

## 環境に適応した燃料タンク用鋼板の諸特性

鈴木 幸子\*・尾形 浩行\*・海野 茂\*・加藤 千昭\*

Properties of Environmentally Harmonized Precoated Steel Sheet for Automotive Fuel Tank Use

Sachiko SUZUKI, Hiroyuki OGATA, Shigeru UMINO and Chiaki KATO

**Synopsis :** A precoated steel sheet without dissolvable Cr(VI) for automotive fuel tank use has been developed. The newly developed Cr(VI)- free precoated steel sheet consists of thin organic resin coatings on an electrogalvanized steel sheet. One side of the sheet is coated by a 1  $\mu\text{m}$  thick lubricant resin layer used for the outside of the tank. The other side is coated by a 3  $\mu\text{m}$  thick gasoline resistance resin layer which contains metallic powders to provide good weldability. Cr(VI)-free precoated steel sheet showed good internal and external corrosion resistance, weldability, press formability in comparison with Pb-8%Sn alloy coated steel sheet.

**Key words:** trivalent chromium; environment; corrosion resistance; press formability; seam weldability.

### 1. 緒言

ヨーロッパや日本において、使用済みの廃車よりでるシュレッターダストに含まれる有害物質が自然環境を破壊する懸念より、これらを規制化する動きが本格化してきた。

日本においては、1997年5月産業構造審議会の答申を受け、旧通商産業省（現経済産業省）から「使用済み自動車リサイクル・イニシアティブ」が発表された。これに対し、自動車工業会では、自主行動計画として鉛の使用量を2000年末に1996年の使用量の概ね1/2以下、2005年末までに1996年の使用量の概ね1/3以下にする目標値を公表したり。自動車に使用されている鉛製品としては、燃料タンク（Pb-8%Snめっき鋼板）、ラジエータ、バッテリーケーブル等があるが、鉛使用量の約11%<sup>1)</sup>を占める燃料タンクの鉛を削減することは、上記目標を達成するために必須である。そのため、鉄鋼メーカーで各種鉛フリーの燃料タンク用鋼板が開発<sup>2-7)</sup>、実用化され、上記削減目標に到達しつつある。これらの開発材は主にめっき鋼板にCr(VI)を含有するクロメート皮膜を設けたもの、あるいは更にその上層に有機皮膜を設けたものである。クロメート皮膜は傷部からの腐食の進行を抑制する自己修復機能を持った皮膜であり、長年に渡り亜鉛めっき鋼板などの防錆処理、塗装用下地皮膜として適用されてきた。一方で、クロメート皮膜は水に溶解しやすいCr(VI)を含有することから、環境・人体への影響が指摘され、Cr(VI)に関する規制も広がりつつある。

EU議会で2000年9月に2000/53/ECとして成立したELV指令（使用済み車両；End-of-Life Vehicleの廃棄物の低減、適正処理に対する規制）では、2003年7月1日以降の新規

登録車より、Cr(VI)の使用が1台あたり2g以下と制限されている。従って、鉛フリー鋼板に続いてCr(VI)フリー燃料タンク用鋼板の開発が必要とされた。

本報告では、電気亜鉛めっき鋼板の上層にCr(III)からなるCr(VI)フリー皮膜（以下Cr(III)皮膜と称す）有し、更にタンクの外面に使用される面に潤滑性に優れたアクリル系有機皮膜、タンクの内面側に使用される面に耐ガソリン性のエポキシ系有機皮膜を有する燃料タンク用鋼板の諸特性として、プレス加工性シーム溶接性、内面耐食性及び外面耐食性について調査した結果を報告する。

### 2. 実験方法

燃料タンク用鋼板として必要される特性をFig. 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、複雑な形状に加工される場合が多い。このような加工を可能にするために、母材の機械特性の適

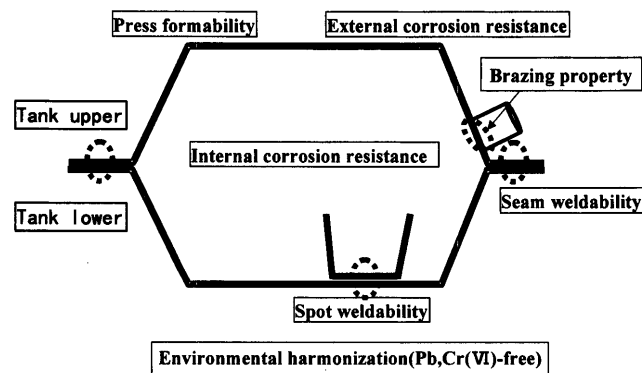


Fig. 1. Required properties for the fuel tank materials.

