

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 9 月 3 日(03.09.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/129283 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 22/83 (2006.01) *C23C 22/53* (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01) *C23C 28/00* (2006.01)
C23C 22/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/001054
- (22) 国際出願日: 2015 年 2 月 27 日(27.02.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-036381 2014 年 2 月 27 日(27.02.2014) JP
特願 2014-235497 2014 年 11 月 20 日(20.11.2014) JP
- (71) 出願人: J F E スチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区幸町二丁目 2 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 星野 克弥 (HOSHINO, Katsuya); 〒1000011 東京都千代田区幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 平 章一郎 (TAIRA, Shoichiro); 〒1000011 東京都千代田区幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 名越 正泰 (NAGOSHI, Masayasu); 〒1000011 東京都千代田区幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP). 花田 一利 (HANADA, Kazutoshi); 〒1000011 東京都千代田区幸町二丁目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).

目 2 番 3 号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).

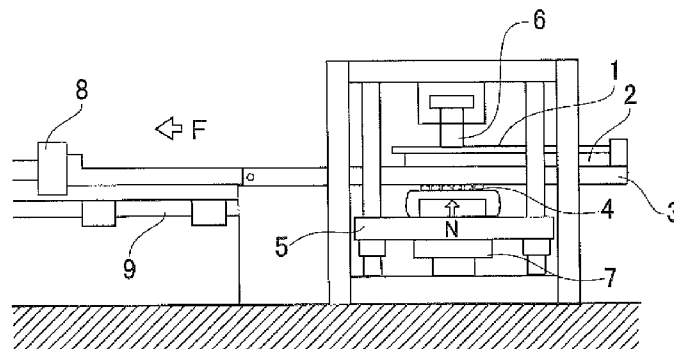
- (74) 代理人: 熊坂 晃, 外 (KUMASAKA, Akira et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 7 番 1 号 J F E 商事ビル 6 階 J F E テクノリサーチ株式会社知的財産事業部内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: GALVANIZED STEEL SHEET AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 亜鉛系めっき鋼板およびその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing a galvanized steel sheet having low sliding friction during press molding, and exceptional degreasing properties even under harsh alkali degreasing conditions (conditions of low temperature and short line length), with which dissolution of formed oxide films can be minimized and the occurrence of irregularities caused by washing processes can be minimized, and with which there is no need for process liquids to include environmental load substances. This method for manufacturing a galvanized steel sheet having an oxide layer on the surface comprises: an oxide layer formation step for bringing a galvanized steel sheet into contact with an acidic solution containing sulfate ions, then holding the sheet for 1-60 seconds, and thereafter performing a rinse; and a neutralization step for holding the surface of the oxide layer formed in the oxide layer formation step in a state of contact with an alkali aqueous solution for 0.5 seconds or longer, and thereafter performing rinsing and drying. The alkali aqueous solution employed is one containing 0.1 g/L or more of carbonate ions.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/129283 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

プレス成形時の摺動抵抗が小さく、過酷なアルカリ脱脂条件（温度が低く、ライン長が短い条件）においても優れた脱脂性を有し、形成された酸化物層の溶解が抑制され、洗浄処理によるムラの発生を抑制でき、且つ処理液に環境負荷物質を含まなくてもよい、亜鉛系めっき鋼板の製造方法を提供する。表面に酸化物層を有する亜鉛系めっき鋼板の製造方法であって、亜鉛系めっき鋼板を、硫酸イオンを含有する酸性溶液に接触させた後 1 ～ 60 秒間保持し、その後水洗を行う酸化物層形成工程と、酸化物層形成工程で形成された酸化物層の表面を、アルカリ性水溶液に接触させた状態で 0.5 秒以上保持し、その後水洗、乾燥を行う中和処理工程と、を備え、アルカリ性水溶液として炭酸イオンを 0.1 g/L 以上含有するものを用いる。

明 細 書

発明の名称：亜鉛系めっき鋼板およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、プレス成形における摺動性(slidability)および自動車の製造工程におけるアルカリ脱脂性(alkali degreasability)に優れた、亜鉛系めっき鋼板(galvanized steel sheet)およびその製造方法に関するものである。以降、「亜鉛系めっき鋼板(galvanized steel sheet)」とは、合金化亜鉛めっき鋼板(galvannealed steel sheet)をも含むものとして記載する。

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ている。そのような用途での亜鉛系めっき鋼板は、プレス成形(press forming)、塗装(paint)を施されて使用に供される。

[0003] しかし、亜鉛系めっき鋼板は、冷延鋼板(cold-rolled steel)に比べてプレス成形性(press formability)が劣るという欠点を有する。これはプレス金型での亜鉛系めっき鋼板の摺動抵抗(sliding resistance)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(bead)での摺動抵抗が大きい部分で亜鉛系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。

[0004] 亜鉛系めっき鋼板の使用時のプレス成形性を向上させる方法として、高粘度の潤滑油を塗布する方法が広く用いられている。しかし、この方法では、プレス成形時の油切れ(oil shortage)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、亜鉛系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。

[0005] ところで、近年、生産工程の簡素化、生産工程における環境負荷物質の低減などが試みられている。特に、塗装工程の前処理である、アルカリ脱脂(alkali degreasing)工程のライン長の短縮化、アルカリ脱脂工程における作業環境の低温化が進んでいる。このような過酷な条件でも、塗装工程に悪影響

を及ぼさない、優れた脱脂性を有する鋼板が求められている。

[0006] 上記の通り、自動車用の亜鉛めっき鋼板として、優れたプレス成形性を有するとともに、従来よりも過酷なアルカリ脱脂条件下においても、優れた脱脂性を満足する鋼板が求められている。

[0007] プレス成形性を改善させる方法としては、亜鉛めっき鋼板の表面に潤滑皮膜(lubricant film)を形成する技術または酸化物層(oxide layer)を形成する技術が知られている。

[0008] 特許文献1は、亜鉛めっき鋼板(zinc coated steel sheet)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って、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(chemical conversion ability)を向上させる技術を開示している。

[0009] 特許文献2、3は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板(hot-dip galvanized steel sheet)を酸性溶液に接触させることで鋼板表面にZn酸化物を主体とする酸化物層を形成させ、合金化溶融亜鉛めっき層(hot-dip galvanized coating layer)とプレス金型の凝着を抑制し、摺動性を向上させる技術を開示している。

[0010] 脱脂性を改善させる方法としては、アルカリ性の溶液やP(リン)を含有する溶液で洗浄する技術が挙げられる。

[0011] 特許文献4には、酸化物層を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板の表面を、アルカリ性の溶液で洗浄することで、脱脂性を向上させる技術が記載されている。

[0012] 特許文献5には、酸化物層を有する合金化溶融亜鉛めっき鋼板の表面を、Pを含有する溶液で洗浄することで、脱脂性を向上させる技術が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：特開平03-191093号公報

特許文献2：特開2002-256448号公報

特許文献3：特開2003-306781号公報

特許文献4：特開2007-016266号公報

特許文献5：特開2007-016267号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 特許文献1～3に記載の技術では、含有する潤滑剤等または表面反応層による潤滑効果で、プレス金型と亜鉛系めっき鋼板との間の潤滑性が良くなる。しかし、これらの技術の脱脂性は要求特性を満足するものではない。

[0015] 特許文献4、5に記載の技術では、脱脂性改善効果が認められる。しかし、その効果は要求特性を満足するものではない。さらに、特許文献4、5に記載の技術では、形成した酸化物層がPイオンと反応し溶解してしまい、十分な摺動性を持つ亜鉛系めっき鋼板を得ることが困難である。加えて、特許文献4、5に記載の技術では、洗浄処理によるムラ(unevenness)が高い頻度で発生し、このムラ発生が歩留まりを低下させる原因となっている。またPイオンは環境負荷物質の1種であり使用しないことが望ましい。

[0016] 本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、プレス成形時の摺動抵抗が小さく、過酷なアルカリ脱脂条件（温度が低く、ライン長が短い条件）においても優れた脱脂性を有し、形成された酸化物層の溶解が抑制され、洗浄処理によるムラの発生を抑制でき、且つ処理液に環境負荷物質を含まなくてもよい、亜鉛系めっき鋼板およびその製造方法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

[0017] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、鋼板の表面に形成された酸化物層が、炭酸イオンを0.1g/L以上含有するアルカリ性水溶液を用いて中和処理した後に、測定した酸素強度をSiO₂被膜としての厚さに換算した値が20nm以上（酸化物層の厚みに相当）であり、Znを50mg/m²以上、Sを5mg/m²以上、Cを0.2mg/m²以上含有することで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成す

るに至った。より具体的には本発明は以下のものを提供する。

[0018] (1) 鋼板と、該鋼板上に形成された亜鉛系めっき層(galvanized coating layer)とを備え、前記めっき層は、表層に平均厚さ20nm以上の酸化物層を有し、前記酸化物層は、Zn、O、H、S、Cおよび不可避免の不純物からなり、Znを50mg/m²以上、Sを5mg/m²以上、Cを0.2mg/m²以上含有することを特徴とする亜鉛系めっき鋼板(galvanized steel sheet)。

[0019] (2) 前記酸化物層に、硫酸基、炭酸基及び水酸基が存在することを特徴とする(1)に記載の亜鉛系めっき鋼板。

[0020] (3) 前記酸化物層に $Zn_4(SO_4)_{1-x}(CO_3)_x(OH)_6 \cdot nH_2O$ で表される結晶構造物が含まれることを特徴とする(1)または(2)に記載の亜鉛系めっき鋼板。

ここで、Xは $0 < X < 1$ の実数、nは $0 \leq n \leq 10$ の実数である。

[0021] (4) 亜鉛系めっき鋼板が、合金化溶融亜鉛めっき鋼板(hot-dip galvanized steel sheet)、溶融亜鉛めっき鋼板(hot-dip galvanized steel sheet)又は電気亜鉛めっき鋼板(electrogalvanized steel sheet)であることを特徴とする(1)～(3)のいずれか1項に記載の亜鉛系めっき鋼板。

[0022] (5) (1)～(4)のいずれか1項に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法であって、

亜鉛系めっき鋼板を、0.3g/L以上の硫酸イオンを含有する酸性溶液に接触させた後1～60秒間保持し、その後水洗を行う酸化物層形成工程と、前記酸化物層形成工程で形成された酸化物層の表面を、pHが9～12のアルカリ性水溶液に接触させた状態で0.5秒以上保持し、その後水洗、乾燥を行う中和処理工程と、を備え、前記アルカリ性水溶液は炭酸イオンを0.1g/L以上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。

[0023] (6) 前記アルカリ性水溶液は、温度が20～70℃であることを特徴とする(5)に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

[0024] (7) 前記酸性溶液は、pH緩衝作用を有し、1Lの前記酸性溶液の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(L)で定義するpH上昇度が0.003~0.5の範囲にあることを特徴とする(5)または(6)に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

[0025] (8) 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、及びリン酸塩のうち少なくとも1種類の塩を合計で、5~50g/L含有し、pHが0.5~5.0、温度が20~70℃であることを特徴とする(5)~(7)のいずれか1項に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

