

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00802857.5

C23C 22/22 (2006.01)

C23C 22/07 (2006.01)

C23C 22/08 (2006.01)

C23C 22/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年3月15日

[11] 授权公告号 CN 1245535C

[22] 申请日 2000.9.12 [21] 申请号 00802857.5

[30] 优先权

[32] 1999.9.17 [33] JP [31] 263458/99

[86] 国际申请 PCT/JP2000/006232 2000.9.12

[87] 国际公布 WO2001/021853 日 2001.3.29

[85] 进入国家阶段日期 2001.7.17

[71] 专利权人 杰富意钢铁株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 浜原京子 中小路尚匡 望月一雄

审查员 刘 琼

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 杨丽琴

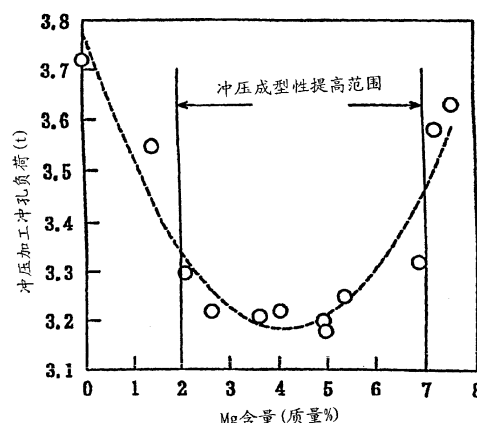
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 3 页

[54] 发明名称

表面处理钢板及其制造方法

[57] 摘要

本申请提供了一种表面处理钢板及其制造方法，即在镀锌钢板表面上，具有含 Mg 的磷酸锌系皮膜，再在该磷酸锌系皮膜的表面上，具有含正磷酸酯的皮膜。这种表面处理的钢板在汽车制造作业线的化学处理工序中皮膜也不脱落，无论无涂漆或电镀涂漆后都具有优良的耐孔蚀性、化学处理性及冲压成型性。



1. 一种表面处理镀锌系钢板, 其特征在于, 在镀锌系钢板的表面上具有含有 Mg 的磷酸锌系皮膜, 而且, 在该磷酸锌系皮膜的表面上, 还具有含有正磷酸酯的皮膜。

5 2. 权利要求 1 所记载的表面处理镀锌系钢板, 其特征在于, 上述磷酸锌系皮膜还含有 Ni 及 Mn。

3. 权利要求 2 所记载的表面处理镀锌系钢板, 其特征在于, 上述磷酸锌系皮膜含有 Mg 为 0.5~10.0 质量%、Ni 为 0.1~2.0 质量%、及 Mn 为 0.5~8.0 质量%, 而且 Mn 和 Ni 的含量满足下述 (1) 式:

10
$$[\text{Ni}] \times 7.6 - 10.9 < [\text{Mn}] < [\text{Ni}] \times 11.4 \text{ ----- (1)}$$

其中, [Mn] 为 Mn 质量%, [Ni] 为 Ni 质量%。

4. 权利要求 3 所记载的表面处理镀锌系钢板, 其特征在于, 上述磷酸锌系皮膜含有 Mg 为 2.0~7.0 质量%、Ni 为 0.1~1.4 质量%、及 Mn 为 0.5~5.0 质量%。

15 5. 权利要求 4 所记载的表面处理镀锌系钢板, 其特征在于, 在上述磷酸锌系皮膜中, 磷酸锌是长边未滿 2.5 μm 的粒状结晶。

6. 权利要求 1~5 任何一项所记载的表面处理镀锌系钢板, 其特征在于, 上述含有正磷酸酯的皮膜还含有 Mg。

20 7. 一种表面处理镀锌系钢板的制造方法, 其特征在于, 用含有 Mg 的磷酸锌系处理液对镀锌系钢板实施磷酸锌系处理后, 涂敷含有正磷酸酯的水溶液并干燥。

8. 权利要求 7 所记载的表面处理镀锌系钢板的制造方法, 其特征在于, 含有上述正磷酸酯的水溶液还含有 Mg。

25 9. 权利要求 8 所记载的表面处理镀锌系钢板的制造方法, 其特征在于, 在上述含有正磷酸酯的水溶液中, Mg 是 2~30g/l、而且正磷酸酯是 5~500g/l。

30 10. 权利要求 7~9 任何一项所记载的表面处理镀锌系钢板的制造方法, 其特征在于, 上述正磷酸酯是从由磷酸三芳基酯、己糖一磷酸、腺苷一磷酸、腺苷二磷酸、腺苷三磷酸、肌醇六磷酸、肌苷酸、肌苷二磷酸及肌苷三磷酸组成的组中选择的至少一种。

11. 权利要求 7~9 任何一项所记载的表面处理镀锌系钢板的制造方法, 其特征在于, 在上述磷酸锌系处理液或含正磷酸酯的水溶液中

含有的 Mg 的供给源是从由氢氧化镁、氧化镁、硝酸镁、硅酸镁、硼酸镁、磷酸氢镁及磷酸三镁组成的组中选择的至少一种。

5

表面处理钢板及其制造方法

技术领域

5 本发明是关于供给主要作为汽车车体用钢板的表面处理钢板、特别是无涂漆以及电镀涂漆后的耐孔蚀性、化学处理性和冲压成型性优良的表面处理钢板及其制造方法。

背景技术

10 实施镀锌系列的钢板、由于可以防止在长期腐蚀环境下使用时汽车车体的车体强度降低，因而被广泛使用，在我国（日本）主要使用的是镀锌合金的镀锌-镍合金钢板和镀锌-铁合金钢板。

这些镀锌系列合金、虽然通过将Ni或Fe与锌合金化能够赋予钢板高的耐腐蚀性，但是由于是镀合金而存在几个问题。

15 例如，镀锌-镍合金钢板是采用电镀法制造的，但是，因Ni价格高而使成本变高。另外，也存在着必须将Ni的含量控制在通常极狭窄的范围（例如 12 ± 1 质量%）内的难以制造的问题。

另一方面，镀锌-铁合金钢板采用电镀法和热浸镀法中的任一个方法都能够制造。

20 但是，在采用电镀法制造镀锌-铁合金钢板时，与镀锌镍合金钢板情况一样，伴随的困难是在将镀锌层中的铁含率控制在极狭窄的范围内的所谓的合金控制问题。此外，由于镀液中的 Fe^{2+} 离子容易氧化，镀层变得不稳定而造成制造困难。结果存在成本最终变高的问题。

25 一般来说，镀锌-铁合金钢板以采用热浸镀法制造较多。采用热浸镀法制造镀锌-铁合金钢板时，使熔融的锌在钢板表面覆着后，保持高温使钢板和锌合金化。但是，这种方法由于熔融锌镀液中的Al浓度和合金化工序的温度及时间的影响，使质量波动大、制造均匀的合金镀层需要高度的技术。结果，同样使成本变高。

如以上所述，镀锌系合金都是制造困难、还有成本高的问题。

30 另一方面，只镀锌的镀锌钢板采用低成本电镀法和热浸镀法都可以制造。但是，在汽车车体上使用很稀少。其理由是，只镀锌其耐腐蚀性不充分，特别是将镀锌钢板长时间暴露在腐蚀环境下的场合，由于腐蚀容易发生钢板的穿孔、在保证车体强度上出现问题。另外，

