

明 細 書

発明の名称： 表面処理金属板

技術分野

[0001] 本発明は、表面処理金属板に関する。

本願は、2020年11月13日に、日本に出願された特願2020-189316号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 亜鉛を含有するめっき層を備えた鋼板に対しては、従来から、6価クロム酸塩等を用いたクロメートによる防錆処理が広く行われ、必要に応じて、更に高度の耐食性、耐指紋性、耐傷つき性、潤滑性等を付与すべく有機樹脂による被覆が行われたり、更にその後各種塗料が上塗りされたりしていた。

[0003] 近年、環境問題の高まりを背景に、クロメート処理を避ける動きがある。クロメート処理層は、それ自身で高度の耐食性及び塗装密着性を有するものであるから、このクロメート処理を行わない場合には、これらの性能が著しく低下することが予想される。そのため、クロメート処理による下地処理を行わずに、有機樹脂による一段処理のみで良好な耐食性及び塗装密着性を有する防錆層を形成することが要求されることとなってきた。

[0004] 特許文献1には、金属材表面に、有機ケイ素化合物と、チタン弗化水素酸またはジルコニウム弗化水素酸から選ばれる少なくとも1種のフルオロ化合物と、リン酸と、バナジウム化合物からなる表面処理金属剤を塗布し乾燥することにより各成分を含有する複合被膜を備えた表面金属処理材が記載されている。

[0005] 特許文献2には、金属材表面に、有機ケイ素化合物と、チタンフッ化水素酸またはジルコニウムフッ化水素酸から選ばれる少なくとも1種のフルオロ化合物と、リン酸と、バナジウム化合物と、水系分散型のポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスおよびポリテトラフルオロエチレンからなる群より選ばれる少なくとも1種であって、数平均粒子径が0.01 μm ～1

、 $0\text{ }\mu\text{m}$ で軟化温度が 100°C 以上である潤滑剤とを含有する複合被膜を備えた表面金属処理材が記載されている。

[0006] 特許文献3には、有機ケイ素化合物と、パーフルオロアルキル基を有する有機フッ素化合物と、を含有する水性処理剤を金属材表面に塗布し、乾燥又は焼付けすることにより形成された被膜を備えたクロメートフリー表面処理金属材が記載されている。

[0007] 特許文献4には、造膜成分として有機ケイ素化合物を含み、インヒビター成分として、チタン化合物及びジルコニウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属化合物と、リン酸化合物と、フッ素化合物とを含み、有機ケイ素化合物における環状シロキサン結合と鎖状シロキサン結合との存在割合が、FTIR反射法による環状シロキサン結合を示す $1090\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ の吸光度 $W1$ と鎖状シロキサン結合を示す $1030\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ の吸光度 $W2$ との比 $W1/W2$ で $1.0\sim 2.0$ である複合被膜を金属材の表面に有する表面処理金属材が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：日本国特許第4776458号公報
特許文献2：日本国特許第5335434号公報
特許文献3：日本国特許第4709942号公報
特許文献4：日本国特許第5336002号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] ところで、化成処理によって被膜が形成されためっき鋼板の潤滑性の性能は、その最表面の被膜によって決まる。潤滑性は被膜表面の動摩擦係数などによって評価される。従来のクロメート被膜を、クロメートフリーの被膜に代替する際には、クロメート被膜と同程度の潤滑性が、代替品であるクロメートフリーの被膜に求められる。クロメートフリーの被膜の潤滑性が小さく

なると、複数枚のめっき鋼板を平積みした際に、クロメート被膜では問題にならなかった荷崩れが起きやすくなる。また、クロメートフリーの被膜の潤滑性がクロメート被膜の潤滑性と異なるものになると、例えばめっき鋼板に対してロールフォーミング加工を行う際に、加工の設定条件の再調整が必要になる。しかしながら、クロメートフリーの被膜の潤滑性を、クロメート被膜の潤滑性に近づける試みは、これまで検討されていなかった。

[0010] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、従来のクロメート被膜と同程度の潤滑性を有し、かつ耐食性および塗装密着性に優れる被膜を備えた表面処理金属板を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決すべくなされた本発明の要旨は、以下の通りである。

[1] 本発明の一態様に係る表面処理金属板は、鋼板と、

前記鋼板上に形成された亜鉛を含むめっき層と、

前記めっき層上に形成された被膜と、を有し、

前記被膜は、有機珪素化合物、りん酸化合物及びふっ素化合物を含み、

前記被膜の表面の一辺 $1\ \mu\text{m}$ の矩形の領域における表面粗さを、算術平均高さ S_a 、最大高さ S_z 、二乗平均平方根粗さ S_q でそれぞれ表した場合に、算術平均高さ S_a : $0.10 \sim 10.0\ \text{nm}$ 、最大高さ S_z : $1.0 \sim 1000\ \text{nm}$ 、及び二乗平均平方根粗さ S_q : $0.10 \sim 100\ \text{nm}$ のうち、1つ以上を満足する。

[2] 上記 [1] に記載の表面処理金属板は、前記被膜の表面の一辺 $5\ \mu\text{m}$ の矩形の領域における表面粗さを、算術平均高さ S_a 、最大高さ S_z 、二乗平均平方根粗さ S_q でそれぞれ表した場合に、算術平均高さ S_a : $0.10 \sim 10\ \text{nm}$ 、最大高さ S_z : $1.0 \sim 1000\ \text{nm}$ 、二乗平均平方根粗さ S_q : $0.10 \sim 100\ \text{nm}$ のうち、1つ以上を満足してもよい。

[3] 上記 [1] または [2] に記載の表面処理金属板は、前記被膜の表面の一辺 $1\ \mu\text{m}$ の矩形の領域内に、長径が $10\ \text{nm}$ 以上 $300\ \text{nm}$ 以下の粒状の有機珪素化合物を、1個以上 100 個以下含んでもよい。

[4] 上記 [1] ～ [3] の何れか 1 項に記載の表面処理金属板は、前記めつき層の平均化学組成が、質量%で、

Al : 4.0%超～25.0%未満、

Mg : 1.0%超～12.5%未満、

Sn : 0%～20%、

Bi : 0%～5.0%未満、

In : 0%～2.0%未満、

Ca : 0%～3.0%、

Y : 0%～0.5%、

La : 0%～0.5%未満、

Ce : 0%～0.5%未満、

Si : 0%～2.5%未満、

Cr : 0%～0.25%未満、

Ti : 0%～0.25%未満、

Ni : 0%～0.25%未満、

Co : 0%～0.25%未満、

V : 0%～0.25%未満、

Nb : 0%～0.25%未満、

Cu : 0%～0.25%未満、

Mn : 0%～0.25%未満、

Fe : 0%～5.0%、

Sr : 0%～0.5%未満、

Sb : 0%～0.5%未満、

Pb : 0%～0.5%未満、

B : 0%～0.5%未満を含有し、

残部がZn及び不純物であってもよい。

発明の効果

[0012] 本発明に係る上記態様によれば、従来のクロメート被膜と同程度の潤滑性

を有し、かつ耐食性および塗装密着性に優れる被膜を備えた表面処理金属板を提供できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本実施形態に係る表面処理金属板の断面模式図である。

[図2]本実施形態に係る表面処理金属板の製造方法を説明するための概略図である。

発明を実施するための形態

[0014] 従来のクロメート被膜と同程度の潤滑性を有し、更に塗装密着性及び耐食性を兼ね備えた被膜を実現するために、本発明者らは被膜表面の微小領域の粗度を制御する被膜設計を着想した。一般に粗度は、粗度計等による測定領域として「mm（ミリメートル）」もしくは「cm（センチメートル）」の領域で測定される。しかしながら、本発明者らは、実際には潤滑性（動摩擦係数）や塗装密着性を支配するのはマイクロメートル領域での粗度であると考え、次のようなクロメートフリーの被膜の設計を行った。

[0015] すなわち、物理的作用による塗装密着性向上および潤滑性（動摩擦係数）制御のため、一辺が $1\mu\text{m}$ の長さの矩形（正方形を含む）の領域における表面粗さを、算術平均高さ S_a 、最大高さ S_z 、二乗平均平方根粗さ S_q でそれぞれ表した場合に、算術平均高さ S_a ： $0.10\sim10.0\text{nm}$ 、最大高さ S_z ： $1.0\sim1000\text{nm}$ 、及び二乗平均平方根粗さ S_q ： $0.10\sim100\text{nm}$ のうち、1つ以上の条件を満足することにより、潤滑性（動摩擦係数）をクロメート被膜と同等にできることを見出した。

[0016] また、一辺が $5\mu\text{m}$ の長さの矩形の領域において、算術平均高さ S_a が $0.10\sim10.0\text{nm}$ 、最大高さ S_z が $1.0\sim1000\text{nm}$ 、二乗平均平方根粗さ S_q が $0.10\sim100\text{nm}$ のうち1つ以上を満足することにより、潤滑性をより適切に制御できることを見出した。

[0017] 更に、化学的作用による塗装密着性を向上するために、被膜を構成する主成分を有機珪素化合物とすることで、潤滑性（動摩擦係数）をクロメート被膜と同等の水準にできるとともに、塗装密着性が向上することがわかった。

