

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

日本 1999年 9月 17日 11-263458 有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關主要做為汽車車體用鋼板供與之表面處理鋼板，特別於無塗裝及電鍍塗裝後之耐孔穴性、化成處理性及加壓成型性良好之表面處理鋼板及其製造方法者。

先行技術中，施行鍍鋅系之鋼板被利用於汽車車體之車身強度長時間腐蝕環境時，為防止降低強度而被廣泛使用之，日本國內主要以鍍鋅合金之鍍鋅－鐵合金鋼板與鍍鋅－鐵合金之鋼板被使用之。

此等鍍鋅系合金係藉由使Ni、Fe與鋅進行合金化後附與高耐蝕性於鋼板上，惟，出現鍍合金硬度問題點。

例如：鍍鋅－鐵合金鋼板係藉由電鍍法所製造者，而，Ni之價格高昂，故成本變高。又，一般Ni含量被限制於極狹窄範圍（ 12 ± 1 質量%）通常製造困難點極大。

另外，鍍鋅－鐵合金鋼板可由電鍍法與熔融法之任一方法製造之。

惟，藉由電鍍法製造鍍鋅－鐵合金鋼板時，與鍍鋅－鐵合金鋼板相同，鍍鋅層中之含鐵率控制於極小範圍內，即伴隨控制合金之困難點。更且，鍍液中 Fe^{2+} 離子極易氧化，呈不安定導致製造困難。結果造成成本提高之問題點。

通常，鍍鋅－鐵合金鋼板多半藉由熔融電鍍法所製造者。藉由熔融電鍍法製造鍍鋅－鐵合金鋼板時，熔融之鋅被覆於鋼板表面後，保持於高溫後，使鋼板與鋅進行合金化。惟，此方法因熔融鍍鋅浴中之Al濃度，合金化步驟

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

約

五、發明說明 (2)

之溫度，時間之影響而品質隨之變動極大，為製造均勻鍍合金層務必具高度技術者。結果仍造成成本太高之問題點。

如以上所示，鍍鋅系合金均有製造困難點，更有成本太高之問題點出現。

又，鍍鋅之鍍鋅鋼板以電鍍法與熔融電鍍法均可以低成本製造之。惟，極少用於汽車車體者。其理由係鍍鋅者不耐蝕性，特別是使鍍鋅鋼板長期曝露於腐蝕環境時，藉由腐蝕易產生鋼板之空孔、車身強度之保證上將出現問題。且，點滴焊接時多量鋅蓄積於電極，出現電極壽命減短之問題，加壓加工性不良之問題。

一般，製造汽車車體時，使鋼板或鍍鋼板於加壓加工後進行焊接後，更依序進行化成處理、電鍍塗裝、噴霧塗裝後做為汽車車體使用之。又，汽車車體中藉由腐蝕最易產生空孔之部份一般可說是車門下方。此理由係車門下方為彎曲加工，其內部通過車窗侵入之水易貯留於其，比起車體其他部份其腐蝕進行速度加速。

車體加壓加工後進行處理時，針對化成處理與電鍍塗裝雖可以轉入車門內面側處置之，惟，隨後之噴霧塗裝卻無法使塗料轉入。因此，噴霧塗裝無法期待防蝕效果，故，電鍍塗裝後之耐開孔性極為重要。又，其中最易受腐蝕環境之車門下方彎曲部份（裝結構部）中，化成處理液雖可轉入，卻無法進行電鍍塗裝，直接曝露於腐蝕環境中。因此，耐空孔性未進行電鍍塗裝時（無塗裝）與進行電鍍

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

結

五、發明說明(3)

塗裝時(電鍍塗裝後)之兩者性能均極為重要。

在此背景下，做為提昇鍍鋅鋼板之耐蝕性方法者被揭示於鍍鋅上形成含有Mg被膜之技術者。如：特開平1-312081號公報中被揭示於電鍍鋅層上形成含0.1質量%之Mg之磷酸鹽被膜的表面處理金屬材料者。

惟，記公報所記載之形成含Mg之磷酸鹽被膜表面處理金屬材料對於鹽水噴霧試驗產生之銹雖具抑制效果，而，實際之汽車車體腐蝕與其結果一致之複合循環腐蝕試驗之耐開孔性並不充足。

又，特開平3-107469號公報被揭示於電鍍鋅層上形成含1~7%Mg之磷酸鹽被膜材料。惟，此時，由於磷酸鹽被膜中含有Mg，對於鹽水噴霧試驗產生之銹雖具抑制效果而對於複合循環腐蝕試驗之耐空孔性則不足。

更於特開平7-138764號公報被揭示於含鋅鍍金屬層表面中形成含重量比(鋅/磷)為2.504:1~3.166:1，且，含選自鐵、鈷、鎳、鈣、鎂及鹽為1種以上之金屬為0.06~9.0重量%之磷酸鋅複合被膜之含鋅之鍍金屬鋼板。惟，此鍍金屬鋼板對於汽車車體製造時之高速加壓成型性極佳，卻未顧及其耐蝕性而耐空孔性則不理想。

又，特公昭55-51437號公報中被揭示以含重磷酸鎂與縮合磷酸鹽或硼化合物之水溶液進行處理鍍鋅鋼板後，於150~500℃下進行熱處理之方法。惟，此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

方法中雖可改善鹽水噴霧試驗之耐蝕性，而於電鍍塗裝後腐蝕濕潤環境下其塗料密接性差、耐蝕性不良，且耐空孔性亦不足。

特開平 4 - 2 4 6 1 9 3 號公報中被揭示附著 1 0 ~ 5 0 0 0 m g / m² 鎂氧化物、鎂水和氧化物於鍍鋅鋼板上者。惟，此法亦與上記相同雖可改善鹽水噴霧試驗之耐蝕性、而電鍍塗裝後之腐蝕濕潤環境下塗料密接性差、塗裝後之耐蝕性不良、耐空孔性亦不足。

特開昭 5 8 - 1 3 0 2 8 2 號公報中被揭示於鍍鋅鋼板進行化成處理後使接觸含 1 0 ~ 1 0 0 0 0 p p m M g 水溶液之方法。惟，此方法係於鍍鋅上進行化成處理者，因此可提昇塗裝密接性，而由於一般使用 M g 鹽（氯化物、硫酸鹽、氧化物等），因此，電鍍塗裝及無塗裝之耐空孔性呈不足者。

特開昭 5 9 - 1 3 0 5 7 3 號公報中被揭示使鍍鋅鋼板進行磷酸鹽處理後使鐵離子與鎂離子總量含 5 ~ 9 0 0 0 p p m 之 p H 2 以上之水溶液進行接觸之方法。惟，此方法由於於鍍鋅上進行磷酸鹽處理者，塗裝密著性可提昇，而，因含鐵離子於處理液中，因此，電鍍塗裝係及無塗裝下之耐空孔性為不理想者。

