(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102011111 B
(45)授权公告日 2015.01.14

(21)申请号 201010276050.4
(22)申请日 2010.08.31
(30)优先权数据
2009-203999 2009.09.03 JP
2009-245084 2009.10.26 JP
(73)专利权人 马自达汽车株式会社
地址 日本广岛县安芸郡府中町新地3番1号
(72)发明人 桂大词 重永勉
(74)专利代理机构 上海市华诚律师事务所 31210
代理人 徐申民 张惠萍
(51)Int.Cl.
C23C 22/05(2006.01)
C25D 13/20(2006.01)
(56)对比文件
CN 1197849 A,1998.11.04, 说明书第4页第1-3段,第8页第1-4、6段,第17页第1、2段,第24页表5.
CN 1197849 A,1998.11.04, 说明书第4页第1-3段,第8页第1-4、6段,第17页第1、2段,第24页表5.
WO 2009045845 A2,2009.04.09, 说明书第0005、0006、0012-0034、0047、0088段及表2.
WO 2009045845 A2,2009.04.09, 说明书第0005、0006、0012-0034、0047、0088段及表2.
CN 1327487 A,2001.12.19, 全文.
审查员 谢荟

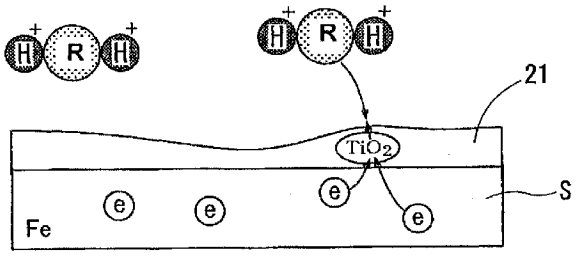
权利要求书1页 说明书14页 附图24页

(54)发明名称

金属部件的表面处理方法

(57)摘要

本发明提供一种金属部件的表面处理方法。所述表面处理方法在电泳涂装之前进行,该表面处理方法包括化学转化皮膜形成处理,其中:在化学转化皮膜形成处理之前,使作为电子释放物质的TiO_2微粒子吸附到车体表面;对吸附有该TiO_2微粒子的车体表面至少进行化学转化皮膜形成处理,以使最终的化学转化皮膜整体的能带隙小于只使用化学转化处理剂时所形成的化学转化皮膜的能带隙。由此,在电泳涂装中施加电压时,能够使可向化学转化皮膜表面供给的电子亦即自由电子的数量增加,从而能够促进阴极的还原反应。



CN 102011111 B

1. 一种金属部件的表面处理方法，在电泳涂装之前进行，该表面处理方法包括使用化学转化处理剂在金属部件的表面上形成化学转化皮膜的化学转化皮膜形成处理，其特征在于：

所述化学转化皮膜形成处理之前，使与电子释放相关的电子释放物质附着于所述金属部件的表面；

对附着有所述电子释放物质的金属部件的表面至少进行所述化学转化皮膜形成处理，以使最终的化学转化皮膜整体的能带隙小于只使用所述化学转化处理剂时所形成的化学转化皮膜的能带隙，其中，

所述电子释放物质为选自 n 型 ZnO、本征半导体微粒子及导电性有机物微粒子中的至少一种，并且具有比只使用所述化学转化处理剂时所形成的化学转化皮膜的能带隙小的能带隙，

所述化学转化处理剂含有选自 Zr、Ti、Hf 及 Si 中的至少一种元素的化合物，以便形成以选自 Zr、Ti、Hf 及 Si 中的至少一种元素的氧化物为主成分的所述化学转化皮膜。

2. 根据权利要求 1 所述的金属部件的表面处理方法，其特征在于：

作为所述最终的化学转化皮膜，形成在只使用所述化学转化处理剂时所形成的化学转化皮膜内含有所述电子释放物质的化学转化皮膜。

3. 根据权利要求 1 所述的金属部件的表面处理方法，其特征在于：

所述化学转化皮膜形成处理后，将所述电子释放物质掺杂到所述化学转化皮膜中，使所述最终的化学转化皮膜自身成为具有剩余电子的 n 型半导体。

4. 根据权利要求 3 所述的金属部件的表面处理方法，其特征在于：

作为所述电子释放物质，使用价电子数多于所述化学转化皮膜的物质；

在所述化学转化皮膜形成处理后，对含有所述电子释放物质的所述最终的化学转化皮膜实施加热处理。

金属部件的表面处理方法

技术领域

[0001] 本发明涉及作为电泳涂装的预处理所进行的金属部件的表面处理方法。

背景技术

[0002] 在汽车等涂装工程中，对被涂装物（金属部件）进行阳离子电泳涂装 (cathodic electrodeposition coating) 之前，一般对被涂装物进行化学转化处理。当进行化学转化处理时，作为化学转化处理剂，多使用主要含有磷酸锌的磷酸锌处理剂。如果使用磷酸锌处理剂来对被涂装物进行化学转化处理，则在阳离子电泳涂装工序中能够获得良好的电泳涂装性（涂膜膜厚特性）。但是，使用磷酸锌处理剂时，存在下述问题：其磷酸离子会引起湖泊的富营养化现象；而且，伴随着化学转化处理，会生成必须废弃的淤渣 (sludge)。因此，为了解决这问题，美国专利第 7,510,612 号公开了一种化学转化处理剂，该化学转化处理剂含有：选自由锆、钛及铪构成的组中的至少一种；氟；及水溶性树脂。

[0003] 但是，作为化学转化处理剂，如果使用如上所述的主要含有锆等（锆、钛和铪中的至少一种）物质的化学转化处理剂来对被涂装物进行化学转化处理时，与使用磷酸锌处理剂时相比，会在被涂装物的表面形成因局部性的低电阻部的数量较少而难以通电的化学转化皮膜（例如 ZrO_2 等）。另一方面，当进行电泳涂装时，由于在阳极与靠近该阳极的被涂装物的部分（车体上的外板部）之间施加的电压高，反之，在阳极与远离该阳极的被涂装物的部分（车体上的内板部）之间施加的电压偏低，因此会出现：在远离该阳极的部分上的涂膜析出量成为偏少那样的电泳涂装处理的特有现象。故此，作为化学转化处理剂，当使用主要含有锆等物质的化学转化处理剂时，与使用磷酸锌处理剂时相比，成为低电压施加区域的远离阳极的部分（车体上的内板部）呈示偏低的涂膜析出量（参照图 3）。

发明内容

[0004] 本发明鉴于上述实际情况而作出的，本发明要解决的问题是：即使采用所形成的化学转化皮膜中局部性的低电阻部的数量少的化学转化处理剂，也能够提高被涂装物中的低电压施加区域的电泳涂装性。

[0005] 本发明提供一种金属部件的表面处理方法，在电泳涂装之前进行，该表面处理方法包括使用化学转化处理剂在金属部件的表面上形成化学转化皮膜的化学转化皮膜形成处理，其中：所述化学转化皮膜形成处理之前，使与电子释放相关的电子释放物质附着于所述金属部件的表面；对附着有所述电子释放物质的金属部件的表面至少进行所述化学转化皮膜形成处理，以使最终的化学转化皮膜整体的能带隙小于只使用所述化学转化处理剂时所形成的化学转化皮膜的能带隙，其中，所述电子释放物质为选自 n 型 ZnO、本征半导体微粒子及导电性有机物微粒子中的至少一种，并且具有比只使用所述化学转化处理剂时所形成的化学转化皮膜的能带隙小的能带隙，所述化学转化处理剂含有选自 Zr、Ti、Hf 及 Si 中的至少一种元素的化合物，以便形成以选自 Zr、Ti、Hf 及 Si 中的至少一种元素的氧化物为主成分的所述化学转化皮膜。

[0006] 在本发明中，“最终的化学转化皮膜”是指对金属部件的表面进行附着电子释放物质的处理（以下，有时称作附着处理）后，对该附着有电子释放物质的金属部件的表面通过化学转化皮膜形成处理（即，使用化学转化处理剂）所形成的化学转化皮膜。另外，“只使用所述化学转化处理剂时所形成的化学转化皮膜”是指只通过化学转化皮膜形成处理而直接在金属部件的表面上形成的化学转化皮膜；也就是，对金属部件的表面不实施附着处理而只实施化学转化皮膜形成处理，由此形成的化学转化皮膜。

[0007] 根据本发明，通过对预先附着有电子释放物质的金属部件的表面进行化学转化皮膜形成处理，可以使最终的化学转化皮膜整体的能带隙小于只使用化学转化处理剂时形成的化学转化皮膜的能带隙，因此在电泳涂装中施加电压时，能够增加可向化学转化皮膜表面供给的电子（自由电子）的数量，在上述化学转化皮膜中能够增加局部性的通电部（即，能够促进 H_2O 的还原反应）。故此，作为化学转化处理剂，即使采用具有如下性能的化学转化处理剂，也可以促进涂膜的析出，从而可以提高被涂装物（金属部件）中的低电压施加区域的电泳涂装性。所述化学转化处理剂，是通过该化学转化处理剂所形成的化学转化皮膜中，局部性的低电阻部的数量较少的化学转化处理剂。

[0008] 另外，进行化学转化皮膜形成处理之前，本发明由于预先使电子释放物质附着于金属部件的表面，因此在化学转化皮膜形成处理时，将含有电子释放物质的化学转化处理剂予以使用的情况相比，能够使该化学转化皮膜形成处理的管理（例如，含有化学转化处理剂的处理液的稳定性、皮膜的析出速度等管理）变得容易。

[0009] 在本发明中，“选自 Zr、Ti、Hf 及 Si 中的至少一种元素的化合物”是指由 Zr、Ti、Hf 及 Si 中的一种或两种以上元素、和其它元素以规定比例组成的物质。可举例出：H_2ZrF_6 等的氟锆酸、K_2ZrF_6 等的碱金属氟锆酸盐、$(NH_4)_2ZrF_6$ 等的氟锆酸盐、氟化锆、氧化锆等；H_2TiF_6 等的氟钛酸、碱金属氟钛酸盐、$(NH_4)_2TiF_6$ 等的氟钛酸盐、氟化钛、TiO_2 等的氧化钛等；H_2HfF_6 等的氟铪酸、氟化铪等；SiO_2 等的氧化硅等。根据该方法（即，作为化学转化处理剂使用含有选自 Zr、Ti、Hf 及 Si 中的至少一种元素的化合物的化学转化处理剂），能够形成局部性的低电阻部的数量较少的化学转化皮膜。即使采用此种（所形成的化学转化皮膜中，局部性的低电阻部的数量较少的）化学转化处理剂，在电泳涂装中施加电压时也能够增加向化学转化皮膜表面供给的电子（自由电子）的数量，从而能够增加上述化学转化皮膜中局部性的通电部。因此，能够促进 H_2O 的还原反应，能够抑制被涂装物中的低电压施加区域的涂膜析出量的下降。

[0010] 并且，基于所形成的化学转化皮膜的性质，还能够防止富营养化和防止与化学转化处理相伴的淤渣的生成，且能够确保耐蚀性。

[0011] 本发明中，较为理想的是，作为所述最终的化学转化皮膜，形成在只使用所述化学转化处理剂时所形成的化学转化皮膜内含有所述电子释放物质的化学转化皮膜。

[0012] 根据该方法，在电泳涂装中施加电压时，基于化学转化皮膜内的电子释放物质，能够增加向化学转化皮膜表面供给的自由电子的数量，在上述化学转化皮膜中，能够增加局部性的通电部。因此，作为化学转化处理剂，即使采用具有如下性能的化学转化处理剂，也能够促进涂膜的析出，从而能够提高被涂装物中的低电压施加区域的电泳涂装性。所述化学转化处理剂，是通过该化学转化处理剂所形成的化学转化皮膜中，局部性的低电阻部的数量较少的化学转化处理剂。

[0013] 上述发明中，较为理想的是，所述电子释放物质自身的能带隙小于只使用所述化学转化处理剂时所形成的化学转化皮膜的能带隙。

[0014] 由于电子释放物质自身的能带隙小于只使用化学转化处理剂而形成的化学转化皮膜的能带隙，因此根据该方法，在电泳涂装中施加电压时，能够增加向化学转化皮膜表面供给的自由电子的数量，在化学转化皮膜中，能够增加局部性的通电部。

[0015] 上述发明中，较为理想的是，所述化学转化皮膜形成处理后，将所述电子释放物质掺杂到所述化学转化皮膜中，使所述最终的化学转化皮膜自身成为具有剩余电子的 n 型半导体。

[0016] 根据该方法，在电泳涂装中施加电压时，能够增加向化学转化皮膜表面供给的自由电子的数量（增加化学转化皮膜中局部性的通电部），能够促进 H_2O 的还原反应。由此，能够促进涂膜的析出，能够提高被涂装物中的低电压施加区域的电泳涂装性。

[0017] 上述发明中，较为理想的是，作为所述电子释放物质，使用价电子数多于所述化学转化皮膜的物质；在所述化学转化皮膜形成处理后，对含有所述电子释放物质的所述最终的化学转化皮膜实施加热处理。

[0018] 根据该方法，进行电泳涂装之前，能够切实地使化学转化皮膜自身成为 n 型半导体。

附图说明

[0019] 图 1 是表示本发明的第 1 实施方式所涉及的制造工程的工序图。

[0020] 图 2 是说明电泳涂装工序的说明图。

[0021] 图 3 是表示 ZrO_2 皮膜及磷酸锌皮膜的涂膜膜厚特性的特性图。

[0022] 图 4 是示意性地说明磷酸锌皮膜中的各低电阻部的说明图。

[0023] 图 5 是示意性地说明磷酸锌皮膜中各低电阻部中的涂膜析出的说明图。

[0024] 图 6 是示意性地表示磷酸锌皮膜中各低电阻部中的初期的涂膜析出的俯视说明图。

[0025] 图 7 是示意性地表示磷酸锌皮膜中各低电阻部中的中期的涂膜析出的俯视说明图。

[0026] 图 8 是示意性地表示磷酸锌皮膜中各低电阻部中的末期的涂膜析出的说明图。

[0027] 图 9 是示意性地说明 ZrO_2 皮膜中的各低电阻部的说明图。

[0028] 图 10 是示意性地说明 ZrO_2 皮膜中各低电阻部中的涂膜析出的说明图。

[0029] 图 11 是示意性地表示 ZrO_2 皮膜中各低电阻部中的初期的涂膜析出的俯视说明图。

[0030] 图 12 是示意性地表示 ZrO_2 皮膜中各低电阻部中的中期的涂膜析出的俯视说明图。

[0031] 图 13 是示意性地表示 ZrO_2 皮膜中各低电阻部中的末期的涂膜析出的说明图。

[0032] 图 14 是表示含有 TiO_2 微粒子的 ZrO_2 皮膜、以往的 ZrO_2 皮膜及磷酸锌皮膜的涂膜膜厚特性的特性图。

[0033] 图 15 是说明 ZrO_2 的能带隙及 TiO_2 微粒子的能带隙的说明图。

[0034] 图 16 是示意性地说明含有 TiO_2 微粒子的 ZrO_2 皮膜情况下的涂膜的析出的说明

图。

[0035] 图 17 是表示吸附工序中的处理液中的 TiO_2 微粒子（TiO_2 胶体）浓度对涂膜膜厚（电泳特性）及耐蚀性造成的影响的图。

[0036] 图 18 是表示基于耐蚀性要求所求出的 TiO_2 胶体浓度上限值的说明图。

[0037] 图 19 是表示本发明的第 2 实施方式所涉及的含有 n 型 ZnO 的 ZrO_2 皮膜、以往的 ZrO_2 皮膜及磷酸锌皮膜的涂膜膜厚特性的特性图。

