

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5814048号
(P5814048)

(45) 発行日 平成27年11月17日(2015.11.17)

(24) 登録日 平成27年10月2日(2015.10.2)

(51) Int.Cl.	F 1	
C 2 3 C 8/16 (2006.01)	C 2 3 C	8/16
C 2 2 C 18/04 (2006.01)	C 2 2 C	18/04
C 2 3 C 2/06 (2006.01)	C 2 3 C	2/06
C 2 3 C 28/00 (2006.01)	C 2 3 C	28/00 C
C 2 3 C 8/80 (2006.01)	C 2 3 C	8/80

請求項の数 12 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2011-182598 (P2011-182598)	(73) 特許権者	714003416 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号
(22) 出願日	平成23年8月24日(2011.8.24)	(74) 代理人	100105050 弁理士 鷲田 公一
(65) 公開番号	特開2012-82512 (P2012-82512A)	(72) 発明者	中野 忠 大阪府堺市西区石津西町5番地 日新製鋼株式会社内
(43) 公開日	平成24年4月26日(2012.4.26)	(72) 発明者	山本 雅也 大阪府堺市西区石津西町5番地 日新製鋼株式会社内
審査請求日	平成26年3月7日(2014.3.7)	(72) 発明者	武津 博文 大阪府堺市西区石津西町5番地 日新製鋼株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2010-206962 (P2010-206962)		
(32) 優先日	平成22年9月15日(2010.9.15)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒色めっき鋼板の製造方法および黒色めっき鋼板の成形体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

A l : 1.0 ~ 22.0 質量%、M g : 1.5 ~ 10.0 質量%を含む溶融 A l、M g 含有 Z nめっき層を有する溶融 A l、M g 含有 Z nめっき鋼板を準備するステップと、

前記溶融 A l、M g 含有 Z nめっき鋼板を 105 以上の水蒸気に接触させるステップと、を有し、

水蒸気に接触させる前の前記めっき層表面の Z nの酸化物のモル数 [Z n (O₀)] に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表面の Z nの酸化物のモル数 [Z n (O)] の比率 [Z n (O / O₀)] は、60 ~ 2700 の範囲内であり、

水蒸気に接触させる前の前記めっき層表面の A lの酸化物のモル数 [A l (O₀)] に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表面の A lの酸化物のモル数 [A l (O)] の比率 [A l (O / O₀)] は、50 ~ 200 の範囲内であり、

水蒸気に接触させる前の前記めっき層表面の M gの酸化物のモル数 [M g (O₀)] に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表面の M gの酸化物のモル数 [M g (O)] の比率 [M g (O / O₀)] は、40 ~ 240 の範囲内であり、

水蒸気に接触させる前の前記めっき層表面の Z nの水酸化物のモル数 [Z n (O H₀)] に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表面の Z nの水酸化物のモル数 [Z n (O H)] の比率 [Z n (O H / O H₀)] は、7 ~ 270 の範囲内であり、

水蒸気に接触させる前の前記めっき層表面の A lの水酸化物のモル数 [A l (O H₀)] に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表面の A lの水酸化物のモル数 [A l

10

20

(OH)]の比率 [Al (OH / OH₀)]は、8 ~ 20の範囲内であり、
 水蒸気に接触させる前の前記めっき層表面層のMgの水酸化物のモル数 [Mg (OH₀)]
]に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表面層のMgの水酸化物のモル数 [Mg
 (OH)]の比率 [Mg (OH / OH₀)]は、10 ~ 90の範囲内である、
 黒色めっき鋼板の製造方法。

【請求項2】

前記溶融Al、Mg含有Znめっき層は、Al / Zn / Zn₂Mgの三元共晶組織を含む、請求項1に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

【請求項3】

前記溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板の表面に無機系皮膜を形成するステップをさらに有する、請求項1に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

10

【請求項4】

前記無機系皮膜は、バルブメタルの酸化物、バルブメタルの酸素酸塩、バルブメタルの水酸化物、バルブメタルのリン酸塩およびバルブメタルのフッ化物からなる群から選ばれる1種類または2種類以上の化合物を含み、

前記バルブメタルは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、SiおよびAlからなる群から選ばれる1種類または2種類以上の金属である、

請求項3に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

【請求項5】

前記溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板の表面に有機系樹脂皮膜を形成するステップをさらに有する、請求項1に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

20

【請求項6】

前記有機系樹脂皮膜に含まれる有機樹脂は、エーテル系ポリオールおよびエステル系ポリオールからなるポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるウレタン樹脂であり、

前記ポリオール中の前記エーテル系ポリオールの割合は、5 ~ 30質量%である、

請求項5に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

【請求項7】

前記有機系樹脂皮膜は、多価フェノールをさらに含む、請求項6に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

30

【請求項8】

前記有機系樹脂皮膜は、潤滑剤を含む、請求項5に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

【請求項9】

前記有機系樹脂皮膜は、バルブメタルの酸化物、バルブメタルの酸素酸塩、バルブメタルの水酸化物、バルブメタルのリン酸塩およびバルブメタルのフッ化物からなる群から選ばれる1種類または2種類以上の化合物を含み、

前記バルブメタルは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、SiおよびAlからなる群から選ばれる1種類または2種類以上の金属である、

請求項5に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

【請求項10】

前記有機系樹脂皮膜は、ラミネート層または塗布層である、請求項5に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

40

【請求項11】

前記有機系樹脂皮膜は、クリア塗膜である、請求項5に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

【請求項12】

Al : 1.0 ~ 22.0質量%、Mg : 1.5 ~ 10.0質量%を含む溶融Al、Mg含有Znめっき層を有する溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を準備するステップと、

前記溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を105 以上の水蒸気に接触させるステップと、

50

前記水蒸気に接触させる前または接触させた後の前記溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板を成形加工するステップと、を有し、

水蒸気に接触させる前の前記めっき層表面の Zn の酸化物のモル数 $[Zn(O_0)]$ に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表面の Zn の酸化物のモル数 $[Zn(O)]$ の比率 $[Zn(O/O_0)]$ は、60 ~ 2700 の範囲内であり、

水蒸気に接触させる前の前記めっき層表面の Al の酸化物のモル数 $[Al(O_0)]$ に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表面の Al の酸化物のモル数 $[Al(O)]$ の比率 $[Al(O/O_0)]$ は、50 ~ 200 の範囲内であり、

水蒸気に接触させる前の前記めっき層表面の Mg の酸化物のモル数 $[Mg(O_0)]$ に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表面の Mg の酸化物のモル数 $[Mg(O)]$ の比率 $[Mg(O/O_0)]$ は、40 ~ 240 の範囲内であり、

水蒸気に接触させる前の前記めっき層表面の Zn の水酸化物のモル数 $[Zn(OH_0)]$ に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表面の Zn の水酸化物のモル数 $[Zn(OH)]$ の比率 $[Zn(OH/OH_0)]$ は、7 ~ 270 の範囲内であり、

水蒸気に接触させる前の前記めっき層表面の Al の水酸化物のモル数 $[Al(OH_0)]$ に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表面の Al の水酸化物のモル数 $[Al(OH)]$ の比率 $[Al(OH/OH_0)]$ は、8 ~ 20 の範囲内であり、

水蒸気に接触させる前の前記めっき層表面の Mg の水酸化物のモル数 $[Mg(OH_0)]$ に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表面の Mg の水酸化物のモル数 $[Mg(OH)]$ の比率 $[Mg(OH/OH_0)]$ は、10 ~ 90 の範囲内である、

黒色めっき鋼板の成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、黒色めっき鋼板の製造方法および黒色めっき鋼板の成形体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

建築物の屋根材や外装材、家電製品、自動車などの分野では、意匠性などの観点から黒色の外観を有する鋼板のニーズが高まっている。鋼板の表面を黒色化する方法としては、鋼板の表面に黒色塗料を塗布して黒色塗膜を形成する方法がある。しかしながら、上記の分野では、耐食性の観点から溶融 Zn めっきや溶融 Al 含有 Zn めっき、溶融 Al、Mg 含有 Zn めっきなどのめっきを施しためっき鋼板が使用されることが多く、これらのめっき鋼板の表面は金属光沢のある銀白色の色調を有している。したがって、黒色塗料の塗布により意匠性の高い黒色外観を得るためには、塗膜を厚くして下地色を隠蔽しなければならず、塗装コストが高くなってしまふ。また、このように塗膜を厚くすると、スポット溶接などの抵抗溶接を行うことができなくなってしまうという問題もある。

【0003】

黒色塗膜を形成せずに、めっき鋼板の金属光沢および銀白色の色調を遮蔽する方法としては、めっき層そのものを黒色化する方法が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。特許文献 1 には、溶融 Al 含有 Zn めっき鋼板を高温多湿の雰囲気中で水蒸気処理して、めっき層表面に薄い黒色皮膜を形成する方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開昭 64 - 56881 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献 1 に記載の黒色めっき鋼板は、黒色外観の保持性に劣るという

10

20

30

40

50

問題があった。すなわち、特許文献 1 に記載の黒色めっき鋼板では、めっき層の表層にのみ黒色皮膜を形成しているため、黒色皮膜が少し削られただけで下層の銀白色のめっき層が露出してしまい、実用的ではなかった。

【 0 0 0 6 】

特許文献 1 に記載の技術において、黒色外観の保持性を向上させるためには、めっき層全体を黒色化することが考えられる。しかしながら、特許文献 1 に記載の技術において、めっき層全体を黒色化してしまうと、めっき層が脆化してしまうため、めっき層の密着性が低下するとともに、めっき鋼板の耐食性も低下してしまう（特許文献 1、471 ページ左上欄 8 ~ 11 行目、右上欄 14 ~ 19 行目参照）。

【 0 0 0 7 】

以上のように、従来の黒色めっき鋼板では、黒色外観の保持性と加工性（めっき層の密着性）とを両立させることはできなかった。

【 0 0 0 8 】

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、黒色外観の保持性と加工性の両方に優れる黒色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 0 9 】

本発明者は、Al / Zn / Zn₂Mg の三元共晶組織を含むめっき層を有する溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板を原板として使用し、かつこのめっき鋼板を 105 以上の水蒸気で処理することで、上記課題を解決できることを見出し、さらに検討を加えて本発明を完成させた。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明の第一は、以下の黒色めっき鋼板の製造方法に関する。

[1] Al : 1.0 ~ 22.0 質量%、Mg : 1.5 ~ 10.0 質量%を含む溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき層を有する溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板を準備するステップと；前記溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板を 105 以上の水蒸気に接触させるステップとを有し；水蒸気に接触させる前の前記めっき層表層の Zn の酸化物のモル数 [Zn (O₀)] に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表層の Zn の酸化物のモル数 [Zn (O)] の比率 [Zn (O / O₀)] は、60 ~ 2700 の範囲内であり；水蒸気に接触させる前の前記めっき層表層の Al の酸化物のモル数 [Al (O₀)] に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表層の Al の酸化物のモル数 [Al (O)] の比率 [Al (O / O₀)] は、50 ~ 200 の範囲内であり；水蒸気に接触させる前の前記めっき層表層の Mg の酸化物のモル数 [Mg (O₀)] に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表層の Mg の酸化物のモル数 [Mg (O)] の比率 [Mg (O / O₀)] は、40 ~ 240 の範囲内であり；水蒸気に接触させる前の前記めっき層表層の Zn の水酸化物のモル数 [Zn (OH₀)] に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表層の Zn の水酸化物のモル数 [Zn (OH)] の比率 [Zn (OH / OH₀)] は、7 ~ 270 の範囲内であり；水蒸気に接触させる前の前記めっき層表層の Al の水酸化物のモル数 [Al (OH₀)] に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表層の Al の水酸化物のモル数 [Al (OH)] の比率 [Al (OH / OH₀)] は、8 ~ 20 の範囲内であり；水蒸気に接触させる前の前記めっき層表層の Mg の水酸化物のモル数 [Mg (OH₀)] に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表層の Mg の水酸化物のモル数 [Mg (OH)] の比率 [Mg (OH / OH₀)] は、10 ~ 90 の範囲内である、黒色めっき鋼板の製造方法。

[2] 前記溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき層は、Al / Zn / Zn₂Mg の三元共晶組織を含む、[1] に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

[3] 前記溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板の表面に無機系皮膜を形成するステップをさらに有する、[1] または [2] に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

[4] 前記無機系皮膜は、バルブメタルの酸化物、バルブメタルの酸素酸塩、バルブメタルの水酸化物、バルブメタルのリン酸塩およびバルブメタルのフッ化物からなる群から

10

20

30

40

50

選ばれる 1 種類または 2 種類以上の化合物を含む、[3] に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

[5] 前記バルブメタルは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Si および Al からなる群から選ばれる 1 種類または 2 種類以上の金属である、[4] に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

