

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
日本 JP	2000/12/04	2000-369174	有
日本 JP	2000/12/04	2000-369185	有
日本 JP	2001/07/03	2001-202156	有
日本 JP	2001/07/03	2001-202419	有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

技術領域

本發明為關於鍍鋅系鋼板及其製造方法。

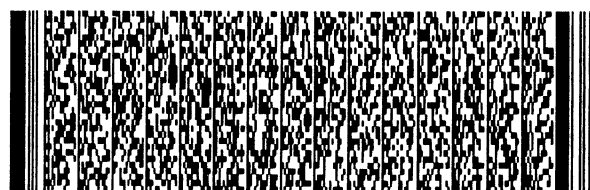
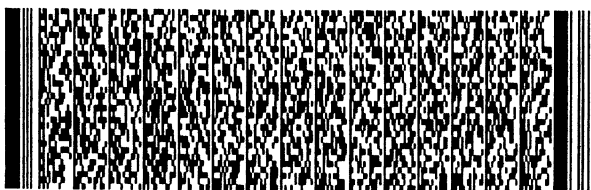
背景技術

鍍鋅系鋼板因為具有各種優良的特徵，故廣被使用做為各種防銹鋼板。將此鍍鋅系鋼板使用做為汽車用防銹鋼板上，除了耐蝕性和噴塗適合性以外，於車體製造工程所要求性能之加壓成形性、斑點熔接性、接黏性及化成處理性優良乃為重要的。

但是，鍍鋅系鋼板一般比冷軋鋼板具有加壓成形性差之缺點。其原因為鍍鋅系鋼板與加壓金屬模具之摺動阻力為高於冷軋鋼板之情況，若此摺動阻力大，則加壓時於焊道部附近的鍍鋅系鋼板難流入加壓金屬模具，易引起鋼板的斷裂。

提高鍍鋅系鋼板加壓成形性之方法廣泛使用塗佈高黏度潤滑油的方法。但是，此方法中，因為潤滑油為高黏度，故於下一個噴塗工程中因脫脂不良而發生噴塗缺陷，並且因排油而造成加壓性能不安定等問題。因此，鍍鋅系鋼板之加壓成形性的改善要求度高。以往，為了改善鍍鋅系鋼板的加壓成形性乃提案如下之技術。

(1)於特開平4-176878號中，示出具有Mn、Mo、Co、Ni、Ca、Cr、V、W、Ti、Al、Zn之一種或二種以上之金屬氧化物和/或氫氧化物為主體層、和P、B之氧酸和/或Si、Al、Ti之一種或二種以上之氧化物膠體為主體之被膜的鍍鋅系鋼板。



五、發明說明 (2)

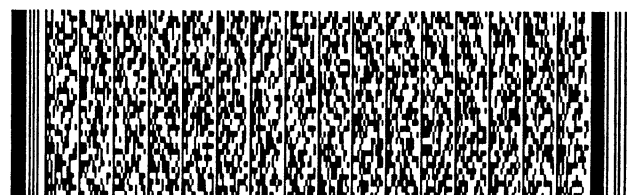
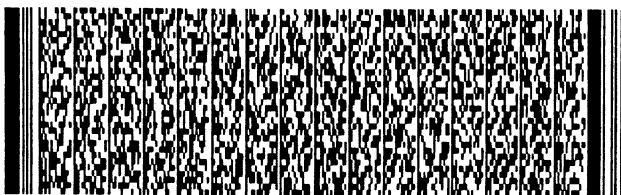
(2) 於特開平8-296058號中，示出令鍍鋅系鋼板之表面活化後，生成Mn、Mo、Co、Ni、Ca、V、W、P、B之一種或二種以上之無機系氧化物被膜之鍍鋅系鋼板的製造方法。

(3) 於特開平9-170084號中，示出於鍍鋅系鋼板之鍍層表面具有磷和鋅之非晶質反應產物的鋼板及其製造方法。

(4) 於特開平4-88196號中，示出於鍍鋅系鋼板表面覆蓋非晶質狀之P氧化物之加壓成形性、化成處理性優良的鍍鋅系鋼板。

但是，此些技術具有如下之問題。

上述(1)之技術為將鍍鋅系層以硫酸等之蝕刻輔助劑和含有硝酸離子、過錳酸鉀等氧化劑之水溶液予以處理，但此類水溶液若接觸鍍鋅系層，則鍍層成分之鋅為於水溶液中溶解，故所形成之被膜中易加入鋅。其結果，所形成之被膜可確認與鍍層界面的密合性，並且追隨鍍層的變形而維持覆蓋鍍層的機能。但是，此技術具有以下所述之問題。即，如上述之被膜為覆蓋鍍鋅系層，故通常於汽車之噴塗前處理所進行的化成處理(即磷酸鹽處理，於下列記述中，為了與本發明所進行之處理予以區別，單稱為「化成處理」)中，化成處理液與鋅的反應未充分發生，因此產生結晶粗大化或未形成結晶等之問題。一般於化成處理液中為了提高被膜的蝕刻性，乃添加氟離子等，但於不含有此類添加成分之情況、和因不純物存在而產生蝕刻性惡化等之情況中，因為於化成處理過程之上述被膜未充分溶解或脫離，故使得上述現象特別顯著。



五、發明說明 (3)

又，上述(2)~(4)之技術亦具有同樣之問題。即，上述(2)之技術為在提高鍍層反應性、提高鍍層與其表面所形成之無機系氧化物被膜之結合力此點為其特徵，上述(3)之技術為在鍍層表面形成磷酸與鋅之非晶質反應產物此點為其特徵，上述(4)之技術為在覆蓋脫脂工程中亦不會溶解之非晶質狀P氧化物此點為其特徵。因此，均為蝕刻性差且於化成處理條件之化成處理過程中難令被膜脫離，且易發生不良的化成處理。

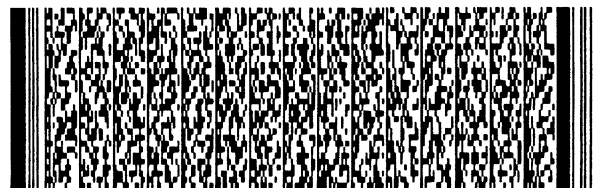
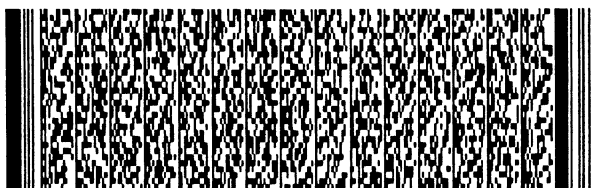
更且，上述(1)~(4)之技術均以蝕刻鋅，且令被膜加入鋅為其前提。通常，若磷酸離子與鋅離子共存，則易產生不溶性的磷酸鹽結晶。因此，令鍍鋅系鋼板含有磷酸，且接觸溶解有鋅等具有蝕刻性之水溶液時，因為結晶成分之鋅時常由鍍層供給，故一旦形成磷酸鹽結晶之核，則易令結晶成長。存在此類結晶之被膜於加壓成形時，其結晶成分為剝離並堆積於金屬模具之間，阻礙摺動性，結果產生卡住模具，進而亦具有令材料破裂的可能性。

發明之揭示

本發明為以提供加壓成形性和化成處理性均為優良之鍍鋅系鋼板為其目的。

更且，本發明為以提供可安定製造加壓成形性和化成處理性均為優良之鍍鋅系鋼板之製造方法為其目的。

為了達成上述目的，本發明為提供具有鋼板、和該鋼板上之鍍鋅系層、和該鍍層表面所形成之複合被膜的鍍鋅系鋼板。



五、發明說明 (4)

該複合被膜為含有P成分、和N成分、Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu和Mo群所選出之至少一種做為被膜構成成分。

該複合被膜為具有0.2~6之該P分量(b)和N成分、Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu和Mo群所選出之至少一種之合計量(a)之莫耳比(a)/(b)。但，P分量為 P_2O_5 換算量，N成分為銨換算量。

該複合被膜為具有5~300mg/m²之P附著量做為被膜附著量。

該複合被膜為含有P成分及N成分以氮化合物、磷系化合物、氮磷系化合物群所選出之任何一種形態為佳。

該複合被膜為含有P成分、和N成分、和Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu和Mo群所選出之至少一種做為被膜構成成分為佳。

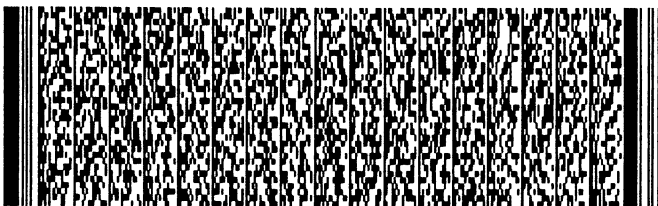
該複合被膜為至少含有Fe做為金屬元素者為佳。複合被膜為至少含有Fe做為金屬元素時，複合被膜為具有0.2以上且未滿0.95之Fe量(c)和P分量(b)之莫耳比(c)/(b)為佳。

該複合被膜為至少含有Al做為金屬元素為佳。

該複合被膜再含有矽石亦可。此時，複合被膜為具有0.01~50之矽石量(d)和P分量(b)之莫耳比(d)/(b)。

但，矽石量為 SiO_2 換算量，P分量為 P_2O_5 換算量。

該複合被膜為再含有水溶性樹脂和水分散性樹脂所組成群中選出至少一種，且於被膜中之附著量為



五、發明說明 (5)

0.01~1000mg/m² 亦可。

更且，本發明為提供具有將含有陽離子成分(α)和磷酸成分(β)之水溶液塗佈鍍鋅系鋼板之鍍層表面，且接著未水洗而乾燥形成被膜之工程之鍍鋅系鋼板的製造方法。

該陽離子成分(α)為實質上由Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu和Mo、NH₄⁺群所選出之至少一種金屬離子所構成。

該水溶液為具有0.2~6之陽離子成分(α)之合計和磷酸成分(β)之莫耳濃度比(α)/(β)。但，磷酸為P₂O₅換算莫耳濃度。

該水溶液為下列(1)至(3)之水溶液為佳。

- (1) 至少含有NH₄⁺做陽離子成分之水溶液；
- (2) 至少含有Fe做為陽離子成分之水溶液；
- (3) 至少含有Al做為該陽離子成分之水溶液。

上述(3)之情況，該水溶液期望具有1/10以上、未滿2/3之Al(δ)和磷酸成分(β)之莫耳濃度比(δ)/(β)。但，磷酸為P₂O₅換算莫耳濃度。

該水溶液為再含有矽石(γ)亦可。此時，該水溶液期望具有0.01~50之矽石(γ)和磷酸成分(β)之莫耳濃度比(γ)/(β)。但，矽石為SiO₂換算莫耳濃度，磷酸為P₂O₅換算莫耳濃度。

該水溶液為再含有水溶性樹脂和水分散性樹脂所組成群中選出至少一種亦可。

又，該水溶液亦可再含有羧酸。該羧酸為羧基羧酸為



五、發明說明 (6)

佳。該羥基羧酸期望為檸檬酸。

發明之實施形態實施形態1：

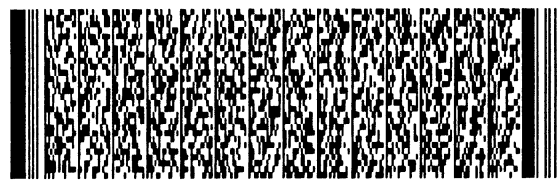
本發明者等人為發現經由於鍍鋅系鋼板之鍍層表面，形成具有適切成分和組成範圍之含金屬元素的磷系氧化物被膜，則可取得加壓成形性和化成處理性均為優良的鍍鋅系鋼板，又，發現此類加壓成形性和化成處理性均為優良的鍍鋅系鋼板經由在鍍鋅系鋼板之鍍層表面，塗佈具有適切成分和組成範圍之磷酸系水溶液並形成被膜，則可安定取得。

本發明為根據此類發現而完成，其特徵為如下。

[1] 一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板，其特徵為於鍍鋅系鋼板之鍍層表面，形成含有被膜構成成分之Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo中所選出之一種或二種以上之金屬元素和磷酸系氧化物，且該金屬元素之合計量(a)和磷系氧化物量(b)之莫耳比(a)/(b)(但，磷系氧化物量為 P_2O_5 換算量)為0.2~6，且被膜附著量為P附著量為5~300mg/m²之含金屬元素的磷系氧化物被膜。

[2] 一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板，其特徵為於上述[1]之鍍鋅系鋼板中，含金屬元素之磷系氧化物被膜為再含有矽石，且矽石量(c)和磷系氧化物量(b)之莫耳比(c)/(b)(但，矽石量為 SiO_2 換算量、磷系氧化物量為 P_2O_5 換算量)為0.01~50。

[3] 一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板，



五、發明說明 (7)

其特徵為於上述[1]或[2]之鍍鋅系鋼板中，含金屬元素之磷系氧化物被膜為再含有水溶性或水分散性樹脂於被膜中之附著量為 $0.01\sim 1000\text{mg}/\text{m}^2$ 。

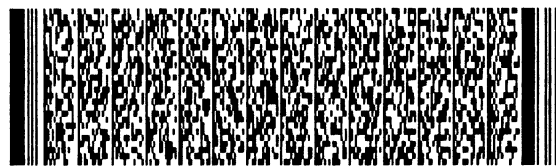
[4]一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板，其特徵為於上述[1]~[3]任一項之鍍鋅系鋼板中，含金屬元素之磷系氧化物被膜為至少含有Al做為金屬元素。

[5]一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板，其特徵為於上述[4]之鍍鋅系鋼板中，含金屬元素之磷系氧化物被膜中所含之Al量(d)和磷系氧化物(b)之莫耳比(d)/(b)(但，磷系氧化物量為 P_2O_5 換算量)為 $1/10$ 以上、未滿 $2/3$ 。

[6]一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板，其特徵為於上述[1]~[5]任一項之鍍鋅系鋼板中，含金屬元素之磷系氧化物被膜為至少含有Fe做為金屬元素。

[7]一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板的製造方法，其特徵為將實質上含有Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo中所選出之一種或二種以上金屬離子所構成之陽離子成分(α)、和磷酸成分(β)，且陽離子成分(α)之合計和磷酸成分(β)之莫耳濃度比(α)/(β)(但，磷酸為 P_2O_5 換算莫耳濃度)為 $0.2\sim 6$ 之水溶液，塗佈鍍鋅系鋼板之鍍層表面，接著未水洗而乾燥形成被膜。

[8]一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板的製造方法，其特徵為於上述[7]之製造方法中，鍍層表面所塗佈之水溶液中所含之陽離子成分(α)之合計和磷酸成



五、發明說明 (8)

分(β)之莫耳濃度比(α)/(β)(但, 磷酸為 P_2O_5 換算莫耳濃度)為0.4~6。

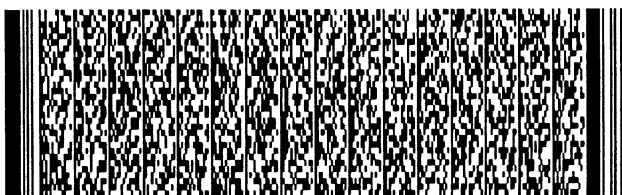
[9] 一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板的製造方法, 其特徵為於上述[7]或[8]之製造方法中, 鍍層表面所塗佈之水溶液為再含有矽石(γ), 且矽石(γ)和磷酸成分(β)之莫耳濃度比(γ)/(β)(但, 矽石為 SiO_2 換算莫耳濃度、磷酸為 P_2O_5 換算莫耳濃度)為0.01~50。

[10] 一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板的製造方法, 其特徵為於上述[7]~[9]任一項之製造方法中, 鍍層表面所塗佈之水溶液為再含有水溶性或水分散性樹脂。

[11] 一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板的製造方法, 其特徵為於上述[7]~[10]任一項之製造方法中, 鍍層表面所塗佈之水溶液為至少含有Al做為陽離子成分。

[12] 一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板的製造方法, 其特徵為於上述[11]之製造方法中, 鍍層表面所塗佈之水溶液中所含之陽離子成分Al(δ)和磷酸成分(β)莫耳濃度比(δ)/(β)(但, 磷酸為 P_2O_5 換算莫耳濃度)為1/10以上、未滿2/3。

[13] 一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板的製造方法, 其特徵為於上述[7]~[12]任一項之製造方法中, 鍍層表面所塗佈之水溶液為至少含有Fe做為陽離子成分。



五、發明說明(9)

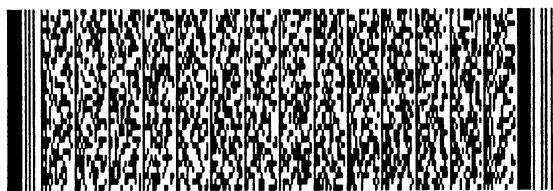
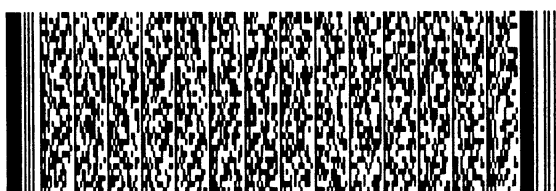
[14] 一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板的製造方法，其特徵為於上述[7]~[13]任一項之製造方法中，鍍層表面所塗佈之水溶液為再含有羧酸。

[15] 一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板的製造方法，其特徵為於上述[14]之製造方法中，鍍層表面所塗佈之水溶液中所含之羧酸為羧基羧酸。

[16] 一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板的製造方法，其特徵為於上述[14]之製造方法中，羧基羧酸為檸檬酸。

本發明做為對象之鍍鋅系鋼板(做為被膜處理母材的鍍鋅鋼板)為於鋼板表面，經由熔融鍍層法、電鍍法或氣相鍍層法等形成鍍鋅系層的鍍層鋼板。鍍鋅系層之組成為純鋅所構成之鍍層以外，為含有Fe、Ni、Co、Mn、Cr、Al、Mo、Ti、Si、W、Sn、Pb、Nb、Ta等之金屬或其氧化物、有機物中所選出之一種或二種以上之單層或複層之鍍鋅層。又，此些鍍鋅系層亦可含有 SiO_2 、 Al_2O_3 等之氧化物微粒子、和有機樹脂之一種或二種以上。又，鍍鋅系鋼板亦可使用具有鍍層組成為不同之複數鍍層之複層鍍層鋼板、鍍層之組成於層厚方向為以傾斜狀變化之機能傾斜鍍層鋼板等。

鍍鋅系鋼板之具體例可列舉熔融鍍鋅鋼板、澱積鍍鋅鋼板、鐵-鋅合金化熔融鍍鋅鋼板、鋅-鋁系合金熔融鍍層鋼板(例如，Zn-5%Al合金熔融鍍層鋼板、Zn-55%Al合金熔融鍍層鋼板)、鍍層中僅接近鋼板層為被合金化之合金化熔



五、發明說明 (10)

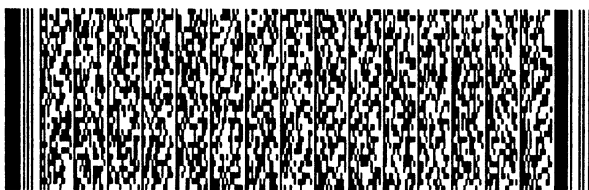
融鍍鋅鋼板(一般稱為半合金)、單面為鐵-鋅合金化熔融鍍鋅層所構成,其他單面為由熔融鍍鋅層所構成之鍍層鋼板、或於上述各鍍層鋼板之鍍層上層,再經由電鍍、澱積鍍層等施以鋅或鋅主體之鍍合金層之鍍層鋼板、以鋅做為基質,且具有分散 SiO_2 等微粒子之鍍層的分散鍍層鋼板等。

本發明之鍍鋅系鋼板為於如上述素材之鍍層鋼板的鍍層表面,形成具有適切成分和組成範圍之含金屬元素之磷系氧化物被膜,則可賦與優良的化成處理性和加壓成形性。

以下,說明本發明之詳細內容及其限定理由。

一般先前的鍍鋅系鋼板為加壓成形性劣於冷軋鋼板。其原因為於高面壓下,低熔點且軟質之鋅和金屬模具為引起凝集現象,故摺動阻力增大。為了防止此現象,其有效為於鍍鋅系鋼板之鍍層表面,形成比鋅或鋅合金鍍層更為硬質且高熔點之被膜。

本發明為了實現此點,乃令鍍層表面,形成含有做為被膜構成成分之特定金屬元素成分和磷系氧化物,且將此金屬元素成分和磷系氧化物之組成比規定於特定範圍之硬質且高熔點之含金屬元素之磷系氧化物被膜(以下,單稱為「磷系氧化物被膜」)。此磷系氧化物被膜為含有特定組成比之特定的金屬元素成分和磷系氧化物,故非常均勻覆蓋鍍鋅系鋼板表面,且即使為薄膜亦可抑制鋅與金屬模具的直接接觸。可形成此類均勻被膜之理由為經由構成此磷系氧化物被膜之金屬元素成分的作用。



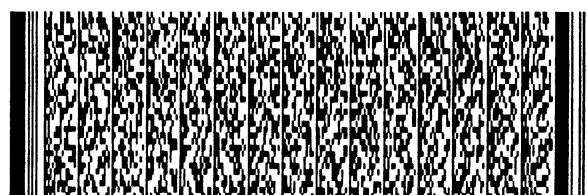
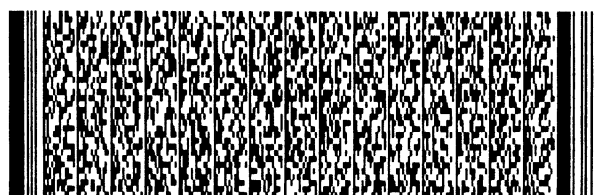
五、發明說明 (11)

此磷系氧化物被膜的形成方法並無特別限制，但通常將含有被膜成分之水溶液於鍍層表面塗佈、乾燥則可形成。此處，被膜成分僅為磷系氧化物，則因其蝕刻作用而溶解鍍層的鋅，並加入成為被膜成分。此時，鋅與磷酸反應且易生成結晶質的磷酸鹽，若形成此類結晶質磷酸鹽，則被膜的均勻性降低，並且難以薄膜狀態完全覆蓋鍍層表面。相對地，於存在本發明所規定之特定金屬元素成分之磷系氧化物被膜之情形中，抑制被膜形成過程中的磷酸和鋅之反應，且金屬元素成分和磷系氧化物為形成網絡狀被膜。此類作用可在金屬元素成分為Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Cu、Mo、Ni中所選出之一種或二種以上，且此些金屬元素之合計量(a)和磷系氧化物量(b)之莫耳比(a)/(b)(但，磷系氧化物量為 P_2O_5 換算量)於特定範圍時取得，且依此可形成均勻的被膜。

上述金屬元素成分之存在為有助於形成均勻網絡狀被膜的機制雖並未充分明瞭，但認為其係經由抑制被膜形成時之磷酸成分與鍍層中之鋅之反應，因此抑制上述結晶質成分之生成，且上述金屬元素成分與磷系氧化物為形成無機高分子等為其機制。

其次，說明關於上述磷系氧化物被膜與化成處理性之關係。

通常，化成處理工程的前處理為用以除去加壓加工所用之加壓油的脫脂工程。本發明中，含有鍍層表面所形成之金屬元素的磷系氧化物被膜因可經由鹼性之脫脂液而輕易

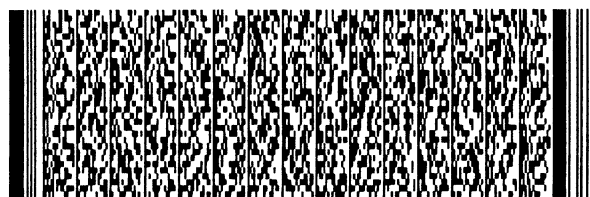
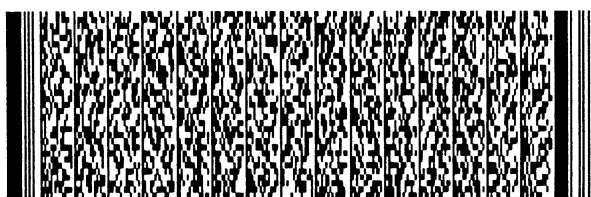


五、發明說明 (12)

溶解，故於脫脂工程中此被膜之大部分為被除去。其結果，於化成處理工程中被膜為在完全被溶解除去之狀態下進行處理，故於鍍層面可形成健全的磷酸鹽結晶。又，因脫脂液惡化和視部位之脫脂液的迴轉滲入不夠充分等，使得脫脂工程之磷系氧化物被膜的脫膜（被膜的溶解除去）無法充分進行並且殘存一部分被膜之情況中，本發明之鍍鋅系鋼板亦可取得良好的化成處理性。其係因為使用特定之金屬元素成分做為被膜成分且將其組成比限定至特定範圍，故此被膜不僅於脫脂液中且即使於化成處理液中亦可取得充分的溶解性。

即，如上述被膜之溶解性（脫膜性）為根據構成被膜之金屬元素成分和磷系氧化物之比率而異。一般相對於金屬元素成分之磷系氧化物量若多，則被膜本身的溶解性高，但因形成磷系氧化物多之被膜，故必須將磷酸等蝕刻性高之成分大量存在的水溶液予以塗佈、乾燥，使得鋅進入被膜中的份量增加，其結果，反而令被膜之溶解性降低。因此，磷系氧化物相對於金屬元素成分之比例必須調整成令確保被膜本身溶解性、和因蝕刻加入鋅之抑制效果可達到良好平衡。又，金屬元素成分相對於磷系氧化物之份量若極端過剩，則被膜之網絡形成能力降低，且於此情形中之被膜溶解性雖變高，但難以形成均勻被膜，依然難以確保優良的加壓成形性。

尚，於上述磷系氧化物被膜中，不可避免存在來自鍍層的鋅。本發明之磷系氧化物被膜為經由令特定之金屬元素



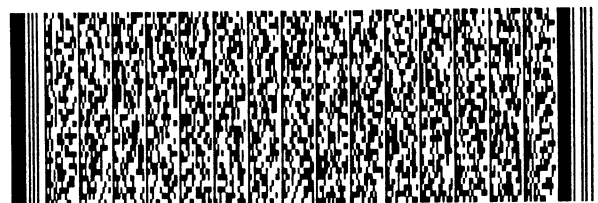
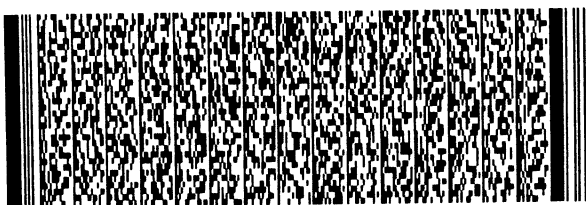
五、發明說明 (13)

成分和磷系氧化物以特定比率存在，則即使含有鋅亦可顯示優良的化成處理性，故鋅之存在量並無特別規定。

以下，詳細說明關於本發明中之磷系氧化物被膜的成分及其限定理由。

於磷系氧化物被膜中，含有磷系氧化物、及被膜中給與溶解性之構成成分之Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu和Mo中所選出之一種或二種以上之金屬元素。此些金屬元素成分之存在形態並無特別限制，可為金屬、氧化物、磷酸成分之化合物等任一形態存在。除此以外之金屬元素成分除了不可避免混入被膜的鋅以外，儘可能不於被膜中存在為佳。因此，本發明之磷系氧化物被膜為以上述特定之金屬元素成分之一種以上、磷系氧化物、及後述視需要含有之砂石、有機樹脂做為實質的構成成分，且剩餘為由鋅等之不可避免不純物所構成者為佳。

磷系氧化物被膜中之上述金屬元素之合計量(a)和磷系氧化物量(b)之莫耳比(a)/(b)(但，磷系氧化物量為 P_2O_5 換算量)為0.2~6。此莫耳比(a)/(b)未滿0.2則磷系氧化物之比率過剩，故被膜易呈現不均勻，且加壓成形性差。更且，磷系氧化物被膜於化成處理時難以脫離，故化成處理性亦降低。另一方面，莫耳比(a)/(b)若超過6，則金屬元素成分過剩，故同樣令被膜均勻性降低，且薄膜之部分與厚膜之部分易於共存。因此於汽車製造過程之噴塗前處理的化成處理時，與處理液之反應於膜厚為厚之部分受到阻礙，其結果，難生成健全的磷酸鹽結晶，並發生化成處理



