

自動車用 Al-Mn めっき鋼板

Al-Mn Alloy Electroplated Steel Sheet for Automotive Material

平山克郎/Katsuro Hirayama・鋼板事業部 薄板技術部

内田淳一/Jun-ichi Uchida・総合技術研究所 薄板研究部 主任研究員

瀬戸宏久/Hirohisa Seto・鋼板事業部 薄板技術部 参事補

福井国博/Kunihiro Fukui・鋼板事業部 薄板技術部 参事補

三木啓司/Keiji Miki・総合技術研究所 薄板研究部

要 約

筆者らが開発した新しいめっき鋼板である上層 Al-Mn/下層 Zn 系二層めっき鋼板、特に下層に Zn-5%Al めっき (GF) を用いた Al-Mn/GF 二層めっき鋼板の自動車用表面処理鋼板としての諸性能について解説した。この Al-Mn/GF 二層めっき鋼板は、加工後耐食性、耐燃料腐食性、加熱後耐食性等の耐食性の他、加工性にも優れることから、燃料タンク、燃料フィルターケース、マフラー等の加工部品、あるいは耐熱部品に適用可能である。

Synopsis

This paper describes some properties of Zn alloy coated steel sheets top-coated with an Al-Mn flash layer as an automotive material, looking particularly at Al-Mn/GF (Zn-5%Al), which is a new type of pre-coated steel sheet developed by the authors. Al-Mn/GF exhibits superior corrosion resistance in severely corrosive environments, such as in humid marine atmospheres and in the presence of fuels containing corrosive elements. It retains this resistance after forming and heating, and also has good formability. This new coated steel sheet is applicable to automotive parts manufactured by forming or used at high temperatures, such as fuel tanks, fuel filter cases, and mufflers.

1. 緒 言

表面処理鋼板は防錆を目的として、自動車を始め建材、家電等様々な用途で飛躍的に普及してきた。中でも自動車用表面処理鋼板の使用量は年々増加の一途をたどり、製造技術の進歩と同調した、耐食性に優れる新製品も数多く実用化されている。

こうした背景の下、我々は溶融塩電解法を用い、新しい Al 系電気めっきの開発を行ってきた。その中で、特に Al-Mn 合金系^{1)~3)}で実用的な高電流密度での平滑電解が可能となり、性能的にも美麗、かつ耐食性、耐熱性に優れた皮膜が得られることを見だし^{4),5)}、この皮膜を鋼板上へのめっきとして適用すべく工業化を進めてきた。

この Al-Mn めっきの応用形態の一つとして、下層に Zn 系めっきを用いた Al-Mn/Zn 系二層めっきを提案している。具体的には Zn-5%Al 合金めっき (以下 GF と称す) を下層に用いた Al-Mn/GF、あるいは合金化溶融 Zn めっき (以下 GA と称す) を下層に用いた Al-Mn/GA が有用な皮膜形態である^{6),7)}。この二層めっき鋼板は、長期耐久

性と同時に傷部や端面での犠牲防食性にも優れるという二大性能を合わせ持ち、裸耐食性のみならず、塗装後耐食性等の各種耐食性のバランスが非常に良好で、新しい表面処理鋼板として様々な用途への適用が期待されている。

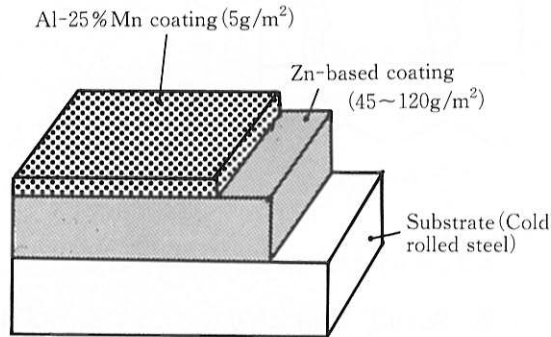
本報では、この Al-Mn/Zn 系二層めっき鋼板が、新しい自動車用表面処理鋼板として有望な材料であると考え、中でも特に Al-Mn/GF 二層めっき鋼板に着目して、自動車用表面処理鋼板に要求される耐食性等の性能を調査し、燃料タンク等様々な部位への適用について検討した結果を紹介する。

