世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6
C23C 28/00, 22/24, 2/12

A1

(11) 国際公開番号 WO98/04760

(43) 国際公開日 1998年2月5日(05.02.98)

(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02673

(22) 国際出願日 1997年7月31日(31.07.97)

(30) 優先権データ

特願平8/201769	1996年7月31日(31.07.96)	JP
特願平8/228078	1996年8月29日(29.08.96)	JP
特願平8/287997	1996年10月30日(30.10.96)	JP
特願平8/330673	1996年12月11日(11.12.96)	JP
特願平9/75459	1997年3月27日(27.03.97)	JP
特願平9/81290	1997年3月31日(31.03.97)	JP
特願平9/81291	1997年3月31日(31.03.97)	JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
新日本製鐵株式会社(NIPPON STEEL CORPORATION)[JP/JP]
〒100-71 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo, (JP)

(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
伊崎輝明(IZAKI, Teruaki)[JP/JP]
真木 純(MAKI, Jun)[JP/JP]
布田雅裕(FUDA, Masahiro)[JP/JP]
岡田伸義(OKADA, Nobuyoshi)[JP/JP]
大森隆之(OHMORI, Takayuki)[JP/JP]
〒804 福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号
新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内 Fukuoka, (JP)
(74) 代理人
弁理士 石田 敬, 外(ISHIDA, Takashi et al.)
〒105 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル
青和特許法律事務所 Tokyo, (JP)

(81) 指定国 AU, CA, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類
国際調査報告書

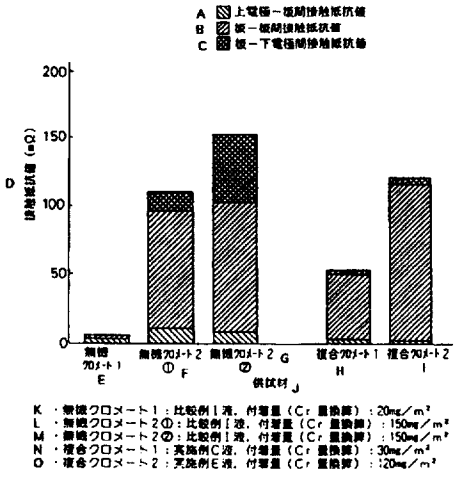
(54)Title: **PRESERVATIVE STEEL PLATE HAVING HIGH RESISTANCE WELDABILITY, CORROSION RESISTANCE AND PRESS FORMABILITY FOR AUTOMOBILE FUEL TANKS**

(54)発明の名称 抵抗溶接性、耐食性、プレス成形性に優れた自動車燃料容器用防錆鋼板

(57) Abstract

A preservative steel plate including (a) a steel plate, (b) an aluminum plating layer formed on one or both sides of the steel plate and using aluminum or an aluminum alloy containing 2-15 wt.% of silicon, and (c) a coating layer formed on at least one aluminum plating layer mentioned above. The aluminum plating layer is one of i) a resin chromate film of 0.1-2 μm in thickness containing a resin and a chromate and having a resin/metallic chromium weight ratio of 0.5-18; ii) an inorganic chromate film the amount of which is 10-200 mg/m^2 in terms of metallic chromium, containing 100 parts by weight of chromate in terms of metallic chromium and 100-1000 parts by weight of colloidal silica in terms of metallic chromium, and one or more of 100-600 parts by weight of phosphate, 10-200 parts by weight of phosphonate and less than 50 parts by weight of resin; iii) an inorganic chromate film the amount of which is not less than 10 mg/m^2 and less than 35 mg/m^2 in terms of metallic chromium. The aluminum-plated steel plate is suitable for fuel tanks. An automobile fuel tank having high durability, formability and weldability, and a fuel tank seam welding method are also disclosed.

A ... Contact resistance value between upper electrode and plate
B ... Contact resistance value between plate and plate
C ... Contact resistance value between plate and lower electrode
D ... Contact resistance value
E ... Inorganic chromate 1
F, G ... Inorganic chromate 2
H ... complex chromate 1
I ... complex chromate 2
J ... Specimens
K ... Inorganic chromate 1 - comparative example liquid I, deposition amount (in terms of Cr)
L ... Inorganic chromate 2① - comparative example liquid I, deposition amount (in terms of Cr)
M ... Inorganic chromate 2② - comparative example liquid I, deposition amount (in terms of Cr)
N ... complex chromate 1 - embodiment liquid C, deposition amount (in terms of Cr)
O ... complex chromate 2 - embodiment liquid E, deposition amount (in terms of Cr)



K ・無機クロメート1：比較例I液，付着量（Cr 量換算）：20mg／m²
L ・無機クロメート2①：比較例I液，付着量（Cr 量換算）：150mg／m²
M ・無機クロメート2②：比較例I液，付着量（Cr 量換算）：150mg／m²
N ・複合クロメート1：実施例C液，付着量（Cr 量換算）：30mg／m²
O ・複合クロメート2：実施例E液，付着量（Cr 量換算）：120mg／m²

（５７）要約

（ａ）鋼板と、（ｂ）前記鋼板の片面または両面に形成された、アルミニウムまたは２～15重量％のケイ素を含有するアルミニウム合金に基づくアルミニウムめっき層と、（ｃ）少なくとも１層の前記アルミニウムめっき層上に形成された、ｉ）膜厚が 0.1～２μｍであり、樹脂とクロム酸化合物を含み、樹脂／金属クロム重量比が 0.5～18の範囲内である樹脂クロメート皮膜、ii）皮膜量が金属クロム換算で10～200 mg／m^2 で形成した、金属クロム換算で100 重量部のクロム酸化合物およびコロイダルシリカ 100～1000重量部を含み、かつ、リン酸化合物 100～600 重量部、ホスホン酸またはホスホン酸塩化合物10～200 重量部、及び50重量部未満の樹脂のいずれか１以上を含む無機系クロメート皮膜、およびiii）皮膜量が金属クロム換算で10mg／m^2 以上35mg／m^2 未満である無機クロメート皮膜から選択された被覆層を含む、燃料容器用に適した被覆アルミニウムめっき鋼板。耐久性、成形加工性、溶接性に優れた自動車燃料容器と、燃料容器のシーム溶接方法も提供される。

参考情報

ＰＣＴに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボズニア・エルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トーゴ
BF	ブルギナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	ML	マリ	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	US	米国
CG	コンゴー	IT	イタリア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NO	ノルウェー	VN	ヴィェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NZ	ニュー・ジーランド	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PT	ポルトガル		
CU	キューバ	KR	大韓民国	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	RU	ロシア連邦		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LK	スリランカ				

明　細　書

抵抗溶接性、耐食性、プレス成形性に優れた自動車燃料容器用防錆鋼板

発明の技術分野

本発明は、抵抗溶接性、耐食性、プレス成形性に優れた自動車燃料容器用防錆鋼板に係わる。また、本発明は、耐食性に優れた自動車燃料容器および自動車燃料容器のシーム溶接方法にも関する。

背景技術

自動車の燃料容器（燃料タンク）は、通常車体のデザインに合わせて最後に設計されることが多く、そのため形状は一般に非常に複雑である。その構造は図１に示すように燃料給油口３、燃料供給ポンプ（図示せず）、燃料ホース４、余分の燃料６を戻す燃料ホース４、燃料の揺れる音を防止するセパレーター５（仕切り板）等を有する。また燃料容器本体１は、一対の椀型成型体をフランジ部２をシーム溶接して一体化して形成される。各部品はスポット溶接や半田付けやロウ付けで接合される。

この燃料容器は自動車の重要保安部品で、具備すべき特性としては、燃料に対して十分な耐食性を有していること、燃料の漏洩や透過がないこと、成型後の疲労、あるいは衝撃による割れが無いこと等である。耐食性については、腐食による孔あきの懸念のないことは勿論であるが、それ以外にも燃料容器内部の燃料ポンプの入口にあるフィルターの目詰まりに繋がるような多量の腐食生成物の生成が無いことも重要である。

これら様々な特性を有する燃料容器を得るために、材料、製造、

製造法等の側面から様々な工夫がなされている。材料側からの工夫の結果、燃料に対して十分な耐食性を有し、腐食生成物の発生も少なく、溶接や半田付けが容易で生産効率の優れたPb－Snめっき鋼板による燃料容器がこれまで一般に使用されてきた（特公昭57-61833号公報）。しかしながら、その一方で周知のようにPbは環境に負荷を与える金属である。またPb－Snめっき鋼板は前述したように半田付け、ロウ付けが容易であるが、半田の成分はSn－Pb系でやはりPbを含有する。従って最近ではPbを全く使用しない燃料容器が希求されて、その候補としてAl－Si系合金めっき（以下、「アルミニウムめっき」と称する。）鋼板製の燃料容器が検討されるようになってきた。

この様な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アルミニウムめっき鋼板である。アルミニウムめっきはその表面に安定な酸化皮膜が形成されるため、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、良好な耐食性を示す。しかしながら、アルミニウムめっき鋼板を燃料タンク材料として使用する際に、課題が幾つかある。その一つは加工性で、アルミニウムめっき鋼板（特に溶融アルミニウムめっき鋼板）は、被覆層と鋼板との界面に生成する非常に硬質なFe－Al－Siの金属間化合物（以降合金層と称する）のため、この部分を起点としてめっき剥離やめっきのクラックを生じやすい。この課題に対して本発明者らは特願平７－329193号において、めっき後の冷却速度、再加熱により解決できることを提示した。もう一つの課題は溶接性である。すなわちアルミニウムめっき鋼板はスポット溶接やシーム溶接等の抵抗溶接は可能であるが、被覆金属のAlは通常電極として使用されるCuとの親和性が高く、溶接時に電極表面に脆いAl－CuもしくはAl－Cu－Fe合金を形成し、これが連続作業中に次第に欠損し

ていって早期に溶接不良に陥るといった問題を有している。

従来、Al系めっき鋼板は、耐食性を向上させる目的で一般に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られており、その開示例としては、例えば特公平４－68399 号公報、特開昭58－6976号公報、特開昭58-48679号公報、特開昭60-56072号公報がある。しかし、これらの方法は、いずれも電極との反応が無処理材の場合とそれほど変わらず生じ、連続作業性向上にはあまり寄与しない。特公平４－68399 号公報はCr換算で35～70mg／m^2 形成させることを特徴としているが、この付着量では燃料タンクとしての耐食性は得られるものの、スポット溶接やシーム溶接において、無処理材と同様めっき層中のAlが電極Cuと合金化し易く、連続作業中に電極先端が合金化し、電極寿命を低下させるといった欠点がある。また、ロウ材を選ばないと、ロウの濡れ性を低下させ、ろう付け作業を困難にする、といった問題があり、パイプ等のろう付けを有するタンクは製造が困難となる。また、特開昭58－6976号公報、特開昭58-48679号公報では５～40mg／m^2 のクロメート付着量に、さらに有機珪素撥水剤で処理することを特徴とする例が開示されているが、特公平４－68399 号公報と同様、抵抗溶接性に問題があるのに加え、有機珪素撥水剤で処理をしても10mg／m^2 未満では燃料タンク素材としての耐食性に乏しく、ガソリン燃料が劣化した際に生じる有機酸に対し耐食性不十分である。また、35mg／m^2 以上では特公平４－68399 号公報と同様、耐食性は向上するものの、ロウ材を選ばないと、ロウの濡れ性を低下させ、ロウ付け作業を困難にする。またスポット溶接やシーム溶接において、無処理材と同様めっき層中のAlが電極Cuと合金化し易く、連続作業中に電極先端が合金化し、電極寿命を低下させるといった欠点がある。また、特開昭60-56072号公報ではクロメート付着量10mg／m^2 未満を特徴としているた

め、燃料タンクに必要とする溶接性も耐食性も得られない、といった問題を有している。そこで、これら従来技術では燃料タンク製造時に要求される良好な抵抗溶接性、連続作業性、及び耐食性を満たすことが困難なのが現状であった。

本発明は、従来のAlめっき鋼板では適用が困難であった燃料タンク用防錆鋼板に対し、課題である抵抗溶接性を改善し、かつ良好なプレス成型性、耐食性を有する燃料タンク素材用Al系めっき鋼板を提供する事を目的とする。

本発明は、同様に、Pbを使用しないため環境に優しく、かつガソリンを始めとした燃料の環境において優れた耐食性を備えた、新しい燃料容器を提供することも目的とする。

本発明は、さらに、従来のAlめっき鋼板では適用が困難であった燃料タンク用防錆鋼板に対し、課題である抵抗溶接性を改善し、かつ良好な連続作業性を達成できるシーム溶接方法を提供する事も目的とする。

発明の開示

本発明は上記目的を達成するために下記を提供する。

（１）（ａ）鋼板と、

（ｂ）前記鋼板の片面または両面に形成された、アルミニウムまたは２～15重量％のケイ素を含有するアルミニウム合金に基づくアルミニウムめっき層と、

（ｃ）少なくとも１層の前記アルミニウムめっき層上に形成された、

ｉ）膜厚が 0.1～２μｍであり、樹脂とクロム酸化合物を含み、樹脂／金属クロム重量比が0.5 ～18の範囲内である有機と無機の複合クロメート皮膜、

ii）皮膜層が金属クロム換算で10～200 mg／m^2 で形成した、金属クロム換算で100 重量部のクロム酸化合物およびコロイダルシリカ 100～1000重量部を含み、かつ、リン酸化合物 100～600 重量部、ホスホン酸またはホスホン酸塩化合物10～200 重量部および50重量部未満の有機樹脂からなる群より選んだ少なくとも１種をさらに含む無機系クロメート皮膜Ａ、および

iii）皮膜量が金属クロム換算で10mg／m^2 以上35mg／m^2 未満である無機系クロメート皮膜Ｂ、

からなる群から選択された被覆層

を含む、燃料容器用に適した被覆アルミニウムめっき鋼板。

（２）前記アルミニウムめっき層を60ｇ／m^2 以下形成した上記（１）記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

（３）前記複合クロメート皮膜が 0.5～20重量％の潤滑剤をさらに含む上記（１）または（２）記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

（４）前記複合クロメート皮膜が、金属クロム100 重量部に対して、りん酸化合物 100～600 重量部およびコロイダルシリカ 100～1000重量部をさらに含む上記（１），（２）または（３）記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

（５）前記複合クロメート皮膜が、金属クロム100 重量部に対し、ホスホン酸またはホスホン酸塩化合物10～200 重量部をさらに含む上記（４）記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

（６）前記鋼板の両面に前記アルミニウムめっき層を有し、両方の前記アルミニウムめっき層上に前記複合クロメート皮膜を有する上記（１）～（５）のいずれかに記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

（７）前記鋼板の両面に前記アルミニウムめっき層を有し、両方

の前記アルミニウムめっき層上に前記無機系クロメート皮膜Ａ）を有する上記（１）または（２）記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

（８）前記鋼板の両面に前記アルミニウムめっき層を有し、片方の前記アルミニウムめっき層上に前記複合クロメート皮膜を有し、他方の前記アルミニウムめっき層上に、金属クロム換算で 200mg／m^2 以下の無機系クロメート皮膜Ｃを有する上記（１）～（５）のいずれかに記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

（９）前記アルミニウムめっき層上に形成された前記無機系クロメート皮膜Ｃが、リン酸化合物、ホスホン酸またはホスホン酸塩化合物、及び金属クロム100 重量部に対し50重量部未満の樹脂からなる群から選ばれた少なくとも１種をさらに含む上記（８）記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

（10）前記アルミニウムめっき層と前記複合クロメート皮膜との間に、金属クロム換算で 100mg／m^2 以下の無機系クロメート皮膜Ｃを有する上記（１）または（８）記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

（11）前記アルミニウムめっき層と前記複合クロメート皮膜との間に形成された前記無機系クロメート皮膜Ｃが、リン酸化合物、ホスホン酸またはホスホン酸塩化合物、および金属クロム100 重量部に対し10重量部未満の樹脂からなる群から選ばれた少なくとも１種をさらに含む上記（10）記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

（12）前記鋼板の両面に前記アルミニウムめっき層を有し、その両面の前記アルミニウムめっき層上に前記無機系クロメート皮膜Ｂを金属クロム換算で10～35mg／m^2 形成した上記（１）記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

（13）前記鋼板の両面に前記アルミニウムめっき層を有し、片方

の前記アルミニウムめっき層上に前記複合クロメート皮膜を有し、他方の前記アルミニウムめっき層上に、膜厚0.1 ～2.0 μmの有機樹脂皮膜を有する上記（1）～（5）のいずれかに記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

（14）前記アルミニウムめっき層と前記複合クロメート皮膜及び／又は前記有機樹脂皮膜との間に、金属クロム換算で100 mg／m^2 以下の無機系クロメート皮膜Cを有する上記（13）記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

（15）前記アルミニウムめっき層上に形成された前記無機系クロメート皮膜Cが、リン酸化合物、ホスホン酸またはホスホン酸塩化合物、及び金属クロム100 重量部に対し50重量部未満の樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種をさらに含む上記（14）記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

（16）前記鋼板の両面に前記アルミニウムめっき層を有し、片方の前記アルミニウムめっき層上に前記無機系クロメート皮膜B）を有し、他方の前記アルミニウムめっき層上に有機樹脂皮膜を有する上記（1）記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