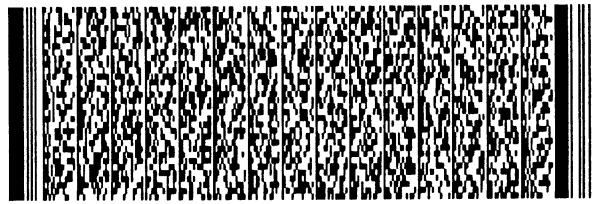
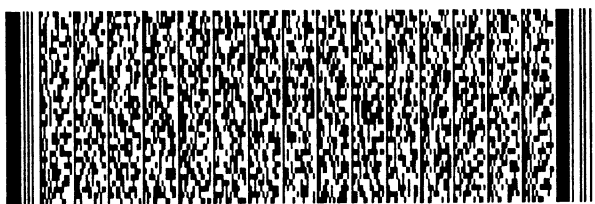
五、發明說明 (14)

不良。又，因被膜之均勻性降低，故加壓成形性之改善效果亦小。更且，因為被膜之安定性低，故於濕潤環境中保管時和於結露環境中被曝露時，被膜之一部分為溶解並作用為電解質，造成鍍鋅系鋼板之腐蝕。

尚，較佳之金屬元素之合計量(a)和磷系氧化物(b)之莫耳比(a)/(b)(但，磷系氧化物量為 P_2O_5 換算量)為0.2以上、未滿1。若莫耳比(a)/(b)為1以上，則金屬元素成分與磷酸成分反應且易變成結晶質，故不利於均勻被膜之形成，加壓成形性為若干變差。又，莫耳比(a)/(b)之更佳下限為0.4。

又，上述之金屬元素成分中更佳之成分可列舉Al、Fe、Co，且於被膜中含有此些金屬元素成分之情況，於化成處理液中因被膜更容易溶解，故顯示更優良的化成處理性。

又，其中亦以含有Al之情況可令被膜之均勻覆被性、脫膜性(溶解性)為特別良好。其理由雖不一定明瞭，但認為Al為經由與磷酸成分之組合而提高網絡的形成能力。又，Al之情況，於化成處理之前處理中的脫脂性與其他金屬元素相比較為特別良好。更且，即使於化成處理液中之被膜溶解性亦高，且即使於脫脂造成脫膜不夠充分之情況亦可取得優良的化成處理性。Al因與磷酸成分之網絡形成能力高，故若將含有Al離子和磷酸成分之水溶液於80~120℃左右中加熱乾燥，則可輕易取得膠狀之化合物，因此可取得具有高均勻的被膜。更且，於乾燥工程中磷酸成分和Al成分為輕易形成膠狀之化合物，故磷酸成分所造成之鋅蝕刻



五、發明說明 (15)

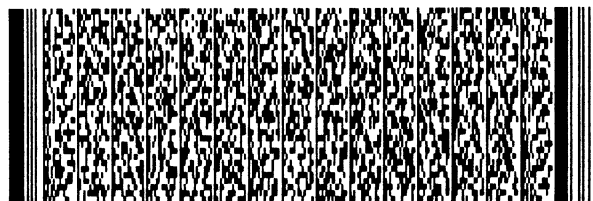
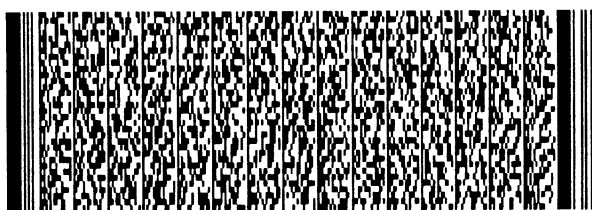
量變少。因此，於被膜中所加入之鋅量少，且成為被膜易溶解之成分。又，因Al之保水性高，故若接觸鹼性脫脂液等，則化合物易包住水，且輕易溶解。

因此，於期待如上述效果之情形中，期望令磷系氧化物被膜中至少含有Al做為金屬元素，更佳為單獨含有Al做為金屬元素，或共同含有後述之Fe做為金屬元素。

被膜中Al的存在形態並無特別限制，亦可為與金屬、氧化物、磷酸成分之化合物等任一形態存在。

磷系氧化物被膜為含有Al做為金屬元素成分時，以被膜中之Al量(d)和磷系氧化物量(b)之莫耳比(d)/(b)(但，磷系氧化物量為 P_2O_5 換算量)為1/10以上、未滿2/3為佳，如此令加壓成形性和化成處理性更為良好。其係因於此類莫耳比之範圍中，被膜之均勻性和被膜溶解性為更加提高。莫耳比(d)/(b) = 2/3為相當於第一磷酸鋁($Al(H_2PO_4)_3$)之組成。莫耳比(d)/(b)為2/3以上，則Al為過剩故易出現結晶性成分，被膜易呈難溶化。

又，磷系氧化物被膜為含有Fe做為金屬元素成分時，因化成處理中之磷酸鹽結晶之成長幾乎未被阻礙，故可取得特別優良的化成處理性。其理由雖不一定明瞭，但確認磷系氧化物被膜為含有Fe之情形中，即使於化成處理時殘留被膜之狀態下亦可生成化成處理結晶。脫脂工程中之磷系氧化物被膜的脫膜性為根據鹼性脫脂液的狀態和脫脂條件而大為不同，於極端惡化之脫脂液和未進行噴霧處理般之強力脫脂之條件下，無法充分進行脫脂的可能性亦高。於



五、發明說明 (16)

此類情況中，含有Fe之磷系氧化物被膜為對於化成處理性有效作用。

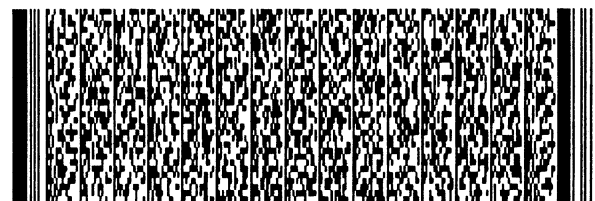
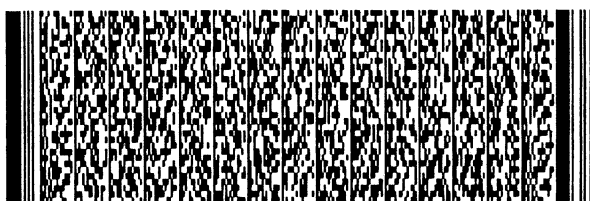
又，一般於汽車和家電用途中，於補強熔接部、強化耐蝕性等之目的下，以接黏劑進行鋼板彼此間的接合。此時，賦與提高潤滑特性之被膜的存在乃令接黏接合性顯著降低。先前的含磷酸潤滑性被膜特別為此傾向強，且期望將其改善。對於此類課題，經由在上述磷系氧化物被膜中含有Fe做為金屬元素成分，則可顯著改善接黏劑適合性。

因此，於期待如上述效果之情形中，期望令磷系氧化物被膜中至少含有Fe做為金屬元素，更佳為單獨含有Fe、或共同含有先前所述之Al做為金屬元素。

被膜中Fe的存在形態並無特別限制，亦可為與金屬、氧化物、磷酸成分之化合物等任一形態存在。

於本發明之磷系氧化物被膜中，亦可再含有矽石，如此可更加改善摺動性。認為矽石成分具有提高油保持性之效果，和於乾燥摩擦狀態下矽石成分為作用為潤滑材料。更且，於採用塗佈水溶液並乾燥之被膜形成手法時，若於被膜中添加矽石，則可改善水溶液對於鍍鋅系被膜的濕潤性。且可對於鍍層形成均勻的被膜。

磷系氧化物被膜中含有矽石時，被膜中之矽石量(c)和磷系氧化物量之莫耳比(c)/(b)(但，矽石量為SiO₂換算量、磷系氧化物量為P₂O₅換算量)為0.01~50時此效果特別顯著。莫耳比(c)/(b)未滿0.01，則無法充分取得含有矽石之效果。另一方面，若莫耳比(c)/(b)超過50，則矽石



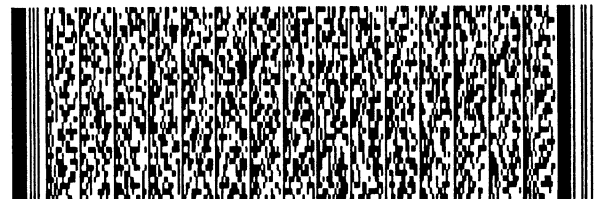
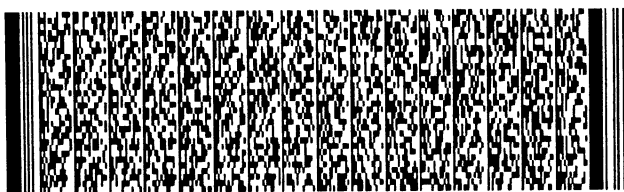
五、發明說明 (17)

成分變成過剩存在，於加壓成形時矽石成分為成為削去、表面缺陷和卡住之原因。

矽石可使用例如矽膠和煙霧矽石等之乾式矽石。矽膠可列舉例如日產化學工業(股)製之「SUNOTEX」(商品記號：0、OS、OUP、AK、N、20、30、40)、和觸媒化成工業(股)製之「KATAROID」(商品記號：S、SI、SA、SN)、旭電化工業(股)製之「ADELITE」(商品記號：AT-20、AT-50、AT-20N、AT-300、AT-300S、AT-20Q)等。其中亦以鉍離子中和表面電位型為特佳。又，煙霧矽石可列舉例如日本Aerosil(股)製之「AEROSIL200」、「AEROSIL300」等。

於本發明之磷系氧化物被膜中，於提高潤滑性之目的下，可再含有有機樹脂成分。此有機樹脂以與其他無機成分於水溶液中共存之水溶性樹脂和/或水分散性樹脂為佳。此等有機樹脂可列舉環氧系樹脂、丙烯酸系樹脂、丙烯酸-乙烯共聚物、丙烯酸-苯乙烯共聚物、醇酸樹脂、聚酯樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、聚丁二烯系樹脂、聚醯胺系樹脂等。更且，此些樹脂加上併用水溶性環氧樹脂、水溶性苯酚樹脂、水溶性丁二烯橡膠(SBR、NBR、MBR)、蜜胺樹脂、分段異氰酸酯、噁唑啉化合物等做為交聯劑亦為有效。

令磷系氧化物被膜中含有之有機樹脂量以被膜中之附著量為 $0.01\sim 1000\text{mg}/\text{m}^2$ 為適當。有機樹脂量未滿 $0.01\text{mg}/\text{m}^2$ 則無法充分取得此效果，另一方面，若超過 $1000\text{mg}/\text{m}^2$ 則被膜變厚，易發生被膜剝離，故無法取得充分之效果。



五、發明說明 (18)

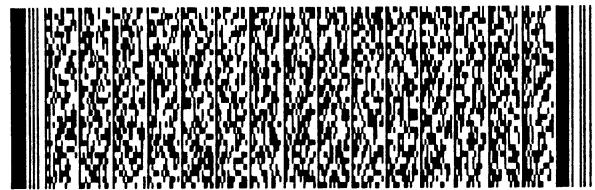
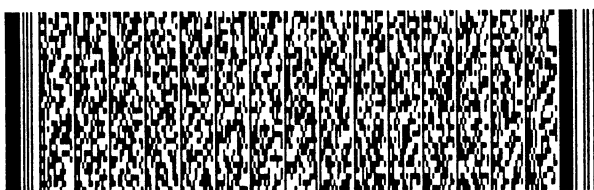
於本發明之鍍鋅系鋼板中，鍍層表面所形成之磷系氧化物被膜的附著量以P附著量為 $5\sim 300\text{mg}/\text{m}^2$ 、較佳為 $10\sim 150\text{mg}/\text{m}^2$ 、特佳為 $30\sim 120\text{mg}/\text{m}^2$ 。被膜附著量若少，則無法取得加壓成形性的改善效果，另一方面，被膜附著量若過多則化成處理性降低。

又，本發明之磷系氧化物被膜若為確保被膜的脫膜性及均勻覆被性，則為結晶質、非晶質狀之任何被膜形態均可。又，於被膜中附隨結晶成分之結晶水型式之 H_2O 成分、於非晶質狀被膜中混合存在之 H_2O 成分等亦可混合存在。

其次，說明關於具有上述磷系氧化物被膜之鍍鋅系鋼板的製造方法。

本發明之鍍鋅系鋼板所具有的磷系氧化物被膜例如可將含有上述金屬元素之陽離子成分和磷酸離子之水溶液塗佈鍍層表面後，乾燥則可形成。此時，可配合被膜成分之比率適當改變水溶液之陽離子成分和磷酸成分之比率。

因此，本發明之鍍鋅系鋼板之製造方法為將實質上含有Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo中所選出之一種或二種以上之金屬離子所構成之陽離子成分(α)、和陰離子成分之磷酸離子(β)，並且此些成分以特定比率(莫耳濃度比(α)/(β)為 $0.2\sim 6$)存在之水溶液塗佈鍍鋅系鋼板之鍍層表面，且未水洗而乾燥形成被膜。其結果，於鍍鋅系被膜之表面可緻密且均勻形成含有特定金屬元素和磷系氧化物之硬質且高熔點之薄被膜。



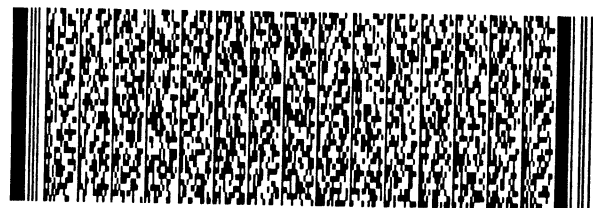
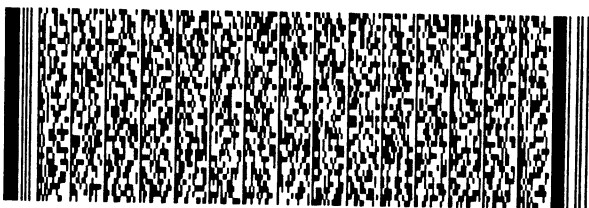
五、發明說明 (19)

通常，於鍍鋅系鋼板之表面形成磷酸鹽被膜等之含有磷之被膜上，為進行將鍍層鋼板於含有磷酸離子之水溶液中浸漬等之處理。一般，含有鹼金屬以外之陽離子之磷酸鹽為於中性或鹼性領域中呈現不溶性，故水溶液為呈酸性。又，此些陽離子成分與磷酸之混合水溶液易沈澱，且通常於相對於陽離子成分過量存在磷酸離子之情形中，可以水溶液型式安定存在。此類磷酸過剩之水溶液為易將鍍層之鋅予以蝕刻，且溶出之鋅為與磷酸離子反應，並形成結晶或於界面易形成含鋅之反應層。如先前所述，若於被膜中存在許多結晶質成分，則於加壓成形時此些結晶成分為剝離，且其堆積於金屬模具之間並阻礙摺動性，結果易產生卡住模具。又，因鋅與被膜為形成反應層，故於化成處理過程難發生被膜剝離，且化成處理性不夠充分。

相對地，本發明所用之被膜形成用之水溶液為規定陽離子成分和磷酸成分之比率，且相對於陽離子成分壓低磷酸離子濃度則可抑制處理液的反應性，並且極力抑制鋅於鍍層中之蝕刻為其特徵。其結果，經由進行本發明之處理，則不會降低化成處理性，並且取得顯示優良之加壓成形性的鍍鋅系鋼板。

以下，更詳細說明本發明。

通常，化成處理工程之前處理為用以除去加工油的脫脂工程。依據本發明進行處理所形成的被膜可抑制與鋅形成反應層，且與鍍鋅系層之界面為易被鹼性脫脂液所溶解，故於脫脂工程中將被膜之大部分除去。其結果，於化成處



五、發明說明 (20)

理工程中被膜為大約完全溶解，形成健全的磷酸鹽結晶。又，經由此類作用效果，則即使於脫脂液惡化和視部位令脫脂液不能充分迴轉滲入等原因下使得脫脂工程之脫膜性不夠充分之情形中，亦可令本發明所得之鍍鋅系鋼板為取得良好的化成處理性。

根據本發明所得之鍍鋅系鋼板為顯示良好之化成處理性者，認為主要為根據如下之理由。

(1) 如後述於鍍層表面形成緻密且均勻之被膜，故即使為極薄之被膜亦可實現充分的加壓成形性，因此被膜不會厚至阻礙與化成處理液的反應。

(2) 因為抑制與鋅形成反應層，故可易以化成處理液而將被膜脫離。

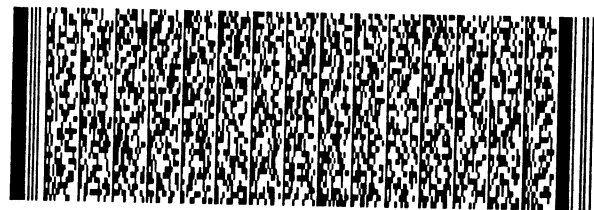
本發明為將形成被膜用之水溶液中之陽離子成分 (α) (Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中所選出之一種或二種以上之金屬離子所構成之陽離子成分) 與磷酸離子 (β) 之莫耳濃度比為在特定之範圍，則可形成均勻且緻密的薄被膜，並且如上述可極力抑制鍍層中之鋅的蝕刻並且抑制與鋅生成反應層。如上述形成均勻且緻密被膜者，推定因於水溶液塗佈後之乾燥過程中，陽離子成分與磷酸之間生成難溶性化合物，有助於可均勻覆蓋鍍層之緻密被膜的形成。水溶液中之陽離子成分 (α) 和磷酸離子 (β) 之比率對於皮膜形態造成影響之理由雖未明瞭，但推定係因處理液之蝕刻性與處理液之溶解性為根據各成分之比率而變化，故對於被膜形態造成變化。即，於磷酸離子



五、發明說明 (21)

(β) 為過剩之情形中，處理液之蝕刻性變高，易形成與鋅反應的結晶質成分，且比薄膜更為塊狀之結晶質成分之集合體般的被膜形態。另一方面，於陽離子成分(α)為過剩之情形中，處理液之溶解性變高，故於乾燥過程中之被膜難以膠化，且難變成均勻的被膜。

Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中所選出之一種或二種以上之金屬離子所構成之陽離子成分(α)和磷酸離子(β)之比率為莫耳濃度比(α)/(β)(但，磷酸離子為 P_2O_5 換算之莫耳濃度)為 0.2~6。莫耳濃度比(α)/(β)為未滿 0.2 則磷酸離子為過剩，鋅與磷酸之結晶成分易形成，且難取得優良的摺動特性。更且，因被膜於化成處理時難脫離，故令化成處理性降低。又，莫耳濃度比(α)/(β)若超過 6 則被膜為不均勻形成，故薄膜部分與厚膜部分易於共存。因此，於汽車製造過程中之噴塗前處理之化成處理時與處理液之反應為於膜厚為厚之部分受到阻礙，其結果，難以產生健全的磷酸鹽結晶，並發生化成處理不良。又，因為被膜之均勻性降低，故加壓成形性之改善效果亦小。更且，因為被膜之溶解性變高，故於濕潤環境中保管時和於結露環境曝露時，被膜之一部分為溶解作用為電解質，且造成鍍鋅系鋼板的腐蝕。又，更佳之莫耳濃度比(α)/(β)為 0.2 以上、未滿 1。莫耳濃度比(α)/(β)若為 1 以上，則金屬離子與磷酸成分反應且易成結晶質，故不利於形成均勻被膜，且加壓成形性若干變差。又，莫耳濃度比(α)/(β)之更佳下限為 0.4。



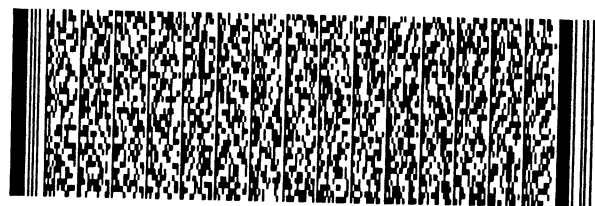
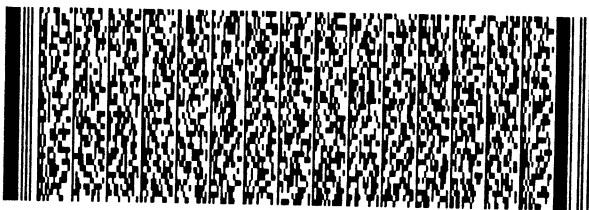
五、發明說明 (22)

又，上述金屬離子中更佳之成分可列舉Al、Fe、Co，且於添加此些金屬離子時，所形成之被膜於化成處理液中更易溶解，故顯示更優良的化成處理性。

又，上述金屬離子中亦以添加Al之情形中之被膜的均勻覆被性、脫膜性(溶解性)為特別良好。其理由雖不一定明瞭，但認為係因Al為與磷酸成分組合提高網絡形成能力。又，Al之情況，於化成處理之前處理中之脫膜性為與其他金屬元素相比較為特別良好。更且，即使於化成處理液中之被膜溶解性亦高，且於脫脂所造成之脫膜不充分之情況亦可取得優良的化成處理性。Al因與磷酸成分之網絡形成能力高，故若將含有Al離子和磷酸成分之水溶液於80~120℃左右加熱乾燥，則可輕易取得膠狀之化合物，因此，可取得具有高均勻性的被膜。更且，於乾燥工程中磷酸成分和Al成分易形成膠狀之化合物，故磷酸成分所造成之銹蝕刻量變少。因此，於被膜中所混入之銹量變少，且被膜為變成易溶解之成分。又，因為Al之保水性高，故若與鹼性脫脂液等接觸則化合物易包住水且輕易溶解。

因此，於期待如上述效果之情形中，期望令水溶液中至少添加Al做為金屬離子，更佳為單獨含有Al、或共同添加後述之Fe做為金屬離子。

於形成被膜用之水溶液中添加Al做為金屬離子時，Al(δ)和磷酸成分(β)之莫耳濃度比(δ)/(β)(但，磷酸為 P_2O_5 換算莫耳濃度)為1/10以上、未滿2/3為佳，且如此可令加壓成形性和化成處理性更加良好。其係因於此類莫



五、發明說明 (23)

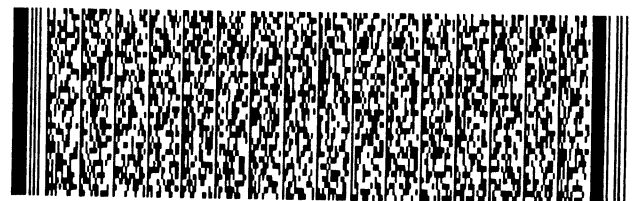
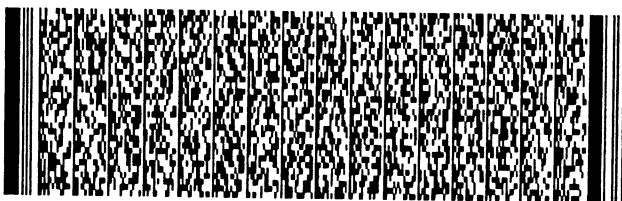
耳濃度比之範圍中之被膜均勻性和被膜溶解性更高。莫耳濃度比 $(\delta)/(\beta)$ 為 $2/3$ 以上則Al過剩，故易出現結晶性成分，且被膜亦易難溶化。

又，於形成被膜用之水溶液中添加Fe做為金屬離子時，因為幾乎不會抑制化成處理中之磷酸鹽結晶的成長，故可特別取得優良的化成處理性。其理由雖不一定明瞭，但於水溶液中添加Fe之情形中，即使於化成處理時殘留被膜之狀態下亦可生成化成處理結晶。脫脂工程中之磷系氧化物被膜的脫膜性為根據鹼性脫脂液的狀態和脫脂條件而大為不同，於極端惡化之脫脂液和未進行噴霧處理般之強力脫脂之條件下，無法充分進行脫脂的可能性亦高。於此類情況中，以含有Fe之水溶液進行處理為對於化成處理性有效作用。

又，一般於汽車和家電用途中，於補強熔接部、強化耐蝕性等之目的下，以接黏劑進行鋼板彼此間的接合。此時，賦與提高潤滑特性之被膜的存在乃令接黏接合性顯著降低。先前的含磷酸潤滑性被膜特別為此傾向強，且期望將其改善。對於此類課題，經由在上述水溶液中含有Fe做為金屬元素成分，則可顯著改善接黏劑適合性。

因此，於期待如上述效果之情形中，期望令水溶液中至少含有Fe做為金屬元素，更佳為單獨含有Fe、或共同含有先前所述之Al做為金屬元素。

本發明所用之形成被膜用之水溶液若使用將上述陽離子成分(Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo中所選出之



五、發明說明 (24)

至少一種或二種以上之金屬離子)之氧化物或氫氧化物，以陽離子成分為指定比率地與磷酸混合者，則因水溶液中不含有其他之陰離子成分，且於被膜中不殘存可溶性成分，故為適當。更且，若儘可能減少游離磷酸量，利用將金屬陽離子成分與磷酸成分以指定之溫度、時間反應之水溶液，則可提高被膜之網絡性為特別適當。

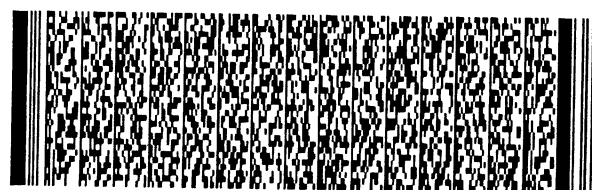
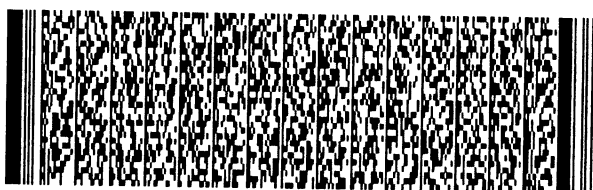
Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo中所選出之一種或二種以上之金屬離子除了磷酸鹽以外，可以硝酸鹽、硫酸鹽、醋酸鹽等之水溶性金屬鹽性型式添加。

又，使用磷酸鹽以外之金屬鹽時，若磷酸以外之陰離子成分為過剩存在，則乾燥後之被膜中之此些成分為作用為水溶性成分，故儘可能減少其添加量為佳。

形成被膜用之水溶液中之磷酸離子為根據水溶液之pH和添加之磷酸之聚合度、氧化狀態等變化其存在形態，故對於磷酸離子的存在形態並無特別規定。因此，可為原磷酸、或焦磷酸、三聚磷酸、四聚磷酸、六偏磷酸等之縮合磷酸、亞磷酸、次磷酸等任意形態含有磷酸離子。

於水溶液中添加的磷酸離子可以磷酸銨鹽、和磷酸、焦磷酸、三聚磷酸、四聚磷酸、六偏磷酸、亞磷酸、次磷酸或其銨鹽等型式添加。

本發明所用之被膜形成用之水溶液中所含之陽離子成分(α)實質上由Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Cu、Mo中所選出之一種或二種以上之金屬離子所構成，因此除了以不純物型式含有的陽離子成分以外，並未添加其他的陽離子成



五、發明說明 (25)

分。

特別，鹼金屬為易於被膜中殘存可溶性成分，故為不佳。又，鋅離子因易成為結晶質的被膜，故為不佳。

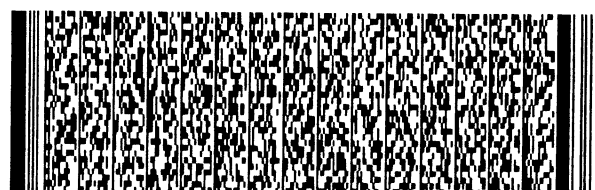
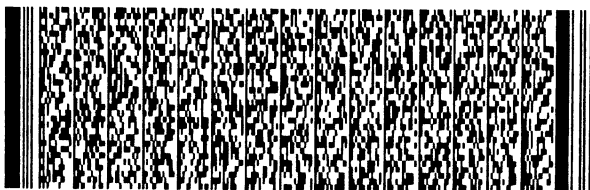
又，關於陰離子成分，將陽離子成分以硝酸鹽、硫酸鹽、醋酸鹽等之氧化物、氫氧化物和磷酸鹽以外之鹽型式添加至水溶液時，亦可存在硝酸離子、硫酸離子、醋酸離子等之陰離子成分。於本發明所用之形成被膜用之水溶液中，亦可再添加適當的矽石(γ)，如此則可形成顯示更良好加壓成形性及化成處理性之被膜。經由添加矽石，則可更顯著表現薄膜之加壓成形性的改善效果。其係因矽石的添加可改善被膜形成用之水溶液的濕潤性，對於鍍層可形成無微細排拒的均勻被膜。即使為如此薄被膜亦可更加顯著表現加壓成形性的改善效果，故化成處理時之被膜更易剝離，且化成處理性良好。

