



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C25D 3/56, 5/26, C23F 15/00		(11) 国際公開番号 WO 94/01602	
A1		(43) 国際公開日 1994年1月20日 (20.01.1994)	
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/00956 (22) 国際出願日 1993年7月9日 (09. 07. 93)		(74) 代理人 弁理士 渡辺望稔, 外 (WATANABE, Mochitoshi et al.) 〒101 東京都千代田区岩本町3丁目2番2号 千代田岩本ビル4階 Tokyo, (JP)	
(30) 優先権データ 特願平4/184133 1992年7月10日 (10. 07. 92) JP 特願平4/184134 1992年7月10日 (10. 07. 92) JP 特願平4/300913 1992年11月11日 (11. 11. 92) JP 特願平4/300914 1992年11月11日 (11. 11. 92) JP 特願平4/300915 1992年11月11日 (11. 11. 92) JP 特願平5/21050 1993年2月9日 (09. 02. 93) JP		(81) 指定国 AU, BE (欧州特許), CA, DE (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), IT (欧州特許), KR, NL (欧州特許), US.	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 川崎製鉄株式会社 (KAWASAKI STEEL CORPORATION) [JP/JP] 〒651 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号 Hyogo, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書	
(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中丸裕樹 (NAKAMARU, Hiroki) [JP/JP] 藤村 亨 (FUJIMURA, Tohru) [JP/JP] 大沼啓明 (OHNUMA, Hiroaki) [JP/JP] 望月一雄 (MOCHIZUKI, Kazuo) [JP/JP] 森戸延行 (MORITO, Nobuyuki) [JP/JP] 片山道雄 (KATAYAMA, Michio) [JP/JP] 〒260 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社 技術研究本部内 Chiba, (JP)			

(54) Title : RUSTPROOF STEEL SHEET EXCELLENT IN VARIOUS CHARACTERISTICS INCLUDING CORROSION RESISTANCE

(54) 発明の名称 耐食性等の諸特性に優れた防錆鋼板

(1) ... production condition 1

(2) ... production condition 2

(3) ... production condition 3

(4) ... Thermally equilibrated state

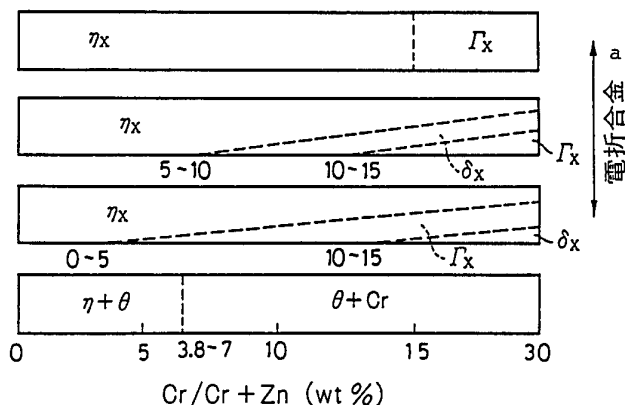
a ... electrodeposition alloy

(1) 製造条件 1

(2) 製造条件 2

(3) 製造条件 3

(4) 熱平衡状態



(57) Abstract

A Zn-Cr plated steel sheet which is excellent in corrosion resistance and has a phase structure containing heretofore unknown phases η_x , δ_x and τ_x . The following characteristics (1) to (6) are exhibited by one or a combination of these phases: (1) η_x resistance to surface rusting; (2) τ_x moldability; (3) $\eta_x + \delta_x$ chipping resistance; (4) $\eta_x + \tau_x$ corrosion resistance after working; (5) $\delta_x + \tau_x$ secondary adhesion in warm water; (6) $\eta_x + \delta_x + \tau_x$ resistance to pitting corrosion, η_x : hexagonal, $a = 2.66 \approx 2.74 \text{ \AA}$, $c = 4.61 \approx 4.95 \text{ \AA}$, δ_x : hexagonal, $a = 2.72 \approx 2.78 \text{ \AA}$, $c = 4.43 \approx 4.60 \text{ \AA}$, τ_x : cubic, $a = 3.00 \approx 3.06 \text{ \AA}$.

(57) 要約 Zn-Cr合金めっき鋼板は耐食性に優れる。Zn-Cr合金めっきの相構造は従来知られていない相 η x、 δ x および Γ x があることが判明した。しかもこれらの内単相あるいは2つ以上の混相によって下記の(1)～(6)の諸特性が発揮される。各相の特性は下記の通りである。

- | | | |
|-----|------------------------------------|---------|
| (1) | η x | 耐外面錆性 |
| (2) | Γ x | 成形性 |
| (3) | η x + δ x | 耐チッピング性 |
| (4) | η x + Γ x | 加工後耐食性 |
| (5) | δ x + Γ x | 温水二次密着性 |
| (6) | η x + δ x + Γ x | 耐孔あき性 |

η x : 六方晶

$$a = 2.66 \sim 2.74 \text{ \AA}$$

$$c = 4.61 \sim 4.95 \text{ \AA}$$

δ x : 六方晶

$$a = 2.72 \sim 2.78 \text{ \AA}$$

$$c = 4.43 \sim 4.60 \text{ \AA}$$

Γ x : 立方晶

$$a = 3.00 \sim 3.06 \text{ \AA}$$

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	CS チェッコスロヴァキア	KR 大韓民国	PL ポーランド
AU オーストラリア	CZ チェッコ共和国	KZ カザフスタン	PT ポルトガル
BB バルバードス	DE ドイツ	LI リヒテンシュタイン	RO ルーマニア
BE ベルギー	DK デンマーク	LK スリランカ	RU ロシア連邦
BF ブルキナ・ファソ	ES スペイン	LU ルクセンブルグ	SD スーダン
BG ブルガリア	FI フィンランド	LV ラトヴィア	SE スウェーデン
BJ ベナン	FR フランス	MC モナコ	SI スロヴェニア
BR ブラジル	GA ガボン	MG マダガスカル	SK スロヴァキア共和国
BY ベラルーシ	GB イギリス	ML マリ	SN セネガル
CA カナダ	GN ギニア	MN モンゴル	TD チャード
CF 中央アフリカ共和国	GR ギリシャ	MR モーリタニア	TG トーゴ
CG コンゴ	HU ハンガリー	MW マラウイ	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	NE ニジェール	US 米国
CI コート・ジボアール	IT イタリア	NL オランダ	UZ ウズベキスタン共和国
CM カメルーン	JP 日本	NO ノルウェー	VN ヴェトナム
CN 中国	KP 朝鮮民主主義人民共和国	NZ ニュー・ジーランド	

明 細 書

発明の名称

耐食性等の諸特性に優れた防錆鋼板

5

技術分野

本願発明は自動車用等に使用される防錆鋼板に要求される様々な性質の中で、耐食性はもとより特に耐外面錆性、成形性、耐チップング性、加工後耐食性、温水二次密着性および耐孔あき性のいずれかにおいて優れた品質を有する防錆鋼板

10 に関する。

背景技術

現在自動車用の防錆鋼板として実用化されているのは、電気Znめっき鋼板、電気Zn-Ni合金めっき鋼板、電気Zn-Fe合金めっき鋼板、合金化溶融Znめっき鋼板、そのほか様々なものがあるが、いずれもZn系のめっき鋼板である。これは鋼に対するZnの犠牲防食効果を利用するものである。耐食性を向上させる最も単純明快な方法はめっき付着量（以後目付量と称する）を増加することであるが、目付量の増加は加工性や溶接性、その他の品質の劣化を伴う。

20 そこでZnに他の元素を合金化することで、純Znに対してより少ない目付量でも同等の耐食性を得ようという試みがなされてきた。合金化による効果としては腐食電位をより鋼に近づけてめっき層そのものの腐食速度を抑制すること及び

腐食生成物を安定化すること等が期待される。しかしながら従来のZn系合金めっき鋼板では、合金化による耐食性向上効果はいまだ不十分であった。そこで近年、Zn系のめっき層中にCrを合金元素として添加する試みがなされている。例えば、特開平1-191797や特開平3-120393等が提案されている。確かに裸耐食性に限って言えば、Cr含有率を増加することによりZn-Cr合金めっきは従来のZn系合金めっきよりも優れた耐食性を示すようになる。

1例としてJIS Z 2371に準拠した塩水噴霧試験を行い赤錆が2%発生するまでの日数を調べた結果を図1に示す。自動車用車体の場合には加工された後に使用されるのが通常であるので、試験片は17%引っ張り加工を施したものをを用いた。以後目付量を示す際に単位を表す記号(g/m²)を省略する場合がある。例えば目付量30 g/m²の場合には30目付と示す。図中のEG30と示したものは市販の電気Znめっき鋼板で、30目付のものである。GA60は60目付の市販の合金化溶融Znめっき鋼板である。Zn-Ni30は30目付のNi含有率13wt%の市販のZn-Ni合金めっき鋼板を示す。Zn-Crの付着量はすべて20目付である。

図1より、Zn-Cr合金めっき鋼板の裸耐食性は合金中のCr含有率の増加によってほぼ直線的に向上することが分かる。20目付であっても、 $Cr / (Cr + Zn) = 2\text{wt}\%$ 以上になると目付量の多いEG30やGA60よりも優れた裸耐食性を有することが分かる。このようにZn-Cr合金めっき鋼板の裸耐食性が優れるのは、腐食環境下においてCrの表面酸化膜が溶存酸素還元反応を著しく抑制することにより腐食電流密度が小さくなる、すなわち腐食速

度が遅くなる為であると考えられる。

この実験結果は主に車体内面側の電着塗装の付き回りが悪く裸のまま残されるような部位における腐食を想定した試験である。一方、各種表面処理鋼板の耐食性は腐食環境への依存性が大きく、環境の変化によって耐食性の序列が入れ替わることも有り得る。近年、高級化が進むにつれて車体外面側に発生する錆に対する耐食性の要求が厳しくなりつつある。外面錆は主として走行中の石はね等による塗膜損傷部を起点として塗膜下で進行し、赤錆や塗膜膨れ等として外観を損なうものである。

すでに述べたように、車体内面側の腐食環境下ではZn-Cr合金めっき鋼板の耐食性はCr含有率の増加により直線的に向上する。ところが耐車体外面錆性に関しては必ずしもCr含有率の増加によって向上するものではなく、むしろCr含有率の増加により劣化する場合がある。このために、Zn-Cr合金めっき鋼板は他のZn系めっき鋼板に比べて裸耐食性は優れるが耐車体外面錆性については劣るという問題があった。

したがって、本発明の第1の目的は、耐食性に加えて耐外面錆性に優れた防錆鋼板を提供することにある。

以上合金化による耐食性向上について述べてきたが、もちろん目付量の効果も大きいのである。

1例として自動車外面側に使用された場合の腐食を想定した試験の結果を図2に示す。通常車体外面側は塗装が施されているので、腐食は石はね等による塗膜損傷部を起点として始まる。自動車車体用の腐食試験として最も確実なのは実車試験であるが、評価結果がでるまでの期間が長いこととコスト的な問題があるた

めに、一般的には塗装試験片に一定の傷をつけた後に大気暴露する方法や、塩水噴霧に乾燥及び湿潤のサイクルを適当に組み合わせて腐食促進環境を人為的に作り出す複合腐食試験機を用いる方法が行われる。図2の結果は磷酸亜鉛化成処理及び3コート塗装後にカッターナイフにて素地鋼に達する傷をつけて、さらに図5 3に示すサイクルの複合腐食試験を2ヶ月間行った後に塗膜膨れ幅を測定した結果を示したものである。

図中の純Znと示したものは常法に従い電気Znめっき法で作成したZnめっき鋼板である（以後EGと称する）。GAは市販の合金化溶融Znめっき鋼板である。Zn-13wt%NiはNi含有率13wt%の市販のZn-Ni合金めっき鋼板である（以後Zn-Niと称する）。Zn-13wt%CrはCr含有率13wt%のZn-Cr合金めっき鋼板である（以後Zn-Crと称する）。図2から分かるようにいずれの合金めっき鋼板も同一目付量のEGと比較すると耐食性が向上するがZn-Cr合金めっき鋼板でその効果が最も大きい。

15 しかしながら、目付量の効果も大きいために10目付のZn-Cr合金めっき鋼板では20目付けのEGよりは優れるものの30目付けのEGやZn-Ni合金めっき鋼板には劣る。また、現在国内で最も多量に使用されている合金化溶融Znめっき鋼板の目付量 60 g/m^2 のものと同等の耐食性を有するためには、Zn-Cr合金めっき鋼板であっても 30 g/m^2 は必要である。このように、
20 いずれのめっき種の場合でも目付量の増加により耐食性が向上するが、特に目付量が $10\sim 30\text{ g/m}^2$ の間での変化が著しい。ところが特にZn-Cr合金めっき鋼板の場合には目付量の増加にともなって成形性が急激に劣化する

為に、耐食性に優れても成形性が悪く実用性が低いという問題があった。

したがって、本発明の第2の目的は、耐食性に加えて成形性に優れた防錆鋼板を提供することにある。

すでに述べてきたように、近年高級化が進むにつれて車体外面側に発生する錆
5 に対する耐食性の要求が厳しくなりつつある。外面錆は主として走行中の石はね等（以後チッピングと称する）による塗膜損傷部を起点として塗膜下で進行し、赤錆や塗膜膨れ等として外観を損なうものである。したがって腐食のきっかけとなるチッピングに対する耐久性が重要になる。

内面側の腐食環境下ではZn-Cr合金めっき鋼板の耐食性はCr含有率の増
10 加により直線的に向上する。ところが耐チッピング性に関しては必ずしもCr含有率の増加によって向上するものではなく、むしろCr含有率の増加により劣化する傾向にあるのである。このために、Zn-Cr合金めっき鋼板は他のZn系めっき鋼板に比べて裸耐食性は優れるが耐チッピング性が劣るという問題があった。

15 したがって、本発明の第3の目的は、耐チッピング性に優れた防錆鋼板を提供することにある。

また、Zn-Crめっきにおいて加工前と同程度の耐食性を得ようとすれば、Cr含有量を増加させるか、目付量を増加させることが考えられる。しかしながら、Cr含有量を増加させる場合、30wt%を越えるとめっき自体の密着性の
20 劣化が生じるので限界がある。また、目付量を増加させた場合、前述したような従来のZnめっきと同じ品質劣化をまねいてしまうことになり適当ではない。

