

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5655649号
(P5655649)

(45) 発行日 平成27年1月21日(2015. 1. 21)

(24) 登録日 平成26年12月5日(2014. 12. 5)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 5 D 5/26 (2006. 01)

C 2 5 D 5/26

C

C 2 5 D 3/22 (2006. 01)

C 2 5 D 3/22

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2011-58769 (P2011-58769)
 (22) 出願日 平成23年3月17日(2011. 3. 17)
 (65) 公開番号 特開2012-193419 (P2012-193419A)
 (43) 公開日 平成24年10月11日(2012. 10. 11)
 審査請求日 平成26年2月20日(2014. 2. 20)

(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 100126701
 弁理士 井上 茂
 (74) 代理人 100130834
 弁理士 森 和弘
 (72) 発明者 土本 和明
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
 F E スチール株式会社内
 (72) 発明者 妹川 透
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
 F E スチール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化成処理鋼板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2-ベンゾチアゾリルチオ基を持つ有機化合物の1種又は2種以上を合計で0.01～3mass ppm含有する電気亜鉛めっき浴中で、下記に示す前段と後段の二段処理からなる電気亜鉛めっき処理を行い、次いで、クロメートフリー化成処理を施すことを特徴とする化成処理鋼板の製造方法。

前記前段では、電流密度を10A/dm²以上で陰極電解処理する。

前記後段では、電流密度を10A/dm²未満で陰極電解処理し、鋼板表面に片面当たり0.1g/m²以上のめっき層を形成する。

【請求項 2】

前記後段の処理により形成されるめっき付着量は、めっき層全体の10%以下であることを特徴とする請求項1に記載の化成処理鋼板の製造方法。

【請求項 3】

前記2-ベンゾチアゾリルチオ基を持つ有機化合物が2-メルカプトベンゾチアゾール又は2-メルカプトベンゾチアゾールの塩であることを特徴とする請求項1または2に記載の化成処理鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、白色度の高い化成処理鋼板の製造方法に関するものである。

10

20

【背景技術】

【0002】

化成処理鋼板は家電製品、自動車、建材等の広範な用途で使用されている。中でも、近年、無塗装で使用される家電用途向け各種化成処理鋼板の需要が増大しており、重要な用途分野となっている。この用途では無塗装で使用されるために表面外観に優れることが要求される。優れた表面外観の条件としては、ムラ等の表面欠陥が無いことに加え、白色度が高いことである。そして、各種化成処理後の外観は化成処理前の亜鉛めっきの外観に大きく左右されるため、白色度が高い亜鉛めっき鋼板を得ることが求められている。

【0003】

電気亜鉛めっき条件の適正化を図ることで、白色度の向上を図る技術として特許文献1が開発されている。特許文献1には、めっき浴に2-ベンゾチアゾリルチオ基を持つ有機化合物を添加し、鋼板を陰極電解処理する亜鉛めっき鋼板の製造方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2007-297646号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1では、クロメートフリー化成処理を行い表層に化成処理皮膜を形成した場合に白色度が下がってしまい、所定の白色度が得られない。

【0006】

以上のように、従来技術では、めっき処理後および化成処理後のいずれにおいても白色度の高い化成処理鋼板を得るのは難しい状況であった。

【0007】

本発明は、かかる事情に鑑み、めっき処理後、かつ、化成処理後に高い白色度を有した化成処理鋼板の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた。
本発明者らは、2-ベンゾチアゾリルチオ基を持つ有機化合物の1種又は2種以上を合計で0.01~3ppm含有する電気亜鉛めっき浴中で鋼板を陰極電解処理することにより、耐食性を低下させることなく光沢化を生じさせずに、高い白色度を有する電気亜鉛めっき鋼板が得られることを見出し、特許文献1として出願を行った。しかし、上述したように、化成処理後の白色度は十分でない。

【0009】

そこで、さらに、研究を行った結果、2-ベンゾチアゾリルチオ基を持つ有機化合物を含有するめっき浴を使用した場合には、電流密度10A/dm²未満で陰極電解処理を行うと急激に高い白色度が得られることを見出した。電流密度低下により亜鉛析出の過電圧が低下し、表面凹凸の小さな結晶面が優先的に生成するためと考えられる。

