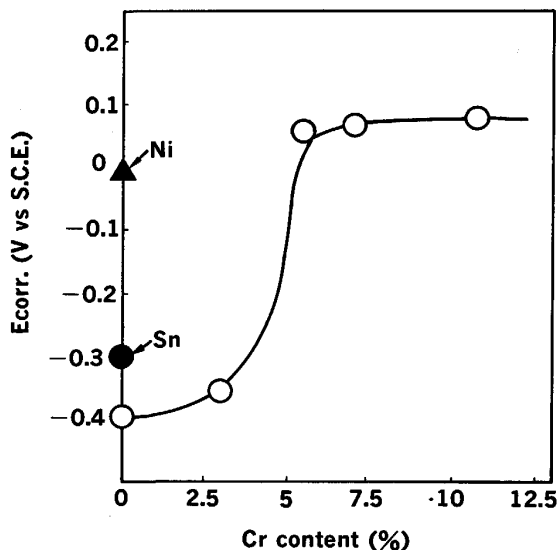


Fig. 7. Effect of Cr content in steel specimen on  $E_{corr.}$  in methanol containing 0.1% formic acid.

でも腐食電位の変化の小さい鋼種を検討した。Cr は鋼の耐食性向上に最も効果のある元素の一つとして知られていることから、Sn-Fe および Ni-Fe 間のガルバニック腐食挙動におよぼす鋼中の Cr 含有量の影響を検討した。

ギ酸を含有するメタノール中での腐食電位におよぼす鋼中 Cr 含有量の影響を Fig. 7 に示すように、5 wt% 以上の Cr を含有することにより腐食電位が Sn や Ni のそれよりも貴な値を示す。これは Cr の添加により酸化膜の性状に変化が生じ、その結果として、Fe の活性溶解が抑制されるためと考えられる。

Sn-鋼間および Ni-鋼間のカップル腐食電流におよぼす鋼中の Cr 含有量の影響を検討した結果を Fig. 8 に示す。Sn では 5 wt% 以上の Cr を含有する鋼板に対し

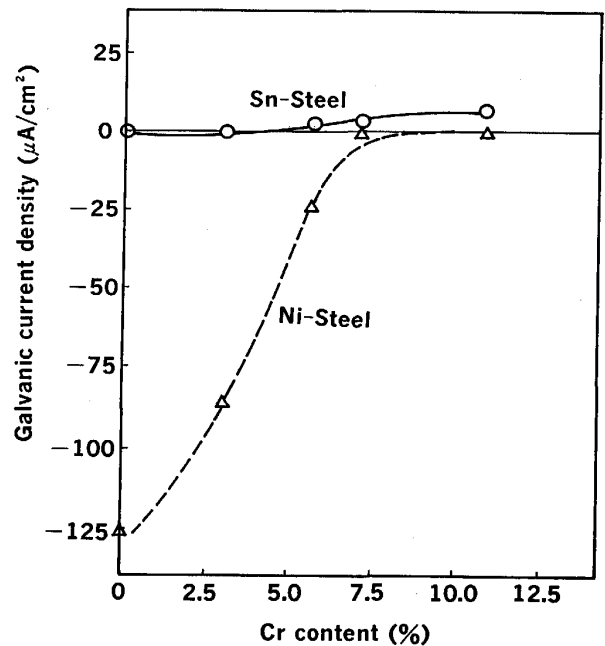


Fig. 8. Effect of Cr content in steel specimen on the corrosion current density for the coupling system Sn-steel or Ni-steel in methanol containing 0.1% formic acid.

