

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3903743号

(P3903743)

(45) 発行日 平成19年4月11日(2007.4.11)

(24) 登録日 平成19年1月19日(2007.1.19)

(51) Int. Cl.

F I

C 2 3 C	22/08	(2006.01)	C 2 3 C	22/08
C 2 3 C	22/10	(2006.01)	C 2 3 C	22/10
C 2 3 C	22/23	(2006.01)	C 2 3 C	22/23
C 2 3 C	22/74	(2006.01)	C 2 3 C	22/74
C 2 3 C	22/78	(2006.01)	C 2 3 C	22/78

請求項の数 5 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-168819 (P2001-168819)
 (22) 出願日 平成13年6月4日(2001.6.4)
 (65) 公開番号 特開2002-53974 (P2002-53974A)
 (43) 公開日 平成14年2月19日(2002.2.19)
 審査請求日 平成15年7月10日(2003.7.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-166257 (P2000-166257)
 (32) 優先日 平成12年6月2日(2000.6.2)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000002118
 住友金属工業株式会社
 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
 (74) 代理人 100081352
 弁理士 広瀬 章一
 (72) 発明者 大杉 幸生
 茨城県鹿嶋市大字光3番地 住友金属工業
 株式会社鹿島製鉄所内
 (72) 発明者 川西 義博
 茨城県鹿嶋市大字光3番地 住友金属工業
 株式会社鹿島製鉄所内
 (72) 発明者 森川 雅博
 茨城県鹿嶋市大字光3番地 住友金属工業
 株式会社鹿島製鉄所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着性、加工性、溶接性に優れた亜鉛系めっき鋼板とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

亜鉛めっき鋼板または亜鉛合金めっき鋼板の表面に、めっきから溶出した亜鉛イオンを亜鉛供給源とする、P換算付着量5～500 mg/m²のリン酸亜鉛系皮膜を有し、このリン酸亜鉛系皮膜の最表層の元素組成が下記(1)式および(2)式を満たすZn/P原子比[Zn/P]とO/P原子比[O/P]とを与えることを特徴とする、加工性、接着性、溶接性に優れた亜鉛系めっき鋼板。

(1) $[Zn/P] + 1.0 \quad [O/P] \quad 3 \times [Zn/P] + 1.5$ (2) $0.5 \quad [Zn/P] \quad 2.8$

【請求項2】

亜鉛めっき鋼板または亜鉛系合金めっき鋼板の表面に、オルトリン酸およびポリリン酸から選んだ1種以上を主成分とし、縮合促進剤を液中のリンに対するモル比が0.03～3.0となる濃度で含有する、pH1～5の水溶液を塗布し、水洗せずに50～200の温度で焼付乾燥することを特徴とする、請求項1記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

【請求項3】

前記縮合促進剤が酸化剤である、請求項2記載の方法。

【請求項4】

亜鉛めっき鋼板または亜鉛系合金めっき鋼板の表面に、メタリン酸を主成分とするpH1～7の水溶液を塗布し、水洗せずに50～200の温度で焼付乾燥することを特徴とする、請求項1記載の亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

10

20

【請求項5】

前記水溶液の塗布前に、亜鉛めっき鋼板または亜鉛系合金めっき鋼板をアルカリ水溶液および/または酸水溶液で前処理する、請求項2ないし4のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、亜鉛めっき鋼板と亜鉛合金めっき鋼板（この両者を本発明では亜鉛系めっき鋼板と総称する）に対して、過酷なプレス成形にも耐える優れた加工性を確保でき、かつ接着性とスポット溶接性が低下しない無機潤滑皮膜を設けた表面処理鋼板およびその製造方法に関する。

10

【0002】

本発明に係る亜鉛系めっき鋼板は、接着強度の弱い接着剤（例えば、鋼板補強用シート接着剤、高防錆スポットシーラ用接着剤、高発泡性充填シール剤等のマッシュ型接着剤）を用いた接着でも安定した接着性を確保でき、極めて優れた接着性を示すことを特徴とする。

【0003】**【従来の技術】**

電気亜鉛めっき鋼板、熔融亜鉛めっき鋼板、合金化熔融亜鉛めっき鋼板、Zn-Ni合金電気めっき鋼板、Zn-Al合金熔融めっき鋼板等で代表される亜鉛系めっき鋼板は、その優れた耐食性から、自動車、家電、建材等に広く使用されており、今後もその需要はますます増大する傾向にある。

20

【0004】

この需要の増大に伴って、亜鉛系めっき鋼板には、耐食性以外の様々な性能が求められるようになってきている。例えば、自動車車体に使用する亜鉛系めっき鋼板には、プレス成形性に加え、組立てに必要なスポット溶接性や接着性が要求される。

【0005】

しかし、亜鉛系めっき鋼板は、軟質な亜鉛の存在により、めっき剥離や金型焼付きといった現象が起こり易いので、自動車車体のように高度のプレス成形性が要求される用途に対しては、加工性が十分ではないという問題があった。そのため、鋼板と金型の一方または両方に油を塗布して、両者の接触界面に油膜を介在させ、加工性を高めるという方法が通常は採られる。ところが、塗油では、加工性が厳しい条件下で金型と鋼板が接触する際に油膜切れを起こすことから、十分な成形性を確保することができない。

30

【0006】

このような背景から、例えば特開平3-183797号公報および特開平3-249180号公報には、Mn酸化物の皮膜、またはMn酸化物中にリン酸とMo、WもしくはVの酸化物を共存させた皮膜、からなる無機系潤滑皮膜を亜鉛系めっき鋼板表面に形成させて、めっき皮膜と金型との金属接触を防止することによりプレス成形性を高めることが提案されている。

【0007】

特許第2,819,427号には、亜鉛系めっき鋼板表面にアモルファス状のリン酸化物皮膜を1~500 mg/m²形成してプレス成形性を向上させ、化成処理性を確保することが開示されている。特許第2,691,797号と特許第2,826,902号には、凝着防止機能を有する金属酸化物皮膜とコロガリ潤滑機能有するPまたはBの酸化物皮膜を共存させた被覆を形成した、プレス成形性と化成処理性に優れた亜鉛系めっき鋼板が提案されている。

40

【0008】

以上の特許公報に記載されている従来の無機潤滑皮膜はいずれも、亜鉛系めっき鋼板の加工性の向上と、さらには化成処理性の確保を目指したものであり、接着剤による接着性については何ら検討されていない。

【0009】**【発明が解決しようとする課題】**

自動車車体用途にとって、亜鉛系めっき鋼板の加工性の向上は非常に重要ではあるが、自

50

自動車車体の組立には、溶接に加えて、多種多様の接着剤が使用されるようになってきており、自動車車体用として採用されている鋼板と同様に、あらゆる接着剤に対して適用できる広い接着剤適合性が求められる。

【0010】

自動車車体用に使われる接着剤には、大きく分けて2種類の接着剤がある。即ち、構造用接着剤、防錆シーラントのような比較的接着強度の高い車体用接着剤と、パネルの補強や溶接部の防錆性の向上を目的とした比較的接着強度の弱いマスチック型接着剤とである。

【0011】

一般に、前述したような従来の無機潤滑皮膜は、接着剤との適合性が極めて悪く、このような無機潤滑処理を施した亜鉛系めっき鋼板を自動車車体用鋼板として適用する際には、接着性の確保が大きな問題となっていた。 10

【0012】

かかる接着性の改善を目的として、例えば特開平8-296058号公報には、無機潤滑処理の前に、その前処理としてアルカリ脱脂等でめっき表面を活性化し、無機潤滑皮膜とめっき層との密着性を向上させて、接着剤適合性を確保することが提案されている。

【0013】

しかし、この活性化処理でも、接着強度の高い車体用接着剤に対しては接着性の改善効果が期待できるが、接着強度の弱い接着剤、特に合成ゴムを主成分としたマスチック型接着剤においては、十分な接着強度を確保できず、接着剤適合性を十分に改善できたとはいえない。 20

【0014】

自動車車体における接着剤の適用方法として、比較的焼き付け温度が低い状態で仮止めした後、塗装後の焼き付けで接着剤を十分に硬化させ、接着強度を確保するという2段階焼き付けを行うことがあるが、この仮止め段階のプレキユア状態（接着剤が十分に硬化しておらず、接着強度が弱い状態）で、従来の無機潤滑処理亜鉛系めっき鋼板では、その後の取り扱いに耐える十分な接着強度を確保できない。

【0015】

また、接着強度は、一般的に実施されている剪断引張りのような、接着剤に局所的な応力集中が起こりにくい試験方法では、十分に高い接着強度を示しても、T型接着して剥離試験を行う、接着剤に局所的応力集中がかかりやすい試験方法では、接着強度が極端に低下し、自動車車体の適用部位によっては接着強度を十分に確保できない。 30

【0016】

本発明は、以上に述べた亜鉛系めっき鋼板の従来の無機潤滑処理技術の問題点が解消され、マスチック型を含む多様な接着剤で接着した場合に高い接着強度を確保でき、プレキユア状態でも十分な接着強度を示し、かつT型の剥離試験でも高い接着強度を示すと同時に、加工性や溶接性も十分な、無機潤滑処理を施した亜鉛系めっき鋼板を提供するものである。

【0017】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、亜鉛系めっき鋼板の無機潤滑処理の検討にあたって、従来の無機潤滑皮膜がもつ極めて優れた加工性を損なうことなく、その問題点であった接着性の改善について検討を行った。 40