【0010】

しかしながら、電流密度10A/dm²未満では所定のめっき付着量を鋼板表面に形成するのに極めて長時間を要するため、実操業においては不利となる。そこで、通電パターンを研究した結果、2-ベンゾチアゾリルチオ基を持つ有機化合物の1種又は2種以上を合計で0.01~3mass ppm含有する電気亜鉛めっき浴中で電気亜鉛めっき処理を行うにあたり、前段と後段からなる二段処理とし、前段では、電流密度を10A/dm²以上で陰極電解し、後段では、電流密度を10A/dm²未満で陰極電解処理し、かつ、鋼板表面に片面当たり0.1g/m²以上のめっき層を形成することにより、長時間を要することなく、めっき処理後、かつ、化成処理後に良好な白色度が得られることを知見した。

【0011】

本発明は、以上の知見に基づきなされたものであり、その要旨は以下の通りである。

[1] 2-ベンゾチアゾリルチオ基を持つ有機化合物の1種又は2種以上を合計で0.01~3mass ppm含有する電気亜鉛めっき浴中で、下記に示す前段と後段の二段処理からなる電気亜鉛めっき処理を行い、次いで、クロメートフリー化成処理を施すことを特徴とする化成処理鋼板の製造方法。

前記前段では、電流密度を10A/dm²以上で陰極電解処理する。

前記後段では、電流密度を10A/dm²未満で陰極電解処理し、鋼板表面に片面当たり0.1g/m²以上のめっき層を形成する。

[2] 前記後段の処理により形成されるめっき付着量は、めっき層全体の10%以下であることを特徴とする[1]の化成処理鋼板の製造方法。

[3] 前記2-ベンゾチアゾリルチオ基を持つ有機化合物が2-メルカプトベンゾチアゾール又は2-メルカプトベンゾチアゾールの塩であることを特徴とする[1]または[2]の化成処理鋼板の製造方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、白色度の高い化成処理鋼板が得られる。特に、めっき処理後だけでなく、電気亜鉛めっき処理後にクロメートフリー型の各種化成処理（塗布型、反応型、電解型）や更にその上に樹脂被覆処理等を実施した鋼板についても高い白色度を有しており、表面外観に優れた化成処理鋼板が得られることになる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の対象とする化成処理鋼板は、酸性浴を用いて電気亜鉛めっき処理することにより得られる電気亜鉛めっき鋼板にクロメートフリー化成処理を施したものである。性能面（耐食性、加工性、白色度等）と操業面のバランスから、めっき皮膜中の亜鉛含有量の好ましい範囲は98mass%以上である。

【0014】

そして、本発明では、前記化成処理鋼板を電気亜鉛めっき処理により製造するにあたり、2-ベンゾチアゾリルチオ基を持つ有機化合物の1種又は2種以上を合計で0.01~3mass ppm含有する電気亜鉛めっき浴を用い、前段と後段からなる二段処理とする。さらに、前段では電流密度を10A/dm²以上で処理を行い、後段では電流密度を10A/dm²未満で処理を行い、かつ、後段の処理では、鋼板表面に片面当たり0.1g/m²以上めっき層を形成させる。

【0015】

電気亜鉛めっき処理後、クロメートフリー化成処理を施す。以上により、クロメートフリー化成処理後に高い白色度を有する化成処理鋼板が得られることになる。

【0016】

以下に、本発明の詳細について説明する。

めっき浴中には、以下に示す2-ベンゾチアゾリルチオ基を持つ有機化合物の1種又は2種以上を合計で0.01~3mass ppm含有する。

電気亜鉛めっき浴中に添加する2-ベンゾチアゾリルチオ基を持つ有機化合物の合計濃度が0.01 mass ppm未満では、白色度の上昇効果が不十分となる。一方、3 mass ppmを超えると、めっき処理後（めっきまま）の鋼板では、表面が極端に平滑化して金属光沢のある外観となってしまう、白色度が逆に低下してしまう。また、0.5 mass ppmを超えると、電流効率が低下する場合があるため、上限は0.5 mass ppm以下が望ましい。以上より、2-ベンゾチアゾリルチオ基を持つ有機化合物は、1種又は2種以上の合計で0.01mass ppm以上3mass ppm以下、望ましくは0.01mass ppm以上0.5mass ppm以下を、電気亜鉛めっき浴中に含有することとする。

