



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95190370.5

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1131339C

[22] 申请日 1995.9.26 [21] 申请号 95190370.5

[30] 优先权

[32] 1994. 9. 27 [33] JP [31] 257499/1994

[32] 1995. 7. 31 [33] JP [31] 214018/1995

[32] 1995. 8. 1 [33] JP [31] 216589/1995

[86] 国际申请 PCT/JP95/01947 1995.9.26

[87] 国际公布 WO96/10103 日 1996.4.4

[85] 进入国家阶段日期 1995.12.29

[71] 专利权人 日本钢管株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 樱井理孝 平谷晃 稻垣淳一

浦川隆之 桥本哲 妹川透

山下正明 渡边礼文

审查员 陆 旭

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

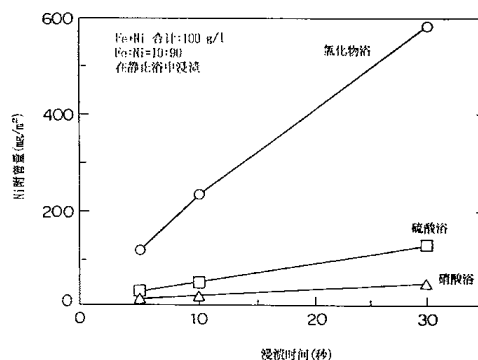
代理人 钟守期 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 67 页 附图 5 页

[54] 发明名称 镀锌钢板及其制造方法

[57] 摘要

本发明的镀锌钢板由下列各部分组成: 钢板, 在该钢板的至少一个表面上形成的至少一个镀锌层, 以及在镀锌层的上面形成的、作为最上层的 Fe-Ni-O 系覆膜。Fe-Ni-O 系覆膜中的金属元素的合计量是 10-1500mg/m², Fe-Ni-O 系覆膜中的氧含量是 0.5% 至 30% (重量) 以下的范围内。在 Fe-Ni-O 系覆膜中, 相对于铁含量(重量%)与镍含量(重量%)的合计量来说, 铁含量(重量%)的比例限定在 0 以上至 1.0 以下的范围内。



1. 镀锌钢板, 其特征是由下列部分组成:

钢板, 在该钢板的至少一个表面上形成的至少一个镀锌层, 以及
在上述至少一个镀锌层的上面形成的、作为最上层的至少由铁和镍两
5 种金属以及它们的氧化物构成的复合膜;

所述复合膜中的金属元素的合计量是在 $10-1500\text{mg}/\text{m}^2$ 范围内; 和
所述复合膜中的氧含量是在 0.5 重量%至 30 重量%以下范围内。

2. 权利要求 1 所述的镀锌钢板, 其特征是:

在所述复合膜中, 相对于铁含量(重量%)与镍含量(重量%)的
10 合计量来说, 铁含量(重量%)的比例是在 0 以上至 1.0 以下的范围内。

3. 权利要求 2 所述的镀锌钢板, 其特征是:

在所述复合膜中, 相对于铁含量(重量%)与镍含量(重量%)的
合计量来说, 铁含量(重量%)的比例是在 0 以上至 0.9 的范围内。

4. 权利要求 2 所述的镀锌钢板, 其特征是:

15 在所述复合膜中, 相对于铁含量(重量%)与镍含量(重量%)的
合计量来说, 铁含量(重量%)的比例是在 0.05 至 1.0 以下的范围内。

5. 权利要求 2 所述的镀锌钢板, 其特征是:

在所述复合膜中, 相对于铁含量(重量%)与镍含量(重量%)的
合计量来说, 铁含量(重量%)的比例是在 0.05 至 0.9 的范围内, 并
20 且, 所述复合膜中的氧含量是在 0.5 重量%至 10 重量%的范围内。

6. 权利要求 5 所述的镀锌钢板, 其特征是:

所述复合膜中的金属元素的合计量是 $10-1200\text{mg}/\text{m}^2$, 并且, 在所
述复合膜中, 相对于铁含量(重量%)与镍含量(重量%)的合计量来
说, 铁含量(重量%)的比例是在 0.1-0.3 的范围内。

25 7. 权利要求 1-6 中任一项所述的镀锌钢板, 其特征是:

所述复合膜中的所述金属元素, 是由铁和镍以及从上述至少一个
镀锌层中迁移到所述复合膜中的、选自锌、钴、锰、铬、钼、铝、钛、
锡、钨、铅、铌和钽中的至少一种元素组成。

8. 镀锌钢板的制造方法, 其特征是由下列步骤组成:

30 对钢板进行镀锌处理, 在该钢板的至少一个表面上形成至少一个
镀锌层, 然后, 使用含有氯化亚铁和氯化镍、pH 值在 2.0-3.5 范围内
并且温度为 $20-70^\circ\text{C}$ 范围内的水溶液, 在上述的至少一个镀锌层上形成

作为最上层的、至少由铁和镍两种金属以及它们的氧化物构成的复合膜。

9. 权利要求8所述的方法，其特征是：

在上述水溶液中，相对于铁含量(g/l)与镍含量(g/l)的合计
5 量来说，铁含量(g/l)的比例限定在0以上至0.9的范围内。

10. 权利要求8所述的方法，其特征是：

在上述水溶液中，相对于铁含量(g/l)与镍含量(g/l)的合计
量来说，铁含量(g/l)的比例限定在0.05至1.0以下的范围内。

11. 权利要求8所述的方法，其特征是：

10 在上述水溶液中，相对于铁含量(g/l)与镍含量(g/l)的合计
量来说，铁含量(g/l)的比例限定在0.05至0.9的范围内。

12. 权利要求8所述的方法，其特征是：

在上述水溶液中，相对于铁含量(g/l)与镍含量(g/l)的合计
量来说，铁含量(g/l)的比例限定在0.1至0.3的范围内。

15 13. 权利要求8-12中任一项所述的方法，其特征是，所述的水溶
液采用含有氧化剂的水溶液。

14. 权利要求8-12中任一项所述的方法，其特征是：

将在上述至少一个镀锌层的上面形成了所述复合膜的镀锌钢板在
氧化性气氛中和50-600℃的温度范围内加热，调整所述复合膜中的氧
20 含量。

15. 权利要求8-12中任一项所述的方法，其特征是：

使用上述水溶液，在上述至少一个镀锌层上形成所述复合膜，然
后，使用含有氧化剂的另外的水溶液，调整所述复合膜中的氧含量。

镀锌钢板及其制造方法

技术领域

本发明是关于镀锌钢板，特别是关于具有良好冲压成形性、根据用途还具有点焊性、粘接性和表面化学处理性中的至少一种良好性能的镀锌钢板及其制造方法。

背景技术

镀锌钢板具有各种良好的性能，因而被广泛用来作为各种防锈钢板。将镀锌钢板用作汽车用防锈钢板时，除了耐蚀性、涂装性外，作为汽车车身制造工序中所要求的性能，具备良好的冲压成形性、点焊性、粘接性和表面化学处理性也是至关重要的。

但是，与冷轧钢板相比，镀锌钢板的冲压成形性一般较差。这是由于镀锌钢板与冲压机的金属模型之间的滑动阻力比冷轧钢板与冲压机的金属模型之间的滑动阻力大的缘故，也就是说，使用镀锌钢板时，由于滑动阻力较大，因而在冲压机的金属模型的突起与镀锌钢板之间滑动阻力特别大的部分，镀锌钢板难以流入冲压机的金属模，容易引起镀锌钢板断裂。

提高镀锌钢板冲压成形性的方法中，使用较广的是涂布高粘度润滑油的方法，但该方法由于润滑油粘度很高，因而在涂装工序中因脱脂不良而产生涂装缺陷，另外，由于冲压成形时的润滑油间断，

造成冲压成形性不稳定等问题。因此，迫切要求改善镀锌钢板的冲压成形性。

另外，镀锌钢板在进行点焊时，铜制电极与熔融的锌发生反应，容易形成脆性的合金层。因而，铜制电极的损耗加剧，使用寿命缩短，结果导致镀锌钢板的连续点焊性能比冷轧钢板差等问题。

再有，在汽车车身的制造工序中，为了车身的防锈、减振等目的而使用各种粘接剂，但近年来发现，镀锌钢板的粘接性不如冷轧钢板。

作为解决上述问题的方法，1978年5月30日公开的日本特许公开公报53-60332和1990年7月26日公开的日本特许公开公报2-190483公布了一种提高镀锌钢板的焊接性和加工性的方法，即对镀锌钢板进行电解处理、浸渍处理、涂布氧化处理或加热处理，在镀锌钢板表面上形成主要由氧化锌（ ZnO ）构成的氧化物膜（以下简称“现有技术1”）。

1992年3月23日公开的日本特许公开公报4-88196公布了一种提高镀锌钢板的冲压成形性和化学处理性的方法，该方法包括，在含有5-60g/l的磷酸钠且pH值在2-6范围内的水溶液中浸渍镀锌钢板，或者在镀锌钢板表面上涂布上述水溶液，或者在上述水溶液中对镀锌钢板进行电解处理，在镀锌钢板的表面上形成主要由磷酸化物构成的氧化物膜（以下简称“现有技术2”）。

1991年8月21日公开的日本特许公开公报3-191093公布了一种提高镀锌钢板的冲压成形性和化学处理性的方法，该方法包括，对镀锌钢板进行电解处理、浸渍处理、涂布处理、涂

布氧化处理或加热处理，在镀锌钢板表面上形成镍氧化物膜（以下简称“现有技术3”）。

1983年4月22日公开的日本特许公开公报58-67885公布了一种提高镀锌钢板耐蚀性的方法，即对镀锌钢板进行电镀或化学镀，在镀锌钢板表面上形成镍和铁等的金属覆膜（以下简称“现有技术4”）。

1991年1月25日公开的日本特许公开公报3-17282公布了一种在镀锌钢板表面上置换析出铁、镍和钴中的至少一种金属的方法（以下简称“现有技术5”）。

1985年4月11日公开的日本特许公开公报60-63394公布了一种在镀锌钢板表面上涂布隋性覆膜成分的水溶液的方法（以下简称“现有技术6”）。

但是，上述现有技术存在下列问题。

（1）在现有技术1的方法中，通过上述各种处理，在镀锌层的表面上形成主要由氧化锌（ ZnO ）构成的氧化物膜，从而提高了镀锌钢板的通常的焊接性（即被焊接物间的粘接性）和除冲压成形性之外的加工性能，但是减小冲压机的金属模型与镀锌钢板间的滑动阻力的效果不大，因而难以改善镀锌钢板的冲压成形性，另外，镀锌层的表面上存在有主要由氧化锌构成的氧化物膜时，镀锌钢板的粘接性变差。

（2）在上述现有技术2的方法中，镀锌层的表面上形成了主要由磷酸化物构成的氧化物膜，因而提高了镀锌钢板的冲压成形性和化学处理性，但其点焊性和粘接性低下。

(3) 在上述现有技术3的方法中, 镀锌层的表面上形成了镍氧化物单相覆膜, 因而提高了镀锌钢板的冲压成形性, 但其粘接性低下。

(4) 在上述现有技术4的方法中, 镀锌层的表面上形成了镍等金属的覆膜, 提高了镀锌钢板的耐蚀性, 但由于该覆膜的金属性质较强, 因而改善镀锌钢板的冲压成形性和点焊性的效果不明显。另外, 金属对于粘接剂的润湿性较低, 因而镀锌钢板的粘接性不充分。

(5) 在上述现有技术5的方法中, 镀锌钢板的表面上置换析出的金属覆膜对于粘接剂的润湿性较小, 不能获得镀锌钢板的充分粘接性。另外, 由于上述覆膜的金属性质很强, 因而改善镀锌钢板的冲压成形性和点焊性的效果不明显。再有, 用以形成金属覆膜的水溶液的pH值较小, 置换析出效率较差, 因而不能确保金属的充分附着量。为了确保金属的充分附着量, 必需提高水溶液的温度, 结果能耗增大, 或者需要增设水溶液的加热设备, 使得制造成本增加。

(6) 在上述现有技术6的方法中, 镀锌钢板表面上形成了隋性覆膜, 因而镀锌钢板的化学处理性和粘接性恶化。

本发明的目的是解决现有技术1-6所包含的上述问题, 提供镀锌钢板, 特别是具有良好冲压成形性、根据不同用途还具有点焊性、粘接性和化学处理性中的至少一种良好性能的镀锌钢板。

本发明的另一目的是, 解决现有技术1、3、5和6所包含的上述问题, 提供制造镀锌钢板的方法, 特别是制造具有良好冲压成形性、根据不同用途还具有点焊性、粘接性和化学处理性中的至少

一种良好性能的镀锌钢板的方法。

发明的公开

本发明中所述的“Fe-Ni-O系覆膜”，是指至少由铁和镍两种金属以及它们的氧化物构成的复合膜。

根据本发明的特征之一，提供了一种镀锌钢板，其特征是由下列部分组成：

钢板，在该钢板的至少一个表面上形成的至少一个镀锌层，以及在上述至少一个镀锌层的上面形成的、作为最上层的Fe-Ni-O系覆膜；

上述Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素的合计量是10-1500mg/m²；

上述Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量是0.5%至30%（重量）以下。（以下简称“本发明的No.1镀锌钢板”）。

在本发明的镀锌钢板No.1中，在上述Fe-Ni-O系覆膜中，相对于铁含量（重量%）与镍含量（重量%）的合计量来说，铁含量（重量%）的比例限定在0以上至1.0以下的范围内，从而可以提高本发明的No.1镀锌钢板的点焊性和/或粘接性。

根据本发明的特征之一，提供了一种镀锌钢板，其特征是在本发明的No.1镀锌钢板的特征基础上还具有下列特征：

在上述Fe-Ni-O系覆膜中，相对于铁含量（重量%）与镍含量（重量%）的合计量来说，铁含量（重量%）的比例限定在0以上至0.9的范围内。

（以下简称“本发明的No.2镀锌钢板”）。

根据本发明的特征之一，提供了一种镀锌钢板，其特征是，在本发明的No. 1镀锌钢板的特征基础上还具有下列特征：

在上述Fe-Ni-O系覆膜中，相对于铁含量（重量%）与镍含量（重量%）的合计量来说，铁含量（重量%）的比例限定在0.05至1.0以下的范围内。

（以下简称“本发明的No. 3镀锌钢板”）。

根据本发明的特征之一，提供了一种镀锌钢板，其特征是在本发明的No. 1镀锌钢板的特征基础上还具有下列特征：

在上述Fe-Ni-O系覆膜中，相对于铁含量（重量%）与镍含量（重量%）的合计量来说，铁含量（重量%）的比例限定在0.05至0.9的范围内，而且，上述Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量是0.5%至10%（重量）的范围内。

（以下简称“本发明的No. 4镀锌钢板”）。

根据本发明的特征之一，提供了一种镀锌钢板，其特征是在本发明的No. 4镀锌钢板的特征基础上还具有下列特征：

上述Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素的合计量是10-1200mg/m²的范围内，而且，在上述Fe-Ni-O系覆膜中，相对于铁含量（重量%）与镍含量（重量%）的合计量来说，铁含量（重量%）的比例限定在0.1至0.3的范围内。

（以下简称“本发明的No. 5镀锌钢板”）。

在本发明的No. 1-No. 5镀锌钢板中，上述Fe-Ni-O系覆膜中的上述金属元素，也可以由铁和镍以及从上述至少一个镀锌层中迁移到上述Fe-Ni-O系覆膜中的、选自锌、钴、锰、铬、钼、铝、钛、锡、钨、铅、铌和钽中的至少一种元素组成。

