

本案已向

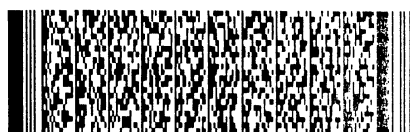
國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
日本 JP	2001/01/31	2001-024861	有
日本 JP	2001/01/31	2001-024869	有
日本 JP	2001/02/01	2001-026182	有
日本 JP	2001/03/22	2001-082423	有
日本 JP	2001/03/22	2001-082445	有
日本 JP	2002/01/18	2002-009960	有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

技術領域

本發明為關於以鍍膜中之Al含量為20~95質量%之熔融鍍Al-Zn系鋼板做為頭層鋼板的表面處理鋼板及其製造方法。

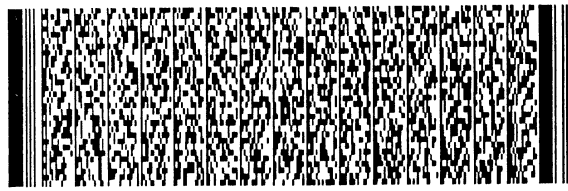
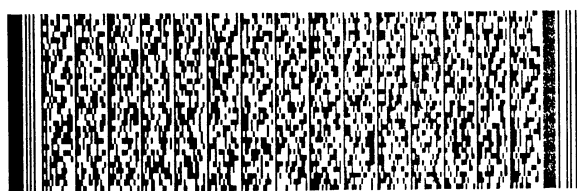
背景技術

鍍膜中含有20~95質量%Al的熔融鍍Al-Zn系鋼板，因為比特公昭46-7161號所揭示之熔融鍍鋅鋼板顯示優良的耐蝕性，故近年以建材領域為中心的需要擴增。

此鍍層鋼板為以酸洗脫垢之熱軋鋼板或再將其予以冷軋所得之冷軋鋼板做為頭層鋼板，並於連續式熔融鍍層設備中如下處理製造。

連續式熔融鍍層設備為令頭層鋼板於保持還原性氛圍氣之退火爐內，以指定溫度加熱，進行退火且同時除去鋼板表面附著之壓延油等、和氧化膜之還原除去後，通過下端為於鍍浴中浸漬的蛇管內，於含有指定濃度Al之熔融鍍鋅浴中浸漬。鍍浴中所浸漬的鋼板為經由同步輥被上拉至鍍層浴之上方後，由鍍浴上所配置之氣體摩擦接觸管嘴，朝向鋼板表面噴射加壓氣體，調整鍍層附著量，其次經由冷卻裝置予以冷卻，取得形成指定鍍膜的熔融鍍Al-Zn系鋼板。

於連續式熔融鍍層設備中之退火爐的熱處理條件及氛圍氣條件、鍍浴組成和鍍層後之冷卻速度等之操作條件，為了確保所欲的鍍層品質和材質，乃於指定的管理範圍以良好精確度予以管理。



五、發明說明 (2)

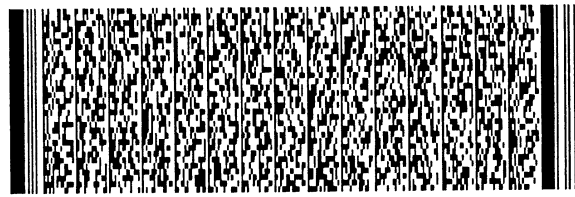
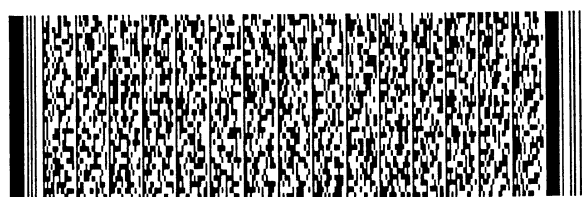
如上述處理所製造之鍍層鋼板的鍍膜主要為由過飽和含有Zn之Al為予以樹枝狀凝固之部分、與剩餘的樹枝狀間隙部分所構成，樹枝狀為於鍍膜之膜厚方向上疊層。經由此類特徵性的被膜構造，熔融鍍Al-Zn系鋼板為顯示優良的耐蝕性。

又，於鍍浴中通常添加1.5質量%左右的Si，經由此Si之作用，令熔融鍍Al-Zn系鋼板之鍍膜/頭層鋼板界面合金相成長被抑制，且合金相厚度為約 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 左右。此合金相若薄則以愈薄愈令顯示耐蝕性之特徵性被膜構造的部分變多，故抑制合金相之成長乃有助於提高耐蝕性。又，因為合金相作用成為比鍍膜更硬加工時之裂縫起點，故抑制合金相成長可令裂縫的發生減少，亦造成加工性之改善效果。又，裂縫部為令頭層鋼板露出且耐蝕性差，故減少裂縫之發生則亦可提高加工部耐蝕性。

通常，於鍍浴中含有不可避免的不純物、鋼板和鍍浴中之機器等所溶出之Fe、用以抑制合金相的Si，但有時亦添加除此以外的任意元素，於合金相和鍍膜中，此些元素為以合金或單體型式存在。

又，熔融鍍Al-Zn系鋼板於供實用時，極少以熔融鍍層原樣供使用，通常於鍍層鋼板表面施以化成處理和噴塗之表面處理鋼板型式供使用。

熔融鍍Al-Zn系鋼板若施以彎折等加工，則根據加工程度而於被加工部之鍍膜上產生裂縫。此鍍層鋼板以鍍膜/頭層鋼板界面所存在之約 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 厚的合金相為裂縫起



五、發明說明 (4)

鋼板之製造方法。該表面處理鋼板之製造方法為具有對於該鍍膜，賦與熱經歷之步驟。

該賦與熱經歷之步驟為包含賦與鋼板出熔融鍍浴後之10秒鐘的平均冷卻速度為未滿 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 之熱經歷的第一熱經歷賦與步驟、和賦與 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍之溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為 $0.5 \times (T-100)(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷的第二熱經歷賦與步驟。

該第二熱經歷賦與步驟以下列為佳。

(1) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為 $0.5 \times (T-100)(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下。

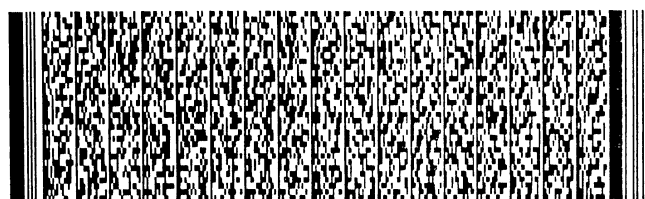
(2) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後，於 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 中加熱，其後，溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為 $0.5 \times (T-100)(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下。

該第二熱經歷賦與步驟較佳為由賦與 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為 $0.5 \times (T-100)(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷所構成。

該第二熱經歷賦與步驟為期望於下述(1)~(4)中之至少一個階段中進行。

- (1) 化成處理被膜之形成前
- (2) 化成處理被膜之乾燥步驟中
- (3) 化成處理被膜之形成後
- (4) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後的冷卻過程

該形成化成處理被膜之步驟較佳為經由鉻酸鹽處理，形



五、發明說明 (5)

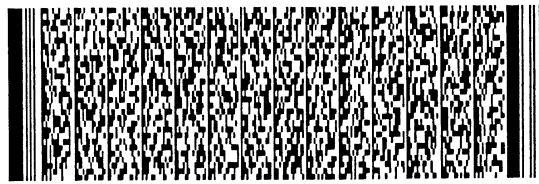
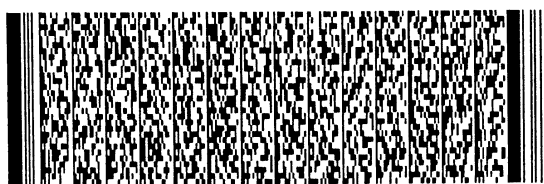
成Cr量為換算成金屬鉻為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且未滿 $100\text{mg}/\text{m}^2$ 的化成處理被膜。經由鉻酸鹽處理所形成之化成處理被膜較佳為下列二種。

(1) 於鍍膜面將含有水性有機樹脂和鉻酸和/或令一部分鉻酸還原之鉻酸化合物的鉻酸鹽處理液予以塗佈後，以板溫 $80\sim 300^\circ\text{C}$ 之溫度乾燥所形成之化成處理被膜。化成處理被膜中之有機樹脂量(A)與金屬鉻換算之Cr量(B)的質量比(A)/(B)為1以上且未滿200。化成處理被膜中之有機樹脂以熱硬化性有機樹脂為佳。

(2) 於鍍膜面，施以鉻酸鹽處理，其次塗佈含有水性有機樹脂之處理液並於板溫 $80\sim 300^\circ\text{C}$ 之溫度乾燥所形成之含有有機樹脂的化成處理膜。化成處理被膜中所含之有機樹脂量(A)與金屬鉻換算之Cr量(B)的質量比(A)/(B)為1以上且未滿200為更佳。化成處理被膜中之有機樹脂為熱硬化性有機樹脂為佳。

於該表面處理鋼板之製造方法中，化成處理被膜為由不含有鉻之至少一層所構成，被膜附著量為 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且未滿 $5\text{g}/\text{m}^2$ 為佳。此化成處理被膜為含有有機樹脂、和磷酸、磷酸鹽、矽石、矽烷偶合劑、Ca、Ca系化合物、Mn、Mn系化合物、Mg、Mg系化合物、Ni、Ni系化合物、Co、Co系化合物、Fe、Fe系化合物之群所選出之至少一種。

該表面處理鋼板之製造方法再佳為於化成處理被膜面施以至少一種塗層以上的噴塗步驟。施以噴塗步驟為由對該化成處理被膜面，塗佈底塗塗料並且烘烤，形成塗膜厚為



五、發明說明 (6)

2 μm 以上之底塗塗膜之步驟；與對該底塗塗膜面塗佈面漆且烘烤，形成塗膜厚為5~30 μm 之面漆膜之步驟所構成。

該底塗塗料為經由令數平均分子量為14000~26000、玻璃態化溫度為0~30℃之聚酯樹脂(A)與環氧樹脂(B)之反應取得，且以下式所示之k值為0.7~2.5之改質聚酯樹脂(C)、與硬化劑(D)做為主成分樹脂。

$$k = [W_b \times (M_a + 2 \times M_b)] / [(W_a + W_b) \times 2 \times M_b]$$

但， W_a :[聚酯樹脂(A)+環氧樹脂(B)]所相對之聚酯樹脂(A)的固形成分重量比

W_b :[聚酯樹脂(A)+環氧樹脂(B)]所相對之聚酯樹脂(B)的固形成分重量比

M_a : 聚酯樹脂(A)的數平均分子量

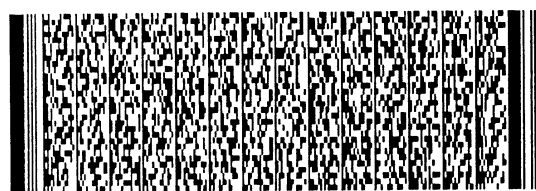
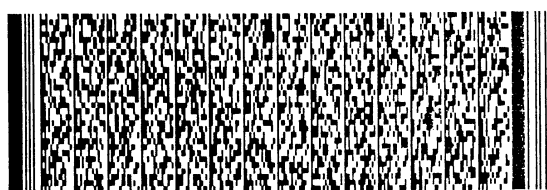
M_b : 環氧樹脂(B)的數平均分子量

該面漆為以數平均分子量為5000~20000之聚酯樹脂(E)與硬化劑做為主成分樹脂。

底塗塗膜用之塗料中所含的硬化劑(D)為由胺基樹脂和異氰酸酯化合物所組成群中選出至少一種為佳。

該表面處理鋼板之製造方法於具有施以噴塗步驟之情形中，期望令該第二熱經歷為於下述(1)~(8)中之至少一個階段中進行。

(1)化成處理前、(2)化成處理之乾燥步驟中、(3)化成處理終了後、底塗噴塗前、(4)底塗噴塗之乾燥步驟中、(5)底塗噴塗終了後、面漆噴塗前、(6)面漆噴塗之乾燥步驟中、(7)面漆噴塗終了後、(8)熔融鍍層之鍍金屬凝固後



五、發明說明 (7)

的冷卻過程。

於該表面處理鋼板之製造方法中，該形成鍍膜之步驟為由形成含有Al 20～95 質量%、和Mg、V、Mn所組成群中所選出之至少一種0.01～10 質量%之鍍Al-Zn系被膜所構成為佳。

更且，本發明為提供具有Al含量為20～95 質量%之鍍Al-Zn系被膜、和於鍍膜上所形成之化成處理被膜的表面處理鋼板。

該鍍膜為賦與鋼板出熔融鍍浴後立即之10秒鐘平均冷卻速度為未滿 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 之第一熱經歷、和 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為 $0.5 \times (T-100)(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之第二熱經歷的鍍膜。

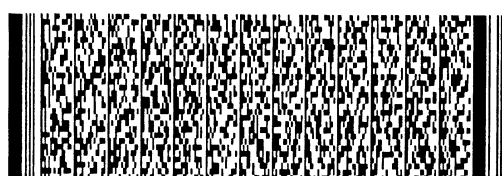
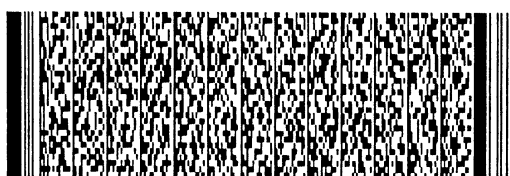
該第二熱經歷以下列為佳。

(1) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為 $0.5 \times (T-100)(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷、

(2) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固，且於 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 中加熱後，溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為 $0.5 \times (T-100)(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷。

該第二熱經歷為以 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為 $0.5 \times (T-100)(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷為佳。

該化成處理被膜為經由鉻酸鹽處理，Cr量為換算成金屬鉻為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且未滿 $100\text{mg}/\text{m}^2$ 為佳。經由鉻酸鹽處理



五、發明說明 (8)

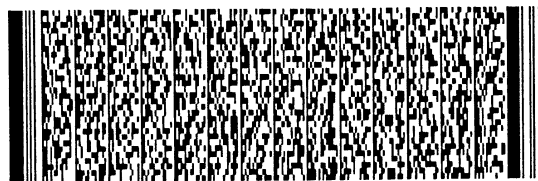
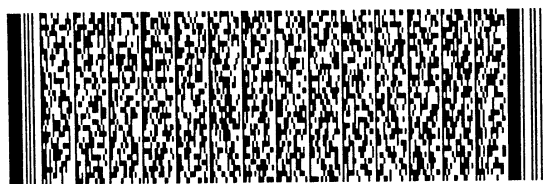
所形成之化成處理被膜較佳為下列二種。

(1) 於鍍膜面將含有水性有機樹脂和鉻酸和/或令一部分鉻酸還原之鉻酸化合物的鉻酸鹽處理液予以塗佈後，以板溫 $80 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之溫度乾燥所形成之化成處理被膜。化成處理被膜中之有機樹脂量(A)與金屬鉻換算之Cr量(B)的質量比(A)/(B)為1以上且未滿200。化成處理被膜中之有機樹脂以熱硬化性有機樹脂為佳。

(2) 於鍍膜面，施以鉻酸鹽處理，其次塗佈含有水性有機樹脂之處理液並於板溫 $80 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之溫度乾燥所形成之含有有機樹脂的化成處理膜。化成處理被膜中所含之有機樹脂量(A)與金屬鉻換算之Cr量(B)的質量比(A)/(B)為1以上且未滿200為更佳。化成處理被膜中之有機樹脂為熱硬化性有機樹脂為佳。

於該表面處理鋼板中，化成處理被膜為由不含有鉻之至少一層所構成，被膜附著量為 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且未滿 $5\text{g}/\text{m}^2$ 為佳。此化成處理被膜為含有有機樹脂、和磷酸、磷酸鹽、矽石、矽烷偶合劑、Ca、Ca系化合物、Mn、Mn系化合物、Mg、Mg系化合物、Ni、Ni系化合物、Co、Co系化合物、Fe、Fe系化合物之群所選出之至少一種。

該表面處理鋼板期望為於化成處理被膜面具有至少一種塗層以上的塗膜該塗膜為由對該化成處理被膜面，塗佈底塗塗料，形成塗膜厚為 $2\mu\text{m}$ 以上之底塗塗膜；與對該底塗塗膜面塗佈面漆且形成塗膜厚為 $5 \sim 30\mu\text{m}$ 之面漆塗膜所構成。



五、發明說明 (9)

該底塗塗料為經由令數平均分子量為14000~26000、玻璃態化溫度為0~30℃之聚酯樹脂(A)與環氧樹脂(B)之反應取得，且以下式所示之k值為0.7~2.5之改質聚酯樹脂(C)、與硬化劑(D)做為主成分樹脂。

$$k = [Wb \times (Ma + 2 \times Mb)] / [(Wa + Wb) \times 2 \times Mb]$$

但， Wa :[聚酯樹脂(A)+環氧樹脂(B)]所相對之聚酯樹脂(A)的固形成分重量比

Wb :[聚酯樹脂(A)+環氧樹脂(B)]所相對之聚酯樹脂(B)的固形成分重量比

Ma : 聚酯樹脂(A)的數平均分子量

Mb : 環氧樹脂(B)的數平均分子量

該面漆為以數平均分子量為5000~20000之聚酯樹脂(E)與硬化劑做為主成分樹脂。

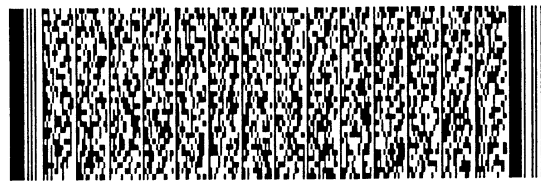
底塗塗膜用之塗料中所含的硬化劑(D)為由胺基樹脂和異氰酸酯化合物所組成群中選出至少一種為佳。

該表面處理鋼板中，鍍膜以含有Al20~95質量%、和Mg、V、Mn所組成群中所選出之至少一種0.01~10質量%之鍍Al-Zn系被膜為佳。

用以實施發明之形態

實施形態1:

實施形態1之表面處理鋼板為以鍍膜中含有20~95質量%Al之熔融鍍Al-Zn系鋼板做為頭層鋼板。又，由耐蝕性等之觀點而言，鍍膜中之Al量更佳範圍為45~65質量%。又，鍍膜之特佳的成分組成為Al:45~65質量%、Si:0.7~



五、發明說明 (10)

2.0 質量%、Fe: 未滿10 質量%、殘餘部分為含有不可避免之不純物之實質的Zn，於此類組成之情形中特別可發揮優良的耐蝕性。但，此熔融鍍Al-Zn系鋼板僅以此鍍層組成，難以取得高加工部耐蝕性，經由經過後述的熱經歷及組合上層的化成處理被膜，則方可取得優良的加工部耐蝕性。

又，此熔融鍍Al-Zn系鋼板之鍍層附著量並無特別限制，但一般以每單面以30~200g/m²左右為適當。

更且，此熔融Al-Zn系鋼板之鍍膜必須為至少經過下述(a)及(b)之熱經歷所得之鍍膜。

(a) 鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘的平均冷卻速度為未滿11℃/sec之熱經歷

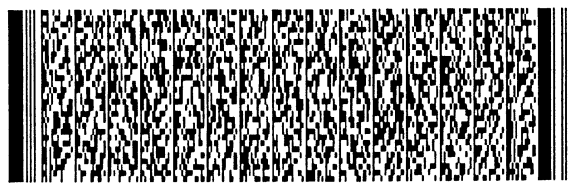
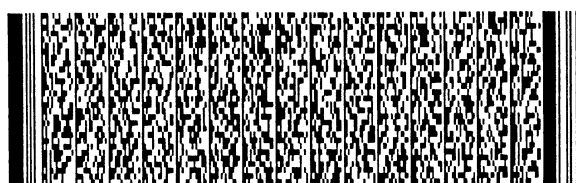
(b) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後，於130~300℃範圍溫度T(℃)升溫加熱，其後，溫度T(℃)至100℃為止之平均冷卻速度為滿足下述(1)所示之C(℃/hr)以下之熱經歷、

和/或，被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之130~300℃範圍溫度T(℃)至100℃為止之平均冷卻速度為滿足下述式所示之C(℃/hr)以下之熱經歷

$$C=(T-100)/2$$

又，於上述(b)之熱經歷中，溫度T(℃)之更佳範圍為130~200℃。

此處，上述式為本發明者等人根據實驗被膜之升溫加熱及其後之冷卻條件和被熔融鍍層之鍍金屬凝固後的冷卻條件對於鍍膜所造成之影響予以詳細檢討，並由其結果所導出的實驗式。



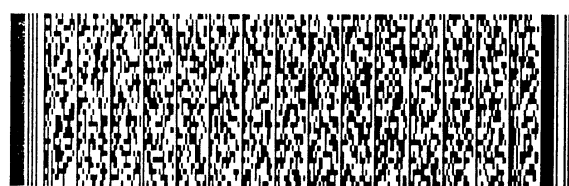
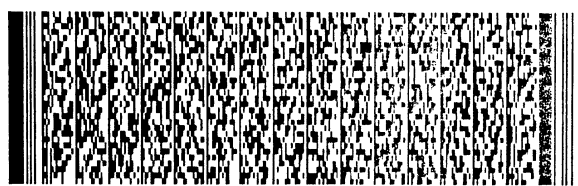
五、發明說明 (11)

經由令鍍膜作成經過上述(a)及(b)之熱經歷，則可成為熔融鍍Al-Zn系被膜，且其加工性(耐裂痕性等)顯著改善。所謂經由經過上述(a)及(b)之熱經歷而令被膜之加工性顯著改善者，係考慮根據如下之理由。首先，鋼板剛出熔融鍍浴後立即經過上述(a)之熱經歷，即經過剛出熔融鍍浴後立即10秒鐘的平均冷卻速度為充分延遲的熱經歷，使得熔融鍍膜之凝固為比通常冷卻過程所造成之凝固更加接近平衡狀態，故經由半熔融狀態之擴散而促進Al和Zn的二相分離，其結果，令鍍膜軟質化。其後，經過此類熱經歷之鍍膜為再經由經過上述(b)之熱經歷，即於130~300℃(較佳為130~200℃)之溫度範圍中升溫加熱後以特定之條件徐冷之熱經歷、和/或由鍍膜凝固後之130~300℃(較佳為130~200℃)溫度範圍以特定之條件徐冷之熱經歷，使得凝固時於鍍膜中所蓄積之歪斜被開放，並且於鍍膜中產生固體擴散，且令經由上述(a)之熱經歷所生成鍍膜中之Al和Zn的二相分離更被有效促進。其結果，令鍍膜顯著軟質化且其加工性被顯著改善。

因此，此類鍍膜之軟質化和其所伴隨之加工性的顯著改善，乃根據上述(a)及(b)之熱經歷的複合性作用，僅以任何一者之熱經歷乃難以達成。

以下，詳細說明上述(a)及(b)之熱經歷。

首先，關於上述(a)之熱經歷，為經由令鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度為未滿11℃/sec，如上述使得熔融鍍膜之凝固為比通常冷卻過程所



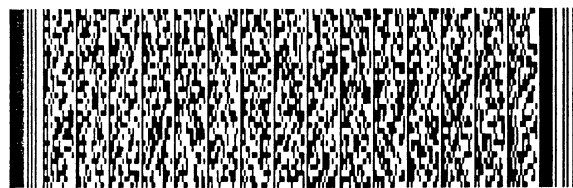
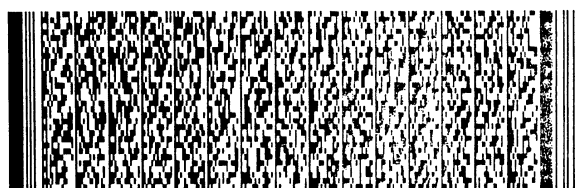
五、發明說明 (12)

造成之凝固更加接近平衡狀態，故經由半熔融狀態之擴散而促進Al和Zn的二相分離，造成鍍膜軟質化。鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘的平均冷卻速度為 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上，則因凝固速度過速，故熔融鍍膜之凝固為以非平衡狀態進行，且半熔融狀態之時間短，故無法充分促進Al和Zn之二相分離，且無法與上述(b)之熱經歷複合化並充分達成被膜的軟質化。

圖1為調查鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度對於表面處理鋼板之加工性所造成之影響，其結果為所得之供試材料之鍍膜為均對於經過上述(b)之熱經歷所製造之鋼板形成滿足本發明條件之化成處理被膜的表面處理鋼板。尚，此試驗中之加工性的評估為根據後述實施例之加工性評估予以進行。

如圖1所示般，鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度為 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上，則於OT彎曲之加工性評分點為2點以下。相對地，鍍膜之平均冷卻速度未滿 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ ，則加工性評分點為4點以上，判定加工性被格外地改善。

令鍍膜經過上述(a)之熱經歷上，必須於由連續式熔融設備之熔融鍍浴面至出熔融鍍浴之鋼板最初接觸輥為止之間設置溫度調整裝置，並且經由此溫度調整裝置控制鍍膜之冷卻速度。溫度調整裝置較佳為具備加熱或保熱手段，且視需要具備冷卻手段。尚，此冷卻手段為在經由該加熱或保熱手段控制鍍膜冷卻速度之鍍層鋼板接觸最初輥(頂

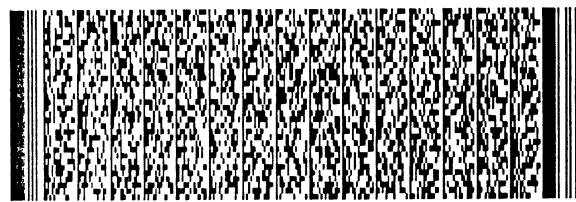
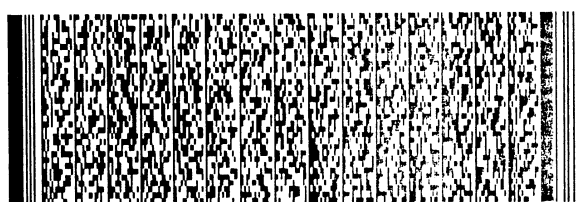


五、發明說明 (13)

輥等)之前予以冷卻，並且防止於輥表面發生鉤起(pick up)等為其目的。溫度調整裝置之加熱或保熱手段例如可使用感應加熱器和氣體加熱爐等，又，冷卻手段可使用氣體吹送裝置等。但，關於溫度調整裝置所具有之加熱或保熱手段和冷卻手段之方式、形狀、規模等並無特別限制，且主要可對鍍膜賦與上述(a)之熱經歷即可。

其次，關於上述(b)之熱經歷，為將經過上述(a)熱經歷之鍍膜(被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍膜)於 $130 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $130 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 中升溫加熱，其後，以溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足上述(1)式所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下予以冷卻，或者令被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍膜以其冷卻過程為 $130 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足上述(1)式所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下予以冷卻，如上述使得鍍膜中所蓄積之歪斜被開放，並且於鍍膜中產生固體擴散，且令經由上述(a)熱經歷所生成鍍膜中之Al和Zn的二相分離更被有效促進。經由此類熱經歷和上述(a)之熱經歷的複合性作用而令鍍膜顯著軟質化，且其加工性被顯著改善。

此處，上述(b)熱經歷中之鍍膜的升溫加熱溫度 T 為未滿 130°C ，則無法充分取得如上述之作用，另一方面，升溫加熱溫度 T 超過 300°C ，則因為促進頭層鋼板與鍍膜界面之合金相成長，故反而對加工性造成不良影響。又，由此類觀點而言，對於改善加工性之更佳的升溫加熱溫度 T 之上限為 200°C 。



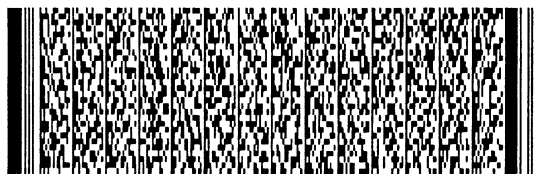
五、發明說明 (14)

又，關於被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之冷卻過程 $130 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至上述(b)之熱經歷為以賦與之條件進行冷卻時，亦於溫度 T 為未滿 130°C ，則無法充分取得如上述之作用。

圖2(a)為調查被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍層鋼板予以熱處理時之鍍膜的升溫加熱溫度對於表面處理鋼板之加工性所造成之影響，其結果為所得之供試材料均為升溫加熱溫度至 100°C 為止之鍍膜的平均冷卻速度為在上述(b)之熱經歷之條件內，且鍍膜為均對於經過上述(a)之熱經歷所製造之鋼板，形成滿足本發明條件之化成處理被膜的表面處理鋼板。尚，此試驗中之加工性的評估為根據後述實施例之加工性評估予以進行。

又，圖2(b)為調查被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍層鋼板予以熱處理時之鍍膜的平均冷卻速度(升溫加熱溫度至 100°C 為止之平均冷卻速度)對於表面處理鋼板之加工性所造成之影響，其結果所得之供試材料均為鍍膜之升溫加熱溫度為在上述(b)之熱經歷之條件內，且鍍膜為均對於經過上述(a)之熱經歷所製造之鋼板形成化成處理被膜的表面處理鋼板。尚，此試驗中之加工性的評價為根據後述實施例之加工性評估予以進行。

如圖2(a)、(b)所示般，鍍膜之升溫加熱溫度為 $130 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之範圍中，0T彎曲之加工性評分點為4點以上，又，於較佳條件 $130 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 之範圍中，加工性之評分點為4點 ~ 5 點。相對地，於升溫加熱溫度為 $130 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之範圍



五、發明說明 (15)

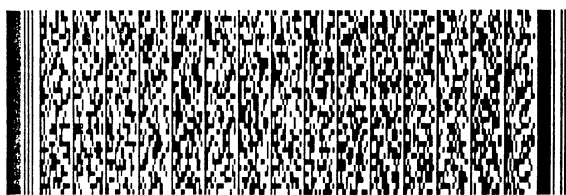
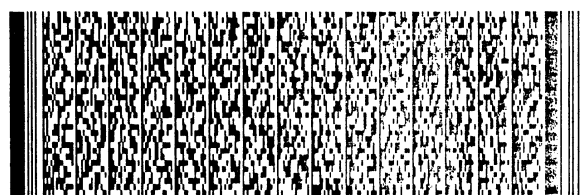
外，則加工性之評分點僅為3點。又，於升溫加熱速度至 100°C 為止之平均冷卻速度與上述(1)式之「C」之差為 $0\sim$ 負(本發明範圍內)之情形中，OT彎曲之加工性評分點為 $4\sim 5$ 點，相對地，於此差為正(本發明範圍外)之情形中，加工性之評分點僅為3點。

令鍍膜經過上述(b)之熱經歷上，於連續式熔融鍍層設備內或同設備外設置將鍍膜予以熱處理或保熱之加熱或保熱設置，進行指定的熱處理或保熱。例如，於連續式熔融鍍層設備內設置加熱機構(例如，感應加熱器、氣體加熱爐、熱風爐等)並以聯機式連續加熱進行亦可，又，於線圈中捲繞後以脫機式分批加熱進行亦可。又，於鍍層流線外之連續處理設備中經由加熱機構(例如，感應加熱器、氣體加熱爐、熱風爐等)予以連續加熱進行亦可。更且，將鍍層流線內和上述連續處理設備所連續加熱之鍍層鋼板，於線圈中捲繞後進行適當的保熱或保持加熱亦可。又，亦可於被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之冷卻過程中設置可將鍍膜予以保熱且徐冷之保熱裝置。

但，關於加熱或保熱裝置之方式、形狀、規模等並無特別限制，且主要可對鍍膜賦與上述(b)之熱經歷即可。

經由在經過如上述(a)及(b)之熱經歷之鍍膜表面形成特定的化成處理被膜，則可使得此表面處理鋼板顯示極優良的加工性和加工部耐蝕性。

於鍍膜面所形成之化成處理被膜，以含有鉻酸鹽處理之Cr換算成金屬鉻為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且未滿 $100\text{mg}/\text{m}^2$ 為佳。於



五、發明說明 (16)

難產生如上述裂縫之特定鍍膜表面，形成此類化成處理被膜，則可令加工部耐蝕性顯著提高。尚，此化成處理被膜亦可由複層被膜所構成，且於此情形中若被膜全體含有上述Cr即可。因此，上述Cr亦可僅於複層被膜之一層中含有，且亦可於二層以上之被膜中含有。

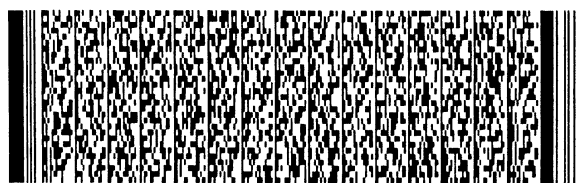
化成處理被膜中之換算成金屬鉻之Cr量為未滿 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 則無法充分提高加工部耐蝕性，另一方面，Cr量為 $100\text{mg}/\text{m}^2$ 以上則加工部耐蝕性之改善效果飽和，且一方面因Cr量增加造成Cr固定率降低，損害環境調和性。

又，更佳之化成處理被膜為將含有水性有機樹脂和鉻酸和/或令一部分鉻酸還原之鉻酸化合物的鉻酸鹽處理液予以塗佈後，以板溫 $80\sim 300^\circ\text{C}$ 之溫度乾燥所得之被膜，且被膜中所含之有機樹脂量(A)與換算成金屬鉻之鉻量(B)之重量比(A)/(B)為1以上且未滿200之化成處理被膜。

如此令化成處理被膜為含有Cr及有機樹脂，則可使得加工部耐蝕性更加良好。

又，於此類化成處理被膜中，有機樹脂量(A)與換算成金屬鉻之Cr量(B)之質量比(A)/(B)為未滿1，則有機樹脂無法充分發揮提高加工部耐蝕性之效果。另一方面，質量比(A)/(B)200以上，則無法充分取得Cr所造成之加工部耐蝕性的改善效果。

又，形成化成處理被膜時，塗佈鉻酸鹽處理液後之乾燥溫度為板溫未滿 80°C ，則因溫度低故無法形成適切的化成處理被膜，另一方面，若超過 300°C 則因令鍍膜加以更高



五、發明說明 (17)

之熱，促進合金化反應，恐反而令加工性降低。

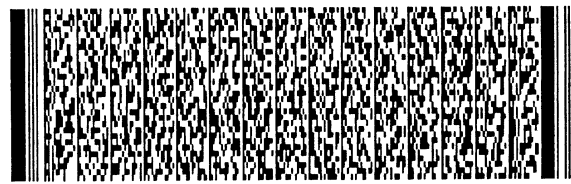
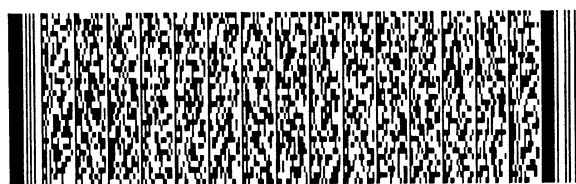
更且，化成處理被膜較佳為由鉻酸鹽處理被膜與其上層所形成之特定被膜所構成。此上層被膜為將含有水性有機樹脂之處理液塗佈並以板溫 $80\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之溫度乾燥所得之被膜，經由令化成處理被膜由鉻酸鹽處理被膜與其上層之上述被膜所構成，則可取得更加優良的加工部耐蝕性。

形成上層被膜時塗佈處理液後之乾燥溫度為板溫未滿 80°C ，則因溫度低故無法形成適切的化成處理被膜，另一方面，若超過 300°C 則因令鍍膜加以更高之熱，促進合金化反應，恐反而令加工性降低。

此化成處理被膜(鉻酸鹽處理被膜+上層被膜)中所含之換算成金屬鉻之全Cr量為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且未滿 $100\text{mg}/\text{m}^2$ ，其限定理由為如上述。上層被膜中可任意含有Cr與否，但以含有Cr之情形中令耐蝕性更加提高。上層被膜之膜厚為 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 左右為佳，膜厚未滿 $0.1\mu\text{m}$ 則加工部耐蝕性之改善效果不夠充分，另一方面，若超過 $5\mu\text{m}$ ，則於表面處理鋼板之輥成型時，恐於輥上發生鉤起。

更且，此化成處理被膜以被膜中所含之全有機樹脂量(A)與換算成金屬鉻之全Cr量(B)之質量比(A)/(B)為1以上且未滿200為佳。全有機樹脂量(A)與換算成金屬鉻之全Cr量(B)之質量比(A)/(B)未滿1，則有機樹脂提高加工部耐蝕性之效果小，另一方面，質量比(A)/(B)200以上則Cr所造成之加工部耐蝕性的改善效果小。

