

## 鉛フリー燃料タンク用鋼板

## Pb-free Coated Steel Sheet for Fuel Tanks

黒崎将夫<sup>\*(1)</sup> 松村賢一郎<sup>\*(2)</sup> 伊崎輝明<sup>\*(3)</sup> 真木 純<sup>\*(4)</sup>  
 Masao KUROSAKI Kenitiro MATSUMURA Teruaki IZAKI Jun MAKI  
 布田雅裕<sup>\*(5)</sup> 宮坂明博<sup>\*(6)</sup> 鈴木眞一<sup>\*(7)</sup>  
 Masahiro FUDA Akihiro MIYASAKA Shinichi SUZUKI

## 抄 録

自動車の燃料タンク用鋼板には製造上、使用上の特性バランスに優れたPb-Sn合金めっき(ターンシート)が使用されていたが、環境負荷物質であるPbを削減することが緊急課題となっている。新日本製鐵では代替材として、新たに溶融Sn-Znめっき鋼板と溶融Znめっき(GI)に上層Ni電気めっきを施したGI+Ni 2層めっき鋼板を開発した。いずれの材料でもターンシートを上回るタンク内面耐食性(ガソリン耐久性)、タンク外面耐食性(塩害耐食性)、接合性(抵抗溶接性)、プレス成形性を有している。これらめっき鋼板は既に各自動車メーカーで実用化されており、自動車に使用されるPbの大幅な削減に貢献している。

## Abstract

**Pb-8mass%Sn coated steel sheet (which is known as terne sheet) has been widely used for automotive fuel tanks because of its well-balanced properties during tank manufacturing and durability under severe corrosion circumstances. Reduction of lead has become an urgent topic in discussions on ways to reduce the burden on the environment. Nippon Steel Corporation has developed alternative steel sheet. They are hot dip Sn-Zn alloy coated steel sheet and GI-Ni double-layered steel sheet, which has electro-galvanized Ni on hot dip Zn coatings. Both of them are capable of providing: (1) good internal corrosion resistance, (2) good external corrosion resistance, (3) good solderability and resistance weldability, and (4) good press formability. They have been already adopted by many automobile producers and significantly reduced the use of lead for automobiles.**

## 1. 緒 言

自動車の燃料タンク用鋼板には、製造上、使用上の特性バランスに優れたPb-Sn合金めっき鋼板(ターンシート)が主として用いられてきた。燃料タンクにおけるPb使用量は約200gで、自動車1台に使用される鉛の約11%であるが<sup>1)</sup>、このPbをはじめとする各種環境負荷物質に対する使用規制が近年強化されつつある。具体的には欧州で2000年10月に発行となったEU指令2000/53/ECであり、2003年7月以降に市場に投入される車両に対し、一部の部品を除きPb(その他Hg, Cdを含む)の使用が禁止されている。一方、日本においても、旧通商産業省(現経済産業省)が使用済み自動車のリサイクル目標において、Pbの使用量を1996年に比較して、2000年末までに概ね1/2以下、2005年末までに概ね1/3以下とすることを提示した<sup>1)</sup>。上記規制動向に対応すべく新日本製鐵ではPbを含まない燃料タンク用表面処理鋼板として溶融Al-Siめっき鋼板、溶融Sn-Znめっき鋼板および溶融Znめっき(GI)+Ni 2層めっき鋼板を開発して来た。

## 2. 鉛フリー燃料タンク用鋼板

燃料タンク材に求められる特性には、(1)タンク内面耐食性(ガソリン耐久性)、(2)タンク外面耐食性(塩害耐食性)、(3)接合性(半田性、抵抗溶接性)、(4)プレス成形性がある。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腐食耐久性が最も重要な性能である。特に内面耐食性に関しては、ガソリンが変質し、主要成分であるオレフィン化合物が酸化劣化し生成する酸や酢酸が存在する環境での耐食性が重要である。また最近の四輪駆動タイプの車に搭載される燃料タンクは鞍型をした複雑な形状であり、これに対応できるプレス成形性を有することも重要な項目である。すなわち重要保安部品として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。