[0026] (9) 前記酸化物層形成工程での、前記酸性溶液接触後の鋼板表面の前記酸性溶液付着量が15g/m²以下であることを特徴とする(5)~(8)のいずれか1項に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

[0027] (10) 前記亜鉛系めっき鋼板が、合金化溶融亜鉛めっき鋼板であることを特徴とする(5)~(9)のいずれか1項に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

[0028] (11) 前記亜鉛系めっき鋼板が、溶融亜鉛めっき鋼板であることを特徴とする(5)~(9)のいずれか1項に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

[0029] (12) 前記亜鉛系めっき鋼板が、電気亜鉛めっき鋼板であることを特徴とする(5)~(9)のいずれか1項に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

[0030] (13) 前記酸化物層形成工程の前に、前記亜鉛系めっき鋼板表面を、アルカリ性の水溶液に接触させることにより、前記亜鉛系めっき鋼板の表面を活性化させることを特徴とする(5)~(12)のいずれか1項に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

[0031] (14) 前記酸化物層形成工程の前に、前記亜鉛系めっき鋼板に調質圧延(temper rolling)を施すことを特徴とする(5)~(13)のいずれか1項に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

発明の効果

- [0032] 本発明によれば、プレス成形時の摺動抵抗が小さく、過酷なアルカリ脱脂条件においても優れた脱脂性を有する亜鉛系めっき鋼板が得られる。
- [0033] 本発明によれば、亜鉛系めっき鋼板を製造する際の酸化物層形成工程で形成した酸化物層が、中和処理工程で溶解されにくい。その結果、本発明によれば、外観ムラの発生を抑えて亜鉛系めっき鋼板が得られる。
- [0034] また、本発明によれば、中和処理工程で用いる処理液が炭酸イオンを含むことで、Ｐイオン等の環境負荷物質を含まなくてもよい。

図面の簡単な説明

- [0035] [図1]図1は、摩擦係数測定装置を示す概略正面図である。
- [図2]図2は、実施例の条件1で使用したビードの形状・寸法を示す概略斜視図である。
- [図3]図3は、実施例の条件2で使用したビードの形状・寸法を示す概略斜視図である。
- [図4]図4は、実施例の条件3で使用したビードの形状・寸法を示す概略斜視図である。
- [図5]図5は、外観ムラを評価するための評価基準を示した模式図である。

発明を実施するための形態

- [0036] 以下、本発明の実施形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されない。
- [0037] 本発明の亜鉛系めっき鋼板の製造方法とは、表面に酸化物層を有する亜鉛系めっき鋼板の製造方法であって、例えば、表面に酸化物層を有さない市販の亜鉛系めっき鋼板を原料として用いる場合には、酸化物層形成工程と、中和処理工程とを備える。なお、鋼板を原料とする場合には、酸化物層形成工程前に、亜鉛めっきを施す工程を備える必要がある。
- [0038] 先ず、亜鉛めっきを施す工程について説明する。亜鉛めっきを施す工程とは、鋼板に亜鉛めっきを施す工程である。本工程に用いる鋼板の鋼種はとくに限定されるものではなく、低炭素鋼(low-carbon steel)、極低炭素鋼(ultr

alow-carbon steel)、I F 鋼、各種合金元素を添加した高張力鋼板等の種々の鋼板を用いることができる。また、母材鋼板として、熱延鋼板、冷延鋼板のいずれも用いることができる。

[0039] 亜鉛めっきを施す工程において、亜鉛めっきを施す方法は特に限定されず、溶融亜鉛めっき(hot-dip galvanizing)、電気亜鉛めっき(electrogalvanizing)等の一般的な方法を採用可能である。また、電気亜鉛めっき、溶融亜鉛めっきの処理条件は、特に限定されず、適宜好ましい条件を採用すればよい。なお、溶融亜鉛めっき処理の場合、めっき浴中に A l が添加されていることがドロス対策になるという理由で好ましい。この場合 A l 以外の添加元素成分は特に限定されない。すなわち、A l の他に、P b、S b、S i、S n、M g、M n、N i、T i、L i、C u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。

[0040] 更には、亜鉛めっきを施す工程において、亜鉛めっきを施した後に、合金化処理(galvannealing)を施してもよい。本発明においては、合金化処理の条件は特に限定されず、適宜好ましい条件を採用すればよい。

[0041] 合金化溶融亜鉛めっき鋼板の場合、合金化溶融亜鉛めっき層の表面の平坦部(凹凸の凸部の頂面(top face))の面積率は、20～80%とするのが望ましい。上記面積率が20%未満では、平坦部を除く部分(凹部)でのプレス金型との接触面積が大きくなり、実際にプレス金型に接触する面積のうち、後述する酸化物層の厚さを確実に制御できる平坦部の面積率が小さくなる。その結果、プレス成形性の改善効果が小さくなる。また、平坦部を除く部分は、プレス成形時にプレス油を保持する役割を持つ。従って、平坦部の面積率が80%を超えると、合金化溶融亜鉛めっき鋼板のプレス成形時に油切れを起こしやすくなり、プレス成形性の改善効果が小さくなる。

[0042] なお、合金化溶融亜鉛めっき層表面の平坦部は、光学顕微鏡あるいは走査型電子顕微鏡等で表面を観察することで容易に識別可能である。合金化溶融亜鉛めっき層表面における平坦部の面積率は、上記顕微鏡写真を画像解析することにより求めることができる。

[0043] 本発明では、市販の又は上記のようにして得られた亜鉛系めっき鋼板に対して酸化物層形成工程を施す前に調質圧延を行ってもよい。特に合金化溶融亜鉛めっき鋼板の場合、表面に調質圧延を施すことで、平坦化により表面の凹凸が緩和される。その結果、プレス成形時には、金型がめっき表面の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。合金化処理時の鋼板－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。このため、本発明の製造方法で製造される合金化溶融亜鉛めっき鋼板とプレス金型との間の摺動性を顕著に高めるために、鋼板に調質圧延を施すことが重要である。

[0044] 一方、溶融亜鉛めっき鋼板の場合、調質圧延前は、亜鉛の凝固組織で平滑であるため、油保持性が低く、型かじり(mold galling)を引き起こし易い。スキンパスロールと接触させて、一定の凹凸形状を付与することで、摺動時の金型との直接接触が少なくなり、油保持性が向上する。

[0045] 電気亜鉛めっき鋼板の場合には、元々、表面にミクロな凹凸形状を有しているため、調質圧延を施す必要は無いが行っても構わない。

[0046] また、本発明では、市販の又は上記のようにして得られた亜鉛系めっき鋼板に対して酸化物層形成工程を施す前に、アルカリ性の水溶液による活性化処理を行ってもよい。特に、従来から存在する溶融亜鉛めっき鋼板や電気亜鉛めっき鋼板は、最表層の厚さが10nmに満たない、Znや不純物元素であるAlなどの酸化物層（不要酸化物層）を有している。この不要酸化物層をアルカリ性の水溶液により除去することで、続く、酸化物層形成工程において、反応を促進させることができ、より短時間での酸化物層形成が可能となる。

[0047] この活性化処理で用いるアルカリ性の水溶液は、pH10～14の範囲であることが好ましい。pH10未満では、上記不要酸化物層を除去しきれない場合があり、pH14を超えると、亜鉛系めっき層の溶解が強くなり、表面が黒くなり、焼きつき(burnt deposit)という状態になることがある。同様に、活性化処理に用いるアルカリ性の水溶液の温度は20℃～70℃の範囲であ

ることが望ましい。アルカリ性の水溶液の種類は限定されないが、コストの観点からNaOHなどの薬品を用いることが好ましい。また、アルカリ性の水溶液には、Zn、Al、Feなどの亜鉛系めっきに含まれる元素以外の物質やその他の成分を含んでもよい。

[0048] なお、調質圧延と、アルカリ性の水溶液による処理の両者を行う場合には、順序は特に限定されない。

[0049] 続いて行う酸化物層形成工程とは、亜鉛系めっき鋼板の表面を、硫酸を含む酸性溶液（硫酸は硫酸イオンの状態で酸性溶液中に存在する。また、以下、「硫酸酸性溶液」と標記する場合がある。）に接触させた後1～60秒間保持し、その後水洗を行う工程である。

[0050] 本工程で酸化物層が形成される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。上記鋼板を硫酸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、同時に水素発生反応を生じるため、亜鉛の溶解が進行すると、溶液中の水素イオン濃度が減少し、その結果溶液のpHが上昇する。そして、上記鋼板表面にZnを主体とする酸化物層が形成すると考えられる。

[0051] プレス成形時にプレス金型と接触する部分は、硬質且つ高融点の物質から構成されることが、亜鉛系めっき鋼板とプレス金型との凝着を防止して摺動性を向上させる観点から好ましい。酸化物層形成工程で形成される上記のような酸化物層は、硬質且つ高融点であるため、プレス金型との凝着を防止することができ、摺動特性の向上に有効である。特に、合金化溶融亜鉛めっきの場合、めっき層が硬質であるために、表面の変形量が少ないため、調質圧延が施された合金化溶融亜鉛めっき鋼板の表面平坦部に、均一に酸化物層を形成する処理を施すと良好な摺動性を安定的に得ることができる。

[0052] 一方、表面の変形量が大きい溶融亜鉛めっきや電気亜鉛めっきの場合には、平坦部や凹部に存在する酸化物層の総量が影響し、両方に均一に酸化物層を形成することが望ましい。

[0053] また、プレス成形時には、酸化物層とプレス金型との接触により、酸化物

層は磨耗し削り取られる。このため、酸化物層は、本発明の効果を害さない程度の厚みを有することが求められる。必要な厚みはプレス成形による加工の程度によって異なる。例えば、大きな変形を伴う加工やプレス金型と酸化物層との接触面積が大きい場合には、より厚みのある酸化物層が求められる。本発明においては、例えば、用途等に応じて、20～200 nmの範囲で酸化物層の厚みを調整すればよい。酸化物層の平均厚さを20 nm以上とすることにより、良好な摺動性を示す亜鉛系めっき鋼板が得られる。そして、酸化物層の厚さを20 nm以上とするとより効果的である。これは、プレス金型と被加工物（亜鉛系めっき鋼板）の接触面積が大きくなるプレス成形加工において、表層の酸化物層が摩耗した場合でも、酸化物層が残存し、摺動性の低下を招くことがほとんどないためである。一方、酸化物層厚さの上限も特に限定されないが、上記厚さが200 nmを超えると表面の反応性が極端に低下し、化成処理皮膜を形成するのが困難になる場合がある。このため、上記厚みは200 nm以下とするのが望ましい。具体的な厚みの調整は、下記の酸化物層を形成する際の条件を適宜変更することで行えばよい。

[0054] 酸化物層形成工程は、具体的には、上記鋼板を硫酸酸性溶液と接触させ、所定時間保持した後、水洗、乾燥することによって行えばよい。具体的な、使用材料、製造条件は以下の通りである。

