

(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2013-199708

(P2013-199708A)

(43) 公開日 平成25年10月3日(2013.10.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 2 5 D 5/26 (2006.01)</b>	C 2 5 D 5/26	J 4 K O 2 4
<b>C 2 5 D 5/12 (2006.01)</b>	C 2 5 D 5/26	E
	C 2 5 D 5/12	

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2013-143098 (P2013-143098)	(71) 出願人	000006655 新日鐵住金株式会社
(22) 出願日	平成25年7月8日(2013.7.8)		東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(62) 分割の表示	特願2009-4065 (P2009-4065) の分割	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
原出願日	平成21年1月9日(2009.1.9)	(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	100113918 弁理士 亀松 宏
		(74) 代理人	100172269 弁理士 ▲徳▼永 英男
		(74) 代理人	100140121 弁理士 中村 朝幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高耐食性めっき鋼材

(57) 【要約】

【課題】本発明は、めっきピンホールに起因した鉄錆の発生を効果的に抑制した高耐食性めっき鋼材を提供することを目的とする。

【解決手段】本発明の要旨とするところは、Ni, Co, Cuに代表される、鋼材より電気化学的に貴な金属によってめっきされた鋼材であって、鋼材、めっき界面に鋼材より水素過電圧の大きな金属又は合金の層を有することを特徴とする。鋼材より水素過電圧の大きな金属は、B, S, P, V, Mo, RE (希土類元素) から選ばれる1種と、Fe, Co, Niから選ばれる1種との合金である。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

鋼材より電気化学的に貴な金属によってめっきされた鋼材であって、鋼材とめっきの界面に鋼材より水素過電圧の大きな合金の層を有し、前記鋼材より電気化学的に貴な金属が、付着量  $1 \sim 50 \text{ g/m}^2$  の Ni, Co, Cu であり、前記鋼材より水素過電圧の大きな合金が、B, S, P, V, Mo, RE (希土類元素) から選ばれる 1 種と、Fe, Co, Ni から選ばれる 1 種との合金であり、その付着量が  $0.01 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$  であることを特徴とする高耐食性めっき鋼材。

## 【請求項 2】

上記請求項 1 に記載のめっき鋼材を熱拡散処理してなる高耐食性めっき鋼材。

10

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、高耐食性めっき鋼材に関し、詳しくは鋼材より電気化学的に貴な金属によってめっきされた鋼材であり、比較的 low 付着量のめっきで耐食性が極めて良好なめっき鋼材に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

鋼材の耐食性、意匠性等の改善のために、鋼材より電気化学的に貴な金属によるめっき処理が広く用いられている。このようなめっき鋼材は腐食環境におかれると、めっき層のピンホールを通して下地の鋼が腐食し、鉄錆(赤錆)発生が問題となる場合がある。これを避けるためには、めっきの付着量を極端に大きくするといった経済的にきわめて不利な対策が必要となるため、ピンホールのないめっき方法が望まれている。

20

上記ニーズに対して、下記のような慣用技術が知られている(例えば非特許文献 1)。(A)めっき前処理としてストライクめっきと呼ばれる薄いめっき処理を施すこと、(B)光沢添加剤、半光沢添加剤によって電位をわずかに変化させためっき層を積層すること、(C)種々の物理的手段によってめっき時に表面から発生する水素気泡を除去すること、(D)めっき浴に界面活性剤や有機添加剤を添加し、界面張力を変化させてめっき時に表面から発生する水素気泡を除去すること、などである。具体例として一例を挙げれば、特許文献 1 では、パルス電源によるストライクめっきの後、通常の電気めっきを行うこと

30

しかしながら、以上のような従来技術ではいずれも十分な効果は得られていないのが現状である。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献 1】特開昭 62 - 70595 号公報

## 【非特許文献】

## 【0004】

【非特許文献 1】腐食防食ハンドブック, 腐食防食協会編, 丸善

40

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明は、めっきピンホールに起因した鉄錆の発生を効果的に抑制した高耐食性めっき鋼材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】

## 【0006】

本発明者は、鋼材より電気化学的に貴な金属によるめっきを施すに際して、めっき前処理として特定の金属層を付与すると、めっきピンホールが抑制されることを知見し本発明に至った。すなわち、本発明の要旨とするところは、