[0038] 图 20 是示意性地说明含有 n 型 ZnO 的 ZrO_2 皮膜情况下的涂膜的析出的说明图。

[0039] 图 21 是表示针对 ZrO_2 皮膜、含有 n 型 ZnO 的 ZrO_2 皮膜未施加电压时的电流密度分布的图。

[0040] 图 22 是表示针对 ZrO_2 皮膜施加电压（1V）时的电流密度分布的图。

[0041] 图 23 是表示针对含有 n 型 ZnO 的 ZrO_2 皮膜施加电压（1V）时的电流密度分布的图。

[0042] 图 24 是表示在含有 n 型 ZnO 的 ZrO_2 皮膜中，n 型 ZnO（半导体成分）的含量对涂膜膜厚（电泳特性）及耐蚀性造成的影响的图。

[0043] 图 25 是表示基于耐蚀性要求所求出的 n 型 ZnO 添加量上限值的说明图。

[0044] 图 26 是表示本发明的第 3 实施方式所涉及的制造工程的工序图。

[0045] 图 27 是表示本发明的第 4 实施方式所涉及的制造工程的工序图。

[0046] 图 28 是示意性地说明吸附工序的说明图。

[0047] 图 29 是示意性地说明化学转化工序的说明图。

[0048] 图 30 是示意性地说明电泳涂装工序的说明图。

[0049] 图 31 是表示在吸附工序中析出的 Cu 上所形成的 ZrO_2 皮膜、以往的 ZrO_2 皮膜及磷酸锌皮膜的涂膜膜厚特性的特性图。

[0050] 图 32 是表示在吸附工序的吸附处理槽中的处理液的 Cu 离子浓度对涂膜膜厚（电泳特性）及耐蚀性造成的影响的图。

[0051] 图 33 是表示基于耐蚀性要求所求出的 Cu 离子浓度上限值的说明图。

具体实施方式

[0052] 以下，就本发明的优选实施方式，以对作为金属部件（被涂装物）的车体进行电泳涂装的情形为例进行说明。

[0053] 第 1 实施方式

[0054] 在汽车等车体 W 的涂装工程中，如图 1、图 2 所示，电泳涂装工序作为最终工序予以进行。该电泳涂装工序是对车体 W 进行阳离子电泳涂装（底涂涂装）的工序，在该电泳涂装工序中，将车体 W 浸渍于槽 T 内的阳离子电泳涂料 31 中规定时间（例如 180 秒），以槽 T 作为阳极，以车体 W 作为阴极，在该两者（即，槽 T 和车体 W）间施加电压，从而使涂膜（图 1 中省略图示）析出到车体 W 面上。

[0055] 在所述车体 W 的涂装工程中，如图 1 所示，形成化学转化皮膜的处理（化学转化皮膜形成处理）作为所述电泳涂装工序的前工序（即，电泳涂装的预处理之一）予以进行。该化学转化皮膜形成处理（以下，有时称作化学转化工序）是为了提高涂膜的电泳涂装性、密合性、耐蚀性等而进行的处理。在化学转化工序中，设有装满了化学转化处理剂 32 的化学

转化处理槽 33，车体 W 被浸渍于该化学转化处理剂 32 中。

[0056] 上述化学转化处理剂 32 含有：选自 Zr、Ti、Hf 及 Si 中的至少一种元素的化合物；氟（蚀刻剂）；及水溶性树脂。通过将车体 W 浸渍于化学转化处理剂中，在车体 W 上，形成选自 Zr、Ti、Hf 及 Si 中的至少一种元素的氧化物为主成分的化学转化皮膜 21。由此，不仅可确保前述的耐蚀性等，还可防止富营养化，而且还可抑制与化学转化处理相伴的淤渣的生成。

[0057] 作为具备优异的耐蚀性、涂膜密合性等的化学转化皮膜，以往已知有使用磷酸锌系处理剂的磷酸锌皮膜，但是，当使用该形成磷酸锌皮膜的磷酸锌系处理剂时，会产生下述问题：该磷酸锌系处理剂中的磷酸离子引起（湖泊的）富营养化现象；并且伴随化学转化处理，生成必须废弃的淤渣。故此，作为化学转化处理剂，目前已开始使用不存在上述问题的上述化学转化处理剂 32。

[0058] 作为上述化学转化处理剂32，本实施方式使用主要含有H_2ZrF_6（锆化合物）的处理剂。通过将车体 W 浸渍于该化学转化处理剂 32 中 180 秒，在该车体 W 上形成以氧化锆（以下，有时称作 ZrO_2）为主成分的化学转化皮膜（以下，称作 ZrO_2 皮膜）21。

[0059] 以下，具体说明该 ZrO_2 皮膜 21 的生成。上述化学转化处理剂含有 H_2ZrF_6 和 HF，这些成分，如下述反应式 (1) 和反应式 (2) 所示，处于化学平衡状态。

[0060]

$$HF \rightleftarrows H^+ + F^- \qquad (1)$$

[0061]

$$H_2ZrF_6 + 2H_2O \rightleftarrows ZrO_2 + 6HF \qquad (2)$$

[0062] 当将由钢板等形成的车体 W 浸渍于处于上述那样状态的化学转化处理剂 32 中时，由于车体 W 作为主成分含有金属元素 Fe，因此发生下述反应式 (3) 所示的阳极反应，伴随着 Fe 的离子化，电子被释放。基于该电子的释放，发生下述反应式 (4) 所示的阴极反应，从而化学转化处理剂中的 HF 的浓度下降。因此，在前述的平衡反应式 (2) 中，进行以下述反应式 (5) 所示的反应，即：向生成 HF 的方向进行反应，伴随于此，生成 ZrO_2，该 ZrO_2 形成 ZrO_2 皮膜。

[0063] $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ (3)

[0064] $2HF + 2e^- \rightarrow H_2 + 2F^-$ (4)

[0065] $H_2ZrF_6 + 2H_2O \rightarrow ZrO_2 + 6HF$ (5)

[0066] 但是，另一方面，当使用上述 ZrO_2 皮膜等化学转化皮膜 21 时，基于其特性，化学转化皮膜 21 上所生成的局部性的低电阻部（体积电阻率小于 1000Ω·cm 的部分）的数量比使用磷酸锌系处理剂时要少。因此，在电泳涂装中施加电压时，可向化学转化皮膜 21 表面（界面）供给的电子（自由电子）的数量较少（即，化学转化皮膜中局部性的通电部减少）。因此，涂膜析出量下降。

[0067] 对此，以 ZrO_2 皮膜 21 为例进行具体说明。当进行电泳涂装时，基于其特性，如图 2 所示，在阳极（图 2 中的槽 T）与靠近该阳极的车体 W 的外板部之间所施加的电压高，反之，在阳极与远离该阳极的车体 W 的内板部之间所施加的电压低，因此涂膜的析出便从靠近阳极的车体 W 的外板部开始。该析出的涂膜具有绝缘性，随着该涂膜析出的进行，所析出的涂膜增加，于是，涂膜的电阻增大。故此，析出有涂膜的部位处的涂膜的析出量就下降，取代于

此，涂膜从未析出部位开始析出。在进行电泳涂装之前，当（例如由冷延钢板制成的）车体上形成有 ZrO_2 皮膜（不含后述的 TiO_2 微粒子等）时，会呈现如图 3 所示的下述特性：与形成磷酸锌皮膜的情形相比，在低电压施加区域（0 ～ 70V 附近）中，涂膜膜厚过薄，反之，在高电压施加区域（70V 以上）中，涂膜膜厚过厚。因此，在靠近阳极而属于高电压施加区域的车体 W 的外板部上，析出在 ZrO_2 皮膜上的涂膜膜厚比析出在磷酸锌皮膜上的涂膜膜厚相当厚，另一方面，在远离阳极而属于低电压施加区域的车体 W 的内板部上，析出在 ZrO_2 皮膜上的涂膜膜厚比析出在磷酸锌皮膜上的涂膜膜厚相当薄。故此，如果让涂膜直接析出在 ZrO_2 皮膜 21 上，则该涂膜的均镀能力（throwing power）比析出在磷酸锌皮膜上时要差。

[0068] 本案发明人对如上所述的问题进行研究、研讨后，得出以下结论。

[0069] (1) 首先，就涂膜析出在磷酸锌皮膜上的情形进行说明。如图 4 所示，当使用磷酸锌系处理剂对钢板 S 表面（车体 W 表面）进行化学转化皮膜形成处理时，会形成以远端尖细的突起相邻的状态排列的结晶性磷酸锌皮膜 1，其中，多个由相邻的突起之间所形成的凹部的底部成为低电阻部 2（体积电阻率小于 1000Ω·cm 的部分）。在电泳涂装过程中，电子移动到各低电阻部 2，在钢板 S 表面进行电解而产生氢氧离子。该氢氧离子就把对涂料赋予水溶性的酸中和。据此，如图 5 所示，涂膜 F 析出于钢板 S 表面。其结果，即便是远离阳极而属于低电压施加区域的部分，析出反应也被促进，从而能够形成涂膜 F。

[0070] 其次，就涂膜析出在 ZrO_2 皮膜 21 上的情形进行说明。如图 9 所示，当使用主要含有锆化合物的化学转化处理剂对钢板 S 表面（车体 W 表面）进行化学转化皮膜形成处理时，作为 ZrO_2 皮膜，会形成平坦的非结晶性连续膜。在该 ZrO_2 皮膜 21 中，虽然形成有局部性的低电阻部 22（体积电阻率小于 1000Ω·cm 的部分），但是其数量与磷酸锌皮膜相比极少。因此，与磷酸锌皮膜相比，该 ZrO_2 皮膜难以通电，从而进行电泳涂装时，远离阳极的低电压施加区域的涂膜析出量少。

[0071] (2) ZrO_2 皮膜 21 中的（与磷酸锌皮膜相比其数量较少的）局部性的各低电阻部 22 的电阻值高于磷酸锌皮膜 1 中的低电阻部 2 的电阻值。因此，在该 ZrO_2 皮膜 21 上，若不施加一定程度以上的电压，则不能够通电。从而，就远离阳极而属于低电压区域的车体 W 的内板部而言，如图 10 所示（作为比较，参照图 5），与涂膜 F 析出在磷酸锌皮膜 1 上的情况相比，涂膜 F 难以析出在 ZrO_2 皮膜 21 上。

[0072] (3) 另外，ZrO_2 皮膜 21 中的最大电阻部（即，皮膜的厚度最厚的部分（50nm 左右：参照图 9）23）的电阻值小于磷酸锌皮膜 1 的最大电阻部（即，尖细状的突起的远端部分（1 ～ 2μm 左右：参照图 4）3）的电阻值。因此，在高电压施加区域中，与涂膜 F 析出在磷酸锌皮膜 1 上的情况相比，涂膜 F 容易析出在 ZrO_2 皮膜 21 上。从而，就靠近阳极而属于高电压施加区域的车体 W 的外板部而言，涂膜 F 析出在 ZrO_2 皮膜 21 上的膜厚与涂膜 F 析出在磷酸锌皮膜 1 上的膜厚相比变得相当厚。图 6、图 7、图 11、图 12 是示意性地表示上述内容的图，其中，图 6、图 7 示意性地表示当化学转化皮膜为磷酸锌皮膜 1 时在高电压施加区域处引起的初期及中期的现象，图 11、图 12 示意性地表示当化学转化皮膜为 ZrO_2 皮膜 21 时在高电压施加区域处引起的初期及中期的现象。

[0073] (4) 此外，磷酸锌皮膜 1 的各低电阻部 2 的尺寸（空间中的大小）较小。因此，在电泳涂装过程中，在该各低电阻部 2 进行电解而产生氢氧离子，且由该氢氧离子对涂料赋予水溶性的酸进行中和而使涂膜 F 析出时，如图 8 所示，各低电阻部 2（的空间）容易被该

涂膜 F 填埋。

[0074] 与此不同，ZrO_2 皮膜 21 中的（与磷酸锌皮膜相比其数量较少的）局部性的各低电阻部 22，与磷酸锌皮膜 1 的各低电阻部 2 相比，较薄且较大（较宽）。虽然电荷也会集中到该较大的低电阻部 22，由此经过产生氢氧离子、由氢氧离子中和对涂料赋予水溶性的酸的过程后，析出涂膜 F。但是，如图 13 所示，该较大的低电阻部 22 并不易于被涂膜 F 填埋。因此，即使在钢板 S 上析出涂膜，电阻也不会增大，在靠近阳极的车体 W 的外板部处，涂膜 F 会继续析出。从而，就靠近阳极的车体 W 的外板部而言，涂膜 F 析出在 ZrO_2 皮膜 21 上的膜厚与涂膜 F 析出在磷酸锌皮膜 1 上的膜厚相比会变得相当厚。伴随于此，在远离阳极的车体 W 的内板部处，原本电子就难以移动，再者基于上述观点，电子的移动受阻碍，因此在此处涂膜 F 并不容易析出。

[0075] 基于这样的结论，本实施方式的金属部件的表面处理方法，如图 1 所示，在脱脂工序后且在所述化学转化工序前，包括使电子释放物质 34 吸附（附着）到车体 W 上的吸附工序，该电子释放物质 34 具有比只使用化学转化处理剂 32 时所形成的化学转化皮膜 21 的能带隙（以下，有时称作带隙）小的能带隙。本实施方式进行附着处理的理由如下：在随后的化学转化工序中，通过化学转化处理剂 32 形成 ZrO_2 皮膜等化学转化皮膜 21。但是，为了避免产生前述问题（涂膜的均镀能力下降）等，还需要使最终的化学转化皮膜整体（即含有电子释放物质 34 的皮膜）的带隙小于只使用化学转化处理剂 32 时形成的化学转化皮膜 21 的带隙。再说，图 1 中的脱脂工序是将车体 W 在脱脂槽 37 内的脱脂液 38 中浸渍例如 180 秒钟，以去除吸附在车体 W 上的油分及尘埃等的工序。

[0076] 通过使电子释放物质 34 吸附（附着）到车体 W 上，能够获得如下所述的优点：首先，就耐蚀性等基本功能而言，可通过占据大部分的化学转化皮膜 21 的成分来得到确保；其次，就靠近阳极的车体 W 的外板部而言，通过化学转化皮膜 21 所含有的电子释放物质 34，可使化学转化皮膜成分的比例相对减少，由此能够抑制涂膜 F 的过剩析出；另外，就远离阳极的车体 W 的内板部而言，通过化学转化皮膜 21 内的电子释放物质 34（即带隙较小的物质）的作用，在电泳涂装中施加电压时，可使往车体 W 上的化学转化皮膜 21 表面（界面）的自由电子的数量增加，可使局部性的通电部（容易通电的部分）增加，从而促进涂膜 F 的析出，远离阳极而属于低电压施加区域的车体 W 的内板部的电泳涂装性得到提高。

[0077] 以获得如上所述的作用为目的，本实施方式通过吸附工序使上述电子释放物质 34 吸附到车体 W 上。具体而言，使以分散的状态含有该电子释放物质 34 的处理液 35 充满吸附处理槽 36，将车体 W 浸渍于该吸附处理槽 36 内的处理液 35 中。

[0078] 作为上述电子释放物质 34，可使用选自金属微粒子、n 型半导体微粒子、本征半导体微粒子、导电性有机物微粒子及绝缘体微粒子中的至少一种。这些微粒子自身的带隙分别均小于化学转化皮膜（ZrO_2 皮膜）21 的带隙（约 5 ～ 8eV）。具体而言：作为金属微粒子，较为理想的是使用 Mg、Al、Ca、Co、Ni、Cu、Zn 等（带隙：0eV）；作为 n 型半导体微粒子，较为理想的是使用 n 型 ZnO 等（带隙：约 2eV 以下）；作为导电性有机物微粒子，较为理想的是使用聚苯胺、由有机物保护金属的粒子等（带隙：大致为 0eV）；作为绝缘体微粒子，较为理想的是使用 ZnO、TiO_2 等氧化物（带隙：2 ～ 3eV）。再说，作为这些微粒子的平均粒径，较为理想的是 100nm 以下，更为理想的是 20 ～ 50nm。