これらに対応するため日本においては、溶融Sn-Znめっき鋼板<sup>2,3)</sup>、溶融Alめっき鋼板<sup>4)</sup>、有機被覆合金化溶融Znめっき鋼板<sup>5,6)</sup>、溶融Znめっき(GI)+Ni 2層めっき鋼板などが開発され、既に各自動車メー

<sup>\*(1)</sup> 八幡技術研究部 主幹研究員  
 福岡県北九州市戸畑区飛幡町1-1 〒804-8501 TEL(093)872-6810  
<sup>\*(2)</sup> 名古屋技術研究部 主任研究員  
<sup>\*(3)</sup> 八幡製鐵所 冷延メッキ技術グループ マネージャー

<sup>\*(4)</sup> 八幡技術研究部 主任研究員  
<sup>\*(5)</sup> 鉄鋼研究所 表面処理研究部 主任研究員  
<sup>\*(6)</sup> 鉄鋼研究所 表面処理研究部 部長 工博  
<sup>\*(7)</sup> 名古屋技術研究部 主幹研究員

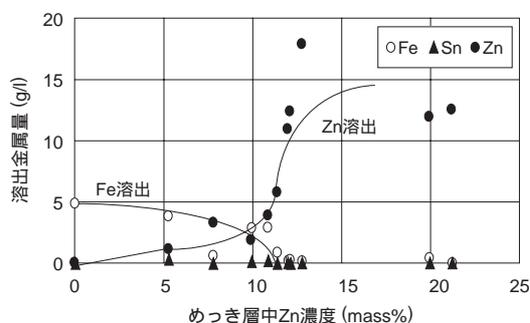
カーにて実用化されている。また、海外においては欧州で溶融Alめっき鋼板<sup>7)</sup>、米国で有機被覆Zn-Ni合金めっき鋼板<sup>8)</sup>などの使用実績もある。本報告では新日本製鐵で新たに開発された前述の3種類のめっき鋼板のうち、殆ど全てのタンク特性項目においてターンシートと同等の製造性を有し、より優れた耐食性を有する溶融Sn-Znめっき鋼板と、低負荷腐食環境でターンシートとほぼ同等の特性を示し、低コストを指向したGI+Ni 2層めっき鋼板を紹介する。

### 3. 溶融Sn-Znめっき鋼板

#### 3.1 最適めっき層組成

溶融Sn-Znめっき鋼板は既存のターンシート製造ラインを活用することで製造コストを低く抑え、かつユーザーでのタンク製造工程を変更することなく使用可能な鋼板として新日本製鐵八幡製鐵所で開発された。Snの延性、耐食性とZnの犠牲防食作用を複合することによる特性発現を狙ったもので、Znが微細に分散するよう共晶組成以下の7~9重量%Znで設計されている。以下その概要を述べる。まず図1にめっき層中Zn重量%と劣化ガソリン溶液中への金属溶出量との関係を示す。めっき層中Zn量に応じて溶出Zn量は増加するが、鋼板の溶出は抑えられる。また塩害を想定した複合腐食試験（塩水噴霧2h 乾燥60×4h 湿潤50×2h/サイクル）では図2に示すようにZn含有量が多い程赤錆発生までの時間が長くなっていることが確認された。

電気化学的な検討では、有機酸含有水溶液および5%食塩水中でのめっき層中Zn量に対する自然電位変化測定結果を図3に示す。塩水中ではZnを1.5重量%程度含有すると鋼板よりも卑な電位を示し、



試験液：レギュラーガソリン+劣化ガソリン+10%水を混合（2相分離後の水中ギ酸濃度が1000ppm、酢酸濃度が2000ppmとなるように劣化ガソリン添加量を調整）  
条件：溶液を30mm直系の円筒カップに封入、45℃の恒温状態で3週間放置した後の水相中溶出金属量を測定

