



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I856274 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：110138779

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 10 月 19 日

(51)Int. Cl. : **C23C2/12** **(2006.01)** **C23C2/06** **(2006.01)**
 C23C2/40 **(2006.01)** **C23C22/03** **(2006.01)**

(30)優先權：2020/10/30 日本 2020-183270
 2020/10/30 日本 2020-183277
 2020/10/30 日本 2020-183280
 2021/09/15 日本 2021-150572
 2021/09/15 日本 2021-150577
 2021/09/15 日本 2021-150583

(71)申請人：日商 J F E 鋼鐵股份有限公司 (日本) JFE STEEL CORPORATION (JP)

日本

日商杰富意鋼板股份有限公司 (日本) JFE GALVANIZING & COATING CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：吉田昌浩 YOSHIDA, MASAHIRO (JP)；平章一郎 TAIRA, SHOICHIRO (JP)；大
 居利彦 OOI, TOSHIHIKO (JP)；岩野純久 IWANO, SUMIHISA (JP)；佐藤洋平
 SATO, YOUHEI (JP)；菅野史嵩 KANNO, FUMITAKA (JP)；安藤聡 ANDO,
 SATORU (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201837207A

CN 103764865A

審查人員：梁雅閔

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：1 共 75 頁

(54)名稱

熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板、表面處理鋼板及塗裝鋼板

(57)摘要

本發明之目的係提供安定且具有優異耐蝕性之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板。

為了達成上述目的，本發明係具備鍍敷皮膜之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板，其特徵係前述鍍敷皮膜具有下述組成：含有 Al：45~65 質量%，Si：1.0~4.0 質量%及 Mg：1.0~10.0 質量%，其餘部分由 Zn 及不可避免雜質所成，前述鍍敷皮膜中之 Mg₂Si 及 MgZn₂ 藉由 X 射線繞射法之繞射強度滿足以下關係(1)，

$$\text{Mg}_2\text{Si}(111)/\text{MgZn}_2(100) \leq 2.0 \dots (1)$$



I856274

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】

熔融 Al - Zn - Si - Mg 系鍍敷鋼板、表面處理
鋼板及塗裝鋼板

【中文】

本發明之目的係提供安定且具有優異耐蝕性之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板。

為了達成上述目的，本發明係具備鍍敷皮膜之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板，其特徵係前述鍍敷皮膜具有下述組成：含有 Al：45~65 質量%，Si：1.0~4.0 質量% 及 Mg：1.0~10.0 質量%，其餘部分由 Zn 及不可避免雜質所成，前述鍍敷皮膜中之 Mg_2Si 及 $MgZn_2$ 藉由 X 射線繞射法之繞射強度滿足以下關係(1)，

$$Mg_2Si(111)/MgZn_2(100) \leq 2.0 \dots (1)。$$

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

熔融 Al - Zn - Si - Mg 系鍍敷鋼板、表面處理鋼板及塗裝鋼板

【技術領域】

【0001】本發明有關安定且具有優異耐蝕性之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板、表面處理鋼板及塗裝鋼板。

【先前技術】

【0002】以 55% Al-Zn 系為代表之熔融 Al-Zn 系鍍敷鋼板，由於可兼具 Zn 的犧牲防蝕性及 Al 的高耐蝕性，故已知於熔融鍍鋅鋼板中顯示高的耐蝕性。因此，熔融 Al-Zn 鍍敷鋼板，由於其優異之耐蝕性，主要使用於長期暴露於戶外之屋頂或牆壁等之建材領域、護欄、配線配管、隔音牆等之土木建築領域。特別是對於因空氣污染所致之酸雨、或積雪地帶散佈道路防凍用融雪劑、於海岸地區開發等之在更惡劣使用環境下之耐蝕性優異之材料或對無須維護材料之需求增高，近年來，對熔融 Al-Zn 系鍍敷鋼板之需求有所增加。

【0003】熔融 Al-Zn 系鍍敷鋼板之鍍敷皮膜之特徵係由過飽和含有 Zn 之 Al 凝固為樹突狀之部分 (α -Al 相) 與存在於樹突間隙 (inter-dendrite) 之 Zn-Al 共晶組織所構成， α -Al 相於鍍敷皮膜之厚度方向積層複數之構造。因此種特徵之

