



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I623649 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：103143291 (22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 11 日
(51)Int. Cl. : C23C28/00 (2006.01) C23C2/12 (2006.01)
(30)優先權：2013/12/12 日本 2013-257106
(71)申請人：新日鐵住金股份有限公司 (日本) NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL
CORPORATION (JP)
日本
(72)發明人：藤田宗士 FUJITA, SOSHI (JP)；山中晉太郎 YAMANAKA, SHINTARO (JP)；真
木純 MAKI, JUN (JP)；富士本博紀 FUJIMOTO, HIROKI (JP)；及川初彥 OIKAWA,
HATSUHIKO (JP)；入川秀昭 IRIKAWA, HIDEAKI (JP)
(74)代理人：惲軼群；陳文郎
(56)參考文獻：
US 2012/0073351A1
審查人員：黃振東
申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 31 頁

(54)名稱

熱壓用鍍鋁鋼板及熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種具優異熱潤滑性、塗裝後耐蝕性、點焊性之熱壓用鍍鋁鋼板。

本發明之熱壓用鍍鋁鋼板具有鋼板，形成在前述鋼板之一面或兩面上的鍍鋁層，及形成在前述鍍鋁層上之表面皮膜層，且前述表面皮膜層包含鋅化合物，而該鋅化合物係，在前述鍍鋁鋼板上，依金屬鋅換算每面附著 0.3g/m^2 以上且 1.5g/m^2 以下，且，在任意連續之 1mm^2 區域中的鋅附著量係 1.5g/m^2 以下。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

熱壓用鍍鋁鋼板及熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法

【技術領域】

技術領域

[0001]本發明係有關於一種施加有以鋁為主成分之鍍鋁被覆的熱壓用鍍鋁鋼板，及，熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法。

【先前技術】

背景技術

[0002]近年來，為保護環境及防止地球暖化，抑制石化燃料之消耗的要求升高，且該要求對各種製造業產生影響。例如，作為移動手段之每天生活及活動等不可缺少的汽車亦不例外地被要求藉車體之輕量化等提高燃料消耗率等。但是，汽車在製品機能上不允許只實現車體之輕量化，亦必須確保適當之安全性。

[0003]汽車之構造大多藉由鐵系材料(特別是鋼板)形成，且減少該鋼板之重量對於車體之輕量化來說是重要的。但是，如上所述，不允許只減少鋼板之重量，同時亦要求確保鋼板之機械強度。對如此鋼板之要求不只汽車製造業，在各種製造業中亦相同。因此，對於藉由提高鋼板之機械強度，即使比習知使用之鋼板厚度薄亦可維持或提高機械

強度之鋼板，一直在進行研究開發。

[0004]一般而言，具有高機械強度之材料在彎曲加工等之成形加工時，有形狀凍結性降低之傾向，難以成形加工成複雜之形狀。解決關於該成形性之問題的其中一手段，可舉所謂「熱壓方法(亦稱為熱壓印法、熱衝壓法、金屬模淬火法)」為例。該熱壓方法係將成形對象之材料一次加熱至高溫，接著對藉由加熱軟化之鋼板進行壓製加工而成形後，進行冷卻。依據該熱壓方法，由於將材料一次加熱至高溫使其軟化，所以可容易地壓製加工材料。此外，藉由成形後之冷卻的淬火效果，可提高材料之機械強度。因此，藉由熱壓方法，可獲得兼具良好形狀凍結性及高機械強度之成形品。

[0005]但是，將該熱壓方法使用於鋼板時，藉由將鋼板加熱至800℃以上之高溫來氧化鋼板之表面，接著生成鏽皮(化合物)。因此，進行熱壓加工後，需要去除該鏽皮之步驟(去鏽皮步驟)。此外，需要耐蝕性之構件等必須在加工後對構件表面實施防鏽處理或金屬被覆處理，且需要表面清淨化處理步驟及表面處理步驟，因此進一步降低生產性。

[0006]抑制如此生產性之降低的方法可舉於鋼板上施加被覆之方法為例。鋼板上之被覆，一般使用有機系材料或無機系材料等各種材料。特別地，對鋼板具有犧牲防蝕作用之鍍鋅系鋼板，由該防蝕性能及鋼板生產技術之觀點來看，廣泛地使用於汽車鋼板。但是，熱壓加工之加熱溫

度(700至1000℃)係比有機系材料之分解溫度或鋅等金屬之熔點及沸點高，且藉由熱壓加熱時表面皮膜及鍍敷層蒸發，成為表面性狀顯著劣化之原因。

[0007]因此，適用伴隨高溫加熱之熱壓方法的鋼板最好使用施加有鋁系金屬被覆之鋼板(即，鍍鋁鋼板)，而該鋁系金屬被覆之沸點比有機系被覆材料或鋅系之金屬被覆高。

[0008]藉由施加鋁系之金屬被覆，可防止在鋼板表面生成鏽皮，且由於需要去鏽皮等之步驟，可提高成形品之生產性。此外，由於鋁系之金屬被覆亦具有防鏽效果，所以耐蝕性亦升高。熱壓在具有預定成分組成之鋼板上已施加鋁系之金屬被覆之鋼板的方法係揭示在下述專利文獻1中。

[0009]但是，施加如下述專利文獻1之鋁系之金屬被覆時，依據熱壓加工前之預備加熱條件，鋁被覆熔融，然後，藉由鐵由鋼板之擴散而生成鋁鐵合金層，進一步，有時鋁鐵合金層成長使鋁鐵合金層形成至鋼板之表面為止。由於該鋁鐵合金層極硬，所以有因壓製加工時與模具接觸，而在成形品上形成加工傷之問題。

[0010]鋁鐵合金層之表面難以平滑，故潤滑性不佳。此外，該鋁鐵合金層硬且容易破裂，且裂紋深入鍍敷層，或產生粉化，因此成形性降低。另外，剝離之鋁鐵合金層附著在模具上，或鋼板之鋁鐵合金層表面被強力地擦過而附著在模具上，且以鋁鐵合金層為起因之鋁鐵金屬間化合