特開昭 5 7 - 1 7 7 3 7 8 號公報中被揭示於鋼板形成鹽酸被膜後，附著含磷酸鹽等之氧化型抗氧劑、鎂鹽等之沈澱型抗氧劑水溶液後，乾燥之塗裝前處理法。磷酸鹽被膜之主成份為磷酸鎂、磷酸鋅、磷酸鐵鋅、磷酸鈣等，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(7)

又，上述各製造方法中，其該鄰磷酸酯以至少 1 種選自磷酸三芳酯、己糖-磷酸、腺苷酸、腺苷二磷酸、腺苷三磷酸、植酸、肌苷酸、肌苷二磷酸、肌苷三磷酸所成群中者宜。

更且，上述任一製造方法中於該磷酸鋅系處理液或鄰磷酸酯含有水溶液中所含 Mg 之供給源以至少 1 種選自氫氧化鎂、氧化鎂、硝酸鎂、矽酸鎂、硼酸鎂、磷酸氫鎂、及磷酸三鎂所成群者宜。

[圖面之簡單說明]

圖 1 係代表針對各種不同磷酸鋅系被膜中之 Mg 含量鋼板進行加壓加工試驗後，使此時之穿孔載重針對磷酸鋅系被膜中 Mg 含量進行標繪之圖者。

圖 2 之 (a) ~ (d) 係代表分別不同磷酸鋅系被膜中之 Mg、Ni 及 Mn 含量之 4 種鍍鋅系鋼板磷酸鋅系被膜表面於 SEM 進行觀察時之印象畫面者。

圖 3 係代表為進行說明於此發明之鍍鋅系鋼板上所形成磷酸鋅系被膜中 Mn 與 Ni 含量之理想範圍與更理想範圍之圖者。

圖 4 係代表說明於此發明鍍鋅系鋼板上所形成之粒狀磷酸鋅結晶之圖者。

[發明之最佳實施形態]

做為本發明表面處理鋼板之基材者係使用鍍鋅或鍍鋅

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(8)

合金鋼板者。其中又以純鍍鋅為低成本，泛用性者為更理想者。

構成鍍鋅系鋼板之鍍鋅系被膜可藉由公知之電鍍法、或熔融電鍍法後可形成之。電鍍附著量並無特別限定。惟，若考慮加壓成型性、耐空孔性、焊接性面，一般單面以 $20 \sim 60 \text{ g} / \text{m}^2$ 之範圍者宜。附著多量鋅為不經濟者。

此發明發現於鍍鋅系被膜上形成含Mg之磷酸鋅系被膜後，形成做為上層之含鄰磷酸酯被膜。做成此結構後，其磷酸鋅系被膜即使於汽車製造線之化成處理步驟（特別定酸性處理液之磷酸鹽化成處理步驟）中亦無脫落、無塗裝或電鍍塗裝後仍可取得良好之耐空孔性、化成處理性以及加壓成型性之鋼板。

本發明者發現當初藉由含Mg之磷酸鋅系被膜後被覆鍍鋅系鋼板則、無塗裝或電鍍塗裝後均可取得足夠之耐空孔性。又，提昇無塗裝部之耐空孔性理由係其鎂氧化物於不動態化腐蝕環境中將延緩鋅溶解作用所致。

又，提昇加壓成型性之理由係其磷酸鋅系被膜減少金屬面間（鍍鋅表面與模具表面間）之抵抗同時，被膜藉由保持壓型油做為金屬面間之緩衝體之摩擦後，具有防止鍍鋅被膜損傷為最小限之作用者。特別是，磷酸鋅系被膜中含Mg後可取得更理想之加壓成型性者。

更且，磷酸鋅被膜中形成含有鄰磷酸酯之被膜後，其磷酸鋅系被膜中之Mg即使於汽車製造線之化成處理步驟中亦不脫落，因此，可提昇耐空孔性。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明(9)

汽車製造線之化成處理步驟中，脫脂處理時被曝露於鹼液，磷酸鹽化成處理時被曝露於酸性液中，因此，被要求於鍍鋅系鋼板上形成耐鹼性與耐酸性兩者均良好之被膜者。針對此點，僅於鍍鋅系鋼板上形成含 Mg 之磷酸鋅系被膜中，含 Mg 之磷酸鋅系被膜脫落後，無塗裝或電鍍塗裝後，可取得足夠之耐空孔性。

惟，此發明中，如上述結構，於該磷酸鋅系被膜表面形成含有鄰磷酸酯之被膜後，可防止上述之磷酸鋅系被膜之脫落。更且，含該鄰磷酸酯之被膜於汽車製造線進行化成處理步驟中亦不脫落，維持密接於鍍鋅系鋼板表面之狀態。其結果，可製造具備上述各性能之表面處理鋼板者。

又，藉由形成含鄰磷酸酯之被膜後，其含 Mg 之磷酸鋅系被膜於化成處理步驟下未脫落之理由並無定論，一般被認為係抑制藉鄰磷酸酯相互之交聯反應，鄰磷酸酯與下層之含 Mg 磷酸鋅系被膜之交聯反應，更藉由鄰磷酸酯之金屬離子螯合作用後所溶出之磷酸鋅系被膜中之 Mg、Ni、Mn、Zn 等 2 價金屬離子。更斷定由於其鄰磷酸酯與底層之密合性良好，而形成良好耐鹼性及耐酸性被膜者。

更做為本申請理想之實施形態者以該磷酸鋅系被膜中除加入 Mg 更含有 Ni 及 Mn 者為宜。藉此，可提昇電鍍塗裝後之耐空孔性。此時含 Mg 為 0.5 ~ 10.0 質量%，Ni 為 0.1 ~ 2.0 質量%，Mn 為 0.5 ~ 8.0 質量%，且，滿足 $[Ni] \times 7.6 - 10.9 \leq$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (10)

$[Mn] \leq [Ni] \times 11.4$ 之關係式之 Mg、Ni、Mn 成份者則特別可提昇電鍍塗裝後之耐空孔性者。

除此之外，上述條件中，限定該磷酸鋅系被膜中 Mg 為 2.0 ~ 7.0 質量%，Ni 為 0.1 ~ 1.4 質量%，Mn 為 0.5 ~ 5.0 質量%之極小範圍時，則不僅提昇耐空孔性，同時亦可提昇加壓成型性。

以下進行說明限定磷酸鋅系被膜中成份組成爲上述理想範圍之過程原由。

一般，汽車車體之製造步驟中，於加壓成型後進行焊接等組合車體之化成處理後，更進行電鍍塗裝，噴霧塗裝，惟，藉由腐蝕易達空孔之個處（如：車門內面側）僅可進行電鍍塗裝，而無法進行噴霧塗裝。因此，耐空孔性於未進行噴霧塗裝、僅進行電鍍塗裝時爲極重要者。

依序進行化成處理與上述各塗裝之鍍鋅系鋼板曝露於腐蝕環境下則腐蝕環境中之水份於化成處理被膜中呈凝汽（呈吸附水或結合水現象），易造成塗膜膨脹現象。其結果將促進快速進行腐蝕。

