

Properties of Pre-coated Galvannealed Steel Sheet
for Lead-free Automotive Fuel Tank Use尾形 浩行
Hiroyuki Ogata技術研究所 表面処理
研究部門 主任研究員
(課長)鈴木 幸子
Sachiko Suzuki技術研究所 表面処理
研究部門 主任研究員
(掛長)望月 一雄
Kazuo Mochizuki技術研究所 表面処理
研究部門長

要旨

自動車が最終処分される段階での鉛量低減を目的として自動車燃料タンク用有機被覆合金化溶融亜鉛めっき鋼板を開発した。めっき層の上層に下地処理後、表面には潤滑性や耐外面錆び性などの向上を目的とした有機皮膜を約 $1\mu\text{m}$ 、裏面には溶接性や耐劣化ガソリン性などの向上を目的とした有機皮膜を約 $5\mu\text{m}$ 被覆することにより合金化溶融亜鉛めっき鋼板を燃料タンク材に適用することに成功した。この鋼板の性能を調査した結果、既存設備でのプレス成形、シーム溶接、スポット溶接が可能でターンシート並みの耐外面錆び性およびターンシート以上の耐劣化ガソリン性を有し、自動車燃料タンク用鋼板として十分な諸特性を備えていることが確認された。

Synopsis:

Kawasaki Steel has developed a pre-coated galvannealed steel sheet for lead-free automotive fuel tank to reduce the amount of lead of the fuel tank. The newly developed pre-coated steel sheet has two types of thin organic resin coated surfaces on the galvannealed alloy coated base metal. One side of the sheet is coated with a $1\mu\text{m}$ thick lubricant resin layer for improving press formability and the other side is coated with a $5\mu\text{m}$ thick epoxy resin layer having metallic powders that are useful to improve the anti-fuel corrosion resistance and seam weldability. The new lead-free coated steel sheet shows excellent anti-fuel corrosion resistance, equal press formability, spot weldability and seam weldability in comparison with those of usual terne coated steel sheets.

1 緒 言

近年、地球環境の保護が叫ばれる中、リサイクルしやすい材料や、環境負荷物質を含まない材料の開発が急がれている。自動車分野においては、使用済み自動車が最終処分される段階での環境負荷低減のため、自動車中のバッテリーを除いた鉛の使用量を 2000 年末には 1996 年使用量に対して $1/2$ 以下、2005 年末には 1996 年使用量に対して $1/3$ 以下とする数値目標が、通商産業省より出されている¹⁾。

自動車の燃料タンク用材料として広く使用されてきたターンシート (Pb-Sn 合金めっき鋼板) は、有害物質である鉛をめっき中に約 90% 含有しているため、鉛フリー燃料タンク用鋼板の開発が望まれていた。鉛フリー燃料タンク用鋼板として、Zn-Ni 合金めっき鋼板上に有機被覆した表面処理鋼板²⁾が開発されているが、特殊な溶接機を必要とする。川崎製鉄では、合金化溶融亜鉛めっき層の上層に下地処理後有機被覆した鋼板を開発した。その性能を調査した結果、既存設備でのシーム溶接が可能でターンシート以上の耐劣化ガソリン性を有することがわかった。本報では、この鋼板の諸特性として潤滑性、シーム溶接性、スポット溶接性、ろう付け性、耐外面

錆び性および耐劣化ガソリン性を調査したので報告する。

2 燃料タンク用鋼板に求められる特性

燃料タンク用鋼板に求められる主な特性を Photo 1 にまとめた。まず、燃料タンクは床下の非常に狭い空間に配置される場合が多いため、複雑な形状に成形される場合が多い。このような成形に耐えるためには、母板の良好な機械的特性と同時に良好な表面潤滑性が要求される。次に、燃料タンクは重要保安部品であるため燃料がタンク外に漏れたり蒸散がない長期の気密性を必要とする。このため気密性に関わる以下の 5 点の特性に充分配慮した材料開発が重要である。1 点目はプレスにより成形されたアッパーシェルとローア

