



**(11) BR 112012005991-2 B1**



**(22) Data do Depósito: 16/09/2010**

República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(45) Data de Concessão: 24/11/2020**

**(54) Título: TUBULAÇÃO DE FORNECIMENTO DE COMBUSTÍVEL**

**(51) Int.Cl.: C25D 5/26; F16L 9/16; F16L 58/08.**

**(30) Prioridade Unionista: 18/09/2009 JP 2009-216693; 18/09/2009 JP 2009-216714.**

**(73) Titular(es): TOYO KOHAN CO., LTD..**

**(72) Inventor(es): TATSUO TOMOMORI; KOH YOSHIOKA; HIDEYUKI MINAGI.**

**(86) Pedido PCT: PCT JP2010005647 de 16/09/2010**

**(87) Publicação PCT: WO 2011/033775 de 24/03/2011**

**(85) Data do Início da Fase Nacional: 16/03/2012**

**(57) Resumo:** FOLHA DE AÇO DE SUPERFÍCIE TRATADA PARA A FABRICAÇÃO DE UMA TUBULAÇÃO, TUBULAÇÃO E TUBULAÇÃO DE FORNECIMENTO DE COMBUSTÍVEL. É fornecida uma folha de aço de superfície tratada para fabricação de uma tubulação tendo resistência à corrosão contra o vapor de combustível de combustíveis como gasolina, óleo leve, bioetanol ou biodiesel, e uma tubulação e uma tubulação de fornecimento de combustível que usa a folha de metal. Na folha de aço de superfície tratada para fabricação de uma tubulação, a camada contendo Zn, Co e Mo é formada sobre uma superfície de uma folha de metal tendo assim resistência à corrosão contra o vapor de combustível. Na tubulação, a camada contendo Zn, Co e Mo seja formada sobre uma superfície interna duma tubulação formada de uma folha de metal tendo assim resistência à corrosão contra o vapor de combustível. In a tubulação de fornecimento de combustível 20 que é formada de uma folha de metal para fornecimento de combustível para um tanque de combustível 23, a tubulação de fornecimento de combustível inclui: uma porção de tubulação de diâmetro grande 21 através da qual o combustível passa; e uma porção de tubulação de diâmetro pequeno 22 que faz com que uma porção superior da porção (...).

## **TUBULAÇÃO DE FORNECIMENTO DE COMBUSTÍVEL**

### **Campo Técnico**

A presente invenção refere-se a uma folha de aço de superfície tratada tendo resistência à corrosão contra vapores de combustível, uma tubulação que 5 usa a folha de metal, e uma tubulação de fornecimento de combustível que usa a folha de metal.

### **Fundamento da Técnica**

Recentemente, para reduzir um gás de efeito estufa, o movimento em direção ao uso da chamada gasolina misturada com bioetanol produzida pela 10 mistura do bioetanol que é considerado neutro ao carbono na gasolina tem avançado constantemente. No entanto, quando o etanol é adicionado à gasolina, a gasolina é susceptível a absorver a umidade e por isso, existe a possibilidade de que água seja misturada na gasolina em um tanque de combustível.

Além disso, quando a gasolina misturada com etanol é deixada por um 15 longo período, a gasolina se deteriora e um ácido orgânico é formado na gasolina.

Dessa maneira, quando um estado de umidade absorvida e a deterioração da gasolina ocorrem, o etanol pode ser misturado tanto na água quanto na gasolina e, portanto, surge um estado onde tanto a água quanto um ácido orgânico estão contidos na gasolina em que pode haver um caso onde a mistura 20 de água e um ácido orgânico é vaporizada a partir de uma superfície de gasolina. Nesse caso, uma superfície interna de uma tubulação que geralmente entra em contato apenas com vapor de gasolina que substancialmente não tem nenhuma corrosividade é exposta a um ambiente muito corrosivo.

Por conseguinte, uma tubulação que é colocada em uma atmosfera de 25 gasolina misturada com bioetanol precisa possuir resistência à corrosão, que é determinada levando em conta tal ambiente muito corrosivo.

Para lidar com tal ambiente corrosivo, por exemplo, o documento de patente 1 revela um recipiente de combustível para um automóvel que tem excelente resistência à corrosão. O recipiente de combustível é fabricado tal que 30 uma película de cromato tendo um peso de revestimento de  $\leq 100 \text{ mg/m}^2$  expresso em termos de Cr e compreendendo um ácido crômico, sílica, um ácido fosfórico inorgânico e um ácido fosfórico orgânico é aplicado à uma superfície de uma folha de aço na qual um revestimento de liga de Sn-Zn tendo um peso de revestimento de  $10\text{-}70 \text{ g/m}^2$  e um teor de Zn de 1-50% na liga é formado, ou, como o

tratamento adicional, uma película de resina-cromato contendo uma resina orgânica é aplicada à película do cromato e partes de flange de um par de corpos formados em formato de tigela tendo flanges são formados em um corpo integral por soldagem por costura.

- 5        Documento da Técnica Anterior  
          Documento de Patente  
          Documento de Patente 1: JP-A-2000-17450  
          Sumário da Invenção  
          Problema que a Invenção deve resolver
- 10      No entanto, com relação a uma matéria-prima usada para a fabricação do recipiente de combustível para um automóvel divulgado no Documento de Patente 1 acima mencionado, a resistência à corrosão necessária no Documento de Patente 1 é a resistência à corrosão da matéria-prima de uma parte de um tanque de combustível ou similar que está imerso no combustível em uso no automóvel como gasolina e diretamente entra em contato com o combustível em uso no automóvel, mas não é a resistência à corrosão da matéria-prima contra o vapor do combustível em uso no automóvel.

Por exemplo, em uma tubulação que é conectada a um tanque de combustível, como uma tubulação de fornecimento de combustível, como um ambiente de utilização efetivo, o número de casos onde uma tubulação é exposta ao vapor altamente volátil do combustível em uso no automóvel é esmagadoramente maior do que o número de casos onde uma tubulação está diretamente exposta ao combustível em uso no automóvel.

Internacionalmente, o problema na exaustão dos combustíveis fósseis tem se tornando sério e tem espalhado o uso de combustível como bioetanol, biodiesel e assim por diante.

Dessa forma, além de gasolina que tem sido o combustível de automóvel convencional, tem havido uma procura de matéria-prima com propriedades suficientes contra o combustível bioetanol, biodiesel e vapores de combustível como gasolina, bioetanol, biodiesel e afins.

Dessa forma, a presente invenção foi feita para superar os inconvenientes convencionais acima mencionados, e é um objeto da presente invenção fornecer uma folha de aço de superfície tratada para fabricação de uma tubulação tendo resistência à corrosão suficiente contra combustível, particularmente, vapor de combustível de combustíveis como gasolina, óleo leve (óleo diesel), bioetanol ou biodiesel.

Ainda, é outro objeto da presente invenção fornecer uma tubulação que usa a folha de aço de superfície tratada e uma tubulação de fornecimento de combustível que usa a folha de aço de superfície tratada.

