



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104428447 B

(45)授权公告日 2017. 03. 08

(21)申请号 201380035210.8

(22)申请日 2013.06.27

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104428447 A

(43)申请公布日 2015.03.18

(30)优先权数据

2012-150831 2012.07.04 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.12.31

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/067670 2013.06.27

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/007139 JA 2014.01.09

(73)专利权人 白井国际产业株式会社

地址 日本静冈县

(72)发明人 石井康滋

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李英

(51)Int.Cl.

G23C 28/00(2006.01)

G25D 5/26(2006.01)

G25D 7/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 1551928 A, 2004.12.01,

US 5277228 A, 1994.01.11,

US 5330850 A, 1994.07.19,

US 6325107 B1, 2001.12.04,

JP 平4-2783 A, 1992.01.07,

审查员 冯冰

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

具有加工性优异的耐热、耐腐蚀性镀层的配管

(57)摘要

本发明提供一种具有加工性优异的耐热、耐腐蚀性多层镀层的配管。其特征在于,具有多层镀层,该多层镀层包含作为第一层形成于母材钢管的表面的Ni含有率5~9%、层厚3~9 μ m的ZnNi合金镀层、作为第二层粘附于第一层的ZnNi合金镀层上的Ni含有率10~15%、层厚1~3 μ m的ZnNi合金镀层、和形成于该第二层的ZnNi合金镀层上的铬酸盐皮膜。

1.一种具有加工性优异的耐热、耐腐蚀性镀层的配管,其特征在于,其为在直管钢管的状态下进行镀覆及铬酸盐处理后,进行制品弯曲加工而成,具有弯曲加工部,具有多层镀层,该多层镀层包含:作为第一层形成于母材钢管的表面的Ni含有率5~9%、层厚3~9 μ m的ZnNi合金镀层,

作为第二层粘附于该第一层的ZnNi合金镀层上的Ni含有率10~15%、层厚1~3 μ m的ZnNi合金镀层,和

形成于该第二层的ZnNi合金镀层上的铬酸盐皮膜。

具有加工性优异的耐热、耐腐蚀性镀层的配管

技术领域

[0001] 本发明涉及具有加工性优异的耐热、耐腐蚀性镀层的汽车的配管,更详细而言涉及在母材钢管的外表面作为耐热、耐腐蚀性镀层具有ZnNi合金镀层的加工性优异的配管。

背景技术

[0002] 以往,在汽车的例如燃料配管中多使用在钢管表面形成Zn镀层后,形成铬酸盐皮膜的制品。然而,对于镀层皮膜处理后的制品加工而言,加工部的耐腐蚀性显著被损坏,耐热性也不能说充分。另外,出于低油耗、环境对策方面的考虑,汽车的发动机小型化(down sizing)造成发动机室内的温度的上升,随之而来对于发动机室内所使用的配管的更高耐热、更高耐腐蚀性的要求也一直在提高。

[0003] 另外,作为加工性优异的耐热、耐腐蚀性镀敷,提案有在基材的表面作为第一层形成Ni镀层,接着在粘附于上述Ni镀层上的ZnNi合金镀层的表面实施铬酸盐皮膜处理的耐热、耐腐蚀性多层镀敷钢材(参照专利文献1、专利文献2等),及作为第一层形成Ni镀层,接着作为中间层形成使用酸性镀液(浴)的ZnNi合金镀层,作为第三层形成使用碱性镀液的ZnNi合金镀层的钢材(参照专利文献3)。

[0004] 然而,作为燃料配管等汽车用配管的制造工序,从生产性、成本等观点来看,希望在超长直管钢管的状态下进行镀敷及铬酸盐处理后,进行制品弯曲加工,因此,上述现有技术那样的在Ni镀层上单独形成ZnNi合金镀层的情况下,具有端部的镀敷膜厚增加、加工性恶化,Ni镀层和ZnNi合金镀层间的密合性在弯曲加工时降低,耐热性、耐腐蚀性易降低这类问题。另外,在Ni镀层上形成多层ZnNi合金镀层的情况下,也存在成为镀液管理的烦杂度、成本上升的主要原因这类问题。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开平2-120034号公报

[0008] 专利文献2:日本特开平10-121267号公报

[0009] 专利文献3:日本特开平8-134685号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 本发明是为了解决上述现有技术的问题,即Ni镀层上单独形成ZnNi合金镀层的配管的情况的加工性恶化的问题、弯曲加工时的Ni镀层和ZnNi合金镀层间的密合性降低造成的耐热性、耐腐蚀性降低的问题、及Ni镀层上形成多层ZnNi合金镀层的情况下的成本上升的问题而完成的,意图提供一种不需要第一层Ni镀层,低成本且具备优异的加工性的高品质的具有耐热、耐腐蚀性镀层的配管。

