(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3932823号

(P3932823)

(45)発行日　平成19年6月20日(2007.6.20)　(24)登録日　平成19年3月30日(2007.3.30)

(51)Int.Cl.		F I		
B32B 15/18	(2006.01)	B32B	15/18	
B05D 7/14	(2006.01)	B05D	7/14	L
B05D 7/24	(2006.01)	B05D	7/24	301Q
B32B 15/08	(2006.01)	B05D	7/24	302B
C23C 22/62	(2006.01)	B32B	15/08	G

請求項の数 2　(全 16 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2001-111545 (P2001-111545)
(22)出願日　平成13年4月10日 (2001.4.10)
(65)公開番号　特開2002-307613 (P2002-307613A)
(43)公開日　平成14年10月23日 (2002.10.23)
審査請求日　平成15年6月16日 (2003.6.16)

(73)特許権者　000002118
住友金属工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜４丁目５番３３号
(73)特許権者　000213840
朝日化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区高麗橋四丁目６番１７号
(74)代理人　100081352
弁理士　広瀬　章一
(72)発明者　川西　義博
茨城県鹿嶋市大字光３番地　住友金属工業株式会社鹿島製鉄所内

審査官　佐藤　健史

最終頁に続く

(54)【発明の名称】化成処理性、接着性に優れた潤滑処理鋼板

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

リチウムシリケートを皮膜成分としてこれにワックス類と金属石鹸とからなる潤滑剤が配合されて構成される潤滑皮膜を備えた潤滑処理鋼板であって、前記リチウムシリケート量中のＬｉ分が、Ｌｉ／Ｓｉ（原子比）＝０．４～０．７であり、かつ、潤滑剤が質量比で、潤滑剤総質量／リチウムシリケート質量＝０．２５～２．０であり、金属石鹸／ワックスの質量比＝０．３～５．０であり、さらにリチウムシリケートと潤滑剤との総量が１０～１０００ｍｇ／m^2である、潤滑処理鋼板。

【請求項２】

リチウムシリケートを皮膜成分としてこれにワックス類と金属石鹸とからなる潤滑剤が配合されて構成される潤滑皮膜を備えた潤滑処理鋼板の皮膜形成処理液であって、前記リチウムシリケート量中のＬｉ分が、Ｌｉ／Ｓｉ（原子比）＝０．４～０．７であり、かつ、潤滑剤が質量比で、潤滑剤総質量／リチウムシリケート質量＝０．２５～２．０であり、金属石鹸／ワックスの質量比＝０．３～５．０であることを特徴とする、潤滑処理鋼板の皮膜形成処理液。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、潤滑処理鋼板、特に化成処理性、接着性に優れた潤滑処理鋼板に関する。さらに詳述すれば、本発明は、熱延板または冷延鋼板を母材鋼板とした際に、化成処理性、接

着性が確保でき、かつ、良好なプレス成形性、耐型カジリ性が発現される潤滑処理鋼板に関する。

【０００２】

【従来の技術】

熱延鋼板、冷延鋼板を問わず、最近では、各種材料について高張力鋼が広く採用されるようになって来ている。

【０００３】

しかし、高張力鋼は本来成形性が十分でないことから、材料自体の成形性を高める手段を講じたり、あるいはそのような加工の難しい材料を成形する場合には金型の焼付が見られることからそのような金型の焼付防止を図る必要がある。

【０００４】

また、成形性を改善するために、従来、ミルボンドを代表とする有機系の潤滑皮膜を表面に塗布する方法、あるいは、ボンデ＋ボンダリューベ処理という無機潤滑系の潤滑処理を表面に施す方法があるが、いずれも、潤滑処理皮膜厚が多く、プレス加工時に皮膜が剥離し、プレスカスの発生が不可避であり、プレスカスが発生すると加工後の表面の汚染、表面欠陥の原因になるという問題がある。特に、自動車用のトルクコンバータ部品を代表とする精密機器では加工後のプレスかす、汚れ等の発生は、内部の機械動作不良の原因になるという問題があり、プレスかすが低減でき、良好な可能性が確保できる潤滑処理が求められる。

【０００５】

さらに、自動車車体パネル用の鋼板は、その成形程度にあわせて、成形性グレード別に各種の鋼種が存在しているが、車体コスト低減から、安価で低グレードな材料を適用したいという要望がある。材料のもつ成形性を補填するためには、表面潤滑性を向上させることが必須であり、このような際にも、表面に潤滑皮膜を形成した鋼板が求められる。しかしながら、車体パネル用鋼板として潤滑皮膜を適用するには、良好なプレス成形性を確保するとともに、成形後、塗装下地処理をして施されるリン酸亜鉛処理で、健全なリン酸亜鉛結晶が析出すること、また、車体パネルを組み立てる際に、良好な接合性、特に、接着性が要求される。

【０００６】

上記のような背景から、熱延鋼板または冷延鋼板を母材とした際にも、耐型カジリ性、プレス成形性が良好で、かつ、化成処理性、接着性という車体パネル鋼板として必要な性能が、従来の熱延鋼板または冷延鋼板と同様に発揮できる自動車用鋼板として適用できる後処理方法が求められてきた。

【０００７】

ところで、めっき鋼板は、プレス成形性が低下する場合が多く、その対策として、各種潤滑処理が求められ、検討がなされている。しかし、裸の熱延鋼板または冷延鋼板上に施す潤滑処理としては、主として下記の３種の処理が行われているが、それぞれ問題がある。

【０００８】

・ボンデ＋ボンダリユーベ処理：

これは、鋼板上に数g/m^2のリン酸亜鉛皮膜を形成するボンデ処理と、その上層に金属石鹸を数g/m^2の厚さで塗布したボンダリユーベ処理を組合わせた処理方法である。

【０００９】

この処理方法は、もともと車体パネルを考慮したものではないので、成形性は極めてよいが、化成処理はできない。接着性も確保できない。また、付着量が多いので、プレスかすの発生が大となる。

【００１０】

・有機潤滑皮膜処理

この処理方法は、ミルボンドを代表とするアルカリ脱脂により脱膜可能な潤滑性を持つた有機樹脂を鋼板表面に、数g/m2の厚さに塗布する方法である。

【００１１】

これにより形成された皮膜は、成形性は良好で、化成処理の前アルカリ脱脂で溶解するため、化成処理性も確保できるが、接着性が低下することと、付着量が多いので、プレスかすの発生が大となるという問題がある。

【００１２】

・高潤滑性防錆油塗布法

この方法は、極圧時の潤滑性を確保するための極圧添加剤を添加した防錆油を鋼板表面に塗布する方法である。

【００１３】

この方法は、化成処理性、接着性は良好であるが、プレス成形性はやや向上するだけで、改善効果が少ない。また、塗油量への依存性が大きく、安定した潤滑性が得られないときがあることと、面圧が高い状況での金型焼付を防止できないという欠点がある。

