



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0918800-2 A2



(22) Data do Depósito: 06/10/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 02/02/2021

(54) Título: MATERIAL METÁLICO TENDO EXCELENTE RESISTÊNCIA À CORROSÃO

(51) Int. Cl.: C23C 22/83; B32B 15/04; C23C 22/12.

(30) Prioridade Unionista: 08/10/2008 JP 2008-262182; 08/10/2008 JP 2008-262216.

(71) Depositante(es): NIPPON STEEL CORPORATION.

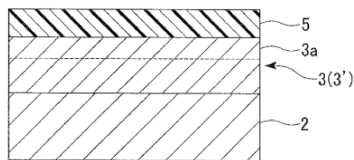
(72) Inventor(es): HIROMASA SHOJI; NORIYUKI KOOKA.

(86) Pedido PCT: PCT JP2009005190 de 06/10/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/041428 de 15/04/2010

(85) Data da Fase Nacional: 03/03/2011

(57) Resumo: MATERIAL METÁLICO TENDO EXCELENTE RESISTÊNCIA À CORROSÃO. A presente invenção refere-se a um material metálico que é composto de um metal subjacente e uma película à base de composto fosfato que está disposta na superfície do metal subjacente e tem uma parte de superfície, cuja parte de superfície da película à base de composto fosfato contém Zr.



1

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MATERIAL METÁLICO TENDO EXCELENTE RESISTÊNCIA À CORROSÃO**".

Campo Técnico

A presente invenção refere-se a um material metálico tendo uma
5 película protetora que tenha tanto lubricidade quanto resistência à corrosão.

É reivindicada prioridade sobre o Pedido de Patente Japonês nº 2008-262182, registrada em 8 de outubro de 2008, e sobre o Pedido de Patente Japonês nº 2008-262216, registrada em 8 de outubro de 2008, cujos teores estão aqui incorporados como referência.

10 **Antecedentes da Técnica**

Em um processo plástico a frio de materiais metálicos tais como um processo de trefilação, um processo de estampagem, um processo de compressão e similares, uma película para lubrificar um material processado e uma ferramenta para evitar sua aderência entre si é geralmente formada
15 na superfície de um material metálico processado. Em relação ao método para formar uma película na superfície de um material metálico processado, ele é amplamente classificado em um método (I) que inclui fixar uma película de material protetor ou um lubrificante diretamente na superfície do material metálico processado, e um método (II) que inclui formar uma película protetora na superfície do material metálico processado pela aplicação de um tratamento de conversão química e então formar uma película lubrificante na
20 camada superior da película protetora.

Uma vez que é fácil aplicar o método (I) que inclui a aderência de uma película de material protetor ou de um lubrificante diretamente à superfície do material metálico processado, é vantajoso pelo fato de que não
25 há substancialmente nenhuma necessidade de gerenciar um líquido de tratamento. Entretanto, uma película formada de acordo com o método (I) não tem adesão suficiente a um metal subjacente. Em particular, em um processo de opacidade ("haze") na qual a superfície de um material metálico processado está em contato com um molde sob forte pressão de superfície, a película lubrificante pode ser separada do material metálico durante o processo de opacidade ("hazing"). Em adição, em um processo no qual o mate-
30

rial metálico processado é grandemente deformado, a película lubrificante pode não ser compatível com a deformação do material metálico processado de modo que a película lubrificante pode ser esfoliada e separada do mesmo. Em adição a um defeito na película lubrificante, uma porção de película
5 extremamente fina e uma porção de fratura da película podem ser prontamente geradas mesmo em uma película protetora formada em um material subjacente. Portanto, a película formada conforme o método (I) pode não apresentar suficientemente sua função como película protetora. Por essa razão, em um processo plástico a frio tal como um processo de trefilação,
10 um processo de estampagem, e similares, é frequentemente aplicado o método (II) que inclui a formação de uma película protetora pela aplicação de um tratamento de conversão química e então formando uma película lubrificante na camada superior da película protetora de modo a obter uma película que tenha alta lubricidade e forte aderência.

15 Uma película à base de composto fosfato e uma película de composto oxalato são conhecidas como películas protetoras formadas por um processo de conversão química. Essas películas protetoras têm alta aderência à superfície de um material metálico processado. Entretanto, as películas protetoras têm resistência insuficiente à corrosão. Como resultado,
20 corrosão e ferrugem são geradas em um material metálico devido às mudanças ambientais que ocorrem quando do transporte do material metálico, deteriorando, assim, consideravelmente o valor do produto. Portanto, o uso de películas protetoras não são preferíveis do ponto de vista de qualidade. Por esta razão, é fortemente necessário ter uma película que tenha tanto
25 excelente resistência à corrosão quanto lubricidade sustentável em processos rigorosos, e foi proposta uma película para resolver os problemas acima mencionados e um método para formar a película.

Quando é usada uma película de composto inorgânico cristalino, o metal base pode ser exposto ao exterior através de um vão entre os cristais. Portanto, a porção exposta do metal é prontamente enferrujada e a
30 resistência à corrosão deteriora. No Documento de Patente 1, é proposta uma técnica na qual uma película mista formada misturando-se um composto i-

norgânico cristalino, tal como sulfato, e um material inorgânico amorfo, tal como silicato, é usada como película protetora como um apoio, e melhoria na função como película protetora é feita pela aplicação da técnica. Entretanto, a película de material inorgânico amorfo, que é a superfície externa, tem adesão pobre a uma película lubrificante. Portanto, no Documento de Patente 1, é proposto um método que inclui ajustar a rugosidade da superfície na película de material inorgânico amorfo, que é a superfície externa, para 2 a 10 μm para aumentar a propriedade retentiva e a aderência de uma película lubrificante. Entretanto, é impossível obter a aderência e a lubricidade necessária para processos rigorosos tais como um processo de trefilação, um processo de estampagem, um processo de compressão, e similares.

No Documento de Patente 2, é descrita uma película protetora que é obtida conforme um método simples que inclui misturar um silicato alcalino específico com água. O silicato alcalino apresenta uma resistência à corrosão como película protetora. Entretanto, quando um componente lubrificante é aplicado à película protetora, a aderência da película protetora à película lubrificante é insuficiente, deteriorando assim a lubricidade. Em adição, quando um componente lubrificante está contido na película, é impossível para a película ter tanto lubricidade quanto a propriedade protetora (resistência à corrosão) e ambas as propriedades deterioram.

No Documento de Patente 3, como método para produzir uma película satisfatória com propriedades antiferrugem e anticorrosão, os presentes inventores propuseram um método para produzir uma película óxida ou uma película hidróxida de um metal, que inclui a aplicação de um método de precipitação de uma fase líquida no qual uma solução aquosa de um composto de flúor é aplicada na superfície de um metal subjacente. No Documento de Patente 4, os presentes inventores propuseram a formação de uma película feita de um composto oxiácido ou de um composto de hidrogênio oxiácido, que é um elemento em um grupo IVA, na superfície de um metal subjacente como uma película satisfatória para antiferrugem e anticorrosão.

De acordo com o método descrito no Documento de Patente 3, é possível obter uma película de óxido de zircônio que apresente resistência à corrosão devido à sua propriedade de barreira. Entretanto, quando um material metálico é submetido a processos rigorosos tais como um processo de trefilação, um processo de estampagem, um processo de compressão e similares, A película pode não apresentar suficientemente uma resistência à corrosão excelente. Por outro lado, de acordo com o método descrito no Documento de Patente 4, é possível obter a compatibilidade de ambos os processos de um composto oxiácido ou de um composto hidrogênio oxiácido, que é um elemento em um grupo IVA, tal como zircônio, e resistência à corrosão devido à propriedade de barreira. Entretanto, uma vez que a estrutura da película é simples e não é uma estrutura laminada tendo uma estrutura inclinada, a película pode não apresentar resistência à corrosão suficiente sob condições corrosivas contendo um fator de corrosão complicado e um fator de corrosão forte.

[Documento da Técnica Anterior]

[Documento de Patente]

[Documento de Patente 1] Pedido de Patente Japonês não examinado, Primeira publicação nº 2003-191007

[Documento de Patente 2] Pedido de Patente Japonês não examinado, Primeira publicação nº 2003-55682

[Documento de Patente 3] Publicação Internacional nº WO2003/048416

[Documento de Patente 4] Pedido de Patente Japonês não examinado, Primeira publicação nº H11-61431

[Descrição da Invenção]

[Problemas a serem resolvidos pela Invenção]

A presente invenção fornece um material metálico tendo uma película protetora que tem uma forte função de proteção exibindo excelente resistência à corrosão e propriedade antiferrugem mesmo sob condições adversas tais como mudanças ambientais que ocorrem durante o transporte do material metálico, e pode ser um apoio suficiente (transportador) para

formar uma película lubrificante sustentável em processos rigorosos.

[Meios para Resolver os Problemas]

A presente invenção é feita para resolver os problemas acima mencionados e os detalhes são como a seguir.