[0012] 用于解决课题的方案

[0013] 本发明人对于加工性优异的耐热、耐腐蚀性镀层反复专心研究的结果发现,通过

适当地确定ZnNi合金镀层的Ni含有率,可以不形成第一层Ni镀层,即使在弯曲加工部也显示优异的耐热、耐腐蚀性的多层ZnNi合金镀层的构成。

[0014] 对于ZnNi合金镀层已知的是,耐热、耐腐蚀性优异,另一方面,加工性欠缺,例如,在燃料喷射管的弯曲加工部较大程度受镀敷膜厚和Ni含有率的影响。即,发现了ZnNi合金镀层在未加工部(直管部等),镀敷膜厚和Ni含有率大的情况下对耐腐蚀性有利地发挥作用,但在弯曲加工部如果镀敷膜厚增加,则“镀敷剥落”的危险性就增大,耐腐蚀性降低的可能性提高,在考虑了加工性的镀敷膜厚的情况下则得不到希望的耐腐蚀性,另外,对于Ni含量也同样,如果Ni含量过高,则加工性恶化,在考虑加工性而降低Ni含量的情况下,得不到希望的耐腐蚀性,于是基于该技术见解,发现了在基材表面作为第一层形成的ZnNi合金镀层上形成比该第一层的Ni含有率更高的Ni含有率的ZnNi合金镀层,由此即使不形成Ni镀层,在燃料喷射管的弯曲加工部也具有同等的耐腐蚀性的多层ZnNi合金镀层的构成。

[0015] 即,本发明的具有加工性优异的耐热、耐腐蚀性镀层的配管的特征在于,具有多层镀层,该镀层包含作为第一层形成于母材钢管的表面的Ni含有率5~9%、层厚3~9 μm 的ZnNi合金镀层、作为第二层粘附于该第一层的ZnNi合金镀层上的Ni含有率10~15%、层厚1~3 μm 的ZnNi合金镀层、和形成于该第二层的ZnNi合金镀层上的铬酸盐皮膜。

[0016] 发明效果

[0017] 本发明通过使形成于母材钢管的表面的第一层采用对加工性有利的低Ni含有率的ZnNi合金镀层,在粘附于该第一层之上的第二层采用重视耐腐蚀性的比所述第一层高的Ni含有率的ZnNi合金镀层,从而表层的第二层初期防锈性能优异,且加工时可以减轻对下层的第二层的不良影响,因此,例如,也可经受多层镀层形成后燃料配管的加工工序,即使在第一层不存在Ni镀层,在燃料配管的弯曲加工部也可以得到同等的耐热、耐腐蚀性,也可以减少在生产工序中使用的镀液种类、制品被覆层数量,由此在镀液管理的烦杂度、成本方面也有利。

具体实施方式

[0018] 本发明中,将形成于母材钢管的表面的第一层的ZnNi合金镀层的层厚限定为3~9 μm 是因为层厚低于3 μm 时得不到充分的耐热、耐腐蚀性,另一方面,如果层厚超过9 μm ,则在弯曲加工部可能产生可以目视确认的镀敷剥离,外观品质上成为问题。另外,第二层的ZnNi合金镀层的层厚限定为1~3 μm 是因为,与第一层的ZnNi合金镀层相同,层厚低于1 μm 时得不到充分的耐热、耐腐蚀性,另一方面,如果层厚超过3 μm ,则在弯曲加工部可能产生可以目视确认的镀敷剥离,外观品质上成为问题。

[0019] 进而将上述第一层和第二层的ZnNi合金镀层的Ni含有率分别限定为5~9%、10~15%取决于下面记载的理由。

[0020] 即,就第一层和第二层的Ni含有率而言,如果考虑加工性和耐腐蚀性,则需要使第二层采用比第一层高的Ni含有率。这是因为,表层侧具有耐腐蚀性优异的含高Ni的ZnNi合金镀层,因此即使在弯曲加工部,初期的防锈性能也优异,且即使受到加工造成的不良影响,因第一层之上存在耐腐蚀性优异的第二层,所以第一层的含低Ni的ZnNi合金镀层也难以受到不良影响。相反,在第一层为比第二层高的Ni含有率的情况下,因加工性及表层侧的初期防锈性能差,所以只得到劣于形成低Ni含有率的第一层Ni镀层后形成高Ni含有率的第

