

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3846292号
(P3846292)

(45) 発行日 平成18年11月15日(2006.11.15)

(24) 登録日 平成18年9月1日(2006.9.1)

(51) Int.C1.

F 1

C23C 22/18 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)C23C 22/18
C23C 28/00

C

請求項の数 1 (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願2001-372374 (P2001-372374)

(22) 出願日

平成13年12月6日 (2001.12.6)

(65) 公開番号

特開2003-171775 (P2003-171775A)

(43) 公開日

平成15年6月20日 (2003.6.20)

審査請求日

平成16年1月27日 (2004.1.27)

(73) 特許権者 000001258

J F E スチール株式会社

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号

(74) 代理人 100072051

弁理士 杉村 輿作

(72) 発明者 浜原 京子

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
鉄株式会社 技術研究所内

(72) 発明者 中小路 尚匡

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
鉄株式会社 技術研究所内

(72) 発明者 加藤 千昭

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
鉄株式会社 技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】プレス成形性、塗料密着性および塗装後耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面にりん酸亜鉛系皮膜を有する亜鉛めっき鋼板において、
 該りん酸亜鉛系皮膜の付着量が0.5~3.0 g/m²であり、
 該りん酸亜鉛系皮膜が0.3~1.5 mass%のNiおよび3.0~5.0 mass%のMnを含有し、
 さらに、算術平均粗さRaが1.0~2.0 μm、かつ10点平均粗さRzが4.5 μm以上であることを特徴とするプレス成形性、塗料密着性および塗装後耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、主に自動車車体や家電製品に用いることのできる表面処理鋼板に関するものであり、より詳細には、プレス成形性、塗料密着性および塗装後耐食性の全てに優れた亜鉛めっき鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

亜鉛系のめっきを施した鋼板は、自動車車体の車体強度が長期間の腐食環境下での使用によって低下しにくい材料であることから広く使用されており、わが国においては、主として亜鉛系合金めっきである亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板と亜鉛-鉄合金めっき鋼板が使用されている。

亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板は、電気めっき法によって製造されるのが一般的であるが

、Niが高価であるためコストが高くなり、また、Ni含有量を極めて狭い範囲（通常 12 ± 1 質量%）に制御せねばならず製造し難いという問題点がある。

また、亜鉛-鉄合金めっき鋼板は、亜鉛-ニッケル合金めっき鋼板の場合と同様、Fe含有量による品質への影響が大きいため、極めて狭い範囲に制御しなければならず製造し難いという問題点がある。

【0003】

一方、近年における自動車メーカーのグローバル化や部品共用化に伴い、世界各地で入手しやすい表面処理鋼板を使用できることが要求されている。従って、従来日本で主に使用されていた製造困難な合金めっき鋼板から、製造しやすい電気亜鉛めっき鋼板や溶融亜鉛めっき鋼板への変換が図られている。

10

【0004】

これまで亜鉛めっきのみを形成したいわゆる純亜鉛めっき鋼板は、低成本で電気めっき法及び溶融めっき法のいずれでも製造することができるが、自動車車体に使用されることは希であった。この理由は、スポット溶接時に電極に多量の亜鉛が蓄積されやすく、電極の寿命が短くなる（スポット溶接性が悪い）という問題や、プレス成形時に亜鉛めっきの金型への凝着、鋼板表面のかじりやプレス割れ等が発生しプレス加工性が悪いという問題があったからである。

【0005】

このような亜鉛めっき鋼板の問題点を解決する方法として、亜鉛めっきの表面にリン酸亜鉛系皮膜を有する鋼板が提案され、欧州ではすでに使用されている。元々、欧州では製造困難な合金めっき鋼板が入手困難なことと、厚目付けの電気亜鉛めっき鋼板の製造コストが低いこと（電気コストが低い）から亜鉛めっき鋼板の使用が進んでおり、プレス金型や溶接機等も亜鉛めっき鋼板に適用可能な工夫設計がなされている。また、亜鉛めっき鋼板においても、プレス成形性改善のため、亜鉛めっきの表面にリン酸亜鉛系皮膜を有する表面処理鋼板が採用されている。

20

【0006】

なお、日本では従来から合金めっき鋼板が使用されており、この合金めっき鋼板は、通常、プレス成形性やスポット溶接性が良好であるため、亜鉛めっき鋼板で生じるようなプレス割れや溶接性の問題が生じることは極めて少ない。

しかしながら、この合金めっき鋼板用に使用されていたプレス金型を用いて亜鉛めっき鋼板をプレス加工すると、プレス割れが生じやすい。

30

【0007】

よって、割れの問題を生じること無く、亜鉛めっき鋼板をプレス加工するには、プレス金型を変更、すなわち自動車車体のデザイン設計を変更（モデルチェンジ）する以外は方法が無く、亜鉛めっき鋼板を現行のプレス金型にそのまま適用することはできないという問題点があった。

