

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-68102  
(P2009-68102A)

(43) 公開日 平成21年4月2日(2009.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 0 2 Z	3 D 0 3 8
C 2 3 C 2/08 (2006.01)	C 2 3 C 2/08	4 F 1 0 0
C 2 2 C 38/58 (2006.01)	C 2 2 C 38/58	4 K 0 2 7
C 2 2 C 13/00 (2006.01)	C 2 2 C 13/00	
B 3 2 B 15/01 (2006.01)	B 3 2 B 15/01 C	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 35 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-266715 (P2007-266715)	(71) 出願人 503378420 新日鐵住金ステンレス株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日 平成19年10月12日(2007.10.12)	
(31) 優先権主張番号 特願2006-314725 (P2006-314725)	(74) 代理人 100099759 弁理士 青木 篤
(32) 優先日 平成18年11月21日(2006.11.21)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(74) 代理人 100077517 弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号 特願2007-216195 (P2007-216195)	(74) 代理人 100087413 弁理士 古賀 哲次
(32) 優先日 平成19年8月22日(2007.8.22)	(74) 代理人 100113918 弁理士 亀松 宏
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(74) 代理人 100140121 弁理士 中村 朝幸
	(74) 代理人 100111903 弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩害耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車用燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板および拡管加工性に優れた自動車給油管用表面処理ステンレス鋼溶接管

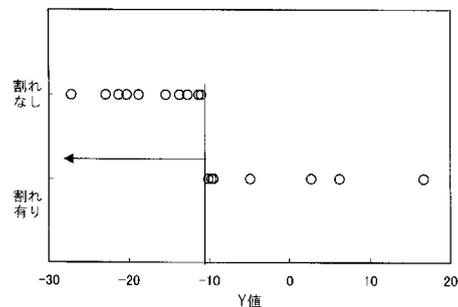
(57) 【要約】

【課題】 塩害環境での耐食性、溶接部信頼性に優れた自動車用燃料タンク用あるいは燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板および自動車給油管用表面処理ステンレス鋼溶接管を提供する。

【解決手段】 C: 0.030%、Si: 2.00%、Mn: 2.00%、P: 0.050%、S: 0.010%、N: 0.030%、Al: 0.010~0.100%、Cr: 10.00~25.00%を含有し、加えてNi: 4.00%、Cu: 2.00%、Mo: 2.00%、V: 1.00%の1種または2種以上とTi: 0.01~0.30%、Nb: 0.01~0.30%の1種または2種を含有し、Y値が-10.4以下であるステンレス鋼板基材の表面に、主としてSnからなり付着量が10~200g/m<sup>2</sup>以下の防食めっき層あるいは主としてSn+Zn: 0.8~10.0%からなり付着量が10~200g/m<sup>2</sup>の防食めっき層を有する。

【選択図】 図5

図5



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

質量%で、C：0.030%、Si：2.00%、Mn：2.00%、P 0.050%、S：0.0100%、N：0.030%、Al：0.010~0.100%、Cr：10.00~25.00%を含有し、加えてNi：0.10~4.00%、Cu：0.10~2.00%、Mo：0.10~2.00%、V：0.10~1.00%の1種または2種以上とTi：0.01~0.30%、Nb：0.01~0.30%の1種または2種を含有し、残部が不可避的不純物とFeより成り、(1)式で定義されるY値が-10.4以下であるステンレス鋼板基材の表面に、Snおよび不可避的不純物からなり付着量が10g/m<sup>2</sup>以上200g/m<sup>2</sup>以下である防食めっき層を有することを特徴とする塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

10

(1)式：
$$Y = 3.0[Ni] + 30[C] + 30[N] + 0.5[Mn] + 0.3[Cu] - 1.1[Cr] - 2.6[Si] - 1.1[Mo] - 0.6([Nb] + [Ti]) - 0.3([Al] + [V])$$

## 【請求項2】

質量%で、C：0.030%、Si：2.00%、Mn：2.00%、P 0.050%、S：0.0100%、N：0.030%、Al：0.010~0.100%、Cr：10.00~25.00%を含有し、加えてNi：0.10~4.00%、Cu：0.10~2.00%、Mo：0.10~2.00%、V：0.10~1.00%の1種または2種以上とTi：0.01~0.30%、Nb：0.01~0.30%の1種または2種を含有し、残部が不可避的不純物とFeより成り、(1)式で定義されるY値が-10.4以下であるステンレス鋼板基材の表面に、Zn：0.8~10.0%と残部がSnおよび不可避的不純物からなり付着量が10g/m<sup>2</sup>以上200g/m<sup>2</sup>以下である防食めっき層を有することを特徴とする塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

20

(1)式：
$$Y = 3.0[Ni] + 30[C] + 30[N] + 0.5[Mn] + 0.3[Cu] - 1.1[Cr] - 2.6[Si] - 1.1[Mo] - 0.6([Nb] + [Ti]) - 0.3([Al] + [V])$$

## 【請求項3】

質量%で、C：0.0100%、Si：1.00%、Mn：1.00%、P 0.050%、S：0.0100%、N：0.0200%、Al：0.010~0.100%、Cr：10.00~25.00%を含有し、加えて(Ti+Nb)/(C+N)：5.0~30.0を満たすTi、Nbの1種または2種を含有し、残部が不可避的不純物とFeより成り、(1)式で定義されるY値が-10.4以下であるステンレス鋼板基材の表面に、Snおよび不可避的不純物からなり付着量が10g/m<sup>2</sup>以上200g/m<sup>2</sup>以下である防食めっき層を有することを特徴とする塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

30

(1)式：
$$Y = 3.0[Ni] + 30[C] + 30[N] + 0.5[Mn] + 0.3[Cu] - 1.1[Cr] - 2.6[Si] - 1.1[Mo] - 0.6([Nb] + [Ti]) - 0.3([Al] + [V])$$

40

## 【請求項4】

質量%で、C：0.0100%、Si：1.00%、Mn：1.00%、P 0.050%、S：0.0100%、N：0.0200%、Al：0.010~0.100%、Cr：10.00~25.00%を含有し、加えて(Ti+Nb)/(C+N)：5.0~30.0を満たすTi、Nbの1種または2種を含有し、残部が不可避的不純物とFeより成り、(1)式で定義されるY値が-10.4以下であるステンレス鋼板基材の表面に、Zn：0.8~10.0%と残部がSnおよび不可避的不純物からなる防食めっき層を、溶融めっき法によって付着量10g/m<sup>2</sup>以上200g/m<sup>2</sup>以下で形成させたことを特徴とする塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用

50

および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

(1)式： $Y = 3.0 [Ni] + 30 [C] + 30 [N] + 0.5 [Mn] + 0.3 [Cu] - 1.1 [Cr] - 2.6 [Si] - 1.1 [Mo] - 0.6 ([Nb] + [Ti]) - 0.3 ([Al] + [V])$

【請求項5】

質量%で、C：0.0100%、Si：0.60%、Mn：0.60%、P 0.040%、S：0.0050%、N：0.0150%、Al：0.010~0.100%、Cr：10.00~25.00%を含有し、加えて(Ti+Nb)/(C+N)：5.0~30.0を満たすTi、Nbの1種または2種を含有し、残部が不可避的不純物とFeより成り、(1)式で定義されるY値が-10.4以下であるステンレス鋼板基材の表面に、Snおよび不可避的不純物からなり付着量が10g/m<sup>2</sup>以上200g/m<sup>2</sup>以下である防食めっき層を有することを特徴とする塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

10

(1)式： $Y = 3.0 [Ni] + 30 [C] + 30 [N] + 0.5 [Mn] + 0.3 [Cu] - 1.1 [Cr] - 2.6 [Si] - 1.1 [Mo] - 0.6 ([Nb] + [Ti]) - 0.3 ([Al] + [V])$

【請求項6】

質量%で、C：0.0100%、Si：0.60%、Mn：0.60%、P 0.040%、S：0.0050%、N：0.0150%、Al：0.010~0.100%、Cr：10.00~25.00%を含有し、加えて(Ti+Nb)/(C+N)：5.0~30.0を満たすTi、Nbの1種または2種を含有し、残部が不可避的不純物とFeより成り、(1)式で定義されるY値が-10.4以下であるステンレス鋼板基材の表面に、Zn：0.8~10.0%と残部がSnおよび不可避的不純物からなり付着量が10g/m<sup>2</sup>以上200g/m<sup>2</sup>以下である防食めっき層を有することを特徴とする塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

20

(1)式： $Y = 3.0 [Ni] + 30 [C] + 30 [N] + 0.5 [Mn] + 0.3 [Cu] - 1.1 [Cr] - 2.6 [Si] - 1.1 [Mo] - 0.6 ([Nb] + [Ti]) - 0.3 ([Al] + [V])$

【請求項7】

請求項1, 3, 5のいずれかに記載のステンレス鋼板基材に、さらに、質量%で、B：0.0002~0.0020%含有することを特徴とする塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

30

【請求項8】

請求項2, 4, 6のいずれかに記載のステンレス鋼板基材に、さらに、質量%で、B：0.0002~0.0020%含有することを特徴とする塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

【請求項9】

質量%で、C：0.0100%、Si：0.60%、Mn：0.60%、P 0.040%、S：0.0050%、N：0.0150%、Al：0.010~0.100%、Cr：10.00~25.00%を含有し、加えて(Ti+Nb)/(C+N)：5.0~30.0を満たすTi、Nbの1種または2種を含有し、残部が不可避的不純物とFeより成り、(1)式で定義されるY値が-10.4以下であり、フェライト単相の金属組織を有し、平均r値が1.4以上、全伸びが30%以上を有するステンレス鋼板基材の表面に、Snおよび不可避的不純物からなり、付着量が10g/m<sup>2</sup>以上200g/m<sup>2</sup>以下である防食めっき層を有することを特徴とする塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

40

50

(1)式： $Y = 3.0 [Ni] + 30 [C] + 30 [N] + 0.5 [Mn] + 0.3 [Cu] - 1.1 [Cr] - 2.6 [Si] - 1.1 [Mo] - 0.6 ([Nb] + [Ti]) - 0.3 ([Al] + [V])$

【請求項10】

質量%で、C：0.0100%、Si：0.60%、Mn：0.60%、P：0.040%、S：0.0050%、N：0.0150%、Al：0.010～0.100%、Cr：10.00～25.00%を含有し、加えて(Ti+Nb)/(C+N)：5.0～30.0を満たすTi、Nbの1種または2種を含有し、残部が不可避的不純物とFeより成り、(1)式で定義されるY値が-10.4以下であり、フェライト単相の金属組織を有し、平均r値が1.4以上、全伸びが30%以上を有するステンレス鋼板基材の表面に、Zn：0.8～10.0%と残部がSnおよび不可避的不純物からなり付着量が10g/m<sup>2</sup>以上200g/m<sup>2</sup>以下である防食めっき層を有することを特徴とする塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

10

(1)式： $Y = 3.0 [Ni] + 30 [C] + 30 [N] + 0.5 [Mn] + 0.3 [Cu] - 1.1 [Cr] - 2.6 [Si] - 1.1 [Mo] - 0.6 ([Nb] + [Ti]) - 0.3 ([Al] + [V])$

【請求項11】

防食めっき層の上に化成処理皮膜を形成させた請求項1から10のいずれかに記載の塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

20

【請求項12】

防食めっき層あるいは化成処理皮膜の上に摩擦係数が0.15以下となる可水溶性潤滑皮膜を形成させたことを特徴とする請求項1から11のいずれかに記載の塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

【請求項13】

請求項9、10のいずれかに記載の表面処理ステンレス鋼板を素材とする溶接管であって、溶接部のビッカース硬さH<sub>VW</sub>と母材部のビッカース硬さH<sub>VM</sub>との硬度差H<sub>V</sub>(=H<sub>VW</sub>-H<sub>VM</sub>)が10～40の範囲で、溶接部のビード厚さT<sub>W</sub>と母材部の肉厚T<sub>M</sub>との比RT(=T<sub>W</sub>/T<sub>M</sub>)が1.05～1.3であることを特徴とする拡管加工性に優れた自動車給油管用表面処理ステンレス鋼溶接管。

30

【請求項14】

成形、溶接、矯正後の溶接管母材部の円周方向伸びが15%以上であることを特徴とする請求項13に記載の拡管加工性に優れた自動車給油管用表面処理ステンレス鋼溶接管。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塩害環境における耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用の表面処理ステンレス鋼板および拡管加工性に優れた自動車給油管用表面処理ステンレス鋼溶接管に関する。

40

【背景技術】

【0002】

昨今の環境保護やライフサイクルコスト低減のニーズから、燃料タンクや燃料パイプ(フューエルインレットパイプと称される給油管およびフューエルラインと称される燃料配管を称す)などの燃料系部品でも燃料透過防止性、長寿命化といった特性が要求される。

【0003】

自動車用の燃料タンクあるいは燃料パイプには、米国の法規制で15年間もしくは15万マイル走行の間の長期寿命保証が義務付けられ、これを満たすための燃料系部品が、めっき普通鋼材、樹脂、ステンレス鋼の3素材について開発されてきている。

50

## 【0004】

めっき普通鋼材、樹脂、ステンレス鋼の3素材のうち、樹脂についてはリサイクル性が問題であり、めっき普通鋼材については将来普及されるバイオ燃料に対する耐久性が懸念される嫌いがある。一方、ステンレス鋼に関しては、鉄系素材としてのリサイクル容易性やバイオ燃料に対する十分な耐食性を有する利点があり、既に燃料パイプ用の素材として実用化されてきている。

## 【0005】

しかしながら、ステンレス鋼は、単独では、燃料タンクや燃料パイプに適用するには塩害環境における耐食性が必ずしも十分とは言えないと評価されている。すなわち、融雪塩に曝される場合を模擬した実験室促進試験において、SUS436Lなどのフェライト系ステンレス鋼では隙間構造部あるいは溶接構造部において隙間腐食が生じ、SUS304Lなどのオーステナイト系ステンレス鋼では溶接部などで応力腐食割れが生じるとの問題がある。

