

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 10 月 11 日 (11.10.2001)

PCT

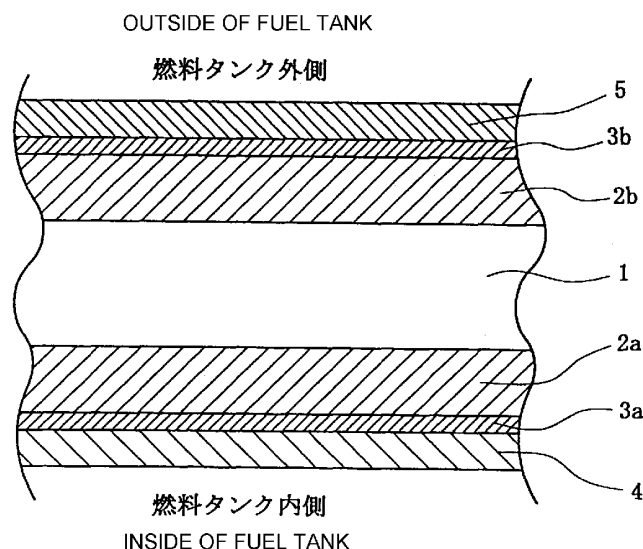
(10) 国際公開番号
WO 01/75191 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 28/00 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木幸子 (SUZUKI, Sachiko) [JP/JP]. 尾形浩行 (OGATA, Hiroyuki) [JP/JP]. 鎌倉和彦 (KAMAKURA, Kazuhiko) [JP/JP]. 松岡才二 (MATSUOKA, Saiji) [JP/JP]. 海野茂 (UMINO, Shigeru) [JP/JP]; 〒260-0835 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社 技術研究所内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02742
- (22) 国際出願日: 2001 年 3 月 30 日 (30.03.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 弁理士 落合憲一郎 (OCHIAI, Kenichiro); 〒100-0011 東京都千代田区内幸町2丁目2番3号 日比谷国際ビル 川崎製鉄株式会社 東京本社内 Tokyo (JP).
- (30) 優先権データ:
特願2000-094944 2000 年 3 月 30 日 (30.03.2000) JP
特願2000-164431 2000 年 6 月 1 日 (01.06.2000) JP (81) 指定国 (国内): AU, CA, KR, MX, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 川崎製鉄株式会社 (KAWASAKI STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒651-0075 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号 Hyogo (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: STEEL SHEET FOR FUEL TANK HAVING HIGH CORROSION RESISTANCE

(54) 発明の名称: 高耐食性燃料タンク用鋼板



(57) Abstract: A steel sheet for a fuel tank having high corrosion resistance which comprises a steel sheet (1) containing 0.0007 to 0.0050 mass % of C, 0.5 mass % or less of Si, 2.0 mass % or less of Mn, 0.10 mass % or less of P, 0.015 mass % or less of S, 0.01 to 0.20 mass % of Al, 0.01 mass % or less of N, 0.005 to 0.08 mass % of Ti, and 0.001 to 0.01 mass % of B, zinc based plating layers (2a, 2b) and chromate layers (3a, 3b) laminated in this order on both surfaces of the steel sheet respectively, a first composite film (4) comprising powders of Al and Ni and an amine-modified epoxy resin formed on a chromate layer (3a), and a second composite film (5) comprising at least one organic resin having at least one functional group selected from the group consisting of a hydroxyl group, an isocyanate group, a carboxyl group, a glycidyl group and an amino group, silica, a lubricant and electrically conductive particles formed on another chromate layer (3b). The steel sheet has much improved weldability in resistance welding in particular.

[続葉有]



WO 01/75191 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、C : 0.0007~0.0050 mass%、Si : 0.5 mass%以下、Mn : 2.0 mass%以下、P : 0.10 mass%以下、S : 0.015 mass%以下、Al : 0.01~0.20 mass%、N : 0.01 mass%以下、Ti : 0.005~0.08 mass%及び B : 0.001~0.01 mass%を含有する鋼板1の両表面に、亜鉛系めっき層 2a, 2b 及びクロメート層 3a, 3b を順次積層形成し、さらに一方のクロメート層 3a 上には、Al 及び Ni の金属粉末とアミン変性エポキシ樹脂とを含有する第1複合皮膜4を形成し、また他方のクロメート層 3b 上には、水酸基、イソシアネート基、カルボキシル基、グリシジル基及びアミノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種の官能基を有する少なくとも1種の有機樹脂と、シリカと、潤滑剤と、導電性粒子とを含有する第2複合皮膜5を形成した高耐食性燃料タンク用鋼板である。このものは、特に抵抗溶接性をより一層向上させた高耐食性燃料タンク用鋼板である。

明 細 書

高耐食性燃料タンク用鋼板

背景技術

この発明は、燃料タンク用鋼板に関し、より詳しくは抵抗溶接性、特にタンク外面での抵抗溶接性及びプレス加工性に優れるとともに、耐食性、特にアルコールあるいはこれと蟻酸の混合されたガソリンに対する耐食性にも優れた高耐食性燃料タンク用鋼板に関する。

燃料タンク用鋼板には、燃料及び外部環境に対する耐食性、溶接性、プレス加工性など種々の性能に優れることが要求される。まず初めに、燃料に対する耐食性について記述する。

北米、中南米、欧州等では、エネルギー対策として石油依存率の低減を国策とする国が多い。そのため、これらの国では、自動車用新燃料としてアルコール（メタノール、エタノール）そのもの、あるいはこれらをガソリンに5～20%混合した、いわゆるガソホルの導入比率が年々拡大の傾向にある。

しかしながら、これらのアルコール系燃料は、（a）水を含みやすい、（b）水混入量の増加や温度の低下によって層分離しやすい、（c）酸化劣化して有機酸を生成する可能性があり（例えば、メタノールの場合は蟻酸、エタノールの場合は酢酸へと変化する。）、下層にアルコール及び／又は有機酸と水を主成分とする分離層を生じる、（d）メタノールを40%以上含有するガソリン混合物は、現行タンク材料の主流であるターン（Pb-Sn 合金）めっき鋼板のめっき層を溶解するなど、通常のガソリン燃料に比べて一段と強い腐食性を有している。

しかるに、自動車の燃料タンク用鋼板には、シーム溶接やスポット溶接によって形成する溶接部に欠陥がないこと、タンクの内外面ともに腐食が発生しないこと、さらには燃料循環系統でフィルターの目詰まりを発生するような浮遊性の腐食生成物が生じないことが要求される。

ところで、自動車用の燃料タンク用鋼板としてこれまでに実用化されている鋼板は、例えば、特公昭57-61833号公報に示されるようなPb-Sn合金溶融めっき鋼板や、特公昭53-19981号公報に示されるようなZnめっき鋼板に厚クロメート処理を施したものが使用されている。

これらの材料のガソリン、アルコールあるいはアルコール混合ガソリンに対する耐食性（以下「内面耐食性」という。）について見ると、Pb-Sn合金はメタノールに非常に溶解しやすい欠点を有しており、メタノール混合ガソリンに対しては実用化が困難である。

一方、電気亜鉛めっき鋼板に厚クロメート処理を施した材料の内面耐食性は、亜鉛の犠牲防食作用により、若干の防錆機能は有する。しかし、この材料は、アルコールやガソリン中で亜鉛の溶出速度が大きく、浮遊性の白色沈殿物が多量に発生し、燃料循環系統でフィルターが目詰まりが発生する。また、亜鉛溶出後は素地鋼の赤錆が発生するという欠点を有し、この材料も燃料タンク用鋼板として不十分なものである。

このため、アルコール単独あるいはアルコール混合ガソリン、とりわけ腐食性の強いアルコールと蟻酸の混合されたガソリンに対して優れた内面耐食性を発揮するとともに、タンク外面が外部環境に対しても優れた耐食性（以下「外面耐食性」という。）や、タンク製造工程において優れたプレス加工性及び抵抗溶接性を発揮する高耐食性燃料タンク用鋼板の開発が行われるようになった。

例えば、特公平2-18981号公報には、Pb-Sn合金又はSnを主成分とする金属めっき層の上層に金属粉末を含む有機樹脂皮膜を有する鋼板が記載されており、また、特公平2-18982号公報及び特公平3-25349号公報には、亜鉛系めっき層の上層に金属粉末を含む有機樹脂皮膜を有する鋼板が記載されている。

上記3つの公報に記載されている前記有機樹脂皮膜は、その有機樹脂中の40～90%がフェノキシ樹脂で占められているものである。そのため、これらの有機樹脂皮膜を有する鋼板を、ガソリンタンクの材料として用いた場合、その外面側

では、フェノキシ樹脂が有する水酸基と金属粉末の親和性が不足するため、プレス加工時に金属粉末が皮膜から脱離することがある。そのため、外面側では、めっきの剥離が生じ、プレス加工性が悪くなる。

また、前記ガソリントankの内面側では、前記有機樹脂皮膜中に含有させた金属粉末の脱離やめっき層の剥離によってダメージを受けた部分の内面耐食性が悪くなる。さらに、ダメージを受けていないタンクの平面部分も、皮膜中の樹脂と金属粉末の間に腐食液が滞留しやすくなり、内面耐食性が劣る。

さらにまた、上記3つの公報においてはいずれも、めっき層の上層に、クロメート又は化成皮膜を介さずに、前記有機樹脂皮膜を直接塗布しているため、この有機樹脂皮膜とめっき層との密着性が不足しており、プレス加工時に前記有機樹脂皮膜が剥離し、有機樹脂皮膜による有機酸や塩素イオンからの遮蔽能が著しく劣化する傾向があり、よって、これらの鋼板は、未だ実用化には無理があるものである。

さらに、上掲公報に提案されている鋼板はいずれも、タンク内外面に対応する表面の有機樹脂皮膜が必須成分として硬化剤を含んでおり、このとき、硬化度が高いと、熱熔融しづらく、溶接時のナゲット生成過程における皮膜排除が適正範囲内の電流値では困難になる。そこで、高電流値で溶接しなければならない場合があり、かかる場合には、電極の損耗が著しく、電極の手入れなしに連続的に溶接することが困難になり、製造ラインの生産性を著しく低下させる。さらに、硬化度が低く未反応硬化剤を含む場合には、その部分の凝集力が低いこと及び未反応物の親水性が高いことなどを理由として、腐食因子（酸、塩素イオンなど）が侵入しやすくなり、タンク内外面の耐食性が低下することとなる。

特開昭64-33173号公報には、アルミ、ステンレス、これらの合金をブレンドした金属粉末と本質的にニッケルからなる金属粉末を共に含有したエポキシ系の溶接可能な耐食性コーティング組成物が記載されている。この組成物をガソリントank材にコーティングして用いた場合、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂と金属粉末の親和性が前記と同様の理由で不足している。そのためプレス加工時

に金属粉末が皮膜から脱離することがある。また、タンクの内外面にこのコーティングを施した場合、共に皮膜の損傷とこれに伴うめっきの損傷により耐食性が悪くなる。また損傷を受けていないタンクの平面部分も、親和性の弱い樹脂と金属粉末の界面に腐食性イオンが侵入しやすいため、タンクの内外面とも耐食性が劣る。

また、前述のめっき鋼板、有機被覆鋼板を高電流で溶接した場合、溶接部割れが発生する場合がある。溶接部割れは、実走行において、進展することも考えられるため、その発生を防止する必要がある。

