



受賞技術-11

耐食性を向上させた自動車燃料タンク用鋼板の開発

Development of Highly Corrosion-Resistant Sn-Zn Coating Steel Sheet for Automotive Fuel Tanks

新日本製鐵(株) 八幡技術研究部
主任研究員

後藤靖人 Yasuto Goto

新日本製鐵(株) 八幡技術研究部
主幹研究員

黒崎将夫 Masao Kurosaki

1 諸言

自動車燃料タンクは安全や環境に関する厳しい性能が求められる代表的な重要保安部品である。わが国で生産される自動車燃料タンクの約2/3は鋼板製であり、その大半を供給する新日本製鐵には、環境の変化に伴う新たなニーズを満足する材料を開発し、提供することが必要とされてきた。

1960年代に新日本製鐵は米国で開発された溶融Pb-Snめっき鋼板に改良を加え、ターンシート¹⁾を完成させた。しかし、1990年頃から環境負荷物質の規制強化により、Pbフリー化が志向されるようになった。ターンシートに代替する溶融Sn-Znめっき鋼板(エココート®-T)と溶融Alめっき鋼板(アルシート®²⁾)の供給を1990年代から開始した。なかでもエココート®-Tは、「環境負荷物質フリー」・「優れた内・外面耐食性」・「ターンシートとほぼ同等な生産技術特性(プレス性・各種接合性・塗装性)を有する」といった特性が自動車メーカーより認知され、広く使用された³⁻⁵⁾。

しかし、2000年代に入ってから、耐用年数の長期化(米国LEV-II規制15年15万マイル保障)に対応するための塩害耐食性向上、エタノール混合ガソリン・バイオディーゼル(脂肪酸メチルエステル混合軽油)等の多種多様な燃料に対する内面耐食性が要求された。そこで、著者らはエココート®-Tのめっき組織と腐食機構に着眼した耐食性向上策を検討した。その結果、エココート®-Tのめっき組成を変更することなく、めっき凝固組織制御により、自動車燃料タンクの内・外面耐食性を向上させる技術を開発するに至った。

本開発品は、第41回市村産業貢献賞を受賞している。本稿では、めっき組織を改良した新規開発の溶融Sn-Znめっき鋼板(エココート®-S)について、その凝固挙動および特性を紹介する。

2 めっき組織の差異とSn-Znの凝固挙動

2.1 エココート®-Sとエココート®-Tのめっき組織

エココート®Sとエココート®Tのめっき組織を図1に、また図2にSn-Zn系の二元状態図を示す⁶⁾。両者の組成はSn-7mass% Znで、バリアー型防食や優れた延性を持つSnと犠牲防食能を持つZnの特性を兼備させ、初晶Znが晶出しない

