

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年12月24日(24.12.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/255437 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 22/82 (2006.01) C23C 22/68 (2006.01)
C23C 22/60 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/044994
- (22) 国際出願日: 2019年11月18日(18.11.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-113076 2019年6月18日(18.06.2019) JP
- (71) 出願人: 日本製鉄株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 西田 義勝 (NISHIDA, Yoshikatsu); 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日鉄日新製鋼株式会社内 Tokyo (JP). 松野

雅典(MATSUNO, Masanori); 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日鉄日新製鋼株式会社内 Tokyo (JP). 上野 晋(UENO, Shin); 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日鉄日新製鋼株式会社内 Tokyo (JP). 山本 信彦(YAMAKI, Nobuhiko); 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日鉄日新製鋼株式会社内 Tokyo (JP). 上田 耕一郎(UEDA, Koichiro); 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日鉄日新製鋼株式会社内 Tokyo (JP).

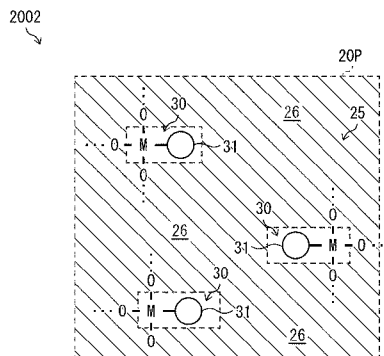
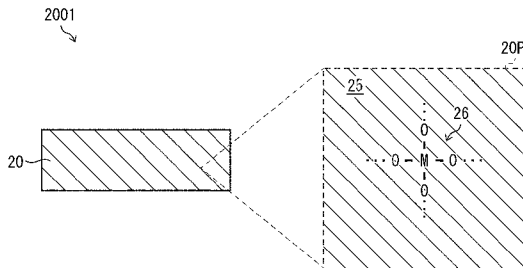
(74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: CHEMICALLY-TREATED STEEL SHEET AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 化成処理鋼板およびその製造方法

図 2



(57) Abstract: Provided are: a chemically-treated steel sheet which has superior corrosion resistance even in a flat section and in which degradation of corrosion resistance is unlikely to occur at a portion that has been machined; and a method for manufacturing the same. The chemically-treated steel sheet (1) comprises a Zn-plated steel sheet (10) and a chemically-treated film (20). The chemically-treated film (20) has, as a portion of a matrix formed via a metal oxide polymer (25) that is a polymer of a Group IV metal oxoacid, a heterogeneous structural part (30) dispersed and present in the matrix. The heterogeneous structural part (30) is a salt in which a Group IV metal (M) and a specific oxoacid have been bonded.

(57) 要約: 加工を施した部分に耐食性の劣化が生じにくいとともに、平坦部においても耐食性に優れる化成処理鋼板およびその製造方法を提供する。化成処理鋼板(1)は、Zn系めっき鋼板(10)と化成処理皮膜(20)とを有し、化成処理皮膜(20)は、4族金属オキソ酸の重合体である金属酸化物ポリマー(25)によって形成されたマトリックスの一部として、4族金属(M)と特定のオキソ酸とが結合した塩である異種構造部(30)が、マトリックス中に分散して存在している。

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：化成処理鋼板およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、Zn系めっき鋼板の表面に化成処理皮膜が形成された化成処理鋼板、およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] Zn系めっき鋼板は、自動車、建材、家電製品などの幅広い用途で使用されている。通常、めっき鋼板の表面には、塗油せずに耐食性を付与するため、クロムフリーの化成処理が施されている。クロムフリーの化成処理は、有機系処理と無機系処理とに大別される。

[0003] 従来、無機系処理に用いられる化成処理液として、防錆剤の違いにより、チタン系、ジルコニウム系、モリブデン系、これらを複合化させた系などが開発されている。また、耐食性を高めるために、シランカップリング剤やシランなどをさらに添加した系の化成処理液も開発されている（例えば、特許文献1～4を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開2003-055777号公報」

特許文献2：日本国公開特許公報「特許第5638191号公報」

特許文献3：日本国公開特許公報「特許第5317516号公報」

特許文献4：日本国公開特許公報「特許第5431721号公報」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、無機成分を主体とする化成処理皮膜は比較的硬質であるため、該化成処理皮膜を有する化成処理鋼板を加工（曲げ加工等）すると加工部にクラック（亀裂）が発生し易い。そのため、加工後の上記化成処理鋼板を例えば屋外にて使用する場合、上記加工部に白錆が早期に発生し得る。

[0006] 特に、めっき層にMgを含有するZn系めっき鋼板の表面に、無機成分を主体とする化成処理皮膜を形成してなる化成処理鋼板では、上記めっき層も硬質であるため、該化成処理鋼板に加工を施した場合、上記化成処理皮膜だけでなく上記めっき層にもクラックが発生し易い。その結果、加工部における白錆の発生がより顕著となり得る。

[0007] 特許文献1には、ジルコニウム化合物とバナジル化合物とを含有する皮膜を有する、クロメートフリーの溶融Zn-Al系合金めっき鋼板が記載されている。また、特許文献2には、第4族元素（4族金属）の化合物を含む皮膜を金属板上に形成した化成処理金属板が記載されている。そして、特許文献1、2には、これらの技術を用いて得られた試料は、エリクセン加工を施した加工部の耐食性に優れることが示されている。しかし、上記試料は皮膜が硬質であることから、厳しい加工（例えば180°曲げ加工）を施した場合には、上述のように加工部の耐食性が劣化し得る。

[0008] また、特許文献3、4には、有機樹脂または有機物が主体となる化成処理皮膜を有する化成処理鋼板が記載されている。しかし、このような化成処理皮膜は、皮膜の導電性が乏しいためスポット溶接を行う用途へは適用できない。そして、引用文献1、2と同様に、これらの技術においても厳しい加工を施した場合には加工部の耐食性が劣化し得る。

[0009] 本発明の一態様は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、加工を施した部分に耐食性の劣化が生じにくいとともに、平坦部においても耐食性に優れる化成処理鋼板およびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、鋭意検討の結果、マトリックス中に応力緩和点として作用し得る構造が分散して存在するように化成処理皮膜を形成することにより、加工時のクラックの発生を抑制し得るという新たな知見を得て、本願発明を想到した。

[0011] すなわち、本発明の一態様における化成処理鋼板は、基材鋼板の表面にZ

n系めっき層を有するZn系めっき鋼板と、前記Zn系めっき層の表面上に形成された化成処理皮膜と、を有し、前記化成処理皮膜において、少なくとも1種の4族金属オキソ酸の重合体である金属酸化物ポリマーによって形成されたマトリックスの一部として、(i)前記4族金属オキソ酸が有する4族金属と(ii)特定のオキソ酸とが結合した塩が、前記マトリックス中に分散して存在していることを特徴とする。

[0012] また、本発明の一態様における化成処理鋼板の製造方法は、基材鋼板の表面にZn系めっき層を有するZn系めっき鋼板に対して、(i)少なくとも1種の4族金属オキソ酸塩、および、(ii)特定のオキソ酸を含む塩、の両方を含む化成処理液を塗布する化成処理液塗布ステップと、前記化成処理液塗布ステップの直後から静置時間35秒以下にて前記化成処理液の加熱乾燥を開始し、前記Zn系めっき鋼板の温度が80℃に到達するまでの昇温時間を1秒以上10秒以下とし、最高到達温度を170℃以下として前記化成処理液を乾燥させて前記Zn系めっき鋼板の表面上に化成処理皮膜を形成する加熱乾燥ステップと、を含む。

発明の効果

[0013] 本発明の一態様によれば、加工を施した部分に耐食性の劣化が生じにくいとともに、平坦部においても耐食性に優れる化成処理鋼板およびその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の一実施形態における化成処理鋼板を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の一実施形態における化成処理鋼板が有する化成処理皮膜の構造について説明するための模式図である。

[図3]本発明の一実施形態における化成処理鋼板が有する化成処理皮膜に含まれる異種構造部の具体例について説明するための模式図である。

[図4]本発明の一実施形態における化成処理鋼板が有する化成処理皮膜についてXPSスペクトルを測定した結果および測定結果に基づいて原子比率を算

出した結果を示す表である。

[図5]本発明の一実施形態における化成処理鋼板の製造方法の一例を概略的に示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、以下の記載は発明の趣旨をよりよく理解させるためのものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。また、本明細書において、「A～B」とは、A以上B以下であることを示している。

[0016] <発明の知見の概略的な説明>

始めに、本発明者らの見出した知見の概要について説明すれば以下のとおりである。

[0017] 4族金属オキソ酸塩は無機高分子化し易く、4族金属オキソ酸塩を含む化成処理液を用いることにより、4族金属の化合物による緻密な3次元構造の化成処理皮膜を形成することができる。そのため、一般に、4族金属オキソ酸塩は、化成処理の原料として多用されている。

[0018] しかし、一般に、4族金属オキソ酸塩から形成した化成処理皮膜はガラス質であり非常に硬質であるため、必然的に、当該化成処理皮膜を有する化成処理鋼板に例えば曲げ加工を施した場合には、曲げ加工部にクラックが発生し易い。

[0019] 本発明者らは、曲げ加工を施した場合におけるクラックの発生が効果的に抑制された化成処理鋼板を実現すべく鋭意検討し、その結果、以下のような知見を得て本願発明を想到した。

[0020] 先ず、4族金属オキソ酸塩を含む化成処理液を用いて化成処理鋼板を製造する場合、概略的には、以下のような反応が生じると考えられる。

[0021] すなわち、化成処理液を塗布した原板（例えばZn系めっき鋼板）において化成処理液が乾燥するに伴って、4族金属オキソ酸塩が重合（典型的には脱水縮合）して多量体化する。これにより、4族金属と酸素との結合を有するガラス質のポリマー（アモルファスポリマー）が形成され、このポリマ

一は、化成処理皮膜におけるマトリックスを形成する。

[0022] 例えば、一般に、4族金属オキソ酸塩およびリン酸塩を含む化成処理液を用いて化成処理皮膜を作製する場合、それらの成分が協働して緻密な化成処理皮膜を形成することが知られている。この場合、上記ポリマー中において、4族金属のオキソ酸とリン酸とが複合的に重合している、または、4族金属オキソ酸が主体の重合体と、リン酸が主体の重合体とが複合的に存在していると考えられる。このような内部構造が比較的均質に形成された化成処理皮膜では、曲げ加工を施した場合におけるクラックの発生が生じ易い。