[0018] さらに、潤滑性及び塗膜密着性に影響を与えずに耐食性を向上させる成分として、被膜にりん酸化合物及びふっ素化合物を含有させることが効果的であることを見出した。

[0019] 上記設計思想を実現するためには、粘度 $0.5\text{ mPa}\cdot\text{s}\sim 2.0\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の表面処理金属剤を塗布後ただちに、 $10\sim 35^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $30\sim 90\%$ の雰囲気中で $0.2\sim 10$ 秒間自然乾燥（第1乾燥工程）し、その後、更に加熱乾燥する（第2乾燥工程）ことで、被膜表面における微小領域の粗度を上記範囲内に制御できることがわかった。

[0020] 以下、本発明の一実施形態である表面処理金属板について説明する。

本実施形態の表面処理金属板は、鋼板と、鋼板上に形成された亜鉛を含むめっき層と、めっき層上に形成された被膜と、を有し、被膜は、有機珪素化合物、りん酸化合物及びふっ素化合物を含み、被膜の表面の一辺 $1\text{ }\mu\text{m}$ の矩形の領域における表面粗さを、算術平均高さ S_a 、最大高さ S_z 、二乗平均平方根粗さ S_q でそれぞれ表した場合に、算術平均高さ S_a ： $0.10\sim 10\text{ nm}$ 、最大高さ S_z ： $1.0\sim 1000\text{ nm}$ 、および二乗平均平方根粗さ S_q ： $0.10\sim 100\text{ nm}$ のうち、1つ以上の条件を満足する表面処理金属板である。

また、被膜の表面の一辺 $5\text{ }\mu\text{m}$ の矩形の領域における表面粗さを、算術平均高さ S_a 、最大高さ S_z 、二乗平均平方根粗さ S_q でそれぞれ表した場合に、算術平均高さ S_a ： $0.10\sim 10.0\text{ nm}$ 、最大高さ S_z ： $1.0\sim 1000\text{ nm}$ 、及び二乗平均平方根粗さ S_q ： $0.10\sim 100\text{ nm}$ のうち1つ以上を満足することが好ましい。

また、被膜の表面の一辺 $1\text{ }\mu\text{m}$ の矩形の領域内に、長径が 10 nm 以上 300 nm 以下の粒状の有機珪素化合物を、1個以上 100 個以下含むことが好ましい。

[0021] 以下の説明において、化学組成の各元素の含有量の「％」表示は、「質量％」を意味する。また、「 $\sim$ 」を用いて表される数値範囲は、「 $\sim$ 」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。なお、「

～」の前後に記載される数値に「超」または「未満」が付されている場合の数値範囲は、これら数値を下限値または上限値として含まない範囲を意味する。

[0022] <鋼板 1 1>

図 1 に示すように、本実施形態に係る表面処理金属板 1 は、めっき層 1 2 及び複合被膜 1 3 によって、クロメート被膜を形成した場合と同等水準の潤滑性が得られる。また、本実施形態に係る表面処理金属板 1 は、耐食性及び被膜の塗装密着性にも優れる。そのため、鋼板 1 1 については、特に限定されない。適用される製品や要求される強度や板厚等によって決定すればよい。鋼板 1 1 の材質は、例えば、一般鋼、Ni プレめっき鋼、Al キルド鋼、極低炭素鋼、高炭素鋼、各種高張力鋼、一部の高合金鋼 (Ni、Cr 等の強化元素含有鋼等) などの各種の鋼板が適用可能である。また、鋼板 1 1 の製造方法 (熱間圧延方法、酸洗方法、冷延方法等) 等の条件についても、特に制限されない。更に、鋼板 1 1 として、Zn、Ni、Sn、またはこれらの合金系等の厚さ 1 μ m 未満の金属膜または合金膜が形成された鋼板を使用してもよい。鋼板 1 1 の一例としては、例えば、JIS G 3193 : 2008 に記載された熱延鋼板や JIS G 3141 : 2017 に記載された冷延鋼板を挙げることができる。

[0023] <めっき層 1 2>

本実施形態に係る表面処理金属板 1 に備えられためっき層 1 2 は、鋼板 1 1 の表面上に形成され、亜鉛を含有する。亜鉛の含有量は例えば 50 質量% 以上であってもよい。また、めっき層 1 2 には、アルミニウムを含有させてもよい。また、マグネシウムを更に含有させてもよい。めっき層 1 2 の耐食性は、亜鉛を含むめっき層、亜鉛及びアルミニウムを含むめっき層、亜鉛、アルミニウム及びマグネシウムを含むめっき層、の順に向上する。本実施形態に係る表面処理金属板 1 では、これらのめっき層のうち、いずれのめっき層を備えたものであってもよい。アルミニウムを含有させる場合は 25.0 質量% 未満でもよく、マグネシウムを含有させる場合は 12.5 質量% 未満

でもよい。

[0024] 亜鉛を含むめっき層 12 としては、たとえば、亜鉛及び残部として含まれる不純物からなる溶融亜鉛めっき層または電気亜鉛めっき層を例示できる。また、亜鉛及びアルミニウムを含むめっき層 12 としては、例えば、亜鉛、アルミニウム及び残部として含まれる不純物からなる溶融めっき層や、さらに添加元素を含有させた溶融めっき層を例示できる。更に、亜鉛、アルミニウム及びマグネシウムを含むめっき層 12 としては、例えば、亜鉛、アルミニウム、マグネシウム及び残部として含まれる不純物からなる溶融めっき層や、さらに添加元素を含有させた溶融めっき層を例示できる。

[0025] 以下、亜鉛、アルミニウム、マグネシウムを含むめっき層 12 の化学組成について説明する。

めっき層 12 は、好ましくは、化学組成が、Al : 4.0 % 超 ~ 25.0 % 未満、Mg : 1.0 % 超 ~ 12.5 % 未満、Sn : 0 % ~ 20 %、Bi : 0 % ~ 5.0 % 未満、In : 0 % ~ 2.0 % 未満、Ca : 0 % ~ 3.0 %、Y : 0 % ~ 0.5 %、La : 0 % ~ 0.5 % 未満、Ce : 0 % ~ 0.5 % 未満、Si : 0 % ~ 2.5 % 未満、Cr : 0 % ~ 0.25 % 未満、Ti : 0 % ~ 0.25 % 未満、Ni : 0 % ~ 0.25 % 未満、Co : 0 % ~ 0.25 % 未満、V : 0 % ~ 0.25 % 未満、Nb : 0 % ~ 0.25 % 未満、Cu : 0 % ~ 0.25 % 未満、Mn : 0 % ~ 0.25 % 未満、Fe : 0 % ~ 5.0 %、Sr : 0 % ~ 0.5 % 未満、Sb : 0 % ~ 0.5 % 未満、Pb : 0 % ~ 0.5 % 未満、B : 0 % ~ 0.5 % 未満を含み、残部が Zn 及び不純物である。

[0026] [Al : 4.0 % 超 ~ 25.0 % 未満]

Al は、アルミニウム (Al)、亜鉛 (Zn)、マグネシウム (Mg) を含むめっき層 12 において、耐食性を確保するために有効な元素である。上記効果を十分に得る場合、Al 含有量を 4.0 % 超とすることが好ましい。

一方、Al 含有量が 25.0 % 以上であると、めっき層 12 の切断端面の耐食性が低下する。そのため、Al 含有量は 25.0 % 未満であることが好ましい。

[0027] [Mg : 1.0%超～12.5%未満]

Mgは、めっき層12の耐食性を高める効果を有する元素である。上記効果を十分に得る場合、Mg含有量を1.0%超とすることが好ましい。

一方、Mg含有量が12.5%以上であると、耐食性向上の効果が飽和する上、めっき層12の加工性の低下を招く。また、Mg含有量が12.5%以上であると、めっき浴内におけるドロスの発生量が増大する等、製造上の問題が生じる。そのため、Mg含有量を12.5%未満とすることが好ましい。

[0028] めっき層12は、Al、Mgを含み、残部がZn及び不純物からなってもよい。しかしながら、必要に応じてさらに以下の元素を含んでもよい。

[0029] [Sn : 0%～20%]

[Bi : 0%～5.0%未満]

[In : 0%～2.0%未満]

これらの元素がめっき層12中に含有されると、めっき層12中に、新たな金属間化合物相として Mg_2Sn 相、 Mg_3Bi_2 相、 Mg_3In 相等が形成される。

これらの元素は、めっき層12主体を構成するZn、Alといずれとも金属間化合物相を形成することなく、Mgのみと金属間化合物相を形成する。新たな金属間化合物相が形成されると、めっき層12の溶接性が大きく変化する。いずれの金属間化合物相も融点が高いため、溶接後も蒸発することなく金属間化合物相として存在する。本来、溶接熱により酸化することでMgOを形成しやすいMgであっても、Sn、Bi、Inそれぞれと金属間化合物相として形成することで酸化せず、溶接後も金属間化合物相のまま、めっき層12として残存しやすくなる。そのため、これらの元素がめっき層12中に存在すると耐食性、犠牲防食性が向上し、溶接部周囲の耐食性が向上する。上記効果を得る場合、それぞれ含有量を0.05%以上とすることが好ましい。

