

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年11月1日 (01.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/123276 A1

(51) 国際特許分類:  
C23C 22/60 (2006.01) C23C 22/66 (2006.01)  
C22C 18/04 (2006.01) C23C 28/00 (2006.01)  
C22C 21/10 (2006.01)

Hidetoshi [JP/JP]; 〒1008071 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 Tokyo (JP). 菊池郁夫 (KIKUCHI, Ikuo) [JP/JP]; 〒1008071 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 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/059141

(74) 代理人: 青木篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2007年4月20日 (20.04.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2006-116751 2006年4月20日 (20.04.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木全芳夫 (KIMATA, Yoshio) [JP/JP]; 〒1008071 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 Tokyo (JP). 森下敦司 (MORISHITA, Atsushi) [JP/JP]; 〒1008071 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 Tokyo (JP). 高橋彰 (TAKAHASHI, Akira) [JP/JP]; 〒1008071 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 Tokyo (JP). 雨宮俊和 (AMEMIYA, Toshikazu) [JP/JP]; 〒1008071 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 Tokyo (JP). 桑垣貴之 (KUWAGAKI, Takayuki) [JP/JP]; 〒1008071 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 Tokyo (JP). 新頭英俊 (SHINDO,

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ZINC-PLATED STEEL MATERIAL COATED WITH COMPOSITE FILM EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE, UNSUSCEPTIBILITY TO BLACKENING, COATING ADHESION, AND ALKALI RESISTANCE

(54) 発明の名称: 耐食性、耐黒変性、塗装密着性及び耐アルカリ性に優れる複合皮膜処理亜鉛含有めっき鋼材

(57) Abstract: A zinc-plated steel material coated with a composite film, which is excellent in all of corrosion resistance, unsusceptibility to blackening, coating adhesion, and alkali resistance unlike plated steel materials treated by conventional chromate-substitute techniques. The zinc-plated steel material coated with a composite film has a composite coating film formed by applying on the surface of a plated steel material a treating liquid comprising a basic zirconium compound, a vanadyl (VO<sup>2+</sup>)-containing compound, a phosphoric acid compound, a cobalt compound, an organic acid, and water and having a pH of 7-14 and drying the liquid. It is characterized in that this composite coating film contains 10-45 mass% V, 5-100 mass% P, 0.1-20 mass% Co, and 10-90 mass% the organic acid based on the Zr.

(57) 要約: 本発明は、従来のクロメート代替技術で処理されためっき鋼材と異なり、耐食性、耐黒変性、塗装密着性及び耐アルカリ性のいずれにも優れる複合皮膜処理亜鉛含有めっき鋼材を提供する。本発明の複合皮膜処理亜鉛含有めっき鋼材は、塩基性ジルコニウム化合物、バナジル (VO<sup>2+</sup>) 含有化合物、リン酸化合物、コバルト化合物、有機酸および水を含有するpH7~14の処理液をめっき鋼材の表面に塗布、乾燥して形成した複合皮膜を有し、この複合皮膜が、Zr100質量%に対してVを10~45質量%、Pを5~100質量%、Coを0.1~20質量%、有機酸を10~90質量%の割合で含有することを特徴とする。

WO 2007/123276 A1

## 明 細 書

耐食性、耐黒変性、塗装密着性及び耐アルカリ性に優れる複合皮膜処理亜鉛含有めっき鋼材

### 技術分野

本発明は、未塗装もしくは塗装して使用するめっき鋼材であって、優れる耐食性、耐黒変性、塗装密着性および耐アルカリ性を付与した複合皮膜処理めっき鋼材に関する。さらに詳しくは、本発明は、亜鉛含有めっき鋼を素材とする成型加工品、例えば屋根や壁等の建築部材、あるいは自動車、機械、家電製品等の部材として使用されるような成型加工品や、シートコイルに、優れる耐食性、耐黒変性、塗装密着性及び耐アルカリ性を付与する、クロムを一切含まない複合皮膜処理を施した亜鉛含有めっき鋼材に関する。