[0023] 本発明者らは、化成処理皮膜中に、硬質な連続皮膜を途切れさせる（すなわち、ポリマーの繰り返し構造を切断する）ように機能する部分構造を分散して存在させることによって、曲げ加工を施した場合におけるクラックの発生を抑制することができることを見出した。これは、該部分構造が化成処理皮膜に生じる応力を緩和するように作用することにより生じる作用と考えられる。化成処理皮膜の形成過程において、上述のように通常は連続皮膜が形成され易い。これに対して、本発明者らは、化成処理の成膜条件について詳細に検討を行った結果、上記のような部分構造（以下、応力緩和点と称することがある）を化成処理皮膜中に分散して好適に存在させることを可能とした。

[0024] より詳細には、4族金属オキソ酸塩と、特定のオキソ酸を含む塩（例えばリン酸塩）とを含有する化成処理液の乾燥中に生じる反応場において、4族金属オキソ酸塩の重合反応が適切な速度（状態）にて進行するように成膜条件を設定する。これにより、上記のような応力緩和点として作用する、4族金属と特定のオキソ酸とが結合した塩（X）が、マトリックス中に分散して存在するように化成処理皮膜を製造することができる。

[0025] 例えば、上記化成処理液の乾燥速度を遅くすると、4族金属オキソ酸塩の重合による緻密なマトリックスが形成され易くなり、マトリックス中に上記塩（X）を含有させにくくなる。また、比較的低温での（緩やかな）重合反応の進行によってマトリックス中に収縮応力が蓄積され易くなり、その結果

、化成処理皮膜が硬質化する。

[0026] 一方、上記化成処理液の乾燥速度を速くすると、マトリックス中に上記塩（X）が取り込まれ易くなる。但し、上記化成処理液の乾燥速度を速くするほど、上記化成処理液中において、溶解度積の小さい上記塩（X）が沈殿（析出）し易くなる。その結果、マトリックス中に上記塩（X）が取り込まれるよりも、化成処理皮膜中に特定のオキソ酸の重合体が生じ易くなり、この場合、加工前の平坦部の耐食性が低下し得る。そして、上記化成処理液の乾燥速度が速すぎると、マトリックス中に分散して存在する応力緩和点が減少し、この場合、曲げ加工を施した曲げ加工部にクラックが発生し易くなる。

[0027] 以下に、本発明の一態様における化成処理鋼板およびその製造方法について詳述する。

[0028] <化成処理鋼板>

図1は、本発明の一態様における化成処理鋼板を模式的に示す断面図である。図1に示すように、本実施形態における化成処理鋼板1は、基材鋼板11の表面にZn系めっき層12を有するZn系めっき鋼板10と、Zn系めっき層12の表面（すなわちZn系めっき鋼板10の表面）上に形成された化成処理皮膜20と、を有する。

[0029] （Zn系めっき鋼板）

本発明の一態様において、化成処理の対象となる原板（化成処理原板）は、耐食性に優れるZn系めっき鋼板10が使用される。本実施形態における「Zn系めっき鋼板」とは、基材鋼板11の表面にZn系めっき層12を有するめっき鋼板を意味する。

[0030] Zn系めっき層12は、Zn系めっき層12と化成処理皮膜20との密着性を向上させるために、Znを40質量%以上含有することが好ましい。これは、Zn系めっき層12がZnを40質量%以上含有することにより、化成処理皮膜20が形成されるZn系めっき層12の表面においてZnを含有する相の割合が大きくなり、Zn系めっき層12と化成処理皮膜20との間において十分な密着性が得られるためである。

[0031] また、Zn系めっき層12は、Al、Mg、Si、Ti、Bからなる群から選ばれる少なくとも1種を含有してもよい。本実施形態におけるZn系めっき鋼板10のZn系めっき層12は、Al含有量が0.1質量%以上55.0質量%以下であってよく、Mg含有量が0.2質量%以上10.0質量%以下であってもよい。また、Zn系めっき層12は、基材鋼板11とZn系めっき層12との密着性を向上させるために、Siを0.005質量%以上2.0質量%の範囲で含有してもよい。さらに、Zn系めっき層12は、Zn系めっき鋼板10の外観および耐食性に悪影響を与える $Zn_{11}Mg_2$ 相の生成および成長を抑制するために、Tiを0.001質量%以上0.1質量%以下の範囲内、および、Bを0.0005質量%以上0.045質量%以下の範囲内で含有することが好ましい。

[0032] Zn系めっき鋼板10は、溶融めっき法、電気めっき法等の一般的な製造条件にて製造されてよい。Zn系めっき鋼板10の基材鋼板11の種類は、特に限定されず、例えば、普通鋼、低合金鋼、ステンレス鋼、等を用いることができる。

[0033] (化成処理皮膜)

化成処理皮膜20は、Zn系めっき鋼板10の耐食性を向上させるための膜である。本明細書において、「耐食性」の用語は、加工部耐食性および平坦部耐食性の両方を含む意味で用いる。「加工部耐食性」とは、化成処理鋼板1における、化成処理鋼板1を変形させる加工（例えば、曲げ加工）を施した部分（加工部）の耐食性であって、本願明細書では、特に180°曲げ加工のような厳しい曲げ加工を施した場合における加工部の耐食性である。

「平坦部耐食性」とは、化成処理鋼板1における、上記加工部以外の部分の耐食性である。

[0034] 本実施形態の化成処理皮膜20は、(i)化成処理液とZn系めっき鋼板10の表面との反応により形成された、Zn系めっき鋼板10の表面に位置する反応層（第1化成処理層）21と、(ii)該反応層21の上層に形成された、4族金属オキソ酸の重合体であるポリマーを主体とする化成処理層

(第2化成処理層) 22と、を有する。ここで、曲げ加工処理された場合におけるクラックの生じ易さは、主に化成処理層22の性質に関係する。また、本実施形態における化成処理皮膜20は非常に薄い膜(例えば厚さが1 μ m以下)であるとともに、反応層21は、厚さが更に薄く化成処理皮膜20に占める体積割合が小さい。そのため、以下では、説明の平明化のために、反応層21と化成処理層22とを区別することなく化成処理皮膜20について説明するが、以下に説明することは主に化成処理層22に関連する。

[0035] 本実施形態の化成処理皮膜20について、該化成処理皮膜20を形成するために用いられる化成処理液の成分と併せて以下に説明する。

[0036] 本実施形態における化成処理皮膜20は、(i)少なくとも1種の4族金属オキソ酸塩および(ii)特定のオキソ酸を含む塩の両方を少なくとも含む化成処理液を、Zn系めっき鋼板10に塗布して該化成処理液を乾燥させることにより、Zn系めっき鋼板10の表面に形成される。

[0037] 4族金属オキソ酸塩としては様々な種類が存在するが、4族金属オキソ酸塩の化合物群から選択(特定)した1種の化合物を、本願明細書では説明の便宜上、「特定4族金属オキソ酸塩」と称することがある。

[0038] 本実施形態の化成処理鋼板1の製造方法では、詳しくは後述するように、化成処理液の乾燥(反応)を適切に進行させるように乾燥条件を制御している。これにより得られる化成処理皮膜20は、以下のような構造を有している。

[0039] 図2は、本実施形態における化成処理皮膜20の構造について説明するための模式図である。図2における符号2001に示す図は、化成処理皮膜20の内部を局所的に拡大した領域20Pにおける内部構造を模式的に示している。

[0040] 化成処理皮膜20は、金属酸化物ポリマー25によってマトリックスが形成されている。金属酸化物ポリマー25とは、特定4族金属オキソ酸塩の重合により形成された、特定4族金属(図中M)と酸素(図中O)との結合を主骨格とする立体構造を有するガラス質な状態のポリマーである。このよう

な金属酸化物ポリマー 25 は、金属オキソ酸塩の重合体（クラスター）として知られるポリオキソメタレート（ポリ酸とも呼ばれる）が更に多量体化した構造（ポリ酸類似構造）を有すると表現することができる。また、金属酸化物ポリマー 25 は、アモルファス状の金属酸化物であるとも表現できる。本明細書において、特定 4 族金属（図中 M）に酸素（図中 O）が結合（1 つの金属元素に典型的には 4 つの酸素原子が結合）した構造を基本構造部（基本構造）26 と称する。金属酸化物ポリマー 25 は、基本構造部 26 が多数結び付いて（多数回繰り返されて結合して）立体網目状に形成された構造を主構造としている。

[0041] ここで、化成処理皮膜 20 中にて金属酸化物ポリマー 25 が均質に形成されている従来の化成処理鋼板では、曲げ加工を施された場合等に、化成処理皮膜 20 にクラックが生じ易い。これに対し、図 2 における符号 2002 にて示す図のように、本実施形態における化成処理皮膜 20 は、金属酸化物ポリマー 25 によって形成されたマトリックスの一部として、特定 4 族金属 M と特定のオキソ酸とが結合した塩が、マトリックス中に分散して存在している。上記塩は、金属酸化物ポリマー 25 における主構造（基本構造部 26 をモノマーユニットとする構造）とは異なる構造を有する部分であり、本明細書において上記塩を異種構造部（第 1 の異種構造部）30 と称する。異種構造部 30 は、特定 4 族金属 M と、特定のオキソ酸を含む塩がイオン化したアニオン種（特定のオキソ酸）31 と、が結合して形成される。異種構造部 30 は、金属酸化物ポリマー 25 の一つの末端となっており、アニオン種 31 は、1 つの特定 4 族金属 M と結合している。

[0042] 換言すれば、金属酸化物ポリマー 25 は、ポリマー構造の末端に、特定のオキソ酸と特定 4 族金属 M とが結合した塩からなる異種構造部 30 を含むとともに、特定 4 族金属 M と酸素 O との結合を主骨格とする立体構造中に、異種構造部 30 が分散して存在している。

