

明 細 書

発明の名称：表面処理鋼板

技術分野

[0001] 本発明は、電機、建材などの分野で利用される表面処理鋼板に関する。特に、加工部耐食性（端部耐食性）に優れる表面処理鋼板に関する。

背景技術

[0002] めっき層中にAl：1～15mass%を含有する溶融Zn-Al系めっき鋼板は、溶融Znめっき鋼板に比べて優れた耐食性を有することから、電機、建材分野を中心に広く使用されている。また、Al含有量が15mass%を超えた溶融Zn-Al系めっき鋼板では、地鉄-めっき界面の合金層が厚くなることでめっき密着性が低下するため、Al：1～15mass%を含有した溶融Zn-Al系めっき鋼板が広く適用されている。代表的な溶融Zn-Al系めっき鋼板としては、Al：約5mass%を含有するガルファン（GF）が1980年代から製造され、多く使用されてきた。一方、最近では、Mg等の元素をめっき中に含有させて高機能化した溶融Zn-Al系めっき鋼板が開発され、使用されるようになってきた。

[0003] このような高機能化した溶融Zn-Al系めっき鋼板としては、例えば、Al：1.0～10mass%とMg：0.2～1mass%をめっき層中に含有させ、ガルファンで問題となった粗大なスパングルの発生を抑制した溶融Zn-Al系めっき鋼板（例えば、特許文献1）や、Al：2～19mass%とMg：1～10mass%をめっき層中に含有させ、耐食性をさらに向上させた溶融Zn-Al系めっき鋼板（例えば、特許文献2）がある。

[0004] さらに、電機、建材分野では、溶融Zn-Al系めっき鋼板を塗装せずに使用することが多い。そのため、耐黒変性や耐食性等をより向上させるために、溶融Zn-Al系めっきの表面に、化成皮膜を形成させた表面処理鋼板が開発され、使用されている。

[0005] 溶融Zn-AI系めっき鋼板向けの化成処理技術は数多く開発されている。近年では、環境に対する配慮から、公害規制物質である6価クロムを使用しないクロメートフリー化成処理技術が開発されている。例えば、チタン、ジルコニウム系の化成処理技術（例えば、特許文献3、4）や、リン酸系の化成処理技術（例えば、特許文献5）がある。

[0006] さらに、金属板上に、酸化物粒子と防錆添加剤を複合で含有する水系樹脂を被覆させた、塗装膜との密着性や溶接性に優れる表面処理鋼板（特許文献6）が開発されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2008-138285号公報
特許文献2：特開2000-104154号公報
特許文献3：特開2003-306777号公報
特許文献4：特開2004-2950号公報
特許文献5：特開2002-302776号公報
特許文献6：国際公開第2016-159138号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 溶融Zn-AI系めっき鋼板を電機、建材分野で用いる場合、加工部耐食性、特に端部耐食性が問題となっている。溶融Zn-AI系めっき鋼板は一般的に、めっき、及び必要に応じて化成処理までを施した後、コイル形状、またはシート形状でメーカーに供され、必要なサイズに剪断後、目的の形状に加工される。このため、剪断部は必然的にめっきが施されていない鋼板端面が露出し、鉄（Fe）と近傍のめっき皮膜に含まれる金属（Zn、AI、Mg等）が局部電池を形成することで、端部を起点に腐食が進行する。また、180°曲げなどの激しい加工を施し、めっき皮膜にクラックが入り、地鉄や界面合金層が露出した場合も同様に、鉄（Fe）や界面合金層（Fe-

A l 合金)と近傍のめっき皮膜に含まれる金属 (Z n、A l、M g 等) が局部電池を形成することで、クラックを起点に腐食が進行する。

[0009] 特許文献 1、2 については、加工部耐食性、特に端部耐食性について検討されていない。

[0010] 特許文献 3、4 のようなチタン、ジルコニウム系の化成処理を施した溶融 Z n - A l 系めっき鋼板を用いた場合も、加工部耐食性、特に端部耐食性を十分に改善することができない。

[0011] 特許文献 5 の表面処理鋼板は、溶融 Z n - A l 系めっき上に、リン酸塩を含む化成皮膜を形成することで加工部耐食性を改善させている。しかしながら、特許文献 5 のような表面処理鋼板を用いても、加工部耐食性、特に端部耐食性を十分に改善することはできない。

[0012] さらに、特許文献 6 のような酸化物粒子と、防錆添加剤を複合で含有する水系樹脂を被覆させた溶融 Z n - A l 系めっき鋼板を用いた場合もまた、めっき皮膜の組成や酸化物粒子、防錆添加剤について具体的に特定されておらず、加工部耐食性、特に端部耐食性を必ずしも十分に改善することができない。

[0013] 本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、めっき密着性を有し、かつ優れた加工部耐食性、特に端部耐食性に優れた表面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

[0014] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく検討を重ねた結果、鋼板表面に形成された特定の組成を有する溶融 Z n - A l 系めっき皮膜の表面に、M g、C a、S r から選ばれる 1 種以上の元素を含有した化合物および A l H₂P₃O₁₀ を含有させた化成皮膜をさらに形成させることで、従来にない優れた加工部耐食性、特に端部耐食性が得られることを見出した。

