

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4986538号  
(P4986538)

(45) 発行日 平成24年7月25日(2012.7.25)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl.	F 1	
<b>C 2 3 C 22/07 (2006.01)</b>	C 2 3 C 22/07	
<b>C 2 3 C 2/06 (2006.01)</b>	C 2 3 C 2/06	
<b>C 2 3 C 22/20 (2006.01)</b>	C 2 3 C 22/20	
<b>C 2 3 C 22/78 (2006.01)</b>	C 2 3 C 22/78	
<b>C 2 3 C 28/00 (2006.01)</b>	C 2 3 C 28/00	C
請求項の数 2 (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-223858 (P2006-223858)	(73) 特許権者	000004581
(22) 出願日	平成18年8月21日(2006.8.21)		日新製鋼株式会社
(65) 公開番号	特開2008-45185 (P2008-45185A)		東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
(43) 公開日	平成20年2月28日(2008.2.28)	(74) 代理人	100110423
審査請求日	平成20年7月23日(2008.7.23)		弁理士 曾我 道治
		(74) 代理人	100111648
			弁理士 梶並 順
		(74) 代理人	100122437
			弁理士 大宅 一宏
		(72) 発明者	松野 雅典
			大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式
			会社 技術研究所内
		(72) 発明者	上田 耕一郎
			大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式
			会社 技術研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性、耐黒変性に優れた化成処理鋼板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A 1 : 0.1 ~ 1 質量%を含む亜鉛合金めっき層の表面に、島状分布したリン酸塩含有皮膜を下層とし、リン酸とTi, Zr, Hf, V, Mo, Nb及びWからなる群から選択されるバルブメタルの化合物とを含む化成皮膜が上層として設けられている耐食性、耐黒変性に優れた化成処理鋼板であって、

リン酸塩含有皮膜は、未凝固状態の溶融亜鉛合金めっき層にリン酸塩含有処理液を塗布することにより形成され、鋼板表面に対するリン酸塩含有皮膜の被覆率が1 ~ 30面積%であることを特徴とする化成処理鋼板。

【請求項2】

リン酸塩含有皮膜がリン酸アルミニウムを含んでいる請求項1に記載の化成処理鋼板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶融亜鉛めっき層にA 1が含まれることによる黒変色や処理ムラを解消し、耐食性、耐黒変性を改善した化成処理鋼板に関する。

【背景技術】

【0002】

耐食性材料として使用されている溶融亜鉛めっき鋼板は、下地鋼/めっき層の界面にFe-Zn合金層が成長し、合金層の種類によってはめっき密着性、加工性、耐食性が低下

する場合もある。そこで、Fe-Zn合金層の成長を抑制するため、微量のAlを溶融亜鉛めっき浴に添加している(非特許文献1)。

【非特許文献1】鉄と鋼, 59 (1973), pp. 131-141

【0003】

Alが添加された溶融亜鉛が凝固してめっき層となると、下地鋼/めっき層の界面だけでなくめっき層表面にもAlが濃化する。下地鋼/めっき層の界面に濃化したAlはFe-Zn合金層の成長抑制に有効であるが、めっき層表面に濃化したAlは、湿潤雰囲気等のマイルドな腐食環境下で酸素欠乏型不定形亜鉛酸化物を生成し、めっき層表面を黒変色する原因である。また、ZnとAlとで反応性が異なるため、化成処理液の塗布時に反応ムラができやすくなる。具体的には、Alは酸化物になりやすく、酸化状態では化成処理液との反応性が低下し、耐食性が部分的に劣る化成皮膜が生成する。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明者等は、Al含有溶融亜鉛めっき層では黒変色しやすく均質な化成皮膜が生成し難い原因が溶融亜鉛合金めっき層の表面に濃化したAlにあるとの前提で、めっき層表面の改質を種々検討した。その結果、めっき層表面にあるフリーのAlをリン酸アルミニウムにすると黒変色が抑えられ、その上に設けられる化成皮膜の密着性もリン酸アルミニウムで改善されることを見出した。

