

(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2017-197821

(P2017-197821A)

(43) 公開日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.	F I	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 4
C 2 5 D 5/48 (2006.01)	C 2 5 D 5/48	4 K O 2 6
C 2 3 F 3/06 (2006.01)	C 2 3 F 3/06	4 K O 5 7

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2016-90005 (P2016-90005)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成28年4月28日 (2016. 4. 28)	(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】 電気亜鉛めっき鋼板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐食性の劣化がなく、高い白色度を有し、かつ、連続的に操業した場合でも安定して高い白色度を維持でき、高温・高湿下であっても外観ムラの発生を抑制できる電気亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。

【解決手段】本発明の電気亜鉛めっき鋼板の製造方法は、鋼板上に、電気亜鉛めっき法により、亜鉛含有量が97質量%以上であるめっき層を形成するめっき層形成工程と、前記工程で得られた前記めっき層を有する鋼板を、硝酸イオン、ヨウ素酸イオン及び臭素酸イオンのうちの少なくとも1種を合計で0.10mol/L以上1.0mol/L以下、亜鉛イオンを0.05mol/L以上1.0mol/L以下、ニッケルイオン及びコバルトイオンのうちの少なくとも1種を合計で1000質量ppm以上5000質量ppm以下の濃度で含有し、硫酸イオン及び塩化物イオンの合計濃度が0.01mol/L未満であり、pHが3以下である酸性水溶液に、0.5秒以上接触させる酸性水溶液処理工程と、前記めっき層上に化成皮膜を形成する化成皮膜形成工程と、を有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

鋼板上に、電気亜鉛めっき法によって、亜鉛含有量が97質量%以上であるめっき層を形成するめっき層形成工程と、

前記めっき層形成工程で得られた前記めっき層を有する鋼板を、硝酸イオン、ヨウ素酸イオン及び臭素酸イオンのうちの少なくとも1種を合計で0.10mol/L以上1.0mol/L以下、亜鉛イオンを0.05mol/L以上1.0mol/L以下、ニッケルイオン及びコバルトイオンのうちの少なくとも1種を合計で1000質量ppm以上5000質量ppm以下の濃度で含有し、硫酸イオン及び塩化物イオンの合計濃度が0.01mol/L未満であり、かつ、pHが3以下である酸性水溶液に、0.5秒以上接触させる酸性水溶液処理工程と、

10

前記酸性水溶液処理工程で処理された前記めっき層を有する鋼板のめっき層上に化成皮膜を形成する化成皮膜形成工程と、を有することを特徴とする電気亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項 2】

前記酸性水溶液処理工程を行った後、5秒以内に前記酸性水溶液処理工程で処理された前記めっき層を有する鋼板を水洗することを特徴とする請求項1に記載の電気亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項 3】

前記化成皮膜形成工程で形成される化成皮膜の片面当たりの付着量が0.05g/m²以上1g/m²以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の電気亜鉛めっき鋼板の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、電気亜鉛めっき鋼板の製造方法に関するものであり、特に、めっき層の表面に酸性水溶液で処理を施すことで、高い白色度を有する電気亜鉛めっき鋼板を得る方法に関するものである。

【背景技術】**【0002】**

化成処理の施された電気亜鉛めっき鋼板は、良好な耐食性を有する点や、コストの点などから、現在、家電製品をはじめ多くの用途に用いられている。かかる電気亜鉛めっき鋼板は、製品に加工された際に美しい外観が得られる点から、一般的に、高い白色度が要求される。そのため、白色度を向上させるための種々の技術が開発されている。

30

【0003】

ここで、電気亜鉛めっき鋼板の白色度は、めっき後の化成処理によって低下するものの、化成処理前のめっき層の表面状態に大きく依存するため、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が数多く開発されている。なお、電気亜鉛めっき鋼板の白色度の指標としては、通常、明度(L値)が用いられる。

【0004】

高い白色度を有する電気亜鉛めっき鋼板を製造する方法として、例えば、特許文献1に開示されているように、無機イオン(タリウム)を含有させた硫酸塩酸性亜鉛めっき浴中で電気亜鉛めっきを施す製造方法がある。この製造方法を用いれば、タリウムの効果によって高い白色度(明度)を得ることができる。

40

【0005】

また、別の方法としては、所定の有機物を添加した電気亜鉛めっき浴を用いることで、電気亜鉛めっき鋼板の白色度を向上させる方法がある。例えば、特許文献2では、所定濃度のグリシン、アスパラギン酸、カルボン酸基を2つ以上有するカルボン酸又はその塩の群から選択された1種以上を含む硫酸酸性亜鉛めっき浴を用い、特許文献3では、ナフテン酸の金属塩、アニリン誘導体、低級アルカノイル化合物、および有機過酸化物よりなる群から選択される少なくとも1種を、所定量添加した電気亜鉛めっき浴を用いている。

