

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2013 年 1 月 3 日(03.01.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/002356 A1

- (51) 国際特許分類:  
C23C 10/28 (2006.01) F16L 9/02 (2006.01)  
B60K 15/04 (2006.01) F16L 58/08 (2006.01)  
C25D 5/50 (2006.01) H01M 2/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/066641
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 29 日(29.06.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2011-145263 2011 年 6 月 30 日(30.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋  
鋼板株式会社 (TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP];  
〒1028447 東京都千代田区四番町 2 番地 1 2  
Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 友森 龍夫  
(TOMOMORI, Tatsuo) [JP/JP]; 〒7448611 山口県下  
松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼板株式会  
社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 吉岡 興  
(YOSHIOKA, Koh) [JP/JP]; 〒7448611 山口県下松市

東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼板株式会社  
技術研究所内 Yamaguchi (JP).

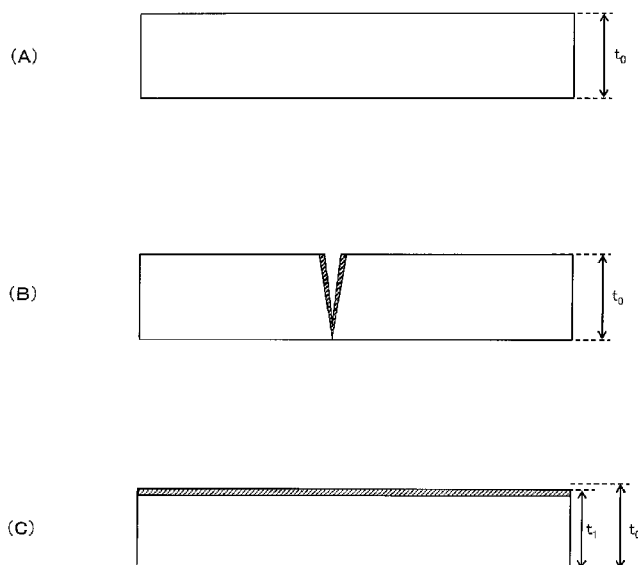
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人 (TOKOSHIE PAT-  
ENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 7 丁  
目 2 2 番 2 7 号 西新宿 K N ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,  
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,  
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,  
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,  
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ  
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ  
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,  
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,  
NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: SURFACE-TREATED STEEL PLATE, FUEL PIPE, CELL CAN

(54) 発明の名称: 表面処理鋼板、燃料パイプおよび電池缶

[図1]



(57) Abstract: Provided is a surface-treated steel plate obtained by forming an iron-nickel alloy layer on the topmost surface, the surface-treated steel plate being characterized in that the Fe/Ni value obtained by Auger electron spectroscopy on the surface of the iron/nickel alloy layer is in the range of 0.3-2.0. In accordance with the present invention, there is provided a surface-treated steel plate having excellent corrosion resistance and in which the occurrence of pitting is effectively reduced when the surface-treated steel plate is exposed to various fuels such as automotive fuel oil.

(57) 要約: 最表面に、鉄-ニッケル合金層が形成されてなる表面処理鋼板であって、前記鉄-ニッケル合金層の表面におけるオージェ電子分光分析による Fe/Ni 値が 0.3 ~ 2.0 の範囲であることを特徴とする表面処理鋼板を提供する。本発明によれば、自動車の燃料油など各種燃料に暴露された場合における、孔食の発生が有効に抑制され、かつ、優れた耐食性を有する表面処理鋼板を提供することができる。

**WO 2013/002356 A1**



---

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：表面処理鋼板、燃料パイプおよび電池缶

### 技術分野

[0001] 本発明は、表面処理鋼板、ならびに該表面処理鋼板を用いて得られる燃料パイプおよび電池缶に関する。

### 背景技術

[0002] 従来より、自動車などの燃料パイプ用材料としては、S n－P b合金めっきがされてなる鋼板や、ニッケルめっきおよびS n－P b合金めっきがされてなる多層めっき鋼板が主に用いられている。

[0003] しかしながら、S n－P b合金は、水に対する耐食性を有さず、さらには、電位的にもF eよりも貴であるため、溶融めっきを行なった際にピンホールが発生してしまい、このピンホールにより、ガソリン燃料中に不可避免的に含まれている水分等の腐食物質により孔食が発生してしまうという問題があった。

[0004] これに対し、たとえば、特許文献1では、ニッケルめっき層中にフッ素化合物粒子を分散させた複合めっき層を鋼板表面に電気めっきで形成した後、フッ素化合物粒子の融点以上の温度で加熱処理を施すことにより得られるめっき鋼板が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開平8－232092号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、本発明者等が検討したところ、上記特許文献1に開示されているめっき鋼板は、孔食の発生抑制効果が必ずしも十分でないということが認められた。また、上記特許文献1では、フッ素化合物粒子を用いるものであるため、環境安全性の観点からも好ましいものではなかった。