#### Meios para Resolver os Problemas

5 (1) A folha de aço de superfície tratada para a fabricação de uma tubulação de acordo com a presente invenção é caracterizada pelo fato de que a camada contendo Zn, Co e Mo é formada sobre pelo menos uma superfície de uma folha de aço assim tendo resistência à corrosão contra o vapor de combustível.

10 (2) A folha de aço de superfície tratada para a fabricação de uma tubulação de acordo com a presente invenção é, na constituição acima mencionada (1), caracterizada pelo fato de que uma camada de Ni é formada entre a camada contendo Zn, Co e Mo e a folha de metal.

15 (3) A folha de aço de superfície tratada para a fabricação de uma tubulação de acordo com a presente invenção é, na constituição acima mencionada (1), caracterizada pelo fato de que uma camada de difusão de Fe-Ni é formada entre a camada contendo Zn, Co e Mo.

20 (4) A folha de aço de superfície tratada para a fabricação de uma tubulação de acordo com a presente invenção é, na constituição acima mencionada (1), caracterizada pelo fato de que uma camada de difusão de Fe-Ni e uma camada de Ni amolecida são sequencialmente formadas abaixo da camada contendo Zn, Co e Mo.

25 (5) A folha de aço de superfície tratada para a fabricação de uma tubulação de acordo com a presente invenção é, em qualquer uma das constituições acima mencionadas (1) a (4), caracterizada pelo fato de que a espessura da camada contendo Zn, Co e Mo é ajustada para um valor que cai dentro de uma faixa de 1,0 a 8,0 $\mu$ m.

30 (6) A folha de aço de superfície tratada para a fabricação de uma tubulação de acordo com a presente invenção é, em qualquer uma das constituições acima mencionadas (1) a (5), caracterizada pelo fato de que o combustível é gasolina, óleo leve, bioetanol ou biodiesel.

(7) Uma tubulação de acordo com a presente invenção é caracterizada pelo fato de que a camada contendo Zn, Co e Mo é formada sobre uma superfície interna de uma tubulação formada de uma folha de aço assim tendo resistência à corrosão contra o vapor de combustível.

35 (8) Uma tubulação de acordo com a presente invenção é, na constituição acima mencionada (7), caracterizada pelo fato de que uma camada de Ni é

formada entre a camada contendo Zn, Co e Mo e a folha de metal.

(9) Uma tubulação de acordo com a presente invenção é, na constituição acima mencionada (7), caracterizada pelo fato de que uma camada de difusão de Fe-Ni é formada entre a camada contendo Zn, Co e Mo.

5 (10) Uma tubulação de acordo com a presente invenção é, na constituição acima mencionada (7), caracterizada pelo fato de que uma camada de difusão de Fe-Ni e uma camada de Ni amolecida são sequencialmente formadas abaixo da camada contendo Zn, Co e Mo.

10 (11) Uma tubulação de acordo com a presente invenção é, em qualquer uma das constituições acima mencionadas (7) a (10), caracterizada pelo fato de que a espessura da camada contendo Zn, Co e Mo é ajustada para um valor que cai dentro de uma faixa de 1,0 a 8,0 $\mu$ m.

15 (12) Uma tubulação de acordo com a presente invenção é, em qualquer uma das constituições acima mencionadas (7) a (11), caracterizada pelo fato de que o combustível é gasolina, óleo leve, bioetanol ou biodiesel.

(13) Uma tubulação de fornecimento de combustível de acordo com a presente invenção é caracterizada pelo fato de que uma tubulação de fornecimento de combustível é formada de uma folha de aço para o fornecimento de combustível para um tanque de combustível, e inclui:

20 uma porção de tubulação de grande diâmetro (tubulação principal) através da qual passa o combustível; e

uma porção de tubulação de diâmetro pequeno (tubulação de respiro) que faz com que uma porção superior da porção de tubulação de diâmetro grande e uma porção inferior da porção da tubulação de grande diâmetro se comunique 25 umas com as outras para ventilação, e

uma camada contendo Zn, Co e Mo tendo uma espessura de 1,0 a 8,0 $\mu$ m é formada sobre uma superfície interna de pelo menos uma porção de tubulação de diâmetro pequeno tendo assim resistência à corrosão contra o vapor de combustível.

30 (14) uma tubulação de fornecimento de combustível de acordo com a invenção é, na constituição acima mencionada (13), caracterizada pelo fato de que uma camada de Ni é formada entre a camada contendo Zn, Co e Mo e a folha de metal.

35 (15) uma tubulação de fornecimento de combustível de acordo com a invenção é, na constituição acima mencionada (13), caracterizada pelo fato de que uma camada de difusão de Fe-Ni e uma camada de Ni amolecida são

sequentialmente formadas abaixo da camada contendo Zn, Co e Mo.

(16) Uma tubulação de fornecimento de combustível de acordo com a invenção é, em qualquer uma das constituições acima mencionadas (13) a (15), caracterizada pelo fato de que a espessura da camada contendo Zn, Co e Mo é

5 ajustada para um valor que cai dentro de uma faixa de 1,0 a 8,0 $\mu$ m.

(17) Uma tubulação de fornecimento de combustível de acordo com a invenção é, em qualquer uma das constituições acima mencionadas (13) a (16), caracterizada pelo fato de que o combustível é gasolina, óleo leve, bioetanol ou biodiesel.

10 Efeitos Vantajosos da Invenção

A folha de aço de superfície tratada para fabricação de uma tubulação de acordo com a invenção, a tubulação que usa a folha de aço de superfície tratada de acordo com a invenção, e uma tubulação de fornecimento de combustível que usa a folha de aço de superfície tratada de acordo com a invenção pode suprimir

15 a geração de ferrugem mesmo quando elas são expostas ao vapor de combustível do combustível em uso no automóvel como gasolina, óleo leve, bioetanol ou biodiesel.

Breve Explicação dos Desenhos

Fig. 1 é uma vista explicativa esquemática mostrando a constituição de

20 uma folha de aço de superfície tratada de acordo com uma modalidade 1 da presente invenção, sendo que (a) mostra a constituição da folha de aço de superfície tratada onde uma camada contendo Zn, Co e Mo é formada em ambas as superfícies da folha de metal que constitui um substrato, e (b) mostra a constituição da a folha de aço de superfície tratada onde uma camada de Ni é

25 primeiramente aplicada sobre ambas as superfícies da folha de metal que constitui um substrato, e uma camada contendo Zn, Co e Mo é formada sobre a camada de Ni.