【0018】

具体的には、マスチック型接着剤、プレキユア状態、T型接着といった接着強度の確保が厳しい接着条件下において、従来の車体用鋼板と同等の接着強度を確保することができるように接着剤適合性を改善することを目指して、亜鉛系めっき鋼板をリン酸水溶液で処理することにより形成される無機潤滑皮膜が接着性に与える影響を種々検討した。

【0019】

その結果、この種の無機潤滑皮膜を有する亜鉛系めっき鋼板の接着・剥離試験では、無機 50

潤滑皮膜 / 接着剤の界面で剥離が起こっており、この剥離が起こりにくくなるように皮膜組成を制御することにより、加工性や溶接性に加えて、極めて優れた接着性が確保できるという新知見を見出した。

【 0 0 2 0 】

リン酸は、オルトリン酸 (H_3PO_4) から、脱水縮合を受けると、直鎖状に高分子化 (巨大分子化) したピロリン酸 (二リン酸)、トリポリリン酸 (三リン酸) 等のポリリン酸 ($H_{n+4}P_{n+2}O_{3n+7}$) になり、さらに脱水縮合が進むと、三次元的に架橋して高分子化したメタリン酸 ($H_nP_nO_{3n}$) を構成単位とするウルトラリン酸にまで、結合状態が大きく変化するという性質を有する。

【 0 0 2 1 】

本発明者らは、脱水縮合の程度が異なる各種のリン酸水溶液で各種の亜鉛系めっき鋼板を処理し、接着性について調査した。その結果、処理に使用するリン酸の脱水縮合の程度によって形成される無機潤滑皮膜の接着性が大きく変化し、オルトリン酸処理では接着性が不十分であるが、ピロリン酸、トリポリリン酸、メタリン酸の順で接着性が向上し、特にメタリン酸による処理で形成された皮膜が極めて接着性にすぐれていた。

【 0 0 2 2 】

メタリン酸処理により形成された無機潤滑皮膜が極めて優れた接着性を有する理由は、完全に解明されたわけではないが、以下の機構によるものではないかと推測される。

【 0 0 2 3 】

亜鉛系めっき鋼板をオルトリン酸の水溶液で処理すると、リン酸のエッチング作用によってめっき中の亜鉛が溶解し $[Zn - Zn^{2+} + 2e^-]$ 、生成した亜鉛イオンとリン酸イオンが反応する $[3Zn^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Zn_3(PO_4)_2]$ ことにより、めっき表面にオルトリン酸亜鉛の皮膜が形成される。このオルトリン酸亜鉛は、100 以下の温度では、4 水塩のホパイト $[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ 結晶として析出する。このホパイト結晶は針状結晶であるので、ホパイトからなる無機潤滑皮膜が生成すると、皮膜の表面が荒れており、加工時の摺動性が低下して、加工性を劣化させる。また、ホパイト付着量が多いと、これが絶縁物であるため、スポット溶接等の抵抗溶接性も劣化する。

【 0 0 2 4 】

さらに、結晶水を含むホパイトの皮膜がアルカリ性の接着剤と接触すると、アルカリ領域で溶解しやすいホパイト結晶の溶解を生じて、接着剤との界面のホパイト結晶が脆弱になり、この部分から接着剤との剥離を生じることになる。

【 0 0 2 5 】

また、リン酸、特に pH が非常に低いオルトリン酸で亜鉛系めっき鋼板を処理すると、前述しためっき層のエッチングにより溶解した亜鉛 (Zn^{2+}) が過剰になり、ホパイト生成で消費される以上に亜鉛が溶解して、消費しきれずに残った溶解亜鉛イオンが皮膜乾燥時に酸化亜鉛および / または水酸化亜鉛として析出するため、無機潤滑皮膜 (ホパイト皮膜) の上にこの酸化亜鉛および / または水酸化亜鉛の脆弱な層が形成されることも、接着性の劣化要因になる。

【 0 0 2 6 】

一方、脱水縮合反応を経て高分子化されたポリリン酸やメタリン酸が、そのめっきエッチング作用により生成した亜鉛イオンと反応して生成する、ポリリン酸亜鉛やメタリン酸亜鉛からなる無機潤滑皮膜は、耐アルカリ性に優れる上、エッチングにより一旦溶解した過剰の溶解亜鉛も、脱水縮合中に効果的に皮膜中に取り込まれる結果、無機潤滑皮膜と接着剤との界面に亜鉛の酸化物または水酸化物の脆弱な層が形成されることがない。そのため、非常に優れた接着性が発現されるものと推測される。

【 0 0 2 7 】

また、高分子化されたメタリン酸亜鉛が少なくとも部分的に生成している皮膜にすると、従来のホパイト主体のリン酸亜鉛皮膜に比較して、より少ない P 付着量でも加工性が向上する。この理由は、前述のように、リン酸塩の高分子化が進行していくに従い、従来のホパイトを主体としたリン酸亜鉛皮膜に比較し、より緻密で強固な硬い皮膜に改質されるた

10

20

30

40

50

めであると考えられる。高分子化が進んで最終的にメタリン酸亜鉛の皮膜になると、極めて緻密で強固な硬質の皮膜が形成される結果、プレス成形時の金型とめっき層との金属接触による焼付きがより効果的に防止されることになる。

【0028】

このように、リン酸亜鉛からなる無機潤滑皮膜では、リン酸塩の部分的な高分子化の進行状態によってその皮膜性能が大きく変化し、接着性と加工性の向上のためには、ポリリン酸亜鉛からメタリン酸亜鉛までの高分子化されたリン酸亜鉛皮膜とする必要があり、中でも最も高分子化された状態であるメタリン酸亜鉛を皮膜中に極力多く生成させることが有利であるという結論に達した。但し、皮膜全体をこのようにする必要はなく、後述するように、無機潤滑皮膜の最表層にメタリン酸亜鉛が少なくとも部分的に生成していればよい

10

【0029】

オルトリン酸とポリリン酸やメタリン酸とでは、Pに対するZnおよびOの原子比が異なることから、皮膜中のZn/P原子比とO/P原子比により皮膜中のオルトリン酸、ポリリン酸、メタリン酸の割合を判定することができる。本発明では皮膜の最表層が少なくとも部分的にメタリン酸化していればよいのであるから、慣用の表面分析手段による皮膜最表層の元素分析結果からZn/P原子比とO/P原子比を求め、それらの値がメタリン酸の生成を意味する一定範囲内に入っていればよい。

【0030】

メタリン酸亜鉛の皮膜は、亜鉛系めっき鋼板をメタリン酸の水溶液で処理することによって形成することができ、この方法では全体がメタリン酸亜鉛からなる無機潤滑皮膜が形成される。しかし、メタリン酸は非常に粘稠である上、液安定性が悪く、長期保存によりオリトリン酸やポリリン酸に分解してしまうので、使いにくいことがある。

20

【0031】

別の方法として、オルトリン酸やポリリン酸といった、より脱水縮合度の低いリン酸水溶液を処理に使用し、処理液に酸化剤等の縮合促進剤を含有させておき、皮膜形成時に脱水縮合反応を促進させて皮膜中のリン酸部分をその表面側から高分子化することにより、少なくとも皮膜最表層が少なくとも部分的にメタリン酸亜鉛化している無機潤滑皮膜を形成することができる。この方法の方が、塗布液の安定性に優れ、皮膜形成はより容易である

30

【0032】

本発明は以上の知見に基づいて完成したものであり、下記の亜鉛系めっき鋼板およびその製造方法である。

(1) 亜鉛めっき鋼板または亜鉛合金めっき鋼板の表面に、最表層の元素組成が下記 1 式および 2 式を満たすZn/P原子比 $[Zn/P]$ とO/P原子比 $[O/P]$ とを与える、P換算付着量 $5 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ のリン酸亜鉛系皮膜を有することを特徴とする、加工性、接着性、溶接性に優れた亜鉛系めっき鋼板：

$$\begin{array}{l} 1 \quad [Zn/P] + 1.0 \quad [O/P] \quad 3 \times [Zn/P] + 1.5 \\ 2 \quad 0.5 \quad [Zn/P] \quad 2.8. \end{array}$$

【0033】

ここで、最表層とは、後で詳述するように、本発明においては、XPS (X線光電子分光法) で分析可能な、皮膜の表面から深さ60 μmまでを意味する。即ち、上式における $[O/P]$ および $[Zn/P]$ の値は、XPSにより求めた最表層の元素組成から算出される。

40

【0034】

(2) 亜鉛めっき鋼板または亜鉛系合金めっき鋼板の表面に、オルトリン酸およびポリリン酸から選んだ1種以上を主成分とし、縮合促進剤を液中のリンに対するモル比が0.03~3.0となる濃度で含有するpH1~5の水溶液を塗布し、水洗せずに50~200℃の温度で焼付乾燥して、P換算付着量 $5 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ のリン酸亜鉛系皮膜を形成することを特徴とする、上記亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

【0035】

50

(3)亜鉛めっき鋼板または亜鉛系合金めっき鋼板の表面に、メタリン酸を主成分とする pH 1 ~ 7 の水溶液を塗布し、水洗せずに 50 ~ 200 の温度で焼付乾燥して、P 換算付着量 5 ~ 500 mg/m² のリン酸亜鉛系皮膜を形成することを特徴とする、加工性、接着性、溶接性に優れた亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

【0036】

【発明の実施の形態】

本発明で対象とする亜鉛系めっき鋼板とは、溶融めっき法、電気めっき法、蒸着めっき法、溶射法等を含む各種方法で亜鉛含有めっき層を形成した鋼板を意味する。めっきは片面めっきと両面めっきのいずれでもよい。めっき目付量は特に制限されないが、通常は片面当たり 10 ~ 90 g/m² の範囲である。

