

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3867199号

(P3867199)

(45) 発行日 平成19年1月10日(2007. 1. 10)

(24) 登録日 平成18年10月20日(2006. 10. 20)

(51) Int. Cl.		F I			
<b>C 2 5 D</b>	<b>5/26</b>	<b>(2006. 01)</b>	C 2 5 D	5/26	C
<b>C 2 5 D</b>	<b>3/22</b>	<b>(2006. 01)</b>	C 2 5 D	3/22	1 0 1

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2001-268317 (P2001-268317)	(73) 特許権者	000001258
(22) 出願日	平成13年9月5日(2001. 9. 5)		J F E スチール株式会社
(65) 公開番号	特開2003-73884 (P2003-73884A)		東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
(43) 公開日	平成15年3月12日(2003. 3. 12)	(74) 代理人	100105968
審査請求日	平成16年2月24日(2004. 2. 24)		弁理士 落合 憲一郎
		(74) 代理人	100130834
			弁理士 森 和弘
		(72) 発明者	妹川 透
			東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
			本鋼管株式会社内
		(72) 発明者	杉本 芳春
			東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日
			本鋼管株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気亜鉛めっき鋼板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸性めっき浴中で鋼板を陰極として電解して電気亜鉛めっき層を形成するに際し、 $Ni^{2+}$ イオンを20~2000ppm含有する酸性めっき浴を用いて、電解を5回以上に分割して行なうとともに、前記各々の電解の間に、鋼板を前記酸性めっき浴中に0.2秒以上浸漬する工程を有することを特徴とする電気亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項2】

形成する電気亜鉛めっき層のSn含有率が10ppm以下で、Pb + Cd + In含有率が40ppm以下であることを特徴とする請求項1に記載の電気亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、家電製品、自動車、建材等の広範囲な用途で使用される、電気亜鉛めっき鋼板の製造方法、より具体的には、表面外観に優れた電気亜鉛めっき鋼板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

電気亜鉛めっき鋼板は家電製品、自動車、建材等の広い範囲で使用されており、特に近年は、家電用途を中心に無塗装で使用される各種クロメート処理電気亜鉛めっき鋼板の需要が増大している。この各種クロメート処理電気亜鉛めっき鋼板は無塗装で使用されるため

に、外観ムラ等の表面欠陥が無く表面外観に優れた鋼板であることが要求される。

【0003】

めっき鋼板の外観ムラに関しては、めっき装置の不具合によって生じるものとめっき原板の表面欠陥に起因するものとがある。前者のめっき装置の不具合によって生ずる外観ムラについては、めっき装置の不具合を直すことにより改善される。

【0004】

後者のめっき原板の表面欠陥に起因する外観ムラの発生防止に関する技術としては、特開平8-120483号公報において、めっき初期に通常よりもZnイオン濃度を低くしためっき液を用い、通常の電流密度よりも高い電流密度で少量のめっきを行った後に通常のZnイオン濃度、通常の電流密度でめっきを行う方法が、特開平8-120484号公報において、電流密度を

10

【0005】

また、めっき液へ各種添加剤を添加することにより外観ムラ発生を防止する方法として、特開平9-256192号公報ではフルオロ錯イオンを100～5000ppm添加する方法が、特開平9-195082号公報ではタリウムを0.01～10ppm添加する方法が、特開平8-158090号公報ではポリオキシアルキレンまたはそのアルキルエーテルを1～500ppm添加する方法が、特開平8-188899号公報ではSn、In、Bi、Sbを添加する方法がそれぞれ開示されている。

【0006】

また、特開平7-76793号公報、特開平8-49091号公報、特開平8-134688号公報、特開平8-188898号公報では、原板上に電気めっき法あるいは気相めっき法によりNi、Co、Cr、Ti、Mn、Feその他種々の金属を付着させる方法が開示されている。

20

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平8-120483号公報は2種類のめっき液を必要とするので、独立した2つのタンク、めっき設備を必要とし、設備コスト・操業コストが増大する。特開平8-120484号公報は逆電解設備が必要になり設備費が増大する。また、逆電解でめっき層を溶解させるため、必要とする付着量よりも多くのめっきを付着させる必要が生ずるため、操業コストが増大する。

【0008】

特開平9-256192号公報、特開平9-195082号公報、特開平8-158090号公報、特開平8-188899号公報に開示される技術では外観ムラの発生防止効果は十分ではない。

30

【0009】

特開平7-76793号公報、特開平8-49091号公報、特開平8-134688号公報、特開平8-188898号公報に開示される技術では、原板の表面欠陥に起因する外観ムラを完全に防止することはできていない。