Fig. 2 é uma vista explicativa esquemática mostrando a constituição de

30 uma folha de aço de superfície tratada de acordo com uma modalidade 2 da presente invenção, sendo que (a) mostra a constituição da a folha de aço de superfície tratada onde uma camada contendo Zn, Co e Mo e uma camada de difusão de Fe-Ni são formadas em ambas as superfícies de uma folha de metal que constitui um substrato com a camada de difusão de Fe-Ni arranjada dentro da camada contendo Zn, Co e Mo, e (b) mostra a constituição da a folha de aço de

35 superfície tratada onde uma camada contendo Zn, Co e Mo, uma camada de difusão de Fe-Ni e uma camada de Ni amolecida são formadas em ambas as

superfícies de uma folha de metal que constitui um substrato com a camada de difusão de Fe-Ni arranjada dentro da camada contendo Zn, Co e Mo e com a camada de Ni amolecida interposta entre a camada contendo Zn, Co e Mo e a camada de difusão de Fe-Ni.

5 Fig. 3 é uma vista explicativa esquemática mostrando um método de um teste de resistência à corrosão da folha de aço de superfície tratada de acordo com a invenção para gasolina misturada com bioetanol.

10 Fig. 4 é uma vista explicativa esquemática mostrando um método de um teste de resistência à corrosão da folha de aço de superfície tratada de acordo com a invenção para gasolina misturada com bioetanol.

15 Fig. 5 é uma vista explicativa esquemática de uma tubulação de fornecimento de combustível que usa a folha de aço de superfície tratada de acordo com a invenção, sendo que (a) mostra uma tubulação de fornecimento de combustível que inclui: uma porção de tubulação de diâmetro grande através da qual o combustível passa; e uma porção de tubulação de diâmetro pequeno que faz com que uma porção superior da porção de tubulação de diâmetro grande e uma porção inferior da porção da tubulação de grande diâmetro se comunique umas com as outras para ventilação, e (b) mostra uma tubulação de fornecimento de combustível onde uma porção de tubulação de diâmetro grande através da qual o combustível passa e uma porção de tubulação de diâmetro pequeno são formadas independentemente.

#### Modo para Realizar a Invenção

Uma modalidade da presente invenção é explicada em detalhes a seguir.

##### <Folha de metal>

25 Normalmente, a bobina laminada a quente acalmada com alumínio de baixo carbono é usada como uma folha de material de uma folha de aço de superfície tratada para fabricação de uma tubulação.

30 Ainda, uma bobina fabricada pelo uso de folha de carbono ultra baixo contém 0,003 % em peso ou menos de carbono, ou uma bobina fabricada pelo uso folha de fundição contínua não envelhecida que é fabricada ainda pela adição de nióbio e titânio à folha de carbono ultra baixo é usada.

##### <Pré-tratamento antes do tratamento da superfície>

35 Como pré-tratamento antes do tratamento da superfície, normalmente, uma escala (película de óxido) formada sobre uma superfície de uma folha de metal laminada a quente é removida pela aplicação da limpeza eletrolítica ou limpeza pela imersão para a folha de metal laminada a quente usando uma solução

alcalina contendo soda cáustica como um agente principal. Após a escala ser removida, a folha de metal é laminada em uma etapa de laminagem a frio até que a folha de metal obtenha uma espessura do produto (placa laminada a frio).

<Anelamento>

5       Após a limpeza do óleo de laminação que adere à folha de metal na laminação pela limpeza eletrolítica, a folha de metal é anelada. Anelamento pode ser realizado por um dentre anelamento contínuo e anelamento em caixa, e não é limitado especificamente. Após o anelamento é aplicado à folha de metal, um formato da folha de metal é modificado.

10      <Revestimento com Ni >

Embora o revestimento com Ni seja de preferência aplicado à folha de metal para a qual o anelamento é realizado primeiro, o revestimento com Ni não é inevitável.

15     Em geral, embora um banho de sulfato de níquel que é referido como um banho de watt é principalmente usado como um banho de revestimento de Ni, além do banho de sulfato de níquel, um banho de ácido sulfâmico, um banho de borofluoreto, um banho de cloreto ou similares podem ser usados. Uma espessura do revestimento com Ni na execução do revestimento usando três banhos é ajustada para um valor que cai dentro de uma faixa de 3,0 $\mu$ m ou abaixo.

20     A razão de tal definição da espessura do revestimento de níquel é descrita na coluna a seguir “Método de avaliação”.

25     Essa espessura do revestimento pode ser obtida em um caso onde é usado um banho de watt típico, utilizando um banho onde a composição de banho contém 200 a 350g/L de sulfato de níquel, 20 a 50g/L de cloreto de níquel e 20 a 50g/L de ácido bórico, pH is 3,6 a 4,6 e uma temperatura de banho é 50 a 65°C e uma condição eletrolítica é definida tal que a densidade de atual seja 5 a 50A/dm<sup>2</sup> e o total de coulombs é aproximadamente 900c/dm<sup>2</sup> ou menos. Embora um ácido bórico seja adicionado como um estabilizador, um ácido cítrico pode ser adicionado no lugar do ácido bórico.

30     Aqui, como revestimento de Ni que é formado por um banho de watt, revestimento de Ni fosco onde um composto orgânico não é adicionado a um banho de revestimento exceto para um agente de prevenção de concavidade, revestimento de Ni semi-brilhoso onde um composto orgânico conhecido como um agente de nivelamento que faz com que uma superfície de cristal precipitada de uma camada de revestimento lisa seja adicionado a um banho de revestimento, e revestimento com Ni brilhoso onde um composto orgânico que contém um

componente de enxofre para fazer uma camada de revestimento brilhosa tornando a estrutura de cristal do revestimento de níquel fina é adicionado a um banho de revestimento além de um agente de nivelamento são nomeados. Qualquer um desses revestimentos pode ser usado na presente invenção.

5        <Formação da camada de difusão de Fe-Ni >

Depois, na formação de uma camada de difusão, o tratamento térmico para formar uma camada de difusão de Fe-Ni é realizado após o revestimento com Ni.

Este tratamento térmico é fornecido para aprimorar a aderência entre o aço da base e uma camada de revestimento pelo amolecimento e recristalização do revestimento de níquel que está em um estado microcristalino. Este tratamento térmico também é fornecido para aprimorar a formabilidade da película (followability) na formação de tubulação, dobra ou formação de bobina (formação excêntrica rotativa) pela formação de uma camada de difusão de Fe-Ni sobre a folha de metal pelo tratamento térmico.

15        Como um método para a formação de uma camada de difusão de Fe-Ni, um método que usa um forno de anelamento contínuo ou um método que realiza difusões de Ni pelo aquecimento usando um forno de anelamento similar a caixa é chamado. Uma temperatura de difusão de Ni que cai dentro da faixa de 400°C a 800°C e um tempo de difusão de Ni que cai dentro da faixa de 60 segundos a 12 horas são usados na difusão de Ni comum por aquecimento. No entanto, o tratamento de difusão pode ser aplicado por 12 horas ou mais.

Uma atmosfera de gás de difusão pode ser uma atmosfera de gás protetora de não oxidação ou uma atmosfera de gás protetora de redução.