50

【0006】

しかし、特許文献1のように、無機物を含有するめっき浴を用いて製造された電気亜鉛めっき鋼板は、めっき層中に前記無機物が共析するため、めっき層の耐食性が劣化したり、硬度が上昇するといった、亜鉛めっき層の特性が失われるという問題があった。また、特許文献2及び3のように、有機物を添加しためっき浴を用いる製造方法では、電気亜鉛めっき時に電流効率が低下するという問題や、不溶性アノードの寿命が短くなるという問題があった。また、製造された電気亜鉛めっき鋼板は、めっき浴中に添加された有機物がめっき層中で共析するため、めっき層の硬度が上昇する等の亜鉛めっき層の特性が失われるという問題があった。

【0007】

上記の課題を解決するべく、本発明者らの一部は、特許文献4に示すように、鋼板に電気亜鉛めっき法によりめっき層を形成した後、硝酸イオン、ヨウ素酸イオン、臭素酸イオン及び塩素酸イオンのうちの少なくとも1種を、合計で0.002~0.05mol/Lの範囲で含有し、pHが4.5以下である酸性水溶液に、0.5秒以上接触させ、水洗及び乾燥を施した後、前記めっき層の表面に化成皮膜を形成する電気亜鉛めっき鋼板の製造方法を開発した。この製造方法は、めっき層の表面形状の適正化を図る技術であり、この製造方法によれば、得られた電気亜鉛めっき鋼板は白色度が高く、製造時にめっき浴中に無機物や有機物を添加する必要がないため、無機物又は有機物の共析に起因しためっき層の特性劣化及び電気めっき時の電流効率の低下を有効に抑制できる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平9-195082号公報

【特許文献2】特開平8-74089号公報

【特許文献3】特開平10-287992号公報

【特許文献4】特開2011-38167号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、特許文献4の製造方法により得られる電気亜鉛めっき鋼板は、製造直後は高い白色度を有するものの、長期間連続的に操業を行った場合、電気亜鉛めっき鋼板の白色度が徐々に低下することがあった。また、高温・高湿下で長期間保管される場合、部分的に白色度の低下や、色調の変化が見られ、外観ムラが発生することが判明した。

【0010】

本発明の目的は、耐食性の劣化がなく、高い白色度を有し、かつ、連続的に操業した場合でも安定して高い白色度を維持でき、高温・高湿下であっても外観ムラの発生を抑制できる電気亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記の課題を解決するべく検討を重ねた結果、上述した白色度の低下は、酸性水溶液処理工程で用いられる酸性水溶液中の亜鉛イオン濃度の上昇が原因であることを見出した。酸性水溶液中の亜鉛イオン濃度は、亜鉛めっき層の亜鉛が微量に酸性水溶液中に溶解することにより徐々に増加する。

【0012】

めっき層形成工程で得られた亜鉛めっき層を有する鋼板を酸性水溶液に接触させることにより、微細な凹凸を有する前記めっき層の表面が微量に溶解して平坦化される。これにより電気亜鉛めっき鋼板の白色度が上昇する。しかし、前記めっき層の表面が微量に溶解することで、前記めっき層の表面に含まれる亜鉛が前記酸性水溶液中に混入し、酸性水溶液中の亜鉛イオン濃度が上昇すると、酸性水溶液の反応性が低下し、上記のようなめっき層の表面の平坦化が十分に行われなくなる。その結果、白色度の低下が起こるものと推定

10

20

30

40

50

される。

【0013】

さらに本発明者らは、鋭意研究を行った結果、酸性水溶液中の亜鉛イオン濃度が極めて低い場合には、酸性水溶液中の亜鉛イオン濃度の変化により電気亜鉛めっき鋼板の白色度（L値）が大きく変化するのに対し、酸性水溶液中の亜鉛イオン濃度が特定の範囲内である場合には、酸性水溶液中の亜鉛イオン濃度が変化しても電気亜鉛めっき鋼板の白色度の変化が抑制されることに着目した。

【0014】

そして、前記酸性水溶液中の亜鉛イオン濃度を、特定範囲（具体的には0.05～1.0mol/L）に調整することで、連続操作により酸性水溶液中にめっき層から溶解した亜鉛やめっき層形成工程で用いためっき浴中の亜鉛が混入して酸性水溶液中の亜鉛イオン濃度が変化した場合であっても、電気亜鉛めっき鋼板の白色度（L値）の変化を最小限に抑えることが可能となり、安定して高い白色度を有する電気亜鉛めっき鋼板を製造できる事を見出した。