したがって、本発明の第4の目的は、加工前の耐食性はもとより加工後の耐食

性にも優れた防錆鋼板を提供することにある。

現在の自動車車体の製造工程においては、めっき上に塗装が行われるため、塗膜の密着性も重要な要因である。1例として磷酸亜鉛化成処理を行った後に、カチオン電着塗装、中塗り、上塗りの3コート塗装を施し、裏面および端面をシー
5 ルして50℃の純水中に10日間浸漬後、水中から取りだし、ただちに碁盤目テープ剥離を行い、目視により判定した結果を図4に示す。比較のため、従来のZnめっきについての結果も合わせて示す。図からわかるように、従来のZnめっきに比べて温水2次密着性が劣っているという問題がある。

したがって、本発明の第5の目的は、耐食性はもとより温水2次密着性にも優
10 れた防錆鋼板を提供することにある。

以上の実験結果は裸耐食性に対するものであるが、現在の自動車車体の製造工程においては、化成処理後にカチオン電着塗装を行い、車体外面側ではさらに、中塗り上塗りの3コート塗装まで行われるが、内面側は、電着塗装のみで使
15 用されるのが一般的である。内面側では、ドア、ヘム部等の合わせ目付近の電着塗装のつきまわりの悪い部分を起点として、塗膜下腐食が進行し、やがて、穴あきにいたるような腐食形態が問題になる場合がある。この場合は、単に、めっき層そのものの耐食性だけでなく、塗膜との組み合わせにおいて、総合的な耐食性が要求される。すでに述べたように、Zn-Cr合金めっき鋼板の裸耐食性はCr含有率の増加により直線的に向上するのであるが、電着塗装後においてはCr含有
20 率の増加にともない孔あき腐食が進行する傾向にある。このために、Zn-Cr合金めっき鋼板は他のZn系めっき鋼板に比べて裸耐食性は優れるが、耐孔あき性については劣るという問題があった。

したがって、本発明の第6の目的は、耐孔あき性に優れた防錆鋼板を提供することにある。

発明の開示

5 本発明の第1の態様によれば、電析法により形成されるZnとCrとからなる合金であり、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 2.66 \sim 2.74 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.61 \sim 4.95 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相のみから実質的に構成されるZn-Cr合金めっきを施されてなる耐食性および耐外面錆性に優れた防錆鋼板。

10 本発明の第2の態様によれば、電析法により形成されるZnとCrとからなる合金であり、結晶系が立方晶で格子定数が $a = 3.00 \sim 3.06 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相のみから実質的に構成されるZn-Cr合金めっきを施されてなる耐食性および成形性に優れた防錆鋼板が提供される。

本発明の第3の態様によれば、電析法により形成されるZnとCrとから
15 なる合金であり、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 2.66 \sim 2.74 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.61 \sim 4.95 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相および結晶系が六方晶で格子定数が $a = 2.72 \sim 2.78 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.43 \sim 4.60 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相から実質的に構成されるZn-Cr合金めっきを施されてなる耐食性および耐チップング性に優れた防錆鋼板が提供される。

20 本発明の第4の態様によれば、電析法により形成されるZnとCrとからなる合金であり、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 2.66 \sim 2.74 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.61 \sim 4.95 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相および結晶系が立方晶で

格子定数が $a = 3.00 \sim 3.06 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相から実質的に構成される Zn-Cr 合金めっきを施されてなる耐食性および加工後耐食性に優れた防錆鋼板が提供される。

本発明の第 5 の態様によれば、電析法により形成される Zn と Cr とからなる合金であり、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 2.72 \sim 2.78 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.43 \sim 4.60 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相および結晶系が立方晶で格子定数が $a = 3.00 \sim 3.06 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相から実質的に構成される Zn-Cr 合金めっきを施されてなる耐食性および温水 2 次密着性に優れた防錆鋼板が提供される。

10 本発明の第 6 の態様によれば、電析法により形成される Zn と Cr とからなる合金であり、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 2.66 \sim 2.74 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.61 \sim 4.95 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 2.72 \sim 2.78 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.43 \sim 4.60 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相および結晶系が立方晶で格子定数が $a = 3.00 \sim 3.06 \text{ \AA}$ である
15 ような構造を有する相から実質的に構成される Zn-Cr 合金めっきを施されてなる耐食性および耐孔あき性に優れた防錆鋼板が提供される。

図面の簡単な説明

図 1 は、Zn-Cr 合金めっき鋼板の裸耐食性と合金組成との関係を示す図である。
20 ある。

図 2 は、各種表面処理鋼板の外観錆における最大膨れ幅と目付量との関係を示す図である。

図 3 は、複合腐食サイクル試験のフロー図である。

図 4 は、Zn-Cr 合金めっき鋼板の温水 2 次密着性試験結果を示す図である。

図 5 は、電析 Zn-Cr 合金の相構造 (1) η_x 、(2) δ_x および (3) Γ_x を説明する図である。

図 6 は、製造条件 1～3 による電析 Zn-Cr 2 元系合金の組成による相構造の変化 (1)～(3) および熱平衡状態の相構造 (4) を示す図である。

図 7 は、Zn-Cr 合金めっき鋼板の耐車体外面錆性と合金組成との関係を示す図である。

10 図 8 は、Zn-Cr 合金めっき鋼板の成形性 (LDR) と目付量との関係に及ぼす相構造の影響を示す図である。

図 9 は、Zn-Cr 合金めっき鋼板の耐チップング性と Cr 含有率との関係を示す図である。

図 10 は、Zn-Cr 合金めっき鋼板のめっき層中 Cr 含有率と平板裸耐食性
15 およびハット絞り加工後裸耐食性との関係を示す図であり、(a) は実質的に η_x 相と Γ_x 相をもつめっき鋼板の例であり、(b) はそれ以外の相の組み合わせを持つ比較例を示す。

図 11 は、Zn-Cr 合金めっき鋼板の温水 2 次密着性試験結果を示す図である。

20 図 12 は、Zn-Cr 合金めっき鋼板の耐孔あき性と合金組成との関係を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明をさらに詳細に説明する。

本発明で開示するのは、Zn-Cr合金めっきを施した防錆鋼板であり、Zn-Cr合金めっきにおいて η x、 δ xおよび Γ xという相の単相よりなるものおよびこれらの二つ以上の相の組合せからなるものが、耐食性に加えて以下に述べる諸特性に優れていることを見出したことである。これには6つの態様がある。このような6態様の発明について理解し易いように下表にまとめて示し、各態様について個別に説明する。

態様	請求の範囲	Zn-Cr合金相	特 性
第1	1	η x	耐外面錆性
第2	2	Γ x	成 形 性
第3	3	η x + δ x	耐チップング性
第4	4	η x + Γ x	加工後耐食性
第5	5	δ x + Γ x	温水二次密着性
第6	6	η x + δ x + Γ x	耐孔あき性

(A) 第1の態様 (η 相、耐外面錆性)

従来、ZnとCrとからなる2元系合金の熱平衡状態において安定な金属間化合物としては、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 12.89 \text{ \AA}$ 、 $c = 30.5 \text{ \AA}$ であるような構造の相 (θ 相) が報告されている。例えば、M. Hansen Constitution of binary alloys. p.571 McGRAW-HILLに記載されている平衡状態図を参照されたい。 θ 相の組成は必ずしも明かではないが、 $\text{Cr} / (\text{Cr} + \text{Zn}) = 3.8 \sim 7 \text{ wt\%}$ の範囲にあるとされている。この他の金属間化合物は報告されていない。すなわち、熱平衡状態におけるZnとCrの2元系合金に関しては① Znの η 相、② θ 相、③ Cr相の3つの相のみが存在すると考えられている。

10 ところで、一般的に電析法で得られる合金の場合には、必ずしも熱力学的に安定な相になるとは限らず、非平衡相が生成することがある。また、めっき浴組成や電解条件等の製造条件により様々な相が現れる。このため同一の合金組成であっても相構造が異なる場合がある。本願発明者等は、耐車体外面錆性と相構造との間には相関があると考えている。そこで、電析法の特質を生かして、相構造を特定することにより耐外面錆性に優れためっき層を得られるのではないかと考えた。

ZnとCrとの2元系合金に関してはそのような非平衡相の金属間化合物の報告例はなく、もちろんJCPDSカードのデータも無い。そこで電析法により得られるZn-Cr合金の相構造を詳細に調べた。手法としては、
20 様々な製造条件により、 $\text{Cr} / (\text{Cr} + \text{Zn}) = 0 \sim 30 \text{ wt\%}$ の範囲の組成の合金を電析させ、X線回折法により結晶格子面間隔の変化を調べた。以後 $\text{Cr} / (\text{Cr} + \text{Zn})$ (wt%) で表される量をCr含有率と称する。Cr含有率

= 0 wt% の場合、すなわち純 Zn の場合には結晶系が六方晶、格子定数 $a = 2.665 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.947 \text{ \AA}$ の η 相である。

ところが Cr 含有率を徐々に増加するにつれて、すなわち η 相に Cr を固溶させていくと結晶系は保ったままで a 軸方向に伸びて逆に c 軸方向には縮むことが

- 5 X線回折データによる格子面間隔の変化から分かった。Cr 含有率=5wt%付近までは、このように η 相に Cr を固溶する事で格子定数が連続的に変化した相のみが存在することが明らかになった。本願発明者等はこの相を η_x と定義する。

さらに Cr 含有率を増加していくと、 η_x とは明らかに異なる相によると考えられる X線回折ピークが現れるようになる。ただし、これらのピークの出現す

- 10 る Cr 含有率は製造条件によって異なる。結晶系と格子定数とを仮定して繰り返し計算を行った結果と X線回折から得られた格子面間隔を比較することにより、 η_x の他に新たに結晶系が六方晶、格子定数 $a = 2.72 \sim 2.78 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.43 \sim 4.60 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相 (δ_x 相と定義する) 及び結晶系が立方晶で格子定数が $a = 3.00 \sim 3.06$ であるような構造を有する相 (Γ_x と定義する) が存在することが明らかになった。以上の結果を図 5 に示す。 η_x 相、 δ_x 相及び Γ_x 相が現れる Cr 含有率は製造条件によって異なるので一概にはいえないがいくつかの製造条件下で得られた結果を例として図 6 に示す。以上述べてきたように、電析 Zn-Cr 合金の相構造は 3 つの相のみから構成され则认为られる。

- 20 次に、様々な条件で製造された Zn-Cr 合金めっき鋼板の耐車体外面錆性と合金組成との関係を調べたところ、驚くべきことに実質的に η_x 相のみから構成される Zn-Cr 合金めっき鋼板の耐外面錆性は δ_x 相や Γ_x 相を含有する

Zn-Cr合金めっき鋼板に比べて著しく優れていることが明らかになったのである。

すなわち、電析法により形成されるZnとCrとからなる合金であり、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 2.66 \sim 2.74 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.61 \sim 4.95 \text{ \AA}$

- 5 あるような構造を有する相のみから実質的に構成されるZn-Cr合金めっきを行うことにより耐車体外面錆性の優れたZn-Cr合金めっき鋼板を得られることが明らかになった。

- すでに述べたように、実質的に η_x 相のみから構成されるZn-Cr合金めっきを得るためのCr含有率の範囲は製造方法により異なるために一義的には定義
- 10 できないが、1～15wt%であることが望ましい。1wt%未満では耐食性が不十分であるためであり、15wt%超では δ_x 相や Γ_x 相が現れるようになり実質的に η_x 相のみからなるめっき層を得ることが困難になるからである。また目付量としては10～40g/m²が望ましい、10g/m²未満では耐食性が不十分であるためであり、40g/m²超ではコストメリットが無くなるからである。

- 15 本願発明のZn-Cr合金めっきを得るための製造条件に付いては必ずしも限定するものではないが、例えば硫酸浴から電析させる場合には、主剤として硫酸亜鉛および硫酸クロム、電導助剤として硫酸ナトリウム、pH緩衝剤としてほう酸や各種有機酸類、そのほか各種界面活性剤を添加することができる。

- このほか、浴pH、浴温、液流速、電解電流密度等を適宜選択することにより
- 20 望ましい相構成とする。相構造には、これらの条件がすべて影響するのでこれらの条件の組み合わせが適切な場合に実質的に η_x のみからなる合金めっきが得られる。

なお、実際の工業的規模における電気めっきでは、最適めっき条件においても不可避免的に η x 相以外の相が混入するケースがありうるが、純 η x 相からなるめっきと同程度の効果を発揮する範囲であれば多少の異相の混入を拒むものではなく、そのような範囲を含めて、本発明では実質的に η x 相から成るものと規定する。

以下に本願発明の第 1 の態様の効果を実施例をもとに説明する。

(実施例 1)

表 1 に発明例及び比較例の製造条件と目付量及び C r 含有率及び相構成を示す。いずれも原板として板厚 0.7 mm の S P C D を用いて、常法に従い脱脂
10 酸洗を行った後にめっきを行い試料を作成した。本発明例はいずれも実質的に η x 相のみから構成されるのに対して比較例は δ x 相及び Γ x 相を明らかに含むものである。ただし、 δ x 相および/または Γ x 相を 1 % 程度まで含有するのは実質的に η x 相のみから構成されるとみなした。表 1 に示す試料を用いて耐
15 験片に通常の自動車用冷延鋼板に行われるのと同じ磷酸亜鉛化成処理を行った後に、カチオン電着塗装（膜厚 20 μ m）、中塗り（膜厚 40 μ m）、上塗り（膜厚 40 μ m）の 3 コート塗装を施し、カッターナイフにて素地に達する傷をつけ、複合腐食試験機を用いて図 3 に示すサイクルの腐食環境に 1 ヶ月間曝した後に、傷つけ部からの膨れ幅を測定することで行った。

20 以上の測定結果を図 7 に示す。図 7 より本願発明の条件を満たす Z n - C r 合金めっき鋼板の耐車体外面錆性は、E G 30（目付 30 g/m²の E G）や Z n - N i 30（目付 30 g/m²の Z n - N i 合金めっき鋼板）、よりも優れて