根据本发明的特征之一，提供了用于制造本发明的No. 1镀锌钢板的方法，其特征是，该方法由下列工序组成：

对钢板进行镀锌处理，在该钢板的至少一个表面上形成至少一个镀锌层，然后使用含有氯化亚铁(FeCl_2) 和氯化镍(NiCl_2)、pH值在2.0-3.5范围内并且温度为20-70℃范围内的水溶液，在上述的至少一个镀锌层上形成作为最上层的Fe-Ni-O系覆膜。

(以下简称“本发明的方法1”)。

根据本发明的特征之一，提供了用于制造本发明的No. 2镀锌钢板的方法，其特征是，在本发明的方法1的基础上增加下述限定：

在上述水溶液中，相对于铁含量(g/l)与镍含量(g/l)的合计量来说，铁含量(g/l)的比例限定在0以上至0.9的范围内。

(以下简称“本发明的方法2”)。

根据本发明的特征之一，提供了用于制造本发明的No. 3镀锌钢板的方法，其特征是，在本发明的方法1的基础上增加下列限定：

在上述水溶液中，相对于铁含量(g/l)与镍含量(g/l)的合计量来说，铁含量(g/l)的比例限定在0.05至1.0以下的范围内。

(以下简称“本发明的方法3”)。

根据本发明的特征之一，提供了用于制造本发明的No. 4镀锌

锌钢板的方法，其特征是，在本发明的方法1的基础上增加下列限定：

在上述水溶液中，相对于铁含量(g/l)与镍含量(g/l)的合计量来说，铁含量(g/l)的比例限定在0.05至0.9的范围内。

(以下简称“本发明的方法4”)。

根据本发明的特征之一，提供了用于制造本发明的No.5镀锌钢板的方法，其特征是，在本发明的方法1的基础上增加下列限定：

在上述水溶液中，相对于铁含量(g/l)与镍含量(g/l)的合计量来说，铁含量(g/l)的比例限定在0.1至0.3的范围内。

(以下简称“本发明的方法5”)。

在本发明的方法1至5中，上述水溶液也可以使用含有氧化剂的水溶液。

在本发明的方法1至5中，还可以将在上述至少一个镀锌层上形成了上述Fe-Ni-O系覆膜的上述镀锌钢板，在氧化性气氛中及50-600℃温度范围内加热，以调整上述Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量。

在本发明的方法1至5中，还可以使用不含氧化剂的水溶液，在上述至少一个镀锌层上形成Fe-Ni-O系覆膜，然后，使用另外的含有氧化剂的水溶液，调整上述Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量。

附图的简要说明

图1是表示使用水溶液在镀锌钢板的镀锌层表面上形成Fe-Ni-O系覆膜时、镀锌层表面上的镍附着量与镀锌钢板在上述水溶液中的浸渍时间的关系的曲线图。

图2是表示使用氯化物浴作为水溶液在镀锌钢板的镀锌层表面上形成Fe-Ni-O系覆膜时、不同pH值的氯化物浴的镀锌层表面上的镍附着量与镀锌钢板在上述氯化物浴中的浸渍时间的关系的曲线图。

图3是磨擦系数测定装置的正面示意图。

图4是磨擦系数测定装置的珠球 (bead) 的立体示意图。

图5是表示供镀锌钢板粘接性试验用的、将通过粘接剂彼此粘接在一起的2个的试片的立体示意图。

图6是表示在镀锌钢板的粘接性试验中通过粘接剂粘接在一起的两个试片的剥离强度测定状态的立体示意图。

图7是磨擦系数测定装置的另一种珠球的立体示意图。

本发明的优选实施方式

为了解决上述问题，本发明人反复进行仔细的研究，结果发现，通过在镀锌钢板的镀层表面上形成作为最上层的Fe-Ni-O系覆膜，可以改善镀锌钢板的冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性。

即，以往的镀锌钢板在冲压成形性方面比冷轧钢板要差。这是因为镀锌钢板与冲压机的金属模型之间的滑动阻力比冷轧钢板与冲压机的金属模型之间的滑动阻力要大。其原因是，在高的表面压力下低熔点的锌凝着在金属模型上。在镀锌钢板的镀锌层表面上形成

比锌或锌合金镀层硬并且熔点高的覆膜，可以有效地防止上述现象发生。本发明中的 Fe-Ni-O 系覆膜比镀锌层硬，并且具有高熔点。因此，通过在镀锌钢板的镀锌层表面上形成 Fe-Ni-O 系覆膜，可以减小冲压成形时对于冲压机的金属模型的滑动阻力，使镀锌钢板容易流入冲压机的金属模型中，从而提高镀锌钢板的冲压成形性。

以往的镀锌钢板在连续点焊性方面也比冷轧钢板要差。其原因是，在点焊时，与熔融的锌接触的铜制电极的顶端熔化，生成脆性的合金层，结果使得电极的劣化加剧。因此，在镀锌层的表面上形成高熔点的覆膜，可以有效地改善镀锌钢板点焊时的连续点焊性。为了改善镀锌钢板的点焊性，本发明人对各种覆膜进行了分析和研究，结果发现镍氧化物覆膜效果特别好。其详细的机理目前尚不清楚，据认为是由于镍与锌反应生成高熔点的 Zn-Ni 合金，由于镍氧化物的熔点非常高并且具有半导体的性质，因此在各种覆膜中它的电导率特别高。

众所周知，以往的镀锌钢板的粘接性比冷轧钢板差，但原因尚不清楚。本发明人对其原因进行了分析和研究，结果发现其粘接性受钢板表面上的氧化物膜的组成成分所支配。即，冷轧钢板表面上的氧化物膜主要由铁氧化物构成，而镀锌钢板表面上的氧化物膜主要由锌氧化物构成。由于它们的氧化物膜的组成成分不一样，因此其粘接性也不同，即锌氧化物膜比铁氧化物膜的粘接性差。因此，在本发明中，通过在镀锌钢板的镀锌层表面上形成含有铁氧化物的覆膜，可以改善镀锌钢板的粘接性。

以往的镀锌钢板的化学处理性之所以比冷轧钢板差，是因为镀

锌钢板的镀锌层表面上的锌浓度高，形成的磷酸盐覆膜的结晶体粗大而不均匀以及磷酸盐结晶体的性质不同所致。即，在镀锌层表面上的锌浓度高的情况下，磷酸盐覆膜的结晶体主要由磷锌矿组成，因此磷酸盐覆膜在涂装后的热水二次附着性差。这是因为，磷酸盐覆膜中的铁浓度低，涂装后暴露于潮湿环境下时，磷酸盐覆膜凝汽，丧失与钢板的结合力。

使磷酸盐晶体中含有铁和镍等金属，可以有效地抑制化学处理覆膜的凝汽。在本发明中，通过在镀锌钢板的镀锌层表面上形成Fe-Ni-O系覆膜，在化学处理时Fe-Ni-O系覆膜中的铁和镍迁移到磷酸盐晶体中，形成具有良好附着性的磷酸盐覆膜，另外，形成了致密而均匀的磷酸盐结晶体，不但提高了热水二次附着性还提高了耐蚀性。

如上所述，通过在镀锌钢板的镀锌层表面上适当地形成Fe-Ni-O系覆膜，可以得到冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性俱佳的镀锌钢板。

下面详细地说明本发明的No. 1-5镀锌钢板的各种实施方案。

本发明的No. 1-5镀锌钢板中的任何一种钢板，都是由钢板、在钢板的至少一个表面上形成的至少一个镀锌层、以及在至少一个镀锌层上形成的作为最上层的Fe-Ni-O系覆膜组成。

在本发明的No. 1至5的任何一种镀锌钢板中，Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素的合计量必须限定在10-1500mg/m²的范围内，并且，Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量必须限

定在0.5%至30%（重量）以下的范围内。

前以述及，在镀锌钢板的镀锌层表面上形成Fe-Ni-O系覆膜，可以提高镀锌钢板的冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性。但是，Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素合计量不足10mg/m²时，不能获得改善镀锌钢板的冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性的效果。

另外，Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素的合计量超过1500mg/m²时，镀锌钢板的冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性的改善效果达到饱和，并且磷酸盐结晶体的形成受到抑制，使得镀锌钢板的化学处理性恶化。因此，Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素的合计量必须限定在10-1500mg/m²的范围内。为了进一步改善化学处理性，最好是将Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素合计量限定在10-1200mg/m²的范围内。

在本发明中，钢板表面上形成的镀锌层，除了锌以外还可以含有铁、镍、钴、锰、铬、钼、铝、钛、锡、钨、铅、铌和钽等金属。在镀锌层上形成Fe-Ni-O系覆膜时，镀锌层中的至少一种金属元素有时会迁移到Fe-Ni-O系覆膜中。在这种情况下，Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素的上述合计量，不仅包括不同含量的铁和镍，还包括从镀锌层迁入Fe-Ni-O系覆膜中的上述金属元素。

金属元素的氧化物和/或氢氧化物以及硅等，有时会迁移到Fe-Ni-O系覆膜中，但这不会给本发明的镀锌钢板带来不良的影响。

按照以上所述限定Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素的合计

量所依据的理由，在本发明的No. 1-4的各种镀锌钢板中，Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素的合计量限定在10-1500 mg/m²的范围内，并且，在本发明的No. 5镀锌钢板中，Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素的合计量限定在10-1200 mg/m²的范围内。

通过在Fe-Ni-O系覆膜中添加适量的氧，可以改善镀锌钢板的冲压成形性和点焊性。但是，Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量不足0.5%（重量）时，Fe-Ni-O系覆膜的金属性质增强，不能起到改善镀锌钢板的冲压成形性和点焊性的作用。

另外，Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量高于30%（重量）时，Fe-Ni-O系覆膜将完全由氧化物构成，在Fe-Ni-O系覆膜中没有以单质形式存在的金属，结果不能满足本发明的一个必要条件，即必须存在至少含有铁和镍的金属以及它们的氧化物的复合膜，也就是Fe-Ni-O系覆膜。因此，Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量必须限定在0.5%至30%（重量）以下的范围内。

Fe-Ni-O系覆膜的氧含量会影响镀锌钢板的化学处理性。Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量高于10%重量时，Fe-Ni-O系覆膜中的氧化物量过多，磷酸盐结晶体的形成受到抑制，导致化学处理性恶化。因此，为了使镀锌钢板具有良好的化学处理性，必须将Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量限定在0.5-10%（重量）的范围内。

根据以上所述限定Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量所依据的

理由,在本发明的No. 1至3各镀锌钢板中,Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量限定在0.5%至30% (重量) 以下的范围内,而本发明的No. 4和5镀锌钢板中,Fe-Ni-O系覆膜的氧含量限定在0.5-10% (重量) 的范围内。

在本发明的No. 1镀锌钢板中,为了改善冲压成形性,满足以上所述限定Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素的合计量,和上面所述对于Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量的限定两方面的要求即可,另外,在本发明的No. 2至5镀锌钢板中,为了获得良好的点焊性和/或良好的焊接性,在Fe-Ni-O系覆膜中,相对于铁含量 (重量%) 与镍含量 (重量%) 的合计量来说,铁含量 (重量%) 的比例 (以下简称“Fe/ (Fe+Ni)”) 限定在0以上至1.0以下的范围内。

Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/ (Fe+Ni) 为0时, Fe-Ni-O系覆膜中没有铁和铁的氧化物,因而不能满足本发明的一个必要条件,即必须存在至少含有铁和镍的金属以及它们的氧化物的复合膜,也就是Fe-Ni-O系覆膜。因此,Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/ (Fe+Ni) 必须限定在0以上。

另外,Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/ (Fe+Ni) 高于0.9时,Fe-Ni-O系覆膜中的镍含量相对减少,焊接时难以形成高熔点的Zn-Ni合金,结果造成点焊时电极的劣化加剧,得不到改善镀锌钢板点焊性的效果。

根据以上所述限定Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/ (Fe+Ni) 所依据的理由,为了改善镀锌钢板的点焊性,在本发明的No. 2镀锌钢板中,Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/ (Fe+N

i) 被限定在0以上至0.9的范围内。

在Fe-Ni-O系覆膜中含有适量的铁可以改善镀锌钢板的粘接性。铁是粘接性最好的金属之一，Fe-Ni-O系覆膜中的铁含量越多，对镀锌钢板粘接性的改善越大。但是，Fe-Ni-O系覆膜中的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$ 不足0.05%重量时不能获得改善镀锌钢板粘接性的效果。

另外，Fe-Ni-O系覆膜中的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$ 为1.0时，Fe-Ni-O系覆膜中没有Ni存在。因此，不能满足本发明的一个必要条件，即必须存在至少含有铁和镍的金属及其氧化物的复合膜，也就是Fe-Ni-O系覆膜。因此Fe-Ni-O系覆膜中的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$ 必须限定在1.0以下。

根据以上所述限定Fe-Ni-O系覆膜中的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$ 所依据的理由，为了改善镀锌钢板的粘接性，在本发明的No.3镀锌钢板中，Fe-Ni-O系覆膜中的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$ 被限定在0.05至1.0以下的范围内。

根据以上所述限定Fe-Ni-O系覆膜中的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$ 所依据的理由，为了同时改善镀锌钢板的点焊性和粘接性，在本发明的No.4镀锌钢板中，Fe-Ni-O系覆膜中的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$ 被限定在0.05-0.9的范围内。

将Fe-Ni-O系覆膜中的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$ 限定在0.1-0.3范围内，可以进一步改善镀锌钢板的粘接性。据此，为了改善点焊性和进一步改善粘接性，在本发明的No.5镀锌钢板中，将Fe-Ni-O系覆膜中的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$ 限定在

0.1 - 0.3 范围内。

对于镀锌钢板来说,要求具有与其用途相适应的特定性能,即具有冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性这四种性能。因此,上述的表面上具有Fe-Ni-O系覆膜的镀锌钢板应根据其用途来适当确定Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素的合计量、氧含量和Fe/(Fe+Ni)。为了获得与镀锌钢板的用途相适应的性能的Fe-Ni-O系覆膜的必要条件汇总如下。

(1) 为了使镀锌钢板具有良好的冲压成形性

(a) Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素的合计量限定在10-1500mg/m²的范围内; 和

(b) Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量限定在0.5%至30% (重量) 以下的范围内。

(2) 为了使镀锌钢板具有良好的冲压成形性和良好的点焊性

(a) Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素的合计量限定在10-1500mg/m²的范围内;

(b) Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量限定在0.5%至30% (重量) 以下的范围内; 和

(c) Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/(Fe+Ni) 限定在0以上至0.9范围内。

(3) 为了使镀锌钢板具有良好的冲压成形性和良好的粘接性

(a) Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素的合计量限定在10-1500mg/m²的范围内;

(b) Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量限定在0.5%至30% (重量) 以下的范围内; 和

(c) Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/ (Fe+Ni) 限定在0.05至1.0以下的范围内。

(4) 为了使镀锌钢板具有良好的冲压成形性、良好的点焊性、良好的粘接性和良好的化学处理性

(a) Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素的合计量限定在10-1500mg/m²的范围内；

(b) Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量限定在0.5-10% (重量) 的范围内；和

(c) Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/ (Fe+Ni) 限定在0.05-0.9的范围内。

(5) 为了使镀锌钢板具有特别好的冲压成形性、良好的点焊性、特别好的粘接性和良好的化学处理性

(a) Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素的合计量限定在10-1200mg/m²的范围内；

(b) Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量限定在0.5-10% (重量) 的范围内；和

(c) Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/ (Fe+Ni) 限定在0.1-0.3的范围内。