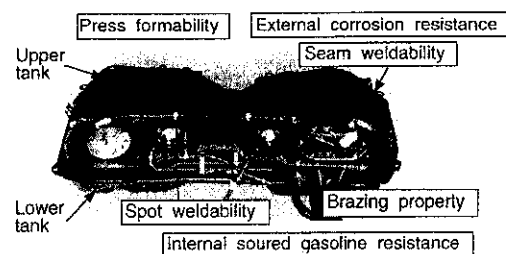


Photo 1 Appearance and the properties of a fuel tank

* 平成11年11月1日原稿受付

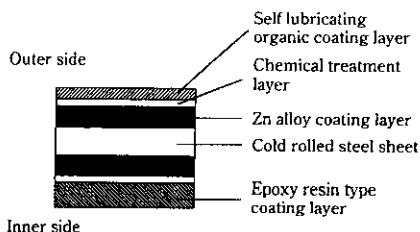


Fig. 1 Schematic illustration of the pre-coated galvanized steel sheet for the fuel tank

シールのシーム溶接性、2 点目は種々の部品を確実に接合するためのスポット溶接性、3 点目はヒューエルパイプとタンクアッパー材とのろう付け性、4 点目は寒冷地で冬季に散布される融雪塩に対する耐食性、5 点目はガソリンの酸化劣化により生成した有機酸が、タンク内で発生した結露水中へ移行した環境での耐食性である。

3 本鋼板の開発思想と断面層構造

Fig. 1 に本鋼板の断面層構造をまとめた。耐外面錆び性、ろう付け性にはタンク外面側の皮膜のみが影響する。一方、耐劣化ガソリン性にはタンク内面側の皮膜のみが影響する。さらに潤滑性、シーム溶接性およびスポット溶接性には両面の有機皮膜が影響する。

上述の必要特性を満足させるために、外面側には潤滑性を有した高耐食性有機皮膜を薄膜化処理し、シーム溶接性やスポット溶接性を付与することとした。一方内面側には、本用途用として開発したガソリンに侵されないエポキシ樹脂と耐食性に優れた鱗片上の金属粉末、溶接性に優れた粒状の金属粉末から構成される耐劣化ガソリン性有機皮膜を開発し適用した。本皮膜の膜厚を調整し、シーム溶接性と耐劣化ガソリン性を両立した。

4 燃料タンク用有機被覆鋼板の諸特性

板厚 0.8mm の GA めっき鋼板の両面に下地処理を行った後、その上層の片側に潤滑性有機皮膜を 1 μ m、反対側には金属粉を含有したエポキシ系有機皮膜を 5 μ m 塗装し供試材とした。この試験片を用いて、潤滑性、シーム溶接性、スポット溶接性、耐外面錆び性および耐劣化ガソリン性を調査した。

4.1 潤滑性

Table 1 に示すように供試材を平滑な金型で 9.8MPa の圧力で加圧し 100mm/s の速度で試験片を引き抜いた際の引き抜き力を測定した。引き抜き力を圧力で除した値を動摩擦係数とした。この平面摺動試験法にて塗油および無塗油状態の動摩擦係数を調べ、潤滑性を評価した。Table 1 に動摩擦係数の評価結果を示す。本鋼板の塗油状態での動摩擦係数は、タンク内面側でやや高い値を示したもののほぼターンシート並みの低い摩擦係数を示した。本鋼板の無塗油状態での動摩擦係数は、ターンシートの場合の約 30% の値を示した。無塗油状態は実プレス条件ではないが、本鋼板はやや塗油量が不足した場合にも余裕を持って成形することができると考えられる。

4.2 シーム溶接性

鋼板のエポキシ系有機被覆面どうしを重ね、Fig. 2 に示す溶接機を用い、4.9kN の荷重で電極を加圧、3 サイクル—1 サイクルのバ

Table 1 Frictional coefficient of the pre-coated galvanized steel sheet

Materials		Frictional coefficient	
		With oil	Without oil
Pre-coated galvanized steel sheet	Outer side	0.10	0.10
	Inner side	0.12	0.13
Terne sheet		0.10	0.32