10

## 【0006】

この問題を克服するため、いくつかの防食技術が開発されてきた。

## 【0007】

例えば、特許文献1では、フェライト系ステンレス鋼板を素材として成形した燃料タンクの表面にカチオン電着塗装を施したり、溶接部に限定してジंकリッチ塗装を施したり、あるいは鋼板素材としてAlめっき層、Znめっき層あるいはZnとFe, Ni, Co, Mg, Cr, SnおよびAlの内の1種以上との合金からなるめっき層を形成させた鋼板を適用するといった防食方法が開示されている。

20

## 【0008】

また、特許文献2では、ステンレス鋼板を素材として成形した燃料タンクにZn含有量70%以下のZn含有塗料を塗布した燃料タンクが提示されている。

## 【0009】

また、特許文献3では、溶融アルミめっきを施した特定材質を有するフェライト系あるいはオーステナイト系のステンレス鋼板を素材として成形加工された燃料タンクが提示されている。

## 【0010】

しかしながら、カチオン電着塗装は被塗物を塗料溶液に浸漬して電着させる方法であり、給油管には実際に適用されている技術であるが、給油管のような小物は別にしても燃料タンクのように大きな浮力が生じるものに対しては適用困難であるとの問題がある。また、隙間開口量が小さく奥行きが大きい形状の隙間に対しては必ずしも十分な防食効果が得られないとの問題もある。

30

## 【0011】

また、ジंकリッチペイントに関してはカソード防食効果によって隙間内部の腐食を抑制することができるが、この種のZn含有塗料はZnを多量に含有し樹脂成分が相対的に少ないため、一般塗料に比べて塗膜密着性に劣る嫌いがある。特に過酷な塩害腐食試験において塗膜にブリストアが生成されたり、極端な場合には塗膜が剥離するという問題が生じる場合がある。塗膜密着性を改善しようとするれば、Zn含有量を低減するのが一手段となるが、これを行えば本来目的とするカソード防食効果が大きく毀損されてしまうとの問題がある。

40

## 【0012】

一方、アルミめっきステンレス鋼板に関しては、基材としてのステンレス鋼自体は問題ないものの、めっき層のアルミが現在普及しつつあるアルコール含有燃料に対して腐食され易いとの問題がある。アルミの腐食生成物は、フィルターや噴霧装置などの燃料供給系統部品に目詰まりを生じさせるなどの致命的トラブルの原因となる。また、アルミめっきは溶融めっき法で形成させるのが常套で、比較的高温で処理されるために溶融めっき時に脆弱な合金層が形成され、燃料タンクや燃料パイプに成形加工する段階で、合金層の破壊を起点としためっき層剥離やプレス割れが生じるとの問題もある。

50

## 【 0 0 1 3 】

このような Al や Zn に依存しない技術も開示されている。特許文献 4 では、Cr : 3 % 超 ~ 2 0 %、酸可溶 Al : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 1 0 % を含む鋼板に Ni , Co , Ni - Co 合金の拡散被覆層を介して Sn あるいは Sn - Zn 合金のめっき層を形成させることによってアルコールに対する耐食性が向上するとされている。しかしながら、高 Cr 含有量の鋼板に Sn あるいは Sn - Zn 合金をめっき層とする場合、溶接部に割れが生じる場合がある。

## 【 0 0 1 4 】

また、既に給油管には SUS 4 3 6 L ( 1 7 % Cr - 1 . 2 % Mo ) が適用され、カチオン電着塗装が施されて実車に搭載されているが、近年の Mo 高騰による素材コスト増が問題視されてきており、高価な Mo を含まないかあるいは Mo 含有量を低レベルに抑制し尚且つ SUS 4 3 6 L と同等の耐食性が得られる素材が要求されている。

## 【 0 0 1 5 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 2 7 7 9 9 2 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 4 - 1 1 5 9 1 1 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 3 - 2 2 1 6 6 0 号公報

【特許文献 4】特開昭 6 1 - 9 1 3 9 0 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 1 6 】

本発明は、塩害環境下での耐食性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用のステンレス鋼板素材および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼溶接管の提供を目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 7 】

本発明者らは、種々のステンレス鋼材について膨大な塩害腐食試験を行ってきた。その結果、付属部品の締結や溶接によって構成される隙間構造部あるいは溶接や口付けによる熱影響部における隙間腐食や応力腐食割れといった局部腐食の問題を克服するには、犠牲陽極を用いたカソード防食が不可欠であるとの結論に至った。

## 【 0 0 1 8 】

塩害環境においてカソード防食効果を奏する犠牲陽極材料として、Zn、Al、Mg が知られている。前述の従来技術においてもアルミめっき ( Al ) やジンクリッチ塗装 ( Zn ) という形態で提案されている。これら金属が優先的に腐食されるが故に基材が保護されるというカソード防食の原理に照らせば、これら金属は基材に比べて化学的に活性であると換言できる。このため、カソード防食効果は犠牲陽極材料が消耗され尽くすまでは維持される。しかし、消耗され尽くした後は、もはや防食効果は発現されない。すなわち、犠牲陽極材料を使って基材をカソード防食する場合、犠牲陽極材料の消耗寿命が燃料タンクあるいは燃料パイプの防食寿命を支配することとなる。

## 【 0 0 1 9 】

消耗寿命を延長するには、犠牲陽極材料の質量を増大させれば良い。最も過酷な塩害環境を想定した試験で犠牲陽極材料の消耗速度を求めて 1 5 年間に渡って消耗され尽くせないだけの十分な量の犠牲陽極を燃料タンクあるいは燃料パイプに付けておけばよい。しかしながら、このような考え方で既に公知とされる Zn を使うとすれば、ジンクリッチ塗装を例に挙げれば 1 0 0 μ m を超える厚膜を確保する必要があり、Zn をめっきする場合においても 5 0 μ m を超える厚めっきが必要となる。このような条件は Zn を実用的犠牲陽極材料として選択する根拠にはなり得ない。Mg は、Zn と同程度以上の所要量が必要である上、めっきや塗装などの形態で適用することができず Zn より利用し難い。Al に関しては、Zn や Mg に比べれば消耗速度が小さい。Al めっきは、めっき厚み 1 0 μ m 以下でも十分な塩害腐食防止効果が期待できる。しかし、前述のような加工性やアルコール燃料による腐食の問題があつて実用化には不向きであり、特に後者の問題は致命的である

10

20

30

40

50

。

## 【0020】

したがって、従来公知のZn, Mg, Al以外の犠牲陽極材料を見出す必要がある。その材料は、消耗寿命が十分に長く、かつ塩害環境においてステンレス鋼基材より電気化学的に活性でなければならない。加えて、燃料タンクあるいは燃料パイプの内面の燃料環境においても殆ど腐食しないことが必要である。

## 【0021】

本発明者らが種々検討した結果、これら条件を満たせる最も好適な犠牲陽極材料としてSnあるいはSnを主体として少量かつ適量のZnを含有させた金属が最も有用であるとの知見を得た。

10

## 【0022】

犠牲陽極の主成分となるSnは、基材が普通鋼の場合とは異なって、ステンレス鋼に対しては塩害環境でカソード防食効果を奏することを知見した。同じくカソード防食が可能なZnなどに比べて消耗寿命が長いという利点があり、長期防錆という本願の目的に最も有用な金属種として評価できた。また、燃料タンクあるいは燃料パイプ内面のバイオ燃料環境においても十分な耐食性を発現し得る金属種であると評価できた。さらに、実施形態としても、長期防錆に必要とされる付着量を十分に確保できる溶融めっき法が工業的に確立されているという点も実用性を高める大きな利点として評価できた。加えて、ステンレス鋼に対して溶融めっきを施す場合に行う前処理として用いるのが望ましいNiめっきあるいはFe-Niめっきも、Snと同様に、塩害環境においてステンレス鋼基材より電気化学的に活性であり有機酸を含有する劣化ガソリンあるいはバイオ燃料の環境でも十分な耐食性を有することを知見した。このことは、Snが消耗された後もNiやFe-Niの露出によって耐食性が急に劣化することがないことを保証し得るものとして評価できた。

20

## 【0023】

これらのことを、より具体的に説明する。

## 【0024】

本発明者らは、先ず、実際の塩害環境を模擬する複合サイクル腐食試験（塩水噴霧：5% NaCl噴霧35 × 2 Hr、乾燥：相対湿度20%、60 × 4 Hr、湿潤：相対湿度90%、50 × 2 Hrの繰り返し）において、金属材料が最も腐食される段階が乾燥過程もしくは乾燥後の湿潤過程であることを解明した。このような過程において金属材料表面が曝されている環境条件としては、塩化物濃度が飽和に達し、かつ温度も高温となっている。このことを踏まえて、50の飽和NaCl溶液中での各種金属材料の腐食電位を計測した。結果の一例を図1に示す。

30

## 【0025】

17%Cr系ステンレス鋼の腐食電位は、0 ~ +0.1V vs. SCEである。Snは-0.55V vs. SCE程度とステンレス鋼より低い値を示す。このことは、ステンレス鋼とSnを接触させた場合、Snが犠牲陽極として作用しステンレス鋼が防食されることを意味する。Znは腐食電位が-1.0V vs. SCE程度であり、ステンレス鋼より十分に低電位である。SnにZnを8%含有させたSn-8Zn合金は、試験初期において-1.0V vs. SCE程度のZnと同等レベルの電位を示すがZnが消耗されるに伴ってSnの腐食電位に近付いていく。Alも腐食電位は-0.8V vs. SCE程度でありステンレス鋼より十分に低電位である。Niについても-0.2V vs. SCE程度の値を示しステンレス鋼の電位よりも低い。これらより、17Cr系ステンレス鋼より、Sn, Zn, Sn-8Zn, Al, Niの全てが化学的に活性であると言え、犠牲防食作用を奏することが明らかである。

40

## 【0026】

一方、普通鋼については、腐食電位が-0.7V vs. SCE程度である。この値をZn, Al, Ni, Snの電位と比較すると、電位序列はNi > Sn > 普通鋼 > Al, Znとなり、普通鋼に対しては、Sn, Niは犠牲陽極として作用しないのみならず、かえって普通鋼の腐食を促進するものであることが明らかである。

50

## 【0027】

このように、普通鋼に対する作用とは異なりSnあるいはSn-Zn合金ひいてはNiさえもステンレス鋼に対して犠牲防食効果を及ぼす。したがって、これら金属をステンレス鋼基材に配することによって基材の腐食を防止できるのである。しかしながら、これら犠牲陽極材料が短期間に消耗され尽くすのであれば、その効果は十分とは言えない。

## 【0028】

そこで、本発明者らは、腐食電位測定に加えて、50 の飽和NaCl溶液中においてステンレス鋼と電池が形成された状態での各種金属材料の腐食速度を測定した。結果の一例を図2に示す。

## 【0029】

Snの腐食速度は極めて低レベルで、Alと同程度である。一方、Znについては塩害環境において激しく腐食されることが明らかである。本発明者らは、各種金属板の複合サイクル試験データを採取し複合サイクル試験による腐食損耗寿命と前記腐食速度データとの相関性を見出し、その相関関係を用いて、15年防錆が達成可能と判断される180日間の複合サイクル腐食試験において消耗され尽くさないために必要とされる当該試験における許容腐食速度を、 $0.12 \mu\text{m/hr}$ として設定した。Snの腐食速度は、この約3分の1の値を呈しており、十分に満足すべき耐食性が得られた。一方、Znはこの許容値を遥かに超えており、半年間の複合サイクル腐食試験においてZnが消耗され尽くさないためには、少なくとも $50 \mu\text{m}$ を超える厚みが必要となり実用的でない。AlはSnとほぼ同程度の腐食速度を呈しており、塩害腐食問題に限って言えば犠牲陽極材料として有用であると言えるが、燃料タンクあるいは燃料パイプの内面におけるアルコール燃料に対する耐食性が不十分であるため実用的とは言えない。

## 【0030】

Znは腐食速度が大き過ぎる難点はあるが、単に電位を低下させる効果のみならず乾湿繰り返し条件においてはZnの腐食生成物が腐食液のpHを上昇させて腐食を抑制する効果も有する。このことから、Snをベースとして適量のZnを含有させたSn-Zn系合金も有用と想定され、17Cr系ステンレス鋼板にSn-Zn合金をめっきしたサンプルにシーム溶接を施し複合サイクル腐食試験に供して防錆性を評価した。結果を図3に示す。Zn含有量が10%を超えるとZnの腐食が支配的になってめっき層が早期に消耗するため防錆性が不十分であるが、Zn含有量1~10%のSn-Zn合金はSnと同等レベル以上の防錆性が発現された。

## 【0031】

SnあるいはSn-Zn合金をステンレス鋼基材に対してめっき法で配する場合、前記した半年間の複合サイクル腐食試験で耐食性を確保するためには付着量として $10 \text{g/m}^2$ 以上が必要であり、このめっき付着量を工業的に確保するには溶融めっきが好適であると結論した。

## 【0032】

次に、本発明者らは、塩害環境のみならず劣化ガソリンあるいはアルコール燃料に対するSn系めっき金属の腐食特性についても検討を加えた。0.01%ギ酸と0.01%酢酸および0.01%NaClを含有する50 の溶液中、および3%水を含有する60 のエタノール溶液における腐食速度を測定した。結果の一例を図4に示す。

## 【0033】

Alはエタノール中での腐食が激しく、Znは有機酸含有環境での腐食が問題である。一方、Snはエタノール環境はもとより劣化ガソリン環境でも腐食速度が小さく、満足すべき耐食性が得られる。Sn-Zn系合金はZnの含有量が多くなると合金中Znの腐食が問題となるが、含有量が10%以下であれば殆どSnと同等レベルの耐食性が得られる。フィルターや噴射部品などの燃料供給システムにおける目詰まり問題を回避するための腐食速度は可及的に低レベルでなければならないが、その許容値としては従来使用されてきたターンメタル(Pb-Sn合金)の劣化ガソリン(非アルコール)環境を模擬した0.01%ギ酸と0.01%酢酸および0.01%NaClを含有する50 の水溶液中での腐

10

20

30

40

50

食速度を基準として、上限値を  $10 \text{ mg} / \text{m}^2 / \text{hr}$  として設定した。なお、ステンレス鋼自体は当該環境において腐食は生じない。