【0008】

亜鉛めっき鋼板のプレス成形性の問題を解決する方法としては、上述したように、欧州で行われているのと同様に、亜鉛めっき鋼板において、その表面にリン酸亜鉛系皮膜を形成させる方法が有用である。この方法によって、プレス成形性は大幅に改善され、かなりの部品が、従来の合金めっき鋼板で使用されていたプレス金型を変更することなく、このプレス金型を用いてプレス加工することが可能になる。

40

この理由は、リン酸亜鉛系皮膜がプレス金型と亜鉛めっきの直接接触を防ぎ、緩衝層として働くこと、加えて、リン酸亜鉛系皮膜がその結晶の隙間に油を保持できるため、プレス成形時に油がより多く供給されるためであると考えられている。

【0009】

しかしながら、リン酸亜鉛系皮膜を有する場合でも、プレス条件によっては、または同じプレス条件で行ったときであっても何がしらのわずかな変動要因によっては、しばしば亜鉛めっきで生じるようなかじりやプレス割れ等が発生する場合があるという問題があった。

50

【0010】

プレス成形性を向上するための技術としては、例えば特公平7-84673号公報に記載されているように、鋼板表面粗さRaを $2.0\mu m$ 超える範囲に制御することが有用であり、さらに、このめっき鋼板では、鮮映性を向上させるために、鋼板表面粗さの規則性を表すパラメータSを0.25以下と規定している。

しかしながら、鋼板表面粗さRaが $2.0\mu m$ 超える範囲に制御するには、鋼板を圧延するための圧延ロールの表面粗さを極めて大きくする必要がある。

【0011】

通常、圧延ロールの表面粗さは、ショットブラスト法によりダル目を付けることによって調整しているが、圧延ロールの表面粗さが極めて大きい場合には、圧延による摩耗も大きくなり、圧延ロールの表面粗さはすぐに小さくなってしまい、ロール表面の粗さ管理コントロールや、頻繁なロール替えの作業等が必要になることから実用的ではない。加えて、特公平7-84673号公報には、リン酸亜鉛系皮膜を有する亜鉛めっき鋼板のプレス成形性やプレス割れの問題についての知見、さらに、塗料密着性や塗装後耐食性については全く示されていない。10

【0012】

また、特開平11-343581号公報には、鋼板表面の粗さRaとりん酸塩皮膜量を制御することにより、プレス成形性を向上する技術が開示されている。すなわち、この公報記載によれば、りん酸塩皮膜量が多くなると潤滑性が低下するが、算術平均粗さRaが大きいときには、りん酸塩皮膜量が多い場合にも、剥離したりん酸塩皮膜（これが潤滑性を阻害する。）が凹部に補足されるために潤滑性を阻害せず、プレス成形性が向上することを見出した結果として、算術平均粗さRaとりん酸塩皮膜のりん換算付着量を規定したものである。20

【0013】

特開平11-343581号公報記載のめっき鋼板は、めっき層が比較的硬い合金めっき鋼板の場合や、めっき層が軟らかい亜鉛めっき鋼板であって鋼板表面に油が充分に塗布されている場合には、りん酸塩の油保持能力が有効に発揮されて潤滑性が良いため、プレス成形性が優れていると考えられる。

しかしながら、上記めっき鋼板は、めっき層が軟らかい性質を有しあつ無塗油状態の亜鉛めっき（合金化していないいわゆる純亜鉛めっき）鋼板の場合においても、かじりのない良好なプレス成形性を満足させるものではなく、特に高面圧でプレスされる条件下、低粘度油使用条件下（季節によっては気温によっても粘度は下がる。）、揮発性が高い油使用条件下（これも気温によっても揮発性は変化する。）などの条件もしくは条件変動によっては、部分的なかじりがひどく、全くプレスできないものもあった。30

【0014】

一方、リン酸亜鉛系皮膜を有する亜鉛めっき鋼板の表面粗さを規定した技術としては、特公平6-6793号公報に記載がある。この記載によれば、 R_{max} を $6 \sim 30\mu m$ にすることにより、塗料との密着性を改善する技術であり、リン酸亜鉛系皮膜を有する亜鉛めっき鋼板のプレス成形性については示唆や開示がない。

【0015】

以上より、上述した従来の技術は、プレス成形性、塗料密着性および塗装後耐食性の全てを満足するものではなかった。40

【0016】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、プレス成形性、塗料密着性および塗装後耐食性の全てに優れた亜鉛めっき鋼板を提供することにある。特にプレス成形時に油切れを生じるような苛酷なプレス条件であっても、優れたプレス成形性を示すリン酸亜鉛系皮膜を有する亜鉛めっき鋼板を提供することにある。

【0017】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、まず、リン酸亜鉛系皮膜を有する亜鉛めっき鋼板のプレス成形性を改善す50

るため、亜鉛めっき鋼板と亜鉛系合金めっき鋼板のプレス成形時における表面変化の違いを調査した。

【0018】

プレス成形性には、母材の材質と表面の滑り性の両方の影響を受けるが、本発明では、表面の滑り性の影響のみが現れる摺動性試験によって調査した。つまり、摺動性が優れていればプレス成形性が優れていることを意味する。