おり、GA 60（目付60 g/m²のGA）並みであることが分かる。これにたいして比較例1は相構成は η 相のみであるもののCrを含有しないので耐食性不十分である。比較例2以降は実質的に δ x相及び／または Γ x相を含有する相構成であるために、Cr含有率の増加により耐外面錆性が劣化してしまうことを示している。

表 1 実施例および比較例の製造条件、目付けおよび合金組成

記号	製 造 条 件										目付け Zn/Cr (g/m^2)	Cr含有率 Cr/(Cr+Zn) (wt%)	相 構 成	
	硫酸亜鉛 (mol/L)	硫 酸 ク ロ ム (mol/L)	硫酸ナト リ ウ ム (mol/L)	p H 緩 衝 剤		界 面 活 性 剤		浴 温 ℃	p H	流 速 (m/s)				電流密度 (A/dm^2)
				薬品名	濃 度 (mol/L)	薬 品 名	濃 度 (g/L)							
発 明 例	1	1	0.6	0.2	なし	なし	アセチングリコール	1	45	1.5	1	50	2	ηx
	2	0.7	0.6	0.5	ほう酸	0.1	アセチングリコール	1	50	1.5	1	50	5	ηx
	3	0.6	0.6	0.2	なし	なし	アセチングリコール	1	60	1.5	2	70	10	ηx
	4	0.6	0.6	0.2	なし	なし	アセチングリコール	1	50	1.5	1	100	15	ηx
比 較 例	1	1	なし	0.5	なし	なし	ポリビンリコール	1	50	1.5	1	50	0	ηx
	2	1	0.5	0.5	なし	なし	ポリビンリコール	1	50	1.5	1	70	7	$\eta x + \delta x$
	3	0.8	0.6	0.5	酒石酸	0.6	ネリアミン	1	50	1.5	1	80	11	$\eta x + \Gamma x$
	4	0.6	0.6	0.5	なし	なし	ネリアミン	1	50	1.5	1	90	16	$\delta x + \Gamma x$
	5	0.6	0.6	0.5	酒石酸	0.6	ポリビンリコール	1	50	1.5	1	100	20	$\eta x + \delta x + \Gamma x$

産業上の利用可能性

以上述べてきたように、本願発明は耐車体外面錆性にすぐれた自動車用防錆鋼板を与えるものである。

(B) 第2の態様 (Γ x 相、成形性)

従来、ZnとCrとからなる2元系合金の熱平衡状態において安定な金属間化合物としては、結晶系が六方晶 (Hexagonal) で格子定数が $a = 12.89 \text{ \AA}$ 、 $c = 30.5 \text{ \AA}$ であるような構造の相 (θ 相) が報告されている。例えば、M. Hansen Constitution of binary alloys, p.571 McGRAW-HILL に記載されている平衡状態図を参照されたい。 θ 相の組成は必ずしも明かではないが、 $\text{Cr} / (\text{Cr} + \text{Zn}) = 3.8 \sim 7 \text{ wt\%}$ の範囲にあるとされている。その他の金属間化合物は報告されていない。すなわち、熱平衡状態におけるZnとCrの2元系合金に関しては①Znの η 相、② θ 相、③Cr相の3つの相のみが存在すると考えられている。

ところで、一般的に電析法で得られる合金の場合には、必ずしも熱力学的に安定な相になるとは限らず、非平衡相が生成することがある。また、めっき浴組成や電解条件等の製造条件により様々な相が現れる。このため同一の合金組成であっても相構造が異なる場合がある。本願発明者等は、プレス成形性と相構造との間には相関があると考えている。そこで、電析法の特質を生かして、相構造を特定することにより成形性に優れためっき層を得られるのではないかと考えた。

ZnとCrとの2元系合金に関してはそのような非平衡相の金属間化合物の報告例はなく、もちろんJCPDSカードのデータも無い。そこで電析法により得られるZn-Cr合金の相構造を詳細に調べた。手法としては、様々な製造条件により、 $\text{Cr} / (\text{Cr} + \text{Zn}) = 0 \sim 30 \text{ wt\%}$ の範囲の組成の合金を電析させ、X線回折法により結晶格子面間隔の変化を調べた。以後Cr /

(Cr + Zn) (wt %) で表される量を Cr 含有率と称する。Cr 含有率 = 0 wt % の場合、すなわち純 Zn の場合には結晶系が六方晶 (Hexagonal)、格子定数 $a = 2.665 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.947 \text{ \AA}$ の η 相である。

ところが、Cr 含有率を徐々に増加するにつれて、すなわち η 相に Cr を固溶
5 させていくと結晶系は保ったままで a 軸方向に伸びて逆に c 軸方向には縮むことが X 線回折データによる格子面間隔の変化から分かった。Cr 含有率 = 5 wt % 付近までは、このように η 相に Cr を固溶する事で格子定数が連続的に変化した相のみが存在することが明らかになった。本願発明者等はこの相を η_x と定義する。

10 さらに Cr 含有率を増加していくと、 η_x とは明らかに異なる相によると考えられる X 線回折ピークが現れるようになる。ただし、これらのピークの出現する Cr 含有率は製造条件によって異なる。結晶系と格子定数とを仮定して繰り返し計算を行った結果と X 線回折から得られた格子面間隔を比較することにより、 η_x の他に新たに結晶系六方晶 (Hexagonal)、格子定
15 数 $a = 2.72 \sim 2.78 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.43 \sim 4.60 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相 (δ_x 相と定義する) 及び結晶系が立方晶で格子定数が $a = 3.00 \sim 3.06 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相 (Γ_x 相と定義する) が存在することが明らかになった。以上の結果を図 3 に示す。 η_x 相、 δ_x 相及び Γ_x 相が現れる Cr 含有率は製造条件によって異なるので一概にはいえないがいくつかの製造条
20 件下で得られた結果を例として図 6 に示す。以上述べてきたように、電析 Zn-Cr 合金の相構造は 3 つの相のみから構成されと考えられる。

次に、様々な条件で製造された Zn-Cr 合金めっき鋼板の成形性と目付量と

の関係を調べたところ、驚くべきことに実質的に Γ x相のみから構成されるZn-Cr合金めっき鋼板の成形性は η x相や δ x相を含有するZn-Cr合金めっき鋼板に比べて著しく優れていることが明らかになったのである。

すなわち、電析法により形成されるZnとCrとからなる合金であり、結晶系
5 が立方晶で格子定数が $a = 3.00 \sim 3.06 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相のみから実質的に構成されるZn-Cr合金めっきを行うことにより著しく成形性の優れたZn-Cr合金めっき鋼板が得られることが明らかになった。

すでに述べたように、実質的に Γ x相のみから構成されるZn-Cr合金めっきを得るためのCr含有率の範囲は製造方法により異なるために一義的には定義
10 できないが、5～30 wt %であることが望ましい。5 wt %未満では Γ x相が現れないためであり、30 wt %超ではめっき層そのものの密着性が劣化してしまい、本願発明の効果を損なうためである。また目付量としては10～40 g/m² が望ましい。10 g/m² 未満では耐食性が不十分であるためであり、40 g/m² 超では成形性が劣化する為である。望ましくは20～30 g/m²
15 が良好な耐食性と成形性を有する。

本願発明のZn-Cr合金めっきを得るための製造条件については必ずしも限定するものではないが、例えば硫酸浴から電析させる場合には、主剤として硫酸亜鉛および硫酸クロム、電導助剤として硫酸ナトリウム、pH緩衝剤としてほう酸や各種有機酸類、そのほか各種界面活性剤を添加することができる。

20 このほか、浴pH、浴温、液流速、電解電流密度等を適宜選択することができる。相構造には、これらの要因がすべて影響するので、これらの要因の組み合わせが適切な場合に、 Γ x相を主体とした相構造を得られる。

なお、実際の工業的規模における電気めっきでは、最適めっき条件においても不可避免的に Γ x相以外の相が混入するケースがありうるが、純 Γ x相からなるめっきと同程度の効果を発揮する範囲であれば、多少の異相の混入を拒むものではなく、そのような範囲を含めて本発明では実質的に Γ x相から成るものと規定する。

以下に本願発明の第2の態様の効果を実施例をもとに説明する。

(実施例2)

表2に発明例及び比較例の製造条件と目付量及びCr含有率及び相構成を示す。いずれも原板として板厚0.7mmのSPCDを用いて、常法に従い脱脂
10 酸洗を行った後にめっきを行い試料を作成した。本発明はいずれも実質的に Γ x相のみから構成されるのに対して比較例は η x相及び δ x相を明らかに含むものである。ただし、 η x相および/または δ x相を1%程度まで含有するものは実質的に Γ x相のみから構成されるとみなした。表2に示す試料を用いて成形性を評価した。成形性の評価は塗油後、しわ押さえ力1ton、打ち抜き速
15 度120mm/minで、35mm ϕ ポンチによる絞り加工を行い、限界絞り比(LDR)を求めて評価した。この他に比較のために市販のGA60(目付量60g/m²のGA)、Zn-Ni30(目付量30g/m²のZn-Ni合金めっきの鋼板)、EG30(目付量30g/m²のEG)のLDRも求めた。

20 以上の測定の結果を図8に示す。図8より比較例の成形性は目付量の増加により急激に劣化することがわかる。すでに述べたように、Zn-Cr合金めっき鋼板の場合に現在国内で最も多量に使用されているGA60と同等の耐食性を確保

するためには、目付量 30 g/m^2 程度は必要である。ところが、比較例では目付量 30 g/m^2 以上では G A 60 よりもむしろ成形性が悪くなることがわかる。これに対して、めっき層の相構造を実質的に Γ x 相のみから構成されるように制御した場合には、目付量 30 g/m^2 でも成形性の劣化が少ない。現状の

5 防錆鋼板のプレス成形性は Z n - N i 合金めっき鋼板が最も優れ、E G はやや劣り、厚目付の G A はさらに成形性に難点があると考えられていることを考慮すると、本願発明の Z n - C r 合金めっき鋼板は耐食性の優れた目付の領域に置いて十分に優れた成形性を有すると考えられる。

表 2 (その1)

記 号	製 造 条 件						界 面 活 性 剤	
	硫酸亜鉛 (mol/L)	硫酸クロム (mol/L)	硫酸ナトリウム (mol/L)	p H 緩 衝 剤		濃 度 (g/L)	薬 品 名	濃 度 (g/L)
				薬 品 名	濃 度 (g/L)			
発明例 1	0.6	0.4	0.5	ほう酸	0.5		アセチレングリコール	1
発明例 2	0.6	0.6	0.5	リンゴ酸Na	0.6		アセチレングリコール	2
発明例 3	1	0.5	0.5	なし	なし		アセチレングリコール	1
発明例 4	0.8	0.7	0.5	リンゴ酸Na	1		アセチレングリコール	1
発明例 5	1.5	0.5	0.5	ほう酸	0.5		アセチレングリコール	1
発明例 6	0.5	0.6	0.5	リンゴ酸Na	0.8		アセチレングリコール	2
発明例 7	1.3	0.6	0.5	クエン酸Na	0.4		アセチレングリコール	1
発明例 8	1.5	0.5	0.5	リンゴ酸Na	0.5		アセチレングリコール	1
比較例 1	1	0.8	0.5	なし	なし		ポリエチレングリコール	1
比較例 2	1.5	0.5	0.5	なし	なし		ポリアミン	1
比較例 3	1.5	0.5	0.5	酒石酸Na	0.5		アセチレングリコール	1
比較例 4	0.8	0.6	0.5	なし	なし		ポリエチレングリコール	1
比較例 5	1	0.4	0.5	なし	なし		ポリエチレングリコール	1
比較例 6	1	0.4	0.5	なし	なし		ポリエチレングリコール	1
比較例 7	1	0.8	0.5	なし	なし		ポリエチレングリコール	1
比較例 8	1	0.5	0.5	なし	なし		ポリエチレングリコール	1
比較例 9	1	0.5	0.5	なし	なし		ポリエチレングリコール	1

表 2 (その2)

記 号	製 造 条 件				目付量 Zn+Cr (g/m ²)	Cr含有率 Cr/Cr+Zn (wt%)	相 構 成
	浴 温	pH	め っ き 液 流速 (mps)	電流密度 (A/dm ²)			
発明例 1	50	1.5	2	80	10	10	Γx
発明例 2	50	1.6	2	90	20	20	Γx
発明例 3	40	1.7	1	60	20	20	Γx
発明例 4	60	1.5	1	100	30	30	Γx
発明例 5	50	1.5	1	80	30	30	Γx
発明例 6	50	1.6	1	90	40	40	Γx
発明例 7	40	1.3	2	70	50	50	Γx
発明例 8	50	1.5	1	80	60	60	Γx
比較例 1	50	1.6	1	100	10	10	ηx+δx+Γx
比較例 2	50	1.6	1	80	10	10	ηx+Γx
比較例 3	50	1.6	1	50	10	10	δx
比較例 4	50	1.6	1	80	20	20	δx+Γx
比較例 5	50	1.6	1	60	20	20	ηx+δx
比較例 6	50	1.6	1	40	20	20	ηx
比較例 7	50	1.6	1	100	30	30	ηx+Γx
比較例 8	50	1.6	1	60	30	30	ηx
比較例 9	50	1.6	1	100	40	40	ηx+δx

産業上の利用可能性

以上述べてきたように、本願発明は十分な耐食性を確保した上でなおかつ成形性に優れた防錆鋼板を与えるものである。

(C) 第3の態様 (η 相 + δ 相、耐チップング性)

従来、ZnとCrとからなる2元系合金の熱平衡状態において安定な金属間化合物としては、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 12.89 \text{ \AA}$ 、 $c = 30.5 \text{ \AA}$ であるような構造の相 (θ 相) が報告されている。例えば、M. Hansen Constitution of binary alloys. p. 571 McGRAW-HILLに記載されている平衡状態図を参照されたい。 θ 相の組成は必ずしも明らかではない $\text{Cr} / (\text{Cr} + \text{Zn}) = 3.8 \sim 7 \text{ wt\%}$ の範囲にあるとされている。この他の金属間化合物は報告されていない。すなわち、熱平衡状態におけるZnとCrの2元系合金に関しては、①Znの η 相、② θ 相、③Cr相の3つの相のみが存在すると考えられている。

