



(21)申請案號：111144368

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 21 日

(51)Int. Cl. : C23C22/36 (2006.01)

C23C22/44 (2006.01)

C23C2/06 (2006.01)

(30)優先權：2021/11/22 日本

2021-189292

(71)申請人：日商日本製鐵股份有限公司 (日本) NIPPON STEEL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：西田義勝 NISHIDA, YOSHIKATSU (JP)；清水厚雄 SHIMIZU, ATSUO (JP)；上野晋 UENO, SHIN (JP)；莊司浩雅 SHOJI, HIROMASA (JP)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

US 2005/0147832A1

US 2013/0084453A1

US 2013/0302637A1

審查人員：林偉

申請專利範圍項數：2 項 圖式數：3 共 23 頁

(54)名稱

表面處理鋼材

(57)摘要

本發明之表面處理鋼材具有：鋼材；形成於前述鋼材表面之鍍敷層，其包含 Zn 或 Zn 合金；及形成於前述鍍敷層表面之化學轉化處理被膜；前述化學轉化處理被膜包含：具矽氧烷鍵之有機矽化合物、P 及 F；並且，以 FT-IR 測定前述有機矽化合物中之伸烷基與矽氧烷鍵之存在比率時，表示前述伸烷基之  $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$  之吸光度其峰值 A1 相對於表示前述矽氧烷鍵之  $1030\sim 1200\text{cm}^{-1}$  之吸光度其峰值 A2 的比  $A1/A2$  為  $0.10\sim 0.75$ 。

指定代表圖：

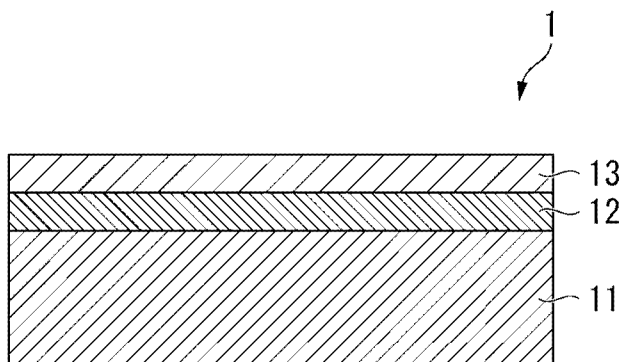
符號簡單說明：

1:表面處理鋼材

11:鋼材

12:鍍敷層

13:被膜



【圖1】



I864496

## 【發明摘要】

## 【中文發明名稱】

表面處理鋼材

## 【中文】

本發明之表面處理鋼材具有：鋼材；形成於前述鋼材表面之鍍敷層，其包含 Zn 或 Zn 合金；及形成於前述鍍敷層表面之化學轉化處理被膜；前述化學轉化處理被膜包含：具矽氧烷鍵之有機矽化合物、P 及 F；並且，以 FT-IR 測定前述有機矽化合物中之伸烷基與矽氧烷鍵之存在比率時，表示前述伸烷基之  $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$  之吸光度其峰值 A1 相對於表示前述矽氧烷鍵之  $1030\sim 1200\text{cm}^{-1}$  之吸光度其峰值 A2 的比 A1/A2 為 0.10~0.75。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1:表面處理鋼材
- 11:鋼材12:鍍敷層
- 13:被膜

【特徵化學式】

(無)

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

表面處理鋼材

### 【技術領域】

【0001】 本發明涉及表面處理鋼材。

本案係依據已於2021年11月22日於日本提申之特願2021-189292號主張優先權，並在此援引其內容。

### 【先前技術】

【0002】 迄今，於鋼板表面形成有以鋅為主體之鍍敷層的鍍敷鋼板(鋅系鍍敷鋼板)係使用在汽車、建材及家電製品等廣泛用途中。

又，為了對所述鋅系鍍敷鋼板表面賦予耐蝕性或塗裝密著性等，一般已知下述方法：藉由作為主成分含有鉻酸、重鉻酸或該等之鹽的處理液來施行鉻酸鹽處理的方法、使用不含鉻之金屬表面處理劑來進行處理的方法、施行磷酸鹽處理的方法、利用矽烷耦合劑單體施行處理的方法、施行有機樹脂被膜處理的方法等，且該等方法已供於實用。

【0003】 作為主要使用矽烷耦合劑之技術，例如專利文獻1揭示了一種無鉻酸鹽表面處理金屬材，其係藉由於金屬材表面塗佈含有下述成分之水系金屬表面處理劑並將之乾燥，而形成了含有各成分之複合被膜者，該等成分為按特定質量比摻混特定結構之2種矽烷耦合劑而得之有機矽化合物(W)、與特定抑制劑。

又，專利文獻2揭示了經施行無鉻酸鹽表面處理之表面處理金屬材、及不含鉻之金屬表面處理劑，該表面處理金屬材在耐蝕性、耐熱性、耐指紋性、導電性、塗裝性及加工時之抗黑沉積物性之各要素上優異，且該金屬表面處理劑係用以對金屬材料賦予優異耐蝕性及耐鹼性。