[0043] 實際上、化成処理皮膜 20 中の具体的な構造について、何らかの測定手法を用いて詳細に特定することは容易では無いが、本実施形態の化成処理鋼板

は、従来よりも加工部の耐食性に優れている。このことおよび後述する構造分析の結果から、異種構造部 30 は、マトリックス中において連続皮膜（金属酸化物ポリマー 25）に不連続な部分を形成するように分散して存在していると考えられる。

[0044] これにより、マトリックス形成時において、重合反応により生じる収縮応力を緩和するように異種構造部 30 が作用すると考えられる。また、異種構造部 30 が、化成処理鋼板 1 に加工を施した際に生じる応力を緩和する応力緩和点として作用するとともに、化成処理皮膜 20 に生じたクラックの進展（伝播）を妨害する作用を奏すると考えられる。

[0045] （基本構造部）

金属酸化物ポリマー 25 における基本構造部 26 は、化成処理液に含まれる特定 4 族金属オキソ酸塩に由来して形成される。特定 4 族金属オキソ酸塩は、緻密な化成処理皮膜を形成するための成分であり、化成処理鋼板 1 の耐食性を向上させる。4 族金属は、特に限定されるものではなく、例えば、チタン（Ti）、ジルコニウム（Zr）、またはハフニウム（Hf）を用いることができる。

[0046] なお、本願明細書において、「オキソ酸」および「オキソ酸塩」とは IUPAC N I C 1 9 9 0 にて定義されている意味で用いる。また、4 族金属オキソ酸塩は、4 族金属元素である核の周囲に複数（典型的には 4、5、または 6 個）の酸素原子が配位した構造を有する 4 族金属オキソ酸イオンと、何らかのカチオン種とからなる塩である。

[0047] 本明細書において、特定 4 族金属 M とは、本実施形態における化成処理鋼板 1 の製造に用いた化成処理液中の「特定 4 族金属オキソ酸塩」に含まれる 4 族金属と同種の金属である。例えば、特定 4 族金属オキソ酸塩が炭酸ジルコニウムアンモニウムである場合、特定 4 族金属はジルコニウムである。金属酸化物ポリマー 25 の主構造は、例えば、単一種の特定 4 族金属を核種とする多核構造である（但し不可避免の不純物として異種の 4 族金属を含むことを許容する）。なお、金属酸化物ポリマー 25 は、特定 4 族金属とは異なる

金属を核種としてさらに含む、複数種の金属を核種とする多核構造であってもよく、この場合、主構造中に含まれる複数の金属種に対して80%以上（原子比率）が特定4族金属であることが好ましい。

[0048] 4族金属オキソ酸塩は、4族金属オキソ酸の、例えば、水素酸塩、アンモニウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩などである。4族金属オキソ酸塩は、耐食性の観点から4族金属オキソ酸のアンモニウム塩であることが好ましく、炭酸ジルコニウムアンモニウムが特に好ましい。特定4族金属オキソ酸塩は、Zrオキソ酸塩であることが好ましい。すなわち、特定4族金属はZrであることが好ましい。

[0049] Zrオキソ酸塩を含有する化成処理液を用いる場合、基本構造部26は、Zr-Oの結合を有する。基本構造部26においては、例えば2つのZrの間に、2つのOが並列に配置されてZr-O結合を形成していてもよい。

[0050] （異種構造部）

金属酸化物ポリマー25における異種構造部30は、化成処理液に含まれる特定のオキソ酸を含む塩に由来するアニオン種31と、特定4族金属Mと、が結合した塩として形成される。異種構造部30は、金属酸化物ポリマー25の立体構造における1つの末端基を形成しており、アニオン種31は、特定4族金属Mとのみ結合している。

[0051] 本実施形態におけるアニオン種31は特定のオキソ酸であり、本明細書において、「特定のオキソ酸」とは、本実施形態の化成処理鋼板1の製造に用いた化成処理液中の「特定のオキソ酸を含む塩」における対アニオン（カウンターアニオンとも呼ばれる）と同種の物質である。例えば、特定のオキソ酸を含む塩がリン酸水素二アンモニウムである場合、特定のオキソ酸はリン酸である。この場合、より詳細には、異種構造部30は、例えば特定4族金属Mのリン酸二水素塩であってよく、リン酸一水素塩であってもよい。

[0052] 化成処理液に含まれる特定のオキソ酸を含む塩は、少なくとも、当該化成処理液に含まれる特定4族金属オキソ酸塩とは異なる種類の塩である。換言すれば、異種構造部30を形成するアニオン種31としての特定のオキソ酸

は、少なくとも、化成処理液に含まれる特定4族金属オキソ酸塩を構成する特定4族金属オキソ酸に含まれるオキソ酸とは異なる種類のものである。

[0053] 特定のオキソ酸を含む塩は、例えば、リン酸塩、5族金属オキソ酸塩、6族金属オキソ酸塩（但しCrオキソ酸塩を除く）である。これらの塩は、いずれも無機高分子を形成しやすい成分であるため、特定4族金属オキソ酸塩と重合してマトリックスを形成し易いと考えられる。

[0054] リン酸塩の種類は特に限定されるものではなく、無機リン酸塩または有機リン酸塩を用いることができる。無機リン酸塩の具体例としては、リン酸アルカリ金属塩（例えば、二リン酸ナトリウム、二リン酸カリウム、トリポリリン酸ナトリウム）、リン酸アルカリ土類金属塩（二リン酸カルシウムなど）、リン酸アンモニウム（例えば、リン酸水素二アンモニウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸三アンモニウムなど）などが挙げられる。有機リン酸塩の具体例としては、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸、ニトリロトリス（メチレン-ホスホン酸）などが挙げられる。

[0055] 5族金属オキソ酸塩は、例えば、5族金属オキソ酸の、塩素酸塩、水素酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、アンモニウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、などであり、特に、耐食性の観点から5族金属オキソ酸のアンモニウム塩であることが好ましい。5族金属は、特に限定されるものではなく、V、Nb、またはTaを用いることができる。5族金属がVの場合、5族金属オキソ酸塩は、耐食性の観点から、バナジン酸塩が好ましい。

[0056] 6族金属オキソ酸塩は、例えば、6族金属オキソ酸の、塩素酸塩、水素酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、アンモニウム塩、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、などであり、特に、耐食性の観点から6族金属オキソ酸のアンモニウム塩であることが好ましい。6族金属は、MoまたはWを用いることができる。なお、本願発明の対象とする化成処理は、クロムフリー処理であることから、6族金属としてはCrを除外する。

[0057] 図3は、異種構造部30の具体例について説明するための図である。図3における符号3001にて示す図のように、一例では、異種構造部30は、

特定4族金属Mとリン酸イオン31Aとが結合した塩である。別の例では、図3における符号3002にて示す図のように、異種構造部30は、特定4族金属Mと硫酸イオン31Bとが結合した塩である。さらに別の例では、図3における符号3003にて示す図のように、異種構造部30は、特定4族金属Mと硝酸イオン31Cとが結合した塩である。

[0058] さらに、図3における符号3004にて示す図のように、異種構造部30は、特定4族金属Mと、特定4族金属M以外の金属（例えばZn）のリン酸化合物イオン31Dとが結合した塩であってもよい。すなわち、化成処理皮膜20は、マトリックス中に、さらに、特定4族金属M以外の金属のリン酸塩（例えばZnのリン酸塩）を含有していてもよい。この場合、通常、化成処理皮膜20は、化成処理液に含まれるリン酸イオンに由来して、異種構造部30として特定4族金属Mのリン酸塩も含む。

[0059] また、図示は省略するが、アニオン種31は、5族金属オキソ酸および6族金属オキソ酸（但しCrオキソ酸を除く）の少なくとも一方であってもよい。この場合、特定4族金属Mと、5族金属オキソ酸（例えばモリブデン酸）または6族金属オキソ酸（例えばバナジン酸）と、が互いに結合して異種構造部30が形成される。

[0060] 化成処理皮膜20中における異種構造部30の存在量が少ない場合、化成処理皮膜20が硬質となり、加工部耐食性が低下する。一方、化成処理皮膜20中の異種構造部30の存在量が多くなり過ぎると腐食因子のバリア性が低下し、化成処理鋼板1の平坦部耐食性が低下する。

[0061] そのため、化成処理皮膜20に含まれる4族金属の中で、基本構造部26を形成している4族金属の原子比率をX、アニオン種31と結合して異種構造部30を形成している4族金属の原子比率をYとして、 $Y / (X + Y) = \alpha$ とすると、 α の値は0.1以上0.6以下が適正である。 α の値が0.1未満では、化成処理皮膜20が硬くなりすぎ、加工部の耐食性が低下する傾向にある。一方、 α の値が0.6を超えると、化成処理皮膜20が連続皮膜を形成しにくくなり、平坦部耐食性が低下する傾向となる。

[0062] 上記のような原子比率の測定には、一般的な手法を用いてよい。例えば、化成処理皮膜20に対して光電子分光分析装置を用いてXPSスペクトルを測定した結果を用いて、上記X、Yを算出することができる。XPSスペクトルは、X線を照射された物体表面における表面近傍（典型的には深さ数nm）の各元素の状態に関する情報を示す。XPSスペクトルを測定する前には、測定対象とする試料に前処理を施して、清浄な試料表面とする。

[0063] 一例として、特定4族金属がZrであり、異種構造部30としてZrのリン酸塩およびZrの硫酸塩を含む化成処理皮膜20についてXPSスペクトルを測定した結果および測定結果に基づいて原子比率を算出した結果を図4に示す。

[0064] 図4に示すように、例えば、測定したXPSスペクトルにおけるZrの $3d_{3/2}$ スペクトルについて、各結合に対応するピーク位置（結合エネルギー）に基づいてピーク分離を行う。そして、分離した各ピークの面積（ピーク面積）に基づいて、上記原子比率Xおよび原子比率Yを算出する。この例では、 α の値は0.65となっている。

[0065] （第2の異種構造部）

本実施形態における化成処理皮膜20は、上記のような異種構造部30が存在するとともに、特定4族金属オキソ酸塩と、5族金属オキソ酸塩または6族金属オキソ酸塩とが重合することにより、金属酸化物ポリマー25の一部として、5族金属または6族金属を含んでいてもよい。換言すれば、5族金属または6族金属が、金属酸化物ポリマー25に含まれる特定4族金属Mの一部を置換して、金属酸化物ポリマー25中に存在してもよい。この場合、金属酸化物ポリマー25中に、基本構造部26とは大きさの異なる5族金属または6族金属のモノマーユニットが存在し、本明細書において該モノマーユニットを第2の異種構造部と称する。