[0015] 本発明は、以上のような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] A l : 1 . 0 m a s s % 超え 1 5 m a s s % 以下を含有し、残部が Z

n 及び不可避免的不純物からなる溶融 Zn-A l 系めっき皮膜を有する溶融 Zn-A l 系めっき鋼板の表面に、膜厚 3. 0 μm 以下の化成皮膜を有し、前記化成皮膜は、Mg、Ca、Sr から選ばれる 1 種以上の元素を含有した化合物および $AlH_2P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ を合計で 3. 0 ~ 50 mass % 含有する表面処理鋼板。

[2] 前記 Mg、Ca、Sr から選ばれる 1 種以上の元素を含有した化合物は、MgO、 $MgAl_2O_4$ 、CaO、SrO から選ばれる 1 種以上の酸化物である [1] に記載の表面処理鋼板。

[3] 前記化成皮膜は、 SiO_2 をさらに含有し、前記 SiO_2 、前記 Mg、Ca、Sr から選ばれる 1 種以上の元素を含有した化合物、および前記 $AlH_2P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ を合計で 3. 0 ~ 50 mass % 含有する [1] または [2] に記載の表面処理鋼板。

[4] さらに、前記溶融 Zn-A l 系めっき皮膜は、Mg : 0. 1 ~ 10 mass % を含有する [1] ~ [3] のいずれかに記載の表面処理鋼板。

[5] さらに、前記溶融 Zn-A l 系めっき皮膜は、Si、Ca、Ti、Cr、Ni から選ばれる 1 種以上の元素を合計で 0. 01 ~ 1. 0 mass % 含有する [1] ~ [4] のいずれかに記載の表面処理鋼板。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、加工部耐食性、特に端部耐食性に優れた表面処理鋼板が得られる。本発明の表面処理鋼板を電機、建材分野で使用することにより、家電の製品寿命や建屋寿命の延命が可能となる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1] 図 1 は、端面耐食性評価用サンプルの模式図である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明は、Al : 1. 0 mass % 超え 15 mass % 以下を含有し、残部が Zn 及び不可避免的不純物からなる溶融 Zn-A l 系めっき皮膜を有する溶融 Zn-A l 系めっき鋼板の表面に、膜厚 3. 0 μm 以下の化成皮膜を有し、化成皮膜は、Mg、Ca、Sr から選ばれる 1 種以上の元素を含有した

化合物および $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を合計で 3.0～50 mass% 含有することを特徴とする。

[0019] まず、本発明の表面処理鋼板の構成である、下地となる溶融 Zn-Al 系めっき鋼板のめっき皮膜について説明する。めっき皮膜としては、Al : 1.0 mass% 超え 15 mass% 以下を含有する溶融 Zn-Al 系めっき皮膜を用いる。

[0020] 溶融 Zn-Al 系めっき皮膜に Al : 1.0 mass% 超え 15 mass% 以下を含有させることで、耐食性を向上させる効果が得られる。Al 含有量が 1.0 mass% 以下では、耐食性の向上効果が十分に得られない。一方、Al 含有量が 15 mass% を超えると、耐食性の向上効果が飽和するだけでなく、地鉄-めっき界面に Fe-Al 合金層が著しく成長し、めっき密着性が低下する。安定的に優れためっき密着性を得るには、Al 含有量を 11 mass% 以下とすることが好ましい。

[0021] また、前述したように、溶融 Zn-Al 系めっき皮膜は、腐食時に安定な腐食生成物を形成する。その結果、Al 量が 1.0 mass% 以下のめっき皮膜を用いた表面処理鋼板場合に比べて、耐食性に優れる。

[0022] また、溶融 Zn-Al 系めっき皮膜は、さらに Mg : 0.1～10 mass% を含有させることが好ましい。Mg : 0.1～10 mass% を含有させることで、めっき鋼板が腐食する際に、腐食生成物を安定化させて耐食性を著しく向上させる効果が得られる。Mg 含有量が 0.1 mass% 未満では、耐食性の向上効果が十分に得られない。また、Mg 含有量が 10 mass% を超えると、耐食性の向上効果が飽和するだけでなく、Mg を含有した酸化物系ドロスが発生し易くなり、粒状のドロスが付着するドロス欠陥の発生により、外観が劣化する。なお、好ましくは、1.0 mass% 以上であり、好ましくは 5.0 mass% 以下である。

[0023] また、溶融 Zn-Al 系めっき皮膜は、さらに、Si、Ca、Ti、Cr、Ni から選ばれる 1 種以上の元素を合計で 0.01～1.0 mass% 含有することが好ましい。これらの元素を単独、または複合で溶融 Zn-Al

