

(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2005-226155

(P2005-226155A)

(43) 公開日 平成17年8月25日(2005.8.25)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I		テーマコード (参考)
<b>C 2 3 C 22/00</b>	C 2 3 C 22/00	Z	4 F 1 0 0
<b>B 3 2 B 15/08</b>	B 3 2 B 15/08	T	4 K 0 2 6
<b>C 2 3 C 22/40</b>	C 2 3 C 22/40		

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-239889 (P2004-239889)	(71) 出願人	000004581 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
(22) 出願日	平成16年8月19日 (2004. 8. 19)	(74) 代理人	100092392 弁理士 小倉 亘
(31) 優先権主張番号	特願2004-8893 (P2004-8893)	(74) 代理人	100116621 弁理士 岡田 萬里
(32) 優先日	平成16年1月16日 (2004. 1. 16)	(72) 発明者	森川 茂保 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	松野 雅典 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性、耐アルカリ性に優れた化成処理鋼板

## (57) 【要約】

【課題】 加工後やアルカリ脱脂後にも化成皮膜が優れた耐食性、密着性を維持する化成処理鋼板を提供する。

【解決手段】 めっき鋼板を基材とし、有機樹脂、バルブメタル化合物、アンモニウム塩及び/又はアミン類を含む化成皮膜が基材表面に形成されており、化成皮膜中の全窒素に対するNCO基を構成する窒素の比率(窒素比)が0.8~0.95の範囲に調整されている。バルブメタル化合物にはTi, Zr, Hf, V, Nb, Mo, W, Si, Al等の酸化物、水酸化物、フッ化物等があり、少なくとも1種が酸化性を有する酸素酸塩であることが好ましい。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

めっき鋼板を基材とし、有機樹脂、バルブメタル化合物、アンモニウム塩及び/又はアミン類を含む化成皮膜が基材表面に形成されており、化成皮膜中の全窒素に対する N C O 基を構成する窒素の比率（窒素比）が 0.8 ~ 0.95 の範囲にあることを特徴とする耐食性、耐アルカリ性に優れた化成処理鋼板。

## 【請求項 2】

有機樹脂が水溶性又は水分散性のウレタン樹脂である請求項 1 記載の化成処理鋼板。

## 【請求項 3】

バルブメタルが T i , Z r , H f , V , N b , M o , W , S i , A l から選ばれた 1 種 又は 2 種以上である請求項 1 記載の化成処理鋼板。 10

## 【請求項 4】

バルブメタル化合物の少なくとも 1 種が酸化性を有する酸素酸塩である請求項 1 記載の化成処理鋼板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、外装材、内装材、表装材、車両用鋼板等に使用され、耐食性、耐アルカリ性に優れた化成処理鋼板に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

外装材、内装材、表装材、車両用鋼板等に耐食性の良好なめっき鋼板が使用されているが、湿潤雰囲気、排ガス雰囲気、海塩粒子飛翔雰囲気等に長期間曝されると、めっき鋼板の表面に白錆が発生する。白錆の発生は、環境の悪化に伴い助長される傾向にあり、各種建築物の外観を著しく劣化させる原因である。

めっき鋼板をクロメート処理することにより白錆を防止できるが、クロメート処理では有害な C r イオンを含む廃液の処理にかかる負担が大きいので、C r イオンを含まない水系処理液を用いた化成処理がクロメート処理の代替として注目されている。

## 【0003】

たとえば、活性水素含有アミノ基、エポキシ基等の反応性官能基を有するシランカップリング剤成分とベンゼン環主体の水溶性重合体からなる化成処理液が特許文献 1 に、コロイダルシリカ、バナジン酸アンモニウムを水溶性樹脂に配合した処理液が特許文献 2 に、A l , M g , M n 等の金属イオンを水溶性樹脂に配合した処理液が特許文献 3 に紹介されている。 30