10

【0037】

めっき組成も、亜鉛を含有していれば特に制限されず、純 Zn めっき、Zn と Fe、Al、Ni、Co 等を含む 1 種もしくは 2 種以上の元素との Zn 合金めっき、さらにはこれらのめっきに SiO₂、炭素等の微粒子を析出させた析出めっきなどを含む。55% Al - Zn 溶融めっき鋼板のように、Zn が少量元素であるめっきであってもよい。また、めっき層は 1 層に限られない。2 層以上のめっき皮膜を有したり、厚み方向に組成が連続的に変化するめっき皮膜とすることも可能であるが、その場合にはめっき表面が亜鉛を含有するめっきになっている必要がある。

【0038】

代表的な亜鉛系めっき鋼板としては、電気亜鉛めっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、電気 Zn - Ni 合金めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板、溶融 Zn - Al 合金面鋼板などが挙げられる。このうち、自動車車体用としてよく使用されているのは、電気亜鉛めっき鋼板、電気 Zn - Ni 合金めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板である。

20

【0039】

本発明では、少なくとも最表層の一部がメタリン酸にまで高分子化したリン酸亜鉛からなる無機潤滑皮膜を形成して、溶接性を劣化させずに、加工性に加え、多様な接着剤による接着性や接着剤適合性を著しく改善する。

【0040】

この無機潤滑皮膜の付着量は、P 量として 5 ~ 500 mg/m² の範囲とする。この付着量が 5 mg/m² 未満であると、潤滑効果を発現するには皮膜が薄すぎ、加工性が劣化する。この付着量が 500 mg/m² を越えると、潤滑皮膜が厚すぎ、接着試験において潤滑皮膜内で凝集破壊が生じやすくなり、接着性が低下する。また、絶縁皮膜であるリン酸亜鉛皮膜が厚くなりすぎると、溶接性も低下する。良好な加工性、接着性、溶接性を確保するには、本発明の無機潤滑皮膜の付着量は、P 量として 20 ~ 300 mg/m² の範囲が好適であり、より好ましくは 50 ~ 200 mg/m² である。

30

【0041】

上記の無機潤滑皮膜は、少なくとも最表層の一部がメタリン酸亜鉛化したリン酸亜鉛からなる皮膜である。脱水縮合による高分子化によって少なくとも部分的にメタリン酸化したリン酸亜鉛皮膜では、オルトリン酸亜鉛はほぼ完全に消失しており、皮膜はメタリン酸亜鉛にポリリン酸亜鉛（ピロリン酸亜鉛、トリポリリン酸亜鉛等）が共存した状態となる。

40

【0042】

本発明においては、形成した無機潤滑皮膜の最表層が少なくとも部分的にメタリン酸亜鉛化している組成になっていることを、表面分析から求めた Zn / P 原子比 [Zn / P] および O / P 原子比 [O / P] に基づいて決定する。即ち、これらの原子比が、次の 1 式と 2 式を満足していれば、皮膜最表層が上記組成になっている：

$$1 \quad [Zn / P] + 1.0 \quad [O / P] \quad 3 \times [Zn / P] + 1.5$$

$$2 \quad 0.5 \quad [Zn / P] \quad 2.8.$$

【0043】

1 式は、皮膜が、オルトリン酸からメタリン酸までを含むリン酸亜鉛に対して酸素が過剰に存在していないことを規定し、皮膜の最表層に酸化亜鉛や水酸化亜鉛等（以下、亜

50

鉛酸化物と総称する)が実質的に存在していないことを意味する式である。即ち、皮膜最表層では、Znとリン酸はすべてリン酸亜鉛系化合物として皮膜中に固定され、ZnとPが他の形では存在していないので、亜鉛酸化物が皮膜の最表層に存在することはない。

【0044】

2式は、リン酸の高分子化の程度を規定する式であり、本発明のリン酸亜鉛皮膜がオルトリン酸塩を主成分とするものではないことを意味している。

本発明者らは、最表層が完全にリン酸亜鉛(ホパイト結晶)になっている、ボンデライト処理した各種電気亜鉛めっき鋼板について、 $[Zn/P]$ と $[O/P]$ の値を測定した結果、 $[Zn/P]$ は3.0~3.5の範囲、 $[O/P]$ は8~12の範囲であった。この結果から、 $[Zn/P]$ が3.0より小さくなって、0.5に近づくほど、リン酸の縮合が進行し、メタリン酸亜鉛の生成割合の増大を示すことがわかる。ボンデライト処理亜鉛めっき鋼板の $[Zn/P]$ の値が、ホパイトにおける化学量論値である1.5に一致しない理由は不明であるが、最表層では、残存している亜鉛酸化物の影響により相対的にZn量が多くなっているものと考えられる。また、通常のリン酸亜鉛結晶は、化学量論比より過剰のZnがボンデライト結晶中に取り込まれていることと、皮膜の緻密さの点から、亜鉛系めっき鋼板に形成したリン酸亜鉛皮膜では、最表層でも下地めっきからのZnが検出されることが考えられる。

【0045】

1式に関して、 $[O/P] < [Zn/P] + 1.0$ になると、相対的にリン酸量が多く、反応により析出したリン酸亜鉛結晶以外のリン酸が残り、乾燥ができないか、またはリン酸過剰の脆弱なリン酸亜鉛粉末が鋼板表面に残り、加工性、接着性が著しく低下する。 $[O/P] > 3 \times [Zn/P] + 1.5$ では、相対的にZn、Oが多く、望ましくないオルトリン酸亜鉛や、過剰のめっきエッチングにより生成した亜鉛酸化物が表面に存在するため、接着性が著しく劣化する。また、このような皮膜は、皮膜自体の強度が低下して、著しい針状のホパイト結晶が生成することもあり、加工性が低下するとともに、皮膜の抵抗が増大して、溶接性が劣化するという問題もある。

【0046】

このように1式を満たす、Znとリン酸がすべてリン酸亜鉛になっている皮膜とした上で、良好な接着性を確保するため、2式に規定するように、 Zn/P 原子比を0.5~2.8の範囲にする。 $[Zn/P]$ が0.5未満の皮膜は、リン酸と亜鉛の析出反応が正常に行われておらず、リン酸結晶がそのまま析出したような形態になるので、前述のように、乾燥が非常に困難である上、脆弱なリン酸亜鉛粉末が鋼板表面に残存した形態になるので、接着性、加工性が確保できない。この皮膜は、リン酸濃度が非常に低く、皮膜の付着量が少ない場合にも現れるが、十分な加工性が確保できない。このような場合はいずれも、無機潤滑皮膜として機能しうる強固な皮膜が形成されているとは言えない。

【0047】

一方、 $[Zn/P]$ が2.8超では、接着性に対して非常に優れた適合性を有するメタリン酸亜鉛が少なくとも一部生成した皮膜が形成しておらず、接着性に劣るオルトリン酸亜鉛が多量に存在する皮膜となる。オルトリン酸亜鉛の生成が増えるに伴い、皮膜の強度が低下し、加工性も劣化する傾向が認められる。

【0048】

本発明では、上述したように、リン酸亜鉛系の無機潤滑皮膜を上記1および2式を満たす、少なくとも一部分がメタリン酸塩化した皮膜とすることにより、接着性や加工性を改善する。この皮膜の接着試験では、潤滑皮膜と接着剤との界面で剥離が発生していることから、接着剤との界面近傍である潤滑皮膜の最表層が少なくとも部分的に緻密で強固なメタリン酸化した組成になっていると、加工性も改善される。即ち、皮膜全体をメタリン酸化する必要はなく、その最表層をメタリン酸亜鉛が少なくとも一部生成した組成にして、皮膜の厚さ方向に組成(Zn/P 原子比や O/P 原子比)が変動しても、本発明で意図する接着性、加工性の改善は十分に確保できる。

【0049】

このように、無機潤滑皮膜の最表層がメタリン酸亜鉛($[Zn(PO_3)_2]_n$)となっていること

10

20

30

40

50

が最良であり、皮膜の最表層が化学量論的にメタリン酸の組成比である $[Zn/P] = 0.5$ 、 $[O/P] = 3$ に可及的に近いことが好ましい。ただし、 $[Zn/P]$ については、前述したように、XPSによる測定で求めた値は化学量論値より大きくなるので、実際は $0.7 \sim 1.8$ の範囲が好ましい。

【0050】

かかる皮膜構造の判定は、固体表面の元素分析が可能なXPSにより皮膜最表層の元素分析を行い、上記組成比を求めることにより行う。XPSでは各元素の結合エネルギーにおけるXPS強度を測定し、その強度から各元素が表面に存在している量を元素存在比率として算出する。この元素分析値からZn/P原子比とO/P原子比を求め、上記1式と2式を満たしていればよい。なお、皮膜は結晶質と非晶質のいずれでもよく、両者が混在していてもよい。

10

【0051】

本発明において、皮膜の最表層とはXPSで分析可能な表面から深さ60 nmまでを意味する。XPS分析で60 nmの深さまでスパッタを行い、その際のZn/Pの原子比とO/Pの原子比を、皮膜最表層のZn/P原子比、O/P原子比とする。

【0052】

本発明で無機潤滑皮膜として利用するリン酸亜鉛系皮膜は、加工性の改善のために、他の金属塩（例、金属石鹸）、コロイド粒子（例、コロイダルシリカ）を皮膜中に取り込むこともできる。ただし、その量は合計でリン酸亜鉛より多くならないようにする。他の金属塩は、不溶性のものが好ましい。水またはリン酸水溶液に可溶性であると、皮膜形成中にリン酸イオンと反応し、2式のZn/P原子比がメタリン酸化の程度を正確に反映しなくなる。