[0007] 本発明の目的は、孔食の発生が有効に抑制され、かつ、優れた耐食性を有する表面処理鋼板を提供することである。また、本発明は、このような表面処理鋼板を用いて得られる燃料パイプを提供することも目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、最表面に、その表面における、オージェ電子分光分析による  $Fe/Ni$  値が  $0.3 \sim 2.0$  の範囲にある鉄－ニッケル合金層を形成してなる表面処理鋼板により、上記目的を達成できることを見出し本発明を完成させるに至った。

[0009] すなわち、本発明によれば、最表面に、鉄－ニッケル合金層が形成されてなる表面処理鋼板であって、前記鉄－ニッケル合金層の表面におけるオージェ電子分光分析による  $Fe/Ni$  値が  $0.3 \sim 2.0$  の範囲であることを特徴とする表面処理鋼板が提供される。

[0010] 本発明の表面処理鋼板において、好ましくは、前記鉄－ニッケル合金層の塩化ナトリウム水溶液中における浸漬電位が、鉄単体の塩化ナトリウム水溶液中における浸漬電位に対して、 $+0.05 \sim +0.25 V$  の範囲である。すなわち、「鉄－ニッケル合金層の浸漬電位」－「鉄単体の浸漬電位」 $= +0.05 \sim +0.25 V$  である。

[0011] また、本発明によれば、上記いずれかの表面処理鋼板を成形加工してなる燃料パイプが提供される。

[0012] さらに、本発明によれば、上記いずれかの表面処理鋼板を成形加工してなる電池缶が提供される。

### 発明の効果

[0013] 本発明によれば、最表面に、その表面における、オージェ電子分光分析による  $Fe/Ni$  値が  $0.3 \sim 2.0$  の範囲にある鉄－ニッケル合金層を形成することにより、孔食の発生が有効に抑制され、かつ、耐食性に優れた表面処理鋼板、ならびにこのような表面処理鋼板を用いて得られる燃料パイプおよび電池缶を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]図1は、金属板の腐食形態について説明するための図である。

### 発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の表面処理鋼板について説明する。

本発明の表面処理鋼板は、最表面に、鉄－ニッケル合金層が形成されてなる表面処理鋼板であって、前記鉄－ニッケル合金層の表面におけるオージェ電子分光分析によるFe/Ni値が0.3～2.0の範囲であることを特徴とする。

[0016] <鋼板>

本発明の表面処理鋼板の基板となる鋼板としては、加工性に優れているものであればよく特に限定されないが、たとえば、低炭素アルミキルド鋼（炭素量0.01～0.15重量%）、炭素量が0.003重量%以下の極低炭素鋼、または、極低炭素鋼にさらにTiやNbを添加してなる非時効性極低炭素鋼などからなるものを用いることができる。

[0017] 本発明においては、これらの鋼の熱間圧延板を酸洗して表面のスケール（酸化膜）を除去した後、冷間圧延し、次いで圧延油を電解洗浄した後、焼鈍、調質圧延したものを基板として用いる。この場合における、焼鈍は、連続焼鈍あるいは箱型焼鈍のいずれでもよく、特に限定されない。

[0018] <鉄－ニッケル合金層>

本発明の表面処理鋼板は、最表面に、鉄－ニッケル合金層が形成されてなる。鉄－ニッケル合金層は、その表面におけるオージェ電子分光分析によるFe/Ni値（Fe/Niのモル比）が0.3～2.0の範囲であり、好ましくは0.3～1.5の範囲である。

[0019] 本発明においては、鉄－ニッケル合金層の表面のオージェ電子分光分析によるFe/Ni値を上記範囲に制御することにより、自動車用の燃料油など各種燃料に暴露された場合における、孔食の発生を有効に抑制することができる、これにより、耐食性に優れたものとすることができるものである。

[0020] ここで、従来においては、ニッケルめっき鋼板は耐食性が高いことから、自動車用の燃料油など各種燃料用のパイプや電池缶など、耐食性の要求され

る分野において用いられてきたが、その一方で、ニッケルめっき層は、電気めっきで形成されるため、ピンホールが発生してしまうという問題があった。そして、ニッケルめっき鋼板においては、このようなピンホールや欠点に起因した孔食が発生してしまい、孔食により燃料などの内容物の漏れが発生してしまうという問題があった。

これに対し、本発明者等は、鋼板の表面に、オージェ電子分光分析による  $Fe/Ni$  値が上記範囲に制御された鉄－ニッケル合金層を形成することにより、ニッケルめっき層の備える優れた耐食性を確保しながら、孔食の発生を有効に抑制できることを見出し、本発明を完成させたものである。特に、本発明者等は、耐食性の高いニッケル層中に、敢えて鉄を分散させることにより、ニッケルめっき層の優れた耐食性を確保しながら、孔食の発生を有効に抑制できることを見出したものである。