【特許文献 1】特開平 9-241576 号公報

【特許文献 2】特開平 11-310757 号公報

【特許文献 3】特開 2001-192852 号公報

## 【0004】

水との相溶性を高めるため水酸基、カルボン酸基等の官能基を多量に含んでいる水系樹脂を用いて化成皮膜を形成すると、未反応の官能基が皮膜に残存しやすい。化成皮膜に残存している官能基は、めっき鋼板の加工時に使用した潤滑油を除去し、或いは加工後のめっき鋼板を表面清浄するためにアルカリ脱脂する際に脱脂剤のカチオン成分と反応しやすく、化成皮膜の溶解、剥離の原因となる。化成皮膜が溶解、剥離すると、アルカリ脱脂されためっき鋼板の耐食性が低下する。 40

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明は、水溶性樹脂液から成膜された化成皮膜にアンモニウム塩及び/又はアミン類、バルブメタル化合物が共存すると耐食性、耐アルカリ性が向上するとの知見をベースとし、水酸基、カルボン酸基等の官能基で水溶性を付与した水系樹脂を含んでいるにも拘ら 50

ず、加工後やアルカリ脱脂後においても化成皮膜が優れた耐食性を維持する化成処理鋼板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】

本発明の化成処理鋼板は、めっき鋼板を基材とし、有機樹脂，バルブメタル化合物，アンモニウム塩及び／又はアミン類を含む化成皮膜が基材表面に形成されており、化成皮膜中の全窒素に対するNCO基を構成する窒素の比率（窒素比）が0.8～0.95の範囲にあることを特徴とする。

バルブメタルにはTi，Zr，Hf，V，Nb，Mo，W，Si，Alから選ばれた1種又は2種以上が使用され、酸化物，水酸化物，酸素酸塩，フッ化物等として配合される。バルブメタル化合物は、少なくとも1種が酸化性を有する酸素酸塩であることが好ましい。

10

【発明の効果】

【0007】

水酸基，カルボキシル基等の官能基の導入で水溶性が付与された水系樹脂を含む化成皮膜は、加工後のアルカリ脱脂や表面清浄用のアルカリ脱脂で溶解しやすく、基材に対する密着性も低下しやすい。化成皮膜の溶解や密着性低下は、アルカリ脱脂液に含まれているカチオン成分と官能基のHとの置換反応に起因するものと考えられる。

【0008】

カチオン成分と官能基のHとの置換反応が要因であるとする、官能基をブロックする作用を呈する成分を化成皮膜に含ませることによって化成皮膜の溶解や密着性低下が抑えられることが予想される。かかる前提で、官能基をブロックする作用を呈する成分について種々調査・検討した結果、アンモニウム塩及び／又はアミン類が好適な成分であり、バルブメタル化合物の共存によってアンモニウム塩及び／又はアミン類の作用が高められることを見出した。

20

【0009】

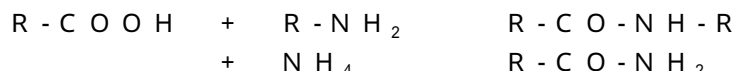
化成皮膜の溶解や密着性低下に及ぼすアンモニウム塩及び／又はアミン類，バルブメタル化合物の影響は次のように推察され、後述の実施例でも支持される。なお、以下の説明では、カルボン酸基：R-COOHを官能基とした例で説明するが、アンモニウム塩及び／又はアミン類のブロック作用は水酸基でも同様に説明できる。

30

【0010】

カルボン酸基：R-COOHを含む水系樹脂液にアンモニウム塩，アミン類を添加すると、水溶液中で解離したアンモニウムイオン，アミンイオンがカルボン酸基と反応してアミド結合を生成する。アミド結合は、化成皮膜中のカルボン酸基をブロックし、アルカリ脱脂しても化成皮膜のカルボキシル基がアルカリ脱脂液のカチオン成分と反応せず、耐アルカリ性が向上する。反応系に共存するバルブメタル化合物は、カルボキシル基とアンモニウムイオン，アミンイオンとの反応を促進させる触媒機能を呈し、ほとんどのカルボン酸基がアンモニウム，アミンでブロックされる。触媒作用を呈するバルブメタル化合物としては、Ti，Zr，V，Moの酸化物，酸素酸塩が好適である。

