

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5347295号
(P5347295)

(45) 発行日 平成25年11月20日 (2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月30日 (2013.8.30)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 C 22/53 (2006.01)

C 2 3 C 22/53

C 2 3 C 22/07 (2006.01)

C 2 3 C 22/07

C 2 3 C 28/00 (2006.01)

C 2 3 C 28/00

C

C 2 3 C 2/06 (2006.01)

C 2 3 C 2/06

C 2 3 C 2/28 (2006.01)

C 2 3 C 2/28

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2008-79390 (P2008-79390)
 (22) 出願日 平成20年3月26日 (2008.3.26)
 (65) 公開番号 特開2009-235430 (P2009-235430A)
 (43) 公開日 平成21年10月15日 (2009.10.15)
 審査請求日 平成23年1月28日 (2011.1.28)

(73) 特許権者 000001258
 J F E スチール株式会社
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
 (74) 代理人 100126701
 弁理士 井上 茂
 (74) 代理人 100130834
 弁理士 森 和弘
 (72) 発明者 星野 克弥
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
 F E スチール株式会社内
 (72) 発明者 多田 雅彦
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
 F E スチール株式会社内

審査官 祢屋 健太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜鉛系めっき鋼板およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

亜鉛系めっき鋼板を酸性溶液に接触させ、接触処理終了後 1 ~ 60 秒間保持した後、水洗・乾燥を行うことにより、亜鉛系めっき鋼板表面に酸化物層を形成する亜鉛系めっき鋼板の製造方法において、

前記酸性溶液中に Cu イオンとして、Cu の硫酸塩、硝酸塩、塩化物、リン酸塩のうち、少なくとも 1 種類以上を Cu イオン濃度：0.01 ~ 5M の範囲で含有することを特徴とする亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

【請求項 2】

前記酸性溶液は、pH 緩衝作用を有し、かつ、1 リットルの酸性溶液の pH を 2.0 から 5.0 まで上昇させるのに必要な 1.0 mol/l 水酸化ナトリウム溶液の量 (l) で定義する pH 上昇度が 0.0 5 ~ 0.5 の範囲であることを特徴とする請求項 1 に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

【請求項 3】

前記酸性溶液は、酢酸塩、フタル酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、乳酸塩、酒石酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩のうち、少なくとも 1 種類以上を成分含有量 5 ~ 50g/l の範囲で含有し、かつ、pH が 0.5 ~ 2.0、液温が 20 ~ 70 であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

【請求項 4】

前記酸性溶液に接触させた後の鋼板表面に形成する酸性溶液膜が 15 g/m² 以下であり、かつ、該酸性溶液膜が形成された状態での保持時間が 1 ~ 60 秒であることを特徴とする請求

10

20

項 1 ~ 3 のいずれかに記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法により生産され、ZnおよびCuを必須成分として含む酸化物層の平均厚さが10nm以上であることを特徴とする亜鉛系めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プレス成形時の摺動抵抗が小さく優れたプレス成形性を有する亜鉛系めっき鋼板を安定して製造する方法および優れたプレス成形性を有する亜鉛系めっき鋼板に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

亜鉛系めっき鋼板は自動車車体用途を中心に広範な分野で広く利用され、そのような用途では、プレス成形を施されて使用に供される。しかし、亜鉛系めっき鋼板は冷延鋼板に比べてプレス成形性が劣るという欠点を有する。これはプレス金型での表面処理鋼板の摺動抵抗が冷延鋼板に比べて大きいことが原因である。すなわち、金型とビードでの摺動抵抗が大きい部分で表面処理鋼板がプレス金型に流入しにくくなり、鋼板の破断が起こりやすい。

【0003】

20

ここで、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は亜鉛めっき鋼板と比較して溶接性および塗装性に優れていることから、自動車車体用途を中心に広範な分野で広く利用されている。そのような用途での合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、プレス成形を施されて使用に供される。しかし、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、冷延鋼板に比べて摺動抵抗が大きいため、プレス成形性に劣る。すなわち、金型とビードでの摺動抵抗が大きい部分で合金化溶融亜鉛めっき鋼板がプレス金型に流入しにくくなり、鋼板の破断が起こりやすい。

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、鋼板に亜鉛めっきを施した後、加熱処理を行い、鋼板中のFeとめっき層中のZnが拡散する合金化反応が生じることにより、Fe - Zn合金相を形成させたものである。このFe - Zn合金相は、通常、 Γ 相、 δ_1 相、 ζ 相からなる皮膜であり、Fe濃度が低くなるに従い、すなわち、 Γ 相 $\rightarrow$ δ_1 相 $\rightarrow$ ζ 相の順で、硬度ならびに融点が低下する傾向がある。このため、摺動性の観点からは、高硬度で、融点が高く凝着の起こりにくい高Fe濃度の皮膜が有効であり、プレス成形性を重視する合金化溶融亜鉛めっき鋼板は皮膜中のFe濃度が高めに製造されている。