在本发明中，为了在钢板的至少一个表面上形成镀锌层，可以使用热浸镀、电镀或气相镀膜等方法中的任何一种方法。

镀锌层可以单独由锌构成，也可以含有锌、铁、镍、钴、锰、铬、钼、铝、钛、锡、钨、铅、铌和钽等金属、它们的氧化物、硅以及各种有机物。上述的镀锌层，可以由上述成分组成的单一层构

成,也可以由上述成分组成的若干层构成。镀锌层中还可以含有二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)等微粒。另外,镀锌层还可以是由含有相同成分、但各成分的含量不同的若干层构成。再有,镀锌层也可以是由含有相同成分、但各成分的含量沿厚度方向依次变化的若干层(即“功能梯度镀层”)构成。

本发明中的Fe-Ni-O系覆膜不受形成方法的限制,该覆膜的形成可以采用浸渍法、辊涂法、喷涂法、阴极电解处理法等公知的方法。

上述的Fe-Ni-O系覆膜是在镀锌钢板的至少一个表面上形成的镀锌层上形成。因此,在汽车车身的制造工序中,根据镀锌钢板被用于车身的哪一部分,可以适当选择其一个表面上有镀锌层和Fe-Ni-O系覆膜的镀锌钢板,或者选择使用其两个表面上有镀锌层和Fe-Ni-O系覆膜的镀锌钢板。

下面详细地说明用于制造镀锌钢板的本发明的方法1至5。

用于制造本发明的No. 1镀锌钢板的本发明的方法1包括:对钢板进行镀锌处理,在钢板的至少一个表面上形成至少一个镀锌层,然后使用含有氯化铁(FeCl_2)和氯化镍(NiCl_2)、pH值在2.0-3.5范围内并且温度在20-70℃范围内的水溶液,在上述至少一个镀锌层上形成作为最上层的Fe-Ni-O系覆膜。

用于制造本发明的No. 2镀锌钢板的本发明的方法2包括,在本发明的方法1中,在上述水溶液中,相对于铁含量(g/l)与镍含量(g/l)的合计量来说,铁含量(g/l)的比例限定在0以上至0.9的范围内。

用于制造本发明的No. 3镀锌钢板的本发明的方法3包括，在本发明的方法1中，在上述水溶液中，相对于铁含量(g/l)与镍含量(g/l)的合计量来说，铁含量(g/l)的比例限定在0.05至1.0以下的范围内。

用于制造本发明的No. 4镀锌钢板的本发明的方法4包括，在本发明的方法1中，在上述水溶液中，相对于铁含量(g/l)与镍含量(g/l)的合计量来说，铁含量(g/l)的比例限定在0.05-0.9的范围内。

用于制造本发明的No. 5镀锌钢板的本发明的方法5包括，在本发明的方法1中，在上述水溶液中，相对于铁含量(g/l)与镍含量(g/l)的合计量来说，铁含量(g/l)的比例限定在0.1-0.3的范围内。

在本发明的方法1至5中，无论哪一种方法都是首先对钢板进行镀锌处理，在钢板的至少一个表面上形成至少一个镀锌层，镀锌处理可以采用热浸镀、电镀或气相镀膜等公知方法中的任何一种。

镀锌层可以单独由锌构成，也可以含有锌、铁、镍、钴、锰、铬、钼、铝、钛、锡、钨、铅、铌和钽等金属、它们的氧化物、硅以及各种有机物。上述的镀锌层，可以由上述成分组成的单一层构成，也可以由上述成分组成的若干层构成。镀锌层中还可以含有二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)等微粒。另外，镀锌层还可以是由含有相同成分、但各成分的含量不同的若干层构成。再有，镀锌层也可以是由含有相同成分、但各成分的含量沿厚度方向依次变化的若干层(即“功能梯度镀层”)构成。

其次,在本发明的方法1至5中,无论那一种方法都要使用满足特定条件的水溶液,在上述至少一个镀锌层上形成Fe-Ni-O系覆膜。

在本发明的方法1至5中,用于在镀锌钢板的镀锌层上形成Fe-Ni-O系覆膜的水溶液(以下简称“覆膜形成用水溶液”)含有氯化铁(FeCl_2)和氯化镍(NiCl_2),这是因为,金属盐采用氯化物时,析出效率较高,即在相同浓度、相同处理时间的条件下,与硝酸盐和硫酸盐相比,采用氯化物作为金属盐时,镍和铁的附着量多,可以提高生产率。

图1是一个曲线图,它表示使用覆膜形成用水溶液在镀锌钢板的镀锌层的表面上形成Fe-Ni-O系覆膜时、附着到镀锌层表面上的镍量与镀锌钢板在上述水溶液中的渍时间之间的关系。在研究上述关系时,各种覆膜形成用水溶液的铁含量和镍含量的合计量是100g/l,并且铁含量与镍含量之比是10:90。将表面上有镀锌层的钢板在静止状态的各种覆膜形成用水溶液中浸渍。由图1可以清楚地看出,氯化物浴的镍析出效率显著地优于硫酸浴和硝酸浴。

使用覆膜形成用水溶液形成Fe-Ni-O系覆膜的方法,可以采用浸渍法、辊涂法、喷涂法、阴极电解处理法等公知的方法。

将覆膜形成用水溶液的pH值限定在适当的范围内,可以以良好的效率在镀锌层上形成Fe-Ni-O系覆膜。即pH值低于2.0时,覆膜形成用水溶液的氢的生成量过多,铁和镍的析出效率较低,结果,在规定的盐浓度和浸渍时间条件下,铁和镍的附着量较少,生产率低下。而且,由于Fe-Ni-O系覆膜的大部分是

由铁和镍的金属构成，因而不能获得改善镀锌钢板的冲压成形性、点焊性和粘接性的效果。在pH值较低的情况下，虽然提高盐浓度也可以增加每单位时间的铁和镍析出量，但覆膜形成用水溶液的成本增大，水溶液中产生大量淤渣，出现一系列问题。反之，如果pH值高于3.5，覆膜形成用水溶液中的铁的氧化加剧，由于淤渣而引起镀锌钢板产生表面缺陷。

图2是一个曲线图，它表示使用氯化物浴作为水溶液在镀锌钢板的镀锌层表面上形成Fe-Ni-O系覆膜时、氯化物浴的pH值在2.0-3.5范围内的各个不同数值的情况下镀锌层表面上的镍附着量与镀锌钢板在该氯化物浴中的浸渍时间之间的关系。

在研究上述关系时，氯化物浴中的铁含量与镍含量的合计量是100g/l，铁含量与镍含量(g/l)之比是20:80，浴液温度是50℃。由表2可以清楚地看出，随着浸渍时间的增加，在2.0-3.5的pH范围内，镍的附着量随着pH值增大而增加，相应地Fe-Ni-O系覆膜的附着量也增加。

因此，在本发明的方法1至5中，覆膜形成用水溶液的pH值必须限定在2.0-3.5的范围内。

如果提高覆膜形成用水溶液的温度，反应速度增大，铁和镍的析出效率得到改善，从而提高了生产率。覆膜形成用水溶液的温度低于20℃，反应速度低，为了确保改善镀锌钢板性能所必需的Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素合计量、特别是铁和镍的合计量，必须延长处理时间，因而生产率低下。反之，覆膜形成用水溶液的温度高于70℃，覆膜形成用水溶液的劣化加快，在该水溶液中产

生淤渣,而且,为了使覆膜形成用水溶液保持在高温,需要增加设备和消耗热能,致使生产成本提高。

因此,在本发明的方法1至5中,覆膜形成用水溶液的温度必须限定在20-70℃的范围内。

由以上关于本发明的No. 1至5镀锌钢板的说明可以看出,Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素合计量对镀锌钢板的冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性产生影响,有鉴于此,在本发明的No. 1至4的各镀锌钢板中,Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素合计量被限定在10-1500mg/m²范围内,而在本发明的No. 5镀锌钢板中,Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素合计量被限定在10-1200mg/m²范围内。

由以上关于本发明的No. 2至5镀锌钢板的说明可以看出,Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/(Fe+Ni)对镀锌钢板的点焊性和粘接性产生影响,有鉴于此,在本发明的No. 2镀锌钢板中,Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/(Fe+Ni)被限定在0以上至0.9的范围内。为了将Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/(Fe+Ni)保持在0以上至0.9的范围内,只要使覆膜形成用水溶液中的铁含量(g/l)与铁含量(g/l)和镍含量(g/l)的合计量之比(Fe/(Fe+Ni))限定在0以上至0.9的范围内即可。

在本发明的No. 3镀锌钢板中,Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/(Fe+Ni)被限定在0.05至1.0以下的范围内。为了将Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/(Fe+Ni)保持在0.05至1.0以下的范围内,只要使覆膜形成用水溶液中的铁含

量 (g/l) 与铁含量 (g/l) 和镍含量 (g/l) 的合计量之比 ($\text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Ni})$) 限定在 0.05 至 1.0 以下的范围内即可。

在本发明的 No. 4 镀锌钢板中, Fe-Ni-O 系覆膜中的 $\text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Ni})$ 被限定在 0.05 - 0.9 的范围内。为了将 Fe-Ni-O 系覆膜中的 $\text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Ni})$ 保持在 0.05 - 0.9 的范围内, 只要使覆膜形成用水溶液中的铁含量 (g/l) 与铁含量 (g/l) 和镍含量 (g/l) 的合计量之比 ($\text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Ni})$) 限定在 0.05 - 0.9 的范围内即可。

在本发明的 No. 5 镀锌钢板中, Fe-Ni-O 系覆膜中的 $\text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Ni})$ 被限定在 0.1 - 0.3 的范围内。为了将 Fe-Ni-O 系覆膜中的 $\text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Ni})$ 保持在 0.1 - 0.3 的范围内, 只要使覆膜形成用水溶液中的铁含量 (g/l) 与铁含量 (g/l) 和镍含量 (g/l) 的合计量之比 ($\text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Ni})$) 限定在 0.1 - 0.3 的范围内即可。

由以上关于本发明的 No. 1 至 5 镀锌钢板的说明可以看出, Fe-Ni-O 系覆膜中的氧含量对镀锌钢板的冲压成形性、点焊性和化学处理性产生影响, 有鉴于此, 在本发明的 No. 1 至 3 的各镀锌钢板中, Fe-Ni-O 系覆膜中的氧含量被限定在 0.5% 至 30% (重量) 以下的范围内, 而在本发明的 No. 4 和 5 镀锌钢板中, Fe-Ni-O 系覆膜中的氧含量被限定在 0.5% 至 10% (重量) 的范围内。

在本发明的方法 1 至 5 中, Fe-Ni-O 系覆膜中的氧含量

的调整是通过以下方法来实现的：调整覆膜形成用水溶液的pH值，在覆膜用水溶液中添加氧化剂，以及/或者将镀锌层表面上形成了Fe-Ni-O系覆膜的镀锌钢板在氧化性气氛下加热。

添加到覆膜形成用水溶液中的氧化剂例如可以使用硝酸离子、亚硝酸离子、氯酸离子、溴酸离子、过氧化氢和高锰酸钾等，可以使用这些氧化剂中的至少一种，合计添加量最好是在0.1-50g/l的范围内。

将镀锌层表面上形成了Fe-Ni-O系覆膜的镀锌钢板在氧化性气氛下加热时，加热温度在50-600℃范围内为宜。加热处理例如可以在大气中或在含有20%（体积）氧和/或臭氧的气体中进行。

在本发明的方法1至5中，也可以使用不含上述氧化剂的覆膜形成用水溶液形成Fe-Ni-O系覆膜，然后再使用含有上述氧化剂的另外的水溶液调整上述Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量。上述氧化剂的添加量最好是在0.1-50g/l的范围内。

另外，覆膜形成用水溶液中还可以含有镀锌层中所含的锌、钴、锰、铬、钼、铝、钛、锡、钨、铅、铌和钽等金属的阳离子、这些金属的氧化物或氢氧化物、硅、以及氯离子以外的阴离子。

下面，通过列举实施例并与比较例进行比较，进一步详细地说明本发明的具有良好冲压成形性的镀锌钢板及其制造方法。

实施例1

首先，对钢板进行镀锌处理，在钢板的两个表面上形成镀锌层，制成镀锌钢板（以下简称“原板”）。制成的原板包括下列7种镀锌钢板：

(1) GA: 经过合金化处理的热浸镀锌钢板, 其两面上均有镀锌层, 镀锌层中含有10% (重量) 的铁, 余量是锌, 且每一面上的镀锌量是 60 g/m^2 ;

(2) GI: 热浸镀锌钢板, 其两面上均有镀锌层, 镀锌层基本上由锌构成, 且每一面上的镀锌量是 90 g/m^2 ;

(3) EG: 电镀锌钢板, 其两面上均有镀锌层, 镀锌层基本上由锌构成, 且每一面上的镀锌量是 40 g/m^2 ;

(4) Zn-Fe: 电镀Zn-Fe合金的钢板, 其两面上均有镀锌层, 镀锌层中含有15% (重量) 的铁, 余量是锌, 且每一面上的镀敷量是 40 g/m^2 ;

(5) Zn-Ni: 电镀Zn-Ni合金的钢板, 其两面上均有镀锌层, 镀锌层中含有12% (重量) 的镍, 余量是锌, 且每一面上的镀敷量是 30 g/m^2 ;

(6) Zn-Cr: 电镀Zn-Cr合金的钢板, 其两面上均有镀锌层, 镀锌层中含有4% (重量) 的铬, 余量是锌, 且每一面上的镀敷量是 20 g/m^2 ;

(7) Zn-Al: 热浸镀Zn-Al合金的钢板, 其两面上均有镀锌层, 镀锌层中含有5% (重量) 的铝, 余量是锌, 且每一面上的镀敷量是 60 g/m^2 ;

在上面制成的各个原板的镀锌层上, 按照下面的方法“A”至“C”中的任一种方法形成Fe-Ni-O系覆膜。

方法“A”:

在含有氧化剂的硫酸铁和硫酸镍的混合水溶液中对原板进行阴

极电解处理,在原板的两个表面上、即在各镀锌层上形成Fe-Ni-O系覆膜。在这一过程中,将硫酸镍的含量保持在100g/l,使硫酸铁的含量改变成各种不同的值,另外保持2.5的pH值和50℃的浴温。上述氧化剂采用过氧化氢,将氧化剂的含量改变成各种不同的值,调整Fe-Ni-O系覆膜的氧含量。

方法“B”:

在原板的两个表面上、即在各镀锌层上喷涂含有120g/l的氯化镍和各种量的氯化铁的水溶液,在各镀锌层上形成Fe-Ni-O系覆膜。然后,将所形成的Fe-Ni-O系覆膜置于空气和臭氧的混合气氛中,边调整其含氧量边进行干燥,在原板的各镀锌层上形成具有经过调整的氧含量的Fe-Ni-O系覆膜。

方法“C”:

在含有120g/l的氯化镍和各种量的氯化铁、pH值在2.5-3.5范围内且浴温为50℃的水溶液中浸渍原板,在各镀锌层上形成Fe-Ni-O系覆膜。在这一过程中,通过调整浸渍时间,使Fe-Ni-O系覆膜的附着量改变成各种不同的值。另外,通过调整pH值,使Fe-Ni-O系覆膜的氧含量改变成各种不同的值。此外,为了调整氧含量,在水溶液中适当添加氧化剂,或者在氧化性气氛中进行加热处理。

对上述原板采用上述方法“A”至“C”中的任一种方法进行处理,制成本发明范围内的镀锌钢板(以下简称“本发明试样”)No.1至52和本发明范围以外的镀锌钢板(以下简称“比较用试样”)No.1至15。