其次，說明關於實施形態1之表面處理鋼板的製造方



五、發明說明 (18)

法。

實施形態1之製造方法為以連續式熔融鍍層設備等所製造之鍍膜中的Al含量為20~95質量%之熔融鍍Al-Zn系鋼板做為頭層鋼板，並於其表面形成化成處理被膜之表面處理鋼板的製造方法，具有對於出熔融鍍浴鋼板之鍍膜，至少賦與下述(a)及(b)之熱經歷之步驟、和對鍍層鋼板表面形成特定之化成處理被膜之步驟。

(a) 鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘的平均冷卻速度為未滿 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 之熱經歷、

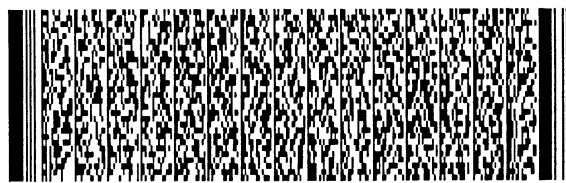
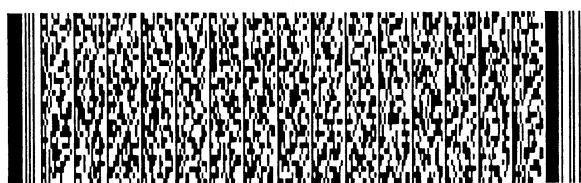
(b) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後，於 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 升溫加熱，其後，溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足下述(1)所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷、

和/或，被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足下述式所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷

$$C=(T-100)/2$$

對鍍膜所賦與之上述(a)及(b)之熱經歷中，(a)之熱經歷為經由控制立即鍍層後之鍍膜的冷卻條件而進行。

對鍍膜賦與此(a)熱經歷上，如上述必須於由連續式熔融設備之熔融鍍浴面至出熔融鍍浴之鋼板最初接觸輥為止之間設置溫度調整裝置，並且經由此溫度調整設備控制鍍膜之冷卻速度。如上述，溫度調整設備較佳為具備加熱或保熱手段，並且視需要具備冷卻手段，關於加熱或保熱手段和冷卻手段之方式、形狀、規模等並無特別限制，且主



五、發明說明 (19)

要可對鍍膜賦與上述(a)之熱經歷即可。溫度調整裝置之加熱或保熱手段可使用例如感應加熱器和氣體加熱爐等，又，冷卻手段可使用氣體吹送裝置等。

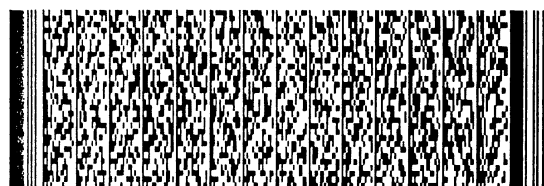
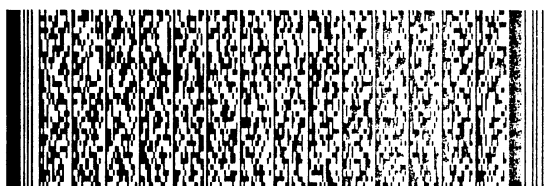
又，上述(b)之熱經歷為對於被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍層鋼板施以特定的熱處理、或控制令被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍膜冷卻予以保熱等而進行。本發明之製造方法為令鍍層鋼板之鍍膜面形成特定的化成處理被膜，對被膜賦與上述(b)之熱經歷的熱處理可於①化成處理被膜之形成前、②化成處理被膜之乾燥步驟中、③化成處理被膜之形成後(處理液之塗佈及其乾燥步驟之被膜形成後)之任何階段進行。又，亦可以其中二種以上之階段進行。

因此，對於鍍膜賦與(b)之熱經歷，可在下述(1)~(4)中之至少一個階段中進行。

- (1) 化成處理被膜之形成前
- (2) 化成處理被膜之乾燥步驟中
- (3) 化成處理被膜之形成後
- (4) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之冷卻過程

尚，進行熱處理之上述方式中，①之方式為具有可令熱處理步驟和化成處理步驟之各條件分別獨立最適化之優點，又，②、③之方式為適於在連續式熔融鍍層設備內進行全部之處理。又，②之方式為於化成處理之乾燥步驟中利用加熱進行熱處理，故特別於經濟性優良。

用以賦與上述(b)之熱經歷的熱處理或保熱為經由連續式熔融鍍層設備內或同設備外所設置之加熱或保熱裝置等



五、發明說明 (20)

進行。於連續式熔融鍍層設備內設置加熱機構(例如，感應加熱器、氣體加熱爐、熱風爐等)並以聯機式連續加熱進行亦可，又，於線圈中捲繞後以脫機式分批加熱進行亦可。又，於鍍層流線外之連續處理設備中經由加熱機構(例如，感應加熱器、氣體加熱爐、熱風爐等)予以連續加熱進行亦可。更且，將鍍層流線內和上述連續處理設備所連續加熱之鍍層鋼板，於線圈中捲繞後進行適當的保熱或保持加熱亦可。又，亦可於被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之冷卻過程中設置可將鍍膜予以保熱且徐冷之保熱裝置。

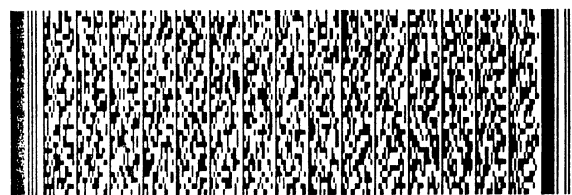
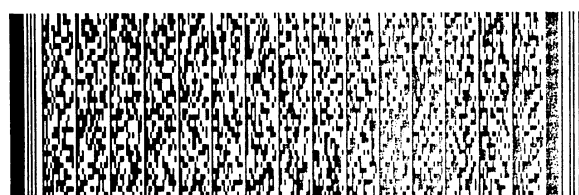
但，關於加熱或保熱裝置之方式、形狀、規模等並無特別限制，且主要可對鍍膜賦與上述(b)之熱經歷即可。

尚，所製造之熔融鍍Al-Zn系鋼板之較佳的鍍層組成、鍍層附著量、上述(a)及(b)之熱經歷的限定理由及所得之作用效果等為如前述。

實施形態I之製造方法為對鍍層鋼板之鍍膜面，進行至少包含鉻酸鹽之一或二種以上之處理，形成含有Cr換算成金屬鉻為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且未滿 $100\text{mg}/\text{m}^2$ 之化成處理被膜。形成此化成處理被膜之步驟和賦與上述(b)之熱經歷步驟的前後關係為如上述。

上述鉻酸鹽處理為將鉻酸鹽處理液於鍍層鋼板面上塗佈，且通常未水洗並以 $80\sim 300^\circ\text{C}$ 乾燥處理。

如前所述，此化成處理被膜亦可由複層被膜所構成，於此情形中依序進行複數之處理。又，於複層被膜之情形中若被膜全體含有上述Cr即可，因此，此Cr亦可僅於複層被



五、發明說明 (21)

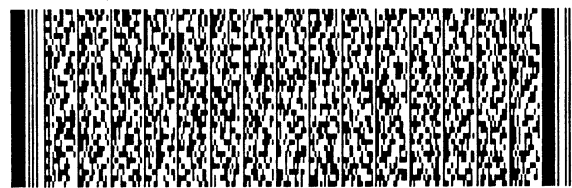
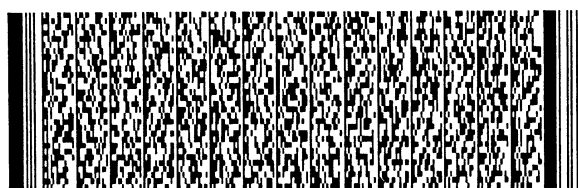
膜之一層中含有，且亦可於二層以上之被膜中含有。

又，化成處理被膜之較佳的組成及處理條件為如前述。即，特佳之化成處理被膜為將含有水性有機樹脂和鉻酸和/或令一部分鉻酸還原之鉻酸化合物的鉻酸鹽處理液予以塗佈後，以板溫 $80 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之溫度乾燥所得之被膜，且被膜中所含之有機樹脂量(A)與換算成金屬鉻之鉻量(B)之重量比(A)/(B)為1以上且未滿200之化成處理被膜。

又，如上述之鉻酸鹽處理後，亦可於其上層形成特定的上層被膜，且於此情形中，化成處理被膜為鉻酸鹽處理與上層被膜的複合被膜。此化成處理被膜(鉻酸鹽處理被膜+上層被膜)中所含之換算成金屬鉻之全Cr量為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且未滿 $100\text{mg}/\text{m}^2$ 。上層被膜中可任意含有Cr與否，但以含有Cr之情形中令耐蝕性更加提高。上層被膜之膜厚以 $0.1 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 左右為佳。又，此化成處理被膜以被膜中所含之全有機樹脂量(A)與換算成金屬鉻之全Cr量(B)之質量比(A)/(B)為1以上且未滿200為佳。上層被膜為例如將含有水性有機樹脂之處理液予以塗佈並且以板溫 $80 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之溫度進行乾燥則可形成。尚，以上各構成之限定理由及作用效果為如前述。

實施例1-1

將常法所製造之冷軋鋼板(板厚 0.5mm)於連續式熔融鍍層設備中通板，並使用55%Al-1.5% Si-Zn鍍浴(表1之No.1~No.11)、40% Al-1.0% Si-Zn鍍浴(表1之No.12)及70%-1.8% Si-Zn鍍浴(表1之No.13)進行熔融鍍層。工作線速



五、發明說明 (22)

度為160m/分，單面鍍層附著量為令鋼板間的偏差安定在75～90g/m²之範圍。

於此鍍層鋼板之製造步驟中，對鍍膜賦與表1所示之熱經歷(I)、(II)，並且對鍍膜面施以化成處理。化成處理條件為將丙烯酸樹脂與鉻酸以樹脂固形分量:Cr量=100:1(質量比)之比例混合之處理液，對鍍層鋼板面以換算成金屬鉻之Cr附著量為20mg/m²予以塗佈，並於120℃乾燥。但，關於表1中之No.11因於化成處理之乾燥步驟中賦與本發明所規定之熱經歷，故令乾燥溫度為140℃。

對於如此處理所製造之表面處理鋼板，根據下列方法評估加工性和加工部耐蝕性。其結果示於表1。

(1) 加工性

將表面處理鋼板以0T彎曲並且觀察此0T彎曲前端部的裂痕，且依下列基準予以評估。

5: 即使以20倍之放大鏡觀察亦未察見裂痕。

4: 若以目視觀察則未察見裂痕，但若以20倍之放大鏡觀察則察見裂痕。

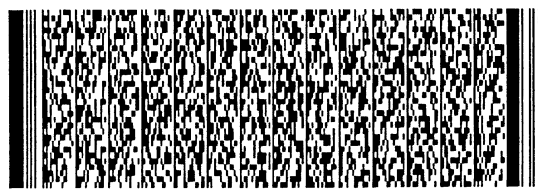
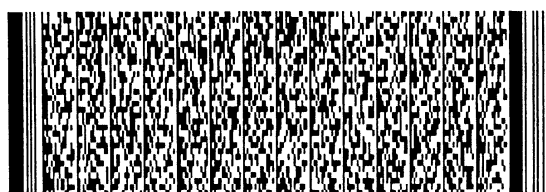
3: 以目視觀察則察見裂痕。

2: 以目視觀察則察見大開口之裂痕。

1: 伴隨剝離而產生裂痕。

(2) 加工部耐蝕性

將表面處理鋼板予以3T彎曲後，裝入50℃、98%RH以上之濕潤試驗機，並觀察經過1000小時後之彎曲部的銹發生狀態，且依下列基準予以評估。



五、發明說明 (23)

5: 無異常

4: 一部分有輕度之白銹、黑銹發生

3: 全面有輕度之白銹、黑銹發生

2: 全面有顯著之白銹、黑銹發生

1: 有紅銹發生



五、發明說明 (24)

表 1

No	鍍膜組成	熱經歷(I)*1 平均冷卻速度 (°C/sec)	熱經歷(II) *2			加工性 (0T)	加工部 耐蝕性 (3T)	區分
			升溫加熱溫度 (°C) *3	平均冷卻速度 (°C/hr) *4	熱處理之實施階段 *5			
1	55% Al-1.5% Si	15	180	19	(2)	2	1	比較例
2	55% Al-1.5% Si	8	330	50	(2)	3	3	比較例
3	55% Al-1.5% Si	8	105	20	(2)	3	3	比較例
4	55% Al-1.5% Si	8	265	85	(2)	3	3	比較例
5	55% Al-1.5% Si	8	165	45	(2)	3	3	比較例
6	55% Al-1.5% Si	10	280	52	(2)	4	4	本發明例
7	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	5	4	本發明例
8	55% Al-1.5% Si	4	145	18	(2)	5	4	本發明例
9	55% Al-1.5% Si	4	240	58	(2)	4	4	本發明例
10	55% Al-1.5% Si	8	185	15	(1)	5	5	本發明例
11	55% Al-1.5% Si	8	170	22	(3)	4	4	本發明例
12	40%Al-1.0%Si	9	140	15	(2)	4	4	本發明例
13	70%Al-1.8%Si	7	230	60	(2)	4	4	本發明例



五、發明說明 (25)

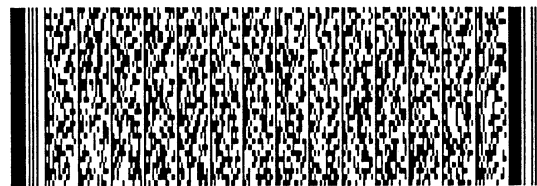
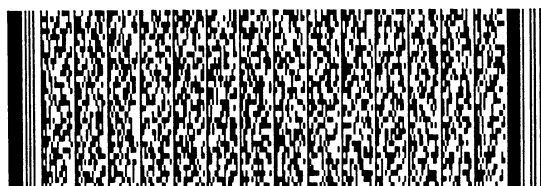
- *1 鋼板剛出熔融鍍浴後立即10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度
- *2 被熔融鍍層之鍍膜凝固後所進行之熱處理所賦與的熱經歷
- *3 熱處理中鍍膜之升溫加熱溫度
- *4 熱處理中升溫加熱溫度至100℃為止之鍍膜的平均冷卻速度
- *5 (1):化成處理前 (2):化成處理後 (3):化成處理之乾燥步驟
- ※ 附有底線之數值為本發明範圍外

實施例1-2

將常法所製造之冷軋鋼板(板厚0.5mm)於連續式熔融鍍層設備中通板，並使用55%Al-1.5% Si-Zn鍍浴進行熔融鍍層。工作線速度為160m/分，單面鍍層附著量為令鋼板間的偏差安定在75~90g/m²之範圍。

於此鍍層鋼板之製造步驟中，對鍍膜賦與表2所示之熱經歷(I)、(II)，並且對鍍膜面施以化成處理。化成處理條件為對鍍層鋼板面施以鉻酸鹽處理令換算成金屬之Cr附著量為20mg/m²，並於80℃乾燥，且於其上層塗佈含有胺基甲酸酯乳膠樹脂之處理液，並於120℃乾燥。

對於如此處理所製造之表面處理鋼板，根據實施例1-1相同之方法評估加工性和加工部耐蝕性。其結果示於表2。



五、發明說明 (26)

表 2

No	鍍膜組成	熱經歷(I)*1 平均冷卻速度 (°C/sec)	熱經歷(II) *2			加工性 (0T)	加工部 耐蝕性 (3T)	區分
			升溫加熱溫度 (°C) *3	平均冷卻速度 (°C/hr) *4	熱處理之實施階段 *5			
1	55% Al-1.5% Si	10	250	55	(2)	4	4	本發明例
2	55% Al-1.5% Si	10	170	27	(2)	5	4	本發明例



五、發明說明 (27)

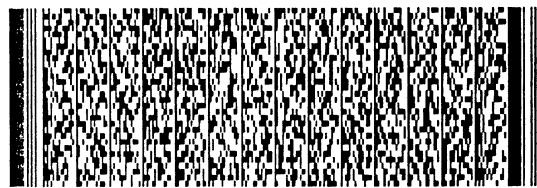
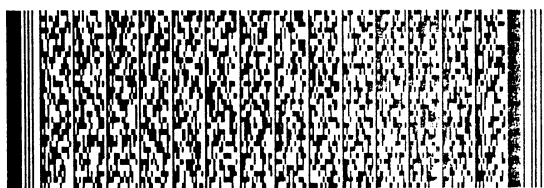
- *1 鋼板剛出熔融鍍浴後立即10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度
- *2 被熔融鍍層之鍍膜凝固後所進行之熱處理所賦與的熱經歷
- *3 熱處理中鍍膜之升溫加熱溫度
- *4 熱處理中升溫加熱溫度至100℃為止之鍍膜的平均冷卻速度
- *5 (1):化成處理前 (2):化成處理後 (3):化成處理之乾燥步驟

實施形態2:

實施形態2之噴塗鋼板為以鍍膜中含有20-95質量% Al之熔融Al-Zn系鍍層鋼板做為頭層鋼板，並於此鍍膜面上，由下層側依序形成化成處理被膜、底塗塗膜及面漆膜。以下，依序詳細說明此些構成。

(1) 熔融Al-Zn系鍍層鋼板

於鍍膜中含有20~95質量% Al之熔融Al-Zn系鍍層鋼板為具有優良之耐蝕性，由此耐蝕性等之觀點而言，鍍膜中之Al量更佳範圍為45~65質量%。又，鍍膜之特佳的成分組成為Al:45~65質量%、Si:0.7~2.0質量%、Fe:未滿10質量%、殘餘部分為含有不可避免之不純物之實質的Zn，於此類組成之情形中特別可發揮優良的耐蝕性。但，此熔融鍍Al-Zn系鋼板僅以此鍍層組成，難以取得高加工部耐蝕性，經由經過後述的熱經歷及組合上層的化合處理被膜，則方可取得優良的加工部耐蝕性。



五、發明說明 (28)

又，此熔融鍍Al-Zn系鋼板之鍍層附著量並無特別限制，但一般以每單面以 $30 \sim 200 \text{ g/m}^2$ 左右為適當。

更且，此熔融Al-Zn系鋼板之鍍膜必須為至少經過下述(a)及(b)之熱經歷所得之鍍膜。

(a) 鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘的平均冷卻速度為未滿 11°C/sec 之熱經歷、

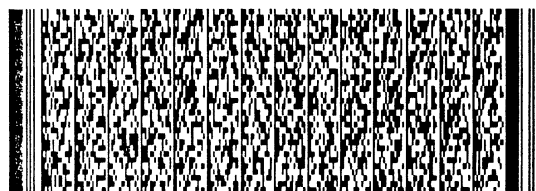
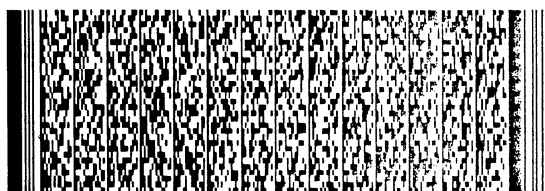
(b) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後，於 $130 \sim 300^\circ\text{C}$ 範圍溫度 $T(^\circ\text{C})$ 升溫加熱，其後，溫度 $T(^\circ\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足下述(1)所示之 $C(^\circ\text{C/hr})$ 以下之熱經歷、

和/或，被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之 $130 \sim 300^\circ\text{C}$ 範圍溫度 $T(^\circ\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足下述式所示之 $C(^\circ\text{C/hr})$ 以下之熱經歷、

$$C = (T - 100) / 2$$

又，於上述(b)之熱經歷中，溫度 $T(^\circ\text{C})$ 之更佳範圍為 $130 \sim 200^\circ\text{C}$ 。

經由令鍍膜作成經過上述(a)及(b)之熱經歷，則可成為熔融鍍Al-Zn系被膜，且其加工性(耐裂痕性等)顯著改善。所謂經由經過上述(a)及(b)之熱經歷而令被膜之加工性顯著改善者，係考慮根據如下之理由。首先，鋼板剛出熔融鍍浴後立即經過上述(a)之熱經歷，即經過剛出熔融鍍浴後立即10秒鐘的平均冷卻速度為充分延遲的熱經歷，使得熔融鍍膜之凝固為比通常冷卻過程所造成之凝固更加接近平衡狀態，故經由半熔融狀態之擴散而促進Al和Zn的二相分離，其結果，令鍍膜軟質化。其後，經過此類熱經



五、發明說明 (29)

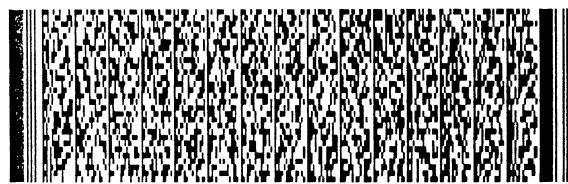
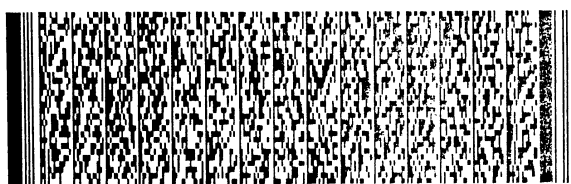
歷之鍍膜為再經由經過上述(b)之熱經歷，即於 $130 \sim 300^{\circ}\text{C}$ (較佳為 $130 \sim 200^{\circ}\text{C}$)之溫度範圍中升溫加熱後以特定之條件徐冷之熱經歷、和/或由鍍膜凝固後之 $130 \sim 300^{\circ}\text{C}$ (較佳為 $130 \sim 200^{\circ}\text{C}$)溫度範圍以特定之條件徐冷之熱經歷，使得凝固時於鍍膜中所蓄積之歪斜被開放，並且於鍍膜中產生固體擴散，且令經由上述(a)之熱經歷所生成鍍膜中之Al和Zn的二相分離更被有效促進。其結果，令鍍膜顯著軟質化且其加工性被顯著改善。

因此，此類鍍膜之軟質化和其所伴隨之加工性的顯著改善，乃根據上述(a)及(b)之熱經歷的複合性作用，僅以任何一者之熱經歷乃難以達成。

以下，詳細說明上述(a)及(b)之熱經歷。

首先，關於上述(a)之熱經歷，為經由令鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度為未滿 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ ，如上述使得熔融鍍膜之凝固為比通常冷卻過程所造成之凝固更加接近平衡狀態，故經由半熔融狀態之擴散而促進Al和Zn的二相分離，造成鍍膜軟質化。鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘的平均冷卻速度為 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上，則因凝固速度過速，故熔融鍍膜之凝固為以非平衡狀態進行，且半熔融狀態之時間短，故無法充分促進Al和Zn之二相分離，且無法與上述(b)之熱經歷複合化並充分達成被膜的軟質化。

圖3為調查鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度對於表面處理鋼板之加工性所造成之影



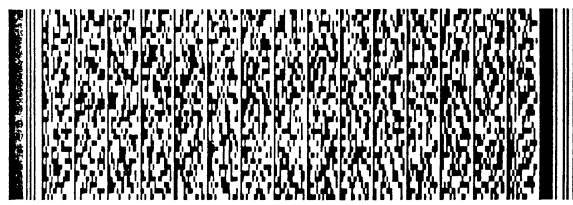
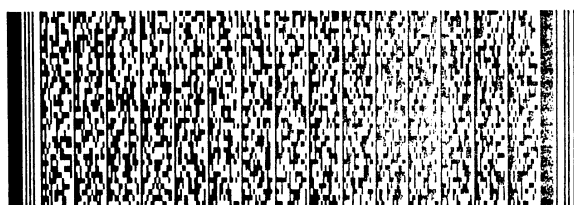
五、發明說明 (30)

響，其結果為所得之供試材料之鍍膜為均對於經過上述(b)之熱經歷所製造之鋼板形成滿足本發明條件之化成處理被膜-底塗塗膜-面漆膜的噴塗鋼板。尚，此試驗中之加工性的評估為根據後述實施例之加工性評估予以進行。

如圖3所示般，鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度為 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上，則於 180° 彎曲加工之加工性評估為「×」。相對地，鍍膜之平均冷卻速度為未滿 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ ，則加工性之評估為「○」以上，可判定加工性被格外改善。

令鍍膜經過上述(a)之熱經歷上，必須於由連續式熔融設備之熔融鍍浴面至出熔融鍍浴之鋼板最初接觸輥為止之間設置溫度調整裝置，並且經由此溫度調整裝置控制鍍膜之冷卻速度。溫度調整裝置較佳為具備加熱或保熱手段，且視需要具備冷卻手段。尚，此冷卻手段為在經由該加熱或保熱手段控制鍍膜冷卻速度之鍍層鋼板接觸最初輥(頂輥等)之前予以冷卻，並且防止於輥表面發生鉤起(pick up)等為其目的。溫度調整裝置之加熱或保熱手段例如可使用感應加熱器和氣體加熱爐等，又，冷卻手段可使用氣體吹送裝置等。但，關於溫度調整裝置所具有之加熱或保熱手段和冷卻手段之方式、形狀、規模等並無特別限制，且主要可對鍍膜賦與上述(a)之熱經歷即可。

其次，關於上述(b)之熱經歷，為將經過上述(a)熱經歷之鍍膜(被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍膜)於 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 中升溫加熱，其



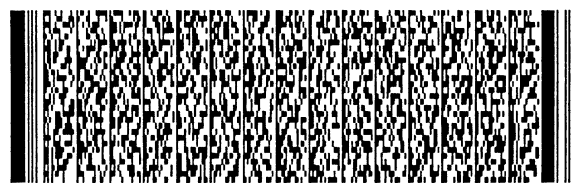
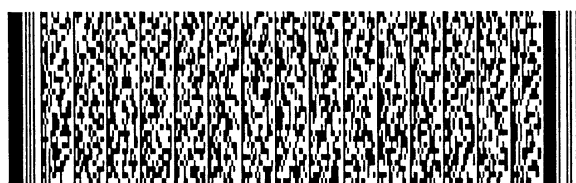
五、發明說明 (31)

後，以溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足上述(1)式所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下予以冷卻，或者令被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍膜以其冷卻過程為 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足上述(1)式所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下予以冷卻，如上述使得鍍膜中所蓄積之歪斜被開放，並且於鍍膜中產生固體擴散，且令經由上述(a)熱經歷所生成鍍膜中之Al和Zn的二相分離更被有效促進。經由此類熱經歷和上述(a)之熱經歷的複合性作用而令鍍膜顯著軟質化，且其加工性被顯著改善。

此處，上述(b)熱經歷中之鍍膜的升溫加熱溫度 T 為未滿 130°C ，則無法充分取得如上述之作用，另一方面，升溫加熱溫度 T 超過 300°C ，則因為促進頭層鋼板與鍍膜界面之合金相成長，故反而對加工性造成不良影響。又，由此類觀點而言，對於改善加工性之更佳的升溫加熱溫度 T 之上限為 200°C 。

又，關於被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之冷卻過程 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至上述(b)之熱經歷為以賦與之條件進行冷卻時，亦於溫度 T 為未滿 130°C ，則無法充分取得如上述之作用。

圖4(a)為調查被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍層鋼板予以熱處理時之鍍膜的升溫加熱溫度對於噴塗鋼板之加工性所造成之影響，其結果為所得之供試材料均為升溫加熱溫度至 100°C 為止之鍍膜的平均冷卻速度為在上述(b)之熱經歷之條件內，且鍍膜為均對於經過上述(a)之熱經歷所製



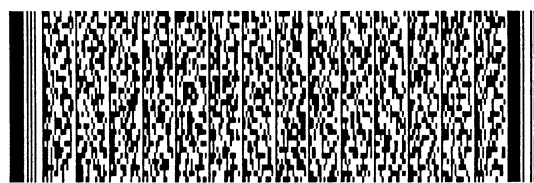
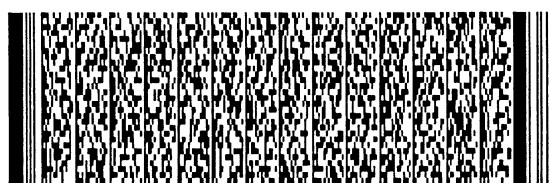
五、發明說明 (32)

造之鋼板，形成滿足本發明條件之化成處理被膜-底塗塗膜-面漆膜之噴塗鋼板。尚，此試驗中之加工性的評估為根據後述實施例之加工性評估予以進行。

又，圖4(b)為調查被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍層鋼板予以熱處理時之鍍膜的平均冷卻速度(升溫加熱溫度至100℃為止之平均冷卻速度)對於表面處理鋼板之加工性所造成之影響，其結果所得之供試材料均為鍍膜之升溫加熱溫度為在上述(b)之熱經歷之條件內，且鍍膜為均對於經過上述(a)之熱經歷所製造之鋼板形成化成處理被膜-底塗塗膜-面漆膜之噴塗鋼板。尚，此試驗中之加工性的評價為根據後述實施例之加工性評估予以進行。

如圖4(a)、(b)所示般，鍍膜之升溫加熱溫度為130～300℃之範圍中，180°彎曲加工之加工性評估為「○」以上，於較佳條件之130～200℃範圍中，加工性之評估為「◎」。相對地，於升溫加熱溫度為130～300℃之範圍外，則加工性之評估僅取得「△」。又，於升溫加熱溫度至100℃為止之平均冷卻速度與上述(1)式之「C」之差為0～負(本發明範圍內)之情形之180°彎曲加工中的加工性評估，於鍍膜之升溫加熱溫度為130～300℃之範圍為「○」以上，又，於較佳條件之130～200℃範圍中為「◎」。相對地，於此差為正(本發明範圍外)之情形中，加工性之評估僅取得「△」。

令鍍膜經過上述(b)之熱經歷上，於連續式熔融鍍層設備內或同設備外設置將鍍膜予以熱處理或保熱之加熱或保



五、發明說明 (33)

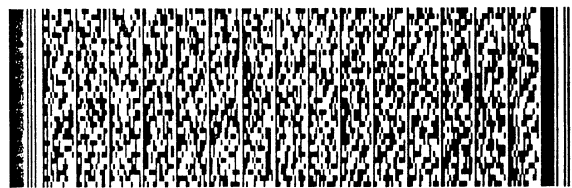
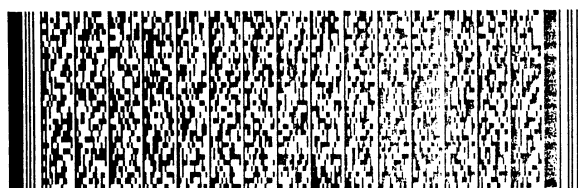
熱設置，進行指定的熱處理或保熱。例如，於連續式熔融鍍層設備內設置加熱機構(例如，感應加熱器、氣體加熱爐、熱風爐等)並以聯機式連續加熱進行亦可，又，於線圈中捲繞後以脫機式分批加熱進行亦可。又，於鍍層流線外之連續處理設備中經由加熱機構(例如，感應加熱器、氣體加熱爐、熱風爐等)予以連續加熱進行亦可。更且，將鍍層流線內和上述連續處理設備所連續加熱之鍍層鋼板，於線圈中捲繞後進行適當的保熱或保持加熱亦可。又，亦可於被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之冷卻過程中設置可將鍍膜予以保熱且徐冷之保熱裝置。

但，關於加熱或保熱裝置之方式、形狀、規模等並無特別限制，且主要可對鍍膜賦與上述(b)之熱經歷即可。

經由在經過如上述(a)及(b)之熱經歷之鍍膜表面形成特定的化成處理被膜，則可使得此表面處理鋼板顯示極優良的加工性和加工部耐蝕性。

(2) 化成處理被膜

做為此噴塗頭層之化成處理被膜的種類並無特別限制，且化成處理可實施鉻酸鹽處理、磷酸鋅處理、以有機樹脂做為主成分之處理等。一般而言，於重視環境之情形中可使用有機樹脂做為主成分之處理，於重視耐蝕性之情形中可使用鉻酸鹽處理。但，磷酸鋅處理為步驟複雜，於鍍膜中含有20~70質量% Al之熔融Al-Zn系鍍層鋼板之情形中，磷酸之反應性有時亦不充分，故於使用之情形中必須考慮此點。



五、發明說明 (34)

(3) 底塗塗膜

底塗塗膜以其塗膜厚為 $2 \sim 15 \mu\text{m}$ 。塗膜厚未滿 $2 \mu\text{m}$ 則無法取得充分的防銹性，另一方面，若超過 $15 \mu\text{m}$ 則耐傷性降低，且製造費用亦上升，故為不佳。

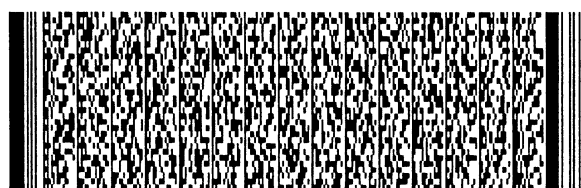
底塗塗膜之主劑樹脂由加工性及加工部耐蝕性方面而言，以使用聚酯系樹脂和/或環氧系樹脂為佳。

該聚酯系樹脂亦可使用雙酚A加成聚酯樹脂等，又，該環氧系樹脂亦可使用一部分經胺基甲酸酯樹脂、苯酚樹脂、胺基樹脂等予以改質者。

該聚酯系樹脂期望數平均分子量為 $1000 \sim 30000$ 、更佳為 $3000 \sim 20000$ 。數平均分子量未滿 1000 ，則因塗膜之延伸不足，故無法取得充分的加工性，且有時令塗膜性能不夠充分。另一方面，數平均分子量若超過 30000 則主劑樹脂變成高黏度，故必須過量之稀釋溶劑，變成塗料中所佔樹脂之比率降低並且無法取得適切之塗膜，有時與其他配合成分之相溶性亦降低。

又，於使用雙酚A加成聚酯樹脂做為主劑樹脂之情形中，雙酚A加成聚酯樹脂中之雙酚A含量以樹脂固形分中之比例為 $1 \sim 70$ 質量%、較佳為 $3 \sim 60$ 質量%、特佳為 $5 \sim 50$ 質量%為適當。此含量範圍之下限為由確保塗膜強度之觀點而言為佳，且上限為由確保塗膜延伸度之觀點而言為佳。

用以取得該聚酯樹脂之多元醇可列舉乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇等。又，亦可使用1,4-環己烷二



五、發明說明 (35)

甲醇、聚四亞甲基醚乙二醇、聚己內酯多元醇、甘油、山梨醇、甘露糖醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、三羥甲基丁烷、己三醇、季戊四醇、二季戊四醇等。又，此些多元醇亦可組合使用二種以上。

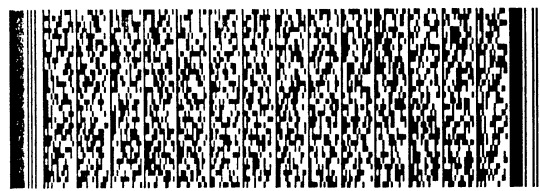
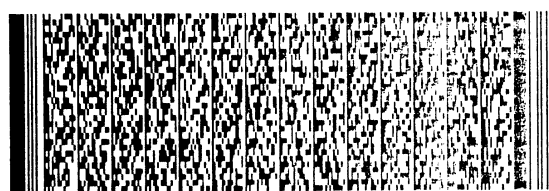
又，用以取得聚酯樹脂之多價鹼可列舉酞酸、酞酸酐、四氫酞酸、四氫酞酸酐、六氫酞酸、氫酞酸酐、海明酸酐、偏苯三酸等。更且，亦可使用偏苯三酸酐、均苯四酸、均苯四酸酐、間酞酸酐、對酞酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐、反丁烯二酸、衣康酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、琥珀酸、琥珀酸酐、1,4-環己烷二羧酸等。此些多價鹼酸成分亦可組合使用二種以上。

該環氧樹脂可列舉雙酚A、雙酚F、雙酚S等之雙酚類與表鹵醇或 β -甲基表鹵醇所構成之環氧化合物、或其共聚物等。

更且，此些環氧化合物之單羧酸或二羧酸改質物、單、二或多元醇改質物、單或二胺改質物、單、二或多酚改質物亦可使用做為環氧樹脂。

又，如上述之主劑樹脂的硬化劑可使用聚異氰酸酯化合物和/或胺基樹脂。

該聚異氰酸酯化合物可使用一般製法所得之異氰酸酯化合物，且特別以可使用做為一液型塗料之苯酚、甲苯酚、芳香族二胺、三級醇、內醯胺、脲等之經封阻劑予以封阻化之聚異氰酸酯化合物為佳。經由使用此封阻化聚異氰酸酯化合物，則可以一液型式保存，且可輕易使用做為塗



