(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 8 月 11 日(11.08.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/125740 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 28/00 (2006.01) *B65D 85/84* (2006.01)
B32B 1/02 (2006.01) *C23C 22/06* (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01) *C25D 5/26* (2006.01)
B32B 15/18 (2006.01) *C25D 5/48* (2006.01)
B60K 15/03 (2006.01) *C25D 7/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/052911

(22) 国際出願日: 2016 年 2 月 1 日(01.02.2016)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2015-019368 2015 年 2 月 3 日(03.02.2015) JP

(71) 出願人: 新日鐵住金株式会社 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 石塚　清和 (ISHIZUKA, Kiyokazu); 〒1008071 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 Tokyo (JP). 前川　紀之 (MAEKAWA, Noriyuki); 〒1008071 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 Tokyo (JP). 浦本　大明 (URAMOTO, Hiroaki); 〒1008071 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 Tokyo (JP). 布田　雅裕 (FUDA, Masahiro); 〒1008071 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 Tokyo (JP). 山岡　育郎 (YAMAOKA, Ikuro); 〒1008071 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 Tokyo (JP). 松村　賢一郎 (MATSUMURA, Kenichiro); 〒1008071 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 Tokyo (JP).

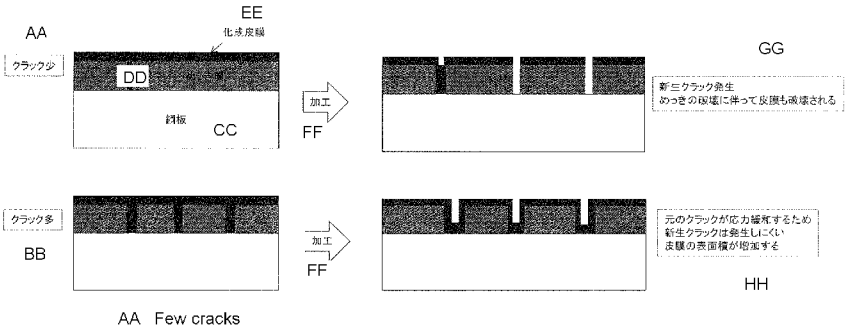
(74) 代理人: 萩原　康司, 外 (HAGIWARA, Yasushi et al.); 〒1600004 東京都新宿区四谷三丁目１－３ 第一冨澤ビル　はづき国際特許事務所　四谷オフィス Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) **Title**: STEEL PLATE FOR USE IN FUEL TANK

(54) 発明の名称 : 燃料タンク用鋼板



AA Few cracks
BB Many cracks
CC Steel plate
DD Plating layer
EE Conversion coating
FF Processing
GG New cracks form, and fracture in plating causes fracture in conversion coating
HH Original cracks mitigate stress; hence, new cracks are unlikely to form, and surface area of conversion coating increases

(57) **Abstract**: A steel plate for use in a fuel tank and equipped with a Zn-Ni alloy plating layer positioned on one or both surfaces of a ferrite, and an inorganic chromate-free conversion coating positioned on the top layer of the Zn-Ni alloy plating layer, wherein the Zn-Ni alloy plating layer has cracks extending from the interface between the Zn-Ni alloy plating layer and the inorganic chromate-free conversion coating to the interface between the Zn-Ni alloy plating layer and the steel plate, and the water contact angle on the surface of the inorganic chromate-free conversion coating is 50 degrees or more.

(57) 要約:　本発明に係る燃料タンク用鋼板は、地鉄の片面または両面に位置するＺｎ－Ｎｉ合金めっき層と、前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層の上層に位置する無機系クロメートフリー化成皮膜と、を備え、前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層は、当該Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層と前記無機系クロメートフリー化成皮膜との界面から、前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層と前記鋼板との界面に達するクラックを有しており、前記無機系クロメートフリー化成皮膜の表面での水接触角が、５０度以上である。

WO 2016/125740 A1

SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 燃料タンク用鋼板

技術分野

[0001] 本発明は、燃料タンク用鋼板に関するものである。

背景技術

[0002] 昨今の環境規制への動きから、有害金属を使用しない材料への市場のニーズが高まっている。自動車分野においては、燃料タンクの主流の材料であった鉛－錫合金めっき鋼板に対して、鉛レスの素材への転換が進んでいる。燃料が封入される中での内面耐食性（以下、「燃料耐食性」ともいう。）という燃料タンクの特異な要求性能に対し、自動車内外板に実績のある亜鉛系めっき鋼板を使用した提案が数多くなされている（例えば、以下の特許文献１～特許文献３等を参照。）。

[0003] 上記のような亜鉛系めっき鋼板を利用した技術は、クロメート処理を前提とするものであるため、有害金属を使用しないという近年の市場ニーズには相容れない。そのため、以下の特許文献４～特許文献９に記載のとおり、クロムを使用しないクロメートフリーの燃料タンク用亜鉛めっき系鋼板の提案がなされている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平５－１０６０５８号公報

特許文献2：特開平９－３２４２７９号公報

特許文献3：特開平９－３２４２８１号公報

特許文献4：特開２００４－１６９１２２号公報

特許文献5：特開２００７－１８６７４５号公報

特許文献6：特開２０１３－１３３５２７号公報

特許文献7：特開２０１３－２２７６４６号公報

特許文献8：特開２０１１－３８１３９号公報

特許文献9：ＷＯ２００７／０１１００８

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記特許文献４～特許文献９に開示されているようなクロメートフリーの燃料タンク用亜鉛めっき系鋼板の燃料耐食性を、従来のクロメート処理を利用した亜鉛系めっき鋼板の燃料耐食性と比較すると、より厳しい条件での燃料耐食性（例えば、より長期での耐食性や加工により皮膜損傷が生じた場合の耐食性等）は十分ではなく、更なる改良が必要である。

[0006] 例えば、上記特許文献４及び特許文献５では、有機樹脂主体のクロメートフリー皮膜を開示している。しかしながら、かかる有機樹脂主体のクロメートフリー皮膜は、燃料環境中で長期間晒されると有機樹脂が燃料によって膨潤し、めっき界面の密着性が低下してしまう。このような有機樹脂の膨潤が、耐食性が不足する要因と推定される。

[0007] 上記特許文献６及び特許文献７では、リン酸系の無機クロメートフリー皮膜を開示している。しかしながら、リン酸系無機クロメートフリー皮膜は、耐水性が必ずしも十分ではなく、燃料中に結露水が存在する場合に、特に耐食性が不足する。

[0008] 上記特許文献８には、クラックを有する亜鉛－ニッケル合金めっき層にクロメートフリーの化成処理層を形成することが記載されている。しかし、該化成処理層はウレタン系水性樹脂を主体とするもので、耐食性が向上したものであるが、劣化ガソリンに対する耐食性を付与するものではない。また後述のとおり、当該化成処理膜中のリン酸、バナジウム、チタン、ジルコニウムは劣化ガソリンに対する耐食性を付与するのに十分なものではない。

[0009] 上記特許文献９には、有機ケイ素化合物を含む水系金属表面処理剤で亜鉛系めっき鋼板を皮膜した鋼板が記載されている。しかし、当該鋼板は耐食性が向上したものであるが、劣化ガソリンに対する耐食性を付与するものではない。