又，專利文獻3揭示了一種無鉻酸鹽預塗覆金屬板，係於金屬板之至少單面形成有上層塗膜( $\alpha$ )者；該無鉻酸鹽預塗覆金屬板之特徵在於：於前述金屬板與前述上層塗膜( $\alpha$ )之間具有基底處理層( $\beta$ )，該基底處理層( $\beta$ )係藉由塗佈摻混下述所調整出之基底處理劑並進行乾燥所形成：(1)製膜成分(X)，包含：有機矽化合物(C)、及選自聚胺甲酸酯樹脂、酚樹脂及環氧樹脂中之至少1種陽離子性有機樹脂(D)，該有機矽化合物(C)係摻混於分子中含有胺基之矽烷耦合劑(A)與於分子中含有環氧丙基之矽烷耦合劑(B)並使其等反應而獲得，該有機矽化合物(C)於結構中具有環狀矽氧烷鍵與鏈狀矽氧烷鍵，且用藉由FT-IR反射法所得之表示環狀矽氧烷鍵之 $1090\sim 1100\text{cm}^{-1}$ 之吸光度(C1)與表示鏈狀矽氧烷鍵之 $1030\sim 1040\text{cm}^{-1}$ 之吸光度(C2)的比[C1/C2]來表示前述環狀矽氧烷鍵與前述鏈狀矽氧烷鍵之存在比率時，該存在比率為0.4~2.5；

(2)抑制劑成分(Y)，包含：選自鈦化合物及鋇化合物中之至少1種金屬化合物(E)、磷酸化合物(J)及氟化合物(F)，但前述金屬化合物(E)為氟金屬錯合物(E')時，亦可不包含前述氟化合物(F)。

#### 【0004】 先前技術文獻

專利文獻

專利文獻1：日本專利特許第4776458號公報

專利文獻2：日本專利特許第5336002號公報

專利文獻3：日本專利特許第5933324號公報

#### 【發明內容】

##### 【0005】 發明欲解決之課題

作為在耐蝕性、耐熱性、耐指紋性、導電性、塗裝性及加工時之抗黑沉積物性上很優異之經施行無鉻酸鹽表面處理之表面處理鋼板，專利文獻1、專利文獻2所揭示之技術係已實用化之優異技術。

然而，由於近年來顧客之需求提高，就先前技術而言會有在實用上鍍敷之耐蝕性(尤其是耐初始白鏽性)不充分的情況。亦即，就專利文獻1、專利文獻2所記載之技術而言，在會超過至今以來一般用以進行評估之SST試驗(鹽水噴霧試驗)中之試驗時間的情況下、或在耐蝕性較平坦部(平面部)差之加工部中，恐會在鍍敷層產生白鏽。

【0006】 又，在專利文獻3中，作為製膜成分必須包含有機樹脂。因此，就算耐蝕性與塗膜密著性優異，仍會有導電性差之課題。

【0007】 本發明之課題在於：以在鋅系鍍敷鋼材表面具有化學轉化處理被膜之表面處理鋼材為前提，來提供一種耐蝕性及導電性優異之表面處理鋼材；該鋅系鍍敷鋼材係於鋼材表面具有包含鋅或鋅合金之鍍敷層者。

【0008】 用以解決課題之手段

化學處理被膜之障壁性(不讓水分或氯化物離子等腐蝕因子穿透的性質)越高，具有化學轉化處理被膜之表面處理鋼材其耐蝕性越會提升。又，在因傷痕等而化學轉化處理被膜受損之部分附著有水分時，化學轉化處理被膜中之物質(主要為金屬元素)溶出而防止鍍敷層腐蝕之效果(抑制劑效果)越高，耐蝕性越會提升。

如上所述，專利文獻1、專利文獻2所示之化學轉化處理被膜係具備障壁性及抑制劑效果這兩者之被膜，然而在要求較以往更高之耐蝕性的環境下，鍍敷層恐會腐蝕。

有鑑於所述情況，本案發明人等係以為了獲得優異導電性而無須含有有機樹脂之化學轉化處理被膜為前提，針對提高化學轉化處理被膜之障壁性及抑制劑效果之方法進行了研討。其結果得知，令化學轉化處理被膜包含有機矽化合物作為製膜成分，且包含P與F作為抑制劑成分，並且控制有機矽化合物中之伸烷基與矽氧烷鍵之存在比率，藉此可提升化學轉化處理被膜之障壁性，而可提升耐

蝕性。

又，本案發明人等進一步進行研討之結果得知，藉由控制化學轉化處理被膜中之磷酸基與矽氧烷鍵之存在比率，可提升抑制劑效果，而可更提升耐蝕性。

**【0009】** 本發明係鑑於上述知識見解而作成。本發明主旨如下。

[1]本發明一態樣之表面處理鋼材具有：鋼材；形成於前述鋼材表面之鍍敷層，其包含Zn或Zn合金；及形成於前述鍍敷層表面之化學轉化處理被膜；前述化學轉化處理被膜包含：具矽氧烷鍵之有機矽化合物、P及F；並且，以FT-IR測定前述有機矽化合物中之伸烷基與前述矽氧烷鍵之存在比率時，表示前述伸烷基之 $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 之吸光度其峰值A1相對於表示前述矽氧烷鍵之 $1030\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 之吸光度其峰值A2的比 $A1/A2$ 為 $0.10\sim 0.75$ 。

[2]如上述[1]之表面處理鋼材，其中以FT-IR測定前述化學轉化處理被膜中之磷酸基與前述有機矽化合物中之前述矽氧烷鍵之存在比率時，前述磷酸基之 $1200\text{cm}^{-1}$ 之吸光度A3相對於表示前述矽氧烷鍵之 $1030\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 之前述吸光度其前述峰值A2的比 $A3/A2$ 亦可為 $0.43\sim 1.00$ 。