図1 めっき層中Zn濃度と溶出金属量との関係

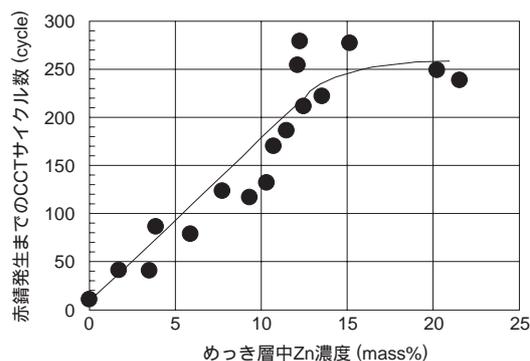


図2 めっき層中Zn濃度とCCTサイクルでの赤錆発生サイクル

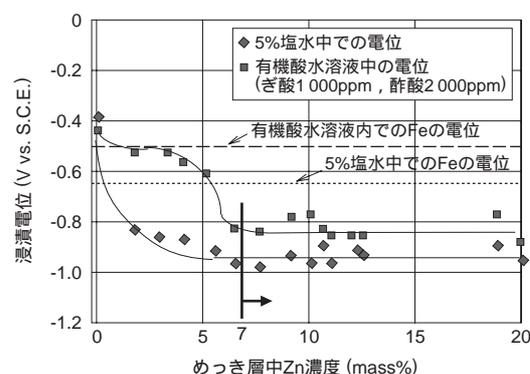


図3 めっき層中Zn濃度と浸漬電位との関係

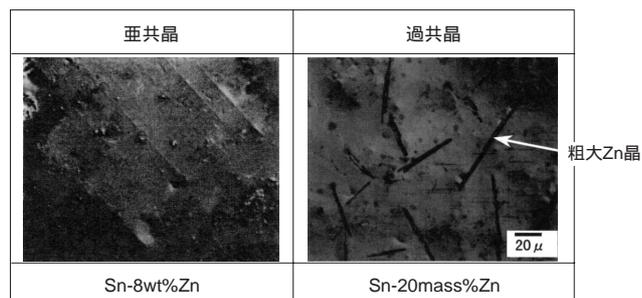


図4 Sn-Znめっき鋼板の電子顕微鏡写真

4重量%以上ではほぼ一定の値となり、有機酸溶液では4重量%付近で鋼板よりも卑となる。一方で図4に示すようにZnの含有量が共晶組成（9重量%）以下であればZn層は均一に分散されているのに対し、過共晶領域である20重量%では粗大な初晶Znが針状に析出している。この初晶Zn相はめっき層中Znが11重量%を過ぎる付近から粗大化することが明らかになり、図1で示した急激なZnの溶出は、めっき層中に生成した粗大Zn晶が優先溶解することによると推定された。

以上の結果をまとめると、Sn-ZnめっきはZnが4~5重量%を越える組成から塩水および有機酸溶液中で犠牲防食能を発揮するようになるが、Znが11重量%を越えてくると粗大Zn晶による過剰Znの溶出が起こる。従って、劣化ガソリンおよび塩害環境下で鋼板の腐食を最大限防止しながら、かつ過度の犠牲防食作用を抑制するためのZnの最適含有量は操業変動も加味して $8 \pm 1$ 重量%とした。

#### 3.2 燃料タンク材特性

以降の燃料タンク材としての特性評価に際しては化成皮膜処理<sup>9)</sup>（付着量20mg/m<sup>2</sup>）を施した材料を用いた。なお本報告では述べないがCr<sup>6+</sup>を含有しない化成皮膜も既に開発済みで、上記化成皮膜と同等の耐食性が得られることを確認しており、既に上市を始めていることを付記しておく。

##### 3.2.1 プレス成形性

###### 3.2.1.1 めっき金属の摩擦係数

めっき金属の潤滑性を評価するため、摩擦係数をパウデン法（荷重：0.98N，鋼球径：20mm，走査速度：0.5m/min，塗油：なし）に

表1 動摩擦係数と限界絞比

	パウデン摩擦係数	限界絞り比
Sn-9%Zn	0.19(無塗油)	2.30(塗油)
ターンシート	0.57(無塗油)	2.30(塗油)