存在着点焊焊接时在电极上容易蓄积大量的锌，电极的寿命短和冲压加工性恶化的问题。

通常，在汽车车体的制造中，将钢板或镀层钢板在冲压加工后焊接、再依次进行化学处理、电镀涂漆、喷漆之后才作为汽车车体而使用。另外，对于汽车车体一般认为由于腐蚀最容易发生穿孔的部分是门的下部。其理由是，由于门的下部被进行弯曲加工，通过窗孔的间隙等侵入的水容易积存在其内部，有腐蚀进行的速度比其他车体部分更快的倾向。

在车体冲压加工后进行处理时，对于化学处理和电镀涂漆，虽然回绕直至门的内面侧都能够处置得到，但其后进行的喷漆中，涂料无法回绕。因此，由于不能期望用喷漆带来防蚀效果，所以电镀涂漆后的耐孔蚀性变得重要了。另外，对于其中腐蚀环境最严峻的门下部的弯曲部分（袋状结构部），虽然回绕化学处理液，但普遍不进行电镀涂漆，直接处在腐蚀环境下。因而，在没有电镀涂漆场合（无涂漆）和只进行电镀涂漆的场合两种场合下的性能中，耐孔蚀性变得重要了。

在这样的背景下，作为提高镀锌钢板的耐蚀性的方法、公开了在镀锌层上形成含Mg的皮膜的技术。例如在特开平1-312081号公报中，公开了在电镀锌镀层上形成含0.1质量%以上Mg的磷酸盐皮膜的表面处理金属材料。

但是，上述公报所述形成的仅仅含Mg的磷酸盐皮膜的表面处理金属材料，虽然在盐水喷雾试验中对发生锈有抑制效果，而在与汽车车体实际腐蚀结果十分一致的复合循环腐蚀试验中耐孔蚀性不充分。

另外，特开平3-107469号公报中，公开了电镀锌系镀层上形成含1~7%Mg的磷酸盐皮膜的材料。但是在这种场合下，由于磷酸盐皮膜中只含Mg，虽然在盐水喷雾试验中对生锈有抑制效果，而在复合循环腐蚀试验中耐孔蚀性不充分。

同时，特开平7-138764号公报中，公开了含锌金属镀层钢板，在该含锌金属镀层的表面上，形成含锌与磷的重量比（锌/磷）为2.504:1~3.166:1、而且含有0.06%~9.0重量%的从Fe、Co、Ni、Ca、Mg及Mn中所选1种以上的金属的磷酸锌复合皮膜。但是，这种镀层钢板，虽然对于汽车车体制造时的高速冲压成型性较好，但没有对耐蚀性进行

考虑，耐孔蚀性不充分。

另外，在特公昭 55-51437 号公报中，公开了将镀锌钢板用含磷酸氢镁和缩合磷酸盐或者硼化物的水溶液进行处理，再在 150-500℃ 下热处理方法。但是，采用这种方法，虽然盐水喷雾试验的耐蚀性有所改善，但在电镀涂漆后在湿润的腐蚀环境下由于涂料的密着性差耐蚀性恶化，耐孔蚀性不充分。

在特开平 4-246193 号公报中，公开了在镀锌钢板上附着 10-5000mg/m² 的镁的氧化物或镁的水合氧化物。但是，在这种方法中，与上述一样，虽然盐水喷雾试验的耐蚀性有所改善，而在电镀涂漆后对于湿润的腐蚀环境下由于涂料的密着性恶化涂漆后的耐蚀性恶化，耐孔蚀性不充分。

在特开昭 58-130282 号公报中，公开了在镀锌钢板上进行化学处理后接触含 10-10000ppm Mg 的水溶液的方法。但是，采用这种方法，因在镀锌层上进行化学处理，虽然涂漆的密着性提高了，但由于通常使用 Mg 盐（氯化物、硫酸盐、氧化物等），电镀涂漆后及无涂漆时的耐孔蚀性不充分。

在特开昭 59-130573 号公报中，公开了使镀锌钢板在硫酸盐处理后与含总量 5-9000ppm 铁离子和镁离子的 pH 值在 2 以上的水溶液接触的方法。但是，采用这种方法，因在镀锌层上进行磷酸盐处理，所以，虽然涂漆的密着性提高了，但由于处理液中含铁离子，电镀涂漆后及无涂漆时的耐孔蚀性不充分。

在特开昭 57-177378 号公报中，公开了在钢板上形成磷酸盐皮膜后、使含磷酸盐等氧化型抑制剂或镁盐等沉淀型抑制剂的水溶液附着其上，然后干燥的涂漆前处理方法。磷酸盐皮膜的主要成分是磷酸铁、磷酸锌、磷酸铁锌、磷酸钙等，另外，由于其后附着的水溶液是磷酸盐、镁盐的单纯水溶液，所以电镀涂漆后及无涂漆时的耐孔蚀性不充分。

在特公昭 59-29673 号公报中，公开了将含肌醇的磷酸酯和镁盐等和水溶性树脂的水溶液涂敷在镀锌或镀锌合金钢板上的方法。这种方法作为进行历来涂底漆予加工的磷酸锌化学处理皮膜的代用，以提高不涂漆用或直至涂漆的储藏期间耐腐蚀性作为目的。另一方面，以使涂漆前在用于进行化学处理中脱脂工序中皮膜容易脱落，形成均匀

的磷酸锌结晶作为目的。按照该发明，由于在汽车制造工序的化学处理工序中皮膜脱落，所在其后的电镀涂漆工序中电镀涂漆没有进行着的部分的耐蚀性没有任何改善，实际车体的耐孔蚀性不充分。加之，镀锌的问题点的冲压成型性几乎没有得到改善。另外，涂漆后的耐腐

5 蚀性也不能达到与历来磷酸铅处理膜相同水平以上的情況。

本发明的目的是提供一种在汽车制造生产线的化学处理工序中，不发生所述皮膜的脱落、无论是无涂漆或电镀涂漆后都具有优良的耐孔蚀性、化学处理性以及冲压成型性、作为汽车车体用的防锈钢板是有用的表面处理钢板及其制造方法。

10 发明的公开

本发明者们锐意研究了解决现有技术问题点的办法，以致发明了

在镀锌系钢板的表面上具有含有 Mg 的磷酸锌系皮膜、同时而且在该磷酸锌系皮膜的表面上具有含有正磷酸酯皮膜的表面处理钢板。

还有，该表面处理钢板因其磷酸锌系皮膜还含 Ni 和 Mn 时，电镀涂漆后的耐孔蚀性更进一步提高，所以较佳。这种场合、该磷酸锌系皮膜含 Mg 为 0.5~10.0 质量%、Ni 为 0.1~2.0 质量%以及 Mn 为 0.5~8.0 质量%，而且由于 Mn 和 Ni 的含量满足下述 (1) 式，电镀涂漆后的耐孔蚀性能飞跃提高，因而更佳。

$$[\text{Ni}] \times 7.6 - 10.9 \quad [\text{Mn}] \quad [\text{Ni}] \times 11.4 \quad \text{-----} (1)$$

20 其中，[Mn] 为 Mn 质量%，[Ni] 为 Ni 质量%。

此处，在上述构成条件之内、特别是要将磷酸锌系皮膜中的 Mg、Ni 及 Mn 的含量再限定在特定的狭窄范围内时，即，上述磷酸锌系皮膜含 Mg 2.0~7.0 质量%，Ni 0.1~1.4 质量%及 Mn 0.5~5.0 质量%，而且 Mn 和 Ni 的含量满足上述 (1) 式时，耐孔蚀性和冲压成型性两者都提高，因而更佳。这种表面处理钢板的场合，在上述磷酸锌系皮膜中，磷酸锌成为长边未