五、發明說明 (36)

料。

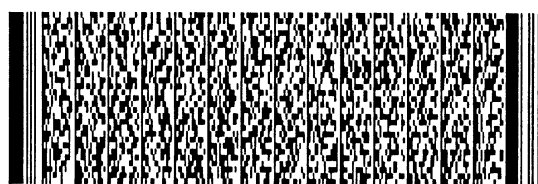
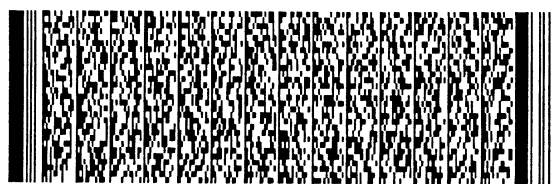
又，更佳之聚異氰酸酯化合物可列舉非黃變性之二異氰酸己二酯(以下，HDI)及其衍生物、二異氰酸伸甲苯酯(以下，TDI)及其衍生物、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(以下，MDI)及其衍生物、二異氰酸伸二甲苯酯(以下，XDI)及其衍生物、二異氰酸異佛爾酮酯(以下，IPDI)及其衍生物、二異氰酸三甲基伸己酯(以下，TMDI)及其衍生物、氫化TDI及其衍生物、氫化MDI及其衍生物、氫化XDI及其衍生物等。

使用聚異氰酸酯化合物做為硬化劑時，聚異氰酸酯化合物之異氰酸酯基與主劑樹脂中之羥基的配合比 $[NCO/OH]$ 為莫耳比0.8~1.2、更佳為0.90~1.10之範圍。 $[NCO/OH]$ 之莫耳比未滿0.8，則塗膜之硬化不足，無法取得所欲的塗膜硬度及強度。另一方面， $[NCO/OH]$ 之莫耳比若超過1.2，則產生過剩之異氰酸酯基彼此的副反應或異氰酸酯基與胺基甲酸酯配合之副反應，且塗膜之加工性降低。

做為硬化劑之該胺基樹脂可使用尿素、苯並胍胺、蜜胺等與甲醛反應所得之樹脂、及其經甲醇、丁醇等醇類予以烷醚化之物質。

具體而言，可列舉甲基化脲樹脂、正丁基化苯並胍胺樹脂、甲基化蜜胺樹脂、正丁基化蜜胺樹脂、異丁基化蜜胺樹脂等。

使用胺基樹脂做為硬化劑時，胺基樹脂與主劑樹脂之配合比(固形分之重量比)為主劑樹脂:胺基樹脂=95:5~60:



五、發明說明 (37)

40，較佳為85:15~75:25。

硬化劑之配合量以樹脂固形分之比例為9~50質量%為佳。硬化劑之配合量未滿9質量%則塗膜硬度不足，另一方面，若超過50質量%則加工性不夠充分。

又，於底塗塗膜用之樹脂組成物中，視目的、用途可添加對-甲苯磺酸、辛酸錫、二丁基錫二月桂酸酯等之硬化觸媒、碳酸鈣、高嶺土、黏土、氧化鈦、紅色氧化鐵、雲母、碳黑、鋁粉等之顏料、鉻酸鹽、三多磷酸鋁等之防銹顏料、其他消泡劑、止流劑等之各種添加劑。

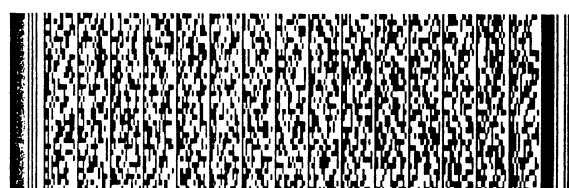
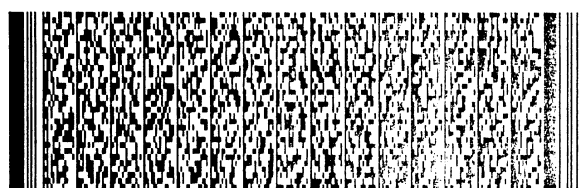
該防銹顏料由耐蝕性觀點而言，以鉻酸鹽為最佳。此鉻酸鹽可列舉鉻酸鋇、鉻酸鉀、鉻酸鋅、鉻酸鈣、鉻酸鋇等，其中以鉻酸鋇為最佳。

鉻酸鹽之含量為塗膜固形分中之比例為1~50質量%、較佳為10~45質量%。鉻酸鹽之含量未滿1質量%則無法取得充分的防銹效果，另一方面，若超過50質量%則與面漆膜之密合性降低。

(4) 面漆膜

面漆膜為其塗膜厚為5~30 μm 。塗膜厚未滿5 μm 則無法取得充分的加工性及加工部耐蝕性，另一方面，若超過30 μm 則加工性降低且製造費用上升，故為不佳。

又，面漆膜之玻璃態化溫度為30~90 $^{\circ}\text{C}$ 。面漆膜之玻璃態化溫度未滿30 $^{\circ}\text{C}$ 則耐傷性降低，另一方面，若超過90 $^{\circ}\text{C}$ 則塗膜之加工性降低，如先前所述般，即使鍍層鋼板本身之加工性提高，亦令噴塗鋼板全體的加工性低。



五、發明說明 (38)

面漆膜之主劑樹脂可使用聚酯系樹脂、丙烯系樹脂、聚偏氟乙烯系樹脂(聚偏氟乙烯樹脂與丙烯樹脂之混合樹脂)等，且該聚酯系樹脂除了聚酯樹脂以外，亦可使用聚矽氧改質聚酯樹脂、丙烯改質聚酯樹脂等。

又，此些主劑樹脂中，由加工性之觀點而言特別以聚酯系樹脂和聚偏氟乙烯系樹脂為佳，且若再考慮費用，則以聚酯系樹脂為最佳。

該聚酯樹脂若於1分子中具有至少2個羥基，且數平均分子量為1000~20000之化合物即可，並無特別限定，但以數平均分子量為2000~20000者為特佳。

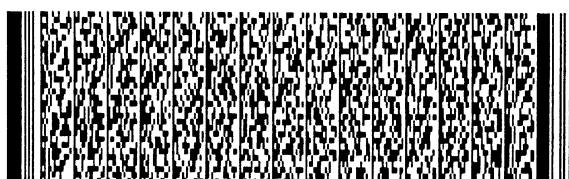
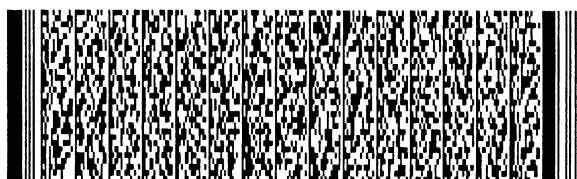
聚酯樹脂之數平均分子量未滿2000，則加工性有時顯著降低。另一方面，數平均分子量若超過20000，則耐候性降低，且變成高黏度，故必須過剩的稀釋溶劑，且因塗料中之樹脂比率降低，故無法取得適切的塗膜，且與其他配合成分之相溶性有時亦降低。此處，聚酯樹脂之數平均分子量為根據GPC所測定之換算成聚苯乙烯的分子量。

尚，聚酯樹脂分子中之羥基可於分子中之終端或側鏈之任一者。

該聚酯樹脂為令多鹼酸與多元醇依常法加熱反應所得之共聚物。

多鹼酸成分可使用例如酞酸酐、間酞酸、對酞酸、偏苯三酸酐、順丁烯二酸、己二酸、反丁烯二酸等。

又，多元醇可使用例如乙二醇、二甘醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、



五、發明說明 (39)

新戊二醇、三甘醇、甘油、季戊四醇、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷等。

該聚偏氟乙烯系樹脂配合做為面漆膜成分時，乃以相對於聚偏氟乙烯樹脂混合丙烯酸樹脂之混合樹脂型式供使用。

聚偏氟乙烯樹脂以重量平均分子量為300000~700000、熔點150~180℃者為佳。例如，可例示日本PEN WALT(股)製之商品名「Kiner 500(重量平均分子量:350000、熔點:160~165℃)」等。

與聚偏氟乙烯樹脂混合之丙烯酸樹脂以數平均分子量為1000~2000者為佳。又，丙烯酸樹脂可令如下之至少一種單體(但，包含至少一種之丙烯酸單體)依通常之方法進行聚合(或共聚)則可取得。

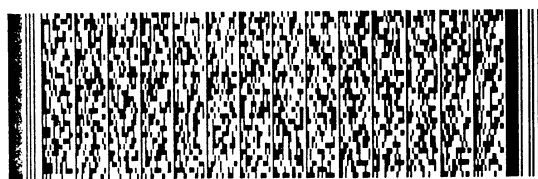
① (甲基)丙烯酸羥甲酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯、(甲基)丙烯酸羥丁酯等之具有羥基之乙烯性單體

② (甲基)丙烯酸、丁烯酸、衣康酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸等之具有羧基之乙烯性單體

③ (甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸烷酯等之可與上述之單體①及②共聚之乙烯性單體

④ 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、鄰-甲基苯乙烯、間-甲基苯乙烯、對-甲基苯乙烯等之苯乙烯衍生物

此些單體中，經由使用具有羥基和羧基等官能基之單



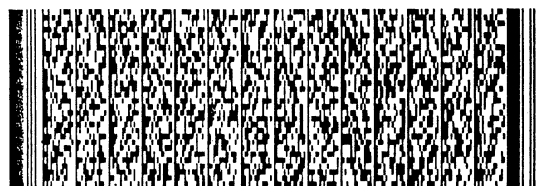
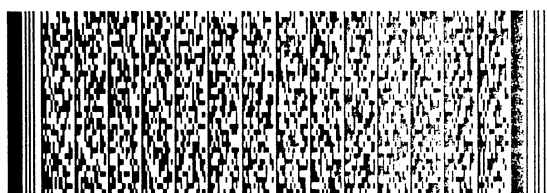
五、發明說明 (40)

體，則可與其他能反應之成分進行交聯反應。

本發明所用之丙烯樹脂並不需要自我交聯性，但以自我交聯性型式之情形中，包含分子中具有二個以上自由基聚合性不飽和鍵之所謂的交聯性單體。可自由基聚合之單體可列舉二丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸三甘醇酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、二甲基丙烯酸1,3-丁二醇酯、三丙烯酸三羥甲基丙烷酯、三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷酯、二丙烯酸1,4-丁二醇酯、二丙烯酸新戊二醇酯、二丙烯酸1,6-乙二醇酯、二丙烯酸季戊四醇酯、三甲基丙烯酸季戊四醇酯、四甲基丙烯酸季戊四醇酯、二甲基丙烯酸甘油酯、二丙烯酸甘油酯、對酞酸二烯丙酯、酞酸二烯丙酯、丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯等之聚合性不飽和化合物。交聯性單體可添加丙烯樹脂之20質量%為止。

聚偏氟乙烯樹脂與丙烯樹脂之配合比(樹脂固形分之重量比)以[聚偏氟乙烯樹脂]:[丙烯樹脂]=90:10~50:50為佳。丙烯樹脂相對於聚偏氟乙烯樹脂之重量比若超過90:10，則觸變性高，難以輥塗器予以噴塗，故變成表面塗飾不均勻之塗膜，塗膜外觀差。另一方面，若低於50:50則塗膜密合性之歷時惡化顯著，且耐候性亦大為降低，故為不佳。

聚偏氟乙烯樹脂與丙烯樹脂之混合樹脂的配合量為塗膜固形分中之比例為40質量%以上為佳，且配合量未滿40質量%，則無法充分取得目的之塗膜性能。



五、發明說明 (41)

又，於使用聚酯系樹脂和丙烯系樹脂做為主劑樹脂之情形中，可配合硬化劑，且此硬化劑可使用聚異氰酸酯化合物和/或胺基樹脂。

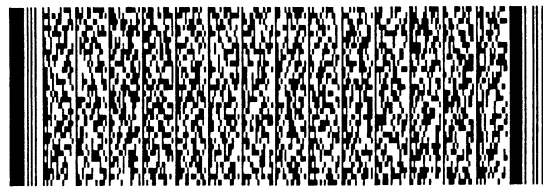
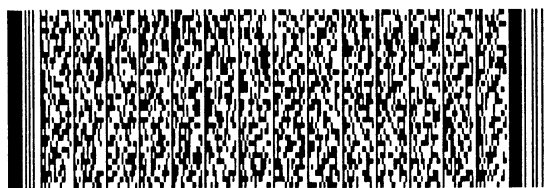
該聚異氰酸酯化合物可使用一般製法所得之異氰酸酯化合物，且特別以可使用做為一液型塗料之苯酚、甲苯酚、芳香族二胺、三級醇、內醯胺、脲等之經封阻劑予以封阻化之聚異氰酸酯化合物為佳。經由使用此封阻化聚異氰酸酯化合物，則可以一液型式保存，且可輕易使用做為塗料。

又，更佳之聚異氰酸酯化合物可列舉HDI及其衍生物、TDI及其衍生物、MDI及其衍生物、XDI及其衍生物、IPDI及其衍生物、TMDI及其衍生物、氫化TDI及其衍生物、氫化MDI及其衍生物、氫化XDI及其衍生物等。

使用聚異氰酸酯化合物做為硬化劑時，聚異氰酸酯化合物之異氰酸酯基與主劑樹脂中之羥基的配合比 $[NCO/OH]$ 為莫耳比0.8~1.2、更佳為0.90~1.10之範圍。 $[NCO/OH]$ 之莫耳比未滿0.8，則塗膜之硬化不足，無法取得所欲的塗膜硬度及強度。另一方面， $[NCO/OH]$ 之莫耳比若超過1.2，則產生過剩之異氰酸酯基彼此的副反應或異氰酸酯基與胺基甲酸酯配合之副反應，且塗膜之加工性降低。

做為硬化劑之該胺基樹脂可使用尿素、苯並胍胺、蜜胺等與甲醛反應所得之樹脂、及其經甲醇、丁醇等醇類予以烷醚化之物質。

具體而言，可列舉甲基化脲樹脂、正丁基化苯並胍胺樹



五、發明說明 (42)

脂、甲基化蜜胺樹脂、正丁基化蜜胺樹脂、異丁基化蜜胺樹脂等。

使用胺基樹脂做為硬化劑時，胺基樹脂與主劑樹脂之配合比(固形分之重量比)為主劑樹脂:胺基樹脂=95:5~60:40，較佳為85:15~75:25。

硬化劑之配合量以樹脂固形分之比例為9~50質量%為佳。硬化劑之配合量未滿9質量%則塗膜硬度不足，另一方面，若超過50質量%則加工性不夠充分。

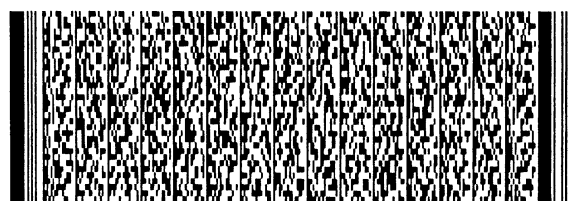
又，與底塗塗膜用之樹脂組成物同樣地，於面漆膜用之樹脂組成物中，亦可視目的、用途添加對-甲苯磺酸、辛酸錫、二丁基錫二月桂酸酯等之硬化觸媒、碳酸鈣、高嶺土、黏土、氧化鈦、紅色氧化鐵、雲母、碳黑、鋁粉等之顏料、鉻酸鹽、三多磷酸鋁等之防銹顏料、其他消泡劑、止流劑等之各種添加劑。

其次，說明關於實施形態2之噴塗鋼板的製造方法。

實施形態2之製造方法為以連續式熔融鍍層設備等所製造之鍍膜中之Al含量為20~95質量%之熔融Al-Zn系鍍層鋼板做為頭層鋼板之噴塗鋼板的製造方法，具有對於出熔融鍍浴之鋼板的鍍膜，進行至少賦與下述(a)及(b)熱經歷之步驟、和於鍍層鋼板表面依序形成化成處理被膜、底塗塗膜及面漆膜之步驟。

(a) 鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘的平均冷卻速度為未滿 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 之熱經歷、

(b) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後，於 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫



五、發明說明 (43)

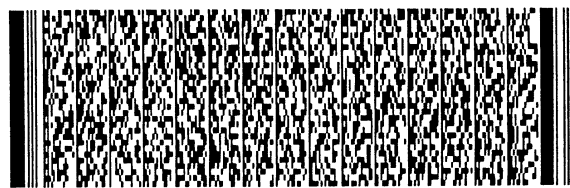
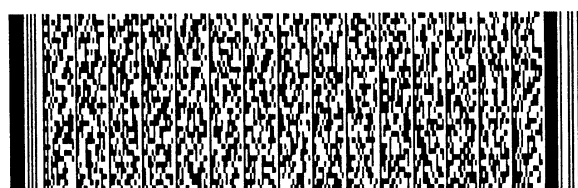
度 $T(^{\circ}\text{C})$ 升溫加熱，其後，溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足下述(1)所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷、
和/或，被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足下述式所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷

$$C=(T-100)/2$$

對鍍膜所賦與之上述(a)及(b)之熱經歷中，(a)之熱經歷為經由控制立即鍍層後之鍍膜的冷卻條件而進行。

對鍍膜賦與此(a)熱經歷上，如上述必須於由連續式熔融設備之熔融鍍浴面至出熔融鍍浴之鋼板最初接觸輥為止之間設置溫度調整裝置，並且經由此溫度調整設備控制鍍膜之冷卻速度。如上述，溫度調整設備較佳為具備加熱或保熱手段，並且視需要具備冷卻手段，關於加熱或保熱手段和冷卻手段之方式、形狀、規模等並無特別限制，且主要可對鍍膜賦與上述(a)之熱經歷即可。溫度調整裝置之加熱或保熱手段可使用例如感應加熱器和氣體加熱爐等，又，冷卻手段可使用氣體吹送裝置等。

又，上述(b)之熱經歷為對於被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍層鋼板施以特定的熱處理、或控制令被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍膜冷卻予以保熱等而進行。本發明之製造方法為令鍍層鋼板之鍍膜面依序形成特定的化成處理被膜、底塗塗膜及面漆膜，對被膜賦與上述(b)之熱經歷的熱處理可於①化成處理前、②化成處理之乾燥步驟中、③化成處理終了後(處理液之塗佈及乾燥後)、底塗噴塗前、



五、發明說明 (44)

④底塗噴塗之乾燥步驟中，⑤底塗噴塗終了後(塗料之塗佈乾燥後)、面漆噴塗前、⑥面漆噴塗之乾燥步驟中、⑦面漆噴塗終了後(塗料之塗佈及乾燥後)之任何階段進行。又，亦可以其中二種以上之階段進行。

因此，對於鍍膜賦與(b)之熱經歷，可在下述(1)～(8)中之至少一個階段中進行。

- (1) 化成處理前
- (2) 化成處理之乾燥步驟中
- (3) 化成處理後、底塗噴塗前
- (4) 底塗噴塗之乾燥步驟中
- (5) 底塗噴塗終了後、面漆噴塗前
- (6) 面漆噴塗之乾燥步驟中
- (7) 面漆噴塗終了後
- (8) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之冷卻過程

尚，進行熱處理之上述方式中，②、④及⑥為利用化成處理、底塗噴塗及面漆噴塗之乾燥步驟中的加熱進行熱處理，故特別為經濟性優良。

賦與上述(b)熱經歷之熱處理或保熱為以連續式熔融鍍層設備內或同設備外所設置之加熱或保熱裝置等進行。於連續式熔融鍍層設備內設置加熱機構(例如，感應加熱器、氣體加熱爐、熱風爐等)並以聯機式連續加熱進行亦可，又，於線圈中捲繞後以脫機式分批加熱進行亦可。又，於鍍層流線外之連續處理設備中經由加熱機構(例如，感應加熱器、氣體加熱爐、熱風爐等)予以連續加熱



五、發明說明 (45)

進行亦可。更且，將鍍層流線內和上述連續處理設備所連續加熱之鍍層鋼板，於線圈中捲繞後進行適當的保熱或保持加熱亦可。又，亦可於被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之冷卻過程中設置可將鍍膜予以保熱且徐冷之保熱裝置。

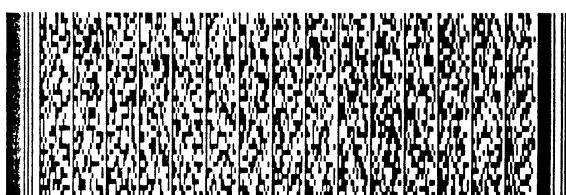
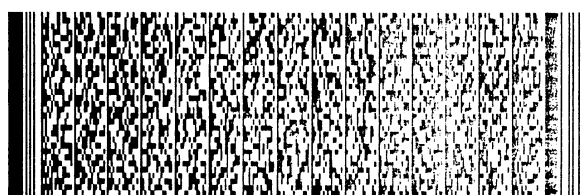
但，關於加熱或保熱裝置之方式、形狀、規模等並無特別限制，且主要可對鍍膜賦與上述(b)之熱經歷即可。

尚，所製造之熔融鍍Al-Zn系鋼板之較佳的鍍層組成、鍍層附著量、上述(a)及(b)之熱經歷的限定理由及所得之作用效果等為如前述。

如前所述般，對於做為噴塗底層之鍍層鋼板面所施行之化成處理種類，並無特別限制，可實施鉻酸鹽處理、磷酸鋅處理、以有機樹脂做為主成分之處理等。尚，一般此化成處理之乾燥步驟為以熱風爐、感應加熱器等進行處理被膜的加熱乾燥，故如前述利用此加熱乾燥對鍍膜賦與(b)之熱經歷亦可。

於此化成處理被膜之上層將底塗塗料，較佳為以如前述之樹脂做為主劑樹脂、且視需要於其中配合硬化劑之底塗塗料予以塗佈並烘烤，再於其上層將面漆塗料，較佳為以如前述之樹脂做為主劑樹脂、且視需要於其中配合硬化劑之面漆塗料予以塗佈並烘烤，形成底塗塗膜及面漆膜。此些底塗塗膜及面漆膜之構成為如前述。

用以形成塗膜(底塗塗膜及面漆膜)之塗料的噴塗方法並無特別規定，但以輥塗器噴塗、幕流噴塗等為佳。塗料噴塗後，經由熱風加熱、紅外線加熱、誘導加熱等，則可將



五、發明說明 (46)

塗膜烘烤形成塗膜。

令塗膜加熱硬化之烘烤處理於底塗噴塗中，以烘烤溫度(最高到達之板溫)為 $150\sim 270^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $180\sim 250^{\circ}\text{C}$ 為適當。烘烤溫度未滿 150°C 則塗膜之硬化反應不夠充分，噴塗鋼板之耐蝕性易降低。另一方面，若超過 270°C 則反應過剩，有時與面漆膜之密合性降低。

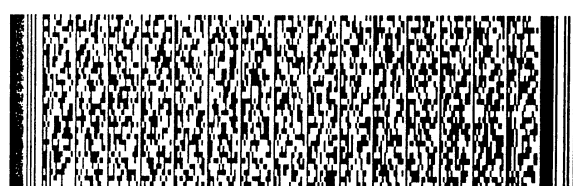
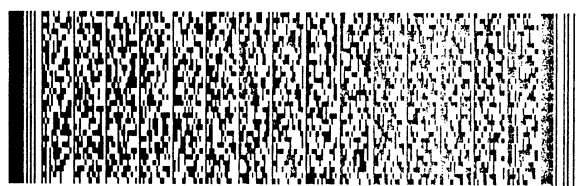
又，於面漆噴塗中，以烘烤溫度(最高到達之板溫)為 $150\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $180\sim 260^{\circ}\text{C}$ 為適當。烘烤溫度未滿 150°C 則樹脂之聚合反應不夠充分，且噴塗鋼板之耐蝕性和耐傷性易降低。另一方面，若超過 280°C 則反應過剩，加工性有時降低。

又，關於底塗噴塗、面漆噴塗之烘烤時間並無特別限定，但通常以 $20\sim 120$ 秒鐘為適當。

尚，如前所述般，亦可利用此些塗膜之烘烤處理對鍍膜賦與(b)之熱經歷。

實施例2

將常法所製造之冷軋鋼板(板厚 0.35mm)於連續式熔融鍍層設備中通板，使用 $55\% \text{ Al}-1.5\% \text{ Si}-\text{Zn}$ 鍍浴(本發明例No.1~No.6、No.9~No.18、比較例No.1~No.13)、 $40\% \text{ Al}-1.0\% \text{ Si}-\text{Zn}$ 鍍浴(本發明例No.7)及 $70\% \text{ Al}-1.8\% \text{ Si}-\text{Zn}$ 鍍浴(本發明例No.8)進行熔融鍍層。工作線速度為 $160\text{m}/\text{分}$ ，單面鍍層附著量為令鋼板間之偏差安定在 $75\sim 90\text{g}/\text{m}^2$ 之範圍。尚，亦製造比較例No.14之以熔融 $5\% \text{ Al}-\text{Zn}$ 系鍍層之熔融鍍層鋼板(單面鍍層附著量： $130\text{g}/\text{m}^2$)。



五、發明說明 (47)

於此些鍍層鋼板之製造步驟中對鍍膜賦與表3、表5、表7所示之熱經歷(I)、(II)，並且令底塗塗膜及面漆膜之條件以各種變化，製造如下之噴塗鋼板。尚，底塗塗膜用之塗料為使用表9所示者，又，面漆膜用之塗料為使用表10所示者。

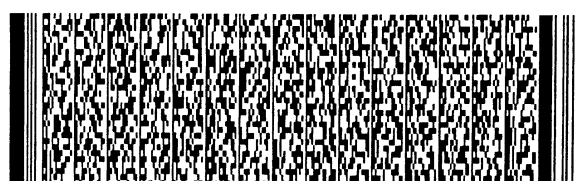
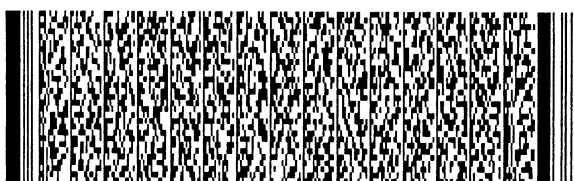
[發明例1]

對具有經過滿足本發明條件之熱經歷鍍膜的熔融55% Al-Zn系鍍層鋼板，施以通常之鉻酸鹽處理(換算成金屬鉻之鉻附著量 $40\text{mg}/\text{m}^2$)後，施以下述之底塗及面漆噴塗的噴塗鋼板。

底塗噴塗為將配合換算成固形分之主劑樹脂分段胺基甲酸酯改質環氧樹脂(商品名「Epoxy 830」、三井化學(股)製)125重量份、防銹顏料鉻酸鋁75重量份、顏料氧化鈦25重量份及黏土25重量份，並以砂磨攪拌1小時並且調整成塗料組成物，以棒塗器塗佈成乾燥塗膜厚為 $4\text{ }\mu\text{m}$ ，並以到達板溫 220°C 、烘烤時間38秒鐘之條件予以烘烤處理。

面漆噴塗為將配合換算成固形分之主樹脂聚酯樹脂(商品名「ALMATEX P645」、三井化學(股)製)100重量份、硬化劑甲基化蜜胺(商品名「Cymel 303」、三井化學(股)製)25重量份、硬化觸媒對-甲苯磺酸0.2重量份、顏料氧化鈦100重量份，並以砂磨攪拌1小時並且調整成塗料組成物，以棒塗器塗佈成乾燥塗膜厚為 $13\text{ }\mu\text{m}$ ，並以到達板溫 230°C 、烘烤時間53秒鐘之條件予以烘烤處理。

又，於鍍層鋼板之裏面將聚酯樹脂系裏面塗料，以棒塗



五、發明說明 (48)

器塗佈成乾燥塗膜厚為 $6\mu\text{m}$ ，且以到達板溫 220°C 、烘烤時間38秒鐘之條件予以烘烤處理。

[發明例2~10]

發明例2~4為令賦與鍍膜之熱經歷條件相對於發明例1變化，其他條件為同發明例1。

發明例5~6為令賦與鍍膜之指定熱經歷的階段(時期)相對於發明例1變化，其他條件為同發明例1。

發明例7~8為令鍍膜之組成相對於發明例1變化，其他條件為同發明例1。

發明例9、10為令底塗塗膜之塗膜厚相對於發明例1變化，其他條件為同發明例1。

[發明例11、12]

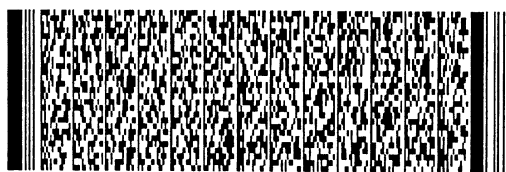
使用與發明例1不同的底塗塗料，其他條件為同發明例1。

發明例11之底塗塗料為配合主劑樹脂聚酯樹脂(商品名「ALMATEX HMP 27」、三井化學(股)製)100重量份、硬化劑甲基化蜜胺(商品名「Cymel 303」、三井化學(股)製)25重量份、硬化觸媒對-甲苯磺酸0.2重量份，其他成分及配合量為同發明例1。

發明例12之底塗塗料為使用胺基甲酸酯改質環氧樹脂(商品名「Epoxy 802-30CX」、三井化學(股)製)做為主劑樹脂，且其他成分及配合量為同發明例1。

[發明例13、14]

令面漆膜之塗膜厚相對於發明例1變化，其他條件為同



五、發明說明 (49)

發明例1。

[發明例15~17]

使用與發明例1不同的底塗塗料，其他條件為同發明例1。

發明例15之面漆塗料為使用丙烯酸樹脂(商品名「ALMATEX 745-5M」、三井化學(股)製)做為主劑樹脂，其他成分及配合量為同發明例1。

發明例16之面漆塗料為使用將主劑樹脂聚偏氟乙烯樹脂(商品名「Kiner 500」、日本PEN WALT(股)製)與丙烯酸樹脂(商品名「PAROLITE」、Rohm & Haas公司製)以固形分質量比一聚偏氟乙烯樹脂:丙烯酸樹脂=70:30之比率予以混合者，其他成分及配合量為同發明例1。

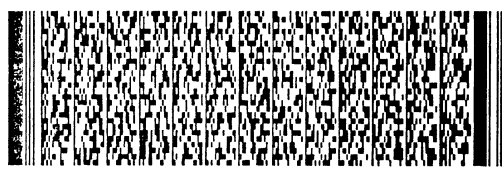
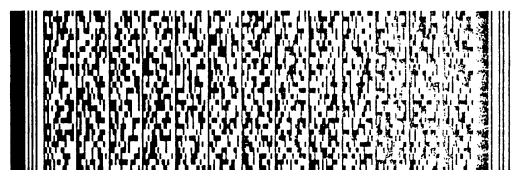
發明例17之面漆塗料為使用聚酯樹脂(商品名「ALMATEX P647 BC」、三井化學(股)製)做為主劑樹脂，其他成分及配合量為同發明例1。

[發明例18]

相對於發明例1改變面漆塗料中之硬化劑配合量，且硬化劑之配合量相對於主劑樹脂100重量份為配合40重量份，其他條件為同發明例1。

[比較例1~14]

比較例1~5為鍍層之熱處理條件、比較例6、7為底塗塗膜之塗膜厚、比較例8、9為面漆膜之塗膜厚、比較例10、11為面漆膜之玻璃態化溫度，分別為不滿足本發明條件之比較例，其他條件為同發明例1。



五、發明說明 (50)

比較例12為令鍍膜未賦與本發明規定之熱經歷的比較例，比較例13為省略底塗噴塗之比較例，比較例14為頭層鍍層鋼板為熔融5% Al-Zn鍍層鋼板(亦未賦與本發明規定的熱經歷)之比較例，其他條件為同發明例1。

關於以上之各噴塗鋼板，根據下列方法評估加工性、加工部密合性、加工部耐蝕性及塗膜硬度，並且測定面漆膜的玻璃態化溫度。其結果及噴塗鋼板之構成均示於表3～表8。

① 加工性

於20℃之室內對試料進行180°的彎曲加工，並以30倍放大鏡確認有無裂痕發生，且以未發生裂痕之最小板夾住板數(T)如下述評估。

◎：以6T彎曲未發生裂痕

○：以6T彎曲發生裂痕，但以7T彎曲未發生裂痕

△：以7T彎曲發生裂痕，但以8T彎曲未發生裂痕

×：以8T彎曲發生裂痕

② 加工部密合性

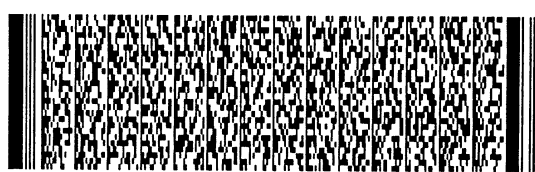
於20℃之室內對試料進行180°之5T彎曲加工後，對於彎曲部以黏合膠帶予以黏合、剝離，並且測定彎曲部中塗膜之剝離率(面積率%)並如下評估。

◎：塗膜剝離率0%

○：塗膜剝離率超過0%、未滿10%

×：塗膜剝離率10%以上

③ 加工部耐蝕性



五、發明說明 (51)

使用將噴塗鋼板切斷成160mm×70mm大小，並對其於20℃之室內進行180°之3T彎曲加工後，將四邊之端部以焦油環氧塗料予以密封之試驗片，以導入JIS K 5621所規定之乾濕重複條件的促進試驗(以下，CCT試驗)實施300回後，測定塗膜之膨脹率(面積率)。此膨脹率為於除去試驗片兩端10mm之50mm寬的彎曲加工部中，塗膜發生膨脹部分之寬度方向的長度合計以%表示(例如，於50mm中之5mm寬膨脹有2處時，其膨脹率為20%)。

JIS K5621 之CCT試驗條件為以「5%鹽水噴霧，30℃，0.5小時→濕潤95% RH，30℃，1.5小時→乾燥20% RH，50℃，2小時→乾燥20% RH，30℃，2小時」為1回(6小時)，並以此重覆至所定之回數為止。

所測定之膨脹率為根據下述評估。

◎：膨脹率未滿10%

○：膨脹率10%以上、未滿30%

△：膨脹率30%以上、未滿50%

×：膨脹率50%以上

④ 塗膜硬度

根據JIS K 5400之8.4，使用鉛筆硬度H之鉛筆，並根據下述評估面漆膜是否產生瑕疵。

○：發生瑕疵

×：未發生瑕疵

⑤：塗膜之玻璃態化溫度的測定

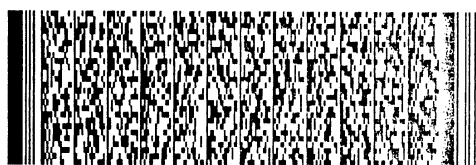
以TMA(Seiko Instruments 製「SS6100」)由0℃至150



五、發明說明 (52)

℃ 為止以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、荷重10克測定面漆膜的玻璃態化溫度。

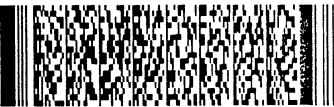
若根據表3～表8，則本發明例之噴塗鋼板為於加工性、加工部密合性、加工部耐蝕性、塗膜硬度任一者均取得良好特性。相對地，比較例於任一特性均比本發明例差。



五、發明說明 (53)

表 3

No.	鍍膜組成	熱經歷(I) *1 平均冷卻速度 (°C/sec)	熱經歷(II) *2			底塗塗膜		面漆膜		面漆膜 Tg (°C) *8	區分
			升溫加熱溫度 (°C) *3	平均冷卻速度 (°C/hr) *4	熱處理之實 施階段 *5	種類 *6	塗膜厚 (μm)	種類 *7	塗膜厚 (μm)		
1	55% Al-1.5% Si	10	180	23	1	B	4	E	13	60	本發明例
2	55% Al-1.5% Si	10	280	52	1	B	4	E	13	60	本發明例
3	55% Al-1.5% Si	4	145	18	1	B	4	E	13	60	本發明例
4	55% Al-1.5% Si	4	240	58	1	B	4	E	13	60	本發明例
5	55% Al-1.5% Si	8	185	15	2	B	4	E	13	60	本發明例
6	55% Al-1.5% Si	8	170	22	3	B	4	E	13	60	本發明例
7	40% Al-1.0% Si	10	180	23	1	B	4	E	13	60	本發明例
8	70% Al-1.8% Si	10	180	23	1	B	4	E	13	60	本發明例
9	55% Al-1.5% Si	10	180	23	1	B	2	E	13	60	本發明例