30

【0004】

しかしながら、高Fe濃度皮膜では、めっき鋼板界面に硬くて脆い Γ 相が形成されやすく、加工時に界面から剥離する現象、いわゆるパウダリングが生じやすい問題を有している。このため特許文献1に示されているように、摺動性と耐パウダリング性を両立するために上層に第二層として硬質のFe系合金を電気めっきの手法などにより付与する方法などがとられている。

【0005】

40

亜鉛系めっき鋼板使用時のプレス成形性を向上させる方法としては、この他に、高粘度の潤滑油を塗布する方法が広く用いられる。しかし、この方法では、潤滑油の高粘性のために塗装工程で脱脂不良による塗装欠陥が発生する。また、プレス時の油切れにより、プレス性能が不安定になる等の問題がある。従って、亜鉛めっき鋼板自身のプレス成形性が改善されることが強く要請されている。

【0006】

また、伸び、 r 値等の機械特性が低い亜鉛めっき鋼板の場合には、絞り成形が困難であることから、従来のドロ-成形ではなく曲げ成形を主体としたフォーム成形が使用される場合が多い。この成形方法においては、パンチ底の張り出し部位が割れ危険部位と推定され、従来の絞り流入部での成形性向上だけでなく、張り出し部での成形性向上が強く要

50

請されている。

【 0 0 0 7 】

上記の問題を解決する方法として、特許文献 2 および特許文献 3 には、亜鉛めっき鋼板の表面に電解処理、浸漬処理、塗布酸化処理、または加熱処理を施すことにより、ZnO を主体とする酸化膜を形成させて溶接性、加工性を向上させる技術を開示している。

【 0 0 0 8 】

特許文献 4 は亜鉛系めっき鋼板表面に、リン酸ナトリウム 5 ~ 60g/l を含み pH2 ~ 6 の水溶液にめっき鋼板を浸漬するか、電解処理を行う、または上記水溶液を塗布することにより、P 酸化物を主体とした酸化膜を形成して、プレス成形性および化成処理性を向上させる技術を開示している。

10

【 0 0 0 9 】

特許文献 5 は、亜鉛めっき鋼板の表面に電解処理、浸漬処理、塗布酸化処理、または加熱処理により、Ni 酸化物を生成させることにより、プレス成形性および化成処理性を向上させる技術を開示している。

【 0 0 1 0 】

特許文献 6 は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を酸性溶液に接触させることで鋼板表面に Zn を主体とする酸化物を形成させ、めっき層とプレス金型の凝着を抑制し、摺動性を向上させる技術が開示されている。

【 0 0 1 1 】

【特許文献 1】特許平 1 - 319661 号公報

20

【特許文献 2】特開昭 53-60332 号公報

【特許文献 3】特開平 2 - 190483 号公報

【特許文献 4】特開平 4 - 88196 号公報

【特許文献 5】特開平 3 - 191093 号公報

【特許文献 6】特開 2003-306781 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

しかしながら、上記の先行技術は自動車外板に多く使用されるドロウ成形で成形される比較的強度の低い亜鉛めっき鋼板に対しては有効であるが、フォーム成形で成形される伸び、r 値等の機械特性が低い高強度亜鉛めっき鋼板の場合には、必ずしもプレス成形性の改善効果を十分に得ることはできない。

30

【 0 0 1 3 】

本発明は上記の問題点を改善し、伸び、r 値等の機械特性が低い高強度亜鉛めっき鋼板などの難成形材料においても優れたプレス成形性を有する亜鉛系めっき鋼板を短時間で安定的に製造する方法および優れたプレス成形性を有する亜鉛系めっき鋼板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

特許文献 6 の方法により製造される合金化溶融亜鉛めっき鋼板表面には、Zn を主体とする酸化物層が形成されており、この酸化物層は、絞り・流入部の摺動性改善だけではなく、張り出し部においても摺動性改善効果を示している。しかしながら、現状では、難成形材料を中心にプレス成形性の改善要求は強く、摺動性を更に改善する酸化物層が強く求められている。そこで、本発明者らは、上記の課題を解決すべく、さらに鋭意研究を重ねた。その結果、絞り・流入部だけではなく、張り出し部の摺動性を飛躍的に改善する皮膜を形成するためには、特許文献 6 の技術を基礎として、Cu イオンを含有した処理液を用いて処理を行うことが有効であることを見出した。

40

【 0 0 1 5 】

本発明は、以上の知見に基づきなされたものであり、その要旨は以下の通りである。

[1] 亜鉛系めっき鋼板を酸性溶液に接触させ、接触処理終了後 1 ~ 60 秒間保持した後、

50

水洗・乾燥を行うことにより、亜鉛系めっき鋼板表面に酸化物層を形成する亜鉛系めっき鋼板の製造方法において、前記酸性溶液中にCuイオンを含有することを特徴とする亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