矽石(γ)之添加量為與磷酸離子之莫耳濃度比(γ)/(β)(但，矽石為 SiO_2 換算之莫耳濃度，磷酸離子為 P_2O_5 換算之莫耳濃度)為0.01~50。

莫耳比(γ)/(β)未滿0.01，則無法充分取得添加矽石之效果。另一方面，若莫耳比(γ)/(β)超過50，則矽石成分變成過剩存在，於加壓成形時矽石成分為成為削去、表面缺陷和卡住之原因。

矽石(γ)若為矽膠和煙霧矽石等乾式矽石於水溶液中直接添加即可。

矽膠可列舉例如日產化學工業(股)製之「SUNOTEX」(商

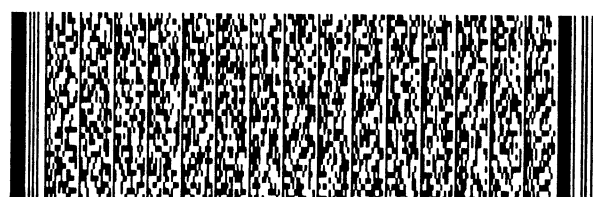
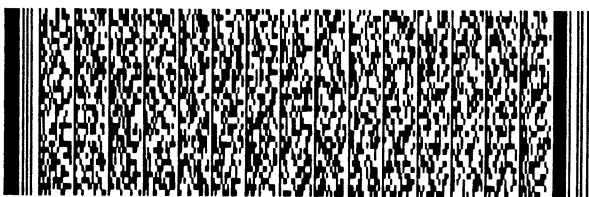


五、發明說明 (26)

品記號：0、OS、OUP、AK、N、20、30、40)、和觸媒化成工業(股)製之「KATAROID」(商品記號：S、SI、SA、SN)、旭電化工業(股)製之「ADELITE」(商品記號：AT-20、AT-50、AT-20N、AT-300、AT-300S、AT-20Q)等。其中亦以銨離子中和表面電位型為特佳。又，煙霧矽石可列舉例如日本Aerosil(股)製之「AEROSIL200」、「AEROSIL300」等。

於本發明所用之形成被膜用之水溶液中，亦可再適當添加有機樹脂成分，且如此可更加提高所形成的被膜潤滑性。此有機樹脂以與其他無機成分於水溶液中共存之水溶性樹脂和/或水分散性樹脂為佳。此等有機樹脂可列舉環氧系樹脂、丙烯酸系樹脂、丙烯酸-乙烯共聚物、丙烯酸-苯乙烯共聚物、醇酸樹脂、聚酯樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、聚丁二烯系樹脂、聚醯胺系樹脂等。更且，此些樹脂加上併用水溶性環氧樹脂、水溶性苯酚樹脂、水溶性丁二烯橡膠(SBR、NBR、MBR)、蜜胺樹脂、分段異氰酸酯、噁唑啉化合物等做為交聯劑亦為有效。

磷系氧化物被膜中之有機樹脂附著量可藉由適度變更形成被膜用之水溶液中之樹脂濃度則可調整。水溶液中之樹脂濃度以磷系氧化物被膜中之樹脂附著量為 $0.01\sim 1000\text{mg}/\text{m}^2$ 之濃度為佳。磷系氧化物被膜中之樹脂附著量未滿 $0.01\text{mg}/\text{m}^2$ 則無法充分取得其效果，另一方面，若超過 $1000\text{mg}/\text{m}^2$ 則被膜變厚，且易產生被膜剝離，故無法取得充分的效果。



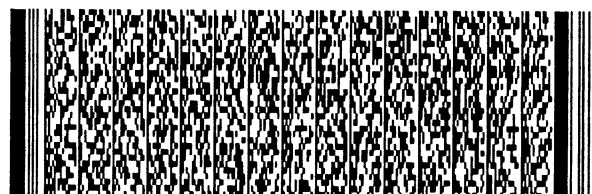
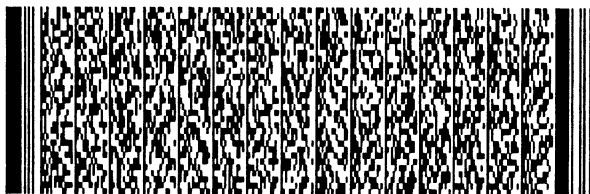
五、發明說明 (27)

又，於本發明所使用之水溶液中，可再含有羧酸，如此可令化成處理前之鹼性脫脂中之被膜溶解性特別提高。推定其係因將含有羧酸等有機酸之水溶液塗佈、乾燥則令被膜為可溶性且易於脫膜，即易於溶解。羧酸可列舉甲酸、醋酸、乳酸、草酸、檸檬酸等，特別於羥基羧酸(或亦稱為羥基酸)之情形中之被膜溶解性變高。推定其係因經由磷酸成分和金屬元素成分為與羥基羧酸之組合，形成易溶解玻璃質之被膜。被膜易溶解之理由認為因羥基羧酸所具有之羥基的存在乃提高被膜的親水性，提高鹼性脫脂液對於被膜內部的滲透，故提高脫膜性，或者被膜本身為易溶解。羥基羧酸可列舉酒石酸、乳酸、甘油酸、蘋果酸、水楊酸、檸檬酸等，且特別以檸檬酸為有效。

又，本發明為於被膜形成用之水溶液中添加上述特定之金屬離子做為陽離子成分，但若水溶液中金屬離子濃度高、且水溶液之pH為超過3之高pH，則恐水溶液無法安定存在。例如，於Fe離子之情形中，若與磷酸離子共存則水溶液有易於膠化之傾向。此類情況，經由添加甲酸、醋酸、乳酸、草酸、酒石酸、檸檬酸等之與金屬離子形成錯合物之羧酸，則可抑制水溶液的膠化。

特別，關於水溶液中添加Fe離子者，為經由於其中添加檸檬酸而提高做為水溶液的安定性，且因難以膠化故特別有效。

令此些羧酸成分於水溶液中存在之方法並無特別限制，一般為將羧酸或各種金屬之羧酸鹽溶解於水溶液中即可。



五、發明說明 (28)

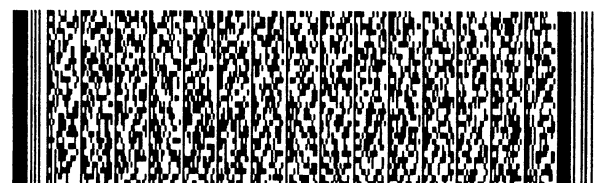
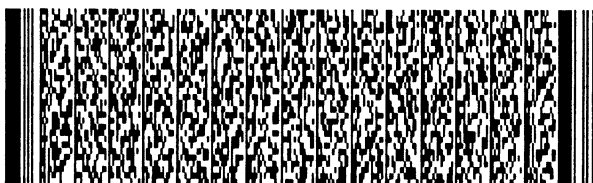
具體而言，令甲酸、醋酸、乳酸、草酸、檸檬酸、酒石酸、或檸檬酸鐵和檸檬酸鐵銨等之鐵鹽溶解於水溶液中。

於形成被膜用之水溶液中之羧酸濃度為相對於水溶液中之磷酸成分(P_2O_5 換算量)：1莫耳，期望羧酸為0.001~5莫耳之範圍。羧酸之濃度未滿0.001莫耳則效果不夠充分，另一方面，若超過5莫耳則被膜易吸濕，則易發生腐蝕等。羧酸濃度之特佳範圍為相對於磷酸成分(P_2O_5 換算量)：1莫耳為0.01~1莫耳，較佳為0.05~0.5莫耳。

又，於形成被膜用之水溶液中之陽離子成分(α)、磷酸離子(β)、矽石(γ)之較佳濃度為如下。陽離子成分(α)之濃度為0.01~3莫耳/升，較佳為0.02~2莫耳/升之範圍。若陽離子成分(α)之濃度過剩，則導致被膜不均勻化，故為不佳。又，磷酸離子(β)之濃度為0.05~2莫耳/升，更佳為0.05~1莫耳/升之範圍。磷酸離子(β)之濃度若過剩，則提高水溶液之反應性，故為不佳。更且，矽石(γ)之濃度為0.0001~6莫耳/升，更佳為0.1~1.0莫耳/升之範圍。矽石(γ)之濃度若過剩，則導致被膜厚度不均勻化，故為不佳。

根據本發明於鍍層表面所形成的被膜附著量(固形成部)為以P附著量為5~300mg/m²、較佳為10~150mg/m²、特佳為30~120mg/m²。被膜附著量若低於上述之下限值，則加壓成形性的改善效果無法充分取得，另一方面，若超過上述之上限值，則令化成處理性降低。

本發明所使用之形成被膜用之水溶液通常為將上述之添



五、發明說明 (29)

加成分溶解於去離子水中而製作。

塗佈水溶液之鍍鋅系鋼板亦可於塗佈處理前施以活化處理等之處理。活化處理為將鍍層鋼板於鹼性水溶液和酸性水溶液中浸漬，並將此水溶液予以噴霧處理則可進行。

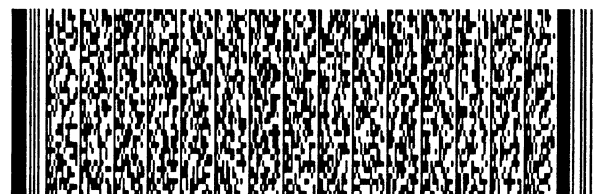
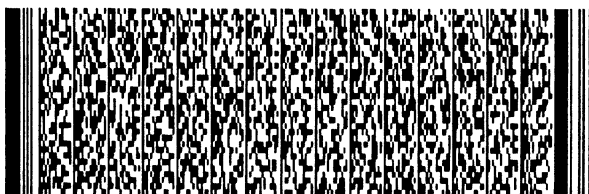
於本發明中，對鍍鋅系鋼板塗佈形成被膜用水溶液之方法可採用塗佈法、浸漬法、噴霧法等之任意方法。塗佈法可使用輥塗器(三輥方式、二輥方式等)、擠壓塗層器、型板塗層器、棒塗器等任一手段均可。又，以擠壓塗層器等進行塗佈處理、浸漬處理或噴霧處理後，可經由空氣刀法和輥絞法進行塗佈量之調整、外觀之均勻化、膜厚之均勻化。

水溶液之塗佈後，未水洗並進行加熱乾燥。於加熱乾燥處理中可使用乾燥器、熱風爐、高周波誘導加熱爐、紅外線爐等。加熱處理期望以到達板溫 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $50\sim 140^{\circ}\text{C}$ 之範圍中進行。加熱溫度未滿 50°C 則於被膜中存在大量水分，易發生斑狀缺點。又，加熱溫度若超過 140°C 則為非經濟的，更且若超過 200°C 則被膜變脆且易剝離。

形成被膜用之水溶液溫度雖無特別限定，但以 $20\sim 70^{\circ}\text{C}$ 為合適。水溶液之溫度未滿 20°C 則令溶液之安定性降低。另一方面，水溶液之溫度若超過 70°C ，則需要將水溶液保持高溫的設備和熱能，導致製造費用上升而為不經濟的。

[實施例1]

本實施例為使用下列所示之各種鍍鋅系鋼板。



五、發明說明 (30)

(1)GA：合金化熔融鍍鋅鋼板(10質量%Fe、殘餘部分Zn)，鍍層附著量為兩面均為 $45\text{g}/\text{m}^2$ 。

(2)GI：熔融鍍鋅鋼板，鍍層附著量為兩面均為 $90\text{g}/\text{m}^2$ 。

(3)EG：電鍍鋅鋼板，鍍層附著量為兩面均為 $50\text{g}/\text{m}^2$ 。

(4)Zn-Fe：電鍍Zn-Fe合金鋼板(15質量%Fe、殘餘部分Zn)，鍍層附著量為兩面均為 $40\text{g}/\text{m}^2$ 。

(5)Zn-Ni：電鍍Zn-Ni合金鋼板(12質量%Ni、殘餘部分Zn)，鍍層附著量為兩面均為 $30\text{g}/\text{m}^2$ 。

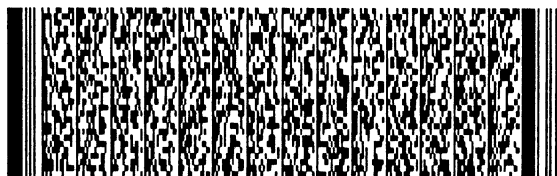
(6)Zn-Al：熔融鍍Zn-Al合金鋼板(5質量%Al、殘餘部分Zn)，鍍層附著量為兩面均為 $60\text{g}/\text{m}^2$ 。

對於以上鍍鋅系鋼板之鍍層表面，施以如下所示之處
理。尚，所處理之鍍鋅系鋼板為使用以甲苯進行溶劑脫脂
除去加壓油之鋼板。

處理液為使用如表1~表3所示之組成般，①含有各種陽
離子成分之氧化物或氫氧化物以指定比率於去離子水中混
合所調製的磷酸鹽水溶液、②含有各種陽離子成分之金屬
鹽與原磷酸以指定比率於去離子水中混合所調製的磷鹽水
溶液、③於此些磷酸鹽水溶液中適當添加矽石或水溶性樹
脂(水溶性環氧樹脂)。

又，矽石成分為將日產化學(股)製之「SUNOTEX」以指
定之莫耳濃度適當添加。

將表1~表3所示之處理液(室溫)，於室溫中於上述鍍鋅
系鋼板之表面以輓塗器或棒塗器予以塗佈，且加熱乾燥形



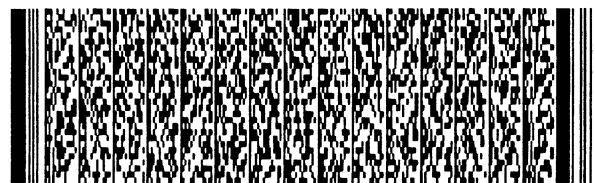
五、發明說明 (31)

成被膜。所形成被膜之附著量為根據組成物之濃度及塗佈條件(輥之壓下力、迴轉速度、棒塗器之支(count)等)而適當調整。

又，被膜之附著量為如下進行測定。首先，對於被膜附著量不同之鍍鋅系鋼板，將各被膜之鍍層以烯鹽酸予以溶解剝離，並以ICP分析定量此溶解液中的P濃度。對於進行上述溶解剝離之鋼板處(2處)之中央部的P預先測定其螢光X射線強度，求出此P之螢光X射線強度與ICP所得之上述P濃度的關係式。其後，測定各供試材料之P的螢光X射線強度，並由此測定值根據上述關係式求出各供試材料之被膜附著量。

又，被膜中之金屬元素量與磷系氧化物量(P_2O_5 換算量)之莫耳比為如下處理求出。首先，將鍍鋅系鋼板所形成之磷系氧化物被膜以各鍍層溶解於稀鹽酸，並定量此溶解的被膜構成元素。另一方面，將磷系氧化物被膜形成前之鍍鋅系鋼板的鍍層以稀鹽酸溶解並且同樣定量被膜構成元素，並將此金屬元素分量減去先前所述之磷系氧化物被膜以各鍍層溶解所得之金屬元素分量，並將其視為被膜構成元素量。此時，測定對象面積為 $0.06m^2$ 。其後，由如此處理所得之金屬元素分量求出金屬元素量與磷系氧化物量(P_2O_5 換算量)之莫耳比。又，磷系氧化物被膜中之有機樹脂分量為將被膜成分之酸溶解液，以比色法予以定量求出。

如上處理所得之鍍鋅系鋼板的性能評價為如下述處理進



五、發明說明 (32)

行。

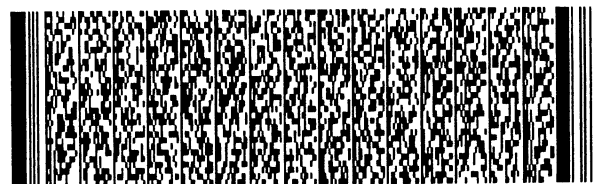
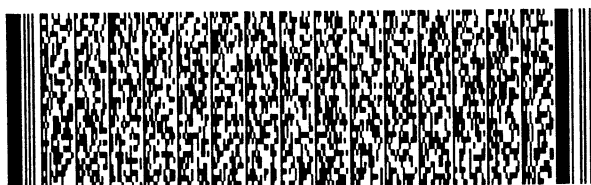
(1) 加壓成形性

為了評價加壓成形性，乃以圖1所示之摩擦係數測定裝置測定各供試材料的摩擦係數。圖1之摩擦係數測定裝置(正面圖)為將試料台2，固定於可水平移動之滑動桌3之上面，於此試料台2上將供試材料所採集之摩擦係數測定用試料1予以固定。於前述滑動桌3之下面，設置具有連接輓4之可上下移動之滑動桌支撐台5，且經由押上時之焊道6測定對於摩擦係數測定用試料1之押附荷重N的第一載荷管7為被安裝於前述滑動桌支撐台5。又，於上述押附力作用狀態下測定令前述滑動桌3於水平方向移動之摺動阻力F的第二載荷管8為被安裝於前述滑動桌3之一個邊端部。

尚，將做為潤滑油之Paker興產(股)製之「NOXLAST 550HN」於試料1之表面塗佈並進行試驗。供試材料與焊道6之間的摩擦係數 μ 為以式： $\mu = F/N$ 算出。尚，押附荷重N：400kgf、試料之拉抽速度(滑動桌3之水平移動速度)：100cm/min。

圖2為示出所使用之焊道6的形狀、尺寸的斜視圖。此焊道6為以其下面為押住試料1表面之狀態下摺動。焊道6之形狀為寬10mm、於試料摺動方向之長度69mm，試料摺動方向兩端之下部為曲率4.5mmR之曲面所構成，且於押附試料之焊道下面具有寬10mm、於試料摺動方向之長度60mm之平面形狀。

(2) 化成處理性



五、發明說明 (33)

[評價1]

設定加壓成形後之試料狀態，並對各供試材料塗佈潤滑油(Paker興產(股)製之「NOXLAST550HN」)，其後，以「根據下述①條件之脫脂→水洗→乾燥→根據下述②條件之表面調整→根據下述③或③'條件之化成處理→水洗→乾燥」之工程施以化成處理。

①脫脂：日本Pacarising(股)製之「FC-4460」、噴霧時間：60秒(噴霧壓： $1\text{kgf}/\text{cm}^2$)、脫脂液溫度： 43°C

②表面調整：日本Pacarising(股)製之「PL-Z」、藥液濃度： $1.5\text{g}/\text{l}$ 、浸漬時間：20秒、處理液溫度：室溫

③化成處理：日本Pacarising(股)製之「PB-3030」、浸漬時間：120秒、處理液溫度： 52°C

③'化成處理：日本Pacarising(股)製之「PB-3020」(含氟系)、浸漬時間：120秒、處理液溫度： 43°C

分別進行上述二種化成處理後，以SEM觀察化成處理後之磷酸鹽結晶形態，並根據下述評價。

◎：平均之磷酸鹽結晶大小為未滿 $8\mu\text{m}$ ，無空隙且緻密形成。

○：平均之磷酸鹽結晶大小為 $8\mu\text{m}$ 以上且未滿 $12\mu\text{m}$ ，無空隙且緻密形成。

○-：平均之磷酸鹽結晶大小雖為 $12\mu\text{m}$ 以上，但未察見空隙。

△：平均之磷酸鹽結晶大小為未滿 $12\mu\text{m}$ ，且無空隙緻密形成部分、與完全未形成磷酸鹽結晶部分為混合存在。



五、發明說明 (34)

×：平均之磷酸鹽結晶為粗大化(結晶大小為 $12\ \mu\text{m}$ 以上)，察見許多空隙。或磷酸鹽結晶未全部成長。

[評價2]

又，為了進行更嚴密之化成處理性評價，乃設定脫脂噴霧接觸差，故於脫脂工程中之脫膜作用無法充分取得之狀況，並且實施省略上述[評價1]之化成處理性試驗中之「脫脂工程」的化成處理。即，未進行上述①之脫脂工程，並以「根據上述②條件之表面調整→根據上述③'條件之化成處理→水洗→乾燥」之工程施以化成處理。尚，於此化成處理性試驗中並未實施「評價1」之化成處理性試驗般之加壓油的塗佈。又，化成處理液為使用日本Pacarising(股)製之PB-3080。

進行上述化成處理後，以SEM觀察磷酸鹽結晶形態，並根據下述評價。

◎：平均之磷酸鹽結晶大小為 $8\ \mu\text{m}$ 以上， $12\ \mu\text{m}$ 以下，無空隙且緻密形成。

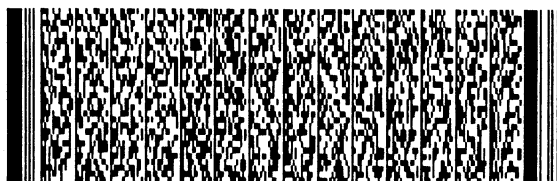
○：平均之磷酸鹽結晶大小雖為 $12\ \mu\text{m}$ 以上，但未察見空隙。

○-：磷酸鹽結晶形成部分、與磷酸鹽結晶未形成部分為混合存在。

△：於全部區域之磷酸鹽結晶未成長，但於一部分處所察見微細結晶。

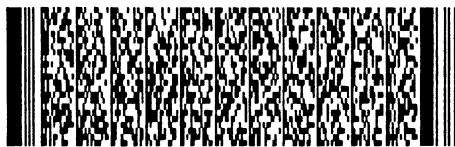
×：磷酸鹽結晶完全未成長。

表4~表13中，示出各供試材料之處理條件和上述性能評



五、發明說明 (35)

價之結果，與比較例相比較，本發明例為化成處理性優良，或者加壓成形性優良且即使以不同之化成處理條件處理亦為化成處理性之惡化小，使得加壓成形性和化成處理性兩者成立。



五、發明說明 (36)

表 1

No.	陽離子成分 (α)				陽離子 合計濃度 (mol/L)	磷酸離子 (β)濃度 [P_2O_5 換算] (mol/L)	陽離子(α)/ 磷酸離子(β) 之莫耳比	區分
	主要陽離子		其他之陽離子					
	種類	濃度 (mol/L)	種類	濃度 (mol/L)				
1	Mg	0.059	-	-	0.059	0.06	0.98	本發明例
2	Mg	0.11	-	-	0.11	0.12	0.92	本發明例
3	Mg	0.034	-	-	0.034	0.08	0.43	本發明例
4	Mg	0.07	-	-	0.07	0.09	0.78	本發明例
5	Mg	1.2	-	-	1.2	0.20	6.00	本發明例
6	Mg	1.0	-	-	1.0	0.14	7.14	比較例
7	Mg	0.02	-	-	0.02	0.20	0.10	比較例
8	Al	0.02	-	-	0.02	0.03	0.67	本發明例
9	Al	0.15	-	-	0.15	0.28	0.54	本發明例
10	Al	0.12	-	-	0.12	0.28	0.43	本發明例
11	Al	0.07	-	-	0.07	0.14	0.50	本發明例
12	Al	0.15	-	-	0.15	0.09	1.67	本發明例
13	Al	0.22	-	-	0.22	0.09	2.44	本發明例
14	Al	0.29	-	-	0.29	0.05	5.80	本發明例
15	Al	0.67	-	-	0.67	0.09	7.44	比較例
16	Al	0.15	-	-	0.15	0.90	0.17	比較例
17	Ca	0.39	-	-	0.39	0.90	0.43	本發明例
18	Ti	0.15	-	-	0.15	0.25	0.60	本發明例
19	Fe	0.032	-	-	0.032	0.08	0.40	本發明例
20	Fe	0.07	-	-	0.07	0.16	0.44	本發明例
21	Fe	0.05	-	-	0.05	0.08	0.63	本發明例



五、發明說明 (37)

表 2

No.	陽離子成分 (α)				磷酸離子 (β)濃度 [P ₂ O ₅ 換算] (mol/L)	陽離子(α) 磷酸離子(β) 之莫耳比	矽石(γ)濃度 [SiO ₂ 換算] (mol/L)	矽石(γ)磷 酸離子(β) 之莫耳比	區分
	主要陽離子		其他之陽離子						
	種類	濃度 (mol/L)	種類	濃度 (mol/L)					
22	Fe	0.032	Al	0.01	0.042	0.04	—	—	本發明例
23	Fe	0.02	Mg	0.02	0.04	0.03	—	—	本發明例
24	Fe	0.03	Co	0.01	0.04	0.05	—	—	本發明例
25	Fe	0.05	—	—	0.05	0.50	—	—	比較例
26	Co	0.06	—	—	0.06	0.08	—	—	本發明例
27	Co	0.03	—	—	0.03	0.07	—	—	本發明例
28	Co	0.20	—	—	0.20	0.21	—	—	本發明例
29	Co	0.03	—	—	0.03	0.50	—	—	比較例
30	Cu	0.05	—	—	0.05	0.08	—	—	本發明例
31	Mo	0.02	—	—	0.02	0.05	—	—	本發明例
32	Mo	0.04	—	—	0.04	0.09	—	—	本發明例
33	Al	0.07	—	—	0.07	0.14	0.001	0.007	本發明例
34	Al	0.07	—	—	0.07	0.14	0.002	0.014	本發明例
35	Al	0.15	—	—	0.15	0.11	0.5	4.5	本發明例
36	Al	0.07	—	—	0.07	0.17	0.1	0.6	本發明例
37	Al	0.07	—	—	0.07	0.17	2	11.8	本發明例
38	Al	0.03	—	—	0.03	0.07	5	71.4	本發明例
39	Al	0.03	—	—	0.03	0.07	6	85.7	本發明例
40	Na	0.37	—	—	0.30	0.15	—	—	比較例
41	Mn	0.50	—	—	0.50	0.83	—	—	比較例
42	Zn	0.40	—	—	0.40	0.80	—	—	比較例



五、發明說明 (38)

表 3

No.	陽離子成分 (α)				磷離子 (β)濃度 [P ₂ O ₅ 換算] (mol/L)	陽離子(α)∕ 磷離子(β) 之莫耳比	有機樹脂成分 [水溶液之固形分 之比例 (質量%)	區分
	主要陽離子		其他之陽離子					
	種類	濃度 (mol/L)	種類	濃度 (mol/L)				
43	Mg	0.059	—	—	0.059	0.27	—	本發明例
44	Al	0.05	—	—	0.05	0.077	—	本發明例
45	Al	0.04	—	—	0.04	0.18	—	本發明例
46	Fe	0.032	—	—	0.032	0.14	—	本發明例
47	Al	0.02	—	—	0.02	0.03	1	本發明例
48	Al	0.02	—	—	0.02	0.03	15	本發明例
49	Al	0.02	—	—	0.02	0.03	0.1	本發明例
50	Mn	1.1	—	—	1.1	0.89	—	本發明例
51	Mn	0.13	Al	0.03	0.14	0.08	—	本發明例



五、發明說明 (39)

表 4

No.	處理原板 *1	處理液 *2	乾燥溫度 (°C)*3	被膜中之金屬元素	被膜中之成分莫耳比 *5	被膜附著量 (mg/m ²)*4	加壓成形性 (摩擦係數)	化成處理性 (評價1)		化成處理性 (評價2)	區分
								PB 3030	PB 3020		
1	GI	1	80	Mg	0.98	24	0.150	○	○	○	本發明例
2	GI	2	80	Mg	0.92	43	0.146	○	○	○	本發明例
3	GI	3	80	Mg	0.43	90	0.172	○	○	○	本發明例
4	GI	4	80	Mg	0.78	78	0.163	○	○	○	本發明例
5	GI	5	80	Mg	6.00	210	0.211	○	○	○	本發明例
6	GI	6	80	Mg	7.14	250	0.305	x	x	x	比較例
7	GI	7	80	Mg	0.10	20	0.255	x	x	x	比較例
8	GI	8	80	Al	0.67	20	0.150	◎	◎	○	本發明例
9	GI	9	80	Al	0.54	190	0.180	○	◎	◎	本發明例
10	GI	10	80	Al	0.43	80	0.156	○	◎	◎	本發明例
11	GI	11	80	Al	0.50	145	0.154	○	◎	◎	本發明例
12	GI	12	80	Al	1.67	80	0.155	◎	◎	○	本發明例
13	GI	13	80	Al	2.44	75	0.177	○	○	○	本發明例

GA: 合金化熔融鍍鋅鋼板

*1 GI: 熔融鍍鋅鋼板

*2 表1~表3中記載之處理液No.

