

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-285391

(P2004-285391A)

(43) 公開日 平成16年10月14日(2004.10.14)

| (51) Int. Cl. ⁷ | F I | テーマコード (参考) |
|----------------------------|---------------|-------------|
| C 2 2 C 21/00 | C 2 2 C 21/00 | Z |
| C 2 2 C 21/06 | C 2 2 C 21/06 | |
| C 2 2 C 21/10 | C 2 2 C 21/10 | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

| | | | |
|-----------|----------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2003-77886 (P2003-77886) | (71) 出願人 | 000001199 株式会社神戸製鋼所 |
| (22) 出願日 | 平成15年3月20日 (2003.3.20) | | 兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号 |
| | | (74) 代理人 | 100089196 弁理士 梶 良之 |
| | | (74) 代理人 | 100104226 弁理士 須原 誠 |
| | | (72) 発明者 | 加藤 良則 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘15番地 株式会社 神戸製鋼所真岡製造所内 |

(54) 【発明の名称】 自動車燃料タンク用アルミニウム合金材

(57) 【要約】

【課題】耐食性に優れ、他のプレス成形性などにも優れた自動車燃料タンク用アルミニウム合金材を提供することを目的とする。

【解決手段】自動車燃料タンク用アルミニウム合金材が、心材を好ましくはMgを4.0～5.6%含む5000系アルミニウム合金材、皮材を好ましくはZnを0.6～1.6%含む7000系アルミニウム合金材とし、これら心材と皮材とを好ましくは熱間圧延により互いに接合したクラッド材からなり、腐食環境下での皮材の犠牲陽極効果によって主として孔食発生を防止することである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

心材を 5 0 0 0 系アルミニウム合金材、皮材を 7 0 0 0 系アルミニウム合金材としたクラッド材からなることを特徴とする自動車燃料タンク用アルミニウム合金材。

【請求項 2】

前記 5 0 0 0 系アルミニウム合金材と 7 0 0 0 系アルミニウム合金材とが熱間圧延により接合されたものである請求項 1 に記載の自動車燃料タンク用アルミニウム合金材。

【請求項 3】

前記 5 0 0 0 系アルミニウム合金材が Mg を 4 . 0 ~ 5 . 6 % 含む請求項 1 に記載の自動車燃料タンク用アルミニウム合金材。

10

【請求項 4】

前記 7 0 0 0 系アルミニウム合金材が Zn を 0 . 6 ~ 1 . 6 % 含む請求項 1 または 3 のいずれかに 1 項に記載の自動車燃料タンク用アルミニウム合金材。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特に、耐食性に優れた自動車燃料タンク用アルミニウム合金材に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

20

乗用車やトラックなどの自動車の車体軽量化のため、従来から使用されている鋼材に代わって、ガソリタンクなどの自動車燃料タンクにも、アルミニウム合金材の適用が検討されている。

ガソリタンクなどの自動車燃料タンク用材料には、ガソリンなどの自動車燃料や添加剤に対する耐食性は勿論、これらの経時劣化した分解生成物である、蟻酸や酢酸あるいは塩素などが、前記自動車燃料や添加剤に混在するような腐食環境下でも、耐食性に優れ、長寿命であることが特に要求される。

【0 0 0 3】

従来から、自動車燃料タンク用アルミニウム合金材としては、燃料タンクに必要な強度や成形性を満たし、構造材として汎用されている、3 0 0 0 系、5 0 0 0 系、6 0 0 0 系アルミニウム合金材の適用が検討されてきた。例えば、Mg 2 . 2 ~ 6 . 0 %、Cu : 0 . 0 3 ~ 0 . 1 5 %、Mn : 0 . 0 3 ~ 0 . 5 0 % を含む特定成分の 5 0 0 0 系アルミニウム合金板材が提案されている（特許文献 1 参照）。また、Mg を 0 . 5 ~ 2 . 0 %、Mn : 0 . 8 ~ 1 . 5 0 % を含む特定成分の 3 0 0 0 系アルミニウム合金板材も提案されている（特許文献 2 参照）。

