



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                     |                                                                                                 |
|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title               | 耐食性と溶接性を兼備した自動車燃料タンク用有機被覆Znめっき鋼板の開発とタンク内面の防食機構に関する研究                                            |
| Author(s)           | 尾形, 浩行                                                                                          |
| Degree Grantor      | 北海道大学                                                                                           |
| Degree Name         | 博士(工学)                                                                                          |
| Dissertation Number | 甲第13243号                                                                                        |
| Issue Date          | 2018-03-22                                                                                      |
| DOI                 | <a href="https://doi.org/10.14943/doctoral.k13243">https://doi.org/10.14943/doctoral.k13243</a> |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/70117">https://hdl.handle.net/2115/70117</a>               |
| Type                | doctoral thesis                                                                                 |
| File Information    | Hiroyuki_Ogata.pdf                                                                              |



**耐食性と溶接性を兼備した  
自動車燃料タンク用  
有機被覆 Zn めっき鋼板の開発と  
タンク内面の防食機構に関する研究**

**2018 年 3 月**

**尾形 浩行**

# 目次

|       |                               |    |
|-------|-------------------------------|----|
| 第1章   | 序論                            | 5  |
| 1.1   | 緒言                            | 5  |
| 1.2   | 自動車車体防錆用有機被覆 Zn めっき鋼板に関する従来研究 | 5  |
| 1.2.1 | ジंकリッチ系塗装鋼板                   | 6  |
| 1.2.2 | 有機複合被覆鋼板                      | 7  |
| 1.3   | 家電用有機被覆 Zn めっき鋼板に関する従来研究      | 8  |
| 1.3.1 | クロメート処理鋼板                     | 10 |
| 1.3.2 | 有機複合被覆鋼板                      | 12 |
| 1.3.3 | プレコート鋼板                       | 15 |
| 1.4   | 燃料タンク用鋼板の開発の歴史と従来研究           | 17 |
| 1.5   | Pb フリー化、Cr(VI)フリー化への社会的ニーズ    | 19 |
| 1.6   | ターンめっき鋼板代替材料に関する従来研究          | 21 |
| 1.7   | 本研究の目的と本論文の構成                 | 24 |
|       | 参考文献                          | 28 |
| 第2章   | 自動車燃料タンク用 Zn めっき鋼板(OEFT)の開発   | 36 |
| 2.1   | 緒言                            | 36 |
| 2.2   | 実験方法                          | 37 |
| 2.2.1 | 供試材                           | 37 |
| 2.2.2 | 評価方法                          | 40 |
| 2.3   | 実験結果と考察                       | 48 |
| 2.4   | 結言                            | 63 |
|       | 参考文献                          | 65 |

|       |                                             |    |
|-------|---------------------------------------------|----|
| 第3章   | 自動車燃料タンク用有機被覆 Zn めっき鋼板の耐食性に及ぼす塗膜中金属粉含有組成の影響 | 66 |
| 3.1   | 緒言                                          | 66 |
| 3.2   | 実験方法                                        | 66 |
| 3.2.1 | 供試材                                         | 66 |
| 3.2.2 | 耐食性試験                                       | 67 |
| 3.2.3 | SEM 観察                                      | 67 |
| 3.2.4 | 酸素ガスおよび水蒸気の透過率測定                            | 67 |
| 3.3   | 実験結果                                        | 68 |
| 3.3.1 | 耐食性                                         | 68 |
| 3.3.2 | 腐食試験片の観察                                    | 69 |
| 3.3.3 | ガス透過率測定                                     | 73 |
| 3.4   | 考察                                          | 76 |
| 3.4.1 | 耐食性に及ぼす Al 粉添加の影響                           | 76 |
| 3.4.2 | 耐食性に及ぼす Ni 粉添加の影響                           | 77 |
| 3.5   | 結言                                          | 78 |
|       | 参考文献                                        | 79 |

|       |                          |     |
|-------|--------------------------|-----|
| 第4章   | 金属粉含有有機被覆 Zn めっき鋼板の耐食性挙動 | 80  |
| 4.1   | 緒言                       | 80  |
| 4.2   | 実験方法                     | 81  |
| 4.2.1 | 供試材                      | 81  |
| 4.2.2 | 耐食性試験                    | 81  |
| 4.2.3 | 表面および断面観察                | 81  |
| 4.2.4 | 腐食性溶液中に溶出した金属量の分析        | 82  |
| 4.2.5 | 有機皮膜の酸素ガスおよび水蒸気透過率測定     | 82  |
| 4.2.6 | 分極曲線測定                   | 83  |
| 4.2.7 | 電気化学インピーダンス測定 (EIS)      | 83  |
| 4.3   | 実験結果                     | 83  |
| 4.3.1 | 耐食性                      | 83  |
| 4.3.2 | 有機皮膜の酸素ガスおよび水蒸気透過率測定     | 90  |
| 4.3.3 | 分極曲線測定                   | 91  |
| 4.3.4 | 電気化学交流インピーダンス測定 (EIS)    | 94  |
| 4.4   | 考察                       | 97  |
| 4.4.1 | 有機皮膜への Ni 粉添加の影響         | 97  |
| 4.4.2 | 有機皮膜への Al 粉添加の影響         | 98  |
| 4.4.3 | Ni 粉および Al 粉の同時添加        | 99  |
| 4.5   | 結言                       | 100 |
|       | 参考文献                     | 101 |
| 第5章   | 総括                       | 102 |
|       | 謝辞                       | 106 |

## 第1章 序論

### 1.1 緒言

我が国の Zn めっき鋼板生産量は 1983 年以降自動車用鋼板への採用拡大を背景に急激に増加し、1991 年度には 1200 万トンを超える水準に到達した。その後、日本経済の停滞に伴い 1000 万トンレベルに留まったが、日本経済の回復とアジア経済の発展を受けて 2007 年度には 1400 万トンを超えるレベルまで回復した。しかし 2008 年度以降再び 1000 万トン～1200 万トンレベルに留まり、2016 年度については 1048 万トンである。この量は国内粗鋼生産量 10,516 万トン(2017 年度)のうち、約 10%に相当する。

Zn めっき鋼板は自動車・輸送機器(50%)、建築・土木(20%)、電気機器(15%)、その他(15%)に使用されており、自動車、輸送機器適用比率が大きい。このように多様な分野で使用されている理由としては、材料を使用する側にとって必要とされる様々な要求性能(耐食性、プレス成形性、溶接性、後塗装性・塗装密着性、耐疵付き性、耐指紋性、耐汚染性など)に合わせて薄鋼板の表面にめっき皮膜、化成処理皮膜、有機皮膜などを形成し、これらの組成や構造を変えることにより種々の高機能 Zn 系表面処理鋼板が開発され、量産されたためである。また、省資源・省エネルギー、有害物質使用の抑制、地球環境保護などの観点から厳しい要求がなされ、高機能性に加え環境にも配慮した新しい表面処理鋼板の開発がさかんに行われてきた結果でもある。以下、これまでの Zn めっき系表面処理鋼板の開発研究について概説する。

### 1.2 自動車車体防錆用有機被覆 Zn めっき鋼板に関する従来研究

北欧、北米に代表される寒冷地域では、路面凍結防止のため融雪塩の散布量が増大し自動車の腐食環境を厳しいものになっている。そのため 1970 年度中頃から車体防錆のニーズが高まり、カナダでの防錆基準の提示(1976 年)と実施(1978 年)<sup>1)</sup>、スウェーデン、ノルウエー、フィンランド、デンマーク、アイスランドの北欧 5 ヶ国によるノルディックコードの提示(1983 年)<sup>2)</sup>、これらの車体防錆のガイドライン設定を受けた北米自動車産業における、いわゆる米国ビッグ 3(GM、Ford、Chrysler)による防錆品質に関する自主目標「10-5-2-1; 10 年孔あきなし、5 年表面錆なし、2 年エンジンルーム

内錆なし、1 年足回り部品の表面錆なし」が打ち出された<sup>1)</sup>。Table 1-1<sup>1-2)</sup>に上記の欧州・米国における自動車防錆目標をまとめたが、これを機に世界の自動車工業会で種々の車体防錆対策がとられ、化成処理の改善、カチオン電着塗装の採用とともに各種の Zn 系表面処理鋼板が導入された。

Table 1-1 Anti - corrosion target of car in Europe and the United States.<sup>1-2)</sup>

|                        | <b>Perforation</b>  | <b>Cosmetic Corrosion</b> | <b>Corrosion in engine room</b> | <b>Corrosion under body</b> |
|------------------------|---------------------|---------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| Canada Code            | 200000km<br>5 years | 60000km<br>1.5 years      | -----                           | -----                       |
| Nordic Code            | 6 years             | 3 years                   | -----                           | -----                       |
| Voluntary Code of BIG3 | 10 years            | 5 years                   | 2 years                         | 1 year                      |

自動車車体防錆はめっき(溶融および電気)および有機被覆の 2 分野において特長ある研究開発あるいは製品化がなされた。めっき分野においては、めっき層を合金化することによりめっき層自身の耐食性を向上させてめっき付着量を低減し、プレス成形性と溶接性を確保するという考え方である<sup>2)</sup>。もう一つの考え方は、有機被覆とめっきとの複合化によって腐食因子(水、酸素、塩素イオンなど)を遮蔽する考え方である。ここでは後者に関する従来研究を整理した。

## 1.2.1 ジンクリッチ系塗装鋼板

ジンクリッチ系塗装鋼板は自動車用有機被覆冷延鋼板(以下、ZM と記載)であり、当初米国で開発された金属粉含有塗料を冷延鋼板上に塗布、成膜した製品である。具体的には鱗片状の Zn 粉を含有した約 2  $\mu\text{m}$  のクロム酸処理層を冷延鋼板上に形成し、さらにその上層に 10-15  $\mu\text{m}$  の高分子エポキシ樹脂(フェノキシ樹脂)をバイнда

一とした球状の Zn 粉(粒子径 2-10  $\mu\text{m}$ )を 85-90 wt%含有する有機皮膜を形成したものである。

下層のクロム酸処理は 150°C前後で行なわれ、その後ジンクリッチ塗料は 280°C前後で乾燥焼付される。この焼き付けにより上層のジンクリッチ有機被覆層が成膜されるとともに下層のクロム酸が還元される<sup>3)</sup>。大部分が自動車の塩害対策用鋼板として使用され、電着塗装後の耐食性、塗膜密着性に優れ、比較的厚膜であるにも関わらず有機皮膜の導電性が良好で連続打点溶接性も良好である。

ZM は自動車車体に使用される場合、ドアの内側で電着塗膜がほとんど廻らない部位(裸)やヘム部等において冷延鋼板に接触する部位に使用されることを前提に設計されたため、裸(化成処理、塗装が適用されない)の耐食性は他のめっき鋼板に対して非常に優れている。しかしながら、ZM には犠牲防食効果がないため冷延鋼板について最大腐食深さが大きい<sup>4)</sup>。また、この有機皮膜はプレス成型の際、金型により損傷を受け、剥離する。そのため耐食性が低下し、剥離した塗膜が金型に堆積してプレス成形された鋼板表面に欠陥を生じることがある。溶接に際しても、有機皮膜中の樹脂の抵抗が高く高温になるため、溶接部が高温になり、炭化した樹脂が電極表面を汚染し、電極の交換が早くなる。このように ZM は良好な耐食性を有するが成形性、溶接性に多くの課題があった。ZM の成形性を改善するために種々の試みが行われてきた。例えばジンクリッチ有機皮膜中への  $\text{MoS}_2$  の添加、さらに潤滑性樹脂の添加により潤滑性、プレス成形性が飛躍的に向上した<sup>5-6)</sup>。さらにジンクリッチ有機皮膜の耐食性、溶接性を改善するために Zn-Mg 合金粉末など種々の導電性添加物の検討がなされた<sup>7)</sup>。

## 1.2.2 有機複合被覆鋼板

有機複合被覆鋼板は ZM のプレス成形性、溶接性、耐食性の改善を目的として開発された。母材としては塗膜下での耐食性に優れた電気 Zn-Ni 合金めっき鋼板が用いられ、2 系統の考え方で有機皮膜の薄膜化が検討された。すなわち①ZM の塗膜を薄膜化(5-7  $\mu\text{m}$ )、②クリヤー系の樹脂に導電性物質を無添加で耐食性を向上させ薄膜化(1  $\mu\text{m}$ )の 2 系統である。前者では、めっきを電気 Zn から電気 Zn-Ni 合金に変えクロメート処理後に硬質金属粉を含有させたジンクリッチ塗料を塗装した製品と電気 Zn-Ni 合金めっき鋼板に改良型の ZM を塗装した製品が開発された<sup>8-11)</sup>。後者では、

電気 Zn-Ni 合金めっき鋼板に特殊クロメート層を形成し、その上層にアクリル樹脂とエポキシ樹脂にシリカゾルを複合し、電着塗装性、溶接性に影響を与えないように膜厚を 1  $\mu\text{m}$  程度に調整した製品が開発され<sup>12-13)</sup>、1985 年に初めて工業化され<sup>14-16)</sup>、非常に良好なプレス成形性、溶接性、耐食性を有していた。しかしながら高温焼き付け(板温 250°C)を必要とするために、焼き付け硬化性を有する高張力鋼板(BH 鋼板)への適用ができなかった。その後自動車車体への使用量が増加しつつあった焼き付け硬化性を有する高張力鋼板(BH 鋼板)への適用を可能にし、さらに耐食性を向上させた新有機複合被覆鋼板が 1987 年に工業化された<sup>14-15)</sup>。同時期に ZM の改善として Zn-Ni 合金めっき鋼板上に 5-7  $\mu\text{m}$  粒子径の金属粉含有有機皮膜を形成した改良型 ZM が工業化されたが、有機複合被覆鋼板の品質の優位性が確認され、Table 1-2 に示すように鉄鋼各社とも自動車用有機複合被覆鋼板を相次いで工業化した<sup>16)</sup>。有機樹脂薄膜はエポキシ樹脂にシリカを含有したもので樹脂膜厚は電着塗装性と溶接性を考慮して約 1  $\mu\text{m}$  である。

Table 1-2 Organic composite coated steel sheets for automobiles developed by domestic steel companies.<sup>16)</sup>

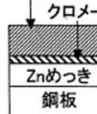
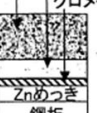
| Company             | NKK Corp.                                                                                                                                                                                                                       | Nippon Steel Corp.                                                                                                                                                                       | Sumitomo Metals                                                                                                                                                                                                        | Kawasaki Steel Corp.                                                                                                                                                                                                | Kobe Steel Corp.                                                                                                                                                                                               |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                     | (Product - A)                                                                                                                                                                                                                   | (Product - B)                                                                                                                                                                            | (Product - C)                                                                                                                                                                                                          | (Product - D)                                                                                                                                                                                                       | (Product - E)                                                                                                                                                                                                  |
| Coating composition | Organic composite film<br>• Amine modified epoxy resin<br>• Silica<br>• BaCrO <sub>4</sub><br>• Additive<br>Chromate film (Cr50mg/m <sup>2</sup> )<br>(1 $\mu\text{m}$ )<br>Zn-11~13%Ni alloy (20~30g/m <sup>2</sup> )<br>Steel | Organic composite film<br>• Epoxy resin<br>• Silica<br>• Others<br>Chromate film (Cr50mg/m <sup>2</sup> )<br>(1.4 $\mu\text{m}$ )<br>Zn-11~13%Ni alloy (20~30g/m <sup>2</sup> )<br>Steel | Organic composite film<br>• High molecular epoxy resin<br>• Colloidal silica<br>• Additive<br>Chromate film (Cr50~80mg/m <sup>2</sup> )<br>(1.3 $\mu\text{m}$ )<br>Zn-11~13%Ni alloy (20~30g/m <sup>2</sup> )<br>Steel | Organic composite film<br>• Modified epoxy resin<br>• Colloidal silica<br>• Organic additive<br>Chromate film (Cr80mg/m <sup>2</sup> )<br>(1 $\mu\text{m}$ )<br>Zn-11~13%Ni alloy (20~30g/m <sup>2</sup> )<br>Steel | Organic composite film<br>• Organic polymer<br>• Colloidal silica<br>• Organic additive<br>Chromate film (Cr50mg/m <sup>2</sup> )<br>(1 $\mu\text{m}$ )<br>Zn-11~13%Ni alloy (20~30g/m <sup>2</sup> )<br>Steel |

### 1.3 家電用有機被覆 Zn めっき鋼板に関する従来研究

Table 1-3<sup>17)</sup>に家電用化成処理鋼板の分類と特徴をまとめた。家電製品に使用される表面処理鋼板は一時防錆程度の耐食性や塗装性付与を目的としたリン酸塩処理

やクロメート鋼板などの「一般化成処理鋼板」と、高度な耐食性や、耐指紋性、塗装性、潤滑性などの機能を有する「高機能化成処理鋼板」、さらには 20  $\mu\text{m}$  超えの塗装を施し意匠性に優れ、高耐食性に加えて耐疵付き性や耐汚染性を有した「プレコート鋼板」に分類できる<sup>17)</sup>。いずれも Zn めっき鋼板を下地とした製品であるが、その理由は Zn が大気中で優れた耐食性を示し、Zn めっきが損傷を受け鋼が一部露出した場合でも犠牲防食作用により鋼板の腐食を抑制することが可能なためである<sup>17)</sup>。

Table 1-3 Classification of surface treated steel sheets for home appliances.<sup>17)</sup>

| 種類                | 皮膜構成                                                                                                                                                                | 品質の特徴                                      | 耐食性<br>(SSTでの白錆<br>発生時間) | 表面処理鋼板名称                                   | 代表的な用途                                        |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 一般<br>化成処理<br>鋼板  |  クロメート<br>またはリン酸塩<br>Znめっき<br>鋼板                                                   | 塗料密着性                                      | 24                       | りん酸塩処理鋼板                                   | 一般塗装下地用                                       |
|                   |                                                                                                                                                                     | 一時防錆                                       | 24                       | クロメート処理鋼板                                  | 汎用用途                                          |
|                   |                                                                                                                                                                     | 耐食性<br>アース性<br>適度の耐指紋性                     | 72~150                   | 耐食クロメート<br>処理鋼板                            | AV・OA機器<br>(パネル・シャーシ)                         |
| 高機能<br>化成処理<br>鋼板 |  有機樹脂<br>(約1~2 $\mu\text{m}$ )<br>クロメート<br>Znめっき<br>鋼板                           | 耐食性<br>耐指紋性<br>適度のアース性                     | 72~150                   | 耐指紋性鋼板                                     | AV・OA機器<br>(パネル・シャーシ)                         |
|                   |                                                                                                                                                                     | 高耐食性<br>塗装性                                | 300~600                  | 高耐食性鋼板                                     | 冷蔵庫、洗濯機内板                                     |
|                   |                                                                                                                                                                     | 潤滑性<br>高耐食性                                | 200~300                  | 潤滑鋼板                                       | モーターカバー、<br>カートリッジタンク<br>(石油ストープ・<br>ファンヒーター) |
|                   |                                                                                                                                                                     | 黒色外観<br>耐食性                                | 200~400                  | 黒色鋼板                                       | AV・OA機器<br>(パネル・シャーシ)                         |
| プレコート<br>鋼板       |  トップコート等(約20 $\mu\text{m}$ )<br>プライマー(約5 $\mu\text{m}$ )<br>クロメート<br>Znめっき<br>鋼板 | 加工性<br>耐疵付性<br>耐汚染性<br>耐食性<br>高意匠性<br>吸放熱性 |                          | 高耐食性鋼板<br>ユズ肌調を有する鋼板<br>抗菌性防カビ鋼板<br>吸放熱性鋼板 | エアコン室外機<br>冷蔵庫(外箱・<br>扉・裏板)<br>洗濯機<br>AV・OA機器 |

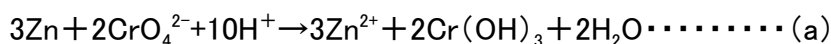
「高機能化成処理鋼板」はクロメートと薄膜有機皮膜(1-2  $\mu\text{m}$ )の2層皮膜からなる「有機複合被覆鋼板」であり、これらの化成処理鋼板は耐食性を向上させるための  $\text{Cr}^{6+}$  クロメートを含有している<sup>17)</sup>。1990年代後半より欧州や国内の環境規制の動向を睨みながら鉄鋼メーカー、表面処理薬剤メーカーによりクロメート代替技術の開発が本格化した。

一方、プレコート鋼板は鉄鋼メーカーで Zn めっき鋼板上に化成処理(塗装下地処理)、さらに上層に 10  $\mu\text{m}$  以上の塗装を施したものであり、主として塗膜機能により高加工性、耐疵付き性、耐汚染性、耐食性を、さらに抗菌性、意匠性、吸放熱性などの特性を付与することが可能である<sup>17)</sup>。市販の家電製品、事務機器製品における表面

処理鋼板の使用例を見ると、化成処理鋼板は耐指紋性、導電性、耐食性、経済性などの観点から内装材、パネル、シャーシに多く使用され、プレコート鋼板は耐食性、意匠性、耐汚染性などの観点から冷蔵庫やエアコンなどの外装材に多く使用された。

### 1.3.1 クロメート処理鋼板

クロメート処理はクロム酸を主成分とする処理液により Zn めっき表面に処理層を形成させ、湿潤環境下における Zn の腐食(溶出)を抑制する方法として極めて有効であり、広く使用されてきた<sup>17)</sup>。これは次の化学反応式で示される。



すなわち、Zn の溶解により  $\text{Cr}^{6+}$  が 3 価に還元され、同時に水素イオンが消費され、Zn 表面の pH が上昇する。その結果  $\text{Cr}^{3+}$  は水酸化クロム化合物  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  として沈着し、表面を被覆する。残った  $\text{Cr}^{6+}$  は水和酸化クロムと部分的に反応し、共沈した構造をとると推定される。一旦皮膜が形成されるとイオン透過が抑制される結果、その成長が抑制されるため、たかだか数  $100 \text{ mg m}^{-2}$  の付着量、 $0.01 \text{ }\mu\text{m}$  オーダーの薄膜である。3 価の水和酸化クロムは塗料密着性に優れ、さらに皮膜内に一部残留する  $\text{Cr}^{6+}$  は Zn が溶解するとそれによって還元されて沈殿し腐食開始箇所の自己修復作用[セルフヒーリング (self-healing) 効果<sup>18)</sup>]を有すると考えられている。

1970-80 年代前半にクロメートフリー化成処理技術に関する研究が行なわれた。しかし有力な代替技術が開発されなかったことやクローズドシステムによる排水処理の普及、製品面での  $\text{Cr}^{6+}$  溶出対策の確立、防錆鋼板のニーズの急激な増加を背景に、クロメート皮膜を利用した高機能化、高耐食化が急速に拡大した。

クロメートは処理条件と耐食性が密接に関係することが明らかであったが、処理条件による皮膜構造変化の詳細が不明であった。須田らは加熱によるクロメート皮膜の構造変化を DTA、XPS、SIMS などを活用して調査、解析し、Fig. 1-1 の模式図に整理した<sup>49)</sup>。この結果、クロメート処理 EG は皮膜状態の違いにより耐食性が異なり、塩水噴霧試験では、高分子化したクロメート皮膜の耐食性が高いことが確認された。高温乾燥ではクロメート成分の脱水縮合による高分子化が進行していると推定された<sup>49)</sup>。一方、シリカ含有クロメートでは Fig. 1-2 に示したように、低温乾燥でシリカ粒子間あるいはシリカ粒子とクロムイオン間の架橋に、オール橋(—OH—)が多く存在し、高温

乾燥では脱水によりオール橋(—OH—)がオキシ橋(—O—)へ変化し、オキシ橋の割合が多くなった<sup>50)</sup>。シリカ粒子表面のシラノール基も、自身が縮合することによりオール橋としてシリカ粒子間の架橋に寄与すると考えられ、この縮合したシラノール基<sup>51)</sup>は200℃以上で可逆的であることから<sup>52)</sup>、同様にオールからオキシ(シロキサン結合)に変化するものと推定された<sup>50)</sup>。

一般に化成処理鋼板は顧客で二次加工工程[プレス加工→溶接・組立→脱脂(→用途により)塗装→製品]を経るため、脱脂工程での $\text{Cr}^{6+}$ の溶出に対する対応が必要であった。上記のようにシリカ添加は $\text{Cr}^{3+}$ を中心とした高分子化を阻害するため、処理薬剤の段階でCr還元率(クロメート浴中での $\text{Cr}^{3+}$ の比率)の高いクロム酸溶液の開発が行なわれた。クロメート皮膜は形成される際にZnと $\text{Cr}^{6+}$ との反応により、Znめっき/クロメート皮膜界面の $\text{Cr}^{3+}$ 比率を高めることも知られている<sup>25)</sup>。

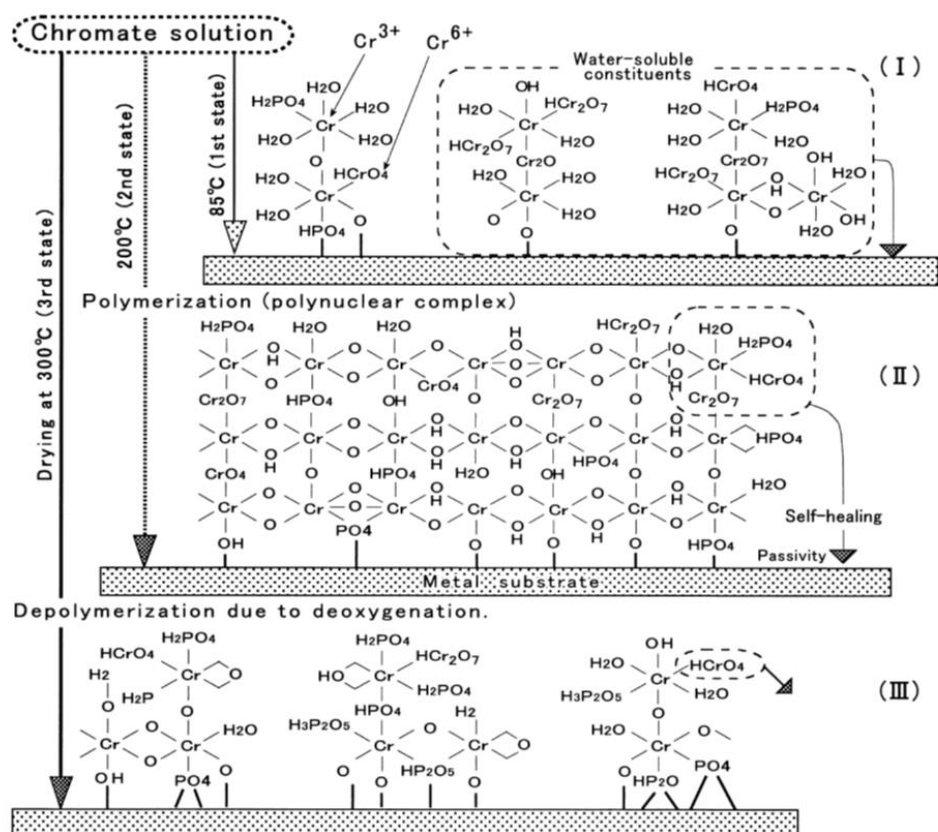


Fig. 1-1 Polynuclear complex containing Cr(VI), Cr(III) and  $\text{PO}_4^{3-}$  species is formed due to dehydration condensation of  $\text{Cr}^{3+}$  in the 2<sup>nd</sup> stage. Partial decomposition of the polynuclear complex occurs due to de-oxygenation reduction of Cr(VI) in the 3<sup>rd</sup> stage.

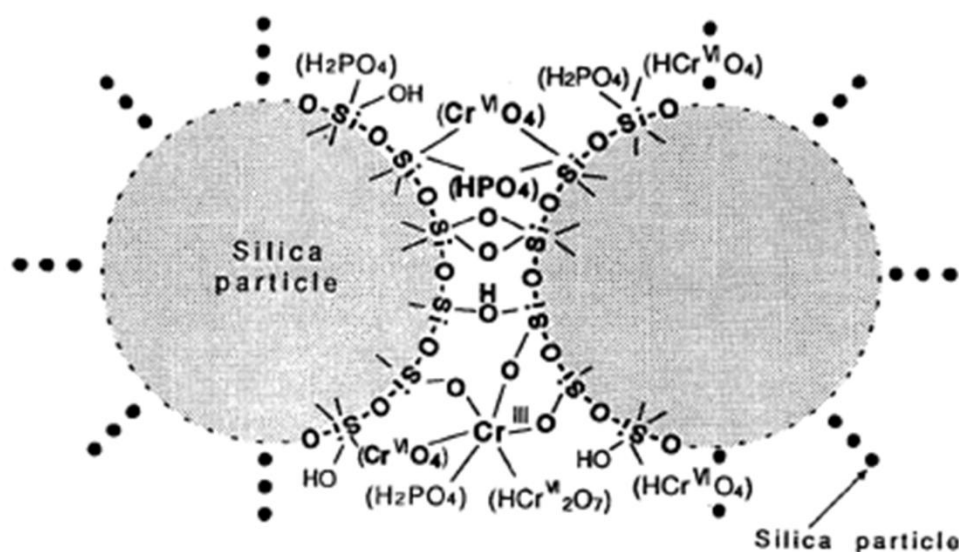


Fig. 1-2 Schematic representation of estimated relation between the surface of silica and chromate constituent after drying.

### 1.3.2 有機複合被覆鋼板

クロメート皮膜と薄膜有機樹脂皮膜(1-2  $\mu\text{m}$ )の2層皮膜からなる有機複合被覆鋼板が1982年初めて開発された<sup>17-20)</sup>。有機複合被覆鋼板は耐食性、適度な導電性、耐指紋性などを備えており、OA、AV機器などの用途に需要が伸びたことから鉄鋼各社で活発な開発が行われ主力製品となった<sup>21-23)</sup>。上記のように一般に化成処理鋼板は顧客での二次加工工程における脱脂工程での $\text{Cr}^{6+}$ の溶出に対する対応が必要であった。有機複合被覆鋼板の脱脂後のCr固定率(脱脂前のCr付着量に対する脱脂後のCr付着量の割合)はほぼ100%に達しており<sup>24)</sup>有機複合被覆鋼板では $\text{Cr}^{6+}$ 溶出による排水処理の問題はほぼないと思われる。有機複合被覆鋼板の2層皮膜構造の目的はクロメート皮膜によるZn溶出抑止作用と上層有機樹脂薄膜のバリア効果と考えられているが、特に上層皮膜の腐食環境におけるクロメート皮膜中の $\text{Cr}^{6+}$ の溶出を抑制しZn溶出抑止作用を長期間持続させ、耐食性を向上させることにある。上層有機樹脂皮膜は基本的に超微粒子シリカ(シリカゾル)と有機樹脂から構成されており、超微粒子シリカは上層皮膜のバリア効果を高めている。有機複合被覆鋼板は以下(1)~(2)の2種類に大別される。

## (1) 耐指紋性鋼板

Zn 系めっき鋼板の表面にクロメートと有機樹脂薄膜(1-2  $\mu\text{m}$ )の2層皮膜を形成した有機複合被覆鋼板は上層の有機樹脂皮膜により耐食性が良好であるうえ、指紋が付着しても目立ちにくいことから耐指紋性鋼板と呼ばれており、OA・AV 機器などを中心に家電部品に幅広く使われた。耐指紋性鋼板は耐食性、塗装性、耐指紋性、適度のアース性などの2層皮膜による優れた特長を有することから急速に普及が進み、鉄鋼メーカー各社より相次いで商品化された<sup>20, 22-23, 26-29)</sup>。耐指紋性鋼板におけるクロメートと有機樹脂薄膜による2層皮膜構造の狙いは前述のように①クロメート皮膜の不動態化作用、②上層の有機樹脂皮膜のバリア効果による耐食性向上効果を基本としている。上層の有機樹脂皮膜は基本的に超微粒子シリカ(シリカゾル)と有機樹脂から構成されており、Fig. 1-3<sup>22)</sup>に示すようにシリカの適量添加は上層皮膜のバリア効果を高めている<sup>14, 22)</sup>。有機樹脂としてはアクリル系<sup>27-28, 30)</sup>やエチレン系樹脂<sup>22)</sup>が主に使用された。

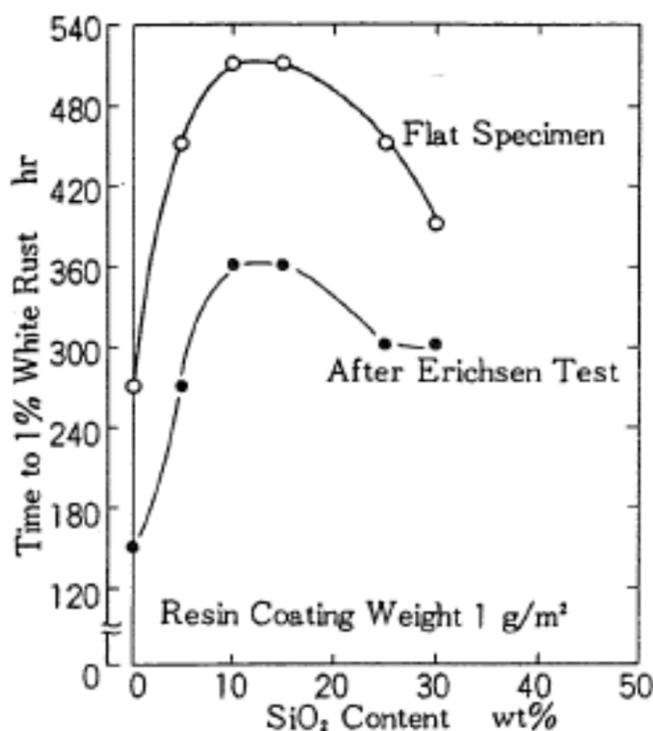


Fig. 1-3 The effect of the concentration of colloidal silica in the organic coating on the time of white rust formation.<sup>22)</sup>

## (2) 潤滑鋼板

化成処理鋼板は潤滑油を塗布しプレス成形後に溶剤やアルカリ水溶液を使用した脱脂が行なわれていた。特に特定フロンやトリクロロエタンは脱脂性に優れコンパクトな設備で脱脂が可能であることから家電製品の部品製造の際に多く用いられてきた。ところが地球環境保護の観点から、オゾン層破壊物質であるこれらの溶剤の規制が顕在化し、1995年にはその製造と使用が全廃されることとなった<sup>31)</sup>。以上のような背景から、無塗油、無脱脂で成形可能な潤滑鋼板が1984年頃から商品化された。さらに成形後無塗装で使用される場合の外観や耐食性が重要となってきたことから、鉄鋼各社によって潤滑鋼板の改良(高潤滑鋼板の開発)が行なわれた<sup>32)</sup>。潤滑鋼板はZn系めっき鋼板上にクロメート皮膜、さらに上層にベース樹脂、シリカ、潤滑剤からなる潤滑性皮膜を1-3 μm形成したものである。このような2層処理タイプの潤滑鋼板は1984年に初めて報告され<sup>33-35)</sup>、これ以降鉄鋼メーカー各社から開発・製品化された<sup>36-41)</sup>。要求性能の多様化から成形は難しいものの無塗油成形が可能で、かつ導電性(アース性)を必要とするものが求められ、潤滑性皮膜の膜厚を薄くしたもの(1 μmレベル)<sup>42)</sup>、潤滑性樹脂皮膜を静電塗装で島状に形成したもの<sup>43-44)</sup>などが開発された。またクロメート皮膜中に潤滑剤を分散させたクロメート単層の潤滑鋼板<sup>45)</sup>も開発されたが2層タイプに比べて成形性(潤滑性、成形後外観)の点で不利であることは否めない。潤滑鋼板は鋼板をプレス成形する際の金型と潤滑性皮膜との間の摺動性の評価が重要である。実際のプレス成形は連続して行なわれるため、鋼板や金型の温度上昇(130-150 °C)が生じることが知られている<sup>42,46)</sup>。この温度上昇は潤滑鋼板表面の樹脂皮膜を軟化させ、プレス成形による皮膜損傷の原因となるため、温度上昇を考慮し、室温から高温までの潤滑性評価が行なわれている<sup>41)</sup>。潤滑性は動摩擦係数で評価する場合が多く、試験方法としては市販の摩擦摺動試験機<sup>47-48)</sup>、特定の治具を使用した平板引き抜き摺動法<sup>37,41)</sup>などが使用されている。