Sliding conditions

Pressure: 9.8 MPa

Sliding speed: 100 mm/s

Frictional coefficient (μ) = $D/2P$

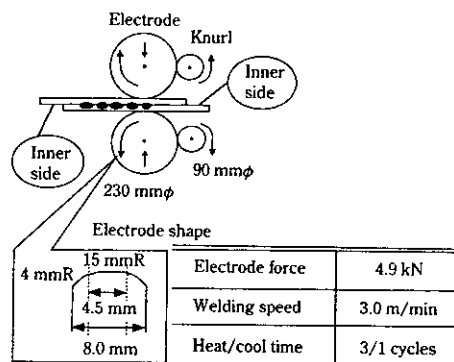
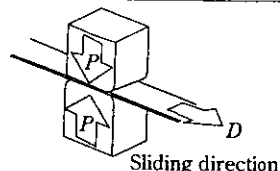


Fig. 2 Seam welding conditions

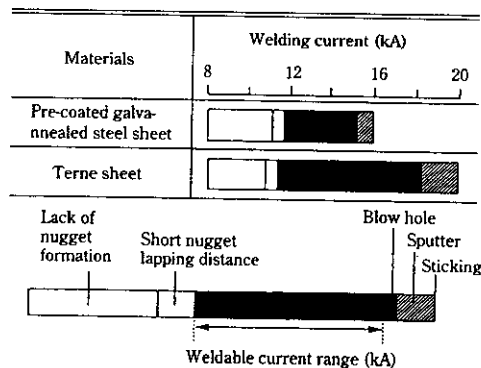


Fig. 3 Comparison of weldable current range on seam welding

ターンで通電・冷却し溶接電流値を変化させて 3.0 m/min の速度でシーム溶接を行った。溶接後の試験片の評価は、Fig. 3 に示す方法で適正溶接電流範囲を求め、その値の大小でシーム溶接性の優劣を評価した。Fig. 3 に本鋼板の適正溶接電流範囲をターンシートとともに示す。本鋼板の適正溶接範囲はターンシートに比べ、50% 程度狭いが、3.5 kA 程度の実用的な範囲を有している。適正範囲内での溶接ビード外観、溶接線方向および溶接線直角方向の断面観察結果を Photo 2 に示す。本鋼板は適正範囲内において充分なナゲット径とナゲット間ラップが確保されており、既存シーム溶接機にてシーム溶接が可能であると考えられる。

4.3 スポット溶接性

鋼板のエポキシ系有機被覆面どうしを重ね、Table 2 に示すよう

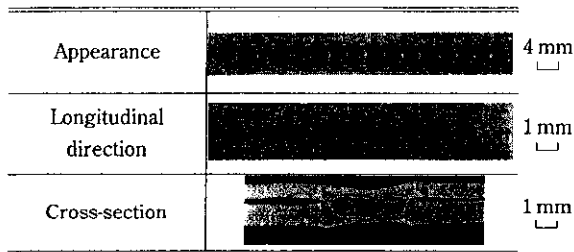
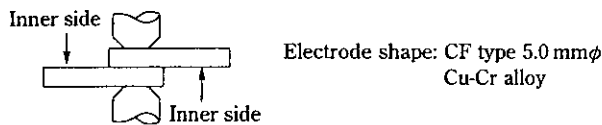


Photo 2 Cross-sectional view of pre-coated galvanized steel sheet for the fuel tank

Table 2 Spot welding conditions

Electrode force (kN)	Holding time (cycles)	Welding time (cycles)	Cooling time (cycles)
1.96	50	8	30



