

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-53403

(P2010-53403A)

(43) 公開日 平成22年3月11日(2010.3.11)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 2 3 C 22/78 (2006.01)	C 2 3 C 22/78	4 K O 2 6
C 2 3 C 22/33 (2006.01)	C 2 3 C 22/33	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2008-219796 (P2008-219796)	(71) 出願人	000006655
(22) 出願日	平成20年8月28日 (2008. 8. 28)		新日本製鐵株式会社
			東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
		(74) 代理人	100113918
			弁理士 亀松 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐黒変性と耐食性に優れためっき鋼材

(57) 【要約】

【課題】耐黒変性と耐食性を両立しためっき鋼材を提供すること。

【解決手段】本発明のめっき鋼材は、鋼板の少なくとも片面に亜鉛を含むめっき層を有し、その上にコバルト化合物とシランカップリング剤を含む一次処理層と、クロム化合物及びリン化合物を含む二次処理層を有する耐黒変性と耐食性に優れためっき鋼材であり、さらに本発明においては、一次処理層のコバルト化合物の付着量がコバルト換算で $0.1 \sim 2.5 \text{ mg/m}^2$ 、シランカップリング剤付着量がシリコン換算で $2 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 、二次処理層のクロム化合物の付着量がクロム換算で $5 \sim 75 \text{ mg/m}^2$ 、リン化合物の付着量がリン換算で $2 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ であることが、耐黒変性と耐食性の両立を向上させるために好ましい。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

鋼板の少なくとも片面に亜鉛を含むめっき層を有し、その上にコバルト化合物とシランカップリング剤を含む一次処理層と、クロム化合物及びリン化合物を含む二次処理層を有することを特徴とする、耐黒変性と耐食性に優れためっき鋼材。

【請求項 2】

一次処理層のコバルト化合物の付着量がコバルト換算で $0.1 \sim 2.5 \text{ mg/m}^2$ 、シランカップリング剤付着量がシリコン換算で $2 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 、二次処理層のクロム化合物の付着量がクロム換算で $5 \sim 75 \text{ mg/m}^2$ 、リン化合物の付着量がリン換算で $2 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ であることを特徴とする、請求項 1 記載の耐黒変性と耐食性に優れためっき鋼材。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、プレスやロールフォームなど成形加工を施して使用するめっき鋼材において、優れた耐黒変性と耐食性を付与した皮膜処理めっき鋼材に関する。さらに詳しくは、めっき鋼を素材とする屋根や壁等の建築部材、あるいは自動車、機械、家電製品等の部材として使用されるような成形加工品に、あるいはシートコイルに、優れた耐黒変性と耐食性を付与することができるめっき鋼材に関する。

【背景技術】

20

【0002】

めっき鋼材は、めっき層金属材料が有する高い防蝕機能により、建材、自動車、家電製品等の部材として広く用いられている。特に亜鉛を含むめっき層を有する場合、鉄に対する犠牲防食効果によって高い防錆能力を発揮できることが広く知られている。

【0003】

ところが、大気中に含まれる塩分等の電解質や、高温多湿環境下において存在する酸素及び水分によって、めっき層中の亜鉛などが酸化されて、酸化亜鉛や炭酸亜鉛などを主成分とする白錆となって腐食する場合がある。

【0004】

また、高温多湿で特定の環境下においては、めっき層の表層の酸化被膜が成長して光の屈折が変わり、鋼材が黒く変色して見える黒変が起こる場合がある。

30

【0005】

いずれの現象もめっき層金属材料の劣化に起因するものであり、前記した様々な製品として組み込まれたときの品質、意匠性という観点から問題視される場合がある。

【0006】

めっき鋼材の腐食を防止する手段として、従来からクロム酸クロメート、リン酸クロメート等のクロムを含有する処理液をめっき鋼材に塗布する表面処理が広く用いられてきた。これにより、クロメート皮膜をめっき鋼材の表面に形成させ、加工や傷などによる損傷を受けても優れた耐食性をめっき鋼材に付与することが出来る。しかしながら、この場合、黒変を抑制する十分な効果は得ることが出来なかった。