有機複合被覆鋼板には自動車用、家電用ともにシリカが添加されるため、シリカの防食機構については多くの研究が行なわれた。その結果、シリカが、a)バリア皮膜を形成する<sup>28,53-55)</sup>、b)水の透過を抑制する<sup>56)</sup>、c)Zn<sup>2+</sup>イオンを固定化する<sup>57)</sup>などの機構が提唱された。シリカは塩化物イオンが存在する腐食環境下での防食機構が認められ、特に乾湿が繰り返されるような腐食環境下で防食効果が顕著である<sup>55)</sup>。これは主に腐食抑制に効果的な塩基性塩化亜鉛の生成をシリカが促進しているためと考え

られる<sup>55)</sup>。さらにシリカはオルトケイ酸として微量溶解することにより、ケイ酸イオンと $\text{Zn}^{2+}$  (Zn めっき層から溶解)との間に不溶性の塩が形成され、これがバリア性を向上させ腐食の抑制に寄与していると推定された<sup>55)</sup>。

### 1.3.3 プレコート鋼板

鋼板を成形加工後に塗装する方式(ポストコート方式と呼ばれる)に対して予めシートまたはコイル状の鋼板に塗装した塗装鋼板を成形する方式はプレコート方式と呼ばれるが、この工程の違いを Fig. 1-4<sup>58)</sup>に示した。ここで用いられるポストコート代替鋼板はプレコート鋼板(以下 PCM と記載)と呼ばれ、家電メーカーにおける塗装工程が不要となるため、合理化、資源保護、環境問題等多くの利点があり、多くの家電メーカーにおいてプレコート化が進行している<sup>60-61)</sup>。下地鋼板には、主として溶融 Zn めっき鋼板および電気 Zn めっき鋼板(以下、EG と記載)が使用される。これに化成処理、プライマー層、上塗り層の順に塗装、焼き付けされる。

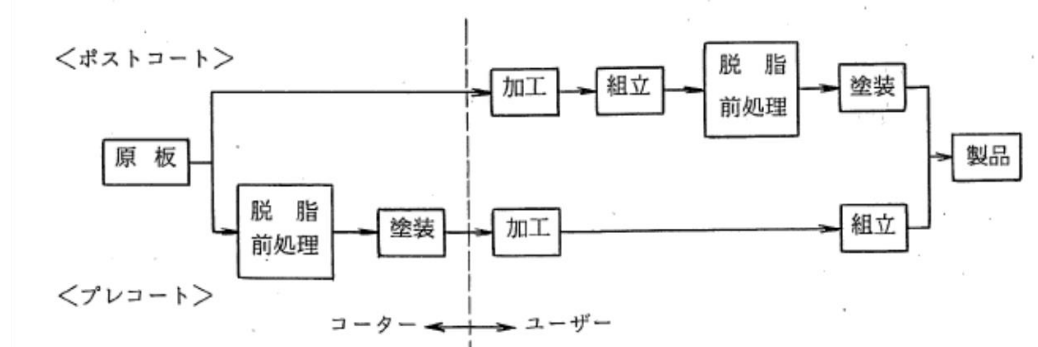


Fig. 1-4 Comparison between post-coating method and pre-coating method.<sup>58)</sup>

PCM は通常 Fig. 1-5<sup>59)</sup>に示したように連続コイル塗装ラインで製造される。塗装は主としてロールコーターで行われるが、外観の平滑性を重視してカーテンフローコーターが使われる場合もある。この分野においては硬度、耐汚染性と加工性の両立が難しく、そのため加工温度の調整、加工に応じた塗膜の使い分けなどが行われてきた。加工温度および加工速度と塗膜クラックとの関係を調査したところ加工速度よりも加工温度の効果が大きいことが確認された<sup>62)</sup>。特に冬場に気温が下がる環境では加温設備の導入が必要である<sup>63)</sup>。また、塗膜を傾斜構造(内層は柔軟、表面は高硬度)にすることにより硬度、耐汚染性と加工性の両立の限界が見極められた。ポリエステル樹脂をメラミン樹脂により架橋させた塗膜系で塗膜内部の架橋密度を低く、表面の架

橋密度を高くするという傾斜構造により加工性と耐汚染性を両立させる技術が開発、実用化されている<sup>64)</sup>。

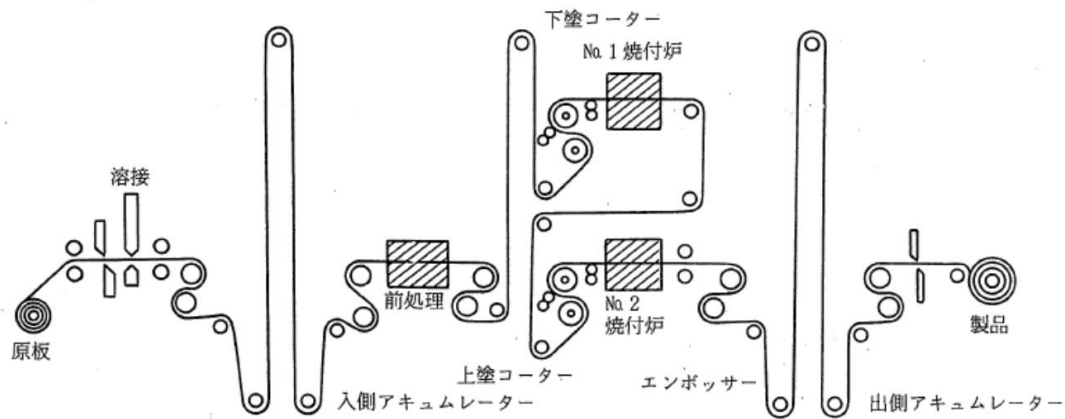


Fig. 1-5 Schematic diagram of continuous coil coating line.<sup>59)</sup>

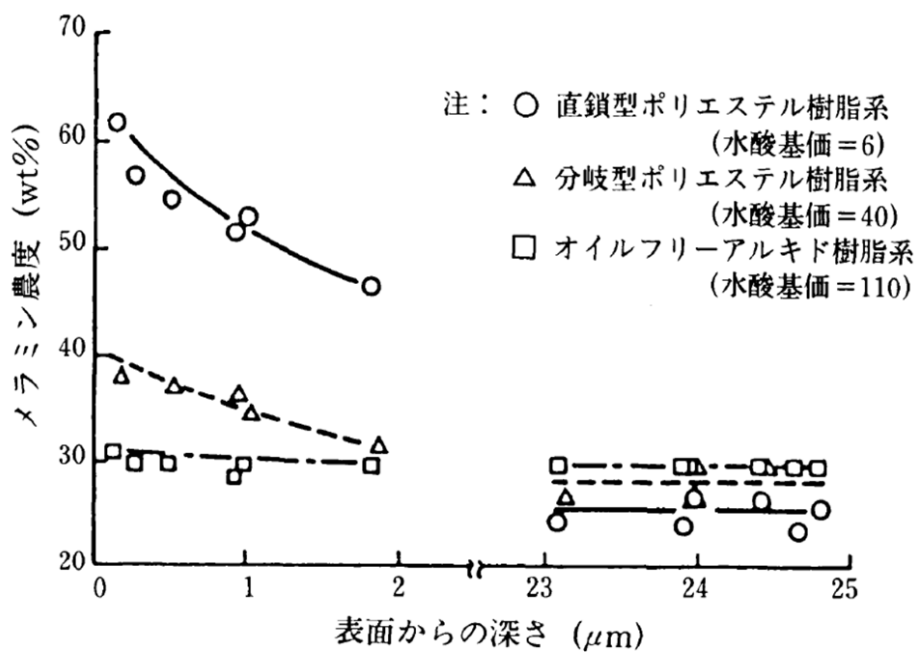


Fig. 1-6 Change in melamine concentration with depth of the coating in various polyester resin / melamine curing agent films.<sup>64)</sup>

Fig. 1-6 に示したように、高分子量で直鎖状のリニアポリエステル樹脂を用い、メラミン樹脂で架橋させた場合、メラミン樹脂の塗膜表面への濃化が起こりやすいとされ

ている<sup>64)</sup>。メラミン樹脂の塗膜表面への濃化は以下のメカニズムが考えられている。すなわち①メラミン樹脂との反応点が少ないリニアポリエステル樹脂を使用する事による塗膜表層へのメラミン樹脂の供給、②加熱による酸触媒からのアミンの乖離、③塗膜表層近傍での酸触媒の活性化、④塗膜表層でのメラミン樹脂の自己縮合反応進行、⑤表面へのメラミン樹脂の拡散、というプロセスを経てメラミン縮合層が形成される<sup>64)</sup>。この自己縮合層は内部に比べて密度が高く高硬度で耐汚染性の向上に寄与する。一方、内部は柔軟性のあるポリエステル樹脂-メラミン樹脂架橋構造を有しており加工性と耐汚染性が確保されるものである。これはメラミン濃化技術と呼ばれ、メラミン濃化機構については FT-IR、XPS 等の各種分析技術による解明が行われた<sup>64-75)</sup>。

## 1.4 燃料タンク用鋼板の開発の歴史と従来研究

自動車の燃料タンクには、冷延鋼板または電気 Zn めっき鋼板（以下、EG と記載）が当初使用されていたが、1970 年代以降ターンめっき鋼板が使用された<sup>76)</sup>。その理由はターン合金（溶融 Pb-8%Sn）が優れたタンク内面耐食性（腐食生成物の発生が少ない）を有していること、タンク製造性（ハンダ性、溶接性、プレス成形性）に優れていることなどが考えられており、それが認められたためである<sup>78)</sup>。

ターンめっき鋼板は 1720 年頃に英国で製造が開始され、当初は主として 18、19 世紀の欧米で建てられた多くの重厚な建築の屋根用として鉛板の代わりに使用されていた<sup>78)</sup>。ターンめっき鋼板は当初、切板の熱漬めっき法により製造され、鋼板コイルで製造され始めたのは 1930 年代の後半米国においてである<sup>79)</sup>。我が国においては 1964 年に工業化され生産が開始された<sup>76-77)</sup>。1970 年代以降にその優れた耐食性、加工性、ハンダ性などの特性を活かして自動車の燃料タンク、ラジエーター部品、テレビシャシー、オイルタンク類の燃料タンクなどの電気部品として広がり<sup>76)</sup>、1980 年代には欧米においてターンめっき鋼板の生産量の 75% が自動車燃料タンク用途に使用され 1991 年には年間約 24 万 t が生産された<sup>79)</sup>。

ターンめっき鋼板は燃料およびタンク内の水分に起因した湿潤状態での耐食性に優れており、腐食生成物による燃料系の目詰まりを起こしにくいことから、燃料タンク用鋼板として好適であると考えられてきた。しかし Pb と Fe は合金を作らないので Pb 単独浴ではめっき密着性が得られない。そのため均一で緻密なめっき層を得るため

にはFeと合金を作り易いSnの添加による $\text{FeSn}_2$ 合金層の生成がポイントである<sup>80-82)</sup>。原板の粗度、酸洗を含めた管理がなされたり、鋼板と熔融Snとの反応性を向上させる目的でめっき浴中のSn濃度を10 wt%以上にして作業を行なったりしたが当初は必ずしも十分な品質特性が得られなかった<sup>83)</sup>。ターンめっきは鋼板に対して電気化学的に貴であるため、皮膜欠陥が生じると下地の鋼板が優先的に孔食を起こす。そこでめっき下地にNiプレめっきが施され、めっきの耐ピンホール性の向上がなされた<sup>84)</sup>。めっきのピンホールがNiプレめっきにより抑制される理由として、Niがターンめっき浴との濡れ性に優れるため、めっき層と素地鋼との界面に均一で緻密なNi-Sn系合金層を形成することが挙げられる<sup>85)</sup>。Niプレめっきは熔融めっき中にSnと速やかに反応してNiSn合金層を形成するのでSn含有量を6%程度まで減らしてもピンホールを抑制できるようになり<sup>86)</sup>、さらにめっき後に希薄なリン酸溶液で封孔処理を行うことで生成する $\text{Pb}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ がピンホールを充填することができる<sup>87)</sup>。

ターンめっき鋼板はガソリンと水との混合液を使用した振とう試験においてZnめっき鋼板に比較して非常に優れた耐食性を有している<sup>76)</sup>。燃料タンク材の内面腐食は、ガソリン中の不純物としての水分が主な原因であり、ターンめっき層自体は不活性であるからピンホールを抑制していれば非常に優れた耐食性を示す。ところがガソホール(ガソリンにアルコールを添加した燃料)の使用に直面してターンめっき鋼板の耐食性課題が顕在化した<sup>91-92)</sup>。メタノール燃料化については古くから石油代替燃料として各国で検討が進められてきたが、オイルショック以降ガソリンにアルコールを5~20%添加したガソホールの使用が始まり<sup>88)</sup>、大都市における環境問題が顕在化した時期、特に米国での大気浄化法およびカリフォルニア州の大気汚染規制法の成立によりその対応が迫られたことから、ガソホールは低公害燃料としての期待も高まった<sup>89)</sup>。オゾン低減効果を考慮して、メタノール85%-ガソリン15%、あるいは100%メタノール燃料が検討されたが<sup>90)</sup>、このような高濃度にメタノールを含有した環境においてはターンめっき鋼板の耐食性は不十分である<sup>91-92)</sup>。何故ならメタノールは空気酸化によってホルムアルデヒドや蟻酸を生成し、特に蟻酸は微量であってもPb-Sn合金の腐食を促進する<sup>93)</sup>ためである。

対応策として、米国ではマグニー工業社で開発された塗料<sup>94)</sup>(Zn粉リッチ熱可塑性樹脂、Al粉リッチ熱可塑性樹脂)を塗布、焼付けした塗装ターンめっき鋼板が開発され、自動車メーカーで使用された。また耐食性を改善する目的で5%Cr添加鋼を素地としたSnめっき鋼板が提案された<sup>93)</sup>。Fig. 1-7<sup>93)</sup>に0.1%蟻酸含有メタノール中のCr

添加鋼の腐食電位測定結果を示した。Sn は鋼に対して貴な電位を有しメタノールに対する耐食性が良好であるが 0.03 vol% 以上の蟻酸を含有するメタノール中では Fe との腐食電位が逆転するため、Sn による Fe のカソード防食が期待できなくなる。そのため素地鋼中に Cr を 5% 添加し鋼の腐食電位を Sn よりも貴化し Sn による犠牲防食作用を確保した<sup>93)</sup>。

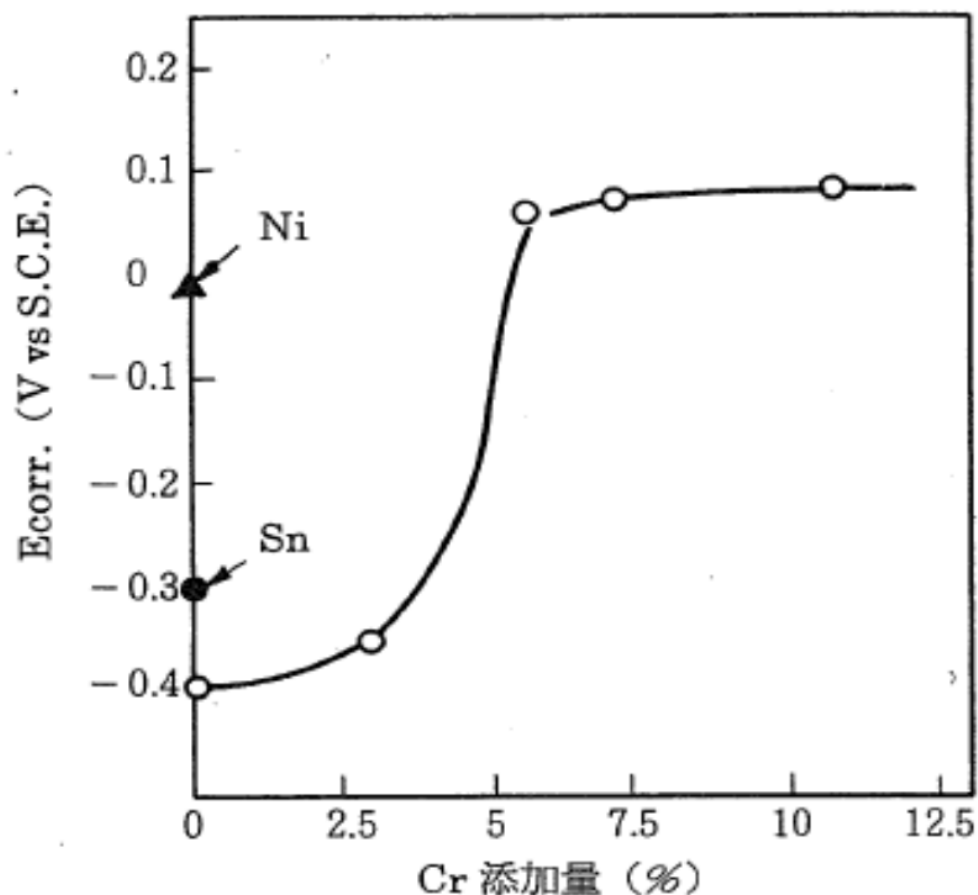


Fig. 1-7 Corrosion potential of Cr-containing steel in methanol with 0.1% formic acid.<sup>93)</sup>

### 1.5 Pb フリー化、Cr(VI)フリー化への社会的ニーズ

2000 年頃、環境対応の面から Pb フリー化の要請が高まった。EU においては、使用済み自動車 (End-of Life Vehicles; ELV) に関する EU 指令 2000/53/EC が 2000

年 10 月に発効された。この中で 2003 年 7 月以降に市場に投入される車両には技術的に代替困難と判断された部品(バッテリー、防振装置、高圧または燃料ホース加硫剤、保護塗料中の安定剤、電子基板およびその他に使用されるハンダ)を除いて Pb の使用が制限された。電気電子機器廃棄物(Waste Electrical and Electronic Equipment; WEEE)に関する Rohs(Restriction of Hazardous Substances)指令 2002/95/EC においても、2006 年 7 月 1 日以降は、EU 加盟国内において、以下の物質が指定値を超えて含まれた電子・電気機器(Electrical and Electronic Equipment, EEE)を上市することはできなくなり、Pb、Hg、Cd、Cr(VI)などが制限された。

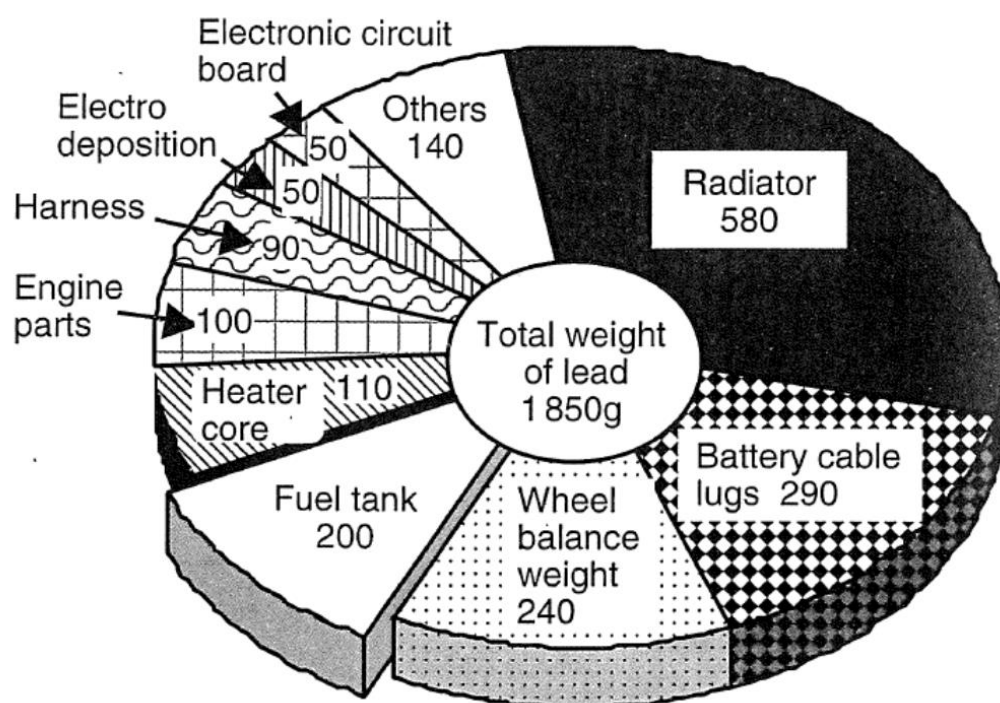


Fig. 1-8 Applicable parts name containing lead and volume of lead for automobile. <sup>103)</sup>  
(According to automobile industry association research)

日本国内においては[旧]通商産業省([現]経済産業省)が産業構造審議会廃自動車処理・再資源化小委員会において「使用済み自動車リサイクル・イニシアティブ自主行動計画」(1997年策定)を1998年に公表し、使用済み自動車のリサイクル目標を定めた。これによりバッテリーを除くPbの使用量を1996年の実績値に対して2000年末までに概ね1/2以下、2005年末までに概ね1/3以下と段階的に削減することが示さ

れた<sup>20)</sup>。Fig. 1-8 に自動車工業会が調査した 1996 年時点における平均的乗用車(排気量 1500~2000cc クラス)の Pb 使用量を示した<sup>96,103)</sup>。2002 年には自動車リサイクル法の法制化議論に際し、環境負荷物質削減の自主取組みとして、4 物質(Pb、Hg、Cd、Cr(VI))を対象に新目標が設定された。

## 1.6 ターンめっき鋼板代替材料に関する従来研究

燃料タンク材には①タンク内面耐食性(耐劣化ガソリン性)、②タンク外面耐食性(耐塩害性)、③接合性(シーム、スポット、プロジェクションなどの抵抗溶接性、ろう付け性、ハンダ付け性)、④プレス成形性などの諸特性が必要とされている<sup>100-108)</sup>。ターンめっき鋼板代替材料の開発においては耐劣化ガソリン性が重視された<sup>100-108)</sup>。ガソリンが長期間の保管中に有機酸を生成し、タンク内でめっき金属を激しく腐食させる事例が報告されたためである<sup>97-98)</sup>。オレフィン成分を多く含有する粗悪ガソリンは酸化反応により蟻酸、酢酸などの有機酸を生成しタンク内の結露水中への有機酸の溶解、濃縮により高濃度化する<sup>97-98)</sup>。燃料タンク内部を模擬した腐食試験として、ガソリンが酸化劣化して生成する蟻酸、酢酸に加えて少量の塩水を含む液(以下、劣化ガソリンと記載)が試験液として推奨され<sup>98)</sup>、耐食性評価が行われた。1.1 に記述したようにターンめっき鋼板の耐食性は有機酸に対して不十分であり<sup>105, 108)</sup>、Zn 系めっき(電気 Zn、合金化溶融 Zn など)鋼板も長年の使用実績はあるが有機酸と塩水を含んだ耐劣化ガソリン性に課題が残されていた<sup>99)</sup>。めっきの Pb フリー化と耐有機酸性の確保に対応するために我が国においては溶融 Al めっき鋼板<sup>96)</sup>、溶融 Sn-Zn めっき鋼板<sup>102, 104-106, 108)</sup>、溶融 Zn めっき(GI)+Ni の 2 層めっき鋼板<sup>104)</sup>などが開発され自動車メーカーにて実用化された。海外においては欧州で溶融 Al めっき鋼板<sup>109)</sup>、米国では有機被覆電気 Zn-Ni 合金めっき鋼板<sup>110-111)</sup>などの使用実績がある。溶融 Al めっき鋼板<sup>100, 106-107)</sup>、溶融 Sn-Zn めっき鋼板<sup>102, 104-106, 108)</sup>、溶融 Zn めっき(GI)+Ni 薄めっきの 2 層めっき鋼板<sup>104)</sup>はいずれもターンめっき鋼板に比べて優れた耐劣化ガソリン性を有している。溶融 Al めっき鋼板は Al の良好な耐酸化性から自動車の排気系部品として活用されてきたが<sup>100)</sup>、1990 年代から自動車メーカーが燃料タンク材として採用している<sup>100)</sup>。その理由は Al めっきが塩害環境においては素地鉄よりも電気化学的に卑であり、いわゆる犠牲防食により素地を防食することが期待されるからである。また、溶融 Al めっき鋼板はめっき表面に生成する薄く緻密な酸化皮膜により有機酸

に対してもかなり安定である<sup>100)</sup>。すでにドイツでの使用実績があるが、スポット溶接の連続打点性が不十分であり接合上の問題が多いとされている。国内では薄膜有機被覆層の形成により摺動抵抗を低減したため深絞り成形性はターンめっき鋼板と同等レベルまで向上し、Al と Cu 系電極との反応が抑制されたためスポット溶接性についてもターンめっき鋼板相当のレベルに改善されたことが報告されている<sup>112)</sup>。

溶融 Sn-Zn めっき鋼板はめっき中の Zn 含有率が 4~5 wt%を超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 wt%を超えてくると粗大 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  $8 \pm 1$  wt%とされた。開発された Sn-Zn めっき鋼板の内面最大侵食深さはターンめっき鋼板のそれに対して 1/10 以下であり、燃料タンクの生産で重要な成形性(摺動性、深絞り性)、シーム溶接性などもターンめっき鋼板と同等あるいは同等以上であると報告されている<sup>102-104)</sup>。その後バイオ燃料への適合、寿命延長化の要望に対応すべく更なる耐食性の向上が求められ、めっき組織と腐食機構に着目した改善がなされた<sup>106-107)</sup>。めっき組織を調査した結果、平衡状態図に対応した量比に見合う初晶 Sn が認めらず、結晶粒界に約 10  $\mu\text{m}$  の Zn が存在しており、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、これが腐食起点となり耐食性を劣化させていることが確認された<sup>106-108)</sup>。そこでめっき凝固組織を制御し、めっき組成を変化させることなく耐食性を向上させる技術が開発された。すなわち、めっき前の鋼板表面に特殊な前処理を施し、初晶 Sn が晶出しやすい鋼板／めっき界面状態を溶融めっき凝固前に形成することで、初晶 Sn を樹枝状に晶出させた後、樹枝状 Sn の間で Sn-Zn 共晶が凝固するように制御された。これにより 1  $\mu\text{m}$  未満の Zn がめっき層全体に微細分散されて耐食性が改善された<sup>106-108)</sup>。

燃料タンク用材料として Zn 系めっき(電気 Zn、合金化溶融 Zn めっきなど)鋼板も長年の実績があるが<sup>104)</sup>、新たな考え方の適用により耐劣化ガソリン性が改善された。耐劣化ガソリン性に比較的優位な溶融 Zn めっき(GI)をベースに上層に電気薄膜めっきを施した材料が Zn めっきの課題を解決する方法として検討された。Fig. 1-9 にホルムアルデヒド、蟻酸添加の有無による各種金属のメタノール浸漬試験結果を示した<sup>93)</sup>。図からわかるように、Sn や Ni などは耐劣化ガソリン性が良好である。めっき量の制御や浴安定性などで Sn めっきよりも電気 Ni めっきが優位なことから溶融 Zn めっき(GI) + Ni 薄めっきの 2 層めっき鋼板が開発された<sup>104)</sup>。Ni 付着量が 1 g/m<sup>2</sup> 以上で耐劣化

ガソリン性が向上するが、性能の余裕代などを考慮して Ni 付着量  $5 \text{ g/m}^2$  が提案されている<sup>104)</sup>。この材料には Ni めっきの上層に Cr(VI)を含まない皮膜を塗布しタンク内外面の耐食性、成形性(摺動性、深絞り性)、スポット溶接性などはターンめっき鋼板と同等以上と報告されている<sup>104)</sup>。

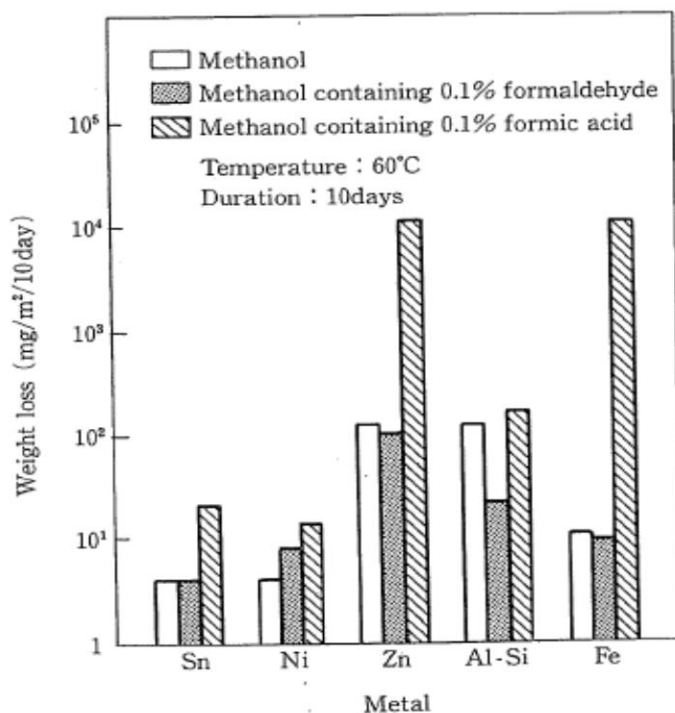


Fig. 1-9 Immersion test results of various metals with and without addition of formaldehyde and formic acid into methanol.<sup>93)</sup>

新しいコンセプトの材料として Zn-Ni 合金電気めっき ( $30 \text{ g/m}^2$ ) に特殊処理後、クロメート皮膜を厚膜形成 ( $50\text{--}150 \text{ mg/m}^2$ ) し、めっき層を完全に被覆することにより耐食性を向上させた鋼板も製品化された。この厚クロメート鋼板は耐ガソール性が良好で接合性(スポット溶接、シーム溶接、ろう付け性)がターンめっき鋼板や EG よりも良好とされている。耐ガソール性が良好な理由は電気 Zn-Ni めっき層のクラックにクロメートを染みこませているためとされている<sup>113-115)</sup>。Zn-Ni 合金電気めっき ( $30 \text{ g/m}^2$ ) 上に Ni フラッシュめっき (数  $100 \text{ mg/m}^2$ ) した後、上層にクロメート皮膜を形成 ( $120 \text{ mg/m}^2$ )、さらに上層に有機樹脂を形成 (約  $2 \mu\text{m}$ ) することにより成形後の耐食性の改善を狙った材料も開発された<sup>116)</sup>。

米国ではアルコール混合燃料や劣化ガソリンへの対応に適した燃料タンク材料へのニーズが高い。そのためマグニー工業社で開発された塗料<sup>94)</sup>を塗布、焼付けし

た塗装 Zn-Ni めっき鋼板が開発された。塗装 Zn-Ni めっき鋼板は Fig. 1-10<sup>111)</sup>に示すように電気 Zn-Ni めっき (20 g/m<sup>2</sup>) 鋼板の上層にクロメート層を形成し、さらに上層に Al 粉や Ni 粉を添加したエポキシ樹脂を約 10 μm 形成したものである。その表面には深絞り成形性を確保するためにアルカリ脱膜型の高潤滑性有機皮膜が塗布されており、成形後のアルカリ脱脂で脱膜される。本塗装鋼板は樹脂層に添加された金属粉が溶接性を改善されているが、国内の現状タンク製造設備では溶接が困難であり塗膜研削後の溶接やワイヤーシーム溶接機の使用など溶接性確保のための対応が必須である。

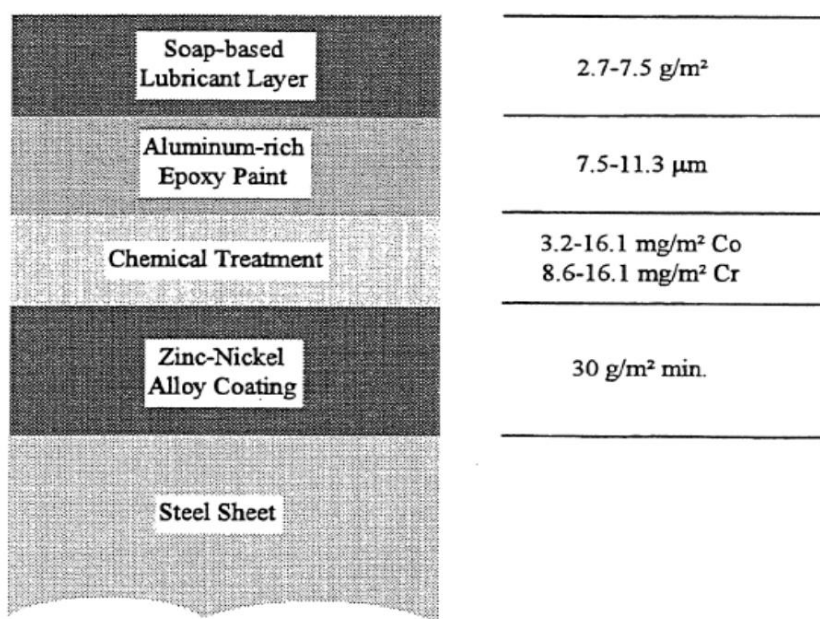


Fig. 1-10 Schematic representation of the composite coating on the prepainted zinc-nickel sheet steel for fuel tank applications.<sup>111)</sup>

## 1.7 本研究の目的と本論文の構成

上述したターンめっき鋼板代替材料には技術課題がある。すなわち熔融Alめっき鋼板、熔融Sn-Znめっき鋼板の製造には、専用のポット(めっきをする金属が熔融した槽)の設置が必須である。また熔融Znめっき(GI)+Niの2層めっき鋼板は熔融めっきラインの後処理工程に専用のNiめっきゾーンが必要となり、汎用性の高い設備では製造できない。また塗装ZnNiめっき鋼板はプレス成形後の脱脂が必須であり、厚膜のため既存の溶接機による溶接性が不十分であり課題を有する。

本論文は鉄鋼業で一般的に使用される汎用のZnめっき製造設備を用いて(1)ターンめっき鋼板において使用されてきたPbや有機被覆層の下地処理として使用されてきたCr(VI)などの環境負荷物質を使用せず、(2)燃料タンクに要求される諸特性を確保し、(3)タンク製造性を損なわないターンめっき鋼板代替材料の要求に対して新たな発想に基づく自動車燃料タンク用有機被覆EG(OEFT; Organic-coated Electro-galvanized Steel Sheet for Automobile Fuel Tank)の開発およびタンク内面の防食機構の研究をまとめたものである。

OEFTはFig. 1-11に示すように燃料タンクのロアーシェル、アッパーシェル、リザーブカップに適用できる材料である。リザーブカップは登下板による車両の傾倒、車両の加速や減速、旋回によって燃料がタンク内で偏ることを抑制するために燃料タンク内部に設置されるものであり、ロアーシェルに対してスポット溶接により接合される。そのためFig. 1-11に示す燃料タンクシステムにOEFTを適用した場合、OEFTの内面側皮膜のみならず外面皮膜も燃料タンク内の環境に晒されることとなる。

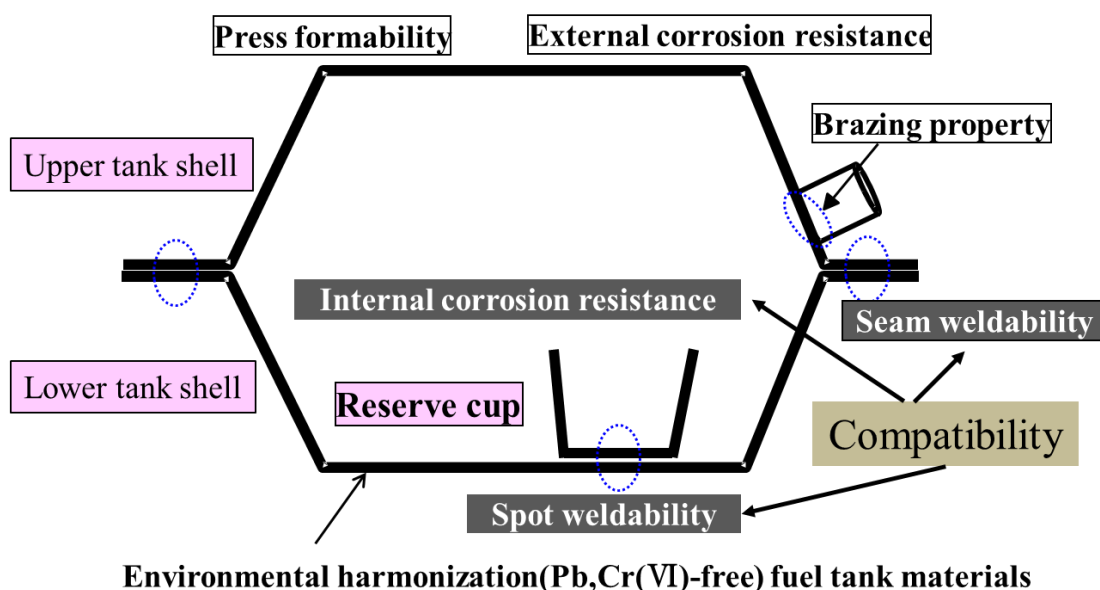


Fig. 1-11 Required properties for the fuel tank materials.