【0034】

このように、SnあるいはSn-Zn合金の溶融めっきによって、ステンレス鋼の塩害腐食問題が解消されることが明らかになった。

【0035】

しかしながら、ステンレス鋼基材にめっきされたSnあるいはSn-Zn合金は、別の問題を引き起こす。その問題は、溶接割れである。すなわち、SnあるいはSn-Zn合金をめっきした状態でシーム溶接、プロジェクション溶接、スポット溶接、TIG溶接やMIG溶接や高周波溶接、あるいはロウ付けを行うと溶接部あるいはロウ付け部に割れが生じる。シーム溶接、プロジェクション溶接、スポット溶接TIG溶接やMIG溶接や高周波溶接、あるいはロウ付けは燃料タンクや燃料パイプの生産の必須工程であり、この際に割れが生じるのであれば、いかに塩害腐食が防止できる素材であっても、また、いかにアルコール耐食性が優れていても、燃料タンクや燃料パイプ用素材としては成立し得ない。

10

【0036】

本発明者らが鋭意研究した結果、この割れは、溶接あるいはロウ付け時の入熱で液体化したSnあるいはSn-Zn合金が熱影響によって粗粒化した基材の粒界に進入して粒界強度を低下させつつ、温度降下にもなって付加される引張残留応力の条件下で基材熱影響部の表面から開口して割れていく、いわゆる液体金属脆化であることがわかった。そもそもSnやSn-Zn合金が低融点金属であることが致命的であるが、液体金属脆化は素材と液体金属種の組み合わせによって感受性が異なるとされてきている。ステンレス鋼に関して、Snによる液体金属脆化は全く知られていないため、本発明者らはステンレス鋼基材の合金組成の視点から割れ感受性との関係について探索した。すなわち、数種の合金組成のステンレス鋼基材にSnを溶融めっきした板材を用いてシーム溶接を施し割れ有無を評価した。その結果、単純にCrだけを含有した鋼では割れが生じずNiの含有量が多いと割れが生じ易いことが明らかとなり、割れ感受性が鋼組成に依存することを知見した。これを踏まえて、さらに主要な合金の組成を変化させたステンレス鋼材を用いてシーム溶接試験を追加し、割れが生じないための必要な鋼組成条件を合金元素含有量の回帰式として決定したのである。すなわち、図5に示すように、ステンレス鋼基材の鋼組成が(1)

20

30

(1)式で定義されるY値が-10.4以下の条件を満たす必要がある。

【0037】

(1)式：
$$Y = 3.0[\text{Ni}] + 3.0[\text{C}] + 3.0[\text{N}] + 0.5[\text{Mn}] + 0.3[\text{Cu}] - 1.1[\text{Cr}] - 2.6[\text{Si}] - 1.1[\text{Mo}] - 0.6([\text{Nb}] + [\text{Ti}]) - 0.3([\text{Al}] + [\text{V}])$$

Snによる液体金属脆化の機構については必ずしも明らかではないが、(1)式においてY値を増大させる元素が全てオーステナイト安定化元素でありY値を低減する元素が全てフェライト安定化元素であること、また、(1)式における各元素の係数が相安定化能の序列とほぼ一致することから、脆化感受性はフェライトとオーステナイトの相バランスによって支配されると推察される。すなわち、フェライト/フェライト粒界、フェライト/オーステナイト粒界、オーステナイト/オーステナイト粒界の3者で液体Snの侵入し易さが異なるために相バランスの違いによって割れ感受性が影響されるものと推察され、オーステナイト相が少なくフェライト相が多いほどSnの液体金属脆化に対して抵抗性を有する素材であるとみなされる。

40

【0038】

しかしながら、主要な合金元素から算出されるY値が所定の値であっても、不純物元素であるP、Sの含有量が高い場合には液体金属脆化割れ感受性を皆無にするには至らない。すなわち、図6に示すように、P含有量が0.050%を超える場合、あるいはS含有量が0.010%を超える場合に、割れが認められた。これら元素は粒界強度を低下させる作用を奏するためと推察される。したがって、Y値が所定の条件を満たすと共にP、S

50

の含有量を許容限界レベル以下に規定することによって始めて、S n系めっきを施しても液体金属脆化を起こさず溶接部信頼性を満足する燃料タンクあるいは燃料パイプ用途の素材となり得るのである。

#### 【0039】

さらに、燃料タンクへの加工工程で重視しておくべき特性として、プレス加工性が挙げられる。これらプレス成形性をはじめとした冷間加工性は素材自体の材質特性と素材表面の摺動抵抗が支配因子となる。S nは軟質金属であるためS n系めっき層表面の摺動抵抗は十分に小さい。このため、ステンレス鋼基材が具備すべき冷間加工性は、めっきを施さないステンレス鋼板に比べて緩和されるという利点がある。これを踏まえて、S n系めっき層の存在を前提とした基材に必要な材質特性を設定したものである。

10

#### 【0040】

また、給油管への加工においては、拡管加工、曲げ加工が施され、拡管加工性については、基材の材質特性に加え、裸のフェライト系ステンレス鋼溶接管と同様に、母材と溶接部の硬度や溶接ビード厚による強度バランスを適正な範囲にすることや、溶接管母材部の円周方向伸びを確保することが重要である。すなわち、S nめっきやS n - Z nめっきした0.8mm tの各種ステンレス鋼帯をロール成形により25.4mmの電縫溶接管を種々の造管条件、造管後矯正条件、溶接ビード切削条件で製造し、動粘度100mm<sup>2</sup>/s(40)程度の潤滑油を用い、テーパ角度20°のパンチで、外径が30、38、45、51の同軸拡管とオフセット量6mmの偏芯拡管51の5工程で拡管加工し、全工程での割れ有無により拡管加工性を評価した結果、図7や図8に示すように、溶接部のピッカース硬さH<sub>vW</sub>と母材部のピッカース硬さH<sub>vM</sub>との硬度差H<sub>v</sub>(=H<sub>vW</sub>-H<sub>vM</sub>)が10~40の範囲で、溶接部のビード厚さT<sub>W</sub>と母材部の肉厚T<sub>M</sub>との比RT(=T<sub>W</sub>/T<sub>M</sub>)が1.05~1.3の範囲に規定することや、成形、溶接、矯正後の溶接管母材部の円周方向伸びが15%以上に規定することによって、素管の2倍以上の拡管や偏芯拡管が可能な表面処理ステンレス鋼溶接管となり得るのである。

20

#### 【0041】

本発明は前記知見に基づいて構成したものであり、その要旨は以下の通りである。

(1)質量%で、C: 0.030%、Si: 2.00%、Mn: 2.00%、P 0.050%、S: 0.0100%、N: 0.030%、Al: 0.010~0.100%、Cr: 10.00~25.00%を含有し、加えてNi: 0.10~4.00%、Cu: 0.10~2.00%、Mo: 0.10~2.00%、V: 0.10~1.00%の1種または2種以上とTi: 0.01~0.30%、Nb: 0.01~0.30%の1種または2種を含有し、残部が不可避的不純物とFeより成り、(1)式で定義されるY値が-10.4以下であるステンレス鋼板基材の表面に、S nおよび不可避的不純物からなり付着量が10g/m<sup>2</sup>以上200g/m<sup>2</sup>以下である防食めっき層を有することを特徴とする塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

30

#### 【0042】

(1)式:  $Y = 3.0 [Ni] + 3.0 [C] + 3.0 [N] + 0.5 [Mn] + 0.3 [Cu] - 1.1 [Cr] - 2.6 [Si] - 1.1 [Mo] - 0.6 ([Nb] + [Ti]) - 0.3 ([Al] + [V])$

40

(2)質量%で、C: 0.030%、Si: 2.00%、Mn: 2.00%、P 0.050%、S: 0.0100%、N: 0.030%、Al: 0.010~0.100%、Cr: 10.00~25.00%を含有し、加えてNi: 0.10~4.00%、Cu: 0.10~2.00%、Mo: 0.10~2.00%、V: 0.10~1.00%の1種または2種以上とTi: 0.01~0.30%、Nb: 0.01~0.30%の1種または2種を含有し、残部が不可避的不純物とFeより成り、上記(1)式で定義されるY値が-10.4以下であるステンレス鋼板基材の表面に、Z n: 0.8~10.0%と残部がS nおよび不可避的不純物からなり付着量が10g/m<sup>2</sup>以上200g/m<sup>2</sup>以下である防食めっき層を有することを特徴とする塩害環境での耐食性および溶接部信頼性

50

に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

(3) 質量%で、C: 0.0100%、Si: 1.00%、Mn: 1.00%、P: 0.050%、S: 0.0100%、N: 0.0200%、Al: 0.010~0.100%、Cr: 10.00~25.00%を含有し、加えて $(Ti + Nb) / (C + N) : 5.0 \sim 30.0$ を満たすTi, Nbの1種または2種を含有し、残部が不可避的不純物とFeより成り、上記(1)式で定義されるY値が-10.4以下であるステンレス鋼板基材の表面に、Snおよび不可避的不純物からなり付着量が $10 \text{ g/m}^2$ 以上 $200 \text{ g/m}^2$ 以下である防食めっき層を有することを特徴とする塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

10

(4) 質量%で、C: 0.0100%、Si: 1.00%、Mn: 1.00%、P: 0.050%、S: 0.0100%、N: 0.0200%、Al: 0.010~0.100%、Cr: 10.00~25.00%を含有し、加えて $(Ti + Nb) / (C + N) : 5.0 \sim 30.0$ を満たすTi, Nbの1種または2種を含有し、残部が不可避的不純物とFeより成り、上記(1)式で定義されるY値が-10.4以下であるステンレス鋼板基材の表面に、Zn: 0.8~10.0%と残部がSnおよび不可避的不純物からなる防食めっき層を、溶融めっき法によって付着量 $10 \text{ g/m}^2$ 以上 $200 \text{ g/m}^2$ 以下で形成させたことを特徴とする塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

(5) 質量%で、C: 0.0100%、Si: 0.60%、Mn: 0.60%、P: 0.040%、S: 0.0050%、N: 0.0150%、Al: 0.010~0.100%、Cr: 10.00~25.00%を含有し、加えて $(Ti + Nb) / (C + N) : 5.0 \sim 30.0$ を満たすTi, Nbの1種または2種を含有し、残部が不可避的不純物とFeより成り、上記(1)式で定義されるY値が-10.4以下であるステンレス鋼板基材の表面に、Snおよび不可避的不純物からなり付着量が $10 \text{ g/m}^2$ 以上 $200 \text{ g/m}^2$ 以下である防食めっき層を有することを特徴とする塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

20

(6) 質量%で、C: 0.0100%、Si: 0.60%、Mn: 0.60%、P: 0.040%、S: 0.0050%、N: 0.0150%、Al: 0.010~0.100%、Cr: 10.00~25.00%を含有し、加えて $(Ti + Nb) / (C + N) : 5.0 \sim 30.0$ を満たすTi, Nbの1種または2種を含有し、残部が不可避的不純物とFeより成り、(1)式で定義されるY値が-10.4以下であるステンレス鋼板基材の表面に、Zn: 0.8~10.0%と残部がSnおよび不可避的不純物からなり付着量が $10 \text{ g/m}^2$ 以上 $200 \text{ g/m}^2$ 以下である防食めっき層を有することを特徴とする塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

30

(7) 上記(1), (3), (5)のいずれかに記載のステンレス鋼板基材に、さらに、質量%で、B: 0.0002~0.0020%をさらに含有することを特徴とする塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

40

(8) 上記(2), (4), (6)のいずれかに記載のステンレス鋼板基材に、さらに、質量%で、B: 0.0002~0.0020%をさらに含有することを特徴とする塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

(9) 質量%で、C: 0.0100%、Si: 0.60%、Mn: 0.60%、P: 0.040%、S: 0.0050%、N: 0.0150%、Al: 0.010~0.100%、Cr: 10.00~25.00%を含有し、加えて $(Ti + Nb) / (C + N) : 5.0 \sim 30.0$ を満たすTi, Nbの1種または2種を含有し、残部が不可避的不純物とFeより成り、上記(1)式で定義されるY値が-10.4以下であり、フェラ

50

イト单相の金属組織を有し、平均 $r$ 値が1.4以上、全伸びが30%以上を有するステンレス鋼板基材の表面に、Snおよび不可避的不純物からなり、付着量が $10\text{ g/m}^2$ 以上 $200\text{ g/m}^2$ 以下である防食めっき層を有することを特徴とする塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

(10) 質量%で、C: 0.0100%、Si: 0.60%、Mn: 0.60%、P: 0.040%、S: 0.0050%、N: 0.0150%、Al: 0.010~0.100%、Cr: 10.00~25.00%を含有し、加えて $(Ti + Nb) / (C + N)$ : 5.0~30.0を満たすTi, Nbの1種または2種を含有し、残部が不可避的不純物とFeより成り、上記(1)式で定義される $Y$ 値が-10.4以下であり、フェライト单相の金属組織を有し、平均 $r$ 値が1.4以上、全伸びが30%以上を有するステンレス鋼板基材の表面に、Zn: 0.8~10.0%と残部がSnおよび不可避的不純物からなり付着量が $10\text{ g/m}^2$ 以上 $200\text{ g/m}^2$ 以下である防食めっき層を有することを特徴とする塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

10

(11) 防食めっき層の上に化成処理皮膜を形成させた前記(1)から(10)のいずれかに記載の塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

(12) 防食めっき層あるいは化成処理皮膜の上に摩擦係数が0.15以下となる可水溶性潤滑皮膜を形成させたことを特徴とする前記(1)から(11)のいずれかに記載の塩害環境での耐食性および溶接部信頼性に優れた自動車燃料タンク用および自動車燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板。

20

(13) 前記(9)、(10)のいずれかに記載の表面処理ステンレス鋼板を素材とする溶接管であって、溶接部のビッカース硬さ $Hv_W$ と母材部のビッカース硬さ $Hv_M$ との硬度差 $Hv (= Hv_W - Hv_M)$ が10~40の範囲で、溶接部のビード厚さ $T_W$ と母材部の肉厚 $T_M$ との比 $RT (= T_W / T_M)$ が1.05~1.3であることを特徴とする拡管加工性に優れた自動車給油管用表面処理ステンレス鋼溶接管。