溶接部割れは、溶接電流の適正範囲内においては発生することはないが、適正範囲を超える高電流値で溶接した場合に発生することがある。実際のタンク製造の際は、適正範囲内で溶接するが、複雑な形状の成形品を溶接するため、電極と鋼板の接触の仕方によっては、局所的に高電流密度になる恐れがある。従って、高電流値で溶接した場合も溶接部割れが発生しない、材料を設計する必要がある。

そこで、発明者らは抵抗溶接性、プレス加工性、及びタンクの内外面における耐食性の全てを満足する燃料タンク用鋼板を開発するための検討を行ったところ、その鋼板の開発に成功し、既に特許出願して出願公開された特開平10-337805号公報に開示した。

特開平10-337805号公報に開示した燃料タンク用鋼板は、鋼板の両表面に、亜鉛系めっき層及び化成皮膜（例えばクロメート皮膜）を順次積層形成し、前記鋼板の、一方の表面側に形成した化成皮膜上には、Al 及び Ni の金属粉末とアミン変性エポキシ樹脂とを含有する金属粉末含有有機樹脂皮膜を形成し、他方の表面側に形成した化成皮膜上には、水酸基、イソシアネート基、カルボキシル基、グリシジル基及びアミノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種の官能基を有する少なくとも1種の有機樹脂とシリカと潤滑剤を含有するシリカ含有有機樹脂皮膜を形成したものである。

そして、発明者らは、上記燃料タンク用鋼板についてさらに検討を行ったところ、上記燃料タンク用鋼板の抵抗溶接性、特に電極がシリカ含有有機樹脂皮膜と

直接接触するように鋼板を重ねた状態で連続的に抵抗溶接したときの溶接性は、シリカ含有有機樹脂皮膜中に導電性を有する粒子を含有させるとともに、亜鉛系めっきを施す前の鋼板の組成成分の適正化を図ることによって、さらに向上することを見出した。

この発明の目的は、抵抗溶接性及びプレス加工性に優れるとともに、耐食性、特にアルコールあるいはこれと蟻酸の混合されたガソリンに対する耐食性にも優れた特開平10-337805号公報に開示した燃料タンク用鋼板と比べて、特に抵抗溶接性をより一層向上させた高耐食性燃料タンク用鋼板を提供することにある。

一方、特開2000-104180号公報に、C:0.0005~0.0040 wt%、N:0.0005~0.0040 wt%、P:0.005~0.020 wt%、B:0.0005~0.0030 wt%を含有する鋼板に第1めっき層としてZnめっき層、さらに第2めっき層としてNiめっき層を有する燃料容器用表面処理鋼板が開示されている。これも高電流条件での抵抗溶接時の溶接金属表層のクラックを防止する燃料タンク用鋼板を提供するものである。しかし、上層のNiが貴に、下層のZnが卑となるために下層のZnの溶解が促進され耐食性が大きく劣化することがある。また、異なるめっき層を二層形成しなければならず製造工程が複雑となり、さらにP及びBを狭い範囲で制御しなければクラック防止効果が得られないことから、結果的に製造コストの面で本発明より極めて不利となる。

これに対し、発明者らは、シーム溶接やスポット溶接における抵抗溶接性をより一層向上させるために鋭意検討した結果、シリカ含有有機樹脂皮膜中に導電性を有する粒子を含有させるとともに、亜鉛系めっきを施す前の鋼板中にB成分を積極的に含有させることにより、適正電流範囲を超える高電流値で抵抗溶接した場合であっても、溶接部割れが全く発生せず、かつ連続溶接性に優れた燃料タンク用鋼板の開発に成功した。

発明の開示

すなわち、本発明は、C : 0.0007~0.0050 mass%、Si : 0.5 mass%以下、Mn : 2.0 mass%以下、P : 0.10 mass%以下、S : 0.015 mass%以下、Al : 0.01~0.20 mass%、N : 0.01 mass%以下、Ti : 0.005~0.08 mass%及び B : 0.001~0.01 mass%を含有する鋼板の両表面に、亜鉛系めっき層及びクロメート層を順次積層形成し、前記鋼板の、一方の表面側に形成したクロメート層上には、Al 及び Ni の金属粉末とアミン変性エポキシ樹脂とを含有する第1複合皮膜を形成し、他方の表面側に形成したクロメート層上には、水酸基、イソシアネート基、カルボキシル基、グリシジル基及びアミノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種の官能基を有する少なくとも1種の有機樹脂と、シリカと、潤滑剤と、導電性を有する粒子とを含有する第2複合皮膜を形成した高耐食性燃料タンク用鋼板である。

なお、前記高耐食性燃料タンク用鋼板は、該鋼板中の P 含有量が 0.01~0.05 mass%であることが好ましい。

また、上記のいずれの高耐食性燃料タンク用鋼板は、該第2複合皮膜の導電性を有する粒子が、金属粒子、金属化合物粒子及びグラファイト粒子からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の燃料タンク用鋼板の構造を示す模式断面図である。図中の1は鋼板、2a と 2b は亜鉛系めっき層、3a と 3b はクロメート層、4は第1複合皮膜、および5は第2複合皮膜を表わす。

発明を実施するための最良の形態

以下、この発明の実施の形態について詳細に説明する。

この発明の燃料タンク用鋼板は、めっき前の被めっき鋼板の組成成分を以下のように限定することが必要である。

- ・ B : 0.001~0.01mass%

Bは、この発明における鋼板の組成成分のうち、最も重要な成分の一つであり、特に溶接部割れを有効に防止する作用を有している。溶接部割れを防止するためには、B含有量を 0.001mass%以上にすることが必要であるが、0.01mass%を超えると深絞り性が劣化する。このため、B含有量は 0.001～0.01mass%の範囲とした。尚、溶接部割れが発生する理由は、溶接時に、電極の主成分である Cu とめっき成分の Zn とが液体金属を形成し、これが粒界に進入することによって脆性割れを引き起こすことによるものと推定されるが、上述したように鋼板中に Bを積極的に含有させることにより、Bが粒界に偏析し、粒界が強化される結果として、溶接部割れが抑制できるものと考えられる。より好ましくは 0.001～0.004mass%である。

・ C : 0.0007～0.0050mass%

Cは、深絞り性に悪影響を及ぼす成分であり、できるだけ低減することが好ましいため、C含有量の上限を 0.0050mass%とした。なお、C含有量を 0.0007mass%未満としても、それ以上の深絞り性の向上が得られず、逆に、より高度な脱炭処理を行う必要が生じるため、これに伴って、コストの上昇を招くので、その下限を 0.0007mass%とした。

・ Si : 0.5 mass%以下、Mn : 2.0 mass%以下

Si 及び Mn はいずれも鋼の強度を増加させる作用を有するので、所望の強度に応じて添加する。しかし、Si 及び Mn の添加量がそれぞれ 0.5 mass%及び 2.0 mass%を超えると、深絞り性が低下する。このため、Si 及び Mn の含有量は、それぞれ 0.5 mass%以下及び 2.0 mass%以下とした。

・ P : 0.1mass%以下、より好適には 0.01～0.05mass%

Pは、Bと同様に、この発明における鋼板の組成成分のうち、最も重要な成分の一つである。特に、Pが粒界に偏析することにより粒界が強化され、溶接部割れを抑制する作用と鋼を強化する作用を有するので、所望の強度に応じて添加する。しかし、P含有量が 0.10 mass%を超えると深絞り性が劣化する。このため、P含有量は、0.1mass%以下とした。尚、特に溶接部割れをより一層抑制する必

要がある場合には、P含有量を0.01～0.05mass%の範囲にすることが好ましい。
P含有量が0.01mass%以上であれば、溶接部割れを抑制する効果が顕著になり、
また、0.05mass%以下である方が深絞り性が向上する傾向があるからである。

- ・ S : 0.015 mass%以下

Sは、深絞り性に悪影響を及ぼす成分であり、できるだけ低減することが好ましいため、S含有量の上限を0.015mass%とした。

- ・ Al : 0.01～0.20 mass%

Alは、脱酸及び炭窒化物形成元素の歩留り向上のために添加する。しかし、Al含有量が0.01 mass%未満では添加効果が少なく、一方、0.20 mass%を超えて含有させても含有量に見合う効果が得られない。そのため、Al含有量は0.01～0.20 mass%の範囲とした。

- ・ N : 0.01mass%以下

Nは、深絞り性に悪影響を及ぼす成分であり、できるだけ低減するのが好ましいため、その含有量の上限を0.01mass%とした。

- ・ Ti : 0.005～0.08mass%

Tiは、鋼中のCと結合して炭化物として析出させ、固溶Cによる深絞り性劣化を防止する効果を有している。Ti含有量は、0.005 mass%未満だと前記効果が少なく、また、0.08mass%を超えて含有させても含有量に見合う効果が得られない。そのため、Ti含有量は0.005～0.08mass%の範囲とした。

尚、その他の組成成分については特に限定を要しないが、熱延板の結晶粒を微細化し、冷間圧延－焼鈍後の深絞り性を向上させる場合には、Nbを0.0005～0.0050 mass%の範囲内で含有させることが好ましい。

また、この発明では、鋼板中に不可避免的に含有する不純物成分については特に規定はしていないが、不可避不純物成分は通常含有する範囲内であればよい。例えば、不可避免の不純物成分としてのOは、0.010mass%以下の範囲内であるのが好ましい。

また、この発明では、前記組成成分に調整した被めつき鋼板の両表面に、亜鉛

系めっき層及びクロメート層を順次積層形成する。

亜鉛系めっき層は、鉄素地（被めっき鋼板）よりも卑な電位を示すため、このめっき層が損傷したプレス加工部においても、亜鉛の犠牲防食作用により赤錆の発生を抑制し、特に燃料タンクの外面耐食性を向上させるものである。

亜鉛系めっき層としては、特に限定はしないが、例えば電気亜鉛めっき、電気亜鉛－ニッケル合金めっき、電気亜鉛－コバルト合金めっき、電気亜鉛－鉄合金めっき、溶融亜鉛めっき、合金化溶融亜鉛めっき、溶融亜鉛－アルミニウムめっき、溶融亜鉛－マグネシウムめっき、溶融亜鉛－アルミニウム－マグネシウムめっきなどの他、シリカ、アルミナ、有機樹脂などをめっき層中に分散させた亜鉛系分散めっきや、これらを積層した多層めっきなどで形成する場合が挙げられる。

また、亜鉛系めっき層は、片面あたりの付着量を $10\sim 200\text{g/m}^2$ にすることが好ましい。前記付着量が 10g/m^2 以上であれば、亜鉛の犠牲防食作用が十分で耐食性が向上するからである。また、前記付着量が 200 g/m^2 を超えても、耐食性のより大きな向上効果が期待できず、不経済である。尚、前記付着量は、より好ましくは $15\sim 100\text{ g/m}^2$ の範囲である。

クロメート層は、耐食性を向上させる作用に加えて、その上層に形成する後述する第1及び第2複合皮膜中に含有する有機樹脂と、亜鉛系めっき層との十分な密着性を確保するために必要な中間層である。

また、クロメート層の付着量は、金属クロム換算で片面あたり $5\sim 200\text{mg/m}^2$ とすることが好ましい。前記付着量が 5mg/m^2 以上であれば、耐食性が十分であるばかりでなく、前記複合皮膜中の有機樹脂層と亜鉛系めっき層との密着性が向上する傾向があるためである。また、 200 mg/m^2 以下であれば、クロメート皮膜自体が非常に強靱になるからである。尚、クロメート層の付着量は、より好ましくは $10\sim 100\text{mg/m}^2$ である。

クロメート層の形成は、通常の処理方法にしたがって行うことができ、特に制限されない。例えば、クロム酸、クロム酸塩、重クロム酸塩等を主剤とした処理液を用いた浸漬クロメート処理や電解クロメート処理等を行うことによって、3