5 (1) Um primeiro aspecto da presente invenção é um material metálico tendo um metal subjacente e uma película à base de um composto fosfato, que está disposta na superfície do metal subjacente e que tem uma parte de superfície, na qual a parte de superfície da película à base de composto fosfato contém Zr.

10 (2) Em relação ao material metálico conforme o item (1), a película à base de composto fosfato pode conter Zr em uma quantidade igual a ou maior que 1 mg/m^2 .

(3) Em relação aos materiais metálicos conforme os itens (1) e (2), a película à base de composto fosfato pode conter zinco.

15 (4) Em relação aos materiais metálicos conforme os itens (1) a (3), o composto fosfato da película à base de composto fosfato pode ser principalmente fosfato de zinco.

(5) Em relação aos materiais metálicos conforme os itens (1) a (4) igual a ou maior que 75% em massa ou mais do Zr contido na película à base de composto fosfato pode existir em uma área a partir da superfície até uma profundidade de 50% na direção da espessura da película à base de composto fosfato.

20 (6) Em relação aos materiais metálicos conforme os itens (1) a (5), a película à base de composto de fosfato pode incluir várias camadas tendo pelo menos uma camada contendo Zr e pelo menos uma camada não contendo Zr, e a camada mais superior das várias camadas pode conter a maior quantidade de Zr.

25 (7) Em relação aos materiais metálicos conforme os itens (1) a (6), a quantidade total de aderência da película à base de composto fosfato pode ser igual a ou maior que 1 g/m^2 e igual a ou menor que 20 g/m^2 em termos de P.

(8) Os materiais metálicos conforme os itens (1) a (7) podem

também incluir uma película lubrificante disposta na película à base de composto fosfato com Zr.

(9) Em relação aos materiais metálicos conforme os itens (1) a (8), o principal componente da superfície do metal subjacente pode ser ferro.

5 (10) Um segundo aspecto da presente invenção é um material metálico tendo um metal subjacente; uma película à base de composto fosfato disposta na superfície do metal subjacente; e uma película à base de composto fosfato com Zr disposta na superfície da película à base de composto fosfato.

10 (11) Em relação ao material metálico conforme o item (10), a quantidade de adesão da película a base de composto fosfato com Zr pode ser igual a ou maior que 1 mg/m^2 e igual a ou menor que 200 mg/m^2 em termos de Zr.

15 (12) Em relação aos materiais metálicos conforme os itens (10) e (11), a quantidade de adesão da película à base de composto fosfato pode ser igual a ou maior que 1 g/m^2 e igual a ou menor que 20 g/m^2 em termos de P.

20 (13) Em relação aos materiais metálicos conforme os itens (10) a (12), a película à base de composto fosfato pode ser uma película de fosfato de zinco.

(14) Os materiais metálicos conforme os itens (10) a (13) podem também incluir uma película lubrificante disposta na película à base de composto fosfato com Zr.

25 (15) Em relação aos materiais metálicos conforme os itens (10) a (14), o principal componente da superfície do metal subjacente pode ser ferro.

30 (16) Um terceiro aspecto da presente invenção é um método para produzir um material metálico que inclui a formação de uma película à base de fosfato de zinco na superfície de um metal subjacente; e a dispersão de um composto à base de fosfato com Zr em uma parte da camada superior na película à base de fosfato de zinco pela imersão do metal subjacente, no qual a película à base de fosfato de zinco é formada, em um líquido.

do de tratamento preparado misturando-se e dissolvendo-se fosfato de zinco e um composto à base Zr, seguido da manutenção da mistura quente com aquecimento.

5 (17) Em relação ao método para produção de um material metálico conforme o item (16), a razão molar de Zr para P (íon de Zr/íon de P) no líquido de tratamento pode ser 0,0003 a 0,09.

(18) Em relação aos métodos para produzir um material metálico conforme os itens (16) e (17), a concentração molar de um íon de Zr no líquido de tratamento pode ser 0,001 mol/l a 0,1 mol/l.

10 (19) Em relação aos métodos para produção de um material metálico conforme os itens (16) a (18), a imersão do metal subjacente pode ser executada por 1 a 20 minutos.

(20) Em relação aos métodos para produção de um material metálico conforme os itens (16) a (19), a temperatura do líquido de tratamento
15 pode ser de 40 a 90°C.

(21) Os métodos para produção de um material metálico conforme os itens (16) a (20) podem incluir a formação de uma camada ensaboadada na superfície do material metálico pela imersão do material metálico em uma solução de estearato de sódio ou em uma solução de sabão de cal.

20 (22) Uma quarta modalidade da presente invenção é um método para produção de um material metálico, que inclui a formação de uma película à base de fosfato de zinco na superfície de um metal subjacente; e a formação de uma película composta de fosfato à base de Zr na película à base de fosfato de zinco pela imersão do metal subjacente no qual é formada a película à base de fosfato de zinco em um líquido de tratamento preparado pela adição de um composto à base de Zr ao ácido fosfórico, seguido
25 de mistura, dissolução e manutenção da mistura quente com aquecimento.

(23) Em relação ao método para produção de um material metálico conforme o item (22), a razão molar de Zr para P (íon de Zr/íon de P) no líquido de tratamento pode ser de 0,1 a 1,000.
30

(24) Em relação aos métodos para produção de um material conforme os itens (22) e (23), a concentração molar de um íon de Zr no lí-

quido de tratamento pode ser 0,001 mol/l a 1 mol/l.

(25) Em relação aos métodos para produção de um material metálico conforme os itens (22) a (24), a imersão do metal subjacente pode ser executada por 1 a 20 minutos.

5 (26) Em relação aos métodos para produção de um material metálico conforme os itens (22) a (25), a temperatura do líquido de tratamento pode ser de 40 a 90°C.

(27) Os métodos para produção de um material metálico conforme os itens (22) a (26) podem incluir a formação de uma camada ensaboada na superfície do material metálico pela imersão do material metálico em uma solução de estearato de sódio ou em uma solução de sabão de cal.
10 [Efeitos da Invenção]

De acordo com o primeiro aspecto da presente invenção descrito no item (1), quando uma película à base de composto fosfato contendo Zr em uma parte de sua superfície é formada na superfície de um metal subjacente, é possível obter um material metálico que tenha excelente resistência à corrosão.
15

De acordo com as invenções descritas nos itens (2) a (7), é possível obter um material metálico que tenha também resistência à corrosão excelente e estável.
20

De acordo com a invenção descrita no item (8), formando-se uma película lubrificante em uma película à base de composto fosfato contendo Zr, pode ser obtido um material metálico tendo lubricidade e excelente resistência à corrosão.

25 De acordo com a invenção descrita no item (9), é possível obter um material metálico capaz de apresentar os efeitos acima mencionados a um baixo custo, quando comparado com o caso de uso de um material revestido ou similar como metal subjacente.

De acordo com a invenção descrita no item (10), dispondo-se um composto à base de fosfato de Zr na superfície de uma película à base de composto fosfato, é possível obter excelente resistência à corrosão.
30

De acordo com as invenções descritas nos itens (11) a (13), é

possível obter um material metálico que tenha uma resistência à corrosão excelente e estável.

De acordo com a invenção descrita no item (14), formando-se uma película lubrificante em uma película de composto à base de fosfato de Zr, é possível obter um material metálico que tenha lubricidade e excelente resistência à corrosão.

De acordo com a invenção descrita no item (15), é possível obter um material metálico capaz de apresentar os efeitos acima mencionados a um baixo custo quando comparado com o caso de uso de um metal revestido ou similar como metal subjacente.

De acordo com as invenções descritas nos itens (16) a (27), é possível produzir um material metálico que tenha excelente resistência à corrosão. Em particular, de acordo com as invenções descritas nos itens (21) e (27), é possível produzir um material metálico que tenha tanto resistência à corrosão quanto lubricidade.

Conforme mencionado acima, de acordo com a presente invenção, é possível formar uma forte película protetora tendo alta resistência à corrosão enquanto mantém a lubricidade já existente sem alterar grandemente os materiais e processos usuais.

Como resultado, a capacidade de processamento estável durante um processo de trefilação e um processo de estampagem de um material metálico é garantida e também o material metálico é capaz de manter propriedades suficientes como película protetora após o término do processo. Portanto, é possível obter uma qualidade estável sem incorrer em corrosão e ferrugem mesmo sob condições adversas tais como mudanças ambientais que ocorrem durante o trânsito.

[Breve Descrição dos Desenhos]

A figura 1 é uma vista ilustrando uma estrutura da película de um material metálico conforme a primeira modalidade da presente invenção.

A figura 2 é uma vista ilustrando uma estrutura da película de um material metálico conforme a segunda modalidade da presente invenção.

A figura 3A é uma vista ilustrando um estado antes da pressão

de moldagem P ser aplicada em um teste "spike" usado para avaliar a lubri-
cidade.

A figura 3B é uma vista ilustrando um estado após a pressão de
moldagem P ser aplicada em um teste "spike" usado para avaliar a lubri-
5 cidade.