### 背景技術

亜鉛含有めっき鋼材を含めて、めっき鋼材は、めっき層金属材料が有する高い防蝕機能により、建材、自動車、家電製品等の部材として広く用いられている。ところが、めっき鋼材においては、大気中に含まれる塩分等の電解質、高温多湿環境下において存在する酸素、水分によって酸化されて白錆となって腐食する現象が起こる場合がある。また、高温多湿で特定の環境下においてはめっき鋼材が黒く変色して見える現象が起こる。いずれの現象もめっき層金属材料の劣化に起因するものであり、前記した様々な製品として組み込まれたときの品質、意匠性という観点から問題視される場合がある。

さらに、塗装して使用した場合でも、酸素や水分の透過により塗

膜下のめっき層において、腐食生成物の発生や堆積に起因する塗膜剥離が発生する場合があります。意匠性、実用性において問題を生じせしめる場合がある。

また、めっき鋼材を成型加工した後にアルカリ性を示す脱脂剤により洗浄する場合があります。この場合、アルカリに対して耐久性がないと変色したり、使用下で早期に腐食してしまう。

このようなめっき鋼材の腐食や黒変、塗膜剥離を防止する手段として、従来からクロム酸クロメート、リン酸クロメート等のクロムを含有する処理液をめっき鋼材の表面に接触させる種々の手法により、表面処理が施されてきた。これにより、一般的に反応型クロメート皮膜と称されるものをめっき鋼材の表面に形成させることで前記問題を回避している。これらの処理によって得られるクロメート皮膜は3価クロムが主体であり、特に有毒な6価クロムの溶出は少ないものの防食性は十分とは言えず、特に加工や地鉄に到達する傷などによる皮膜損傷が大きい場合、めっき鋼材の耐食性が低下する。

一方、6価クロムを含む処理液をロールコート等で素材に塗布し、乾燥することで得られる塗布型クロメート処理は、形成する皮膜に多量の6価クロムを含有している。そのため、クロメート皮膜は加工や傷などによる損傷を受けても優れる耐食性を有する反面、クロメート皮膜から6価クロムが溶出する場合がある。6価クロムを含有するクロメート処理皮膜はその毒性からも人体へ蓄積すると悪影響を及ぼし、さきに述べたように皮膜溶出しやすい性質があるために環境負荷物質が系外に移動し、環境保全という観点からは問題があるといえる。

このように、従来より白錆発生防止を目的にめっき鋼材に施されてきたクロメート処理は、6価クロムによる安全性、環境への影響が課題となっている。このような問題を解決するためにクロメート

処理に代替する技術が検討されてきている。

クロメートを含まない処理液をめっき鋼材の表面に被覆するクロメート代替技術を記載するものとして、特開 2002-332574 号公報が挙げられる。この刊行物には、炭酸ジルコニウム錯イオンとバナジリイオン、ジメルカプトこはく酸などを含む処理液を塗布、加熱乾燥することで緻密な 3 次元構造の皮膜を形成し、かつ表面金属に吸着させる能力が高いことから耐食性に優れるという技術が提案されている。また、特開 2002-030460 号公報においては、バナジウム化合物と、ジルコニウム、チタニウム、モリブデン、タングステン、マンガンおよびセリウムから選ばれる少なくとも 1 種の金属を含む化合物とを含有する金属表面処理剤、金属表面処理金属材料が挙げられている。さらに、特開 2004-183015 号公報においては、バナジウム化合物と、コバルト、ニッケル、亜鉛、マグネシウム、アルミニウムなどから選ばれる少なくとも 1 種の金属を含む金属化合物とを含有する金属表面処理剤、金属表面処理材料が挙げられている。

#### 発明の開示

しかしながら、いずれのクロメート代替技術においても、耐食性、耐黒変性および塗装密着性において不十分である。これが、本発明が解決しようとする課題である。

発明者らは、前記課題を解決する手段について鋭意検討した結果、特定の組成からなる水溶液を用いて、亜鉛含有めっき鋼材を処理することで、優れた耐食性、耐黒変性、塗装密着性および耐アルカリ性を有する複合皮膜処理亜鉛含有めっき鋼材が得られることを見出し、本発明の完成に至った。