10

【0015】

また、本発明者らは、上述した高温・高湿下での外観ムラの発生は、酸性水溶液処理工程において、酸性水溶液のpH調整剤として使用していた硫酸及び/又は塩酸に起因する硫酸イオン及び/又は塩化物イオンが大きく影響していることを見出した。すなわち、前記めっき層を有する鋼板を前記酸性水溶液に接触させた際には、界面（めっき層表面）で水素イオンが消費されるため、めっき層表面のpHは上昇する。ここで、前記酸性水溶液中に硫酸イオン及び/又は塩化物イオンが特定濃度以上で存在すると、酸性水溶液中の、もしくはめっき層の表面から溶解した亜鉛イオンの一部が硫酸イオン及び/又は塩化物イオンを含む酸化物をめっき層表面で形成する。そしてこの酸化物が、後に高温・高湿下に置かれた際に、鋼板表面の部分的な白色度の低下や、色調の変化、すなわち外観ムラとして観察される、と推定した。

20

【0016】

そして本発明者らは、さらなる鋭意研究を行った結果、前記酸性水溶液中の硫酸イオン及び塩化物イオンの合計濃度を一定値以下に抑制し、かつ酸性水溶液中の亜鉛イオン濃度を一定値以下に抑制し、さらに、ニッケルイオン及びコバルトイオンのうち少なくとも1種を添加した酸性水溶液を用いて前記めっき層を有する鋼板を処理することによって、後に高温・高湿下に置かれた場合でも、鋼板表面の部分的な白色度の低下や、色調の変化を抑えることができ、外観ムラを抑制できることを見出した。

30

【0017】

本発明は、上記の知見によって完成されたものであり、その要旨構成は以下のとおりである。

[1] 鋼板上に、電気亜鉛めっき法によって、亜鉛含有量が97質量%以上であるめっき層を形成するめっき層形成工程と、前記めっき層形成工程で得られた前記めっき層を有する鋼板を、硝酸イオン、ヨウ素酸イオン及び臭素酸イオンのうちの少なくとも1種を合計で0.10mol/L以上1.0mol/L以下、亜鉛イオンを0.05mol/L以上1.0mol/L以下、ニッケルイオン及びコバルトイオンのうち少なくとも1種を合計で1000質量ppm以上5000質量ppm以下の濃度で含有し、硫酸イオン及び塩化物イオンの合計濃度が0.01mol/L未満であり、かつ、pHが3以下である酸性水溶液に、0.5秒以上接触させる酸性水溶液処理工程と、前記酸性水溶液処理工程で処理された前記めっき層を有する鋼板のめっき層上に化成皮膜を形成する化成皮膜形成工程と、を有することを特徴とする電気亜鉛めっき鋼板の製造方法。

40

[2] 前記酸性水溶液処理工程を行った後、5秒以内に前記酸性水溶液処理工程で処理された前記めっき層を有する鋼板を水洗することを特徴とする上記[1]に記載の電気亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[3] 前記化成皮膜形成工程で形成される化成皮膜の片面当たりの付着量が0.05g/m²以上1g/m²以下であることを特徴とする上記[1]または[2]に記載の電気亜鉛めっき鋼板の製造方法。

50

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、耐食性の劣化がなく、高い白色度を有し、かつ、連続的に操業した場合でも安定して高い白色度を維持でき、高温・高湿下であっても外観ムラの発生を抑制できる電気亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供することが可能となる。

また、本発明の製造方法によれば、めっき浴に無機物や有機物を添加する必要がなく、これらの添加により生じ得る、めっき層の特性の劣化や、電気亜鉛めっき時の電流効率の低下、不溶性アノードの短寿命化を抑制できる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明の一実施形態による電気亜鉛めっき鋼板の製造方法は、鋼板上に、電気亜鉛めっき法によって、亜鉛含有量が97質量%以上であるめっき層を形成するめっき層形成工程と、前記めっき層形成工程で得られた前記めっき層を有する鋼板を、硝酸イオン、ヨウ素酸イオン及び臭素酸イオンのうちの少なくとも1種を合計で0.10mol/L以上1.0mol/L以下、亜鉛イオンを0.05mol/L以上1.0mol/L以下、ニッケルイオン及びコバルトイオンのうちの少なくとも1種を合計で1000質量ppm以上5000質量ppm以下の濃度で含有し、硫酸イオン及び塩化物イオンの合計濃度が0.01mol/L未満であり、かつ、pHが3以下である酸性水溶液に、0.5秒以上接触させる酸性水溶液処理工程と、前記酸性水溶液処理工程で処理された前記めっき層を有する鋼板のめっき層上に化成皮膜を形成する化成皮膜形成工程と、を有することを特徴とする。以下、各工程について詳細に説明する。

【0020】

(めっき層形成工程)

まず、電気亜鉛めっき法によって、鋼板上にめっき層を形成する。電気亜鉛めっき法に用いられる浴種については特に限定はされず、例えば、硫酸浴、塩化物浴、ジンケート浴又はシアン浴等を用いることができる。ジンケート浴やシアン浴等の酸性浴を用いた場合、不純物としてのアニオンや添加剤の影響が避けられないため、これらの影響を避ける点からは、硫酸浴又は塩化物浴を用いることが好ましい。また、前記めっき層は、意図的に含有させた成分や不可避免的に含有する不純物を少量含んでいても問題はなく、本実施形態では、めっき層中の亜鉛の含有量は97質量%以上とする。97質量%未満では、亜鉛以外の成分の影響が大きくなり、安定した性能を発揮できない恐れがあり、また、電気亜鉛めっき鋼板が本来有する白色度が低下するためである。なお、前記めっき層中の亜鉛の含有量は、希塩酸等の酸液との接触によりめっき層を溶解させ、溶解させためっき層の成分を湿式分析することで求めることができる。