ところで、一般的に電析法で得られる合金の場合には、必ずしも熱力学的に安定な相になるとは限らず、非平衡相が生成することもありうる。また、めっき浴組成や電解条件等の製造条件により様々な相が現れる可能性がある。このため同一の合金組成であっても相構造が異なる可能性がある。本願発明者等は、耐チップング性と相構造との間には相関があると考えている。そこで、電析法の特質を生かして、相構造を特定することにより耐チップング性に優れためっき層を得られるのではないかと考えた。

ZnとCrとの2元系合金に関してはそのような非平衡相の金属間化合物の報告例はなく、もちろんJCPDSカードのデータも無い。そこで電析法により得られるZn-Cr合金の相構造を詳細に調べた。手法としては、様々な製造条件により、 $\text{Cr} / (\text{Cr} + \text{Zn}) = 0 \sim 30 \text{ wt\%}$ の範囲の組成の合金を電析させ、X線回折法により結晶格子面間隔の変化を調べた。以後 $\text{Cr} / (\text{Cr} + \text{Zn})$ (wt%) で表される量をCr含有率と称する。

C r 含有率 = 0 wt % の場合、すなわち純 Z n の場合には結晶系が六方晶、格子定数 $a = 2.665 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.947 \text{ \AA}$ の η 相である。ところが C r 含有率を徐々に増加するにつれて、すなわち η 相に C r を固溶させていくと結晶系は保ったままで a 軸方向に伸びて逆に c 軸方向には縮むことが X 線回折データによる格子面間隔の変化から分かった。C r 含有率 = 5 wt % 付近までは、このように η 相に C r を固溶する事で格子定数が連続的に変化した相のみが存在することが明らかになった。本願発明者等はこの相を η_x と定義する。

さらに C r 含有率を増加していくと、 η_x とは明らかに異なる相によると考えられる X 線回折ピークが現れるようになる。ただし、これらのピークの出現する C r 含有率は製造条件によって異なる。結晶系と格子定数とを仮定して繰り返し計算を行った結果と X 線回折から得られた格子面間隔を比較することにより、 η_x の他に新たに結晶系六方晶、格子定数 $a = 2.72 \sim 2.78 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.43 \sim 4.60 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相 (δ_x 相と定義する) および結晶系が立方晶で格子定数が $a = 3.00 \sim 3.06 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相 (Γ_x 相と定義する) が存在することが明らかになった。以上の結果を図 5 に示す。 η_x 相、 δ_x 相および Γ_x 相が現れる C r 含有率は製造条件によって異なるので一概にはいえないが、いくつかの製造条件下で得られた結果を例として図 6 に示す。以上述べてきたように、電析 Z n - C r 合金の相構造は 3 つの相のみから構成されると考えられる。

次に、様々な条件で製造された Z n - C r 合金めっき鋼板の耐チップング性と合金組成との関係を調べたところ、驚くべきことに実質的に η_x 相および δ_x 相とから構成される Z n - C r 合金めっき鋼板の耐チップング性はこれ以外の組み

合わせの相（単相の場合も含む）を含有するZn-Cr合金めっき鋼板に比べて著しく優れていることが明らかになったのである。ここで、実質的に2つ以上の相から構成されとは、2つ以上の相が実質的に存在する場合をいい、その比率や分布を問わない。

- 5 すなわち、電析法により形成されるZnとCrとからなる合金であり、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 2.66 \sim 2.74 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.61 \sim 4.95 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相および結晶系が六方晶で格子定数が $a = 2.72 \sim 2.78 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.43 \sim 4.60 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相から実質的に構成されるZn-Cr合金めっきを行うことにより耐チップング性の優れた
- 10 Zn-Cr合金めっき鋼板が得られることが明らかになった。

- すでに述べたように、実質的に η x相および δ x相とから構成されるZn-Cr合金めっきを得るためのCr含有率の範囲は製造方法により異なるために一意的には定義できないが、5～30wt%であることが望ましい。5wt%未満では耐食性が不十分であるためであり、30wt%超ではめっき層の密着性が劣化し
- 15 てしまい本願発明の効果を損なうからである。また目付量としては10～40目付が望ましい、10目付未満では耐食性が不十分であるためであり、40目付超ではコストメリットが無くなるからである。

- 本願発明のZn-Cr合金めっきを得るための製造条件に付いては必ずしも限定するものではないが、例えば硫酸浴から電析させる場合には、主剤として硫酸
- 20 亜鉛および硫酸クロム、電導助剤として硫酸ナトリウム、pH緩衝剤としてほう酸や各種有機酸類、そのほか各種界面活性剤を添加することができる。このほか、浴pH、浴温、液流速、電解電流密度等を適宜選択することにより望ましい相構

成とする。相構造にはこれらの条件がすべて影響するので、これらの条件の組み合わせが適切な場合に実質的に η x 相および δ x 相のみからなる合金めっきが得られる。

5 なお、実際の工業的規模における電気めっきでは、最適めっき条件においても不可避免的に η x 相、 δ x 相および Γ x 相以外の相が混入するケースがありうるが、純 η x 相および δ x 相からなるめっきと同程度の効果を発揮する範囲であれば、多少の異相の混入を拒むものではなく、そのような範囲を含めて本発明では実質的に η x 相および δ x 相から成るものと規定する。

以下に本願発明の第 3 の態様の効果を実施例をもとに説明する。

10 (実施例 3)

表 3 に発明例および比較例の製造条件、目付量、C r 含有率および相構成を示す。いずれも原板として板厚 0.7 mm の S P C D を用いて、常法に従い脱脂酸洗を行った後にめっきを行い試料を作成した。発明例はいずれも実質的に η x 相および δ x 相とから構成されるのに対して、比較例は上述した以外の相の組み合わせとなつてゐる。ただし、 Γ x 相を 1 % 程度まで含有するものは実質的に η x 相および δ x 相とから構成されるとみなした。表 3 に示す試料を用いて耐
15 チッピング性を評価した。耐チッピング性の評価は、150 mm × 70 mm の試験片に通常の自動車用冷延鋼板に行われるのと同じ磷酸亜鉛化成処理を行った後に、カチオン電着塗装（日本ペイント社製 P T V - 8 0 ）、中塗り（関西ペイン
20 ト社製 T P 3 7 ）、上塗り（関西ペイント社製 T M 1 3 R C ）の 3 コート塗装を施し、S A E J 4 0 0 の規定に準拠したグラベロメーターを用いて J I S
A 5 0 0 1 に規定される道路用碎石を試験片に吹き付けた後にテープ剥離し塗

膜の剥離状況を下記の基準で判定した。図 9 は本願発明の条件を満たす Z n
- C r 合金めっき鋼板の耐チップング性は、市販の E G 3 0 とほぼ同等のレベル
まで改善されたことを示している。

耐チップング性判定基準

- 5 ◎……剥離無し（４）
- ……剥離小 （３）
- △……剥離中 （２）
- ×……剥離大 （１）

表 3

記号	製 造 条 件										目 付 Zn+Cr g/m ²	Cr含有率 Cr/(Cr+Zn) wt%	相 構 成	
	硫酸 亜鉛 mol/L	硫酸 クロム mol/L	硫酸 ナトリウム mol/L	pH緩衝剤		界面活性剤		温 度 ℃	pH	流速 mps				電流密度 A/dm ²
				薬品名	濃 度 mol/L	薬 品 名	濃 度 (g/L)							
1	0.9	0.8	0.5	ほう酸	0.1	アセチレングリコール	1	50	1.5	1	50	20	5	$\eta_x + \delta_x$
発2	0.8	0.8	0.2	なし	なし	アセチレングリコール	1	60	1.5	2	80	20	10	$\eta_x + \delta_x$
明3	0.8	0.8	0.2	なし	なし	アセチレングリコール	1	50	1.5	1	110	20	15	$\eta_x + \delta_x$
例4	0.8	0.8	0.2	林檎酸	0.6	アセチレングリコール	1	60	1.6	1	100	20	23	$\eta_x + \delta_x$
5	0.8	0.8	0.2	なし	なし	アセチレングリコール	1	60	1.6	1	120	20	29	$\eta_x + \delta_x$
1	1	0.3	0.5	なし	なし	ポリエチレングリコール	1	50	1.5	1	80	20	5	η_x
比2	1	0.5	0.5	なし	なし	ポリエチレングリコール	1	50	1.5	1	80	20	10	δ_x
較3	0.9	0.6	0.5	酒石酸	0.6	ポリアミン	1	50	1.5	1	100	20	16	$\eta_x + \delta_x + \Gamma_x$
例4	0.9	0.9	0.5	酒石酸	0.6	ポリアミン	1	50	1.5	1	110	20	25	$\delta_x + \Gamma_x$
5	0.9	0.9	0.5	なし	なし	ポリエチレングリコール	1	50	1.5	1	100	20	32	$\eta_x + \Gamma_x$

産業上の利用可能性

以上述べてきたように、本願発明は耐チップング性にすぐれた自動車用防錆鋼板に与えるものである。

(D) 第4の態様 (η 相 + Γ 相、加工後耐食性)

従来、ZnとCrとからなる2元系合金の熱平衡状態において安定な合金としては、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 12.89 \text{ \AA}$ 、 $c = 3.05 \text{ \AA}$ であるような構造の相 (θ 相) が報告されている。例えば、M. Hansen Constitution of binary alloys, p. 571 McGRAW-HILLに記載されている平衡状態図を参照されたい。 θ 相の組成は必ずしも明らかではないが、 $\text{Cr} / (\text{Cr} + \text{Zn}) = 3.8 \sim 7 \text{ wt} \%$ の範囲にあるとされている。この他の合金は報告されていない。すなわち、熱平衡状態におけるZnとCrの2元系合金に関しては①Znの η 相、② θ 相、③Cr相の3つの相のみが存在すると考えられている。

10 ところで、一般的に電析法で得られる合金の場合には、必ずしも熱力学的に安定な相になるとは限らず、非平衡相が生成することもありうる。また、めっき浴組成や電解条件等の製造条件により様々な相が現れる可能性がある。このため同一の合金組成であっても相構造が異なる可能性がある。本願発明者等は、加工後耐食性と相構造との間には相関があると考えている。そこで、電析法の特質を生
15 かして、相構造を特定することにより加工後耐食性に優れためっき層を得られるのではないかと考えた。

ZnとCrとの2元系合金に関してはそのような非平衡相の合金の報告例はなく、もちろんJCPDSカードのデータも無い。そこで電析法により得られるZn-Cr合金の相構造を詳細に調べた。手法としては、様々な製造
20 条件により、 $\text{Cr} / (\text{Cr} + \text{Zn}) = 0 \sim 30 \text{ wt} \%$ の範囲の組成の合金を電析させ、X線回折法により結晶格子面間隔の変化を調べた。以後 $\text{Cr} / (\text{Cr} + \text{Zn})$ (wt%) で表される量をCr含有率と称する。

C r 含有率 = 0 w t % の場合、すなわち純 Z n の場合には結晶系が六方晶、格子定数 $a = 2.665 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.947 \text{ \AA}$ の η 相である。ところが、C r 含有率を徐々に増加するにつれて、すなわち η 相に C r を固溶させていくと結晶系を保ったままで a 軸方向に伸びて、逆に c 軸方向には縮むことが X 線回折データによる格子面間隔の変化からわかった。C r 含有率 = 5 w t % 付近までは、このように η 相に C r を固溶することで格子定数が連続的に変化し格子定数 $a = 2.66 \sim 2.74 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.61 \sim 4.95 \text{ \AA}$ の相のみが存在することが明らかになった。本願発明者等はこの相を ηx と定義する。

さらに C r 含有率を増加していくと、 ηx とは明らかに異なる相によると考えられる X 線回折ピークが現れるようになる。ただし、これらのピークの出現する C r 含有率は製造条件によって異なる。結晶系と格子定数とを仮定して繰り返し計算を行った結果と X 線回折から得られた格子面間隔を比較することにより、 ηx の他に新たに結晶系が六方晶で、格子定数が $a = 2.72 \sim 2.78 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.43 \sim 4.60 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相 (δx 相と定義する) 及び結晶系が立方晶で格子定数が $a = 3.00 \sim 3.06 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相 (Γx 相と定義する) が存在することが明らかになった。以上の結果を図 5 に示す。 ηx 相、 δx 相及び Γx 相が現れる C r 含有率は製造条件によって異なるので一概にはいえないが、いくつかの製造条件下で得られた結果を例として図 6 に示す。以上述べてきたように、電析 Z n - C r 合金の相構造は 3 つの相のみから構成され则认为られる。

次に、様々な条件で製造された Z n - C r 合金めっき鋼板の加工後耐食性と C r 含有率との関係を調べたところ、実質的に ηx 相および Γx 相から構成さ

れるZn-Cr合金めっき鋼板の加工後耐食性は加工前に比べて劣化の少ない優れた特性を持つことが明らかになったのである。

すなわち、電析法により形成されるZnとCrとからなる合金であり、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 2.66 \sim 2.74 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.61 \sim 4.95 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相および結晶系が立方晶で格子定数が $a = 3.00 \sim 3.06 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相から実質的に構成されるZn-Cr合金めっきを行うことにより加工後耐食性の優れたZn-Cr合金めっき鋼板を得られることが明らかになった。

すでに述べたように、実質的に η 相と Γ 相から構成されるZn-Cr合金めっきを得るためのCr含有率の範囲は製造方法により異なるために一義的には定義できないが、 $5 \sim 30 \text{ wt\%}$ であることが望ましい。 $5 \text{ wt\%}$ 未満では Γ 相が現れないためであり、 $30 \text{ wt\%}$ 超では塗装前のめっき相の密着性が劣化してしまい、本願発明の効果を損なうためである。また目付量としては $10 \sim 40 \text{ g/m}^2$ が望ましい。 10 g/m^2 未満では耐食性が不十分であるためであり、 40 g/m^2 超ではコストメリットがなくなるからである。

本願発明のZn-Cr合金めっきを得るための製造条件については必ずしも限定するものではないが、例えば硫酸浴から電析させる場合には、主剤として硫酸亜鉛および硫酸クロム、電導助剤として硫酸ナトリウム、そのほか各種界面活性剤を添加することができる。このほか、浴pH、浴温、液流速、電解電流密度等を適宜選択することにより望ましい相構成とする。相構成にはこれらの条件がすべて影響するので、これらの条件の組み合わせが適切な場合に実質的に η 相および Γ 相のみからなる合金めっきが得られる。