[0055] 酸化物層形成工程で使用する硫酸酸性溶液のpHは、亜鉛を溶解させ酸化物層を形成させられる程度であればよい。pHの調整には硫酸を用いる。硫酸を用いることで、硫酸酸性溶液は硫酸イオンを含む酸性溶液となる。硫酸酸性溶液中の硫酸イオン濃度は0.3～50 g/Lであることが好ましい。硫酸イオン濃度が0.3 g/L未満であると酸化物中の硫酸基の量が少なくなり、酸化物層中のS量が5 mg/m²未満となり、 $Zn_4(SO_4)_{1-x}(CO_3)_x(OH)_6 \cdot nH_2O$ で表される結晶構造物が形成され難い。硫酸イオン濃度が50 g/Lを超えて存在すると品質上の問題は無いがコスト上昇に繋がるため好ましくない。

[0056] 本発明においては、硫酸酸性溶液の中でもpH緩衝作用を持つ硫酸酸性溶

液を使用することが好ましい。pH緩衝作用を有する硫酸酸性溶液は、pH緩衝作用を有さない硫酸酸性溶液と比較して、溶液のpHを瞬時に上昇させるべく、充分な量の酸化物層を形成させやすい。また、使用する硫酸酸性溶液がpH緩衝作用を有していれば、摺動性に優れる酸化物層を安定して形成できる。このため、溶液中に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にくい。

[0057] 硫酸酸性溶液のpH緩衝作用は、1リットルの硫酸酸性溶液のpHを2.0から5.0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(L)で定義するpH上昇度で評価できる。本発明においては、この値が0.003~0.5の範囲にあるとよい。pH上昇度が0.003未満であると、pHの上昇が速やかに起こって酸化物層の形成に十分な亜鉛の溶解が得られず十分な量の酸化物層の形成が生じない場合がある。一方で、pH上昇度が0.5を超えると、亜鉛の溶解が促進され過ぎる場合があったり、酸化物層の形成に長時間を要する場合があったり、めっき層の損傷が激しくなる場合があったりして、本来の防錆鋼板としての役割も失う場合が考えられる。ここで、pHが2.0を超える硫酸酸性溶液のpH上昇度は、硫酸などのpH=2.0~5.0の範囲でほとんど緩衝性を有しない無機酸を硫酸酸性溶液に添加してpHを一旦2.0に低下させて評価することとする。

[0058] このようなpH緩衝作用を有する硫酸酸性溶液としては、酢酸ナトリウム(CH_3COONa)などの酢酸塩、フタル酸水素カリウム($(\text{KOOCC}_6\text{H}_4(\text{COOH}))$)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($\text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{Na}$)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、リン酸塩のうち少なくとも1種類を合計で、5~50g/Lの範囲で含有する水溶液が挙げられる。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ない。また、濃度が50 g/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を失う場合がある。

[0059] また、上記のような硫酸酸性溶液は、pHが0.5～5.0であることが好ましい。硫酸酸性溶液のpHが低すぎると、亜鉛の溶解は促進されるが、酸化物層が生成しにくくなる場合がある。このため硫酸酸性溶液のpHは0.5以上であることが望ましい。一方、pHが高すぎると亜鉛溶解の反応速度が低くなる場合があるため、硫酸酸性溶液のpHは5.0以下であることが望ましい。

[0060] また、硫酸酸性溶液の液温は20～70℃であることが好ましい。これは上記液温が20℃未満であると、酸化物層の生成反応に長時間を要する場合があり、生産性の低下を招くおそれがあるためである。一方、上記液温が70℃超えでは、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。

[0061] 上記鋼板を上記硫酸酸性溶液に接触させる方法には特に制限はなく、上記鋼板を硫酸酸性溶液に浸漬する方法、上記鋼板に硫酸酸性溶液をスプレーする方法、塗布ロールを介して硫酸酸性溶液を上記鋼板に塗布する方法等がある。本発明においては、上記亜鉛系めっき鋼板上に上記硫酸酸性溶液を接触させたときに、薄い液膜状の硫酸酸性溶液膜を鋼板表面に存在させられることが望ましい。鋼板表面に存在する硫酸酸性溶液の量が多いと、亜鉛の溶解が生じてても溶液のpHが上昇しにくく、次々と亜鉛の溶解が生じる可能性があり、酸化物層を形成するまでに長時間かかる場合がある。また、鋼板表面に存在する硫酸酸性溶液の量が多いと、合金化溶融亜鉛めっき層の損傷も激しくなる場合があると考えられ、本来の防錆鋼板としての役割を失う場合もある。この観点から、硫酸酸性溶液の付着量は、15 g/m²以下に調整すると有効である。また液膜の乾燥を防ぐ観点から1 g/m²以上が好ましい。付着量の調整は、絞りロール、エアワイピング等で行うことができる。硫酸酸

性溶液の付着量は株式会社チノ一製赤外線水分計(CHINO CORPORATION infrared moisture gauge)を用いて測定することが可能である。付着量の上限は、酸化物層の所望厚み条件等に応じて適宜設定される。

[0062] また、酸洗溶液に接触後、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。水洗までの時間が1秒未満であると、溶液のpH上昇によりZnを主体とする酸化物層が形成される前に、硫酸酸性溶液が洗い流されるため、摺動性の向上効果が得られない。また、水洗までの時間が60秒を超えても、酸化物層の量に変化が見られない。また、上記保持は、大気中より酸素を多く含む雰囲気で行うことが酸化を促進するという理由で好ましい。

[0063] 酸化物層形成工程の最後に水洗を行う。ここで、水洗を行わない場合、酸性処理液中に存在するpH緩衝作用を有する塩が、この後に続く中和処理工程で炭酸イオンを含有するpH9～12のアルカリ性水溶液との反応を阻害することがある。特に、十分な炭酸イオンを取り込むことができず、脱脂性や、一部の摺動特性の低下を招く懸念があるため、1秒以上の十分な水洗を行うことが好ましい。

[0064] 続いて行う中和処理工程とは、酸化物層形成工程で形成された酸化物層の表面を、アルカリ性水溶液に接触させた状態で0.5秒以上保持し、その後水洗、乾燥を行う工程である。本発明においては、アルカリ性水溶液として、炭酸イオンを含有するアルカリ性水溶液を用いる。

[0065] 炭酸イオンを含有するアルカリ性水溶液を酸化物層に接触させることで、温度が低く、ライン長が短いため処理時間が短い過酷なアルカリ脱脂条件においても、亜鉛系めっき鋼板は優れた脱脂性を発現することが可能である。ここで、温度が低いとは例えば温度が35～40℃であることを指す。また、ライン長が短く処理時間が短いとは処理時間が60～90秒であることを指す。

[0066] この脱脂性改善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。硫酸酸性溶液が水洗、乾燥後の酸化物層表面に残存すると、

表面のエッチング量が増加し、ミクロ的な凹凸が生成され、酸化物層表面と油との親和性が強くなる。アルカリ性水溶液で洗浄し完全に中和することで、表面に硫酸酸性溶液が残存することを防ぐ。ここで炭酸イオンが存在すると、酸化物層内に炭酸イオンが取り込まれ、結晶構造を変化させる。同時に、物性も変化し、酸化物層と油との親和力が劇的に低下し、脱脂性が大きく向上する。さらに、炭酸イオンが取り込まれた酸化皮膜層は、中和処理工程において、溶解反応しにくい。したがって、Pイオンを含まなくてもよい本発明では、Pイオンを使用した場合に生じる酸化物層とPイオンの反応が無く、酸化物層厚さに差が生じることで発生していた、外観ムラ、プレス成形の安定性の低下等の問題を解決することができる。

[0067] 中和処理工程で用いる材料、中和処理条件は以下の通りである。

[0068] 本発明においてアルカリ性水溶液中の炭酸イオンの濃度は0.1 g/L以上であることが、炭酸イオンを用いる目的の観点から必要である。また、上記濃度は0.1 g/L～100 g/Lの範囲にあることが好ましい。0.1 g/L未満であると、酸化物層への炭酸イオンの取り込みが不十分となり、物性を十分に变化させることができないと考えられる。また、生産コストの観点から炭酸イオン濃度は100 g/L以下が望ましい。

[0069] また、炭酸イオンのもととなる物質については特に限定されない。例えば、二酸化炭素の吹き込み、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸マンガ、炭酸ニッケル、炭酸カリウム及びその水和物を炭酸イオン源として用いることができる。上記例示される二酸化炭素及び炭酸塩の使用はコストおよび調達の観点から好ましい。

[0070] 炭酸イオン以外の成分が、本発明の効果を害さない範囲で含まれていてもよい。例えば、S、N、B、Cl、Na、Zn、Al、Ca、K、Mg、Fe、Mn、Si等が含まれていてもよい。これらの成分は合計で、0～10 g/Lの範囲であることが好ましい。

[0071] 上記アルカリ性水溶液のpHは9～12である。pHが9以上であれば十分に中和処理を行える。また、pHが12以下であれば酸化物層の溶解を防

止しやすい。

[0072] 中和処理を行う際の上記アルカリ性水溶液の液温は特に限定されない。本発明においては上記液温が20～70℃であることが好ましい。液温が20℃以上であれば反応速度増加という理由で好ましく、液温が70℃以下であれば酸化皮膜溶解の抑制という理由で好ましい。

[0073] アルカリ性水溶液を酸化物層に接触させる方法は特に限定されない。例えば、アルカリ性水溶液に酸化物層を浸漬させて接触させる方法、アルカリ性水溶液を酸化物層にスプレーして接触させる方法、塗布ロールを用いて酸化物層上にアルカリ性水溶液を塗布する方法等がある。

[0074] 本発明においては、アルカリ性水溶液を酸化物層に接触させる時間を0.5秒以上に設定する。0.5秒以上に設定することで、亜鉛系めっき鋼板に優れた脱脂性を付与できる。また、処理設備長の観点から10秒以下が好ましい。

[0075] 続いて、本発明の亜鉛系めっき鋼板の構成について説明する。

[0076] 酸化物層は、Zn、O、H、S、Cおよび不可避免の不純物からなり、Znを50mg/m²以上、Sを5mg/m²以上、Cを0.2mg/m²以上含有する。

[0077] Zn含有量が50mg/m²以上であることとS含有量が5mg/m²以上であることは、摺動性の観点から必要である。また、Zn含有量が1000mg/m²以下であることとS含有量が100mg/m²以下であることが溶接性や化成処理性の観点から好ましい。また、Zn含有量及びS含有量を上記範囲にするためには亜鉛めっき鋼板を硫酸酸性処理液（酸性溶液）と接触させた後1～60秒間保持しその後水洗を行う、という製造条件を採用する。

[0078] C含有量が0.2mg/m²以上であることは、脱脂性、外観ムラ、プレス成形の安定性の観点から必要である。また、C含有量が40mg/m²以下であることが溶接性や化成処理性の観点から好ましい。