五、發明說明 (54)

- *1 鋼板剛出熔融鍍浴後立即10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度
- *2 被熔融鍍層之鍍膜凝固後所進行之熱處理所賦與的熱經歷
- *3 熱處理中鍍膜之升溫加熱溫度
- *4 熱處理中升溫加熱溫度至100℃為止之鍍膜的平均冷卻速度
- *5 (1):化成處理前 (2):化成處理後、底塗噴塗前
(3):面漆噴塗後
- *6 表9所示之底塗塗膜成分記號
- *7 表10所示之面漆膜成分記號
- *8 面漆膜之玻璃態化溫度

表4

No.	性能				區分
	加工性	加工部 密合性	加工部 耐蝕性	塗膜硬度	
1	◎	◎	◎	○	本發明例
2	○	◎	◎	○	本發明例
3	◎	◎	◎	○	本發明例
4	○	◎	◎	○	本發明例
5	◎	◎	◎	○	本發明例
6	◎	◎	◎	○	本發明例
7	◎	◎	○	○	本發明例
8	◎	◎	○	○	本發明例
9	◎	◎	◎	○	本發明例



五、發明說明 (55)

表 5

No.	鍍膜組成	熱經歷(I) *1 平均冷卻速度 (°C/sec)	熱經歷(II) *2			底塗塗膜		面漆膜		面漆膜 Tg (°C) *8	區分
			升溫加熱溫度 (°C) *3	平均冷卻速度 (°C/hr) *4	熱處理之實 施階段 *5	種類 *6	塗膜厚 (μm)	種類 *7	塗膜厚 (μm)		
10	55% Al-1.5% Si	10	180	23	1	B	10	E	13	60	本發明例
11	55% Al-1.5% Si	10	180	23	1	A	4	E	13	60	本發明例
12	55% Al-1.5% Si	10	180	23	1	C	4	E	13	60	本發明例
13	55% Al-1.5% Si	10	180	23	1	B	4	E	5	60	本發明例
14	55% Al-1.5% Si	10	180	23	2	B	4	E	20	60	本發明例
15	55% Al-1.5% Si	10	180	23	3	B	4	I	13	60	本發明例
16	40%Al-1.5%Si	10	180	23	1	B	4	J	13	55	本發明例
17	70%Al-1.5%Si	10	180	23	1	B	4	D	13	30	本發明例
18	55% Al-1.5% Si	10	180	23	1	B	4	F	13	80	本發明例

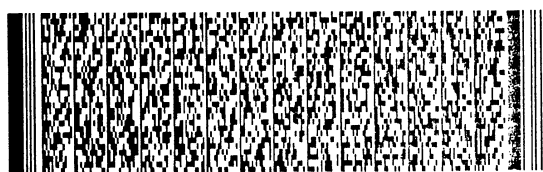


五、發明說明 (56)

- *1 鋼板剛出熔融鍍浴後立即10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度
- *2 被熔融鍍層之鍍膜凝固後所進行之熱處理所賦與的熱經歷
- *3 熱處理中鍍膜之升溫加熱溫度
- *4 熱處理中升溫加熱溫度至100℃為止之鍍膜的平均冷卻速度
- *5 (1):化成處理前 (2):化成處理後、底塗噴塗前
(3):面漆噴塗後
- *6 表9所示之底塗塗膜成分記號
- *7 表10所示之面漆膜成分記號
- *8 面漆膜之玻璃態化溫度

表6

No.	性能				區分
	加工性	加工部 密合性	加工部 耐蝕性	塗膜硬度	
10	◎	◎	◎	○	本發明例
11	◎	◎	◎	○	本發明例
12	◎	◎	◎	○	本發明例
13	◎	◎	◎	○	本發明例
14	◎	◎	◎	○	本發明例
15	○	◎	◎	○	本發明例
16	◎	◎	◎	○	本發明例
17	◎	◎	◎	○	本發明例
18	○	◎	◎	○	本發明例



五、發明說明 (57)

表 7

No.	鍍膜組成	熱經歷(I) *1 平均冷卻速度 (°C/sec)	熱經歷(II) *2			底塗塗膜		面漆膜		面漆膜 Tg (°C) *8	區分
			升溫加熱溫度 (°C) *3	平均冷卻速度 (°C/hr) *4	熱處理之實 施階段 *5	種類 *6	塗膜厚 (μm)	種類 *7	塗膜厚 (μm)		
1	55% Al-1.5% Si	15	180	19	1	B	4	E	13	60	比較例
2	55% Al-1.5% Si	8	330	50	1	B	4	E	13	60	比較例
3	55% Al-1.5% Si	8	105	20	1	B	4	E	13	60	比較例
4	55% Al-1.5% Si	8	265	85	1	B	4	E	13	60	比較例
5	55% Al-1.5% Si	8	165	45	2	B	4	E	13	60	比較例
6	55% Al-1.5% Si	10	180	23	3	B	1	E	13	60	比較例
7	55%A1-1.5%Si	10	180	23	1	B	19	E	13	60	比較例
8	55%A1-1.5%Si	10	180	23	1	B	4	E	3	60	比較例
9	55% Al-1.5% Si	10	180	23	1	B	4	E	35	60	比較例
10	55% Al-1.5% Si	10	180	23	1	B	4	G	13	20	比較例
11	55% Al-1.5% Si	10	180	23	1	B	4	H	13	95	比較例
12	55% Al-1.5% Si		-	-	-	B	4	E	13	60	比較例
13	55% Al-1.5% Si	10	180	23	1	-	-	E	13	60	比較例
14	5%Al		-	-	-	B	4	E	13	60	比較例

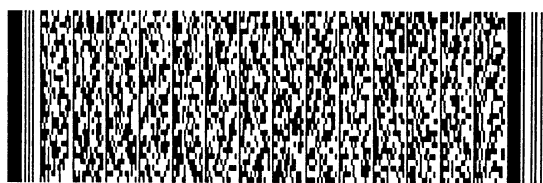


五、發明說明 (58)

- *1 鋼板剛出熔融鍍浴後立即10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度
- *2 被熔融鍍層之鍍膜凝固後所進行之熱處理所賦與的熱經歷
- *3 熱處理中鍍膜之升溫加熱溫度
- *4 熱處理中升溫加熱溫度至100℃為止之鍍膜的平均冷卻速度
- *5 (1):化成處理前 (2):化成處理後、底塗噴塗前
(3):面漆噴塗後
- *6 表9所示之底塗塗膜成分記號
- *7 表10所示之面漆膜成分記號
- *8 面漆膜之玻璃態化溫度
- ※ 附有底線之數值為本發明範圍外

表8

No.	性 能				區分
	加工性	加工部 密合性	加工部 耐蝕性	塗膜 硬度	
1	△	○	△	○	比較例
2	×	○	×	○	比較例
3	△	○	△	○	比較例
4	△	○	△	○	比較例
5	△	○	△	○	比較例
6	◎	○	△	○	比較例
7	△	○	○	×	比較例
8	×	◎	×	○	比較例
9	△	×	△	○	比較例
10	◎	○	◎	×	比較例
11	×	○	×	○	比較例
12	×	○	×	○	比較例
13	◎	×	×	×	比較例
14	◎	◎	×	○	比較例



五、發明說明 (59)

表 9

[下底塗塗膜成分]

記號	主劑樹脂		硬化劑	
	種類	配合量	種類	配合量
A	聚酯樹脂:三井化學(股)製[ALMATEX HMP27]	100	甲基化蜜胺:三井化學(股)製[Cymel 303]	25
B	分段胺基甲酸酯改質環氧樹脂:三井化學(股)製[Epoxy 830]	125	-	0
C	胺基甲酸酯改質環氧樹脂:三井化學(股)製[Epoxy 802-30CX]	125	-	0

*1 「配合量」為換算成固形分之重量份

*2 於塗膜成分A中配合對-甲苯磺酸0.2重量份

*3 於塗膜成分A~C中,分別配合鉻酸鋇75重量份、氧化鈦25重量份、黏土24.5重量份

表10

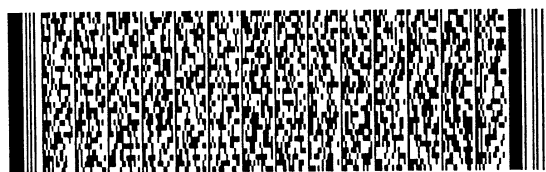
[面漆塗膜成分]

記號	主劑樹脂		硬化劑	
	種類	配合量	種類	配合量
D	聚酯樹脂:三井化學(股)製[ALMATEX P647BC]	100	甲基化蜜胺:三井化學(股)製[Cymel 303]	25
E	聚酯樹脂:三井化學(股)製[ALMATEX P645]	100	甲基化蜜胺:三井化學(股)製[Cymel 303]	25
F	聚酯樹脂:三井化學(股)製[ALMATEX P645]	100	甲基化蜜胺:三井化學(股)製[Cymel 303]	40
G	聚酯樹脂:三井化學(股)製[ALMATEX P647BC]	100	甲基化蜜胺:三井化學(股)製[Cymel 303]	10
H	聚酯樹脂:三井化學(股)製[ALMATEX P645]	100	甲基化蜜胺:三井化學(股)製[Cymel 303]	80
I	丙烯酸樹脂:三井化學(股)製[ALMATEX 745-5M]	100	甲基化蜜胺:三井化學(股)製[Cymel 303]	25
J	聚偏氟乙烯樹脂+丙烯酸樹脂 *1	100	甲基化蜜胺:三井化學(股)製[Cymel 303]	-

*1 日本PEN WALT(股)製「Kiner 500」和Rohm & Haas公司製「Parolite」以固形分重量比70/30混合

※ 「配合量」為換算成固形分之重量份

※ 於塗膜成分D~J中,分別配合對-甲苯磺酸0.2重量份、氧化鈦25重量份



五、發明說明 (60)

實施形態3:

實施形態3之噴塗鋼板為以鍍膜中含有20~95質量% Al之熔融Al-Zn系鍍層鋼板做為頭層鋼板，並於此鍍膜面上，由下層側依序形成化成處理被膜、底塗塗膜及面漆膜。以下，依序詳細說明此些構成。

(1) 熔融Al-Zn系鍍層鋼板

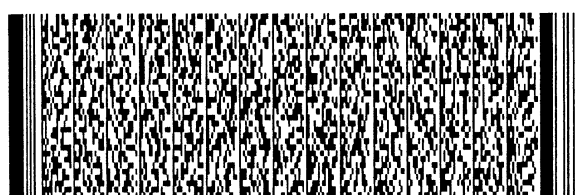
於鍍膜中含有20~95質量% Al之熔融Al-Zn系鍍層鋼板為具有優良之耐蝕性，由此耐蝕性等之觀點而言，鍍膜中之Al量更佳範圍為45~65質量%。又，鍍膜之特佳的成分組成為Al:45~65質量%、Si:0.7~2.0質量%、Fe:未滿10質量%、殘餘部分為含有不可避免之不純物之實質的Zn，於此類組成之情形中特別可發揮優良的耐蝕性。但，此熔融鍍Al-Zn系鋼板僅以此鍍層組成，難以取得高加工部耐蝕性，經由經過後述的熱經歷及組合上層的化成處理被膜，則方可取得優良的加工部耐蝕性。

又，此熔融鍍Al-Zn系鋼板之鍍層附著量並無特別限制，但一般以每單面以30~200g/m²左右為適當。

更且，此熔融Al-Zn系鋼板之鍍膜必須為至少經過下述(a)及(b)之熱經歷所得之鍍膜。

(a) 鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘的平均冷卻速度為未滿11℃/sec之熱經歷、

(b) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後，於130~300℃範圍溫度T(℃)升溫加熱，其後，溫度T(℃)至100℃為止之平均冷卻速度為滿足下述(1)所示之C(℃/hr)以下之熱經歷、



五、發明說明 (61)

和/或，被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之 $130 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足下述式所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷

$$C = (T - 100) / 2$$

又，於上述(b)之熱經歷中，溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 之更佳範圍為 $130 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

鍍膜經由經過上述(a)及(b)之熱經歷，成為熔融Al-Zn系鍍層，其加工性(耐裂痕性等)為顯著提高。

(2) 化成處理被膜

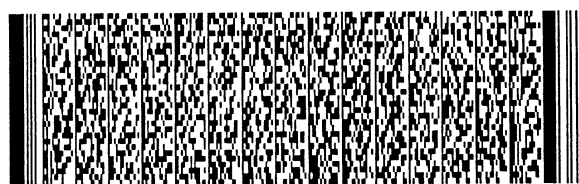
做為此噴塗頭層之化成處理被膜的種類並無特別限制，且化成處理可實施鉻酸鹽處理、磷酸鋅處理、以有機樹脂做為主成分之處理等。一般而言，於重視環境之情形中可使用有機樹脂做為主成分之處理，於重視耐蝕性之情形中可使用鉻酸鹽處理。但，磷酸鋅處理為步驟複雜，於鍍膜中含有 $20 \sim 70$ 質量% Al之熔融Al-Zn系鍍層鋼板之情形中，磷酸之反應性有時亦不充分，故於使用之情形中必須考慮此點。

(3) 底塗塗膜

該底塗塗料為經由令數平均分子量為 $14000 \sim 26000$ 、玻璃態化溫度為 $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 之聚酯樹脂(A)與環氧樹脂(B)之反應取得，且以下式所示之 k 值為 $0.7 \sim 2.5$ 之改質聚酯樹脂(C)、與硬化劑(D)做為主成分樹脂。

$$k = [W_b \times (M_a + 2 \times M_b)] / [(W_a + W_b) \times 2 \times M_b]$$

但， W_a :[聚酯樹脂(A)+環氧樹脂(B)]所相對之聚酯樹脂



五、發明說明 (62)

(A) 的固形成分重量比

Wb: [聚酯樹脂(A)+環氧樹脂(B)] 所相對之聚酯樹脂(B) 的固形成分重量比

Ma: 聚酯樹脂(A) 的數平均分子量

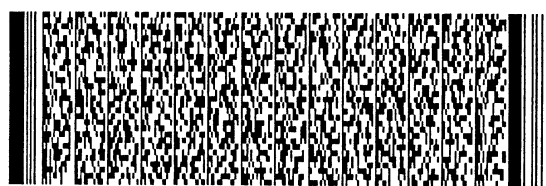
Mb: 環氧樹脂(B) 的數平均分子量

用以取得該改質聚酯樹脂(C)之聚酯樹脂(A)主要為多鹼酸與多元醇之酯化合物。

多鹼酸可使用對酞酸、間酞酸、琥珀酸、己二酸、辛二酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸酐等二鹼酸、偏苯三酸酐、均苯四酸酐等之三價以上之多鹼酸等，且此些多價鹼酸成分亦可組合使用二種以上。

多元醇主要使用乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、新戊二醇、3-甲基戊二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,4-己二醇、1,6-己二醇、1,4-環己烷二甲醇等之脂族或脂環族二元醇，且視需要，亦可合併使用甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、三羥甲基丁烷、己三醇、季戊四醇、三季戊四醇等之三價以上之多元醇。

聚酯樹脂(A)必須為數平均分子量為14000~26000、玻璃態化溫度為0~30℃。又，聚酯樹脂(A)再佳為數平均分子量為18000~21000、玻璃態化溫度為5~25℃。聚酯樹脂(A)之數平均分子量未滿14000，則塗膜之延伸不夠充分，加工性降低。另一方面，數平均分子量若超過260000，則塗膜與頭層之密合性不足，賦耐傷性降低，更



五、發明說明 (63)

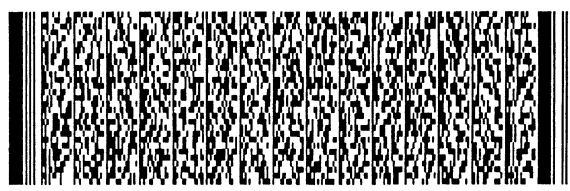
且，因為塗料組成物變成高黏度，故必須以過剩的稀釋溶劑，由噴塗作業性、環境調和性等方面而言為不佳。又，聚酯樹脂(A)之玻璃態化溫度若超過30℃，則塗膜之延伸不足，加工性降低。另一方面，若未滿0℃，則塗膜之強韌性不足，無法取得充分的耐傷性。

與該聚酯樹脂(A)反應之該環氧樹脂(B)係用以提高與頭層之密合性而配合的，實施形態3所適用之環氧樹脂例可列舉雙酚A、雙酚F、雙酚S等之雙酚類與表鹵醇或 β 甲基表鹵醇反應所得之環氧化合物、或其共聚物之雙酚型環氧樹脂。

環氧樹脂(B)以使用數平均分子量為500~2000者為佳。環氧樹脂之數平均分子量未滿500則耐傷性不足，另一方面，2000以上則於與聚酯樹脂之反應中的相溶性降低。

經由環氧樹脂(B)令聚酯樹脂(A)改質之方法可為在聚酯樹脂合成時加入環氧樹脂之方法，於胺觸媒存在下令聚酯樹脂與環氧樹脂反應之方法等。此些改質方法中，由不會損害塗膜加工性且可取得必要之密合性之觀點而言，以聚酯樹脂合成後，胺觸媒存在下與環氧樹脂反應之方法為佳。

又，改質環氧樹脂(C)必須令上述(1)式所示之k值為0.7~2.5。此k值未滿0.7則環氧樹脂少，密合性差，故無法取得充分的耐傷性。另一方面，k值若超過2.5則環氧樹脂過剩，且因為環氧樹脂的剛直性質強，故無法取得充分的加工性。



五、發明說明 (64)

該硬化劑(D)可使用胺基樹脂和/或聚異氰酸酯化合物。

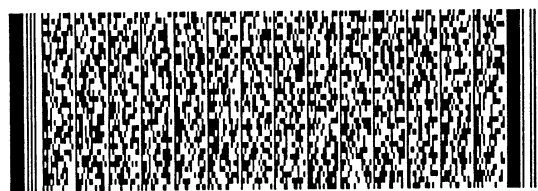
做為硬化劑之胺基樹脂為尿素、苯並胍胺、蜜胺等與甲醛縮合反應所得之一部分或全部產物，以甲醇、乙醇、丁醇等醇類予以烷醚化之樹脂。

具體而言，可列舉甲基化脲樹脂、正丁基化苯並胍胺樹脂、甲基化蜜胺樹脂、正丁基化蜜胺樹脂、異丁基化蜜胺樹脂等。

聚異氰酸酯化合物可使用一般製法所得之異氰酸酯化合物，且特別以可使用做為一液型塗料之苯酚、甲苯酚、芳香族二胺、三級醇、內鹽胺、肟等之經封阻劑予以封阻化之聚異氰酸酯化合物為佳。經由使用此封阻化聚異氰酸酯化合物，則可以一液型式保存，且可輕易使用做為塗料。

又，更佳之聚異氰酸酯化合物可列舉非黃變性之二異氰酸己二酯(以下，HDI)及其衍生物、二異氰酸伸甲苯酯(以下，TDI)及其衍生物、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(以下，MDI)及其衍生物、二異氰酸伸二甲苯酯(以下，XDI)及其衍生物、二異氰酸異佛爾酯酯(以下，IPDI)及其衍生物、二異氰酸三甲基伸己酯(以下，TMDI)及其衍生物、氫化TDI及其衍生物、氫化MDI及其衍生物、氫化XDI及其衍生物等。

於底塗塗膜(底塗塗膜用塗料)中之改質聚酯樹脂(C)與硬化劑(D)之配合比例為固形分重量比為改質聚酯樹脂(C)/硬化劑(D)=90/10~65/35為佳。改質聚酯樹脂(C)之比例超過90/10，則無法取得充分的硬化性，賦耐傷性、耐溶



五、發明說明 (65)

劑性降低，另一方面，改質聚酯樹脂(C)之比例未滿65/35，則過剩之硬化劑彼此間或硬化劑與改質聚酯樹脂(C)產生副反應，且加工性、加工部密合性降低。

於底塗塗膜用之塗料中，除了上述之主劑樹脂改質聚樹脂(C)與硬化劑(D)以外，視需要可加入硬化觸媒、顏料、其他消泡劑、止流劑等各種添加劑。

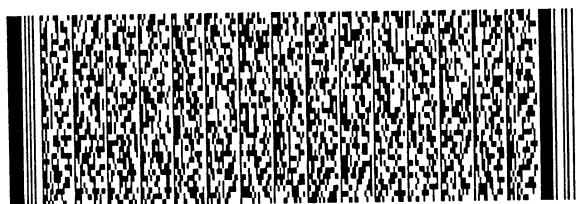
上述硬化觸媒為用以促進樹脂成分(主樹脂及硬化劑)硬化反應而視需要使用，可使用之硬化觸媒可列舉酸或其中和物，可列舉例如對-甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、二壬基萘磺酸，二壬基萘二磺酸及其胺中和物、辛酸錫、二丁基錫二月桂酸酯等之硬化觸媒為代表例。

上述顏料為鉻酸鋇、鉻酸鉀、鉻酸鋅、鉻酸鈣、鉻酸鋁、三聚磷酸鋁等之防銹顏料、二氧化鈦、碳黑、氧化鐵等之無機顏料、滑石、矽石等之體質顏料可視目的配合。

又，塗料中所用之上述有機溶劑可由二甲苯、甲苯、甲基乙基酮、醋酸正丁酯、醋酸乙酯、甲醇、乙醇、環己烷、石油系溶劑、溶劑油(mineral spirit)等有機溶劑中，根據適用之樹脂種類組合使用一種或二種以上。

底塗塗料之顏料配合量以塗膜中所含之樹脂成分之固形分重量比[顏料/樹脂]為0.6~1.0、更佳為0.65~0.8為適當。上述重量比未滿0.6則無法取得充分的耐傷性，另一方面，超過1.0則無法取得充分的加工性。

又，底塗塗膜之塗膜厚為2 μm 以上。塗膜厚未滿2 μm 則無法取得充分的防銹性。



五、發明說明 (66)

(4) 面漆膜

面漆膜為將數平均分子量為5000~20000之聚酯樹脂(E)與硬化劑做為主成分樹脂之塗料予以塗佈所形成之乾燥膜厚為5~30 μm 的塗膜。

該聚酯樹脂(E)主要為多鹼酸與多元醇之酯化合物，可使用關於底塗塗膜所述之多鹼酸及多元醇。

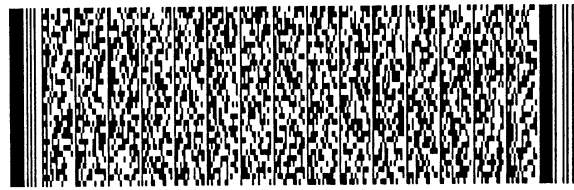
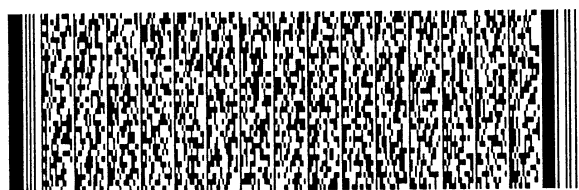
主劑樹脂之該聚酯樹脂(E)必須為數平均分子量為5000~20000、較佳為5000~15000。聚酯樹脂(E)之數平均分子量未滿500，則塗膜之延伸不足，加工性降低。另一方面，超過20000則賦耐傷性、及耐候性降低，故為不佳。

主樹脂之硬化劑並無特別限定，且可使用一般用以做為聚酯樹脂硬化劑之胺基樹脂和/或聚異氰酸酯化合物。關於面漆塗料所使用之做為硬化劑所用的胺基樹脂、聚異氰酸酯化合物，可使用與底塗塗料所述者相同之組成物。

於面漆塗料中，除了主樹脂之上述聚酯樹脂(E)與硬化劑以外，視需要可加入硬化觸媒、顏料、其他消泡劑、止流劑等之各種添加劑。

上述硬化觸媒為用以促進樹脂成分(主樹脂及硬化劑)硬化反應而視需要使用，可使用之硬化觸媒可列舉酸或其中和物，可列舉例如對-甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、二壬基萘磺酸，二壬基萘二磺酸及其胺中和物、辛酸錫、二丁基錫二月桂酸酯等之硬化觸媒為代表例。

上述顏料為二氧化鈦、碳黑、氧化鐵等之無機顏料、花青藍、花青綠等之有機顏料、滑石、矽石等之體質顏料、



五、發明說明 (67)

鋁粉、鎳粉等之金屬粉末視目的配合。

又，塗料中所用之上述有機溶劑可由二甲苯、甲苯、甲基乙基酮、醋酸正丁酯、醋酸乙酯、甲醇、乙醇、環己烷、石油系溶劑、溶劑油(mineral spirit)等有機溶劑中，根據適用之樹脂種類組合使用一種或二種以上。

面漆膜之塗膜厚為 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 。塗膜厚未滿 $5 \mu\text{m}$ 則無法取得充分的加工性、加工部耐蝕性。另一方面，若超過 $30 \mu\text{m}$ 則加工性降低且費用上升，故為不佳。

其次，說明關於實施形態3之噴塗鋼板的製造方法。

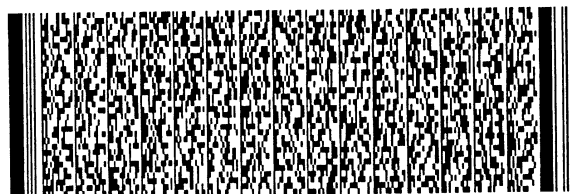
實施形態3之製造方法為以連續式熔融鍍層設備等所製造之鍍膜中之Al含量為 $20 \sim 95$ 質量%之熔融Al-Zn系鍍層鋼板做為頭層鋼板之噴塗鋼板的製造方法，具有對於出熔融鍍浴之鋼板的鍍膜，進行至少賦與下述(a)及(b)熱經歷之步驟、和於鍍層鋼板表面依序形成化成處理被膜、底塗塗膜及面漆膜之步驟。

(a) 鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘的平均冷卻速度為未滿 $11^\circ\text{C}/\text{sec}$ 之熱經歷

(b) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後，於 $130 \sim 300^\circ\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 升溫加熱，其後，溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足下述(1)所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷、

和/或，被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之 $130 \sim 300^\circ\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足下述式所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷

$$C = (T - 100) / 2$$



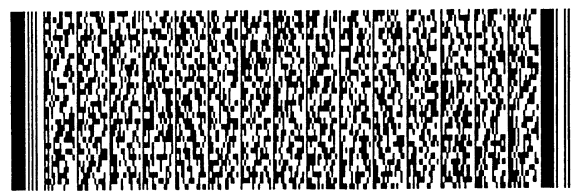
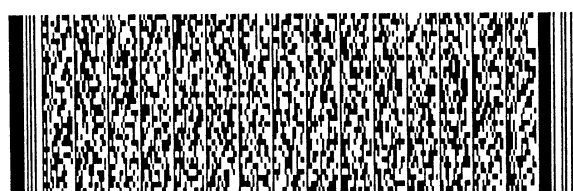
五、發明說明 (68)

對鍍膜所賦與之上述(a)及(b)之熱經歷中，(a)之熱經歷為經由控制立即鍍層後之鍍膜的冷卻條件而進行。

對鍍膜賦與此(a)熱經歷上，如上述必須於由連續式熔融設備之熔融鍍浴面至出熔融鍍浴之鋼板最初接觸輥為止之間設置溫度調整裝置，並且經由此溫度調整設備控制鍍膜之冷卻速度。如上述，溫度調整設備較佳為具備加熱或保熱手段，並且視需要具備冷卻手段，關於加熱或保熱手段和冷卻手段之方式、形狀、規模等並無特別限制，且主要可對鍍膜賦與上述(a)之熱經歷即可。溫度調整裝置之加熱或保熱手段可使用例如感應加熱器和氣體加熱爐等，又，冷卻手段可使用氣體吹送裝置等。

又，上述(b)之熱經歷為對於被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍層鋼板施以特定的熱處理、或控制令被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍膜冷卻予以保熱等而進行。本發明之製造方法為令鍍層鋼板之鍍膜面依序形成特定的化成處理被膜、底塗塗膜及面漆膜，對被膜賦與上述(b)之熱經歷的熱處理可於①化成處理前、②化成處理之乾燥步驟中、③化成處理終了後(處理液之塗佈及乾燥後)、底塗噴塗前、④底塗噴塗之乾燥步驟中、⑤底塗噴塗終了後(塗料之塗佈及乾燥後)、面漆噴塗前、⑥面漆噴塗之乾燥步驟中、⑦面漆噴塗終了後(塗料之塗佈及乾燥後)之任何階段進行。又，亦可以其中二種以上之階段進行。

因此，對於鍍膜賦與(b)之熱經歷，可在下述(1)～(8)中之至少一個階段中進行。



五、發明說明 (69)

- (1) 化成處理前
- (2) 化成處理之乾燥步驟中
- (3) 化成處理後、底塗噴塗前
- (4) 底塗噴塗之乾燥步驟中
- (5) 底塗噴塗終了後、面漆噴塗前
- (6) 面漆噴塗之乾燥步驟中
- (7) 面漆噴塗終了後
- (8) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之冷卻過程

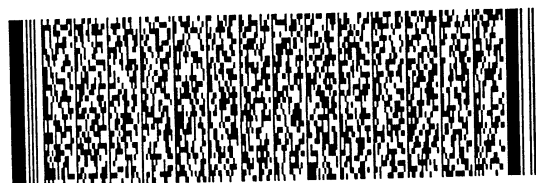
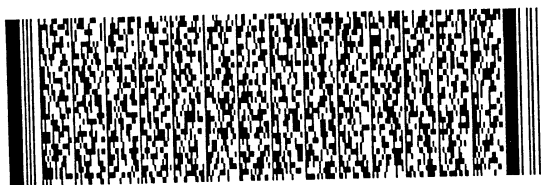
尚，進行熱處理之上述方式中，②、④及⑥為利用化成處理、底塗噴塗及面漆噴塗之乾燥步驟中的加熱進行熱處理，故特別為經濟性優良。

賦與上述(b)熱經歷之熱處理或保熱為以連續式熔融鍍層設備內或同設備外所設置之加熱或保熱裝置等進行。

尚，所製造之熔融鍍Al-Zn系鋼板之較佳的鍍層組成、鍍層附著量、上述(a)及(b)之熱經歷的限定理由等為如前述。

如前所述般，對於做為噴塗底層之鍍層鋼板面所施行之化成處理種類，並無特別限制，可實施鉻酸鹽處理、磷酸鋅處理、以有機樹脂做為主成分之處理等。尚，一般此化成處理之乾燥步驟為以熱風爐、感應加熱器等進行處理被膜的加熱乾燥，故如前述利用此加熱乾燥對鍍膜賦與(b)之熱經歷亦可。

於此化成處理被膜之上層將底塗塗料予以塗佈並烘烤，再於其上層將面漆塗料予以塗佈並烘烤，形成底塗塗膜及



五、發明說明 (70)

面漆膜。此些底塗塗膜及面漆膜之構成為如前述。

底塗塗料及面漆塗料可使用球磨、砂磨、輥磨等分散機及攪拌機予以調製。

用以形成塗膜(底塗塗膜及面漆膜)之塗料的噴塗方法並無特別規定，但以輥塗器噴塗、幕流噴塗等為佳。塗料噴塗後，經由熱風加熱、紅外線加熱、誘導加熱等之加熱手段將塗膜烘烤，令樹脂硬化則可取得塗膜。

令塗膜加熱硬化時之烘烤處理為令底塗塗料以最高到達板溫為 $180^{\circ}\text{C} \sim 270^{\circ}\text{C}$ ，且於此溫度範圍進行約30秒 $\sim$ 120秒之烘烤。到達板溫未滿 180°C 則樹脂之硬化反應不足，且賦耐傷性和耐蝕性降低。另一方面，到達板溫超過 270°C 時則反應過剩且與面漆塗料之密合性降低。

又，面漆塗料為以最高到達板溫為 $180^{\circ}\text{C} \sim 270^{\circ}\text{C}$ ，且於此溫度範圍進行約30秒 $\sim$ 120秒之烘烤。到達板溫未滿 180°C 則樹脂之硬化反應不足，且對於溶劑和藥品之溶解性和賦耐傷性降低。又，到達板溫超過 270°C 時則反應過剩且加工性降低。

尚，如前所述利用此些塗膜之烘烤處理，對鍍膜賦與(b)之熱經歷亦可。

實施例3

將常法所製造之冷軋鋼板(板厚0.35mm)於連續式熔融鍍層設備中通板，使用55% Al-1.5% Si-Zn鍍浴、40% Al-1.0% Si-Zn鍍浴及70% Al-1.8% Si-Zn鍍浴進行熔融鍍層。工作線速度為160m/分，單面鍍層附著量為令鋼板間之



五、發明說明 (71)

偏差安定在 $75 \sim 90 \text{ g/m}^2$ 之範圍。尚，亦製造比較例之熔融5% Al-Zn系鍍層之熔融鍍層鋼板(單面鍍層附著量: 130 g/m^2)。

於此些鍍層鋼板之製造步驟中對鍍膜賦與表11～表14所示之熱經歷(I)、(II)，並且令底塗塗膜及面漆膜之條件以各種變化，製造如下之噴塗鋼板。尚，底塗塗膜用之塗料及面漆膜用之塗料為調製下列物質。

(1.1) 底塗塗料用樹脂組成物之調製

・ 聚酯樹脂合成例1

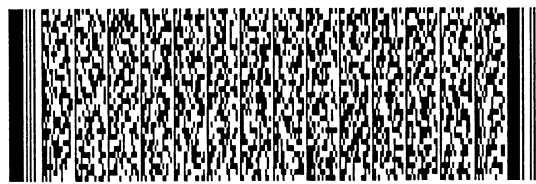
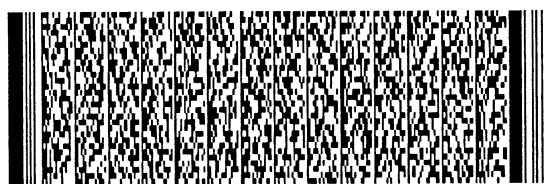
將對酞酸215.8重量份(1.3莫耳)、間酞酸182.6重量份(1.1莫耳)、己二酸189.8重量份(1.3莫耳)、乙二醇124重量份(2.0莫耳)、新戊二醇166.4重量(1.6莫耳)、

「Epiclone 850」(商品名、大日本油墨(股)製)30.4重量份、及氧化二辛基錫0.1重量份，於氮氣流中 240°C 下進行2小時酯化反應。其後，歷1小時減壓至 1mmHg 為止，再於 260°C 進行1小時反應，並溶解於Solbeso 150，取得不揮發成分35%、平均分子量20000、玻璃態化溫度 10°C 之聚酯樹脂(A1)。

・ 聚酯樹脂合成例2

將對酞酸215.8重量份(1.3莫耳)、間酞酸182.6重量份(1.1莫耳)、己二酸189.8重量份(1.3莫耳)、乙二醇124重量份(2.0莫耳)、新戊二醇166.4重量份(1.6莫耳)、

「Epiclone 850」(商品名、大日本油墨(股)製)30.4重量份、及氧化二辛基錫0.1重量份，於氮氣流中 240°C 下進行



五、發明說明 (72)

2 小時酯化反應。其後，歷1小時減壓至1mmHg為止，再於260℃進行20分鐘反應，並溶解於Solbeso 150，取得不揮發成分35%、平均分子量16000、玻璃態化溫度15℃之聚酯樹脂(A2)。

(1.2) 底塗塗料之調製

關於相當於表15之底塗塗膜成分(P1)~(P7)之底塗塗料，為於上述聚酯樹脂(A1)或(A2)(不揮發成分35%)中將環氧樹脂(大日本油墨(股)製「Epiclone 4050」)以表5所示之比例配合，並將三乙胺0.5重量份於氮氣流中，於140℃進行2小時反應，取得底塗塗料用樹脂組成物。又，關於相當於表5之底塗塗膜成分(P9)之底塗塗料，為於上述聚酯樹脂(A1)中將環氧樹脂(大日本油墨(股)製

「Epiclone 4050」)以表5所示之比例予以常溫摻混。

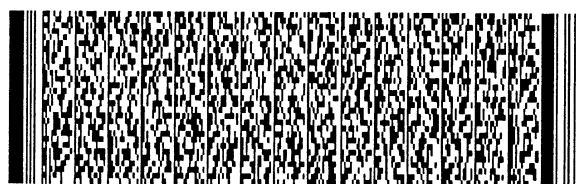
又，關於相當於表15之底塗塗膜成分(P8)之底塗塗料為未令上述聚酯樹脂(A1)與環氧樹脂反應，就其原樣使用。