【0021】

前記めっき層の片面当たりの付着量は、めっき層の特性と白色度を確保する点から、5~30g/m²であることが好ましい。なお、前記めっき層の片面当たりの付着量は、めっき層の付着面積を把握した上で、希塩酸等の酸液との接触により鋼板に形成されためっき層を溶解し、めっき層の溶解前後の鋼板の質量差から求めてもよいし、溶解させためっき層の成分を定量して求めてもよい。

【0022】

(酸性水溶液処理工程)

次に、前記めっき層形成工程で形成された前記めっき層を有する鋼板を、硝酸イオン、ヨウ素酸イオン及び臭素酸イオンのうちの少なくとも1種を合計で0.10mol/L以上1.0mol/L以下、亜鉛イオンを0.05mol/L以上1.0mol/L以下、ニッケルイオン及びコバルトイオンのうちの少なくとも1種を合計で1000質量ppm以上5000質量ppm以下の濃度で含有し、硫酸イオン及び塩化物イオンの合計濃度が0.01mol/L未満であり、かつ、pHが3以下である酸性水溶液に、0.5秒以上接触させる。酸性水溶液中の硝酸イオン、ヨウ素酸イオン及び臭素酸イオンは、前記めっき層の表層を微量に溶解することで、めっき結晶の微細な凹凸を平坦化できる。その結果、有効に入射光を反射でき、電気亜鉛めっき鋼板の白色度を高めることができる。本実施形態では、これら以外のイオンを用いた場合、同様の効果を得る

10

20

30

40

50

ことができない。

【0023】

酸性水溶液中の硝酸イオン、ヨウ素酸イオン及び臭素酸イオンのうちの少なくとも1種の合計濃度は0.10mol/L以上1.0mol/L以下とする。合計濃度が0.10mol/L未満では、イオンの量が少なすぎるため、前記めっき層の表面の平坦化が十分に行えず、所望の白色度を得ることができない。一方、合計濃度が1.0mol/Lを超えると、界面のpH上昇効果が大きくなり、亜鉛の溶解が抑制されるため、前記めっき層の表面の平坦化が十分に行えず、所望の白色度を得ることができない。

【0024】

なお、特許文献4では、これらの合計濃度の上限を0.05mol/Lとすることで白色度の低下を抑制した。本実施形態では、後述のとおり、酸性水溶液中の硫酸イオン及び塩化物イオンの合計濃度を0.01mol/L未満とする。さらに、亜鉛イオン濃度、ニッケルイオン及びコバルトイオンの少なくとも1種の合計含有量を所定の範囲とする。この場合、硝酸イオン、ヨウ素酸イオン及び臭素酸イオンのうちの少なくとも1種の合計濃度が0.05mol/Lを超えても、白色度は低下しない。

10

【0025】

硝酸イオン、ヨウ素酸イオン及び臭素酸イオンのイオン源は、特に限定されない。例えば、それぞれの酸性水溶液や、金属塩、又はこれらの混合物など、イオンの含有量等を考慮して適宜選択することができる。

【0026】

本実施形態では、酸性水溶液中の亜鉛イオン濃度を0.05mol/L以上1.0mol/L以下とする必要がある。亜鉛イオン濃度を0.05mol/L以上とすることで、連続操作において酸性水溶液中の亜鉛イオン濃度が変動した場合であっても、電気亜鉛めっき鋼板の白色度(L値)の低下を低減することができる。前記亜鉛イオンの含有量が0.05mol/Lよりも低い場合には、亜鉛イオン濃度の変動による白色度(L値)の変化が大きくなり、安定して高い白色度を維持することができない。一方、前記亜鉛イオン濃度が1.0mol/Lを超えると、上述したように、亜鉛めっき表層において、亜鉛イオンと硫酸イオン及び/又は塩化物イオンを含む酸化物の形成が促進されるため、高温・高湿下で外観ムラが発生する。さらには、亜鉛イオンと、これらのイオン以外のイオンとの酸化物の形成も促進され、高温・高湿下で外観ムラが発生する。

20

30

【0027】

酸性水溶液中の亜鉛イオン濃度は適宜に調整できる。例えば、酸性水溶液に、亜鉛イオンを含有する水溶液を添加したり、亜鉛塩等の添加剤を添加することで調整できる。なお、上述のとおり、連続操作中に酸性水溶液中の亜鉛イオン濃度は変動するため、亜鉛イオン濃度は、酸性水溶液中の亜鉛イオン濃度を経時で測定して調整されることが好ましい。この場合、例えば、連続操作中に酸性水溶液中の亜鉛イオン濃度が所定の範囲の上限を超えたとき又は超えそうなときに、かかる酸性水溶液を、亜鉛イオン濃度が本願所定の範囲に調整された新たな酸性水溶液と交換したり、希釈したりすること等により、酸性水溶液中の亜鉛イオン濃度を所定の範囲に調整できる。