*3 到達板溫

*4 P附著量

*5 被膜中之金屬元素(Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo中之1種以上)之合計量(a)和磷系氧化物量(b)之莫耳比(但,磷系氧化物量為P₂O₅換算量)

五、發明說明 (40)

表 5

No.	處理原板 *1	處理液 *2	乾燥溫度 (°C)*3	被膜中之金屬元素	被膜中之成分莫耳比 *5	被膜附著量 (mg/m ²)*4	加壓成形性 (摩擦係數)	化成處理性 (評價 1)		化成處理性 (評價 2)	區分
								PB 3030	PB 3020		
14	GI	14	80	Al	5.80	50	0.212	○	○	○	本發明例
15	GI	15	80	Al	7.44	70	0.177	×	×	×	比較例
16	GI	16	80	Al	0.17	245	0.311	×	×	×	比較例
17	GI	17	80	Ca	0.43	210	0.201	○	○	○	本發明例
18	GI	18	80	Ti	0.60	86	0.177	○	○	○	本發明例
19	GI	19	80	Fe	0.40	25	0.165	○	◎	◎	本發明例
20	GI	20	80	Fe	0.44	80	0.166	○	◎	◎	本發明例
21	GI	21	80	Fe	0.63	33	0.165	◎	◎	◎	本發明例
22	GI	22	80	Fe, Al	1.05	55	0.155	◎	◎	◎	本發明例
23	GI	23	80	Fe, Mg	1.33	40	0.154	◎	◎	◎	本發明例
24	GI	24	80	Fe, Co	0.80	45	0.145	○	◎	◎	本發明例
25	GI	25	80	Fe	0.10	85	0.315	×	×	×	比較例
26	GI	26	80	Co	0.75	45	0.149	○	◎	◎	本發明例

*1 GI：熔融鍍鋅鋼板
GA：合金化熔融鍍鋅鋼板

*2 表 1~表 3 中記載之處理液 No.

*3 到達板溫

*4 P 附著量

*5 被膜中之金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之 1 種以上) 之合計量 (a) 和磷系氧化物量 (b) 之莫耳比 (但，磷系氧化物量為 P₂O₅ 換算量)

五、發明說明 (41)

表 6

No.	處理 原板 *1	處 理 液 *2	乾燥 溫度 (°C)*3	被 膜 之 金 屬 元 素	被 膜 中 之 成 分 莫 耳 比 *5	被 膜 附 著 量 (mg/m ²)*4	加 壓 成 形 性 (摩 擦 係 數)	化成處理性		化成處理性 (評價2) (評價2)	區 分
								PB 3030	PB 3020		
27	GI	27	80	Co	0.43	30	0.156	○	◎	○	本發明例
28	GI	28	80	Co	0.95	85	0.157	○	◎	○	本發明例
29	GI	29	80	Co	0.06	95	0.305	×	×	×	比較例
30	GI	30	80	Cu	0.63	45	0.166	○	○	○	本發明例
31	GI	31	80	Mo	0.40	37	0.159	○	○	○	本發明例
32	GI	32	80	Mo	0.44	260	0.177	○	○	○	本發明例
33	GI	33	80	Al	0.50	45	0.156	○	◎	◎	本發明例
34	GI	34	80	Al	0.50	43	0.157	◎	◎	◎	本發明例
35	GI	35	80	Al	1.36	42	0.156	◎	◎	○	本發明例
36	GI	36	80	Al	0.41	71	0.149	◎	◎	◎	本發明例
37	GI	37	80	Al	0.41	65	0.155	◎	◎	◎	本發明例
38	GI	38	80	Al	0.43	50	0.149	◎	◎	◎	本發明例
39	GI	39	80	Al	0.43	45	0.139	○	○	○	本發明例

*1 GI: 熔融鍍鋅鋼板

GA: 合金化熔融鍍鋅鋼板

*2 表1~表3中記載之處理液No.

*3 到達板溫

*4 P 附著量

*5 被膜中之金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之1種以上) 之合計量 (a) 和磷系氧化物量 (b) 之莫耳比 (但, 磷系氧化物量為 P₂O₅ 換算量)

五、發明說明 (42)

表 7

No.	處理 原板 *1	處 理 液 *2	乾 燥 溫 度 (°C)*3	被 膜 中 之 金 屬 元 素	被 膜 中 之 成 分 莫 耳 比 *5	被 膜 附 著 量 (mg/m ²)*4	加 壓 成 形 性 (摩 擦 係 數)	化 成 處 理 性 (評 價 1)			化 成 處 理 性 (評 價 2)	區 分
								PB 3030	PB 3020			
40	GI	40	120	Na	2.00	40	0.221	△	△	△	△	比較例
41	GI	41	120	Mn	0.60	195	0.201	×	△	△	×	比較例
42	GI	42	120	Zn	0.50	230	0.301	×	△	△	×	比較例
43	GI	1	120	Mg	0.98	24	0.150	○	◎	◎	○	本發明例
44	GI	8	120	Al	0.67	20	0.150	◎	◎	◎	○	本發明例
45	GI	33	120	Al	0.50	45	0.156	○	◎	◎	◎	本發明例
46	GA	1	80	Mg	0.98	28	0.149	○	○	○	○	本發明例
47	GA	2	80	Mg	0.92	45	0.150	○	○	○	○	本發明例
48	GA	3	80	Mg	0.43	92	0.169	○	○	○	○	本發明例
49	GA	4	80	Mg	0.78	79	0.155	○	○	○	○	本發明例
50	GA	5	80	Mg	6.00	225	0.201	○	○	○	○	本發明例
51	GA	6	80	Mg	7.14	265	0.295	×	×	×	×	比較例
52	GA	7	80	Mg	0.10	35	0.245	×	×	×	×	比較例

*1 GI: 熔鍍鍍鋅鋼板
GA: 合金化熔鍍鍍鋅鋼板

*2 表 1~表 3 中記載之處理液 No.

*3 到達板溫

*4 P 附著量

*5 被膜中之金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之 1 種以上) 之合計量 (a) 和磷系氧化物量 (b) 之莫耳比 (但, 磷系氧化物量為 P₂O₅ 換算)

五、發明說明 (43)

表 8

No.	處理原板 *1	處理液 *2	乾燥溫度 (°C)*3	被膜中之金屬元素	被膜中之成分莫耳比 *5	被膜附著量 (mg/m ²)*4	加壓成形性 (摩擦係數)	化成處理性 (評價1)		化成處理性 (評價2)	區分
								PB 3030	PB 3020		
53	GA	8	80	Al	0.67	20	0.155	◎	◎	○—	本發明例
54	GA	9	80	Al	0.54	185	0.179	○	◎	◎	本發明例
55	GA	10	80	Al	0.43	89	0.155	○	◎	◎	本發明例
56	GA	11	80	Al	0.50	155	0.152	○	◎	◎	本發明例
57	GA	12	80	Al	1.67	87	0.145	◎	◎	○—	本發明例
58	GA	13	80	Al	2.44	75	0.179	○—	○	○—	本發明例
59	GA	14	80	Al	5.80	53	0.205	○—	○—	○—	本發明例
60	GA	15	80	Al	7.44	69	0.179	×	×	×	比較例
61	GA	16	80	Al	0.17	255	0.315	×	×	×	比較例
62	GA	17	80	Ca	0.43	225	0.199	○—	○	○—	本發明例
63	GA	18	80	Ti	0.60	85	0.178	○	○	○—	本發明例
64	GA	19	80	Fe	0.40	29	0.162	○	◎	◎	本發明例
65	GA	20	80	Fe	0.44	85	0.161	○	◎	◎	本發明例

GA: 合金化熔鍍鍍鋅鋼板

*1 GI: 熔鍍鍍鋅鋼板

*2 表1~表3中記載之處理液No.

*3 到達板溫

*4 P 附著量

*5 被膜中之金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之1種以上) 之合計量 (a) 和磷系氧化物量

(b) 之莫耳比 (但, 磷系氧化物量為 P₂O₅ 換算量)

五、發明說明 (44)

表 9

No.	處理 原板 *1	處 理 液 *2	乾 燥 溫 度 (°C)*3	被 膜 之 金 屬 元 素	被 膜 之 成 分 莫 耳 比 *5	被 膜 附 著 量 (mg/m ²)*4	加 壓 成 形 性 (摩 擦 係 數)	化成處理性			區 分
								(評價 1)		(評價 2)	
								PB 3030	PB 3020	(評價 2)	
66	GA	21	80	Fe	0.63	43	0.163	◎	◎	◎	本發明例
67	GA	22	80	Fe, Al	1.05	52	0.145	◎	◎	○	本發明例
68	GA	23	80	Fe, Mg	1.33	38	0.151	◎	◎	○	本發明例
69	GA	24	80	Fe, Co	0.80	43	0.143	○	◎	○	本發明例
70	GA	25	80	Fe	0.10	82	0.325	×	×	×	比較例
71	GA	26	80	Co	0.75	40	0.142	○	◎	○	本發明例
72	GA	27	80	Co	0.43	35	0.155	○	◎	○	本發明例
73	GA	28	80	Co	0.95	82	0.154	○	◎	○	本發明例
74	GA	29	80	Co	0.06	96	0.302	×	×	×	比較例
75	GA	30	80	Cu	0.63	43	0.159	○	○	○	本發明例
76	GA	31	80	Mo	0.40	38	0.154	○	○	○	本發明例
77	GA	32	80	Mo	0.44	244	0.182	○	○	○	本發明例

*1 GI: 熔融鍍鋅鋼板

GA: 合金化熔融鍍鋅鋼板

*2 表 1~表 3 中記載之處理液 No.

*3 到達板溫

*4 P 附著量

*5 被膜中之金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之 1 種以上) 之合計量 (a) 和磷系氧化物量 (b) 之莫耳比 (但, 磷系氧化物量為 P₂O₅ 換算量)

五、發明說明 (45)

表 10

No.	處理原板 *1	處理液 *2	乾燥溫度 (°C)*3	被膜中之金屬元素	被膜中之成分莫耳比 *5	被膜附著量 (mg/m ²)*4	加壓成形性 (摩擦係數)	化成處理性 (評價1)		化成處理性 (評價2)	區分
								PB 3030	PB 3020		
78	GA	33	80	Al	0.50	49	0.155	○	◎	◎	本發明例
79	GA	34	80	Al	0.50	50	0.153	◎	◎	◎	本發明例
80	GA	35	80	Al	1.36	52	0.155	◎	◎	○-	本發明例
81	GA	36	80	Al	0.41	80	0.141	◎	◎	◎	本發明例
82	GA	37	80	Al	0.41	67	0.144	◎	◎	◎	本發明例
83	GA	38	80	Al	0.43	52	0.142	◎	◎	◎	本發明例
84	GA	39	80	Al	0.43	48	0.132	○-	○	○	本發明例
85	GA	40	120	Na	2.00	42	0.221	△	△	△	比較例
86	GA	41	120	Mn	0.60	200	0.201	×	△	×	比較例
87	GA	42	120	Zn	0.50	215	0.301	×	△	×	比較例
88	GA	1	120	Mg	0.98	24	0.150	○	◎	○-	本發明例
89	GA	8	120	Al	0.67	18	0.150	◎	◎	○-	本發明例
90	GA	33	120	Al	0.50	50	0.155	○	◎	◎	本發明例

GA: 合金化熔融鍍鋅鋼板

*1 GI: 熔融鍍鋅鋼板

*2 表1~表3中記載之處理液No.

*3 到達板溫

*4 P 附著量

*5 被膜中之金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之1種以上) 之合計量 (a) 和磷系氧化物量

(b) 之莫耳比 (但, 磷系氧化物量為 P₂O₅ 換算量)

五、發明說明 (46)

表 11

No.	處理原板	處理液	乾燥溫度 (°C)*3	被膜中之金屬元素	被膜中之成分莫耳比*5	被膜附著量 (mg/m ²)*4	加壓成形性 (摩擦係數)	化成處理性			化成處理性 (評價2)	區分
								評價1)	PB	PB		
	*1	*2						PB 3030	PB 3020			
91	EG	1	80	Mg	0.98	32	0.179	○	◎	○	○	本發明例
92	EG	8	80	Al	0.67	20	0.181	○	◎	○	○	本發明例
93	EG	19	80	Fe	0.40	29	0.171	○	◎	○	◎	本發明例
94	EG	26	80	Co	0.75	38	0.169	○	◎	○	○	本發明例
95	EG	33	80	Al	0.50	52	0.161	○	◎	○	◎	本發明例
96	EG	38	80	Al	0.43	45	0.159	○	◎	○	◎	本發明例
97	Zn-Fe	8	80	Al	0.67	25	0.165	○	○	○	○	本發明例
98	Zn-Ni	8	80	Al	0.67	20	0.155	○	○	○	○	本發明例
99	Zn-Al	8	80	Al	0.67	19	0.142	○	○	○	○	本發明例
100	GA			(無處理)			0.252	○	○	○	○	比較例
101	GI			(無處理)			0.276	○	○	○	○	比較例
102	EG			(無處理)			0.300	◎	◎	◎	◎	比較例

*1 GI：熔鍍鍍鋅鋼板

EG：電鍍鍍鋅鋼板

Zn-Ni：電鍍 Zn-Ni 合金鋼板

GA：合金化熔鍍鍍鋅鋼板

Zn-Fe：電鍍 Zn-Fe 合金鋼板

Zn-Al：熔鍍鍍 Zn-Al 合金鋼板

*2 表 1~表 3 中記載之處理液 No.

*3 到達板溫

*4 P 附著量

*5 被膜中之金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之 1 種以上) 之合計量 (a) 和磷系氧化物物量 (b) 之莫耳比 (但，磷系氧化物物量為 P₂O₅ 換算量)

五、發明說明 (47)

表 12

No.	處理 原板	處 理 液	乾燥 溫度 (°C) ^{*3}	被膜中之 金屬元素	被膜中之成 分莫耳比 ^{*5}	被膜附著量 (mg/m ²) ^{*4}	被膜中 樹脂附著量 (mg/m ²)	加壓 成形性 (摩擦係數)	化成處理性 (評價 1)			化成處理性 (評價 2)	區分	
									PB 3030	PB 3020				
103	GI	43	80	Mg	0.22	45	—	0.156	○	○	○	○	○	本發明例
104	GI	44	80	Al	0.65	30	—	0.15	◎	◎	◎	◎	◎	本發明例
105	GI	45	80	Al	0.22	45	—	0.154	○	○	○	○	○	本發明例
106	GI	46	80	Fe	0.23	40	—	0.165	○	◎	◎	◎	◎	本發明例
107	GI	47	120	Al	0.67	20	20	0.148	◎	◎	◎	◎	◎	本發明例
108	GI	48	120	Al	0.67	20	1100	0.21	○	○	○	×	×	比較例
109	GI	49	120	Al	0.67	20	0.03	0.155	◎	◎	◎	◎	◎	本發明例
110	GI	50	80	Mn	1.24	420	—	0.166	○	○	○	×	×	比較例
111	GI	51	80	Mn, Al	1.82	30	—	0.156	○	○	○	×	×	比較例

*1 GI：熔融鍍鋅鋼板

*2 表 1～表 3 中記載之處理液 No.

*3 到達板溫

*4 P 附著量

*5 被膜中之金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之 1 種以上) 之合計量 (a) 和磷系氧化物量 (b) 之莫耳比 (但，磷系氧化物量為 P₂O₅ 換算量)

五、發明說明 (48)

表 13

No.	處理原板 *1	處理液 *2	乾燥溫度 (°C)*3	被膜中之金屬元素	被膜中之成分莫耳比 *5	被膜附著量 (mg/m ²) *4	被膜中樹脂附著量 (mg/m ²)	加壓成形性 (摩擦係數)	化成處理性		化成處理性 (評價 2)	區分
									PB 3030	PB 3020		
112	GA	43	80	Mg	0.22	50	—	0.155	○	○	○—	本發明例
113	GA	44	80	Al	0.65	35	—	0.154	◎	◎	◎	本發明例
114	GA	45	80	Al	0.22	45	—	0.157	○	○	○—	本發明例
115	GA	46	80	Fe	0.23	50	—	0.161	○	◎	◎	本發明例
116	GA	47	120	Al	0.67	20	20	0.144	◎	◎	○—	本發明例
117	GA	48	120	Al	0.67	20	1100	0.221	○	○	×	比較例
118	GA	49	120	Al	0.67	20	0.03	0.145	◎	◎	○—	本發明例
119	GA	50	80	Mn	1.24	420	—	0.166	○	○	×	比較例
120	GA	51	80	Mn, Al	1.82	30	—	0.156	○	○	×	比較例

*1 GA：合金化熔鍍鍍鋅鋼板

*2 表 1~表 3 中記載之處理液 No.

*3 到達板溫

*4 P 附著量

*5 被膜中之金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之 1 種以上) 之合計量 (a) 和磷系氧化物量 (b) 之莫耳比 (但，磷系氧化物量為 P₂O₅ 換算量)

五、發明說明 (49)

[實施例2]

本實施例使用下列所示之鍍鋅系鋼板。

(1)GA：合金化熔融鍍鋅鋼板(10質量%Fe、殘餘部分Zn)，鍍層附著量為兩面均為 $45\text{g}/\text{m}^2$ 。

(2)GI：熔融鍍鋅鋼板，鍍層附著量為兩面均為 $90\text{g}/\text{m}^2$ 。

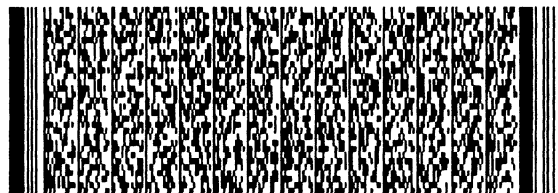
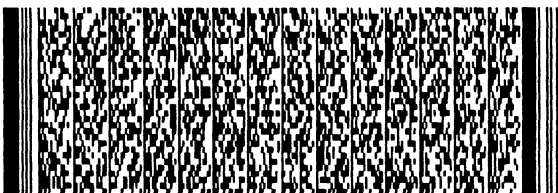
對於上述鍍鋅系鋼板之鍍層表面，施以如下所示之處理。尚，所處理之鍍鋅系鋼板為使用以鹼性脫脂除去加壓油之鋼板。

形成被膜用之水溶液中，關於含有Fe離子做為金屬離子者，為於硫酸鐵和原磷酸各成分以指定濃度於去離子水中溶解之水溶液中，添加含有硫酸離子之磷酸鐵、檸檬酸，並如表14所示組成般調整。又，關於含有Fe離子和Al離子做為金屬離子者，為將硫酸鐵和原磷酸所調整之水溶液、與氫氧化鋁和原磷酸所調整之水溶液以適當指定之濃度比混合，並如表14所示組成般調整。

將表14所示之處理液(室溫)，於室溫中於上述鍍鋅系鋼板之表面以輥塗器或棒塗器予以塗佈，且加熱乾燥形成被膜。所形成被膜之附著量為根據組成物之濃度及塗佈條件(輥之壓下力、迴轉速度、棒塗器之支等)而適當調整。

又，被膜附著量之測定、被膜中之金屬元素量和磷系氧化物量之莫耳比之測定為同實施例1進行。

比較例為將先前之塗佈型Prephos處理對鍍鋅系鋼板表面改變被膜附著量而施行。塗佈型Prephos之被膜附著量



五、發明說明 (50)

為將重鉻酸鉍20克、25%氨水490克溶於1公升離子交換水之溶液中溶解被膜，並根據溶解前後之重量變化而算出。又，被膜中之P量為同後述脫膜性評價中記載之方法以FX予以測定。

如上述處理所得之鍍鋅系鋼板的性能評價為如下進行。

①加壓成形性：同實施例1

②化成處理性：同實施例1

(3) 脫脂時之脫膜性

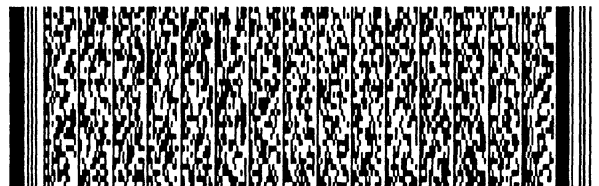
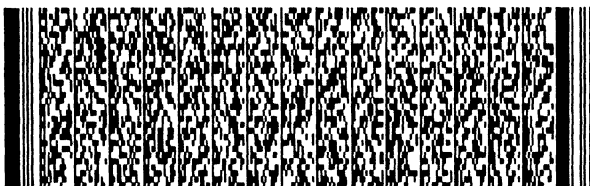
對本發明例及比較例之鍍鋅系鋼板樣品(150mm×70mm)將加壓油之Paker興產(股)製之「NOXLITE550HN」以1.5~2.0g/m²附著量塗佈後，以下列條件進行鹼性脫脂。使用樣品之被膜中P量為以FX定量該樣品之採集位置由夾住位置所採集之48mmφ的樣品P量，並將其平均值視為P量。

將脫脂後之樣品大約中央位置48mmφ部分予以採樣，並以FX定量此部分之P量。由上述之初期P量和脫脂後之P量根據下式算出脫膜率。

$$\text{脫膜率} = 1 - ([\text{脫脂後P量}] / [\text{初期P量}])$$

· 鹼性脫脂條件

設定脫脂液為惡化之條件，並使用鹼性脫脂液(日本Pacarising(股)製之「FC4480」)中添加5g/l防銹油(日本Pacarising(股)製之「NOXLITE550HN」)，並以浸漬法進行脫脂。浸漬時間為120秒，脫脂液之溫度為43℃。使用令槳葉型攪拌器迴轉(迴轉數：300rpm)之30公升圓筒容



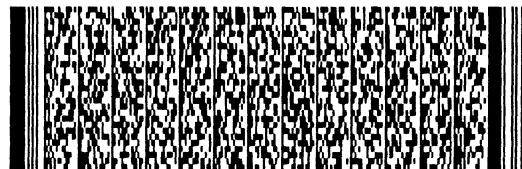
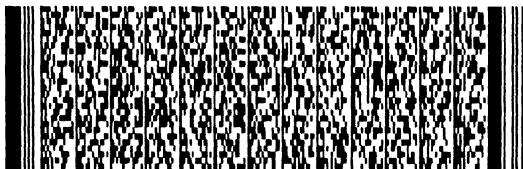
五、發明說明 (51)

器，以浸漬處理進行脫脂。

(4) 接黏接合性

將25mm×200mm樣品之防銹油以溶劑脫脂予以除去後，塗佈洗淨油(SGIMURA化學(股)製之「PLETON R352L」)。將此樣品以二枚一組，將氯乙烯系之縫邊用接黏劑於25mm×140mm之範圍中塗佈(由樣品之邊緣至50mm為未塗佈接黏劑)，透過0.15mm厚之間隔物貼合作成試驗片。令其以160℃×10分鐘乾燥後，於24~72小時之間，於常溫放置，其後，使用拉伸試驗機將試驗片由T型狀態拉伸直到二枚試驗片剝離為止，並測定此拉伸時之試驗片的平均強度。

表15中示出各供試材料之處理條件和上述性能評價之結果，與比較例相比較，本發明例不僅於化成處理性及加壓成形性，且於脫膜性和接黏接合性均為優良。



五、發明說明 (52)

表 14

No.	陽離子成分 (α)				磷醜離子 (β) 濃度 [P ₂ O ₅ 換算] (mol/L)	陽離子(α) 磷醜離子(β) 之莫耳比	羧酸		區分
	主要陽離子		其他之陽離子				種類	濃度 (mol/L)	
	種類	濃度 (mol/L)	種類	濃度 (mol/L)					
1	Fe	0.11	—	—	0.28	0.4	檸檬酸	0.11	本發明例
2	Fe	0.11	—	—	0.28	0.4	檸檬酸	0.06	本發明例
3	Fe	0.07	—	—	0.18	0.4	檸檬酸	0.07	本發明例
4	Fe	0.07	—	—	0.18	0.4	檸檬酸	0.03	本發明例
5	Fe	0.11	Al	0.02	0.28	0.5	檸檬酸	0.03	本發明例
6	Fe	0.11	—	—	0.28	0.4	草酸	0.02	本發明例



五、發明說明 (53)

表 15

No.	處理 原板 *1	處 理 液 *2	乾 燥 溫 度 (°C)*3	被 膜 之 金 屬 元 素	被 膜 之 成 分 莫 耳 比 *5	被 膜 附 著 量 (mg/m ²)*4	加 壓 成 形 性 (摩 擦 係 數)	化 成 處 理 性 (評 價 1)		化 成 處 理 性 (評 價 2)	脫 膜 性 (脫 膜 率)	接 著 接 合 性 (kgf/25mm)	區 分
								PB 3030	PB 3020				
1	GA	1	80	Fe	0.4	63	0.154	◎	◎	◎	0.62	10.2	本發明例
2	GA	2	80	Fe	0.4	55	0.154	◎	◎	◎	0.53	10.3	本發明例
3	GA	3	80	Fe	0.4	43	0.157	◎	◎	◎	0.56	10.6	本發明例
4	GA	4	80	Fe	0.4	42	0.155	◎	◎	◎	0.62	10.8	本發明例
5	GA	5	80	Fe, Al	0.5	72	0.153	◎	◎	◎	0.57	10.2	本發明例
6	GA	6	80	Fe	0.4	70	0.152	◎	◎	◎	0.48	10.3	本發明例
7	GI	1	80	Fe	0.4	61	0.153	◎	◎	◎	0.85	10.6	本發明例
8	GI	2	80	Fe	0.4	60	0.155	◎	◎	◎	0.88	10.5	本發明例
9	GI	3	80	Fe	0.4	50	0.155	◎	◎	◎	0.82	10.5	本發明例
10	GI	4	80	Fe	0.4	39	0.156	◎	◎	◎	0.82	10.6	本發明例
11	GI	5	80	Fe, Al	0.5	71	0.153	◎	◎	◎	0.76	10.3	本發明例
12	GI	6	80	Fe	0.4	82	0.155	◎	◎	◎	0.53	10.9	本發明例
13	GA	塗佈型 Prephos (被膜量 0.5g/m ² (P 量 49mg/m ²))					0.154	○	○	△	0.16	3.5	比較例
14	GA	塗佈型 Prephos (被膜量 1.0g/m ² (P 量 103mg/m ²))					0.155	△	○	×	0.22	2.9	比較例
15	GI	塗佈型 Prephos (被膜量 0.5g/m ² (P 量 51mg/m ²))					0.168	○	○	△	0.39	3.6	比較例

*1 GI：熔融鍍鋅鋼板 GA：合金化熔融鍍鋅鋼板 *2 表 14 中記載之處理液 No.