[0010] そこで、本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的

とするところは、劣化ガソリンのような有機酸を含有し、更に結露水も含有するような種々の燃料環境下で、鉛やクロム等といった環境負荷物質を用いることなく優れた耐食性を実現することが可能な、燃料タンク用鋼板を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、クロメートフリー亜鉛系めっき鋼板の燃料耐食性の改善を検討した結果、亜鉛系めっき層をＺｎ－Ｎｉ合金めっき層とするとともに、かかるめっき層に所定のクラックを形成させ、更に、クロメートフリー化成皮膜を無機物主体のものにしたうえで、皮膜表面に撥水性を付与することで、顕著な改善効果が得られることを知見した。

上記のような知見に基づき完成された本発明の要旨とするところは、次の通りである。

[0012] （１） 地鉄の片面または両面に位置する少なくとも片面に形成されたＺｎ－Ｎｉ合金めっき層と、前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層の上層に位置する無機系クロメートフリー化成皮膜と、を備え、前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層は、当該Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層と前記無機系クロメートフリー化成皮膜との界面から、前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層と前記鋼板との界面に達するクラックを有しており、前記無機系クロメートフリー化成皮膜の表面での水接触角が、５０度以上である、燃料タンク用鋼板。

（２） 前記地鉄の片面は前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層と前記無機系クロメートフリー化成皮膜を有し、前記片面と反対の面は前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層および前記無機系クロメートフリー化成皮膜を有しない、（１）に記載の燃料タンク用鋼板。

（３） 前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層および前記無機系クロメートフリー化成皮膜を有しない面における水接触角が１０度未満である、（２）に記載の燃料タンク用鋼板。

（４） 前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層および前記無機系クロメートフリー化成皮膜を有しない面におけるＺｎおよび／またはＮｉの付着量が０．０１～

０．５ｇ／ｍ^{2}である、（２）または（３）に記載の燃料タンク用鋼板。

（５）　前記無機系クロメートフリー化成皮膜が、シランカップリング剤、シランカップリング剤の重縮合物、シリカ、ケイ酸塩、リン酸、リン酸塩から選ばれる一種以上と、Ｔｉ，Ｚｒ，Ｖ，Ｍｏ，Ｗから選ばれる一種以上の金属の化合物と、を含有する、（１）～（４）の何れか１項に記載の燃料タンク用鋼板。

（６）　前記無機系クロメートフリー化成皮膜が、撥水剤を含有する、（１）～（５）の何れか１項に記載の燃料タンク用鋼板。

（７）　前記撥水剤が、ポリオレフィンワックス、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂から選ばれる１種以上である、（６）に記載の燃料タンク用鋼板。

（８）　前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層を断面観察した場合に、前記クラックが１００μｍの視野あたり５個以上５０個以下存在する、（１）～（７）の何れか１項に記載の燃料タンク用鋼板。

（９）　前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層を断面観察することで得られる、１００μｍの視野あたりの前記クラックの個数Ｘ個と、前記水接触角Ｙ（度）とが、以下の（ｉ）式で表わされる関係を満足する、（８）に記載の燃料タンク用鋼板。

$$Y \geqq -0.18X + 56.5 \quad \cdots (i)$$

（１０）前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層を断面観察した場合に、前記クラックが１００μｍの視野あたり５個以上５０個未満存在し、かつ、クラックの最大幅が０．５μｍ未満である、（９）に記載の燃料タンク用鋼板。

発明の効果

[0013]　以上説明したように本発明によれば、劣化ガソリンのような有機酸を含有し、更に結露水も含有するような種々の燃料環境下において、鉛やクロム等といった環境負荷物質を用いることなく、優れた耐食性を示す燃料タンク用鋼板を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]クラックの個数が少ない場合（クラック少）と、クラックの個数が多い

場合（クラック多）とを比較して示した、（Ｉ）式の関係の説明図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下に、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。

[0016] 以下で詳述する本発明は、種々の燃料に対する耐食性に優れ、鉛やクロメート処理を使用せずに環境にやさしい、亜鉛系めっき鋼板を利用した燃料タンク用鋼板に関するものである。また、本発明は、自動車、二輪車、産機、建機をはじめ、燃料を封入するタンク、又は、かかるタンクの部品に用いられる鋼板に関するものである。

[0017] 本発明の実施形態に係る燃料タンク用鋼板は、地鉄の片面または両面に位置するＺｎ－Ｎｉ合金めっき層と、このＺｎ－Ｎｉ合金めっき層（以下では、単に「めっき層」ともいう。）の上層に位置する無機系クロメートフリー化成皮膜（以下では、単に、「化成皮膜」ともいう。）と、を有している。

[0018] 本発明の実施形態に係る燃料タンク用鋼板を、燃料タンク用鋼板に利用する場合、Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層と、このＺｎ－Ｎｉ合金めっき層の上層に位置する無機系クロメートフリー化成皮膜を有する面（片面）は燃料タンク内面（以下、内面という。）とされる。その場合、片面と反対の面は、燃料タンク外面になる（以下、外面という。）。

[0019] 本発明の鋼板は、両面ともＺｎ－Ｎｉ合金めっき層を有していてもよい。ただし、鋼板の溶接性を良好にするためには、燃料タンク外面になる面は、めっき層を有していないことが好ましい。また、例えば、鋼板が二輪車用燃料タンクのように燃料タンク外面の塗装の見栄えが重要視される用途に使用される場合、塗装外観を良好にするためには、燃料タンク外面はめっき層を有しないことが好ましい。一方、鋼板が燃料タンク外面にも高度の耐食性が要求される用途に使用される場合、燃料タンク外面は、めっき層を有していることが好ましい。本発明の鋼板は、用途に応じて外面と内面のめっき層の有無を制御できる。

[0020] 外面にめっき層を有していない状態とするためには、電気めっきを行う際に、非めっき面とする外側に通電を行わない方法が採用できる。または、め

っきを行った後に、非めっき面とする外側を電気化学的（例えばアノード電解処理）あるいは機械的（例えばブラシ研削）な方法によって、めっきを除去する方法が採用できる。また前記の方法を組み合わせることも可能である。

[0021] 前記記載の方法で形成した非めっき面（外面になる面）の接触角は水接触角で１０度未満より好ましくは５度未満とするのが良い。これによって塗装性が改善される。前記の接触角を確実なものとするためには、鋼板の表面酸化を抑制することが有効であり、この点で、非めっき面側にも極微量のＺｎおよびまたはＮｉが存在することが望ましい。その付着量は、好ましくは０．０１～０．３ｇ／ｍ^2、より好ましくは０．０１～０．１ｇ／ｍ^{2}であることが望ましい。

[0022] ここで、本実施形態に係る燃料タンク用鋼板の母材は、特に限定されるものではなく、亜鉛系めっき鋼板の母材として一般的に用いられる鋼板であれば、公知のものを適宜利用することが可能である。