図1(a),(b)は、摺動性試験前後の亜鉛めっき鋼板の表面を、走査型電子顕微鏡によって観察したときのものであり、図2(a),(b)は、摺動性試験前後の亜鉛・ニッケル合金めっき鋼板の表面を、走査型電子顕微鏡によって観察したときのものである。

亜鉛めっき鋼板は、摺動性試験前では、図1(a)に示す表面状態であったものが、摺動性試験後には、図1(b)に示すように、表面が潰されて平らになった面積（黒い部分）が多くなっているのがわかる。一方、亜鉛・ニッケル合金めっき鋼板では、図2(a),(b)に示すように、摺動性試験前後で表面状態がほとんど変化していないのがわかる。

【0019】

亜鉛めっき鋼板と亜鉛系合金めっき鋼板とにおいて、上記のような表面状態の違いが生じる理由としては、亜鉛めっきが亜鉛系合金めっきに比べて非常に軟らかいため、亜鉛めっきの表面凹凸が潰れやすく、一方、亜鉛系合金めっきは比較的硬く、表面凹凸が潰れにくいためであると考えられる。

すなわち、リン酸亜鉛系皮膜を有する亜鉛めっき鋼板であっても、プレス条件によっては（例えはビードによる押さえがきつい等により）、局部的に高面圧条件になる部分を生じ、その部分で亜鉛めっきが潰れることにより、リン酸亜鉛系皮膜の表面に存在していた油がプレス初期に吹き出てしまい、このため、油切れ状態を発生しリン酸亜鉛系皮膜の油保持供給能力を生かせず、プレス割れに至ったものと考えた。

【0020】

そこで、本発明者らは、表面粗さが異なる種々のリン酸亜鉛系皮膜を有する亜鉛めっき鋼板のプレス成形性を評価するため、かかる亜鉛めっき鋼板の表面を溶剤脱脂した後、すなわち表面に潤滑油が全く存在しない無塗油状態で摺動性試験を行ったところ、摩擦係数 μ の値とプレス成形性に良い相関が見られた。

【0021】

すなわち、上記亜鉛めっき鋼板は、高面圧となるプレス条件の場合には、めっきの凹凸が潰れやすく油切れ状態が発生しやすいが、鋼板表面の粗さをコントロールすれば、高面圧条件でも表面の潰される面積が低減されて、鋼板と金型の接触面積が広がることによって摺動抵抗が大きくなる現象を低減することができ、加えて、表面凹凸が潰されないで残存する面積割合が多くなるため、リン酸亜鉛系皮膜の油保持供給能力を生かすことにも有効となる結果、プレス成形性が格段に向上することを見出した。

【0022】

また、本発明者らは、さらに、塗料密着性および塗装後耐食性を向上させるための検討を行ったところ、該りん酸亜鉛系皮膜中にNiおよびMnを適正量含有させることによって、塗料密着性および塗装後耐食性が飛躍的に向上することを見出し、本発明を完成させるに至ったのである。

【0023】

すなわち、本発明の要旨は以下に示す通りである。

(1) 表面にりん酸亜鉛系皮膜を有する亜鉛めっき鋼板において、該りん酸亜鉛系皮膜の付着量が $0.5\sim3.0\text{ g/m}^2$ であり、該りん酸亜鉛系皮膜が $0.3\sim1.5\text{ mass\%}$ のNiおよび $3.0\sim5.0\text{ mass\%}$ のMnを含有し、さらに、算術平均粗さRaが $1.0\sim2.0\mu\text{m}$ 、かつ10点平均粗さRzが $4.5\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とするプレス成形性、塗料密着性および塗装後耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板。

【0024】

【発明の実施の形態】

本発明の表面処理鋼板の素材としては、亜鉛めっき鋼板を用いる。なお、本発明でいう「

10

20

30

40

50

亜鉛めっき鋼板」とは、いわゆる純亜鉛めっき鋼板を意味するが、亜鉛めっき皮膜には、通常、めっき不純物として、鋼板からの溶出成分(Feその他の鋼中成分)や他の種類のめっきとセル等の設備併用による不純物の混入(Ni, Sn, Al等)を不可避的に含んでいるのが一般的であるため、これらの成分も含むものとする。

また、亜鉛めっきの形成は、電気めっき法を用いても溶融めっき法を用いてもよく、特に限定はしない。

【0025】

さらに、本発明では、亜鉛めっき上にはリン酸亜鉛系皮膜を有する。

リン酸亜鉛系皮膜の付着量は、0.5 ~ 3.0 g / m² の範囲であることが必要である。前記付着量が0.5 g / m² 未満だと、塗油状態でもリン酸亜鉛系皮膜による油保持力が充分に 10 発揮できず、また、金型と、リン酸亜鉛系皮膜表面から露出した亜鉛めっきとが直接接触するのを避けることができなくなり、リン酸亜鉛系皮膜の形成によるプレス成形性の向上効果が不十分となるからである。一方、前記付着量が3.0 g / m² よりも多いと、リン酸亜鉛系皮膜の形成に長時間を要しコストがかさむだけでなく表面の摩擦抵抗が大きくなる結果、逆にプレス成形性が劣化するからである。

