

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C23C 22/34 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380105947.9

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 100537845C

[22] 申请日 2003.12.11

[21] 申请号 200380105947.9

[30] 优先权

[32] 2002.12.13 [33] JP [31] 362640/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/015868 2003.12.11

[87] 国际公布 WO2004/055237 日 2004.7.1

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.13

[73] 专利权人 日本帕卡濑精株式会社

地址 日本东京都

共同专利权人 丰田自动车株式会社

大发工业株式会社

[72] 发明人 中山隆臣 佐藤裕之 相岛敏行

冈田荣作 吉田文也 盐田克博

[56] 参考文献

WO9510641A1 1995.4.20

JP2003253461A 2003.9.10

US5143562A 1992.9.1

审查员 倪永乐

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭煜 庞立志

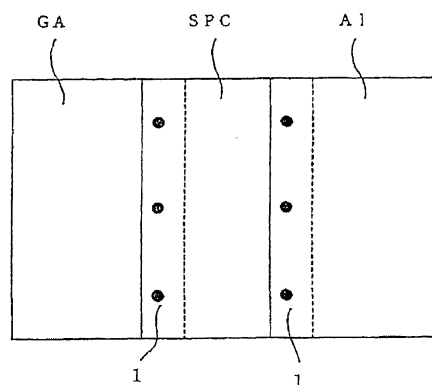
权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 1 页

[54] 发明名称

金属表面处理用处理液和表面处理方法

[57] 摘要

本发明提供不含有对环境有害的成分,不产生成为废弃物的淤渣,在金属表面可以析出涂装后的耐腐蚀性优良的表面处理被膜的金属表面处理用处理液和表面处理方法。本发明提供金属表面处理用处理液,该处理液是用于对选自铁系材料、锌系材料、铝系材料以及镁系材料的金属材料分别单独或 2 种以上同时进行表面处理的水系表面处理液,其含有 5~5000ppm 选自锆化合物和钛化合物的 1 种以上化合物的上述金属元素,还含有 0.1~100ppm 游离氟离子,且 pH 为 2~6。进而在该处理液中也可以含有钙化合物、镁化合物或锑化合物、硝酸根、含氧酸和/或含氧酸盐、高分子化合物、表面活性剂。使金属材料与上述处理液接触,或在上述处理液中进行电解处理,形成被膜。



1. 一种金属表面处理方法,其特征为:将选自铁系材料、锌系材料、铝系材料和镁系材料的金属材料分别单独或其2种以上同时以该金属材料作为阴极,在金属表面处理用处理液中进行电解处理,所述金属表面处理用处理液的特征为:

(1) 作为上述金属元素含有5~5000ppm选自锆化合物和钛化合物的1种以上的化合物,

(2) 含有0.1~100ppm游离氟离子,

(3) 含有选自钙化合物、镁化合物和锶化合物的1种以上的化合物,上述化合物浓度,以上述金属元素计,钙化合物为5~50ppm、镁化合物或锶化合物为10~5000ppm,

(4) 含有1000~50000ppm硝酸根,

(5) 含有选自 HBrO_3 、 HNO_2 和 H_2O_2 及其盐类中的至少1种含氧酸和/或含氧酸盐,

(6) pH为3~6.

2. 如权利要求1所述的金属表面处理方法,所述金属表面处理用处理液进而含有选自水溶性高分子化合物和水分散性高分子化合物的至少1种高分子化合物。

3. 如权利要求1所述的金属表面处理方法,所述金属表面处理用处理液进而含有选自非离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂和阳离子型表面活性剂中的至少1种表面活性剂。

4. 如权利要求1所述的金属表面处理方法,其特征为:金属材料在表面处理用处理液中进行电解处理后,水洗或不水洗,进而使其与含有选自钴、镍、锡、铜、钛和锆的至少1种元素的化合物的酸性水溶液接触。

5. 如权利要求1所述的金属表面处理方法,其特征为:金属材料在表面处理用处理液中进行电解处理后,水洗或不水洗,进而使其与含有选自水溶性高分子化合物和水分散性高分子化合物的至少1种高分子化合物的处理液接触。

6. 一种金属表面处理方法,其特征为:使选自铁系材料、锌系材料、铝系材料和镁系材料的、未经脱脂·净化处理的金属材料分别单独或其2种以上同时与权利要求3所述的表面处理用处理液接触。

7. 一种金属材料，其特征为：在铁系金属材料表面上具有通过权利要求1~6任意一项所述的表面处理方法形成的含有选自钛及锆至少1种的金属元素的表面处理被膜，且该表面处理被膜的附着量，以上述金属元素换算为 $30\text{mg}/\text{m}^2$ 以上。

8. 一种金属材料，其特征为：在锌系金属材料表面上具有通过权利要求1~6任意一项所述的表面处理方法形成的含有选自钛及锆至少1种的金属元素的表面处理被膜，且该表面处理被膜的附着量，以上述金属元素换算为 $20\text{mg}/\text{m}^2$ 以上。

9. 一种金属材料，其特征为：在铝系金属材料表面上具有通过权利要求1~6任意一项所述的表面处理方法形成的含有选自钛及锆至少1种的金属元素的表面处理被膜层，且该表面处理被膜的附着量，以上述金属元素换算为 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上。

10. 一种金属材料，其特征为：在镁系金属材料表面上具有通过权利要求1~6任意一项所述的表面处理方法形成的含有选自钛及锆至少1种的金属元素的表面处理被膜层，且该表面处理被膜的附着量，以上述金属元素换算为 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上。

金属表面处理用处理液和表面处理方法

技术领域

本发明涉及表面处理用处理液和表面处理方法,其在以机动车车体为代表的含有铁系材料、锌系材料、铝系和镁系材料单独或其 2 种至 4 种的构造物的金属材料表面,可分别使涂装后耐腐蚀性优良的表面处理被膜单独或其 2 种至 4 种同时析出。

背景技术

作为在金属表面使涂装后耐腐蚀性优良的表面处理被膜析出的方法,现在一般使用磷酸锌处理法或铬酸盐处理法。磷酸锌处理法,可在冷轧钢板等钢、镀锌钢板和一部分铝合金表面析出耐腐蚀性优良的被膜。但是,在进行磷酸锌处理时,不能避免反应副产物淤渣的生成,且对不同种类的铝合金不能充分确保涂装后的防锈性。对于铝合金可通过实施铬酸盐处理确保涂装后具有充分的性能。但是,现今的环境规定中有避免在处理液中含有有害 6 价格的铬酸盐处理的趋势。因此作为处理液中不含有有害成分的表面处理方法公开以下所示的发明。

例如,提出了含有具有孤对电子的氮原子的化合物、和含有上述化合物和锆化合物的金属表面用非铬涂层剂(参照特开 2000-204485 号公报)。该方法通过涂布上述组合物,能得到不含有有害成分 6 价格、涂装后耐腐蚀性和密合性优良的表面处理被膜。但是,作为对象金属材料仅限于铝合金,且通过涂布干燥使其形成表面处理被膜,因此难于涂布象机动车车体之类的复杂构造物。