皮膜結構，使自表面之腐蝕行進路徑變得複雜，故腐蝕變得不容易進行，熔融 Al-Zn 系鍍敷鋼板亦已知可實現比鍍敷皮膜厚相同之熔融鋅鍍敷鋼板更優異之耐蝕性。

【0004】對於此種熔融 Al-Zn 系鍍敷鋼板，已嘗試實現進一步長壽命化，添加有 Mg 之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板已實用化。

作為此種熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板，例如於專利文獻 1 中，揭示一種熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板，其於鍍敷皮膜中含有含 Mg 之 Al-Zn-Si 合金，該 Al-Zn-Si 合金係含有 45~60 重量 % 的元素鋁、37~46 重量 % 的元素鋅及 1.2~2.3 重量 % 的 Si 之合金，該 Mg 之濃度為 1~5 重量 %。

且，於專利文獻 2，揭示一種熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板，其目的係藉由於鍍敷皮膜中含有 2~10% 之 Mg、0.01~10% 之 Ca 的 1 種以上而實現耐蝕性之提高，並且提高基底鋼板露出後之保護作用。

進而，專利文獻 3 中，揭示一種熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板，其形成以質量 % 計，含有 Mg：1~15%、Si：2~15%、Zn：11~25%，其餘部分由 Al 及不可避免雜質所成之被覆層，藉由使鍍敷皮膜中存在之 Mg_2Si 相或 $MgZn_2$ 相等之金屬間化合物的大小為 $10\mu m$ 以下，而實現平板及端面的耐蝕性之改善。

【0005】上述熔融 Al-Zn 系鍍敷鋼板，因具有白色金屬光澤之亮晶晶花樣之美麗外觀，故多以未實施塗裝之狀態使用，實際狀況係對其外觀之要求仍強。因此，亦開發

改善熔融 Al-Zn 系鍍敷鋼板外觀之技術。

例如，專利文獻 4 中揭示藉由於鍍敷皮膜中含有 0.01~10% 的 Sr，而抑制了皺狀凹凸缺陷之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板。

此外，專利文獻 5 中亦揭示藉由於鍍敷皮膜中含有 500~3000ppm 的 Sr，而抑制了斑塊缺陷之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板。

又，專利文獻 6 中揭示藉由於鍍敷皮膜中含有 0.001~1.0% 的 Sr，而兼具表面外觀性與耐蝕性之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板。

此外，專利文獻 7 中揭示藉由於鍍敷皮膜中含有 0.001~1.0% 的 Sr，而兼具表面外觀性與平板部與加工部之耐蝕性的熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板。

又此外，於專利文獻 8 亦揭示藉由於鍍敷皮膜中含有 0.01~0.2% 的 Sr，而兼具表面外觀性與耐蝕性之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板。

此外，專利文獻 9 中揭示藉由特定比率控制鍍敷皮膜中之 Si 與 Mg 濃度，而提高了耐蝕性之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板。

【0006】 又，關於上述熔融 Al-Zn 系鍍敷鋼板，於嚴峻腐蝕環境使用時，有伴隨鍍敷皮膜腐蝕而發生白鏽之問題。該白鏽由於導致鋼板外觀降低，故進行實現耐白鏽性改善之鍍敷鋼板之開發。

例如，專利文獻 10 中，基於改善加工部之耐白鏽性為

目的，而揭示 Si-Mg 相中之 Mg 相對於鍍敷層中 Mg 總量之質量比率適當之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板。

又，專利文獻 11 中揭示藉由於熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板之鍍敷皮膜上形成含有胺基甲酸酯樹脂之化學轉化皮膜而實現耐黑變性及耐白鏽性改善之技術。

【0007】又，於熔融 Al-Zn 系鍍敷鋼板表面形成有化學轉化皮膜、底塗塗膜、頂塗塗膜等之塗裝鋼板，被要求藉由加壓成形、輥成形或壓花成形，實施如 90 度彎曲或 180 度彎曲般之各種加工，進而要求長期之塗膜耐久性。為了對應於該等要求，熔融 Al-Zn 系鍍敷鋼板已知有形成含有鉻酸鹽之化學轉化皮膜，於底塗塗膜中亦含有鉻酸鹽系防鏽顏料，於其上形成熱硬化型聚酯系樹脂塗膜或氟系樹脂塗膜等之耐候性優異之頂塗塗膜之塗裝鋼板。

