

(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9月24日(24.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/189769 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 18/00 (2006.01) C23C 22/42 (2006.01)
C22C 18/04 (2006.01) C23C 22/44 (2006.01)
C23C 22/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/012407

(22) 国際出願日: 2020年3月19日(19.03.2020)

(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 2019-051864 2019年3月19日(19.03.2019) 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: 莊司 浩雅(SHOJI Hiromasa); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 石塚 清和(ISHIZUKA Kiyokazu); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP).

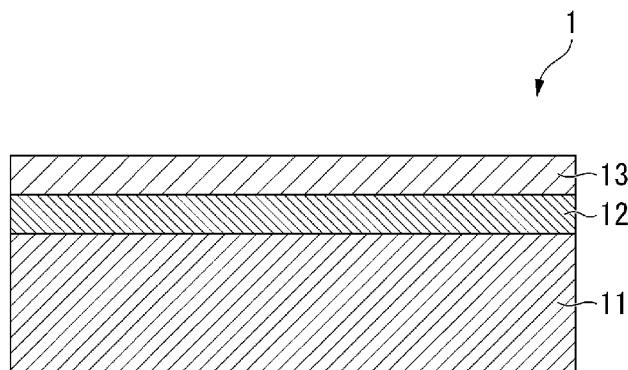
▲徳▼田 公平(TOKUDA Kohei); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 齊藤 完(SAITO Mamoru); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 後藤 靖人(GOTO Yasuto); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). ▲徳▼田 郁美(TOKUDA Ikumi); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (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, 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, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: SURFACE-TREATED METAL MATERIAL

(54) 発明の名称: 表面処理金属材



(57) Abstract: This surface-treated metal material has: a metal sheet; a plating layer which is formed on the metal sheet and which contains aluminum, magnesium, and zinc; and a composite coating film which is formed on the surface of the plating layer and which includes one or two of an organic silicon compound, a zirconium compound, and a titanium compound, and a phosphoric acid compound, a fluorine compound, and a vanadium compound; the maximum value of the mass ratio V/Zn of the V content and the Zn content being 0.010-0.100 when the surface of the composite coating film is analyzed in a spot size having a diameter of 30 μm using X-ray microfluorescence.

(57) 要約: この表面処理金属材は、金属板と、前記金属板上に形成され、アルミニウム、マグネシウム、及び亜鉛を含有するめっき層と、前記めっき層の表面上に形成され、有機珪素化合物、ジルコニウム化合物及びチタン化合物の1種または2種、りん酸化合物、ふっ素化合物およびバナジウム化合物を含む複合被膜と、を有し、前記複合被膜の表面を、マイクロ蛍光X線を用いてスポットサイズ $\phi 30\mu\text{m}$ で分析したときの、V含有量とZn含有量との質量比であるV/Znの最大値が0.010~0.100である。

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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：表面処理金属材

技術分野

[0001] 本発明は表面処理金属材に関する。

本願は、2019年03月19日に、日本に出願された特願2019-051864号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 金属材料表面への密着性に優れ、金属材料表面に耐食性や耐指紋性などを付与する被膜を形成する技術として、金属材料表面に、クロム酸、重クロム酸又はそれらの塩を主成分として含有する処理液によりクロメート処理を施す方法、クロムを含まない金属表面処理剤を用いて処理を行う方法、リン酸塩処理を施す方法、シランカップリング剤単体による処理を施す方法、有機樹脂被膜処理を施す方法、などが一般的に知られており、実用に供されている。

[0003] 主として無機成分を用いる技術としては、例えば特許文献1に、バナジウム化合物と、ジルコニウム、チタニウム、モリブデン、タングステン、マンガン及びセリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属化合物とを含有する金属表面処理剤が挙げられている。

[0004] 一方、主としてシランカップリング剤を使用する技術としては、例えば特許文献2に、一時的な防食効果を得るため、低濃度の有機官能シラン及び架橋剤を含有する水溶液による金属板の処理が開示され、架橋剤が有機官能シランを架橋することによって、緻密なシロキサン・フィルムを形成する方法が開示されている。

[0005] また、特許文献3には、特定の樹脂化合物（A）と、第1～第3アミノ基及び第4アンモニウム塩基からなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオン性官能基を有するカチオン性ウレタン樹脂（B）と、特定の反応性官能基を有する1種以上のシランカップリング剤（C）と、特定の酸化合物（E）

とを含有し、且つカチオン性ウレタン樹脂（B）及びシランカップリング剤（C）の含有量が所定の範囲内である表面処理剤を用いることで、耐食性に優れ、さらに耐指紋性、耐黒変性及び塗装密着性に優れたノンクロム系表面処理鋼板が得られることが開示されている。

[0006] さらに、シランカップリング剤を主成分として使用する技術として、特許文献4には、特定の官能基Aを有するシランカップリング剤Ⅰと、官能基Aと反応し得る異種官能基Bを有するシランカップリング剤Ⅱとを含む処理剤から特定のpHの処理液を調製し、この処理液を金属材料表面に塗布し、加熱乾燥してシランカップリング剤Ⅰおよびシランカップリング剤Ⅱの反応生成物を含む被膜を形成する技術が開示されている。

[0007] また、特許文献5には、成分として（a）特定構造の官能基を2個以上有する化合物と、（b）有機酸、リン酸および錯弗化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とを含有し、（a）の成分中の官能基1個当たりの分子量が100～30000であることを特徴とする、耐食性に優れた金属材料用表面処理剤を用いる技術が開示されている。

[0008] しかしながら、特許文献1～3の技術は耐食性、耐熱性、耐指紋性、導電性、塗装性及び加工時の耐黒カス性の全てを満足するものではなく、実用化するに至って依然として問題を抱えている。また、特許文献4～5の技術は、主成分としてシランカップリング剤を使用する技術であって、複数のシランカップリング剤を混合して使用するものである。しかしながら、シランカップリング剤が有する加水分解性と縮合性、有機官能基の反応性とそれによって得られる効果とが十分に検討されておらず、複数のシランカップリング剤の性質を十分に制御した技術は開示されていない。

[0009] さらに、特許文献6には、金属材表面に、特定の構造のシランカップリング剤2種を特定の質量比で配合して得られる有機ケイ素化合物（W）と、特定のインヒビターとを含有する水系金属表面処理剤を塗布し乾燥させることにより、各成分を含有する複合被膜を形成したクロメートフリー表面処理金属材が開示されている。

[0010] また、特許文献7には、耐食性、耐熱性、耐指紋性、導電性、塗装性及び加工時の耐黒カス性の各要素に優れたクロメートフリー表面処理を施した金属材、及び金属材料に優れた耐食性及び耐アルカリ性を付与するために用いるクロムを含まない金属表面処理剤が開示されている。

[0011] 特許文献6、特許文献7に開示された技術は、耐食性、耐熱性、耐指紋性、導電性、塗装性及び加工時の耐黒カス性に優れたクロメートフリー表面処理を施した表面処理鋼板として実用化されている優れた技術である。

しかしながら、アルミニウム、マグネシウム及び亜鉛を含有するめっき層は複数の相を有している。このようなめっき層を表面上に有する金属材に特許文献6、特許文献7に開示された表面処理を行って被膜を形成する場合、場所によって耐食性に差が生じ、局所的に耐食性の低い領域が形成される可能性があることが分かった。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：日本国特開2002-30460号公報
特許文献2：米国特許第5, 292, 549号明細書
特許文献3：日本国特開2003-105562号公報
特許文献4：日本国特開平8-73775号公報
特許文献5：日本国特開2001-49453号公報
特許文献6：日本国特開2007-051365号公報
特許文献7：日本国特許第5336002号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 上述の通り、複数の相を有するめっき層上に従来の表面処理を行って被膜を形成する場合、場所によって耐食性に差が生じ、局所的に耐食性の低い部分が形成される可能性がある。最も耐食性が低い領域においても十分な耐食性を確保するためには、被膜中に必要以上のインヒビターを含有させること

が考えられる。しかしながら、必要以上のインヒビターの含有は、塗装密着性等の性能の低下の原因となる。

[0014] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされた。本発明は、表面処理を行った全面において耐食性に優れ、かつ、耐熱性、耐指紋性、導電性、塗装性及び加工時の耐黒カス性に優れた表面処理金属材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明者らは、インヒビターの含有量を従来水準から増加させなくても、耐食性が低い領域が生じないようにする手法について検討を行った。その結果、めっき層上に化成処理被膜等の被膜を有する表面処理金属材において、被膜に含まれるインヒビター成分を、耐食性が低い領域に多く存在するように、被膜内で不均一に分布させることで、インヒビターの含有量を従来から増加させなくても、局所的な耐食性の低下を抑制できることを見出した。

[0016] 本発明は、上記の知見に基づいてなされたものであり、その要旨は以下の通りである。

(1) 本発明の一態様に係る表面処理金属材は、金属板と、前記金属板上に形成され、アルミニウム、マグネシウム、及び亜鉛を含有するめっき層と、前記めっき層の表面上に形成され、有機珪素化合物、ジルコニウム化合物及びチタン化合物の1種または2種、りん酸化合物、ふっ素化合物およびバナジウム化合物を含む複合被膜と、を有し、前記複合被膜の表面を、マイクロ蛍光X線を用いてスポットサイズ $\phi 30\mu\text{m}$ で分析したときの、V含有量とZn含有量との質量比である V/Zn の最大値が $0.010\sim 0.100$ である。

(2) 上記(1)に記載の表面処理金属材は、前記複合被膜において、前記マイクロ蛍光X線を用いてスポットサイズ $\phi 30\mu\text{m}$ で分析したときの、前記 V/Zn が $0.010\sim 0.100$ である領域の測定範囲全体に対する面積率が、 $1\%\sim 50\%$ であってもよい。

(3) 上記(1)または(2)に記載の表面処理金属材は、前記複合被膜において、前記マイクロ蛍光X線を用いてスポットサイズ $\phi 30\mu\text{m}$ で分析し

たときの、 V の固形分質量と Si の固形分質量との比である V/Si の最大値が、 $1.0 \sim 100$ であってもよい。

(4) 上記(1)～(3)のいずれかに記載の表面処理金属材は、前記複合被膜において、前記マイクロ蛍光X線を用いてスポットサイズ $\phi 2\text{ mm}$ で分析したときの、 Zr 及び Ti の1種または2種の合計の固形分質量と Si の固形分質量との比である $(Zr+Ti)/Si$ の平均値が $0.06 \sim 0.15$ であり、 P の固形分質量と Si の固形分質量との比である P/Si の平均値が、 $0.15 \sim 0.25$ であり、 V/Si の平均値が、 $0.01 \sim 0.10$ であってもよい。

(5) 上記(1)～(4)のいずれかに記載の表面処理金属材は、前記めっき層の化学組成が、 $Al: 4.0\% \text{超} \sim 25.0\% \text{未満}$ 、 $Mg: 1.0\% \text{超} \sim 12.5\% \text{未満}$ 、 $Sn: 0\% \sim 20\%$ 、 $Bi: 0\% \sim 5.0\% \text{未満}$ 、 $In: 0\% \sim 2.0\% \text{未満}$ 、 $Ca: 0\% \sim 3.0\%$ 、 $Y: 0\% \sim 0.5\%$ 、 $La: 0\% \sim 0.5\% \text{未満}$ 、 $Ce: 0\% \sim 0.5\% \text{未満}$ 、 $Si: 0\% \sim 2.5\% \text{未満}$ 、 $Cr: 0\% \sim 0.25\% \text{未満}$ 、 $Ti: 0\% \sim 0.25\% \text{未満}$ 、 $Ni: 0\% \sim 0.25\% \text{未満}$ 、 $Co: 0\% \sim 0.25\% \text{未満}$ 、 $V: 0\% \sim 0.25\% \text{未満}$ 、 $Nb: 0\% \sim 0.25\% \text{未満}$ 、 $Cu: 0\% \sim 0.25\% \text{未満}$ 、 $Mn: 0\% \sim 0.25\% \text{未満}$ 、 $Fe: 0\% \sim 5.0\%$ 、 $Sr: 0\% \sim 0.5\% \text{未満}$ 、 $Sb: 0\% \sim 0.5\% \text{未満}$ 、 $Pb: 0\% \sim 0.5\% \text{未満}$ 、及び $B: 0\% \sim 0.5\% \text{未満}$ 、を含有し、残部が Zn 及び不純物であってもよい。

発明の効果

[0017] 本発明は、表面処理を行った全面において耐食性に優れ、かつ、耐熱性、耐指紋性、導電性、塗装性及び加工時の耐黒カス性に優れた表面処理金属材を提供することを目的とする。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本実施形態に係る表面処理金属材の断面模式図である。

[図2]想定されるバナジウム化合物の濃化のメカニズムについて説明する図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の一実施形態に係る表面処理金属材（本実施形態に係る表面処理金属材）について説明する。

