

自動車燃料タンク用鋼板エココート®-Sの開発

Development of Sn-Zn Coating Steel Sheet for Automotive Fuel Tanks, ECOKOTE-S

黒崎 将夫* 後藤 靖人 山口 伸一 小山 勇昭
 Masao KUROSAKI Yasuto GOTO Shinichi YAMAGUCHI Yusho OYAMA
 水口 俊則 伊崎 輝明
 Toshinori MIZUGUCHI Teruaki IZAKI

抄 録

環境負荷物質を含まず、バイオ燃料への適合、寿命延長化の要望に対応した自動車燃料タンク用鋼板が求められてきた。Sn-Znめっき鋼板(エココート®-T)のめっき組織を制御して、Znを微細分散化することで、めっき組成を変えることなく耐食性を向上させた新たなめっき鋼板エココート®-Sを開発した。エココート®-Sは良好な耐食性を有し、かつ加工性、溶接性、塗装性等の生産技術性は従来材と変わらないため国内外で広く普及している。

Abstract

Coating steel sheet for fuel tank which does not contain hazardous substances, durable for FAME (Fatty Acid Methyl Ester), possesses longer useful life has been demanded. ECOKOTE-S has been developed by modifying coated layer's structure of ECOKOTE-T, having finely dispersed zinc, attributed to superior corrosion resistance. ECOKOTE-S has pressing, welding and painting ability equivalent to existing materials, contributing to widely adoption by domestic and foreign automotive manufacturers.

1. 諸 言

自動車燃料タンクは重要保安部品であり、安全や環境に関する厳しい性能が求められる。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に適合した材料を開発し、提供することが求められてきた。

図1に自動車用燃料タンク用材料の変遷の概要を示す。当初、米国で開発されたPb-Snめっき鋼板(ターンめっき鋼板)に独自の改良を加え、ターンシート(TERNESHEET)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フリー化が指向され、ターンシートに代替するめっき鋼板としてSn-Znめっき鋼板(以下、エココート®-T(ECOKOTE-T))と溶融Alめっき鋼板(以下、アルシート®(ALSHEET®)²⁾の供給を1990年代後半から開始した。なかでもエココート®-Tは、“環境負荷物質フリー”、“優れた自動車用燃料タンク内・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”といった性能が主に国内自

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

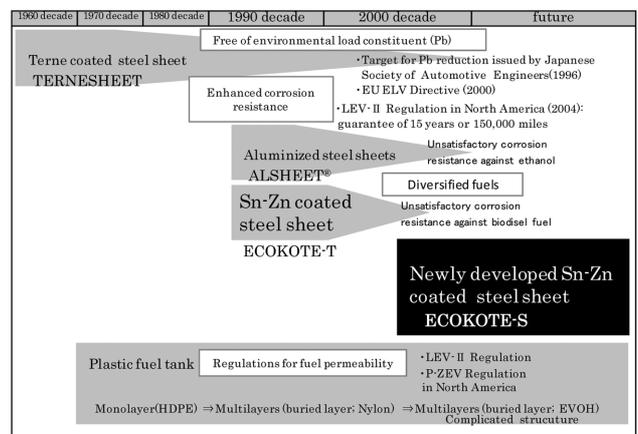


図1 燃料タンク用材料の開発史
 Chronological development of automotive fuel tank materials

* 八幡技術研究部 主幹研究員 工学博士 福岡県北九州市戸畑区飛幡町1-1 〒804-8501

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目した改善に取り組み、めっきの凝固組織を制御することで、めっき組成を変更することなく耐食性を向上させる技術を開発するに至った。

本稿では、めっき組織を制御した熔融Sn-Znめっき鋼板(以下、エココート®-S)について、その凝固組織の制御手法と製品特性を紹介する。

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2に、また図3にSn-Zn系の二元状態図を示す⁹⁾。両者の組成は共にSn-7mass%Znで、優れた延性を持ちバリア型防食作用のあるSnと犠牲防食能を持つZnの特性を兼備させ、初晶Znが晶出しないように共晶組成(Sn-8.8mass%Zn)よりZnの少ない組成(亜共晶組成)に設定した⁷⁾。

エココート®-Tでは亜共晶組成であるにも関わらず、平衡状態図に対応した量比に見合う初晶Snが認められない。全体が共晶組織を呈し、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、腐食起点となり耐食性を劣化させることが明らかになった。