[2]前記[1]において、前記酸性溶液中に、Cuの硫酸塩、硝酸塩、塩化物、リン酸塩のうち、少なくとも1種類以上をCuイオン濃度として0.01~5Mの範囲で含有することを特徴とする亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

[3]前記[1]または[2]において、前記酸性溶液は、pH緩衝作用を有し、かつ、1リットルの酸性溶液のpHを2.0から5.0まで上昇させるのに必要な1.0mol/l水酸化ナトリウム溶液の量(1)で定義するpH上昇度が0.05~0.5の範囲であることを特徴とする亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

10

[4]前記[1]~[3]のいずれかにおいて、前記酸性溶液は、酢酸塩、フタル酸塩、クエン酸塩、コハク酸塩、乳酸塩、酒石酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩のうち、少なくとも1種類以上を成分含有量5~50g/lの範囲で含有し、かつ、pHが0.5~2.0、液温が20~70 であることを特徴とする亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

[5]前記[1]~[4]のいずれかにおいて、前記酸性溶液に接触させた後の鋼板表面に形成する酸性溶液膜が15g/m²以下であり、かつ、該酸性溶液膜が形成された状態での保持時間が1~60秒であることを特徴とする亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

[6]前記[1]~[5]のいずれかに記載の亜鉛めっき鋼板の製造方法により生産される、ZnおよびCuを必須成分として含む酸化物層の平均厚さが10nm以上であることを特徴とする亜鉛系めっき鋼板。

20

【0016】

なお、本発明においては、例えば溶融めっき法、電気めっき法、蒸着めっき法、溶射法などの各種の製造方法により鋼板上に亜鉛をめっきした鋼板を総称して亜鉛系めっき鋼板と呼称する。また、合金化処理処理を施していない溶融亜鉛めっき鋼板、合金化処理処理を施す合金化溶融亜鉛めっき鋼板のいずれも亜鉛系めっき鋼板に含まれる。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、フォーム成形で成形される伸び、r値等の機械特性が低い高強度亜鉛めっき鋼板においても、プレス成形時の割れ危険部位での摺動抵抗が小さく優れたプレス成形性を有する亜鉛めっき鋼板を安定して製造することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

たとえば、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する際には、鋼板に溶融亜鉛めっきを施した後に、さらに加熱し合金化処理が施されるが、この合金化処理時の鋼板とめっき界面の反応性の差により、合金化溶融亜鉛めっき鋼板表面には凹凸が存在する。しかしながら、合金化処理後には、通常、材料確保のために調質圧延が施され、この調質圧延時のロールとの接触により、めっき表面は平滑化され凹凸が緩和される。従って、プレス成形時には、金型がめっき表面凸部を押しつぶすのに必要な力が低下し、摺動特性を向上させることができる。

【0019】

40

実際のプレス成形時には、表層の酸化物は摩耗し削り取られるため、金型と被加工材の接触面積が大きい場合には、十分厚い酸化物層の存在が必要である。また、めっき層表面には合金化処理時の加熱により酸化物が形成されているものの、調質圧延時のロールとの接触により大部分が破壊され、新生面が露出しているため、良好な摺動性を得るためには調質圧延以前に厚い酸化物層を形成しなければならない。しかし、これらを考慮して、調質圧延前に厚い酸化物層を形成させたとしても、調質圧延時に生じる酸化物層の破壊を避けることはできないため、めっき層表面の酸化物層が不均一に存在し、良好な摺動性を安定して得ることはできない。

【0020】

以上より、調質圧延が施された合金化溶融亜鉛めっき鋼板に酸化物層を形成する処理を

50

施すことで良好な摺動性を安定的に得られることがわかる。

【 0 0 2 1 】

調質圧延後の合金化溶融亜鉛めっき鋼板を酸性溶液と接触させ、その後、鋼板表面に酸性溶液膜が形成された状態で所定時間保持した後、水洗、乾燥することによってめっき表層に酸化物層を形成することができる。この際、形成される酸化物はZnを主体とする酸化物層であり、主にめっき鋼板表面の調圧部に形成される。自動車外板に多く使用されるような比較的強度の低い合金化溶融亜鉛めっき鋼板では、酸化物層をめっき層表面の調圧部に形成することで金型とめっきとの凝着を抑制し、良好なプレス成形性が得られる。しかしながら、伸び、 r 値等の機械特性が低い高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の場合には、絞り成形が困難であることから、従来のドロウ成形ではなく曲げ成形を主体としたフォー