Na presente invenção, como um método de tratamento térmico pelo anelamento em caixa, de preferência é usado o tratamento térmico que usa um gás protetor consistindo em 75% de hidrogênio e 25% de nitrogênio produzido por um método de craqueamento de amônia referido como anelamento rico em hidrogênio com transferência de calor favorável. Neste método, a uniformidade favorável da distribuição de temperatura é adquirida dentro de uma tira de aço na direção longitudinal assim como na direção da largura da tira de aço e assim, o método tem um efeito vantajoso de que as irregularidades em uma camada de difusão de Fe-Ni no interior da tira de aço ou as irregularidades em uma camada de difusão de Fe-Ni entre as tiras de aço pode ser diminuída.

35        No tratamento de difusão, quando o tratamento térmico é continuado mesmo após o ferro atingir uma superfície mais superior da camada de difusão de Fe-Ni, uma taxa de ferro que é exposta em uma camada de superfície mais

superior é aumentada.

Alterando, por diversas vezes, a condição de tratamento térmico com relação a respectiva espessura das placas, a espessura da camada de Ni amolecida e uma espessura de camada de difusão de Fe-Ni são calculadas com base no resultado de uma análise de emissão de descarga de brilho, ou seja, uma análise GDS (usando GDLS-5017 feitas por Shimazu Corporation). Um grande número de experimentos é realizado, assim, preparar um grande número de amostras que diferem na espessura da camada de Ni amolecida e a espessura da camada de difusão de Fe-Ni respectivamente.

A análise de GDS é um método de medição pelo qual um gráfico de análise no sentido de profundidade é adquirido. De acordo com uma invenção, considera-se que Ni e Fe estão respectivamente presentes até que as intensidades de Ni e Fe sejam 1/10 dos respectivos valores de intensidade máxima.

A espessura da camada de Ni amolecida é expressa por um tempo medido na análise de GDS que variam de um indicativo de tempo medido 0 de uma camada superficial a um tempo medido onde a intensidade de Fe torna-se 1/10 do valor máximo de intensidade.

A espessura da camada de difusão de Fe-Ni é expressa por um tempo medido pela análise de GDS variando de um ponto de tempo em que a intensidade da Fe torna-se 1/10 do valor da intensidade máxima de um ponto do tempo em que a intensidade de Ni torna-se 1/10 do valor máximo de intensidade.

Com relação à camada de revestimento com Ni antes do tratamento térmico ser realizado, a espessura da camada de revestimento com Ni é expressa por um tempo medido pela análise de GDS variando de um tempo medido 0 indicativo de uma camada de superfície a um tempo medido onde a intensidade de Ni se torna 1/10 do valor de intensidade máximo. A espessura da camada de revestimento com Ni é atualmente medida usando uma análise fluorométrica de raio X.

Uma razão entre o tempo medido da camada de revestimento com Ni pela análise de GDS, o tempo medido da camada desmineralizada de revestimento com Ni pela análise de GDS e o tempo medido de uma camada de difusão de Fe-Ni pela análise de GDS é calculado, e a espessura da camada de Ni amolecida e a espessura camada da Fe-Ni são calculadas com base em uma razão entre a espessura real da camada de revestimento com Ni.

<Formação da camada contendo Zn, Co e Mo>

Depois, a camada contendo Zn, Co e Mo é formada sobre o revestimento de Ni, a camada de difusão de Fe-Ni ou a camada de Ni amolecida. Em um caso onde um revestimento com Ni não é aplicado à folha de metal na etapa anterior, a camada contendo Zn, Co e Mo é diretamente formada por revestimento sobre 5 uma folha de metal para a qual o anelamento é aplicado.

A espessura da camada contendo Zn, Co e Mo é de preferência ajustada para um valor que cai dentro de uma faixa de 1,0 a 8,0  $\mu\text{m}$ .

Tal espessura da camada da placa contendo Zn, Co e Mo pode ser obtida usando um banho onde a composição do banho contém 180 a 280g de sulfato de 10 zinco, 10 a 70g/L de sulfato de cobalto, 0,01 a 0,4g/L de molibdato de amônio , 10 a 40g/L de sulfato de amônio e 20 a 50g/L de sulfato de sódio, pH é 2,7 a 3,7 e uma temperatura de banho é 30 a 50°C, e uma condição eletrolítica é definida tal que a densidade de atual é 5 a 50A/dm<sup>2</sup>.

Uma razão da composição na camada revestida contendo Zn, Co e Mo é 15 de preferência ajustada tal que o teor de Co é 0,1 a 5%, o teor de Mo é 0,001 a 1% e um equilíbrio é formado de Zn. Tal razão da composição do revestimento da liga pode ser realizada pelo ajuste da composição do banho acima mencionada, pH, uma temperatura de banho, densidade atual e similares a valores que caem dentro das faixas preferíveis respectivamente.

20 A constituição esquemática de uma folha de metal sobre a qual a camada contendo Zn, Co e Mo é formada como descrito acima é mostrada na Fig. 1.

Fig. 1(a) mostra a constituição da a folha de aço de superfície tratada onde 25 a camada contendo Zn, Co e Mo é formada em ambas as superfícies da folha de metal que constitui um substrato, e Fig. 1(b) mostra a constituição da a folha de aço de superfície tratada onde o revestimento de Ni é primeiramente aplicado a ambas as superfícies da a folha de metal que constitui um substrato, e uma camada contendo Zn, Co e Mo é formada sobre o revestimento de Ni.

Fig. 2(a) mostra a constituição da a folha de aço de superfície tratada onde 30 a camada contendo Zn, Co e Mo e a camada de difusão de Fe-Ni são formadas em ambas as superfícies de uma folha de metal que constitui um substrato com a camada de difusão de Fe-Ni arranjada dentro da camada contendo Zn, Co e Mo, e Fig. 2(b) mostra a constituição da a folha de aço de superfície tratada onde uma camada contendo Zn, Co e Mo, uma camada de difusão de Fe-Ni e uma camada de Ni amolecida são formadas em ambas as superfícies de uma folha de metal 35 que constitui um substrato com a camada de difusão de Fe-Ni arranjada dentro da camada contendo Zn, Co e Mo e com a camada de Ni amolecida interposta entre

a camada contendo Zn, Co e Mo e a camada de difusão de Fe-Ni.

<Método de avaliação>

Espécimes de avaliação são preparados a partir das folhas de aço cada tendo uma camada contendo Zn, Co e Mo com respectivas espessuras de revestimento e as resistências à corrosão dos espécimes de avaliação são investigadas pela imersão desses espécimes de avaliação em gasolina misturada com bioetanol.. A resistência à corrosão é determinada com base na presença ou não presença da geração de ferrugem.

Um líquido corrosivo que imita experimentalmente gasolina misturada com bioetanol é usado.

O líquido corrosivo é preparado da seguinte maneira. 100ppm de ácido fórmico e 200ppm de ácido acético são adicionados à gasolina regular que é estipulada em JIS K2202, e 10% de bioetanol que está estipulado em JASO M361 é ainda adicionado à gasolina regular produzindo assim a gasolina deteriorada imitada.