(14) 成形、溶接、矯正後の溶接管母材部の円周方向伸びが15%以上であることを特徴とする前記(13)に記載の拡管加工性に優れた自動車給油管用表面処理ステンレス鋼溶接管。

30

【発明の効果】

【0043】

以上述べたように、本発明によって、塩害環境下での耐食性および溶接部信頼性に優れた燃料タンクおよび燃料パイプ用の表面処理ステンレス鋼板および塩害耐食性、溶接部信頼性、拡管加工性に優れた自動車給油管用表面処理ステンレス鋼溶接管が得られるので、産業上の効果は大きい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0044】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0045】

先ず、本発明における燃料タンクおよび燃料パイプ用表面処理ステンレス鋼板について説明する。

40

【0046】

ステンレス鋼板基材の成分について述べる。

【0047】

本発明における燃料系部品用の素材としては、Cr: 10.00~25.00%を含有するステンレス鋼板とする。Crは素材の耐食性を支配する主要元素であり、10.00%を下回るとSn系めっきを施しても十分な塩害腐食抵抗性が得られない。Sn系めっきを施してもシーム溶接、プロジェクション溶接やスポット溶接、TIG溶接やMIG溶接や高周波溶接あるいはロウ付けによって熱影響を受けた部位はめっきが損傷しており、こ

50

これらの部位における塩害環境下での耐食性は当該部位周辺のめっき層の犠牲溶解によって担保されなければならないが、基材のCr量が10.00%を下回ってしまうと基材の腐食電位がSnの腐食電位に近付いてSnと基材の電位差が小さくなったり、Snの電位より基材の電位が低くなってしまうため、犠牲防食効果が発現されなくなるためである。また、有機酸などを含有する内面腐食環境においても同様の現象が生じてくる。したがって、ステンレス鋼基材として具備すべき鋼成分要件の1つとして、Cr含有量が10.00%以上であることを必要とする。一方、Cr含有量の上限に関しては、プレス成形などの冷間加工性低下や素材コスト上昇の観点から制限すべきであり25.00%が実用上の限界である。

【0048】

加えて、Cr以外の主要合金元素の含有量が(1)式で定義されるY値が-10.4以下となるように調整されていなければならない。これは、Sn系めっきを前提とする本発明において最も重要な素材要件となる。すなわち、この条件は、燃料タンク形成や燃料パイプ形成に不可欠の溶接あるいは口ウ付け工程において液体金属脆化による割れを回避するために必要となる鋼成分要件である。Y値が-10.4を上回ると、SnあるいはZnが低融点であるが故に溶接熱影響部に液体金属脆化による割れが生じてしまう。このため、Y値は-10.4以下に制限する必要がある。

【0049】

(1) 式に含まれる合金元素の含有量の規定理由は以下の通りである。

【0050】

C、N：CおよびNは鋼板の延性を低下させプレス成形などの冷間加工性を劣化させると共に溶接部あるいは口ウ付け部における粒界腐食の原因となる元素である。加えて、オーステナイト安定化元素でありY値を増大させる作用を有する。したがって、これら元素の含有量は可及的低レベルに制限する必要がある、C、Nの上限を0.030%とする。Y値に影響する他元素とのバランスも考慮すると、Cの上限は0.0100%とするのが望ましく、Nの望ましい上限は0.0200%であり、より望ましくは0.0150%である。

【0051】

Si：Siはフェライト安定化元素でありY値を低減して液体金属脆化を抑制する作用を有するが、鋼板の延性を劣化させるため多量に含有させるべきではなく、上限を2.00%に、望ましくは1.00%に制限する。より望ましくは、上限を0.60%に制限するのがよい。

【0052】

Mn：Mnも鋼板の延性を劣化させる元素であり、オーステナイト安定化元素でY値を増大させるため、含有量の上限を2.00%に、望ましくは1.00%に制限する。より望ましくは、上限を0.60%に制限するのがよい。

【0053】

Ni：Niは、Mnと同様オーステナイト安定化元素でありY値を増大させるが、その効果はMnよりも大きい。このため、含有量の上限を4.00%に制限する。一方、Niは鋼板基材の耐食性を高めるのに有用な元素であるため、より高度の耐食性を追求して含有させても良い。その場合の下限含有量は0.10%とする。

【0054】

Cu：CuもNiと同様オーステナイト安定化元素でありY値を増大させるので、含有量の上限を2.00%に制限する。また、CuはNiと同様にその効果はNiより小さい。鋼板基材の耐食性を高めるのに有用な元素であるため、より高度の耐食性を追求して含有させても良い。その場合の下限含有量は0.10%とする。

【0055】

Mo：Moは、Siと同様にフェライト安定化元素でありY値を低減させるが、多量に含有させると基材の延性が劣化する。このため、含有量の上限を2.00%に制限する。なお、燃料パイプ用途の場合は、SUS436Lと比較されるコスト制約の観点から含有

10

20

30

40

50

量の上限を0.60%とすることが好ましい。一方、Moは基材の耐食性を向上させるのに極めて有用な元素でもあるため、より高度の耐食性を追求して含有させても良い。その場合の下限含有量は0.10%とする。

【0056】

V：Vは、Moと同様にフェライト安定化元素でありY値を低減させるが、多量に含有させると基材の延性が劣化する。このため、含有量の上限を1.00%に制限する。一方、VはMoと同様に基材の耐食性を向上させるのに有用な元素でもあるため、より高度の耐食性を追求して含有させても良い。その場合の下限含有量は0.10%とする。

【0057】

Al：Alは脱酸元素として有用であり、フェライト安定化元素でY値を低減するので、適量を含ませる。含有量の範囲としては0.010~0.100%を適正とした。

10

【0058】

Ti、Nb：Ti、Nbはフェライト安定化元素でありY値を低減する。C、Nを炭窒化物として固定して粒界腐食を抑制する作用も有する。このためTi、Nbの1種以上を0.01%を下限として含有させる。一方、鋼板基材の延性には有害であるため、含有量の上限を0.30%とする。Ti、Nbの適正含有量としてC、N合計含有量の5倍量以上かつ30倍量以下が望ましい。

【0059】

これら主要元素ほか、P、S、Bについては以下の理由で含有量を規定する。

【0060】

P：粒界に偏析して粒界強度を低下させ液体金属脆化割れ感受性を高める元素であり、本発明において取り扱いが極めて重要な元素の1つである。また、鋼板基材の延性を劣化させる元素でもある。このため、Pの含有量は可及的低レベルが望ましい。許容可能な含有量の上限を0.050%とする。望ましいPの上限值は0.040%であり、さらに望ましくは0.030%である。

20

【0061】

S：Pと同様に、液体金属脆化割れ感受性を高める元素であり、本発明において取り扱いが極めて重要な元素の1つである。また、鋼板基材の耐食性を劣化させる元素でもある。このため、Sの含有量は可及的低レベルが望ましい。許容可能な含有量の上限を0.010%とする。望ましいS含有量の上限值は0.0050%であり、さらに望ましくは0.0030%である。

30

【0062】

B：低温脆化あるいは2次加工脆化に対する抵抗性を高める元素として有用である。しかしながら、多量に含有させると硼化物が析出して耐食性が劣化する。このため、含有させる場合の適正量は0.0002~0.0020%の範囲とする。

【0063】

さらに、前記ステンレス鋼板は(1)式の条件を満たすことに加えてフェライト単相の金属組織を有するのが望ましい。この理由は、前述のように、フェライト組織の方がSnの液体金属脆化に対して抵抗性を有するためである。また、オーステナイト相あるいはオーステナイトから変態したマルテンサイト相とフェライトの混合組織になると機械的特性の調整が困難となりプレス成形などの冷間加工性が劣化するためである。また、付随的理由として、オーステナイト相は塩化物環境で応力腐食割れ感受性を示す点が挙げられ、この点からもオーステナイト相は避けるのが望ましい。

40

【0064】

さらに、前記フェライト系ステンレス鋼板の材質特性は、プレス成形性の点から、平均r値が1.4以上、全伸びが30%以上の2要件を共に満たすことが望ましい。これらのうち1要件でも満足されない鋼板は、プレス成形や拡管加工の時に割れが生じ易くなって加工度がマイルドになるよう部品形状を変更したり潤滑を工夫する等の処置が必要になるためである。

【0065】

50

なお、前記材質特性はJIS Z 2201に規定される13B号試験片を用いた引張試験によって求められる。全伸びは、引張試験前後の標点間距離の変化量から求めるものとする。平均 $r$ 値は、 $(r_L + r_C + 2r_D) / 4$ で定義し、 $r_L$ 、 $r_C$ 、 $r_D$ は、それぞれ、圧延方向、圧延方向と直交する方向、圧延方向に対して45度の方向のランクフォード値である。加工硬化率は、30%および40%の引張歪を付与したときの応力をそれぞれ測定して2点間の勾配を算出することによって求める。

【0066】

次に、前記の条件を満たすステンレス鋼板に対して施す防食めっきについて説明する。

【0067】

防食めっきに用いる金属は、前記ステンレス鋼に対して電気化学的に卑であって犠牲防食効果を発現できなければならない。燃料タンクあるいは燃料パイプは、シーム溶接、プロジェクション溶接やスポット溶接あるいはロウ付けが施されるが、これらによって熱影響を受けた部位はめっきが消失する。めっき消失部位における塩害環境下での耐食性を確保するのは当該部位周辺のめっき層の犠牲防食効果に依る以外にないからである。

10

【0068】

本発明では、燃料タンクあるいは燃料パイプの外面の塩害環境における犠牲防食機能と消耗寿命、および燃料タンクあるいは燃料パイプの内面の燃料環境における耐食性を考慮して、SnおよびZnを主体としてZnを含むSn-Zn合金を選定する。前記の図1から図4に示すように、これらSnおよびSn-Zn合金は燃料タンクあるいは燃料パイプの外および内面の腐食環境において満足すべき性能を示す。ただし、Sn-Zn合金において、Zn含有量が10.0%を超えると、Znの溶出が顕在化し、燃料タンクあるいは燃料パイプの外および内面における腐食問題が現れるため、Sn-Zn合金におけるZn含有量は10.0%以下に制限する。また、Sn-Zn合金におけるZn含有量の下限は、めっき金属の電位が十分に低位となり且つ長期間維持される結果として良好な耐食性が得られる0.8%とし、適正範囲を0.8~10.0%として設定する。耐食性の点からSn-Zn合金におけるZn含有量の好ましい範囲は、3.0~10.0%であり、より望ましくは7.0~9.0%である。

20

【0069】

SnあるいはSn-Zn合金の不可避的不純物としては、被めっき材である鋼板もしくはプレめっきされた鋼板からめっき浴中に溶解されるFe、Ni、Crなど、めっき地金であるSnやZnの精錬不純物であるPb、Cd、Bi、Sb、Cu、Al、Mg、Ti、Siなどが挙げられるが、含有量としてはFe、Pb、Siが0.10%未満、Ni、Cr、Cd、Bi、Sb、Cu、Al、Mg、Ti、Siは0.01%未満が通例であり、めっき金属の防食性に影響を与えるものではない。なお、ここで言う含有量とは、めっき層中の値である。

30

【0070】

これらSn系防食金属は、前記ステンレス鋼基材表面に形成されるものとし、その付着量は $10\text{ g/m}^2$ 以上、 $200\text{ g/m}^2$ 以下とする。本発明では、無塗装の燃料タンクあるいは燃料パイプを想定しており、この場合、少なくとも防食めっき層が消失されない限り塩害耐食性が確保される。要求される防食期間は15年で、これに相当する複合サイクル試験の期間は180日であり、この期間で消失され尽くさない必要最小限度の付着量として $10\text{ g/m}^2$ を設定する。めっき付着量が大きければ、それに応じて防食寿命は延長されるが、 $200\text{ g/m}^2$ を超えると抵抗溶接に使用される電極の寿命が著しく短縮されて生産性が阻害される。このため、上限を $200\text{ g/m}^2$ に設定する。この付着量を確保する方法としては、溶融めっきが望ましい。

40

【0071】

なお、ここで規定するめっき付着量は片面に対する付着量であり、測定対象面をシールテープでマスキングしためっき板試料を10%NaOH溶液に浸漬して、測定対象面の反対面のめっき層のみを溶解した後に、シールテープを剥離して重量測定し、その後再度10%NaOH溶液に浸漬して測定対象面のめっき層を溶解した後、再度重量測定を行い、

50

これら重量変化から求めるものとして定義する。

【0072】

前記の防食金属の溶融めっきに先立って前記ステンレス鋼基材表面にプレめっき層を設けると、防食めっき層の密着性が向上してより望ましい形態となる。プレめっき金属種としてはNi, Co, Cuの単体あるいはFeとの合金などが適用できるが、本発明では、NiもしくはFe-Niを選定する。図1に示すように、Ni、Feはステンレス鋼より腐食電位が低く、かつ腐食され難い金属であるため、単に防食めっき層の密着性を向上させるだけでなく、Snが消耗された後もNiあるいはFe-Niの露出によって防食が可能であるとの耐食性からみた利点がある。プレめっきの付着量としては、 $0.01 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ 程度で十分である。

10

【0073】

前記要件を満たしたSn系めっきステンレス鋼板は、プレス加工やシーム溶接、スポット溶接、プロジェクション溶接といった溶接やロウ付け、あるいは金具の取り付けなどの通常の成形、組立工程を経て燃料タンクに成形される。また、給油管は、Sn系めっき鋼板を素材として造管された電縫溶接管、TIG溶接管あるいはレーザー溶接管を素材として拡管加工や曲げ加工などの冷間加工、プロジェクション溶接やロウ付けあるいは金具の取り付けなどの通常の成形、組立工程を経て成形される。また、燃料配管は、Sn系めっき鋼板を素材として造管された電縫溶接管、TIG溶接管あるいはレーザー溶接管を素材として曲げ加工などの冷間加工などの通常の成形、組立工程を経て成形される。