[0021] オージェ電子分光分析による  $Fe/Ni$  値が低すぎると、孔食の発生の抑制効果が得られなくなり、一方、 $Fe/Ni$  値が高すぎると、鉄－ニッケル合金層の耐食性が低下し、合金層全面における腐食速度が大きくなってしまふ。ここで、図1を参照して、鋼板等の金属板の腐食形態について説明する。図1（A）は、腐食が発生する前の金属板を示す図、図1（B）は、孔食が発生した金属板を示す図、図1（C）は、全面腐食が発生した金属板を示す図である。なお、図1（A）～図1（C）においては、金属板が図面上側において腐食性の液体と接触しているものとする。この場合において、腐食性の液体が液体状態で金属板に直接接触する場合の他、腐食性の液体が気化して気体状態で金属板に接触する場合、さらには、腐食性の液体が気化したガスが金属板表面で液滴として析出する場合も含まれる。図1（B）に示すように、孔食は、金属板の厚み方向に局所的に発生するものであるのに対して、図1（C）に示すように、全面腐食は、金属板の全面において発生するものであり、全面腐食により金属板の厚みが薄くなることとなる。すなわち、図1（C）においては、金属板の厚みが  $t_0$  から  $t_1$  に減少した例を示している。そして、本発明においては、 $Fe/Ni$  値が低すぎると、図1（B）

に示すように孔食が発生してしまい、一方、 $Fe/Ni$  値が高すぎると、図 1 (C) に示す全面腐食の進行速度が大きくなってしまい、結果として、全体の厚みが薄くなってしまうという不具合を生じてしまうこととなる。

[0022] なお、本発明において、オージェ電子分光分析による  $Fe/Ni$  値は、たとえば、次の方法により測定することができる。すなわち、まず、鉄－ニッケル合金層の表面について、走査型オージェ電子分光分析装置 (AES) を用いて測定を行い、鉄－ニッケル合金層の表面の  $Ni$  および  $Fe$  の原子%を算出する。そして、鉄－ニッケル合金層の表面のうち、5箇所について、走査型オージェ電子分光分析装置による測定を行い、得られた結果を平均することにより、 $Fe/Ni$  値 ( $Fe$  の原子% /  $Ni$  の原子%) を算出することができる。なお、本発明においては、走査型オージェ電子分光分析装置を用いた測定により得られたピークのうち、 $820 \sim 850 \text{ eV}$  のピークを  $Ni$  のピークとし、 $570 \sim 600 \text{ eV}$  のピークを  $Fe$  のピークとし、これら  $Ni$ 、 $Fe$  の合計を 100 原子%として、 $Ni$  および  $Fe$  の原子%を測定する。

[0023] また、本発明の表面処理鋼板においては、鉄－ニッケル合金層は、オージェ電子分光分析による  $Fe/Ni$  値が上記範囲にあることに加えて、その塩化ナトリウム水溶液中における浸漬電位が、鉄単体の塩化ナトリウム水溶液中における浸漬電位に対して、好ましくは  $+0.05 \sim +0.25 \text{ V}$  の範囲、より好ましくは  $+0.07 \sim +0.22 \text{ V}$  の範囲にあることが好ましい。すなわち、塩化ナトリウム水溶液中における、鉄単体の浸漬電位との差が上記範囲にあることが好ましい。

[0024] 本発明においては、オージェ電子分光分析による  $Fe/Ni$  値に加えて、塩化ナトリウム水溶液中における浸漬電位を上記範囲とすることにより、孔食の発生の抑制効果をより一層向上させることができる。鉄－ニッケル合金層の浸漬電位が卑でありすぎると（鉄単体の浸漬電位との差が小さすぎると）、鉄－ニッケル合金層の耐食性が低下し、合金層全面における腐食速度が大きくなってしまう。一方、浸漬電位が貴でありすぎると（鉄単体の浸漬電

位との差が大きすぎると)、孔食の発生の抑制効果が低下してしまう。

[0025] なお、本発明においては、鉄－ニッケル合金層の塩化ナトリウム水溶液中における浸漬電位は、たとえば、5重量%の塩化ナトリウム水溶液中に、鉄－ニッケル合金層を浸漬させた後、15分後の自然電位を測定し、これを浸漬電位とすることができる。ここで、塩化ナトリウム水溶液中に鉄－ニッケル合金層を浸漬する時間は、浸漬後に自然電位の値が安定するまでに要する時間に基づいて設定することができ、たとえば、上記のように15分と設定することができる。なお、浸漬電位の具体的な測定方法としては、電解液を5重量%の塩化ナトリウム水溶液とし、参照電極：Ag／AgCl、対極：Pt、測定温度35℃の条件で測定を行い、これにより、Ag／AgClに対する自然電位を測定し、得られた自然電位と、Fe単体のAg／AgClに対する自然電位との差を求めることにより、測定することができる。

