

(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2015-63713

(P2015-63713A)

(43) 公開日 平成27年4月9日(2015.4.9)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C23C 28/00 (2006.01)</b>	C23C 28/00 C	4K024
<b>C25D 5/26 (2006.01)</b>	C25D 5/26 C	4K026
<b>C25D 7/00 (2006.01)</b>	C25D 5/26 H	4K044
<b>C23C 22/07 (2006.01)</b>	C25D 7/00 W	
<b>C23C 22/17 (2006.01)</b>	C23C 22/07	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-196749 (P2013-196749)	(71) 出願人	000006655 新日鐵住金株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(22) 出願日	平成25年9月24日 (2013.9.24)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100113918 弁理士 亀松 宏
		(74) 代理人	100111903 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料タンク用表面処理鋼板

(57) 【要約】

【課題】従来の燃料タンク用防錆鋼板に対し、バランスの良い耐食性と加工性、抵抗溶接性の特性を有し、かつ低コストで製造可能な燃料タンク用表面処理鋼板を提供すること。

【解決手段】鋼板の少なくとも片面にZn系めっき層を有し、そのZn系めっき層の上に、ケイ素化合物およびリン酸化合物を含有し、さらにZr、V、Ti、Coの化合物を1種以上含有する皮膜を有し、さらにその上層にリン酸化合物を主体とする皮膜を有することを特徴とする燃料タンク用表面処理鋼板。ケイ素化合物は分子中にアミノ基を含有するシランカップリング剤(a)と、分子中にグリシジル基を含有するシランカップリング剤(b)を特定の比率で配合したものを使用するのが好ましい。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

鋼板の少なくとも片面に Zn 系めっき層を有し、その Zn 系めっき層の上に、ケイ素化合物およびリン酸化合物を含有し、さらに Zr、V、Ti、Co の化合物を 1 種以上含有する皮膜を有し、さらにその上層にリン酸化合物を主体とする皮膜を有することを特徴とする燃料タンク用表面処理鋼板。

## 【請求項 2】

前記ケイ素化合物が有機ケイ素化合物であり、かつ前記有機ケイ素化合物が、分子中にアミノ基を 1 つ含有するシランカップリング剤 (a) と、分子中にグリシジル基を 1 つ含有するシランカップリング剤 (b) を固形分質量比  $[(a)/(b)]$  で 0.5 ~ 1.7 の割合で配合して得られる、有機ケイ素化合物であり、前記ケイ素化合物およびリン酸化合物を含有し、さらに Zr、V、Ti、Co の化合物を 1 種以上含有する皮膜が、V の化合物と Ti の化合物、もしくは V の化合物と Zr の化合物、もしくは V の化合物と Ti の化合物と Co の化合物を同時に含有する皮膜であって、当該皮膜の成分について、

リン酸化合物とケイ素化合物との固形分質量比が 0.03 ~ 0.12、

V の化合物とケイ素化合物との固形分質量比が 0.05 ~ 0.17、

Ti の化合物とケイ素化合物、もしくは Zr の化合物とケイ素化合物との固形分質量比が 0.02 ~ 0.07、

V の化合物と Zr の化合物もしくは V の化合物と Ti の化合物との固形分質量比が 1.3 ~ 6.0、

であることを特徴とする、請求項 1 に記載の燃料タンク用表面処理鋼板。

## 【請求項 3】

前記 Zn 系めっき層が、Zn を主体とし、Ni を 5 ~ 15 mass % 含有する合金めっき層であり、かつ付着量が  $2 \sim 50 \text{ g/m}^2$  であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の燃料タンク用表面処理鋼板。

## 【請求項 4】

前記ケイ素化合物およびリン酸化合物を含有し、さらに Zr、V、Ti、Co の化合物を 1 種以上含有する皮膜の皮膜重量が  $0.05 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$  であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の燃料タンク用表面処理鋼板。

## 【請求項 5】

前記リン酸化合物を主体とする皮膜の P 量が、前記ケイ素化合物およびリン酸化合物を含有し、さらに Zr、V、Ti、Co の化合物を 1 種以上含有する皮膜中の P 量に対し、0.5 ~ 4 倍であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の燃料タンク用表面処理鋼板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、自動車及び二輪車の燃料タンク用素材として優れた抵抗溶接性、プレス成形性、塗装性、耐食性を兼備する表面処理鋼板に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

自動車および二輪車の燃料タンクは深絞り加工や複雑な形状を有する場合が多いことから優れた加工性（深絞り特性）が要求される。また、自動車の重要保安部品であるため、その使用材料は、フィルター目詰まりにつながるような腐食生成物が無く、穴あき腐食の懸念のない材料で、しかも容易に安定して溶接できる材料であることが重要である。

## 【0003】

これら様々な特性を有する材料として、Pb-Sn 合金めっき鋼板（特公昭 57-61833 号公報）が自動車燃料タンク素材として幅広く使用されてきた。この材料はガソリンに対して安定な化学的性質を有し、かつめっきが潤滑性に優れるためプレス成形性に優れ、またスポット溶接やシーム溶接等の抵抗溶接性にも優れている。しかし、近年環境へ

10

20

30

40

50

の負荷という意味から鉛を使用しない材料が求められている。

【0004】

このようなPbを使用せず、良好な耐食性及び加工性を有する素材の一つがZn系のめっき鋼板である。Znは安定した犠牲防食作用を有するため、ガソリンを始めとして、アルコールや、ガソリンが劣化した際に生じる有機酸に対し、鋼板を保護し良好な耐食性を示す。従来、このZn系めっきを施した燃料タンク用材料として、さまざまな技術が開示されている。例えば、特開2011-021279号公報、特開2008-248360号公報に開示されているように、Zn系めっき鋼板に耐食性を向上させる目的でクロム酸とシリカを主体とするクロメート処理を施して用いる例が開示されている。しかし、これらに開示されている燃料タンク用材料は、クロメート主体の皮膜から構成され環境負荷の高い6価Crを含有するため好ましくない。また、特開2006-291246号公報にはCrとPbを含有しない1層コーティングによる技術が開示されているが、樹脂を主体とする皮膜であり、良好な成形性は期待できるものの、溶接時に皮膜の抵抗発熱によるばらつきが大きくなり、連続作業性の低下が懸念される。また、特開2001-279470号公報では、有機樹脂皮膜中に金属顔料を含む溶接可能な材料が開示されているが、有機皮膜が施されているため抵抗溶接に負荷がかかり、溶接可能であるものの生産性は低いこと、かつ耐食性は良好であるもののコストが高いこと、などといった問題を有している。このように、これら従来技術では燃料タンク製造時に要求される連続作業性、燃料タンク特性として要求される加工性及び耐食性を満足し、かつ低コストで製造することが困難なのが現状であった。