これら元素のうちでは、Snが低融点金属でめっき浴の性状を損なうこと

なく容易に含有させることができるので好ましい。これらの元素の上限は、S nを20%以下、B iを5.0%未満、I nを2.0%未満としてよい。

[0030] [C a : 0%~3.0%]

C aがめっき層12中に含有されると、M g含有量の増加に伴ってめっき作業時に形成されやすいドロスの形成量が減少し、めっき製造性が向上する。そのため、C aを含有させてもよい。この効果を得る場合、C a含有量を0.1%以上とすることが好ましい。

一方、C a含有量が多いとめっき層12の平面部の耐食性そのものが劣化する傾向にあり、溶接部周囲の耐食性も劣化することがある。そのため、含有させる場合でもC a含有量は3.0%以下であることが好ましい。

[0031] [Y : 0%~0.5%]

[L a : 0%~0.5%未満]

[C e : 0%~0.5%未満]

Y、L a、C eは、耐食性の向上に寄与する元素である。この効果を得る場合、Y、L a、C eの1種以上をそれぞれ0.05%以上含有することが好ましい。

一方、これらの元素の含有量が過剰になるとめっき浴の粘性が上昇し、めっき浴の建浴そのものが困難となることが多く、めっき性状が良好な表面処理金属板11を製造できない。そのため、含有させる場合でも、Y含有量を0.5%以下、L a含有量を0.5%未満、C e含有量を0.5%未満とすることが好ましい。

[0032] [S i : 0%~2.5%未満]

S iは、M gとともに化合物を形成して、耐食性の向上に寄与する元素である。また、S iは、鋼板11上にめっき層12を形成するにあたり、鋼板11表面とめっき層12との間に形成される合金層が過剰に厚く形成されることを抑制して、鋼板11とめっき層12との密着性を高める効果を有する元素でもある。これらの効果を得る場合、S i含有量を0.1%以上とすることが好ましい。より好ましくは0.2%以上である。

一方、S i 含有量を2.5%以上にすると、めっき層12中に過剰なS i が析出し、その結果、耐食性が低下するだけでなく、めっき層12の加工性の低下も招く。従ってS i 含有量は2.5%未満とすることが好ましい。より好ましくは1.5%以下である。

- [0033] [C r : 0%~0.25%未満]
[T i : 0%~0.25%未満]
[N i : 0%~0.25%未満]
[C o : 0%~0.25%未満]
[V : 0%~0.25%未満]
[N b : 0%~0.25%未満]
[C u : 0%~0.25%未満]
[M n : 0%~0.25%未満]

C r、T i、N i、C o、V、N b、C uおよびM nは、耐食性の向上に寄与する元素である。この効果を得る場合、各元素の含有量を0.05%以上とすることが好ましい。

一方、これらの元素の含有量が過剰になるとめっき浴の粘性が上昇し、めっき浴の建浴そのものが困難となることが多く、めっき性状が良好な表面処理金属板1を製造できない。そのため、各元素の含有量をそれぞれ0.25%未満とすることが好ましい。

- [0034] [F e : 0%~5.0%]

F eはめっき層12を製造する際に、不純物として不可避免的にめっき層12に混入する元素である。F eは5.0%程度まで含有されることがあるが、この範囲内であれば本実施形態に係る表面金属処理板11の効果への悪影響は小さい。一方、F e含有量が5.0%超であると、めっき層12の耐食性が低下するおそれがある。そのため、F e含有量を5.0%以下とすることが好ましい。

- [0035] [S r : 0%~0.5%未満]
[S b : 0%~0.5%未満]

[Pb : 0%~0.5%未満]

Sr、Sb、Pbがめっき層12中に含有されると、めっき層12の外観が変化し、スパンクルが形成されて、金属光沢の向上が確認される。この効果を得る場合、Sr、Sb、Pbのそれぞれの含有量を0.05%以上とすることが好ましい。

一方、これらの元素の含有量が過剰になるとめっき浴の粘性が上昇し、めっき浴の建浴そのものが困難となることが多く、めっき性状が良好な表面処理金属板1を製造できない。そのため、Sr含有量を0.5%未満、Sb含有量を0.5%未満、Pb含有量を0.5%未満とすることが好ましい。

[0036] [B : 0%~0.5%未満]

Bは、めっき層12中に含有させるとZn、Al、Mgと化合することで、様々な金属間化合物相をつくる元素である。この金属間化合物はLME（液体金属脆性）を改善する効果がある。この効果を得る場合、B含有量を0.05%以上とすることが好ましい。

一方、B含有量が過剰になるとめっき浴の融点が著しく上昇し、めっき操業性が悪化してめっき性状の良い表面処理金属板1が得られない。そのため、B含有量を0.5%未満とすることが好ましい。

[0037] めっき層12の付着量は限定されないが、耐食性向上のため10g/m²以上であることが好ましい。一方、付着量が200g/m²を超えても耐食性が飽和する上、経済的に不利になる。そのため、200g/m²以下であることが好ましい。

[0038] <被膜13>

本実施形態に係る表面処理金属板1のめっき層12の表面上に備える被膜13は、有機珪素化合物、りん酸化合物及びふっ素化合物を含む。被膜13には更に、ジルコニウム化合物が含まれてもよく、バナジウム化合物が含まれてもよい。また、本実施形態に係る被膜13は、Cr化合物を含まないものであって、所謂クロメートフリーの被膜である。被膜13が有機珪素化合物、りん酸化合物及びふっ素化合物を含むことで、表面処理金属板1に、耐

食性及び塗装密着性を付与することができる。

- [0039] 本実施形態において、被膜13に含まれる有機珪素化合物は限定されないが、例えば分子中にアミノ基を1つ含有するシランカップリング剤(A)と、分子中にグリシジル基を1つ含有するシランカップリング剤(B)を、固形分質量比〔(A)/(B)〕で0.5～2.0、好ましくは0.5～1.7の割合で配合して得られるものである。

シランカップリング剤(A)とシランカップリング剤(B)の配合比率としては、固形分質量比〔(A)/(B)〕で0.5～2.0、好ましくは0.5～1.7であるとよい。固形分質量比〔(A)/(B)〕が0.5未満であると、耐指紋性および浴安定性、耐黒カス性が著しく低下する場合がある。逆に固形分質量比〔(A)/(B)〕が2.0を超えると、耐水性が著しく低下する場合があるので好ましくない。〔(A)/(B)〕は0.7～1.7がより好ましく、0.9～1.1であることがさらに好ましい。

- [0040] アミノ基を1つ含有するシランカップリング剤(A)としては、特に限定するものではないが、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシランなどを例示することができる。分子中にグリシジル基を1つ含有するシランカップリング剤(B)としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどを例示することができる。

- [0041] 本実施形態において、被膜13が含むりん酸化合物としては、特に限定されないが、りん酸、りん酸アンモニウム塩、りん酸カリウム塩、りん酸ナトリウム塩などを例示することができる。この中でも、りん酸であることがより好ましい。りん酸を用いる場合、より優れた耐食性を得ることができる。

- [0042] 被膜13中におけるりん酸化合物の含有率に関し、りん酸化合物由来のPの固形分質量と有機珪素化合物由来のSiの固形分質量との比であるP/Siの平均値が、0.15～0.25であると、被膜13の均質性が保持されるので好ましい。P/Siの平均値を0.15以上にするすることで、P不足が原因で耐食性が低下するおそれがない。また、P/Siの平均値を0.25

以下とすることで被膜 13 の水溶化を防止できる。

- [0043] 本実施形態において、被膜 13 が含むふっ素化合物としては、特に限定されないが、弗化水素酸、ホウ弗化水素酸、ケイ弗化水素酸、及びこれらの水溶性塩等の弗化物、並びに錯弗化物塩などを例示することができる。この中でも、弗化水素酸であることがより好ましい。弗化水素酸を用いる場合、より優れた耐食性や塗装性を得ることができる。
- [0044] 被膜 13 において、ふっ素化合物由来の F の固形分質量と有機珪素化合物由来の Si の固形分質量との比である F/Si の平均値が 0.01 ~ 0.15 であると、被膜 13 の均質性を保持したまま、適度に耐食性を確保できるので好ましい。
- [0045] 被膜 13 には、ジルコニウム化合物が含まれてもよい。ジルコニウム化合物としては、特に限定されないが、ジルコン弗化水素酸、六フッ化ジルコニウム酸アンモニウム、硫酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウムなどを例示できる。この中でも、ジルコン弗化水素酸であることがより好ましい。ジルコニウム弗化水素酸を用いる場合、より優れた耐食性や塗装性を得ることができる。また、ジルコニウム弗化水素酸はふっ素化合物としても作用するので好ましい。
- [0046] 更に、被膜 13 には、バナジウム化合物が含まれてもよい。バナジウム化合物 (V) は、特に限定されないが、五酸化バナジウム V_2O_5 、メタバナジン酸 HVO_3 、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、オキシ三塩化バナジウム $VOCl_3$ 、三酸化バナジウム V_2O_3 、二酸化バナジウム VO_2 、オキシ硫酸バナジウム $VOSO_4$ 、バナジウムオキシアセチルアセトネート $VO(OC(=CH_2)CH_2COCH_3)_2$ 、バナジウムアセチルアセトネート $V(OC(=CH_2)CH_2COCH_3)_3$ 、三塩化バナジウム VCl_3 、リンバナドモリブデン酸などを例示することができる。また、水酸基、カルボニル基、カルボキシル基、1 ~ 3 級アミノ基、アミド基、リン酸基及びホスホン酸基よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有する有機化合物により、5 価のバナジウム化合物を 4 価 ~ 2 価に還元したものも使用可能であ