Fig. 1-12にOEFTの断面層構成を示した。OEFTはEGの表裏面にCr(VI)フリーのクロメート層を形成し、さらに上層のタンク外面側に適用される面(以下、タンク外面と記載)には約1  $\mu\text{m}$ のアクリルーエポキシ樹脂系有機皮膜を形成、タンク内面側に適用さ

れる面（以下、タンク内面と記載）には粒子状のNi粉（以下、Ni粉と記載）およびフレーク状のAl粉（以下、Al粉と記載）を含有した約3  $\mu\text{m}$ のエポキシ樹脂系有機皮膜を形成したものである。タンク外面および内面に適用した有機被覆層はいずれもOEFT用に開発したものであり、抵抗溶接性（シームおよびスポット）を確保できるよう設計された有機被覆層である。加えてタンク外面側皮膜は深絞り形状のタンクを安定してプレス成形するための高潤滑性の設計がなされ、タンク内面皮膜はNi粉およびAl粉を含有することによりタンク内環境における耐食性と抵抗溶接性を兼備する特長を有する。OEFTは汎用めっき鋼板であるEG上に標準的な塗装ラインで有機被覆することにより製造可能であり、新たなめっき開発や製造ラインを使用することなく、自動車燃料タンク用鋼板需要家のコスト削減を実現し、環境問題にも貢献するものである。

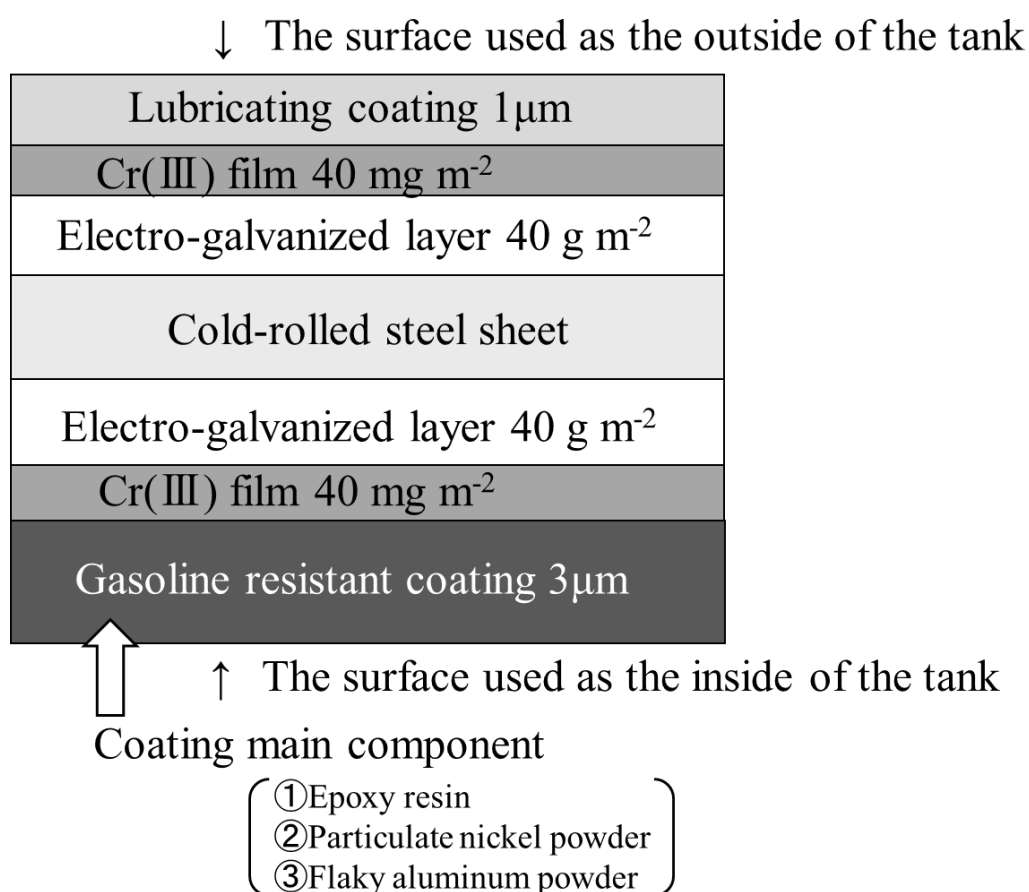


Fig. 1-12 Schematic illustration of OEFT.

本論文の構成は次の通りである。

第1章では、本研究の背景と目的を論じた。

第2章では、Pbフリー化に加えてCr(VI)フリー化を実現したEGを母板とした自動車燃料タンク用有機被覆EG(OEFT; Organic-coated Electro-Galvanized Steel Sheet for Automobile Fuel Tank)の開発コンセプト、タンク内面の有機皮膜設計の考え方、自動車燃料タンク用材料として必要な諸特性の確認結果をまとめた。

3章では、第2章で得られた知見を元にOEFTのタンク内面のタンク内模擬環境における防食メカニズムを調査した。すなわちタンク内模擬環境として蟻酸、酢酸およびNaClを含むpH3.2、40℃の溶液を用い、2種類の金属粉(Ni粉およびAl粉)の含有量を変えたエポキシ樹脂(厚さ約3 μm)を被覆したEGの腐食挙動をSEM、EDXで詳細に調査するとともに、有機皮膜単体の酸素ガスおよび水蒸気の透過性を調査し、タンク内面の防食性に及ぼすAl粉ならびにNi粉の各々の影響を明確にした。

第4章では、OEFTのタンク内面のタンク内模擬環境における防食メカニズムを更に詳細に調査した。タンク内模擬環境は、第3章と同様に蟻酸、酢酸およびNaClを含むpH3.2、40℃の溶液を用いた。Ni粉およびAl粉、それぞれが耐食性に及ぼす影響について解明するためにNi粉とAl粉を単独添加したエポキシ樹脂(厚さ約3 μm)を被覆したEGについて、SEM-EDXによる腐食状態観察、金属溶出量の調査、分極試験、交流インピーダンス試験、塗膜単体に関する酸素ガスや水蒸気の透過性を調査し腐食挙動を調査し、タンク内面の防食性に及ぼすAl粉ならびにNi粉の各々の影響を明確にした。

第5章では、第2章～第4章の研究結果を踏まえてOEFTの課題と可能性について述べ、今後の進むべき方向性について論じ、総括とした。

## 参考文献

- 1) 鈴木茂樹: 第 42、23 回白石記念講座(日本鉄鋼協会) 77(2000).
- 2) 齊藤隆穂、和気亮介、岡譲二、北山実: 製鉄研究、315、p.6(1984).
- 3) 山本長二郎、西川俊夫: 防錆管理、22、2、p.23(1978).
- 4) S.Wakano, A.Shibuya, M.Nishihara, Y.Hobo: Trans Iron Steel Inst Jpn, 23, p.967 (1983).
- 5) 奥田秀雄、松井要、豊嶋孝行、林豊、松尾左千夫、西川俊夫: 鉄と鋼、69、S403 (1983).
- 6) 林豊、坂根正、氏原新、塩田哲郎: 鉄と鋼、70、S467(1984).
- 7) 横山雅俊、出口武典、片山喜一郎、高村久雄: 日新製鋼技報、50、p.20(1984).
- 8) 奥田秀雄、猪野信吾、松井要、能見亮一、松尾左千夫: 鉄と鋼、69、S403(1983).
- 9) 岡譲二、岩倉英昭、高杉正志: 鉄と鋼、68、S1094(1982).
- 10) 岡譲二、岩倉英昭、高杉正志、寺崎典男、新藤芳雄: 鉄と鋼、68、S1095(1982).
- 11) 新藤芳雄、岡譲二、米野実、江島瑞男、山田有信: 製鉄研究、315、p.25(1984).
- 12) 山下正明、江夏亮、安谷屋武志、原富啓: 鉄と鋼、69、S1103(1983).
- 13) 江夏亮、山下正明、安谷屋武志、原富啓: 鉄と鋼、70、S332(1984).
- 14) 山下正明: 塗装工学、28、p.475(1993).
- 15) 山下正明: NKK 技報、135、p.17(1991).
- 16) T.Watanabe, Y.Shindo, T.Shiota, K.Yamato and S.Nomura: Galvatech' 89, p.80 (1989).

- 17) 山下正明: 第 167・168 回西山記念技術講座、日本鉄鋼協会編、東京、151 (1998).
- 18) L.F.Spencer: Met. Finish., 58, p.58 (1960).
- 19) 武津博文、鈴木勝、中川義隆、出口武典: 日新製鋼技報、58、p.74 (1988).
- 20) 小川正浩、塚田雅一: 日本鋼管技報、95、p.550 (1982).
- 21) 山下正明、杉本芳春、佐々木健一、高木昭、熊谷正敏: NKK 技報、153、p.32 (1996).
- 22) 堺裕彦、三木賢二、中元忠繁、中村雅哉、宮本一史: 神戸製鋼技報、40、3、p.93 (1990).
- 23) 塩田俊明、鈴木信一、坂東誠治、細田靖: 住友金属、45、p.129 (1993).
- 24) NKK 技術資料: TEC. No.233-013、p.10 (1990).
- 25) 吉川幸宏、John.F.Watts: 材料とプロセス、5、p.692 (1992).
- 26) 松田明、吉原敬久、宮地一明、善本毅、安永久雄、本庄徹: 川崎製鉄技報、16、p.93 (1984).
- 27) 伊木田孝夫、内田和夫、横山雅俊、出口武典: 日新製鋼技報、52、p.76 (1985).
- 28) 三木賢二、中元忠繁、三木雅一、堀場威和夫、堺裕彦: 材料とプロセス、4、p.633 (1991).
- 29) 池田聡、川西善博、鈴木信和: 材料とプロセス、4、p.602 (1991).
- 30) 原富啓、小川正浩、山下正明: 日本鋼管技報、91、p.386 (1981).
- 31) オゾン層保護対策産業協議会: オゾン層破壊物質使用削減マニュアル (1992).
- 32) 山下正明: 表面技術、47、p.651 (1996).

- 33) 大村勝、堀伸次、生天目優、椎野和博、三代沢良明、小沢一彦：鉄と鋼、70、S1123(1984).
- 34) 逢坂忍、阿南達郎、片山俊毅、椎野和博、神原繁雄、大村勝：鉄と鋼、70、S1124(1984).
- 35) 大村勝、堀伸次：日本鋼管技報、113、p.84(1986).
- 36) 小田島嘉男、菊池郁男：鉄と鋼、77、p.1359(1991).
- 37) 鈴木幸子、戸塚信夫、栗栖孝雄、市田敏郎、毛利泰三：川崎製鉄技報、23、p.1359(1991).
- 38) 川西義博、鈴木信和：住友金属、43、p.86(1991).
- 39) 中元忠繁、尾関昭二、三木賢二、堺裕彦：神戸製鋼技報、43、p.107(1993).
- 40) 三好達也、大熊俊之、山下正明：鉄と鋼、82、p.754(1996).
- 41) 三好達也、大熊俊之、山下正明：鉄と鋼、83、p.145(1997).
- 42) 三好達也、古田彰彦、山下正明：材料とプロセス、8、p.725(1995).
- 43) 武津博文、和泉圭二、内田幸夫：材料とプロセス、5、p.686(1992).
- 44) 武津博文、村田利男、和泉圭二、内田幸夫：日新製鋼技報、68、p.141(1993).
- 45) 尾形浩行、馬淵昌樹、成瀬義弘：川崎製鉄技報、27、p.190(1995).
- 46) 木村好治、岡部平八郎：トライボロジー概論 [養賢堂]、p.150(1982).
- 47) 甲斐政浩、吉川雅紀、神田勝美：材料とプロセス、8、p.1284(1995).
- 48) 勝見俊之、宮内優二郎、金井洋、斉藤勝士：材料とプロセス、8、p.1301(1995).
- 49) 須田新、荻野陸雄、宮脇憲、前田重義：表面技術、44、841(1993).

- 50) 須田新、川口純、荻野陸雄: 表面技術、46、3、p.265(1995).
- 51) 山本為親: 工業材料、26、97(1973).
- 52) 城野博州: 色材、61、614(1988).
- 53) 安谷屋武志、山下正明、樺沢真事、片山俊毅、相川誠、西村豊: 日本鋼管技報、118、p.8(1987).
- 54) 藤井史朗、平武敏、新藤芳雄: 材料とプロセス、3、p.1516(1990).
- 55) 窪田隆広、山下正明: 鉄と鋼、81、p.76(1995).
- 56) 堀場威和夫、中元忠繁、三木賢二、堺裕彦: 材料とプロセス、4、p.1663(1991).
- 57) 高尾研治、本庄徹、大和康二、森戸延行: 材料とプロセス、4、p.1664(1991).
- 58) 西原實: 第 106・107 回西山記念技術講座、日本鉄鋼協会編、東京、213(1985).
- 59) 森 郁也: 塗装技術、12 月、p.75(1982).
- 60) 泉美納男、橋爪靖朗: テクノコスモス、4、p.46(1993).
- 61) 川本清四郎、村上硯哉、江並俊明: プレス技術、33、7、p.101(1995).
- 62) 金井洋、西岡良二: プレス技術、33、10、p.28(1995).
- 63) 庵屋敷孝思、吉田啓二、鷺山勝: 材料とプロセス、8、p.1411(1995).
- 64) 金井洋、岡譲二、堤正也: 新日鉄技報、353、p.26(1994).
- 65) 平山隆雄、小島靖: 日立化成テクニカルレポート、18、p.37(1992).
- 66) 小川進、石原真興: 表面技術、45、3、p.254(1994).
- 67) 吉田究、壺岐島健司: 材料とプロセス、9、p.1425(1996).

- 68) 重国智文、大岸英夫、成瀬義弘、大和康二：材料とプロセス、6、p.1490(1993)。
- 69) 金井洋、岡譲二、浜田健、布田雅裕：材料とプロセス、6、p.1494(1993)。
- 70) 壺岐島健司、八内昭博、吉川幸弘、川西勝次、吉田究、薄木智亮：材料とプロセス、6、p.1498(1993)。
- 71) 吉田究、壺岐島健司、川西勝次、薄木智亮：塗装工学、31、1、p.30(1996)。
- 72) 吉田究、壺岐島健司、薄木智亮：材料とプロセス 8、p.1410(1995)。
- 73) 濱田健、小池俊夫、金井洋、布田雅裕：材料とプロセス、8、p.1408(1995)。
- 74) 金井洋、岡譲二：鉄と鋼、83、11、p.37(1997)。
- 75) 金井洋、岡譲二、堤正也：鉄と鋼、83、11、p.43(1997)。
- 76) 樋口征順、大部操：実務表面技術、261、p.452(1975)。
- 77) 米崎、大部、脇山：製鉄研究、249、p.5483(1964)。
- 78) T.J.Boyd: Tin and its Uses, 121, p.1 (1979)。
- 79) 麻川健一、吉田誠：表面技術、42、2、p.178(1991)。
- 80) 上田益造：金属表面技術、17、10、p.403(1966)。
- 81) C.J. Thwaites: Metal Industry, 24 Aug. 142(1962)。
- 82) J. Teindle: British Iron and Industry Translation Service 10745 May p.1(1973)。
- 83) R.D. Jones and R.J. Thomas: Iron and Steel International, 49, p.89 (1976)。
- 84) 朝野秀次郎、伏野哲夫、齊藤隆穂、関屋武之、岡譲二、三吉康彦、米野実、北沢良雄、樋口征順、北野之夫：製鉄研究、304、p.102(1981)。

- 85) 樋口征順、田野和弘、薄田稔、藤永実、伏野哲夫：日本金属学会報、21、5、p.369 (1982).
- 86) 樋口征順、田野和弘、薄田稔、野村幸雄、藤永実、伏野哲夫：鉄と鋼、66、S1016 (1980).
- 87) 渡辺孝、垂水英一、津田精三：金属表面技術、26、p.451 (1975).
- 88) S.Irlinhara: Trans. ISIJ, 23, p.897 (1983).
- 89) 金栄吉：鉄と鋼、75、p.732 (1989).
- 90) 金栄吉：自動車研究、12、p.160 (1990).
- 91) K. Tachiki, A. Anjyu and K. Niwa: 8th Int. Symp. on Alcohol Fuels, Jpn, p.691 (1988).
- 92) 三浦房美、鈴木憲一、磯谷彰男：腐食防食討論会予講集、29、p.119 (1982).
- 93) 樋口征順、水口俊則、麻川健一、片山俊則：鉄と鋼、76、p.1325 (1990).
- 94) Magni Industries Inc (U.S.A.)カタログ (1985).
- 95) METI; Recycling target for end-of-life vehicles (Industrial Structure Council, Automobile Disposal and Recycling Subcommittee), October, (1996).
- 96) 須藤俊太郎：工業材料(臨時増刊号)、45、10、p.94 (2000).
- 97) 水口俊則、阿部理枝、吉田誠：メタノール混合燃料の酸化劣化挙動とその腐食性、16、p.1539 (1993).
- 98) 布田雅裕、伊崎輝明、大森隆之：材料とプロセス、10、p.1237 (1997).
- 99) 真木純、伊崎輝明、布田雅裕、大森隆之、滝川和則：まてりあ、39、2、p.178 (2000).
- 100) 加藤誠、須藤俊太郎、細野宏：Toyota Technical Review、48、1、p. 48 (1998).

- 101) 太田全也: 2001 材料フォーラム「21 世紀の幕開けー環境と自動車用材料技術ー」、自動車技術会、東京、p.51 (2001).
- 102) J.Maki, T.Izaki, M.Fuda, T.Ohmori, K.Takikawa and M.Narita: J. Surf. Finish. Soc. Jpn., 51, 6, p.653 (2000).
- 103) K.Takikawa, M.Narita, Y.Muraoka, Y.Morimoto, T.Izaki and Y.Takahashi: Honda R&D Technical Review, 12, 2, p.165 (2000).
- 104) 黒崎将夫、村松賢一郎、伊崎輝明、真木純、布田雅裕、宮坂明博、鈴木眞一: 新日鉄技報、378、p.46-p.50 (2003).
- 105) M.Kurosaki, K.Matsumura, T.Izaki, J.Maki, M.Fuda, A.Miyasaka, S.Suzuki: Nippon Steel Technical Report, 88, July, p.51 (2003).
- 106) 後藤靖人、山口伸一、黒崎将夫: 材料と環境、59、p.349 (2010).
- 107) 黒崎 将夫、後藤靖人、山口伸一、小山有昭、水口俊則、伊崎輝明: 新日鉄技報、393、p.110 (2012).
- 108) M.Kurosaki, Y.Goto, S.Yamaguchi, Y.Oyama, T.Mizuguchi, T.Izaki: Nippon Steel Technical Report, 103, May, p.110 (2013).
- 109) 伊澤喜弘、寺本篤史、福田栄、堀田孝: 溶接学会全国大会講演概要第 61 集、244、p.242 (1997).
- 110) H.N.Hahn: SAE Technical Paper, 932340, p.143 (1993).
- 111) H.N.Hahn, S.G.Fountoulakis: SAE Technical Paper, 971006, p.163 (1997).
- 112) 武津浩文、守田幸弘、森川茂保、鴨志田真一、内田幸夫: 日新製鋼技報、83、p.47 (2002).
- 113) 土屋伸一、柏木宏之、長井弘行、梶山栄二、川西義博、春田恵利、福井清之: 住友金属、48、4、p.152 (1996).

114) 柏木宏之、梶山栄二、土屋伸一、福井清之 : 材料とプロセス、10、p.482 (1997).

115) H. Kashiwagi, S.I.Tsuchiya, H. Nagai, K. Fukui, and N. Kimiwada: GALVATECH' 98, p.258 (1998).

116) S.Cho, J.Lee, S.Noh: 42nd MWSP CONF. PROC., ISS, VOL. XXXVIII, p.295 (2000).

## 第2章 自動車燃料タンク用 Zn めっき鋼板(OEFT)の開発

### 2.1 緒言

第1章で明らかにしたように、自動車の燃料タンク用鋼板には、タンクの製造性および使用上の特性バランスに優れたターン(溶融Pb-8 %Sn合金)めっき鋼板が主に使用されてきた<sup>1)</sup>。ところが、自動車が最終処分される段階でのPb量低減を目指して、使用済み自動車リサイクル・イニシアティブが策定され、Pbの使用量が厳しく制限されるようになり、ターンめっき代替材の開発が求められた。ターンめっき鋼板はガソリンや水に対する耐食性に課題はないが<sup>1)</sup>、ガソリンやガソホール(メタノール添加ガソリン)の酸化劣化により生成した有機酸、特に蟻酸が水に濃縮した環境での耐食性に課題があった<sup>2-3)</sup>。

上記の課題に対して汎用性の高いEGに有機被覆することにより塩水と有機酸の混合水溶液中における耐劣化ガソリン性の改善を検討した。Zn めっきは塩水中で腐食生成物を生成しやすくフィルターの目詰まりを引き起こすことが知られており<sup>4)</sup>、耐劣化ガソリン性に課題があることが予想される。また、塩水や有機酸はガソリンよりも比重が大きいためタンクの底に沈みタンク内表面と接触する。そこでEGのタンク内面に有機被覆することによりZn めっき層の腐食を抑制し、たとえ有機皮膜下でZnの腐食生成物が生成しても劣化ガソリン中への混入を防止することを考えた。当然ながら樹脂のみの有機皮膜では溶接性が確保できないため有機皮膜への金属粉の添加を検討した。

一方、タンク外面には、タンク内面とは異なる特性が要求される。すなわち鋼板を複雑な形状のタンクへプレス成形するために欠かせない高潤滑性に加えて、抵抗溶接性(シーム溶接性、スポット溶接性、プロジェクション溶接性等)、黒色塗膜との密着性、黒色塗装後の耐食性などがタンク外面に必要とされる<sup>5)</sup>。

OEFTの開発に先立ち、めっき層にFeを含有し抵抗溶接性に有利な合金化溶融Zn めっき鋼板(以下、GAと記載)を基材に用いた有機被覆GA(OGFT; Organic-coated Galvannealed Steel Sheet for Automobile Fuel Tank)を検討した。OGFTは燃料タンク用鋼板として使用可能な品質を有しており、市販車への量産搭載が検討されたが、有機皮膜下のGA表面にCr(VI)を含有するクロメート層を有していたためCr(VI)フリー化を迫られた。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、長年にわたりZnめっき鋼板などの防錆処理、塗装用下地皮膜として使用されてきたが<sup>6)</sup>、水に溶解しやすいCr(VI)を含有するため、環境・人体への影響が指摘され、Cr(VI)に関する規制が広がった。そのためPbフリー化とCr(VI)フリー化を実現する燃料タンク用鋼板のニーズが高まりOEFTの開発を進めた。

新たな自動車燃料タンク用有機被覆EG(OEFT; Organic-coated Electro-galvanized Steel Sheet for Automobile Fuel Tank)は表裏で異なる特性を要求されるため、表裏に異種の有機皮膜を形成した。すなわち、EGの表裏面にCr(VI)フリーのクロメート層を形成し、さらに上層のタンク外面には約1 μmのアクリル樹脂系の高潤滑性有機皮膜を形成、タンク内面にはNi粉およびAl粉を含有した約3 μmのエポキシ樹脂系有機皮膜を形成した。OEFTの開発においては、クロメート層のCr(VI)フリー化のために多くの技術開発がなされた。すなわち①クロメート(Ⅲ)皮膜の開発、②タンク外面の有機皮膜開発(クロメート(Ⅲ)皮膜との密着性確保)、③タンク内面の有機皮膜開発(溶接性確保)などである。これらは非常に多岐にわたる技術開発内容を含むため、本章ではタンク内面の有機皮膜開発に焦点を絞り、その考え方と組成決定および得られたOEFT(比較としてOGFTおよびターンめっき鋼板)の諸特性についてまとめた。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 供試材

本章では、添加したNi粉およびAl粉の量は樹脂100重量部に対する量(phr; per hundred resin)で示した。すなわちエポキシ樹脂100重量部に対するNi粉またはAl粉の重量として表される。例えば、20 phrのNi粉添加は100 gのエポキシ樹脂に20 gのNi粉を添加することを意味する。

#### (1) 有機被覆 GA

タンク内面の有機皮膜中に使用する金属粉としてNi粉とAl粉を選定した。Al粉は長径18 μm、短径5 μm、厚み1 μm形状のタイプを、Ni粉は直径5 μmのスパイク形状を有したタイプを使用した。分子量3800のエポキシ樹脂をマトリクスとし、Ni粉とAl

粉との混合比を変化させて塗料を作成した。両面 GA(片面あたりのめっき付着量  $45 \text{ g/m}^2$ )を用い、その表裏には塗装下地処理として付着量  $40 \text{ mg/m}^2$  の Cr(VI)含有塗布型クロメート皮膜を形成し、さらにその上層の片側に上述の塗料を塗装し 20 秒後の到達板温度が  $150^\circ\text{C}$ となるように焼き付け、タンク内面の有機皮膜を  $5 \mu\text{m}$  形成した。さらに反対面のクロメート皮膜の上層にはタンク外面の皮膜としてポリビニルブチラール樹脂系の塗料を塗装し 20 秒後の到達板温度が  $150^\circ\text{C}$ となるように焼き付け、タンク外面の有機皮膜を  $1 \mu\text{m}$  形成し供試材とした。

## (2) 有機被覆 EG

### ①溶接性評価用

分子量 3800 のエポキシ樹脂をマトリクスとして上記(1)の Al 粉を 20 phr、Ni 粉を 2～11 phr の範囲で変化させた塗料を作製した。両面に約  $40 \text{ g m}^{-2}$  の Zn めっき層を有する EG を用い、その表裏に塗装下地処理として付着量  $40 \text{ mg m}^{-2}$  の Cr(Ⅲ)クロメート皮膜を形成し、さらにその上層の片側に上記塗料を 2～5  $\mu\text{m}$  膜厚で変化させて形成するように塗装し、20 秒後の到達板温度が  $150^\circ\text{C}$ となる条件で焼き付けた。さらに反対面のクロメート皮膜の上層にはアクリル樹脂系塗料を  $1 \mu\text{m}$  膜厚で形成するように塗装し 20 秒後の到達板温度が  $150^\circ\text{C}$ となる条件で焼き付けた。

### ②耐劣化ガソリン性評価用

上記①で使用した樹脂に対して Ni 粉を 40 phr、Al 粉を 0～40 phr の範囲で変化させた塗料を作製した。両面に約  $40 \text{ g m}^{-2}$  の Zn めっき層を有する EG を用い、その表裏に塗装下地処理として付着量  $40 \text{ mg m}^{-2}$  の塗布型クロメート皮膜を形成し、さらにその上層の片側に上記塗料を  $3 \mu\text{m}$  膜厚で形成するように塗装し 20 秒後の到達板温度が  $150^\circ\text{C}$ となる条件で焼き付けた。

## (3) OGFT、OEFT およびターンめっき鋼板

OGFT および OEFT の特性をターンめっき鋼板と比較するため工業生産された材料

を準備した。各材料の断面構造を Fig. 2-1 に示す。ターン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した構造である。材料の機械的性質は破断伸び 48.4%、破断強度 31.6kgf/mm<sup>2</sup>、r 値 1.51 であった。ここで r 値とは、ランクフォード値とも呼ばれ、ダンベル試験片を両端から引張った際の板幅方向の対数歪み  $\varepsilon_w$  と、板厚方向の対数歪み  $\varepsilon_t$  の比から算出された値 ( $r$  値 =  $\varepsilon_w / \varepsilon_t$ ) である。板面内方向での材料流動が板厚方向のそれよりも高い、つまり r 値が高い値を示すと良好な深絞り性を得ることが知られている<sup>7)</sup>。

OGFT は GA の表裏にクロメート皮膜を形成し、更に上層のタンク外面には潤滑性有機皮膜を、タンク内面には Ni 粉 12phr、Al 粉 28phr を含有したエポキシ樹脂系塗料を塗装し耐劣化ガソリン性有機皮膜を形成した層構造の材料である。潤滑性有機皮膜は潤滑性とシーム溶接性、スポット溶接性を両立させるために膜厚を 1  $\mu$ m とした。耐劣化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、耐劣化ガソリン性の向上を目的とした Al 粉、溶接性の向上を目的とした Ni 粉を含有し、膜厚は 5  $\mu$ m とした。材料の機械的性質は、破断伸び 51.2%、破断強度 29.9 kgf/mm<sup>2</sup>、r 値 1.54 であった。

OEFT は OGFT の基本技術を基に、Cr(Ⅲ)クロメート処理層による Cr(VI)フリー化、めっき種変更、潤滑性有機皮膜の開発による加工部の耐食性、溶接性の向上などを目的として開発した。すなわち、OEFT は EG に Cr(Ⅲ)クロメート皮膜を形成し、更に上層のタンク外面には潤滑性と溶接性を有するアクリル樹脂系の潤滑性有機皮膜を、タンク内面には Ni 粉を 12phr、Al 粉を 28phr 含有したエポキシ樹脂系塗料を塗装し耐劣化ガソリン性有機皮膜を形成した層構造の材料である。潤滑性有機皮膜の膜厚は潤滑性とスポット溶接性、シーム溶接性を両立させるために 1  $\mu$ m とした。耐劣化ガソリン性有機皮膜は OGFT と同じであるが、膜厚は 3  $\mu$ m である。耐ガソリン性有機皮膜の膜厚は EG、Cr(Ⅲ)クロメート皮膜、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。材料の機械的性質は破断伸び 51.0%、破断強度 30.3kgf/mm<sup>2</sup>、r 値 1.70 であった。

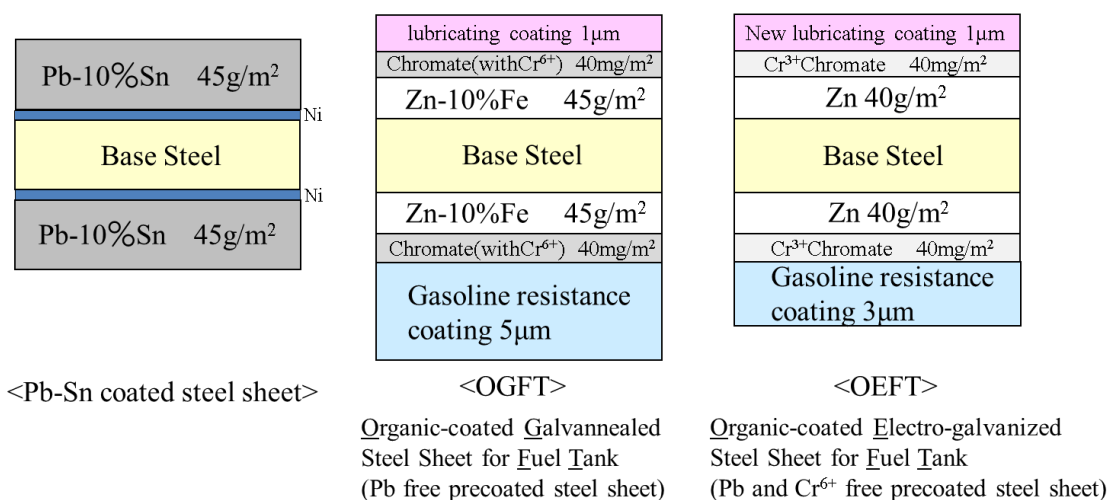


Fig. 2-1 Schematic illustration of fuel tank materials.

## 2.2.2 評価方法

### (1)スポット溶接性

有機被覆 GA を Fig. 2-2 に示す板組、条件でスポット溶接し適正電流範囲を確認した。スポット溶接により  $4\sqrt{t}$  以上のナゲット径が得られた電流値を下限値、散りが発生した電流値を上限電流値とした。有機被覆 EG についても同様に Fig. 2-3 に示す板組、条件でスポット溶接しスポット溶接連続打点数を確認した。連続打点数の評価は打点速度 1 点/3 秒の連続試験で 20 打点毎に 1 点ずつサンプリングしながら無通電発生まで溶接を行った。

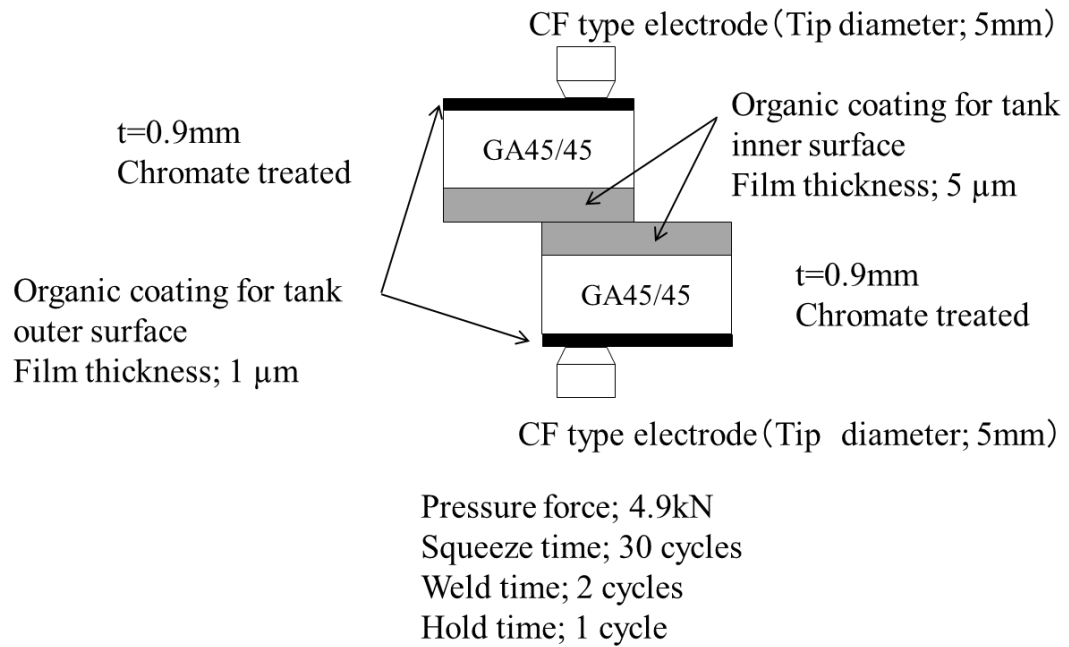


Fig. 2-2 Conditions for evaluating spot weldability of organic coated galvanized steel sheet.