50

(1) 鋼材より電気化学的に貴な金属によってめっきされた鋼材であって、鋼材とめっきの界面に鋼材より水素過電圧の大きな合金の層を有し、前記鋼材より電気化学的に貴な金属が、付着量  $1 \sim 50 \text{ g/m}^2$  の Ni, Co, Cu であり、前記鋼材より水素過電圧の大きな合金が、B, S, P, V, Mo, RE (希土類元素) から選ばれる 1 種と、Fe, Co, Ni から選ばれる 1 種との合金であり、その付着量が  $0.01 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$  であることを特徴とする高耐食性めっき鋼材。

(2) 上記(1)に記載のめっき鋼材を熱拡散処理してなる高耐食性めっき鋼材である。

【発明の効果】

【0007】

本発明によって、めっきピンホールに起因した鉄錆の発生を効果的に抑制した高耐食性めっき鋼材が得られる。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明に用いられる鋼材はなんら限定するものではない。本発明は、鋼材より電気化学的に貴な金属によってめっきされた鋼材であって、鋼材とめっきの界面に鋼材より水素過電圧の大きな合金の層を有することを特徴とするものであるが、以下に、鋼材とめっき界面に設ける合金の層について説明する。

【0009】

金属の水素過電圧については、各種公知文献にも記載があるが、電気化学測定によって実測することが可能である。この場合、 $1 \text{ N}$  - 硫酸水溶液中で、液温  $293 \text{ K}$  にてカソード分極した時の、 $1 \text{ mA/cm}^2$  の電流における電位 (標準水素電極基準) を水素過電圧として定義した。この測定方法により通常用いられる低炭素鋼材の水素過電圧を測定した値は、 $0.4 \sim 0.5 \text{ V}$  程度となる。この値よりも大きな水素過電圧を有する合金の層を、鋼材より電気化学的に貴な金属によるめっきの前処理として付与する。このようにすることで、電気化学的に貴な金属によるめっきにおいて、めっき初期の急速な水素発生が抑制されることでめっきピンホールが減少すると考えられる。

【0010】

鋼材より水素過電圧の大きな金属としては、Ti, V, Cr, Mn, Zn, Ga, Ge, Zr, Nb, Mo, In, Sn, Ta, Bi などがあげられるが、コストやめっきの密着性を考慮すると Mn, Zn, In, Sn, Bi が望ましい。一方、単体では鋼材よりも水素過電圧は低い Fe, Co, Ni を B, S, P, V, Mo, RE (希土類元素) から選ばれる 1 種以上と合金化することで水素過電圧を鋼材よりも大きくした合金として用いることが出来る。この場合の Fe, Co, Ni に対する B, S, P, V, Mo, RE の含有割合は、 $0.01 \text{ mass\%}$  以上、好ましくは  $0.1 \text{ mass\%}$  以上必要であり、これ未満では、ピンホール抑制効果は小さい。上限については特に限定されないが、 $20 \text{ mass\%}$  を超えて含有させることは一般に困難であることから、 $20 \text{ mass\%}$  が実質的な上限値となる。

【0011】

上記、鋼材よりも水素過電圧の大きな合金の付着量は、 $0.01 \text{ g/m}^2$  未満ではピンホール抑制効果が不十分であるため、 $0.01 \text{ g/m}^2$  以上とすることが好ましい。一方、 $0.5 \text{ g/m}^2$  を超えるとコストが増大するばかりでなく、逆にピンホールが増大する場合がある。これは、前記水素過電圧の大きな合金の層が鋼材表面のほぼ全面を覆ってしまうと、その上に鋼材より電気化学的に貴な金属によるめっきを施す際、水素発生が過度に抑制され、金属の正常な析出に必要な界面 pH の上昇が得られず、めっき金属の中間体 (たとえば、Niめっきならば、Ni水酸化物の吸着体) が形成されずに、異常析出となりピンホールが増大すると考えられる。

【0012】

これに対し、前記水素過電圧の大きな合金が鋼材を部分的覆っている状態であれば、後の電気化学的に貴な金属によるめっきの際、急激な水素発生が抑制されるとともに、水素

10

20

30

40

50

過電圧の低い露出した鋼材面で界面 pH の上昇によるめっき金属中間体が形成され、ピンホールのない良好なめっき層が形成されると考えられる。従って鋼材よりも水素過電圧の大きな合金の付着量は  $0.5 \text{ g/m}^2$  以下とすることが好ましい。

【0013】

以上の水素過電圧の大きな合金の層の付与方法については特に限定はなく、気相めっき法、溶融めっき法、湿式めっき法、電気めっき法、無電解めっき法など、いずれの方法を用いることも可能であるが、低付着量に制御する必要があることや、製造コストを考慮すると、電気めっき法あるいは無電解めっき法が望ましい。特に高速で均一に低付着量の合金の層を付与することを考慮すると、電気めっき法が望ましい。