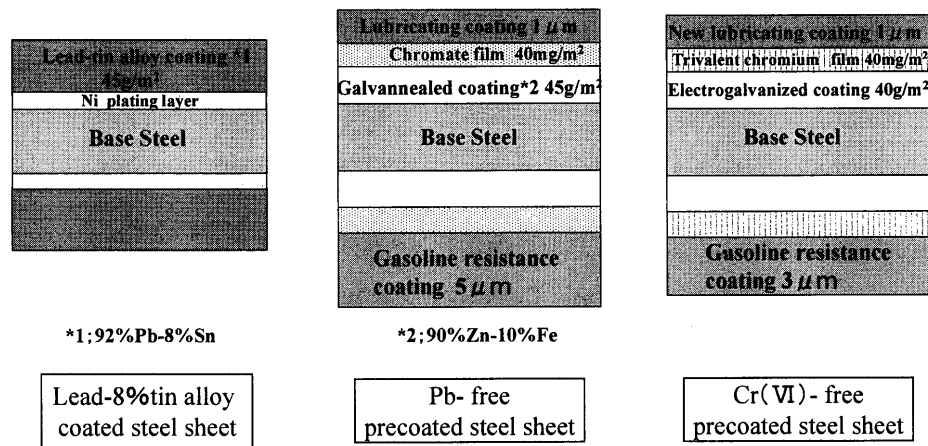


Fig. 2. Schematic illustration of the specimens.

正化と同時に良好な表面の潤滑性が必要とされる。次に燃料タンクは重要保安部品であるため、燃料の漏れや蒸散がない気密性を必要とする。このため、気密性にかかわる以下①から⑤の特性に配慮した材料が必要とされる。

- ① プレス加工されたアッパーシェルとロアシェルを接合するためのシーム溶接性
- ② ガソリン供給量を調整するリザーブカップ、各種計器類をタンク本体に接合するスポット溶接性
- ③ ヒューエルパイプとタンク本体を接合するろう付け性
- ④ 寒冷地等で散布される融雪塩に対するタンクの外面からの孔あきを防止する耐食性と更に外面塗装による防食機能を発揮するための塗装性
- ⑤ 例えば長期間放置されたガソリンの酸化劣化により生成したアルコール、有機酸が結露水に移行した環境におけるタンクの内面側の耐食性

### 2.1 供試材

本報告では、すでに実用化されている Pbフリー鋼板、および開発材である Cr(VI)フリー鋼板の特性を Pb-8%Snめっき鋼板と比較する。それぞれの断面構造を Fig. 2 に示す。

Pb-8%Snめっき鋼板はめっき欠陥の防止を目的とした Ni プレめっき層の上層に Pb と Sn との合金めっき層を有する。Pb-8%Snめっき鋼板はタンクを製造する際に必要とされるプレス加工性、シーム溶接性、スポット溶接性、ろう付け性、更にタンクとして使用される際に必要とされる耐食性に優れた鋼板であり、これまで燃料タンク用鋼板として永年に渡り使用されてきた。

Pbフリー鋼板は溶融 Zn-10%Feめっき鋼板にクロメート皮膜を有し、更にタンクの外面に使用される面に潤滑性有機皮膜、タンクの内面側に使用される面にエポキシ系の耐ガソリン性有機皮膜を有する。潤滑性有機皮膜はプレス加工性とシーム・スポット溶接性を両立させるために膜厚を 1 μm とした。耐ガソリン性有機皮膜はガソリンに侵されないエポキシ樹脂、耐食性の向上を目的とした鱗片状の