[0023] かかる鋼板の少なくとも片面に形成されるＺｎ－Ｎｉ合金めっき層は、亜鉛とニッケルとからなる合金を少なくとも含有する合金めっき層である。このようなＺｎ－Ｎｉ合金めっき層は、例えば電気めっき法など、公知のめっき法により形成することができる。

[0024] かかるＺｎ－Ｎｉ合金めっき層は、めっき層の表層（換言すれば、Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層と、無機系クロメートフリー化成皮膜との界面）から地鉄（換言すれば、母材である鋼板と、Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層との界面）に達するクラックを有することを特徴とする。また、Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層の上層に形成される無機系クロメートフリー化成皮膜は、皮膜の表面での水接触角が５０度以上であることを特徴とする。

[0025] Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層にクラックが存在すると燃料耐食性が向上することは、クロメート処理を前提とした場合には、よく知られた現象である。このような現象は、クラック内に入ったクロメート皮膜のアンカー効果による皮膜密着性の向上や、予めめっき層にクラックが存在することで、プレス加

工の際の新たなクラック発生が抑制される効果などで説明されている。このような効果は、特許文献８に記載の鋼板でも見られていると推測される。

[0026] 一方、近年検討されているクロメートフリー化成皮膜では、めっき層にクラックが存在しても顕著な燃料耐食性の向上効果は望めず、むしろ逆に、燃料耐食性は悪化する。これは、クロメート皮膜中に存在するCr^{6+}のような強力な腐食抑制剤が存在しないことによると考えられる。

[0027] 燃料耐食性、特に劣化ガソリンのような有機酸を含有し、加えて結露水も含有するような燃料環境下で、更にプレス加工等の過程で皮膜の一部が損傷を受けるような条件下でも良好な耐食性を発揮するためには、Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層にクラックが存在すること、クロメートフリー化成皮膜が無機系であること、及び、化成皮膜の表面での水接触角が５０度以上であること、の全てが揃うことが必要である。

[0028] 本実施形態に係るＺｎ－Ｎｉ合金めっき層のクラックは、めっき表層から地鉄にまで達するものを言う。クラックの作用機構は、前述したような、アンカー効果、及び、加工の際の新生クラックの抑制、に加えて、撥水性を示す無機系の化成皮膜の表面積を増加させ、かかる表面積の増加によって、燃料中の腐食因子、特に親水性の腐食因子からめっき層や地鉄を保護する効果によるものと推定される。なお、かかるクラックの存在は、断面から走査型電子顕微鏡（Ｓｃａｎｎｉｎｇ Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｍｉｃｒｏｓｃｏｐｅ：ＳＥＭ）等を用いた観察を行うことで、確認することができる。

[0029] 本実施形態に係るクロメートフリー化成皮膜は、無機系の皮膜であることが必要である。無機系の皮膜とは、有機樹脂を主体とした皮膜ではなく、有機樹脂の含有を除外するものではないが、有機樹脂の含有量（皮膜全体の固形分質量に対する含有量）が５０％未満、好ましくは３０％以下、より好ましくは１０％以下（ゼロを含む。）であるものを言う。クロメートフリー化成皮膜が有機樹脂を主体とする場合（すなわち、有機系の皮膜である場合）には、有機樹脂が燃料中の炭化水素による膨潤作用を受け、めっき層と化成皮膜との間の密着性が低下すると共に、めっき層のクラックを起点として腐

食が進行するようになる。本実施形態に係る化成皮膜のように、無機系の皮膜とすることで、このような膨潤現象を抑制できる。

[0030] 本実施形態に係る化成皮膜の表面での水接触角は、５０度以上であることが必要である。水接触角が５０度以上となることで、前述のめっき層におけるクラックの効果との相乗効果により、燃料中の腐食因子、特に親水性の腐食因子からめっき層や地鉄を保護して、良好な耐食性を得ることができる。本実施形態に係る化成皮膜の表面での水接触角は、好ましくは、５５度以上であり、更に好ましくは、６０度以上である。なお、このような水接触角について、上限は特に規定されず、理論限界である１８０度に近い値を有することが好ましいが、本実施形態に係るめっき鋼板上で到達できる水接触角は、１２０度程度が限界である。かかる水接触角は、接触角計を利用して公知の方法により測定することが可能である。

[0031] 本実施形態に係る無機系クロメートフリー化成皮膜は、シランカップリング剤、シランカップリング剤の重縮合物、シリカ、ケイ酸塩、リン酸、リン酸塩から選ばれる一種以上と、Ｔｉ，Ｚｒ，Ｖ，Ｍｏ，Ｗから選ばれる一種以上の金属の化合物と、を含有するものであることが望ましい。また、本実施形態に係る無機系クロメートフリー化成皮膜は、撥水剤を含有することが望ましい。

[0032] ここで、本実施形態に係る撥水剤とは、無機系の化成皮膜に添加して水接触角を大きくする作用のある物質を言う。かかる撥水剤の具体例としては、Ｃ－Ｈ結合あるいはＣ－Ｆ結合を有する有機樹脂を挙げることができる。撥水剤のより好ましい具体例としては、ポリオレフィンワックスやシリコン系樹脂、フッ素系樹脂等を挙げることができる。これらの撥水剤は、少量（例えば、化成皮膜の固形分質量の全体に対して、１０％以下）の添加で所定の水接触角を得ることができるため、本実施形態に係る化成皮膜が無機系の皮膜ではなくなる恐れがない。

[0033] 本実施形態に係る無機系クロメートフリー化成皮膜では、化成皮膜の表面での水接触角が５０度以上となるように、前述の撥水剤を調整することが重

要である。

[0034] 具体的には、化成皮膜が、シランカップリング剤、シランカップリング剤の重縮合物から選ばれる一種以上を主成分として含有する場合、これらの成分はＣ－Ｈ結合を有することから、撥水剤の添加なしでも比較的高い水接触角が得られやすいが、撥水剤を添加することがより好ましい。この場合の撥水剤としては、ポリオレフィンワックス、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂から選ばれる１種以上を使用し、固形分質量の全体に対して０．１％以上を添加するのが良い。

[0035] また、化成皮膜が、シリカ、ケイ酸塩、リン酸、リン酸塩から選ばれる一種以上を主成分として含有する場合には、一般的には撥水剤を添加しないと所定の水接触角を得ることは困難であるため、撥水剤を含有させることが望ましい。この場合の撥水剤としては、ポリオレフィンワックス、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂から選ばれる１種以上を使用し、固形分質量の全体に対して１％以上添加するのが良い。

[0036] 本実施形態に係る無機系クロメートフリー化成皮膜の片面当たりの付着量は、０．１～２ｇ／ｍ^{2}であることが好ましく、より好ましくは、０．３～１ｇ／ｍ^{2}である。化成皮膜の片面当たりの付着量が０．１ｇ／ｍ^{2}未満である場合には、劣化ガソリンに対する耐食性が低下する場合があり、化成皮膜の片面当たりの付着量が２ｇ／ｍ^{2}超過である場合には、コスト高であると共に、溶接条件によっては溶接性が低下する場合もある。かかる化成皮膜の片面当たりの付着量の測定方法は、特に限定されるものではなく、公知の測定方法により測定可能であるが、例えば、重量法や蛍光Ｘ線法により測定することが可能である。ここでの重量法とは、面積の規定されたサンプルの重量を測定した後、化成皮膜を形成し、その後の重量との差分から付着量を求める方法である。また、蛍光Ｘ線法とは、予め重量法等の手段によって付着量既知のサンプルで検量線を作成しておき、着目する試料の蛍光Ｘ線強度から付着量を算出する方法である。