[Modalidades da Invenção]

Doravante será descrita uma primeira modalidade da presente
invenção em relação à figura 1.

Como um composto fosfato contendo Zr (zircônio) que apresenta
10 excelente resistência à corrosão como uma película formada sobre um metal
subjacente, existem vários compostos e configurações. Entre eles, os pre-
sentes inventores descobriram que uma película composta principalmente
de um composto à base de fosfato de Zr, por exemplo, representado por fos-
fato de zircônio e fosfato de hidrogênio zircônio tem excelente propriedade
15 de barreira.

Há vários métodos para a formação da película de composto à
base de fosfato de Zr. Entretanto, por exemplo, é possível formar uma pelí-
cula fazendo-se um líquido de tratamento, no qual o composto à base de Zr
(por exemplo, $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ e $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ são representativos) e ácido fosfórico
20 são misturados e dissolvidos, contatar a superfície de um metal subjacente.

A película de composto à base de fosfato de Zr assim obtida
tem excelentes propriedades de barreira. Entretanto, quando a película de
composto fosfato à base de Zr é usado sozinho, a película pode ter resistên-
cia à corrosão insuficiente. Para melhorar a resistência à corrosão, é consi-
25 derado aumentar a quantidade de aderência do composto fosfato à base de
Zr. Entretanto, naquele caso, a capacidade de processamento e a resistên-
cia da película de composto fosfato à base de Zr deteriora e a força de ade-
rência a um substrato também deteriora. Portanto, é impossível obter a ca-
pacidade de processamento e a resistência à corrosão necessária após o
30 término do processo. Para resolver os problemas, nessa modalidade, é usa-
do um composto fosfato à base de Zr em combinação com as outras pelícu-
las à base de composto fosfato. Como resultado, é possível apresentar ex-

celentes propriedades tais como aderência a uma película lubrificante sob processos rigorosos e resistência à corrosão após o término do processo, bem como excelentes resistência à corrosão e capacidade de processamento.

5 A figura 1 é uma vista ilustrando uma estrutura de película de um material metálico conforme uma primeira modalidade da presente invenção. Por conveniência, na figura 1 é mostrada uma estrutura de película na qual é usado um metal subjacente 2 na forma de chapa como um substrato. Entretanto, um material fio-máquina e um material vara são aplicados como sub-

10 tratos na presente invenção. De acordo com a invenção, conforme mostrado na figura 1, uma película à base de composto fosfato 3 contendo um composto fosfato à base de Zr 3a em uma parte da sua superfície está disposta no metal subjacente 2, que é o substrato. Na película à base de composto fosfato 3 contendo o composto fosfato à base de Zr 3a, pode ser disposta

15 uma película lubrificante 5. Exemplos de metal subjacente 2, que é o substrato, incluem um material de aço laminado do qual o principal componente é o ferro, tal como aço laminado a frio e um fio-máquina; um material de aço de superfície tratada tal como um material de aço revestido (um material de aço galvanizado por imersão a quente, um material de aço eletro galvanizado;

20 um material de aço revestido com liga de Zn-Al-Mg por imersão a quente e similares); e outros materiais além do material de aço tais como um material de alumínio e um material de magnésio. De acordo com a presente invenção, metais contendo Fe em uma quantidade de 50% ou mais são definidos como metais cujo componente principal é o ferro. De acordo com essa

25 modalidade, é empregada uma estrutura de película na qual o composto fosfato à base de Zr 3a é disperso na parte da superfície da película à base de composto fosfato 3 obtida por um tratamento de conversão química comum. Portanto, não há necessidade de mudar grandemente os equipamentos e processos comumente usados no tratamento de conversão química e não há

30 um alto aumento no custo. Em adição, Uma vez que a presente invenção emprega a estrutura de película acima mencionada, a película à base de composto fosfato 3 em uma grande afinidade com o composto fosfato à base

de Zr 3a. Conseqüentemente, de acordo com a estrutura de película dessa modalidade, é possível para a película à base de composto fosfato 3 alcançar excelente resistência à corrosão devido ao composto fosfato à base de Zr 3a enquanto garante grande aderência. Portanto, é possível apresentar as excelentes propriedades mencionadas acima.

Aqui, a película à base de composto fosfato 3, que é a matriz da película, indica uma película na qual um composto fosfato (incluindo um composto hidrogênio fosfato (o mesmo será aplicado doravante)) é o componente principal. O composto fosfato pode ser de vários tipos ou de um tipo. Em adição, a película na qual o composto fosfato é o principal componente pode ser uma película feita substancialmente de 100% de um composto fosfato. Exemplos de composto fosfato a serem usados incluem fosfato de zinco, fosfato de zinco ferroso, fosfato de cálcio, e fosfato de ferro dependendo do seu tipo de sal. Entretanto, é preferível usar fosfato de zinco ou fosfato de zinco ferroso. Deve ser notado que a película à base de composto fosfato contendo manganês ou níquel tende a ser enegrecida em comparação com a película que não os contém. Conseqüentemente, é preferível misturar apenas a sua quantidade inevitável (mínima). Em relação ao enegrecimento, embora seja presumido que isso se deva à formação de um microcristal, o mecanismo detalhado e os efeitos de elementos diferentes de manganês e níquel são desconhecidos.

A película formada usando-se fosfato de zinco é geralmente formada submetendo-se a superfície de um metal subjacente tal como um material de aço a um tratamento de conversão química. Portanto, a película formada usando-se fosfato de zinco tem excelente adesão ao metal subjacente e a temperatura de tratamento é relativamente baixa. Conseqüentemente, a película de fosfato de zinco é amplamente usada como película protetora de um material metálico. Essa modalidade será descrita abaixo em relação a um exemplo onde uma película à base de fosfato de zinco 3' é usada como película à base de composto fosfato 3, que é a matriz da película.

Inicialmente, a película à base de fosfato de zinco 3' é formada

previamente no metal subjacente 2, que é o substrato. Na película à base de fosfato de zinco 3' podem estar contidos fosfato de zinco, fosfato de zinco ferroso e similares. É também possível conter outros elementos metálicos na película à base de fosfato de zinco 3' dentro de uma faixa que não tenha efeito prejudicial nas propriedades e aparências. Em relação às espécies metálicas contidas na película à base de fosfato de zinco 3', é preferível que o potencial do eletrodo padrão das espécies metálicas seja igual ou menor que o potencial do eletrodo padrão do componente metálico que constitui principalmente o substrato. Quando ferro e aço são o metal subjacente 2, zinco e alumínio, que têm um potencial de eletrodo padrão menor que o do ferro, não deterioram a resistência à corrosão do substrato, mas espécies metálicas tais como cobre e prata que têm potencial de eletrodo padrão maior que o do ferro podem deteriorar a resistência à corrosão do metal subjacente 2 porque uma célula local é formada quando o substrato não é suficientemente coberto com esses metais. Em adição, conforme mencionado acima, é preferível que o manganês e o níquel não estejam contidos.

A formação da película à base de fosfato de zinco 3' pode ser executada por um tratamento de conversão química no qual é usado um líquido de tratamento fosfato de zinco (um primeiro líquido de tratamento), que é um assim chamado tratamento de Bonderite. Quanto às condições de tratamento, condições comumente conhecidas podem ser aplicadas. Em adição, a quantidade de aderência da película à base de fosfato de zinco 3' pode ser igual à quantidade de aderência para um tratamento de película à base de fosfato de zinco da superfície do material de aço comum. Em outras palavras, a quantidade de adesão da película à base de fosfato de zinco 3', através da película à base de fosfato de zinco 3', é preferivelmente 1 a 20 g/m², e mais preferivelmente 1 a 10 g/m² em termos de P. Quando a quantidade de aderência da película à base de fosfato de zinco 3' é menor que 1 g/m², a cobertura da película à base de fosfato de zinco 3' no metal subjacente 2 se torna insuficiente de forma que as propriedades da película podem não ser suficientemente verificadas. Em adição, quando a quantidade de aderência da película à base de fosfato de zinco 3' é maior que 20 g/m²,

o equilíbrio entre a película e a quantidade de Zr a ser adicionada posteriormente deteriora de forma que a película pode ter uma resistência à corrosão insuficiente.

