

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4120497号
(P4120497)

(45) 発行日 平成20年7月16日 (2008. 7. 16)

(24) 登録日 平成20年5月9日 (2008. 5. 9)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 5 D 5/26 (2006. 01)

C 2 5 D 5/26

C

C 2 3 C 28/00 (2006. 01)

C 2 5 D 5/26

G

C 2 3 C 28/00

C

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2003-185293 (P2003-185293)
 (22) 出願日 平成15年6月27日 (2003. 6. 27)
 (65) 公開番号 特開2005-15888 (P2005-15888A)
 (43) 公開日 平成17年1月20日 (2005. 1. 20)
 審査請求日 平成18年2月27日 (2006. 2. 27)

(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 100105968
 弁理士 落合 憲一郎
 (74) 代理人 100130834
 弁理士 森 和弘
 (72) 発明者 濱田 悦男
 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 野呂 寿人
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気亜鉛系めっき鋼板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ピークカウント (P P I) が 3 1 2 以上の下地鋼板上に亜鉛系電気めっき皮膜を有し、L 値が 4 0 以上であることを特徴とする表面外観に優れた電気亜鉛系めっき鋼板。

【請求項 2】

前記亜鉛系電気めっき皮膜は、その上にクロメート処理および、または樹脂被覆処理が施されてなることを特徴とする請求項 1 記載の表面外観に優れた電気亜鉛系めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

この発明は、表面外観に優れた電気亜鉛系めっき鋼板、より具体的には、原板の表面欠陥に起因するムラ等のめっき表面欠陥の発生を防止でき、表面外観に優れる電気亜鉛系めっき鋼板に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

電気亜鉛系めっき鋼板は家電製品、自動車、建材等の広範な用途で使用されている。近年、家電用途に無塗装で使用する各種クロメート処理電気亜鉛めっき鋼板の需要が増大しており、重要な用途分野となっている。この用途では無塗装で使用するために表面外観に優れることが要求される。優れた表面外観の条件としては、ムラ等の表面欠陥が無いことが第一である。

【0003】

電気亜鉛系めっき鋼板のムラに関しては、めっき装置の不具合によって生ずるムラとめっき原板の表面欠陥に起因するムラがある。前者のムラについてはめっき装置の不具合を直すことにより改善される。しかし、後者のムラについては原板の表面欠陥を改善すれば当然解消されるはずであり、そのために種々の工夫が試みられているが、工業的には原板の表面欠陥を完全に取り除くには至っていない。

【0004】

原板の表面欠陥に起因する電気亜鉛系めっき鋼板のムラ発生防止に関する発明としては、特許文献1に示されているようにめっき初期に通常よりもZnイオン濃度を低くしためっき液を用い、通常の電流密度よりも高い電流密度で少量のめっきを行った後に通常のZnイオン濃度、通常の電流密度でめっきを行う方法、特許文献2に示されているように電流密度を変えて3層めっきを行い、かつ、その第2層を逆電解で溶解する方法等が開示されている。しかしながら、いずれの方法も非実用的手法であり、工業生産に適用することは困難である。

【0005】

めっき浴へ各種添加剤を添加することによるムラ発生防止方法の検討も行われている。特許文献3にはフルオロ錯イオンを100～5000ppm添加する方法、特許文献4にはタリウムを0.01～10ppm添加する方法、特許文献5にはSn、In、Bi、Sbを添加する方法等が開示されている。しかしながら、これらの方法では十分な効果は期待できない。

【0006】

さらに、光沢剤芳香族アルデヒド、クマロン、アミン、イミノ化合物、デキストリン、グルコン酸、ポリアクリルアミド等の光沢剤を添加する方法が多数開示されている（例えば、特許文献6、特許文献7等）。しかし、これらの方法では、アノードで有機添加剤が分解されるため、添加剤の濃度を一定に保つのが困難で、ムラの防止効果を安定して得ることはできない。更に、アノードの寿命が短くなり、コストアップを招くという問題がある。

【0007】

特許文献8には、カチオンを形成する窒素含有有機化合物を含む酸洗液中で酸洗処理する方法が開示されている。この方法では、酸洗時に有機化合物が鋼板の活性点に吸着して活性部の溶解を抑制し、カーボン・酸化物等が濃化した不活性部を優先的に溶解させることにより、原板の不均一を若干軽減する効果があるが、外観ムラの防止効果は不十分である。特に、酸洗終了後に水洗を行ってから電気めっきを行なうと、ムラの防止効果は更に小さくなる。これは、鋼板表面に吸着した有機化合物が水洗時に脱離してしまい、電気めっき開始時には吸着による均一被覆効果が得られていないことが原因と推定される。