より測定した。表1に結果を示す。Sn-Znめっきは金属Snの優れた特性によりターンシートより低い摩擦係数を示した。

### 3.2.1.2 深絞り性

エリクセンカップ成形 ポンチ径：50mm，ポンチ肩R：5mm，クリアランス：1.4mm，しわ押え圧：4900N，塗油：出光興産製Z3)による限界絞り比を測定した。表1に示す様にSn-Znめっきはターンシートと同等の深絞り性を示した。

### 3.2.1.3 めっき加工性

Sn-Znめっきは摩擦係数および限界絞り比測定結果から良好なプレス成形性を有すると予測されるが、実際の燃料タンクのプレスは、金型にビードが付加された厳しいプレス条件となっている。そこで、R型金型(ビード肩R：4mm，ダイス肩R：2mm)を用い、板厚減少が元板厚の12~16%までのドロビード加工試験を行った。試験後のめっき層を観察した結果、素地鉄が露出するような加工欠陥は発生しておらず、良好なプレス性を示した。

### 3.2.2 タンク内面耐食性

50mm直径，絞り比2.2の円筒カップ成形材に以下に示す試験液40cm<sup>3</sup>を封入した。試験液はレギュラーガソリン+劣化ガソリン+10%水で，水相中組成を2種，A液(ぎ酸：100ppm，酢酸：200ppm，塩素：100ppm)とB液(ぎ酸：1000ppm，酢酸：2000ppm，塩素：100ppm)とした。試験液を封入後，45℃恒温状態で4週間放置後の腐食深さと溶出金属量を測定した。図5，6に示す様にA，B液共に同じ傾向で，ターンシートより優れた耐食性を示した。

### 3.2.3 タンク外面耐食性

燃料タンクは外部の車体下に置く床下吊下げ方式で設置されることが多く，黒色塗装が施され，意匠性と塩害耐久性を確保する仕様となっている。ターンシートに使用されているアルキドメラミン系黒色樹脂塗料を20μm厚で塗装した後に，基盤目加工後テーピング剥離による一次塗料密着性，40℃温水中に10日間浸漬後に基盤目加工

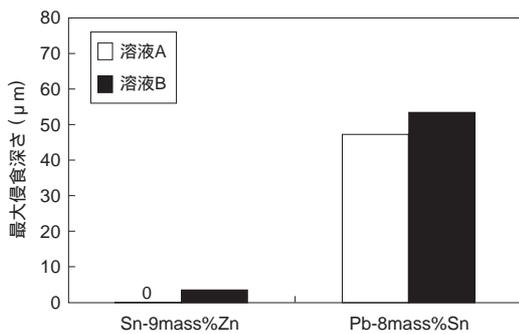


図5 劣化ガソリン中での最大侵食深さ

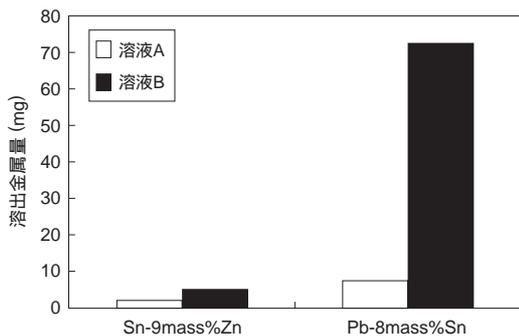


図6 劣化ガソリン中での溶出金属量

後テーピング剥離による二次塗料密着性ともにターンシートと同等で全く剥がれは生じなかった。また実際のタンク形状に加工しシーム溶接を施した後，塩水噴霧/乾燥/湿潤からなるCCT(1cycle/day)に120サイクル供した外観を図7に示す。この時の最大侵食深さはターンシート0.73mm，Sn-Znは0.07mmであり，ターンシートより格段に優れた耐食性を示すことが確認出来た。

市場回収されたタンクではシーム溶接部近傍での腐食が最も激しく，ターンシートでは上記塗装を施した場合の寿命は10年程度と言われている。本促進試験結果をもとにSn-Znめっき鋼板の寿命を予測すると15年以上の寿命確保が期待される。また塗装が付きまわらない部位の耐食性を評価するため，カップ成形による加工後の未塗装耐食性を複合腐食試験120及び240サイクルで評価した結果を図8に示す。加工の厳しい縦壁や底部コーナーの何れの部位でも赤錆は発生しておらず，良好な塩害耐食性を発揮することが確認出来た。