25 满 2.5 μm 的粒状结晶时，特别是冲压成型性得到更进一步的提高，因而特佳。

还有，上述全部表面处理钢板，其含正磷酸酯的皮膜再含 Mg 时，耐孔蚀性更进一步提高，因而更佳。

30 此外，本申请还提供了一种表面处理钢板的制造方法。用含 Mg 的磷酸锌系处理液对镀锌系钢板进行磷酸锌系处理后、涂敷含正磷酸酯的水溶液，再进行干燥。

在这种制造方法中,含前述正磷酸酯的水溶液再含 Mg 为佳。此时、在含该正磷酸酯的水溶液中以含 Mg 为 2~30g/l、而且含正磷酸酯为 5~500g/l 为更佳。

另外,对于上述各制造方法,前述正磷酸酯是从由磷酸三芳基酯、己糖一磷酸、腺苷一磷酸、腺苷二磷酸、腺苷三磷酸、肌醇六磷酸、肌苷酸、肌苷二磷酸及肌苷三磷酸组成的群中选择至少一种为佳。

同时,在上述任何一种制造方法中,在前述磷酸锌系处理液或含正磷酸酯的水溶液中含有的 Mg 的供给源是从氢氧化镁、氧化镁、硝酸镁、硅酸镁、硼酸镁、磷酸氢镁及磷酸三镁组成的组中选择至少一种为佳。

附图的简单说明

图 1 是对磷酸锌系皮膜中的 Mg 含量不同的各种钢板进行冲压加工试验时,冲孔负荷相对于磷酸锌系皮膜中的 Mg 含量关系所绘的图。

图 2 (a) ~ (d) 是在扫描电子显微镜 (SEM) 下分别观察磷酸锌系皮膜中 Mg、Ni 及 Mn 的含量不同的 4 种镀锌系钢板的磷酸锌系皮膜表面时的图像。

图 3 是为说明在本发明镀锌系钢板上形成的磷酸锌系皮膜中的 Mn 和 Ni 的含量的较佳范围和更佳的范围的图。

图 4 是为说明在本发明镀锌系钢板上形成的粒状的磷酸锌结晶的图。

实施发明的最好方式

作为本发明表面处理钢板的原材料用镀锌或镀锌系合金钢板。其中,镀纯锌因成本低、有通用性而被推荐。

可以采用公知的电镀法、或者热浸镀法形成构成镀锌系钢板的镀锌系皮膜。镀层的附着量没有特别的限定。但是,若考虑耐孔蚀性、冲压成型性和焊接性,则通常每面附着量以 20~60g/m² 的范围为佳。附着多量的锌是不经济的。

在本发明中,在镀锌系皮膜上形成含 Mg 的磷酸锌系皮膜,作为上层形成含正磷酸酯的皮膜。由于做成这样的结构,可以发现,在汽车制造生产线的化学处理工序(特别在酸性的处理液是磷酸盐的化学处理工序)中磷酸锌系皮膜也不脱落,无论是无涂漆或者电镀涂漆后,都能得到耐孔蚀性、化学处理性及冲压成型性优良的钢板。

本发明人发现、当初，只要最初用含Mg的磷酸锌系皮膜覆盖镀锌系钢板，无论无涂漆或者电镀涂漆后都能够得到充分的耐孔蚀性。还有，作为提高无涂漆部的耐孔蚀性的理由可以认为，是由于Mg的氧化物是钝化状态、在腐蚀环境有延迟锌的溶解的作用的缘故。

5 另外，冲压成型性提高的理由是由于磷酸锌系皮膜减少金属面间（镀锌系表面与模具表面间）的阻力的同时，皮膜保持冲压油并作为金属面间的缓冲体，有将因摩擦引起的镀锌皮膜的损伤防止在最小限度的作用的缘故。特别是、由于在磷酸锌系皮膜中含Mg，将得到更优良的冲压成型性。

10 此外，由于在磷酸锌系皮膜的表面上形成了含正磷酸酯的皮膜，使磷酸锌系皮膜中的Mg在汽车制造生产线的化学处理工序中也不脱落，因此耐孔蚀性得到提高。

在汽车制造生产线的化学处理工序中，由于脱脂处理时在碱性液中暴露、磷酸盐化学处理时在酸性液中暴露，因而要求在镀锌系钢板上形成耐碱性和耐酸性都好的皮膜。关于这一点，在镀锌系钢板上只形成含Mg的磷酸锌系皮膜时，含Mg的磷酸锌系皮膜最终脱落，在无涂漆或电镀涂漆后，不能得到充分的耐孔蚀性。

15 但是，在本发明中，象上述那样的结构，在上述磷酸锌系皮膜的表面上，由于形成了含正磷酸酯的皮膜，能够防止上述磷酸锌系皮膜的脱落。另外，上述含正磷酸酯的皮膜在汽车制造生产线进行化学处理工序时也不脱落，在镀锌系钢板表面上维持密着的状态。结果，使具备上述诸性能的表面处理钢板的制造成为可能。

20 还有，虽然，由于形成含有正磷酸酯的皮膜，含Mg的磷酸锌系皮膜在化学处理工序中不脱落的理由不能确定，但是可以认为，这是因为由于正磷酸酯彼此间的交联反应、正磷酸酯与下层含Mg的磷酸锌系皮膜的交联反应、和进而正磷酸酯的金属离子的螯合化作用，磷酸锌系皮膜中的Mg、Ni、Mn、Zn等的2价金属离子的溶出被抑制等的缘故。此外，可以推测，这是因为由于正磷酸酯与基底有优良的密着性，所以形成了耐碱性及耐酸性优良的皮膜的缘故。

30 另外，作为本申请优选的实施方式，在上述磷酸锌系皮膜中，除了Mg之外，还含Ni及Mn为佳。由此，电镀涂漆后的耐孔蚀性提高。这种场合，如果Mg为0.5~10.0质量%、Ni为0.1~2.0质量%及Mn

为 0.5~8.0 质量%，而且，含 Mg、Ni、Mn 的成分满足 $[Ni] \times 7.6 - 10.9$ $[Mn]$ $[Ni] \times 11.4$ 的关系式，电镀涂漆后的耐孔蚀性将格外提高。

此外、在上述条件之内、在该磷酸锌系皮膜中，当限定在更狭窄的范围内，即 Mg 为 2.0~7.0 质量%、Ni 为 0.1~1.4 质量%、及 Mn 为 0.5~5.0 质量% 时，不仅耐孔蚀性、而且冲压成型性也能够得到提高。

以下说明将磷酸锌系皮膜中的成分组成限定在上述适宜的范围内

10 在汽车车体的制造工序中，一般是将在冲压成型后用焊接等组合起来的车身进行化学处理、再电镀涂漆、喷漆，但是在容易腐蚀产生孔穴之处（例如门的内面侧），只能进行到电镀涂漆而不喷漆。因而，对于不喷漆仅仅实施电镀涂漆的场合耐孔蚀性变得重要了。

15 将顺次进行化学处理和上述各涂漆的镀锌系钢板在腐蚀环境下暴露时，腐蚀环境中的水分在化学处理皮膜上变成冷凝水（变成象具有吸附水或者结合水那样的现象），容易发生涂膜膨胀。其结果，有腐蚀进行变快的倾向。