10

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特公昭57-61833号公報

【特許文献2】特開2011-021279号公報

【特許文献3】特開2008-248360号公報

【特許文献4】特開2006-291246号公報

【特許文献5】特開2001-279470号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0006】

本発明は、従来の燃料タンク用表面処理鋼板に対し、課題である耐食性と加工性、抵抗溶接性をバランスよく発現し、かつ低コストで製造可能な新しい燃料タンク用表面処理鋼板を提供する事を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、溶接性、成形性、耐食性に優れるZn系めっき鋼板の構成を種々検討した結果、無機化合物を主体とする薄膜の皮膜であって、ある特有の組成を有するクロメートフリー皮膜を表面に適量形成することにより、前述した溶接時連続作業性の課題を解決するとともに、燃料タンク素材として優れた特性を有する表面処理鋼板が得られる事を見出した。

40

【0008】

また、上記クロメートフリー皮膜の後にリン酸化合物を主体とする被覆層を形成させることにより、燃料タンク素材としてさらに優れた耐食性が得られるとともに、良好なプレス性、溶接性など生産性も確保できることを見出した。

【0009】

すなわち、本発明の主旨とするところは、

(1) 鋼板の少なくとも片面にZn系めっき層を有し、そのZn系めっき層の上に、ケイ素化合物およびリン酸化合物を含有し、さらにZr、V、Ti、Coの化合物を1種以上含有する皮膜を有し、さらにその上層にリン酸化合物を主体とする皮膜を有することを特

50

徴とする燃料タンク用表面処理鋼板、

(2) 前記ケイ素化合物が有機ケイ素化合物であり、かつ前記有機ケイ素化合物が、分子中にアミノ基を1つ含有するシランカップリング剤(a)と、分子中にグリシジル基を1つ含有するシランカップリング剤(b)を固形分質量比[(a)/(b)]で0.5~1.7の割合で配合して得られる、有機ケイ素化合物であり、前記ケイ素化合物およびリン酸化合物を含有し、さらにZr、V、Ti、Coの化合物を1種以上含有する皮膜が、Vの化合物とTiの化合物、もしくはVの化合物とZrの化合物、もしくはVの化合物とTiの化合物とCoの化合物を同時に含有する皮膜であって、当該皮膜の各成分について、リン酸化合物とケイ素化合物との固形分質量比が0.03~0.12、

Vの化合物とケイ素化合物との固形分質量比が0.05~0.17、

Tiの化合物とケイ素化合物、もしくはZrの化合物とケイ素化合物との固形分質量比が0.02~0.07、

Vの化合物とZrの化合物もしくはVの化合物とTiの化合物との固形分質量比が1.3~6.0、

であることを特徴とする、(1)に記載の燃料タンク用表面処理鋼板、

(3) 前記Zn系めっき層が、Znを主体とし、Niを5~15mass%含有する合金めっき層であり、かつ付着量が2~50g/m<sup>2</sup>であることを特徴とする(1)または(2)に記載の燃料タンク用表面処理鋼板、

(4) 前記ケイ素化合物およびリン酸化合物を含有し、さらにZr、V、Ti、Coの化合物を1種以上含有する皮膜の皮膜重量が0.05~2.0g/m<sup>2</sup>であることを特徴とする(1)~(3)のいずれか1つに記載の燃料タンク用表面処理鋼板、

(5) 前記リン酸化合物を主体とする皮膜のP量が、前記ケイ素化合物およびリン酸化合物を含有し、さらにZr、V、Ti、Coの化合物を1種以上含有する皮膜中のP量に対し、0.5~4倍であることを特徴とする(1)~(4)のいずれか1つに記載の燃料タンク用表面処理鋼板、

である。

#### 【発明の効果】

##### 【0010】

本発明は、環境負荷の高い6価Crを含まず、バランスの良い耐食性、成形性、抵抗溶接性を有し、かつ低コストの燃料タンク用表面処理鋼板を提供するもので、この表面処理鋼板は燃料タンク用に限らず汎用性を有する環境対応材料としても非常に有望であり、各産業分野への寄与も大きい。

#### 【発明を実施するための形態】

##### 【0011】

本発明において適用可能な鋼板は特に限定されるものではなく、普通鋼、低炭素鋼、高強度鋼などが挙げられ、任意に適用可能である。ただ、燃料タンクは高度な加工性を要求されるだけに、加工性に優れたIF鋼の適用が望ましく、さらには溶接後の気密性、二次加工性等を確保するためにBを数ppm以上添加した鋼板が望ましい。

##### 【0012】

また鋼板上の少なくとも片面に施すZn系のめっきとしては、例えば、Znめっき、Zn-Niめっき、Zn-Feめっき、Zn-Crめっき、Zn-Alめっき、Zn-Tiめっき、Zn-Mgめっき、Zn-Mnめっき、Zn-Al-Mgめっき、Zn-Al-Mg-Siめっき等のZn系めっき、さらにはこれらのめっきに少量の異種金属元素又は不純物としてCo、Mo、W、Ni、Ti、Cr、Al、Mn、Fe、Mg、Pb、Bi、Sb、Sn、Cu、Cd、Asの1種以上を含有したものの、シリカ、アルミナ、チタニア等の無機物を分散させたものが含まれる。更には以上のめっきと他の種類のめっき、例えばFeめっき、Fe-Pめっき、Niめっき、Coめっき等とを組み合わせた複層めっきも適用可能である。この中でも、特にZn-Niめっきを施した鋼板が耐食性、成形性、溶接性のバランスに優れるため好ましい。

##### 【0013】

10

20

30

40

50

めっき方法は特に限定されるものではなく、公知の電気めっき法、溶融めっき法、蒸着めっき法、分散めっき法、真空めっき法等のいずれの方法でもよい。

【0014】

めっき付着量としては、Zn、もしくはZnとその合金を含めたトータルの付着量で、 $2\text{ g/m}^2$ 以上 $50\text{ g/m}^2$ 以下が好ましい。 $2\text{ g/m}^2$ 未満では耐食性が不十分であるし、 $50\text{ g/m}^2$ 超では耐食性は向上するものの加工時のめっき密着性、溶接性が低下する。好ましくは $5\text{ g/m}^2 \sim 40\text{ g/m}^2$ である。また、Zn-Ni合金めっきの場合は、Ni含有量として $5\text{ mass}\%$ 以上 $15\text{ mass}\%$ 以下が好ましい。NiをZnに合金化することによりめっき層硬度が上がり、加工性や溶接性が向上するが、Ni含有率が $5\text{ mass}\%$ 未満ではそれらの向上効果が少なく、Niが $15\text{ mass}\%$ 超ではめっき層に大きなクラックが入りやすく剥離しやすくなる。より好ましいNi含有率は $8\text{ mass}\% \sim 13\text{ mass}\%$ である。