**【0010】** 發明效果

根據本發明之上述態樣，可提供一種耐蝕性及導電性優異之表面處理鋼材。

### **【圖式簡單說明】**

**【0011】** 圖1係顯示本實施形態之表面處理鋼材其截面之例子的示意圖。

圖2係顯示以FT-IR之ATR法之分析結果的圖。

圖3係顯示以FT-IR之ATR法之分析結果的圖。

### **【實施方式】**

**【0012】** 用以實施發明之形態

說明本發明一實施形態之表面處理鋼材(本實施形態之表面處理鋼材)。

如圖1所示，本實施形態之表面處理鋼材1具有：鋼材11；形成於鋼材11之表

面之鍍敷層12，其包含Zn或Zn合金；及形成於鍍敷層12之表面之化學轉化處理被膜13。在圖1中，鍍敷層12及化學轉化處理被膜13僅形成於鋼材11之單面，但亦可形成於兩面。

又，本實施形態之表面處理鋼材1其化學轉化處理被膜13包含：具矽氧烷鍵之有機矽化合物、P及F，並且，以FT-IR測定有機矽化合物中之伸烷基與矽氧烷鍵之存在比率時，表示伸烷基之 $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 之吸光度其峰值A1相對於表示矽氧烷鍵之 $1030\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 之吸光度其峰值A2的比 $A1/A2$ 為 $0.10\sim 0.75$ 。

而且，本實施形態之表面處理鋼材1在以FT-IR測定化學轉化處理被膜13中之磷酸基與有機矽化合物中之矽氧烷鍵之存在比率時，磷酸基之 $1200\text{cm}^{-1}$ 之吸光度A3相對於表示矽氧烷鍵之 $1030\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 之吸光度其峰值A2的比 $A3/A2$ 宜為 $0.43\sim 1.00$ 。

【0013】 以下，分別說明鋼材11、鍍敷層12及被膜13。

【0014】 <鋼材>

本實施形態之表面處理鋼材1係藉由鍍敷層12及被膜13而可獲得優異耐蝕性。因此，鋼材11無特別限定。鋼材11只要依所應用之製品、所要求之強度或板厚等來決定即可，譬如可使用JIS G 3193：2019、JIS G 3131：2018、JIS G 3113：2018等所記載之熱軋鋼板；JIS G 3141：2021、JIS G 3135：2018等所記載之冷軋鋼板。

【0015】 <鍍敷層>

鍍敷層12若為包含40質量%以上之Zn或Zn合金的鍍敷層(鋅系鍍敷層)，則化學組成無限定。例如，可應用JIS G 3313：2021、JIS G 3302：2019、JIS G 3323：2019、JIS G 3317：2019或JIS G 3321：2019所規定之鍍敷。

【0016】 鍍敷層12之附著量無限定，但為了提升耐蝕性，每面宜為 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以上。另一方面，即便每面之附著量大於 $200\text{g}/\text{m}^2$ ，耐蝕性亦會飽和，並且在經

濟方面會變得不利。因此，附著量宜為 $200\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

【0017】 又，鍍敷層種類亦無限定。例如可為熔融鍍敷層，亦可為電鍍層。

【0018】 <被膜>

[包含：具矽氧烷鍵之有機矽化合物、P及F]

本實施形態之表面處理鋼材1所具備之化學轉化處理被膜13，可藉由將含有矽烷耦合劑、磷酸化合物及氟化合物之處理液(化學轉化處理液)按預定條件塗佈於包含鋅或鋅合金之鍍敷層上，並使其乾燥而獲得。因此，本實施形態之表面處理鋼材1所具備之化學轉化處理被膜13包含矽化合物作為製膜成分，且包含P、F作為抑制劑成分；該矽化合物具有源自矽烷耦合劑之矽氧烷鍵(Si-O-Si鍵：包含環狀矽氧烷鍵、鏈狀矽氧烷鍵)。可認為P及F作為抑制劑係以磷酸化合物及氟化合物之狀態存在。

矽化合物為製膜成分時，化學轉化處理被膜之平均Si濃度例如為10質量%以上。並且，化學處理被膜13亦可視需求包含源自Zr化合物或V化合物之Zr或V。

本實施形態之表面處理鋼材1所具備之化學轉化處理被膜13實質上不包含有機樹脂。

【0019】 化學轉化處理被膜是否包含P、F這點，係藉由對表面處理鋼材以X射線螢光分析裝置分別確認有無存在P、F之方法來判斷。包含Zr、V等其他元素時亦可以相同方式進行分析。各元素之檢測強度若為以不存在被膜之鍍敷鋼材進行測定時之3倍以上，便判斷被膜中包含該元素。

化學轉化處理被膜是否具有具矽氧烷鍵之有機矽化合物這點，可藉由後述之FT-IR來判斷。

【0020】 [以FT-IR測定有機矽化合物中之伸烷基與矽氧烷鍵之存在比率時，表示伸烷基之 $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 之吸光度其峰值A1相對於表示矽氧烷鍵之

1030~1200 $\text{cm}^{-1}$ 之吸光度其峰值A2的比A1/A2為0.10~0.75]

化學轉化處理被膜包含具矽氧烷鍵之有機矽化合物作為製膜成分，且包含P(磷酸化合物)與F(氟化合物)作為抑制劑成分時，藉由控制有機矽化合物中之伸烷基與矽氧烷鍵之存在比率，可提升化學轉化處理被膜之障壁性，而耐蝕性會提升。

具體而言，以FT-IR進行測定時，表示伸烷基之2800~3000 $\text{cm}^{-1}$ 之吸光度其峰值A1相對於表示矽氧烷鍵之1030~1200 $\text{cm}^{-1}$ 之吸光度其峰值A2的比A1/A2若為0.10~0.75，便可提升化學轉化處理被膜之障壁性，而耐蝕性會提升。