[0066] 化成処理皮膜20は、例えば、異種構造部30として特定4族金属Mのリン酸塩を含むとともに、マトリックス中に、より詳しくは主構造中に、5族金属オキソ酸および6族金属オキソ酸（但しCrオキソ酸を除く）の少なく

とも一方をさらに含んでいてもよい。第2の異種構造部である、主構造中の5族金属オキソ酸または6族金属オキソ酸は、応力緩和点として機能し得る。そのため、第2の異種構造部を含有する化成処理鋼板1は、加工部耐食性に優れる。

[0067] (1族金属)

また、化成処理鋼板1の製造に用いられる化成処理液は1族金属を含んでいてもよく、この場合、化成処理皮膜20は1族金属を含む。1族金属は、1族金属のリン酸化合物、またはその他の化合物（例えば、水酸化物）として化成処理液に添加されてもよい。

[0068] 化成処理皮膜20中に1族金属を含有することにより、化成処理皮膜20中の水酸基が増加する。これにより、化成処理皮膜20とZn系めっき鋼板10との間に結合が生じやすくなる。その結果、化成処理皮膜20とZn系めっき鋼板10との密着性を向上させることができる。また、化成処理皮膜20中の水酸基が増加すると、化成処理液を乾燥させる際に、化成処理皮膜20中から水分が除去されることを抑制される。これにより、化成処理皮膜20を形成するときに、化成処理皮膜にクラックが発生することを抑制することができる。その結果、製造される化成処理鋼板1の耐食性を向上させることができる。

[0069] また、1族金属は、化成処理液の長期保存性（処理液安定性）を向上させる機能を有する。これは、1族金属が化成処理液中に含まれることによって化成処理液中の水酸基の量が多くなることにより、4族金属およびリンが結合することを抑制できるためである。すなわち、1族金属を化成処理液に含めることにより、化成処理液がゲル状になることを抑制する、すなわち、化成処理液の長期保管性を向上させることができる。

[0070] (その他の物質)

なお、化成処理鋼板1は、化成処理皮膜20とZn系めっき鋼板10との密着性を低下させず、本実施形態における化成処理鋼板1の効果を妨げない程度の量であれば、加工時の潤滑性を付与するために化成処理皮膜20中に

ワックスまたは有機樹脂を含んでいてもよい。

[0071] (モル比について)

本実施形態の化成処理鋼板 1 の製造に用いられる化成処理液に含有される、特定 4 族金属オキソ酸塩等のモル比について説明すれば、以下のとおりである。

[0072] 例えば、化成処理液に、特定のオキソ酸を含む塩としてリン酸塩を含むとともに 1 族金属を含む場合、化成処理液は、4 族金属に対するリンのモル比が 0.5 ~ 4 であり、4 族金属に対する 1 族金属のモル比が 0.02 ~ 0.8 であり、かつ、リンに対する 1 族金属のモル比が 0.01 以上であることが好ましい。

[0073] 化成処理液中の、4 族金属に対するリンのモル比が 0.5 よりも小さい場合、および、4 族金属に対するリンのモル比が 4 よりも大きい場合、化成処理皮膜が塩化物イオンなどの腐食因子を透過させやすい膜となるため、化成処理鋼板の耐食性が低下してしまう。

[0074] 化成処理液中の、4 族金属またはリンに対する 1 族金属のモル比が上記の値よりも小さい場合、形成した化成処理皮膜において、1 族金属に由来する水酸基の数が十分ではなくなる。そのため、4 族金属およびリンを主成分とする化成処理皮膜と、Zn 系めっき鋼板との間に結合が少なくなる。その結果、化成処理皮膜と Zn 系めっき鋼板との密着性が十分ではなくなる。

[0075] 化成処理液中の、4 族金属に対する 1 族金属のモル比が 0.8 よりも大きい場合、化成処理皮膜が腐食因子により分解されやすくなるため、化成処理鋼板の耐食性が低下してしまう。

[0076] また、化成処理液の長期保管性の観点からは、4 族金属に対する 1 族金属のモル比が 0.5 以上であり、かつ、リンに対する 1 族金属のモル比が 0.18 以上であることが好ましい。

[0077] 本実施形態の化成処理液は、例えば、4 族金属の濃度が 5 ~ 35 g/L、リンの濃度が 0.8 ~ 60 g/L、1 族金属の濃度が 0.2 g/L 以上である。また、本実施形態の化成処理液は、上述の物質以外に、アミン、シラン

カップリング剤などを含んでいてもよい。アミンは、Vの価数を5価に維持した状態で、バナジウムを含む塩を化成処理液中に溶解させるとともに、モリブデン酸塩から5価または6価のMoの複合オキソ酸塩を形成させる。アミンは、分子量が80以下の低沸点アミンであることが好ましい。アミンとして、例えば、エタノールアミン、1-アミノ-2-プロパノール、エチレンジアミンなどを用いることができる。

[0078] 化成処理液中の4族金属の濃度が35 g/Lよりも高い場合、上記化成処理液を保存している間に、4族金属同士が結合し上記化成処理液がゲル状化してしまう。そのため、化成処理皮膜20を良好に形成することができなくなる。すなわち、本実施形態の化成処理液は、4族金属の濃度が35 g/L以下とすることにより、長期保管性が高いものとなっている。

[0079] なお、化成処理液は、pHが7以上9以下の範囲内であることが好ましく、この場合、4族金属オキソ酸塩の重合が好適に進行する。

[0080] また、本実施形態における化成処理液の組成と、その化成処理液を塗布して乾燥させて形成した化成処理皮膜20の組成と、は互いにほぼ同等であることが確認されている。

[0081] (硬度について)

本実施形態の化成処理鋼板1は、化成処理皮膜20の硬度が、70HV0.01以上200HV0.01以下（ビッカース硬さ）である。このビッカース硬さは、化成処理鋼板の表面について、JIS Z 2244で規定されたビッカース硬さ試験方法に準じて測定した値である。

[0082] (製造方法)

以下、本発明の一態様における化成処理鋼板1の製造方法（以下、単に「本製造方法」と称することがある）について、図5を用いて説明する。本製造方法の説明と併せて、化成処理液の調製についても説明する。

[0083] 図5に示すように、本製造方法では、概略的には、先ず、化成処理原板としてのZn系めっき鋼板10を準備する（S1：原板準備ステップ）。次いで、Zn系めっき鋼板10に化成処理を適切に施すための前処理を行う（S

2：前処理ステップ）。前処理ステップS2では、化成処理において一般的に行われる前処理を行えばよく、概略的には、Zn系めっき鋼板10の表面を清浄にする処理が行われる。

[0084] 次いで、化成処理液を塗布する直前の段階（S3：処理液塗布直前ステップ）において、前処理後のZn系めっき鋼板10の板温を60℃以下とし、好ましくは50℃以下とする。前処理後のZn系めっき鋼板10の板温を常温とすることが好ましい。これは、化成処理液を塗布直前の板温が高すぎると、化成処理液の乾燥（すなわち化成処理液中での反応）が促進されることにより、所望の組織構造を有する化成処理皮膜20を得にくくなるためである。

[0085] ここで、上記Zn系めっき鋼板10に塗布するための化成処理液は、予め調製される（S10：化成処理液調製ステップ）。本実施形態における化成処理皮膜20を得るためには、化成処理液の組成が重要となる。化成処理液の溶媒は、典型的には水である。

[0086] 化成処理液を調製するための原料として用いる4族金属の化合物は、水への可溶性が要求され、例えば、フッ化物塩、炭酸塩、ペルオキシ酸塩などを用いることができる。4族金属の化合物としては、炭酸塩が好ましい。

[0087] また、化成処理液を調製するための他の原料として用いる特定のオキシ酸を含む塩としては、4族金属の硝酸塩、4族金属の硫酸塩などが挙げられ、さらには乾燥時に4族金属オキシ酸塩と化合物を形成しやすいリン酸塩が挙げられる。

[0088] さらに、原料に5族金属オキシ酸塩または6族金属オキシ酸塩を用いる方法が挙げられる。加工時の皮膜のクラック発生を抑制すること、すなわち化成処理皮膜20のマトリックス中に異種構造部30を形成することができれば、特定のオキシ酸を含む塩は特に限定されない。しかし、加工部および平坦部の耐食性を十分に確保するためには、腐食因子が皮膜中に存在することは好ましくないため、原料としては、リン酸塩、または、5族金属オキシ酸塩若しくは6族金属オキシ酸塩が好ましい。

- [0089] 化成処理皮膜 20 の製造に用いる 4 族金属は、Zr であることが好ましい。Ti を用いる場合、水溶性の化合物はフッ化物塩であり、前記のように貯蔵安定性が低下傾向である。また、Hf は高価であるために化成処理皮膜 20 のコストが高くなる。
- [0090] 化成処理液を調製するために、4 族金属の原料として、4 族金属オキソ酸塩と、4 族金属オキソ酸塩以外のものとを混合させても構わないが、その場合、処理液の貯蔵安定性が悪くなり得る。また、4 族金属オキソ酸塩と、4 族金属のフッ化物塩とを含む化成処理液を用いても構わないが、フッ化物によってめっき層が溶解し、処理液中にめっき層成分が混入することで、貯蔵安定性が悪くなり得る。
- [0091] 化成処理皮膜 20 における前述の α の値を調整するためには、処理液の乾燥過程での反応を制御することが重要である。製造条件として、Zn 系めっき鋼板 10 に塗布する化成処理液の温度が比較的高温の場合、化成処理液の乾燥時間が短くなる。また、前述のように、Zn 系めっき鋼板 10 の板温が比較的高温の場合も、化成処理液の乾燥時間が短くなる。
- [0092] ここで、化成処理皮膜 20 は膜厚が $1\ \mu\text{m}$ 以下程度であり、Zn 系めっき鋼板 10 の表面上において生じる反応は、成膜条件の変化によって大きく影響される。化成処理液の乾燥が進行するに伴い、化成処理液がゲル化および固体化して化成処理皮膜 20 が生成する過程において、4 族金属オキソ酸塩の高分子化反応を含む各種の反応が競合して進行する。
- [0093] 化成処理液の温度や Zn 系めっき鋼板 10 の板温が比較的高温の場合、アニオン種 31（例えばリン酸）が高分子化して析出したり、Zn 系めっき層 12 と反応して反応層 21 に濃化したりする。これにより、異種構造部 30 の存在量が小さくなる（異種構造部 30 を形成している 4 族金属の原子比率 Y が小さくなり、そのため α の値が小さくなる）。
- [0094] よって、前処理後の Zn 系めっき鋼板の表面に化成処理液を塗布する（S4：化成処理液塗布ステップ）に際して、化成処理液の液温は 55°C 以下とし、好ましくは 50°C 以下とする。化成処理液の液温は、例えば常温である