系めっき皮膜に含有させることで、熔融Zn-AI系めっき鋼板における後述の効果を得ることができる。

- [0024] Si、Cr、Niは、主にめっき鋼板の地鉄-めっきの界面に形成する界面合金層に含まれ、このような界面合金層を形成した熔融Zn-AI系めっき鋼板ではめっき密着性が向上する。また、Caをめっき皮膜中に含有する熔融Zn-AI系めっき鋼板のめっき外観が向上する。また、Tiは、主に α -AI相が初晶として析出する皮膜組成で、 α -AI相の析出核として機能するTiAl₃として析出し、粗大な α -AI相の形成を抑制する結果、不均一な腐食が抑制され、熔融Zn-AI系めっき鋼板の耐食性が向上する。
- [0025] Si、Ca、Ti、Cr、Niから選ばれる1種以上の元素の合計含有量が0.01%未満では、上記に示した各機能の向上効果が発現しない。一方、合計含有量が1.0mass%を超えると、各効果が飽和するだけでなく、多量発生するドロスの付着により、めっき皮膜の外観品位が損なわれ、その結果、表面処理鋼板の耐食性が劣化する場合がある。よって、Si、Ca、Ti、Cr、Niから選ばれる1種以上の元素を含有させる場合の合計含有量は、0.01~1.0mass%以下とする。なお、より好ましくは、0.05mass%以上であり、より好ましくは0.5mass%以下である。
- [0026] 残部はZnおよび不可避免的不純物からなる。
- [0027] なお、上述した熔融Zn-AI系めっき皮膜の組成が、めっき浴の組成とほぼ同等となるため、この熔融Zn-AI系めっき皮膜の組成は、めっき浴の組成を制御することで調整することができる。
- [0028] また、熔融Zn-AI系めっき皮膜のめっき付着量は、鋼板に対し十分な犠牲防食能を得るために、30g/m²以上（片面当り付着量）が好ましい。しかしながら、付着量が多いと180°曲げなどの高加工を施す際に、めっき剥離が起こる場合があるので、200g/m²以下（片面当り付着量）が好ましい。
- [0029] 次に、本発明で最も重要となる化成皮膜について説明する。

- [0030] 本発明の表面処理鋼板では、化成皮膜の膜厚を $3.0\mu\text{m}$ 以下とする。膜厚が $3.0\mu\text{m}$ を超えると、加工時に化成皮膜がパウダリングする問題が生じる上に、製造コストも掛かる。一方、膜厚の下限は特に限定しないが、安定的に化成皮膜の効果を得るためには、 $0.1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。また、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $1.0\mu\text{m}$ 以下である。
- [0031] 次に、本発明の表面処理鋼板の化成皮膜は、Mg、Ca、Srから選ばれる1種以上の元素を含有した化合物と、 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とを合計で $3.0 \sim 50\text{mass}\%$ 含むことを特徴とする。
- [0032] 化成皮膜に $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を含有させると、加工部が腐食する際に、化成皮膜から溶出する $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$ が、下地の溶融Zn-Al系めっき鋼板から溶出する Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、及び Fe^{3+} をキレートし、不動態皮膜を形成する結果、下地鋼板の腐食速度を低下させる効果が発現する。
- [0033] さらに、化成皮膜に、Mgを含有する化合物（Mg化合物）と、 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とを複合で含有させると、腐食時にpH緩衝作用が働き、腐食部のpHがAlやZnの溶解速度が小さくなる10程度に安定化し、溶融Zn-Al系めっき皮膜の溶解速度が低下する。
- [0034] またMg化合物に替えて、または同時に、化成皮膜中にCaを含有する化合物（Ca化合物）、Srを含有する化合物（Sr化合物）から選ばれる1種以上と $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とを複合で含有させても、腐食時に形成する腐食抑制効果が高まる。この現象のメカニズムは必ずしも明らかではないが、腐食時にCa、Srから選ばれる1種以上の元素を含有した化合物から Ca^{2+} や Sr^{2+} が溶出し、それらを含有する安定な腐食生成物が形成される結果、以後の腐食進行を抑制する効果を発現するものと考えられることができる。
- [0035] したがって、化成皮膜にMg、Ca、Srから選ばれる1種以上の元素を含有した化合物および $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を含有することで、腐食時に不動態皮膜の形成および／またはpH緩衝作用の発現が起こり、得られる溶

融Zn-AI系めっき鋼板の腐食速度を低下させることができる。

- [0036] また、前述に示した通り、本発明の表面処理鋼板は、Al：1.0mass%を超え15mass%以下を含有し、残部がZn及び不可避免的不純物からなる熔融Zn-AI系めっき皮膜を有する熔融Zn-AI系めっき鋼板を用いる。この熔融Zn-AI系めっき鋼板は、腐食時に安定な腐食生成物を形成する。その結果、表面処理鋼板の下地としてAl量が1.0mass%以下のめっき皮膜の場合に比べ耐食性に優れる。
- [0037] さらに本発明の表面処理鋼板において、Mg、Ca、Srから選ばれる1種以上の元素を含有した化合物を含有させた熔融Zn-AI系めっき鋼板を下地に用いると、腐食時にめっき皮膜よりMg、Ca、Srが溶出する。このため、化成皮膜に含有するMg化合物、Ca化合物、Sr化合物の効果と同様に、 $AlH_2P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ と共存した際に腐食速度を低下させる効果を発現させることができる。ただし、化成皮膜中のMg化合物、Ca化合物、Sr化合物による効果の方が、めっき皮膜中のMg、Ca、Srの効果よりも耐食性に大きく寄与する。したがって、化成皮膜にMg、Ca、Srから選ばれる1種以上の元素を含有した化合物を含有することを必須とする。
- [0038] Mg、Ca、Srから選ばれる1種以上の元素を含有した化合物と $AlH_2P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ との合計含有量が3.0mass%未満では、耐食性の改善効果が十分に得られない。一方、合計含有量が50mass%を超えると、耐食性の改善効果が飽和するだけでなく、バインダーとなる樹脂の量が相対的に減少することで、皮膜が脆くなる。よって、Mg、Ca、Srから選ばれる1種以上の元素を含有した化合物と、 $AlH_2P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ との合計含有量は3.0～50mass%とする。なお、合計含有量は、好ましくは、5.0mass%以上であり、好ましくは30mass%以下である。
- [0039] また、Mg化合物、Ca化合物、Sr化合物としては、上記の腐食速度を低下させる効果を発現させることができれば、特に限定されず、例えば、酸化物、硝酸塩や硫酸塩や金属間化合物でも良い。本発明においては、Mg化合物は、MgOまたは $MgAl_2O_4$ から選ばれる1種以上の酸化物であるこ