一方、エココート®-Sのめっき組織は樹枝状に存在する

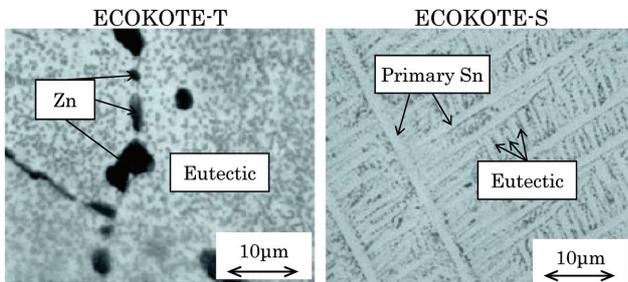


図2 エココート®-Sとエココート®-Tのめっき組織の比較
Comparison of the microstructures of the coating metal

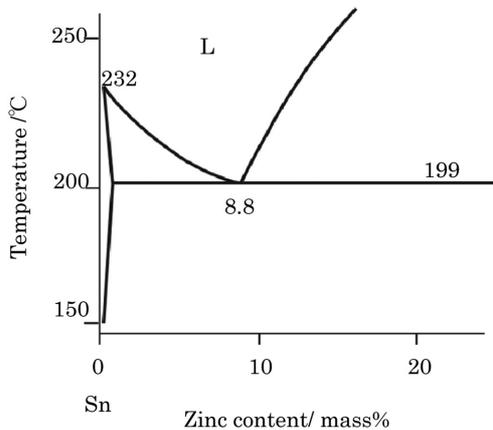


図3 Sn-Zn二元系状態図
Part of equilibrium phase diagram of tin-zinc alloy

初晶Sn相の間をSn-Zn共晶組織が占めており、状態図に対応した組織となっている。

2.2 一方向凝固実験

上記のようにエココート®-Tとエココート®-Sのめっき組織は同一組成であるにも関わらず大きく異なっており、その原因を明確化する目的で一方向凝固試験により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⁸⁾。

図4に亜共晶組成であるSn-7.9mass%Znの凝固組織を示す。初晶Snは観察されず共晶組織のみであり、粒界に相当する部位にZnが存在していた。

めっき組成と成長速度が凝固組織に与える影響を図5に示す。亜共晶領域でも共晶のみが観察できるカップル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6に示す。エココート®-Tでは

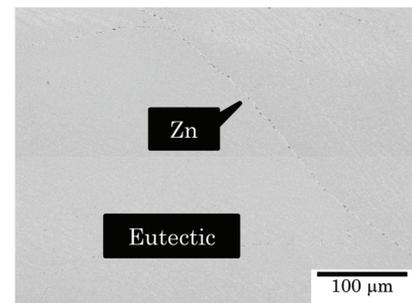


図4 一方向凝固横断面像 Sn-7.9mass%Zn 成長速度:83 μ m/s⁸⁾

Optical microscope images of the solidified structure on the horizontal cross section. Sn-7.9mass%Zn. V: 83 μ m/s