[6] 前記溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板の表面に有機系樹脂皮膜を形成するステップをさらに有する、[1] または [2] に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

[7] 前記有機系樹脂皮膜に含まれる有機樹脂は、エーテル系ポリオールおよびエステル系ポリオールからなるポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるウレタン樹脂であり；前記ポリオール中の前記エーテル系ポリオールの割合は、5 ~ 30 質量% である、[6] に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

10

[8] 前記有機系樹脂皮膜は、多価フェノールをさらに含む、[7] に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

[9] 前記有機系樹脂皮膜は、潤滑剤を含む、[6] ~ [8] のいずれか一項に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

[10] 前記有機系樹脂皮膜は、バルブメタルの酸化物、バルブメタルの酸素酸塩、バルブメタルの水酸化物、バルブメタルのリン酸塩およびバルブメタルのフッ化物からなる群から選ばれる 1 種類または 2 種類以上の化合物を含む、[6] ~ [9] のいずれか一項に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

[11] 前記バルブメタルは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Si および Al からなる群から選ばれる 1 種類または 2 種類以上の金属である、[10] に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

20

[12] 前記有機系樹脂皮膜は、ラミネート層または塗布層である、[6] ~ [11] のいずれか一項に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

[13] 前記有機系樹脂皮膜は、クリア塗膜である、[6] ~ [12] のいずれか一項に記載の黒色めっき鋼板の製造方法。

【 0 0 1 1 】

また、本発明の第二は、以下の黒色めっき鋼板の成形体の製造方法に関する。

[14] Al : 1.0 ~ 22.0 質量%、Mg : 1.5 ~ 10.0 質量% を含む溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき層を有する溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板を準備するステップと；前記溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板を 105 °C 以上の水蒸気に接触させるステップと、；前記水蒸気に接触させる前または接触させた後の前記溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板を成形加工するステップとを有し；水蒸気に接触させる前の前記めっき層表面の Zn の酸化物のモル数 $[Zn(O_0)]$ に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表面の Zn の酸化物のモル数 $[Zn(O)]$ の比率 $[Zn(O/O_0)]$ は、60 ~ 270 の範囲内であり；水蒸気に接触させる前の前記めっき層表面の Al の酸化物のモル数 $[Al(O_0)]$ に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表面の Al の酸化物のモル数 $[Al(O)]$ の比率 $[Al(O/O_0)]$ は、50 ~ 200 の範囲内であり；水蒸気に接触させる前の前記めっき層表面の Mg の酸化物のモル数 $[Mg(O_0)]$ に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表面の Mg の酸化物のモル数 $[Mg(O)]$ の比率 $[Mg(O/O_0)]$ は、40 ~ 240 の範囲内であり；水蒸気に接触させる前の前記めっき層表面の Zn の水酸化物のモル数 $[Zn(OH_0)]$ に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表面の Zn の水酸化物のモル数 $[Zn(OH)]$ の比率 $[Zn(OH/OH_0)]$ は、7 ~ 270 の範囲内であり；水蒸気に接触させる前の前記めっき層表面の Al の水酸化物のモル数 $[Al(OH_0)]$ に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表面の Al の水酸化物のモル数 $[Al(OH)]$ の比率 $[Al(OH/OH_0)]$ は、8 ~ 20 の範囲内であり；水蒸気に接触させる前の前記めっき層表面の Mg の水酸化物のモル数 $[Mg(OH_0)]$ に対する、水蒸気に接触させた後の前記めっき層表面の Mg の水酸化物のモル数 $[Mg(OH)]$ の比率 $[Mg(OH/OH_0)]$ は、10 ~ 90 の範囲内である、黒色めっき鋼板の成形体の製造方法。

30

40

50

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、意匠性に優れた黒色の外観を有し、かつ黒色外観の保持性、加工性および耐食性に優れた黒色めっき鋼板およびその成形体を製造することができる。本発明により製造される黒色めっき鋼板は、意匠性、黒色外観の保持性、加工性および耐食性に優れているため、例えば建築物の屋根材や外装材、家電製品、自動車などに使用されるめっき鋼板として有用である。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】水蒸気に接触させる前の溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板のめっき層の断面を示す電子顕微鏡写真

10

【図2】水蒸気に接触させた後の溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板のめっき層の断面を示す電子顕微鏡写真

【発明を実施するための形態】

【0014】

1. 黒色めっき鋼板の製造方法

本発明の黒色めっき鋼板の製造方法は、1) 溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板(以下「めっき鋼板」ともいう)を準備する第1のステップと、2) 溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を水蒸気に接触させる第2のステップとを有する。さらに、任意のステップとして、第2のステップの前または後に3) 溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板の表面に無機系皮膜または有機系樹脂皮膜を形成するステップを有していてもよい。

20

【0015】

[第1のステップ]

第1のステップでは、溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を準備する。

【0016】

溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板は、Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織を含むめっき層を有する。Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織を形成している各相(Al相、Zn相およびZn₂Mg相)は、それぞれ不規則な大きさおよび形状をしており、互いに入り組んでいる(図1参照)。三元共晶組織中のAl相は、Al-Zn-Mgの三元系平衡状態図における高温でのAl^{''}相(Znを固溶するAl固溶体であり、少量のMgを含む)に由来するものである。この高温でのAl^{''}相は、常温では通常は微細なAl相と微細なZn相に分離して現れる。三元共晶組織中のZn相は、少量のAlを固溶し、場合によってはさらにMgを固溶するZn固溶体である。三元共晶組織中のZn₂Mg相は、Zn-Mgの二元系平衡状態図におけるZnが約84質量%の点付近に存在する金属間化合物相である。

30

【0017】

三元共晶組織を含むめっき層を有する溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板は、例えばAlが1.0~22.0質量%、Mgが1.5~10.0質量%、残部が実質的にZnの合金めっき浴を用いた溶融めっき法で製造されうる。このようにすることで、Al:1.0~22.0質量%、Mg:1.5~10.0質量%、残部:Znおよび不可避不純物からなり、三元共晶組織を含むめっき層を形成することができる。また、基材鋼板とめっき層との密着性を向上させるために、基材鋼板とめっき層との界面におけるAl-Fe合金層の成長を抑制できるSiを0.005~2.0質量%の範囲でめっき浴に添加してもよい。さらに、外観および耐食性に悪影響を与えるZn₁₁Mg₂相の生成および成長を抑制するために、Ti、B、Ti-B合金、Ti含有化合物またはB含有化合物をめっき浴に添加してもよい。これらの化合物の添加量は、Tiが0.001~0.1質量%の範囲内となるように、Bが0.001~0.045質量%の範囲内となるように設定することが好ましい。TiまたはBを過剰量添加すると、めっき層に析出物を成長させるおそれがある。

40

【0018】

上記組成のめっき層を有する溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板は、溶融Al含有Zn

50

めっき鋼板よりも耐食性に優れている。また、上記組成のめっき層では、Zn、AlおよびMgがAl/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織として存在している。

【0019】

めっき層のAl含有量は1.0～22.0質量%の範囲内が好ましく、Mg含有量は1.5～10.0質量%の範囲内が好ましい。Al含有量およびMg含有量が上記範囲から外れた場合、水蒸気に接触させた後のめっき層の密着性が低下してしまう。

【0020】

めっき層の厚みは、特に限定されないが、1～100μmの範囲内が好ましい。めっき層の厚みが1μm未満の場合、取り扱い時に基材鋼板に到達するキズが入りやすくなるため、黒色外観の保持性および耐食性が低下するおそれがある。一方、めっき層の厚みが100μm超の場合、圧縮を受けた際のめっき層と基材鋼板の延性が異なるため、加工部においてめっき層と基材鋼板とが剥離してしまうおそれがある。

【0021】

溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板の基材鋼板の種類は、特に限定されない。たとえば、基材鋼板としては、低炭素鋼や中炭素鋼、高炭素鋼、合金鋼などからなる鋼板を使用することができる。良好なプレス成形性が必要とされる場合は、低炭素Ti添加鋼、低炭素Nb添加鋼などからなる深絞り用鋼板が基材鋼板として好ましい。

【0022】

[第2のステップ]

第2のステップでは、第1のステップで準備しためっき鋼板を水蒸気に接触させて、めっき層を黒色化する。この工程により、めっき層表面の明度(L値)を60以下にまで低下させることができる。めっき層表面の明度(L値)は、分光型色差計を用いて測定される。

【0023】

めっき鋼板を水蒸気に接触させる際の水蒸気の温度は、105以上が好ましく、105～350の範囲内がより好ましい。水蒸気の温度が105未満の場合、めっき層の表層部分のみ黒色化され、黒色外観の保持性を十分に向上させることができない。一方、水蒸気の温度が350超の場合、めっき層の組成が変化して、めっき鋼板の耐食性および密着性が低下してしまうおそれがある。

【0024】

めっき鋼板を水蒸気に接触させる際の水蒸気の相対湿度は、30%～100%の範囲内が好ましい。すなわち、めっき鋼板に接触させる105以上の水蒸気は、相対湿度100%未満の加熱水蒸気であってもよいし、相対湿度100%の飽和水蒸気であってもよい。水蒸気の相対湿度が30%未満の場合、十分に黒色化するためには水蒸気に接触させる時間を長くしなければならなくなり、生産性が低下してしまう。

【0025】

めっき鋼板を水蒸気に接触させる際の水蒸気の気圧は、特に限定されず、常圧(大気圧)であってもよいし、加圧されていてもよい。常圧(大気圧)下において、所定の温度および相対湿度に調整された水蒸気をめっき鋼板に吹き付けた場合、吐出口とめっき鋼板との距離や周辺温度に応じて水蒸気の温度および相対湿度が変化してしまうおそれがある。このような問題を回避するためには、所定の温度および相対湿度に調整された密閉容器中において、めっき鋼板を水蒸気に接触させることが好ましい。

【0026】

めっき鋼板を水蒸気に接触させる時間は、水蒸気の温度や相対湿度、めっき層の組成などに応じて適宜設定すればよい。たとえば、めっき層中のMgの含有量が多いほど、短時間でめっき層を黒色化することができる。通常、105～350、相対湿度30～100%の水蒸気をめっき鋼板に0.017～120時間程度接触させることで、めっき層表面の明度(L値)を60以下にまで低下させることができる。

【0027】

第2のステップにおいて、めっき鋼板を水蒸気に接触させると(酸化処理)、めっき層

10

20

30

40

50

中にZn、Al、Mgの酸化物および水酸化物が生成される。第2のステップにおいて、めっき層が黒色化するメカニズムは不明であるが、めっき層中にZn、Al、Mgの酸化物および/または水酸化物が生成されることが関与していると推察される。一つの仮説としては、めっき鋼板を水蒸気に接触させることで、めっき層中に酸素欠乏型の欠陥構造を有するZn、Al、Mgの酸化物または水酸化物(例えば、 ZnO_{1-x})が生成して、めっき層が黒色化することが考えられる(内田幸夫ほか、「Zn-Al系合金溶融めっき鋼板の黒変皮膜」, 鉄と鋼(日本鉄鋼協会会誌), 第72年第8号, 1013~1020ページ; 甲田満ほか、「Zn-4%Al系溶融めっき鋼板の黒変化機構およびその抑制法」, 日新製鋼技報, 第63号, 77~88ページ参照)。

【0028】

上述のように、めっき鋼板を水蒸気に接触させると、めっき層の黒色化に寄与すると思われるZn、Al、Mgの酸化物および水酸化物がめっき層中に生成されるが、めっき層中のZn、Al、Mgの酸化物および水酸化物が過剰に生成されると、めっき鋼板の耐食性が低下してしまうおそれがある。一方、めっき層中のZn、Al、Mgの酸化物および水酸化物の生成量が過少量の場合は、めっき層を十分に黒色化することができない。

【0029】

したがって、水蒸気に接触させる前のめっき層表層の酸化物または水酸化物のモル数に対する、水蒸気に接触させた後のめっき層表層の酸化物または水酸化物のモル数の比率が、以下の範囲内となるように、過熱水蒸気の温度や相対湿度、気圧、処理時間などを調整することが好ましい。酸化物または水酸化物の比率を以下の範囲内とすることで、耐食性を維持しつつ、めっき層を十分に黒色化することができる。