（17）前記無機系クロメート皮膜B）が金属クロム換算で200 mg／m^2 以下である上記（16）記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

（18）前記アルミニウムめっき層上に形成された前記無機系クロメート皮膜Bが、リン酸化合物、ホスホン酸またはホスホン酸塩化合物、及び金属クロム100 重量部に対し50重量部未満の樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種をさらに含む上記（17）記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

（19）前記アルミニウムめっき層と前記有機樹脂皮膜との間に、金属クロム換算で100 mg／m^2 以下の無機系クロメート皮膜Cを有する上記（17）記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

（20）前記アルミニウムめっき層と前記有機樹脂皮膜との間に形成された前記無機系クロメート皮膜Cが、リン酸化合物、ホスホン酸またはホスホン酸塩化合物、および金属クロム100 重量部に対し、5重量部未満の樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種をさらに含む上記（19）記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

（21）上記（1）～（20）のいずれかに記載の被覆アルミニウムめっき鋼板で製造された燃料容器。

本発明によれば、特に、耐食性に優れた自動車燃料容器として下記も提供される。

（22）フランジを有する一対の椀型成形体のフランジ物質を連続的にシーム溶接して一体とされた自動車燃料容器であり、該椀型成形体を構成する材料が、アルミニウムまたは2～13重量％のケイ素を含有するアルミニウム合金に基づくアルミニウムめっき層を片面または両面に有するアルミニウムめっき鋼板の、内面及び／又は外面の最表面に樹脂皮膜を有する被覆アルミニウムめっき鋼板であることを特徴とする自動車燃料容器。

（23）前記樹脂皮膜が樹脂とクロム酸化合物の混合物である有機と無機の複合クロメート皮膜である上記（22）記載の自動車用燃料容器。

（24）前記樹脂皮膜が 0.1～2 μmの厚さを有する上記（22）または（23）記載の自動車用燃料容器。

（25）前記被覆アルミニウムめっき鋼板が上記（1）～（20）のいずれか1項に記載の被覆アルミニウムめっき鋼板である上記（22）記載の自動車用燃料容器。

さらに、本発明によれば、燃料容器のシーム溶接方法として下記が提供される。

（26）アルミニウムまたは2～13重量％のケイ素を含有するアル

ミニウム合金に基づくアルミニウムめっき層を片面または両面に形成されたアルミニウムめっき鋼板の、その片面または両面に樹脂皮膜を形成した被覆アルミニウムめっき鋼板を2枚重ね、前記被覆アルミニウムめっき鋼板は少なくとも燃料容器の内面に相当する面に前記アルミニウムめっき層を有し、かつ鋼板どうしが重なる面の少なくとも片方の鋼板表面に及び／又は電極輪と接する面の少なくとも片方の鋼板表面に樹脂皮膜を有するようにし、そして、前記重ねた2枚の鋼板を一対の電極輪の間でシーム溶接する、燃料容器のシーム溶接方法。

（27）前記樹脂皮膜が金属クロム換算で10～200 mg／m^2 のクロム酸化合物を含有する上記（26）記載の方法。

（28）前記樹脂皮膜が 0.1～2 μmの厚さである上記（27）記載の方法。

（29）前記アルミニウムめっき鋼板の表面に形成した前記樹脂皮膜が上記（1）記載の有機と無機の複合クロメート皮膜である上記（26）記載の方法。

（30）前記被覆アルミニウムめっき鋼板が上記（1）～（11）および（13）～（20）のいずれかに記載の被覆アルミニウムめっき鋼板である請求項26記載の方法。

図面の簡単な説明

図1は自動車燃料容器の概略の構造を示す。

図2は従来の無機クロメート皮膜及び本発明の有機と無機の複合クロメート皮膜の接触抵抗値を示した図である。

図3はステアリン酸系潤滑剤添加量とバウデン摩擦係数及び円筒絞りを行った外面部をテーピングした後のテープの黒化状態を示す図である。

図４は自動車用燃料タンクの下方容器の縦断面である。

図５Ａ～５Ｃは自動車燃料タンクのシーム溶接の様子を示す図である。

図６Ａは図６Ｂ～６Ｄに示した各種樹脂被覆材及び無処理材の接触抵抗値を示す図である。

発明を実施する最良の形態

被覆アルミニウムめっき鋼板

本発明の被覆アルミニウムめっき鋼板は、アルミニウムめっき鋼板の片方又は両方の表面に、以下で説明するようなｉ）有機と無機の複合クロメート皮膜、ii）無機系クロメート皮膜Ａ、又はiii）無機系クロメート皮膜Ｂを形成したことを特徴とし、特に自動車燃料容器（燃料タンク）用途に適したものである。

使用するめっき原板の組成は特に限定するものではない。しかし高度な加工性を要求される部位だけに、加工性に優れたIF鋼（極低炭素鋼板）の適用が望ましく、さらには溶接後の溶接気密性、二次加工性等を確保するためにＢ（ホウ素）を数ppm 添加した鋼板が望ましい。

また鋼板の製造法としては通常の方法によるものとする。鋼成分は例えば転炉－真空脱ガス処理により調節されて溶製され、鋼片は連続鋳造法等で製造され、熱間圧延される。熱間圧延、またそれに続く冷間圧延の条件は鋼板の深絞り性に影響を与える。特に優れた深絞り性を付与するには、熱延時の加熱温度を1150℃程度と低めに、また熱延の仕上げ温度は 800℃程度と低めに、巻き取り温度は 600℃以上と高めに、冷延の圧下率は80％程度と高めにすると良い。

次に、アルミニウムめっき層の限定理由を説明する。めっき層はAlのみでもよいが、Siを添加した方が好ましい。めっき被覆層中の

Si添加量であるが、この元素は通常合金層を薄くする目的から10%程度添加されている。前述したように、溶融アルミニウムめっきで生成する合金層は非常に硬質で、かつ脆性であるために破壊の起点となりやすく、鋼板自体の延性も阻害する。通常の2～3μm程度の合金層でも延性は3ポイント程度低下する。したがってこの合金層は薄ければ薄いほど加工に対して有利に働く。Siは2%以上添加しないと合金層低減効果が薄く、また15%を越えるとその効果が飽和することに加えてSiが電気化学的にカソードとなりやすい事からSi量の増加はめっき層の耐食性劣化につながる。このためSi量は2～15%に限定する。好ましい下限は3%、好ましい上限は13%である。

本発明では溶融アルミニウムめっきが望ましい。

また、一般にめっき付着量が増大すると耐食性は向上するが、めっき密着性、溶接性は低下する。種々の溶接を必要とする燃料タンク材に溶融アルミニウムめっき鋼板を適用する場合においては、溶接性の確保が重要であることから付着量の上限を片面当り60g／m^2とする。望ましくは片面当り50g／m^2以下、より望ましくは40g／m^2以下である。特に20～40g／m^2がよい。アルミニウムめっきのそれ以外の条件については特に限定するものではない。しかし、合金層厚みは前述したように薄い方が好ましい。

溶融めっき後の後処理としては、クロメート処理以外に、溶融めっき後の外観均一化処理であるゼロスパングル処理（minimized spangling)、めっきの改質処理である焼鈍処理、表面状態、材質の調整のための調質圧延等があり得るが、本発明においては特にこれらを限定せず、適用することも可能である。

（第1の態様）

本発明の被覆アルミニウムめっき鋼板の第1の態様では、アルミ

ニウムめっき鋼板の片面または両面のアルミニウムめっき層上に有機と無機の複合クロメート皮膜（以下、単に「複合クロメート皮膜」ともいう。）を形成するものである。

ここで、有機と無機の複合クロメート皮膜とは、有機樹脂と無機クロム酸化合物との混合物の皮膜をいい、樹脂をマトリックスとしその中にクロム酸化合物（クロム酸、無水クロム酸、クロム酸塩、クロム酸エステル、クロム酸イオン化合物など、特にクロム酸塩）が分散した基本的に樹脂皮膜の性質を保持するものから、無機系クロメート皮膜に近い性質を保有するが樹脂が添加されたことによって改質された皮膜まで幅広い範囲のものを指称する。

本発明者らは、溶接性、成形性、耐食性に優れるAlめっき鋼板の後処理を種々検討した結果、クロメート皮膜構成がクロム酸化合物、シリカ等の無機成分と、樹脂などの有機成分を適量配合した有機と無機の複合クロメートからなる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、燃料容器として優れた特性を有する事を見出した。

前述したように、鋼板被覆金属のAlは電極のCuと反応しやすく、電極損耗を早め連続作業性を低下させるといった問題点を有している。よって、連続作業性を向上させるためには、電極損耗を抑制すること、及び効率的なナゲットを形成させるため鋼板間の接触抵抗値を増大させること、の２点が重要になる。本発明者らはこれらの目的に対し、有機と無機の複合クロメート皮膜が有効に作用することを見出し、本発明を完成させた。

その機構は未だ不明確ではあるが、単なる樹脂塗布による接触抵抗増大以外の、Crの効果があるものと推定している。有機樹脂に富む複合クロメート処理はクロム酸化合物を水溶液として供給するもので、塗膜中のCrの分布が均一になっており、このことも溶接性向

上に寄与していると考えられる。

すなわち、クロム酸化合物、シリカといった無機成分のみで構成された皮膜では、図３に示すように従来クロメート処理の付着量では鋼板間の接触抵抗値が無処理材とそれほど変わらず、無処理材と同様に、溶接時にめっきのAlと電極のCuの反応が生じ、電極寿命が向上しない。逆に付着量を増加させると、無機物皮膜であるために硬くて脆く、接触抵抗値は増大するものの、局部的に皮膜が破壊して板－電極間での通電点形成にばらつきが生じるため接触抵抗値が大きくばらついており、電極損耗抑制が期待できない。また板－電極間での局部過大通電によりチリ発生等を生じやすい、といった問題がある。

これに対し、有機成分を加えることにより、皮膜の強靱性が増し、皮膜の局部的破壊が無く通電点形成のばらつきは無くなり、無機成分のみの皮膜と比較して板－電極間での均一な通電点を形成しやすいという特徴を有していると考えられる。そのため板－板間で高い接触抵抗値を得ても、板－電極間での接触抵抗値は一様に低く（図２）、良好なナゲット形成能と電極損耗抑制効果が得られると考えられる。これらの作用は両面処理の時に最も効果大であるが、片面処理であってもその効果を発揮する。

なお、図２は各種供試体の鋼板間の、上電極－板間接触抵抗値、板－板間接触抵抗値、および板－下電極間接触抵抗値を示すが、供試体は例29～50に示した下記のものである。

・無機クロメート１：比較例Ｉ液、付着量（Cr量換算）：20mg／m^2

・無機クロメート２①：比較例Ｉ液、付着量（Cr量換算）：150mg／m^2

・無機クロメート２②：比較例Ｉ液、付着量（Cr量換算）：150mg

／m^2

・複合クロメート１：実施例Ｃ液、付着量（Cr量換算）：30mg／m^2

・複合クロメート２：実施例Ｅ液、付着量（Cr量換算）：120mg／m^2

またこの樹脂に富むクロメート皮膜では標準的な有機塗装処理である、クロメート処理後の樹脂塗装処理に比べて、一工程少ない処理が可能なため、コスト上も有利な処理である。さらには低温で硬化可能な樹脂を使用することにより、特別な乾燥炉を必要とせず、従来のクロメート処理設備で処理可能であるという利点も有する。

この溶接性に優れた複合クロメート皮膜の組成は、樹脂／クロムの硬化後の重量比率が異なると皮膜の性能は変化する。例えば樹脂／クロム比（重量比）が小さいと、適正な接触抵抗値が得られずに溶接性に劣る傾向がある。一方樹脂／クロム比が大きいと、耐食性が劣り、また溶接性もやや劣化する。従ってこの目的の複合クロメート皮膜の樹脂／クロム比の硬化後重量比率値は 0.5～18程度が好適である。

本発明で用いるクロムまたはクロム酸化合物は、無水クロム酸、もしくは無水クロム酸の水溶液を還元剤と反応させてCr^{3+}／Cr^{6+}の組成比を調整した還元クロム酸水溶液の少なくともいずれかを使用する。還元クロム酸を用いる場合には、還元剤としては、澱粉、糖類、アルコール等の有機化合物、あるいはヒドラジン、次亜リン酸等の無機化合物が使用される。

本発明において使用可能な樹脂は、水溶性の有機高分子化合物、具体的にはカルボキシル基を有するアニオン系のポリアクリル酸やポリメタクリル酸とその共重化合物、マレイン酸共重化合物、酢酸ビニル共重化合物、カルボン酸ビニルエステル、ビニルエーテル、

スチレン、アクリルアミド、アクリロニトリル、ハロゲン化ビニルなどのエチレン系不飽和化合物、ポリエチレン化合物、ポリウレタン化合物、エポキシ樹脂化合物、ポリエステル化合物等が好適に使用される。これら有機高分子化合物は、主として単独で添加、使用されるが、二種以上を複合添加して使用しても構わない。これらの中でもとりわけ従来のクロメート設備を使用するような場合には低温焼付けの可能なエマルジョンタイプの樹脂が望ましい。また樹脂中に例えば少量の潤滑剤、防錆顔料等を添加することは何ら本発明の趣旨を損なうものではない。

本発明においては、めっきの後工程で複合クロメート処理を行うものとする。本処理は主として溶接性を目的としたものであるが、樹脂クロメートは潤滑性を有するため、加工性も向上する利点もある。複合クロメートの限定理由であるが、複合クロメート中にはその他に耐食性向上の目的からシリカ、クロメートの黄色さを低下させる目的からリン酸等を添加することが可能である。

複合クロメート皮膜の膜厚は、 0.1～2μmに限定する。 0.1μm未満では樹脂として健全な膜を形成することが不可能で、一方 2.0μmを超える皮膜では、抵抗値が増大しすぎて電極と鋼板、あるいは鋼板と鋼板の導通が妨げられて溶接自体が不可能となるためである。複合クロメート処理は、片面あるいは両面に塗布することが可能であるが、最適膜厚は片面、両面若干異なる。一般的に溶接時の発熱量は重ねた鋼板間の接触抵抗に依存するため、両面に 1.0μm以上の複合クロメート処理を行うと、鋼板間には 2.0μm以上の樹脂クロメート皮膜が存在することになり、やはり鋼板間の導通を妨げる。従って両面塗装の際には、 1.0μm以下の皮膜であることが望ましく、片面の場合には重ねたときの樹脂面が内側と外側になるように使用することが望ましい。

また、本発明のクロメート処理液には、処理液の均一塗布性、クロメート皮膜の耐食性、塗装性能向上のために、リン酸化合物、及び／又はシリカ、ケイ酸塩の少なくとも一方からなるコロイダルシリカを添加してよい。リン酸化合物の添加量は、クロム酸のCr量 100重量部に対し、 100重量部～ 600重量部の範囲とする。 100重量部未満では添加の効果が充分でなく、 600重量部超ではクロメート皮膜が水を吸収し易くなり、耐食性が劣化する。シリカ、ケイ酸塩の少なくとも一方からなるコロイダルシリカの添加量は、クロム酸のCr量に対し、 100重量部～1000重量部の範囲とする。 100重量部未満の場合、均一塗布性が劣化するため、耐食性、塗装性能の性能確保が困難であるし、1000重量部超の場合、その効果が飽和する。

また、本発明における無機と有機の複合クロメート皮膜には、さらに耐食性、塗装密着性に優れたクロメート皮膜を形成させるため、ホスホン酸もしくはホスホン酸塩化合物を添加することも可能である。これらホスホン酸の添加量は、クロム酸のCr量 100重量部に対し、10重量部～ 200重量部である事が望ましい。ホスホン酸の添加量が10重量部未満では、ホスホン酸のエッチング作用による表面清浄化効果とそれに対する皮膜の均一な形成及び皮膜中への含有による防食効果、塗料密着性向上効果が小さい。また、ホスホン酸の添加量が 200重量部を越える場合にはその添加効果が飽和したり、また、処理浴の安定性を低下させるので好ましくない。

また、上記複合クロメート皮膜が片面の場合、さらに良好な耐食性を確保するために、もう一方の面に好ましくはシリカを含有するクロメート皮膜を形成することも可能である。このクロメート皮膜は従来公知の方法で良く、その付着量は10mg／m^2 以上 200mg／m^2 以下とする。10mg／m^2 未満では燃料タンクとしての充分に良好な耐食性が得られないし、 200mg／m^2 超では効果が飽和する。

本発明においては、めっきの後工程でクロメート処理を行うものであるが、その製造方法は、塗布、浸漬、スプレーなど公知の方法で可能である。

この有機と無機の複合クロメート皮膜を用いる第１の態様において、１つの好ましい実施形態として、本発明によれば、複合クロメート皮膜に一定量の潤滑剤を添加することにより、抵抗溶接性、耐食性のみならず、連続プレス成形性をも向上させることが可能である。また標準的な有機塗装処理である、無機系クロメート処理後の樹脂塗装処理に比べて、一工程少ない処理が可能なため、経済的にも優れた処理である。さらには低温で硬化可能な樹脂を使用することにより、特別な乾燥炉を必要とせず、従来のクロメート処理設備で処理可能であるという利点も有する。