因此，汽車用鍍鋅系鋼板於其化成處理（磷酸鋅）被膜中由於含 Ni、Mn 而可防止該凝汽現象、改善電鍍塗裝後之耐蝕性者。

又，含 Mg 於磷酸鋅被膜後，公知者亦可提昇耐蝕性者。

本發明者考量藉由含 Mg、Ni、Mn 於磷酸鋅被膜中後，可提昇 Mg 之耐蝕性效果，Ni、Mn 之防塗膜膨

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明 (14)

又，其中之粒狀係指於 S E M 之印象畫面所觀察下，1 個結晶如圖 4 所示時，短邊 c / 長邊 a 之比為大於 0 . 2 者。

因此，更須提昇加壓加工性時，該含 M g 量以 2 . 0 ~ 7 . 0 質量 % 之範圍者宜。

此時，當磷酸鋅系被膜中含 N i 量小於 0 . 1 質量 % 、或含 M n 量小於 0 . 5 質量 % 時，則腐蝕環境下塗膜膨脹變大，與耐空孔性無法同時成立，不盡理想。反之，含 N i 量大於 1 . 4 質量 % 、或含 M n 量大於 5 . 0 質量 % 時，則磷酸鋅系被膜中不易含 M g 為 2 . 0 質量 % 以上，磷酸鋅結晶不易變細、長邊呈 2 . 5 μ m 以上之鱗片狀者多，不易取得更提昇加壓加工性之效果。

本申請發明之磷酸鋅系被膜中附著量以 0 . 5 ~ 3 . 0 g / m² 之範圍者宜。當該附著量為 0 . 5 g / m² 以上則可充份取得提昇電鍍塗裝後之耐空孔性與加壓成型性之效果。且，與含於上層所形成之 M g 與鄰磷酸酯之被膜密合性亦極佳，於汽車用化成處理步驟中含有 M g 與鄰磷酸酯之被膜不會溶解。另外，該附著量為 3 . 0 g / m² 以下時，則被膜形成無須長時間，不僅降低成本，表面摩擦抵抗變小，提昇加壓成型性。又，由電鍍塗裝後之耐空孔性與加壓成型性之面觀之，其磷酸鋅系被膜之附著量以 0 . 5 ~ 2 . 0 g / m² 之範圍者更為理想。

又，於含該鄰磷酸酯之被膜中含 M g 則可更提昇耐空孔性。此時，M g 以 M g 換算為 0 . 0 1 ~ 0 . 5 0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (15)

g / m^2 ，總被膜附著量為 $0.1 \sim 2.0 g / m^2$ 者宜。且，含有該鄰磷酸酯之被膜為未含 Mg 時，則該被膜之單面附著量以 $0.01 \sim 2.0 g / m^2$ 者宜。

限定含 Mg 之含鄰磷酸酯被膜於上記附著量之理由係當以 Mg 換算為 $0.01 g / m^2$ 以上時，則即使未塗裝其耐空孔性仍可充份取得。反之，以 Mg 換算為 $0.50 g / m^2$ 以上則導致增加必要以上 Mg 之使用成本增加，更無法期待提昇無塗裝之耐空孔性效果。又，總被膜附著量為 $0.1 g / m^2$ 以上時，則藉由鄰磷酸酯後交聯充份、汽車製造線之化成處理步驟下不會出現 Mg 之脫落。反之，即使大於 $2.0 g / m^2$ 仍無法期待藉由交聯後更大之防止 Mg 脫落效果，且，提高成本。

又，限定未含 Mg 之含鄰磷酸酯被膜之上記附著量理由係被膜中未含金屬離子 (Mg)、因此，僅與下層磷酸鋅系被膜中之金屬 (Mg 、 Ni 、 Mn 、 Zn) 離子結合 (螯合化)，即使極少附著量仍可充份發揮抑制磷酸鋅系被膜中之金屬離子之溶出，只要 $0.01 g / m^2$ 以上即足夠。又，上限限定理由與含 Mg 時相同，將提高成本所致。

以下，針對此發明表面處理鋼板之製造方法進行說明。

首先，於鋼板表面形成鍍鋅被膜。鍍鋅系被膜可藉由公知之電鍍法或熔融法形成之。又，藉由各電鍍法所形成之鍍鋅系被膜通常於其被膜中混入不可避免之 Sn 、 Ni

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (16)

、 F e 、 A l 等不純物，因此，本發明中亦以混入此等不多可避不純物之鍍鋅系被膜為對象。此時，該不可避不純物含於鍍鋅系被膜中之量為 1 質量 % 以下者宜。

形成該鍍鋅系被膜後，利用含 M g 之磷酸鋅系處理液進行磷酸鋅系處理，於鍍鋅被膜上形成磷酸鋅系被膜。磷酸鋅系被膜之形成係以如表 1 所示之磷酸鋅系處理條件於處理液中浸漬鍍鋅鋼板之方法、或將處理液噴霧於該鋼板之方法。任一磷酸鋅系處理均於處理前進行表面調整者宜。

形成該磷酸鋅系被膜後，此被膜上更形成含有鄰磷酸酯之被膜。含鄰磷酸酯被膜之形成係藉由塗佈含鄰磷酸酯水溶液後乾燥之後進行者。藉此，與下層含 M g 之磷酸鋅系被膜相互交聯，鄰磷酸酯間之交聯被形成之。本發明所使用之鄰磷酸酯以至少 1 種選自磷酸三苯酯、磷酸三甲苯之磷酸三芳酯、己糖 - 磷酸、腺苷酸、腺苷二磷酸、腺苷三磷酸、植酸、肌苷酸、肌苷二磷酸、肌苷三磷酸所成群中者宜。特別是，使用植酸時，1 分子中鄰磷酸離子之比率，所形成被膜之交聯性極佳，因此，於化成處理步驟下極少出現脫落、無塗裝部之耐空孔性特別提昇。

該磷鄰酸酯係做成水溶液後，藉由浸漬、噴霧、輥滾塗層、棒狀塗層，等一般方法後被塗佈之。塗佈後之乾燥於鋼板溫度為 50 ~ 250 °C 之條件下進行者宜。又，此乾燥作業亦可使水溶液塗佈後，昇溫至所定溫度後進行乾燥者亦可，或，預先使鋼板加熱昇溫至所定溫度後，塗佈

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (17)

水溶液後進行者亦可。

更且，於該含鄰磷酸酯被膜中含 M g 時，更含 M g 於鄰磷酸酯水溶液中者宜。此時，水溶液中 M g 量以 M g 換算為 2 ~ 3 0 g / l 者宜，鄰磷酸酯量以 5 ~ 5 0 0 g / l 者宜。水溶液中 M g 量以 M g 換算為 2 g / l 以上時，則 M g 附著量亦增加，可充份取得耐空孔性。另外，M g 量以 M g 換算為 3 0 g / l 時，則附著 M g 量太多於水溶液中產生沈澱，極不經濟。又，鄰磷酸酯量為 5 g / l 以上時，則可充份取得被膜之交聯，因此，於汽車製造線之化成處理步驟下被膜不會脫落，具良好耐鹼性與耐酸性。反之，鄰磷酸酯量做成 5 0 0 g / l 以下之理由係比此更多時，亦不見得可取得其同等被膜交聯效果，反而造成成本過高之不理想面。