$Zn(O/O_0)$: 60 ~ 2700

$Al(O/O_0)$: 50 ~ 200

$Mg(O/O_0)$: 40 ~ 240

$Zn(OH/OH_0)$: 7 ~ 270

$Al(OH/OH_0)$: 8 ~ 20

$Mg(OH/OH_0)$: 10 ~ 90

【0030】

ここで、 $[Zn(O/O_0)]$ は、水蒸気に接触させる前のめっき層表層のZnの酸化物のモル数 $[Zn(O_0)]$ に対する、水蒸気に接触させた後のめっき層表層のZnの酸化物のモル数 $[Zn(O)]$ の比率を意味する。また、 $[Zn(OH/OH_0)]$ は、水蒸気に接触させる前のめっき層表層のZnの水酸化物のモル数 $[Zn(OH_0)]$ に対する、水蒸気に接触させた後のめっき層表層のZnの水酸化物のモル数 $[Zn(OH)]$ の比率を意味する。Al、Mgについても同様である。また、「めっき層表層」とは、めっき層の表面から0.05~0.10 μ mの部分の意味する。

【0031】

水蒸気に接触させる前後のめっき層表層の酸化物または水酸化物のモル数の比率は、飛行時間型二次イオン質量分析装置(TOF-SIMS)を用いて、めっき層の表面から鋼板側に向けて深さ方向にGaイオンを照射し、深さ0.05~0.10 μ mのめっき層に含まれる酸化物および水酸化物の平均二次イオン数を測定することで算出される。

【0032】

めっき鋼板を水蒸気に接触させると、最初はめっき層の表層においてZn、Al、Mgの酸化物および水酸化物が生成され、時間の経過とともにめっき層の内部においてもZn、Al、Mgの酸化物および水酸化物が生成される。めっき鋼板を水蒸気に接触させる時間が短い場合、めっき層の表層のみにおいてZn、Al、Mgの酸化物および水酸化物が生成され、めっき層の表層のみが黒色化する。このようにめっき層の表層のみが黒色化した黒色めっき鋼板は、黒色化した表層部分が少し削られただけでその下に位置する銀色の部分が露出してしまい、黒色外観の保持性に劣る。

【0033】

したがって、黒色外観の保持性を十分に確保するためには、めっき層の表面側の少なく

10

20

30

40

50

とも20%の部分において、Zn、Al、Mgの酸化物および水酸化物が十分に生成されるまで、めっき鋼板を水蒸気に接触させることが好ましい。ここで「めっき層の表面側の20%の部分」とは、例えばめっき層の厚みが10 μ mの場合の、表面側の厚み2 μ mの部分の意味する。

【0034】

より具体的には、めっき層の表面側の20%の部分において、Zn相は、どの点においても酸素を1質量%以上含有しており、Al相は、どの点においても酸素を10質量%以上含有しており、Zn₂Mg相は、どの点においても酸素を5質量%以上含有していることが好ましい。各相における酸素の含有量が上記下限値未満の場合、黒色外観の保持性が十分ではない場合がある。めっき層の各部位における酸素の含有量は、エネルギー分散形X線分光器(EDX)を用いて測定することができる。

10

【0035】

[第3のステップ]

第2のステップの前または後に任意に行われる第3のステップでは、溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板の表面に無機系皮膜または有機系樹脂皮膜を形成する。無機系皮膜および有機系樹脂皮膜は、黒色めっき鋼板の耐食性や耐カジリ性(黒色外観の保持性)などを向上させる。

【0036】

(無機系皮膜)

無機系皮膜は、バルブメタルの酸化物、バルブメタルの酸素酸塩、バルブメタルの水酸化物、バルブメタルのリン酸塩およびバルブメタルのフッ化物からなる群から選ばれる1種類または2種類以上の化合物(以下「バルブメタル化合物」ともいう)を含むものが好ましい。バルブメタル化合物を含ませることで、環境負荷を小さくしつつ、優れたバリア作用を付与することができる。バルブメタルとは、その酸化物が高い絶縁抵抗を示す金属をいう。バルブメタルとしては、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、SiおよびAlからなる群から選ばれる1種類または2種類以上の金属が挙げられる。バルブメタル化合物としては公知のものを用いてよい。

20

【0037】

また、バルブメタルの可溶性フッ化物を無機系皮膜に含ませることで、自己修復作用を付与することができる。バルブメタルのフッ化物は、雰囲気中の水分に溶け出した後、皮膜欠陥部から露出しているめっき鋼板の表面に難溶性の酸化物または水酸化物となって再析出し、皮膜欠陥部を埋める。無機系皮膜にバルブメタルの可溶性フッ化物を含ませるには、無機系塗料にバルブメタルの可溶性フッ化物を添加してもよいし、バルブメタル化合物とは別に(NH₄)Fなどの可溶性フッ化物を添加してもよい。

30

【0038】

無機系皮膜は、さらに可溶性または難溶性の金属リン酸塩または複合リン酸塩を含んでもよい。可溶性のリン酸塩は、無機系皮膜から皮膜欠陥部に溶出し、めっき鋼板の金属と反応して不溶性リン酸塩となることで、バルブメタルの可溶性フッ化物による自己修復作用を補完する。また、難溶性のリン酸塩は、無機系皮膜中に分散して皮膜強度を向上させる。可溶性の金属リン酸塩または複合リン酸塩に含まれる金属の例には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Mnが含まれる。難溶性の金属リン酸塩または複合リン酸塩に含まれる金属の例には、Al、Ti、Zr、Hf、Znが含まれる。

40

【0039】

無機系皮膜は、公知の方法で形成されうる。たとえば、バルブメタル化合物などを含む無機系塗料を、水蒸気に接触させる前または接触させた後の溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板の表面に塗布し、水洗せずに乾燥させればよい。塗布方法の例には、ロールコート法、スピンコート法、スプレー法などが含まれる。無機系塗料にバルブメタル化合物を添加する場合は、無機系塗料中においてバルブメタル化合物が安定して存在できるように、キレート作用のある有機酸を無機系塗料に添加してもよい。有機酸の例には、タンニン酸、酒石酸、クエン酸、シュウ酸、マロン酸、乳酸および酢酸が含まれる。

50

【0040】

(有機系樹脂皮膜)

有機系樹脂皮膜を構成する有機樹脂は、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、またはこれらの樹脂の組み合わせ、あるいはこれらの樹脂の共重合体または変性物などである。これらの柔軟性のある有機樹脂を用いることで、黒色めっき鋼板を成形加工する際にクラックの発生を抑制することができ、耐食性を向上させることができる。また、有機系樹脂皮膜にバルブメタル化合物を含ませる場合に、バルブメタル化合物を有機系樹脂皮膜(有機樹脂マトリックス)中に分散させることができる(後述)。

【0041】

有機系樹脂皮膜は、潤滑剤を含むものが好ましい。潤滑剤を含ませることで、耐カジリ性を向上させることができる。潤滑剤の種類は、特に限定されず、公知のものから選択すればよい。潤滑剤の例には、フッ素系やポリエチレン系、スチレン系などの有機ワックス、二硫化モリブデンやタルクなどの無機潤滑剤が含まれる。

【0042】

有機系樹脂皮膜は、無機系皮膜と同様に、前述のバルブメタル化合物を含むものが好ましい。バルブメタル化合物を含ませることで、環境負荷を小さくしつつ、優れたバリア作用を付与することができる。

【0043】

また、有機系樹脂皮膜は、無機系皮膜と同様に、さらに可溶性または難溶性の金属リン酸塩または複合リン酸塩を含んでいてもよい。可溶性のリン酸塩は、有機系樹脂皮膜から皮膜欠陥部に溶出し、めっき鋼板の金属と反応して不溶性リン酸塩となることで、バルブメタルの可溶性フッ化物による自己修復作用を補完する。また、難溶性のリン酸塩は、有機系樹脂皮膜中に分散して皮膜強度を向上させる。

【0044】

有機系樹脂皮膜がバルブメタル化合物やリン酸塩を含む場合、通常は、めっき鋼板と有機系樹脂皮膜との間に界面反応層が形成される。界面反応層は、有機系塗料に含まれるフッ化物またはリン酸塩とめっき鋼板に含まれる金属またはバルブメタルとの反応生成物であるフッ化亜鉛、リン酸亜鉛、バルブメタルのフッ化物、リン酸塩などからなる緻密層である。界面反応層は、優れた環境遮蔽能を有し、雰囲気中の腐食性成分がめっき鋼板に到達することを妨げる。一方、有機系樹脂皮膜では、バルブメタルの酸化物、バルブメタルの水酸化物、バルブメタルのフッ化物、リン酸塩などの粒子が有機樹脂マトリックス中に分散している。バルブメタルの酸化物などの粒子は、有機樹脂マトリックス中に三次元的に分散しているため、有機樹脂マトリックスを浸透してきた水分などの腐食性成分を捕捉することができる。その結果、有機系樹脂皮膜は、界面反応層に到達する腐食性成分を大幅に減少することができる。これら有機系樹脂皮膜および界面反応層により、優れた防食効果が発揮される。

【0045】

たとえば、有機系樹脂皮膜は、柔軟性に優れるウレタン系樹脂を含むウレタン系樹脂皮膜である。ウレタン系樹脂皮膜を構成するウレタン系樹脂は、ポリオールとポリイソシアネートを反応させることで得られるが、ウレタン系樹脂皮膜を形成した後に、黒色の色調を付与するために水蒸気処理を行う場合、ポリオールは、エーテル系ポリオール(エーテル結合を含むポリオール)およびエステル系ポリオール(エステル結合を含むポリオール)を所定の割合で組み合わせて使用することが好ましい。

【0046】

ポリオールとしてエステル系ポリオールのみを使用してウレタン系樹脂皮膜を形成した場合、ウレタン系樹脂中のエステル結合が水蒸気によって加水分解されてしまうため、耐食性を十分に向上させることができない。一方、ポリオールとしてエーテル系ポリオールのみを使用してウレタン系樹脂皮膜を形成した場合、めっき鋼板との密着性が十分ではなく、耐食性を十分に向上させることができない。これに対し、本発明者らは、エーテル系

10

20

30

40

50

ポリオールおよびエステル系ポリオールを所定の割合で組み合わせて使用することで、両者の長所を活かし、かつ短所を補い合わせて、めっき鋼板の耐食性を顕著に向上させることを見出した。これによれば、ウレタン系樹脂皮膜を形成した後に、黒色の色調を付与するために水蒸気処理を行っても、ウレタン系樹脂皮膜による耐食性の向上効果を維持することができる。すなわち、黒色の色調を有し、かつ耐食性に優れた黒色めっき鋼板を製造することができる。

【 0 0 4 7 】

エーテル系ポリオールの種類は、特に限定されず、公知のものから適宜選択すればよい。エーテル系ポリオールの例には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物のような直鎖状ポリアルキレンポリオールなどが含まれる。

10

【 0 0 4 8 】

エステル系ポリオールの種類も、特に限定されず、公知のものから適宜選択すればよい。たとえば、エステル系ポリオールとしては、二塩基酸および低分子ポリオールを反応させて得られる、分子鎖中にヒドロキシ基を有する線状ポリエステルを使用できる。二塩基酸の例には、アジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テレフタル酸、ジメチルテレフタレート、イタコン酸、フマル酸、無水マレイン酸、または前記各酸のエステル類が含まれる。

【 0 0 4 9 】

エーテル系ポリオールおよびエステル系ポリオールからなるポリオール中におけるエーテル系ポリオールの割合は、5 ~ 30 質量%の範囲内であることが好ましい。エーテル系ポリオールの割合が5 質量%未満である場合、エステル系ポリオールの比率が過剰に増加するため、ウレタン系樹脂皮膜が加水分解されやすくなり、耐食性を十分に向上させることができないおそれがある。一方、エーテル系ポリオールの割合が30 質量%超である場合、エーテル系ポリオールの比率が過剰に増加するため、めっき鋼板との密着性が低下し、耐食性を十分に向上させることができないおそれがある。

20

【 0 0 5 0 】

ポリイソシアネートの種類は、特に限定されず、公知のものから適宜選択すればよい。たとえば、ポリイソシアネートとして、芳香族環を有するポリイソシアネート化合物を使用することができる。芳香族環を有するポリイソシアネート化合物の例には、ヘキサメチレンジイソシアネート、o -、m - または p - フェレンジイソシアネート、2, 4 - または 2, 6 - トリレンジイソシアネート、芳香族環が水素添加された 2, 4 - または 2, 6 - トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ビフェレンジイソシアネート、, ' - ジイソシアネート - 1, 4 - ジメチルベンゼン、, ' - ジイソシアネート - 1, 3 - ジメチルベンゼンなどが含まれる。これらは、単独で使用してもよいし、2 種以上を組み合わせて使用してもよい。

30

【 0 0 5 1 】

上記のウレタン系樹脂皮膜は、多価フェノールをさらに含んでいることが好ましい。ウレタン系樹脂皮膜が多価フェノールを含む場合、めっき鋼板と多価フェノールとの界面に、これらを強固に密着させる多価フェノールの濃化層が形成される。したがって、ウレタン系樹脂皮膜に多価フェノールを配合することで、ウレタン系樹脂皮膜の耐食性をさらに向上させることができる。