40

【0007】

黒変を抑制する手法としては、コバルトやニッケル等を含む酸性水溶液をめっき鋼材の表面に塗布後に水洗して、めっき層中の金属活性点で置換反応を生じさせて、その後クロメート処理を施すことにより、耐黒変性を向上させる技術が知られている（例えば、特許文献 1、特許文献 2）。しかしながら、この場合は、めっき鋼材の耐食性が低下するため、耐黒変性と耐食性を両立することが出来なかった。

【0008】

【特許文献 1】 特公平 3 - 49982 号公報

【特許文献 2】 特開昭 59 - 177381 号公報

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】**【0009】**

このように、耐黒変性と耐食性の両方に優れためっき鋼材は、これまで知られていなかった。

本発明は、耐黒変性と耐食性の両方に優れることにより、様々な用途において好適に用いることができるめっき鋼材の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0010】**

前記課題を解決する手段について鋭意検討した結果、従来技術の黒変抑制手法においてめっき層金属の活性点に置換反応させたコバルトが耐食性を劣化させる原因であることを明らかにし、コバルトを保護するシランカップリング剤成分を導入することによって、耐食性と耐黒変性の両立が得られることを見出し、本発明の完成に至った。

10

【0011】

すなわち、本発明は、鋼板の少なくとも片面に亜鉛を含むめっき層を有し、その上にコバルト化合物とシランカップリング剤を含む一次処理層と、クロム化合物及びリン化合物を含む二次処理層を有することを特徴とする、耐黒変性と耐食性に優れためっき鋼材に関する。

【0012】

さらに本発明においては、一次処理層のコバルト化合物の付着量がコバルト換算で0.1~2.5mg/m²、シランカップリング剤付着量がシリコン換算で2~100mg/m²、二次処理層のクロム化合物の付着量がクロム換算で5~75mg/m²、リン化合物の付着量がリン換算で2~30mg/m²であることが、耐黒変性と耐食性の両立を向上させるために好ましい。

20

【発明の効果】**【0013】**

本発明によれば、様々な環境での使用に適した、耐黒変性と耐食性の両方に優れためっき鋼材の提供が可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】**【0014】**

以下に本発明のめっき鋼材を構成する各構成要素について記載する。

30

本発明のめっき鋼材において使用するめっき層は、特に限定されるものではなく、例えば、溶融めっき法、電気めっき法、蒸着めっき法、分散めっき法、真空めっき法等のいずれで形成したものでも構わない。溶融めっき層の製造方法としては、フラックス法、ゼンジミア法や、Ni等のプレめっきを施して濡れ性を確保する方法等があるが、いずれを用いても構わない。

【0015】

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

【0016】

めっき層の組成についても特に限定されるものではないが、めっき層にZnを含むめっき鋼材で本発明の化成処理は特に有効である。なお亜鉛系めっき鋼材のめっき層の合金成分として、Al、Mg、Si、Ti、Ni、Feなどを含有していても構わない。

40

【0017】

めっき層を形成する鋼材としては、特に限定されることなく、例えば、炭素鋼、ステンレス鋼、含Si鋼、含Al鋼、含Mn鋼などを用いることができる。

【0018】

一次処理層中のコバルト化合物としては、特に限定されるものではないが、例えば、炭酸コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、酢酸コバルトなどを使用できる。コバルト化合物のコバルト換算付着量は、0.1~2.5mg/m²が耐黒変性と耐食性の両立に好

50

適である。コバルト換算付着量が 0.1 mg/m^2 未満の場合は、十分な耐黒変性が得られないことがある。コバルト換算付着量が 2.5 mg/m^2 よりも大きい場合は、耐食性が低下することがある。コバルト化合物のコバルト換算付着量は、より好適には $0.5 \sim 2.5 \text{ mg/m}^2$ 、最も好適には $0.5 \sim 2.0 \text{ mg/m}^2$ である。