価クロム化合物皮膜としてクロメート層を形成することも可能である。あるいは上記処理液にコロイダルシリカ等を混合した処理液をめっき鋼板上に塗布する塗布型クロメート処理を行うことによって、6価クロム化合物を含有する皮膜としてクロメート層を形成してもよい。

また、上記処理液は、6価クロムを主として含有するが、この発明では、クロメート処理液として、上記処理液以外に、6価クロムを含有しないいわゆる3価クロメート処理液を用いることができる。この3価クロメート処理液は、6価クロムを含有しないことから、環境上の点から好ましい。尚、3価クロメートは、クロム酸 (CrO_3) を出発原料とし、還元剤を用いて Cr^{3+} に変化させる方法により得られる。

さらに、還元剤としては、でんぷん、果糖、蔗糖等の多糖類、あるいは、蔞酸、ぎ酸等の有機酸、あるいは、フェノール類、過酸化水素、亜りん酸、次亜りん酸等の無機化合物を用いることができる。さらにまた、上述した方法以外に、3価クロム化合物を用いることもできる。

なお、めっき鋼板をクロメート処理した後、必要に応じて水洗する工程、ゴムロール等で絞る工程、熱風乾燥等の乾燥工程を経てクロメート層を形成してもよい。

この発明の燃料タンク用鋼板は、鋼板の両表面に、亜鉛系めっき層及びクロメート層を順次積層形成し、前記鋼板の一方の表面側に形成したクロメート層上には、Al 及び Ni の金属粉末とアミン変性エポキシ樹脂とを含有する第1複合皮膜を形成し、また、前記鋼板の他方の表面側に形成したクロメート層上には、水酸基、イソシアネート基、カルボキシル基、グリシジル基及びアミノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種の官能基を有する少なくとも1種の有機樹脂と、シリカと、潤滑剤と、導電性を有する粒子とを含有する第2複合皮膜を形成したものである。

尚、この発明の燃料タンク用鋼板の、第1複合皮膜を形成した表面側は、溶接性、耐ガソリン性等に優れるため、ガソリンタンクなどの燃料タンクの内面側(す

なわちガソリンと接する側)として用いるのが好ましく、また、第2複合皮膜を形成した表面側は、潤滑性、加工部耐食性等に優れるので、ガソリントankなどの燃料タンクの外面側(すなわち外界と接する側)として用いるのが好ましい。

第1複合皮膜は、アルコール、特にメタノールそのものあるいはメタノールが酸化して生成した蟻酸の混合されたガソリンに対して優れた耐食性及び耐久性を有する金属粉末と有機樹脂とを含有し、下層の亜鉛系めっき層及びクロメート層とアルコール系燃料との直接接触を阻止するバリアー層の役目を果たす皮膜である。

また、以下の理由で、第1複合皮膜中の金属粉末は、抵抗溶接性を確保することを主目的として含有させる。有機樹脂からなる皮膜は、一般に高い電気絶縁性を有するため、膜厚が $1\mu\text{m}$ 以下である方が抵抗溶接が容易である。一方、本発明の第一複合皮膜は、内面耐食性の点から、 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の皮膜にすることが好ましい。そこで、抵抗溶接性を確保することを主目的として、金属粉末を添加する必要がある。

尚、この発明において抵抗溶接性を向上させるためには、第1複合皮膜は、有機樹脂の硬化剤を全く含有しないことが好ましい。すなわち、第1複合皮膜中に有機樹脂の硬化剤を含有しない方が、溶接時の発熱により第1複合皮膜中の有機樹脂が熔融し易いため皮膜排除が有利になるからである。

第1複合皮膜に含有する金属粉末としては、固有抵抗が高く、発熱量が大きい性質を有することが好ましく、具体的にはNi、Al、Fe、Cu等が挙げられる。これらの中でも、Niは、メタノールに対する耐食性が優れ、かつ固有抵抗が高いため最も有用な金属である。また、Alは、Niと比較すると固有抵抗や融点が低く、必ずしも溶接には最適ではないが、後述のとおり鱗片状(フレーク状)の形状にしたAlを第1複合皮膜中に含有させることによって、蟻酸水溶液などの腐食性イオンの透過を抑制することができ、内面耐食性を向上させるため有用な金属である。

そこで、この発明では、AlとNiの金属粉末を組み合わせ、適正比率で第1複

合皮膜中に含有させることにより、皮膜の導電性を高めて抵抗溶接性を向上させるとともに、腐食性イオンの透過を抑制して内面耐食性をも向上させることができる。さらに、第1複合皮膜中には、必須成分である Al 及び Ni の金属粉末以外に、Fe、Cu 等の金属粉末が含有されていてもよい。

前記金属粉末の形状としては、粉状と鱗片状（フレーク状）のいずれでもよいが、前記の通り、形状によって内面耐食性や抵抗溶接性が若干変化する。

この発明で用いられる Ni 粉末は、平均粒径 $1 \sim 9 \mu\text{m}$ の粒状のものが好ましい。平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以上であれば通電点が十分であり、また、平均粒径が $9 \mu\text{m}$ 以下の方が通電点を有効に確保できるため、少量の含有量で抵抗溶接性を向上させることができるためである。尚、より好ましくは、 $2 \sim 7 \mu\text{m}$ である。

この発明で用いられる Al 粉末は、平均長径が $8 \sim 18 \mu\text{m}$ 、平均短径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、厚みが $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の鱗片状のものが好ましい。平均長径及び平均短径が各々 $8 \mu\text{m}$ 及び $1 \mu\text{m}$ 以上の場合には、鱗片の面積が大きいため、蟻酸等の腐食性イオンの透過抑制能が高くなり、内面耐食性が向上する傾向がある。この利点は平均長径のみ又は平均短径のみが長い場合にも同様の現象が起こる。一方、平均長径及び平均短径が各々 $18 \mu\text{m}$ 及び $10 \mu\text{m}$ 以下の場合には、皮膜が多孔質になり難いため、皮膜の強度が十分だからである。また、平均厚みが $1 \mu\text{m}$ 以上の場合には、内面耐食性の寿命が長くなるからである。また、平均厚みが $5 \mu\text{m}$ 以下の場合には、第1複合皮膜の表面に露出する Al 粉末の割合が少ないため、抵抗溶接性が向上するので好ましい。尚、Al 粉末は、より好ましくは平均長径が $10 \sim 15 \mu\text{m}$ 、平均短径が $5 \sim 8 \mu\text{m}$ 、平均厚みが $2 \sim 4 \mu\text{m}$ である。

第1複合皮膜中の Ni 及び Al の金属粉末の合計配合量は、有機樹脂 100 重量部に対して $30 \sim 110$ 重量部の割合となる量であることが好ましい。前記合計配合量が 30 重量部以上の場合には、通電点が多く、導電性に優るため抵抗溶接性が向上するからである。また、前記合計配合量が 110 重量部以下の場合には、第1複合皮膜自体が強く、プレス加工時の耐パウダリング性が向上し内面耐食性が向上するからである。尚、前記合計配合量は、より好ましくは有機樹脂 100 重量部に

対して 45～100 重量部の割合となる量である。

また、第 1 複合皮膜中の Ni 及び Al の金属粉末の合計配合量が前記好適範囲である場合において、Ni/Al 比（質量比）を 80/20～30/70 とすることにより、抵抗溶接性及び内面耐食性をバランスよく向上させることができる。Ni/Al 比が 30/70 以上の場合には、固有抵抗が高い Ni の量が十分なので抵抗溶接性が向上するからである。また、Ni/Al 比が 80/20 以下の場合には、燃料の浸透を抑制する働きを有する Al の量が増えるため、内面耐食性が向上するからである。尚、Ni/Al 比は、より好ましくは 70/30～40/60 である。

また、第 1 複合皮膜中に含有する有機樹脂は、ガソリン、アルコール、蟻酸系燃料に対して、優れた耐食性及び耐久性を有し、かつ素地基板（鋼板＋めっき層＋クロメート層）に対する塗膜密着性及びプレス加工時における加工性に優れていることが必要であり、この発明では、このような特性を有する有機樹脂としてアミン変性エポキシ樹脂を用いることとし、これによって、優れたプレス加工性とアルコール系燃料に対する耐食性及び素地基板に対する塗膜密着性が確保される。

アミン変性エポキシ樹脂とは、主骨格を形成するエポキシ樹脂のオキシラン環がアミンにより開環したものである。このアミン変性エポキシ樹脂の主骨格を形成するエポキシ樹脂としては、優れたプレス加工性を確保するため、5000～50000、好ましくは 10000～40000 の重量平均分子量を有するエポキシ樹脂を用いることが好ましい。

このアミン変性エポキシ樹脂の主骨格を形成するエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、環状脂肪族エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂等を挙げることができる。これらの中でも、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂及びビスフェノール F 型エポキシ樹脂は、第 1 複合皮膜の形成に際して、塗料としての安定性に優れ、また、プレス加工性及び内面耐食性に優れる皮膜を安定して得ることができる製造条件の範囲が広い点で

より好ましい。また、エポキシ樹脂は、単独、あるいはアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、ダイマー酸等のジカルボン酸を反応させたエポキシエステル樹脂として用いてもよく、さらに、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテルを併用してもよい。

アミン変性エポキシ樹脂において、エポキシ樹脂のオキシラン環に付加するアミンとしては、例えば、エチルエタノールアミン、エタノールアミン等のモノアルカノールアミン、及びジエタノールアミン、ジプロパノールアミン、ジブタノールアミン等のジアルカノールアミン等の1級又は2級アミンが挙げられる。これらの中でも、ジエタノールアミンは、安定した付加条件を有し、かつ化成皮膜や金属粉末との密着性が高い点で好ましい。

このアミン変性エポキシ樹脂において、主骨格であるエポキシ樹脂のオキシラン環1当量に付加するアルカノールアミンのモル数は0.2~1.0モルが好ましい。エポキシ当量が500~1000の場合には、アルカノールアミンのモル数は0.2~0.6モル、エポキシ当量が1000~5000の場合には、アルカノールアミンのモル数は0.6~1.0モルであることがより好ましい。エポキシ樹脂のオキシラン環1当量に付加するアルカノールアミンのモル数が0.2以上の場合には、アミン変性度が十分である。そのため、金属粉末とアミン変性エポキシ樹脂の親和性が向上し、プレス加工時に金属粉末が皮膜から脱離し難くなり、めっき層の剥離が生じ難くなるため、プレス加工性が向上する。加えて、同様の理由から皮膜中の樹脂/金属粉末間に腐食性イオンが滞留し難くなり、十分な疎水性が得られるので、蟻酸イオンなどの腐食性イオンを皮膜中に呼び込み難くなるため、腐食性の強いメタノール系燃料に対する内面耐食性が向上する。また、付加するアルカノールアミンのモル数が1.0モル以下である方が、経済的である。

上記のように、アミン変性エポキシ樹脂は、第1複合皮膜中の金属粉末と主骨格エポキシ樹脂との界面を強化する。さらにアミン変性エポキシ樹脂を用いた時の特徴として第1複合皮膜とクロメート層との界面密着力を向上させる効果も有する。この界面を強化する効果は、平面の耐食性向上や、プレス加工時の皮膜剥

離抑制、さらにはプレス加工部の内面耐食性を向上させることになる。

この発明において、アミン変性エポキシ樹脂は、重量平均分子量が 5000～50000 の範囲が好ましい。重量平均分子量が 5000 以上の方が、主骨格エポキシ樹脂の分子量が高いため、分子間力が十分に作用し、皮膜の強靱性が向上する。また、重量平均分子量が 50000 以下であると、分子末端のオキシラン環に付加されているアルカノールアミンの量が多くなるため、樹脂と金属粉末との親和性が増すので好ましい。