40



【0011】

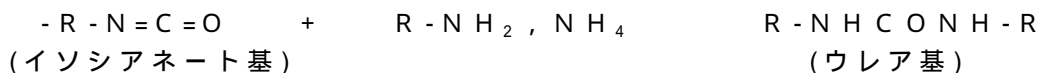
カルボン酸基等の極性基をブロックすると、通常は基材への密着性が低下する。しかし、カルボン酸基のブロックにアンモニウム塩，アミン類を使用すると、カルボン酸基に対して反応性があり皮膜の高分子化に常用されているオキサゾリン基含有の架橋剤と異なり、樹脂の末端にインヒビター的な作用をもつ結合を作るため、カルボン酸基の低減から懸念される密着性低下を補い、化成皮膜の耐食性、耐アルカリ性が向上する。

また、めっき層に高い反応性を示す酸化性のある酸素酸塩をバルブメタル化合物として添加することにより、基材／化成皮膜の界面にめっき成分を含む反応層が形成され、皮膜密着性，耐食性，耐アルカリ性が更に向上する。

50

## 【0012】

アンモニウム塩，アミン類は、特にウレタン系の水系樹脂で耐食性，耐アルカリ性を大幅に向上させる。ウレタン系にみられる飛躍的な改善は、カルボン酸基との反応の他に、ウレタン系樹脂の末端にあるイソシアネート基とアンモニウム塩，アミンとの反応で生じたウレア結合により化成皮膜の架橋密度が上昇した結果と推察される。架橋密度の上昇は、化成皮膜の耐水性を向上させ、アルカリ脱脂液や界面活性剤の皮膜透過量を減少させる。



## 【0013】

アンモニウム塩，アミン類の高い錯体形成能，水溶性も化成皮膜の性能向上に寄与する。すなわち、化成処理液中でアンモニウム塩，アミン類がバルブメタルと錯体を形成するため、皮膜乾燥時にバルブメタル化合物が凝集せず化成皮膜に均質分散し、結果として化成皮膜の緻密性，耐水性，耐食性が向上する。

化成皮膜中で解離しているアンモニウムイオン，アミンイオンは、透過水分との反応でアンモニウム塩，アミノ化合物となって皮膜/めっき層の界面に再析出し、めっき層の腐食を抑制する。アンモニウム塩，アミノ化合物の再析出は、化成皮膜のピンホールや加工時に生じた皮膜欠陥部等を自己修復し、皮膜欠陥を介して露出するめっき層を腐食性雰囲気から保護する。

## 【0014】

バルブメタル化合物は、アンモニウム塩，アミン類の錯体形成能により均一分散して化成皮膜を緻密化し、耐水性，耐食性を改善する。アンモニウムイオン，アミンイオンとカルボン酸基とのアミド結合を促進させる触媒作用も呈する。触媒作用の点では、V，Moの酸素酸塩が好適である。

酸化性を有する酸素酸塩は、化成皮膜のピンホールや加工時に生じた皮膜欠陥を介してめっき層が露出している部分に溶出してめっき層を酸化する作用も呈する。めっき成分とバルブメタル化合物との反応生成物でめっき層の露出部が覆われるので、化成皮膜が自己修復され、良好な耐食性が持続する。自己修復作用は、可溶性塩を作りやすいアンモニウム塩，アミン類との組合せによっても助長される。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0015】