Al 粉末、溶接性の向上を目的とした粒状の Ni 粉末からなり、膜厚は 5 μm とした。

Cr(VI)フリー鋼板は、Pbフリー鋼板の基本技術を基に、Cr(III)皮膜層による Cr(VI)フリー化、めっき種変更による加工部耐食性の向上、新潤滑性有機皮膜によるプレス加工性の向上を目的として開発した。すなわち、Cr(VI)フリー鋼板は電気亜鉛めっき鋼板の上層に Cr(III)皮膜を有し、更にタンクの外面に使用される面にアクリル系の潤滑性有機皮膜、タンクの内面側に使用される面にエポキシ系の耐ガソリン性有機皮膜を有する。Cr(III)皮膜は還元剤による処理液の高還元率化、および製造時の付着量、製造条件の適正化により得られる。潤滑性有機皮膜は樹脂成分の強靱性と潤滑剤の摺動性を改良することにより、プレス加工性を向上させた。潤滑性有機皮膜の膜厚はプレス加工性、耐食性、溶接性の観点から 1 μm とした。耐ガソリン性有機皮膜はガソリンに侵されないエポキシ樹脂、耐食性の向上を目的とした鱗片状の Al 粉末、溶接性の向上を目的とした粒状の Ni 粉末からなり、膜厚は 3 μm である。耐ガソリン性有機皮膜の膜厚は、電気亜鉛めっき鋼板、Cr(III)皮膜、新潤滑性有機皮膜からなる層構成において、耐食性、溶接性の観点から適正化したものである。

合金化溶融めっき鋼板、Zn-Niめっき鋼板の上層にクロメート層、更にその上層の両面にエポキシ系樹脂に Al 粉末と Ni 粉末を添加した耐ガソリン性有機皮膜を 7 μm 以上の厚膜に塗布し、燃料タンク用鋼板に適用させた報告<sup>9)</sup>があるが、著者らは、既存設備での溶接が可能で、しかも耐食性が確保できる薄膜系の耐ガソリン性皮膜について検討した。本開発材は Cr(III)皮膜上に膜厚 3 μm の耐ガソリン性有機皮膜、膜厚 1 μm の潤滑性有機皮膜をそれぞれタンクの内外面に設けたことが特徴で、これまでに報告例はない。

### 2.2 評価方法

#### 2.2.1 Cr(VI)溶出性

溶出処理方法を Table 1 に示す。A 処理は Volvo 社の

Table 1. Test condition of chemical treatment.

	Solution	Treatment time	Test area /quantity of solution
A	NaCl 5.0g/l, NH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub> 1.0g/l, DL-CH <sub>3</sub> CHOHCOOH 1.0g/l, pH6.5 (40°C)	Dip 20min	50cm <sup>2</sup> /200ml
B	Distilled water(Room Temp.)	Supersonic waves 6hours	400cm <sup>2</sup> /600ml

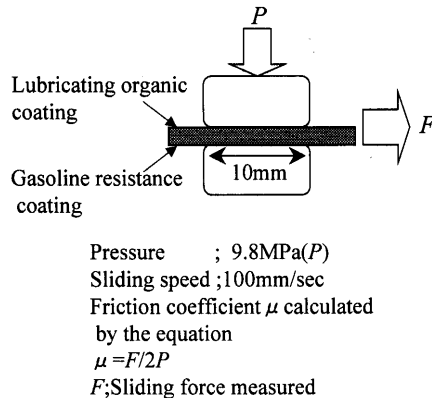


Fig. 3. Test method of frictional coefficient.