然而，對於近來這些塗裝鋼板，使用對環境負荷物質的鉻酸鹽被視為問題，而強烈期望開發即使無鉻酸鹽仍可改善耐蝕性或表面外觀之塗裝鋼板。

作為對應此等要求之技術，例如於專利文獻 12 揭示表面處理熔融鍍敷鋼材，其係於鋼材表面上鍍敷含有 Al、Zn、Si 及 Mg 且針對該等元素之含量進行調整之鋁・鋅合金鍍敷層 (α)，進而作為其上層，形成以選自鈦化合物及銦化合物之至少 1 種化合物 (A) 作為造膜成分之皮膜 (β)，鋁・鋅合金鍍敷層 (α) 中之 Si-Mg 相相對於鍍敷層中 Mg 總量之質量比率經調整為 3% 以上。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

- 專利文獻 1：日本專利第 5020228 號公報
專利文獻 2：日本專利第 5000039 號公報
專利文獻 3：日本特開 2002-12959 號公報
專利文獻 4：日本專利第 3983932 號公報
專利文獻 5：日本特表 2011-514934 號公報
專利文獻 6：國際公開第 2020/179147 號
專利文獻 7：國際公開第 2020/179148 號
專利文獻 8：日本特開 2020-143370 號公報
專利文獻 9：國際公開第 2016/140370 號
專利文獻 10：日本專利第 5751093 號公報
專利文獻 11：日本特開 2019-155872 號公報
專利文獻 12：日本特開 2005-169765 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0009】然而，如專利文獻 1~3 所揭示，使鍍敷皮膜中含有 Mg 之技術未必能顯著提高耐蝕性。

專利文獻 1~3 所揭示之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板，雖僅藉由於鍍敷成分中含有 Mg 而實現耐蝕性提高，但針對構成鍍敷皮膜之金屬相・金屬間化合物相之特徵並未考慮，無法一概地談論耐蝕性優劣。因此，即使使用相同鍍敷浴組成製造熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板時，若實施腐

蝕促進試驗其耐蝕性亦存在差異，相對於未添加 Mg 之 Al-Zn 系鍍敷鋼板亦未必佔優勢，而存在問題。

同樣，於改善鍍敷外觀中，僅於鍍敷皮膜中加入 Sr，未必能解釋為可消除皺狀凹凸缺陷，專利文獻 4~8 揭示之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板，亦有無法兼具耐蝕性與外觀之情況。此外，由於 Mg 為容易氧化之元素，故於鍍敷浴中含有之 Mg 於浴面附近產生氧化物(浮渣)，或於熔融鍍敷時，隨著時間的經過有於鍍敷浴中或底部局部存在含有鐵之 FeAl 系化合物(底渣)，該等熔渣附著於鍍敷皮膜表面，引起凸形狀缺陷，亦有損及鍍敷皮膜表面外觀之虞。

【0010】又，於熔融 Al-Zn-Si 浴中添加 Mg 之浴對鋼板實施鍍敷時，於鍍敷皮膜中除了析出 α -Al 相以外，已知亦析出 Mg_2Si 相、 $MgZn_2$ 相、Si 相。然而，各相之析出量或存在比率對耐蝕性造成之影響尚不明瞭。

專利文獻 9 中揭示之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板，藉由以特定比率管理 Si 與 Mg 之濃度，使鍍敷皮膜中無 Si 相析出，而實現耐蝕性之改善，但不能說是必然可抑制 Si 相，即使於鍍敷皮膜中之 Si 相形成可抑制之情況下亦有無法獲得優異耐蝕性之情況等，技術上不完整。

【0011】此外，關於耐白鏽性，任何技術均無法實現充分改善。關於專利文獻 10 之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板，雖描述加工部及加熱後之平板部之耐白鏽性獲得改善，但針對未加熱之平板部的耐白鏽性並未考慮，實現安定之耐白鏽性仍然是問題。且，關於專利文獻 11 之熔融

Al-Zn-Si-Mg系鍍敷鋼板，不僅期望獲得安定且優異之耐蝕性及耐白鏽性，亦期望進一步改善。

【0012】又此外，針對塗裝鋼板，如上述，被要求於藉由加壓成形、輥成形、壓花成形等，實施如90度彎曲或180度彎曲之各種加工之狀態之長期塗膜耐久性能，但專利文獻12之技術，並非可必然安定地獲得加工後之耐蝕性及表面外觀性。

塗裝鋼板之耐蝕性，不用說會對成為基底之鍍敷鋼板的耐蝕性造成影響，關於表面外觀，由於皺狀缺陷之凹凸高低差亦達到數十 μm ，故即使藉由塗膜使表面平滑化，亦無法完全消除凹凸，認為不能期望改善作為塗裝鋼板之外觀。此外，由於塗膜在凸部變薄，因此亦有局部耐蝕性降低之顧慮。因此，為了獲得耐蝕性及表面外觀優異之塗裝鋼板，重要的是改善基底的鍍敷鋼板之耐蝕性與表面外觀。