二层ZnNi镀层的材料的耐腐蚀性。因此,第一层和第二层的Ni含有率需要为第二层比第一层高的Ni含有率。具体而言,第一层的ZnNi合金镀层的Ni含有率低于5%时,得不到充分的耐热、耐腐蚀性,另一方面,如果超过9%,则在弯曲加工部可能产生镀层剥离,外观品质上是问题,因此,将第一层的ZnNi合金镀层的Ni含有率规定为5~9%。另外,将第二层的ZnNi合金镀层的Ni含有率规定为10~15%是因为,与上述第一层的情况相同,在低于10%时,得不到充分的耐热、耐腐蚀性,另一方面,如果超过15%,则在弯曲加工部可能产生镀层剥离,在外观品质上成为问题。

[0021] 实施例

[0022] 下面,基于实施例更具体地说明本发明。但是,本发明不受下述实施例限制,不脱离宗旨的范围内进行变更、实施全部包含于本发明的技术范围。

[0023] 实施例1

[0024] 使用直径8mm的燃料配管用钢管,在液温15~25℃、电流密度5A/dm²下,在该钢管的表面,作为第一层形成Ni含有率5%、层厚3μm的ZnNi合金镀层,接着,在液温15~25℃、电流密度5A/dm²下,形成作为第二层的Ni含有率10%、层厚1μm的ZnNi合金镀层,进而,第二层之上,在PH4.0、液温30℃下实施60秒的铬酸盐皮膜处理。

[0025] 予以说明,本实施例的第一层ZnNi合金镀层的形成中,使用Zn:9.0g/L、Ni:2.2g/L、NaOH:125.6g/L且适量含有络合剂及光泽剂的镀液,该第二层的ZnNi合金镀层的形成中使用Zn:8.0g/L、Ni:1.4g/L、NaOH:130.0g/L且适量含有络合剂及光泽剂的镀液。

[0026] 以R15对所得的具有多层ZnNi合金镀层的燃料配管用钢管实施弯曲加工,目视观察该弯曲加工部的外观剥离。接着,对弯曲加工后的试样在150℃下进行24小时加热后,通过基于JISZ 2371的盐水喷雾试验评价耐腐蚀性。表1表示这些试验结果。

[0027] 实施例2

[0028] 通过与实施例1同样的镀层形成方法,在直径8mm的燃料配管用钢管的表面,作为第一层形成Ni含有率5%、层厚3μm的ZnNi合金镀层,接着,作为第二层形成Ni含有率10%、层厚3μm的ZnNi合金镀层,之后,在第二层之上形成铬酸盐皮膜。

[0029] 对于所得的具有多层ZnNi合金镀层的燃料配管用钢管,表1表示通过与实施例1同样的方法进行了弯曲加工部的外观剥离试验和盐水喷雾试验的结果。

[0030] 实施例3

[0031] 通过与实施例1同样的镀层形成方法,在直径8mm的燃料配管用钢管的表面,作为第一层形成Ni含有率5%、层厚5μm的ZnNi合金镀层,接着,作为第二层形成Ni含有率10%、层厚1μm的ZnNi合金镀层,之后,在第二层之上形成铬酸盐皮膜。

[0032] 对于所得的具有多层ZnNi合金镀层的燃料配管用钢管,表1表示通过与实施例1同样的方法进行弯曲加工部的外观剥离试验和盐水喷雾试验的结果。

[0033] 实施例4

[0034] 通过与实施例1同样的镀层形成方法,在直径8mm的燃料配管用钢管的表面,作为第一层形成Ni含有率5%、层厚5μm的ZnNi合金镀层,接着,作为第二层形成Ni含有率10%、层厚3μm的ZnNi合金镀层,之后,在第二层之上形成铬酸盐皮膜。

[0035] 对于所得的具有多层ZnNi合金镀层的燃料配管用钢管,表1表示通过与实施例1同样的方法进行弯曲加工部的外观剥离试验和盐水喷雾试验的结果。

[0036] 实施例5

[0037] 通过与实施例1同样的镀层形成方法,在直径8mm的燃料配管用钢管的表面,作为第一层形成Ni含有率9%、层厚9 μ m的ZnNi合金镀层,接着作为第二层形成Ni含有率15%、层厚3 μ m的ZnNi合金镀层,之后,在第二层之上形成铬酸盐皮膜。

[0038] 对于所得的具有多层ZnNi合金镀层的燃料配管用钢管,表1表示通过与实施例1同样的方法进行弯曲加工部的外观剥离试验和盐水喷雾试验的结果。

[0039] (比较例1)