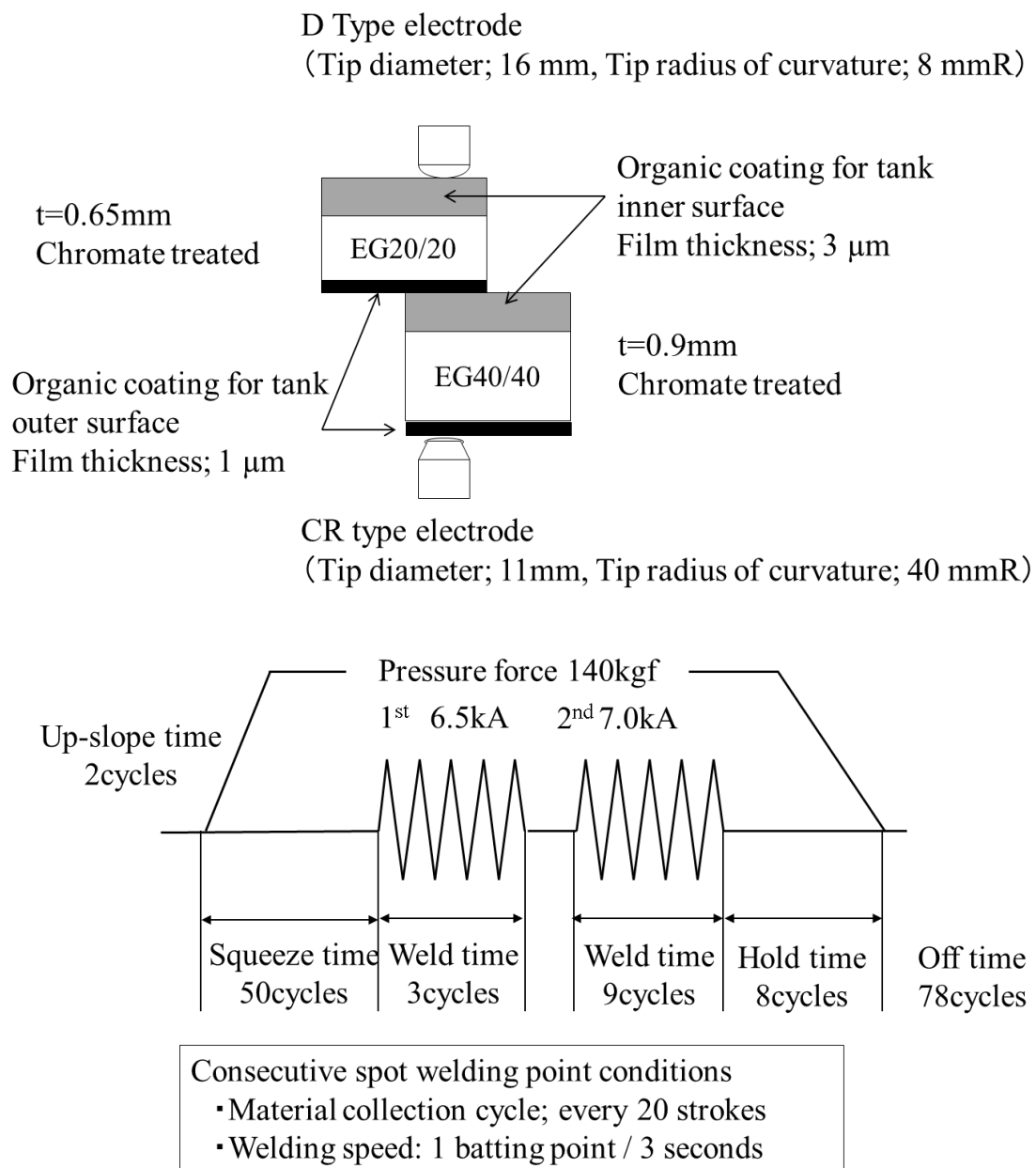


Fig. 2-3 Conditions for evaluating spot weldability of organic coated steel sheet.

## (2) 耐劣化ガソリン性

蟻酸 100 ppm、酢酸 100 ppm および NaCl 83 ppm を含む pH3.2 の水溶液中に供試材を浸漬し 40°C で 350 時間、試験に供し耐劣化ガソリン性を評価した。この溶液は燃料タンク内をシミュレートした腐食液として使用した。供試材は 30 mm × 80 mm に切断後、試験片の裏面と端部をシールテープでマスクして、上述の腐食液中に浸漬した。Fig. 2-4 に示すように、供試材の底部の 2/3 を溶液に浸漬し、残りの上部を気相に曝した。種々の時間浸漬後、試験片を取り出した後に蒸留水で洗浄し、熱風下で乾燥させた。GIMP 2.8.18 (GNU 画像操作プログラム) を用いて腐食面積率を測定することにより耐食性の評価指標とした。

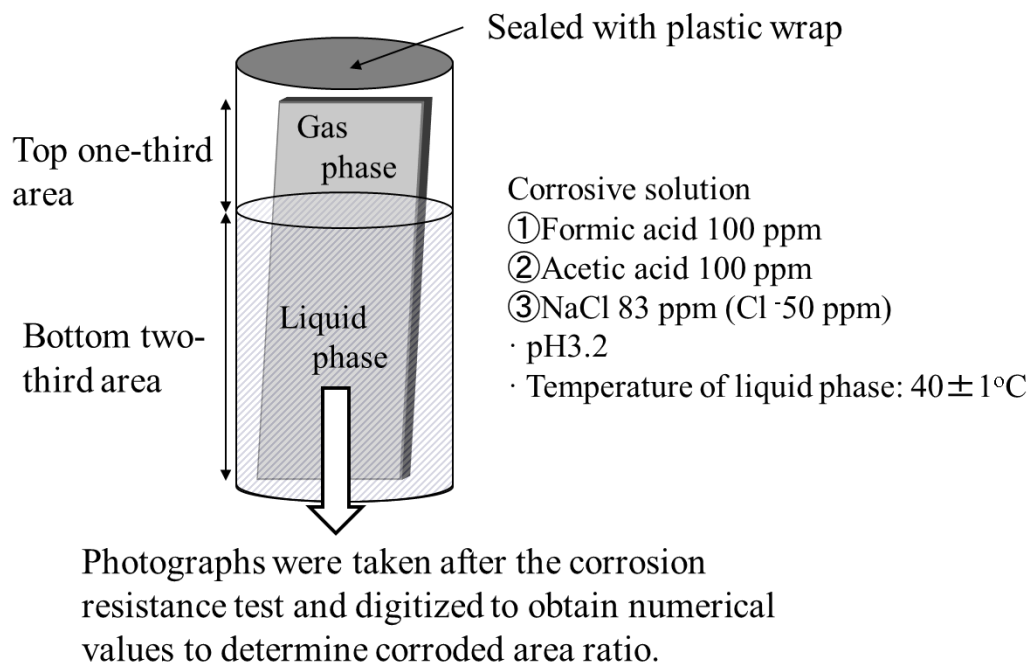


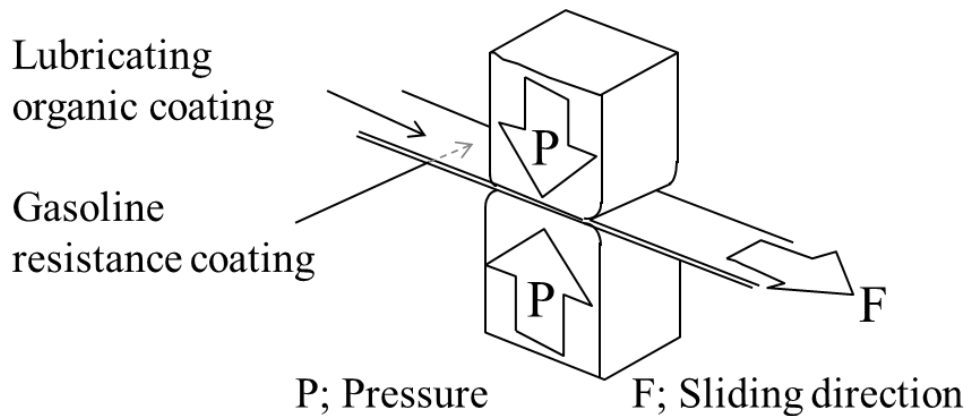
Fig. 2-4 Schematic illustration of immersion corrosion test in this study.

## (3) 燃料タンク用鋼板に要求される特性

### ① プレス成形性

プレス成形性は平滑な金型による動摩擦係数(以下、 $\mu$ と記載)により評価した。

Fig. 2-5 に示すように、平金型を用いて 9.8 MPa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(13.9 cSt/40°C)状態、及び無塗油状態の $\mu$ を求めた。



<Sliding conditions>

Pressure; 9.8MPa( $P$ )

Sliding speed; 100mm/sec

Friction coefficient  $\mu$  calculated by the equation

$\mu = F/2P$  ( $F$ ; Sliding force measured)

Fig. 2-5 Measurement conditions of Friction coefficient.

## ② シーム溶接性

供試材のタンク内面側面(耐劣化ガソリン性有機皮膜面)どうしを合わせ、Fig. 2-6 に示す溶接機を用い、4.9 kN の荷重で電極を加圧、3 サイクル-1 サイクルのパターンで通電-冷却し、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、散りが発生しない最大溶接電流を適正電流範囲の上限として、適正溶接電流範囲を求めた。

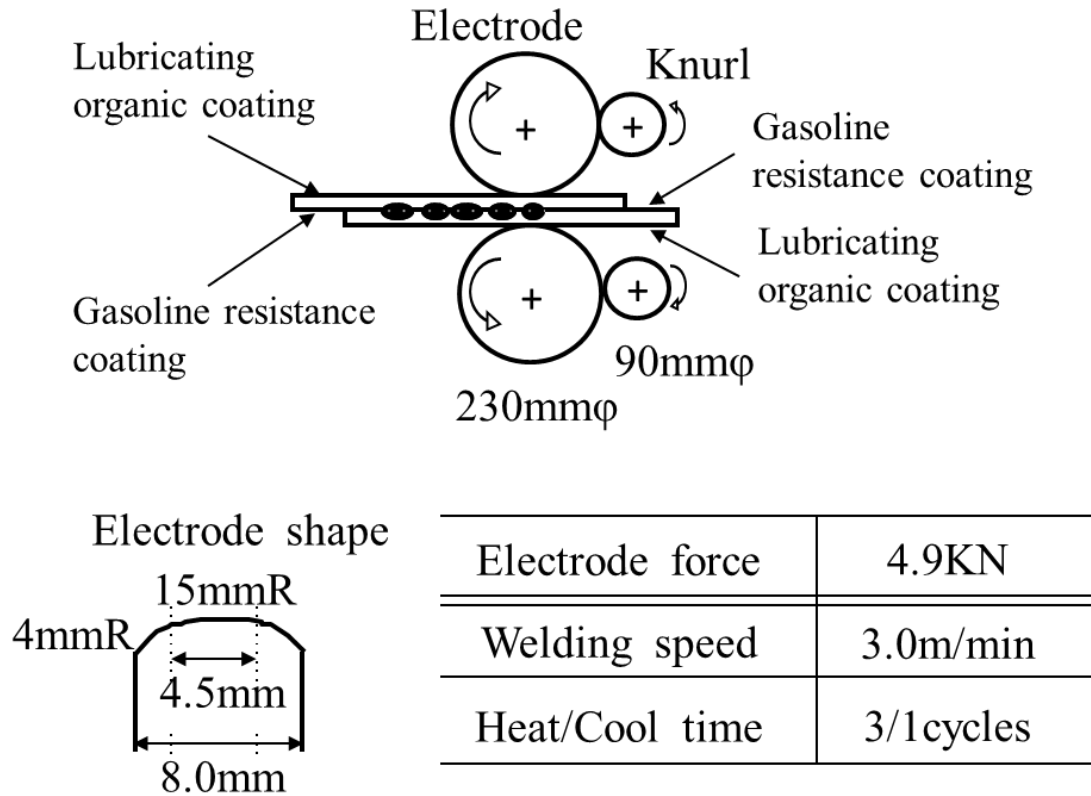


Fig. 2-6 Seam welding conditions.

### ③ スポット溶接性

ロアタンクとリザーブカップは Fig. 2-7 に示すようにスポット溶接により接合される。この状態を模擬するために耐ガソリン性有機皮膜面と潤滑性有機皮膜面とを重ね、溶接電流を変えながら溶接した。カップ内面側に接する電極は D 型 (16D-8R、Cr-Cu タイプ)、ロアタンク外面側に接する電極は CR 型 (φ 10.5-40R、Cr-Cu タイプ) をそれぞれ使用し、2 段通電法で溶接した。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、散りが発生する溶接電流値を上限として適正電流範囲を調査した。

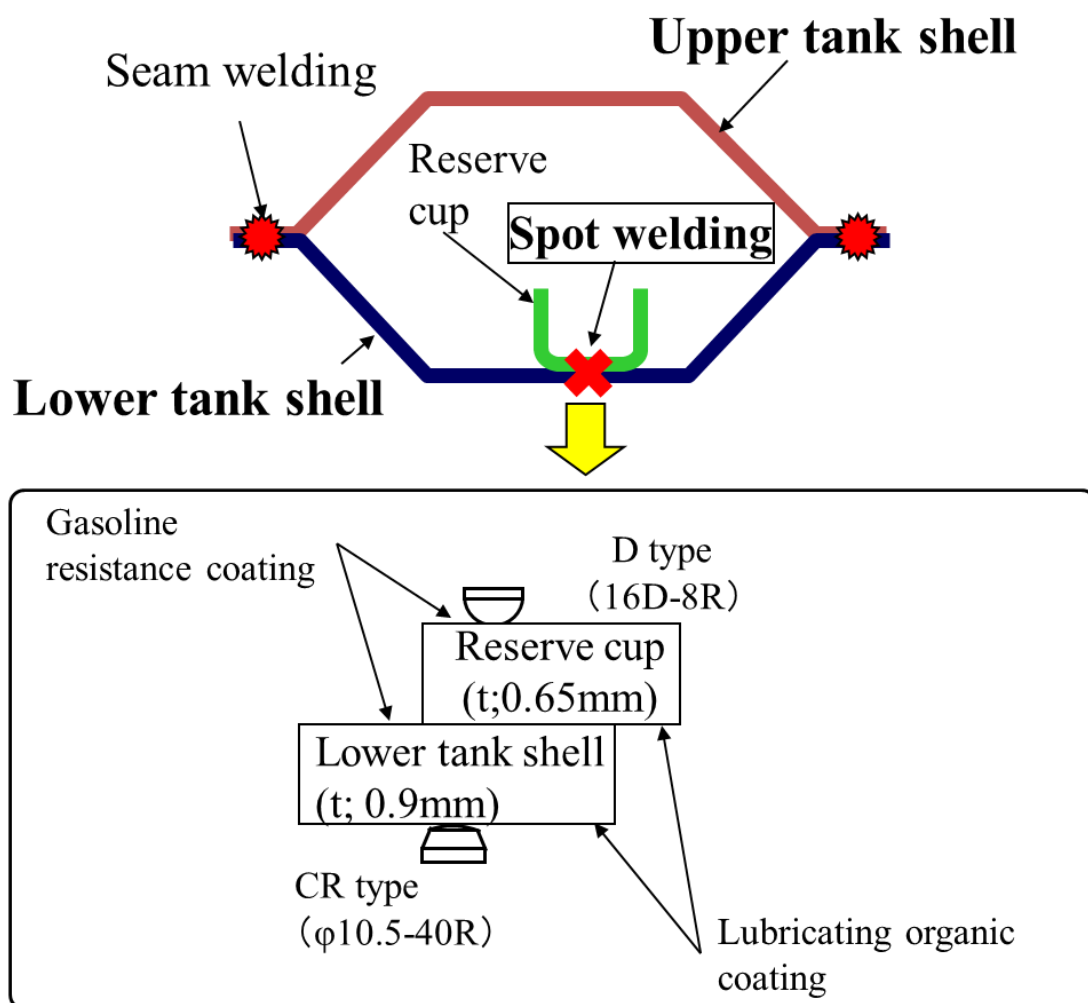


Fig. 2-7 Schematic illustration of weld points.

#### ④ 耐劣化ガソリン性

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、廃棄自動車の燃料タンク内に残存した長期にわたり放置されたガソリンにおいては、ガソリンが酸化劣化する場合がある。燃料タンク内の腐食環境に関する報告<sup>8-9)</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、塩素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パーオキシド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. 2-8 に示す状態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、塩素が濃化し、ガソリン中には親油性物質であるパーオキシドが存在するものと考えられる。パーオキシド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分子量を低下させ、有機皮膜の遮蔽性を低下させる可能性がある。

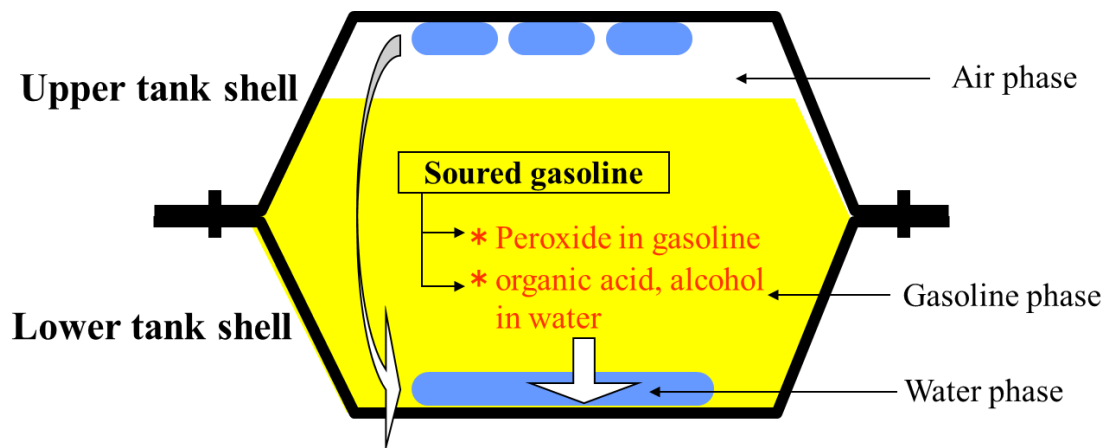


Fig. 2-8 Corrosive environment of fuel tank inner.

Fig. 2-9 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、塩素イオン、及びアルコール、パーオキシドを含む腐食液 A または B を入れ、耐劣化ガソリン性を評価した。OGFT、OEFT は評価面となるカップの内面側が耐劣化ガソリン性有機皮膜になるように加工した。

腐食液 A は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、塩素イオン(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 は実環境に近い耐食性を調査するために、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 と塩素イオンとして 100 mg/l の塩化ナトリウム水溶液を 3 ml 混合した後、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 0.7 MPa 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. 2-9 に示す。本サワー化ガソリンは蟻酸 1400 mg/l、酢酸 2900 mg/l、メタノール 187 mg/l、エタノール 227 mg/l を含み、パーオキシドは 172 PON であった。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、及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 1 m<sup>2</sup> あたりの溶出量を算出した。

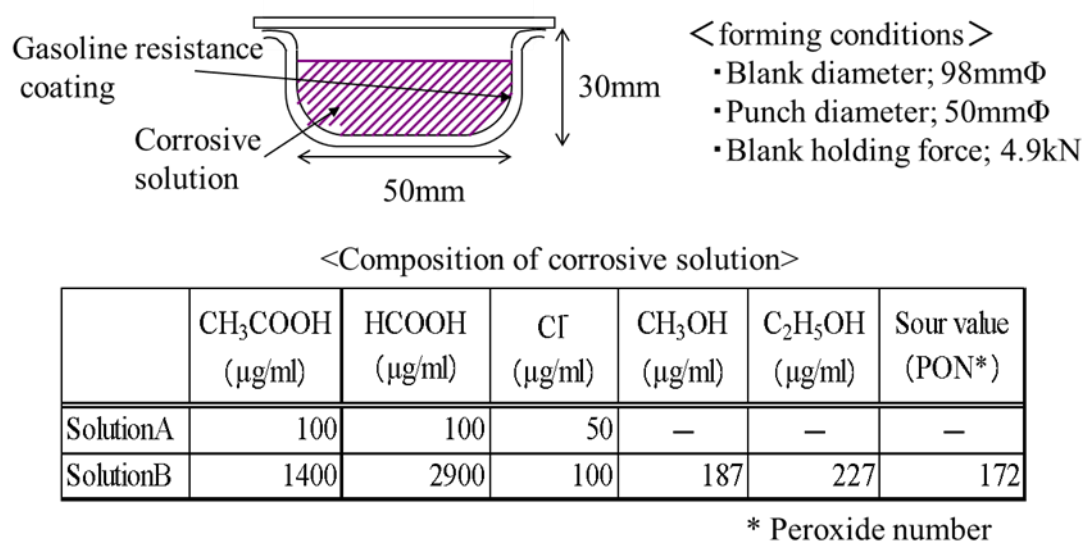


Fig. 2-9 Method of internal corrosion resistance.

## 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 20～30 μm 程度の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、及び平均板厚減少量を測定した。

## 2.3 実験結果と考察

### (1) スポット溶接性に及ぼす有機皮膜中の金属粉組成の影響

Fig. 2-10 に有機被覆 GA のスポット溶接適正範囲に及ぼすタンク内面の有機皮膜中の Al 粉/Ni 粉添加比の影響に関する確認結果を示した。金属粉の添加がない樹脂のみの有機皮膜の場合には通電できなかったが、樹脂への Al 粉、Ni 粉添加はともに溶接性を向上させた。Al 粉のみの添加では約 2 kA の適正溶接電流範囲を、Ni 粉のみの添加では約 5.5 kA の適正溶接電流範囲を得た。スポット溶接適正電流範囲は Al 粉の単独添加に対して Ni 粉を添加するにつれて拡大し、Ni 粉と Al 粉が同量以上でほぼ一定の適正溶接電流範囲に到達した。Ni 粉と Al 粉では形状に違いがあり、これが溶接性に少なからず影響すると考えられる。すなわち Al 粉はフレーク形状を呈しており塗膜中では横に寝た状態で存在しており有機皮膜表面への露出率は小さい。一方 Ni 粉はスパイク形状を有しており、その粒子径はほぼ膜厚に等しい。そのため上下の電極に荷重がかかった際、Ni 粉は Al 粉に比べて電極/タンク内面有機皮膜間、タンク外面有機皮膜/タンク内面有機皮膜間に通電パスを形成しやすいと考えられる。岡ら<sup>10)</sup>は、冷延鋼板上に Zn、Pb、Al、Fe、SUS、グラファイトの 6 種類の金属粉または導電性粒子を含有した塗料を用いて有機被覆冷延鋼板のスポット溶接性を評価した。その結果、Al、Zn、Pb などの軟質金属粉やグラファイト粉に比べて、Fe や SUS などの硬質金属粉はナゲットが形成されやすく溶接強度も得られやすいが、Al、Zn、Pb などの軟質金属粉単独では電流がほとんど流れないことが確認された。その理由として、電極直下の塗膜が圧縮変形する際、Fe や SUS のような硬質金属粉は容易に変形しないため周辺の樹脂を排除することができ、通電パスが形成されるためとしている。一方、Zn や Al などの軟質金属は変形して扁平状になるため、周辺の樹脂が排除されないため溶接電流が流れないと考えられた。さらに軟質な Zn 粉の一部を硬質な Fe 粉に置き換えると Zn 粉単独では電流がほとんど流れないが急激に電流が流れることを確認した。その理由として硬質金属粉と軟質金属粉との混合添加では硬質金属粉どうし、硬質金属粉と軟質金属粉との接触機会が増加し、電流の通じるパスが形成されやすくなるために溶接性が向上するものと考えられた。Fig. 2-10 の結果についても同様に考えると硬質な Ni 粉と軟質な Al 粉が混合添加されたことにより Ni 粉どうし、Ni 粉と Al 粉との接触機会が増加したことも考えられる。さらに Ni 粉と Al 粉との硬度および融点の違いが溶接性に影響を与えることが考えられる。すなわち、Ni 粉は Al 粉に比較して高硬度でかつ高融点 (Al 粉の融点は 660 °C、Ni の融点は 1455 °C) である。そのため Ni 粉は電極/タンク内面有機皮膜間、タンク外面有機皮膜/タンク内面有機皮膜間の通電領域で Al 粉や GA が溶融する温度領域までその形状を保っていると

考えられた。そのため Ni 粉の増加 (Al 粉の減少) に伴いより低電流においてナゲットが形成されたものと考えられた。また領域 A では Ni 粉が増加 (Al 粉の減少) するにつれて散り発生電流値が低下している。散りは溶融金属の飛散現象であるが、この領域では溶融した Al が飛散したものと推定された。Ni 粉添加量の増加に伴い通電性が高まり、かつ Ni は Al よりも高抵抗金属であるため、より低い電流値で大きな発熱が得られナゲットが形成され、散りが発生したものと推定された。領域 B では Ni 粉の増加 (Al 粉の減少) により散り発生電流がわずかに増加していた。これは Al 粉量の減少により目視で認識される散りの量が減少したことによるものと推定された。以上よりスポット溶接適正電流範囲を確保するためには Al 粉よりも Ni 粉の方が有効であるものと推定された。

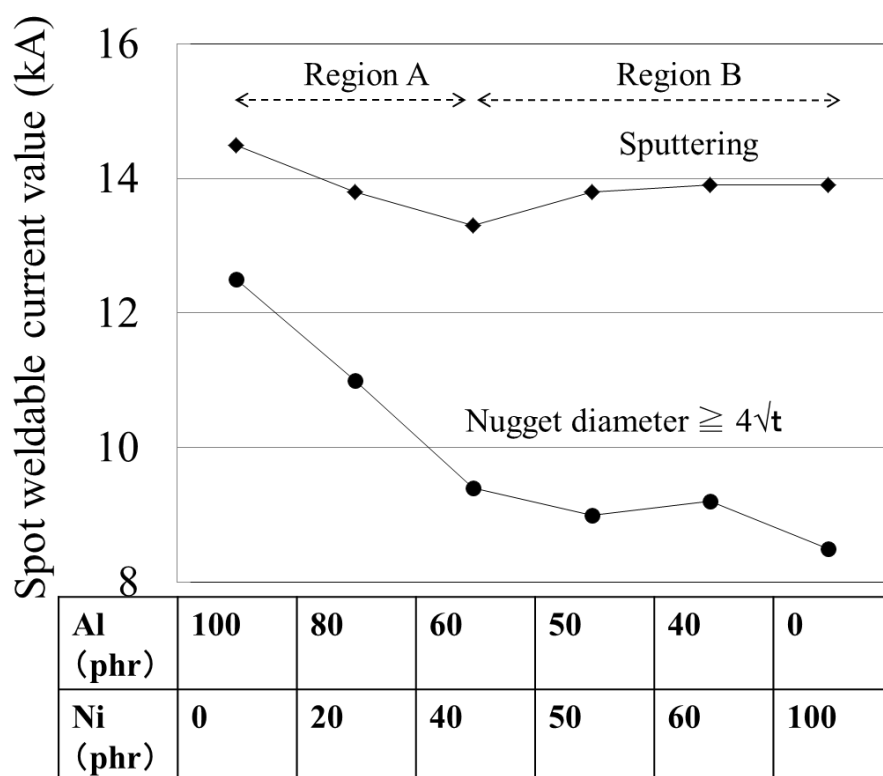


Fig. 2-10 Influence of the ratio of Al powder / Ni powder added in the organic coating for tank inner surface on the proper welding current range of organic coated galvanized steel sheet.

スポット溶接連続打点数に及ぼすタンク内面の有機皮膜中の Ni 粉の添加量と Ni 粉の粒子径/膜厚との関係を Fig. 2-11 に示した。Ni 粉の添加量が 5.3 phr および 7.5

phr の場合とも、Ni 粉の粒子径/膜厚が増加するにつれてスポット溶接連続打点数が増加した。近藤ら<sup>11)</sup>によると、Zn めっき鋼板で連続打点溶接に伴いナゲット径が小さくなる現象は、連続打点につれて電極先端形状が変化し、電極から板への通電部が凸形状の局所の通電径から広がることによって板と板の間の通電部の電流密度が低下、発熱量が減少、鋼板の溶融面積が減少することによる。岡ら<sup>10)</sup>と同様に考えるとNi 粉の添加量が多く(19.2 phr および 29.2 phr) 粒子径が膜厚よりも大きい値の場合には、Ni 粉周辺の樹脂が排除されるため通電経路が増加し、発熱が抑制されるため電極先端径が拡大しにくくスポット溶接連続打点数が増加すると考えられる。

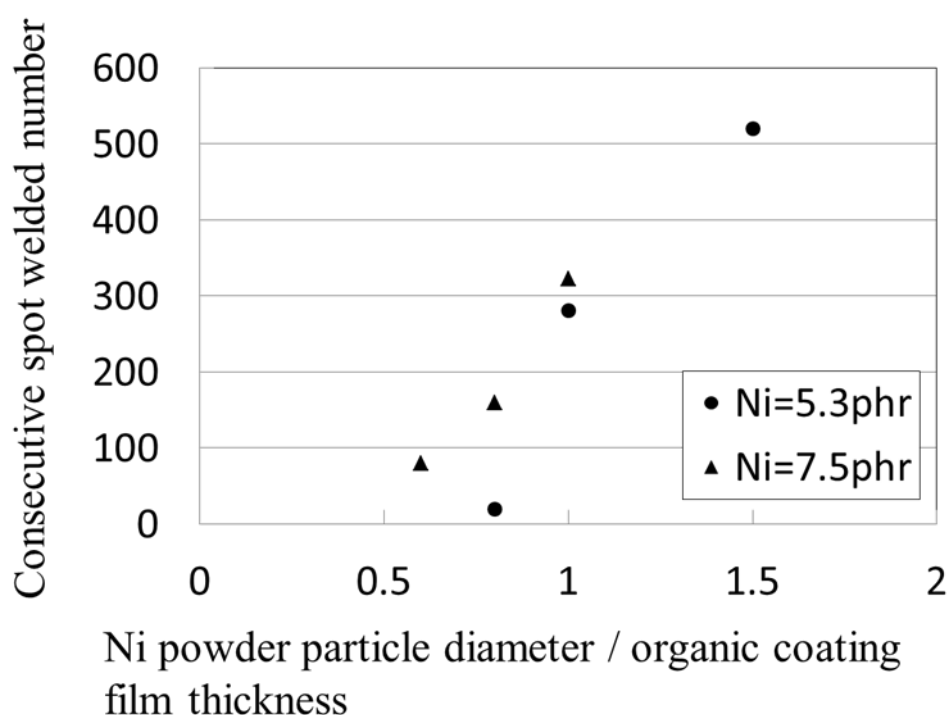


Fig. 2-11 Influence of the ratio of the Ni powder particle diameter / organic coating film thickness for tank inner surface on the consecutive spot welded number of organic coated electro galvanized steel sheet.

スポット溶接連続打点数に及ぼすタンク内面の有機皮膜厚みと皮膜中の Ni 粉の粒子径の影響を Fig. 2-12 に示した。全ての膜厚において Ni 粉の添加量が増加するにつれてスポット溶接連続打点数が増加した。Ni 粉の添加量が同じ場合膜厚が薄いほどスポット溶接連続打点数が増加した。この傾向も上記と同様に解釈することができる。すなわち、皮膜が薄く Ni 粉の添加量が多いほど通電経路を確保しやすく、発熱が

抑制され、電極先端径の拡大が抑制されるため無通電発生までの打点数が増加するものと推定される。

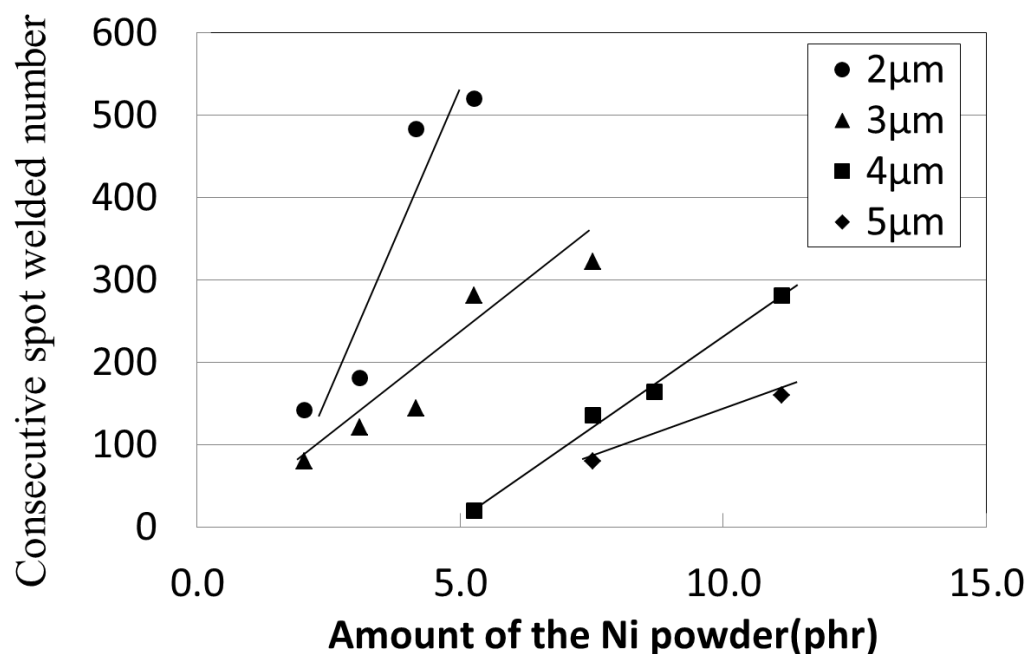


Fig. 2-12 Influence of the amount of the Ni powder added in the tank internal organic coat and organic film thickness on the consecutive spot welded number of organic coated electro galvanized steel sheet.

## (2) 耐劣化ガソリン性に及ぼす有機皮膜中の金属粉組成の影響

Fig. 2-13 には、浸漬試験後の試験片の表面外観を示した。40 phr の Ni 粉を含有する有機被覆 EG の耐食性は Al 粉を添加することによって明らかに改善された。腐食液に浸漬された領域は四角形に囲まれた部分であるが、Ni 粉のみが 40 phr 添加され Al 粉を含まない試験片 (A) の浸漬領域内には、腐食した領域 (より暗い外観) が確認された。同様の腐食は浸漬された領域の上の気相領域においても生じていることが確認された。液相と気相の両領域において、腐食面積率は Al 粉量の増加に伴って明らかに減少することが確認された。

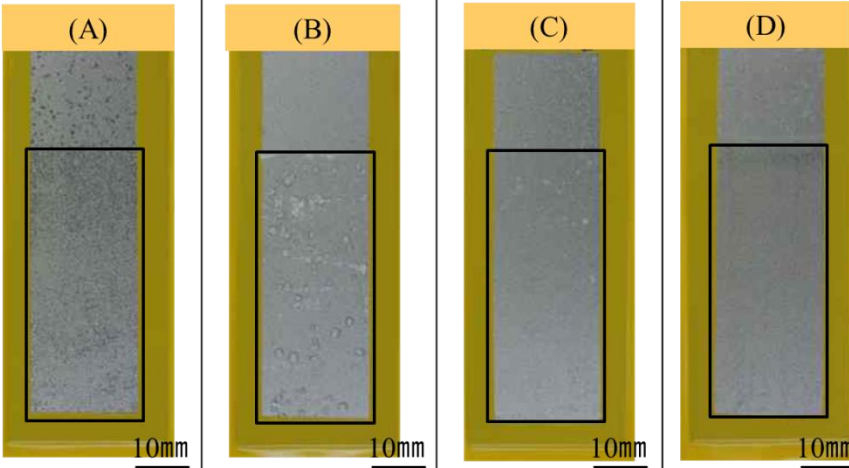
| Sample name                                              | (A)                                                                                | (B)   | (C)   | (D)   |
|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| Ni(phr*)                                                 | 40                                                                                 | 40    | 40    | 40    |
| Al(phr*)                                                 | 0                                                                                  | 10    | 20    | 40    |
| Corroded area ratio                                      | 44.9%                                                                              | 36.5% | 19.0% | 14.8% |
| Corrosion appearance after immersion for 350 h           |  |       |       |       |
| <input type="checkbox"/> Liquid phase<br>Evaluation area |                                                                                    |       |       |       |

Fig. 2-13 Surface appearance of samples (A) to (D) immersed in corrosive solution containing 100 ppm formic acid, 100 ppm acetic acid and 83 ppm NaCl at 40°C for 350 h.