【0028】

本実施形態では、酸性水溶液中にニッケルイオン及びコバルトイオンのうち少なくとも1種を合計で1000質量ppm以上5000質量ppm以下含有させる必要がある。これらのイオンにより、前記亜鉛めっき層を有する鋼板が後に高温・高湿下に置かれた場合でも、部分的な白色度の低下や、色調の変化を抑えることができる。前記ニッケルイオン及びコバルトイオンのうちの少なくとも1種の合計含有量が1000質量ppm未満の場合には、前記イオンの量が少なすぎるため、部分的な白色度の低下や、色調の変化を十分に抑えることができない。一方、前記イオンの量が5000質量ppmを超えると、イオンの量が多すぎるため、ニッケルイオン及び/又はコバルトイオンが、金属として亜鉛めっき層の表面に置換析出する量が増加する結果、腐食環境において亜鉛の溶出を促進し、耐食性が低下する。

40

【0029】

50

本実施形態では、酸性水溶液中の硫酸イオン及び塩化物イオンの合計濃度を0.01mol/L未満とする必要がある。この合計濃度が0.01mol/L以上では、上述した様に、高温・高温下に長時間置かれた際に、部分的に白色度の低下や、色調の変化が見られ、外観ムラとなる。酸性水溶液中の硫酸イオン及び塩化物イオンの合計濃度は、0.008mol/L以下が好ましく、0.006mol/L以下がより好ましい。本実施形態は、この合計濃度が0mol/Lの場合も包含する。

【0030】

本実施形態では、酸性水溶液のpHを3以下とする必要がある。酸性水溶液のpHが3を超えると、酸性水溶液の反応性が不十分となり、前記めっき層の表面の平坦化が十分に行えず、所望の白色度を得ることができない。さらに、酸性水溶液のpHは1.0以上とすることが好ましい。酸性水溶液のpHが1.0未満の場合、白色度の向上効果は得られるものの、酸性水溶液への接触時にめっき層の溶解量が多くなるため、めっき層を予め多く形成する必要性が生じ、めっき層形成のためのコストアップを招くためである。所望の白色度向上効果が得られ、めっき層の溶解量も少なくできるという点から、酸性水溶液のpHは2.0以上3.0以下とすることが好ましい。なお、pHの調整については、酸性水溶液中の硫酸イオン及び塩化物イオンの合計濃度を0.01mol/L未満とするため、硫酸及び塩酸は使用せず、硝酸を使用するのが望ましい。

10

【0031】

本実施形態では、前記めっき層を有する鋼板を、酸性水溶液に接触させる時間（接触時間）を0.5秒以上とする必要がある。前記接触時間が0.5秒未満の場合、接触時間が短すぎるため、前記めっき層の表面の平坦化が十分に行えず、所望の白色度を得ることができないからである。なお、接触時間の上限については、高い白色度を得る観点からは特に限定されないが、生産性の点からは、5秒以下とすることが好ましい。また、前記めっき層を有する鋼板を、酸性水溶液に接触させる方法は、特に限定されず、例えば、鋼板を酸性水溶液に浸漬させる方法、鋼板に酸性水溶液を塗布する方法、鋼板に酸性水溶液をスプレーする方法等を用いることができる。また、酸性水溶液は、バッチ式で用いられてもよいし、循環式で用いられてもよい。

20

【0032】

酸性水溶液の温度についても、特に限定されないが、定温保持性や昇温コストの点から、30～60の範囲とすることが好ましい。また、本実施形態の酸性水溶液中には、pH緩衝剤が含まれる場合もあり、不可避的不純物が含まれる場合も考えられる。加えて、めっき層からの溶出成分（Fe等）や、めっき浴の汚染成分が少量含まれても構わない。

30

【0033】

酸性水溶液処理工程後は、その後の工程への悪影響（化成皮膜へのコンタミネーション等）および、表層の酸化物の形成を抑制するため、前記酸性水溶液処理工程後5秒以内に、前記酸性水溶液処理工程で処理された前記めっき層を有する鋼板を水洗する水洗処理を行うことが好ましい。また、前記水洗処理を行った後、さらに、前記鋼板を乾燥する乾燥処理を行うことが好ましい。

【0034】

本実施形態の酸性水溶液処理工程によれば、めっき浴中に共析物となる無機物や有機物を添加する必要がないため、めっき層の特性（硬度、耐黒変性や被加工時の耐剥離性など）を十分に確保できる。また、電気垂鉛めっき時の電流効率を低下させることなく、不溶性アノードの寿命が短縮化することも抑制できる。