なお、実際の工業的規模における電気めっきでは、最適めっき条件においても不可避免的に η x 相および Γ x 相以外の相が混入するケースがありうるが、純 η x 相および Γ x 相からなるめっきと同程度の効果を発揮する範囲であれば、多少の異相の混入を拒むものではなく、そのような範囲を含めて本発明では実質的に η x 相および Γ x 相から成るものと規定する。

以下に本願発明の第 4 の態様の効果を実施例をもとに説明する。

(実施例 4)

表 4 に発明例及び比較例の製造条件と目付量及び Cr 含有率及び相構成を示す。いずれも原板として板厚 0.7 mm の冷延鋼板を用いて、常法に従い脱脂
10 酸洗を行った後にめっきを行い試料を作製した。本発明例はいずれも実質的に η x 相と Γ x 相から構成されるのに対して、比較例は上述した以外の相の組み合わせとなっている。ただし、 δ x 相を 1 % 程度まで含有するものは実質的に η x 相と Γ x 相から構成されるとみなした。表 4 に示す試料を用いて平板裸耐食性とハット絞り加工後耐食性を評価した。方法は J I S Z 2371 に準拠し
15 た塩水噴霧試験を行い、赤錆が 2 % 発生するまでの日数を調べることにより行った。結果を図 10 に示す。図 10 (a) には、比較のため従来の Zn 系めっきのハット絞り加工後耐食性試験のサイクル数を示す。図 10 (b) 比較例に対して、(a) 発明例の η x 相と Γ x 相から実質的に構成される Zn-Cr 合金めっきにおいて劣化が少なく、優れた加工後耐食性を持つことがわかる。

表4 実施例および比較例の製造条件、目付量およびCr含有率

記 号	製 造 条 件										目付量 Zn+Cr (g/m ²)	Cr含有率 Cr/(Cr+Zn) (wt%)	相 構 成
	硫酸 亜鉛 (mol/L)	硫酸 クロム (mol/L)	硫酸 ナトリウム (mol/L)	界 面 活 性 剤		浴 温 (°C)	pH	めっき液 流 速 (mps)	電 流 密 度 (A/dm ²)				
				薬 品 名	濃 度 (g/L)								
発明例1	1.5	0.5	0.5	アセチレングリコール	1	50	1.6	1	80	20	10	ηx+Γx	
発明例2	1.0	0.8	0.5	アセチレングリコール	1	50	1.6	1	100	20	15	ηx+Γx	
発明例3	1.5	0.5	0.5	アセチレングリコール	1	50	1.5	1	80	20	24	ηx+Γx	
発明例4	1.0	0.5	0.5	アセチレングリコール	1	50	1.5	1	100	20	12	ηx+Γx	
発明例5	1.5	0.5	0.5	アセチレングリコール	1	50	1.5	1	100	20	29	ηx+Γx	
発明例6	1.5	0.8	0.5	アセチレングリコール	1	50	1.5	1	80	20	5	ηx+Γx	
発明例7	1.0	0.8	0.5	アセチレングリコール	1	50	1.5	1	80	20	9	ηx+Γx	
発明例8	1.0	0.5	0.5	アセチレングリコール	1	50	1.5	1	80	20	20	ηx+Γx	
比較例1	1.0	0.8	0.5	ポリエチレングリコール	1	50	1.6	1	100	20	21	δx+Γx	
比較例2	0.8	0.6	0.5	ポリエチレングリコール	1	50	1.6	1	80	20	28	Γx	
比較例3	1.0	0.4	0.5	ポリエチレングリコール	1	50	1.6	1	60	20	8	ηx+δx	
比較例4	1.0	0.4	0.5	ポリエチレングリコール	1	50	1.6	1	40	20	5	ηx	
比較例5	1.0	0.5	0.5	ポリアミン	1	50	1.6	1	60	20	9	ηx+δx	
比較例6	1.0	0.5	0.5	ポリエチレングリコール	1	50	1.6	1	100	20	11	δx	
比較例7	1.0	0.8	0.5	ポリエチレングリコール	1	50	1.0	1	100	20	6	ηx	
比較例8	1.0	0.8	0.5	ポリエチレングリコール	1	50	1.0	1	100	20	15	ηx+δx+Γx	

産業上の利用可能性

以上述べてきたように、本願発明は加工前の耐食性はもとより加工後の耐食性がともに優れた自動車用等に使用される防錆鋼板を提供するものである。

(E) 第5の態様 (δ x + Γ x 相、温水二次密着性)

従来、Z n と C r とからなる2元系合金の熱平衡状態において安定な合金としては、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 12.89 \text{ \AA}$ 、 $c = 30.5 \text{ \AA}$ であるような構造の相 (θ 相) が報告されている。例えば、M. Hansen Constitution of binary alloys, p. 571 McGRAW-HILLに記載されている平衡状態図を参照されたい。 θ 相の組成は必ずしも明らかではないが、 $C r / (C r + Z n) = 3.8 \sim 7 \text{ wt \%}$ の範囲にあるとされている。この他の合金は報告されていない。すなわち、熱平衡状態におけるZ n と C r の2元系合金に関しては①Z n の η 相、② θ 相、③C r 相の3つの相のみが存在すると考えられている。

10 ところで、一般的に電析法で得られる合金の場合には、必ずしも熱力学的に安定な相になるとは限らず、非平衡相が生成することもありうる。また、めっき浴組成や電解条件等の製造条件により様々な相が現れる可能性がある。このため同一の合金組成であっても相構造が異なる可能性がある。本願発明者等は、温水2次密着性と相構造との間には相関があると考えている。そこで、電析法の特質を
15 生かして、相構造を特定することにより温水2次密着性に優れためっき層を得られるのではないかと考えた。

Z n と C r との2元系合金に関してはそのような非平衡相の合金の報告例はなく、もちろんJ C P D Sカードのデータも無い。そこで電析法により得られるZ n - C r 合金の相構造を詳細に調べた。手法としては、様々な製造条件により、 $C r / (C r + Z n) = 0 \sim 30 \text{ wt \%}$ の範囲の組成の合金を電析させ、X
20 線回折法により結晶格子面間隔の変化を調べた。以後 $C r / (C r + Z n)$ (wt %) で表される量をC r 含有率と称する。

C r 含有率 = 0 w t % の場合、すなわち純 Z n の場合には結晶系が六方晶、格子定数 $a = 2.665 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.947 \text{ \AA}$ の η 相である。ところが、C r 含有率を徐々に増加するにつれて、すなわち η 相に C r を固溶させていくと結晶系を保ったままで a 軸方向に伸びて、逆に c 軸方向には縮むことが X 線回折データによる格子面間隔の変化からわかった。C r 含有率 = 5 w t % 付近までは、このように η 相に C r を固溶することで格子定数が連続的に変化し格子定数 $a = 2.66 \sim 2.74 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.61 \sim 4.95 \text{ \AA}$ の相のみが存在することが明らかになった。本願発明者等はこの相を η_x と定義する。

さらに C r 含有率を増加していくと、 η_x とは明らかに異なる相によると考えられる X 線回折ピークが現れるようになる。ただし、これらのピークの出現する C r 含有率は製造条件によって異なる。結晶系と格子定数とを仮定して繰り返し計算を行った結果と X 線回折から得られた格子面間隔を比較することにより、 η_x の他に新たに結晶系が六方晶で、格子定数が $a = 2.72 \sim 2.78 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.43 \sim 4.60 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相 (δ_x 相と定義する) 及び結晶系が立方晶で格子定数が $a = 3.00 \sim 3.06 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相 (Γ_x 相と定義する) が存在することが明らかになった。以上の結果を図 5 に示す。 η_x 相、 δ_x 相及び Γ_x 相が現れる C r 含有率は製造条件によって異なるので一概にはいえないが、いくつかの製造条件下で得られた結果を例として図 6 に示す。以上述べてきたように、電析 Z n - C r 合金の相構造は 3 つの相のみから構成され则认为られる。

次に、様々な条件で製造された Z n - C r 合金めっき鋼板の温水 2 次密着性と C r 含有率との関係を調べたところ、実質的に δ_x 相および Γ_x 相から構成され

る $Zn-Cr$ 合金めっき鋼板の温水 2 次密着性はこれ以外の組み合わせの相（単相の場合も含む）を含む $Zn-Cr$ 合金めっき鋼板に比べて著しく優れていることが明らかになったのである。

すなわち、電析法により形成される Zn と Cr とからなる合金であり、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 2.72 \sim 2.78 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.43 \sim 4.60 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相および結晶系が立方晶で格子定数が $a = 3.00 \sim 3.06 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相から実質的に構成される $Zn-Cr$ 合金めっきを行うことにより温水 2 次密着性の優れた $Zn-Cr$ 合金めっき鋼板を得られることが明らかになった。

10 すでに述べたように、実質的に δ 相と Γ 相から構成される $Zn-Cr$ 合金めっきを得るための Cr 含有率の範囲は製造方法により異なるために一義的には定義できないが、 $5 \sim 30 \text{ wt\%}$ であることが望ましい。 $5 \text{ wt\%}$ 未満では Γ 相が現れないためであり、 $30 \text{ wt\%}$ 超では塗装前のめっき相の密着性が劣化してしまい、本願発明の効果を損なうためである。また目付量としては $10 \sim 40$
15 g/m^2 が望ましい。 10 g/m^2 未満では耐食性が不十分であるためであり、 40 g/m^2 超ではコストメリットがなくなるからである。

本願発明の $Zn-Cr$ 合金めっきを得るための製造条件については必ずしも限定するものではないが、例えば硫酸浴から電析させる場合には、主剤として硫酸亜鉛および硫酸クロム、電導助剤として硫酸ナトリウム、 pH 緩衝剤としてギ酸
20 や各種有機酸類、そのほか各種界面活性剤を添加することができる。このほか、浴 pH 、浴温、液流速、電解電流密度等を適宜選択することにより望ましい相構成とする。相構造にはこれらの条件がすべて影響するので、これらの条件の組み

合わせが適切な場合に実質的に δ x 相および Γ x 相のみからなる合金めっきが得られる。

なお、実際の工業的規模における電気めっきでは、最適めっき条件においても不可避免的に δ x 相および Γ x 相以外の相が混入するケースがありうるが、純 δ x 相および Γ x 相からなるめっきと同程度の効果を発揮する範囲であれば、多少の異相の混入を拒むものではなく、そのような範囲を含めて本発明では実質的に δ x 相および Γ x 相から成るものと規定する。

以下に本願発明の第 5 の態様の効果を実施例をもとに説明する。

(実施例 5)

- 10 表 5 に発明例及び比較例の製造条件と目付量及び C r 含有率及び相構成を示す。いずれも原板として板厚 0.7 mm の冷延鋼板を用いて、常法に従い脱脂酸洗を行った後にめっきを行い試料を作製した。本発明例はいずれも実質的に δ x 相と Γ x 相から構成されるのに対して、比較例は上述した以外の相の組み合わせとなっている。ただし、 η x 相を 1 % 程度まで含有するものは実質的に δ x 相と η x 相から構成されるとみなした。表 5 に示す試料を用いて温水 2 次密着性を評価した。温水 2 次密着性の評価は、150 mm × 70 mm の試験片に通常自動車用冷延鋼板に行われるのと同じ磷酸亜鉛化成処理を行った後に、カチオン電着塗装（日本ペイント社製パワートップ U-100、20 μ m）、中塗り（関西ペイント社製 OTO オーロラグレー、40 μ m）、上塗り（関西ペイント社製 OTO オーロラホワイト、40 μ m）の 3 コート塗装を施し、裏面および端面をシールして 50 °C の純水中に 10 日間浸漬後、水中から取りだし、ただちに碁盤目テープ剥離を行い、目視により判定して行った。その結果を図 11 に示
- 15
- 20

す。

図 1 1 より比較例に比べて本願発明の条件を満たす $Zn-Cr$ 合金めっき鋼板の温水 2 次密着性は市販の GA 6 0 や EG 3 0 および $Zn-Ni$ 3 0 とほぼ同等なレベルまで改善されたことを示している。

表5 実施例および比較例の製造条件、目付量、Cr含有率および相構成

記 号	製 造 条 件											目付量 Zn+Cr (g/m ²)	Cr含有率 Cr/(Cr+Zn) (wt%)	相 構 成
	硫酸 亜鉛 (mol/L)	硫酸 クロム (mol/L)	硫酸 ナトリウム (mol/L)	pH緩衝剤		界 面 活 性 剤		浴 温 (°C)	pH	めっき液 流 速 (mps)	電 流 密 度 (A/dm ²)			
				薬 品 名	濃 度 (mol/L)	薬 品 名	濃 度 (g/L)							
発明例1	1.0	0.4	0.5	リンゴ酸Na	0.5	アセチレングリコール	1	50	1.6	1	80	20	10	δx+Γx
発明例2	0.6	0.8	0.5	ギ酸Na	0.6	アセチレングリコール	1	50	1.6	1	100	20	14	δx+Γx
発明例3	1.3	0.5	0.5	なし	なし	アセチレングリコール	1	50	1.3	2	80	20	6	δx+Γx
発明例4	1.5	0.5	0.5	ギ酸Na	1.0	アセチレングリコール	1	50	1.5	1	60	20	21	δx+Γx
発明例5	0.8	0.5	0.5	リンゴ酸Na	0.5	アセチレングリコール	2	50	1.5	1	90	20	26	δx+Γx
比較例1	1.0	0.8	0.5	なし	なし	ポリエチレングリコール	1	50	1.6	1	50	20	4	ηx
比較例2	0.8	0.6	0.5	なし	なし	ポリエチレングリコール	1	50	1.6	1	80	20	10	ηx+δx
比較例3	1.0	0.4	0.5	なし	なし	ポリエチレングリコール	1	50	1.6	1	60	20	26	Γx
比較例4	1.0	0.6	0.5	なし	なし	ポリエチレングリコール	1	50	1.7	1	40	20	20	ηx+δx+Γx
比較例5	0.8	0.5	0.5	酒石酸Na	0.6	ポリアミン	1	50	1.6	1	100	20	15	δx