また、第 1 複合皮膜は、アミン変性エポキシ樹脂以外の樹脂、例えば、ウレタン変性エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、又はオレフィン樹脂の 1 種以上をさらに含有していてもよい。

第 1 複合皮膜の厚さは 1～10 μm とすることが好ましい。1 μm 以上であれば、内面層として要求される内面耐食性が十分に得られるから好ましい。また、10 μm より厚くしても、内面耐食性やプレス加工性の向上効果が期待できず、単にシーム溶接性が低下するにすぎない。

また、第 1 複合皮膜には、必要に応じて、潤滑剤、カップリング剤、顔料、チクソトロピック剤、分散剤等の添加剤を添加することもできる。

第 1 複合皮膜の形成は、前記アミン変性エポキシ樹脂と Al 及び Ni の金属粉末、ならびに必要に応じて適宜添加される各種の添加剤を含む塗料を調製し、これを内面側のクロメート層の上層に塗布する方法によって行うことができる。

前記塗料の調製は、エポキシ当量が 500～5000 のエポキシ樹脂にアルカノールアミンを添加して、常温～100℃で 4～5 時間反応させて得られるアミン変性エポキシ樹脂に、サンドミル、アトライター等を用いて、金属粉末、及び必要に応じて添加される各種の添加剤を、所定の配合割合で配合して行うことができる。

また、この発明では、鋼板の他方の表面側、具体的にはタンクの外面側に形成したクロメート層上には、水酸基、イソシアネート基、カルボキシル基、グリシジル基及びアミノ基からなる群より選ばれた少なくとも 1 種の官能基を有する少なくとも 1 種の有機樹脂と、シリカと、潤滑剤と、導電性を有する粒子とを含有

する第2複合皮膜を形成する。

第2複合皮膜は、シリカと導電性粒子を複合した潤滑性樹脂皮膜であり、有機樹脂成分として使用するベース樹脂としては、水酸基、イソシアネート基、カルボキシル基、グリシジル基及びアミノ基から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する少なくとも1種の有機樹脂であればよく、具体的には、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。

プレス加工時の金型と鋼板の接触面積を可能な限り低減するために硬度の高い皮膜とすることが重要であり、このためにはガラス転移点 (T_g) の高いベース樹脂が有効である。

第2複合皮膜のベース樹脂の T_g は $0 \sim 90^\circ\text{C}$ が好ましい。 T_g が 0°C 以上であると、プレス時の金型や鋼板表面温度では皮膜の硬度が高いため金型／鋼板接触率が低く、加工性が向上する。 T_g が 90°C 以下であると、皮膜が強靱であるため加工性が向上するからである。より好ましくは T_g は $60 \sim 80^\circ\text{C}$ である。

第2複合皮膜中に含有するシリカは、タンクの外面における耐食性を付与するために配合される。このシリカとしては、例えば、コロイダルシリカ、オルガノシリカゾル、シリカ粉末、あるいは脱水縮合によりシリカとなる有機シリケート（例えば、エチルシリケート等を酸触媒と併用して用いる）等が挙げられる。

尚、前記シリカの平均粒径は、第2複合皮膜中にシリカを均一に分散させるため、 $5 \sim 70 \text{ nm}$ にすることが好ましい。

第2複合皮膜中に含有するシリカの配合量は、前記有機樹脂：100重量部に対してシリカ：5～80重量部とすることが好ましい。5重量部以上であれば、耐食性が向上し、80重量部以下であると、皮膜が強靱になり、プレス性が良好になる。尚、シリカは熱分解性が劣り抵抗溶接性を低下させる傾向があるため、より好ましくは20～60重量部とする。

また、この発明では、ベース樹脂とシリカの反応促進剤としてシランカップリング剤を用いてもよい。用いられるシランカップリング剤として、 γ -（2-ア

ミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

さらに、ベース樹脂中に反応促進剤、安定剤、分散剤等の一般的な添加剤を、この発明の主旨を損なわない範囲で適宜添加することは差し支えなく、むしろ好ましい。

また、第2複合皮膜中に含有する潤滑剤としては、ポリオレフィンワックスであり、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン等のオレフィン系炭化水素の重合体からなるワックスなどが好ましく、これらを組み合わせて用いてもよい。また、フッ素を含有した潤滑剤を用いてもよい。これらの潤滑剤は、第2複合皮膜中で、プレス加工時には、皮膜層と金型との間に潤滑層を形成することにより、皮膜の良好なプレス加工性を維持することができる。

第2複合皮膜中に含有する潤滑剤の配合量は、前記有機樹脂：100重量部に対して潤滑剤：1～40重量部とすることが好ましい。40重量部以下である方が、形成される第2複合皮膜の皮膜強度が向上し、潤滑性が向上するからである。また、1重量部以上の方が、潤滑性が向上する傾向があるからである。尚、より好ましくは5～30重量部とする。

前記潤滑剤の平均粒径は、1～7 μ mであることが好ましい。平均粒径が1 μ m以上であれば、第2複合皮膜から突出する潤滑剤の量が多くなりプレス加工性が向上するからである。また、7 μ m以下であれば、第2複合皮膜が強靱になり、耐パウダリング性やプレス加工性が良好になる。

また、潤滑剤の軟化点は、70～150℃の範囲であれば、何れのものを用いてもよく、また、軟化点の異なる2種以上の潤滑剤を組み合わせて用いてもよく、これにより、いっそうプレス加工性が良好になる。潤滑剤の軟化点が70℃以上だと、発熱を伴う過酷なプレス条件下でも、潤滑層の弾性率が著しく低下することもなく、潤滑性が低下せず、プレス加工性が向上する傾向があからである。また、150℃以下である方が、潤滑剤の軟化が増して潤滑層が強靱になりすぎないため、潤滑性が向上し、プレス加工性が優る傾向があるからである。

そして、この発明では、特開平10-337805号公報に開示した燃料タンク用鋼板の優れた性能のうち、特に電極がタンク外面と接触する、より具体的には第2複合皮膜と接触するような抵抗溶接を行う場合の溶接性をより一層向上させることにより、連続的に溶接できるようにするため、第2複合皮膜中にさらに導電性粒子を含有させたものである。

第2複合皮膜中に含有する導電性粒子としては、種々のものが知られているが、この発明では、金属粒子、金属化合物粒子、グラファイト粒子の中から選択した1種又は2種以上の粒子を用いることが好ましい。

また、導電性粒子には種々のものが知られているが、この発明においては金属粒子、金属化合物粒子、グラファイト粒子の中の1種または2種以上であることが良い。

金属粒子としては、ニッケル、錫、銅等の粒子、SUS304L、SUS316、SUS430等のステンレスに代表される合金の粒子が好ましく、特にニッケル、錫、ステンレスの粒子がより好適である。

金属化合物粒子としては、導電性を有する金属の酸化物粒子のことであり、酸化錫粉末に代表され、この金属酸化物粒子が単一組成のみならず複合酸化物や、コアに安価な粒子を使用し表面に導電性に優れた金属酸化物をドープしたもの、複合化処理を施したものなどが好ましい。

酸化錫粉末として、Nano Tek Tinoxide（シーアイ化成製）、酸化錫のコロイド分散液としてセラメックスS-8（多木化学製）、ATO（アンチモン錫複合酸化物）粉としてSN-100P（石原産業製）、ATOのコロイド分散液としてSN-100D（石原産業製）、AZO（アンチモン亜鉛複合酸化物）粉としてSC-18（堺化学工業製）、AZOのコロイド分散液としてセルナックスCX-Z300H（日産化学工業製）等が挙げられる。

グラファイト粒子としては、グラファイト粉末、有機溶媒や水に分散したコロイド等が挙げられ、市販品の粉末タイプとしては、例えばAUP（黒鉛工業㈱製）、TGP-05（東海カーボン㈱製）、GP-60S、GP-82、GP-78、GP-63（以上日立冶金㈱

製)等が挙げられ、有機溶媒や水に分散したコロイドゾルとしてはヒタゾル GA-66、同 AB-1、同 GA-315 (以上日立冶金㈱製)、バンライ C-9A、同 BP-4 (日本黒鉛工業㈱製)が挙げられる。

これら導電性粒子の粒子径は、平均粒径で $0.01\mu\text{m}$ ~ $3.0\mu\text{m}$ にすることが好ましい。 $3.0\mu\text{m}$ 以下であれば、プレス加工部の耐食性が向上するからである。また、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であると、皮膜中に通電経路ができ易くなり抵抗溶接性、特にスポット溶接性が向上する傾向があるからである。

尚、より好ましくは 0.03 ~ $2.0\mu\text{m}$ 、さらに好適には 0.05 ~ $1.5\mu\text{m}$ である。

第2複合皮膜中に含有する導電性粒子の配合量は、前記有機樹脂：100重量部に対して導電性粒子：1~30重量部とすることが好ましい。30重量部以下の方が、皮膜の強靱性が増し、プレス時に皮膜のパウダリングの発生もプレス加工部の耐食性の劣化も発生することがない。また、1重量部以上あると、この粒子の添加効果が得られ、抵抗溶接性、特にスポット溶接性が向上する傾向があるからである。

また、第2複合皮膜は、有機樹脂(ベース樹脂)に、シリカ、潤滑剤及び導電性粒子を上記配合量で含有させるものであれば、その他の添加剤等を含有させてもよい。

従って、この発明の燃料タンク用鋼板は、以上の構成を有するものである。さらに、プレス加工の難易度に応じて潤滑油を塗布しても全く問題はなく、むしろ塗膜の損傷防止の観点からは有効である。

【実施例】

以下、実施例によりこの発明を具体的に説明するが、この発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

(実施例)

表1に示す化学組成の鋼素材(スラブ)を 1200°C に加熱し、仕上げ温度 880°C 、巻取り温度 600°C の条件で熱間圧延して板厚を 3.5mm とした後、圧下率 77% で

冷間圧延して冷延鋼帯とした。次いで、連続焼鈍ラインにより 830℃で再結晶焼鈍を施した後、さらに 0.8%の調質圧延を施すことによって、板厚 1.0mmの被めっき鋼板を作製した。次に、作製した被めっき鋼板の両表面に、表 2 及び 3 に示す各種の亜鉛系めっき層を施した。さらに亜鉛系めっき層の上層に、ロールコーターによって表 2 及び 3 に示す種類及び付着量のクロメート層を形成した。その後、前記鋼板のクロメート層上には、それぞれ第 1 複合皮膜と第 2 複合皮膜を形成した。

第 1 複合皮膜は、以下のような方法で形成した。まず、還流冷却器、攪拌装置、温度計及び窒素ガス吹き込み装置を具えた反応装置に、エピコート 1007（油化シェルエポキシ（株）製、エポキシ樹脂：エポキシ当量=2000）2000 g（オキシラン環 1 当量）及びトルエン 1000 g を入れ、窒素置換後に 80℃まで昇温し、均一溶液とした。次に、ジエタノールアミン 52.5 g を 30 分かけて滴下した後、1 時間反応させることによりアミン変性を行い、アミン変性エポキシ樹脂を調整した。なお、アルカノールアミン付加量（モル）はエポキシ樹脂中のオキシラン環 1 当量に対する量として表 4 及び 5 に示した。次いで、金属粉末、有機溶剤、及びその他の添加剤を加えて混練し懸濁液を作製した。Al 金属粉末は鱗片状のもの、Ni 金属粉末は粒状のものを用いた。また、有機溶剤の量は懸濁液全体の 60～85 重量部とした。この樹脂混合物（懸濁液）を、ロール塗布により所定の厚さとなるように塗布し、10～30 秒後の到達板温が 100～200℃となるような条件で焼付することによって、第 1 複合皮膜を形成した。