【００１４】

特に、高張力鋼板のプレス成形においては、変形部で面圧が高くなり、金型焼付が発生しやすくなるが、高潤滑防錆油では、金型焼付による型カジリを全く防止することができない。

【００１５】

【発明が解決しようとする課題】

ここに、本発明の課題は、自動車用鋼材として要求される化成処理性、接着性を確保した上で、良好な成形性が得られることを目的とする潤滑皮膜を形成することで、例えば車体パネルにも適用可能な、従来とは異なる潤滑処理鋼板を提供することである。

【００１６】

本発明の具体的な課題は、精密機器にも適用できるような、少ない処理量で良好なプレス成形性、プレスかす抑制効果のある新しい熱延鋼板・冷延鋼板用の潤滑処理潤滑処理鋼板を提供することである。

【００１７】

さらに、具体的には、めっき鋼板の場合と異なり、熱延鋼板・冷延鋼板用の潤滑処理は、プレス成形性も重要であるが、むしろ、プレス加工時のカジリの抑制が問題になり、今後、自動車用構造部材として、高張力鋼の適用拡大でより問題になり、このような問題にも対処できる潤滑処理鋼板を提供することである。

【００１８】

したがって、本発明の更なる課題は、車体パネル用鋼板として要求される化成処理性、接着性を確保した上で、特に厳しい成形性が要求され、高張力鋼板の適用が進行していく車体構造部品にも耐えうるプレス成形性、耐型カジリ性を確保するとともに、精密部品にも適用できるようにプレスカスを抑制することにより、自動車用鋼材として、幅広く適用できる好適な潤滑処理を施した熱延鋼板・冷延鋼板用の潤滑処理鋼板を提供することである。

【００１９】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、かかる課題を解決するために種々検討を重ねた。

まず、車体パネル鋼板として要求される性能として、成形性以外に、化成処理性、接着性が重要である。また、車体パネルとしては、溶接性、塗装密着性、耐食性等も要求されるが、塗装密着性、耐食性は、化成処理性が良好であれば、処理無しの従来の熱延鋼板および冷延鋼板と同等と考えられる。

【００２０】

溶接性は、もともと、Zn系めっき等を施していない熱延鋼板・冷延鋼板では良好であり、問題が少ないし、プレスかす発生の問題を解決するために付着量を下げるので問題とはならないと判断した。

【００２１】

ここに本発明者らは、次のような知見を得た。

・接着性の良好なケイ酸を含んだリチウムシリケートをベースとした構成からなる皮膜構

造を採用した。その場合に、リチウム量を増大することにより、化成処理性が向上する。しかし、リチウム量が過剰では、液安定性が劣化する。

【００２２】

・成形性向上のために、潤滑剤を大量添加し、これを保持するためにもベース皮膜構造としてシリケートを採用することが有効である。しかも、潤滑剤の添加量増大は、化成処理性に対しても好適である。

【００２３】

・耐カジリ性の向上のためには、皮膜の硬質化が重要であり、ベース組成物として、主としてリチウムシリケートから成る組成、特に好ましくはそれ単独の組成を採用した。また、耐カジリ性の向上には、高温時の潤滑性も重要であり、金属石鹸の使用により、高温潤滑性が向上する。また、金属石鹸は、化成処理性の向上効果もあり、化成結晶密度が上昇するという新知見も見いだした。

【００２４】

・潤滑処理皮膜量としては、少ないと加工性が不十分となり、多いと化成処理性、接着性が劣化する。

ところで、従来にあっても、シリケートを適用した処理皮膜に関する提案はいくつかなされているが、それらは次のように十分とは言えない。

【００２５】

例えば、特許第2998790 号および第2953654 号公報に開示された潤滑皮膜は、有機樹脂と固形潤滑剤を添加したリチウムシリケート皮膜であって、皮膜の造膜性と耐食性の向上を目的として、有機樹脂の添加を前提にしているが、低付着量でプレス時の金型焼付およびプレスカスを防止するためには、有機樹脂添加は好ましくない。

【００２６】

また、特許2857989 号公報には、有機樹脂と固形潤滑剤を添加したリチウムシリケート皮膜が開示されており、これも前述のように皮膜の造膜性と耐食性向上を目的として、有機樹脂の添加を前提にしているが、低付着量でプレス時の金型焼付およびプレスカスを防止するためには、有機樹脂添加は好ましくない。

【００２７】

また、これらの発明は、もともと、造膜性を上げ、耐食性の確保を目的としているものであり、化成処理時に前アルカリ脱脂での皮膜溶解を考慮したものではないため、化成結晶が生成せず、化成処理性が劣化するという問題がある。

【００２８】

また、特許2857989 号公報では、成形性の向上を目的とし、高軟化点のワックスと、低軟化点のワックス併用の考え方が開示されているが、ワックス添加により、良好な成形性が発現するが、化成処理性の改善効果はない。特に本発明での化成処理性の改善をも加味して、金属石鹸を併用するというものではなく、広い温度域での成形性の向上を目的とし、融点の異なるワックスを併用したものである。

【００２９】

よって、本発明は次の通りである。

（１）リチウムシリケートを皮膜成分としてこれにワックス類と金属石鹸とからなる潤滑剤が配合される潤滑皮膜を備えた潤滑処理鋼板であって、前記リチウムシリケート量中のＬｉ分が、Ｌｉ／Ｓｉ（原子比）＝０.４～０.７であり、かつ、潤滑剤が質量比で、潤滑剤総質量／リチウムシリケート質量＝０.２５～２.０であり、金属石鹸／ワックスの質量比＝０.３～５.０であり、さらにリチウムシリケートと潤滑剤との総量が１０～１０００ｍｇ／m^2である、潤滑処理鋼板。

【００３０】

（２）リチウムシリケートを皮膜成分としてこれにワックス類と金属石鹸とからなる潤滑剤が配合される潤滑皮膜を備えた潤滑処理鋼板の皮膜形成処理液であって、前記リチウムシリケート量中のＬｉ分が、Ｌｉ／Ｓｉ（原子比）＝０.４～０.７であり、かつ、潤滑剤が質量比で、潤滑剤総質量／リチウムシリケート質量＝０.２５～２.０であり、金属石

鹸／ワックスの質量比＝０．３～５．０である、上記（１）記載の潤滑処理鋼板の皮膜形成処理液。

【００３２】

【発明の実施の形態】

次に、本発明において上述のように潤滑処理鋼板の潤滑皮膜の構成を規定した理由を説明する。

【００３３】

まず、本発明を適用できる鋼材としては、金型かじりなどが問題となる限り、高張力鋼はもちろん、一般の低炭、極低炭軟鋼等にも広く適用できることは理解されよう。そして、熱延鋼板であっても、冷延鋼板であってもよい。好ましくは、高張力鋼の冷延もしくは熱延鋼板、特に高張力鋼冷延鋼板である。