【0013】鑒於上述情況，本發明目的係提供安定且具有優異耐蝕性之熔融 Al-Zn-Si-Mg系鍍敷鋼板。

且本發明之目的係提供安定且具有優異耐蝕性及耐白鏽性之表面處理鋼板。

再者，本發明之目的係提供安定且具有優異耐蝕性及加工部耐蝕性之塗裝鋼板。

[用以解決課題之手段]

【0014】本發明人等為解決上述問題進行積極研究之

結果，得知針對熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板之鍍敷皮膜中形成之 Mg_2Si 相、 $MgZn_2$ 相及 Si 相，根據鍍敷皮膜中各成分之平衡或鍍敷皮膜之形成條件增減析出量，使其存在比率變化，根據組成之平衡，亦有某一相不析出之情況。且查明了熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板之耐蝕性隨該等相之存在比率而變化，特別是與 Mg_2Si 相或 Si 相相比， $MgZn_2$ 相較多時，耐蝕性獲得穩定提高。

但，關於該等 Mg_2Si 相、 $MgZn_2$ 相及 Si 相，已知即使活用一般方法，例如掃描型電子顯微鏡，自表面或截面對鍍敷皮膜實施二次電子圖像或反射電子圖像等觀察，亦非常難以判別相之差異。作為可更詳細解析之方法，使用透射型電子顯微鏡進行觀察可獲得微觀資訊，但無法掌握到左右耐蝕性或外觀之宏觀資訊的 Mg_2Si 、 $MgZn_2$ 及 Si 相之存在比率。

因此，本發明人等進一步進行積極研究之結果，發現藉由著眼於 X 射線繞射法，利用 Mg_2Si 相、 $MgZn_2$ 相及 Si 相之特定繞射峰之強度比，可定量規定相的存在比率，此外，若鍍敷皮膜中 Mg_2Si 相與 $MgZn_2$ 相滿足特定存在比率，則除了可實現安定且優異之耐蝕性之外，亦可抑制熔渣發生，亦確保良好之表面外觀性。

且再者，本發明人等亦發現控制熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板之 Mg_2Si 相、 $MgZn_2$ 相、Si 相等之存在比率後，藉由控制浴中之 Sr 濃度，可確實抑制皺狀凹凸缺陷之發生，可獲得表面外觀性優異之鍍敷鋼板。

【0015】又，本發明人等亦針對前述鍍敷皮膜上形成之化學轉化皮膜進行檢討，亦發現藉由使化學轉化皮膜由特定樹脂與特定金屬化合物構成，可提高化學轉化皮膜與鍍敷皮膜之親和性及防鏽效果等，且提高耐白鏽性之安定改善。

【0016】再者，本發明人等亦針對前述鍍敷皮膜上形成之化學轉化皮膜及底塗塗膜進行檢討，亦發現藉由使化學轉化皮膜由特定樹脂與特定無機化合物構成，且底塗塗膜由特定聚酯樹脂及無機化合物構成，而可提高塗膜之阻隔性及密著性，且即使為無鉻酸鹽亦可實現優異之加工後耐蝕性。

【0017】本發明係基於上述見解完成者，其要旨如下。

1. 一種熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板，其係具備鍍敷皮膜之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板，其特徵係

前述鍍敷皮膜具有下述組成：含有 Al：45~65 質量%，Si：1.0~4.0 質量% 及 Mg：1.0~10.0 質量%，且其餘部分由 Zn 及不可避免雜質所成，

將前述鍍敷皮膜之一部分藉由機械切削直到基底鋼板露出並以粉末狀態測定 X 射線繞射法，前述鍍敷皮膜中之 Mg_2Si 及 $MgZn_2$ 藉由 X 射線繞射法之繞射強度滿足以下關係 (1)，