40

【0035】

（化成皮膜形成工程）

次に、前記酸性水溶液処理工程で処理された前記めっき層を有する鋼板の表面に、化成皮膜を形成する。この化成皮膜は、前記鋼板表面に、耐食性や、耐黒変性、密着性、耐疵付き性を付与することができるように設けられる層である。化成皮膜の形成による白色度の低下を防ぐ点から、その付着量が片面当たり0.05g/m²以上1g/m²以下の範囲であることが好ましい。

50

【0036】

また、前記化成皮膜は、特に限定されず、任意の化成皮膜を使用することができ、例えば、無機皮膜、有機皮膜、有機無機複合皮膜、又はこれらの複層皮膜を用いることができる。要求される特性、つまり、上述の耐食性、耐黒変性、密着性、耐疵付き性に応じて、その種類、成分、付着量を適宜選択すればよい。

【0037】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例】

【0038】

以下の工程(i)～(iii)を行い、サンプルNo.1～32の32種類の電気亜鉛めっき鋼板を作製した。

10

【0039】

(i)冷延鋼板に対して、脱脂・酸洗処理を施した後、電気亜鉛めっき法(条件は、めっき浴： Zn^{2+} イオン1.5mol/L含有する硫酸酸性浴(pH2.0、温度50)、相対流速：1.5m/秒、電流密度：50A/dm²)によって、表1に示す片面当たりのめっき付着量で、亜鉛含有量が97質量%以上の亜鉛めっき層を形成し、その後、水洗・乾燥を行った。

【0040】

(ii)作製した前記めっき層を有する鋼板を、表1に示すイオンを含有する酸性水溶液に接触させた。酸性水溶液の組成、及び、酸性水溶液を用いた処理条件を表1に示す。なお、サンプルNo.32については、酸性水溶液による処理を実施しなかった(表1を参照)。また、亜鉛イオン濃度は、酸性水溶液中の亜鉛イオン濃度を経時で測定し表1に示す値に調整した。

20

【0041】

(iii)次に、上述の酸性水溶液処理を施した鋼板を、水洗、乾燥させた後、前記鋼板の表面上に、第一リン酸マンガン100質量部に対し、シリカ(平均粒径：7nm)70質量部を含有する化成処理液をロールコーターで塗布し、140の熱風炉で焼付け、乾燥させることで、片面当たりの付着量が0.4g/m²である無機皮膜からなる化成皮膜を形成した。