對於上述各底塗噴塗用樹脂組成物100重量份，加入鉻酸鋇34重量份、三聚磷酸二水鋁2.5重量份，氧化鈦6重量份、「Dispalone #1830」(商品名、楠本化成(股)製)0.1重量份，並以玻璃珠粒型高速振盪機將顏料分散4小時，再將硬化劑以表3所示之重量份、矽烷偶合劑3重量份加入，攪拌取得目的之底塗塗料(P1)~(P9)。

(2.1) 面漆塗料用樹脂組成物之調製

・樹脂合成例3

將對酞酸332重量份(2.0莫耳)、間酞酸83重量份(0.5莫



五、發明說明 (73)

耳)、己二酸160.6重量份(1.1莫耳)、乙二醇136.4重量份(2.2莫耳)、新戊二醇145.6重量份(1.4莫耳)、及氧化二辛基錫0.1重量份，於氮氣流中230℃下進行2小時酯化反應。其後，歷1小時減壓至1mmHg為止，再於260℃進行30分鐘反應，並溶解於環己酮/Solbeso 150混合溶劑(重量比50/50)，取得不揮發成分40%、平均分子量15000、玻璃態化溫度18℃之聚酯樹脂(E1)。

· 樹脂合成例4

將對酞酸332重量份(2.0莫耳)、間酞酸83重量份(0.5莫耳)、己二酸160.6重量份(1.1莫耳)、乙二醇136.4重量份(2.2莫耳)、新戊二醇145.6重量份(1.4莫耳)、及氧化二辛基錫0.1重量份，於氮氣流中230℃下進行2小時酯化反應。其後，歷1小時減壓至1mmHg為止，再於260℃進行1.5小時反應，並溶解於環己酮/Solbeso 150混合溶劑，取得不揮發成分35%、平均分子量22000、玻璃態化溫度10℃之聚酯樹脂(E2)。

(2.2) 面漆塗料之調製

將面漆塗料用聚酯樹脂(E1)425重量份、無機系顏料133重量份、「Dispalone #2150」(商品名、楠本化成(股)製)0.3重量份以玻璃珠粒型高速振盪機將顏料分散2小時，並加入「Banox D550」(商品名、大日本油墨(股)製)54.5重量份、「Poly flow S」(商品名、共榮社油脂化學工業(股)製)0.6重量份、消光劑5重量份、聚乙烯系蠟0.5重量份，攪拌取得目的之面漆塗料(T1)。又，同樣處理使用聚



五、發明說明 (74)

酯樹脂(E2)，取得表16所示配合之面漆塗料(T2)。

各實施例中對各鍍層鋼板施以通常的鉻酸鹽處理後，將底塗塗料以棒塗器予以塗佈，且以鋼板之到達溫度220℃、烘烤時間38秒予以烘烤，其次將面漆塗料以棒塗器塗佈，且以鋼板之到達溫度230℃、烘烤時間53秒進行烘烤。

對於以上之各噴塗鋼板，根據以下之方法評估加工性、加工部耐蝕性及塗膜硬度。其結果及噴塗鋼板之構成合併示於表11～表14。

(1) 加工性

於20℃之室內將噴塗鋼板裏面側以直徑不同之鋼板，夾住後進行180°之彎折，並以30倍放大鏡觀察彎曲部的塗膜，且以下列基準予以評估。

◎：以厚度0.5mm之鋼板夾住進行180°彎曲未發生塗膜裂痕

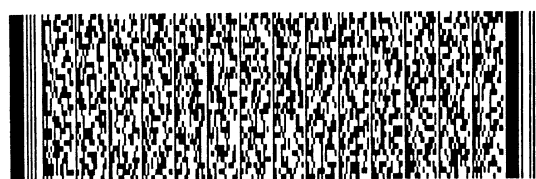
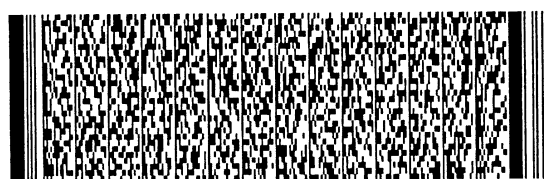
○：以厚度0.7mm之鋼板夾住進行180°彎曲未發生塗膜裂痕

△：以厚度1.0mm之鋼板夾住進行180°彎曲未發生塗膜裂痕

×：以厚度1.0mm之鋼板夾住進行180°彎曲未發生塗膜裂痕

(2) 塗膜硬度

使用三菱鉛筆「Uni」並根據JIS K 5400之8.4進行試驗，觀察塗膜之剝離狀態。使用硬度3H鉛筆之試驗中，頭層之鍍層鋼板與塗膜之間幾乎不產生剝離者視為「○」，



五、發明說明 (75)

使用硬度2H鉛筆之試驗中，頭層之鍍層鋼板與塗膜之間幾乎不產生剝離者視為「△」，使用硬度2H鉛筆之試驗中，頭層之鍍層鋼板與塗膜之間產生剝離者視為「×」。

(3) 加工部耐蝕性

將噴塗鋼板切斷成150mm×70mm，並於20℃之室內對噴塗鋼板之裏面側以直徑0.75mm之鋼製棒夾住進行彎曲加工後，將切斷端面及裏面以焦油環氧塗料予以密封，作成加工部耐蝕性試驗用之試料。試驗為根據JIS K 5621所規定之乾濕重覆條件，並以下列循環進行合計400回循環後，測定塗膜之膨脹率。

循環條件：以[5%鹽水噴霧、30℃、0.5小時→濕潤95%RH、30℃、1.5小時→乾燥20%RH、50℃、2小時→乾燥20%RH、30℃、2小時]為1回，並重覆指定回數。

評估方法：於除去兩端10mm之50mm寬的彎曲加工部中，塗膜發生膨脹部分之寬度方向之長度合計以%表示(例如，於50mm中之5mm寬膨脹有2處時，其膨脹率為20%)。評估為如下。

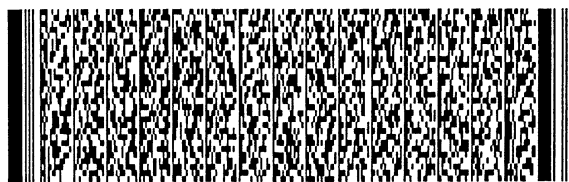
◎：膨脹率未滿10%

○：膨脹率10%以上、未滿30%

△：膨脹率30%以上、未滿70%

×：膨脹率70%以上

若根據表11～表14，則本發明例之噴塗鋼板為於加工性、加工部耐蝕性、塗膜硬度任一者均取得良好特性。相對地，比較例於任一特性均比本發明例差。



五、發明說明 (76)

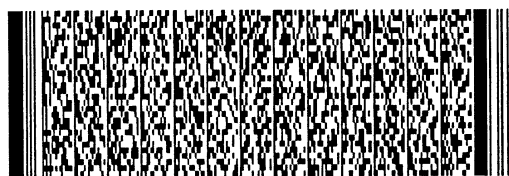
表 11

No.	噴塗鋼板										性能			區分
	鍍膜組成	熱經歷(I) *1 平均冷卻速度 (°C/sec)	熱經歷(II)		*2 熱處理之實施階段 *5	底塗塗膜		面漆膜		加工性	加工部耐蝕性	鉛筆硬度		
			升溫加熱溫度 (°C) *3	平均冷卻速度 (°C/hr) *4		種類	k 值	塗膜厚 (μm)	種類				塗膜厚 (μm)	
1	55% Al-1.5% Si	10	280	52	1	P1	1	4	T1	13	○	○	○	本發明例
2	55% Al-1.5% Si	10	180	23	1	P1	1	4	T1	13	◎	◎	○	本發明例
3	55% Al-1.5% Si	4	145	18	1	P1	1	4	T1	13	◎	◎	○	本發明例
4	55% Al-1.5% Si	4	240	58	1	P1	1	4	T1	13	○	◎	○	本發明例
5	55% Al-1.5% Si	8	185	15	2	P1	1	4	T1	13	◎	◎	○	本發明例
6	55% Al-1.5% Si	8	170	22	3	P1	1	4	T1	13	◎	◎	○	本發明例
7	40% Al-1.0% Si	10	180	23	1	P1	1	4	T1	13	◎	○	○	本發明例
8	70% Al-1.8% Si	10	180	23	1	P1	1	4	T1	13	◎	○	○	本發明例



五、發明說明 (77)

- *1 鋼板剛出熔融鍍浴後立即10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度
- *2 被熔融鍍層之鍍膜凝固後所進行之熱處理所賦與的熱經歷
- *3 熱處理中鍍膜之升溫加熱溫度
- *4 熱處理中升溫加熱溫度至100℃為止之鍍膜的平均冷卻速度
- *5 (1):化成處理前 (2):化成處理後、底塗噴塗前
(3):面漆噴塗後
- *6 表15所示之底塗塗膜成分記號
- *7 表16所示之面漆塗膜成分記號



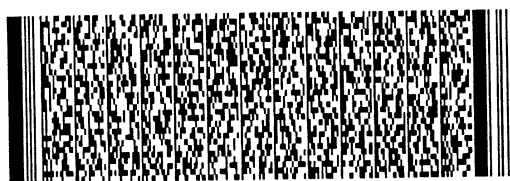
五、發明說明 (78)
表 12

No.	噴塗鋼板											性能		區分	
	鍍膜組成	熱經歷(I) *1 平均冷卻速度 (°C/sec)	熱經歷(II)			*2		底塗塗膜		面漆膜		加工性	加工部鉛筆 耐蝕性 硬度		
			升溫加熱溫度 (°C)	*3	平均冷卻速度 (°C/hr)	*4	熱處理之實 施階段	*5	種類	k 值	塗膜厚 (μm)				種類
9	55% Al-1.5% Si	10	180		23	1	P2	0.8	4	T1	13	◎	◎	○	本發明例
10	55% Al-1.5% Si	10	180		23	1	P3	2	4	T1	13	○	◎	○	本發明例
11	55% Al-1.5% Si	10	180		23	1	P4	1	4	T1	13	○	○	○	本發明例
12	55% Al-1.5% Si	10	180		23	1	P5	1	4	T1	13	◎	○	○	本發明例
13	55% Al-1.5% Si	10	180		23	1	P1	1	4	T2	13	◎	◎	○	本發明例
14	55% Al-1.5% Si	10	180		23	1	P1	1	10	T1	13	◎	◎	○	本發明例
15	55% Al-1.0% Si	10	180		23	1	P1	1	4	T1	20	○	○	○	本發明例



五、發明說明 (79)

- *1 鋼板剛出熔融鍍浴後立即10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度
- *2 被熔融鍍層之鍍膜凝固後所進行之熱處理所賦與的熱經歷
- *3 熱處理中鍍膜之升溫加熱溫度
- *4 熱處理中升溫加熱溫度至100℃為止之鍍膜的平均冷卻速度
- *5 (1):化成處理前 (2):化成處理後、底塗噴塗前
(3):面漆噴塗後
- *6 表15所示之底塗塗膜成分記號
- *7 表16所示之面漆塗膜成分記號



五、發明說明 (80)

表 13

No.	噴塗鋼板										性能		區分	
	鍍膜組成	熱經歷(I) *1 平均冷卻速度 (°C/sec)	熱經歷(II)		*2 熱處理之實 施階段	底塗塗膜		面漆膜		加工性	加工部 耐蝕性	鉛筆 硬度		
			升溫加熱溫度 (°C) *3	平均冷卻速度 (°C/hr) *4		種類	k 值 (μm) *6	塗膜厚 (μm)	種類					塗膜厚 (μm) *7
1	55% Al-1.5% Si	15	180	19	1	P1	1	4	T1	13	△	△	○	比較例
2	55% Al-1.5% Si	8	330	50	1	P1	1	4	T1	13	×	×	○	比較例
3	55% Al-1.5% Si	8	105	20	1	P1	1	4	T1	13	×	△	○	比較例
4	55% Al-1.5% Si	8	265	85	1	P1	1	4	T1	13	×	×	○	比較例
5	55% Al-1.5% Si	8	165	45	1	P1	1	4	T1	13	△	△	○	比較例
6	55% Al-1.5% Si	10	180	23	1	P6	0.5	4	T1	13	◎	△	×	比較例
7	55% Al-1.5% Si	10	180	23	1	P7	3	4	T1	13	×	△	○	比較例
8	55% Al-1.5% Si	10	180	23	1	P8	-	4	T1	13	◎	×	×	比較例



五、發明說明 (81)

- *1 鋼板剛出熔融鍍浴後立即10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度
- *2 被熔融鍍層之鍍膜凝固後所進行之熱處理所賦與的熱經歷
- *3 熱處理中鍍膜之升溫加熱溫度
- *4 熱處理中升溫加熱溫度至100℃為止之鍍膜的平均冷卻速度
- *5 (1):化成處理前 (2):化成處理後、底塗噴塗前
(3):面漆噴塗後
- *6 表15所示之底塗塗膜成分記號
- *7 表16所示之面漆塗膜成分記號



五、發明說明 (82)

表 14

No.	噴塗鋼板										性能			區分		
	鍍膜組成	熱經歷(I) *1	熱經歷(II)			*2		底塗塗膜			面漆塗膜		加工性		加工部耐蝕性	鉛筆硬度
		平均冷卻速度 (°C/sec)	升溫加熱溫度 (°C)	*3	平均冷卻速度 (°C/hr)	*4	熱處理之實施階段 *5	種類	k 值	塗膜厚 (μm)	種類	塗膜厚 (μm)				
9	55% Al-1.5% Si	10	180	23		1	P9	-	4	T1	13	×	△	○	比較例	
10	55% Al-1.5% Si	10	180	23		1	P1	1	1	T1	13	○	×	×	比較例	
11	55% Al-1.5% Si	10	180	23		1	P1	1	4	T1	3	×	×	○	比較例	
12	55% Al-1.5% Si	10	180	23		1	P1	1	4	T1	40	×	○	×	比較例	
13	55% Al-1.5% Si		無				P1	1	4	T1	13	×	△	○	比較例	
14	5% Al		無				P1	1	4	T1	13	◎	×	○	比較例	



五、發明說明 (83)

- *1 鋼板剛出熔融鍍浴後立即10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度
- *2 被熔融鍍層之鍍膜凝固後所進行之熱處理所賦與的熱經歷
- *3 熱處理中鍍膜之升溫加熱溫度
- *4 熱處理中升溫加熱溫度至100℃為止之鍍膜的平均冷卻速度
- *5 (1):化成處理前 (2):化成處理後、底塗噴塗前
(3):面漆噴塗後
- *6 表15所示之底塗塗膜成分記號
- *7 表16所示之面漆塗膜成分記號



五、發明說明 (84)

表 15

[底塗塗膜成分]

記號	主劑樹脂					硬化劑	
	聚酯樹脂			改質樹脂			
	種類 *1	數平均分子量	配合量	種類	配合量	種類	配合量
P1	聚酯樹脂(A1)	20000	251	環氧樹脂*2	12	蜜胺樹脂 *3	26
P2	聚酯樹脂(A1)	20000	257	環氧樹脂*2	10	蜜胺樹脂 *3	26
P3	聚酯樹脂(A1)	20000	214	環氧樹脂*2	25	蜜胺樹脂 *3	26
P4	聚酯樹脂(A2)	16000	243	環氧樹脂*2	15	蜜胺樹脂 *3	26
P5	聚酯樹脂(A1)	20000	251	環氧樹脂*2	12	聚異氰酸酯化合物 *4	33
P6	聚酯樹脂(A1)	20000	269	環氧樹脂*2	6	蜜胺樹脂 *3	26
P7	聚酯樹脂(A1)	20000	180	環氧樹脂*2	37	蜜胺樹脂 *3	26
P8	聚酯樹脂(A1)	20000	286	-	-	蜜胺樹脂 *3	26
P9	聚酯樹脂(A1)	20000	251	環氧樹脂*5	12	蜜胺樹脂 *3	26



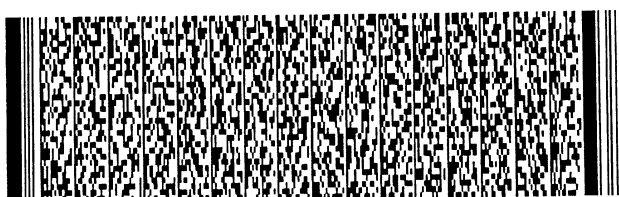
五、發明說明 (85)

- *1 聚 酯 樹 脂 合 成 例 1、2 中 記 載 之 聚 酯 樹 脂 (A1)、(A2)。
- *2 「Epiclone 4050」(大日本油墨(股)製)於三乙胺存在下140℃、2小時、與聚酯樹脂反應。
- *3 「Super Becamine L117」(大日本油墨(股)製，不揮發成分60%)。
- *4 「Banox D550」(大日本油墨(股)製，不揮發成分55%)。
- *5 「Epiclone 4050」(大日本油墨(股)製)與聚酯樹脂於常溫摻混。
- ※ 於上述塗料(P1)～(P9)中，相對於主劑樹脂100重量份配合鉻酸鋁34重量份、磷酸鋁2.5重量份、氧化鈦6重量份、「Dispalone #1830」(楠本化成(股)製)0.1重量份、矽烷偶合劑3重量份。
- ※ 表中記載之「配合量」為包含揮發成分之重量份。又，硬化劑之配合量為相對於主劑樹脂100重量份之重量份。

表 16

[面漆膜成分]

記號	主劑樹脂			硬化劑	
	種類 *1	數平均分子量	配合量	種類	配合量
T1	聚酯(E1)	15000	425	聚異氰酸酯化合物 *2	54.5
T2	聚酯(E2)	22000	485	聚異氰酸酯化合物 *2	54.5



五、發明說明 (86)

*1 樹脂合成例3、4中記載之聚酯樹脂(E1)、(E2)。

*2 「Banox D550」(大日本油墨(股)製，不揮發成分55%)

※ 於上述塗料(T1)、(T2)中，配合二氧化鈦133重量份、「Dispalone #2150」(楠本化成(股)製)0.3重量份、「Poly flow S」(共榮社油脂化學工業(股)製)0.6重量份、聚乙烯蠟0.5重量份。

※ 「配合量」為包含揮發成分之重量份

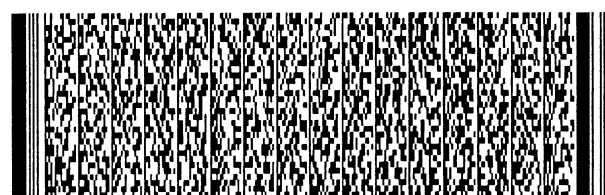
實施形態4:

實施形態4之表面處理鋼板為以鍍膜中含有20~95質量%Al之熔融鍍Al-Zn系鋼板做為頭層鋼板。又，由耐蝕性等之觀點而言，鍍膜中之Al量更佳範圍為45~65質量%。

又，鍍膜之特佳的成分組成為Al:45~65質量%、Si:0.7~2.0質量%、Fe:未滿10質量%、殘餘部分為含有不可避免之不純物之實質的Zn，於此類組成之情形中特別可發揮優良的耐蝕性。但，此熔融鍍Al-Zn系鋼板僅以此鍍層組成，難以取得高加工部耐蝕性，經由經過後述的熱經歷及組合上層的化合處理被膜，則方可取得優良的加工部耐蝕性。

又，此熔融鍍Al-Zn系鋼板之鍍層附著量並無特別限制，但一般以每單面以30~200g/m²左右為適當。

於實施形態4之表面處理鋼板中，鍍膜面所形成之化成處理被膜為將含有鉻酸、鉻酸鹽化合物、一部份鉻酸予以還原之鉻酸化合物中選出一種以上和熱硬化性有機樹脂之鉻酸鹽處理液予以塗佈後，以板溫130~300℃之溫度乾燥



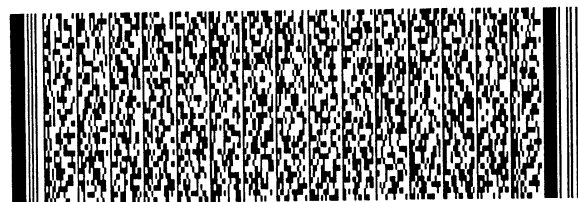
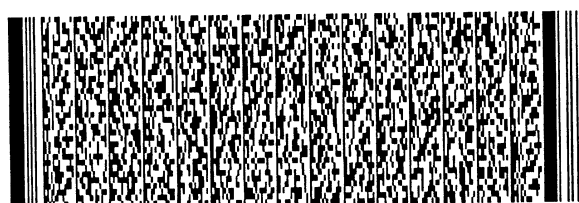
五、發明說明 (87)

所得之被膜，必須令該被膜中所含之有機樹脂量(A)與換算成金屬鉻之Cr量(B)之質量比(A)/(B)為1以上且未滿200、較佳為50以上且150以下，換算成金屬鉻之Cr量為0.1mg/m²以上且未滿100mg/m²、較佳為5mg/m²以上且40mg/m²以下之化成處理被膜。

化成處理被膜中之換算成金屬鉻之Cr量為未滿0.1mg/m²則無法充分提高加工部耐蝕性，另一方面，Cr量為100mg/m²以上則加工部耐蝕性之改善效果飽和，且一方面因Cr量增加造成Cr固定率降低，損害環境調和性。

又，實施形態4為以提高加工部耐蝕性等為目的，於化成處理被膜中配合有機樹脂，但此有機樹脂必須為熱硬化性有機樹脂。若對於表面處理鋼板進行連續的輥成型加工，則輥溫大為上升，於化成處理被膜中所含之有機樹脂為通常的熱塑性樹脂和一般的乳膠樹脂之情形中，經由輥溫上升使得被膜產生損傷，令加工後之外觀惡化。於是，為了解決此類問題進行檢討，結果經由使用熱硬化性樹脂做為被膜中配合的樹脂，則可令高溫下之耐傷性大幅提高，其結果，即使於連續的輥成型加工中亦於加工後之外觀上不會產生問題。

此處，所謂熱硬化性樹脂為指經由形成被膜時之加熱，產生有機高分子之官能性側鏈彼此間、或有機高分子與硬化劑之加成或縮合反應、或利用主鏈或側鏈雙鍵之自由基聚合等之交聯反應的樹脂，此熱硬化性樹脂可使用醇酸樹脂、聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、丙烯樹脂、環氧樹



五、發明說明 (88)

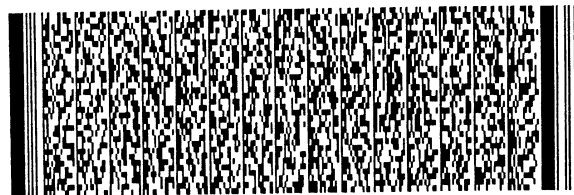
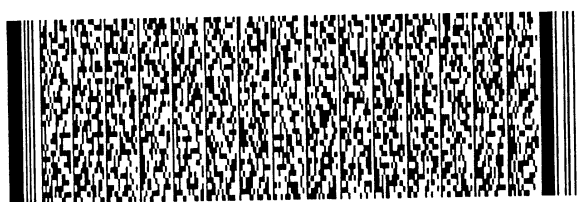
脂、苯乙烯樹脂、或彼等之改質樹脂等之一種以上。又，其中特別以聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、丙烯樹脂由加工性觀點為佳。又，於如上述之熱硬化性樹脂中有水分散系和溶劑系，且均可使用。

又，於此類化成處理被膜中，有機樹脂量(A)與換算成金屬鉻之Cr量(B)之質量比(A)/(B)為未滿1，則有機樹脂無法充分發揮提高加工部耐蝕性之效果。另一方面，質量比(A)/(B)200以上，則無法充分取得Cr所造成之加工部耐蝕性的改善效果。

又，形成化成處理被膜時，塗佈鉻酸鹽處理液後之乾燥溫度為板溫未滿130℃，則因溫度低故無法形成適切的化成處理被膜，另一方面，若超過300℃則因令鍍膜加以更高之熱，促進合金化反應，恐反而令加工性降低。

實施形態4之表面處理鋼板為於鍍膜面形成一般的鉻酸鹽被膜，且於其上層亦可形成上述特定之化成處理被膜，於此情形中，化成處理被膜為由二層被膜所構成，期待更加提高耐蝕性。此時，下層側所形成之鉻酸鹽被膜之組成等並無特別限制，且亦可對於通常之鍍層鋼板施以公知之組成。於此鉻酸鹽被膜中可任意配合有機樹脂，但通常為不含有有機樹脂。

於實施形態4之表面處理鋼板中，為了對鍍膜賦與特定之熱經歷而於化成處理被膜形成後進行熱處理時，有時恐損害化成處理被膜中所含之有機樹脂的特性，於此情形中有效為於化成處理被膜中添加無機添加物(微粒子)。無機



五、發明說明 (89)

添加物可配合矽石、磷酸系化合物、矽酸化合物(例如、Ca鹽、Mg鹽)等之一種以上。

實施形態4之表面處理鋼板中，熔融Al-Zn系鍍層鋼板之鍍膜以至少經過下述(a)及(b)之熱經歷所得之鍍膜為佳，且於經過此類(a)及(b)熱經歷之鍍膜表面形成上述特定的化成處理被膜，則可取得特別優良的加工性和加工部耐蝕性。

(a) 鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘的平均冷卻速度為未滿 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 之熱經歷

(b) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後，於 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 升溫加熱，其後，溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足下述(1)所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷、

和/或，被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足下述式所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷

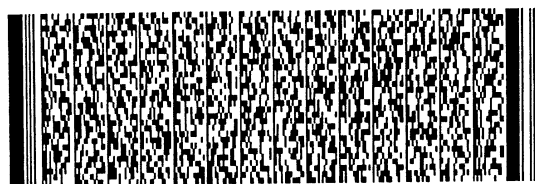
$$C=(T-100)/2$$

又，於上述(b)之熱經歷中，溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 之更佳範圍為 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

經由令鍍膜作成經過上述(a)及(b)之熱經歷，則可成為熔融鍍Al-Zn系被膜，且其加工性(耐裂痕性等)顯著改善。

其次，說明根據實施形態4之上述表面處理鋼板的製造方法。

實施形態4之製造方法為以連續式熔融鍍層設備等所製



五、發明說明 (90)

造之鍍膜中的Al含量為20~95質量%之熔融鍍Al-Zn系鋼板做為頭層鋼板，並於其表面形成化成處理被膜之表面處理鋼板的製造方法，具有對於出熔融鍍浴鋼板之鍍膜，至少賦與下述(a)及(b)之熱經歷之步驟、和對鍍層鋼板表面形成特定之化成處理被膜之步驟。

(a) 鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘的平均冷卻速度為未滿 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 之熱經歷

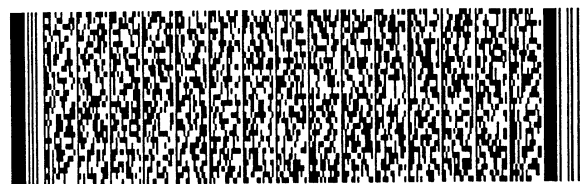
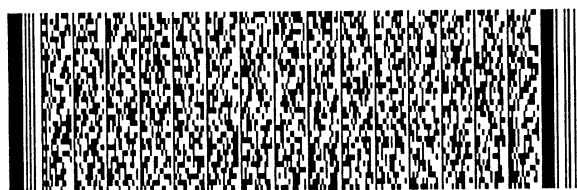
(b) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後，於 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 升溫加熱，其後，溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足下述(1)所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷、

和/或，被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足下述式所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷

$$C=(T-100)/2$$

對鍍膜所賦與之上述(a)及(b)之熱經歷中，(a)之熱經歷為經由控制立即鍍層後之鍍膜的冷卻條件而進行。

對鍍膜賦與此(a)熱經歷上，如上述必須於由連續式熔融設備之熔融鍍浴面至出熔融鍍浴之鋼板最初接觸輥為止之間設置溫度調整裝置，並且經由此溫度調整設備控制鍍膜之冷卻速度。如上述，溫度調整設備較佳為具備加熱或保熱手段，並且視需要具備冷卻手段，關於加熱或保熱手段和冷卻手段之方式、形狀、規模等並無特別限制，且主要可對鍍膜賦與上述(a)之熱經歷即可。溫度調整裝置之加熱或保熱手段可使用例如感應加熱器和氣體加熱爐等，



五、發明說明 (91)

又，冷卻手段可使用氣體吹送裝置等。

又，上述(b)之熱經歷為對於被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍層鋼板施以特定的熱處理、或控制令被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍膜冷卻予以保熱等而進行。本發明之製造方法為令鍍層鋼板之鍍膜面形成特定的化成處理被膜，對被膜賦與上述(b)之熱經歷的熱處理可於①化成處理被膜之形成前、②化成處理被膜之乾燥步驟中、③化成處理被膜之形成後(處理液之塗佈及其乾燥步驟之被膜形成後)之任何階段進行。又，亦可以其中二種以上之階段進行。

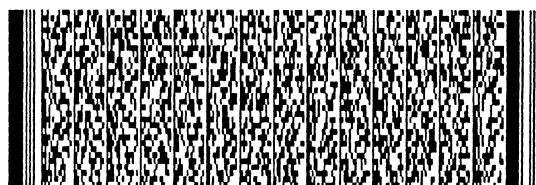
因此，對於鍍膜賦與(b)之熱經歷，可在下述(1)~(4)中之至少一個階段中進行。

- (1) 化成處理被膜之形成前
- (2) 化成處理被膜之乾燥步驟中
- (3) 化成處理被膜之形成後
- (4) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之冷卻過程

尚，進行熱處理之上述方式中，①之方式為具有可令熱處理步驟和化成處理步驟之各條件分別獨立最適化之優點，又，②、③之方式為適於在連續式熔融鍍層設備內進行全部之處理。又，②之方式為於化成處理之乾燥步驟中利用加熱進行熱處理，故特別於經濟性優良。

尚，所製造之熔融鍍Al-Zn系鋼板之較佳組成、鍍層附著量、上述(a)及(b)熱經歷之限定理由及所得之作用效果等為如前述。

實施形態4之製造方法中，對於鍍層鋼板之鍍膜面，將



五、發明說明 (92)

含有鉻酸、鉻酸鹽化合物、一部分鉻酸予以還原之鉻酸化合物中選出一種以上和熱硬化性有機樹脂之鉻酸鹽處理液予以塗佈後，以板溫 $130 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 之溫度乾燥，令該被膜中所含之有機樹脂量(A)與換算成金屬鉻之Cr量(B)之質量比(A)/(B)為1以上且未滿200、較佳為50以上且150以下，換算成金屬鉻之Cr量為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且未滿 $100\text{mg}/\text{m}^2$ 、較佳為 $5\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且 $40\text{mg}/\text{m}^2$ 以下之化成處理被膜。此鉻酸鹽處理為將鉻酸鹽處理液塗佈鍍層鋼板面，且通常未水洗而予以乾燥處理。

又，實施形態4之製造方法中，對鍍膜面施以一般的鉻酸鹽處理後，於其上層經由上述特定之鉻酸鹽處理亦可形成被膜，於此情形中形成由二層被膜所構成的化成處理被膜。此時，下層側之鉻酸鹽處理可依據通常對於鍍層鋼板所施行之公知的處理條件。

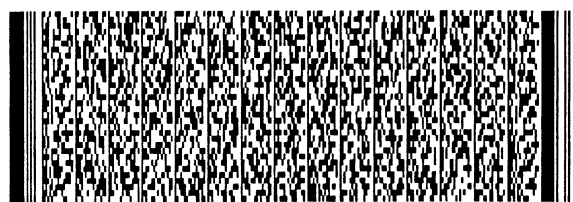
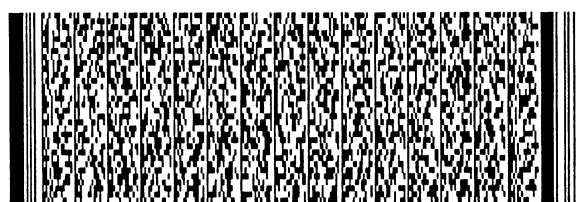
實施例4-1

將常法所製造之冷軋鋼板(板厚 0.5mm)於連續式熔融鍍層設備中通板，使用55% Al-1.5% Si-Zn鍍浴進行熔融鍍層。工作線速度為 $160\text{m}/\text{分}$ ，單面鍍層附著量為 $75\text{g}/\text{m}^2$ 。

於此鍍層鋼板之製造步驟中，對於鍍膜賦與鋼板剛出鍍層浴後立即10秒鐘之平均冷卻速度為 $15^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 之熱經歷，並且對於鍍膜面施以化成處理。

使用下述物質做為化成處理被膜添加用之有機樹脂。

(a) 熱硬化性樹脂(主劑樹脂:聚酯胺基甲酸酯系乳膠樹脂、硬化劑:異氰酸酯系硬化劑)



五、發明說明 (93)

(b) 熱硬化性樹脂(主劑樹脂:具有三級胺基和羧基之丙烯酸乳膠樹脂、硬化劑:兼具烷氧基甲矽烷基和環氧基之環氧矽烷化合物)

(c) 熱塑性樹脂(MMA-MA系丙烯酸乳膠樹脂)

(d) 熱塑性樹脂(聚酯系胺基甲酸酯乳膠樹脂)

將上述任一種有機樹脂與鉻酸以指定比例混合之處理液,對鍍層鋼板面塗佈成指定之Cr附著量,且以最高到達板溫160℃予以乾燥處理。對於如此處理所製造之表面處理鋼板,根據下列方法評估加工部耐蝕性、輥成型性及Cr固定率。

其結果及化成處理條件示於表17。

(1) 加工部耐蝕性

將表面處理鋼板予以5T彎曲後,裝入鹽水噴霧試驗機,並觀察經過500小時後之彎曲部的銹發生狀態,且依下列基準予以評估。

◎:無異常(銹發生面積率未滿10%)

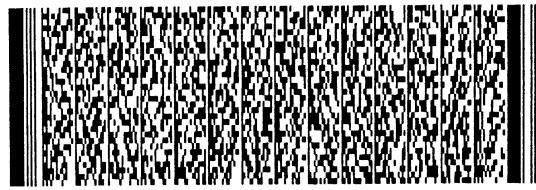
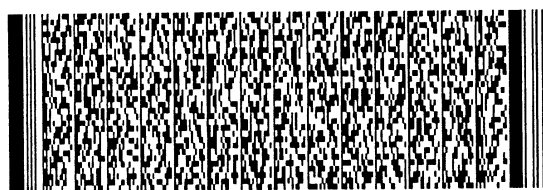
○:有輕度之白銹、黑銹之發生(銹發生面積率10%以上且未滿25%)

△:有白銹、黑銹之發生(銹發生面積率25%以上且未滿80%)

×:有顯著之白銹、黑銹發生(銹發生面積率80%以上)

(2) 輥成型加工性

對於30mm×300mm之表面處理鋼板,使用拉伸焊縫試驗機以金屬模具溫度80℃、焊縫緊壓荷重100公斤進行平板



五、發明說明 (94)

摺動試驗，且以目視觀察拉拔後之外觀，並以下列基準予以評估。

◎：黑化面積為未滿10%，且無被膜剝離物對於金屬模具之附著

○：黑化面積為10%以上且未滿25%，或被膜剝離物對於金屬模具稍有附著

△：黑化面積為25%以上且未滿50%，或被膜剝離物對於金屬模具有顯著附著

×：黑化面積為50%以上，或於鍍層銅板表面具有顯著的「咬痕」

(3) Cr固定率

將表面處理銅板於沸水中浸漬30分鐘，並以螢光X射線測定其前後的Cr附著量，且測定Cr殘存率(%)視為Cr固定率，並以下列基準予以評估。

◎：Cr殘存率95%以上

○：Cr殘存率85%以上且未滿95%

△：Cr殘存率75%以上且未滿85%

×：Cr殘存率未滿75%



五、發明說明 (95)

表 17

No.	化成處理被膜				性能			區分
	有機樹脂		有機樹脂/Cr *3	Cr 附著量 (mg/m ²)	輥成型性	加工部 耐蝕性	Cr 固定率	
	種類 *1	硬化劑量 *2						
1	(a)	10	100	20	◎	○	◎	本發明例
2	(a)	0	100	20	×	△	◎	比較例
3	(b)	10	100	20	◎	○	◎	本發明例
4	(b)	0	100	20	×	△	◎	比較例
5	(a)	10	—	0	△	×	—	比較例
6	(a)	10	50	80	○	○	○	本發明例
7	(a)	10	50	150	△	○	×	比較例
8	—	—	—	20	×	×	×	比較例
9	(a)	10	150	20	○	○	○	本發明例
10	(a)	10	300	20	△	△	○	比較例
11	(c)	—	100	20	△	×	○	比較例
12	(d)	—	100	20	△	△	○	比較例