に先端径 5.0 mmφ の CF 型電極を用い 1.96 kN の荷重を加え、初期加圧時間—通電時間—冷却時間を 50 サイクル—8 サイクル—30 サイクルとしてスポット溶接を行なった。溶接後、試験片を破壊しボタン径を測定しこの値が板厚の平方根の 5 倍以上であった溶接電流値を下限、散りが出る溶接電流値および電極チップと鋼板が溶着する溶接電流値の 2 種類を上限として適正溶接電流範囲を調査した。Fig. 4 に本鋼板の適正溶接電流範囲をターンシートとともに示す。本鋼板の適正溶接範囲はターンシートよりやや広いことがわかった。

4.4 耐外面錆び性

本鋼板の潤滑性有機皮膜面にタンク外面用アクリル系塗料を 15 μm 塗装した後、母板に到達するクロスカット傷部を作り腐食試験に供した。腐食試験方法は Fig. 5 に示す。160 サイクル試験後に塗膜と腐食生成物を除去した後、クロスカット傷部周辺の板厚をポイントマイクロメーターにて測定した。Photo 3 に腐食試験後の本鋼板より塗膜、腐食生成物を除去した後の外観を、Table 3 に本鋼板の板厚減少値をターンシートとともに示す。Photo 3 より腐食面積

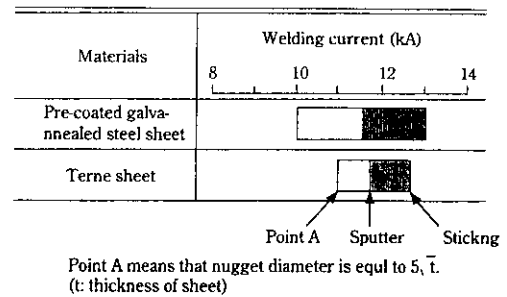


Fig. 4 Comparison of weldable current range on spot welding

がターンシートよりもやや大きい。一方ターンシートは腐食面積はやや小さいものの孔食的に腐食していることがわかった。Table 3 より本鋼板はターンシートよりもやや最大板減値が小さく、平均値ではターンシート並みの板減値を示した。この理由は、本鋼板の亜鉛めっきが犠牲防食性を有し、ターンシートのめっきがバリア防食性であるためと推定される。以上より耐穴あき性の観点から本鋼板の耐外面錆び性はターンシートと同等であることがわかった。

4.5 耐劣化ガソリン性

4.5.1 燃料タンク内の腐食環境

まず燃料タンク内の腐食環境を推定する。ガソリンは、燃料タンク内での化学変化によってパーオキシド、アルコール、有機酸などを生成する⁹⁾。同時にタンク内には急激な温度変化によって結露水が生成する。この水がタンク材料にとって非常に厳しい腐食環境を作り出す。すなわちガソリンが酸化劣化して生じたアルコール、有機酸は親水性物質であるため結露水中へ移行する。生成量がわずかであっても結露水中では高濃度となり、特に腐食性の強い蟻酸では 2370 mg/l、酢酸では 4430 mg/l に達するとの報告もある⁹⁾。一方パーオキシドは親油性物質であるためガソリン中に留まる。パーオキシドは、その分解過程でタンク材料の表面処理である有機皮膜中の樹脂からの水素原子引き抜き反応を起こし、有機皮膜の遮蔽性を劣化させる可能性があり、注意を要する。

4.5.2 ラボ試験片での耐劣化ガソリン性調査

実環境に近い腐食液で耐食性を調査するために、まずレギュラーガソリンに銅系の触媒を加え酸素を 0.7 MPa の圧力で加え 100°C で 24 h 酸化劣化反応させてサワー化ガソリンを作製した⁵⁾。次にこのサワー化ガソリン 60 ml に蒸留水を 0.2 ml 加えて腐食液を作製した。サワー化ガソリン中には Table 4 に記載した有機酸、アルコ

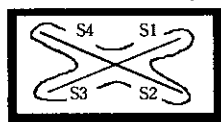
●Evaluation method

: JASO M-610^{*1}

●Specimen

: Painted flat sheet with scribed cross cut^{*2}

●Measurement of corrosion depth^{*2}



Back surface and cut edge are sealed.