る。

[0047] 被膜13において、ジルコニウム化合物由来のZrの固形分質量と有機珪素化合物由来のSiの固形分質量との比であるZr/Siの平均値が0.06~0.15であると、被膜13の均質性が保持されるので好ましい。Zr/Siの平均値が0.06以上であれば、バリエーションが十分となり耐食性が低下するおそれがない。また、Zr/Siの平均値が0.15以下であると、耐食性が十分確保されるので好ましい。

[0048] また、被膜13において、バナジウム化合物由来のVの固形分質量と有機珪素化合物由来のSiの固形分質量との比であるV/Siの平均値が0.010~0.200であると、被膜13の均質性を保持したまま、適度にV化合物が耐食性の低い領域に析出している状態となるので好ましい。V/Siの平均値が0.010以上であれば、腐食抑制剤であるVが十分となるため耐食性が低下するおそれがない。また、V/Siの平均値が0.200以下であれば、被膜が水溶化するおそれがない。

[0049] F/Si、P/Si、Zr/Si、V/Siは、マイクロ蛍光X線を用いて測定できる。

具体的には、F/Si、P/Si、Zr/Si、V/Siは、マイクロ蛍光X線（アメテック製、エネルギー分散型微小部蛍光X線分析装置 Orbis、管電圧：5kV、管電流：1mA）を用いて、X線源をRhとして、スポットサイズφ30μmで測定できる。測定する際は、被膜13の表面に対し、横方向約2.3mm×縦方向約1.5mmの領域を、画素数256×200で、被膜13を構成する検出可能な元素におけるF、P、Zr、V及びSiの質量パーセントを測定し、その結果からF/Si、P/Si、Zr/Si、V/Siを算出する。

[0050] 被膜13の片面当たりの付着量は、0.05~2.0g/m²であることが好ましく、0.2~1.0g/m²であることが更に好ましく、0.3~0.6g/m²であることが最も好ましい。被膜13の片面当たりの付着量が0.05g/m²未満であると、めっき層12の表面を十分に被覆できず、その結

果耐食性が著しく低下するため好ましくない。付着量を 2.0 g/m^2 超とすれば耐食性向上の効果が飽和するので、上限を 2.0 g/m^2 以下とすればよい。

[0051] 次に、本実施形態の被膜13の表面粗さについて説明する。

本実施形態の被膜13は、その表面の一辺 $1\text{ }\mu\text{m}$ の矩形の領域における表面粗さを、算術平均高さ S_a 、最大高さ S_z 、二乗平均平方根粗さ S_q でそれぞれ表した場合に、算術平均高さ $S_a:0.10\sim10.0\text{ nm}$ 、最大高さ $S_z:1.0\sim1000\text{ nm}$ 、及び二乗平均平方根粗さ $S_q:0.10\sim100\text{ nm}$ のうち、少なくとも1つの条件を満足する。

また、本実施形態の被膜13は、その表面の一辺 $5\text{ }\mu\text{m}$ の矩形の領域における表面粗さを、算術平均高さ S_a 、最大高さ S_z 、二乗平均平方根粗さ S_q でそれぞれ表した場合に、算術平均高さ $S_a:0.10\sim10.0\text{ nm}$ 、最大高さ $S_z:1.0\sim1000\text{ nm}$ 、及び二乗平均平方根粗さ $S_q:0.10\sim100\text{ nm}$ のうち、少なくとも1つを満足することが好ましい。

以下、表面粗さの限定理由について説明する。

[0052] <一辺 $1\text{ }\mu\text{m}$ の矩形の領域における表面粗さ>

本実施形態の被膜13の潤滑性を、クロメート被膜の潤滑性に近づけるためには、めっき層12の表面粗さの影響が除かれた状態、つまりミクロン領域（微小領域）で、被膜自体の表面粗さを評価する必要があることを本発明者らが見出した。従来のクロメート被膜の潤滑性と同等水準の潤滑性を備えた被膜13を得るためには、まず、被膜13自体の潤滑性の正確な評価が必要である。しかし、被膜13は、めっき層12の上に形成されているため、被膜13の表面粗さはめっき層12の表面粗さの影響を受ける。また、測定長さとしてミリメートルまたはセンチメートルの単位で表面粗さを測定すると、めっき層12の表面状態に由来する比較的大きな凹凸の影響を受けるため、被膜13自体の潤滑性を正しく評価するのは困難であった。そこで発明者らが検討したところ、表面粗さの測定領域をミクロン単位の微小領域とすることで、めっき層12の表面粗さの影響が少なくなり、被膜自体の表面粗

さの評価が可能になることを見出した。具体的には、表面粗さの測定領域は、一辺 $1\ \mu\text{m}$ の矩形（正方形含む）の領域とする。そして、この微小領域内において、表面粗さを後述する所定の範囲内となるよう精緻に制御することにより、従来のクロメート被膜の潤滑性と同等水準の潤滑性を備えた被膜 13 が得られることを見出した。

また、被膜 13 には、めっき層 12 の表面粗さに対応する表面粗さを有している。めっき層 12 の表面粗さは比較的大きく、このめっき層 12 の表面粗さが反映された被膜 13 の表面粗さは、測定長さとしてミリメートルからセンチメートルのスケール（単位）で測定した場合、数 μm ～数十 μm の粗さになる。このため、被膜 13 に別の物体が接触した場合の被膜 13 と当該物体との接触領域を微視的に見ると、多数の点接触領域が集合したものとなる。このため、被膜 13 表面の潤滑性を評価するには、点接触領域に対応する大きさの領域での表面粗さを評価することが好ましいと本発明者らが知見した。そして本発明者らは、表面粗さの測定領域として、一辺 $1\ \mu\text{m}$ の矩形の領域を測定領域として採用することが、被膜 13 の潤滑性を適切に評価可能になることを見出した。

[0053] <算術平均高さ S_a : $0.10 \sim 10.0\ \text{nm}$ >

<最大高さ S_z : $1.0 \sim 1000\ \text{nm}$ >

<二乗平均平方根粗さ S_q : $0.10 \sim 100\ \text{nm}$ >

本実施形態の被膜 13 の一辺 $1\ \mu\text{m}$ の矩形の領域における表面粗さを評価するパラメータとしては、算術平均高さ S_a 、最大高さ S_z 、二乗平均平方根粗さ S_q を採用し、これら条件のうち少なくとも 1 つが、所定の範囲内にある必要がある。被膜 13 の潤滑性を、クロメート被膜の潤滑性に近づけるためには、算術平均高さ S_a を $0.10 \sim 10\ \text{nm}$ の範囲内とし、最大高さ S_z を $1.0 \sim 1000\ \text{nm}$ の範囲内とし、二乗平均平方根粗さ S_q を $0.10 \sim 100\ \text{nm}$ の範囲内とする。被膜 13 の潤滑性を、クロメート被膜の潤滑性と同水準とするためには、 S_a 、 S_z 及び S_q のいずれか 1 つが、上記条件を満たせばよい。被膜 13 の潤滑性をより安定して制御するため、す

なわち被膜 1 3 の潤滑性をクロメート被膜の潤滑性により近づけるためには、 S_a 、 S_z 及び S_q の全てが、上記範囲を満足することが好ましい。

[0054] <一辺 5 μm の矩形の領域における表面粗さ>

めっき層 1 2 の表面粗さの影響をより低減し、被膜 1 3 自体の表面粗さの評価をより正確に行うためには、一辺 5 μm の矩形の領域における表面粗さについても特定することが好ましい。具体的には、被膜 1 3 は、一辺 5 μm の矩形の領域における表面粗さについても下記規定を満足することが好ましい。一辺 5 μm の矩形の領域における表面粗さの評価結果は、一辺 1 μm の矩形の領域における評価結果に比べ、めっき層 1 2 の表面状態の影響を受けやすい。つまり、一辺 5 μm の矩形の領域において表面粗さを評価するということは、一辺 1 μm の矩形の領域において評価するよりも、より厳しく評価すると言える。したがって、本実施形態では、一辺 5 μm の矩形の領域における表面粗さについても下記要件を満足させることで、従来のクロメート被膜の潤滑性と同等水準の潤滑性を備えた被膜 1 3 をより安定して得ることができる。