【0010】

以上のように、従来種々の工夫が試みられているが、めっき原板の表面欠陥に起因する外観ムラ等の表面欠陥を完全に防止できる電気亜鉛めっき鋼板を安価に製造できる方法は未だ見出されておらず、工業的に原板の表面欠陥を完全に取り除くには至っていない。

40

【0011】

本願発明の目的は、原板の表面欠陥に起因するムラの発生が無い、優れた表面外観を有する電気亜鉛めっき鋼板を安価に製造できる方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本願発明者らは、めっき原板の表面欠陥に起因し、電気めっき後に発生する外観ムラの抜本的な解消法の開発を目指し、発生原因に関して検討を行った。その結果、外観ムラ発生原因は、原板表面で極微量のSi、Al、Ti、Fe、Ni等の酸化物あるいはCが部分的に濃化していることを見出した。これらが濃化した部分に析出した亜鉛結晶は、濃化していない部分に析出した亜鉛結晶に比べて凹凸が大きくなっており、そのために外観上光

50

沢が減少し、ムラとして観察されることが判明した。

酸化物、C等が濃化した部分では、電気抵抗・水素過電圧・Znの析出過電圧等が非濃化部と異なるため、電解初期の結晶核発生挙動が非濃化部とは異なり、結晶成長挙動は結晶核の分布・密度等の影響を受けるために、最終的な結晶形態が異なるものと推定される。前記したように、鋼板の製造段階で、前記酸化物、C等の部分的な濃化を完全に防止できればこれらに起因するムラの発生を防止できるが、濃化量はいずれも極微量であり、これらを完全に解消するのは不可能である。

#### 【0013】

そこで、本願発明者らは、電解初期の結晶核発生挙動に不均一が生じても、結晶の連続的な成長を抑制し、めっき結晶を均一化・微細化することによりめっきの外観ムラの発生を防止できると考え、これを実現するための効果的な方法を検討し、本発明を完成するに至った。

10

#### 【0014】

前記課題を解決するための本願発明の手段は以下の通りである。

(1)酸性めっき浴中で鋼板を陰極として電解して電気亜鉛めっき層を形成するに際し、 $Ni^{2+}$ イオンを20~2000ppm含有する酸性めっき浴を用いて、電解を5回以上に分割して行なうとともに、前記各々の電解の間に、鋼板を前記酸性めっき浴中に0.2秒以上浸漬する工程を有することを特徴とする電気亜鉛めっき鋼板の製造方法（第1発明）。

(2)形成する電気亜鉛めっき層のSn含有率が10ppm以下で、Pb + Cd + In含有率が40ppm以下であることを特徴とする前記(1)に記載の電気亜鉛めっき鋼板の製造方法（第2発明）。

20

#### 【0015】

##### 【発明の実施の形態】

次に、本願発明の詳細を説明する。

第1発明では、酸性めっき浴中で鋼板を陰極として電解して電気亜鉛めっき層を形成するに際し、 $Ni^{2+}$ イオンを20~2000ppm含有する酸性めっき浴を用いて、電解を5回以上に分割して行なうとともに、前記各々の電解の間に、鋼板を前記めっき浴中に0.2秒以上浸漬する工程を有することを規定する。第1発明によって、めっき後の外観ムラを有効に防止できるメカニズムは、以下のように推定される。

#### 【0016】

$Ni^{2+}$ イオンを20~2000ppm含有する酸性めっき浴を用いて、鋼板を陰極として電解して亜鉛めっき層を形成した後、該鋼板を $Ni^{2+}$ イオンを20~2000ppm含有する酸性めっき浴に浸漬する工程を有すると、この工程において、電解によって形成された亜鉛めっき層上にNiが置換析出する。引き続き行われる電解において、前記で置換析出したNiが核となって亜鉛結晶の二次核の生成を促進して亜鉛めっき結晶の連続成長を阻害することによりめっき結晶を均一化・微細化する。電解初期に、原板の表面欠陥に起因する結晶核の不均一が発生しても、前記浸漬工程と引き続き行われる電解によって、結晶が全体的に均一化・微細化され、原板の表面欠陥に起因する外観ムラを効果的に抑制することができる。