[0079] 在本实施方式中，作为上述电子释放物质 34，使用作为绝缘体微粒子的氧化钛

(TiO_2) 微粒子。其理由在于：在化学转化工序中形成的化学转化皮膜 21 内，即使含有在其之前的吸附工序中吸附到车体 W 上的 TiO_2 微粒子，也不会对化学转化皮膜的耐蚀性等功能造成不良影响；另一方面，在电泳涂装工序中施加电压时，在具有比 ZrO_2 皮膜 21 自身的带隙（约 5eV）小的带隙的 TiO_2 微粒子（带隙：3.0 ～ 3.2eV）的作用下，能够积极地激发电子而增加自由电子的数量（即，增加化学转化皮膜中的局部性的通电部），从而能够促进用于涂膜析出的氢氧离子的生成。在本实施方式中，吸附工序的吸附处理槽 36 中的处理液 35 被设为 pH6 ～ 10，处理液 35 的温度被设为 10 ～ 40℃。TiO_2 微粒子以 10 ～ 500ppm 的浓度（后述的 TiO_2 胶体浓度）分散在该处理液 35 中。在本实施方式中，为了在处理液 35 中维持 TiO_2 微粒子的分散状态，作为该保护胶体（亲水胶体）使用了甲基丙烯酸羟乙酯。该保护胶体与 TiO_2 微粒子的重量比（即，保护胶体：TiO_2 微粒子）为 1：9。即便为了 TiO_2 微粒子的分散而使用了保护胶体，该浓度（附着有保护胶体的 TiO_2 微粒子的浓度）实质上等于 TiO_2 微粒子的浓度。再说，以下，有时将附着有保护胶体的 TiO_2 微粒子称作 TiO_2 胶体，有时将附着有保护胶体的 TiO_2 微粒子的浓度称作 TiO_2 胶体浓度。

[0080] 上述吸附工序中的浸渍时间（即，将车体 W 在吸附处理槽 36 的处理液 35 中浸渍的时间）被设定为 10 ～ 600 秒的范围（本实施方式中，设为 30 秒）。通过该浸渍，可使规定量的 TiO_2 微粒子吸附到车体 W 上。由于该吸附是利用了在 TiO_2 微粒子与车体 W 之间的共价键来结合，因此，在其后工序的所述化学转化工序中浸渍于化学转化处理槽 33 中时，TiO_2 微粒子不会从车体 W 脱离。

[0081] 经过如上所述的吸附工序后，进入到化学转化工序。由此，作为最终的化学转化皮膜，含有 TiO_2 微粒子的 ZrO_2 皮膜 21 便形成在车体 W 上，其涂膜膜厚特性（电泳特性）接近磷酸锌皮膜 1 的涂装膜厚特性。因此，通过形成此种 ZrO_2 皮膜作为最终的化学转化皮膜，不只是能够防止富营养化和淤渣的生成，还能够满足耐蚀性及电泳涂装性。

[0082] 再说，作为化学转化皮膜，如果形成不含有电子释放物质 34（例如，金属微粒子、n 型半导体微粒子、本征半导体微粒子、导电性有机物微粒子和绝缘体微粒子的至少其中之一）的 ZrO_2 皮膜，如上所述那样，会产生下述问题：在靠近阳极的高电压施加区域中，涂膜的膜厚与析出在磷酸锌皮膜上的涂装膜厚相比变得相当厚；另一方面，在远离阳极的低电压施加区域中，涂膜的膜厚与析出在磷酸锌皮膜上的涂装膜厚相比变得相当薄。为解决该问题，可考虑采用某种方法将不含电子释放物质 34 的 ZrO_2 皮膜中的各低电阻部 22 的尺寸（大小）予以缩小，以避免电荷集中于该各低电阻部 22。但是，如果像这样缩小各电阻部 22 的尺寸（大小）时，皮膜的厚度则变厚。从而，如果不进一步提高涂膜的析出开始电压，则涂膜无法析出。与此不同，如果 ZrO_2 皮膜 21 的内部含有金属微粒子、n 型半导体微粒子、本征半导体微粒子、导电性有机物微粒子及绝缘体微粒子中的至少一种作为电子释放物质 34，虽然各电阻部 22 较大，但是在施加电压时，电子的供给便增加（通电部增加），从而能够避免电荷集中到较大的各低电阻部 22。由此，即便不使析出开始电压提高到用于析出在不含电子释放物质 34 的 ZrO_2 皮膜上时的水平那么高，也能够消除所述问题（即能够使 ZrO_2 皮膜 21 的涂膜膜厚特性接近磷酸锌皮膜 1 的涂装膜厚特性）。

[0083] 图 14 是为了证明上述内容而将使用含有 TiO_2 微粒子的 ZrO_2 皮膜 21 作为化学转化皮膜时的涂膜膜厚特性予以表示的图。此时，作为测试车体，使用在吸附工序中浸渍于含有 TiO_2 胶体的处理液 35 中，并且在随后的化学转化工序中浸渍于化学转化处理剂中的车

体。具体的测试条件如下所示。

[0084] (1) 吸附工序

[0085] TiO_2 胶体浓度（其中，以重量计，TiO_2 :保护胶体＝ 9 :1）:50ppm

[0086] 处理液的 pH :9

[0087] 处理液的温度 :30℃

[0088] 测试车体的浸渍时间 :30 秒

[0089] TiO_2 的特性

[0090] 体积电阻率 :20 ～ 200Ω • cm

[0091] 比表面积 :30 ～ 50m^2/g

[0092] 平均粒径（一次粒径）:30 ～ 50nm

[0093] (2) 化学转化工序

[0094] 化学转化处理剂的组分 :六氟锆酸 (H_2ZrF_6)、氢氟酸 (HF)、水溶性树脂

[0095] 化学转化处理剂的 pH :4

[0096] 测试车体的浸渍时间 :180 秒

[0097] 化学转化处理剂温度（浴温度）:30℃

[0098] 图 14 示出含有 TiO_2 微粒子的 ZrO_2 皮膜 21（本案发明人所开发的开发皮膜）的涂膜膜厚特性（电泳特性）接近于磷酸锌皮膜 1 的涂装膜厚特性。这可认为是基于以下原因 :如图 15 的带隙说明图和图 16 的示意图所示，在使用含有 TiO_2 的 ZrO_2 皮膜 21 作为最终的化学转化皮膜的情况下，当施加电压时，TiO_2 微粒子中的电子受到激发，自由电子的数量增加（局部性的通电部增加），从而促进了涂膜（树脂）F 析出到钢板 S 表面。此时，使自由电子的数量增加的施加电压较为理想的是设定为大于腐蚀时的电压（例如 1V 左右）。再说，图 16 中，符号 R 表示通过酸被赋予水溶性的涂料。

[0099] 图 17 是就含有所述 TiO_2 微粒子的 ZrO_2 皮膜 21，表示该皮膜中的 TiO_2 微粒子的含量对涂膜膜厚（电泳特性）及耐蚀性造成的影响的图。

[0100] 图 17 示出了吸附工序中浸渍的处理液中的 TiO_2 胶体浓度（实质上为 TiO_2 微粒子浓度 (ppm)）越高，则涂膜膜厚越厚的情形。另外，就耐蚀性而言，图 17 示出了虽然允许 TiO_2 胶体浓度 (ppm) 可以达到一定值，但是一旦超过该一定值，则耐蚀性会产生问题的情形。

[0101] 在图 17 中所示的各测试条件被设为如下 :吸附工序中，将车体 W 浸渍在吸附处理槽 36 的各处理液 35 中的时间（浸渍时间）均为 30 秒，吸附处理槽内的液温（浴温）均为 30℃，pH 均为 9 ;耐蚀性均由循环腐蚀试验 (cyclic corrosion test ;CCT) 下的 60 循环后的涂膜 F 膨胀率（％）来进行测定，其中，CCT 的 1 循环大致等于日本工业规格 (JIS) K5600-7-9 循环 A 的 3 循环。

[0102] 图 18 表示根据图 17 的结果基于耐蚀性要求求出的 TiO_2 胶体浓度 (ppm) 的上限值的内容。即，图 18 表示 TiO_2 胶体浓度 (ppm) 与 CCT60 循环后的涂膜 F 膨胀率（％）的关系。根据该关系，以涂膜膨胀率 30(％）设为耐蚀性的容许界限（基准值），据此求出 TiO_2 胶体浓度 (ppm) 的上限值。再说，以涂膜膨胀率 30(％）设为耐蚀性的容许界限（基准值），是根据以下内容被确定的。即，目前，保证汽车车体外板不出现穿孔锈的年限是 12 年为主，通过实绩的验证已确认到 :在 12 年的期间内，涂膜 F 膨胀率小于 30(％）的情况下，能够使汽车车体外板不出现穿孔锈。

[0103] 图 18 示出了在耐蚀性的容许界限内的、吸附工序的处理液中的 TiO_2 胶体浓度为 500ppm，并且示出了为确保耐蚀性，必须使 TiO_2 胶体浓度（即，上限值）设为 500ppm 以下。另一方面，就 TiO_2 胶体浓度的下限值而言，从确保必要涂膜膜厚的观点出发，必须设为 10ppm 以上。

[0104] 第 2 实施方式

[0105] 图 19 ～图 25 表示本发明的第 2 实施方式。

[0106] 在本实施方式中，作为在吸附工序中吸附的电子释放物质，使用了作为 n 型半导体微粒子的 n 型 ZnO。经过如上所述的吸附工序后，进入到化学转化工序。由此形成了含有 n 型 ZnO(n 型半导体微粒子）的 ZrO_2 皮膜 21。在本实施方式中，ZrO_2 皮膜 21 中的 n 型 ZnO 含量为 5.6 质量%，作为该 n 型 ZnO，使用了下述物质。

[0107] n 型 ZnO 的组分：镓掺杂氧化锌 (Ga-Doped ZnO)

[0108] 体积电阻率：20 ～ 100Ω·cm

[0109] 比表面积：30 ～ $50m^2/g$

[0110] 平均粒径（一次粒径）：20 ～ 40nm

[0111] 图 19 示出含有 n 型 ZnO（半导体微粒子）的 ZrO_2 皮膜（本案发明人所开发的开发皮膜）的涂膜膜厚特性（电泳特性）接近于磷酸锌皮膜 1 的涂装膜厚特性。这可认为是基于以下原因：如图 20 的示意图所示，在使用含有 n 型 ZnO 的 ZrO_2 皮膜 21 作为化学转化皮膜的情况下，当施加电压时，自由电子的数量增加（局部性的通电部增加），促进了涂膜（树脂）F 析出到钢板 S 表面。此时，使自由电子的数量增加的施加电压较为理想的是设定为大于腐蚀时的电压（例如 1V 左右）。再说，图 20 中，符号 R 表示通过酸被赋予水溶性的涂料。

[0112] 图 21 ～图 23 表示就不含 n 型 ZnO 的 ZrO_2 皮膜（以往的 ZrO_2 皮膜）与含有上述 n 型 ZnO 的 ZrO_2 皮膜 21，利用扫描振动电极法 (SVET) 测定皮膜表面的电流密度分布的结果。图 21 表示针对以往的 ZrO_2 皮膜、及含有 n 型 ZnO 的 ZrO_2 皮膜未施加电压时的电流密度分布。此时，均未检测到电流，两者处于相同状态。图 22 表示针对 ZrO_2 皮膜施加电压 (1V) 时的电流密度分布。此时也未检测到电流。图 23 表示针对含有上述 n 型 ZnO 的 ZrO_2 皮膜 21 施加电压 (1V) 时的电流密度分布。此时，如图 23 所示，检测到电流。由此确认到：n 型 ZnO 有助于自由电子的数量的增加（局部性的通电部的增加），通过 n 型 ZnO 促进了涂膜 F 的析出。

[0113] 图 24 就含有所述 n 型 ZnO 的 ZrO_2 皮膜 21，表示该皮膜中的 n 型 ZnO（半导体成分）的含量对涂膜膜厚（电泳特性）及耐蚀性造成的影响。图 24 示出了以下情形：就涂膜膜厚（电泳特性）而言，n 型 ZnO 的添加量 (wt%) 越增加，则涂膜膜厚越厚的情形；就耐蚀性而言，虽然允许 n 型 ZnO 的添加量 (wt%) 可以达到一定值，但是一旦超过该一定值，则耐蚀性会产生问题的情形。图 24 中的耐蚀性，是由循环腐蚀试验 (CCT) 下的 60 循环后的涂膜 F 膨胀率 (%) 来进行测定的，其中，CCT 的 1 循环大致等于 JIS K5600-7-9 循环 A 的 3 循环。

[0114] 图 25 表示根据图 24 的结果基于耐蚀性要求求出的 n 型 ZnO 添加量 (wt%) 的上限值的内容。即，图 25 表示 n 型 ZnO 添加量 (wt%) 与 CCT60 循环后的涂膜 F 膨胀率 (%) 的关系。根据该关系，以涂膜膨胀率 30(%) 设为耐蚀性的容许界限（基准值），据此求出 n

型 ZnO 添加量（wt％）的上限值。再说，以涂膜膨胀率 30（％）设为耐蚀性的容许界限（基准值），是根据以下内容被确定的。即，目前，保证汽车车体外板不出现穿孔锈的年限是 12 年为主，通过实绩的验证已确认到：在 12 年的期间内，涂膜 F 膨胀率小于 30（％）的情况下，能够使汽车车体外板不出现穿孔锈。图 25 示出了在耐蚀性的容许界限内的、n 型 ZnO 的添加量为 8.2wt％，并且示出了为确保耐蚀性，必须使 n 型 ZnO 的添加量设为 8.2wt％以下。

[0115] 第 3 实施方式

[0116] 图 26 表示第 3 实施方式所涉及的制造工程的工序图。本实施方式在电泳涂装工序前，将在吸附工序所吸附的电子释放物质 34 掺杂到化学转化皮膜中，由此使化学转化皮膜自身成为 n 型半导体。在本实施方式中，作为电子释放物质 34，使用价电子数多于化学转化皮膜（Zr）的物质。该物质在吸附工序中被吸附于车体 W。接着，该车体 W 在经过化学转化工序之后且在电泳涂装工序前，受到加热（即，进行扩散处理，以下有时称作加热工序），从而上述电子释放物质 34 被掺杂到化学转化皮膜中。具体的制造条件如下所示。

[0117] 制造条件

[0118] （i）电子释放物质：氧化物成为半导体的如 Ti、Zn 等金属；通过与氧原子置换而成为 n 型半导体结构的如 F、Cl 等卤素；通过与 Zr 原子置换而成为 n 型半导体结构的如 P、As 等在元素周期表中属于 5 族的元素。图 26 中，例示了 TiO_2。

[0119] （ii）加热（扩散处理）工序的条件：400 ～ 800℃

[0120] 由此，在电泳涂装工序中施加电压时，也能够在化学转化皮膜中增加自由电子，从而能够提高车体 W 的内板部的电泳涂装性。

[0121] 第 4 实施方式

[0122] 基于图 27 ～ 33 说明本发明的第 4 实施方式。图 27 是表示第 4 实施方式所涉及的制造工程的工序图。在图 27 ～ 33 中，与上述第 1 实施方式相同的部分标注相同符号，并省略其详细说明。