【0005】

20

本発明は、めっき層表面に濃化したAlとリン酸とを反応させ、めっき層表面からフリーのAlを低減することにより耐食性、耐黒変性の改善及び化成皮膜の密着性向上が図られることを利用し、特定のリン酸塩含有皮膜、化成皮膜を組み合わせ耐食性、耐黒変性に優れた化成処理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】

【0006】

本発明は、Al: 0.1 ~ 1質量%を含む亜鉛合金めっき層が形成された亜鉛めっき鋼板を原板とし、島状分布したリン酸塩含有皮膜(下層)、リン酸とTi, Zr, Hf, V, Mo, Nb及びWからなる群から選択されるバルブメタルの化合物とを含む化成皮膜(上層)を鋼板表面に積層していることを特徴とする。下層であるリン酸塩含有皮膜は、未凝固状態の溶融亜鉛合金めっき層にリン酸塩含有処理液を塗布し、鋼板表面の1 ~ 30面積%を覆う被覆率で形成したものである。

30

リン酸塩含有皮膜は、リン酸アルミニウムを一成分とする皮膜が好ましい。

【発明の効果及び実施の形態】

【0007】

〔下層としてのリン酸塩含有皮膜〕

リン酸塩含有皮膜は、溶融亜鉛めっき浴に浸漬しためっき原板を引き上げた後で原板表面にある未凝固状態の溶融亜鉛めっき層にリン酸塩含有処理液を噴霧することにより形成される。処理液に含まれるリン酸塩は熱分解時に吸熱性を示すため、未凝固状態の溶融亜鉛にリン酸塩が接触すると熱分解時の吸熱反応で溶融亜鉛が冷却され、溶融亜鉛に含まれているAlが優先的に析出し、リン酸と反応してリン酸アルミニウムになる。溶融亜鉛中のAlがリン酸アルミニウムとして消費されるので、凝固後に生成した溶融亜鉛合金めっき層に含まれているフリーのAlが減少し、黒変色の原因物質である酸素欠乏型不定形亜鉛酸化物の生成が抑えられる。不活性なアルミ酸化物も、リン酸塩の熱分解反応時にリン酸塩となってめっき層表面から除去される。

40

【0008】

黒変色が生じない程度までフリーのAlを減少させるのに有効なリン酸アルミニウムを生成させるため、鋼板表面にリン酸塩含有皮膜を被覆率: 1 ~ 30面積%で島状分布させることが好ましい。被覆率の増加は、フリーのAlと反応するリン酸の増量を意味し、1面積%以上の被覆率で黒変色、耐食性低下を引き起こさない程度にフリーのAlが減少す

50

る。

#### 【0009】

リン酸塩含有皮膜は硬くて脆いため鋼板表面に均一塗布すると、良好な耐食性、耐黒変性が得られるものの、加工時に発生しがちなクラックにより鋼板に対する密着性が低下して皮膜が脱落し、作業性、外観に悪影響を及ぼしやすい。皮膜の密着性低下は、加工部の耐食性低下を意味する。このようなことから、リン酸塩含有皮膜の島状分布が必要であり、個々の島のサイズを平均径：50 μm以下とすることが好ましい。大きなサイズの島状では、連続皮膜と同様な問題が生じる。

#### 【0010】

亜鉛合金めっき層の表層に濃化しているAlを減少させるリン酸塩含有皮膜の作用は被覆率：30面積%で飽和し、それ以上に被覆率を上げてても硬くて脆いリン酸塩が鋼板表面を覆い、皮膜の脱落、加工性の低下等が懸念される。

リン酸塩含有処理液としては、未凝固状態の溶融亜鉛に接触した際に吸熱反応でリン酸塩が析出する液が好ましい。なかでも、溶融亜鉛との接触により第一～第三リン酸アンモニウムが析出し、アンモニウム塩の分解時に生成するリン酸が溶融亜鉛と反応することから、アンモニウムイオンとリン酸イオンを含む処理液が好適である。

#### 【0011】

リン酸塩含有皮膜は、めっき成分であるZn, Alのリン酸塩以外に耐食性向上に有効なMg, Ca等のリン酸塩を含むこともできる。Mg, Ca等は、亜鉛合金めっき層やリン酸塩含有処理液から供給できる。