物凝結附著在模具上，使成形品之品質降低。因此，必須定期地去除凝結附著在模具上之鋁鐵金屬間化合物，成為成形品之生產性降低或生產成本增大之一原因。

[0011]此外，鋁鐵合金層之與一般之磷酸鹽處理的反應性低。因此，在鋁鐵合金層之表面無法生成電鍍塗裝之前處理的化學轉化處理皮膜(磷酸鹽皮膜)。無法生成化學轉化處理皮膜時，如果塗料密接性良好，且鋁之附著量足夠，則後耐蝕性亦會良好，但是使鋁之附著量增大時，鋁鐵金屬間化合物在模具上之凝結附著增大。

[0012]鋁鐵金屬間化合物之凝結附著包括剝離之鋁鐵合金層附著之情形，及鋁鐵合金層層表面被強力擦過而附著之情形。熱壓加工具有表面皮膜之鋼板時，如果使潤滑性提高，可改善鋁鐵合金層層表面被強力擦過而附著之情形。但是，潤滑性之提高對於改善剝離之鋁鐵合金層附著於模具是無效的。為改善剝離之鋁鐵合金層附著於模具，可使鍍鋁時之鋁附著量減少是最有效的。但是，使鋁附著量減少時，耐蝕性劣化。

[0013]因此，可防止在成形品上發生加工傷之鋼板揭示在下述專利文獻2中。揭示在下述專利文獻2中之鋼板係在具有預定成分組成之鋼板表面上，施加鋁系之金屬被覆，進一步，在鋁系之金屬被覆表面上，形成含有Si、Zr、Ti或P之至少一者之無機化合物皮膜、有機化合物皮膜、或該等之複合化合物皮膜的鋼板。形成如揭示在下述專利文獻2中之表面皮膜的鋼板即使在加熱後之壓製加工時表面

皮膜亦不剝離，可防止壓製加工時形成加工傷。

[0014]另一方面，在下述專利文獻3中，揭示在鍍鋁鋼板之表面上施加伍茲(Wurtz)礦型化合物，特別是氧化鋅之方法。在下述專利文獻3揭示之方法改善熱潤滑性及化學轉化處理性，且為確保熱壓加工前之表面皮膜密接性，在表面皮膜中添加黏結劑成分。

先前技術文獻

專利文獻

[0015]專利文獻1：日本特開2000-38640號公報

專利文獻2：日本特開2004-211151號公報

專利文獻3：國際公開第2009/131233號

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

[0016]但是，上述專利文獻2記載之表面皮膜在壓製加工時無法獲得足夠之潤滑性，需要潤滑劑之改善等。又，在上述專利文獻3揭示之方法中，氧化鋅本身之導電性不足，因此有點焊性劣化之傾向。

[0017]本發明係鑑於上述實情作成者，且本發明之目的在於提供一種具優異熱潤滑性、塗裝後耐蝕性、點焊性之熱壓用鍍鋁鋼板及熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法。

用以解決課題之手段

[0018]為解決上述課題，本發明人等專心檢討，結果發現藉由在鍍鋁鋼板表面上以一定範圍之附著量均一地附著

鋅之化合物，特別是氧化鋅，可在確保熱潤滑性及塗裝後耐蝕性之情形下，大幅提高點焊性。

依據該知識作成之本發明之要旨如下。

[0019](1)一種熱壓用鍍鋁鋼板，具有鋼板，形成在前述鋼板之一面或兩面上的鍍鋁層，及形成在前述鍍鋁層上之表面皮膜層，且前述表面皮膜層包含鋅化合物，而該鋅化合物係，在前述鍍鋁鋼板上，依金屬鋅換算每面附著 0.3g/m^2 以上且 1.5g/m^2 以下，且，在任意連續之 1mm^2 區域中的鋅附著量係 1.5g/m^2 以下。

(2)如(1)記載之熱壓用鍍鋁鋼板，其中前述表面皮膜層中之前述鋅化合物係氧化鋅。

(3)如(1)或(2)記載之熱壓用鍍鋁鋼板，其中前述熱壓用鍍鋁鋼板之表面皮膜形成後之表面粗度曲線中輪廓曲線要素之平均長度 RSm 係 $500\mu\text{m}$ 以下。

(4)一種熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法，係在具有鋼板，及形成在前述鋼板之一面或兩面上之鍍鋁層的鍍鋁鋼板之該鍍鋁層上，塗布包含鋅化合物，且具有與前述鍍鋁鋼板 20° 以上且 50° 以下之接觸角的塗布液，接著在最高到達溫度 60°C 以上且 200°C 以下之溫度下使塗布有前述塗布液之前述鍍鋁鋼板乾燥，而在前述鍍鋁層上形成包含鋅化合物之表面皮膜層。

(5)如(4)記載之熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法，其中 25°C 之前述塗布液的表面張力係 20mN/m 以上且 60mN/m 以下。

(6)如(4)或(5)記載之熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法，其中

25℃之前述塗布液的黏度係 $2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。

(7)如(4)至(6)中任一項記載之熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法，其中前述塗布液係藉由輥塗機塗布在前述鍍鋁層上。

(8)如(4)至(7)中任一項記載之熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法，其中前述前述鋅化合物係氧化鋅。

(9)如(4)至(8)中任一項記載之熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法，其中在製成之前述表面皮膜層中，前述鋅化合物係，在前述鍍鋁鋼板上，依金屬鋅換算每面附著 $0.3\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下，且，在任意連續之 1mm^2 區域中的鋅附著量係 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

(10)如(4)至(9)中任一項記載之熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法，其中製成之前述熱壓用鍍鋁鋼板之表面皮膜層形成後之表面粗度曲線中輪廓曲線要素之平均長度 RSm 係 $500\mu\text{m}$ 以下。

發明效果

[0020]如以上說明，依據本發明，可提供具優異熱潤滑性、塗裝後耐蝕性、點焊性之熱壓用鍍鋁鋼板，且可提高熱壓步驟之生產性。

【圖式簡單說明】

圖式之簡單說明

[0021]圖1係用以說明包登(Bowden)試驗裝置之示意圖。

【實施方式】

用以實施發明之形態

[0022]以下一面參照添附圖式，一面詳細地說明本發明之較佳實施形態。

此外，在以下說明中，「%」之記載，除非特別聲明，意味「質量%」。

[0023](關於熱壓用鍍敷鋼板)

首先，說明本發明實施形態之熱壓用鍍敷鋼板。本實施形態之熱壓用鍍敷鋼板係，在鋼板之一面或兩面上，形成鍍鋁層，且在該鍍鋁層之表面上，進一步形成含有鋅化合物之表面皮膜層。