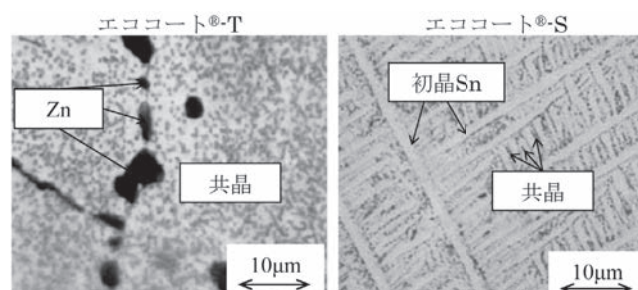


図1 エココート®-Sとエココート®-Tのめっき組織の比較

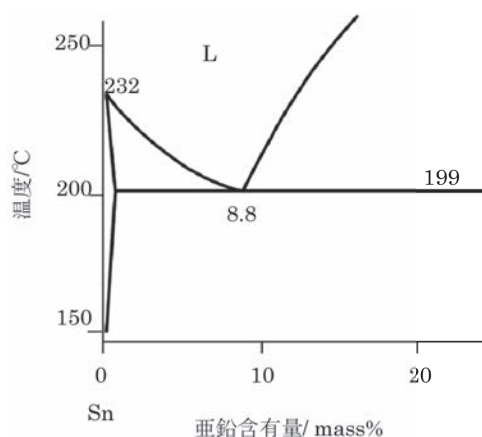


図2 Sn-Zn二元系状態図

ように亜共晶（本稿では共晶組成；Sn-8.8mass% ZnよりZnの少ない組成を亜共晶と表現する）に設定した⁷⁾。

エココート®-Tには初晶Znは認められないが、平衡状態図に対応した量比に見合う初晶Snも認められない。また、粒界に相当する部位に約10 μ mのZnが存在している。このZnはめっき層を貫通し、地鉄まで到達している場合もあり、過剰なZnの溶出が懸念された。また、Znが優先的に溶解し耐食性を劣化させることが明らかになった。

2.2 一方向凝固実験

上記のようにエココート®-Tのめっき組織は平衡状態図から予測される凝固組織とは乖離していた。このような凝固組織となるメカニズムを解明するために一方向凝固によりSn-Znの基礎的な凝固挙動を検証した。Sn-Znの共晶組成であるSn-8.8mass% Znを基準とし、亜共晶から過共晶までの合金を一方向凝固させ組織観察を行った。

図3に亜共晶組成であるSn-7.92mass% Znの凝固組織を示す。初晶Snは観察されず、共晶のみであり、粒界に相当する部位にZnが存在していた。

観察された凝固組織に対するZn濃度と成長速度の影響を図4に示す。亜共晶領域でも共晶のみが観察できるカップル

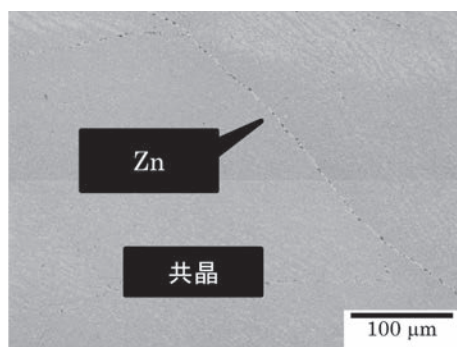


図3 一方向凝固横断面像 Sn-7.92mass%Zn 成長速度=83 μ m/s.⁸⁾

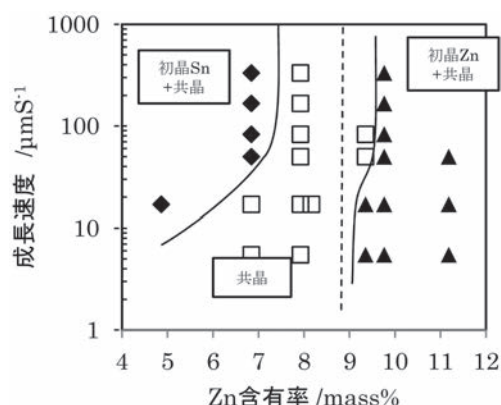


図4 Sn-Zn系のカップルドゾーン⁸⁾

ドゾーンが比較的広い範囲で存在し、このカップルドゾーン内の凝固組織はエココート®-Tのめっき組織と同一であった。

2.3 めっき組織制御への展開

一方向凝固試験から推定されるエココート®-Sとエココート®-Tの凝固過程を図5に示す。エココート®-Tでは過冷却が生じ凝固組織は平衡状態図からは乖離した凝固組織となり、粗大Znが偏析したと考えられる。

この対策として、溶融めっき前の鋼板に特殊前処理を施し、初晶Snが晶出し易い鋼板／めっき界面状態を溶融めっき凝固前に形成することにより、初晶Snをデンドライト状に晶出させた後、Sn-Zn共晶が凝固するように制御した。その結果、粗大Znの晶出は回避され、1 μ m未満のZnがめっき層全体に微細分散した組織(図1右図)を有するエココート®-Sを安定して生産することに成功した。