[0055] <算術平均高さ S_a : 0.10 ~ 10.0 nm>

<最大高さ S_z : 1.0 ~ 1000 nm>

<二乗平均平方根粗さ S_q : 0.10 ~ 100 nm>

本実施形態の被膜 1 3 の一辺 5 μm の矩形の領域における表面粗さを評価するパラメータとしては、1 μm 四方の領域の場合と同様に、算術平均高さ S_a 、最大高さ S_z 、二乗平均平方根粗さ S_q を採用し、これら条件のうち少なくとも 1 つが、所定の範囲内にある必要がある。被膜 1 3 の潤滑性を、クロメート被膜の潤滑性に近づけるためには、算術平均高さ S_a を 0.10 ~ 10.0 nm の範囲内とし、最大高さ S_z を 1.0 ~ 1000 nm の範囲内とし、二乗平均平方根粗さ S_q を 0.10 ~ 100 nm の範囲内とする。また、被膜 1 3 の一辺 1 μm の矩形の領域での規定の場合と同様に、被膜 1 3 の潤滑性をより安定して制御するため、すなわち被膜 1 3 の潤滑性をクロメート被膜の潤滑性により近づけるためには、被膜 1 3 の一辺 5 μm の矩形

の領域における S_a 、 S_z 及び S_q の全てが、上記範囲を満足することが好ましい

[0056] 次に、被膜 13 における有機珪素化合物の形態、個数密度について説明する。

本実施形態の被膜 13 においては、その表面の一边 $1\ \mu\text{m}$ の矩形の領域内に、長径が $10\ \text{nm}$ 以上 $300\ \text{nm}$ 以下の粒状の有機珪素化合物が、1 個以上 100 個以下の範囲で含まれることが好ましい。これにより、被膜 13 の表面に塗油した場合の潤滑性が高くなり、その後の加工などが行いやすくなる。これは、粒状の有機珪素化合物により被膜 13 の表面に隆起が形成され、隆起の形成に伴って隆起の間に形成された空隙に、潤滑油を有効に保持する領域が形成されるためと推定している。ただし、有機珪素化合物の長径が $100\ \text{nm}$ 以上 $300\ \text{nm}$ 以下の場合、上記一边 $1\ \mu\text{m}$ の矩形の領域内に 100 個超存在すると、潤滑油を保持する領域が確保できない。また、長径が $10\ \text{nm}$ 以上 $100\ \text{nm}$ 未満の場合、潤滑油を保持する領域を確保するためには、長径とバランスの取れた領域を確保する必要があるが、上記一边 $1\ \mu\text{m}$ の矩形の領域内に 100 個超存在すると、それができない。そのため、一边 $1\ \mu\text{m}$ の矩形の領域内に存在する長径が $10\ \text{nm}$ 以上 $300\ \text{nm}$ 以下の粒状の有機珪素化合物の個数は、 100 個以下であることが好ましい。また、このような潤滑油を保持するための領域を確保するためには、一定以上の高さの隆起が必要である。つまり、隆起形成に寄与する有機珪素化合物のサイズが小さすぎる場合、潤滑油を十分に保持できないため、長径が $10\ \text{nm}$ 未満の有機珪素化合物については、計測の対象外とする。一方、隆起形成に寄与する有機珪素化合物のサイズが大きすぎる場合は、被膜の潤滑性に悪影響を及ぼすおそれがあるため、本実施形態で計測の対象とする有機珪素化合物の長径の上限を $300\ \text{nm}$ 以下とする。なお、上述した有機珪素化合物由来の隆起は、上記の表面粗さに影響を及ぼす。そのため、 S_a 、 S_z 及び S_q をより適正に制御するためには、長径が $10\ \text{nm}$ 以上 $300\ \text{nm}$ 以下の有機珪素化合物の個数密度を上記範囲内に制御することが好ましい。

[0057] <評価方法>

以下、評価方法について説明する。

一辺が $5\text{ }\mu\text{m}$ の矩形の領域における S_a 、 S_z 及び S_q の測定方法は次の通りとする。

被膜13の表面において、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 四方の測定領域として、20箇所の領域を設定する。設定箇所は任意とする。そして、ISO 25178の規格に基づき、各測定領域において、 S_a 、 S_z 及び S_q を測定する。測定装置は、走査型プローブ顕微鏡（日立ハイテクサイエンス株式会社製 AFM5500M）を用い、測定モードはダイナミックフォーカス顕微鏡モードとする。プローブはSI-D F20を用い、先端半径を 10 nm とする。そして、20箇所の測定領域それぞれの測定結果の平均値を、被膜表面の一辺 $5\text{ }\mu\text{m}$ の矩形の領域における S_a 、 S_z 及び S_q とする。

[0058] 次に、一辺が $1\text{ }\mu\text{m}$ の矩形の領域における S_a 、 S_z 及び S_q の測定方法は次の通りとする。

被膜13の表面において、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 四方の測定領域として、40箇所の領域を設定する。40箇所の測定領域のうち、20箇所の測定領域は、前述の20箇所の $5\text{ }\mu\text{m}$ の矩形の測定領域内で設定し、残りの20箇所は、 $5\text{ }\mu\text{m}$ の矩形の領域とは異なる位置から任意に設定する。そして、ISO 25178の規格に基づき、各測定領域において、 S_a 、 S_z 及び S_q を測定する。測定装置、測定モード、プローブ及び先端半径は上述の通りとする。そして、40箇所の測定領域それぞれの測定結果の平均値を、被膜表面の一辺 $1\text{ }\mu\text{m}$ の矩形の領域における S_a 、 S_z 及び S_q とする。

[0059] 次に、有機珪素化合物の個数密度について説明する。

一辺が $1\text{ }\mu\text{m}$ の矩形の領域における S_a 、 S_z 及び S_q の測定方法において設定した測定領域を、有機珪素化合物の個数密度の測定に用いる。これらの複数の測定領域において、ダイナミックフォーカス顕微鏡の測定モードで画像を測定する。画像中の有機珪素化合物を特定し、特定した有機珪素化合物の個数、サイズを測定する。複数の測定領域、すなわち、前述の40箇所

の各測定領域において有機珪素化合物の個数と長径を測定し、測定結果の平均値を、被膜表面の一辺 $1\ \mu\text{m}$ の矩形の領域における有機珪素化合物の個数および長径とする。

[0060] ダイナミックフォーカス顕微鏡の画像における有機珪素化合物を特定手段としては、電子線マイクロアナライザ（EPMA）及びフーリエ変換式の顕微赤外分光光度計（顕微FT-IR）を用いる。顕微FT-IRの測定は反射測定モードとする。EPMAによってSiを検出し、検出されたSiの周辺を顕微FT-IRで測定し、有機珪素化合物の有機質の部分に対応する赤外スペクトルが得られた場合に、その赤外吸収スペクトルが得られる領域を有機珪素化合物と特定する。

[0061] 本実施形態の表面処理金属板によれば、従来のクロメート被膜と同程度の潤滑性を有するものとなる。また、本実施形態の表面金属板によれば、耐食性及び塗装密着性を向上できる。ここで、潤滑性は、動摩擦係数で評価することができる。本実施形態に係る被膜13は、動摩擦係数が0.2～0.5となり、クロメート被膜と同等になる。また、耐食性については、塩水噴霧試験による耐食性評価において、72時間経過時点で白錆発生率5%未満となり、優れた耐食性を示すものとなる。更に、塗装後の二次密着性（白色塗料塗装後、沸騰水に浸漬して30分経過後の基盤目剥離試験）については、1mm角の100個の基盤目を用いた剥離試験（基盤目剥離試験）において、塗膜の剥離個数が20個以下となり、優れた二次密着性を示すものとなる。

[0062] <被膜の形成方法>

次に、本実施形態に係る表面処理金属板1の好ましい製造方法について、図2を参照しながら説明する。図2は、本実施形態に係る表面処理金属板1の好ましい製造方法を説明するための概略図である。なお、以下の説明で用いる図2は、本実施形態に係る表面処理金属板1の特徴をわかりやすくするために、便宜上、特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などが実際と同じであるとは限らない。

本実施形態に係る表面金属処理板 1 は、鋼板 1 1 を、Zn、Al、Mg を含むめっき浴に浸漬して鋼板 1 1 の表面にめっき層 1 2 を形成するめっき工程と、めっき層 1 2 に表面処理金属剤を塗布する塗布工程と、表面処理金属剤を塗布した後ただちに所定の温度及び湿度の範囲内で乾燥する第 1 乾燥工程と、第 1 乾燥工程後、表面処理金属剤が塗布された鋼板 1 1 を加熱して（焼付け）、有機珪素化合物、りん酸化合物及びふっ素化合物を含む被膜を形成する第 2 乾燥工程とを含む製造方法によって得られる。

[0063] [めっき工程]

めっき工程については特に限定されない。十分なめっき密着性が得られるように通常の方法で行えばよい。

また、めっき工程に供する鋼板 1 1 の製造方法についても限定されない。

[0064] [塗布工程]

塗布工程では、鋼板 1 1 のめっき層 1 2 表面に、有機珪素化合物、りん酸化合物及びふっ素化合物を含む表面処理金属剤を塗布する。

有機珪素化合物に対する、りん酸化合物及びふっ素化合物の比率を、それぞれ、目標とする被膜の比率に合わせて調整することが好ましい。

表面処理金属剤の pH は、酢酸及び乳酸などの有機酸類、フッ酸などの無機酸類、アンモニウム塩やアミン類などの pH 調整剤を用いて調整することができる。また、表面処理金属剤の粘度は、付着量制御等の操作性と、本実施形態の塗膜の最表層の形態制御性の観点から、 $0.5 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 2.0 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲とすることが好ましい。

[0065] 塗布方法については限定されない。

例えばロールコータ、バーコータ、スプレーなどを用いて塗布することができる。ロールコータを用いて塗布する場合、周速比を調節することで膜厚を容易に制御できるとともに、優れた生産性が得られる。

[0066] [第 1 乾燥工程]

本実施形態では、表面処理金属剤をめっき層 1 2 上に塗布して塗膜 1 3 A を形成してから加熱乾燥（第 2 乾燥工程）を開始するまで、雰囲気温度 10

～35℃、湿度30～90%の環境下で、0.2～10秒間保持する第1乾燥工程を実施する。この第1乾燥工程によって、最終的に得られる被膜13表面上の微小領域において、表面粗さを上記の所定の範囲内となるよう精緻に制御することができる。本実施形態では、表面処理金属剤をめっき層12上に塗布してから加熱乾燥するまで、前述の環境下において0.2秒間以上、より好ましくは0.5秒間以上保持する。これにより、図2に示すように、塗膜13Aの最表層の水分が蒸発され、その結果、塗膜13Aの最表面に、微小な凹凸13C、すなわち本実施形態で規定する所定の表面粗さを有する薄膜13Bが形成され则认为している。雰囲気温度の好ましい範囲は25～35℃であり、湿度の好ましい範囲は50～80%である。

[0067] 第1乾燥工程における湿度が30%未満では乾燥が進みすぎてしまい、また、湿度が90%超では乾燥が十分に進まず、本実施形態に係る被膜13が形成できない。また、保持時間が0.2秒未満では、乾燥が十分に進まず、本実施形態に係る被膜13が形成できない。なお、塗膜13Aを形成してから後述の加熱乾燥（第2乾燥工程）を開始するまでの時間を10秒間超えにしても効果は向上せず、生産性が低下するので、保持時間は10秒間以下とする。塗膜13Aの状態を保持する時間は10秒間以下とすることが好ましく、5秒間以下とすることがより好ましい。また、第1乾燥工程における雰囲気温度が10℃未満では、乾燥が十分に進まず、また雰囲気温度が35℃超では、乾燥が進みすぎてしまい、本実施形態に係る被膜13が形成できない。

[0068] なお、第1乾燥工程の保持時間の始期は表面処理金属剤の塗布直後とし、保持時間の終期は第2乾燥工程の加熱開始時とする。

[0069] [第2乾燥工程]

次に、第1乾燥工程にて所定の時間保持した塗膜13Aを加熱乾燥させて水分を蒸発させることで被膜13を形成する。塗膜13Aを乾燥させる際の温度は、表面処理金属剤中の揮発性成分が揮発する温度となるように選択する。具体的には、塗膜13Aを乾燥させる際の最高到達板温（PMT）が6

0～150℃の範囲内となるようにすることが好ましい。塗膜13Aを乾燥させる際の乾燥方法としては、例えば、熱風乾燥または炉内乾燥が挙げられる。このような第2乾燥工程により、第1乾燥工程で得られた塗膜最表層の形態（微小凹凸13C）がめっき層12の凹凸12Aの影響を受けることなく、かつその形態を維持したまま、被膜13を形成することができる。

[0070] 以上により、本実施形態の表面処理金属板を製造することができる。

実施例

[0071] 鋼板をめっき浴に浸漬して、表1に記載のめっき層を有する金属板M-1～M-7を得た。表1の記載において、例えば「Zn-19%A1-6%Mg-1.5%Sn-0.5%Ca-0.2%Si」とは、質量%で、A1を19%、Mgを6%、Snを1.5%、Caを0.5%、Siを0.2%含み、残部がZn及び不純物であることを意味している。めっき層の目付量は、90g/m²とした。

[0072] 鋼板としては、JISG3141:2017に記載された冷延鋼板を用いた。

[0073] 塗布は、鋼板表面を脱脂後に、M-1～M-7のめっき層を有する鋼板に、表2A、表2Bに示すように、有機珪素化合物、ふっ素化合物、りん酸化合物、バナジウム化合物（V化合物）を含み、温度の調整された表面処理金属剤を塗布液として、ロールコータを用いて、塗布した。表面処理金属剤をめっき層上へ塗布する場合、一部の例についてはめっき層に対してCo処理を行った。ここでいうCo処理とは、黒変の抑制を目的とした処理であり、具体的には、めっき層の表面に硝酸Co水溶液を噴霧する処理を行った。

[0074] 脱脂は、脱脂剤（日本パーカライジング（株）製アルカリ脱脂剤、商品名：ファインクリーナーE6406）を用いて、上記の両面にめっき層を有する鋼板を脱脂（20g/L建浴、60℃、10秒スプレー、スプレー圧50kPa）した。その後、スプレーを用いて10秒間水洗を行った。

[0075] 各例における表面処理金属剤の25℃での粘度は、粘度0.5mPa・s～2.0mPa・sの範囲内であった。

[0076] また、表中、有機珪素化合物の「シランカップリング剤」において、A 1、A 2、B 1 は以下を示す。

A 1 : 3-アミノプロピルトリメトキシシラン

A 2 : 3-アミノプロピルトリエトキシシラン

B 1 : 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

[0077] また、V化合物において、Z 1、Z 2 は以下を示す。

Z 1 : オキシ硫酸バナジウム VO SO_4

Z 2 : バナジウムオキシアセチルアセトネート $\text{VO}(\text{OC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{COCH}_3)_2$

[0078] 表面処理金属剤を塗布し、表 2 E、表 2 F に記載の保持温度及び保持湿度で、かつ表 2 E、表 2 F に記載の塗膜保持時間経過させて自然乾燥した（第 1 乾燥工程）。その後、鋼板を、表 2 C の最高到達板温に加熱して乾燥させて焼き付けた（第 2 乾燥工程）。第 1 乾燥工程の塗膜保持時間の始期は表面処理金属剤の塗布直後とし、保持時間の終期は第 2 乾燥工程の加熱開始時とした。

[0079] 得られた被膜について、被膜の表面粗さ、有機珪素化合物の個数密度、動摩擦係数、耐食性及び塗装密着性を評価した。評価方法は以下の通りとした。

[0080] <一辺が $5\text{ }\mu\text{m}$ の矩形の領域における S_a 、 S_z 及び S_q >

被膜の表面において、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 四方の測定領域として、20箇所の領域を任意に設定した。各測定領域において、 S_a 、 S_z 及び S_q を測定した。測定装置は、走査型プローブ顕微鏡（日立ハイテクサイエンス株式会社製 AFM5500M）を用い、測定モードはダイナミックフォーカス顕微鏡モードとした。プローブはSI-D F20を用い、先端半径を 10 nm とした。20箇所の測定領域それぞれの測定結果の平均値を、被膜表面の一辺 $5\text{ }\mu\text{m}$ の矩形の領域における S_a 、 S_z 及び S_q とした。

[0081] <一辺が $1\text{ }\mu\text{m}$ の矩形の領域における S_a 、 S_z 及び S_q >

被膜の表面において、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 四方の測定領域として、40箇所の領域を設

定した。40箇所の測定領域のうち、20箇所の測定領域は、前述の20箇所の5 μm の矩形の測定領域内で設定し、残りの20箇所は、5 μm の矩形の領域とは異なる位置から任意に設定した。各測定領域において、S_a、S_z及びS_qを測定した。測定装置、測定モード、プローブ及び先端半径は上述の通りとした。そして、40箇所の測定領域それぞれの測定結果の平均値を、被膜表面の一辺1 μm の矩形の領域におけるS_a、S_z及びS_qとした。

[0082] <有機珪素化合物の個数密度>

一辺が1 μm の矩形の領域におけるS_a、S_z及びS_qの測定方法において設定した測定領域を、有機珪素化合物の個数密度の測定に用いた。これらの複数の測定領域において、ダイナミックフォーカス顕微鏡の測定モードで画像を測定した。画像中の有機珪素化合物を特定し、特定した有機珪素化合物の個数、サイズを測定した。複数の測定領域、すなわち、前述の40箇所の各測定領域において有機珪素化合物の個数と長径を測定し、測定結果の平均値を、被膜表面の一辺1 μm の矩形の領域における有機珪素化合物の個数および長径とした。複数の測定領域における測定結果から平均値を求め、それを最大径及び個数密度とした。

[0083] ダイナミックフォーカス顕微鏡の画像における有機珪素化合物を特定手段としては、電子線マイクロアナライザ（EPMA）及びフーリエ変換式の顕微赤外分光光度計（顕微FT-IR）を用いた。顕微FT-IRの測定は反射測定モードとした。EPMAによってSiを検出し、検出されたSiの周辺を顕微FT-IRで測定し、有機珪素化合物の有機質の部分に対応する赤外スペクトルが得られた場合に、その赤外吸収スペクトルが得られる領域を有機珪素化合物と特定した。

[0084] <動摩擦係数>

新東科学（株）社製の摩擦測定機を用いて、先端が10mm ϕ のSUS球を擦動接触子として、移動速度150mm/min、荷重1.0Nで被膜表面の動摩擦係数を測定した。また、防錆油を塗油した状態でも動摩擦係数を