2. Al-Mn/Zn 系二層めっき鋼板の特徴

2-1 皮膜構成

第 1 図に Al-Mn/Zn 系二層めっき鋼板の皮膜構成を示す。下層の Zn 系めっきとしては、主に GF、GA を用い、各用途に要求される性能に応じて最適なめっきを使用する。付着量は $45\text{g/m}^2 \sim 120\text{g/m}^2$ である。この上層に溶融塩電

解法により 5 g/m^2 の Al-25% Mn めっきを施している。一例として写真 1 に Al-Mn/GF 二層めっき鋼板の断面像を示す。



第 1 図 Al-Mn/Zn 系二層めっき鋼板の皮膜構成

Fig.1 Film composition of Zn-based coating top-coated with Al-Mn flash layer

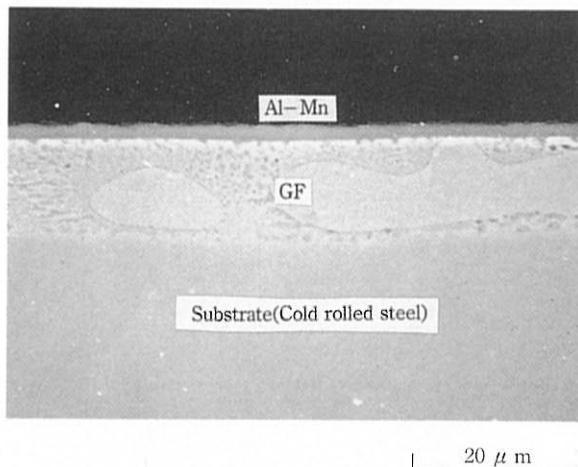


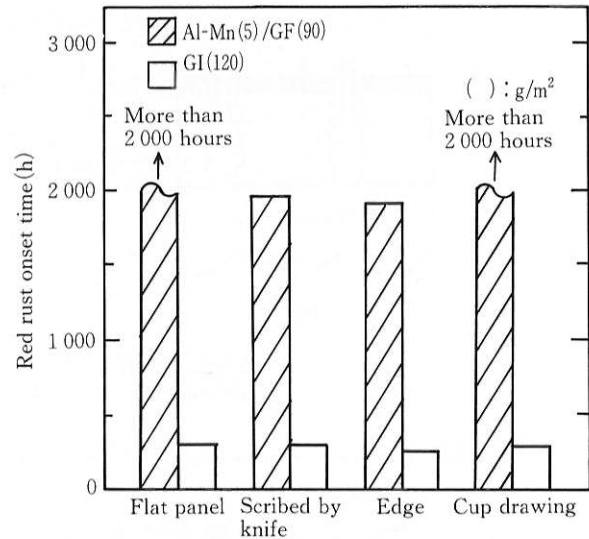
写真 1 Al-Mn/GF 二層めっき鋼板の断面
Photo 1 Cross-section image of Al-Mn/GF

2-2 性能における特徴

2-2-1 Al-Mn/GF 二層めっき鋼板

Al-Mn/GF 二層めっき鋼板の最大の特徴は裸での耐食性、犠牲防食性に優れることである。第 2 図に塩水噴霧試験 (35°C , 5% NaCl, 以下 SST と称す) により Al-Mn/GF 二層めっき鋼板の耐食性を評価した結果を示す。無加工の平板部、クロスカット部、端面部、加工部 (円筒絞り材、絞り比: 1.8) それぞれの部位において、溶融 Zn めっき鋼板 (以下 GI と称す) では 500 時間未満で赤錆が発生しているのに対し、Al-Mn/GF 二層めっき鋼板では何れの部位でも 2000 時間程度は赤錆は発生せず、裸での耐食性、犠牲防食性双方に優れた材料鋼板であることがわかる。