20

【0053】

本発明の少なくとも最表層の一部がメタリン酸亜鉛化している無機潤滑皮膜の形成方法は特に制限されず、最表層の組成が1式と2式を満たす皮膜が形成できる任意の方法で亜鉛系めっき鋼板を表面処理することができる。処理方式としては、廃液処理、設備、コスト等の面から塗布型処理が好ましい。

【0054】

上記の無機潤滑皮膜は、メタリン酸を含有する水溶液で亜鉛系めっき鋼板を処理することにより形成することができる。メタリン酸は無色ガラス状の固体であるが、水に易溶性であり、水溶液状態でもしばらくはメタリン酸の構造を保持する。メタリン酸水溶液からなる処理液で亜鉛系めっき鋼板を処理（例、塗布）した後、焼付・乾燥して水分を除去すると、亜鉛系めっき鋼板の表面に、実質的にメタリン酸亜鉛からなる無機潤滑皮膜を形成することができる。しかし、メタリン酸水溶液は、水溶液状態で放置しておく、加水分解を受けて次第にオルトリン酸に変化するので、処理液の寿命が短いという問題がある。

30

【0055】

そこで、メタリン酸の代わりに、オルトリン酸およびポリリン酸（ピロリン酸、トリポリリン酸等）の1種以上を用いて、メタリン酸亜鉛が少なくとも一部生成している無機潤滑皮膜を形成することができる。この方法では、処理液寿命が長い。

【0056】

オルトリン酸および/またはポリリン酸を使用する場合、脱水縮合によるメタリン酸化（高分子化）を進めるため、処理液中に縮合促進剤を共存させることが好ましい。縮合促進剤は、オルトリン酸やポリリン酸の脱水縮合反応による高分子化を促進できる任意の物質でよいが、代表的には酸化剤である。使用できる酸化剤としては、無機過酸化物、硝酸、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、およびそれらの塩を挙げることができる。

40

【0057】

無機過酸化物としては、ペルオキシ酸もしくはその塩、ならびに過酸化水素等が使用できる。ペルオキシ酸の例は、ペルオキシ硫酸、ペルオキシ硼酸、ペルオキシ炭酸、ペルオキシリン酸などである。潤滑皮膜中に不純物として他の元素が入ることは、性能上好ましくない場合があるので、反応生成物が不純物とならないものが好ましい。例えば、分解して

50

も皮膜中に構成元素としてそのまま取り込まれるペルオキシリン酸や、酸化還元反応で水と酸素に分解される過酸化水素が好ましい。

【0058】

同様の観点から、硝酸や硝酸亜鉛の使用も好ましい。硝酸は、脱水縮合中の酸化還元反応により二酸化窒素と酸素に分解し、ガス化して皮膜中に残らない。硝酸亜鉛の場合、硝酸イオンは硝酸と同様にガス化し、亜鉛イオンは潤滑皮膜中に構成元素として取り込まれる。

【0059】

過マンガン酸塩や重クロム酸塩は、反応生成物が潤滑皮膜中に金属塩として残存する。しかし、過マンガン酸カリウム等の過マンガン酸塩はリン酸皮膜の強化による加工性の向上が可能であり、重クロム酸カリウム等の重クロム酸塩は防錆性の向上が可能である。即ち、これらの酸化剤は、接着性以外の性能向上が期待できるため、最表層のZn/P原子比とO/P原子比を本発明で規定する範囲に確保できる限り、使用することができる。

10

【0060】

酸化剤（または他の縮合促進剤）の添加量は、使用するリン酸がオルトリン酸かポリリン酸かによって異なるが、一般には液中のリン（P）に対する酸化剤のモル比が0.03~3.0、好ましくは0.08~2.0となる量である。酸化剤の添加量が少なすぎると、リン酸化合物の脱水縮合反応による高分子化が不十分で、最表層にメタリン酸化合物が形成されないため、Zn/P原子比が上昇する。酸化剤の添加量が多すぎると、脱水縮合反応による高分子化が促進され、メタリン酸化が進行するが、過剰の酸化剤が皮膜中に残ることになる。残存する酸化剤は、めっきのエッチング反応を促進させるため、過剰のZn²⁺が生成し、それが表面亜鉛酸化物として残るために、O/P原子比を上昇させるとともに、Zn/P原子比も上昇させ、接着性を劣化させるといふ問題がある。

20

【0061】

リン酸水溶液として、メタリン酸とオルトリン酸および/もしくはポリリン酸との混合水溶液を用いることも、もちろん可能である。その場合には、酸化剤等の縮合促進剤は添加しなくてもよい。

【0062】

オルトリン酸および/またはポリリン酸の水溶液を使用する場合、処理液pHは1~5の範囲、好ましくは1.5~3.5の範囲とする。処理液pHが高すぎると、めっき皮膜中のエッチング反応が生じにくく、皮膜中に効果的にZnが取り込まれず、皮膜形成が起こりにくくなる。また、縮合促進剤によるオルトリン酸やポリリン酸のメタリン酸への脱水縮合促進反応が進まなくなる。その結果、一方、処理液pHが低すぎると、エッチング反応が進みすぎ、めっき層の溶出が激しくなる。その結果、リン酸亜鉛を形成する以上に過剰のZnが皮膜中に取り込まれ、亜鉛酸化物が表層に残るため、2式を満たす皮膜が形成できなくなる。

30

【0063】

メタリン酸をリン酸水溶液として使用し、縮合促進剤が必要ない場合は、縮合促進反応のために低pHを維持する必要がなく、処理液pHは、めっき皮膜中のZnのエッチングが起こり、皮膜中にZnが取り込まれるだけでよい。この場合の処理液pHは1~7、好ましくは1~5の範囲である。

40

【0064】

必要に応じて、潤滑処理皮膜形成前の汚れの除去、あるいは潤滑皮膜形成時にZnを効果的に皮膜に取り込ませるためのエッチング促進を目的として、フッ酸等のエッチング剤を添加したり、処理液を加温することも可能である。処理液を加温する場合、処理液温度を70以下に保持することが好ましい。処理液温度が高すぎると、エッチングが過剰になるため、表面に亜鉛酸化物が残り易く、O/P原子比が上昇して、安定した接着性の確保が困難になる。また、処理液の蒸発量が多くなり、リン酸液の濃縮、酸化剤の分解等により、処理液組成を安定に保持することも困難になる。

【0065】

50

さらに、リン酸亜鉛皮膜の形成を促進するため、処理液中にZnを添加することも可能である。その場合には、可溶性の第一オルトリン酸亜鉛として、または縮合促進剤もかねて硝酸亜鉛として、Znを添加することが考えられる。

【0066】

処理液pHは、リン酸水溶液に、必要に応じてpH調製剤としてアルカリを添加することにより調整する。アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム等の無機アルカリと、アミン等の有機塩基のいずれでもよい。

【0067】

処理液中のリン酸濃度は、皮膜の付着量を左右する。好ましいリン酸濃度は、処理液中のPとしてのモル濃度で0.05~3.0 mol/lの範囲である。付着量はリン酸濃度と塗布量によって容易に制御することができる。

10

【0068】

上記処理液を亜鉛系めっき鋼板に塗布し、水洗しないで、50~200 に加熱して皮膜の焼付乾燥を行う。この焼付乾燥中に、塗布された処理液とめっきとの反応で、めっき皮膜の亜鉛の一部が溶解し、リン酸イオンと化合してリン酸亜鉛になると共に、リン酸がオルトリン酸および/またはポリリン酸である場合には、脱水縮合による高分子化(メタリン酸化)も進行し、緻密なメタリン酸亜鉛が少なくとも一部に生成した皮膜になる。

【0069】

焼付乾燥は、高分子化したリン酸亜鉛皮膜中に残存する結晶水や皮膜表面の亜鉛酸化物が消失するように行う。それにより、皮膜の接着性が格段に向上する。加熱温度が50 より低いと、脱水縮合反応が進行しにくく、高分子化したリン酸亜鉛皮膜を形成させることが非常に困難になり、実際的ではない非常な長時間を要するようになる。一方、加熱温度が200 を超えると、高分子化の効率はそれ以上は向上せず、逆に表面の酸化が進みすぎて、最表層に亜鉛酸化物が生成し、最表層のO/Zn比が増加し、接着性の低下を招く。好ましい加熱温度は70~150 である。

20

【0070】

このように、水洗しない塗布型処理方法を用いるため、従来技術にみられるような、処理液によりめっき皮膜を溶解させ、その反応により皮膜を形成させ、その後で未反応物を水洗で除去する反応型処理に比べ、水洗工程を省略できる利点に加え、処理液の汚染を考慮せずすむ点でも有利である。

30

【0071】

処理液の塗布方法は、処理液を均一にめっき鋼板に塗布できればよく、浸漬、スプレー、ロールコーター等の方法が可能である。処理液温度は、特に限定されるものではないが、前述のように、皮膜形成を促進する目的でめっき皮膜からのZnのエッチングを促進する観点から、処理液温度を高めることが好ましい。皮膜形成反応の均一性を確保するには、液温を一定温度に保持することが好ましい。また、蒸発による濃縮や液中の縮合促進剤の分解抑制による処理液組成の不安定化を避けるには、処理液の温度を高くしすぎることは好ましくない。

【0072】

以上を考慮して、処理液温度は30 以上、70 以下が好ましい。メタリン酸を含有する処理液でも、めっき皮膜からのエッチング促進を行うために、処理液を加温して30~70 の範囲の一定温度に保持することが好ましい。