本実施形態に係る表面処理金属材 1 は、図 1 に示すように、金属板 1 1 と、金属板 1 1 の上に形成され、アルミニウム、マグネシウム、及び亜鉛を含有するめっき層 1 2 と、めっき層 1 2 の表面上に形成され、有機珪素化合物、ジルコニウム化合物及びチタン化合物の 1 種または 2 種、りん酸化合物、ふっ素化合物、及びバナジウム化合物を含む複合被膜 1 3 とを有する。

図 1 では、めっき層 1 2 及び複合被膜 1 3 は、金属板 1 1 の片面のみに形成されているが、両面に形成されていてもよい。

[0020] 以下、金属板 1 1、めっき層 1 2、複合被膜 1 3 についてそれぞれ説明する。

[0021] <金属板 1 1>

本実施形態に係る表面処理金属材 1 は、めっき層 1 2 及び複合被膜 1 3 によって、耐食性に優れ、かつ、耐熱性、耐指紋性、導電性、塗装性及び加工時の耐黒カス性が得られる。そのため、金属板 1 1 については、特に限定されない。適用される製品や要求される強度や板厚等によって決定すればよい。例えば、JIS G 3193：2008 に記載された熱延鋼板や JIS G 3141：2017 に記載された冷延鋼板を用いることができる。

[0022] <めっき層 1 2>

本実施形態に係る表面処理金属材 1 が備えるめっき層 1 2 は、金属板 1 1 の表面上に形成され、アルミニウム、マグネシウム、及び亜鉛を含有する。アルミニウム、マグネシウム、亜鉛を含むめっきは、亜鉛のみからなるめっき、または亜鉛及びアルミニウムからなるめっきに比べて耐食性が高い。本実施形態に係る表面処理金属材 1 においては、優れた耐食性を得るため、めっき層 1 2 は、アルミニウム、マグネシウム、及び亜鉛を含有する。

[0023] めっき層 1 2 は、好ましくは、化学組成が、Al：4.0%超～25.0%未満、Mg：1.0%超～12.5%未満、Sn：0%～20%、Bi：

0%～5.0%未満、In：0%～2.0%未満、Ca：0%～3.0%、Y：0%～0.5%、La：0%～0.5%未満、Ce：0%～0.5%未満、Si：0%～2.5%未満、Cr：0%～0.25%未満、Ti：0%～0.25%未満、Ni：0%～0.25%未満、Co：0%～0.25%未満、V：0%～0.25%未満、Nb：0%～0.25%未満、Cu：0%～0.25%未満、Mn：0%～0.25%未満、Fe：0%～5.0%、Sr：0%～0.5%未満、Sb：0%～0.5%未満、Pb：0%～0.5%未満及び、B：0%～0.5%未満を含み、及び残部がZnと不純物である。

[0024] めっき層12の好ましい化学組成の理由について説明する。

[Al：4.0%超～25.0%未満]

Alは、アルミニウム（Al）、亜鉛（Zn）、マグネシウム（Mg）を含むめっき層において、耐食性を確保するために有効な元素である。上記効果を十分に得る場合、Al含有量を4.0%超とすることが好ましい。

一方、Al含有量が25.0%以上であると、めっき層の切断端面の耐食性が低下する。そのため、Al含有量は25.0%未満であることが好ましい。

[0025] [Mg：1.0%超～12.5%未満]

Mgは、めっき層の耐食性を高める効果を有する元素である。上記効果を十分に得る場合、Mg含有量を1.0%超とすることが好ましい。

一方、Mg含有量が12.5%以上であると、耐食性向上の効果が飽和する上、めっき層の加工性の低下を招く。また、めっき浴のドロス発生量が増大する等、製造上の問題が生じる。そのため、Mg含有量を12.5%未満とすることが好ましい。

[0026] めっき層は、Al、Mgを含み、残部がZn及び不純物からなってもよい。しかしながら、必要に応じてさらに以下の元素を含んでもよい。

[0027] [Sn：0%～20%]

[Bi：0%～5.0%未満]

[In : 0%~2.0%未満]

これらの元素がめっき層中に含有されると、めっき層中に、新たな金属間化合物相として Mg_2Sn 相、 Mg_3Bi_2 相、 Mg_3In 相等が形成される。

これらの元素は、めっき層主体を構成するZn、Alといずれとも金属間化合物相を形成することなく、Mgのみと金属間化合物相を形成する。新たな金属間化合物相が形成されると、めっき層の溶接性が大きく変化する。いずれの金属間化合物相も融点が高いため、溶接後も蒸発することなく金属間化合物相として存在する。本来、溶接熱により酸化してMgOを形成しやすいMgもSn、Bi、Inと金属間化合物相として形成することで酸化せず、溶接後も金属間化合物相のまま、めっき層として残存しやすくなる。そのため、これらの元素が存在すると耐食性、犠牲防食性が向上し、溶接部周囲の耐食性が向上する。上記効果を得る場合、それぞれ含有量を0.05%以上とすることが好ましい。

これらのうちでは、Snが低融点金属でめっき浴の性状を損なうことなく容易に含有させることができるので好ましい。

[0028] [Ca : 0%~3.0%]

Caはめっき層中に含有されると、Mg含有量の増加に伴ってめっき操業時に形成されやすいドロスの形成量が減少し、めっき製造性が向上する。そのため、Caを含有させてもよい。この効果を得る場合、Ca含有量を0.1%以上とすることが好ましい。

一方、Ca含有量が多いとめっき層の平面部の耐食性そのものが劣化する傾向にあり、溶接部周囲の耐食性も劣化することがある。そのため、含有させる場合でもCa含有量は3.0%以下であることが好ましい。

[0029] [Y : 0%~0.5%]

[La : 0%~0.5%未満]

[Ce : 0%~0.5%未満]

Y、La、Ceは、耐食性の向上に寄与する元素である。この効果を得る場合、1種以上をそれぞれ0.05%以上含有することが好ましい。

一方、これらの元素の含有量が過剰になるとめっき浴の粘性が上昇し、めっき浴の建浴そのものが困難となることが多く、めっき性状が良好なめっき鋼材を製造できない。そのため、含有させる場合でも、Y含有量を0.5%以下、La含有量を0.5%未満、Ce含有量を0.5%未満とすることが好ましい。

[0030] [Si : 0%～2.5%未満]

Siは、Mgとともに化合物を形成して、耐食性の向上に寄与する元素である。また、Siは、金属板上にめっき層を形成するにあたり、金属板表面とめっき層との間に形成される合金層が過剰に厚く形成されることを抑制して、金属板とめっき層との密着性を高める効果を有する元素でもある。この効果を得る場合、Si含有量を0.1%以上とすることが好ましい。より好ましくは0.2%以上である。

一方、Si含有量が2.5%以上になると、めっき層中に過剰なSiが析出し、耐食性が低下するだけでなく、めっき層の加工性が低下する。従ってSi含有量2.5%未満とすることが好ましい。より好ましくは1.5%以下である。

[0031] [Cr : 0%～0.25%未満]

[Ti : 0%～0.25%未満]

[Ni : 0%～0.25%未満]

[Co : 0%～0.25%未満]

[V : 0%～0.25%未満]

[Nb : 0%～0.25%未満]

[Cu : 0%～0.25%未満]

[Mn : 0%～0.25%未満]

これらの元素は、耐食性の向上に寄与する元素である。この効果を得る場合、各元素の含有量を0.05%以上とすることが好ましい。

一方、これらの元素の含有量が過剰になるとめっき浴の粘性が上昇し、めっき浴の建浴そのものが困難となることが多く、めっき性状が良好なめっき

金属材を製造できない。そのため、各元素の含有量をそれぞれ0.25%未満とすることが好ましい。

[0032] [Fe : 0%~5.0%]

Feはめっき層を製造する際に、不純物としてめっき層に混入する。5.0%程度まで含有されることがあるが、この範囲であれば本実施形態に係る表面処理金属材の効果への悪影響は小さい。そのため、Fe含有量を5.0%以下とすることが好ましい。

[0033] [Sr : 0%~0.5%未満]

[Sb : 0%~0.5%未満]

[Pb : 0%~0.5%未満]

Sr、Sb、Pbがめっき層中に含有されると、めっき層の外観が変化し、スパンクルが形成されて、金属光沢の向上が確認される。この効果を得る場合、Sr、Sb、Pbのそれぞれの含有量を0.05%以上とすることが好ましい。

一方、これらの元素の含有量が過剰になるとめっき浴の粘性が上昇し、めっき浴の建浴そのものが困難となることが多く、めっき性状が良好なめっき金属材を製造できない。そのため、Sr含有量を0.5%未満、Sb含有量を0.5%未満、Pb含有量を0.5%未満とすることが好ましい。

[0034] [B : 0%~0.5%未満]

Bは、めっき層中に含有させるとZn、Al、Mgと化合し、様々な金属間化合物相をつくる元素である。この金属間化合物はLMEを改善する効果がある。この効果を得る場合、B含有量を0.05%以上とすることが好ましい。

一方、B含有量が過剰になるとめっきの融点が著しく上昇し、めっき操作性が悪化してめっき性状の良いめっき金属材が得られない。そのため、B含有量を0.5%未満とすることが好ましい。

[0035] めっき層12の付着量は限定されないが、耐食性向上のため10g/m²以上であることが好ましい。一方、付着量が200g/m²を超えても耐食性が

飽和する上、経済的に不利になる。そのため、付着量は 200 g/m^2 以下であることが好ましい。

[0036] <複合被膜 13>

本実施形態に係る表面処理金属材 1 がめっき層 12 の表面上に備える複合被膜 13 は、有機珪素化合物、ジルコニウム化合物及びチタン化合物の 1 種または 2 種、りん酸化合物、ふっ素化合物、およびバナジウム化合物を含む。複合被膜が有機珪素化合物、ジルコニウム化合物及びチタン化合物の 1 種または 2 種、りん酸化合物、ふっ素化合物、およびバナジウム化合物を含むことで、表面処理金属材 1 に、耐食性、耐熱性、耐指紋性、導電性、塗装性及び加工時の耐黒カス性を付与することができる。

[0037] しかしながら、上述の通り、本実施形態に係る表面処理金属材 1 は、耐食性を確保するため、めっき層 12 として、アルミニウム、マグネシウム、及び亜鉛を含有するめっき層を用いる。このようなアルミニウム、マグネシウム、及び亜鉛を含有するめっき層は複数の相を有する。

複数の相を有するめっき層に従来の化成処理被膜等の被膜を形成した場合、場所によって耐食性に差が生じ、耐食性の低い領域が形成される可能性がある。耐食性の低い領域があるとその領域から腐食が生じるので、表面処理金属材 1 においては、最も耐食性が低い領域においても十分な耐食性を確保する必要がある。

最も耐食性が低い領域でも十分な耐食性を確保するためには、耐食性の向上に寄与するインヒビターの被膜中の含有量を増加させることが考えられる。しかしながら、必要以上のインヒビターの含有は、塗装密着性等のその他の性能の低下の原因となる。そのため、単純に被膜中のインヒビターの含有量を増加させることは好ましくない。

[0038] 本発明者らは、複合被膜 13 中のインヒビターの含有量を増加させずに複合被膜 13 の耐食性、特に耐食性が低くなる領域での耐食性を向上させる方法について検討した。その結果、複合被膜 13 において、有機珪素化合物、ジルコニウム化合物及び／またはチタン化合物、りん酸化合物、ふっ素化合

物等のマトリクスを構成する成分については均一に分布させた上で、インヒビターとして作用するバナジウム化合物（V化合物）を、耐食性が低い領域には多く、それ以外の領域には平均的に存在するように分布させることで、複合被膜13全体のインヒビターの含有量を増加させずに耐食性を向上させることができることを見出した。

より具体的には、複合被膜13の表面を、マイクロ蛍光X線を用いて分析した際に、V含有量とZn含有量との質量比である V/Zn の最大値が0.010～0.100となるようにバナジウム化合物を分布させればよいことが分かった。

バナジウム化合物は通常、被膜のマトリクス中にほぼ均一に分散するが、後述のようにめっき層12上に塗布する処理液を酸性にするとともに、塗布～焼付までの条件を後述する条件に制御することで、処理液を塗布し、焼付を行う過程で、耐食性が低い領域にインヒビター成分を濃化させることができる。このメカニズムは明らかではないが、処理液が酸性である場合、処理液を塗布した際、めっき層12において耐食性が低い領域が選択的に腐食され、亜鉛が溶出する。亜鉛の溶出とともに周囲のpHが上昇する。pHが上昇しアルカリ性になった部分にVイオンが沈着し、 $V(OH)_4$ 等のバナジウム化合物が析出する。このバナジウム化合物はインヒビターとして作用する。つまり、耐食性が低かった領域にVが濃化し、その部分の耐食性が向上すると想定される。処理液が中性、またはアルカリ性であると、処理液安定性が不良となる。