Volvo Leach Test (人口汗浸漬試験)<sup>9)</sup>, B処理は環境庁告示第13号の「産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法」<sup>10)</sup>によった。なお, Pbフリー鋼板, Cr(VI)フリー鋼板は表裏で皮膜が異なるため, 非評価面はシール後, 試験に供した。溶出処理後の処理液中のCr濃度を電気加熱原子吸光法(JIS K 0102)により測定し, 検出限界の0.01 mg/l以下となった場合をCr(VI)フリーと判断した。

### 2.2.2 プレス加工性

プレス加工性は平滑な金型による摩擦係数(以下 $\mu$ と称す)より評価した。

Fig. 3に示すように, 平金型を用いて9.8MPaの圧力で加圧し, 100 mm/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。本摺動試験においては塗油(防錆油; 13.9 cSt/40°C)状態, および無塗油状態の $\mu$ を求めた。

### 2.2.3 シーム溶接性

供試材の耐ガソリン性有機皮膜面同士を重ね, Fig. 4に示す溶接機を用い, 4.9kNの荷重で電極を加圧, 通電-冷却のパターンを3サイクル-1サイクルとし, 溶接電流を変化させながらシーム溶接を行った。評価は溶接部のTピール試験を行い, その破断が母材破断でかつナゲットがラップして形成されている最低溶接電流を適正電流範囲の下限とした。また, チリが発生しない最高溶接電流を適正電流範囲の上限として, 適正電流範囲を求めた。

### 2.2.4 内面耐食性

#### (1) 燃料タンク内の腐食環境

日本国内で通常使用されているガソリンで日本国内を走

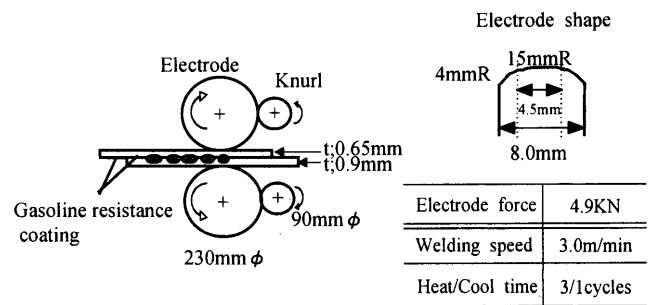


Fig. 4. Seam welding conditions.

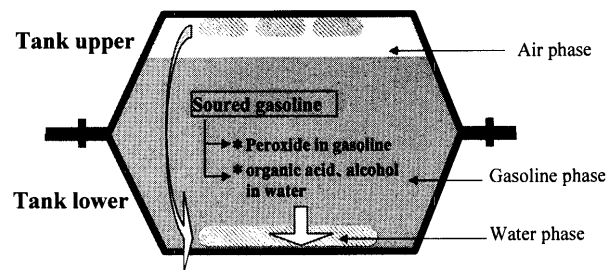


Fig. 5. Environment of inner fuel tank.

行している場合, ガソリンの変質はほとんど皆無であるが, 例えば, 廃棄自動車の燃料タンク内に残存したガソリンが長期に渡り放置された場合, ガソリンが酸化劣化する。燃料タンク内の腐食環境に関する報告<sup>11,12)</sup>では, 実走行したタンク内からは蟻酸が48~2370 mg/l, その他酢酸, 塩化物イオンが検出された報告, また, ガソリンの酸化過程において過酸化物質や酢酸が生成するとの報告があり, これらより, タンク内の環境はFig. 5に示す環境であることが予想される。すなわち, 結露水内には親水性のアルコール, 蟻酸, 酢酸, 塩化物が濃化し, ガソリン中には親油性物質である過酸化物質が存在するものと考えられる。過酸化物質は, その分解過程で供試材の表面処理である有機皮膜中の樹脂から水素原子引き抜き反応を起こし, 有機皮膜の遮蔽性を低下させる可能性がある。

#### (2) 内面耐食性試験方法

Fig. 6に示すように供試材をカップ状に加工し, この中に蟻酸, 酢酸, 塩化物イオン, およびアルコール, 過酸化物質を含む腐食液A, Bを入れ, 耐劣化ガソリン性を評価した。Pbフリー鋼板, Cr(VI)フリー鋼板は評価面となるカップの内面側が耐ガソリン性有機皮膜になるように加工した。

腐食液Aは, Fig. 5におけるタンク底面の水相を模擬したもので, 前述した有機酸の濃度の実測値をもとに蟻酸を100 mg/l, 酢酸を100 mg/l, 塩化物イオン(塩化ナトリウム)として50 mg/lに調整した水溶液で, これを30 mlカップ内に加えた。また, 腐食液Bは長期に渡り放置され, 酸化劣化したガソリンを模擬したもので, レギュラーガソリンを酸化させたサワー化ガソリンを27 mlと塩化物イオンとして100 mg/lの塩化ナトリウム水溶液を3 ml混合した後,