A seguir um composto fosfato à base de Zr 3a (fosfato de zircônio e fosfato de hidrogênio zircônio) é disperso na parte da superfície da película à base de fosfato de zinco 3'. Para dispersar o composto fosfato à base de Zr 3a, por exemplo, é executado um tratamento usando-se um líquido de tratamento (um segundo líquido de tratamento) preparado pela adição de um composto à base de Zr ($(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ e similares) ao líquido de tratamento fosfato de zinco, que é a base, seguido de misturação, dissolvendo-se e mantendo-se a mistura quente com aquecimento em torno de 40°C a 90°C, mais preferivelmente em torno de 70°C a 90°C, e ainda mais preferivelmente em torno de 80°C. É preferível que a razão molar de Zr para P (íon de Zr/íon de P) no líquido de tratamento seja de 0,0003 a 0,09. É preferível que a concentração molar de um íon de Zr no líquido de tratamento seja 0,001 mol/l a 0,1 mol/l. De acordo com esta modalidade, como método de tratamento para conter composto fosfato à base de Zr 3a na parte da superfície da película à base de fosfato de zinco 3', é exemplificado um método que inclui a imersão do metal subjacente 2 no qual a película à base de fosfato de zinco 3' é formada previamente no segundo líquido de tratamento por cerca de 1 a 20 minutos, mais preferivelmente cerca de 1 a 5 minutos, e ainda mais preferivelmente cerca de 3 a 4 minutos. Então, é possível formar a película à base de fosfato de zinco 3' na qual o composto fosfato à base Zr 3a está disperso e contido na sua parte de superfície.

Para ter um efeito na eficiência e uniformidade da formação da película, é permissível agitar adequadamente o líquido de tratamento e oscilar o substrato.

Como resultado, é possível obter a película à base de fosfato de zinco 3' na qual o composto fosfato à base de Zr 3a está disperso e contido na sua parte de superfície, que cobre uma parte defeituosa em uma área mais profunda que a parte de superfície que a película à base de fosfato de zinco 3'. Portanto, a propriedade de barreira da película é aumentada e o

composto fosfato à base de Zr 3a é disperso e então existe na parte da camada superior da película à base de fosfato de zinco 3' enquanto o fosfato de zinco é o componente, matriz da película. Conseqüentemente, uma vez que a resistência à corrosão do composto fosfato à base de Zr 3a tal como a

5 propriedade de barreira é grandemente melhorada, a função da película como película protetora tendo excelente resistência à corrosão pode ser melhorada.

O acima mencionado é um exemplo de uma película com camada dupla. Entretanto, é possível obter uma estrutura de película tendo várias

10 camadas pela repetição do tratamento. Além disso, mudando-se a concentração do líquido de tratamento e o período de imersão, a quantidade de fósforo (P) e zircônio (Zr) que está contida em cada camada pode ser variada.

Em adição, é permissível formar uma película à base de fosfato de zinco contendo o composto fosfato à base de Zr 3a diretamente no metal

15 subjacente 2 pela imersão do metal subjacente 2 em um líquido de tratamento no qual o composto à base de Zr é adicionado a um líquido de tratamento de fosfato de zinco.

Em adição, é possível formar uma assim chamada camada gradiente na qual o teor de Zr é continuamente aumentado na direção da

20 camada externa pela variação contínua da concentração de Zr em um líquido de tratamento (um segundo líquido de tratamento) no qual o composto fosfato à base de Zr 3a é adicionado a um líquido de tratamento de fosfato de zinco.

O exemplo acima mencionado é um exemplo de obtenção de

25 uma película à base de um composto fosfato 3 na qual o composto fosfato à base de Zr 3a está disperso em sua parte de superfície. Os outros métodos, exceto os métodos acima mencionados, podem ser empregados.

Conforme mencionado acima, é possível obter a película à base de composto fosfato 3 na qual o Zr está contido na sua parte de superfície. É

30 preferível que o Zr, contido em toda a película à base de composto fosfato 3 na quantidade de 60% ou mais, e mais preferivelmente 75% ou mais, exista em uma área a partir da superfície da película à base de composto fosfato 3

até uma profundidade de 50% na direção da espessura da película à base de composto fosfato 3. Quando o Zr existe na quantidade de menos de 60%, não são apresentados efeitos suficientes. Quando existem 60% ou mais de Zr, um efeito particular pode ser apresentado, e quando existem 75% ou mais de Zr, são apresentados efeitos estáveis. Embora não seja claramente identificado, é presumido que essa tendência possa refletir uma distribuição bidimensional de Zr em uma camada de superfície. De acordo com a presente invenção, uma área onde a concentração de P identificada executando-se uma análise elementar na direção da profundidade da película de acordo com a espectrometria de emissão ótica de descarga de brilho (GDS) se torna 1/2 da concentração de P na superfície externa é definida com base em uma área a partir da superfície da película à base de composto sulfato 3 até uma profundidade de 50% na direção da espessura da película à base de composto fosfato 3. Em relação à quantidade existente de Zr, uma análise elementar na direção da profundidade da película é executada de acordo com GDS da mesma forma que acima, e o teor de Zr por toda a película e a quantidade de Zr contida na área a partir da superfície até uma profundidade de 50% são medidos e calculados. Entretanto, quando se executa a análise GDS, a intensidade de emissão de amostras na camada de superfície mais externa pode ser instável. Portanto, para a concentração de P na superfície mais externa e o valor de Zr usado na presente aplicação, é aplicado um valor calculado eliminando-se dados a partir de tal parte instável. Em adição, as condições de medição GDS são ajustadas como eletricidade de alta frequência, de 35 W, sob 600 Pa em uma atmosfera de argônio, área de análise de $\phi 4$ mm, um tempo de medição de 100 segundos, e um tempo de amostragem de 0,05 s/ponto.

Embora dependa das condições de formação da película, a quantidade de composto fosfato à base de Zr 3a necessária para melhorar o efeito de resistência à corrosão devido à propriedade de barreira do composto fosfato à base de Zr 3a é preferivelmente igual a ou maior que 1 mg/m^2 em termos de quantidade de aderência de Zr. Quando a quantidade de composto fosfato à base de Zr 3a é igual a ou maior que 10 mg/m^2 , é possí-

vel esperar haver uma resistência à corrosão satisfatória necessária para uso geral. Quando a quantidade de composto fosfato à base de Zr 3a é igual a ou maior que 20 mg/m^2 , é possível obter uma resistência à corrosão suficiente mesmo sob condições adversas. Em adição, quando a película é en-

5 grossada da mesma forma que na película independente mencionada acima, a aderência da película ao metal subjacente 2, que é o substrato, pode deteriorar. Portanto, é preferível ajustar o limite superior para 20 mg/m^2 .

É permissível formar uma película lubrificante 5, que se torna a camada mais externa, após o término da formação da película à base de

10 fosfato 3 contendo o composto fosfato à base de Zr na sua camada de superfície. Para a película lubrificante 5, pode ser empregado um método usado geralmente para formar uma película lubrificante. Portanto, não há necessidade de ajustar condições de tratamento específicas e é possível obter a mesma lubricidade e a mesma capacidade de processamento como usual.

15 Para ser específico, a película lubrificante 5, por exemplo, pode ser uma película lubrificante formada por um tratamento lubrificante. Para ser mais específico, uma camada de metal-sabão e um metal não reagido e uma camada ensaboada podem ser formados na superfície de um material metálico pela imersão do material metálico em uma solução de estearato de sódio.

20 Quando o material metálico é imerso em uma solução de sabão de cal, apenas uma camada ensaboada (não reagida) é formada.

Conforme mencionado acima, é possível obter uma película protetora que tenha a lubricidade usual e uma resistência à corrosão significativamente aumentada.

25 Doravante, uma segunda modalidade da presente invenção sera descrita em relação à figura 2.

Como composto fosfato contendo Zr (zircônio), que apresenta excelente resistência à corrosão como uma película formada em um metal subjacente, existem vários compostos e modalidades. Entre elas, uma peli-

30 cula composta principalmente de um composto fosfato à base de Zr, por exemplo, representada por fosfato de zircônio e fosfato de hidrogênio zircônio tem excelente propriedade de barreira.

Há vários métodos para formar a película de composto fosfato à base de Zr. Entretanto, por exemplo, é possível formar uma película fazendo-se um líquido de tratamento, no qual o composto à base de Zr (por exemplo, $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ ou $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ são representativos) e ácido fosfórico são misturados e dissolvidos, para contatar com a superfície do metal subjacente.

A película de composto fosfato à base de Zr assim obtida tem excelente propriedade de barreira. Entretanto, quando a quantidade de aderência da película de composto fosfato à base de Zr em si está na faixa de 1 mg/m² a 20 mg/m², que é a quantidade usual, a película pode apresentar resistência à corrosão insuficiente devido aos efeitos de microporosidades e porções de película localmente finas. Como solução para melhorar a resistência à corrosão, é considerado que quando a quantidade de aderência de uma película de composto fosfato à base de Zr é aumentada, os defeitos da película podem ser cobertos. Entretanto, nesse caso, a capacidade de processamento e a resistência da película de composto fosfato à base de Zr deteriora e a força de aderência a um substrato também deteriora. Portanto, é impossível obter a capacidade de processamento e a resistência à corrosão necessárias após o término do processo. Para resolver os problemas, nessa modalidade, é usado um composto fosfato à base de Zr em combinação com as outras películas à base de composto fosfato. Como resultado, é possível apresentar excelentes propriedades tais como aderência a uma película lubrificante sob processos rigorosos e resistência à corrosão após o término do processo bem como excelentes resistência à corrosão e capacidade de processamento.