すなわち、本発明は、塩基性ジルコニウム化合物、バナジル（V

$\text{VO}^{2+}$ ) 含有化合物、リン酸化合物、コバルト化合物、有機酸及び水を含有する pH 7 ~ 14 の処理液をめっき鋼材の表面に塗布、乾燥して形成した複合皮膜を有し、この複合皮膜が、Zr 元素 100 質量% に対して V を 10 ~ 45 質量%、P を 5 ~ 100 質量%、Co を 0.1 ~ 20 質量%、有機酸を 10 ~ 90 質量% の比率で含有することを特徴とする耐食性、耐黒変性、塗装密着性および耐アルカリ性に優れる複合皮膜処理亜鉛含有めっき鋼材に関する。

本発明において、上記皮膜の総皮膜質量は  $50 \sim 2000 \text{ mg/m}^2$  であるのが好ましく、 $100 \sim 1500 \text{ mg/m}^2$  であることが、耐食性、耐黒変性、塗装密着性および耐アルカリ性を向上させるために特に好ましい。

本発明による複合皮膜処理亜鉛含有めっき鋼材は、耐食性、耐黒変性、塗装密着性、耐アルカリ性のいずれにおいても極めて優れた性能を有するので、本発明は産業上極めて大きな意義を有する発明である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明における複合皮膜は、塩基性ジルコニウム化合物、バナジル ( $\text{VO}^{2+}$ ) 含有化合物、リン酸化合物、コバルト化合物、有機酸及び水を含有する pH 7 ~ 14 の処理液から形成される。

塩基性ジルコニウム化合物は、複合皮膜中の Zr 元素を供給する化合物である。塩基性ジルコニウム化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、カチオンとして  $[\text{Zr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]^{2-}$  もしくは  $[\text{Zr}(\text{CO}_3)_3(\text{OH})]^{3-}$  を有する炭酸ジルコニウム化合物や、これらのカチオンを含有するアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩などであることができる。

バナジル ( $\text{VO}^{2+}$ ) 含有化合物は、複合皮膜中の V 元素を供給す

る化合物である。バナジル ( $\text{VO}^{2+}$ ) 含有化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、オキソバナジウムカチオンと、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸などの無機酸アニオンもしくは蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸等の有機酸アニオンとの塩であることができる。もしくはグリコール酸バナジル、デヒドロアスコルビン酸バナジルのような、有機酸とバナジル化合物のキレートを用いても差し支えはない。

複合皮膜中に、元素の V は、Zr 100 質量%に対して 10 ~ 45 質量% 存在する。V が 10 質量% 未満の場合、耐食性、耐アルカリ性が低下する可能性がある。V が 45 質量% よりも多い場合は耐黒変性や塗装密着性が低下する。複合皮膜中の V の量は、Zr 100 質量% に対して、好ましくは 15 ~ 30 質量%、より好ましくは 20 ~ 25 質量% である。

リン酸化合物は、複合皮膜中の P 元素を供給する化合物である。リン酸化合物は、特に限定されるものではないが、リン酸及びそのアンモニウム塩などでよい。より具体的には、例えば、オルトリン酸、ピロリン酸、メタリン酸、ポリリン酸、フィチン酸、ホスホン酸、リン酸アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素ニアンモニウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウムなどが挙げられる。

複合皮膜中に、元素の P は、Zr 100 質量%に対して 5 ~ 100 質量% 存在する。P が 5 質量% 未満の場合は耐食性が低下し、100 質量% よりも多い場合は耐黒変性、塗膜密着性、耐アルカリ性が低下する。複合皮膜中の P の量は、Zr 100 質量% に対して、好ましくは 10 ~ 70 質量%、より好ましくは 10 ~ 40 質量%、特に好ましくは 12 ~ 20 質量% である。

コバルト化合物は、複合皮膜中の Co 元素を供給する化合物であ

る。コバルト化合物は、特に限定されるものではないが、例えば、炭酸コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、酢酸コバルトなどによい。

複合皮膜中に、元素のCoは、Zr100質量%に対して0.1～20質量%存在する。Coが0.1質量%に満たない場合は耐黒変性が低下し、Coが20質量%よりも多い場合は耐食性、耐アルカリ性、塗膜密着性が低下する。特にコバルトの効果としては、皮膜形成時にめっき鋼材の表面の不活性化を促進し、かつ、水、酸素などの外的要因から保護する役割を担っていると考える。複合皮膜中のCoの量は、Zr100質量%に対して、好ましくは0.5～10質量%、より好ましくは0.5～5質量%、特に好ましくは0.8～1.5質量%である。