産業上の利用可能性

以上述べてきたように、本願発明は耐食性および温水２次密着性がともに優れた自動車用等に使用される防錆鋼板を提供するものである。

(F) 第6の態様 (η 相 + δ 相 + Γ 相、耐孔あき性)

従来、ZnとCrとからなる2元系合金の熱平衡状態において安定な合金としては、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 12.89 \text{ \AA}$ 、 $c = 30.5 \text{ \AA}$ であるような構造の相 (θ 相) が報告されている。例えば、M. Hansen Constitution of binary alloys, p. 571 McGRAW-HILLに記載されている平衡状態図を参照されたい。 θ 相の組成は必ずしも明らかではないが、 $\text{Cr} / (\text{Cr} + \text{Zn}) = 3.8 \sim 7 \text{ wt} \%$ の範囲にあるとされている。この他の合金は報告されていない。すなわち、熱平衡状態におけるZnとCrの2元系合金に関しては①Znの η 相、② θ 相、③Cr相の3つの相のみが存在すると考えられている。

ところで、一般的に電析法で得られる合金の場合には、必ずしも熱力学的に安定な相になるとは限らず、非平衡相が生成することもありうる。また、めっき浴組成や電解条件等の製造条件により様々な相が現れる可能性がある。このため同一の合金組成であっても相構造が異なる可能性がある。本願発明者等は、耐孔あき性と相構造との間には相関があると考えている。そこで、電析法の特質を生かして、相構造を特定することにより耐孔あき性に優れためっき層を得られるのではないかと考えた。

ZnとCrとの2元系合金に関してはそのような非平衡相の合金の報告例はなく、もちろんJCPDSカードのデータも無い。そこで電析法により得られるZn-Cr合金の相構造を詳細に調べた。手法としては、様々な製造条件により、 $\text{Cr} / (\text{Cr} + \text{Zn}) = 0 \sim 30 \text{ wt} \%$ の範囲の組成の合金を電析させ、X線回折法により結晶格子面間隔の変化を調べた。以後 $\text{Cr} / (\text{Cr} + \text{Zn})$ (wt%) で表される量をCr含有率と称する。

C r 含有率 = 0 w t % の場合、すなわち純 Z n の場合には結晶系が六方晶、格子定数 $a = 2.665 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.947 \text{ \AA}$ の η 相である。ところが、C r 含有率を徐々に増加するにつれて、すなわち η 相に C r を固溶させていくと結晶系を保ったままで a 軸方向に伸びて、逆に c 軸方向には縮むことが X 線回折データによる格子面間隔の変化からわかった。C r 含有率 = 5 w t % 付近までは、このように η 相に C r を固溶することで格子定数が連続的に変化し格子定数 $a = 2.66 \sim 2.74 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.61 \sim 4.95 \text{ \AA}$ の相のみが存在することが明らかになった。本願発明者等はこの相を ηx と定義する。

さらに C r 含有率を増加していくと、 ηx とは明らかに異なる相によると考えられる X 線回折ピークが現れるようになる。ただし、これらのピークの出現する C r 含有率は製造条件によって異なる。結晶系と格子定数とを仮定して繰り返し計算を行った結果と X 線回折から得られた格子面間隔を比較することにより、 ηx の他に新たに結晶系が六方晶で、格子定数が $a = 2.72 \sim 2.78 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.43 \sim 4.60 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相 (δx 相と定義する) 及び結晶系が立方晶で格子定数が $a = 3.00 \sim 3.06 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相 (Γx 相と定義する) が存在することが明らかになった。以上の結果を図 5 に示す。 ηx 相、 δx 相及び Γx 相が現れる C r 含有率は製造条件によって異なるので一概にはいえないが、いくつかの製造条件下で得られた結果を例として図 6 に示す。以上述べてきたように、電析 Z n - C r 合金の相構造は 3 つの相のみから構成されることが考えられる。

次に、様々な条件で製造された Z n - C r 合金めっき鋼板の耐孔あき性と C r 含有率との関係を調べたところ、実質的に ηx 相、 δx 相および Γx 相から構成

されるZn-Cr合金めっき鋼板の耐孔あき性は、単相や2相の各組み合わせにより構成されるZn-Cr合金めっき鋼板に比べて著しく優れていることが明らかになったのである。

- すなわち、電析法により形成されるZnとCrとからなる合金であり、結
- 5 晶系が六方晶で格子定数が $a = 2.66 \sim 2.74 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.61 \sim 4.95 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 2.72 \sim 2.78 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.43 \sim 4.60 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相および結晶系が立方晶で格子定数が $a = 3.00 \sim 3.06 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相から実質的に構成されるZn-Cr合金めっきを行うことにより耐孔あき性の
- 10 優れたZn-Cr合金めっき鋼板を得られることが明らかになった。

- すでに述べたように、実質的に η 相、 δ 相と Γ 相から構成されるZn-Cr合金めっきを得るためのCr含有率の範囲は製造方法により異なるために一義的には定義できないが、 $5 \sim 30 \text{ wt\%}$ であることが望ましい。 $5 \text{ wt\%}$ 未満では δ 相や Γ 相が現れないためであり、 $30 \text{ wt\%}$ 超では塗装前のめっき相
- 15 の密着性が劣化してしまい、本願発明の効果を損なうためである。また目付量としては $10 \sim 40 \text{ g/m}^2$ が望ましい。 10 g/m^2 未満では耐食性が不十分であるためであり、 40 g/m^2 超ではコストメリットがなくなるからである。

- 本願発明のZn-Cr合金めっきを得るための製造条件については必ずしも限定するものではないが、例えば硫酸浴から電析させる場合には、主剤として硫酸
- 20 亜鉛および硫酸クロム、電導助剤として硫酸ナトリウム、pH緩衝剤としてほう酸や各種有機酸類、そのほか各種界面活性剤を添加することができる。このほか、浴pH、浴温、液流速、電解電流密度等を適宜選択することにより望まし

い相構成とする。相構造にはこれらの条件がすべて影響するので、これらの条件の組み合わせが適切な場合に実質的に η x 相、 δ x 相および Γ x 相のみからなる合金めっきが得られる。

- 5 なお、実際の工業的規模における電気めっきでは、最適めっき条件においても
- 5 不可避免的に η x 相、 δ x 相および Γ x 相以外の相が混入するケースがありうるが、純 η x 相、 δ x 相および Γ x 相からなるめっきと同程度の効果を発揮する範囲であれば、多少の異相の混入を拒むものではなく、そのような範囲を含めて本発明では実質的に η x 相、 δ x 相および Γ x 相から成るものと規定する。

以下に本願発明の第 6 の態様の効果を実施例をもとに説明する。

10 (実施例 6)

- 表 6 に発明例及び比較例の製造条件、目付量、C r 含有率及び相構成を示す。
- いずれも原板として板厚 0.7 mm の冷延鋼板を用いて、常法に従い脱脂酸洗を行った後にめっきを行い試料を作製した。本発明例はいずれも実質的に η x 相、 δ x 相と Γ x 相から構成されるのに対して、比較例は単相ないしは 2 相の組み合わせから構成されるものである。表 6 に示す試料を用いて耐孔あき性を評価した。耐孔あき性の評価は、150 mm × 70 mm の試験片に通常の自動車用冷延鋼板に行われるのと同じ燐酸亜鉛化成処理を行った後に、カチオン電着塗装（日本ペイント社製パワートップ U-100、20 μ m）を施し、カッターナイフにて素地に達する傷をつけ、複合腐食試験を用いて図 3 に示すサイクルの腐食環境に 1 ヶ月間曝した後に、傷つけ部周辺での最大板厚減少量を測定することで行った。図 12 より本願発明の条件を満たす Zn-Cr 合金めっき鋼板の耐孔あき性は、比較例に比べても、また EG30、Zn-Ni30 および GA60 に
- 15
- 20

比べても優れていることがわかる。

表 6

記 号	製 造 条 件										目付量 Zn+Cr (g/m ²)	Cr含有率 Cr/(Cr+Zn) (w t %)	相 構 成	
	硫酸 亜鉛 (mol/L)	硫酸 クロム (mol/L)	硫酸 ナトリウム (mol/L)	pH緩衝剤		界 面 活 性 剤		浴 温 (°C)	pH	めっき液 流 速 (mps)				電 流 密 度 (A/dm ²)
				薬 品 名	濃 度 (mol/L)	薬 品 名	濃 度 (g/L)							
発明例1	1. 0	0. 5	0. 5	ほう酸Na	0. 6	アセチレングリコール	1	50	1.5	1	70	20	14	$\eta x + \delta x + \Gamma x$
発明例2	0. 7	0. 6	0. 5	クエン酸Na	0. 5	アセチレングリコール	1	50	1.6	2	100	20	10	$\eta x + \delta x + \Gamma x$
発明例3	1. 2	0. 5	0. 6	な し	なし	アセチレングリコール	1	50	1.4	1	80	20	5	$\eta x + \delta x + \Gamma x$
発明例4	1. 4	0. 4	0. 5	ほう酸Na	0. 5	アセチレングリコール	1	50	1.5	1	50	20	19	$\eta x + \delta x + \Gamma x$
発明例5	0. 9	0. 6	0. 5	クエン酸Na	0. 5	アセチレングリコール	1	50	1.5	1	50	20	27	$\eta x + \delta x + \Gamma x$
比較例1	0. 6	0. 4	0. 5	な し	なし	ポリエチレングリコール	1	50	1.6	1	50	20	28	Γx
比較例2	0. 8	0. 5	0. 5	ギ酸Na	0. 6	ポリエチレングリコール	1	50	1.5	1	70	20	22	$\delta x + \Gamma x$
比較例3	1. 0	0. 4	0. 5	な し	なし	ポリエチレングリコール	1	50	1.6	1	100	20	6	ηx
比較例4	1. 0	0. 6	0. 5	な し	なし	ポリアミン	1	50	1.7	1	50	20	9	$\eta x + \delta x$
比較例5	0. 8	0. 5	0. 5	な し	なし	ポリエチレングリコール	1	50	1.5	2	80	20	16	δx

産業上の利用可能性

以上述べてきたように、本願発明は耐孔あき性が優れた自動車用等に使用される防錆鋼板を提供するものである。

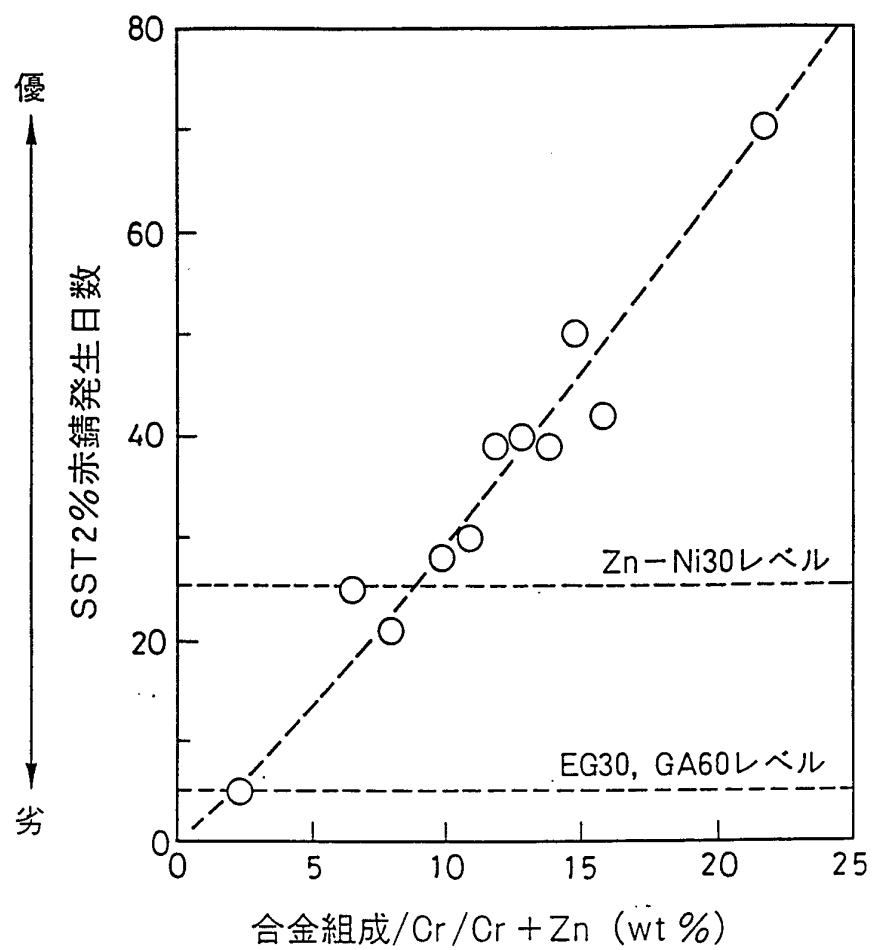
請 求 の 範 囲

1. 電析法により形成されるZnとCrとからなる合金であり、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 2.66 \sim 2.74 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.61 \sim 4.95 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相のみから実質的に構成されるZn-Cr合金めっきを施されてなる耐食性および耐外面錆性に優れた防錆鋼板。
2. 電析法により形成されるZnとCrとからなる合金であり、結晶系が立方晶で格子定数が $a = 3.00 \sim 3.06 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相のみから実質的に構成されるZn-Cr合金めっきを施されてなる耐食性および成形性に優れた防錆鋼板。
3. 電析法により形成されるZnとCrとからなる合金であり、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 2.66 \sim 2.74 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.61 \sim 4.95 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相および結晶系が六方晶で格子定数が $a = 2.72 \sim 2.78 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.43 \sim 4.60 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相から実質的に構成されるZn-Cr合金めっきを施されてなる耐食性および耐チップング性に優れた防錆鋼板。
4. 電析法により形成されるZnとCrとからなる合金であり、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 2.66 \sim 2.74 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.61 \sim 4.95 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相および結晶系が立方晶で格子定数が $a = 3.00 \sim 3.06 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相から実質的に構成されるZn-Cr合金めっきを施されてなる耐食性および加工後耐食性に優れた防錆鋼板。
5. 電析法により形成されるZnとCrとからなる合金であり、結晶系が六方晶