また、第 2 複合皮膜は、以下のような方法で形成した。まず、スーパーフレックス F-3480D（第一工業製薬（株）製、ポリウレタン樹脂エマルジョン）の固形分 30%セロソルブ溶液中に水分散コロイダルシリカ（スノーテックス UP、日産化学（株）製）を混合する。次に、潤滑剤としてケミパール W-900（三井化学（株）製ポリエチレンワックス）を添加し、さらに、表 6 に示す A～F の導電性粒子を混合する。この樹脂混合物を、ロール塗布により所定の厚さとなるように塗布し、10～30 秒後の到達板温が 100～200℃となるような条件で焼付することによって、

第2複合皮膜を形成した。表6及び表7にその構成を示す。

以上のようにして得られるこの発明の燃料タンク用鋼板の模式的な断面構成を図1に一例として示す。得られた各燃料用タンク鋼板（実施例1～136）の構成等は表2～7に示した。また、以下に示す評価法により、プレス加工性、抵抗溶接性、外面耐食性、内面耐食性、ろう付け性の評価を行なった。それらの評価結果を表8及び9に示す。なお、比較例1～39は、特開平10-337805号公報の発明鋼板（比較例1）、ターンめっき鋼板（比較例9, 34）、溶融アルミニウムめっき鋼板（比較例10, 35）および表11に示す組成の皮膜を両面に塗付した鋼板（比較例11～14, 36～39）などについても評価したものである。

（A）プレス加工性評価方法

下記の条件で円筒加工を行い、限界絞り比及び耐パウダリング性を調査することにより、プレス加工性を評価した。

＜プレス加工条件＞

- ・塗油・・・・・・・・防錆油Z5（出光石油（株）製）を1g/m²塗油
- ・ポンチ径と形状・・・・33mmφ平底円筒
- ・クリアランス・・・・1mm
- ・プランク径・・・・種々変化
- ・しわ押え荷重・・・・2t
- ・絞り速度・・・・60mm/sec.

上記条件で、鋼板の外面側をダイス側、内側面をポンチ側として円筒加工し、各サンプルの限界絞り比（絞り抜けたサンプルのプランク径／ポンチ径のうち最大の値）を求め、下記の基準により潤滑性を評価した。

- ：2.1 ≤ 限界絞り比
- △：2.0 ≤ 限界絞り比 < 2.1
- ×：限界絞り比 < 2.0

また、プランク径を60mmとして円筒加工を行った場合の、カップ外面側壁

の樹脂皮膜のパウダリングの程度を調査することにより、耐パウダリング性を評価した。すなわち、加工前後のCカウント比（加工後のCのスポットカウント／加工前のCのスポットカウント）をEPMAにより測定し、下記の基準により耐パウダリング性を評価した。

○： $0.8 \leq \text{Cカウント比}$

△： $0.2 \leq \text{Cカウント比} < 0.8$

×： $\text{Cカウント比} < 0.2$

(B) 抵抗溶接性評価方法

抵抗溶接性は、シーム溶接性とスポット溶接性とに分けて評価した。

<シーム溶接条件>

- ・電極・・・・・・クロム－銅合金、断面が15mmRの中央部4.5mm幅、端部4mmRの8mm幅の円盤状電極（上下両電極に第2複合皮膜が接する）
- ・溶接方法・・・・二重かさね、ラップシーム溶接
- ・加圧力・・・・・・400kgf（3920N）
- ・通電時間・・・・2/50秒通電on、1/50秒通電off
- ・冷却・・・・・・内部水冷
- ・溶接スピード・・2.5m/min.
- ・溶接電流・・・・種々変化

上記の条件下でサイズが500×300mmである複数枚の試験片を用いて内面同士を接触させて繰り返し300m連続溶接後、さらに200m（計500m）連続溶接を行い、10m毎に100mm×200mmの試験片を用いて途中の溶接状態を確認した。すなわち、100mm×200mmの溶接試験片より、Tピール引張り試験による母材（被めっき鋼板）破断の有無により連続シーム溶接性を評価した。

○：母材破断（連続溶接300m超え500m以内）

△：ナゲット内破断（連続溶接300m超え500m以内）、母材破断（連続溶接300m以内）

×：ナゲット内破断（連続溶接 300m以内）

また、適正電流範囲の上限値からそれぞれ+3 kA と+7 kAまでの2種類の範囲の電流値で溶接し、溶接部の断面を観察した。サンプルは、溶接方向と平行でかつ溶接部の中央部より採取したものを、樹脂に埋め込み、研磨した後、エッチングし、光学顕微鏡にて観察し、全サンプルの溶接部割れの発生本数をカウントした。下記の評価基準で評価した。

○：発生なし

△：1～2本

×：3本以上

<スポット溶接性>

電極 ; クロム - 銅合金、DR型とCF型

板組み ; 二枚重ね、

DR型（第1複合皮膜が接する）

CF型（第2複合皮膜が接する）

通電条件 ; 表 10 に示す。

冷却 ; 内部水冷

連続溶接時の電流 ; 各材料のチリ発生溶接電流値-0.5 kA

表 10 に示す条件下で、サイズが 100×200mm である複数枚の試験片を用いてDR型電極に第1複合皮膜が、CF型電極に第2複合皮膜が接するように重ね、連続溶接を行い、20 打点ごとに 20mm×80mm の試験片を用いて途中の溶接状態を確認した。すなわち、20mm×80mm の溶接試験片の溶接部を剥離し、ボタンの長径と短径を測定し、短径が $4\sqrt{t}$ 以上を満たす打点を合格とした。合格した打点数により、下記の評価基準で評価した。

○：600 打点以上

△：300 打点以上 600 打点未満

×：300 打点未満

また、適正電流範囲の上限値からそれぞれ+3 kA と+7 kAまでの2種類

の範囲の電流値で溶接し、溶接部の断面を観察した。サンプルは、溶接部の中央部より採取したものを、樹脂に埋め込み、研磨した後、エッチングし、光学顕微鏡にて観察し、全サンプルの溶接部割れの発生本数をカウントした。下記の評価基準で評価した。

○：発生なし

△：1～2本

×：3本以上

(C) 外面耐食性評価方法

第2複合皮膜の外面耐食性の評価を下記の通り行った。JASO-M610法の条件（塩水噴霧2時間→60℃、20～30RH%乾燥4時間→50℃、98RH%2時間を1サイクルとする）にて、平面部については300サイクル、平面クロスカット部及び（A）のプレス加工条件（ブランク径 60mm）で加工したカップ側壁部については100サイクルの試験に供し、それぞれの板厚減少値を測定して、下記の基準により外面耐食性を評価した。尚、実際のタンクの製造においては、皮膜の上層に、上塗り塗料を塗装するのが一般的であるが、第2複合皮膜の性能を評価するために、ここでは、上塗り塗膜なしで性能を評価した。

○：板厚減少値<0.5mm

△：0.5mm≤板厚減少値<1.0mm

×：1.0mm≤板厚減少値（穴あき）

(D) 内面耐食性評価方法

平面部及び（A）のプレス加工条件（ブランク径 60mm）で加工したカップ内面について評価した。平面部を調査する場合には、20mm×100mmの試験片を、無鉛ガソリン／500ppm 蟻酸水溶液＝1／1（重量）の燃料中に浸漬し、常温で1ヶ月浸漬後の赤錆発錆面積率（％）を測定した。カップ内面を評価する場合には、カップ内に前記燃料を容積の約80%投入し、常温で1ヶ月放置後のカップ内面の赤錆発錆面積率（％）を測定した。なお、前記燃料は比重の順列から下層に蟻酸水溶液、上層に無鉛ガソリンと分離するので、それぞれの部位におけ

る赤錆発生面積率を測定し、下記の基準で内面耐食性を評価した。

○：赤錆発生面積率<50%

△：50%≦赤錆発生面積率<80%

×：80%≦赤錆発生面積率

(E) ろう付け性評価方法

15mm×200mmサイズのサンプルを2枚準備し、第2複合皮膜面同士を15mm×15mmでラップし、その間に金属ろう（石福金属興業（株）製、IS-344、JIS規格名：キングソルダー#101）及びフラックス（石福金属興業（株）製、イシフクフラックス#6）をガス加熱（加熱時間10秒）により流し込み、ろう付けを行った。その後、剪断引張り試験を行い、以下の基準によりろう付け性を評価した。

○：母材が破断

△：母材破断と、母材／ろう間での剥離の複合

×：母材／ろう間で剥離

表8及び表9に示す評価結果から、実施例はいずれも、プレス加工性、抵抗溶接性、内外面耐食性及びろう付け性が優れていた。特に、前記鋼板中のP含有量を0.01~0.05質量%の範囲内にした実施例4、5及び73~134は、厳しい抵抗溶接条件下においても、溶接部割れが発生せず、抵抗溶接性が顕著に優れているのがわかる。

表1

鋼 No.	鋼組成										
	化學組成 (mass%)										
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ti	B	Nb	
A	0.0025	0.01	0.12	0.008	0.0025	0.022	0.0019	0.025	0.0015	-	請求項 1
B	0.0025	0.01	0.12	0.008	0.0025	0.022	0.0019	0.025	0.0018	-	
C	0.0025	0.01	0.12	0.008	0.0025	0.022	0.0019	0.025	0.0025	-	
D	0.0023	0.01	0.12	0.011	0.0007	0.025	0.0018	0.023	0.0012	0.002	
E	0.0023	0.01	0.12	0.011	0.0007	0.025	0.0018	0.023	0.0038	-	
F	0.0025	0.01	0.12	0.005	0.0025	0.022	0.0019	0.025	0.0024	-	
G	0.0025	0.01	0.12	0.060	0.0025	0.022	0.0019	0.025	0.0024	-	
H	0.0025	0.01	0.12	0.026	0.0025	0.022	0.0019	0.025	0.0015	-	請求項 2
I	0.0025	0.01	0.12	0.026	0.0025	0.022	0.0019	0.025	0.0018	-	
J	0.0025	0.01	0.12	0.026	0.0025	0.022	0.0019	0.025	0.0025	-	
K	0.0023	0.01	0.12	0.030	0.0007	0.025	0.0018	0.023	0.0012	0.002	
L	0.0023	0.01	0.12	0.026	0.0007	0.025	0.0018	0.023	0.0038	-	
M	0.0025	0.01	0.12	0.008	0.0025	0.022	0.0019	0.025	-	-	
N	0.0025	0.01	0.12	0.008	0.0025	0.022	0.0019	0.025	0.0157	-	
O	0.0025	0.01	0.12	0.026	0.0025	0.022	0.0019	0.025	-	-	比較鋼
P	0.0025	0.01	0.12	0.026	0.0025	0.022	0.0019	0.025	0.0157	-	
Q	0.0025	0.01	0.12	0.005	0.0025	0.022	0.0019	0.025	-	-	