本発明における複合被膜には有機酸も含まれる。有機酸としては、特に限定されるものではないが、例えば、グリコール酸、リンゴ酸、酒石酸、蔞酸、クエン酸、アスコルビン酸、乳酸、デヒドロ安息香酸、デヒドロアスコルビン酸、没食子酸、タンニン酸、フィチン酸が挙げられる。場合によっては、これらの有機酸のアンモニウム塩を用いることもできる。

複合皮膜中に、有機酸は、Zr100質量%に対して10～90質量%存在する。Zr100質量%に対して有機酸が10質量%に満たない場合、耐食性や塗装密着性がやや劣ってしまう。また、処理液において有機酸が少ない場合、処理液の保存性が低下してしまう。すなわち、有機酸には、バナジル(V<sup>5+</sup>)含有化合物、塩基性ジルコニウム化合物、リン酸化合物と錯体を形成することで、複合皮膜を形成するための処理液(水溶液)の安定性を維持できるという効果もある。複合皮膜中のZr100質量%に対して有機酸が90質量%よりも多い場合には、塗装密着性、耐アルカリ性が低下

する。複合皮膜中の有機酸の量は、Zr 100質量%に対して、好ましくは10～70質量%、好ましくは10～50質量%、特に好ましくは15～30質量%である。

本発明の複合皮膜処理亜鉛含有めっき鋼材は、複合皮膜中に上述の比率でZr、V、P、Co元素及び有機酸を供給する量の塩基性ジルコニウム化合物、バナジル(V<sup>2+</sup>)含有化合物、リン酸化合物、コバルト化合物、及び有機酸を含む水溶液をめっき鋼材の表面に塗布、加熱乾燥して皮膜を形成することにより製造することができる。

処理液はpH 7～14が望ましい。このpH範囲内において、塩基性ジルコニウム化合物を安定的に水溶化することができる。処理液のpHは、8～11が好ましく、8～10が特に好ましい。処理液のpHの調整が必要な場合、pH調整剤として次に示す物質を用いることができる。例えば、アンモニア水、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、リン酸、硝酸、フッ酸、炭酸、弗化アンモニウムなどが挙げられるが、pH調整剤は処理液安定性を著しく低下するものでなければ特に限定するものではない。

形成された皮膜は、緻密な3次元構造を有する、バリアー性に優れ、耐食性が向上した複合皮膜となる。このような複合皮膜が形成される一つの理由は、有機酸と金属イオンが錯体形成で配位し、主にZr-Oによって緻密な三次元構造が形作られて、その隙間(網目構造の間)にV、有機酸、P、Coが混ざり、更にめっき表面のエッチングで取り込まれた亜鉛などが取り込まれるからである。なお、Zr-Oによる緻密な三次元構造においては、一部のZrが他の元素に置換される場合もある。更に、複合皮膜を形成する際の有機酸によるめっき表面のエッチングによって、皮膜とめっき表面との界面における密着性が増し、耐食性と塗装密着性が向上する。

表面に複合皮膜が形成されるめっき鋼材は、めっき層が亜鉛を含有する限り、特に限定されるものではない。例えば、亜鉛と不可避的不純物からなるめっき層を備えためっき鋼材を使用してもよい。あるいは、亜鉛（及び不可避的不純物）のほかに、亜鉛との合金成分として、Al、Mg、Si、Ti、Ni、Feなどを含有するめっき層を備えためっき鋼材を使用してもよい。特に好ましいめっき層は、亜鉛（及び不可避的不純物）のほかに、60質量%以下のAl、10質量%以下のMg、2質量%以下のSiのうちの1種以上を含有するものである。

めっき鋼材のめっき層は、いずれのめっき法で形成してもよい。例えば、めっき層は、熔融めっき、電気めっき、蒸着めっき、分散めっき、真空めっき法等のいずれで形成したものでも構わない。また、熔融めっき法としては、フラックス法、ゼンジミア法や、Ni等のプレめっきを施して濡れ性を確保する方法等があるが、いずれを用いても構わない。