因此,公开了很多通过化学反应析出涂装后密合性和耐腐蚀性优良的表面处理被膜的方法(例如可参照:特开昭 56-136978 号公报、特开平 8-176841 号公报、特开平 9-25436 号公报、特开平 9-31404 号公报)。但是,不论哪种方法作为对象的金属材料,仅限于材料自身耐腐蚀性优良的铝合金,在铁系材料或锌系材料表面析出表面处理被膜是不可能的。

此外,公开了用含有金属乙酰丙酮化物、水溶性无机钛化合物或

水溶性无机锆化合物的表面处理组合物，可析出涂装后耐腐蚀性和密合性优良的表面处理被膜的方法（参照特开 2000-199077 号公报）。通过使用该方法，适用的金属材料扩大到铝合金以外的镁、镁合金、锌和镀锌合金。但是，该方法不能在冷轧钢板等铁系材料表面析出表面处理被膜，不能同时处理铁系材料。

进而，提出使用无铬涂布型酸性组合物的金属处理方法，例如，将可形成耐腐蚀性优良的被膜成分的水溶液涂布于金属表面后，不需施行水洗工序，通过烘烤干燥使被膜固定化的金属表面处理方法（参照特开平 5-195244 号公报）。此方法生成被膜不伴有化学反应，因此可在镀锌钢板、冷轧钢板和铝合金等金属表面实施被膜处理。但是与已在上述特开 2000-204485 号公报中公开的发明相同，通过涂布干燥而生成被膜，因此难于对机动车车体之类的复杂构造物施行均匀的被膜处理。

因此，采用现有技术不能施行如下表面处理：用不含对环境有害的成分、不产生废弃物的淤渣的处理液，对机动车车体之类的冷轧钢板等铁系材料和镀锌钢板等锌系材料、以及铝系和镁系材料的 2 种至 4 种同时进行处理，并施行耐腐蚀性和密合性优良的表面处理。

发明内容

本发明的目的是：提供现有技术不能实现的，不含对环境有害的成分、不产生废弃物的淤渣，在铁系材料、锌系材料、铝系和镁系材料表面可析出涂装后耐腐蚀性优良的表面处理被膜的表面处理用处理液。此外提供在组合如机动车车体之类的铁系材料、锌系材料、铝系和镁系材料的 2 种至 4 种构造物的金属表面，在同一条件下、同时使同一组成的涂布后耐腐蚀性优良的表面处理被膜的表面处理用处理液析出，并提供使用该表面处理用处理液的表面处理方法。

本发明人对解决上述课题的方法经过刻苦研究，结果完成了现有技术中所没有的表面处理用处理液和表面处理方法。

即本发明的金属表面处理用处理液是用于对选自铁系材料、锌系材料、铝系材料和镁系材料的金属材料分别单独或其 2 种以上同时进行表面处理的水系表面处理液，其特征为：含有 5~5000ppm 选自锆化合物和钛化合物的 1 种以上的化合物的上述金属元素，另外含

有 0.1~100ppm 游离氟离子, 且 pH 为 2~6。

在该表面处理用处理液中, 也可进而含有选自钙化合物、镁化合物和锶化合物的 1 种以上的化合物。此时这些化合物的浓度对这些金属元素分别优选: 钙化合物为 5~100ppm、镁化合物或锶化合物为 10~5000ppm。其中, 该处理液中优选含有 1000~50000ppm 硝酸根。此外还优选含有选自 HClO_3 、 HBrO_3 、 HNO_2 、 HNO_3 、 HMnO_4 、 HVO_3 、 H_2O_2 、 H_2WO_4 和 H_2MoO_4 及其盐类中的至少 1 种含氧酸和/或含氧酸盐。这些表面处理用处理液中, 也可进而含有选自水溶性高分子化合物和水分散性高分子化合物的至少 1 种高分子化合物, 也可含有选自非离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂和阳离子型表面活性剂中的至少 1 种表面活性剂。

本发明的金属表面处理方法的特征为: 使选自铁系材料、锌系材料、铝系材料和镁系材料的金属材料分别单独或其 2 种以上同时接触上述表面处理用处理液。在该表面处理方法中, 金属材料与表面处理用处理液接触后, 水洗或不水洗, 进而可与含有选自钴、镍、锡、铜、钛和锆的至少 1 种元素的化合物的酸性水溶液接触, 或也可与含有选自水溶性高分子化合物和水分散性高分子化合物的至少 1 种高分子化合物的处理液接触。

本发明的金属表面处理方法的特征为: 使选自铁系材料、锌系材料、铝系材料和镁系材料的金属材料分别单独或其 2 种以上同时以该金属材料作为阴极, 在上述表面处理用表面处理液中进行电解处理。在该表面处理方法中, 金属材料在上述表面处理用处理液中进行电解处理后, 水洗或不水洗, 进而使其与含有选自钴、镍、锡、铜、钛和锆的至少 1 种元素的化合物的酸性水溶液接触, 或也可使其与含有选自水溶性高分子化合物和水分散性高分子化合物的至少 1 种高分子化合物的处理液接触。

此外, 本发明的方法是将选自铁系材料、锌系材料、铝系材料和镁系材料的未经脱脂·净化处理的金属材料分别单独或其 2 种以上, 同时与含有选自上述非离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂和阳离子系表面活性剂的至少 1 种表面活性剂的表面处理液接触, 同时进行金属表面的脱脂处理和被膜形成处理。

另外, 本发明的金属材料的特征为: 在选自铁系材料、锌系材料、

铝系材料和镁系材料的金属表面上，具有由上述表面处理方法形成的含有选自钛及锆的至少 1 种的金属元素的表面处理被膜，且该表面处理被膜的附着量，以上述金属元素换算，铁系金属材料表面为 $30\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、锌系金属材料表面为 $20\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、铝系金属材料表面为 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、镁系金属材料表面为 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上。

附图简述

图 1 为本发明的实施例和比较例中提供的供试板的平面图。图 2 为此供试板的正面图。

具体实施方式

本发明涉及对选自铁系材料、锌系材料、铝系材料和镁系材料的金属材料分别单独或其 2 种以上同时进行表面处理，析出涂装后耐腐蚀性优良的表面处理被膜的技术。其中，的铁系材料是指冷轧钢板和热轧钢板等钢板、铸铁以及烧结材料等铁系金属。此外，锌系材料是指压铸锌或含锌镀层。该含锌镀层指由锌或锌与其他金属（例如镍、铁、铝、锰、铬、镁、钴、铅和铋等至少 1 种金属）的合金以及不可避免的杂质镀成，其镀敷方法不仅限于例如熔镀、电镀、蒸镀等。此外铝系材料表示如 5000 系铝合金或 6000 系铝合金之类的铝合金板材或以 ADC-12 为代表的压铸铝合金等。镁系材料指采用镁合金的板材或压铸材料等。