て鋼板を犠牲防食する。Ni はそれ自体の腐食電位が貴なため、鋼中の Cr 含有量が 11 wt% 以上で鋼板を犠牲防食する。

従って、ギ酸含有メタノールに対して孔食の懸念のない表面処理鋼板を得るためには、Sn めっき鋼板については 5 wt% 以上の Cr を含有する鋼を、Ni めっき鋼板については 11 wt% 以上の Cr を含有する鋼を下地鋼板として用いることが有効である<sup>9)~12)</sup>。

### 3.4 Sn および Ni めっき鋼板のギ酸含有メタノールに対する耐食性

Cr 添加鋼に対して Sn あるいは Ni めっきを行い、燃料の封入試験を実施後、溶液中に溶出した金属を分析した。その結果を Fig. 9 に示す。

電気化学的な測定結果より推察されるように Sn めっき鋼板では鋼中の Cr 含有量が 5 wt% 以上で Fe の溶出が抑制される。Ni めっき鋼板では Cr 含有量 5 wt% 以上で Fe の溶出量は著しく減少するが、めっき欠陥部よりの赤錆発生が見られた。Ni めっき鋼板は孔食の危険性を回避するにはめっき原板の Cr 含有量 11 wt% 以上で、また、実用的には Ni-鋼間のガルバニック腐食電流の著しく減少する 7 wt% 以上で有効と考えられる。

### 3.5 ギ酸含有メタノール中における鋼の腐食挙動におよぼす鋼中 Cr の影響

ギ酸含有メタノール中における Sn および Ni めっき

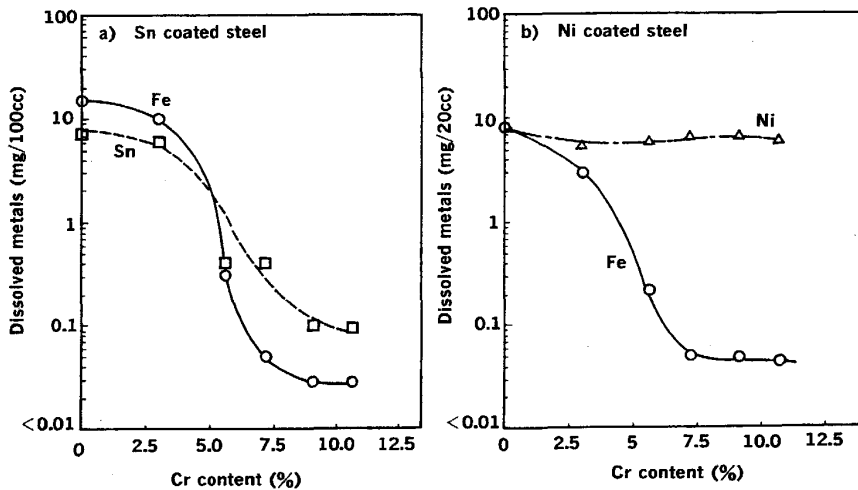


Fig. 9. Effect of Cr content on the dissolution of metal during the enclosure cup test (Methanol containing 0.1% formic acid was enclosed in a Sn or Ni coated cup for 3 months).

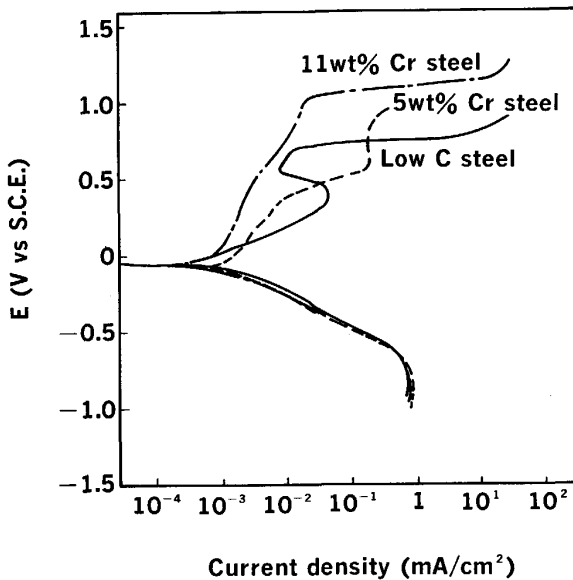


Fig. 10. Polarization curves of steel of different Cr content in methanol.