A figura 2 é uma vista ilustrando uma estrutura de película de um material metálico conforme uma segunda modalidade da presente invenção. Por conveniência, na figura 2, é mostrada uma estrutura de película na qual o metal subjacente em forma de chapa 12 é usado como substrato. Entretanto, um material fio-máquina e um material vara são aplicados como substrato na presente invenção. De acordo com a modalidade, conforme mostrado na figura 2, uma película à base de composto fosfato 13, que é uma ca-

mada inferior, é disposta no metal subjacente 12, que é o substrato. Na película à base de composto fosfato 13, uma película de composto fosfato à base de Zr 14, que é a camada superior, está também disposta. Na película de composto fosfato à base de Zr 14, pode estar disposta uma película lubrificante 15. Exemplos de metal subjacente 12, que é o substrato, incluem um material de aço laminado do qual o principal componente é o ferro, tal como aço laminado a frio e um fio-máquina; um material de aço de superfície tratada tal como material de aço revestido (um material de aço galvanizado por imersão a quente, um material de aço eletrogalvanizado, um material de aço revestido com a liga Zn-Al-Mg por imersão a quente, e similares); e outros materiais além de um material de aço tal como um material de alumínio e um material de magnésio. De acordo com a presente invenção, metais contendo Fe em uma quantidade de 50% ou mais são definidos como metais nos quais o principal componente é o ferro. De acordo com essa modalidade, é empregada uma estrutura de película na qual a película de composto fosfato à base de Zr 14 é disposta na película à base de composto fosfato 13 obtida por um tratamento de conversão química comum. Portanto, não há necessidade de mudar muito o equipamento e os processos comumente usados no tratamento por conversão química e não há um grande aumento no custo. Em adição, uma vez que cada película que contenha o mesmo composto fosfato é laminado entre si, a sua interface tem uma grande afinidade entre si. Conseqüentemente, de acordo com a estrutura da película dessa modalidade, é possível para a película à base de composto fosfato 13 alcançar excelente resistência à corrosão devido à película de composto de composto fosfato à base de Zr 14 enquanto garante uma grande aderência ao metal subjacente 12. Portanto, é possível apresentar as excelentes propriedades acima mencionadas.

Aqui, a película à base de composto fosfato 13 que está sob a camada de película indica uma película na qual um composto fosfato (incluindo um composto hidrogênio fosfato (o mesmo será aplicado daqui por diante)) é o principal componente. O composto fosfato pode ser de vários tipos ou de apenas um tipo. Deve ser notado que a película na qual o composto

fosfato é o principal componente pode ser uma película feita de substancialmente 100% de um composto fosfato. Exemplos de composto sulfato a ser usado incluem fosfato de zinco, fosfato de zinco ferroso, fosfato de cálcio, e fosfato de ferro dependendo do tipo de seu sal. Entretanto, é preferível usar

5 fosfato de zinco ou fosfato de zinco ferroso. Em adição, a película à base de composto fosfato contendo manganês e níquel tende a ser enegrecido em comparação com a película que não os contém. Consequentemente, é preferível misturar apenas a quantidade inevitável (mínima) deles. Em relação ao enegrecimento, é presumido que ele acontece devido à formação de mi-

10 crocristais. Entretanto, o mecanismo detalhado e os efeitos de outros elementos que não o manganês e o níquel são desconhecidos.

A película formada usando-se fosfato de zinco é geralmente formada submetendo-se a superfície de um metal subjacente tal como um material de aço a um tratamento de conversão química. Portanto, a película

15 formada usando-se fosfato de zinco tem excelente aderência ao metal subjacente e a temperatura de tratamento é relativamente baixa. Consequentemente, a película de fosfato de zinco é amplamente usada como película protetora de um material metálico. Essa modalidade será descrita abaixo em relação a um exemplo onde uma película à base de fosfato de zinco 13' é

20 usada como película à base de composto 13, que é a matriz da película.

Inicialmente a película de fosfato de zinco 13', que é a camada inferior, é formada previamente em um material metálico 11, que é o substrato. Na película à base de fosfato de zinco 13', fosfato de zinco, fosfato de zinco ferroso e similares podem estar contidos. É também possível conter os

25 outros elementos metálicos na película à base de fosfato de zinco 13' dentro da faixa que não tenha um efeito prejudicial nas propriedades e aparência. Em relação às espécies metálicas contidas na película à base de fosfato de zinco 13', é preferível que o potencial de eletrodo padrão das espécies metálicas seja igual a ou menor que o potencial de eletrodo padrão do componen-

30 te metálico que constitui principalmente o substrato. Quando ferro e aço são o metal subjacente 12, zinco e alumínio, que têm um menor potencial de eletrodo padrão que o do ferro, não deterioram a resistência à corrosão do

substrato, mas as espécies metálicas tais como cobre e prata tendo um maior potencial de eletrodo padrão que o do ferro pode deteriorar a resistência à corrosão do metal subjacente 12 porque a célula local é formada quando o substrato não é suficientemente coberto com esses metais. Em adição, conforme mencionado acima, é preferível que manganês e níquel não estejam contidos.

A formação de película à base de fosfato de zinco 13' pode ser executada por um tratamento de conversão química no qual é usado o líquido de tratamento fosfato de zinco (um primeiro líquido de tratamento), que é um assim chamado tratamento bonderite. Quanto às condições de tratamento, podem ser aplicadas condições comumente conhecidas. Em adição, a quantidade de aderência da película à base de fosfato de zinco 13' pode ser a mesma quantidade de aderência para um tratamento com película à base de fosfato de zinco da superfície do material de aço em geral. Em outras palavras, a quantidade de aderência da película à base de fosfato de zinco 13', em toda a película à base de fosfato de zinco 13', é preferivelmente 1 a 20 g/m² e mais preferivelmente 1 to 10 g/m² em termos de P. Quando a quantidade de aderência da película à base de fosfato de zinco 13' é menor que 1 g/m², a cobertura da película à base de fosfato de zinco 13' no metal subjacente 12 se torna insuficiente de forma que as propriedades da película podem não ser suficientemente atingidas. Em adição, quando a quantidade de aderência da película à base de fosfato de zinco 13' é maior que 20 g/m², o equilíbrio entre a película e a quantidade de Zr a ser adicionada posteriormente deteriora de forma que a película pode ter resistência à corrosão insuficiente.

De acordo com essa modalidade, a película de composto fosfato à base de Zr 14 (fosfato de zircônio e fosfato de hidrogênio zircônio), que está disposto como a camada superior, é formada usando-se um líquido de tratamento (um segundo líquido de tratamento) preparado adicionando-se um composto à base de Zr ((NH₄)₂ZrF₆, ZrO(NO₃)₂ e similares) ao ácido fosfórico, seguido de misturação, dissolução e manutenção da mistura quente com aquecimento a cerca de 40°C a 90°C, mais preferivelmente cerca de

70°C a 90°C, e ainda mais preferivelmente em torno de 80°C. É preferível que a razão molar de Zr para P (íon de Zr/íon de P) no líquido de tratamento seja 0,1 a 1.000. É preferível que a concentração molar de um íon de Zr no líquido de tratamento seja 0,001 mol/l a 1 mol/l. Como método para formar a película de composto fosfato à base de Zr na película à base de fosfato de zinco 13', é exemplificado um método que inclui imergir o metal subjacente 12 no qual a película à base de fosfato de zinco 13' é formada previamente no segundo líquido de tratamento por cerca de 1 a 20 minutos, mais preferivelmente cerca de 1 a 5 minutos, e ainda mais preferivelmente cerca de 3 a 4 minutos. Para ter um efeito na eficiência e uniformidade da formação da película, é permissível agitar adequadamente o líquido de tratamento e oscilar o substrato.

Como resultado, a película de composto fosfato à base de Zr 14 é formada para cobrir uma parte defeituosa na camada inferior de película à base de fosfato de zinco 13'. Portanto, como a propriedade de barreira é aumentada, a função da película como película protetora tendo excelente resistência à corrosão pode ser melhorada.

Embora dependa das condições de formação da película, a quantidade de película de composto fosfato à base de Zr 14 necessária para melhorar o efeito de resistência à corrosão devido à propriedade de barreira do composto fosfato à base de Zr é preferivelmente igual a ou maior que 1 mg/m² em termos de quantidade de aderência de Zr. Quando a quantidade de película de composto fosfato à base de Zr 14 é igual a ou maior que 10 mg/m², é possível esperar haver uma resistência à corrosão satisfatória necessária para o uso geral. Quando a quantidade de película de composto fosfato à base de Zr 14 é igual a ou maior que 20 mg/m², é possível obter uma resistência à corrosão suficiente mesmo sob condições adversas. Em adição, quando a película é engrossada da mesma maneira que na película independente mencionada acima, a aderência da película ao metal subjacente 12, que é o substrato, pode deteriorar. Portanto, é preferível ajustar o limite superior da quantidade de aderência da película de composto fosfato à base de Zr 14 como 200 mg/m².