Visando o reforço adicional da corrosividade, a água corrosiva é preparada pela adição de 1000ppm de ácido fórmico, 2000ppm de ácido acético e 1000ppm de cloro à água pura, 10% em peso da água corrosiva é adicionada à gasolina deteriorada, preparando assim, um líquido corrosivo.

O líquido corrosivo está em um estado dividido em duas camadas, onde uma camada superior é feita de gasolina deteriorada e uma camada inferior é feita de água corrosiva.

Um espécime de avaliação é organizado em um recipiente hermeticamente fechado em um estado onde uma metade do espécime de avaliação é imerso no líquido corrosivo, e o recipiente hermeticamente fechado é mantido em um banho de temperatura controlada a uma temperatura de 45°C por um tempo predeterminado.

Como um resultado, como mostrado na Fig. 3 e Fig. 4, o espécime de avaliação é formado de porções separadas consistindo em, uma ordem decrescente de cima, uma porção de fase gasosa 11 que é trazida em contato com vapor de combustível (fase gasosa) da gasolina deteriorada, uma porção de fase líquida 12 que é colocada em contato com a gasolina deteriorada (fase líquida) e uma parte de fase de água 13 que é colocada em contato com a água corrosiva (fase de água).

Então, a resistência à corrosão do espécime de avaliação contra o vapor de combustível é avaliada pela investigação da corrosão da porção de fase

gasosa 11 do espécime de avaliação.

Com relação ao método de avaliação mostrado na Fig. 4, o espécime de avaliação que é dobrado a 90° com uma superfície revestida do mesmo formada como uma superfície interna (porção rebaixada) é usado. Um raio de uma porção do vale é definido como 1,0mm. A geração de ferrugem na parte do vale formada é avaliada. A partir do resultado de muitas experiências, verificou-se que a geração de ferrugem em uma porção de fase gasosa pode ser suprimida pela configuração da espessura da placa de uma camada contendo Zn, Co e Mo a um valor que cai dentro de uma faixa de 1,0 a 8,0  $\mu\text{m}$ .

10 Ainda, também pode ser descoberto que pela formação de uma camada de Ni, uma camada de difusão de Fe-Ni ou uma camada de Ni amolecida abaixo da camada contendo Zn, Co e Mo, a geração de ferrugem em uma porção de fase gasosa pode ser ainda mais suprimida.

15 Ou seja, a partir do resultado de experimentos, descobriu-se que quando a espessura do revestimento da camada contendo Zn, Co e Mo é menor que 1,0  $\mu\text{m}$ , uma resistência de corrosão suficiente na porção da fase gasosa pode ser adquirida.

20 Por outro lado, quando a espessura de revestimento da camada contendo Zn, Co e Mo excede 8,0  $\mu\text{m}$ , surge a possibilidade de que uma superfície de uma folha de metal é raspada em trabalho, como a fabricação de tubo gerando pó de abrasão. Por conseguinte, tal espessura de placa não é preferível.

25 Ainda, a geração de ferrugem em uma porção de fase gasosa pode ser ainda suprimida, formando uma camada de Ni, uma camada de difusão de Fe-Ni ou a camada de Ni amolecida abaixo da camada contendo Zn, Co e Mo. No entanto, quando a espessura da camada de Ni ou a espessura da camada de Ni amolecida for superior a 3,0  $\mu\text{m}$ , uma espessura total da camada contendo Zn, Co e Mo e a camada de Ni ou a camada de Ni amolecida é aumentada para que surja a possibilidade de uma superfície de uma folha de metal ser raspada em trabalho, como tubos de fabricação, portanto, gerando pó de abrasão. Por conseguinte, 30 essa espessura não é preferível.

#### <Formação de tubulação>

35 Uma tubulação é fabricada usando a folha de metal sobre a qual a camada contendo Zn, Co e Mo (e a camada de Ni, a camada de difusão de Fe-Ni ou a camada de Ni amolecida) é formada. Um formato da folha de metal é modificado por um nivelador, e a folha de metal é cortada em um tamanho externo predeterminado por uma guilhotina. Depois, a folha de metal é formada em um

formato de tubulação por um formador e as superfícies da borda longitudinal do metal de folha são soldadas por costura uma à outra por soldagem de indução de alta freqüência, fabricando assim uma tubulação.

A tubulação pode ser uma tubulação de fornecimento de combustível para a introdução de combustível em um tanque, uma tubulação para a introdução de combustível para um motor de um tanque ou uma tubulação para ventilação.

Como mostrado na Fig. 5(a), uma tubulação de fornecimento de combustível 20 é montada sobre um tanque de combustível 23 de tal maneira que uma tubulação de fornecimento de combustível 20 estende-se obliquamente em direção ascendente a partir de uma porção superior do tanque de combustível 23.

Ainda, uma porção de tubulação de diâmetro pequeno 22 é conectada à tubulação de fornecimento de combustível 20 de tal maneira que uma porção de tubulação de diâmetro pequeno 22 é ramificada a partir de uma porção média de uma porção de tubulação de diâmetro grande 21 através da qual o combustível passa. A porção de tubulação de diâmetro pequeno 22 faz com que uma porção superior da porção de tubulação de diâmetro grande 21 e uma porção inferior da porção de tubulação de diâmetro grande 21 se comunique uma com a outra para ventilação.

A porção de tubulação de diâmetro grande 21 é fabricada usando a folha de metal da presente invenção. A porção de tubulação de diâmetro pequeno também pode ser fabricada usando a folha de metal da presente invenção.

A tubulação de fornecimento de combustível 20 definida pela presente invenção não é limitada a um formato mostrado na Fig. 5(a). Por exemplo, como mostrado na Fig. 5(b), mesmo quando o porção de tubulação de diâmetro pequeno 22 é montada sobre o tanque de combustível 23 em um formato independente da porção de tubulação de diâmetro grande 21 através da qual o combustível passa, não há diferença entre uma porção de tubulação de diâmetro pequeno 22 mostrada na Fig. 5(b) e a porção de tubulação de diâmetro pequeno 22 na Fig. 5(a) com relação a um ponto que a resistência à corrosão contra o vapor de combustível é particularmente necessária e assim, uma tubulação de fornecimento de combustível 20 definida pela presente invenção também inclui uma tubulação de fornecimento de combustível 20 mostrada na Fig. 5(b).

#### Exemplos

A presente invenção é explicada adiante em detalhe adicional usando exemplos.

<Exemplo 1>

Uma folha de metal acalmada com alumínio de baixo carbono tendo uma espessura de folha de 0,70mm que é fabricada através de laminagem a frio e anelamento é usada como uma folha para revestimento.

5 A composição de uma folha de metal que constitui a folha para revestimento é como segue.

C: 0,045%, Mn: 0,23%, Si: 0,02%, P: 0,012%, S: 0,009%, Al: 0,063%, N: 0,0036%, equilíbrio: Fe e impurezas não voláteis

10 A folha de metal é submetida à limpeza eletrolítica alcalina e decapagem por imersão em ácido sulfúrico e, daí em diante, a camada contendo Zn, Co e Mo que tem uma espessura de 1 $\mu$ m é formada sobre a folha de metal obtendo assim 15 uma folha de aço de superfície tratada.