*3 到達板溫

*4 P 附著量

*5 被膜中之金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之 1 種以上) 之合計量 (a) 和磷系氧化物量 (b) 之莫耳比 (但，磷系氧化物量為 P₂O₅ 換算量)



五、發明說明 (54)

實施形態2：

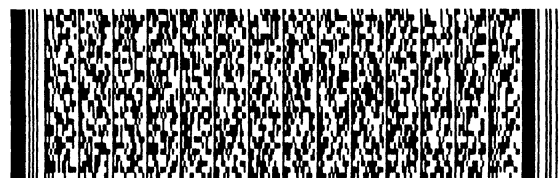
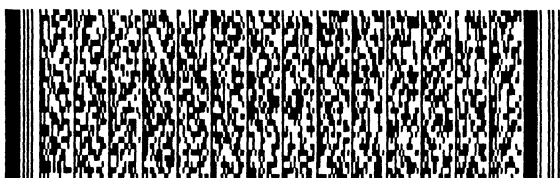
本發明者等人為發現經由於鍍鋅系鋼板之鍍層表面，形成含有適切組成範圍之N成分和P成分的複合被膜，則可取得加壓成形性和化成處理性均為優良之鍍鋅系鋼板，又，發現此類加壓成形性和化成處理性均為優良之鍍鋅鋼板可經由在鍍鋅系鋼板之鍍層表面，塗佈具有適切成分和組成範圍之磷酸系水溶液並形成被膜，則可安定取得。

本發明為根據此類發現而完成，其特徵為如下。

[1] 一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板，其特徵為於鍍鋅系鋼板之鍍層表面，形成含有被膜構成成分之N成分和P成分以氮系化合物、磷系氧化物、氮磷系化合物中之任一形態，且N分量(a)和P分量(b)之莫耳比(a)/(b)(但，N分量為銨換算量、P分量為 P_2O_5 換算量)為0.2~6，且被膜附著量為P附著量為5~300mg/m²之複合被膜。

[2] 一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板，其特徵為於上述[1]之鍍鋅系鋼板中，複合被膜為再含有Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo中所選出之一種或二種以上之金屬元素，且N成分和前述金屬元素之合計量(a')和P分量(b)之莫耳比(a')/(b)(但，N成分為銨換算量、P分量為 P_2O_5 換算量)為0.2~6。

[3] 一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板，其特徵為於上述[1]或[2]之鍍鋅系鋼板中，複合被膜為至少含有Fe做為金屬元素。



五、發明說明 (55)

[4] 一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板，其特徵為於上述[1]~[3]任一項之鍍鋅系鋼板中，複合被膜為再含有矽石，且矽石量(c)和P分量(b)之莫耳比(c)/(b)(但，矽石量為SiO₂換算量、P分量為P₂O₅換算量)為0.01~50。

[5] 一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板，其特徵為於上述[1]~[4]任一項之鍍鋅系鋼板中，複合被膜為再令水溶性樹脂和/或水分散性樹脂於被膜中之附著量為含有0.01~1000mg/m²。

[6] 一種鍍鋅系鋼板之製造方法，其特徵為將實質上含有NH₄所構成之陽離子成分(α)和磷酸(β)，且陽離子成分(α)和磷酸成分(β)之莫耳濃度比(α)/(β)(但，磷酸為P₂O₅換算莫耳濃度)為0.2~6之水溶液，於鍍鋅系鋼板之鍍層表面塗佈，且接著未水洗而乾燥形成被膜。

[7] 一種鍍鋅系鋼板之製造方法，其特徵為將實質上含有NH₄⁺和Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo中所選出之一種或二種以上金屬離子所構成之陽離子成分(α)、和磷酸成分(β)，且陽離子成分(α)之合計和磷酸成分(β)之莫耳濃度比(α)/(β)(但，磷酸為P₂O₅換算莫耳濃度)為0.2~6之水溶液，於鍍鋅系鋼板之鍍層表面塗佈，且接著未水洗而乾燥形成被膜。

[8] 一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板的製造方法，其特徵為於上述[6]或[7]之製造方法中，鍍層表面所塗佈之水溶液中所含之陽離子成分(α)之合計和磷



五、發明說明 (56)

酸成分(β)之莫耳濃度比(α)/(β)(但, 磷酸為 P_2O_5 換算莫耳濃度)為0.4~6。

[9]一種鍍鋅系鋼板之製造方法, 其特徵為於上述[6]~[8]任一項之製造方法中, 鍍層表面所塗佈之水溶液為再含有矽石, 且矽石(γ)和磷酸(β)之莫耳濃度比(γ)/(β)(但, 矽石為 SiO_2 換算莫耳濃度、磷酸為 P_2O_5 換算莫耳濃度)為0.01~50。

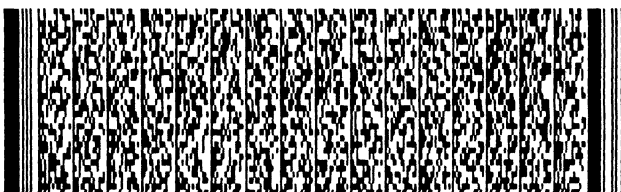
[10]一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板的製造方法, 其特徵為於上述[6]~[9]任一項之製造方法中, 鍍層表面所塗佈之水溶液為再含有水溶性樹脂和/或水分散性樹脂。

[11]一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板的製造方法, 其特徵為於上述[6]~[10]任一項之製造方法中, 鍍層表面所塗佈之水溶液為至少含有Fe做為陽離子成分。

[12]一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板的製造方法, 其特徵為於上述[6]~[11]任一項之製造方法中, 鍍層表面所塗佈之水溶液為再含有羧酸。

[13]一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板的製造方法, 其特徵為於上述[12]之製造方法中, 鍍層表面所塗佈之水溶液中所含之羧酸為羧基羧酸。

[14]一種加壓成形性和化成處理性優良之鍍鋅系鋼板的製造方法, 其特徵為於上述[13]之製造方法中, 羧基羧酸為檸檬酸。

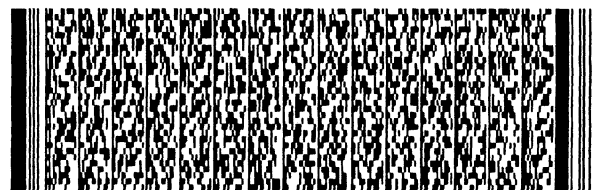
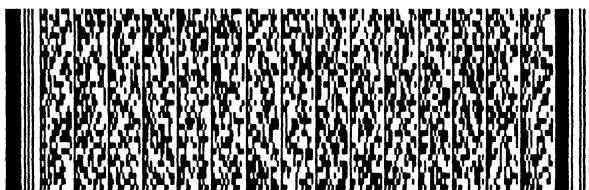


五、發明說明 (57)

本發明做為對象之鍍鋅系鋼板(做為被膜處理母材的鍍鋅鋼板)為於鋼板表面,經由熔融鍍層法、電鍍法或氣相鍍層法等形成鍍鋅系層的鍍層鋼板。鍍鋅系層之組成為純鋅所構成之鍍層以外,為含有Fe、Ni、Co、Mn、Cr、Al、Mo、Ti、Si、W、Sn、Pb、Nb、Ta等之金屬或其氧化物、有機物中所選出之一種或二種以上之單層或複層之鍍鋅層。又,此些鍍鋅系層亦可含有 SiO_2 、 Al_2O_3 等之氧化物微粒子、和有機樹脂之一種或二種以上。又,鍍鋅系鋼板亦可使用具有鍍層組成為不同之複數鍍層之複層鍍層鋼板、鍍層之組成於層厚方向為以傾斜狀變化之機能傾斜鍍層鋼板等。

鍍鋅系鋼板之具體例可列舉熔融鍍鋅鋼板、澱積鍍鋅鋼板、鐵-鋅合金化熔融鍍鋅鋼板、鋅-鋁系合金熔融鍍層鋼板(例如,Zn-5%Al合金熔融鍍層鋼板、Zn-55%Al合金熔融鍍層鋼板)、鍍層中僅接近鋼板層為被合金化之合金化熔融鍍鋅鋼板(一般稱為半合金)、單面為鐵鋅合金化熔融鍍鋅層所構成,其他單面為由熔融鍍鋅層所構成之鍍層鋼板、或於上述各鍍層鋼板之鍍層上層,再經由電鍍、澱積鍍層等施以鋅或鋅主體之鍍合金屬之鍍層鋼板、以鋅做為基質,且具有分散 SiO_2 等微粒子之鍍層的分散鍍層鋼板等。

本發明之鍍鋅系鋼板為於如上述素材之鍍層鋼板的鍍層表面,形成含有適切組成範圍之N成分(例如,以氮化合物之形態)和P成分(例如,以磷系氧化物之形態)之複合被



五、發明說明 (58)

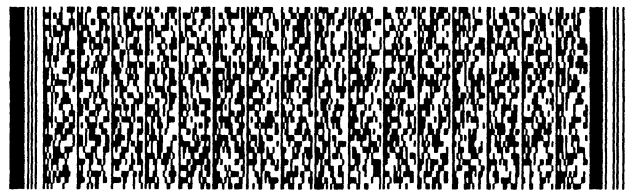
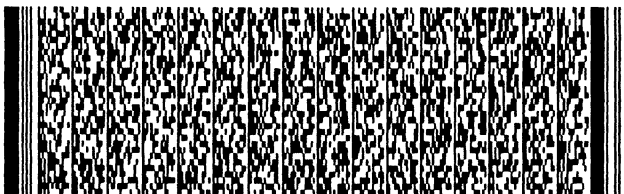
膜，則可賦與優良的化成處理性和加壓成形性。

以下，說明本發明之詳細內容及其限定理由。

一般先前的鍍鋅系鋼板為加壓成形性劣於冷軋鋼板。其原因為於高面壓下，低熔點且軟質之鋅和金屬模具為引起凝集現象，故摺動阻力增大。為了防止此現象，其有效為於鍍鋅系鋼板之鍍層表面，形成比鋅或鋅合金鍍層更為硬質且高熔點之被膜。

本發明為了實現此點，乃令鍍層表面，形成含有做為被膜構成成分之N成分和P成分，以氮系化合物、磷系氧化物、氮磷系化合物中之任一形態，且將此N成分和P成分之組成比規定於特定範圍之硬質且高熔點之複合被膜。此複合被膜因N成分和P成分為以特定之組成比，故非常均勻覆蓋鍍鋅系鋼板表面，且即使為薄膜亦可抑制鋅與金屬模具的直接接觸。可形成此類均勻被膜之理由為經由構成此複合被膜之N成分的作用。

此複合被膜的形成方法並無特別限制，但通常將含有被膜成分之水溶液於鍍層表面塗佈、乾燥則可形成。此處，被膜成分僅為磷系氧化物，則因其蝕刻作用而溶解鍍層的鋅，並加入成為被膜成分。此時，鋅與磷酸反應且易生成結晶質的磷酸鹽，若形成此類結晶質磷酸鹽，則被膜的均勻性降低，並且難以薄膜狀態完全覆蓋鍍層表面。相對地，如本發明般於被膜中存在N成分之情形中，抑制被膜形成過程中的磷酸和鋅之反應，結果磷成分難與鋅變成結晶質，且N成分和磷酸成分(P成分)為形成玻璃質的網絡被



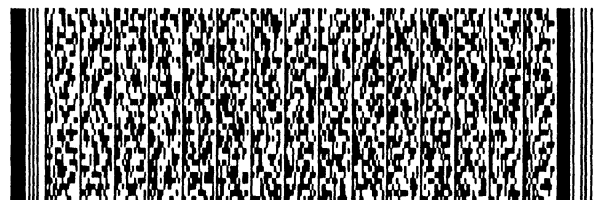
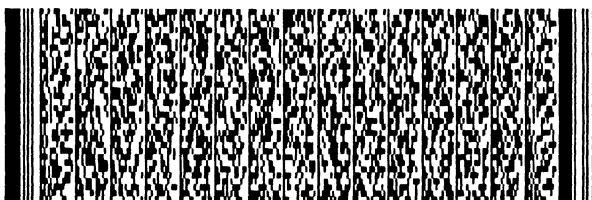
五、發明說明 (59)

膜。此類作用可在N分量(a)和P分量(b)之莫耳比(a)/(b)為特定範圍之情形中取得，且如此可形成均勻的被膜。

更且，被膜構成成分除了N成分加上含有Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Mo所選出之一種或二種以上之金屬元素時，特別令被膜之均勻性為良好，加壓成形性良好。認為其係因N成分存在之效果，加上此些金屬元素成分為與磷酸成分形成網絡被膜。特別，N成分存在所造成之鋅與磷酸的反應抑制效果、和上述金屬元素成分與磷酸成分之網絡形成效果為呈相乘效果，可形成均勻性更高之被膜。

其次，說明關於上述複合被膜與化成處理性之關係。

通常，化成處理工程的前處理為用以除去加壓加工所用之加壓油的脫脂工程。本發明中，含有鍍層表面所形成之複合被膜因可經由鹼性之脫脂液而輕易溶解，故於脫脂工程中此被膜之大部分為被除去。其結果，於化成處理工程中被膜為在完全被溶解除去之狀態下進行處理，故於鍍層面可形成健全的磷酸鹽結晶。又，因脫脂液惡化和視部位之脫脂液的迴轉滲入不夠充分等，使得脫脂工程之複合被膜的脫膜(被膜的溶解除去)無法充分進行並且殘存一部分被膜之情況中，本發明之鍍鋅系鋼板亦可取得良好的化成處理性。其係因為使用N成分做為被膜成分且將其組成比限定至特定範圍，故此被膜不僅於脫脂液中且即使於化成處理液中亦可取得充分的溶解性。



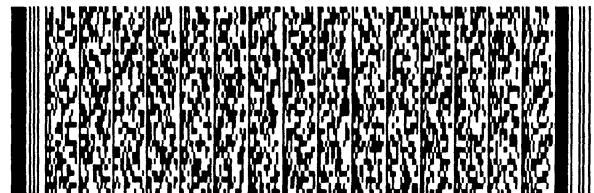
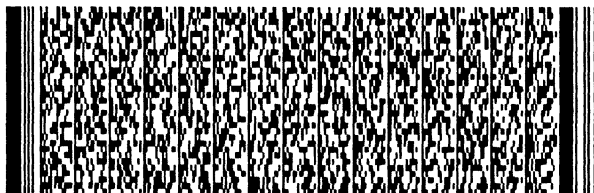
五、發明說明 (60)

即，如上述被膜之溶解性(脫膜性)為根據構成被膜之N成分和P成分之比率而異。一般相對於N成分之P分量若多，則被膜本身的溶解性高，但因形成P成分多之被膜，故必須將磷酸等蝕刻性高之成分大量存在的水溶液予以塗佈、乾燥，使得鋅進入被膜中的份量增加，其結果，反而令被膜之溶解性降低。因此，P成分相對於N成分之比例必須調整成令確保被膜本身溶解性、和因蝕刻加入鋅之抑制效果可達到良好平衡。又，N成分相對於P成分之份量若極端過剩，則被膜之網絡形成能力降低，且於此情形中之被膜溶解性雖變高，但難以形成均勻被膜，依然難以確保優良的加壓成形性。

尚，於上述複合被膜中，不可避免存在來自鍍層的鋅。本發明之磷系氧化物被膜為經由令N成分、及特定之金屬元素成分和磷系氧化物以特定比率存在，則即使含有鋅亦可顯示優良的化成處理性，故鋅之存在量並無特別規定。

以下，詳細說明關於本發明鍍鋅系鋼板所具有之複合被膜成分及其限定理由。

於複合被膜中，含有P成分(例如，以磷系氧化物之形態所含有之P成分)、及用以對被膜提供溶解性之構成成分N成分(例如，以氮系化合物之形態所含有之N成分)。N成分與P成分於被膜中之存在形態並無特別限制，可以氮系化合物(例如，磷酸銨、氮氧化物)、磷系氧化物、氮磷系化合物($ZnNH_4PO_4$)等任一形態存在。因此，本發明之複合被膜為以氮系化合物、磷系氧化物、氮磷系化合物中之任一



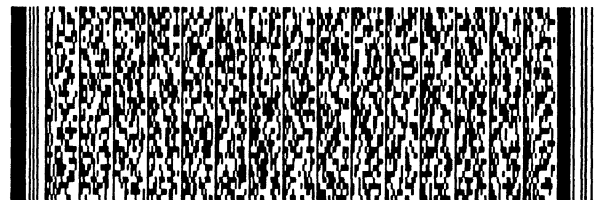
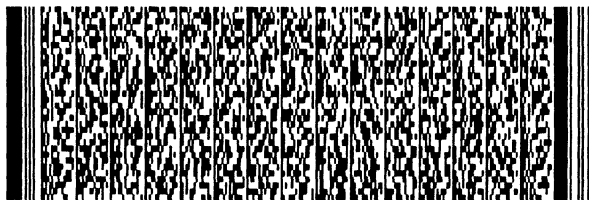
五、發明說明 (61)

形態含有之N成分及P成分，及後述視需要含有之特定金屬元素成分之一種以上、矽石、有機樹脂做為實質的構成成分，且剩餘為由鋅等之不可避免不純物所構成者為佳。

複合被膜中之N分量(a)和P分量(b)之莫耳比(a)/(b)(但，N分量為銨換算量、P分量為 P_2O_5 換算量)為0.2~6。此莫耳比(a)/(b)未滿0.2則P成分之比率過剩，故被膜易呈現不均勻，且加壓成形性差。更且，複合被膜於化成處理時難以脫離，故化成處理性亦降低。另一方面，莫耳比(a)/(b)若超過6，則N成分過剩，故同樣令被膜均勻性降低，且薄膜之部分與厚膜之部分易於共存。因此於汽車製造過程之噴塗前處理的化成處理時，與處理液之反應於膜厚為厚之部分受到阻礙，其結果，難生成健全的磷酸鹽結晶，並發生化成處理不良。又，因被膜之均勻性降低，故加壓成形性之改善效果亦小。更且，因為被膜之安定性低，故於濕潤環境中保管時和於結露環境中被曝露時，被膜之一部分為溶解並作用為電解質，造成鍍鋅系鋼板之腐蝕。

尚，較佳之N分量(a)和P分量(b)之莫耳比(a)/(b)(但，N分量為銨換算量、P分量為 P_2O_5 換算量)之下限為0.4，上限為2。

又，於複合被膜中，再含有Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Ni、Co、Cu、Mo所選出之一種或二種以上之金屬元素時，特別為均勻覆被性及脫膜性(溶解性)良好。其係因此些金屬元素為與N成分共存造成被膜溶解性的改善效果，加上



五、發明說明 (62)

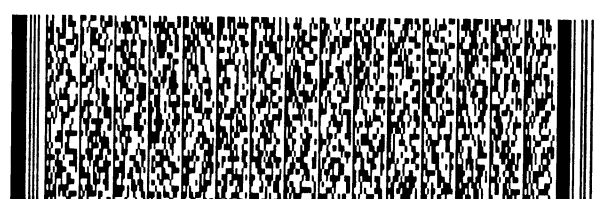
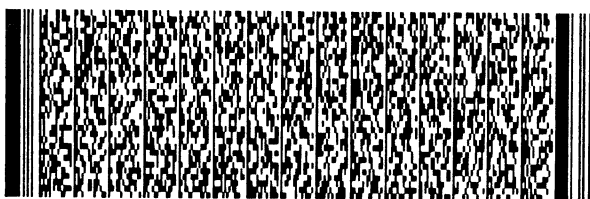
因為金屬元素成分之共存使得鋅與磷酸成分之反應抑制效果為以相乘效果作用，形成脫膜性更高之被膜。

又，上述之金屬元素成分中更佳之成分可列舉Al、Mn、Fe、Co，且於被膜中含有此些金屬元素成分之情況，於化成處理液中因被膜更容易溶解，故顯示更優良的化成處理性。

又，複合被膜為含有Fe做為金屬元素成分時，因化成處理中之磷酸鹽結晶之成長幾乎未被阻礙，故可取得特別優良的化成處理性。其理由雖不一定明瞭，但確認複合被膜為含有Fe之情形中，即使於化成處理時殘留被膜之狀態下亦可生成化成處理結晶。脫脂工程中之複合被膜的脫膜性為根據鹼性脫脂液的狀態和脫脂條件而大為不同，於極端惡化之脫脂液和未進行噴霧處理般之強力脫脂之條件下，無法充分進行脫脂的可能性亦高。於此類情況中，含有Fe之磷系氧化物被膜為對於化成處理性有效作用。

又，一般於汽車和家電用途中，於補強熔接部、強化耐蝕性等之目的下，以接黏劑進行鋼板彼此間的接合。此時，賦與提高潤滑特性之被膜的存在乃令接黏接合性顯著降低。先前的含磷酸潤滑性被膜特別為此傾向強，且期望將其改善。對於此類課題，經由在上述複合被膜中含有Fe做為金屬元素成分，則可顯著改善接黏劑適合性。

因此，於期待如上述效果之情形中，期望令複合被膜中至少含有Fe做為金屬元素，更佳為單獨含有Fe做為金屬元素。



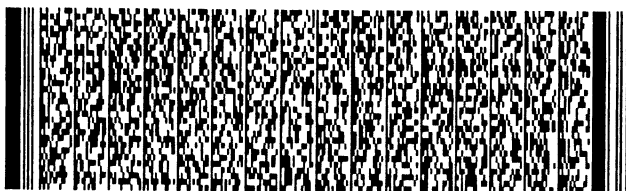
五、發明說明 (63)

被膜中Fe的存在形態並無特別限制，亦可為與金屬、氧化物、磷酸成分之化合物等任一形態存在。

複合被膜為含有N成分及Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo中所選出之一種或二種以上之金屬元素時，N成分和前述金屬元素之合計量(a')和P分量(b)之莫耳比(a')/(b)(但，N分量為銨換算量、P分量為P₂O₅換算量)為0.2~6。此莫耳比(a')/(b)未滿0.2則P成分之比率過剩，故被膜易呈現不均勻，且加壓成形性差。更且，複合被膜於化成處理時難以脫離，故化成處理性亦降低。另一方面，莫耳比(a)/(b)若超過6，則金屬元素成分過剩，故同樣令被膜均勻性降低，且薄膜之部分與厚膜之部分易於共存。因此於汽車製造過程之噴塗前處理的化成處理時，與處理液之反應於膜厚為厚之部分受到阻礙，其結果，難生成健全的磷酸鹽結晶，並發生化成處理不良。又，因被膜之均勻性降低，故加壓成形性之改善效果亦小。更且，因為被膜之安定性低，故於濕潤環境中保管時和於結露環境中被曝露時，被膜之一部分為溶解並作用為電解質，造成鍍鋅系鋼板之腐蝕。

尚，較佳之N成分和金屬元素之合計量(a')和P分量(b)之莫耳比(a')/(b)(但，N分量為銨換算量、P分量為P₂O₅換算量)之下限為0.4、上限為2。

於本發明之複合被膜中，亦可再含有矽石，如此可更加改善摺動性。認為矽石成分具有提高油保持性之效果，和於乾燥摩擦狀態下矽石成分為作用為潤滑材料。更且，於



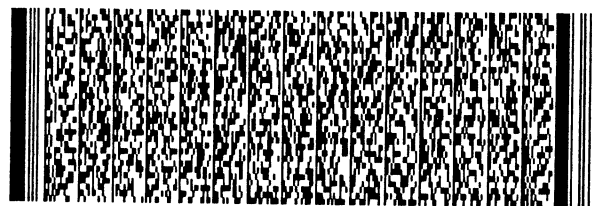
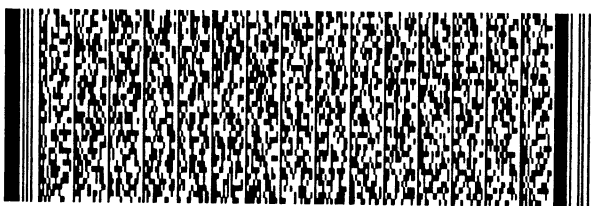
五、發明說明 (64)

採用塗水溶液並乾燥之被膜形成手法時，若於被膜中添加矽石，則可改善水溶液對於鍍鋅系被膜的濕潤性。且可對於鍍層形成均勻的被膜。

複合被膜中含有矽石時，被膜中之矽石量(c)和P成分量之莫耳比(c)/(b)(但，矽石量為 SiO_2 換算量、P成分量為 P_2O_5 換算量)為0.01~50時此效果特別顯著。莫耳比(c)/(b)未滿0.01，則無法充分取得含有矽石之效果。另一方面，若莫耳比(c)/(b)超過50，則矽石成分變成過剩存在，於加壓成形時矽石成分為成為削去、表面缺陷和卡住之原因。

矽石可使用例如矽膠和煙霧矽石等之乾式矽石。矽膠可列舉例如日產化學工業(股)製之「SUNOTEX」(商品記號：0、OS、OUP、AK、N、20、30、40)、和觸媒化成工業(股)製之「KATAROID」(商品記號：S、SI、SA、SN)、旭電化工業(股)製之「ADELITE」(商品記號：AT-20、AT-50、AT-20N、AT-300、AT-300S、AT-20Q)等。其中亦以銨離子中和表面電位型為特佳。又，煙霧矽石可列舉例如日本Aerosil(股)製之「AEROSIL200」、「AEROSIL300」等。

於本發明之複合被膜中，於提高潤滑性之目的下，可再含有有機樹脂成分。此有機樹脂以與其他無機成分於水溶液中共存之水溶性樹脂和/或水分散性樹脂為佳。此等有機樹脂可列舉環氧系樹脂、丙烯酸系樹脂、丙烯酸-乙烯共聚物、丙烯酸-苯乙烯共聚物、醇酸樹脂、聚酯樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、聚丁二烯系樹脂、聚醯胺系樹脂等。



五、發明說明 (65)

更且，此些樹脂加上併用水溶性環氧樹脂、水溶性苯酚樹脂、水溶性丁二烯橡膠(SBR、NBR、MBR)、蜜胺樹脂、分段異氰酸酯、噁唑啉化合物等做為交聯劑亦為有效。

令複合被膜中含有之有機樹脂量以被膜中之附著量為 $0.01\sim 1000\text{mg}/\text{m}^2$ 為適當。有機樹脂量未滿 $0.01\text{mg}/\text{m}^2$ 則無法充分取得此效果，另一方面，若超過 $1000\text{mg}/\text{m}^2$ 則被膜變厚，易發生被膜剝離，故無法取得充分之效果。

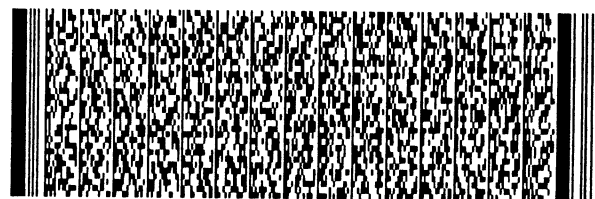
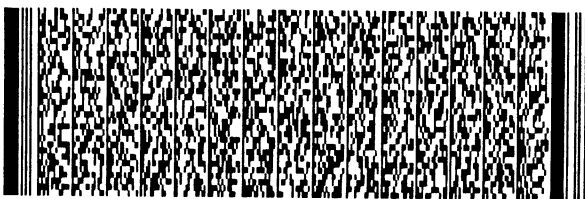
於本發明之鍍鋅系鋼板中，鍍層表面所形成之磷系氧化物被膜的附著量以P附著量為 $5\sim 300\text{mg}/\text{m}^2$ 、較佳為 $10\sim 150\text{mg}/\text{m}^2$ 、特佳為 $30\sim 120\text{mg}/\text{m}^2$ 。被膜附著量若少，則無法取得加壓成形性的改善效果，另一方面，被膜附著量若過多則化成處理性降低。

又，本發明之複合被膜若為確保被膜的脫膜性及均勻覆被性，則為結晶質、非晶質狀之任何被膜形態均可。又，於被膜中附隨結晶成分之結晶水型式之 H_2O 成分、於非晶質狀被膜中混合存在之 H_2O 成分等亦可混合存在。

其次，說明關於具有上述複合被膜之鍍鋅系鋼板的製造方法。

本發明之鍍鋅系鋼板所具有的複合被膜例如可將含有銨離子和磷酸離子之水溶液塗佈鍍層表面後，乾燥則可形成。此時，可配合被膜成分之比率適當改變水溶液之陽離子成分和磷酸成分之比率。

因此，本發明之鍍鋅系鋼板之製造方法為將實質上含有 NH_4^+ 所構成之陽離子成分(α)、和陰離子成分之磷酸離子

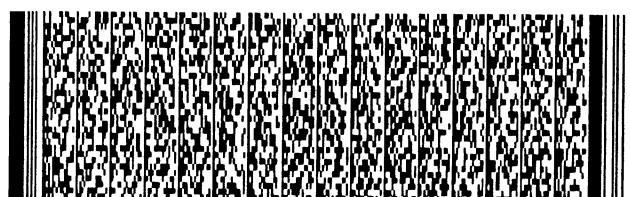
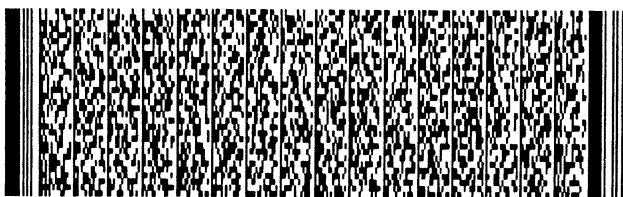


五、發明說明 (66)

(β)，並且此些成分以特定比率(莫耳濃度比(α)/(β))為0.2~6)存在之水溶液塗佈鍍鋅系鋼板之鍍層表面，且未水洗而乾燥形成被膜。其結果，於鍍鋅系被膜之表面可緻密且均勻形成含有N成分和P成分以氮系化合物、磷系氧化物、氮磷系化合物之任一形態之硬質且高熔點之薄被膜。

通常，於鍍鋅系鋼板之表面形成磷酸鹽被膜等之含有磷之被膜上，為進行將鍍層鋼板於含有磷酸離子之水溶液中浸漬等之處理。一般，含有鹼金屬以外之陽離子之磷酸鹽為於中性或鹼性領域中呈現不溶性，故水溶液為呈酸性。又，此些陽離子成分與磷酸之混合水溶液易沈澱，且通常於相對於陽離子成分過量存在磷酸離子之情形中，可以水溶液型式安定存在。此類磷酸過剩之水溶液為易將鍍層之鋅予以蝕刻，且溶出之鋅為與磷酸離子反應，並形成結晶或於界面易形成含鋅之反應層。如先前所述，若於被膜中存在許多結晶質成分，則於加壓成形時此些結晶成分為剝離，且其堆積於金屬模具之間並阻礙摺動性，結果易產生卡住模具。又，因鋅與被膜為形成反應層，故於化成處理過程難發生被膜剝離，且化成處理性不夠充分。