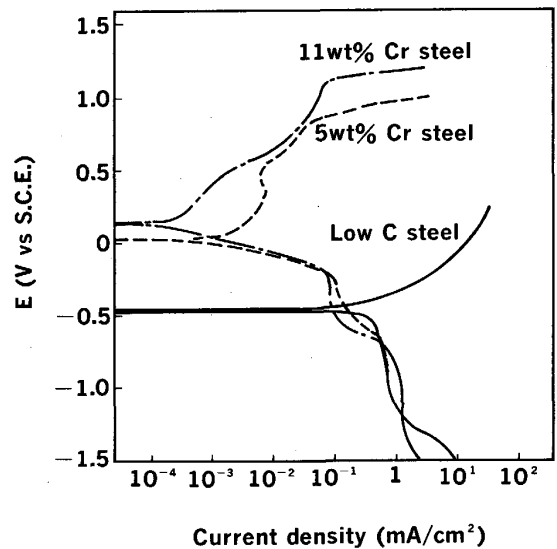
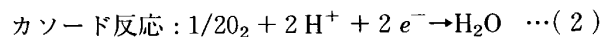
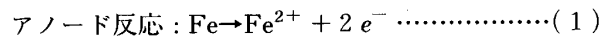


Fig. 11. Polarization curves of steel of different Cr content in methanol containing 0.1% formic acid.

鋼板の耐食性は下地鋼板に Cr 添加鋼を用いることにより著しく向上する。これは Sn あるいは Ni めっき層による犠牲防食効果と同時に、下地鋼板の耐食性向上の寄与も大きいと考えられる。そこで、メタノール中における鋼の腐食挙動の検討を目的として分極の測定を行った。Fig. 10 はメタノール中における鋼の分極曲線である。\$i\_{corr}\$ はいずれも \$1 \mu\text{A}/\text{cm}^2\$ 以下であり、また鋼中 Cr 含有量によらず、ほぼ同一の腐食電位を示す。カソード側ではいずれも \$0.7 \text{ mA}/\text{cm}^2\$ 付近で酸素の限界拡散電流に伴うプラトーが見られる。アノード反応は鋼中 Cr によらず、各鋼板とも分極が大きく、その表面に生成されている酸化膜あるいはこれに起因して溶液中での酸化膜の生成により、耐食性に優れていることを示唆する。特に、鋼板間の比較では、鋼中 Cr 含有量の増加とともに

にその傾向は大きくなる。

Fig. 11 は 0.1 vol% ギ酸含有メタノール中における分極曲線である。また、5 wt% および 11 wt% Cr 含有鋼もギ酸の影響は小さく、これらの鋼板上に生成する皮膜がギ酸の影響を受けにくいことを示している。普通鋼ではアノード分極に大きな影響を受け、その腐食電位は \$-0.4 \text{ V}\$ まで移行するとともに分極直後に活性溶解が始まることにより \$i\_{corr}\$ が \$0.5 \text{ mA}/\text{cm}^2\$ まで増大する。まず、プロトンの多く含まれるメタノール-ギ酸溶液に浸漬されることによって、鋼表面の酸化膜が溶解される。ついで、次式に従って腐食が進行するものと推察される。



これに続く化学反応として、

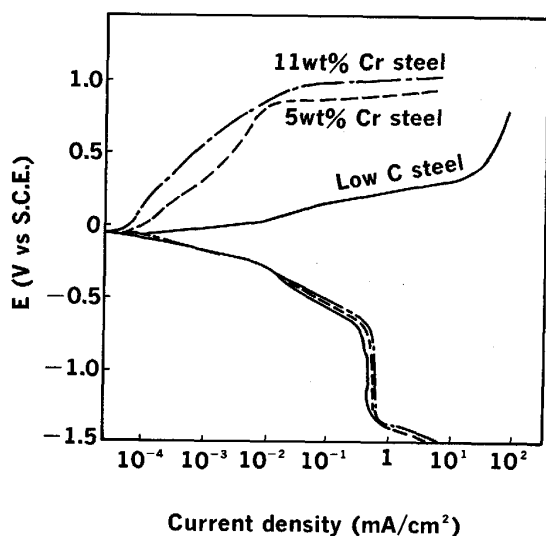


Fig. 12. Polarization curves of steel of different Cr content in methanol containing 1.77 g/l sodium formate.