[0123] 如图 27 所示，在脱脂工序后且在所述化学转化工序前，本实施方式包括对车体 W 进行使导电性物质 34’吸附（附着）的吸附工序（附着工序）。本实施方式进行附着处理的理由如下：通过导电性物质 34’的吸附处理使车体 W 的表面形成为凸凹状，以便在随后的化学转化工序中形成于车体 W 上的化学转化皮膜 21 中形成多个作为局部性的低电阻部（容易通电的通电部）的薄膜部。再说，图 27 中的脱脂工序是将车体 W 在脱脂槽 37 内的脱脂液 38 中浸渍例如 180 秒钟，以去除吸附在车体 W 上的油分及尘埃等的工序。

[0124] 本实施方式使用 Cu 作为导电性物质（金属），该 Cu 在吸附处理槽 36 中的处理液 35’（例如硫酸铜溶液）中以 Cu 离子的状态存在。，本实施方式所使用的处理液 35’中的 Cu 离子浓度，从涂膜膜厚（电泳特性）及耐蚀性的观点出发，被设定为 5 ～ 500ppm，该处理液的 pH 被设定为 2 ～ 5，该处理液的温度（浴温度）被设定为 10 ～ 40℃。

[0125] 在上述吸附工序中，作为附着处理，实施将车体 W 浸渍于上述处理液 35’中的处理。本实施方式进行附着处理的理由如下：基于下述反应式 (6) 和反应式 (7)，如图 28 所示，为了使作为车体 W 的主成分 Fe 的离子化而释放出电子；另一方面，使处理液 35’中的 Cu^{2+} 接受该电子，而使 Cu 析出到车体 W 表面。考虑到 Cu 的析出（吸附），将上述吸附工序中的浸渍时间设定为 10 ～ 600 秒左右（本实施方式中，设为 30 秒）。

[0126] $Fe \rightarrow Fe^{2+}+2e^{-}$ (6)

[0127] $Cu^{2+}+2e^{-} \rightarrow Cu$ (7)

[0128] 由此，基于上述Cu的析出，车体W的表面如图28（示意图）所示成为凸凹状态（从凹部41底面（车体W表面）到凸部40顶面的高度成为数nm左右）。由于表面的氧化程度以及电子状态存在差异，因此，当进行蚀刻反应（析出反应）时，会产生局部差异，该车体W表面的凸凹状态即基于该局部差异，该表面的氧化程度以及电子状态的差异是由于车体（钢板）W表面的凸凹（表面粗糙度Ra＝数μm左右）、局部性的组分差异或晶面方位的差异所引起的。由此，在车体W表面中容易引起蚀刻反应的部位，Cu会优先析出，从而在此处形成Cu的凸部40。该析出的Cu的凸部40在俯视时呈圆状或椭圆状，进而呈这些结合而成的各种形状。在该析出的Cu的相邻的凸部40间形成凹部41，在该凹部41中，车体W的表面作为该凹部41的底面而露出。此时，析出的各Cu以金属键的形式相互结合（吸附），或者与Fe（车体W成分）之间以金属键的形式相结合，因此，即便在随后的化学转化工序中将车体W浸渍于化学转化处理槽33中，析出的Cu也不会从车体W脱离。

[0129] 因此，当将经过上述吸附工序后的车体W浸渍在所述化学转化工序的化学转化处理槽33内的处理液中时，如图29所示，根据前述反应式(1)～反应式(5)，与车体W的主成分(Fe)的离子化相伴的电子会移动到电极电位较高的Cu的凸部40，基于该电子，ZrO_2积极地沉积到各凸部40上。

[0130] 另一方面，在相邻的凸部40间的凹部41露出有车体W的主成分(Fe)，因此ZrO_2不怎么沉积到该凹部41上。这是因为Fe的电极电位小于Cu的电极电位。因此，各凹部41中ZrO_2的膜厚薄于其它部分（凸部40上）的膜厚，该部分构成薄膜部42。其结果，在该化学转化工序之后的电泳涂装工序中，如图30所示，所述化学转化皮膜21的各薄膜部42成为局部性的低电阻部，在电泳涂装工序中施加电压时，将各薄膜部42作为通电部而促进涂膜的析出。由此，低电压施加区域中的电泳涂装性得到提高。

[0131] 故此，经过上述吸附工序和上述化学转化工序后的、最终的化学转化皮膜（在车体W表面析出的Cu上所形成的ZrO_2皮膜）21的涂膜膜厚特性（电泳特性）接近磷酸锌皮膜1的涂装膜厚特性。通过形成此种ZrO_2皮膜作为最终的化学转化皮膜，不只是能够防止富营养化和淤渣的生成，还能够满足耐蚀性及电泳涂装性。

[0132] 更具体地说，耐蚀性等基本功能可通过占据大部分的化学转化皮膜21的成分来得到确保。并且，在靠近阳极的车体W的外板部处，通过化学转化皮膜21所含有的Cu，可使化学转化皮膜成分的比例相对减少，由此能够抑制涂膜F的过剩析出。而且，在远离阳极的车体W的内板部处，通过在吸附工序中析出的Cu的各相邻的凸部40间形成凹部41，从而在化学转化工序后的化学转化皮膜21上能够形成多个作为局部性的低电阻部（容易通电的通电部）的薄膜部42，因此远离阳极而属于低电压施加区域的车体W的内板部的电泳涂装性得到提高。

[0133] 再说，作为解决前述问题（靠近阳极的高电压施加区域中的涂膜的膜厚变厚，远离阳极的低电压施加区域中的涂膜的膜厚变薄）的方法，可考虑采用某种方法将ZrO_2皮膜（吸附工序中不使Cu析出）中的各低电阻部22的尺寸（大小）予以缩小，以避免电荷集中于该各低电阻部22。但是，如果像这样缩小各电阻部22的尺寸（大小）时，皮膜的厚度则变厚。从而，如果不进一步提高涂膜的析出开始电压，则涂膜无法析出。与此不同，如果在吸附工序中使Cu析出，并在其上形成ZrO_2皮膜21，通过利用各薄膜部42，在施加电压时，

电子的供给得到增加（通电部增加），因此即便不使析出开始电压提高到用于析出在不含导电性物质 34’的 ZrO_2 皮膜上时的水平那么高，也能够消除所述问题（即能够使 ZrO_2 皮膜 21 的涂膜膜厚特性接近磷酸锌皮膜 1 的涂装膜厚特性）。

[0134] 图 31 是为了证明上述内容，在吸附工序中使 Cu 析出后，对车体 W 实施化学转化皮膜形成处理而形成了 ZrO_2 皮膜时的涂膜膜厚特性予以表示的图。此时，作为测试车体，使用在吸附工序中浸渍于含有 Cu 离子的处理液 35’中，并且在随后的化学转化工序中浸渍于化学转化处理剂 32 中的车体。具体的测试条件如下所示。

[0135] (1) 吸附工序

[0136] 处理液的组分：$Cu(NO_3)_2$50ppm、NaOH(pH 调整用）

[0137] 处理液的 pH：3

[0138] 处理液的温度：30℃

[0139] 测试车体在吸附处理槽中的浸渍时间：30 秒

[0140] (2) 化学转化工序

[0141] 化学转化处理剂的组分：六氟锆酸 (H_2ZrF_6)、氢氟酸 (HF)、水溶性树脂

[0142] 化学转化处理剂的 pH：4

[0143] 测试车体的浸渍时间：180 秒

[0144] 化学转化处理剂温度（浴温度）：30℃

[0145] 图 31 示出：在吸附工序中使 Cu 析出后、对车体 W 实施化学转化皮膜形成处理而形成了 ZrO_2 皮膜时（开发皮膜）的涂膜膜厚特性（电泳特性）接近于磷酸锌皮膜 1 的涂装膜厚特性。这可认为是主要基于以下原因：如图 30 的示意图所示，由于在 Cu 的各相邻的凸部 40 间形成有凹部 41，在该凹部 41 的底部形成有薄膜部 42，因此其成为局部性的低电阻部（在施加电压时容易通电的通电部），基于此，促进了涂膜（树脂）F 的析出。此时，使通电部增加的施加电压较为理想的是设定为大于腐蚀中的电压（例如 1V 左右）。再说，图 30 中，符号 R 表示通过酸被赋予水溶性的涂料。

[0146] 图 32 表示在吸附工序的处理液 35’中的 Cu 离子浓度对涂膜膜厚（电泳特性）及耐蚀性造成的影响。

[0147] 图 32 示出了以下情形：就涂膜膜厚而言，随着 Cu 离子浓度的增加而增加，但以所定值为界，该涂膜膜厚转为减少的情形；就耐蚀性而言，虽然允许处理液中的 Cu 离子浓度 (ppm) 可以达到一定值，但是一旦超过该一定值，则耐蚀性会产生问题的情形。

[0148] 在图 32 中所示的各测试条件被设为如下：吸附工序中，将车体 W 浸渍在吸附处理槽 36 的各处理液 35’中的时间（浸渍时间）均为 30 秒，吸附处理槽内的处理液温度（浴温度）均为 30℃，pH 均为 3；化学转化工序的各条件，作为通用条件，采用了图 31 所示的实验中使用的条件。另外，耐蚀性均由循环腐蚀试验 (CCT) 下的 60 循环后的涂膜 F 膨胀率（％）来进行测定，其中，CCT 的 1 循环大致等于 JIS K5600-7-9 循环 A 的 3 循环。

[0149] 图 33 表示基于耐蚀性要求求出的处理液 35’中的 Cu 离子浓度 (ppm) 的上限值的内容。即，图 33 表示图 32 中的处理液 35’中的 Cu 离子浓度 (ppm) 与 CCT60 循环后的涂膜 F 膨胀率（％）的关系。根据该关系，以涂膜膨胀率 30(％）设为耐蚀性的容许界限（基准值），据此求出处理液中的 Cu 离子浓度 (ppm) 的上限值。再说，以涂膜膨胀率 30(％）设为耐蚀性的容许界限（基准值），是根据以下内容被确定的。即，目前，保证汽车车体外板不出

现穿孔锈的年限是 12 年为主，通过实绩的验证已确认到：在 12 年的期间内，涂膜 F 膨胀率小于 30（％）的情况下，能够使汽车车体外板不出现穿孔锈。

[0150] 图 33 示出了在耐蚀性的容许界限内的、吸附工序的处理液中的 Cu 离子浓度为 500ppm，并且示出了为确保耐蚀性，必须使处理液中的 Cu 离子浓度（即，上限值）设为 500ppm 以下。另一方面，就处理液中的 Cu 离子浓度的下限值而言，从确保必要涂膜膜厚的观点出发，必须设为 5ppm 以上。

[0151] 以上，对本发明的优选实施方式进行了说明，但本发明并不限定于上述实施方式的结构，在不脱离其宗旨的范围内可以进行适当变更。

[0152] 例如，也可以取代吸附工序中的浸渍处理，而使用喷射、蒸镀、热喷涂等处理作为附着处理，从而使导电性物质附着于车体（被涂装物）上。

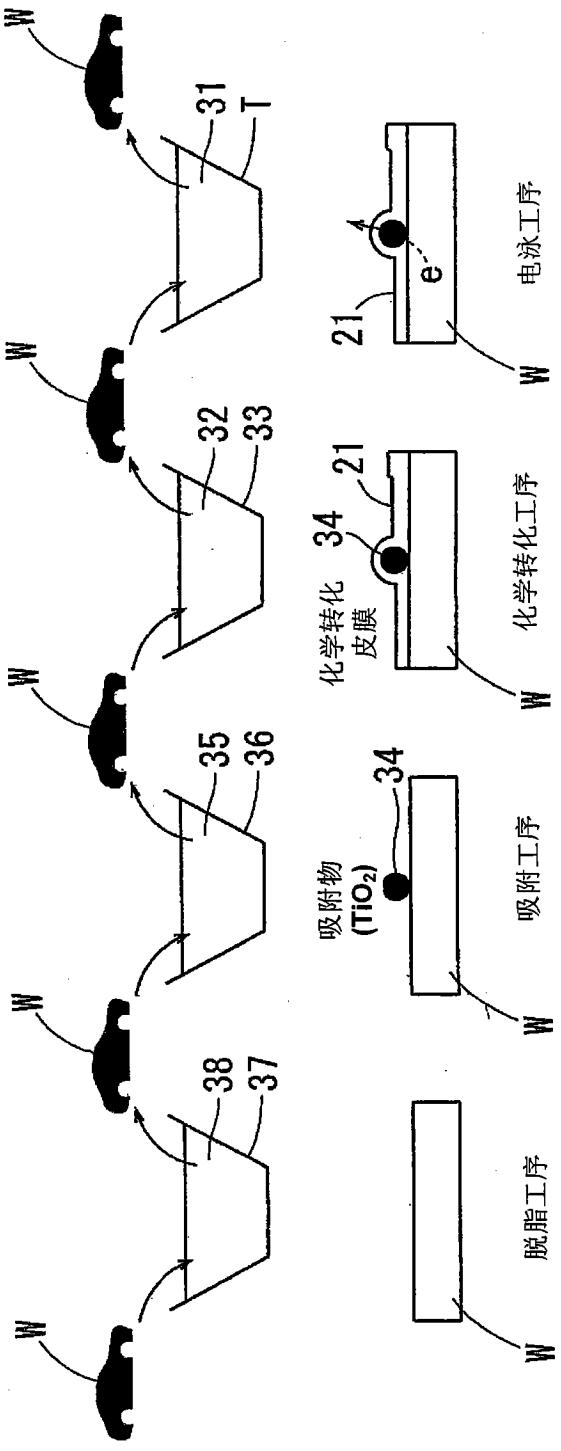

W
31
T
32
33
35
36
38
37
脱脂工序
吸附物
(TiO2)
34
吸附工序
化学转化
皮膜
34
21
化学转化工序
21
4
e-
电泳工序