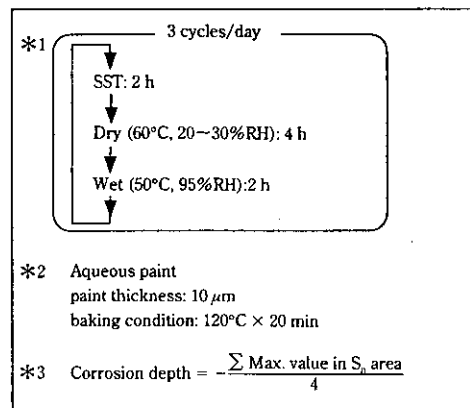


Fig. 5 Cosmetic corrosion resistance test condition

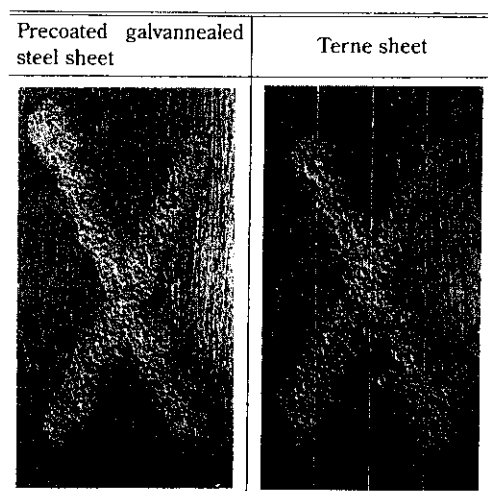


Photo 3 Appearance of specimens removed paint after 160 cycles

Table 3 External corrosion test results

		Corrosion depth after 160 cycles	
Pre-coated galvanized steel sheet	(mm)	0.24, 0.27, 0.32	0.34 (Max.)
Terne sheet	(mm)	0.25, 0.26, 0.38	0.42 (Max.)

Table 4 Composition of soured gasoline

	Gasoline	Soured gasoline
Sour value (PON)	0	172
Formic acid (ppm)	<5	1 800
Acetic acid (ppm)	<5	3 600
Methanol (ppm)	8	187
Ethanol (ppm)	9	227

ールとパーオキサイドが検出された。試験後、腐食液中には溶解している金属と固形物として沈澱している金属が存在している。前者は鋼板の耐穴あき性の指標となり、後者は燃料フィルターの耐目詰まり性の指標となる。両者を Fig. 6 に示した方法で定量した。Fig. 7 に腐食液中の蟻酸濃度に対する腐食金属量の関係を析出金属の割合とともに示した。ターンシートは、蟻酸濃度が高くなるにつれて腐食金属量が顕著に増加しているが、本鋼板の腐食金属量は蟻酸濃度によらずほとんど変化していない。亜鉛が酸に侵されやすいことを考えれば、エポキシ樹脂系の皮膜による有機酸遮蔽が効果的に働いたものと考えられる。

4.5.3 実タンクを用いた耐劣化ガソリン性調査

Table 4 に示したサワー化ガソリンを用いて実タンク内での耐食性試験を行った。すなわちレギュラーガソリン 12.3ℓ にサワー化ガソリンを 1.2ℓ 加え、さらに塩素イオンとして 100μg/ml となるよう調整した NaCl 水溶液を 1.5ℓ 加え腐食液を作製した。この腐食液を成形タンク中に入れ 40℃ にて 60 日間放置した。なおタンク外への腐食液の蒸散を防止するためにタンクから外気へ通ずる経路はすべて封じた。Photo 4 に試験後のタンク内腐食状況を示す。本鋼板はターンシートよりも水相、ガソリン相における外観変化が少ない。Fig. 8 に水相における溶出金属量の分析結果を示す。供試材から溶出した金属のうち水相において固形物として存在したものは、ター