对上述本发明试样和比较用试样,按照下述方法,测定Fe-

Ni-O系覆膜中的金属元素的合计量、该覆膜中的**Fe/ (Fe +Ni)**和该覆膜中的氧含量。

Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素的合计量和该覆膜中的**Fe/ (Fe+Ni)**的测定方法：

对原板是**GI**、**EG**、**Zn-Cr**和**Zn-Al**中的任一种试样，用稀盐酸溶解剥离**Fe-Ni-O**系覆膜和镀锌层的表层，然后用**ICP (Inductively Coupled Plasma Spectroscopy)**定量分析所得溶解剥离物中的铁、镍和其它金属元素，测定**Fe-Ni-O**系覆膜中的金属元素及其含量。根据测定结果，求出**Fe-Ni-O**系覆膜中的金属元素的合计量和该覆膜中的**Fe/ (Fe+Ni)**。

原板是**GA**、**Zn-Fe**和**Zn-Ni**中任一种的试样，由于镀锌层含有**Fe-Ni-O**系覆膜中的成分元素，采用**ICP**法很难将**Fe-Ni-O**系覆膜中的成分元素与镀锌层中的成分元素完全分离开。因此，采用**ICP**法定量分析镀锌层中不含有、而只在**Fe-Ni-O**系覆膜中含有的成分元素。再利用氦气进行离子溅射，然后用**XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)**法由**Fe-Ni-O**系覆膜表面测定**Fe-Ni-O**系覆膜中的成分元素。反复进行上述步骤，测定与**Fe-Ni-O**系覆膜的深度相对应各成分元素的组成分布。在这一测定中，将与镀锌层中不含有、但**Fe-Ni-O**系覆膜中含有的成分元素的浓度为最大的位置相对应的深度与检测不到该成分元素的位置相对应的深度之差定为**Fe-Ni-O**系覆膜的厚度。根

据 ICP 法的结果和 XPS 法的结果, 求出 Fe-Ni-O 系覆膜中的金属元素的合计量和该覆膜中的 $\text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Ni})$ 。

Fe-Ni-O 系覆膜中的氧含量的测定方法:

Fe-Ni-O 系覆膜中的氧含量, 是采用俄歇电子分光法 (AES) 根据 Fe-Ni-O 系覆膜深度方向的分析结果求出的。

表 1-3 中示出本发明试样 No. 1 至 52 和比较用试样 No. 1 至 15 的原板种类、Fe-Ni-O 系覆膜的形成方法、覆膜中的金属元素的合计量、覆膜中的 $\text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Ni})$ 和覆膜中的氧含量。

表 1

No		镀锌 种类	Fe-Ni-O系覆膜				冲压 成形性	点焊性	粘接性	化学 处理性
			形成 方法	金属元 素的合 计量 (mg/m ²)	Fe Fe+Ni	氧 含量 (wt.%)	摩擦系数 (珠球 A) (μ)	连续点焊 次数	剥离强度 Kgf/ 25mm	覆膜的 结晶状 态
本 发 明 试 样	1	GA	A	25	0.35	2.3	0.121	5000 以上	13.5	○
	2	GA	A	255	0.08	2.5	0.124	5000 以上	12.5	○
	3	GA	A	305	0.34	0.8	0.120	5000 以上	13.4	○
	4	GA	A	284	0.41	3.8	0.122	5000 以上	13.7	○
	5	GA	A	320	0.36	8.9	0.120	5000 以上	13.5	○
	6	GA	A	264	0.78	2.9	0.126	5000 以上	14.8	○
	7	GA	A	290	0.20	10.2	0.119	5000 以上	13.5	×
	8	GA	A	295	0.22	15.4	0.121	5000 以上	13.5	×
	9	GA	A	300	0.50	20.6	0.120	5000 以上	13.9	×
	10	GA	C	305	0.70	25.3	0.121	5000 以上	14.2	×
	11	GA	A	310	0.85	28.2	0.118	5000 以上	14.8	×
	12	GA	A	670	0.20	2.2	0.119	5000 以上	13.5	○
	13	GA	A	710	0.15	0.7	0.118	5000 以上	13.5	○
	14	GA	A	714	0.25	2.3	0.121	5000 以上	13.7	○
	15	GA	A	843	0.40	7.5	0.126	5000 以上	14.0	○
	16	GA	C	748	0.30	3.3	0.125	5000 以上	12.9	○
	17	GA	A	1309	0.20	2.9	0.124	5000 以上	12.8	○
	18	GA	B	49	0.29	1.5	0.121	5000 以上	13.5	○
	19	GA	B	197	0.09	2.3	0.120	5000 以上	13.3	○
	20	GA	B	206	0.40	0.6	0.118	5000 以上	13.0	○
	21	GA	B	225	0.43	3.8	0.116	5000 以上	13.1	○
	22	GA	B	215	0.48	9.1	0.128	5000 以上	13.4	○
	23	GA	C	613	0.35	2.1	0.124	5000 以上	12.5	○
	24	GA	B	1280	0.36	2.2	0.123	5000 以上	12.9	○
	25	GI	A	236	0.15	2.3	0.126	4000	13.5	○
	26	GI	A	860	0.59	2.6	0.125	4000	12.4	○

表 2

No.		镀锌 种类	Fe-Ni-O系覆膜				冲压 成形性	点焊性	粘接性	化学 处理性
			形成 方法	金属元 素的合 计量 (mg/m ²)	Fe Fe+Ni	氧 含量 (wt.%)	摩擦系数 (珠球 A) (μ)	连续点焊 次数	剥离强度 (kgf/ 25mm)	覆膜的 结晶状 态
本 发 明 试 样	27	GI	B	284	0.68	1.8	0.118	4000	12.6	○
	28	GI	B	872	0.26	0.7	0.120	4000	13.4	○
	29	EG	A	34	0.35	2.3	0.125	5000 以上	12.7	○
	30	EG	A	254	0.08	2.5	0.123	5000 以上	12.7	○
	31	EG	A	264	0.36	0.7	0.122	5000 以上	13.8	○
	32	EG	B	249	0.38	2.5	0.127	5000 以上	14.0	○
	33	EG	B	247	0.34	8.8	0.124	5000 以上	12.6	○
	34	EG	C	284	0.78	2.3	0.123	5000 以上	12.9	○
	35	EG	A	879	0.35	2.4	0.121	5000 以上	13.5	○
	36	EG	A	1480	0.41	1.9	0.118	5000 以上	12.6	○
	37	Zn-Fe	A	268	0.40	2.8	0.125	5000 以上	12.8	○
	38	Zn-Fe	B	309	0.84	5.1	0.127	5000 以上	12.8	○
	39	Zn-Fe	B	976	0.26	1.8	0.125	5000 以上	13.4	○
	40	Zn-Ni	B	150	0.16	4.8	0.124	5000 以上	13.1	○
	41	Zn-Ni	B	770	0.35	1.4	0.120	5000 以上	13.1	○
	42	Zn-Cr	A	256	0.31	2.4	0.123	5000 以上	13.6	○
	43	Zn-Cr	A	1025	0.29	1.9	0.124	5000 以上	12.8	○
	44	Zn-Al	B	261	0.39	3.1	0.119	4500	12.9	○
	45	Zn-Al	C	828	0.27	3.8	0.124	4500	13.1	○
	46	GA	A	180	0.04	2.5	0.126	5000 以上	7.9	○
	47	GA	A	238	0.91	3.4	0.122	1900	13.7	○
	48	GA	B	308	0.45	10.9	0.121	5000 以上	13.4	×
	49	EG	B	220	0.03	2.6	0.127	5000 以上	4.9	○
	50	EG	A	306	0.95	3.5	0.126	2300	13.1	○
	51	EG	B	356	0.42	11.4	0.126	5000 以上	13.1	×
	52	Zn-Al	B	481	0.93	3.4	0.128	1600	12.6	○

表 3

No		镀锌 种类	Fe-Ni-O系覆膜				冲压 成形性	点焊性	粘接性	化学 处理性
			形成 方法	金属元 素的合 计量 (mg/m ²)	Fe Fe+Ni	氧 含量 (wt.%)	摩擦系数 (珠球 A) (μ)	连续点焊 次数	剥离强度 0kgf/ 25mm	覆膜的 结晶状 态
比 較 用	1	GA	—	—	—	—	0.187	1500	5.6	△
	2	GI	—	—	—	—	0.205	800	3.5	△
	3	EG	—	—	—	—	0.223	2200	4.1	△
	4	Zn-Fe	—	—	—	—	0.154	3000	4.1	△
	5	Zn-Ni	—	—	—	—	0.138	3500	4.9	△
	6	Zn-Cr	—	—	—	—	0.145	3500	8.1	△
	7	Zn-Al	—	—	—	—	0.167	1000	1.6	△
試 样	8	GA	A	8	0.35	5.3	0.179	1500	5.9	△
	9	GA	A	6	0.84	1.6	0.191	1700	6.1	△
	10	GA	B	1780	0.26	2.1	0.123	5000 以上	12.9	×
	11	GA	B	245	0.37	0.4	0.167	2000	13.4	○
	12	EG	A	7	0.34	4.2	0.209	2300	4.5	△
	13	EG	B	1800	0.29	2.3	0.128	5000 以上	12.9	×
	14	EG	A	294	0.34	0.3	0.210	2500	13.3	○
	15	Zn-Al	A	6	0.38	2.8	0.164	1300	3.1	△

对上述本发明试样No. 1至52和比较用试样No. 1至15进行冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性的试验。根据试样与磨擦系数测定装置的珠球的磨擦系数评价冲压成形性，根据连续点焊次数评价点焊性能，根据试样表面彼此粘接后的剥离强度评价粘接性，另外，根据磷酸盐结晶体的形成状态评价化学处理性。各试验方法叙述如下。

磨擦系数测定试验：

为了评价冲压成形性，采用磨擦系数测定装置测定各试样的磨擦系数。

图3是磨擦系数测定装置的正面示意图。如图所示，试样1固定在载置台2上，载置台2固定在可以沿着轨道9水平移动的滑动台3上。在滑动台3的下面，设置有与其接触、具有若干个辊4并可以上下移动的支承台5。支承台5上安装有第一测力传感器7，用于测定珠球6向试样1的压紧载荷N。在滑动台3的一端安装有第二测力传感器8，用于测定使滑动台3在水平方向上移动时的滑动阻力F。另外，在进行冲压成形性试验时，在试样1的上表面上涂布日本パーカライジング株式会社制造的“ノックスラスト55 OHN”作为润滑油。

按下式算出试样1与珠球6之间的磨擦系数 μ ：

$$\mu = F/N$$

压紧载荷N是400kgf，试样1的牵引速度（滑动台3的水平移动速度）是100cm/分。

图4是磨擦系数测定装置的珠球6的立体示意图。珠球6的下

面压在试样1的上表面上，使试样1滑动。珠球6的下端有一个宽10mm、在滑动方向上的长度为3mm的平面，并且其下端的前部和后部各有一个半径为4.5mm的倒角。以下将这种类型的珠球称为“珠球A”。

连续点焊性试验：

为了评定点焊性，对各试样进行连续点焊性试验。

将两片试样彼此重叠，用一对电极头夹持住上述重叠在一起的两片试样，然后加压并通电，在下列条件下连续地进行使焊接电流集中的电阻焊接即点焊：

电极头：顶端部具有6mm直径的半球型电极头

加压力：250kgf

焊接时间：0.2秒

焊接电流：11.0千安（KA）

焊接速度：1点/秒。

采用点焊时重叠在一起的两片试样之间的焊接部位处形成的、熔融凝固的金属部位（以下简称“焊点”）的直径达不到 $4 \times t^{1/2}$ （t：一片试样的厚度）时的连续点焊次数来评价连续点焊性能。

粘接性试验：

如图5中所示，在宽度为25mm、长度为200mm的两片相同的试样10和10之间，与试样10的长度方向垂直、以一定间隔放置若干根直径为0.15mm的间隔棒11，然后在配置了间隔棒11的一个试样10的表面上涂布粘接剂12。粘接剂12

的厚度是 0.15mm 。然后，在涂布了粘接剂12的试样10的上面叠放另一试样10，将这两片试样10、10粘接在一起，制成粘接体13。将制得的粘接体13在 150°C 温度下烘干处理10分钟。如图6所示，将上述烘干处理后的粘接体13的两片试样10、10的端部向相反的方向弯曲。然后，用拉伸试验机，以 200mm/分 的速度，将向相反方向弯曲的试样10、10的端部向相反方向拉伸，测定粘接体13的两片试样10、10剥离时的剥离强度。这一试验进行3次，求出平均剥离强度。剥离强度，是根据剥离时拉伸载荷曲线的载荷记录求出平均载荷，以 $\text{kgf}/25\text{mm}$ 表示的。图6中，箭头P表示拉伸载荷。另外，上述粘接剂12采用氯乙烯树脂类折边用粘接剂。

化学处理性试验：

对各试样，采用日本パーカライジング株式会社制造的PBL 3080作为汽车涂装打底用的浸渍型磷酸锌处理液，在通常的处理条件下进行化学处理，在各试样表面上形成磷酸锌覆膜。用扫描电子显微镜观察所形成的磷酸锌覆膜的结晶体。将所观察到的该结晶体的状态分成下列3个等级：

○：磷酸锌覆膜的结晶体致密而细小。

△：磷酸锌覆膜的结晶体稍微粗大。

×：磷酸锌覆膜的结晶体粗大。

冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性的试验结果一并列于表1-3中。

由表1和表2可以清楚地看出

(1) Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素合计量是10-1

500mg/m²且Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量是在0.5%至30%（重量）以下范围内的本发明试样No. 1至52的摩擦系数都很小，因而具有良好的冲压成形性；

(2) Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素合计量是10-1500mg/m²、Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/(Fe+Ni)是在0以上至0.9的范围内并且Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量在0.5%至30%（重量）以下范围内的本发明试样No. 1至46、48、49和51，即本发明的No. 2镀锌钢板，都具有很小的摩擦系数，并且连续点焊次数多，因而具有良好的冲压成形性和点焊性；

(3) Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素合计量是10-1500mg/m²、Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/(Fe+Ni)是在0.05至1.0以下的范围内、并且Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量在0.5%至30%（重量）以下范围内的本发明试样No. 1至45、47、48和50至52，即本发明的No. 3镀锌钢板，都具有很小的摩擦系数，并且粘接后的剥离强度高，因而具有良好的冲压成形性和粘接性；

(4) Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素合计量是10-1500mg/m²、Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/(Fe+Ni)是在0.05-0.9的范围内、并且Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量在0.5-10%（重量）范围内的本发明试样No. 1-6和12-45，即本发明的No. 4镀锌钢板，都具有很小的摩擦系数，并且连续点焊次数多，粘接后的剥离强度高，另外，化学

处理覆膜的结晶体致密而细小，因而具有良好的冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性；

(5) Fe-Ni-O 系覆膜中的金属元素合计量是 $10-1200\text{mg/m}^2$ 、 Fe-Ni-O 系覆膜中的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$ 是在 $0.1-0.3$ 的范围内、并且 Fe-Ni-O 系覆膜中的氧含量在 $0.5-10\%$ （重量）范围内的本发明试样No. 12、14、16、18、25、28、39、40、43和45，即本发明的No. 5镀锌钢板，都具有很小的磨擦系数，并且连续点焊次数多，粘接后的剥离强度高，另外，化学处理覆膜的结晶体致密而细小，因而具有良好的冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性，特别是具有极好的冲压成形性和粘接性。

相比之下，由表3可以清楚地看出：

(1) 未形成 Fe-Ni-O 系覆膜的比较用试样No. 1至7，无论镀锌层的种类即原板的种类是GA、GI、EG、Zn-Fe、Zn-Ni、Zn-Cr和Zn-Al中的哪一种，冲压成形性、点焊性和化学处理性都很差；