本发明适用于在结构构件中单独含有一种上述金属材料的构造物、或在结构构件中含有 2 种至 4 种上述金属材料的构造物。在结构构件中含有 2 种至 4 种上述金属材料的构造物中应用时，可对 2 种至 4 种金属材料表面同时进行表面处理。此时，对 2 种至 4 种金属材料同时进行表面处理时，不同种金属之间可以为不接触的状态，也可以是通过焊接、粘接、铆合等连接方法使不同金属之间连接的接触状态。

本发明的表面处理用处理液为含有 5~5000ppm 选自锆化合物和钛化合物的 1 种以上的化合物的上述金属元素，含有游离氟离子 0.1~100ppm，且 pH 为 2~6 的处理液。其中，本发明使用的锆化合物可列举 ZrCl_4 、 ZrOCl_2 、 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ 、 ZrOSO_4 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 、

H_2ZrF_6 、 H_2ZrF_6 的盐、 ZrO_2 、 ZrOBr_2 和 ZrF_4 等。此外钛化合物可列举 TiCl_4 、 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 、 TiOSO_4 、 $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 、 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{OC}_2\text{O}_4$ 、 H_2TiF_6 、 H_2TiF_6 的盐、 TiO_2 以及 TiF_4 等。本发明中优选使用锆化合物。

本发明中使用的选自锆化合物和钛化合物的 1 种以上的化合物的浓度，以上述金属元素计（即，以锆和/或钛计）优选为 5~5000ppm，更优选 10~3000ppm。使用本发明的表面处理用处理液和表面处理方法得到的被膜为锆或钛的氧化物或氢氧化物，所以选自上述锆化合物和钛化合物的 1 种以上的化合物以锆和/或钛计的浓度小于 5ppm 时，因为被膜主成分浓度小，为了获得耐腐蚀性，在实用时的处理时间内得到充分的附着量变得困难。此外，浓度大于 5000ppm 时，虽然可以得到充分的附着量，并没有在此基础上提高耐腐蚀性的效果，只是不经济。

锆化合物或钛化合物在酸性溶液中较易溶解，但是在碱性溶液中不稳定，容易以锆或钛的氧化物或氢氧化物析出。本发明的表面处理用处理液的 pH 为 2~6，更优选 pH 为 3~6。在该 pH 被处理金属材料与本发明的表面处理用处理液接触，引起被处理金属材料的溶解反应。然后，由于被处理金属材料溶解，引起被处理金属材料接触面 pH 的上升，锆和钛的氧化物或氢氧化物作为被膜在被处理金属材料表面析出。

本发明的表面处理用处理液中，使其中存在有游离氟离子。为了使游离氟离子存在，在表面处理用处理液中添加氟化物。作为此游离氟离子的供给源，可以列举氢氟酸、 H_2ZrF_6 、 H_2ZrF_6 的盐、 H_2TiF_6 、 H_2TiF_6 的盐、 H_2SiF_6 、 H_2SiF_6 的盐、 H_2BF_4 、 H_2BF_4 的盐、 NaHF_2 、 KHF_2 、 NH_4HF_2 、 NaF 、 KF 和 NH_4F 等。游离氟离子有提高表面处理用处理液中锆化合物和钛化合物稳定性的作用。而且，游离氟离子有促进作为本发明表面处理对象的金属材料：铁系材料、锌系材料、铝系材料和镁系材料的任意一种材料在酸性溶液中发生溶解反应的作用。因此，通过添加氟化物使游离氟离子存在，可使本发明的表面处理用处理液的稳定性提高，且也可提高对被处理金属材料反应性。

本申请人首先公开了以下发明：对用于处理至少含有 1 种铁或锌

的金属表面的表面处理用组合物和表面处理用处理液，使用钛化合物或锆化合物和含氟化合物，表面处理用组合物和表面处理用处理液中上述金属元素的总计摩尔重量 A 与含氟化合物中将全部氟原子换算为 HF 时的摩尔重量 B 之比 A/B 为特定范围即 0.06 ~ 0.18 (WO02/103080)。根据本发明，通过规定钛化合物或锆化合物的金属元素浓度、pH、游离氟离子浓度，即使在上述的特定范围外，也可对选自铁系材料、锌系材料、铝系材料和镁系材料的金属材料分别单独或其 2 种以上同时进行表面处理。

铁系材料、锌系材料、铝系和镁系材料的各自反应性不同，因此现有技术不能对上述 2 种以上的金属材料同时进行表面处理。在本发明中，通过调节游离氟离子的浓度可以自由改变表面处理用处理液的稳定性与反应性的平衡，因此可对反应性不同的、选自铁系材料、锌系材料、铝系和镁系材料的 2 种以上同时或分别单独实施表面处理。

其中，所指的游离氟离子浓度是指用市售的离子电极测定的氟离子浓度。本发明的表面处理用处理液中的游离氟离子浓度优选 0.1 ~ 100ppm，更优选 2 ~ 70ppm。游离氟离子的浓度高于 100ppm 时，虽然可以促进被处理金属的溶解反应，但是表面处理用处理液中的锆化合物和钛化合物非常稳定，因此即使在被处理金属接触面 pH 上升也变得难于作为被膜析出。此外，小于 0.1ppm 时，表面处理用处理液对稳定性和反应性提高的效果小，失去了含有游离氟离子的意义。

本发明的游离氟离子除了承担提高表面处理用处理液稳定性和反应性作用外，还承担通过被处理金属材料的溶解将溶出成分稳定地保存在表面处理用处理液中。在现有技术之一的磷酸锌处理中，例如由于从铁系金属材料溶出的铁离子与磷酸生成为不溶性盐磷酸铁而产生了淤渣。即使在本发明的表面处理用处理液中，也可在处理液中含有磷酸根，但是磷酸根的浓度如果超过 1.0g/L，会产生淤渣。此外被处理金属材料的处理量相对处理浴的容量显著多时，为了使溶出成分可溶化，也可添加例如硫酸、盐酸等无机酸；乙酸、草酸、酒石酸、柠檬酸、琥珀酸、葡萄糖酸、邻苯二甲酸等有机酸；可螯合溶出成分的螯合剂等 1 种或 2 种以上。

本发明的表面处理用处理液中可以含有选自钙化合物、镁化合物和镱化合物至少 1 种以上。本发明通过将含有某特定浓度的锆化合物和钛化合物的水溶液中的游离氟离子浓度控制在一定范围,可使选自铁系材料、锌系材料、铝系和镁系材料的 2 种至 4 种同时、或分别单独进行表面处理。其中,上述钙化合物、镁化合物或镱化合物中含有的金属元素(钙、镁或镱)由于在水溶液中与氟生成氟化物的盐,具有使水溶液中的游离氟离子浓度保持在一定值的作用。由于此作用,即使同时对各种被处理金属材料进行表面处理,不依其使用比例,通常保持一定的游离氟离子浓度,因此对不同的被处理金属材料可得到最佳的被膜附着量。

作为可在本发明中使用的钙化合物、镁化合物或镱化合物,可列举这些金属的氧化物、氢氧化物、氯化物、硫酸盐、硝酸盐和碳酸盐等。此外,除了钙化合物、镁化合物或镱化合物外,只要是具有保持含氟水溶液中游离氟离子浓度作用的化合物,不论是无机物、有机物,均能可在本发明中使用。