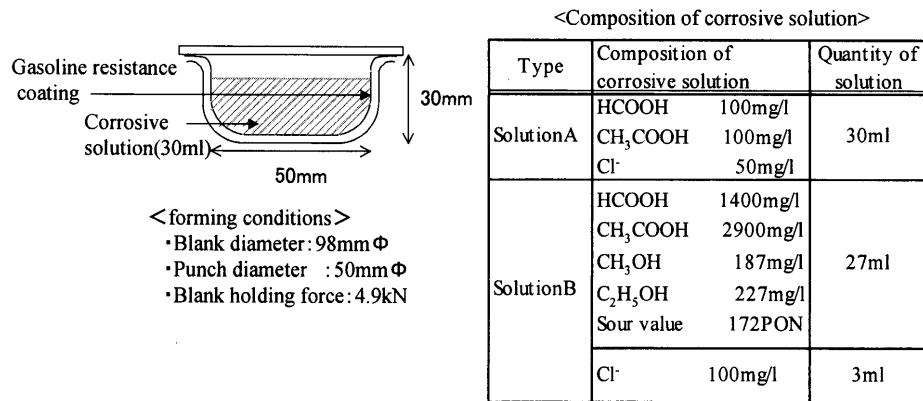


Fig. 6. Test Method of internal corrosion resistance.

カップに加えた。サワー化ガソリンはレギュラーガソリンに銅系の触媒を加え酸素を0.7MPaの圧力で加え100°Cで24時間酸化させて作製した。サワー化ガソリンの組成をFig. 6に示す。本サワー化ガソリンは蟻酸1400mg/l、酢酸2900mg/l、メタノール187mg/l、エタノール227mg/lを含み、過酸化物は172PONであった。ここでPONは、Peroxide numberの略で、1lのサワーガソリンに含まれる過酸化物量のmg当量数を示す。

以上のように腐食液AとBをカップに入れた後、密封し、40°Cで放置し、30日後の腐食液、および腐食生成物を採取した。これらの混合物を王水で溶解後、ICP (Inductively coupled plasma) によりFeと各供試材のめっき成分であるPb、Znを分析し、その結果と試験片面積より1m<sup>2</sup>あたりの溶出量を算出した。

### 2.2.5 外面耐食性

実際のタンクは、タンクの外面側に耐食性の確保、石はねによる鋼板の傷つき防止のために外面塗装を施すことが一般的であるが、本試験においては、供試材自身の耐食性を明確にするために、塗装することなしに裸ままで試験に供した。

供試材の潤滑性有機皮膜面に母材に到達するクロスカット傷部を作り、腐食試験に供した。腐食試験はJASO M-610法の条件で実施し、240サイクル後に皮膜と腐食生成物を除去した後、ポイントマイクロメーターを用い、クロスカット傷部の周辺の板厚を測定した。この測定値を試験前の板厚から除した値を板厚減少量とし、最大板厚減少量、最少板厚減少量、および平均板厚減少量を測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 Cr(VI)溶出性

結果をTable 2に示す。B処理によりPbフリー鋼板の潤滑性有機皮膜側を溶出処理した場合、その処理液より、0.22mg/lのCrが検出された。耐ガソリン性有機皮膜側の溶出処理液中のCrは<0.01mg/lであった。一方、Cr(VI)フ

Table 2. Amount of dissolved Cr after chemical treatment.