30

【0 0 0 4】

【特許文献 1】

特開平 9 - 1 6 5 6 3 9 号公報

【特許文献 2】

特開平 1 1 - 3 1 0 8 4 2 号公報

40

【0 0 0 5】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、これら 5 0 0 0 系アルミニウム合金板材や 3 0 0 0 系アルミニウム合金板材では、前記蟻酸や酢酸あるいは塩素などが自動車燃料に混在するような腐食環境下では、耐食性が著しく劣る。この理由は、本発明者らの知見によれば、これら 5 0 0 0 系や 3 0 0 0 系アルミニウム合金板材の前記腐食環境下での腐食形態が、主として孔食であることによる。腐食形態がこの孔食の場合、燃料タンクとして使用中に腐食が進行して、孔食深さが次第に深くなった場合には、タンク壁を貫通して、自動車燃料タンクに孔があき、燃料が漏洩するに至る危険性がある。したがって、前記腐食環境下で孔食を生じ易い、これら 5 0 0 0 系や 3 0 0 0 系アルミニウム合金板材は、このままでは自動車燃料タンクとして使

50

用できない。そして、この点は、前記6000系アルミニウム合金板材などでも同様である。

【0006】

因みに、前記特許文献1や2などでの、これら板材の耐食性の評価試験は、塩水噴霧試験でしかなく、前記蟻酸や酢酸あるいは塩素などが自動車燃料に混在するような、厳しい腐食環境下での使用を意図していない。したがって、これまでは、前記厳しい腐食環境下での使用を大前提とした、アルミニウム合金材適用の本格的な開発はこれまでなされていなかったのが実情である。

【0007】

一方、前記厳しい腐食環境に対し、7000系アルミニウム合金材など、Znを比較的多量含むアルミニウム合金材を用いて、Znの犠牲陽極効果によって、前記腐食環境下での孔食を防止し、耐食性を向上させる手段も考えられる。しかし、Znを比較的多量含む7000系アルミニウム合金材では、新たに、粒界腐食や応力腐食割れ発生の可能性があり、また、自動車燃料タンク用材料として要求される、タンクへのプレス成形性などが劣り、実用化が難しい。

10

【0008】

したがって、鋼材に代わって、ガソリンタンクなどの自動車燃料タンクに適用できるアルミニウム合金材はこれまで無く、前記厳しい腐食環境に対して耐食性の優れた、ターンシートと称せられるPb-Snめっき鋼板や、Pbフリーのアルミめっき鋼板やSn-Zn鋼板が使用されているのが実情である。

20

【0009】

本発明はこの様な事情に着目してなされたものであって、その目的は、耐食性に優れ、他のプレス成形性などにも優れた自動車燃料タンク用アルミニウム合金材を提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

この目的を達成するために、本発明では、自動車燃料タンク用アルミニウム合金材を、心材を5000系アルミニウム合金材、皮材を7000系アルミニウム合金材としたクラッド材からなるものとする。

【0011】

上記本発明要旨のように、自動車燃料タンク用アルミニウム合金材をクラッド材とし、皮材として7000系アルミニウム合金材を用いることで、前記蟻酸や酢酸あるいは塩素などが自動車燃料に混在するような腐食環境下でも、Znの犠牲陽極効果によって、前記腐食環境下での孔食発生を防止して、腐食形態をアルミニウム合金材表面の全面腐食とし、自動車燃料タンクとしての高寿命化を図ることができる。

30

【0012】

また、皮材として7000系アルミニウム合金材を用いるので、前記した粒界腐食や応力腐食割れ発生の問題はない。

【0013】

更に、心材としての5000系アルミニウム合金材を用いるため、前記孔食発生の問題が無く、燃料タンクに必要な強度を満たした上で、前記した自動車燃料タンク形状へのプレス成形性などが向上する。