具体的には、アルミニウムめっき鋼板の片面又は両面のアルミニウムめっき層上に潤滑剤を 0.5～20重量％添加した複合クロメート皮膜を厚さ 0.1～２μｍに形成する。めっき鋼板の両面に複合クロメート皮膜を形成するほか、片面には有機無機複合クロメート皮膜、他面には、無機系クロメート皮膜、有機皮膜、無機系クロメート皮膜上に有機皮膜のいずれかを形成してもよい。

プレス成形性向上を目的に添加する潤滑剤は、樹脂が水系であるため、水に容易に分散溶解することが望ましい。このような潤滑剤としては、エステル系、ワックス系、ステアリン酸系、シリコン系、特殊オレフィン系やパラフィンワックス系がある。発明者らの実験では、いずれの潤滑剤でも相応の効果を発揮するが、中でもステアリン酸系が有効であった。

次に、図３に、ステアリン酸系潤滑剤を用い、皮膜中添加量を変化させた場合のバウデン摩擦係数変化（測定条件：10mm径鋼球、荷重 500ｇ、ｎ＝５の平均値）と直径70mm－深さ40mmの円筒絞りを行

ったサンプルの外面部をテーピングした時のテープの黒化度を示す（評価基準等については実施例参照）。添加量 0.5重量％から効果が認められ、潤滑剤添加量が増すにつれて加工性は向上する。しかし、20重量％を越えると、その効果は飽和傾向にあること、及び複合クロメート液中への分散、溶解が難しく、液がゲル化する現象も見られた。よって潤滑剤の添加量は、重量％で 0.5％以上、20重量％以下、好ましくは、 0.5～15％が望ましい。

複合クロメート片面処理材のもう一方の面の処理は、同じく複合クロメート皮膜を形成するほか、必要に応じて選択してもよい（他面は処理なしでもよい）。即ち無機クロメート皮膜は成形性の厳しくない部分、例えばタンク内面に使用されるセパレーターやサブタンク等の部品に使用できる。潤滑と溶接性を要求する部分、例えばタンク外面には有機皮膜処理や無機クロメート上に有機皮膜処理が使用できる。タンク外面は最終工程で厚膜塗装が施されるため、めっき上の薄膜に対する耐食性の要求度は小さい。但し、塗料密着性は必要で、有機皮膜単層よりは、無機クロメート上に有機皮膜処理をした方がより安定してはいる。ここで言う無機クロメートは、一般的に知られている塗布型、反応型、電解型のいずれでもよい。また、該有機皮膜に対して前述した潤滑剤を添加することも可能である。

しかしながら、本発明によれば、もう１つの好適な実施形態として、両面アルミニウムめっき鋼板の片面に有機と無機の複合クロメート皮膜を形成し、他方の面に無機系クロメート皮膜ＣをCr換算で 200mg／m^2 以下形成すること、または複合クロメート皮膜とアルミニウムめっき層との間にCr換算で 100mg／m^2 以下の無機系クロメート皮膜Ｃを形成する。この無機系クロメート皮膜Ｃは有機りん酸とホスホン酸またはホスホン酸塩化合物と少量（50重量％未満）

の樹脂の少なくとも一方を含むことが好ましい。

本発明者らは、アルミニウムめっき鋼板の抵抗溶接性を改善するため種々検討を重ねた結果、アルミニウムめっき鋼板の表面に、例えば酸化皮膜、クロメート皮膜、有機樹脂皮膜等を施すことにより溶接性が大幅に向上するということを知見した。この作用は、皮膜による鋼板間の接触抵抗値が上昇し、その結果低い溶接電流でも鋼板間で充分な発熱による溶接ナゲット形成が促進されることと、皮膜があることで前述した溶接電極チップとめっき金属との反応を抑制することによる電極寿命の長命化が達成できることも知見した。

有機樹脂皮膜をアルミニウムめっき鋼板両面に塗布した材料は、両面とも有機樹脂を被覆するため、通常の無機系クロメート処理よりも処理コストが高くなることや、相応の処理設備（ロールコーター、静電塗布装置等々）が両面に必要になってくる。また、比較的高い温度で硬化可能な乾燥炉も必要である。

本形態は、処理コストと溶接性を適度に両立させることを目標に開発した処理である。すなわち、鋼板の一方の面に樹脂とクロム酸化合物との複合クロメート皮膜を適正な膜厚で施し、また他方の面には、クロム酸化合物とシリカからなる無機系クロメート皮膜や、有機リン酸と少量の樹脂の少なくとも１種を含有した無機系クロメート皮膜を実施したもの、あるいは、その複合クロメート皮膜とめっき層との間に無機クロメート皮膜や有機リン酸と少量の樹脂の少なくとも１種を含有した無機系クロメート皮膜を施すことである。この処理は、耐食性とスポット溶接、シーム溶接等の抵抗溶接一般の両方に対して、比較的低コストで効果を発揮することを知見し完成したものである。

また、複合クロメート皮膜は通常の状態でも充分な耐食性を発揮するが、より耐食性を向上させるために、複合クロメート皮膜とめ

っき層界面に無機系クロメート処理を施すことも可能である。例えば、アルミニウムめっき層に深い加工疵が発生した場合、皮膜中のクロム酸の溶出が樹脂によって抑えられるため、無機系クロメートに比べ防錆能力が発揮されない場合があり、環境によっては疵部より発錆し易くなる場合がある。この処理を施すことで、前述した様な良好な抵抗溶接性に加え、さらに耐食性能を向上することができることも知見したのである。

この場合には、無機系クロメート皮膜の付着量は金属クロム換算で 100mg／m^2 以下がよい。 100mg／m^2 を越えると耐食性の効果が飽和するとともに、複合クロメート皮膜厚みと加えた皮膜厚みが増大するため接触抵抗値が高くなり、溶接性に悪影響を及ぼす。

無機系クロメート皮膜の組成は特に定めないが、クロム酸化合物－シリカ混合液で可であり、さらにリン酸あるいはホスホン酸及びホスホン酸塩化合物等の有機リン酸、樹脂の少なくとも１種以上を添加しても良い。ただし、有機リン酸や樹脂の添加量が多すぎるとコスト的な負担が増すとともに、効果（耐食性向上など）が飽和してしまう。有機リン酸／クロム酸化合物濃度比≦１、樹脂／クロム酸化合物濃度比≦１で良い。

（第２の態様）

本発明の被覆アルミニウムめっき鋼板の第２の態様では、アルミニウムめっき鋼板の片面または両面のアルミニウムめっき層上に、無機系クロメート皮膜Ａ、具体的には、金属クロム換算で100 重量部のクロム酸化合物とコロイダルシリカ 100～1000重量部を含み、かつ、りん酸化合物 100～600 重量部、ホスホン酸またはホスホン酸塩化合物10～200 重量部、および50重量部未満の有機樹脂のうち少なくとも１種をさらに含む無機系クロメート皮膜を形成するものである。

無機系クロメートは、クロム酸化合物およびコロイダルシリカを主成分とし、リン酸やホスホン酸またはホスホン酸塩化合物、または少量の樹脂を含有するタイプで、樹脂塗装や複合クロメートに比較して、低コストで処理できること、耐食性もある程度兼ね備えていること、および鋼板間の接触抵抗値の増大や溶接電極とめっき金属との反応抑制効果もあることから、両面複合クロメート処理材よりやや溶接性は劣るものの充分に実用できる処理である。

この態様の無機系クロメート皮膜Aでも、用いるクロムまたはクロム酸化合物、リン酸化合物、コロイダルシリカ、ホスホン酸またはホスホン酸塩化合物、および樹脂は第一の態様に用いたものと同様でよい。

また、この態様のクロメート処理液には、処理液の均一塗布性、クロメート皮膜の耐食性、塗装性能向上のために、リン酸化合物、及び／又はシリカ、ケイ酸塩の少なくとも一方からなるコロイダルシリカを添加してよい。リン酸化合物の添加量は、クロム酸のCr量100重量部に対し、100重量部～600重量部の範囲とする。100重量部未満では添加の効果が充分でなく、600重量部超ではクロメート皮膜が水を吸収し易くなり、耐食性が劣化する。シリカ、ケイ酸塩の少なくとも一方からなるコロイダルシリカの添加量は、クロム酸のCr量に対し、100重量部～1000重量部の範囲とする。100重量部未満の場合、均一塗布性が劣化するため、耐食性、塗装性能の性能確保が困難であるし、1000重量部超の場合、その効果が飽和する。

また、本発明における無機系クロメート皮膜には、さらに耐食性、塗装密着性に優れたクロメート皮膜を形成させるため、ホスホン酸もしくはホスホン酸塩化合物を添加することも可能である。これらホスホン酸の添加量は、クロム酸のCr量100重量部に対し、10重

量部～ 200重量部である事が望ましい。ホスホン酸の添加量が10重量部未満では、ホスホン酸のエッチング作用による表面清浄化効果とそれに対する皮膜の均一な形成及び皮膜中への含有による防食効果、塗料密着性向上効果が小さい。また、ホスホン酸の添加量が 200重量部を越える場合にはその添加効果が飽和したり、また、処理浴の安定性を低下させるので好ましくない。

無機系クロメート処理皮膜Aの厚みは、金属クロム換算で 200mg／m^2 以下とする。この範囲で良好な抵抗溶接性が得られるが、75mg／m^2 以上 120mg／m^2 以下ではさらに良好な抵抗溶接性が得られる。付着量が 200mg／m^2 超だと、絶縁性が高くなり溶接性が劣化する。逆に少なすぎても電極とめっきの反応抑制効果が不安定で、やはり溶接性低下を招くことがある。クロム付着量は10～200 mg／m^2 が望ましい。

（第３の態様）

本発明の被覆アルミニウムめっき鋼板の第３の態様では、アルミニウムめっき鋼板の片面または両面のアルミニウムめっき層上に無機系クロメート皮膜Ｂを形成するものである。

ここで、無機系クロメート皮膜Ｂとは従来から知られているクロム（無水クロム酸）を主成分とし、必要に応じてシリカその他を添加混合してなる無機系の皮膜をいう。

本発明者らは、耐食性、成形性、溶接性に優れるアルミニウムめっき鋼板を種々検討した結果、表面に適度な量の無機系クロメート処理を行うことで燃料タンクとして優れた特性を有する鋼板の開発を達成した。

本発明者らは、燃料タンクに必要とされる特性及びその製造の難易を種々検討した結果、Al系めっき被覆層表面に無機系クロメート皮膜を10mg／m^2 以上35mg／m^2 未満、燃料タンク素材として望ま

しくは20mg／m^2 以上30mg／m^2 以下となるように形成すれば良いことを見出した。耐食性を考慮すると、10mg／m^2 未満ではその効果は不十分であり、加工部のめっき層クラックからの腐食が懸念される。また、スポット溶接時にめっき金属が電極に付着し易くなり、連続作業性が低下する。10mg／m^2 以上の付着量で燃料タンクとして充分な耐食性、抵抗溶接性を有するようになるが、20mg／m^2 以上では抵抗溶接性がさらに良好となる。一方付着量が35mg／m^2 以上では耐食性は良好となるものの、溶接性において、特定のロウ材ではロウの濡れ性を低下させる等の問題を生じる。

従って、これらの観点からCr付着量は少ないほどロウ付け性にとっては好ましく、本発明者らはその上限を35mg／m^2 未満、燃料タンクとして望ましくは30mg／m^2 以下ということを見極めた。

本発明においては、めっきの後工程で無機系クロメート処理を行うものであるが、無機系クロメート処理液の組成は特に定めない。無機系クロメート皮膜の組成は公知組成の無機系クロメート処理液で構成したものでよく、その製造方法も浸漬、スプレー、電解、塗布など公知の方法で可能である。

なお、この態様ではアルミニウムめっき層はAl又はSi　3～15%のAl合金が好適である。

自動車用燃料容器

本発明によれば、上記の被覆アルミニウムめっき鋼板を用いて製造した燃料容器、特に自動車燃料容器も提供される。この燃料タンクは、環境に配慮してPbを含まず、かつ耐食性、成形加工性、溶接性など上記した各種特性に優れ、特に自動車用のガソリンタンク、アルコール燃料タンクなど自動車燃料タンクとして有用である。

また、本発明の一側面によれば、フランジを有する一対の椀型成形体のフランジ物質を連続的にシーム溶接して一体とされた自動車

燃料容器であり、該椀型成形体を構成する材料が、アルミニウムまたは2～13重量%のケイ素を含有するアルミニウム合金に基づくアルミニウムめっき層を片面または両面に有するアルミニウムめっき鋼板の、内面及び／又は外面の最表面に樹脂皮膜を有する被覆アルミニウムめっき鋼板であることを特徴とする自動車燃料容器も提供される。

すなわち、鋼板を加工する際にアルミニウムめっき表面の潤滑性が劣るためにアルミニウムめっき層にクラックが発生することを知見し、これを防止するため潤滑性の良好な樹脂皮膜をアルミニウムめっき表面に付与することで加工後の耐食性を大幅に向上させた。

この自動車燃料容器は、上部容器と下部容器をプレス成型等によりフランジを有する椀型に成型し、上下を合わせてフランジ部をシーム溶接した形態を有する。またその構造は特に限定しないが、通常の燃料容器と同様、燃料給油口、燃料供給ポンプ、燃料ホース、余分の燃料を戻す燃料ホース、燃料の揺れる音を防止するセパレーター等を備えることが望ましい。

図4に燃料容器の下半分の断面を模式的に示す。この容器はアルミニウムめっき鋼板11の両面の最外層に樹脂皮膜12，13が形成された例で、ある。例えば、プレス加工により深絞りして成形する際、特に内側の樹脂皮膜12が潤滑作用を担うことができるものである。

またこれらを接合する方法はスポット溶接あるいは半田付けまたはロウ付けでよい。半田付けとロウ付けの相違はやや不明確であるが、ここでは 450℃以上の融点を有する金属による接合をロウ付け、それ未満の温度の金属によるものを半田付けと称する。この燃料容器の最大の特徴は、燃料容器を構成する材料、つまり容器本体は言うに及ばず、内部のセパレーター、給油口等の材料がPbを実質含有しないことにある。そしてこれまでPbを含有していた燃料容器本

体は最表層に樹脂皮膜を有するアルミニウムめっき鋼板とする。また半田、ロウ付け材もPbを実質含有しないアルミニウム系の材料とすることができる。

従来の裸のアルミニウムめっき鋼板では、加工による耐食性の大幅劣化という懸念があったが、本発明においては、これを最表層の樹脂皮膜で解決した。これは裸のアルミニウムめっき鋼板では、塗油を施していても潤滑性がそれほど優れておらず、めっきにクラックが生じて耐食性の大幅劣化に繋がるが、表面に潤滑性に優れた樹脂皮膜を設けることで、このめっきクラックを抑制できたことによる。皮膜厚が小さすぎると皮膜が表面全体を覆うことができず、加工後の耐食性の改善効果が小さい。皮膜厚が大きいほど加工後の耐食性のためには有利であるが、大きすぎると溶接や半田、ロウ付けが困難になり燃料容器としての生産効率を阻害する。

本発明のこの側面において樹脂皮膜の膜厚は成型後 0.1～2 μmであることが望ましい。更に望ましくは 0.3～1 μmである。またこの樹脂皮膜は両面であってもよいし、また外面のみ、あるいは内面のみであっても効果を有する。内面に皮膜があれば効果があるのは容易に予想できるが、外面のみでも効果がある理由については以下のように考えている。燃料容器の成型には通常プレス加工が使用されるが、プレス加工性には表面の潤滑が大きく寄与する。特に外面側の潤滑性の寄与が大きいために、外面側のみの皮膜付与であってもめっきの損傷という意味では内面にも効果があるものと思われる。

この燃料容器においてロウ付け、半田付けの材料は例えばアルミニウム系も用いることができる。アルミニウム表面への半田、ロウ付けは一般にはアルミニウム表面の安定な不働態皮膜のために困難であると言われているが、適当なフラックスを使用することで生産

性のよい接合が可能である。アルミニウム系のロウは従来のPb－Sn系の半田に比べて融点が高いため樹脂皮膜があっても良好なロウ付けが可能である。その他Ni系も同様に可能である。

燃料容器の表面に樹脂皮膜を有するが、その樹脂皮膜の組成、構造等に特に限定を設けない。樹脂として使用される系として、例えば水溶性の有機高分子化合物、具体的にはカルボキシル基を有するアニオン系のポリアクリル酸やポリメタクリル酸とその共重化合物、マレイン酸共重化合物、酢酸ビニル共重化合物、カルボン酸ビニルエステル、ビニルエーテル、スチレン、アクリルアミド、アクリロニトリル、ハロゲン化ビニルなどのエチレン系不飽和化合物、ポリエチレン化合物、ポリウレタン化合物、エポキシ樹脂化合物、ポリエステル化合物等が好適に使用される。これら有機高分子化合物は、主として単独で添加、使用されるが、二種以上を複合添加して使用しても構わない。但し、使用樹脂皮膜は、特に樹脂と無機の複合クロメート皮膜であることが特に望ましい。複合クロメートは、クロメート処理液中にクロム酸、樹脂等を混合し、これを成膜したもので皮膜中に均一にクロム酸化合物が分散している。この中のCr^{6+}がタンクとして使用中に溶出して安定した耐食性が得られる。先に説明したような各種のクロメート皮膜（有機と無機の複合クロメート皮膜、無機系クロメート皮膜Ａ、無機系クロメート皮膜Ｂ）を有する本発明の被覆アルミニウムめっき鋼板を用いることが特に好ましい。