40

【0073】

亜鉛系めっき鋼板が両面めっきの場合には、両面とも処理液を塗布することが好ましいが、片面のみを処理することも可能である。

上記処理液を塗布する前に、亜鉛系めっき鋼板をアルカリ水溶液、酸水溶液またはその両者を用いて前処理してもよい。この前処理により、めっき表面の汚れ、不純物成分を除去することができる上、表面がエッチングされて活性化し、Znの溶解および溶解Znとリン酸との反応によるメタリン酸亜鉛主体の皮膜形成が促進される。こうして皮膜のメタリン酸塩化が促進されると、前処理なしの場合より接着性や加工性も改善されることがある。

50

【0074】

アルカリ水溶液は、水に溶解してアルカリ性（塩基性）を示す任意の化合物の水溶液でよい。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム（アンモニア）等の無機アルカリと、有機アミンのいずれも使用することができる。液温は特に限定しないが、処理時間を短縮するためには40～70 の範囲が望ましい。水溶液のpHは、めっき表面がエッチングされる程度のアルカリ性を示せばよく、9以上が望ましい。

【0075】

酸水溶液は、水に溶解して酸性を示す任意の化合物の水溶液でよい。例えば、硫酸、塩酸等の無機酸と、クエン酸、酢酸等の有機酸のいずれも使用することができる。また、Zn、Feなどを含有する酸性の電気めっき液を用いることもできる。液温は特に限定しないが、処理時間を短縮するためには40～70 の範囲が望ましい。水溶液のpHは、めっき表面がエッチングされる程度の酸性を示せばよく、5以下が望ましい。

【0076】

アルカリ水溶液および/または酸水溶液による前処理は、浸漬により行うことが経済的かつ簡便であるが、スプレー、ロール塗布等の他の方法で実施することもできる。処理時間は、水溶液の液温によっても異なるが、酸水溶液とアルカリ水溶液のいずれであっても、液温40～70 の場合で、1～10秒程度が好ましい。1秒より短いと、エッチングが不足し、前処理の効果が十分に現れない。10秒を越えると、亜鉛めっきめっき皮膜のエッチングが過大になり、浸漬の場合には水溶液がすぐに劣化して、エッチング効果が失われる。

【0077】

この前処理を行う前に、亜鉛系めっき鋼板を水洗した方が好ましい。水洗しないと、浸漬により前処理した場合に、浸漬時に溶解しためっき表面の付着物が再び表面に付着し、リン酸亜鉛系皮膜の形成を阻害するばかりか、付着物がムラや模様を形成して製品外観を損ねることもある。アルカリ水溶液および/または酸水溶液で前処理した後も水洗することが好ましい。また、このような前処理を行わずに直接リン酸水溶液で処理する場合にも、処理前に亜鉛系めっき鋼板を水洗してもよい。

【0078】

本発明の方法により製造された、リン酸亜鉛系無機潤滑皮膜を有する亜鉛系めっき鋼板は、亜鉛系めっき鋼板の良好な溶接性、接着性、化成処理性を保持したまま、著しく改善されたプレス成形性を有し、カジリやパウダリングを発生させずに苛酷なプレス成形を行うことができる。そのため、プレス成形が多用される自動車用に特に適しているが、家電や建材にももちろん使用できる。

【0079】

また、接着性に関して、例えば自動車用には、構造用接着剤、防錆シーラントのような比較的接着強度の高い接着剤と、パネルの補強や溶接部の防錆性の向上を目的とした比較的接着強度の弱いマスチック型接着剤の両方が使われているが、本発明の無機潤滑皮膜は接着剤適合性に優れているため、いずれの種類の接着剤でも良好な接着結果を得ることができる。また、改善された接着性を示すため、仮止め（プレキユア）段階やT型接着でも十分な接着力を確保できる。

【0080】

【実施例】

以下の実施例において、%は特に指定しない限り、質量%である。また、リン酸の濃度は、Pとしてのモル濃度(mol/l)である。

【0081】

(実施例1)

本実施例では、亜鉛系めっき鋼板の表面に、本発明の方法に従って、オルトリン酸またはポリリン酸と酸化剤を含有するリン酸処理液を用いた処理により無機潤滑皮膜を形成する例について示す。

【0082】

板厚0.80 mm の極低炭素IF鋼を被めっき素材とする、下記の両面亜鉛系めっき鋼板（目

10

20

30

40

50

付量は片面当たり) を処理に用いた。

亜鉛系めっき鋼板

記号	めっき種	目付量
E G	電気亜鉛めっき鋼板	40 g/m ²
S Z	電気Zn - 13%Ni合金めっき鋼板	30 g/m ²
G A	合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (Fe:10%)	55 g/m ² 。

【 0 0 8 3 】

これらの亜鉛系めっき鋼板の両面に、下記の種類、濃度 (mol/l)、pH、液温の各種リン酸処理液をスプレーまたは浸漬により塗布した。浸漬塗布では、3秒浸漬後、ロール絞りにより所定の付着量になるように調整した。塗布後の鋼板を、水洗を実施せずに、直ちに赤外線オーブンに入れ、最高到達板温30~250、焼付時間7秒の条件で焼付乾燥を行って、めっき表面にリン酸亜鉛系皮膜を形成した。こうして無機潤滑皮膜を形成した亜鉛系めっき鋼板の加工性、接着性および溶接性を、後述する方法で試験した。

10

【 0 0 8 4 】

リン酸亜鉛系無機潤滑皮膜の形成

リン酸の種類： オルトリン酸、ピロリン酸、トリポリリン酸

リン酸の濃度： 0.10~1.0 mol/l

液中の酸化剤/リン酸のモル比： 0~0.3

液pH： 0.5~5.5

液温： 45

最高到達板温： 40~250。

20

【 0 0 8 5 】

一部のリン酸処理液には、脱水縮合による高分子化を促進させるために、pH調整剤としてアンモニア水をおよび/または酸化剤として過酸化水素 (H₂O₂)、過マンガン酸カリウム (KMnO₄)、硝酸 (HNO₃) もしくは硝酸亜鉛 [Zn(NO₃)₂] を添加して、形成されたリン酸亜鉛皮膜の改質を検討した。リン酸亜鉛系皮膜の付着量 (P量) は、処理液の濃度と塗布方法を変えることにより調整した。

【 0 0 8 6 】

上記のリン酸処理液による処理に先立って、一部の亜鉛系めっき鋼板には、下記のアルカリ水溶液および/または酸水溶液による浸漬処理を前処理として実施した。前処理に両方の水溶液を使用した場合には、最初にアルカリ浸漬、次に酸浸漬を行った。

30

【 0 0 8 7 】

アルカリ浸漬：60の10質量%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した後、80の温水で水洗；

酸浸漬：50の10質量%硫酸水溶液 (pH=1.5) に浸漬した後、80の温水で水洗。

【 0 0 8 8 】

皮膜の付着量と表面組成

形成されたリン酸亜鉛系皮膜の付着量 (P換算量) を、FX (蛍光X線) 分析によるPの特性X線強度から求めた。また、被膜の最表層組成は、X線光電子分析装置 (XPS) により測定した。XPSでは、固体表面の結合エネルギーにおけるXPS強度を測定し、その強度から各元素の表面存在比率を求めることができる。XPS測定は、下式の条件で実施した。

40

【 0 0 8 9 】

(XPS測定条件)

X線源：Mg-K (8 kA-30 mA)

スパッタリング：Ar高速イオンエッチング (50 kV-0.6A)

スパッタ速度：12~13 /秒

上記条件で5秒間 (深さ方向で約60) のスパッタリング後に、各元素の結合エネルギーにおけるXPSの強度ピークのピーク面積から、理論計算をもとに、表層の各元素の存在量を求め、Zn/P原子比とZn/O原子比を算出した。XPS測定前に、5秒間のスパッタ

50

リングで表面から約60 μmの厚さの極表層を除去するのは、極表層は汚れ等により、正確な定量が困難なためである。

【0090】

こうして求めたZn/P原子比とZn/O原子比の値が、本発明で規定する 1 式および 2 式の条件を満たす場合、少なくとも皮膜最表層にメタリン酸亜鉛を含んでいる皮膜が生成していると判定できる。

【0091】

別に、X線回折法(XD)により、皮膜が少なくとも部分的に結晶質であるか、または完全に非晶質であるかを判定した。その際のX線回折の条件は次の通りである。

(XD測定条件)

管球 : Co-K

管電圧 : 40 kV

管電流 : 400 mA

回折角度 : 10 ~ 100°。

【0092】

判定については、オルトリン酸亜鉛であるホパイト $[Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O]$ 結晶またはメタリン酸亜鉛 $[Zn_2P_4O_{12} \cdot 8H_2O]$ 結晶の回折ピークが検出された場合、皮膜中に結晶質が存在していると判断した。その際の回折ピーク面としては、ホパイト結晶では(020)面、(220)面、(040)面、(151)面等が挙げられ、メタリン酸亜鉛結晶では(100)面、(-110)面、(-201)面、(200)面等が挙げられる。

【0093】

加工性評価

加工性は、円筒絞りプレス成形において、ブランクホルダー荷重を5 kNピッチずつ増大させていった時の、成形可能な限界荷重を測定することにより評価した。加工条件と評価基準(○が合格)は次の通りである。

【0094】

(加工条件)

ブランク径 : 90 mm

ポンチ径 : 50 mm

成形速度 : 200 mm/min

潤滑 : オイルコートSK
(塗油量 = 2 g/m²)

(評価基準)