とが好ましい。これらの酸化物は安定、且つ安価であることから好適である。なお、Ca化合物としては、例えば、CaO、CaCO₃、Ca(OH)₂、Ca(NO₃)₂・4H₂O、CaSO₄・2H₂Oなどが挙げられ、また、Sr化合物としては、例えば、SrOなどが挙げられるが、これらの限りではない。本発明において、腐食速度低下の効果がより大きい点から、特にMgO、MgAl₂O₄、CaO、SrOから選ばれる1種以上の酸化物を用いることが好ましい。

[0040] さらに本発明では、化成皮膜にSiO₂を含有させることが好ましい。SiO₂を含有させる場合は、SiO₂、Mg、Ca、Srから選ばれる1種以上の元素を含有した化合物、および、AlH₂P₃O₁₀・2H₂Oの合計が3.0～50mass%となるように、SiO₂を含有させればよい。SiO₂を含有させることにより、熔融Zn-Al系めっき鋼板の耐食性が向上することができる。

[0041] また、化成皮膜のバインダーには樹脂を用いる。使用する樹脂は特に制限はなく、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、アクリルシリコン樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、エチレン樹脂、フッ素樹脂等を用いることができる。特に耐食性の観点からは、OH基および／またはCOOH基を有する有機高分子樹脂を用いることが好ましい。

[0042] OH基および／またはCOOH基を有する有機高分子樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、アクリル系共重合体樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体樹脂、アルキド樹脂、ポリブタジエン樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミン樹脂、ポリフェニレン樹脂類及びこれらの樹脂2種以上の混合物もしくは付加重合物等が挙げられる。

[0043] エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ノボラック等をグリシジルエーテル化したエポキシ樹脂、ビスフェノールAにプロピレンオキサイド、エチレンオキサイドまたはポリアルキレングリコールを付加し、グリシジルエーテル化したエポキシ樹脂、さらには脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ポリエーテル系エポキシ樹脂等を用いることがで

きる。

- [0044] ウレタン樹脂としては、例えば、油変性ポリウレタン樹脂、アルキド系ポリウレタン樹脂、ポリエステル系ポリウレタン樹脂、ポリエーテル系ウレタン樹脂、ポリカーボネート系ポリウレタン樹脂等を挙げることができる。
- [0045] アクリル樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸及びその共重合体、ポリアクリル酸エステル及びその共重合体、ポリメタクリル酸及びその共重合体、ポリメタクリル酸エステル及びその共重合体、ウレタンーアクリル酸共重合体（またはウレタン変性アクリル樹脂）、スチレンーアクリル酸共重合体等が挙げられ、さらにこれらの樹脂を他のアルキド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等によって変性させた樹脂を用いてもよい。
- [0046] アクリルシリコン樹脂としては、例えば、主剤としてアクリル系共重合体の側鎖又は末端に加水分解性アルコキシシリル基を含み、これに硬化剤を添加したもの等が挙げられる。これらのアクリルシリコン樹脂を用いた場合、優れた耐候性が期待できる。
- [0047] アルキド樹脂としては、例えば、油変性アルキド樹脂、ロジン変性アルキド樹脂、フェノール変性アルキド樹脂、スチレン化アルキド樹脂、シリコン変性アルキド樹脂、アクリル変性アルキド樹脂、オイルフリーアルキド樹脂、高分子量オイルフリーアルキド樹脂等を挙げることができる。
- [0048] エチレン樹脂としては、例えば、エチレンーアクリル酸共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、カルボキシ変性ポリオレフィン樹脂などのエチレン系共重合体、エチレンー不飽和カルボン酸共重合体、エチレン系アイオノマー等が挙げられ、さらに、これらの樹脂を他のアルキド樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等によって変性させた樹脂を用いてもよい。
- [0049] フッ素樹脂としては、フルオロオレフィン系共重合体があり、これには例えば、モノマーとしてアルキルビニルエーテル、シンクロアルキルビニルエーテル、カルボン酸変性ビニルエステル、ヒドロキシアルキルアリルエーテル、テトラフルオロプロピルビニルエーテル等と、フッ素モノマー（フルオロオレフィン）とを共重合させた共重合体がある。これらフッ素樹脂を用い

た場合には、優れた耐候性と優れた疎水性も期待できる。

[0050] 上記の有機樹脂は1種または2種類以上を混合して用いることができる。

[0051] さらに、耐食性や加工性の向上を狙いとして、特に熱硬化性樹脂を用いることが望ましいが、この場合、尿素樹脂（ブチル化尿素樹脂等）、メラミン樹脂（ブチル化メラミン樹脂）、ブチル化尿素・メラミン樹脂、ベンゾグアニジン樹脂等のアミノ樹脂、ブロックイソシアネート、オキサゾリン化合物、フェノール樹脂等の硬化剤を配合することができる。