10

ム成形が使用される場合が多い。この成形方法においては、パンチ底の張り出し部位が割れ危険部位と推定され、この部位においては摺動性改善効果が認められるものの、十分な効果が得られない。

そこで、本発明では、Cuイオンを含有する酸性溶液を使用する。酸性溶液中にCuイオンを含有することで、Znを主体とする酸化皮膜中又は表層にCuが分散又は付着する。Cuは軟質の物質であることから、金型と鋼板の間に存在し、摺動時にせん断変形することにより、表面せん断応力を吸収する。その結果、摩擦係数を十分に低下させることができ、伸び、 r 値等の機械特性値の低い高強度鋼板においても、プレス成形性向上の効果をすることができる。これは本発明の技術的な特徴であり、酸性溶液中にCuイオンを含有することは、本発明において最も重要な要件である。

20

【 0 0 2 2 】

上記酸化物層形成メカニズムについては明確ではないが、次のように考えることができる。合金化溶融亜鉛めっき鋼板を酸性溶液に接触させると、鋼板側からは亜鉛の溶解が生じる。この亜鉛の溶解は、同時に水素発生を生じるため、亜鉛の溶解が進行すると、酸性溶液中の水素イオン濃度が減少し、その結果、酸性溶液のpHが上昇し、酸化物（水酸化物）が安定となるpH領域に達すると、合金化溶融亜鉛めっき鋼板表面に酸化物層を形成すると考えられる。この際にCuを含有する酸性溶液を使用すると、Cu系酸化物の形成反応がZn系酸化物の形成反応よりも低いpH領域において生じ、その後さらにpHが上昇するとZn系酸化物の形成反応が生じるため、Zn単体時と比較して酸化物の形成反応が容易に起こることが考えられる。また、このCu系酸化物形成反応は低pH領域で起こっていることから、鋼板を強くエッチングすることが考えられ、調圧部に比べ反応性に劣る未調圧部においても酸化物形成反応が容易に起こると考えられる。また、このような酸化物の形成方法は、めっき層表面をわずかに溶解させながら進行するものであるため、酸化物を分散させた溶媒を用いた塗布処理などにより得られる層と比較して密着性も良好である。そして、水酸化物の沈殿反応を利用したものであるため、加熱処理などにより表面を完全被覆することで得られる皮膜と比較すると、厚い皮膜を形成できる。

30

【 0 0 2 3 】

酸性溶液にCuイオンを含有させるためには、Cuの硫酸塩、硝酸塩、塩化物、リン酸塩のうち、少なくとも1種類以上を含有し、かつ、Cuイオン濃度の範囲が0.01～5Mであることが好ましい。Cuイオン濃度が0.01M未満であると、形成されるCu系酸化物量が少量でありZnが中心となる酸化物層となるため、十分なプレス成形性改善効果が十分に得られない。一方、5Mを超えると、形成されるCu系酸化物の割合が多く、摺動特性の改善には有効であるが、これらCu系酸化物は合金化溶融亜鉛めっき鋼板を対象に設計された接着剤との適合性を劣化させる傾向がある。

40

【 0 0 2 4 】

使用する酸性溶液は、pH2.0～6.0の領域においてpH緩衝作用を有するものが好ましい。これは、前記pH範囲でpH緩衝作用を有する酸性溶液を使用すると、酸性溶液に接触後、所定時間保持することで、酸性溶液とめっき層の反応によりZnの溶解とCu系酸化物およびZn系酸化物の形成反応が十分に生じ、鋼板表面に酸化物層を安定して得ることができるためである。また、このようなpH緩衝作用の指標として、1リットルの酸性溶液のpHを2.0～5.

50

0まで上昇させるのに要する1.0mol/l水酸化ナトリウム水溶液の量(1)で定義するpH上昇度で評価でき、この値が0.05~0.5の範囲にあるとよい。PH上昇度が0.05未満であると、pHの上昇が速やかに起こって酸化物の形成に十分な亜鉛の溶解が得られないため、十分な酸化物層の形成が生じず、一方で、0.5を超えると、亜鉛の溶解が促進され、酸化物層の形成に長時間を有するだけでなく、めっき層の損傷も激しく、本来の防錆鋼板としての役割も失うことが考えられるためである。ここで、pHが2.0を超える酸性溶液のpHが2.0~5.0の範囲でほとんど緩衝性を有しない無機酸を添加してpHを一旦2.0に低下させて評価することとする。