[0039] 本実施形態に係る金属板では、 V/Zn の最大値が0.010以上であれば耐食性が低かった領域にVが十分に濃化していると言える。一方、 V/Zn の最大値が0.100を超えると、当初耐食性が低かった領域にはVが濃化しているものの、Vの過度な濃化によって濃化部以外の部分のV含有量が低下し、全体としての耐食性が低下するので好ましくない。

[0040] 複合被膜13の表面に対してマイクロ蛍光X線で分析を行った場合、マイクロ蛍光X線では一定の深さまでの情報が得られるので、めっき層12に含

まれる Zn が検出される。この Zn は概ね均一に分散することが分かっているので、 V/Zn が高い領域には、 V が濃化していると判断できる。

[0041] 従来、インヒビターが溶出することを防止するため、被膜の表面付近、または被膜とめっき層との界面付近に均一に樹脂等を吸着させる技術はあった。しかしながら、本実施形態に係る金属板では、耐食性が低い領域に V を濃化させ、耐食性を向上させている。このような方法で被膜の耐食性を向上可能である事実は、本発明者らが新たに見出した知見である。また、本実施形態に係る表面処理金属材 1 では、複合被膜 13 の形成時の、常温よりも高い温度で V が濃化する時間を確保することで、十分な V 濃化領域を形成することができる。このように被膜形成時に V を濃化させることは従来提案されておらず、新たな技術思想に基づく手法である。

[0042] 複合被膜 13 において、 V/Zn が $0.010 \sim 0.100$ である領域（ V 濃化領域）の測定範囲全体に対する面積率が、 $1\% \sim 50\%$ であることが好ましい。この場合、 V 濃化領域以外の耐食性の低下を抑えつつ、当初耐食性が低かった領域には V が濃化して耐食性を向上させることができるので好ましい。

[0043] また、複合被膜 13 において、 V の固形分質量と Si の固形分質量との比である V/Si の最大値が、 $1.0 \sim 100$ であることが好ましい。 V/Si の最大値が、 $1.0 \sim 100$ であると、 V の濃化（析出）と被膜の健全性とのバランスが良好となる。

また、複合被膜 13 のマトリクスに含まれる有機珪素化合物由来の Si の固形分質量と、バナジウム化合物由来の V の固形分質量との比である V/Si の最大値は、めっき層 12 中の Si 有無に依らず、 V の濃化を知ることができる。本実施形態に係る表面処理金属材 1 が備える複合被膜 13 において、 V/Si の最大値が $1.0 \sim 100$ であることは、 V 濃化領域が存在していることを示す指標にもなる。 V 濃化は、めっき層 12 において耐食性が低い領域が選択的に腐食され、亜鉛が溶出するとともに周囲の pH が上昇して、アルカリ性になった部分に V イオンが $V(OH)_4$ 等のバナジウム化合物と

して析出することで起こり、これによりバリヤ性が付与されて、その部分の耐食性が向上すると想定している。 V/Si の最大値が、 $1.0 \sim 100$ であれば、耐食性が低い領域にバナジウム化合物が析出していると考えられる。

[0044] また、複合被膜13において、ジルコニウム化合物由来の Zr の固形分質量及び/またはチタン化合物由来の Ti の固形分質量と、有機珪素化合物由来の Si の固形分質量と、の比である $(Zr+Ti)/Si$ の平均値が $0.06 \sim 0.15$ であると、複合被膜13の均質性が保持されるので好ましい。 $(Zr+Ti)/Si$ の平均値が 0.06 未満であるバリヤ性不足と考えられる原因で耐食性が低下することが懸念される。また、 $(Zr+Ti)/Si$ の平均値が 0.15 超では耐食性が飽和する。 $(Zr+Ti)/Si$ の平均値は $0.08 \sim 0.12$ であることが好ましい。

また、りん酸化合物由来の P の固形分質量と有機珪素化合物由来の Si の固形分質量との比である P/Si の平均値が、 $0.15 \sim 0.25$ であると、複合被膜13の均質性が保持されるので好ましい。 P/Si の平均値が 0.15 未満では P 不足によると考えられる原因で耐食性が低下する傾向となるおそれがある。また、 P/Si の平均値が 0.25 超では被膜が水溶化する懸念があるため好ましくない。 P/Si の平均値は、 $0.19 \sim 0.22$ であることが好ましい。

また、 V/Si の平均値が $0.01 \sim 0.10$ であると、複合被膜13の均質性を保持したまま、適度に V 化合物が耐食性の低い領域に析出している状態となるので好ましい。 V/Si の平均値が 0.01 未満では腐食抑制剤である V の不足に起因して耐食性が低下するおそれがある。また、 V/Si の平均値が 0.10 超では被膜が水溶化する懸念があるので好ましくない。 V/Si の平均値は、 $0.04 \sim 0.07$ であることが好ましい。

[0045] V/Zn の最大値、 V 濃化領域の面積率、 V/Si の最大値、 $(Zr+Ti)/Si$ の平均値、 P/Si の平均値、 V/Si の平均値は、マイクロ蛍光X線を用いて測定できる。

具体的には、 V/Zn の最大値、 V 濃化領域の面積率、 V/Si の最大値は、マイクロ蛍光X線（アメテック製、エネルギー分散型微小部蛍光X線分析装置 *Orbis*、管電圧：5 kV、管電流：1 mA）を用いて、X線源をRhとして、スポットサイズ $\phi 30 \mu m$ で、複合被膜の表面に対し、横方向約2.3 mm×縦方向約1.5 mmの領域を、画素数 256×200 で複合被膜13、めっき層12、金属板11を構成する検出可能な元素におけるV、Zn、Siの質量パーセントを測定し、その結果から算出する。

また、 Zr/Si の平均値、 P/Si の平均値、 V/Si の平均値はマイクロ蛍光X線（アメテック製、エネルギー分散型微小部蛍光X線分析装置 *Orbis*、管電圧：5 kV、管電流：1 mA）を用いて、X線源をRhとして、スポットサイズ $\phi 2 mm$ で、複合被膜の表面に対し、照射領域（2 mm ϕ ）の、複合被膜13、めっき層12、金属板11を構成する検出可能な元素におけるZr、P、V、Siの質量パーセントを測定し、その結果から算出する。

[0046] 本実施形態において、複合被膜13が含む有機珪素化合物は限定されないが、例えば分子中にアミノ基を1つ含有するシランカップリング剤（A）と、分子中にグリシジル基を1つ含有するシランカップリング剤（B）を固形分質量比〔（A）／（B）〕で0.5～1.7の割合で配合して得られるものである。

シランカップリング剤（A）とシランカップリング剤（B）の配合比率としては、固形分質量比〔（A）／（B）〕で0.5～1.7であることが好ましい。固形分質量比〔（A）／（B）〕が0.5未満であると、耐指紋性および浴安定性、耐黒カス性が著しく低下する場合がある。逆に1.7を超えると、耐水性が著しく低下する場合があるので好ましくない。〔（A）／（B）〕は0.7～1.7がより好ましく、0.9～1.1であることがさらに好ましい。

[0047] アミノ基を1つ含有するシランカップリング剤（A）としては、特に限定するものではないが、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノ

プロピルトリメトキシシランなどを例示することができ、分子中にグリシジル基を1つ含有するシランカップリング剤（B）としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどを例示することができる。

[0048] 本実施形態において、複合被膜13が含むバナジウム化合物（V）は、特に限定されないが、五酸化バナジウム V_2O_5 、メタバナジン酸 HVO_3 、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、オキシ三塩化バナジウム $VOCl_3$ 、三酸化バナジウム V_2O_3 、二酸化バナジウム VO_2 、オキシ硫酸バナジウム VO_2SO_4 、バナジウムオキシアセチルアセトネート $VO(OC(=CH_2)CH_2COCH_3)_2$ 、バナジウムアセチルアセトネート $V(OC(=CH_2)CH_2COCH_3)_3$ 、三塩化バナジウム VCl_3 、リンバナドモリブデン酸などを例示することができる。また、水酸基、カルボニル基、カルボキシル基、1～3級アミノ基、アミド基、リン酸基及びホスホン酸基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機化合物により、5価のバナジウム化合物を4価～2価に還元したものも使用可能である。

[0049] 本実施形態において、複合被膜13が含むりん酸化合物としては、特に限定されないが、りん酸、りん酸アンモニウム塩、りん酸カリウム塩、りん酸ナトリウム塩などを例示することができる。この中でも、りん酸であることがより好ましい。りん酸を用いる場合、より優れた耐食性を得ることができる。

[0050] 本実施形態において、複合被膜13が含むふっ素化合物としては、特に限定されないが、弗化水素酸、ホウ弗化水素酸、ケイ弗化水素酸、及びこれらの水溶性塩等の弗化物、並びに錯弗化物塩などを例示することができる。この中でも、弗化水素酸であることがより好ましい。弗化水素酸を用いる場合、より優れた耐食性や塗装性を得ることができる。

[0051] 本実施形態において、複合被膜13が含むジルコニウム化合物及び／またはチタン化合物としては、特に限定されないが、ジルコン弗化水素酸、六フッ化ジルコニウム酸アンモニウム、硫酸ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニ

ウム、硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、六フッ化チタン酸アンモニウム、チタン弗化水素酸などを例示することができる。この中でも、ジルコン弗化水素酸またはチタン弗化水素酸であることがより好ましい。ジルコニウム弗化水素酸またはチタン弗化水素酸を用いる場合、より優れた耐食性や塗装性を得ることができる。

また、ジルコニウム弗化水素酸またはチタン弗化水素酸はふっ素化合物としても作用するので好ましい。

[0052] 複合被膜の付着量は、 $0.05 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.2 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ であることが更に好ましく、 $0.3 \sim 0.6 \text{ g/m}^2$ であることが最も好ましい。被膜付着量が 0.05 g/m^2 未満であると、該金属材料の表面を被覆できないため耐食性が著しく低下するため好ましくない。逆に 2.0 g/m^2 より大きいと、加工時の耐黒カス性が低下するため好ましくない。

[0053] 次に、本実施形態に係る表面処理金属材料1の好ましい製造方法について説明する。本実施形態に係る表面処理金属材料1は、製造方法に依らず上記の特徴を有していればその効果が得られる。しかしながら、以下に示す工程を含む製造方法によれば安定して製造できる。

[0054] 本実施形態に係る表面処理金属材料は、鋼板等の金属材料を、Zn、Al、Mgを含むめっき浴に浸漬して金属材料の表面にめっき層を形成するめっき工程と、めっき層を有する金属材料に表面処理金属剤を塗布する塗布工程と、表面処理金属剤が塗布された金属材料を加熱（焼付け）して、有機珪素化合物、ジルコニウム化合物及びチタン化合物の1種または2種、りん酸化合物、ふっ素化合物およびバナジウム化合物を含む複合被膜形成する複合被膜形成工程と、を含む製造方法によって得られる。

[0055] [めっき工程]

めっき工程については特に限定されない。十分なめっき密着性が得られるように通常の方法で行えばよい。

また、めっき工程に供する金属材料の製造方法についても限定されない。

[0056] [塗布工程]

塗布工程では、めっき層を有する金属材に、有機珪素化合物、ジルコニウム化合物及びチタン化合物の1種または2種、りん酸化合物、ふっ素化合物およびバナジウム化合物を含む表面処理金属剤を塗布する。

有機珪素化合物(W)に対する、ジルコニウム化合物及びチタン化合物の1種または2種(X2)、りん酸化合物(Y)、ふっ素化合物(X1)およびバナジウム化合物(Z)の比率(X/W 、 Y/W 、 Z/W など、 X/W は $(X1 + X2)/W$ を意味する)を、それぞれ、目標とする被膜の比率に合わせて調整することが好ましい。

また、V濃化領域を形成するため、塗布する表面処理金属剤(処理液)を酸性にすることが好ましい。処理液を酸性にすることで、めっき層において耐食性が低い領域を選択的に腐食され、亜鉛が溶出する。亜鉛が溶出した部分の周囲のpHが上昇する。pHが上昇しアルカリ性になった部分では、処理液が乾燥するまでの間にVイオンが沈着し、 $V(OH)_4$ 等のバナジウム化合物が析出する。その結果、耐食性が低かった領域にVが濃化し、V濃化領域が形成される。

処理液のpHは、酢酸及び乳酸などの有機酸類、フッ酸などの無機酸類、アンモニウム塩やアミン類などのpH調整剤を用いて調整することができる。

また、より優れた耐食性が求められる場合、めっき後に(めっき完了後)、湿度80%以上の雰囲気中に2～5秒保持することを含む10～60秒の間に表面処理金属剤の塗布を行い、この10～60秒の間にめっき層の温度変化が300～450℃となるように制御することが好ましい。これらを制御することで、 V/Si の平均値、 P/Si の平均値、 $(Zr + Ti)/Si$ の平均値が、好ましい範囲となる。この場合、さらに耐食性が向上する。