【0017】

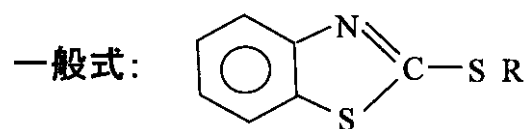
10

20

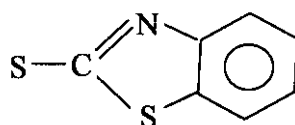
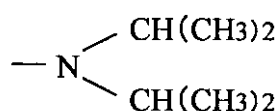
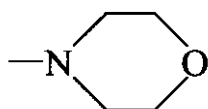
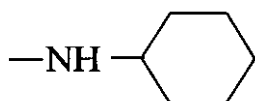
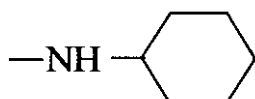
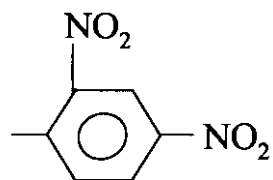
30

40

【化 1】



ただし, R: $\left(\begin{array}{l} \text{H, Na, K, } 1/2\text{Zn, } 1/2\text{Cu など, 又は} \end{array} \right.$



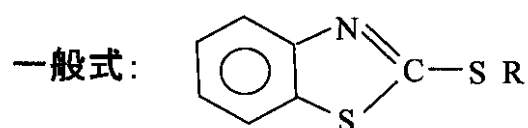
など

【0018】

2-ベンゾチアゾリルチオ基を持つ有機化合物として、以下に示す2-メルカプトベンゾチアゾール又は2-メルカプトベンゾチアゾールの塩を使用することが好ましい。白色度を更に効果的に上昇させることができる。2-メルカプトベンゾチアゾールの塩としては、Na塩、K塩、Zn塩及びCu塩などが例示できる。

【0019】

【化 2】



ただし, R: H, Na, K, $1/2\text{Zn}$, $1/2\text{Cu}$ など

【0020】

陰極電解処理は、前段と後段からなる二段処理とし、前段の電流密度を $10\text{A}/\text{dm}^2$ 以上、後段の電流密度を $10\text{A}/\text{dm}^2$ 未満とし、陰極電解処理する。さらに、後段の処理では鋼板表面に片面当たり $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上のめっき層を形成させる。

【0021】

前段の電流密度が $10\text{A}/\text{dm}^2$ 未満では、長時間のめっき電解時間を要することになる。一方、後段の電流密度が $10\text{A}/\text{dm}^2$ 以上では、十分な白色度が得られない。後段の処理を電流密度 $10\text{A}/\text{dm}^2$ 未満で行い、鋼板表面に片面当たり $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上のめっき層を形成させることにより、めっき処理後、かつ、化成処理後も高い白色度を有することになる。さらに、後段の処理は、全体での電流効率の観点から、めっき層全体の10%以下にあたる領域で行うことが好ましい。

10

【0022】

電気亜鉛めっき処理は、電気めっき浴中に前記有機化合物を前記濃度範囲で含有し、前述の二段処理することを除き、特に限定されない。例えば、電気めっき浴としては硫酸浴、塩酸浴あるいは両者の混合などが適用できる。

【0023】

電気亜鉛めっき浴中の亜鉛含有量は、 ZnSO_4 として $1.0\text{mol}/\text{L}$ 以上が望ましい。 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 以上であれば、十分に高い白色度が得られる。

また、電気めっき浴中にはZnイオンの他、添加剤あるいは不純物として硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等の伝導度補助剤、Fe、Ni、Pb、Sn、Co等の金属イオン等を含有しても良い。

20

電気めっき浴のその他の条件についても特に限定しない。例えば、相対流速は $0\sim 4.0\text{m}/\text{sec}$ とすることができる。浴温は、定温保持性を考えると、 30°C 以上が望ましい。pHは特に規定しないが、浴電導度を考慮すると、2.5以下が望ましい。片面当たりの全めっき付着量も特に限定しないが、通常は $5\sim 40\text{g}/\text{m}^2$ である。