【0026】

また、本発明では、プレス成形性とさらには塗料密着性および塗装後耐食性を向上させるため、リン酸亜鉛系皮膜中には0.3~1.5 mass%のNiと3.0~5.0 mass%のMnを含有することが必要である。

リン酸亜鉛系皮膜中に含有するNiとMnが、リン酸亜鉛結晶(Zn₃(PO₄)₂ · 4H₂O / Hopeite) 中にどのような形態で存在するかは明らかではないが、NiとMnを含有していても、X線回折パターンではHopeiteしか検出されないことから、NiとMnは、Znと置換する形で存在するものと考えられる。 20

【0027】

リン酸亜鉛系皮膜中のNi含有量を0.3~1.5 mass%としたのは、0.3mass%未満だと、塗料密着性や塗装後耐食性が劣るからであり、1.5mass%を超えると、コスト高になり、また、外観むらを生じやすくなるからである。

【0028】

また、リン酸亜鉛系皮膜中のMn含有量を3.0~5.0 mass%としたのは、Mnを3.0 mass%以上含有することにより、プレス成形性が向上するからであり、また、Mnを多く含有するほど、プレス成形性の向上効果は大きくなる傾向があるものの、5.0 mass%を超えて含有すると、電着塗料との密着性が劣化するからである。 30

【0029】

さらに、本発明では、上記リン酸亜鉛系皮膜を有する亜鉛めっき鋼板の表面粗さを、JIS B 0601-1994で規定された算術平均粗さRaを1.0~2.0 μmとし、かつ同様に規定された10点平均粗さRzを4.5 μm以上とすることが必要である。算術平均粗さRaを1.0~2.0 μmとしつつ10点平均粗さRzを4.5 μm以上とすることにより、プレス成形時に高面圧となって油切れを生じるような条件(無塗油条件)でも優れたプレス成形性を発揮することができる。

【0030】

表面粗さを上記した範囲に管理する手段としては、素地鋼板またはめっき鋼板の圧延時のロールをショットブラスト法その他の表面加工法によってダル加工を施したロールで圧延する方法を使用することが好ましい。 40

【0031】

算術平均粗さRaを1.0~2.0 μmとする理由としては、鋼板表面に油が充分に行き渡っている条件では、算術平均粗さRaが1.0 μm未満の場合でも充分な摺動性(プレス成形性)を示すが、鋼板表面に油が充分に行き渡っていない条件、特に無塗油条件下では、算術平均粗さRaが1.0 μm未満だと、摺動性が極めて悪くなりかじりが発生しやすくなるので、算術平均粗さRaを1.0 μm以上とした。一方、算術平均粗さRaが2.0 μmよりも大きい場合には、鋼板の表面粗さをコントロールする圧延ロールの摩耗が顕著に発生し、実用的ではな 50

いため、算術平均粗さ Ra を $2.0 \mu\text{m}$ 以下とした。

【 0 0 3 2 】

しかしながら、本発明では、算術平均粗さ Ra を上記範囲に制御した構成だけでは十分ではなく、高面圧となって油切れを生じるような条件（特に無塗油条件）では、特に、10点平均粗さ Rz がプレス成形性に大きく関係し、10点平均粗さ Rz を $4.5 \mu\text{m}$ 以上にすることがプレス加工性を向上させるのに重要であることを見出した。

【 0 0 3 3 】

すなわち、プレス成形時の面圧が高くなる場合は、亜鉛めっきの凹凸が潰されて平坦になる面積が拡大するのは容易に想像でき、実際にもこのような現象が起こっているが、油切れが生じるような条件でも、プレス金型に鋼板表面が直接接触し、滑りにくくなるため、面圧が高くなる場合と同様に亜鉛めっきの表面凹凸が潰されて平坦になる面積が拡大することがわかった。10

【 0 0 3 4 】

図3(a)～(c)は、リン酸亜鉛系皮膜を有する亜鉛めっき鋼板の摺動性試験前後の表面形状を三次元粗度計にて測定したときのプロフィール (profile) を示したものであり、図4(a)～(c)は、亜鉛 - ニッケルめっき鋼板の摺動性試験前後の表面形状を三次元粗さ計にて測定したプロフィールを示したものであり、図3(a)および図4(a)は、摺動性試験を行う前の表面形状のプロフィール、図3(b)および図4(b)は、塗油状態で摺動性試験を行った後の表面形状のプロフィール、そして、図3(c)および図4(c)は、鋼板表面の油を脱脂した無塗油状態で摺動性試験を行った後の表面形状のプロフィールである。20