在A1/A2大於0.75、亦即有機矽化合物中之伸烷基之比率多時，SiO<sub>x</sub>骨架中會殘留有機物，藉此水分或氯化物離子等之腐蝕因子容易通過有機物而穿透，因此耐蝕性會降低。A1/A2宜為0.60以下，較宜為0.55以下，更宜為0.50以下。

另一方面，在A1/A2小於0.10、亦即矽氧烷鍵之比率多時，化學轉化處理被膜會發生破裂，而耐蝕性降低。A1/A2宜為0.15以上，較宜為0.20以上。

**【0021】** [以FT-IR測定化學轉化處理被膜中之磷酸基與有機矽化合物中之矽氧烷鍵之存在比率時，磷酸基之1200 $\text{cm}^{-1}$ 之吸光度A3相對於表示矽氧烷鍵之1030~1200 $\text{cm}^{-1}$ 之吸光度其峰值A2的比A3/A2宜為0.43~1.00]

本實施形態之表面處理鋼材1其化學轉化處理被膜13係以具有環狀矽氧烷鍵或鏈狀矽氧烷鍵之SiO<sub>x</sub>骨架為主體，且具有磷酸化合物等之P與氟化合物等之F作為抑制劑成分；以該化學轉化處理被膜13而言，藉由控制化學轉化處理被膜中之磷酸基與有機矽化合物中之矽氧烷鍵之存在比率，可提升抑制劑效果。

具體而言，以FT-IR測定時，磷酸基之1200 $\text{cm}^{-1}$ 之吸光度A3相對於表示矽氧烷鍵之1030~1200 $\text{cm}^{-1}$ 之吸光度其峰值A2的比A3/A2若為0.43~1.00，則可獲得優異抑制劑效果，而耐蝕性會更提升。

A3/A2小於0.43時，作為抑制劑之磷酸化合物少，因此無法充分獲得充分的

效果。A3/A2較宜為0.45以上，更宜為0.50以上。

另一方面，A3/A2若大於1.00，則被膜之障壁性會降低，而耐蝕性降低。A3/A2較宜為0.80以下，更宜為0.60以下。

【0022】 A1/A2、A3/A2可使用一般的FT-IR裝置測定如上述之分別相當於伸烷基、矽氧烷鍵及磷酸基之範圍的特定波峰之吸光度，而求出A1、A2、A3，之後藉由取其比值來求算。

測定時，具體而言係測定波數800~4000 $\text{cm}^{-1}$ 之吸光度，由各吸光度之值來計算。求算吸光度時之基線校正係以波數800~4000 $\text{cm}^{-1}$ 中之4000 $\text{cm}^{-1}$ 、2400 $\text{cm}^{-1}$ 、2100 $\text{cm}^{-1}$ 、850 $\text{cm}^{-1}$ 之吸光度為零之方式進行校正。在FT-IR中，測定條件例如以下所述。

測定方法：漫反射法或ATR法

解析度：4 $\text{cm}^{-1}$

累積次數：128次

測定氣體環境：大氣

【0023】 化學轉化處理被膜13之附著量宜為100~2000 $\text{mg}/\text{m}^2$ 。附著量若小於100 $\text{mg}/\text{m}^2$ ，則會有無法獲得充分效果之情形。另一方面，附著量若大於2000 $\text{mg}/\text{m}^2$ ，則膜厚過厚而被膜恐會剝離。

【0024】 <製造方法>

接著，說明本實施形態之表面處理鋼材之較佳製造方法。

關於本實施形態之表面處理鋼材，不論製造方法為何，只要具有上述特徵便能獲得其效果，不過若為以下所示製造方法則能穩定製造，故較佳。

【0025】 亦即，本實施形態之表面處理鋼材可藉由包含以下步驟之製造方法來製造。

(D)鍍敷步驟，係在鋼板等鋼材表面形成包含Zn或Zn合金之鍍敷層；

(II)塗佈步驟，係於具有鍍敷層之鋼材上塗佈化學轉化處理液；

(III)乾燥-冷卻步驟，係將塗佈有化學轉化處理液之鋼材加熱使其乾燥，然後進行氣冷，藉此形成化學轉化處理被膜。

說明各步驟之較佳條件。

#### 【0026】 [鍍敷步驟]

在鍍敷步驟中，係將鋼板等鋼材浸漬於包含Zn或Zn合金之鍍浴中或進行電鍍，藉此於表面形成鍍敷層。鍍敷層之形成無特別限定。利用通常方法以可獲得充分鍍敷密著性之方式來進行即可。

又，供於鍍敷步驟之鋼板、其製造方法無限定。作為供浸漬於鍍浴中之鋼板，譬如可使用JIS G 3193：2019、JIS G 3113：2018所記載之熱軋鋼板；或JIS G 3141：2021、JIS G 3135：2018所記載之冷軋鋼板。

鍍浴組成只要因應欲獲得之鍍敷層的化學組成來調整即可。

在將鋼材從鍍浴取出後，可視需求藉由抹拭來調整鍍敷層之附著量。

#### 【0027】 [塗佈步驟]

在塗佈步驟中，係於具有包含Zn或Zn合金之鍍敷層的鋼材上塗佈包含矽烷耦合劑、磷酸化合物及氟化合物之化學轉化處理液(表面處理金屬劑)。

在塗佈步驟中，表面處理金屬劑之塗佈方法無限定。例如可使用輥塗機、棒塗機、噴霧等來進行塗佈。

【0028】 矽烷耦合劑係作為製膜成分來包含。作為矽烷耦合劑，例如亦可使用下述者：將分子中含有一個胺基之矽烷耦合劑(X)與分子中含有一個環氧丙基之矽烷耦合劑(Y)按固體成分濃度比(X)/(Y)為0.5~1.7來摻混而得之Si化合物。