10

【0015】

本発明の、ケイ素化合物およびリン酸化合物を含有し、さらにZr、V、Ti、Coの化合物を1種以上含有する皮膜の好ましい態様について以下に述べる。

【0016】

上記皮膜における必須成分であるケイ素化合物は、有機ケイ素化合物であることが好ましい。この有機ケイ素化合物は、単独で用いることができるが、分子中にアミノ基を1つ含有するシランカップリング剤(a)と、分子中にグリシジル基を1つ含有するシランカップリング剤(b)を特定の比率で配合することで更に好ましい特性が得られる。シランカップリング剤(a)とシランカップリング剤(b)の配合比率としては、固形分質量比 $\{(a)/(b)\}$ で $0.5 \sim 1.7$ であることが好ましく、 $0.7 \sim 1.7$ が更に好ましく、 $0.9 \sim 1.1$ であることが最も好ましい。固形分質量比 $\{(a)/(b)\}$ が $0.5$ 未満であると、加工性向上効果が得られないため好ましくない。逆に $1.7$ を超えると、耐水性が著しく低下し耐食性に悪影響を及ぼすため好ましくない。

20

【0017】

前記分子中にアミノ基を1つ含有するシランカップリング剤(a)としては、特に限定するものではないが、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシランなどを例示することができ、分子中にグリシジル基を1つ含有するシランカップリング剤(b)としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどを例示することができる。

30

【0018】

また、前記ケイ素化合物の製造方法は、特に限定するものではない。一例として、水に、前記シランカップリング剤(a)と、前記シランカップリング剤(b)を順次添加し、所定時間攪拌する方法が挙げられる。水は、pHを例えば $3 \sim 5$ 、より好ましくは4程度に調整したものをを用いることができる。

【0019】

前記ケイ素化合物はアルコキシ基を含有する官能基(アルコキシ基または水酸基を含む)を有し、その官能基の数は2個以上であることが必要である。官能基の数が1個である場合には、金属材料表面に対する皮膜の密着力および造膜性が低下するため、加工性が低下する。官能基のアルコキシ基の炭素数は特に制限されないが、1から6であるのが好ましく、1から4であるのがより好ましく、1又は2であるのがもっとも好ましい。また水酸基(前記官能基には含まれないもの)もしくはアミノ基から選ばれる少なくとも1種の親水性官能基が存在するのが好ましく、その存在割合としては、1分子内1個以上であればよい。

40

【0020】

有機ケイ素化合物の平均の分子量は、それがシランカップリング剤(a)と(b)を含む処理剤から得られる場合は、 $1000 \sim 10000$ であることが好ましく、 $1300 \sim 6000$ であることが更に好ましい。有機ケイ素化合物が単独のシランカップリング剤を含む処理剤から得られる場合は、その平均分子量は $500 \sim 10000$ が好ましく、 $10$

50

00~6000であることが更に好ましい。ここでいう分子量は、特に限定するものではないが、TOF-MS法による直接測定およびクロマトグラフィー法による換算測定のいずれかを用いて求めることができる。平均の分子量が1000未満であると、形成された皮膜の加工性向上効果が得られないため好ましくない。一方、平均の分子量が1000より大きいと、皮膜形成のために前記有機ケイ素化合物を水に安定に溶解または分散させることが困難になる。

#### 【0021】

また、本発明の皮膜の必須成分であるリン酸化合物としては、リン酸、リン酸のアンモニウム塩化合物、リン酸のNa塩化合物、リン酸のK塩化合物、リン酸のマグネシウム塩化合物を挙げることができ、例えば、リン酸、リン酸三アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸水素マグネシウム、リン酸二水素マグネシウムなどを挙げることができる。リン酸化合物の配合量に関しては、前記リン酸化合物と有機ケイ素化合物との固形分質量比（リン酸化合物/有機ケイ素化合物）が0.03~0.12である必要があり、0.05~0.12であることが好ましく、0.09~0.1であることが最も好ましい。前記リン酸化合物と有機ケイ素化合物との固形分質量比が0.03未満であると添加効果が発現しないため好ましくない。逆に0.12を超えると、皮膜の水溶化が著しくなるため好ましくない。

#### 【0022】

また、本発明では、ケイ素化合物及びリン酸化合物を含有する皮膜に、金属化合物としてZr、V、Ti、Coの化合物を1種以上含有することが必須要件であり、特にVの化合物とTiの化合物、もしくはVの化合物とZrの化合物、もしくはVの化合物とTiの化合物とCoの化合物を同時に含有することが好ましい。

#### 【0023】

V化合物の配合量に関しては、前記V化合物とケイ素化合物との固形分質量比〔V化合物/ケイ素化合物〕が0.05~0.17である必要があり、0.07~0.15であることが好ましく、0.09~0.14であることがさらに好ましく、0.11~0.13であることが最も好ましい。前記V化合物とケイ素化合物との固形分質量比が0.05未満であると添加効果が発現しないため好ましくない。逆に0.17を超えると、安定性が極めて低下するため好ましくない。

#### 【0024】

また、Ti化合物もしくはZr化合物の配合量に関しては、前記ケイ素化合物との固形分質量比〔Ti化合物/ケイ素化合物〕もしくは〔Zr化合物/ケイ素化合物〕が0.02~0.07である必要があり、0.03~0.06が好ましく、0.04~0.05であることが最も好ましい。前記Ti化合物もしくはZr化合物とケイ素化合物との固形分質量比が0.02未満であると、添加効果が発現しないため好ましくない。逆に0.07より大きいと導電性が低下するため好ましくない。

#### 【0025】

本発明におけるV化合物としては、特に限定するものではないが、五酸化バナジウム $V_2O_5$ 、メタバナジン酸 $HVO_3$ 、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、オキシ三塩化バナジウム $VOCl_3$ 、三酸化バナジウム $V_2O_3$ 、二酸化バナジウム $VO_2$ 、オキシ硫酸バナジウム $VOSO_4$ 、バナジウムオキシアセチルアセトネート $VO(O C(=CH_2)CH_2COCH_3)_2$ 、バナジウムアセチルアセトネート $V(O C(=CH_2)CH_2COCH_3)_3$ 、三塩化バナジウム $VCl_3$ 、リンバナドモリブデン酸などを例示することができる。また、5価のバナジウム化合物を水酸基、カルボニル基、カルボキシル基、1~3級アミノ基、アミド基、リン酸基及びホスホン酸基よりなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を有する有機化合物により、4価~2価に還元したのもも使用可能である。

#### 【0026】

10

20

30

40

50

また本発明におけるTi化合物としては、ヘキサフルオロチタン酸あるいはその塩、例えばアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩などを例示することができる。

【0027】

また本発明におけるZr化合物としては、ヘキサフルオロジルコニウム酸など、あるいはその塩、例えばアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩などを例示することができる。

【0028】

本発明のV化合物とTi化合物もしくはZr化合物との配合量に関しては、前記V化合物とTi化合物もしくはZr化合物との固形分質量比〔V化合物/Ti化合物〕もしくは〔V化合物/Zr化合物〕が1.3~6.0である必要があり、1.3~3.5であることが好ましく、2.5~3.3であることがさらに好ましく、2.8~3.0であることが最も好ましい。前記V化合物とTi化合物もしくはZr化合物の固形分質量比〔V化合物/Ti化合物〕もしくは〔V化合物/Zr化合物〕が1.3未満であるとV化合物の添加効果が発現しないため好ましくない。逆に6.0を超えると、浴安定性、加工性が低下するため好ましくない。