相對地，本發明所用之被膜形成用之水溶液為陽離子成分(α)為實質上由銨離子所構成此點(但，如後述般，亦可再添加特定之金屬離子做為陽離子成分(α))、及規定陽離子成分(α)相對於磷酸離子(β)之比率此點為其特徵。經由存在銨離子，則即使將相對於陽離子成分之磷酸離子濃度壓低亦可作成不會產生沈澱的溶液，且可作成極



五、發明說明 (67)

力抑制鍍層中鋅蝕刻之形成被膜用水溶液。其結果，經由進行本發明之處理，則不會降低化成處理性，並且取得顯示優良之加壓成形性的鍍鋅系鋼板。

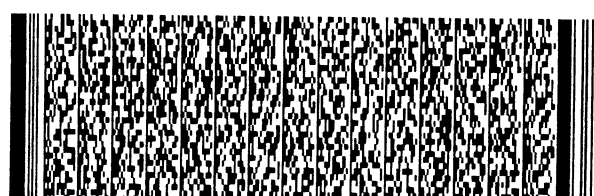
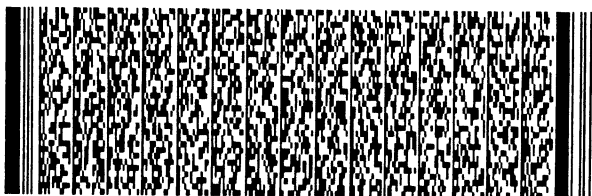
通常，化成處理工程之前處理為用以除去加工油的脫脂工程。依據本發明進行處理所形成的被膜可抑制與鋅形成反應層，且與鍍鋅系層之界面為易被鹼性脫脂液所溶解，故於脫脂工程中將被膜之大部分除去。其結果，於化成處理工程中被膜為大約完全溶解，形成健全的磷酸鹽結晶。又，經由此類作用效果，則即使於脫脂液惡化和視部位令脫脂液不能充分迴轉滲入等原因下使得脫脂工程之脫膜性不夠充分之情形中，亦可令本發明所得之鍍鋅系鋼板為取得良好的化成處理性。

根據本發明所得之鍍鋅系鋼板為顯示良好之化成處理性者，認為主要為根據如下之理由。

(1) 如後述於鍍層表面形成緻密且均勻之被膜，故即使為極薄之被膜亦可實現充分的加壓成形性，因此被膜不會厚至阻礙與化成處理液的反應。

(2) 因為抑制與鋅形成反應層，故可易以化成處理液而將被膜脫離。

本發明為將形成被膜用之水溶液中陽離子成分 (α) (實質上由銨離子所構成之陽離子成分) 與磷酸離子 (β) 之莫耳濃度比為在特定之範圍，則可形成均勻且緻密的薄被膜，水溶液中陽離子成分 (α) 和磷酸離子 (β) 之比率為對於被膜形態造成影響之理由並不一定明瞭，但推



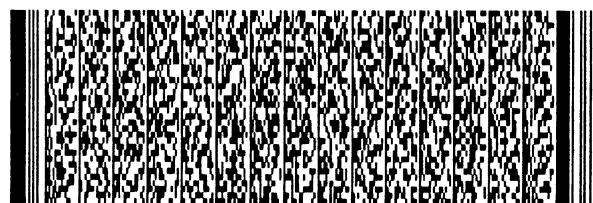
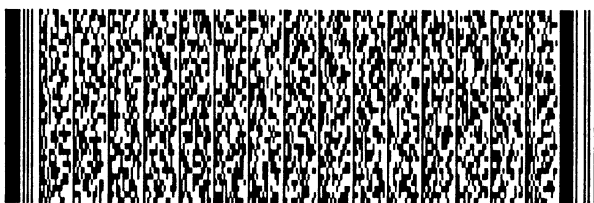
五、發明說明 (68)

定係因處理液之蝕刻性和處理液之溶解性為根據各個成分之比率而變化，故對於被膜形態帶來變化。即，於磷酸離子(β)為過剩之情形中，處理液之蝕刻性變高，易形成與鋅反應的結晶質成分，且成為比薄膜更為塊狀之結晶質成分之集合體般的被膜形態。另一方面，於陽離子成分(α)為過剩之情形中，處理液之溶解性變高，故於乾燥過程中之被膜難以膠化，且難變成均勻的被膜。

因此，實質上由銨離子(NH_4^+)所構成之陽離子成分(α)和磷酸離子(β)之比率為莫耳濃度比(α)/(β)(但，磷酸離子為 P_2O_5 換算之莫耳濃度)為0.2~6，較佳為0.4~6，更佳為0.6~4，特佳為1~4。

莫耳濃度比(α)/(β)為未滿0.2則磷酸離子為過剩，鋅與磷酸之結晶成分易形成，且難取得優良的摺動特性。更且，因被膜於化成處理時難脫離，故令化成處理性降低。又，莫耳濃度比(α)/(β)若超過6則被膜為不均勻形成，故薄膜部分與厚膜部分易於共存。因此，於汽車製造過程中之噴塗前處理之化成處理時與處理液之反應為於膜厚為厚之部分受到阻礙，其結果，難以產生健全的磷酸鹽結晶，並發生化成處理不良。又，因為被膜之均勻性降低，故加壓成形性之改善效果亦小。更且，因為被膜之溶解性變高，故於濕潤環境中保管時和於結露環境曝露時，被膜之一部分為溶解作用為電解質，且造成鍍鋅系鋼板的腐蝕。

形成被膜用之水溶液中所添加之銨離子除了可添加使用



五、發明說明 (69)

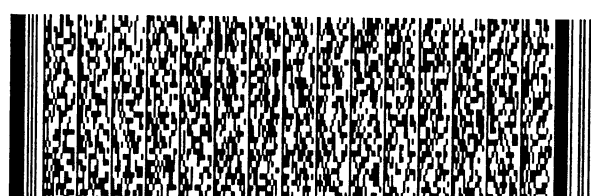
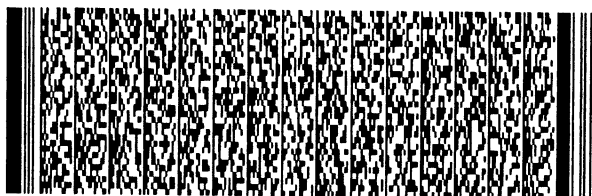
氨水以外，亦可以一代磷酸銨(磷酸二氫銨)、二代磷酸銨(磷酸氫二銨)、三代磷酸銨(磷酸三銨)等之磷酸鹽、硝酸銨、硫酸銨、醋酸銨、檸檬酸銨等之銨鹽型式添加。其中，磷酸銨鹽為可將銨離子和磷酸離子同時添加，但為了控制磷酸離子和銨離子之莫耳濃度比，乃以混合使用一代磷酸銨和二代磷酸銨、或二代磷酸銨和三代磷酸銨為特佳。又，使用磷酸鹽以外之銨鹽時，若磷酸以外之銨成分為過剩存在，則於乾燥後之被膜中此些成分乃作用為水溶性成分，故儘可能減少其添加量為佳。

形成被膜用之水溶液中之磷酸離子為根據水溶液之pH和添加之磷酸之聚合度、氧化狀態等變化其存在形態，故對於磷酸離子的存在形態並無特別規定。因此，可為原磷酸、或焦磷酸、三聚磷酸、四聚磷酸、六偏磷酸等之縮合磷酸、亞磷酸、次磷酸等任意形態含有磷酸離子。

於水溶液中添加的磷酸離子可以磷酸銨鹽、和磷酸、焦磷酸、三聚磷酸、四聚磷酸、六偏磷酸、亞磷酸、次磷酸或其銨鹽等型式添加。

本發明所用之形成被膜用之水溶液中，可再添加Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo中所選出之一種或二種以上之金屬離子做為陽離子成分(α)。

於含有此些陽離子成分之情形中，加壓成形性及化成處理性為更加良好。其理由雖未必明瞭，但推定係因於水溶液塗佈後之乾燥過程中，此些金屬離子為與磷酸之間生成難溶性化合物，其有助於形成可均勻覆蓋鍍鋅鋼板之鍍層



五、發明說明 (70)

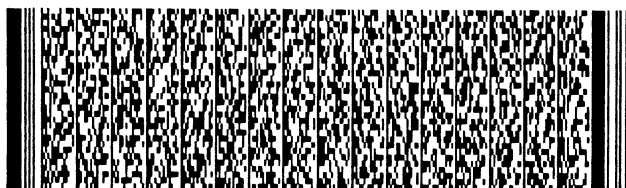
的緻密被膜。如此因為被膜為更加均勻且緻密化，故以不會對於化成處理時之與處理液反應造成不良影響的薄膜厚，則可取得令加壓成形性更加改善之效果，且因此令化成處理性及加壓成形性更加高度兩相成立。

又，於上述金屬離子中更佳之成分可列舉Al、Fe、Co、Mn。添加此些金屬離子時，因為令被膜於化成處理液中更易於溶解，故顯示更優良的化成處理性。

又，於形成被膜用之水溶液中添加Fe做為金屬離子時，因為幾乎不會抑制化成處理中之磷酸鹽結晶的成長，故可特別取得優良的化成處理性。其理由雖不一定明瞭，但於水溶液中添加Fe之情形中，即使於化成處理時殘留被膜之狀態下亦可生成化成處理結晶。脫脂工程中之磷系氧化物被膜的脫膜性為根據鹼性脫脂液的狀態和脫脂條件而大為不同，於極端惡化之脫脂液和未進行噴霧處理般之強力脫脂之條件下，無法充分進行脫脂的可能性亦高。於此類情況中，以含有Fe之水溶液進行處理為對於化成處理性有效作用。

又，一般於汽車和家電用途中，於補強熔接部、強化耐蝕性等之目的下，以接黏劑進行鋼板彼此間的接合。此時，賦與提高潤滑特性之被膜的存在乃令接黏接合性顯著降低。先前的含磷酸潤滑性被膜特別為此傾向強，且期望將其改善。對於此類課題，經由在上述水溶液中含有Fe做為金屬元素成分，則可顯著改善接黏劑適合性。

因此，於期待如上述效果之情形中，期望令水溶液中至



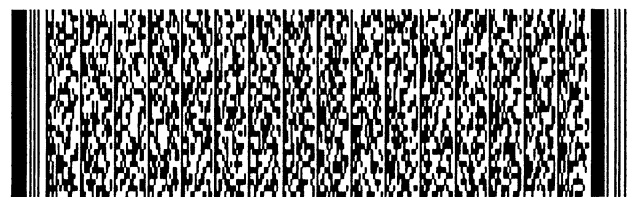
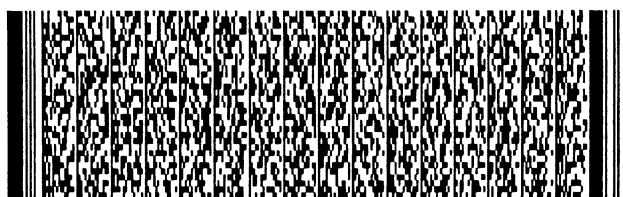
五、發明說明 (71)

少含有Fe做為金屬元素，更佳為單獨含有Fe、或共同含有先前所述之Al做為金屬元素。

水溶液中之陽離子成分(α)為實質上由銨離子(NH_4^+)和上述金屬離子(Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo中所選出之一種或二種以上之金屬離子)所構成時，此些陽離子成分(α)之合計和磷酸離子(β)之比率為莫耳濃度比(α)/(β)(但，磷酸離子為 P_2O_5 換算量之莫耳濃度)為0.2~6，較佳為0.4~6，更佳為0.6~4，特佳為1~4。

莫耳濃度比(α)/(β)為未滿0.2，則磷酸離子過剩，鋅與磷酸之結晶成分易形成，難取得優良的摺動特性。更且，磷系氧化物被膜於化成處理時難以脫離，故化成處理性亦降低。另一方面，莫耳比(α)/(β)若超過6，則金屬元素成分過剩，故同樣令被膜均勻性降低，且薄膜之部分與厚膜之部分易於共存。因此於汽車製造過程之噴塗前處理的化成處理時，與處理液之反應於膜厚為厚之部分受到阻礙，其結果，難生成健全的磷酸鹽結晶，並發生化成處理不良。又，因被膜之均勻性降低，故加壓成形性之改善效果亦小。更且，因為被膜之安定性低，故於濕潤環境中保管時和於結露環境中被曝露時，被膜之一部分為溶解並作用為電解質，造成鍍鋅系鋼板之腐蝕。

形成被膜用之水溶液中添加Al做為金屬離子時，Al(δ)和磷酸成分(β)之莫耳濃度比(δ)/(β)(但，磷酸為 P_2O_5 換算莫耳濃度)為1/10以上、未滿2/3為佳，如此可令加壓成形性和化成處理性更加良好。其係因於此類莫耳濃度比



五、發明說明 (72)

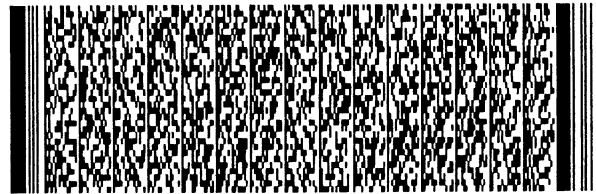
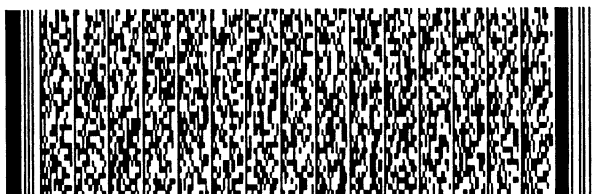
之範圍中，被膜之均勻性和被膜溶解性為更加提高。莫耳濃度比 $(\delta)/(\beta)$ 為 $2/3$ 以上則因Al過剩，故易出現結晶性成分，且被膜易變成難溶化。

Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo中所選出之一種或二種以上之金屬離子除了磷酸鹽以外，可以硝酸鹽、硫酸鹽、醋酸鹽等之水溶性金屬鹽型式添加。又，亦可使用含有上述金屬之氧化物或氫氧化物與厚磷酸反應所得的水溶液。於此情形中，陽離子成分 (α) 和磷酸成分 (β) 之莫耳濃度比為如上述範圍調合即可。更且，若儘可能減少游離磷酸量，利用將金屬陽離子成分與磷酸成分以指定之溫度、時間反應之水溶液，則可提高被膜之網絡性為特別適當。

本發明所用之被膜形成用之水溶液中所含之陽離子成分 (α) 實質上由銨離子 (NH_4^+) 、及視需要所添加之上述金屬離子(Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Cu、Mo中所選出之一種或二種以上之金屬離子)所構成，因此除了以不純物型式含有的陽離子成分以外，並未添加其他的陽離子成分。

特別，鹼金屬為易於被膜中殘存可溶性成分，故為不佳。又，鋅離子因易成為結晶質的被膜，故為不佳。

又，關於陰離子成分，將陽離子成分以硝酸鹽、硫酸鹽、醋酸鹽等之氧化物、氫氧化物和磷酸鹽以外之鹽型式添加至水溶液時，亦可存在硝酸離子、硫酸離子、醋酸離子等之陰離子成分。於本發明所用之形成被膜用之水溶液中，亦可再添加適當的矽石 (γ) ，如此則可形成顯示更良



五、發明說明 (73)

好加壓成形性及化成處理性之被膜。經由添加矽石，則可更顯著表現薄膜之加壓成形性的改善效果。其係因矽石的添加可改善被膜形成用之水溶液的濕潤性，對於鍍層可形成無微細排拒的均勻被膜。即使為如此薄被膜亦可更加顯著表現加壓成形性的改善效果，故化成處理時之被膜更易剝離，且化成處理性良好。

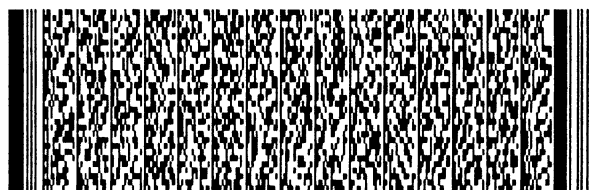
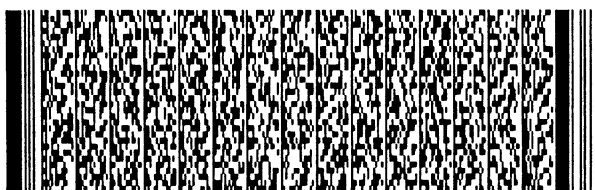
矽石(γ)之添加量為與磷酸離子之莫耳濃度比(γ)/(β)(但，矽石為 SiO_2 換算之莫耳濃度，磷酸離子為 P_2O_5 換算之莫耳濃度)為0.01~50。

莫耳比(γ)/(β)未滿0.01，則無法充分取得添加矽石之效果。另一方面，若莫耳比(γ)/(β)超過50，則矽石成分變成過剩存在，於加壓成形時矽石成分為成為削去、表面缺陷和卡住的要因。

矽石(γ)若為矽膠和煙霧矽石等乾式矽石於水溶液中直接添加即可。

矽膠可列舉例如日產化學工業(股)製之「SUNOTEX」(商品記號：0、OS、OUP、AK、N、20、30、40)、和觸媒化成工業(股)製之「KATAROID」(商品記號：S、SI、SA、SN)、旭電化工業(股)製之「ADELITE」(商品記號：AT-20、AT-50、AT-20N、AT-300、AT-300S、AT-20Q)等。其中亦以銨離子中和表面電位型為特佳。又，煙霧矽石可列舉例如日本Aerosil(股)製之「AEROSIL200」、「AEROSIL300」等。

於本發明所用之形成被膜用之水溶液中，亦可再適當添

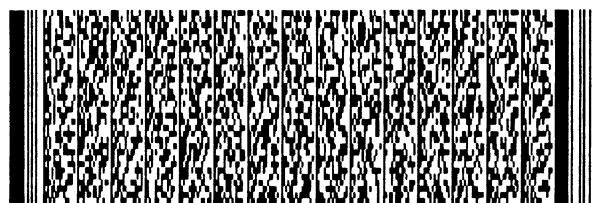
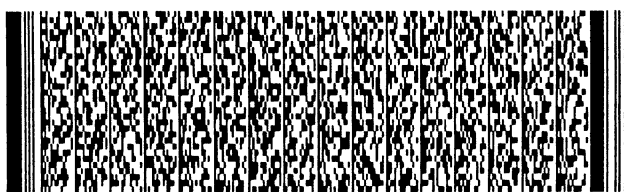


五、發明說明 (74)

加有機樹脂成分，且如此可更加提高所形成的被膜潤滑性。此有機樹脂以與其他無機成分於水溶液中共存之水溶性樹脂和/或水分散性樹脂為佳。此等有機樹脂可列舉環氧系樹脂、丙烯酸系樹脂、丙烯酸-乙烯共聚物、丙烯酸-苯乙烯共聚物、醇酸樹脂、聚酯樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、聚丁二烯系樹脂、聚醯胺系樹脂等。更且，此些樹脂加上併用水溶性環氧樹脂、水溶性苯酚樹脂、水溶性丁二烯橡膠(SBR、NBR、MBR)、蜜胺樹脂、分段異氰酸酯、噁唑啉化合物等做為交聯劑亦為有效。

複合被膜中之有機樹脂附著量可藉由適度變更形成被膜用之水溶液中之樹脂濃度則可調整。水溶液中之樹脂濃度以複合被膜中之樹脂附著量為 $0.01\sim 1000\text{mg}/\text{m}^2$ 之濃度為佳。複合被膜中之樹脂附著量未滿 $0.01\text{mg}/\text{m}^2$ 則無法充分取得其效果，另一方面，若超過 $1000\text{mg}/\text{m}^2$ 則被膜變厚，且易產生被膜剝離，故無法取得充分的效果。

又，於本發明所使用之水溶液中，可再含有羧酸，如此可令化成處理前之鹼性脫脂中之被膜溶解性特別提高。推定其係因將含有羧酸等有機酸之水溶液塗佈、乾燥則令被膜為可溶性且易於脫膜，即易於溶解。羧酸可列舉甲酸、醋酸、乳酸、草酸、檸檬酸等，特別於羧基羧酸(或亦稱為羧基酸)之情形中之被膜溶解性變高。推定其係因經由磷酸成分和金屬元素成分為與羧基羧酸之組合，形成易溶解玻璃質之被膜。被膜易溶解之理由認為因羧基羧酸所具有之羧基的存在乃提高被膜的親水性，提高鹼性脫脂液對



五、發明說明 (75)

於被膜內部的滲透，故提高脫膜性，或者被膜本身為易溶解。羧基羧酸可列舉酒石酸、乳酸、甘油酸、蘋果酸、水楊酸、檸檬酸等，且特別以檸檬酸為有效。

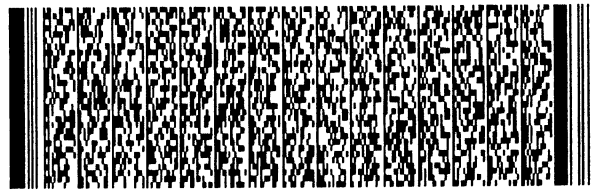
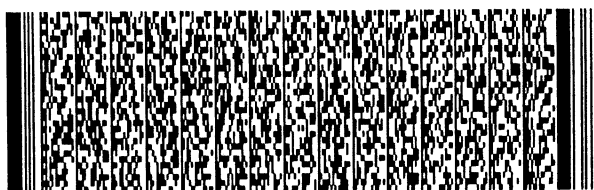
又，本發明為於被膜形成用之水溶液中添加上述特定之金屬離子做為陽離子成分，但若水溶液中之金屬離子濃度高、且水溶液之pH為超過3之高pH，則恐水溶液無法安定存在。例如，於Fe離子之情形中，若與磷酸離子共存則水溶液有易於膠化之傾向。此類情況，經由添加甲酸、醋酸、乳酸、草酸、酒石酸、檸檬酸等之與金屬離子形成錯合物之羧酸，則可抑制水溶液的膠化。

特別，關於水溶液中添加Fe離子者，為經由於其中添加檸檬酸而提高做為水溶液的安定性，且因難以膠化故特別有效。

令此些羧酸成分於水溶液中存在之方法並無特別限制，一般為將羧酸或各種金屬之羧酸鹽溶解於水溶液中即可。具體而言，令甲酸、醋酸、乳酸、草酸、檸檬酸、酒石酸、或檸檬酸鐵和檸檬酸鐵銨等之鐵鹽溶解於水溶液中。

於形成被膜用之水溶液中之羧酸濃度為相對於水溶液中之磷酸成分(P_2O_5 換算量)：1莫耳，期望羧酸為0.001~5莫耳之範圍。羧酸之濃度未滿0.001莫耳則效果不夠充分，另一方面，若超過5莫耳則被膜易吸濕，則易發生腐蝕等。羧酸濃度之特佳範圍為相對於磷酸成分(P_2O_5 換算量)：1莫耳為0.01~1莫耳，較佳為0.05~0.5莫耳。

又，於形成被膜用之水溶液中之陽離子成分(α)、磷酸



五、發明說明 (76)

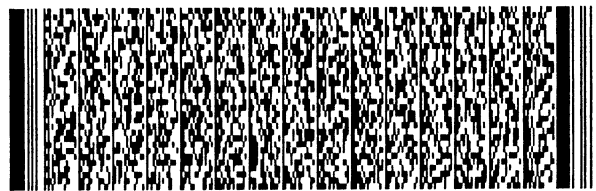
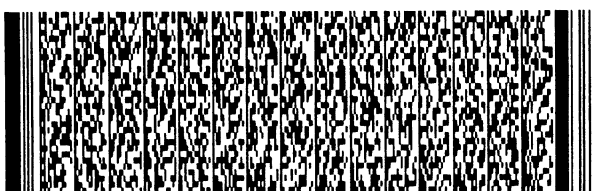
離子(β)、矽石(γ)之較佳濃度為如下。陽離子成分(α)之濃度為0.01~3莫耳/升，較佳為0.02~2莫耳/升之範圍。若陽離子成分(α)之濃度過剩，則導致被膜不均勻化，故為不佳。又，磷酸離子(β)之濃度為0.05~2莫耳/升，更佳為0.05~1莫耳/升之範圍。磷酸離子(β)之濃度若過剩，則提高水溶液之反應性，故為不佳。更且，矽石(γ)之濃度為0.0001~6莫耳/升，更佳為0.1~1.0莫耳/升之範圍。矽石(γ)之濃度若過剩，則導致被膜厚度不均勻化，故為不佳。

根據本發明於鍍層表面所形成的被膜附著量(固形成部)為以P附著量為5~300mg/m²、較佳為10~150mg/m²、特佳為30~120mg/m²。被膜附著量若低於上述之下限值，則加壓成形性的改善效果無法充分取得，另一方面，若超過上述之上限值，則令化成處理性降低。

本發明所使用之形成被膜用之水溶液通常為將上述之添加成分溶解於去離子水中而製作。

塗佈水溶液之鍍鋅系鋼板亦可於塗佈處理前施以活化處理等之處理。活化處理為將鍍層鋼板於鹼性水溶液和酸性水溶液中浸漬，並將此水溶液予以噴霧處理則可進行。

於本發明中，對鍍鋅系鋼板塗佈形成被膜用水溶液之方法可採用塗佈法、浸漬法、噴霧法等之任意方法。塗佈法可使用輥塗器(三輥方式、二輥方式等)、擠壓塗層器、型板塗層器、棒塗器等任一手段均可。又，以擠壓塗層器等進行塗佈處理、浸漬處理或噴霧處理後，可經由空氣刀法



五、發明說明 (77)

和輥絞法進行塗佈量之調整、外觀之均勻化、膜厚之均勻化。

水溶液之塗佈後，未水洗並進行加熱乾燥。於加熱乾燥處理中可使用乾燥器、熱風爐、高周波誘導加熱爐、紅外線爐等。加熱處理期望以到達板溫 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、較佳為 $50\sim 140^{\circ}\text{C}$ 之範圍中進行。加熱溫度未滿 50°C 則於被膜中存在大量水分，易發生斑狀缺點。又，加熱溫度若超過 140°C 則為非經濟的，更且若超過 200°C 則被膜變脆且易剝離。

形成被膜用之水溶液溫度雖無特別限定，但以 $20\sim 70^{\circ}\text{C}$ 為合適。水溶液之溫度未滿 20°C 則令溶液之安定性降低。另一方面，水溶液之溫度若超過 70°C ，則需要將水溶液保持高溫的設備和熱能，導致製造費用上升而為不經濟的。

[實施例1]

本實施例為使用下列所示之各種鍍鋅系鋼板。

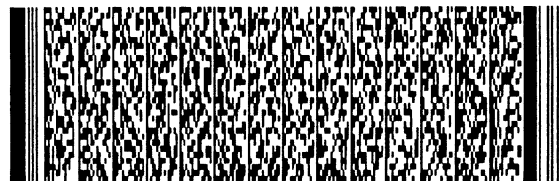
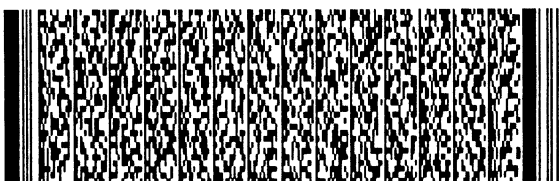
(1)GA：合金化熔融鍍鋅鋼板(10質量%Fe、殘餘部分Zn)，鍍層附著量為兩面均為 $45\text{g}/\text{m}^2$ 。

(2)GI：熔融鍍鋅鋼板，鍍層附著量為兩面均為 $90\text{g}/\text{m}^2$ 。

(3)EG：電鍍鋅鋼板，鍍層附著量為兩面均為 $50\text{g}/\text{m}^2$ 。

(4)Zn-Fe：電鍍Zn-Fe合金鋼板(15質量%Fe、殘餘部分Zn)，鍍層附著量為兩面均為 $40\text{g}/\text{m}^2$ 。

(5)Zn-Ni：電鍍Zn-Ni合金鋼板(12質量%Ni、殘餘部分Zn)，鍍層附著量為兩面均為 $30\text{g}/\text{m}^2$ 。



五、發明說明 (78)