	Treatment type	Concentration of dissolved Cr (mg/l)	
		Gasoline resistance coating side	Lubricating coating side
Pb-free pre-coated steel sheet	A	—	—
Cr(VI)-free pre-coated steel sheet		<0.01	<0.01
Pb-free pre-coated steel sheet	B	<0.01	0.22
Cr(VI)-free pre-coated steel sheet		<0.01	<0.01

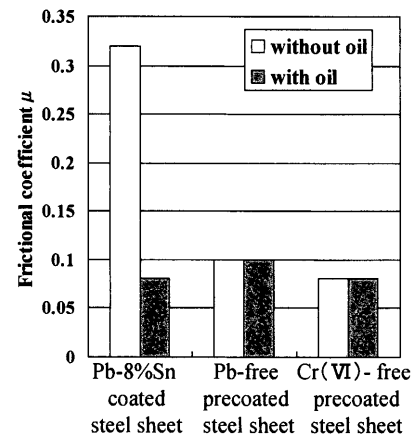


Fig. 7. Frictional coefficient of the specimens.

リー鋼板の潤滑性皮膜側、耐ガソリン性有機皮膜側の溶出処理液中のCrはA処理、B処理ともに<0.01mg/lであった。

従って、開発材はCr(VI)フリー鋼板であると判断した。

### 3.2 プレス加工性

Fig. 7にμの測定結果を示す。Pb-8%Snめっき鋼板のμは無塗油の場合が0.32、塗油の場合が0.08で、塗油によるμの低下が大きかった。一方、Pbフリー鋼板は塗油の有無によらずμは0.1であった。Cr(VI)フリー鋼板もまた、塗

油の有無によらず $\mu$ は0.08であり、3種の中で最も低い $\mu$ を示した。実プレスにおいては通常、塗油してプレス加工されるが、プレス工程の進行に伴い塗油量が減少した場合を想定すると、塗油、無塗油によらず最も $\mu$ が低いCr(VI)フリー鋼板が安定したプレス加工性を示すものと考えられる。

### 3.3 シーム溶接性

Fig. 8にシーム溶接の適正電流範囲を示す。それぞれの適正電流範囲はCr(VI)フリー鋼板が4.5kA、Pbフリー鋼板が3.5kAで、Pb-8%Snめっき鋼板の約6.5kAにくらべ、狭かった。しかし、Cr(VI)フリー鋼板は、実製造ラインで製造されているPbフリー鋼板の適正電流範囲より更に1kA広い適正範囲であるため、実用上十分に使用可能であると考えられる。Fig. 9に溶接電流15kA（その他条件はFig. 4の通り）とし、連続で500m溶接した場合の溶接部の断面写真を示す。500m溶接後もナゲットが十分にラップして

おり、ナゲットの品質は良好であった。

以上の結果より、Cr(VI)フリー鋼板はタンク製造ラインにおいて、製造が可能なシーム溶接性を有するものと考えられる。

### 3.4 内面耐食性

Fig.10に腐食液AとBによる溶出量を示す。Pb-8%Snめっき鋼板はいずれも、めっき成分のPbのほかにFeが多く検出され、母材の腐食が進行しているものと考えられる。Pbフリー鋼板もまたFeが検出されている。これは、Znの溶出量がめっき付着量の1/2程度であることから、母材から溶出したFeではなく、めっき成分のFeであると考えられる。Cr(VI)フリー鋼板の溶出量は3種の中で最も少なく、いずれの腐食条件の場合もPb-8%Snめっき鋼板の溶出量の1/3以下であった。Fig.11に腐食液Bで30日経過させた後のサンプルの外観写真を示す。Pb-8%Snめっき鋼板は加工部に赤錆が発生し、腐食の進行が大きかった。錆を除去した後は孔食が観察された。一方、鉛、Cr(VI)フリー鋼板には加工部に白さびが発生した。特にCr(VI)フリー鋼板はわずかな白さびの発生のみで留まっていた。

以上の結果より、Cr(VI)フリー鋼板は有機酸や過酸化物に耐える優れた耐劣化ガソリン性を有することがわかった。

### 3.5 外面耐食性

板厚減少量の測定結果をFig.12に示す。Pb-8%Snめっき鋼板は板厚減少量の差が大きく、最小の場合も3種の中で最も少ない板厚減少量であったが、最大の場合は孔あきが発生した。一方、Pbフリー鋼板、Cr(VI)フリー鋼板は板厚減少量の差が少なく、平均値もPb-8%Snめっき鋼板より