[0024]<關於鍍敷前之鋼板>

鍍敷前之鋼板最好使用具有高機械強度(意味關於抗拉強度、降伏點、伸長率、拉伸、硬度、衝擊值、疲勞強度、及潛變強度等之機械變形及破壞的種種性質)。以下顯示本實施形態之熱壓用鋼板使用的鍍敷前之鋼板之一例。

[0025]首先，說明成分組成。

[0026]鍍敷前之鋼板之成分組成，以質量%計，宜含有C：0.1至0.4%，Si：0.01至0.6%，Mn：0.5至3%。再者，鍍敷前之鋼板之成分組成亦可含有：Cr：0.05至3.0%，V：0.01至1.0%，Mo：0.01至0.3%，Ti：0.01至0.1%，及，B：0.0001至0.1%中之至少1以上。而且，鍍敷前之鋼板之成分組成的剩餘部分由Fe及不純物構成。

[0027][C：0.1%至0.4%]

C係為確保所希望之機械強度包含於鋼板中。C之含量小於0.1%時，無法獲得足夠之機械強度。另一方面，C之含量超過0.4%時，雖然可使鋼板硬化，但是亦容易產生熔融裂縫。因此，C之含量宜為0.1%至0.4%。

[0028][Si：0.01%至0.6%]

Si係使鋼板之機械強度提高的元素，且與C同樣地，為確保所希望之機械強度包含於鋼板中。Si之含量小於0.01%時，難以發揮提高強度，且無法獲得足夠之機械強度的提高。另一方面，Si係易氧化性元素。因此，Si之含量超過0.6%時，在進行熔融鍍鋁時，濕潤性降低，可能產生不鍍敷部份。因此，Si之含量宜為0.01%至0.6%。

[0029][Mn：0.5%至3%]

Mn係使鋼板之機械強度提高的元素，且亦係提高淬火性之元素。Mn對於防止因不純物之S而產生之熱脆性亦是有效的。Mn之含量小於0.5%時，無法獲得該等效果。另一方面，Mn之含量超過3%時，可能殘留 γ 相會過多而降低強度。因此，Mn之含量宜為0.5%至3%。

[0030][Cr：0.05%至3.0%]

[V：0.01%至1.0%]

[Mo：0.01%至0.3%]

Cr、V及Mo係使鋼板之機械強度提高的元素，且亦係抑制由退火溫度開始冷卻時生成波來鐵之元素。Cr之含量小於0.05%，V之含量小於0.01%，或，Mo之含量小於0.01%時，無法獲得該等效果。另一方面，Cr之含量超過3.0%，

V之含量超過1.0%，或，Mo之含量超過0.3%時，硬質相之面積率會過剩且成形性劣化。因此，Cr之含量宜為0.05%至3.0%，V之含量宜為0.01%至1.0%，Mo之含量宜為0.01%至0.3%。

[0031][Ti：0.01%至0.1%]

Ti係使鋼板之機械強度提高之元素，且亦係使鍍鋁層之耐熱性提高之元素。Ti之含量小於0.01%時，無法獲得機械強度及耐氧化性之提高效果。另一方面，含有過剩Ti時，形成碳化物或氮化物，可能使鋼軟質化。特別地，Ti之含量超過0.1%時，無法獲得希望之機械強度。因此，Ti之含量宜為0.01%至0.1%。

[0032][B：0.0001%至0.1%]

B係在淬火時作用而使強度提高之元素。B之含量小於0.0001%時，無法獲得如此之強度提高效果。另一方面，B之含量超過0.1%時，在鋼板中生成夾雜物而脆化，可能使疲勞強度降低。因此，B之含量宜為0.0001%至0.1%。

[0033][關於任意添加元素]

此外，上述之鍍敷前之鋼板之成分組成只不過是舉例表示，亦可為其他成分組成。例如，鍍敷前之鋼板之成分組成可含有鋁0.001%至0.08%，作為脫氧元素。又，鍍敷前之鋼板之成分組成亦可包含在製程等不可避免地混入之不純物。

[0034]具有如此之成分組成的鍍敷前之鋼板，在鍍敷後，藉由熱壓方法等加熱而淬火，亦可具有大約1500MPa

以上之抗拉強度。即使是具有如此高強度抗拉強度之鋼板，依據熱壓方法，可在藉由加熱軟化之狀態下容易地成形。又，成形品可實現高機械強度，且即使為輕量化而薄化時，亦可維持或提高機械強度。

[0035]<關於鍍鋁層>

鍍鋁層係形成在鍍敷前之鋼板之一面或兩面上。該鍍鋁層之附著量宜為，例如，每面 20g/m^2 至 120g/m^2 。雖然鍍鋁層係，例如，藉由熔融鍍敷法形成在鍍敷前之鋼板之一面或兩面上，但是鍍鋁層之形成方法不限於該方法。

[0036]此外，鍍鋁層之成分組成亦可至少含有鋁50質量%以上，且為了改善鍍敷層之特性，亦包含鋁以外之元素。在此，鋁以外之元素沒有特別限制，但是基於以下理由，亦可使鍍鋁層積極地含有Si。

[0037]使鍍鋁層含有Si時，在鍍敷與肥粒鐵之界面生成Al-Fe-Si合金層，可抑制熔融鍍敷時生成之脆Al-Fe合金層的生成。Si之含量小於3%時，在實施鍍鋁之階段成長厚Al-Fe合金層，且加工時助長鍍敷層裂縫，可能對耐蝕性產生不良影響。另一方面，Si之含量超過15%時，含Si層之體積率反而增加，可能使鍍敷層之加工性或耐蝕性降低。因此，鍍鋁層中之Si含量宜為3%至15%。

[0038]鍍鋁層可防止本實施形態之熱壓用鍍敷鋼板。此外，藉由熱壓方法加工本實施形態之熱壓用鍍敷鋼板時，即使加熱至高溫，表面亦不會氧化而產生鏽皮(鐵之化合物)。藉由鍍鋁層防止鏽皮產生，可省略去除鏽皮之步驟、