【0008】

めっきプロセス以前に原板表面の状態を制御することも行われている。特許文献9には原板表面に薄い酸化皮膜を形成させる方法が開示されているが、酸化皮膜を均一に生成させることが難しく、酸化皮膜が不均一であると逆にめっき表面外観が損なわれる。また、めっき後の加工密着性に劣る。

【0009】

特許文献10では、原板表面のフェライト結晶粒径を10～35μmと小さくするとともに電気亜鉛めっき浴のpHを1.0～2.5の範囲に規定することでめっき光沢を上げている。しかしながら、電気めっき原板に用いる通常の鋼板のフェライト粒径はこの程度であるにもかかわらずムラが生じることから、この手法もムラの解消には効果が無い。

【0010】

また、電気めっき槽のコンダクターロールとめっき後の鋼板との接触によってもたらされる局所的な光沢ムラを防止するために、めっき原板のPPIを規定することが記載されている。特許文献11は、めっき原板のPPIを75以上且つ平坦部面積率を規定するパラメータを特定範囲に規定するというもので、実施例には、PPIが75～150の範囲内にあるめっき原板に電気亜鉛めっきを行い前述の局所的な光沢ムラを防止したことが記載されている。特許文献12は、めっき原板のPPIを150以上且つ波中心平均うねりWcaを0.5μm以下に規定す

10

20

30

40

50

るというもので、実施例には、PPIが250でる波中心平均うねりWcaが0.30 μm 及びPPIが210でる波中心平均うねりWcaが0.40 μm の各鋼板に電気亜鉛めっきを行い、前述の局所的な光沢ムラを防止したことが記載されている。

【0011】

特許文献11、12では、原板の表面欠陥に起因するムラを防止することは考慮されていない。本発明者らが、特許文献11及び特許文献12の各実施例に記載される表面粗さを有するめっき原板に電気亜鉛めっきを行ったところ、原板の表面欠陥に起因するムラの発生を防止する効果は認められなかった。

【0012】

以下に、先行技術文献情報について記載する。

10

【0013】

【特許文献1】

特開平8-120483号公報

【0014】

【特許文献2】

特開平8-120484号公報

【0015】

【特許文献3】

特開平9-256192号公報

【0016】

20

【特許文献4】

特開平9-195082号公報

【0017】

【特許文献5】

特開平8-188899号公報

【0018】

【特許文献6】

特開昭61-127887号公報

【0019】

【特許文献7】

30

特開平8-158090号公報

【0020】

【特許文献8】

特開平9-59788号公報

【0021】

【特許文献9】

特開昭63-100193号公報

【0022】

【特許文献10】

特公平3-31795号公報

40

【0023】

【特許文献11】

特開平7-216580号公報

【0024】

【特許文献12】

特開2000-282291号公報

【0025】

【発明が解決しようとする課題】

以上のように、電気亜鉛めっきの外観を向上させるべく様々な検討がなされているが、めっき原板の表面欠陥に起因するムラ等の表面欠陥が効果的に防止され、表面外観に優れる

50

電気亜鉛めっき鋼板は未だ見出されていない。

【 0 0 2 6 】

本発明の目的は、めっき後に原板の表面欠陥に起因するムラの発生を防止できる、表面外観に優れる電気亜鉛系めっき鋼板を提供することである。

【 0 0 2 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、めっき原板にムラの発生因子が存在していても、電気亜鉛めっき後にムラを発生させない手法を鋭意検討した結果、めっき原板の表面形態を電気亜鉛めっき皮膜のように微細で光を乱反射するようなものにすれば、電気亜鉛めっき鋼板の外観ムラが見えにくくなり、ムラ発生の問題を解消できることを見出した。

10

【 0 0 2 8 】

本発明は、前記知見から得られたものであり、前記課題を解決するための本発明の手段は、次のとおりである。

(1) ピークカウント (P P I) が 3 1 2 以上の下地鋼板上に亜鉛系電気めっき皮膜を有し、L 値が 4 0 以上であることを特徴とする表面外観に優れた電気亜鉛系めっき鋼板。

(2) 前記亜鉛系電気めっき皮膜は、その上にクロメート処理および、または樹脂被覆処理が施されてなることを特徴とする (1) 記載の表面外観に優れた電気亜鉛系めっき鋼板。