また標準的な樹脂皮膜処理であるクロメート処理後の樹脂塗装処理に比べて、一工程で処理が可能なためコスト上も有利な処理である。さらには低温で硬化可能な樹脂を使用することにより、特別な乾燥炉を必要とせず、従来のクロメート処理設備で処理可能であるという利点も有している。従来のクロメート設備を使用するような

場合には、樹脂種は低温焼付けの可能なエマルジョンタイプの樹脂等を使用することが望ましい。また樹脂中に例えば少量の潤滑剤、防錆顔料等を添加することでさらなる効果の向上も期待できる。

燃料容器の溶接方法

さらに、本発明者らは、抵抗溶接性に優れ、連続作業可能なAlめっき鋼板の表面処理及び溶接方法を種々検討した結果、片面もしくは両面に樹脂被覆層もしくはクロメートを含有する樹脂被覆層をアルミニウム系めっき鋼板に形成すること、及びその鋼板を適正な組合せ方で溶接することにより、前述した溶接時の課題を解決するとともに、連続作業性が格段に向上することを見出した。

具体的には、鋼板の片面または両面に、アルミニウム及び不可避的不純物、またはSiを2重量%～13重量%含有し残部アルミニウム及び不可避的不純物からなるめっき層を形成し、さらにその片面または両面に樹脂被覆層を形成した樹脂被覆アルミニウム系めっき鋼板を2枚重ねて一対の電極輪の間でシーム溶接するにあたって、少なくとも燃料タンクの内面に相当する面がアルミニウム系めっき層を有し、かつ鋼板どうし重なった面の少なくとも片方の鋼板表面および／または電極輪と接する面のいずれか片方又は両方の鋼板表面に樹脂被覆層を有すること。

前述したように、鋼板被覆金属のアルミニウムは電極のCuと反応しやすく、電極損耗を早め連続作業性を低下させるといった問題点を有している。よって、連続作業性を向上させるためには、電極損耗を抑制すること、及び効率的なナゲットを形成させるため鋼板間の接触抵抗値を増大させること、の2点が重要になる。本発明者らはこれらの目的に対し、片面もしくは両面に樹脂被覆層をAl系めっき鋼板に形成すること、及びその鋼板を適正な組合せ方で溶接することが良好な抵抗溶接性確保と連続作業性向上に有効に作用するこ

とを見出し、本発明を完成させた。

図５Ａ－５Ｃに燃料タンクのシーム溶接の様子を示す。図５Ａは斜視図、図５Ｂは図５Ａの下面図、図５Ｃは縦断面図である。図において、鋼板を深絞りして成形された上下の各容器21，22は、フランジ部23，24でタンクの内面どうしが接触せられ、タンク外面どうしがシーム溶接用の電極輪25，26で挟まれた状態で、電極輪25，26間に電流を流してフランジ部を溶接しつつ（シーム溶接部27）、一般には、燃料タンク側を回転移動させて（図のＡ方向）、フランジ部全周にわたって溶接される（図のＢ方向）。

このようなシーム溶接において、図６Ａに示すように、鋼板間に樹脂皮膜面が存在する場合、鋼板間の接触抵抗値は高くなっている。したがって、樹脂被覆面を鋼板間に配置することにより、鋼板間の接触抵抗値は向上するため、発熱促進による良好なナゲット形成が期待できる。また、鋼板－電極間に樹脂皮膜面が存在する場合、間に皮膜が１層存在するにも関わらず無処理材とほとんど変わらない抵抗値を示す。したがって、鋼板－電極側に樹脂被覆面を配置することにより、皮膜の保護作用による電極損耗抑制効果が期待できる。これは、樹脂が軟質で強靱な皮膜を形成するため加圧時に均一な薄層化が可能であり、均一な通電点形成を生じることによると考えられる。これらの作用は、鋼板どうし重なった面の少なくとも一方の鋼板表面に樹脂皮膜が存在すること、もしくは鋼板が電極輪と接する面に樹脂皮膜が存在していれば効果が期待できる。両面処理の場合はこれらの効果が加味され、さらに効果大となる。

なお、図６Ａは図６Ｂ－６Ｄに示したような下記の各種供試体による鋼板間の上電極－板間接触抵抗値、板－板間接触抵抗値、および板－下電極間接触抵抗値を示すものである。図６Ｂ－６Ｄ中、31，32はアルミニウムめっき鋼板のフランジ部、31ａ，32ａは鋼板間

側（内面側）の樹脂皮膜、31b，32bは電極輪35，36側（外面側）の樹脂皮膜である。

・樹脂被覆材①：両面樹脂被覆材（エポキシ樹脂1μm）どうしの組合せ

・樹脂被覆材②：片面被覆材（エポキシ樹脂1μm、鋼板間側）と片面被覆材（エポキシ樹脂1μm、電極側）の組合せ

・樹脂被覆材③：片面被覆材（エポキシ樹脂1μm、鋼板間側）と無処理材との組合せ

上記のような効果を発現する樹脂被覆量として、膜厚で0.1μm以上2μm以下とする。0.1μm未満では抵抗溶接性への寄与が充分でなく、2μm超では、両面処理の場合鋼板間で4μm以上となり、接触抵抗値が高くなりすぎ、通電不良等を生じる。

本発明で用いる樹脂としては、水溶性及び溶剤系のどちらの樹脂でも可能である。例えば水溶性の有機高分子化合物、具体的にはカルボキシル基を有するアニオン系のポリアクリル酸やポリメタクリル酸とその共重化合物、マレイン酸共重化合物、酢酸ビニル共重化合物、カルボン酸ビニルエステル、ビニルエーテル、スチレン、アクリルアミド、アクリロニトリル、ハロゲン化ビニルなどのエチレン系不飽和化合物、ポリエチレン化合物、ポリウレタン化合物、エポキシ樹脂化合物、ポリエステル化合物等が好適に使用される。これら有機高分子化合物は、主として単独で添加、使用されるが、二種以上を複合添加して使用しても構わない。

また、樹脂皮膜単独でも十分な効果を発揮するが、特に樹脂系が水溶性の場合、クロム酸を主成分とするクロメート処理液を複合添加した処理液を塗布し、有機と無機の複合クロメート皮膜あるいは前記の無機系クロメート皮膜A（樹脂添加）を形成することにより

、上記と同様良好な抵抗溶接性が得られ、かつ良好な耐食性も得られる。

これら樹脂とクロメートとの複合処理液には、さらに耐食性、塗料密着性、均一被覆性を向上させるために、シリカ、リン酸を添加することも可能である。

本発明においては、めっきの後工程で上記の樹脂被覆層形成を行うものであるが、その製造方法は、塗布、浸漬、スプレーなど公知の方法で可能である。

樹脂被覆層を形成するアルミニウムめっきについては前に説明したものであることができ、またそれが好適である。

実施例

以下の実施例において、下記の性能評価方法を採用した。

（１）プレス加工性評価

①　円筒絞り試験Ａ

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

◎：成形可能で、めっき層の欠陥なし

○：成形可能で、めっき層にわずかに疵発生

△：成形可能で、めっき層に剥離発生

×：成形不可

②　円筒絞り試験Ｂ

油圧成形試験機により、直径70mmの円筒ポンチを用いて、絞り比2.3で成形試験を行った。このときのシワ抑え圧は1000kgで行い、成形性の評価は、成形円筒の外観及びテーピングによるテープの黒化度を目視判定した。

（評価基準）

◎：成形可能で、めっき層の欠陥なく、テープの黒化もない

○：成形可能で、めっき層の欠陥ないが、テープが僅かに黒化する

△：成形可能で、めっき層に僅かに疵発生し、テープも黒化する

×：成形可能で、めっき層に剥離が発生する

③　バウデン摩擦係数測定

10mmφのステンレス製鋼球を用い、荷重 500ｇにて、バウデン法により測定した。測定は、同一箇所を10回走査し、その平均値で評価した。

（評価基準）

◎：摩擦係数≦0.1

○：　0.1＜摩擦係数≦0.25

△：0.25＜摩擦係数≦0.4

×：　0.4＜摩擦係数

（２）溶接性評価

①　スポット溶接性

下記に示す溶接条件でスポット溶接を行い、ナゲット系が４$\sqrt{\ }$ｔ（ｔは板厚）を切った時点までの連続打点数を評価した。片面塗装の際には重ね合わせたときに樹脂面が内側と外側となるようにして評価した。

（溶接条件）

溶接電流：10kA、加圧力：220kg 、溶接時間：12サイクル、

電極先端径：６mmφ、電極形状：ドーム型

（評価基準）

◎ex（excellent）：連続打点1500点以上

◎（very good）：連続打点1000点～1500点未満

○（good）：連続打点 500～1000点未満

△（fair）：連続打点 250～500 点未満

×（not good）：連続打点 250点未満

② シーム溶接性評価

R 6 mm－φ 250mの電極輪を用い、溶接電流13kA、加圧力 400kg、通電 2 on－ 2 off で10mのシーム溶接を行った後、JIS-Z-3141に示す試験片を作製し、漏れ試験を実施した。評価Aを下記の如く行なった。

○：漏れ無し

×：漏れ発生

また、漏れ試験と同時に断面溶け込み状況、電極表面の汚染状況を観察し次の評価Bを行なった。

◎：漏れ無し（溶け込み部良好、電極表面の汚れほとんどなし）

○：漏れ無し（溶け込み部良好、電極表面の汚れ小）

△：漏れ無し（溶け込み部良好、電極表面の汚れ大）

×：漏れ発生（穴あき多数もしくは溶け込み不良、電極表面の汚れ大）

③ ロウ付け評価

JIS Z-3191法によりロウ拡がりを評価した。平板の試料をトルエン脱脂した後、板上にフラックスを塗布し、ロウを一定量付け、加熱炉中で所定の温度で一定時間加熱し、ロウの拡がり面積を測定した。

（試験条件）

ロウ：Al－10% Si ロウ(100mg)、フラックス：塩化物－弗化物系(AWS No1)、加熱温度： 590℃、加熱時間30 s

（評価）

◎：良好な広がり性を示す。

○：良好な広がりを示すが、わずかにエッジ部ヒケを生じる。

△：ある程度広がりを示すが、エッジ部ヒケや巣を生じる。

×：ほとんど広がらない。

（３）耐食性評価

①　めっき鋼板試験

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20mm、直径50mm、深さ25mmの平底円筒絞り加工した試料に、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。なお片面処理材の試験面は処理面とした。

（試験条件）

試験液：ガソリン＋蒸留水10％＋蟻酸200ppm

試験期間：40℃で３ケ月放置

（評価基準）

◎：変化無し

○：白錆発生 0.1％以下

△：赤錆発生５％以下、または白錆発生 0.1％～50％

×：赤錆発生５％超または白錆顕著

②　燃料容器試験

ガソリンに対する耐食性を評価した。方法は成型した燃料容器を恒温に保って、試験液を連続的に循環させた。試験後切り出して燃料容器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％＋蟻酸200ppm

試験期間：40℃で３ケ月放置

（評価基準）

○：赤錆発生 0.1％未満

△：赤錆発生 0.1～5％または白錆発生有り

×：赤錆発生5％超または白錆顕著

③ Pb溶出性

上記（3）②の試験後、試験液中に溶出したPb量を湿式法で定量し、Pb溶出性を評価した。

（評価基準）

○：溶出無し（検出限界以下）

×：溶出有り

④ 疵部耐食性

70mm×150mm の平板にクロスカット疵を入れ、塩水噴霧試験により錆発生状況を評価した。樹脂クロメート処理面、無機系クロメート処理面の双方で評価した。

（試験条件）

塩水噴霧試験 240時間後の錆発生率

（評価基準）

（○ex：錆発生無し）

○：白錆発生5％未満

△：白錆発生5％～50％または赤錆発生5％未満

×：白錆発生50％超または赤錆顕著

（例1～28）

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、冷延工程を行い、冷延鋼板（板厚0.8mm)を得た。

表１　めっき原板の成分（wt％）

試料	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	0.0020	0.09	0.32	0.008	0.011	0.040	0.04	－	0.0032

これを材料として、溶融アルミニウムめっきを行った。溶融アルミニウムめっきは無酸化炉－還元炉タイプのラインを使用し、焼鈍もこの溶融めっきライン内で行った。焼鈍温度は 800～850 ℃とした。めっき後ガスワイピング法でめっき付着量を調節した。この際のめっき温度は 660℃とし、めっき浴組成としては基本的にAl－２％ Fe とし、これにSiを添加した。この浴中のFeは浴中のめっき機器やストリップから供給されるものである。

こうして製造したアルミニウムめっき鋼板に表２に示す浴を標準組成として複合クロメート処理を行った。同時に表２中の（樹脂量＋クロム酸量）を一定にして、樹脂／クロム酸を変化させた浴も使用した。膜厚はリンガーロールによって調節し、80℃の温風にて乾燥、製膜を行った。

表２　複合クロメートの処理液標準組成

（ｇ／ℓ：純組成への換算値）

	濃　度
樹　　脂	120
クロム酸	30
リ　ン　酸	60
コロイダルシリカ	10

こうして製造した鋼板の燃料タンクとしての性能を評価した。このときの評価方法は下記に示した方法により、めっき条件と性能評

価結果を表３及び表４に示す。

プレス加工性―円筒絞り試験Ａ

溶接性――――スポット溶接性評価

耐食性――――めっき鋼板試験

表４に示すように、めっき中のSiが少なすぎると（比較例23）合金層が成長しすぎて加工時にめっき剥離が発生する。また逆にSiが多すぎると（比較例24）、耐食性が劣化する。またアルミニウムめっきの付着量が多すぎると（比較例25）、溶接部が劣化する。皮膜厚が薄すぎても（比較例26）、また厚すぎても（比較例27，28）、良好な溶接性は得られない。めっき組成、付着量、良好な複合クロメート条件で製造したときには、プレス加工性、溶接性、外観、耐食性全てに優れた溶融アルミニウムめっき鋼板が得られる。但し樹脂／クロム比が低いとき、及び高いときには（実施例19，22）、溶接性にやや劣り、樹脂／クロム比を適正な値にすることが望ましい。

実施例１～23は、自動車燃料タンク材料として必要な耐食性、プレス加工性を兼備し、かつこれまでの課題であった溶接性も獲得した溶融アルミニウムめっき鋼板を提供するもので、今後Pb系材料が環境問題で使用が困難となったときの新しい燃料タンク材として非常に有望であり産業上の寄与も大きい。

表 3

	例No.	原板	浴中Si量 (wt%)	片面めっき付着量 (g/m^2)	複合クロメート皮膜の膜厚 (μm)	複合クロメート皮膜の主樹脂	樹脂/クロム比
本発明例	1	A	9.4	30	両面各 0.4	アクリル酸エステル	8.0
	2	B	9.4	30	両面各 0.4	アクリル酸エステル	8.0
	3	A	5.2	30	両面各 0.4	アクリル酸エステル	8.0
	4	A	11.4	30	両面各 0.4	アクリル酸エステル	8.0
	5	A	9.4	30	両面各 0.4	アクリル酸エステル	8.0
	6	A	9.4	30	両面各 0.2	アクリル酸エステル	8.0
	7	A	9.4	30	両面各 0.8	アクリル酸エステル	8.0
	8	A	9.4	30	両面各 1.2	アクリル酸エステル	8.0
	9	A	9.4	30	片面のみ 0.2	アクリル酸エステル	8.0
	10	A	9.4	30	片面のみ 0.4	アクリル酸エステル	8.0
	11	A	9.4	30	片面のみ 0.8	アクリル酸エステル	8.0
	12	A	9.4	30	片面のみ 1.2	アクリル酸エステル	8.0
	13	A	9.4	30	片面のみ 1.8	アクリル酸エステル	8.0
	14	A	9.4	30	両面各 0.4	カルボン酸ビニルエステル	8.0
	15	A	9.4	30	両面各 0.4	ビニルエーテル	8.0
	16	A	9.4	30	両面各 0.4	スチレン	8.0
	17	A	9.4	30	両面各 0.4	アクリルアミド	8.0
	18	A	14.5	30	両面各 0.4	エポキシ	8.0
	19	A	9.4	30	両面各 0.4	アクリル酸エステル	1.0
	20	A	9.4	30	両面各 0.4	アクリル酸エステル	4.0
	21	A	9.4	30	両面各 0.4	アクリル酸エステル	12.0
	22	A	9.4	30	両面各 0.4	アクリル酸エステル	18.0
比較例	23	A	1.5	30	両面各 0.4	アクリル酸エステル	8.0
	24	A	16.0	30	両面各 0.4	アクリル酸エステル	8.0
	25	A	9.4	60	両面各 0.4	アクリル酸エステル	8.0
	26	A	9.4	30	両面各 0.05	アクリル酸エステル	8.0
	27	A	9.4	30	両面各 2.3	アクリル酸エステル	8.0
	28	A	9.4	30	片面のみ 2.3	アクリル酸エステル	8.0

注1）浴中Si量とアルミニウムめっき層中のSi量はほゞ同一
注2）樹脂／クロム比は樹脂／クロムの硬化後重量比率、クロムは金属クロム換算量
注3）アンダーラインは本発明外