五、發明說明 (96)

- *1 於說明書本文中記載之(a)~(d)
- *2 相對於主劑樹脂100重量份之硬化劑的重量份
- *3 有機樹脂量(A)與換算成金屬鉻之Cr量(B)的質量比(A)/(B)

※ 附有底線之符號或數值為本發明範圍外

實施例4-2

將常法所製造之冷軋鋼板(板厚0.5mm)於連續式熔融鍍層設備中通板，並使用55% Al-1.5% Si-Zn鍍浴(表2~表5之No.1~No.11、No.14~No.25)、40% Al-1.0% Si-Zn鍍浴(表18及表19之No.13)進行熔融鍍層。工作線速度為160m/分，單面鍍層附著量為75g/m²。

於此鍍層鋼板之製造步驟中，對鍍膜賦與表18及表20所示之熱經歷，並且對鍍膜面施以化成處理。

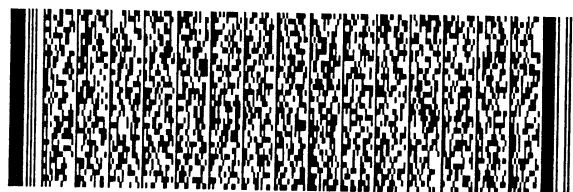
化成處理被膜添加用之有機樹脂為使用與實施例4-1相同之物質。

將有機樹脂與鉻酸以指定之比例混合之處理液，對鍍層鋼板面塗佈指定的Cr附著量，並以最高到達板溫160℃予以乾燥處理。對於如此所製造之表面處理鋼板，根據實施例4-1相同之方法評估軋成型性及Cr固定率，並且根據下列方法評估加工性及加工部耐蝕性。

其結果、對鍍膜賦與之熱經歷、化成處理條件均示於表2~表5。

(1) 加工性

將表面處理鋼板以0T彎曲並且觀察此0T彎曲前端部的裂



五、發明說明 (97)

痕，且依下列基準予以評估。

5：即使以20倍之放大鏡觀察亦未察見裂痕。

4：若以目視觀察則未察見裂痕，但若以20倍之放大鏡觀察則察見裂痕。

3：以目視觀察則察見裂痕。

2：以目視觀察則察見大開口之裂痕。

1：伴隨剝離而產生裂痕。

(2) 加工部耐蝕性

將表面處理銅板予以3T彎曲後，裝入鹽水噴霧試驗機，並觀察經過500小時後之彎曲部的銹發生狀態，且依下列基準予以評估。

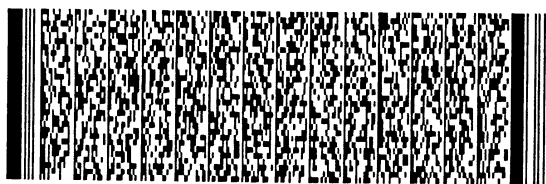
5：無異常

4：一部分有輕度之白銹、黑銹發生

3：全面有輕度之白銹、黑銹發生

2：全面有顯著之白銹、黑銹發生

1：有紅銹發生



五、發明說明 (98)

表 18

No.	鍍膜組成	熱經歷(I) *1 平均冷卻速度 (°C/sec)	熱經歷(II) *2			區分
			升溫加熱溫度 (°C) *3	平均冷卻速度 (°C/hr) *4	熱處理之 實施階段 *5	
1	55% Al-1.5% Si	15	180	19	(2)	比較例
2	55% Al-1.5% Si	8	330	50	(2)	比較例
3	55% Al-1.5% Si	8	105	20	(2)	比較例
4	55% Al-1.5% Si	8	265	85	(2)	比較例
5	55% Al-1.5% Si	8	165	45	(2)	比較例
6	55% Al-1.5% Si	10	280	52	(2)	本發明例
7	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例
8	55% Al-1.5% Si	4	145	18	(2)	本發明例
9	55% Al-1.5% Si	4	240	58	(2)	本發明例
10	55% Al-1.5% Si	8	185	15	(1)	本發明例
11	55% Al-1.5% Si	8	170	22	(3)	本發明例
12	40% Al-1.0% Si	9	140	15	(2)	本發明例
13	70% Al-1.8% Si	7	230	60	(2)	本發明例

*1 鋼板剛出熔融鍍浴後立即10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度

*2 被熔融鍍層之鍍膜凝固後所進行之熱處理所賦與的熱經歷

*3 熱處理中鍍膜之升溫加熱溫度

*4 熱處理中升溫加熱溫度至100°C為止之鍍膜的平均冷卻速度

*5 (1):化成處理前 (2):化成處理後 (3):化成處理之乾燥步驟

※ 附有底線之符號或數值為本發明範圍外



五、發明說明 (99)

表 19

No.	化成處理被膜				加工性	加工部耐蝕性	輥成型性	Cr 固定率	區分
	有機樹脂		有機樹脂/Cr	Cr 附著量 (mg/m ²)					
	種類 *6	硬化劑量 *7							
1	(a)	10	100	20	2	1	◎	◎	比較例
2	(a)	10	100	20	3	3	◎	◎	比較例
3	(a)	10	100	20	3	3	◎	◎	比較例
4	(a)	10	100	20	3	3	◎	◎	比較例
5	(a)	10	100	20	3	3	◎	◎	比較例
6	(a)	10	100	20	4	4	◎	◎	本發明例
7	(a)	10	100	20	5	4	◎	◎	本發明例
8	(a)	10	100	20	5	4	◎	◎	本發明例
9	(a)	10	100	20	4	4	◎	◎	本發明例
10	(a)	10	100	20	5	5	◎	◎	本發明例
11	(a)	10	100	20	4	4	◎	◎	本發明例
12	(a)	10	100	20	4	4	◎	◎	本發明例
13	(a)	10	100	20	4	4	◎	◎	本發明例

*6 於說明書本文中記載之(a)~(d)

*7 相對於主劑樹脂100重量份之硬化劑的重量份

*8 有機樹脂量(A)與換算成金屬鉻之Cr量(B)的質量比
(A)/(B)

※ 附有底線之符號或數值為本發明範圍外



五、發明說明 (100)

表 20

No.	鍍膜組成	熱經歷(I) *1 平均冷卻速度 (°C/sec)	熱經歷(II) *2			區分
			升溫加熱溫度 (°C) *3	平均冷卻速度 (°C/hr) *4	熱處理之 實施階段 *5	
14	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例
15	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	比較例
16	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例
17	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	比較例
18	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	比較例
19	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例
20	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	比較例
21	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	比較例
22	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例
23	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	比較例
24	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	比較例
25	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	比較例

*1 鋼板剛出熔融鍍浴後立即10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度

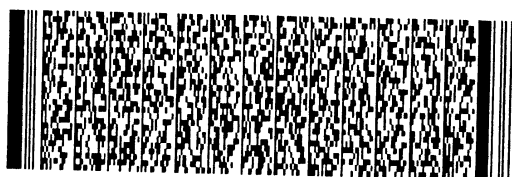
*2 被熔融鍍層之鍍膜凝固後所進行之熱處理所賦與的熱經歷

*3 熱處理中鍍膜之升溫加熱溫度

*4 熱處理中升溫加熱溫度至100°C為止之鍍膜的平均冷卻速度

*5 (1):化成處理前 (2):化成處理後 (3):化成處理之乾燥步驟

※ 附有底線之數值為本發明範圍外



五、發明說明 (101)

表 21

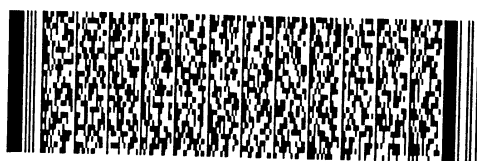
No.	化成處理被膜				加工性	加工部 耐蝕性	輥成型性	Cr 固定率	區分
	有機樹脂		有機樹脂/Cr *8	Cr 附著量 (mg/m ²)					
	種類	*6 硬化劑量							
14	(a)	10	100	20	5	○	◎	◎	本發明例
15	(a)	0	100	20	5	×	×	◎	比較例
16	(b)	10	100	20	5	○	◎	◎	本發明例
17	(b)	0	100	20	5	×	×	◎	比較例
18	(a)	10	—	0	5	×	×	—	比較例
19	(a)	10	50	80	5	○	○	○	本發明例
20	(a)	10	50	150	5	○	△	×	比較例
21	—	—	—	20	5	×	×	×	比較例
22	(a)	10	150	20	5	○	○	○	本發明例
23	(a)	10	300	20	5	△	△	○	比較例
24	(c)	—	100	20	5	×	×	○	比較例
25	(d)	—	100	20	5	△	△	○	比較例

*6 於說明書本文中記載之(a)~(d)

*7 相對於主劑樹脂100重量份之硬化劑的重量份

*8 有機樹脂量(A)與換算成金屬鉻之Cr量(B)的質量比
(A)/(B)

※ 附有底線之符號或數值為本發明範圍外



五、發明說明 (102)

實施例4-3

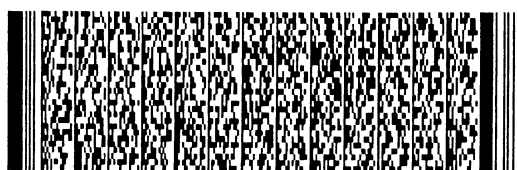
將常法所製造之冷軋鋼板(板厚0.5mm)於連續式熔融鍍層設備中通板，並使用55% Al-1.5% Si-Zn鍍浴進行熔融鍍層。工作線速度為160m/分，單面鍍層附著量為75g/m²。

於此鍍層鋼板之製造步驟中，對鍍膜賦與表22所示之熱經歷，並且對鍍膜面施以化成處理。化成處理條件為將實施例4-1所用之樹脂(b)(相對於主劑樹脂100重量份，添加硬化劑10重量份)與鉻酸以有機樹脂/Cr=1/100之比例混合之處理液，對鍍層鋼板面以Cr附著量:20mg/m²塗佈，且以最高到達板溫160℃予以乾燥處理。

對於如此所製造之表面處理鋼板，根據實施例4-2相同之方法評估加工性(耐裂痕性)及加工部耐蝕性。其結果、對鍍膜賦與之熱經歷均示於表22。

表22

No.	鍍膜組成	熱經歷(I) *1 平均冷卻速度 (°C/sec)	熱經歷(II) *2			加工性	加工部 耐蝕性	區分
			升溫加熱溫度 (°C) *3	平均冷卻速度 (°C/hr) *4	熱處理之實 施階段 *5			
1	55% Al-1.5% Si	10	250	55	(2)	4	4	本發明例
2	55% Al-1.5% Si	10	170	27	(2)	5	4	本發明例



五、發明說明 (103)

- *1 鋼板剛出熔融鍍浴後立即10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度
- *2 被熔融鍍層之鍍膜凝固後所進行之熱處理所賦與的熱經歷
- *3 熱處理中鍍膜之升溫加熱溫度
- *4 熱處理中升溫加熱溫度至100℃為止之鍍膜的平均冷卻速度
- *5 (1):化成處理前 (2):化成處理後 (3):化成處理之乾燥步驟



五、發明說明 (104)

實施形態5:

實施形態5之表面處理鋼板為以鍍膜中含有20~95質量%Al之熔融鍍Al-Zn系鋼板做為頭層鋼板。又，由耐蝕性等之觀點而言，鍍膜中之Al量更佳範圍為45~65質量%。

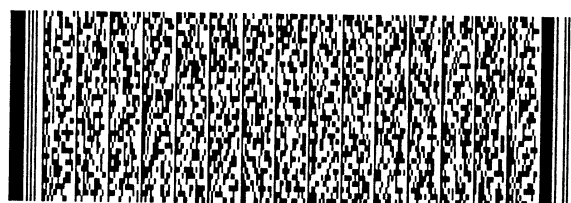
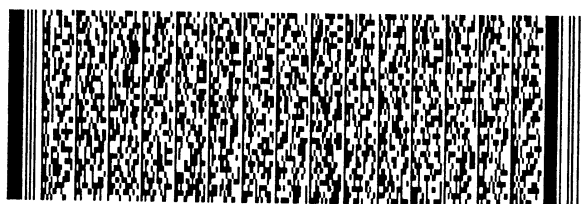
又，鍍膜之特佳的成分組成為Al:45~65質量%、Si:0.7~2.0質量%、Fe:未滿10質量%、殘餘部分為含有不可避免之不純物之實質的Zn，於此類組成之情形中特別可發揮優良的耐蝕性。但，此熔融鍍Al-Zn系鋼板僅以此鍍層組成，難以取得高加工部耐蝕性，經由經過後述的熱經歷及組合上層的化合處理被膜，則方可取得優良的加工部耐蝕性。

又，此熔融鍍Al-Zn系鋼板之鍍層附著量並無特別限制，但一般以每單面以30~200g/m²左右為適當。

於實施形態5之表面處理鋼板中，於鍍膜面所形成之化成處理被膜為鍍膜面所形成之換算成金屬鉻之Cr附著量為0.1mg/m²以上且未滿100mg/m²，較佳為5mg/m²以上且40mg/m²以下之鉻酸鹽被膜、與其上層所形成的被膜，並且令熱硬化性有機樹脂做為形成被膜樹脂之膜厚0.1~5μm，較佳為0.5~3μm之有機樹脂被膜所構成。

該鉻酸鹽被膜為經由令鍍層表面鈍態化而具有提高耐蝕性之效果。鉻酸鹽被膜之換算成金屬鉻之Cr附著量為未滿0.1mg/m²，則耐蝕性之提高效果不夠充分，另一方面，Cr附著量為100mg/m²以上，則不僅無法取得配合附著量之提高耐蝕性效果，且因著色使得外觀品質降低，故為不佳。

於此鉻酸鹽被膜中可添加矽石，藉此可提高與上層有機



五、發明說明 (105)

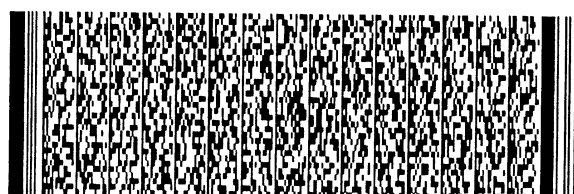
樹脂被膜之密合性，並且取得化成處理後對鍍膜進行賦與特定熱經歷之熱處理時，防止化成處理被膜耐蝕性降低之效果。添加之矽石種類，以提高與上層樹脂被膜密合性方面而言，以乾式矽石之效果較大，另一方面，由防止熱處理降低耐蝕性方面而言，以濕式矽石之效果較大。因此，若根據目的選擇添加之矽石種類即可。矽石之添加量期望以被膜中之固形分比例為1~50質量%、較佳為5~30質量%。

又，於鉻酸鹽被膜中可適當添加矽石以外之添加劑，例如，於提高耐蝕性和防止著色之目的中，亦可添加無機酸、氟化物、磷酸、磷酸系化合物、Ni、Co、Fe、Zn、Mg、Ca等之金屬鹽等。

鉻酸鹽處理為對鍍層鋼板表面塗佈鉻酸鹽處理液後，通常以80~250℃之溫度加熱乾燥，形成鉻酸鹽被膜。

於鉻酸鹽被膜上層所形成的有機樹脂被膜，為令熱硬化性有機樹脂做為形成被膜樹脂之膜厚為0.1~5 μm 之被膜。

上述有機樹脂被膜中之有機樹脂必須為熱硬化性樹脂。若對於表面處理鋼板進行連續的輥成型加工，則輥溫大為上升，於化成處理被膜中所含之有機樹脂為通常的熱塑性樹脂和一般的乳膠樹脂之情形中，經由輥溫上升使得被膜產生損傷，令加工後之外觀惡化。於是，為了解決此類問題進行檢討，結果經由使用熱硬化性樹脂做為被膜之有機樹脂，則可令高溫下之賦耐傷性大幅提高，其結果，即使



五、發明說明 (106)

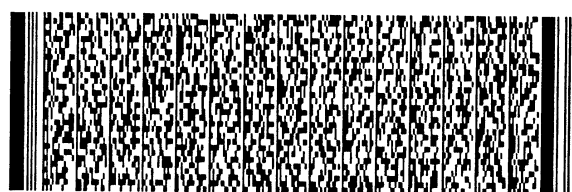
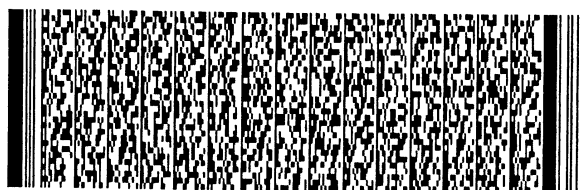
於連續的輥成型加工中亦於加工後之外觀上不會產生問題。

此處，所謂熱硬化性樹脂為指經由形成被膜時之加熱，產生有機高分子之官能性側鏈彼此間、或有機高分子與硬化劑之加成或縮合反應、或利用主鏈或側鏈雙鍵之自由基聚合等之交聯反應的樹脂，此熱硬化性樹脂可使用醇酸樹脂、聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、丙烯樹脂、環氧樹脂、苯乙烯樹脂、或彼等之改質樹脂等之一種以上。又，其中特別以聚酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂、丙烯樹脂由加工性觀點為佳。又，於如上述之熱硬化性樹脂中有水分散系和溶劑系，且均可使用。

此些樹脂為經由樹脂溶液塗佈後之加熱產生交聯反應而硬化。其硬化溫度為根據樹脂種類和硬化劑之種類而異。本發明中對於硬化劑之種類和添加量、樹脂溶液塗佈後之加熱溫度、加熱時間並無特別限定，又，樹脂溶液亦可經由塗佈後之加熱而完全硬化，但亦可經由塗佈後之加熱硬化至適切的狀態為止（經由與通板輥等之接觸而令被膜不會脫落的硬化狀態），並且經由其後的熱處理而完全硬化。

有機樹脂被膜之膜厚未滿 $0.1\mu\text{m}$ ，則輥成型性及不夠充分，另一方面，膜厚若超過 $5\mu\text{m}$ ，則樹脂對於成型輥之附著變多，故為不佳。

於實施形態5之表面處理鋼板中，為了對鍍膜賦與特定之熱經歷而於化成處理被膜形成後進行熱處理時，有時恐



五、發明說明 (107)

損害化成處理被膜中所含之有機樹脂的特性，於此情形中有效為於化成處理被膜中添加無機添加物(微粒子)。無機添加物可配合矽石、磷酸系化合物、矽酸化合物(例如、Ca鹽、Mg鹽)等之一種以上、

又，實施形態5之表面處理鋼板中，化成處理被膜之下層為鉻酸鹽被膜，故於有機樹脂被膜中不含有Cr。因此，表面處理鋼板為特別具有耐Cr溶出性優良之性能。

實施形態5之表面處理鋼板中，熔融Al-Zn系鍍層鋼板之鍍膜以至少經過下述(a)及(b)之熱經歷所得之鍍膜為佳，且於經過此類(a)及(b)熱經歷之鍍膜表面形成上述特定的化成處理被膜，則可取得特別優良的加工性和加工部耐蝕性。

(a) 鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘的平均冷卻速度為未滿 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 之熱經歷

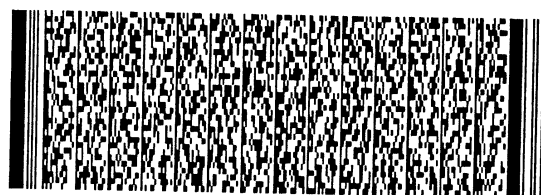
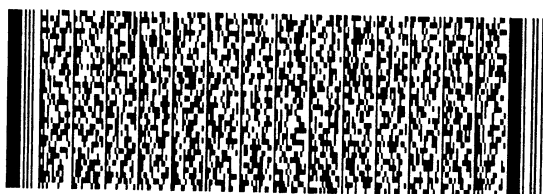
(b) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後，於 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 升溫加熱，其後，溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足下述(1)所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷、

和/或，被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足下述式所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷

$$C=(T-100)/2$$

又，於上述(b)之熱經歷中，溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 之更佳範圍為 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

經由令鍍膜作成經過上述(a)及(b)之熱經歷，則可成為



五、發明說明 (108)

熔融鍍Al-Zn系被膜，且其加工性(耐裂痕性等)顯著改善。

其次，說明關於實施形態5之表面處理鋼板的製造方法。

實施形態5之製造方法為以連續式熔融鍍層設備等所製造之鍍膜中的Al含量為20~95質量%之熔融鍍Al-Zn系鋼板做為頭層鋼板，並於其表面形成化成處理被膜之表面處理鋼板的製造方法，具有對於出熔融鍍浴鋼板之鍍膜，至少賦與下述(a)及(b)之熱經歷之步驟、和對鍍層鋼板表面形成特定之化成處理被膜之步驟。

(a) 鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘的平均冷卻速度為未滿 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 之熱經歷

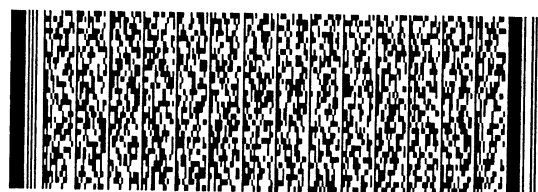
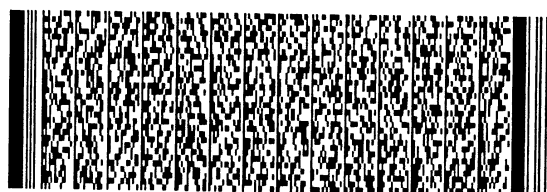
(b) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後，於 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 升溫加熱，其後，溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足下述(1)所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷、

和/或，被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足下述式所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷

$$C=(T-100)/2$$

對鍍膜所賦與之上述(a)及(b)之熱經歷中，(a)之熱經歷為經由控制立即鍍層後之鍍膜的冷卻條件而進行。

對鍍膜賦與此(a)熱經歷上，如上述必須於由連續式熔融設備之熔融鍍浴面至出熔融鍍浴之鋼板最初接觸輥為止之間設置溫度調整裝置，並且經由此溫度調整設備控制鍍



五、發明說明 (109)

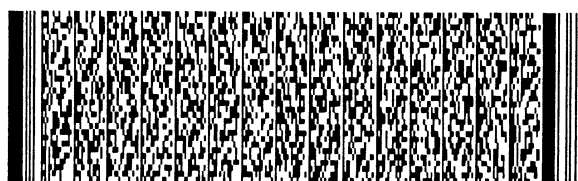
膜之冷卻速度。如上述，溫度調整設備較佳為具備加熱或保熱手段，並且視需要具備冷卻手段，關於加熱或保熱手段和冷卻手段之方式、形狀、規模等並無特別限制，且主要可對鍍膜賦與上述(a)之熱經歷即可。溫度調整裝置之加熱或保熱手段可使用例如感應加熱器和氣體加熱爐等，又，冷卻手段可使用氣體吹送裝置等。

又，上述(b)之熱經歷為對於被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍層鋼板施以特定的熱處理、或控制令被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍膜冷卻予以保熱等而進行。本發明之製造方法為令鍍層鋼板之鍍膜面形成特定的化成處理被膜，對被膜賦與上述(b)之熱經歷的熱處理可於①化成處理被膜之形成前、②化成處理被膜之乾燥步驟中、③化成處理被膜之形成後(處理液之塗佈及其乾燥步驟之被膜形成後)之任何階段進行。又，亦可以其中二種以上之階段進行。

因此，對於鍍膜賦與(b)之熱經歷，可在下述(1)~(4)中之至少一個階段中進行。

- (1) 化成處理被膜之形成前
- (2) 化成處理被膜之乾燥步驟中
- (3) 化成處理被膜之形成後
- (4) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之冷卻過程

尚，進行熱處理之上述方式中，①之方式為具有可令熱處理步驟和化成處理步驟之各條件分別獨立最適化之優點，又，②、③之方式為適於在連續式熔融鍍層設備內進行全部之處理。又，②之方式為於化成處理之乾燥步驟中



五、發明說明 (110)

利用加熱進行熱處理，故特別於經濟性優良。

實施形態5之製造方法為對鍍層鋼板表面施以鉻酸鹽處理，形成換算成金屬鉻之Cr附著量為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且未滿 $100\text{mg}/\text{m}^2$ ，較佳為 $5\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且 $40\text{mg}/\text{m}^2$ 以下之鉻酸鹽被膜，其次，於其上層，形成以熱硬化性有機樹脂做為形成被膜樹脂之膜厚 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ 、較佳為 $0.5\sim 3\mu\text{m}$ 之有機樹脂被膜。

上述之鉻酸鹽處理為將視需要添加矽石等添加劑之鉻酸鹽處理液，於鍍層鋼板面上塗佈，且通常未水洗並於 $80\sim 300^\circ\text{C}$ 加熱乾燥。

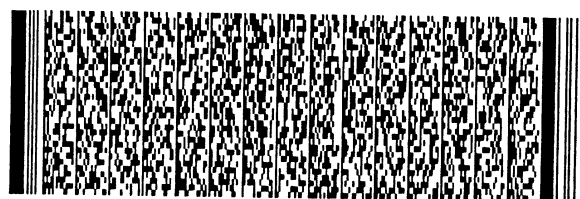
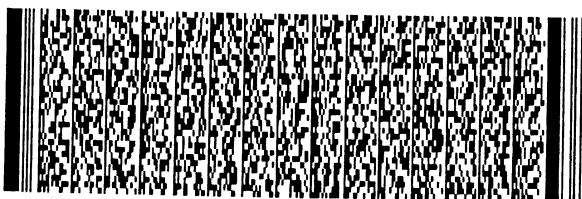
於形成上述之有機樹脂被膜上，以熱硬化性有機樹脂做為形成被膜樹脂，視需要塗佈配合其他添加劑之樹脂溶液，並加熱處理令樹脂硬化，形成有機樹脂被膜。

此化成處理被膜之被膜構成的限定理由、形成化成處理被膜之步驟和賦與上述(b)熱經歷之步驟的前後關係等為如前述。

實施例5-1

將常法所製造之冷軋鋼板(板厚 0.5mm)於連續式熔融鍍層設備中通板，使用 $55\%\text{Al}-1.5\%\text{Si}-\text{Zn}$ 鍍浴進行熔融鍍層。工作線速度為 $160\text{m}/\text{分}$ ，單面鍍層附著量為 $75\text{g}/\text{m}^2$ 。

於此鍍層鋼板之製造步驟中，對於鍍膜賦與鋼板剛出鍍層浴後立即 10 秒鐘之平均冷卻速度為 $15^\circ\text{C}/\text{sec}$ 之熱經歷，並且對於鍍膜面施以化成處理。鉻酸鹽處理為將乾式矽石、磷酸及鉻酸以乾式矽石:磷酸:Cr=1:1:1之比例混合、



五、發明說明 (111)

且Cr還原率調整至40%之處理液塗佈鍍層鋼板面，並以板溫80℃乾燥形成鉻酸鹽被膜。對此鉻酸鹽被膜面形成有機樹脂被膜的被膜樹脂為使用下列物質。

(a) 熱硬化性樹脂(主劑樹脂:聚酯多元醇樹脂、硬化劑:二異氰酸酯系硬化劑)

(b) 熱硬化性樹脂(主劑樹脂:丙烯多元醇樹脂、硬化劑:蜜胺樹脂)

(c) 熱塑性樹脂(MMA-MA系丙烯乳膠樹脂)

將含有上述任一種有機樹脂之溶劑型樹脂溶液，以輥塗器對鉻酸鹽處理面塗佈，並以板溫160℃予以加熱乾燥。

對於如此處理所製造之表面處理鋼板，根據下列方法評估加工部耐蝕性及輥成型性。

其結果及化成處理條件示於表23。

(1) 加工部耐蝕性

將表面處理鋼板予以5T彎曲後，裝入鹽水噴霧試驗機，並觀察經過500小時後之彎曲部的銹發生狀態，且依下列基準予以評估。

◎:無異常(銹發生面積率未滿10%)

○:有輕度之白銹、黑銹之發生(銹發生面積率10%以上且未滿25%)

△:有白銹、黑銹之發生(銹發生面積率25%以上且未滿80%)

×:有顯著之白銹、黑銹發生(銹發生面積率80%以上)

(2) 輥成型加工性



五、發明說明 (112)

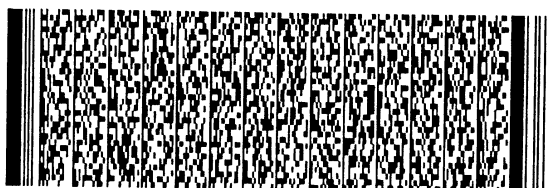
對於30mm×300mm之表面處理鋼板，使用拉伸焊縫試驗機以金屬模具溫度80℃、焊縫緊壓荷重100公斤並將前端5mm之焊縫予以緊壓之狀態進行平板摺動試驗，且以目視觀察拉拔後之外觀，並以下列基準予以評估。

◎：黑化面積為未滿10%，且無被膜剝離物對於金屬模具之附著

○：黑化面積為10%以上且未滿25%，或被膜剝離物對於金屬模具稍有附著

△：黑化面積為25%以上且未滿50%，或被膜剝離物對於金屬模具有顯著附著

×：黑化面積為50%以上，或於鍍層鋼板表面具有顯著的「咬痕」



五、發明說明 (113)

表 23

No	化成處理被膜				加工部 耐蝕性	軋成型性	區分
	鍍膜之 Cr 附著量 (mg/m ²)	有機樹脂被膜					
		種類 *1	硬化劑量 *2	膜厚(μm)			
1	20	(a)	10	2	○	◎	本發明例
2	20	(a)	0	2	△	×	比較例
3	20	(b)	10	2	○	◎	本發明例
4	20	(b)	0	2	△	×	比較例
5	0	(b)	10	2	×	△	比較例
6	80	(b)	10	2	○	○	本發明例
7	150	(b)	10	2	○	△	比較例
8	20	—	—	—	×	×	比較例
9	20	(b)	10	4	◎	○	本發明例
10	20	(b)	10	7	◎	△	比較例
11	20	(c)	0	2	×	×	比較例

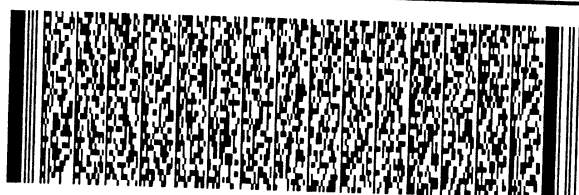
*1 於說明書本文中記載之(a)~(d)

*2 相對於主劑樹脂100重量份之硬化劑的重量份

※ 附有底線之符號或數值為本發明範圍外

實施例5-2

將常法所製造之冷軋鋼板(板厚0.5mm)於連續式熔融鍍層設備中通板，並使用55% Al-1.5% Si-Zn鍍浴(表24~表27之No.1~No.11、No.14~No.24)、40% Al-1.0% Si-Zn鍍浴(表2及表3之No.12)及70% Al-1.8% Si-Zn鍍浴(表2及表3之No.13)進行熔融。工作線速度為160m/分，單面鍍層附



五、發明說明 (114)

著量為 $75\text{g}/\text{m}^2$ 。

於此鍍層鋼板之製造步驟中，對鍍膜賦與表24及表26所示之熱經歷，並且對鍍膜面施以化成處理。鉻酸鹽處理為將乾式矽石、磷酸及鉻酸以乾式矽石：磷酸：Cr=1:1:1之比例混合、且Cr還原率調整至40%之處理液塗佈鍍層鋼板面，並以板溫 80°C 乾燥形成鉻酸鹽被膜。對此鉻酸鹽被膜面形成有機樹脂被膜的有機樹脂為使用與實施例5-1相同之物質，並將含有上述任一種有機樹脂之溶劑型樹脂溶液，以輥塗器對鉻酸鹽處理面塗佈，並以板溫 160°C 加熱乾燥。

對於如此處理所製造之表面處理鋼板，根據實施例5-1相同之方法評估輥成型性，並且根據以下方法評估加工性（耐裂痕性）及加工部耐蝕性。

其結果，對鍍膜賦與熱經歷、化成處理條件均示於表24～表27。

(1) 加工性

將表面處理鋼板以0T彎曲並且觀察此0T彎曲前端部的裂痕，且依下列基準予以評估。

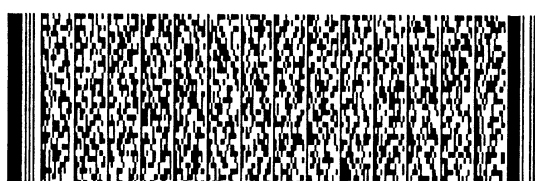
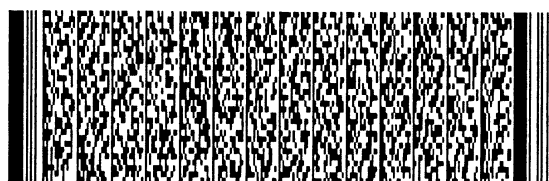
5：即使以20倍之放大鏡觀察亦未察見裂痕。

4：若以目視觀察則未察見裂痕，但若以20倍之放大鏡觀察則察見裂痕。

3：以目視觀察則察見裂痕。

2：以目視觀察則察見大開口之裂痕。

1：伴隨剝離而產生裂痕。



五、發明說明 (115)

將表面處理鋼板予以5T彎曲後，裝入複合循環試驗機，並觀察經過50回循環後之彎曲部的銹發生狀態，且依下列基準予以評估。尚，複合循環試驗之1回循環為以[30℃、5% NaCl噴霧、0.5小時]→[30℃濕潤、1.5小時]→[乾燥(30℃、2小時)]。

◎：無異常(銹發生面積率未滿10%)

○：有輕度之白銹、黑銹之發生(銹發生面積率10%以上且未滿25%)

△：有白銹、黑銹之發生(銹發生面積率25%以上且未滿80%)

×：有顯著之白銹、黑銹發生(銹發生面積率80%以上)



五、發明說明 (116)

表 24

No.	鍍膜組成	熱經歷(I) *1 平均冷卻速度 (°C/sec)	熱經歷(II) *2			區分
			升溫加熱溫度 (°C) *3	平均冷卻速度 (°C/hr) *4	熱處理之 實施階段 *5	
1	55% Al-1.5% Si	15	180	19	(2)	比較例
2	55% Al-1.5% Si	8	330	50	(2)	比較例
3	55% Al-1.5% Si	8	105	20	(2)	比較例
4	55% Al-1.5% Si	8	265	85	(2)	比較例
5	55% Al-1.5% Si	8	165	45	(2)	比較例
6	55% Al-1.5% Si	10	280	52	(2)	本發明例
7	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例
8	55% Al-1.5% Si	4	145	18	(2)	本發明例
9	55% Al-1.5% Si	4	240	58	(2)	本發明例
10	55% Al-1.5% Si	8	185	15	(1)	本發明例
11	55% Al-1.5% Si	8	170	22	(3)	本發明例
12	40% Al-1.0% Si	9	140	15	(2)	本發明例
13	70% Al-1.8% Si	7	230	60	(2)	本發明例

*1 鋼板剛出熔融鍍浴後立即10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度

*2 被熔融鍍層之鍍膜凝固後所進行之熱處理所賦與的熱經歷

*3 熱處理中鍍膜之升溫加熱溫度

*4 熱處理中升溫加熱溫度至100°C為止之鍍膜的平均冷卻速度

*5 (1):化成處理前 (2):化成處理後 (3):化成處理之乾燥步驟

※ 附有底線之數值為本發明範圍外



五、發明說明 (117)

表 25

No	化成處理被膜				加工部	加工部耐蝕性	軋成型性	區分
	鉻酸鹽被膜之 Cr 附著量 (mg/m ²)	有機樹脂被膜						
		種類 *6	硬化劑量 *7	膜厚(μ m)				
1	20	(b)	10	2	2	×	◎	比較例
2	20	(b)	10	2	3	×	◎	比較例
3	20	(b)	10	2	3	×	◎	比較例
4	20	(b)	10	2	3	×	◎	比較例
5	20	(b)	10	2	3	×	◎	比較例
6	20	(b)	10	2	4	○	◎	本發明例
7	20	(b)	10	2	5	○	◎	本發明例
8	20	(b)	10	2	5	×	◎	本發明例
9	20	(b)	10	2	4	○	◎	本發明例
10	20	(b)	10	2	5	○	◎	本發明例
11	20	(b)	10	2	4	○	◎	本發明例
12	20	(b)	10	2	4	○	◎	本發明例
13	20	(b)	10	2	4	○	◎	本發明例