ことが好ましい。

[0095] 化成処理液塗布ステップS4では、ロールコート法、スピンコート法、スプレー法などの手法を用いることができる。Zn系めっき鋼板10の表面への化成処理皮膜20の付着量は、 $50 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ の範囲であることが好ましい。付着量が 50 mg/m^2 未満の場合、化成処理皮膜20の厚みが薄くなるため、十分な耐食性を得ることができない。また、付着量が 1000 mg/m^2 よりも多い場合、化成処理皮膜20の厚みが厚くなり過ぎてしまい、耐食性が過剰となってしまう。スポット溶接性を考慮した場合、Zn系めっき鋼板10の表面への化成処理皮膜20の付着量は、 $50 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ の範囲であることがより好ましい。

[0096] 次いで、化成処理液が表面に塗布されたZn系めっき鋼板10は、塗布直後から乾燥開始までの時間（本明細書において、セッティングタイムと称する）、短時間静置されることになる（S5：短時間静置ステップ）。このセッティングタイムが長いほど、化成処理液中での反応が進行し、基本構造部26を形成している4族金属の原子比率Xが高くなる。

[0097] 但し、セッティングタイムが長すぎると、基本構造部26によって緻密な膜が形成される結果、加熱乾燥後の化成処理皮膜20は、金属酸化物ポリマー25中に異種構造部30を含まないことがある。そのため、セッティングタイムは35秒以下とすることが好ましく、2秒以上30秒以下とすることがより好ましい。これは、化成処理液とZn系めっき鋼板10との反応時間を確保するため、セッティングタイムは2秒以上とすることが好ましいためである。

[0098] なお、短時間静置ステップS5においても化成処理液の乾燥は多少進行する。この段階での乾燥には、Zn系めっき鋼板10の板温および化成処理液の液温が影響する。

[0099] 次いで、化成処理液が表面に塗布されたZn系めっき鋼板10を加熱して、化成処理液をさらに乾燥させる（S6：加熱乾燥ステップ）。加熱乾燥ステップS6では、所望の化成処理皮膜20が得られるように、化成処理液中

での反応を適正な速度で進行させる。適切な乾燥速度とすることにより、金属酸化物ポリマー 25 の一部である異種構造部 30 がマトリックス中に分散して存在する化成処理皮膜 20 を得ることができる。但し、乾燥速度が速すぎると、基本構造部 26 が生成する反応よりも、化成処理液中における溶解度積の小さい、4 族金属とアニオン種 31 との反応生成物が析出する反応が生じ易くなる。

[0100] そのため、化成処理液が表面に塗布された Zn 系めっき鋼板の温度が 80℃ に到達するまでの昇温時間を 1 秒以上 10 秒以下とし、好ましくは 2 秒以上 7 秒以下とする。

[0101] また、Zn 系めっき鋼板 10 の最高到達温度が高い場合は、皮膜の脱水が進行しすぎて皮膜が硬くなり、加工部耐食性が劣化し得る。そのため、最高到達温度を 170℃ 以下とし、好ましくは、160℃ 以下とする。加熱乾燥ステップ S6 では、例えば電気炉を用いて、大気雰囲気下にて加熱を行う。また、例えば化成処理液に窒素化合物を含む場合等には、Zn 系めっき鋼板 10 の最高到達温度が低すぎると、化成処理皮膜 20 中に窒素が残存することに起因して平坦部の耐食性が低下し得る。この観点から、例えば、最高到達温度を 70℃ 以上としてもよい。なお、本実施形態における化成処理鋼板を得ることができれば、最高到達温度は 70℃ 未満であってもよい。

[0102] 次に、Zn 系めっき鋼板 10 の表面に化成処理皮膜 20 が形成された化成処理鋼板 1 を冷却する（S7：冷却ステップ）。これにより、本実施形態の化成処理鋼板 1 が得られる。

[0103] （変形例）

本実施形態における化成処理鋼板 1 は、Zn 系めっき鋼板 10 の表面に化成処理皮膜 20 が形成されていたが、これに限定されない。例えば、Zn 系めっき層 12 は、基材鋼板 11 の表面に施された別種のめっき層（例えば Al 系めっき層）の上層に形成されていてもよい。すなわち、本発明の他の一態様における化成処理鋼板は、化成処理原板として複層めっき鋼板を用いて製造されてもよい。

[0104] [附記事項]

本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、上記説明において開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

実施例

[0105] 以下、本発明の一態様における化成処理鋼板の実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

[0106] 本実施例においては、板厚 0.5 mm の極低炭素 Ti 添加鋼の鋼帯を基材として、表 1 に示した条件により、連続溶融亜鉛めっき製造ラインを用いて Zn を 40 質量%以上含有する Zn 系めっき鋼板を作製し、これを原板 No. 1 ～ 14 とした。また、同じ鋼帯を基材として、電気亜鉛めっき法により純亜鉛めっき鋼帯を作製し、これを原板 No. 15 とした。この No. 15 の Zn 系めっき鋼板の Zn 系めっき層は、不可避免の不純物を除けば純亜鉛である。

[0107] [表1]

めっきNo.	めっき浴組成(残部Zn) (質量%)					めっき条件	
	Al	Mg	Si	Ti	B	浴温 (°C)	付着量 (g/m ²)
1	6.0	3.0	0.02	0.05	0.003	430	80
2	0.18	—	—	—	—	460	60
3	1.5	1.5	—	—	—	430	80
4	2.5	3.0	—	—	—	430	80
5	2.5	3.0	0.04	—	—	430	80
6	6.0	3.0	—	0.05	0.003	430	80
7	11.0	3.0	—	—	—	450	80
8	11.0	3.0	0.20	—	—	450	80
9	18.0	8.0	—	—	—	470	80
10	6.0	3.0	—	0.008	—	430	90
11	11.0	3.0	0.20	0.08	—	450	90
12	55.0	2.0	0.50	—	—	600	90
13	55.0	2.0	0.28	—	—	600	90
14	55.0	—	1.60	—	—	600	90

[0108] 本実施例および比較例では、特定4族金属オキソ酸塩として水溶性の炭酸ジルコニウムアンモニウムを、特定のオキソ酸を含む塩としてリン酸水素二アンモニウムを用いた。炭酸ジルコニウムアンモニウムおよびリン酸水素二アンモニウムを水に溶解させて、Zr濃度10g/L、リン濃度1.7g/Lの化成処理液を調製した。表1に示す各種の原板に該化成処理液を塗布し、乾燥させることにより化成処理鋼板を作製した。

[0109] 表2は、本発明の実施例および比較例の化成処理鋼板の製造に用いた各種の製造条件を示す表である。なお、下表2に示す製造条件No. 12については、到達板温が80℃になるまで5秒要する乾燥条件で加熱し、板温が70℃になった時点で加熱を中止した。到達板温が80℃になるまでの時間は、加熱乾燥時の板温の昇温速度に対応する。

[0110] [表2]

製造条件 No.	処理液 温度 (℃)	塗布前 板温 (℃)	セッティングタイム (秒)	乾燥条件	
				80℃到達までの 時間(秒)	到達板温 (℃)
1	30	45	15	5	130
2	40	30	25	3	155
3	25	25	3	3	100
4	30	30	2	5	100
5	30	30	5	2	100
6	30	30	10	5	100
7	55	30	10	5	100
8	30	53	10	5	100
9	30	60	10	5	100
10	30	30	35	5	100
11	30	30	10	10	100
12	30	30	10	5	70
13	30	30	10	1	160
14	55	60	35	5	100
15	30	30	10	5	170
16	55	60	5	3	100
17	55	60	5	3	150
18	55	60	1	1	100
19	20	20	35	10	100
20	30	30	40	5	100
21	30	30	25	13	100
22	30	30	35	5	180

[0111] 表3は、本発明の実施例および比較例の化成処理鋼板における化成処理皮膜の組成および物性、並びに化成処理鋼板の耐食性の試験結果を示す表であ

る。

[0112] [表3]

区分	化成 処理 鋼板 No.	めっき No.	製造 条件 No.	化成処理皮膜					化成処理鋼板 の耐食性	
				組成				物性 ビッカース硬さ HV0.01	平坦部	加工部
				4族金属 種類	異種構造部	GDSで 検出された元素	※ $\alpha = Y / (X + Y)$			
実施例	1	1	1	Zr	リン酸塩	Zr、P	0.5	120	○	○
	2		Zr	リン酸塩	Zr、P	0.2	200	○	○	
	3		Zr	リン酸塩	Zr、P	0.6	100	○	○	
	4		Zr	リン酸塩	Zr、P	0.2	180	○	○	
	5		Zr	リン酸塩	Zr、P	0.3	120	○	○	
	6		Zr	リン酸塩	Zr、P	0.2	170	○	○	
	7		Zr	リン酸塩	Zr、P	0.2	190	○	△	
	8		Zr	リン酸塩	Zr、P	0.2	160	○	△	
	9		Zr	リン酸塩	Zr、P	0.1	210	○	△	
	10		Zr	リン酸塩	Zr、P	0.5	75	○	△	
	11		Zr	リン酸塩	Zr、P	0.6	80	○	△	
	12		Zr	リン酸塩	Zr、P	0.4	110	○	△	
	13		Zr	リン酸塩	Zr、P	0.2	200	○	△	
	14		Zr	リン酸塩	Zr、P	0.2	210	○	▲	
	15		Zr	リン酸塩	Zr、P	0.3	240	○	▲	
	16		Zr	リン酸塩	Zr、P	0.05	210	○	▲	
	17		Zr	リン酸塩	Zr、P	0.05	230	△	▲	
	18		3	Zr	リン酸塩	Zr、P	0.7	65	△	○
	19		3	Ti	リン酸塩	Ti、P	0.3	100	○	○
比較例	20	1	3	Zr	—	Zr	0	220	○	×
	21		18	Zr	リン酸塩	Zr、P	1	60	×	△
	22		19	Zr	—	Zr、P	0	220	○	×
	23		3	—	—	V	—	210	×	×
	24		3	—	—	V、Mo	—	150	×	×
	25		20	Zr	—	Zr、P	0	230	○	×
	26		21	Zr	—	Zr、P	0	210	○	×
	27		22	Zr	—	Zr、P	0	240	○	×