(2) Fe-Ni-O 系覆膜中的金属元素的合计量低于本发明的范围的比较用试样No. 8、9、12和15，与未形成 Fe-Ni-O 系覆膜的比较用试样No. 1至7同样，冲压成形性、点焊性和化学处理性都很差；

(3) Fe-Ni-O 系覆膜中的金属元素合计量高于本发明的范围的比较用试样No. 10和13，化学处理性差；

(4) Fe-Ni-O 系覆膜中的金属元素合计量在本发明的范围内、但 Fe-Ni-O 系覆膜中的氧含量低于本发明的范围的

比较用试样No. 11和14, 冲压成形性、点焊性和粘接性差。

无论镀锌层的种类即原板的种类是GA、GI、EG、Zn-Fe、Zn-Ni、Zn-Cr和Zn-Al中的哪一种, 也不管Fe-Ni-O系覆膜的形成方法是“A”、“B”和“C”中的哪一种, 所得结果都与上面所述相同。

另外, Fe-Ni-O系覆膜的形成方法, 除了方法“A”、“B”和“C”以外, 使用辊涂法时所得结果也与上面所述相同。

实施例2

按照与实施例1相同的方法, 制备本发明试样No. 53至149和比较用试样No. 16至30。

对于上述的本发明试样和比较用试样, 按照与实施例1中相同的方法测定Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素合计量、覆膜中的Fe/(Fe+Ni)和覆膜中的氧含量。

表4至表9中列出了本发明试样No. 53至149和比较用试样No. 16至30的原板种类、Fe-Ni-O系覆膜的形成方法、该覆膜中的金属元素合计量、该覆膜中的Fe/(Fe+Ni)和该覆膜中的氧含量。

表 4

本发明试样 No	比较用试样 No	镀锌种类	Fe-Ni-O系覆膜				冲压成形性		点焊性能	粘接性	化学处理性
			形成方法	金属元素的合计量 (mg/m ²)	$\frac{Fe}{Fe+Ni}$	含氧量 (Wt.%)	摩擦系数 (μ)				
							珠球 A	珠球 B			
-	16	GA	A	-	-	-	0.170	0.250	3000	7.0	△
-	17	GA	A	5	0.20	1.0	0.150	0.200	3200	8.0	○
-	18	GA	A	8	0.20	1.0	0.140	0.160	3400	9.0	○
53	-	GA	A	10	0.20	1.0	0.130	0.155	5000	12.0	○
54	-	GA	A	30	0.20	1.0	0.128	0.154	5400	12.0	○
55	-	GA	A	50	0.20	1.0	0.127	0.151	5600	12.0	○
56	-	GA	A	100	0.20	1.0	0.115	0.150	6000	12.5	○
57	-	GA	A	200	0.20	1.0	0.125	0.148	6500	12.5	○
58	-	GA	A	300	0.20	1.0	0.123	0.149	7000	12.5	○
59	-	GA	A	400	0.20	1.0	0.123	0.148	7500	12.5	○
60	-	GA	A	500	0.20	1.0	0.122	0.148	7500	12.4	○
61	-	GA	A	600	0.20	1.0	0.122	0.146	8000	12.4	○
62	-	GA	A	800	0.20	1.0	0.122	0.145	8000	12.4	○
63	-	GA	A	1000	0.20	1.0	0.121	0.144	8000	12.2	○
64	-	GA	A	1200	0.20	1.0	0.121	0.144	8000	12.0	○
65	-	GA	A	1250	0.20	1.0	0.120	0.143	8500	11.5	○
-	19	GA	A	1600	0.20	1.0	0.120	0.144	9000	8.0	×

表 5

本发明试样 No.	比较用试样 No.	镀锌种类	Fe-Ni-O系覆膜					冲压成形性		点焊性能	粘接性	化学处理性
			形成方法	金属元素的合计量 (mg/m ²)	$\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}+\text{Ni}}$	含氧量 (Wt.%)	摩擦系数	珠球 A	珠球 B			
-	20	GA	A	200	0.00	3.0	0.124	0.124	0.200	7000	8.0	○
66	-	GA	A	200	0.02	3.0	0.123	0.123	0.190	7000	9.0	○
67	-	GA	A	200	0.04	3.0	0.126	0.126	0.180	7000	11.0	○
68	-	GA	A	200	0.05	3.0	0.125	0.125	0.170	7000	12.0	○
69	-	GA	A	200	0.08	3.0	0.118	0.118	0.160	7000	12.1	○
70	-	GA	A	200	0.11	3.0	0.120	0.120	0.153	7000	12.3	○
71	-	GA	A	200	0.14	3.0	0.125	0.125	0.152	6500	12.5	○
72	-	GA	A	200	0.17	3.0	0.123	0.123	0.151	6500	12.5	○
73	-	GA	A	200	0.20	3.0	0.122	0.122	0.150	6500	12.5	○
74	-	GA	A	200	0.23	3.0	0.127	0.127	0.151	6500	12.5	○
75	-	GA	A	200	0.24	3.0	0.124	0.124	0.152	6500	12.5	○
76	-	GA	A	200	0.27	3.0	0.123	0.123	0.153	6500	12.5	○
77	-	GA	A	200	0.30	3.0	0.121	0.121	0.154	6500	12.5	○
78	-	GA	A	200	0.33	3.0	0.118	0.118	0.160	6000	12.5	○
79	-	GA	A	200	0.40	3.0	0.125	0.125	0.160	6000	12.5	○
80	-	GA	A	200	0.60	3.0	0.127	0.127	0.170	5500	12.5	○
81	-	GA	A	200	0.80	3.0	0.125	0.125	0.180	5500	12.5	○
82	-	GA	A	200	0.90	3.0	0.124	0.124	0.190	5000	12.5	○
83	-	GA	A	200	0.95	3.0	0.120	0.120	0.230	4000	12.5	○
-	21	GA	A	200	1.00	3.0	0.123	0.123	0.250	3000	12.5	○

表 6

本发明试样 No	比较用试样 No	镀锌种类	Fe-Ni-O系覆膜				冲压成形性		点焊性能 连续点焊次数	粘接性 剥离强度 (kgf/25mm)	化学处理性 覆膜的状态
			形成方法	金属元素的合计量 (mg/m ²)	$\frac{Fe}{Fe+Ni}$	含氧量 (Wt.%)	摩擦系数 (μ) 珠球 A	珠球 B			
-	22	GA	A	200	0.20	0.0	0.150	0.200	7000	7.0	○
-	23	GA	A	200	0.20	0.2	0.145	0.170	7000	7.5	○
-	24	GA	A	200	0.20	0.4	0.140	0.160	7000	8.0	○
84	-	GA	A	200	0.20	0.5	0.130	0.155	6500	12.0	○
85	-	GA	A	200	0.20	1.5	0.122	0.150	6500	12.5	○
86	-	GA	A	200	0.20	2.0	0.122	0.148	6500	12.5	○
87	-	GA	A	200	0.20	4.0	0.123	0.148	6500	12.5	○
88	-	GA	A	200	0.20	5.0	0.124	0.147	6500	12.5	○
89	-	GA	A	200	0.20	6.0	0.122	0.146	6500	12.5	○
90	-	GA	A	200	0.20	8.0	0.124	0.148	6000	12.5	○
91	-	GA	A	200	0.20	10.0	0.123	0.148	6000	12.0	○
92	-	GA	A	200	0.20	11.0	0.122	0.150	5000	11.0	○
93	-	GA	A	200	0.20	22.0	0.122	0.160	4000	11.0	×
94	-	GA	B	30	0.20	1.0	0.128	0.154	5400	12.0	×
95	-	GA	B	200	0.20	1.0	0.125	0.150	6500	12.5	○
96	-	GA	B	1000	0.20	1.0	0.121	0.144	8000	12.2	○
97	-	GA	B	200	0.11	3.0	0.120	0.153	7000	12.3	○
98	-	GA	B	200	0.20	3.0	0.122	0.150	6500	12.5	○
99	-	GA	B	200	0.35	3.0	0.121	0.254	6500	12.5	○
100	-	GA	B	200	0.20	0.5	0.130	0.255	6500	12.0	○
101	-	GA	B	200	0.20	10.0	0.123	0.248	6000	12.0	○

表 7

本发明 试样 No	比较用 试样 No	镀锌种类	Fe-Ni-O系覆膜				冲压成形性		点焊性能	粘接性	化学 处理性
			形成 方法	金属元 素的合 计量 (mg/m ²)	$\frac{Fe}{Fe+Ni}$	含氧量 (Wt.%)	摩擦系数 (μ)				
							珠球 A	珠球 B			
-	25	GI	—	—	—	—	0.205	0.300	800	3.5	△
102	-	GI	A	30	0.20	1.0	0.150	0.170	3500	12.0	○
103	-	GI	A	200	0.20	1.0	0.127	0.150	4000	12.5	○
104	-	GI	A	1000	0.20	1.0	0.122	0.142	5000	12.2	○
105	-	GI	A	200	0.11	3.0	0.125	0.153	4900	12.3	○
106	-	GI	A	200	0.20	3.0	0.125	0.150	4000	12.5	○
107	-	GI	A	200	0.30	3.0	0.125	0.154	4000	12.8	○
108	-	GI	A	200	0.20	0.5	0.124	0.155	4000	12.0	○
109	-	GI	A	200	0.20	10.0	0.123	0.186	4000	12.4	○
-	26	EG	—	—	—	—	0.223	0.300	2200	4.1	△
110	-	EG	A	30	0.20	1.0	0.150	0.170	6000	12.0	○
111	-	EG	A	200	0.20	1.0	0.125	0.150	6500	12.5	○
112	-	EG	A	1000	0.20	1.0	0.123	0.140	7000	12.2	○
113	-	EG	A	200	0.11	3.0	0.125	0.153	6500	12.3	○
114	-	EG	A	200	0.20	3.0	0.125	0.150	6500	12.5	○
115	-	EG	A	200	0.30	3.0	0.124	0.144	6500	12.8	○
116	-	EG	A	200	0.20	0.5	0.123	0.155	6500	12.0	○
117	-	EG	A	200	0.20	10.0	0.122	0.148	6000	12.4	○

表 8

本发明试样 No	比较用试样 No	镀锌种类	Fe-Ni-O系覆膜				冲压成形性			点焊性能	粘接性	化学处理性
			形成方法	金属元素的合计量 (mg/m ²)	Fe+Ni	含氧量 (Wt.%)	摩擦系数	(μ)	珠球 B			
-	27	Zn-Fe	—	—	—	—	0.154	0.175	0.175	3000	6.1	△
118	-	Zn-Fe	A	30	0.20	1.0	0.125	0.154	0.154	6000	12.0	○
119	-	Zn-Fe	A	200	0.20	1.0	0.125	0.150	0.150	6500	12.5	○
120	-	Zn-Fe	A	1000	0.20	1.0	0.121	0.140	0.140	7000	12.2	○
121	-	Zn-Fe	A	200	0.11	3.0	0.120	0.146	0.146	6500	12.3	○
122	-	Zn-Fe	A	200	0.20	3.0	0.122	0.150	0.150	6500	12.5	○
123	-	Zn-Fe	A	200	0.30	3.0	0.121	0.154	0.154	6500	12.8	○
124	-	Zn-Fe	A	200	0.20	0.5	0.123	0.155	0.155	6500	12.0	○
125	-	Zn-Fe	A	200	0.20	10.0	0.123	0.148	0.148	6000	12.4	○
-	28	Zn-Ni	—	—	—	—	0.254	0.175	0.175	6000	4.9	△
126	-	Zn-Ni	A	30	0.20	1.0	0.125	0.154	0.154	8000	12.0	○
127	-	Zn-Ni	A	200	0.20	1.0	0.124	0.150	0.150	8500	12.5	○
128	-	Zn-Ni	A	1000	0.20	1.0	0.122	0.140	0.140	10000	12.2	○
129	-	Zn-Ni	A	200	0.11	3.0	0.124	0.146	0.146	8500	12.3	○
130	-	Zn-Ni	A	200	0.20	3.0	0.124	0.150	0.150	8500	12.5	○
131	-	Zn-Ni	A	200	0.30	3.0	0.124	0.154	0.154	8500	12.8	○
132	-	Zn-Ni	A	200	0.20	0.5	0.125	0.155	0.155	8000	12.0	○
133	-	Zn-Ni	A	200	0.20	10.0	0.123	0.148	0.148	7500	12.4	○

表 9

本发明试样 No	比较用试样 No	镀锌种类	Fe-Ni-O系覆膜				冲压成形性			点焊性能 连续点焊次数	粘接性 剥离强度 (kgf/25mm)	化学处理性 覆膜的结晶状态
			形成方法	金属元素的含量 (mg/m ²)	Fe+Ni	含氧量 (wt.%)	摩擦系数	(μ)	珠球 B			
-	29	Zn-Cr	-	-	-	-	0.145	0.170		3500	8.1	△
134	-	Zn-Cr	A	30	0.20	1.0	0.124	0.154		6000	12.0	○
135	-	Zn-Cr	A	200	0.20	1.0	0.122	0.150		6500	12.5	○
136	-	Zn-Cr	A	1000	0.20	1.0	0.121	0.144		7000	12.2	○
137	-	Zn-Cr	A	200	0.11	3.0	0.123	0.153		6500	12.3	○
138	-	Zn-Cr	A	200	0.20	3.0	0.124	0.150		6500	12.5	○
139	-	Zn-Cr	A	200	0.30	3.0	0.123	0.154		6500	12.8	○
140	-	Zn-Cr	A	200	0.20	0.5	0.125	0.155		6500	12.0	○
141	-	Zn-Cr	A	200	0.20	10.0	0.123	0.148		6000	12.4	○
-	30	Zn-Al	-	-	-	-	0.167	0.210		1000	1.6	△
142	-	Zn-Al	A	30	0.20	1.0	0.125	0.154		3500	12.0	○
143	-	Zn-Al	A	200	0.20	1.0	0.126	0.150		4000	12.5	○
144	-	Zn-Al	A	1000	0.20	1.0	0.124	0.144		5000	12.2	○
145	-	Zn-Al	A	200	0.11	3.0	0.122	0.153		4000	12.3	○
146	-	Zn-Al	A	200	0.20	3.0	0.124	0.150		4000	12.5	○
147	-	Zn-Al	A	200	0.30	3.0	0.122	0.154		4000	12.8	○
148	-	Zn-Al	A	200	0.20	0.5	0.124	0.155		4000	12.0	○
149	-	Zn-Al	A	200	0.20	10.0	0.123	0.148		4000	12.4	○

按照与实施例1中相同的方法,对上述本发明试样No. 53至149和比较用试样No. 16至30进行冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性的试验,结果一并列于表4至表9中。

冲压成形性试验,使用具有图4中所示的珠球“A”的磨擦系数测定装置,此外还使用具有图7所示珠球(以下简称“珠球B”)的磨擦系数测定装置。如图4所示,珠球“A”下端的平面在滑动方向的长度是3mm,相比之下如图7所示,珠球“B”下端的平面在滑动方向的长度是60mm。之所以使用具有这样的珠球“B”的磨擦系数测定装置进行附加的冲压成形性试验,是为了进一步确定对试样采用严酷的冲压成形条件时试样间的磨擦系数的不同。

由表4至表9可以清楚地看出:

(1) Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素合计量是10-1500mg/m²且Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量是在0.5%至30%(重量)以下范围内的本发明试样No. 53至149的磨擦系数都很小,因而具有良好的冲压成形性;