化成処理される原板には、電気めっき，溶融めっき，蒸着めっき等で製造された亜鉛めっき鋼板，Zn-5%Al，Zn-55%Al等のZn-Alめっき鋼板，Zn-Mgめっき鋼板，Zn-Niめっき鋼板，Zn-Al-Mgめっき鋼板，Zn-Feめっき鋼板等の亜鉛系めっき鋼板だけでなく、Alめっき鋼板，Al-Siめっき鋼板，Al-Mgめっき鋼板等のAl系めっき鋼板，鉛又は鉛合金めっき鋼板，錫又は錫合金めっき鋼板等がある。溶融めっき後に合金化処理を施した合金化亜鉛めっき鋼板も、化成処理用原板に使用できる。

## 【0016】

化成処理液は、有機樹脂，バルブメタル化合物，アンモニウム塩及び/又はアミン類を配合することにより調整される。

有機樹脂としてはウレタン系，アクリル系，エポキシ系，オレフィン系から選ばれた一種又は二種以上の水溶性又は水分散性樹脂が好ましく、なかでも有機ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物とを反応して得られる水溶性又は水分散性のウレタン樹脂，特に自己乳化型ウレタン樹脂が好適である。

## 【0017】

有機ポリイソシアネート化合物には、フェニレンジイソシアネート，トリレンジイソシアネート，ジフェニルメタンジイソシアネート，ナフタレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、シクロヘキサジイソシアネート，イソホロンジイソシアネート，ノルボルナンジイソシアネート，キシリレンジイソシアネート，テトラメチルキシリレンジ

10

20

30

40

50

イソシアネート等の脂環族ジイソシアネートが使用される。ポリオール化合物には、ポリエステルポリオール，ポリエーテルポリオール，ポリカーボネートポリオール，ポリアセタールポリオール，ポリアクリレートポリオール，ポリブタジエン系等のポリオレフィンポリオール等がある。

化成処理液の有機樹脂濃度は、好ましくは1～400g/lの範囲で調整される。有機樹脂濃度：1g/l以上で品質に見合った十分な膜厚を確保できるが、400g/lを超える高濃度では化成処理液の長期安定性が低下する虞がある。

#### 【0018】

バルブメタル化合物は、酸化物，酸素酸塩，水酸化物，リン酸塩，フッ化物等として配合されるが、酸化物，酸素酸塩，リン酸塩が好適である。化成処理液中でバルブメタル化合物が必ずしも可溶状態である必要はなく、シリカゾル，アルミナゾル，チタニアゾル等の処理液中で均一分散するバルブメタル化合物も使用できる。

10

バルブメタル化合物として酸化性のある六価モリブデン，六価タングステン，五価バナジウム等の酸化物や酸素酸塩を配合すると、化成皮膜のピンホールや加工時に生じた皮膜欠陥等を介してめっき層が露出している部分に溶出してめっき層を酸化（バルブメタル化合物は還元）し、めっき成分，バルブメタル化合物の化合物を再析出させる自己修復作用が発現する。酸素酸塩にはアンモニウム塩，アルカリ金属塩，アルカリ土類金属塩，水素酸塩等があり、特に六価モリブデン，五価バナジウムのアンモニウム塩が好適である。

#### 【0019】

バルブメタル化合物は、好ましくはバルブメタル換算0.05～200g/lの割合で化成処理液に配合される。有機樹脂の官能基とアミン類，アンモニウム塩との反応を促進させる触媒効果は0.05g/l以上のバルブメタル化合物でみられるが、200g/lを超える過剰添加は化成処理液の長期安定性を低下させる虞がある。

20

#### 【0020】

アンモニウム塩にはリン酸塩，フッ化物，金属塩等を使用可能であるが、好ましくはリン酸アンモニウム，リン酸水素二アンモニウム，リン酸二水素アンモニウム等のリン酸塩やフッ化アンモニウムを使用する。アミン類には金属塩があるが、ジメチルアミン，トリメチルアミン，ジエチルアミン，トリエチルアミン等の脂肪族アミン、シクロヘキシルアミン，ヘキサメチレンジアミン等の脂環族アミン、トリエタノールアミン，イソプロパノールアミン，ジエチルエタノールアミン等のアルカノールアミンも配合できる。