### 3.2.4 接合性

#### 3.2.4.1 スポット溶接性

図9に先端径6mmのアルミナ分散銅製ドーム電極を用いて，適

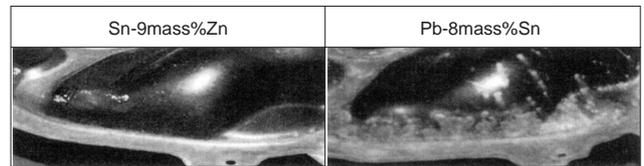


図7 実タンクシーム溶接部のCCT120サイクル後の腐食状況

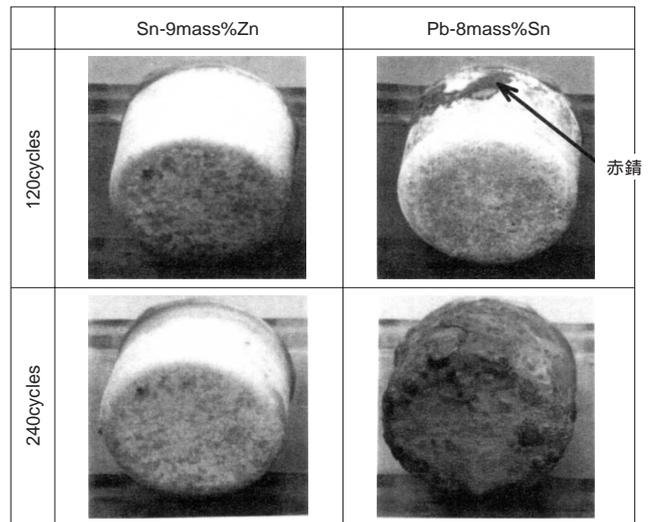


図8 カップ成形後の未塗装耐食性(CCT120 240サイクル)

	適性範囲 (kA)		連続打点数
	最低電流	ちり発生	
Sn-Zn	~6.5	~8.5	300
Pb-Sn	~6.5	~8.5	750

#### 試験条件

電極材質：Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

電極形状：8R-6mm 40R

溶接電流：explosion current × 0.95 (kA)

溶接時間：15cycles at 60Hz

保持時間：30cycles at 60Hz

図9 スポット溶接性比較

正電流範囲を測定した結果を示す。4 t ( t は板厚 ) に相当するナゲット径を形成する電流を下限電流、溶接ちりが発生する電流を上限電流とした。Sn-Znめっきはターンシートより広い電流範囲を有している。溶接電流を上限電流×0.9に設定し連続打点性を評価した結果も同図に示す。Sn-Znめっきはターンシートに比べ打点数が劣る結果となっており、電極であるCuとSn、あるいはZnとの合金化のしやすさに起因している。打点数の低下は電極交換頻度の増加による生産効率低下の懸念があったが、溶接条件(加圧、通電時間、電極形状)によって改善出来ることが分かった。

#### 3.2.4.2 シーム溶接性

実験室試験では適正電流範囲は3 kA、連続溶接距離は450mを越える結果であり、また実際のタンク製造においてもターンシート同等の連続溶接が可能であることが確認出来ている。

### 4. 溶融Zn(GI)+Ni 2層めっき鋼板

#### 4.1 新材料開発の考え方

燃料タンク用材料として、ターンシートとともに、Zn系めっき(電気Zn、合金化溶融Znめっきなど)も長年の実績があり、鉛フリータンク用材料として十分実用可能である。但し、Znめっきは耐劣化ガソリン性に改善の余地が残されていた<sup>2)</sup>。そこで、コスト的に優位な溶融Znめっき鋼板(GI)をベースに、Znめっきの課題を解決する上層電気めっきを検討した。電気めっき可能な金属のうち、Sn、Niなどが耐劣化ガソリン性が良好であることが知られているが<sup>2)</sup>、めっき量の制御や浴安定性などの観点で優位なNi電気めっきを採用し、GI+Ni 2層めっき鋼板を開発した。本材料は、新日本製鐵保有の2層溶融Znめっき用設備で製造が可能であり、低コストであることが大きな特徴である。