[0037] ここで、本実施形態に係る無機系クロメートフリー化成皮膜は、公知の方

法により形成することが可能である。例えば、上記のような成分を含有する塗布液を調整し、Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層の上層に、バーコーターやロールコーター等といった公知の方法により、調整した塗布液を塗布する。その後、得られた塗布膜を、所定の加熱温度で加熱・乾燥させればよい。

[0038] 本実施形態に係るＺｎ－Ｎｉ合金めっき層のクラックについて、より好ましい形態を以下で説明する。

かかるクラックの存在は、サンプルを樹脂埋めした後、断面垂直研磨を行い、断面ＳＥＭ観察を行うことで確認することができる。この際、１０００倍程度の倍率で、１００μｍの視野を観察し、めっき層の表層から地鉄に達するクラックが、５個以上５０個以下存在することがより好ましい。例えば１００μｍの視野でのクラック数が５個未満のように、クラックの数が少ない場合には、燃料耐食性が低下する傾向にある。一方、例えば１００μｍの視野でのクラック数が５０個超過のように、クラックの数が多すぎる場合には、塩水環境のような一般的な耐食性が低下する傾向にある。本実施形態に係るＺｎ－Ｎｉ合金めっき層において、１００μｍの視野でのクラックの個数は、より好ましくは、１０個以上４０個以下である。

[0039] また、上記の方法でクラックを観察し、めっき層の表層から地鉄に達するクラックの中で最も開口幅の大きなクラックを１００００倍程度の倍率で観察して、その最大幅を求めた場合、得られる最大幅は、０．５μｍ未満であることが望ましい。クラックの最大幅が０．５μｍ以上である場合には、塩水環境のような一般的な耐食性が低下する傾向にある。

[0040] 最良の劣化ガソリン耐食性を得るには、前述のクラック数と皮膜表面の水接触角との関係にも考慮することが重要である。具体的には、クラック数が少ない場合は、水接触角をより高めに管理することが重要であり、一方、クラック数が多い場合には、比較的広い水接触角の範囲で良好な燃料耐食性を得ることができる。詳細な検討を行った結果、具体的には、クラックの個数Ｘ個（１００μｍの視野あたり）と皮膜表面の水接触角Ｙ（度）とが以下（Ｉ）式の関係を満足すれば、最良の劣化ガソリン耐食性を得ることができる

。

[0041] Ｙ≧－０．１８Ｘ＋５６．５ ・・・（Ｉ）

[0042] 図１を参照にして、（Ｉ）式の関係を説明する。図１に示されるように、クラックの個数Ｘが少ないと、鋼板が加工を受けた際に、Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層に新しいクラック（加工によって新しく発生した新生クラック）が多く発生し、Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層の破壊に伴って無機系クロメートフリー化成皮膜も破壊される。このため、良好な燃料耐食性を得るためには、皮膜表面の水接触角Ｙを高くする必要がある。

一方、クラックの個数Ｘが多い場合は、鋼板が加工を受けた際に元からあるクラックが応力を緩和するため、新生クラックは発生しにくい。このため、無機系クロメートフリー化成皮膜も破壊されにくく、燃料耐食性の低下は小さい。また、クラックの内面に沿って無機系クロメートフリー化成皮膜が形成された場合、無機系クロメートフリー化成皮膜の表面積が増加し、さらに燃料耐食性が向上する。クラックの個数Ｘが多いほど、無機系クロメートフリー化成皮膜の表面積が増大するため、接触角Ｙの比較的小さな皮膜であっても、燃料中の腐食因子、特に親水性の腐食因子からめっき層や地鉄を保護する効果が大きくなることによると推定される。

[0043] 劣化ガソリン耐食性と塩水環境のような一般的な耐食性の双方において最良の特性を得るためには、上記（Ｉ）式を満足したうえで、めっき表層から地鉄に達するクラックの個数を５個以上５０個未満（１００μｍ視野あたり）とし、かつ、クラックの最大幅を０．５μｍ未満とするのが良い。

[0044] 本実施形態に係るＺｎ－Ｎｉ合金めっき層の片面当たりの付着量は、５～４０ｇ／ｍ^{2}であることが好ましい。Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層の片面当たりの付着量が５ｇ／ｍ^{2}未満である場合には、劣化ガソリン耐食性が不足しやすい傾向にある。また、Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層の片面当たりの付着量が４０ｇ／ｍ^{2}超過である場合には、劣化ガソリン耐食性は付与されるが、コスト上不利であるため好ましくない。なお、塗装性の観点からは、Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層の片面当たりの付着量は、０．０１～０．５ｇ／ｍ^{2}であることが好ま

しい。なお、Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層のＮｉ含有率は、特に限定されるものではないが、９～１４質量％であることが好ましく、この範囲で特に劣化ガソリン耐食性が良好となる。また、Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層は、公知の第三成分、例えば、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｓｎ、Ｃｒなどの金属を含有しても良いし、Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層の下層に、公知のプレめっき、例えばＦｅ、Ｎｉなどのプレめっきを有していても良い。

[0045] なお、Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層の片面当たりの付着量は、例えば電気めっき法を適用する際の電気量（クーロン量）により制御することが可能であるが、事後的に測定することも可能である。かかるＺｎ－Ｎｉ合金めっき層の片面当たりの付着量の測定方法は、特に限定されるものではなく、公知の測定方法により測定可能であるが、例えば、重量法や蛍光Ｘ線法により測定することが可能である。ここでの重量法とは、面積の規定されためっきサンプルの重量を測定した後、塩酸等でめっき層のみ溶解させて、溶解後の重量との差分から付着量を求める方法である。また、蛍光Ｘ線法とは、予め重量法等の手段によって付着量既知のサンプルで検量線を作成しておき、着目する試料の蛍光Ｘ線強度から付着量を算出する方法である。

[0046] 本実施形態に係るＺｎ－Ｎｉ合金めっき層のクラックの形成方法は、何ら限定されないが、めっき後の酸水溶液処理が好適に用いられる。特に、酸性めっき液にて電気めっきすることでＺｎ－Ｎｉ合金めっき層を形成する場合には、めっき後に通電を切り、めっき液に無通電浸漬する方法が好適に用いられる。クラックの数や最大幅は、処理浴の濃度、温度、また処理時間により、調整が可能である。酸性めっき浴を用いて処理する場合、クラックの数は特に温度の依存性が高く、高温ほど数が増加しやすい。一方、クラック幅は、時間の依存性が高く、クラック幅を抑えたい場合は処理時間を短めとするのがよい。高温で短時間処理すると、クラック数は多く、クラック幅はそれほど大きくならない。一方、低温で長時間処理すると、クラック数は多くならないが、クラック幅が増大しやすい。