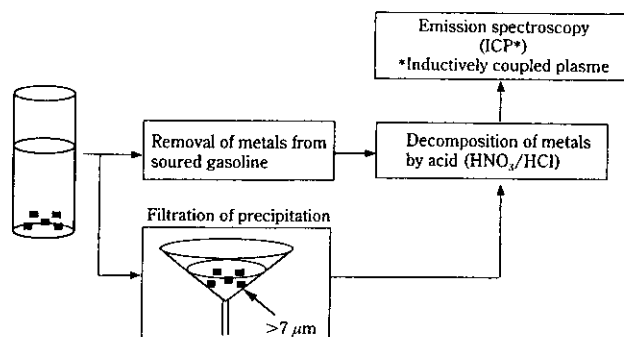


Fig. 6 Measurement of dissolved metal quantity

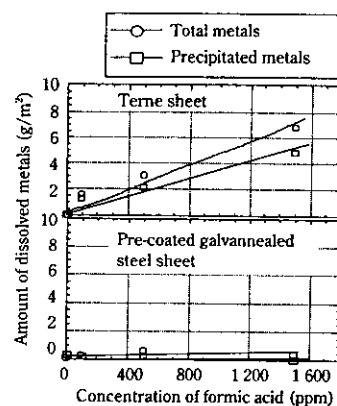


Fig. 7 Soured fuel resistance test results (Soured gasoline + distilled water)

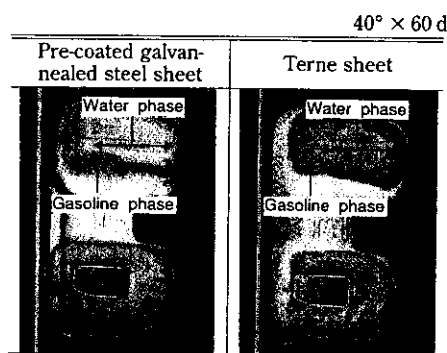


Photo 4 Appearance of fuel tank after corrosion test with aggressive gasoline

ンシートでは大部分が鉛でありわずかに鉄が含まれていた。本鋼板の場合は大部分が亜鉛でありわずかに鉄が含まれていた。本鋼板からの溶出金属でかつ水相において固形であったものの量はターンシートの場合の約 30% であった。一方供試材から溶出した金属のうち水相に溶解したものは、ターンシートの場合は鉛、本鋼板の場合は亜鉛であった。本鋼板からの溶出金属でかつ水相に溶解したものの量はターンシートの場合の約 30% であった。Fig. 9 にガソリン相における溶出金属量の分析結果を示す。ガソリン相に溶解した金属はターンシートでは大部分が鉛でありわずかに鉄が含まれていた。本鋼板の場合は大部分が亜鉛でありわずかに鉄が存在した。ガソリン相に溶解した本鋼板の溶出金属量はターンシートの場合の約 10% に留まっていた。Fig. 10 に水相およびガソリン相と接触して

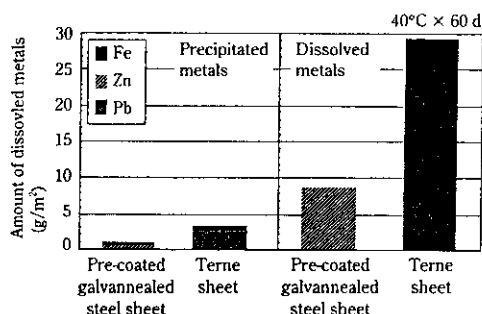


Fig. 8 Comparison of corrosion resistance of the materials contacted with water phase immersed in the aggressive gasoline in the tank

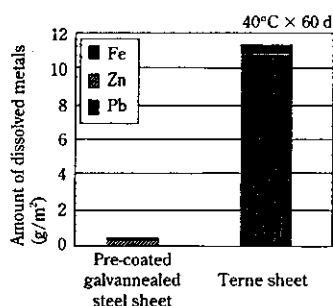


Fig. 9 Comparison of corrosion resistance of the materials contacted with gasoline phase immersed in the aggressive gasoline in the tank