图 1

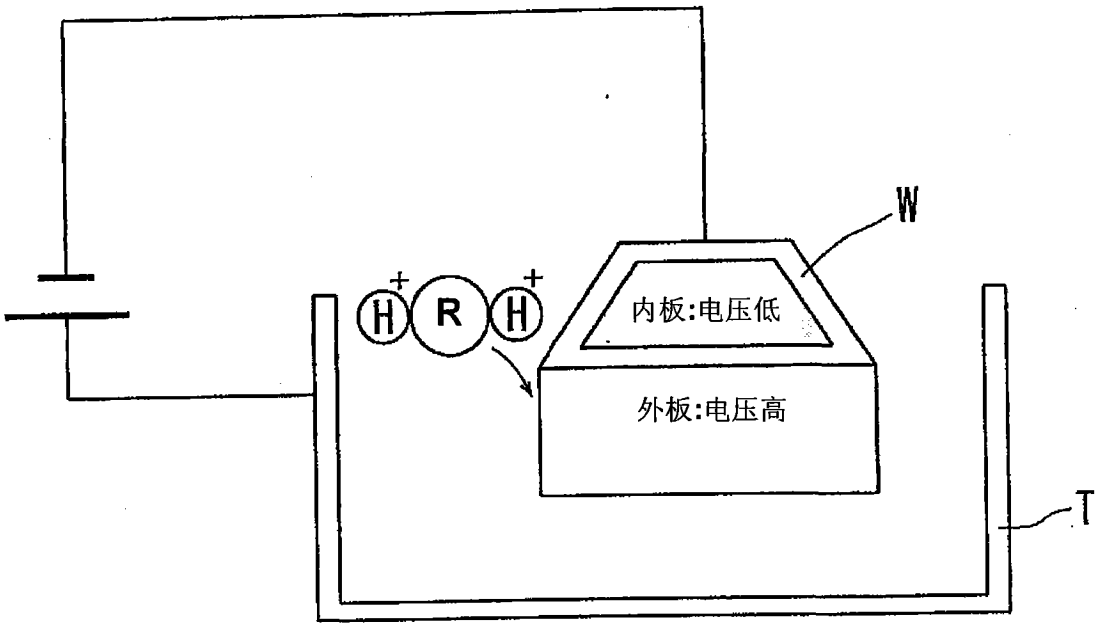


图 2

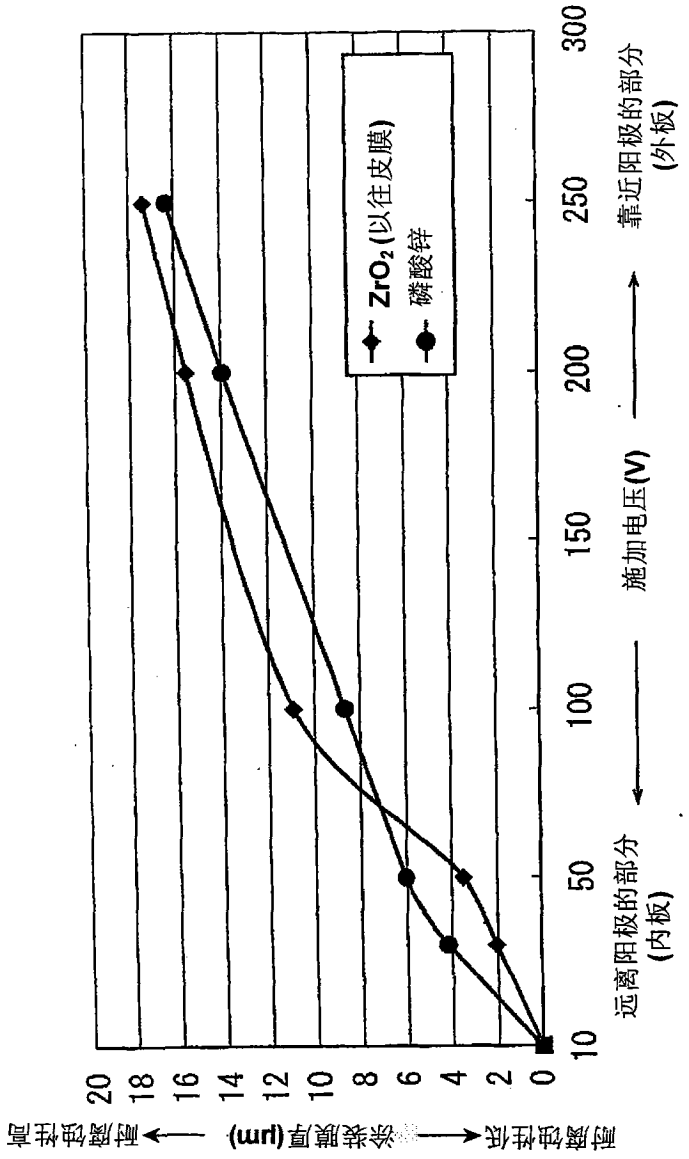

ZrO2(以往皮膜)
磷酸锌
远离阳极的部分
(内板)
施加电压(V)
靠近阳极的部分
(外板)
10
50
100
150
200
250
300
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
耐腐蚀性低
涂装膜厚(μm)
耐腐蚀性高