本发明使用的镁化合物或镱化合物的浓度,以上述金属元素计,优选 10~5000ppm,更优选 100~3000ppm。对于钙化合物,因为氟化钙的溶解度非常小,以钙计优选 5~100ppm,更优选 5~50ppm。其中,上述化合物的浓度比上限值大时,可能会破坏表面处理用处理液的稳定性,产生连续操作上的障碍。此外,上述化合物的浓度比下限值小时,特别在铁系材料上会有降低本发明的被膜附着量的忧虑。

此外,本发明的表面处理用处理液中可以添加 1000~50000ppm 的硝酸根,更优选 1000~30000ppm。硝酸根作为氧化剂起作用,具有促进本发明中的被膜析出反应的作用,和提高钙化合物、镁化合物或镱化合物在表面处理用处理液中溶解度的作用。因此,硝酸根的浓度即使小于 1000ppm 时,也可以析出耐腐蚀性优良的被膜,但是,当上述的钙化合物、镁化合物或镱化合物浓度高时,可能会破坏表面处理用处理液稳定性。此外,硝酸根的浓度为 50000ppm 已经足够,即使添加更多的硝酸根只能是不经济的。

此外,在本发明的表面处理用处理液中可添加选自 HClO_3 、 HBrO_3 、 HNO_3 、 HNO_2 、 HMnO_4 、 HVO_3 、 H_2O_2 、 H_2WO_4 和 H_2MoO_4

的至少 1 种含氧酸和/或这些含氧酸的盐。含氧酸或其盐作为氧化剂对被处理材料起作用，促进本发明的被膜形成反应。对上述含氧酸或这些含氧酸盐类的添加浓度没有特殊限定，在 10~5000ppm 左右添加量下可充分发挥作为氧化剂的效果。

进而，在本发明的表面处理用处理液中可添加选自水溶性高分子化合物和水分散性高分子化合物的至少 1 种高分子化合物。使用本发明的表面处理用处理液使表面处理的金属材料有充分的耐腐蚀性，但是进一步要求润滑性等机能时，选择添加与所期望机能相应的高分子化合物，也可改变被膜的物性。作为上述水溶性高分子化合物和水分散性高分子化合物可以使用如聚乙烯醇、聚（甲基）丙烯酸、丙烯酸和甲基丙烯酸的共聚物、乙烯和（甲基）丙烯酸或（甲基）丙烯酸酯等丙烯酸系单体的共聚物；乙烯与乙酸乙烯的共聚物、聚氨基甲酸酯、氨基改性酚醛树脂、聚酯树脂、环氧树脂等金属表面处理中常用的高分子化合物。

使用本发明的表面处理用处理液对金属表面进行处理时，常法只有将表面进行脱脂处理、净化处理的被处理金属材料与表面处理用处理液接触。由此，在金属材料表面析出含有选自锆和钛的金属元素的氧化物和/或氢氧化物的被膜，并形成密合性和耐腐蚀性良好的表面处理被膜层。此接触处理可以使用喷镀处理、浸渍处理和流涂处理等任一方法，此接触方法不影响性能。上述金属氢氧化物要得到其纯粹的氢氧化物，在化学上是困难的，通常将上述金属氧化物带水合水的形态也纳入到氢氧化物的范畴。因此，上述金属氢氧化物经加热，最终成为氧化物。认为本发明中的表面处理被膜层的结构，实施表面处理后在常温或低温下干燥时，为氧化物和氢氧化物混合存在的状态，而实施表面处理后在高温下干燥时，变为仅为氧化物或多为氧化物的状态。

本发明中的表面处理用处理液的使用条件没有特殊限定。本发明的表面处理液的反应性，可通过改变表面处理用处理液中的锆化合物或钛化合物的浓度、和游离氟离子浓度来自由调控。因此处理温度和处理时间通过与处理浴的反应性组合，可能任意变化。

此外，上述表面处理用处理液中可添加选自非离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂和阳离子系表面活性剂的至少 1 种表面活

性剂并用于表面处理。采用此表面处理用处理液对金属材料进行表面处理时,被处理金属材料也可未经预先脱脂处理、净化形成良好的被膜。也就是说,此表面处理用处理液可作为兼作脱脂化的表面处理剂使用。

此外,采用本发明的表面处理用处理液进行金属表面处理时,也可采用以被处理金属材料为阴极,在表面处理用处理液中进行电解的方法。其中,若以被处理金属材料作为阴极进行电解处理,阴极接触面上发生氢还原反应而pH上升。伴随pH的上升,阴极接触面上的锆化合物和/或钛化合物的稳定性降低,以氧化物或含水氢氧化物析出表面处理被膜。

此外,被处理金属材料与表面处理用处理液接触后、或在表面处理用处理液中进行电解处理后,水洗或不水洗,通过与含有选自钴、镍、锡、铜、钛和锆的至少1种元素的化合物的酸性水溶液,或与含有选自水溶性高分子化合物和水分散性高分子化合物的至少1种高分子化合物的处理液接触,进而可提高本发明的效果。

通过本发明得到的表面处理被膜层为薄膜并显示了优良的涂装性能,但是根据被处理金属材料的表面状态,表面处理被膜层可能存在有细微的缺陷部分。因此,通过使之与含有选自钴、镍、锡、铜、钛和锆的至少1种元素的化合物的酸性水溶液,或与含有选自水溶性高分子化合物和水分散性高分子化合物的至少1种高分子化合物的处理液接触,从而包覆上述的细微缺陷部分进一步提高耐腐蚀性。

上述含有选自钴、镍、锡、铜、钛和锆的至少1种元素的化合物没有特殊限定,可以使用容易得到的上述金属元素的氧化物、氢氧化物、氟化物、氟化络合物、氯化物、硝酸盐、硝酸氧盐、硫酸盐、硫酸氧盐、碳酸盐、碳酸氧盐、磷酸盐、磷酸氧盐、草酸盐、草酸氧盐和有机金属化合物等。此外,含有上述金属元素的酸性水溶液的pH优选2~6,可用磷酸、硝酸、硫酸、氢氟酸、盐酸和有机酸等酸,或氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、碱金属盐、铵盐和胺类等碱调节。

此外,作为选自上述水溶性高分子化合物和水分散性高分子化合物的至少1种高分子化合物,可使用例如聚乙烯醇、聚(甲基)丙

烯酸、丙烯酸和甲基丙烯酸的共聚物、乙烯和(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯等丙烯酸系单体的共聚物; 乙烯与乙酸乙烯的共聚物、聚氨基甲酸酯、氨基改性酚醛树脂、聚酯树脂、环氧树脂、单宁和单宁酸及其盐、以及肌醇六磷酸等。

本发明在被处理金属材料表面上设置了含有选自锆或钛的金属元素的氧化物和/或氢氧化物的表面处理被膜层, 因此可飞跃性地提高金属材料的耐腐蚀性。其中, 上述金属元素的氧化物和氢氧化物具有难以被酸或碱侵蚀的化学上稳定的性质。实际的腐蚀金属的环境中, 发生金属溶出的阳极部的 pH 降低, 而引起发生还原反应的阴极部的 pH 上升。因此, 耐酸性和耐碱性差的表面处理被膜, 在腐蚀性环境下溶解而失去其效果。本发明中的表面处理被膜层的主成分, 难于被酸或碱侵蚀, 因此在腐蚀性环境下也可以保持优良的效果。