いたターンシート上に付着していた腐食生成物の X 線回折パターンを示した。水相と接触したターンシート上には Pb および β -Sn のみが観察されるが、ガソリン相と接触したターンシート上には塩基性炭酸鉛の存在が確認された。北米市場より 10 万マイルレベル走行車を回収したところ、塩基性炭酸鉛の生成が確認されている³⁾。本腐食環境においても同様に塩基性炭酸鉛が確認されたが、この腐食生成物はガソリンが酸化劣化する過程で生成した過酸化化物により溶出した鉛、酢酸および空気中の二酸化炭素が反応したものと推定³⁾される。そのため、ターンシートからの鉛の溶出量は水相との接触では本鋼板からの亜鉛の溶出量の約 3 倍であったものが、ガソリン相との接触環境においては本鋼板からの亜鉛の溶出量の約 10 倍にいたったものと推定する。実タンクに成形され実環境に近い腐食環境において、本鋼板は水相、ガソリン相いずれの相と接触した

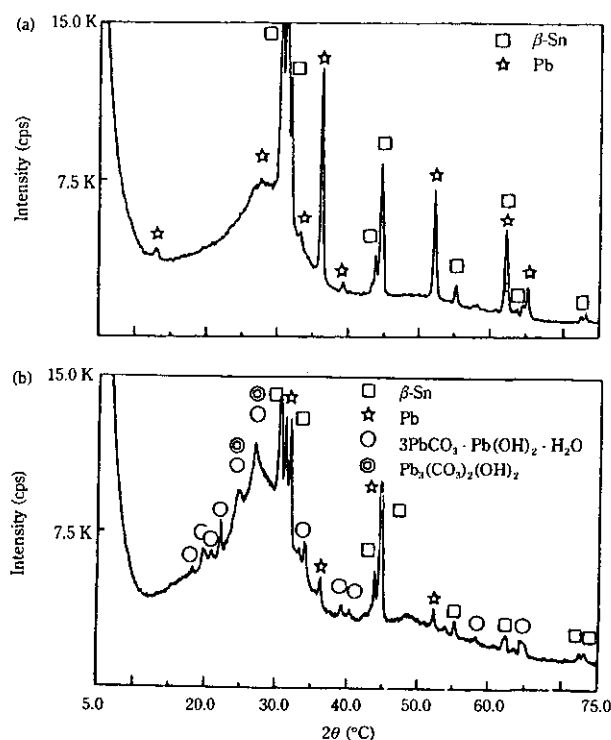


Fig. 10 XRD chart of Terne sheet with corrosion products immersed in the aggressive gasoline: (a) water phase, (b) gasoline phase

場合においてもターンシートの 10%~30% 程度の溶出金属量であり、鋼板の耐穴あき性および燃料フィルターの耐目詰まり性のいずれの観点からも高耐食性を有していることがわかった。

5 結 言

GA めっき鋼板の両面に下地処理を行った後、その上層の片側に潤滑性有機皮膜を $1\mu\text{m}$ 、反対側には金属粉を含有したエポキシ系有機皮膜を $5\mu\text{m}$ 塗装した鉛フリー燃料タンク用鋼板を開発した。本鋼板はターンシートと同等な潤滑（プレス）性、既存溶接機で接合可能なシーム溶接性、ターンシートと同等なスポット溶接性、耐外面錆び性およびターンシートより優れた耐劣化ガソリン性を有していた。本鋼板は鉛フリー自動車燃料タンク用鋼板として十分な諸特性を備えていることが確認された。

参 考 文 献

- 1) 通産省・産業構造審議会・廃自動車処理・再資源化処理委員会答申
- 2) H. N. Hahn: "External Corrosion Resistance and Internal Fuel Compatibility of Prepainted Zinc-Nickel for Fuel Tank Applications", SAE Technical Paper, 932340 (1993)
- 3) 中村 稔, 山本雄二: (社)自動車技術会, 学術講演会前刷り集, 956(1995)9, 956
- 4) 布田雅裕, 伊崎輝明, 大森隆之: *CAMP-ISIJ*, 10(1997), 1237
- 5) 杉本正俊, 市川昌好, 藤原秀之: 豊田合成技報, 29(1987)3, 108-115