40

【0014】

自動車燃料タンクによって、タンク形状によるプレス成形性や強度がより要求される用途には、心材の5000系アルミニウム合金材がMgを4.0～5.6%含むことが好ましい。なお、本発明において、各元素量の%表示は全て質量%の意味である。

【0015】

また、皮材としての7000系アルミニウム合金材の前記腐食環境下での耐食性向上のためには、Znを0.6～1.6%含むことが好ましい。

【0016】

50

【発明の実施の形態】

本発明におけるクラッド材は、基本的に、7000系アルミニウム合金板と5000系アルミニウム合金板とを熱間圧延により互いに接合したクラッド板とする。これらクラッド材の素材となる7000系や5000系の各々のアルミニウム合金板は、各々の材料につき、所望組成に鑄造されたスラブ（鑄塊）を均質化熱処理後、上記熱間加工し、更に必要により、冷間圧延、冷間鍛造などの冷間加工する、常法により製造される。そして、これら7000系や5000系のアルミニウム合金材は、クラッド材化された後も含め、必要により、圧延などの加工ままた、完全焼き鈍し状態のO材や溶体化および焼き入れ処理などの熱処理を施された調質材とされる。

【0017】

また、これら材料のクラッド材への接合方法としては、上記アルミニウム合金板同士を熱間圧延により接合する方法以外に、溶接、接着剤、締結治具による機械的接合などによる手段が考えられる。しかし、クラッド材の自動車燃料タンクへの成形性やクラッド材の接合強度、燃料タンクとしての使用時の耐久性や耐食性を考慮すると、これら手段は問題がある。したがって、上記熱間圧延により接合する方法がこれらの要求特性を満たすものとして好ましい。

【0018】

クラッド材の板厚は、自動車燃料タンクに応じた必要板厚とされる。但し、皮材としての7000系アルミニウム合金材に、前記耐食性の向上効果を発揮させるためには、最低0.1mm以上の板厚を有することが好ましい。一方、3.0mmを越える板厚は、5000系アルミニウム合金材とのクラッドによっても、タンク形状へのプレス成形が困難となるため、不要である。

【0019】

また、心材としての5000系アルミニウム合金材に、燃料タンクとしての必要強度である、例えば引張強度180MPa以上を満たし、タンク形状へのプレス成形性を確保を向上させる効果を発揮させるためには、最低0.3mm以上の板厚を有することが好ましい。一方、4.0mmを越える板厚は、タンクの重量が増加して鋼材に対する軽量化の利点が失われるため、不要である。

【0020】

次に、本発明に用いる7000系や5000系のアルミニウム合金材の好ましい化学成分組成について説明する。

先ず、皮材に用いる7000系アルミニウム合金材は、AA乃至JIS規格に規定された7072、7072、7N01、7003、7075等の汎用7000系アルミニウム合金が適用できる。例えば、後述するZn以外の、Mg、Mn、Cr、Fe、Si、Zr、Ti、B等の元素は、各7000系合金ごとに、AA乃至JIS規格に規定された含有量とすることが好ましい。なお、前記規格通りにならずとも、皮材に要求される耐食性を阻害しない範囲での、化学成分組成の変更は許容される。

【0021】

以下、Znについて説明する。前記蟻酸や酢酸あるいは塩素などが自動車燃料に混在するような腐食環境下で、Al-Zn合金の犠牲陽極効果によって、孔食発生を防止し、自動車燃料タンクとして高寿命化を図るためには、Znの含有量は0.6%以上であることが好ましい。一方、Znの含有量が1.6%を越えて多すぎると、表面の全面腐食による腐食生成物の量が多くなり、タンクや配管の目詰まりなどの原因となるなど新たな問題を生じる可能性がある。このため、Znは0.6~1.6%含むことが好ましく、前記7000系アルミニウム合金材の中でも、Zn含有量がこの好ましい範囲に相当する7072アルミニウム合金の適用が好ましい。

【0022】

次に、心材の5000系アルミニウム合金材は、AA乃至JIS規格に規定された汎用5000系アルミニウム合金が適用できる。例えば、後述するMg以外の、Zn、Mn、Cr、Fe、Si、Zr、Ti、B等の元素は、各5000系合金ごとに、AA乃至J