【 0 0 3 5 】

亜鉛 - ニッケルめっき鋼板では、図4(a)～(c)からもわかるように、摺動性試験前後で表面形状のプロフィールはほとんど変化していない。

【 0 0 3 6 】

一方、リン酸亜鉛系皮膜を有する亜鉛めっき鋼板では、塗油状態で摺動性試験を行った場合（図3(b)）と、無塗油状態で摺動性試験を行った場合（図3(c)）とで、押付け荷重は同じであるにもかかわらず、無塗油状態では亜鉛めっきの表面凹凸が潰されて平坦になる面積が拡大することがわかった。

すなわち、リン酸亜鉛系皮膜を有する亜鉛めっき鋼板では、表面が平滑化することによって、鋼板表面とプレス金型の接触面積が増加して、摺動抵抗が大きくなる結果、プレス成形性が低下するものと考えられる。30

【 0 0 3 7 】

ここで、図3(c)から、表面凹凸が潰されないで凹部になっている部分がある程度残っていることがわかるが、この部分では、実際のプレス成形ではまだ油が完全に吹き出さずに残っており、高面圧条件での油切れ防止に寄与しているものと考えられる。

【 0 0 3 8 】

これらのことから、本発明者らは、プレス成形時に、表面が平滑化する面積を低減することが、無塗油状態になった場合でも摺動抵抗そのものを低下させることになること、さらには、油保持部を多く残存させて無塗油状態を引き起こしにくい表面形状にすることが有效であると考えた。40

【 0 0 3 9 】

また、プレス油が充分に表面に付着した場合、算術平均粗さ Ra をコントロールすることが、安定して優れたプレス成形性を發揮するには有効である。これは、算術平均粗さ Ra は、下記に示す（1）式に基づく計算式から求められる値であり、平均線からの積分値によって求められるため、算術平均粗さ Ra の値が大きいことは、すなわち油保持量が多いことを意味するからである。

【 0 0 4 0 】

【 数 1 】

$$R_a = \frac{1}{\ell} \int_0^\ell |f(x)| dx, \quad \text{但し、}\ell\text{は基準長さ (mm) とする。}$$

【0041】

ところが、無塗油状態でのプレス成形性は、りん酸亜鉛皮膜を有するめっき鋼板でも、めっき種類によって大きく異なること、特に亜鉛めっき（合金化していないいわゆる純亜鉛めっき）の場合には、従来、塗油条件下では有効であった算術平均粗さRaをコントロールするだけでは、かじりの発生は抑えられないが、本発明では、算術平均粗さRaに加えて、さらに、10点平均粗さRzをコントロールすることによって、初めて無塗油条件下での表面の平滑化を抑え、かじりの発生の無い優れたプレス成形性を有する亜鉛めっき鋼板が得られることを見出した。10

【0042】

図5(a)～(e)は、リン酸亜鉛系皮膜を有する亜鉛めっき鋼板の種々の表面形状を模式的に表わしたものである。

図5(a)に示す表面形状は、図5(b)に示す表面形状の1/2程度の算術平均粗さRaであり、10点平均粗さRzが両者でほぼ同じであるが、無塗油での摺動性を調べたところ、両者で摺動性に大きな差は認められなかった。

一方、図5(c)に示す表面形状は、図5(b)に示す表面形状とほぼ同じ算術平均粗さRaであり、10点平均粗さRzが2倍であるが、無塗油での摺動性を調べたところ、無塗油での表面の平滑化が少なく、図5(b)に示す表面形状に比べて、優れた摺動性を發揮する。20

また、図5(e)に示す表面形状は、図5(d)に示す表面形状とほぼ同じ算術平均粗さRaであり、10点平均粗さRzが2倍であるが、無塗油での摺動性を調べたところ、無塗油での表面の平滑化が少なく、無塗油での摺動性に優れる。

つまり、10点平均粗さRzが大きいことが、プレス成形性に極めて重要であることを見出した。

【0043】

図6は、算術平均粗さRaと10点平均粗さRzが異なる種々のリン酸亜鉛系皮膜（付着量：1.0 g/m²、Ni含有量：0.7mass%、Mn含有量：3.5mass%）を有する亜鉛めっき鋼板を作製し、これらの亜鉛めっき鋼板において、無塗油で摺動性試験を行い、摺動性を評価したときの結果を示したものである。なお、摺動性の判定基準は、後述する実施例の記載と同じ基準で行った。30

【0044】

図6の結果から、算術平均粗さRaが1.0～2.0 μmの範囲でかつ10点平均粗さRzが4.5 μm以上であるとき、無塗油条件下における摺動性が改善されていることがわかる。