为此，在汽车用镀锌系钢板中，采用在其化学处理（磷酸锌）皮膜中含 Ni 和 Mn 来防止该冷凝水、一般能改善电镀涂漆后的耐腐蚀性。

20 另外，也已经知道，在磷酸锌皮膜中含 Mg 时，可以提高耐腐蚀性。

本发明者考虑并锐意研究了如果在磷酸锌皮膜中能含 Mg、Ni 和 Mn，由于 Mg 的提高耐腐蚀性效果和 Ni 及 Mn 的防止涂膜膨胀的效果的两者的协同效果，使电镀涂漆后的耐腐蚀性、特别是耐孔蚀性能够提高。

25 结果，当磷酸锌皮膜中含有规定量以上的 Mg 时，上述皮膜中就不能含适当量的 Ni 和 Mn。另一方面，相反地，当磷酸锌皮膜中含规定量以上的 Ni 和 Mn 时，上述皮膜中就不能含适当量的 Mg。据此总之，显然在磷酸锌皮膜中含 Mg 和 Ni、Mn 双方都适宜的量在现状下是困难的。

30 因此，本发明人为在磷酸锌系皮膜中含适宜的 Mg、Ni 和 Mn 进行进一步研究。其结果成功地得到了如果 Mg 的范围为 0.5~10.0 质量%、能够在谋求耐腐蚀性提高的同时、发挥防止涂膜膨胀效果的 Ni 和 Mn 的含量。加之，由于谋求 Ni 和 Mn 含量的适宜化，显现出特别是电

镀涂漆后的耐孔蚀性的提高。

即在本发明中,在该磷酸锌系皮膜中、Mg量为0.5~10.0质量%、Ni量为0.1~2.0质量%,及Mn量为0.5~8.0质量%,而且,Mn和Ni的含量满足 $[Ni] \times 7.6 - 10.9 \leq [Mn] \leq [Ni] \times 11.4$ 范围内为佳。也就是Mg量为0.5~10.0质量%的同时,Mn和Ni的含量取如图3斜线所示范围内为佳。

即,之所以磷酸锌系皮膜中的Mg的适宜含量取0.5~10.0质量%,是因为要耐孔蚀性得到充分提高,而且Ni及Mn防止涂膜膨胀的效果也能够发挥。

另外,本申请磷酸锌系皮膜含Ni量为0.1~2.0质量%及Mn量为0.5~8.0质量%,而且,两者的含量满足 $[Ni] \times 7.6 - 10.9 \leq [Mn] \leq [Ni] \times 11.4$ 关系式为佳。即,之所以将Ni和Mn的含量最好取图3所示适当范围,是因为在磷酸锌系皮膜中使Mg含上述适当含量范围的下限值为0.5质量%以上变得极容易,而且耐孔蚀性得到充分地提高。

再者,是因为Mn质量%为 $\{[Ni] \times 7.6 - 10.9\}$ 以上、而且为 $\{[Ni] \times 11.4\}$ 以下时,在磷酸锌系皮膜中使Mg含0.5质量%以上变得极容易,而且耐孔蚀性得到充分地提高。

另外,在本发明中,为使耐孔蚀性提高而且冲压加工性也提高,在该磷酸锌系皮膜中,Mg限定为2.0~7.0质量%的同时、Ni含量为0.1~1.4质量%,Mn含量为0.5~5.0质量%,而且,Mn和Ni的含量限定在满足 $[Ni] \times 7.6 - 10.9 \leq [Mn] \leq [Ni] \times 11.4$ 范围内为佳。即,Mg的含量限定为2.0~7.0质量%的同时,Ni和Mn的含量限定在图3的斜线范围和横线范围两者重合的范围内为佳。

之所以取磷酸锌系皮膜中Mg的更好含量2.0~7.0质量%的范围,是因为磷酸锌易呈粒状结晶,能够使其长边细到不足 $2.5 \mu\text{m}$,则使冲压成型性得到飞跃的提高。虽然其理由不能确定,但是可以认为是由于磷酸锌结晶是粒状而且细小时,对于冲压加工时与模具接触滑动摩擦阻力小的缘故。

还有,上述Mg含量不足2.0质量%时,磷酸锌结晶变成鳞片状(参照图2的(a)、(b))而且其结晶尺寸(长边)变为 $2.5 \mu\text{m}$ 以上,冲压加工性的提高效果不显著。另外,上述Mg含量超过7.0质量%,磷酸

锌结晶本身变脆，冲压加工性提高的效果不显著。

5 本发明者试作了磷酸锌系皮膜中各种不同 Mg 含量的镀锌钢板，并评价了冲压成型性。即，对于这些镀锌钢板，冲裁成直径 100mm 的坯料、在冲孔直径 ϕ 50mm，胎具直径 ϕ 52mm，防皱装置压力 1 吨 (9806N) 及冲孔速度 120mm/min 的条件下进行冲压加工试验。结果如图 1 所示。纵轴是冲压加工时的冲孔负荷 (t)，横轴是磷酸锌系皮膜中的 Mg 含量 (质量%)，该图意味着，上述冲孔负荷越小，冲压加工性越好。

图 2 示出的是磷酸锌系皮膜中 Mg 的含量不同的 4 种镀锌系钢板的磷酸锌系皮膜表面的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。图 2 的 (a) 是：
10 Mg 的含量为 0 质量%，Ni 的含量为 1.3 质量%，Mn 的含量为 1.9 质量%。图 2 的 (b) 是：Mg 的含量为 1.1 质量%，Ni 的含量为 1.3 质量%，Mn 的含量为 1.6 质量%。图 2 的 (c) 是：Mg 的含量为 2.1 质量%，Ni 的含量为 0.7 质量%，Mn 的含量为 1.3 质量%。图 2 的 (d) 是：Mg 的含量为 4.0 质量%，Ni 的含量为 0.3 质量%，Mn 的含量为 1.0 质量%。
15 %。

由图 1 及图 2 可知，如果将上述 Mg 含量限定在 2.0~7.0 质量% 范围内，磷酸锌结晶的尺寸 (长边) 就不足 $2.5\mu\text{m}$ (参照图 2 的 (c)、(d))，冲压加工性格外提高。

20 还有，这里所谓粒状意味着在扫描电子显微镜图像中观察的 1 个结晶象图 4 那样表示时，短边 c/长边 a 的比超过 0.2。

据此，在有必要再提高冲压加工性的场合，将 Mg 含量取 2.0~7.0 质量% 的范围为佳。

25 这场合下，若磷酸锌系皮膜中的 Ni 含量不足 0.1 质量%、或者 Mn 的含量不足 0.5 质量% 时，在腐蚀环境下的涂膜膨胀也变大，出于与耐孔蚀性兼容考虑不好。另一方面，若 Ni 含量超过 1.4 质量%，或者 Mn 含量超过 5.0 质量% 时，由于磷酸锌皮膜中 Mg 难以成为含 2.0 质量% 以上，所以磷酸锌结晶不变细，长边多是 $2.5\mu\text{m}$ 以上的鳞片状，因而难以得到冲压加工性再提高的效果。