[0079] また、酸化物層にはHが含有される。Hについては定量的に分析すること

が困難であるが、X線光電子分光装置(X-ray photoelectron spectrometer)を用いて、Znの存在形態について分析することで、Hの存在を確認することができる。Znが $\text{Zn}(\text{OH})_2$ として存在する場合、Al K α モノクロ線源を使用し、Zn LMMに相当するスペクトルのナローキャン測定(narrow scan measurement)を実施すると、ピークが987 eV付近に観察される。これにより、Hの存在及びOH基の存在を確認することができる。Hの量については特に規定は無いが、OHとして存在することから、酸素量の増加に伴い、増加するものと考えられる。

[0080] また、酸化物層中に、硫酸基、炭酸基、及び水酸基が存在することが皮膜安定性の観点で好ましい。また、亜鉛めっき鋼板を硫酸酸性処理液と接触させた後1～60秒間保持しその後水洗を行い、炭酸イオンを含有するアルカリ性水溶液と接触させるという製造条件を採用すれば、酸化物層中に硫酸基、炭酸基及び水酸基を存在させられる。

[0081] また、酸化物層に $\text{Zn}_4(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表される結晶構造物が含まれることが好ましい。ここで、 x は $0 < x < 1$ の実数、 n は $0 \leq n \leq 10$ の実数である。上記結晶構造物が含まれることで層状結晶のすべり変形による摺動特性の向上という効果が得られる。また、上記効果を得る観点から、上記結晶構造物の含有量は、後述する実施例で確認できる程度であることが好ましい。これは特に初期のすべり変形能の向上に寄与し静止摩擦係数等で影響が大きい。なお、亜鉛めっき鋼板を硫酸酸性処理液と接触させた後1～60秒間保持しその後水洗を行い、炭酸イオンを含有するアルカリ性水溶液と接触させるという製造条件を採用すれば、酸化物層に $\text{Zn}_4(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ で表される結晶構造物を含有させることができる。

[0082] また、上記酸化物層には、Zn以外の金属酸化物及び／又は水酸化物やその他の成分を含んでもよい。硫酸酸性溶液中に不純物が含まれる等によりS、N、P、B、Cl、Na、Mn、Ca、Mg、Ba、Sr、Siなどが酸化物層中に取り込まれる場合がある。

- [0083] 本発明で形成した酸化物層は下記の方法で分析することが可能である。
- [0084] 酸化物層の厚さについては、蛍光X線分析(fluorescent X-ray analysis)を用いて測定し、得られた酸素強度を、厚さが既知である酸化シリコン皮膜を形成したシリコンウエハーの値を基準として、シリカ膜厚に換算し測定することができる。
- [0085] 酸化物層に含まれる、Zn、Sやその他の金属イオンについては、重クロム酸アンモニウム2%+アンモニア水14%溶液(%は質量%を意味する)で、酸化物層を溶解した溶液を、ICP発光分析装置(ICP emission spectrometry)を用いて分析することで定量することが可能である。酸化物層に含まれる、Cについては、酸化物層を直径0.2mm以下、長さ40mm以上のステンレスブラシとエタノールを用いて表面をこすり、得られたエタノール液を吸引ろ過することで、皮膜成分を粉末成分として抽出することが可能であり、これを、ガスクロマトグラフ質量分析計(gas chromatograph mass spectrometer)を用いて昇温分析することで定量することが可能である。
- [0086] Cの存在形態については、同様に粉末化した酸化物層成分を、ガスクロマトグラフ質量分析を用いて分析することが可能である。
- [0087] 結晶水については、同様に粉末化した酸化物層成分を、示差熱天秤(differential thermogravimetric analyzer)を用いて分析することが可能であり100℃以下の重量減少が結晶水に相当する。なお、結晶水とは結晶内に取り込まれた水分子を意味する。
- [0088] S、ZnやOの存在形態はX線光電子分光装置を用いて分析することが可能である。
- [0089] さらに結晶構造については、X線回折から得られた酸化物層の回折ピークを基に結晶構造を特定することが可能である。

実施例 1

- [0090] 以下、実施例により本発明を説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されない。
- [0091] 板厚0.7mmの冷延鋼板に対して、溶融亜鉛めっき処理及び合金化処理

を施した。その後、上記処理後の鋼板に対して調質圧延を行った。引き続き、酸化物層の形成処理として、表 1（表 1-1 と表 1-2 を合わせて表 1 とする。）に示す条件に調整した硫酸酸性溶液に鋼板を浸漬し、ロールで絞った後、表 1 に示す所定時間保持した。次に、十分水洗を行った後、乾燥した。引き続き表 1 に示す条件で中和処理を行った。

[0092] ここで、表 1 の No. 2~8、No. 19~38、No. 48~55 の硫酸イオン濃度は 15 g/L であった。No. 9~18、41~47 の硫酸イオン濃度も 0.5~30 g/L であった。No. 39~40 の硫酸イオン濃度は 0 g/L であった。

[0093] 上記により得られた合金化溶融亜鉛めっき鋼板に対して、表面の酸化物層の厚み及び詳細を測定し、プレス成形性（摺動特性）、脱脂性および外観ムラを評価した。評価方法を以下に示す。

[0094] （1）酸化物層の分析

酸化物層の厚さの測定

合金化溶融亜鉛めっき鋼板に形成された酸化物層の厚さの測定には蛍光 X 線分析装置を使用した。測定時の管球 (tube bulb) の電圧および電流は 30 kV および 100 mA とし、分光結晶 (dispersive crystal) は TAP に設定して $\text{O-K } \alpha$ 線を検出した。 $\text{O-K } \alpha$ 線の測定に際しては、そのピーク位置に加えてバックグラウンド位置での強度も測定し、 $\text{O-K } \alpha$ 線の正味の強度が算出できるようにした。なお、ピーク位置およびバックグラウンド位置での積分時間は、それぞれ 20 秒とした。

[0095] また、試料ステージには、これら一連の試料と一緒に、適当な大きさに劈開した膜厚 96 nm、54 nm および 24 nm の酸化シリコン皮膜を形成したシリコンウエハーをセットし、これらの酸化シリコン皮膜からも $\text{O-K } \alpha$ 線の強度を算出できるようにした。これらのデータを用いて酸化物層厚さと $\text{O-K } \alpha$ 線強度との検量線を作成し、供試材の酸化物層の厚さを酸化シリコン皮膜換算での酸化物層厚さとして算出するようにした。

[0096] 酸化物層の組成分析

重クロム酸アンモニウム 2 % + アンモニア水 1 4 % 溶液（% は質量% を意味する）を用いて、酸化物層のみを溶解し、その溶液を、I C P 発光分析装置を用いて、Z n、S の定量分析を実施した。

[0097] 酸化物層を直径 0. 1 5 m m、長さ 4 5 m m のステンレスブラシとエタノールを用いて表面をこすり、得られたエタノール液を吸引ろ過することで、皮膜成分を粉末成分として抽出した。粉末として採取した皮膜成分を、ガスクロマトグラフ質量分析計を用いて昇温分析することで C の定量分析を実施した。ガスクロマトグラフ質量分析計の前段に熱分解炉を接続した。熱分解炉内に採取した粉末試料を約 2 m g 挿入し、熱分解炉の温度を 3 0 ° C から 5 0 0 ° C まで、昇温速度 5 ° C / m i n で昇温させた、熱分解炉内で発生するガスをヘリウムでガスクロマトグラフ質量分析計内に搬送し、ガス組成を分析した。G C / M S 測定時のカラム温度は 3 0 0 ° C に設定した。

[0098] C の存在形態

同様に粉末化し採取した皮膜成分、ガスクロマトグラフ質量分析を用いて分析し C の存在形態について分析を実施した。

[0099] Z n、S、O の存在形態

X 線光電子分光装置を用いて、Z n、S、O の存在形態について分析した。A l K a モノクロ線源を使用し、Z n L M M, S 2 p に相当するスペクトルのナローキャン測定 (narrow scan measurement) を実施した。

[0100] 結晶水の定量

示差熱天秤を用いて 1 0 0 ° C 以下の重量減少量を測定した。測定には粉末試料は約 1 5 m g を用いた。試料を装置内に導入後、室温（約 2 5 ° C）から 1 0 0 0 ° C まで、昇温速度 1 0 ° C / m i n で昇温させ、昇温時の熱重量変化を記録した。

[0101] 結晶構造の特定

同様に粉末化し採取した皮膜成分の X 線回折を実施し、結晶構造を推定した。ターゲットには C u を用い、加速電圧 4 0 k V、管電流 (tube current) 5 0 m A、スキャン速度 4 d e g / m i n、スキャン範囲 2 ~ 9 0 ° の条件

で測定を実施した。

[0102] (2) プレス成形性（摺動特性）の評価方法

プレス成形性を評価するために、各供試材の摩擦係数を以下のようにして測定した。

[0103] (i) 動摩擦係数測定試験：絞り・流入部を想定

図1は、摩擦係数測定装置を示す概略正面図である。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への押付荷重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ことで生じる摺動抵抗Fを測定するための第2ロードセル8が、スライドテーブル3の一方の端部に取付けられている。なお、潤滑油として、スギムラ化学工業（株）製のプレス用洗浄油プレトンR352L (Sugimura Chemical Industrial Co., Ltd. Wash Oil for Press Forming PRETON R352L)を試料1の表面に塗布して試験を行った。

[0104] 図2、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。ビード6の下面が試料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5mm、摺動方向両端の下部は曲率1mmR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。図3に示すビード6の形状は幅10mm、試料の摺動方向長さ59mm、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50mmの平面を有する。

[0105] 摩擦係数測定試験は以下に示す2条件で行った。

[条件1]

図2に示すビードを用い、押し付け荷重 $N:400\text{ kgf}$ 、試料の引き抜き速度（スライドテーブル3の水平移動速度）： 100 cm/min とした。

[条件2]

図3に示すビードを用い、押し付け荷重 $N:400\text{ kgf}$ 、試料の引き抜き速度（スライドテーブル3の水平移動速度）： 20 cm/min とした。

[0106] 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。

[0107] (ii) 静止摩擦係数測定試験：張り出し部(stretch-formed part)を想定

プレス成形シミュレーションを行った結果、面圧が 7 MPa 以下で摺動速度が 50 mm/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動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 10 mm/min の速度で、金型11、12で挟持されているサンプル100を引き抜く。これにより、一定荷重 P とサンプル100の引き抜きに必要な荷重 F を 0.005 Hz の間隔で測定した。静止摩擦係数 μ は、式： $\mu = F'/P$ で算出し、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 35 mm 、試料の摺動方向長さ 14 mm 、摺動方向両端の下部は曲率 2 mm R 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 35 mm 、摺動方向長さ 10 mm の平面を有する。金型12の形状は幅 35 mm 、試料の摺動方向長さ 24 mm 、摺動方向両端の下部は曲率 2 mm R 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 35 mm 、摺動方向長さ 20 mm の平面を有する（以下条件3）。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（登録商標）R352Lを試料100の表面に塗布して試験を行った。