10点平均粗さRzを4.5 μm以上と大きくする手段としては、調質圧延ロールの粗さパターンを制御することが有用であり、この場合、意図的に図5(c)あるいは図5(e)に示す表面形状になるようにダル目をつける必要がある。例えば、調質圧延ロールの粗さパターンを放電加工やレーザー加工で制御する場合には、ダル目の形状が決まっているので制御が容易である点で有利である。また、調質圧延ロールの粗さパターンをショット加工で制御する場合には、図5(c)に示す表面形状になるように、ショット材の形状を変える方法や、図5(e)に示す表面形状になるように、ショット材の大きさを変える等によって制御すればよい。40

【0045】

上述したところは、この発明の実施形態の一例を示したにすぎず、請求の範囲において種々の変更を加えることができる。

【0046】

【実施例】

次に、この発明の実施例について説明する。

表面粗さの異なる冷延鋼板に電気亜鉛めっきを施すことによって種々の亜鉛めっき鋼板を50

作製するか、または、冷延鋼板に溶融亜鉛めっきを施した後、スキンパス圧延を行うことによって表面粗さの異なる種々の亜鉛めっき鋼板を作製した。その後、各亜鉛めっき鋼板上に、表1に示す浴組成のリン酸亜鉛系処理液でリン酸亜鉛系皮膜を形成し、以下に示す試験方法によって性能を評価した。

比較のため、従来の電気亜鉛・ニッケル合金めっき鋼板（比較例6）についても併せて作製し、同様に性能を評価した。

【0047】

【表1】

PO ₄ (g/l)	5~30
Zn (g/l)	0.5~5
Ni (g/l)	0.1~10
Mn (g/l)	0~5
NO ₃ (g/l)	1~30

10

【0048】

以下に試験方法を示す。

〔平面摺動性〕

塗油での摩擦係数の測定

作製した上記鋼板から採取した長さ300mmおよび幅20mmの試験片について、その表面を溶剤脱脂後、防錆油（出光興産製Z5）を1.5g/m²で塗布した後、以下に示す条件にて、平面摺動性試験を行い、摩擦係数μを測定した。

ダイ形状 : 10mmL×20mmWの長平面

押し付け荷重 : 24.5N/mm²

引抜き速度 : 1000mm/分

30

摺動長さ : 100mm

試験温度 : 室温

【0049】

無塗油での摩擦係数の測定

作製した上記鋼板から採取した長さ300mmおよび幅20mmの試験片について、その表面を溶剤脱脂後、そのまま塗油しない以外は塗油した場合と同じ条件で平面摺動性試験を行い、摩擦係数μを測定し、以下に示す判定基準にて評価した。

摩擦係数μの判定基準

: μが0.2未満の場合、

: μが0.2以上、0.3未満の場合、

: μが0.3以上、0.4未満の場合、

× : μが0.4以上、または試験片破断によりμ測定不能の場合

40

【0050】

無塗油でのかじりの発生状況の観察

また、無塗油の摺動性試験では、さらにかじりの発生状況についても目視観察し、以下の基準にて判定した。

: かじり無し、

: かじり発生少、

× : かじり発生大

【0051】

50

〔繰り返し摺動性〕

作製した上記鋼板から採取した長さ300mmおよび幅20mmの試験片について、その表面を溶剤脱脂後、防錆油（出光興産製Z5）を 1.5 g / m^2 で塗布した後、以下の条件にて繰り返し摺動性試験を行い、かじりが発生するまでの回数を調べ、繰り返し摺動性を、5回以上の場合を「」、三回以上5回未満の場合を「」、そして、3回未満の場合を「×」として評価した。

ダイ形状：両面凸型（凸R:20mm）

押し付け荷重：7.84 kN

引抜き速度：1000 mm / 分

摺動長さ：100mm

試験温度：室温

10

【0052】

〔調達性〕

調達性は、製造の容易さを調査し、製造が容易な場合を「」、製造が困難な場合を「×」として評価した。

【0053】

〔塗料密着性〕

塗料密着性は、耐水二次密着性試験により評価した。

作製した上記各鋼板は、自動車車体製造工程に準じて、通常のアルカリ脱脂、次いで表面調整を行ったのち、りん酸塩処理液SD2500（日本ペイント（株）社製）に2分間浸漬した。その後、日本ペイント（株）社製のV20電着塗料（浴温：28~30℃）を用いて電着電圧250 V、180秒間通電して電着塗装を施し、165℃で20分間焼き付けし電着塗膜（膜厚：20μm）を形成した。次いで、自動車用中塗り塗装OT0-870H（日本ペイント（株）社製）と自動車用上塗り塗装OT0650（日本ペイント（株）製）をそれぞれ40μmの厚さで塗布し、50℃の純水に10日間浸漬したのち取り出し、直ちに2mm幅のナイフによるクロスカットを入れた後、碁盤目テープを用いた剥離試験を行い、塗膜の剥離状況を観察した。そして、剥離試験後の塗膜残存率が95~100%である場合を良「○」、同塗膜残存率が85%以上95%未満である場合を可「」および同塗膜残存率が85%未満を不可「×」として評価した。