10

【0029】

また、Co化合物の配合量に関しては、前記Co化合物とケイ素化合物との固形分質量比〔Co化合物/ケイ素化合物〕が0.01~0.1である必要があり、0.02~0.07であることが好ましく、0.03~0.05であることが最も好ましい。前記Co化合物とケイ素化合物との固形分質量比〔Co化合物/ケイ素化合物〕が0.01未満であると、Co化合物の添加効果が発現しないため好ましくない。逆に0.1より大きいと耐食性が低下するため好ましくない。本発明の添加成分であるCo化合物としては、硫酸コバルト、硝酸コバルトおよび炭酸コバルトからなる群から選ばれる少なくとも1種のCo化合物が例示される。

20

【0030】

本発明の表面処理鋼板においては、前記ケイ素化合物およびリン酸化合物を含有し、さらにZr、V、Ti、Coの化合物を1種以上含有している皮膜の重量が0.05~2.0g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。例えば、この皮膜は、鋼板のZnめっき層を有する少なくとも片面に、前記シランカップリング剤(a)とシランカップリング剤(b)を所定の固形分質量比配合し、前記リン酸化合物を含有するとともに、さらにZr、V、Ti、Coの化合物を1種以上含有している水系金属表面処理剤を塗布し、50より高く250未満の到達温度で乾燥を行って形成することにより得ることができる。乾燥温度については、到達温度で50より高く250未満であることが好ましく、70~150であることが更に好ましく、100~140であることが最も好ましい。到達温度が50以下であると、該水系金属表面処理剤の溶媒が完全に揮発しないため好ましくない。逆に250以上となると、該水系金属表面処理剤にて形成された皮膜の有機鎖の一部が分解するため好ましくない。皮膜重量に関しては、0.05~2.0g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.2~1.0g/m<sup>2</sup>であることが更に好ましく、0.3~0.6g/m<sup>2</sup>であることが最も好ましい。皮膜重量が0.05g/m<sup>2</sup>未満であると、該金属材料の表面を十分に被覆できないため耐食性が著しく低下するため好ましくない。逆に2.0g/m<sup>2</sup>より大きいと、加工性が低下するため好ましくない。

30

40

【0031】

本発明に用いる水系金属表面処理剤は、本発明の効果を損なわない範囲で、塗工性を向上させるためのレベリング剤や水溶性溶剤、金属安定化剤、エッチング抑制剤およびpH調整剤などを使用することが可能である。レベリング剤としては、ノニオンまたはカチオンの界面活性剤として、ポリエチレンオキサイドもしくはポリプロピレンオキサイド付加物やアセチレングリコール化合物などが挙げられ、水溶性溶剤としてはエタノール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコールおよびプロピレングリコールなどのアルコール類、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのセロソルブ類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、アセトン、メチルエチ

50

ルケトンおよびメチルイソブチルケトンなどのケトン類が挙げられる。金属安定化剤としては、EDTA、DTPAなどのキレート化合物が挙げられ、エッチング抑制剤としては、エチレンジアミン、トリエチレンペンタミン、グアニジンおよびピリミジンなどのアミン化合物類が挙げられる。特に一分子内に2個以上のアミノ基を有するものが金属安定化剤としても効果があり、より好ましい。pH調整剤としては、酢酸および乳酸などの有機酸類、フッ酸などの無機酸類、それらのアンモニウム塩や、アミン類などが挙げられる。

#### 【0032】

本発明の表面処理鋼板は、耐食性、加工性、溶接性、塗装性の全てをバランスよく満足する。この理由は以下のように推測されるが、本発明はかかる推測に縛られるものではない。本発明に用いる水系金属表面処理剤を用いて形成される皮膜は主にケイ素化合物によるものである。まず、耐食性は、処理剤中のシランカップリング剤成分が乾燥などにより濃縮されたときに互いに反応して連続皮膜を成膜すること、前記シランカップリング剤成分の一部が加水分解して生成した-Si-OH基が金属表面とSi-O-M結合(M:被塗物表面の金属元素)を形成することにより、著しいバリヤ効果を発揮することによると推定される。また、緻密な皮膜形成が可能のため皮膜の薄膜化が可能となり、導電性も良好になる。

10

#### 【0033】

一方、本発明の皮膜はケイ素を基盤として形成され、その構造については、ケイ素-有機鎖の配列が規則的であり、また有機鎖が比較的短いことから、皮膜中の極めて微小な区域に、規則的かつ緻密にケイ素含有部と有機物部、すなわち無機物と有機物が配列しており、そのため、無機系皮膜が通常有する耐熱性、導電性に加え、加工性や塗装性を併せ持つ新規な皮膜の形成が可能になると推定される。なお、皮膜中のケイ素含有部においては、ケイ素の約80%がシロキサン結合を形成していることが分析で確認されている。

20

#### 【0034】

このようなベース皮膜に、耐食性付与の目的から、溶出性インヒビターとしてのリン酸化合物、酸化還元反応によって耐食性を付与するZr、V、Ti、Coの化合物を1種以上添加することで、優れた耐食性、加工性、溶接性、塗装性を発現するものと推定される。

#### 【0035】

また、本発明では、前記ケイ素化合物およびリン酸化合物を含有し、さらにZr、V、Ti、Co化合物の1種以上を含有する皮膜の上層に、更にリン酸化合物を主体とする皮膜を施すことにより、さらに耐食性を向上させることができる。この効果は、リン酸化合物皮膜のバリヤ効果及び防食効果にあるものと考えられる。すなわちリン酸化合物皮膜はそれ自身のバリヤ性ととともに、下地の皮膜に浸透し、強固に反応しあうことで下層部を保護した上層皮膜を形成することができると考えられる。この上層皮膜中のP量は、ケイ素化合物およびリン酸化合物を含有し、さらにZr、V、Ti、Coの化合物を1種以上含有する皮膜中のP量に対し、0.5~4倍であることが好ましい。この比率は、皮膜断面の走査型電子顕微鏡(SEM)の線分析、表面からのグロー放電発光分光分析、オージェ電子分光分析などによる深さ方向分析の検出強度比から求めることができる。0.5倍未満であると耐食性向上効果が見られず、また4倍超になると耐水性が低下する。より好ましくは1~3倍である。皮膜重量に関しては、0.003~0.1g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.005~0.03g/m<sup>2</sup>であることが更に好ましい。皮膜重量が0.003g/m<sup>2</sup>未満であると、上層皮膜としての効果が発現しないため好ましくない。逆に0.1g/m<sup>2</sup>より大きいと、皮膜の耐水性を低下させるため好ましくない。

30

40

#### 【0036】

前記リン酸化合物を主体とする皮膜は、前記ケイ素化合物およびリン酸化合物を含有し、さらにZr、V、Ti、Coの化合物を1種以上含有する皮膜を形成後の鋼板を、リン酸化合物を含有する溶液に浸漬し、あるいは鋼板を浸漬した溶液を電解することにより形成させることができる。リン酸化合物の種類としては、リン酸、リン酸のアンモニウム塩化合物、リン酸のNa塩化合物、リン酸のK塩化合物、リン酸のマグネシウム塩化合物を