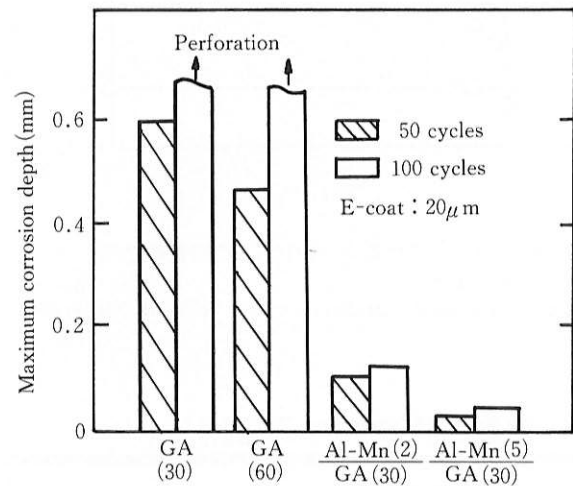
また、もう一つの特徴として、Al-Mn/GF 二層めっき鋼板は加工性が非常に良好なことが挙げられる。これは加工性が良好な GF の上層に表面摩擦係数の低い Al-Mn 皮膜⁹⁾をめっきしているためであり、非常に厳しい加工も可能となる。



第 2 図 Al-Mn/GF の裸耐食性 (SST)
Fig.2 Corrosion resistance of Al-Mn/GF exposed to salt spray test

2-2-2 Al-Mn/GA 二層めっき鋼板⁷⁾

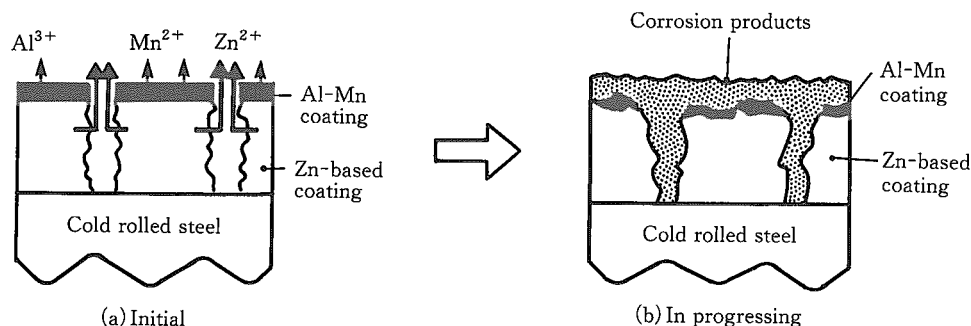
Al-Mn/GA 二層めっき鋼板は塗装後耐食性が非常に良好なことが特徴である。第 3 図に複合サイクル試験 (冷凍工程を含み、塩水浸漬→乾燥→湿潤を繰り返し実施、CCT-X と称す) により電着塗装後傷つき部の耐食性を評価した結果を示す。比較的塗装後耐食性が良好な GA においても 100 サイクルで穴あきに至っているのに対し、Al-Mn/GA 二層めっき鋼板では 100 サイクルでも腐食深さが非常に小さく、良好な塗装後耐食性を有していることがわかる。



第 3 図 Al-Mn/GA 二層めっき鋼板の塗装後耐食性
Fig.3 Perforation corrosion-resistance of Al-Mn/GA at scribe (CCT-X)

2-3 耐食機構^{7),8)}

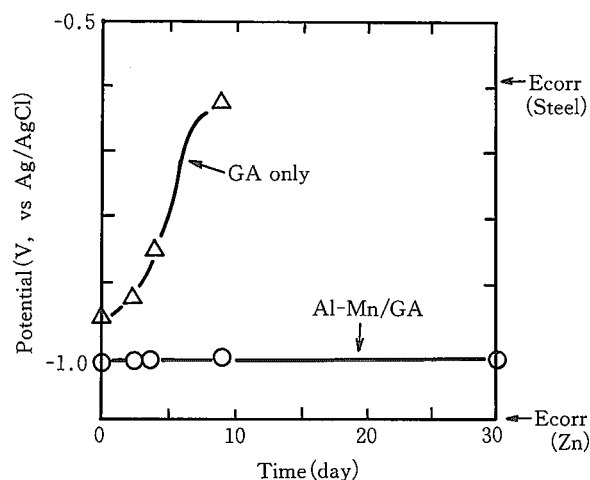
第 4 図に Al-Mn/Zn 系二層めっき鋼板の無塗装加工部における腐食の模式図を示す。まず、腐食初期では下層 Zn 系めっきと上層 Al-Mn めっきが溶出し、鋼板露出部を犠