\* Phr means parts of Ni or Al by weight per 100 parts by weight of resin.

Fig. 2-14 に、供試材の腐食面積率に及ぼす Al 粉添加量の影響について示した。樹脂のみ (Ni 粉および Al 粉を含まない) の有機被覆 EG の場合は約 8 % の腐食面積率であり、Al 粉のみがエポキシ樹脂に添加された場合には、明確な腐食は検出されなかった。対照的に、Ni 粉の添加は腐食面積率を 8 % から 30～45 % に大きく増加させた。Ni 粉含有有機皮膜の腐食面積率は大きく変動するために、腐食面積率は Ni の添加量に明確に依存しないことが確認された。Ni 粉の添加は耐食性に有害であるが、Al 粉の同時添加により耐食性は改善された。Ni 粉の添加量に関わらず、Al 粉の添加量が増加するにつれて腐食面積率は減少した。Ni 粉の添加量が 20 phr の場合、40 phr の Al 粉添加により腐食面積率は 10 % 未満に減少し、Ni 粉および Al 粉を含まないエポキシ樹脂ままの耐食性レベル (腐食面積率) に匹敵した。

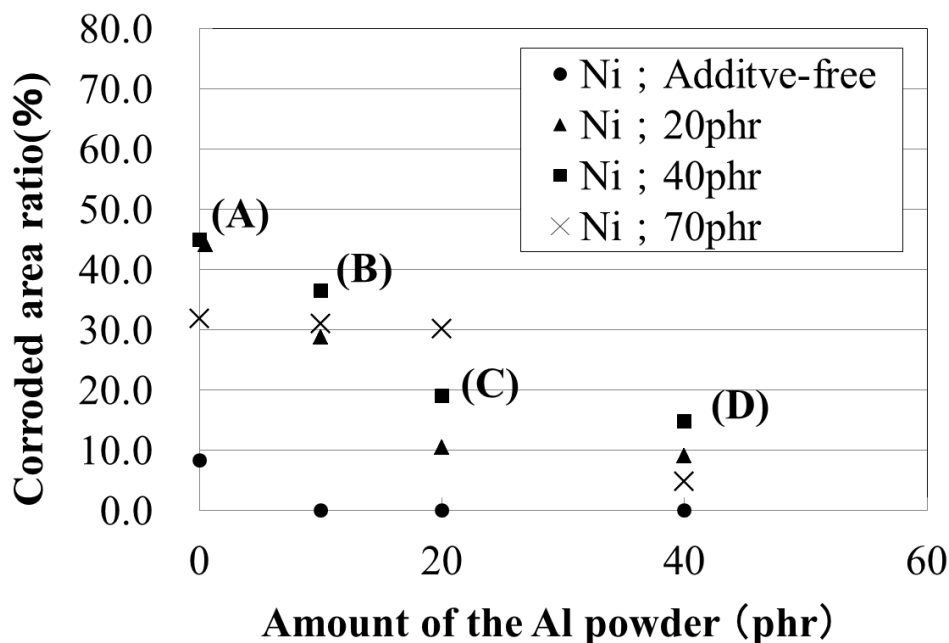


Fig. 2-14 Correlation between corroded area ratio and amount of Al and Ni powders after immersion in corrosive solution containing 100 ppm formic acid, 100 ppm acetic acid and 83 ppm NaCl at 40°C for 350 h.

以上の結果から OEFT の耐劣化ガソリン性とスポット溶接性の両立性について整理した。Fig. 2-14 よりタンク内面の有機皮膜が 3  $\mu$ m 膜厚の場合に Ni 粉の添加量が 0~20 phr (Al 粉の添加量は 20 phr 以上) の場合に 10 % 以下の腐食面積率となり内面耐食性が確保された。一方、Fig. 2-12 よりタンク内面の有機皮膜が 3  $\mu$ m 膜厚の場合に Ni 粉の添加量が 5 phr 以上 (Al 粉の添加量は 20phr 一定) において 300 点以上の連続打点数が得られることが確認された。タンク内の環境はガソリンの質や車の保管状況、走行地域など様々な要因により変動する。またスポット溶接性は製造現場や設備によって電極形状、荷重、電流値などの条件が異なる。そのため材料のクライテリアをある一条件に決めることはできないが OEFT のタンク内面側面の有機皮膜は、少なくとも 上記の Ni 粉および Al 粉添加量において耐劣化ガソリン性とスポット溶接性を兼備することを確認することができた。

### (3) 燃料タンク用鋼板に要求される特性

## ① プレス成形性

Fig. 2-15 に $\mu$ の測定結果を示す。ターンめっき鋼板の $\mu$ は無塗油の場合が 0.32、塗油の場合が 0.08 で、塗油による $\mu$ の低下が大きかった。一方、OGFT は塗油の有無によらず $\mu$ は 0.1 であった。OEFT 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。

通常の実成形は塗油して実施されるが、プレス工程の進行に従い、塗油量が少なくなった場合を想定すると $\mu$ が最も低い OEFT が安定した摺動性を示すものと考えられた。

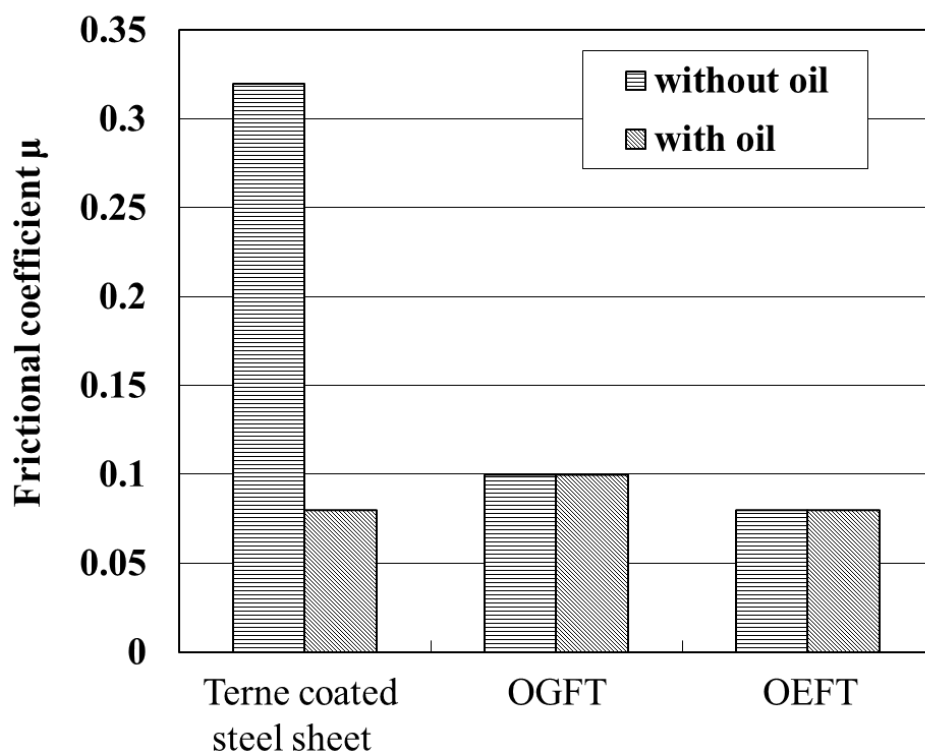


Fig. 2-15 Frictional coefficient of fuel tank materials.

## ② シーム溶接性

Fig. 2-16 にシーム溶接における適正電流範囲を示した。それぞれの適正溶接電流範囲は OEFT が 4.5 kA、OGFT が 3.5 kA で、ターンめっき鋼板の約 6.5 kA に比較して、狭いことが確認された。しかし、OEFT は一般的なタンク製造設備で量産実績のある

OGFT の適正電流範囲より更に 1 kA 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た。Fig. 2-17 に溶接電流 15 kA (その他条件は Fig. 2-16 と同じ) とし、連続で 500m 溶接した場合の溶接部の断面写真を示した。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、OEFT はタンク製造設備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た。

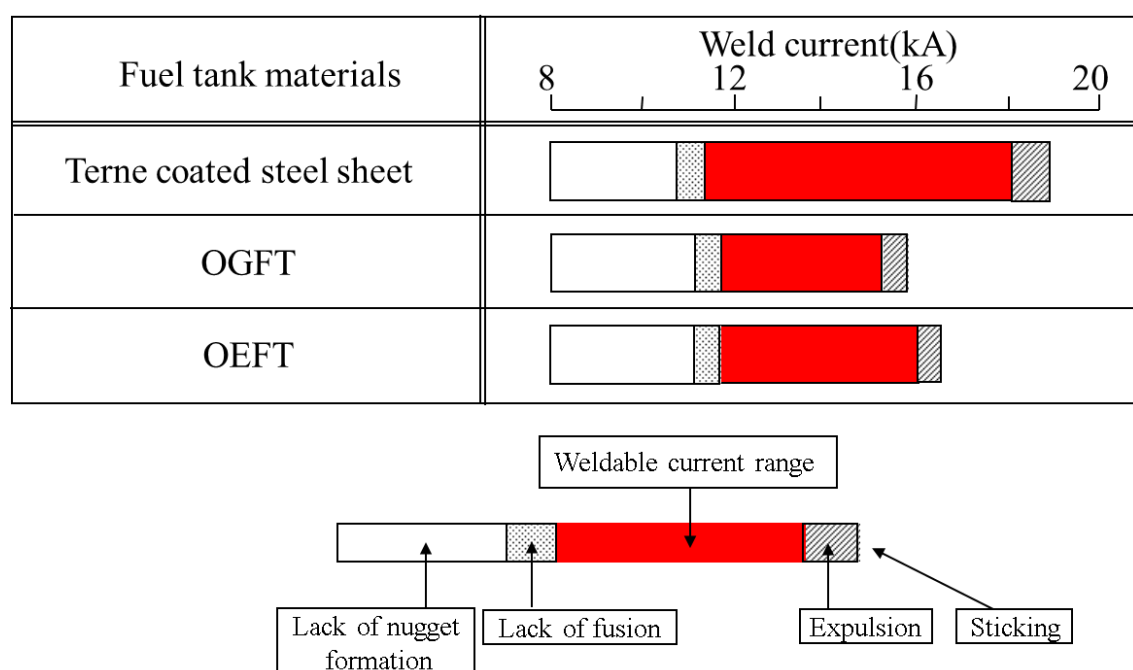
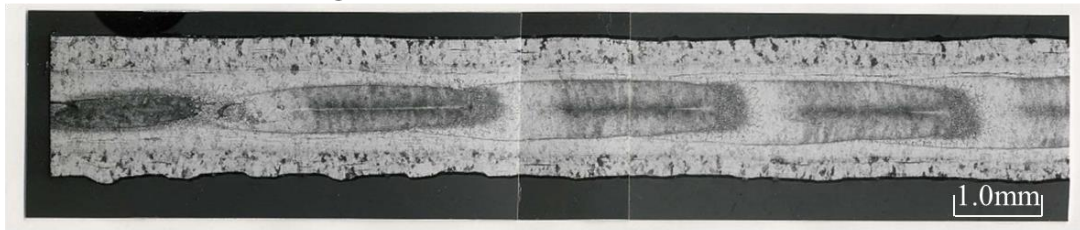


Fig. 2-16 Seam-weldable current range of fuel tank materials.

< Cross section in longitudinal direction >



< Cross section in the perpendicular direction >

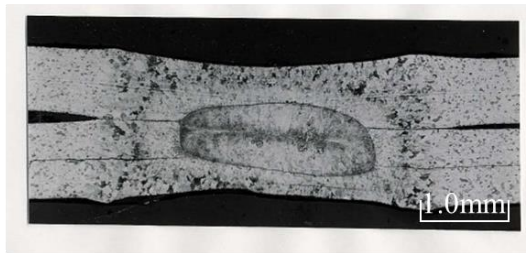


Fig. 2-17 Cross sectional view of nugget at continuous seam welding of OEFT. (Distance of continuous welding 500m)

### ③ スポット溶接性

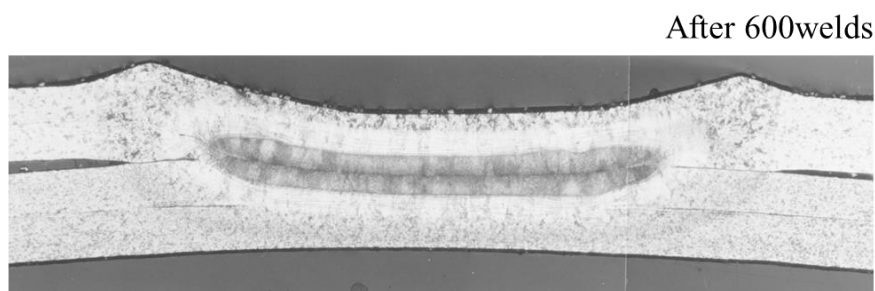
Fig. 2-18 にスポット溶接における適正電流範囲を示した。ターンめっき鋼板、OGFT、OEFT はいずれも適正溶接電流範囲は2kAであった。Fig. 2-19 にOEFTを連続で600点溶接した後のナゲットの断面写真を示したが、良好なナゲット形状を呈していた。以上の結果より、OEFTはタンク製造設備において、製造が可能なスポット溶接性を有するものと考えられた。

| Fuel tank materials      | Welding current of double impulse(kA)                                              |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
|                          | 5          7          9          12                                                |
| Terne coated steel sheet |  |
| OGFT                     |  |
| OEFT                     |  |

<Welding conditions>

|                 |                 |          |
|-----------------|-----------------|----------|
| Electrode force |                 | 1.47kN   |
| 1st             | welding current | 6.5kA    |
|                 | Weld time       | 3cycles  |
|                 | Hold time       | 2cycles  |
| 2nd             | welding current | 5 ~ 12kA |
|                 | Weld time       | 11cycles |
|                 | Hold time       | 10cycles |

Fig.2-18 Spot weldable current range of fuel tank materials.



<Welding conditions>

1.0mm

|                 |                 |          |
|-----------------|-----------------|----------|
| Electrode force |                 | 1.96kN   |
| 1st             | welding current | 5.0kA    |
|                 | Weld time       | 5cycles  |
|                 | Hold time       | 2cycles  |
| 2nd             | welding current | 9.5kA    |
|                 | Weld time       | 12cycles |
|                 | Hold time       | 10cycles |

Fig. 2-19 Cross sectional view of nugget after cosecutive spot welding of OEFT.

#### ④ 内面耐食性

Fig. 2-20 に腐食液 A による溶出量を、Fig. 2-21 に腐食液 B による溶出量を示した。ターン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た。OGFT もまた腐食液 A および B で 30 日経過させた場合に Fe が検出された。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 であると考えられた。OEFT 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ターンめっき鋼板の溶出量の 1/3 以下であった。

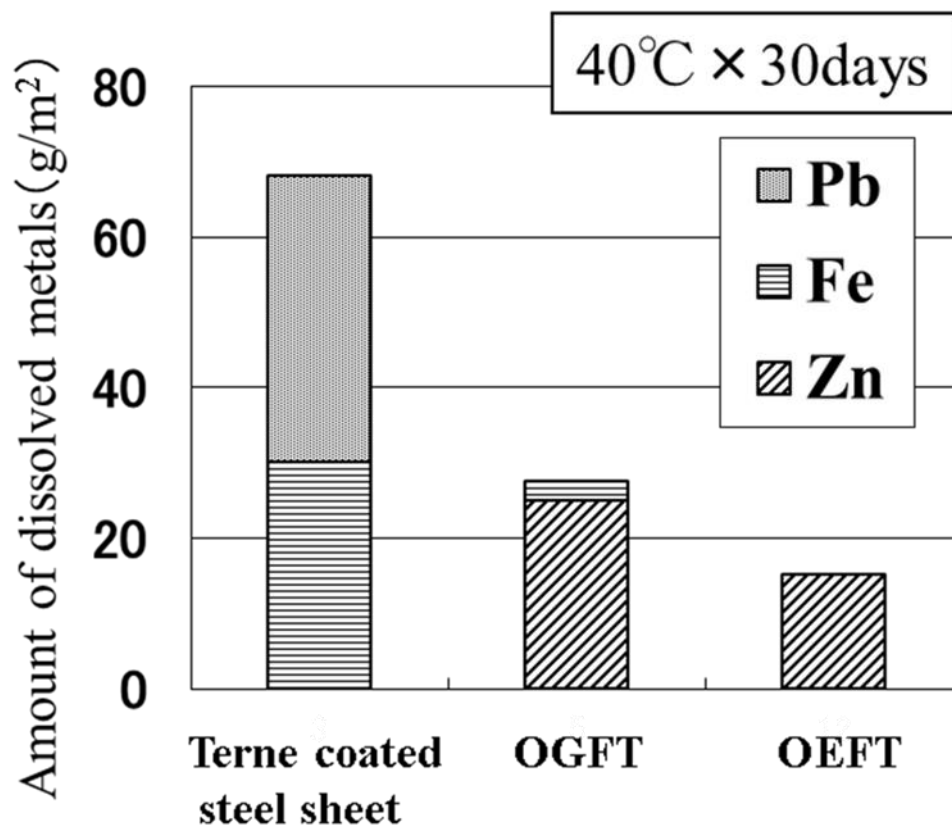


**Fig. 2-20 Amount of dissolved metals in organic acid and NaCl aqueous solution (solutionA).**

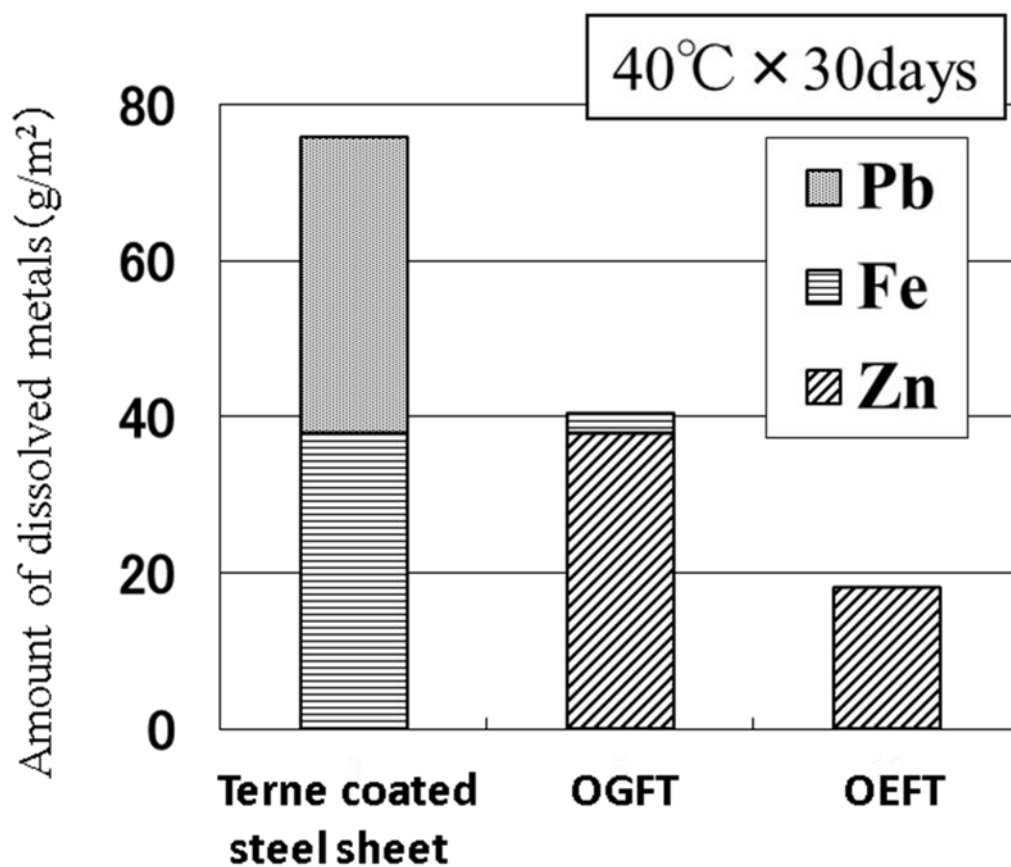


**Fig. 2-21 Amount of dissolved metals in soured gasoline with NaCl aqueous solution (solutionB).**

Fig. 2-22 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した。ターンめっき鋼板は加工部に赤錆が発生し腐食の進行が大きく、錆を除去した後は孔食が観察された。一方、OGFT、OEFT には加工部に白錆びが発生したが OEFT はわずかな白錆びの発生の上に留まっていた。以上の結果より、OEFT は有機酸や過酸化物に耐えうる優れた耐劣化ガソリン性を有することが確認された。

|                     | Terne coated steel sheet                                                          | OGFT                                                                               | OEFT                                                                                |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Before removed rust |  |  |  |
| After removed rust  |  |  |  |
|                     | Corrosion depth<br>0.08mm                                                         | 0mm                                                                                | 0mm                                                                                 |

50mm

Fig. 2-22 Appearance of specimens after 30days(solutionB).

## ⑤ 外面耐食性

板厚減少量の測定結果を Fig. 2-23 に示した。ターンめっき鋼板は板厚減少量の差が大きく、最小の場合は 3 種の中で最も少ない板厚減少量であったが、最大の場合には孔あきが発生した。一方、OGFT、OEFT は板厚減少量の差が少なく、平均値もターンめっき鋼板よりも小さかった。特に OEFT は板厚減少量の差、平均値が最も小さかった。

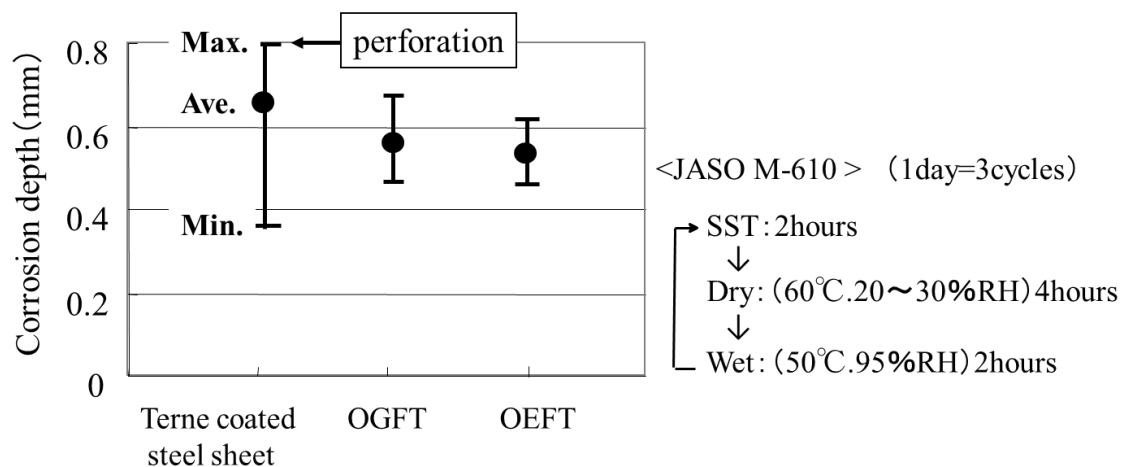


Fig. 2-23 Corrosion depth of fuel tank materials after 240cycles.

以上の品質特性より OEFT の燃料タンク材としての位置づけ、意義を考察した。

まず、自動車用燃料タンクの生産技術特性の中で基本的かつ重要であるプレス成形性、抵抗溶接性について OEFT の品質レベルをまとめた。

OEFT は塗油の有無によらず安定して 0.1 より若干低い $\mu$ を示し、タンク製造実績のあるターンめっき鋼板や OGFT と同等以上の $\mu$ を示していることが確認された。OEFT は塗油無しの条件においても低い $\mu$ を保持していた。実生産においては塗油量が変動する場合が多く、このように塗油量が不十分な際にも OEFT が良好な摺動性を保持することを意味し、優れた実生産性を有しているともいえる。実成形性は材料の  $r$  値と $\mu$ の両方の値の影響を受ける。OEFT は前述のように安定して良好な表面摺動性に加えて高破断伸びかつ高  $r$  値を有しているため、タンク製造実績のあるターンめっき鋼板や OGFT と同等以上のプレス成形性を有しているものと考えられた。

OEFT のシーム溶接適正電流範囲はターンめっき鋼板よりも狭いが、タンク製造実績のある OGFT と同等以上であり 500m のシーム溶接後にも安定したナゲットを有していることが確認された。このことから、OEFT はタンクの製造上十分なシーム溶接性を有すると考えられた。OEFT のスポット溶接適正電流範囲はタンク製造実績のあるターンめっき鋼板や OGFT と同等以上であり、600 打点後にも安定なナゲットの形成が確認されたことから、タンクの製造上十分なスポット溶接性を有しているものと考えられた。これらの事実から、OEFT は既存設備でのプレス成形ならびに抵抗溶接性が

確保された材料であることが確認された。

次に、自動車燃料タンクは重要保安部品であるためタンク内面、タンク外面の耐食性確保が重要であり、この特性についてまとめた。

OEFT のタンク内面耐食性は①Pb-Sn 合金や Zn に対する腐食性の強い蟻酸および酢酸に加えて塩素イオンを混合した水溶液中、②銅系の触媒で酸化促進して得られたサワー化ガソリンに塩水を加えたもの、2 種の腐食液で調査された。いずれの環境においても OEFT はタンク使用実績のあるターンめっき鋼板や OGFT よりも溶出金属量が少なかった。OEFT はめっき由来の Zn の溶出が確認されたが、素材の腐食は見られなかった。一方、ターンめっき鋼板はめっき由来の Pb に加えて母材由来の Fe の溶出が確認された。タンク内面の実態を模擬した腐食環境においてターンめっき鋼板は材料に穴があく可能性が高い一方、OEFT は有機皮膜によるバリア性向上効果によって十分な耐劣化ガソリン性を有していることが確認された。

OEFT のタンク外面耐食性は材料のみの状態(無塗装)で確認された。実際のタンクにおいては、石はねによるタンク外面の傷つきを防止するために外面塗装して使用されるが、材料単体の耐食性を確認するためである。OEFT の材料単体での外面耐食性はタンク使用実績のあるターンめっき鋼板や OGFT と比較して板厚減少が小さいこと、ターンめっき鋼板は母材に穴あきが確認されたこと、実用においては厚い後塗装が実施されることなどを勘案すると実使用可能なレベルにあることが確認された。

OEFT はターンめっき中に含有された Pb や有機被覆層の下地処理クロメート中に Cr(VI)を含有せず既存設備による燃料タンクの製造が可能であり、燃料タンクに要求される重要品質であるタンク内外面の耐食性が確保されているものと考えられた。

## 2.4 結言

タンク内面の有機皮膜中の金属粉組成をスポット溶接性および耐劣化ガソリン性の観点から決定するとともに、OEFT(比較として OGFT およびターンめっき鋼板)の諸特性について調査した結果、以下の知見を得た。

(1)GA 上に Ni 粉と Al 粉の添加比率を変化させた 5  $\mu\text{m}$  のエポキシ樹脂皮膜を、反対面に 1  $\mu\text{m}$  ポリビニルブチラル樹脂皮膜を形成し、エポキシ樹脂皮膜どうしを重ねてスポット溶接適正電流範囲を調査した結果、Ni 粉の添加量が増加するにつれてスポット溶接適正電流範囲は拡大(ナゲット形成電流値は低下)し、Al 粉に対して Ni 粉が

同量以上でほぼ一定の適正溶接電流範囲に到達した。

(2)EG 上に Al 粉の添加量を 20phr 一定、Ni 粉の添加比率を変化させた膜厚の異なるエポキシ樹脂皮膜を形成し、反対面に 1  $\mu\text{m}$  アクリル樹脂皮膜を形成し、外面と内面を重ねてスポット溶接連続打点数を調査した結果、全ての膜厚において Ni 粉の添加量が増加するにつれてスポット溶接連続打点数が増加した。Ni 粉の添加量が同じ場合膜厚が薄いほどスポット溶接連続打点数が増加した。この理由は皮膜が薄く Ni 粉量が多いほど通電経路が確保しやすく、発熱が抑制され、電極先端径の拡大が抑制されるため無通電発生までの打点数が増加したものと推定された。

(3)EG 上に Ni 粉を 40phr 一定添加、Al 粉の添加量を変化させたエポキシ樹脂皮膜を形成し、40°C で 100ppm の蟻酸、100ppm の酢酸および 83ppm の NaCl を含有する水溶液に試験片を 350 時間浸漬試験した結果、Ni 粉の添加は耐食性に有害であるが、Al 粉の同時添加により耐食性は改善された。Ni 粉の添加量に関わらず、Al 粉の添加量が増加するにつれて腐食面積率は減少した。

(4)Zn めっき上に Ni 粉および Al 粉を含有した約 3  $\mu\text{m}$  のエポキシ樹脂系有機皮膜を形成した有機被覆 EG はスポット溶接性と耐食性(耐劣化ガソリン性)を兼備することが確認された。

(5)OEFT は既存のタンク製造設備で製造可能なプレス加工性、抵抗溶接性(シームおよびスポット溶接性)などを有し、耐劣化ガソリン性、外面耐食性はターンめっき鋼板よりも優れた性能を示し、燃料タンク材料としての特性を備えていることが確認された。

## 参考文献

- 1) 樋口征順、大部操：実務表面技術、261、p.452(1975)。
- 2) K. Tachiki, A. Anju and K. Niwa : 8th Int. Sympo. on Alcohol Fuels, Jpn, p.691 (1988)。
- 3) 三浦房美、鈴木憲一、磯谷彰男：腐食防食討論会予講集、29、p.119(1982)。
- 4) 真木純、伊崎輝明、布田雅裕、大森隆之、滝川和則：まてりあ、39、2、p.178-p.180 (2000)。
- 5) 真木純、伊崎輝明、布田雅裕、大森隆之、滝川和則：まてりあ、39、2、p.178 (2000)。
- 6) 山下正明：第 167・168 回西山記念技術講座、日本鉄鋼協会編、東京、151(1998)。
- 7) 矢沢好弘、加藤康、宇城工：JFE 技報、No. 20、p.72(2008)。
- 8) 布田雅裕、伊崎輝明、大森隆之：材料とプロセス、10、p.1237(1997)。
- 9) 中村 稔、本雄二：(社)自動車技術会、前刷り集、9、956(1995)。
- 10) 岡襄二、岩倉英昭：鉄と鋼、16、73(1987)。
- 11) 近藤正恒、小西徳次郎、野村浩二、粉川博之：溶接学会論文集、27、3、P.230 (2009)。

## 第3章 自動車燃料タンク用有機被覆 Zn めっき鋼板の耐食性

### に及ぼす塗膜中金属粉含有組成の影響

#### 3.1 緒言

第2章で明らかにしたように、筆者は自動車における Pb 規制<sup>1)</sup>への対応に加えて Cr(VI)をフリー化した燃料タンク用鋼板を開発した。詳細な皮膜構造は第1章の Fig. 1-12に示したように EG の上層に Cr(VI)フリーのクロメート層を形成し、さらに上層のタンク外面に厚さ 1  $\mu\text{m}$  の潤滑性有機皮膜を、タンク内面に Ni 粉と Al 粉とを含有する厚さ 3  $\mu\text{m}$  のエポキシ樹脂皮膜を有した層構成である。

エポキシ樹脂皮膜中に Ni 粉粒子を添加することは十分な溶接性を得るのに有効であるが、エポキシ樹脂皮膜に含まれる Ni 粉の量が増加すると、有機被覆 EG の耐食性が低下する。この問題を解決するために、筆者は Ni 粉と Al 粉の両方を含有するエポキシ樹脂系皮膜を開発し、十分な溶接性と燃料タンク内の環境における耐食性を両立した(第2章)。しかし、Ni と Al の両金属粉を含有する有機皮膜の耐食性発現メカニズムと、Ni、Al 両金属粉の添加量の影響はよく理解されていない。

したがって、本章では、種々の量の Ni 粉および Al 粉を含有するエポキシ樹脂皮膜を有する EG の腐食挙動を調べ、皮膜の詳細なキャラクターゼーションや酸素ガスや水蒸気の透過率測定により Ni 粉および Al 粉の防食における役割について議論した。

#### 3.2 実験方法

##### 3.2.1 供試材

本研究では、両面に約  $40\text{g m}^{-2}$  の Zn めっき層を有する EG を使用した。日本パーカライジング(株)製の CLN364S でアルカリ脱脂後、Cr(VI)を含む塗布液を用いてバーコートした後、 $100^{\circ}\text{C}$  で熱処理を行い Cr 換算で  $40\text{mg m}^{-2}$  の Cr(III)層を形成した。長径 18  $\mu\text{m}$ 、短径 5  $\mu\text{m}$ 、厚さ 1  $\mu\text{m}$  の Al 粉と種々の量の 3~7  $\mu\text{m}$  粒子径の Ni 粉とを含有するエポキシ樹脂皮膜を平均乾燥膜厚 3  $\mu\text{m}$  となるように調整してバーコートした後に、

150℃で焼き付けた。

### 3.2.2 耐食性試験

有機被覆 EG の耐食性は 40℃±1℃の蟻酸 100 ppm、酢酸 100 ppm および NaCl 83 ppm を含む pH3.2 の水溶液中で評価した。この溶液は燃料タンク内の腐食環境をシミュレートするために従来から使用されてきた<sup>2,3)</sup>。被覆した試験片を 30 mm×80 mm に切断し、試験片の裏面と端部を粘着テープでマスクして、試験片の表面のみを露出させて溶液中に浸漬した。Fig. 2-4 に示すように、試験片の下部の 2/3 を溶液に浸し、残りの上部を蒸気相に曝した。種々の時間浸漬後、試験片を蒸留水で洗浄し、熱風下で乾燥させた。耐食性は GIMP 2.8.18 ソフトウェア (GNU 画像操作プログラム) を用いて腐食面積率を測定することによって評価した。

### 3.2.3 SEM 観察

試験片表面に薄い Pt-Pd 合金層をコーティング (埋め込み樹脂と試験片表面の有機皮膜との境界を明瞭にするため) した試験片をエポキシ樹脂に埋め込んだ後、機械研磨により SEM 観察に適した断面を得た後に断面 SEM 観察を行った。いくつかの場合、JEOL IB19510CP クライオ断面ポリッシャーを使用して、機械的研磨による損傷を減少させて断面を調製した。このようにして作製した断面を、JEOL JSM7100F 電界放出型走査電子顕微鏡を用いて 3.0kV または 5.0kV で観察した。エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による元素マッピングでは、加速電圧を 15.0 kV まで高めた。

### 3.2.4 酸素ガスおよび水蒸気の透過率測定

酸素ガスおよび水蒸気透過率測定のために、125 μm 厚のポリイミドフィルム (Kapton500H、DuPont-Toray 社製) 上に Ni 粉と Al 粉とを含むエポキシ樹脂皮膜を形成した。ポリイミドフィルム単体の場合と上層にエポキシ樹脂皮膜を形成したポリイミドフィルムの場合とのガス透過率の差を十分に大きくするために厚さ 30 μm 以上の有機樹脂皮膜を形成し、酸素および水蒸気透過率測定を実施した。オーウエル社製 Omegatrans ガス透過測定システムを使用して酸素ガスおよび水蒸気透過率を測定し

た。Fig. 3-1 にガス透過率測定の実験原理を示した。チャンバーをシート試験片 (Fig. 3-1 (b)) でガス導入部と透過ガス測定部に分け、シート試験片を透過した酸素ガスと水蒸気を四重極質量分析計 (QMS) で測定した。水蒸気透過率は 40°C、相対湿度 90%、ガス圧 6.8 kPa で測定し、酸素ガス透過率は 40°C、相対湿度 90%、酸素ガス圧 100kPa で測定した。両測定での評価領域は直径 40mm である。ガス透過率測定に先立ち、吉田ら<sup>4)</sup>が提案した標準コンダクタンス素子法により検量線を求め、QMS が試験片シートを透過した水蒸気や酸素ガスの量を定量した。Fig. 3-1 (a) に示すように、シート試験片をセットせずに校正を行った。