50



挙げることができる。リン酸化合物を主体とする皮膜の形成に用いる溶液は、1種もしくは2種以上のリン酸化合物を含有することができる。また鋼板を浸漬する処理浴のpHは2～7が好ましい。より好ましくは4～7である。また処理浴の温度は20～50であることが好ましい。また電解する場合は、鋼板を処理浴に浸漬時に、鋼板側をカソード、対極をアノードとして電解することにより皮膜を形成させることができる。電解条件は目的とする皮膜量に応じて任意に選択することが可能である。

【実施例】

【0037】

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

(実施例I)

表1に示す成分の鋼を通常の転炉 - 真空脱ガス処理により溶製し、鋼片とした後、通常の条件で熱間圧延、冷延を行い、冷延鋼板A(板厚0.8mm)を得た。また、一部1240に加熱保持した後、熱延仕上げ温度860、巻き取り温度650の条件で熱間圧延し、その後酸洗した後冷間圧延を行い、冷延鋼板B(板厚0.8mm)を得た。これらを材料として、脱脂、酸洗の後、両面に電気Znめっきまたは電気Zn-Niめっきを行った。こうして製造した各種めっき鋼板に、表2に示す組成のクロメートフリー処理液をロールコーターにより所定の付着量塗布し、150の温風にて焼付乾燥を行った。さらにその後表3に示すリン酸化合物系処理浴に所定の時間浸漬し、水洗乾燥を行って皮膜を形成させた。こうして製造した各種表面処理鋼板の燃料タンクとしての適性を、下記に示す方法により評価した。

【0038】

【表1】

表1 めっき原板の成分(wt%)

冷延鋼板	C	Si	Mn	P	S	Ti	Al	B	N
A	0.0012	0.03	0.32	0.007	0.009	0.054	0.04	0.0003	0.0033
B	0.0030	0.55	2.00	0.020	0.001	0.010	0.07	0.0010	0.0034

【0039】

【表 2】

表 2 処理液

処理浴No	種類		比率		分子量		リソ酸化合物		Zr化合物		Ti化合物		V化合物		Co化合物	
	(a)	(b)	(a)/(b)	(b)	種類	比率 リソ酸化合物/ 有機化合物	種類	比率 Zr化合物/ 有機化合物	種類	比率 Ti化合物/ 有機化合物	種類	比率 V化合物/ 有機化合物	種類	比率 Co化合物/ 有機化合物		
S1	a1	b1	0.5	1500	c1	0.05	d1	0.03			f1	0.07				
S2	a1	b1	1.0	1500	c1	0.06	d1	0.03			f1	0.07				
S3	a1	b1	1.2	1500	c1	0.06	d1	0.03			f1	0.07				
S4	a1	b1	1.7	1500	c1	0.06	d1	0.03			f1	0.07				
S5	a1	b2	1.0	1500	c1	0.06	d1	0.03			f1	0.07				
S6	a1	b1	1.0	1000	c1	0.06	d1	0.03			f1	0.07				
S7	a1	b1	1.0	4000	c1	0.06	d1	0.03			f1	0.07				
S8	a1	b1	1.0	10000	c1	0.06	d1	0.03			f1	0.07				
S9	a1	b1	1.0	3000	c1	0.06	d1	0.02			f1	0.12				
S10	a1	b1	1.0	3000	c1	0.06	d1	0.05			f1	0.1				
S11	a1	b1	1.0	3000	c1	0.06	d1	0.07			f1	0.09				
S12	a1	b1	1.0	3000	c1	0.06	e1	0.02			f1	0.05			2.5	
S13	a1	b1	1.0	3000	c1	0.06	e1	0.05			f1	0.12			2.4	
S14	a1	b1	1.0	3000	c1	0.06	e1	0.07			f1	0.16			2.3	
S15	a2	b1	1.0	3000	c1	0.06	e1	0.05			f1	0.07			1.4	
S16	a2	b1	1.0	3000	c1	0.07	e1	0.05			f1	0.07			1.4	
S17	a2	b1	1.0	3000	c1	0.12	e1	0.05			f1	0.07			1.4	
S18	a2	b2	1.0	3000	c1	0.07	e1	0.05			f1	0.07			1.4	
S19	a2	b1	1.0	3000	c1	0.07	e1	0.05			f1	0.07			1.4	
S20	a2	b1	1.0	3000	c1	0.07	e1	0.05			f1	0.1			2	
S21	a2	b1	1.0	3000	c1	0.07	e1	0.05			f1	0.13			2.6	
S22	a2	b1	1.0	3000	c1	0.07	e1	0.05			f1	0.17			3.4	
S23	a2	b1	1.0	3000	c1	0.07	e1	0.03			f1	0.15			5	
S24	a2	b1	1.0	3000	c1	0.07	e1	0.02			f1	0.12			6	
S25	a2	b1	1.0	3000	c1	0.07	e1	0.05			f2	0.07			1.4	
S26	a2	b1	1.0	3000	c1	0.07	e1	0.05			f2	0.1			2	
S27	a2	b1	1.0	3000	c1	0.07	e1	0.05			f2	0.13			2.6	
S28	a2	b1	1.0	3000	c1	0.07	e1	0.05			f3	0.07			1.4	
S29	a2	b1	1.0	3000	c1	0.07	e1	0.05			f3	0.1			2	
S30	a2	b1	1.0	3000	c1	0.07	e1	0.05			f3	0.13			2.6	
S31	a2	b1	1.0	3000	c1	0.07	e1	0.05			f4	0.07			1.4	
S32	a2	b1	1.0	3000	c1	0.07	e1	0.05			f4	0.1			2	
S33	a2	b1	1.0	3000	c1	0.07	e1	0.05			f4	0.13			2.6	
S34	a2	b1	1.0	3000	c1	0.07	e1	0.05			f1	0.07			1.4	
S35	a2	b1	1.0	3000	c1	0.07	e1	0.05			f1	0.07			1.4	
S36	a2	b1	1.0	3000	c1	0.07	e1	0.05			f1	0.07			1.4	
S37	a1	-	-	500	c1	0.07	d1	0.03			f1	0.07			1.4	
S38	a1	b1	0.5	2000	c1	0.07	d1	0.03			f1	0.07			2.3	
S39	a1	b1	2.7	3200	c1	0.07	d1	0.03			f1	0.07			2.3	
S40	a1	b1	1.0	1000	c1	0.07	d1	0.03			f1	0.07			2.3	
S41	a1	b1	1.0	1000	c1	0.07	d1	0.03			f1	0.07			2.3	
S42	-	-	-	-	c1	0.07	d1	0.03			f1	0.07			2.3	
S43	a1	b1	1.0	1000	-	-	d1	0.03			f1	0.07			2.3	
S44	a1	b1	1.0	1000	c1	0.07	d1	0.03			f1	0.07			2.3	

a1 : 3-アミノプロピルメタクリレート  
a2 : 3-アミノプロピルメタクリレート  
b1 : 3-アミノプロピルメタクリレート  
b2 : 3-アミノプロピルメタクリレート  
c1 : リソ酸  
d1 : ヘキサフルオロチタン酸ジエチル  
e1 : ヘキサフルオロチタン酸ジエチル  
f1 : 林酸  
f2 : 二酸化バナジウム  
f3 : バナジウムペントキサイド  
f4 : バナジウムペントキサイド