Quanto um composto à base de Zr, em particular um composto flúor tal como $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$, é submetido a uma precipitação de fase líquida em uma solução aquosa sem adição de ácido fosfórico, um óxido de zircônio é precipitado ao invés de um composto fosfato à base de Zr tal como fosfato de zircônio. O óxido de zircônio tem uma afinidade mais fraca com o com-
5 posto fosfato na superfície do metal subjacente e uma propriedade de barreira mais pobre que o fosfato de zircônio. Portanto, é presumido que seja impossível obter a função de película protetora desejada.

Por outro lado, quando é adicionado um excesso de ácido fosfórico, a acidez do líquido de tratamento é aumentada de forma que a película à base de fosfato de zinco 13' na superfície do metal subjacente 12 é dissolvida, o que não é preferível. É permissível formar uma película lubrificante 15, que se torna a camada mais externa, após o término da formação da película de composto fosfato à base de Zr 14, que é a camada superior. Para a película lubrificante 15, pode ser empregado um método geralmente usado para formar uma película lubrificante. Portanto, não há necessidade de ajustar condições de tratamento específicas e é possível obter a mesma lubricidade e capacidade de processamento usuais. Para ser específico, a película lubrificante 15, por exemplo, pode ser uma película lubrificante formada por um tratamento lubrificante. Para ser mais específico, uma camada de metal ensaboado e um metal não reagido podem ser formados na superfície de um material metálico pela imersão do material metálico em uma solução de estearato de sódio. Quando o material metálico é imerso em uma solução de sabão de cal, apenas uma camada (não reagida) ensaboada é
15
20
25 formada.

Conforme mencionado acima, é possível obter uma película protetora que tenha lubricidade usual e resistência à corrosão significativamente aumentada.

[Exemplo 1]

30 Doravante será descrito e, detalhes o exemplo 1 conforme a primeira modalidade da presente invenção. Entretanto, a invenção não é limitada ao exemplo 1.

<Metal Subjacente>

Um material S45C tendo uma dimensão de $\varnothing 25\text{mm} \times 30\text{mm}$ foi usado como um metal subjacente. Uma película à base de fosfato de zinco foi formada no metal subjacente por um tratamento bonderite e o material
5 resultante foi usado como material comparativo (amostra 1) para avaliar o exemplo da presente invenção.

<Formação de Película à Base de Fosfato de Zinco Contendo Composto Fosfato à Base de Zr>

Foi preparado um líquido de tratamento no qual um composto à
10 base de Zr, $(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ ou $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, e um líquido de tratamento bonderite foram misturados e dissolvidos na quantidade mostrada na tabela 1. O líquido de tratamento foi aquecido e mantido quente a 80°C e o metal subjacente acima mencionado foi mergulhado no líquido de tratamento. Dessa maneira, foram preparadas as amostras 2 a 19 nas quais a película à base de fosfato
15 de zinco contendo um composto fosfato à base de Zr foi formada no metal subjacente. A combinação do tratamento bonderite e do tratamento para formação de uma película base de fosfato de zinco contendo o composto fosfato à base de Zr é conforme mostrado na tabela 1. Uma vez que a amostra 1 foi apenas submetida ao tratamento de bonderite, ela teve uma película
20 à base de fosfato de zinco. As amostras 2 a 13 foram submetidas ao tratamento bonderite e então submetidas ao tratamento para formação da película à base de fosfato de zinco contendo o composto fosfato à base de Zr. Portanto, as amostras tiveram uma película à base de fosfato de zinco contendo um composto fosfato à base de Zr na sua superfície. As amostras 14 a 19
25 foram apenas submetidas ao tratamento para formação da película à base de fosfato de zinco contendo o composto fosfato à base de Zr. Portanto, as amostras tiveram uma película à base de fosfato de zinco contendo um composto fosfato à base de Zr diretamente no metal subjacente.

<Avaliação da Película>

30 Para calcular a quantidade de formação de película, foram preparadas curvas de calibração respectivas de Zr e P representando a relação entre a intensidade de raio x fluorescente e a quantidade de aderência. A

intensidade de raio x fluorescente de cada amostra foi medida e o resultado da medição foi comparado com as curvas de calibração, calculando assim a quantidade de aderência. A distribuição de concentração de Zr na direção da profundidade foi medida de acordo com GDS. Uma área a partir da superfície da película à base de composto fosfato até uma profundidade de 50% foi definida com base em uma área onde a concentração de P se tornou 1/2 da concentração de P na superfície externa. Para uma medição GDS, foi usado um GD-PROFILER 2 produzido por JOBIN YVON. Condições de medição foram ajustadas como eletricidade de alta frequência de 35W, sob uma atmosfera de argônio a 600 MPa, área de análise de $\phi 4$ mm, um tempo de medição de 100 segundos, e um tempo de amostragem de 0,05s/ponto.

<Avaliação da Resistência à Corrosão>

A resistência à corrosão foi avaliada de acordo com um teste de pulverização de sal (SST: JIS Z2371) a um tempo de teste de 1 hora, 3 horas e 6 horas. Os resultados estão mostrados na tabela 1. Na tabela 1, VG representa que a amostra foi melhor que o material base (amostra 1); e BOM representa que a amostra foi equivalente a ou melhor que o material base.

<Avaliação da Lubricidade>

A lubricidade foi avaliada de acordo com o bastante conhecido teste "spike". Para ser específico, conforme mostrado na figura 3A, a pressão de moldagem P foi aplicada a partir de um molde superior a uma amostra colunar. Como resultado, conforme mostrado na figura 3B, uma porção "spike" foi formada na parte de baixo do espécime. Na base de uma altura H do "spike" formado, foi avaliada a lubricidade (à medida que a altura do "spike" aumenta, ela representa uma lubricidade mais excelente). Os resultados estão mostrados na tabela 1. Na base da altura H do "spike" após o término do teste e da pressão de moldagem P, a lubricidade foi avaliada. Na tabela 1, BOM representa que a lubricidade da amostra é equivalente ou melhor que o material base (amostra 1).

<Resultado da Avaliação>

Conforme mostrado na tabela 1, em relação à resistência à corrosão, foi descoberto que todas as amostras que tinham a película à base de

fosfato de zinco contendo o composto fosfato à base de Zr tiveram a resistência à corrosão equivalente a ou melhor que a do material base (amostra 1), apresentando, portanto, uma resistência à corrosão extremamente satisfatória. Em adição, em relação à lubricidade, foi descoberto que a lubricidade não deteriorou com base nos resultados de que as amostras 2 a 19 tiveram a lubricidade equivalente a ou melhor que a do material base.

[Tabela 1]

Amostra	Tratamento 1					Tratamento 2				
	Composição do líquido de tratamento		Temperatura [°C]	Tempo [min]	Composição do líquido de tratamento	Fonte de Zr		Temperatura [°C]	Tempo [min]	
	Líquido de tratamento bonderite (adequado)	(NH ₄) ₂ ZrF ₆				ZrO(NO ₃) ₂	(NH ₄) ₂ ZrF ₆			ZrO(NO ₃) ₂
1	Aplicado	-	-	80	3,5	Aplicado	-	-	80	3,5
2	Aplicado	-	-	80	3,5	Aplicado	-	-	80	3,5
3	Aplicado	-	-	80	3,5	Aplicado	-	-	80	3,5
4	Aplicado	-	-	80	3,5	Aplicado	-	-	80	3,5
5	Aplicado	-	-	80	3,5	Aplicado	-	-	80	3,5
6	Aplicado	-	-	80	3,5	Aplicado	-	-	80	3,5
7	Aplicado	-	-	80	3,5	Aplicado	-	-	80	3,5
8	Aplicado	-	-	80	3,5	Aplicado	0,001	-	80	3,5
9	Aplicado	-	-	80	3,5	Aplicado	0,01	-	80	3,5
10	Aplicado	-	-	80	3,5	Aplicado	0,1	-	80	3,5
11	Aplicado	-	-	80	3,5	Aplicado	-	0,001	80	3,5
12	Aplicado	-	-	80	3,5	Aplicado	-	0,01	80	3,5
13	Aplicado	-	-	80	3,5	Aplicado	-	0,1	80	3,5
14	Aplicado	0,001	-	80	3,5	Aplicado	0,001	-	80	3,5
15	Aplicado	0,01	-	80	3,5	Aplicado	0,01	-	80	3,5
16	Aplicado	0,1	-	80	3,5	Aplicado	0,1	-	80	3,5
17	Aplicado	-	0,001	80	3,5	Aplicado	-	0,001	80	3,5
18	Aplicado	-	0,01	80	3,5	Aplicado	-	0,01	80	3,5
19	Aplicado	-	0,1	80	3,5	Aplicado	-	0,1	80	3,5

[Exemplo 2]

Doravante será descrito em detalhes o exemplo 2 conforme a segunda modalidade da presente invenção. Entretanto, a invenção não está limitada ao exemplo 2

5 <Metal Subjacente>

Um material S45C tendo dimensões de $\varnothing 25\text{mm} \times 30\text{mm}$ foi usado como metal subjacente. Uma película à base de fosfato de zinco foi formada no metal subjacente por um tratamento bonderite e o material resultante foi usado como material comparativo (amostra 1) para avaliar o exemplo da presente invenção.