○ : > 70 kN、

○ : 50 ~ 70 kN、

× : < 50 kN。

【0095】

亜鉛系めっき鋼板の加工では、加工性確保のために、高潤滑性の防錆油を使用することが一般的である。参考のために、EG、SZおよびGAの各亜鉛系めっき鋼板に高潤滑性防錆油である出光製オイルコートSP2を2 g/m²塗油して、同じ試験を行ったところ、成形限界荷重が50 ~ 70 kNであった。この結果から、加工性の目標レベルを50 kN以上、好ましくは70 kN超に設定した。なお、本試験では、上記のように、一般防錆油である出光製オイルコートSKを2 g/m²塗油してから、加工性試験に供した。

【0096】

接着性評価

接着性は、車体構造用接着剤(アドヒーズブシーラー用のエポキシ系接着剤:ヘンケル白水製)と、車体構造用接着剤よりも接着強度が小さく、接着性に関してはより厳しいマス

10

20

30

40

50

チック型接着剤という２種類を用いて試験した。その際の接着試験方法として、マスチック型接着剤では剪断引張強度を測定し、車体構造用接着剤は、より剥離を起こしやすいＴ字剥離での接着強度を測定した。また、車体構造用接着剤は、仮止め状態の接着強度も要求されるために、焼付け条件の影響を考慮し、170℃×30分焼き付けのフルキュア条件と、160℃×10分焼き付けのプレキュア条件の２種類の焼付け条件でＴ字剥離強度を測定した。

【0097】

油面接着性を評価するため、接着剤を塗布する前に、一般防錆油である出光製オイルコートSKを 2 g/m^2 を試験片２枚の両方の接着面に塗油し、湿潤雰囲気（50℃×95%RH）下で7日間スタックして保管した後、１枚の試験片の所定領域に接着剤を塗布し、スプレーを用いて厚さ0.15 mmの接着剤厚みとなるように２枚の試験片を重ね合わせ、所定の焼付け条件で焼付けを行って接着剤を硬化させ、接着強度を調査した。

10

【0098】

各接着試験の試験条件と評価基準（○までが合格）は次の通りである。

a. マスチック型接着剤試験（図1参照）

（試験条件）

試験片： 100×25 mm 2枚
 （一般防錆油を 2.0 g/m^2 塗油）
 接着面積： 25×25 mm
 スプレー： 1.0 mm
 焼付け条件： 180℃×30分
 剪断引張速度： 50 mm/min。

20

【0099】

（評価基準）

潤滑皮膜を形成しなかった同じ母材の冷延鋼板に一般防錆油（出光製オイルコートSK）を 2.0 g/m^2 塗油したときの同じ試験条件での接着強度が0.20 MPaであり、それから30%強度が落ちた際の接着強度 = 0.14 MPa以上あれば、実用上問題は生じないことから、次の基準で接着性を評価した。

30

【0100】

○：剪断強度 0.20 MPa
 ○：剪断強度 = 0.14 ~ 0.20 MPa
 ×：剪断強度 < 0.14 MPa。

【0101】

b. 車体構造用接着剤試験（図2参照）

試験片： 200×25 mm 2枚
 （一般防錆油を 2.0 g/m^2 塗油）
 接着面積： 25×140 mm
 スプレー： 0.15 mm
 焼付け条件： 170℃×30分（フルキュア条件）
 160℃×10分（プレキュア条件）
 T字引張速度： 200 mm/min。

40

【0102】

50

(評価基準)

潤滑皮膜を形成しなかった同じ母材の冷延鋼板に一般防錆油（出光製オイルコートSK）を 2.0 g/m^2 塗油したときの同じ試験条件での接着強度が、プレキユア条件で30 KPaであり、それから30%強度が落ちた際の接着強度 = 21 KPa以上あれば、実用上問題は生じないことから、次の基準で接着性を評価した。

【0103】

：剥離強度 30 KPa、

：剥離強度 = 21 ~ 30 KPa、

×：剥離強度 < 21 KPa。

【0104】

溶接性評価

溶接性は、下記に示す条件で連続打点スポット溶接試験を実施し、100 打点毎にナゲット径をチェックし、ナゲットが形成できなくなる（ナゲット径が得られなくなる）までの連続打点限界数を求めることにより評価した。比較対照となる、EG、SZおよびGAの各亜鉛系めっき鋼板に高潤滑性防錆油である出光製オイルコートSP2を 2 g/m^2 塗油して同じ条件でスポット溶接性を試験した時の連続打点限界数が2500~5000打点であることから、2500打点以上、好ましくは、4000打点以上を目標レベルとした。本試験でも、一般防錆油である出光製オイルコートSKを 2 g/m^2 塗油してから試験に供した。

【0105】

(溶接条件)

電極材質：Cu - 1%Cr

電極形状：CF型（先端径 = 5 mm）

加圧力：200 kgf

スクイズ時間：15サイクル

（鋼板を押さえてから通電するまでの時間）

通電時間：10サイクル

保持時間：20サイクル

（通電完了してから、電極開放までの時間）

設定電流：10.5 kA

打点速度：2 秒 / 点。

【0106】

(評価基準)(までが合格)

： > 4000打点、

： 2500 ~ 4000打点、

×： < 2500打点 。

【0107】

以上の試験結果を、亜鉛系めっき鋼板の種別、処理液の組成や処理条件と共に、表1、2にまとめて示す。

【0108】

【表1】

10

20

30

40

区分	試験 No.	めつき種	塗布前処理		リン酸処理液				皮膜形成方法			皮膜		皮膜の性状			プレス成形性	接着性			スポット溶接
			アルカリ浸漬秒	酸浸漬秒	リン酸 ² 種類	リン酸 ² 濃度	種類	酸化剤濃度	モル対Pモル比	pH	塗布方式	水洗の有無	焼付温度℃	付着量 g/m ²	質的存在	Zn/P比		O/P比	マフック型	7μm ²	
比	1	GA	無し	無し	—	0	—	—	—	—	—	無し	無し	—	—	◎	◎	◎	◎	◎	◎
比	2	GA	無し	無し	ナトリウム	0.50	—	—	—	0	0	スプレー	無し	80	160	有	3.3	11.8	×	×	×
比	3	GA	無し	無し	ナトリウム	0.30	—	—	—	0	0	スプレー	無し	80	80	有	2.9	10.0	○	×	○
比	4	GA	無し	無し	ナトリウム	0.10	—	—	—	0	0	スプレー	無し	80	10	有	3.6	4.2	×	×	○
本	5	GA	無し	無し	ナトリウム	0.30	H ₂ O ₂	—	—	0.09	0.30	スプレー	無し	80	80	無し	1.3	5.4	◎	◎	◎
本	6	GA	無し	無し	ナトリウム	0.30	H ₂ O ₂	—	—	0.18	0.60	スプレー	無し	80	90	無し	1.0	4.2	◎	◎	◎
本	7	GA	無し	無し	ナトリウム	0.30	H ₂ O ₂	—	—	0.36	1.20	スプレー	無し	80	100	無し	0.9	3.6	◎	◎	◎
本	8	GA	無し	無し	ナトリウム	0.30	H ₂ O ₂	—	—	0.60	2.00	スプレー	無し	80	140	無し	0.7	3.2	◎	◎	◎
本	9	GA	無し	無し	ナトリウム	0.30	H ₂ O ₂	—	—	0.75	2.50	スプレー	無し	80	160	無し	0.6	3.2	◎	◎	◎
本	10	GA	無し	無し	ナトリウム	0.30	H ₂ O ₂	—	—	0.90	3.00	スプレー	無し	80	190	無し	0.5	3.0	◎	◎	◎
比	11	GA	無し	無し	ナトリウム	0.30	H ₂ O ₂	—	—	1.00	3.33	スプレー	無し	80	230	無し	0.4	3.2	×	×	×
比	12	GA	無し	無し	ナトリウム	0.30	H ₂ O ₂	—	—	0.36	1.20	スプレー	無し	40	100	無し	0.5	1.3	×	×	○
本	13	GA	無し	無し	ナトリウム	0.30	H ₂ O ₂	—	—	0.36	1.20	スプレー	無し	50	100	無し	0.6	1.7	○	○	◎
本	14	GA	無し	無し	ナトリウム	0.30	H ₂ O ₂	—	—	0.36	1.20	スプレー	無し	70	110	無し	0.7	2.8	◎	◎	◎
本	15	GA	無し	無し	ナトリウム	0.30	H ₂ O ₂	—	—	0.60	2.00	スプレー	無し	110	140	無し	0.8	3.6	◎	◎	◎
本	16	GA	無し	無し	ナトリウム	0.30	H ₂ O ₂	—	—	0.60	2.00	スプレー	無し	150	140	無し	0.7	3.6	◎	◎	◎
本	17	GA	無し	無し	ナトリウム	0.30	H ₂ O ₂	—	—	0.60	2.00	スプレー	無し	160	130	無し	0.6	3.3	◎	◎	◎
本	18	GA	無し	無し	ナトリウム	0.30	H ₂ O ₂	—	—	0.60	2.00	スプレー	無し	200	120	無し	0.5	3.0	◎	◎	◎
比	19	GA	無し	無し	ナトリウム	0.30	H ₂ O ₂	—	—	0.60	2.00	スプレー	無し	250	110	無し	0.5	3.5	×	×	◎
比	20	EG	無し	無し	ナトリウム	0.40	HNO ₃	—	—	0.04	0.10	スプレー	無し	90	60	無し	3.2	11.3	×	×	○
本	21	EG	無し	無し	ナトリウム	0.40	HNO ₃	—	—	0.04	0.10	スプレー	無し	90	70	無し	2.8	9.9	○	○	◎
本	22	EG	無し	無し	ナトリウム	0.40	HNO ₃	—	—	0.04	0.10	スプレー	無し	90	80	無し	2.3	8.2	○	○	◎
本	23	EG	無し	無し	ナトリウム	0.40	HNO ₃	—	—	0.04	0.10	スプレー	無し	90	90	無し	1.8	6.5	◎	◎	◎
本	24	EG	無し	無し	ナトリウム	0.40	HNO ₃	—	—	0.04	0.10	スプレー	無し	90	100	有	1.4	5.0	◎	◎	◎
本	25	EG	無し	無し	ナトリウム	0.40	Zn(NO ₃) ₂	—	—	0.04	0.10	スプレー	無し	90	100	有	1.5	3.0	◎	◎	◎
本	26	EG	無し	無し	ナトリウム	0.40	Zn(NO ₃) ₂	—	—	0.04	0.10	スプレー	無し	90	120	有	1.6	3.0	◎	◎	◎