【0029】 化學轉化處理液所含之氟化合物可例示：氫氟酸HF、四氟硼酸BF<sub>4</sub>H、六氟矽酸H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>、六氟鋯酸H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub>、六氟鈦酸H<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>等化合物。化合物亦可為1種或為2種以上之組合。其中較宜為氫氟酸。若使用氫氟酸，則可獲得

更優異之耐蝕性或塗裝性。

【0030】化學轉化處理液所含之磷酸化合物，在化學轉化處理被膜中會以作為抑制劑成分之P的形態殘留。藉由該作為抑制劑成分之P，可提升化學轉化處理被膜之耐蝕性。

在本實施形態中，化學轉化處理液所含之磷酸化合物無特別限定，可例示：磷酸、磷酸銨鹽、磷酸鉀鹽、磷酸鈉鹽等。其中較宜為磷酸。若使用磷酸，則可獲得更優異之耐蝕性。

【0031】化學轉化處理液包含Zr化合物時，可例示：碳酸鋯銨、六氟鋯氫酸、六氟鋯銨等。

又，若包含V化合物，可例示：五氧化二釩 $V_2O_5$ 、偏釩酸 $HVO_3$ 、偏釩酸銨、偏釩酸鈉、三氯氧釩 $VOCl_3$ 、三氧化二釩 $V_2O_3$ 、二氧化釩 $VO_2$ 、硫酸氧釩 $VOSO_4$ 、乙醯丙酮氧釩 $VO(OC(=CH_2)CH_2COCH_3)_2$ 、乙醯丙酮釩 $V(OC(=CH_2)CH_2COCH_3)_3$ 、三氯化釩 $VCl_3$ 、磷釩鉬酸等。又，亦可使用經具有選自於由羥基、羰基、羧基、1~3級胺基、醯胺基、磷酸基及異亞磷酸基所構成群組中之至少1種官能基的有機化合物將5價之釩化合物還原成4價~2價者。

#### 【0032】 [乾燥-冷卻步驟]

在乾燥-冷卻步驟中，係將塗佈有化學轉化處理液之鋼材加熱使其乾燥，並進行燒附。又，乾燥後，藉由氣冷來冷卻至室溫(例如 $20^{\circ}C$ )。藉此，於鍍敷層表面便形成化學轉化處理被膜。

若要獲得本實施形態之表面處理鋼材，則在乾燥-冷卻步驟中，PMT(Peak Metal Temperature：鋼材之最高到達溫度)要設為 $155\sim 200^{\circ}C$ 。

圖2係顯示以FT-IR之ATR法之分析結果的圖，圖2之 $CH_2$ 表示伸烷基、SiO表示矽氧烷鍵。又，圖3係將圖2之波數 $1100\sim 1250cm^{-1}$ 之範圍放大後的圖。

如圖2、圖3所示，PMT若提高，表示矽氧烷鍵之 $1030\sim 1200cm^{-1}$ 之吸光度其

峰值A2不會大幅改變，另一方面，表示伸烷基之 $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 之吸光度其峰值A1的值會變小，而A1/A2變小。為了令A1/A2在0.10~0.75之範圍內，PMT要設為 $155\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

加熱方法無限定。例如可使用IH、熱風爐等進行加熱使其乾燥。為了有效使化學轉化處理液乾燥並縮小A1/A2，宜使用熱風爐，較佳係使熱風通過衝孔金屬板(存在複數個貫通孔之鋼板)而吹送至鋼板。透過前述方法，熱風在鋼板表面的流動會變得複雜，而可有效縮小A1/A2。

由生產性等觀點，加熱時，平均升溫速度宜設為 $4\sim 40^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 。

**【0033】** 又，使化學轉化處理被膜乾燥後，對表面處理鋼材吹送空氣來冷卻至室溫(進行氣冷)。藉由在乾燥後(到達PMT後)之冷卻過程中對具有潛熱之鋼材吹送空氣，可有效縮小A1/A2。此時吹送之空氣也較宜與乾燥步驟中之熱風同樣地通過衝孔金屬板而吹送至鋼板。

若以水冷進行乾燥後之冷卻，則無法獲得形成 $\text{SiO}_x$ 骨架所需之熱量，而伸烷基化合物會殘留在被膜中。其結果，伸烷基之存在比率會提高，而無法獲得目標耐蝕性(耐初始白鏽性)。

又，抑制劑成分會因為進行水冷而溶出至水冷水中。所以，在控制A3/A2時，宜控制磷酸化合物含量，並將乾燥後之冷卻設為氣冷來抑制抑制劑成分溶出。

又，在控制A3/A2時，宜將PMT設為 $160^{\circ}\text{C}$ 以上，並且將乾燥後之冷卻設為氣冷。

#### **【0034】 實施例**

準備具有具表1所示鍍敷層組成之鍍敷的鍍敷鋼板(金屬板No.1~8)。鍍敷層之附著量設為 $70\text{g}/\text{m}^2$ 。金屬板No.1係藉由電鍍來製作，No.2~8係藉由熔融鍍敷來製作。表1中，例如Zn-0.2%Al表示含有0.2質量%的Al，且剩餘部分由Zn及不純物所構成之組成；Zn-6%Al-3%Mg表示含有6質量%的Al、3質量%的Mg，且剩餘部分由Zn及不純物所構成之組成；其他亦同。