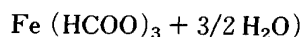
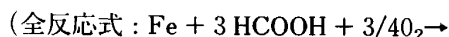
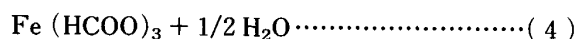
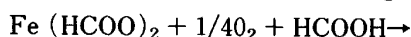
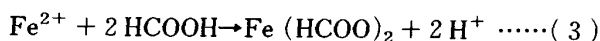


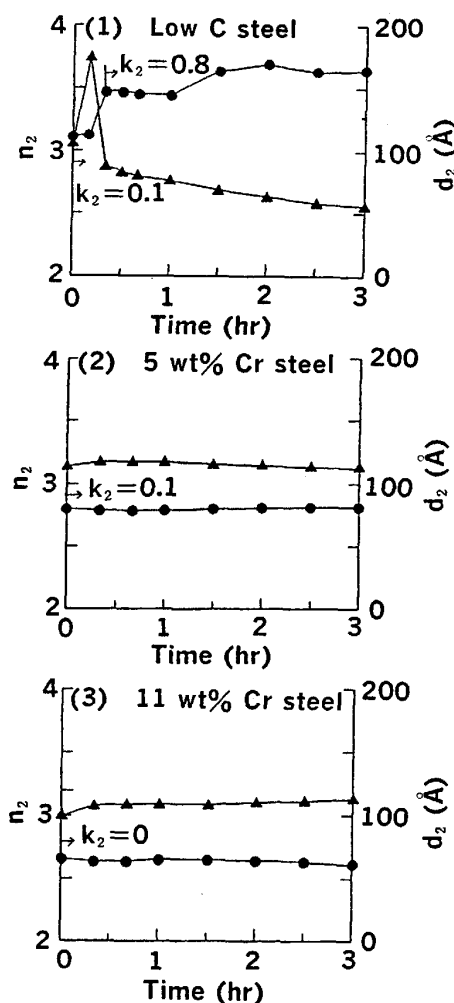
Fig. 12 は 0.1 vol% ギ酸と等量である 1.77 g/l ギ酸ナトリウム含有メタノール中における分極曲線である。この結果に示されるように、ギ酸イオンが存在しても、プロトン含有量が少ない場合には、鋼表面の酸化膜は溶解されないため、浸漬電位は卑な方向に大きく移行しない。また、アノード分極により鋼板の溶解は促進される傾向は見られるものの腐食電流は  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  以下と非常に小さい。したがって、鋼表面の酸化膜の存在により、腐食が抑制されていることから、前述の考え方を裏付けるものである。

以上のようにギ酸を含有したメタノール中における鋼の耐食性は表面の酸化膜の性状が関与しているものと考えられる。

### 3.6 ギ酸含有メタノール中における鋼板表面の酸化膜

中川ら<sup>13)14)</sup>は、メタノール中における軟鋼の腐食挙動を検討し、pH の低下あるいは  $\text{Cl}^-$  の増加により不動態膜が生成しがたくなるとともに活性溶解が促進されることを報告している。メタノール中における腐食挙動は鋼の表面酸化膜の状態に影響されるものと考えられるので、ギ酸含有メタノール中における酸化膜の光学定数および厚さの測定をエリプソメトリー法で測定した。その結果を Fig. 13 に示す。

普通鋼の場合、溶液中に浸漬した直後の表面の酸



● : Refractive index ( $n_2$ ) ▲ : Oxide film thickness ( $d_2$ )

Fig. 13. Time variation of refractive index and thickness of oxide film of steel of different Cr content in methanol containing 0.1% formic acid ( $K_2$  values shown in figure show extinction index).