[0026] なお、本発明においては、鉄－ニッケル合金層が、塩化ナトリウム水溶液中における、鉄－ニッケル合金層の浸漬電位の、鉄単体の浸漬電位に対する電位差は、「鉄－ニッケル合金層の浸漬電位」－「鉄単体の浸漬電位」で算出される電位差である。

[0027] 本発明において、鉄－ニッケル合金層を形成する方法としては、特に限定されないが、たとえば、次の方法が挙げられる。すなわち、ニッケルめっき浴を用いて、鋼板の表面にニッケルめっき層を形成し、次いで、これに熱処理を施すことで熱拡散させて、鉄－ニッケル合金層を形成する方法などが挙げられる。ただし、本発明において、鉄－ニッケル合金層を形成する方法としては、このような方法に特に限定されるものではない。

[0028] 具体的には、まず、ニッケルめっき浴として、ニッケルめっきで通常用いられているめっき浴、すなわち、ワット浴や、スルファミン酸浴、クエン酸浴、ほうフッ化物浴、塩化物浴などを用い、厚み0.3～5μm、好ましくは0.3～2μmのニッケルめっき層を形成する。たとえば、ニッケルめっき層は、ワット浴として、硫酸ニッケル200～350g／L、塩化ニッケル20～50g／L、ほう酸20～50g／Lの浴組成のものを用い、pH

3～4. 8、浴温40～70℃にて、電流密度5～30 A/dm<sup>2</sup>の条件で形成することができる。ニッケルめっき層の厚みが薄すぎると、後工程にて形成する合金層が薄くなるために合金層全面における耐食性が低下するおそれがあり、一方、厚すぎると、後工程の熱処理において十分に鉄が拡散せず合金が形成できないおそれがあり、また、コストアップにつながる。

[0029] 次いで、ニッケルめっき層を形成した鋼板について、熱処理を施すことで、熱拡散させて、鉄－ニッケル合金層（鉄－ニッケル拡散層）を形成する。この場合における、熱処理は、連続焼鈍、または箱型焼鈍のいずれで行なってもよく、また、熱処理条件は、ニッケルめっき層の厚みに応じて、適宜、選択すればよいが、たとえば、箱型焼鈍により熱処理を行なう場合には、下記の条件とすることが好ましい。

熱処理温度：400～800℃

熱処理時間：30分～16時間

熱処理雰囲気：非酸化性雰囲気または還元性保護ガス雰囲気

また、連続焼鈍とする場合には下記条件が好ましい。

熱処理温度：600～900℃

熱処理時間：3秒～120秒

熱処理雰囲気：非酸化性雰囲気または還元性保護ガス雰囲気

なお、箱型焼鈍、連続焼鈍のいずれにおいても、上記の条件において、ニッケルめっき層の厚みが比較的薄い場合には、熱処理温度を比較的低くし、また、熱処理時間を比較的短くすることが好ましい。また、上記の条件において、ニッケルめっき層の厚みが比較的厚い場合には、熱処理温度を比較的高くし、また、熱処理時間を比較的長くすることが好ましい。さらに、熱処理雰囲気を、還元性保護ガス雰囲気とする場合には、保護ガスとして、熱伝達のよい水素富化焼鈍と呼ばれるアンモニアクラック法により生成される75%水素－25%窒素からなる保護ガスを用いることが好ましい。

[0030] 熱処理温度が低過ぎたり、あるいは、熱処理時間が短すぎると、鉄－ニッケル合金層中における熱拡散が不十分となり、オージェ電子分光分析による

鉄－ニッケル合金層表面の  $F e / N i$  値が低くなり、結果として、孔食の発生の抑制効果が得られなくなってしまう。一方、熱処理温度が高過ぎたり、あるいは、熱処理時間が長すぎるとオージェ電子分光分析による鉄－ニッケル合金層表面の  $F e / N i$  値が高くなり過ぎてしまい、鉄－ニッケル合金層の耐食性が低下し、合金層全面における腐食速度が大きくなってしまう。

[0031] 以上のように、鋼板上に、上述した所定の鉄－ニッケル合金層を形成することで、本発明の表面処理鋼板を得ることができる。本発明の表面処理鋼板は、腐食性の液状内容物や蒸気に暴露された場合、例えば自動車用の燃料油など各種燃料に暴露された場合や、電池の電解液に暴露された場合における、孔食の発生が有効に抑制され、かつ、耐食性に優れたものである。そのため、本発明の表面処理鋼板は、各種燃料などの液状内容物に暴露された状態で用いられる用途に好適に用いることができる。具体的には、燃料パイプ、燃料タンク、電池缶などの各種用途に好適に用いることができる。あるいは、本発明の表面処理鋼板は、飲料缶や食缶用途に用いた場合でも、飲料缶や食缶用途として従来用いられていた材料と比較して優れた耐食性を発揮でき、そのため、飲料缶や食缶用途にも好適に用いることができる。特に、本発明の表面処理鋼板を構成する鉄－ニッケル合金層は、鉄とニッケルとが十分に合金化したものであるため、これら飲料缶や食缶用途に用いた場合でも、鉄あるいはニッケルの溶出を適切に抑制することができる。