【0014】

上記、鋼材とめっき界面に鋼材より水素過電圧の大きな合金の層を設けた後、鋼材よりも電気化学的に貴な金属のめっきを施す。電気化学的に貴な金属としては、Ni, Co, Cu が代表的である。めっき層の付与方法については特に限定しないが、付着量制御、製造コストの観点からは電気めっき法あるいは無電解めっき法により形成することが好ましい。尚、前記の具体的な処理方法、条件については特に限定されず公知の方法、条件を適用することが可能である。

【0015】

また、電気化学的に貴な金属の付着量は、 $1 \sim 50 \text{ g/m}^2$  であることが望ましい。 $1 \text{ g/m}^2$  未満では耐食性が不足するため、 $1 \text{ g/m}^2$  を下限値とする。 $50 \text{ g/m}^2$  を超えても耐食性は良好であるが、本発明は低付着量でもピンホールの発生が抑制され、高耐食性であるめっきを指向しているため、 $50 \text{ g/m}^2$  を超ではその目的に合わず、またコスト的に不利である。

【0016】

以上のようにして得られためっき鋼材はピンホールがほとんどなく耐食性に優れるが、更にこの鋼材を加熱処理し、めっき層の一部または全てを拡散層とすることで、加工を受けた後でも、めっき層の損傷やピンホールの拡大が生じない耐食性のいっそう向上した鋼材を得ることが出来る。

【実施例】

【0017】

以下、実施例等により本発明を具体的に説明する。

【0018】

(実施例 12 ~ 16、参考例 1 ~ 11 及び 17 ~ 19 および比較例 1 ~ 5)

極低炭素鋼板を原板として、脱脂、酸洗処理の後、鋼材とめっき界面に設ける金属または合金の層として種々の金属を所定量付着させた後、鋼材より電気化学的に貴な金属として w a t t 浴による Ni めっき (Ni 付着量  $18 \text{ g/m}^2$ ) を行った (なお、参考例 17 では Ni めっき層の付着量を、 $5 \text{ g/m}^2$ 、参考例 18 では  $50 \text{ g/m}^2$ 、参考例 19 では  $80 \text{ g/m}^2$  とした)。なお、鋼材とめっき界面に設ける金属または合金の層の付与は、参考例 1 ではサージェント浴による Cr めっき、参考例 2 ~ 7 では硫酸浴による Mn めっき、参考例 8 では硫酸浴による Zn めっき、参考例 9 ではスルファミン酸浴による In めっき、参考例 10 ではフェノールスルホン酸浴による Sn めっき、参考例 11 では酒石酸浴による Bi めっき、実施例 12 では硫酸浴による Zn-Mn 合金めっき (Mn: 10 質量%)、実施例 13 では次亜リン酸を還元剤とする無電解 Ni めっき (P: 1 質量%)、実施例 14 では亜リン酸添加 w a t t 浴による Ni-P 合金めっき (P: 12 質量%)、実施例 15 ではクエン酸浴による Fe-V 合金めっき (V: 3 質量%)、実施例 16 ではスルファミン酸浴による Co-Sm 合金めっき (Sm: 5 質量%)、比較例 5 では硫酸浴による Co めっき、をそれぞれ行った。なお、比較例 1 ~ 4 では、鋼材とめっき界面に設ける金属または合金の層を設けず、脱脂、酸洗処理の後、直に w a t t 浴による Ni めっき (Ni 付着量 18、5、50、 $80 \text{ g/m}^2$ ) を行った。

【0019】

(参考例 20 および比較例 6)

参考例 20 では、前記参考例 1 において、鋼材より電気化学的に貴な金属を Ni めっきに変えて、Cu めっき（付着量  $15 \text{ g/m}^2$ ）とした。なお比較例 6 では、鋼材とめっき界面に設ける金属または合金の層を設けず、脱脂、酸洗処理の後、直ちに Cu めっき（付着量  $15 \text{ g/m}^2$ ）を行った。

（参考例 21 および比較例 7）

参考例 21 では、前記参考例 1 において、鋼材より電気化学的に貴な金属を Ni めっきに変えて、Co めっき（付着量  $15 \text{ g/m}^2$ ）とした。なお比較例 7 では、鋼材とめっき界面に設ける金属または合金の層を設けず、脱脂、酸洗処理の後、直ちに Co めっき（付着量  $15 \text{ g/m}^2$ ）を行った。