V/Si の平均値、 P/Si の平均値、 $(Zr + Ti)/Si$ の平均値を好ましい範囲とする場合、めっきから塗布までの時間、保持雰囲気湿度、保持時間、及びめっき層の温度変化のうち、少なくとも2つの好ましい条件満

足する必要がある。また、より好ましい範囲とする場合、3つ以上の好ましい条件満足する必要がある。

これらの条件が耐食性向上に影響する理由は明確ではないが、例えばV/Siの平均値について、考えられるメカニズムについて、図2を用いて説明する。

図2の(a)のように、めっき後のめっき層12表面に耐食性が低い領域rが存在する場合について検討する。

めっき後のめっき層12表面は活性な状態となっている。そのため図2の(b)に示すように、めっき層12表面には酸化皮膜21が形成される。酸化皮膜21を適切な厚みで生成させるためには、めっき後に、めっき層12を湿度80%以上の雰囲気において2～5秒保持することを含む10～60秒の間にめっき層12表面に処理液の塗布を行い、さらに、その10～60秒の間にめっき層12の温度変化を300～450℃とする。めっき層12表面の耐食性の低い領域rには酸化皮膜21が生成されていても、塗布液を塗布することで、その耐食性の低い領域において選択的にV化合物とめっき層12表面との反応が進行する。その結果、図2の(b)に示すように、この耐食性の低い領域rにV化合物31が濃化する。一方、めっき層12表面のそのほかの領域Rにおいては酸化皮膜21が適切な厚みで生成していることにより、処理液を塗布してもV化合物とめっき層12表面との反応が領域rより相対的に小さい。このため「そのほかの領域R」にはV化合物31が濃化することはない。つまり、「耐食性が低い領域r」については、V化合物31が濃化し、耐食性が向上し、一方「そのほかの領域R」では、V化合物31は濃化しないものの、少量のV化合物31が存在するとともに、酸化皮膜21が十分な厚さで形成されていることにより耐食性を保つことが可能となる。

これに対し、めっきから10秒未満の間にめっき層12表面に処理液を塗布すると、処理液を塗布する前にあらかじめ「湿度80%以上の雰囲気中において2～5秒保持」し、「温度変化を300～450℃」としても、図2

(c) に示すようにめっき層 1 2 表面の酸化皮膜 2 1 の厚さが十分とならない。このように、酸化皮膜 2 1 が十分な厚さで形成されない場合、もしくは、酸化皮膜 2 1 が形成されない場合には、めっき層 1 2 表面の耐食性が低い領域 r とその他の領域 R との反応性が大きく変わらないこととなる。このため、めっき層 1 2 表面全体に V 化合物 3 1 が同様に析出してしまい、耐食性が低い領域 r に V 化合物 3 1 を選択的に析出させることができない。このため V 化合物 3 1 の析出による、耐食性が低い領域 r の耐食性向上が不十分となる。

一方、めっきから塗布までの時間が 60 秒を超えると、図 2 (d) に示すように、めっき層 1 2 表面の耐食性の低い領域 r にも酸化皮膜 2 1 が厚く成長しすぎてしまう。このため、めっきから 60 秒を超えた後に処理液を塗布しても、めっき層 1 2 表面の耐食性の低い領域 r であっても、処理液との選択的な反応が起こりにくい。このため耐食性が低い領域 r に V 化合物 3 1 を選択的に析出させることができず、V 化合物 3 1 の析出による、耐食性が低い領域 r の耐食性向上が不十分となる。

また、めっき後 10 ～ 60 秒の間におけるめっき層 1 2 の温度変化が 30 °C 未満である場合には、めっき層 1 2 表面における耐食性が低い領域 r と処理液との選択的な反応が起こりにくい。このため、耐食性が低い領域 r に V 化合物 3 1 が十分に濃化されない。これは、めっき層 1 2 の温度変化が不十分となることにより、めっき層 1 2 表面における耐食性の低い領域 r とそれ以外の領域 R との間における処理液に対する反応性の差異が小さくなるためと推定される。

一方、温度変化が 450 °C 超である場合、酸化皮膜 2 1 が十分成長し、塗布液との反応性が確保できないおそれがある。

また、処理液を塗布する前にめっき層 1 2 を湿度 80 % 以上の雰囲気 2 秒以上保持しなかった場合にも、めっき層 1 2 表面における耐食性が低い領域 r と処理液との選択的な反応が起こりにくい。これは、雰囲気中における酸化皮膜 2 1 の成長時間が不十分なことにより、酸化皮膜 2 1 の厚みが不十

分となり、めっき層 1 2 表面における耐食性の低い領域 r と処理液との反応性と、それ以外の領域 R と処理液との反応性の差異が小さくなるためと推定される。また、保持時間が 5 秒超の場合、めっき層 1 2 表面における耐食性の低い領域 r であっても、酸化皮膜 2 1 が厚く成長しすぎてしまい、めっき層 1 2 表面における耐食性の低い領域 r と処理液との反応性と、それ以外の領域 R と処理液との反応性の差が小さくなると推定される。

[0057] 塗布工程において、表面処理金属剤の塗布方法については限定されない。

例えばロールコータ、バーコータ、スプレーなどを用いて塗布することができる。

[0058] [複合被膜形成工程]

複合被膜形成工程では、表面処理金属剤を塗布した金属材を、50℃より高く250℃未満の到達温度（最高到達板温）に加熱して乾燥させ、焼き付ける。乾燥温度については、到達温度が50℃以下であると、該水系金属表面処理剤の溶媒が完全に揮発しないため好ましくない。逆に250℃以上となると、該水系金属表面処理剤にて形成された被膜の有機鎖の一部が分解するため好ましくない。到達温度は60℃～150℃であることがより好ましく、80℃～150℃であることが更に好ましい。

また、複合被膜形成工程は、表面処理金属剤を塗布した後、0.5秒以上経過後に加熱を開始することが好ましい。塗布後、加熱までの時間（塗膜保持時間）を0.5秒以上とすることで、Vイオンが沈着し、 $V(OH)_4$ 等のバナジウム化合物が析出するまでの時間を十分に確保することができる。加熱までの時間が0.5秒未満であると、Vの濃化が不十分となる。

ロールコータにて表面処理金属剤をめっき層 1 2 上へ塗布する場合、金属板 1 1 がロールコータに突入するときの金属板 1 1 の温度（以下、「金属板突入温度」という場合もある。）は、5℃以上80℃以下とすることが好ましい。金属板突入温度が上記上限値である80℃を超えると表面処理金属剤の組成によっては、水系表面処理薬剤中の水分の蒸発が急激すぎる結果、泡状の小さな膨れや穴が生じる現象、いわゆるワキ現象が生じてしまう。金属

板突入温度は、より好ましくは 10°C 以上 60°C 以下、さらに好ましくは 15°C 以上 40°C 以下である。

表面処理金属剤のめっき層12上への塗布時における表面処理金属剤の温度は、特に限定されないが、例えば、 5°C 以上 60°C 以下、好ましくは 10°C 以上 50°C 以下、さらに好ましくは 15°C 以上 40°C 以下とすることができる。塗布時における水系表面処理薬剤の温度を上記範囲内とすることにより、優れた生産性でロールコータを用いた塗布ができ、かつ、複合被膜13を形成することができる。

また、表面処理金属剤をめっき層12上へ塗布する場合、Co処理を行うことが好ましい。コバルト化合物は処理液中でイオンとして存在し、金属と接触した際に、金属表面に置換析出する。Co処理を行うことで、コバルト化合物による金属表面の改質で、優れた耐黒変性を発現することが可能である。

実施例

[0059] <実施例1>

金属板をめっき浴に浸漬して、表1に記載のめっき層を有する金属板M1～M7を得た。表1の記載において、例えば「Zn—0.5%Mg—0.2%Al」とは、質量%で、Mgを0.5%、Alを0.2%含み、残部がZn及び不純物であることを意味している。

めっき層の付着量は、 90 g/m^2 とした。

金属板としては、JIS G 3141:2017に記載された冷延鋼板を用いた。

[0060] 塗布は、めっき後脱脂することなく、表2-1～表2-10に記載の金属板突入板温になるように適宜加熱したM1～M7のめっき層を有する金属材に、表2-1～表2-10に示すように、有機珪素化合物、ジルコニウム化合物及びチタン化合物の1種または2種、りん酸化合物、ふっ素化合物およびバナジウム化合物を含み、温度の調整された表面処理金属剤を塗布液として、ロールコータを用いて、塗布した。表面処理金属剤をめっき層上へ塗布

する場合、一部の例についてはC o 処理を行った。

その後、スプレーを用いて10秒間水洗を行った。

各例における表面処理金属剤の25℃での粘度は、1～2 m P a · s の範囲内であった。

また、表中、有機珪素化合物の「シランカップリング剤」において、A 1、A 2、B 1、B 2は以下を示す。

A 1 : 3-アミノプロピルトリメトキシシラン

A 2 : 3-アミノプロピルトリエトキシシラン

B 1 : 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

B 2 : 3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン

また、V化合物において、Z 1、Z 2は以下を示す。

Z 1 : オキシ硫酸バナジウム VO SO_4 、

Z 2 : バナジウムオキシアセチルアセトネート $\text{VO}(\text{OC}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{COCH}_3)_2$ 。

[0061] 表面処理金属剤を塗布し、表2-1～表2-10に記載の塗膜保持時間経過した後、表面処理金属剤を塗布した金属材を、表2-1～表2-10の最高到達板温に加熱して乾燥させ、焼き付けた。塗膜保持時間は、ロールコートから加熱炉までの鋼板の搬送速度を制御することにより調整した。

[0062] 得られた複合被膜について、 V/Zn の最大値、 V/Zn が0.010～0.100である領域の測定範囲全体に対する面積率、 V/Si の最大値、 $(Zr+Ti)/Si$ の平均値、 P/Si の平均値、 V/Si の平均値を、マイクロ蛍光X線を用いて測定した。

具体的には、 V/Zn の最大値、V濃化領域の面積率、 V/Si の最大値は、マイクロ蛍光X線（アメテック製、エネルギー分散型微小部蛍光X線分析装置 *Orbis*、管電圧：5 k V、管電流：1 m A）を用いて、X線源をRhとして、スポットサイズ $\phi 30 \mu\text{m}$ で、複合被膜の表面に対し、横方向約2.3 mm×縦方向約1.5 mmの領域を、画素数 256×200 で複合被膜、めっき層、金属板を構成する検出可能な元素におけるV、Zn、Si

の質量パーセントを測定し、その結果から算出した。

また、 $(Zr + Ti) / Si$ の平均値、 P / Si の平均値、 V / Si の平均値はマイクロ蛍光X線（アメテック製、エネルギー分散型微小部蛍光X線分析装置 Orbis、管電圧：5 kV、管電流：1 mA）を用いて、X線源をRhとして、スポットサイズ $\phi 2\text{ mm}$ で、複合被膜の表面に対し、照射領域（ $2\text{ mm}\phi$ ）の、複合被膜、めっき層、金属板を構成する検出可能な元素におけるZr、P、V、Siの質量パーセントを測定し、その結果から算出した。

[0063] また、得られた表面処理金属材について耐食性を評価した。

「耐食性」

平板試験片を作製した。

まず、各試験片に対し、JIS Z 2371：2015に準拠する塩水噴霧試験を行い、72時間後の表面の白錆の発生状況（試験片の面積における白錆が発生した面積の割合）を評価した。

白錆発生率は、めっき層腐食評価面を2値化し、未腐食部分と白錆部分が分離できる閾値を決め、画像処理ソフトを使用して白色部の面積率を測定した。

耐食性の評価基準を以下に示す。評価が3または4であれば、耐食性に優れると判断した。

4：5%以下

3：5%超15%以下

2：15%超30%以下

1：30%超

[0064]

[表1]

金属板No.	めっき層組成(質量%)
M-1	Zn-0.5%Mg-0.2%Al
M-2	Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si
M-3	Zn-16%Al-6%Mg-0.2%Si
M-4	Zn-19%Al-6%Mg-1.5%Sn-0.5%Ca-0.2%Si
M-5	Zn-24%Al-12%Mg-0.5%Ca-1.2%Si
M-6	Zn-0.2%Al
M-7	Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si-0.05%Ni

[0065]

[表2-1]