30

$Ni^{2+}$ イオン濃度が20ppm未満ではこの抑制効果が不十分となり、2000ppmを超えると耐食性が劣化する。

#### 【0017】

本発明では、電気亜鉛めっき層を形成するに際し、電解を5回以上に分割して行ない、各々の電解の間に、鋼板をめっき浴中に0.2秒以上浸漬することで、亜鉛めっき層表面でNiの置換析出が起こり、引き続き行われる電解で、亜鉛めっき結晶の連続成長を阻害することによりめっき結晶を均一化・微細化し、鋼板の表面欠陥に起因する外観ムラを抑制できる。

40

#### 【0018】

結晶が全体的に均一化・微細化され、原板の表面欠陥に起因する外観ムラを抑制する効果は、浸漬の時間、回数に依存する。浸漬時間が0.2秒未満では外観ムラの抑制効果が不十分となるので、浸漬時間は0.2秒以上にする必要がある。上限については特に規定しないが、浸漬時間が長くなるとめっき層の溶解量が無視できなくなり、必要な亜鉛付着量を得

50

るために必要な電解電気量が増加するため、電解時間は2秒以下が望ましい。また、電解回数を4回以下（浸漬の回数を3回以下）とすると、外観ムラの抑制効果が不十分となるため、電解は5回以上に分割して行うことが必要である。電解回数の上限については特に規定しないが、設備コストの上昇を防ぐためには、50回までが現実的である。

#### 【0019】

本発明法によれば、1種類のめっき浴を使用するだけであり、また逆電解設備のような特別な設備も不要であるので、操業面、設備面のコスト上昇を防止できる。

#### 【0020】

第2発明では、形成する電気亜鉛めっき層のSn含有率が10ppm以下で、Pb + Cd + In含有率が40ppm以下であることを規定する。第2発明によって、更に効果的に原板の表面欠陥に起因する外観ムラを抑制することができる。これは以下の理由によると指定される。

#### 【0021】

めっき層中に共析するSnは、その量が極く微量であっても電気亜鉛めっき結晶の形態を著しく変化させ、結晶サイズを大きくする働きがあるため、その量を10ppm以下とすることによりめっき結晶の均一化・微細化効果が最大限に発揮され、原板の表面欠陥に起因する外観ムラを更に有効に抑制することができる。Pb、Cd、Inについても、Snほどではないが同様の働きがあるため、その含有量の和を40ppm以下とすることにより、亜鉛めっき結晶の均一化・微細化効果が更に大きくなり、外観ムラを更に有効に抑制することができる。

#### 【0022】

めっき層中に共析するSn、Pb、Cd、Inの量は、酸性めっき浴中の前記各元素イオンの濃度とめっき条件（浴温、電流密度、相対流速等）に依存するので、酸性めっき浴中の前記各元素イオンの濃度、めっき条件（浴温、電流密度、相対流速等）を調整することによって、めっき層中に共析するSn、Pb、Cd、Inの量を前記範囲にすることができる。

#### 【0023】

本発明において、酸性めっき浴としては、硫酸浴、塩酸浴あるいは両者の混合浴などが適用できる。めっき浴中に $Ni^{2+}$ イオンを安定的に存在させ、またNiの置換析出を促進するためには、めっき浴のpHは4.5以下が望ましい。めっき浴中には、添加剤として硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム等の伝導度補助剤、硫酸アルミニウム等の光沢剤を含有していても良い。浴条件については特に限定しないが、例えば浴温を30～70、相対流速を0～4.0m/sとすれば良い。電解電流密度についても特に限定しないが、例えば10～150A/dm<sup>2</sup>とすれば良い。

#### 【0024】

本発明では、電解と電解の間に、酸性めっき浴中に0.2秒以上浸漬する工程を有する。ここで浸漬時間とは、鋼板が電極に対面せずにめっき浴に浸漬されている時間である。浸漬工程は連続であってもよく、浸漬工程の途中および/または前後に非浸漬工程があってもよい。

#### 【0025】

なお、めっき後にクロメート処理（塗布型、反応型、電解型）や、更にその上に樹脂被覆処理等を実施した鋼板についても、めっき後の外観ムラが問題となるが、これらの鋼板に対しても、本願発明の効果は得られる。

#### 【0026】

##### 【実施例】

原板として、通常の亜鉛めっきを行なうと線状のムラを生じる冷延鋼板（原板1）、および通常の亜鉛めっきを行うと点状のムラを生じる冷延鋼板（原板2）の2種類を使用した。前処理としてアルカリ脱脂、酸洗処理を実施後、フローセルを用いて、酸性めっき浴を相対流速：1.5m/sで循環させながら、前記原板を陰極として電流密度：10～100A/dm<sup>2</sup>で電解をして電気亜鉛めっきを行い、めっき付着量20g/m<sup>2</sup>の亜鉛めっき層を形成した。その際、電解途中で、1回乃至複数回、電解電流を所定時間カットし、鋼板を酸性めっき浴中に浸漬状態とした。一部の鋼板については、電解電流をカットしなかった。なお、酸性めっき浴としては、 $Zn^{2+}$ を1.5mol/l含有する硫酸酸性めっき浴（pH2.0、温度50）を使用し、