[0047] 以上の本発明の構成は、燃料耐食性が問題となる燃料タンク内面になる面

に関するものである。燃料タンクの外面になる面については特に限定されず、Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層が存在していなくても良いし、Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層が存在していても良いし、更に、Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層の上層にクロメートフリー化成皮膜を有していても良い。

実施例

[0048] 次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明に係る燃料タンク用鋼板を更に具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は、本発明に係る燃料タンク用鋼板のあくまでも一例にすぎず、本発明に係る燃料タンク用鋼板が下記の例に限定されるものではない。

[0049] ＜実験例１＞

（実施例１～２８及び比較例１～２）

極低炭素鋼板を原板とし、硫酸酸性めっき浴を用い、電気めっきによって、片面当たりの付着量が２０ｇ／ｍ^{2}であり、Ｎｉ１０質量％のＺｎ－Ｎｉ合金めっき層を形成し、めっき浴中で通電を切って３秒間保持することで、所定のめっき層クラックを形成した。なお、使用した硫酸酸性めっき浴は、硫酸Ｚｎ七水和物：２００ｇ／Ｌ、硫酸Ｎｉ六水和物：３８０ｇ／Ｌ、硫酸Ｎａ：８０ｇ／Ｌ、硫酸：１０ｇ／Ｌからなる５０℃の浴である。その後、表１に示す種々の組成のクロメートフリー化成皮膜を、得られたＺｎ－Ｎｉ合金めっき層の上層に所定量形成した。クロメートフリー化成皮膜の形成は、バーコーターによる塗布と熱風乾燥炉による乾燥（到達板温１００℃）により行った。なお、クロメートフリー化成皮膜の付着量は、上記の蛍光Ｘ線法により測定した。

[0050]

[表1]

	固形分濃度(質量%)																				
	m1	m2	m3	m4	m5	m6	m7	m8	m9	m10	m11	m12	m13	m14	m15	m16	m17	m18	m19	m20	y1
シランカップリング剤*1	4.7	3.7	3.1	4	4.5	4.5	4.2	4.7		2							1	3		3	2
シランカップリング剤オリゴマー*2	88	85	62	75	85	85.5	87	87	85	80										80	
シリカ									3.9	5						4	5		20	5	26
リチウムシリケート																	80	80	70		
リン酸	5	4	3.5	4.3	4.8	5	4.9	5								10				1	
第一リン酸Al											60	59	58.2	57	54	40					
リン酸アンモニウム										1							3			1	1
ホスホン酸*3									2		30	29	29.1	28.5	27	30		2			
ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム	2	1	1.4	1.7	1.7	2	1.9	2.3	2		3	4	2.91	2.85	2.7						
オキシ炭酸ジルコニウム		1								5						5	2	5	3	5	
アセチルアセトナトバナジル									5	3	5	4	4.85	4.75	4.5	3	4	5	2	3	1
モリブデン酸アンモニウム										1						2		2		1	
タングステン酸									2		2	2	1.94	1.9	1.8	1					
ウレタン樹脂*4			30	10																	
アイオノマー樹脂*5		5																			65
ポリエチレンワックス	0.3	0.3		5	4	3	2	1	0.1	3		1	3	5	10	5	5	3	5		5
フッ素系樹脂*6												1								1	
計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

[0051] ここで、上記表１において、

＊１：３－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

＊２：３－グリシドキシプロピルトリメトキシシランと３－アミノプロピルトリエトキシシランの３：２重縮合物（分子量約３０００）

＊３：１－ヒドロキシエチリデン－１，１’－ジホスホン酸

＊４：エステル系ウレタン樹脂

＊５：Ｎａ中和アイオノマー樹脂

＊６：テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体

である。

[0052]（比較例３）

化成皮膜を形成しない以外は上記と同様にして、作製した。

[0053]（比較例４～７）

Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき後に、めっき浴中無通電浸漬処理を行わなかった以外は上記と同様にして、作製した。

[0054]（比較例８）

Ｚｎ－Ｎｉ合金めっきに替えて、電気亜鉛めっきを用いた以外は前記と同様に作製した。

[0055]［めっき層クラックの観察］

作製したサンプルを樹脂埋めした後、断面垂直研磨を実施し、断面ＳＥＭ観察を行った。１０００倍の倍率で、１００μｍの視野を観察し、めっき層の表層から地鉄に達するクラックの数を計測した。また、上記視野中でめっき層の表層から地鉄に達するクラックの中で最も開口幅の大きなクラックを１００００倍でＳＥＭ観察し、最大幅を計測した。

[0056]［水接触角］

接触角計（協和界面科学製ＤＭ９０１）を用いて、２５℃の雰囲気でイオン交換水を３μリットル滴下し、６０秒後の静的接触角を測定した。

[0057]［劣化ガソリン耐食性］

作製したサンプルを、燃料タンクを模擬して内径５０ｍｍ、深さ３５ｍｍの円筒状に成形し、脱脂処理で油を除去した後、内面底にカッターで地鉄に達する疵をつけた（プレス加工での疵入りを模擬）。その後、劣化ガソリンを模擬した試験液（蟻酸１００ｐｐｍ、酢酸３００ｐｐｍ、塩化物イオン１００ｐｐｍ、水１．０容量％を含有するガソリン）を封入し、４０℃で２ヶ月間保持した後、錆除去を行い、腐食による最大板厚減少値（ｍｍ）を測定した。

[0058] 以下の表２に、各サンプルのめっき層クラック状態、用いた化成皮膜種、化成付着量、水接触角及び劣化ガソリン耐食性評価結果をあわせて示した。なお、以下の表２において、劣化ガソリン耐食性評価結果は、最大板厚減少値が０．０５ｍｍ未満である場合に、良好であると判断することができる。

[0059]

[表2]

		Zn－Ni合金めっき層		化成処理皮膜			劣化ｶﾞｿﾘﾝ耐食性 (mm)	備考
		クラック数 (個)	最大幅 (μm)	化成皮膜種	付着量 (g/m^2)	水接触角 (度)		
実施例	1	12	0.3	m1	0.7	53	0.01	
	2	12	0.3	m2	0.7	57	0	
	3	12	0.3	m3	0.7	60	0.01	
	4	12	0.3	m4	0.7	71	0	
	5	12	0.3	m5	0.7	70	0	
	6	12	0.3	m6	0.7	68	0	
	7	12	0.3	m7	0.7	64	0	
	8	12	0.3	m8	0.7	59	0	
	9	12	0.3	m9	0.7	50	0.04	
	10	12	0.3	m10	0.7	69	0	
	11	12	0.3	m12	0.7	59	0	
	12	12	0.3	m13	0.7	55	0	
	13	12	0.3	m14	0.7	56	0	
	14	12	0.3	m15	0.7	58	0	
	15	12	0.3	m16	0.7	61	0	
	16	12	0.3	m17	0.7	62	0	
	17	12	0.3	m18	0.7	63	0	
	18	12	0.3	m19	0.7	60	0	
	19	12	0.3	m20	0.7	91	0	
	20	12	0.3	m1	0.5	53	0.01	
	21	12	0.3	m1	1	53	0	
	22	12	0.3	m1	1.5	53	0	
	23	12	0.3	m5	0.3	70	0	
	24	12	0.3	m5	1.2	70	0	
	25	12	0.3	m5	2	70	0	
	26	12	0.3	m16	0.4	61	0	
	27	12	0.3	m16	0.9	61	0	
	28	12	0.3	m16	1.8	61	0	
比較例	1	12	0.3	m11	0.7	20	0.2	
	2	12	0.3	y1	0.7	78	0.17	有機系ｸﾛﾒｰﾄﾌﾘｰ皮膜
	3	12	0.3	なし	－	5	0.36	
	4	0	－	m1	0.7	53	0.1	
	5	0	－	m5	0.7	70	0.09	
	6	0	－	m11	0.7	20	0.14	
	7	0	－	y1	0.7	78	0.09	有機系ｸﾛﾒｰﾄﾌﾘｰ皮膜
	8	－	－	m5	0.7	69	0.19	電気Znめっき