【0019】

一次処理層中のシランカップリング剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどを例示することが出来る。シランカップリング剤のシリコン換算付着量は $2 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ が好適である。シリコン換算付着量が 2 mg/m^2 未満の場合は十分な耐食性が得られず、 100 mg/m^2 よりも大きな場合は耐黒変性が悪化する場合がある。より好適には、シランカップリング剤のシリコン換算付着量は $15 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 、最も好適には $25 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ である。

10

【0020】

めっき鋼材の黒変現象の機構は明確でないが、高温多湿で特定の環境下において、めっき層の表層の酸化皮膜が成長して光の屈折が変わり、鋼材が黒く変色して見える現象を指す。この際、微量の貴な金属（コバルトなど）又はその酸化物をめっき層の表層に分散して担持させると、酸化皮膜の厚みが不均一になり、黒く変色して見えなくなる。

しかしながら、貴な金属をめっき層の表層に担持した場合、周りのめっき層金属（特に亜鉛）の犠牲防食効果によって、めっき層金属の溶解が促進され、その結果、耐食性が劣る傾向にある。

20

本発明によれば、シランカップリング剤を用いて、貴な金属であるコバルトに配位、吸着させて、コバルトが水和しにくくなる環境とし、その結果、めっき層の犠牲防食機能を抑制することによって、耐食性を高めることができる。

【0021】

二次処理層中のクロム化合物としては、特に限定するものではないが、クロム酸塩や酸化クロムなどを使用することができる。例えば、クロム酸カリウム、二クロム酸カリウム、クロム酸亜鉛、三酸化クロム、クロム酸ストロンチウムなどが挙げられる。クロム化合物のクロム換算付着量としては、 $5 \sim 75 \text{ mg/m}^2$ であることが好適である。クロム換算付着量が 5 mg/m^2 未満では十分な耐食性が得られず、 75 mg/m^2 よりも大きい場合は耐黒変性が悪化する場合がある。より好適には、クロム化合物のクロム換算付着量は $10 \sim 75 \text{ mg/m}^2$ 、最も好適には $25 \sim 75 \text{ mg/m}^2$ である。

30

【0022】

二次処理層中のリン化合物としては、特に限定されるものではないが、リン酸及びそのアンモニウム塩などを使用できる。例えば、オルトリン酸、ピロリン酸、メタリン酸、ポリリン酸、フィチン酸、ホスホン酸、リン酸アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウムなどが挙げられる。リン化合物のリン換算付着量は、 $2 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ であることが好適である。リン換算付着量が 2 mg/m^2 未満の場合は十分な耐食性が得られず、 30 mg/m^2 よりも大きな場合は耐黒変性が低下する場合がある。より好適には、リン化合物のリン換算付着量は $5 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ 、最も好適には $10 \sim 30 \text{ mg/m}^2$ である。

40

【0023】

本発明のめっき鋼材においては、一次又は二次処理層の被膜成分を含む水溶液（処理液）を、めっき鋼材の表面に塗布、加熱乾燥する化成処理により、一次処理層と二次処理層を形成することができる。

【0024】

処理液を塗布する被覆方法としては、特に限定するものでなく、スプレー法、浸漬法、ロールコート法、シャワーリンガー法、エアナイフ法等いずれの方法も可能である。

【0025】

めっき鋼材に塗布した処理液は、到達板温で $40 \sim 200$ の範囲で加熱乾燥するこ

50

とが好ましい。加熱方法については特に限定するものではなく、熱風、直火、誘導加熱、赤外、電気炉等、いずれの方法でも可能である。

【0026】

本発明においては、めっき鋼材の表面への濡れ性を向上させるために、形成する処理層の本来の性能を損なわない範囲で、処理液に界面活性剤や有機溶剤などを添加しても構わない。必要に応じて、消泡剤を添加しても構わない。

【0027】

また、加工時の傷付きや磨耗の防止を目的として、二硫化モリブデン、グラファイト、二硫化タングステン、窒化ホウ素、フッ化黒鉛、フッ化セリウム、メラミンシアヌレート、フッ素樹脂系ワックス、ポリオレフィン系ワックス、コロイダルシリカ、気相シリカ等の潤滑剤、充填剤を添加することが可能である。