20

【0054】

30

〔塗装後耐食性〕

作製した上記各鋼板は、自動車車体製造工程に準じて、通常のアルカリ脱脂、次いで表面調整を行ったのち、りん酸塩処理液SD2500（日本ペイント（株）社製）に2分間浸漬した。その後、日本ペイント（株）社製のV20電着塗料（浴温：28~30℃）を用いて電着電圧250 V、180秒間通電して電着塗装を施し、165℃で20分間焼き付けし電着塗膜（膜厚：15μm）を形成して、供試材とした。電着塗装後のサンプルは、ナイフによるクロスカットを入れた後、下記に示すサイクル条件で複合サイクル腐食試験を行い、下記に示す膨れ幅と板厚減少量を測定することによって塗装後耐食性を評価した。尚、電着塗装後耐食性は、Znめっき量の影響も大きいので、本試験に際しては全てZnめっきの付着量が40 g/m²のものを作製して評価した。

40

【0055】

サイクル条件

塩水噴霧（35℃，6h） 乾燥（50℃，3h） 湿潤（50℃，14h） 放置（35℃，1h）

【0056】

膨れ幅による塗装後耐食性の評価方法

上記サイクル条件で30サイクルの複合サイクル腐食試験を行った後に各供試材を取り出し、クロスカット部からの片側膨れ幅を最大から5点測定し、平均値を膨れ幅とし、この膨れ幅が、0mm以上、6mm未満の場合を「」、6mm以上、10mm未満の場合を「」、そして10mm以上の場合を「×」として評価した。

【0057】

50

板厚減少量による塗装後耐食性の評価方法

上記サイクル条件で90サイクルの複合サイクル腐食試験を行った後に各供試材を取り出し、電着塗膜を剥離した後、最大腐食深さを測定し、この測定した最大腐食深さの値が、0mm以上、0.1mm未満の場合を「」、0.1mm以上、0.3mm未満の場合を「」、そして、0.3mm以上の場合を「x」として評価した。

【0058】

表2にこれらの評価結果を示す。

【0059】

【表2】

	Znめつき		リン酸亜鉛系皮膜				平面摺動性				塗装後食性			
	ノブの種類	付着量 (g/m ²)	付着量 (g/m ²)	Mn量 (mass%)	Mn量 (mass%)	Ra (μm)	Rz (μm)	塗油時摩擦係数 μ	無塗油時摩擦係数 μ	無塗油時の厚じり状況	繰り返し摺動性	素材調達性	塗料密着性	塗装耐久性
実施例1	電気Znめっき	54	0.5	0.7	3.5	1.3	6.0	0.121	0	○	○	○	○	○
実施例2	電気Znめっき	20	1.0	0.7	3.5	1.3	6.0	0.125	0	○	○	○	○	○
実施例3	電気Znめっき	30	1.0	1.3	5.0	1.5	5.0	0.125	0	○	○	○	○	○
実施例4	電気Znめっき	40	1.0	1.0	4.2	1.8	7.0	0.118	0	○	○	○	○	○
実施例5	電気Znめっき	30	2.5	0.7	3.5	1.0	6.0	0.128	0	○	○	○	○	○
実施例6	溶融Znめっき	55	1.0	0.7	3.5	1.3	6.0	0.135	0	○	○	○	○	○
実施例7	溶融Znめっき	40	2.0	1.5	4.2	1.8	7.0	0.141	0	○	○	○	○	○
比較例1	電気Znめっき	40	-	-	-	1.3	6.0	0.196	×	×	○	○	○	○
比較例2	電気Znめっき	50	1.0	0.7	2.0	0.7	5.0	0.135	△	△	△	○	○	○
比較例3	電気Znめっき	40	2.0	1.0	3.5	1.3	3.5	0.131	×	△	△	○	○	○
比較例4	電気Znめっき	30	1.5	0.2	6.0	1.3	6.0	0.112	○	○	○	×	×	×
比較例5	電気Zn-Niめっき	50	1.3	0.7	1.0	1.0	5.0	0.128	△	△	△	○	○	○
比較例6	電気Zn-Niめっき	20	-	-	-	0.8	3.6	0.131	○	○	○	×	○	○

【0060】

表2に示す評価結果から明らかなように、実施例はいずれも、平面摺動性および繰り返し摺動性に優れているとともに、塗料密着性や塗装後耐食性についても優れており、特に、無塗油の場合であっても、亜鉛・ニッケル合金めっき鋼板と同等の優れたプレス成形性を有することがわかる。

【0061】

【発明の効果】

本発明によって、プレス成形性、塗料密着性および塗装後耐食性の全てに優れた亜鉛めっき鋼板、主に自動車車体用鋼板や家電用鋼板として供される表面処理鋼板の提供が可能になった。

特に、本発明の亜鉛めっき鋼板は、プレス成形時に油切れを生じるような苛酷なプレス条件下であっても、優れたプレス成形性を有するため、これまで適用できなかった高面圧となるような難成形部品の材料に対しても適用できるようになった点で大きな意義がある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 亜鉛めっき鋼板の表面を走査型電子顕微鏡によって観察したときの図面代用写真であり、(a)は摺動性試験前の表面、(b)は摺動性試験後の表面を示す。