	母材	有機珪素化合物 (W)				ふっ素化合物(X1)、 ジルコニウム化合物または チタン化合物(X2)		りん酸化合物 (Y)		V化合物 (Z)	
		シラカブリ剤		比率	分子量	種類	比率	種類	比率	種類	比率
		A	B	A/B							
発明例1	M-2	A1	B1	0.5	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例2	M-2	A1	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例3	M-2	A1	B1	2.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例4	M-2	A2	B1	0.5	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例5	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例111	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻ ZrF ₆ ²⁻	0.05 0.05	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例109	M-7	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例107	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸アモニウム塩	0.20	Z1	0.075
発明例108	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸ナトリウム	0.20	Z1	0.075
発明例6	M-2	A2	B1	2.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例7	M-2	A1	B2	0.5	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例8	M-2	A1	B2	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例9	M-2	A1	B2	2.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例10	M-2	A2	B2	0.5	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例11	M-2	A2	B2	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例12	M-2	A2	B2	2.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例13	M-2	A2	B1	1.0	1500	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例14	M-2	A2	B1	1.0	6000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例15	M-2	A2	B1	1.0	9000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例16	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.05	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例17	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.10	Z1	0.075
発明例18	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例19	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.30	Z1	0.075
発明例20	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.15	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例21	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z2	0.075
発明例22	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.025
発明例23	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.050
発明例24	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.100

[0066]

[表2-2]

	母材	有機珪素化合物 (W)				ふっ素化合物(X1)、 ジルコニウム化合物または チタン化合物(X2)		りん酸化合物 (Y)		V化合物 (Z)	
		シラチン化剤		比率	分子量	種類	比率	種類	比率	種類	比率
		A	B	A/B							
発明例25	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.200
発明例26	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例27	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例28	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例29	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例30	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例31	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例32	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例33	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例34	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例35	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例36	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例37	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例38	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例39	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例40	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例41	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例42	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例43	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例44	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例45	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例27	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例46	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例47	M-1	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例48	M-3	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例101	M-3	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例102	M-3	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例49	M-4	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075

[0067]

[表2-3]

	母材	有機珪素化合物 (W)				ふっ素化合物(X1)、 ジルコニウム化合物または チタン化合物(X2)		りん酸化合物 (Y)		V化合物 (Z)	
		シランカップリング剤		比率	分子量	種類	比率	種類	比率	種類	比率
		A	B	A/B							
発明例103	M-4	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例104	M-4	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例50	M-5	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例105	M-5	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例106	M-5	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例25	M-6	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例51	M-2	A1	B1	0.5	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例52	M-2	A1	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例53	M-2	A1	B1	2.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例54	M-2	A2	B1	0.5	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例55	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例110	M-7	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例56	M-2	A2	B1	2.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例57	M-2	A1	B2	0.5	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例58	M-2	A1	B2	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例59	M-2	A1	B2	2.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例60	M-2	A2	B2	0.5	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例61	M-2	A2	B2	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例62	M-2	A2	B2	2.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例63	M-2	A2	B1	1.0	1500	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例64	M-2	A2	B1	1.0	6000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例65	M-2	A2	B1	1.0	9000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例66	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.05	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例67	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.10	Z1	0.075
発明例68	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例69	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.30	Z1	0.075
発明例70	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.15	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例71	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z2	0.075

[0068]

[表2-4]

	母材	有機珪素化合物 (W)				ふっ素化合物(X1)、 ジルコニウム化合物または チタン化合物(X2)		りん酸化合物 (Y)		V化合物 (Z)	
		シラチン化剤		比率	分子量	種類	比率	種類	比率	種類	比率
		A	B	A/B							
発明例72	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.025
発明例73	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.050
発明例74	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.100
発明例75	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.200
発明例76	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例77	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例78	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例79	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例80	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例81	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例82	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例83	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例84	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例85	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例86	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例87	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例88	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例89	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例90	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例91	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例92	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例93	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例94	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例95	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例28	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例96	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例97	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例98	M-3	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075

[0069]

[表2-5]

	母材	有機珪素化合物 (W)				ふっ素化合物(X1)、 ジルコニウム化合物または チタン化合物(X2)		りん酸化合物 (Y)		V化合物 (Z)	
		シラノゲン		比率 A/B	分子量	種類	比率 X/W	種類	比率 Y/W	種類	比率 Z/W
		A	B								
発明例99	M-4	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
発明例100	M-5	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例26	M-6	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例1	M-1	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例2	M-1	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例3	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例4	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例5	M-3	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例6	M-3	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例7	M-4	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例8	M-4	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例9	M-5	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例10	M-5	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例21	M-6	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例22	M-6	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例11	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例12	M-1	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例13	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例14	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例15	M-3	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例16	M-3	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例17	M-4	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例18	M-4	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例19	M-5	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例20	M-5	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例23	M-6	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075
比較例24	M-6	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075

[0070]

[表2-6]

	塗布液酸性/ 中性/ アルカリ性	コーターへの 金属板突入 温度 (°C)	表面処理 金属剤 温度 (°C)	塗膜 保持時間 (秒)	最高到達 板温 (°C)	Co 処理	複合被膜 付着量 (g/m ²)
発明例1	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例2	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例3	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例4	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例5	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例111	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例109	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例107	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例108	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例6	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例7	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例8	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例9	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例10	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例11	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例12	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例13	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例14	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例15	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例16	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例17	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例18	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例19	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例20	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例21	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例22	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例23	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例24	酸性	30	30	2	80	有	0.3

[0071]

[表2-7]

	塗布液酸性/ 中性/ アルカリ性	コーターへの 金属板突入 温度 (°C)	表面処理 金属剤 温度 (°C)	塗膜 保持時間 (秒)	最高到達 板温 (°C)	Co 処理	複合被膜 付着量 (g/m ²)
発明例25	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例26	酸性	30	30	2	80	有	0.5
発明例27	酸性	30	30	2	80	有	0.7
発明例28	酸性	30	30	2	80	有	1.0
発明例29	酸性	30	30	2	80	有	2.0
発明例30	酸性	30	30	2	60	有	0.3
発明例31	酸性	30	30	2	120	有	0.3
発明例32	酸性	30	30	2	150	有	0.3
発明例33	酸性	30	30	2	80	無	0.3
発明例34	酸性	30	5	2	80	有	0.3
発明例35	酸性	30	10	2	80	有	0.3
発明例36	酸性	30	15	2	80	有	0.3
発明例37	酸性	30	40	2	80	有	0.3
発明例38	酸性	30	50	2	80	有	0.3
発明例39	酸性	30	60	2	80	有	0.3
発明例40	酸性	5	30	2	80	有	0.3
発明例41	酸性	10	30	2	80	有	0.3
発明例42	酸性	15	30	2	80	有	0.3
発明例43	酸性	40	30	2	80	有	0.3
発明例44	酸性	60	30	2	80	有	0.3
発明例45	酸性	80	30	2	80	有	0.3
比較例27	酸性	90	30	2	80	有	0.3
発明例46	酸性	30	30	10	80	有	0.3
発明例47	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例48	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例101	酸性	30	30	2	60	有	0.3
発明例102	酸性	30	30	2	120	有	0.3
発明例49	酸性	30	30	2	80	有	0.3

[0072]

[表2-8]

	塗布液酸性/ 中性/ アルカリ性	コーターへの 金属板突入 温度 (°C)	表面処理 金属剤 温度 (°C)	塗膜 保持時間 (秒)	最高到達 板温 (°C)	Co 処理	複合被膜 付着量 (g/m ²)
発明例103	酸性	30	15	2	80	有	0.3
発明例104	酸性	30	40	2	80	有	0.3
発明例50	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例105	酸性	15	30	2	80	有	0.3
発明例106	酸性	40	30	2	80	有	0.3
比較例25	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例51	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例52	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例53	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例54	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例55	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例110	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例56	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例57	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例58	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例59	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例60	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例61	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例62	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例63	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例64	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例65	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例66	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例67	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例68	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例69	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例70	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例71	酸性	30	30	2	80	有	0.3

[0073]

[表2-9]

	塗布液酸性/ 中性/ アルカリ性	コーターへの 金属板突入 温度 (°C)	表面処理 金属剤 温度 (°C)	塗膜 保持時間 (秒)	最高到達 板温 (°C)	Co 処理	複合被膜 付着量 (g/m ²)
発明例72	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例73	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例74	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例75	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例76	酸性	30	30	2	80	有	0.5
発明例77	酸性	30	30	2	80	有	0.7
発明例78	酸性	30	30	2	80	有	1.0
発明例79	酸性	30	30	2	80	有	2.0
発明例80	酸性	30	30	2	60	有	0.3
発明例81	酸性	30	30	2	120	有	0.3
発明例82	酸性	30	30	2	150	有	0.3
発明例83	酸性	30	30	2	80	無	0.3
発明例84	酸性	30	5	2	80	有	0.3
発明例85	酸性	30	10	2	80	有	0.3
発明例86	酸性	30	15	2	80	有	0.3
発明例87	酸性	30	40	2	80	有	0.3
発明例88	酸性	30	50	2	80	有	0.3
発明例89	酸性	30	60	2	80	有	0.3
発明例90	酸性	5	30	2	80	有	0.3
発明例91	酸性	10	30	2	80	有	0.3
発明例92	酸性	15	30	2	80	有	0.3
発明例93	酸性	40	30	2	80	有	0.3
発明例94	酸性	60	30	2	80	有	0.3
発明例95	酸性	80	30	2	80	有	0.3
比較例28	酸性	90	30	2	80	有	0.3
発明例96	酸性	30	30	10	80	有	0.3
発明例97	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例98	酸性	30	30	2	80	有	0.3

[0074]

[表2-10]

	塗布液酸性/ 中性/ アルカリ性	コートへの 金属板突入 温度 (°C)	表面処理 金属剤 温度 (°C)	塗膜 保持時間 (秒)	最高到達 板温 (°C)	Co 処理	複合被膜 付着量 (g/m ²)
発明例99	酸性	30	30	2	80	有	0.3
発明例100	酸性	30	30	2	80	有	0.3
比較例26	酸性	30	30	2	80	有	0.3
比較例1	酸性	2.5	30	2	80	有	0.3
比較例2	酸性	30	30	0.25	80	有	0.3
比較例3	酸性	2.5	30	2	80	有	0.3
比較例4	酸性	30	30	0.25	80	有	0.3
比較例5	酸性	2.5	30	2	80	有	0.3
比較例6	酸性	30	30	0.25	80	有	0.3
比較例7	酸性	2.5	30	2	80	有	0.3
比較例8	酸性	30	30	0.25	80	有	0.3
比較例9	酸性	2.5	30	2	80	有	0.3
比較例10	酸性	30	30	0.25	80	有	0.3
比較例21	酸性	2.5	30	2	80	有	0.3
比較例22	酸性	30	30	0.25	80	有	0.3
比較例11	酸性	2.5	30	2	80	有	0.3
比較例12	酸性	30	30	0.25	80	有	0.3
比較例13	酸性	2.5	30	2	80	有	0.3
比較例14	酸性	30	30	0.25	80	有	0.3
比較例15	酸性	2.5	30	2	80	有	0.3
比較例16	酸性	30	30	0.25	80	有	0.3
比較例17	酸性	2.5	30	2	80	有	0.3
比較例18	酸性	30	30	0.25	80	有	0.3
比較例19	酸性	2.5	30	2	80	有	0.3
比較例20	酸性	30	30	0.25	80	有	0.3
比較例23	酸性	2.5	30	2	80	有	0.3
比較例24	酸性	30	30	0.25	80	有	0.3

[0075]

[表3-1]

	複合被膜						塩水噴霧 試験での耐食性		
	V/Znの 最大値	V濃化領域の 面積率	V/Siの 最大値	(Zr+Ti)/Siの 平均値	P/Siの 平均値	V/Siの 平均値	N1	N2	N3
発明例1	0.014	8	28.7	0.08	0.18	0.07	4	3	3
発明例2	0.093	10	10.0	0.06	0.16	0.10	4	4	4
発明例3	0.082	16	24.7	0.13	0.17	0.02	3	4	4
発明例4	0.065	12	59.6	0.11	0.19	0.08	3	4	4
発明例5	0.048	3	21.5	0.15	0.23	0.04	4	4	4
発明例111	0.053	4	19.5	0.13	0.22	0.04	4	4	4
発明例109	0.040	7	22.0	0.14	0.23	0.05	4	4	4
発明例107	0.050	3	20.7	0.14	0.16	0.02	4	4	3
発明例108	0.051	3	20.8	0.11	0.20	0.06	4	3	4
発明例6	0.044	2	20.1	0.09	0.20	0.01	4	3	3
発明例7	0.040	19	11.6	0.12	0.24	0.03	4	4	3
発明例8	0.046	6	1.8	0.07	0.15	0.05	4	4	4
発明例9	0.089	9	8.7	0.14	0.21	0.09	4	3	4
発明例10	0.020	7	11.4	0.10	0.25	0.06	3	4	4
発明例11	0.051	15	20.2	0.10	0.22	0.09	4	4	4
発明例12	0.094	14	5.6	0.06	0.18	0.07	4	3	4
発明例13	0.084	18	9.4	0.08	0.23	0.02	3	4	3
発明例14	0.050	17	23.8	0.09	0.16	0.04	4	4	4
発明例15	0.049	4	29.2	0.15	0.24	0.01	3	3	4
発明例16	0.064	20	19.7	0.05	0.15	0.03	3	3	3
発明例17	0.023	5	27.1	0.11	0.14	0.08	3	3	4
発明例18	0.030	11	16.3	0.07	0.20	0.06	4	3	4
発明例19	0.040	13	46.2	0.13	0.27	0.10	4	3	3
発明例20	0.052	1	26.5	0.17	0.17	0.05	4	3	4
発明例21	0.014	14	14.6	0.07	0.22	0.05	3	3	4
発明例22	0.076	20	20.8	0.09	0.19	0.01	3	4	3
発明例23	0.085	13	4.2	0.13	0.21	0.03	4	4	3
発明例24	0.015	19	7.5	0.08	0.22	0.05	3	4	3