【 0 0 2 9 】

ここでピークカウント (P P I) とは、SAE911規格で規定されるように、1インチあたりの凸凹のピーク数である。なお、上記ピークカウント P P I は、カウントレベルが $\pm 0.625 \mu\text{m}$ における値で表している。

20

【 0 0 3 0 】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、電気亜鉛めっき鋼板の原板欠陥に起因する各種ムラを調査した結果、いずれのムラにおいても、その原因は、ムラ部とその周辺部とでめっき結晶形態が異なることに起因していることが明らかになった。

【 0 0 3 1 】

ムラ部とその周辺部とのめっき形態が具体的にどのように異なるかは、めっき条件や原板の違いによるムラの種類 (形状、大きさの違い) に依存するため一概には言えない。ムラ部とその周辺部でめっき結晶の形態が異なる理由もムラの種類により当然異なる。一例として、幅 0.1 ~ 1mm、長さ数 cm の線状に現れるムラについては、ムラ周辺部と比較して、ムラ部で亜鉛めっき結晶のステップの幅が広い。そのためにムラ部とムラ周辺部との光の散乱形態が異なり、ムラとして観察される。この線状のムラ部では原板表面の酸化膜組成、厚さが周辺部と異なるために、電気亜鉛めっきの際の亜鉛イオンの還元反応、結晶核生成、結晶成長が影響を受け、周辺部とは亜鉛結晶の形態が異なるものと推定される。別の種類のムラではめっき結晶形態の特徴、ムラが生じる原因も異なる。そのため、多様なムラ発生の問題を効果的に解消できる技術はこれまで見出されていない。

30

【 0 0 3 2 】

本発明者らは、ムラ部とその周辺部で起こるめっき結晶形態の差異を防止すべく、種々検討した結果、めっき原板の表面形態を電気亜鉛めっき皮膜のように微細で光を乱反射するようにすることで、具体的には、めっき原板の表面形状を高 P P I の形状とすることで、電気亜鉛めっき後にムラ部とその周辺部とでめっき結晶形態に差異が生じることが防止され、原板欠陥に起因する各種の外観ムラが見えにくくなり、表面外観が良好な電気亜鉛めっき鋼板が得られることが明らかになった。

40

【 0 0 3 3 】

また、黒色化成処理鋼板のように黒化処理した白色度の低い鋼板では、原板表面に酸化物濃化などのめっき後にムラになる要因があっても、めっき後、ムラ部とその周辺部とで白色度の差異が小さくなるため、ムラとして観察されなくなるため、めっき原板の表面欠陥に起因するムラ発生の問題は殆ど起こらないことがわかった。

50

【0034】

本発明は、これらの知見に基づく。

【0035】

通常の電気亜鉛系めっき鋼板の原板のPPIは120～180程度であるが、原板の表面欠陥に起因する外観ムラを隠蔽するには、めっき原板のPPIは312以上であることが必要である。めっき原板のPPIを312以上にするだけで、電気亜鉛めっき後、原板欠陥部分のめっき皮膜表面は光が乱反射されやすくなり、原板欠陥の周辺部のめっき皮膜表面と略同様の光反射特性を示すようになる。そのため、原板欠陥に起因するムラが発生しやすい鋼板であっても、めっき後ムラが見えにくくなり、ムラ発生の問題が解消され、表面外観に優れた亜鉛めっき鋼板が得られる。

10

【0036】

黒色化成処理鋼板のように黒化処理した鋼板は、L値が40未満であり、このような鋼板では、めっき原板欠陥に起因するムラ発生は殆ど問題にならないので、本発明が対象とする電気亜鉛系めっき鋼板は、L値が40以上のものを対象とすることが好ましい。通常の電気亜鉛系めっき鋼板、これにクロメート処理、樹脂被覆処理を施したものは、L値が40以上である。ここで、L値は、JIS Z8722に規定された条件c(d-0)で測定された、ハンターのLab表色系のLである。光源はJIS Z8720に規定されたCを用いた。

【0037】

本発明の効果は、電気亜鉛めっき鋼板に限定されず、Zn-Niなどの電気亜鉛系めっき鋼板について本発明の効果が奏される。めっき量は特に限定されない。

20

【0038】

本発明によれば、下地鋼板（めっき原板）の鋼種、製造履歴の違いにかかわらず、原板に起因するムラの発生が無い、優れた外観を有する電気亜鉛系めっき鋼板が得られる。

【0039】

亜鉛系めっき後にクロメート処理（塗布型、反応型、電解型）や、更にその上に樹脂被覆処理等を実施した鋼板についてもめっき後の外観ムラが問題となるが、これらの鋼板に対しても、本発明の効果が奏される。