(2) Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素合计量是10-1500mg/m²、Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/(Fe+Ni)在0以上至0.9的范围内、且Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量是在0.5%至30%(重量)以下范围内的本发明试样No. 53至82和84至149,即本发明的No. 2镀锌钢板的磨擦系数都很小,而且连续点焊次数多,因而具有良好的冲压成形性和点焊性;

(3) Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素合计量是10-1

$500\text{mg}/\text{m}^2$ 、Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/(Fe+Ni)在0.05至1.0以下的范围内、且Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量是在0.5%至30%（重量）以下范围内的本发明试样No. 53至65、68至82和84至149，即本发明的No. 3镀锌钢板的磨擦系数都很小，而且粘接后的剥离强度高，因而具有良好的冲压成形性和粘接性；

(4) Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素合计量是10-1500mg/m²、Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/(Fe+Ni)在0.05-0.9的范围内、且Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量是在0.5%至10%（重量）以下范围内的本发明试样No. 53至65、68至82、84至91和94至149，即本发明的No. 4镀锌钢板的磨擦系数都很小，连续点焊次数多，粘接后的剥离强度高，而且化学处理覆膜的结晶体致密而细小，因而具有良好的冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性；

(5) Fe-Ni-O系覆膜中的金属元素合计量是10-1200mg/m²、Fe-Ni-O系覆膜中的Fe/(Fe+Ni)在0.1-0.3的范围内、且Fe-Ni-O系覆膜中的氧含量是在0.5%至10%（重量）范围内的本发明试样No. 53至64、70至77、84至91、94至98和100至149，即本发明的No. 5镀锌钢板的磨擦系数都很小，连续点焊次数多，粘接后的剥离强度高，而且化学处理覆膜的结晶体致密而细小，因而具有良好的冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性，特别是具有极好的冲压成形性和粘接性；

(6) Fe-Ni-O 系覆膜中的金属元素合计量在本发明的范围内增加时,可以进一步提高冲压成形性和点焊性(参见本发明试样No. 53至65、94至96、102至104、110至112、118至120、126至128、134至136和142至144);

(7) 通过将 Fe-Ni-O 系覆膜中的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$ 保持在 $0.1-0.3$ 的范围内,可以进一步提高冲压成形性(参见本发明试样No. 70至77中的磨擦系数的珠球“B”一栏);

(8) 通过将 Fe-Ni-O 系覆膜中的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$ 保持在 $0.1-1.0$ 以下的范围内,粘接性特别稳定而良好(参见本发明试样No. 70至83、105至107、113至115、121至123、129至131、137至139和147至149)。

相比之下,由表4至表9可以清楚地看出:

(1) 在未形成 Fe-Ni-O 系覆膜的比较用试样No. 10和25至30中,比较用试样No. 16、27和30使用珠球“A”时的冲压成形性、点焊性和化学处理性较差,比较用试样No. 25和26的冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性都很差,比较用试样No. 28的点焊性好,但使用珠球“A”时的冲压成形性、粘接性和化学处理性差,比较用试样No. 29的冲压成形性好,而且点焊性也没有什么问题,但粘接性和化学处理性差;

(2) Fe-Ni-O 系覆膜中的金属元素合计量低于本发明的范围的比较用试样No. 17和18,虽然冲压成形性和化学处理性没有什么特别的问题,但点焊性和粘接性中至少有一种性能差;

(3) Fe-Ni-O 系覆膜中的金属元素合计量高于本发明的范围的比较用试样No. 19, 虽然具有较好的冲压成形性和点焊性, 但粘接性和化学处理性差;

(4) Fe-Ni-O 系覆膜中的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$ 在本发明的范围以外且为0的比较用试样No. 20, 虽然冲压成形性、点焊性和化学处理性好, 但粘接性差;

(5) Fe-Ni-O 系覆膜中的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$ 在本发明的范围以外且为1.0的比较用试样No. 21, 虽然冲压成形性没有什么特别的问题, 并且粘接性和化学处理性好, 但点焊性差; 和

(6) Fe-Ni-O 系覆膜中的氧含量为0的比较用试样No. 22以及 Fe-Ni-O 系覆膜中的氧含量低于本发明的范围的比较用试样No. 23和24, 虽然具有良好的冲压成形性、点焊性和化学处理性, 但粘接性差。

实施例 3

制备与实施例1中相同的7种原板, 即镀锌钢板GA、GI、EG、Zn-Fe、Zn-Ni、Zn-Cr和Zn-Al。

然后, 按照下述4种不同的方法中的任一种方法, 在原板的两个表面上, 即各镀锌层上形成 Fe-Ni-O 系覆膜。

(1) 将原板在含有规定量的氯化铁(FeCl_2)和规定量的氯化镍(NiCl_2)但不含氧化剂的水溶液中浸渍一定的时间, 在各镀锌层上形成 Fe-Ni-O 系覆膜, 制成本发明范围内的镀锌钢板(以下简称“本发明试样”)和本发明范围以外的镀锌钢板

(以下简称“比较用试样”)。

在表10中列出了用于制备本发明试样和比较用试样的水溶液中的氯化铁和氯化镍的含量、水溶液的pH值和温度、水溶液中的铁含量(g/l)与铁含量(g/l)和镍含量(g/l)的合计量之比($\text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Ni})$)、浸渍时间以及由它们组合而成的处理条件的编号。

表 10

处理条件No.		覆膜形成用水溶液					浸渍时间 (秒)
范本 围发 内明 的	范本 围发 外明 的	FeCl ₂ (g/l)	NiCl ₂ (g/l)	pH 值	温度 (°C)	Fe Fe+Ni	
-	1	-	-	-	-	-	-
-	2	0.0	200.0	2.5	50	0.000	10
3	-	0.7	199.3	2.5	50	0.0035	10
4	-	0.8	199.2	2.5	50	0.004	10
5	-	1.0	199.0	2.5	50	0.005	10
6	-	5.0	195.0	2.5	50	0.025	10
7	-	10.0	190.0	2.5	50	0.050	10
8	-	20.0	180.0	2.5	50	0.100	10
9	-	30.0	170.0	2.5	50	0.150	10
10	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10
11	-	50.0	150.0	2.5	50	0.250	10
12	-	60.0	140.0	2.5	50	0.300	10
13	-	80.0	120.0	2.5	50	0.400	10
14	-	100.0	100.0	2.5	50	0.500	10
15	-	120.0	80.0	2.5	50	0.600	10
16	-	140.0	60.0	2.5	50	0.700	10
17	-	160.0	40.0	2.5	50	0.800	10
18	-	180.0	20.0	2.5	50	0.900	10
19	-	185.0	15.0	2.5	50	0.925	10
-	20	200.0	0.0	2.5	50	1.000	10
-	21	40.0	160.0	1.5	50	0.200	10
-	22	40.0	160.0	1.9	50	0.200	10
23	-	40.0	160.0	2.0	50	0.200	10
24	-	40.0	160.0	2.25	50	0.200	10
25	-	40.0	160.0	2.75	50	0.200	10
26	-	40.0	160.0	3.0	50	0.200	10
27	-	40.0	160.0	3.25	50	0.200	10
28	-	40.0	160.0	3.5	50	0.200	10
-	29	40.0	160.0	3.6	50	0.200	10
-	30	40.0	160.0	4.0	50	0.200	10
-	31	40.0	160.0	2.5	10	0.200	10
-	32	40.0	160.0	2.5	19	0.200	10
33	-	40.0	160.0	2.5	20	0.200	10
34	-	40.0	160.0	2.5	30	0.200	10
35	-	40.0	160.0	2.5	40	0.200	10
36	-	40.0	160.0	2.5	60	0.200	10
37	-	40.0	160.0	2.5	70	0.200	10
-	38	40.0	160.0	2.5	71	0.200	10
-	39	40.0	160.0	2.5	80	0.200	10

(2) 将原板在含有规定量的氯化铁 (FeCl_2) 和规定量的氯化镍 (NiCl_2) 并含有规定量的氧化剂的水溶液中浸渍一定的时间, 在各镀锌层上形成 Fe-Ni-O 系覆膜, 制成本发明范围内的镀锌钢板 (以下简称“本发明试样”)。

在表 11 中列出了用于制备本发明试样的水溶液中的氯化铁和氯化镍的含量、水溶液的 pH 值和温度、水溶液中的铁含量 (g/l) 与铁含量 (g/l) 和镍含量 (g/l) 的合计量之比 ($\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$)、浸渍时间、氧化剂的种类和含量, 以及由它们组合而成的处理条件的编号。

表 11

处理 条件 No.		覆膜形成用水溶液					浸渍 时间 (秒)	氧化剂	
本 发 明 的 范 围 内	本 发 明 的 范 围 外	FeCl ₂ (g/l)	NiCl ₂ (g/l)	pH值	温度 (°C)	Fe —— Fe+Ni		种类	含有量 (g/l)
40	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	NO ₃ ⁻	5
41	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	NO ₂ ⁻	5
42	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	ClO ₃ ⁻	5
43	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	BrO ₃ ⁻	5
44	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	H ₂ O ₂	5
45	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	KMnO ₄	5
46	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	ClO ₃ ⁻ & H ₂ O ₂	10
47	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	BrO ₃ ⁻ & NO ₂ ⁻	10

(3) 将原板在含有规定量的氯化铁 (FeCl_2) 和规定量的氯化镍 (NiCl_2) 但不含氧化剂的水溶液中浸渍一定的时间, 在各镀锌层上形成 Fe-Ni-O 系覆膜, 然后, 将上述的各镀锌层上形成了 Fe-Ni-O 系覆膜的原板在氧化性气氛中加热, 调整 Fe-Ni-O 系覆膜中的氧含量, 制成本发明范围内的镀锌钢板 (以下简称“本发明试样”) 和本发明范围以外的镀锌钢板 (以下简称“比较用试样”)。

在表 12 中列出了用于制备本发明试样和比较用试样的水溶液中的氯化铁和氯化镍的含量、水溶液的 pH 值和温度、水溶液中的铁含量 (g/l) 与镍含量 (g/l) 的合计量之比 ($\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$)、浸渍时间、氧化性气氛的种类、加热温度和加热时间、以及由它们组合而成的处理条件的编号。

表 12

处理条件 No.		覆膜形成用水溶液					浸渍 时间 (秒)	在氧化性气氛中的加热		
本 发 明 的 范 围 内	本 发 明 的 范 围 外	FeCl ₂ (g/l)	NiCl ₂ (g/l)	pH值	温度 (°C)	Fe —— Fe+Ni		氧化性 气氛的种类	温度 (°C)	时间 (秒)
48	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	大气中	40	20
49	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	大气中	50	20
50	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	大气中	80	10
51	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	大气中	150	10
52	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	大气中	300	10
53	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	大气中	450	5
54	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	大气中	600	5
-	55	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	大气中	650	5
56	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	氧 50%	80	5
57	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	氧 50%	150	5
58	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	氧 100%	80	5
59	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	氧 100%	150	5
60	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	臭氧 50%	80	5
61	-	40.0	160.0	2.5	50	0.200	10	臭氧 50%	150	5

(4) 将原板在含有规定量的氯化铁 (FeCl_2) 和规定量的氯化镍 (NiCl_2) 但不含氧化剂的水溶液中浸渍一定的时间, 在各镀锌层上形成 Fe-Ni-O 系覆膜, 然后, 将上述的各镀锌层上形成了 Fe-Ni-O 系覆膜的原板在另外的含有氧化剂的水溶液中浸渍一定的时间, 调整 Fe-Ni-O 系覆膜中的氧含量, 制成本发明范围内的镀锌钢板 (以下简称“本发明试样”)。

在表 13 中列出了用于制备本发明试样的水溶液中的氯化铁和氯化镍的含量、水溶液的 pH 值和温度、水溶液中的铁含量 (g/l) 与铁含量 (g/l) 和镍含量 (g/l) 的合计量之比 ($\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$)、在不含氧化剂的水溶液中的浸渍时间、在含氧化剂的水溶液中的浸渍时间、氧化剂的种类和含量、以及由它们组合而成的处理条件的编号。

表 13

处理条件 No.		覆膜形成用水溶液					在不 含氧化剂 的水溶液 中的浸渍 时间 (秒)	氧化剂		在含有 氧化剂 的水溶液 中的浸渍 时间 (秒)
本 发 明 的 范 围 内	本 发 明 的 范 围 外	FeCl ₂ (g/l)	NiCl ₂ (g/l)	pH值	温度 (°C)	Fe —— Fe+Ni		种 类	含有量 (g/l)	
62	-	40	160.0	2.5	50	0.200	10	NO ₃ ⁻	5	10
63	-	40	160.0	2.5	50	0.200	10	NO ₂ ⁻	5	10
64	-	40	160.0	2.5	50	0.200	10	ClO ₃ ⁻	5	10
65	-	40	160.0	2.5	50	0.200	10	BrO ₃ ⁻	5	10
66	-	40	160.0	2.5	50	0.200	10	H ₂ O ₂	5	10
67	-	40	160.0	2.5	50	0.200	10	KMnO ₄	5	10
68	-	40	160.0	2.5	50	0.200	10	ClO ₃ ⁻ & H ₂ O ₂	10	10
69	-	40	160.0	2.5	50	0.200	10	BrO ₃ ⁻ & NO ₂ ⁻	10	10

对上述制备的本发明试样**No. 150至289**和比较用试样**No. 31至54**，采用与实施例1中相同的方法，测定**Fe-Ni-O**系覆膜中的金属元素合计量、该覆膜中的**Fe/ (Fe+Ni)**和该格膜中的氧含量。

表14至表21中列出了上述各试样的形成**Fe-Ni-O**系覆膜的处理条件编号、原板种类、**Fe-Ni-O**系覆膜中的金属元素合计量、该覆膜中的**Fe/ (Fe+Ni)**以及该覆膜中的氧含量。

表 14

本发明试样 No.	比较用试样 No.	处理条件 No.	镀锌的 种类	Fe-Ni-O系覆膜			冲压 成形性 摩擦系数 (μ)	点焊性能 连续点 焊次数	粘接性 剥离强度 (kgf/ 25mm)	化学处 理性
				金属 元素的 合计量 (mg/ m ²)	Fe —— Fe+Ni	氧含量 (wt.%)				
-	31	1	GA	-	-	-	0.160	3000	5.6	○
-	32	2	GA	200	0	5.0	0.145	7000	4.0	○
150	-	3	GA	200	0.0035	4.5	0.145	7000	7.0	○
151	-	4	GA	200	0.004	4.0	0.143	7000	10.0	○
152	-	5	GA	200	0.005	3.5	0.142	7000	10.5	○
153	-	6	GA	200	0.025	3.0	0.140	7000	11.0	○
154	-	7	GA	200	0.050	2.5	0.140	6750	11.0	○
155	-	8	GA	200	0.100	2.0	0.137	6750	12.0	○
156	-	9	GA	200	0.150	1.5	0.135	6750	13.0	○
157	-	10	GA	200	0.200	1.0	0.133	6500	13.5	○
158	-	11	GA	200	0.250	1.0	0.135	6500	13.5	○
159	-	12	GA	200	0.300	1.0	0.135	6500	13.5	○
160	-	13	GA	200	0.400	1.0	0.137	6000	13.5	○
161	-	14	GA	200	0.500	1.5	0.138	6000	13.5	○
162	-	15	GA	200	0.600	2.0	0.140	5500	13.5	○
163	-	16	GA	200	0.700	2.5	0.140	5250	13.5	○
164	-	17	GA	200	0.800	3.0	0.140	5000	13.5	○
165	-	18	GA	200	0.900	3.5	0.142	4500	13.5	○
166	-	19	GA	200	0.925	4.0	0.145	3500	13.5	○
-	33	20	GA	200	1.000	5.0	0.147	3000	13.5	○