[0032] <燃料パイプ>

本発明の燃料パイプは、上述した本発明の表面処理鋼板を成形加工することにより得られる。具体的には、本発明の燃料パイプは、上述した本発明の表面処理鋼板を、レベラーにより形状修正し、スリッターで所定の外寸径にスリットした後、鉄－ニッケル合金層が内面側にくるように、成形機によりパイプ状に造管し、長手方向の端面同士を高周波誘導溶接によりシーム溶接することにより燃料パイプを得ることができる。このようにして得られる本発明の燃料パイプは、上述した本発明の表面処理鋼板を用いてなるものであるため、自動車用の燃料油など各種燃料に暴露された場合における、孔食の

発生が有効に抑制され、かつ、耐食性に優れたものである。そのため、本発明の燃料パイプは、たとえば、燃料をタンクに導入する給油パイプや、タンクからエンジンに燃料を導入するパイプや、通気を行うパイプなど各種用途に好適に用いることができる。また、この場合における燃料としては、ガソリンや、軽油、バイオエタノール、またはバイオディーゼル燃料など自動車用の各種燃料が挙げられる。

[0033] <電池缶>

本発明の電池缶は、上述した本発明の表面処理鋼板を用いて得られる。具体的には、本発明の電池缶は、上述した本発明の表面処理鋼板を、絞り、しごき、D I または D T R 成形にて鉄－ニッケル合金層が電池缶内面側となるように成形することにより得ることができる。このようにして得られる本発明の電池缶は、上述した本発明の表面処理鋼板を用いてなるものであるため、孔食の発生が有効に抑制され、かつ、耐食性に優れたものである。特に、上述した本発明の表面処理鋼板は、自動車用の燃料油など各種燃料に暴露された場合だけでなく、強アルカリ性の電解液と接触して用いられた場合でも、孔食の発生を有効に抑制でき、かつ、優れた耐食性を実現できるものである。そのため、本発明の電池缶は、アルカリ電池、ニッケル水素電池などの強アルカリ性の電解液を用いる電池の電池容器として好適に用いることができる。

## 実施例

[0034] 以下に、実施例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

なお、各特性の定義および評価方法は、以下のとおりである。

[0035] <F e / N i 値>

表面処理鋼板の鉄－ニッケル合金層の最表層を、約 10 nm エッチングし、エッチング後の表面処理鋼板について、走査型オージェ電子分光分析装置 (AES) を用いて、5箇所について、N i および F e の原子%を測定することで、オージェ電子分光分析による F e / N i 値を求めた。

## [0036] &lt;浸漬電位&gt;

φ 5 mmの領域を残してマスキングした表面処理鋼板を、5重量%の塩化ナトリウム水溶液に浸漬させ、参照電極：Ag / AgCl、対極：Pt、測定温度35℃の条件にて、鉄-ニッケル合金層のAg / AgClに対する自然電位を測定し、得られた自然電位と、Fe単体のAg / AgClに対する自然電位との差を求めることにより、鉄-ニッケル合金層の塩化ナトリウム水溶液中における浸漬電位の測定を行なった。

## [0037] &lt;孔食&gt;

20×20 mmの領域を残してマスキングした表面処理鋼板を、5重量%の塩化ナトリウム水溶液に浸漬させ、参照電極：Ag / AgCl、対極：Pt、測定温度35℃の条件にて、電位を強制的に徐々にかけていくことでアノード分極を行い、表面処理鋼板の腐食が開始した時点における電位に30分間保つことにより、腐食を促進させた。そして、腐食を促進させた結果、20×20 mmの領域において表面処理鋼板に孔食が発生したか否かを目視により観察した。

## [0038] 《実施例1》

基体として、下記に示す化学組成を有する低炭素アルミキルド鋼の冷間圧延板（厚さ0.25 mm）を焼鈍して得られた鋼板を準備した。

C：0.045重量%、Mn：0.23重量%、Si：0.02重量%、  
P：0.012重量%、S：0.009重量%、Al：0.063重量%、  
N：0.0036重量%、残部：Feおよび不可避免的不純物

[0039] そして、準備した鋼板について、アルカリ電解脱脂、硫酸浸漬の酸洗を行った後、下記条件にてニッケルめっきを行い、厚さ0.5 μmのニッケルめっき層を形成した。