30

アンモニウム塩，アミン類の配合量は、N換算：0.05～50g/lの範囲で選定することが好ましい。0.05g/l以上の配合量で、有機樹脂の官能基との反応が十分に進行し、耐アルカリ性が向上する。しかし、50g/lを超えて過剰添加すると、フリーのアンモニウム塩，アミン類が多くなり、耐水性，耐食性の低下が懸念される。

#### 【0021】

有機樹脂，バルブメタル化合物，アンモニウム塩，アミン類の他に、基材との密着性を高め、更に塗装後耐食性を改善するため、官能基を多く含む多価フェノール類を化成処理液に添加しても良い。多価フェノール類には、タンニン酸，カテキン酸，フラボノイド等がある。多価フェノール類の添加効果は0.05g/l以上でみられるが、20g/lを超える過剰添加は化成処理液の安定性を低下させる。

40

#### 【0022】

必要に応じ、フッ素系，ポリエチレン系，スチレン系等の有機ワックスや二硫化モリブデン，タルク等の無機潤滑剤を添加しても良い。低融点のワックスは、皮膜乾燥時に表面にブリードすることにより潤滑性を発現する。高融点ワックスや無機潤滑剤は化成皮膜に分散するが、皮膜最表層では島状分布で露出することにより潤滑性を付与する。有機ワックスや無機潤滑剤の配合量は、0.5～50g/lの範囲で選定される。

更に、基材に対する化成皮膜の密着性を改善するため、シランカップリング剤を添加しても良い。シランカップリング剤には、アミノ基，エポキシ基，ビニル基，メルカプト基，アクリロイルオキシ基，アルコキシ基等の官能基をもつ常用の化合物を使用できる。

#### 【0023】

50

調製された化成処理液は、ロールコート法，スピンコート法，スプレー法等で化成処理用原板に塗布される。塗布後、水洗することなく乾燥することにより、所定性能をもつ化成皮膜がめっき層の表面に形成される。化成皮膜の乾燥は常温でも可能であるが、連続操業を考慮すると50以上に保持することにより乾燥時間を短縮することが好ましい。保持温度が高温になるほど乾燥時間は短縮されるが、過度の高温加熱では有機樹脂が分解して所定性能をもつ化成皮膜が得られなくなる虞があるので、乾燥温度の上限を200に設定する。

化成処理液の塗布量は、乾燥後に膜厚0.1～5 $\mu\text{m}$ の化成皮膜が形成される量に調整される。化成皮膜は、0.1 $\mu\text{m}$ 以上の膜厚で十分な環境遮断能を呈するが、5 $\mu\text{m}$ を超える厚膜で形成しても膜厚増加に見合った性能の向上が期待できず、却って化成処理液の多量消費による処理コストの上昇を招く。

10

## 【0024】

化成皮膜に含まれるバルブメタル化合物は、バルブメタル換算付着量が0.1～200 $\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲となるように調整することが好ましい。0.1 $\text{mg}/\text{m}^2$ 未満の付着量では十分な耐食性が得られず、逆に200 $\text{mg}/\text{m}^2$ を超える付着量では耐食性改善効果が飽和するばかりでなく、化成皮膜の耐水性低下が懸念される。化成皮膜に含まれる有機樹脂，アンモニウム塩，アミン類の含有量は化成処理液の組成に依存するが、アンモニウム塩，アミン類をN換算付着量で0.01～50 $\text{mg}/\text{m}^2$ の範囲に調整することが好適である。N換算付着量：0.01 $\text{mg}/\text{m}^2$ 以上で耐食性に有効な自己修復作用を有する必要量のアンモニウム塩，アミン類が確保されるが、50 $\text{mg}/\text{m}^2$ を超えると耐水性，耐食性，耐アルカリ性の低下が懸念される。