【0025】

このようなpH緩衝作用を有する酸性溶液としては、酢酸ナトリウム(CH_3COONa)などの酢酸塩やフタル酸水素カリウム($(\text{KOO})_2\text{C}_6\text{H}_4$)などのフタル酸塩、クエン酸ナトリウム($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)やクエン酸二水素カリウム($\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)などのクエン酸塩、コハク酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$)などのコハク酸塩、乳酸ナトリウム($\text{NaCH}_3\text{CHOHCO}_2$)などの乳酸塩、酒石酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$)などの酒石酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩が挙げられ、これらのうち少なくとも1種類以上を、前記各成分含有量を5~50g/lの範囲で含有する水溶液を使用することができる。前記濃度が5g/l未満であると、亜鉛の溶解とともに溶液のpH上昇が比較的すばやく生じるため、摺動性の向上に十分な酸化物層を形成することができず、また50g/lを超えると、亜鉛の溶解が促進され、酸化物層の形成に長時間を有するだけでなく、めっき層の損傷も激しく、本来の防錆鋼板としての役割も失うことが考えられるためである。

【0026】

これらを使用する酸性溶液のpHは0.5~2.0の範囲にあることが望ましい。これはpHが2.0を超えると、溶液中でCuイオンの沈殿(水酸化物の形成)が生じ、酸化物層中にCu系酸化物が取り込まれなくなるためである。一方、pHが低すぎると、亜鉛の溶解が促進され、めっき付着量の減少だけでなく、めっき皮膜に亀裂が生じ加工時に剥離が生じやすくなるため、pH0.5以上であることが望ましい。なお、酸性溶液のpHが0.5~2.0の範囲より高い場合は硫酸等のpH緩衝性のない無機酸でpH調製することができる。

【0027】

酸性溶液の温度については、20~70の範囲であることが好ましい。これは20未満であると、酸化物層の生成反応に長時間を有し、生産性の低下を招くためである。一方、温度が高い場合には、反応は比較的すばやく進行するが、逆に鋼板表面に処理ムラを発生しやすくなるため、70以下の温度に制御することが望ましい。

【0028】

なお本発明では、使用する酸性溶液中にCuイオンを含有していれば、摺動性に優れた酸化物層を安定して形成できるため、酸性溶液中にその他の金属イオンや無機化合物などを不純物として、あるいは故意に含有していても本発明の効果が損なわれるものではない。特にZnイオンは、鋼板と酸性溶液が接触する際に溶出するイオンであるため、操業中に酸性溶液中電Zn濃度の増加が認められるが、このZnイオンの濃度の大小は本発明の効果には特に影響を及ぼさない。

【0029】

合金化熔融亜鉛めっき鋼板を酸性溶液に接触させる方法には特に制限はなく、めっき鋼板を酸性溶液に浸漬する方法、めっき鋼板に酸性溶液をスプレーする方法、塗布ロールを介して酸性溶液をめっき鋼板に塗布する方法等があるが、最終的に薄い液膜状で鋼板表面に存在することが望ましい。これは、鋼板表面に存在する酸性溶液の量が多いと、亜鉛の溶解が生じて溶液のpHが上昇せず、次々と亜鉛の溶解が生じるのみであり、酸化物層を形成するまでに長時間を有するだけでなく、めっき層の損傷も激しく、本来の防錆鋼板としての役割も失うことが考えられるためである。この観点から、鋼板表面に形成する酸性溶液膜量は、 15g/m^2 以下に調製することが好ましく有効であり、溶液膜量の調整は、絞りロール、エアワイピング等で行うことができる。

【0030】

また、酸性溶液に接触後、水洗までの時間（水洗までの保持時間）は、1～60秒間必要である。これは水洗までの時間が1秒未満であると、溶液のpHが上昇しCu系酸化物層およびZn系酸化物層が形成される前に、酸性溶液が洗い流されるために、摺動性の向上効果が得られず、また60秒を超えても、酸化物層の量に変化が見られないためである。

【0031】

なお、本発明における酸化物層とは、ZnとCuを必須として含んだ酸化物及び／又は水酸化物などからなる層のことである。このようなZnおよびCuを必須成分として含む酸化物層の平均厚さが10nm以上であることが必要である。酸化物層の平均厚さが、10nm以下に薄くなると摺動抵抗を低下させる効果が不十分となる。一方、ZnおよびCuを必須成分として含む酸化物層の平均厚さが100nmを越えると、プレス加工中に皮膜が破壊し摺動抵抗が上昇し、また溶接性が低下する傾向にあるため好ましくない。

10

【0032】

また本発明に係る合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するに関しては、めっき浴中にAlが添加されていることが必要であるが、Al以外の添加元素成分は特に限定されない。すなわち、Alの他にPb、Sb、Si、Sn、Mg、Mn、Ni、Ti、Liなどが含有または添加されていても、本発明の効果が損なわれるものではない。

【0033】

さらに、酸化処理などに使用する処理液中に不純物が含まれることによりS、N、Pb、Cl、Na、Mn、Ca、Mg、Ba、Sr、Siなどが酸化物層中に取り込まれても、本発明の効果が損なわれるものではない。