浴組成：硫酸ニッケル250 g / L、塩化ニッケル45 g / L、ほう酸30 g / L

pH：3～4.8

浴温：60℃

電流密度：10 A / d m<sup>2</sup>

[0040] 次いで、ニッケルめっき層を形成した鋼板について、箱型焼鈍により、温度650℃、2時間、非酸化性雰囲気（真空焼鈍）の条件で熱処理を行い、ニッケルめっき層について熱拡散処理を行なうことにより、鉄－ニッケル合金層を形成し、表面処理鋼板を得た。このようにして得られた表面処理鋼板について、上記方法に従い、オージェ電子分光分析によるFe / Ni値、の塩化ナトリウム水溶液中における浸漬電位、孔食発生の有無の各評価を行った。結果を表1に示す。

[0041] 《実施例2》

熱処理時間を4時間に変更した以外は、実施例1と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0042] 《実施例3》

ニッケルめっき層の厚みを1 μmとした以外は、実施例2と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0043] 《実施例4》

熱処理時間を8時間に変更した以外は、実施例1と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0044] 《実施例5》

熱処理時間を8時間に変更した以外は、実施例3と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0045] 《実施例6》

ニッケルめっき層の厚みを2 μmとし、かつ、熱処理時間を12時間に変更した以外は、実施例1と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0046] 《実施例7》

熱処理を、温度800℃、1分、非酸化性雰囲気（真空焼鈍）の連続焼鈍に変更した以外は、実施例1と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

## [0047] 《実施例 8》

熱処理温度を、900℃に変更した以外は、実施例 7 と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

## [0048] 《比較例 1》

熱処理を行わなかった以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

## [0049] 《比較例 2 ～ 4》

ニッケルめっき層の厚みを、それぞれ、1  $\mu\text{m}$  (比較例 2)、2  $\mu\text{m}$  (比較例 3)、3  $\mu\text{m}$  (比較例 4) とした以外は、比較例 1 と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

## [0050] 《比較例 5》

ニッケルめっき層の厚みを 1  $\mu\text{m}$  とした以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

## [0051] 《比較例 6》

ニッケルめっき層の厚みを 3  $\mu\text{m}$  とした以外は、実施例 1 と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

## [0052] 《比較例 7, 8》

熱処理時間を、それぞれ、4 時間 (比較例 7)、8 時間 (比較例 8) とした以外には、比較例 6 と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

## [0053] 《比較例 9》

熱処理温度を、720℃に変更した以外は、実施例 7 と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

## [0054] 《比較例 10》

熱処理を、温度 720℃、1 分、非酸化性雰囲気 (真空焼鈍) の連続焼鈍に変更した以外は、実施例 3 と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

## [0055] 《比較例 11》

熱処理温度を、800℃に変更した以外は、比較例10と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0056] 《比較例12》

熱処理温度を、900℃に変更した以外は、比較例10と同様にして、表面処理鋼板を得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0057] [表1]

表 1

|       | Niめっき層厚み<br>( $\mu\text{m}$ ) | 熱処理条件          | NaCl水溶液中<br>における<br>Fe単体との<br>浸漬電位差<br>(V) | オージェ電子分<br>光分析による<br>Fe/Ni値 | 孔食の有無 |
|-------|-------------------------------|----------------|--------------------------------------------|-----------------------------|-------|
| 実施例1  | 0.5                           | 箱型焼鈍、650℃×2時間  | 0.13                                       | 0.45                        | 無し    |
| 実施例2  | 0.5                           | 箱型焼鈍、650℃×4時間  | 0.09                                       | 0.78                        | 無し    |
| 実施例3  | 1                             | 箱型焼鈍、650℃×4時間  | 0.22                                       | 0.3                         | 無し    |
| 実施例4  | 0.5                           | 箱型焼鈍、650℃×8時間  | 0.07                                       | 1.43                        | 無し    |
| 実施例5  | 1                             | 箱型焼鈍、650℃×8時間  | 0.18                                       | 0.41                        | 無し    |
| 実施例6  | 2                             | 箱型焼鈍、650℃×12時間 | 0.19                                       | 0.39                        | 無し    |
| 実施例7  | 0.5                           | 連続焼鈍、800℃×1分間  | 0.13                                       | 0.79                        | 無し    |
| 実施例8  | 0.5                           | 連続焼鈍、900℃×1分間  | 0.1                                        | 1.65                        | 無し    |
| 比較例1  | 0.5                           | なし             | 0.25                                       | 0.11                        | 有り    |
| 比較例2  | 1                             | なし             | 0.27                                       | 0.07                        | 有り    |
| 比較例3  | 2                             | なし             | 0.3                                        | 0.07                        | 有り    |
| 比較例4  | 3                             | なし             | 0.32                                       | 0.07                        | 有り    |
| 比較例5  | 1                             | 箱型焼鈍、650℃×2時間  | 0.24                                       | 0.17                        | 有り    |
| 比較例6  | 3                             | 箱型焼鈍、650℃×2時間  | 0.32                                       | 0.12                        | 有り    |
| 比較例7  | 3                             | 箱型焼鈍、650℃×4時間  | 0.33                                       | 0.17                        | 有り    |
| 比較例8  | 3                             | 箱型焼鈍、650℃×8時間  | 0.34                                       | 0.24                        | 有り    |
| 比較例9  | 0.5                           | 連続焼鈍、720℃×1分間  | 0.28                                       | 0.16                        | 有り    |
| 比較例10 | 1                             | 連続焼鈍、720℃×1分間  | 0.26                                       | 0.12                        | 有り    |
| 比較例11 | 1                             | 連続焼鈍、800℃×1分間  | 0.25                                       | 0.18                        | 有り    |
| 比較例12 | 1                             | 連続焼鈍、900℃×1分間  | 0.23                                       | 0.21                        | 有り    |