3 エココート®-Sの各種特性調査

自動車燃料タンク材に求められる特性は、(1) 内面耐食性、(2) 外面耐食性、(3) 接合性（抵抗溶接性など）、(4) プレス成

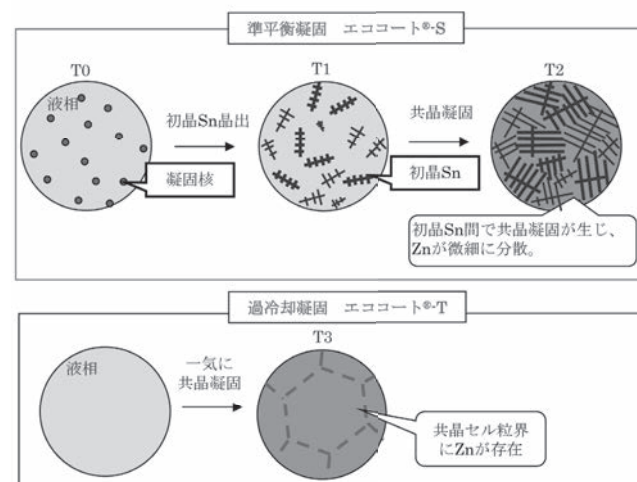
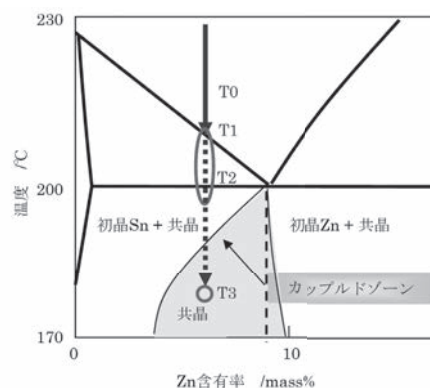


図5 エココート®-Sとエココート®-Tの推定凝固過程

形性がある。前述のように自動車燃料タンクは重要保安部品であり、腐食欠陥による燃料漏洩は重大事故に繋がるため耐食性が最も重要視される。特に内面耐食性に関しては、燃料が変質（酸化劣化）し生成する蟻酸や酢酸といった有機酸が存在する市場での最悪腐食環境を想定した上での耐食性が重要である。また、自動車燃料タンクは床面に設置されることが多く、厳しい外面耐食性に曝される。更には限られた空間に最大限可能な容積を得るために複雑な形状を要求されるため、これに対応できるプレス成形性を有することも重要である。すなわち自動車燃料タンクの製造から使用に至る各過程で必要とする全ての特性をバランス良く具備することが重要である。

本試験に供試した自動車燃料タンク用材料を表1に示す。エココート®-S、エココート®-Tとも試験に際してはSn-Znめっき層の上にクロメートフリー皮膜を処理して使用した。比較材として従来から自動車燃料タンク用銅板として使用されてきたターンシートとアルシート®を用いた。

3.1 自動車燃料タンクの外面耐食性

自動車燃料タンクの複雑な形状を考慮し円筒カップを作製し供試材とした。また実際の自動車燃料タンクは塩害に対す

る耐食性を向上させるために外面は塗装されるが、めっき種の差異を明確にするために塗装有無の状態耐食性を評価した。腐食試験はJASO-M609-91（塩水噴霧：2時間→乾燥：60℃、20% RH、4時間→湿潤：50℃、95% RH以上、2時間／サイクル）とした。

無塗装材の外観写真を図6上段に示す。ターンシートは犠牲防食能を有さないため、端面部から赤錆が発生し、腐食が進展した。また、アルシート®も十分な耐食性を示さなかった。一方、犠牲防錆能を有するエココート®-Tは錆びの発生程度が軽微であった。更にエココート®-Sはめっき組織制御の効果で耐食性が向上し、赤錆が発生しなかった。

塗装材で外観写真を図6下段に示す。無塗装材と同様に、エココート®-Sはめっき組織制御の効果が塗装後耐食性にも反映されており、従来材と比較し耐用年数の長期化に寄与できる可能性を有する。