40

【 0 0 5 2 】

多価フェノールの種類は、特に限定されず、公知のものから適宜選択すればよい。多価フェノールの例には、タンニン酸、没食子酸、ハイドロキノン、カテコール、フロログルシノールが含まれる。また、ウレタン系樹脂皮膜中の多価フェノールの配合量は、0.2 ~ 30 質量%の範囲内が好ましい。多価フェノールの配合量が0.2 質量%未満である場合、多価フェノールの効果を十分に発揮させることができない。一方、多価フェノールの配合量が30 質量%超であった場合、塗料の安定性が低下するおそれがある。

50

【 0 0 5 3 】

有機系樹脂皮膜は、塗布層であってもよいし、ラミネート層であってもよい。また、有機系樹脂皮膜は、黒色めっき鋼板の黒色外観を生かす観点からは、クリア塗膜であることが好ましい。

【 0 0 5 4 】

有機系樹脂皮膜は、公知の方法で形成されうる。たとえば、有機系樹脂皮膜が塗布層である場合は、有機樹脂やバルブメタル化合物などを含む有機系塗料を、水蒸気に接触させる前または接触させた後の溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板の表面に塗布し、水洗せずに乾燥させればよい。塗布方法の例には、ロールコート法、スピコート法、スプレー法などが含まれる。有機系塗料にバルブメタル化合物を添加する場合は、有機系塗料中においてバルブメタル化合物が安定して存在できるように、キレート作用のある有機酸を有機系塗料に添加してもよい。有機樹脂やバルブメタル化合物、フッ化物、リン酸塩などを含む有機系塗料をめっき鋼板の表面に塗布した場合、フッ素イオンやリン酸イオンなどの無機陰イオンとめっき鋼板に含まれる金属またはバルブメタルとの反応生成物からなる皮膜（界面反応層）がめっき鋼板の表面に優先的にかつ緻密に形成され、その上にバルブメタルの酸化物、バルブメタルの水酸化物、バルブメタルのフッ化物、リン酸塩などの粒子が分散した有機系樹脂皮膜が形成される。一方、有機系樹脂皮膜がラミネート層である場合は、めっき鋼板の表面にバルブメタル化合物などを含む有機樹脂フィルムを積層すればよい。

10

【 0 0 5 5 】

以上の手順により、めっき層を黒色化して、黒色外観の保持性および加工性に優れる黒色めっき鋼板を製造することができる。

20

【 0 0 5 6 】

本発明の製造方法は、水蒸気を用いて黒色化するため、環境に負荷をかけずに黒色めっき鋼板を製造することができる。

【 0 0 5 7 】

また、本発明の製造方法により得られた黒色めっき鋼板では、黒色の色調を付与すると考えられる成分（Zn、Al、Mg の酸化物および / または水酸化物）が、めっき層の表面だけでなく内部にも存在する。したがって、本発明の製造方法により得られた黒色めっき鋼板は、めっき層の表面が削れても黒色の外観を維持することができ、黒色外観の保持性に優れている。

30

【 0 0 5 8 】

また、本発明の製造方法により得られた黒色めっき鋼板では、黒色の色調を付与すると考えられる成分（Zn、Al、Mg の酸化物および / または水酸化物）が、1つの皮膜を形成することなくめっき層中に分散している。したがって、本発明の製造方法により得られた黒色めっき鋼板は、めっき層の密着性が低下することなく、加工性に優れている。もちろん、本発明の製造方法により得られた黒色めっき鋼板は、通常の溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板と同様の優れた耐食性も有している。

【 0 0 5 9 】

また、本発明の製造方法により得られた黒色めっき鋼板は、塗膜を形成していないため、通常の溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板と同様にスポット溶接をすることも可能である。

40

【 0 0 6 0 】

2. 黒色めっき鋼板の成形体の製造方法

本発明の黒色めっき鋼板の成形体の製造方法は、1) 溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板を準備する第1のステップと、2) 溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板を水蒸気に接触させる第2のステップと、3) 第2のステップの前または後に溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板を成形加工する第3ステップとを有する。

【 0 0 6 1 】

[第 1 のステップおよび第 2 のステップ]

50

第1のステップおよび第2のステップは、上述の黒色めっき鋼板の製造方法の第1のステップおよび第2のステップと同一のステップである。

【0062】

[第3のステップ]

第2のステップの前または後に行われる第3のステップでは、溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を成形加工する。具体的には、第2のステップの後に第3のステップを行う場合は、水蒸気に接触させた黒色めっき鋼板を成形加工して、黒色めっき鋼板の成形体を得る。一方、第3のステップの後に第2のステップを行う場合は、水蒸気に接触させる前のめっき鋼板を成形加工する。この場合は、第3のステップの後に行われる第2のステップにおいて、めっき鋼板の成形体を水蒸気に接触させて、めっき鋼板の成形体を黒色化する。

10

【0063】

溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を成形加工する方法は、特に限定されず、プレス加工や扱き加工、絞り加工などの公知の方法から適宜選択することができる。

【0064】

以上の手順により、黒色外観の保持性および加工性に優れる黒色めっき鋼板の成形体を製造することができる。

【0065】

本発明の製造方法は、水蒸気を用いて黒色化するため、環境に負荷をかけずに黒色めっき鋼板の成形体を製造することができる。

20

【0066】

また、本発明の製造方法により得られた黒色めっき鋼板の成形体では、黒色の色調を付与すると考えられる成分(Zn、Al、Mgの酸化物および/または水酸化物)が、めっき層の表面だけでなく内部にも存在する。したがって、本発明の製造方法により得られた黒色めっき鋼板の成形体は、めっき層の表面が削れても黒色の外観を維持することができ、黒色外観の保持性に優れている。

【0067】

また、本発明の製造方法により得られた黒色めっき鋼板の成形体は、塗膜を形成していないため、通常の溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板の成形体と同様にスポット溶接をすることも可能である。

30

【実施例】

【0068】

以下、実施例を参照して本発明についてより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されない。

【0069】

[実施例1]

板厚0.8mmのSPCCを基材として、めっき層の厚みが0.8~100 μ mの溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を作製した。このとき、めっき浴の組成(Zn、AlおよびMgの濃度)を変化させて、めっき層の組成がそれぞれ異なる22種類のめっき鋼板を作製した。作製した22種類のめっき鋼板のめっき浴の組成とめっき層の厚みを表1に示す。なお、めっき浴の組成とめっき層の組成は同一である。

40

【表 1】

めっき鋼板No.	めっき浴の組成 (質量%)		めっき層の厚み (μm)
	Al	Mg	
1	1.0	3.0	10.0
2	6.0	0	9.0
3	6.0	3.0	0.8
4	6.0	1.5	15.0
5	6.0	3.0	30.0
6	4.0	3.0	15.0
7	6.0	6.0	6.0
8	6.0	3.0	7.0
9	22.0	3.0	4.0
10	6.0	11.0	15.0
11	25.0	3.0	15.0
12	6.0	3.0	1.0
13	6.0	3.0	100.0
14	22.0	6.0	10.0
15	6.0	3.0	15.0
16	4.0	1.5	5.0
17	1.0	1.5	15.0
18	1.0	10.0	15.0
19	22.0	1.5	15.0
20	22.0	10.0	15.0
21	7.0	1.2	15.0
22	0.8	3.0	15.0

10

20

30

【0070】

図1は、No.8のめっき鋼板（後述する比較例8のめっき鋼板）のめっき層の断面を示す電子顕微鏡写真である。No.2以外のめっき鋼板では、図1に示されるように、めっき層には、Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織および初晶Al相が形成されていた。

【0071】

作製しためっき鋼板を高温高圧湿熱処理装置（株式会社日阪製作所）内に置き、表2に示す条件でめっき層を水蒸気に接触させた。得られためっき鋼板の表面の明度（L値）を分光型色差計（TC-1800；有限会社東京電色）を用いて測定した結果を表2に示す。表2の比較例9では、水蒸気と接触させる代わりに、めっき鋼板の表面に黒色塗料を塗布した（ウレタン樹脂ベース、カーボンブラック20質量%、膜厚2 μm ）。

40

【表 2】

	めっき鋼板No. (表 1 参照)	水蒸気と接触させる条件			色調 (L値)
		温度 (°C)	相対湿度 (%)	処理時間 (時間)	
実施例 1	1	150	90	12	35
実施例 2	3	150	90	12	28
実施例 3	5	105	95	24	40
実施例 4	6	150	90	12	33
実施例 5	7	150	90	12	30
実施例 6	8	105	100	24	38
実施例 7	9	150	90	12	30
実施例 8	12	150	95	12	28
実施例 9	13	150	90	12	30
実施例 10	14	105	100	24	38
実施例 11	8	160	90	8	30
実施例 12	15	180	30	4	60
実施例 13	15	250	90	1	27
実施例 14	15	350	100	0.017	28
実施例 15	15	105	30	120	55
実施例 16	17	170	50	4	40
実施例 17	18	165	60	1	38
実施例 18	19	170	80	4	36
実施例 19	20	175	80	1	30
実施例 20	4	150	90	12	34
実施例 21	16	160	100	24	33
実施例 22	16	180	30	24	32
比較例 1	2	150	90	12	65
比較例 2	10	160	75	2	30
比較例 3	11	170	80	4	36
比較例 4	21	170	75	2	38
比較例 5	22	180	80	3	30
比較例 6	15	400	100	10	25
比較例 7	15	160	20	24	63
比較例 8	8	水蒸気処理なし			93
比較例 9	8	水蒸気処理なし 黒色塗料を塗布			30

【 0 0 7 2 】

TOF-SIMS (TRIFT II; アルバック・ファイ株式会社) を用いて、水蒸気処理前後のめっき層表面の Zn、Al および Mg の酸化物および水酸化物のモル数の比率を測定した。具体的には、TOF-SIMS を用いて、めっき層の表面から鋼板内部に向けて深さ方向に Ga イオンを照射し、試料表面から放出される二次イオンを飛行時間で質量ごとに分離し、分析深さ 0.05 ~ 0.10 μm のめっき成分の酸化物および水酸化物の平均二次イオン数を測定した (一次イオン種: Ga⁺、検出イオン種: 二次イオン、一次加速電圧: 15 kV、ラスタ領域: 20 × 20 μm、分析間隔: 0.0012 μm)。各めっき鋼板の測定結果を表 3 に示す。

10

20

30

40

【表 3】

	酸化物および水酸化物のモル数の比率					
	O/O ₀			OH/OH ₀		
	Zn	Al	Mg	Zn	Al	Mg
実施例 1	2630	180	203	210	18	70
実施例 2	2324	175	210	195	15	83
実施例 3	1093	132	125	63	12	45
実施例 4	2316	200	198	186	14	77
実施例 5	2650	190	240	250	16	85
実施例 6	1201	145	118	57	14	46
実施例 7	2700	183	231	270	19	80
実施例 8	2700	200	240	270	20	90
実施例 9	2105	154	192	173	14	76
実施例 10	105	123	106	210	14	73
実施例 11	1960	175	220	196	17	83
実施例 12	60	50	40	7	8	10
実施例 13	2460	195	230	265	19	89
実施例 14	2680	190	235	246	19	82
実施例 15	813	85	76	31	10	25
実施例 16	1123	128	126	65	13	44
実施例 17	1201	132	132	68	15	48
実施例 18	1624	148	152	101	16	72
実施例 19	1893	179	218	202	17	86
実施例 20	2003	150	195	183	16	59
実施例 21	2413	167	221	241	19	79
実施例 22	1850	159	213	207	15	81
比較例 1	58	45	—	5	4	—
比較例 2	1818	175	199	201	17	79
比較例 3	1524	128	142	98	16	68
比較例 4	1253	127	116	62	13	52
比較例 5	1872	168	201	198	16	81
比較例 6	2811	213	251	286	21	92
比較例 7	56	48	32	5	4	6
比較例 8	0	0	0	0	0	0
比較例 9	0	0	0	0	0	0

【0073】

図 2 は、水蒸気処理後の実施例 11 のめっき鋼板のめっき層の断面を示す電子顕微鏡写真である。図 2 において、「A」は Zn 相に対応する箇所を示し、「B」は Al 相に対応する箇所を示し、「C」は Zn₂Mg 相に対応する箇所を示す。

【0074】

めっき層の表面からめっき層の厚み 20% の部位（めっき層の厚みが 10 μm の場合は、めっき層の表面から 2 μm の部位）における 3 つのポイント（それぞれ Zn 相、Al 相、Zn₂Mg 相に対応；図 2 の A、B、C を参照）の組成を、走査型電子顕微鏡（S-4000；株式会社日立製作所）に付属のエネルギー分散形 X 線分光器（EDX）を用いて分析した。EDX による分析結果を表 4 に示す。