本申請發明中，含於含該磷酸鋅系處理液或鄰磷酸酯水溶液中之 M g 供給源以至少 1 種選自氫氧化鎂、氧化鎂、硝酸鎂、矽酸鎂、硼酸鎂、磷酸氫鎂、及磷酸三鎂所成群中者宜。

另外，上述內容僅代表此發明實施形態之 1 例，可於申請範圍中進行各種變更。

[實施例]

以下，針對本發明實施例進行說明。

於冷延伸鋼板上以如表 2 所示之電鍍法及附著量形成鍍鋅或鍍鋅合金被膜後，於此被膜表面進行一般之表面調

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (19)

般鹼脫脂，再進行表面調整後，於磷酸鹽處理液

S D 2 5 0 0 (日本 Peilnt (股份) 製) 中浸漬 2 分鐘。於此化成處理中，更利用日本 Peilnt (股份) 製之 V - 2 0 電鍍塗料 (浴溫：2 8 ~ 3 0 °C) 後，以電鍍電壓 2 5 0 V 進行電鍍塗裝，再以 1 6 5 °C 進行燒成 2 0 分鐘後，形成電鍍塗裝 (膜厚：1 0 μm)。電鍍塗裝後之樣品藉由刮刀置入橫割後，1 日 1 次如下示複合周期腐蝕試驗重覆進行 1 0 0 天，測定其最大腐蝕深度後，進行評定電鍍塗裝後之耐空孔性。

噴霧鹽水 (3 5 °C, 6 h) → 乾燥 (5 0 °C, 3 h) → 濕潤 (5 0 °C, 1 4 h) → 放置 (3 5 °C, 1 h)。

• 化成處理步驟中之 M g 固定率

以螢光 X 線測定上述化成處理前後之 M g 量，針對化成處理前之 M g 量以化成處理後 M g 量比例 (%) 做成 M g 固定率。將 M g 固定率為 8 0 % 以上者為「○」、5 0 % ~ 8 0 % 者為「△」、5 0 % 以下者為「×」做成評定。

• 加壓成型性

將該各表面處理鋼板以 1 0 0 m m 之坯料經進行沖孔，穿孔徑 5 0 m m φ，塑模擠壓模徑 5 2 m m φ，押紋壓 1 t (9 8 0 6 N)，穿孔速度 1 2 0 m m / m i n 下進行圓筒加壓加工，以目測判定加工面 (圓筒側面) 之損傷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (20)

程度。其評定結果為「○」：被膜損傷面積為5%以下者，「△」：被膜損傷面積為5%~30%，「×」：被膜損傷面積為30%以上者。又，穿孔載重愈小代表加壓成型性愈良好，本發明中穿孔載重為3.4 t (33342 N) 以下時其加壓成型性特別良好。

由表3之評定結果證明，本發明表面處理鋼板比起比較材料後，於化成處理步驟中不脫落被膜、無塗裝或電鍍塗裝後其耐空孔性均良好。更且，其化成處理性（化成處理前後之Mg固定率）及加壓成型性均良好。

表 1

磷酸鋅系處理液條件

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

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (21)

表 2

	鍍鋅系被膜		磷酸鋅系被膜							磷酸鋅結晶	
	製造法*	附著量 (g/m ²)	附著量 (g/m ²)	Ni (mass%)	(Ni x 7.6) -10.9	Mn (mass%)	Ni x 11.4	Mg (mass%)	形狀	尺寸 (μ m)	
實施例1	a	23	1.5	0.8	-4.82	3.2	9.12	3.5	粒狀	1.3	
實施例2	a	30	2.0	1.2	-1.78	3.6	13.68	3.8	粒狀	1.3	
實施例3	b	45	1.8	1.9	3.54	7.9	21.66	0.6	鱗片狀	2.8	
實施例4	b	58	2.2	0.6	-6.34	6.8	6.84	2.7	粒狀	2.2	
實施例5	a	30	0.5	0.7	-5.58	3.1	7.98	9.5	粒狀	1.1	
實施例6	b	45	2.9	1.0	-3.30	4.5	11.40	4.6	粒狀	1.2	
實施例7	a	23	0.7	0.6	-6.34	4.0	6.84	0.6	鱗片狀	2.9	
實施例8	b	45	2.8	1.8	2.78	5.0	20.52	5.5	粒狀	1.2	
實施例9	a	30	1.0	1.5	0.50	3.5	17.10	3.8	粒狀	1.3	
實施例10	b	58	1.2	2.0	4.30	5.0	22.80	2.7	粒狀	2.2	
實施例11	a	30	1.5	0.05	-10.52	8.5	0.57	3.8	粒狀	1.3	
實施例12	b	58	2.2	1.0	-3.30	1.0	11.40	5.5	粒狀	1.2	
實施例13	a	30	2.0	0	-10.90	8.2	0	0.2	鱗片狀	3.1	
實施例14	a	30	1.0	0.3	-8.62	1.0	3.42	2.0	粒狀	2.4	
實施例15	a	23	1.5	0.8	-4.82	3.2	9.14	3.5	粒狀	1.3	
實施例16	a	30	2.0	1.2	-1.78	3.6	13.68	3.8	粒狀	1.3	
實施例17	b	45	1.8	1.9	3.54	7.9	21.66	0.6	鱗片狀	2.8	
實施例18	b	58	2.2	0.12	-9.99	1.2	6.84	2.7	粒狀	2.2	
實施例19	a	30	0.5	0.7	-5.58	3.1	7.98	9.5	粒狀	1.1	
實施例20	b	45	2.9	1.0	-3.30	4.5	11.40	4.6	粒狀	1.2	
實施例21	a	23	0.7	0.12	-9.99	0.6	6.84	0.6	鱗片狀	2.9	
實施例22	b	45	2.8	1.8	2.78	5.0	20.52	5.5	粒狀	1.2	
實施例23	a	30	1.0	1.5	0.50	3.5	17.10	3.8	粒狀	1.3	
實施例24	b	58	1.2	2.0	4.30	5.0	22.80	2.7	粒狀	2.2	
實施例25	a	30	1.5	0.4	-7.86	8.5	4.56	3.8	粒狀	1.3	
實施例26	b	50	2.2	1.0	-3.30	1.0	11.40	5.5	粒狀	1.2	
實施例27	a	30	2.0	0	-10.90	8.2	0	0.2	鱗片狀	3.1	
實施例28	a	30	1.0	0.3	-8.62	1.0	3.42	4.8	粒狀	2.4	
實施例29	a	35	1.0	0	-10.90	0	0	0	粒狀	1.2	
比較例1	b	45	1.5	0.8	-4.82	3.2	9.12	0	鱗片狀	2.9	
比較例2	b	45	1.8	1.7	2.20	1.9	19.38	0	鱗片狀	3.8	
比較例3	c	45						無			
比較例4	a	30						無			
比較例5	b	58						無			
比較例6	a	30						無			
比較例7	b	58	2.2	0.6	-6.34	6.8	6.84	2.7	粒狀	2.2	
比較例8	b	45	1.5	0.8	-4.82	3.2	9.12	0	鱗片狀	2.9	
比較例9	b	45	1.8	1.7	2.02	1.9	19.38	0	鱗片狀	3.8	
比較例10	a	30	1.0	1.5	0.50	3.5	17.10	2.0	粒狀	2.3	