[0108] (3) 脱脂性の評価方法

脱脂性の評価は、脱脂後の水濡れ率で行った。作成した試験片に、スギムラ化学工業（株）製のプレス用洗浄油プレトンR352Lを片面2.0g/m²塗油したのち、日本パーカライジング（株）製(NIHON PARKERIZING CO., LTD.)のFC-L4460のアルカリ脱脂液を用いてサンプルの脱脂を行った。脱脂液にスギムラ化学工業（株）製のプレス用洗浄油プレトンR352Lを10g/Lを予め添加することで自動車生産ラインにおけるアルカリ脱脂液の劣化をシミュレートした。ここで、脱脂時間は60秒とし、温度は37℃とした。脱脂時は、直径10cmのプロペラを用いて150rpmの速度で脱脂液を攪拌した。脱脂完了から20秒後の試験片の水濡れ率を測定することで、脱脂性の評価を行った。

[0109] (4) 外観ムラの評価

外観ムラは目視により評価した。図5に示す外観見本を基準として、評点を1～5点を付与し評価した。なお4点以上が良好であることを示し、5点は更に良好であることを示している。

評点1：面積率が50%以上の明確なムラが存在する。

評点2：面積率が50%以上であるが、ムラは明確ではない。

評点3：面積率が20%以上の明確なムラが存在する。

評点4：面積率が20以上であるが、明確ではないムラが存在する。

評点5：目視で確認できるムラは存在しない。

[0110] 以上より得られた結果を表2（表2-1と表2-2を合わせて表2とする）に示す。

[0111]

[表1-1]

酸化物質の形成処理																	中和処理						
No.	酸性溶液				pH調整剤	濃度 (g/L)	薬品種	pH	pH 上昇度	温度 (°C)	酸性溶 液膜の 付着量 (g/m ²)	保持 時間 (秒)	水洗 有無	アルカリ性水溶液			炭酸イ オン濃 度 (g/L)	pH	攪拌 (rpm)	温度 (°C)	浸漬 時間 (秒)		
	pH緩衝剤	濃度 (g/L)	薬品種	pH										添加薬品と濃度	薬品種	濃度 (g/L)							
1	処理ナシ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
2	酢酸ナトリウム ・3水和物	30	硫酸	1.5	0.20	35	5	10	あり	なし	—	—	—	6.7	150	50	3						
3								10															
4	酢酸ナトリウム ・3水和物	30	硫酸	1.5	0.20	35	5	3	あり	炭酸ナトリウム ・10水和物	2.86	0.60	10.54	150	50	3							
5								5															
6								10															
7								30															
8								60															
9	酢酸ナトリウム ・3水和物	30	硫酸	0.8	0.20	35	5	10	あり	炭酸ナトリウム ・10水和物	2.86	0.60	10.54	150	50	3							
10								1.0															
11								1.2															
12								1.5															
13								2.0															
14								3.0															
15	酢酸ナトリウム ・3水和物	0	硫酸	1.5	0.03	35	5	10	あり	炭酸ナトリウム ・10水和物	2.86	0.60	10.54	150	50	3							
16								0.08															
17								0.16															
18								0.48															
19	酢酸ナトリウム ・3水和物	30	硫酸	1.5	0.20	20	5	10	あり	炭酸ナトリウム ・10水和物	2.86	0.60	10.54	150	50	3							
20								50															
21								70															
22	酢酸ナトリウム ・3水和物	30	硫酸	1.5	0.20	10	1	10	あり	炭酸ナトリウム ・10水和物	2.86	0.60	10.54	150	50	3							
23								5															
24								10															
25								15															

[0112]

[表2-1]

No.	酸化物質解析結果										プレス成形性			アルカリ脱脂性		備考
	厚み(O) (nm)	Zn (mg/m ²)	S (mg/m ²)	C (mg/m ²)	水酸化亜鉛 の存在	硫酸塩の 存在	炭酸塩の 存在	結晶構造物 の含有の確認	摩擦係数	条件1	条件2	条件3	%	脱脂後水濡れ率	外観ムラ 評価点	
1	8	21	0.0	0.0	×	×	×	×	0.175	0.235	0.310		100		5	比較例
2	31	82	10.1	0.0	○	○	×	×	0.129	0.165	0.250		30		5	比較例
3	15	40	4.9	0.0	○	○	×	×	0.167	0.229	0.261		60		2	比較例
4	21	55	5.5	0.5	○	○	○	○	0.139	0.192	0.183		100		5	本発明例
5	25	66	6.5	0.6	○	○	○	○	0.139	0.169	0.174		100		5	本発明例
6	31	82	8.1	0.8	○	○	○	○	0.128	0.163	0.159		100		5	本発明例
7	46	121	12.0	1.1	○	○	○	○	0.116	0.154	0.151		100		5	本発明例
8	63	166	16.4	1.5	○	○	○	○	0.119	0.147	0.150		100		5	本発明例
9	45	119	11.7	1.1	○	○	○	○	0.115	0.154	0.151		100		5	本発明例
10	42	111	10.9	1.0	○	○	○	○	0.115	0.152	0.153		100		5	本発明例
11	38	100	9.9	0.9	○	○	○	○	0.120	0.164	0.155		100		5	本発明例
12	31	82	8.1	0.8	○	○	○	○	0.120	0.163	0.160		100		5	本発明例
13	28	74	7.3	0.7	○	○	○	○	0.132	0.174	0.179		100		5	本発明例
14	27	71	7.0	0.7	○	○	○	○	0.134	0.176	0.178		100		5	本発明例
15	23	61	6.0	0.6	○	○	○	○	0.142	0.185	0.176		100		5	本発明例
16	25	66	6.5	0.6	○	○	○	○	0.134	0.180	0.173		100		5	本発明例
17	33	87	8.6	0.8	○	○	○	○	0.120	0.165	0.160		100		5	本発明例
18	28	74	7.3	0.7	○	○	○	○	0.129	0.170	0.178		100		5	本発明例
19	25	66	6.5	0.6	○	○	○	○	0.132	0.182	0.175		100		5	本発明例
20	31	82	8.1	0.8	○	○	○	○	0.120	0.165	0.162		100		5	本発明例
21	23	61	6.0	0.6	○	○	○	○	0.133	0.177	0.175		100		5	本発明例
22	28	74	7.3	0.7	○	○	○	○	0.130	0.168	0.163		100		5	本発明例
23	31	82	8.1	0.8	○	○	○	○	0.125	0.168	0.161		100		5	本発明例
24	33	87	8.6	0.8	○	○	○	○	0.127	0.167	0.160		100		5	本発明例
25	31	82	8.1	0.8	○	○	○	○	0.126	0.167	0.159		100		5	本発明例

※○:存在を確認, ×:存在が確認されない, 結晶構造物とはZn₄(SO₄)_{1-x}(CO₃)_x(OH)₆・nH₂O

[表2-2]

No.	酸化物質解析結果										プレス成形性		アルカリ脱脂性		備考
	厚み(O) (nm)	Zn (mg/m ²)	S (mg/m ²)	C (mg/m ²)	水酸化亜鉛 の存在	硫酸塩の 存在	炭酸塩の 存在	結晶構造物 の含有の確認	摩擦係数			%	点		
									条件1	条件2	条件3				
26	31	82	8.1	0.1	○	○	×	×	0.123	0.159	0.205	80	3	比較例	
27	30	79	7.8	0.2	○	○	○	○	0.121	0.162	0.180	100	4	本発明例	
28	31	82	8.1	0.8	○	○	○	○	0.122	0.168	0.159	100	5	本発明例	
29	32	84	7.8	1.0	○	○	○	○	0.125	0.165	0.155	100	5	本発明例	
30	30	79	6.8	1.1	○	○	○	○	0.128	0.163	0.153	100	5	本発明例	
31	30	79	5.8	1.5	○	○	○	○	0.128	0.163	0.149	100	5	本発明例	
32	33	87	8.6	0.8	○	○	○	○	0.126	0.159	0.163	100	5	本発明例	
33	33	87	8.6	0.8	○	○	○	○	0.126	0.159	0.159	100	5	本発明例	
34	32	84	8.3	0.8	○	○	○	○	0.117	0.166	0.168	100	5	本発明例	
35	30	79	7.8	0.7	○	○	○	○	0.128	0.164	0.160	100	5	本発明例	
36	30	79	7.8	0.7	○	○	○	○	0.128	0.164	0.160	100	5	本発明例	
37	32	84	8.3	0.8	○	○	○	○	0.128	0.164	0.160	100	5	本発明例	
38	31	82	8.1	0.8	○	○	○	○	0.123	0.167	0.165	100	5	本発明例	
39	33	87	0.0	0.0	×	×	×	×	0.122	0.167	0.159	100	5	本発明例	
40	30	79	0.0	0.0	×	×	×	×	0.121	0.165	0.251	100	5	比較例	
41	33	87	8.6	0.8	○	○	○	○	0.127	0.180	0.259	100	5	比較例	
42	32	84	8.3	0.8	○	○	○	○	0.122	0.164	0.169	100	5	本発明例	
43	31	82	8.1	0.8	○	○	○	○	0.122	0.160	0.165	100	5	本発明例	
44	30	79	7.8	0.7	○	○	○	○	0.123	0.178	0.168	100	5	本発明例	
45	32	84	8.3	0.8	○	○	○	○	0.129	0.171	0.163	100	5	本発明例	
46	34	90	8.8	0.8	○	○	○	○	0.131	0.173	0.160	100	5	本発明例	
47	33	87	8.6	0.8	○	○	○	○	0.138	0.182	0.162	100	5	本発明例	
48	31	82	8.1	0.8	○	○	○	○	0.136	0.189	0.166	100	5	本発明例	
49	35	92	9.1	0.9	○	○	○	○	0.132	0.186	0.175	100	5	本発明例	
50	36	95	9.4	0.9	○	○	○	○	0.132	0.187	0.169	100	5	本発明例	
51	33	87	8.6	0.8	○	○	○	○	0.136	0.184	0.159	100	5	本発明例	
52	31	82	8.1	0.0	○	○	×	×	0.125	0.170	0.160	100	5	本発明例	
53	31	82	8.1	0.0	○	○	×	×	0.126	0.160	0.249	60	5	比較例	
54	32	84	8.3	0.0	○	○	×	×	0.123	0.159	0.234	60	5	比較例	
55	31	82	8.1	0.0	○	○	×	×	0.125	0.160	0.233	60	5	比較例	
									0.125	0.160	0.251	60	5	比較例	