10 <Formação de Película de Composto Fosfato à base de Zr e Película de Óxido de Zr>

Foi preparado um líquido de tratamento no qual um composto à base de Zr ($(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ ou $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) foi dissolvido na quantidade conforme mostrado na tabela 2. O líquido de tratamento foi aquecido e mantido quente a 80°C e o metal subjacente acima mencionado foi mergulhado no líquido de tratamento para formar películas de óxido de Zr (amostras 2, 7, 10, 15, 18 e 21). Foi preparado um líquido de tratamento no qual um composto à base de Zr ($(\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6$ ou $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) e ácido fosfórico foram misturados e dissolvidos na quantidade conforme mostrado na tabela 2. O líquido de tratamento foi aquecido e mantido quente a 80°C e o metal subjacente acima mencionado foi mergulhado no líquido de tratamento para formar películas à base de composto fosfato contendo Zr (amostras 3 a 6, 8, 9, 11 to 14, 16, 17, 19, 20, 22 e 23). A combinação de tratamento bonderite e do tratamento acima mencionado é conforme mostrado na tabela 2. Como resultado, foram preparados um material película contendo fosfato de zinco que foi apenas submetido ao tratamento de bonderite conforme o usual; amostras que foram submetidas ao tratamento bonderite e então submetidas ao tratamento acima mencionado e nas quais a camada inferior era fosfato de zinco e a camada superior era uma película de óxido de Zr; e amostras que foram submetidas ao tratamento bonderite e então submetidas ao tratamento acima mencionado e nas quais a camada inferior era fosfato de zinco e a camada

superior era uma película de composto fosfato à base de Zr.

<Avaliação da Película>

Para a quantidade de formação de película, foram preparadas as curvas de calibração respectivas de Zr e P representando a relação entre a intensidade de raio x fluorescente e a quantidade de adesão. A intensidade de raio x fluorescente de cada amostra foi medida, calculando-se assim a quantidade de adesão.

<Avaliação da Resistência à Corrosão>

A resistência à corrosão foi avaliada de acordo com um teste de pulverização de sal (SST: JIS Z2371) a um tempo de teste de 1 hora, 3 horas e 6 horas. Os resultados estão mostrados na tabela 2. Na tabela 2, VG representa que a amostra foi melhor que o material base (padrão 1), BOM representa que a amostra foi equivalente a ou melhor que o material base; e POBRE representa que a amostra foi pior que o material base.

<Avaliação da Lubricidade>

A lubricidade foi avaliada de acordo com o teste "spike" bastante conhecido. Para ser específico, conforme mostrado na figura 3A, a pressão de moldagem P foi aplicada a partir de um molde superior para um espécime colunar. Como resultado, conforme mostrado na figura 3B, foi formada uma porção "spike" no fundo do espécime. Na base de uma altura H do "spike" formado, foi avaliada a lubricidade (à medida que a altura do "spike" aumenta, representa uma lubricidade mais excelente). Os resultados estão mostrados na tabela 2. Na base da altura H após o término do teste e da pressão de moldagem P, foi avaliada a lubricidade. As amostras que têm lubricidade pior que a do material base (amostra 1) foram representados como POBRE e as amostras que tiveram lubricidade equivalente ou melhor que o material base foram representadas como BOM.

<Avaliação de Resultados>

Conforme mostrado na tabela 2, foi descoberto que todas as amostras tendo uma película de composto fosfato à base de Zr sobre fosfato de zinco têm a resistência à corrosão equivalente a ou melhor que a do material base (amostra 1), apresentando assim resistência à corrosão extre-

mamente satisfatória. Em adição, em relação à lubricidade, é descoberto que a lubricidade não deteriora com base no resultado de que todas as amostras têm a lubricidade equivalente a ou melhor que a do material base.

[Tabela 2]

Amostra	Tratamento 1			Tratamento 2		
	líquido de tratamento comp. derite (adequado)	Temperatura [°C]	Tempo [min]	líquido de tratamento comp. líquido de tratamento bonderite (adequado)	Temperatura [°C]	Tempo [min]
1	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5
2	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5
3	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5
4	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5
5	Aplicado	80	7	Aplicado	80	7
6	Aplicado	80	7	Aplicado	80	10,5
7	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5
8	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5
9	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5
10	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5
11	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5
12	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5
13	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5
14	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5
15	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5
16	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5
17	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5
18	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5
19	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5
20	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5
21	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5
22	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5
23	Aplicado	80	3,5	Aplicado	80	3,5

Continuação...

Amostra	Tratamento 3						Quantidade de [Zr] na pellicula mg/m ²	Quantidade de [P] mg/m ² camada inferior na pellicula	Avaliação		nota
	Composição do líquido de tratamento										
	Zr fonte (NH ₄) ₂ ZrF ₆	ZrO(NO ₃) ₂	P fonte H ₃ PO ₄ (M)	Temperatura [°C]	Tempo [min]						
1	-	-	-	-	-	-	0	-	-	Ex. Comparativo	
2	0,001	-	0	80	3,5	3,5	8	Pobre	Pobre	Ex. Comparativo	
3	0,001	-	0,001	80	3,5	3,5	13	muito bom	muito bom	Ex. 2	
4	0,001	-	0,01	80	3,5	3,5	12	muito bom	muito bom	Ex. 2	
5	0,001	-	0,01	80	3,5	3,5	12	muito bom	muito bom	Ex. 2	
6	0,001	-	0,01	80	3,5	3,5	12	Bom	Bom	Ex. Comparativo	
7	0,01	-	0	80	3,5	3,5	20	Pobre	Pobre	Ex. Comparativo	
8	0,01	-	0,001	80	3,5	3,5	28	muito bom	muito bom	Ex. 2	
9	0,01	-	0,01	80	3,5	3,5	18	muito bom	muito bom	Ex. 2	
10	0,1	-	0	80	3,5	3,5	6	Pobre	Pobre	Ex. Comparativo	
11	0,1	-	0,001	80	3,5	3,5	42	muito bom	muito bom	Ex. 2	
12	0,1	-	0,01	80	3,5	3,5	46	muito bom	muito bom	Ex. 2	
13	1	-	0,001	80	3,5	3,5	200	muito bom	muito bom	Ex. 2	
14	1	-	0,01	80	3,5	3,5	250	bom	bom	Ex. Comparativo	
15	-	0,001	0	80	3,5	3,5	54	Pobre	Pobre	Ex. Comparativo	
16	-	0,001	0,001	80	3,5	3,5	3	muito bom	muito bom	Ex. 2	
17	-	0,001	0,01	80	3,5	3,5	1	muito bom	muito bom	Ex. 2	
18	-	0,01	0	80	3,5	3,5	2	Pobre	Pobre	Ex. 2	
19	-	0,01	0,01	80	3,5	3,5	1	muito bom	muito bom	Ex. 2	
20	-	0,01	0,01	80	3,5	3,5	33	muito bom	muito bom	Ex. 2	
21	-	0,1	0	80	3,5	3,5	152	Pobre	Pobre	Ex. Comparativo	
22	-	0,1	0,001	80	3,5	3,5	626	muito bom	Bom	Ex. Comparativo	
23	-	0,1	0,01	80	3,5	3,5	248	Bom	Bom	Ex. Comparativo	

REIVINDICAÇÕES

1. Material metálico compreendendo:
um metal subjacente; e
uma película à base de composto fosfato que é disposta sobre
5 uma superfície do metal subjacente e tem uma parte de superfície,
na qual a parte de superfície da película à base de composto
fosfato contém Zr.
2. Material metálico de acordo com a reivindicação 1,
na qual a película à base de composto fosfato contém Zr em
10 uma quantidade igual a ou maior que 1 mg/m^2 .
3. Material metálico de acordo com a reivindicação 1,
na qual a película à base de composto fosfato contém zinco.
4. Material metálico de acordo com a reivindicação 1,
no qual o composto fosfato da película à base de composto fos-
15 fato é principalmente um fosfato de zinco.
5. Material metálico de acordo com a reivindicação 1,
no qual 75% em massa ou mais do Zr contido na película à base
de composto fosfato existe em uma área a partir da superfície até uma pro-
fundidade de 50% na direção da espessura da película à base de composto
20 fosfato.
6. Material metálico de acordo com a reivindicação 1,
na qual a película à base de composto fosfato tem várias cama-
das incluindo pelo menos uma camada contendo Zr e pelo menos uma ca-
mada não contendo Zr, e a camada mais superior das várias camadas con-
25 têm a maior quantidade de Zr.
7. Material metálico de acordo com a reivindicação 1,
na qual a quantidade total de aderência da película à base de
composto fosfato é igual a ou maior que 1 g/m^2 e igual a ou menor que 20
 g/m^2 em termos de P.
- 30 8. Material metálico de acordo com a reivindicação 1, também
compreendendo:
uma película lubrificante disposta na película de composto fosfa-

to à base de Zr.