20

## 【0025】

化成皮膜に含まれているNCO基を構成する窒素は、全窒素に対する比率（窒素比）で0.8～0.95の範囲に制御する必要がある。窒素比は、たとえばめっき層の表面から化成皮膜の表面まで皮膜厚み方向に沿って5点の測定点を設定し、各測定点でESCA分析し、各測定点の $N_1$ ピークからNCO基を形成するN(NCO)を分離し、原子比率：N(NCO)/N(全窒素)を各測定点で算出し、算出結果を平均化することにより求められる。0.8未満の窒素比は、化成皮膜に含まれているアンモニウム塩及び/又はアミン類が多いことを意味し、耐水性，耐アルカリ性，耐食性にとって好ましくない。逆に窒素比が0.95を超えると、化成皮膜が緻密化して耐アルカリ性は向上するが、耐食性向上に有効な自己修復作用を呈するアンモニウム塩，アミン類が減少し、耐食性が低下する。

30

## 【実施例】

## 【0026】

4種類のめっき鋼板A～Dを化成処理原板に使用し、表1の水性樹脂液を塗布・乾燥することにより化成皮膜を原板表面に形成した。化成皮膜の膜厚は、水性樹脂液の塗布量によって種々変更した。

A：付着量20 $\text{g}/\text{m}^2$ ，板厚0.8mmの電気亜鉛めっき鋼板

B：付着量20 $\text{g}/\text{m}^2$ ，板厚0.8mmの熔融Zn-6質量%A1-3質量%Mg合金めっき鋼板

C：付着量40 $\text{g}/\text{m}^2$ ，板厚0.8mmの熔融Zn-5.5質量%A1合金めっき鋼板

40

D：付着量40 $\text{g}/\text{m}^2$ ，板厚0.8mmの熔融A1-9質量%Si合金めっき鋼板

## 【0027】

表 1 : C r フリー化成処理液の組成

処理液 No.	有機樹脂 樹脂種	有機樹脂 配合量 (g/l)	バルブメタル化合物 種類	バルブメタル化合物 配合量 (g/l)	アンモニウム、アミン 種類	アンモニウム、アミン 配合量 (g/l)	その他 種類	その他 配合量 (g/l)	区分	
1	ウレタン	200	五酸化バナジウム	V : 5	リン酸水素ニアンモニウム	5			本 発 明 例	
2	ウレタン	200	モリブデン酸	Mo : 5	イソプロパノールアミン	5				
3	ウレタン	200	モリブデン酸アンモニウム 五酸化バナジウム	Mo : 1 V : 1	酒石酸アンモニウム	2	エポキシ系 シランカップリング剤	10		
4	ウレタン	200	シリカゾル 五酸化バナジウム	Si : 50 V : 1	リン酸水素ニアンモニウム	2				
5	ウレタン	200	五酸化バナジウム 珪酸チタン酸アンモニウム	V : 1 Ti : 5	イソプロパノールアミン	2				
6	ウレタン	200	五酸化バナジウム シリカゾル	V : 5 Si : 10	リン酸水素ニアンモニウム	2	エポキシ系 シランカップリング剤	10		
7	ウレタン エポキシ	180 20	五酸化バナジウム モリブデン酸 炭酸ジルコニウムアンモニウム	V : 0.5 Mo : 1 Zr : 5	リン酸水素ニアンモニウム イソプロパノールアミン	2 1	エポキシ系 シランカップリング剤 ポリエチレンワックス	10 5		
8	ウレタン	200	モリブデン酸 炭酸ジルコニウムアンモニウム シリカゾル	Mo : 2 Zr : 1 Si : 10	リン酸水素ニアンモニウム	2	エポキシ系 シランカップリング剤	10		
9	ウレタン	200			リン酸水素ニアンモニウム	20				比 較 例
10	ウレタン	200	五酸化バナジウム	V : 5			エポキシ系 シランカップリング剤	10		