10

【実施例】

【0028】

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

【0029】

一次処理層と二次処理層のおおのの化成処理皮膜は、皮膜成分を脱イオン水で任意に希釈調整した処理液を、所定の乾燥皮膜量が得られるようにロールコーターにてめっき鋼材の表面に塗布し、直ちに熱風乾燥機を用いて到達板温が80℃になるように加熱乾燥して作製した。

20

【0030】

表1に、作製した一次処理層と二次処理層からなる複合皮膜のコバルト化合物、シランカップリング剤、クロム化合物及びリン化合物の組成比を示す。なお、処理液に用いた化合物は以下に示す記号のとおりである。

コバルト化合物：	A 1：炭酸コバルト
	A 2：硝酸コバルト
シランカップリング剤：	B 1：3-アミノプロピルトリメトキシシラン
	B 2：3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
クロム化合物：	C 1：二クロム酸カリウム
	C 2：三酸化クロム
リン化合物：	D 1：リン酸アンモニウム
	D 2：リン酸ナトリウム

30

【0031】

表2に、作製した試験片の処理条件と試験評価結果を示す。なお、使用しためっき鋼材の記号は以下のとおりである。

M 1：	熔融Znめっき（めっき付着量 90 mg/m ² ）
M 2：	熔融11%Al-3%Mg-0.2%Si-Znめっき （めっき付着量 90 mg/m ² ）

【0032】

以下に、評価項目及び試験方法を示す。

40

(1) 耐食性

JIS Z 2371に準拠する塩水噴霧試験を、240時間まで実施した。塩水噴霧試験後の白錆発生面積率にて判定した。耐食性の評価基準を以下に示す。とを合格とした。

- ：白錆0%
- △：白錆0%を超えて5%以下
- ：白錆5%を超えて30%以下
- ×：白錆30%を超える

【0033】

(2) 耐黒変性

50

恒温恒湿試験を使用して、70 × RH 85%の雰囲気下で試験片を144時間静置した後の外観を目視観察した。耐黒変性の評価基準を以下に示す。 と を合格とした。

：全く変化なし

：殆ど変化が認められない。

：若干変色が認められる。

×：明らかな変色が認められる

【0034】

表2に示すように、本発明条件による化成処理皮膜（一次処理層及び二次処理層からなる複合皮膜）を形成しためっき鋼材は、耐黒変性及び耐食性のいずれも良好な性能を有していることが明確である。

それに対して、比較条件のめっき鋼材では、耐黒変性及び耐食性の両方の性能を満足し得るものはなかった。

【0035】

【表 1】

表 1 一次処理層と二次処理層の組成 (付着量は mg/m² 単位)

化成処理	一次処理層の組成				二次処理層の組成				備考
	コバルト化合物		シソカップリング剤		クロム化合物		リン化合物		
	種類	付着量	種類	付着量	種類	付着量	種類	付着量	
化成処理01	A1	0.1	B1	25	C1	25	D1	10	本発明条件
化成処理02	A1	0.5	B1	25	C1	25	D1	10	本発明条件
化成処理03	A1	2	B1	25	C1	25	D1	10	本発明条件
化成処理04	A1	2.5	B1	25	C1	25	D1	10	本発明条件
化成処理05	A1	0.5	B1	2	C1	25	D1	10	本発明条件
化成処理06	A1	0.5	B1	10	C1	25	D1	10	本発明条件
化成処理07	A1	0.5	B1	75	C1	25	D1	10	本発明条件
化成処理08	A1	0.5	B1	100	C1	25	D1	10	本発明条件
化成処理09	A1	0.5	B1	25	C1	5	D1	10	本発明条件
化成処理10	A1	0.5	B1	25	C1	10	D1	10	本発明条件
化成処理11	A1	0.5	B1	25	C1	50	D1	10	本発明条件
化成処理12	A1	0.5	B1	25	C1	75	D1	10	本発明条件
化成処理13	A1	0.5	B1	25	C1	25	D1	2	本発明条件
化成処理14	A1	0.5	B1	25	C1	25	D1	5	本発明条件
化成処理15	A1	0.5	B1	25	C1	25	D1	20	本発明条件
化成処理16	A1	0.5	B1	25	C1	25	D1	30	本発明条件
化成処理17	A2	0.5	B1	25	C1	25	D1	10	本発明条件
化成処理18	A1	0.5	B2	25	C1	25	D1	10	本発明条件
化成処理19	A1	0.5	B1	25	C2	25	D1	10	本発明条件
化成処理20	A1	0.5	B1	25	C1	25	D2	10	本発明条件
化成処理21	A1	0.05	B1	25	C1	25	D1	10	比較条件
化成処理22	A1	3	B1	25	C1	25	D1	10	比較条件
化成処理23	A1	0.5	B1	1	C1	25	D1	10	比較条件
化成処理24	A1	0.5	B1	120	C1	25	D1	10	比較条件
化成処理25	A1	0.5	B1	25	C1	2.5	D1	10	比較条件
化成処理26	A1	0.5	B1	25	C1	100	D1	10	比較条件
化成処理27	A1	0.5	B1	25	C1	25	D1	1	比較条件
化成処理28	A1	0.5	B1	25	C1	25	D1	50	比較条件
化成処理29	—	0	B1	25	C1	25	D1	10	比較条件
化成処理30	A1	0.5	—	0	C1	25	D1	10	比較条件
化成処理31	A1	0.5	B1	25	—	0	—	0	比較条件
化成処理32	A1	0.5	B1	25	C1	25	—	0	比較条件