此外, 上述金属元素的氧化物和氢氧化物, 由于形成了由金属和氧介入的网状结构, 形成了非常良好的屏障被膜。金属材料的腐蚀情况, 根据使用环境而不同, 但是一般是在水和氧存在状况下的需氧型腐蚀, 此腐蚀速度由于氯化物等成分的存在而被促进。其中, 本发明的表面处理被膜层对水、氧和促进腐蚀的成分具有屏障效果, 因此可以发挥优良的耐腐蚀性。

在此, 利用上述屏障效果, 为了提高冷轧钢板、热轧钢板、铸铁和烧结材料等铁系材料的耐腐蚀性, 以上述金属元素换算 30mg/m^2 以上的附着量是必要的, 优选 40mg/m^2 以上的附着量, 更优选 50mg/m^2 以上的附着量。此外, 为了提高锌、镀锌钢板、合金化熔融镀锌钢板等锌系的耐腐蚀性, 以上述金属元素换算 20mg/m^2 以上的附着量是必要的, 优选 30mg/m^2 以上的附着量。进而, 为了提高铝铸件和铝合金板等铝系材料的耐腐蚀性, 以上述金属元素换算 10mg/m^2 以上的附着量是必要的, 优选 20mg/m^2 以上的附着量。此外, 为了提高镁合金板和镁铸件等镁系的耐腐蚀性, 以上述金属元素换算 10mg/m^2 以上的附着量是必要的, 优选 20mg/m^2 以上的附着量。对附着量的上限没有特殊限定, 但是附着量如果超过 1g/m^2 , 表面处理被膜上容易生成淤渣, 得到均匀的被膜的操作变得困难。因此, 铁系材料、锌系材料和铝系材料的附着量上限均优选 800mg/m^2

而非 $1\text{g}/\text{m}^2$ 。

实施例

以下同时列举实施例和比较例,具体说明本发明的表面处理用处理液和表面处理方法的效果。且实施例中使用的被处理材料,脱脂剂和涂料为在市售材料中任意选定的,并非限定本发明的表面处理用处理液和表面处理方法的实际用途。

[供试板]

使用冷轧钢板、熔融镀锌钢板、铝合金和镁合金板作为实施例和比较例的供试板。此供试板的简码和明细表示如下。评价表面处理后的外观时采用将 SPC、GA 和 Al 的 3 种金属材料用点焊连接的状态的供试板。评价表面处理被膜层的附着量时分别单独采用 SPC、GA、Al、Mg 供试板,和将 SPC、GA 和 Al 3 种金属材料用点焊连接的状态的供试板。评价涂装性能时,采用将 SPC、GA 和 Al 3 种金属材料用点焊连接的状态的供试板,实施表面处理、涂布、涂装性能评价的一系列试验。图 1 为 SPC、GA 和 Al 的 3 种金属材料用点焊连接的供试板的平面图,图 2 为其正面图。1 表示点焊部位。

- SPC (冷轧钢板: JIS-G-3141)
- GA (两面合金化熔融镀锌钢板: 镀数量 $45\text{g}/\text{m}^2$)
- Al (铝合金板: 6000 系铝合金)
- Mg (镁合金板: JIS-H-4201)

[处理工序]

实施例、比较例的处理工序如下。

实施例 1-4、实施例 7 以及比较例 1-4: 碱脱脂→水洗→形成被膜处理→水洗→纯水洗→干燥

实施例 5: 碱脱脂→水洗→形成电解被膜处理→水洗→纯水洗→干燥

实施例 6: 形成被膜处理(兼用脱脂处理)→水洗→纯水洗→干燥

实施例 8: 碱脱脂→水洗→形成被膜处理→水洗→后处理→纯水洗→干燥

实施例 9: 形成被膜处理(兼用脱脂处理)→水洗→后处理→纯

水洗→干燥

比较例 5: 碱脱脂→水洗→表面调整→磷酸锌处理→水洗→纯水洗→干燥

上述中, 对实施例、比较例进行碱脱脂都是将 FINE CLEANER L4460 (注册商标: 日本パ-カライジング(株)制) 用自来水稀释至 2%, 40℃, 向被处理板喷射 120 秒。对实施例、比较例进行被膜处理后的水洗以及纯水洗都是在室温下向被处理板喷射 30 秒。

实施例 1

使用硝酸氧锆试剂和硝酸, 制备锆浓度为 200ppm 的水溶液。将该溶液在 45℃ 下加热后, 使用氢氧化钠试剂和氢氟酸将 pH 调节为 3.0, 将用氟离子仪 (IM-55G; 东亚电波工业(株)制) 测定的游离氟离子浓度调节为 1ppm, 以此作为表面处理用处理液。调节游离氟离子浓度之后的表面处理用处理液中全部氟离子浓度为 50ppm。

将脱脂后实施水洗的供试板浸渍于上述表面处理用处理液中 120 秒, 进行表面处理。

实施例 2

使用硝酸氧锆试剂、硝酸镁试剂和硝酸铈试剂, 制备锆浓度为 100ppm、镁浓度为 5000ppm、铈浓度为 2000ppm、硝酸根为 28470ppm 的水溶液。将该溶液加热至 50℃ 后, 使用氨水试剂和氢氟酸调节 pH 为 4.0, 将用氟离子仪 (IM-55G; 东亚电波工业(株)制) 测定的游离氟离子浓度调节为 80ppm, 以此作为表面处理用处理液。调节游离氟离子浓度之后的表面处理用处理液中全部氟离子浓度为 2000ppm。

将脱脂后实施水洗的供试板浸渍于上述表面处理用处理液中 60 秒, 进行表面处理。

实施例 3

使用六氟锆酸 (IV) 水溶液、硫酸钛 (IV) 水溶液、硫酸钙试剂和硝酸, 制备锆浓度为 1000ppm、钛浓度为 2000ppm、钙浓度为 5ppm、硝酸根为 1000ppm 的水溶液。将该溶液加热至 40℃ 后, 使用

氢氧化钾试剂和氢氟酸调节 pH 为 5.0, 将用氟离子仪 (IM-55G; 东亚电波工业 (株) 制) 测定的游离氟离子浓度调节为 25ppm, 以此作为表面处理用处理液。调节游离氟离子浓度之后的表面处理用处理液中全部氟离子浓度为 2250ppm。

将脱脂后实施水洗的供试板浸渍于上述表面处理用处理液中 90 秒, 进行表面处理。

实施例 4

使用六氟钛酸 (IV) 水溶液、硝酸铈试剂和亚硝酸钠试剂, 制备钛浓度为 5000ppm、铈浓度为 5000ppm、硝酸根为 7080ppm、亚硝酸根浓度为 40ppm 的水溶液。将该溶液加热至 35℃ 后, 使用三乙醇胺试剂和氢氟酸调节 pH 为 4.0, 将用氟离子仪 (IM-55G; 东亚电波工业 (株) 制) 测定的游离氟离子浓度调节为 10ppm, 以此作为表面处理用处理液。调节游离氟离子浓度之后的表面处理用处理液中全部氟离子浓度为 11900ppm。