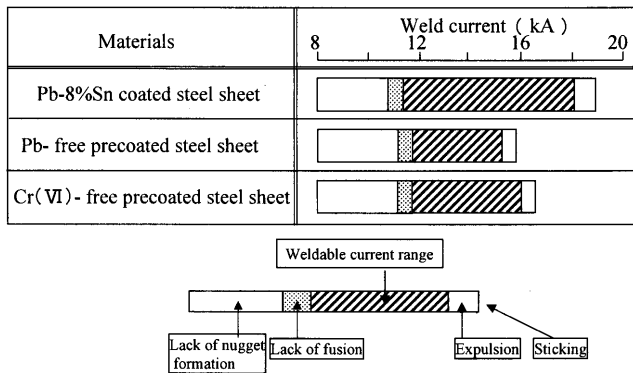


Fig. 8. Weldable current range of the specimens.

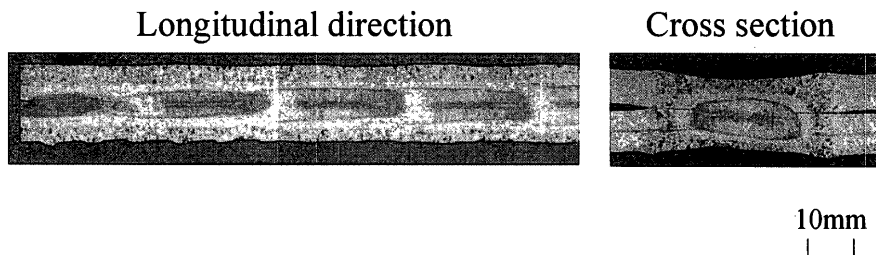


Fig. 9. Cross sectional view of nuggest at consecutive seam welding of Cr(VI)-free precoated steel sheet. (Distance of consecutive welding 500 m).

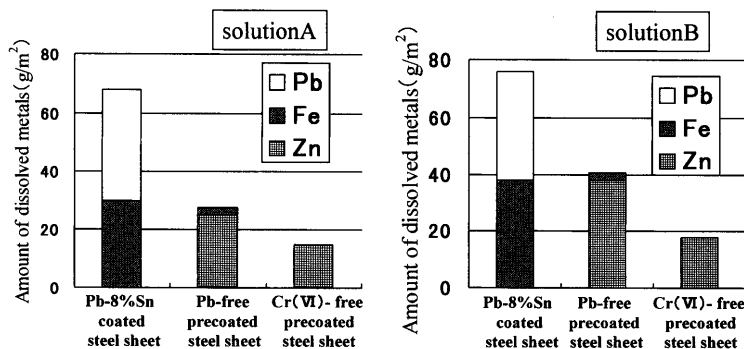


Fig. 10. Amount of dissolved metals of the specimens.