#### 4.2 材料の特性

##### 4.2.1 めっき構成

GI+Ni 2層めっき鋼板のZnの付着量は、成形性、溶接性などの諸性能を考慮し、一般的に自動車用防錆鋼板で使用されている45g/m<sup>2</sup>とした。一方Niの付着量は、内面耐食試験性能から決定した。図10に示すように、Ni 1 g/m<sup>2</sup>以上で耐劣化ガソリン性が向上しているが、性能の余裕を持たせて5 g/m<sup>2</sup>とした。更に外面耐食性、内面耐食性、成形性を考慮し、Niめっきの表層にCr<sup>6+</sup>を含まない皮膜を処理した。

##### 4.2.2 プレス成形性

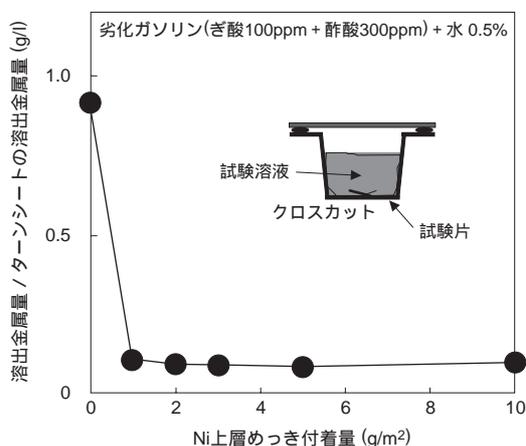


図10 Ni付着量と内面耐食性の関係

表2 摩擦係数と限界絞り比

	摩擦係数	限界絞り比
GI+Ni	0.09	2.3
ターンシート	0.10	2.3

プレス成形性は、塗油した板厚1.0mm材を用い、平板摺動試験(荷重: 49N、引張速度: 20m/min)による摩擦係数測定と、深絞り試験(ポンチ径: 50mm、ポンチ肩R: 4 mm、しわ押さえ圧: 4 900N)による限界絞り比測定から評価した。測定結果を表2に示す。GI+Ni 2層めっき鋼板はターンシート以上の低い摩擦係数と同等の深絞り性を示した。

#### 4.2.3 内面耐食性

内面耐食性は、高さ35mmのハット型成形材の底面にクロスカットを入れ、ぎ酸濃度が100ppm、酢酸濃度が300ppm含む劣化ガソリンと水0.5%を加え、室温で6週間静置後、溶出した金属量を測定した。測定結果を図11に示す。ターンシートはPbとFeの溶出が、GI+Ni 2層めっき鋼板はZnが検出された。その金属量はGI+Ni 2層めっき鋼板で少なく、ターンシート以上の耐劣化ガソリン性能を示した。

#### 4.2.4 外面耐食性

アルキドメラミン系黒色樹脂塗料を20 μm厚さ塗装した後、クロスカットを入れ、複合腐食試験 JASO M609-91準拠)90サイクル後の最大錆幅を測定した。結果を図12に示す。クロスカット傷部の錆はGI+Ni 2層めっき鋼板では白錆であり、その錆幅はターンシートとほぼ同等程度であった。