30 在本申请发明中，磷酸锌系皮膜的附着量是 $0.5\sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ 的范围为佳。如果上述附着量为 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 以上，可以充分地获得电镀涂漆后的耐孔蚀性和冲压成型性的提高效果。另外，与上层形成的含 Mg 和正磷酸酯的皮膜的密着性也充分，在汽车用化学处理工序中，含 Mg 和正磷

酸酯的皮膜也不溶解。另一方面,若上述附着量是 $3.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下时,在皮膜形成中不需要长时间,不仅减少了成本,而且表面摩擦阻力变小,冲压成型性提高。还有,若从电镀涂漆后的耐孔蚀性和冲压成型性这点出发,磷酸锌系皮膜的附着量取 $0.5\sim 2.0\text{g}/\text{m}^2$ 的范围更佳。

- 5 另外,由于上述含正磷酸酯的皮膜中含Mg,能够谋求耐孔蚀性的更加提高。这场合,以Mg换算Mg是 $0.01\sim 0.50\text{g}/\text{m}^2$,全皮膜的附着量是 $0.1\sim 2.0\text{g}/\text{m}^2$ 为佳。再有,在上述含正磷酸酯的皮膜不含Mg的场合,该皮膜每面的附着量以 $0.01\sim 2.0\text{g}/\text{m}^2$ 为佳。

- 10 含有含Mg的正磷酸酯皮膜的上述附着量的限定理由是若以Mg换算为 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 以上,即使无涂漆时也能充分获得的耐孔蚀性。另一方面,即使用Mg换算比 $0.50\text{g}/\text{m}^2$ 多,也只会由于使用必要量以上的Mg导致成本增加,在该值以上无涂漆时的耐孔蚀性不能得到期待的提高效果。另外,假如全皮膜的附着量是 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上,则由于正磷酸酯的架桥充分发生,在汽车制造生产线的化学处理工序中Mg的脱落不
15 发生。另一方面,即使超过 $2.0\text{g}/\text{m}^2$,由于架桥防止Mg脱落的效果也不能期待在其以上,而且成本变高。

- 另外,含有不含Mg的正磷酸酯的皮膜的上述附着量限定的理由,是由于在皮膜中没有金属离子(Mg),仅仅只要很好地与下层的磷酸
20 锌系皮膜中的金属(Mg、Ni、Mn、Zn)离子结合(整合)就行了,即使少的附着量也能够抑止磷酸锌系皮膜中的金属离子的溶出,为充分发挥该性能取 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 以上是充分的。另外,上限限定的理由是与含Mg的场合相同、由于成本变高的缘故。

以下,对本发明表面处理钢板的制造方法进行说明。

- 25 首先,在钢板表面上形成镀锌皮膜。镀锌系皮膜采用公知的电镀法或热浸镀法任何一种都行。还有,采用各镀层法形成的镀锌系皮膜,由于在其皮膜中一般混入有Sn、Ni、Fe、Al等不可避免的杂质,所以在该发明中,也以不可避免地混入这些不纯物的镀锌皮膜作为对象。这场合,镀锌系皮膜中的上述不可避免的不纯物的各含量在1质量%以下为佳。

- 30 形成上述镀锌系皮膜后,用含Mg的磷酸锌系处理液进行磷酸锌系处理,在镀锌皮膜上形成了磷酸锌系皮膜。磷酸锌系皮膜的形成可举出,例如在表1所示的磷酸锌系处理条件下,将镀锌钢板在处理液中

浸渍的方法，或者在该钢板上喷射处理液的方法。无论那一种磷酸锌系处理方法，都在处理前进行表面调整为佳。

而且，形成上述磷酸锌系皮膜后，在该皮膜上再形成含正磷酸酯的皮膜。含正磷酸酯皮膜的形成是采用将含正磷酸酯的水溶液涂敷并干燥进行的。据此，形成与下层含Mg的磷酸锌系皮膜的交联和正磷酸酯相互间的交联。本发明中用的正磷酸酯是从由磷酸三苯酯或磷酸三甲苯酯等的磷酸三芳基酯、己糖一磷酸、腺苷一磷酸、腺苷二磷酸、腺苷三磷酸、肌醇六磷酸、肌苷酸、肌苷二磷酸及肌苷三磷酸组成的组中选择至少一种为佳。特别是，在使用肌醇六磷酸的场合，由于1个分子中的正磷酸离子的比率高、形成的皮膜的交联性非常好，所以在化学处理工序中极少脱落，无涂漆部分的耐孔蚀性格外提高。

上述正磷酸酯做成水溶液、采用浸渍、喷射、辊式涂敷、棒式涂敷等一般的方法涂敷。涂敷后的干燥在钢板温度加热到50~250℃的条件下进行为佳。再有，该干燥作业，在涂敷水溶液后升温到规定温度进行干燥也行，预先将钢板加热升温到规定温度后，进行涂敷水溶液也行。

再有，在含上述正磷酸酯皮膜中含Mg的场合下，在正磷酸酯的水溶液中再含Mg为佳。该场合，水溶液中Mg量以Mg换算是2~30g/l为佳，正磷酸酯的量是5~500g/l为佳。水溶液中的Mg量若以Mg换算是2g/l以上，Mg的附着量增加，得到充分的耐孔蚀性。另一方面，Mg量以Mg换算超过30g/l时，Mg的附着量过多，在水溶液中产生沉淀等，是不经济的。另外，正磷酸酯的量是5g/l以上时，由于得到充分的皮膜的交联，所以在汽车制造生产线的化学处理工序中皮膜不脱落，耐碱性和耐酸性优良。另一方面，之所以正磷酸酯的量取500g/l以下，是因为即使取比该值多，也难以得到与其相对应的皮膜交联效果，而成本却变高的缘故。

在本发明中，在前述磷酸锌系处理液或含正磷酸酯的水溶液中的Mg的供给源是从氢氧化镁、氧化镁、硝酸镁、硅酸镁、硼酸镁、磷酸氢镁及磷酸三镁组成的组中选择至少一种为佳。

还有，上述内容只不过示出了本发明实施形式的一例，在权利要求范围内可以加入各种变更。

实施例

以下说明本发明的实施例。

在冷轧钢板上，以表 2 所示的镀层法及附着量形成镀锌或镀锌合金的皮膜，在该皮膜的表面上进行通常的表面调整处理后，用表 1 所示的含各种浓度 Mg、Ni、Mn 的磷酸锌系处理液形成磷酸锌系皮膜。然后，将正磷酸酯的水溶液或按必要将 Mg 添加到该溶液中得到的溶液，用表 3 的涂敷方法涂敷在该磷酸锌系皮膜的表面上，用电炉加热使钢板的最高到达温度为 150℃ 使之干燥，形成含正磷酸酯的皮膜。还有，关于含正磷酸酯皮膜的形成条件等汇总示于表 3。

各自得到的表面处理钢板，进行以下所示各种试验，评价诸特征。

10 ·耐孔蚀性（无涂漆耐腐蚀性）

各表面处理钢板，以汽车车体制造工序为标准，进行通常的碱脱脂、然后进行表面调整后、在磷酸盐处理液 SD2500（日本涂料（株）制）浸渍 2 分钟。在该化学处理后，将试料在空气中加热 165℃ × 25 分钟，1 日 1 次进行下述所示循环，调查反复进行 10 日后的红锈发生面积率。对于调查结果，红锈发生面积率未滿 10% 评价为 [○]、红锈发生面积率 10% 以上未滿 50% 评价为 [○]、红锈发生面积率 50% 以上未滿 100% 评价为 [△]、及红锈发生面积率 100% 评价为 [×]。