(6) Zn-Al : 熔融鍍 Zn-Al 合金鋼板(5 質量%Al、殘餘部分 Zn)，鍍層附著量為兩面均為 $60\text{g}/\text{m}^2$ 。

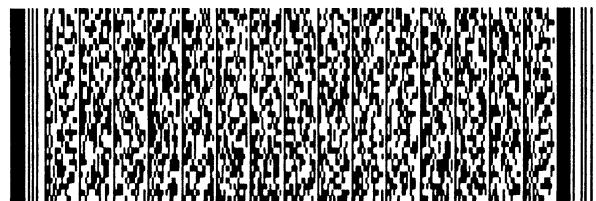
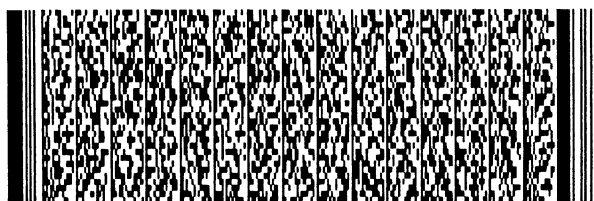
對於以上鍍鋅系鋼板之鍍層表面，施以如下所示之處
理。尚，所處理之鍍鋅系鋼板為使用以甲苯進行溶劑脫脂
除去加壓油之鋼板。

所使用之處理液為如表16~表18所示之組成般，將①氨
水、②一代磷酸銨(磷酸二氫銨)、③二代磷酸銨(磷酸氫
二銨)、④三代磷酸銨(磷酸三銨)之一種或二種以上、和
原磷酸、及含有視需要所配合之各種陽離子成分之氧化物
或氫氧化物以指定比率於去離子水中混合調整之磷酸鹽水
溶液、或其中含有各種陽離子成分之金屬鹽、和視需要之
矽石或水溶性樹脂(水溶性環氧樹脂)予以適當混合調製之
磷酸鹽水溶液。

又，矽石成分為將日產化學(股)製之「SUNOTEX」以指
定之莫耳濃度適當添加。

將表16~表18所示之處理液(室溫)，於室溫中於上述鍍
鋅系鋼板之表面以輥塗器或棒塗器予以塗佈，且加熱乾燥
形成被膜。所形成被膜之附著量為根據組成物之濃度及塗
佈條件(輥之壓下力、迴轉速度、棒塗器之支(count)等)
而適當調整。

又，被膜之附著量為如下進行測定。首先，對於被膜附
著量不同之鍍鋅系鋼板，將各被膜之鍍層以烯鹽酸予以溶
解剝離，並以ICP分析定量此溶解液中的P濃度。對於進行
上述溶解剝離之鋼板處(2處)之中央部的P預先測定其螢光



五、發明說明 (79)

X射線強度，求出此P之螢光X射線強度與ICP所得之上述P濃度的關係式。其後，測定各供試材料之P的螢光X射線強度，並由此測定值根據上述關係式求出各供試材料之被膜附著量。

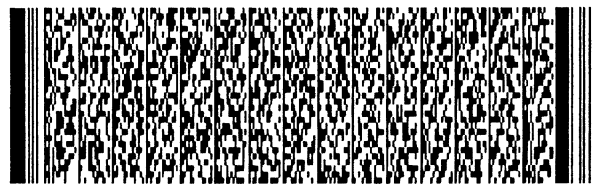
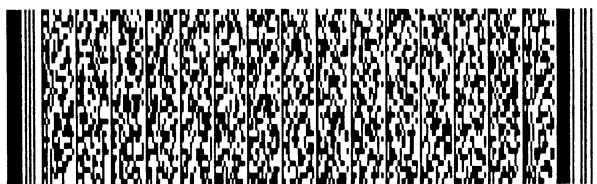
又，複合被膜中存在之N分量(銨換算量)為如下處理求出。首先，將複合被膜與鍍層被膜於鹽酸水溶液中溶解後，以蒸餾令溶解液中之銨游離並吸收至鹼性水溶液，並以靛酚藍吸光光度法定量此液中之銨濃度，且特定被膜中的 NH_4 量。所得之值為換算成N的莫耳濃度。又複合被膜中之金屬元素量與P分量(P_2O_5 換算量)之莫耳比為如下處理求出。首先，將鍍鋅系鋼板所形成之複合被膜以各鍍層溶解於稀鹽酸，並定量此溶解的被膜構成元素。另一方面，將磷系氧化物被膜形成前之鍍鋅系鋼板的鍍層以稀鹽酸溶解並且同樣定量被膜構成元素，並將其金屬元素分量減去先前所述之磷系氧化物被膜以各鍍層溶解所得之金屬元素分量，並將其視為被膜構成元素量。此時，測定對象面積為 0.06m^2 。又，複合被膜中之有機樹脂分量為將被膜成分之酸溶解液以比色法予以定量求出。

如上處理所得之鍍鋅系鋼板的性能評價為如下述處理進行。

(1) 加壓成形性

為了評價加壓成形性，乃以圖1所示之摩擦係數測定裝置測定各供試材料的摩擦係數。

尚，將做為潤滑油之Paker興產(股)製之



五、發明說明 (80)

「NOXLAST550HN」於試料1之表面塗佈並進行試驗。供試材料與焊道6之間的摩擦係數 μ 為以式： $\mu = F/N$ 算出。尚，押附荷重N：400kgf、試料之拉抽速度(滑動桌3之水平移動速度)：100cm/min。

圖2為示出所使用之焊道6的形狀、尺寸的斜視圖。

(2) 化成處理性

[評價1]

設定加壓成形後之試料狀態，並對各供試材料塗佈潤滑油(Paker興產(股)製之「NOXLAST550HN」)，其後，以「根據下述①條件之脫脂→水洗→乾燥→根據下述②條件之表面調整→根據下述③或③'條件之化成處理→水洗→乾燥」之工程施以化成處理。

① 脫脂：日本Pacarising(股)製之「FC-4460」、噴霧時間：60秒(噴霧壓：1kgf/cm²)、脫脂液溫度：43℃

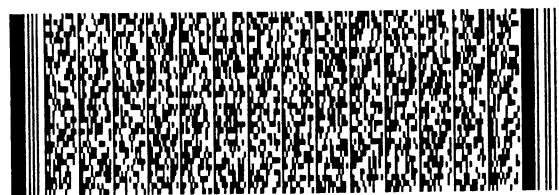
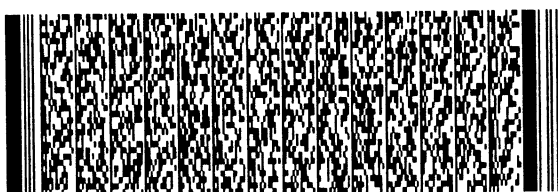
② 表面調整：日本Pacarising(股)製之「PL-Z」、藥液濃度：1.5g/l、浸漬時間：20秒、處理液溫度：室溫

③ 化成處理：日本Pacarising(股)製之「PB-3030」、浸漬時間：120秒、處理液溫度：52℃

③' 化成處理：日本Pacarising(股)製之「PB-3020」(含氟系)、浸漬時間：120秒、處理液溫度：43℃

分別進行上述二種化成處理後，以SEM觀察化成處理後之磷酸鹽結晶形態，並根據下述評價。

◎：平均之磷酸鹽結晶大小為未滿8 μ m，無空隙且緻密形成。



五、發明說明 (81)

○：平均之磷酸鹽結晶大小為 $8\ \mu\text{m}$ 以上且未滿 $12\ \mu\text{m}$ ，無空隙且緻密形成。

○-：平均之磷酸鹽結晶大小雖為 $12\ \mu\text{m}$ 以上，但未察見空隙。

△：平均之磷酸鹽結晶大小為未滿 $12\ \mu\text{m}$ ，且無空隙緻密形成部分、與完全未形成磷酸鹽結晶部分為混合存在。

×：平均之磷酸鹽結晶為粗大化(結晶大小為 $12\ \mu\text{m}$ 以上)，察見許多空隙。或磷酸鹽結晶未全部成長。

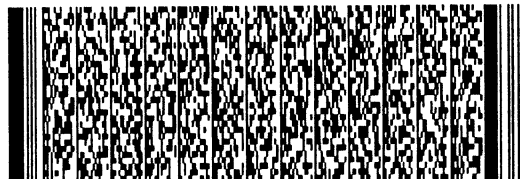
[評價2]

又，為了進行更嚴密之化成處理性評價，乃設定脫脂噴霧接觸差，故於脫脂工程中之脫膜作用無法充分取得之狀況，並且實施省略上述[評價1]之化成處理性試驗中之「脫脂工程」的化成處理。即，未進行上述①之脫脂工程，並以「根據上述②條件之表面調整→根據上述③'條件之化成處理→水洗→乾燥」之工程施以化成處理。尚，於此化成處理性試驗中並未實施「評價1」之化成處理性試驗般之加壓油的塗佈。又，化成處理液為使用日本Pacarising(股)製之PB-3080。

進行上述化成處理後，以SEM觀察磷酸鹽結晶形態，並根據下述評價。

◎：平均之磷酸鹽結晶大小為 $8\ \mu\text{m}$ 以上， $12\ \mu\text{m}$ 以下，無空隙且緻密形成。

○：平均之磷酸鹽結晶大小雖為 $12\ \mu\text{m}$ 以上，但未察見空隙。



五、發明說明 (82)

○-：磷酸鹽結晶形成部分、與磷酸鹽結晶未形成部分為混合存在。

△：於全部區域之磷酸鹽結晶未成長，但於一部分處所察見微細結晶。

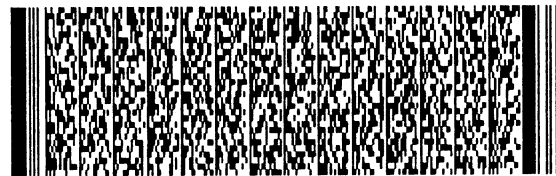
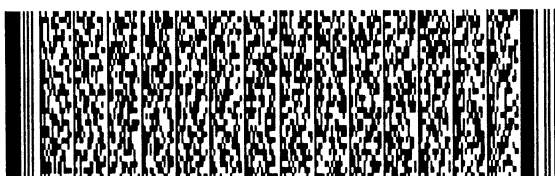
×：磷酸鹽結晶完全未成長。

表19~表27中，示出各供試材料之處理條件和上述性能評價之結果。於此些表中，No.11、No.53為處理液中之銨離子和磷酸離子之濃度比率為低於本發明範圍，且因磷酸離子為過剩，故摩擦係數亦高，化成處理性亦不良。又，No.12、No.54為因處理液中之陽離子濃度高，故被膜為不均勻，因此產生外觀不良。又，No.29、No.71為因含有Zn做為處理液中之陽離子成分，故結晶質成分變多，摩擦係數高。又，於蝕刻性高之含氟系之化成處理(PB-3020)中的化成處理性雖為良好，但於其他化成處理液則為化成處理性不良。

No.30、No.72因於處理液中之陽離子成分中含有鹼金屬，故被膜不均勻，且因膜厚產生分佈，故摩擦係數高。又，於蝕刻性高之含氟系之化成處理(PB-3020)中的化成處理性雖為良好，但於其他化成處理液則為化成處理性不良。

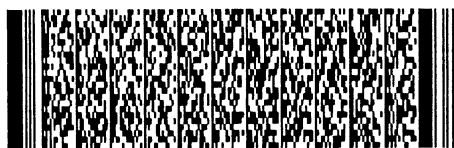
No.37、No.38、No.39、No.79、No.80、No.81因於處理液中不含有銨離子，故摩擦係數高，且化成處理性不良。

No.94、No.95、No.96因於鍍層表面不存在被膜，故化成處理性雖為良好，但摩擦係數高。



五、發明說明 (83)

相對於以上之比較例，本發明例為化成處理性優良，或者加壓成形性優良且即使以不同之化成處理條件予以處理，亦可令化成處理性之惡化小，且加壓成形性和化成處理性為兩相成立。



五、發明說明 (84)

表 16

No.	陽離子成分 (α)			陽離子合計濃度 (mol/L)	磷酸離子 (β) 濃度 [P ₂ O ₅ 換算] (mol/L)	陽離子(α) 磷酸離子(β) 之莫耳比	區分
	NH ₄ ⁺ 濃度 (mol/L)	其他之陽離子					
		種類	濃度 (mol/L)				
1	0.22	—	—	0.22	0.11	2.0	本發明例
2	0.46	—	—	0.46	0.23	2.0	本發明例
3	0.90	—	—	0.90	0.45	2.0	本發明例
4	0.42	—	—	0.42	0.11	3.8	本發明例
5	0.92	—	—	0.92	0.23	4.0	本發明例
6	1.78	—	—	1.78	0.45	4.0	本發明例
7	0.63	—	—	0.63	0.11	5.7	本發明例
8	1.38	—	—	1.38	0.23	6.0	本發明例
9	2.67	—	—	2.67	0.45	5.9	本發明例
10	0.20	—	—	0.20	1.00	0.4	本發明例
11	0.20	—	—	0.20	1.50	0.1	比較例
12	1.20	—	—	1.20	0.18	6.7	比較例
13	0.40	Al	0.09	0.49	0.81	0.6	本發明例
14	0.40	Al	0.02	0.42	0.24	1.8	本發明例
15	0.40	Al	0.10	0.50	0.35	1.4	本發明例
16	0.40	Fe	0.07	0.47	0.32	1.5	本發明例
17	0.40	Fe	0.10	0.50	0.37	1.4	本發明例
18	0.40	Co	0.10	0.50	0.37	1.4	本發明例
19	0.40	Co	0.06	0.46	0.28	1.7	本發明例
20	0.40	Mg	0.07	0.47	0.27	1.7	本發明例



五、發明說明 (85)

表 17

No.	陽離子成分 (α)			陽離子合計濃度 (mol/L)	磷酸離子 (β) 濃度 [P ₂ O ₅ 換算] (mol/L)	陽離子(α)/磷酸離子(β)之莫耳比	矽石(γ)濃度 [SiO ₂ 換算] (mol/L)	矽石(γ)/磷酸離子(β)之莫耳比	區分
	NH ₄ ⁺ 濃度 (mol/L)	其他之陽離子							
		種類	濃度 (mol/L)						
21	0.40	Mg	0.13	0.53	0.26	2.0	—	—	本發明例
22	0.40	Mg	0.27	0.67	0.40	1.7	—	—	本發明例
23	0.40	Ca	0.10	0.50	2.13	0.4	—	—	本發明例
24	0.40	Ti	0.10	0.50	0.23	2.1	—	—	本發明例
25	0.40	Mn	0.07	0.47	0.22	2.1	—	—	本發明例
26	0.40	Cu	0.02	0.42	0.16	2.7	—	—	本發明例
27	0.40	Mo	0.04	0.44	0.18	2.4	—	—	本發明例
28	0.40	Mo, Mg	Mo:0.04, Mg:0.01	0.45	0.20	2.3	—	—	本發明例
29	0.40	Zn	0.10	0.50	0.30	1.7	—	—	比較例
30	0.40	Na	0.10	0.50	0.18	2.7	—	—	比較例
31	0.22	—	—	0.22	0.11	2.0	0.1	0.9	本發明例
32	0.22	—	—	0.22	0.11	2.0	1.0	9.1	本發明例
33	0.22	—	—	0.22	0.11	2.0	0.0002	0.002	本發明例
34	0.22	—	—	0.22	0.11	2.0	6	54.5	本發明例
35	0.40	Al	0.09	0.49	0.81	0.6	0.2	0.2	本發明例
36	0.40	Al	0.09	0.49	0.81	0.6	0.5	0.6	本發明例
37	0	Na	0.30	0.30	0.15	2.0	—	—	比較例
38	0	Mn	0.50	0.50	0.83	0.6	—	—	比較例
39	0	Zn	0.40	0.40	0.80	0.5	—	—	比較例

五、發明說明 (86)

表 18

No.	陽離子成分 (α)			陽離子合計濃度 (mol/L)	磷酸離子 (β) 濃度 [P ₂ O ₅ 換算] (mol/L)	陽離子(α) / 磷酸離子(β) 之莫耳比	有機樹脂成分 [水溶液之固形分之比例] (質量%)	區分
	NH ₄ ⁺ 濃度 (mol/L)	其他之陽離子						
		種類	濃度 (mol/L)					
40	0.08	—	—	0.08	0.04	2.0	—	本發明例
41	0.04	—	—	0.04	0.02	2.0	—	本發明例
42	0.046	—	—	0.046	0.023	2.0	—	本發明例
43	0.039	—	—	0.039	0.018	2.2	—	本發明例
44	0.092	—	—	0.092	0.046	2.0	—	本發明例
45	0.14	—	—	0.14	0.07	2.0	—	本發明例
46	0.156	—	—	0.156	0.075	2.1	—	本發明例
47	0.22	—	—	0.22	0.11	2.0	2	本發明例
48	2.67	—	—	2.67	0.45	5.9	10	本發明例
49	0.04	—	—	0.04	0.20	0.2	—	本發明例



五、發明說明 (87)

表 19

※

No.	處理 原板 *1	處理液 *2	乾燥 溫度 (°C)*3	被膜中之 成分莫耳比 *5	被膜 附著量 (mg/m ²)*4	加壓 成形性 (摩擦係數)	化成處理性		化成處理性 (評價 2)	區分
							PB 3030	PB 3020		
1	GI	1	80	2.0	21	0.170	○	○	○	本發明例
2	GI	2	80	2.0	54	0.162	○	○	○	本發明例
3	GI	3	80	2.0	105	0.155	○	○	○	本發明例
4	GI	4	80	3.8	25	0.172	○	○	○	本發明例
5	GI	5	80	4.0	60	0.165	○	○	○	本發明例
6	GI	6	80	4.0	120	0.154	○	○	○	本發明例
7	GI	7	80	5.7	32	0.177	○	○	○	本發明例
8	GI	8	80	6.0	67	0.166	○	○	○	本發明例
9	GI	9	80	5.9	140	0.155	○	○	○	本發明例
10	GI	10	80	0.4	300	0.206	○	○	○	本發明例
11	GI	11	80	0.1	450	0.343	×	×	×	比較例
12	GI	12	80	6.7	52	0.221	○	○	○	比較例

GA : 合金化熔融鍍鋅鋼板

*1 GI : 熔融鍍鋅鋼板

*2 表 16~表 18 中記載之處理液 No.

*3 到達板溫

*4 P 之附著量

*5 被膜中之 N 成分量 (a) 或 N 成分和金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之 1 種以上) 之合計量 (a') 和 P 成分量 (b) 之莫耳比 (但, N 成分量為銹換算量、P 成分量為 P₂O₅ 換算量)

※ 外觀不良



五、發明說明 (88)

表 20

No.	處理 原板 *1	處理液 *2	乾燥 溫度 (°C)*3	被膜中之 成分莫耳比 *5	被膜 附著量 (mg/m ²)*4	加壓 成形性 (摩擦係數)	化成處理性		化成處理性 (評價 2)	區分
							PB 3030	PB 3020		
13	GI	13	80	0.6	290	0.202	○	◎	○—	本發明例
14	GI	14	80	1.8	95	0.152	◎	◎	◎	本發明例
15	GI	15	80	1.4	110	0.166	◎	◎	◎	本發明例
16	GI	16	80	1.5	52	0.156	◎	◎	◎	本發明例
17	GI	17	80	1.4	45	0.157	◎	◎	◎	本發明例
18	GI	18	80	1.4	72	0.155	◎	◎	◎	本發明例
19	GI	19	80	1.7	52	0.162	◎	◎	◎	本發明例
20	GI	20	80	1.7	52	0.155	○	◎	○	本發明例
21	GI	21	80	2.0	65	0.156	○	◎	○	本發明例
22	GI	22	80	1.7	72	0.156	○	◎	○	本發明例
23	GI	23	80	0.4	440	0.210	○—	○—	○—	本發明例
24	GI	24	80	2.1	60	0.166	○	◎	○	本發明例

*1 GI：熔融鍍鋅鋼板

GA：合金化熔融鍍鋅鋼板

*2 表 16~表 18 中記載之處理液 No.

*3 到達板溫

*4 P 之附著量

*5 被膜中之 N 成分量 (a) 或 N 成分和金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之 1 種以上) 之合計量 (a') 和 P 成分量 (b) 之莫耳比 (但, N 成分量為鉍換算量、P 成分量為 P₂O₅ 換算量)

五、發明說明 (89)

表 21

No.	處理 原板 *1	處理液 *2	乾燥 溫度 (°C)*3	被膜中之 成分莫耳比 *5	被膜 附著量 (mg/m ²)*4	加壓 成形性 (摩擦係數)	化成處理性		化成處理性 (評價 2)	區分
							PB 3030	PB 3020		
25	GI	25	80	2.0	55	0.156	○	◎	○	本發明例
26	GI	26	80	2.7	30	0.155	○	◎	○	本發明例
27	GI	27	80	2.4	45	0.157	○	◎	○	本發明例
28	GI	28	80	2.3	52	0.158	○	◎	○	本發明例
29	GI	29	80	1.7	60	0.270	△	○	○	比較例
30	GI	30	80	2.7	36	0.251	△	○	○	比較例
31	GI	31	80	2.0	26	0.156	◎	◎	◎	本發明例
32	GI	32	80	2.0	28	0.155	◎	◎	◎	本發明例
33	GI	33	80	2.0	25	0.169	◎	◎	◎	本發明例
34	GI	34	80	2.0	22	0.225	○	○	○	本發明例
35	GI	35	80	0.6	220	0.155	◎	◎	○	本發明例
36	GI	36	80	0.6	210	0.165	◎	◎	○	本發明例

*1 GI：熔融鍍鋅鋼板

GA：合金化熔融鍍鋅鋼板

*2 表 16~表 18 中記載之處理液 No.

*3 到達板溫

*4 P 之附著量

*5 被膜中之 N 成分量 (a) 或 N 成分和金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之 1 種以上) 之合計量 (a') 和 P 成分量 (b) 之莫耳比 (但, N 成分量為鉍換算量、P 成分量為 P₂O₅ 換算量)

五、發明說明 (90)

表 22

No.	處理 原板 *1	處理液 *2	乾燥 溫度 (°C)*3	被膜中之 成分莫耳比 *5	被膜 附著量 (mg/m ²)*4	加壓 成形性 (摩擦係數)	化成處理性		化成處理性 (評價 2)	區分
							PB 3030	PB 3020		
37	GI	37	80	2.0	40	0.221	△	△	×	比較例
38	GI	38	80	0.6	195	0.201	×	△	×	比較例
39	GI	39	80	0.5	230	0.301	×	△	×	比較例
40	GI	1	120	0.5	25	0.165	○	○	○	本發明例
41	GI	2	120	0.5	56	0.159	○	○	○	本發明例
42	GI	3	120	0.5	105	0.155	○	○	○-	本發明例
43	GA	1	80	2.0	21	0.172	○	○	○	本發明例
44	GA	2	80	2.0	55	0.155	○	○	○	本發明例
45	GA	3	80	2.0	110	0.155	○	○	○-	本發明例
46	GA	4	80	3.8	28	0.172	○	○	○	本發明例
47	GA	5	80	4.0	62	0.155	○	○	○	本發明例
48	GA	6	80	4.0	125	0.154	○	○	○-	本發明例

*1 GI：熔融鍍鋅鋼板

GA：合金化熔融鍍鋅鋼板

*2 表 16~表 18 中記載之處理液 No.

*3 到達板溫

*4 P 之附著量

*5 被膜中之 N 成分量 (a) 或 N 成分和金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之 1 種以上) 之合計量 (a') 和 P 成分量 (b) 之莫耳比 (但, N 成分量為鉍換算量、P 成分量為 P₂O₅ 換算量)

五、發明說明 (91)

表 23

※

No.	處理 原板 *1	處理液 *2	乾燥 溫度 (°C)*3	被膜中之 成分莫耳比 *5	被膜 附著量 (mg/m ²)*4	加壓 成形性 (摩擦係數)	化成處理性		化成處理性 (評價 2)	區分
							PB 3030	PB 3020		
49	GA	7	80	5.7	33	0.175	○	○	○	本發明例
50	GA	8	80	6.0	65	0.161	○	○	○	本發明例
51	GA	9	80	5.9	140	0.155	○	○	○	本發明例
52	GA	10	80	0.4	302	0.201	○	○	○	本發明例
53	GA	11	80	0.1	450	0.343	x	x	x	比較例
54	GA	12	80	6.7	52	0.221	○	○	○	比較例
55	GA	13	80	0.6	290	0.222	○	◎	○	本發明例
56	GA	14	80	1.8	98	0.155	◎	◎	○	本發明例
57	GA	15	80	1.4	120	0.165	◎	◎	○	本發明例
58	GA	16	80	1.5	55	0.156	◎	◎	◎	本發明例
59	GA	17	80	1.4	48	0.157	◎	◎	◎	本發明例
60	GA	18	80	1.4	79	0.155	◎	◎	◎	本發明例

*1 GI：熔鍍鍍鋅鋼板

GA：合金化熔鍍鍍鋅鋼板

*2 表 16~表 18 中記載之處理液 No.

*3 到達板溫

*4 P 之附著量

*5 被膜中之 N 成分量 (a) 或 N 成分和金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之 1 種以上) 之合計量 (a') 和 P 成分量 (b) 之莫耳比 (但，N 成分量為鍍換算量、P 成分量為 P₂O₅ 換算量)

※ 外觀不良



五、發明說明 (92)

表 24

No.	處理 原板 *1	處理液 *2	乾燥 溫度 (°C)*3	被膜中之 成分莫耳比 *5	被膜 附著量 (mg/m ²)*4	加壓 成形性 (摩擦係數)	化成處理性		化成處理性 (評價2)	區分
							PB 3030	PB 3020		
61	GA	19	80	1.7	50	0.162	◎	◎	◎	本發明例
62	GA	20	80	1.7	56	0.155	○	◎	◎	本發明例
63	GA	21	80	2.0	62	0.156	○	◎	◎	本發明例
64	GA	22	80	1.7	70	0.156	○	◎	◎	本發明例
65	GA	23	80	0.4	420	0.221	○—	○	○—	本發明例
66	GA	24	80	2.1	62	0.166	○	◎	○	本發明例
67	GA	25	80	2.1	56	0.156	○	◎	○	本發明例
68	GA	26	80	2.7	32	0.155	○	◎	○	本發明例
69	GA	27	80	2.4	48	0.157	○	◎	○	本發明例
70	GA	28	80	2.3	55	0.158	○	◎	○	本發明例
71	GA	29	80	1.7	65	0.262	△	○	△	比較例
72	GA	30	80	2.7	37	0.252	△	○	△	比較例

*1 GI：熔融鍍鋅鋼板 GA：合金化熔融鍍鋅鋼板

*2 表 16~表 18 中記載之處理液 No.

*3 到達板溫

*4 P 之附著量

*5 被膜中之 N 成分量 (a) 或 N 成分和金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之 1 種以上) 之合計量 (a') 和 P 成分量 (b) 之莫耳比 (但, N 成分量為鍍換算量、P 成分量為 P₂O₅ 換算量)

五、發明說明 (93)

表 25

No.	處理 原板 *1	處理液 *2	乾燥 溫度 (°C)*3	被膜中之 成分莫耳比 *5	被膜 附著量 (mg/m ²)*4	加壓 成形性 (摩擦係數)	化成處理性		化成處理性 (評價 2)	區分
							PB 3030	PB 3020		
73	GA	31	80	2.0	28	0.155	◎	◎	◎	本發明例
74	GA	32	80	2.0	30	0.156	◎	◎	◎	本發明例
75	GA	33	80	2.0	28	0.168	◎	◎	◎	本發明例
76	GA	34	80	2.0	25	0.225	○	○	○	本發明例
77	GA	35	80	0.6	210	0.156	◎	◎	○—	本發明例
78	GA	36	80	0.6	220	0.169	◎	◎	○—	本發明例
79	GA	37	80	2.0	42	0.231	△	△	×	比較例
80	GA	38	80	0.6	199	0.225	×	△	×	比較例
81	GA	39	80	0.5	235	0.307	×	△	×	比較例
82	GA	1	120	0.5	29	0.163	○	○	○	本發明例
83	GA	2	120	0.4	58	0.158	○	○	○	本發明例
84	GA	3	120	0.4	110	0.156	○	○	○—	本發明例

*1 GI：熔鍍鍍錳鋼板

GA：合金化熔鍍鍍錳鋼板

*2 表 16～表 18 中記載之處理液 No.