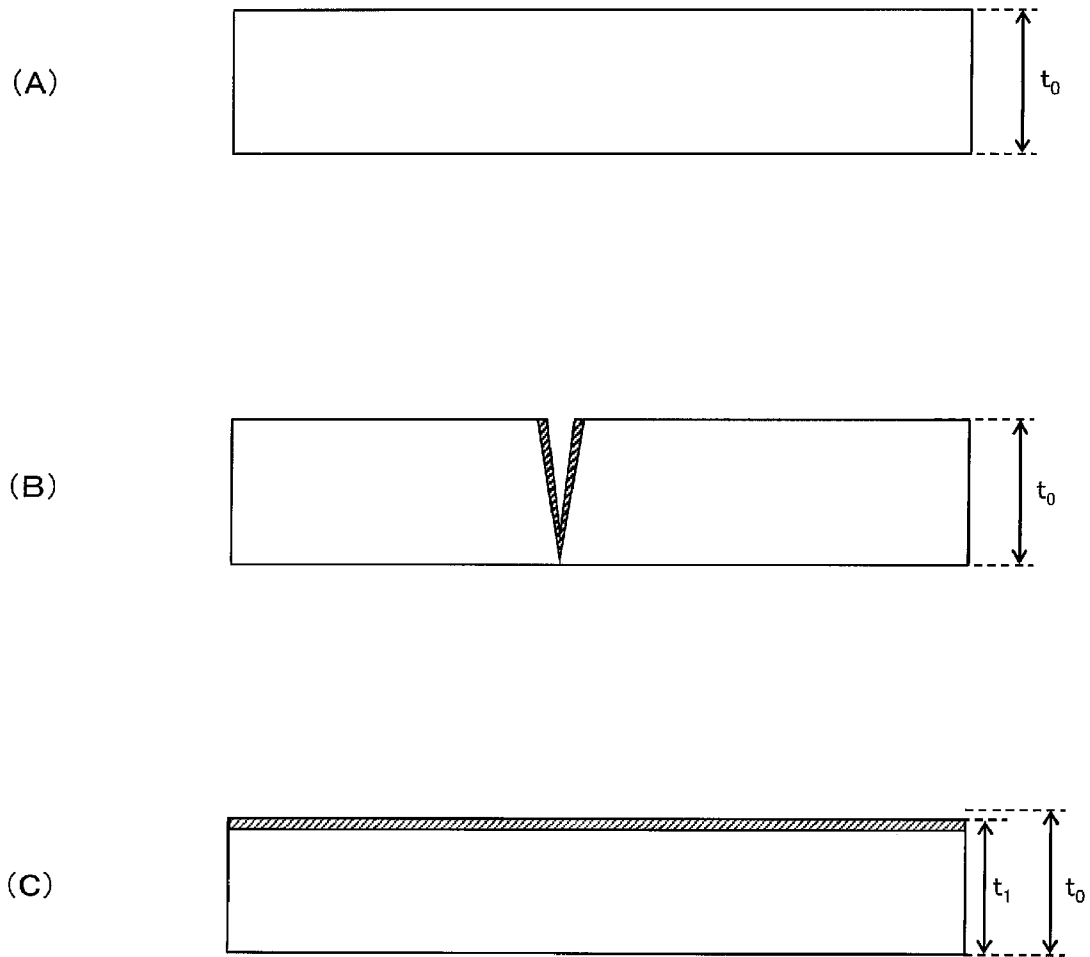
[0058] 表1に示すように、鉄－ニッケル合金層の表面におけるオージェ電子分光分析によるFe/Ni値が0.3～2.0の範囲にある実施例1～8においては、孔食の発生が抑制されており良好な結果となった、また、実施例1～8においては、塩化ナトリウム水溶液中における、鉄単体に対する浸漬電位も、+0.05～+0.25Vの範囲内であった。