【0024】

なお、化成処理鋼板の製造において通常行われる、電気亜鉛めっき処理を行う前の処理として、鋼板表面を清浄化するための脱脂処理および水洗、さらには、鋼板表面を活性化するための酸洗処理および水洗を施すことができる。これらの前処理に引き続いて電気亜鉛めっきを実施する。

脱脂処理および水洗方法は特に限定しない。通常の方法を用いることができる。

30

酸洗処理においては、硫酸、塩酸、硝酸、及びこれらの混合物等各種の酸が使用できる。中でも、硫酸、塩酸あるいはこれらの混合が望ましい。酸の濃度は特に規定しないが、酸化皮膜の除去能力、過酸洗による肌荒れ防止等を考慮すると、 $1\sim 20\text{mass}\%$ 程度が望ましい。また、酸洗処理液には、消泡剤、酸洗促進剤、酸洗抑制剤等を含有しても良い。

【0025】

電気亜鉛めっき処理後、耐食性、耐疵付き性、加工性等の各種性能の更なる向上を目的として、クロメートフリー処理（塗布型、反応型、電解型）を行う。更にはその上に樹脂被覆処理等を実施することもできる。化成処理皮膜の種類については特に限定せず、公知の手法を用いることが出来る。そして、化成処理皮膜は、例えば、クロメートフリー化成処理液を塗布し水洗することなく鋼板温度として $80\sim 300^\circ\text{C}$ となる加熱乾燥処理を行うクロメートフリー化成処理により形成される。例えば、 P_2O_5 換算で $0.32\text{mol}/\text{L}$ の第一リン酸、 SiO_2 換算で $0.50\text{mol}/\text{L}$ のコロイダルシリカ、及び $0.16\text{mol}/\text{L}$ のMnを含有する処理液をパーコーターで塗布した後、 140°C で乾燥させる手法などが用いられる。これら化成処理皮膜は単層でも複層でもよく、複層の場合には複数の化成処理を順次行えばよい。

40

なお、本発明は、これらの処理を施した鋼板において高い白色度を有することを主たる目的とするため、このような化成処理を施した化成処理鋼板で本発明の効果が最大限発揮される。化成処理後の鋼板を無塗装で使用する場合、外観は電気亜鉛めっき後（化成処理前）の外観に大きく左右される。このような化成処理後の鋼板を無塗装で使用する場合には、本発明の方法により製造した化成処理鋼板を使用することにより、高い白色度を有することになる。

50

【 0 0 2 6 】

また、本発明の化成処理鋼板は用途に応じて、化成処理皮膜の表面には有機樹脂を含有する単層又は複層の塗膜を形成することができる。この塗膜としては、例えば、ポリエステル系樹脂塗膜、エポキシ系樹脂塗膜、アクリル系樹脂塗膜、ウレタン系樹脂塗膜、フッ素系樹脂塗膜等が挙げられる。また、上記樹脂の一部を他の樹脂で変性した、例えばエポキシ変性ポリエステル系樹脂塗膜等も適用できる。さらに上記樹脂には必要に応じて硬化剤、硬化触媒、顔料、添加剤等を添加することができる。

【 0 0 2 7 】

上記塗膜を形成するための塗装方法は特に規定しないが、塗装方法としてはロールコーター塗装、カーテンフロー塗装、スプレー塗装等が挙げられる。有機樹脂を含有する塗料を塗装した後、熱風乾燥、赤外線加熱、誘導加熱等の手段により加熱乾燥して塗膜を形成することができる。