※X: 基本構造部を形成している4族金属の原子比率

Y: アニオン種と結合して異種構造部を形成している(またはアニオン種と結合している)4族金属の原子比率

[0113] 表3に示す実施例および比較例では、化成処理鋼板の原板として表1のめっきNo. 1に示す溶融Zn系めっきを施したZn系めっき鋼板を用いて、化成処理鋼板No. 1～27を作製した。具体的には、まず、上記の化成処理鋼板の原板の表面を脱脂し、乾燥させた。次に、当該原板の表面に上記の化成処理液を塗布し、直後に自動排出型電気式熱風オーブンを用いて原板の温度を所定の温度まで上昇させ加熱乾燥させた。これにより、原板の表面に化成処理皮膜を形成させ、化成処理鋼板No. 1～27を作製した。

[0114] なお、化成処理鋼板No. 19は、特定4族金属オキソ酸塩としてチタンフッ化アンモニウムを使用した。化成処理鋼板No. 20は、炭酸ジルコニウムアンモニウムを含むがリン酸水素ニアンモニウムを含まない化成処理液を用いて作製した。また、化成処理鋼板No. 23は、炭酸ジルコニウムアンモニウムおよびリン酸水素ニアンモニウムを含まず、五酸化バナジウムを

含む化成処理液を用いて作製した。化成処理鋼板 No. 24 は、炭酸ジルコニウムアンモニウムおよびリン酸水素二アンモニウムを含まず、モリブデン酸アンモニウムおよび五酸化バナジウムを含む化成処理液を用いて作製した。

[0115] 上記の一連の工程においては、前述の実施形態にて説明した本発明の一態様における化成処理鋼板の製造方法に基づいて、各種の条件を設定した。具体的な化成処理液の温度、塗布時の鋼板の温度、セッティングタイム（塗布から乾燥開始までの時間）、乾燥条件は、表 2 に示した製造条件のとおりである。

[0116] （化成処理皮膜中の金属の分析）

化成処理鋼板に対して、グロー放電発光分光分析装置（SPECTRUM ANALYTICAL GmbH 社製；GDA750）により、化成処理皮膜中に存在する金属元素を特定した。

[0117] （化成処理皮膜の組成）

作製した化成処理鋼板に対して、光電子分光分析装置（株式会社 島津製作所/KRATOS 社製；ESCA-3400）を用いて X 線源 Mg K α にて分析した。4 族金属（例えば、Zr）の結合エネルギーに起因する XPS スペクトルを測定した。そして、化成処理皮膜におけるマトリックス中の基本構造部を形成している 4 族金属の結合エネルギーに起因するピーク面積と、アニオン種と結合して異種構造部を形成している 4 族金属の結合エネルギーに起因するピーク面積とを算出した。これにより、化成処理皮膜中に含まれる 4 族金属の中で、基本構造部を形成している 4 族金属の原子比率、および、アニオン種と結合して異種構造部 30 を形成している 4 族金属の原子比率を算出した。算出結果の一例としては、図 4 を参照することができる。

[0118] （化成処理鋼板の平坦部耐食性）

化成処理鋼板 1 ～ 27 に対して、以下のように耐食性試験を行った。まず、化成処理鋼板の 70 mm × 150 mm の試験片の端面をシールし、JIS Z 2371 に準拠して塩水噴霧試験を 120 時間行った。次に、試験片の

表面に発生した白錆を観察した。表3に、耐食性試験の結果を示す。本耐食性試験では、白錆の発生面積率が5%以下の場合「◎」、5%より大きく10%以下の場合「○」、10%より大きく30%未満の場合「△」、30%以上の場合「×」と評価し、「△」以上を合格とした。

[0119] (化成処理鋼板の加工部耐食性)

加工部の腐食試験では、JIS Z 2248に準拠して、内側半径1mmになるように試験片を180度曲げ加工した後、同様な塩水噴霧を24時間継続した。そして、加工部表面に発生した白錆の面積を測定し、加工部表面に占める白錆の面積率が5%以下を「◎」、5~10%を「○」、10~30%を「△」、30~50%を「黒塗り△」、50%以上を「×」として加工部の耐食性を評価し、「黒塗り△」以上を合格とした。

[0120] (試験結果)

表3に示すように、4族金属オキソ酸塩と特定のオキソ酸を含む塩の両方を含む化成処理液を用いて、適切な成膜条件にて製造された実施例の化成処理鋼板No. 1~19は、以下の結果を示した。すなわち、金属酸化物ポリマーによって形成されたマトリックスの一部として、異種構造部がマトリックス中に分散して適度に存在しており、優れた平坦部耐食性および加工部耐食性を示した。

[0121] 比較例の化成処理鋼板No. 20は、炭酸ジルコニウムアンモニウムを含む化成処理液を用いることにより緻密な化成処理皮膜が形成されているが、化成処理皮膜中に異種構造部を含まないため、加工部耐食性に劣る。

[0122] 比較例の化成処理鋼板No. 21では、製造条件No. 18における乾燥速度が速すぎるにより、化成処理皮膜（少なくともXPSにて測定される化成処理皮膜の表層）がZrのリン酸塩によって形成されており、Zrの基本構造部が形成されなかった。この場合、 α 値の算出に用いたYは、XPS測定により算出した、化成処理皮膜中に含まれる4族金属の中で、アニオン種であるリン酸と結合している4族金属の原子比率を表している。

[0123] 一方で、比較例の化成処理鋼板No. 22では、製造条件No. 19にお

ける乾燥速度が遅すぎることにより、化成処理皮膜中（少なくともX P Sにて測定される化成処理皮膜の表層）に異種構造部が形成されなかった。この場合、GDSによってZrだけでなくPが検出されることから、Pは、異種構造部以外の何らかの形で化成処理皮膜中に含まれると考えられる。

[0124] 比較例の化成処理鋼板No. 25～27では、セットリングタイム、昇温時間、および到達板温のいずれかが不適な条件であったことにより、化成処理皮膜中に異種構造部が形成されなかった。例えば、Pが、異種構造部を形成することなく、Zn系めっき層直上の反応層に濃縮されたと考えられる。

[0125] 上記のように、特定4族金属オキソ酸塩と、特定のオキソ酸を含む塩との両方を含む化成処理液を用いて化成処理皮膜を作製するに際して、成膜条件が非常に敏感に影響を及ぼすことがわかる。セットリングタイム、昇温時間、および到達板温等の成膜条件を適正な範囲とすることによって、異種構造部がマトリックス中に分散して適度に存在する化成処理皮膜を有する化成処理鋼板を得ることができる。

[0126] 次に、表1のめっきNo. 2～14に示す各Znめっき鋼板を用いた以外は、上記と同様にして化成処理鋼板No. 31～43を作製した。表4は、化成処理鋼板No. 31～43の皮膜組成、物性および化成処理鋼板の耐食性について示す表である。

[0127] [表4]

区分	化成処理鋼板 No.	化成処理鋼板の原板 No. (めっき No.)	製造条件 No.	化成処理皮膜					化成処理鋼板の耐食性	
				組成			物性	平坦部	加工部	
				4族金属種類	異種構造部	GDSで検出された元素				※ $\alpha = Y / (X + Y)$
実施例	31	2	1	Zr	リン酸塩	Zr, P	0.5	100	○	○
	32	3	2	Zr	リン酸塩	Zr, P	0.2	180	○	○
	33	4	3	Zr	リン酸塩	Zr, P	0.6	90	○	○
	34	5	4	Zr	リン酸塩	Zr, P	0.2	180	○	○
	35	6	5	Zr	リン酸塩	Zr, P	0.3	120	○	○
	36	7	6	Zr	リン酸塩	Zr, P	0.2	170	○	○
	37	8	1	Zr	リン酸塩	Zr, P	0.5	120	○	○
	38	9	2	Zr	リン酸塩	Zr, P	0.2	180	○	○
	39	10	3	Zr	リン酸塩	Zr, P	0.6	100	○	○
	40	11	4	Zr	リン酸塩	Zr, P	0.2	170	○	○
	41	12	5	Zr	リン酸塩	Zr, P	0.3	90	○	○
	42	13	6	Zr	リン酸塩	Zr, P	0.2	120	○	○
	43	14	1	Zr	リン酸塩	Zr, P	0.5	100	○	○
	44	15	2	Zr	リン酸塩	Zr, P	0.3	90	○	○

※X: 基本構造部を形成している4族金属の原子比率

Y: アニオン種と結合して異種構造部を形成している4族金属の原子比率

[0128] 実施例の化成処理鋼板No. 31～44においても同様に、金属酸化物ポリマーによって形成されたマトリックスの一部として、異種構造部がマトリ

ックス中に分散して適度に存在しており、優れた平坦部耐食性および加工部耐食性を示した。

[0129] また、表1のめっきNo. 1に示すZn系めっき鋼板を用い、以下のこと以外は、上記と同様にして化成処理鋼板No. 51～64を作製した。化成処理液に用いる4族化合物として硫酸ジルコニウムまたは硝酸ジルコニウムを用いた。5族金属オキソ酸塩としてモリブデン酸アンモニウムを用い、6族金属オキソ酸塩として五酸化バナジウムを用いた。1族含有化合物として硫酸ナトリウム、硝酸カリウム、またはピロリン酸ナトリウムを用いた。化成処理鋼板No. 53～55、59、60は、化成処理液にリン酸水素二アンモニウムを添加した。表5は、化成処理鋼板No. 51～64の皮膜組成、物性および化成処理鋼板の耐食性に関する表である。

[0130] [表5]