表面清淨化步驟及表面處理步驟等，且可使成形品之生產性。又，鍍鋁層之沸點及熔點比有機系材料之鍍敷被覆或其他金屬系材料(例如，鋅系材料)之鍍敷被覆高。因此，由於藉由熱壓方法成形時，被覆不蒸發，所以可在高溫度下成形，且進一步提高熱壓加工之成形性，而可容易地成形。

[0039]藉由熔融鍍敷時及熱壓時之加熱，鍍鋁層可與鋼板中之鐵合金化。因此，鍍鋁層未必限於形成成分組成一定之單一層，可部分地包含合金化之層(合金層)。

[0040]<關於表面皮膜層>

表面皮膜層係形成在鍍鋁層之表面上。表面皮膜層含有鋅化合物。鋅化合物可舉例如：氧化鋅、氫氧化鋅、硫酸鋅、硝酸鋅、磷酸鋅、乙酸鋅、檸檬酸鋅、草酸鋅、油酸鋅、葡萄糖酸鋅等各種之化合物，但是以使用氧化鋅特佳。該等鋅化合物具有改善熱壓之潤滑性，及與化學轉化處理液之反應性等的效果。該等鋅化合物可在表面皮膜層中只含有1種，亦可混合多數鋅化合物使用。

[0041]以下，舉例說明在表面皮膜層中含有氧化鋅之情形。但是，應注意的是即使在表面皮膜層中含有氧化鋅以外之上述鋅化合物之情形中，與以下同樣之說明亦成立。

[0042]包含氧化鋅之表面皮膜層係，例如，藉由含有氧化鋅粒之塗料之塗布處理，及該塗布後之烘焙、乾燥之硬化處理，可在鍍鋁層上形成。氧化鋅之塗布方法可舉例如：混合含有氧化鋅之溶膠及預定有機性黏結劑後塗布在鍍

鋁層表面上的方法，粉體塗裝之塗布方法等。預定有機性黏結劑可舉例如：聚胺基甲酸酯系樹脂，聚酯系樹脂，丙烯酸系樹脂，矽烷耦合劑等。該等有機性黏結劑具有水溶性而可與含有氧化鋅之溶膠溶解。將如此獲得之塗布液，塗布在鍍鋁鋼板之表面上。

[0043] 氧化鋅之大小沒有特別限制，但是，例如，最好是大約50nm至300nm。氧化鋅之粒徑包括粉末本身之粒徑，及使粉末在溶膠中時之溶膠中的粒徑2種，但是在本實施形態中，以溶膠中之粒徑記載。一般而言，由於在溶膠中產生微細粉末之二次凝集，所以溶膠中之粒徑會比粉末本身之粒徑大。粉末本身之粒徑小於50nm時，由於不僅難以混練，而且容易二次凝集，所以結果粗大化。因此，溶膠中之粒徑小於50nm事實上是困難的。此外，溶膠中之粒徑超過300nm時，由於粒子容易沈澱，所以產生不均之情形。氧化鋅之溶膠中之粒徑以大約50至150nm之粒徑更佳。再者，氧化鋅之溶膠中之粒徑可藉由動態光散射法，誘導繞射光柵法，雷射繞射、散射法等之習知方法測量。

[0044] 表面皮膜中之樹脂成分及/或矽烷耦合劑之黏結劑成分的含量最好依相對於氧化鋅之質量比為大約5%至30%。含量小於5%時，無法充分獲得黏結劑效果，且塗膜不僅容易脫落，而且不產生如下所述之有機溶劑蒸發後之空孔，因此會大幅影響潤滑性。為安定地獲得黏結劑效果，使黏結劑成分依質量比為10%以上更佳。另一方面，黏結劑成分之含量超過30%時，加熱時產生顯著之氣味，

故不理想。

[0045]此外，黏結劑成分之含量在上述範圍內時，確認熱壓時之表面潤滑性良好。吾人認為這是因為在氧化鋅皮膜中產生空孔，且具有潤滑效果之氧化鋅與模具金屬呈點接觸。

[0046]氧化鋅之附著量，依鋼板每一面之金屬鋅量換算，必須為 0.3g/m^2 以上且 1.5g/m^2 以下。氧化鋅之附著量換算成金屬鋅為鋼板每面小於 0.3g/m^2 時，熱潤滑性、塗裝後耐蝕性不足。另一方面，氧化鋅之附著量換算成金屬鋅為鋼板每面超過 1.5g/m^2 時，表面皮膜層之厚度過厚，點焊性降低。因此，氧化鋅在一面側之表面皮膜層中，必須以換算成金屬鋅量為 0.3g/m^2 以上且 1.5g/m^2 以下之附著量形成在鍍鋁層之表面上。特別地，氧化鋅之附著量係以換算成金屬鋅量為大約 0.6g/m^2 至 1.0g/m^2 特佳，且藉由在該範圍內，亦可確保熱壓時之潤滑性，熔接性亦良好。

[0047]在此，上述鋅化合物之附著量，換算成金屬鋅量，可藉由如螢光X光分析等之習知方法測量。例如，金屬鋅之附著量可使用已知之試料，預先作成顯示螢光X光強度與附著量之關係之檢量線，接著使用該檢量線，由螢光X光強度之測量結果決定金屬鋅之附著量。

[0048]另外，氧化鋅在任意連續之 1mm^2 區域中的鋅附著量必須不超過 1.5g/m^2 。任意連續之 1mm^2 區域中的微小區域之氧化鋅附著量超過 1.5g/m^2 時，點焊時產生電流分布之不平均，熔接性劣化。又，任意連續之 1mm^2 區域中的

氧化鋅附著量可為 1.5g/m^2 以下，且只要在 1.5g/m^2 以下，其值沒有特別規定。此外，關於任意連續之 1mm^2 區域中的氧化鋅附著量之下限值，沒有特別規定，但是例如宜為 0.3g/m^2 以上。

[0049]在此，上述任意連續之 1mm^2 區域中的鋅附著量係使用電子束微分析儀(Electron Probe MicroAnalyser：EPMA)關於鋅分布對照分析鍍鋁鋼板表面，且意味測量面積內之最大鋅附著量。此時之測量面積係在 1mm^2 以上，而測量間距係在 $10\mu\text{m}$ 以上且在 $100\mu\text{m}$ 以下。藉由決定測量面積及測量間距以進行對照分析，可確認鋅化合物是否均一地附著在鍍鋁鋼板表面上。