※○：存在を確認、×：存在が確認されない、結晶構造物はZn₄(SO₄)_{1-x}(CO₃)_x(OH)₆・nH₂O

※○:存在を確認, ×:存在が確認されない, 結晶構造物とはZn₄(SO₄)_{1-x}(CO₃)_x(OH)_{6-n}H₂O

[0115] 表1、2より以下の事項がわかる。

- [0116] 成膜処理を行わなかったN o. 1の比較例は、酸化物層厚が10nm未満でありプレス成形性に劣る。N o. 2は酸化処理、中和処理を実施しているが、中和処理液中に炭酸イオンが添加されていないという点で不十分な例（比較例）である。酸化物層中のC付着量が不足しており、一部のプレス成形性、外観は良好であるが、一部のプレス成形性が不十分であり脱脂性に劣る。
- [0117] N o. 3は酸化処理、中和処理を実施しているが、中和処理液中にPイオンが添加されているが、炭酸イオンが添加されていないという点で不十分な例（比較例）である。酸化物層中のC付着量が不足しており、脱脂性、外観ムラが不十分であり、酸化膜の溶解により一部のプレス成形性が不十分ではないが低下している。一部のプレス成形性は不十分である。
- [0118] N o. 26は中和処理液中に炭酸イオンが十分に添加されていないという点で不十分な例（比較例）である。酸化物層中のC付着量が不足しており、一部のプレス成形性は良好であるが、一部のプレス成形性、脱脂性、外観ムラも不十分である。
- [0119] N o. 39、40は酸化物層の形成処理液中に硫酸イオンが十分に存在していないという点で不十分な例（比較例）である。一部のプレス成形性は良好であるが、酸化物層中にS、Cが含まれず、一部のプレス成形性、脱脂性、外観ムラも不十分である。
- [0120] N o. 52～54は中和処理液中に炭酸イオンが十分に存在しているがpHがpH9～12の範囲外であるという点で不十分な例（比較例）である。一部のプレス成形性は良好であるが、酸化物層中に十分なCが含まれず、一部のプレス成形性、脱脂性が不十分である。
- [0121] N o. 55は酸化物形成処理と中和処理の間で水洗（酸化物層形成工程における水洗）を実施しない比較例である。皮膜中に十分なCを取り込むことができず、一部のプレス成形性は良好であるが、一部のプレス成形性、脱脂性が不十分である。
- [0122] N o. 4～25、27～38、41～51は酸化物層形成処理、中和処理

を行い、その条件も好適な範囲である、発明例である。酸化物層に十分なZn, S, Cが含まれ、全ての条件で、プレス成形性に優れ、脱脂性も良好であり、外観ムラも評点4以上である。

[0123] No. 27について詳細な皮膜分析を行った。

[0124] ガスクロマトグラフ質量分析の結果、150℃～500℃の間にCO₂の放出が確認でき、Cは炭酸塩として存在することが分かった。

[0125] X線光電子分光装置を用いて、分析した結果、Zn LMMに相当するピークが987 eV付近に観察され、Znは水酸化亜鉛の状態として存在していることが分かった。

[0126] 同様に、S 2pに相当するピークが171 eV付近に観察され、Sは硫酸塩として存在していることが分かった。

[0127] 示差熱天秤の結果から、100℃以下に11.2%の重量減少が認められ、結晶水を含有していることが分かった。

[0128] X線回折の結果、2θが8.5°、15.0°、17.4°、21.3°、23.2°、26.3°、27.7°、28.7°、32.8°、34.1°、58.6°、59.4°付近に回折ピークが観察された。

[0129] 以上の結果と組成比率、電荷バランスから、Zn₄(SO₄)_{0.95}(CO₃)_{0.05}(OH)₆・3.3H₂Oで示される結晶構造物質を含有していることが分かる。

[0130] No. 28について詳細な皮膜分析を行った。

[0131] ガスクロマトグラフ質量分析の結果、150℃～500℃の間にCO₂の放出が確認でき、Cは炭酸塩として存在することが分かった。

[0132] X線光電子分光装置を用いて、分析した結果、Zn LMMに相当するピークが987 eV付近に観察され、Znは水酸化亜鉛の状態として存在していることが分かった。

[0133] 同様に、S 2pに相当するピークが171 eV付近に観察され、Sは硫酸塩として存在していることが分かった。

[0134] 示差熱天秤の結果から、100℃以下に9.4%の重量減少が認められ、

結晶水を含有していることが分かった。

[0135] X線回折の結果、 2θ が 8.8° 、 15.0° 、 17.9° 、 21.3° 、 23.2° 、 27.0° 、 29.2° 、 32.9° 、 34.7° 、 58.9° 付近に回折ピークが観察された。

[0136] 以上の結果と組成比率、電荷バランスから、 $Zn_4(SO_4)_{0.8}(CO_3)_{0.2}(OH)_6 \cdot 2.7H_2O$ で示される結晶構造物質を含有していることが分かる。

[0137] No. 29について詳細な皮膜分析を行った。

[0138] ガスクロマトグラフ質量分析の結果、 $150^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ の間に CO_2 の放出が確認でき、Cは炭酸塩として存在することが分かった。

[0139] X線光電子分光装置を用いて、分析した結果、Zn LMMに相当するピークが 987 eV 付近に観察され、Znは水酸化亜鉛の状態として存在していることが分かった。

[0140] 同様に、S 2pに相当するピークが 171 eV 付近に観察され、Sは硫酸塩として存在していることが分かった。

[0141] 示差熱天秤の結果から、 100°C 以下に 35.5% の重量減少が認められ、結晶水を含有していることが分かった。

[0142] X線回折の結果、 2θ が 8.9° 、 15.0° 、 18.3° 、 21.3° 、 23.2° 、 27.4° 、 29.5° 、 32.9° 、 34.7° 、 58.9° 付近に回折ピークが観察された。

[0143] 以上の結果と組成比率、電荷バランスから、 $Zn_4(SO_4)_{0.75}(CO_3)_{0.25}(OH)_6 \cdot 10.0H_2O$ で示される結晶構造物質を含有していることが分かる。

[0144] No. 30について詳細な皮膜分析を行った。

[0145] ガスクロマトグラフ質量分析の結果、 $150^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ の間に CO_2 の放出が確認でき、Cは炭酸塩として存在することが分かった。

[0146] X線光電子分光装置を用いて、分析した結果、Zn LMMに相当するピークが 987 eV 付近に観察され、Znは水酸化亜鉛の状態として存在して

いることが分かった。

[0147] 同様に、S 2pに相当するピークが171 eV付近に観察され、Sは硫酸塩として存在していることが分かった。

[0148] 示差熱天秤の結果から、100℃以下に大きな重量減少が認められず、結晶水を含有していないことが分かった。

[0149] X線回折の結果、2θが8.9°、15.0°、18.3°、21.3°、23.2°、27.4°、29.5°、32.9°、34.7°、58.9°付近に回折ピークが観察された。

[0150] 以上の結果と組成比率、電荷バランスから、 $Zn_4(SO_4)_{0.7}(CO_3)_{0.3}(OH)_6$ で示される結晶構造物質を含有していることが分かる。

[0151] No. 31について詳細な皮膜分析を行った。

[0152] ガスクロマトグラフ質量分析の結果、150℃～500℃の間にCO₂の放出が確認でき、Cは炭酸塩として存在することが分かった。

[0153] X線光電子分光装置を用いて、分析した結果、Zn LMMに相当するピークが987 eV付近に観察され、Znは水酸化亜鉛の状態として存在していることが分かった。

[0154] 同様に、S 2pに相当するピークが171 eV付近に観察され、Sは硫酸塩として存在していることが分かった。

[0155] 示差熱天秤の結果から、100℃以下に18.6%の重量減少が認められ、結晶水を含有していることが分かった。

[0156] X線回折の結果、2θが9.1°、15.0°、18.4°、21.3°、23.2°、27.7°、29.7°、32.9°、34.7°、58.9°付近に回折ピークが観察された。

[0157] 以上の結果と組成比率、電荷バランスから、 $Zn_4(SO_4)_{0.6}(CO_3)_{0.4}(OH)_6 \cdot 5 \cdot OH_2O$ で示される結晶構造物質を含有していることが分かる。

[0158] 他の、実施例についても、同様の手順で水酸化亜鉛、硫酸塩、炭酸塩の存在の確認と、 $Zn_4(SO_4)_{1-x}(CO_3)_x(OH)_6 \cdot nH_2O$ で示される

結晶構造物を含有するかどうかについて調査した。存在、及び含有が確認されたものについては○、確認されなかったものには×として、調査した結果を表2中に示した（結晶水の有無については表には示していない）。本発明例は、No 27～29、31と同様に、水酸化亜鉛、硫酸塩、炭酸塩、結晶水が存在し、 $Zn_4(SO_4)_{1-x}(CO_3)_x(OH)_6 \cdot nH_2O$ で示される結晶構造物を含有していることがわかる。

実施例 2

- [0159] 板厚0.7 mmの冷延鋼板に溶融亜鉛めっき処理を施した。上記処理後の鋼板に対して調質圧延を行った。引き続き、アルカリ性の水溶液による表面活性化処理を表3に示す条件に調整したアルカリ性の水溶液を用いて行った。次いで、反応層の形成処理として、表3に示す条件に調整した硫酸酸性溶液に鋼板を浸漬し、ロールで絞った後、表3に示す所定時間保持した。次に、十分水洗を行った後、乾燥した。引き続き表3に示す条件で中和処理を行った。硫酸酸性溶液中の硫酸イオン濃度は15 g/Lであった。
- [0160] 上記により得られた溶融亜鉛めっき鋼板に対して表面の酸化物層の厚みを測定するとともに、酸化物層の詳細、プレス成形性（摺動特性）、脱脂性及び外観ムラを上記実施例1と同様の手順により評価した。
- [0161] 以上より得られた結果を表4に示す。
- [0162]

[表3]

[illegible]

[0163] [表4]

No.	厚み(O) (nm)	酸化物質解析結果					結晶構造物の含有の確認		プレス成形性			アルカリ脱脂性		外観ムラ 評価点	備考
		Zn (mg/m ²)	S (mg/m ²)	C (mg/m ²)	水酸化亜鉛 の存在	硫酸塩の 存在	炭酸塩の 存在	結晶構造物の 含有の確認	条件1	条件2	条件3	脱脂後水濡れ率 %	点		
1	8	21	0.0	0.0	×	×	×	×	0.146	0.296	0.352	100	5	比較例	
2	28	74	9.1	0.0	○	○	×	×	0.099	0.189	0.250	39	5	比較例	
3	14	37	4.5	0.0	○	○	×	×	0.132	0.253	0.312	60	2	比較例	
4	20	53	5.2	0.5	○	○	○	○	0.111	0.185	0.183	100	5	本発明例	
5	23	61	6.0	0.6	○	○	○	○	0.108	0.181	0.179	100	5	本発明例	
6	28	74	7.3	0.7	○	○	○	○	0.096	0.179	0.175	100	5	本発明例	
7	42	111	10.9	1.0	○	○	○	○	0.094	0.176	0.156	100	5	本発明例	
8	51	135	13.3	1.2	○	○	○	○	0.090	0.163	0.156	100	5	本発明例	
9	32	84	8.3	0.8	○	○	○	○	0.086	0.193	0.162	100	5	本発明例	
10	45	119	11.7	1.1	○	○	○	○	0.080	0.190	0.159	100	5	本発明例	
11	63	166	16.4	1.5	○	○	○	○	0.075	0.156	0.155	100	5	本発明例	
12	62	164	16.1	1.5	○	○	○	○	0.073	0.153	0.153	100	5	本発明例	
13	65	172	16.9	1.6	○	○	○	○	0.076	0.158	0.150	100	5	本発明例	
14	45	119	11.7	1.1	○	○	○	○	0.086	0.175	0.163	100	5	本発明例	
15	59	156	15.3	1.4	○	○	○	○	0.079	0.155	0.162	100	5	本発明例	
16	61	161	15.9	1.5	○	○	○	○	0.077	0.154	0.160	100	5	本発明例	
17	62	164	16.1	1.5	○	○	○	○	0.078	0.159	0.166	100	5	本発明例	
18	64	169	16.6	1.6	○	○	○	○	0.073	0.152	0.160	100	5	本発明例	