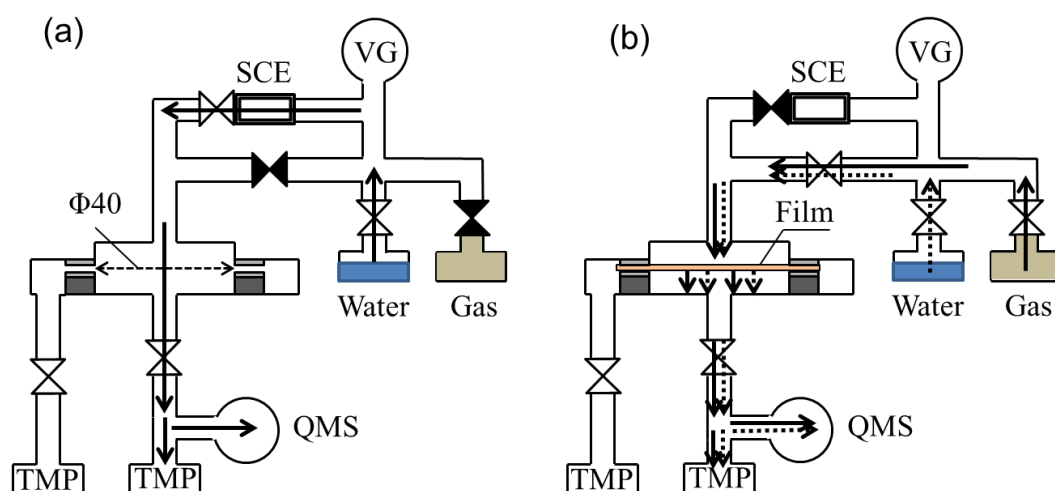


Fig. 3-1 Schematic illustrations of gas permeation measurements; (a) for calibration of amounts of water vapor and oxygen gas introduced into the chamber and (b) water vapor and oxygen gas permeation. SCE: Standard Conductance Element, VG: Vacuum Gauge, QMS: Quadrupole Mass Spectrometer, TMP: Turbomolecular Pump

### 3.3.実験結果

#### 3.3.1 耐食性

Fig. 2-14 に耐食性試験後の試験片の表面外観を示した。皮膜中に 40 phr の Ni 粉を含有する場合に、Al 粉の添加によって明らかに耐食性が改善された。溶液に浸漬された部分は、四角形で囲まれた領域である。40 phr の Ni 粉添加で Al 粉を含まない試験片 (A) の浸漬領域には、多くの腐食領域 (より暗い外観) が存在する。この腐食は浸漬された領域の上方の蒸気に曝された領域においても発生した。いずれの領域

においても、Al 粉の添加量が増加するにつれて試験片の浸漬領域の画像分析から推定した腐食面積率は明らかに減少した。

Fig. 2-15 に有機皮膜中の Al 粉添加量による平均腐食面積比率の変化について示した。樹脂ままの有機皮膜、すなわち Ni および Al 粉を含まない有機被覆 EG の腐食面積率は 8%に過ぎず、Al 粉のみをエポキシ樹脂皮膜に添加した場合には腐食面積が明確に検出されなかった。対照的に、有機皮膜への Ni 粉の添加により腐食面積率は 8%から 30-45%に大幅に増加した。

Fig. 2-15 において Ni 粉含有有機皮膜の腐食面積率は大きく変動していることから、腐食面積率は Ni 粉の添加量に明確に依存しないことが確認できた。有機皮膜への Ni 粉の添加は耐食性を低下させたが、Al 粉との同時添加により耐食性が改善した。Ni 粉の添加量に関わらず、Al 粉の添加量が多いほど腐食面積率は低下した。Ni 粉の添加量が 20phr の場合に 40phr の Al 粉添加で腐食面積率は 10%以下に減少した。これは Ni 粉および Al 粉を含有しないエポキシ樹脂皮膜の耐食性レベルに相当した。

### 3.3.2 腐食試験片の観察

Fig. 3-2 に 40 phr の Ni 粉と 10 phr の Al 粉とを添加した (Fig. 2-14 の試験片 (B)) 有機被覆 EG の腐食および非腐食領域の断面の SEM 像を示した。Fig. 3-2(a) より腐食した Zn めっきの上に Ni 粉末がコーティング中に存在することは明らかである。Ni 粉は腐食した Zn めっき上の有機皮膜中にしばしば観察された。したがって、Ni 粉の添加により進行した腐食は Ni 粉と Zn めっき層との間のガルバニックカップルの形成によるものである可能性が高い。

非腐食領域では、Fig. 3-2(b) に示すように Al 粉が有機皮膜の最下部に存在し、Ni 粉と Zn めっき層との直接接触を防止することが多かった。

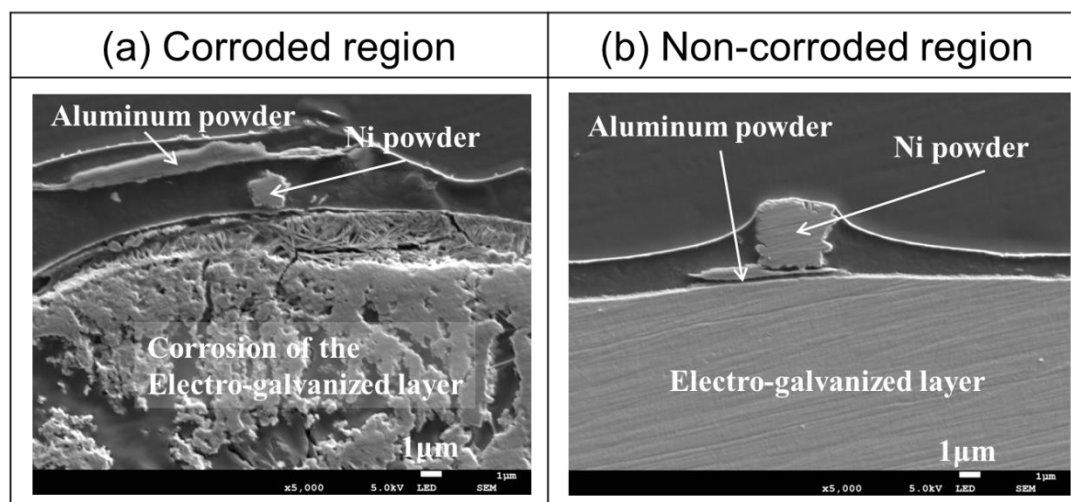


Fig. 3-2 Cross-sectional SEM images of corroded and non-corroded regions of sample (B) (40 phr Ni and 10phr Al) after immersion in corrosive solution containing 100 ppm formic acid, 100 ppm acetic acid and 83 ppm NaCl at 40°C for 350 h.

Fig.3-3 に Fig. 3-2(a) の O、Al および Ni の EDS 画像を示した。腐食した Zn めっき上の小さな粒子が Ni であることは明らかであり、有機皮膜上方の物質は Al であった。SEM 像の下方に現れる Zn 層に O が存在し、Zn めっき層の腐食が確認された。O の EDS 画像から Al 粉および Ni 粉の酸化が確認されたが Zn のそれと比較してわずかであった。

エポキシ樹脂皮膜中の Ni 粉および Al 粉の分布をさらに調べるために、Ni 粉 40 phr および Al 粉 10 phr を添加した試験片 (Fig. 2-14 の試験片 (B)) および Ni 粉 40 phr および Al 粉 40 phr を添加した試験片 (Fig. 2-14 の試験片 (D)) を観察した (Fig. 3-4)。Ni 粉 40 phr と Al 粉 10 phr を含む試験片 (B) では、Fig. 3-4 の試験片 (B) の領域 (b) に示すように、Ni 粉が Zn めっき層と直接接触していた。ここで Al 粉が 40phr に増加すると、Al 粉はしばしば有機皮膜の下部に位置し、試験片 (D) の領域 (a) に示すように、Ni 粉と Zn めっき層との間の直接接触を防止した。この領域についても EDS によって調査された (Fig. 3-5)。Al 粉が Ni 粉と同様に下部 Zn めっき層と接触していることは明らかである。Fig. 3-3 の画像とは対照的に、Zn めっき層の表面以外では O はほとんど検出されなかった。このように、Al 粉が Zn めっき層の直上に位置すると、Zn めっき層の腐食が効果的に抑制された。Fig. 3-5 には EDS 画像を示した。Fig. 3-4 における試験片 (D) の領域 (b) に示すように、エポキシ樹脂皮膜中の Al 粉含有量を 40 phr に増

加させても、Ni 粉粒子が Zn めっき層に接している場所も見られた。試験片(D)のエポキシ樹脂皮膜中には腐食試験前に 34 個の Ni 粉が観察され、この試験片 (Fig. 3-4) の領域(a)のように Al 粉上に位置していた Ni 粉は 62%であった。Fig. 3-2(b)に示すように、Zn めっき層と Ni 粉との間に Al 粉が位置すると腐食は生じなかった。40 phr の Ni 粉を含有した有機皮膜の腐食面積率は 40 phr の Al 粉を添加することによって約 3 分の 1 に減少した (Fig. 2-15)。腐食面積率の減少は Al 粉上に位置する Ni 粉粒子の数比とほぼ一致した。Al 粉で覆われた Ni 粉粒子の数は 1 つだけであった。Al 粉によって覆われた非常に限られた数の Ni 粉粒子はこの形態で存在した粒子が全体的な腐食にほとんど影響しないことを示唆している。

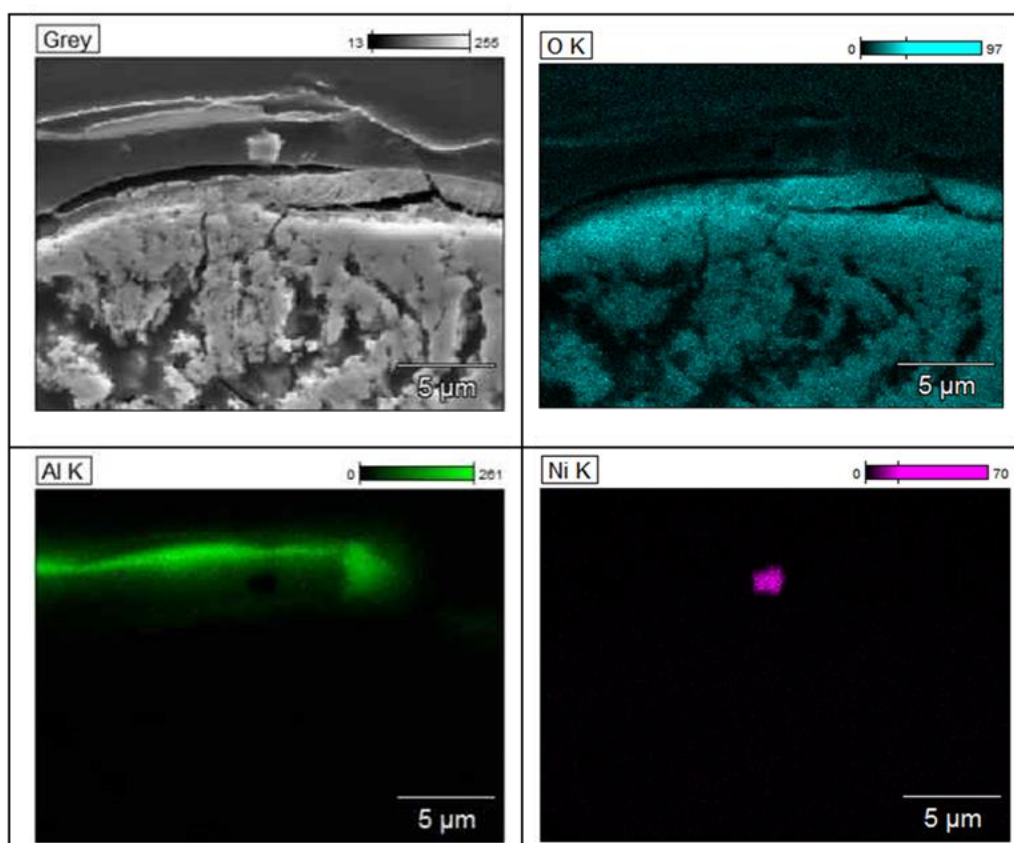


Fig. 3-3 Cross-sectional SEM and EDX (Zn, Al and Ni) images of corroded area (Fig. 3-2(a)).

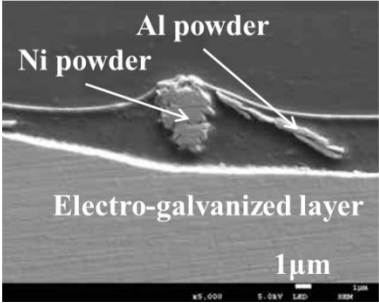
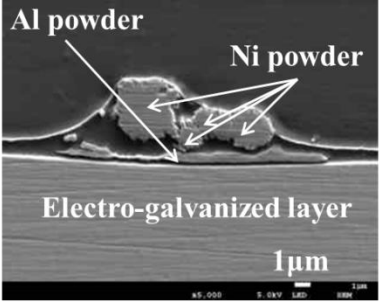
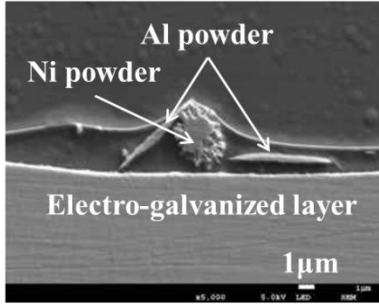
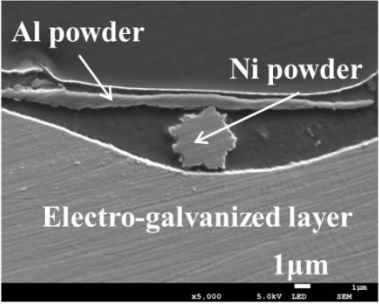
| Sample name          | (B)                                                                                | (D)                                                                                 |
|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Ni (phr)             | 40                                                                                 | 40                                                                                  |
| Al (phr)             | 10                                                                                 | 40                                                                                  |
| Observation area (a) |   |   |
| Observation area (b) |  |  |

Fig. 3-4 Cross-sectional SEM observation results for samples (B) (40 phr Ni and 10 phr Al) and (D) (40 phr Ni and 40 phr Al) before corrosion test.

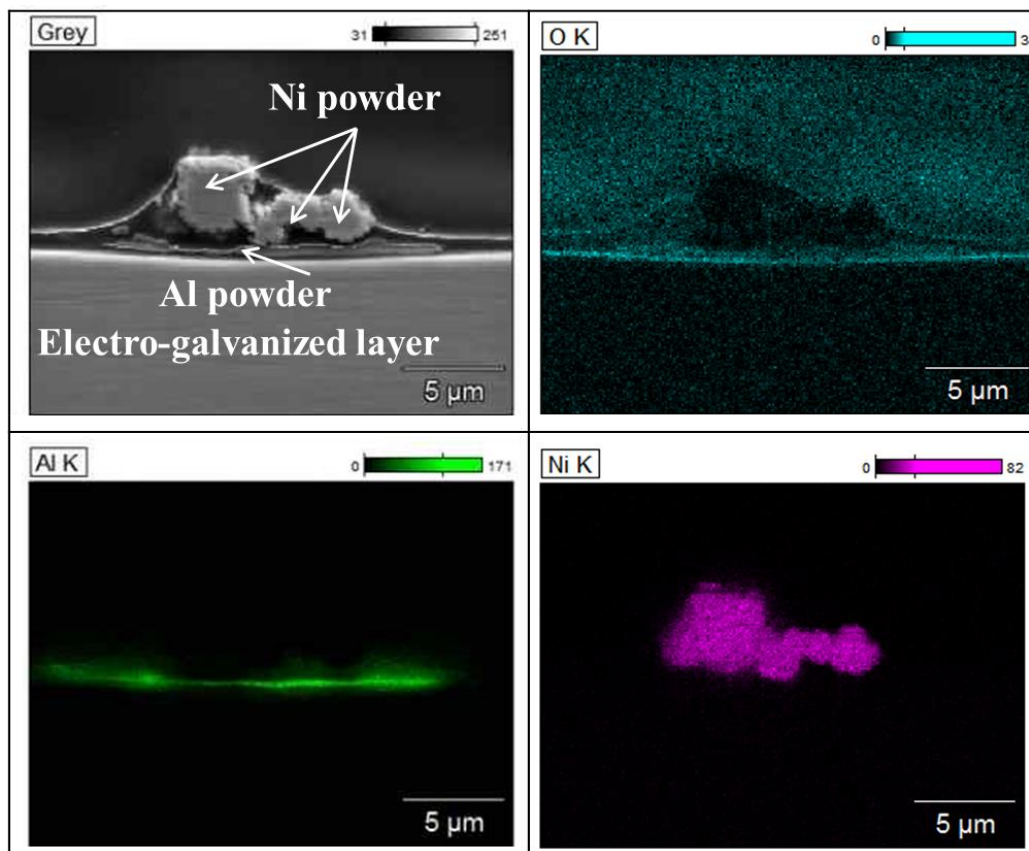


Fig. 3-5 Cross-sectional SEM and EDS (Zn, Al, Ni) images of observation area (a) of sample (D) in Fig. 2-14.

### 3.3.3 ガス透過率測定

有機皮膜の酸素ガスおよび水蒸気透過率に対するNi粉およびAl粉の影響を調べた。ポリイミドフィルム（以下、PIと記載）上にエポキシ樹脂皮膜を形成した場合と形成しない場合（PI まま）についてガス透過率を測定した。ガス透過率は有機皮膜の形成によって減少した。PI 上の有機皮膜の有無によるガス透過率の変化、言い換えると有機皮膜による透過率の減少（酸素の場合  $\Delta OPR$  および水の場合  $\Delta WPR$ ）を、酸素ガスおよび水蒸気の透過バリア特性として評価した。 $\Delta OPR$  と  $\Delta WPR$  は以下のように定義される。

$$\Delta OPR = \Delta OPR(\text{PI}) - \Delta OPR(\text{PI} + \text{有機皮膜})$$

$$\Delta WPR = \Delta WPR(\text{PI}) - \Delta WPR(\text{PI} + \text{有機皮膜})$$

ここで、 $\Delta OPR(Pi)$  および  $\Delta OPR(Pi + \text{有機皮膜})$  は、PI フィルムのみ (有機皮膜なし) と PI フィルム上に有機被覆した場合の PI の酸素ガス透過率である。同様に、 $\Delta WPR(Pi)$  および  $\Delta WPR(Pi + \text{有機皮膜})$  は PI フィルムのみ (有機皮膜なし) と PI フィルム上に有機被覆した場合の水蒸気透過率である。

Fig. 3- 6(a) では、Al 粉の添加量による  $\Delta OPR$  の変化について示した。

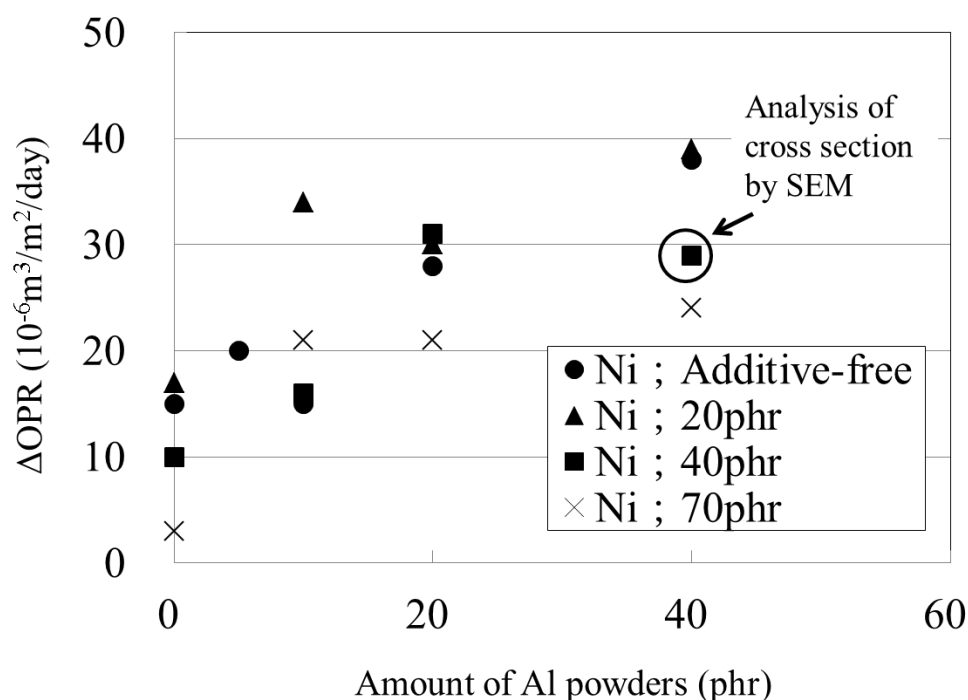


Fig. 3-6 (a) Relationship between oxygen gas barrier property and amount of Al and Ni powders at 40°C, relative humidity of 90% and 100 kPa.

Al 粉の添加量が増加するにつれて  $\Delta OPR$  は増加した。Al 粉を含有しないエポキシ樹脂皮膜の場合、Ni 粉フリーでは酸素ガス透過率は Ni 粉 20phr 添加の場合と同様であったが、Ni 粉の添加量がさらに増加すると酸素ガス透過率が増加した。Al 粉を含むコーティングでさえ、酸素ガスの透過率は 40phr 以上の Ni 粉の添加によって高められた。これは恐らく Ni 粉の周囲にボイドが存在することに関連する。Fig. 3-7 に 40 phr の Ni 粉と Al 粉とを含有するエポキシ樹脂皮膜の断面を示した。この写真に見られるように、

Ni 粉の近くのエポキシ樹脂皮膜中にしばしばボイドが観察されたが、Al 粉の周囲には観察されなかった。不規則な形状の Ni 粉がこれらのボイドの形成を誘発し、それによってガス透過率を高めた可能性がある。水蒸気の透過率についても調査した (Fig. 3-6(b))。酸素ガス透過率と同様に、水蒸気透過率は Al 粉の添加量が増加するにつれて減少することを見出した。

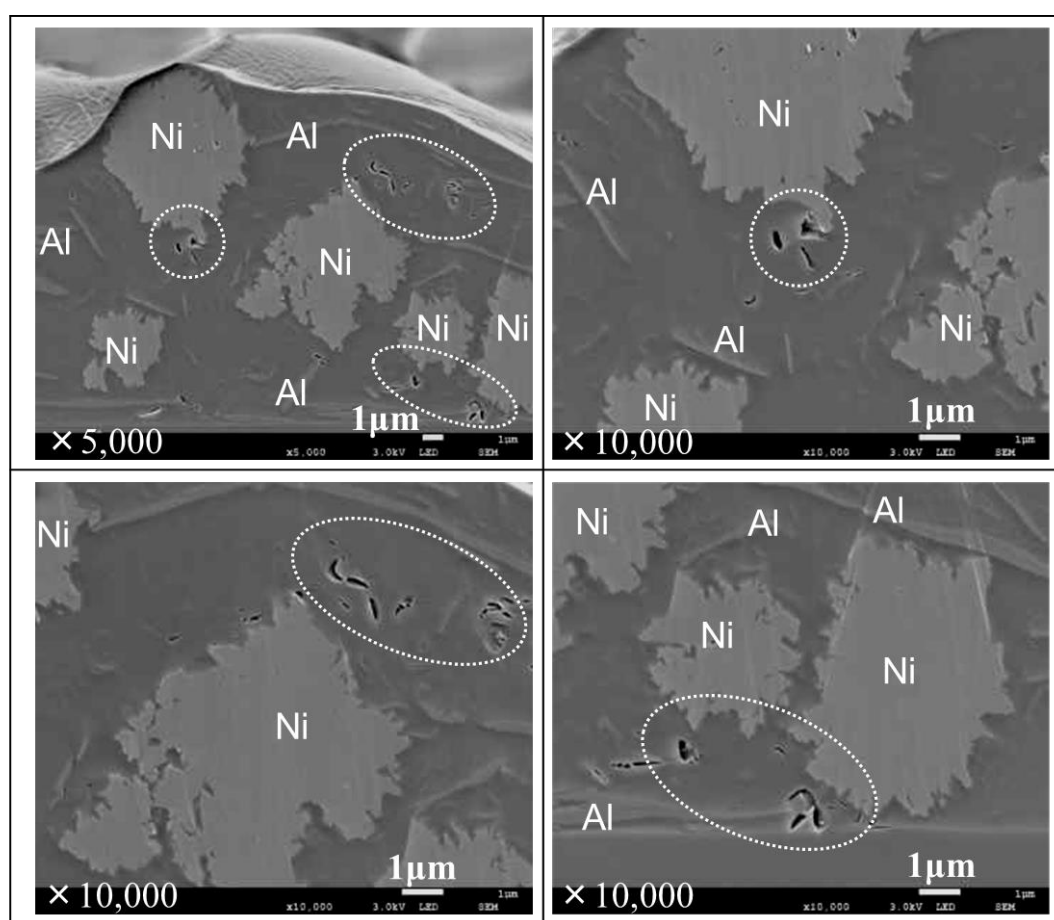


Fig. 3-7 Cross-sectional SEM images of coating containing 40 phr Ni and 40 phr Al on polyimide film. Areas with voids are indicated by circles.

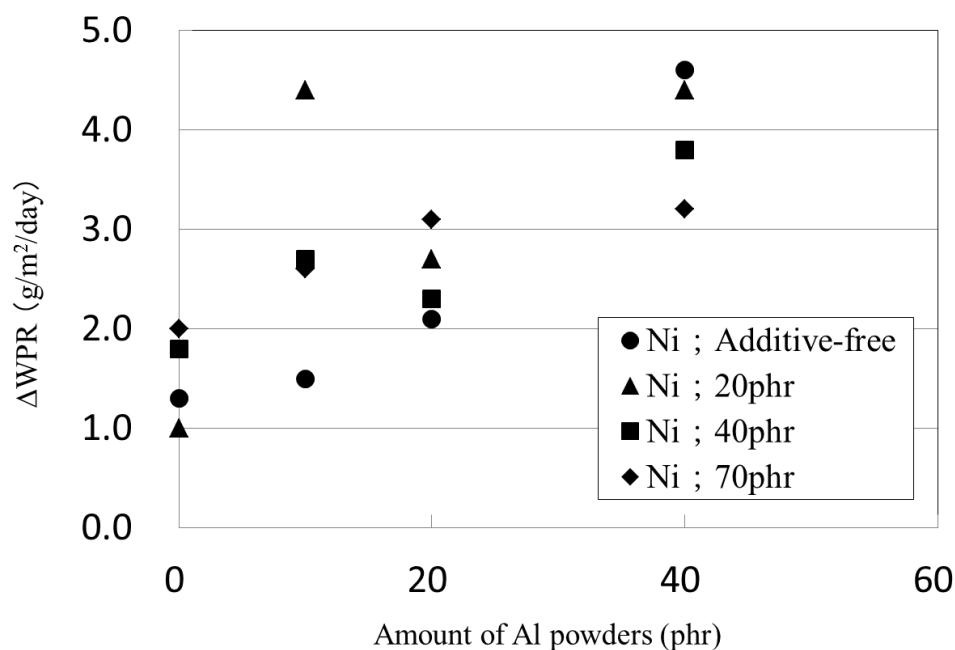


Fig. 3-6 (b) Relationship between water vapor barrier property and the amount of Al and Ni powders at 40°C, relative humidity of 90% and 6.8 kPa.

### 3.4 考察

#### 3.4.1 耐食性に及ぼす Al 粉添加の影響

Ni 粉および Al 粉を含まない樹脂のみの皮膜と比較して、Ni 粉の添加は EG の耐食性を低下させた。腐食領域の断面 SEM 観察より Ni 粉近傍の Zn めっき層は激しい腐食を示した。しかし、Ni 粉と Al 粉とを同時に添加することにより耐食性が向上した。すなわち、腐食領域の数は Al 粉の添加によって大幅に減少した。断面 SEM 観察により、Ni 粉と Zn めっき層との間に Al 粉がしばしば挟まれており、Zn めっき層の腐食は観察されなかった。

Fig. 3-2(a)に示すように、おそらくガルバニック腐食のために、腐食環境における Ni 粉近傍の Zn めっき層に激しい腐食が生じた。ここで、Al 粉の腐食はあまり重要な点ではない。Al は Ni より貴ではないが、Al 粉が Ni 粉に接触していても、本研究では Al 粉の腐食は顕著ではない。この事実はこの腐食環境において Al 粉が比較的高い

耐食性を有しており、Ni 粉と Al 粉との接触により腐食が促進されることはない事を示唆している。したがって、Ni 粉と Zn めっき層との間に耐食性を有し貴な Al 粉を導入することは、Zn と Ni とのガルバニック腐食の抑制に有効であった。Al と Zn との合金化により、耐食性が  $Zn < Zn-55\%Al < Al$  の順序で増加し、腐食量が直線則から放物則に従うように変化したことが報告されている<sup>5)</sup>。Mansfield らは 3.5%NaCl 溶液中において種々の金属と結合した Al 合金のガルバニック電流が測定した<sup>6)</sup>。Al / Zn カップルのガルバニック電流は Al 合金 / Ni カップルのガルバニック電流 ( $11-22 \mu A cm^{-2}$ ) よりかなり低いことが確認された。従って、Ni はより高濃度の塩化物イオンを含有し、より腐食性の高い溶液中における Al 合金の腐食を促進したが、塩化物イオンを 50ppm しか含有しない本腐食環境では、Al 粉の腐食を促進させなかった。

Al 粉の添加量が比較的多い場合、試験片(D)の領域(b) (Fig. 3-4)に示すように、Ni 粉が Zn めっき層と直接接触しても Zn めっき層の腐食が抑制された。酸素ガスおよび水蒸気透過率の測定結果より、Al 粉添加量の増加に伴い、有機皮膜のバリア性向上が確認された。長径 18  $\mu m$ 、短径 5  $\mu m$  の Al 粉形状による、おそらくラビリンス効果により Ni 粉と Zn めっき層の間への腐食性溶液の侵入を効果的に抑制し、腐食防止に寄与した。しかしながら、有機皮膜中への Ni 粉および Al 粉の添加においては、腐食抑制すなわちガルバニック腐食の防止は Zn めっき層と Ni 粉との間への Al 粉の存在に限定されていた。Al 粉を添加することによるガスバリア性の向上もまた、有機被覆 EG の耐食性向上に寄与し得た。

### 3.4.2 耐食性に及ぼす Ni 粉添加の影響

Fig. 2-15 から、エポキシ樹脂への Ni 粉添加は耐食性を劣化させることが明らかである。Ni を含有する有機皮膜の耐食性は Al 粉の添加によって改善されるが、同量の Al 粉が存在する場合、Ni 粉含有有機皮膜の腐食面積率は Ni 粉を含まない有機皮膜のそれよりも高い。Ni 粉含有有機皮膜の耐食性劣化原因には主に 2 つの理由がある。1 つは、Ni 粉粒子と Zn めっき層との間のガルバニック腐食である。Fig. 3-2(a)に示すように、Ni 粉粒子の近傍では Zn めっき層の腐食が激しい。Zn の溶出は Zn / Fe カップルによって促進されることが知られている<sup>7-10)</sup>。Ni は Fe よりも貴であるため、本研究では Ni 粉と接触する Zn のガルバニック腐食が起こる可能性が高いが、Zn-Ni 固溶体合金は Zn よりも腐食速度が遅いことが報告されている<sup>11)</sup>。Ni 粉添加有機皮膜

の耐食性劣化の他の理由はエポキシ樹脂有機皮膜のガス透過率の増加である。Fig. 3-7に示すように、エポキシ樹脂皮膜にはNi粉粒子近傍にボイドが観察された。本研究で使用したNi粉粒子はその表面に多くのスパイク状の突起を有する。有機皮膜の加熱成膜中に、Ni粉のスパイク間の隙間に樹脂溶液中の有機溶媒由来のガスが残り、有機溶媒が蒸発した後にNi粉の周囲にボイドが形成されたと推定した。ボイドの数はNi粉粒子の添加量とともに増大し、ボイドを通過する酸素ガスおよび水蒸気の透過率を増加させた(Fig. 3-6)。また、ボイドは腐食性溶液の透過率を増加させ、有機皮膜の防食性を低下させるはずである。このようなボイドはAl粉の周囲には見られないので、ボイドの形成はNi粉表面のスパイク形状と関連している可能性が高い。したがって、Ni粉粒子数の増加に伴ってボイド数が増加し、本研究では透過率が増加するものと推測された。

### 3.5 結言

種々の量のNi粉とAl粉とを含有するエポキシ樹脂皮膜をEGに適用し、40℃で100 ppmの蟻酸、100 ppmの酢酸および83 ppmのNaClを含有する水溶液に試験片を浸漬することによって350時間試験した。有機皮膜中のNi粉およびAl粉分布の解析、有機皮膜のガス透過率測定および腐食した試験片のキャラクタリゼーションから、以下の結論が得られた。

- (1) Al粉の添加はNi粉(0、20、40および70phrのNi)を任意の量含む有機皮膜の耐食性を改善した。
- (2) ガルバニック腐食のため、Ni粉粒子の近傍でZnめっき層が激しく腐食した。しかしながら、Al粉はZnめっき/有機皮膜界面の近傍に多く位置し、特にAl粉の添加量が多い( $\geq 40$ phrのAl粉)場合に、Ni粉とZnめっき層との直接接触を防止し、耐食性が向上した。
- (3) Ni粉は有機皮膜中にボイドを生成しガス透過率を増加させるが、Al粉はラビリンス効果によって酸素ガスと水蒸気透過率の両方を大きく低下させる。この透過率の低下はおそらく耐食性の向上にも寄与した。

## 参考文献

- 1) METI: Recycling target for end-of-life vehicles (Industrial Structure Council, Automobile Disposal and Recycling Subcommittee), October (1996).
- 2) H. Ogata, S. Suzuki and K. Mochizuki: Kawasaki Steel Tech. Report, **32**, 21 (2000).
- 3) H. Ogata, S. Suzuki, S. Umino and K. Mochizuki: SAE Tech. Paper, Paper No. 2000-01-0307 (2000).
- 4) H. Yoshida, K. Arai, M. Hirata and H. Akimichi: *Vacuum*, **86**, 838 (2012).
- 5) A. R. Marder: *Prog. Mater. Sci.*, **45**, 191 (2000).
- 6) F. Mansfeld, D. H. Hengsten and J. V. Kenkel: *Corrosion*, **30**, 343 (1974).
- 7) X. J. Raj and T. Nishimura: *J. Mater. Eng. Perform.*, **25**, 474 (2016).
- 8) D. L. Zhang, W. Wang and Y. Li: *Corros. Sci.*, **52**, 1277 (2010).
- 9) R. M. Souto, Y. Gonzalez-Garcia, A. C. Bastos and A. M. Simoes: *Corros. Sci.*, **49**, 4568 (2007).
- 10) A. M. Simoes, A. C. Bastos, M. G. Ferreira, Y. Gonzalez-Garcia, S. Gonzalez and R. M. Souto: *Corros. Sci.*, **49**, 726 (2007).
- 11) J. B. Bajat and V. B. Miskovic-Stankovic: *Prog. Org. Coat.*, **49**, 183 (2004).