化膜の屈折率は 3.4 である。WINTERBOTTOM<sup>15)</sup> の測定によるとヘマタイト ( $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の屈折率は 3.46 であることから、大気中で生成している普通鋼上の酸化膜は  $\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$  を主体とする皮膜であると考えられる。しかし、浸漬後短時間で酸化膜厚みの変動は大きく、酸化膜の溶解が促進されることを示す。すなわち、浸漬後酸化膜の溶解過程における過渡現象により厚みは増すものの経時とともにその酸化膜は溶解し、その厚みは減少する。また、屈折率の変化は酸化膜の質が変化していることを示唆している。一方、5 wt% Cr 含有鋼および 11 wt% Cr 含有鋼は浸漬後に酸化膜の屈折率および厚みに大きな変化はない。酸化膜の厚みはいずれも約  $100 \text{ \AA}$  である。5 wt% Cr 含有鋼の酸化膜の屈折率は 3.0、11 wt% Cr 含有鋼のそれは 2.7 である。SUGIMOTO と MASTUDA<sup>5)</sup> は  $1 \text{ mol/l-Na}_2\text{SO}_4$  中でアノード分極により不動態化した

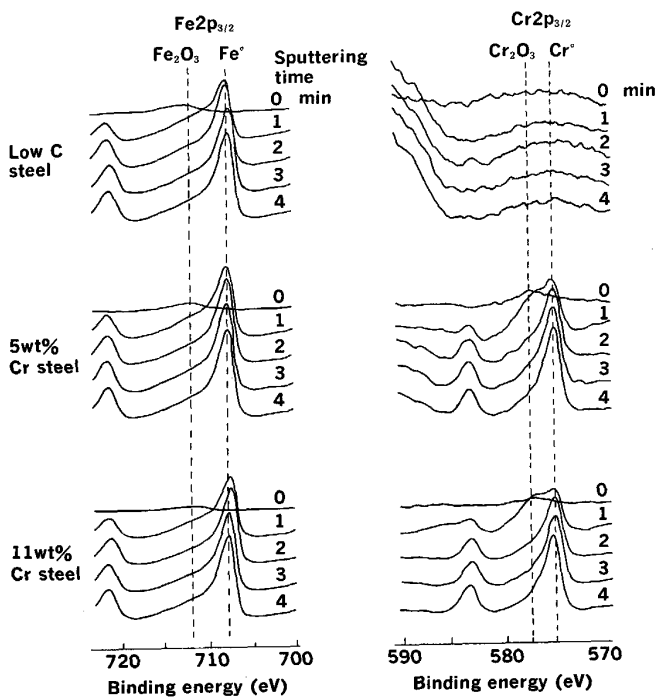


Fig. 14. Surface analysis of low C steel and Cr added steel by XPS.

Fe-Cr 合金の表面の酸化膜の光学定数を測定し、 $\text{pH} = 2$  の溶液において 5% Cr-Fe 合金、10% Cr-Fe 合金のそれぞれの屈折率として 3.0 および 2.5 を得ている。これは我々が得た値に近い。HOLLIDAY と FRANKENTHAL<sup>16)</sup> は軟 X 線分光により 10 wt% Cr 含有鋼の表面酸化膜の分析を行い  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の生成を推定している。また、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の屈折率として 2.55<sup>17)</sup> なる値も報告されている。そこで Cr 含有鋼上の  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の有無を確認するため、XPS 測定を行った。Fig. 14 に結果を示すように 5 wt% Cr 含有鋼においても  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の他に  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  も検出することができた。5 wt% Cr 含有鋼の表面の酸化膜は  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の混合の皮膜より形成され、11 wt% Cr 含有鋼はさらに  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の比率高い皮膜により形成されているものと推察される。すなわち、ギ酸の含有されるメタノール溶液中で酸化膜の溶解還元が律速となってその後の腐食反応を促進することとよく一致する。したがって、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  皮膜による隠ぺい率の高い鋼板ほどギ酸含有メタノール中において耐食性がすぐれていると考えられる。