【００３４】

用途として、化成処理性、プレス成形性、接着性を要求され、結果としてそれらを満足できるものであれば特に制限はされない。具体的には、自動車用の車体外板、構造用部材などに適用可能である。

【００３５】

本発明にかかる潤滑処理鋼板の潤滑皮膜は、リチウムシリケートから成る基体皮膜に潤滑剤を配合してなるものであるが、その製造に当たっては、通常添加されるアクリル樹脂、メタクリル酸樹脂、ウレタン樹脂などの有機樹脂の添加は実質上行わず、潤滑剤を分散させたリチウムシリケートを用い、必要により水酸化リチウムを添加してLi/Si 比を調整し、このようにして調整された塗布液を鋼板表面に塗布し、乾燥させるものであり、好ましくは、リチウムシリケート単独で皮膜骨格を構成するのである。

【００３６】

本発明において鋼板表面にリチウムシリケート皮膜を形成するには、例えばケイ酸リチウム水溶液または、ケイ酸リチウム水溶液とケイ酸コロイドの混合物からなる塗布液を調製し、これを鋼板表面に塗布する。乾燥後に、微細なシリカ粒子の強固な乾燥ゲルからなるガラス質の皮膜が鋼板表面に形成される。なお、鋼板表面に設けたリチウムシリケート皮膜それ自体はすでに公知であって、本発明においても、それを利用すればよい。

【００３７】

本発明においてリチウムシリケートを皮膜構造の構成要素として用いた理由はすでに述べたところであるが、そのときのリチウムの添加量を規定した理由は次の通りである。

【００３８】

なお、リチウム量は、市販のモル比の異なるリチウムシリケートを適用した場合でも、必要に応じ、リチウムシリケートやナトリウムシリケートに水酸化リチウム添加で、リチウム、シリカ量を調整すればよい。

すなわち、本発明においてリチウムシリケート中のリチリウム分は、Li/Si(原子比）で0.4 ～0.7 、好ましくは0.5 ～0.6 であり、これにより接着性、化成処理性（脱アルカリ脱脂除去性）を確保できる。同比が0.7 を越えると液安定性が劣化し、一方、同比が0.4 未満であると、アルカリ脱膜が困難となり、化成処理性が劣化する。

【００３９】

また、プレス成形性の確保には、潤滑剤の添加が効果的であるが、その際に、潤滑剤としてワックスを添加することにより、成形性は向上する。ワックスは、比較的融点の低いもの（融点≦１３０℃）が多く、特に室温からワックス融点の温度域での成形性改善効果は大である。しかし、強加工時の金型焼付を起こしやすい高温時（≧１３０℃）の潤滑性は不充分である。

【００４０】

本発明において使用できるワックスとしては、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、パラフィンワックス、テフロンワックス等があげられるが、シリケートが水溶性であるため、分散性の良好な水溶性のワックスが好適であり、具体的には、水分散性ポリエチレンワックス、あるいは、水溶性のテフロンワックスもしくは、その混合液があげられる。

【００４１】
このような高温時の潤滑性を補うためには、金属石鹸を添加することが効果的であり、金属石鹸をワックス類と併用することにより、より広い温度域で良好な潤滑性の確保が可能となる。
【００４２】
本発明において使用できる金属石鹸としては、ステアリン酸塩、オレイン酸塩、ラウリル酸塩、ドデシルベンゼンスルフォン酸塩等があげられるが、そのなかでもステアリン酸亜鉛が好適である。
【００４３】
また、潤滑剤は、成形性以外に、化成処理性、接着性に影響を及ぼす。
したがって、本発明にあっては、潤滑剤総質量／リチウムシリケート質量＝0.25～2.0、好ましくは0.5～1.5である。これらの範囲に規定することで、得られる潤滑処理鋼板の加工性、化成処理性が改善された上で、接着性の確保も可能となる。上記質量比が2.0を越えると、成形性改善効果が飽和してしまうか、むしろ、皮膜の脆弱化に伴い、成形性が劣化傾向となるとともに、接着性が劣化する。一方、上記質量比が0.25を下回ると、成形性が十分でなくなる。
【００４４】
本発明の好適態様にあっては、潤滑剤として金属石鹸類およびワックス類を併用するが、その場合、金属石鹸／ワックスの質量比は、0.3 ～5.0 、好ましくは、0.5 ～3.0 である。この範囲内に規定することで、耐カジリ性重視の際に高温時の潤滑性を確保することができる。
【００４５】
接着性に関しては、前述のように、シリケート皮膜の採用により、接着性の確保が可能となる。シリケート皮膜の接着性向上機構は、皮膜表面に多量のシラノール基（Ｓｉ－ＯＨ基）を有するために、接着剤とシラノール基とが反応して接着剤との密着力が向上するためと考えられる。一方、潤滑剤として適用されるワックスは、非常に不活性であるため、基本的に接着剤とは反応しない。従って、シリケート皮膜中にワックスを多量に添加すると、潤滑皮膜表面に存在するシラノール基が減少するために、接着性が劣化してくるという問題がある。本発明においてワックスと併用する金属石鹸は、ワックスほど接着剤の相性が悪くないので、接着性の劣化抑制の点でも、金属石鹸の添加は効果的である。
【００４６】
また、潤滑剤を保持する役割のシリケートに対して、相対的に潤滑剤量が多くなるため、皮膜が脆弱になり、潤滑皮膜にて接着剤の界面剥離が生じやすくなるという点からも、潤滑剤の添加量としては、好適範囲が存在する。
【００４７】
従って、本発明において、接着性の観点からも、潤滑剤の総質量とシリケート質量との比において、2.0 以下に抑制する。また、潤滑剤の配合比率としても、金属石鹸とワックスの比で0.3 以上に高める。
【００４８】
さらに、本発明においては、化成処理性の改善を意図するものであるが、シリケート皮膜として、リチウムシリケートが好適であり、その際のLi量として、Li／Si＝0.4 ～0.7 が良好であることは、前述の通りであるが、潤滑剤も化成処理性に大きな影響を及ぼすことが、今回新たに判明した。
【００４９】
潤滑剤の添加量が多くなると、化成処理性は向上する。つまり、潤滑剤の添加量が多くなると、潤滑皮膜中のシリケート量が相対的に減少し、鋼板上の接触するシリケート量が減少するため、アルカリ脱脂時の除去性が向上するからである。その際に、潤滑剤として用いる金属石鹸添加量を多くすると、化成結晶が緻密になり、更に化成処理性が向上する。
【００５０】
その機構は必ずしも明確ではないが、金属石鹸が鋼板上に吸着したサイトを起点に化成