$$Mg_2Si(111)/MgZn_2(100) \leq 2.0 \dots (1)$$

$Mg_2Si(111)$ ： Mg_2Si 之 (111) 面 (面間隔 $d=0.3668\text{nm}$) 之

繞射強度，

$\text{MgZn}_2(100)$ ： MgZn_2 之(100)面(面間隔 $d=0.4510\text{nm}$)之繞射強度。

【0018】2.如前述1之熔融Al-Zn-Si-Mg系鍍敷鋼板，其中前述鍍敷皮膜中之Si藉由X射線繞射法之繞射強度滿足以下關係(2)，

$$\text{Si}(111)=0\dots(2)$$

$\text{Si}(111)$ ：Si之(111)面(面間隔 $d=0.3135\text{nm}$)之繞射強度。

【0019】3.如前述1或2之熔融Al-Zn-Si-Mg系鍍敷鋼板，其中前述鍍敷皮膜進而含有Sr：0.01~1.0質量%。

【0020】4.如前述1至3中任一項之熔融Al-Zn-Si-Mg系鍍敷鋼板，其中前述鍍敷皮膜中之Al含量為50~60質量%。

【0021】5.如前述1至4中任一項之熔融Al-Zn-Si-Mg系鍍敷鋼板，其中前述鍍敷皮膜中之Si含量為1.0~3.0質量%。

【0022】6.如1至5中任一項之熔融Al-Zn-Si-Mg系鍍敷鋼板，其中前述鍍敷皮膜中之Mg含量為1.0~5.0質量%。

【0023】7.一種表面處理鋼板，其係具備如前述1至6中任一項之鍍敷皮膜與形成於該鍍敷皮膜上之化學轉化皮膜之表面處理鋼板，其特徵係

前述化學轉化皮膜含有選自環氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、丙烯酸矽樹脂、醇酸樹脂、聚酯樹脂、聚伸烷樹脂、胺基樹脂及氟樹脂中之至少一種樹脂，及選自P化合物、Si化合物、Co化合物、Ni化合物、Zn化合

物、Al化合物、Mg化合物、V化合物、Mo化合物、Zr化合物、Ti化合物及Ca化合物中之至少一種金屬化合物。

【0024】8.一種塗裝鋼板，其係於如前述1至6中任一項之鍍敷皮膜上，直接或經由化學轉化皮膜形成塗膜之塗裝鋼板，其特徵係

前述化學轉化皮膜含有：樹脂成分，其含有合計30~50質量%之(a)：具有酯鍵之陰離子性聚胺基甲酸酯樹脂及(b)：具有雙酚骨架之環氧樹脂，且該(a)與該(b)之含有比率((a)：(b))以質量比於3：97~60：40之範圍；與無機化合物，其包含2~10質量%之釩化合物、40~60質量%之鋇化合物及0.5~5質量%之氟化合物，

前述塗膜至少具有底塗塗膜，且該底塗塗膜含有具有胺基甲酸酯鍵之聚酯樹脂與包含釩化合物、磷酸化合物及氧化鎂之無機化合物。

[發明效果]

【0025】依據本發明，可提供安定且具有優異耐蝕性之熔融Al-Zn-Si-Mg系鍍敷鋼板。

且，依據本發明，可提供安定且具有優異耐蝕性及耐白鏽性之表面處理鋼板。

再者，依據本發明，可提供安定且具有優異耐蝕性及加工部耐蝕性之塗裝鋼板。

【圖式簡單說明】

【 0026 】

[圖 1]係用以說明日本汽車規格之複合循環試驗 (JASO-CCT)之流程的圖。

【 實施方式 】

(熔融 Al-Zn-Si-Mg系鍍敷鋼板)

【 0027 】 本發明之熔融 Al-Zn-Si-Mg系鍍敷鋼板於鋼板表面具備鍍敷皮膜。而且該鍍敷皮膜具有下述組成：含有 Al：45~65質量%，Si：1.0~4.0質量%及 Mg：1.0~10.0質量%，其餘部分由 Zn及不可避免雜質所成。

【 0028 】 前述鍍敷皮膜中之 Al含量，基於耐蝕性與操作面之均衡，為 45~65質量%，較佳為 50~60質量%。其原因係若前述鍍敷皮膜中之 Al含量至少為 45質量%，則產生 Al之樹突狀凝固，可獲得以 α -Al相之樹突狀凝固組織為主體之鍍敷皮膜構造。藉由採取該樹突狀凝固組織於鍍敷皮膜之膜厚方向積層之構造，腐蝕行進路徑變得複雜，而提高鍍敷皮膜本身之耐蝕性。且該 α -Al相之樹突狀部分積層越多，腐蝕行進路徑越複雜，腐蝕越不容易到達基底鋼板，故為了提高耐蝕性，較佳 Al之含量設為 50質量%以上。另一方面，前述鍍敷皮膜中之 Al含量超過 65質量%時，Zn幾乎變化為固溶於 α -Al中之組織，無法抑制 α -Al相之溶解反應，使 Al-Zn-Si-Mg系鍍敷之耐蝕性降低。因此，前述鍍敷皮膜中之 Al含量必須為 65質量%以下，較佳為 60質量%以下。