リン酸アルミニウムは、リン酸塩含有皮膜の上にバルブメタル酸素酸塩のアルミニウム塩を析出させる上でも有効である。バルブメタル酸素酸塩のアルミニウム塩は湿潤環境下で徐々に溶出する難溶性化合物であり、皮膜に自己修復作用が付与され、優れた耐食性が長期間維持される。

#### 【0012】

〔上層としての化成皮膜〕

リン酸塩含有皮膜を設けた溶融亜鉛めっき鋼板に化成処理液を塗布することにより、バルブメタル化合物、リン酸塩を含む化成皮膜を形成する。化成処理液の塗布にはロールコート法、スピンコート法、スプレー法等があり、化成処理液の塗布後、水洗せずに乾燥することにより所定性能をもつ皮膜がめっき層表面に形成される。乾燥は常温でも可能であるが、連続操業を考慮すると50℃以上に保持して乾燥時間を短縮することが好ましい。

鋼板表面にあるリン酸塩含有皮膜がバルブメタルのリン酸塩の析出を促進させるため、下地鋼に対する化成皮膜の密着性、ひいては耐食性の向上が図られる。上層の化成皮膜は、無機系、有機・有機複合系の何れでも良く、バルブメタル化合物、リン酸塩が含まれている限り良好な品質特性を示す。

#### 【0013】

バルブメタルにはTi, Zr, Hf, V, Mo, Nb, W等がある。水に溶解する限り、ハロゲン化物、アンモニウム塩、酸化物、水素酸塩、酸素酸塩、水酸化物、リン酸塩、硝酸塩、硫酸塩、フッ化物、有機酸塩等の形態で化成処理液に添加される。なかでも、フッ化物、酸化物、酸素酸塩が好適である。

金属換算1 mg/m<sup>2</sup>以上のバルブメタル化合物が化成皮膜に含まれると耐食性向上効果がみられるので、当該含有量を達成するように化成処理液に対するバルブメタル化合物の添加量を定める。バルブメタル化合物の添加量が多くなるほど化成皮膜の耐食性は向上するが、100 mg/m<sup>2</sup>を超える添加量では品質特性の改善効果が飽和し、薬液コストの上昇、処理操作の不安定化を招きやすい。

#### 【0014】

バルブメタルのリン酸塩は難溶性を示す化合物が多く、化成処理液にバルブメタルのリン酸塩を高濃度で混在させることは困難である。しかし、下層のリン酸塩含有皮膜がリン酸供給源として働き、化成処理液塗布後に下層からリン酸塩が溶出するので、化成処理液のバルブメタルリン酸塩濃度を過度に高くする必要はない。溶出したリン酸塩が化成処理

10

20

30

40

50

液のバルブメタルの酸素酸塩、フッ化物と反応し、リン酸チタン、リン酸ジルコニウム等の難溶性リン酸塩として析出し化成皮膜に取り込まれる。そのため、より多くの難溶性リン酸塩を化成皮膜に取り込むことができ、優れた耐食性が付与される。

【0015】

しかも、熔融亜鉛合金めっき層の表面に存在していたアルミニウム酸化物が下層皮膜形成時の反応でリン酸塩に変化しており、反応性の低いアルミニウム酸化物が少ない表面状態になっている。そのため、化成処理液はめっき層表面と均一に反応し、優れた耐食性を呈する均質な化成皮膜が形成される。熔融亜鉛合金めっき層の表面に濃化していたフリーのAlも下層皮膜形成時の反応でリン酸塩として消費されているので、耐黒変性も向上する。

10

【0016】

化成処理液には、バルブメタル化合物以外にリン酸塩も添加されている。リン酸塩は、化成皮膜が形成される際、めっき層と反応すると共に化成処理液に含まれているバルブメタルと反応し、難溶性の化合物となってめっき層表面に析出する。その結果、化成皮膜が緻密になり、耐食性が一層向上する。リン酸塩として取り込まれるMg, Ca等も耐食性向上効果を呈する。