3.2 自動車燃料タンクの内面耐食性

外面耐食性と同様に円筒カップを作製し供試材とした。供試燃料としてはガソリンに加え、今後使用が拡大するバイオディーゼル、エタノール混合ガソリンを用いた。市場での燃料劣化を想定し、それぞれの燃料を酸化劣化させた。試験に用いた燃料条件を表2に示す。燃料を円筒カップ封入した後、所定温度で1000時間保持し耐食性を評価した。

劣化ガソリンを用いた場合の腐食外観を図7上段に示し

表1 試験に供した自動車燃料タンク用材料⁹⁾

	めっき		化成処理皮膜
	組成	付着量 g/m ² (片面)	
エココート®-S	Sn-7mass%Zn (新規開発品)	30	クロメートフリー
エココート®-T	Sn-7mass%Zn (現行品)	30	クロメートフリー
ターンシート	Pb-8mass%Sn	40	リン酸塩処理
アルシート®	Al-10mass%Si	40	クロメートフリー

表2 試験に供した燃料条件⁹⁾

試験燃料	内容
劣化ガソリン	劣化ガソリン+10vol%水；水中の初期有機酸濃度 蟻酸；100mg/l 酢酸；200mg/l, 塩化物イオン；100mg/l
劣化バイオディーゼル	(20vol%劣化RME [※] +軽油) + 10vol%水 ；燃料中の初期有機酸濃度 蟻酸10mg/l ※RME Rapeseed Methyl Ester
劣化エタノール	劣化エタノール+1vol%水；燃料中初期の有機酸濃度 蟻酸；100mg/l 酢酸；200mg/l

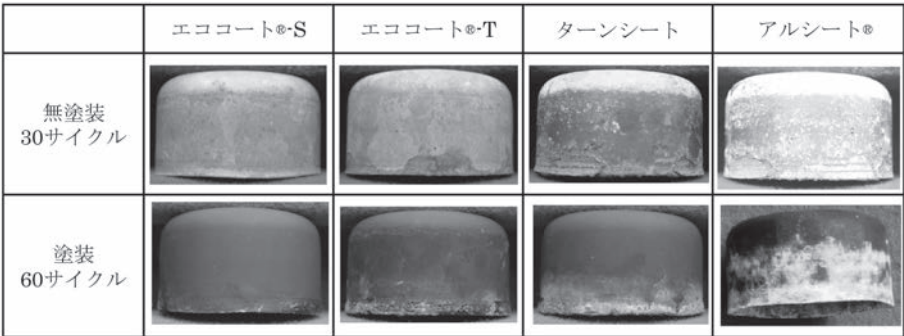


図6 外面耐食性試験⁹⁾

た。本試験では燃料が二相に分離し、水相側に蟻酸、酢酸が濃化するために、カップの底面が最も厳しい腐食環境になっている。ターンシートは水相に接している底面で0.2mm程度の腐食に至った。一方、エココート®-Tはターンシートより錆発生は少なく、水相に接している底面では若干の点錆が認められた。アルシート®、エココート®-Sは錆発生がエココート®-Tより更に抑制されていた。

次にバイオディーゼルを用いた場合の腐食外観を図7下段に示した。バイオディーゼルは原料の植物に由来する二重結合や三重結合を含むため、極めて酸化され易く、非常に厳しい腐食環境になることが想定された。事実、比較材は劣化ガソリンに比べると腐食が進展していた。一方、エココート®-Sは燃料の劣化物の付着による変色が認められる程度で錆発生が抑制されていた。めっき主成分のSnが有機酸に比較的安定であることとZn微細分散の効果により、良好な耐食性を維持したためと考えられる。

なお、エタノール混合ガソリンを用いた場合の腐食環境は劣化ガソリンに水を添加した条件よりマイルドになる。エタノール混合ガソリンでは、有機酸が多少存在してもエステル化するため腐食性が低くなることが報告されており¹⁰⁾、今回も同様の現象と考えられる。