*製造法a:電鍍鋅法,b:熔融鍍鋅法,c:合金化熔融鍍鋅法(鋅:鐵=90:10wt%)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

結

五、發明說明 (22)

表 3

	含鄰磷酸酯被膜								性能評定				
	被膜形成條件					被膜附著量		耐空孔性		Mg 固定率	加壓成型性		
	Mg		鄰磷酸酯		塗布 方法	Mg換算 (g/m ²)	全被膜量 (g/m ²)	電鍍塗裝 後 (mm)	無塗 裝		損傷程 度	加工荷 重(N)	
	供給源 *1	濃度 (g/l)	種類 *2	濃度 (g/l)									
1	—	—	1	0.2	棒狀塗層	—	0.005	0.12	△	△	○	32165	
2	—	—	2	50	輥塗層	—	0.21	0.10	○	○	○	31185	
3	—	—	2	50	輥塗層*3	—	0.21	0.15	○	○	○	34127	
4	—	—	2	100	噴霧*4	—	0.51	0.18	◎	○	○	32460	
5	—	—	2	10	浸漬*5	—	0.15	0.05	○	○	○	31571	
6	—	—	2	0.2	噴霧	—	0.02	0.10	○	○	○	30890	
7	—	—	1	1	噴霧	—	0.12	0.18	○	○	○	33538	
8	—	—	2	5	噴霧	—	0.11	0.06	○	○	○	30989	
9	—	—	2+5	5	輥塗層	—	0.05	0.05	○	○	○	31871	
10	—	—	1+3	5	輥塗層	—	0.08	0.10	◎	○	○	32165	
11	—	—	1	2	棒狀塗層	—	0.28	0.40	△	○	○	31185	
12	—	—	2	2	棒狀塗層	—	0.31	0.42	○	○	○	31871	
13	—	—	3	200	棒狀塗層	—	2.00	0.40	△	○	○	34421	
14	—	—	4	80	棒狀塗層	—	1.50	0.31	○	○	○	32656	
15	A	1	1	2	棒狀塗層	0.01	0.01	0.12	△	△	△	31577	
16	B	15	2	400	棒狀塗層	0.17	1.20	0.10	○	○	○	31381	
17	C	8	3	50	棒狀塗層	0.11	0.15	0.15	○	○	△	34519	
18	D	3	4	30	棒狀塗層	0.06	0.20	0.18	◎	○	○	31185	
19	E	28	5	100	輥塗層	0.40	0.55	0.05	◎	○	○	32460	
20	D	18	2	30	輥塗層	0.22	0.31	0.10	◎	○	○	32166	
21	B+D	B:5,D:5	1	50	輥塗層	0.10	0.10	0.18	○	○	△	34223	
22	B+C	B:3,C:2	2	40	輥塗層	0.03	0.15	0.06	○	○	○	30891	
23	B	10	2+5	20+20	棒狀塗層	0.40	0.80	0.05	◎	○	○	30597	
24	C	15	1+3	30+5	棒狀塗層	0.30	0.20	0.10	◎	○	○	31872	
25	D	3	4	100	棒狀塗層	0.06	0.42	0.40	○	○	○	31185	
26	D	7	2	80	噴霧	0.20	1.00	0.42	◎	○	○	30891	
27	A	12	5	30	噴霧	0.33	0.60	0.44	◎	○	△	35500	
28	A	23	1	150	噴霧	0.38	1.20	0.31	◎	○	○	33343	
29	C	10	2	50	噴霧	0.38	0.31	0.40	◎	○	○	32166	
比較例	1	—	—	5	50	棒狀塗層	—	0.48	0.55	×	—	△	35108
2	—	—	—	2	0.5	棒狀塗層	—	0.01	0.53	×	—	△	34617
3					無			0.58	×	—	×	35009	
4					無			0.58	×	—	○	36873	
5	—	—	1	2	輥塗層	—	0.02	0.52	△	—	×	36088	
6	—	—	2	10	輥塗層	—	0.28	0.52	×	—	○	36873	
7	—	—			無			0.52	△	×	△	34519	
8	C	28	5	100	棒狀塗層	0.48	0.13	0.55	○	×	△	34617	
9	D	5	2	10	棒狀塗層	0.02	0.02	0.53	△	×	△	36088	
10					無			0.12	×	×	○	32361	

*1 Mg供給源A:氧化鎂,B:氫氧化鎂,C:矽酸鎂

D:磷酸氫鎂,E:硝酸鎂

*2 鄰磷酸酯 1:肌苷-5'-磷酸,2:植酸,3:磷酸三苯酯

4:己糖磷酸,5:磷酸,3:磷酸三苯酯

*3藉由添加NaOH調整pH為3.0

*4藉由添加NaOH調整pH為3.0

*5添加Mg(OH)₂調整pH為2.0

五、發明說明 (23)

〔 產業上可利用性 〕

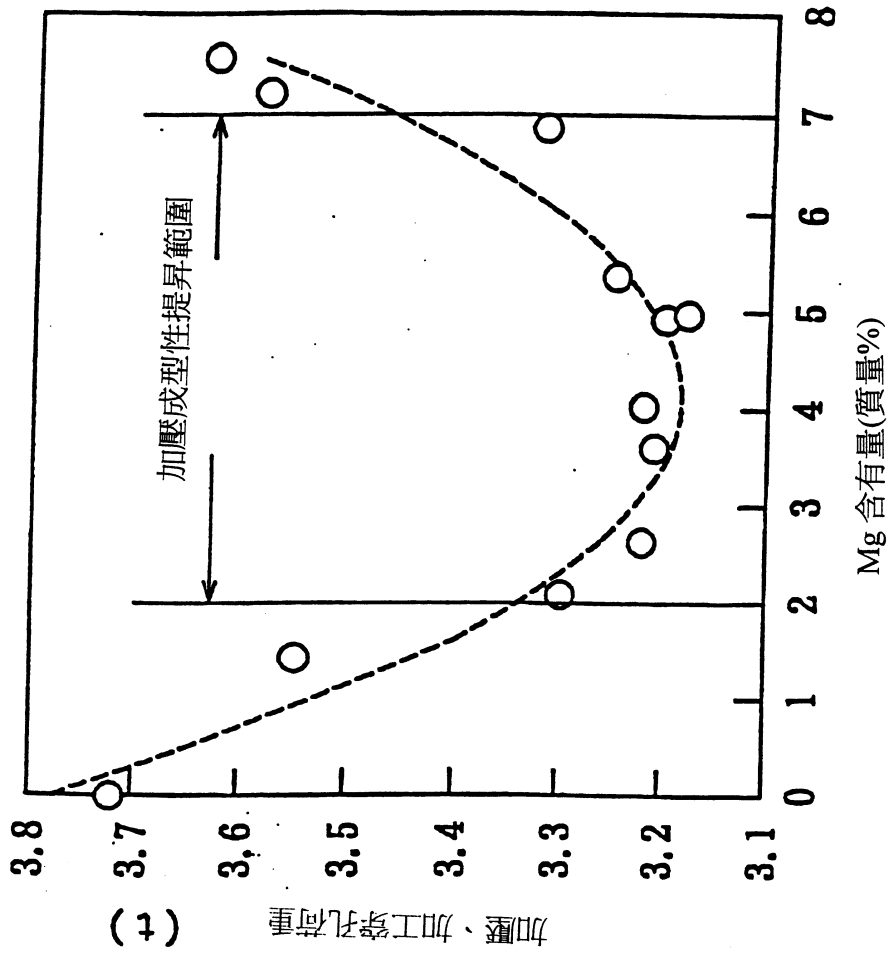
藉由本發明可提供一種於汽車製造線之化成處理步驟上不脫落被膜，且，無塗裝或電鍍塗裝均具良好耐空孔性，同時具有化成處理性及成型性，主要做為汽車車體用鋼板極有用之表面處理鋼板者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