[0076]

[表3-2]

	複合被膜						塩水噴霧 試験での耐食性		
	V/Znの 最大値	V濃化領域の 面積率	V/Siの 最大値	(Zr+Ti)/Siの 平均値	P/Siの 平均値	V/Siの 平均値	N1	N2	N3
発明例25	0.028	15	8.4	0.11	0.20	0.17	3	3	4
発明例26	0.067	10	23.7	0.15	0.17	0.06	4	4	4
発明例27	0.012	18	19.0	0.06	0.19	0.09	4	4	4
発明例28	0.017	6	17.5	0.10	0.24	0.02	4	4	4
発明例29	0.029	17	5.1	0.14	0.23	0.10	4	4	4
発明例30	0.037	8	7.0	0.12	0.25	0.07	3	4	4
発明例31	0.096	11	20.5	0.08	0.15	0.08	4	4	4
発明例32	0.021	16	18.6	0.11	0.18	0.05	4	4	4
発明例33	0.084	2	17.8	0.14	0.16	0.10	4	4	3
発明例34	0.072	30	1.8	0.12	0.22	0.07	3	3	3
発明例35	0.066	29	2.7	0.06	0.18	0.03	3	3	4
発明例36	0.023	3	2.4	0.09	0.25	0.06	4	4	4
発明例37	0.013	4	3.3	0.13	0.20	0.02	4	3	4
発明例38	0.077	12	14.1	0.15	0.17	0.04	3	4	4
発明例39	0.017	5	14.7	0.07	0.16	0.09	4	4	3
発明例40	0.075	37	1.1	0.10	0.23	0.01	3	3	3
発明例41	0.064	36	2.9	0.06	0.15	0.01	4	3	3
発明例42	0.049	19	22.5	0.10	0.24	0.10	3	3	3
発明例43	0.062	7	24.9	0.09	0.19	0.03	3	4	4
発明例44	0.022	9	1.7	0.12	0.21	0.05	4	3	3
発明例45	0.080	16	68.0	0.08	0.19	0.04	3	4	3
比較例27	0.150	0.4	116.0	0.06	0.16	0.07	3	3	2
発明例46	0.077	6	86.0	0.14	0.18	0.07	3	3	3
発明例47	0.056	1	34.1	0.13	0.23	0.08	3	3	3
発明例48	0.076	8	3.0	0.07	0.24	0.02	4	4	4
発明例101	0.077	5	47.3	0.08	0.22	0.03	4	3	4
発明例102	0.099	11	21.5	0.08	0.19	0.04	3	4	4
発明例49	0.069	12	12.4	0.15	0.21	0.09	4	4	4

[0077]

[表3-3]

	複合被膜						塩水噴霧 試験での耐食性		
	V/Znの 最大値	V濃化領域の 面積率	V/Siの 最大値	(Zr+Ti)/Siの 平均値	P/Siの 平均値	V/Siの 平均値	N1	N2	N3
発明例103	0.090	3	9.9	0.14	0.23	0.06	4	4	3
発明例104	0.047	10	19.8	0.07	0.23	0.10	4	3	4
発明例50	0.016	18	26.2	0.11	0.25	0.06	4	4	4
発明例105	0.087	2	1.0	0.13	0.20	0.08	3	4	4
発明例106	0.018	15	49.9	0.09	0.24	0.09	4	4	3
比較例25	<u>0.002</u>	69	0.7	0.06	0.17	0.04	2	3	2
発明例51	0.053	13	26.7	0.09	0.16	0.09	4	3	4
発明例52	0.070	14	6.3	0.07	0.15	0.06	4	4	4
発明例53	0.053	17	24.1	0.14	0.20	0.10	3	4	4
発明例54	0.059	20	25.8	0.11	0.17	0.07	4	4	3
発明例55	0.090	6	3.6	0.08	0.22	0.01	4	4	4
発明例110	0.039	8	19.0	0.12	0.25	0.07	4	4	4
発明例56	0.025	16	74.3	0.06	0.23	0.02	3	4	3
発明例57	0.097	7	11.5	0.10	0.21	0.08	4	4	3
発明例58	0.040	2	13.5	0.13	0.18	0.05	4	4	4
発明例59	0.092	1	25.0	0.15	0.15	0.03	3	4	4
発明例60	0.055	18	16.7	0.12	0.17	0.04	4	3	4
発明例61	0.091	15	5.2	0.09	0.19	0.06	4	4	4
発明例62	0.046	4	15.9	0.14	0.20	0.02	4	3	4
発明例63	0.031	19	16.2	0.12	0.16	0.10	4	4	4
発明例64	0.027	14	10.1	0.08	0.22	0.04	3	3	4
発明例65	0.090	17	28.4	0.10	0.24	0.09	3	4	4
発明例66	0.051	5	8.5	0.04	0.25	0.03	3	4	3
発明例67	0.061	9	23.4	0.06	0.13	0.08	3	3	3
発明例68	0.051	10	4.0	0.11	0.16	0.07	3	4	4
発明例69	0.063	11	10.4	0.13	0.26	0.05	3	4	3
発明例70	0.013	13	12.2	0.20	0.21	0.01	3	3	4
発明例71	0.055	8	18.5	0.12	0.24	0.07	4	4	3

[0078]

[表3-4]

	複合被膜						塩水噴霧 試験での耐食性		
	V/Znの 最大値	V濃化領域の 面積率	V/Siの 最大値	(Zr+Ti)/Siの 平均値	P/Siの 平均値	V/Siの 平均値	N1	N2	N3
発明例72	0.099	12	22.7	0.15	0.18	0.01	4	3	3
発明例73	0.038	3	15.4	0.10	0.17	0.02	4	4	4
発明例74	0.035	20	9.0	0.06	0.20	0.05	4	4	4
発明例75	0.085	1	12.8	0.09	0.15	0.15	3	3	4
発明例76	0.097	2	9.1	0.07	0.22	0.09	4	4	4
発明例77	0.073	14	97.3	0.14	0.19	0.01	3	4	4
発明例78	0.084	13	5.9	0.11	0.15	0.02	4	4	4
発明例79	0.063	19	3.9	0.08	0.17	0.04	4	3	4
発明例80	0.066	7	28.3	0.13	0.25	0.06	4	3	4
発明例81	0.055	18	5.8	0.12	0.20	0.10	4	4	4
発明例82	0.019	20	22.6	0.06	0.23	0.08	4	4	4
発明例83	0.040	4	3.2	0.14	0.21	0.09	4	4	4
発明例84	0.082	45	1.3	0.11	0.22	0.02	3	3	3
発明例85	0.028	39	2.8	0.13	0.16	0.06	4	3	3
発明例86	0.032	11	7.2	0.15	0.19	0.05	4	4	4
発明例87	0.043	5	7.7	0.09	0.24	0.04	4	3	4
発明例88	0.097	3	2.2	0.08	0.18	0.03	4	3	3
発明例89	0.011	16	5.0	0.10	0.18	0.01	4	3	3
発明例90	0.067	25	1.4	0.07	0.15	0.07	3	3	3
発明例91	0.088	40	2.4	0.08	0.25	0.02	3	4	3
発明例92	0.068	12	14.9	0.06	0.23	0.10	4	4	4
発明例93	0.021	17	21.9	0.09	0.22	0.05	4	4	3
発明例94	0.083	15	69.6	0.14	0.20	0.09	4	4	4
発明例95	0.019	10	61.0	0.07	0.25	0.02	3	4	3
比較例28	<u>0.120</u>	0	110.0	0.14	0.23	0.02	2	3	3
発明例96	0.056	17	79.1	0.10	0.17	0.05	3	3	3
発明例97	0.029	11	58.9	0.13	0.17	0.08	3	3	3
発明例98	0.051	3	55.4	0.10	0.17	0.03	4	4	4

[0079]

[表3-5]

	複合被膜						塩水噴霧 試験での耐食性		
	V/Znの 最大値	V濃化領域の 面積率	V/Siの 最大値	(Zr+Ti)/Siの 平均値	P/Siの 平均値	V/Siの 平均値	N1	N2	N3
発明例99	0.015	6	45.7	0.11	0.20	0.09	4	4	4
発明例100	0.031	13	40.8	0.14	0.21	0.08	4	4	4
比較例26	<u>0.009</u>	61	0.7	0.11	0.16	0.04	2	3	2
比較例1	<u>0.005</u>	73	0.6	0.10	0.17	0.21	1	2	2
比較例2	<u>0.004</u>	67	0.6	0.13	0.22	0.19	2	2	2
比較例3	<u>0.005</u>	68	0.9	0.15	0.20	0.25	2	3	2
比較例4	<u>0.008</u>	59	0.3	0.09	0.25	0.18	3	3	2
比較例5	<u>0.005</u>	72	0.6	0.08	0.24	0.22	2	3	3
比較例6	<u>0.004</u>	64	0.5	0.12	0.19	0.17	3	2	2
比較例7	<u>0.000</u>	70	0.2	0.06	0.21	0.14	2	2	3
比較例8	<u>0.003</u>	63	0.2	0.11	0.18	0.13	3	2	3
比較例9	<u>0.008</u>	76	0.2	0.07	0.23	0.16	2	3	2
比較例10	<u>0.008</u>	65	0.7	0.14	0.16	0.21	2	2	3
比較例21	<u>0.006</u>	66	0.9	0.11	0.18	0.07	1	2	2
比較例22	<u>0.009</u>	71	0.5	0.07	0.25	0.03	2	2	1
比較例11	<u>0.004</u>	75	0.6	0.07	0.15	0.15	2	1	2
比較例12	<u>0.009</u>	62	0.7	0.08	0.25	0.23	2	2	2
比較例13	<u>0.003</u>	60	0.5	0.09	0.22	0.12	3	3	2
比較例14	<u>0.005</u>	77	0.5	0.10	0.18	0.24	3	3	2
比較例15	<u>0.006</u>	56	0.8	0.13	0.24	0.17	3	2	2
比較例16	<u>0.003</u>	55	0.3	0.06	0.15	0.19	2	3	3
比較例17	<u>0.003</u>	79	0.5	0.11	0.23	0.18	3	2	3
比較例18	<u>0.001</u>	74	0.6	0.15	0.17	0.13	3	2	3
比較例19	<u>0.007</u>	78	0.4	0.12	0.16	0.12	3	3	2
比較例20	<u>0.007</u>	57	0.5	0.14	0.21	0.25	3	2	3
比較例23	<u>0.003</u>	80	0.3	0.09	0.20	0.04	2	1	2
比較例24	<u>0.009</u>	58	0.8	0.14	0.17	0.08	2	2	1

[0080] 表1～表3-5から分かるように、発明例では、複合被膜が好ましい状態になっており、任意に採取した3サンプルの耐食性がすべて評点3以上であった。

また、表には示していないが、発明例では、耐熱性、耐指紋性、導電性、塗装性及び加工時の耐黒カス性にも優れていた。

一方、比較例では、V/Znの最大値が本発明範囲内にならず、耐食性が低下していた。

[0081] <実施例 2>

実施例 1 で用いた金属板のうち、金属板 M 2 に対し、表面処理金属剤を塗布した。

ただし、実施例 2 では、さらに、めっき後に、表 4 - 1 ~ 表 4 - 6 に示す湿度かつ保持時間で保持し、めっき完了から塗布までの時間を表 4 - 1 ~ 表 4 - 6 に示すように制御した。また、めっき完了から塗布までの時間における、めっき層の温度変化は表 4 - 1 ~ 表 4 - 6 の通りであった。