以上述べたように共晶Sn-Zn中にZnを微細分散させたエココート®-Sは、従来の劣化ガソリンに加え、今後使用が拡大

するバイオ燃料に対しても十分な耐食性を有していることが確認できた。

3.3 総合評価（自動車燃料タンクの生産特性技術特性）

自動車燃料タンク用鋼板の総合性能一覧表を表3に示す。エココート®-Sは自動車燃料タンク製造上必要な成形性、抵抗溶接性、塗装性においてエココート®-Tやターンシートと同等以上の性能を有することが確認できている。

図8にエココート®-Sの適用事例を示す。エココート®-Sの材料特性と自動車燃料タンクメーカーの優れた生産技術を実現した一例である。



写真提供：ユニプレス株式会社

図8 実車に搭載されたエココート®-S製自動車燃料タンク例

	エココート®-S	エココート®-S	ターンシート	アルシート®
劣化ガソリン				
劣化バイオディーゼル				

図7 内面耐食性試験⁹⁾

表3 自動車燃料タンク用材料の総合性能一覧表

	外面耐食性	内面耐食性			成形性	溶接性	塗装性
		劣化ガソリン	劣化バイオディーゼル	劣化エタノール混合ガソリン			
エココート®-S	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
エココート®-T	○	○	△～×	◎	◎	○	◎
アルシート®	△	◎	◎	×	△	○	◎
ターンシート	△	△	△～×	◎	◎	◎	◎

◎：非常に優れる、○：優れる、△：使用可能、×：使用不可

4 結論

エココート®-SはCO₂削減を目的として使用が拡大するバイオ燃料にも対応可能で、環境への燃料透過を極限まで抑制し、マテリアルリサイクル可能な今後の循環型社会に適合できる理想的な自動車燃料タンク用材料であるといえる。

エココート®-Sは2005年販売開始以降、生産量は増加し、数年内には国内の銅板製自動車燃料タンクの大半、全自動車燃料タンクの半数以上がエココート®-Sで占められると予測している。また海外自動車メーカーでも採用がはじまっている。

謝 辞

一方向凝固試験に際し多大なご支援を頂いた、防衛大学校機能材料工学科教授江阪久雄先生に深謝の意を表する。

参考文献

- 1) S.Higuchi, K.Tano, M.Kamata, Y.Nomura, M.Fujinaga and T.Fujino : Tetsu-to-Hagane, 66 (1980) 11, 1016.
- 2) 新日本製鐵(株) アルシート® カタログ
<http://www.nsc.co.jp/product/sheet/pdf/JC134.pdf>
- 3) J.Maki, T.Izaki, M.Fuda, T.Ohmori, K.Takikawa and M.Narita : J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 51 (2000) 653.
- 4) J.Maki, T.Izaki, M.Fuda, T.Ohmori and K.Takikawa : MateriaJpn. (Bull. Jpn. Inst. Met.), 39 (2000) 2, 178.
- 5) M.Kurosaki, K.Matsumura, M.Fuda, T.Izaki, A.Miyasaka and S.Suzuki : Nippon Steel Tech. Rep, (2003) 378, 46.
- 6) T.B.Massalski, H.Okamoto, P.R.Subramanian and L.Kacprzak : Binary Alloy Phase Diagrams second edition, ASM International, Ohio, (1990) , 3417.
- 7) T.Izaki, J.Maki, M.Fuda, T.Ohmori, K.Takikawa and M.Narita : GALVATECH'2001, (2001) , 303.
- 8) Y.Goto, M.Kurosaki and H.Esaka : J. Jpn. Inst. Met., 75, (2011) 392.
- 9) Y.Goto, S.Yamaguchi and M.Kurosaki : Zairyo-to-Kankyo, 59 (2010) , 349.
- 10) R.Abe and T.Mizuguchi : CAMP-ISIJ. 7, (1994) , 1542.

(2011年11月15日受付)