10

20

30

40

50

IS 規格に規定された含有量とすることが好ましい。但し、前記規格通りにならずとも、心材に要求される特性を阻害しない範囲での、化学成分組成の変更は許容される。

【0023】

以下、Mgについて説明する。5000系アルミニウム合金材において、Mgは、タンクに必要な強度（引張強度180MPa以上）と成形性を固溶強化により付与するために必須の元素である。なお、素材5000系アルミニウム合金板の生産性がより要求される場合には、加工性の点で、Mg含有量が3.9%以下と少ない方が好ましい。但し、自動車燃料タンクとしての必要強度やタンク形状へのプレス成形性を満たすためには、Mgを2.2%以上含むことが好ましい。したがって、耐食性がより要求されるタンク用途には、この2.2 ~ 3.9%のMg含有量に相当する5052、5652、5154、5254、5454などの5000系アルミニウム合金が好ましい。

【0024】

一方、タンク形状へのプレス成形性やタンク強度がより要求される自動車燃料タンク用途では、Mgが4.0%以上と、Mg含有量が高い方が好ましい。但し、Mg含有量が5.6%を越えて多くなると、加工性が低下し、素材5000系アルミニウム合金板の生産性が低下する。したがって、タンク形状へのプレス成形性やタンク強度がより要求される用途には、この4.0 ~ 5.6%のMg含有量に相当する5056、5082、5182、5083などの5000系アルミニウム合金が好ましい。

【0025】

【実施例】

次に、本発明方法の実施例を説明する。表1に示す各化学成分組成を有する、7072、7075、5052、5154、5182、3003、6061規格の各アルミニウム合金鋳塊を、DC鋳造法により溶製した後、均質化熱処理後、熱間圧延し、その後適当に中間焼鈍を施しながら冷間圧延して、各1.0mmtの板厚の板とした。そして、5000系アルミニウム合金板は350 x 3時間の焼鈍を施してO材とし、7000系、3000系、6000系は、溶体化処理後に焼入れ処理してT4材とした。

【0026】

次に、これらの板を接着剤にてクラッドし、本発明の心材としての5000系アルミニウム合金材と、皮材としての7000系アルミニウム合金材とが互いに接合されたクラッド材（2mmtの板厚）を発明例1~6として製作した。また、比較のために、皮材としての7000系アルミニウム合金材に対し、本発明から外れた、心材を3000系、6000系アルミニウム合金材とした組み合わせのクラッド材を比較例7、8として製作した。

【0027】

更に、比較のために、皮材を3003、5052、5182、6061アルミニウム合金材とし、心材を5000系アルミニウム合金材とした場合を想定し、但し、心材は実際にはクラッドせずに、これら皮材のみも比較例9~12として準備した。また、耐食性の参考として、前記ターンシートと称せられるPb-Snめっき鋼板（1.0mmtの板厚）も、耐食性試験のみ同様に試験し、比較例13としてた。

【0028】

各々の供試材の機械的特性として、引張強度（MPa）、0.2%耐力（MPa）、伸び（%）、成形性として、LDR（限界絞り比、mm）、エリクセン値（mm）、耐食性として、前記蟻酸や酢酸あるいは塩素などが自動車燃料に混在するような腐食環境下を模擬した腐食試験液での最大孔食深さと腐食生成物量を各々評価した。

【0029】

各々の供試材の機械的特性は、JIS Z 2201の引張試験にしたがって行うとともに、試験片形状はJIS 5号試験片で行った。また、クロスヘッド速度は5mm/分で試験片が破断するまで一定の速度で行った。