第4図 加工部における Al-Mn/Zn 系二層めっき鋼板の腐食の模式図

Fig.4 Schematic corrosion model of Al-Mn/Zn-based coating at formed part

性防食する。腐食進行後は、溶出した Al イオンにより安定化された腐食生成物が鋼板表面を覆い、バリアーとしてめっき皮膜の溶出を抑制するために、Zn 系めっきの犠牲防食効果が長時間維持される。この結果、良好な耐食性が発現すると考えられる。第5図に SST における Al-Mn/GA 二層めっき鋼板の腐食電位の経時変化を示すが、Al-Mn/GA 二層めっき鋼板では卑な腐食電位、つまり犠牲防食効果が長時間維持されていることがわかる。



第5図 SST における Al-Mn/GA の腐食電位の経時変化

Fig.5 Change in corrosion potential of Al-Mn/GA in SST

3. 自動車用材料への応用

3-1 適用コンセプトおよび適用可能部位

第1表に Al-Mn/Zn 系二層めっき鋼板について考えられる自動車への適用コンセプトと適用可能部位を示す。Al-Mn/Zn 系二層めっき鋼板の適用コンセプトとしては、過酷な腐食環境での使用、塗装して使用される部位での裸使用、加工後にめっきして使用される部位でのプレめっき使用、ステンレス代替、耐熱部位での使用が考えられる。具体的には燃料タンク、燃料フィルターケース、マフラー等がこれらのコンセプトに合致する。

また、第1表に示した用途は無塗装でしかも加工が施される部位である。したがって、各部位とも Al-Mn/GF 二層めっき鋼板の適用が最良であると考え、以下、この Al-Mn/GF 二層めっき鋼板の各用途における性能を調査した。

第1表 適用コンセプトと適用可能部位

Table 1 Concept of application to automotive material and applicable parts

Concept	Applicable part
Using in severely corrosive environment	Alcohol tank Muffler
Application to painted parts without painting	Gasoline tank (Pb free)
Substitution for after-plated parts	Fuel filter case
Substitution for stainless steel	Radiator cap
Using at highly temperature	Muffler

3-2 各用途における性能評価

3-2-1 燃料タンク

第6図および写真2に、円筒絞りによりカップ成形したサンプルに食塩水を含んだガソリンを封入し、内面の耐ガソリン腐食性を調査した結果を示す。2000時間経過で、現行の燃料タンク用材料であるターンめっき鋼板（溶融 Pb-8%Sn めっき）、EGクロメート鋼板（電気 Zn めっき表面にクロメート処理した鋼板）では既に赤錆が発生し、鋼板が腐食されているのに対し、Al-Mn/GF 二層めっき鋼板では白錆は発生しているものの、鋼板母材の腐食に至っておらず、耐ガソリン腐食性が非常に良好であることがわかる。

次に、写真3に食塩水を含んだガソホール（ガソリンとメタノールの混合燃料）中で浸漬試験を行い耐ガソホール腐食性を調査した結果を示す。60日経過でターンめっき鋼板では、既に赤錆が発生し、試験液が濁っているのに対し、Al-Mn/GF 二層めっき鋼板では液の濁りは無く、腐食は極軽微である。Al-Mn/GF 二層めっき鋼板は耐ガソホール腐食性にも優れている。