【0020】

10

（参考例 22）

前記参考例 1 において、Ni めっき後に、窒素雰囲気中  $500^\circ\text{C}$ 、10 時間の加熱拡散処理を行い、Ni めっき層の一部を拡散層とした。

【0021】

表 1 に各水準の付着量を示す。なお、水素過電圧については、下地鋼の影響を少なくするため、それぞれの金属を上記同一条件で、反応時間を増加することにより  $5 \text{ g/m}^2$  付着させた後、1 N 硫酸水溶液中で測定を行ったものである。また、用いた原板の水素過電圧は、 $0.43 \text{ V}$ であった。

めっき後の各サンプルを、JIS に定めるフェロキシル試験によりピンホールを評価した。試験面積  $25 \text{ cm}^2$ での測定を一水準あたり 4 サンプルについて実施し、合計のピンホール数で評価した。

20

また、JIS Z 2371 の塩水噴霧試験（SST 耐食性試験）を 24 時間行い、赤錆発生の無いものを「」と評価した。

【0022】

【表 1】

表 1. めっき付着量および性能評価結果

	前処理			ピンホール数	SST耐食性	備考 (上層めっき)
	金属種	水素過電圧V	付着量g/m <sup>2</sup>			
参考例 1	Cr	0.55	0.05	29	○	めっき層: Ni18g/m <sup>2</sup>
参考例 2	Mn	0.50	0.10	23	○	"
参考例 3	Mn	0.50	0.01	122	○	"
参考例 4	Mn	0.50	0.05	87	○	"
参考例 5	Mn	0.50	0.50	46	○	"
参考例 6	Mn	0.50	1.00	174	○	"
参考例 7	Mn	0.50	2.00	203	○	"
参考例 8	Zn	0.90	0.10	52	○	"
参考例 9	In	0.99	0.05	46	○	"
参考例 10	Sn	0.99	0.10	41	○	"
参考例 11	Bi	0.85	0.05	46	○	"
実施例 12	Zn-Mn	0.72	0.10	29	○	"
実施例 13	(無電解) Ni-P	0.49	0.10	35	○	"
実施例 14	Ni-P	0.53	0.10	24	○	"
実施例 15	Fe-V	0.51	0.10	12	○	"
実施例 16	Co-Sm	0.53	0.10	23	○	"
参考例 17	Cr	0.55	0.05	402	○	Ni 5g/m <sup>2</sup>
参考例 18	Cr	0.55	0.05	1	○	Ni50g/m <sup>2</sup>
参考例 19	Cr	0.55	0.05	0	○	Ni80g/m <sup>2</sup>
参考例 20	Cr	0.55	0.05	30	○	Cu15g/m <sup>2</sup>
参考例 21	Cr	0.55	0.05	44	○	Co15g/m <sup>2</sup>
参考例 22	Cr	0.55	0.05	10	○	Ni18g/m <sup>2</sup> 熱拡散あり
比較例 1	-	-	-	580	×	Ni18g/m <sup>2</sup>
比較例 2	-	-	-	1000超	×	Ni 5g/m <sup>2</sup>
比較例 3	-	-	-	33	×	Ni50g/m <sup>2</sup>
比較例 4	-	-	-	10	○	Ni80g/m <sup>2</sup>
比較例 5	Co	0.39	0.1	592	×	Ni18g/m <sup>2</sup>
比較例 6	-	-	-	551	×	Cu15g/m <sup>2</sup>
比較例 7	-	-	-	720	×	Co15g/m <sup>2</sup>

## 【 0 0 2 3 】

以上のように本発明の実施例では、良好な性能を示した。なお、めっき後熱拡散処理を行った参考例 22 では、試験片に 10% の伸び加工を施した後、前記と同様にピンホール試験および SST 耐食性試験を行ったが、この場合にも同様の結果が得られた。なお、めっき後熱拡散処理を行っていないこと以外は参考例 22 と同一構成の参考例 1 のサンプルについて、同様に試験片に 10% の伸び加工を施した後評価したところ、ピンホール数は加工前の 2 倍に増加し、SST 耐食性試験でも赤錆発生が見られた。このことから、加工の厳しい用途には、めっき後熱拡散処理を施すことが望ましいことが分かる。

## 【 産業上の利用可能性 】

## 【 0 0 2 4 】

10

20

30

40

50

本発明の鋼材は、電気電子器具、電池缶に代表される容器材料、バインダー等の日用家電部材等はもちろんのこと、種々の用途に幅広く適用できる可能性があり、産業上極めて有用である。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(72)発明者 石塚 清和

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 森本 康秀

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) 4K024 AA03 AA09 AA15 AB02 BA03 CA01 GA04