測定した。評価結果は以下の通りとした。なお、無塗油の状態で動摩擦係数が0.2以上0.5以下（評価3）であったもの、および、塗油の状態で動摩擦係数が0.15未満（評価1）であったものを、従来のクロメート被膜の動摩擦係数と同程度であり、かつ、塗油後の潤滑性に優れると評価した。

- [0085] 3 : 動摩擦係数が0.2以上0.5以下
2 : 動摩擦係数が0.15以上0.2未満
1 : 動摩擦係数が0.15未満

[0086] <耐食性>

平板試験片に対し、JIS Z 2371に準拠する塩水噴霧試験を所定時間まで実施した。耐食性の評価基準を以下に示す。3以上を合格とした。

[0087] （塩水噴霧試験72時間後）

- 4 : 白錆5%以下
3 : 白錆5%超15%以下
2 : 白錆15%超30%以下
1 : 白錆30%超

[0088] <塗装密着性>

試験板に対して下記条件で塗装を施し、塗膜密着性試験を行った。なお塗膜密着性は、試験板（表面処理金属板）そのままの状態で行う一次密着性、および表面処理金属板の使用環境を想定して評価を行う二次密着性の2種類を評価した。いずれかの密着性が不合格であった場合、塗装密着性が不十分と判断した。

（塗装条件）

塗装条件塗料：関西ペイント（株）社製 アミラック#1000（登録商標）（白塗料）

塗装法：バーコート法

焼付け乾燥条件：140℃、20分間

塗膜厚：25μm

評価方法は、以下の通りである。

[0089] (一次密着性)

試験板に対し、1 mm角の100個の基盤目をNTカッターで切り入れ、粘着テープによる剥離テストを行い、塗膜の剥離個数にて評価した。評価基準を以下に示す(3以上が実用性能であり、合格とする。)

なお、ここでいう「剥離個数」とは、各基盤目の半分以上が剥離したものの個数を意味する(以下に記載する「剥離個数」も同様の意味である)。

- [0090] 4 : 剥離個数が1個以下
 3 : 剥離個数が1個超、20個以下
 2 : 剥離個数が20個超、50個以下
 1 : 剥離個数が50個超

[0091] (二次密着性)

試験板を沸騰水に2時間浸漬し、一昼夜放置後、1 mm角、100個の基盤目をNTカッターで切り入れ、粘着テープによる剥離テストを行い、塗膜剥離個数にて評価した。評価基準を以下に示す(3以上が実用性能であり、合格とする。)

- [0092] 4 : 剥離個数が1個以下
 3 : 剥離個数が1個超、20個以下
 2 : 剥離個数が20個超、50個以下
 1 : 剥離個数が50個超

[0093] なお、表2A、表2Bにおけるシランカップリング剤(A)とシランカップリング剤(B)の配合比率(A/B)は、固形分質量比である。また、りん酸化合物の比率(Y/W)は、りん酸化合物由来のPの固形分質量と有機珪素化合物由来のSiの固形分質量との比である。ふっ素化合物の比率(X/W)は、ふっ素化合物由来のFの固形分質量と有機珪素化合物由来のSiの固形分質量との比である。V化合物の比率(Z/W)は、バナジウム化合物由来のVの固形分質量と有機珪素化合物由来のSiの固形分質量との比である。

[0094] 表1～表2Fに示すように、発明例1～37では、動摩擦係数が、無塗油

の状態が0.2以上0.5以下となり、塗油の状態が動摩擦係数が0.15未満であった。これは、従来のクロメート被膜の動摩擦係数と同程度であり、複数枚のめっき鋼板を平積みした際に荷崩れが起きることがなく、また、めっき鋼板に対してロールフォーミング加工を行う際にも、クロメート被膜の場合と同様の設定条件を利用することができ、加工の設定条件の再調整は不要であった。

[0095] また、発明例1～42は、耐食性及び塗膜密着性にも優れていた。

[0096] 一方、比較例1～6では、動摩擦係数が、無塗油の状態が0.2未満となり、塗油の状態でも0.2未満であった。これは、従来のクロメート被膜の動摩擦係数とは異なっており、特に、無塗油の状態の動摩擦係数が低く、複数枚のめっき鋼板を平積みした際に荷崩れが起きた。また、塗装密着性も十分でなかった。

また、比較例7では、第1乾燥工程における雰囲気温度が低すぎたため、乾燥が十分に進まず、所望の被膜を形成できなかった。また、比較例8では、第1乾燥工程における雰囲気温度が高すぎたため、乾燥が進みすぎてしまい、所望の被膜を形成できなかった。

[0097] [表1]

金属板No.	めっき層組成(質量%)
M-1	Zn-0.2%Al
M-2	Zn-6%Al-3%Mg
M-3	Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si
M-4	Zn-16%Al-6%Mg-0.2%Si
M-5	Zn-19%Al-6%Mg-1.5%Sn-0.5%Ca-0.2%Si
M-6	Zn-24%Al-12%Mg-0.5%Ca-1.2%Si
M-7	Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si-0.05%Ni

[0098]

[表2A]

発明例 or 比較例	め つ き	被膜											付着量 (片面) (g/m ²)
		有機珪素化合物 (W)				ふっ素化合物 (X)		りん酸化合物 (Y)		V化合物 (Z)			
		シラン カップリング剤		比率	分子量	種類	比率	種類	比率	種類	比率		
		A	B	A/B								X/W	
発明例1	M-1	A1	B1	0.5	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3	
発明例2	M-1	A1	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3	
発明例3	M-1	A1	B1	2.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3	
発明例4	M-1	A2	B1	0.5	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3	
発明例5	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3	
発明例6	M-1	A2	B1	2.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3	
発明例7	M-1	A2	B1	1.0	1500	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3	
発明例8	M-1	A2	B1	1.0	6000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3	
発明例9	M-1	A2	B1	1.0	9000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3	
発明例10	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.05	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3	
発明例11	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.10	Z1	0.075	0.3	
発明例12	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.30	Z1	0.075	0.3	
発明例13	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.15	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3	
発明例14	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z2	0.075	0.3	
発明例15	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.025	0.3	
発明例16	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.050	0.3	
発明例17	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.100	0.3	
発明例18	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.200	0.3	
発明例19	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.5	
発明例20	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.7	
発明例21	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	1.0	
発明例22	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	2.0	
発明例23	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3	
発明例24	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3	
発明例25	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3	

下線部は本発明の範囲外または好ましい製造条件の範囲外であることを示す。

[0099]

[表2B]

発明例 or 比較例	め つ き	被膜										付着量 (片面) (g/m ²)
		有機珪素化合物 (W)				ふっ素化合物 (X)		りん酸化合物 (Y)		V化合物 (Z)		
		シラン カップリング剤		比率	分子量	種類	比率	種類	比率	種類	比率	
		A	B	A/B			X/W		りん酸		Y/W	
発明例26	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
発明例27	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
発明例28	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
発明例29	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
発明例30	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
発明例31	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
発明例32	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
発明例33	M-3	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
発明例34	M-4	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
発明例35	M-5	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
発明例36	M-6	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
発明例37	M-7	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
比較例1	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
比較例2	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
比較例3	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
比較例4	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
比較例5	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
比較例6	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
比較例7	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
発明例38	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
発明例39	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
発明例40	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
発明例41	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
発明例42	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3
比較例8	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	0.3

下線部は本発明の範囲外または好ましい製造条件の範囲外であることを示す。

[0100]

[表2C]

発明例 or 比較例	被膜表面粗さ						有機 珪素 化合物
	一辺5 μ mの領域			一辺1 μ mの領域			
	Sa	Sz	Sq	Sa	Sz	Sq	
	nm	nm	nm	nm	nm	nm	
発明例1	2.9	216	58.9	6.4	610	69.7	91
発明例2	6.3	376	24.6	5.3	54	41.2	8
発明例3	6.5	783	68.0	4.2	744	43.4	37
発明例4	0.1	759	48.0	7.7	457	83.4	96
発明例5	5.5	498	4.2	0.2	130	72.6	24
発明例6	7.8	258	53.1	7.2	280	5.8	28
発明例7	4.0	397	65.8	7.4	715	52.8	32
発明例8	2.1	559	32.3	6.5	315	20.9	41
発明例9	9.7	572	35.0	1.9	47	82.6	55
発明例10	4.7	104	68.2	3.0	785	75.0	50
発明例11	2.3	680	73.3	5.5	788	81.4	22
発明例12	0.9	393	17.6	5.1	481	65.9	15
発明例13	7.1	509	6.0	2.8	644	16.4	70
発明例14	2.6	30	18.5	5.7	448	23.7	35
発明例15	3.0	537	59.9	1.2	883	59.9	77
発明例16	0.6	816	81.8	1.8	389	74.7	40
発明例17	0.8	109	70.8	4.4	278	47.8	45
発明例18	2.5	286	67.6	7.8	696	86.8	36
発明例19	2.8	98	18.6	2.0	766	43.1	65
発明例20	4.3	480	89.3	3.9	99	44.6	87
発明例21	1.0	419	71.3	0.7	629	70.4	48
発明例22	8.3	142	7.5	4.0	521	63.2	25
発明例23	1.9	400	66.7	2.3	394	78.3	51
発明例24	3.1	553	59.4	2.2	40	48.8	88
発明例25	6.0	689	78.7	4.6	425	63.9	97