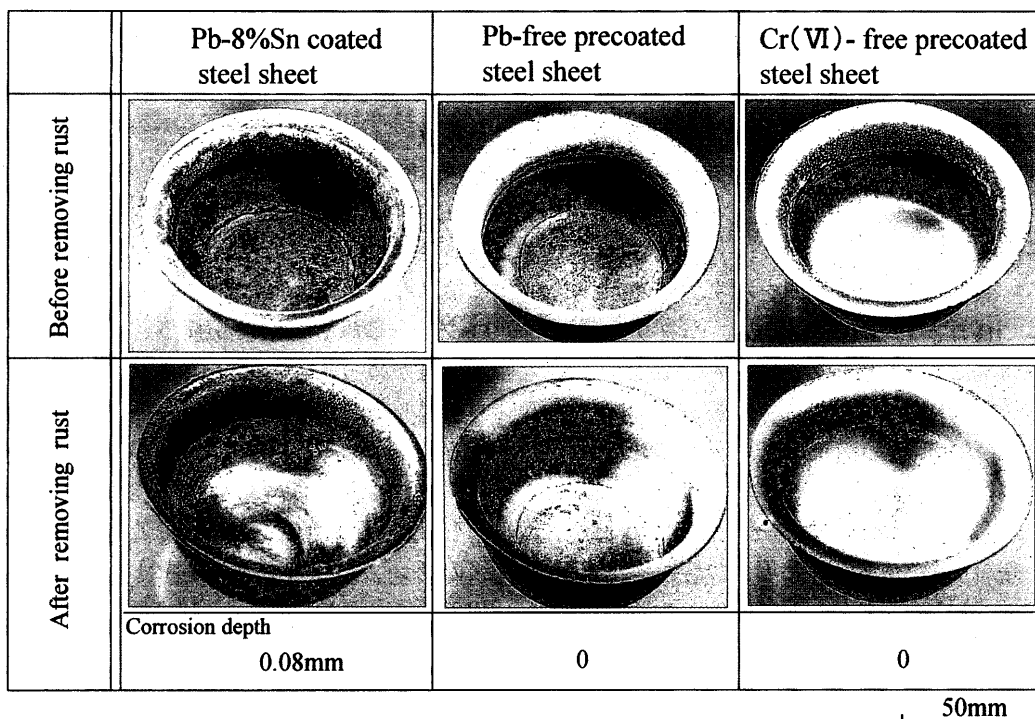


Fig. 11. Appearance of the specimens after internal corrosion test. (Solution B, 30 days).

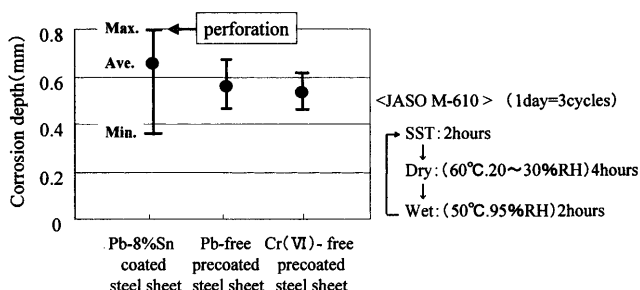


Fig. 12. Corrosion depth after external corrosion test. (240 cycles).

も小さかった。特にCr(VI)フリー鋼板は板厚減少量の差、平均値が最も小さかった。

#### 4. 結言

電気亜鉛めっき鋼板の両面に新規に開発したCr(III)皮膜層，その上層のタンク外面側に潤滑性を有する1μmの潤滑性有機皮膜，タンク内面側に3μmの耐ガンソリン性有機皮膜を有する燃料タンク用鋼板を開発した。本開発材はCr(VI)が溶出することがなく，環境に適応した材料

であり，既存の製造設備での製造が可能なプレス加工性，シーム溶接性を示した。更に内面耐食性，外面耐食性はPb-8%Snめっき鋼板よりも優れた性能を示し，本材料は燃料タンク材料としての特性を備えていることがわかった。

#### 文 献

- 1) 日本自動車工業会ホームページ，<http://www.jama.or.jp/>(accessed May 1, 2002).
- 2) T.Sano and S.Usuda: *J. Soc. Automot. Eng. Jpn.*, **2** (1998), 73.
- 3) H.Ogata, S.Suzuki, S.Umino and K.Mochizuki: *SAE Tech. Pap.*, #2000-01-0307 (2000).
- 4) K.Takikawa, M.Narita, Y.Muraoka, Y.Morimoto, T.Izaki and Y.Takahashi: *HONDA R&D Tech. Rev.*, **12** (2000), 165.
- 5) J.Maki, T.Izaki, M.Fuda, T.Oomori and K.Takikawa: *Materia Jpn.*, **39** (2000), 178.
- 6) K.Sasai, K.Kawai and T.Nakazawa: *SUBARU Tech. Rev.*, **28** (2001), 97.
- 7) M.Kato, S.Sudoh and H.Hosono: *TOYOTA Tech. Rev.*, **48** (1998), 48.
- 8) H.N.Hahn: *SAE Tech. Pap.*, #932340 (1993).
- 9) Volvo Standards News, Volvo Car Corp., Sweden, (Oct., 1991).
- 10) 産業廃棄物に含まれる金属等の検定方法，環境庁告示第13号，(1998).
- 11) M.Fuda, T.Izaki and T.Oomori: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 1237.
- 12) M.Nakamura and Y.Yamamoto: *JSAE Tech. Pap.*, **9** (1995) 956, 221.