【0017】

化成処理液に添加されるリン酸塩は、水に溶解する限り種類が制約されるものでないが、正リン酸、ポリリン酸、亜リン酸、次亜リン酸、リン酸ナトリウム、リン酸マグネシウム、リン酸カリウム、リン酸マンガン、リン酸亜鉛等の金属リン酸塩やリン酸アンモニウム等を使用できる。リン酸塩は、P換算付着量：1mg/m<sup>2</sup>以上の化成皮膜が生成するような添加量で化成処理液に添加される。P換算付着量：1mg/m<sup>2</sup>以上で耐食性改善効果がみられるが、100mg/m<sup>2</sup>を超える付着量では耐食性改善効果が飽和し、化成処理液のコストアップや不安定化を招く。

20

【0018】

化成処理液には、更に他の添加剤を添加しても良い。他の添加剤としては、化成皮膜の密着性向上に有効なシランカップリング剤、加工性(潤滑性)向上に有効な固形潤滑剤、皮膜密度を上げて耐食性向上に寄与するシリカゾル等のゾル成分、黒変色抑制に有効なFe, Co, Ni等の化合物、着色用の無機顔料や有機染料等がある。

【実施例】

30

【0019】

板厚：0.8mmの極低炭素Ti添加鋼の鋼帯を連続熔融亜鉛めっきラインでZn-0.18質量%Alの熔融亜鉛めっき浴(浴温：460℃)に導入し、熔融亜鉛めっき浴から引き上げてめっき付着量を90g/m<sup>2</sup>に調整した後、未凝固状態の熔融亜鉛合金めっき層にリン酸塩含有処理液を塗布し下地処理した。

リン酸塩含有処理液にはリン酸二水素アンモニウムを20g/l含む水溶液を使用し、鋼板1m<sup>2</sup>当り10～200gの塗布量で噴霧した。比較のため、撒水でめっき層表面を湿らした熔融亜鉛めっき層鋼板も用意した。

【0020】

リン酸塩含有皮膜で処理されためっき層表面をSEM観察し、島状に析出したリン酸塩の平均粒径を計測すると共に、観察結果を画像処理してめっき層表面に占めるリン酸塩の割合(被覆率)を求めた。また、付着したリン酸塩の種類をX線回折で同定した。

40

下地処理されたリン酸塩含有皮膜を処理条件と共に表1に示す。

【0021】

表1：下地処理条件及び形成されたリン酸塩含有皮膜

処理 No.	下地処理		析出したリン酸塩含有皮膜		
	処理液	噴霧量 (g/l)	リン酸塩 の種類	被覆率 (面積%)	リン酸塩の 平均粒径( $\mu\text{m}$ )
1	リン酸塩含有処理液	10	Al 塩 Zn 塩	8	10
2	〃	30	〃	25	30
3	〃	50	〃	40	65
4	〃	200	〃	100	-
5	水	50	-	-	-
6	(下地処理しない比較例)				

10

## 【 0 0 2 2 】

下地処理された溶融亜鉛合金めっき層に表2の化成処理液をロールコート法で塗布し、表3の化成皮膜を形成した。なお、化成皮膜に含まれているバルブメタル、リン酸塩の割合は蛍光X線で測定した値を付着量に換算し、有機樹脂を含む化成皮膜については膜厚をIR膜厚計で測定した。

20

## 【 0 0 2 3 】

表2：化成処理液の組成

処理液 No.	バルブメタル化合物		リン酸塩		他の添加剤	
	種類	含有量 (g/l)	種類	含有量 (g/l)	種類	含有量 (g/l)
1	$\text{H}_2\text{TiF}_6$	50	$\text{H}_3\text{PO}_4$	50	-	-
2	$\text{V}_2\text{O}_5$	10	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	10	ウレタン樹脂	200
3	$(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$	20	$\text{H}_3\text{PO}_4$	10	-	-
4	$\text{H}_2\text{TiF}_6$	50	-	-	-	-
5	-	-	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	10	ウレタン樹脂	200

30

## 【 0 0 2 4 】

表3：めっき層表面に生成した化成皮膜

試験 No.	下地処理 No.	化成処理液 No.	化成皮膜			区分
			バルブメタル 付着量(mg/m <sup>2</sup> )	P付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	膜厚 (μm)	
1	1	1	Ti 40	40	-	本 発 明 例
2	1	2	V 15	15	2	
3	1	3	Zr 20	10	-	
4	2	1	Ti 30	30	-	
5	2	2	V 10	10	1	
6	2	3	Zr 50	25	-	
7	3	2	V 5	5	1	参 考 例
8	4	3	Zr 40	20	-	
9	1	4	Ti 60	-	-	比 較 例
10	1	5	-	20	2	
11	5	1	Ti 40	40	-	
12	6	1	Ti 40	40	-	
13	3	-	-	-	-	