下線部は本発明の範囲外または好ましい製造条件の範囲外であることを示す。

[0101]

[表2D]

発明例 or 比較例	被膜表面粗さ						有機 珪素 化合物
	一辺5μmの領域			一辺1μmの領域			
	Sa	Sz	Sq	Sa	Sz	Sq	
	nm	nm	nm	nm	nm	nm	
発明例26	5.3	736	44.6	5.6	190	76.3	72
発明例27	4.6	701	54.1	3.6	213	30.0	33
発明例28	9.4	998	99.6	9.8	987	94.7	49
発明例29	8.5	865	41.5	0.1	982	46.1	46
発明例30	4.4	290	37.0	8.7	258	59.2	19
発明例31	5.4	272	18.3	6.2	180	79.7	57
発明例32	6.6	100	59.8	5.9	551	32.2	82
発明例33	5.0	391	14.6	8.8	664	47.9	74
発明例34	4.9	464	63.2	8.5	763	59.5	20
発明例35	6.9	328	62.1	2.1	871	1.5	95
発明例36	7.2	126	39.8	10.0	140	56.3	2
発明例37	5.8	593	71.3	5.6	997	93.6	7
比較例1	15.2	1437	194	<u>14.8</u>	<u>1608</u>	<u>195</u>	195
比較例2	18.0	1432	171	<u>20.0</u>	<u>1846</u>	<u>101</u>	213
比較例3	12.8	1078	145	<u>15.0</u>	<u>1574</u>	<u>175</u>	254
比較例4	13.7	1961	193	<u>17.7</u>	<u>1557</u>	<u>182</u>	289
比較例5	0.04	0.5	0.07	<u>0.07</u>	<u>0.9</u>	<u>0.01</u>	14
比較例6	0.05	1.0	0.01	<u>0.04</u>	<u>0.5</u>	<u>0.09</u>	6
比較例7	0.05	0.8	0.05	<u>0.07</u>	<u>0.7</u>	<u>0.09</u>	254
発明例38	0.08	0.6	0.06	0.08	0.9	0.3	55
発明例39	0.07	0.9	0.6	0.3	0.9	3.2	62
発明例40	3.4	0.8	0.9	0.4	92	26.0	66
発明例41	8.2	424	56.0	1.9	380	91.1	18
発明例42	8.8	473	56.0	5.0	300	54.3	64
比較例8	15.0	1081	157	<u>12.0</u>	<u>1005</u>	<u>103</u>	219

下線部は本発明の範囲外または好ましい製造条件の範囲外であることを示す。

[0102]

[表2E]

発明例 or 比較例	評価					製造条件				
	動摩擦係数		耐食性	塗装密着性		塗膜保持時間(秒)	保持温度(°C)	保持湿度(%)	最高到達板温(°C)	Co処理
	無塗油	塗油		1次	2次					
発明例1	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例2	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例3	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例4	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例5	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例6	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例7	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例8	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例9	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例10	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例11	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例12	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例13	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例14	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例15	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例16	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例17	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例18	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例19	3	1	3	4	4	2	25	80	80	無
発明例20	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例21	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例22	3	1	4	4	3	2	25	80	80	無
発明例23	3	1	4	4	4	2	25	80	60	無
発明例24	3	1	4	4	4	2	25	80	120	無
発明例25	3	1	3	4	4	2	25	80	150	無

下線部は本発明の範囲外または好ましい製造条件の範囲外であることを示す。

[0103]

[表2F]

発明例 or 比較例	評価					製造条件				
	動摩擦係数		耐食性	塗装 密着性		塗膜 保持 時間 (秒)	保持 温度 (°C)	保持 湿度 (%)	最高 到達 板温 (°C)	Co 処理
	無塗油	塗油		1次	2次					
発明例26	3	1	4	4	4	2	25	80	80	有
発明例27	3	1	4	4	4	10	25	80	80	無
発明例28	3	1	4	4	4	2	25	30	80	無
発明例29	3	1	4	4	4	2	25	50	80	無
発明例30	3	1	4	4	4	2	25	90	80	無
発明例31	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例32	3	1	3	4	4	2	25	80	80	有
発明例33	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例34	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例35	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例36	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
発明例37	3	1	4	4	4	2	25	80	80	無
比較例1	2	2	4	2	2	<u>0.1</u>	25	<u>10</u>	80	無
比較例2	2	2	4	1	2	2	25	<u>10</u>	80	無
比較例3	2	2	4	2	1	<u>0.1</u>	25	<u>20</u>	80	無
比較例4	2	2	4	2	2	2	25	<u>20</u>	80	無
比較例5	2	1	4	1	2	<u>0.1</u>	25	<u>100</u>	80	無
比較例6	2	1	4	1	2	2	25	<u>100</u>	80	無
比較例7	3	1	4	2	2	2	<u>5</u>	80	80	無
発明例38	3	1	4	3	3	2	10	80	80	無
発明例39	3	1	4	4	3	2	15	80	80	無
発明例40	3	1	4	4	3	2	20	80	80	無
発明例41	3	1	4	4	4	2	30	80	80	無
発明例42	3	1	4	4	4	2	35	80	80	無
比較例8	3	2	4	4	4	2	40	80	80	無

下線部は本発明の範囲外または好ましい製造条件の範囲外であることを示す。

産業上の利用可能性

[0104] 本発明によれば、従来のクロメート被膜と同程度の潤滑性を有し、かつ耐食性および塗装密着性に優れる被膜を備えた表面処理金属板を得ることができる。

符号の説明

[0105] 1…表面処理金属板、1 1…鋼板、1 2…めっき層、1 3…被膜。

請求の範囲

- [請求項1] 鋼板と、
前記鋼板上に形成された亜鉛を含むめっき層と、
前記めっき層上に形成された被膜と、を有し、
前記被膜は、有機珪素化合物、りん酸化合物及びふっ素化合物を含み、
前記被膜の表面の一辺 $1\ \mu\text{m}$ の矩形の領域における表面粗さを、算術平均高さ S_a 、最大高さ S_z 、二乗平均平方根粗さ S_q でそれぞれ表した場合に、
算術平均高さ S_a : $0.10 \sim 10.0\ \text{nm}$ 、最大高さ S_z : $1.0 \sim 1000\ \text{nm}$ 、及び二乗平均平方根粗さ S_q : $0.10 \sim 100\ \text{nm}$ のうち、1つ以上を満足することを特徴とする表面処理金属板。
- [請求項2] 前記被膜の表面の一辺 $5\ \mu\text{m}$ の矩形の領域における表面粗さを、算術平均高さ S_a 、最大高さ S_z 、二乗平均平方根粗さ S_q でそれぞれ表した場合に、
算術平均高さ S_a : $0.10 \sim 10.0\ \text{nm}$ 、最大高さ S_z : $1.0 \sim 1000\ \text{nm}$ 、及び二乗平均平方根粗さ S_q : $0.10 \sim 100\ \text{nm}$ のうち、1つ以上を満足することを特徴とする請求項1に記載の表面処理金属板。
- [請求項3] 前記被膜の表面の一辺 $1\ \mu\text{m}$ の矩形の領域内に、長径が $10\ \text{nm}$ 以上 $300\ \text{nm}$ 以下の粒状の有機珪素化合物を、1個以上 100 個以下含むことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の表面処理金属板。
- [請求項4] 前記めっき層の平均化学組成が、質量%で、
 Al : $4.0\% \text{超} \sim 25.0\% \text{未満}$ 、
 Mg : $1.0\% \text{超} \sim 12.5\% \text{未満}$ 、
 Sn : $0\% \sim 20\%$ 、
 Bi : $0\% \sim 5.0\% \text{未満}$ 、

I n : 0 % ~ 2 . 0 % 未 満、
C a : 0 % ~ 3 . 0 %、
Y : 0 % ~ 0 . 5 %、
L a : 0 % ~ 0 . 5 % 未 満、
C e : 0 % ~ 0 . 5 % 未 満、
S i : 0 % ~ 2 . 5 % 未 満、
C r : 0 % ~ 0 . 2 5 % 未 満、
T i : 0 % ~ 0 . 2 5 % 未 満、
N i : 0 % ~ 0 . 2 5 % 未 満、
C o : 0 % ~ 0 . 2 5 % 未 満、
V : 0 % ~ 0 . 2 5 % 未 満、
N b : 0 % ~ 0 . 2 5 % 未 満、
C u : 0 % ~ 0 . 2 5 % 未 満、
M n : 0 % ~ 0 . 2 5 % 未 満、
F e : 0 % ~ 5 . 0 %、
S r : 0 % ~ 0 . 5 % 未 満、
S b : 0 % ~ 0 . 5 % 未 満、
P b : 0 % ~ 0 . 5 % 未 満、
B : 0 % ~ 0 . 5 % 未 満 を 含 有 し、

残部がZ n 及び不純物である、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載の表面処理金属板。