9. Material metálico de acordo com a reivindicação 1, no qual o componente principal da superfície do metal subjacente é ferro.

5 10. Material metálico compreendendo:
um metal subjacente;
uma película à base de composto fosfato disposta em uma superfície do metal subjacente; e
uma película de composto fosfato à base de Zr disposta em uma
10 superfície da película à base de composto fosfato.

11. Material metálico de acordo com a reivindicação 10, na qual a quantidade de aderência da película de composto fosfato à base de Zr é igual a ou maior que 1 mg/m^2 e igual a ou menor que 200 mg/m^2 em termos de Zr.

15 12. Material metálico de acordo com a reivindicação 10, na qual a quantidade de aderência da película à base de composto fosfato é igual a ou maior que 1 g/m^2 e igual a ou menor que 20 g/m^2 em termos de P.

20 13. Material metálico de acordo com a reivindicação 10, na qual a película à base de composto fosfato é uma película de fosfato de zinco.

25 14. Material metálico de acordo com a reivindicação 10, também compreendendo:
uma película lubrificante disposta sobre a película de composto fosfato à base de Zr.

15. Material metálico de acordo com a reivindicação 10, no qual o principal componente da superfície do metal subjacente é ferro.

30 16. Método para produção de um material metálico, o método compreendendo:
formação de uma película à base de fosfato de zinco em uma superfície de um metal subjacente; e

dispersão de um composto fosfato à base de Zr em uma parte da camada superior na película à base de fosfato de zinco pela imersão do metal subjacente no qual é formada a película à base de fosfato de zinco em um líquido de tratamento preparado pela mistura e dissolução de fosfato de zinco e de um composto à base de Zr, seguido de manutenção do líquido de tratamento quente com aquecimento.

5 17. Método para produção de um material metálico de acordo com a reivindicação 16,
na qual a razão molar de Zr para P (íon de Zr/íon de P) no líquido de tratamento é 0,0003 a 0,09.

18. Método para produção de um material metálico de acordo com a reivindicação 16,
na qual a concentração molar de um íon de Zr no líquido de tratamento é 0,001 mol/l a 0,1 mol/l.

15 19. Método para produção de um material metálico de acordo com a reivindicação 16,
na qual a imersão do metal subjacente é executada por 1 a 20 minutos.

20 20. Método para produção de um material metálico de acordo com a reivindicação 16,
na qual a temperatura do líquido de tratamento é de 40 a 90°C.

21. Método para produção de um material metálico de acordo com a reivindicação 16, também compreendendo:
formação de uma camada ensaboada na superfície do material metálico pela imersão do material metálico em uma solução de estearato de sódio ou em uma solução de sabão de cal.

22. Método para produção de um material metálico, o método compreendendo:

30 formação de uma película à base de fosfato de zinco na superfície de um metal subjacente;

formação de uma película de composto fosfato à base de Zr sobre a película à base de fosfato de zinco pela imersão do metal subjacente

no qual a película à base de fosfato de zinco é formada em um líquido de tratamento preparado pela adição de um composto à base de Zr ao ácido fosfórico, seguido de misturação, dissolução e manutenção do líquido de tratamento quente com aquecimento.

5 23. Método para produção de um material metálico de acordo com a reivindicação 22,

na qual a razão molar de ZR para P (íon de Zr/íon de P) no líquido de tratamento é 0,1 a 1.000.

10 24. Método para produção de um material metálico de acordo com a reivindicação 22,

na qual a concentração molar de um íon de Zr no líquido de tratamento é 0,001 mol/l a 1 mol/l.

15 25. Método para produção de um material metálico de acordo com a reivindicação 22,

na qual a imersão do metal subjacente é executada por 1 a 20 minutos.

20 26. Método para produção de um material metálico de acordo com a reivindicação 22,

na qual a temperatura do líquido de tratamento é de 40 a 90°C.

20 27. Método para produção de um material metálico de acordo com a reivindicação 22, também compreendendo:

formação de uma camada ensaboada na superfície do material metálico pela imersão do material metálico em uma solução de estearato de sódio ou em uma solução de sabão de cal.

FIG. 1

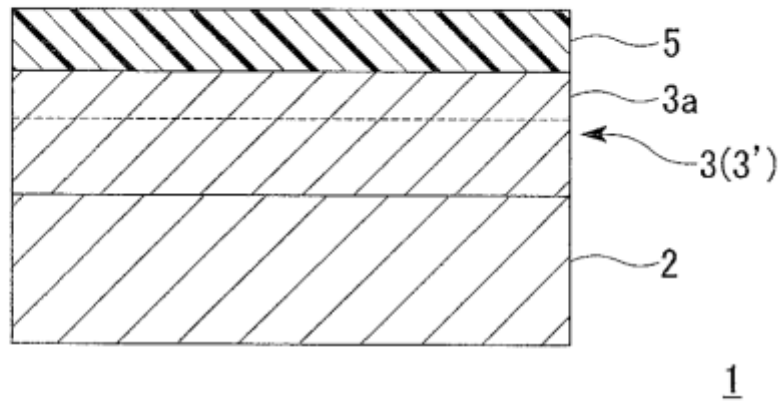


FIG. 2

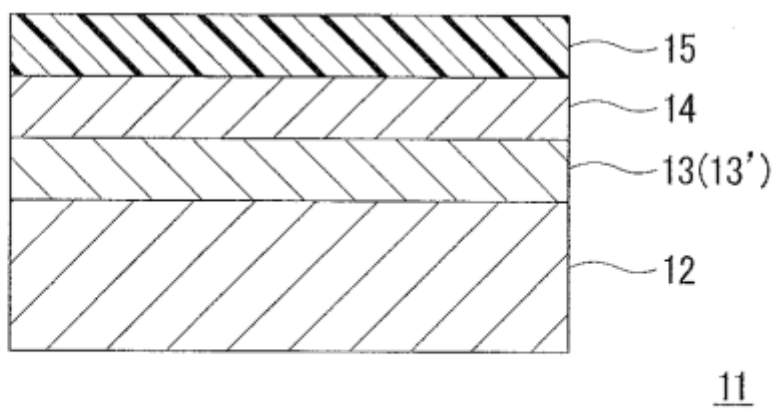


FIG. 3A

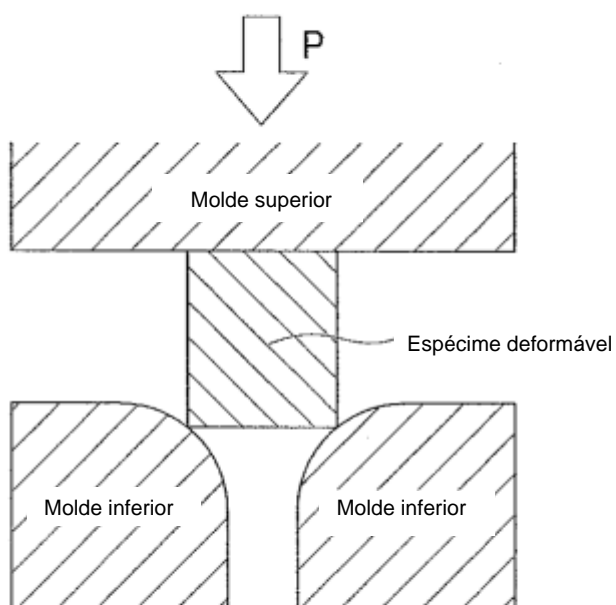
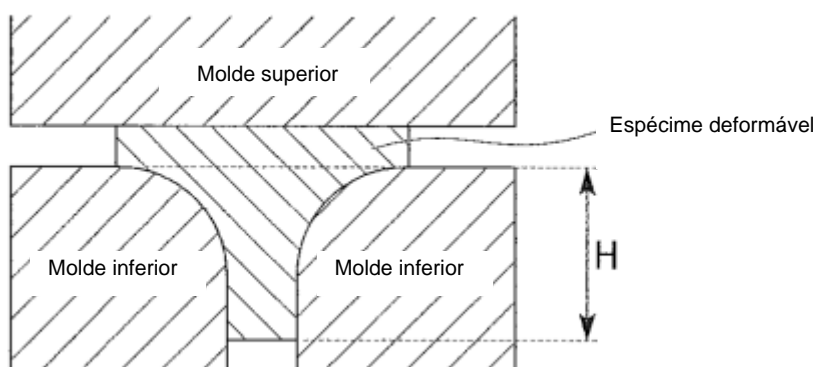


FIG. 3B



RESUMO

Patente de Invenção: **"MATERIAL METÁLICO TENDO EXCELENTE RESISTÊNCIA À CORROSÃO"**.

5 A presente invenção refere-se a um material metálico que é composto de um metal subjacente e uma película à base de composto fosfato que está disposta na superfície do metal subjacente e tem uma parte de superfície, cuja parte de superfície da película à base de composto fosfato contém Zr.