*3 到達板溫

*4 P 之附著量

*5 被膜中之 N 成分量 (a) 或 N 成分和金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之 1 種以上) 之合計量 (a') 和 P 成分量 (b) 之莫耳比 (但, N 成分量為鈹換算量、P 成分量為 P₂O₅ 換算量)

五、發明說明 (94)

表 26

No.	處理 原板 *1	處理液 *2	乾燥 溫度 (°C)*3	被膜中之 成分莫耳比 *5	被膜 附著量 (mg/m ²)*4	加壓 成形性 (摩擦係數)	化成處理性		化成處理性 (評價 2)	區分
							PB 3030	PB 3020		
85	EG	1	80	2.0	28	0.190	○	○	○	本發明例
86	EG	2	80	2.0	58	0.168	○	○	○	本發明例
87	EG	3	80	2.0	110	0.165	○	○	○	本發明例
88	EG	13	80	0.6	295	0.203	○	◎	○	本發明例
89	EG	14	80	1.8	98	0.158	◎	◎	○	本發明例
90	EG	15	80	1.4	120	0.168	◎	◎	○	本發明例
91	Zn-Fe	13	80	0.6	250	0.168	○	◎	○	本發明例
92	Zn-Ni	13	80	0.6	301	0.155	○	◎	○	本發明例
93	Zn-Al	13	80	0.6	280	0.221	○	◎	○	本發明例
94	GA	(無處理)		(無處理)		0.252	○	○	○	比較例
95	GI	(無處理)		(無處理)		0.276	○	○	○	比較例
96	EG	(無處理)		(無處理)		0.300	◎	◎	○	比較例

*1 GI: 熔融鍍鋅鋼板

GA: 合金化熔融鍍鋅鋼板

*2 表 16~表 18 中記載之處理液 No.

*3 到達板溫

*4 P 之附著量

*5 被膜中之 N 成分量 (a) 或 N 成分和金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之 1 種以上) 之合計量 (a') 和 P 成分量 (b) 之莫耳比 (但, N 成分量為銹換算量、P 成分量為 P₂O₅ 換算量)

五、發明說明 (95)

表 27

No.	處理 原板 *1	處理液 *2	乾燥 溫度 (°C)*3	被膜中之 成分莫耳比 *5	被膜 附著量 (mg/m ²)	被膜中 樹脂附著量 (mg/m ²)	加壓 成形性 (摩擦係數)	化成處理性			區分
								PB 3030	PB 3020	化成處理性 (評價2)	
97	GI	40	80	2.0	10	—	0.181	○	○	○	本發明例
98	GI	41	80	2.0	5	—	0.21	○	○	○	本發明例
99	GI	42	80	2.0	7	—	0.191	○	○	○	本發明例
100	GI	43	80	2.2	4	—	0.22	○	○	○	本發明例
101	GI	44	80	2.0	12	—	0.175	○	○	○	本發明例
102	GI	45	80	2.0	15	—	0.17	○	○	○	本發明例
103	GI	46	80	2.1	20	—	0.165	○	○	○	本發明例
104	GI	47	80	2.0	31	200	0.145	○	○	○	本發明例
105	GI	48	80	5.9	120	950	0.144	○	○	○—	本發明例
106	GI	49	140	0.01	120	—	0.154	○	○	○—	本發明例

*1 GI：熔鍍鍍鋅鋼板

GA：合金化熔鍍鍍鋅鋼板

*2 表 16~表 18 中記載之處理液 No.

*3 到達板溫

*4 P 之附著量

*5 被膜中之 N 成分量 (a) 或 N 成分和金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之 1 種以上) 之合計量 (a') 和 P 成分量 (b) 之莫耳比 (但, N 成分量為鍍換算量、P 成分量為 P₂O₅ 換算量)

五、發明說明 (96)

[實施例2]

本實施例使用下列所示之鍍鋅系鋼板。

(1)GA：合金化熔融鍍鋅鋼板(10質量%Fe、殘餘部分Zn)，鍍層附著量為兩面均為 $45\text{g}/\text{m}^2$ 。

(2)GI：熔融鍍鋅鋼板，鍍層附著量為兩面均為 $90\text{g}/\text{m}^2$ 。

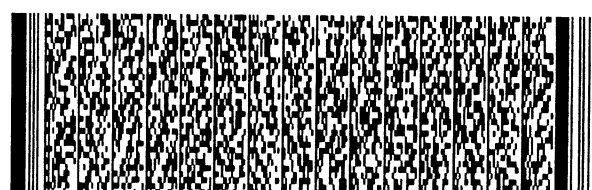
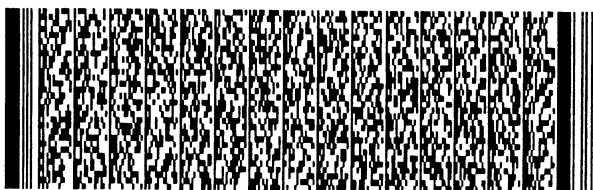
對於上述鍍鋅系鋼板之鍍層表面，施以如下所示之處理。尚，所處理之鍍鋅系鋼板為使用以鹼性脫脂除去加壓油之鋼板。

形成被膜用之水溶液中，關於含有Fe離子做為金屬離子者，為將檸檬酸鐵和一代磷酸銨於各成分以指定濃度於去離子水中溶解。又，硫酸鐵和原磷酸於各成分為以表13記載之濃度於去離子水中溶解之水溶液中，適當添加含有硫酸離子之磷酸鐵、檸檬酸之水溶液亦可使用。

將表28所示之處理液(室溫)，於室溫中於上述鍍鋅系鋼板之表面以輓塗器或棒塗器予以塗佈，且加熱乾燥形成被膜。所形成被膜之附著量為根據組成物之濃度及塗佈條件(輓之壓下力、迴轉速度、棒塗器之支等)而適當調整。

又，被膜附著量之測定、被膜中之金屬元素量和磷系氧化物量之莫耳比之測定為同實施例1進行。

比較例為將先前之塗佈型Prephos處理對鍍鋅系鋼板表面改變被膜附著量而施行。塗佈型Prephos之被膜附著量為將重鉻酸銨20克、25%氨水490克溶於1公升離子交換水之溶液中溶解被膜，並根據溶解前後之重量變化而算出。



五、發明說明 (97)

又，被膜中之P量為同後述脫膜性評價中記載之方法以FX予以測定。

如上述處理所得之鍍鋅系鋼板的性能評價為如下進行。

① 加壓成形性：同實施例1

② 化成處理性：同實施例1

(3) 脫脂時之脫膜性

對本發明例及比較例之鍍鋅系鋼板樣品(150mm×70mm)將加壓油之Paker興產(股)製之「NOXLITE550HN」以1.5~2.0g/m²附著量塗佈後，以下列條件進行鹼性脫脂。使用樣品之被膜中P量為以FX定量該樣品之採集位置由夾住位置所採集之48mmφ的樣品P量，並將其平均值視為P量。

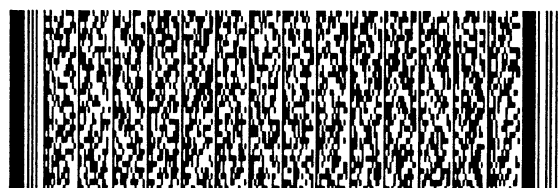
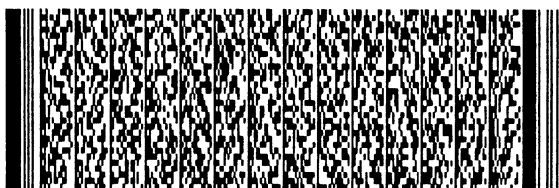
將脫脂後之樣品大約中央位置48mmφ部分予以採樣，並以FX定量此部分之P量。由上述之初期P量和脫脂後之P量根據下式算出脫膜率。

$$\text{脫膜率} = 1 - ([\text{脫脂後P量}] / [\text{初期P量}])$$

· 鹼性脫脂條件

設定脫脂液為惡化之條件，並使用鹼性脫脂液(日本Pacarising(股)製之「FC4480」)中添加5g/l防銹油(日本Pacarising(股)製之「NOXLITE550HN」)，並以浸漬法進行脫脂。浸漬時間為120秒，脫脂液之溫度為43℃。使用令槳葉型攪拌器迴轉(迴轉數：300rpm)之30公升圓筒容器，以浸漬處理進行脫脂。

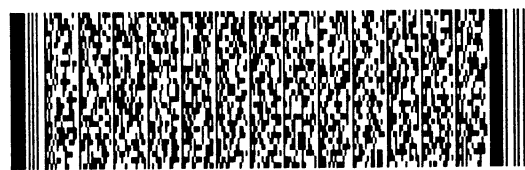
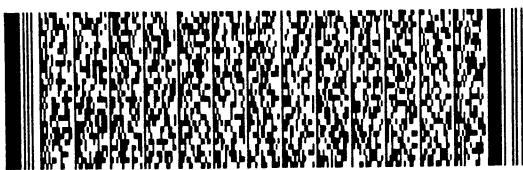
(4) 接黏接合性



五、發明說明 (98)

將25mm×200mm樣品之防銹油以溶劑脫脂予以除去後，塗佈洗淨油(SGIMURA化學(股)製之「PLETON R352L」)。將此樣品以二枚一組，將氯乙烯系之縫邊用接黏劑於25mm×140mm之範圍中塗佈(由樣品之邊緣至50mm為未塗佈接黏劑)，透過0.15mm厚之間隔物貼合作成試驗片。令其以160°C×10分鐘乾燥後，於24~72小時之間，於常溫放置，其後，使用拉伸試驗機將試驗片由T型狀態拉伸直到二枚試驗片剝離為止，並測定此拉伸時之試驗片的平均強度。

表29及表30中示出各供試材料之處理條件和上述性能評價之結果，與比較例相比較，本發明例不僅於化成處理性及加壓成形性，且於脫膜性和接黏接合性均為優良。



五、發明說明 (99)

表 28

No.	陽離子成分 (α)			陽離子合計 濃度 (mol/L)	磷酸離子 (β)濃度 [P ₂ O ₅ 換算] (mol/L)	陽離子(α)/ 磷酸離子(β)之 莫耳比	羧酸		區分
	NH ₄ ⁺ 濃度 (mol/L)	其他之陽離子					種類	濃度 (mol/L)	
		種類	濃度 (mol/L)						
1	0.56	Fe	0.13	0.69	0.28	2.5	檸檬酸	0.13	本發明例
2	0.56	Fe	0.26	0.82	0.28	2.9	檸檬酸	0.26	本發明例
3	0.37	Fe	0.09	0.46	0.19	2.4	檸檬酸	0.09	本發明例
4	0.37	Fe	0.18	0.55	0.19	2.9	檸檬酸	0.18	本發明例
5	0.37	Fe	0.07	0.44	0.19	2.3	檸檬酸	0.07	本發明例
6	0.19	Fe	0.09	0.28	0.19	1.5	檸檬酸	0.09	本發明例
7	0.19	Fe	0.13	0.32	0.28	0.7	檸檬酸	0.13	本發明例
8	0.08	Fe	0.13	0.21	0.28	0.3	檸檬酸	0.13	本發明例
9	0.04	Fe	0.13	0.17	0.28	0.1	檸檬酸	0.13	本發明例
10	0.56	Fe	0.13	0.69	0.28	2.5	草酸	0.13	本發明例
11	0.45	Fe	0.02	0.47	0.28	1.7	(未添加)		本發明例
12	0.37	Al	0.09	0.46	0.19	1.9	檸檬酸	0.09	本發明例

五、發明說明 (100)

表 29

No.	處理原板 *1	處理液 *2	乾燥溫度 (°C)*3	被膜中之成分莫耳比 *5	被膜附著量 (mg/m ²)*4	加壓成形性 (摩擦係數)	化成處理性 (評價1)			化成處理性 (評價2)	脫膜性 (脫膜率)	接合性 (kgf/25mm)	區分
							PB 3030	PB 3020					
1	GA	1	80	2.5	78	0.155	◎	◎	◎	◎	0.85	10.2	本發明例
2	GA	2	80	2.9	80	0.154	◎	◎	◎	◎	0.87	11.0	本發明例
3	GA	3	80	2.4	55	0.152	◎	◎	◎	◎	0.85	10.5	本發明例
4	GA	4	80	2.9	48	0.153	◎	◎	◎	◎	0.91	10.2	本發明例
5	GA	5	80	2.3	39	0.155	◎	◎	◎	◎	0.82	10.8	本發明例
6	GA	6	80	1.5	42	0.152	◎	◎	◎	◎	0.83	10.3	本發明例
7	GA	7	80	0.7	76	0.153	◎	◎	◎	◎	0.85	10.2	本發明例
8	GA	8	80	0.3	78	0.152	◎	◎	◎	◎	0.86	10.1	本發明例
9	GA	9	80	0.1	69	0.155	◎	◎	◎	◎	0.83	10.3	本發明例
10	GA	10	80	2.5	77	0.154	◎	◎	◎	◎	0.72	10.2	本發明例
11	GA	11	80	1.7	68	0.153	◎	◎	◎	○	0.58	10.3	本發明例
12	GA	12	80	1.9	49	0.152	◎	◎	◎	○	0.83	5.2	本發明例
13	GI	1	80	2.5	82	0.160	◎	◎	◎	◎	0.92	10.2	本發明例
14	GI	2	80	2.9	79	0.156	◎	◎	◎	◎	0.99	10.5	本發明例

*1 GI: 熔鍍鍍鋅鋼板 GA: 合金化熔鍍鍍鋅鋼板

*2 表 16~表 18 中記載之處理液 No.

*3 到達板溫

*4 P 之附著量

*5 被膜中之 N 成分量 (a) 或 N 成分和金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之 1 種以上) 之合計量 (a') 和 P 成分量 (b) 之莫耳比 (但, N 成分量為鉍換算量, P 成分量為 P₂O₅換算量)



五、發明說明 (101)

表 30

No.	處理原板	處理液	乾燥溫度 (°C) ^{*3}	被膜中之成分莫耳比	被膜附著量 (mg/m ²) ^{*4}	加壓成形性 (摩擦係數)	化成處理性 (評價1)		化成處理性 (評價2)	脫膜性 (脫膜率)	接合接合性 (kgf/25mm)	區分
							PB 3030	PB 3020				
15	GI	3	80	2.4	49	0.158	◎	◎	◎	10.3	本發明例	
16	GI	4	80	2.9	52	0.157	◎	◎	◎	10.8	本發明例	
17	GI	5	80	2.3	45	0.163	◎	◎	◎	10.6	本發明例	
18	GI	6	80	1.5	39	0.152	◎	◎	◎	10.5	本發明例	
19	GI	7	80	0.7	82	0.162	◎	◎	◎	10.6	本發明例	
20	GI	8	80	0.3	79	0.159	◎	◎	◎	10.2	本發明例	
21	GI	9	80	0.1	72	0.154	◎	◎	◎	10.1	本發明例	
22	GI	10	80	2.5	69	0.158	◎	◎	◎	10.8	本發明例	
23	GI	11	80	1.7	72	0.157	◎	◎	◎	10.2	本發明例	
24	GI	12	80	1.9	41	0.156	◎	◎	◎	5.3	本發明例	
25	GA	塗佈型 Prephos (被膜量 0.5g/m ² (P 量 49mg/m ²))				0.154	○	○	△	3.5	比較例	
26	GA	塗佈型 Prephos (被膜量 1.0g/m ² (P 量 103mg/m ²))				0.155	△	○	×	2.9	比較例	
27	GI	塗佈型 Prephos (被膜量 0.5g/m ² (P 量 51mg/m ²))				0.168	○	○	△	3.6	比較例	

*1 GI：熔融鍍鋅鋼板 GA：合金化熔融鍍鋅鋼板

*2 表 16~表 18 中記載之處理液 No.

*3 到達板溫

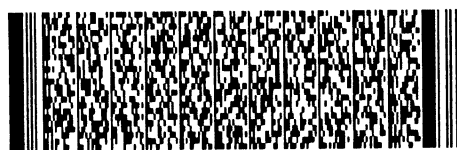
*4 P 之附著量

*5 被膜中之 N 成分量 (a) 或 N 成分和金屬元素 (Mg、Al、Ca、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo 中之 1 種以上) 之合計量 (a') 和 P 成分量 (b) 之莫耳比 (但, N 成分量為鈹換算量, P 成分量為 P₂O₅ 換算量)

五、發明說明 (102)

元 件 編 號 之 說 明

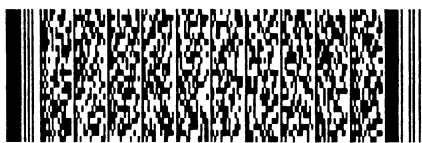
- 1 試料
- 2 試料台
- 3 滑動桌
- 4 連接輓
- 5 滑動桌支撐台
- 6 焊道
- 7 第一載荷管
- 8 第二載荷管
- F 摺動阻力
- N 押附荷重



圖式簡單說明

圖1 為 示 出 實 施 例 所 使 用 之 摩 擦 係 數 測 定 裝 置 之 正 面 圖 。

圖2 為 示 出 構 成 圖1 裝 置 之 焊 道 的 形 狀 、 尺 寸 之 斜 視 圖 。

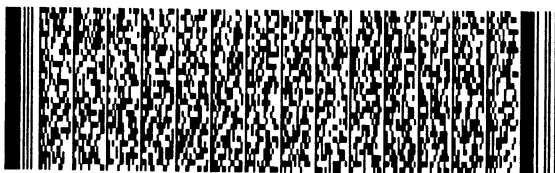


四、中文發明摘要 (發明之名稱：鍍鋅系鋼板及其製造方法)

鍍鋅系鋼板為具有鋼板、和該鋼板上之鍍鋅系層、和該鍍層表面所形成的複合被膜。該複合被膜為包含P成分、和N成分、Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu和Mo群所選出之至少一種做為被膜構成成分。製造方法為將含有陽離子成分(α)和磷酸成分(β)之水溶液塗佈至鍍鋅系鋼板的鍍層表面，且接著未水洗而乾燥則可形成被膜。陽離子成分(α)實質上由Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、 NH_4^+ 群所選出之至少一種的金屬離子所構成。

英文發明摘要 (發明之名稱：ZINC PLATED STEEL SHEET AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME)

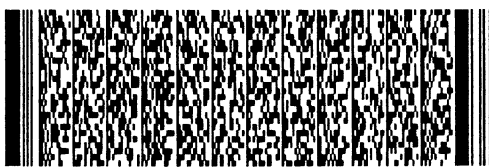
Zinc plated steel sheet comprises a steel sheet, zinc plated layer on the steel sheet, and a composite film formed on the zinc plated layer. The composite film contains, as film constituting element, at least one selected from the group consisting of P component, N component, Mg, Al, Ca, Ti, Fe, Co, Ni, Cu and Mo. Producing method comprises applying aqueous solution containing cation component (α) and phosphoric acid component (β) onto the zinc plated steel sheet,



四、中文發明摘要 (發明之名稱：鍍鋅系鋼板及其製造方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：ZINC PLATED STEEL SHEET AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME)

and drying the applied aqueous solution without washing to form the film. The cation component (α) comprises at least one metallic ion selected from group consisting essentially of Mg, Al, Ca, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Mo and NH_4^+ .



六、申請專利範圍

1. 一種具有複合被膜之鍍鋅系鋼板，其為於鍍鋅系層表面，含有P成分、和N成分、Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu和Mo群所選出之至少一種做為被膜構成成分，且該P分量(b)和N成分、Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu和Mo群所選出之至少一種合計量(a)之莫耳比(a)/(b)為0.2~6(但，P分量為 P_2O_5 換算量，N成分為銨換算量)，且，被膜附著量為P分量為5~300mg/m²。

2. 如申請專利範圍第1項之鍍鋅系鋼板，其中該複合被膜為含有P成分及N成分以氮化合物、磷系化合物、氮磷系化合物群所選出之任一種形態。

3. 如申請專利範圍第1項之鍍鋅系鋼板，其中該複合被膜為含有P成分、和N成分、和Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu和Mo群所選出之至少一種做為被膜構成成分。

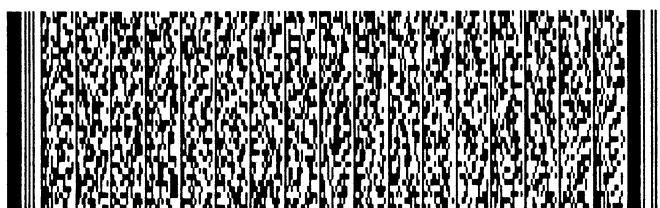
4. 如申請專利範圍第1項之鍍鋅系鋼板，其中該複合被膜為至少含有Fe做為金屬元素。

5. 如申請專利範圍第4項之鍍鋅系鋼板，其中該複合被膜為含有0.2以上且未滿0.95之Fe量(c)和P分量(b)之莫耳比(c)/(b)。

6. 如申請專利範圍第1項之鍍鋅系鋼板，其中該複合被膜為至少含有Al做為金屬元素。

7. 如申請專利範圍第1項之鍍鋅系鋼板，其中該複合被膜為再含有矽石，且

該複合被膜為具有0.01~50之矽石量(d)和P分量(b)之莫耳比(d)/(b)，但，矽石量為 SiO_2 換算量，P分量為



六、申請專利範圍

P_2O_5 換算量。

8. 如申請專利範圍第1項之鍍鋅系鋼板，其中該複合被膜為再含有水溶性樹脂和水分散性樹脂所組成群中選出至少一種，且於被膜中之附著量為 $0.01\sim 1000\text{mg}/\text{m}^2$ 。

9. 一種鍍鋅系鋼板之製造方法，其為將含有陽離子成分(α)和磷酸成分(β)之水溶液塗佈鍍鋅系鋼板的鍍層表面，且接著未水洗而乾燥形成被膜，

該陽離子成分(α)為實質上由Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、 NH_4^+ 群所選出之至少一種金屬離子所構成，

該水溶液為具有 $0.2\sim 6$ 之陽離子成分(α)之合計和磷酸成分(β)之莫耳濃度比(α)/(β)，但，磷酸為 P_2O_5 換算莫耳濃度。

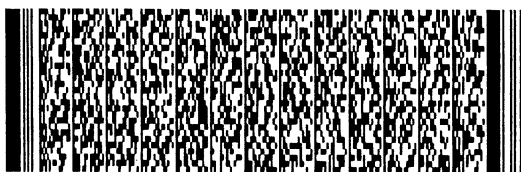
10. 如申請專利範圍第9項之鍍鋅系鋼板之製造方法，其中該水溶液為至少含有 NH_4^+ 做為該陽離子成分。

11. 如申請專利範圍第9項之鍍鋅系鋼板之製造方法，其中該水溶液為至少含有Fe做為該陽離子成分。

12. 如申請專利範圍第9項之鍍鋅系鋼板之製造方法，其中該水溶液為至少含有Al做為該陽離子成分。

13. 如申請專利範圍第12項之鍍鋅系鋼板之製造方法，其中該水溶液為具有 $1/10$ 以上、未滿 $2/3$ 之Al(δ)和磷酸成分(β)之莫耳濃度比(δ)/(β)，但，磷酸為 P_2O_5 換算莫耳濃度。

14. 如申請專利範圍第9項之鍍鋅系鋼板之製造方法，其



六、申請專利範圍

中該水溶液為再含有矽石(γ)，

該水溶液為具有0.01~50之矽石(γ)和磷酸成分(β)之莫耳濃度比(γ)/(β)，但，矽石為 SiO_2 換算莫耳濃度，磷酸為 P_2O_5 換算莫耳濃度。

15. 如申請專利範圍第9項之鍍鋅系鋼板之製造方法，其中該水溶液為再含有水溶性樹脂和水分散性樹脂所組成群中選出至少一種。

16. 如申請專利範圍第9項之鍍鋅系鋼板之製造方法，其中該水溶液為再含有羧酸。

17. 如申請專利範圍第16項之鍍鋅系鋼板之製造方法，其中該羧酸為羧基羧酸。

18. 如申請專利範圍第17項之鍍鋅系鋼板之製造方法，其中該羧基羧酸為檸檬酸。

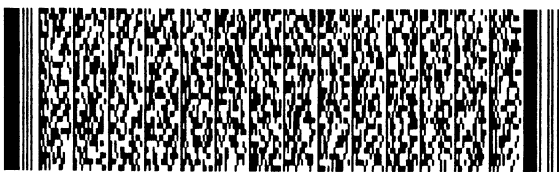


Fig 1

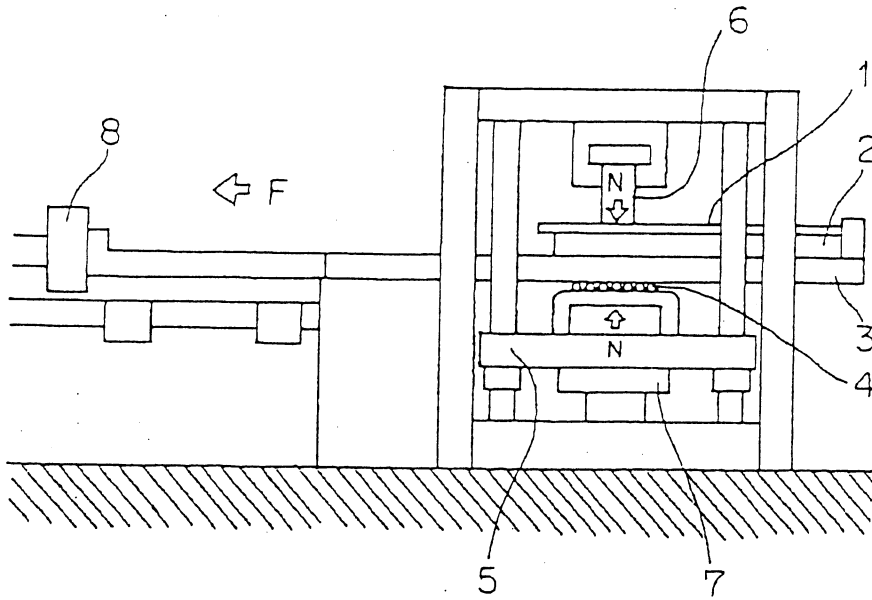
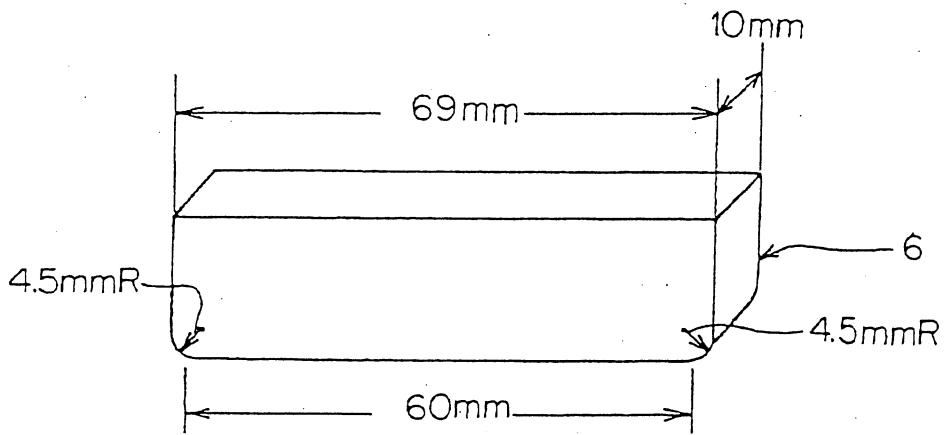


Fig 2



申請日期：90-10-19

案號：90125899

類別：

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	鍍鋅系鋼板及其製造方法
	英文	ZINC PLATED STEEL SHEET AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 安藤聰 2. 多田雅毅 3. 杉本芳春
	姓名 (英文)	1. 安藤聰 2. 3.
	國籍	1. 日本 2. 日本 3. 日本
	住、居所	1. 日本國東京都千代田區丸の内一丁目1番2號 JFEエンジニアリング株式会社内 2. 同1 3. 同1
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 杰富意鋼鐵股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. JFE Steel Corporation (JFEスチール株式会社)
	國籍	1. 日本
	住、居所 (事務所)	1. 日本國東京都千代田區内幸町二丁目2番3號
	代表人 姓名 (中文)	1. 數土文夫
代表人 姓名 (英文)	1. Fumio Sudo	



申請日期：90-10-19

案號：90125899

類別：

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人	姓名 (中文)	4. 稻垣淳一 5. 山下正明
	姓名 (英文)	4. 5.
	國籍	4. 日本 5. 日本
	住、居所	4. 同1 5. 同1
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	
	姓名 (名稱) (英文)	
	國籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓名 (中文)	
代表人 姓名 (英文)		