また、めっき後の外観を変化させる目的で、めっきした鋼材に水スプレー、気水スプレーを噴霧したり、リン酸ソーダ水溶液を噴霧したり、亜鉛粉末、リン酸亜鉛粉末、リン酸水素マグネシウム粉末もしくはそれらの水溶液を噴霧しても良い。

また、めっきの耐黒変性をさらに補強する目的で、めっき後、複合皮膜処理を施す前処理として、硫酸コバルトや硫酸ニッケル溶液等による表面調整を施しても良い。

めっき鋼材表面への処理液の塗布方法は、スプレー法、浸漬法、ロールコート法、シャワーリンガー法、エアーナイフ法等いずれの方法も可能であり、特に限定するものではない。

処理液を塗布する際には、めっき鋼材の表面への濡れ性を向上させるために、本来の性能を損なわない範囲で、処理液に界面活性剤

や有機溶剤などを添加しても構わない。また、必要に応じて、消泡剤を添加しても構わない。

更に、処理液に潤滑剤や充填剤、例えば二硫化モリブデン、グラファイト、二硫化タングステン、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、フッ化セリウム、メラミンシアヌレート、フッ素樹脂系ワックス、ポリオレフィン系ワックス、コロイダルシリカ、気相シリカ等を添加して、本発明の複合皮膜処理亜鉛含有めっき鋼材の加工時の傷付きや磨耗を防止することが可能である。

めっき鋼材表面の複合皮膜の総皮膜質量の範囲は、 $50 \sim 2000 \text{ mg/m}^2$ 程度が好ましい。この範囲内において、本発明の目的とする良好な耐食性、耐黒変性、塗装密着性及び耐アルカリ性を有する複合皮膜処理亜鉛含有めっき鋼材を得ることができる。複合皮膜の特に好ましい総皮膜量範囲は、 $100 \sim 1500 \text{ mg/m}^2$ である。 $100 \text{ mg/m}^2$ 未満では耐食性、耐黒変性、耐アルカリ性が低下する可能性がある。 $1500 \text{ mg/m}^2$ を超えると皮膜が脆弱となり、耐アルカリ性、塗装密着性が低下する可能性がある。

処理液でめっき鋼材を処理する際は、到達板温で $50 \text{ }^\circ\text{C} \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で加熱乾燥することが好ましい。なお、加熱方法については特に限定するものではなく、熱風、直火、誘導加熱、赤外、電気炉等、いずれの方法でも可能である。

## 実施例

次に本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の具体例に限定されるものではない。

表1に作製した複合皮膜のZr、V、P、Co及び有機酸の組成比を示す。なお、処理液に用いた化合物は以下に示す記号のとおりである。

- Z r :      A 1 : 炭酸ジルコニウムアンモニウム  
            A 2 : 炭酸ジルコニウムナトリウム  
            A 3 : 炭酸ジルコニウムカリウム
- V :         B 1 : 酢酸バナジル  
            B 2 : リン酸バナジル  
            B 3 : クエン酸バナジル  
            B 4 : プロピオン酸バナジル
- P :         C 1 : リン酸アンモニウム  
            C 2 : リン酸ナトリウム
- C o :       D 1 : 炭酸コバルト  
            D 2 : 硝酸コバルト
- 有機酸 :   E 1 : クエン酸  
            E 2 : マレイン酸  
            E 3 : アスコルビン酸  
            E 4 : アジピン酸

なお、比較条件として以下の従来技術を使用した。

従来技術 1 :

Z r、V、Pを含み、C oを含まず、ジメルカプトこはく酸を含む処理液から形成した複合皮膜。

従来技術 2 :

Z r、Vを含み、P、C o、有機酸を含まない処理液から形成した複合皮膜。

従来技術 3 :

Z r、V、P、C o、有機酸を含み、Z r 100質量%に対するV、有機酸の比率が本発明の範囲外となる処理液（V、有機酸がいずれも多い）から形成した複合皮膜。

従来技術 4 :

塗布型クロメート処理液として、部分還元クロム酸水溶液（還元率40%）とコロイダルシリカの混合液（ $\text{CrO}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 3$ ）を用いて形成した皮膜。

複合皮膜は、成分を所定濃度に脱イオン水で希釈調整した処理液を、所定の乾燥皮膜量が得られるようにロールコーターにてめっき鋼材の表面に塗布し、直ちに熱風乾燥機を用いて到達板温が80℃になるように加熱乾燥して作製した。処理液のpHは9であった。