表 2 - 1

区分	No.	鋼No.	めっき		クロメート	
			種類 *注 1	付着量 (g/m ²)	種類 *注 2	付着量 mg/m ²
実施例	1	A	EG	40	A	40
	2	B	EG	40	A	40
	3	C	EG	40	A	40
	4	D	EG	40	A	40
	5	E	EG	40	A	40
	6	C	EG	40	A	40
	7	C	E Z N	40	A	40
	8	C	G I	40	A	40
	9	C	G A	40	A	40
	10	C	G F	40	A	40
	11	C	G L	40	A	40
	12	C	EG	10	A	40
	13	C	EG	100	A	40
	14	C	EG	180	A	40
	15	C	EG	180	B	40
	16	C	EG	180	A	15
	17	C	EG	180	A	90
	18	C	EG	40	A	40
	19	C	EG	40	A	40
	20	C	EG	40	A	40
	21	C	EG	40	A	40
	22	C	EG	40	A	40
	23	C	EG	40	A	40
	24	C	EG	40	A	40
	25	C	EG	40	A	40
	26	C	EG	40	A	40
	27	C	EG	40	A	40
	28	C	EG	40	A	40
	29	C	EG	40	A	40
	30	C	EG	40	A	40
	31	C	EG	40	A	40
	32	C	EG	40	A	40
	33	C	EG	40	A	40
	34	C	EG	40	A	40
	35	C	EG	40	A	40
	36	C	EG	40	A	40
	37	C	EG	40	A	40
	38	C	EG	40	A	40
	39	C	EG	40	A	40
	40	C	EG	40	A	40
	41	C	EG	40	A	40
	42	C	EG	40	A	40
	43	C	EG	40	A	40
	44	C	EG	40	A	40
	45	C	EG	40	A	40

(注 1) EG : 電気亜鉛めっき鋼板

E Z N : 電気亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板 (Ni 含有率 : 12 質量%)

G I : 溶融亜鉛めっき鋼板

G A : 合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (Fe 含有率 : 10 質量%)

G F : 溶融亜鉛-5%アルミニウム鋼板 (Al 含有率 : 5 質量%)

G L : 溶融亜鉛-55%アルミニウム鋼板 (Al 含有率 : 55 質量%)

(注 2) A : 塗布型 (ローコート→焼き付け)、6 価クロム含有クロメート

B : 反応型 (浸透→水洗→熱風乾燥)、6 価クロム含有クロメート

C : 塗布型、Cr⁶⁺ : 10 質量%含有

表 2 - 2

区分	No.	鋼No.	めっき		クロメート	
			種類 *注 1	付着量 (g/m ²)	種類 *注 2	付着量 mg/m ²
	46	C	EG	40	A	40
	47	C	EG	40	A	40
	48	C	EG	40	A	40
	49	C	EG	40	A	40
	50	C	EG	40	A	40
	51	C	EG	40	A	40
	52	C	EG	40	A	40
	53	C	EG	40	A	40
	54	C	EG	40	A	40
	55	C	EG	40	A	40
	56	C	EG	40	A	40
	57	C	EG	40	A	40
	58	C	EG	40	A	40
	59	C	EG	40	A	40
	60	C	EG	40	A	40
	61	C	EG	40	A	40
	62	C	EG	40	A	40
	63	C	EG	40	A	40
	64	C	EG	40	A	40
	65	C	EG	40	A	40
	66	C	EG	40	A	40
	67	C	EG	40	A	40
	68	C	EG	40	A	40
	69	C	EG	40	A	40
	70	C	EG	40	A	40
	71	C	EG	40	A	40
	72	C	EG	40	A	40
	73	H	EG	40	A	40
	74	I	EG	40	A	40
	75	J	EG	40	A	40
	76	K	EG	40	A	40
	77	L	EG	40	A	40
	78	J	EG	40	A	40
	79	J	E Z N	40	A	40
	80	J	G I	40	A	40
	81	J	G A	40	A	40
	82	J	G F	40	A	40
	83	J	G L	40	A	40
	84	J	EG	10	A	40
	85	J	EG	100	A	40
	86	J	EG	180	A	40
	87	J	EG	180	B	40
	88	J	EG	180	A	15
	89	J	EG	180	A	90
	90	J	EG	40	A	40

(注 1) EG : 電気亜鉛めっき鋼板

E Z N : 電気亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板 (Ni 含有率 : 12 質量%)

G I : 溶融亜鉛めっき鋼板

G A : 合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (Fe 含有率 : 10 質量%)

G F : 溶融亜鉛-5%アルミニウム鋼板 (Al 含有率 : 5 質量%)

G L : 溶融亜鉛-55%アルミニウム鋼板 (Al 含有率 : 55 質量%)

(注 2) A : 塗布型 (ロールコート→焼き付け)、6 価クロム含有クロメート

B : 反応型 (浸透→水洗→熱風乾燥)、6 価クロム含有クロメート

C : 塗布型、Cr⁶⁺ : 10 質量%含有

表 3 - 1

区分	No.	鋼No.	めっき		クロメート	
			種類 *注 1	付着量 (g/m ²)	種類 *注 2	付着量 mg/m ²
実施例	91	J	EG	40	A	40
	92	J	EG	40	A	40
	93	J	EG	40	A	40
	94	J	EG	40	A	40
	95	J	EG	40	A	40
	96	J	EG	40	A	40
	97	J	EG	40	A	40
	98	J	EG	40	A	40
	99	J	EG	40	A	40
	100	J	EG	40	A	40
	101	J	EG	40	A	40
	102	J	EG	40	A	40
	103	J	EG	40	A	40
	104	J	EG	40	A	40
	105	J	EG	40	A	40
	106	J	EG	40	A	40
	107	J	EG	40	A	40
	108	J	EG	40	A	40
	109	J	EG	40	A	40
	110	J	EG	40	A	40
	111	J	EG	40	A	40
	112	J	EG	40	A	40
	113	J	EG	40	A	40
	114	J	EG	40	A	40
	115	J	EG	40	A	40
	116	J	EG	40	A	40
	117	J	EG	40	A	40
	118	J	EG	40	A	40
	119	J	EG	40	A	40
	120	J	EG	40	A	40
	121	J	EG	40	A	40
	122	J	EG	40	A	40
	123	J	EG	40	A	40
	124	J	EG	40	A	40
	125	J	EG	40	A	40
	126	J	EG	40	A	40
	127	J	EG	40	A	40
	128	J	EG	40	A	40
	129	J	EG	40	A	40
	130	J	EG	40	A	40
	131	J	EG	40	A	40
	132	J	EG	40	A	40
	133	J	EG	40	A	40

(注 1) EG : 電気亜鉛めっき鋼板

EZ N : 電気亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板 (Ni 含有率 : 12 質量%)

GI : 溶融亜鉛めっき鋼板

GA : 合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (Fe 含有率 : 10 質量%)

GF : 溶融亜鉛-5%アルミニウム鋼板 (Al 含有率 : 5 質量%)

GL : 溶融亜鉛-55%アルミニウム鋼板 (Al 含有率 : 55 質量%)

(注 2) A : 塗布型 (ローコート→焼き付け)、6 価クロム含有クロメート

B : 反応型 (浸透→水洗→熱風乾燥)、6 価クロム含有クロメート

C : 塗布型、Cr⁶⁺ : 10 質量%含有

表 3 - 2

区分	No.	鋼No.	めっき		クロメート	
			種類 *注 1	付着量 (g/m ²)	種類 *注 2	付着量 mg/m ²
	134	J	EG	40	A	40
	135	F	EG	40	A	40
	136	G	EG	40	A	40
比較例	1	M	EG	40	A	40
	2	N	EG	40	A	40
	3	C	EG	40	—	0
	4	C	EG	40	A	40
	5	C	EG	40	A	40
	6	C	EG	40	A	40
	7	C	EG	40	A	40
	8	C	EG	40	A	40
	9	C	ターメッキ	40	なし	なし
	10	C	Al めっき	40	なし	なし
	11	C	GA	45	C	40
	12	C	GA	45	C	40
	13	C	GA	45	C	40
	14	C	GA	45	C	40
	15	O	EG	40	A	40
	16	P	EG	40	A	40
	17	Q	EG	40	A	40
	18	J	EG	40	—	0
	19	J	EG	40	A	40
	20	J	EG	40	A	40
	21	J	EG	40	A	40
	22	J	EG	40	A	40
	23	J	EG	40	A	40
	24	J	EG	40	A	40
	25	J	EG	40	A	40
	26	J	EG	40	A	40
	27	J	EG	40	A	40
	28	J	EG	40	A	40
	29	J	EG	40	A	40
	30	J	EG	40	A	40
	31	J	EG	40	A	40
	32	J	EG	40	A	40
	33	J	EG	40	A	40
	34	J	ターメッキ	40	なし	なし
	35	J	Al めっき	40	なし	なし
	36	J	GA	45	C	40
	37	J	GA	45	C	40
	38	J	GA	45	C	40
	39	J	GA	45	C	40

(注 1) EG : 電気亜鉛めっき鋼板

EZN : 電気亜鉛—ニッケル合金めっき鋼板 (Ni 含有率 : 12 質量%)

GI : 溶融亜鉛めっき鋼板

GA : 合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (Fe 含有率 : 10 質量%)

GF : 溶融亜鉛—5%アルミニウム鋼板 (Al 含有率 : 5 質量%)

GL : 溶融亜鉛—55%アルミニウム鋼板 (Al 含有率 : 55 質量%)

(注 2) A : 塗布型 (ロールコート→焼き付け)、6 価クロム含有クロメート

B : 反応型 (浸透→水洗→熱風乾燥)、6 価クロム含有クロメート

C : 塗布型、Cr⁶⁺ : 10 質量%含有

表 4 - 1

区分	No.	第1複合皮膜										膜厚 (μm)
		皮膜組成 (重量部)			アミン変性球形樹脂			Al粉末			Ni粉末	
		アミン変性球形樹脂	Al粉末	Ni粉末	重量平均	アミン変性球形樹脂種類 *注1	付加量	長径 (μm)	短径 (μm)	厚み (μm)	粒径 (μm)	
実施例	1	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	2	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	3	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	4	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	5	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	6	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	7	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	8	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	9	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	10	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	11	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	12	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	13	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	14	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	15	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	16	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	17	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	18	100	15	15	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	19	100	50	50	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	20	100	35	35	5000	A	0.5	13	5	2	5	3
	21	100	35	35	50000	A	0.5	13	5	2	5	3
	22	100	35	35	35000	B	0.5	13	5	2	5	3
	23	100	35	35	35000	C	0.5	13	5	2	5	3
	24	100	35	35	35000	A	0.2	13	5	2	5	3
	25	100	35	35	35000	A	1.0	13	5	2	5	3
	26	100	35	35	35000	A	0.5	8	5	2	5	3
	27	100	35	35	35000	A	0.5	18	5	2	5	3
	28	100	35	35	35000	A	0.5	13	1	2	5	3
	29	100	35	35	35000	A	0.5	13	10	2	5	3
	30	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	1	5	3
	31	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	4	5	3
	32	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	1	3
	33	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	9	3
	34	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	1
	35	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	7
	36	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	10
	37	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	38	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	39	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	40	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	41	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	42	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	43	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	44	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	45	100	3	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3

(注1) A : ジエタノールアミン
 B : エチルエタノールアミン
 C : ジプロパノールアミン

表 4 - 2

区分	No.	第1 複合皮膜										
		皮膜組成 (重量部)			アミン変性珪砂樹脂			Al粉末			Ni粉末	膜厚 (μm)
		アミン変性 珪砂 樹脂	Al 粉末	Ni 粉末	重量 平均	アミン変性		長径 (μm)	短径 (μm)	厚み (μm)	粒径 (μm)	
						種類	付加量					
						*注1						
	46	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	47	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	48	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	49	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	50	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	51	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	52	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	53	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	54	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	55	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	56	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	57	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	58	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	59	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	60	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	61	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	62	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	63	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	64	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	65	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	66	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	67	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	68	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	69	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	70	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	71	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	72	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	73	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	74	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	75	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	76	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	77	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	78	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	79	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	80	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	81	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	82	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	83	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	84	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	85	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	86	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	87	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	88	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	89	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	90	100	35	15	35000	A	0.5	13	5	2	5	3