#### 4.2.5 スポット溶接性

先端径6 mm、先端40mmRのCu-Crドーム電極を用いて溶接した。スポット溶接のナゲット径を測定し、溶接下限を4 t ( t は板

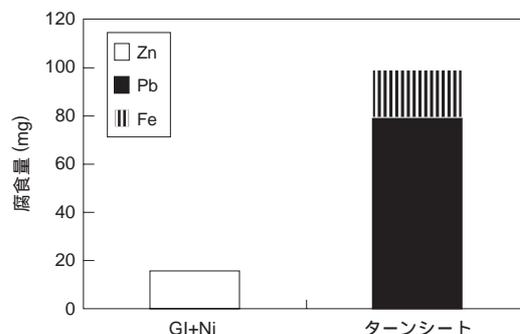


図11 内面耐食性試験結果

	GI+Ni	ターンシート
外観		
錆幅 (mm)	1.3	2.5

図12 塗装後外面耐食性試験結果

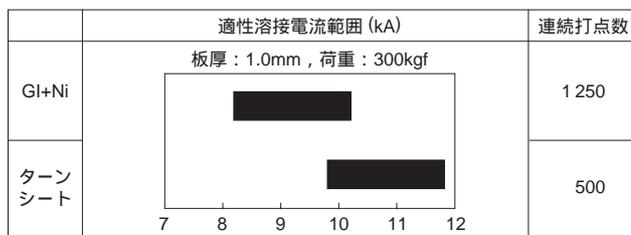


図13 スポット溶接性結果

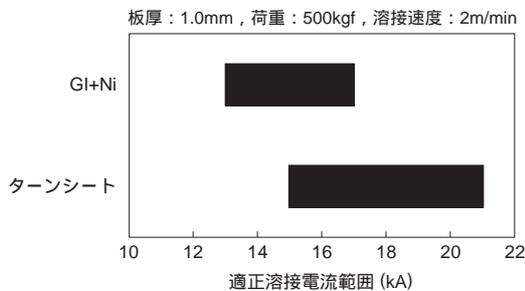


図14 シーム溶接性結果

厚)，溶接上限をちり発生とした適正溶接電流範囲と，溶接電流範囲のほぼ中央の電流値にて連続打点し，ナゲット径が溶接下限を下回るまでの連続打点数を評価した。結果を図13に示す。GI+Ni 2層めっき鋼板の溶接電流範囲はターンシートとほぼ同等であり，連続打点性も問題なかった。

#### 4.6 シーム溶接性

9 mm幅，先端15mmRのCu-Cr電極輪を用いて溶接した。ナゲット径を測定し，溶接下限を $2t$  ( $t$ は板厚)，溶接上限をちり発生とした適正溶接電流範囲を評価した。結果を図14に示す。電流範囲はターンシートよりやや狭い結果であったが十分実用に耐える範囲で

あった。但し，溶接中にシーム溶接電極輪上に形成したZn-Cu合金が素地鉄粒界に侵入して表面微小クラックが発生した。これについては，(1)素地鉄へBなどを添加<sup>10)</sup>して，Zn-Cu合金の素地鉄粒界への侵入を抑制するといった母材側からの改善，(2)シーム溶接電極輪に付着したZn-Cu合金をバイトで研削除去することによる改善，(3)シーム溶接電極輪への塗油によるZn-Cu合金生成の低減による改善，などの溶接条件側からの改善<sup>11)</sup>にて対応可能なことを確認している。

## 5. 結論

環境負荷物質であるPbを削減すべく，ターンシートに代替できる新しいめっき鋼板の開発を行ってきた。溶融フラックスめっき法を用い製造したSn-Znと2層溶融Znめっき用設備で製造したGI+Ni 2層めっき鋼板であり，いずれの材料でもターンシートと同等以上の特性が確認出来た。これらめっき鋼板は既に各自動車メーカーで実用化されており，自動車に使用されるPbの大幅な削減に貢献している。

#### 参考文献

- 1) 自動車工業会ホームページ，2001
- 2) 真木純 ほか：表面技術. 51(6), 653-658(2000)
- 3) 真木純 ほか：まてりあ. 39(2), 178(2000)
- 4) 須藤俊太郎：工業材料. 45(10), 94(2000)
- 5) 佐野 哲 ほか：自動車技術. 52(7), 73(1997)
- 6) 尾形浩行 ほか：自動車技術会学術講演会前刷集. No.83-99, 1999, p.9
- 7) Warnecke, Wilhelm et al.: SAE Paper. 01, 1999
- 8) Hahn, H.N. et al.: SAE Paper. 971006, 1997
- 9) 伊崎輝明，江口晴彦，樋口征順：材料とプロセス. 9, (1996)
- 10) 日本特許出願公開 特開2000-104180. 2000-4-11
- 11) 日本特許出願公開 特開2001-219279. 2001-8-14