上記以外の条件としては、めっき後脱脂することなく、表 4 - 1 ~ 表 4 - 6 に記載の金属板突入板温になるように適宜加熱した M 2 のめっき層を有する金属材に、表 4 - 1 ~ 表 4 - 6 に示すように、有機珪素化合物、ジルコニウム化合物及びチタン化合物の 1 種または 2 種、りん酸化合物、ふっ素化合物およびバナジウム化合物を含み、温度の調整された表面処理金属剤を塗布液として、ロールコータを用いて、塗布した。表面処理金属剤をめっき層上へ塗布する場合、一部の例については C o 処理を行った。

その後、スプレーを用いて 10 秒間水洗を行った。

各例における表面処理金属剤の 25℃での粘度は、1 ~ 2 mPa・s の範囲内であった。

また、表中、有機珪素化合物の「シランカップリング剤」において、A 1、A 2、B 1、B 2 は以下を示す。

A 1 : 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン

A 2 : 3 - アミノプロピルトリエトキシシラン

B 1 : 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

B 2 : 3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン

また、V 化合物において、Z 1、Z 2 は以下を示す。

Z 1 : オキシ硫酸バナジウム VO SO_4 、

Z 2 : バナジウムオキシアセチルアセトネート $\text{VO}(\text{OC}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{COCH}_3)_2$ 。

[0082] 表面処理金属剤を塗布し、表 4 - 1 ~ 表 4 - 6 に記載の塗膜保持時間経過

した後に、表面処理金属剤を塗布した金属材を、表4-1～表4-6の最高到達板温に加熱して乾燥させ、焼き付けた。表面処理金属材は、表4-1～表4-6に記載の雰囲気中に保持した。塗膜保持時間は、ロールコートから加熱炉までの鋼板の搬送速度を制御することにより調整した。

[0083] [表4-1]

	母材	有機珪素化合物(W)				ふっ素化合物(X1)、 ジルコニウム化合物または チタン化合物(X2)		りん酸化合物 (Y)		V化合物(Z)		塗布液 酸性/中性/ 7加性
		シカガリガリ剤		比率	分子量	種類	比率 X/W	種類	比率 Y/W	種類	比率 Z/W	
		A	B									
発明例5-1	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-2	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-3	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-4	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-5	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-6	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-7	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-8	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-9	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-10	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-11	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-12	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-13	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-14	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-15	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-16	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-17	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-18	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-19	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性

[0084]

[表4-2]

母材	有機珪素化合物 (W)				ふっ素化合物 (X1)、 ジルコニウム化合物または チタン化合物 (X2)		りん酸化合物 (Y)		V化合物 (Z)		塗布液 酸性 / 中性 / 7割性	
	溶剤/アグリ剤		比率	分子量	種類	比率 X/W	種類	比率 Y/W	種類	比率 Z/W		
												A
発明例5-20	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-21	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-22	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-23	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-24	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-25	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-26	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例5-27	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-1	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-2	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-3	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-4	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-5	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-6	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-7	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-8	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-9	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-10	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-11	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性

[0085]

[表4-3]

母材	有機珪素化合物 (W)	ふっ素化合物(X1)、 ジルコニウム化合物または チタン化合物(X2)		りん酸化合物 (Y)		V化合物 (Z)		塗布液 酸性/中性/ 7触性				
		溶カブリ剤	比率	分子量	種類	比率 X/W	種類		比率 Y/W	種類	比率 Z/W	
発明例55-12	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-13	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-14	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-15	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-16	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-17	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-18	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-19	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-20	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-21	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-22	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-23	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-24	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-25	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-26	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-27	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-28	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-29	M-2	A2	B1	1.0	3000	TiF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-30	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性
発明例55-31	M-2	A2	B1	1.0	3000	ZrF ₆ ²⁻	0.10	りん酸	0.20	Z1	0.075	酸性

[0086]

[表4-4]

	めっき後～ 塗布までの 時間 (秒)	保持雰囲気 湿度 (%)	保持時間 (秒)	めっき層の 温度変化 (°C)	コーティング 金属板突入 温度 (°C)	表面処理 金属剤 温度 (°C)	塗膜 保持時間 (秒)	最高到達 板温 (°C)	Co 処理	複合被膜 付着量 (g/m ²)
発明例5-1	29	81	4	343	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-2	49	86	4	356	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-3	65	83	3	295	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-4	5	68	2	323	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-5	20	82	3	303	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-6	17	83	2	363	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-7	10	92	7	386	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-8	55	83	4	324	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-9	2	52	5	353	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-10	42	91	5	316	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-11	60	81	5	323	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-12	5	92	3	372	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-13	38	88	10	396	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-14	65	82	4	387	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-15	50	88	2	334	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-16	34	90	5	328	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-17	34	80	4	313	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-18	37	81	3	309	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-19	85	94	5	463	30	30	2	100	無	0.3

[0087]

[表4-5]

	めっき後～ 塗布までの 時間 (秒)	保持雰囲気 湿度 (%)	保持時間 (秒)	めっき層の 温度変化 (°C)	コターへの 金属板突入 温度 (°C)	表面処理 金属剤 温度 (°C)	塗膜 保持時間 (秒)	最高到達 板温 (°C)	Co 処理	複合被膜 付着量 (g/m ²)
発明例5-20	29	92	4	377	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-21	26	89	3	343	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-22	43	80	3	354	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-23	20	86	2	355	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-24	16	82	2	354	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-25	60	80	4	367	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-26	60	82	2	324	30	30	2	100	無	0.3
発明例5-27	60	80	4	320	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-1	11	85	4	343	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-2	15	48	2	357	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-3	53	80	3	300	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-4	23	84	4	358	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-5	72	92	3	326	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-6	17	83	4	287	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-7	52	84	3	363	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-8	11	93	8	304	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-9	32	85	2	335	30	30	2	100	有	0.3
発明例55-10	31	93	4	341	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-11	31	90	3	355	30	30	2	100	無	0.3

[0088]

[表4-6]

	めっき後～ 塗布までの 時間 (秒)	保持雰囲気 湿度 (%)	保持時間 (秒)	めっき層の 温度変化 (°C)	コータへの 金属板突入 温度 (°C)	表面処理 金属剤 温度 (°C)	塗膜 保持時間 (秒)	最高到達 板温 (°C)	Co 処理	複合被膜 付着量 (g/m ²)
発明例55-12	17	80	3	315	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-13	12	84	5	372	30	30	2	100	有	0.3
発明例55-14	10	87	4	300	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-15	54	88	3	331	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-16	19	80	4	379	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-17	43	91	4	360	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-18	48	82	3	306	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-19	48	91	3	300	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-20	7	80	1	315	30	30	2	100	有	0.3
発明例55-21	23	80	2	320	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-22	17	86	2	393	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-23	10	91	4	326	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-24	20	87	7	391	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-25	60	80	3	324	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-26	32	93	3	369	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-27	70	68	2	276	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-28	60	84	4	363	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-29	40	81	3	314	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-30	52	93	3	300	30	30	2	100	無	0.3
発明例55-31	56	72	3	353	30	30	2	100	無	0.3

[0089] 得られた複合被膜について、実施例1と同じ要領で、V/Znの最大値、V/Znが0.010～0.100である領域の測定範囲全体に対する面積率、V/Siの最大値、(Zr+Ti)/Siの平均値、P/Siの平均値、V/Siの平均値を、マイクロ蛍光X線を用いて測定した。

[0090] [耐食性]

また、得られた表面処理金属材について耐食性を評価した。

耐食性評価のため、実施例 1 で行った塩水噴霧試験と、J A S O M-609-91 に準拠した複合サイクル試験 (C C T) とを行った。

<複合サイクル試験>

複合サイクル腐食試験 (C C T) は、製造しためっき鋼板を用いて、塩水噴霧 (2 時間) → 乾燥 (4 時間) → 湿潤 (2 時間) を 1 サイクルとして、9 サイクル及び 15 サイクル経過後の白錆発生率を測定した。白錆発生率は、めっき層腐食評価面を 2 値化し、未腐食部分と白錆部分が分離できる閾値を決め、画像処理ソフトを使用して白色部の面積率を測定した。評価基準は以下の通りとした。

<評価基準>

- 3 : 白錆発生面積率が全面積の 5 % 未満
- 2 : 白錆発生面積率が全面積の 5 % 以上 20 % 未満
- 1 : 白錆発生面積率が全面積の 20 % 以上

また、表には示さないが、塩水噴霧試験については、いずれの例も 3 以上の評価であった。

[0091] 結果を表 5-1 ~ 表 5-3 に示す。

[0092]

[表5-1]

	複合被膜							複合サイクル試験での 耐食性(9サイクル)			複合サイクル試験での 耐食性(15サイクル)		
	V/Znの 最大値	V濃化領域の 面積率	V/Siの 最大値	(Zr+Ti)/Siの 平均値	P/Siの 平均値	V/Siの 平均値		N1	N2	N3	N1	N2	N3
発明例5-1	0.048	3	21.5	0.11	0.19	0.04		3	3	3	3	3	3
発明例5-2	0.025	31	12.0	0.10	0.22	0.05		3	3	3	3	3	3
発明例5-3	0.016	2	44.7	0.07	0.23	0.09		3	3	3	2	2	3
発明例5-4	0.019	9	32.2	0.13	0.17	0.02		3	3	3	2	2	3
発明例5-5	0.015	2	11.1	0.09	0.19	0.06		3	3	3	3	3	3
発明例5-6	0.013	6	34.2	0.12	0.20	0.04		3	3	3	3	3	3
発明例5-7	0.026	40	24.4	0.11	0.20	0.06		3	3	3	3	3	3
発明例5-8	0.046	37	41.4	0.08	0.21	0.05		3	3	3	3	3	3
発明例5-9	0.019	26	67.2	0.02	0.28	0.12		3	2	3	2	2	3
発明例5-10	0.022	37	54.3	0.09	0.21	0.06		3	3	3	3	3	3
発明例5-11	0.046	31	32.7	0.11	0.20	0.05		3	3	3	3	3	3
発明例5-12	0.020	2	44.0	0.08	0.22	0.06		3	3	3	3	3	3
発明例5-13	0.023	3	32.1	0.10	0.21	0.06		3	3	3	3	3	3
発明例5-14	0.013	7	19.1	0.08	0.21	0.05		3	3	3	3	3	3
発明例5-15	0.061	49	28.8	0.10	0.21	0.05		3	3	3	3	3	3
発明例5-16	0.082	34	53.8	0.11	0.21	0.06		3	3	3	3	3	3
発明例5-17	0.029	11	35.1	0.10	0.19	0.05		3	3	3	3	3	3
発明例5-18	0.016	5	20.7	0.08	0.21	0.06		3	3	3	3	3	3
発明例5-19	0.085	34	78.1	0.14	0.16	0.09		3	3	3	2	2	3

[0093]

[表5-2]

	複合被膜							複合サイクル試験での耐食性(9サイクル)			複合サイクル試験での耐食性(15サイクル)		
	V/Znの 最大値	V濃化領域の 面積率	V/Siの 最大値	(Zr+Ti)/Siの 平均値	P/Siの 平均値	V/Siの 平均値		N1	N2	N3	N1	N2	N3
発明例5-20	0.015	10	11.5	0.09	0.19	0.06		3	3	3	3	3	3
発明例5-21	0.018	4	33.3	0.09	0.19	0.05		3	3	3	3	3	3
発明例5-22	0.026	5	29.6	0.10	0.21	0.07		3	3	3	3	3	3
発明例5-23	0.093	38	60.0	0.11	0.19	0.07		3	3	3	3	3	3
発明例5-24	0.080	16	83.6	0.11	0.21	0.05		3	3	3	3	3	3
発明例5-25	0.017	14	8.4	0.11	0.21	0.04		3	3	3	3	3	3
発明例5-26	0.018	7	31.3	0.10	0.22	0.05		3	3	3	3	3	3
発明例5-27	0.013	14	34.6	0.10	0.20	0.06		3	3	3	3	3	3
発明例55-1	0.025	16	74.3	0.11	0.20	0.07		3	3	3	3	3	3
発明例55-2	0.055	2	18.4	0.12	0.21	0.05		3	3	3	3	3	3
発明例55-3	0.014	7	2.4	0.11	0.20	0.04		3	3	3	3	3	3
発明例55-4	0.072	37	87.6	0.10	0.21	0.05		3	3	3	3	3	3
発明例55-5	0.024	21	56.1	0.10	0.19	0.05		3	3	3	3	3	3
発明例55-6	0.093	48	48.4	0.12	0.19	0.06		3	3	3	3	3	3
発明例55-7	0.092	16	5.9	0.11	0.20	0.05		3	3	3	3	3	3
発明例55-8	0.018	6	37.3	0.09	0.21	0.05		3	3	3	3	3	3
発明例55-9	0.027	8	1.2	0.09	0.19	0.06		3	3	3	3	3	3
発明例55-10	0.036	23	30.0	0.08	0.19	0.05		3	3	3	3	3	3
発明例55-11	0.012	5	9.3	0.09	0.19	0.04		3	3	3	3	3	3