結晶が成長しやすくなるために、均一な化成結晶が成長しやすいと推定される。したがって、化成処理性の確保の観点からも、本発明における潤滑剤の総質量は、シリケートとの比で0.25以上であり、また、金属石鹸の量も、ワックスとの質量比に対して、0.3以上添加する。

【００５１】

本発明における潤滑処理皮膜の処理量としては、１０～１０００mg/m^2 であり、より好適な範囲としては、１００～５００mg/m^2 である。潤滑皮膜処理量が１０mg/m^2 未満であれば、高潤滑性防錆油なみの成形性確保が困難であり、１０００mg/m^2 超では、潤滑皮膜処理量が大きすぎるために、接着性評価において、皮膜内での凝集破壊が生じることと、化成処理性において、その前処理であるアルカリ脱脂において、皮膜が充分に除去ができず、問題が生じるためである。また、成形性において、１００mg/m^2 以上あれば、成形性に優れるミルボンド以上の成形性が確保でき、５００mg/m^2 以下であれば、冷延鋼板と同等の化成処理性が確保できるために、より好適である。

【００５２】

本発明における潤滑処理材については、所定量の潤滑皮膜を形成できれば、その塗布方法は特に問わない。具体的な塗布方法としては、処理液をスプレーし、所定量にロールで絞るシャワーリンガー法、ロールにてコーティングするロールコート法等があげられる。また、処理液後の乾燥については、皮膜が乾燥すれば充分であり、温風乾燥で対応可能である。

【００５３】

【実施例】

以下、実験データを用い、本発明の骨子となる皮膜構成について説明する。いずれの例においても、リチウムシリケート皮膜は、市販のリチウムシリケート液を使用し、Li/Si 比率の調整はケイ酸コロイドおよび／または水酸化リチウムを配合することで行った。

【００５４】

(脱脂性)

ここに、上述のようなLi/Si モル比の臨界性を示すアルカリ脱脂性評価の試験要領は次の通りである。

【００５５】

日本鉄鋼連盟規格における自動車用冷延鋼板JSC270D(板厚=0.8mm）を使用し、リチウムシリケート中のLi／Si配合比率を変化させたシリケート皮膜（シリケート皮膜質量＝200mg/m^2）を準備し、アルカリ脱脂を行うことで、Li／Siの臨界性を示すアルカリ脱脂性評価の試験を行った。

【００５６】

その際のアルカリ脱脂条件は、下記の通りであった。

脱脂剤：FC－4420（日本パーカパーカライジング社製）

濃度＝１８ｇ／ｌ

これは、自動車鋼板向けの化成処理PB－L3020 の前アルカリ脱脂剤である。

【００５７】

脱脂温度：４０℃

脱脂時間：３min 浸漬

これを使って所定の濃度、液温、時間にて浸漬脱脂を行い、脱脂前後のSi量（（蛍光Ｘ線でのSiの強度）の減衰からアルカリ脱脂除去率を測定した。

【００５８】

脱除去率＝（脱脂前Si強度－脱脂後Si強度）／（脱脂前Si強度）

その結果を図１に示す。図１から、リチウムシリケート中のLi量が多くなければ、アルカリ脱脂での充分な脱膜性を確保することができず、リチウムシリケート皮膜中のLi量としては、Li／Siのモル比で、０．４以上で、約３／４が脱膜可能となり、良好な脱膜性を確保することが可能となる。また、Li量の上限としては、そのモル比で、０．７以下であれば、液安定性が確保でき、好ましい。

【００５９】
なお、図１は、潤滑剤を添加しない状態での各種シリケートのアルカリ脱脂溶解性を示すグラフであるが、実際に潤滑剤を添加しても同様の傾向を示す。
(成形性)
次に、潤滑剤の配合量を検討する。前述の脱脂性評価と同じJSC270D （板厚=0.8mm）を用い、Li／Si＝0.57のものをシリケート皮膜形成のベース組成として潤滑剤の添加量を変化させることにより、潤滑剤の量の臨界性を示す円筒深絞り試験を次の要領で実施した。
【００６０】
リチウムシリケート皮膜量：150mg/m^2
潤滑剤：ステアリン酸亜鉛／ポリエチレンワックス＝１
潤滑　：一般防錆油2g/m^2(Nox-Rust 550HN：パーカ興産社製)
その際の円筒深絞り試験条件は、図２に示す条件にて実施した。なお、比較例として、下記の要領で潤滑皮膜を設け、同じ円筒深絞り試験を実施した。
【００６１】
同一冷延鋼板上に、高潤滑性防錆油として、プレトンR860（塗油量＝2g/m^2 杉村化学社製）、ミルボンドとして、MC560J（塗布量＝1.2g/m^2 、日本油脂社製）、ボンデ＋ボンダリューベ処理として、ボンデ処理をPB-181X(付着量＝６g/m^2、日本パーカライジング社製）、ボンダリューベ処理をLUB-235(付着量＝６g/m^2、日本パーカライジング社製）を実施した。
【００６２】
合否判定：
潤滑性は成形限界しわ抑え圧をもって判定した。
高潤滑性防錆油（プレトンR860）と同等以上で合格とし、ミルボンド（MC560J）と同等以上が好適である。
【００６３】
図３より、潤滑剤総質量／シリケート質量で0.1 以上であれば、高潤滑性防錆油以上、0.5 以上であれば、ミルボンドと同等以上の円筒深絞り成形性が確保できることが判る。また、質量比が1.5 以上から成形性の劣化がおこり始め、2.0 超では、ミルボンドよりも成形性が劣る傾向が確認できた。
【００６４】
次に、金属石鹸とワックスの配合比率の影響について検討した。前述の脱脂性評価と同じJSC270D(板厚=0.8mm）を用い、Li／Si＝0.57のものをシリケート皮膜形成のベース組成として、下記の内容の潤滑処理を施し、潤滑剤のステアリン酸亜鉛と水溶性ワックスの配合比率を変化させることにより、耐カジリ試験を次の要領で実施した。
【００６５】
リチウムシリケート皮膜量：200mg/m^2
潤滑剤総質量　　：200mg/m^2
潤滑　：一般防錆油2g/m^2(Nox-Rust 550HN：パーカ興産社製)
本試験では、極めて面圧の高い状態で、カジリが発現しやすいバウデン試験（付着滑り試験器）にて評価を実施した。より過酷なプレス条件下では、加工に伴う発熱で、金型、材温の上昇がおこり、型カジリがより発現しやすい状況をシミュレートするために、バウデン試験において、室温とともに、１５０℃に板温を設定し、試験を行った。その際の詳細な試験条件は、図４に記載する。
【００６６】
また、比較材として、前述のように高潤滑性防錆油（プレトンＲ８６０）、ミルボンド（MC560J）、ボンデ＋ボンダリューベ処理（PB-18X＋LUB-235 ）も同時に評価を行った。
【００６７】
合否判定：
３０往復させた際の摩擦係数をもって、合否判定を行った。その際の判定基準としては、室温時の高潤滑性防錆油の摩擦係数（＝0.19）以下を合格とし、最も耐カジリ性に優れる