表 4

	No.	原板	加工性	溶接性		耐食性	総合判定
				スポット	シーム		
本発明例	1	A	○	○	○	○	◎
	2	B	○	○	○	○	◎
	3	A	○	○	○	○	◎
	4	A	○	○	○	○	◎
	5	A	○	△	△	○	○
	6	A	○	○	○	○	◎
	7	A	○	○	○	○	◎
	8	A	○	△	△	○	◎
	9	A	○	○	○	○	◎
	10	A	○	○	○	○	◎
	11	A	○	○	○	○	◎
	12	A	○	○	○	○	◎
	13	A	○	○	○	○	◎
	14	A	○	○	○	○	◎
	15	A	○	○	○	○	◎
	16	A	○	○	○	○	◎
	17	A	○	○	○	○	◎
	18	A	△	○	○	△	○
	19	A	○	△	△	○	○
	20	A	○	○	○	○	◎
	21	A	○	○	○	○	◎
	22	A	○	△	△	△	△
比較例	23	A	×	○	○	○	×
	24	A	△	○	○	×	×
	25	A	△	×	×	○	×
	26	A	○	×	×	△	×
	27	A	○	×	×	○	×
	28	A	○	×	×	○	×

※総合判定
◎：非常に優れる　　○：優れる
△：やや劣るが使用可　　×：使用不可

（例29～50）

表１に示す成分の原板を用いて例１と同様に製造した冷延鋼板に、例１と同様のアルミニウムめっきを施した。

こうして製造したAlめっき鋼板に、表５に示す組成のクロメート処理液をロールコーターもしくは浸漬後のリンガーロール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。

表5　本発明の方法によるクロメート処理浴の組成

	クロム酸		有機高分子化合物	リン酸化合物	シリカ	ホスホン酸
		濃度				
実施例C液	還元クロム酸 Cr^{3+}/Cr^{6+} 5.5/4.5	20g/ℓ	ポリアクリル酸 5g/ℓ	リン酸 60g/ℓ	コロイダルシリカ 10g/ℓ	—
実施例D液	還元クロム酸 Cr^{3+}/Cr^{6+} 5.0/5.0	60g/ℓ	ポリアクリル酸 3g/ℓ	リン酸 60g/ℓ	コロイダルシリカ 60g/ℓ	1-ヒドロキシエチリデン-1,1- ジホスホン酸 3.0g/ℓ
実施例E液	還元クロム酸 Cr^{3+}/Cr^{6+} 5.5/4.5	20g/ℓ	エポキシ－アクリル酸共重合物 20g/ℓ	リン酸 60g/ℓ	コロイダルシリカ 60g/ℓ	1-ヒドロキシエチリデン-1,1- ジホスホン酸 5.0g/ℓ
実施例F液	還元クロム酸 Cr^{3+}/Cr^{6+} 5.8/4.2	20g/ℓ	ポリアミンアクリル酸 90g/ℓ	リン酸 20g/ℓ	コロイダルシリカ 30g/ℓ	—
実施例G液	無水クロム酸	20g/ℓ	ポリアクリル酸 60g/ℓ	リン酸 60g/ℓ	コロイダルシリカ 60g/ℓ	1-ヒドロキシエチリデン-1,1- ジホスホン酸 1.5g/ℓ
実施例H液	還元クロム酸 Cr^{3+}/Cr^{6+} 5.5/4.5	20g/ℓ	酢酸ビニル－エチレン共重合物 30g/ℓ	リン酸 60g/ℓ	コロイダルシリカ 60g/ℓ	1-ヒドロキシエチリデン-1,1- ジホスホン酸 3.0g/ℓ
比較例I液	無水クロム酸	20g/ℓ	ポリアクリル酸 100g/ℓ	リン酸 10g/ℓ	コロイダルシリカ 20g/ℓ	—
比較例J液	無水クロム酸	20g/ℓ	—	—	コロイダルシリカ 60g/ℓ	—

上記により製造された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。

溶接性①———スポット溶接性評価

溶接性②———シーム溶接性評価

プレス加工性—円筒絞り試験A

耐食性————めっき鋼板試験

その結果を表6，7に示す。表6，7に示されるように実施例ではいずれも良好な性能を示した。

例29～44では、自動車燃料タンク素材として必要な良好な抵抗溶接性を有し、かつプレス成形性、耐食性に優れた素材であり、今後Pb系材料が環境問題で使用が困難になったときの新しいタンク素材として非常に有望であり、産業上の寄与も大きい。

表６　性能評価結果（両面処理の場合）

	No.	原板	処理液	Cr量に対する樹脂比率（注１）（重量%）	クロメート皮膜のCr付着量（mg/m²）	溶接性		加工性	耐食性	総合判定
						スポット	シーム			
本発明	29	A	C液	50	10	○	○	○	○	○
	30	A	C液	50	30	○	○	○	◎	○
	31	A	C液	50	72	◎	○	○	◎	◎
	32	A	C液	50	120	◎ex	○	○	◎	◎
	33	A	C液	50	135	◎ex	○	○	◎	◎
	34	A	C液	50	200	◎	○	○	◎	◎
	35	B	C液	50	75	◎	○	○	◎	◎
	36	A	D液	5	110	◎ex	○	○	◎	◎
	37	A	E液	200	80	◎ex	○	○	◎	◎
	38	A	F液	450	25	○	○	○	◎	○
	39	A	G液	300	75	◎	○	○	◎	◎
	40	A	H液	150	30	◎	○	○	◎	◎
比較例	41	A	C液	50	4	△	×	○	△	△
	42	A	C液	50	250	△	×	○	◎	△
	43	A	I液	500	20	△	×	○	△	△
	44	A	J液	0	70	△	○	○	◎	△

＊総合判定

◎：非常に優れる　○：優れる　△：やや劣るが使用可　×：使用不可

（注１）：クロム酸のCr量換算重量に対する添加樹脂の重量比。

表７　性能評価結果（片面処理の場合）

	No.	原板	処理液の組合せ（注１）	Cr量に対する樹脂比率（注２）（重量%）	クロメート皮膜のCr付着量（mg/m²）	溶接性		加工性	耐食性	総合判定
						スポット	シーム			
本発明	45	A	C液/J液	50/0	25/15	○	○	◎	◎	○
	46	A	C液/J液	50/0	75/20	◎	○	◎	◎	◎
	47	A	C液/J液	50/0	135/100	◎	○	◎	◎	◎
	48	A	E液/J液	200/0	85/20	◎	○	◎	◎	◎
比較例	49	A	C液/J液	50/0	4/4	×	×	◎	△	×
	50	A	C液/J液	50/0	250/160	△	○	◎	◎	△

＊総合判定

◎：非常に優れる　　○：優れる

△：やや劣るが使用可　　×：使用不可

（注１）：片面側／片面側の組合せを示す。

（注２）：クロム酸のCr量換算重量に対する添加樹脂の重量比

。

（例51～61）

表８に示す成分を有する原板を用いて例１に記載の如く製造した冷延鋼板に、例１に記載した如く溶融アルミニウムめっきを施した

。

表８　めっき原板の成分（wt%）

試料	C	Si	Mn	P	S	Ti	Al	B	N
C	0.0011	0.03	0.31	0.007	0.009	0.056	0.04	0.0002	0.0033
D	0.0020	0.09	0.32	0.008	0.011	0.040	0.04	－	0.0032

こうして製造したAlめっき鋼板に CrO_3 20ｇ／ℓ、 SiO_2 60ｇ／ℓからなるクロメート処理液に浸漬しリンガーロールにより付着量

を調節した。80℃の温風にて乾燥を行った。

こうして製造した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。

プレス加工性—円筒絞り試験A

溶接性①———スポット溶接性

溶接性②———ロウ拡がり

耐食性————めっき鋼板試験

結果を表9に示す。表9に示すようにクロメート付着量が低すぎると良好な耐食性は得られず、また溶接性も劣る。逆に付着量が高すぎると、ロウの濡れ性が低下する。

本発明は、自動車燃料タンク素材として必要な良好な耐食性、プレス加工性を有し、かつ幅広い溶接手法が適用可能であり、今後Pb系材料が環境問題で使用が困難になったときの新しい燃料タンク素材として非常に有望であり産業上の寄与も大きい。

表 9

	例	原板	クロメート皮膜のCr付着量 (mg/m^2)	加工性	溶接性		耐蝕性	総合判定
					スポット	ロウ拡がり		
実施例	51	C	10	○	○	◎	○	○
	52	C	18	○	○	◎	○	○
	53	C	20	○	○	◎	◎	◎
	54	D	20	○	○	◎	◎	◎
	55	C	30	○	○	◎	◎	◎
	56	C	31	○	○	○	◎	○
	57	C	34	○	○	○	◎	○
比較例	58	C	35	○	○	△	◎	△
	59	C	40	○	○	△	◎	△
	60	C	5	○	△	◎	△	△
	61	C	70	○	○	×	◎	△

※総合判定

◎：非常に優れる　　○：優れる

△：やや劣るが使用可　　×：使用不可

（例62～90）

表8に記載の成分を有するめっき原板を用いて例1の如く製造した冷延鋼板に、例1に記載の如く溶融アルミニウムめっきを施した。

こうして製造したアルミニウムめっき鋼板に表10、表11に示す浴を標準組成として複合クロメート処理及び無機クロメート処理を行った。何れのクロメート皮膜の膜厚（Cr付着量）共に、リンガーロールによって調節し、80℃の温風にて乾燥、成膜を行った。

更には有機皮膜処理も一般に実施されるエポキシ樹脂、アクリル

樹脂やポリエチレン樹脂の焼き付けタイプを実施した。

表10　潤滑剤含有複合クロメートの処理液組成

	複合クロメート処理液濃度
樹　　脂	60～180　g／ℓ
クロム酸	5～60　g／ℓ
リン酸	10～60　g／ℓ
コロイダルシリカ	5～20　g／ℓ
潤滑剤	0.1～50　g／ℓ

表11　無機クロメートの処理液組成

	無機クロメート処理液濃度
クロム酸	10～100　g／ℓ
リン酸（有機リン酸含む）	0～60　g／ℓ
コロイダルシリカ	15～250　g／ℓ

こうして製造した鋼板の燃料タンクとしての性能を評価した。このときの評価方法は下に示した方法によった。めっき条件と性能評価結果を表12に示す。

プレス成形性①—円筒絞り試験B

プレス成形性②—バウデン摩擦係数測定

耐食性————————めっき鋼板試験

例62～90は、自動車燃料タンク材料として必要なプレス成形性と耐食性を備え、かつ溶接特性にも優れた溶融アルミニウムめっき鋼板を提供するもので、今後Pb系材料が環境問題で使用困難となったときの新しい燃料タンク材として非常に有望であり、産業上の寄与も大きい。

表　12

	No.	原板	めっき層中Si量[1] (wt%)	片面当たり付着量[2] (g/m²)	複合クロメート皮膜 片面当たりの膜厚 (μm)	主樹脂	潤滑剤 種類	潤滑剤 添加量 (wt%)	処理面	複合クロメート皮膜片面処理時の反対面処理	プレス成形性 円筒絞り	プレス成形性 バウデン摩擦	耐食性	総合判定[2]
実施例	62	C	9.4	30	0.4	アクリル酸エステル	ステアリン酸系	0.5	両面		○	○	◎	○
	63	D	9.4	30	0.4	アクリル酸エステル	ステアリン酸系	1			◎	◎	◎	◎
	64	C	5.2	30	0.4	アクリル酸エステル	ステアリン酸系	5			◎	◎	◎	◎
	65	C	11.4	30	0.4	アクリル酸エステル	ステアリン酸系	10			◎	◎	◎	◎
	66	C	9.4	30	0.4	アクリル酸エステル	ステアリン酸系	20			◎	◎	◎	◎
	67	C	9.4	30	0.2	アクリル酸エステル	エステル系	10			◎	◎	◎	◎
	68	C	9.4	30	0.8	アクリル酸エステル	エステル系	5	片面	CrO_3-SiO_2系無機クロメート	○	◎	◎	○
	69	C	9.4	30	1.2	アクリル酸エステル	シリコン系	1	両面		◎	◎	◎	◎
	70	C	9.4	30	0.2	アクリル酸エステル	シリコン系	3			◎	◎	◎	◎
	71	C	9.4	30	0.4	アクリル酸エステル	シリコン系	8			◎	◎	◎	◎
	72	C	9.4	30	0.8	アクリル酸エステル	シリコン系	15			◎	◎	◎	◎
	73	C	9.4	30	1.2	アクリル酸エステル	パラフィンワックス系	5	片面	エポキシ皮膜1μ塗布	◎	◎	◎	◎
	74	C	9.4	30	1.8	アクリル酸エステル	特殊オレフィン系	1	両面		◎	◎	◎	◎
	75	C	9.4	30	0.4	カルボン酸ビニルエステル	特殊オレフィン系	3			◎	◎	◎	◎
	76	C	9.4	30	0.4	ビニルエーテル	特殊オレフィン系	8			◎	◎	◎	◎
	77	C	9.4	30	0.4	スチレン	特殊オレフィン系	12			◎	◎	◎	◎
	78	C	9.4	30	0.4	アクリルアミド	ステアリン酸系	0.5			○	○	◎	○
	79	C	14.5	30	0.4	エポキシ	ステアリン酸系	1			◎	◎	◎	◎
	80	C	9.4	65	0.4	アクリル酸エステル	ステアリン酸系	5			◎	◎	◎	○[3]
	81	C	9.4	60	0.4	アクリル酸エステル	ステアリン酸系	10			◎	◎	◎	◎
	82	C	9.4	20	0.4	アクリル酸エステル	ステアリン酸系	18			◎	◎	◎	◎
比較例	83	C	1.5	30	0.4	アクリル酸エステル	無添加	0			×	△	×	×
	84	C	16.0	30	0.4	アクリル酸エステル	ステアリン酸系	0.3			△	○	×	×
	85	C	9.4	70	0.4	アクリル酸エステル	無添加	0			×	△	△	×
	86	C	9.4	30	0.05	アクリル酸エステル	無添加	0			×	×	×	×
	87	C	9.4	30	2.3	アクリル酸エステル	ステアリン酸系	0.3			△	△	◎	×(溶接劣)
	88	C	9.4	65	0.08	アクリル酸エステル	無添加	0			×	×	△	×
	89	C	9.4	30	0.05	エポキシ	無添加	0			×	×	△	×
	90	C	9.4	30	2.3	アクリル酸エステル	無添加	0			△	△	◎	×(溶接劣)

注1）めっき層中Si量=Si／Al+Si(wt%) で、化学分析法で求めた。
注2）総合判定、プレス性、耐食性の他に溶接性も考慮して判定、◎：非常に優れる、○：優れる、△：やや劣るが使用可能、×：使用不可
注3）溶接性がやや劣るが使用可

WO 98/04760 PCT/JP97/02673

（例91～119）

表８に示した成分を有する原板を用いて例１に従って製造した冷延鋼板に、例１に記載の如く溶融アルミニウムめっきを施した。

こうして製造したアルミニウムめっき鋼板に、表13に示す浴を標準組成として無機系クロメート処理及び複合クロメート処理を行った。クロメート皮膜付着量や複合クロメート膜厚はリンガーロールによって調節し、80℃の温風にて乾燥、成膜を行った。

表13　無機系クロメート及び樹脂クロメートの処理液組成

	無機系クロメート処理液濃度	複合クロメート処理液濃度
樹　　脂	―――	60～180ｇ／ℓ
クロム酸	15～50ｇ／ℓ	5～60ｇ／ℓ
リン酸	10～30ｇ／ℓ	10～60ｇ／ℓ
コロイダルシリカ	10～200ｇ／ℓ	5～20ｇ／ℓ

こうして製造した鋼板の燃料タンクとしての性能評価を下記に示す方法により行った。その処理条件と性能評価結果を表17に示す。

プレス加工性―円筒絞り試験Ａ

溶接性――――スポット溶接性

耐食性①――――めっき鋼板試験

耐食性②――――疵部耐食性試験

表14に示すように、めっき中のSiが少なすぎると（比較例113）、合金層が成長しすぎて加工時にめっき剥離が発生する。また、逆にSiが多すぎると（比較例114）、耐食性が劣化する。また、アルミニウムめっきの付着量が多すぎると（比較例117）、溶接部が劣化する。複合クロメート皮膜厚みが薄すぎても（比較例115，117）、また厚すぎても（比較例116，119）、良好な溶接性は得られない。また

、無機系クロメート皮膜が厚すぎる場合も（比較例118)良好な溶接性は得られない。

例91～119 は、自動車燃料タンク素材として必要な耐食性、プレス加工性を兼備し、かつこれまでの課題であった溶接性も改善された溶融アルミニウムめっき鋼板を提供するもので、今後Pb系材料が環境問題で使用困難となったときの新しい燃料タンク材として非常に有望であり、産業上の寄与も大きい。

なお、例91～119 の複合クロメート皮膜の付着量であるが、耐食性を考慮すると、Cr量で10mg／m^2 未満ではその効果は不十分であり、加工部のめっき層クラックからの腐食が懸念される。また、スポット溶接時にめっき金属が電極に付着し易くなり、連続作業性が低下する。10mg／m^2 以上の付着量で燃料タンクとしての耐食性、抵抗溶接性を有するようになるが、80mg／m^2 以上では抵抗溶接性がさらに良好となる。一方、付着量が 200mg／m^2 超では耐食性は良好となるものの、皮膜厚み増による鋼板間抵抗値の増大から、通電不良や局部過大通電が生じやすくなり、連続作業性を低下させる等の問題を生じる。好ましくは 140mg／m^2 以下である。従ってこれらの観点から、本発明者らはその範囲を10mg／m^2 以上 200mg／m^2 以下、さらに好ましくは80mg／m^2 以上 140mg／m^2 以下とする。