Uma razão de composição na camada contendo Zn, Co e Mo formada é tal que o teor de Co seja 0,3%, o teor de Mo é 0,01% e o equilíbrio é formado de Zn (% indicando massa%). A espessura e a razão da composição com relação à camada contendo Zn, Co e Mo são medidas por análises fluorimétricas de raios X (usando ZSX 100e feito pela Rigaku Corporation).

<Exemplos 2 a 18>

20 A folha de metal do exemplo 1 é submetida à limpeza eletrolítica alcalina e decapagem por imersão em ácido sulfúrico e, daí em diante, a espessura da camada contendo Zn, Co e Mo é modificada obtendo assim folhas de aço banhadas em níquel de superfície tratada dos exemplos 2 a 18 mostrados na Tabela 1.

25 Com relação aos exemplos 2 a 18 onde o revestimento com Ni é aplicado à folha de metal, um valor numérico da espessura de revestimento com Ni é descrito. Com relação aos exemplos 2 a 18 onde o revestimento com Ni não é aplicado à folha de metal, 0 é descrito como a espessura da revestimento com Ni.

Com relação ao revestimento com Ni, uma espessura de placa é modificada sob condições onde a placa mate e um banho de watt são adotados.

30 Outras condições são definidas iguais às condições correspondentes usados no exemplo 1. A espessura de revestimento com Ni é medida pela análise fluorométrica de raio X (usando ZSX 100e feito pela Rigaku Corporation).

<Exemplo 19>

35 A folha de metal do exemplo 1 é submetida à limpeza eletrolítica alcalina e decapagem por imersão em ácido sulfúrico e, daí em diante, revestimento de níquel tendo uma espessura de revestimento de 2 $\mu$ m é aplicado à folha de metal sob condições onde o revestimento fosco e um banho de watt são adotados

obtendo assim uma folha de aço banhada em níquel. Daí em diante, o tratamento por difusão de calor é aplicado à folha de aço banhada em níquel sob condições onde 800°C e 1min são adotados formando assim uma camada de difusão de Fe-Ni tendo uma espessura de 1,23µm sobre uma superfície da folha de metal.

5 Daí em diante, a camada contendo Zn, Co e Mo que tem uma espessura de 1µm é formada on a camada de difusão de Fe-Ni por revestimento obtendo assim uma folha de aço de superfície tratada do exemplo 19 mostrada na Table 2.

A razão de composição da camada de placa formada contendo Zn, Co e Mo é igual à razão de composição da camada de placa formada do exemplo 1.

10 <Exemplos 20 a 32>

Folhas de metal dos exemplos 20 a 32 mostradas na Tabela 2 são obtidas pela modificação da espessura da camada contendo Zn, Co e Mo.

15 Nos exemplos 20 a 32, com relação aos exemplos onde a camada de Ni amolecida é formada entre a camada contendo Zn, Co e Mo e a camada de difusão de Fe-Ni, um valor numérico da espessura da camada de Ni amolecida é descrito. Com relação aos exemplos onde a camada de Ni amolecida não é formada entre a camada contendo Zn, Co e Mo e a camada de difusão de Fe-Ni, 0 é descrito como uma espessura da camada de Ni amolecida.

20 No revestimento com Ni, a espessura de placa é modificada sob condições onde o revestimento mate e um banho de Watt são adotados. A espessura do revestimento com Ni é medida pela análise fluorométrica de raio X (usando ZSX 100e feito pela Rigaku Corporation).outras condições exceto para a espessura da camada contendo Zn, Co e Mo, a espessura do revestimento com Ni e o tratamento por difusão de calor descritos na Tabela 2 são definidos iguais às 25 condições correspondentes usadas no exemplo 19.

<Exemplo de comparação>

Folhas de aço de superfície tratadas dos exemplos de comparação 1 a 5 mostrados na Tabela 1 são obtidas pela modificação da espessura da camada contendo Zn, Co e Mo e a espessura da camada de Ni.

30 Ainda, a espessura da camada contendo Zn, Co e Mo, a espessura do revestimento com Ni e o tratamento por difusão de calor são modificados como descrito na Tabela 2, e outras condições exceto para a espessura da camada contendo Zn, Co e Mo, a espessura do revestimento com Ni e o tratamento por difusão de calor são definidos iguais às condições correspondentes do exemplo 35 19 obtendo assim folha de aço de superfície tratada dos exemplos de comparação 6 a 11 mostrados na Tabela 2.

## &lt; Avaliação &gt;

Depois, os espécimes de avaliação são preparados a partir das respectivas folhas de metal revestidas dos exemplos e exemplos de comparação. Após manter os espécimes de avaliação no banho de temperatura controlada a uma temperatura de 45°C por 500 horas, o aparecimento de uma porção de fase gasosa de cada espécime de avaliação é observado para investigar a geração de ferrugem. O resultado da investigação é mostrado na coluna "resultado da geração de ferrugem na porção da fase gasosa" na Tabela 1 e Tabela 2.

[Tabela 1]

	espessura da camada contendo Zn, Co e Mo (μm)	Espessura do revestimento de níquel (μm)	resultado da geração de ferrugem na porção da fase gasosa
exemplo 1	1	0	não observado
exemplo 2	1	1	não observado
exemplo 3	1	2	não observado
exemplo 4	1	3	não observado
exemplo 5	2	0	não observado
exemplo 6	3	0	não observado
exemplo 7	3	1	não observado
exemplo 8	3	2	não observado
exemplo 9	5	0	não observado
exemplo 10	5	1	não observado
exemplo 11	5	2	não observado
exemplo 12	7	0	não observado
exemplo 13	7	1	não observado
exemplo 14	7	2	não observado
exemplo 15	8	0	não observado
exemplo 16	8	1	não observado
exemplo 17	8	2	não observado
exemplo 18	8	3	não observado
exemplo de comparação 1	0,5	0	observado
exemplo de comparação 2	0,75	0	observado
Exemplo de comparação 3	0,75	1	observado
exemplo de comparação 4	0,75	2	observado
exemplo de comparação 5	0,9	0	observado

	espessura da camada contendo Zn, Co e Mo (μm)	camada de Ni amolecida (μm)	Camada de difusão de Fe-Ni (μm)	resultado da geração de ferrugem na porção da fase gasosa
exemplo 19	1	0	1,23	não observado
exemplo 20	1	0	2,34	não observado
exemplo 21	1	0,9	1,47	não observado
exemplo 22	1	0,82	3,34	não observado
exemplo 23	1	1,24	2,78	não observado
exemplo 24	1	2,97	2,24	não observado
exemplo 25	2	0	2,34	não observado
exemplo 26	2	2,97	2,24	não observado
exemplo 27	5	0	2,34	não observado
exemplo 28	5	2,97	2,24	não observado
exemplo 29	7	0	2,34	não observado
exemplo 30	7	2,97	2,24	não observado
exemplo 31	8	0	2,34	não observado
exemplo 32	8	2,97	2,24	não observado
exemplo de comparação 6	0,5	0	1,23	observado
exemplo de comparação 7	0,5	0	2,34	observado
exemplo de comparação 8	0,5	0,9	1,47	observado
exemplo de comparação 9	0,5	0,82	3,34	observado
exemplo de comparação 10	0,75	1,24	2,78	observado
exemplo de comparação 11	0,75	2,97	2,24	observado

Como pode ser claramente compreendido a partir da Tabela 1 e Tabela 2, a geração de ferrugem não é observada com relação às folha de aço de superfície tratadas dos exemplos 1 a 32 da presente invenção e assim, estas folhas de metal são excelentes como matéria-prima para a fabricação de tubulação tendo resistência à corrosão contra o vapor de combustível.