[0050]含有如此之氧化鋅之表面皮膜層可提高鍍敷鋼板之潤滑性。特別地，含有該氧化鋅之表面皮膜層，相較於上述專利文獻2記載之含有Si、Zr、Ti或P之至少一者之無機化合物皮膜、有機化合物皮膜、或該等之複合化合物皮膜，可進一步提高潤滑性，且可使成形性、生產性進一步提升。

[0051]此外，本實施形態之熱壓用鍍鋁鋼板之表面皮膜形成後之表面粗度曲線中輪廓曲線要素之平均長度RSm宜為 $500\mu\text{m}$ 以下。RSm為 $500\mu\text{m}$ 以下時，點焊時之電流分布進一步分散，由於可期待熔接性之提高，故是理想的。為使RSm為 $500\mu\text{m}$ 以下，具有例如將皮膜形成前之鍍鋁鋼板表皮輥軋下壓之方法等，但是該方法完全不重要。該Rsm以 $50\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下更佳。雖然Rsm之值越小

越好，但是 R_{sm} 小於 $50\mu m$ 時，獲得之效果只有一點點，另一方面，爲實現該數值之成本卻變大。再者，由於熱壓時鋁鍍敷熔融，所以爲提高加熱後之點焊性，雖然控制 R_{sm} 好像也無意義，但是加熱時鍍敷熔解前表面皮膜中之黏結劑成分燃燒而只殘存氧化鋅，且氧化鋅形成反映基底(即，鍍鋁表面)之凹凸形狀的皮膜。因此，控制鍍鋁表面之 R_{sm} 是有效的。另外，表面皮膜形成後之表面粗度曲線中輪廓曲線要素之平均長度 R_{sm} 可依據JIS B0633、JIS B 0601，藉由利用習知之表面粗度測量機來測量。

[0052] 吾人認爲含有氧化鋅之表面皮膜層可提高潤滑性之原因是氧化鋅之熔點。即，氧化鋅之熔點爲大約 $1975^{\circ}C$ ，且比熔點大約 $660^{\circ}C$ 之鍍鋁層高。因此，吾人認爲是即使藉熱壓方法加工鍍敷鋼板時等，例如將鋼板加熱至 $800^{\circ}C$ ，含有該氧化鋅之表面皮膜層亦不熔融的緣故。結果，可抑制對模具之凝結附著，因此可減除去除凝結附著在模具上之鋁鐵粉的步驟，使生產性提高。

[0053] 吾人認爲含有氧化鋅之表面皮膜層具優異塗裝後耐蝕性之原因是氧化鋅一部份熔解在化學轉化處理液中，使鍍敷表面之pH上升，而形成化學轉化處理皮膜。

[0054] 以上，關於表面皮膜層含有之鋅化合物，一面舉氧化鋅爲例一面進行詳細說明。在此，如以上說明之伴隨含有氧化鋅的作用效果在含有氧化鋅以外之鋅化合物時亦同樣地產生。

[0055](關於熱壓用鍍敷鋼板之製造方法)

接著，說明本發明實施形態之熱壓用鍍敷鋼板之製造方法。

[0056] 本實施形態之熱壓用鍍敷鋼板之製造方法中，使用具有鋼板、形成在鋼板之一面或兩面上之鍍鋁層的鋼板。此外，在該鍍鋁鋼板之鍍鋁層上，塗布包含鋅化合物，且具有與鍍鋁鋼板 20° 以上且 50° 以下之接觸角的塗布液。然後，在最高到達溫度 60°C 以上且 200°C 以下之溫度下使塗布有塗布液之前述鍍鋁鋼板乾燥，而在鍍鋁層上形成包含鋅化合物之表面皮膜層。

[0057] 使用於包含鋅化合物之表面皮膜層之形成的塗布液可，如上所述地，使用混合含有鋅化合物之溶膠及預定有機性黏結劑者。

[0058] 在此，與具有該塗布液之鍍鋁層之鍍敷鋼板的接觸角為 20° 以上且 50° 以下。藉由使接觸角為 20° 以上且 50° 以下，可使塗布液對鍍鋁層均一地附著，且可使形成之表面皮膜層之熱潤滑性、塗裝後耐蝕性及點焊性提高。接觸角小於 20° 時，容易產生因重力造成之塗布液垂流，且受到起因於具有鍍鋁層之鋼板表面粗度之凹凸的影響，在凸部之塗布液變薄，而在凹部之塗布液變厚，因此會妨礙鋅化合物之均一附著。此外，接觸角超過 50° 時，在具有鍍鋁層之鋼板上產生塗布液之表面塗布不均，而會妨礙鋅化合物之均一附著。塗布液之接觸角以 25° 以上且 40° 以下更佳。

[0059] 另外，在此所謂接觸角係在靜止液體之自由表

面與固體壁接觸的地方，液面與固體面間之液內部側的角度。該接觸角可依習知之方法，利用楊氏(Young)之式，例如使用接觸角計(協和界面科學公司(股)製 DM-901)來測量。

[0060]此外，塗布液之接觸角可藉由在上述塗布液中，適當含有例如，水或乙醇等之溶劑，或添加劑(例如，日信化學工業公司(股)製Surfynol 104E，或東亞合成公司(股)製 Aron B500)等來控制。

[0061]再者，塗布液之表面張力及黏度沒有特別限制，但是塗布液之表面張力宜為20mN/m以上且60mN/m以下，而塗布液之黏度宜為2mPa·s以上且20mPa·s以下。藉由使塗布液之表面張力及黏度在上述範圍內，可使塗布液更均一地附著，且使熱潤滑性、塗裝後耐蝕性及點焊性進一步提高。塗布液之表面張力以30mN/m以上且50mN/m以下更佳，而塗布液之黏度以2.5mPa·s以上且10mPa·s以下更佳。

[0062]在此，上述表面張力係將塗布液之溫度調整為25℃，藉由白金電鍍法(例如，協和界面科學公司(股)製CBVP-A3)測量之值。又，上述黏度係將塗布液之溫度調整為25℃，藉由B型黏度計(例如，Shibaura System公司製VDA2-L)測量之值。

[0063]另外，塗布液之表面張力及黏度可藉由在上述塗布液中，適當含有例如，水或乙醇等之溶劑，或添加劑(例如，日信化學工業公司(股)製Surfynol 104E，或東亞合