表 14（その1）

	例No.	原板	めっき層中Si量[1)] (wt%)	片面当りのAlめっき付着量 (g/m²)	無機系クロメート皮膜側		複合クロメート皮膜側	
					クロム付着量 (mg/m²)	種類	主樹脂	
本発明例	91	C	9.4	30	15	CrO_3-SiO_2系	0.4	アクリル酸エステル
	92	D	9.4	30	15		0.4	アクリル酸エステル
	93	C	5.2	30	20		0.4	アクリル酸エステル
	94	C	11.4	30	20		0.4	アクリル酸エステル
	95	C	9.4	45	50		0.4	アクリル酸エステル
	96	C	9.4	30	50	CrO_3-SiO_2-リン酸系	0.4	アクリル酸エステル
	97	C	9.4	30	50		0.4	アクリル酸エステル
	98	C	9.4	30	75		1.2	アクリル酸エステル
	99	C	9.4	30	120		0.2	アクリル酸エステル
	100	C	9.4	30	200		0.4	アクリル酸エステル
	101	C	9.4	30	50	CrO_3-SiO_2-有機リン酸系	0.8	アクリル酸エステル
	102	C	9.4	30	50		1.2	アクリル酸エステル
	103	C	9.4	30	75		1.8	アクリル酸エステル
	104	C	9.4	30	75		0.4	カルボン酸ビニルエステル
	105	C	9.4	30	75		0.4	ビニルエーテル
	106	C	9.4	30	100	CrO_3-SiO_2系	0.4	スチレン
	107	C	9.4	30	100		0.4	アクリルアミド
	108	C	14.5	30	150		0.4	エポキシ
	109	C	9.4	65	15	CrO_3-SiO_2-アクリル樹脂系	0.4	アクリル酸エステル
	110	C	9.4	60	15		0.4	アクリル酸エステル
	111	C	9.4	70	5		0.4	アクリル酸エステル
	112	C	9.4	20	10		0.4	アクリル酸エステル
比較例	113	C	1.5	30	—	—	0.4	アクリル酸エステル
	114	C	16.0	30	15	CrO_3-SiO_2系	0.4	アクリル酸エステル
	115	C	9.4	30	20		0.05	アクリル酸エステル
	116	C	9.4	30	—	—	2.3	アクリル酸エステル
	117	C	9.4	65	15	CrO_3-SiO_2系	0.08	アクリル酸エステル
	118	C	9.4	30	250		0.4	エポキシ
	119	C	9.4	30	15		2.3	アクリル酸エステル

1)めっき層中Si量＝Si／Al＋Si(wt%) で、化学分析法で求めた。

表 14（その２）

	例No.	複合クロメートとめっき層間の無機系クロメート皮膜		溶接時の鋼板の組合せ[2)]	加工性	スポット溶接性
		クロム付着量 (mg/m^2)	種　類			
本発明例	91	−	−	C	◎	◎
	92	−	−	C	◎	◎
	93	−	−	C	◎	◎
	94	−	−	C	◎	◎
	95	−	−	C	◎	◎
	96	15	CrO_3-SiO_2系	D	◎	◎
	97	15	CrO_3-SiO_2系	E	◎	◎
	98	20	CrO_3-SiO_2系	C	◎	◎ex
	99	60	CrO_3-SiO_2-リン酸系	C	◎	◎ex
	100	100	CrO_3-SiO_2-有機リン酸系	C	◎	◎
	101	−	−	C	◎	◎
	102	−	−	C	◎	◎
	103	−	−	C	◎	◎ex
	104	−	−	C	◎	◎ex
	105	−	−	C	◎	◎ex
	106	−	−	C	◎	◎ex
	107	−	−	C	◎	◎ex
	108	−	−	C	△	◎
	109	−	−	C	◎	○
	110	−	−	C	◎	◎
	111	−	−	C	◎	○
	112	−	−	C	◎	◎
比較例	113	−	−	C	×	◎
	114	−	−	C	○	◎
	115	−	−	C	◎	×
	116	−	−	C	◎	×
	117	−	−	C	○	×
	118	−	−	C	◎	×
	119	140	CrO_3-SiO_2系	C	◎	×

2)鋼板の組合せ：鋼板間が複合クロメート処理面：C、
無機系クロメート処理面：D、
一方が複合クロメート処理面で他方が無機クロメート処理面：E

表 14（その3）

	例No.	耐食性		キズ部耐食性		総合判定
		評価面：複合クロメート面	評価面：無機系クロメート面	評価面：複合クロメート面	評価面：無機系クロメート面	
本発明例	91	◎	◎	○	○ex	◎
	92	◎	◎	○	○ex	◎
	93	◎	◎	○	○ex	◎
	94	◎	◎	○	○ex	◎
	95	◎	◎	○	○ex	◎
	96	◎	◎	○ex	○ex	◎
	97	◎	◎	○ex	○ex	◎
	98	◎	◎	○ex	○ex	◎
	99	◎	◎	○ex	○ex	◎
	100	◎	◎	○ex	○ex	◎
	101	◎	◎	○	○ex	◎
	102	◎	◎	○	○ex	◎
	103	◎	◎	○	○ex	◎
	104	◎	◎	○	○ex	◎
	105	◎	◎	○	○ex	◎
	106	◎	◎	○	○ex	◎
	107	◎	◎	○	○ex	◎
	108	△	△	○	○ex	○
	109	◎	◎	○	○ex	△
	110	◎	◎	○	○ex	◎
	111	◎	△	○	○	△
	112	◎	◎	○	○	○
比較例	113	◎	△	○	△	×
	114	×	×	○	△	×
	115	×	◎	×	○ex	×
	116	◎	△	○	△	×
	117	◎	◎	△	○	×
	118	◎	◎	○	○ex	×
	119	◎	◎	○ex	○ex	×

※総合判定
◎：非常に優れる　○：優れる　△：やや劣るが使用可
×：使用不可

（例 120～141）

実際の燃料容器は様々な成型があり、一様ではない。そこで種々の鋼成分、めっき組成、樹脂皮膜を有する溶融アルミニウムめっき鋼板（板厚0.8mm)およびPb－Sn合金めっき鋼板を材料として、加工の異なる数種類の燃料容器の製造を行った。溶融アルミニウムめっき鋼板のアルミニウムめっき層中の不純物としてのPb含有量は 0.001％以下である。加工度合を定量的に把握するため、板厚減少率で評価した。これは成型前および成型後の各部位で板厚を測定し、板厚減少率を計算し、この最大値で加工度を評価するものである。成型後の小部品の接合にはスポット溶接およびロウ付けを使用した。使用した材料の鋼成分を表15にめっき、樹脂皮膜の明細を表16に、燃料容器の製造条件を表17に示す。

表15 めっき原板の成分（wt％）

試料	C	Si	Mn	P	S	Ti	Al	B	N
E	0.0042	0.09	0.30	0.008	0.012	0.03	0.05	0.0002	0.0033
F	0.0009	0.03	0.32	0.007	0.011	0.03	0.04	0.0002	0.0032

表16 材料の明細

容器材料	原板	めっき組成	片面付着量 (g/m^2)	後処理	処理面	樹脂系	Cr付着量 (mg/m^2)	樹脂膜厚 (μm)	添加成分
A	E	Al-10%Si	30	複合クロメート	両面	アクリル	30	0.3	燐酸、シリカ
B	F	Al-10%Si	30				30	0.3	
C	E	Al- 6%Si	30				30	0.3	
D	E	Al-12%Si	30				30	0.3	
E	E	Al-10%Si	20				30	0.3	
F	E	Al-10%Si	50				30	0.3	
G	E	Al-10%Si	20				40	0.4	
H	E	Al-10%Si	20				60	0.6	
I	E	Al-10%Si	20				20	0.4	
J	E	Al-10%Si	30	樹脂塗装			20	1.0	シリカ
K	E	Al-10%Si	30			ポリエステル	20	1.0	
L	E	Al-10%Si	30			エポキシ	20	1.0	
M	E	Al-10%Si	30			アクリル	10	1.0	
N	E	Al-10%Si	30				20	0.6	
O	E	Al-10%Si	30				20	1.8	
P	E	Al-10%Si	30				20	1.0	無し
Q	E	Al-10%Si	30	複合クロメート	片面		30	0.3	燐酸、シリカ
R	E	Al-10%Si	30	クロメート	両面	—	5	—	—
S	E	Pb- 8%Sn	40	燐酸塩		—	—	—	—
T	E	Zn-10%Ni	20	クロメート		—	50	—	—

注1）付着量、Cr付着量は片面当たりの表示
注2）Cr付着量は金属Cr換算値
注3）樹脂塗装：クロメート後樹脂被覆

表17　燃料容器の製造条件と性能

例No.		材料	樹脂面	板厚減少率：%	耐食性	Pb溶出性	総合判定
本発明例	120	A	−	20 15 8	◎ ◎ ◎	○ ○ ○	○
	121	A	−	20	◎	○	○
	122	B	−	20	◎	○	○
	123	C	−	20	◎	○	○
	124	D	−	20	◎	○	○
	125	E	−	20	◎	○	○
	126	F	−	20	◎	○	○
	127	G	−	20	◎	○	○
	128	H	−	20	◎	○	○
	129	I	−	20	◎	○	○
	130	J	−	20	◎	○	○
	131	K	−	20	◎	○	○
	132	L	−	20	◎	○	○
	133	M	−	20	◎	○	○
	134	N	−	20	◎	○	○
	135	O	−	20	◎	○	○
	136	P	−	20	◎	○	○
	137	Q	内面	20	◎	○	○
	138	Q	外面	20	◎～△	○	○
比較例	139	R	−	20 15 8	× △ ◎	○ ○ ○	×
	140	S	−	20	◎	×	×
	141	T	−	20	×	○	×

総合判定　○：優れている　×：不適

表17の耐食性、Pb溶出性を下記条件で評価した。

耐食性①—燃料容器試験

耐食性②—Pb溶出性

表17に示すように、樹脂皮膜のないアルミニウムめっきで製造した燃料容器は、クロメートを厚く塗布したもので低加工の形状ではそこそこの耐食性を示すが、実燃料容器の多くで見られるような、板厚減少量15%以上の高加工形状では耐食性が劣化する（比較例139)。従来使用されてきたPb－Snめっき鋼板を使用した燃料容器（比較例140)や、アルミニウムめっき鋼板でもPb－Sn系の半田を使用したもの（比較例141)では耐食性は良好であるが、Pb溶出の懸念がある。Zn－Niにクロメートを塗布したような材料による燃料容器では耐食性が著しく劣る。アルミニウムめっきに樹脂皮膜を施した材料で成型し、Al系のロウ材を使用することで、Pb溶出の懸念が無く、加工後の耐食性の優れた燃料容器を得ることができる。但し実施例135はやや溶接時の加圧力、電流値を変える必要があり、やや溶接時の生産性に難がある。

例 120～141 は、最近問題となりつつある環境へのPb汚染の懸念を解消し、しかも厳しい形状に成型しても耐食性に優れた燃料容器を提供するものである。また高まりつつある環境保全の声に応えるものでもあり、産業上の寄与が大きい。

（例 142～155）

表18の成分を有する原板を用いて例1の如く製造した冷延鋼板の両面に例1に記載の如く溶融アルミニウムめっきを施した。その両面Alめっき材の片面をベルダー研削することにより片面被覆材も作製した。

表18 めっき原板の成分（wt%）

試料	C	Si	Mn	P	S	Ti	Al	B	N
G	0.0011	0.03	0.31	0.007	0.009	0.054	0.04	0.0002	0.0033

こうして製造した各種Al系めっき鋼板に各種処理液をロールコーターもしくは浸漬後のリンガーロールにより所定の付着量塗布し、200℃の温風にて焼付乾燥を行った。それらの樹脂被覆Al系めっき鋼板のシーム溶接性を下記に示す方法により評価した。

溶接性—シーム溶接性評価

結果を表19に示す。表19に示されるように、実施例ではいずれも良好なシーム溶接性を示す。

例 142～155 は、自動車燃料タンク素材として必要なシーム溶接方法を提供したものであり、今後Pb系材料が環境問題で使用が困難になったときに、新しいタンク素材及びその製造方法として非常に有望であり、産業上の寄与も大きい。

なお、例 142～155 において、このクロム酸添加量は、特に限定されないが、Cr量換算で10mg／m^2 以上 200mg／m^2 以下がよい。10mg／m^2 未満ではその添加効果は不十分であり、10mg／m^2 以上の付着量で燃料タンクとしての耐食性、及び抵抗溶接性を有するようになるが、70mg／m^2 超では抵抗溶接性がさらに良好となる。一方、付着量が 200mg／m^2 超では皮膜中に占める無機物の比率を増大させ、耐食性は良好となるものの、局部過大通電が生じやすくなり、連続作業性を低下させる等の問題を生じる。好ましくは 140mg／m^2 以下である。従ってこれらの観点から、その範囲を10mg／m^2 以上 200mg／m^2 以下、さらに好ましくは80mg／m^2 以上 140mg／m^2 以下とすることが好ましい。

表19　被覆条件及び評価結果

	例No.	上板			下板			シーム溶接性
		めっき付着量（電極側／鋼板側）（g/m²）	樹脂被覆条件（電極側／鋼板側）	樹脂膜厚（μm）	めっき付着量（電極側／鋼板側）（g/m²）	樹脂被覆条件（電極側／鋼板側）	樹脂膜厚（μm）	
本発明	142	40／40	エポキシ樹脂／エポキシ樹脂	0.5	40／40	エポキシ樹脂／エポキシ樹脂	0.5	◎
	143	30／30	無し／エポキシ樹脂	0.5	30／30	無し／無し	—	△
	144	30／30	エポキシ樹脂／無し	0.5	無し／30	無し／無し	—	◎
	145	30／30	アクリル樹脂／アクリル樹脂	0.5	無し／30	アクリル樹脂／アクリル樹脂	0.5	◎
	146	無し／10	エポキシ樹脂／エポキシ樹脂	0.1	無し／10	エポキシ樹脂／エポキシ樹脂	0.1	◎
	147	30／30	クロメート複合アクリル樹脂／クロメート複合アクリル樹脂クロメート添加量（Cr量換算）：20mg/m²	0.5	30／30	クロメート複合アクリル樹脂／クロメート複合アクリル樹脂クロメート添加量（Cr量換算）：20mg/m²	0.5	○
	148	30／30	クロメート複合アクリル樹脂／クロメート複合アクリル樹脂クロメート添加量（Cr量換算）：80mg/m²	0.5	30／30	クロメート複合アクリル樹脂／クロメート複合アクリル樹脂クロメート添加量（Cr量換算）：80mg/m²	0.5	◎
	149	30／30	クロメート複合アクリル樹脂／クロメート複合アクリル樹脂クロメート添加量（Cr量換算）：140mg/m²	0.5	30／30	クロメート複合アクリル樹脂／クロメート複合アクリル樹脂クロメート添加量（Cr量換算）：140mg/m²	0.5	◎
	150	30／30	クロメート複合アクリル樹脂／クロメート複合アクリル樹脂クロメート添加量（Cr量換算）：200mg/m²	0.5	30／30	クロメート複合アクリル樹脂／クロメート複合アクリル樹脂クロメート添加量（Cr量換算）：200mg/m²	0.5	○
	151	30／30	クロメート複合アクリル樹脂／クロメート複合アクリル樹脂クロメート添加量（Cr量換算）：250mg/m²	0.5	30／30	クロメート複合アクリル樹脂／クロメート複合アクリル樹脂クロメート添加量（Cr量換算）：250mg/m²	0.5	△
	152	60／60	エポキシ樹脂／エポキシ樹脂	0.5	60／60	エポキシ樹脂／エポキシ樹脂	0.5	△
	153	50／50	ポリエチレン樹脂／ポリエチレン樹脂	2.0	50／50	ポリエチレン樹脂／ポリエチレン樹脂	2.0	○
比較例	154	50／50	クロメート皮膜／クロメート皮膜（Cr量：20mg/m²）	—	50／50	クロメート皮膜／クロメート皮膜（Cr量：20mg/m²）	—	×
	155	30／30	—	0.5	30／30	—	0.5	×

請　求　の　範　囲

1．（a）鋼板と、

（b）前記鋼板の片面または両面に形成された、アルミニウムまたは2～15重量％のケイ素を含有するアルミニウム合金に基づくアルミニウムめっき層と、

（c）少なくとも1層の前記アルミニウムめっき層上に形成された、

i）膜厚 0.1～2 μmであり、樹脂とクロム酸化合物を含み、樹脂／金属クロム重量比が 0.5～18の範囲内である有機と無機の複合クロメート皮膜、

ii）皮膜量が金属クロム換算で10～200 mg／m^2 で形成した、金属クロム換算で100 重量部のクロム酸化合物およびコロイダルシリカ25～250 重量部を含み、かつ、リン酸化合物 100～600 重量部、ホスホン酸またはホスホン酸塩化合物10～200 重量部および50重量部未満の有機樹脂からなる群より選んだ少なくとも1種をさらに含む無機系クロメート皮膜A、および

iii）皮膜量が金属クロム換算で10mg／m^2 以上35mg／m^2 未満である無機系クロメート皮膜B、

からなる群から選択された被覆層

を含む、燃料容器用に適した被覆アルミニウムめっき鋼板。

2．前記アルミニウムめっき層を60g／m^2 以下形成した請求項1記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