【0074】

20

成形された燃料タンクあるいは燃料パイプは、無塗装で車体に搭載できる。ただし、車種によっては車体に搭載した状態で燃料タンクが外部から見える場合があるため、意匠性の点から黒色塗装を施してもよい。また、燃料タンクあるいは燃料パイプの製造過程における溶接やロウ付けによってめっき層が損傷を受けるので、当該部位の耐食性をより確実なものにする目的で部分的に補修塗装を施してもよい。燃料タンクの塗装方法としては、スプレー法などの既存の方法で十分である。燃料パイプの塗装方法としては、スプレー法のほか電着塗装法も適用できる。

【0075】

黒色塗装を前提とする場合には、防食めっきを施した後、化成処理皮膜を形成させて塗膜密着性を向上させるのが望ましい。化成処理方法としては、6価クロムを含まない3価クロム型のクロメート処理など公知の技術を用いることができる。付着量としては、抵抗溶接性を阻害しない $2 \text{ g/m}^2$ 以下が望ましい。

30

【0076】

また、プレス成形などの冷間加工時の加工性をより確かなものとするために、防食めっき層の上あるいは化成処理皮膜の上に有機系潤滑皮膜を形成してもよい。この場合の潤滑皮膜は、摩擦係数が $0.15$ 以下であることが望ましい。Sn系めっき表面は摺動性に優れ、めっき板にプレス油を塗布するだけで $0.15$ 程度の低摩擦係数が得られる。すなわち、この値より摩擦係数が大きくなる潤滑皮膜を形成させても、前記めっき板にプレス油を塗布する場合に比べて加工性が向上することはないので、摩擦係数の上限を $0.15$ として規定する。

40

【0077】

潤滑皮膜の組成としては、潤滑膜の樹脂成分が温水やアルカリ水に溶解されることで、プレス加工などの冷間成形の後でかつ溶接やロウ付け施工の前の段階で、容易に除去できるものであることが望ましい。有機物である潤滑皮膜は、溶接やロウ付けによる昇熱によって分解されて熱影響部に浸炭が起こり粒界腐食感受性が高まって長期耐食性を劣化させる懸念がある。また、昇熱による皮膜の分解生成物はヒュームとなり異臭を発生させるため、溶接あるいはロウ付けの作業環境を清浄に管理する必要が生じる。このような問題を解消するには、溶接やロウ付けに先立って潤滑皮膜を除去すればよく、プレス加工後に温水やアルカリ水を用いて洗浄する程度の簡便な手段で潤滑皮膜が除去できるのが望ましい。このような可水溶性潤滑皮膜は、潤滑機能付与剤とバインダー成分から構成される。そ

50

のバインダー成分としてポリエチレングリコール系、ポリプロピレングリコール系、ポリビニルアルコール系、アクリル系、ポリエステル系、ポリウレタン系などの樹脂水分散体あるいは水溶性樹脂の中から選定し、また、潤滑機能付与剤としては、ポリオレフィン系ワックス、フッ素樹脂系ワックス、パラフィン系ワックス、ステアリン酸系ワックスの中から選定して適用すればよい。

【0078】

潤滑皮膜の厚みについては、薄過ぎれば潤滑効果が不十分となるので、ある程度の厚みが必要であり、 $0.5\ \mu\text{m}$ が必要下限膜厚として管理するのが望ましい。上限については、厚過ぎると皮膜除去に時間がかかったり使用するアルカリ液の劣化を早めるなど、皮膜除去工程に悪影響を与えるので、 $5\ \mu\text{m}$ を上限としておくのが望ましい。

10

【0079】

潤滑皮膜の形成手段としては、特に規定するものではないが、膜厚を均一に制御する観点からロールコートが望ましい。

【0080】

次に、給油管用表面処理ステンレス鋼溶接管について述べる。

【0081】

給油管は、通常、パンチによる多段工程での拡管加工により成形され、各工程でパンチによる変形抵抗や摩擦力により、管軸方向には圧縮変形し、管円周方向には引張変形を受けながら拡管加工されている。このような加工において、溶接管の溶接部と母材部の強度バランスが適正でない場合、割れにいたる。すなわち、前記図7に示すように、母材と溶接部の硬度差が小さい、溶接ビード部が薄い等、母材部に対して溶接部の強度が相対的に低い場合には、溶接部で軸方向（縦方向）に割れが発生する。一方、母材と溶接部の硬度差が大きい、溶接ビード部が厚い等、母材部に対して溶接部の強度が高すぎる場合は、溶接部の管軸方向の変位が、母材部に比し小さく、拡管部管端で溶接部が突き出した形状になり、溶接部と母材部の管軸方向変位量の差により、両者の間にせん断的な変形が大きくなり、溶接部近傍の母材部から斜め方向に割れが発生する。このため、溶接部のビッカース硬さ $Hv_w$ と母材部のビッカース硬さ $Hv_m$ との硬度差 $Hv (= Hv_w - Hv_m)$ が $10 \sim 40$ の範囲で、溶接部のビード厚さ $T_w$ と母材部の肉厚 $T_m$ との比 $RT (= T_w / T_m)$ が $1.05 \sim 1.3$ の範囲に規定する。また、偏芯拡管加工を伴う場合には、偏芯部が張り出され、局部的に管軸方向および円周方向に引張変形を受けるため、前記図8に示すように、溶接管母材部の円周方向伸びの下限を $15\%$ として規定する。

20

30

【0082】

前記、拡管加工性を得るための手段としては、ロール成形やゲージ成形でオープンパイプ状に成形される時、できるだけ低歪で成形する方法や条件により円周方向の延性を確保することや、溶接部については、全体の成形やスクイズロールによるアップセット量の適正化、矯正量の適正化や溶接ビード切削基準を設け、溶接部と母材部の強度バランスを適正な範囲に管理することが必要である。

【0083】

なお、溶接管の硬度差 $Hv$ は、溶接部のビッカース硬さを、マイクロビッカース硬さ計、荷重 $500\ \text{g}$ で、 $0.2\ \text{mm}$ 間隔で測定し、母材部のビッカース硬さは、溶接部を除き、全周を $45^\circ$ 間隔で、荷重 $500\ \text{g}$ で7点測定し、その平均とし、硬度差として評価した。肉厚の比は、溶接部の最も厚い部位を溶接部肉厚とし、母材部はビッカース硬さを測定した7点の平均を母材肉厚として評価した。また、溶接管母材部の円周方向伸びは、円周方向に切断、展開後、JIS 13号Bに準拠した引張試験片を切り出し、両端に掴み部を溶接後、引張試験を行い、全伸びを評価した。

40

【0084】

さらに、燃料配管について述べる。

【0085】

燃料配管は、曲げ加工を施す程度で給油管に比べると加工がマイルドである。したがって、前記の給油管用溶接管は、そのまま燃料配管用にも適用可能である。

50

## 【0086】

なお、前記の溶接管の造管溶接法は、特に規定する必要はなく、電縫溶接、レーザー溶接、TIG溶接、MIG溶接、高周波溶接などの公知の技術を用いることができる。

## 【実施例】

## 【0087】

実施例に基づいて、本発明をより詳細に説明する。

## 【0088】

(実施例1：溶接割れ感受性)

表1に示す組成のステンレス鋼を150kg真空溶解炉で溶製し、50kg鋼塊に鑄造した後、熱延 - 熱延板焼鈍 - 酸洗 - 冷延 - 中間焼鈍 - 冷延 - 仕上焼鈍 - 仕上酸洗の工程を通して板厚0.8mmの鋼板を作製した。

10

## 【0089】

この鋼板よりカットサンプルを採取して、Niプレめっきを施した後、Sn系合金の溶融めっきを施した。めっき付着量は、片面30~40g/m<sup>2</sup>とした。この溶融めっきサンプルより70×150サイズの短冊試料を採取し、2枚重ねてシーム溶接を行った後、溶接部の断面を顕微鏡観察して割れの有無を評価した。

## 【0090】

評価結果を表1に示す。比較例No.21~27は、Y値が本発明の範囲を超えているため、溶接熱影響部において液体金属脆化による割れが発生した。特にNi含有量が多くY値が高いNo.23(SUS304L)、No.24(SUS316L)の割れは外観目視観察で明瞭に識別できる規模の割れが認められた。また、比較例No.28~33は、Y値は本発明の範囲を満たしているが、P含有量、S含有量のいずれか一方あるいは両方が本発明の範囲を外れているため、割れが認められた。一方、本発明No.1~10では、Y値が適正化されていたので、顕微鏡観察によっても割れは認められなかった。

20

## 【0091】

【表 1】

No.	区分	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	V	N	B	Y値	割れ有無
1	本発明	0.0049	0.45	0.35	0.019	0.0041	0.01	0.01	10.92	0.01	0.052	0.181	0.00	0.00	0.0081	0.0000	-12.7	なし
2	本発明	0.0050	0.09	0.05	0.020	0.0040	0.01	0.01	10.08	0.01	0.052	0.182	0.00	0.01	0.0085	0.0005	-11.0	なし
3	本発明	0.0050	0.08	0.05	0.047	0.0084	0.01	0.01	12.55	0.01	0.052	0.181	0.00	0.01	0.0083	0.0005	-13.7	なし
4	本発明	0.0050	0.11	0.05	0.045	0.0021	0.01	0.01	14.01	0.01	0.052	0.182	0.00	0.01	0.0083	0.0005	-15.4	なし
5	本発明	0.0050	0.15	0.05	0.020	0.0091	0.01	0.01	17.01	0.01	0.052	0.181	0.00	0.02	0.0082	0.0005	-18.8	なし
6	本発明	0.0050	0.25	0.05	0.035	0.0040	0.01	0.01	19.02	0.01	0.052	0.181	0.00	0.02	0.0082	0.0005	-21.3	なし
7	本発明	0.0050	0.22	0.05	0.020	0.0085	0.01	0.01	24.51	0.01	0.052	0.182	0.00	0.02	0.0081	0.0004	-27.2	なし
8	本発明	0.0051	0.19	0.11	0.025	0.0011	0.03	0.01	17.16	1.19	0.055	0.191	0.00	0.01	0.0098	0.0000	-20.3	なし
9	本発明	0.0051	0.07	0.11	0.024	0.0009	0.03	2.90	17.16	1.17	0.055	0.199	0.01	0.01	0.0101	0.0000	-11.3	なし
10	本発明	0.0043	0.06	0.13	0.027	0.0013	0.03	0.01	19.01	1.97	0.055	0.248	0.27	0.01	0.0149	0.0000	-22.9	なし
21	比較例	0.0191	0.51	0.51	0.025	0.0011	0.19	1.05	11.51	0.01	0.015	0.240	0.00	0.00	0.0134	0.0000	-9.7	有り
22	比較例	0.0095	0.05	0.59	0.025	0.0011	0.04	0.04	10.08	0.01	0.015	0.106	0.00	0.00	0.0148	0.0000	-10.1	有り
23	比較例	0.0215	0.38	0.87	0.016	0.0012	0.01	8.37	17.98	0.11	0.025	0.002	0.00	0.00	0.0298	0.0000	6.2	有り
24	比較例	0.0215	0.44	0.87	0.016	0.0012	0.26	12.17	17.98	2.22	0.025	0.001	0.00	0.00	0.0801	0.0000	16.7	有り
25	比較例	0.0190	1.51	0.87	0.016	0.0012	2.30	8.01	18.03	0.11	0.025	0.081	0.00	0.00	0.0298	0.0000	2.7	有り
26	比較例	0.0215	1.71	1.5	0.025	0.0012	0.01	4.70	18.21	2.72	0.025	0.001	0.00	0.00	0.0840	0.0000	-9.5	有り
27	比較例	0.0051	0.05	0.11	0.024	0.0009	0.03	5.01	17.16	1.17	0.055	0.199	0.01	0.01	0.0101	0.0000	-4.9	有り
28	比較例	0.0121	0.03	0.18	0.015	0.0170	0.01	0.01	13.11	0.01	0.05	0.000	0.00	0.00	0.0078	0.0000	-13.8	有り
29	比較例	0.0121	0.04	0.18	0.045	0.0108	0.01	0.01	15.78	0.01	0.05	0.080	0.00	0.05	0.0081	0.0000	-16.8	有り
30	比較例	0.0030	0.05	0.18	0.012	0.0120	0.01	0.01	18.45	0.01	0.04	0.120	0.00	0.00	0.0085	0.0000	-20.1	有り
31	比較例	0.0111	0.03	0.18	0.055	0.0051	0.01	0.01	13.12	0.01	0.05	0.000	0.00	0.00	0.0081	0.0000	-13.8	有り
32	比較例	0.0050	0.05	0.18	0.065	0.0131	0.01	0.01	15.81	0.01	0.05	0.080	0.00	0.06	0.0082	0.0000	-17.1	有り
33	比較例	0.0030	0.05	0.18	0.058	0.0012	0.01	0.01	18.46	0.01	0.04	0.120	0.00	0.00	0.0079	0.0000	-20.1	有り

Y=3.0Ni+30C+30N+0.5Mn+0.3Cu-1.1Cr-2.6Si-1.1Mo-0.6(Nb+Ti)-0.3(Al+V) 下線部：本発明の範囲外

表 1

【0092】

(実施例 2：プレス性)

表 2 に示す組成のフェライト系ステンレス鋼 A, B, C, E および 9% Cr 鋼 D のスラブを、熱延 - 酸洗 - 1 回目冷延 - 中間焼鈍 - 2 回目冷延 - 仕上焼鈍 - 仕上酸洗の工程を

通して板厚 0.8 mm の鋼板を製造した。冷延圧下率は累積で 73 ~ 75 % とし、中間焼鈍は 850 または 900、仕上焼鈍は 830 ~ 950 とした。中間焼鈍と 2 回目冷延の有無で材質特性を変化させた。この鋼板に対して、付着量 1.0 g/m<sup>2</sup> の Ni プレめっきを電気めっき法で施した後、表 3 に示す組成の Sn 系防食めっき層を溶融めっき法で形成させた。溶融めっきに際しては、ガスワイブを変化させて付着量を変えた。この鋼板より引張試験片を採取して引張試験を行い表 3 に示す材質特性を把握した。

