



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 [論文内容及び審査の要旨]
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
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70118
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Hiroyuki_0gata_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 尾形 浩行

学 位 論 文 題 名

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

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電気亜鉛めっき（EG）鋼板（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、有機皮膜中にフレーク状 Al 粉と粒子状 Ni 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（Organic-coated Galvannealed Steel Sheet for Automobile Fuel Tank）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 粉とフレーク状 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 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、フレーク状の 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。フレーク状 Al 粉は、Zn めっき/有機皮膜界面の近傍に位置し、特に Al の添加量が多い（ $\geq 40\text{phr}$ の Al）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、フレーク状 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、粒子状 Ni 粉またはフレーク状 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 100ppm、酢酸 100ppm および NaCl 83ppm 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 粉添加において試料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、フレーク状 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。

第 5 章では本論文を総括した。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 鋼板の高い耐食性は、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。