【表 2】

表 2 処理条件及び評価結果

例	処理条件		耐黒変性	耐食性	備考
	めっき鋼材	化成処理			
実施例01	M1	化成処理02	◎	◎	本発明条件
実施例02	M2	化成処理01	○	◎	本発明条件
実施例03	M2	化成処理02	◎	◎	本発明条件
実施例04	M2	化成処理03	◎	◎	本発明条件
実施例05	M2	化成処理04	◎	◎	本発明条件
実施例06	M2	化成処理05	◎	○	本発明条件
実施例07	M2	化成処理06	◎	◎	本発明条件
実施例08	M2	化成処理07	◎	◎	本発明条件
実施例09	M2	化成処理08	◎	◎	本発明条件
実施例10	M2	化成処理09	◎	○	本発明条件
実施例11	M2	化成処理10	◎	◎	本発明条件
実施例12	M2	化成処理11	◎	◎	本発明条件
実施例13	M2	化成処理12	◎	◎	本発明条件
実施例14	M2	化成処理13	◎	○	本発明条件
実施例15	M2	化成処理14	◎	◎	本発明条件
実施例16	M2	化成処理15	◎	◎	本発明条件
実施例17	M2	化成処理16	◎	◎	本発明条件
実施例18	M2	化成処理17	◎	◎	本発明条件
実施例19	M2	化成処理18	◎	◎	本発明条件
実施例20	M2	化成処理19	◎	◎	本発明条件
実施例21	M2	化成処理20	◎	◎	本発明条件
比較例1	M2	化成処理21	△	◎	比較条件
比較例2	M2	化成処理22	◎	△	比較条件
比較例3	M2	化成処理23	◎	△	比較条件
比較例4	M2	化成処理24	△	◎	比較条件
比較例5	M2	化成処理25	◎	△	比較条件
比較例6	M2	化成処理26	△	◎	比較条件
比較例7	M2	化成処理27	◎	△	比較条件
比較例8	M2	化成処理28	△	◎	比較条件
比較例9	M2	化成処理29	×	◎	比較条件
比較例10	M2	化成処理30	◎	×	比較条件
比較例11	M2	化成処理31	◎	×	比較条件
比較例12	M2	化成処理32	◎	×	比較条件

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 木全 芳夫
東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新日本製鐵株式会社内
- (72)発明者 圓山 勝俊
東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新日本製鐵株式会社内
- (72)発明者 末宗 義広
東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新日本製鐵株式会社内
- (72)発明者 大橋 徹
東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新日本製鐵株式会社内
- Fターム(参考) 4K026 AA07 AA13 AA22 BA07 BB08 CA16 CA20 CA23 EA06