图 3

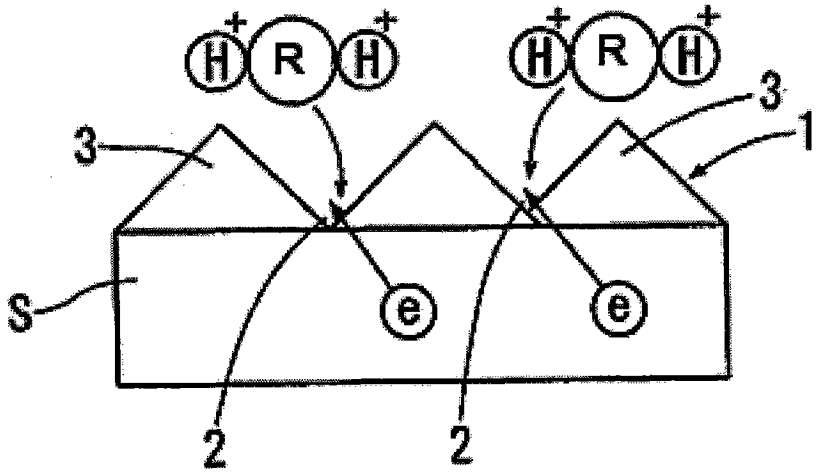


图 4

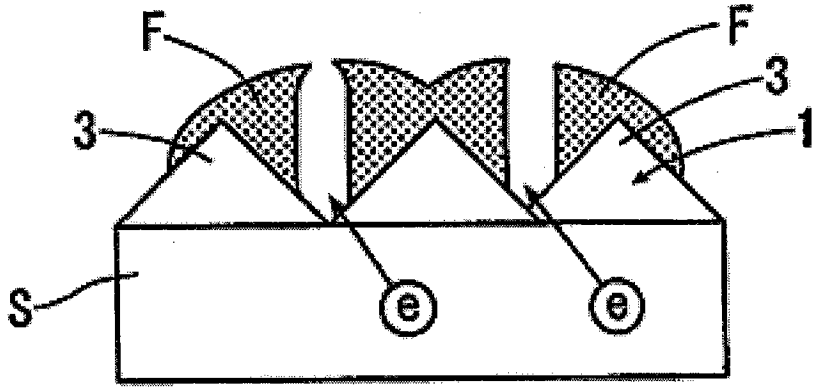


图 5

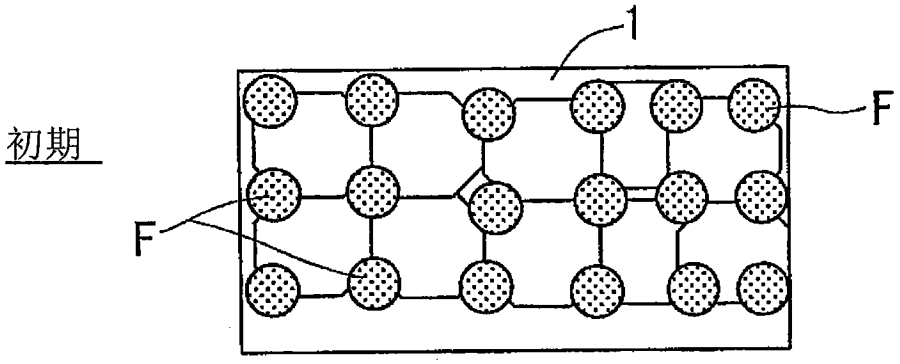


图 6

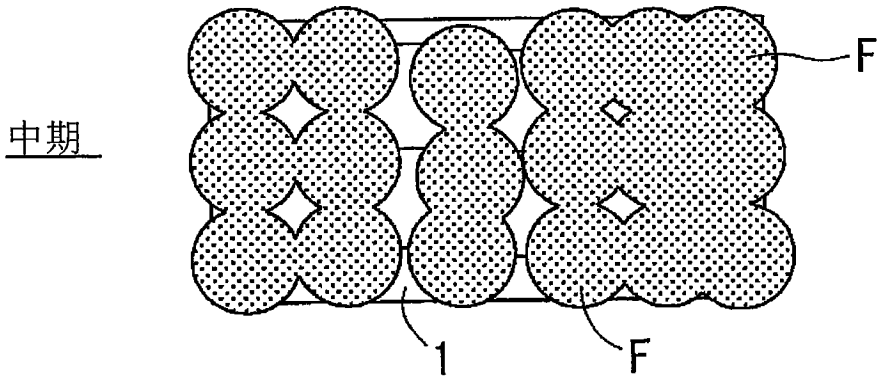


图 7

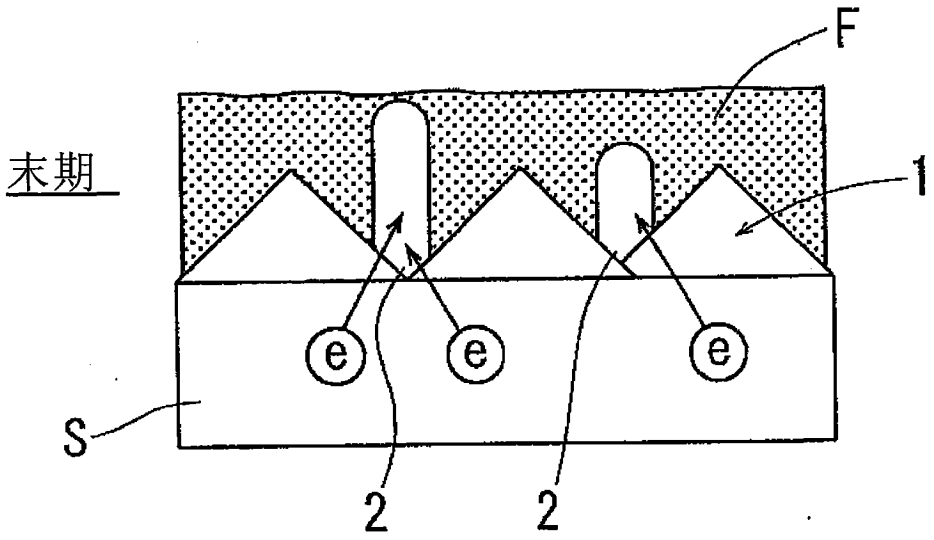


图 8

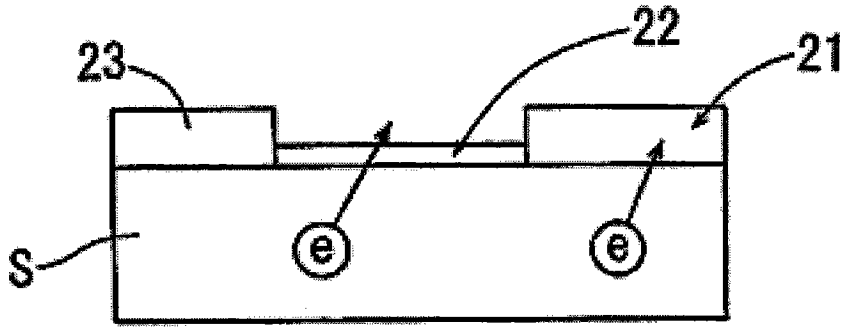


图 9

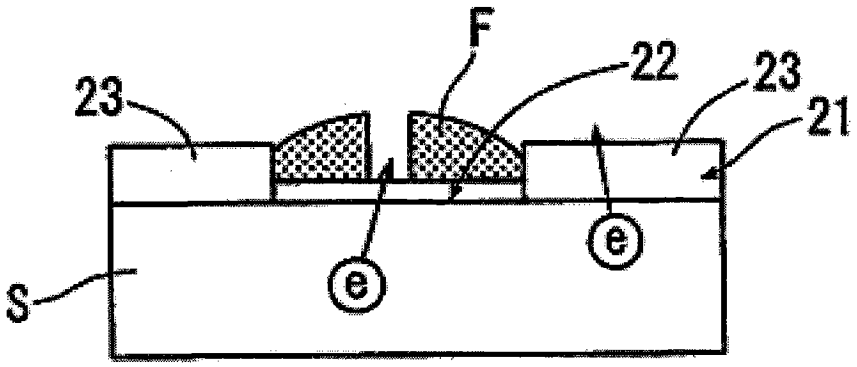


图 10

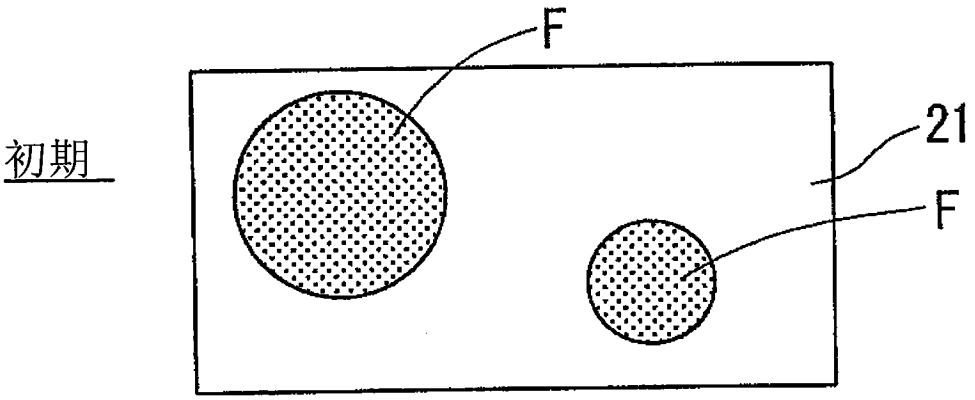


图 11

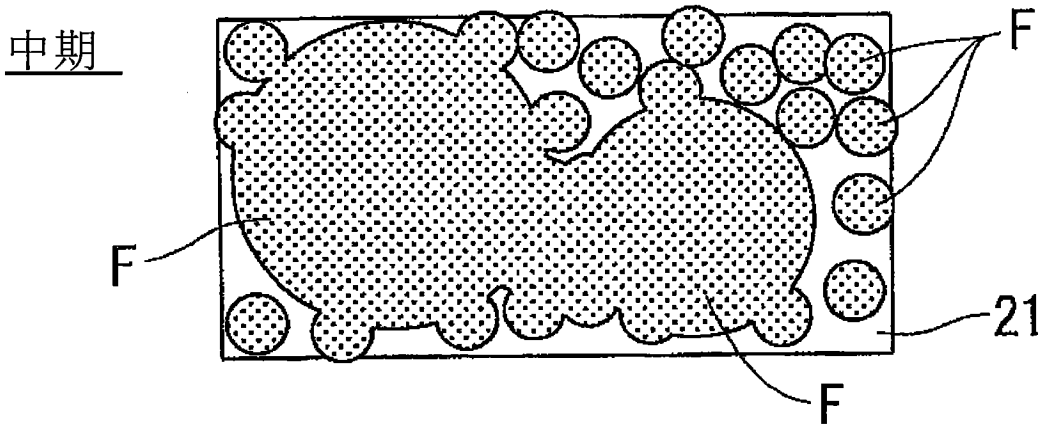


图 12

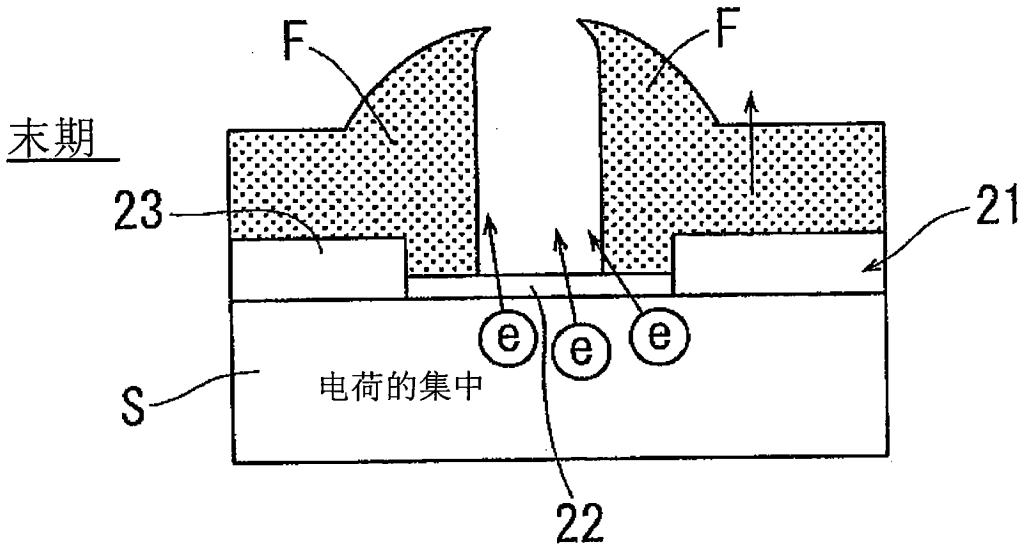


图 13

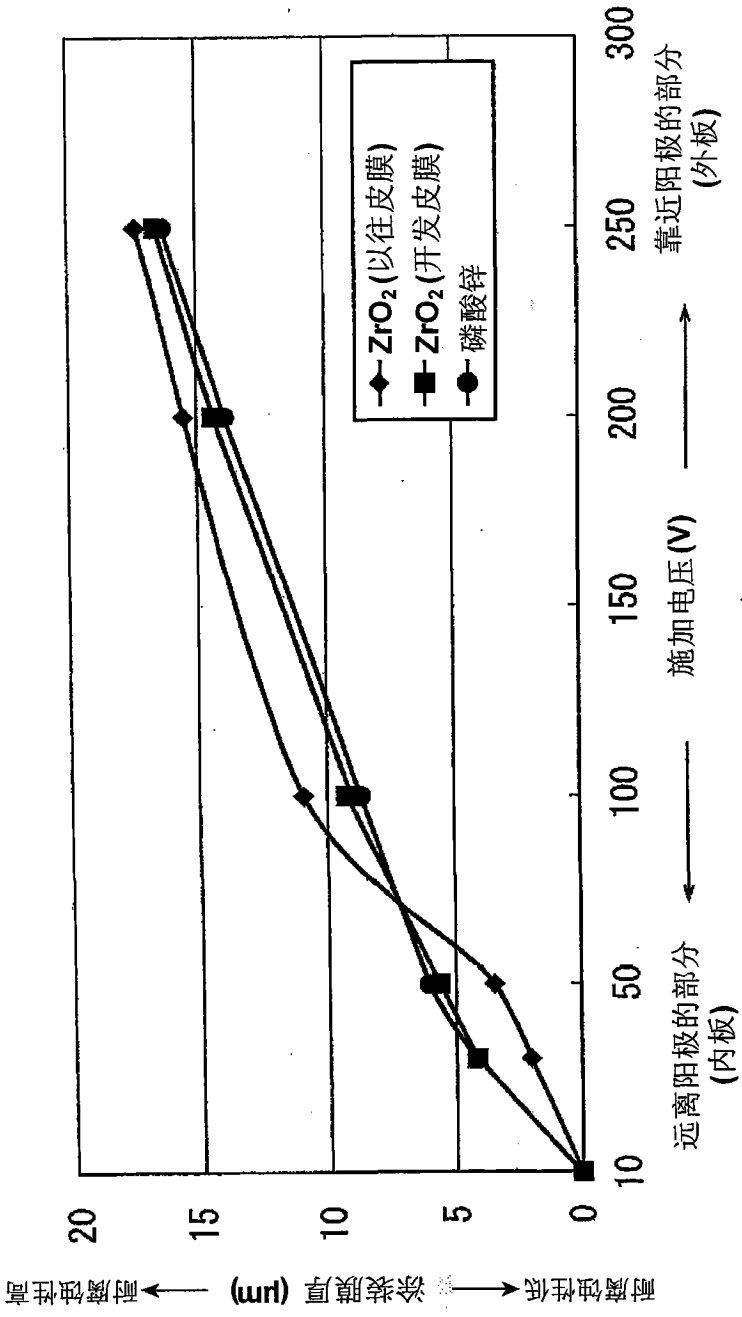

ZrO_2(以往皮膜)
ZrO_2(开发皮膜)
磷酸锌
远离阳极的部分
(内板)
施加电压(V)
靠近阳极的部分
(外板)
10
50
100
150
200
250
300
耐腐蚀性低
涂装膜厚 (μm)
耐腐蚀性高
0
5
10
15
20

图 14

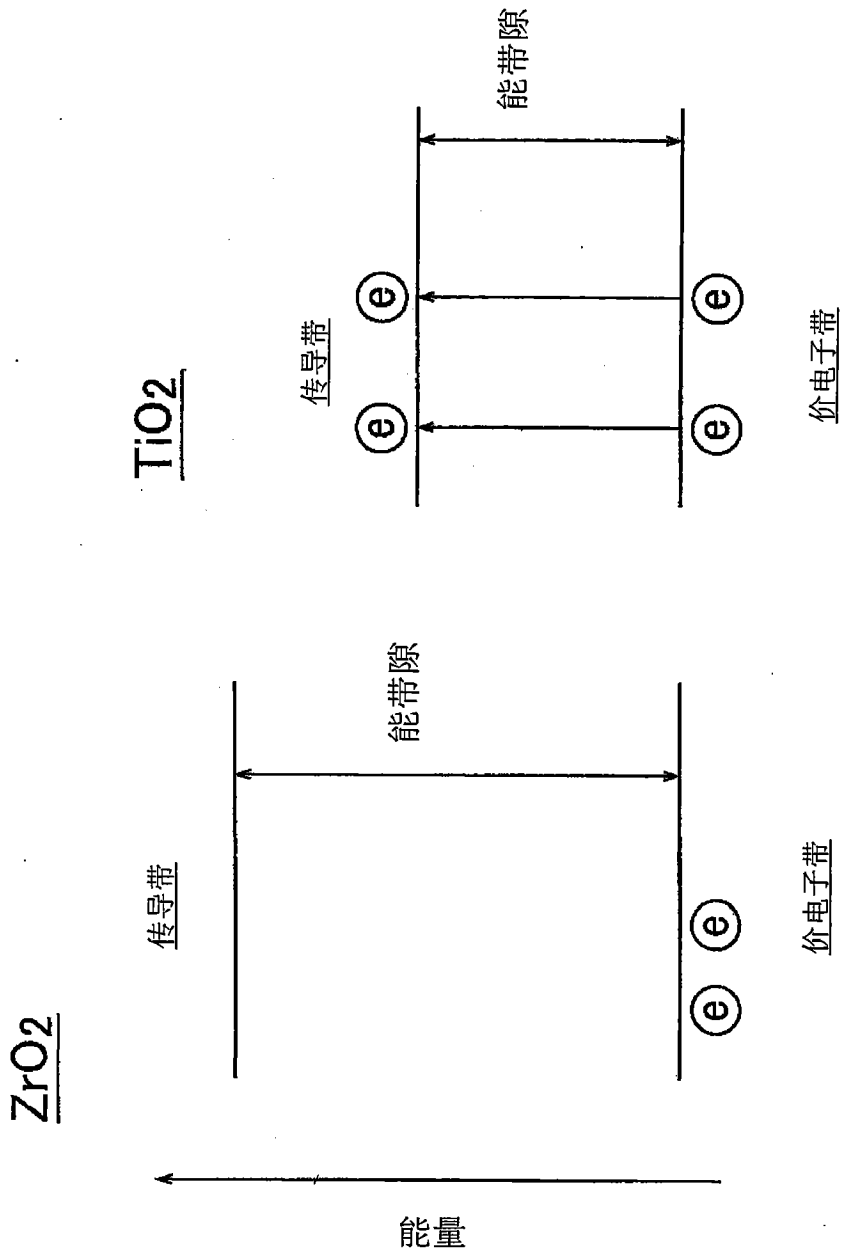


图 15

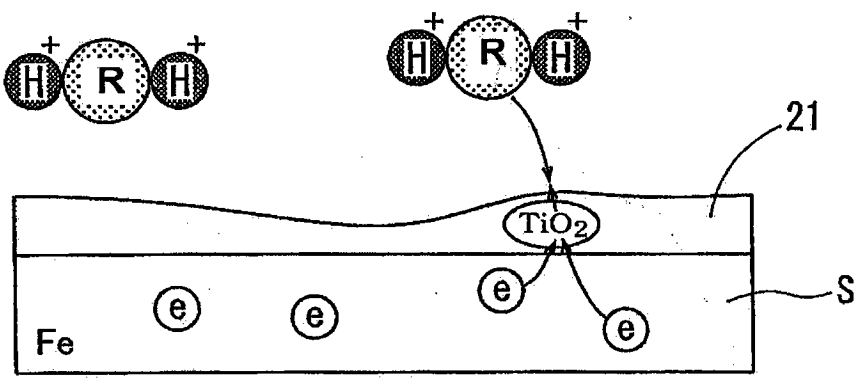


图 16

吸附工序

TiO_2胶体浓度 (ppm)	施加 30V 时的涂装膜厚 (μm)	CCT 60循环后的涂膜膨胀率(%)
0	2	23
5	2.1	25
10	2.8	25
50	4.2	25
200	4.5	30
500	5.3	30
1000	7.5	50

pH=9,浴温度=30 °C

图 17

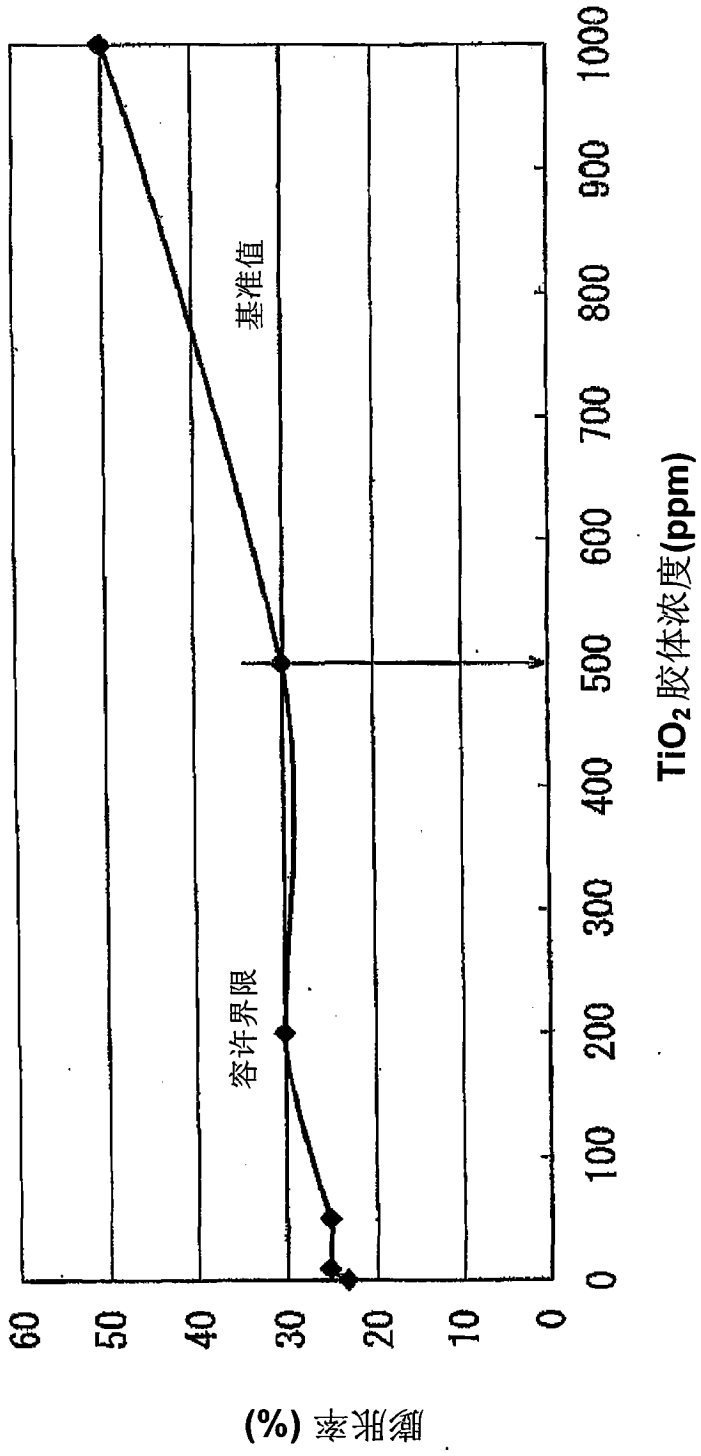

膨胀率 (%)
60
50
40
30
20
10
0
TiO_2 胶体浓度(ppm)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
基准值
容许界限

图 18

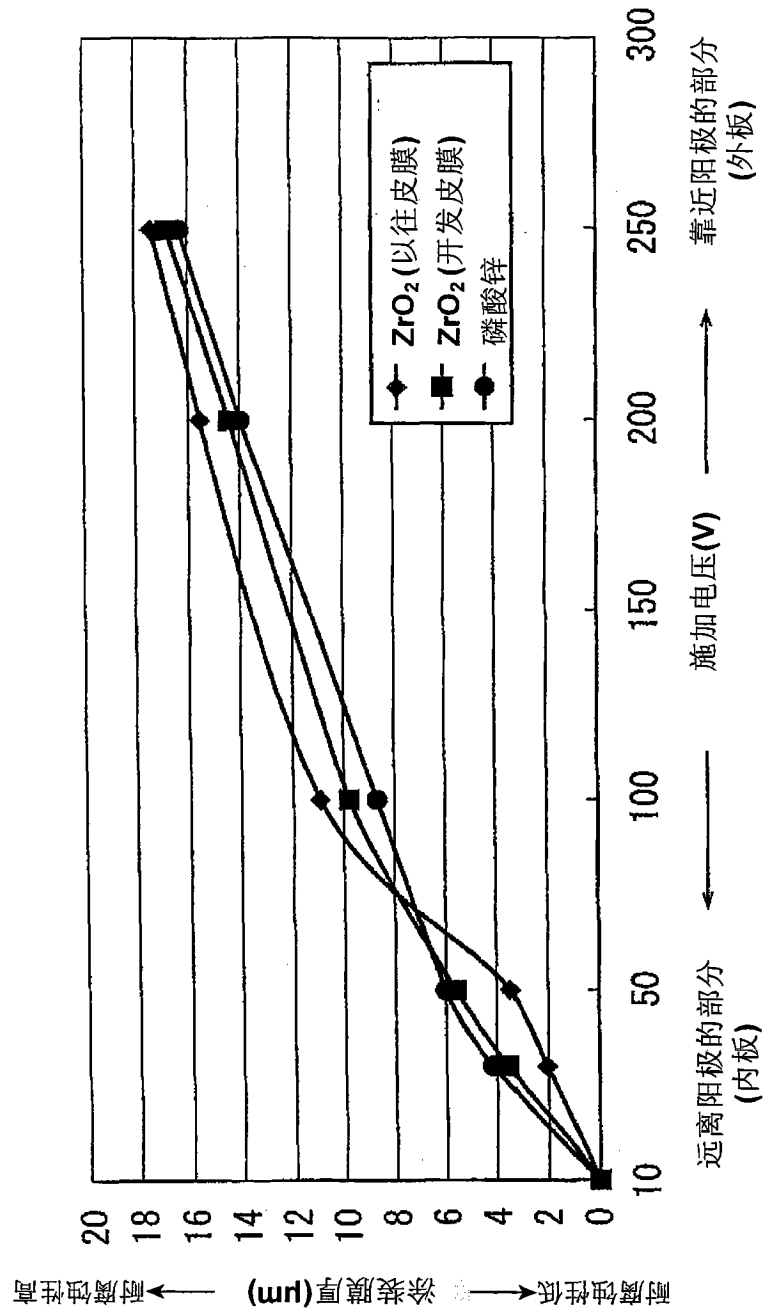

ZrO_2(以往皮膜)
ZrO_2(开发皮膜)
磷酸锌
远离阳极的部分
(内板)
施加电压(V)
靠近阳极的部分
(外板)
10
50
100
150
200
250
300
耐腐蚀性低
涂装膜厚(μm)
耐腐蚀性高
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20