¹比=比較例、実=本発明例、²リン酸モル濃度はPとしてのモル濃度

【0109】
【表2】

区分	試験 No.	めっき種	塗布前処理		リン酸処理液				皮膜形成方法			皮膜P附着量 g/m ²	皮膜の性状	プレス成形性	接着性			スポット溶接		
			7μl 秒	酸浸漬 秒	リン酸 ² 種類	リン酸 ² 濃度	種類	モル濃度	酸化剤 モル濃度	対P モル比	pH				塗布 方式	水洗 の有無	焼付 温度 ℃		結晶 質の 存在	Zn/P 比
本	27	EG	無し	無し	ナトリウム	0.40	Zn(NO ₃) ₂	0.04	0.10	3.0	スプレー	無し	90	有り	1.7	3.1	◎	◎	◎	◎
本	28	EG	無し	無し	ナトリウム	0.40	Zn(NO ₃) ₂	0.04	0.10	3.5	スプレー	無し	90	有り	1.8	3.2	◎	◎	◎	◎
本	29	EG	無し	無し	ナトリウム	0.40	Zn(NO ₃) ₂	0.04	0.10	4.0	スプレー	無し	90	有り	2.0	3.3	◎	◎	◎	◎
本	30	EG	無し	無し	ナトリウム	0.40	Zn(NO ₃) ₂	0.04	0.10	4.5	スプレー	無し	90	有り	2.2	3.4	◎	◎	◎	◎
本	31	EG	無し	無し	ナトリウム	0.40	Zn(NO ₃) ₂	0.04	0.10	5.0	スプレー	無し	90	有り	2.5	3.5	◎	◎	◎	◎
比	32	EG	無し	無し	ナトリウム	0.40	Zn(NO ₃) ₂	0.04	0.10	5.5	スプレー	無し	90	有り	2.9	3.6	◎	×	◎	◎
本	33	SZ	無し	無し	ナトリウム	0.20	HNO ₃	0.42	2.10	3.0	スプレー	無し	90	無し	2.4	7.0	◎	◎	◎	◎
本	34	SZ	無し	無し	ナトリウム	0.20	HNO ₃	0.42	2.10	2.5	スプレー	無し	90	無し	2.3	5.9	◎	◎	◎	◎
本	35	SZ	無し	無し	ナトリウム	0.20	HNO ₃	0.40	2.00	2.5	スプレー	無し	90	無し	1.8	6.9	◎	◎	◎	◎
本	36	SZ	無し	無し	ナトリウム	0.20	HNO ₃	0.20	1.00	2.0	スプレー	無し	90	無し	1.1	4.0	◎	◎	◎	◎
本	37	SZ	無し	無し	ナトリウム	0.20	HNO ₃	0.10	0.50	2.0	スプレー	無し	90	無し	1.3	3.5	◎	◎	◎	◎
本	38	SZ	無し	無し	ピロ	0.20	Zn(NO ₃) ₂	0.04	0.20	1.8	スプレー	無し	90	有り	1.6	4.2	◎	◎	◎	◎
本	39	SZ	無し	無し	ピロ	0.20	Zn(NO ₃) ₂	0.02	0.10	1.8	スプレー	無し	90	有り	1.7	4.5	◎	◎	◎	◎
本	40	SZ	無し	無し	ピロ	0.20	Zn(NO ₃) ₂	0.01	0.05	1.8	スプレー	無し	90	有り	2.1	5.0	◎	◎	◎	◎
比	41	SZ	無し	無し	ピロ	0.50	KMnO ₄	0.01	0.02	2.0	スプレー	無し	90	有り	2.0	2.8	◎	×	◎	◎
本	42	SZ	無し	無し	ピロ	0.30	KMnO ₄	0.01	0.03	2.0	スプレー	無し	90	有り	2.4	3.3	◎	◎	◎	◎
本	43	SZ	無し	無し	ピロ	0.25	KMnO ₄	0.01	0.04	2.0	スプレー	無し	90	有り	2.8	3.8	◎	◎	◎	◎
本	44	SZ	無し	無し	ピロ	0.25	KMnO ₄	0.02	0.08	2.0	スプレー	無し	90	有り	1.8	3.5	◎	◎	◎	◎
比	45	SZ	4	無し	ナトリウム	1.00	H ₂ O ₂	1.00	1.00	1.6	スプレー	無し	90	無し	0.5	2.5	◎	◎	◎	×
本	46	SZ	4	4	ナトリウム	0.80	H ₂ O ₂	0.80	1.00	1.6	スプレー	無し	90	無し	0.6	2.7	◎	◎	◎	◎
本	47	SZ	4	4	ナトリウム	0.60	H ₂ O ₂	0.60	1.00	1.6	スプレー	無し	90	無し	0.7	3.0	◎	◎	◎	◎
本	48	SZ	4	4	ナトリウム	0.50	H ₂ O ₂	0.50	1.00	1.6	スプレー	無し	90	無し	0.8	3.5	◎	◎	◎	◎
本	49	SZ	無し	4	ナトリウム	0.50	H ₂ O ₂	0.50	1.00	1.6	スプレー	無し	90	無し	0.9	3.7	◎	◎	◎	◎
比	50	EG	4	4	トリポリ	0.20	H ₂ O ₂	0.20	1.00	2.5	浸漬	有り	90	無し	1.6	3.2	×	◎	◎	◎
本	51	EG	4	無し	トリポリ	0.20	H ₂ O ₂	0.20	1.00	2.5	浸漬	無し	90	無し	0.8	3.2	◎	◎	◎	◎
本	52	EG	4	4	トリポリ	0.20	H ₂ O ₂	0.20	1.00	2.5	浸漬	無し	90	無し	0.7	1.7	◎	◎	◎	◎

¹比=比較例、実=本発明例、²リン酸モル濃度はPとしてのモル濃度

【0110】

表1、2からわかるように、亜鉛系めっき鋼板のまま、リン酸亜鉛系潤滑皮膜を形成しなかったNo.1の比較例では、溶接性および接着性は良好であるが、プレス成形性が非常に

劣る。

【0111】

これに対し、本発明に従ってリン酸亜鉛系無機潤滑皮膜を形成した本発明例では、接着性や溶接性を保持したまま、プレス成形性が著しく向上している。めっき種、リン酸種、添加剤、塗布方法を変化させても、いずれの場合も十分な性能が得られる。

【0112】

しかし、皮膜最表層の組成もしくは皮膜付着量または製造条件が本発明の範囲から外れると、プレス成形性、溶接性、接着性のいずれかの性能が劣る。

例えば、縮合促進剤の酸化剤を添加しないと、最表層のZn/P比が高く、期待される接着強度の向上が得られない(No.2~4)。酸化剤を添加した場合の接着強度の改善は、液中のPに対する酸化剤のモル比が本発明の範囲内である時に得られる。処理液のpHも影響を及ぼし、pHが0.7以上、5以下、特に1.5~3.5の範囲の時に、皮膜組成が適正となり、接着性が改善される。皮膜の付着量は、P換算付着量が5 mg/m²以上であると、十分な加工性が確保できる。好適な加工性を確保するには、下地のめっきの種類によって変わるが、亜鉛合金めっき鋼板で20 mg/m²以上、軟質な純亜鉛めっき鋼板で50 mg/m²以上の付着量が好ましい。付着量が500 mg/m²を超えると、スポット溶接性が確保できず、最表層の皮膜組成が適正でも接着性が若干低下する。スポット溶接性の点では300 mg/m²以下の付着量が好ましい。

10

【0113】

焼付け温度が低い場合は、皮膜が形成されるものの十分ではなく、接着強度が確保できない。焼付け温度が高い場合は、表面が過酸化状態になり、皮膜表面に亜鉛酸化物の脆弱層ができ、O/P原子比が高すぎ、接着性が不芳となる。P付着量が多すぎる場合、脆弱層が形成されやすく、接着性、溶接性ともに劣化する。P付着量が少なく、水洗工程で塗布したリン酸が洗い流された場合などは、十分な加工性が確保できなくなることが分かる。

20

【0114】

結晶質の存在の有無は、最表層Zn/P原子比、O/P原子比の確保による接着性への影響は少ないが、結晶質が存在すると加工性が低下する傾向が認められる。前処理として、酸および/またはアルカリへの浸漬を行うと、P付着量が多くなり、容易に加工性を改善できる。。

【0115】

(実施例2)

本実施例では、亜鉛系めっき鋼板の表面に、本発明の方法に従って、メタリン酸水溶液(酸化剤を含有せず)を使用して無機潤滑皮膜を形成する例について示す。

30

【0116】

処理方法および試験条件は、処理液がリン酸としてメタリン酸を含有し、酸化剤を含有していない点を除いて、実施例1と同一である。試験結果を、亜鉛系めっき鋼板の種別、処理液の組成や処理条件と共に、表3にまとめて示す。