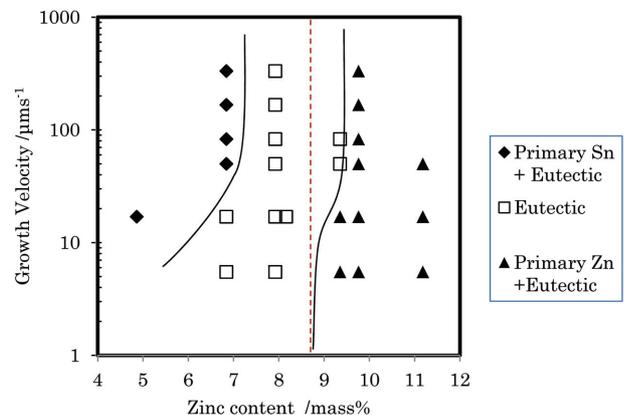


図5 Sn-Zn系のカップルドゾーン⁸⁾
Coupled zone of the Sn-Zn eutectic

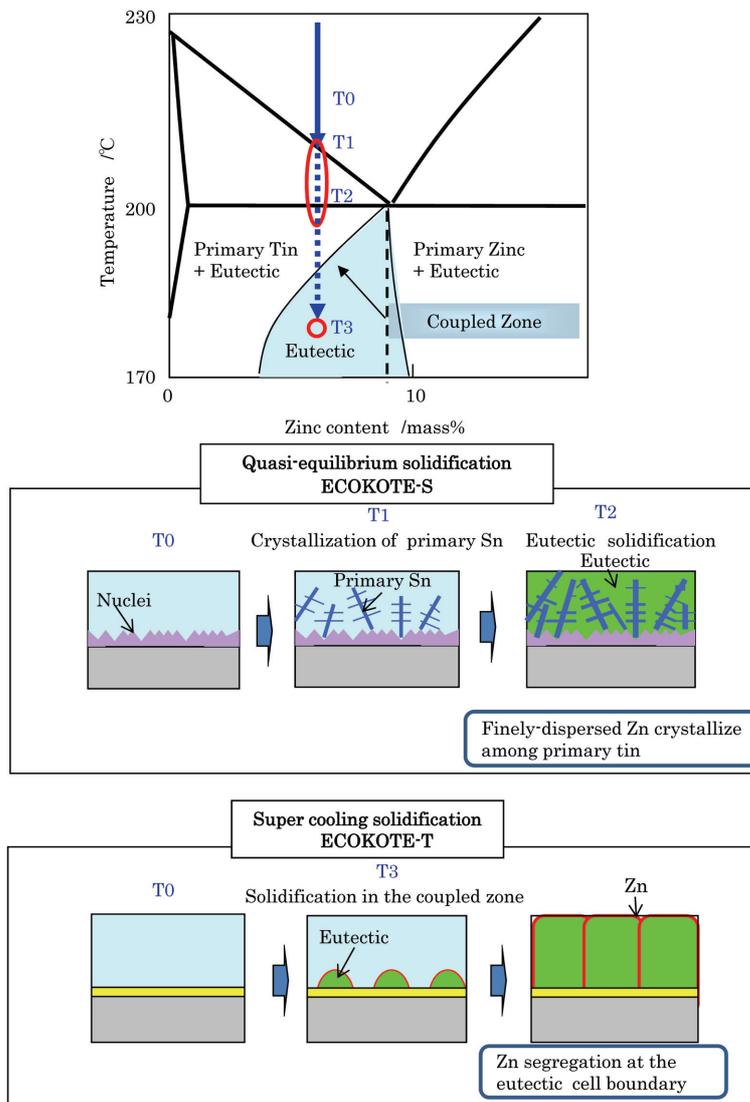


図6 エココート®-Sとエココート®-Tの推定凝固過程
Estimated solidification process Ekokote-S and Ekokote-T

銅板/めっき界面が平滑であるため過冷却が生じ、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、溶融めっき前の銅板に特殊前処理を施し、初晶Snが晶出し易い銅板/めっき界面状態を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 μm未満のZnがめっき層全体に微細分散した組織(図2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)プレス成形性がある。前述の様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、融雪塩等の影響で厳しい腐食環境に曝れる。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

耐食性試験に際しては自動車燃料タンク製造工程で受け

るプレス加工を考慮し、円筒カップに加工し供試材とした。また実際の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での耐食性を評価した。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7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。

塗装材の外観写真を図7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、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外観を図8上段に示した。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の用いた場合の外観を図8下段に示した。バイオディーゼルは原料の植物由来による二重結合や三重結合を含むため、極めて酸化されやすく、非常に厳しい腐食環境になると考えられ、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全であることと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。

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

表1 試験に供した自動車燃料タンク用材料⁹⁾
Automotive fuel tank materials tested in the present work

	Coating layer		Chemical conversion coating
	Composition	Amount of deposition, (g/m ² per single side)	
ECOKOTE-S	Sn-7mass%Zn	30	Chromate-free
ECOKOTE-T	Sn-7mass%Zn	30	Chromate-free
TERNESHEET	Pb-8mass%Sn	40	Phosphate treatment
ALSHEET®	Al-10mass%Si	40	Chromate-free

表2 試験に供した燃料条件⁹⁾
Fuel conditions in the tests

Fuel used for the test	Content
Soured-gasoline	90vol% soured-gasoline + 10vol% water ; Initial organic acid concentration in the water : acetic acid 100mg/l, formic acid 200mg/l, chloride ion 100mg/l
Soured RME mixture diesel fuel	Soured RME*20 (acetic acid:10ppm) + 10vol% water *RME: rape methyl ester
Soured ethanol	Soured ethanol + 1vol% Water ; Initial organic acid concentration in the fuel : acetic acid 100mg/l, formic acid 200mg/l, chloride ion 100mg/l