ボンデ＋ボンダリューベと同等の摩擦係数（＝0.05）であれば好適とした。

【００６８】

その結果を図５および図６に示す。図５から、ワックス量比率が高いほど、室温時の潤滑性に優れ、ステアリン酸亜鉛量比率が増大すると潤滑性が低下し、カジリが生じやすいことが判り、ステアリン酸亜鉛／ワックス比率≦５．０でなければ、高潤滑性防錆油と同等以下の潤滑性が確保できない。また、最も耐カジリ性に優れるボンデ＋ボンダリューベと同等の潤滑性を確保するためには、潤滑剤比率≦３．０が必要であることが判る。また、図６から、高温時（＝150 ℃）では、ステアリン酸亜鉛比率が高いほど潤滑性に優れ、ワックス比率が増大すると、潤滑性が著しく低下することが判り、室温時の高潤滑性防錆油と同等の摩擦係数≦0.19を確保するには、潤滑剤比率≧０．３であり、ボンデ＋ボンダリューベと同等の潤滑性を確保するには、潤滑剤比率≧０．５であることが判る。

【００６９】

また、今回の調査からも、防錆油とともに、ミルボンドでも、高温時の潤滑性が著しく低下するが、ボンデ＋ボンダリューベは、高温時での潤滑性がほとんど低下しせず、極めて耐カジリ性が優れていることが判る。さらに、本発明における好適潤滑剤配合比率では、高温時でのボンデ＋ボンダリューベ処理と同等の潤滑性を有していることからも、本発明の潤滑処理により、極めて優れた耐カジリ性が確保できていることが判る。

【００７０】

(接着性)

接着性に及ぼす潤滑剤の影響について、本発明の有効性を説明する。

前述の成形性評価と同じJSC270D （板厚=0.8mm）を用い、Li／Si＝0.57のものをシリケート皮膜形成のベース組成として潤滑剤の添加量を変化させることにより、接着性に関する潤滑剤の量の臨界性を示す接着性試験を次の要領で実施した。

【００７１】

リチウムシリケート皮膜量：150mg/m^2

潤滑剤：　　ステアリン酸亜鉛／ポリエチレンワックス＝１

潤滑　：一般防錆油2g/m^2(Nox-Rust 550HN：パーカ興産社製)

その際の接着性試験条件は、図７に示す条件にて、構造用接着剤であるエポキシ系接着剤であるＰＶ５３０６（ヘンケル白水社製）にて、接着を行った後のせん断引張り強度にて接着性試験を実施した。その際、防錆油とのなじみの問題が生じる可能性もあるため、防錆油を塗油し、室温でスタック状態にして７日間養生期間を取った後、接着を行ったものを試験に供した。

【００７２】

また、比較例として、高潤滑性防錆油として、プレトンR860（塗油量＝2g/m^2 杉村化学社製）、ミルボンドとして、MC560J（塗布量＝1.2g/m^2 、日本油脂社製）、ボンデ＋ボンダリューベ処理として、ボンデ処理をPB-181X （付着量＝６g/m^2、日本パーカライジング社製）、ボンダリューベ処理をLUB-235 （付着量＝６g/m^2、日本パーカライジング社製）を実施したものも併せて接着試験に供した。

【００７３】

合否判定：

せん断引張り試験による接着強度にて、合否判定を行った。その際の判定基準としては、構造用接着剤にて接着強度の低下問題が生じることのあるミルボンド以上の接着強度が確保できる領域を合格とした。また、高潤滑性防錆油を塗油したものと同等以上の接着性が確保できる領域を好適と判断した。

【００７４】

その結果を図８に示す。成形性評価結果である図３では、潤滑剤の添加総量が多くても、高潤滑性防錆油以上の良好な円筒深絞り成形性は確保できていたが、図８から、潤滑剤総量が多くなると、接着強度が低下し、良好な接着性の確保が困難になってくることが判る。すなわち、潤滑剤総量とシリケート皮膜量との比が2.0 超になると、接着性に問題が生じるミルボンドよりも接着強度が低下し、接着性に問題が生じることが判る。また、成形

性評価（図３）において、ミルボンドと同等以上の成形性が確保できた配合比率＝０．５～１．５の範囲内においては、図８から、接着強度においても、高潤滑防錆油と同等以上の接着強度が確保でき、好適範囲であることが判る。

【００７５】

なお、本接着試験においては、冷延鋼板に一般防錆油のみを塗油した無処理材が最も接着性が良好であり、高潤滑性防錆油はやや劣るが、ミルボンド、ボンデ＋ボンダリューベ処理は、防錆油を塗油したものに比較し、接着強度が低下しており、本試験における接着性評価が現状の接着問題をよくシミュレートできていることが判る。

【００７６】

なお、自動車車体パネルを想定すると、本実施例に使用したようなエポキシ系の構造用接着剤以外にも、高防錆スポットシーラー等の接着強度の低いマスチック型接着剤もあるが、本発明の潤滑処理鋼板では、これらのマスチック型接着剤でも良好な接着性は確保可能である。

【００７７】

(実施例１)

次に、実施例によって本発明の作用効果を明確にするために、前述の試験結果をもとに、各種処理液での製品総合性能評価をもって、具体的に説明する。

【００７８】

表１に示すように、Ｌｉ含有比率の異なる各種リチウムシリケート液を準備し、ワックスとして、水溶性ポリエチレンワックス、および、水溶性テフロンワックスを、金属石鹸として、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸ソーダ、ドデシルベンゼンスルフォン酸ソーダという金属石鹸を分散させ、所定量の潤滑処理量になるように、ロールコートし、熱風乾燥（板温＝５０℃）を行った。

【００７９】

また、その比較材として、ミルボンドとして、MC560J（塗布量＝1.2g/m^2)、および、シリケートとして、リチウムシリケート（Li／Si＝0.4 ）に有機樹脂として水溶性アクリル樹脂をシリケート固形分に対して、５％添加した樹脂含有シリケートを準備し、これに所定量の潤滑剤を添加した潤滑処理鋼板も併せて評価に供した。

【００８０】

その際の各種処理試験片の評価方法としては、化成処理性、成形性、耐カジリ性、耐プレスかす性、接着性評価を実施した。その評価方法、および、その判定基準は以下の通りである。

【００８１】

(化成処理条件)

日本鉄鋼連盟規格の590MPa級の高降伏比型冷延鋼板であるJSC590R （板厚=1.0mm）を処理原板として用い、各種潤滑処理を行ったのちに、化成処理性試験に供した。本試験において、高張力鋼を採用した理由は、高張力鋼板はもともと化成処理性が、一般軟鋼に比較し劣化するためである。