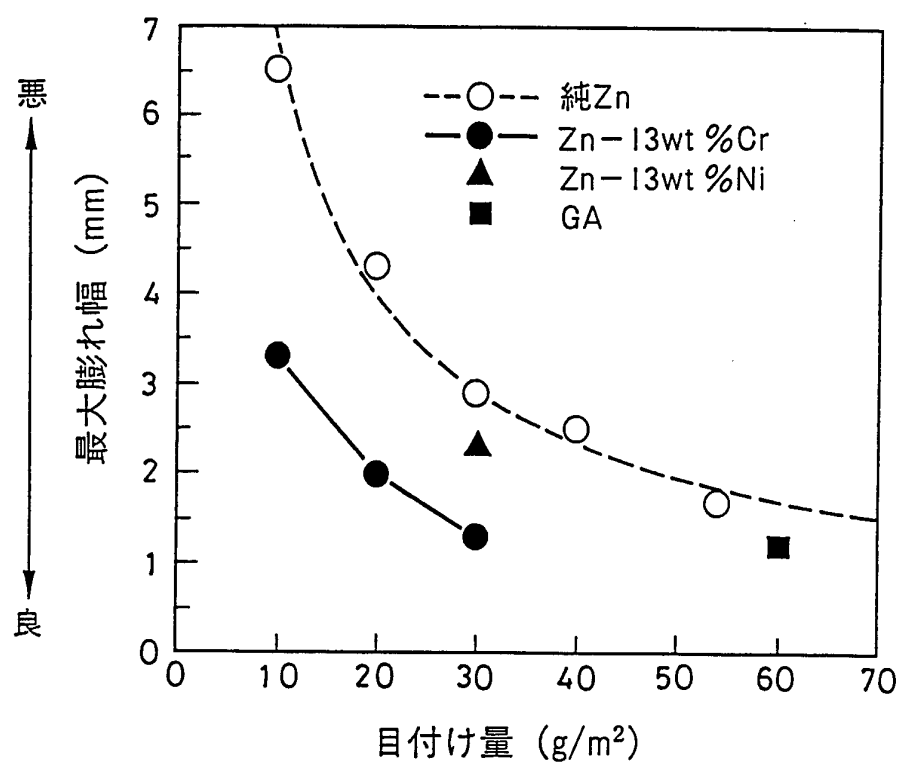
で格子定数が $a = 2.72 \sim 2.78 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.43 \sim 4.60 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相および結晶系が立方晶で格子定数が $a = 3.00 \sim 3.06 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相から実質的に構成される Zn-Cr 合金めっきを施されてなる耐食性および温水 2 次密着性に優れた防錆鋼板。

- 5 6. 電析法により形成される Zn と Cr とからなる合金であり、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 2.66 \sim 2.74 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.61 \sim 4.95 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相、結晶系が六方晶で格子定数が $a = 2.72 \sim 2.78 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.43 \sim 4.60 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相および結晶系が立方晶で格子定数が $a = 3.00 \sim 3.06 \text{ \AA}$ であるような構造を有する相から実質的に構成される Zn-Cr 合金めっきを施されてなる耐食性および耐孔あき性に優れた防錆鋼板。

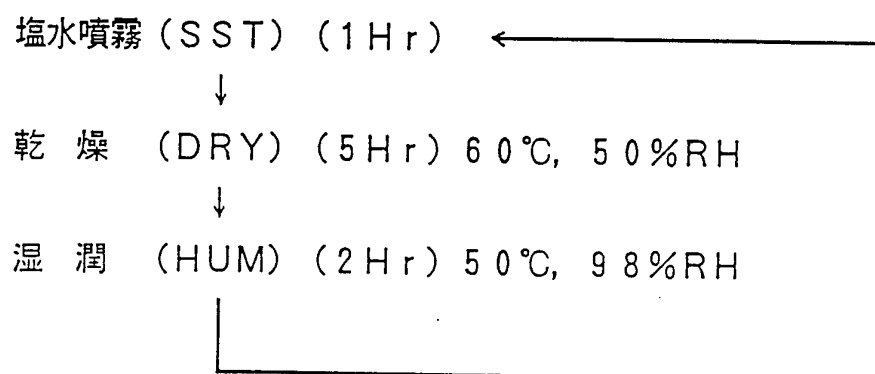
F i g . 1



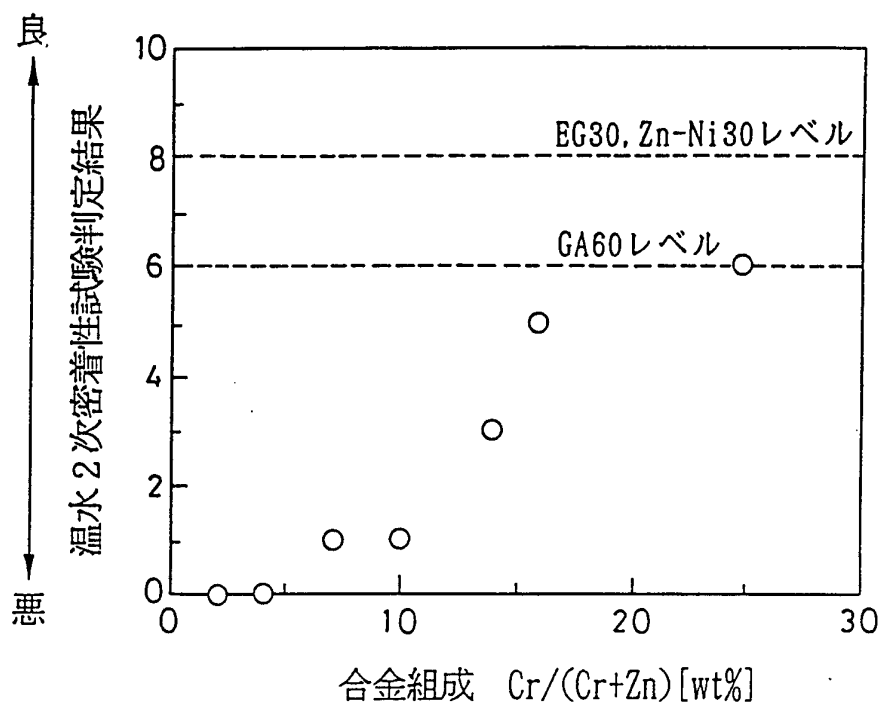
F i g . 2



F i g . 3



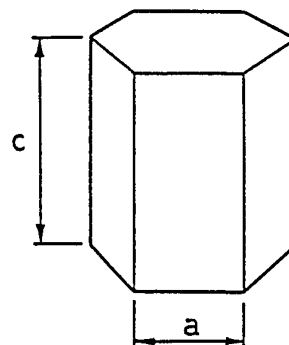
F i g . 4



F i g . 5

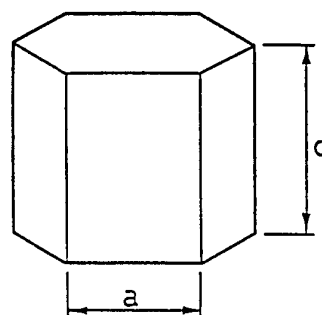
- (1) η_X Znの η 相にCrを固溶したもの

結晶系：六方晶
 $a = 2.66 \sim 2.74 \text{ \AA}$
 $c = 4.61 \sim 4.95 \text{ \AA}$



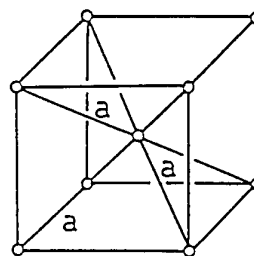
- (2) δ_X 平衡状態図に無い相

結晶系：六方晶
 $a = 2.72 \sim 2.78 \text{ \AA}$
 $c = 4.43 \sim 4.60 \text{ \AA}$

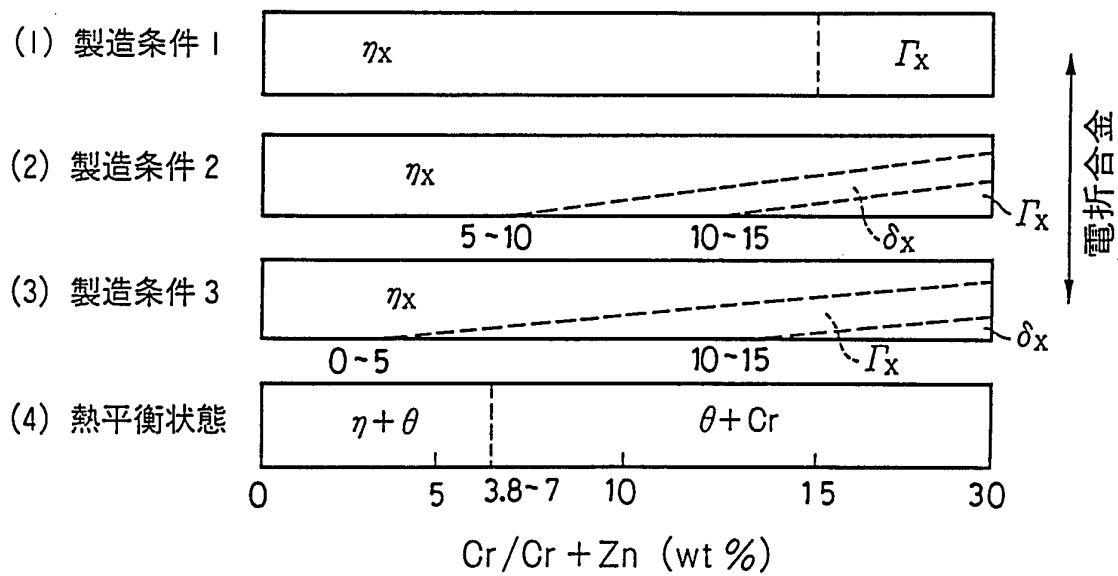


- (3) Γ_X 平衡状態図に無い相

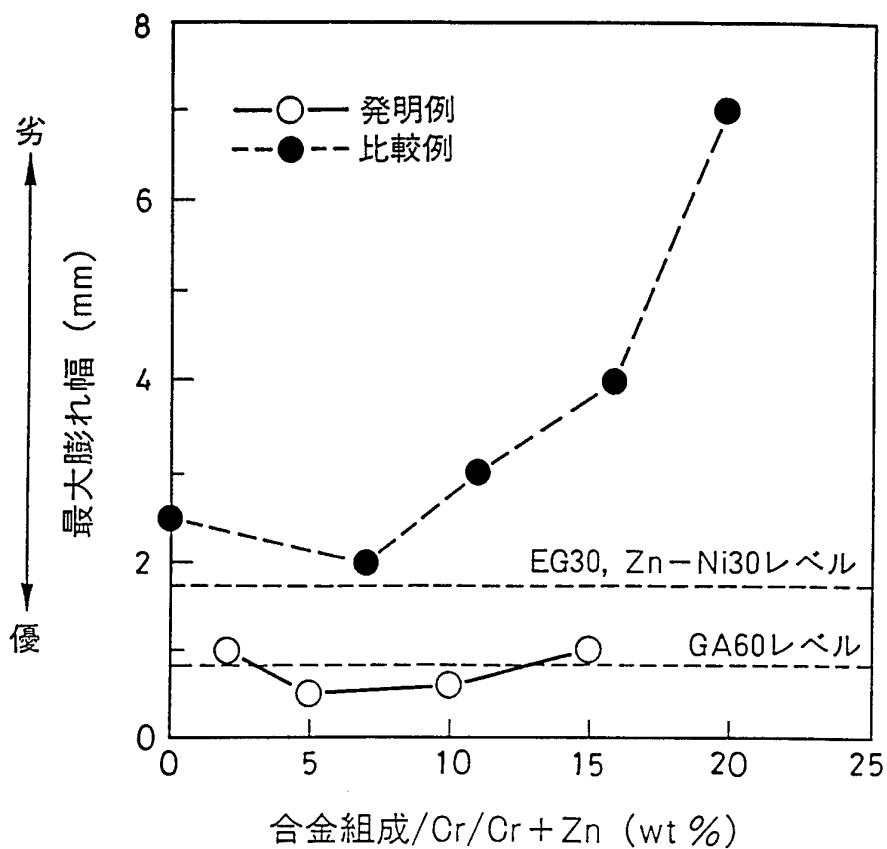
結晶系：立方晶
 $a = 3.00 \sim 3.06 \text{ \AA}$