一方、鉄－ニッケル合金層の代わりにニッケルめっき層を最表面に形成した比較例 1 ～ 4、鉄－ニッケル合金層の表面におけるオージェ電子分光分析による  $Fe/Ni$  値が 0.3 未満の比較例 5 ～ 12 においては、孔食が発生してしまい、そのため、燃料パイプや電池缶用途など、腐食性の液状内容物に暴露された状態で用いられた場合に、孔食を介して、内容物が外部に漏れてしまうおそれのあるものであった。

### 請求の範囲

- [請求項1] 最表面に、鉄－ニッケル合金層が形成されてなる表面処理鋼板であって、前記鉄－ニッケル合金層の表面におけるオージェ電子分光分析によるFe/Ni値が0.3～2.0の範囲であることを特徴とする表面処理鋼板。
- [請求項2] 前記鉄－ニッケル合金層の塩化ナトリウム水溶液中における浸漬電位が、鉄単体の塩化ナトリウム水溶液中における浸漬電位に対して、+0.05～+0.25Vの範囲であることを特徴とする請求項1に記載の表面処理鋼板。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の表面処理鋼板を成形加工してなる燃料パイプ。
- [請求項4] 請求項1または2に記載の表面処理鋼板を成形加工してなる電池缶。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/066641

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C10/28(2006.01)i, B60K15/04(2006.01)i, C25D5/50(2006.01)i, F16L9/02(2006.01)i, F16L58/08(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C10/28, B60K15/04, C25D5/50, F16L9/02, F16L58/08, H01M2/02

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2012 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2012 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2012 |

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. |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| $\frac{X}{Y}$ | JP 06-002104 A (Toyo Kohan Co., Ltd.),<br>11 January 1994 (11.01.1994),<br>claims; paragraphs [0017], [0021] to [0023],<br>[0029]<br>& US 5587248 A & US 5679181 A<br>& AU 4128293 A & CN 1082988 A | $\frac{1, 2}{3, 4}$   |
| $\frac{X}{Y}$ | JP 61-235594 A (Nisshin Steel Co., Ltd.),<br>20 October 1986 (20.10.1986),<br>claims; pages 3 to 4<br>(Family: none)                                                                                | $\frac{1, 2}{3, 4}$   |
| $\frac{X}{Y}$ | JP 06-122993 A (Toyoda Automatic Loom Works,<br>Ltd.),<br>06 May 1994 (06.05.1994),<br>claims; paragraphs [0014] to [0026]; fig. 8<br>(Family: none)                                                | $\frac{1, 2}{3, 4}$   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 August, 2012 (13.08.12)

Date of mailing of the international search report  
21 August, 2012 (21.08.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2012/066641

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | WO 2011/033774 A1 (Toyo Kohan Co., Ltd.),<br>24 March 2011 (24.03.2011),<br>paragraphs [0015] to [0021]; claims<br>(Family: none) | 3, 4                  |
| Y         | JP 10-212595 A (Katayama Special Industries,<br>Ltd.),<br>11 August 1998 (11.08.1998),<br>claims<br>(Family: none)                | 3, 4                  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C10/28 (2006.01)i, B60K15/04 (2006.01)i, C25D5/50 (2006.01)i, F16L9/02 (2006.01)i, F16L58/08 (2006.01)i, H01M2/02 (2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C10/28, B60K15/04, C25D5/50, F16L9/02, F16L58/08, H01M2/02

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 2 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 2 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------|
| <u>X</u>        | JP 06-002104 A (東洋鋼板株式会社) 1994.01.11,<br>【特許請求の範囲】、【0017】、【0021】 - 【0023】、 | <u>1, 2</u>    |
| Y               | 【0029】<br>& US 5587248 A & US 5679181 A & AU 4128293 A & CN 1082988 A      | 3, 4           |
| <u>X</u>        | JP 61-235594 A (日新製鋼株式会社) 1986.10.20,<br>特許請求の範囲、第3 - 4 頁                  | <u>1, 2</u>    |
| Y               | (ファミリーなし)                                                                  | 3, 4           |

☒ 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

1 3 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

称屋 健太郎

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

3 6 3 5

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                              |                |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| <u>X</u>              | JP 06-122993 A (株式会社豊田自動織機製作所) 1994.05.06,<br>【特許請求の範囲】，【0014】－【0026】，【図8】   | <u>1, 2</u>    |
| Y                     | (ファミリーなし)                                                                    | 3, 4           |
| Y                     | WO 2011/033774 A1 (東洋鋼板株式会社) 2011.03.24,<br>[0015]－[0021]，請求の範囲<br>(ファミリーなし) | 3, 4           |
| Y                     | JP 10-212595 A (片山特殊工業株式会社) 1998.08.11,<br>【特許請求の範囲】<br>(ファミリーなし)            | 3, 4           |