## 【表 3】

表 3 リン酸化合物系処理浴

No	処理浴	条件
T1	リン酸 2 水素アンモニウム	180g/L 溶液、pH=5、温度 40°C、5s 浸漬
T2	リン酸 2 水素ナトリウム	240g/L 溶液、pH=6、温度 40°C、5s 浸漬

## 【 0 0 4 1 】

## ( 1 ) 耐食性評価 1

10

ガソリンに対する耐食性を評価した。方法は油圧成型試験機によりフランジ幅 20 mm、直径 50 mm、深さ 25 mm の平底円筒深絞りした試料に、試験液を入れて、シリコンゴム製リングを介してガラスで蓋をした。この試験後の腐食状況を目視観察した。

(試験条件)

試験液：ガソリン + 蒸留水 10% + ギ酸 100ppm

試験期間：40 で 3ヶ月放置

(評価基準)

4：変化無し

3：白錆発生 0.1% 以下

2：赤錆発生 5% 以下、または白錆発生 0.1% 超、50% 以下

20

1：赤錆発生 5% 超または白錆顕著

## 【 0 0 4 2 】

## ( 2 ) 耐食性評価 2

外面側を模擬した促進試験として、塩水噴霧に対する耐食性を評価した。70 × 150 mm の試験片を J I S Z 2274 に準じる試験機で評価し、5% 塩水を 120 h 噴霧した後の錆発生率で評価した。

(評価基準)

4：錆発生 3% 未満

3：錆発生 3% 以上 10% 未満

2：錆発生 10% 以上 30% 未満

30

1：錆発生 30% 以上

## 【 0 0 4 3 】

## ( 3 ) プレス加工性評価

油圧成型試験機により、直径 50 mm の円筒ポンチを用いて、絞り比 2.3 で成型試験を行った。このときのしわ抑え圧は 500 kg で行い、成形性の評価は次の指標によった。

(評価基準)

4：成型可能で、めっき層の欠陥なし。

3：成型可能で、めっき層にわずかに疵発生。

2：成型可能で、めっき層に剥離発生。

40

1：成型不可。

## 【 0 0 4 4 】

## ( 4 ) 溶接性評価

溶接性はスポット溶接連続打点性、シーム溶接性により評価した。

(スポット溶接)

径 6 mm の電極を用い、溶接電流 10 k A、加圧力 200 kg、溶接時間 12 サイクルでスポット溶接を行い、ナゲット径が 4 t を切った時点までの連続打点数を評価した。

(評価基準)

4：連続打点 1000 点以上

3：連続打点 500 ~ 1000 点未満

50

2 : 連続打点 2 5 0 ~ 5 0 0 点未満

1 : 連続打点 2 5 0 点未満

( シーム溶接 )

R 6 m m - 2 5 0 m m の電極輪を用い、溶接電流 1 3 k A、加圧力 4 0 0 k g、通電 2 o n - 2 o f f で 1 0 m のシーム溶接を行った後、J I S Z 3 1 4 1 に示す試験片を作製し、漏れ試験を実施した。

( 評価基準 )

評点 4 : 漏れ無し

評点 3 : 漏れ無いが、溶接部表面がやや荒れているもの

評点 2 : 漏れ無いが、溶接部表面に割れなどの欠陥が発生しているもの

評点 1 : 漏れ発生

10

【 0 0 4 5 】

( 5 ) 塗装性

メラミンアルキッド系塗料を焼付け乾燥後の膜厚が 2 5 μ m となるようにバーコートで塗布し、1 2 0 で 2 0 分焼付けた後、1 m m 碁盤目にカットし、密着性の評価を残個数割合 ( 残個数 / カット数 : 1 0 0 個 ) にて行った。

( 評価基準 )

4 = 1 0 0 %

3 = 9 5 % 以上

2 = 9 0 % 以上 9 5 % 未満

1 = 9 0 % 未満

20

【 0 0 4 6 】

評価試験の結果を表 4 に示す。

【 0 0 4 7 】

【表 4】

表 4 (1/3)

No	下地鋼板	めっき		皮膜 1 (表 2 組成)		皮膜 2 (表 3 組成)		皮膜性能					
		種類	付着量 g/m <sup>2</sup>	種類	付着量 g/m <sup>2</sup>	種類	付着量 mg/m <sup>2</sup>	P 強度比 (皮膜 2/皮膜 1)	耐食性 1 (耐カ、別)	耐食性 2 (耐塩水)	7'以上加工性	溶接性 (スポット)	溶接性 (シム)
実施例 1	A	Zn	2	S2	0.35	T1	10	1.5	2	2	4	4	3
実施例 2	A	Zn	5	S2	0.35	T1	10	1.5	3	3	4	4	4
実施例 3	A	Zn	10	S2	0.35	T1	10	1.5	3	3	4	4	4
実施例 4	A	Zn	20	S1	0.35	T1	10	1.8	3	3	4	3	4
実施例 5	A	Zn	20	S2	0.35	T1	10	1.5	3	3	4	3	4
実施例 6	A	Zn	20	S3	0.35	T1	10	1.5	3	3	4	3	4
実施例 7	A	Zn	20	S4	0.35	T1	10	1.5	3	3	4	3	4
実施例 8	A	Zn	20	S5	0.35	T1	10	1.5	3	3	4	3	4
実施例 9	A	Zn	20	S6	0.35	T1	10	1.5	3	3	4	3	4
実施例 10	A	Zn	20	S7	0.35	T1	10	1.5	3	3	4	3	4
実施例 11	A	Zn	20	S8	0.35	T1	10	1.5	3	3	4	3	4
実施例 12	A	Zn	20	S9	0.35	T1	10	1.5	3	3	4	3	4
実施例 13	A	Zn	20	S10	0.35	T1	10	1.5	3	3	4	3	4
実施例 14	A	Zn	20	S11	0.35	T1	10	1.5	3	3	4	3	4
実施例 15	A	Zn	20	S12	0.35	T1	10	1.5	3	3	4	3	4
実施例 16	A	Zn	20	S13	0.35	T1	10	1.5	3	3	4	3	4
実施例 17	A	Zn	20	S14	0.35	T1	10	1.5	3	3	4	3	4
実施例 18	A	Zn	20	S15	0.35	T1	10	3.0	3	3	4	3	4
実施例 19	A	Zn	20	S16	0.35	T1	10	1.3	3	3	4	3	4
実施例 20	A	Zn	20	S17	0.35	T1	10	0.8	3	3	4	3	4
実施例 21	A	Zn	20	S18	0.35	T1	10	1.3	3	3	4	3	4
実施例 22	A	Zn	20	S19	0.05	T1	3	2.7	3	3	4	3	4
実施例 23	A	Zn	20	S19	0.20	T1	10	2.3	3	3	4	3	4
実施例 24	A	Zn	20	S19	0.35	T1	10	1.3	4	4	4	3	3
実施例 25	B	Zn	20	S19	0.35	T1	10	1.3	4	4	4	3	3
実施例 26	A	Zn	20	S19	0.50	T1	10	0.9	4	4	4	3	3
実施例 27	A	Zn	20	S19	1.00	T1	10	0.5	4	4	4	3	3
実施例 28	A	Zn	20	S19	2.00	T1	30	0.7	3	3	3	3	3
実施例 29	A	Zn	20	S19	0.35	T1	10	1.3	3	3	3	3	3
実施例 30	A	Zn	20	S19	0.35	T1	10	1.3	3	3	3	3	3
実施例 31	A	Zn	20	S19	0.35	T1	10	1.3	4	4	4	3	3
実施例 32	A	Zn	20	S19	0.35	T1	10	1.3	4	4	4	3	3
実施例 33	A	Zn	20	S19	0.35	T1	10	1.3	4	4	4	3	3
実施例 34	A	Zn	20	S19	0.35	T1	10	1.3	4	4	4	3	3
実施例 35	A	Zn	20	S20	0.35	T1	10	1.3	3	3	4	4	3
実施例 36	A	Zn	20	S21	0.35	T1	10	1.3	4	4	4	3	4
実施例 37	A	Zn	20	S22	0.35	T1	10	1.3	4	4	4	3	4
実施例 38	A	Zn	20	S23	0.35	T1	10	1.3	4	4	4	3	4
実施例 39	A	Zn	20	S24	0.35	T1	10	1.3	4	4	4	3	4
実施例 40	A	Zn	20	S25	0.35	T1	10	1.3	4	4	4	3	4
実施例 41	A	Zn	20	S26	0.35	T1	10	1.3	4	4	4	3	4
実施例 42	A	Zn	20	S27	0.35	T1	10	1.3	4	4	4	3	4
実施例 43	A	Zn	20	S28	0.35	T1	10	1.3	4	4	4	3	4
実施例 44	A	Zn	20	S29	0.35	T1	10	1.3	4	4	4	3	4
実施例 45	A	Zn	20	S30	0.35	T1	10	1.3	4	4	4	3	4
実施例 46	A	Zn	20	S31	0.35	T1	10	1.3	4	4	4	3	4
実施例 47	A	Zn	20	S32	0.35	T1	10	1.3	4	4	4	3	4