【表 4】

	分析場所 A (Zn相)				分析場所 B (Al相)				分析場所 C (Zn ₂ Mg相)			
	Zn	Al	Mg	O	Zn	Al	Mg	O	Zn	Al	Mg	O
実施例 1	97.7	0.3	0.6	1.4	31.9	38.3	1.5	28.3	67.8	2.3	12.6	17.3
実施例 2	94.0	0.6	1.1	4.3	29.2	36.8	2.0	32.0	52.7	1.3	10.5	35.5
実施例 3	98.3	0.3	0.2	1.2	38.1	49.3	1.3	11.3	76.2	1.1	16.9	5.8
実施例 4	98.3	0.1	0.3	1.3	39.8	47.9	1.5	10.8	75.8	1.2	17.8	5.2
実施例 5	97.3	0.2	0.4	2.1	30.4	43.2	1.1	25.3	63.5	1.1	15.4	20.0
実施例 6	98.0	0.3	0.5	1.2	38.2	45.3	1.2	15.3	74.2	1.3	17.3	7.2
実施例 7	96.2	0.2	0.4	3.2	30.3	38.4	0.8	30.5	54.5	1.5	10.8	33.2
実施例 8	95.8	0.3	0.5	3.4	30.2	39.1	0.7	30.0	55.9	1.5	10.6	32.0
実施例 9	98.5	0.2	0.3	1.0	39.1	49.7	1.0	10.2	75.2	1.4	18.3	5.1
実施例 10	98.0	0.3	0.4	1.3	40.1	46.3	0.9	12.7	73.3	1.8	16.4	8.5
実施例 11	98.0	0.2	0.3	1.5	35.0	45.7	1.3	18.0	72.6	1.6	12.8	13.0
実施例 12	98.5	0.2	0.3	1.0	45.3	43.5	1.2	10.0	78.7	1.8	14.5	5.0
実施例 13	96.8	0.3	0.4	2.5	31.3	40.3	1.1	27.3	58.9	1.4	10.3	29.4
実施例 14	95.5	0.2	0.4	3.9	31.3	37.5	0.9	30.3	59.3	1.8	10.3	28.6
実施例 15	98.4	0.2	0.3	1.1	35.6	52.3	1.1	11.0	75.1	1.5	18.3	5.1
実施例 16	98.6	0.1	0.1	1.2	38.5	48.2	0.8	12.5	82.2	1.1	10.5	6.2
実施例 17	97.9	0.2	0.5	1.4	35.2	49.0	1.5	14.3	72.5	1.0	18.3	8.2
実施例 18	97.9	0.4	0.2	1.5	35.4	47.3	1.1	16.2	79.5	1.9	11.3	7.3
実施例 19	97.3	0.4	0.6	1.7	34.8	42.6	1.6	21.0	65.8	1.8	17.9	14.5
実施例 20	98.0	0.2	0.3	1.5	35.3	50.2	1.1	13.4	76.1	1.8	15.6	6.5
実施例 21	96.5	0.1	0.2	3.2	24.7	45.7	1.3	28.3	56.3	1.6	10.1	32.0
実施例 22	97.3	0.1	0.3	2.3	28.8	40.5	1.2	29.5	54.0	1.3	13.0	31.7
比較例 1	98.5	0.7	—	0.8	44.6	48.3	—	7.1	—	—	—	—
比較例 2	97.4	0.3	0.4	1.9	35.1	40.2	1.6	23.1	62.9	1.3	18.6	17.2
比較例 3	97.7	0.4	0.3	1.6	35.3	45.2	1.2	18.3	77.9	1.8	13.4	6.9
比較例 4	98.2	0.2	0.3	1.3	39.2	46.1	0.9	13.8	80.5	1.5	11.6	6.4
比較例 5	97.7	0.1	0.2	2.0	33.1	40.5	1.2	25.2	68.4	1.0	13.8	16.8
比較例 6	94.9	0.2	0.4	4.5	25.7	38.3	1.0	35.0	50.1	1.8	9.5	38.6
比較例 7	98.4	0.3	0.5	0.8	36.0	55.3	0.9	7.8	75.2	1.7	18.9	4.2
比較例 8	99.0	0.3	0.2	0.5	39.9	57.3	1.7	1.1	82.4	1.9	13.8	1.9
比較例 9	99.1	0.2	0.3	0.4	38.7	58.6	1.5	1.2	84.2	1.6	12.5	1.7

10

20

30

【 0 0 7 5 】

表 4 から、L 値が 60 以下の黒色化めっき鋼板（実施例 1 ~ 22、比較例 2 ~ 6）では、少なくともめっき層の表面側 20% の部分において、Zn 相が酸素を 1 質量% 以上含有しており、Al 相が酸素を 10 質量% 以上含有しており、Zn₂Mg 相が酸素を 5 質量% 以上含有していることがわかる。

【 0 0 7 6 】

水蒸気処理後の各めっき鋼板（実施例 1 ~ 22、比較例 1 ~ 9）について、色調変化試験、耐食性試験、密着性試験を行った。各試験の結果を表 5 に示す。

40

【 0 0 7 7 】

色調変化試験は、各めっき鋼板から切り出した試験片（幅 30 mm × 長さ 300 mm）の両面に、紙やすり（#1000）で表面を研磨した SKD11 製金型を接触させ、金型を介して 50 kgf の荷重を加えながら試験片を 100 mm/分の速度で引き抜き、引き抜き前後のめっき層表面の明度（L 値）変化を測定することで行った。引き抜き前後の明度変化が 5% 以下の場合には「○」、5% 超かつ 10% 以下の場合には「△」、10% 超の場合には「×」と評価した。

【 0 0 7 8 】

耐食性試験は、各めっき鋼板から切り出した試験片（幅 70 mm × 長さ 150 mm）の端面にシールを施した後、JIS Z 2371 に準拠して 3.5% の NaCl 水溶液を試験

50

片に8時間噴霧することで行った。噴霧後の白錆発生面積率が5%以下の場合には「○」、5%超かつ10%以下の場合には「△」、10%超の場合には「×」と評価した。

【0079】

密着性試験は、各めっき鋼板から切り出した試験片を密着曲げ(4t)し、曲げ部についてセロハンテープ剥離試験を行うことで行った。セロハンテープ剥離後のめっき層の剥離面積率が0%(剥離なし)の場合には「○」、0%超かつ5%未満の場合には「△」、5%以上かつ10%未満の場合には「△」、10%以上の場合には「×」と評価した。

【表5】

	黒色度	色調変化	耐食性	密着性
	L値 (表2参照)	引き抜き前後 の明度変化 (%)	白錆発生 面積率 (%)	めっき層の 剥離面積率 (%)
実施例1	35 (○)	3 (○)	9 (△)	0 (◎)
実施例2	28 (○)	7 (△)	5 (○)	2 (○)
実施例3	40 (○)	4 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例4	33 (○)	3 (○)	1 (○)	0 (◎)
実施例5	30 (○)	2 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例6	38 (○)	4 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例7	30 (○)	2 (○)	0 (○)	3 (○)
実施例8	28 (○)	1 (○)	0 (○)	3 (○)
実施例9	30 (○)	3 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例10	38 (○)	4 (○)	0 (○)	4 (○)
実施例11	30 (○)	2 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例12	60 (○)	5 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例13	27 (○)	1 (○)	0 (○)	2 (○)
実施例14	28 (○)	1 (○)	0 (○)	4 (○)
実施例15	55 (○)	5 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例16	40 (○)	5 (○)	8 (△)	4 (○)
実施例17	38 (○)	4 (○)	3 (○)	3 (○)
実施例18	36 (○)	3 (○)	2 (○)	4 (○)
実施例19	30 (○)	1 (○)	0 (○)	4 (○)
実施例20	34 (○)	3 (○)	5 (○)	0 (◎)
実施例21	33 (○)	3 (○)	5 (○)	0 (◎)
実施例22	32 (○)	3 (○)	5 (○)	0 (◎)
比較例1	65 (×)	6 (△)	15 (×)	11 (×)
比較例2	30 (○)	10 (△)	0 (○)	10 (×)
比較例3	36 (○)	12 (×)	0 (○)	11 (×)
比較例4	38 (○)	13 (×)	4 (○)	10 (×)
比較例5	30 (○)	11 (×)	2 (○)	10 (×)
比較例6	25 (○)	1 (○)	11 (×)	9 (△)
比較例7	63 (×)	7 (△)	0 (○)	0 (◎)
比較例8	93 (×)	1 (○)	0 (○)	0 (◎)
比較例9	30 (○)	12 (×)	0 (○)	0 (◎)

【0080】

表5に示されるように、比較例1のめっき鋼板は、めっき層中にMgが含有されていないため、十分に黒色化することができず、まためっき層の密着性が低下してしまった。

【0081】

また、比較例2～5のめっき鋼板は、めっき層中のAlまたはMgの含有量が適正範囲外であるため、めっき層の密着性が低下してしまった。

【0082】

10

20

30

40

50

比較例 6 のめっき鋼板は、水蒸気の温度が高く、めっき層中に酸化物および水酸化物が過剰に形成されたため、耐食性およびめっき層の密着性が低下してしまった。

【 0 0 8 3 】

比較例 7 のめっき鋼板は、水蒸気の相対湿度が低く、めっき層中に酸化物および水酸化物を十分に形成できなかつたため、十分に黒色化することができなかつた。

【 0 0 8 4 】

比較例 8 のめっき鋼板は、水蒸気に接触させていないため、まったく黒色化していなかつた。

【 0 0 8 5 】

比較例 9 のめっき鋼板は、黒色塗膜により黒色化しているため、金型と接触させた際に黒色外観を維持することができなかつた。

【 0 0 8 6 】

これに対し、実施例 1 ~ 2 2 のめっき鋼板は、十分に黒色化しており、かつ黒色外観の保持性、耐食性およびめっき層の密着性のすべてにおいて良好な結果であった。

【 0 0 8 7 】

なお、実施例 2 のめっき鋼板の色調変化試験の評価が「 」となっているのは、めっき層の厚みが $0.8 \mu\text{m}$ と薄く、加工により基材鋼板にまで到達するキズが入つたためと考えられる。

【 0 0 8 8 】

以上のことから、本発明の黒色めっき鋼板の製造方法は、黒色外観の保持性、加工性および耐食性に優れた黒色めっき鋼板を製造できることがわかる。

【 0 0 8 9 】

[実施例 2]

表 1 の No. 1 5 のめっき鋼板に、表 6 に示す無機系化成処理液を塗布し、水洗することなく電気オープンに入れて、到達板温が 120 となる条件で加熱乾燥して、めっき鋼板の表面に無機系皮膜を形成した。

【 表 6 】

処理液 No.	バルブメタル化合物		添加化合物			
	種類	濃度 (g/L)	有機酸		リン酸塩	
			種類	濃度 (g/L)	種類	P濃度 (g/L)
1	H_2TiF_6	Ti:8	—	—	H_3PO_4	10
2	$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$	Ti:3	タンニン酸	15	—	—
3	TiOSO_4	Ti:18	酒石酸	8	—	—
4	$(\text{NH}_4)\text{VO}_3$	V:6	酒石酸	10	MgHPO_4	20
5	$\text{K}_2\text{MoO}_2\text{F}_4$	Mo:8	クエン酸	3	—	—
6	H_2ZrF_6	Zr:5	タンニン酸	5	—	—
7	$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$	Zr:15	—	—	$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	14
8	HfF_4	Hf:2	—	—	—	—
9	H_2SiF_6	Si:10	—	—	—	—
10	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Al:5	—	—	—	—
11	$(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$	W:5	—	—	—	—
12	NbO	Nb:2	—	—	—	—
13	$\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Ta:0.5	—	—	—	—

【 0 0 9 0 】

無機系皮膜を形成しためっき鋼板を高温高圧湿熱処理装置内に置き、表 7 に示す条件でめっき層を水蒸気に接触させた。得られためっき鋼板の表面の明度 (L 値) を分光型色差計を用いて測定した結果を表 7 に示す。