【００８２】

PB-L3020（日本パーカ製）にて、化成処理を行い、その際の外観観察、および、その化成結晶成長状態をSEM 観察（倍率：×500 倍）し、結晶のミクロ的なスケ状態を観察した。

【００８３】

(判定基準)

	外観	SEM 観察
◎	化成結晶均一生成	スケ発生面積率≦５％
○	化成結晶均一生成	スケ発生面積率＝５～10％
△	化成結晶ムラ有り	スケ発生面積率≦10％
×	化成結晶ムラ有り	スケ発生面積率＞10％

※○以上が合格。

【００８４】

(プレス成形性)

日本鉄鋼連盟規格の軟鋼板であるJSC270D(板厚＝0.8mm)を処理原板として用い、各種潤滑処理（処理後、一般防錆油を２g/m^{2}塗油）を行ったのちに、前述と同じ円筒深絞り試験（図２参照）を実施した。その評価基準は、前述同様、以下の通りである。

【００８５】

(判定基準)

◎成形限界しわ抑え圧　≧375kN　←ミルポンド以上
○　150 ～375kN ←高潤滑性防錆油以上
×　＜150kN

(耐カジリ性)

日本鉄鋼連盟規格の４９０MPa 級の汎用型熱延鋼板であるJSH440W （板厚＝3.2mm)を処理原板として用い、各種潤滑処理（処理後、一般防錆油を２g/m^{2}塗油）を行ったのちに、クランクプレス曲げによる型カジリ性評価を実施した。その際の加工条件、および、評価方法は図９に示す通りで、しごき率＝１５％で連続１０枚成形後の１０枚目のサンプルでの正常部残存率を評価した。

【００８６】

その際の判定基準として、耐型かじり性が良好なミルボンド（MC560J、塗布量＝1.2g/m^2）が同条件での正常部残存率＝７５％であることから、それ以上を合格とし、全く型カジリが発生しないものを最良とした。

【００８７】

(加工条件)

サンプルサイズ：２５×１５０mm
クリアランス　：２．７２mm（しごき率＝１５％）
成形回数　　：連続１０枚

(判定基準)

◎正常部残存率　１００％
○　７５～１００％　←ミルボンド
×　＜75%

(接着性)

日本鉄鋼連盟規格の軟鋼板であるJSC270D(板厚＝0.8mm)を処理原板として用い、各種潤滑処理（処理後、一般防錆油を２g/m^{2}塗油）を行ったのちに、前述と同じ接着性試験（図７参照）を実施した。その評価基準は、前述同様、以下の通りである。

【００８８】

(判断基準)

◎接着強度　≧4.0Kn　←高潤滑性防錆油以上
○　3.5 ～4.0kN ←ミルポンド以上
×　＜3.5kN

これらの結果を表１にまとめて示す。

【００８９】
表１の結果からも分かるように、例No.13 、および、No.6、７より、潤滑剤を添加しない場合、あるいは、ワックス単独、金属石鹸単独では、化成処理性、成形性を両立できず、潤滑剤併用系が良好であることが分かる。
【００９０】
例No.20 ～29より、潤滑皮膜質量としては、10～1000mg/m^2 が好ましい。
例No.1より、潤滑剤を添加した系でも、Li量の少ないシリケートは化成処理が確保できないことが判る。
【００９１】
例No.8、30、37、40より、金属石鹸添加量が少ないと、プレスカスが発生し、問題があることが判る。また、例No.30 では、耐型カジリ性が確保できないし、例No.8、37では、化成処理性が確保できず、金属石鹸の添加が、プレスカス、耐型カジリ性、化成処理性の確保に有効である。
【００９２】
例No.12 、39、41より、金属石鹸が多いと、成形性が確保できないことが判る。
例No.19 、26、37より、潤滑剤総量が多いと、接着性が確保できなず、例14より、潤滑剤総量が少ないと、成形性が確保できないと共にプレスカス、化成処理性も劣化することが判る。
【００９３】
さらに、例No.42 、43より、有機樹脂をシリケートに添加した場合、化成処理性が確保できず、また、例No.44 より、ミルボンドでは、接着性、プレスカスで問題があり、本発明の請求範囲での化成処理性、耐カジリ性、プレスカス抑制、接着性の改善効果は明白である。
【００９４】
【表１】