【表 5】

表 4 (2/3)

No	下地銅板	めっき		皮膜 1 (表 2 組成)			皮膜 2 (表 3 組成)			皮膜性能					
		種類	付着量 g/m <sup>2</sup>	種類	付着量 g/m <sup>2</sup>	焼付温度 (°C)	種類	付着量 mg/m <sup>2</sup>	P 強度比 (皮膜 2/皮膜 1)	耐食性 1 (耐カ'リ)	耐食性 2 (耐塩水)	ア'加工性	溶接性 (スポット)	溶接性 (シム)	塗装性
実施例 48	A	Zn	20	S33	0.35	120	T1	10	1.3	4	3	4	3	4	4
実施例 49	A	Zn	20	S34	0.35	120	T1	10	1.3	4	3	4	3	3	4
実施例 50	A	Zn	20	S35	0.35	120	T1	10	1.3	4	3	4	3	3	4
実施例 51	A	Zn	20	S36	0.35	120	T1	10	1.3	4	3	4	3	3	4
実施例 52	A	Zn	20	S37	0.35	120	T1	10	1.3	3	3	2	3	3	3
実施例 53	A	Zn	20	S38	0.35	120	T1	10	1.3	3	3	3	3	3	3
実施例 54	A	Zn	20	S39	0.35	120	T1	10	1.3	4	3	3	3	3	2
実施例 55	A	Zn	20	S40	0.35	120	T1	10	1.3	3	3	3	3	3	3
実施例 56	A	Zn	20	S41	0.35	120	T1	10	1.3	3	3	3	3	3	3
実施例 57	A	Zn	30	S19	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	3	3	3	3
実施例 58	A	Zn	40	S19	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	3	3	3	3
実施例 59	A	Zn	50	S19	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	3	3	3	3
実施例 60	A	Zn	20	S19	0.35	120	T1	5	0.6	4	4	3	3	3	4
実施例 61	A	Zn	20	S19	0.35	120	T1	30	3.9	4	4	3	3	3	3
実施例 62	A	Zn	20	S19	0.35	120	T2	5	0.6	4	4	3	3	3	3
実施例 63	A	Zn	20	S19	0.35	120	T2	17	2.2	4	4	3	3	3	3
実施例 64	A	Zn	20	S19	0.35	120	T2	30	3.9	4	4	3	3	3	3
実施例 65	A	Zn-11Ni	2	S2	0.35	120	T1	10	1.5	3	3	4	4	4	3
実施例 66	A	Zn-11Ni	5	S2	0.35	120	T1	10	1.5	3	3	4	4	4	4
実施例 67	A	Zn-11Ni	10	S2	0.35	120	T1	10	1.5	3	3	4	4	4	4
実施例 68	A	Zn-11Ni	20	S1	0.35	120	T1	10	1.8	4	4	4	4	4	4
実施例 69	A	Zn-11Ni	20	S2	0.35	120	T1	10	1.5	4	4	4	4	4	4
実施例 70	A	Zn-11Ni	20	S3	0.35	120	T1	10	1.5	4	4	4	4	4	4
実施例 71	A	Zn-11Ni	20	S4	0.35	120	T1	10	1.5	4	4	4	4	4	4
実施例 72	A	Zn-11Ni	20	S5	0.35	120	T1	10	1.5	4	4	4	4	4	4
実施例 73	A	Zn-11Ni	20	S6	0.35	120	T1	10	1.5	4	4	3	3	3	4
実施例 74	A	Zn-11Ni	20	S7	0.35	120	T1	10	1.5	4	4	4	4	4	4
実施例 75	A	Zn-11Ni	20	S8	0.35	120	T1	10	1.5	4	4	4	4	4	4
実施例 76	A	Zn-11Ni	20	S9	0.35	120	T1	10	1.5	4	4	3	3	3	4
実施例 77	A	Zn-11Ni	20	S10	0.35	120	T1	10	1.5	4	4	3	3	3	4
実施例 78	A	Zn-11Ni	20	S11	0.35	120	T1	10	1.5	4	4	3	3	3	4
実施例 79	A	Zn-11Ni	20	S12	0.35	120	T1	10	1.5	4	4	3	3	3	4
実施例 80	A	Zn-11Ni	20	S13	0.35	120	T1	10	1.5	4	4	3	3	3	4
実施例 81	A	Zn-11Ni	20	S14	0.35	120	T1	10	1.5	4	4	3	3	3	4
実施例 82	A	Zn-11Ni	20	S15	0.35	120	T1	10	3.0	4	4	4	4	4	4
実施例 83	A	Zn-11Ni	20	S16	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	4	4
実施例 84	A	Zn-11Ni	20	S17	0.35	120	T1	10	0.8	4	4	4	4	4	3
実施例 85	A	Zn-11Ni	20	S18	0.35	120	T1	10	1.3	3	3	4	4	4	4
実施例 86	A	Zn-11Ni	20	S19	0.05	120	T1	3	2.7	3	3	3	4	4	4
実施例 87	A	Zn-11Ni	20	S19	0.20	120	T1	10	2.3	4	4	4	4	4	4
実施例 88	A	Zn-11Ni	20	S19	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	4	3
実施例 89	B	Zn-11Ni	20	S19	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	4	3
実施例 90	A	Zn-11Ni	20	S19	0.50	120	T1	10	0.9	4	4	4	4	4	3
実施例 91	A	Zn-11Ni	20	S19	1.00	120	T1	10	0.5	4	4	4	4	4	3
実施例 92	A	Zn-11Ni	20	S19	2.00	120	T1	30	0.7	3	3	3	4	4	3
実施例 93	A	Zn-11Ni	20	S19	0.35	60	T1	10	1.3	3	3	3	4	4	3
実施例 94	A	Zn-11Ni	20	S19	0.35	100	T1	10	1.3	3	3	3	4	4	3