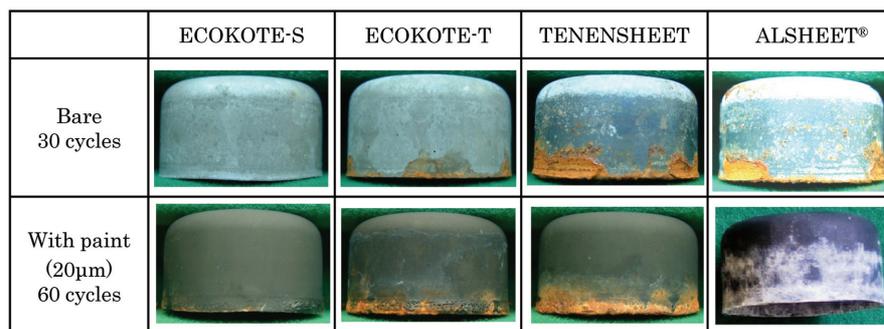


図7 外面耐食性試験結果⁹⁾
Result of external corrosion resistance

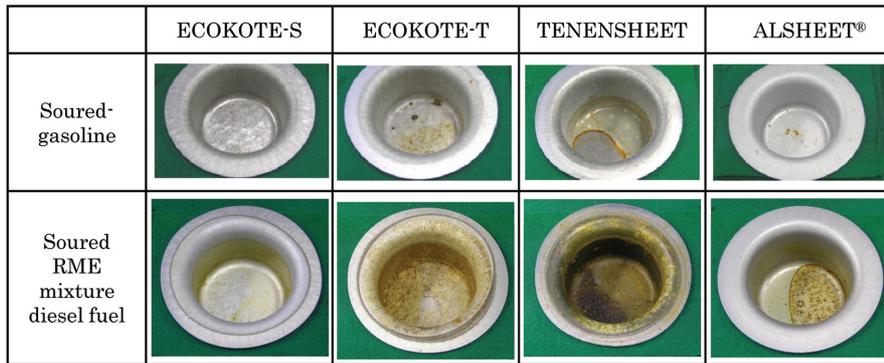


図8 内面耐食性試験結果⁹⁾
Result of internal corrosion resistance

ることが確認できた。

3.3 自動車燃料タンクの生産技術特性

自動車燃料タンク製造上必要な成形性、抵抗溶接性、塗装性に関して調査した結果を以下に述べる。

3.3.1 成形性

図9に限界絞り比を示す。エココート®-Sはエココート®-T、ターンシートと同等の良好な成形性を示した。また、加工後のめっき層の健全性を調査した結果、エココート®-S、エココート®-T、ターンシートはめっき層にクラック発生がなく、良好なめっき被覆状態を保っていた。

3.3.2 抵抗溶接性

スポット溶接の適正溶接電流範囲を図10に示す。エココート®-Sは他のめっき銅板と同等の適正溶接電流範囲を有している。

スポット溶接の連続打点性を調査した結果を図11に示す。エココート®-Sはエココート®-T、アルシート®とほぼ同じ連続打点性を有しており、実用上問題ないことがわかった。ターンシートと比較すると連続打点性は劣位であるが、これは電極CuとSn、あるいはCuとZnとの合金化のし易さに起因している。一方、連続打点性は溶接条件の