*1 於說明書本文中記載之(a)~(c)

*2 相對於主劑樹脂100重量份之硬化劑的重量份

※ 附有底線之符號或數值為本發明範圍外



五、發明說明 (118)

表 26

No.	鍍膜組成	熱經歷(I) *1 平均冷卻速度 (°C/sec)	熱經歷(II) *2			區分
			升溫加熱溫度 (°C) *3	平均冷卻速度 (°C/hr) *4	熱處理之 實施階段 *5	
14	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例
15	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	比較例
16	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例
17	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	比較例
18	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	比較例
19	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例
20	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	比較例
21	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	比較例
22	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例
23	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	比較例
24	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	比較例

*1 銅板剛出熔融鍍浴後立即10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度

*2 被熔融鍍層之鍍膜凝固後所進行之熱處理所賦與的熱經歷

*3 熱處理中鍍膜之升溫加熱溫度

*4 熱處理中升溫加熱溫度至100°C為止之鍍膜的平均冷卻速度

*5 (1):化成處理前 (2):化成處理後 (3):化成處理之乾燥步驟

※ 附有底線之數值為本發明範圍外



五、發明說明 (119)

表 27

No	化成處理被膜				加工部	加工部 耐蝕性	軋成型性	區分
	鉻酸鹽被膜之 Cr 附著量 (mg/m ²)	有機樹脂被膜						
		主劑樹脂 *6	硬化劑量 *7	膜厚(μ m)				
14	20	(a)	10	2	5	○	◎	本發明例
15	20	(a)	0	2	5	×	×	比較例
16	20	(b)	10	2	5	○	◎	本發明例
17	20	(b)	0	2	5	×	×	比較例
18	0	(b)	10	2	5	×	△	比較例
19	80	(b)	10	2	5	○	◎	本發明例
20	150	(b)	10	2	5	○	△	比較例
21	20	—	—	—	5	×	×	比較例
22	20	(b)	10	4	5	◎	◎	本發明例
23	20	(b)	10	7	5	◎	△	比較例
24	20	(c)	0	2	5	×	×	比較例

*1 於說明書本文中記載之(a)~(c)

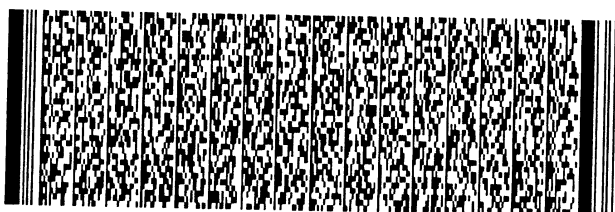
*2 相對於主劑樹脂100重量份之硬化劑的重量份

※ 附有底線之符號或數值為本發明範圍外

實施例5-3

將常法所製造之冷軋鋼板(板厚0.5mm)於連續式熔融鍍層設備中通板，並使用55% Al-1.5% Si-Zn鍍浴進行熔融鍍層。工作線速度為160m/分，單面鍍層附著量為75g/m²。

於此鍍層鋼板之製造步驟中，對鍍膜賦與表28所示之熱經歷，並且對鍍膜面施以化成處理。化成處理條件為施以實施例5-2同樣之鉻酸鹽處理且形成Cr附著量(換算成金屬鉻)為20mg/m²之鉻酸鹽被膜後，將相對於主劑樹脂聚酯多



五、發明說明 (120)

元醇樹脂100重量份添加硬化劑二異氰酸酯樹脂10重量份之溶劑型樹脂液，以輥塗器對鉻酸鹽處理面塗佈，並以板溫160℃予以加熱乾燥且形成膜厚為2 μm 之有機樹脂被膜。對於如此處理所製造之表面處理鋼板，根據實施例5-2相同之方法評估加工性(耐裂痕性)及加工部耐蝕性。其結果、對鍍膜賦與之熱經歷均示於表28。

表28

No.	鍍膜組成	熱經歷(I) *1 平均冷卻速度 (°C/sec)	熱經歷(II) *2			加工性	加工部 耐蝕性	區分
			升溫加熱溫度 (°C) *3	平均冷卻速度 (°C/hr) *4	熱處理之實 施階段 *5			
1	55% Al-1.5% Si	10	250	55	(2)	4	○	本發明例
2	55% Al-1.5% Si	10	170	27	(2)	5	○	本發明例

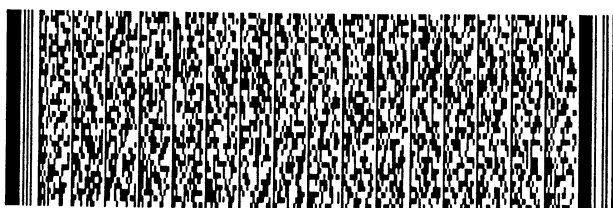
*1 鋼板剛出熔融鍍浴後立即10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度

*2 被熔融鍍層之鍍膜凝固後所進行之熱處理所賦與的熱經歷

*3 熱處理中鍍膜之升溫加熱溫度

*4 熱處理中升溫加熱溫度至100℃為止之鍍膜的平均冷卻速度

*5 (1):化成處理前 (2):化成處理後 (3):化成處理之乾燥步驟



五、發明說明 (121)

實施形態6:

實施形態6之表面處理鋼板為以鍍膜中含有20~95質量%Al之熔融鍍Al-Zn系鋼板做為頭層鋼板。又，由耐蝕性等之觀點而言，鍍膜中之Al量更佳範圍為45~65質量%。

又，鍍膜之特佳的成分組成為Al:45~65質量%、Si:0.7~2.0質量%、Fe:未滿10質量%、殘餘部分為含有不可避免之不純物之實質的Zn，於此類組成之情形中特別可發揮優良的耐蝕性。

更且，令鍍膜中含有Mg、V、Mn中所選出之一種或二種以上合計0.01~10質量%，則可更加提高耐蝕性和加工性。此些元素之含量合計未滿0.01質量%則無法取得充分之效果，另一方面，若超過10質量%則提高耐蝕性之效果飽和，並且因被膜變硬，故加工性降低。

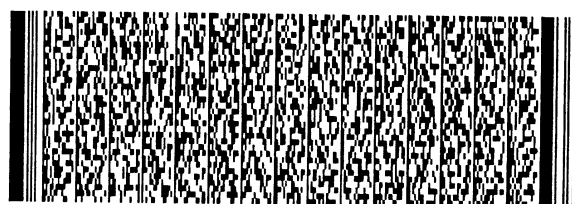
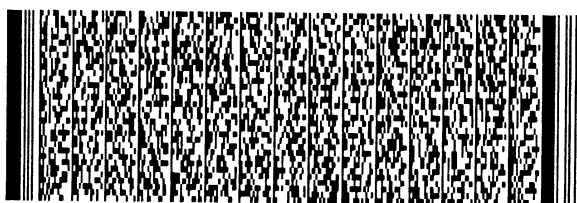
但，如上述之熔融鍍Al-Zn系鋼板僅以此鍍層組成，難以取得高加工部耐蝕性，經由經過後述的熱經歷及組合上層的化成處理被膜，則方可取得優良的加工部耐蝕性。

又，此熔融鍍Al-Zn系鋼板之鍍層附著量並無特別限制，但一般以每單面以30~200g/m²左右為適當。

更且，此熔融Al-Zn系鋼板之鍍膜必須為至少經過下述(a)及(b)之熱經歷所得之鍍膜。

(a) 鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘的平均冷卻速度為未滿11℃/sec之熱經歷

(b) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後，於130~300℃範圍溫度T(℃)升溫加熱，其後，溫度T(℃)至100℃為止之平均



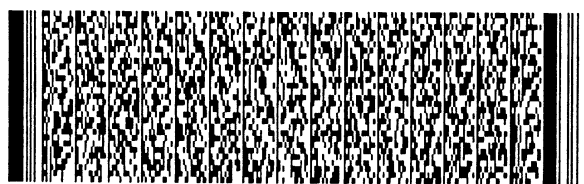
五、發明說明 (122)

冷卻速度為滿足下述(1)所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷、
和/或，被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍
溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足下述式所示
之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷

$$C=(T-100)/2$$

又，於上述(b)之熱經歷中，溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 之更佳範圍為
 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

經由令鍍膜作成經過上述(a)及(b)之熱經歷，則可成為
熔融鍍Al-Zn系被膜，且其加工性(耐裂痕性等)顯著改
善。所謂經由經過上述(a)及(b)之熱經歷而令被膜之加工
性顯著改善者，係考慮根據如下之理由。首先，鋼板剛出
熔融鍍浴後立即經過上述(a)之熱經歷，即經過剛出熔融
鍍浴後立即10秒鐘的平均冷卻速度為充分延遲的熱經歷，
使得熔融鍍膜之凝固為比通常冷卻過程所造成之凝固更加
接近平衡狀態，故經由半熔融狀態之擴散而促進Al和Zn的
二相分離，其結果，令鍍膜軟質化。其後，經過此類熱經
歷之鍍膜為再經由經過上述(b)之熱經歷，即於 $130\sim 300$
 $^{\circ}\text{C}$ (較佳為 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$)之溫度範圍中升溫加熱後以特定之
條件徐冷之熱經歷、和/或由鍍膜凝固後之 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ (較
佳為 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$)溫度範圍以特定之條件徐冷之熱經歷，
使得凝固時於鍍膜中所蓄積之歪斜被開放，並且於鍍膜中
產生固體擴散，且令經由上述(a)之熱經歷所生成鍍膜中
之Al和Zn的二相分離更被有效促進。其結果，令鍍膜顯著
軟質化且其加工性被顯著改善。



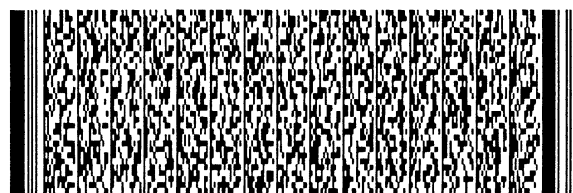
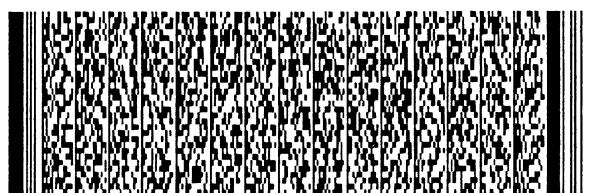
五、發明說明 (123)

因此，此類鍍膜之軟質化和其所伴隨之加工性的顯著改善，乃根據上述(a)及(b)之熱經歷的複合性作用，僅以任何一者之熱經歷乃難以達成。

以下，詳細說明上述(a)及(b)之熱經歷。

首先，關於上述(a)之熱經歷，為經由令鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度為未滿 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ ，如上述使得熔融鍍膜之凝固為比通常冷卻過程所造成之凝固更加接近平衡狀態，故經由半熔融狀態之擴散而促進Al和Zn的二相分離，造成鍍膜軟質化。鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘的平均冷卻速度為 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上，則因凝固速度過速，故熔融鍍膜之凝固為以非平衡狀態進行，且半熔融狀態之時間短，故無法充分促進Al和Zn之二相分離，且無法與上述(b)之熱經歷複合化並充分達成被膜的軟質化。

令鍍膜經過上述(a)之熱經歷上，必須於由連續式熔融設備之熔融鍍浴面至出熔融鍍浴之鋼板最初接觸輥為止之間設置溫度調整裝置，並且經由此溫度調整裝置控制鍍膜之冷卻速度。溫度調整裝置較佳為具備加熱或保熱手段，且視需要具備冷卻手段。尚，此冷卻手段為在經由該加熱或保熱手段控制鍍膜冷卻速度之鍍層鋼板接觸最初輥(頂輥等)之前予以冷卻，並且防止於輥表面發生鉤起(pick up)等為其目的。溫度調整裝置之加熱或保熱手段例如可使用感應加熱器和氣體加熱爐等，又，冷卻手段可使用氣體吹送裝置等。但，關於溫度調整裝置所具有之加熱或保



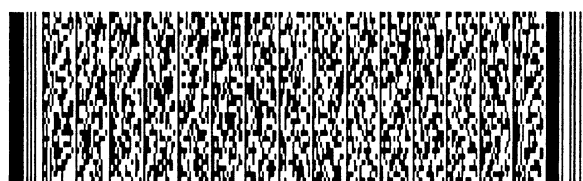
五、發明說明 (124)

熱手段和冷卻手段之方式、形狀、規模等並無特別限制，且主要可對鍍膜賦與上述(a)之熱經歷即可。

其次，關於上述(b)之熱經歷，為將經過上述(a)熱經歷之鍍膜(被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍膜)於 $130 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $130 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 中升溫加熱，其後，以溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足上述(1)式所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下予以冷卻，或者令被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍膜以其冷卻過程為 $130 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足上述(1)式所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下予以冷卻，如上述使得鍍膜中所蓄積之歪斜被開放，並且於鍍膜中產生固體擴散，且令經由上述(a)熱經歷所生成鍍膜中之Al和Zn的二相分離更被有效促進。經由此類熱經歷和上述(a)之熱經歷的複合性作用而令鍍膜顯著軟質化，且其加工性被顯著改善。

此處，上述(b)熱經歷中之鍍膜的升溫加熱溫度 T 為未滿 130°C ，則無法充分取得如上述之作用，另一方面，升溫加熱溫度 T 超過 300°C ，則因為促進頭層鋼板與鍍膜界面之合金相成長，故反而對加工性造成不良影響。又，由此類觀點而言，對於改善加工性之更佳的升溫加熱溫度 T 之上限為 200°C 。

又，關於被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之冷卻過程 $130 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至上述(b)之熱經歷為以賦與之條件進行冷卻時，亦於溫度 T 為未滿 130°C ，則無法充分取得如上述之作用。



五、發明說明 (125)

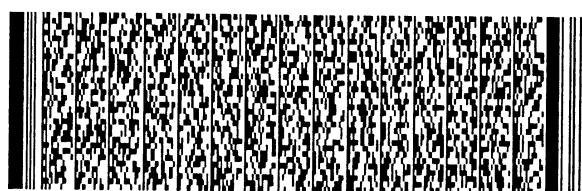
令鍍膜經過上述(b)之熱經歷上，於連續式熔融鍍層設備內或同設備外設置將鍍膜予以熱處理或保熱之加熱或保熱設置，進行指定的熱處理或保熱。例如，於連續式熔融鍍層設備內設置加熱機構(例如，感應加熱器、氣體加熱爐、熱風爐等)並以聯機式連續加熱進行亦可，又，於線圈中捲繞後以脫機式分批加熱進行亦可。又，於鍍層流線外之連續處理設備中經由加熱機構(例如，感應加熱器、氣體加熱爐、熱風爐等)予以連續加熱進行亦可。更且，將鍍層流線內和上述連續處理設備所連續加熱之鍍層鋼板，於線圈中捲繞後進行適當的保熱或保持加熱亦可。又，亦可於被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之冷卻過程中設置可將鍍膜予以保熱且徐冷之保熱裝置。

但，關於加熱或保熱裝置之方式、形狀、規模等並無特別限制，且主要可對鍍膜賦與上述(b)之熱經歷即可。

經由在經過如上述(a)及(b)之熱經歷之鍍膜表面形成特定的非鉻酸鹽覆被層，則可使得此表面處理鋼板顯示極優良的加工性和加工部耐蝕性。

實施形態6之表面處理鋼板為於如上述之鍍膜表面，具有特定的覆被層。此覆被層為含有有機樹脂和無機成分且為不含含有鉻之單層或多層之被膜。

覆被層中所含之有機樹脂為具有令加工性、加工部耐蝕性均為提高之效果。有機樹脂之種類並無特別限定，且可使用例如丙烯系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、烯烴系樹脂、環氧系樹脂等。

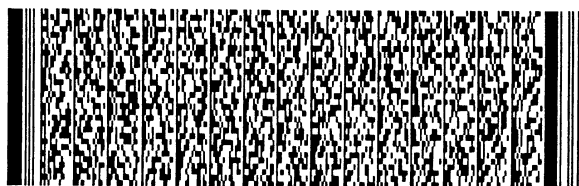


五、發明說明 (126)

覆被層中所含之無機成分為具有令耐蝕性提高之效果。覆被層中僅含有上述之有機樹脂，其耐蝕性不夠充分，經由添加無機成分則可取得所欲的耐蝕性。無機成分可列舉磷酸、磷酸鹽(例如，磷酸鋅、磷酸鋁、磷酸鎂、磷酸鈣等)、矽石、矽烷偶合劑(例如，胺基矽烷系、異氰酸酯系、氫硫基系、環氧系、乙烯基系、甲基丙烯氧基系等之矽烷偶合劑)、Ca、Mn、Mg、Ni、Co、Fe、Ca系化合物(例如、矽酸鈣、碳酸鈣等)、Mn系化合物(例如，硝酸錳等)、Mg系化合物(例如，硝酸鎂、醋酸鎂等)、Ni系化合物(例如，醋酸鎳、硝酸鎳等)、Co系化合物(例如，醋酸鈷、硝酸鈷等)、Fe系化合物(例如，硝酸鐵等)等，且其可使用一種或二種以上。此些無機成分為經由在形成被膜用之處理液中溶解或分散(關於金屬為以金屬離子或微粉末形態令其溶解或分散)，則可做為被膜成分。

覆被層可為單層或多層(複數層)，且可令一個被膜(層)中含有上述之有機樹脂和無機成分，且亦可令各別之被膜(層)中含有。即，於覆被層為單層之情形中，令此被膜中含有上述之有機樹脂和無機成分，但於覆被層為多層之情形中，例如，令下層被膜中含有上述之無機成分(或上述無機成分所構成之被膜)、於其上層被膜中含有有機樹脂(或上述有機樹脂所構成之被膜)亦可。又，亦可令多層被膜之至少一層中含有有機樹脂和無機成分。

覆被層之附著量(覆被層為多層時為以其合計附著量)為 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且未滿 $5\text{g}/\text{m}^2$ ，較佳為 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 以上且未滿 $5\text{g}/$



五、發明說明 (127)

m^2 。附著量未滿 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 則無法取得充分的耐蝕性，另一方面，以 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以上則易經由加工令被膜剝離。

又，令加工性、加工部耐蝕性特別良好上，以覆被層中之有機樹脂與上述無機成分之固形分質量比為[有機樹脂]:[無機成分]=100:1~100，更佳為100:1~50。相對於有機樹脂100份之無機成分比例未滿1份，則無法取得充分的耐蝕性。又，相對於有機樹脂100份之無機成分比例若超過100份，則易經由加工令被膜剝離。

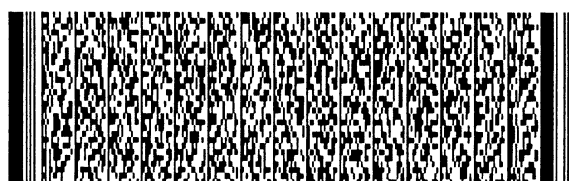
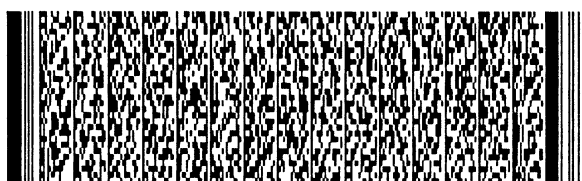
其次，說明關於實施形態6之表面處理鋼板的製造方法。

實施形態6之製造方法為以連續式熔融鍍層設備等所製造之鍍膜中的Al含量為20~95質量%之熔融鍍Al-Zn系鋼板做為頭層鋼板，並於其表面形成化成處理被膜之表面處理鋼板的製造方法，具有對於出熔融鍍浴鋼板之鍍膜，至少賦與下述(a)及(b)之熱經歷之步驟、和對鍍層鋼板表面形成特定之化成處理被膜之步驟。

(a) 鋼板剛出熔融鍍浴後立即之最初10秒鐘的平均冷卻速度為未滿 $11^\circ\text{C}/\text{sec}$ 之熱經歷

(b) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後，於 $130\sim 300^\circ\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 升溫加熱，其後，溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足下述(1)所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷、

和/或，被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之 $130\sim 300^\circ\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為滿足下述式所示之 $C(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷



五、發明說明 (128)

$$C=(T-100)/2$$

對鍍膜所賦與之上述(a)及(b)之熱經歷中，(a)之熱經歷為經由控制立即鍍層後之鍍膜的冷卻條件而進行。

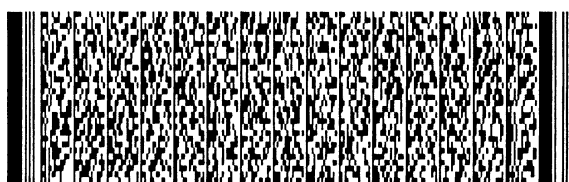
對鍍膜賦與此(a)熱經歷上，如上述必須於由連續式熔融設備之熔融鍍浴面至出熔融鍍浴之鋼板最初接觸輥為止之間設置溫度調整裝置，並且經由此溫度調整設備控制鍍膜之冷卻速度。如上述，溫度調整設備較佳為具備加熱或保熱手段，並且視需要具備冷卻手段，關於加熱或保熱手段和冷卻手段之方式、形狀、規模等並無特別限制，且主要可對鍍膜賦與上述(a)之熱經歷即可。溫度調整裝置之加熱或保熱手段可使用例如感應加熱器和氣體加熱爐等，又，冷卻手段可使用氣體吹送裝置等。

又，上述(b)之熱經歷為對於被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍層鋼板施以特定的熱處理、或控制令被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之鍍膜冷卻予以保熱等而進行。本發明之製造方法為令鍍層鋼板之鍍膜面形成特定的化成處理被膜，對被膜賦與上述(b)之熱經歷的熱處理可於①化成處理被膜之形成前、②化成處理被膜之乾燥步驟中、③化成處理被膜之形成後(處理液之塗佈及其乾燥步驟之被膜形成後)之任何階段進行。又，亦可以其中二種以上之階段進行。

因此，對於鍍膜賦與(b)之熱經歷，可在下述(1)~(4)中之至少一個階段中進行。

(1) 化成處理被膜之形成前

(2) 化成處理被膜之乾燥步驟中



五、發明說明 (129)

(3) 化成處理被膜之形成後

(4) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之冷卻過程

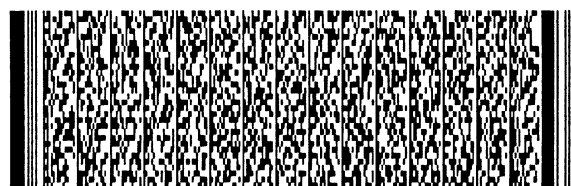
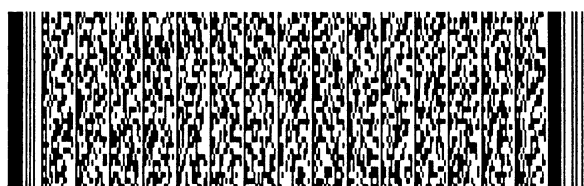
尚，進行熱處理之上述方式中，①之方式為具有可令熱處理步驟和化成處理步驟之各條件分別獨立最適化之優點，又，②、③之方式為適於在連續式熔融鍍層設備內進行全部之處理。又，②之方式為於化成處理之乾燥步驟中利用加熱進行熱處理，故特別於經濟性優良。

用以賦與上述(b)之熱經歷的熱處理或保熱為經由連續式熔融鍍層設備內或同設備外所設置之加熱或保熱裝置等進行。於連續式熔融鍍層設備內設置加熱機構(例如，感應加熱器、氣體加熱爐、熱風爐等)並以聯機式連續加熱進行亦可，又，於線圈中捲繞後以脫機式分批加熱進行亦可。又，於鍍層流線外之連續處理設備中經由加熱機構(例如，感應加熱器、氣體加熱爐、熱風爐等)予以連續加熱進行亦可。更且，將鍍層流線內和上述連續處理設備所連續加熱之鍍層鋼板，於線圈中捲繞後進行適當的保熱或保持加熱亦可。又，亦可於被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之冷卻過程中設置可將鍍膜予以保熱且徐冷之保熱裝置。

但，關於加熱或保熱裝置之方式、形狀、規模等並無特別限制，且主要可對鍍膜賦與上述(b)之熱經歷即可。

尚，所製造之熔融鍍Al-Zn系鋼板之較佳的鍍層組成、鍍層附著量、上述(a)及(b)之熱經歷之限定理由及所得之作用效果等為如前述。

於鍍層鋼板表面形成特定覆被層之步驟為令鍍層鋼板之



五、發明說明 (130)

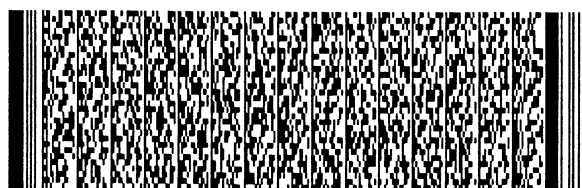
表面，形成含有有機樹脂和無機成分且不含有鉻之單層或多層，被膜附著量為 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且未滿 $5\text{g}/\text{m}^2$ 之覆被層。形成此覆被層之步驟和賦與上述(b)熱經歷之步驟之前後關係為如前述。

有機樹脂與無機成分之種類等為如前述，將溶解或分散(關於金屬為以金屬離子或微粉末形態溶解或分解)其之處理液對鍍層鋼板面塗佈、乾燥則可形成覆被層。通常為將處理液塗佈後，未水洗並以 $80\sim 300^\circ\text{C}$ 乾燥處理。

如前述覆被層可為單層或多層(複數層)。因此，於鍍膜表面形成含有上述有機樹脂和無機成分之單層覆被層亦可，又，於覆被層為多層之情形中，於鍍膜表面形成含有上述無機成分之被膜(或上述無機成分所構成之被膜)，並於其上層形成含有有機樹脂之被膜(或上述有機樹脂所構成之被膜)亦可。又，亦可令多層被膜之至少一層中含有有機樹脂和無機成分。

如上述之實施形態6之表面處理鋼板之表面，形成單層或多層塗膜，則可作成噴塗鋼板。其塗膜可列舉例如聚酯樹脂系塗膜、環氧樹脂系塗膜、丙烯酸樹脂系塗膜、胺基甲酸酯樹脂系塗膜、氟樹脂系塗膜等。又，上述樹脂之一部分經其他樹脂改質之例如環氧樹脂改質聚酯樹脂系塗膜等亦適用。更且，於上述樹脂中，視需要可添加硬化劑、硬化觸媒、顏料、添加劑等。

於表面處理鋼板之表面形成塗膜的噴塗方法並無特別規定，且噴塗方法可列舉輥塗器噴塗、幕流式噴塗、噴霧噴



五、發明說明 (131)

塗等。塗料噴塗後，一般經由熱風乾燥、紅外線加熱、誘導過熱等手段予以加熱乾燥，形成塗膜。

實施例6-1

將常法所製造之冷軋鋼板(板厚0.5mm)於連續式熔融鍍層設備中通板，並使用具有與表29～表34所示鍍膜組成同等浴組成之各種熔融Al-Zn系鍍浴進行熔融鍍層。工作線速度為160m/分，單面鍍層附著量為令鋼板間之偏差安定在75～90g/m²之範圍。

於此鍍層鋼板之製造步驟中，對鍍膜賦與表29～表34所示之熱經歷(I)、(II)，並且於鍍膜面形成覆被層。此覆被層之形成為將有機樹脂及無機成分溶解或分散之處理液，於鍍層鋼板面上塗佈，並於150℃加熱乾燥。又，對於一部分之實施例(No.11、No.12)為對鍍層鋼板面將溶解金屬離子之處理液予以塗佈，並於120℃加熱乾燥後，於其上層將溶解或分散有機樹脂及無機成分之處理液予以塗佈，並於150℃加熱乾燥。

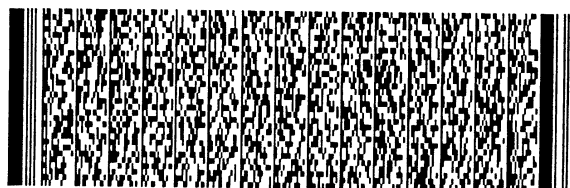
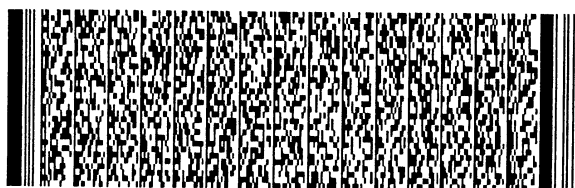
對於如此處理所製造之表面處理鋼板，根據下列方法評估加工性和加工部耐蝕性。其結果示於表29～表34。

(1) 加工性

將表面處理鋼板以0T彎曲並且觀察此0T彎曲前端部的裂痕，且依下列基準予以評估。

5: 即使以20倍之放大鏡觀察亦未察見裂痕。

4: 若以目視觀察則未察見裂痕，但若以20倍之放大鏡觀察則察見裂痕。



五、發明說明 (132)

3: 以目視觀察則察見裂痕。

2: 以目視觀察則察見大開口之裂痕。

1: 伴隨剝離而產生裂痕。

(2) 加工部耐蝕性

將表面處理鋼板予以3T彎曲後，裝入50℃、98%RH以上之濕潤試驗機，並觀察經過1000小時後之彎曲部的銹發生狀態，且依下列基準予以評估。

5: 無異常

4: 一部分有輕度之白銹、黑銹發生

3: 全面有輕度之白銹、黑銹發生

2: 全面有顯著之白銹、黑銹發生

1: 有紅銹發生



五、發明說明 (133)

表 29

No.	鍍膜組成	熱經歷(I) *1 平均冷卻速度 (°C/sec)	熱經歷(II) *2			區分
			升溫加熱溫度 (°C) *3	平均冷卻速度 (°C/hr) *4	熱處理之 實施階段 *5	
1	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	比較例
2	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	比較例
3	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	比較例
4	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	比較例
5	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例
6	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例
7	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例
8	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例
9	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例
10	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例
11	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例
12	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例
13	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例
14	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例

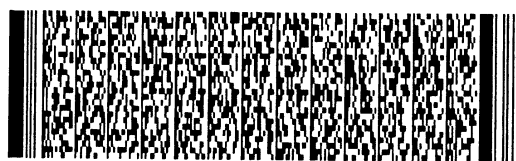
*1 鋼板剛出熔融鍍浴後立即10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度

*2 被熔融鍍層之鍍膜凝固後所進行之熱處理所賦與的熱經歷

*3 熱處理中鍍膜之升溫加熱溫度

*4 熱處理中升溫加熱溫度至100°C為止之鍍膜的平均冷卻速度

*5 (1):覆被層形成前 (2):覆被層形成後 (3):覆被層形成時之乾燥步驟



五、發明說明 (134)

表 30

No	覆被層						加工部	區分
	被膜 形態	下層	上層或單層		(A)/(B)	被膜附著量 (mg/m ²) *7	耐蝕性	
			有機樹脂(A)	無機成分(B)	*6			
1	單層	—	—	—	—	—	1	比較例
2	單層	—	—	磷酸	—	100	1	比較例
3	單層	—	—	矽石	—	200	1	比較例
4	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	—	—	2000	2	比較例
5	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸	100/20	2000	4	本發明例
6	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	矽石	100/20	2000	4	本發明例
7	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	5	本發明例
8	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、磷酸 Ca	100/30(20+10)	2000	5	本發明例
9	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、磷酸 Mn	100/30(20+10)	2000	5	本發明例
10	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、磷酸 Mg	100/30(20+10)	2000	5	本發明例
11	二層	Ni	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	50+2000	5	本發明例
12	二層	Co+Fe	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	50+2000	5	本發明例
13	單層		丙烯酸樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	5	本發明例
14	單層	—	環氧樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	5	本發明例

*6 有機樹脂/無機成分之固形分之質量比。括弧內為左欄之各無機成分的比例

*7 No.11 和 No.12 為 [下層被膜附著量 + 上層被膜附著量]



五、發明說明 (135)

表 31

No.	被膜組成	熱經歷(I) *1 平均冷卻速度 (°C/sec)	熱經歷(II) *2			區分
			升溫加熱溫度 (°C) *3	平均冷卻速度 (°C/hr) *4	熱處理之 實施階段 *5	
15	55% Al-1.5% Si	15	180	19	(2)	比較例
16	55% Al-1.5% Si	8	330	50	(2)	比較例
17	55% Al-1.5% Si	8	105	20	(2)	比較例
18	55% Al-1.5% Si	8	265	85	(2)	比較例
19	55% Al-1.5% Si	8	165	45	(2)	比較例
20	55% Al-1.5% Si	10	280	52	(2)	本發明例
21	55% Al-1.5% Si	10	180	23	(2)	本發明例
22	55% Al-1.5% Si	4	145	18	(2)	本發明例
23	55% Al-1.5% Si	4	240	58	(2)	本發明例
24	55% Al-1.5% Si	8	185	15	(1)	本發明例
25	55% Al-1.5% Si	8	170	22	(3)	本發明例
26	40% Al-1.0% Si	9	140	15	(2)	本發明例
27	70% Al-1.8% Si	7	230	60	(2)	本發明例

*1 鋼板剛出熔融鍍浴後立即10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度

*2 被熔融鍍層之鍍膜凝固後所進行之熱處理所賦與的熱經歷

*3 熱處理中鍍膜之升溫加熱溫度

*4 熱處理中升溫加熱溫度至100°C為止之鍍膜的平均冷卻速度

*5 (1):覆被層形成前 (2):覆被層形成後 (3):覆被層形成時之乾燥步驟



五、發明說明 (136)

表 32

No	覆被層						加工部 耐蝕性	區分
	被膜 形態	下層	上層或單層		(A)/(B) *6	被膜附著量 (mg/m ²) *7		
			有機樹脂(A)	無機成分(B)				
15	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	1	比較例
16	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	3	比較例
17	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	3	比較例
18	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	3	比較例
19	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	3	比較例
20	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	4	本發明例
21	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	5	本發明例
22	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	4	本發明例
23	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	5	本發明例
24	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	4	本發明例
25	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	4	本發明例
26	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	4	本發明例
27	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	4	本發明例

*6 有機樹脂/無機成分之固形分之質量。括弧內為左欄之各無機成分的比例



五、發明說明 (137)

表 33

No.	鍍膜組成	熱經歷(I) *1 平均冷卻速度 (°C/sec)	熱經歷(II) *2			區分
			升溫加熱溫度 (°C) *3	平均冷卻速度 (°C/hr) *4	熱處理之 實施階段 *5	
28	55% Al-1.5% Si	10	180	20	(2)	本發明例
29	55% Al-1.5% Si-3% Mg	10	180	20	(2)	本發明例
30	55% Al-1.5% Si-2% V	10	180	20	(2)	本發明例
31	55% Al-1.5% Si-2% Mn	10	180	20	(2)	本發明例
32	55% Al-1.5% Si-3% Mg-2% V	10	180	20	(2)	本發明例
33	55% Al-1.5% Si-3% Mg-2% Mn	10	180	20	(2)	本發明例
34	55% Al-1.5% Si-3% Mg-2% V-2% Mn	10	180	20	(2)	本發明例

*1 鋼板剛出熔融鍍浴後立即10秒鐘之鍍膜的平均冷卻速度

*2 被熔融鍍層之鍍膜凝固後所進行之熱處理所賦與的熱經歷

*3 熱處理中鍍膜之升溫加熱溫度

*4 熱處理中升溫加熱溫度至100°C為止之鍍膜的平均冷卻速度

*5 (1):覆被層形成前 (2):覆被層形成後 (3):覆被層形成時之乾燥步驟



五、發明說明 (138)

表 34

No	覆被層						加工部 耐蝕性	區分
	被膜 形態	下層	上層或單層		(A)/(B) *6	被膜附著量 (mg/m ²) *7		
			有機樹脂(A)	無機成分(B)				
28	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	4	本發明例
29	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	5	本發明例
30	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	5	本發明例
31	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	5	本發明例
32	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	5	本發明例
33	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	5	本發明例
34	單層	—	胺基甲酸酯樹脂	磷酸、矽烷偶合劑	100/30(20+10)	2000	5	本發明例

*6 有機樹脂/無機成分之固形分之質量比。括弧內為左欄之各無機成分的比例



圖式簡單說明

圖1為示出實施形態1之鍍膜的平均冷卻速度對於表面處理鋼板之加工性所造成之影響圖。

圖2(a)為示出實施形態1之鍍膜的升溫加熱速度對於表面處理鋼板之加工性所造成之影響圖。

圖2(b)為示出實施形態1之鍍膜的平均冷卻速度對於表面處理鋼板之加工性所造成之影響圖。

圖3為示出實施形態2之鍍膜的平均冷卻速度對於表面處理鋼板之加工性所造成之影響圖。

圖4(a)為示出實施形態2之鍍膜的升溫加熱溫度對於表面處理鋼板之加工性所造成之影響圖。

圖4(b)為示出實施形態2之鍍膜的平均冷卻速度對於表面處理鋼板之加工性所造成之影響圖。

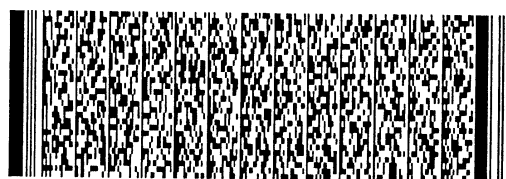
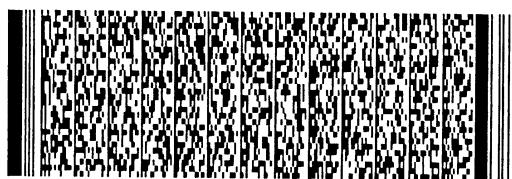


四、中文發明摘要 (發明之名稱：表面處理鋼板及其製造方法)

表面處理鋼板之製造方法為具有令鋼板浸漬於熔融鍍浴中，形成Al含量為20～95質量%之Al-Zn系鍍膜之步驟，於該鍍膜上形成化成處理被膜之步驟，和對該鍍膜賦與熱經歷之步驟。該熱經歷為對剛出熔融鍍浴後立即之鋼板、或者於130～300℃範圍之溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至100℃為止之溫度範圍中賦與。

英文發明摘要 (發明之名稱：SURFACE TREATED STEEL SHEET AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME)

A method for producing a surface treated steel sheet comprises the steps of: dipping a steel sheet into a molten bath to form an Al-Zn coating layer containing Al in an amount of 20-95 mass%; forming a chemically treated film on the coating layer; and giving a thermal history to the coating layer. The thermal history is given immediately after going out from the molten bath, or at a temperature range from $T^{\circ}\text{C}$ between 130 $^{\circ}\text{C}$ and 300 $^{\circ}\text{C}$ to 100 $^{\circ}\text{C}$.