[0052] なお、本発明では、熔融Zn-A系めっき皮膜の下地鋼板の種類に特別な制限はなく、例えば、酸洗脱スケールした熱延鋼板若しくは鋼帯、又は、それらを冷間圧延して得られた冷延鋼板、若しくは鋼帯などを用いることができる。

[0053] 次に、本発明の表面処理鋼板の製造方法について説明する。

[0054] 下地鋼板として使用する鋼板は、用途に応じて公知の鋼板から適宜選定すればよく、特に限定する必要はなく、上述したように、例えば、酸洗脱スケールした熱延鋼板若しくは鋼帯、又は、それらを冷間圧延して得られた冷延鋼板、若しくは鋼帯などを用いることができる。この鋼板（下地鋼板）を熔融Zn-A系めっき浴に浸漬して熱浸（熔融）めっきを行った後、同めっき浴から引き上げて冷却し、鋼板表面に熔融Zn-A系めっき層を形成し、熔融Zn-A系めっき鋼板を得る。なお、上述したように、熔融Zn-A系めっき皮膜の組成が、めっき浴の組成とほぼ同等となるため、この熔融Zn-A系めっき皮膜の組成は、めっき浴の組成を制御することで調整することができる。

[0055] 本発明の製造方法において使用される熔融Zn-A系めっき浴（以下、単にめっき浴と称することもある。）は、Znを主体とし、これにAlが1.0mass%を超え15mass%以下含まれる浴組成を有する。めっき浴中のAlは、熔融Zn-A系めっき鋼板の耐食性を向上させる効果と、めっき浴中にさらにMgを含有させる場合にドロスの発生を抑制する効果を有する。Al含有量が1.0mass%以下では、耐食性の向上効果が十分で

はなく、またMgを含有した酸化物系ドロスの発生を抑制する効果も低い。一方、Al含有量が15mass%を超えると、耐食性の向上効果が飽和するだけでなく、地鉄-めっき界面にFe-Al合金層が著しく成長し、めっき密着性が低下する。安定的に優れためっき密着性を得るには、Al含有量を11mass%以下とすることが好ましい。

[0056] また、めっき浴中には、必要に応じて、さらにMg: 0.1~10mass%以下を含有させることができ、このようなMgの添加は耐食性の観点から好ましい。Mgは、溶融Zn-Al系めっき鋼板が腐食する際に、腐食生成物を安定化させて耐食性を著しく向上させる効果を有するが、Mg含有量が10mass%を超えると、そのような耐食性の向上効果がほぼ飽和する。めっき浴中にMgを含有させる場合、Mg含有量が0.1mass%未満では耐食性の向上効果が十分に得られない。したがって、Mg含有量は0.1~10mass%とすることが好ましい。

[0057] また、めっき浴中にMgを含有させる場合、めっき浴中のMg含有率[Mg]とAl含有率[Al]の質量比は、 $[Mg] / [Al] \leq 5$ とすることが好ましく、 $[Mg] / [Al] \leq 1$ とすることがより好ましい。 $[Mg] / [Al] > 5$ では、Alによるドロス(Mgを含有した酸化物系ドロス)の発生を抑制する効果が低下するため、粒状のドロスが付着するドロス欠陥が発生しやすくなり、めっき鋼板の外観劣化が生じやすくなる。すなわち、 $[Mg] / [Al] \leq 5$ とすることにより、ドロス欠陥の発生を抑えることができ、 $[Mg] / [Al] \leq 1$ とすることにより、さらに安定的にドロス欠陥の発生を抑えることができる。

[0058] また、めっき浴中には、必要に応じて、さらにSi、Ca、Ti、Cr、Niから選ばれる1種以上の元素を合計で0.01~1.0mass%含有させることができる。

[0059] めっき浴中に、Si、Cr、Niを含有させると、溶融Zn-Al系めっき鋼板の地鉄-めっき界面にSi、Cr、Niが含まれる界面合金層が形成されるため、めっき密着性が向上する。特にNiを含む界面合金層は、めっ

きの厚さ方向に針状に形成されるため、アンカー効果を発現することでめっき上層との密着性が向上する。また、めっき浴中にCaを含有させると、Mg酸化物を主体とした酸化物系ドロスの形成が抑制され、ドロス付着による表面欠陥が減少する結果、めっき外観が向上する。また、めっき浴中にTiを添加させると、 $TiAl_3$ が初晶として析出し、本来 $\alpha-Al$ 相が初晶として析出する皮膜系において、 $\alpha-Al$ 相の析出核として機能する。その結果、不均一な腐食を引き起こす粗大な $\alpha-Al$ 相の形成を抑制することが可能となる。

めっき浴中のSi、Ca、Ti、Cr、Niから選ばれる1種以上の元素の合計含有量が0.01mass%未満では、上記に示した効果が十分に得られない。一方、合計含有量が1.0mass%を超えると、各効果が飽和するだけでなく、多量発生するドロスの付着により、外観品位が損なわれる場合がある。よって、めっき浴中のSi、Ca、Ti、Cr、Niから選ばれる1種以上の元素を含有させる場合の合計含有量は、0.01～1.0mass%とする。