[0094]

[表5-3]

	複合被膜							複合サイクル試験での耐食性(9サイクル)			複合サイクル試験での耐食性(15サイクル)		
	V/Znの 最大値	V濃化領域の 面積率	V/Siの 最大値	(Zr+Ti)/Siの 平均値	P/Siの 平均値	V/Siの 平均値		N1	N2	N3	N1	N2	N3
発明例55-12	0.019	14	43.3	0.11	0.20	0.06		3	3	3	3	3	3
発明例55-13	0.019	10	28.2	0.11	0.21	0.06		3	3	3	3	3	3
発明例55-14	0.015	10	37.6	0.11	0.22	0.06		3	3	3	3	3	3
発明例55-15	0.027	37	45.4	0.09	0.21	0.07		3	3	3	3	3	3
発明例55-16	0.012	9	22.4	0.10	0.20	0.06		3	3	3	3	3	3
発明例55-17	0.076	21	10.4	0.10	0.19	0.06		3	3	3	3	3	3
発明例55-18	0.028	3	38.3	0.09	0.22	0.06		3	3	3	3	3	3
発明例55-19	0.023	8	25.1	0.09	0.20	0.05		3	3	3	3	3	3
発明例55-20	0.025	5	42.5	0.07	0.24	0.01		3	3	3	2	3	2
発明例55-21	0.012	5	45.5	0.09	0.22	0.04		3	3	3	3	3	3
発明例55-22	0.063	46	47.8	0.11	0.21	0.06		3	3	3	3	3	3
発明例55-23	0.027	9	8.6	0.12	0.19	0.04		3	3	3	3	3	3
発明例55-24	0.027	3	48.4	0.09	0.21	0.05		3	3	3	3	3	3
発明例55-25	0.016	14	22.9	0.10	0.22	0.06		3	3	3	3	3	3
発明例55-26	0.020	10	42.9	0.09	0.20	0.05		3	3	3	3	3	3
発明例55-27	0.026	14	32.6	0.17	0.12	0.15		3	2	3	2	2	3
発明例55-28	0.076	35	59.8	0.10	0.19	0.04		3	3	3	3	3	3
発明例55-29	0.011	5	22.5	0.09	0.20	0.05		3	3	3	3	3	3
発明例55-30	0.017	14	42.9	0.09	0.21	0.05		3	3	3	3	3	3
発明例55-31	0.092	23	96.6	0.08	0.20	0.06		3	3	3	3	3	3

[0095] 表4-1～表5-3から分かるように、 $(Zr+Ti)/Si$ の平均値、 P/Si の平均値、 V/Si の平均値が好ましい範囲にある場合には、複合サイクル試験の耐食性も向上していた。

産業上の利用可能性

[0096] 本発明によれば、表面処理を行った全面において耐食性に優れ、かつ、耐

熱性、耐指紋性、導電性、塗装性及び加工時の耐黒カス性に優れた表面処理金属材が得られる。そのため、産業上利用可能性が高い。

符号の説明

[0097]	1 1	金属板
	1 2	めっき層
	1 3	複合被膜
	2 1	酸化皮膜
	3 1	V化合物

請求の範囲

[請求項1]

金属板と、

前記金属板上に形成され、アルミニウム、マグネシウム、及び亜鉛を含有するめっき層と、

前記めっき層の表面上に形成され、有機珪素化合物、ジルコニウム化合物及びチタン化合物の1種または2種、りん酸化合物、ふっ素化合物およびバナジウム化合物を含む複合被膜と、
を有し、

前記複合被膜の表面を、マイクロ蛍光X線を用いてスポットサイズ $\phi 30\mu\text{m}$ で分析したときの、V含有量とZn含有量との質量比である V/Zn の最大値が $0.010\sim 0.100$ である、
表面処理金属材。

[請求項2]

前記複合被膜において、前記マイクロ蛍光X線を用いてスポットサイズ $\phi 30\mu\text{m}$ で分析したときの、前記 V/Zn が $0.010\sim 0.100$ である領域の測定範囲全体に対する面積率が、 $1\%\sim 50\%$ である、
請求項1に記載の表面処理金属材。

[請求項3]

前記複合被膜において、前記マイクロ蛍光X線を用いてスポットサイズ $\phi 30\mu\text{m}$ で分析したときの、Vの固形分質量とSiの固形分質量との比である V/Si の最大値が、 $1.0\sim 100$ である、
請求項1または2に記載の表面処理金属材。

[請求項4]

前記複合被膜において、前記マイクロ蛍光X線を用いてスポットサイズ $\phi 2\text{mm}$ で分析したときの、
Zr及びTiの1種または2種の合計の固形分質量とSiの固形分質量との比である $(Zr+Ti)/Si$ の平均値が $0.06\sim 0.15$ であり、
Pの固形分質量とSiの固形分質量との比である P/Si の平均値が、 $0.15\sim 0.25$ であり、

V/Siの平均値が、0.01～0.10である、
請求項1～3のいずれか一項に記載の表面処理金属材。

[請求項5]

前記めっき層の化学組成が、

Al：4.0%超～25.0%未満、

Mg：1.0%超～12.5%未満、

Sn：0%～20%、

Bi：0%～5.0%未満、

In：0%～2.0%未満、

Ca：0%～3.0%、

Y：0%～0.5%、

La：0%～0.5%未満、

Ce：0%～0.5%未満、

Si：0%～2.5%未満、

Cr：0%～0.25%未満、

Ti：0%～0.25%未満、

Ni：0%～0.25%未満、

Co：0%～0.25%未満、

V：0%～0.25%未満、

Nb：0%～0.25%未満、

Cu：0%～0.25%未満、

Mn：0%～0.25%未満、

Fe：0%～5.0%、

Sr：0%～0.5%未満、

Sb：0%～0.5%未満、

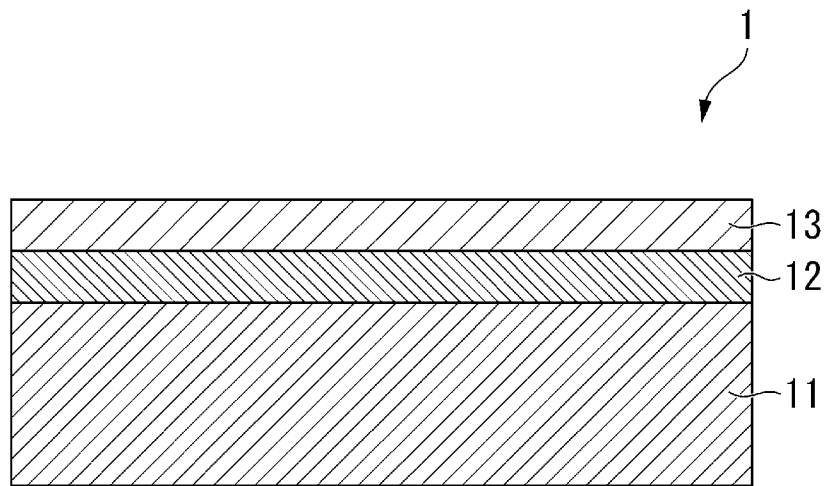
Pb：0%～0.5%未満、及び

B：0%～0.5%未満、

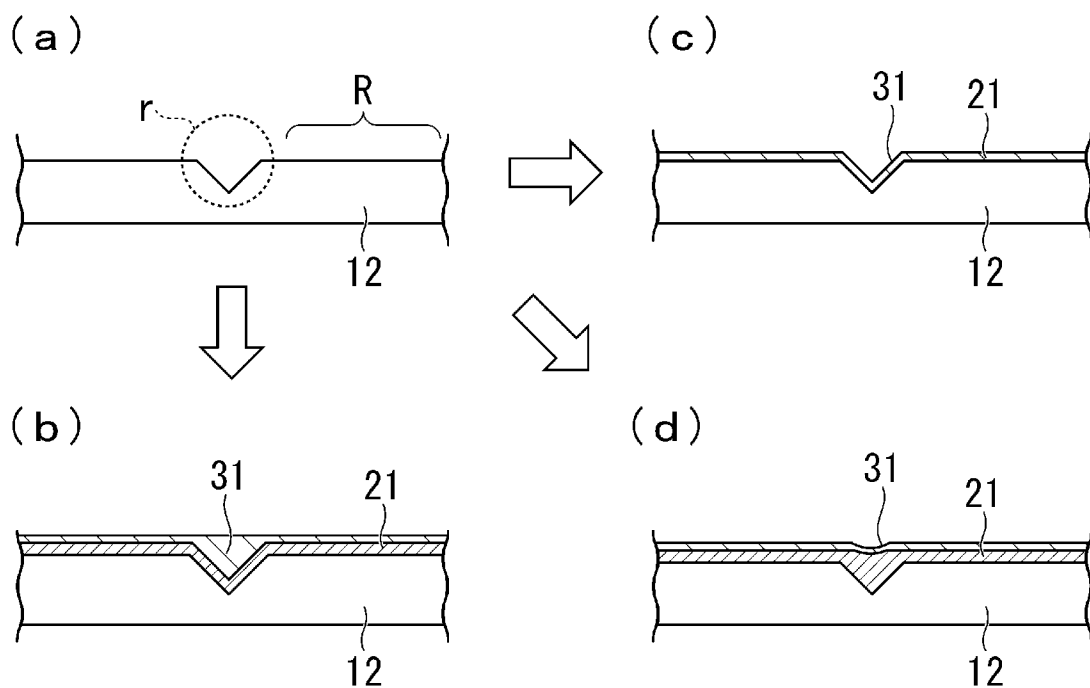
を含有し、残部がZn及び不純物である、

請求項1～4のいずれか一項に記載の表面処理金属材。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/012407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 18/00(2006.01)i; C22C 18/04(2006.01)i; C23C 22/36(2006.01)i; C23C 22/42(2006.01)i; C23C 22/44(2006.01)i

FI: C23C22/44; C23C22/36; C23C22/42; C22C18/04; C22C18/00

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)

C22C18/00; C22C18/04; C23C22/36; C23C22/42; C23C22/44

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
A	JP 2007-051365 A (NIPPON STEEL CORP.) 01.03.2007 (2007-03-01) paragraphs [0033]-[0047]	1-5
A	JP 2009-242815 A (JFE STEEL CORPORATION) 22.10.2009 (2009-10-22) paragraphs [0038]-[0053]	1-5
A	WO 2010/070728 A1 (NIPPON PARKERIZING CO., LTD.) 24.06.2010 (2010-06-24) paragraphs [0091]-[0109]	1-5



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

"I" 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

27 May 2020 (27.05.2020)

Date of mailing of the international search report

09 June 2020 (09.06.2020)

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/012407

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2007-051365 A	01 Mar. 2007	US 2009/0110921 A1 paragraphs [0032]- [0062] WO 2007/011008 A1 EP 1918419 A1 CN 101228294 A RU 2008106749 A SG 164374 A BR PI0613757 A KR 10-2008-0029002 A MX 2008000635 A TW 200706617 A MY 149036 A PL 1918419 T (Family: none)	
JP 2009-242815 A	22 Oct. 2009	TW 201024460 A	
WO 2010/070728 A1	24 Jun. 2010	KR 10-2011-0083744 A CN 102257178 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C22C 18/00(2006.01)i; C22C 18/04(2006.01)i; C23C 22/36(2006.01)i; C23C 22/42(2006.01)i; C23C 22/44(2006.01)i FI: C23C22/44; C23C22/36; C23C22/42; C22C18/04; C22C18/00		
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）） C22C18/00; C22C18/04; C23C22/36; C23C22/42; C23C22/44 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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
A	JP 2007-051365 A（新日本製鐵株式会社）01.03.2007（2007-03-01） 段落[0033]-[0047]	1-5
A	JP 2009-242815 A（JFEスチール株式会社）22.10.2009（2009-10-22） 段落[0038]-[0053]	1-5
A	WO 2010/070728 A1（日本パーカライジング株式会社）24.06.2010（2010-06-24） 段落[0091]-[0109]	1-5
☐ 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抵触するものではなく、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 27.05.2020		国際調査報告の発送日 09.06.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 萩原 周治 4E 9835 電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/012407

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2007-051365	A	01.03.2007	US 2009/0110921 A1 [0032]-[0062]	
				WO 2007/011008 A1	
				EP 1918419 A1	
				CN 101228294 A	
				RU 2008106749 A	
				SG 164374 A	
				BR PI0613757 A	
				KR 10-2008-0029002 A	
				MX 2008000635 A	
				TW 200706617 A	
				MY 149036 A	
				PL 1918419 T	
JP	2009-242815	A	22.10.2009	(ファミリーなし)	
WO	2010/070728	A1	24.06.2010	TW 201024460 A	
				KR 10-2011-0083744 A	
				CN 102257178 A	