表2に、作製した試験片の処理条件と試験評価結果を示す。使用しためっき鋼材は以下の記号で表される。

M1：溶融Znめっき（めっき付着量 90 mg/m<sup>2</sup>）

M2：溶融11%Al-3%Mg-0.2%Si-Znめっき  
（めっき付着量 90 mg/m<sup>2</sup>）

M3：電気Znめっき（めっき付着量 20 mg/m<sup>2</sup>）

M4：電気11%Ni-Znめっき（めっき付着量 20 mg/m<sup>2</sup>）

M5：溶融55%Al-1.6%Si-Znめっき  
（めっき付着量 90 mg/m<sup>2</sup>）

以下に、評価項目及び試験方法を示す。

・耐食性

平板およびクロスカット加工を施した試験片に対しJIS Z 2371に準拠する塩水噴霧試験を240時間まで実施した。耐食性は、塩水噴霧試験後の白錆発生面積率にて判定した。

耐食性の評価基準を以下に示す。

平板試験片：

A：白錆0%

B：白錆0%を超えて5%以下

C：白錆5%を超えて30%以下

D : 白錆 30 % を超える

クロスカット加工試験片（カット部および周辺の白錆を含める）

A : 白錆 0 %

B : 白錆 0 % を超えて 5 % 以下

C : 白錆 5 % を超えて 30 % 以下

D : 白錆 30 % を超える

・耐アルカリ性

20 g/L のパルクリーン N364S（日本パーカライジング社製）を用い、平板の試験片を 60℃ で 30 秒間、50 kPa のスプレー圧でスプレー処理した。その後、水道水で 10 秒間洗浄し、冷風にて乾燥した。続いて、前記同様に塩水噴霧試験を 240 時間まで実施して、塩水噴霧試験後の白錆発生面積率にて判定した。

耐アルカリ性の評価基準を以下に示す。

A : 白錆 0 %

B : 白錆 0 % を超えて 5 % 以下

C : 白錆 5 % を超えて 30 % 以下

D : 白錆 30 % を超える

・耐黒変性

恒温恒湿試験を使用して、70℃ × RH 85% の雰囲気下で試験片を 144 時間静置した後の外観を目視観察した。

耐黒変性の評価基準を以下に示す。

A : 全く変化なし

B : 殆ど変化が認められない

C : 若干変色が認められる

D : 明らかな変色が認められる

・塗装密着性

試験片にバーコーターを用いてアミラック 1000 白（関西ペイ

ント社製) を塗布し、120℃で20分間加熱乾燥して20 $\mu$ mの乾燥膜厚を得た。続いて、沸騰水中に30分間浸漬し、取り出した後に24時間自然放置した。その後、カッターナイフを用いて1mm、100マスの碁盤目加工を施し、テープ剥離試験により、塗膜残存数を求めた。