【0042】

【 表 1 】

サンプル No.	めつき 付着量	酸性水溶液 による処理 の有無	酸性水溶液										処理条件		水洗まで の時間 (秒)	区分		
			硝酸/ヨウ素酸/臭素酸 イオン種類	濃度(mol/L)	イオン濃度(mol/L)	硫酸/塩化物 イオン種類	濃度(mol/L)	硫酸/塩化物 イオン種類	濃度(mol/L)	亜鉛イオン 濃度(mol/L)	ニッケル/コバルト イオン種類	濃度(ppm)	pH	温度			方法	接触時間 (秒)
1	20g/m ²	有り	硝酸	0.05	-	なし	なし	-	-	ニッケル	1000	3.0	40°C	スプレー	3	1	比較例	
2	20g/m ²	有り	硝酸	0.05	-	なし	なし	-	0.05	ニッケル	1000	3.0	40°C	スプレー	3	1	比較例	
3	20g/m ²	有り	硝酸	0.10	-	なし	なし	-	0.05	ニッケル	1000	2.5	40°C	スプレー	3	1	実施例	
4	20g/m ²	有り	硝酸	0.30	-	なし	なし	-	0.1	ニッケル	2000	2.3	40°C	スプレー	3	1	実施例	
5	20g/m ²	有り	硝酸	0.50	-	なし	なし	-	0.1	ニッケル	3000	2.0	40°C	スプレー	3	1	実施例	
6	20g/m ²	有り	硝酸	1.0	-	なし	なし	-	0.5	ニッケル	2000	2.5	40°C	スプレー	3	1	実施例	
7	20g/m ²	有り	硝酸	1.2	-	なし	なし	-	0.1	ニッケル	2000	2.5	40°C	スプレー	3	1	比較例	
8	20g/m ²	有り	硝酸	0.30	0.1	硫酸	0.1	0.1	0.1	ニッケル	2000	2.5	40°C	スプレー	3	1	比較例	
9	20g/m ²	有り	硝酸	0.10	0.01	塩化物	0.01	0.1	0.1	ニッケル	2000	2.5	40°C	スプレー	3	1	比較例	
10	20g/m ²	有り	硝酸	0.30	0.001	硫酸	0.001	0.1	0.1	ニッケル	2000	2.0	40°C	スプレー	3	1	実施例	
11	20g/m ²	有り	硝酸	0.50	0.004	硫酸	0.004	0.1	0.1	ニッケル	2000	2.0	40°C	スプレー	3	1	実施例	
12	20g/m ²	有り	硝酸	0.80	-	なし	なし	-	0.02	ニッケル	2000	2.5	40°C	スプレー	3	1	比較例	
13	20g/m ²	有り	硝酸	0.50	-	なし	なし	-	0.05	ニッケル	2000	2.5	40°C	スプレー	3	1	実施例	
14	20g/m ²	有り	硝酸	1.0	-	なし	なし	-	0.5	ニッケル	2000	2.5	40°C	スプレー	3	1	実施例	
15	10g/m ²	有り	硝酸	1.0	-	なし	なし	-	1.0	ニッケル	2000	3.0	60°C	スプレー	3	1	実施例	
16	5g/m ²	有り	硝酸	1.0	-	なし	なし	-	1.2	ニッケル	2000	2.5	40°C	スプレー	5	1	比較例	
17	20g/m ²	有り	硝酸	0.50	-	なし	なし	-	0.2	ニッケル	500	2.5	40°C	スプレー	5	1	比較例	
18	10g/m ²	有り	硝酸	1.0	-	なし	なし	-	0.1	ニッケル	5000	2.0	30°C	スプレー	3	1	実施例	
19	10g/m ²	有り	硝酸	0.30	-	なし	なし	-	0.1	ニッケル	7000	3.0	40°C	スプレー	5	1	比較例	
20	10g/m ²	有り	硝酸	0.50	-	なし	なし	-	0.2	コバルト	2000	2.5	40°C	スプレー	3	1	実施例	
21	20g/m ²	有り	硝酸	0.50	-	なし	なし	-	0.2	ニッケル	2000	1.0	40°C	スプレー	3	1	実施例	
22	20g/m ²	有り	硝酸	0.30	-	なし	なし	-	0.1	ニッケル	2000	0.5	40°C	スプレー	3	1	実施例	
23	20g/m ²	有り	硝酸	0.30	-	なし	なし	-	0.1	ニッケル	2000	4.0	40°C	スプレー	3	1	比較例	
24	20g/m ²	有り	硝酸	0.30	-	なし	なし	-	0.1	ニッケル	1000	2.0	40°C	スプレー	0.5	1	実施例	
25	20g/m ²	有り	硝酸	0.30	-	なし	なし	-	0.1	ニッケル	2000	2.5	40°C	浸漬	3	5	実施例	
26	20g/m ²	有り	硝酸	0.50	-	なし	なし	-	0.3	ニッケル	2000	2.3	40°C	スプレー	3	8	実施例	
27	20g/m ²	有り	硝酸	0.30	-	なし	なし	-	0.1	ニッケル	2000	3.0	40°C	スプレー	3	1	実施例	
28	20g/m ²	有り	臭素酸	0.20	-	なし	なし	-	0.1	ニッケル	1000	2.5	50°C	スプレー	1	1	実施例	
29	20g/m ²	有り	ヨウ素酸	0.50	-	なし	なし	-	0.1	ニッケル	1000	2.0	40°C	スプレー	1	1	実施例	
30	20g/m ²	有り	硝酸+臭素酸	0.10+0.10	-	なし	なし	-	0.1	ニッケル	2000	2.1	40°C	スプレー	10	1	実施例	
31	20g/m ²	有り	硝酸	0.10	-	なし	なし	-	0.2	ニッケル	1000	3.0	30°C	スプレー	0.4	1	比較例	
32	20g/m ²	無し	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	-	比較例	

【 0 0 4 3 】

以上のようにして得られた改質剤用塗めっき試験板のサンプルNo.1~32について以下の評

10

20

30

40

50

価を行った。

【 0 0 4 4 】

(1) 白色度 (L 値)

各サンプルについて、色差計 (日本電色工業 (株) 製の S D 5 0 0 0) を用いて S C E (正反射光除去) による明度 (L 値) の測定、以下の基準に従って白色度を評価した。評価結果を表 2 に示す。

： L 値が66以上

× : L 値が66未満

(2) 酸性水溶液処理工程におけるめっき層の溶解量

各サンプルについて、酸性水溶液処理工程での処理前後における蛍光 X 線分析装置で測定しためっき付着量差から、めっきの溶解量 (単位面積当たりの溶解量 (g/m^2)) を算出し、評価を行った。算出結果を表 2 に示す。

10

【 0 0 4 5 】

(3) 連続操業での白色度 (L 値) 安定性

各サンプルについて、表 1 に示す製造条件で 3 時間連続操業を行った際の明度 (L 値) の変化 ($L = \text{操業開始時のサンプルの L 値} - \text{3 時間連続操業後のサンプルの L 値}$) で連続操業での白色度 (L 値) 安定性を評価した。評価は、以下の基準に沿って行った。なお、L 値は、色差計 (日本電色工業 (株) 製の S D 5 0 0 0) を用いて S C E (正反射光除去) により測定した値である。評価結果を表 2 に示す。