成公司(股)製 Aron B500)等來控制。

[0064]在此，將塗布液塗布在鍍鋁層上時，宜使用輥塗布機。此外，輥塗布機之塗布條件沒有特別限制，但是例如，亦可使用拾取輥與施用輥塗布之方法。藉由以該方法在鍍鋁層上塗布塗布液，可使塗布液更均一地附著在鍍鋁層上，且可使熱潤滑性、塗裝後耐蝕性及點密接性進一步提高。

[0065]塗布後之烘焙、乾燥方法，例如，可使用熱風爐、感應加熱爐、近紅外線爐等之方法，亦可使用該等組合之方法。在此，烘焙、乾燥時之鋼板之最高到達溫度係 60°C 以上且 200°C 以下。鋼板之最高到達溫度(Peak Metal Temperature：PMT)小於 60°C 時，由於有表面皮膜層剝離之情形，故不理想。此外，鋼板之最高到達溫度超過 200°C 時，由於有在表面皮膜層產生裂縫而使表面皮膜層剝離之情形，故不理想。鋼板之最高到達溫度宜為 70°C 以上且 150°C 以下。

[0066]再者，依據使用於塗布液之黏結劑種類，例如亦可進行紫外線、電子束等之硬化處理，取代塗布後之烘焙、乾燥。可進行該硬化處理之有機性黏結劑，可舉聚胺基甲酸酯、聚酯、丙烯酸或矽烷耦合劑等為例。

[0067]但是，含有鋅化合物之表面皮膜層的形成方法不限於該等例子，而是可藉由各種方法形成表面皮膜層。未使用黏結劑時，塗布於鋁鍍敷後之密接性稍低，有以強大力量擦拭時部份地剝離之虞。但是，經過熱壓步驟一次

加熱時，顯示強力密接。

[0068]以上，說明本實施形態之熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法。

實施例

[0069]以下，一面顯示實施例及比較例，一面更具體地說明本發明之熱壓用鍍鋁鋼板及熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法。此外，以下所示之實施例只不過是本發明之熱壓用鍍鋁鋼板及熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法的一例，且本發明之熱壓用鍍鋁鋼板及熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法不限於下述之例。

[0070](實施例1)

在以下說明之實施例1中，使用表1所示之鋼成分的冷軋鋼板(板厚1.4mm)，接著藉由森氏帶鋼氧化浸漬鍍鋅法(Sendzimir process)將該冷軋鋼板鍍鋁。此時之退火溫度係大約800℃。此外，鍍鋁浴含有Si：9%，且另外含有由鋼帶溶出之鐵。藉由氣體掃淨法將鍍敷後附著量調整為兩面80g/m²，且在冷卻後，藉由輥塗機塗布將包含氧化鋅、氫氧化鋅、乙酸鋅中任一種之塗布液，接著藉由表2所示之最高到達板溫乾燥。

[0071]此外，使用之塗布液之接觸角、表面張力及黏度係如以下表1所示。在此，塗布液之接觸角、表面張力及黏度係藉由對塗布液添加水、Surfynol 104E及/或Aron B500來調整。

[0072]製成之鋼板之最終板厚係1.6mm。評價製成之

鋼板的熱潤滑性、塗裝後耐蝕性、點焊性。評價時，使用無皮膜之鍍鋁鋼板作為比較。此外，一部份試驗材在皮膜形成前進行表皮輥軋下壓，使鋁鍍敷之表面形態(RSm)變化。

[0073]此外，鋅附著量係藉螢光X光分析，作成30mm×30mm之區域之平均附著量而求得。再者，藉由電子束微分析儀(JEOL JXA-8530F)對照分析5mm×5mm之區域之鋅附著部份，且評價分析區域內有無任意連續之1mm²區域中的鋅附著量超過1.5g/m²之部份。此時之測量面積係5mm×5mm，測量間距係20μm，電子束之加速電壓係15kV，照射電流係50nA，束直徑係20μm，且每測量間距之測量時間係50ms。又，RSm係使用表面粗度測量機(小坂研究所製 SE3500)測量。另外，鋅化合物之溶膠中之粒徑係使用日機裝之Nanotracs Wave，藉由動態光散射法測量。

[0074][表1]

表1 鋼板成分(單位：質量%)

C	Si	Mn	P	S	Ti	B	Al
0.2	0.1	1.2	0.02	0.01	0.02	0.003	0.04

[0075]熱潤滑性係使用圖1所示之包登試驗裝置評價。將150×200mm之鋼板加熱至900℃後，在700℃下由上方抵壓鋼球，且分別測量抵壓負載及拉伸負載，以由拉伸負載/抵壓負載算出之值作為動摩擦係數。

[0076]塗裝後耐蝕性係藉由汽車技術會制定之JASO

M609規定之方法進行。

首先，將製成之鍍鋁鋼板放入加熱爐內，且在 900°C 下在爐內加熱6分鐘，並在取出後，立即藉不鏽鋼製之模具夾住而急冷。此時之冷卻速度係大約 $150^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 。接著，將冷卻後之鍍鋁鋼板剪斷成 $70\times 150\text{mm}$ ，且藉由Nihon Parkering公司(株)製化學轉化處理液(PB-SX35T)轉化處理後，藉 $20\mu\text{m}$ 目標來塗裝Nippon Paint公司(株)製電著塗料(POWERNICS 110)，接著在 170°C 進行燒黏。然後，藉由切割機在塗膜上形成十字切口，測量腐蝕試驗180次循環(60天)後之由十字切口的塗膜膨脹寬度(單側最大值)。

[0077]點焊性係如下地評價。

將製成之鍍鋁材放入加熱爐內，且在 900°C 下在爐內加熱6分鐘，並在取出後立即藉不鏽鋼製之模具夾住而急冷。此時之冷卻速度係大約 $150^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 。接著，將冷卻後之鍍鋁鋼板剪斷成 $30\times 50\text{mm}$ ，且測量點焊適當電流範圍(上限電流-下限電流)。測量條件係如下所示。下限電流係焊塊徑 $4\times(\text{板厚})^{0.5}$ 時，具體而言，焊塊徑為 5.1mm 之電流值，而上限電流為分散產生電流。

[0078]電流：直流

電極：鉻銅製，DR(末端 $6\text{mm}\phi$ 為40R)