【表 6】

No	下地鋼板	めつき		皮膜1 (表2組成)		皮膜2 (表3組成)		皮膜性能						
		種類	付着量 g/m <sup>2</sup>	種類	付着量 g/m <sup>2</sup> (焼付温度 (°C))	種類	付着量 mg/m <sup>2</sup> (皮膜2/皮膜1)	耐食性1 (耐カ/リ)	耐食性2 (耐塩水)	加工性 7)以上	溶接性 (Xボット)	溶接性 (シム)	塗装性	
実施例 95	A	Zn-11Ni	20	S19	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	4
実施例 96	A	Zn-11Ni	20	S19	0.35	150	T1	10	1.3	4	4	4	4	4
実施例 97	A	Zn-11Ni	20	S19	0.35	180	T1	10	1.3	4	4	4	4	4
実施例 98	A	Zn-11Ni	20	S19	0.35	200	T1	10	1.3	3	3	4	4	3
実施例 99	A	Zn-11Ni	20	S20	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	4
実施例 100	A	Zn-11Ni	20	S21	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	4
実施例 101	A	Zn-11Ni	20	S22	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	4
実施例 102	A	Zn-11Ni	20	S23	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	4
実施例 103	A	Zn-11Ni	20	S24	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	4
実施例 104	A	Zn-11Ni	20	S25	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	4
実施例 105	A	Zn-11Ni	20	S26	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	4
実施例 106	A	Zn-11Ni	20	S27	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	4
実施例 107	A	Zn-11Ni	20	S28	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	4
実施例 108	A	Zn-11Ni	20	S29	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	4
実施例 109	A	Zn-11Ni	20	S30	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	4
実施例 110	A	Zn-11Ni	20	S31	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	4
実施例 111	A	Zn-11Ni	20	S32	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	4
実施例 112	A	Zn-11Ni	20	S33	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	4
実施例 113	A	Zn-11Ni	20	S34	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	4
実施例 114	A	Zn-11Ni	20	S35	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	4
実施例 115	A	Zn-11Ni	20	S36	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	3
実施例 116	A	Zn-11Ni	20	S37	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	3
実施例 117	A	Zn-11Ni	20	S38	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	2
実施例 118	A	Zn-11Ni	20	S39	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	3
実施例 119	A	Zn-11Ni	20	S40	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	3
実施例 120	A	Zn-11Ni	20	S41	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	3
実施例 121	A	Zn-11Ni	30	S19	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	3
実施例 122	A	Zn-11Ni	40	S19	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	3
実施例 123	A	Zn-11Ni	50	S19	0.35	120	T1	10	1.3	4	4	4	4	3
実施例 124	A	Zn-11Ni	20	S19	0.35	120	T1	5	0.6	4	4	4	4	4
実施例 125	A	Zn-11Ni	20	S19	0.35	120	T1	30	3.9	4	4	4	4	3
実施例 126	A	Zn-11Ni	20	S19	0.35	120	T2	5	0.6	4	4	4	4	4
実施例 127	A	Zn-11Ni	20	S19	0.35	120	T2	10	1.3	4	4	4	4	3
実施例 128	A	Zn-11Ni	20	S19	0.35	120	T2	30	3.9	4	4	4	4	3
比較例 1	A	Zn	20	S42	0.35	120	T1	10	1.3	1	1	3	3	1
比較例 2	A	Zn	20	S43	0.35	120	T1	10	1.3	1	1	3	3	1
比較例 3	A	Zn	20	S44	0.35	120	T1	10	1.3	3	3	3	3	3
比較例 4	A	Zn-11Ni	20	S42	0.35	120	T1	10	1.3	1	1	3	3	1
比較例 5	A	Zn-11Ni	20	S43	0.35	120	T1	10	1.3	1	1	3	3	1
比較例 6	A	Zn-11Ni	20	S44	0.35	120	T1	10	1.3	3	3	3	3	3
比較例 7	A	Zn	20	S44	0.35	120	-	-	-	2	2	3	3	1
比較例 8	A	Zn-11Ni	20	S44	0.35	120	-	-	-	2	2	3	3	3

表 4 (3/3)

【0050】

表 4 に示すように、本発明の実施例は、いずれも良好な耐食性、加工性、溶接性、塗装性を示し、燃料タンク素材として十分使用に耐えうる性能を示す。

**【 0 0 5 1 】****( 実施例 I I )**

表 4 に示す実施例 5、26、28、29、31、33、57、59、60、64、69、90、92、93、95、97、121、123、124、128 について、めっきを片面とし、他は実施例 I と同様に処理して性能評価を実施した。試験はめっき面側を内面側として評価した。耐食性 1 (耐ガソリン)、耐食性 2 (耐塩水)、塗装性を評価した結果、表 4 に示す性能と同様の結果が得られた。また、めっき面の向きによらず、プレス成形性は表 4 と同等の結果であった。また、スポット溶接性、シーム溶接性については、板の組合せをめっき面を内面側と仮定して溶接試験を行った結果、いずれも評点 4 の良好な結果が得られた。

**【 0 0 5 2 】**

以上、片面の場合でも、両面の場合と同様、良好な耐食性、加工性、溶接性、塗装性を示し、燃料タンク素材として十分使用に耐えうる性能を示す。



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 2 3 C 22/17

(72)発明者 布田 雅裕

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内

(72)発明者 森下 敦司

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内

F ターム(参考) 4K024 AA05 AA19 AB01 BA03 BB25 BC01 CA01 CA04 CA06 DB03  
4K026 AA02 AA07 AA12 AA22 BA02 BA03 BA12 BB08 CA18 CA23  
CA37 DA02 DA03  
4K044 AA02 AB02 AB10 BA10 BA12 BA17 BA19 BB04 BC02 BC05  
BC08 CA16 CA18 CA53