通过喷嘴将上述表面处理用处理液喷雾到脱脂后实施水洗的供试板上 120 秒, 进行表面处理。

实施例 5

使用硝酸氧锆试剂、六氟钛酸 (IV) 水溶液、硝酸镁试剂和氯酸钠试剂, 制备锆浓度为 5ppm、钛浓度为 5ppm、镁浓度为 100ppm、硝酸根为 30520ppm、氯酸根为 100ppm 的水溶液。将该溶液加热至 30℃ 后, 使用氨水试剂和氢氟酸调节 pH 为 6.0, 将用氟离子仪 (IM-55G; 东亚电波工业 (株) 制) 测定的游离氟离子浓度调节为 0.5ppm, 以此作为表面处理用处理液。调节游离氟离子浓度之后的表面处理用处理液中全部氟离子浓度为 12ppm。

将脱脂后实施水洗的供试板作为阴极, 阳极使用碳电极, 在上述表面处理用处理液中 $5A/dm^2$ 的电解条件下, 电解 5 秒, 进行表面处理。

实施例 6

使用硝酸氧锆试剂、氧化镁试剂、硝酸和过氧化氢水试剂, 制备

锆浓度为 150ppm、镁浓度为 10ppm、硝酸根为 5200ppm、过氧化氢为 10ppm 的水溶液。将该溶液加热至 50℃后，使用氨水试剂和氢氟酸调节 pH 为 5.0，将用氟离子仪（IM-55G；东亚电波工业（株）制）测定的游离氟离子浓度调节为 50ppm，进而添加 2g/L 的非离子表面活性剂聚氧乙烯壬基苯基醚（环氧乙烷加成摩尔数：12 摩尔），以此作为表面处理用处理液。调节游离氟离子浓度之后的表面处理用处理液中全部氟离子浓度为 170ppm。

不进行脱脂处理，通过喷嘴将上述表面处理用处理液喷雾到涂油状态的供试板上 90 秒，脱脂的同时进行表面处理。

实施例 7

使用硫酸钛（IV）水溶液、硝酸钙试剂、硝酸镁试剂和高锰酸钾，制备钛浓度为 100ppm、钙浓度为 50ppm、镁浓度为 5000ppm、硝酸根为 25660ppm、高锰酸为 10ppm 的水溶液。进而在该水溶液中添加水溶性丙烯酸系高分子化合物（ジユリマ-AC-10L；日本纯药有限公司制）使得固形分浓度为 1%并加热至 50℃后，使用氢氧化钠试剂和氢氟酸调节 pH 为 3.0，将用氟离子仪（IM-55G；东亚电波工业（株）制）测定的游离氟离子浓度调节为 95ppm，以此作为表面处理用处理液。调节游离氟离子浓度之后的表面处理用处理液中全部氟离子浓度为 2000ppm。

将脱脂处理后实施水洗的供试板浸渍于上述表面处理用处理液中 60 秒，进行表面处理。

实施例 8

制备以固形分浓度计水溶性丙烯酸系高分子化合物（ジユリマ-AC-10L；日本纯药有限公司制）为 1%、磷酸试剂以磷酸根计为 2g/L 的水溶液。将该溶液加热至 40℃后，使用氨水试剂调节 pH 为 4.5，制备后处理液。将由实施例 5 表面处理实施了形成被膜和水洗的供试板浸渍于上述后处理液中 30 秒，进行后处理。

实施例 9

使用六氟锆酸（IV）水溶液和硝酸钴试剂，制备锆浓度为

50ppm、钴浓度为 50ppm 的水溶液，进而将上述水溶液加热至 40℃后，使用氨水试剂调节 pH 为 5.0，制备后处理液。将由实施例 6 表面处理实施了形成被膜和水洗的供试板浸渍于上述后处理液中 30 秒，进行后处理。

比较例 1

使用硝酸氧锆试剂、硝酸镁试剂和硝酸，制备锆浓度为 500ppm、镁浓度为 1000ppm、硝酸根为 6780ppm 的水溶液。将该溶液加热至 45℃后，使用氢氧化钠试剂调节 pH 为 4.0，以此作为表面处理用处理液。用市售的氟离子仪（IM-55G；东亚电波工业（株）制）测定上述表面处理用处理液中的游离氟离子浓度，其结果是 0ppm。

将脱脂后实施水洗的供试板浸渍于上述表面处理用处理液中 120 秒，进行表面处理。

比较例 2

使用硫酸钛（IV）水溶液，制备钛浓度为 2000ppm 的水溶液。将该溶液加热至 50℃后，使用氨水试剂和氢氟酸将 pH 调节为 3.5，将用氟离子仪（IM-55G；东亚电波工业（株）制）测定的游离氟离子浓度调节为 400ppm，以此作为表面处理用处理液。

将脱脂后实施水洗后的供试板浸渍于上述表面处理用处理液中 90 秒，进行表面处理。

比较例 3

将市售的铬-铬酸盐（クロミツクロメ-ト）处理试剂アルクロム 713（注册商标：日本パ-カラijing（株）制）用自来水稀释至 3.6%，进而以商品目录值为中心调节全酸度、游离酸度。

将脱脂后实施水洗的供试板浸渍于加热至 35℃的上述铬酸盐处理液中 60 秒，进行铬酸盐处理。

比较例 4

将市售的非铬酸盐处理试剂パルコ-ト 3756（注册商标：日本パ-カラijing（株）制）用自来水稀释至 2%，进而以商品目录值

为中心调节全酸度、游离酸度。将脱脂后实施水洗的供试板浸渍于加热至 40℃ 的上述非铬酸盐处理液中 60 秒，进行非铬酸盐处理。

比较例 5

室温下，通过喷嘴将表面调整处理剂プレパレン ZN(注册商标：日本パ-カライジング(株)制)用自来水稀释至 0.1% 的液体喷雾到脱脂后实施水洗的供试板上 30 秒后，将其浸渍于下述处理液中使磷酸锌被膜析出，其中，该处理液是如下制备的：将パルボンド L3020(注册商标：日本パ-カライジング(株)制)用自来水稀释至 4.8%，进而添加以氟计 200ppm 的氟氢化钠试剂，然后以商品目录值为中心调节全酸度、游离酸度，制成 42℃ 的磷酸锌化成处理液。

[表面处理被膜的评价]

目测评价实施例和比较例表面处理后的供试板的外观。其结果如表 1 所示。使用荧光 X 射线分析装置(System 3270; 理学电气工业(株)制)测定表面处理被膜层的附着量。其结果如表 2 和表 3 所示。此外，表面处理被膜层的附着量是对每个金属材料不接合而分别处理的情况(无接合)，和以点焊接合并处理的情况(有接合)进行测定。