加壓： 400kgf (1kgf 係大約 9.8N)

通電時間： 240msec

[0079]獲得之評價結果顯示於以下表2中。此外，在以下表2中，「有機酸鋅」意味檸檬酸鋅。

[0080][表2]

表2 評價結果

NO	皮膜中之 之種類	塗布液之 接觸角 /度	塗布液之 表面張力 /mN・m	塗布液 之黏度 /mPa・s	塗布液乾 燥時之最高 到達溫度 /℃	結劑成 分含量 /%	鋅化合物 之溶膠中 之粒徑 /nm	鋅化合物 之附著量 (鋅換算值) /g・m ²	有無任意連續 之1mm ² 區域 中的鋅附著量 超過1.5g/m ² 之部份	RSm /μm	熱潤滑性 (動摩擦係數)	塗裝後耐蝕性 (塗膜膨脹寬度) /mm	點焊性 (適性電流範圍) /kA	備註
1	(無皮膜)	-	-	-	-	-	-	-	-	300	0.9	10	2.2	比較例
2	氧化鋅	26	27	6.1	70	20	60	0.8	無	300	0.6	2	1.9	實施例
3	氮氧化鋅	25	26	8.4	70	25	70	0.8	無	300	0.7	5	1.8	實施例
4	磷酸鋅	30	31	5.5	80	25	60	0.8	無	300	0.6	2	1.9	實施例
5	有機酸鋅	27	28	5.2	80	25	60	0.8	無	400	0.6	3	2.0	實施例
6	乙酸鋅	29	33	8	80	25	55	0.8	無	400	0.7	6	1.8	實施例
7	氟化鋅	35	38	4.2	80	30	60	0.2	無	300	0.7	9	1.9	比較例
8	氧化鋅	34	37	5.2	150	20	50	0.3	無	300	0.7	5	1.9	實施例
9	氧化鋅	27	29	4.2	150	20	70	0.6	無	300	0.7	2	1.9	實施例
10	氧化鋅	26	31	6.4	150	25	60	1.0	無	300	0.6	2	1.9	實施例
11	氧化鋅	35	40	4.1	150	25	60	1.5	無	300	0.6	2	1.6	實施例
12	氧化鋅	27	29	8.5	200	5	60	0.6	無	300	0.6	2	1.5	實施例
13	氧化鋅	27	31	5	200	30	60	0.6	無	300	0.6	2	1.6	實施例
14	氧化鋅	31	34	4.5	200	20	150	0.6	無	300	0.6	2	1.6	實施例
15	氧化鋅	30	35	5.8	200	20	300	0.6	無	300	0.6	2	1.5	實施例
16	氧化鋅	30	34	18.8	80	25	60	1.5	無	300	0.6	2	1.6	實施例
17	氧化鋅	27	28	6.6	80	20	60	2.0	無	300	0.6	2	0.6	比較例
18	氧化鋅	17	18	4.5	80	20	70	0.8	有	300	0.6	2	0.7	比較例
19	氧化鋅	32	33	7.4	80	20	60	0.8	無	100	0.6	2	2.0	實施例
20	氧化鋅	31	34	6.4	80	25	50	0.8	無	450	0.6	2	1.9	實施例
21	氧化鋅	26	28	14.3	80	25	60	0.8	無	600	0.6	2	1.6	實施例
22	氧化鋅	53	63	8.9	80	20	60	0.8	有	300	0.6	2	0.5	比較例
23	氧化鋅	31	32	21.5	80	25	70	0.8	有	300	0.6	2	0.6	比較例
24	氧化鋅	22	31	1.5	80	20	70	0.8	有	300	0.6	2	0.7	比較例

[0081]在鍍鋁表面上具有包含鋅化合物之皮膜層的No.2至6，與沒有皮膜之No.1比較，具優異之潤滑性、塗裝後耐蝕性，且點焊性毫不遜色，具有良好之性能。可了解的是鋅化合物係氧化鋅之No.2比其他者性能特別好。

[0082]再者，即使具有包含氧化鋅之皮膜層，其附著量(鋅換算值)在本發明之範圍外之No.7與No.17具有耐蝕性差或點焊性差之結果。氧化鋅之附著量(鋅換算值)特別在 $0.6\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下時(No.2、No.9、No.10)，性能特別良好。此外，即使氧化鋅之附著量在本發明之範圍內，存在任意連續之 1mm^2 區域中的鋅附著量超過 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下時(No.18)具有點焊性差之結果。另外，可了解的是在RSm為 $500\mu\text{m}$ 以下方面，在依鋅換算之附著量相同時，點焊性良好，故是理想的。

[0083]以上，雖然一面參照添附圖式一面詳細地說明了本發明之較佳實施形態，但是本發明不限於該例。可了解的是，如果是所屬技術領域中具有通常知識者，在申請專利範圍記載之技術思想的範疇內，可想到各種變更例或修正例，且該等變更例或修正例當然屬於本發明之技術範圍。

產業上之可利用性

[0084]如上所述，藉由使鋅化合物，特別是氧化鋅以一定範圍內之附著量均一地附著於鍍鋁鋼板表面，可在確保熱潤滑性、塗裝後耐蝕性之情形下，大幅提高點焊性。因此，本發明可提高適用於最終用途之汽車或產業機械之

鍍鋁鋼板的可能性，且產業上之利用價值極高。

【符號說明】

(無)



發明摘要

※ 申請案號 : 103143291

※ 申請日 : 103. 12. 11

※ IPC 分類 :

C23C28/00 (2006.01)

C23C2/12 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

熱壓用鍍鋁鋼板及熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法

【中文】

本發明提供一種具優異熱潤滑性、塗裝後耐蝕性、點焊性之熱壓用鍍鋁鋼板。

本發明之熱壓用鍍鋁鋼板具有鋼板，形成在前述鋼板之一面或兩面上的鍍鋁層，及形成在前述鍍鋁層上之表面皮膜層，且前述表面皮膜層包含鋅化合物，而該鋅化合物係，在前述鍍鋁鋼板上，依金屬鋅換算每面附著 $0.3\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下，且，在任意連續之 1mm^2 區域中的鋅附著量係 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