[0040] 通过与实施例1同样的镀层形成方法,在直径8mm的燃料配管用钢管的表面,作为第一层形成Ni含有率4%、层厚2 μ m的ZnNi合金镀层,接着作为第二层形成Ni含有率9%、层厚0.8 μ m的ZnNi合金镀层,之后,在第二层之上形成铬酸盐皮膜。

[0041] 对于所得的具有多层ZnNi合金镀层的燃料配管用钢管,表1一并表示通过与实施例1同样的方法进行弯曲加工部的外观剥离试验和盐水喷雾试验的结果。

[0042] (比较例2)

[0043] 通过与实施例1同样的镀层形成方法,在直径8mm的燃料配管用钢管的表面,作为第一层形成Ni含有率10%、层厚10 μ m的ZnNi合金镀层,接着,作为第二层形成Ni含有率16%、层厚4 μ m的ZnNi合金镀层,之后,在第二层之上形成铬酸盐皮膜。

[0044] 对于所得的具有多层ZnNi合金镀层的燃料配管用钢管,表1一并表示通过与实施例1同样的方法进行弯曲加工部的外观剥离试验的结果。

[0045] (比较例3)

[0046] 通过与实施例1同样的镀层形成方法,在直径8mm的燃料配管用钢管的表面,作为第一层形成Ni含有率10%、层厚1 μ m的ZnNi合金镀层,接着,作为第二层形成Ni含有率5%、层厚3 μ m的ZnNi合金镀层,之后,在第二层之上形成铬酸盐皮膜。

[0047] 对于所得的具有多层ZnNi合金镀层的燃料配管用钢管,表1一并表示通过与实施例1同样的方法进行弯曲加工部的外观剥离试验和盐水喷雾试验的结果。

[0048] (比较例4)

[0049] 通过与实施例1同样的镀层形成方法,在直径8mm的燃料配管用钢管的表面,作为第一层形成Ni含有率10%、层厚3 μ m的ZnNi合金镀层,接着,作为第二层形成Ni含有率5%、层厚3 μ m的ZnNi合金镀层,之后,在第二层之上形成铬酸盐皮膜。

[0050] 对于所得的具有多层ZnNi合金镀层的燃料配管用钢管,表1一并表示通过与实施例1同样的方法进行弯曲加工部的外观剥离试验和盐水喷雾试验的结果。

[0051] (比较例5)

[0052] 通过与实施例1同样的镀层形成方法,在直径8mm的燃料配管用钢管的表面,作为第一层形成Ni含有率10%、层厚1 μ m的ZnNi合金镀层,接着,作为第二层形成Ni含有率5%、层厚5 μ m的ZnNi合金镀层,之后,在第二层之上形成铬酸盐皮膜。

[0053] 对于所得的具有多层ZnNi合金镀层的燃料配管用钢管,表1一并表示通过与实施例1同样的方法进行弯曲加工部的外观剥离试验和盐水喷雾试验的结果。

[0054] (比较例6)

[0055] 通过与实施例1同样的镀层形成方法,在直径8mm的燃料配管用钢管的表面,作为第一层形成Ni含有率10%、层厚3 μ m的ZnNi合金镀层,接着,作为第二层形成Ni含有率5%、

层厚 $5\mu\text{m}$ 的ZnNi合金镀层,之后,在第二层之上形成铬酸盐皮膜。

[0056] 对于所得的具有多层ZnNi合金镀层的燃料配管用钢管,表1一并表示通过与实施例1同样的方法进行弯曲加工部的外观剥离试验和盐水喷雾试验的结果。

[0057] (现有例1)

[0058] 在与实施例1相同的燃料配管用钢管的表面,作为第一层形成层厚 $0.5\mu\text{m}$ 的Ni镀层,接着,作为第二层形成Ni含有率8%、层厚 $5\mu\text{m}$ 的ZnNi合金镀层,进而,作为第三层通过与实施例1同样的方法形成Ni含有率5%、层厚 $5\mu\text{m}$ 的ZnNi合金镀层,之后,在第三层之上形成铬酸盐皮膜。

[0059] 本现有例的第一层的Ni镀层使用瓦特镀液(ワット浴),在液温 $52\sim 57^{\circ}\text{C}$ 、电流密度 $5\text{A}/\text{dm}^2$ 下形成。另外,第二层的ZnNi合金镀层,使用 $100\text{g}/\text{L}$ 的 ZnCl_2 、 $130\text{g}/\text{L}$ 的 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $200\text{g}/\text{L}$ 的 NH_4Cl 、 $\text{pH}5.7$ 的酸性镀液,在液温 $34\sim 36^{\circ}\text{C}$ 、电流密度 $3\text{A}/\text{dm}^2$ 下形成。