塗装密着性の評価基準を以下に示す。

- A : 残存数100個
- B : 残存数98個以上100個未満
- C : 残存数50個以上98個未満
- D : 残存数50個未満

表 1 複合皮膜中の各成分の質量%

複合皮膜	複合皮膜の組成 (化合物は処理液に用いた化合物)												備考
	Zr		V		P		Co		有機酸		その他		
	化合物	質量%	化合物	質量%	化合物	質量%	化合物	質量%	化合物	質量%			
複合皮膜 1	A1	100	B1	10	C1	15	D1	1	E1	20		本発明	
複合皮膜 2	A1	100	B1	45	C1	15	D1	1	E1	20		本発明	
複合皮膜 3	A1	100	B1	25	C1	5	D1	1	E1	20		本発明	
複合皮膜 4	A1	100	B1	20	C1	100	D1	1	E1	20		本発明	
複合皮膜 5	A1	100	B1	20	C1	15	D1	0.1	E1	20		本発明	
複合皮膜 6	A1	100	B1	20	C1	15	D1	20	E1	20		本発明	
複合皮膜 7	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E1	10		本発明	
複合皮膜 8	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E1	90		本発明	
複合皮膜 9	A2	100	B1	20	C1	15	D1	1	E1	20		本発明	
複合皮膜 10	A3	100	B1	20	C1	15	D1	1	E1	20		本発明	
複合皮膜 11	A1	100	B2	20	C1	15	D1	1	E1	20		本発明	
複合皮膜 12	A1	100	B3	20	C1	15	D1	1	E1	20		本発明	
複合皮膜 13	A1	100	B4	20	C1	15	D1	1	E1	20		本発明	
複合皮膜 14	A1	100	B1	20	C2	15	D1	1	E1	20		本発明	
複合皮膜 15	A1	100	B1	20	C1	15	D2	1	E1	20		本発明	
複合皮膜 16	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E2	20		本発明	
複合皮膜 17	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E3	20		本発明	
複合皮膜 18	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E4	20		本発明	
複合皮膜 19	A1	100	B1	5	C1	15	D1	1	E1	20		比較例	
複合皮膜 20	A1	100	B1	50	C1	15	D1	1	E1	20		比較例	
複合皮膜 21	A1	100	B1	20	C1	2.5	D1	1	E1	20		比較例	
複合皮膜 22	A1	100	B1	20	C1	150	D1	1	E1	20		比較例	
複合皮膜 23	A1	100	B1	20	C1	15	D1	0.05	E1	20		比較例	
複合皮膜 24	A1	100	B1	20	C1	15	D1	40	E1	20		比較例	
複合皮膜 25	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E1	5		比較例	
複合皮膜 26	A1	100	B1	20	C1	15	D1	1	E1	150		比較例	
従来技術 1	A1	100	B1	50	C1	20	-	-	E1	50	0.5 (ジメチルカルブトこはく酸)	比較例	
従来技術 2	A1	100	B1	50	-	-	-	-	-	-	-	比較例	
従来技術 3	A1	100	B1	100	C1	8	D1	3	E1	100		比較例	
従来技術 4												比較例	

塗布型クロマト

表 2 評価結果

	めっき鋼材	処理条件		総皮膜量 (ng/m <sup>2</sup> )	耐食性		耐アルカリ性		耐黒変性	塗装密着性	備考
		複合皮膜	平板		平板	クロスカット	平板	平板			
実施例 1	M1	複合皮膜 1	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 2	M1	複合皮膜 2	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 3	M1	複合皮膜 3	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 4	M1	複合皮膜 4	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 5	M1	複合皮膜 5	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 6	M1	複合皮膜 6	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 7	M1	複合皮膜 7	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 8	M1	複合皮膜 8	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 9	M1	複合皮膜 9	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 10	M1	複合皮膜 10	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 11	M1	複合皮膜 11	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 12	M1	複合皮膜 12	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 13	M1	複合皮膜 13	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 14	M1	複合皮膜 14	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 15	M1	複合皮膜 15	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 16	M1	複合皮膜 16	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 17	M1	複合皮膜 17	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 18	M1	複合皮膜 18	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 19	M2	複合皮膜 1	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 20	M3	複合皮膜 1	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 21	M4	複合皮膜 1	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 22	M5	複合皮膜 1	A	500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 23	M1	複合皮膜 1	B	50	B	B	B	B	B	B	本発明
実施例 24	M1	複合皮膜 1	A	100	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 25	M1	複合皮膜 1	A	1500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 26	M1	複合皮膜 1	A	2000	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 27	M2	複合皮膜 1	B	50	B	B	B	B	B	B	本発明
実施例 28	M2	複合皮膜 1	A	100	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 29	M2	複合皮膜 1	A	1500	A	A	A	A	A	A	本発明
実施例 30	M2	複合皮膜 1	A	2000	A	A	A	A	A	A	本発明
比較例 1	M1	複合皮膜 19	C	500	C	C	C	C	C	C	比較例
比較例 2	M1	複合皮膜 20	B	500	B	B	B	B	B	B	比較例
比較例 3	M1	複合皮膜 21	C	500	C	C	C	C	C	C	比較例
比較例 4	M1	複合皮膜 22	B	500	B	B	B	B	B	B	比較例
比較例 5	M1	複合皮膜 23	B	500	B	B	B	B	B	B	比較例
比較例 6	M1	複合皮膜 24	C	500	C	C	C	C	C	C	比較例
比較例 7	M1	複合皮膜 25	C	500	C	C	C	C	C	C	比較例
比較例 8	M1	複合皮膜 26	B	500	B	B	B	B	B	B	比較例
比較例 9	M2	従来技術 1	B	500	B	B	B	B	B	B	比較例
比較例 10	M2	従来技術 2	C	500	C	C	C	C	C	C	比較例
比較例 11	M2	従来技術 3	B	500	B	B	B	B	B	B	比較例
比較例 12	M1	従来技術 4	C	500	C	C	C	C	C	C	比較例