20

【実施例】

【0034】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

板厚1.2mmの高強度冷延鋼板（TS：590MPa）上に、常法により合金化溶融亜鉛めっき皮膜を形成し、更に調質圧延を行った。また、常法により溶融亜鉛めっき、電気亜鉛めっきを形成した。引き続き、上記合金化溶融亜鉛めっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板および電気亜鉛めっきに対して、酸化物形成処理として、酢酸ナトリウム30g/lの酸性水溶液に硫酸銅・5水和物を表1に示す各種濃度で添加しpHを硫酸にて調整した酸性溶液に3秒浸漬した。その後、ロール絞りをを行い、液量を調整した後、1～30秒間大気中、室温にて放置し、十分水洗を行った後、乾燥を実施した。

30

【0035】

次に、以上により得られた各亜鉛系めっき鋼板に対して、めっき表層の酸化物層の膜厚を測定するとともに、張り出し成形性を評価した。また、プレス成形性を簡易的に評価する手法として摩擦係数の測定を実施した。なお、めっき表層の酸化物層の膜厚測定方法、摩擦係数の測定方法および張り出し成形性の評価方法は以下の通りである。

【0036】

酸化膜厚の測定

膜厚が96nmの熱酸化SiO₂膜が形成されたSiウエハを参照物質として用い、蛍光X線分析装置でO・Kα X線を測定することで、SiO₂換算の酸化層の平均厚さを求めた。分析面積は30mmφである。

40

摩擦係数の測定方法（動摩擦係数測定試験：絞り・流入部を想定）

プレス成形性（特に絞り・流入部における成形性）を評価するために、各供試材の動摩擦係数を以下のようにして測定した。図1は摩擦係数測定装置を示す概略正面図である。図1に示すように、供試材から採取した摩擦係数測定用試料1が試料台2に固定され、試料台2は、水平移動可能なスライドテーブル3の上面に固定されている。スライドテーブル3の下面には、これに接したローラ4を有する上下動可能なスライドテーブル支持台5が設けられ、これを押し上げることによりビード6による摩擦係数測定用試料1への押し付け荷重Nを測定するための第1ロードセル7がスライドテーブル支持台5に取り付けられている。上記押し付け力を作用させた状態でスライドテーブル3を水平方向へ移動させるための摺動抵抗力Fを測定するために第2ロードセル8が、スライドテーブル3の一方の端部に取り付け

50

られている。なお、潤滑油としてスギムラ化学社製のプレス用洗浄油プレトンR352Lを摩擦係数測定用試料1の表面に塗布して試験を行った。

【 0 0 3 7 】

図2は使用したビードの形状・寸法を示す概略斜視図である（以下条件1）。ビード6の下面が摩擦係数測定用試料1の表面に押し付けられた状態で摺動する。図2に示すビード6の形状は幅10mm、試料の摺動方向長さ12mm、摺動方向両端の下部は曲率4.5mmRの曲面で構成され、試料が押し付けられるビード下面は幅10mm、摺動方向長さ3mmの平面を有する。

【 0 0 3 8 】

図3は使用したビードの形状・寸法を示す概略斜視図である（以下条件2）。ビード6の下面が摩擦係数測定用試料1の表面に押し付けられた状態で摺動する。図3に示すビード6の形状は幅10mm、試料の摺動方向長さ69mm、摺動方向両端の下部は曲率4.5mmRの曲面で構成され、試料が押し付けられるビード下面は幅10mm、摺動方向長さ60mmの平面を有する。

【 0 0 3 9 】

摩擦係数の測定に対しては、成形荷重が高く型かじりが生じやすい高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板での過酷なプレス環境を想定して、室温（25℃）において、押し付け荷重Nを400kgfで行った。なお試料の引抜き速度（スライドテーブル3の水平移動速度）は100cm/minである。これらの条件で、押し付け荷重Nと引抜き荷重Fを測定し、供試材とビードとの間の摩擦係数 μ は、式： $\mu = F / N$ で算出した。

【 0 0 4 0 】

張り出し成形性の評価方法（静止摩擦係数測定試験：張り出し部を想定）
プレス成形シュミレーションを行った結果、面圧が7Mpa以下で摺動速度が50mm/min以下の部位（張り出し成形部位など）においては、動摩擦係数より、静止摩擦係数のほうが、実際のプレス成形性との相関性が高いことが明らかになった。そこで、プレス成形性（特に張り出し部における成形性）を評価するために、各供試材の静止摩擦係数を以下のようにして測定した。図4は、試験装置10を用いた静止摩擦係数測定装置を示す概略図である。同図に示すように、供試材から採取した摩擦係数測定用試料100を一定荷重 $P = 370\text{kgf}$ で金型11、12を押し付けてから10mm/minの速度で金型11、12で挟持されている摩擦係数測定用試料100を引き抜く。これにより、一定荷重Pと摩擦係数測定用試料100の引き抜きに必要な荷重Fを0.005Hzの間隔で測定した。静止摩擦係数 μ は、式： $\mu = F' / P$ で算出し図5に示す、摺動開始後のピーク値の摩擦係数を静止摩擦係数として取得した。なお、金型11の形状は幅35mm、試料の摺動方向長さ14mm、摺動方向両端の下部は曲率2mmRの曲面で構成され、試料が押し付けられるビード下面は幅35mm、摺動方向長さ10mmの平面を有する。金型12の形状は幅35mm、試料の摺動方向長さ24mm、摺動方向両端の下部は曲率2mmRの曲面で構成され、試料が押し付けられるビード下面は幅35mm、摺動方向長さ20mmの平面を有する（以下条件3）。