#### 【0093】

この鋼板より、100 mm のサンプルを打ち抜いて、測定対象面をシールテープでマスキングしためっき板試料を 10% NaOH 溶液に浸漬して、測定対象面の反対面のめっき層のみを溶解した後に、シールテープを剥離して再度 70 mm に打ち抜いた試料板の重量を測定した後、10% NaOH 溶液に浸漬して測定対象面のめっき層を溶解した後、再度重量測定を行い、これら重量変化から片面のめっき付着量を求めた。

#### 【0094】

このようにして製造しためっき鋼板をプレス試験に供した。成形したタンクの形状を図 9 に示す。アッパー、ロアーの両シェルには、タンクの剛性を高める凹み、タンク吊り下げバンドを架ける部位への凹み、車体に接する部位における突起などが随所に形成させた。成形高さは両シェルともに約 150 mm とした。アッパー側の方がロアー側より形状が複雑で加工条件が厳しい。殆どの試験は、Sn 系めっきままの鋼板に対してプレス油を塗布した状態でプレスしたが、一部の試験では可水溶型潤滑皮膜を形成させた後に供試した。潤滑皮膜の形成方法は以下の通りである。

#### 【0095】

攪拌機、ジムロート冷却器、窒素導入管、シリカゲル乾燥管、温度計を備えた 4 つ口フラスコに、3 - イソシアネートメチル - 3, 5, 5 - トリメチルシクロヘキシルイソシアネート 87.11 g、1, 3 - ビス(1 - イソシアネート - 1 - メチルエチル)ベンゼン 31.88 g、ジメチロールプロピオン酸 41.66 g、トリエチレングリコール 4.67 g、アジピン酸、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサンジオールからなる分子量 2000 のポリエステルポリオール 62.17 g、溶剤としてアセトニトリル 122.50 g を加え、窒素雰囲気下で 70 に昇温し 4 時間攪拌してポリウレタンプレポリマーのアセトニトリル溶液を得た。このポリウレタンプレポリマー液 346.71 g を、水酸化ナトリウム 12.32 g を 639.12 g の水に溶解した水溶液にホモデイスパーを用いて分散、エマルジョン化し、これに 2 - [(2 - アミノエチル)アミノ]エタノール 12.32 g を水 110.88 g で希釈した溶液を添加して鎖伸長反応させ、さらに 50、150 mmHg の減圧下でポリウレタンプレポリマー合成時に使用したアセトニトリルを除去することによって、溶剤を実質的に含まない、酸値 69、固形分濃度 25%、粘度 30 mPa・s のポリウレタン水性組成物を得た。このポリウレタン水性組成物に、軟化点 110 平均粒径 2.5 μm の低密度ポリエチレンワックス、平均粒径 3.5 μm のポリテトラフルオロエチレンワックス、融点 105 平均粒径 3.5 μm の合成パラフィンワックス、平均粒径 5.0 μm のステアリン酸カルシウムワックス、1 次平均粒径 20 nm 加熱残分 20% のコロイダルシリカの中から 1 種または 2 種を配合して塗料とした。ポリウレタン水性組成物に対するワックス成分の配合比率を変化させて、形成される潤滑皮膜の摩擦係数を変化させることにした。この塗料を、前記 Sn 系防食めっき鋼板にロールコート法で塗装して板温 80 で焼付けて可溶型潤滑皮膜を形成させた。膜厚は 1.0 μm とした。なお、一部の供試材については、前記めっき鋼板にクロメート処理を施した。付着量は 20 mg/m<sup>2</sup> とした。

#### 【0096】

このプレス成形試験後のアッパー、ロアーの両プレス品で、基材割れおよびめっき剥離の有無を評価した。

#### 【0097】

試験結果を表 3 に示す。比較例 No. 202 ~ 205 は、r 値もしくは全伸びの少なくともいずれかが本発明の範囲を外れているため、プレスによって割れやめっき剥離が生じ

る。一方、本発明 No. 101 ~ 116 では、r 値、全伸びはもとより、潤滑皮膜の摩擦係数も適正であるため、割れを起こさずにプレス成形できる。

【0098】

【表2】

表2

符号	区分	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	V	N	B	Y 値	(Ti+Nb) / (C+N)
A	Y432	0.0070	0.09	0.10	0.023	0.0014	0.03	0.11	17.28	0.47	0.064	0.252	0.000	0.058	0.0131	0.0000	-19.0	12.5
B	409L	0.0069	0.11	0.23	0.028	0.0060	0.01	0.07	10.31	0.01	0.010	0.187	0.002	0.042	0.0079	0.0005	-11.0	12.8
C	AISI439	0.0035	0.41	0.11	0.024	0.0008	0.03	0.11	17.36	0.02	0.070	0.288	0.001	0.044	0.0088	0.0000	-19.6	23.5
D	9CR	0.0023	0.25	0.01	0.021	0.0005	0.01	0.01	9.15	0.01	0.019	0.215	0.002	0.021	0.0098	0.0000	-10.5	17.9
E	SUS430	0.0754	0.28	0.61	0.021	0.0005	0.01	0.09	16.14	0.03	0.081	0.006	0.001	0.049	0.0239	0.0000	-15.0	0.1

下線部：本発明の範囲外

Y = 3.0Ni + 30C + 30N + 0.5Mn + 0.3Cu - 1.1Cr - 2.6Si - 1.1Mo - 0.6(Nb + Ti) - 0.3(Al + V)

【0099】

10

20

30

40

50

【表 3】

表 3

区分	No.	鋼	冷延圧下率	中間焼鈍温度	冷延圧下率	仕上焼鈍温度	平均値	全伸び (%)	めっき組成	めっき付着量 (g/m <sup>2</sup> )	加メト処理有無	潤滑皮膜				ブレイ試験結果*2)		スポット溶接電極寿命		
												有無	樹脂成分	潤滑機能付与剤の種類と含有量*1)	シリカ含有量 (%)	膜厚 (μm)	摩擦係数		ロアー	アッパー
	101	A	44%	900°C	29%	950°C	2.10	35.1	Sn	35	有り	なし					○	○	○	
	102	A	44%	900°C	29%	950°C	2.10	35.1	Sn	35	なし	なし					○	○	○	
	103	A	44%	900°C	29%	950°C	2.10	35.1	Sn-1.0%Zn	40	有り	なし					○	○	○	
	104	A	44%	900°C	29%	950°C	2.03	34.9	Sn-8.0%Zn	38	有り	なし					○	○	○	
	105	A	44%	900°C	29%	950°C	1.98	34.7	Sn-9.9%Zn	75	有り	なし					○	○	○	
	106	A	44%	900°C	29%	950°C	2.00	35.0	Sn	8	有り	有り	可溶型 ホリウイッ	PTFE ワック20%	-	1.1	0.039	○	○	○
	107	A	75%	なし	なし	950°C	1.60	31.3	Sn	35	なし	有り	可溶型 ホリウイッ	パ ワック10%	-	1.1	0.075	○	○	○
	108	A	44%	900°C	29%	950°C	2.10	35.1	Sn	40	有り	有り	可溶型 ホリウイッ	ス ワック10%	-	1.2	0.054	○	○	○
	109	B	44%	900°C	29%	950°C	2.25	34.9	Sn	35	なし	有り	可溶型 ホリウイッ	PE ワック10%	10	1.2	0.111	○	○	○
	110	B	44%	900°C	29%	950°C	2.25	34.9	Sn-1.0%Zn	35	なし	なし					○	○	○	
	111	B	44%	900°C	29%	950°C	2.25	34.9	Sn-8.0%Zn	35	なし	なし					○	○	○	
	112	B	44%	900°C	29%	950°C	2.25	34.9	Sn-9.9%Zn	35	なし	なし					○	○	○	
	113	C	44%	850°C	29%	910°C	2.05	34.8	Sn	35	なし	なし					○	○	○	
	114	C	44%	850°C	29%	910°C	2.05	34.8	Sn-1.0%Zn	35	なし	なし					○	○	○	
	115	C	44%	850°C	29%	910°C	2.05	34.8	Sn-8.0%Zn	35	なし	なし					○	○	○	
	116	C	44%	850°C	29%	910°C	2.05	34.8	Sn-9.9%Zn	35	なし	なし					○	○	○	
	201	A	44%	900°C	29%	950°C	2.10	35.1	Sn	205	なし	なし					○	○	×	
	202	A	75%	なし	なし	900°C	1.36	33.1	Sn	35	なし	なし					×	×	○	
	203	A	75%	なし	なし	830°C	1.41	28.7	Sn	35	なし	なし					○	×	○	
	204	B	75%	なし	なし	850°C	1.38	33.0	Sn	35	なし	なし					×	×	○	
	205	E	75%	なし	なし	830°C	1.22	29.1	Sn-8.0%Zn	35	なし	なし					×	×	○	

下線部：本発明の範囲外

\*1) PEワックス：低密度ホリウイッワックス  
PTFEワックス：ホリウイッワックス  
含有量は樹脂固形分に対する割合。

\*2) ○：基材割れなし、めっき剥離なし  
×：基材割れ有りまたはめっき剥離あり

【0100】

(実施例 3：スポット溶接電極寿命)

実施例 2 において製造された Sn 系防食めっき鋼板を素材として、スポット溶接を連続的に行い、電極が溶損して溶接できなくなるまでの連続打点数を求めた。防食めっきを施

さない場合の寿命の 1 / 2 以下まで低下する場合を不合格として評価した。

【 0 1 0 1 】

供試材の明細と試験結果を表 3 に示す。比較例 No. 2 0 1 は、防食めっき付着量が本発明の範囲を超えて多過ぎるため、電極と防食めっきの接触面積が増大して電極消耗寿命が短くなる。一方、本発明 No. 1 0 1 ~ 1 1 6 および比較例 No. 2 0 2 ~ 2 0 5 は、めっき付着量が適正であるため著しい電極損耗は回避される。

【 0 1 0 2 】

( 実施例 4 : 溶接部および溶接隙間構造部の塩害耐食性 )

実施例 2 において製造された S n 系防食めっき鋼板を素材として、7 0 × 1 5 0 サイズの短冊サンプルを採取し、これを 2 枚重ねてシーム溶接を施して塩害腐食試験に供した。腐食試験の内容としては、5 % N a C l 溶液噴霧、3 5 × 2 H r 強制乾燥 ( 相対湿度 2 0 % ) 6 0 × 4 H r 湿潤 ( 相対湿度 9 0 % ) 5 0 × 2 H r の複合サイクル試験を 5 4 0 サイクルにわたって繰り返し、その後シーム溶接熱影響部について除錆処理を施して腐食深さを測定し、シーム溶接隙間構造部を解体、除錆して隙間内部における腐食深さを測定した。腐食深さは顕微鏡焦点深度法で求めた。また、溶接部位断面における腐食形態を顕微鏡で観察して粒界腐食の有無を評価した。

10

【 0 1 0 3 】

なお、一部の供試材については、前記めっき鋼板にクロメート処理を施した。付着量は 2 0 m g / m <sup>2</sup> とした。また、一部の供試材については、シーム溶接を施した後のサンプルに黒色塗料をスプレー塗装した。塗料としてアイシン化成製エマルタ 5 6 0 0 を用い、膜厚を 2 5 μ m とした。

20

【 0 1 0 4 】

供試材の明細および試験結果を表 4 に示す。比較例 No. 2 0 5 は、T i 含有量が本発明の要件を満たしていないため、溶接部で粒界腐食形態が認められ、局部腐食腐食に対する抵抗性も不十分であった。また、比較例 No. 3 0 4 は、C r 含有量が本発明の範囲を外れているため、十分な耐食性が得られていない。比較例 No. 3 0 1 , 3 0 2 , 3 0 3 は、鋼成分は本発明の要件を満たしているが、防食めっきの付着量が本発明の範囲を外れているため満足すべき耐食性が得られていない。比較例 No. 3 0 5 は防食めっきの組成が付着量が本発明の範囲を外れているため満足すべき耐食性が得られていない。一方、本発明 No. 1 0 1 ~ 1 1 6 は、鋼成分、めっき付着量ともに本発明の要件を満たしており、クロメート処理および黒色塗装の有無にかかわらず、満足すべき耐食性が得られている。

30

【 0 1 0 5 】

【表 4】

表 4

区分	No.	鋼	めっき組成	めっき 付着量 (g/m <sup>2</sup> )	クロメート 処理有無	黒色塗装 有無	塩害耐食性	
							溶接熱影響部 あるいは 隙間内部の 局部腐食*3)	溶接部の 粒界腐食
本 発 明	101	A	Sn	35	有り	なし	○	なし
	102	A	Sn	35	なし	なし	○	なし
	103	A	Sn-1.0%Zn	40	有り	有り	○	なし
	104	A	Sn-8.0%Zn	38	有り	有り	○	なし
	105	A	Sn-9.9%Zn	75	有り	なし	○	なし
	106	A	Sn	8	有り	なし	○	なし
	107	A	Sn	35	なし	なし	○	なし
	108	A	Sn	40	有り	なし	○	なし
	109	B	Sn	35	なし	なし	○	なし
	110	B	Sn-1.0%Zn	35	有り	有り	○	なし
	111	B	Sn-8.0%Zn	35	なし	なし	○	なし
	112	B	Sn-9.9%Zn	35	有り	なし	○	なし
	113	C	Sn	35	なし	なし	○	なし
	114	C	Sn-1.0%Zn	35	なし	なし	○	なし
	115	C	Sn-8.0%Zn	35	なし	なし	○	なし
	116	C	Sn-9.9%Zn	35	なし	なし	○	なし
比 較 例	205	E	Sn-8.0%Zn	35	有り	なし	×	有り
	301	A	Sn	8	なし	なし	×	なし
	302	B	Sn	8	なし	なし	×	なし
	303	C	Sn-8.0%Zn	8	なし	なし	×	なし
	304	D	Sn-8.0%Zn	35	有り	なし	×	なし
305	C	Sn-14.8%Zn	35	なし	なし	×	なし	

下線部：本発明の範囲外

\*3) ○：元厚に対する最大腐食深さの割合が50%以下  
×：元厚に対する最大腐食深さの割合が50%超

## 【0106】

(実施例5：内面耐食性)