表2に示すように、本発明による複合皮膜処理亜鉛含有めっき鋼材は、耐食性（平板試験片とクロスカット加工試験片での評価）、耐黒変性、塗装密着性、耐アルカリ性においていずれも良好な性能を有していることが明確である。特に、複合皮膜の総皮膜質量が1000～1500mg/m<sup>2</sup>の試験片で、耐食性、耐黒変性、塗装密着性、耐アルカリ性の全ての評価について優れた結果が示された。それに対して、比較例のめっき鋼材では、耐食性、耐黒変性、塗装密着性、耐アルカリ性のすべての性能を満足し得るものはなかった。

## 請 求 の 範 囲

1. 塩基性ジルコニウム化合物、バナジル ( $\text{VO}^{2+}$ ) 含有化合物、リン酸化合物、コバルト化合物、有機酸及び水を含有する pH 7 ~ 14 の処理液をめっき鋼材の表面に塗布、乾燥して形成した複合皮膜を有し、この複合皮膜が、Zr 元素 100 質量% に対して V を 10 ~ 45 質量%、P を 5 ~ 100 質量%、Co を 0.1 ~ 20 質量%、有機酸を 10 ~ 90 質量% の比率で含有することを特徴とする耐食性、耐黒変性、塗装密着性及び耐アルカリ性に優れる複合皮膜処理亜鉛含有めっき鋼材。

2. 上記複合皮膜の総皮膜質量が  $50 \sim 2000 \text{ mg/m}^2$  であることを特徴とする請求項 1 記載の耐食性、耐黒変性、塗装密着性及び耐アルカリ性に優れる複合皮膜処理亜鉛含有めっき鋼材。

3. 上記複合皮膜の総皮膜質量が  $100 \sim 1500 \text{ mg/m}^2$  であることを特徴とする請求項 2 記載の耐食性、耐黒変性、塗装密着性及び耐アルカリ性に優れる複合皮膜処理亜鉛含有めっき鋼材。

4. めっき鋼材のめっき層が Zn および不可避的不純物の組成からなることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の耐食性、耐黒変性、塗装密着性及び耐アルカリ性に優れる複合皮膜処理亜鉛含有めっき鋼材。

5. めっき鋼材のめっき層が、亜鉛及び不可避的不純物のほかに、60 質量% 以下の Al、10 質量% 以下の Mg、2 質量% 以下の Si のうちの 1 種以上を含有する組成からなることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の耐食性、耐黒変性、塗装密着性及び耐アルカリ性に優れる複合皮膜処理亜鉛含有めっき鋼材。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/059141

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C23C22/60(2006.01)i, C22C18/04(2006.01)i, C22C21/10(2006.01)i, C23C22/66(2006.01)i, C23C28/00(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)  
C23C22/60, C22C18/04, C22C21/10, C23C22/66, C23C28/00

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
X	JP 2002-332574 A (Nippon Steel Corp.), 22 November, 2002 (22.11.02), Full text (Family: none)	1-5

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  
26 June, 2007 (26.06.07)

Date of mailing of the international search report  
03 July, 2007 (03.07.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C22/60(2006.01)i, C22C18/04(2006.01)i, C22C21/10(2006.01)i, C23C22/66(2006.01)i, C23C28/00(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 (IPC))

Int.Cl. C23C22/60, C22C18/04, C22C21/10, C23C22/66, C23C28/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2007年
日本国実用新案登録公報	1996-2007年
日本国登録実用新案公報	1994-2007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 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 請求の範囲の番号
X	JP 2002-332574 A(新日本製鐵株式会社)2002. 11. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-5

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

26.06.2007

国際調査報告の発送日

03.07.2007

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 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)

加藤 幹

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

4E

2928