区分	化成処理 銅板 No.	化成処理 銅板の 原板 No. (めっきNo.)	製造 条件 No.	化成処理皮膜				物性	化成処理銅板 の耐食性	
				組成			※ $\alpha = Y / (X + Y)$		ビッカース硬さ HV0.01	平坦部
				4族金属 種類	異種構造部	GDSで 検出された元素				
実施例	51	1	5	Zr	硫酸塩	Zr, S	0.3	140	△	○
	52	1	5	Zr	硝酸塩	Zr, N	0.3	130	△	○
	53	1	5	Zr	リン酸塩 バナジン酸塩	Zr, P、V	0.4	150	◎	○
	54	1	5	Zr	リン酸塩 モリブデン酸塩	Zr、P、Mo	0.4	150	◎	○
	55	1	5	Zr	リン酸塩 バナジン酸塩 モリブデン酸塩	Zr、P、V、Mo	0.4	160	◎	○
	56	1	5	Zr	リン酸塩	Zr、P、Na	0.4	130	○	◎
	57	1	5	Zr	硫酸塩	Zr、S、Na	0.3	130	○	◎
	58	1	5	Zr	硝酸塩	Zr、N、K	0.3	140	○	◎
	59	1	5	Zr	リン酸塩 硫酸塩 バナジン酸塩	Zr、S、P、V	0.3	150	◎	○
	60	1	5	Zr	リン酸塩 硝酸塩 モリブデン酸塩	Zr、N、P、Mo	0.3	140	◎	○
	61	1	5	Zr	バナジン酸塩	Zr、V	0.3	130	◎	○
	62	1	5	Zr	モリブデン酸塩	Zr、Mo	0.3	140	◎	○
	63	1	5	Zr	バナジン酸塩 モリブデン酸塩	Zr、V、Mo	0.3	160	◎	○
	64	1	5	Zr	リン酸塩 バナジン酸塩 モリブデン酸塩	Zr、P、V、Mo、Na	0.3	160	◎	◎

※X:基本構造部を形成している4族金属の原子比率

Y:アニオン種と結合して異種構造部を形成している4族金属の原子比率

[0131] 化成処理鋼板No. 51、52では、異種構造部としてのZrの硫酸塩またはZrの硝酸塩がマトリックス中に分散して存在し、高い加工部耐食性を示した。

[0132] 化成処理鋼板No. 53～55およびNo. 59、60において、バナジ

ン酸塩またはモリブデン酸塩は、第1の異種構造部または第2の異種構造部として、化成処理鋼板に含まれると考えられる。その結果、化成処理鋼板N o. 53～55およびN o. 59、60では、高い加工部耐食性を示すとともに、非常に高い平坦部耐食性を示した。

[0133] 化成処理鋼板N o. 56～58では、異種構造部がマトリックス中に分散した構造を有するだけでなく、化成処理皮膜中に1族金属を含むことによって、非常に高い加工部耐食性を示した。

[0134] 化成処理鋼板N o. 61～63では、バナジン酸またはモリブデン酸がZrと結合して第1の異種構造部を形成していると考えられる。これにより、非常に高い平坦部耐食性を示した。

[0135] 化成処理鋼板N o. 64では、リン酸塩、バナジン酸塩、およびモリブデン酸塩が第1の異種構造部または第2の異種構造部として化成処理皮膜中に含まれるとともに、化成処理皮膜中に1族金属が含まれる。これにより、非常に高い平坦部耐食性かつ非常に高い加工部耐食性を示した。

符号の説明

- [0136] 1 化成処理鋼板
10 Zn系めっき鋼板
11 基材鋼板
12 Zn系めっき層
20 化成処理皮膜

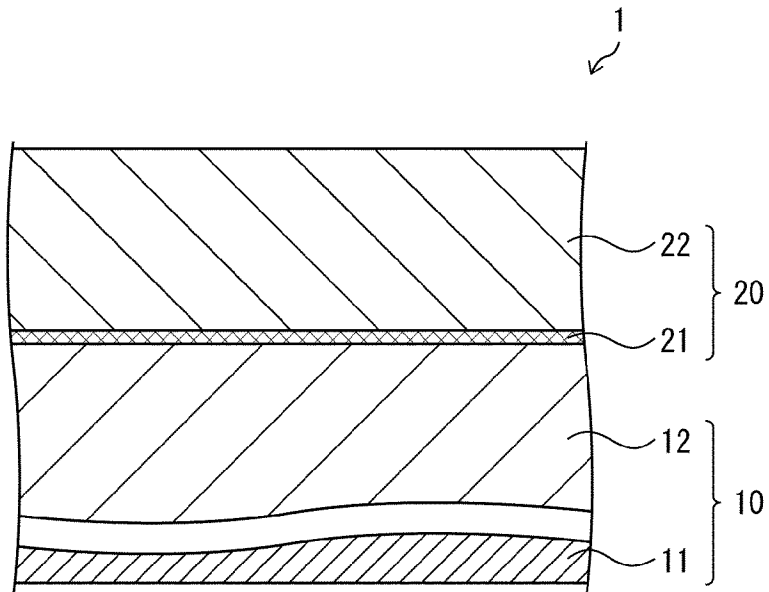
請求の範囲

- [請求項1] 基材鋼板の表面にZn系めっき層を有するZn系めっき鋼板と、
前記Zn系めっき層の表面上に形成された化成処理皮膜と、を有し、
前記化成処理皮膜において、少なくとも1種の4族金属オキソ酸の重合体である金属酸化物ポリマーによって形成されたマトリックスの一部として、(i)前記4族金属オキソ酸が有する4族金属と(ii)特定のオキソ酸とが結合した塩が、前記マトリックス中に分散して存在していることを特徴とする化成処理鋼板。
- [請求項2] 前記化成処理皮膜は、JIS Z 2244で規定されたピッカース硬さ試験方法に準じて測定されたピッカース硬さが70HV0.01以上200HV0.01以下であることを特徴とする請求項1に記載の化成処理鋼板。
- [請求項3] 前記化成処理皮膜中に含まれる前記4族金属のうち、前記金属酸化物ポリマーの基本構造を形成している前記4族金属の原子比率をX、前記特定のオキソ酸と結合して前記塩を形成している前記4族金属の原子比率をYとすると、
前記化成処理皮膜は、 $Y / (X + Y) = 0.1 \sim 0.6$ であることを特徴とする請求項1または2に記載の化成処理鋼板。
- [請求項4] 前記4族金属は、Zrであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の化成処理鋼板。
- [請求項5] 前記特定のオキソ酸がリン酸であり、
前記化成処理皮膜は、前記マトリックス中に、さらに、5族金属オキソ酸および6族金属オキソ酸（但しCrオキソ酸を除く）の少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の化成処理鋼板。
- [請求項6] 前記化成処理皮膜は、1族金属をさらに含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の化成処理鋼板。

- [請求項7] 前記化成処理皮膜は、前記マトリックス中に、さらに、前記4族金属以外の金属のリン酸塩を含有することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の化成処理鋼板。
- [請求項8] 前記特定のオキソ酸が、5族金属オキソ酸および6族金属オキソ酸（但しCrオキソ酸を除く）の少なくとも一方であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の化成処理鋼板。
- [請求項9] 前記Zn系めっき層は、Znを40質量%以上含有することを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の化成処理鋼板。
- [請求項10] 基材鋼板の表面にZn系めっき層を有するZn系めっき鋼板に対して、（i）少なくとも1種の4族金属オキソ酸塩、および、（ii）特定のオキソ酸を含む塩、の両方を含む化成処理液を塗布する化成処理液塗布ステップと、
前記化成処理液塗布ステップの直後から静置時間35秒以下にて前記化成処理液の加熱乾燥を開始し、前記Zn系めっき鋼板の温度が80℃に到達するまでの昇温時間を1秒以上10秒以下とし、最高到達温度を170℃以下として前記化成処理液を乾燥させて前記Zn系めっき鋼板の表面上に化成処理皮膜を形成する加熱乾燥ステップと、を含むことを特徴とする化成処理鋼板の製造方法。
- [請求項11] 前記Zn系めっき層は、Znを40質量%以上含有することを特徴とする請求項10に記載の化成処理鋼板の製造方法。

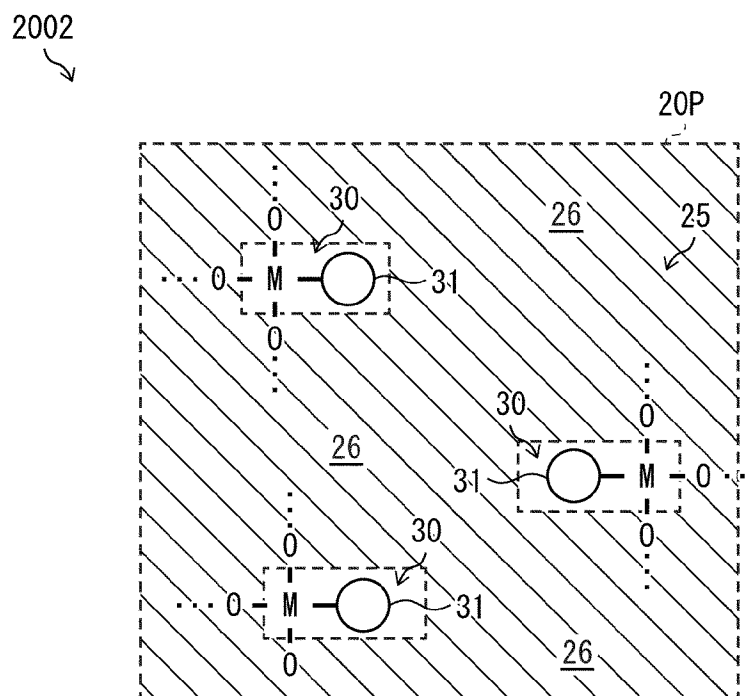
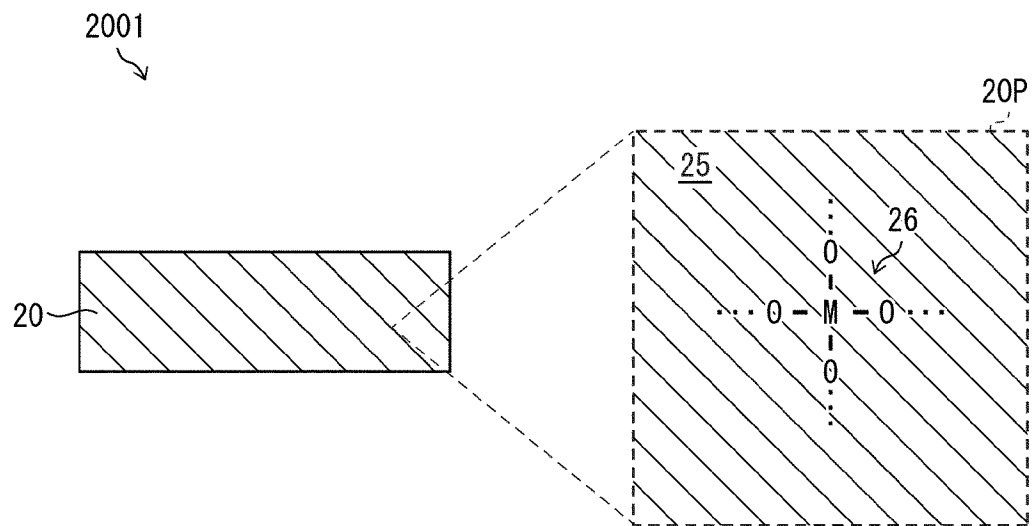
[図1]