【表 7】

	無機系処理		水蒸気と接触させる条件			色調 (L値)			
	処理液No. (表6参照)	バルブメタル の付着量 (mg/m ²)	温度 (℃)	相対湿度 (%)	処理時間 (時間)				
実施例 2 3	1	Ti:15	150	90	6	33			
実施例 2 4	2	Ti:20				34			
実施例 2 5	3	Ti:50				38			
実施例 2 6	4	V:18				33			
実施例 2 7	5	Mo:24				34			
実施例 2 8	6	Zr:15				32			
実施例 2 9	7	Zr:25				33			
実施例 3 0	1	Ti:32				35			
実施例 3 1	3	Ti:40				35			
実施例 3 2	5	Mo:17				33			
実施例 3 3	7	Zr:30				35			
実施例 3 4	4	V:18				33			
実施例 3 5	8	Hf:26				33			
実施例 3 6	9	Si:30				33			
実施例 3 7	10	Al:38				35			
実施例 3 8	11	W:32				34			
実施例 3 9	12	Nb:26				33			
実施例 4 0	13	Ta:15				34			
実施例 4 1	無機系処理なし					32			
比較例 1 0	2	Ti:20				水蒸気処理なし			91
比較例 1 1	7	Zr:25				水蒸気処理なし			88
比較例 1 2	4	V:18	水蒸気処理なし			90			

10

20

【 0 0 9 1 】

TOF-SIMSを用いて、水蒸気処理前後のめっき層表面のZn、AlおよびMgの酸化物および水酸化物のモル数の比率を測定した。各めっき鋼板の測定結果を表8に示す。

30

【表 8】

	酸化物および水酸化物のモル数の比率					
	O/O ₀			OH/OH ₀		
	Zn	Al	Mg	Zn	Al	Mg
実施例 2 3	1800	163	210	183	14	78
実施例 2 4	1795	160	208	181	12	75
実施例 2 5	1715	154	200	176	10	68
実施例 2 6	1796	162	209	182	13	78
実施例 2 7	1790	159	210	180	12	76
実施例 2 8	1793	162	208	182	13	77
実施例 2 9	1764	159	206	180	12	74
実施例 3 0	1735	157	203	179	11	73
実施例 3 1	1724	157	201	176	10	71
実施例 3 2	1780	161	206	181	13	77
実施例 3 3	1734	158	203	177	12	74
実施例 3 4	1793	160	208	181	14	78
実施例 3 5	1803	165	207	180	13	75
実施例 3 6	1796	166	212	185	14	79
実施例 3 7	1732	156	204	168	12	73
実施例 3 8	1798	163	209	181	12	77
実施例 3 9	1809	165	207	183	14	79
実施例 4 0	1796	159	208	180	13	76
実施例 4 1	1850	171	213	184	15	80
比較例 1 0	0	0	0	0	0	0
比較例 1 1	0	0	0	0	0	0
比較例 1 2	0	0	0	0	0	0

10

20

【 0 0 9 2 】

めっき層の表面からめっき層の厚み 20% の部位（めっき層の厚みが 10 μm の場合は、めっき層の表面から 2 μm の部位）における 3 つのポイント（Zn 相、Al 相、Zn₂Mg 相）の組成を、走査型電子顕微鏡に付属のエネルギー分散形 X 線分光器（EDX）を用いて分析した。EDX による分析結果を表 9 に示す。

30

【表 9】

	分析場所 A (Zn相)				分析場所 B (Al相)				分析場所 C (Zn ₂ Mg相)			
	Zn	Al	Mg	O	Zn	Al	Mg	O	Zn	Al	Mg	O
実施例 2 3	98.1	0.2	0.3	1.4	32.8	48.3	1.3	17.6	72.2	1.5	13.5	12.8
実施例 2 4	98.2	0.3	0.2	1.3	34.1	49.2	1.4	15.3	74.8	1.3	12.4	11.5
実施例 2 5	98.4	0.2	0.3	1.1	35.7	50.1	1.4	12.8	78.4	1.4	11.9	8.3
実施例 2 6	98.1	0.4	0.2	1.3	33.5	47.8	1.5	17.2	75.6	1.3	11.8	11.3
実施例 2 7	98.2	0.3	0.3	1.2	34.1	48.6	1.2	16.1	76.1	1.5	12.2	10.2
実施例 2 8	98.2	0.2	0.3	1.3	32.1	49.2	1.4	17.3	75.1	1.2	12.8	10.9
実施例 2 9	98.2	0.3	0.2	1.3	34.2	47.3	1.3	17.2	76.4	1.5	11.6	10.5
実施例 3 0	98.4	0.2	0.2	1.2	35.8	47.8	1.5	14.9	75.8	1.6	13.2	9.4
実施例 3 1	98.3	0.3	0.2	1.2	39.2	46.2	1.3	13.3	77.2	1.4	12.5	8.9
実施例 3 2	97.9	0.4	0.3	1.4	35.8	45.9	1.1	17.2	73.8	1.4	13.6	11.2
実施例 3 3	98.2	0.3	0.3	1.2	35.1	48.3	1.2	15.4	77.6	1.3	11.5	9.6
実施例 3 4	98.3	0.2	0.2	1.3	32.6	49.2	1.3	16.9	75.2	1.4	11.8	11.6
実施例 3 5	98.0	0.4	0.3	1.3	33.0	47.5	1.6	17.9	74.6	1.3	12.9	11.2
実施例 3 6	97.9	0.5	0.4	1.2	33.4	47.6	1.4	17.6	73.9	1.4	13.8	10.9
実施例 3 7	98.2	0.3	0.3	1.2	38.2	45.9	1.3	14.6	78.0	1.4	11.7	8.9
実施例 3 8	98.1	0.3	0.3	1.3	34.5	49.6	1.4	14.5	73.1	1.3	14.2	11.4
実施例 3 9	97.9	0.5	0.3	1.3	33.1	48.6	1.5	16.8	74.6	1.3	12.8	11.3
実施例 4 0	98.1	0.3	0.2	1.4	33.5	48.2	1.5	16.8	73.7	1.4	14.0	10.9
実施例 4 1	98.0	0.3	0.4	1.3	32.3	49.1	1.4	17.2	74.1	1.2	13.9	10.8
比較例 1 0	99.0	0.4	0.2	0.4	38.3	58.6	1.8	1.3	83.0	1.6	13.9	1.5
比較例 1 1	98.9	0.3	0.3	0.5	40.4	56.9	1.5	1.2	82.9	1.3	14.1	1.7
比較例 1 2	99.1	0.3	0.2	0.4	38.1	59.3	1.4	1.2	83.7	1.7	12.8	1.8

10

20

【 0 0 9 3 】

水蒸気処理後の各めっき鋼板（実施例 2 3 ~ 4 1、比較例 1 0 ~ 1 2）について、色調変化試験、耐食性試験、密着性試験を行った。色調変化試験および密着性試験は、前述の手順で行った。耐食性試験は、J I S Z 2 3 7 1 に準拠して 3 5 の N a C l 水溶液を試験片に 2 4 時間噴霧することで行った。各試験の結果を表 1 0 に示す。

【表 10】

	黒色度	色調変化	耐食性	密着性
	L 値 (表 7 参照)	引き抜き前後 の明度変化 (%)	白錆発生 面積率 (%)	めっき層の 剥離面積率 (%)
実施例 2 3	33 (○)	3 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例 2 4	34 (○)	2 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例 2 5	38 (○)	1 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例 2 6	33 (○)	3 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例 2 7	34 (○)	2 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例 2 8	32 (○)	3 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例 2 9	33 (○)	2 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例 3 0	35 (○)	1 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例 3 1	35 (○)	1 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例 3 2	33 (○)	2 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例 3 3	35 (○)	1 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例 3 4	33 (○)	3 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例 3 5	33 (○)	1 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例 3 6	33 (○)	1 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例 3 7	35 (○)	2 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例 3 8	34 (○)	2 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例 3 9	33 (○)	1 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例 4 0	34 (○)	2 (○)	0 (○)	0 (◎)
実施例 4 1	32 (○)	2 (○)	95 (×)	0 (◎)
比較例 1 0	91 (×)	1 (○)	0 (○)	0 (◎)
比較例 1 1	88 (×)	2 (○)	0 (○)	0 (◎)
比較例 1 2	90 (×)	1 (○)	0 (○)	0 (◎)

10

20

【0094】

表 10 から、無機系皮膜を形成することで、黒色めっき鋼板の耐食性およびめっき層の密着性をより向上させうることがわかる。

30

【0095】

[実施例 3]

表 2 の実施例 1 1 の黒色めっき鋼板 (L 値 : 3 0) および比較例 8 のめっき鋼板 (L 値 : 9 3) に、表 1 1 に示す有機系化成処理液を塗布し、水洗することなく電気オープンに入れて、到達板温が 1 6 0 となる条件で加熱乾燥して、めっき鋼板の表面に有機系樹脂皮膜を形成した。

【表 1 1】

処理液No.	有機樹脂		ハルブメタル化合物		添加化合物		
	種類	濃度 (g/L)	種類	濃度 (g/L)	有機酸		リン酸塩
					種類	濃度 (g/L)	
1	ウレタン樹脂	100	—	—	—	—	—
2	エポキシ樹脂	120	(NH ₄) ₂ TiF ₆	Ti:3	タンニン酸	15	—
3	ウレタン樹脂	180	H ₂ TiF ₆	Ti:18	—	—	H ₃ PO ₄ 10
4	アクリル樹脂	280	(NH ₄)VO ₃	V:6	酒石酸	10	MgHPO ₄ 20
5	ポリエステル樹脂	230	K ₂ MoO ₂ F ₄	Mo:8	クエン酸	3	—
6	フッ素樹脂	200	H ₂ ZrF ₆	Zr:7	タンニン酸	5	—
7	ポリオレフィン樹脂	60	Zr(SO ₄) ₂	Zr:15	—	—	Mn(H ₂ PO ₄) ₂ 14
8	アクリル樹脂	80	HfF ₄	Hf:1	—	—	—
9	アクリル樹脂	80	H ₂ SiF ₆	Si:3	—	—	—
10	アクリル樹脂	110	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Al:2	—	—	—
11	アクリル樹脂	50	(NH ₄) ₁₀ W ₁₂ O ₄₁	W:3	—	—	—
12	ウレタン樹脂	100	NbO	Nb:1	—	—	—
13	ウレタン樹脂	90	Ta ₂ O ₅ ·nH ₂ O	Ta:0.2	—	—	—

【0096】

有機系樹脂皮膜を形成した各めっき鋼板（実施例 42～60、比較例 13～15）について、耐食性試験を行った。耐食性試験は、JIS Z 2371 に準拠して 3.5% の NaCl 水溶液を試験片に 24 時間噴霧することで行った。各試験の結果を表 12 に示す。

10

20

30

40

【表 1 2】

	めっき鋼板 (表 2 参照)	有機系処理		耐食性
		処理液No. (表 1 1 参照)	膜厚 (μm)	白錆発生 面積率 (%)
実施例 4 2	実施例 1 1 (黒色)	1	3.0	9 (○)
実施例 4 3		2	1.5	0 (○)
実施例 4 4		3	0.6	0 (○)
実施例 4 5		4	1.2	0 (○)
実施例 4 6		5	0.5	0 (○)
実施例 4 7		6	1.0	0 (○)
実施例 4 8		7	0.6	0 (○)
実施例 4 9		2	1.0	0 (○)
実施例 5 0		3	0.8	0 (○)
実施例 5 1		5	1.3	0 (○)
実施例 5 2		6	1.8	0 (○)
実施例 5 3		7	1.0	0 (○)
実施例 5 4		8	1.1	0 (○)
実施例 5 5		9	1.5	0 (○)
実施例 5 6		10	1.5	0 (○)
実施例 5 7		11	2.0	0 (○)
実施例 5 8		12	2.1	0 (○)
実施例 5 9		13	2.5	0 (○)
実施例 6 0		有機系処理なし		95 (×)
比較例 1 3		比較例 8 (非黒色)	3	0.6
比較例 1 4	4		1.2	0 (○)
比較例 1 5	6		1.0	0 (○)

【 0 0 9 7 】

表 1 2 から、有機系樹脂皮膜を形成することで、黒色めっき鋼板の耐食性をより向上させうることがわかる。

【 0 0 9 8 】

[実施例 4]

表 1 1 に示す No. 3, 4, 6 の有機系化成処理液にポリエチレン系ワックス (平均粒子径: $1.0 \mu\text{m}$) を 10 g/L 添加して、ワックス含有有機系化成処理液を調製した。

【 0 0 9 9 】

表 2 の実施例 1 1 の黒色めっき鋼板 (L 値: 30) および比較例 8 のめっき鋼板 (L 値: 93) に、調製したワックス含有有機系化成処理液を塗布し、水洗することなく電気オープンに入れて、到達板温が 160°C となる条件で加熱乾燥して、めっき鋼板の表面に有機系樹脂皮膜を形成した。

【 0 1 0 0 】

有機系樹脂皮膜を形成した各めっき鋼板 (実施例 6 1 ~ 7 1、比較例 1 6 ~ 1 8) について、色調変化試験および耐食性試験を行った。各試験の結果を表 1 3 に示す。