盐水喷雾（35℃，6h）→干燥（50℃，3h）→湿润（50℃，14h）→放置（35℃，1h）

20 ·耐孔蚀性（电镀涂漆后耐腐蚀性）

各表面处理钢板，以汽车车体制造工序为标准，进行通常的碱脱脂、然后进行表面调整后、在磷酸盐处理液 SD2500（日本涂料（株）制）浸渍 2 分钟。在该化学处理后，用日本涂料（株）制的 V-20 电镀涂料（浴温：28~30℃）以电镀电压 250V 进行电镀涂漆，然后在 165℃ 下烘烤 20 分钟形成电镀涂膜（膜厚：10 μm）。电镀涂漆后的试料用刀横切后，一日一次进行下述所示复合循环腐蚀试验，反复进行 100 日，根据测定最大腐蚀深度，评价电镀涂漆后的耐孔蚀性。

盐水喷雾（35℃，6h）→干燥（50℃，3h）→湿润（50℃，14h）→放置（35℃，1h）

30 ·化学处理工序中 Mg 的固定率

用荧光 X 射线测定上述化学处理前后的 Mg 量，化学处理后的 Mg 量相对于化学处理前的 Mg 的比例（%）作为 Mg 的固定率。Mg 固定率

80%以上的场合评价为[○]、50%以上未滿80%的场合评价为[△]、未滿50%的场合评价为[×]。

· 冲压成型性

5 将上述各表面处理钢板冲裁成直径100mm的坯料、以冲孔直径
 ϕ 50mm, 胎具直径 ϕ 52mm, 防皱装置压力1吨(9806N)、冲孔速度
 120mm/min进行圆筒冲压加工, 目视判定加工面(圆筒侧面)的损伤
 程度。皮膜面的损伤面积为未滿5%的场合评价为[○]、皮膜的损伤面
 积为5%以上未滿30%的场合评价为[△]、皮膜的损伤面积为30%以
 10 上的场合评价为[×]。还有, 冲孔负荷越小意味着冲压成型性越是良
 好, 在本发明中, 使冲孔负荷为3.4t(33342N)以下的场合冲压成型性
 特别优良。

由如表3的评价结果可知, 本发明的表面处理钢板, 与比较材相
 比, 化学处理工序中的皮膜的脱落少、无论是无涂漆或者是电镀涂漆
 后的任何一种耐孔蚀性都优良。加之, 显然, 化学处理性(化学处理
 15 前后的Mg的固定率)及冲压成型性也是良好的。

表1 磷酸锌系处理液的条件

PO_4^{3-}	5 ~ 30g/L
Zn^{2+}	0.5 ~ 3.0 g/L
Ni^{2+}	0.1 ~ 10.0 g/L
Mn^{2+}	0.3 ~ 10.0 g/L
Mg^{2+}	3 ~ 50 g/L
NO_3^-	1 ~ 150 g/L
全氟	0.1 ~ 0.8g/L
处理温度	40 ~ 60℃

表 2

	镀锌系皮膜		磷酸锌系皮膜							
	制造 法	附着量 (g/m ²)	附着量 (g/m ²)	Ni (质量%)	(Ni × 7.6)- 10.9	Mn (质量%)	Ni × 11.4	Mg (质量%)	磷酸锌结晶	
									形状	尺寸 (μm)
实施例 1	a	23	1.5	0.8	-4.82	3.2	9.12	3.5	粒状	1.3
实施例 2	a	30	2.0	1.2	-1.78	3.6	13.68	3.8	粒状	1.3
实施例 3	b	45	1.8	1.9	3.54	7.9	21.66	0.6	鳞片状	2.8
实施例 4	b	58	2.2	0.6	-6.34	6.8	6.84	2.7	粒状	2.2
实施例 5	a	30	0.5	0.7	-5.58	3.1	7.98	9.5	粒状	1.1
实施例 6	b	45	2.9	1.0	-3.30	4.5	11.40	4.6	粒状	1.2
实施例 7	a	23	0.7	0.6	-6.34	4.0	6.84	0.6	鳞片状	2.9
实施例 8	b	45	2.8	1.8	2.78	5.0	20.52	5.5	粒状	1.2
实施例 9	a	30	1.0	1.5	0.5	3.5	17.10	3.8	粒状	1.3
实施例 10	b	58	1.2	2.0	4.30	5.0	22.80	2.7	粒状	2.2
实施例 11	a	30	1.5	0.05	-10.52	8.5	0.57	3.8	粒状	1.3
实施例 12	b	58	2.2	1.0	-3.30	1.0	11.40	5.5	粒状	1.2
实施例 13	a	30	2.0	0	-10.90	8.2	0	0.2	鳞片状	3.1
实施例 14	a	30	1.0	0.3	-8.62	1.0	3.42	2.0	粒状	2.4
实施例 15	a	23	1.5	0.8	-4.82	3.2	9.14	3.5	粒状	1.3
实施例 16	a	30	2.0	1.2	-1.78	3.6	13.68	3.8	粒状	1.3
实施例 17	b	45	1.8	1.9	3.54	7.9	21.66	0.6	鳞片状	2.8
实施例 18	b	58	2.2	0.12	-9.99	1.2	6.84	2.7	粒状	2.2
实施例 19	a	30	0.5	0.7	-5.58	3.1	7.98	9.5	粒状	1.1
实施例 20	b	45	2.9	1.0	-3.30	4.5	11.40	4.6	粒状	1.2
实施例 21	a	23	0.7	0.12	-9.99	0.6	6.84	0.6	鳞片状	2.9
实施例 22	b	45	2.8	1.8	2.78	5.0	20.52	5.5	粒状	1.2
实施例 23	a	30	1.0	1.5	0.50	3.5	17.10	3.8	粒状	1.3
实施例 24	b	58	1.2	2.0	4.30	5.0	22.80	2.7	粒状	2.2
实施例 25	a	30	1.5	0.4	-7.86	8.5	4.56	3.8	粒状	1.3
实施例 26	b	58	2.2	1.0	-3.30	1.0	11.40	5.5	粒状	1.2

表2 (续)

实施例27	a	30	2.0	0	-10.90	8.2	0	0.2	鳞片状	3.1
实施例28	a	30	1.0	0.3	-8.62	1.0	3.42	2.0	粒状	2.4
实施例29	a	35	1.0	0	-10.90	0	0	4.8	粒状	1.2
比较例1	b	45	1.5	0.8	-4.82	3.2	9.12	0	鳞片状	2.9
比较例2	b	45	1.8	1.7	2.02	1.9	19.38	0	鳞片状	3.8
比较例3	c	45	无							
比较例4	a	30	无							
比较例5	b	58	无							
比较例6	a	30	无							
比较例7	b	58	2.2	0.6	-6.34	6.8	6.84	2.7	粒状	2.2
比较例8	b	45	1.5	0.8	-4.82	3.2	9.12	0	鳞片状	2.9
比较例9	b	45	1.8	1.7	2.02	1.9	19.38	0	鳞片状	3.8
比较例10	a	30	1.0	1.5	0.50	3.5	17.10	2.0	粒状	2.3

*制造法 a: 电镀锌法、 b: 热浸镀锌法、 c: 合金化热浸镀锌法 (锌: 铁 = 90: 10 Wt %)