ただし、上記表面処理鋼板の製造方法は一例であり、これに限定されるものではない。

【実施例】

【 0 0 2 8 】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

常法で製造した板厚0.7mmの冷延鋼板に対して、アルカリでの脱脂処理および酸洗処理を施し、次いで、以下の条件で、かつ、表1および化3に示す有機化合物の種類および濃度で、鋼板を陰極として電気亜鉛めっき処理を行った。次いで、クロメートフリー処理を施し、化成処理鋼板を製造した。なお、一部のものについては、電気めっき浴中に有機化合物を添加せずにめっき処理を実施した。また、片面あたりの亜鉛めっき付着量は、亜鉛めっきを希硫酸で溶解し、溶解液中の亜鉛濃度をICP (Inductively Coupled Plasma) 質量分析装置により測定し、付着量に換算して求めた。また、上記クロメートフリー処理は、 P_2O_5 換算で0.32mol/Lの第一リン酸、 SiO_2 換算で0.50mol/Lのコロイダルシリカ、及び0.16mol/LのMnを含有する処理液をバーコーターで塗布した後、140℃で乾燥させ、クロメートフリー処理皮膜(第一層)を形成した。Mnは第一リン酸塩で供給した。次に、第一層の上に、エポキシ系樹脂を含有する有機樹脂溶液を塗布し、140℃で焼付け、シリカ含有有機樹脂皮膜(第二層)を形成した。第一層、第二層の合計平均膜厚は0.5μmとした。

電解条件

有機物含有量、電流密度、浴温、pH: 表1に示す

相対流速: 1.5m/s

電極(陽極): 酸化イリジウム電極

以上より得られた化成処理鋼板に対して、以下の測定方法および評価基準に基づき、白色度を測定し評価した。また、電流効率を求め、評価した。得られた結果を表1に併せて示す。

【 0 0 2 9 】

白色度: 明度(L値)