表 1

	表面处理后的外观		
	SPC 上	GA 上	Al 上
实施例 1	均匀干涉色	均匀灰黑色	均匀白色
实施例 2	均匀干涉色	均匀灰黑色	均匀白色
实施例 3	均匀干涉色	均匀灰黑色	均匀白色
实施例 4	均匀干涉色	均匀灰黑色	均匀白色
实施例 5	均匀干涉色	均匀灰黑色	均匀白色
实施例 6	均匀干涉色	均匀灰黑色	均匀白色
实施例 7	均匀干涉色	均匀灰黑色	均匀白色
比较例 1	无被膜析出	无被膜析出	白色斑点
比较例 2	淡黄色	灰色斑点	白色斑点

比较例 3	无被膜析出	少许变黄	金黄色
比较例 4	无被膜析出	无被膜析出	白色均匀
比较例 5	坯体露出	灰色均匀	白色，有斑点

表 1 表示实施例和比较例中得到的表面处理被膜的外观评价结果。对于全部供试板的全部金属材料种类，实施例都能得到均匀的被膜。而且，在实施例中使用的供试板的点焊部也观察到表面处理被膜析出的情况。对此，在比较例中对于全部的供试板，都没有析出均匀的被膜。特别是比较例 3、4 和 5，在点焊部完全没有析出被膜。此外，虽然比较例 5 是同时处理冷轧钢板、镀锌钢板和铝合金时的磷酸锌处理液，但如本次试验那样，在通过焊接每个测试片而接合的条件下，冷轧钢板上出现了被称为露地（スケ）的金属材料坯体的露出部分。

表 2

	表面处理被膜层的附着量 (没有接合) (锆和钛的总计附着量: mg/m^2)			
	SPC 上	GA 上	Al 上	Mg 上
实施例 1	122	67	48	45
实施例 2	108	66	49	41
实施例 3	61	58	42	38
实施例 4	73	59	14	12
实施例 5	41	52	38	26
实施例 6	35	38	25	19
实施例 7	31	29	24	18
比较例 1	微量	微量	微量	微量
比较例 2	25	15	15	10
比较例 3	微量	Cr 33	Cr 95	Cr 75
比较例 4	微量	微量	25	15
比较例 5	被膜重量 $2.5 \text{ g}/\text{m}^2$	被膜重量 $4.5 \text{ g}/\text{m}^2$	被膜重量 $1.2 \text{ g}/\text{m}^2$	被膜重量 $0.5 \text{ g}/\text{m}^2$

表 3

	表面处理被膜层的附着量 (有接合) (锆和钛的总计附着量: mg/m^2)		
	SPC 上	GA 上	Al 上
实施例 1	125	67	48
实施例 2	118	66	49
实施例 3	65	58	42
实施例 4	72	59	14
实施例 5	45	52	38
实施例 6	38	38	25
实施例 7	32	29	24
比较例 1	微量	微量	微量
比较例 2	28	17	12
比较例 3	微量	Cr 35	Cr 85
比较例 4	微量	微量	21
比较例 5	被膜重量 $2.8 \text{ g}/\text{m}^2$	被膜重量 $4.7 \text{ g}/\text{m}^2$	被膜重量 $0.7 \text{ g}/\text{m}^2$

表2和表3表示实施例和比较例中得到的表面处理被膜附着量的测定结果。在实施例中，对于全部供试板的全部金属材料种类，可以得到目标的附着量。此外，实施例中的表面处理被膜附着量是一定的，不依赖于供试板接合的有无。然而在比较例中，由被膜外观评价结果表明，对于全部的供试板，都不能析出均匀的被膜。

[涂装性能的评价]

(涂装性能评价板的制作)

为了评价实施例和比较例表面处理板的涂装性能，按照以下工序进行涂布：阳离子电泳涂装→纯水洗→烘焙→中层涂装→烘焙→表层涂装→烘焙。阳离子电泳涂装、中层涂装、表层涂装如下。

阳离子电泳涂装：环氧树脂系阳离子电泳涂料（エレクトロン 9400：关西颜料（株）制），电压 200V，膜厚 20 μm ，在 175℃烘焙 20 分钟。

中层涂装：氨基醇酸系涂料（アミラック TP-37 灰：关西颜料（株）制），喷涂，膜厚 35 μm ，在 140℃烘焙 20 分钟。

表层涂装：氨基醇酸系涂料（アミラック TM-13 白：关西颜料（株）制），喷涂，膜厚 35 μm ，在 140℃烘焙 20 分钟。

(涂装性能评价)

进行实施例和比较例涂装性能的评价。其结果如表 4 和表 5 所示。评价项目和记号如下所示。此外，电泳涂装结束时的涂膜称为电泳涂膜、表层涂装结束时的涂膜称为 3 涂层涂膜。

①SST：盐水喷雾试验（电泳涂膜）

②SDT：盐温水试验（电泳涂膜）

③1st ADH：1 次密合性（3 涂层涂膜）

④2nd ADH：耐水 2 次密合性（3 涂层涂膜）

SST：用锋利的切刀将电泳涂装板横切，对该电泳涂装板喷雾 5% 盐水 840 小时（以 JIS-Z-2371 为标准）。喷雾结束后，测定横切部两侧的最大膨胀幅度。

SDT：将电泳涂装板浸渍于升温至 50℃的 5wt% 的 NaCl 水溶液中 840 小时。浸渍结束后，用自来水水洗→常温干燥的测试片的全部面用胶带进行剥离，目测判定每个金属材料上涂膜的剥离面积。

1st ADH：用锋利的切刀在 3 涂层涂膜上切出 100 个 2mm 间隔

的棋盘格。对棋盘格部分用纤维带进行剥离，数出棋盘格的剥离个数。

2nd ADH: 将3涂层涂膜板浸渍于40℃的脱离子水中240小时。浸渍后用锋利的切刀切出100个2mm间隔的棋盘格。对棋盘格部分用纤维带进行剥离，数出棋盘格的剥离个数。

表 4

	电泳涂膜的涂装性能					
	SST 两侧最大膨胀幅度 (mm)			SDT 剥离面积 (%)		
	SPC 上	GA 上	Al 上	SPC 上	GA 上	Al 上
实施例 1	2.0	0.5	0.5	5>	5>	5>
实施例 2	2.0	0.5	0.5	5>	5>	5>
实施例 3	3.0	0.5	0.5	5>	5>	5>
实施例 4	3.0	0.5	0.5	5>	5>	5>
实施例 5	3.0	0.5	0.5	5	5>	5>
实施例 6	3.5	1.0	0.5	10	5>	5>
实施例 7	3.5	1.0	0.5	10	5>	5>
实施例 8	2.5	0.5	0.5	5>	5>	5>
实施例 9	2.5	0.5	0.5	5>	5>	5>
比较例 1	6.5	3.5	3.0	70	40	15
比较例 2	4.5	2.0	0.5	30	10	5
比较例 3	10.0	5.0	0.5	80	40	5>
比较例 4	10.0	5.0	1.0	90	50	10
比较例 5	5.0	2.0	2.0	40	10	20