图 19

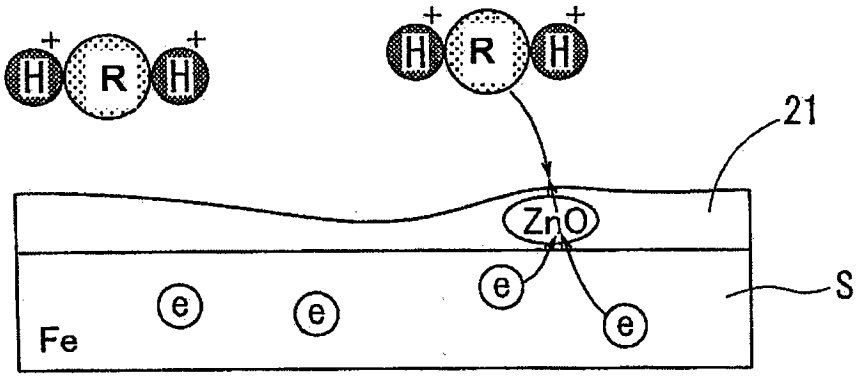


图 20

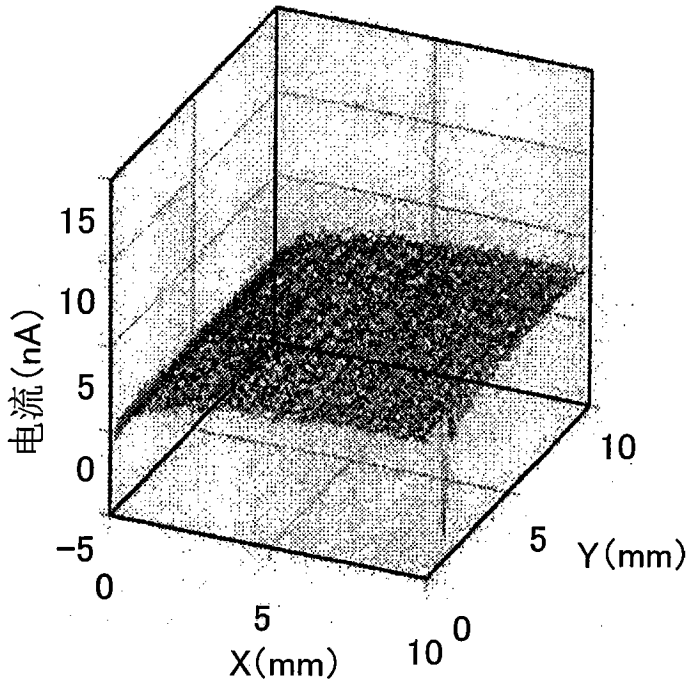


图 21

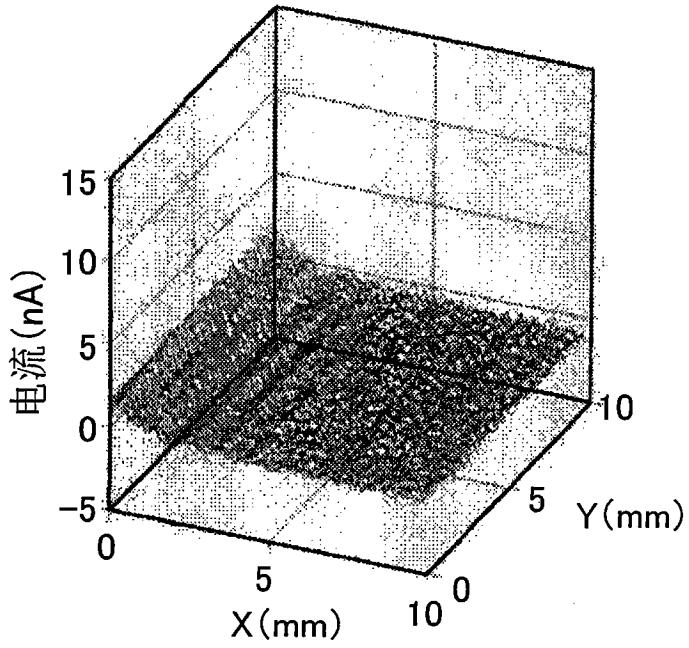

15
10
5
0
-5
电流(nA)
0
5
10
X(mm)
0
5
10
Y(mm)

图 22

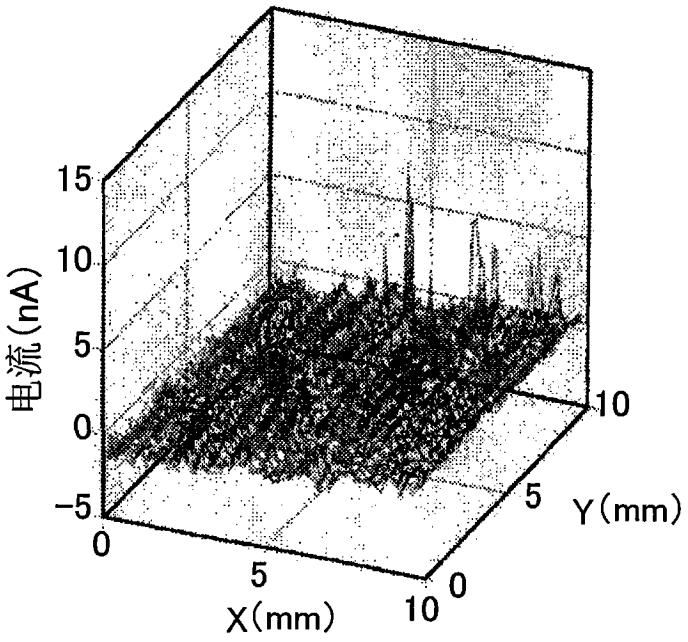

15
10
5
0
-5
电流(nA)
0
5
10
X(mm)
0
5
10
Y(mm)

图 23

半导体成分(n型ZnO)的添加量(wt%)	施加 30V 时的涂装膜厚 (μm)	CCT 60循环后的涂膜膨胀率 (%)
0	2	32
3.2	3	20
5.6	3.5	17
7.7	4.5	28
11.3	6	45