【図 2】 亜鉛 - ニッケル合金めっき鋼板の表面を走査型電子顕微鏡によって観察したときの図面代用写真であり、(a)は摺動性試験前の表面、(b)は摺動性試験後の表面を示す。

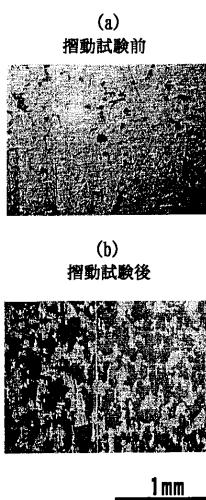
【図 3】 リン酸亜鉛系皮膜を有する亜鉛めっき鋼板の表面三次元プロフィールを示す図であり、(a)は摺動性試験前、(b)は摺動性試験後（塗油状態）、および(c) 摺動性試験後（無塗油状態）を示す。

【図 4】 亜鉛 - ニッケル合金めっき鋼板の表面三次元プロフィールを示す図であり、(a)は摺動性試験前、(b)は摺動性試験後（塗油状態）、および(c) 摺動性試験後（無塗油状態）を示す。

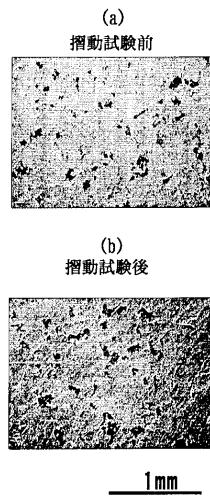
【図 5】 (a) ~ (e)は、リン酸亜鉛系皮膜を有する亜鉛めっき鋼板の種々の表面形状を模式的に表わしたものである。

【図 6】 算術平均粗さRaと10点平均粗さRzが異なる種々のリン酸亜鉛系皮膜を有する亜鉛めっき鋼板を作製し、無塗油で摺動性試験を行ったときの算術平均粗さRaと10点平均粗さRzとが摺動性に及ぼす影響を示した図である。

【図 1】



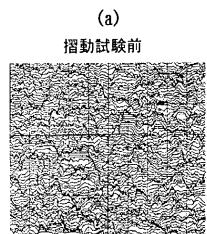
【図 2】



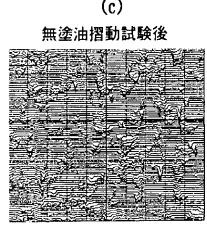
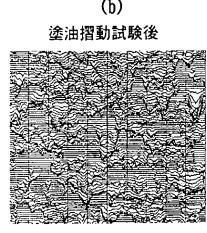
10

20

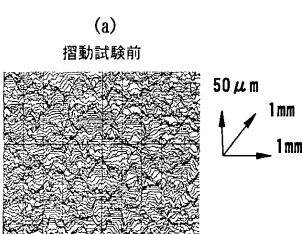
【図3】



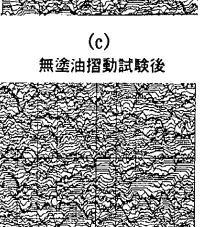
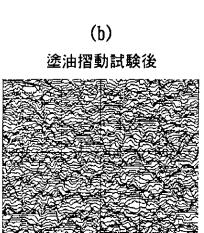
50 μm
1mm
1mm



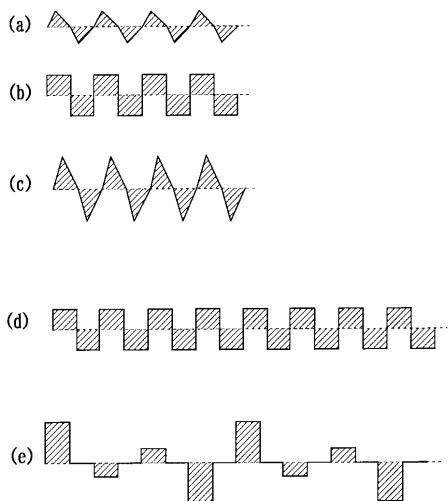
【図4】



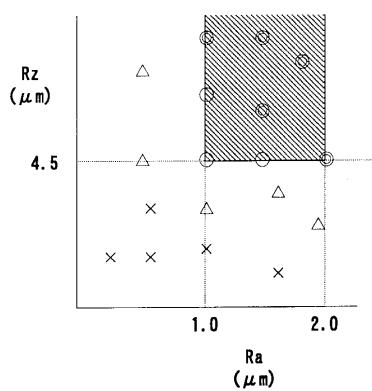
50 μm
1mm
1mm



【図5】



【図6】



フロントページの続き

審査官 真々田 忠博

(56)参考文献 特開平07-138764(JP,A)
特開2001-011646(JP,A)
特開昭63-033591(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 22/00-22/86