(注 1) A : ジエタノールアミン
 B : エチルエタノールアミン
 C : ジプロパノールアミン

表 5 - 1

区分	No.	第1複合皮膜										
		皮膜組成 (重量部)			アミン変性球形樹脂			Al粉末			Ni粉末	膜厚 (μm)
		アミン変性球形樹脂	Al粉末	Ni粉末	重量平均	アルコールアミン種類 *注1	付加量	長径 (μm)	短径 (μm)	厚み (μm)	粒径 (μm)	
実施例	91	100	35	50	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	92	100	35	35	5000	A	0.5	13	5	2	5	3
	93	100	35	35	50000	A	0.5	13	5	2	5	3
	94	100	35	35	35000	B	0.5	13	5	2	5	3
	95	100	35	35	35000	C	0.5	13	5	2	5	3
	96	100	35	35	35000	A	0.2	13	5	2	5	3
	97	100	35	35	35000	A	1.0	13	5	2	5	3
	98	100	35	35	35000	A	0.5	8	5	2	5	3
	99	100	35	35	35000	A	0.5	18	5	2	5	3
	100	100	35	35	35000	A	0.5	13	1	2	5	3
	101	100	35	35	35000	A	0.5	13	10	2	5	3
	102	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	1	5	3
	103	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	4	5	3
	104	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	1	3
	105	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	9	3
	106	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	1
	107	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	7
	108	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	10
	109	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	110	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	111	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	112	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	113	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	114	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	115	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	116	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	117	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	118	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	119	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	120	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	121	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	122	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	123	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	124	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	125	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	126	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	127	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	128	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	129	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	130	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	131	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	132	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	133	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3

(注1) A : ジエタノールアミン

B : エチルエタノールアミン

C : ジプロパノールアミン

表 5 - 2

区分	No.	第 1 複合皮膜										
		皮膜組成 (重量部)			アミン変性珪酸樹脂			Al 粉末			Ni 粉末	膜厚 (μm)
		アミン変性 珪酸樹脂	Al 粉末	Ni 粉末	重量 平均	アミノアルシン 種類 *注 1	付加量	長径 (μm)	短径 (μm)	厚み (μm)	粒径 (μm)	
実施例	134	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	135	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	136	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
比較例	1	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	2	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	3	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	4	100	0	0	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	5	100	35	35	35000	A	0	13	5	2	5	3
	6	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	7	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	8	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	9	なし										
	10	なし										
	11	表 11 に示す①										3
	12	表 11 に示す②										3
	13	表 11 に示す③										3
	14	表 11 に示す④										3
	15	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	16	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	17	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	18	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	19	100	0	0	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	20	100	35	35	35000	A	0	13	5	2	5	3
	21	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	22	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	23	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	24	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	25	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	26	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	27	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	28	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	29	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	30	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	31	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	32	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	33	100	35	35	35000	A	0.5	13	5	2	5	3
	34	なし										
	35	なし										
	36	表 11 に示す①										3
	37	表 11 に示す②										3
	38	表 11 に示す③										3
	39	表 11 に示す④										3

(注 1) A : ジエタノールアミン
 B : エチルエタノールアミン
 C : ジプロパノールアミン

表 6 - 1

区分	No.	第2複合皮膜										膜厚 (μm)
		皮膜組成 (重量部)				樹脂		ホ ⁺ リフィンワックス		導電性粒子		
		樹脂	シリカ	ホ ⁺ リフィン ワックス	導電性 粒子	種類 *注1	T _g (°C)	軟化点 (°C)	平均 粒径 (μm)	種類 *注2	平均 粒子径 μm	
実施例	1	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	2	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	3	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	4	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	5	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	6	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	7	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	8	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	9	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	10	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	11	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	12	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	13	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	14	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	15	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	16	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	17	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	18	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	19	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	20	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	21	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	22	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	23	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	24	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	25	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	26	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	27	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	28	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	29	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	30	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	31	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	32	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	33	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	34	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	35	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	36	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	37	100	5	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	38	100	80	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	39	100	10	1	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	40	100	10	40	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	41	100	10	30	5	A	80	120	2	A	0.5	1
	42	100	10	30	25	A	80	120	2	A	0.5	1
	43	100	10	30	10	B	80	120	2	A	0.5	1
	44	100	10	30	10	C	80	120	2	A	0.5	1
	45	100	10	30	10	D	80	120	2	A	0.5	1

(注1) A : ポリウレタン

B : アルキッド

C : アクリル

D : ウレタン

E : アクリルウレタン

(注2) A : SN100D

B : Nano Tek Tin oxide

C : セラメース S-8

D : セルナックス CX-Z300H

E : AUP

F : ヒタゾル GA-66

表 6 - 2

区分	No.	第2複合皮膜										
		皮膜組成 (重量部)				樹脂		ポリオレフィンワックス		導電性粒子		膜厚 (μm)
		樹脂	シリカ	ポリオレフィンワックス	導電性粒子	種類 *注1	T _g ($^{\circ}\text{C}$)	軟化点 ($^{\circ}\text{C}$)	平均 粒径 (μm)	種類 *注2	平均 粒径 μm	
	46	100	10	30	10	E	80	120	2	A	0.5	1
	47	100	10	30	10	A	0	120	2	A	0.5	1
	48	100	10	30	10	A	90	120	2	A	0.5	1
	49	100	10	30	10	A	80	70	2	A	0.5	1
	50	100	10	30	10	A	80	50	2	A	0.5	1
	51	100	10	30	10	A	80	120	1	A	0.5	1
	52	100	10	30	10	A	80	120	7	A	0.5	1
	53	100	10	30	10	A	80	120	2	B	0.5	1
	54	100	10	30	10	A	80	120	2	C	0.5	1
	55	100	10	30	10	A	80	120	2	D	0.5	1
	56	100	10	30	10	A	80	120	2	E	0.5	1
	57	100	10	30	10	A	80	120	2	F	0.5	1
	58	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.1	1
	59	100	10	30	10	A	80	120	2	A	2	1
	60	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	0.3
	61	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	0.5
	62	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1.9
	63	100	10	30	10	A	-20	120	2	A	0.5	1
	64	100	10	30	10	A	98	120	2	A	0.5	1
	65	100	10	30	10	A	80	55	2	A	0.5	1
	66	100	10	30	10	A	80	165	2	A	0.5	1
	67	100	10	30	10	A	80	120	0.5	A	0.5	1
	68	100	10	30	10	A	80	120	8	A	0.5	1
	69	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.008	1
	70	100	10	30	10	A	80	120	2	A	4.0	1
	71	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	0.01
	72	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	2.5
	73	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	74	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	75	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	76	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	77	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	78	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	79	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	80	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	81	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	82	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	83	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	84	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	85	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	86	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	87	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	88	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	89	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	90	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1

(注1) A : ポリウレタン

B : アルキッド

C : アクリル

D : ウレタン

E : アクリルウレタン

(注2) A : SN100D

B : Nano Tek Tin oxide

C : セラメース S-8

D : セルナックス CX-Z300H

E : AUP

F : ヒタゾル GA-66

表 7 - 1

区分	No.	第2複合皮膜										
		皮膜組成 (重量部)				樹脂		ポリアフィンワックス		導電性粒子		膜厚 (μm)
		樹脂	シリカ	ポリアフィンワックス	導電性粒子	種類 *注1	T _g ($^{\circ}\text{C}$)	軟化点 ($^{\circ}\text{C}$)	平均 粒径 (μm)	種類 *注2	平均 粒径 μm	
実施例	91	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	92	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	93	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	94	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	95	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	96	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	97	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	98	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	99	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	100	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	101	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	102	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	103	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	104	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	105	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	106	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	107	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	108	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	109	100	5	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	110	100	80	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	111	100	10	1	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	112	100	10	40	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	113	100	10	30	5	A	80	120	2	A	0.5	1
	114	100	10	30	25	A	80	120	2	A	0.5	1
	115	100	10	30	10	B	80	120	2	A	0.5	1
	116	100	10	30	10	C	80	120	2	A	0.5	1
	117	100	10	30	10	D	80	120	2	A	0.5	1
	118	100	10	30	10	E	80	120	2	A	0.5	1
	119	100	10	30	10	A	0	120	2	A	0.5	1
	120	100	10	30	10	A	90	120	2	A	0.5	1
	121	100	10	30	10	A	80	70	2	A	0.5	1
	122	100	10	30	10	A	80	50	2	A	0.5	1
	123	100	10	30	10	A	80	120	1	A	0.5	1
	124	100	10	30	10	A	80	120	7	A	0.5	1
	125	100	10	30	10	A	80	120	2	B	0.5	1
	126	100	10	30	10	A	80	120	2	C	0.5	1
	127	100	10	30	10	A	80	120	2	D	0.5	1
	128	100	10	30	10	A	80	120	2	E	0.5	1
	129	100	10	30	10	A	80	120	2	F	0.5	1
	130	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.1	1
	131	100	10	30	10	A	80	120	2	A	2	1
	132	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	0.3
	133	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	0.5

(注1) A : ポリウレタン

B : アルキッド

C : アクリル

D : ウレタン

E : アクリルウレタン

(注2) A : SN100D

B : Nano Tek Tinoxide

C : セラメース S-8

D : セルナックス CX-Z300H

E : AUP

F : ヒタゾル GA-66

表 7-2

区分	No.	第2複合皮膜										
		皮膜組成 (重量部)				樹脂		ポリウレタン		導電性粒子		膜厚 (μm)
		樹脂	シリカ	ポリウレタン	導電性 粒子	種類 *注1	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	軟化点 ($^{\circ}\text{C}$)	平均 粒径 (μm)	種類 *注2	平均 粒径 μm	
実施例	134	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1.9
	135	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	136	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
比較例	1	100	10	30	10	A	80	120	2	なし	なし	1
	2	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	3	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	4	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	5	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	6	100	0	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	7	100	10	0	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	8	100	10	30	0	A	80	120	2	A	0.5	1
	9	なし										
	10	なし										
	11	表 11 に示す①										3
	12	表 11 に示す②										3
	13	表 11 に示す③										3
	14	表 11 に示す④										3
	15	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	16	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	17	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	18	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	19	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	20	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	21	100	0	30	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	22	100	10	0	10	A	80	120	2	A	0.5	1
	23	100	10	30	0	A	80	120	2	A	0.5	1
	24	100	10	30	10	A	-20	120	2	A	0.5	1
	25	100	10	30	10	A	98	120	2	A	0.5	1
	26	100	10	30	10	A	80	55	2	A	0.5	1
	27	100	10	30	10	A	80	165	2	A	0.5	1
	28	100	10	30	10	A	80	120	0.5	A	0.5	1
	29	100	10	30	10	A	80	120	8	A	0.5	1
	30	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.008	1
	31	100	10	30	10	A	80	120	2	A	4.0	1
	32	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	0.01
	33	100	10	30	10	A	80	120	2	A	0.5	2.5
	34	なし										
	35	なし										
	36	表 11 に示す①										3
	37	表 11 に示す②										3
	38	表 11 に示す③										3
	39	表 11 に示す④										3