表 3

	含正磷酸酯的皮膜							性能评价						
	皮膜形成条件					皮膜附着量		耐孔蚀性		Mg	冲压成型性			
	Mg			正磷酸酯	涂敷方法	Mg 换算 (g/m ²)	全皮膜量 (g/m ²)	电镀涂漆后 (mm)	无涂漆	固 定 率	损 伤 程 度	加 工 负 荷(N)		
	供给源 *1	浓度 (g/l)	种类 *2	浓度 (g/l)										
实	1	-	-	1	0.2	棒式涂敷	-	0.005	0.12	△	△	o	32165	
	2	-	-	2	50	滚筒涂敷	-	0.21	0.10	o	o	o	31185	
	3	-	-	2	50	滚筒涂敷 ²	-	0.21	0.15	o	o	o	34127	
	4	-	-	2	100	喷涂 ⁴	-	0.51	0.18	o	o	o	32460	
	5	-	-	2	10	浸渍 ⁵	-	0.15	0.05	o	o	o	31571	
	6	-	-	2	0.2	喷涂	-	0.02	0.10	o	o	o	30890	
	7	-	-	1	1	喷涂	-	0.12	0.18	o	o	o	33538	
	8	-	-	2	5	喷涂	-	0.11	0.06	o	o		30989	
	9	-	-	2+5	5	滚筒涂敷	-	0.05	0.05	o	o	o	31871	
	10	-	-	1+3	5	滚筒涂敷	-	0.08	0.10	o	o	o	32165	
	11	-	-	1	2	棒式涂敷	-	0.28	0.40	△	o	o	31185	
	12	-	-	2	2	棒式涂敷	-	0.31	0.42	o	o	o	31871	
	13	-	-	3	200	棒式涂敷	-	2.00	0.40	△	o	o	34421	
	14	-	-	4	80	棒式涂敷	-	1.50	0.31	o	o	o	32656	
施	15	A	1	1	2	棒式涂敷	0.01	0.01	0.12	△	△	△	31577	
	16	B	15	2	400	棒式涂敷	0.17	1.20	0.10	o	o	o	31381	
	17	C	8	3	50	棒式涂敷	0.11	0.15	0.15	o	o	△	34519	
	18	D	3	4	30	棒式涂敷	0.06	0.20	0.18	o	o	o	31185	
	19	E	28	5	100	滚筒涂敷	0.40	0.55	0.05	o	o	o	32460	
	20	D	18	2	30	滚筒涂敷	0.22	0.31	0.10	o	o	o	32166	
	例	21	B+D	B: 5, D: 5	1	50	滚筒涂敷	0.10	0.10	0.18	o	o	△	34323
		22	B+C	B: 3, C: 2	2	40	滚筒涂敷	0.03	0.15	0.06	o	o	o	30891
		23	B	10	2+5	20+20	棒式涂敷	0.40	0.80	0.05	o	o	o	30597
		24	C	15	1+3	30+5	棒式涂敷	0.30	0.20	0.10	o	o	o	31872

表3 (续)

	25	D	3	4	100	棒式涂敷	0.06	0.42	0.40	o	o	o	31185
	26	D	7	2	80	喷涂	0.20	1.00	0.40	o	o	o	30891
	27	A	12	5	30	喷涂	0.33	0.60	0.44	o	o	Δ	35500
	28	A	23	1	150	喷涂	0.38	1.20	0.31	o	o	o	33343
	29	C	10	2	50	喷涂	0.38	0.31	0.40	o	o	o	32166
比 较 例	1	-	-	5	50	棒式涂敷	-	0.48	0.55	×	-	Δ	35108
	2	-	-	2	0.5	棒式涂敷	-	0.01	0.53	×	-	Δ	34617
	3	无							0.58	×	-	×	35009
	4	无							0.58	×	-	o	36873
	5	-	-	1	2	滚筒涂敷	-	0.02	0.52	Δ	-	×	36088
	6	-	-	2	10	滚筒涂敷	-	0.28	0.52	×	-	o	36873
	7	-	-	无					0.52	Δ	×	Δ	34519
	8	C	28	5	100	棒式涂敷	0.48	0.13	0.55	o	×	Δ	34617
	9	D	5	2	10	棒式涂敷	0.02	0.02	0.53	Δ	×	Δ	36088
	10	无							0.12	×	×	o	32361

*1 Mg 供给源 A 氧化镁 B 氢氧化镁 C 硅酸镁 D 磷酸氢镁 E 硝酸镁

5 *2 正磷酸酯 1 肌苷-5'-磷酸 2 肌醇六磷酸 3 磷酸三苯酯 4 己糖一磷酸 5 磷酸三甲苯酯

*3 添加 NaOH 调整 PH 值为 3.0

*4 添加 NaOH 调整 PH 值为 3.0

*5 添加 Mg(OH)₂ 调整 PH 值为 2.0

10 产业上利用的可能性

按照本发明，在汽车制造生产线的化学处理工序中皮膜不脱落，无论是无涂漆或者是电镀涂漆后的任何一种都有优良的耐孔蚀性、化学处理性及冲压成型性，可以提供主要作为汽车车体用的有用的表面处理钢板。