10

20

30

40

50

化成皮膜が設けられためっき鋼板から試験片を切り出し、ESCA分析した。ピーク分離により分析結果から皮膜中の全窒素及びNCO基の窒素を抽出し、全窒素に対するNCO基の窒素の比率(窒素比)を算出した。

また、次の試験で平坦部耐食性、加工部耐食性、耐アルカリ性を調査した。

【0029】

〔平坦部腐食試験〕

試験片の端面をシールし、JIS Z2371に準拠して35の5%NaCl水溶液を噴霧した。塩水噴霧を所定時間継続した後、試験片表面を観察した。試験片表面に発生している白錆の面積率を測定し、白錆発生面積率が5%以下を○、5~10%を△、10~30%を□、30~50%を◇、50%以上を×として平坦部の耐食性を評価した。

10

【0030】

〔加工部腐食試験〕

エリクセン試験機を用いて試験片を7mm押出加工することによりめっき層にクラックを入れた後、JIS Z2371に準拠して35の5%NaCl水溶液を噴霧した。塩水噴霧を所定時間継続した後、試験片の加工部表面を観察した。加工部表面に発生している白錆の面積率を測定し、白錆発生面積率が5%以下を○、5~10%を△、10~30%を□、30~50%を◇、50%以上を×として加工部耐食性を評価した。

【0031】

〔アルカリ浸漬試験〕

アルカリ脱脂液(パルクリーン364S:日本パーカライジング株式会社製)20g/lを用い、60℃に保持したアルカリ脱脂液に試験片を2分浸漬した後、アルカリ脱脂液から引き上げた試験片を水洗、乾燥した。乾燥後の試験片を平坦部腐食試験に供し、同じ基準で評価した平坦部耐食性をもって耐アルカリ性を判定した。

20

【0032】

表2、3の調査結果にみられるように、化成皮膜の窒素比を0.8~0.95の範囲に維持した本発明例では、何れも平坦部耐食性、加工部耐食性、耐アルカリ性に優れていた。これに対し、0.8~0.95を外れた窒素比では、NCO基の窒素が過剰の試験No.9、過少の試験No.10の何れにおいても耐食性、耐アルカリ性が劣り、特に加工部やアルカリ脱脂材の耐食性が著しく低下していた。

【0033】

30

表 2：電気重鉛めっき鋼板に形成された化成皮膜と耐食性との関係

処理液 No.	化成皮膜		平坦部耐食性		加工部耐食性		耐アルカリ性		区分
	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	窒素比	120 時間後	240 時間後	72 時間後	120 時間後	72 時間後	120 時間後	
1	1.5	0.92	◎	○	◎	◎	◎	◎	本 発 明 例
2	1.2	0.93	◎	○	◎	◎	◎	◎	
3	2.3	0.94	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
4	1.8	0.90	◎	○	◎	◎	◎	◎	
5	1.7	0.84	◎	○	◎	◎	◎	◎	
6	2.1	0.91	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
7	1.1	0.86	◎	○	◎	◎	◎	◎	
8	0.9	0.91	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
9	3.0	0.65	△	×	×	×	×	×	比 較 例
10	3.5	0.98	△	×	○	×	△	×	

10

20

30

40

表3：溶融 Zn-6Al-3Mg 合金めっき鋼板に形成された化成皮膜と耐食性と耐食性との関係

処理液 No.	化成皮膜		平坦部耐食性		加工部耐食性		耐アルカリ性		区分
	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	窒素比	120時間後	240時間後	72時間後	120時間後	72時間後	120時間後	
1	1.2	0.91	◎	◎	◎	○	◎	◎	本 発 明 例
2	1.4	0.94	◎	◎	◎	○	◎		
3	2.1	0.93	◎	◎	◎	◎	◎		
4	1.5	0.92	◎	◎	◎	○	◎		
5	1.8	0.83	◎	◎	◎	○	◎		
6	2.4	0.93	◎	◎	◎	◎	◎		
7	1.2	0.85	◎	◎	◎	◎	◎		
8	0.8	0.92	◎	◎	◎	○	◎		
9	3.2	0.66	○	×	×	×	×	比 較 例	
10	3.3	0.97	△	×	△	△	△		