3．前記複合クロメート皮膜が 0.5～20重量％の潤滑剤をさらに含む請求項1または2記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

4．前記複合クロメート皮膜が、金属クロム100 重量部に対して、リン酸化合物 100～600 重量部およびコロイダルシリカ 100～10

00重量部をさらに含む請求項１，２または３記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

５．前記複合クロメート皮膜が、金属クロム100 重量部に対し、ホスホン酸またはホスホン酸塩化合物10～200 重量部をさらに含む請求項４記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

６．前記鋼板の両面に前記アルミニウムめっき層を有し、両方の前記アルミニウムめっき層上に前記複合クロメート皮膜を有する請求項１～５のいずれか１項に記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

７．前記鋼板の両面に前記アルミニウムめっき層を有し、両方の前記アルミニウムめっき層上に前記無機系クロメート皮膜Ａを有する請求項１または２記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

８．前記鋼板の両面に前記アルミニウムめっき層を有し、片方の前記アルミニウムめっき層上に前記複合クロメート皮膜を有し、他方の前記アルミニウムめっき層上に、金属クロム換算で 200mg／m^2 以下の無機系クロメート皮膜Ｃを有する請求項１～５のいずれか１項に記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

９．前記アルミニウムめっき層上に形成された前記無機系クロメート皮膜が、リン酸化合物、ホスホン酸またはホスホン酸塩化合物、及び金属クロム100 重量部に対し50重量部未満の樹脂からなる群から選ばれた少なくとも１種をさらに含む請求項８記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

10．前記アルミニウムめっき層と前記複合クロメート皮膜との間に、金属クロム換算で 100mg／m^2 以下の無機系クロメート皮膜Ｃを有する請求項１または８記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

11．前記アルミニウムめっき層と前記複合クロメート皮膜との間に形成された前記無機系クロメート皮膜Ｃが、リン酸化合物、ホスホン酸またはホスホン酸塩化合物、および金属クロム100 重量部に

対し10重量部未満の樹脂からなる群から選ばれた少なくとも１種をさらに含む請求項10記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

12. 前記鋼板の両面に前記アルミニウムめっき層を有し、その両面の前記アルミニウムめっき層上に前記無機系クロメート皮膜Ｂを金属クロム換算で10～35mg／m^2 形成した請求項１記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

13. 前記鋼板の両面に前記アルミニウムめっき層を有し、片方の前記アルミニウムめっき層上に前記複合クロメート皮膜を有し、他方の前記アルミニウムめっき層上に、膜厚0.1 ～2.0 μｍの有機樹脂皮膜を有する請求項１～５のいずれか１項に記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

14. 前記アルミニウムめっき層と前記複合クロメート皮膜及び／又は前記有機樹脂皮膜との間に、金属クロム換算で100 mg／m^2 以下の無機系クロメート皮膜Ｃを有する請求項13記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

15. 前記アルミニウムめっき層上に形成された前記無機系クロメート皮膜Ｃが、リン酸化合物、ホスホン酸またはホスホン酸塩化合物、及び金属クロム100 重量部に対し50重量部未満の樹脂からなる群から選ばれた少なくとも１種をさらに含む請求項14記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

16. 前記鋼板の両面に前記アルミニウムめっき層を有し、片方の前記アルミニウムめっき層上に前記無機系クロメート皮膜Ｂを有し、他方の前記アルミニウムめっき層上に有機樹脂皮膜を有する請求項１記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

17. 前記無機系クロメート皮膜Ｂが金属クロム換算で200 mg／m^2 以下である請求項16記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

18. 前記アルミニウムめっき層上に形成された前記無機クロメー

ト皮膜が、リン酸化合物、ホスホン酸またはホスホン酸塩化合物、及び金属クロム100 重量部に対し50重量部未満の樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種をさらに含む請求項17記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

19. 前記アルミニウムめっき層と前記有機樹脂皮膜との間に、金属クロム換算で100 mg／m^2 以下の無機系クロメート皮膜Cを有する請求項17記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

20. 前記アルミニウムめっき層と前記有機樹脂皮膜との間に形成された前記無機系クロメート皮膜Cが、リン酸化合物、ホスホン酸またはホスホン酸塩化合物、および金属クロム100 重量部に対し、50重量部未満の樹脂からなる群から選ばれた少なくとも1種をさらに含む請求項19記載の被覆アルミニウムめっき鋼板。

21. 請求項1～20のいずれか1項に記載の被覆アルミニウムめっき鋼板で製造された燃料容器。

22. フランジを有する一対の椀型成形体のフランジ物質を連続的にシーム溶接して一体とされた自動車燃料容器であり、該椀型成形体を構成する材料が、アルミニウムまたは2～13重量％のケイ素を含有するアルミニウム合金に基づくアルミニウムめっき層を片面または両面に有するアルミニウムめっき鋼板の、内面及び／又は外面の最表面に樹脂皮膜を有する被覆アルミニウムめっき鋼板であることを特徴とする自動車燃料容器。

23. 前記樹脂皮膜が樹脂とクロム酸化合物の混合物である有機と無機の複合クロメート皮膜である請求項22記載の自動車用燃料容器。

24. 前記樹脂皮膜が 0.1～2 μmの厚さを有する請求項22または23記載の自動車用燃料容器。

25. 前記被覆アルミニウムめっき鋼板が請求項1～20のいずれか

1項に記載の被覆アルミニウムめっき鋼板である請求項22記載の自動車用燃料容器。

26. アルミニウムまたは2～13重量%のケイ素を含有するアルミニウム合金に基づくアルミニウムめっき層を片面または両面に形成されたアルミニウムめっき鋼板の、その片面または両面に樹脂皮膜を形成した被覆アルミニウムめっき鋼板を2枚重ね、前記被覆アルミニウムめっき鋼板は少なくとも燃料容器の内面に相当する面に前記アルミニウムめっき層を有し、かつ鋼板どうしが重なる面の少なくとも片方の鋼板表面に及び／又は電極輪と接する面の少なくとも片方の鋼板表面に樹脂皮膜を有するようにし、そして、前記重ねた2枚の鋼板を一対の電極輪の間でシーム溶接する、燃料容器のシーム溶接方法。

27. 前記樹脂皮膜がCr換算で10～200 mg／m^2 のクロム酸を含有する請求項26記載の方法。

28. 前記樹脂皮膜が 0.1～2 μmの厚さである請求項27記載の方法。

29. 前記アルミニウムめっき鋼板の表面に形成した前記樹脂皮膜が請求項1記載の有機と無機の複合クロメート皮膜である請求項26記載の方法。

30. 前記被覆アルミニウムめっき鋼板が請求項1～11および13～20のいずれか1項に記載の被覆アルミニウムめっき鋼板である請求項26記載の方法。

Fig.1

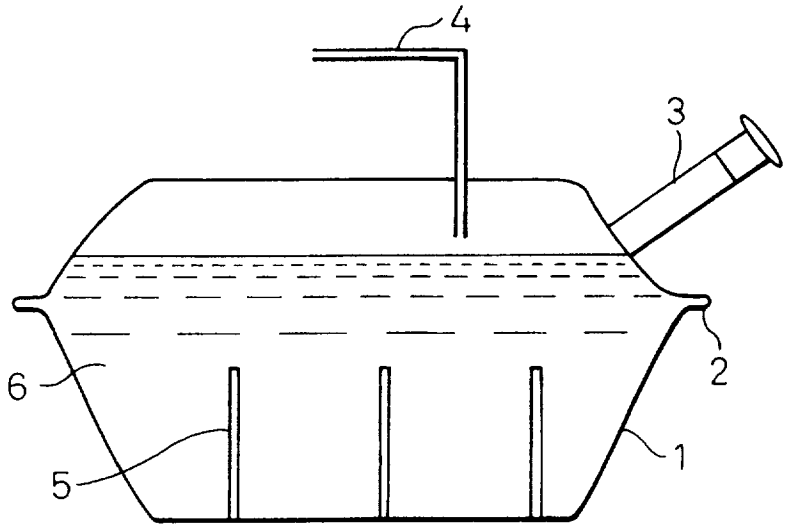
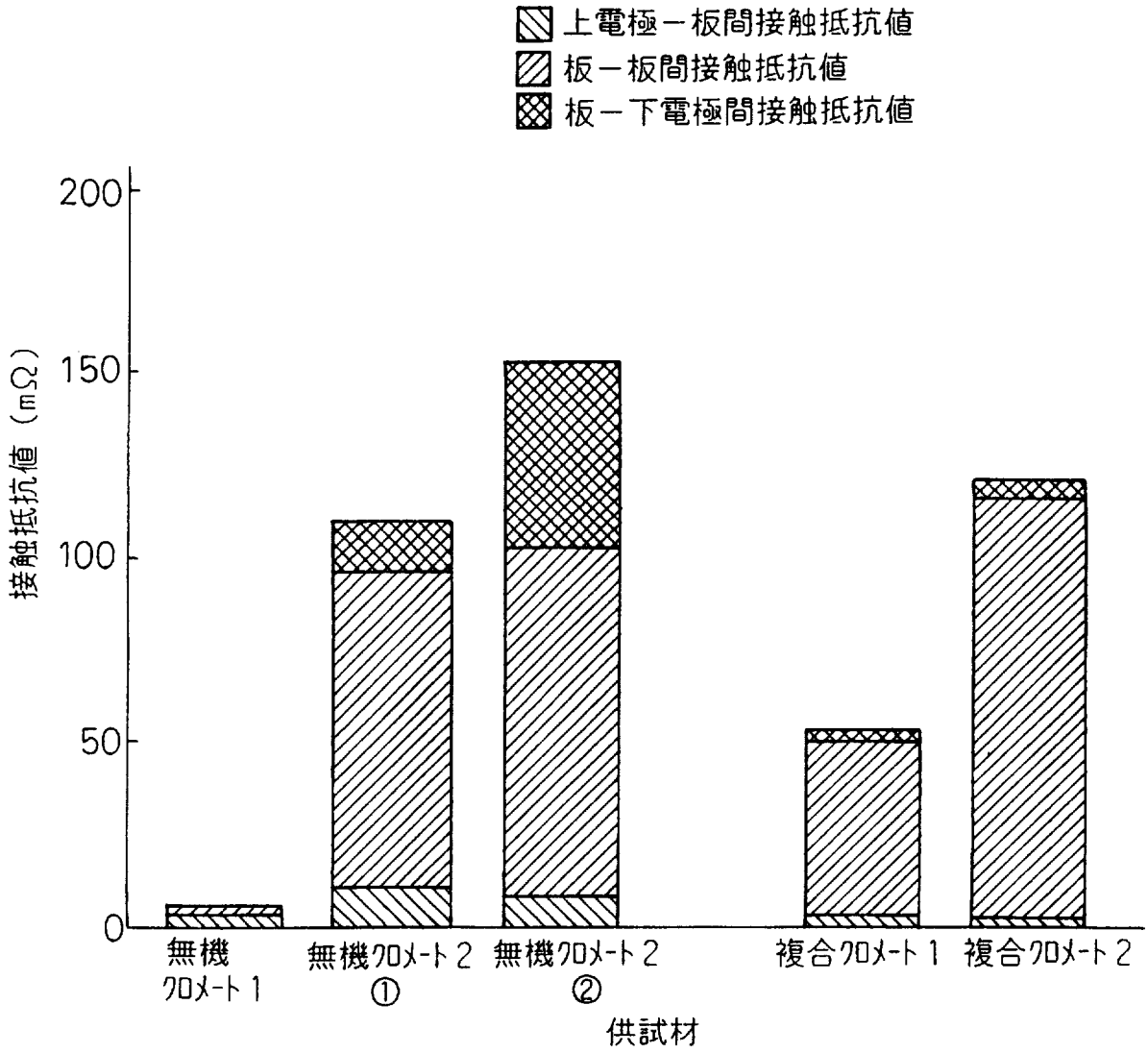


Fig.2



・無機クロメート１：比較例Ｉ液，付着量（Ｃｒ 量換算）：20mg／ｍ²
・無機クロメート２①：比較例Ｉ液，付着量（Ｃｒ 量換算）：150mg／ｍ²
・無機クロメート２②：比較例Ｉ液，付着量（Ｃｒ 量換算）：150mg／ｍ²
・複合クロメート１：実施例Ｃ液，付着量（Ｃｒ 量換算）：30mg／ｍ²
・複合クロメート２：実施例Ｅ液，付着量（Ｃｒ 量換算）：120mg／ｍ²

Fig.3

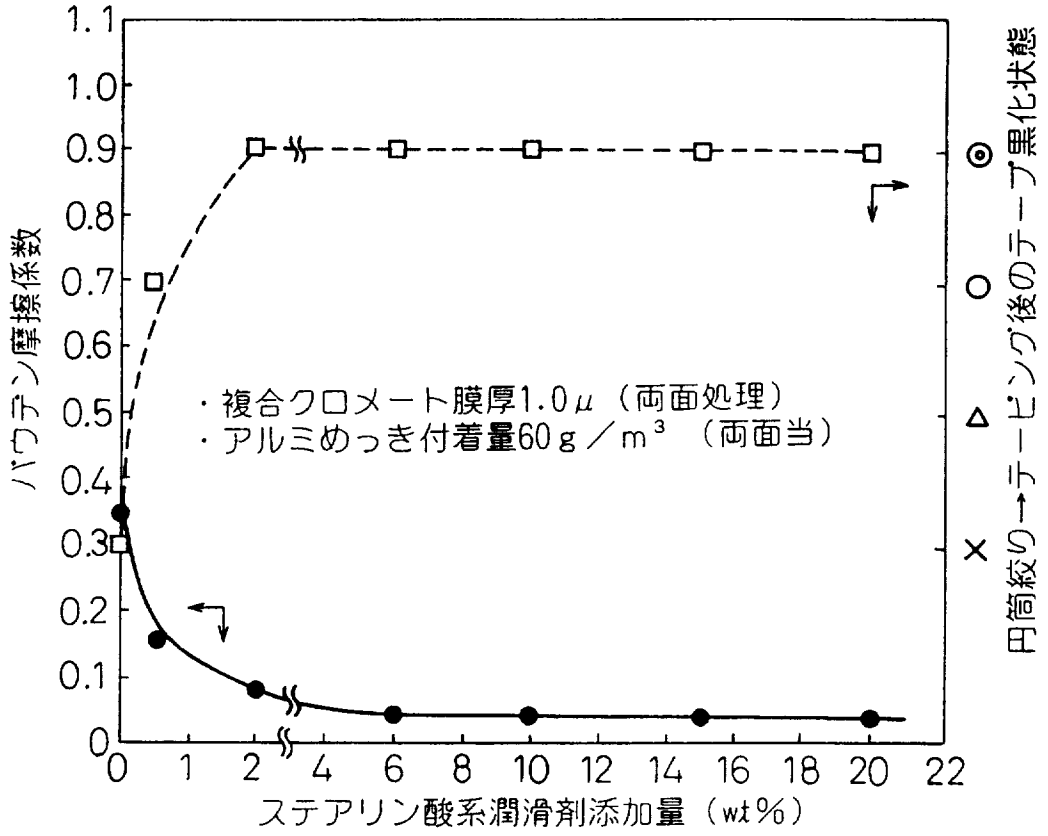

1.1
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
0 1 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22
パウテン摩擦係数
ステアリン酸系潤滑剤添加量（wt%）
・複合クロメート膜厚1.0μ（両面処理）
・アルミめっき付着量60g／m³（両面当）
◎ ○ △ ×
円筒絞り→テーピング後のテープ黒化状態