## 第4章 金属粉含有有機被覆 Zn めっき鋼板の耐食性挙動

### 4.1 緒言

第3章で明らかにしたように、Ni 粉および Al 粉を種々の量で含有するエポキシ樹脂被覆 EG について蟻酸 100 ppm、酢酸 100 ppm および NaCl 83 ppm を含む pH3.2、40℃の水溶液中での腐食挙動を調査した結果、エポキシ樹脂皮膜中の Ni 粉が Zn めっき層との間でガルバニックカップルを形成し、Zn めっきの腐食を発生させるとともに、Ni 粉周囲のエポキシ樹脂に発生したボイドによるガス拡散のために、腐食を促進することが確認された。しかしながら、Al 粉が Ni 粉と共存すると、耐食性が改善された。Ni 粉と Al 粉との同時添加はガルバニック腐食を抑制するようであり、Al 粉のラビリンス効果によるガスバリア性の改善もまた耐食性を改善する可能性があった。

さらに金属粉を含有する有機皮膜の耐食性に関し理解を深めるために、この数十年間の研究について調査した。炭素鋼と EG 上に 10vol%の Al 粉を含有するエポキシ樹脂皮膜を形成し、電気化学インピーダンス測定 (EIS) により 3%NaCl 水溶液中での腐食挙動が調査された<sup>3)、4)</sup>。Al 粉はカソード防食と Al の腐食生成物の析出により炭素鋼の耐食性を改善した。腐食生成物は有機皮膜の細孔を埋めることにより、そのバリア性を改善するとされている。対照的に、Zn めっき鋼板上の有機皮膜の耐食性はあまり満足できず、重度の腐食事例が報告された。Nikraves らは、軟鋼上に雲母酸化鉄(MIO)と Al 粉をエポキシ-ポリアミド樹脂に添加した有機皮膜により耐食性を向上させ、NaCl 水溶液の耐食性を改善する場合に Al 粉が MIO より効果的であると報告した<sup>5)</sup>。MIO および Al 粉の添加により有機皮膜のカソード剥離も改善された。Arman らは Zn リッチなエポキシ樹脂皮膜の一部を MIO およびラメラ状 Al 粉で置換することにより、鋼の耐食性が改善されたことを報告した<sup>6)</sup>。しかし、この研究においては MIO を十分に含有した有機皮膜は Al を十分に含有したそれよりも高耐食性を示した。したがって、粉末含有有機皮膜の腐食はかなり複雑な挙動を示すようであった。

本章では、エポキシ樹脂被覆 EG の腐食挙動に及ぼす Ni 粉と Al 粉の役割をよりよく理解するために、Ni 粉と Al 粉とを別々にエポキシ樹脂皮膜に添加した有機被覆 EG の挙動を詳細に調べた。具体的には、耐食性試験により腐食した試験片の SEM-EDS 観察に加えて分極試験および EIS 試験、およびガス透過率測定である。Al 粉のみの添加、Ni 粉のみの添加では、有機被覆 EG の耐食性はともに劣化した。この

研究では、有機被膜の耐食性に及ぼす Ni 粉と Al 粉の同時添加の相乗的役割を議論した。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 供試材

この試験では、3 価クロムプロセス (TCP) コーティングを施した EG を使用した。試験片はスタンダードテストピース製であり、TCP コーティングには Tryon TR-177 Cr(III) 溶液を用いた。厚さ 0.8 mm の冷延鋼板上に約  $40 \text{ g m}^{-2}$  の Zn を析出させた。さらに上層に約  $40 \text{ mg m}^{-2}$  の TCP コーティングを浸漬法によって形成し試験片を 10 秒後の到達板温が  $100^{\circ}\text{C}$  になる条件で焼き付けた。3~7  $\mu\text{m}$  サイズの Ni 粉 (Vale Japan、Nickel Powder Type123) または長径 18  $\mu\text{m}$ 、短径 5  $\mu\text{m}$  および厚さ 1  $\mu\text{m}$  の Al 粉 (東洋アルミニウム、アルミペースト 1700NL) のいずれかを含むエポキシ樹脂 (ADEKA、EM0718) を乾燥膜厚が約 3  $\mu\text{m}$  になるようにバーコートし 15 秒後の到達板温が  $150^{\circ}\text{C}$  になる条件で焼き付けた。

### 4.2.2 耐食性試験

腐食試験の概略図を Fig. 2-4 に示した。供試材を 30 mm × 80 mm の大きさにせん断し、試験片の裏面および端部を保護テープでマスクして 20 mm × 70 mm の領域を露出させた。本研究では、100 ppm の蟻酸、100 ppm の酢酸、83 ppm の NaCl を含む腐食性水溶液 (pH3.2) を使用した。試験片の約 2/3 の領域が溶液に浸漬されるようにガラス容器にセットし、腐食性溶液中の揮発成分の減少を防ぐために容器をプラスチックフィルムでラップした。耐食性試験は電気炉内で実施し、溶液の温度を  $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$  に保った。350 時間浸漬後に試験片を取り出し、水洗し熱風で乾燥した。その後、腐食した試験片を撮影し、数値化により腐食面積率を求め耐食性を評価した。

### 4.2.3 表面および断面観察

腐食試験前後の試験片の断面観察のために、表面に Pt-Pd 合金真空蒸着(埋め込み樹脂と試験片表面の樹脂皮膜との境界を明瞭にするため)後に樹脂埋め込み、機械研磨を実施した。表面および断面は日立社製 S-4800 電界放出型走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて 5.0 kV の加速電圧で観察した。EDS による元素マッピングを行う場合は加速電圧を 15.0 kV に高めた。

### 4.2.4 腐食性水溶液中に溶出した金属量の分析

耐食性試験後の腐食性溶液を Thermo Fisher Scientific 社製 ELEMENT 2 型誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を用いて、Ni、Fe および Al の溶解量を定量した。溶解した Zn の分析は島津製作所社製 ICPS-8100 誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-OES)を用いて行った。ICP-MS および ICP-OES の分析条件を Table 4-1 に示した。

Table 4-1 Conditions used for ICP-MS and ICP-OES analyses.

|                                            | ICP-MS                    | ICP-OES      |
|--------------------------------------------|---------------------------|--------------|
| Analyzed elements                          | Al, Ni, Fe                | Zn           |
| Plasma output (W)                          | 1250                      | 1200         |
| Ar carrier gas rate (L min <sup>-1</sup> ) | 0.80                      | 0.80         |
| Measured mass number (m/z)                 | 27 (Al), Fe (56), 60 (Ni) | -            |
| Measured wavelength (nm)                   | -                         | 206.191 (Zn) |
| Internal standard                          | Sc (m/e = 45)             | -            |
| Integration time (s)                       | 0.25                      | 5            |
| Number of scans                            | 9                         | -            |

### 4.2.5 有機皮膜の酸素ガスおよび水蒸気透過率測定

酸素ガスおよび水蒸気透過率の測定は 125  $\mu\text{m}$  厚のポリイミドフィルム(カプトン 500H、デュポン社製)上にバーコート法により Ni 粉または Al 粉含有エポキシ樹脂皮膜を形成したものをを用いた。酸素ガスおよび水蒸気の透過率測定にはオーウエル社

製 Omegatrans ガス透過測定システムを使用した。金属粉含有樹脂皮膜の酸素透過率は測定面積 40mm $\phi$ 、40°C、90%RH、100kPa の酸素雰囲気下で、下記の方法により測定した。

(i) ポリイミドフィルム (125  $\mu$ m) の酸素透過率の測定: 透過率 A

(ii) ポリイミドフィルム (125  $\mu$ m) + 金属粉含有樹脂皮膜 (30  $\mu$ m) の酸素透過率の測定: 透過率 B

酸素ガスバリア性は透過率 A と透過率 B の差から評価した ( $\Delta$  OPR = A - B)。水蒸気透過率は酸素透過率と同じ条件下で測定し、水蒸気透過率の差から評価した ( $\Delta$  WPR = A - B)。

#### 4.2.6 分極曲線測定

HZ-5000 電気化学システムを用いて、試験片のアノードおよびカソード分極曲線を測定した。Pt 対電極、Ag / AgCl (飽和 KCl 溶液) 参照電極、および 100 ppm の蟻酸、100 ppm の酢酸および 83 ppm の NaCl を含む pH3.2、20°C の水溶性電解質を有する 3 電極セルを使用した。分極試験の前に、試験片を電解液中に 15 分間浸漬して比較的安定した電位を得た。電位掃引速度は 1.0 mVs<sup>-1</sup> とした。

#### 4.2.7 電気化学インピーダンス測定 (EIS)

腐食挙動を解明するために、この研究では電気化学インピーダンス測定 (EIS) を実施した。EIS 測定は浸漬試験および分極測定と同じ電解液で実施したが、電解液温度を 20°C とした。EIS データは周波数アナライザ (FRA) を備えた Ivium、Compactstat ポテンシオスタット/ガルバノスタットを用いて、腐食電位に 10 mV (rms) の交流振幅を印加して得た。得られたデータを、ZSimpWin ソフトウェアを用いて解析した。

### 4.3. 実験結果

#### 4.3.1 耐食性

Fig. 4-1 に Ni 粉の含有量を変化させた有機被覆 EG の 350 時間腐食試験後の表

面外観を示した。Ni 粉フリーの試験片の腐食はそれほど顕著ではなく、画像解析から推定された腐食面積率はわずか 8.3 %であった。Ni 粉の添加は腐食面積を増加させ、70 phr の Ni 粉添加の場合に 100 % (表面全体) に到達した。特に、Ni 粉含有量を 70 phr に増加させると、浸漬領域の全体が腐食し、蒸気暴露領域にも激しい腐食が見られた。従って、有機被覆 EG の腐食は Ni 粉の添加によって大きく加速された。

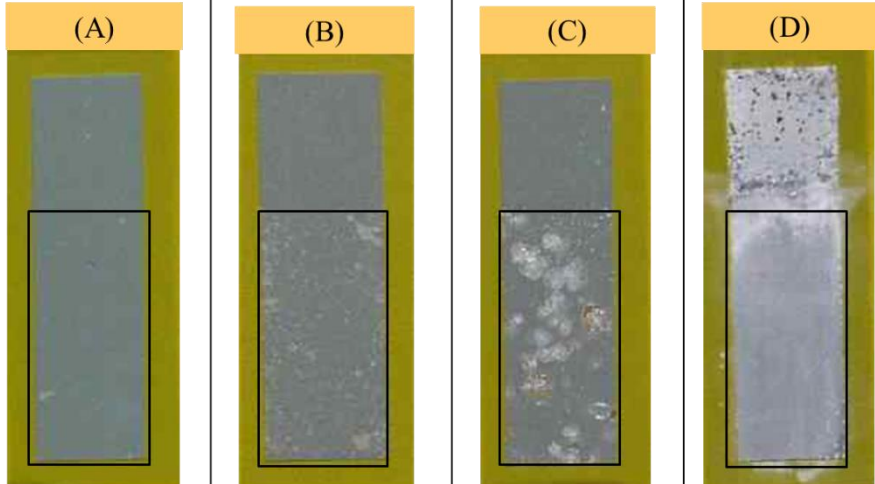
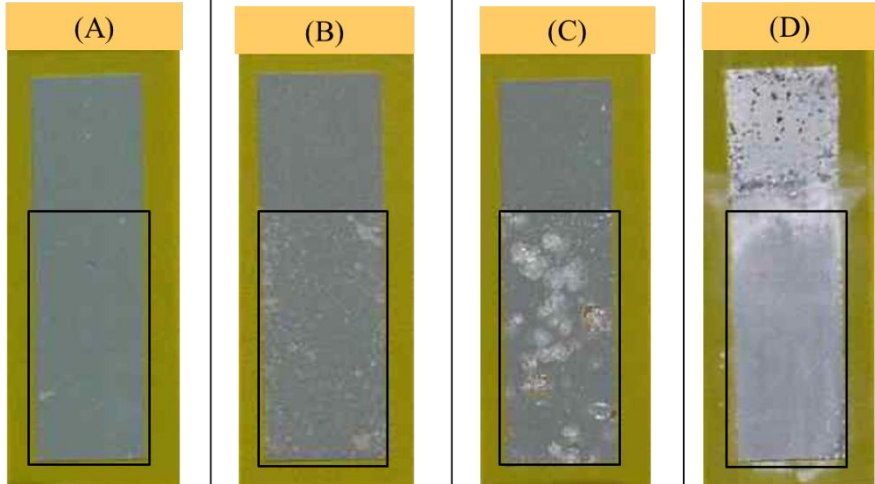
| Sample name                                              | (A)                                                                                 | (B)  | (C)  | (D) |
|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|------|-----|
| Ni (phr)                                                 | 0                                                                                   | 20   | 40   | 70  |
| Corroded area ratio (%)                                  | 8.3                                                                                 | 54.1 | 71.4 | 100 |
| Corrosion appearance after immersion for 350 h           |  |      |      |     |
| <input type="checkbox"/> Liquid phase<br>Evaluation area |  |      |      |     |

Fig. 4-1 Surface appearance of the samples (A) to (D) immersed in the corrosive solution containing 100 ppm formic acid, 100 ppm acetic acid and 83 ppm NaCl at 40°C for 350 h.

対照的に、Al 粉を添加した場合には腐食は明確に観察されなかった (Fig. 4-2)。しかし、Al 粉を含有しない試験片の非腐食領域と比較して、Al 粉を添加した試験片では表面全体に均一にわずかに明るい外観を示し、後で詳しく説明する腐食生成物の均一な形成を示唆している。

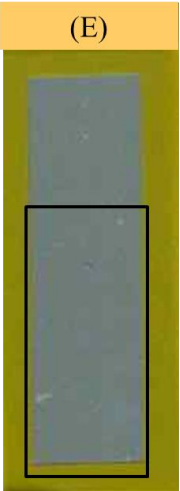
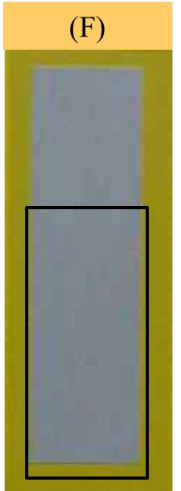
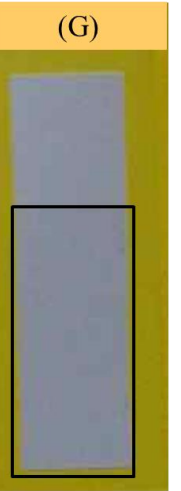
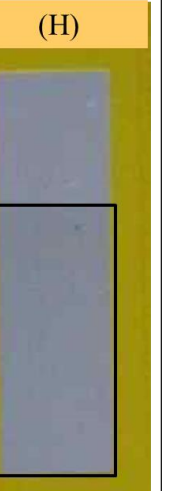
| Sample name                                              | (E)                                                                               | (F)                                                                               | (G)                                                                                | (H)                                                                                 |
|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Al (phr)                                                 | 0                                                                                 | 5                                                                                 | 15                                                                                 | 40                                                                                  |
| Corroded area ratio (%)                                  | 8.3                                                                               | 0                                                                                 | 0                                                                                  | 0                                                                                   |
| Corrosion appearance after immersion for 350 h           |  |  |  |  |
| <input type="checkbox"/> Liquid phase<br>Evaluation area |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                    |                                                                                     |

Fig. 4-2 Surface appearance of the samples (E) to (H) immersed in the corrosive solution containing 100 ppm formic acid, 100 ppm acetic acid and 83 ppm NaCl at 40°C for 350 h.

有機被覆 EG の腐食を、さらに SEM 観察により調査した。Fig. 4-3 には有機皮膜中に 20 phr の Ni 粉を含有する有機被覆 EG の表面および断面の SEM 観察結果を示した。ただし腐食性水溶液に 350 時間浸漬した後の保護テープの下部を調査したものである。したがって、この領域では深刻な腐食は見られなかったが、Zn めっき層中に多数の小さなボイドが存在し、保護テープの下であっても Zn めっき層が腐食するほどの過酷な条件であったことが示唆された (Fig. 4-3(a))。Zn めっき層上のエポキシ樹脂皮膜は約 3  $\mu\text{m}$  の厚さであるが、Ni 粉近傍での厚みは Ni 粉の直径 5~6  $\mu\text{m}$  の厚みまで増加した。有機被覆 EG の表面観察結果 (Fig. 4-3(b)) より Ni 粉はエポキシ樹脂によって完全に被覆された状態になっておらず、部分的に腐食性溶液に曝されていることを示している。Ni 粉 (直径 5~6  $\mu\text{m}$ ) は皮膜の厚み (~3  $\mu\text{m}$ ) よりも大きいためには多くは Zn めっき層と接触しているように見え、腐食環境ではガルバニックカップルを形成する。Fig. 4-3(b) の+記号位置を EDS で分析し、Fig. 4-3(c) に示す EDS スペクトルを得たが表面に露出した Ni であることが確認された。

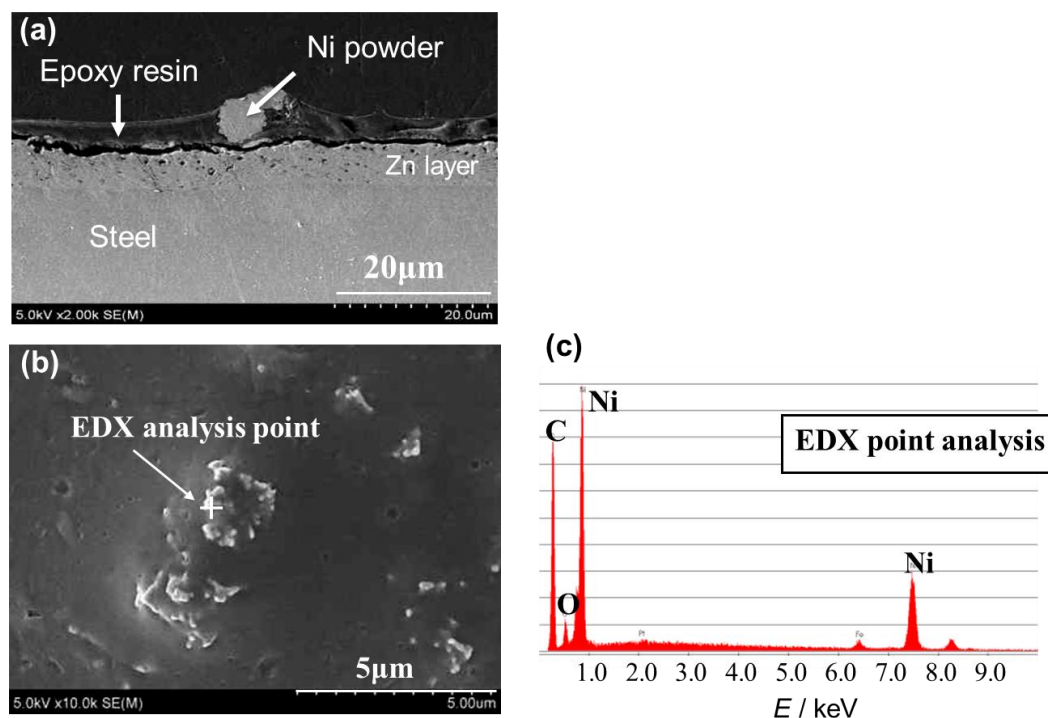


Fig. 4-3 Scanning electron micrographs of (a) cross-section and (b) surface of the sample (B) beneath the corrosion protection immersed in the corrosive solution containing 100 ppm formic acid, 100 ppm acetic acid and 83 ppm NaCl at 40°C for 350 h and (c) EDS spectrum of the marked point in (b).

Fig. 4-4(a)に 20 phr の Ni 粉を含有する有機被覆 EG の腐食性水溶液に 350 時間浸漬した後の表面 SEM 観察結果を示した。Fig. 4-4(b)の領域①の EDS スペクトル (Fig. 4-4(c))に見られるように、四角で囲んだ領域には粉末状の腐食生成物が形成され、この部分は Zn を主体としたものであった。この腐食生成物は Ni 粉の近くに形成されたが、この事は Fig. 4-4(b)の+記号位置②の EDS 分析 (Fig. 4-4(d))によって確認された。Fig. 4-4(a)の他の領域には腐食生成物が存在しないことから、Ni と Zn の間のガルバニックカップルにより Zn めっき層の腐食が促進されたと考えられた。

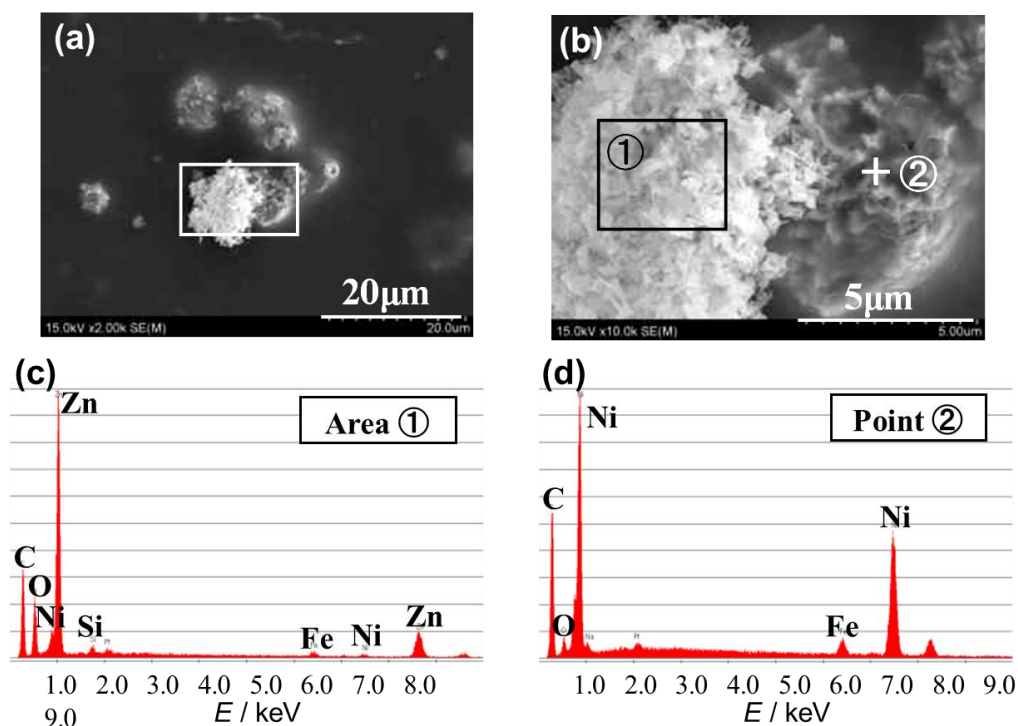


Fig. 4-4 (a,b) Scanning electron micrographs of surface of the sample (B) with 20 phr Ni immersed in the corrosive solution containing 100 ppm formic acid, 100 ppm acetic acid and 83 ppm NaCl at 40°C for 350 h and EDS spectra of the marked (c) area 1 and (d) point 2 in (b).

同じ試験片の腐食領域の断面についても SEM 観察した (Fig. 4-5)。Ni 粉 (領域③) の上に 20 μm を超える大きな腐食生成物 (領域①および領域②) が観察された。Fig. 4-5 (b) および (c) より、領域①と領域②の腐食生成物は主に Zn で構成されていることが確認された。領域③の EDS スペクトル (Fig. 4-5 (d)) は領域③の粒子が Ni であることを明確に示した。観察されたこの領域の深刻な腐食のために、エポキシ樹脂皮膜は EG から剥離し、埋め込み樹脂が有機皮膜の下に存在していた。

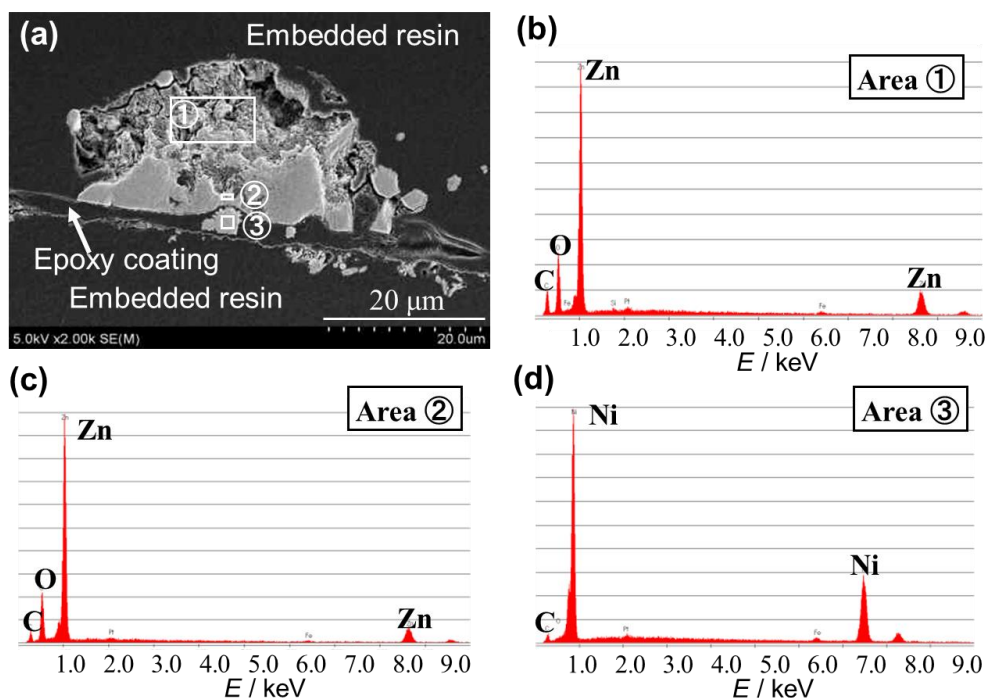


Fig. 4-5 (a) Scanning electron micrograph of a cross-section of the sample (B) with 20 phr Ni immersed in the corrosive solution containing 100 ppm formic acid, 100 ppm acetic acid and 83 ppm NaCl at 40°C for 350 h and EDS spectra of the marked areas (b) 1, (c) 2 and (d) 3 in (a).

Fig. 4-6 に 5 phr の Al 粉を含有する有機被覆 EG の断面 SEM 像および EDS スペクトルを示した。Al 粉がエポキシ樹脂皮膜の上部近くに位置し、Ni 粉含有有機被覆 EG (Fig. 4-5) とは対照的に、有機皮膜上に大きな腐食生成物が形成されることはなかった。しかしながら、Zn めっき層の腐食は進行し、鋼板上には連続した Zn めっき層は残っていなかった。腐食生成物はエポキシ樹脂皮膜の下方にのみ存在し、ポイント①および領域②の EDS スペクトルに示されるように、Zn を主成分としたわずかに Al を含む組成であった。Ni 粉を含有した有機皮膜ではその上に大きな腐食生成物を生成した (Fig. 4-5)。Al 粉含有有機被覆 EG の腐食試験後の表面形態は、Ni 粉含有有機 EG のものと大きく異なった。

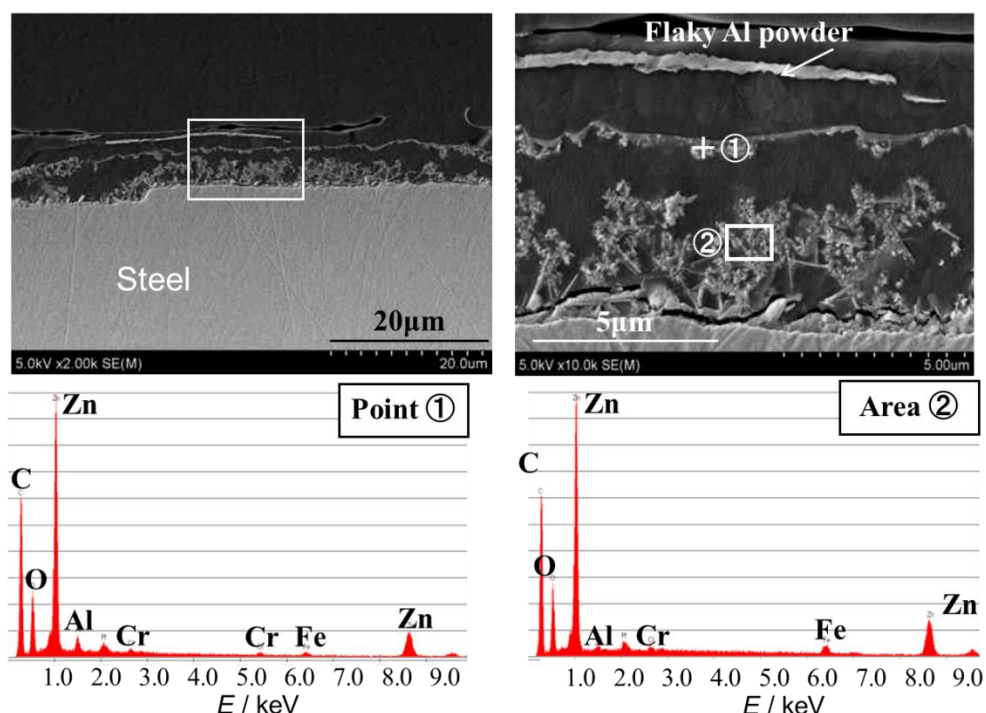


Fig.4-6 (a,b) Scanning electron micrographs of cross-section of the sample (F) with 5 phr Al immersed in the corrosive solution containing 100 ppm formic acid, 100 ppm acetic acid and 83 ppm NaCl at 40°C for 350 h and EDS spectra of the marked (c) point 1 and (d) area 2 in (b).

Fig. 4-7 には腐食性水溶液に溶解した Zn、Ni および Al 量を ICP 分析により測定した結果を示した。有機皮膜中への Ni 粉の添加、Al 粉の添加ともに Zn 溶解量の増加傾向を示したことから (Fig. 4-7(a))、金属粉の添加による Zn めっき層の腐食促進が裏付けられた。Al 粉添加よりも Ni 粉添加の方が腐食を促進した。Zn の溶解量は Ni 粉 20 phr 以上でほぼ飽和しているのに対し、Al 粉の場合には添加量の増加とともに Zn の溶解量が増加した。おそらく Ni 粉含有有機皮膜の場合には、Zn めっき層が完全に腐食したためと考えられた。Zn の溶解量は EG のめっき Zn 付着量の 10 % 以下であり、残りの Zn はおそらく腐食生成物として析出したものと考えられた。Ni 粉含有有機皮膜の場合、高 Ni 含有量であっても Ni の溶解量は常に低い値を示した (Fig. 4-7 (b))。Ni 粉は Ni / Zn ガルバニックカップルのカソードサイトになり、Ni の溶解を抑制した。Al 粉含有有機皮膜において、Al 粉は Zn と共に溶解し、溶解 Al は Al 粉添加量と共に増加した (Fig. 4-7(b))。Al 粉 40phr 含有有機皮膜において、約 33 % の Al が腐食性溶液中に溶解し、溶解した Fe は本研究では検出限界以下であった。

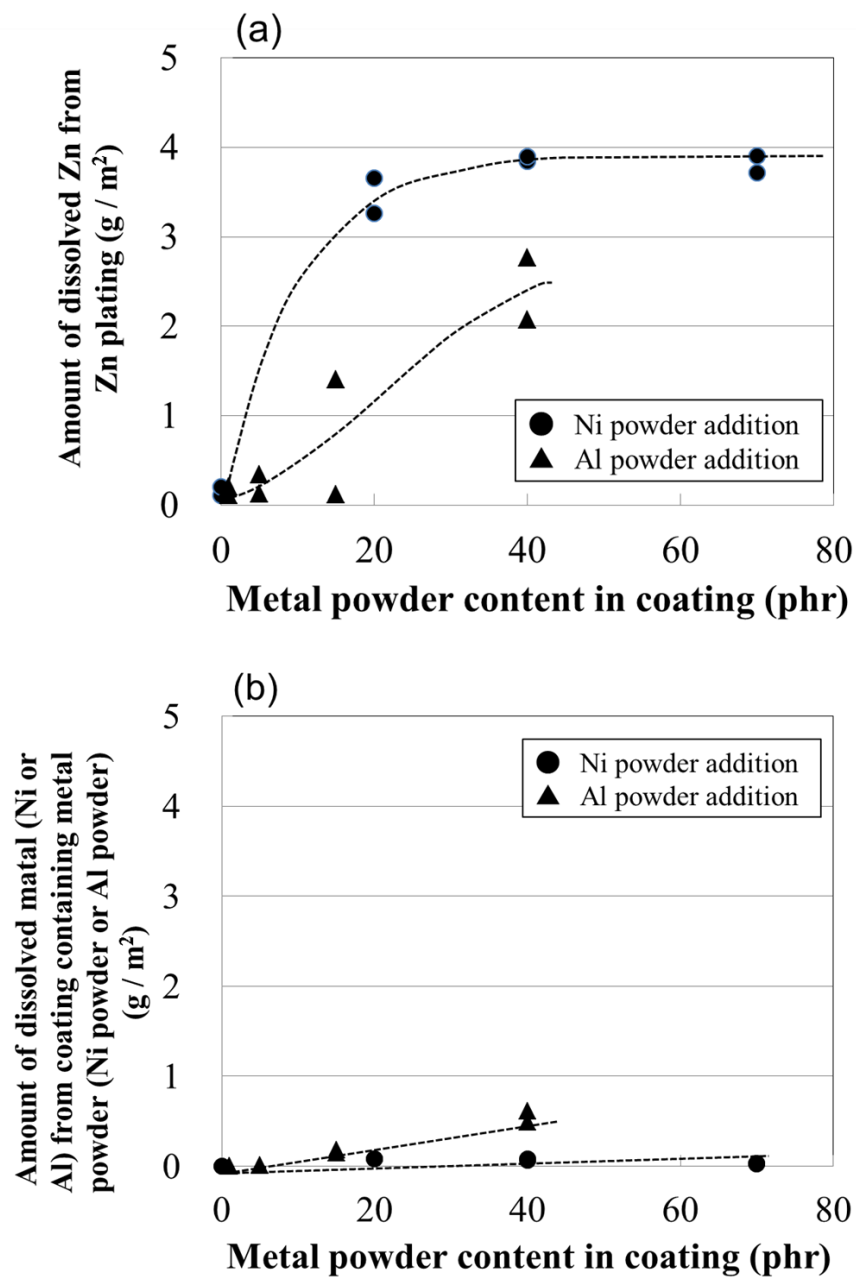


Fig. 4-7 Change in the amount of dissolved (a) Zn and (b) Ni and Al with metal powder content in coating during immersion in the corrosive solution containing 100 ppm formic acid, 100 ppm acetic acid and 83 ppm NaCl at 40°C for 350 h.