第 1 圖



第 2 圖

(a)



10 μm

(b)



10 μm

(c)



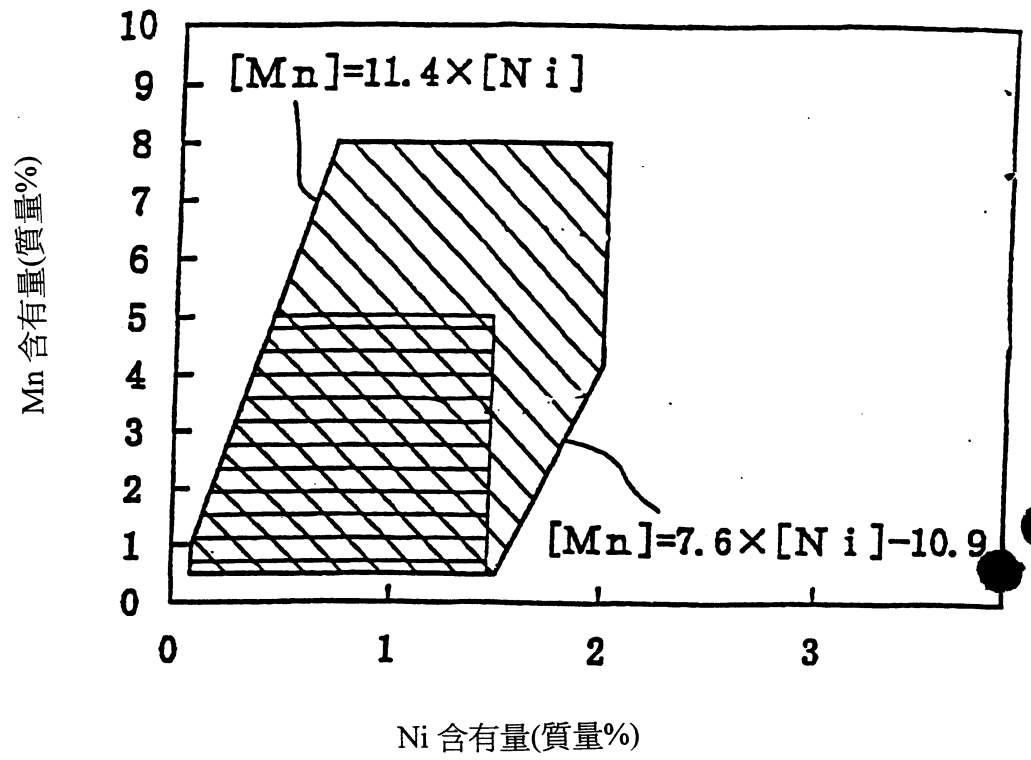
10 μm

(d)

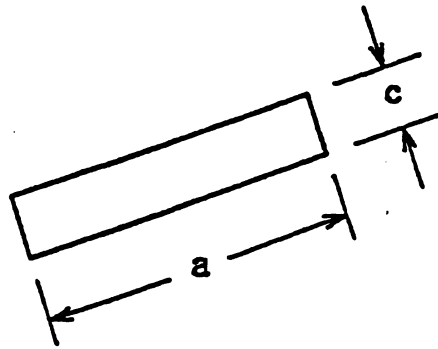


10 μm

第 3 圖



第 4 圖



公 告 本

修正 91. 3. 28
本 年 月 日
補充

申請日期	89 年 9 月 15 日
案 號	89118995
類 別	C23C 2/06, C25D 3/12

A4
C4

538134

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	經表面處理之鋼板及其製造方法
	英 文	COATED STEEL SHEET AND METHOD FOR MAKING THE SAME
二、發明 人	姓 名	(1) 濱原京子 (2) 中小路尚匡 (3) 望月一雄
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國千葉縣千葉市中央區川崎町一番地 川崎製鐵株式會社 技術研究所內 (2) 日本國千葉縣千葉市中央區川崎町一番地 川崎製鐵株式會社 技術研究所內 (3) 日本國千葉縣千葉市中央區川崎町一番地 川崎製鐵株式會社 技術研究所內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 川崎製鐵股份有限公司 川崎製鐵株式會社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國兵庫縣神戶市中央區北本町通一丁目一 番二八號
	代 表 人 姓 名	(1) 江本寬治

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

且，之後所附著之水溶液為磷酸鹽、鎂鹽之單純水溶液，因此，電鍍塗裝後及無塗裝之耐空孔性呈不理想者。

特公昭 59 - 29673 號公報中被揭示使含有肌醇之磷酸酯與 Mg 鹽等及水溶性樹脂之水溶液塗佈於鍍鋅於鋅合金鋼板之方法者。此方法做為代用先行塗裝底塗所進行之磷酸鋅化成處理被膜，可做為針對未塗裝用途或塗裝為止之貯存期間之提昇耐蝕性為目的者。另外，塗裝前進行化成處理之用途中於脫脂步驟下其被膜易於脫落，以形成均勻之磷酸鋅結晶為目的者。根據此發明，於汽車製造步驟之化成處理步驟下脫落被膜，之後於電鍍塗裝步驟下未進行電鍍塗裝部份之耐蝕性無法被改善，實際之車身耐空孔性不足。更且，鍍鋅之問題點加壓成型性亦幾乎無法改善。同時塗裝後之耐蝕性亦無法取得與先行之磷酸鋅處理被膜同等以上者。

本發明之目的係為提供一種於汽車製造線之化成處理工程亦無後述之被膜脫落，無塗裝或電鍍塗裝後，均具有良好耐空孔性，化成處理性及加壓成型性，做為汽車車體用之防銹鋼板為極有效之表面處理鋼板及其製造方法者。

本發明者針對解決先行技術問題點之方法進行精密研討後，發現於鍍鋅系鋼板表面上具有含 Mg 之磷酸鋅系被膜，更於磷酸鋅系被膜表面具有含有鄰磷酸酯之被膜表面處理鋼板者，進而完成本發明。