[0060] 上記表２から明らかなように、比較例１は、水接触角が小さく本発明範囲を外れるために、劣化ガソリン耐食性が不良であった。比較例２は、水接触角は高いものの、本発明範囲外の有機系の皮膜であるため、劣化ガソリン耐

食性が不良であった。比較例４及び比較例５は、水接触角は本発明範囲内であるものの、めっき層にクラックを有しないために、劣化ガソリン耐食性が不良であった。

[0061] 比較例１と比較例６とを比較すると、本発明から外れる水接触角の小さな皮膜では、めっき層クラックを形成することによって、耐食性が劣化していることが分かる。同様に、比較例２と比較例７とを比較すると、本発明から外れる有機系皮膜では、めっき層クラックを形成することによって、耐食性が劣化していることが分かる。

[0062] 以上のように、めっき層クラックと無機系の皮膜と水接触角との組合せによって、これら全てを満足する本発明の実施例では、良好な特性が得られることが分かる。

[0063] ＜実験例２＞

（実施例２９～８１）

極低炭素鋼板を原板とし、硫酸酸性めっき浴を用い、電気めっきによって、片面当たりの付着量が２０ｇ／ｍ^{2}であり、Ｎｉ１０質量％のＺｎ－Ｎｉ合金めっき層を形成し、めっき浴中で通電を切って浸漬する際の温度、時間を種々変更し、所定のめっき層クラックを形成した。めっき浴は、上記実験例１と同じものを用い、温度は５０～６５℃、浸漬時間は１秒～５秒の間で変更した。その後、上記表１に示す種々の組成のクロメートフリー化成皮膜を、上記実験例１と同様にして、所定量形成した。また、クロメートフリー化成皮膜の付着量は、上記の蛍光Ｘ線法により測定した。

[0064] 評価は、上記実験例１と同様に行ったが、本実験例では、あわせて、以下のＳＳＴ耐食性も評価した。

[0065] ［ＳＳＴ耐食性］

作製したサンプルの裏面尾及びエッジをシールし、ＪＩＳＺ２３７１に規定された塩水噴霧試験を７２時間行い、白錆発生面積率（％）を計測した。

[0066] 以下の表３に、各サンプルのめっき層クラック状態、用いた化成皮膜種、化成付着量、水接触角、並びに、劣化ガソリン耐食性及びＳＳＴ耐食性評価

結果をあわせて示した。なお、劣化ガソリン耐食性評価結果は、最大板厚減少値が０．０５ｍｍ未満である場合に、良好であると判断することができる。また、ＳＳＴ耐食性は、白錆発生率が５％未満である場合に、良好であると判断することができる。

[0067]

[表3]

		Zn－Ni合金めっき層		化成処理皮膜			I式適合	劣化ｶﾞｿﾘﾝ耐食性 (mm)	SST耐食性 (%)
		クラック数 (個)	最大幅 (μm)	化成皮膜種	付着量 (g/m^2)	水接触角 (度)			
実施例	29	5	0.2	m1	0.8	53	×	0.02	0
	30	5	0.2	m5	0.8	70	○	0	0
	31	5	0.2	m6	0.8	68	○	0	0
	32	5	0.2	m7	0.8	64	○	0	0
	33	5	0.2	m8	0.8	59	○	0	0
	34	5	0.2	m9	0.8	50	×	0.04	0
	35	5	0.2	m13	0.8	55	×	0.01	0
	36	5	0.2	m14	0.8	56	○	0	0
	37	5	0.2	m17	0.8	62	○	0	0
	38	50	0.4	m1	0.8	53	○	0	0.5
	39	50	0.4	m5	0.8	70	○	0	0
	40	50	0.4	m6	0.8	68	○	0	0
	41	50	0.4	m7	0.8	64	○	0	0
	42	50	0.4	m8	0.8	59	○	0	0
	43	50	0.4	m9	0.8	50	○	0	0.5
	44	50	0.4	m13	0.8	55	○	0	0
	45	50	0.4	m14	0.8	56	○	0	0
	46	50	0.4	m17	0.8	62	○	0	0
	47	38	0.4	m1	0.8	53	○	0	0
	48	38	0.4	m5	0.8	70	○	0	0
	49	38	0.4	m6	0.8	68	○	0	0
	50	38	0.4	m7	0.8	64	○	0	0
	51	38	0.4	m8	0.8	59	○	0	0
	52	38	0.4	m9	0.8	50	○	0	0
	53	38	0.4	m13	0.8	55	○	0	0
	54	38	0.4	m14	0.8	56	○	0	0
	55	38	0.4	m17	0.8	62	○	0	0
	56	15	0.3	m1	0.8	53	×	0.01	0
	57	15	0.3	m5	0.8	70	○	0	0
	58	15	0.3	m6	0.8	68	○	0	0
	59	15	0.3	m7	0.8	64	○	0	0
	60	15	0.3	m8	0.8	59	○	0	0
	61	15	0.3	m9	0.8	50	×	0.03	0
	62	15	0.3	m13	0.8	55	○	0	0
	63	15	0.3	m14	0.8	56	○	0	0
	64	15	0.3	m17	0.8	62	○	0	0
	65	29	0.3	m1	0.8	53	○	0	0
	66	29	0.3	m5	0.8	70	○	0	0
	67	29	0.3	m6	0.8	68	○	0	0
	68	29	0.3	m7	0.8	64	○	0	0
	69	29	0.3	m8	0.8	59	○	0	0
	70	29	0.3	m9	0.8	50	×	0.02	0
	71	29	0.3	m13	0.8	55	○	0	0
	72	29	0.3	m14	0.8	56	○	0	0
	73	29	0.3	m17	0.8	62	○	0	0
	74	30	0.5	m1	0.8	53	○	0	4
	75	30	0.5	m5	0.8	70	○	0	2
	76	30	0.5	m6	0.8	68	○	0	2
	77	30	0.5	m7	0.8	64	○	0	2
	78	40	0.7	m1	0.8	53	○	0	4.5
	79	40	0.7	m5	0.8	70	○	0	2
	80	40	0.7	m6	0.8	68	○	0	3
	81	40	0.7	m7	0.8	64	○	0	3