【0030】

成形性試験は、各々の供試材を直径50mm x 高さ30mmの円筒形状に深絞り加工して

行い、試験条件は、しわ抑え力 (B H F) 5 0 0 k g f 、成形速度 1 2 m m / m i n 、一般防錆油を潤滑油に使用して行った。

【 0 0 3 1 】

耐食性試験は、上記成形性試験により製作した深絞り円筒に、ガソリンに対して、蟻酸 1 0 0 0 0 p p m、酢酸 2 0 0 0 0 p p m、塩素 1 0 0 0 0 p p mをともに含む模擬腐食試験液を封入し、45 の温度で30日保持した後での、円筒内表面の腐食状況を調査した。そして、円筒内表面の最大孔食深さ (m m) と、目視による腐食生成物量の大小を各々評価した。この内、円筒内表面の最大孔食深さが 1 0 0 μ m 以下のものは、ガソリンタンクとして長期の使用に耐えうると判断し、○と評価した。一方、円筒内表面の最大孔食深さが 6 0 0 μ m を越えるものは、ガソリンタンクとして長期の使用中に、板厚を貫通する孔食が発生する可能性が大きく、使用に耐えないと判断し、×と評価した。そして更に、これらの結果を総合し、最大孔食深さが 1 0 0 μ m 以下で腐食生成物量が少ないものを○、最大孔食深さが 1 0 0 μ m 以下で腐食生成物量が多いものを×、それ以外を×として耐食性を総合評価した。これらの結果を表 2 に示す。

10

【 0 0 3 2 】

表 2 から明らかな通り、心材としての 5 0 0 0 系アルミニウム合金材と、皮材としての 7 0 0 0 系アルミニウム合金材とが互いに接合された発明例 1 ~ 6 は、前記蟻酸や酢酸あるいは塩素などが自動車燃料に混在するような腐食環境下でも、P b - S n めっき鋼板の比較例 1 3 と同レベルの耐食性を有し、孔食発生が防止乃至抑制されている。したがって、P b - S n めっき鋼板と同様に、自動車燃料タンクとしての高寿命化、高耐久性化が図れ、更には、P b - S n めっき鋼板よりも軽量化が図れることが分かる。

20

【 0 0 3 3 】

また、発明例 1 ~ 6 は、クラッド材として、円筒形状への深絞り加工による燃料タンクへの成形性も良く、更に、燃料タンクとして必要な引張強度 1 8 0 M P a 以上を余裕で満たしている。

【 0 0 3 4 】

更に、発明例の中でも、発明例 1 ~ 3 のように、Z n の含有量が比較的少ない 7 0 7 2 アルミニウム合金板を皮材として用いた方が、発明例 4 ~ 6 のように、Z n の含有量が比較的多い 7 0 7 5 アルミニウム合金を皮材として用いた場合よりも、腐食生成物量は比較的少ない。

30

【 0 0 3 5 】

そして、発明例の中でも、発明例 1 、 4 のように、M g 含有量が比較的少ない 5 0 5 2 アルミニウム合金板を心材として用いるよりも、発明例 2 、 3 、 5 、 6 のように、M g の含有量が比較的多い 5 1 5 4 、 5 1 8 2 アルミニウム合金を心材として用いた場合の方が、強度と成形性が比較的高い。したがって、Z n の含有量と M g 含有量との、タンク用途の要求特性による、前記各々の好ましい範囲があることが裏付けられる。

【 0 0 3 6 】

これに対し、皮材が 7 0 7 2 アルミニウム合金板であっても、心材が 3 0 0 3 アルミニウム合金板である比較例 7 、心材が 6 0 6 1 アルミニウム合金板である比較例 8 は、伸びが低く、また成形性も低く、実際の燃料タンクへの成形が難しいと予想されるために実用的ではない。

40

【 0 0 3 7 】

更に、皮材として、3 0 0 3 、 5 0 5 2 、 5 1 8 2 、 6 0 6 1 の各アルミニウム合金板を用いた比較例 9 ~ 1 2 は、円筒内表面の最大孔食深さが 6 0 0 μ m を越えており、成形性や強度を満たしたとしても、ガソリンタンクとして長期の使用中に、板厚を貫通する孔食が発生する可能性が大きく、使用に耐えない。