【0040】

本発明の電気亜鉛系めっき鋼板は、電気亜鉛めっきめっき工程の前に、めっき原板表面のPPIを本発明で規定する範囲に調整する。めっき原板表面のPPIを所要のPPIに調整する方法としては、微粒子投射を例示できる。次いで前記亜鉛めっき工程で常法で電気亜鉛系めっきを行うことで製造される。必要に応じて、さらにクロメート処理（塗布型、反応型、電解型）や、更にその上に樹脂被覆処理等の処理を施してもよい。

30

【0041】

【実施例】

めっき原板として、通常の電気亜鉛めっきを行なうと線状のムラを生じる冷延鋼板（鋼板A：厚さ0.8mm×幅70mm×長さ170mm）、点状のムラを生じる冷延鋼板（鋼板B：厚さ0.8mm×幅70mm×長さ170mm）を用意し、その表面を微粒子投射により表面形状(PPI)を調整した鋼板を作製し、作製した鋼板の表面のPPIを測定した。投射条件は以下のとおりである。

【0042】

- ・ショット粒子： 平均粒径55 μm のハイス
- ・投射密度： 1～9kg/m²
- ・投射速度： 190m/s

上記で作製した鋼板をアルカリで脱脂し、水洗した後、30 の10%硫酸で5秒の酸洗処理を実施した。引き続き水洗をした後、以下の条件で電気亜鉛めっきを実施した。

- ・めっき浴：Zn²⁺イオン1.5mol/l含有する硫酸酸性浴（pH2.0，温度50 ）
- ・相対流速：1.5m/s
- ・電流密度：50A/dm²
- ・亜鉛めっき付着量：22g/m²

以上の条件で作製した電気亜鉛めっき鋼板について、ムラの発生状況を調査した。調査結

40

50

果を表1に示す。なお、L値はいずれの亜鉛電気めっき鋼板も75以上であった。

【0043】

【表1】

No.	鋼板の種類 ^{*1)}	PPI	ムラの有無	区分
1	A	10	線状ムラ	比較例
2	A	88	線状ムラ	比較例
3	A	162	線状ムラ	比較例
4	A	255	線状ムラ	比較例
5	A	312	無	発明例
6	A	355	無	発明例
7	A	380	無	発明例
8	A	420	無	発明例
9	B	12	点状ムラ	比較例
10	B	93	点状ムラ	比較例
11	B	144	点状ムラ	比較例
12	B	240	点状ムラ	比較例
13	B	320	無	発明例
14	B	369	無	発明例
15	B	399	無	発明例
16	B	412	無	発明例

*1) A: 線状ムラを生じる鋼板、B: 点状ムラを生じる鋼板

【0044】

表1に示すように、PPIが本発明範囲内にある発明例の鋼板は、いずれもムラの発生がなく、美しく均一なめっき外観が得られた。PPIが本発明範囲を外れる比較例の鋼板は、線状ムラまたは点状ムラが発生し、表面外観に劣る。

【0045】

本実施例では、微粒子投射によって鋼板表面のPPIを調整したが、本発明は、本実施例に限定されるものではなく、鋼板表面へのPPIの付与は、ロール圧延や放電加工など他の手法によるものであってもよい。

【0046】

【発明の効果】

本発明によれば、下地鋼板の鋼種、製造履歴の違いにかかわらず、下地鋼板の表面欠陥に起因するムラの発生を防止し、優れた外観を有する電気亜鉛系めっき鋼板が得られる。

【0047】

なお、めっき後にクロメート処理や、更にその上に樹脂被覆処理等を実施した鋼板についてもめっき後の外観ムラが問題となるが、これらの鋼板に対しても、本発明の効果が奏される。

フロントページの続き

- (72)発明者 佐藤 馨
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 妹川 透
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 杉本 芳春
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 瀧口 博史

- (56)参考文献 特開平08-003782(JP,A)
特開2000-282291(JP,A)
特開平03-082789(JP,A)
特開2002-004019(JP,A)
特開昭63-035792(JP,A)
特開平05-247668(JP,A)
特開平06-256971(JP,A)
特開2003-013192(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D 5/26