又，此表面處理鋼板其磷酸鋅系被膜更含有 Ni 及 Mn 則電鍍塗裝後之耐空孔性更為理想而更佳。此時，該

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

磷酸鋅系被膜所含 Mg 為 0.5 ~ 10.0 質量%，Ni 為 0.1 ~ 2.0 質量%，Mn 為 0.5 ~ 8.0 質量%者，同時 Mn 與 Ni 之含量為滿足下記(1)者，則電鍍塗裝後之耐空孔性將有飛躍性之提昇更為理想。

$$[Ni] \times 7.6 - 10.9 \leq [Mn] \leq [Ni] \times 11.4 \dots \dots (1)$$

惟，[Mn] 為 Mn 質量%，[Ni] 為 Ni 質量%者。

除此外，上記構成條件中，特別更限定磷酸鋅系被膜中之 Mg、Ni 及 Mn 含量於特定狹窄範圍後，亦即，該磷酸鋅系被膜含 Mg 為 2.0 ~ 7.0 質量%，Ni 為 0.1 ~ 1.4 質量%，Mn 為 0.5 ~ 5.0 質量%，且，Mn 與 Ni 之含量滿足上記(1)者則可同時提昇耐空孔性與加壓成型性更為理想。此表面處理鋼板之該磷酸鋅系被膜中，若磷酸鋅長邊小於 2.5 μm 之粒狀結晶則其加壓成型性更特別提昇，特別為理想者。

又，上述所有表面處理鋼板含有其鄰磷酸酯之被膜更含有 Mg 則耐空孔性更佳，更為理想。

本申請中更提供於鍍鋅系鋼板中利用含 Mg 之磷酸鋅系處理液後進行磷酸鋅系處理後，塗佈含有鄰磷酸酯之水溶液後，乾燥之表面處理鋼板製造方法者。

此製造方法中，其含有該鄰磷酸酯水溶液更含有 Mg 者為更佳。此時，含該有機酸酯水溶液中含 Mg 為 2 ~ 30 g / l，有機酸酯為 5 ~ 500 g / l 者為更佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (11)

脹效果之兩者相乘效果後，可提昇電鍍塗裝後之耐蝕性，特別定提昇耐空孔性而進行精密研討之。

其結果發現於磷酸鋅被膜中含所定量以上之 Mg 後，則無法含適量 Ni、Mn 於該被膜中。另外，相反的，含所定量之 Ni 與 Mn 於磷酸鋅被膜中則無法含適量 Mg 於該被膜中。因此，無論如何，欲於磷酸鋅被膜中同時含適量之 Mg、Ni、Mn 者，以目前狀況仍有其困難度。

因此，本發明者積極研討適當含 Mg、Ni、Mn 於磷酸鋅系被膜中之方案。其結果，發現，含 Mg 為 0.5 ~ 10.0 質量% 者不但可提昇耐蝕性，同時可含有發揮防塗膜膨脹效果之 Ni、Mn 量者。此外，更發現，藉由使 Ni、Mn 含量呈適當化後，特別可提昇電鍍塗裝後之耐空孔性。

亦即，本申請發明之該磷酸鋅系被膜中以含 Mg 量為 0.5 ~ 10.0 質量%，Ni 量為 0.1 ~ 2.0 質量%，Mn 量為 0.5 ~ 8.0 質量%，且，滿足 Mn 與 Ni 之含量為 $[Ni] \times 7.6 - 10.9 \leq [Mn] \leq [Ni] \times 11.4$ 者宜。即，使 Mn 與 Ni 含量呈如圖 3 之斜線所示之範圍者宜。

亦即，理想之磷酸鋅系被膜中含 Mg 量為 0.5 ~ 10.0 質量% 時即可得充份之耐空孔性，同時使 Ni、Mn 發揮防止塗膜膨脹之效果。

又，本申請之磷酸鋅系被膜係以含有 0.1 ~ 2.0 質量% 之 Ni 及 0.5 ~ 8.0 質量% 之 Mn，且，滿足

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

$\{ Ni \} \times 7.6 - 10.9 \leq \{ Mn \} \leq \{ Ni \} \times$

11.4 之關係式者宜。亦即，Ni 與 Mn 之含量於如圖 3 所示之適當範圍之理想狀態下時，則磷酸鋅系被膜中極易使 Mg 呈含上述適當含有範圍下限值之 0.5 質量% 以上者，取得充份之耐空孔性。

更且，Mn 質量% 為 $\{ \{ Ni \} \times 7.6 - 10.9 \}$ 以上，且， $\{ \{ Ni \} \times 11.4 \}$ 以下，則磷酸鋅系被膜中極易使 Mg 呈含 0.5 質量% 以上者，取得足夠之耐空孔性。

又，本發明之提昇耐空孔性且提昇加壓加工性時，該磷酸鋅系被膜中限定 Mg 為 2.0 ~ 7.0 質量%，同時 Ni 為 0.1 ~ 1.4 質量%，Mn 為 0.5 ~ 5.0 質量%，且，限定滿足 Mn 與 Ni 之含量為 $\{ Ni \} \times 7.6 - 10.9 \leq \{ Mn \} \leq \{ Ni \} \times 11.4$ 之範圍者宜。亦即，限定 Mg 含量為 2.0 ~ 7.0 質量% 之同時，限定 Ni 及 Mn 含量為圖 3 斜線範圍與橫線範圍之兩者重疊範圍內者宜。

使磷酸鋅系被膜中之 Mg 做成更理想含量為 2.0 ~ 7.0 質量% 者其磷酸鋅易呈粒狀結晶，其長邊小於 2.5 μm 可變細，其加壓成型性可飛躍性提昇。其理由雖未確定，卻可推測其磷酸鋅結晶為粒狀、精細，則與加壓加工時之模具接觸時滑動摩擦抵抗變小。

又，該 Mg 含量小於 2.0 質量% 時，則磷酸鋅結晶呈鱗片狀 (參考圖 2 之 (a)、(b))，且，其結晶大

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (13)

小 (長邊) 為 $2.5 \mu\text{m}$ 以上, 則加壓加工性提昇改善不明顯。反之, 該 Mg 含量大於 7.0 質量% 時, 則磷酸鋅結晶本身變脆, 加壓加工之提昇效果不明顯。

本發明者試作各種不同含 Mg 量於磷酸鋅被膜之鍍鋅鋼板後, 評定加壓加工性。亦即, 針對此等鍍鋅鋼板, 進行 100 mm 之坯料經穿孔, 穿孔徑: $50 \text{ mm } \phi$, 塑模擠壓模徑: $52 \text{ mm } \phi$, 押紋壓: 1 噸 (9860 N) 及穿孔速度: $120 \text{ mm} / \text{min}$ 之條件下進行加壓加工試驗。結果如圖 1 所示。縱軸代表加壓加工時之穿孔載重 (t), 橫軸代表磷酸鋅系被膜中 Mg 含量 (質量%), 該穿孔載重愈小則加壓加工性愈理想。