【英文】

圖式

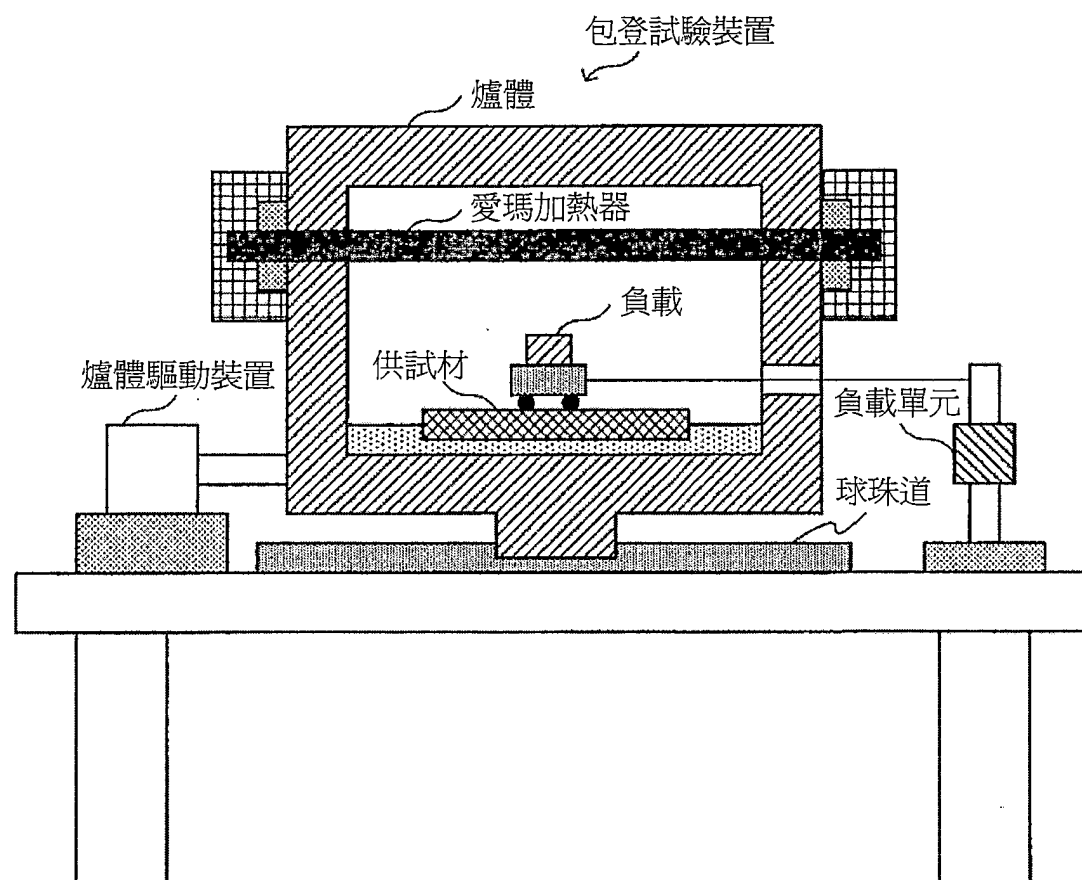


圖1

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

申請專利範圍

1. 一種熱壓用鍍鋁鋼板，具有鋼板，形成在前述鋼板之一面或兩面上的鍍鋁層，及形成在前述鍍鋁層上之表面皮膜層，

前述表面皮膜層包含鋅化合物，而該鋅化合物係在前述鍍鋁鋼板上，以金屬鋅換算每面附著 $0.3\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下，且，在任意連續之 1mm^2 區域中的鋅附著量係以 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下均一附著。

2. 如請求項1之鍍鋁鋼板，其中前述表面皮膜層中之前述鋅化合物係氧化鋅。
3. 如請求項1或2之鍍鋁鋼板，其中前述熱壓用鍍鋁鋼板之表面皮膜形成後之表面粗度曲線中輪廓曲線要素之平均長度 RSm 係 $500\mu\text{m}$ 以下。
4. 一種熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法，係在具有鋼板，及形成在前述鋼板之一面或兩面上之鍍鋁層的鍍鋁鋼板之該鍍鋁層上，塗布包含鋅化合物且與前述鍍鋁鋼板具有 20° 以上且 50° 以下之接觸角的塗布液，

接著在最高到達溫度 60°C 以上且 200°C 以下之溫度下使塗布有前述塗布液之前述鍍鋁鋼板乾燥，而在前述鍍鋁層上形成包含鋅化合物之表面皮膜層。

5. 如請求項4之熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法，其中 25°C 之前述塗布液的表面張力係 $20\text{mN}/\text{m}$ 以上且 $60\text{mN}/\text{m}$ 以下。

第 103143291 號專利申請案申請專利範圍替換本 修正日期：106 年 11 月 30 日

6. 如請求項4之熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法，其中 25°C 之前述塗布液的黏度係 $2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。
7. 如請求項5之熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法，其中 25°C 之前述塗布液的黏度係 $2\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上且 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下。
8. 如請求項4之熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法，其中前述塗布液係藉由輥塗機塗布在前述鍍鋁層上。
9. 如請求項5之熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法，其中前述鋅化合物係氧化鋅。
10. 如請求項6之熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法，其中前述鋅化合物係氧化鋅。
11. 如請求項7之熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法，其中前述鋅化合物係氧化鋅。
12. 如請求項8之熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法，其中前述鋅化合物係氧化鋅。
13. 如請求項4至12中任一項之熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法，其中在已製成之前述表面皮膜層中，前述鋅化合物係在前述鍍鋁鋼板上，以金屬鋅換算每面附著 $0.3\text{g}/\text{m}^2$ 以上且 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下，且，在任意連續之 1mm^2 區域中的鋅附著量係 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下。
14. 如請求項4至12中任一項之熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法，其中已製成之前述熱壓用鍍鋁鋼板之表面皮膜層形成後之表面粗度曲線中輪廓曲線要素之平均長度 $R\text{Sm}$ 係 $500\mu\text{m}$ 以下。
15. 如請求項13之熱壓用鍍鋁鋼板之製造方法，其中已製

第 103143291 號專利申請案申請專利範圍替換本 修正日期：106 年 11 月 30 日

成之前述熱壓用鍍鋁鋼板之表面皮膜層形成後之表面
粗度曲線中輪廓曲線要素之平均長度 RS_m 係 $500\mu m$ 以
下。