【0035】 鍍敷鋼板之基材係使用滿足JIS G 3141：2021之冷軋鋼板。

對該鍍敷鋼板塗佈了化學轉化處理液，該化學轉化處理液包含：Si化合物，其係按矽烷耦合劑(X)與矽烷耦合劑(Y)之摻混比率(X/Y)以固體成分質量比而言為1.0來摻混而獲得者；磷酸，其係按源自磷酸之P的固體成分質量(P)與源自Si化合物之Si的固體成分質量(Si)的比(P/S)為0.2來摻混者；氟氫酸，其係令源自氟氫酸之F的固體成分質量(F)與源自Si化合物之Si的固體成分質量的比(F/S)為0.075來摻混者；及硫酸氧釩，其係按源自硫酸氧釩之V的固體成分質量(V)與源自Si化合物之Si的固體成分質量的比(V/Si)為0.075來摻混者。化學轉化處理液之塗佈係使用輥塗機來進行。

塗佈化學轉化處理液後，使熱風通過衝孔金屬板(存在複數個貫通孔之鋼板)吹送至鋼板，以升溫速度4~10°C/秒將鋼板加熱至表2A之乾燥板溫(PMT)，之後藉由通過衝孔金屬板吹送空氣所行之氣冷、或水冷而冷卻至20°C。由此獲得No.1~21之表面處理鋼材。又，不使用衝孔金屬板而對鋼板吹送熱風，以升溫速度8°C/秒將鋼板加熱至表2A之乾燥板溫，之後不使用衝孔金屬板而吹送空氣來進行氣冷至20°C，而獲得No.22、23之表面處理鋼材。

【0036】 又，在作為含有一個胺基之矽烷耦合劑(A)的3-胺丙基三甲氧基矽烷(A1)與作為分子中含有一個環氧丙基之矽烷耦合劑(B)的3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷的摻混比率(A)/(B)以固體成分質量比而言為0.5，且其他組成與前述相同之處理液中，使該處理液含有聚胺甲酸酯樹脂，藉此獲得具有被膜之No.24之表面處理鋼材，該被膜所包含之聚胺甲酸酯樹脂的重量係No.2之被膜重量之0.25倍。

【0037】 [表1]

金屬板No.	鍍敷層組成(質量%)
1	Zn
2	Zn-0.2%Al
3	Zn-6%Al-3%Mg
4	Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si
5	Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si-0.05%Ni
6	Zn-16%Al-6%Mg-0.2%Si
7	Zn-19%Al-6%Mg-1.5%Sn-0.5%Ca-0.2%Si
8	Zn-24%Al-12%Mg-0.5%Ca-1.2%Si

【0038】 [表2A]

No.	發明例 或 比較例	金屬 板No.	被膜附著量 (mg/m <sup>2</sup> )	被膜中之 樹脂成分	乾燥板溫 (°C)	升溫時在吹送熱風時 使用衝孔金屬板	冷卻 方法	冷卻時在吹送空氣時 使用衝孔金屬板
1	發明例	3	400	-	200	有	氣冷	有
2	發明例	3	400	-	170	有	氣冷	有
3	發明例	3	400	-	160	有	氣冷	有
4	發明例	3	400	-	155	有	氣冷	有
5	發明例	2	400	-	155	有	氣冷	有
6	發明例	4	400	-	157	有	氣冷	有
7	發明例	6	400	-	159	有	氣冷	有
8	發明例	7	400	-	165	有	氣冷	有
9	發明例	8	400	-	160	有	氣冷	有
10	發明例	5	400	-	175	有	氣冷	有
11	發明例	1	400	-	162	有	氣冷	有
12	比較例	3	400	-	100	有	氣冷	有
13	比較例	3	400	-	150	有	水冷	-
14	比較例	4	400	-	120	有	氣冷	有
15	比較例	4	400	-	120	有	氣冷	有
16	比較例	1	400	-	120	有	氣冷	有
17	比較例	1	400	-	100	有	氣冷	有
18	比較例	1	400	-	140	有	水冷	-
19	比較例	1	400	-	170	有	水冷	-
20	比較例	1	400	-	250	有	水冷	-
21	比較例	3	400	-	300	有	氣冷	有
22	比較例	1	400	-	170	無	氣冷	無
23	比較例	3	400	-	200	無	氣冷	無
24	比較例	3	400	聚胺甲酸酯	170	有	氣冷	有

【0039】 [表2B]

No.	A1/A2	A3/A2	評估				導電性 層間電阻
			平面部耐蝕性I	平面部耐蝕性II	加工部耐蝕性	層間電阻	
			SST190h	SST240h	SST72h		
1	0.24	0.53	S	S	A	A	
2	0.61	0.49	S	S	A	A	
3	0.70	0.45	S	S	A	A	
4	0.73	0.41	S	AA	B	A	
5	0.73	0.41	S	AA	B	A	
6	0.70	0.42	S	AA	B	A	
7	0.70	0.42	S	AA	B	A	
8	0.68	0.46	S	S	A	A	
9	0.69	0.45	S	S	A	A	
10	0.62	0.48	S	S	A	A	
11	0.67	0.45	S	S	A	A	
12	0.78	0.32	S	B	C	A	
13	0.78	0.31	S	B	C	A	
14	0.84	0.41	AA	B	C	A	
15	0.83	0.40	AA	B	C	A	
16	0.76	0.42	AA	B	C	A	
17	0.77	0.29	AA	C	C	A	
18	1.10	0.31	AA	C	C	A	
19	0.90	0.33	AA	C	C	A	
20	0.80	0.36	AA	C	C	A	
21	0.09	0.32	AA	C	C	A	
22	0.79	0.39	S	B	C	A	
23	0.77	0.37	S	B	C	A	
24	1.20	0.53	S	S	A	B	