： L 2

： $2 < L < 3$

× : $3 < L$

20

(4) 高温・高湿下での外観ムラ

各サンプルについて、温度 : 8 0 、相対湿度 : 9 8 % の雰囲気中に制御された恒温恒湿機に 2 4 時間静置した際、鋼板表面に発生する色ムラの有無について、目視にて観察した。評価は、以下の基準に従って行った。評価結果を表 2 に示す。

：ムラ無し

：軽微なムラが発生したが許容レベル

× : 顕著なムラが発生

(5) 耐食性

各サンプルについて、JIS Z 2371 (2000) に準じて塩水噴霧試験を行い、72 時間経過後の白錆発生状態を観察することで、耐食性の評価を行った。評価は、以下の基準に従って行った。評価結果を表 2 に示す。

：白錆発生面積率が5%未満

× : 白錆発生面積率が5%以上

なお、上記 (1)、(2)、(4)、(5) において評価を行ったサンプルは、いずれも操業開始時のものである。

30

【 0 0 4 6 】

【表 2】

サンプル No.	白色度	めっき層の溶解量 (g/m ²)	連続作業での L値安定性	高温・高湿下での外観ムラ	耐食性	区分
1	×	<0.5g/m ²	×	◎	○	比較例
2	×	<0.5g/m ²	◎	◎	○	比較例
3	○	<0.5g/m ²	○	◎	○	実施例
4	○	<0.5g/m ²	◎	◎	○	実施例
5	○	<0.5g/m ²	◎	◎	○	実施例
6	○	<0.5g/m ²	◎	◎	○	実施例
7	×	<0.5g/m ²	◎	◎	○	比較例
8	○	<0.5g/m ²	◎	×	○	比較例
9	○	<0.5g/m ²	◎	×	○	比較例
10	○	<0.5g/m ²	◎	◎	○	実施例
11	○	<0.5g/m ²	◎	◎	○	実施例
12	○	<0.5g/m ²	×	◎	○	比較例
13	○	<0.5g/m ²	○	◎	○	実施例
14	○	<0.5g/m ²	◎	◎	○	実施例
15	○	<0.5g/m ²	◎	◎	○	実施例
16	○	<0.5g/m ²	◎	×	○	比較例
17	○	<0.5g/m ²	◎	×	○	比較例
18	○	<0.5g/m ²	◎	◎	○	実施例
19	○	<0.5g/m ²	◎	◎	×	比較例
20	○	<0.5g/m ²	◎	◎	○	実施例
21	○	0.5g/m ²	◎	◎	○	実施例
22	○	2.5g/m ²	◎	◎	○	実施例
23	×	<0.5g/m ²	◎	◎	○	比較例
24	○	<0.5g/m ²	◎	◎	○	実施例
25	○	<0.5g/m ²	◎	◎	○	実施例
26	○	<0.5g/m ²	◎	○	○	実施例
27	○	<0.5g/m ²	◎	◎	○	実施例
28	○	<0.5g/m ²	◎	◎	○	実施例
29	○	<0.5g/m ²	◎	◎	○	実施例
30	○	<0.5g/m ²	◎	◎	○	実施例
31	×	<0.5g/m ²	◎	◎	○	比較例
32	×	<0.5g/m ²	◎	◎	○	比較例

10

20

30

40

【0047】

表 2 の結果から、本発明例の各サンプルでは、比較例のサンプルNo.1、2、7、23、31、32に比べて、いずれも優れた白色度を有していることがわかる。これは、酸性水溶液処理工程の違い（酸性水溶液の組成、pH、接触時間、酸性水溶液処理工程の有無）によると考えられる。

【0048】

さらに、本発明例の各サンプルでは、比較例のサンプルNo.1、12に比べて、いずれも連

50

続操作時に安定して高い白色度を維持できていることがわかる。これは、酸性水溶液中の亜鉛イオン濃度の違いによると考えられる。

【 0 0 4 9 】

さらに、各本発明例の各サンプルでは、比較例のサンプルNo.8、9、16、17に比べて、いずれも高温・高湿下での外観ムラを抑制できていることがわかる。これは、酸性水溶液中の硫酸イオン及び塩化物イオンの合計濃度、亜鉛イオン濃度、ニッケルイオンおよびコバルトイオンのうちの少なくとも1種の濃度の違いによると考えられる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 5 0 】

本発明の電気亜鉛めっき鋼板の製造方法によれば、高い白色度を有する電気亜鉛めっき鋼板を、電流効率を低下させることなく製造できるとともに、連続的に操作した場合でも安定して高い白色度を維持でき、かつ高温・高湿下であっても、外観ムラの発生を抑制できる、電気亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供することが可能である。

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

Fターム(参考) 4K024 AA05 BA03 BB18 DB10

4K026 AA02 AA12 EA12

4K057 WA09 WB07 WE02 WE03 WE09 WE30 WG01 WG02 WG03 WG04

WG06 WJ03 WN09 WN10