O líquido corrosivo acima gera vapor tendo corrosividade mais forte do que a gasolina, óleo leve, bioetanol ou biodiesel e, portanto, considera-se que nenhuma geração de ferrugem no teste usando esse líquido corrosivo significa nenhuma geração de ferrugem também contra gasolina, óleo leve, bioetanol ou biodiesel.

Por outro lado, ferrugem é gerada nas folhas de aço de superfície tratadas dos exemplos de comparação 1 a 11 e assim, estas folhas de metal tem pouca

exequibilidade como uma matéria-prima para fabricação de uma tubulação tendo resistência à corrosão contra o vapor de combustível.

Aplicabilidade industrial

A folha de aço de superfície tratada para fabricação de uma tubulação de acordo com a invenção pode suprimir a geração de ferrugem quando o folha de metal é exposta ao vapor de combustível de combustíveis como gasolina, óleo leve, bioetanol ou biodiesel.

Ainda, uma tubulação e uma tubulação de fornecimento de combustível fabricada usando a folha de aço de superfície tratada para fabricar uma tubulação de fornecimento de combustível de acordo com a invenção tem excelente resistência à corrosão contra o vapor de combustível e assim, estas tubulações tem aplicabilidade industrial extremamente alta.

Descrição dos Números de Referência e Sinais

- 11: porção de fase gasosa
- 15 12: porção de fase líquida
- 13: porção de fase de água
- 20: tubulação de fornecimento de combustível
- 21: porção de tubulação de diâmetro grande
- 22: porção de tubulação de diâmetro pequeno
- 20 23: tanque de combustível

## REIVINDICAÇÕES

1. Tubulação de fornecimento de combustível (20), **caracterizada** pelo fato de ser formada de uma folha de metal para o fornecimento de combustível para um tanque de combustível (23), a tubulação de fornecimento de combustível (20)

5 compreendendo:

uma porção de tubulação de diâmetro grande (21) através da qual o combustível passa; e

uma porção de tubulação de diâmetro pequeno (22) que faz com que uma porção superior da porção de tubulação de diâmetro grande (21) e uma porção inferior da porção da tubulação de diâmetro grande (21) se comuniquem umas com as outras para ventilação, em que:

uma camada revestida contendo Zn, Co e Mo é formada sobre uma superfície interna pelo menos da porção de tubulação de diâmetro grande,

uma camada de difusão de Fe-Ni é formada abaixo da camada revestida

15 contendo Zn, Co e Mo,

uma espessura da camada revestida contendo Zn, Co e Mo é ajustada para um valor que cai dentro de uma faixa de 1,0 a 8,0 $\mu$ m, e

o combustível é gasolina, óleo leve, bioetanol ou biodiesel.

2. Tubulação de fornecimento de combustível (20), de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que uma camada de Ni amolecida é formada entre a camada revestida contendo Zn, Co e Mo, e a camada de difusão de Fe-Ni.

3. Tubulação de fornecimento de combustível (20) tendo resistência à corrosão contra vapor de combustível, **caracterizada** pelo fato de ser formada de uma folha de metal para o fornecimento de combustível para um tanque de combustível (23), a tubulação de fornecimento de combustível (20) compreendendo:

uma porção de tubulação de diâmetro grande (21) através da qual o combustível passa; e

uma porção de tubulação de diâmetro pequeno (22) que faz com que uma porção superior da porção de tubulação de diâmetro grande (21) e uma porção inferior da porção da tubulação de diâmetro grande (21) se comuniquem umas com as outras para ventilação, em que:

uma camada revestida contendo Zn, Co e Mo tendo uma espessura de 1,0 a 8,0 $\mu$ m é formada sobre uma superfície interna pelo menos da porção de tubulação de diâmetro pequeno,

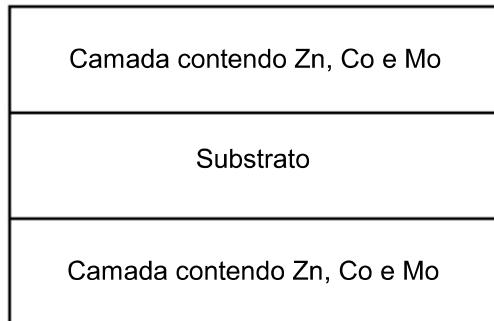
uma espessura da camada revestida contendo Zn, Co e Mo é ajustada para um valor que cai dentro de uma faixa de 1,0 a 8,0 $\mu$ m, e

o combustível é gasolina, óleo leve, bioetanol ou biodiesel.

4. Tubulação de fornecimento de combustível tendo resistência à corrosão
- 5 contra vapor de combustível, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizada** pelo fato de que uma camada revestida de Ni é formada entre a camada revestida contendo Zn, Co e Mo e a folha de metal.

Fig. 1

( a )



( b )

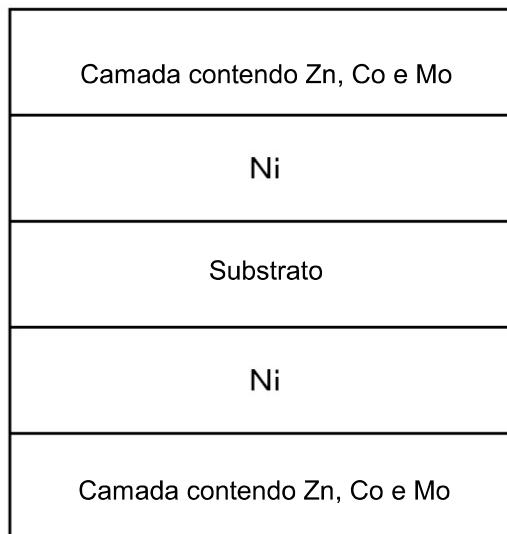
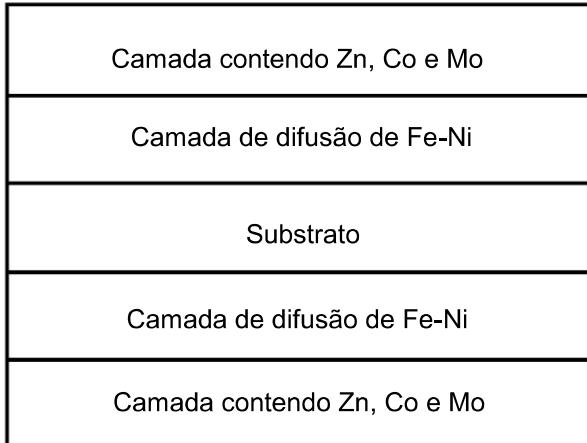