さらに、めっき浴の成分調整と管理の観点から、Si、Ca、Ti、Cr、Niは、単独で含有させることがより好ましい。

[0060] なお、熔融Zn-Al系めっき浴から引き上げためっき鋼板の冷却速度は特に限定しないが、5～30℃/秒とすることが好ましい。

[0061] また、めっき浴温は、めっき浴の凝固開始温度に対して+40～+60℃の範囲とするのが好ましい。

[0062] 次に、得られた熔融Zn-Al系めっき鋼板の表面に化成皮膜を形成する。化成皮膜を形成する方法としては、例えば、塗布法、浸漬法、スプレー法等により本発明の化成皮膜を形成する化成処理液で処理した後、加熱乾燥を行う。化成処理液は、Mg、Ca、Srから選ばれる1種以上の元素を含有した化合物と、 $AlH_2P_3O_{10} \cdot 2H_2O$ とを含有し、溶媒は水・有機溶媒のいずれであっても構わない。

[0063] 化成処理液の塗布処理方法としては、ロールコーター（3ロール方式、2

ロール方式など)、スクイズコーターなどいずれの方法でもよい。また、スクイズコーターなどによる塗布処理、あるいは浸漬処理、スプレー処理の後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも可能である。

[0064] また、加熱乾燥の手段としては、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉などを用いることができる。化成処理液を鋼板に接触させて加熱を行う際、鋼板の温度は25℃以上であることが好ましく、接触後は1秒以上経過させた後に、20℃/秒以上の昇温速度で加熱することが好ましい。これらの条件から外れる場合は、めっき界面の濃化層が十分に形成できず、耐食性や耐黒変性、耐汗性が低下する。また、加熱処理は、到達板温で200℃以下、好ましくは180℃以下である。加熱温度が200℃を超えると非経済的であるばかりでなく、皮膜に欠陥が生じ耐食性が低下する。

[0065] 本発明を実施するにあたり、めっき浴やめっき皮膜、及び化成皮膜の組成の測定は任意の方法で行うことができる。めっき浴の組成は、例えば、めっき浴の一部を汲み出し、凝固させた後、塩酸等に浸漬して溶解させ、その溶液をICP発光分光分析や原子吸光分析することにより確認(測定)することができる。また、めっき皮膜の組成は、例えば、塩酸でめっき皮膜を溶解させた後、その溶解液をICP発光分光分析や原子吸光分析することにより確認(測定)することができる。化成皮膜の組成は蛍光X線による各元素の強度測定により確認することができる。また、化成皮膜中に存在する結晶性の化合物は、薄膜X線回折によって同定することができる。なお、皮膜形成前のめっき鋼板の強度をバックグラウンドとして測定することにより、化成皮膜のみの組成を特定できる。皮膜形成前の鋼板が得られない場合、上記のバックグラウンド測定が困難となるため、他の方法を用いる。例えば、鋼板の断面試料を作製し、化成皮膜(めっき最表面から化成皮膜最表面)を走査型電子顕微鏡(SEM)、電子線マイクロアナライザー(EPMA)、透過型電子顕微鏡(TEM)等で観察し、エネルギー分散型X線分析(EDS)や波長分散形X線分析(WDS)を用いて組成分析、及び定量化する方法を

用いればよい。

実施例

[0066] 常法で製造した板厚 1.0 mm の冷延鋼板を下地鋼板とし、連続式溶融めっき設備において、片面当たりの目標めっき付着量 $70 \sim 80 \text{ g/m}^2$ （両面での目標めっき付着量 $140 \sim 160 \text{ g/m}^2$ ）の条件で溶融 Zn-AI 系めっき鋼板を製造した。

[0067] ビスフェノール A 型のポリウレタン樹脂に、表 1 に示す無機化合物を添加した化成処理液を調製した。また、上記溶融 Zn-AI 系めっき鋼板の表面を 60°C の純水（脱イオン水）を用いて処理し、表面の汚れを取り除いた。次に、水洗、乾燥した後、上記化成処理液で処理した。その後直ちに、鋼板表面温度が数秒～十数秒で所定温度になるように加熱乾燥し、化成皮膜を形成させ、表面処理鋼板を得た。化成皮膜の膜厚は、皮膜組成物の固形分（加熱残分）や処理時間等により $0.8 \mu\text{m}$ の厚さに調整した。溶融 Zn-AI 系めっき鋼板のめっき皮膜組成、めっき付着量（片面付着量）、化成処理皮膜の組成を表 1、2 に示す。

[0068] なお、めっき皮膜の組成は、以下のようにして確認（測定）した。

<めっき皮膜組成の測定>

サンプルとなる溶融 Zn-AI 系めっき鋼板を $100 \text{ mm} \phi$ に打ち抜き、発煙硝酸に浸漬してめっき皮膜（界面合金層を除くめっき層）を剥離させた。その剥離液に塩酸を加えて溶け残りの AI を完全に溶解させた後、溶液を ICP 発光分光分析することで組成を確認（測定）した。なお、化成皮膜の厚さは、表面処理鋼板を冷凍かち割り加工し、皮膜破断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、測定した。

[0069] また、得られた表面処理鋼板の性能評価は、以下のようにして行った。

<めっき密着性の評価>

サンプルとなる溶融 Zn-AI 系めっき鋼板を $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ に剪断し、撃心径が $3/8$ インチ、おもり重量が 1.0 kg 、落下高さが 1000 mm の条件でデュポン衝撃試験を行った。試験後の張り出し部外面にセロハ