表4：溶融 Zn-55%Al 合金めっき鋼板に形成された化成皮膜と耐食性と耐食性との関係

処理液 No.	化成皮膜		平坦部耐食性		加工部耐食性		耐アルカリ性		区分
	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	窒素比	120時間後	240時間後	72時間後	120時間後	72時間後	120時間後	
1	1.4	0.92	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本 発 明 例
2	1.3	0.92	◎	◎	◎	◎	◎		
3	2.2	0.93	◎	◎	◎	○	◎		
4	1.7	0.90	◎	◎	◎	○	◎		
5	1.7	0.85	◎	◎	◎	○	◎		
6	2.2	0.90	◎	◎	◎	◎	◎		
7	1.0	0.88	◎	◎	◎	○	◎		
8	0.9	0.92	◎	◎	◎	◎	◎		
9	3.1	0.67	○	△	×	×	△	比 較 例	
10	3.3	0.98	△	×	△	×	△		

【 0 0 3 6 】

10

20

30

40

表5：溶融 Al-9%Si 合金めっき鋼板に形成された化成皮膜と耐食性と耐食性との関係

処理液 No.	化成皮膜		平坦部耐食性		加工部耐食性		耐アルカリ性		区分
	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	窒素比	120時間後	240時間後	72時間後	120時間後	72時間後	120時間後	
1	1.5	0.90	◎	◎	◎	◎	◎	◎	本 発 明 例
2	1.4	0.93	◎	◎	◎	◎	◎		
3	2.4	0.92	◎	◎	◎	◎	◎		
4	1.8	0.91	◎	◎	◎	◎	◎		
5	1.9	0.86	◎	◎	◎	○	◎		
6	2.0	0.92	◎	◎	◎	◎	◎		
7	0.9	0.87	◎	◎	◎	◎	◎		
8	1.2	0.90	◎	◎	◎	◎	◎		
9	3.2	0.64	○	△	×	×	×	比 較 例	
10	3.1	0.97	○	×	○	×	○		

10

20

30

40

## 【産業上の利用可能性】

【0037】

以上に説明したように、バルブメタル化合物とアンモニウム塩及び/又はアミン類とを共存させた化成皮膜は、密着性向上のために導入されている水酸基、カルボキシル基等の官能基がアンモニウム塩、アミンでブロックされているので、アルカリ脱脂しても皮膜溶出や密着性低下がなく、良好な耐食性が維持される。化成皮膜にピンホール、加工欠陥等が生じて、アンモニウム塩、アミン類、バルブメタル化合物とめっき層のめっき成分との反応で生じた難溶性反応生成物により化成皮膜が自己修復される。そのため、加工性、耐食性が高位にバランスし、外装材、内装材、表装材、車両用鋼板等、広範な分野に適し

50

た素材として使用される。

---

フロントページの続き

(72)発明者 古川 伸也

大阪府堺市石津西町 5 番地 日新製鋼株式会社技術研究所内

(72)発明者 上田 耕一郎

大阪府堺市石津西町 5 番地 日新製鋼株式会社技術研究所内

(72)発明者 武津 博文

大阪府堺市石津西町 5 番地 日新製鋼株式会社技術研究所内

F ターム(参考) 4F100 AA02B AB01B AB03A AB10B AB11B AB12B AB18 AB19B AB20B AK01B  
AK51B BA02 EH71A EJ68B GB07 GB31 GB51 JB01 JB02 JB07  
JB09B JL11 JM01B JM02B YY00B  
4K026 AA02 AA07 AA09 AA11 AA12 BA02 BA08 BB08 BB09 BB10  
CA16 CA18 CA27 CA28 CA29 CA30 CA31 CA36 CA41 DA02  
DA11