[0068] 上記表３から明らかなように、本発明の実施例では、いずれも良好な特性を示した。

特に、劣化ガソリン耐食性に関しては、（Ｉ）式を満足するものは、劣化ガソリン耐食性試験での板厚減少が０であり、特に優れた劣化ガソリン耐食性を示した。また、クラック幅が０．５μｍ未満であるものは、ＳＳＴ耐食性での白錆発生率が１％未満であり、優れたＳＳＴ耐食性を示した。特に、クラック幅が０．５μｍ未満で、かつ、クラック数が５０個未満では、いずれの条件でもＳＳＴ耐食性での白錆発生率がゼロであり、特に優れていた。

[0069] 以上から、（Ｉ）式を満足し、かつ、クラック数が５個以上５０個未満であり、更に、クラック幅が０．５μｍ未満であるものは、劣化ガソリン耐食性及びＳＳＴ耐食性の双方において、特に優れていた。

[0070] ＜実験例3＞

（実施例８２～８９）

燃料タンクの内面になる面は実施例１と同様に作製したが、燃料タンクの外面になる面は種々変更した。実施例８２では外面に皮膜を施さなかった。実施例８３，８４は、外面になる面のめっきをブラシ研削によって完全に除去した。その後実施例８３での所定の皮膜を塗布した。実施例８５～８９は、前記方法で完全にめっきを除去した外面に、再度、電気めっきによって所定の付着量のＺｎ、Ｎｉを付着させた。

[0071] 評価は以下の様に行った。

（塗装性）

燃料タンクの外面になる面の塗装性を評価した。通常の自動車または二輪車用の燃料タンク外面と同様に、塗装前処理（りん酸亜鉛処理）および電着塗装を行い、その外観を目視判定した。許容レベルのものを○、極めて均一美麗な場合を「◎」と評価した。

[0072] （保管後塗装性）

作製したサンプルに、防錆油（パーカー興産Ｎｏｘｒｕｓｔ５３０）を極

薄塗油（約０．１ｇ／ｍ²）した後、コイル状態を模擬して内面になる面と外面になる面とが接するように重ねて梱包した。５０℃９８％ＲＨ環境下で１か月保管したサンプルを用いて、前述の塗装性評価と同じ塗装を行い、同じ基準で評価した。

[0073] （溶接性）

燃料タンクの内面になる面同士が内側になる様に合せてシーム溶接を行い、溶接電流を変化させて、適正なナゲットが得られる電流の範囲を求めた。条件は以下のとおりである。

・電極：Ｃｕ－Ｃｒ合金、中央部が１５ｍｍＲの４．５ｍｍ幅、端部が４ｍｍＲの幅８ｍｍの断面を有する円盤状電極

・溶接方法：二重かさね、ラップシーム溶接

・加圧力：４００ｋｇｆ（なお、１ｋｇｆは、約９．８Ｎである）

・通電時間：２／５０秒通電ｏｎ、１／５０秒通電ｏｆｆ

・冷却：内部水冷、および外部水冷

・溶接スピード：２．５ｍ／分

[0074] 結果を表4に示す。上記表4から明らかなように、本発明の実施例では、いずれも良好な特性を示した。そして、ＺｎとＮｉの合計付着量が０．０１～０．５ｇ／ｍ²である場合（実施例８５～８８）、鋼板の塗装性、保管後塗装性および溶接性が特に向上することを見出した。

[0075] [表4]

	外面側付着量		外面側皮膜			外面性能		溶接性
	Zn	Ni	種類	付着量	水接触角	塗装性	保管後塗装性	
実施例 82	18	2	−	−	5未満	○	○	3.0kA
実施例 83	0	0	m1	0.7	53	○	○	3.5kA
実施例 84	0	0	−	−	10	○	○	3.7kA
実施例 85	0.5	0	−	−	5未満	◎	◎	3.7kA
実施例 86	0	0.1	−	−	5未満	◎	◎	3.7kA
実施例 87	0.2	0.1	−	−	5未満	◎	◎	3.7kA
実施例 88	0	0.01	−	−	5未満	◎	◎	3.7kA
実施例 89	1.0	0	−	−	5未満	○	○	3.7kA

[0076] 以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

産業上の利用可能性

[0077] 本発明によって、劣化ガソリンのような有機酸を含有し、更に結露水も含有するような種々の燃料環境下において、優れた耐食性を示す燃料タンク用鋼板を提供することができるため、産業上有用である。

[0078] 本発明は、燃料タンク外面になる面を地金にして、燃料タンク内面になる面をクロメートフリー化成皮膜にして、内外面で状態の異なる表面にした鋼板を提供するものである。このような本発明の鋼板は、（ｉ）鋼板を加工し、溶接してタンク形状にする際に必要となる加工性に優れ、（ｉｉ）加工後のタンクを塗装し、外観の美観を高める際に必要となる塗装性に優れ、（ｉｉｉ）製造後のタンクを長年使用する際に必要となる耐食性に優れる、燃料タンクの製造から使用に至るまで必要になるあらゆる性能を備えている。

[0079] 本発明の鋼板は、内外面で状態の異なる表面が互いに作用しあって、内外面の性能の違いをより一層発揮することができる点でも従来にない効果を有している。具体的には、燃料タンク外面の地金に塗布した塗料（油）の余剰分が、燃料タンク内面のクロメートフリー化成皮膜に吸着されるため、外面の塗装性が向上することである。

請求の範囲

[請求項1] 地鉄の片面または両面に位置する少なくとも片面に形成されたＺｎ－Ｎｉ合金めっき層と、

前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層の上層に位置する無機系クロメートフリー化成皮膜と、を備え、

前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層は、当該Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層と前記無機系クロメートフリー化成皮膜との界面から、前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層と前記鋼板との界面に達するクラックを有しており、

前記無機系クロメートフリー化成皮膜の表面での水接触角が、５０度以上である、燃料タンク用鋼板。

[請求項2] 前記地鉄の片面は前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層と前記無機系クロメートフリー化成皮膜を有し、前記片面と反対の面は前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層および前記無機系クロメートフリー化成皮膜を有しない、請求項１に記載の燃料タンク用鋼板。

[請求項3] 前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層および前記無機系クロメートフリー化成皮膜を有しない面における水接触角が１０度未満である、請求項２に記載の燃料タンク用鋼板。

[請求項4] 前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層および前記無機系クロメートフリー化成皮膜を有しない面におけるＺｎおよび／またはＮｉの付着量が０．０１～０．５ｇ／ｍ^{2}である、請求項２または３に記載の燃料タンク用鋼板。

[請求項5] 前記無機系クロメートフリー化成皮膜が、シランカップリング剤、シランカップリング剤の重縮合物、シリカ、ケイ酸塩、リン酸、リン酸塩から選ばれる一種以上と、Ｔｉ，Ｚｒ，Ｖ，Ｍｏ，Ｗから選ばれる一種以上の金属の化合物と、を含有する、請求項１～４の何れか１項に記載の燃料タンク用鋼板。

[請求項6] 前記無機系クロメートフリー化成皮膜が、撥水剤を含有する、請求項１～５の何れか１項に記載の燃料タンク用鋼板。

[請求項7] 前記撥水剤が、ポリオレフィンワックス、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂から選ばれる１種以上である、請求項６に記載の燃料タンク用鋼板。