ンテープを強く貼り付けた後、引き剥がし、張り出し部外面の状態、及びセロハンテープの状態から、下記の基準でめっき密着性を判定した。

- 5点（合格）：クラックや剥離がない
- 4点（合格）：微小クラックがあるが剥離がない
- 3点（合格）：クラックがあるが、剥離がない
- 2点（不合格）：わずかに剥離あり
- 1点（不合格）：顕著な剥離あり

＜端部耐食性の評価＞

表面処理鋼板を70mm（上下）×150mm（左右）サイズに剪断後、評価面の上下の端部10mm及び非評価面（背面）にテープでシール処理を施し、左右各150mmの剪断端部を露出させたものをサンプルとした。この評価用サンプル（図1）を用いて、塩水噴霧試験（SST）：JIS Z 2371を480時間実施し、剪断端部から進行するめっき表面の錆長さ（端部からの最大腐食幅）を測定し、下記の基準で端部耐食性を評価した。

- A：最大腐食幅 $\leq$ 20mm
- B：最大腐食幅 $\leq$ 25mm
- C：最大腐食幅 $>$ 25mm

結果を表1、2に示す。

[0070]

[表1]

No.	めっき皮膜										化成皮膜					めっき密着性	端部耐食性	備考			
	組成 (mass%)										無機化合物 (1)								無機化合物 (2)		無機化合物 (3)
	Zn	Al	Mg	Si	Ca	Ti	Cr	Ni	片面付着量 (g/m ²)	無機化合物含有量 (mass%)	無機化合物含有量 (mass%)	無機化合物含有量 (mass%)	無機化合物含有量 (mass%)	無機化合物含有量 (mass%)							
1	残部	0.2	—	—	—	—	—	—	70	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	45	MgO	5.0	—	5	C	比較例				
2	残部	1.1	—	—	—	—	—	—	75	Zn ₃ (PO ₄) ₂	45	MgO	5.0	—	5	C	比較例				
3	残部	1.1	—	—	—	—	—	—	71	Zn ₃ (PO ₄) ₂	46	MgO	2.0	SiO ₂	5	C	比較例				
4	残部	1.1	—	—	—	—	—	—	75	Zn ₃ (PO ₄) ₂	44	SiO ₂	5.0	—	5	C	比較例				
5	残部	1.1	—	—	—	—	—	—	71	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	50	—	—	—	5	C	比較例				
6	残部	1.1	—	—	—	—	—	—	76	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	45	MgO	5.0	—	5	B	本発明例				
7	残部	1.1	0.1	—	—	—	—	—	74	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	45	MgO	5.0	—	5	B	本発明例				
8	残部	5.2	—	—	—	—	—	—	75	—	—	—	—	—	4	C	比較例				
9	残部	5.2	—	—	—	—	—	—	75	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	3	—	—	—	4	C	比較例				
10	残部	5.2	—	—	—	—	—	—	72	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	2.5	MgO	0.5	—	4	B	本発明例				
11	残部	5.2	—	—	—	—	—	—	75	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	30	MgZn ₂	2.0	—	4	B	本発明例				
12	残部	5.2	—	—	—	—	—	—	70	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	30	MgO	3.0	SiO ₂	4	B	本発明例				
13	残部	5.2	—	—	—	—	—	—	75	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	40	MgAl ₂ O ₄	5.0	—	4	A	本発明例				
14	残部	4.8	4.5	—	—	—	—	—	72	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	35	MgO	5.0	—	4	A	本発明例				
15	残部	4.5	1.0	—	—	—	—	0.02	75	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	35	MgO	5.0	—	5	A	本発明例				
16	残部	4.5	0.8	0.01	—	—	—	—	76	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	35	Mg(NO ₃) ₂ ・6H ₂ O	5.0	—	5	B	本発明例				
17	残部	6.1	3.5	—	0.5	—	—	—	75	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	40	MgO	3.0	—	3	A	本発明例				
18	残部	9.0	3.2	—	—	—	0.1	—	78	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	40	MgO	2.0	SiO ₂	5	B	本発明例				
19	残部	10.4	1.6	—	—	0.1	—	0.01	75	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	25	MgO	5.0	—	5	A	本発明例				
20	残部	13.1	9.8	—	—	—	—	—	74	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	25	MgSO ₄ ・7H ₂ O	5.0	—	3	B	本発明例				
21	残部	14.8	9.8	0.2	9.6	—	—	—	72	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	25	MgO	5.0	—	4	B	本発明例				
22	残部	15.6	3.0	—	—	—	—	—	75	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	25	MgO	2.0	—	2	B	比較例				
23	残部	17.2	3.2	—	—	—	—	—	75	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	25	MgO	5.0	—	1	B	比較例				
24	残部	5.5	—	—	—	—	—	—	73	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	2.5	MgO	0.1	—	4	C	比較例				
25	残部	5.5	—	—	—	—	—	—	73	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	25	ZrO ₂	5.0	—	4	C	比較例				
26	残部	5.5	—	—	—	—	—	—	74	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	25	SiO ₂	5.0	—	4	C	比較例				
27	残部	5.5	—	—	—	—	—	—	73	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	25	Al ₂ O ₃	5.0	—	4	C	比較例				
28	残部	5.5	—	—	—	—	—	—	74	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	25	Cr ₂ O ₃	5.0	—	4	C	比較例				
29	残部	5.5	—	—	—	—	—	—	73	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	25	Fe-Cr (SUS-430L)	5.0	—	4	C	比較例				