したがって、これらの結果から、本発明規定範囲の臨界的な意義が分かる。

【 0 0 3 8 】

【表 1】

| Al 合金 | Al 合金板の化学成分 (質量%、残部Al) | | | | | | | | |
|----------|------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|---------|
| | Si | Fe | Cu | Mn | Mg | Cr | Zn | Ti | その他 |
| 7072 | 0.3 | 0.3 | 0.01 | 0.05 | 0.60 | — | 1.0 | 0.02 | Zr 0.14 |
| 7075 | 0.3 | 0.3 | 1.5 | 0.05 | 2.5 | 0.2 | 5.6 | 0.02 | |
| 5052 | 0.2 | 0.3 | 0.01 | 0.05 | 2.5 | 0.3 | 0.02 | 0.02 | |
| 5154 | 0.2 | 0.3 | 0.01 | 0.05 | 3.7 | 0.3 | 0.02 | 0.02 | |
| 5182 | 0.2 | 0.3 | 0.01 | 0.4 | 4.5 | — | 0.01 | 0.02 | |
| 3003 | 0.4 | 0.4 | 0.10 | 1.3 | — | — | 0.02 | — | |
| 6061 | 0.6 | 0.3 | 0.28 | 0.05 | 0.9 | 0.10 | 0.02 | 0.03 | |

10

20

【 0 0 3 9 】

【 表 2 】

| 適用 | 番号 | クラッド材条件 | | クラッド材の燃料タンク特性 | | | | | | | |
|-------------|----|-----------------|------|---------------|-------------------|---------|-------------|-------------------|----------|---------------|----------|
| | | 皮材 | 心材 | 機械的性質 | | | 成形性 | | 耐食性 | | |
| | | 合金 | 合金 | 引張強度 MPa | 0.2% 耐力 MPa | 伸び % | LDR (mm) | エリク ソ値 (mm) | 孔食 深さ | 腐食 生成 物 | 総合 評価 |
| 発 明 例 | 1 | 7072 | 5052 | 190 | 88 | 30 | 1.90 | 9.2 | ○ | 小 | ◎ |
| | 2 | 7072 | 5154 | 220 | 120 | 29 | 1.95 | 9.4 | ○ | 小 | ◎ |
| | 3 | 7072 | 5182 | 270 | 140 | 31 | 2.00 | 9.8 | ○ | 小 | ◎ |
| | 4 | 7075 | 5052 | 193 | 89 | 30 | 1.90 | 9.2 | ○ | 大 | ○ |
| | 5 | 7075 | 5154 | 225 | 123 | 29 | 1.95 | 9.4 | ○ | 大 | ○ |
| | 6 | 7075 | 5182 | 273 | 148 | 31 | 2.00 | 9.8 | ○ | 大 | ○ |
| 比 較 例 | 7 | 7072 | 3003 | 190 | 84 | 24 | 1.85 | 9.1 | ○ | 小 | ◎ |
| | 8 | 7072 | 6061 | 200 | 113 | 26 | 1.85 | 9.5 | ○ | 小 | ◎ |
| | 9 | 3003 | — | 195 | 90 | 24 | 1.85 | 9.1 | × | 小 | × |
| | 10 | 5052 | — | 208 | 94 | 30 | 1.90 | 9.2 | × | 小 | × |
| | 11 | 5182 | — | 285 | 150 | 31 | 2.00 | 9.4 | × | 小 | × |
| | 12 | 6061 | — | 205 | 120 | 26 | 1.85 | 9.8 | × | 小 | × |
| | 13 | Pb-Sn めっき 鋼板 | | — | — | — | — | — | — | ○ | 小 |

10

20

30

【 0 0 4 0 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明によれば、耐食性に優れ、他のプレス成形性などにも優れた自動車燃料タンク用アルミニウム合金材を提供することができる。この結果、アルミニウム合金材の用途を自動車燃料タンク用途などに大きく拡大できる、また、自動車燃料タンクをアルミニウム合金製として大幅に軽量化できる、などの点で工業的な価値が大きい。

40