【 0 1 0 1 】

色調変化試験は、各めっき鋼板から切り出した試験片 (幅 30 mm × 長さ 300 mm) の両面に、紙やすり (#500) で表面を研磨した SKD 11 製金型を接触させ、金型を介して 50 kgf の荷重を加えながら試験片を 100 mm/分 の速度で引き抜き、引き抜き前後のめっき層表面の明度 (L 値) 変化を測定することで行った。引き抜き前後の明度変化が 5% 以下の場合は「○」、5% 超かつ 10% 以下の場合は「△」、10% 超の場合は「×」と評価した。

【 0 1 0 2 】

耐食性試験は、J I S Z 2 3 7 1 に準拠して35 のNaCl水溶液を試験片に24時間噴霧することで行った。噴霧後の白錆発生面積率が5%以下の場合は「○」、5%超かつ10%以下の場合は「△」、10%超の場合は「×」と評価した。

【表13】

	めっき鋼板 (表2参照)	有機系処理		色調変化	耐食性
		処理液No. (表11参照)	膜厚 (μm)	引き抜き 前後の明度 変化(%)	白錆発生 面積率 (%)
実施例61	実施例11 (黒色)	3 (ワックス添加)	2.0	0 (○)	0 (○)
実施例62		3 (ワックス添加)	1.5	0 (○)	0 (○)
実施例63		3 (ワックス未添加)	1.5	3 (○)	0 (○)
実施例64		4 (ワックス添加)	1.5	0 (○)	0 (○)
実施例65		4 (ワックス添加)	3.0	0 (○)	0 (○)
実施例66		4 (ワックス未添加)	3.0	2 (○)	0 (○)
実施例67		6 (ワックス添加)	1.0	0 (○)	0 (○)
実施例68		6 (ワックス添加)	0.5	0 (○)	0 (○)
実施例69		6 (ワックス添加)	3.0	0 (○)	0 (○)
実施例70		6 (ワックス未添加)	0.5	4 (○)	0 (○)
実施例71		有機系処理なし		6 (△)	95 (×)
比較例16	比較例8 (非黒色)	3 (ワックス添加)	1.5	0 (○)	0 (○)
比較例17		4 (ワックス添加)	1.5	0 (○)	0 (○)
比較例18		6 (ワックス添加)	0.5	0 (○)	0 (○)

10

20

【 0 1 0 3 】

表13から、有機系樹脂皮膜を形成することで、黒色めっき鋼板の色調変化を抑制することができ、有機系樹脂皮膜にワックスを添加することで、黒色めっき鋼板の色調変化をより抑制しうることがわかる。

【 0 1 0 4 】

[実施例 5]

表11に示すNo.3の有機系化成処理液にポリエチレン系ワックス(平均粒子径:1.0 μm)を10g/L添加して、ワックス含有有機系化成処理液を調製した。

30

【 0 1 0 5 】

表1のNo.8のめっき鋼板に、表6に示すNo.1の無機系化成処理液または上記ワックス含有有機系化成処理液を塗布し、水洗することなく電気オープンに入れて、到達板温が160となる条件で加熱乾燥して、めっき鋼板の表面に化成処理皮膜(無機系皮膜または有機系樹脂皮膜)を形成した。

【 0 1 0 6 】

化成処理しためっき鋼板または化成処理していないNo.8のめっき鋼板を、水蒸気に接触させた後に円筒絞り加工をするか(実施例72~74)、または円筒絞り加工をした後に水蒸気に接触させた(実施例75~77)。水蒸気処理は、温度170、相対湿度80%の条件で5時間行った。円筒絞り加工の条件は、ポンチ径:50mm、ポンチ肩R:15mm、ダイス径:54mm、ダイス肩R:8mm、打ち抜き径:100mm、絞り高さ:25mm、化成処理皮膜を形成していないめっき鋼板および無機系皮膜を形成しためっき鋼板についてのみ塗油ありとした。

40

【 0 1 0 7 】

得られためっき鋼板の成形体の摺動部表面の明度(L値)を分光型色差計を用いて測定した結果を表14に示す。なお、塗油した成形体については、アルカリ脱脂(pH10、液温60、浸漬時間1分間)した後に明度を測定した。

【表 1 4】

	化成処理	水蒸気と接触させる タイミング	色調 (L値)
実施例 7 2	なし	円筒絞り加工前	32
実施例 7 3	無機系 (Ti付着量：20mg/m ²)		34
実施例 7 4	有機系 (膜厚：1.5μm)		33
実施例 7 5	なし	円筒絞り加工後	30
実施例 7 6	無機系 (Ti付着量：20mg/m ²)		32
実施例 7 7	有機系 (膜厚：1.5μm)		31

10

【 0 1 0 8 】

表 1 4 から、めっき鋼板を成形加工した後に水蒸気処理を行っても、水蒸気処理を行った後に成形加工した場合と同様に、黒色外観の成形体を製造できることがわかる。

【 0 1 0 9 】

[実施例 6]

表 1 の No. 1 5 のめっき鋼板に、表 1 5 および表 1 6 に示す有機系化成処理液を塗布し、水洗することなく電気オーブンに入れて、到達板温が 1 6 0 となる条件で加熱乾燥して、めっき鋼板の表面に有機系樹脂皮膜（ウレタン系樹脂皮膜）を形成した。

20

【表 15】

処理液No.	ウレタン系樹脂			バルブメタル化合物		添加化合物			
	ポリオール割合 (質量%)		濃度 (g/L)	種類	濃度 (g/L)	多価フェノール		リン酸塩	
	エーテル系 ポリオール	エステル系 ポリオール				種類	濃度 (g/L)	種類	濃度 (g/L)
1	5	95	100	-	-	-	-	-	-
2	5	95	100	H ₂ TiF ₆	Ti:18	-	-	H ₃ PO ₄	9
3	5	95	100	-	-	タンニン酸	10	-	-
4	5	95	100	-	-	没食子酸	10	-	-
5	5	95	100	Zr(SO ₄) ₂	Zr:15	-	-	-	-
6	5	95	100	(NH ₄)VO ₃	V:6	-	-	-	-
7	5	95	100	-	-	タンニン酸	8	-	-
8	30	70	100	-	-	-	-	-	-
9	30	70	100	H ₂ TiF ₆	Ti:18	-	-	H ₃ PO ₄	8
10	30	70	100	-	-	タンニン酸	20	-	-
11	30	70	100	-	-	没食子酸	25	-	-
12	30	70	100	Zr(SO ₄) ₂	Zr:15	タンニン酸	5	-	-
13	30	70	100	(NH ₄)VO ₃	V:6	-	-	-	-
14	0	100	100	-	-	没食子酸	20	-	-
15	0	100	180	H ₂ TiF ₆	Ti:18	-	-	H ₃ PO ₄	10
16	0	100	100	NbO	Nb:1	-	-	-	-
17	0	100	100	Ta ₂ O ₅ ·nH ₂ O	Ta:0.2	-	-	-	-
18	2	98	100	-	-	-	-	-	-
19	35	65	100	-	-	-	-	-	-
20	2	98	100	(NH ₄)VO ₃	V:6	-	-	H ₃ PO ₄	10

10

20

30

40

処理液No.	ウレタン系樹脂			バルブメタル化合物		添加化合物				
	ポリオールの割合 (質量%)		濃度 (g/L)	種類	濃度 (g/L)	多価フェノール		リン酸塩		
	エーテル系 ポリオール	エステル系 ポリオール				種類	濃度 (g/L)	種類	濃度 (g/L)	
21	35	65	100	-	-	没食子酸	15	-	-	
22	2	98	100	Zr(SO ₄) ₂	Zr:15	-	-	-	-	
23	35	65	100	-	-	タンニン酸	20	-	-	
24	ウレタン系樹脂なし			H ₂ TiF ₆	Ti:10	-	-	-	-	
25				ZrO(NO ₃) ₂	Zr:5	-	-	-	-	-
26				(NH ₄)VO ₃	V:6	-	-	-	-	-
27				H ₂ TiF ₆	Ti:10	タンニン酸	10	-	-	

10

20

30

40

有機系樹脂皮膜を形成しためっき鋼板を高温高圧湿熱処理装置内に置き、表17に示す条件でめっき層を水蒸気に接触させた。得られためっき鋼板の表面の明度(L値)を分光型色差計を用いて測定した結果を表17に示す。

【表17】

	有機系処理		水蒸気と接触させる条件			色調 (L値)
	処理液No. (表15,16参照)	皮膜付着量	温度 (℃)	相対湿度 (%)	処理時間 (時間)	
実施例78	1	3.0	150	65	3	32
実施例79	2	2.3				33
実施例80	3	1.0				34
実施例81	4	0.8				32
実施例82	5	1.5				33
実施例83	6	2.0				32
実施例84	7	0.6				31
実施例85	8	3.0				34
実施例86	9	2.0				35
実施例87	10	1.0				32
実施例88	11	1.5				33
実施例89	12	2.3				34
実施例90	13	2.2				33
実施例91	14	1.8				33
実施例92	15	1.6				32
実施例93	16	2.0				32
実施例94	17	1.3				34
実施例95	18	3.0				33
実施例96	19	3.0				31
実施例97	20	2.1				34
実施例98	21	1.5				32
実施例99	22	2.3				34
実施例100	23	1.8				33
実施例101	24	Ti:40				33
実施例102	25	Zr:30				32
実施例103	26	V:30				34
実施例104	27	Ti:40				33

実施例78～100の皮膜付着量は、膜厚(μm)である。

実施例101～104の皮膜付着量は、バルブメタルの付着量(mg/m²)である。

【0111】

TOF-SIMSを用いて、水蒸気処理前後のめっき層表層のZn、AlおよびMgの酸化物および水酸化物のモル数の比率を測定した。各めっき鋼板の測定結果を表18に示す。

【表 18】

	酸化物および水酸化物のモル数の比率					
	O/O ₀			OH/OH ₀		
	Zn	Al	Mg	Zn	Al	Mg
実施例 7 8	1780	160	210	181	13	74
実施例 7 9	1752	152	207	182	12	78
実施例 8 0	1756	173	201	179	11	76
実施例 8 1	1743	155	203	182	10	70
実施例 8 2	1768	163	203	183	14	82
実施例 8 3	1749	164	208	176	12	72
実施例 8 4	1735	167	210	174	12	76
実施例 8 5	1786	163	212	180	10	74
実施例 8 6	1772	162	203	176	12	72
実施例 8 7	1746	164	208	172	13	73
実施例 8 8	1735	168	206	173	12	77
実施例 8 9	1763	159	204	170	14	76
実施例 9 0	1784	154	203	172	13	75
実施例 9 1	1746	163	201	173	12	74
実施例 9 2	1765	164	210	186	11	81
実施例 9 3	1790	164	206	176	16	80
実施例 9 4	1732	165	207	172	15	73
実施例 9 5	1736	155	201	176	13	72
実施例 9 6	1755	158	205	181	12	76
実施例 9 7	1743	152	208	171	11	77
実施例 9 8	1768	158	203	169	13	71
実施例 9 9	1769	154	211	180	14	76
実施例 1 0 0	1743	168	209	172	12	81
実施例 1 0 1	1753	159	202	179	12	80
実施例 1 0 2	1748	163	209	180	13	81
実施例 1 0 3	1762	162	208	178	14	83
実施例 1 0 4	1763	166	207	176	13	79

10

20

【0 1 1 2】

めっき層の表面からめっき層の厚み 20% の部位 (めっき層の厚みが 10 μm の場合は、めっき層の表面から 2 μm の部位) における 3 つのポイント (Zn 相、Al 相、Zn₂Mg 相) の組成を、走査型電子顕微鏡に付属のエネルギー分散形 X 線分光器 (EDX) を用いて分析した。EDX による分析結果を表 19 に示す。