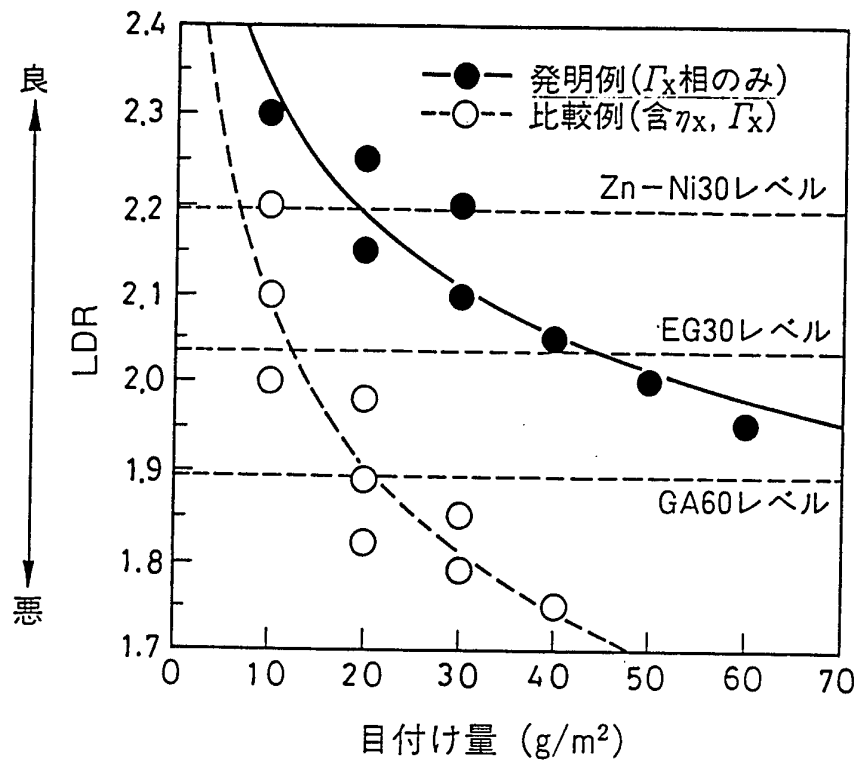
F i g . 6



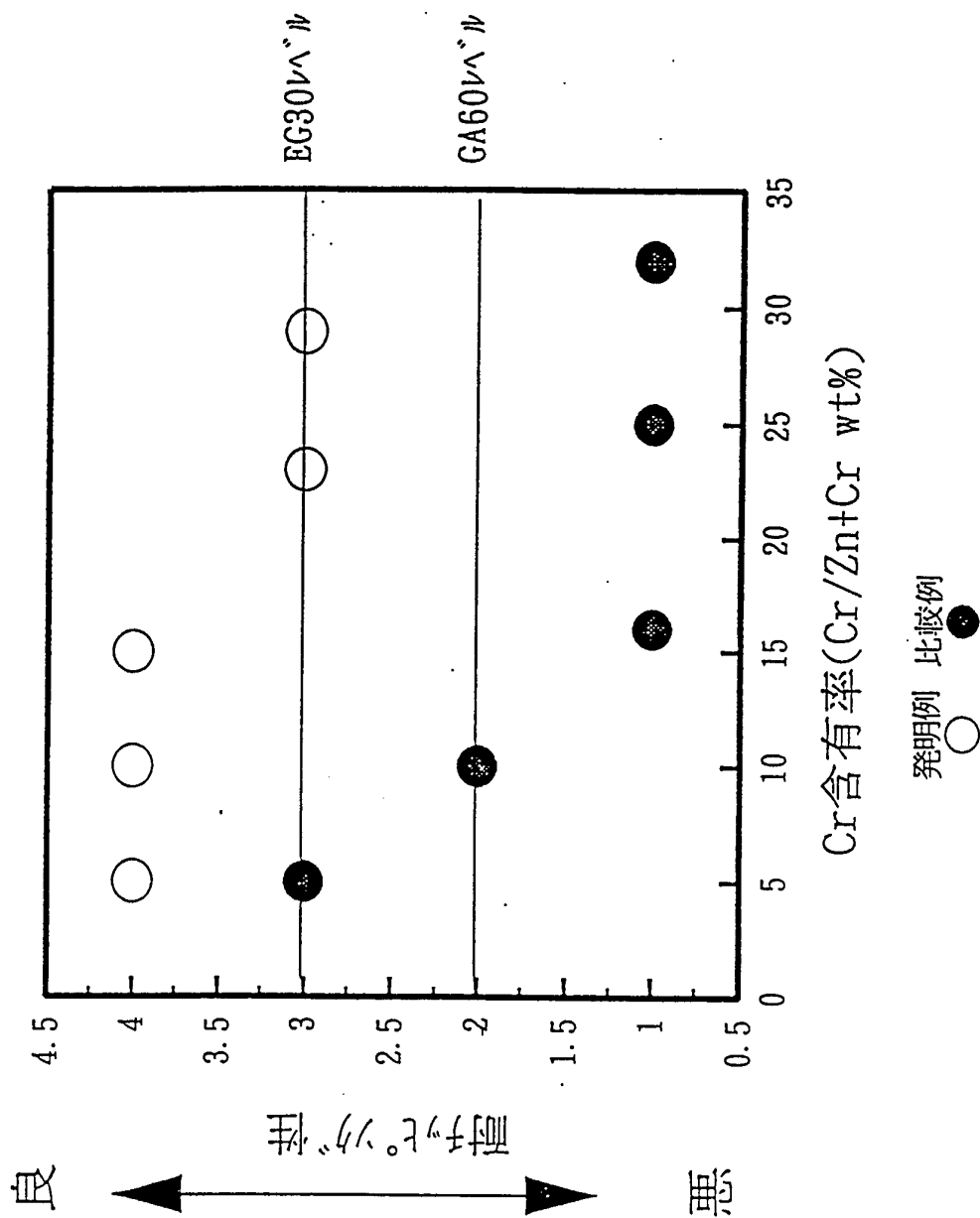
F i g . 7



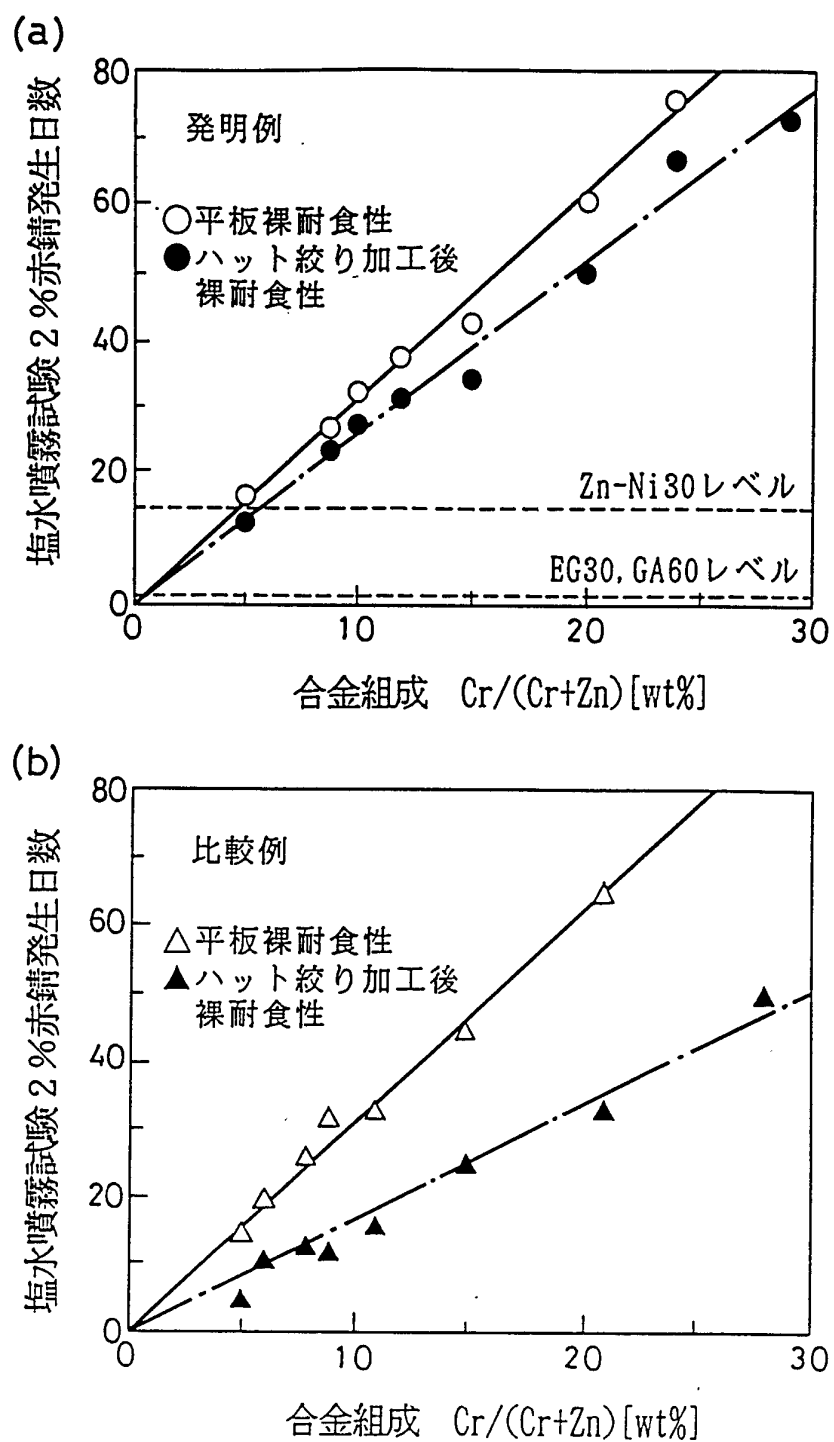
F i g . 8



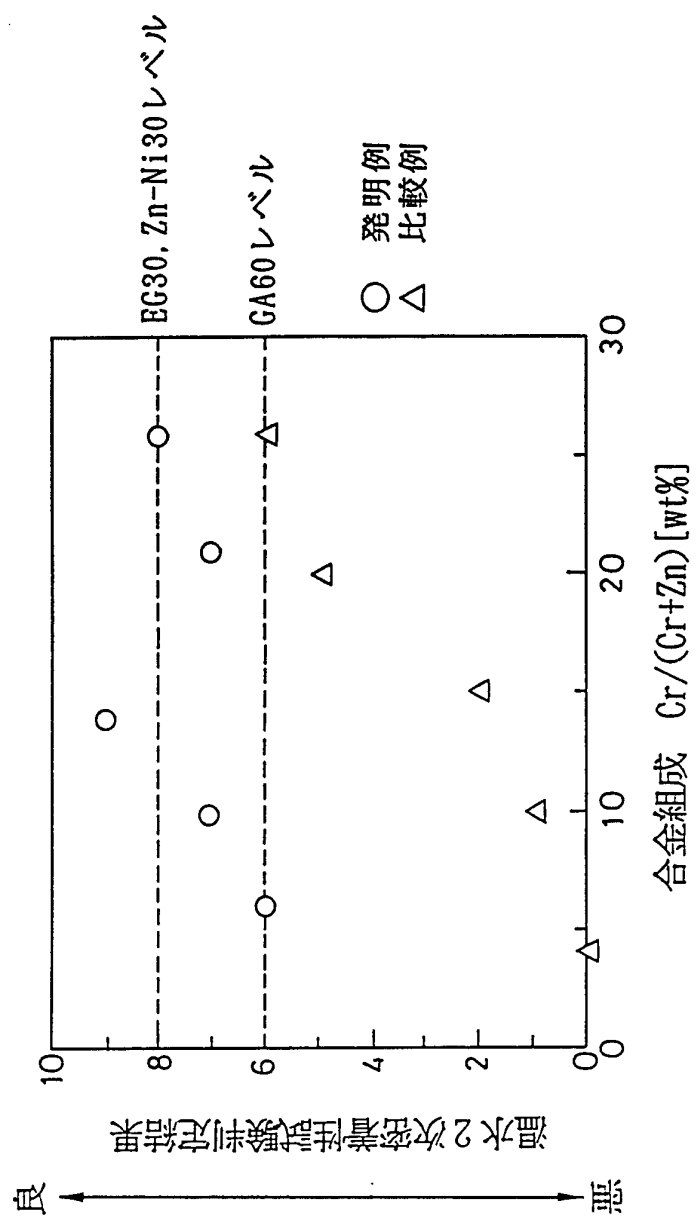
F i g . 9



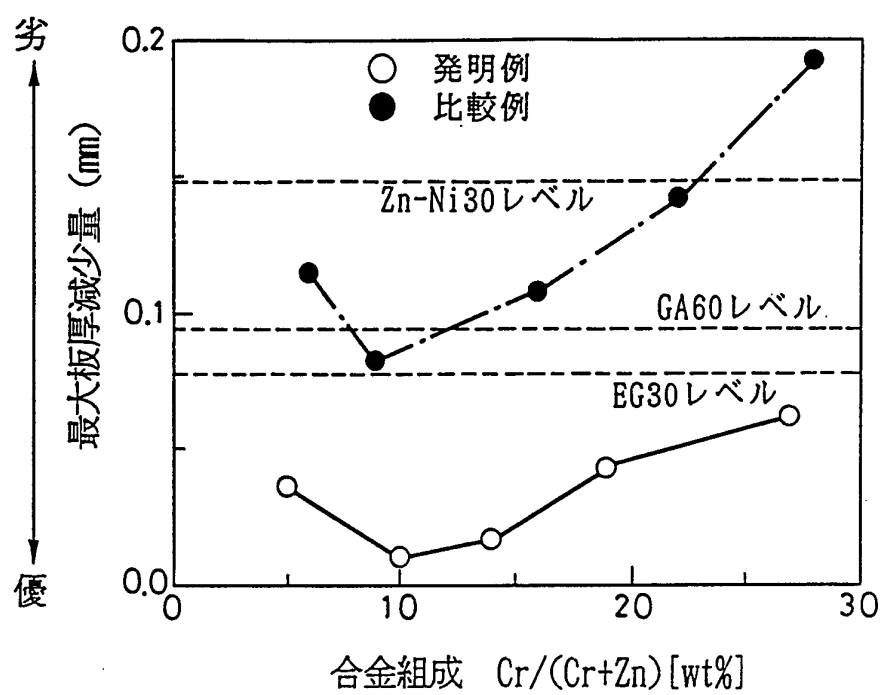
F i g . 1 0



F i g . 1 1



F i g . 1 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/00956

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ C25D3/56, C25D5/26, C23F15/00

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)

Int. Cl⁵ C25D3/56, C25D5/26, C23F15/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1993

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1993

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.
Y	JP, A, 1-55398 (Nippon Steel Corp.), March 2, 1989 (02. 03. 89), & EP, A1, 285931 & AU, A1, 1389788 & US, A, 4877494 & US, A, 4897317	1-6
Y	JP, A, 3-31495 (Kobe Steel, Ltd.), February 12, 1991 (12. 02. 91), (Family: none)	1-6
P	JP, A, 5-9779 (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), January 19, 1993 (19. 01. 93), (Family: none)	1-6

☒ 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 document 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

September 24, 1993 (24. 09. 93)

Date of mailing of the international search report

October 12, 1993 (12. 10. 93)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C25D3/56, C25D5/26, C23F15/00

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 (IPC))

Int. Cl.⁸ C25D3/56, C25D5/26, C23F15/00

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 1926-1993年
日本国公開実用新案公報 1971-1993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 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 1-55398 (新日本製鐵株式会社) 2. 3月. 1989 (02. 03. 89) &EP, A1, 285931 & AU, A1, 1389788 &US, A, 4877494 & US, A, 4897317	1-6
Y	JP, A, 3-31495 (株式会社 神戸製鋼所) 12. 2月. 1991 (12. 02. 91), (ファミリーなし)	1-6
P	JP, A, 5-9779 (住友金属工業株式会社)	1-6

☒ 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」 先行文献ではあるが、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

24. 09. 93

国際調査報告の発送日

12.10.93

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100
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)

小川 進

電話番号 03-3581-1101 内線

4 K 8 4 1 4

3435

C (続き). 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 請求の範囲の番号
	19. 1月. 1993 (19. 01. 93), (ファミリーなし)	