No.	薬液添加剤種類			薬液添加剤配合比			総潤滑剤／ｼﾘｹｰﾄ	金属石鹸／ﾜｯｸｽ	潤滑皮膜量 (mg/m²)	化成処理性	成形性	耐ｶｼﾘ性	ﾌﾞﾚｽかす	接着性	備考
	シリケート	ﾜｯｸｽ	金属石鹸	ｼﾘｹｰﾄ	ﾜｯｸｽ	金属石鹸									
1	Li/Si=0.3	PE	St-Ca	1.00	0.50	0.50	1.00	1.00	300	×	◎	◎	◎	○	比
2	Li/Si=0.4	PE	St-Ca	1.00	0.50	0.50	1.00	1.00	300	○	◎	◎	◎	◎	本
3	Li/Si=0.5	PE	St-Ca	1.00	0.50	0.50	1.00	1.00	300	◎	◎	◎	◎	◎	本
4	Li/Si=0.6	PE	St-Ca	1.00	0.50	0.50	1.00	1.00	300	◎	◎	◎	◎	◎	本
5	Li/Si=0.7	PE	St-Ca	1.00	0.50	0.50	1.00	1.00	300	◎	○	○	○	○	本
6	Li/Si=0.6	PTFE	－	1.00	1.00	0.00	1.00	0.00	100	△	◎	×	×	○	比
7	Li/Si=0.6	－	Or-Na	1.00	0.00	1.00	1.00	－	100	○	×	○	○	◎	比
8	Li/Si=0.6	PTFE	Or-Na	1.00	0.80	0.20	1.00	0.25	100	△	◎	○	×	○	比
9	Li/Si=0.6	PTFE	Or-Na	1.00	0.75	0.25	1.00	0.33	100	○	◎	○	○	○	本
10	Li/Si=0.6	PTFE	Or-Na	1.00	0.25	0.75	1.00	3.00	100	◎	◎	◎	◎	◎	本
11	Li/Si=0.6	PTFE	Or-Na	1.00	0.20	0.80	1.00	4.00	100	◎	○	○	○	◎	本
12	Li/Si=0.6	PTFE	Or-Na	1.00	0.15	0.85	1.00	5.67	100	◎	×	○	◎	◎	比
13	Li/Si=0.6	－	－	1.00	0.00	0.00	0.00	－	300	△	×	×	×	◎	比
14	Li/Si=0.6	PE	DBS-Na	1.00	0.04	0.04	0.08	1.00	300	△	×	○	×	◎	比
15	Li/Si=0.6	PE	DBS-Na	1.00	0.05	0.05	0.10	1.00	300	△	○	○	○	◎	比
16	Li/Si=0.6	PE	DBS-Na	1.00	0.25	0.25	0.25	1.00	300	◎	◎	◎	◎	◎	本
17	Li/Si=0.6	PE	DBS-Na	1.00	0.75	0.75	1.50	1.00	300	◎	◎	◎	◎	◎	本
18	Li/Si=0.6	PE	DBS-Na	1.00	1.00	1.00	2.00	1.00	300	○	◎	◎	○	○	本
19	Li/Si=0.6	PE	DBS-Na	1.00	1.25	1.25	2.50	1.00	300	○	○	○	×	×	比
20	Li/Si=0.5	PTFE	St-Zn	1.00	0.30	0.70	1.00	2.33	5	◎	×	×	×	◎	比
21	Li/Si=0.5	PTFE	St-Zn	1.00	0.30	0.70	1.00	2.33	10	◎	○	○	○	◎	本
22	Li/Si=0.5	PTFE	St-Zn	1.00	0.30	0.70	1.00	2.33	75	◎	○	○	◎	◎	本
23	Li/Si=0.5	PTFE	St-Zn	1.00	0.30	0.70	1.00	2.33	100	◎	◎	◎	◎	◎	本
24	Li/Si=0.5	PTFE	St-Zn	1.00	0.30	0.70	1.00	2.33	250	◎	◎	◎	◎	◎	本
25	Li/Si=0.5	PTFE	St-Zn	1.00	0.30	0.70	1.00	2.33	500	◎	◎	◎	◎	◎	本
26	Li/Si=0.5	PTFE	St-Zn	1.00	0.30	0.70	1.00	2.33	750	○	◎	◎	◎	◎	本
27	Li/Si=0.5	PTFE	St-Zn	1.00	0.30	0.70	1.00	2.33	1000	○	◎	◎	◎	○	本
28	Li/Si=0.5	PTFE	St-Zn	1.00	0.30	0.70	1.00	2.33	1100	△	◎	◎	◎	○	比
29	Li/Si=0.5	PTFE	St-Zn	1.00	0.30	0.70	1.00	2.33	1200	×	○	◎	◎	×	比
30	Li/Si=0.6	PE	St-Zn	1.00	0.50	0.10	0.60	0.20	250	○	○	×	×	○	比
31	Li/Si=0.6	PE	St-Zn	1.00	0.50	0.20	0.70	0.40	250	◎	◎	◎	○	○	本
32	Li/Si=0.6	PE	St-Zn	1.00	0.50	0.25	0.75	0.50	250	◎	◎	◎	◎	◎	本
33	Li/Si=0.6	PE	St-Zn	1.00	1.00	0.50	1.50	0.50	250	◎	◎	◎	◎	◎	本
34	Li/Si=0.6	PE	St-Zn	1.00	0.75	1.00	1.75	1.33	250	◎	○	◎	◎	◎	本
35	Li/Si=0.6	PE	St-Zn	1.00	1.00	1.00	2.00	1.00	250	◎	○	◎	◎	○	本
36	Li/Si=0.5	PE	St-Zn	1.00	1.50	0.60	2.10	0.40	250	○	○	◎	○	×	比
37	Li/Si=0.5	PE	St-Zn	1.00	1.80	0.40	2.20	0.22	250	△	◎	○	×	×	比
38	Li/Si=0.5	PE	St-Zn	1.00	0.30	1.40	1.70	4.67	250	○	○	○	○	○	本
39	Li/Si=0.5	PE	St-Zn	1.00	0.10	1.50	1.60	15.00	250	○	×	×	○	○	比
40	Li/Si=0.5	PE	St-Zn	1.00	1.40	0.40	1.80	0.29	250	○	○	○	×	○	比
41	Li/Si=0.4	PE	St-Zn	1.00	0.05	0.40	0.45	8.00	250	○	×	×	×	○	比
42	有機ｼﾘｹｰﾄ	PE	St-Zn	1.00	0.50	0.50	1.00	1.00	500	×	◎	×	×	◎	比
43	有機ｼﾘｹｰﾄ	PE	St-Zn	1.00	0.50	0.50	1.00	1.00	1000	×	◎	○	×	○	比
44	MC560J（ミルボンド）						－	－	1200	◎	◎	○	×	×	比

シリケート　有機シリケートリチウムシリケート＋アクリル樹脂　ワックス　PE：ポリエチレン　PTFE：テフロン　金属石鹸：St-Ca:ステアリン酸カルシウム　St-Zn:ステアリン酸亜鉛　Or-Na:オレイン酸ソーダ　DBS-Na: ドデシルベンゼンスルフォン酸ソーダ

評点は、◎、○印が合格
本：本発明例、比：比較例

【００９５】

【発明の効果】

本発明によれば、次のような優れた作用効果が得られる。

・自動車用鋼材として広く適用するために必要な化成処理性、接着性が確保できた上で、良好な成形性が確保できる。

・接着性、脱脂時の脱膜性に優れたリチウムシリケートをベースに、成型性の向上のために、潤滑剤を添加する際に、金属石鹸を適用することにより、広い温度域で良好な潤滑性が確保できるために、金型焼き付きも防止でき、さらには、化成処理性、接着性が一層向上することから、より好適な潤滑処理鋼板が適用可能になる。

【００９６】

特に、将来的に自動車用鋼材として、適用の拡大が見込める高張力鋼において、より過酷な成形性に耐えうるとともに、従来の処理では適用が困難であった自動車用鋼材、例えば

、車体外板あるいは構造用部材用の鋼板としての必須性能である化成処理性、接着性が、簡単な後処理を施すことにより確保できる点において、本発明の工業的貢献度は極めて高いものである。

【図面の簡単な説明】

【図１】アルカリ脱脂による脱膜性とリチウムシリケートのリチウム量の影響を示したグラフである。

【図２】円筒深絞り成形による生成性評価方法の模式図である。

【図３】限界しわ抑え圧に及ぼす潤滑剤総量の影響を示すグラフである。

【図４】バウデン試験による耐カジリ性評価方法の模式図である。

【図５】室温時のバウデン試験による耐カジリ性評価で、摩擦係数におよぼす金属石鹸、ワックス配合比率の影響を示すグラフである。

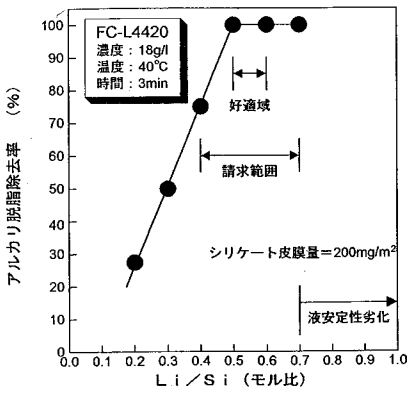
【図６】１５０℃時のバウデン試験による耐カジリ性評価で、摩擦係数におよぼす金属石鹸、ワックス配合比率の影響を示すグラフである。