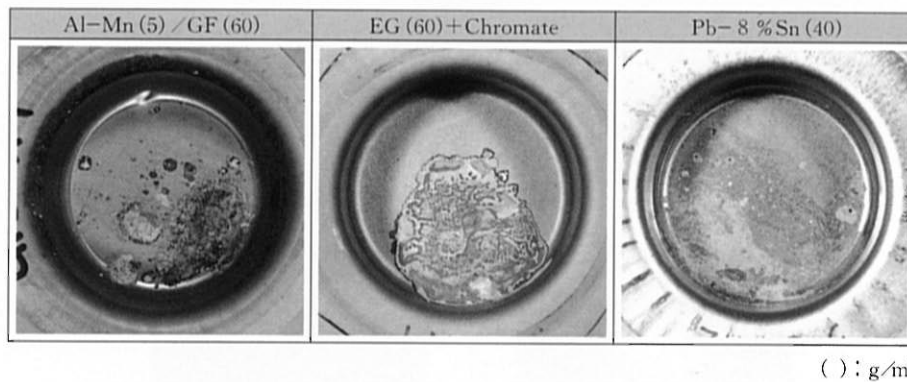
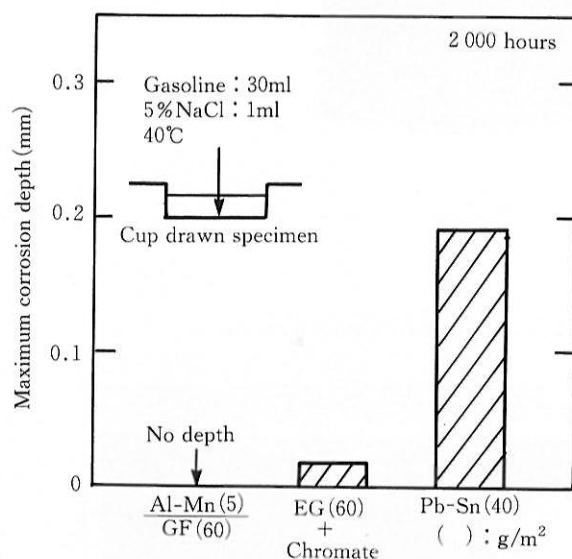


写真2 Al-Mn/GF の耐ガソリン腐食試験後の外観 (2 000時間)
Photo 2 Appearance of Al-Mn/GF exposed to corrosion test
in gasoline containing NaCl solution for 2 000 hours



第6図 Al-Mn/GF の耐ガソリン腐食性
Fig.6 Corrosion resistance of Al-Mn/GF
in gasoline containing NaCl solution

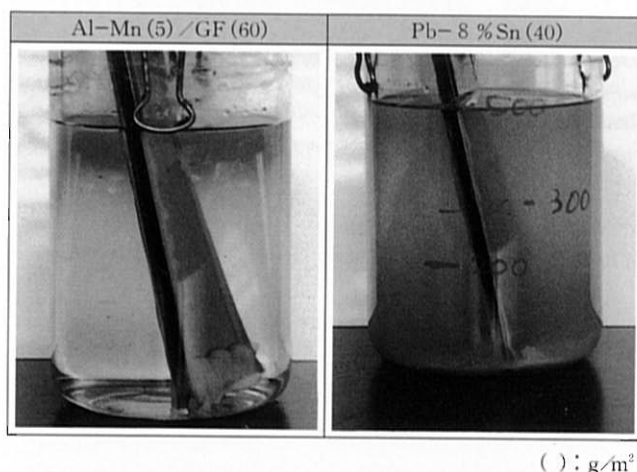


写真3 Al-Mn/GF の耐ガソール腐食試験60日後の外観
Photo 3 Appearance of Al-Mn/GF exposed to
corrosion test in gasohol for 60 days
(Gasoline-85% methanol : 300ml
5% NaCl : 200ml
CH₃COOH : 300ppm)

なお、現在、燃料タンク用材料としては上述のターンめつき鋼板が最も多く使用されているが、最近の Pb に対する法規制の強化により、Pb を使用しない新しい燃料タンク用材料の開発が求められている。このような要求を満たす材料としても Al-Mn/GF 二層めつき鋼板は最適である。