[0071] [表2]

No.	めっき皮膜								片面付着量 (g/m ²)	化成皮膜										めっき 密着性	端部耐 食性	備考
	組成 (mass%)									無機化合物 (1)		無機化合物 (2)		無機化合物 (3)								
	Zn	Al	Mg	Si	Ca	Ti	Cr	Ni		無機化合物 含有量 (mass%)	無機化合物	無機化合物 含有量 (mass%)	無機化合物	無機化合物 含有量 (mass%)	無機化合物	無機化合物 含有量 (mass%)						
1	残部	1.1	—	—	—	—	—	—	75	Zn ₃ (PO ₄) ₂	45	CaO	5	—	—	5	C	比較例				
2	残部	1.1	—	—	—	—	—	—	72	Zn ₃ (PO ₄) ₂	46	CaO	2	SiO ₂	1	5	C	比較例				
3	残部	1.1	—	—	—	—	—	—	74	Zn ₃ (PO ₄) ₂	44	SiO ₂	5	—	—	5	C	比較例				
4	残部	1.1	—	—	—	—	—	—	75	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	50	—	—	—	—	5	C	比較例				
5	残部	1.1	—	—	—	—	—	—	76	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	45	SiO	5	—	—	5	A	本発明例				
6	残部	1.1	0.1	—	—	—	—	—	74	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	45	CaO	5	—	—	5	A	本発明例				
7	残部	5.2	—	—	—	—	—	—	80	—	—	—	—	—	—	4	C	比較例				
8	残部	5.2	—	—	—	—	—	—	75	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	3	—	—	—	—	4	C	比較例				
9	残部	5.2	—	—	—	—	—	—	72	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	2.5	CaO	0.5	—	—	4	B	本発明例				
10	残部	5.2	—	—	—	—	—	—	76	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	30	CaCO ₃	2	—	—	4	B	本発明例				
11	残部	5.2	—	—	—	—	—	—	74	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	30	CaO	3	SiO ₂	1	4	A	本発明例				
12	残部	5.2	—	—	—	—	—	—	75	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	40	Ca(OH) ₂	5	—	—	4	B	本発明例				
13	残部	4.8	4.5	—	—	—	—	—	71	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	35	SiO	5	—	—	4	A	本発明例				
14	残部	4.5	1.0	—	—	—	—	0.02	75	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	35	CaO	4	SiO	1	5	A	本発明例				
15	残部	4.5	0.8	0.01	—	—	—	—	75	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	35	Ca(NO ₃) ₂ ・4H ₂ O	5	—	—	5	B	本発明例				
16	残部	6.1	3.5	—	—	0.5	—	—	70	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	40	CaO	3	—	—	4	A	本発明例				
17	残部	9.0	3.2	—	—	—	0.1	—	75	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	40	SiO	2	SiO ₂	2	5	B	本発明例				
18	残部	10.4	1.6	—	—	—	0.1	0.01	75	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	25	CaO	5	—	—	5	A	本発明例				
19	残部	13.1	9.8	—	—	—	—	—	70	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	25	CaSO ₄ ・2H ₂ O	5	—	—	3	B	本発明例				
20	残部	14.8	9.8	0.2	9.6	—	—	—	72	AlH ₂ P ₃ O ₁₀ ・2H ₂ O	25	CaO	5	—	—	4	B	本発明例				

[0072] 表 1、2 によれば、熔融 Al-Zn 系めっき鋼板の表面に、Mg、Ca、Sr から選ばれる 1 種以上の元素を含有した化合物と、 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ とを複合で含有した化成皮膜を形成させた表面処理鋼板は、優れた端部耐食性を示すことがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] Al : 1.0 mass % 超え 15 mass % 以下を含有し、残部が Zn 及び不可避免的不純物からなる溶融 $\text{Zn}-\text{Al}$ 系めっき皮膜を有する溶融 $\text{Zn}-\text{Al}$ 系めっき鋼板の表面に、膜厚 3.0 μm 以下の化成皮膜を有し、
前記化成皮膜は、 Mg 、 Ca 、 Sr から選ばれる 1 種以上の元素を含有した化合物および $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を合計で 3.0 ~ 50 mass % 含有する表面処理鋼板。
- [請求項2] 前記 Mg 、 Ca 、 Sr から選ばれる 1 種以上の元素を含有した化合物は、 MgO 、 MgAl_2O_4 、 CaO 、 SrO から選ばれる 1 種以上の酸化物である請求項 1 に記載の表面処理鋼板。
- [請求項3] 前記化成皮膜は、 SiO_2 をさらに含有し、前記 SiO_2 、前記 Mg 、 Ca 、 Sr から選ばれる 1 種以上の元素を含有した化合物、および前記 $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を合計で 3.0 ~ 50 mass % 含有する請求項 1 または 2 に記載の表面処理鋼板。
- [請求項4] さらに、前記溶融 $\text{Zn}-\text{Al}$ 系めっき皮膜は、 Mg : 0.1 ~ 10 mass % を含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の表面処理鋼板。
- [請求項5] さらに、前記溶融 $\text{Zn}-\text{Al}$ 系めっき皮膜は、 Si 、 Ca 、 Ti 、 Cr 、 Ni から選ばれる 1 種以上の元素を合計で 0.01 ~ 1.0 mass % 含有する請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の表面処理鋼板。