分光色差計(日本電色工業(株)製 SD5000)を用いてSCE(正反射光除去)により、白色度を測定し、以下のように評価した。

<めっきまま>

: L値85以上

○: L値82以上、85未満

×: L値82未満

<化成処理皮膜塗布後>

: L値66以上

○: L値64以上、66未満

×: L値64未満

電流効率

亜鉛めっき付着量の値と、めっき時に通電した電気量から得られる理論値から、以下の式に従って、電流効率を求めた。

電流効率（％）＝（測定により得られた亜鉛めっき付着量）／（理論付着量）×100

：電流効率90%以上

○：電流効率85％以上、90%未満

×：電流効率85%未満

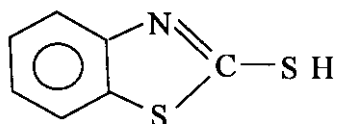
【 0 0 3 0 】

【表 1】

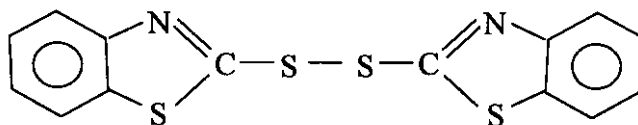
No	化合物	有機化合物	濃度 (ppm)	溶条件			前段の処理(めっき下層)			後段の処理(めっき上層)			白色度		電流効率	備考
				浴温 (°C)	pH	Zn ²⁺ (mol/L)	電流密度 (A/dm ²)	付着量 (g/m ²)	割合 (%)	電流密度 (A/dm ²)	付着量 (g/m ²)	割合 (%)	めっき まま	化成 処理後		
1	なし	-	-	50	1.5	1.5	50	19	95.0	5	1.0	5.0	x	x	◎	比較例
2			0.004				50	19	95.0	5	1.0	5.0	x	x	◎	比較例
3			0.01				50	19	95.0	5	1.0	5.0	○	○	◎	発明例
4			0.01				50	20	100.0	-	0	0.0	◎	x	◎	比較例
5			0.01				20	5	98.0	8	0.1	2.0	◎	◎	◎	発明例
6			0.01				8	10	99.0	5	0.1	1.0	◎	◎	x	比較例
7			0.05				10	9.8	98.0	8	0.2	2.0	◎	◎	◎	発明例
8			0.1				40	19.5	97.5	10	0.5	2.5	◎	x	◎	比較例
9			0.1				40	19.5	97.5	8	0.5	2.5	◎	◎	◎	発明例
10			0.1				30	12	99.7	5	0.04	0.3	◎	x	◎	比較例
11			0.1				40	18.1	89.5	6	2.1	10.5	◎	◎	x	発明例
12			0.2				50	16	99.4	9	0.1	0.6	◎	◎	◎	発明例
13			0.3				89	18.1	97.8	5	0.4	2.2	◎	◎	◎	発明例
14			0.5				100	29	99.7	6	0.1	0.3	◎	◎	◎	発明例
15			1.0				45	38.8	98.7	8	0.5	1.3	○	○	○	発明例
16			3.0				50	18.1	98.9	5	0.2	1.1	○	○	○	発明例
17			5.0				50	18.1	98.4	8	0.3	1.6	x	◎	x	比較例
18			0.004				60	19.5	97.5	4	0.5	2.5	x	x	◎	比較例
19			0.01				60	19.5	97.5	8	0.5	2.5	○	○	◎	発明例
20			0.1				60	19.5	97.5	8	0.5	2.5	○	○	◎	発明例
21			1.0				60	19.5	97.5	8	0.5	2.5	○	○	◎	発明例
22			0.01				80	19.5	97.5	6	0.5	2.5	○	○	◎	発明例
23			0.1				80	19.5	97.5	6	0.5	2.5	○	○	◎	発明例
24			1.0				80	19.5	97.5	6	0.5	2.5	○	○	◎	発明例
25			5.0				80	19.5	97.5	6	0.5	2.5	x	○	x	比較例
26			0.004	50	1.5		80	19.5	97.5	6	0.5	2.5	x	x	◎	比較例
27			0.01	58	1.5		80	19.5	97.5	6	0.5	2.5	◎	○	◎	発明例
28			0.1	53	1.9	1.5	80	19.5	90.7	6	2.0	9.3	◎	◎	◎	発明例
29			0.2	53	1.9		89	18.1	97.8	5	0.4	2.2	◎	◎	◎	発明例
30			0.2	50	1.8		88	17.9	96.2	8	0.7	3.8	◎	◎	◎	発明例
31			0.3	75	1.0		80	19.5	97.5	6	0.5	2.5	◎	◎	◎	発明例
32			0.5	50	1.5	1.0	100	19.5	98.0	5	0.4	2.0	◎	◎	◎	発明例
33			0.7	53	1.9		100	19.5	98.0	5	0.4	2.0	○	○	○	発明例
34			1.0	58	1.9	1.5	80	19.5	97.5	6	0.5	2.5	○	○	○	発明例
35			3.0	53	1.5		80	19.5	97.5	6	0.5	2.5	○	◎	○	発明例
36			5.0	50	1.8		80	19.5	97.5	6	0.5	2.5	x	◎	x	比較例
37	チオ尿素	2-ベンジチアゾリルチオ基 を持たない有機化合物	0.1	50	1.5	1.5	80	19.5	97.5	6	0.5	2.5	x	x	◎	比較例
38			1.0				80	19.5	97.5	6	0.5	2.5	x	x	◎	比較例

【化 3】

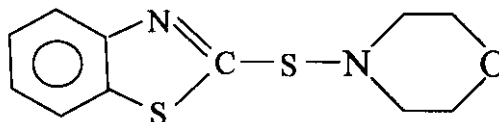
(A) 2-メルカプトベンゾチアゾール



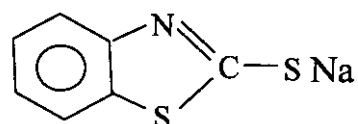
(B) ジベンゾチアジルスルフィド



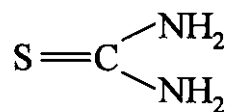
(C) 2-モルホリノチオベンゾチアゾール



(D) 2-メルカプトベンゾチアゾールのNa塩



(E) チオ尿素



10

20

【0032】

表1より、本発明例ではめっき処理後（めっきまま）および化成処理後のいずれにおいても、L値が高い、すなわち白色度が高い化成処理鋼板が効率良く得られているのがわかる。

一方、比較例では、L値が低い。

フロントページの続き

(72)発明者 松崎 晃

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内

審査官 瀧口 博史

(56)参考文献 特開2007-297646(JP,A)

特開2005-272980(JP,A)

特開平07-331457(JP,A)

特開平08-001858(JP,A)

特開2001-234391(JP,A)

特開平07-316878(JP,A)

特開平08-120485(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D 5/00

C25D 3/22