30

【表 19】

	分析場所 A (Zn相)				分析場所 B (Al相)				分析場所 C (Zn ₂ Mg相)			
	Zn	Al	Mg	O	Zn	Al	Mg	O	Zn	Al	Mg	O
実施例78	98.1	0.2	0.3	1.4	36.0	45.2	1.2	17.6	73.0	1.5	13.2	12.3
実施例79	98.3	0.3	0.2	1.2	35.4	46.3	1.3	17.0	75.0	1.2	11.5	12.3
実施例80	98.2	0.2	0.3	1.3	34.2	47.8	1.2	16.8	76.3	1.3	11.9	10.5
実施例81	98.0	0.5	0.3	1.2	35.6	48.6	1.3	14.5	76.0	1.4	12.4	10.2
実施例82	98.2	0.3	0.2	1.3	38.3	44.7	1.4	15.6	75.7	1.4	12.3	10.6
実施例83	98.0	0.4	0.4	1.2	39.2	44.3	1.5	15.0	75.8	1.3	11.5	11.4
実施例84	97.8	0.5	0.4	1.3	39.9	44.0	1.3	14.8	76.7	1.2	12.3	9.8
実施例85	98.1	0.3	0.2	1.4	39.8	44.6	1.4	14.2	74.5	1.5	13.0	11.0
実施例86	98.2	0.2	0.4	1.2	35.5	48.3	1.2	15.0	76.2	1.6	10.8	11.4
実施例87	98.0	0.3	0.3	1.4	40.6	43.8	1.3	14.3	75.5	1.4	11.8	11.3
実施例88	97.9	0.4	0.4	1.3	39.2	42.6	1.4	16.8	77.2	1.2	11.2	10.4
実施例89	98.1	0.3	0.2	1.4	37.0	46.7	1.5	14.8	77.7	1.4	10.3	10.6
実施例90	98.1	0.2	0.3	1.4	34.2	48.2	1.6	16.0	75.4	1.3	11.2	12.1
実施例91	98.1	0.3	0.4	1.2	37.4	45.3	1.2	16.1	75.6	1.5	13.2	9.7
実施例92	98.1	0.4	0.3	1.2	41.3	42.5	1.3	14.9	75.3	1.6	12.6	10.5
実施例93	98.2	0.2	0.3	1.3	40.3	42.5	1.4	15.8	72.2	1.4	14.0	12.4
実施例94	98.3	0.3	0.2	1.2	40.2	43.8	1.2	14.8	73.0	1.4	12.4	13.2
実施例95	97.9	0.4	0.4	1.3	38.8	46.0	1.3	13.9	74.5	1.3	13.0	11.2
実施例96	97.8	0.5	0.3	1.4	41.4	43.0	1.4	14.2	74.9	1.5	14.2	9.4
実施例97	97.7	0.5	0.4	1.4	41.0	42.8	1.5	14.7	74.5	1.2	13.4	10.9
実施例98	98.2	0.3	0.3	1.2	42.5	41.7	1.2	14.6	73.0	1.4	13.2	12.4
実施例99	98.3	0.2	0.3	1.2	37.4	44.5	1.3	16.8	72.7	1.3	14.5	11.5
実施例100	98.3	0.3	0.2	1.2	36.0	46.2	1.4	16.4	74.5	1.2	12.2	12.1
実施例101	98.1	0.4	0.2	1.3	35.6	47.3	1.3	15.8	72.7	1.3	12.8	13.2
実施例102	98.1	0.3	0.3	1.3	38.5	45.2	1.4	14.9	73.3	1.4	13.9	11.4
実施例103	97.8	0.4	0.4	1.4	40.8	43.9	1.5	13.8	71.9	1.2	14.1	12.8
実施例104	98.3	0.2	0.3	1.2	38.1	46.2	1.4	14.3	73.6	1.4	13.4	11.6

10

20

【0113】

30

水蒸気処理後の各めっき鋼板（実施例78～104）について、色調変化試験、耐食性試験、密着性試験を行った。色調変化試験および密着性試験は、前述の手順で行った。耐食性試験は、JIS Z 2371に準拠して35のNaCl水溶液を試験片に36時間噴霧することで行った。噴霧後の白錆発生面積率が0%の場合は「○」、1%以上かつ5%以下の場合は「△」、5%超かつ10%以下の場合は「△」、10%超の場合は「×」と評価した。各試験の結果を表20に示す。

【表 20】

	黒色度	色調変化	耐食性	密着性
	L 値 (表 7 参照)	引き抜き前後 の明度変化(%)	白錆発生 面積率(%)	めっき層の剥離 面積率(%)
実施例 7 8	32 (○)	1 (○)	9 (△)	0 (◎)
実施例 7 9	33 (○)	2 (○)	5 (○)	0 (◎)
実施例 8 0	34 (○)	1 (○)	0 (◎)	0 (◎)
実施例 8 1	32 (○)	3 (○)	0 (◎)	0 (◎)
実施例 8 2	33 (○)	2 (○)	3 (○)	0 (◎)
実施例 8 3	32 (○)	3 (○)	5 (○)	0 (◎)
実施例 8 4	31 (○)	2 (○)	0 (◎)	0 (◎)
実施例 8 5	34 (○)	2 (○)	9 (△)	0 (◎)
実施例 8 6	35 (○)	3 (○)	5 (○)	0 (◎)
実施例 8 7	32 (○)	3 (○)	0 (◎)	0 (◎)
実施例 8 8	33 (○)	2 (○)	0 (◎)	0 (◎)
実施例 8 9	34 (○)	1 (○)	0 (◎)	0 (◎)
実施例 9 0	33 (○)	2 (○)	4 (○)	0 (◎)
実施例 9 1	33 (○)	3 (○)	18 (×)	0 (◎)
実施例 9 2	32 (○)	2 (○)	15 (×)	0 (◎)
実施例 9 3	32 (○)	1 (○)	16 (×)	0 (◎)
実施例 9 4	34 (○)	3 (○)	16 (×)	0 (◎)
実施例 9 5	33 (○)	2 (○)	20 (×)	0 (◎)
実施例 9 6	31 (○)	1 (○)	18 (×)	0 (◎)
実施例 9 7	34 (○)	3 (○)	16 (×)	0 (◎)
実施例 9 8	32 (○)	3 (○)	11 (×)	0 (◎)
実施例 9 9	34 (○)	2 (○)	15 (×)	0 (◎)
実施例 1 0 0	33 (○)	1 (○)	11 (×)	0 (◎)
実施例 1 0 1	32 (○)	4 (○)	65 (×)	0 (◎)
実施例 1 0 2	34 (○)	5 (○)	60 (×)	0 (◎)
実施例 1 0 3	34 (○)	4 (○)	70 (×)	0 (◎)
実施例 1 0 4	33 (○)	5 (○)	40 (×)	0 (◎)

10

20

30

【0114】

本実施例では、溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板に有機系樹脂皮膜を形成した後に、有機系樹脂皮膜を形成しためっき鋼板を水蒸気に接触させて黒色化した。この場合、有機系樹脂皮膜を形成しても耐食性を十分に向上させることができないことがある（表 20；実施例 9 1～1 0 0 参照）。これに対し、エーテル系ポリオールとエステル系ポリオールを所定の比率で組み合わせてウレタン系樹脂皮膜を形成した実施例 7 8～9 0 の黒色めっき鋼板は、耐食性が十分に向上していた。

【0115】

表 20 から、バルブメタル化合物にウレタン樹脂を添加することで、耐食性が向上することがわかる（実施例 8 2、8 3、9 3、9 4 および 1 0 1～1 0 3 参照）。また、ウレタン系樹脂皮膜にバルブメタル化合物およびリン酸塩の少なくとも一方を添加することで、耐食性をより向上させうることがわかる（実施例 7 9、8 2、8 3、8 6 および 9 0 参照）。また、ウレタン系樹脂皮膜に多価フェノールを添加することで、バルブメタル化合物またはリン酸塩を添加した場合よりも、さらに耐食性を向上させうるということがわかる（実施例 8 0、8 1、8 4 および 8 7～8 9 参照）。

40

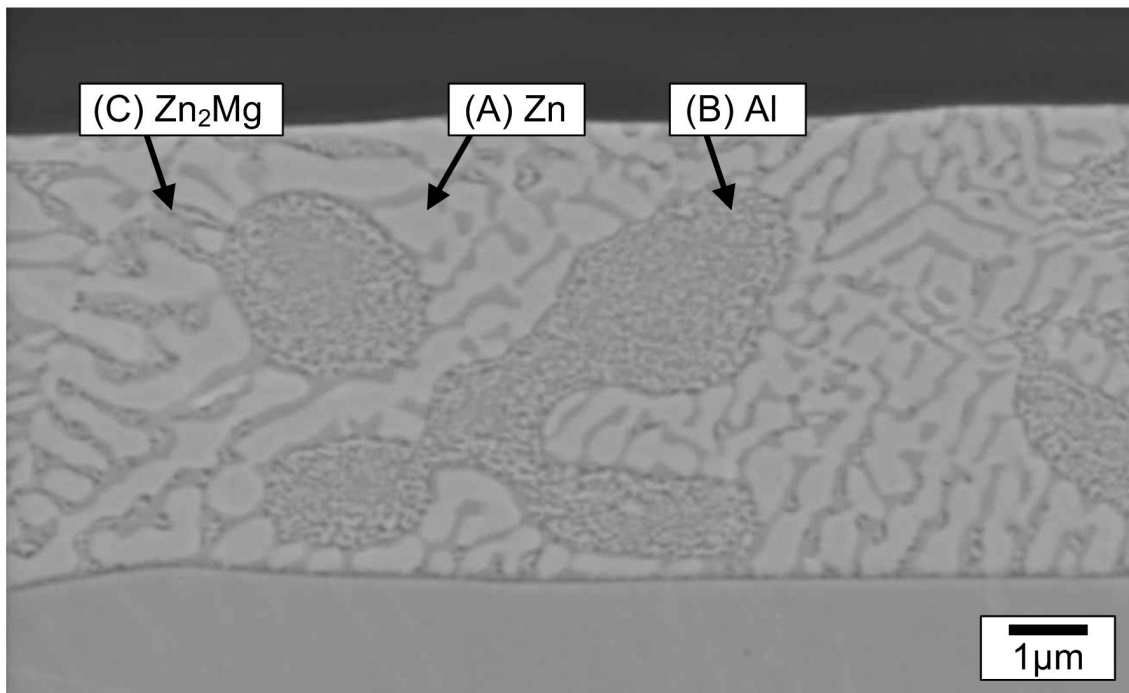
【産業上の利用可能性】

【0116】

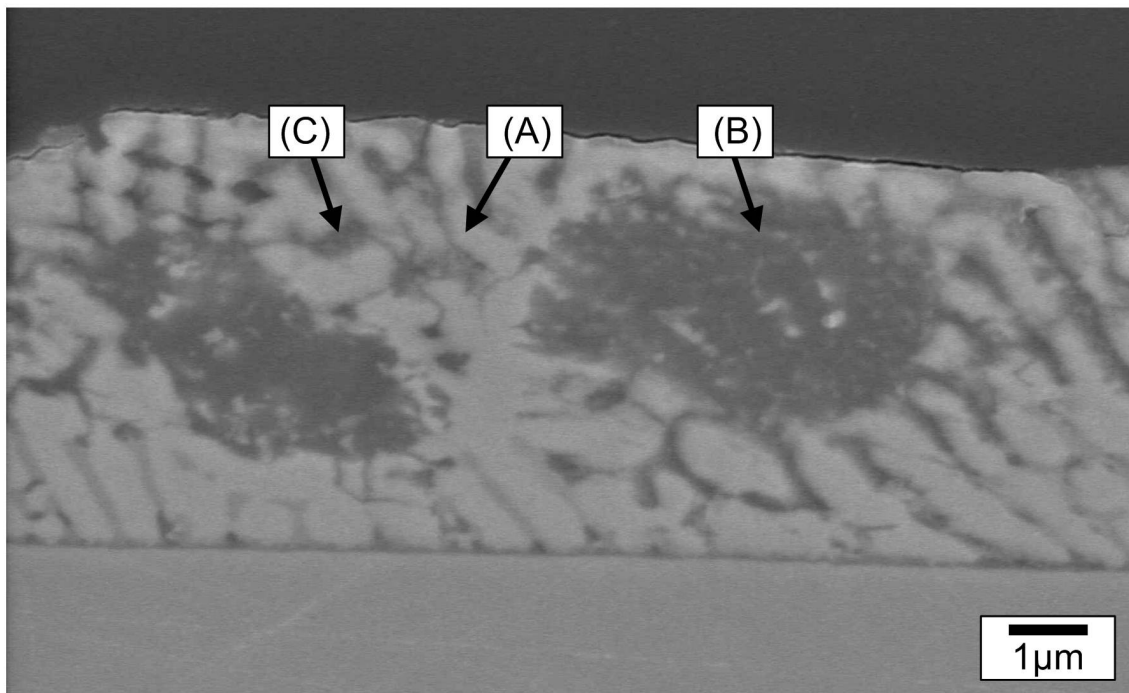
本発明の黒色めっき鋼板は、意匠性、黒色外観の保持性および加工性に優れているため、例えば建築物の屋根材や外装材、家電製品、自動車などに使用されるめっき鋼板として有用である。

50

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

審査官 祢屋 健太郎

- (56)参考文献 特開平01 - 056881 (JP, A)
特開2010 - 070809 (JP, A)
特開平08 - 333667 (JP, A)
特開2005 - 146340 (JP, A)
特開2004 - 360056 (JP, A)
特開平04 - 197473 (JP, A)
特開平07 - 278844 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 8/00 - 8/80
C23C 2/00 - 2/40
C23C 28/00