※○:存在を確認, ×:存在が確認されない, 結晶構造物とはZn₄(SO₄)_{1-x}(CO₃)_x(OH)₆・nH₂O

[0164] 表3、4より以下の事項がわかる。成膜処理を行わなかったNo. 1の比

較例は、酸化物層厚が10nm未満でありプレス成形性に劣る。

[0165] No. 2は酸化処理、中和処理を実施しているが、中和処理液中に炭酸イオンが添加されていない点で不十分な例（比較例）である。一部のプレス成形性、外観ムラは良好であるが、酸化物層中に十分なCが含まれず、脱脂性に劣る。

[0166] No. 3は酸化処理、中和処理を実施しているが、中和処理液中にPイオンが添加されているが、炭酸イオンが添加されていない点で不十分な例（比較例）である。酸化物層中に十分なCが含まれず、脱脂性、外観ムラが不十分であり、酸化膜の溶解によりプレス成形性が不十分ではないが低い。

[0167] No. 4～8は酸化処理、中和処理を行い、その条件も好適な範囲である、発明例である。これらは、酸化物層に十分なZn、S、Cが含まれ、プレス成形性に優れ、脱脂性、外観ムラも良好である。

[0168] No. 9～18は活性化処理、酸化処理、中和処理を行い、その条件も好適な範囲である、発明例である。これらは、酸化物層に十分なZn、S、Cが含まれ、プレス成形性に優れ、脱脂性、外観ムラも良好である。

[0169] 実施例2の全ての実施例について、実施例1と同様の手順で水酸化亜鉛、硫酸塩、炭酸塩の存在の確認と、 $Zn_4(SO_4)_{1-x}(CO_3)_x(OH)_6 \cdot nH_2O$ で示される結晶構造物を含有するかどうかについて調査した。存在、及び含有が確認されたものについては○、確認されなかったものには×として、調査した結果を表4中に示した（結晶水の有無については表には示していない）。本発明例は、実施例1のNo27～29、31と同様に、水酸化亜鉛、硫酸塩、炭酸塩、結晶水が存在し、 $Zn_4(SO_4)_{1-x}(CO_3)_x(OH)_6 \cdot nH_2O$ で示される結晶構造物を含有していることがわかる。

実施例 3

[0170] 板厚0.7mmの冷延鋼板に電気亜鉛めっき処理を施した。引き続き、アルカリ水溶液による表面活性化処理を、表5に示す条件に調整したアルカリ性の水溶液を用いて行った。次いで酸化物層の形成処理として、表5に示す条件に調整した硫酸酸性溶液に鋼板を浸漬し、ロールで絞った後、表5に示

す所定時間保持した。次に、十分水洗を行った後、乾燥した。引き続き表5に示す条件で中和処理を行った。硫酸酸性溶液中の硫酸イオン濃度は15 g/Lであった。

[0171] 上記により得られた溶融亜鉛めっき鋼板に対して表面の酸化物層の厚みを測定するとともに、酸化物層の詳細、プレス成形性（摺動特性）および脱脂性を前記実施例1と同様の手順により評価した。以上より得られた結果を表6に示す。

[0172]

[表5]

No.	活性化処理										酸化物層の形成処理										中和処理				
	アルカリ性水溶液					浸漬 時間 (sec)	酸性溶液			pH調整剤		pH 上昇度	温度 (℃)	酸性溶 液膜の 付着量 (g/m ²)	保持 時間 (秒)	水素 有無	アルカリ性水溶液			炭酸イオ ン濃度 (g/L)	pH	機种	温度 (℃)	浸漬 時間 (秒)	
	薬品種	濃度 (g/L)	温度 (℃)	pH	濃度 (g/L)		薬品種	濃度 (g/L)	薬品種	pH	薬品種						濃度 (g/L)								
																		薬品種	濃度 (g/L)						濃度 (g/L)
1	—	—	—	—	—	—	処理ナシ	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—	酢酸ナトリウム	30	硫酸	1.5	0.20	35	5	10	あり	なし	—	—	—	—	6.7	150	50	3	
3	—	—	—	—	—	—	・3水和物	—	—	—	—	—	—	10	—	ピロリン酸ナトリウム	9.8	0.00	10.17	150	50	3	3		
4	—	—	—	—	—	—	酢酸ナトリウム	30	硫酸	1.5	0.20	35	5	3	あり	炭酸ナトリウム	2.86	0.60	10.54	150	50	3	3		
5	—	—	—	—	—	—	・3水和物	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
9	NaOH	0.1	50	10.0	5	—	酢酸ナトリウム	30	硫酸	1.5	0.20	35	5	10	あり	炭酸ナトリウム	2.86	0.60	10.54	150	50	3	3		
10	—	1	—	12.0	—	—	・3水和物	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
11	—	5	—	12.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
12	—	10	—	13.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
13	—	100	—	14.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
14	NaOH	5	20	12.5	5	—	酢酸ナトリウム	30	硫酸	1.5	0.20	35	5	10	あり	炭酸ナトリウム	2.86	0.60	10.54	150	50	3	3		
15	—	—	30	—	—	—	・3水和物	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
16	—	—	40	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
17	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
18	—	—	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

[0173] [表6]

No.	反応層解析結果										プレス成形性			アルカリ脱脂性		外観ムラ 評価点	備考
	厚み(O) (nm)	Zn (mg/m ²)	S (mg/m ²)	C (mg/m ²)	水酸化亜鉛 の存在	硫酸塩の 存在	炭酸塩の 存在	結晶構造物 の含有の確認	摩擦係数			脱脂後水濡れ率 %	点				
									条件1	条件2	条件3						
1	5	13	0.0	0.0	×	×	×	×	×	0.172	0.305	0.326	100	5	比較例		
2	31	82	10.1	0.0	○	○	×	×	×	0.099	0.189	0.263	30	5	比較例		
3	15	40	4.9	0.0	○	○	×	×	×	0.132	0.253	0.293	60	2	比較例		
4	20	53	5.2	0.5	○	○	○	○	○	0.099	0.199	0.183	100	5	本発明例		
5	23	61	6.0	0.6	○	○	○	○	○	0.095	0.195	0.175	100	5	本発明例		
6	31	82	8.1	0.8	○	○	○	○	○	0.093	0.190	0.169	100	5	本発明例		
7	40	106	10.4	1.0	○	○	○	○	○	0.089	0.185	0.160	100	5	本発明例		
8	50	132	13.0	1.2	○	○	○	○	○	0.080	0.176	0.159	100	5	本発明例		
9	26	69	6.8	0.6	○	○	○	○	○	0.096	0.190	0.180	100	5	本発明例		
10	48	121	12.0	1.1	○	○	○	○	○	0.086	0.186	0.160	100	5	本発明例		
11	62	164	16.1	1.5	○	○	○	○	○	0.075	0.156	0.153	100	5	本発明例		
12	64	169	16.6	1.6	○	○	○	○	○	0.074	0.157	0.155	100	5	本発明例		
13	63	166	16.4	1.5	○	○	○	○	○	0.073	0.160	0.150	100	5	本発明例		
14	40	106	10.4	1.0	○	○	○	○	○	0.076	0.169	0.162	100	5	本発明例		
15	58	153	15.1	1.4	○	○	○	○	○	0.070	0.160	0.158	100	5	本発明例		
16	62	164	16.1	1.5	○	○	○	○	○	0.075	0.150	0.155	100	5	本発明例		
17	61	161	15.9	1.5	○	○	○	○	○	0.076	0.153	0.156	100	5	本発明例		
18	64	169	16.6	1.6	○	○	○	○	○	0.073	0.156	0.150	100	5	本発明例		

※○：存在を確認，×：存在が確認されない，結晶構造物はZn₄(SO₄)_x(OH)₆・nH₂O

※○:存在を確認, ×:存在が確認されない, 結晶構造物とは $\text{Zn}_x(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

[0174] 表5、6より以下の事項がわかる。成膜処理を行わなかったNo. 1の比

較例は、酸化物層厚が10nm以下でありプレス成形性に劣る。

[0175] No. 2は酸化処理、中和処理を実施しているが、中和処理液中に炭酸イオンが添加されていない点で不十分な例（比較例）である。プレス成形性、外観ムラは良好であるが、酸化物層中に十分なCが含まれず、脱脂性に劣る。

[0176] No. 3は酸化処理、中和処理を実施しているが、中和処理液中にPイオンは添加されているが、炭酸イオンが添加されていない点で不十分な例（比較例）である。酸化物層中に十分なCが含まれず、脱脂性、外観ムラが不十分であり、酸化膜の溶解によりプレス成形性は不十分ではないが低い。

[0177] No. 4～8は酸化処理、中和処理を行い、その条件も好適な範囲である、発明例である。これらは、酸化物層に十分なZn、S、Cが含まれ、プレス成形性に優れ、脱脂性も良好である。

[0178] No. 9～18は活性化処理、酸化処理、中和処理を行い、その条件も好適な範囲である、発明例である。これらは、酸化物層に十分なZn、S、Cが含まれ、プレス成形性に優れ、脱脂性も良好である。

[0179] 実施例3の全ての実施例について、実施例1と同様の手順で水酸化亜鉛、硫酸塩、炭酸塩の存在の確認と、 $Zn_4(SO_4)_{1-x}(CO_3)_x(OH)_6 \cdot nH_2O$ で示される結晶構造物を含有するかどうかについて調査した。存在、及び含有が確認されたものについては○、確認されなかったものには×として、調査した結果を表6中に示した（結晶水の有無については表には示していない）。本発明例は、実施例1のNo27～29、31と同様に、水酸化亜鉛、硫酸塩、炭酸塩、結晶水が存在し、 $Zn_4(SO_4)_{1-x}(CO_3)_x(OH)_6 \cdot nH_2O$ で示される結晶構造物を含有していることがわかる。

符号の説明

- [0180] 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
- 10 静止摩擦係数測定装置
- 11 金型
- 12 金型
- 100 摩擦係数測定用資料
- P 押付荷重
- F' 引き抜き荷重