実施例2において製造されたSn系防食めっき鋼板を素材として、170×170サイズのサンプルを採取し、エリクセン試験機で内径75mm、高さ45mmのカップに成形し、この内部に腐食液を充填して1000Hrにわたって50に保持する内面腐食試験を行った。腐食液としては、劣化ガソリン環境を模擬した0.01%ギ酸と0.01%酢酸および0.01%NaClを含有する50の水溶液、およびアルコール燃料環境を模擬した3%水含有する60のエタノール溶液とした。試験終了後、腐食液を回収し、液中金属量を化学分析によって定量し、この分析値を腐食速度に換算した。耐食性は、ターンメタル(Pb-Zn合金)単体の腐食速度に対する比として評価し、ターンメタルの1倍以上の腐食速度となる場合を不合格と評価した。なお、一部の供試材にはクロメート処理を施した。付着量は20mg/m<sup>2</sup>とした。

## 【0107】

試験結果を表5に示す。比較例No.306~310では、防食めっき組成が本発明の範

囲を外れてZn含有量が多いためにZn溶出量が多く、内面耐食性が不十分である。また、比較例No. 311は素材のCr量が9%であるためSnよりも電位が卑となってSnめっきによる犠牲防食効果が得られず、地鉄溶出が引き起こされ致命的である。一方、本発明No. 101~116は、鋼成分、めっき組成、付着量ともに本発明の要件を満たしており、クロメート処理および黒色塗装の有無にかかわらず、満足すべき耐食性が得られている。

【0108】

【表5】

表5

区分	No.	鋼	めっき組成	めっき付着量 (g/m <sup>2</sup> )	クロメート処理有無	内面耐食性*4)	
						劣化ガソリン環境	エタノール環境
本発明	101	A	Sn	35	有り	○	○
	102	A	Sn	35	なし	○	○
	103	A	Sn-1.0%Zn	40	有り	○	○
	104	A	Sn-8.0%Zn	38	有り	○	○
	105	A	Sn-9.9%Zn	75	有り	○	○
	106	A	Sn	8	有り	○	○
	107	A	Sn	35	なし	○	○
	108	A	Sn	40	有り	○	○
	109	B	Sn	35	なし	○	○
	110	B	Sn-1.0%Zn	35	有り	○	○
	111	B	Sn-8.0%Zn	35	なし	○	○
	112	B	Sn-9.9%Zn	35	有り	○	○
	113	C	Sn	35	なし	○	○
	114	C	Sn-1.0%Zn	35	なし	○	○
	115	C	Sn-8.0%Zn	35	なし	○	○
	116	C	Sn-9.9%Zn	35	なし	○	○
比較例	306	A	Sn-14.8%Zn	35	なし	×	○
	307	B	Sn-11.5%Zn	35	有り	×	○
	308	B	Sn-20.0%Zn	35	なし	×	○
	309	B	Sn-50.0%Zn	35	有り	×	×
	310	C	Sn-14.8%Zn	35	なし	×	○
	311	E	Sn	15	有り	×	○

下線部：本発明の範囲外

\*4) ○：ターンメタルの腐食量に対する比が1以下

×：ターンメタルの腐食量に対する比が1以上

【0109】

(実施例6：拡管加工性)

実施例2において製造したSn系防食めっき鋼板の一部を素材として25.4mmの電縫溶接管を製造し、動粘度100mm<sup>2</sup>/s(40)程度の潤滑油を用い、テーパ角度20°のパンチで、外径が30、38、45、51の同軸拡管とオフセット量6mmの偏芯拡管51の5工程で多段拡管加工を施し、加工部における母材、溶接部周囲の割れ有無およびめっき剥離有無を評価した。

## 【 0 1 1 0 】

試験結果を表 6 に示す。比較例 No. 202 ~ 212 は、素材鋼板の  $r$  値もしくは全伸びあるいは溶接管の円周方向伸びや溶接部のビッカース硬さ  $Hv_w$  と母材部のビッカース硬さ  $Hv_M$  との硬度差  $Hv$ 、溶接部のビード厚さ  $T_w$  と母材部の肉厚  $T_M$  との比の少なくともいずれかが本発明の範囲を外れているため、拡管加工によって割れやめっき剥離が生じる。一方、本発明 No. 101 ~ 105、111 ~ 116 では、素材鋼板の  $r$  値、全伸び、溶接管の円周方向伸びや溶接部のビッカース硬さ  $Hv_w$  と母材部のビッカース硬さ  $Hv_M$  との硬度差  $Hv$ 、溶接部のビード厚さ  $T_w$  と母材部の肉厚  $T_M$  との比、が共に適正であるため、割れを起こさずに加工できる。また、変形が局部に集中することないため、めっき剥離も生じない。

## 【 0 1 1 1 】

【表 6】

表 6

区分	No.	鋼	平均 r 値	素材伸び (%)	溶接管円周方向伸び (%)	溶接部と母材の硬度差 ΔHV	溶接ビードと母材厚比 T <sub>w</sub> /T <sub>M</sub>	めっき組成	めっき付着量 (g/m <sup>2</sup> )	加熱処理有無	拡管試験結果*)
	101	A	2.10	35.1	18.4	21	1.08	Sn	35	有り	○
	102	A	2.10	35.1	15.8	18	1.27	Sn	35	なし	○
	103	A	2.10	35.1	20.8	24	1.21	Sn-1.0%Zn	40	有り	○
	104	A	2.03	34.9	18.5	18	1.15	Sn-8.0%Zn	38	有り	○
	105	A	1.98	34.7	20.5	20	1.18	Sn-9.9%Zn	75	有り	○
	110	B	2.25	34.9	24.2	15	1.23	Sn-1.0%Zn	35	なし	○
	111	B	2.25	34.9	22.5	14	1.25	Sn-8.0%Zn	35	なし	○
	112	B	2.25	34.9	20.7	25	1.19	Sn-9.9%Zn	35	なし	○
	113	C	2.05	34.8	19.9	30	1.07	Sn	35	なし	○
	114	C	2.05	34.8	20.5	23	1.18	Sn-1.0%Zn	35	なし	○
	115	C	2.05	34.8	17.5	22	1.24	Sn-8.0%Zn	35	なし	○
	116	C	2.05	34.8	19.5	25	1.16	Sn-9.9%Zn	35	なし	○
	202	A	1.36	33.1	20.4	20	1.15	Sn	35	なし	×
	203	A	1.41	28.7	16.7	25	1.17	Sn	35	なし	×
	204	A	2.10	35.1	13.0	23	1.21	Sn	35	有り	×
	205	A	2.03	34.9	17.0	42	1.15	Sn-8.0%Zn	38	有り	×
	206	A	2.10	35.1	21.5	8	1.18	Sn	38	有り	×
	207	A	2.03	34.9	18.5	25	1.02	Sn-8.0%Zn	38	有り	×
	208	A	2.03	34.9	19.8	19	1.34	Sn-8.0%Zn	38	有り	×
	209	B	1.38	33.0	20.8	21	1.15	Sn	35	なし	×
	210	B	2.25	34.9	18.7	45	1.18	Sn-8.0%Zn	35	なし	×
	211	B	2.25	34.9	22.5	19	1.03	Sn-8.0%Zn	35	なし	×
	212	E	1.22	29.1	15.8	22	1.14	Sn-8.0%Zn	35	なし	×
比 較 例											

\*) ○ : 基材割れなし、めっき剥離なし  
 × : 基材割れ有りまたはめっき剥離あり

下線部 : 本発明の範囲外

【 0 1 1 2 】

( 実施例 7 : ロウ付けによる割れ感受性 )

実施例 1 において作製した一部の溶融めっき鋼板より、70 × 150 サイズの短冊サンプルを採取し、これの中央部に幅 3 ~ 8 mm、長さ 100 mm にわたって銀ロウをなめ付けし

た後、ロウ付け部の断面を顕微鏡観察して割れの有無を評価した。ロウ材としては、J I S Z 3 2 6 1 B A g 4 に相当する A g : 4 0 . 4 % の銀ロウを用いた。

【 0 1 1 3 】

試験結果を表 7 に示す。比較例 N o . 2 3 , 2 4 , 2 7 は、Y 値が本発明の範囲を超えているため、熱影響部において液体金属脆化による割れが発生した。また、比較例 N o . 3 0 ~ 3 2 は、Y 値は本発明の範囲を満たしているが、P 含有量、S 含有量のいずれか一方あるいは両方が本発明の範囲を外れているため、割れが認められた。一方、本発明 N o . 1 ~ 1 0 では、Y 値が適正化されていたので、割れは認められなかった。

【 0 1 1 4 】

【表 7】

No.	区分	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	V	N	B	Y 値	割れ有無
1	本発明	0.0049	0.45	0.35	0.019	0.0041	0.01	0.01	10.92	0.01	0.052	0.181	0.00	0.00	0.0081	0.0000	-12.7	なし
2	本発明	0.0050	0.09	0.05	0.020	0.0040	0.01	0.01	10.08	0.01	0.052	0.182	0.00	0.01	0.0085	0.0005	-11.0	なし
3	本発明	0.0050	0.08	0.05	0.047	0.0084	0.01	0.01	12.55	0.01	0.052	0.181	0.00	0.01	0.0083	0.0005	-13.7	なし
4	本発明	0.0050	0.11	0.05	0.045	0.0021	0.01	0.01	14.01	0.01	0.052	0.182	0.00	0.01	0.0083	0.0005	-15.4	なし
5	本発明	0.0050	0.15	0.05	0.020	0.0091	0.01	0.01	17.01	0.01	0.052	0.181	0.00	0.02	0.0082	0.0005	-18.8	なし
6	本発明	0.0050	0.25	0.05	0.035	0.0040	0.01	0.01	19.02	0.01	0.052	0.181	0.00	0.02	0.0082	0.0005	-21.3	なし
7	本発明	0.0050	0.22	0.05	0.020	0.0085	0.01	0.01	24.51	0.01	0.052	0.182	0.00	0.02	0.0081	0.0004	-27.2	なし
8	本発明	0.0051	0.19	0.11	0.025	0.0011	0.03	0.01	17.16	1.19	0.055	0.191	0.00	0.01	0.0098	0.0000	-20.3	なし
9	本発明	0.0051	0.07	0.11	0.024	0.0009	0.03	2.90	17.16	1.17	0.055	0.199	0.01	0.01	0.0101	0.0000	-11.3	なし
10	本発明	0.0043	0.06	0.13	0.027	0.0013	0.03	0.01	19.01	1.97	0.055	0.248	0.27	0.01	0.0149	0.0000	-22.9	なし
23	比較例	0.0215	0.38	0.87	0.016	0.0012	0.01	8.37	17.98	0.11	0.025	0.002	0.00	0.00	0.0298	0.0000	6.2	有り
24	比較例	0.0215	0.44	0.87	0.016	0.0012	0.26	12.17	17.98	2.22	0.025	0.001	0.00	0.00	0.0801	0.0000	16.7	有り
27	比較例	0.0051	0.05	0.11	0.024	0.0009	0.03	5.01	17.16	1.17	0.055	0.199	0.01	0.01	0.0101	0.0000	-4.9	有り
30	比較例	0.0030	0.05	0.18	0.012	0.0120	0.01	0.01	18.45	0.01	0.04	0.120	0.00	0.00	0.0085	0.0000	-20.1	有り
31	比較例	0.0111	0.03	0.18	0.055	0.0051	0.01	0.01	13.12	0.01	0.05	0.000	0.00	0.00	0.0081	0.0000	-13.8	有り
32	比較例	0.0050	0.05	0.18	0.065	0.0131	0.01	0.01	15.81	0.01	0.05	0.080	0.00	0.06	0.0082	0.0000	-17.1	有り

Y=3.0Ni+30C+30N+0.5Mn+0.3Cu-1.1Cr-2.6Si-1.1Mo-0.6(Nb+Ti)-0.3(Al+V) 下線部：本発明の範囲外

表 7

【0115】

(実施例 8：ロウ付け部、隙間部の塩素耐食性)

実施例 2 において製造した Sn 系防食めっき鋼板から製造された 25.4 mm の電縫溶接管を素材として、図 10 に示す形状の燃料パイプを試作した。この燃料パイプのロウ

10

20

30

40

50

付け部とステール接触隙間部についてカットサンプルを作製して塩害腐食試験に供した。腐食試験の内容としては、5% NaCl 溶液噴霧、35 × 2 Hr 強制乾燥（相対湿度 20%）60 × 4 Hr 湿潤（相対湿度 90%）50 × 2 Hr の複合サイクル試験を 540 サイクルにわたって繰り返した後、除錆処理を施してロウ付け部およびステール金具接触隙間内部の腐食深さを顕微鏡焦点深度法で求めた。

【0116】

なお、前記めっき鋼板にはクロメート処理を施した。付着量は  $20 \text{ mg} / \text{m}^2$  とした。また、一部のカットサンプルについては、カチオン電着塗装を施した。塗料として日本ペイント製 PN-110 を用い、膜厚を  $25 \mu\text{m}$  とした。

【0117】

供試材の明細および試験結果を表 8 に示す。比較例 No. 205 は、Ti 含有量が本発明の要件を満たしていないため、ロウ付け熱影響部の耐食性が不十分であった。また、比較例 No. 304 は、Cr 含有量が本発明の範囲を外れているため、十分な耐食性が得られていない。比較例 No. 301, 302, 303 は、鋼成分は本発明の要件を満たしているが、防食めっきの付着量が本発明の範囲を外れているため満足すべき耐食性が得られていない。比較例 No. 305 は防食めっきの組成が付着量が本発明の範囲を外れているため満足すべき耐食性が得られていない。一方、本発明 No. 101 ~ 116 は、鋼成分、めっき付着量ともに本発明の要件を満たしており、カチオン電着塗装の有無にかかわらず、満足すべき耐食性が得られている。