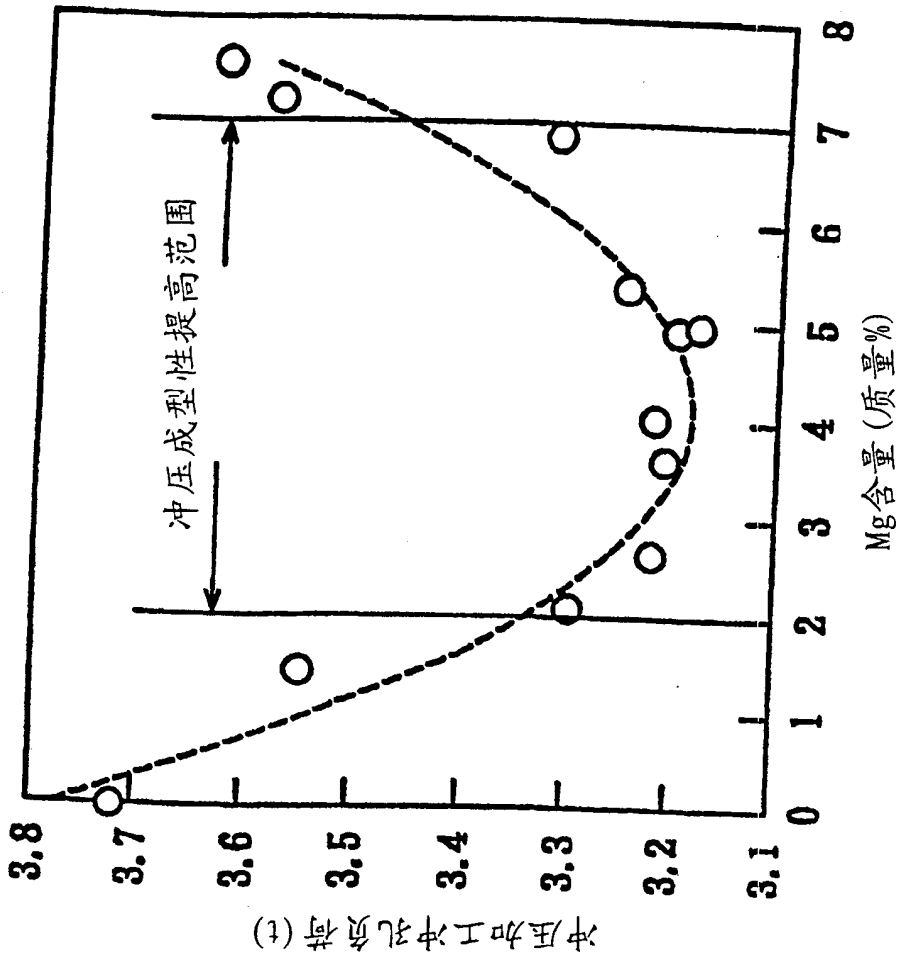


图 1

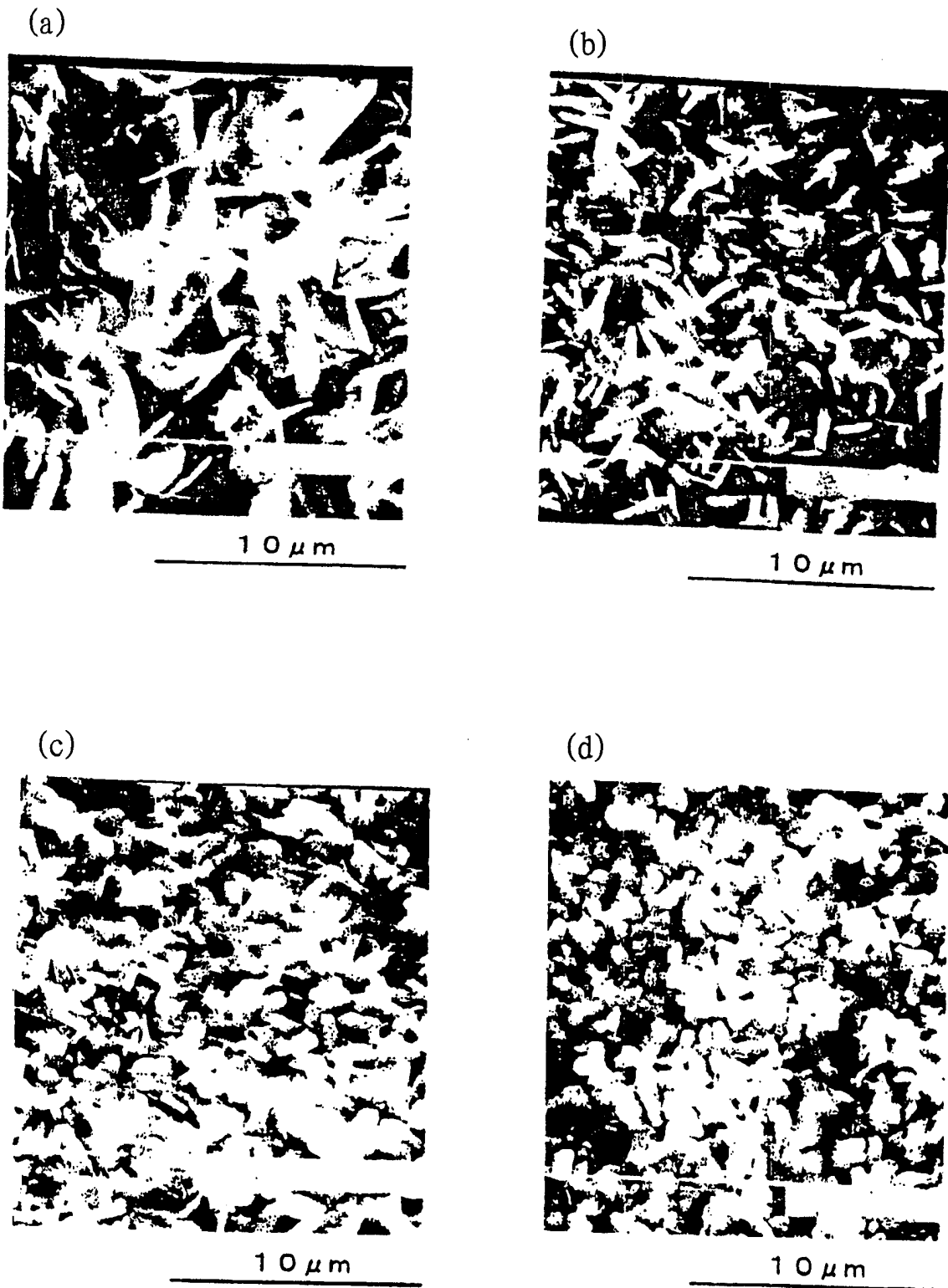


图 2

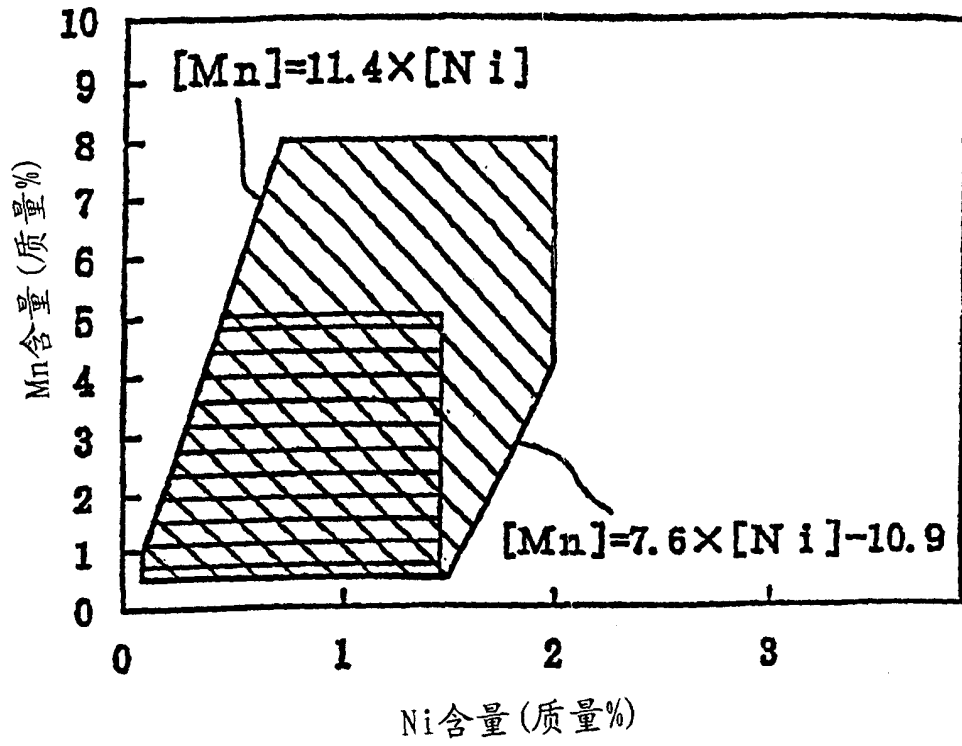


图 3

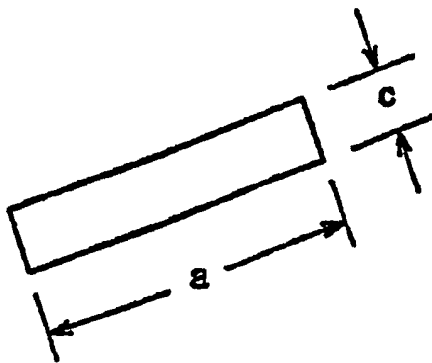


图 4