潤滑油として、スギムラ化学社製のプレス用洗浄油プレトン（登録商標）R352Lを試料100の表面に塗布して試験を行った。

【 0 0 4 1 】

以上より得られた試験結果を条件と併せて表1に示す。

【 0 0 4 2 】

10

20

30

40

【表 1】

供試材 No.	めっき種	使用溶液		Cuイオン濃度	pH 上昇度	溶液 温度	液膜量 (g/m ²)	水泳までの 時間	膜厚 (nm)	動摩擦係数		張り出し成形性		備考
		酸性溶液								条件1	条件2	静止摩擦係数		
1	合金化溶融 亜鉛めっき 鋼板 (GA)	—		—	—	—	—	—	9	0.180	0.223	—	0.229	比較例1
2				—	—	—	5	5	20	0.150	0.185	—	0.199	比較例2
3				—	0.22	35℃	5	30	41	0.120	0.162	—	0.189	比較例3
4				—	—	—	5	60	63	0.118	0.159	—	0.180	比較例4
5				0.01M	0.22	35℃	5	5	22	0.151	0.184	—	0.189	本発明例1
6				—	—	—	5	30	41	0.122	0.160	—	0.180	本発明例2
7				—	—	—	5	60	65	0.115	0.158	—	0.175	本発明例3
8				—	—	—	5	5	25	0.149	0.182	—	0.179	本発明例4
9				0.1M	0.22	35℃	5	30	48	0.121	0.161	—	0.165	本発明例5
10				—	—	—	5	60	73	0.118	0.158	—	0.159	本発明例6
11				—	—	—	5	5	26	0.148	0.183	—	0.178	本発明例7
12				1.0M	0.22	35℃	5	30	47	0.121	0.160	—	0.163	本発明例8
13				—	—	—	5	60	72	0.119	0.158	—	0.155	本発明例9
14				—	—	—	5	5	27	0.150	0.184	—	0.179	本発明例10
15				5M	0.22	35℃	5	30	49	0.122	0.159	—	0.162	本発明例11
16				—	—	—	5	60	74	0.120	0.158	—	0.158	本発明例12
17	溶融亜鉛 めっき鋼板 (GI)	—		—	—	—	—	—	7	0.135	0.286	—	0.289	比較例5
18				—	0.22	35℃	5	30	41	0.120	0.162	—	0.189	比較例5
19				0.1M	0.22	35℃	5	5	25	0.128	0.160	—	0.177	本発明例13
20				—	—	—	5	30	48	0.125	0.158	—	0.166	本発明例14
21	電気亜鉛 めっき鋼板 (EG)			—	—	—	5	60	73	0.121	0.153	—	0.160	本発明例15
22				—	—	—	—	—	8	0.146	0.289	—	0.301	比較例5
23				—	0.22	35℃	5	30	41	0.120	0.162	—	0.189	比較例7
24				0.1M	0.22	35℃	5	5	25	0.131	0.159	—	0.178	本発明例16
25				—	—	—	5	30	48	0.129	0.160	—	0.165	本発明例17
26				—	—	—	5	60	73	0.119	0.156	—	0.159	本発明例18

表1に示す試験結果から下記事項が明らかとなった。

No.1は合金化溶融亜鉛めっき鋼板に酸性溶液による処理を行っていない比較例であるが、動摩擦係数、静止摩擦係数共に高くプレス成形性は充分ではない。

No.2～4は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板に酸性溶液での処理を行っているもののCuイオンを含まない浴を用いた比較例である。この場合、Znを主体とする酸化物層が主であり酸性溶液による処理を行っていないNo.1に比べて動摩擦係数、張り出し成形性の改善効果は見られるが、張り出し成形性の改善効果は充分ではない。

一方、No.5～16は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板にCuイオンを含む酸性溶液での処理を行った本発明例である。動摩擦係数はNo.2～4と同等であるが、静止摩擦係数はZnとCuを主体とする酸化物層が形成されるためNo.2～4と比較すると低く、張り出し成形性が良好となっている。また、張り出し成形性はCu添加量が0.1～5Mの範囲で安定して良好となっている。