図 1



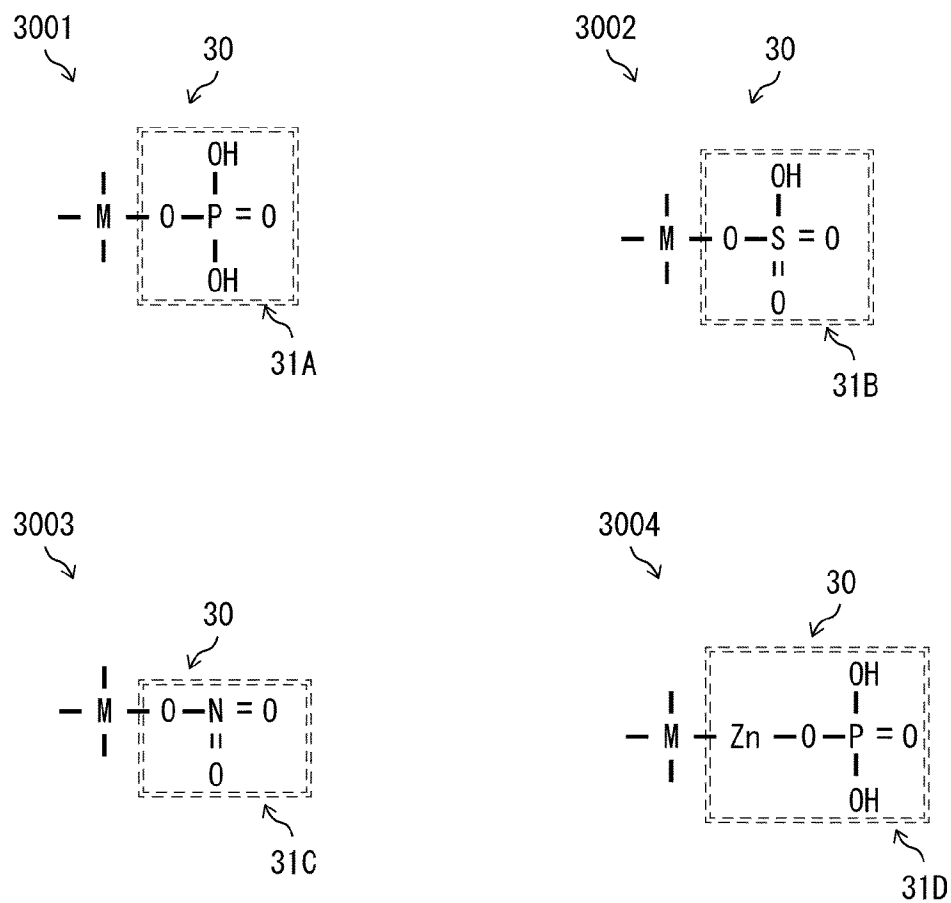
[図2]

图 2



[図3]

図 3



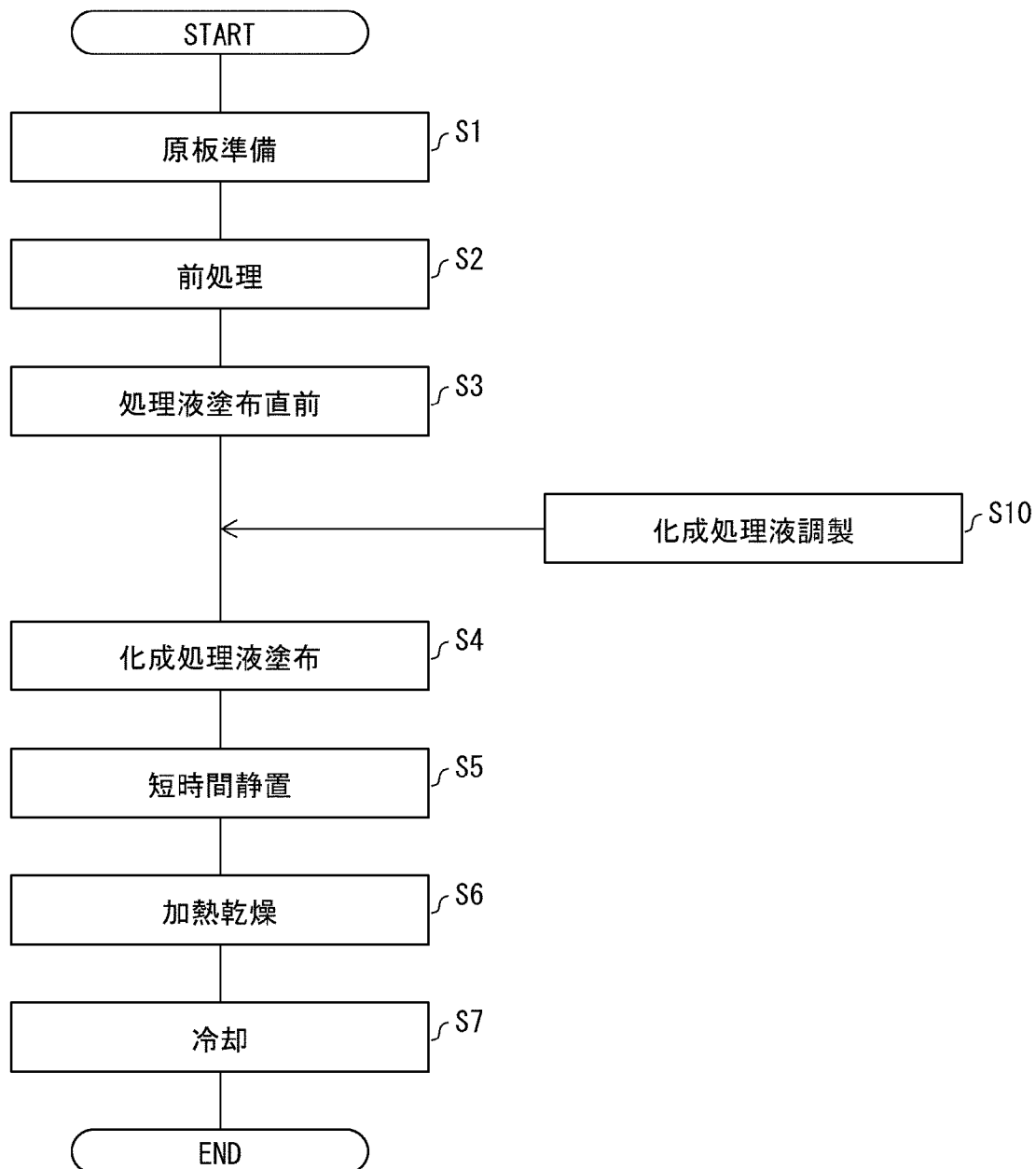
[図4]

図 4

		Zr3d3/2スペクトル		原子比率
		結合エネルギー (eV)	ピーク面積 (cps eV)	
基本構造部におけるZr-O結合		185.6	678.7	0.33
異種構造部	Zrのリン酸塩	186.4	720.7	0.35
	Zrの硫酸塩	186.7	644.9	0.32

[図5]

図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/044994

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C23C22/82 (2006.01) i, C23C22/60 (2006.01) i, C23C22/68 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C23C22/82, C23C22/60, C23C22/68

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-133527 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP.) 08 July 2013, examples 3, 5, 8, 11, 15-17, paragraphs [0048]-[0050] (Family: none)	1-5, 7-11
Y		6-9
Y	WO 2016/203703 A1 (JFE STEEL CORP.) 22 December 2016, paragraphs [0055], [0057], examples & CN 107532307 A & TW 201710552 A	6-9
A		1-5, 10-11
A	JP 2010-248600 A (SUMITOMO METAL INDUSTRIES, LTD.) 04 November 2010, claims, paragraphs [0021]-[0086], examples (Family: none)	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10.12.2019

Date of mailing of the international search report
24.12.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/044994

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-292879 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 21 October 2004, claims, paragraphs [0023]-[0043], examples (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23C22/82(2006.01)i, C23C22/60(2006.01)i, C23C22/68(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23C22/82, C23C22/60, C23C22/68

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2013-133527 A（新日鐵住金株式会社）2013.07.08, 実施例の番号3、5、8、11、15-17、 第[0048] - [0050] 段落 (ファミリーなし)	1-5, 7-11 6-9
Y A	WO 2016/203703 A1（JFEスチール株式会社）2016.12.22, 第[0055] 段落、第[0057] 段落、実施例 & CN 107532307 A & TW 201710552 A	6-9 1-5, 10-11

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.12.2019

国際調査報告の発送日

24.12.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

印出 亮太

4E

6217

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-248600 A (住友金属工業株式会社) 2010. 11. 04, 特許請求の範囲、第 [0021] – [0086] 段落、実施例 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2004-292879 A (日新製鋼株式会社) 2004. 10. 21, 特許請求の範囲、第 [0023] – [0043] 段落、実施例 (ファミリーなし)	1-11