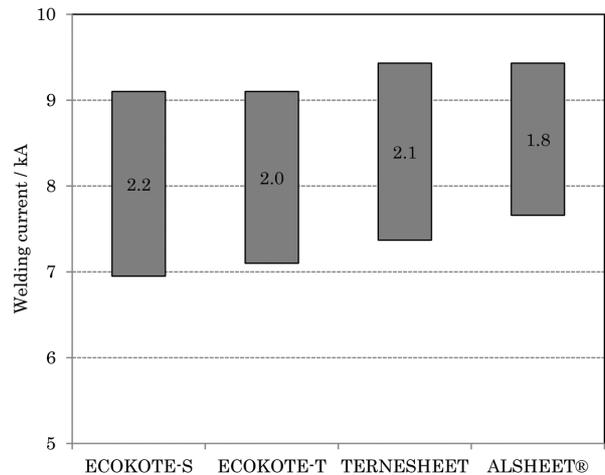


図10 スポット溶接適正電流範囲⁹⁾
Available current range for spot welding

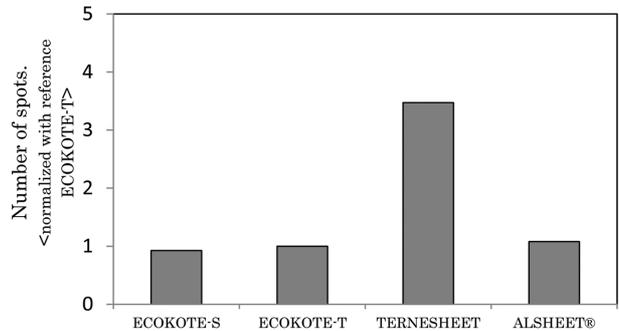


図11 スポット溶接連続打点数
Continuous spot weldability

適正化(加圧力、溶接電流値、通電時間、電極チップ先端形状)により向上することがわかった。

3.3.3 塗装性

燃料タンクに用いられている代表的な塗料、膜厚、焼付条件で塗料密着性を評価した試験の結果、いずれのめっき銅板もブリストア等の塗膜異常発生がなく、テーピング後の塗膜残存率が100%で合格であり、自動車用燃料タンクの塗装に適用可能であることが確認できた。

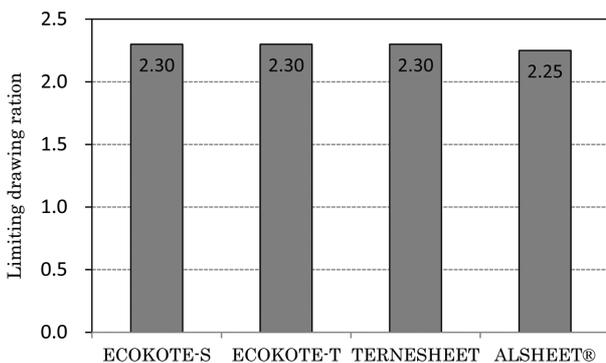


図9 限界絞り比⁹⁾
Limiting drawing ratio

表3 自動車燃料タンク用材料の総合性能一覧表¹⁰⁾
Performance characteristics of automotive fuel tank materials

	External corrosion resistance	Internal corrosion resistance			Formability	Weld-ability	Paint coating applicability
		Soured-gasoline	Soured bio diesel fuel	Soured ethanol mixture gasoline			
ECOKOTE-S	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
ECOKOTE-T	○	○	△～×	◎	◎	○	◎
ALSHEET®	△	◎	◎	×	△	○	◎
TERNSHEET	△	△	△～×	◎	◎	◎	◎

Note ◎ excellent, ○ good, △ acceptable, × unacceptable

3.3.4 総合評価

自動車用燃料タンク用鋼板の総合性能一覧を表3¹⁰⁾に示す。上述のように、エココート®-Sは自動車用燃料タンク製造上必要な成形性、抵抗溶接性(スポット溶接, シーム溶接)、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た。

また、前節に示した自動車用燃料タンクの内・外面耐食性評価結果と合わせると、エココート®-Sは従来の自動車用燃料タンク製造工程を活用でき、将来の燃料動向にも対応可能な材料である。

4. 結 言

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優れた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、数年内には国内の鋼板製自動車燃料タンクの大半がエココート®-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

- 樋口征順 ほか:鉄と鋼. 66 (11), 1016 (1980)
- 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>
- 真木 純 ほか:表面技術. 51 (6), 653 (2000)
- 真木 純 ほか:まてりあ. 39 (2), 178 (2000)
- 黒崎将夫 ほか:新日鉄技報. (378), 46 (2003)
- Massalski, T.B. et al.: Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd ed. Ohio, ASM International, 1990, p. 3417
- Izaki, T. et al.: GALVATECH '2001. Brussels, 2001, AIM
- 後藤靖人 ほか:日本金属学会誌. 75 (7), 392 (2011)
- 後藤靖人 ほか:材料と環境. 59 (9), 349 (2010)
- 後藤靖人 ほか:ふえらむ. 17 (3), 15 (2012)



黒崎将夫 Masao KUROSAKI
八幡技術研究部 主幹研究員 工学博士
福岡県北九州市戸畑区飛幡町1-1 〒804-8501



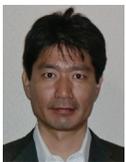
小山勇昭 Yusho OYAMA
八幡製鐵所 薄板部 マネジャー



後藤靖人 Yasuto GOTO
鉄鋼研究所 表面処理研究部 主任研究員
工学博士



水口俊則 Toshinori MIZUGUCHI
八幡製鐵所 品質管理部 マネジャー



山口伸一 Shinichi YAMAGUCHI
八幡技術研究部 主任研究員



伊崎輝明 Teruaki IZAKI
自動車鋼板営業部 マネジャー