膜厚は、有機樹脂を含む化成皮膜についてのみ測定

## 【0025】

化成処理後の熔融亜鉛めっき鋼板から試験片を切り出し、腐食試験、黒変色試験に供した。

腐食試験では、試験片の端面をシールし、JIS Z2371に準拠して35の5%NaCl水溶液を噴霧した。塩水噴霧を所定時間継続した後で試験片表面を観察し、試験片表面に発生している白錆の面積率を測定した。白錆発生面積率が5%以下を、5~10%を、10~30%を、30~50%を、50%以上をxとして平坦部の耐食性を評価した。

## 【0026】

黒変色試験では、温度：50、湿度：98%RHの湿潤雰囲気中に試験片を所定時間放置した後、試験片の明度を測定し、試験前の明度と比較して明度差Lを求めた。明度差Lが3未満を、3~5を、5~8を、8~15を、15以上をxとして耐黒変性を評価した。

表4の調査結果にみられるように、本発明に従って下地処理、化成処理した熔融亜鉛めっき鋼板は、塩水噴霧を120時間継続した後も白錆の発生がなく、耐黒変性にも優れていた。

## 【0027】

他方、化成皮膜にリン酸塩を含んでいない試験No.9、バルブメタルを含んでいない試験No.10では十分な耐食性が得られなかった。また、リン酸塩を含まない下地処理を施した試験No.11、12では、耐食性、耐黒変性に劣っていた。

試験No.7、8は、下層、上層共に本発明で規定した要件を満足するが、被覆面積率が多いことから加工性が低下する傾向にあった。

## 【0028】

10

20

30

40

表4：化成処理された溶融亜鉛めっき鋼板の耐食性、耐黒変性、加工密着性

試験 No.	耐食性			耐黒変性	加工 密着性	区分
	SST24h	SST72h	SST120h			
1	◎	◎	◎	◎	◎	本 発 明 例
2	◎	◎	◎	◎	◎	
3	◎	◎	○	◎	◎	
4	◎	◎	◎	◎	◎	
5	◎	◎	◎	◎	◎	
6	◎	◎	◎	◎	◎	
7	◎	◎	◎	◎	▲	参 考 例
8	◎	◎	◎	◎	×	
9	◎	△	▲	◎	○	比 較 例
10	◎	△	×	◎	◎	
11	◎	○	△	▲	○	
12	◎	○	△	×	○	
13	×	×	×	△	-	

10

20

## 【産業上の利用可能性】

【0029】

以上に説明したように、Al：0.1～1質量%の亜鉛合金めっき層が設けられている溶融亜鉛めっき鋼板をリン酸塩処理すると、めっき層表層に濃化しているフリーのAlがリン酸アルミニウムとしてリン酸塩含有皮膜に吸収されるので、黒変色の原因である酸素欠乏型不定形亜鉛酸化物の生成が抑えられる。また、めっき層表面から不活性なアルミ酸化物が除去されるので均質で密着性の高い化成皮膜が設けられ、耐食性も改善される。その結果、長期にわたって良好な外観が維持される外装材、表装材等として重宝される。

30

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 3 2 B 15/08 (2006.01) B 3 2 B 15/08 G

(72)発明者 武津 博文  
大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社 技術研究所内

審査官 祢屋 健太郎

(56)参考文献 特開2006-009065(JP,A)  
特開2002-356786(JP,A)  
特開2004-027263(JP,A)  
特開2005-126811(JP,A)  
特開2003-055751(JP,A)  
特開2005-290551(JP,A)  
特開2000-248367(JP,A)  
特開平10-251863(JP,A)  
特開平06-116746(JP,A)  
特開平09-095788(JP,A)  
特開平08-260123(JP,A)  
特開平01-263258(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 2 3 C 2 2 / 0 0 - 2 2 / 8 6