Fig. 2

( a )



( b )

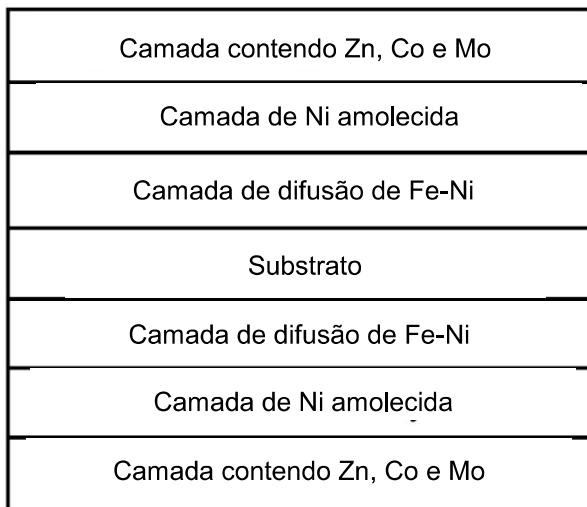


Fig. 3

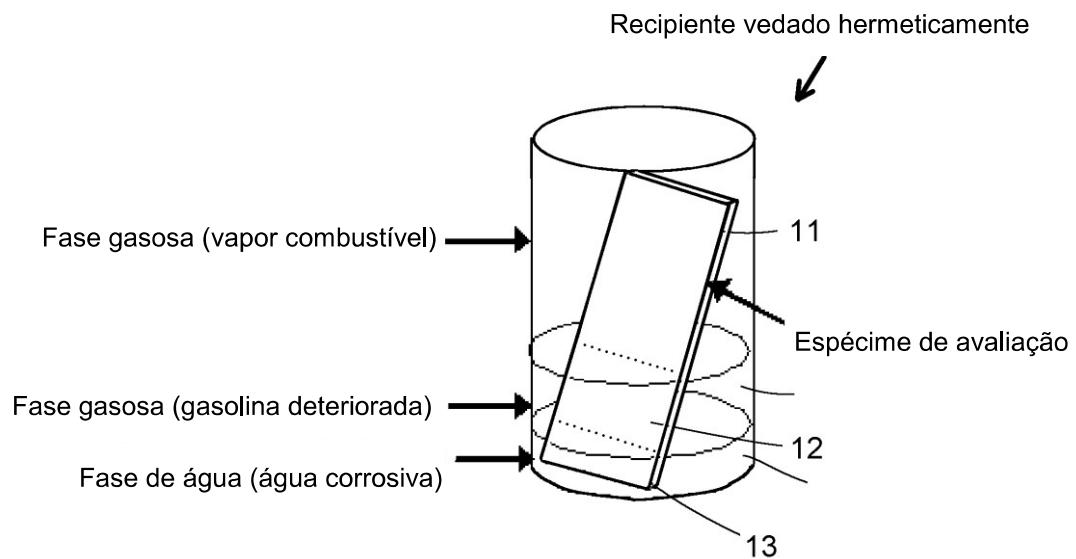


Fig. 4

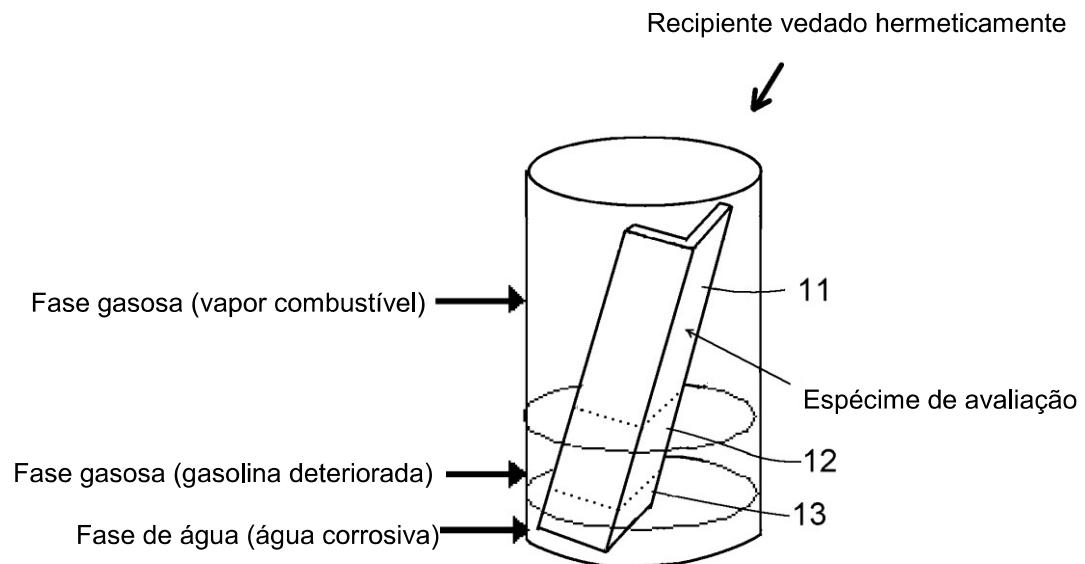
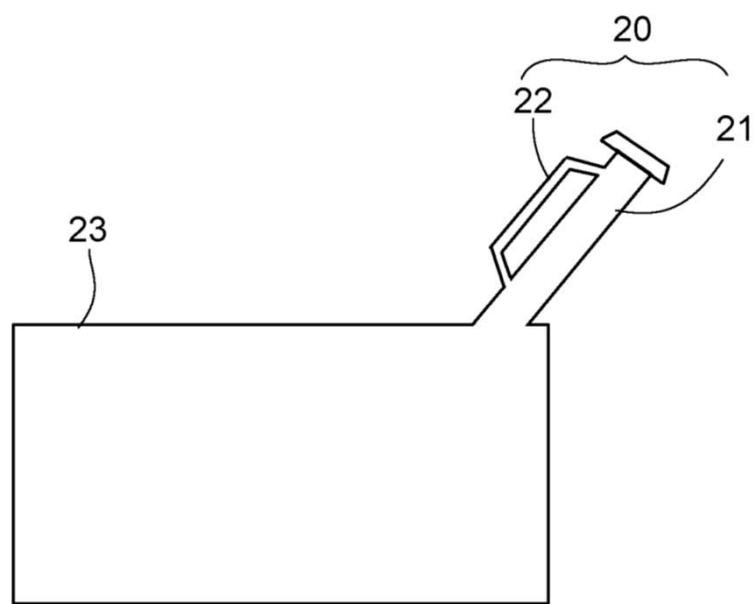


Fig. 5

(a)



(b)