【0040】 針對所獲得之表面處理鋼材，藉由上述方法確認化學轉化處理被膜中是否包含具矽氧烷鍵之有機矽化合物、P及F。其結果，不論在哪一例中，化學轉化處理被膜中皆包含有具矽氧烷鍵之有機矽化合物、P及F。

【0041】 進一步，針對所獲得之表面處理鋼材，使用FT-IR之ATR法按上述要點測定A1/A2及A3/A2。

將結果列示於表2B。

【0042】 又，按以下要點評估耐蝕性。

<平面部耐蝕性I>

對平板試驗片實施依據JIS Z 2371：2015之鹽水噴霧試驗達190小時，並依試驗後之試驗片產生白鏽的狀況(面積率)來評估耐蝕性。耐蝕性之評估基準列示如下。若為S、AA，則判斷為具有充分的耐蝕性。

(耐蝕性之評估基準)

S：1%以下

AA：大於1%且3%以下

A：大於3%且5%以下

B：大於5%且10%以下

C：大於10%

【0043】 <平面部耐蝕性II>

對平板試驗片實施依據JIS Z 2371：2015之鹽水噴霧試驗達240小時，並依試驗後之試驗片產生白鏽的狀況(面積率)來評估耐蝕性。耐蝕性之評估基準列示如下。若為S、AA，則判斷為具有充分耐蝕性。

(耐蝕性之評估基準)

S：1%以下

AA：大於1%且3%以下

A：大於3%且5%以下

B：大於5%且10%以下

C：大於10%

**【0044】** <加工部耐蝕性>

將70mm×150mm之長方形試驗片(平板)之中央部供於依契遜試驗(凹壓7mm)，之後依JIS Z 2371：2015進行鹽水噴霧試驗72小時，並觀察凹壓加工部之生鏽狀況。評估基準係以與平面部耐蝕性相同之方式進行，若為S、AA、A、B則判斷為具有充分耐蝕性。

(耐蝕性之評估基準)

S：1%以下

AA：大於1%且3%以下

A：大於3%且5%以下

B：大於5%且10%以下

C：大於10%

**【0045】** <導電性>

使用JIS C 2550-4：2011之A法，按10個接觸件電極之合計面積為1000mm<sup>2</sup>之條件測定層間電阻係數。

若為A以上，則判斷為具有充分的導電性。

(導電性之評估基準)

A=層間電阻係數小於300Ω·mm<sup>2</sup>

B=層間電阻係數為300Ω·mm<sup>2</sup>以上

**【0046】** 從表1、表2A及表2B可知，作為本發明例之No.1~11中，化學轉化處理被膜包含具矽氧烷鍵之有機矽化合物、磷酸化合物及氟化合物，且A1/A2為0.10~0.75。其結果，不只以SST試驗進行試驗190小時後之平面部耐蝕性(平面部耐蝕性I)優異，進行試驗240小時後之平面部耐蝕性(平面部耐蝕性II)亦優異。又，加工部耐蝕性亦優異。