10

20

30

40

50

該めっき浴に、すべて特級試薬を使用し、発明例7～12については、所定量のNi、Sn、Pb、Cd、Inを硫酸塩として添加した。皮膜中のSn、Pb、Cd、In含有率は、めっき浴への各元素の添加量及び電気めっき電流密度を変化させることにより制御した。

製造条件、めっき層中のSn、Pb、Cd、Inの各含有量を表1に記載する。

【0027】

以上の条件で作製した電気亜鉛めっき鋼板について、原板の欠陥に起因する外観のムラの発生状況を目視で確認した。外観ムラの発生状況の評価は、○：外観ムラなし、△：外観ムラ発生（ごく軽微）、□：外観ムラ発生（軽度）、×：外観ムラ発生（重度）で表した。調査結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

めっき浴中 Ni <sup>2+</sup> 濃度	電解の回数	電解の間の 浸漬時間	めっき層中の含有率(ppm)					めっき後の外観		備考
			Sn	Pb+Cd+In	Pb	Cd	In	原板1	原板2	
0ppm	10回	0.3秒	<5	<15	<5	<5	<5	X	X	比較例1
10ppm	10回	0.3秒	<5	<15	<5	<5	<5	△	X	比較例2
20ppm	10回	0.3秒	<5	<15	<5	<5	<5	◎	◎	発明例1
50ppm	10回	0.3秒	<5	<15	<5	<5	<5	◎	◎	発明例2
100ppm	10回	0.3秒	<5	<15	<5	<5	<5	◎	◎	発明例3
200ppm	10回	0.3秒	<5	<15	<5	<5	<5	◎	◎	発明例4
500ppm	10回	0.3秒	<5	<15	<5	<5	<5	◎	◎	発明例5
2000ppm	10回	0.3秒	<5	<15	<5	<5	<5	◎	◎	発明例6
100ppm	1回	—	<5	<15	<5	<5	<5	X	X	比較例3
100ppm	4回	0.7秒	<5	<15	<5	<5	<5	△	X	比較例4
100ppm	5回	0.2秒	6	30	10	8	12	◎	◎	発明例7
100ppm	30回	0.3秒	6	31	12	9	10	◎	◎	発明例8
100ppm	20回	0.1秒	<5	<15	<5	<5	<5	X	X	比較例5
100ppm	7回	1.0秒	11	<15	<5	<5	<5	○	◎	発明例9
50ppm	12回	0.5秒	6	45	15	15	15	○	◎	発明例10
50ppm	6回	2.0秒	8	46	6	20	20	○	◎	発明例11
100ppm	20回	0.3秒	7	42	25	9	8	○	◎	発明例12
0ppm	1回	—	<5	<15	<5	<5	<5	X	X	比較例6

## 【0029】

本発明範囲を外れる比較例はめっき後の外観の評価が ~ xで、めっき後に外観ムラが発生している。一方、本発明例は、外観の評価が ~ であり、めっき後の外観ムラの発生を防止する効果が優れている。本発明例において、第2発明範囲内のものは原板1、原板2

10

20

30

40

50

とも外観の評価が で、外観ムラを防止する効果がより優れている。

【 0 0 3 0 】

【 発明の効果 】

本願発明によれば、原板の表面欠陥に起因するムラの発生が無い、優れた表面外観を有する電気亜鉛めっき鋼板を安価に得ることができる。

【 0 0 3 1 】

また、本願発明の電気亜鉛めっき鋼板にクロメート処理（塗布型、反応型、電解型）や、更にその上に樹脂被覆処理等の処理を施した鋼板についても、優れた外観を得ることができる。

---

フロントページの続き

- (72)発明者 稲垣 淳一  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
- (72)発明者 山下 正明  
東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内

審査官 瀬良 聡機

- (56)参考文献 特開平06-136593(JP,A)  
特開平09-041187(JP,A)  
特開2001-040494(JP,A)  
特開2001-115295(JP,A)  
特開2000-054186(JP,A)  
特開平01-129991(JP,A)  
特開平06-049698(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C25D 1/00-7/12