3-2-2 燃料フィルターケース

写真4に多段絞りにより燃料フィルターケースに成形した Al-Mn/GF 二層めつき鋼板と市販の燃料フィルターケースの耐食性を屋外暴露試験の一つであるボルボ試験(週2回、5% NaCl を噴霧)により調査した結果を示す。6ヶ月経過で、加工後に Zn めつきとクロメート処理した市販フィルターケースでは全面に赤錆が発生しているのに対し、Al-Mn/GF 二層めつき鋼板では赤錆発生は皆無である。Al-Mn/GF 二層めつき鋼板は、厳しい加工が可能だけでなく、非常に良好な加工部耐食性を有しており、燃料フィルターケース等の強加工部品に適用できる。

3-2-3 耐熱耐食用途(マフラー等)

写真5に Al-Mn/GF 二層めつき鋼板を300℃で100時間加熱した後に SST により耐食性を評価した結果を示す。耐熱用めつき鋼板として使用されている溶融 Al めつき鋼板、Zn-55%Al めつき鋼板では1200時間経過で既にかかなりの赤錆が発生しているが、Al-Mn/GF 二層めつき鋼板は端面から少し白錆が発生している程度であり、非常に良好な加熱後耐食性を有している。なお、GF めつき皮膜の融点が約400℃であるため、使用最高温度は当然400℃までに限定されるが、この温度以下ならば優れた耐食性が発揮できる。

() : g/m²

写真4 Al-Mn/GF 加工材の腐食後の外観

Photo 4 Appearance of drawn Al-Mn/GF exposed to Volvo exposure test for 6 months

() : g/m²

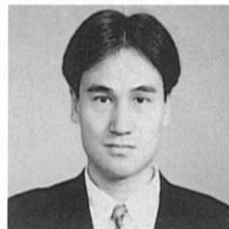
写真5 300°C×100時間加熱後の Al-Mn/GF の耐食性 (SST : 1 200時間)

Photo 5 Corrosion resistance of Al-Mn/GF exposed to salt spray test for 1 200 hours after heat treatment at 300°C for 100 hours

4. 結 言

以上、特に Al-Mn/GF 二層めっき鋼板の自動車用表面処理鋼板としての性能を調査した結果、この二層めっき鋼板は非常に優れた耐燃料腐食性、加工部耐食性、加熱後耐食性、また、加工性を有しており、燃料タンク、燃料フィルターケース、マフラー等に最適な材料であることがわかった。

なお、今回 Al-Mn/GA 二層めっき鋼板については詳述できなかったが、このめっき鋼板は裸耐食性のみならず、極めて優れた塗装後耐食性、特に塗装後傷部での高耐食性を有する特徴があり、例えば、より厳しい耐食性が要求される車体の一部や部品等に適用できると考えられる。



平山克郎 / Katsuro Hirayama

鋼板事業部 薄板技術部

(問合せ先 : 06-489-5723)

参考文献

- 1) L. W. Austin, M. G. Vucich and E. J. Smith : Electrochem. Technol., 1 (1963). p.267
- 2) G. R. Stafford : J. Electrochem. Soc., 136 (1989). p.635
- 3) 内田, 津田, 山本, 瀬戸, 阿部, 澁谷 : 鉄と鋼, 77(1991). p.931
- 4) T. Tsuda, H. Seto, J. Uchida, Y. Yamamoto, N. Usuki, T. Shiota, A. Shibuya, and R. Noumi : SAE '90 Congress, (1990), paper No.900719
- 5) 内田, 澁谷, 津田, 山本, 瀬戸 : 住友金属, 42(1990). p.129
- 6) 福井, 津田, 山本, 内田, 瀬戸 : 材料とプロセス, 4(1991). p.667
- 7) 山本, 澁谷, 津田, 内田, 瀬戸, 福井 : 自動車技術協会学術講演会前刷集, 10 (1991). p.912
- 8) 平山, 福井, 内田, 澁谷 : 材料とプロセス, 7(1994). p.1541