又, 圖 2 代表磷酸鋅系被膜中不同含 Mg 量之 4 種鍍鋅鋼板磷酸鋅被膜表面之 SEM 印象畫面者。圖 2 之 (a) 其 Mg 含量為 0 質量%, Ni 量為 1.3 質量%, Mn 量為 1.9 質量% 者。圖 2 之 (b) 其 Mg 含量為 1.1 質量%、Ni 量為 1.3 質量%、Mn 量為 1.6 質量% 者。圖 2 之 (c) 其 Mg 含量為 2.1 質量%、Ni 含量為 0.7 質量%、Mn 為 1.3 質量%。圖 2 之 (d) 其含 Mg 量為 4.0 質量%、Ni 量為 0.3 質量%、Mn 質量為 1.0 質量% 者。

由圖 1 及圖 2 證明限定該 Mg 含量為 2.0 ~ 7.0 質量% 之範圍時, 則磷酸鋅結晶大小 (長邊) 為小於 $2.5 \mu\text{m}$ (參考圖 2 之 (c)、(d)), 特別提昇加壓加工性者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

款

五、發明說明 (18)

整處理後，藉由以各種濃度含表 1 所示之 Mg、Ni、Mn 之磷酸鋅系處理液後形成磷酸鋅系被膜。再於此磷酸鋅系被膜表面如表 3 之塗佈方法進行塗佈鄰磷酸酯水溶液、或必要時塗佈添加 Mg 於此者，其鋼板最高到達溫度以電爐加熱至 150℃ 後乾燥之後，形成含鄰磷酸酯之被膜。又，含鄰磷酸酯被膜之形成條件等亦示於表 3。

該取得之表面處理鋼板進行以下所示之各種試驗後，判定各特性。

• 耐空孔性 (無塗裝耐蝕性)

各表面處理鋼板依汽車車體製造步驟為基準，進行一般鹼脫脂，再進行表面調整後，於磷酸鹽處理液 SD 2500 (日本 Peilnt (股份) 製) 浸漬 2 分鐘。再於此化成處理中，將試料空燒成 165℃ × 25 分鐘後，如下示周期之 1 日 1 回重覆進行 10 日後檢視其紅銹產生面積率。其調查結果為「◎」：紅銹面積率小於 10，「○」：紅銹面積率 10% ~ 50% 者，「△」：紅銹產生面積率為 50% ~ 100% 者，「x」：紅銹產生面積率為 100% 者。

鹽水噴霧 (35℃，6h) → 乾燥 (50℃，3h)
→ 濕潤 (50℃，14h) → 放置 (35℃，1h)。

• 耐空孔性 (電鍍塗裝後耐蝕性)

各表面處理鋼板依汽車車體製造步驟為基準，進行一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 經表面處理之鋼板及其製造方法)

本申請係提供一種於鍍鋅系鋼板表面具含 Mg 之磷酸鋅系被膜，更於該磷酸鋅系被膜表面具有含有鄰磷酸酯被膜之表面處理鋼板及其製造方法。此表面處理鋼板係以汽車製造線之化成處理步驟仍不致使被膜脫落，無塗裝或電鍍塗裝後均具有良好耐孔穴性、化成處理性及加壓成型性者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

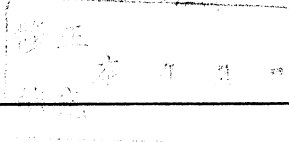
英文發明摘要 (發明之名稱：)

COATED STEEL SHEET AND METHOD FOR MAKING THE SAME

The present application provides an coated steel having a zinc phosphate coating containing Mg on a surface of a galvanized steel sheet, and having an orthophosphoric acid ester-containing coating, and the method for making the same, This coated steel sheet has no coating fall-off even during a chemical conversion treatment step of an automobile producing line and has excellent perforative corrosion resistance either with no-painting or after electrodeposition painting, chemical conversion treatability and press formability.

訂

線



六、申請專利範圍

第 89118995 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 91 年 3 月修正

1. 一種表面處理鋼板，其特徵係於鍍鋅系鋼板表面具有含 0.2 ~ 10.0 質量%之 Mg 之磷酸鋅系被膜，更於該磷酸鋅系被膜表面具有含鄰磷酸酯之被膜者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之表面處理鋼板，其中該磷酸鋅系被膜更含有 Ni 及 Mn 者。

3. 如申請專利範圍第 2 項之表面處理鋼板，其中該磷酸鋅系被膜含 Mg 為 0.5 ~ 10.0 質量%，Ni 為 0.1 ~ 2.0 質量%，Mn 為 0.5 ~ 8.0 質量%，且，Mn 與 Ni 之含量滿足下記 (1) 式者，

$$\{Ni\} \times 7.6 - 10.9 \leq \{Mn\} \leq \{Ni\} \times 11.4 \dots \dots (1)$$

惟，{Mn} 代表 Mn 質量%，{Ni} 代表 Ni 質量%者。

4. 如申請專利範圍第 3 項之表面處理鋼板，其中該磷酸鋅系被膜含 Mg 為 2.0 ~ 7.0 質量%，Ni 為 0.1 ~ 1.4 質量%，Mn 為 0.5 ~ 5.0 質量%者。

5. 如申請專利範圍第 4 項之表面處理鋼板，其中該磷酸鋅系被膜中，磷酸鋅係長邊為 2.5 μm 以下之粒狀結晶者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

6 . 如申請專利範圍第 1 項至第 5 項中任一項之表面處理鋼板，其中含該鄰磷酸酯之被膜更含有 M g 者。

7 . 一種表面處理鋼板之製造方法，其特徵係於鍍鋅系鋼板上使用含 M g 之磷酸鋅系處理液，進行磷酸鋅系處理後，再塗佈含 0 . 2 ~ 5 0 0 g / l 之鄰磷酸酯之水溶液後使其乾燥。

8 . 如申請專利範圍第 7 項之表面處理鋼板的製造方法，其中含該鄰磷酸酯之水溶液更含有 M g 者。

9 . 如申請專利範圍第 8 項之表面處理鋼板的製造方法，其中含該鄰磷酸酯之水溶液中之 M g 為 2 ~ 3 0 g / l ，且鄰磷酸酯為 5 ~ 5 0 0 g / l 者。

1 0 . 如申請專利範圍第 7 項至第 9 項中任一項之表面處理鋼板的製造方法，其中該鄰磷酸酯係至少 1 種選自磷酸三芳酯、己糖 - 磷酸、腺苷酸、腺苷二磷酸、腺苷三磷酸、植酸、肌苷酸、肌苷二磷酸、肌苷三磷酸所成群中者。

1 1 . 如申請專利範圍第 7 項至第 9 項中任一項之表面處理鋼板的製造方法，其中該磷酸鋅系處理液或含鄰磷酸酯之水溶液中所含有 M g 之供給源為至少 1 種選自氫氧化鎂、氧化鎂、硝酸鎂、矽酸鎂、硼酸鎂、磷酸氫鎂、磷酸三鎂所成群中者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