【0117】

【表3】

区分	試験 No	めっき種	塗布前処理		リン酸処理液				皮膚形成方法			皮膚 P 付着量 g/m ²	皮膚の性状			プレス成形性	接着性		スポット溶接
			7カリ浸漬 秒	酸浸漬 秒	リン酸 ² 種類	モル濃度	種類	モル濃度	対Pモル比	pH	塗布方式		水洗の有無	焼付温度 °C	結晶質の存在		Zn/P 比	O/P 比	
比	1	GA	無し	無し	—	0	—	—	—	無し	無し	—	0	—	—	◎	◎	◎	
比	53	GA	無し	無し	メタ	0.50	0	0	0.7	スル-	無し	80	320	1.1	5.2	◎	×	×	
比	54	GA	無し	無し	メタ	0.50	0	0	0.9	スル-	無し	80	300	1.0	4.7	◎	×	×	
本	55	GA	無し	無し	メタ	0.50	0	0	1.0	スル-	無し	80	280	0.9	4.0	◎	○	○	
本	56	GA	無し	無し	メタ	0.50	0	0	1.3	スル-	無し	80	240	0.9	3.6	◎	○	○	
本	57	GA	無し	無し	メタ	0.50	0	0	1.5	スル-	無し	80	200	0.8	3.4	◎	◎	◎	
本	58	GA	無し	無し	メタ	0.50	0	0	2.5	スル-	無し	80	160	0.8	3.2	◎	◎	◎	
本	59	GA	無し	無し	メタ	0.50	0	0	3.0	スル-	無し	80	130	0.8	3.0	◎	◎	◎	
本	60	GA	無し	無し	メタ	0.50	0	0	4.0	スル-	無し	80	110	0.7	2.5	◎	◎	◎	
本	61	GA	無し	無し	メタ	0.50	0	0	5.0	スル-	無し	80	70	0.7	2.0	◎	◎	◎	
本	62	GA	無し	無し	メタ	0.50	0	0	6.0	スル-	無し	80	40	0.6	1.8	◎	○	◎	
比	63	GA	無し	無し	メタ	0.50	0	0	7.0	スル-	無し	80	15	0.4	1.5	○	×	×	
本	64	GA	7	無し	メタ	0.50	0	0	7.0	スル-	無し	80	25	0.5	1.8	◎	○	◎	
本	65	GA	無し	無し	メタ	0.50	0	0	7.0	スル-	無し	80	30	0.5	2.0	◎	○	◎	
比	66	GA	無し	無し	メタ	0.50	0	0	8.0	スル-	無し	80	10	0.4	1.2	○	×	×	
比	67	EG	無し	無し	メタ	0.30	0	0	2.5	スル-	無し	40	60	1.2	1.7	◎	×	×	
比	68	EG	無し	無し	メタ	0.30	0	0	2.5	スル-	無し	45	70	1.0	1.8	◎	×	×	
本	69	EG	無し	無し	メタ	0.30	0	0	2.5	スル-	無し	50	80	0.8	2.0	◎	◎	◎	
本	70	EG	無し	無し	メタ	0.30	0	0	2.5	スル-	無し	70	80	0.7	2.2	◎	◎	◎	
本	71	EG	無し	無し	メタ	0.30	0	0	2.5	スル-	無し	100	80	0.7	2.5	◎	◎	◎	
本	72	EG	無し	無し	メタ	0.30	0	0	2.5	スル-	無し	150	75	0.7	3.0	◎	◎	◎	
本	73	EG	無し	無し	メタ	0.30	0	0	2.5	スル-	無し	200	70	0.6	3.3	◎	○	◎	
比	74	EG	無し	無し	メタ	0.30	0	0	2.5	スル-	無し	250	70	0.5	3.5	◎	×	◎	
比	75	SZ	無し	無し	メタ	0.10	0	0	1.5	スル-	無し	100	10	1.3	2.0	○	×	◎	
本	76	SZ	5	無し	メタ	0.10	0	0	1.5	スル-	無し	100	20	1.2	2.5	◎	◎	◎	
本	77	SZ	無し	5	メタ	0.10	0	0	1.5	スル-	無し	100	30	1.1	2.8	◎	◎	◎	
本	78	SZ	5	5	メタ	0.10	0	0	1.5	スル-	無し	100	35	1.0	3.1	◎	◎	◎	

¹比=比較例、実=本発明例、²リン酸モル濃度はPとしてのモル濃度

【0118】

表3に示すように、pHを適宜調整したメタリン酸水溶液を使用して無機潤滑皮膜を形成

すると、酸化剤を添加しなくても、本発明に従った最表層のZn / P原子比とO / P原子比を容易に確保することができ、適正なP付着量を確保できれば、良好な性能が得られることが判る。

【0119】

本発明の条件を外れた比較例では、プレス成形性、溶接性、接着性のいずれかの性能が劣る。処理液のpHが高い場合は、リン酸塩皮膜の形成が不十分であり、皮膜組成が範囲外となり、皮膜が脆く、特に接着性を全く確保することができない。pHが低すぎると、エッチングが強すぎて、亜鉛酸化物が表面に残存し、最表層おんO / P原子比が高すぎるため、加工性と接着性に劣る。焼付け温度が低い場合は、皮膜が形成されるものの、十分ではなく、接着強度が確保できない。焼付け温度が高い場合は、表面が過酸化状態になり、皮膜表面に酸化亜鉛の脆弱層ができ、接着性が不芳となる。

10

【0120】

実施例1および実施例2で得られた接着性の総合的な試験結果を、皮膜最表層のZn / P原子比とO / P原子比との関係として図3に示す。図3に表示した試験結果(記号)の判定基準を表4に記載する。これからわかるように、図3では、すべての接着性試験において最良の結果(●)であったものを○、すべての試験において合格(◎)以上であったものを○、すべての試験において一つでも不合格(x)であったものをxと表した。

【0121】

【表4】

20

図3の記号	構造用接着剤の評価 (プレキア条件)	マスチック型接着剤の評価
●	◎	◎
○	◎	○
	○	◎
x	◎	x
	○	x
	x	◎
	x	○
	x	x

30

【0122】

図3より、本発明に従った皮膜最表層の組成比を有するリン酸亜鉛系皮膜は、車体構造用接着剤だけでなく、接着強度の弱い接着剤であるマスチック型接着剤でも良好な接着性を確保できることが明らかである。特にZn / P = 0.7 ~ 1.8 の範囲で接着性が優れており、最表層の亜鉛酸化物の残存を抑制し、最表層をメタリン酸亜鉛主体の皮膜にすると、接着性が著しく改善されることがわかる。

40

【0123】

【発明の効果】

本発明に従って亜鉛系めっき鋼板に無機潤滑皮膜を形成すると、亜鉛系めっき鋼板の溶接性と接着性を損なわずに、過酷なプレス成形に耐えるように加工性を大幅に向上させることができる。それにより、従来の無機潤滑皮膜では困難であった接着性と加工性の両立が可能となり、自動車車体用に使用されている多様な接着剤(車体用接着剤だけでなく、強度の弱いマスチック型接着剤も含む)による接着を可能にする広範囲の接着剤適合性が付与され、焼付け条件の甘い仮止め状態(プレキア条件)での接着強度や各種条件での接

50

着強度等、潤滑皮膜がない状態と同じように接着剤を使用することができる、無機潤滑処理亜鉛系めっき鋼板が提供される。

【 0 1 2 4 】

従って、本発明の無機潤滑処理亜鉛系めっき鋼板は、プレス成形により所定形状に加工した後、スポット溶接と接着剤のいずれを利用して組立てが可能であるので、自動車車体用鋼板として最適の性能を備えている。

【 図面の簡単な説明 】

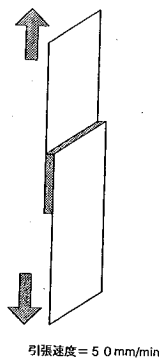
【 図 1 】 マスチック型接着剤での接着性評価に用いた剪断引張試験方法を示す説明図である。

【 図 2 】 車体構造用接着剤での接着性評価に用いた T 字剥離引張試験方法を示す説明図である。

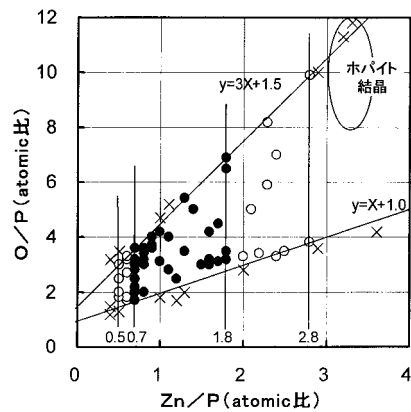
10

【 図 3 】 各種潤滑処理皮膜の X P S にて測定した表層元素存在比と車体構造用接着剤およびマスチック型接着剤での接着強度の関係を示す図である。

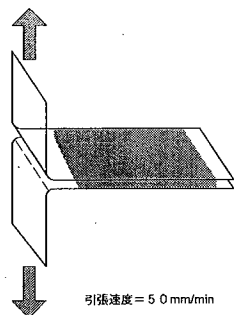
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
C 2 3 C 28/00 (2006.01) C 2 3 C 28/00 B

審査官 瀬良 聡機

(56) 参考文献 特開平 0 9 - 1 7 0 0 8 4 (J P , A)
特開昭 5 5 - 1 6 1 0 7 3 (J P , A)
特開昭 5 7 - 0 6 3 6 8 0 (J P , A)
特開平 0 4 - 0 9 9 8 8 2 (J P , A)
特開平 0 3 - 2 8 7 7 8 7 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 2 9 4 5 6 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 2 9 5 0 6 4 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C23C 22/00-22/86