尤其，A3/A2為0.43~1.00之No.1~3、8~11之平面部耐蝕性II更優異。

另一方面，No.12、14~17因乾燥板溫(PMT)低，無法獲得充分熱能，因此A1/A2變高。其結果，平面部耐蝕性II及加工部耐蝕性降低。

No.13、19、20係在形成鍍敷層後進行了水冷，板溫因而急遽降低。所以無法獲得充分熱能，而A1/A2變高。其結果，平面部耐蝕性II及加工部耐蝕性降低。

No.18因乾燥板溫低且在形成鍍敷層之後進行了水冷，故A1/A2變高。其結果，平面部耐蝕性II及加工部耐蝕性降低。

No.21之乾燥板溫(PMT)高，A1/A3變得過低。其結果，耐蝕性降低。

No.22、23不使用衝孔金屬板而進行了加熱(升溫)及氣冷，故A1/A2增大。其結果，平面部耐蝕性II及加工部耐蝕性降低。

No.24之化學轉化處理被膜中包含樹脂成分，且A1/A2亦在發明範圍外。其結果，導電性差。

## 【符號說明】

### 【0047】

1:表面處理鋼材

11:鋼材

12:鍍敷層

13:被膜

**【發明申請專利範圍】**

**【請求項1】** 一種表面處理鋼材，其特徵在於具有：

鋼材；

形成於前述鋼材表面之鍍敷層，其包含Zn或Zn合金；及

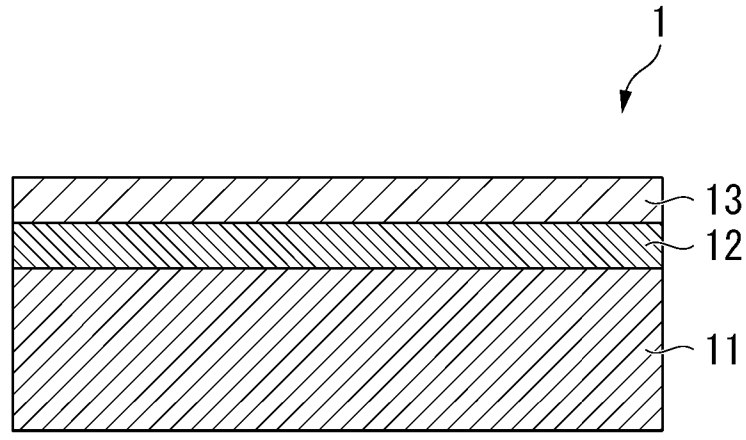
形成於前述鍍敷層表面之化學轉化處理被膜；

前述化學轉化處理被膜包含：具矽氧烷鍵之有機矽化合物、P及F；

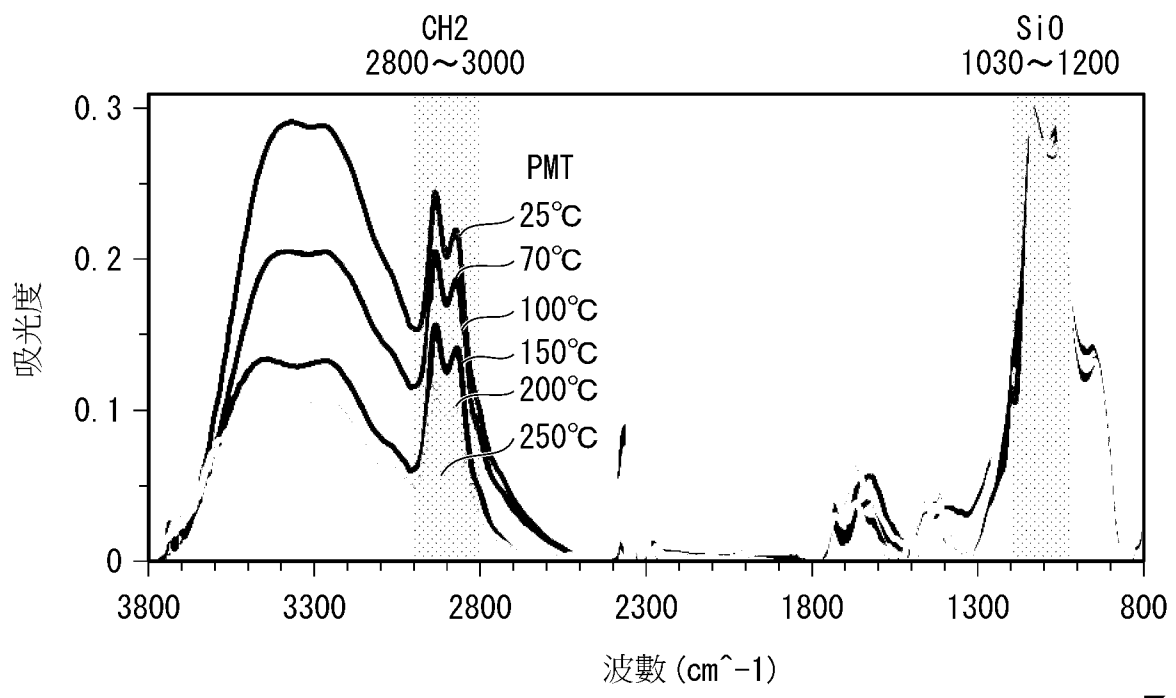
並且，以FT-IR測定前述有機矽化合物中之伸烷基與前述矽氧烷鍵之存在比率時，表示前述伸烷基之 $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 之吸光度其峰值A1相對於表示前述矽氧烷鍵之 $1030\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 之吸光度其峰值A2的比 $A1/A2$ 為 $0.10\sim 0.75$ 。

**【請求項2】** 如請求項1之表面處理鋼材，其中前述化學轉化處理被膜具有源自磷酸化合物之P，且以FT-IR測定前述化學轉化處理被膜中之前述磷酸化合物之磷酸基與前述有機矽化合物中之前述矽氧烷鍵之存在比率時，前述磷酸基之 $1200\text{cm}^{-1}$ 之吸光度A3相對於表示前述矽氧烷鍵之 $1030\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 之前述吸光度其前述峰值A2的比 $A3/A2$ 為 $0.43\sim 1.00$ 。

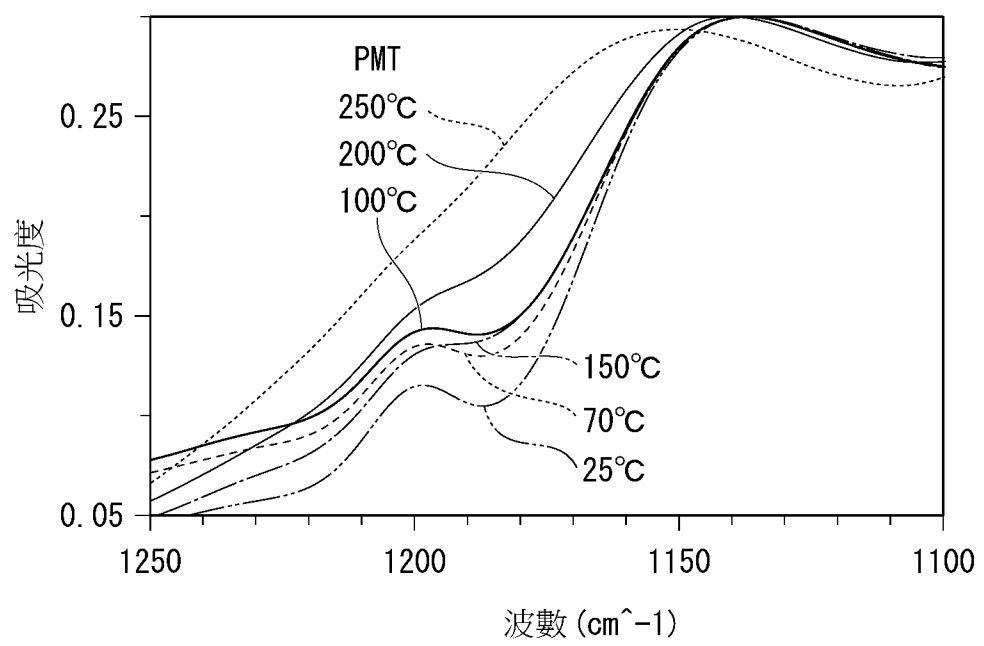
【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



【圖3】