【0118】

10

20

【表 8】

表 8

区分	No.	鋼	めっき組成	めっき 付着量 (g/m <sup>2</sup> )	カオチン 電着塗装 有無	塩害耐食性 *)	
						ロウ付け 熱影響部の 局部腐食	ステー金具 接触隙間内部 の局部腐食
本 発 明	101	A	Sn	35	なし	○	○
	102	A	Sn	35	なし	○	○
	103	A	Sn-1.0%Zn	40	有り	○	○
	104	A	Sn-8.0%Zn	38	有り	○	○
	105	A	Sn-9.9%Zn	75	なし	○	○
	106	A	Sn	8	なし	○	○
	107	A	Sn	35	なし	○	○
	108	A	Sn	40	なし	○	○
	109	B	Sn	35	有り	○	○
	110	B	Sn-1.0%Zn	35	有り	○	○
	111	B	Sn-8.0%Zn	35	なし	○	○
	112	B	Sn-9.9%Zn	35	なし	○	○
	113	C	Sn	35	なし	○	○
	114	C	Sn-1.0%Zn	35	なし	○	○
	115	C	Sn-8.0%Zn	35	なし	○	○
	116	C	Sn-9.9%Zn	35	なし	○	○
比 較 例	205	<u>E</u>	Sn-8.0%Zn	35	なし	×	○
	301	A	Sn	<u>8</u>	なし	×	×
	302	B	Sn	<u>8</u>	有り	×	×
	303	C	Sn-8.0%Zn	<u>8</u>	なし	×	×
	304	<u>D</u>	Sn-8.0%Zn	35	有り	×	×
	305	C	<u>Sn-14.8%Zn</u>	35	なし	×	×

下線部：本発明の範囲外

\*) ○：元厚に対する最大腐食深さの割合が50%以下

×：元厚に対する最大腐食深さの割合が50%超

## 【図面の簡単な説明】

【0119】

【図1】塩害環境を模擬した50のNaCl飽和水溶液中における各種金属材料の腐食電位を測定した結果を示すものである。

【図2】塩害環境を模擬した50のNaCl飽和水溶液中における各種金属材料とステンレス鋼の間に流れるガルバニックカップル電流を腐食速度に換算した結果を示すものである。

【図3】複合サイクル腐食試験によってSnあるいはSn-Zn合金めっき試験片の腐食量を求めた結果であり、めっき金属中のZn含有量による耐食性への影響を示すものである。

【図4】(a)は、燃料タンクあるいは燃料パイプの内面の劣化ガソリン環境における各種金属材料の腐食速度を求めた結果を示す図、(b)はエタノール環境における各種金属材料の腐食速度を求めた結果を示す図である。

【図5】Sn系めっきを施したステンレス鋼板にシーム溶接を施した後、溶接熱影響部に

10

20

30

40

50

における液体金属脆化割れの有無を評価した結果を示すものであり、鋼板の主要合金元素含有量から算出されるY値の影響を示したものである。

【図6】Sn系めっきを施したステンレス鋼板にシーム溶接を施した後、溶接熱影響部における液体金属脆化割れの有無を評価した結果を示すものであり、鋼板のP、S含有量による影響を示したものである。

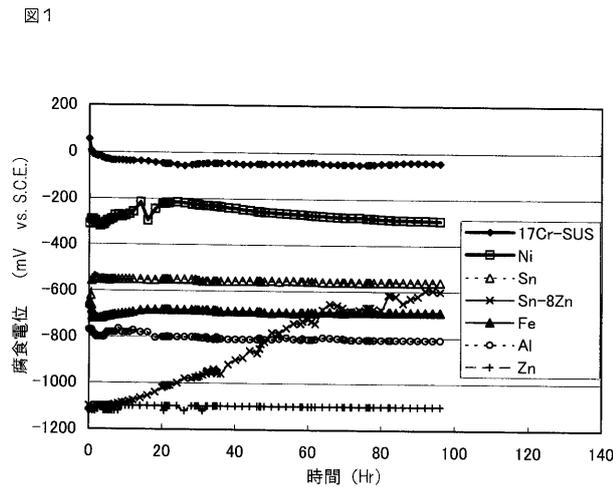
【図7】溶接管の拡管加工状況と溶接部のビッカース硬さ $HV_W$ と母材部のビッカース硬さ $HV_M$ との硬度差 $HV (= HV_W - HV_M)$ 、溶接部のビード厚さ $T_W$ と母材部の肉厚 $T_M$ との比 $RT (= T_W / T_M)$ の関係を示したものである。

【図8】溶接管の円周方向伸びと偏芯拡管加工での括れ、割れ発生の関係を示したものである。

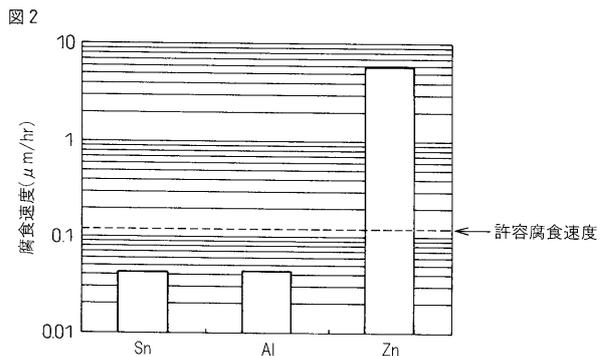
【図9】プレス成形試験に用いたタンクの形状を示したものであり、アッパーシェルおよびロアーシェルを別々にプレスした後、両者のフランジ部分を合わせて破線部分にシーム溶接を施した状況を示したものである。実際のタンクは、この後、ポンプリテーナー、バルブリテーナー、燃料入口パイプなどの部品が溶接やロウ付けで接合されて仕上げられるが、図9は、この最終形状の一手手前の状況を示したものである。

【図10】塩害耐食性試験に用いた給油管の形状を示した図である。ロウ付け部分及びステー金具接触部分からカットサンプルを採取して腐食試験に供した。

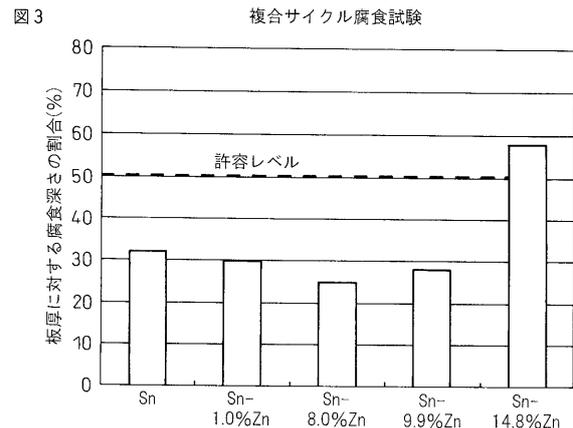
【図1】



【図2】

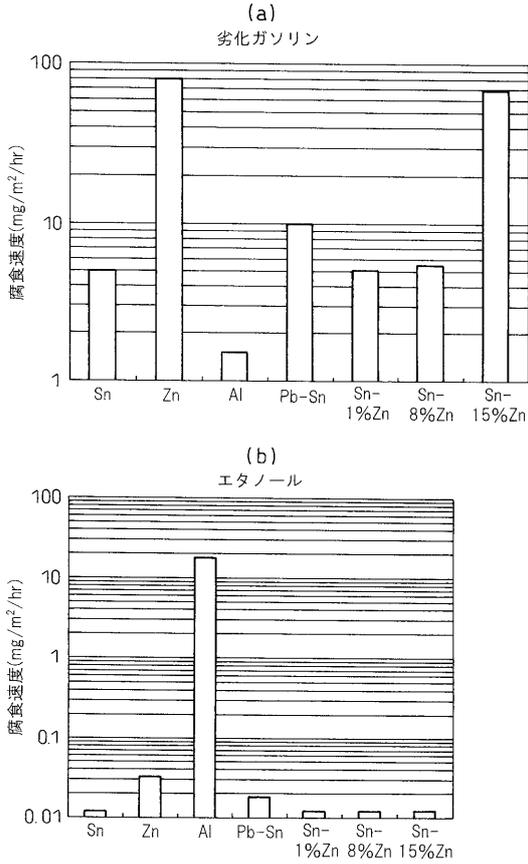


【図3】



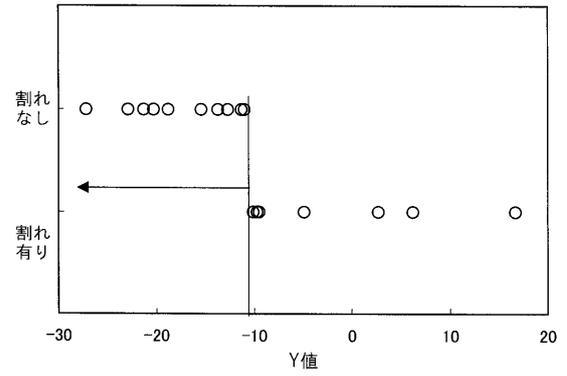
【 図 4 】

図 4



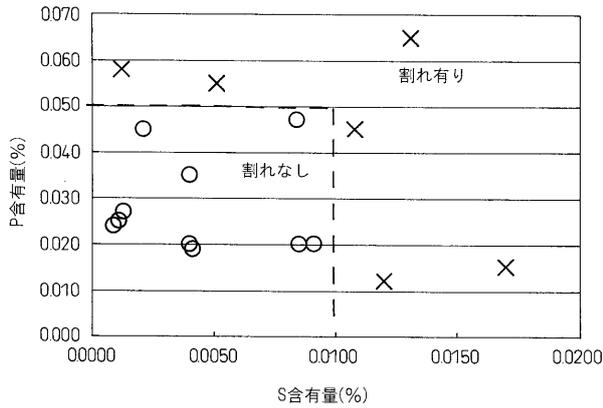
【 図 5 】

図 5



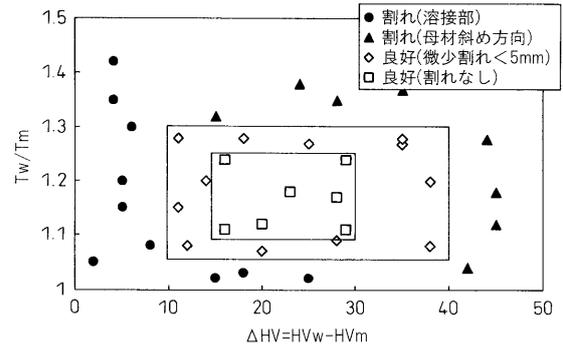
【 図 6 】

図 6

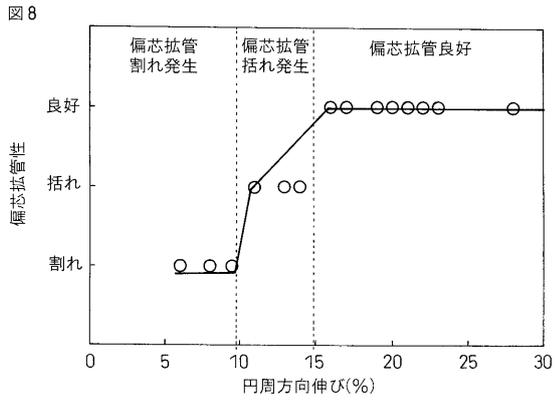


【 図 7 】

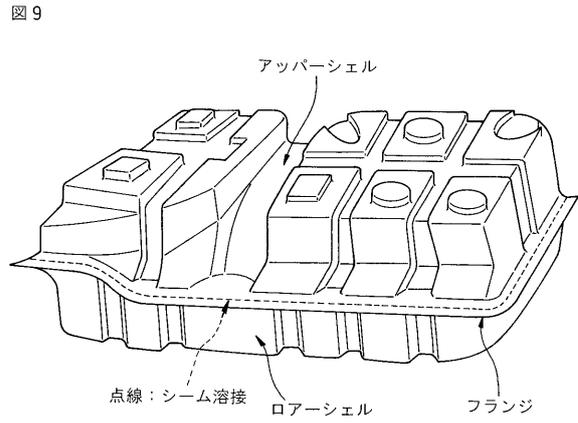
図 7



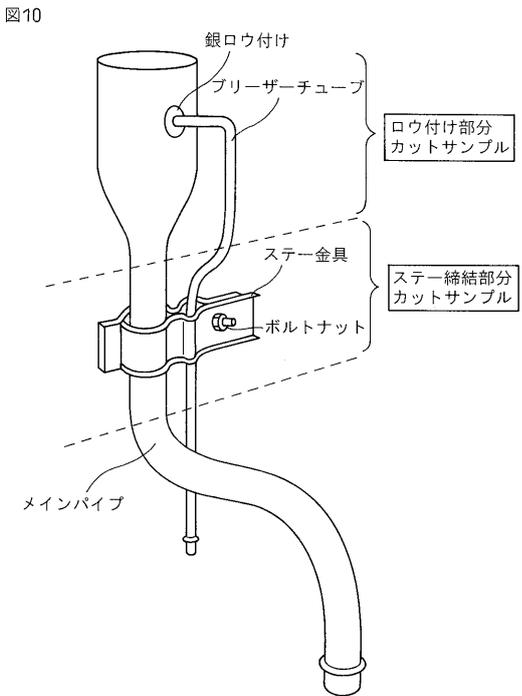
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>B 6 0 K 15/01 (2006.01)</b>		B 6 0 K 15/02		C
<b>B 6 0 K 15/03 (2006.01)</b>		B 6 0 K 15/02		A

(72)発明者 坂本 俊治

東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新日本製鐵株式会社内

(72)発明者 後藤 靖人

東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新日本製鐵株式会社内

(72)発明者 黒崎 将夫

東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新日本製鐵株式会社内

(72)発明者 水口 俊則

東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新日本製鐵株式会社内

(72)発明者 小野 直人

東京都中央区日本橋本石町三丁目2番2号 新日鐵住金ステンレス株式会社内

Fターム(参考) 3D038 CA06 CB01 CC19

4F100 AA22 AA37A AB01A AB04A AB10A AB11A AB12A AB13A AB14A AB16A  
 AB17A AB18B AB20A AB21B AB31A BA02 BA03 BA04 BA07 BA10A  
 BA10C BA10D DA01 DA11 EH71B EJ64D EJ68C EJ69 GB16 GB32  
 JB02 JB02B JB09D JK16D JL01 YY00A YY00B YY00D  
 4K027 AA05 AA23 AB05 AB13 AB46 AE03 AE23