表 4 表示电泳涂膜的涂装性能评价结果。实施例中全部的供试板显示良好的耐腐蚀性。然而比较例 1 中，由于在表面处理用处理液中完全不含有游离的氟离子，因此不能充分析出表面处理被膜，耐腐蚀性差。此外，比较例 2 中，由于在表面处理用处理液中游离氟离子浓度高，因此 SPC 上的被膜附着量特别小，结果是耐腐蚀性差。实施例 5 和 6 虽然显示较比较例优良的涂装性能，但与其他的实施例相比，电泳涂装后的耐腐蚀性略差。但是，如实施例 8 和 9 所示，通过实施后处理，进一步提高耐腐蚀性。

比较例 3 是铝合金用铬酸盐处理剂、比较例 4 是铝合金用非铬酸盐处理剂，因此 Al 的耐腐蚀性优良，但其他的供试板的耐腐蚀性明

显比实施例差。比较例 5 现在作为阳离子电泳涂装底涂层，是通常使用的磷酸锌处理。但是，如本次试验一样，即使在比较例 5 中，在通过焊接每个测试片而接合的条件下，与实施例相比，其结果也是差。

表 5

	3涂层涂膜的涂装性能					
	1stADH			2ndADH		
	SPC 上	GA 上	Al 上	SPC 上	GA 上	Al 上
实施例 1	0	0	0	0	0	0
实施例 2	0	0	0	0	0	0
实施例 3	0	0	0	0	0	0
实施例 4	0	0	0	0	0	0
实施例 5	0	0	0	0	0	0
实施例 6	0	0	0	0	0	0
实施例 7	0	0	0	0	0	0
实施例 8	0	0	0	0	0	0
实施例 9	0	0	0	0	0	0
比较例 1	0	0	0	5	8	0
比较例 2	0	0	0	0	0	0
比较例 3	6	0	0	17	3	0
比较例 4	0	0	0	5	0	0
比较例 5	5	0	0	8	0	6

表 5 表示 3 涂层涂膜板的密合性评价结果。实施例中全部的供试板显示良好的密合性。即使在比较例中 1st ADH 也显示良好的结果，而对于 2nd ADH，与电泳涂膜的耐腐蚀性相同，对于全部的供试板，没有达到显示良好密合性的标准。此外，在比较例 5 中，表面处理后的处理浴中，产生磷酸锌处理时的副产物淤渣。但是，在实施例中，在任何标准中都没有发现产生淤渣。

以上结果表明，通过使用本发明产品的表面处理用处理液以及表面处理方法，不用改变处理浴和处理条件，同时处理 SPC、GA 和 Al，可以析出密合性和耐腐蚀性优良的表面处理被膜。进而通过使用本发明，在焊接部上可以析出耐腐蚀性优良的表面处理被膜。此外，本发明的表面处理方法，仅使被处理金属材料 and 表面处理用处理液

接触即可，因此如在袋结构内部那样，在不希望有搅拌效果的部位，也可使表面处理被膜析出谋求提高耐腐蚀性。

工业实用性

根据本发明的表面处理用处理液以及使用该处理液的表面处理方法，可以在现有技术不可能实现的、不含有对环境有害的成分的处理浴中，不产生淤渣，在同时或各自单独含有铁系材料、锌系材料、铝系以及镁系材料的 2 种至 4 种的金属表面上，析出涂装后耐腐蚀性优良的表面处理被膜。此外，即使不进行被处理金属材料的表面调整工序，也可以析出表面处理被膜，这种情况下，可以缩短处理工序，节省空间。

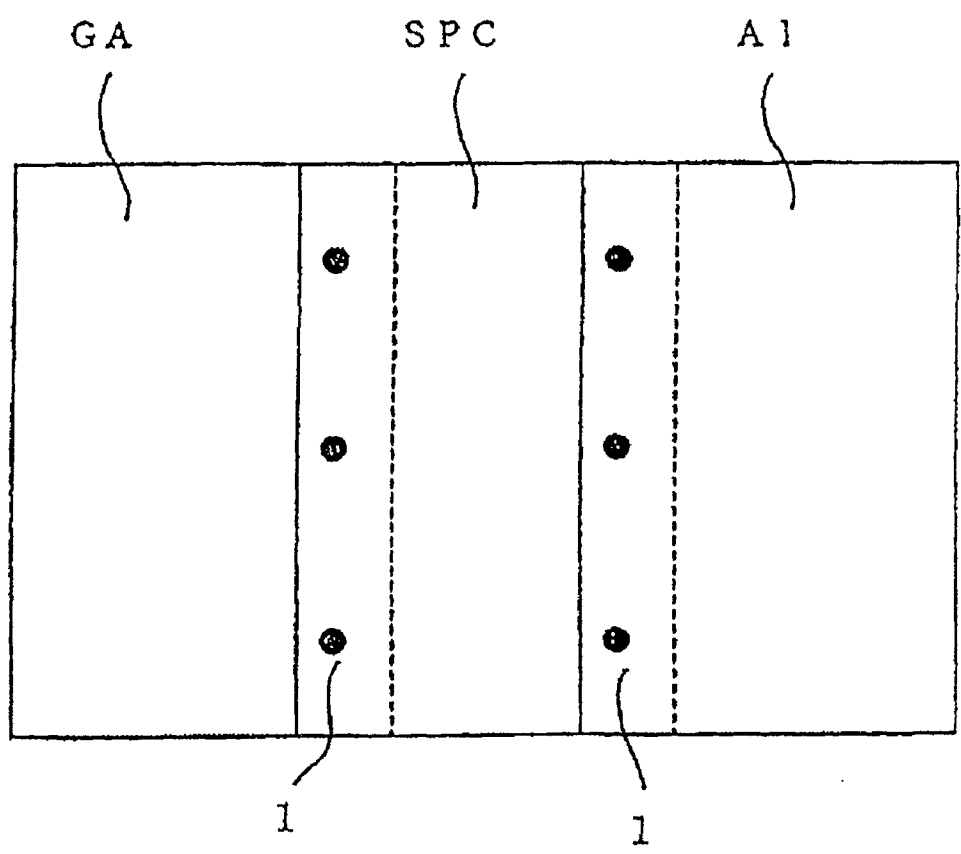


图 1

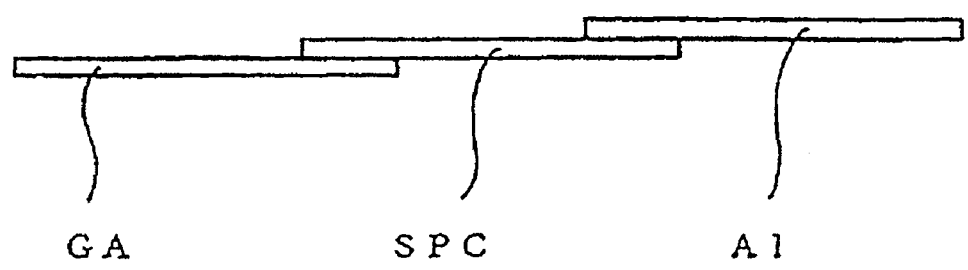


图 2