表15

本发明试样 No.	比较用试样 No.	处理条件 No.	镀锌的 种类	Fe-Ni-O系覆膜			冲压 成形性 摩擦系数 (μ)	点焊性能 连续点 焊次数	粘接性 剥离强度 (kgf/ 25mm)	化学 处理 性
				金属 元素的 合计量 (mg/ m ²)	Fe —— Fe+Ni	氧含量 (wt.%)				
-	34	21	GA	30	0.2	0.2	0.149	4000	11.0	○
-	35	22	GA	50	0.2	0.4	0.147	4500	12.0	○
167	-	23	GA	100	0.2	0.5	0.140	5500	13.5	○
168	-	24	GA	150	0.2	0.8	0.138	6000	13.5	○
169	-	25	GA	220	0.2	1.5	0.132	6500	13.5	○
170	-	26	GA	240	0.2	2.0	0.130	6750	13.0	○
171	-	27	GA	260	0.2	5.0	0.130	6750	12.5	○
172	-	28	GA	280	0.2	10.0	0.130	6250	11.5	○
-	36	29	GA	300	0.2	15.0	0.130	6000	9.0	×
-	37	30	GA	320	0.2	20.0	0.130	5000	8.0	×
-	38	31	GA	10	0.2	1.2	0.150	3250	9.0	○
-	39	32	GA	20	0.2	1.2	0.148	3250	9.5	○
173	-	33	GA	50	0.2	1.2	0.142	4000	11.5	○
174	-	34	GA	70	0.2	1.2	0.140	4750	12.0	○
175	-	35	GA	90	0.2	1.2	0.138	5000	12.5	○
176	-	36	GA	250	0.2	1.2	0.132	6500	12.5	○
177	-	37	GA	300	0.2	1.2	0.132	7000	11.5	○
-	40	38	GA	310	0.2	1.2	0.130	7250	11.0	○
-	41	39	GA	400	0.2	1.2	0.130	7500	11.0	○

表18

本发明试样 No.	比较用试样 No.	处理条件 No.	镀锌的种类	Fe-Ni-O系覆膜			冲压 成形性 摩擦系数 (μ)	点焊性能 连续点 焊次数	粘接性 剥离强度 (kgf/ 25mm)	化学 处理 性
				金属 元素的 合计量 (mg/ m ²)	Fe —— Fe+Ni	氧含量 (wt.%)				
-	42	1	GI	-	-	-	0.180	1000	2.8	○
-	43	2	GI	300	0	5.0	0.165	5000	5.8	○
178	-	4	GI	300	0.004	4.0	0.163	5000	9.3	○
179	-	8	GI	300	0.100	2.0	0.157	4750	11.8	○
180	-	10	GI	300	0.200	1.0	0.153	4500	12.3	○
181	-	12	GI	300	0.300	1.0	0.155	4500	12.3	○
182	-	15	GI	300	0.600	2.0	0.160	3500	12.3	○
183	-	18	GI	300	0.900	3.5	0.162	2500	12.3	○
184	-	19	GI	300	0.925	4.0	0.165	1500	12.3	○
-	44	1	EG	-	-	-	0.165	1500	2.8	○
-	45	2	EG	300	0	5.0	0.165	5500	5.8	○
185	-	4	EG	300	0.004	4.0	0.162	5500	9.3	○
186	-	8	EG	300	0.100	2.0	0.155	5250	11.8	○
187	-	10	EG	300	0.200	1.0	0.155	5000	12.3	○
188	-	12	EG	300	0.300	1.0	0.157	5000	12.3	○
189	-	15	EG	300	0.600	2.0	0.160	4000	12.3	○
190	-	18	EG	300	0.900	3.5	0.165	3000	12.3	○
191	-	19	EG	300	0.925	4.0	0.167	2000	12.3	○

表17

本发明试样 No.	比较用试样 No.	处理条件 No.	镀锌的 种类	Fe-Ni-O系覆膜			冲压 成形性 摩擦系数 (μ)	点焊性能 连续点 焊次数	粘接性 剥离强度 (kgf/ 25mm)	化学 处 理 性
				金属 元素的 合计量 (mg/ m^2)	Fe —— Fe+Ni	氧含量 (wt.%)				
-	46	1	Zn-Fe	-	-	-	0.155	4000	5.6	○
-	47	2	Zn-Fe	200	0	5.0	0.140	8000	4.0	○
192	-	4	Zn-Fe	200	0.004	4.0	0.138	8000	10.0	○
193	-	8	Zn-Fe	200	0.100	2.0	0.132	7750	12.0	○
194	-	10	Zn-Fe	200	0.200	1.0	0.128	7500	13.5	○
195	-	12	Zn-Fe	200	0.300	1.0	0.130	7500	13.5	○
196	-	15	Zn-Fe	200	0.600	2.0	0.135	6500	13.5	○
197	-	18	Zn-Fe	200	0.900	3.5	0.137	5500	13.5	○
198	-	19	Zn-Fe	200	0.925	4.0	0.140	4500	13.5	○
-	48	1	Zn-Ni	-	-	-	0.155	8000	5.6	○
-	49	2	Zn-Ni	200	0	5.0	0.140	10000 以上	4.0	○
199	-	4	Zn-Ni	200	0.004	4.0	0.138	10000 以上	10.0	○
200	-	8	Zn-Ni	200	0.100	2.0	0.132	10000 以上	12.0	○
201	-	10	Zn-Ni	200	0.200	1.0	0.128	10000 以上	13.5	○
202	-	12	Zn-Ni	200	0.300	1.0	0.130	9000	13.5	○
203	-	15	Zn-Ni	200	0.600	2.0	0.135	8000	13.5	○
204	-	18	Zn-Ni	200	0.900	3.5	0.137	8000	13.5	○
205	-	19	Zn-Ni	200	0.925	4.0	0.140	7000	13.5	○

表18

本发明试样 No.	比较用试样 No.	处理条件 No.	镀锌的 种类	Fe-Ni-O系覆膜			冲压 成形性 摩擦系数 (μ)	点焊性能 连续点 焊次数	粘接性 剥离强度 (kgf/ 25mm)	化学 处理 性
				金属 元素的 合计量 (mg/ m ²)	Fe —— Fe+Ni	氧含量 (wt.%)				
-	50	1	Zr-Cr	-	-	-	0.155	1500	5.6	○
-	51	2	Zr-Cr	200	0	5.0	0.140	5500	4.0	○
206	-	4	Zr-Cr	200	0.004	4.0	0.138	5500	10.0	○
207	-	8	Zr-Cr	200	0.100	2.0	0.132	5250	12.0	○
208	-	10	Zr-Cr	200	0.200	1.0	0.128	5000	13.5	○
209	-	12	Zr-Cr	200	0.300	1.0	0.130	5000	13.5	○
210	-	15	Zr-Cr	200	0.600	2.0	0.135	4000	13.5	○
211	-	18	Zr-Cr	200	0.900	3.5	0.137	3000	13.5	○
212	-	19	Zr-Cr	200	0.925	4.0	0.140	2000	13.5	○
-	52	1	Zn-Al	-	-	-	0.180	1000	2.8	○
-	53	2	Zn-Al	300	0	5.0	0.165	5000	5.8	○
213	-	4	Zn-Al	300	0.004	4.0	0.163	5000	9.3	○
214	-	8	Zn-Al	300	0.100	2.0	0.157	4750	11.8	○
215	-	10	Zn-Al	300	0.200	1.0	0.153	4500	12.3	○
216	-	12	Zn-Al	300	0.300	1.0	0.155	4500	12.3	○
217	-	15	Zn-Al	300	0.600	2.0	0.160	3500	12.3	○
218	-	18	Zn-Al	300	0.900	3.5	0.162	2500	12.3	○
219	-	19	Zn-Al	300	0.925	4.0	0.165	1500	12.3	○

表19

本发明试样 No.	比较用试样 No.	处理条件 No.	镀锌的 种类	Fe-Ni-O系覆膜			冲压 成形性 摩擦系数 (μ)	点焊性能 连续点 焊次数	粘接性 剥离强度 (kgf/ 25mm)	化学 处理 性
				金属 元素的合 计量 (mg/ m ²)	Fe —— Fe+Ni	氧含量 (wt.%)				
220	-	40	GA	200	0.2	3.0	0.133	6500	13.5	○
221	-	40	GI	300	0.2	3.0	0.147	4500	12.3	○
222	-	40	EG	300	0.2	3.0	0.149	5000	12.3	○
223	-	40	Zn-Fe	200	0.2	3.0	0.122	7500	13.5	○
224	-	40	Zn-Ni	200	0.2	3.0	0.122	10000 以上	13.5	○
225	-	40	Zn-Cr	200	0.2	3.0	0.122	5000	13.5	○
226	-	40	Zn-Al	300	0.2	3.0	0.147	4500	12.3	○
227	-	41	GA	200	0.2	3.0	0.133	6500	13.5	○
228	-	42	GA	200	0.2	3.0	0.132	6500	13.5	○
229	-	43	GA	200	0.2	3.0	0.134	6500	13.5	○
230	-	44	GA	200	0.2	3.0	0.133	6500	13.5	○
231	-	45	GA	200	0.2	3.0	0.133	6500	13.5	○
232	-	45	GI	300	0.2	3.0	0.147	4500	12.3	○
233	-	45	EG	300	0.2	3.0	0.149	5000	12.3	○
234	-	45	Zn-Fe	200	0.2	3.0	0.122	7500	13.5	○
235	-	45	Zn-Ni	200	0.2	3.0	0.122	10000 以上	13.5	○
236	-	45	Zn-Cr	200	0.2	3.0	0.122	5000	13.5	○
237	-	45	Zn-Al	300	0.2	3.0	0.147	4500	12.3	○
238	-	46	GA	200	0.2	5.0	0.133	6250	13.0	○
239	-	47	GA	200	0.2	5.0	0.133	6250	13.0	○

表20

本发明试样 No	比较用试样 No	处理 条件 No	镀锌 的 种类	Fe-Ni-O系覆膜			冲压 成形性 摩擦系数 (μ)	点焊性能 连续点 焊次数	粘接性 剥离强度 (kgf/ 25mm)	化学 处 理 性
				金属 元素 的合 计量 (mg/ m ²)	Fe Fe+Ni	氧含量 (wt.%)				
240	-	48	GA	200	0.2	1.2	0.133	6500	13.5	○
241	-	49	GA	200	0.2	1.5	0.133	6500	13.5	○
242	-	50	GA	200	0.2	1.8	0.133	6500	13.5	○
243	-	51	GA	200	0.2	3.0	0.133	6500	13.5	○
244	-	51	GI	300	0.2	3.0	0.147	4500	12.3	○
245	-	51	EG	300	0.2	3.0	0.149	5000	12.3	○
246	-	51	Zn-Fe	200	0.2	3.0	0.122	7500	13.5	○
247	-	51	Zn-Ni	200	0.2	3.0	0.122	10000 以上	13.5	○
248	-	51	Zn-Cr	200	0.2	3.0	0.122	5000	13.5	○
249	-	51	Zn-Al	300	0.2	3.0	0.147	4500	12.3	○
250	-	52	GA	200	0.2	5.0	0.133	6250	12.5	○
251	-	53	GA	200	0.2	7.0	0.133	6250	12.5	○
252	-	54	GA	200	0.2	10.0	0.133	6000	12.0	○
-	54	55	GA	200	0.2	15.0	0.133	5500	9.0	×
253	-	56	GA	200	0.2	2.0	0.133	6500	13.5	○
254	-	57	GA	200	0.2	3.5	0.133	6500	13.5	○
255	-	57	GI	300	0.2	3.5	0.150	4500	12.3	○
256	-	57	EG	300	0.2	3.5	0.152	5000	12.3	○
257	-	57	Zn-Fe	200	0.2	3.5	0.125	7500	13.5	○
258	-	57	Zn-Ni	200	0.2	3.5	0.125	10000 以上	13.5	○
259	-	57	Zn-Cr	200	0.2	3.5	0.125	5000	13.5	○
260	-	57	Zn-Al	300	0.2	3.5	0.150	4500	12.3	○
261	-	58	GA	200	0.2	4.0	0.133	6250	13.0	○
262	-	59	GA	200	0.2	7.0	0.132	6250	12.0	○
263	-	60	GA	200	0.2	5.0	0.131	6250	12.5	○

表 2 1

本发明试样 No.	比较用试样 No.	处理 条件 No.	镀锌 的 种类	Fe-Ni-O系覆膜			冲压 成形性 摩擦系数 (μ)	点焊性能 连续点 焊次数	粘接性 剥离强度 (kgf/ 25mm)	化学 处 理 性
				金属 元素 的合 计量 (mg/ m ²)	Fe — Fe+Ni	氧含量 (wt.%)				
264	-	62	GA	200	0.2	3.0	0.133	6500	13.5	○
265	-	62	GI	300	0.2	3.0	0.150	4500	12.3	○
266	-	62	EG	300	0.2	3.0	0.152	5000	12.3	○
267	-	62	Zn-Fe	200	0.2	3.0	0.125	7500	13.5	○
268	-	62	Zn-Ni	200	0.2	3.0	0.125	10000 以上	13.5	○
269	-	62	Zn-Cr	200	0.2	3.0	0.125	5000	13.5	○
270	-	62	Zn-Al	300	0.2	3.0	0.150	4500	12.3	○
271	-	63	GA	200	0.2	2.5	0.133	6500	13.5	○
272	-	64	GA	200	0.2	3.0	0.133	6500	13.5	○
273	-	65	GA	200	0.2	3.0	0.133	6500	13.5	○
274	-	66	GA	200	0.2	3.0	0.133	6500	13.5	○
275	-	66	GI	300	0.2	3.0	0.150	4500	12.3	○
276	-	66	EG	300	0.2	3.0	0.152	5000	12.3	○
277	-	66	Zn-Fe	200	0.2	3.0	0.125	7500	13.5	○
278	-	66	Zn-Ni	200	0.2	3.0	0.125	10000 以上	13.5	○
279	-	66	Zn-Cr	200	0.2	3.0	0.125	5000	13.5	○
280	-	66	Zn-Al	300	0.2	3.0	0.150	4500	12.3	○
281	-	67	GA	200	0.2	3.0	0.133	6500	13.5	○
282	-	67	GI	300	0.2	3.0	0.150	4500	12.3	○
283	-	67	EG	300	0.2	3.0	0.152	5000	12.3	○
284	-	67	Zn-Fe	200	0.2	3.0	0.125	7500	13.5	○
285	-	67	Zn-Ni	200	0.2	3.0	0.125	10000 以上	13.5	○
286	-	67	Zn-Cr	200	0.2	3.0	0.125	5000	13.5	○
287	-	67	Zn-Al	300	0.2	3.0	0.150	4500	12.3	○
288	-	68	GA	200	0.2	3.0	0.133	6500	13.5	○
289	-	68	GA	200	0.2	3.0	0.133	6500	13.5	○

对上述本发明试样**No. 150至289**和比较用试样**No. 31至54**，按照与实施例1中相同的方法，进行冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性的试验。其中，在实施例1中的冲压成形性试验中，使用日本パーカライジング株式会社制造的“**ノックスラスト550HN**”作为润滑油，在实施例3中，使用スギムヲ化学株式会社制造的冲压精制油“**プレトンR352L**”。另外，化学处理性试验中的评定标准与实施例1中不同，该评定标准如下：