图 24

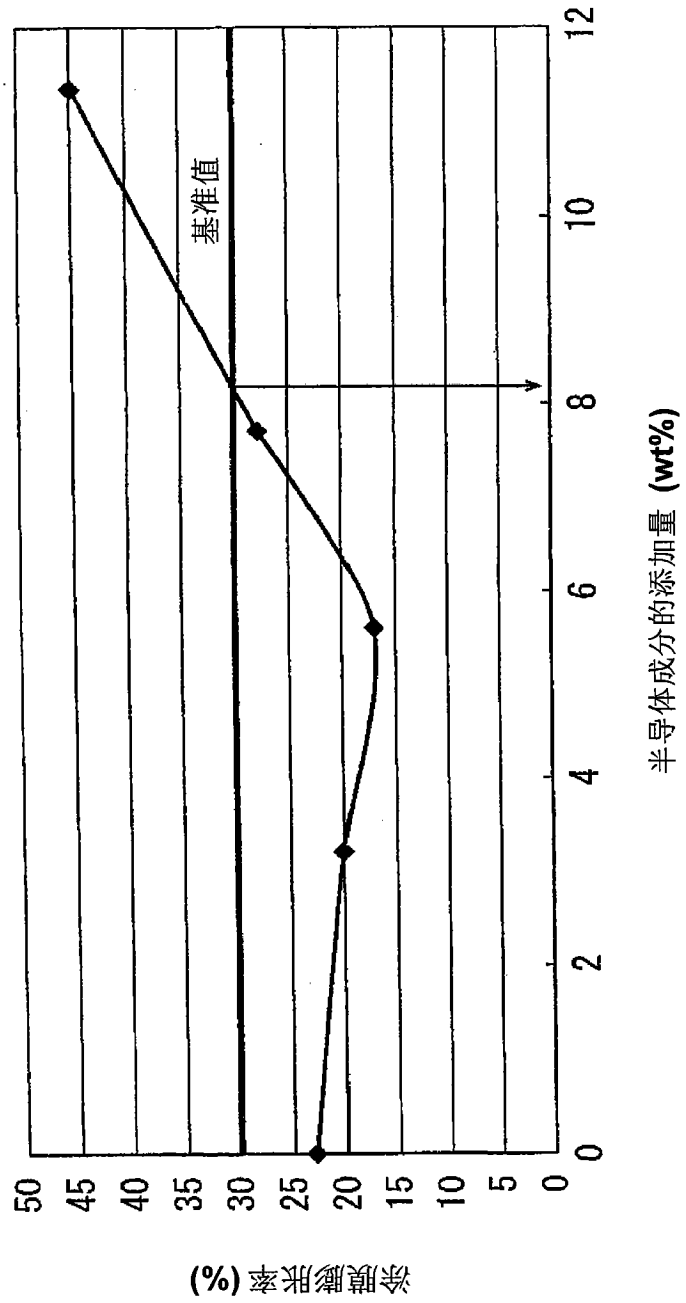


图 25

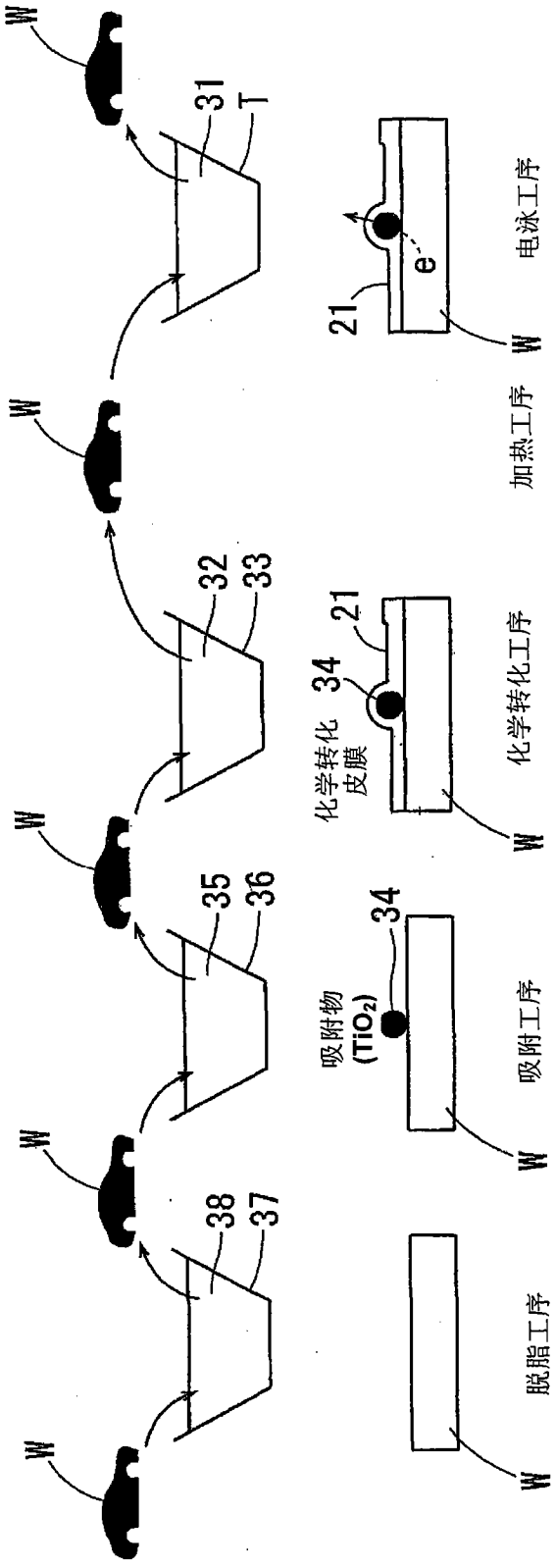

W
31
T
32
33
35
36
38
37
21
e⁻
电泳工序
加热工序
34
化学转化皮膜
化学转化工序
吸附物 (TiO_2)
吸附工序
脱脂工序

图 26

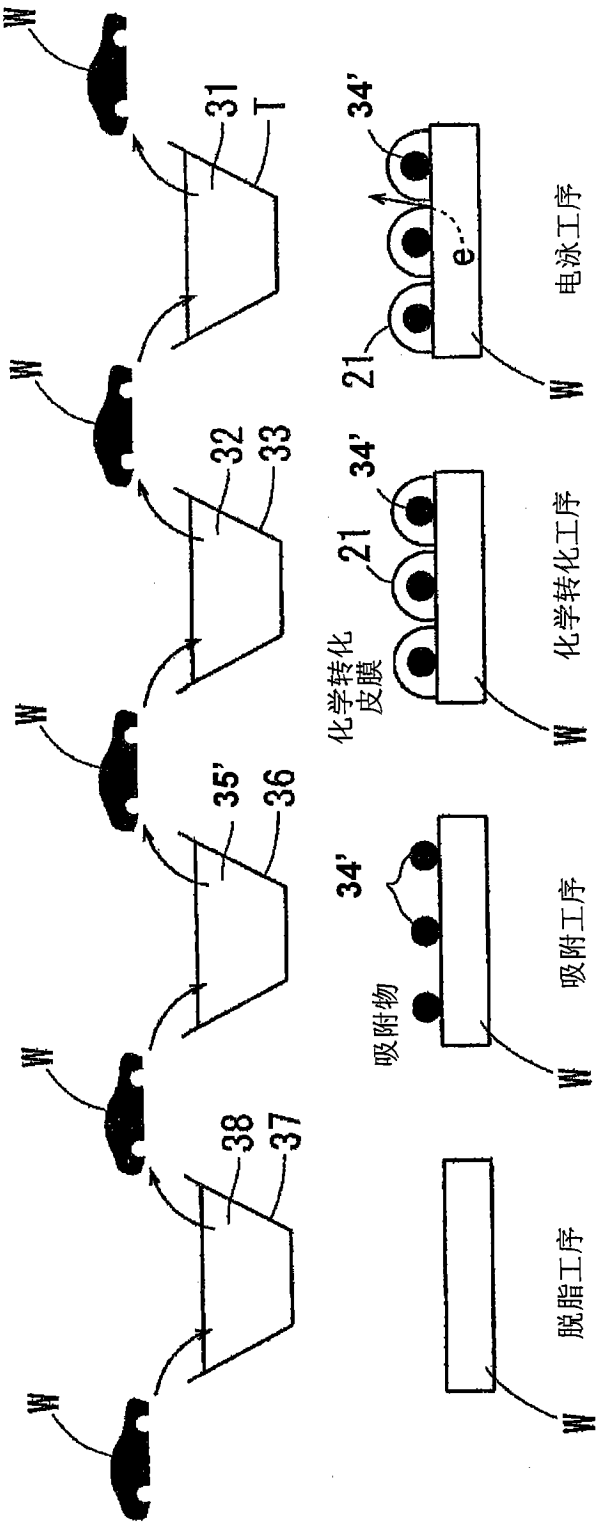


图 27

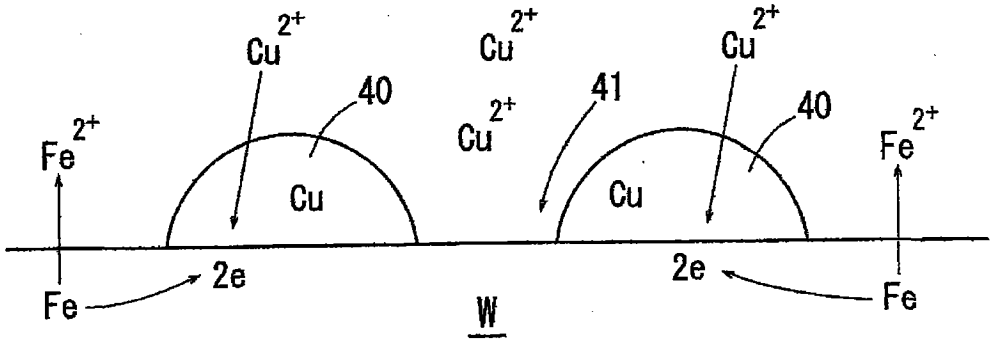


图 28

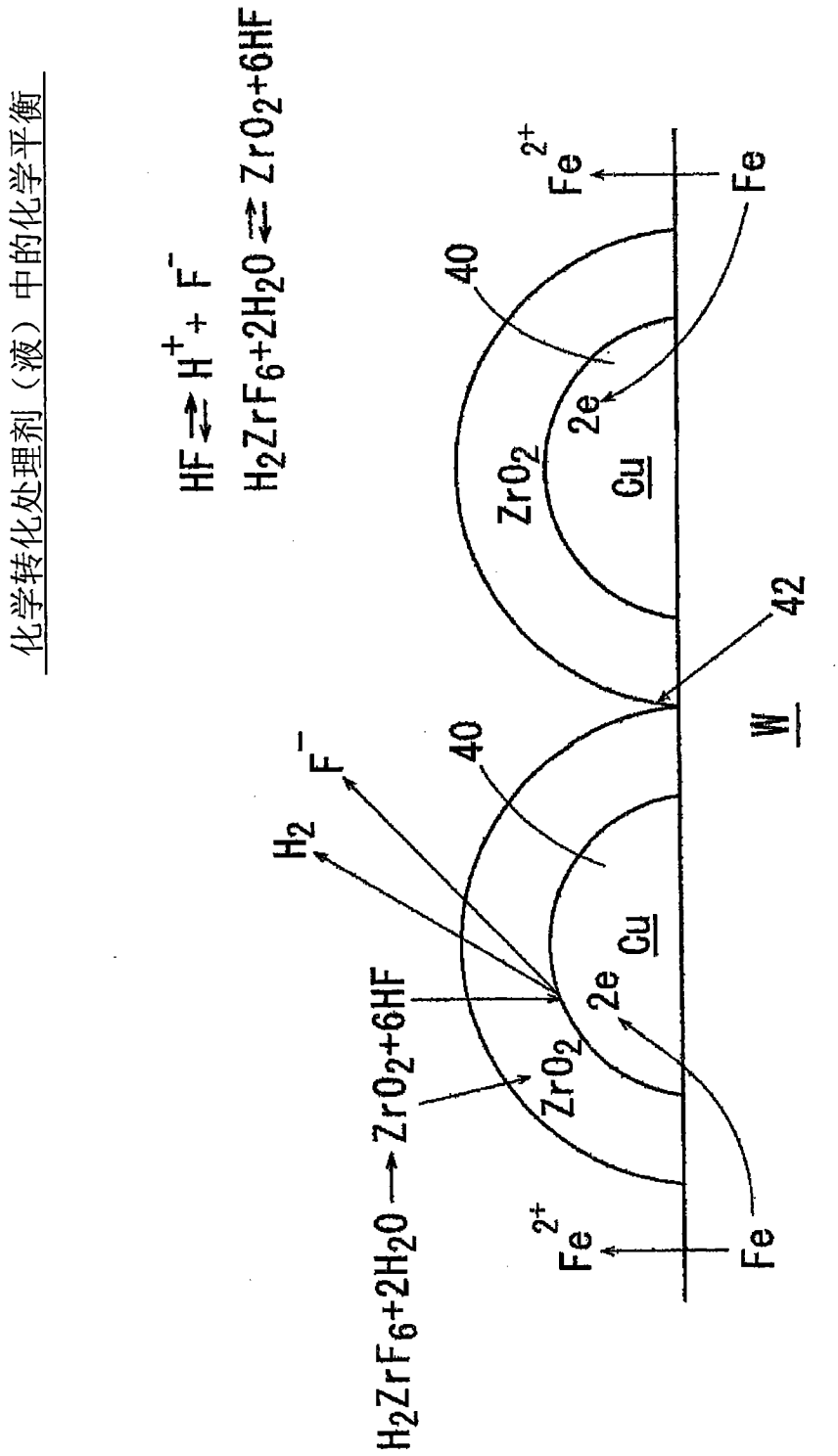

化学转化处理剂（液）中的化学平衡
HF ⇌ H+ + F-
H2ZrF6+2H2O ⇌ ZrO2+6HF
H2ZrF6+2H2O → ZrO2+6HF
H2
F-
40
ZrO2
2e
Cu
Fe2+
Fe
42
W

图 29

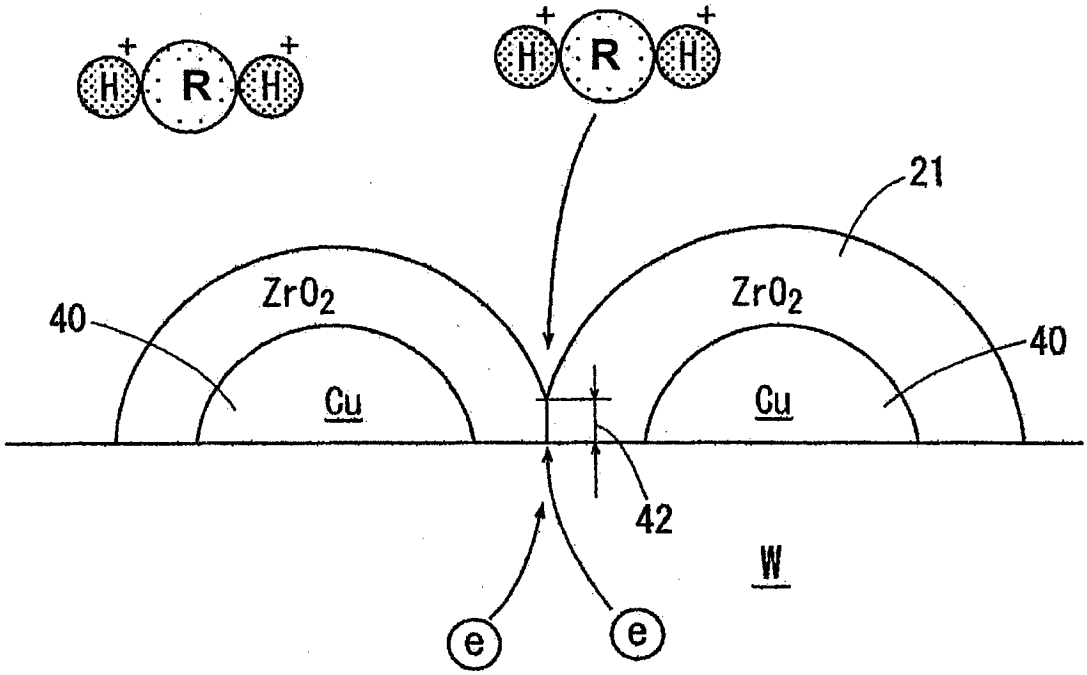


图 30

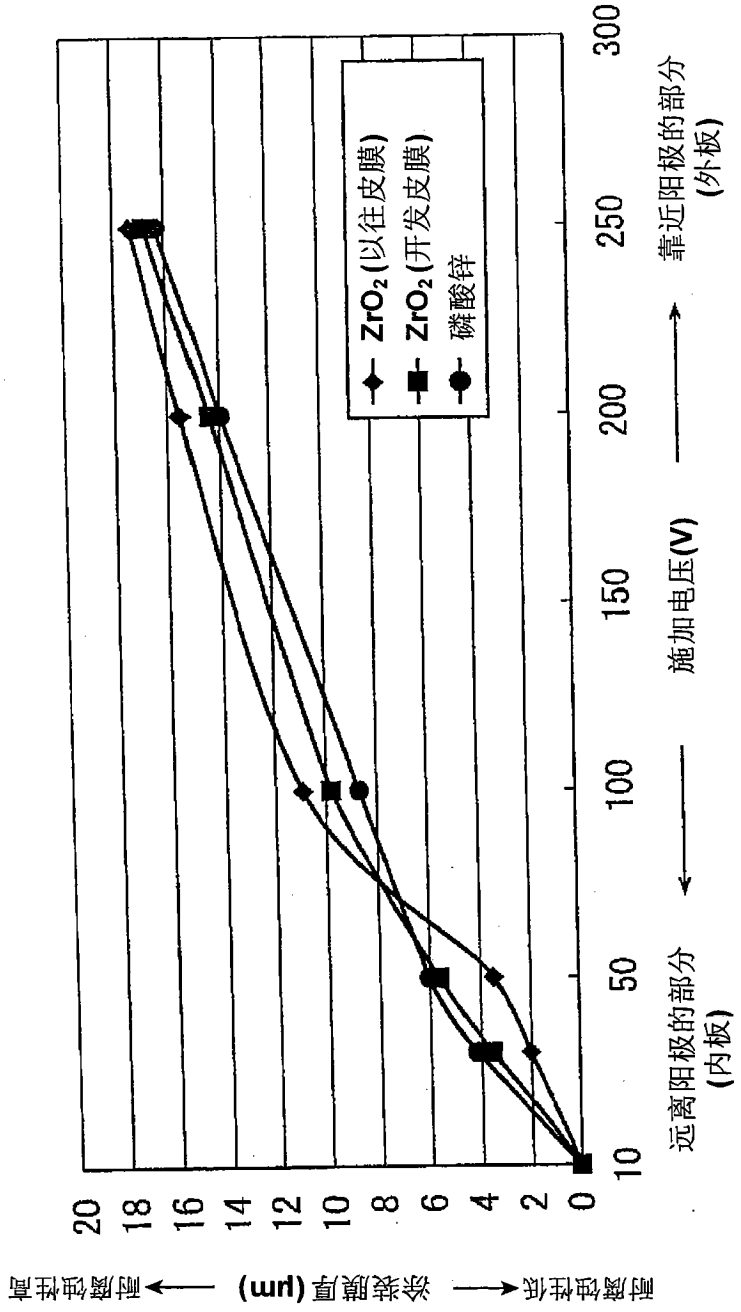
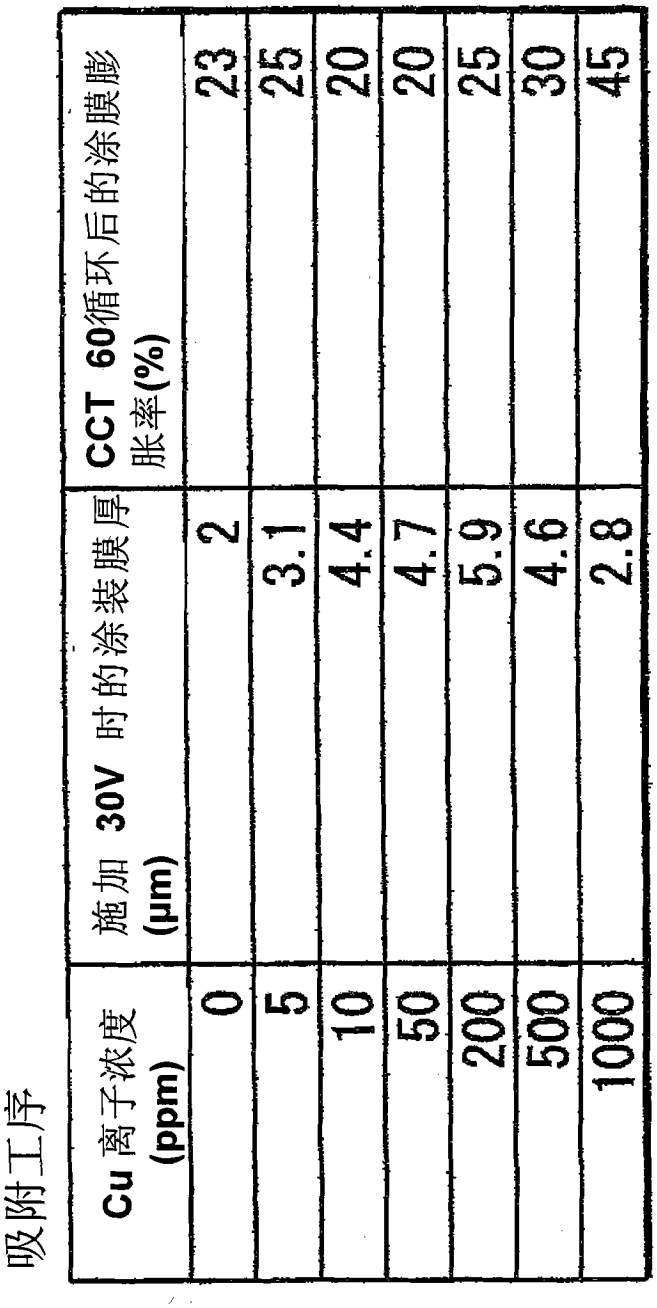

耐腐蚀性低
涂装膜厚(μm)
耐腐蚀性高
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
远离阳极的部分
(内板)
10
50
100
150
200
250
300
施加电压(V)
靠近阳极的部分
(外板)
ZrO_2(以往皮膜)
ZrO_2(开发皮膜)
磷酸锌

图 31



Cu 离子浓度 (ppm)	施加 30V 时的涂装膜厚 (μm)	CCT 60循环后的涂膜膨胀率(%)
0	2	23
5	3.1	25
10	4.4	20
50	4.7	20
200	5.9	25
500	4.6	30
1000	2.8	45

图 32

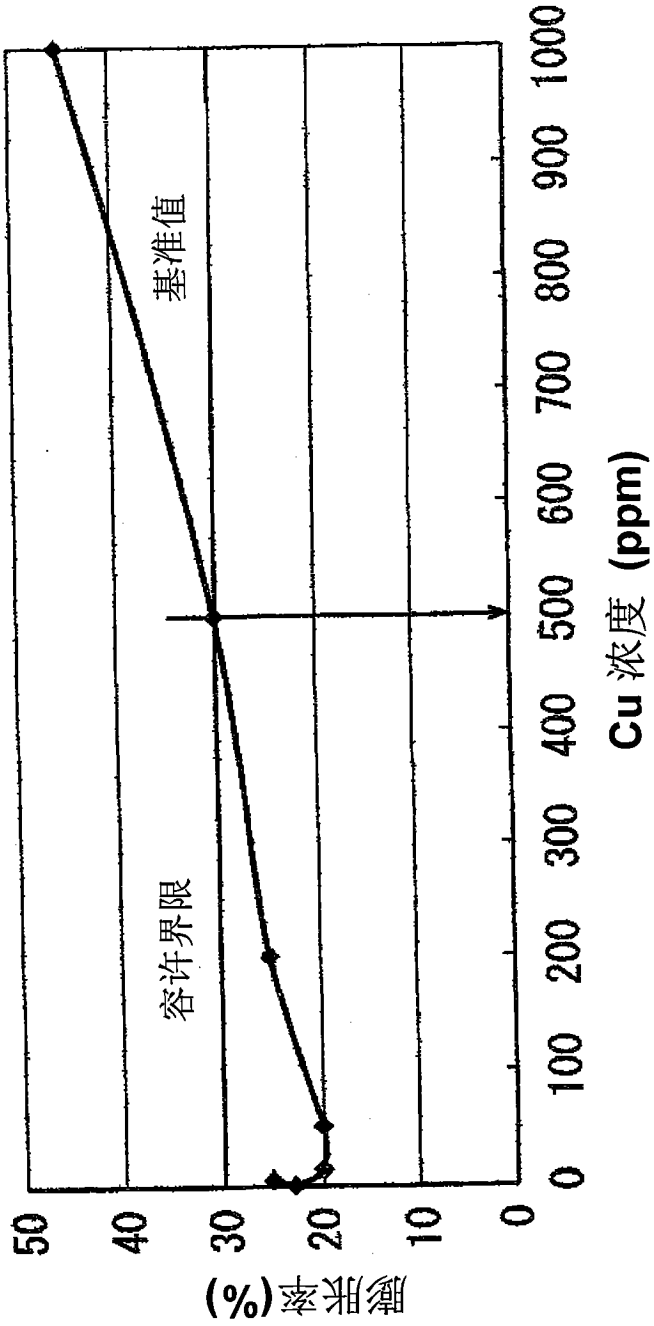

膨胀率(%)
50
40
30
20
10
0
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Cu 浓度 (ppm)
基准值
容许界限

图 33