公 告 本

六、申請專利範圍

1. 一種表面處理鋼板之製造方法，其為由令鋼板浸漬於熔融鍍浴，形成Al含量為20～95質量%之Al-Zn系鍍膜之步驟、與該鍍膜上形成化成處理被膜之步驟所構成之表面處理鋼板之製造方法中，

具有對該鍍膜，賦與熱經歷之步驟，

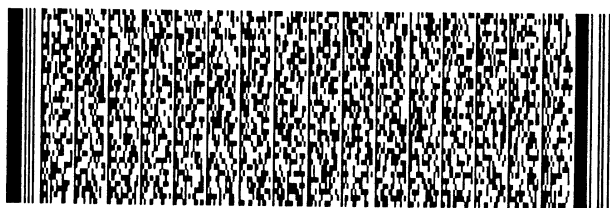
該賦與熱經歷之步驟為包含賦與鋼板出熔融鍍浴後之10秒鐘的平均冷卻速度為未滿 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 之熱經歷之第一熱經歷賦與步驟、及賦與 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為 $0.5 \times (T-100)(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷之第二熱經歷賦與步驟。

2. 如申請專利範圍第1項之表面處理鋼板之製造方法，其中該第二熱經歷賦與步驟為由賦與被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為 $0.5 \times (T-100)(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷所構成。

3. 如申請專利範圍第1項之表面處理鋼板之製造方法，其中該第二熱經歷賦與步驟為由賦與被熔融鍍層之鍍金屬凝固後，於 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 中加熱，其後，溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為 $0.5 \times (T-100)(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷所構成。

4. 如申請專利範圍第1項之表面處理鋼板之製造方法，其中該第二熱經歷賦與步驟為由 $130\sim 200^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為 $0.5 \times (T-100)(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之熱經歷所構成。

5. 如申請專利範圍第1項之表面處理鋼板之製造方法，



六、申請專利範圍

其中該形成化成處理被膜之步驟為由經由鉻酸鹽處理，形成Cr量換算成金屬鉻為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且未滿 $100\text{mg}/\text{m}^2$ 的化成處理被膜所構成。

6. 如申請專利範圍第5項之表面處理鋼板之製造方法，其中該形成化成處理被膜之步驟為由對鍍膜面，將含有水性有機樹脂和鉻酸和/或鉻酸之一部分予以還原之鉻酸化合物之鉻酸鹽處理液進行塗佈後，以板溫 $80\sim 300^\circ\text{C}$ 之溫度乾燥，形成含有被膜中之有機樹脂量(A)與換算成金屬鉻之Cr量(B)之質量比(A)/(B)為1以上且未滿200之有機樹脂的化成處理被膜所構成。

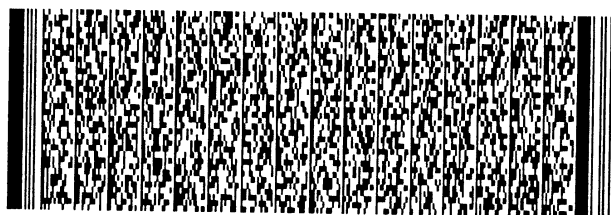
7. 如申請專利範圍第5項之表面處理鋼板之製造方法，其中該形成化成處理被膜之步驟為由對鍍膜面，施以鉻酸鹽處理，其次塗佈含有水性有機樹脂之處理液並以板溫 $80\sim 300^\circ\text{C}$ 之溫度乾燥，形成含有有機樹脂之化成處理被膜所構成。

8. 如申請專利範圍第7項之表面處理鋼板之製造方法，其中該化成處理被膜為被膜中所含之有機樹脂量(A)與換算成金屬鉻之Cr量(B)之質量比(A)/(B)為1以上且未滿200。

9. 如申請專利範圍第6項之表面處理鋼板之製造方法，其中化成處理被膜中之有機樹脂為熱硬化性有機樹脂。

10. 如申請專利範圍第7項之表面處理鋼板之製造方法，其中化成處理被膜中之有機樹脂為熱硬化性有機樹脂。

11. 如申請專利範圍第1項之表面處理鋼板之製造方法，



六、申請專利範圍

其中化成處理被膜為由有機樹脂、與再至少含有一種選自磷酸、磷酸鹽、矽石、矽烷偶合劑、Ca、Ca系化合物、Mn、Mn系化合物、Mg、Mg系化合物、Ni、Ni系化合物、Co、Co系化合物、Fe、Fe系化合物族群，且不含有鉻之至少一層所構成，被膜附著量為 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且未滿 $5\text{g}/\text{m}^2$ 。

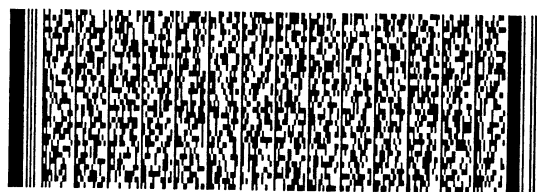
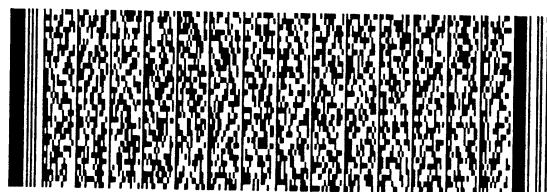
12. 如申請專利範圍第1項之表面處理鋼板之製造方法，其中該第二熱賦與步驟為在下述(1)~(4)中之至少一個階段中進行

- (1) 化成處理被膜之形成前
- (2) 化成處理被膜之乾燥步驟中
- (3) 化成處理被膜之形成後
- (4) 被熔融鍍層之鍍金屬為凝固後之冷卻過程。

13. 如申請專利範圍第1項之表面處理鋼板之製造方法，其中再具有對化成處理被膜面施以至少一個塗層以上之噴塗步驟。

14. 如申請專利範圍第13項之表面處理鋼板之製造方法，其中該施以噴塗之步驟為由對該化成處理被膜面，塗佈底塗塗料並烘烤，形成塗膜厚為 $2\mu\text{m}$ 以上之底塗塗膜之步驟；和對該底塗塗膜面塗佈面漆塗料並烘烤，形成塗膜厚為 $5\sim 30\mu\text{m}$ 之面漆膜之步驟所構成，

該底塗塗料為經由令數平均分子量為 $14000\sim 26000$ 、玻璃態化溫度為 $0\sim 30^\circ\text{C}$ 之聚酯樹脂(A)與環氧樹脂(B)之反應取得，且以下式所示之k值為 $0.7\sim 2.5$ 之改質聚酯樹脂(C)、與硬化劑(D)做為主成分樹脂，



六、申請專利範圍

$$k = [Wb \times (Ma + 2 \times Mb)] / [(Wa + Wb) \times 2 \times Mb]$$

但， Wa ：[聚酯樹脂(A)+環氧樹脂(B)]所相對之聚酯樹脂(A)的固形成分重量比

Wb ：[聚酯樹脂(A)+環氧樹脂(B)]所相對之聚酯樹脂(B)的固形成分重量比

Ma ：聚酯樹脂(A)的數平均分子量

Mb ：環氧樹脂(B)的數平均分子量

該面漆為以數平均分子量為5000～20000之聚酯樹脂(E)與硬化劑做為主成分樹脂。

15. 如申請專利範圍第14項之表面處理鋼板之製造方法，其中底塗塗膜用之塗料中所含之硬化劑(D)為由胺基樹脂與異氰酸酯化合物所組成群中選出至少一種。

16. 如申請專利範圍第14項之表面處理鋼板之製造方法，其中該第二熱經歷賦與步驟為在下述(1)～(8)中之至少一個階段中進行

- (1) 化成處理前
- (2) 化成處理之乾燥步驟中
- (3) 化成處理終了後、底塗噴塗前
- (4) 底塗噴塗之乾燥步驟中
- (5) 底塗噴塗終了後、面漆噴塗前
- (6) 面漆噴塗之乾燥步驟中
- (7) 面漆噴塗終了後
- (8) 被熔融鍍層之鍍金屬凝固後之冷卻過程。

17. 如申請專利範圍第1項之表面處理鋼板之製造方法，

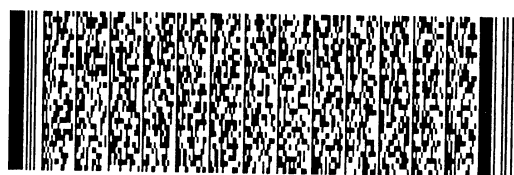


圖 1

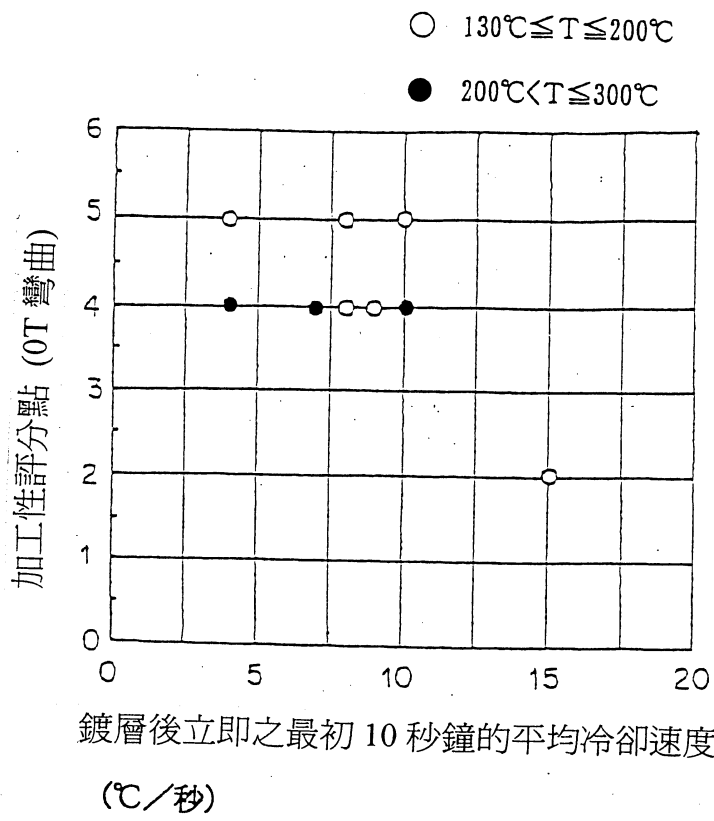


圖 2

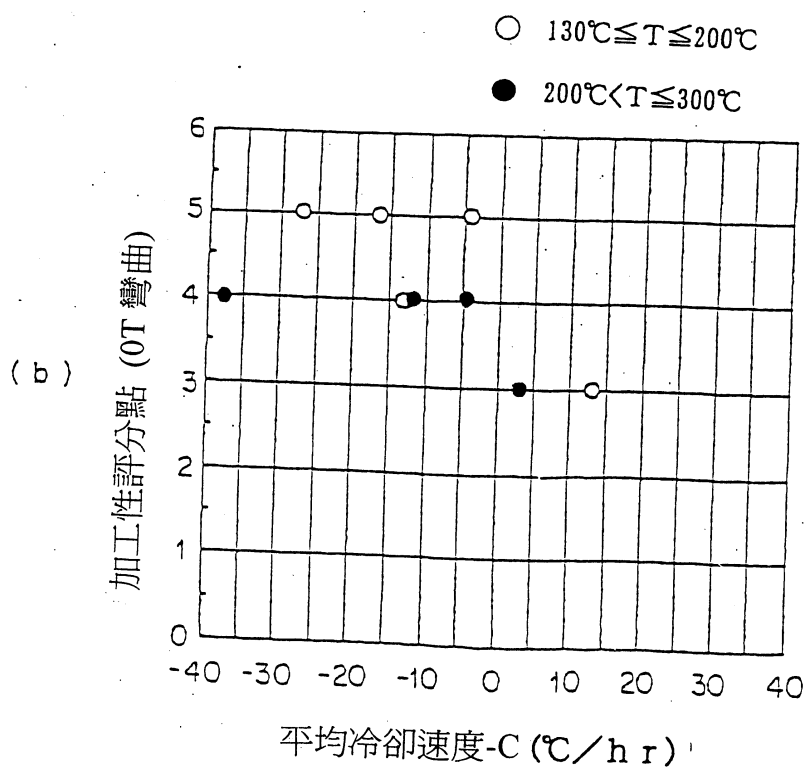
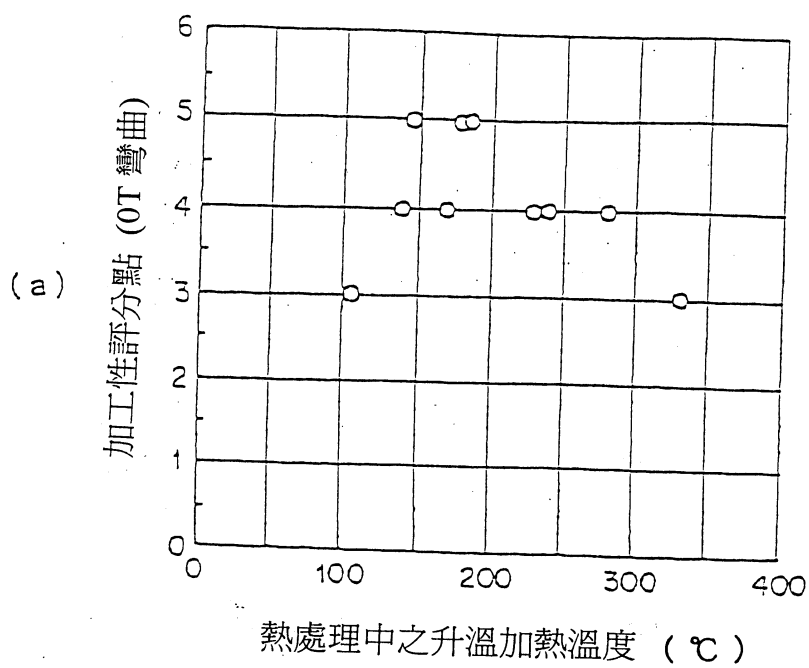


圖 3

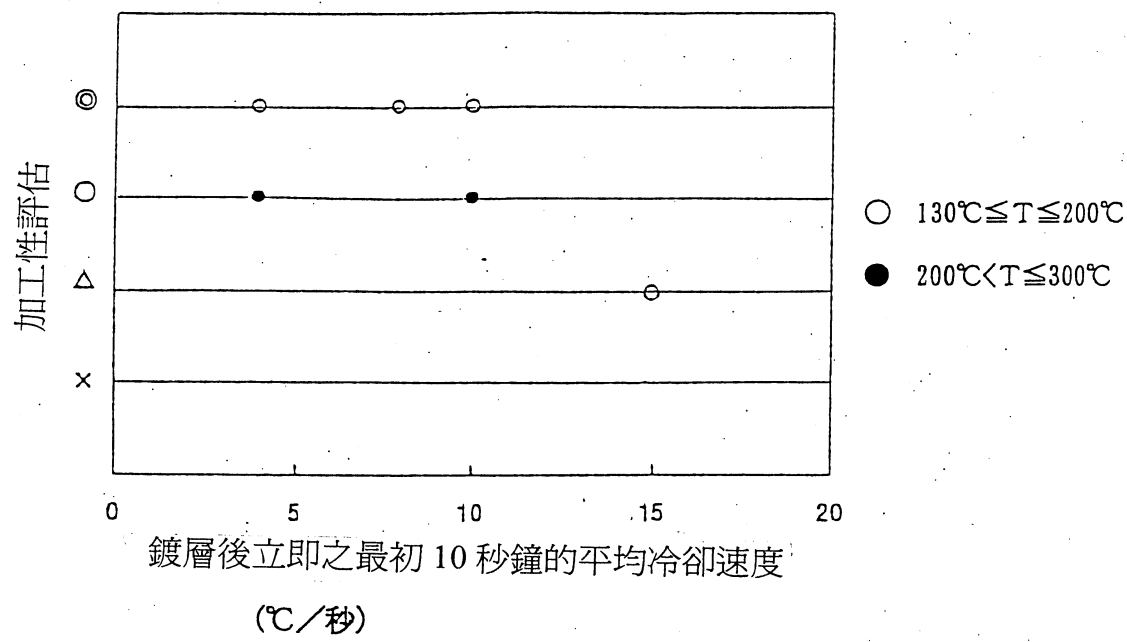
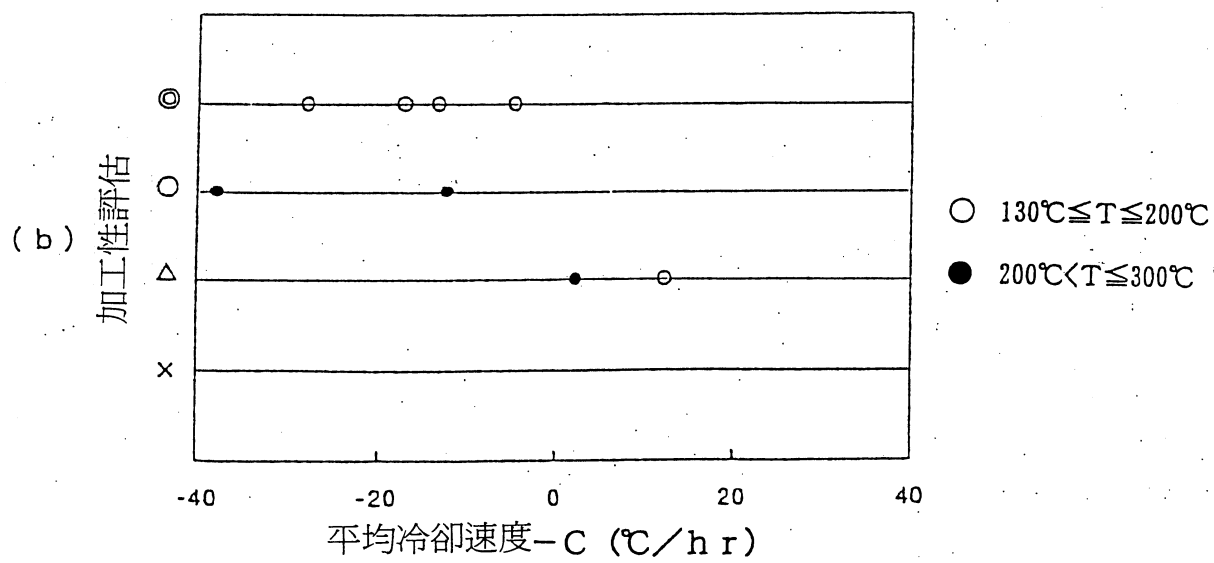
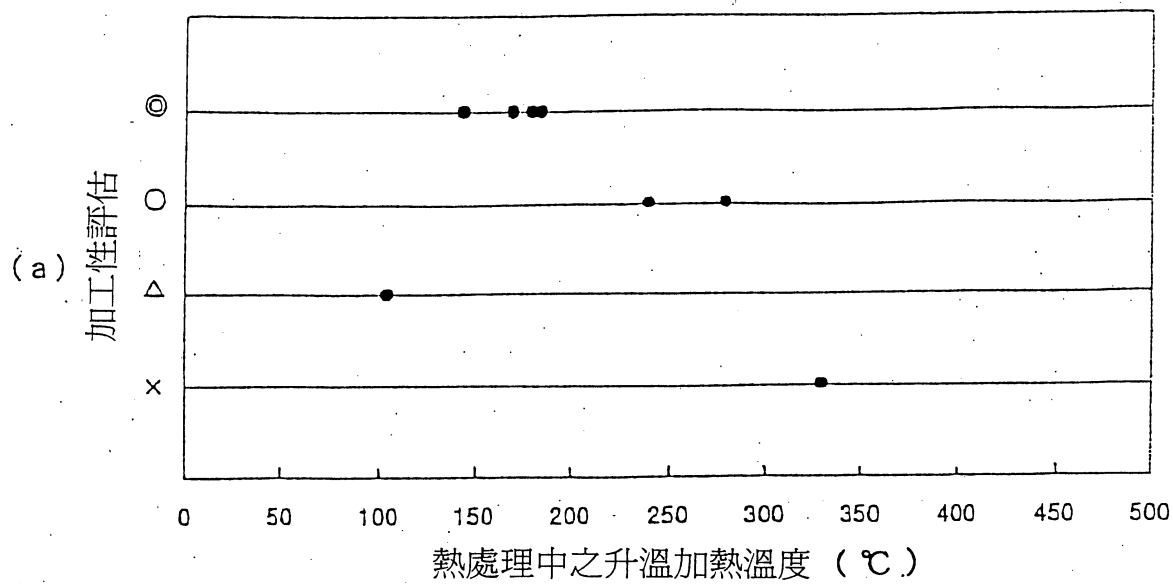


圖 4



93.11.10 修正

年 月 日 修正

92.11.10
替換頁

申請日期：91.11.31

案號：91101646

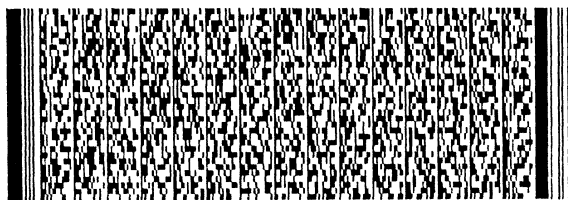
類別：C09D 5/00, C23C 2/12, B05D 9/14

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

575643

一、 發明名稱	中 文	表面處理鋼板及其製造方法
	英 文	SURFACE TREATED STEEL SHEET AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME
二、 發明人	姓 名 (中文)	1. 大居利彥 2. 山地隆文 3. 吉田啟二
	姓 名 (英文)	1. OOI Toshihiko 2. YAMAJI Takufumi 3. YOSHIDA Keiji
	國 籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本
	住、居所	1. 日本國東京都千代田區丸の内一丁目1番2號 JFEエンジニアリング株式会社内 2. 同1 3. 同1
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	1. 杰富意鋼鐵股份有限公司
	姓 名 (名稱) (英文)	1. JFE Steel Corporation (JFEスチール株式会社)
	國 籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都千代田區内幸町二丁目2番3號
	代表人 姓 名 (中文)	1. 數土文夫
	代表人 姓 名 (英文)	1. Fumio Sudo

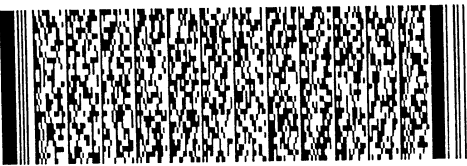


申請日期：	案號：91101646
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

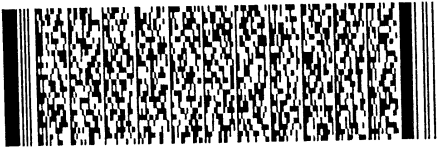
一、發明名稱	中文	
	英文	
二、發明人	姓名 (中文)	4. 田中勇一郎 5. 稻垣淳一 6. 山下正明 7. 間島康弘
	姓名 (英文)	4. TANAKA Yuichiro 5. INAGAKI Junichi 6. YAMASHITA Masaaki 7. MAJIMA Yasuhiro
	國籍	4. 日本 5. 日本 6. 日本 7. 日本
	住、居所	4. 同1 5. 同1 6. 同1 7. 日本國神奈川縣川崎市川崎區水江町6番1號 エヌケ-ケ-鋼板株式会社内
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	
	姓名 (名稱) (英文)	
	國籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人姓名 (中文)	
	代表人姓名 (英文)	



申請日期：	案號：91101646
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	8. 石田信之 9. 福島祐一 10. 井上紀夫 11. 堀伸次
	姓 名 (英文)	8. ISHIDA Nobuyuki 9. FUKUSHIMA Yuichi 10. INOUE Norio 11. HORI Shinji
	國 籍	8. 日本 9. 日本 10. 日本 11. 日本
	住、居所	8. 同7 9. 同7 10. 同7 11. 同7
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	
		

五、發明說明(3)

點，而鍍膜之樹枝狀間隙部乃成為裂縫的傳播途徑，故即使進行同程度之加工，亦比相同鍍膜厚之熔融鍍鋅鋼板具有裂縫為呈現較大開口之傾向。因此，根據加工程度具有以肉眼可辨視裂縫，且具有損害外觀之問題。更且，如上述，熔融鍍Al-Zn系鋼板為比相同鍍膜厚之熔融鍍鋅鋼板發揮更優良的耐蝕性，於露出頭層鋼板之裂縫部為比無裂縫部分之耐蝕性顯著降低之問題。

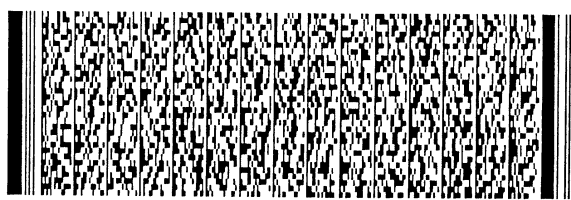
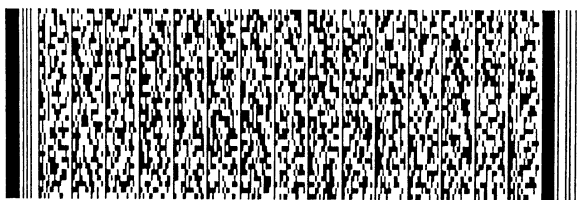
對於此類問題，例如於特公昭61-28748號公報中，示出經由對熔融鍍Al-Zn系鋼板施以指定之熱處理，改善鍍層鋼板延性之方法。但是，僅以此類先前技術之熱處理，難以充分改善鍍膜的延性。

又，如上述，熔融鍍Al-Zn系鋼板通常以表面施以化成處理之化成處理鋼板和施以噴塗之噴塗鋼板型式供使用。又，由單以彎折等加工抑制加工部發生裂縫之觀點而言，則即使如上述先前技術將鍍膜延性予以某程度改善，亦不一定可作成可供實用之製品性能，即並未直接改善進行化成處理和噴塗之表面處理鋼板的加工性和加工部的耐蝕性。

發明之揭示

本發明為以提供具有優良加工性及加工部耐蝕性之表面處理鋼板及其製造方法為其目的。

為了達成上述目的，本發明為提供由鋼板浸漬於熔融鍍浴，形成Al含量為20~95質量%之鍍Al-Zn系被膜之步驟、和於該鍍膜上形成化成處理被膜之步驟所構成的表面處理



六、申請專利範圍

其中該形成鍍膜之步驟為由形成含有Al20~95質量%、由Mg、V、Mn所組成群中選出至少一種0.01~10質量%之Al-Zn系鍍膜所構成。

18. 一種表面處理鋼板，其為具有Al含量為20~95質量%之Al-Zn系鍍膜、與鍍膜上所形成的化成處理被膜，

該鍍膜為被賦與鋼板出熔融鍍浴後之10秒鐘的平均冷卻速度為未滿 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 之第一熱經歷、和 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為 $0.5 \times (T-100)(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之第二熱經歷之鍍膜，

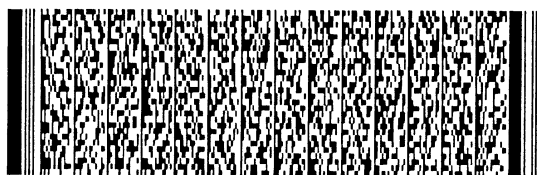
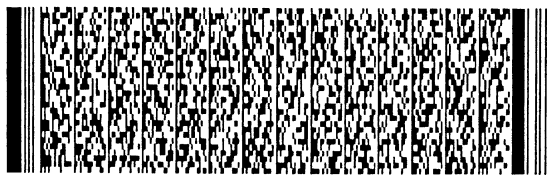
該化成處理被膜為經由鉻酸鹽處理，換算成金屬鉻之Cr量為含有 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且未滿 $100\text{mg}/\text{m}^2$ ，

該化成處理被膜為對鍍膜面，塗佈含有水性有機樹脂和鉻酸和/或鉻酸之一部分予以還原之鉻酸化合物的鉻酸鹽處理液後，以板溫 $80\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之溫度乾燥所得之含有有機樹脂之化成處理被膜，被膜中之有機樹脂量(A)與換算成金屬鉻之Cr量(B)之質量比(A)/(B)為1以上且未滿200。

19. 如申請專利範圍第18項之表面處理鋼板，其中化成處理被膜中之有機樹脂為熱硬化性有機樹脂。

20. 一種表面處理鋼板，其為具有Al含量為20~95質量%之Al-Zn系鍍膜、與鍍膜上所形成的化成處理被膜，

該鍍膜為被賦與鋼板出熔融鍍浴後之10秒鐘的平均冷卻速度為未滿 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 之第一熱經歷、和 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為 $0.5 \times (T-100)(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之第二熱經歷之鍍膜，



六、申請專利範圍

該化成處理被膜為經由鉻酸鹽處理，換算成金屬鉻之Cr量為含有 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且未滿 $100\text{mg}/\text{m}^2$ ，

該化成處理被膜為由鍍膜面所形成之鉻酸鹽處理被膜、與該鉻酸鹽處理被膜上塗佈含有水性有機樹脂之處理液且以板溫 $80\sim 300^\circ\text{C}$ 溫度乾燥所得之被膜所構成。

21. 如申請專利範圍第20項之表面處理鋼板，其中該化成處理被膜為被膜中所含之有機樹脂量(A)與換算成金屬鉻之Cr量(B)之質量比(A)/(B)為1以上且未滿200。

22. 如申請專利範圍第20項之表面處理鋼板，其中化成處理被膜中之有機樹脂為熱硬化性有機樹脂。

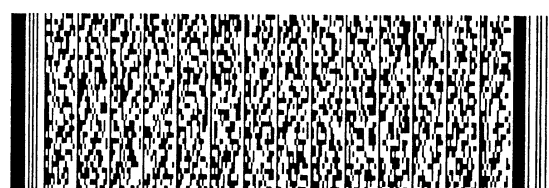
23. 一種表面處理鋼板，其為具有Al含量為20～95質量%之Al-Zn系鍍膜、與鍍膜上所形成的化成處理被膜，

該鍍膜為被賦與鋼板出熔融鍍浴後之10秒鐘的平均冷卻速度為未滿 $11^\circ\text{C}/\text{sec}$ 之第一熱經歷、和 $130\sim 300^\circ\text{C}$ 範圍溫度T($^\circ\text{C}$)至 100°C 為止之平均冷卻速度為 $0.5 \times (T-100)(^\circ\text{C}/\text{hr})$ 以下之第二熱經歷之鍍膜，

化成處理被膜為由有機樹脂、與再至少含有一種選自磷酸、磷酸鹽、矽石、矽烷偶合劑、Ca、Ca系化合物、Mn、Mn系化合物、Mg、Mg系化合物、Ni、Ni系化合物、Co、Co系化合物、Fe、Fe系化合物族群，且不含有鉻之至少一層所構成，被膜附著量為 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上且未滿 $5\text{g}/\text{m}^2$ 。

24. 一種表面處理鋼板，其為具有Al含量為20～95質量%之Al-Zn系鍍膜、與鍍膜上所形成的化成處理被膜，

該鍍膜為被賦與鋼板出熔融鍍浴後之10秒鐘的平均冷卻



六、申請專利範圍

速度為未滿 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 之第一熱經歷、和 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為 $0.5 \times (T-100)(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之第二熱經歷之鍍膜，

再於化成處理被膜面具有至少一種以上之塗膜。

25. 如申請專利範圍第24項之表面處理鋼板，其中該塗膜為由該化成處理被膜面以底塗塗料塗佈所形成、塗膜厚為 $2\mu\text{m}$ 以上之底塗塗膜；和該底塗塗膜面以面漆塗料塗佈所形成、塗膜厚為 $5\sim 30\mu\text{m}$ 之面漆塗膜所構成，

該底塗塗料為經由令數平均分子量為 $14000\sim 26000$ 、玻璃態化溫度為 $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ 之聚酯樹脂(A)與環氧樹脂(B)之反應取得，且以下式所示之 k 值為 $0.7\sim 2.5$ 之改質聚酯樹脂(C)、與硬化劑(D)做為主成分樹脂，

$$k = [W_b \times (M_a + 2 \times M_b)] / [(W_a + W_b) \times 2 \times M_b]$$

但， W_a :[聚酯樹脂(A)+環氧樹脂(B)]所相對之聚酯樹脂(A)的固形成分重量比

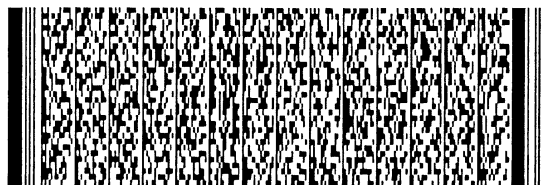
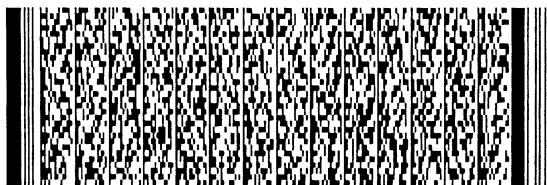
W_b :[聚酯樹脂(A)+環氧樹脂(B)]所相對之聚酯樹脂(B)的固形成分重量比

M_a : 聚酯樹脂(A)的數平均分子量

M_b : 環氧樹脂(B)的數平均分子量

該面漆為以數平均分子量為 $5000\sim 20000$ 之聚酯樹脂(E)與硬化劑做為主成分樹脂。

26. 如申請專利範圍第25項之表面處理鋼板，其中底塗塗膜用之塗料中所含之硬化劑(D)為由胺基樹脂與異氰酸酯化合物所組成群中選出至少一種。



六、申請專利範圍

27. 一種表面處理鋼板，其為具有Al含量為20～95質量%之Al-Zn系鍍膜、與鍍膜上所形成的化成處理被膜，

該鍍膜為被賦與鋼板出熔融鍍浴後之10秒鐘的平均冷卻速度為未滿 $11^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 之第一熱經歷、和 $130\sim 300^{\circ}\text{C}$ 範圍溫度 $T(^{\circ}\text{C})$ 至 100°C 為止之平均冷卻速度為 $0.5 \times (T-100)(^{\circ}\text{C}/\text{hr})$ 以下之第二熱經歷之鍍膜，

該鍍膜為含有Al20～95質量%、由Mg、V、Mn所組成群中選出至少一種0.01～10質量%之Al-Zn系鍍膜。