【図７】接着性（構造用接着剤）評価試験方法の模式図である。

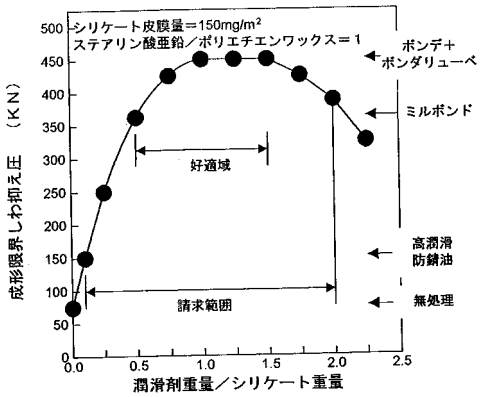
【図８】接着強度に及ぼす潤滑剤総量の影響を示すグラフである。

【図９】耐型カジリ性の評価試験方法およびその測定方法を示す模式図である。

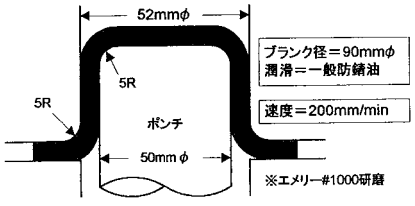
【図１】



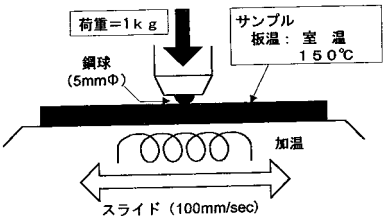
【図３】



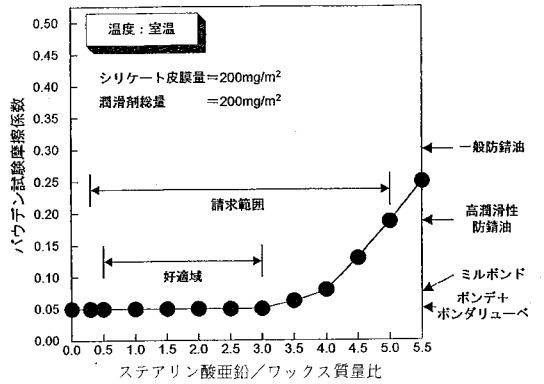
【図２】



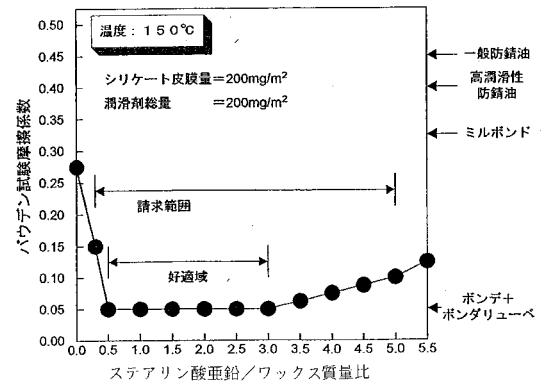
【図４】



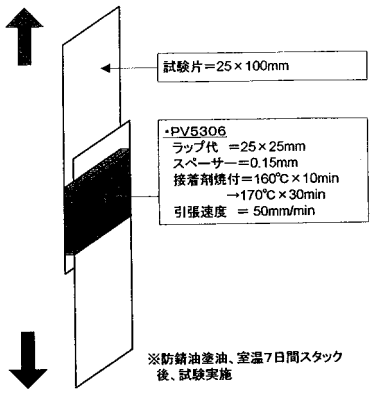
【図５】


温度：室温
シリケート皮膜量＝200mg/m²
潤滑剤総量 ＝200mg/m²
請求範囲
好適域
一般防錆油
高潤滑性防錆油
ミルボンド
ボンデ＋ボンダリューベ
パウデン試験摩擦係数
ステアリン酸亜鉛／ワックス質量比

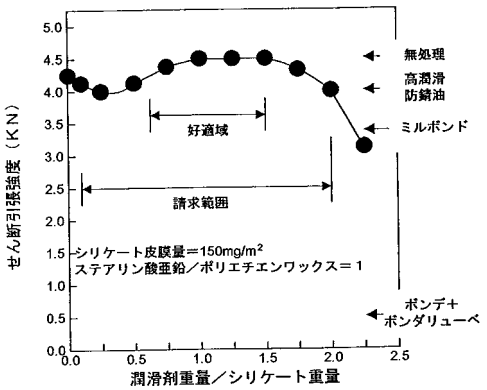
【図６】


温度：１５０℃
シリケート皮膜量＝200mg/m²
潤滑剤総量 ＝200mg/m²
請求範囲
好適域
一般防錆油
高潤滑性防錆油
ミルボンド
ボンデ＋ボンダリューベ
パウデン試験摩擦係数
ステアリン酸亜鉛／ワックス質量比

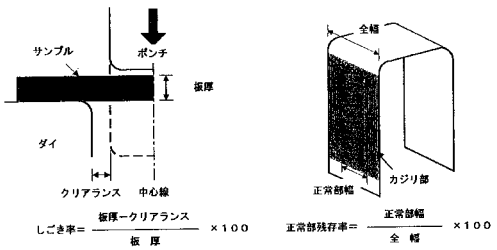
【図７】


試験片＝25×100mm
・PV5306
ラップ代 ＝25×25mm
スペーサー＝0.15mm
接着剤焼付＝160℃×10min
→170℃×30min
引張速度 ＝ 50mm/min
※防錆油塗油、室温7日間スタック後、試験実施

【図８】


無処理
高潤滑防錆油
ミルボンド
ボンデ＋ボンダリューベ
好適域
請求範囲
シリケート皮膜量＝150mg/m²
ステアリン酸亜鉛／ポリエチエンワックス＝1
せん断引張強度（ＫＮ）
潤滑剤重量／シリケート重量

【図９】


サンプル
ポンチ
板厚
ダイ
クリアランス
中心線
しごき率＝ 板厚－クリアランス / 板 厚 ×１００
全幅
カジリ部
正常部幅
正常部残存率＝ 正常部幅 / 全 幅 ×１００

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C23C 22/68	***(2006.01)***	C23C	22/62
		C23C	22/68

(56)参考文献 特開平09－095788（JP，A）
特開昭52－076236（JP，A）
特開平09－267430（JP，A）
特開平08－246160（JP，A）

(58)調査した分野(Int.Cl.，DB名)
B32B1/00～35/00、
C23C22/00～22/86、24/00～30/00、
B05D1/00～7/26