#### 4.3.2 有機皮膜の酸素ガスおよび水蒸気透過率測定

有機皮膜中の Ni 粉および Al 粉添加量が有機皮膜の酸素ガスおよび水蒸気透過率に及ぼす影響について Fig. 4-8 に示した。有機皮膜の水蒸気バリア性は Ni 粉添加によってほとんど変化しないが、酸素ガスバリア性は Ni 粉添加量の増加と共に低下した。Fig. 4-8(a) の SEM 像に示すように、酸素ガスバリア性の低下はスパイク状の Ni 粉周囲のボイドの存在と関連している可能性がある。対照的に、有機皮膜への Al 粉添加により酸素ガスおよび水蒸気のバリア性は大幅に向上した。

### 4.3.3 分極曲線測定

腐食挙動をよりよく理解するために、有機被覆 EG を 20 °C の腐食性水溶液中で分極測定した。Fig. 4-9(a) に Ni 粉含有有機被覆 EG の分極曲線を示した。Ni 粉添加量の増加に伴って、カソード電流密度は大きく増加した。Ni 粉 70 phr 含有有機被覆 EG は、Ni を含まない有機被覆 EG と比較して、ほぼ 3 桁高いカソード電流密度を示した。腐食電位付近のアノード電流密度についても Ni 粉の添加量とともに増加した。したがって、腐食電流密度は Ni 粉の添加量とともに増加した。アノード電流密度の増加はカソード電流密度よりも小さく、Ni 粉の添加により腐食電位が約 50 mV だけ貴にシフトした。アノード電流密度は Ag / AgCl に対して -0.5 V を超えてほぼ一定になり、Ni 粉添加量の増加とともに定常状態のアノード電流密度も増加した。Fig. 4-9(b) に Al 粉含有有機被覆 EG の分極曲線を示した。ここでも、Al 粉添加量の増加に伴ってカソード電流密度とアノード電流密度の両方が増加するが、増加量は Ni 粉添加の場合と比較してそれほど顕著ではない。

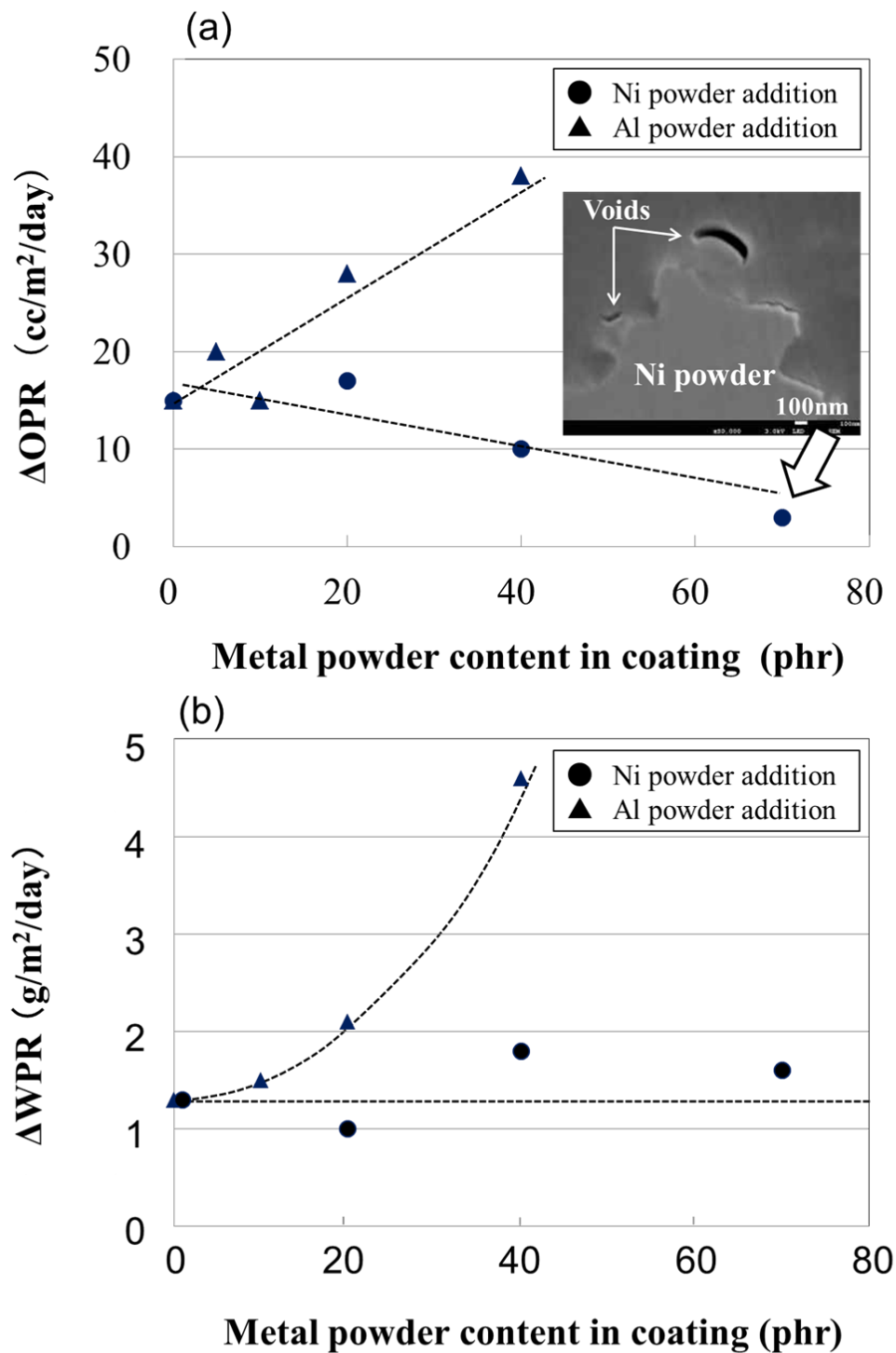


Fig. 4-8 Correlation between (a) the oxygen gas (b) water vapor barrier property and metal powder content in coating with an inset in (a) showing scanning electron micrograph of a cross-section of the coating with 70 phr Ni.

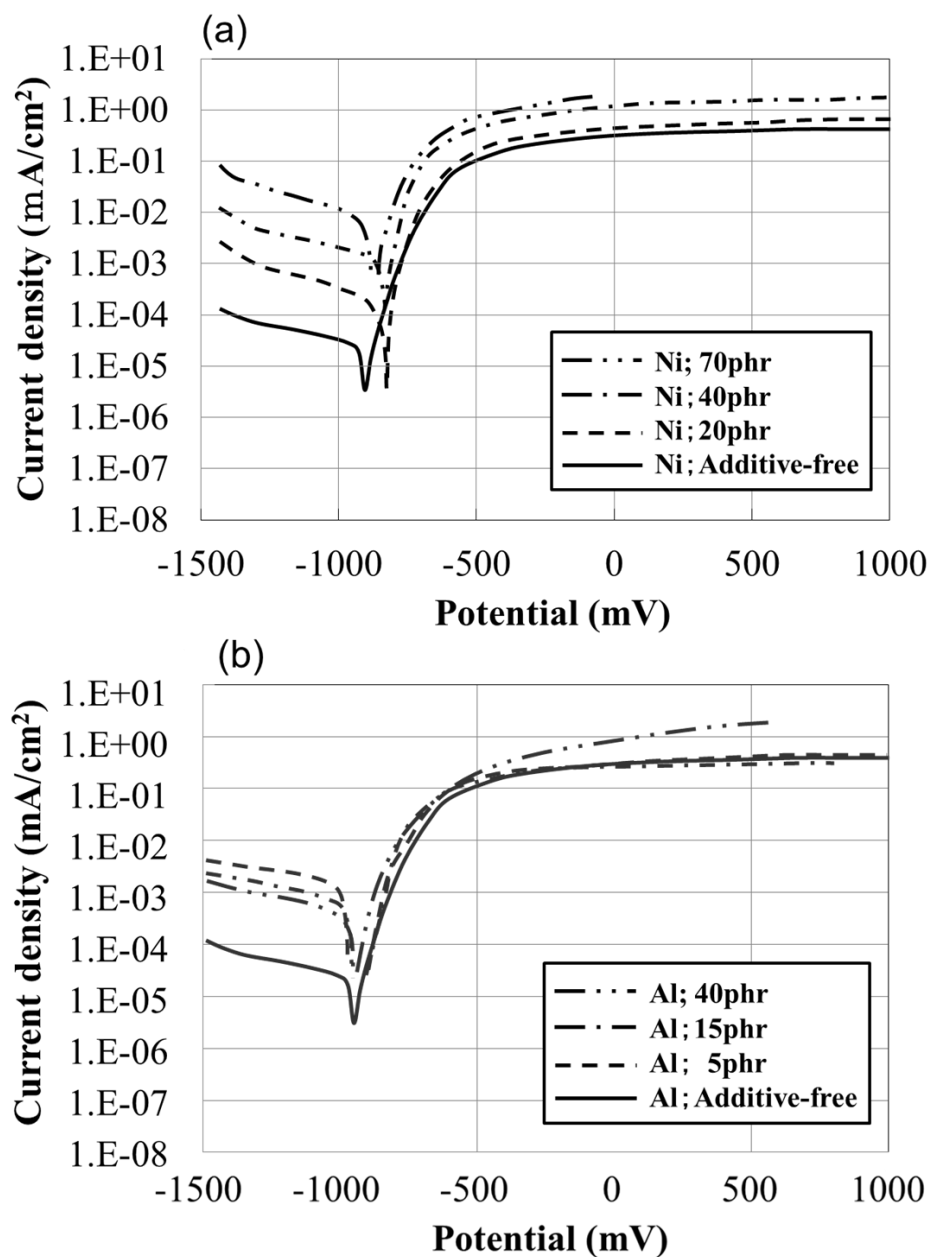


Fig. 4-9 Potentiodynamic polarization curves of the electro-galvanized steel with epoxy coatings containing (a) Ni and (b) Al powders measured in the corrosive solution containing 100 ppm formic acid, 100 ppm acetic acid and 83 ppm NaCl at 20°C.

#### 4.3.4 電気化学インピーダンス測定(EIS)

Fig.4-10 に Ni 粉および Al 粉含有有機被覆 EG のボード線図を示し、Fig. 4-11 には Fig. 4-10 で測定されたスペクトルにフィッティングさせるために使用される等価回路を示した。Ni 粉および Al 粉添加量の増加に伴い、低周波数領域でのインピーダンスが減少し、金属粉添加による皮膜抵抗の低下が見られた。Ni 粉 70 phr 含有有機被覆 EG を除いてインピーダンススペクトルは Fig. 4-11 のモデル 1 の等価回路を用いてフィッティングした。70 phr の Ni 粉有機被覆 EG のみ 2 つの時定数でインピーダンススペクトルをフィッティングさせるモデル 2 を用いた。 $R_s$  は溶液抵抗、 $CPE1$  は有機皮膜のコンスタント・フェーズ・エレメント、 $R_{ct}$  は有機皮膜の欠陥部位の電荷移動抵抗、 $CPE2$  は有機皮膜の欠陥部位のコンスタント・フェーズ・エレメントである。モデル 2 は以前の研究<sup>2, 4)</sup>においても使用された。Fig. 4-12 に金属粉の添加量に対する皮膜抵抗  $R_c$  の変化を示した。皮膜抵抗は金属粉の種類に関わらず、添加量に応じて減少した。金属粉の添加により有機皮膜の耐食性は低下したが、この EIS 測定によって得られた結果は腐食試験および分極測定で得られた結果と同様の傾向を示した。

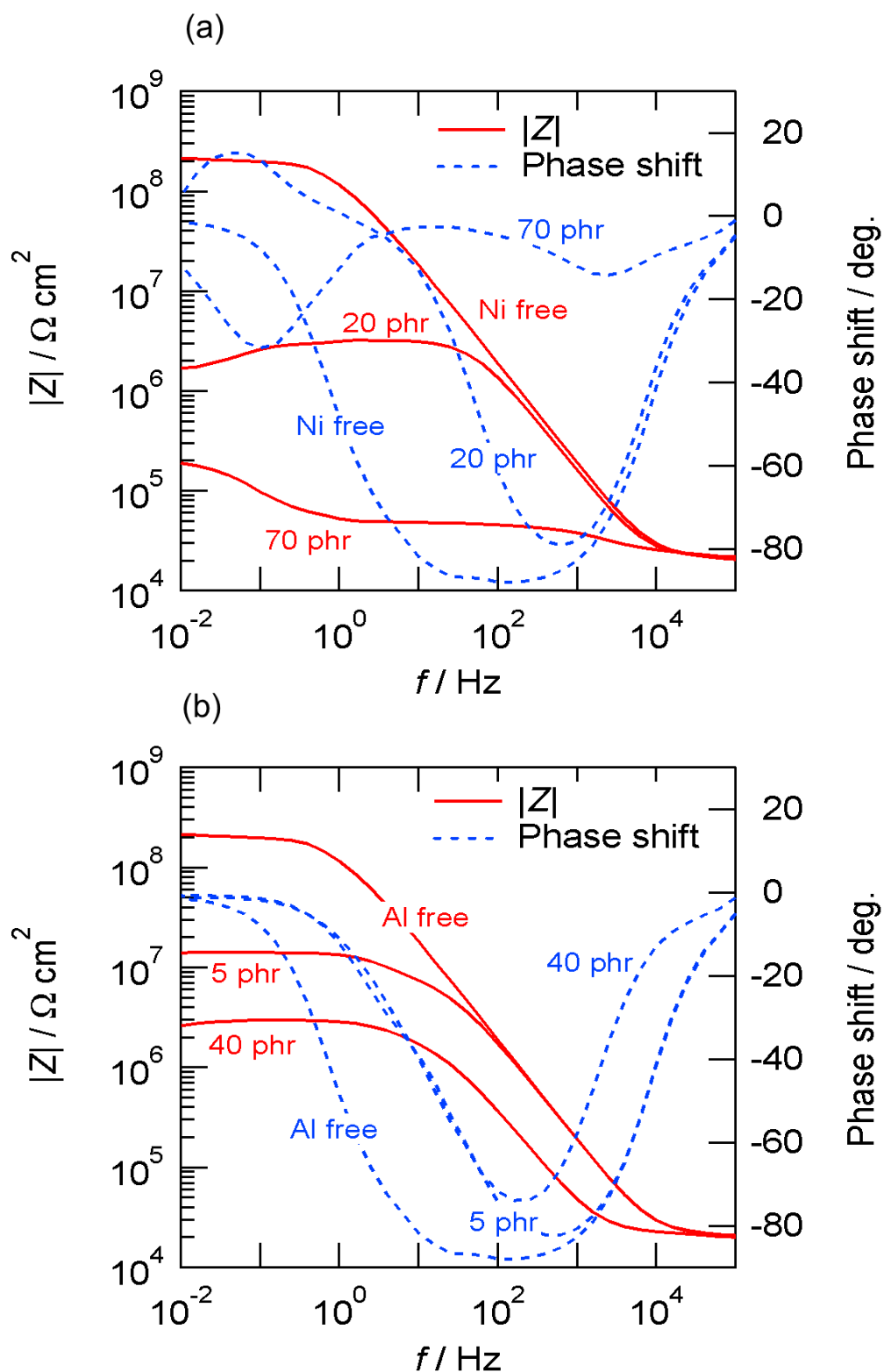


Fig. 4-10 Bode plots of the electro-galvanized steel with epoxy coatings containing (a) Ni and (b) Al powders measured in the corrosive solution containing 100 ppm formic acid, 100 ppm acetic acid and 83 ppm NaCl at 20°C.

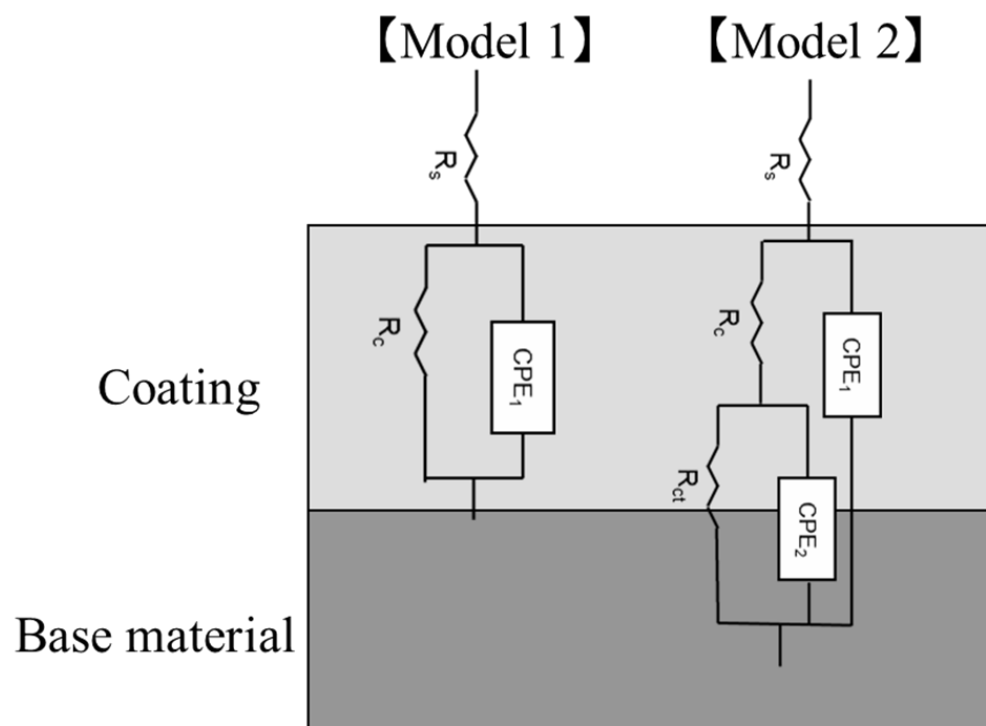


Fig. 4-11 Two equivalent circuits used to fit the EIS data in this study.

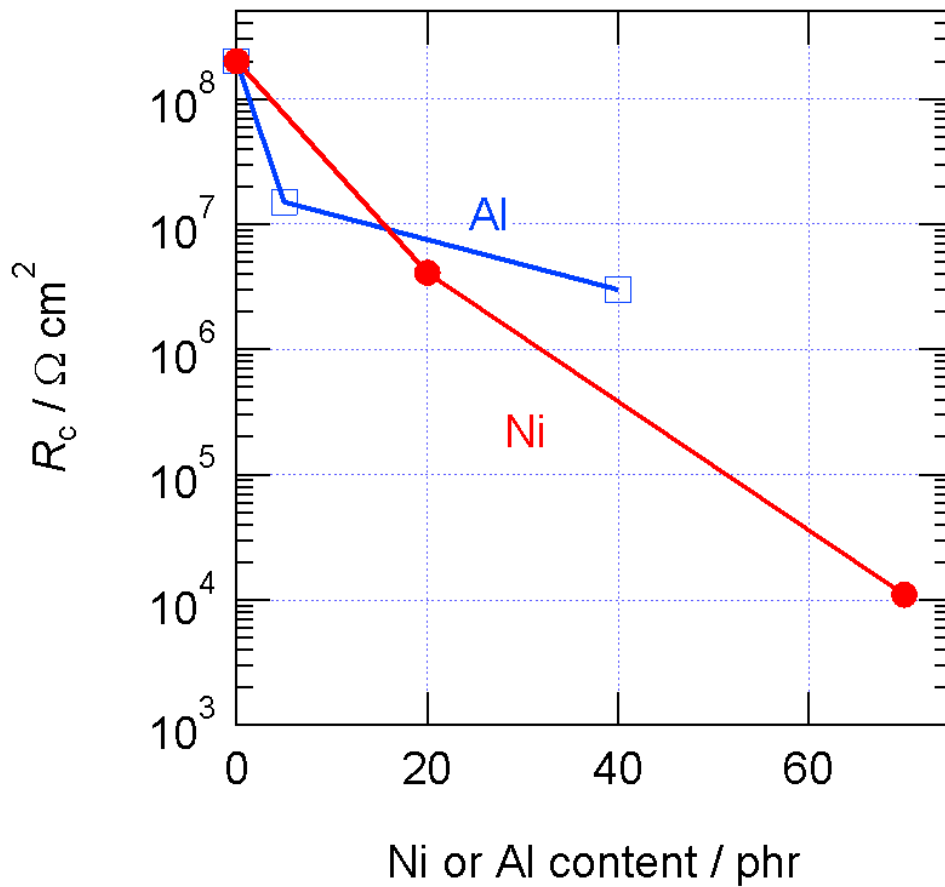


Fig. 4-12 Change in the coating resistance,  $R_c$ , with the content of Al or Ni powders.

#### 4.4 考察

##### 4.4.1 有機皮膜への Ni 粉添加の影響

エポキシ樹脂のみの有機皮膜と比較して、Ni 粉の添加により明らかに耐食性が低下した。Fig. 4-5 の SEM 観察から、Ni 粉近傍の Zn めっき層が激しく腐食していることが確認された。耐食性試験において腐食性水溶液に溶解した Zn 量は金属粉を含まない有機皮膜や Al 粉含有有機皮膜よりも、Ni 粉含有有機皮膜の方がはるかに大きな値を示した。分極曲線より有機皮膜への Ni 粉の添加によってカソード電流密度が

大きく増加することが確認されたが、Zn めっき層と接触している Ni 粉の高いカソード活性に起因していることが明らかになった。Ni 粉含有有機被覆 EG の腐食は添加 Ni 粉によるガルバニック腐食により促進された。スパイク状の Ni 粉の周りにボイドが生じると、腐食性水溶液の有機皮膜への浸透が促進され、腐食が促進されるように見えた。Ni 粉含有有機皮膜の分極曲線におけるカソード電流密度の増加は Ni 粉近傍に見られたボイドによる腐食性水溶液の有機皮膜への浸透量増加によるものとも考えられた。皮膜抵抗の低下は EIS 測定からも明らかであり、有機皮膜への Ni 粉添加量の増加に伴い皮膜抵抗が低下した。

#### 4.4.2 有機皮膜への Al 粉添加の影響

これまで防食を目的に有機皮膜中に Al 粉が添加され、研究されてきた。Gonzalez らは、Al 粉を含有するアルキッド、エポキシ樹脂ブレンド有機皮膜を鋼板および EG 上に被覆し 3%NaCl 溶液中での耐食性を EIS 測定により調査した<sup>1,5)</sup>。有機皮膜中への Al 粉添加は鋼板および EG の耐食性を改善し、Al 粉添加は基材をカソード防食するとともに、細孔内への腐食生成物の析出による有機皮膜のバリア性向上効果を有するとした。同様の結果が Xue らからも報告された<sup>6)</sup>。

対照的に、本研究においてはエポキシ樹脂皮膜中への Al 粉の添加により蟻酸、酢酸及び NaCl を含有する腐食性水溶液中で EG の腐食が促進された。本研究と以前の調査結果との違いはおそらく腐食環境に起因したものと考えられる。Seri らは、NaCl 水溶液中での 1100 番 Al の腐食が水溶液への酢酸の添加により促進されることを報告した<sup>7)</sup>。酢酸  $60 \text{ g L}^{-1}$  を含有する NaCl  $10 \text{ g L}^{-1}$  水溶液中に 1100 番 Al を浸漬すると著しい孔食が進行した。彼らは Al 酢酸錯体イオン;  $\text{Al}(\text{OAc})_2^+$  が 3.1~5.5 の pH で安定して存在し、pH5.5~9.1 では安定な  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に変化することを報告した。本研究の酢酸塩と塩化物を含む pH3.2 の腐食性水溶液では、おそらく Al 酢酸錯体イオン、 $\text{Al}(\text{OAc})_2^+$  が生成して、Al の腐食が進行したと推察される。実際、Al 粉 40 phr 含有有機皮膜中の 30%以上の Al が腐食試験中に水溶液中に溶解していることが確認されている。

本研究において酸素ガスの透過率は Al 粉の添加によって明らかに減少した。水蒸気の透過率も、Al 粉の添加によって増加する傾向ではなかった。したがって、Ni 粉の添加とは対照的に、Al 粉含有有機皮膜はバリア性の低下を示さない。したがって、分

極試験において Al 粉の添加により増加したカソード電流は有機皮膜のバリア性低下によるものではない。Al のカソード活性はこの溶液中の Zn のカソード活性よりも高い可能性が最も高い。

#### 4.4.3 Ni 粉および Al 粉の同時添加

この研究では、Ni 粉と Al 粉を個別に添加したエポキシ樹脂皮膜では防食性が劣化することを示した。対照的に、第 3 章においては、Ni 粉含有エポキシ樹脂皮膜への Al 粉の添加によって防食性が大きく改善されることを明らかにした。これは、この研究において Ni 粉添加のない Al 粉単独添加皮膜の防食性が低下した結果とは対照的である。したがって、Ni 粉と Al 粉の同時添加による何らかの相乗効果が耐食性を改善する上で重要な役割を果たしていると考えざるを得ない。

第 3 章で議論したように、Al 粉はエポキシ樹脂皮膜の底部に配置されることが多く、微粒子 Ni 粉と Zn めっき層との接触を抑制した。Al 粉を添加することにより、Ni / Zn ガルバニックカップルを形成することによる著しい Zn 腐食が効果的に抑制された。しかし、本研究では、Fig. 4-7 に示したように Al 粉の添加により Zn めっきの腐食が促進され、Zn めっき層が連続的には残存していないことが確認された。これは、上記の Ni 粉と Al 粉の同時添加における Al 粉の下で Zn めっき層がほとんど腐食していないことと対照的である。Ni 粉と Al 粉の同時添加による Zn と Al の腐食抑制の可能性の 1 つは、有機皮膜に浸透した腐食性水溶液の pH 上昇である。Ni は、Ni 粉がカソードサイトとして作用するように Ni、Zn および Al の中で最も貴な元素である。カソード反応は水素発生または酸素還元いずれかであり、その結果 pH が上昇する。pH が 5.5 以上に上昇すると、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  は安定した不動態皮膜を形成するため Al の腐食が抑制され、Zn の腐食も抑制される。

本研究は、Ni 粉、Al 粉の別々の添加が腐食を促進するとしても、Ni 粉と Al 粉との同時添加によって有機被膜の防食性が改善されることを示唆している。この研究の所見は、金属粉を含有する複合有機皮膜の新しい設計原理を導くものである。腐食プロセスにおける有機皮膜中の金属粉の役割を詳細に理解することは、異なる金属粉で耐食性皮膜を設計する鍵であり、耐食性を向上させる上で相乗的役割を果たす。

## 4.5 結言

Ni 粉または Al 粉のいずれかを含有有機皮膜を EG 上に形成し、40 °C で 350 時間、蟻酸 100 ppm、酢酸 100 ppm および NaCl 83 ppm の混合水溶液中での耐食性を表面観察、SEM 観察、および溶液分析により調査した。さらに、電位差分極、EIS および酸素ガスおよび水蒸気透過試験を実施し、以下の結論を得た。

- (1) Ni 粉をエポキシ樹脂皮膜に添加すると、Ni 粉の量が 0～70 phr に増加すると耐食性が低下し、70 phr の Ni 粉添加において試験片表面全体が白色の錆で覆われた。
- (2) Al 粉をエポキシ樹脂皮膜に添加しても腐食が促進されたが、エポキシ樹脂皮膜上には腐食生成物の形成が見られず、試験片表面には錆が目視観察されなかった。
- (3) 有機皮膜に Ni 粉を添加した場合、Ni / Zn ガルバニック腐食のため Ni 粉の近くの皮膜に腐食生成物が優先的に形成された。Al 粉を添加した場合には、より均一な Zn 溶解が起こる。溶解した Zn は有機皮膜中の金属粉の添加量が増加するにつれて増加した。
- (4) 有機皮膜中に Ni および Al の両方の金属粉を添加することにより、有機被覆された試験片のカソード活性が高まった。金属粉添加量の増加に伴って皮膜抵抗が減少し、結果として、腐食は加速された。
- (5) Ni 粉の近傍にボイドが形成されるため、Ni 粉添加によりガス透過率が向上するが、Al 粉添加ではガスバリア性が向上した。
- (6) したがって、エポキシ樹脂皮膜中の Ni 粉および Al 粉の同時添加による耐食性の改善は Al 粉または Ni 粉のいずれかを含有する被覆の腐食挙動からは説明されなかった。Ni サイトでのカソード活性強化は有機皮膜中における局所的な pH 増加の可能性があり、Ni / Zn ガルバニックカップル化は Al 粉の添加によって回避され、Al 粉および Ni 粉含有有機皮膜の耐食性を向上させたものと推察された。

## 参考文献

- 1) S. Gonzalez, F. Caceres, V. Fox, R.M. Souto: *Prog. Org. Coat.*, **46** p.317 (2003).
- 2) Y. Liang, F.C. Liu, M. Nie, S.Y. Zhao, J.D. Lin and E.H. Han: *J. Mater. Sci. Tech.*, **29** p.353 (2013).
- 3) B. Nikraves, B. Ramezanzadeh, A.A. Sarabi and S.M. Kasiriha: *Corros. Sci.*, **53** p.1592 (2011).
- 4) S.Y. Arman, B. Ramezanzadeh, S. Farghadani, M. Mehdipour and A. Rajabi: *Corros. Sci.*, **77** p. 118 (2013).
- 5) S. González, I.C. Mirza Rosca and R.M. Souto: *Prog. Org. Coat.*, **43**, p. 282 (2001).
- 6) L. Xue, L. Xu and Q. Li: *J. Mater. Sci. Technol.*, **23**, p.563 (2007).
- 7) O. Seri, Y. Hoshi and M. Sakai; *J. Jpn. Inst. Light Metals*, **55**, p.175 (2005).

## 第 5 章 総括

本論文は自動車の燃料タンクに長年使用されてきたターン(Pb-Sn 合金)めっき鋼板が環境規制により使用できなくなった事を受け、環境負荷物質を使用しない自動車燃料タンク用有機被覆 EG(OEFT; Organic-coated Electro-galvanized Steel Sheet for Automobile Fuel Tank)を開発するとともにタンク内面の防食機構の研究をまとめたものである。OEFT は鉄鋼業で一般的に使用されるロールコート設備を用いて、Zn めっき鋼板上に耐食性と溶接性を兼備した有機皮膜を被覆している。これにより、(1) ターンめっき鋼板において使用されてきた Pb や有機被覆層の下地処理として使用されてきた Cr(VI)などの環境負荷物質を使用せず、(2) 燃料タンクに要求される諸特性を確保し、(3) タンク製造性を損なわない、を達成した。

以下に本論文の内容を要約する。

第 1 章では、自動車車体防錆ならびに家電用の有機被覆 Zn めっき鋼板、さらには燃料タンク用鋼板に関する従来技術と問題点を整理するとともに Pb フリー、Cr(VI)フリー化の必要性和従来研究の内容、課題を述べ、本研究の必要性を述べた。

第 2 章では、燃料タンク内面の有機皮膜組成を溶接性と耐食性の観点から決定した。すなわち、有機皮膜中に Ni 粉と Al 粉とを適量比率で含有することにより溶接性と耐劣化ガソリン性を兼備した有機被覆 EG(OEFT)を開発した。開発した OEFT に関して燃料タンクに要求される特性ならびにタンク製造性に関わる特性を調査した結果、タンク使用実績を有するターンめっき鋼板および OGFT と同等以上の品質特性を有していることを確認した。

第 3 章では、種々の量の Ni 粉と Al 粉とを含有するエポキシ樹脂皮膜を EG 上に形成し、40℃で 100 ppm の蟻酸、100 ppm の酢酸および 83 ppm の NaCl を含有する水溶液に試験片を浸漬することによって 350 時間の耐食性試験を行うとともに有機皮膜中の Ni 粉および Al 粉分布の解析、有機皮膜のガス透過率測定および腐食した試験片のキャラクタリゼーションから、以下の結論を明らかにした。

すなわち、有機皮膜中の Ni 粉添加はガルバニック腐食のため、Ni 粉粒子の近傍で Zn めっき層が激しく腐食した。しかしながら、Al 粉を同時添加する事により、任意の量の Ni 粉(0、20、40 および 70phr の Ni)を含む有機皮膜の耐食性が改善できた。Al 粉は、Zn めっき/有機皮膜界面の近傍に位置し、特に Al 粉の添加量が多い( $\geq 40$ phr の Al 粉)場合に、Ni 粉と Zn めっき層との直接接触を防止し、耐食性が向上した。Ni 粉は有機皮膜中にボイドを生成しガス透過率を増加させるが、Al 粉はラビリンス効果によって酸素ガスと水蒸気の両方のバリア性を大きく高めるため耐食性の向上に寄与したものと推察された。

第 4 章では、Ni 粉または Al 粉のいずれかを含有する有機皮膜を EG 上に形成し、40℃で 350 時間、蟻酸 100 ppm、酢酸 100 ppm および NaCl 83 ppm の混合水溶液中での耐食性試験を行うとともに表面観察、SEM 観察、および溶液分析により調査した。さらに、電位差分極、EIS および酸素ガスおよび水蒸気透過試験を実施し、以下の結論を得た。

すなわち、Ni 粉をエポキシ樹脂皮膜に添加すると、Ni 粉の量が 0～70 phr に増加すると有機皮膜の表層に腐食生成物が付着、耐食性が低下し、70 phr の Ni 粉添加において試験片表面全体が白色の錆で覆われた。腐食形態は Ni 粉添加の場合とは異なるが、Al 粉の添加においても腐食が促進され、エポキシ樹脂皮膜上には腐食生成物は形成されなかった。

有機皮膜に Ni 粉を単独で添加した場合、Ni / Zn ガルバニック腐食のため Ni 粉の近くの皮膜に腐食生成物が優先的に形成された。Al 粉を単独で添加した場合には、より均一な Zn 溶解が起こる。溶解した Zn は有機皮膜中の金属粉の添加量が増加するにつれて増加した。

有機皮膜中に Ni および Al のいずれであっても、金属粉を添加することにより、有機被覆された試験片のカソード活性が高まり、金属粉添加量の増加に伴って皮膜抵抗が減少し、結果として、腐食は加速された。

Ni 粉近傍の有機皮膜にはボイドが形成されるため、Ni 粉添加により有機皮膜のガス透過率が向上するが、Al 粉添加ではガスバリア性が向上した。

したがって、エポキシ樹脂皮膜中への Ni 粉および Al 粉の同時添加による耐食性の改善は Al 粉または Ni 粉のいずれかを含有する被覆の腐食挙動からは説明されなかった。Ni サイトでのカソード活性強化は有機皮膜中における局所的な pH 増加と Al

粉の溶解抑制の可能性があり、Ni / Zn ガルバニックカップル化は Al 粉の添加によって回避され、Al 粉および Ni 粉含有有機皮膜の耐食性を向上させたものと推察された。

既に実用化に至っている自動車燃料タンク用有機被覆 EG (OEFT; Organic-coated Electro-galvanized Steel Sheet for Automobile Fuel Tank) の高い耐食性は本来単独添加では腐食を加速するはずの金属粉2種類を同時添加することにより発現していることが本研究により初めて明らかとなった。本研究成果は耐食表面皮膜の設計に新しい指針を与えるものである。

## 謝辞

本研究は筆者が川崎製鉄株式会社、JFE スチール株式会社において実施した自動車燃料タンク用鋼板に関する研究成果を基に、北海道大学 総合化学院 先端物質化学コース 界面電子化学研究室 博士後期課程に在籍中の研究成果を加え、同研究室 教授 幅崎浩樹博士のご指導のもとにまとめたものです。本研究の実施ならびに本論文をまとめるにあたり、終始懇切丁寧なご指導ご鞭撻、激励を頂きました幅崎浩樹博士に心より厚く御礼申し上げます。

同院 同コースの多くの先生方にご助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。特に主査の同院 同コースの教授 安住和久博士、副査の教授 忠永清治博士、教授 佐田和己博士、准教授 青木芳尚博士には本論文の細部にわたりご助言を頂きました。厚く御礼申し上げます。

本研究を実施、発表する機会を与えて下さいました JFE テクノリサーチ株式会社社長 津山青史博士(元 JFE スチール株式会社 スチール研究所長)、JFE テクノリサーチ株式会社フェロー 藤田栄博士(元 JFE スチール株式会社 スチール研究所 表面処理研究部長)に厚く御礼申し上げます。

本論文完成にあたり、常に温かいご助言を下さった JFE テクノリサーチ株式会社シニアフェロー 坂田敬博士(元 JFE テクノリサーチ株式会社 ソリューション本部(千葉)長)、高野茂博士(元 JFE テクノリサーチ株式会社 機能材料ソリューション本部長)、JFE テクノリサーチ株式会社 機能材料ソリューション本部長 遠藤茂博士に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたりご指導、ご助言や励ましを頂いた望月一雄氏(元 川崎製鉄株式会社 鉄鋼研究所 表面処理研究部長)、加藤千昭 Ph.D.(元 JFE スチール株式会社 スチール研究所 表面処理研究部長)に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり川崎製鉄株式会社、JFE スチール株式会社の皆様には多くのご協力を頂きました。厚く御礼申し上げます。特に JFE スチール株式会社 スチール研究所 表面処理研究部 鈴木幸子主任研究員(元 川崎製鉄株式会社 鉄鋼研究所 表面処理研究部)、JFE スチール株式会社 製鉄所業務プロセス改革班 井原和哉主査(元 川崎製鉄株式会社 薄板商品技術部)、JFE スチール株式会社 東日

本製鉄所 商品技術部 薄板室 篠原章翁主査(元 川崎製鉄株式会社 薄板商品技術部)には厚く御礼申し上げます。

本研究における塗料の開発、提供におきましては大日本塗料株式会社の皆様に多くのご協力を頂きました。厚く御礼申し上げます。特に田邊弘往博士(元 大日本塗料株式会社 技術開発部門フェロー)、一般社団法人 日本塗料工業会 小川修氏(元 大日本塗料株式会社)には厚く御礼申し上げます。

北海道大学 総合化学院 博士後期課程に在籍中の研究におきましては JFE テクノリサーチ株式会社 機能材料ソリューション本部の皆様に多くのご協力を頂きました。厚く御礼申し上げます。

最後に、本論文をまとめるにあたって、終始暖かく見守り精神的支えになってくれた妻 史江に感謝します。