(注1) A: ポリウレタン

B: アルキッド

C: アクリル

D: ウレタン

E: アクリルウレタン

(注2) A: SN100D

B: Nano Tek Tinoxide

C: セラメース S-8

D: セルナックス CX-Z300H

E: AUP

F: ヒタゾル GA-66

表 8 - 1

区分	No.	プレス加工性		シーム溶接性		スポット溶接性		外面耐食性		内面耐食性			ろう付け性
		限界 絞り比	耐ハダ リング性	連続 溶接性	溶接部 割れA *注1	溶接部 割れB *注2	連続 溶接性	溶接部 割れC *注3	溶接部 割れD *注4	平面部	加工部 加工部	加工部 加工部	
実施例	1	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	2	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	3	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	4	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	5	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	6	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	7	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	8	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	9	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	10	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	11	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	12	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	13	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	14	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	15	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	16	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	17	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	18	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	19	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	20	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	21	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	22	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	23	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	24	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	25	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	26	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	27	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	28	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	29	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○
	30	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○

(注1) 電流値：適正電流範囲の上限値から+3kAまで
(注2) 電流値：適正電流範囲の上限値から+7kAまで
(注3) 電流値：適正電流範囲の上限値から+3kAまで
(注4) 電流値：適正電流範囲の上限値から+7kAまで

表 8-2

区分	No.	プレス加工性		シーム溶接性			スポット溶接性			外面耐食性			内面耐食性			ろう付け性
		限界 絞り比	耐ハダ リング性	連続 溶接性	溶接部 割れA *注1	溶接部 割れB *注2	連続 溶接性	溶接部 割れC *注3	溶接部 割れD *注4	平面部	平面 加割部	加工部	内面耐食性			
													ガリッ内	蟻酸内	ガリッ内	
実施例	31	○	○	○	○	△	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○
	32	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
	33	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
	34	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
	35	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
	36	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
	37	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
	38	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
	39	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
	40	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
	41	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
	42	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
	43	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
	44	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
	45	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
	46	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
	47	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
	48	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
	49	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
	50	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
51	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	
52	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	
53	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	
54	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	
55	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	
56	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	
57	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	
58	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	
59	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	
60	○	○	○	○	△	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	
(注1)	電流値：適正電流範囲の上限値から+3kAまで															
(注2)	電流値：適正電流範囲の上限値から+7kAまで															
(注3)	電流値：適正電流範囲の上限値から+3kAまで															
(注4)	電流値：適正電流範囲の上限値から+7kAまで															

3-8 表

[illegible]

表 9-1

区分	No.	プレス加工性		シーム溶接性		スポット溶接性		外面耐食性		内面耐食性			ろう付け性
		限界 絞り比	耐パワ ダリング性	連続 溶接性	溶接部 割れA *注1	溶接部 割れB *注2	連続 溶接性	溶接部 割れC *注3	溶接部 割れD *注4	平面部	平面 加工部	加工部	
実施例	91	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	92	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	93	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	94	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	95	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	96	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	97	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	98	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	99	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	100	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	101	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	102	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	103	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	104	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	105	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	106	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	107	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	108	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	109	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	110	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	111	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	112	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	113	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	114	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	115	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	116	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	117	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	118	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

(注1) 電流値：適正電流範囲の上限値から+3kAまで

(注2) 電流値：適正電流範囲の上限値から+7kAまで

(注3) 電流値：適正電流範囲の上限値から+3kAまで

(注4) 電流値：適正電流範囲の上限値から+7kAまで

2-19 表

[illegible]

(注1) 電流値：適正電流範囲の上限値から+3kAまで
(注2) 電流値：適正電流範囲の上限値から+7kAまで
(注3) 電流値：適正電流範囲の上限値から+3kAまで
(注4) 電流値：適正電流範囲の上限値から+7kAまで

表 9-3

区分	No.	プレス加工性		シーム溶接性		スポット溶接性		外面耐食性		内面耐食性			ろう付け性
		限界 絞り比	耐バウダ リング性	連続 溶接性	溶接部 割れA *注1	溶接部 割れB *注2	連続 溶接性	溶接部 割れC *注3	溶接部 割れD *注4	平面部	平面 加工部	加工部 カリン内 蟻酸内	
比較例	11	x x x x o x x x o x Δ x o x x x x x x o Δ x Δ - - x x x x	x x x x o Δ x x o x Δ x o x x x x x x o Δ x Δ - - x x x x	x x x x o o o x x o o o x o Δ o o o o x x o x x x x x x x	o o o o Δ o x o o o o o o o o o o o o o o o o o o o o o	o o o o x o x o o o o o o o o o o o o o o o o o o o o o	x x x x o o o x x o o o x o Δ o o o o x x o x x x x x x x	o o o o o o o x o o x x o x x o o o x o o x o Δ x o o o o	o o o o o o o x o o x x o x x o o o x o o x o Δ x o o o o	x x x x o o o x x Δ o o o o o o o o o o o o o o x x x x x x	x x x x o Δ x x x x o o o o o o o o o o o o o o Δ Δ x x x x	x x x x o x x x x x o o o o o o o o o o o o o o x o o x x x x	x x x x o o o o o o o o o o o o o o o o o o o o x o o x x x x
	12												
	13												
	14												
	15												
	16												
	17												
	18												
	19												
	20												
	21												
	22												
	23												
	24												
	25												
	26												
	27												
	28												
	29												
	30												
	31												
	32												
	33												
	34												
	35												
	36												
	37												
	38												
	39												

(注1) 電流値：適正電流範囲の上限値から+3kAまで
(注2) 電流値：適正電流範囲の上限値から+7kAまで
(注3) 電流値：適正電流範囲の上限値から+3kAまで
(注4) 電流値：適正電流範囲の上限値から+7kAまで

表10 通電条件

加圧力(kN)	1.96
ウエルディングカレント(kA)	5
スクイズタイム(サイクル)	60
アップスロープタイム(サイクル)	2
ウエルドタイム／1段目(サイクル)	5
クールタイム(サイクル)	2
ウエルドタイム／2段目(サイクル)	12
ウエルディングカレント(kA)	5
ホールドタイム(サイクル)	10

表 1 1

	① 重量(g)	② 重量(g)	③ 重量(g)	④ 重量(g)
フェノキシ樹脂 (チバガイギー社製, GZ9713)	112.00	112.00	112.00	112.00
酸化カルシウム (ベイカープロダクツ社製)	1.09	1.09	1.09	1.09
吸湿剤 (ダビッドソン社製, Syliod AL-1)	1.09	1.09	1.09	1.09
フェノール樹脂 (チバガイギー社製, HZ949U)	4.04	4.04	4.04	4.04
硬化剤 (ライヒホールド社製, MX-61)	5.67	5.67	5.67	5.67
アルミニウム粉末 (Alcoa社製, 5250)	13.61	11.60	20.40	27.20
ポリテトラフルオロエチレン (マイクロパウダー社製, HT-1)	1.41	1.41	1.41	1.41
ニッケル粉末 (インコ社製, 525)	22.68	22.68	22.68	22.68
沈殿防止剤 (ポリレジン社, Suspensol 220)	5.99	5.99	5.99	5.99

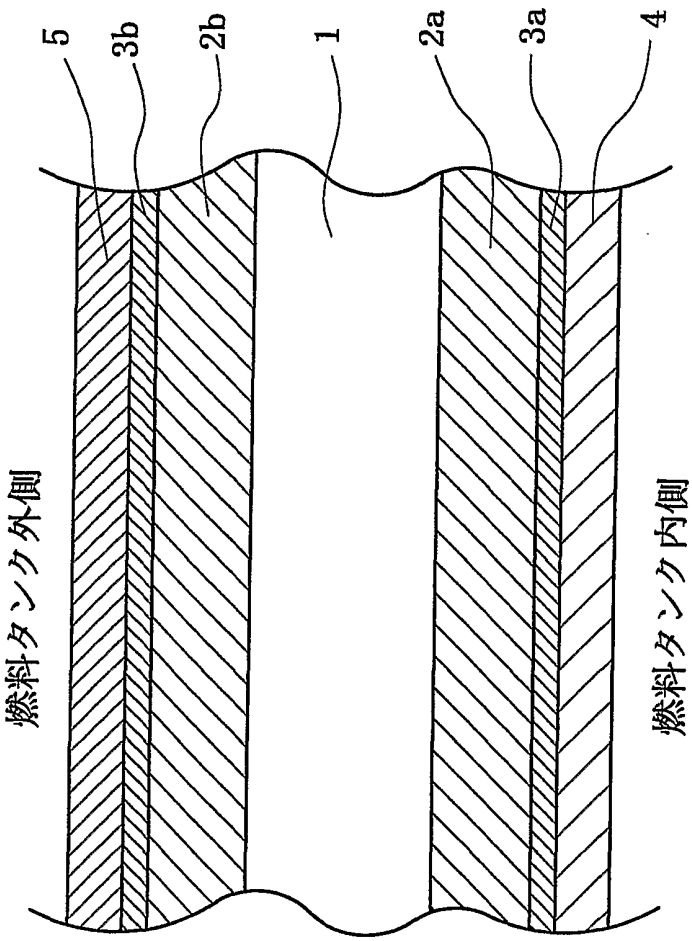
産業上の利用可能性

この発明のガソリタンク用鋼板は、抵抗溶接性及びプレス加工性に優れるとともに、耐食性、特にアルコールあるいはこれと蟻酸の混合されたガソリンに対する耐食性にも優れた特開平10-337805号公報に開示した燃料タンク用鋼板と比べて、特に抵抗溶接性をより一層向上させた高耐食性燃料タンク用鋼板の提供が可能になった。また、有害物質である鉛をまったく含有しないものであるので、燃料タンク用鋼板として極めて工業的価値が高いものである。

請求の範囲

1. C : 0.0007~0.0050 mass%、Si : 0.5 mass%以下、Mn : 2.0 mass%以下、P : 0.10 mass%以下、S : 0.015 mass%以下、Al : 0.01~0.20 mass%、N : 0.01 mass%以下、Ti : 0.005~0.08 mass%及び B : 0.001~0.01 mass%を含有する鋼板の両表面に、亜鉛系めっき層及びクロメート層を順次積層形成し、前記鋼板の、一方の表面側に形成したクロメート層上には、Al 及び Ni の金属粉末とアミン変性エポキシ樹脂とを含有する第1複合皮膜を形成し、他方の表面側に形成したクロメート層上には、水酸基、イソシアネート基、カルボキシル基、グリシジル基及びアミノ基からなる群より選ばれた少なくとも1種の官能基を有する少なくとも1種の有機樹脂と、シリカと、潤滑剤と、導電性を有する粒子とを含有する第2複合皮膜を形成した高耐食性燃料タンク用鋼板。
2. 前記鋼板中のP含有量は 0.01~0.05 mass%である請求項1記載の高耐食性燃料タンク用鋼板。
3. 第2複合皮膜の導電性を有する粒子は、金属粒子、金属化合物粒子及びグラファイト粒子からなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2記載の高耐食性燃料タンク用鋼板。

図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02742

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23C 28/00

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.Cl⁷ C23C 28/00Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001

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.
A	JP, 10-278173, A (Kawasaki Steel Corporation), 20 October, 1998 (20.10.98) (Family: none)	1-3

☐ 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
19 June, 2001 (19.06.01)Date of mailing of the international search report
26 June, 2001 (26.06.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 28/00

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. Cl⁷ C23C 28/00

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 1926—1996年

日本国公開実用新案公報 1971—2001年

日本国登録実用新案公報 1994—2001年

日本国実用新案登録公報 1996—2001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
A	JP, 10—278173, A (川崎製鉄株式会社), 20. 10月. 1998 (20. 10. 98) (ファミリーなし)	1—3

☐ 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

19. 06. 01

国際調査報告の発送日

26.06.01

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)

鈴木正紀

4E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424