○：形成正常的磷酸盐覆膜。

×：未形成磷酸盐覆膜，或者形成的磷酸盐覆膜晶体中产生空白点。

上述各试样的冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性的试验结果一并列入表14至表21中。

由表14至表18可以清楚地看出，本发明试样**No. 151-165、167-183、185-190、192-197、199-204、206-211和213-218**的冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性都非常好。本发明试样**No. 150**，由于覆膜形成用水溶液中的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$ 比较小，因而其粘接性不如上述的本发明的试样**No. 151**等，但冲压成形性、点焊性和化学处理性与上述本发明试样**No. 151**等同样好。本发明试样**No. 161、184、191、198、212和219**，由于覆膜形成用水溶液中的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$ 比较大，因而点焊性不如上述本发明试样**No. 151**等，但冲压成形性、粘接性和化学处理性与上述本发明试样**No. 151**等同样好。镀锌

层的种类即原板的种类是Zn-Ni的本发明试样No. 205, 由于覆膜形成用水溶液中的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$ 比较大, 因而点焊性不如上述本发明试样No. 199至204, 但冲压成形性、粘接性和化学处理性与上述本发明试样No. 199至204同样好。

相比之下, 比较用试样No. 34和35, 由于覆膜形成用水溶液的pH值在本发明的范围以外、且小于2.0, 因而铁和镍的析出效率低, 导致生产率恶化。比较用试样No. 36和37, 由于覆膜形成用水溶液的pH值在本发明的范围之外、并且大于3.5, 因而水溶液中的铁的氧化加剧, 结果在水溶液中产生大量淤渣, 致使镀锌钢板表面上产生缺陷。

比较用试样No. 38和39, 由于覆膜形成用水溶液的温度在本发明范围以外、且低于20℃, 因而生产率低下。另外, 比较用试样No. 40和41, 由于覆膜形成用水溶液的温度在本发明范围以外、且高于70℃, 因而水溶液的劣化速度加快, 并且水溶液中产生大量淤渣, 导致长时间的操作发生困难。

未形成Fe-Ni-O系覆膜的比较用试样No. 31、42、44、46、48、50和52, 点焊性和粘接性中至少有一种性能差。

覆膜形成用水溶液中的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$ 在本发明范围以外且为0的比较用试样No. 32、43、45、47、49、51和53, 至少粘接性差。

覆膜形成用水溶液中的 $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Ni})$ 在本发明范围以

外且为1的比较用试样No. 33, 点焊性差。

由表19可以看出, 本发明试样No. 220至239的冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性都好。

由表20可以看出, 本发明试样No. 240至263的冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性都好。

相比之下, 在氧化性气氛中的加热温度超出本发明的范围且高达650℃的比较用试样No. 54的化学处理性差。

由表21可以看出, 本发明试样No. 264至289的冲压成形性、点焊性、粘接性和化学处理性都好。

综上所述, 根据本发明, 在镀锌层上形成的Fe-Ni-O系覆膜比镀锌层硬, 并且具有高的熔点, 因此, 在镀锌钢板进行冲压成形时, 使镀锌钢板的表面与冲压机的金属模型之间的滑动阻力减小, 镀锌钢板可以容易地流入冲压机的金属模型中; 由于Fe-Ni-O系覆膜含有规定量的镍, 因而点焊时形成高熔点的Zn-Ni合金, 电极的损耗受到抑制, 可以提高镀锌钢板的点焊性; 由于Fe-Ni-O系覆膜含有规定量的粘接性良好的铁, 因而可以提高镀锌钢板的粘接性; 另外, 在Fe-Ni-O系覆膜上形成了磷酸盐覆膜时, 由于Fe-Ni-O系覆膜中的镍和铁迁移到磷酸盐晶体中, 因而可以形成粘附性良好且致密而均匀的磷酸盐的结晶体, 可以得到涂装后具有良好的热水二次粘附性的磷酸盐覆膜, 在工业生产上带来有益的效果。

图 1

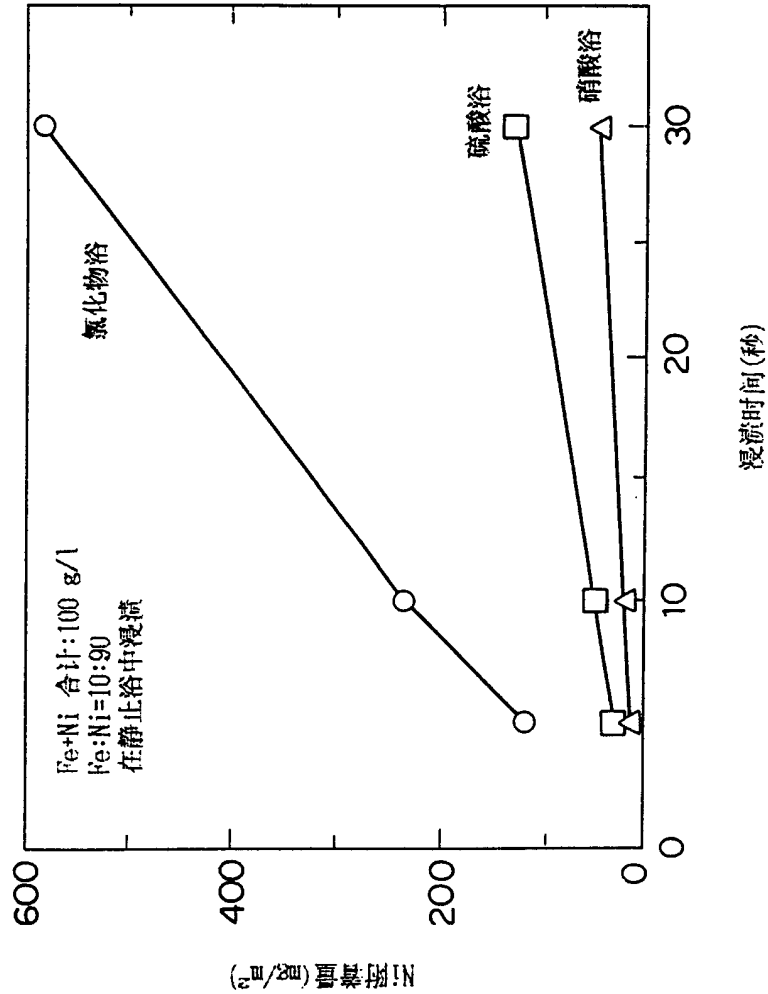


图 2

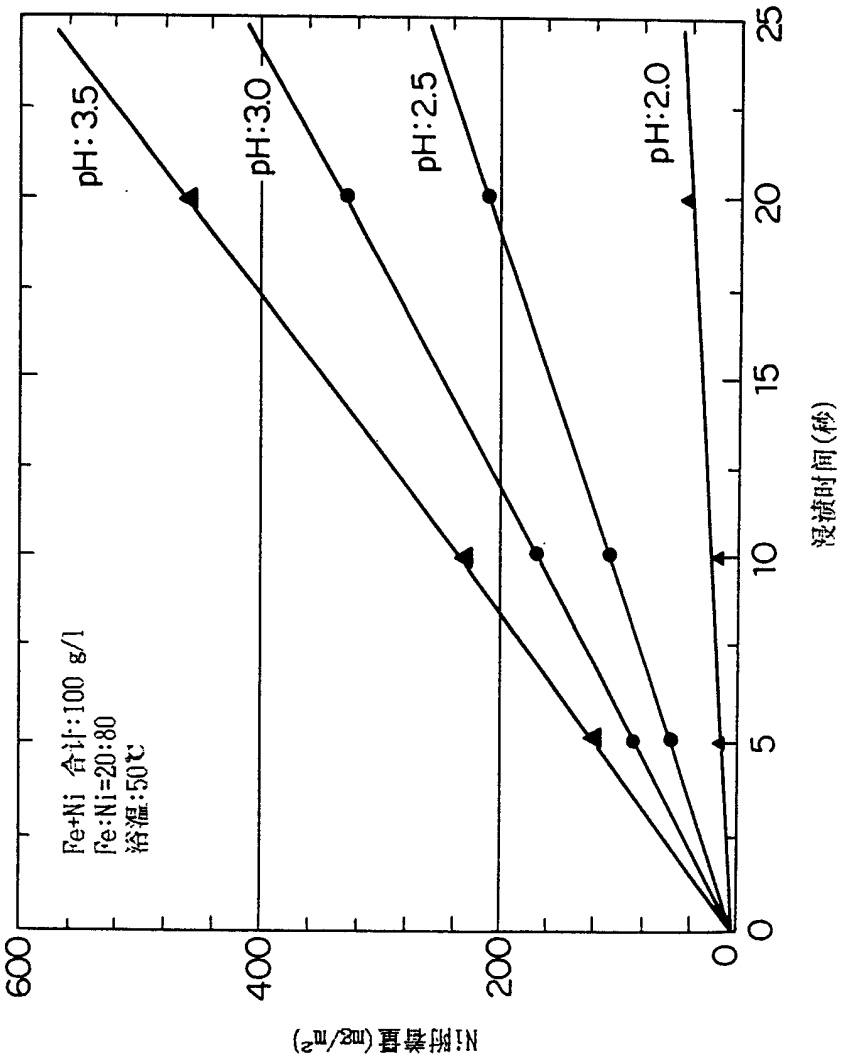


图 3

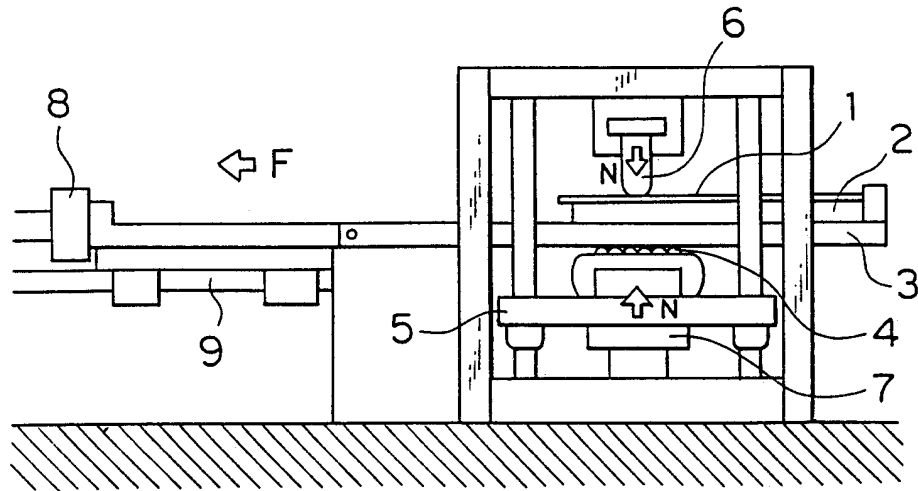
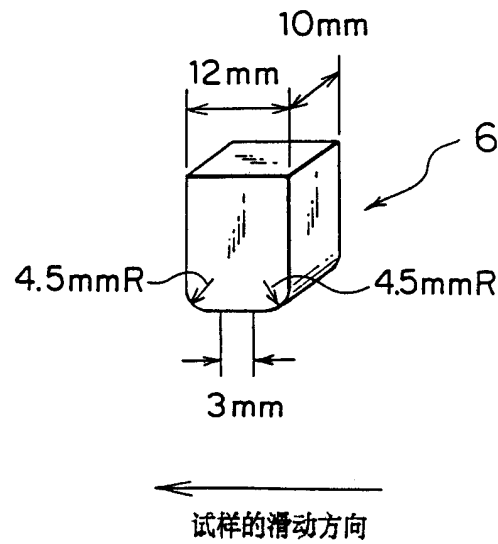


图 4



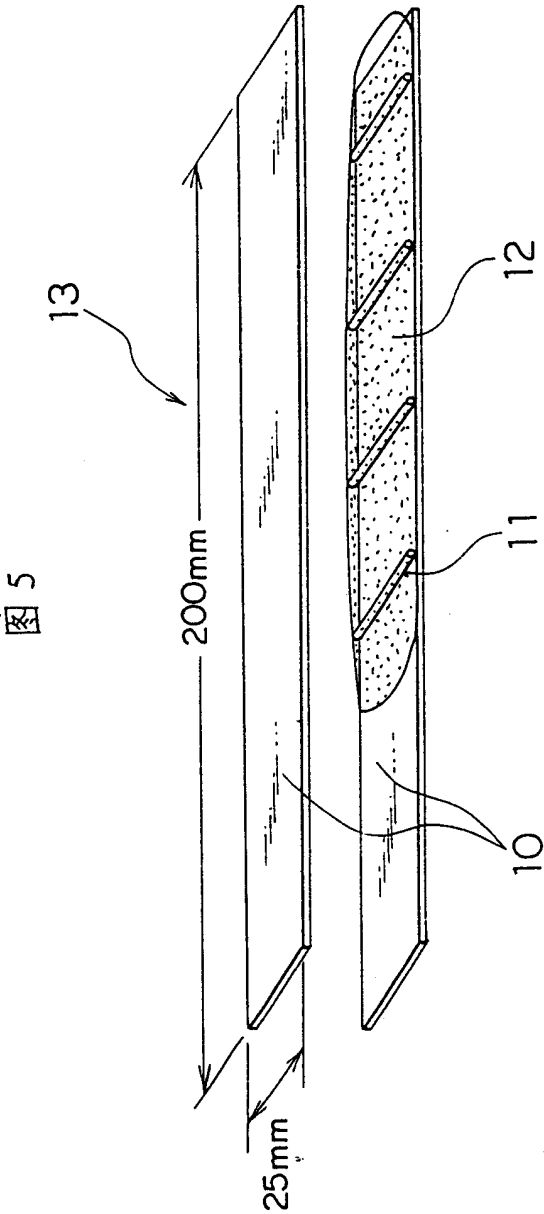


图 6

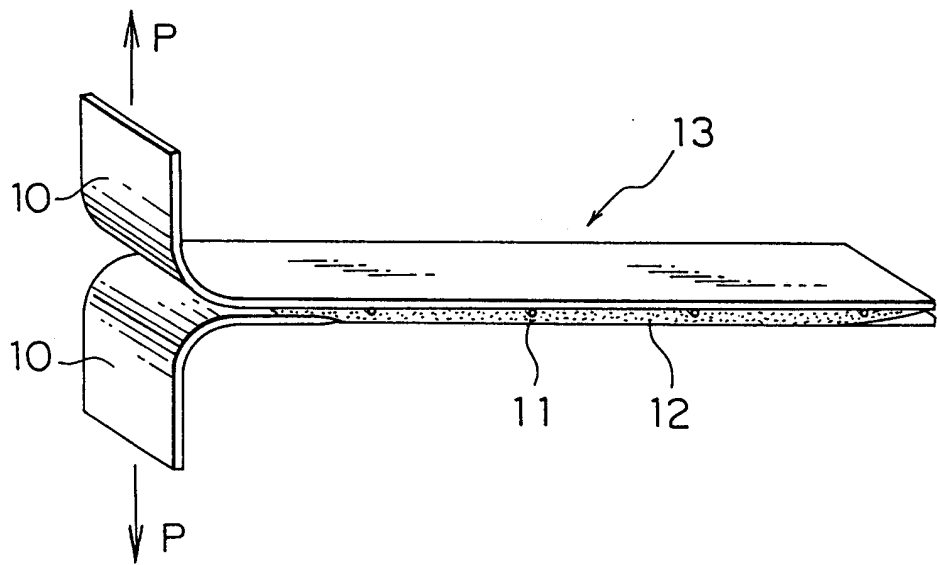


图 7