#### 4. 結 言

メタノール燃料の貯蔵に使用可能な表面処理鋼板の開発を目的とし、各種不純物を含むメタノール中における

金属の耐食性について検討を行った。その結果、Sn および Ni が耐食性にすぐれていることを確認した。これらの金属を被覆した表面処理鋼板はギ酸含有メタノール中で孔食の危険性が示されたことから、孔食の回避を目的として鋼中への Cr 添加の影響を検討し、次のことを明らかにした。

(1) 普通鋼の腐食電位はメタノール中へギ酸を添加することにより卑な方向に移行する。そのため、めっき原板として普通鋼を使用した Sn および Ni めっき鋼板はギ酸含有メタノール中において孔食の危険性を有する。

(2) 下地鋼板に Cr 含有鋼を用いることによりギ酸含有メタノール中でのカソード防食が可能となる。これに必要な Cr 含有量は Sn めっき鋼板で 5 wt% 以上、Ni めっき鋼板で 11 wt% 以上である。

(3) Cr 含有鋼がギ酸含有メタノール中において安定であるのは表面の酸化膜の安定性によることが推定された。0 wt% Cr 含有鋼では  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を主体とする酸化膜であり、5 wt% Cr 含有鋼では  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の混合による酸化膜、11 wt% Cr 含有鋼ではさらに  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の比率の高い酸化膜であることが推定された。

#### 文 献

- 1) 金 栄吉: 鉄と鋼, **75** (1989), p. 732
- 2) L. ULLER and O. F. FERREIRA: 11th Int. Sympo. on Alcohol Fuels Vol. I, Canada (1984), A-66
- 3) K. TACHIKI, A. ANJYU and K. NIWA: 11th Int. Sympo. on Alcohol Fuels, Japan (1988), p. 691
- 4) 岩井信夫: 代替燃料エネルギーとしての燃料アルコールの問題, 第2巻 (ATF 国内委員会) (1981), p. 4 [開発社]
- 5) K. SUGIMOTO and S. MATSUDA: Met. Sci. Eng., **42** (1980), p. 181
- 6) 松倉亀雄, 佐藤一昭, 子甲康二: 鉄と鋼, **62** (1976), p. 1025
- 7) 樋口征順, 蒲田 稔, 田野和広, 大賀智也: 特公昭 63-23276
- 8) 樋口征順, 蒲田 稔, 田野和広: 特公昭 64-474
- 9) 樋口征順, 麻川健一, 水口俊則, 藤永 実: 特公昭 63-66916
- 10) 樋口征順, 麻川健一, 水口俊則, 藤永 実: 特公昭 64-475
- 11) 樋口征順, 大八木八七, 大賀智也, 水口俊則, 辻村銑吉: 特開昭 61-6293 (公告)
- 12) S. HIGUCHI, Y. OYAGI, T. OGA, T. MIZUGUCHI, S. TSUJIMURA, T. KATAYAMA, F. YAMAMOTO and K. ASAKAWA: U. S. patent 4731301
- 13) 中川善隆, 入江泰佑, 水流 徹, 春山志郎: 鉄と鋼, **72** (1986), S 687
- 14) 中川善隆, 入江泰佑, 水流 徹, 春山志郎: 鉄と鋼, **72** (1986), S 1533
- 15) A. B. WINTERBOTTOM: J. Iron Steel Inst., **165** (1950), p. 9
- 16) J. E. HOLLIDAY and R. P. FRANKENTHAL: J. Electrochem. Soc., **119** (1972), p. 1190
- 17) Handbook of Chemistry and Physics 47th edn., Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio (1968), p. B192