10

No.17は溶融亜鉛めっき鋼板に酸性溶液による処理を行っていない比較例であるが、動摩擦係数、静止摩擦係数共に高くプレス成形性は充分ではない。

No.18は溶融亜鉛めっき鋼板に酸性溶液による処理を行った比較例である。Cuイオンが添加されていないため、動摩擦係数、静止摩擦係数は、共にNo17と比較すると低下しているがプレス成形性は充分ではない。

No.19～21は、溶融亜鉛めっき鋼板に0.1MのCuを含有した酸性溶液での処理を行った本発明例であり、動摩擦係数が低下し、張り出し成形性が良好になっている。

20

No.22は電気亜鉛めっき鋼板に酸性溶液による処理を行っていない比較例であるが、動摩擦係数、静止摩擦係数共に高くプレス成形性は充分ではない。

No.23は電気亜鉛めっき鋼板に酸性溶液による処理を行った比較例である。Cuイオンが添加されていないため動摩擦係数、静止摩擦係数は、共にNo22と比較すると低下しているがプレス成形性は充分ではない。

No.24～26は、電気亜鉛めっき鋼板に0.1MのCuを含有した酸性溶液での処理を行った本発明例であり、動摩擦係数が低下し、張り出し成形性が良好になっている。

【産業上の利用可能性】

【0044】

本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼板はプレス成形性に優れることから、難成形材料を必要とする自動車車体用途を中心に広範な分野で適用できる。

30

【図面の簡単な説明】

【0045】

【図1】動摩擦係数測定装置を示す概略正面図である。

【図2】図1中のビード形状・寸法を示す概略斜視図である。

【図3】図1中のビード形状・寸法を示す概略斜視図である。

【図4】静止摩擦係数測定装置を示す概略正面図である。

【図5】静止摩擦係数の測定例を示す図である。

【符号の説明】

【0046】

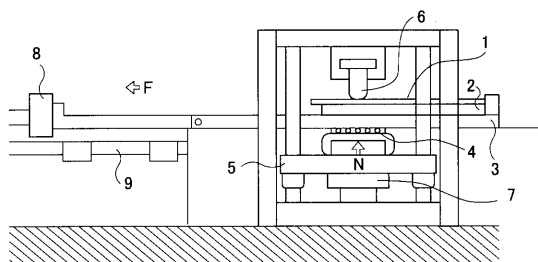
- 1 摩擦係数測定用試料
- 2 試料台
- 3 スライドテーブル
- 4 ローラ
- 5 スライドテーブル支持台
- 6 ビード
- 7 第1ロードセル
- 8 第2ロードセル
- 9 レール
- N 押付荷重
- F 摺動抵抗力

40

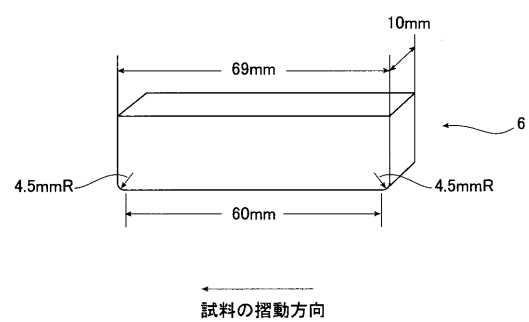
50

- 1 0 静止摩擦係数測定装置
 1 1 金型
 1 2 金型
 1 0 0 摩擦係数測定用試料
 P 押付荷重
 F' 引き抜き荷重

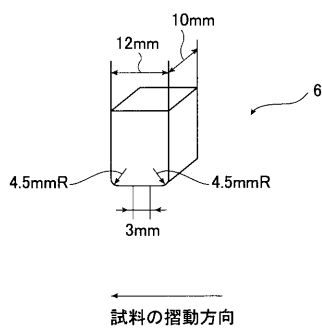
【図 1】



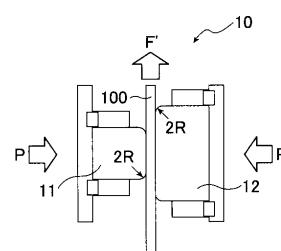
【図 3】



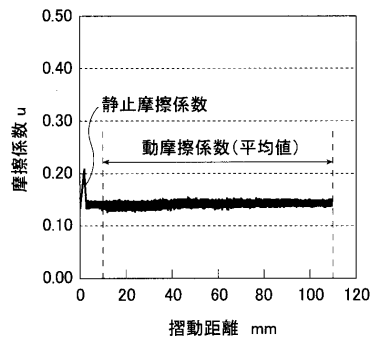
【図 2】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-306781(JP,A)
特開平05-214558(JP,A)
特開昭63-190178(JP,A)
特開平09-053187(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 22/00 - 22/86