[請求項8] 前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層を断面観察した場合に、前記クラックが１００μｍの視野あたり５個以上５０個以下存在する、請求項１～７の何れか１項に記載の燃料タンク用鋼板。

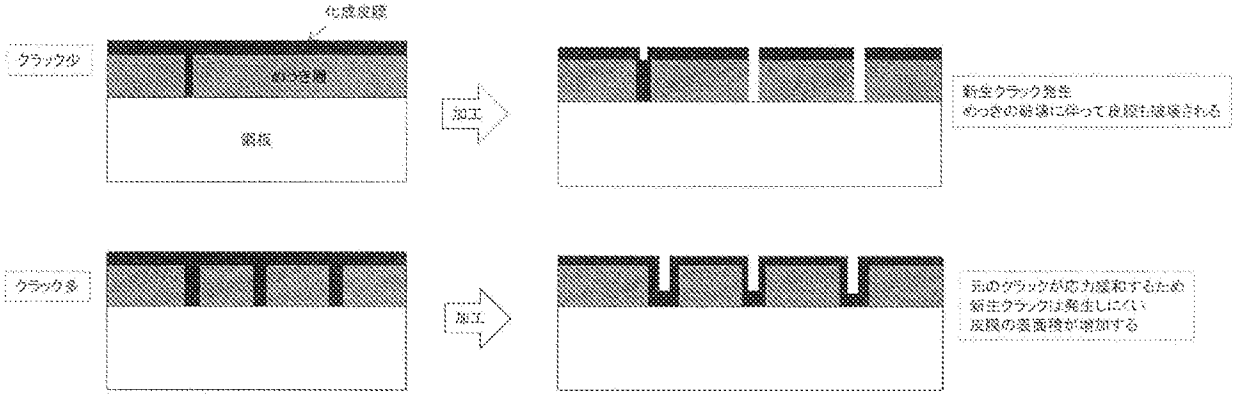
[請求項9] 前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層を断面観察することで得られる、１００μｍの視野あたりの前記クラックの個数Ｘ個と、前記水接触角Ｙ（度）とが、以下の（ｉ）式で表わされる関係を満足する、請求項８に記載の燃料タンク用鋼板。

Ｙ≧－０．１８Ｘ＋５６．５ ・・・（ｉ）

[請求項10] 前記Ｚｎ－Ｎｉ合金めっき層を断面観察した場合に、前記クラックが１００μｍの視野あたり５個以上５０個未満存在し、かつ、クラックの最大幅が０．５μｍ未満である、請求項９に記載の燃料タンク用鋼板。

WO 2016/125740 PCT/JP2016/052911

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/052911

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C28/00(2006.01)i, *B32B1/02*(2006.01)i, *B32B15/04*(2006.01)i, *B32B15/18*(2006.01)i, *B60K15/03*(2006.01)i, *B65D85/84*(2006.01)i, *C23C22/06*(2006.01)i, *C25D5/26*(2006.01)i, *C25D5/48*(2006.01)i, *C25D7/00*(2006.01)i
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)
C23C28/00, B32B1/02, B32B15/04, B32B15/18, B60K15/03, B65D85/84, C23C22/06, C25D5/26, C25D5/48, C25D7/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y	WO 1997/046733 A1 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 11 December 1997 (11.12.1997), pages 1 to 31; claims; fig. 1 to 2 & US 6143422 A columns 1 to 28; table 10; claims; fig. 1 to 2 & EP 844316 A1	1-10
Y	JP 2005-068511 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 17 March 2005 (17.03.2005), claims; paragraphs [0001] to [0005], [0018], [0021] to [0026], [0034] to [0051] (Family: none)	1-10

☒ 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 application or patent 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
11 March 2016 (11.03.16)	22 March 2016 (22.03.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/052911

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 09-324280 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 16 December 1997 (16.12.1997), claims; paragraphs [0001] to [0010], [0014] to [0048]; fig. 1 (Family: none)	1-10
Y	JP 2004-084499 A (Toyota Motor Corp.), 18 March 2004 (18.03.2004), claim 2; paragraphs [0001] to [0005], [0009] to [0033] (Family: none)	1-10
Y	WO 2010/061964 A1 (Nippon Steel Corp.), 03 June 2010 (03.06.2010), paragraphs [0001] to [0009], [0012] to [0120]; claims & JP 4709942 B2 & CN 102227517 A & KR 10-2011-0083686 A & TW 201026895 A & MY 155138 A	1-10
Y	JP 05-086353 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 06 April 1993 (06.04.1993), claims; paragraphs [0001] to [0093] & US 5380585 A claims; columns 1 to 16 & US 5466486 A & EP 484746 A2 & DE 69122212 C & DE 69122212 T & CA 2054094 A & KR 10-1995-0004153 B & CA 2054094 A1	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０５２９１１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C28/00(2006.01)i, B32B1/02(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, B32B15/18(2006.01)i, B60K15/03(2006.01)i, B65D85/84(2006.01)i, C23C22/06(2006.01)i, C25D5/26(2006.01)i, C25D5/48(2006.01)i, C25D7/00(2006.01)i

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.　C23C28/00, B32B1/02, B32B15/04, B32B15/18, B60K15/03, B65D85/84, C23C22/06, C25D5/26, C25D5/48, C25D7/00

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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	関連する請求項の番号
Ｙ	WO 1997/046733 A1（住友金属工業株式会社）1997.12.11, 第１－３１頁，請求の範囲，第１－２図 & US 6143422 A，第１－２８欄，表１０，請求の範囲，第１－２図 & EP 844316 A1	１－１０
Ｙ	JP 2005-068511 A（住友金属工業株式会社）2005.03.17, 特許請求の範囲，段落０００１－０００５，００１８，００２１－００２６，００３４－００５１ (ファミリーなし)	１－１０

☑　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」国際出願日前の出願または特許であるが、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 １１．０３．２０１６	国際調査報告の発送日 ２２．０３．２０１６
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１００－８９１５ 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）　４Ｅ　３６３５ 祢屋　健太郎 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２５

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	関連する請求項の番号
Ｙ	JP 09-324280 A（住友金属工業株式会社）1997.12.16, 特許請求の範囲，段落０００１－００１０，００１４－００４８， 第１図 （ファミリーなし）	１－１０
Ｙ	JP 2004-084499 A（トヨタ自動車株式会社）2004.03.18, 請求項２，段落０００１－０００５，０００９－００３３ （ファミリーなし）	１－１０
Ｙ	WO 2010/061964 A1（新日本製鐵株式会社）2010.06.03, 段落０００１－０００９，００１２－０１２０，請求の範囲 & JP 4709942 B2 & CN 102227517 A & KR 10-2011-0083686 A & TW 201026895 A & MY 155138 A	１－１０
Ｙ	JP 05-086353 A（松下電器産業株式会社）1993.04.06, 特許請求の範囲，段落０００１－００９３ & US 5380585 A，特許請求の範囲，第１－１６欄 & US 5466486 A & EP 484746 A2 & DE 69122212 C & DE 69122212 T & CA 2054094 A & KR 10-1995-0004153 B & CA 2054094 A1	１－１０