Fig.4

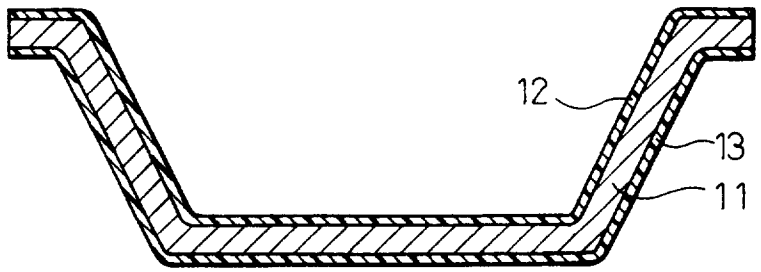

12
13
11

Fig.5A

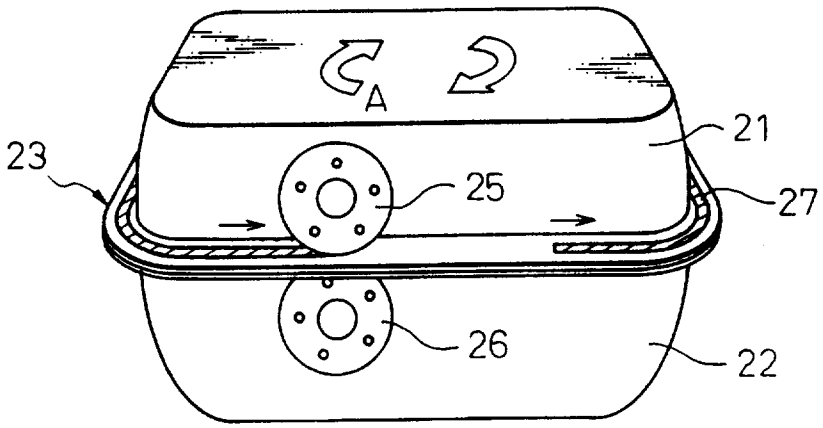


Fig.5B

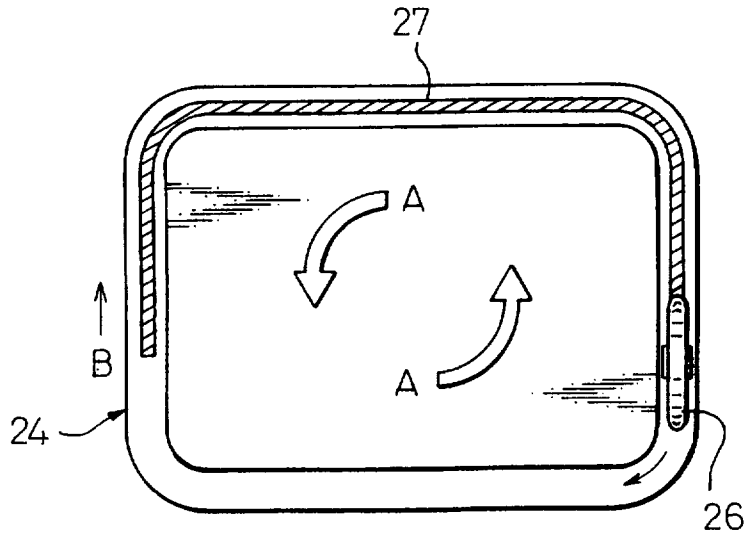


Fig.5C

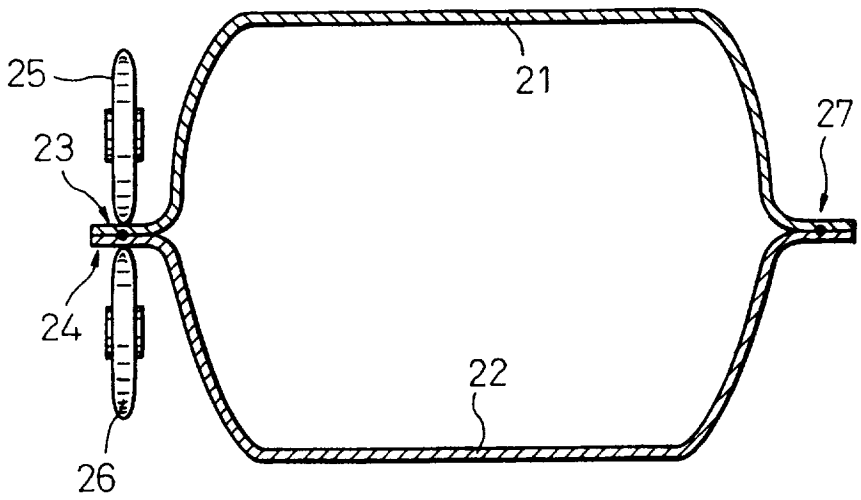
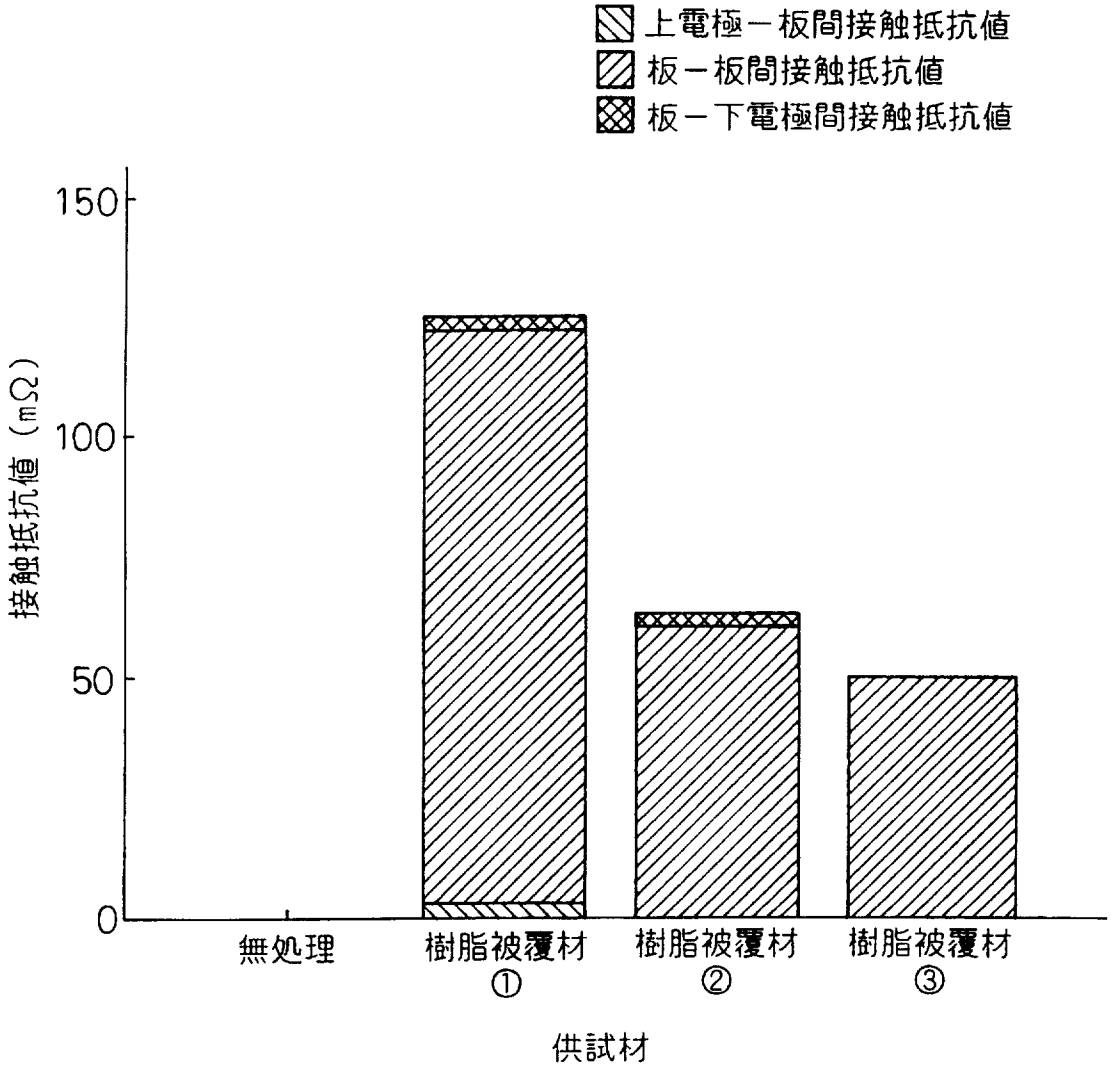


Fig.6A



・樹脂被覆材①：両面樹脂被覆材（エポキシ樹脂１μm）どうしの組合せ
・樹脂被覆材②：片面被覆材（エポキシ樹脂１μm，鋼板間側）
と片面被覆材（エポキシ樹脂１μm，電極側）の組合せ
・樹脂被覆材③：片面被覆材（エポキシ樹脂１μm，鋼板間側）と
無処理材との組合せ

Fig.6B

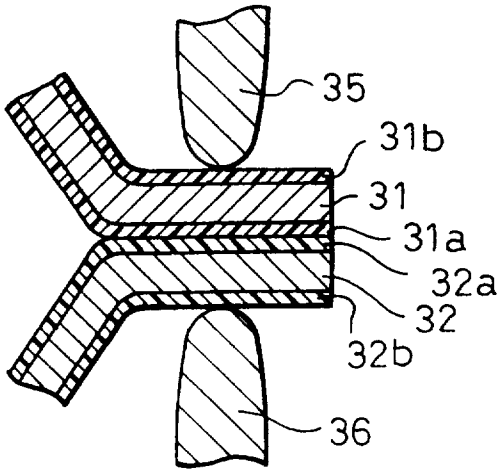


Fig.6C

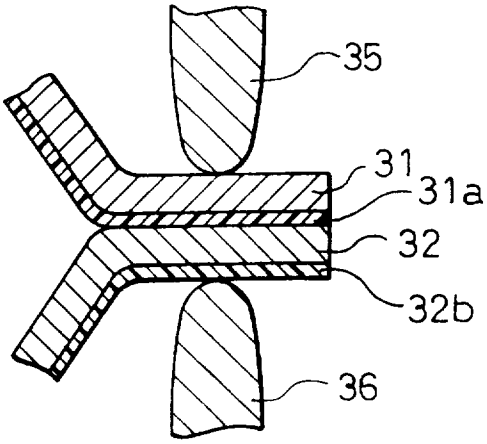
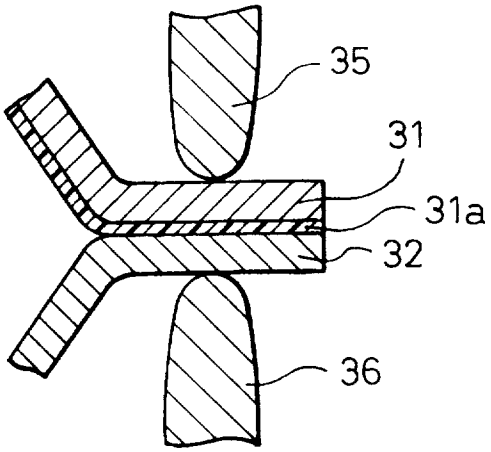


Fig.6D



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP97/02673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^6 C23C28/00, C23C22/24, C23C2/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl^6 C23C28/00-04, C23C22/00-86, C23C2/00-26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994 - 1997
Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP, 6-306637, A (Nippon Steel Corp.), November 1, 1994 (01. 11. 94), Claims 1, 2; Par. Nos. (0012), (0014); example (Family: none)	1, 2, 7, 21, 22, 24, 25 3-6, 8-20, 23, 26-30
X Y	JP, 6-128713, A (Nippon Steel Corp., Tokai Kogyo Co., Ltd.), May 10, 1994 (10. 05. 94), Claim 1; Par. No. (0009); example (Family: none)	1, 2, 7, 21 3-6, 8-20, 22-30
Y	JP, 7-180065, A (Nippon Parkerizing Co., Ltd., Nippon Steel Corp.), July 18, 1995 (18. 07. 95), Claim 2; Par. No. (0035); example (Family: none)	3-6, 8-19, 23-30
Y	JP, 63-270480, A (Nippon Steel Corp.), November 8, 1988 (08. 11. 88), Claim 1; example (Family: none)	3-6, 8-19, 23-30
Y	JP, 61-136685, A (Nippon Light Metal Co., Ltd.),	3-6, 8-19,

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
October 9, 1997 (09. 10. 97)	October 21, 1997 (21. 10. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP97/02673

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	June 24, 1986 (24. 06. 86), Claim 1; example (Family: none)	23-30
Y	JP, 55-152184, A (Nippon Paint Co., Ltd.), November 27, 1980 (27. 11. 80), Claim 1; example (Family: none)	3-6, 8-19, 23-30
Y	JP, 3-39485, A (Kawasaki Steel Corp.), February 20, 1991 (20. 02. 91), Claims 1, 2; example (Family: none)	3-6, 8-19, 23-30
Y	JP, 62-230987, A (Nisshin Steel Corp.), October 9, 1987 (09. 10. 87), Claim 1 (Family: none)	1 - 30
Y	JP, 62-120494, A (Nisshin Steel Corp.), June 1, 1987 (01. 06. 87), Claim 1 (Family: none)	1 - 30
A	JP, 63-93889, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), April 25, 1988 (25. 04. 88), Claims 1, 2 (Family: none)	1 - 21
A	JP, 63-103096, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), May 7, 1988 (07. 05. 88), Claims 1, 2 (Family: none)	1 - 21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP97/02673

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(Reasons why the Examiner has concluded that the present invention does not satisfy the requirement of unity of invention)

The matter common to Claims 1-21 is an indispensable constituent feature that a steel plate surface has an aluminum plating layer and a chromate layer.

Although the inventions of Claims 22-25 and 26-30 have an indispensable constituent feature of using a steel plate having an aluminum plating layer and a resin film on the surface thereof, a chromate layer is not an indispensable constituent feature.

Namely, the inventions in Claims 1-21, 22-25 and 26-30 are

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

inventions using steel plates of different indispensable constituent features, or different steel plates.

Since there are no other common matters considered as special technical features in the meaning of the second sentence in the Rule 13.2 of the Regulations under the PCT, the different inventions cannot be considered to be technically linked in the meaning of the Rule 13 of the Regulations under the PCT.

After all, it is clear that the inventions in Claims 1-30 do not satisfy the requirement of unity of invention.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９７／０２６７３

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int Cl[6]　C23C28/00, C23C22/24, C23C2/12

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int Cl[6]　C23C28/00-04, C23C22/00-86, C23C2/00-26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報　１９２６－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－１９９７年
日本国登録実用新案公報　１９９４－１９９７年
日本国実用新案登録公報　１９９６－１９９７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X Y	ＪＰ，６－３０６６３７，Ａ、（新日本製鐵株式会社）、1.11月.1994(01.11.94) 請求項１、２、段落【００１２】、【００１４】、実施例 （ファミリーなし）	1, 2, 7, 21, 22, 24, 25 3-6, 8-20, 23, 26-30
X Y	ＪＰ，６－１２８７１３，Ａ、（新日本製鐵株式会社、東海鋼業株式会社）、 10.5月.1994(10.05.94)、請求項１、段落【０００９】、実施例 （ファミリーなし）	1, 2, 7, 21 3-6, 8-20, 22-30
Y	ＪＰ，７－１８００６５，Ａ、（日本パーカライジング株式会社、新日本製鐵株式会社）、18.7月.1995(18.07.95)、請求項２、段落【００３５】、実施例 （ファミリーなし）	3-6, 8-19, 23-30

☒ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
０９．１０．９７

国際調査報告の発送日　21.10.97

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　4K　9445
長　者　義　久　印

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３５

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９２年７月）

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９７／０２６７３

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
Y	ＪＰ，６３－２７０４８０，Ａ、（新日本製鐵株式会社）、8.11月.1998(08.11.88) 特許請求の範囲第１項、実施例 （ファミリーなし）	3-6,8-19,23-30
Y	ＪＰ，６１－１３６６８５，Ａ、（日本軽金属株式会社）、24.6月.1986(24.06.86) 特許請求の範囲第１項、実施例 （ファミリーなし）	3-6,8-19,23-30
Y	ＪＰ，５５－１５２１８４，Ａ、（日本ペイント株式会社)、27.11月.1980(27.11.80) 特許請求の範囲第１項、実施例 （ファミリーなし）	3-6,8-19,23-30
Y	ＪＰ，３－３９４８５，Ａ、（川崎製鉄株式会社）、20.2月.1991(20.02.91) 請求項１、２、実施例 （ファミリーなし）	3-6,8-19,23-30
Y	ＪＰ，６２－２３０９８７，Ａ、（日新製鋼株式会社）、9.10月.1987(09.10.87) 特許請求の範囲第１項 （ファミリーなし）	1-30
Y	ＪＰ，６２－１２０４９４，Ａ、（日新製鋼株式会社）、1.6月.1987(01.06.87) 特許請求の範囲第１項 （ファミリーなし）	1-30
A	ＪＰ，６３－９３８８９，Ａ、（住友金属工業株式会社）、25.4月.1988(25.04.88) 特許請求の範囲第１項、第２項 （ファミリーなし）	1-21
A	ＪＰ，６３－１０３０９６，Ａ、（住友金属工業株式会社）、7.5月.1988(07.05.88) 特許請求の範囲第１項、第２項 （ファミリーなし）	1-21

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９７／０２６７３

第Ⅰ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの１の続き）

法第８条第３項（ＰＣＴ１７条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1．☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

2．☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3．☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第３文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの２の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
【単一性を満たしていないとする理由】

請求の範囲　１－２１　に共通の事項は、鋼板表面にアルミニウム系めっき層とクロメート層を有することを必須構成要件としている。
これに対して、請求の範囲　２２－２５、及び２６－３０においては、表面にアルミニウム系めっき層、樹脂皮膜を設けた鋼板を用いることを構成要件としているものの、クロメート層は必須構成要件とはしていない。
つまり、請求の範囲　１－２１　の発明と、請求の範囲　２２－２５　の発明、請求の範囲　２６－３０　の発明は、必須構成要件の異なる鋼板、あるいは異なる鋼板を用いた発明である。
さらに、ＰＣＴ規則１３．２の第２文の意味において特別な技術的事項と考えられる他の共通事項は存在しないので、それらの相違する発明の間にＰＣＴ規則１３の意味における技術的な連関を見いだすことはできない。
結局、請求の範囲　１－３０　は発明の単一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1．☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。

2．☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

3．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。

4．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。