[0060] 对于所得的具有多层ZnNi合金镀层的燃料配管用钢管,表1一并表示通过与实施例1同样的方法进行弯曲加工部的外观剥离试验和盐水喷雾试验的结果。

[0061] (现有例2)

[0062] 在与实施例1相同的燃料配管用钢管的表面,通过与现有例1同样的方法,作为第一层形成层厚 $3\mu\text{m}$ 的Ni镀层,同样地作为第二层形成Ni含有率8%、层厚 $5\mu\text{m}$ 的ZnNi合金镀层,进而作为第三层通过与实施例1同样的方法形成Ni含有率5%、层厚 $5\mu\text{m}$ 的ZnNi合金镀层,之后,在第三层之上形成铬酸盐皮膜。

[0063] 对于所得的具有多层ZnNi合金镀层的燃料配管用钢管,表1一并表示通过与实施例1同样的方法进行弯曲加工部的外观剥离试验和盐水喷雾试验的结果。

[0064] 从表1的结果,可以如下地考察。

[0065] (1)、在第一层以层厚 $3\sim 9\mu\text{m}$ 形成对加工性有利的低Ni含有率的ZnNi合金镀层,在第二层以层厚 $1\sim 3\mu\text{m}$ 形成重视耐腐蚀性的比第一层高的Ni含有率的ZnNi合金镀层的实施例1~5的本发明的燃料配管用钢管均没有弯曲加工部的镀敷剥离现象,且如从至该弯曲加工部产生红锈的时间所明确地,耐腐蚀性也优异,因此,即使在第一层不存在Ni镀层,在配管的弯曲加工部也能够得到同等的耐热、耐腐蚀性。

[0066] (2)、第一层及第二层的ZnNi合金镀层的层厚偏离本发明的规定值的比较例1(规定层厚以下)的情况中,如从盐水喷雾试验的结果(至弯曲加工部的红锈产生的时间)所明确,与本发明的实施例1~5相比很差,因而不优选。

[0067] (3)、第一层及第二层的ZnNi合金镀层的层厚偏离本发明的规定值的比较例2(规定层厚以上)的情况中,因在弯曲加工部产生镀敷剥离,所以作为燃料配管用钢管不可采用。

[0068] (4)、第一层的Ni含有率比第二层的Ni含有率高的比较例3~6中,如从盐水喷雾试验的结果(至弯曲加工部的红锈产生的时间)所明确,与本发明的实施例1~5比较,都很差,因而不优选。

[0069] (5)、通过Ni镀层构成第一层,通过ZnNi合金镀层构成第二层及第三层的现有例1、2虽然能经得住弯曲加工,但盐水喷雾试验的结果(至弯曲加工部的红锈产生的时间)比本发明的实施例1~5差,因此,可知在多层镀敷的构成中存在问题。

[0070] 予以说明,在此,仅对燃料配管用钢管的实施例进行了说明,但本申请发明不用说

不仅适用于燃料配管用钢管,即使适用于汽车的各种配管,也能够获得同样的作用效果,因此,对于燃料配管用钢管以外的其它汽车用配管省略实施例。

[0071] 表1

[0072]

		第一层			第二层			第三层			有无弯曲加工部剥离	至弯曲加工部红锈产生的时间 (hr)
		镀数	层厚 (μm)	Ni含有率 (%)	镀数	层厚 (μm)	Ni含有率 (%)	镀数	层厚 (μm)	Ni含有率 (%)		
本发明	1	ZnNi	3	5	ZnNi	1	10	-	-	-	无	3500
	2	ZnNi	3	5	ZnNi	3	10	-	-	-	无	3500
	3	ZnNi	5	5	ZnNi	1	10	-	-	-	无	3500
	4	ZnNi	5	5	ZnNi	3	10	-	-	-	无	3500
	5	ZnNi	9	9	ZnNi	3	15	-	-	-	无	3500
比较例	1	ZnNi	2	4	ZnNi	0.8	9	-	-	-	无	500
	2	ZnNi	10	10	ZnNi	4	16	-	-	-	有	-
	3	ZnNi	1	10	ZnNi	3	5	-	-	-	无	1200
	4	ZnNi	3	10	ZnNi	3	5	-	-	-	无	1500
	5	ZnNi	1	10	ZnNi	5	5	-	-	-	无	1000
	6	ZnNi	3	10	ZnNi	5	5	-	-	-	无	1200
现有例	1	Ni	0.5	-	ZnNi	5	8	ZnNi	5	5	无	2300
	2	Ni	3	-	ZnNi	5	8	ZnNi	5	5	无	2500