請求の範囲

- [請求項1] 鋼板と、該鋼板上に形成された亜鉛系めっき層とを備え、
前記めっき層は、表層に平均厚さ20nm以上の酸化物層を有し、
前記酸化物層は、Zn、O、H、S、Cおよび不可避免的不純物からなり、Znを50mg/m²以上、Sを5mg/m²以上、Cを0.2mg/m²以上含有することを特徴とする亜鉛系めっき鋼板。
- [請求項2] 前記酸化物層に、硫酸基、炭酸基及び水酸基が存在す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。
- [請求項3] 前記酸化物層に $Zn_4(SO_4)_{1-x}(CO_3)_x(OH)_6 \cdot nH_2O$ で表される結晶構造物が含まれることを特徴とする請求項1または2に記載の亜鉛系めっき鋼板。
ここで、Xは $0 < X < 1$ の実数、nは $0 \leq n \leq 10$ の実数である。
- [請求項4] 亜鉛系めっき鋼板が、合金化溶融亜鉛めっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板又は電気亜鉛めっき鋼板であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の亜鉛系めっき鋼板。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法であって、
亜鉛系めっき鋼板を、0.3g/L以上の硫酸イオンを含有する酸性溶液に接触させた後1～60秒間保持し、その後水洗を行う酸化物層形成工程と、
前記酸化物層形成工程で形成された酸化物層の表面を、pHが9～12のアルカリ性水溶液に接触させた状態で0.5秒以上保持し、その後水洗、乾燥を行う中和処理工程と、を備え、
前記アルカリ性水溶液は炭酸イオンを0.1g/L以上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6] 前記アルカリ性水溶液は、温度が20～70℃であることを特徴とする請求項5に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。
- [請求項7] 前記酸性溶液は、pH緩衝作用を有し、1Lの前記酸性溶液の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(L)で定義するpH上昇度が0.003~0.5の範囲にあることを特徴とする請求項5または6に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

[請求項8] 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、及びリン酸塩のうち少なくとも1種類の塩を合計で、5~50g/L含有し、pHが0.5~5.0、温度が20~70℃であることを特徴とする請求項5~7のいずれか1項に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

[請求項9] 前記酸化物層形成工程での、前記酸性溶液接触後の鋼板表面の前記酸性溶液付着量が15g/m²以下であることを特徴とする請求項5~8のいずれか1項に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

[請求項10] 前記亜鉛系めっき鋼板が、合金化溶融亜鉛めっき鋼板であることを特徴とする請求項5~9のいずれか1項に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

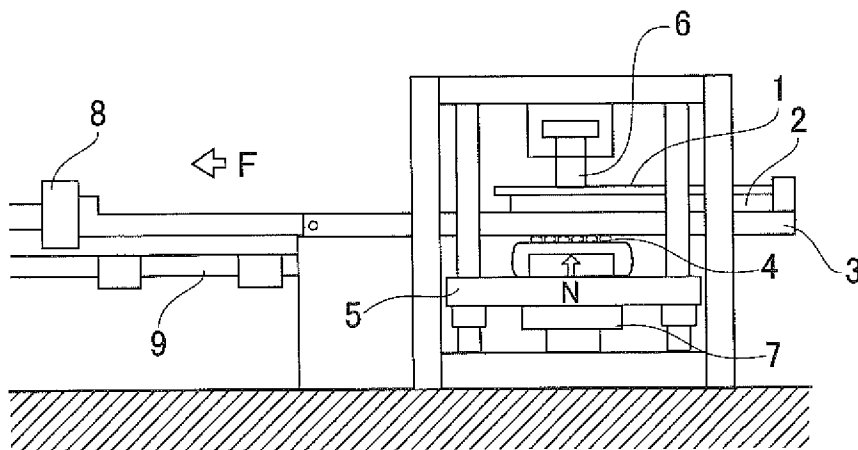
[請求項11] 前記亜鉛系めっき鋼板が、溶融亜鉛めっき鋼板であることを特徴とする請求項5~9のいずれか1項に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

[請求項12] 前記亜鉛系めっき鋼板が、電気亜鉛めっき鋼板であることを特徴とする請求項5~9のいずれか1項に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

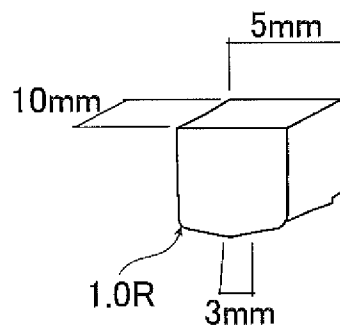
[請求項13] 前記酸化物層形成工程の前に、前記亜鉛系めっき鋼板表面を、アルカリ性の水溶液に接触させることにより、前記亜鉛系めっき鋼板の表面を活性化させることを特徴とする請求項5~12のいずれか1項に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

[請求項14] 前記酸化物層形成工程の前に、前記亜鉛系めっき鋼板に調質圧延を施すことを特徴とする請求項5~13のいずれか1項に記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

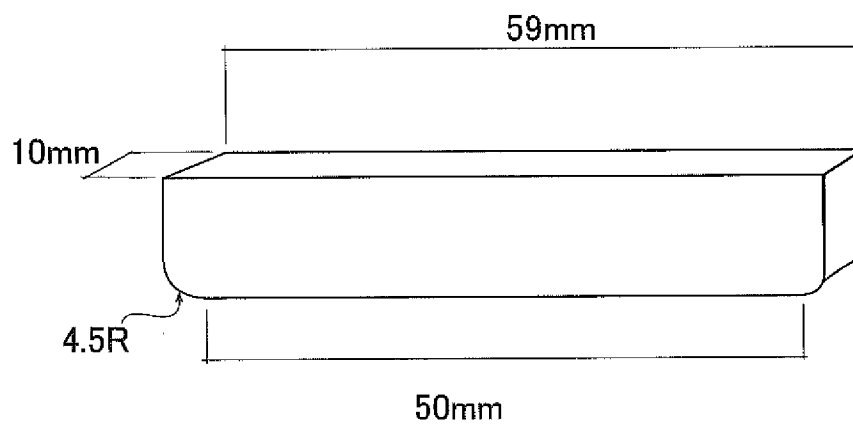
[図1]



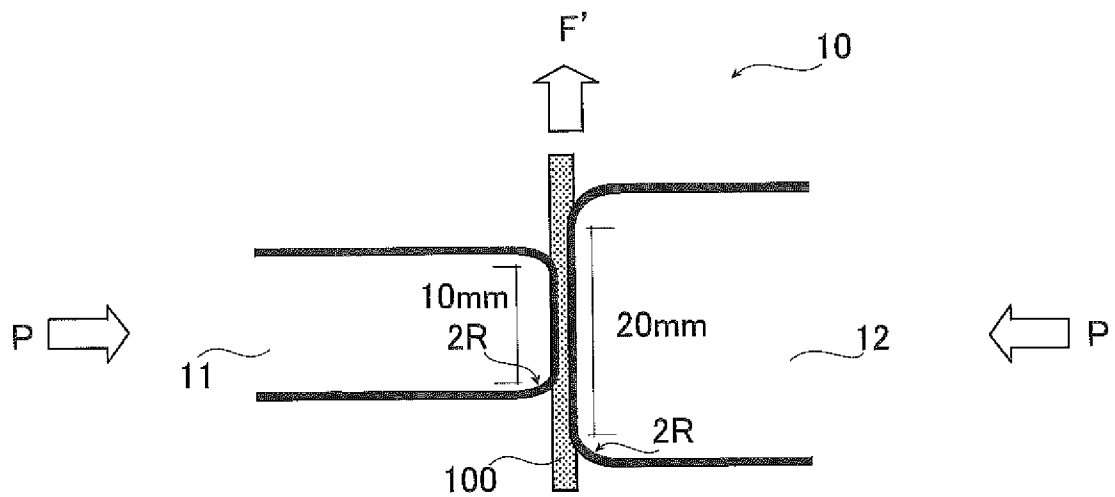
[図2]



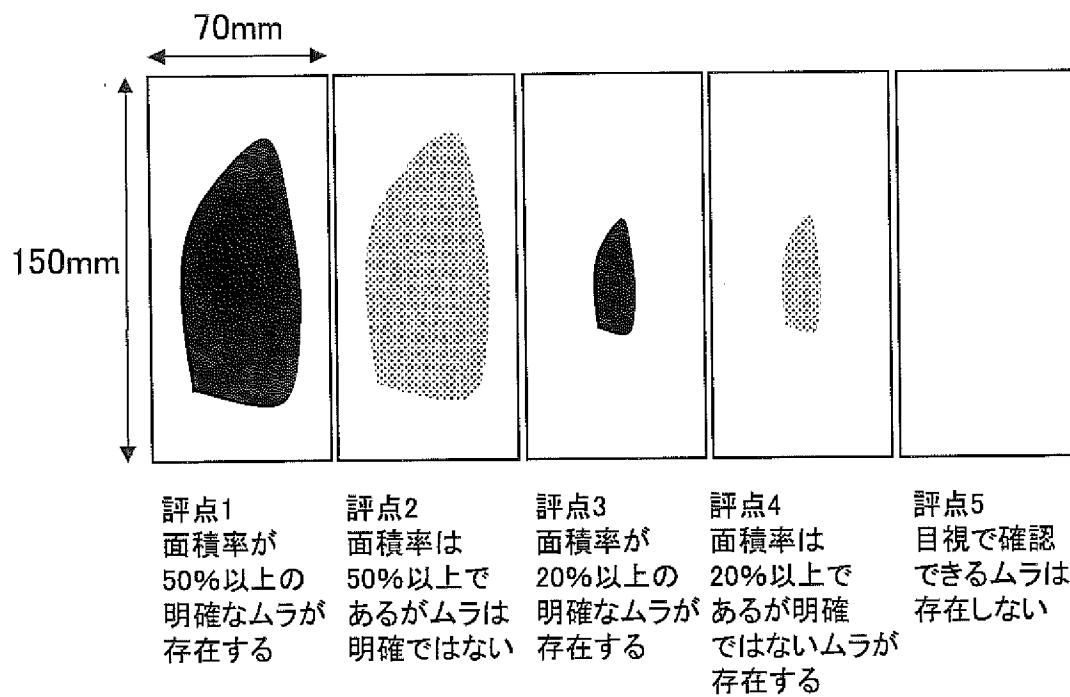
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/001054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C22/83(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, C23C22/06(2006.01)i, C23C22/53(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)

C23C22/83, B32B15/04, C23C22/06, C23C22/53, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	JP 2007-16266 A (JFE Steel Corp.), 25 January 2007 (25.01.2007), claims; paragraphs [0023] to [0025]; table 1, no.19, 20 (Family: none)	1-14
A	JP 2009-127077 A (JFE Steel Corp.), 11 June 2009 (11.06.2009), claims (Family: none)	1-14

☐ 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
12 May 2015 (12.05.15)

Date of mailing of the international search report
26 May 2015 (26.05.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C22/83(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, C23C22/06(2006.01)i, C23C22/53(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（I P C））

Int.Cl. C23C22/83, B32B15/04, C23C22/06, C23C22/53, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 請求項の番号
A	JP 2007-16266 A（J F E スチール株式会社）2007. 01. 25, 【特許請求の範囲】【0 0 2 3】－【0 0 2 5】【表 1】N o. 1 9、 2 0（ファミリーなし）	1-14
A	JP 2009-127077 A（J F E スチール株式会社）2009. 06. 11, 【特許請求の範囲】（ファミリーなし）	1-14

☐ 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

1 2 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

栗野 正明

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

5 3 7 2