【0029】前述鍍敷皮膜中之 Si 主要添加目的係抑制於與基底鋼板之界面生成之 Fe-Al 系及 / 或 Fe-Al-Si 系之界面合金層之生長，不使鍍敷皮膜與鋼板之密著性劣化。實際上，若將鋼板浸漬於含有 Si 之 Al-Zn 系鍍敷浴，則鋼板表面之 Fe 與浴中的 Al 或 Si 發生合金化反應，於基底鋼板 / 鍍敷皮膜界面生成 Fe-Al 系及 / 或 Fe-Al-Si 系之金屬間化合物層，此時 Fe-Al-Si 系合金由於生長速度比 Fe-Al 系合金慢，故 Fe-Al-Si 系合金的比率越高，越能抑制界面合金層全體的生長。因此，前述鍍敷皮膜中的 Si 含量需為 1.0 質量 % 以上。另一方面，前述鍍敷皮膜中之 Si 含量超過 4.0 質量 % 時，不僅前述界面合金層之生長抑制效果飽和，亦由於鍍敷皮膜中存在過量的 Si 相而促進腐蝕，故 Si 含量設為 4.0 % 以下。此外，前述鍍敷皮膜中之 Si 含量，基於抑制過量 Si 相存在之觀點，較佳設為 3.0 % 以下。又，與後述 Mg 含量之關係，基於容易滿足後述之 (1) 的關係式之觀點，較佳前述 Si 之含量設為 1.0~3.0 質量 %。

【0030】前述鍍敷皮膜含有 1.0~10.0 % 的 Mg。藉由於前述鍍敷皮膜中含有 Mg，上述 Si 可以 Mg_2Si 相之金屬間化合物的形式存在，可抑制腐蝕之促進。

且，前述鍍敷皮膜中含有 Mg 時，鍍敷皮膜中亦形成金屬間化合物的 $MgZn_2$ 相，可獲得耐蝕性更提高之效果。前述鍍敷皮膜中之 Mg 含量未達 1.0 質量 % 時，亦因前述金屬間化合物 (Mg_2Si 、 $MgZn_2$) 之生成，對主要相的 α -Al 相的固溶主要使用到 Mg，故無法確保充分之耐蝕性。另一方

面，前述鍍敷皮膜中之 Mg 含量變多時，除了耐蝕性之提升效果飽和外，亦由於伴隨 α -Al 相之脆弱化使加工性降低，故含量設為 10.0% 以下。此外，前述鍍敷皮膜中之 Mg 含量，基於抑制鍍敷形成時之熔渣發生，鍍敷浴管理容易之觀點，較佳設為 5.0 質量% 以下。又，與前述 Si 含量之關係，基於容易滿足後述 (1) 之關係式之觀點，較佳前述 Mg 之含量設為 3.0 質量%，考慮到與熔渣抑制之兼具性，更佳前述 Mg 之含量為 3.0~5.0 質量%。

【0031】而且，本發明之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板中，前述鍍敷皮膜中之 Mg_2Si 及 $MgZn_2$ 藉由 X 射線繞射法之繞射強度需要滿足以下關係 (1)。

$$Mg_2Si(111)/MgZn_2(100) \leq 2.0 \dots (1)$$

$Mg_2Si(111)$ ： Mg_2Si 之 (111) 面 (面間隔 $d=0.3668\text{nm}$) 之繞射強度，

$MgZn_2(100)$ ： $MgZn_2$ 之 (100) 面 (面間隔 $d=0.4510\text{nm}$) 之繞射強度。

【0032】如上述，本發明中重要的是藉由含有前述 Mg 而將鍍敷皮膜中產生的 Mg_2Si 及 $MgZn_2$ 等之金屬間化合物的存在比率控制於特定比例。該等對於耐蝕性之影響目前仍在持續調查中且不瞭解處仍多，但推測為如下機制。

【0033】熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板暴露於腐蝕環境時，上述金屬間化合物由於比 α -Al 相優先溶解之結果，形成之腐蝕生成物附近成為富含 Mg 之環境。推定於此等富含 Mg 之環境下，形成之腐蝕生成物不易分解，其結果

鍍敷皮膜之保護作用效果提高。且，該鍍敷皮膜之保護作用提高效果，係 MgZn_2 大於 Mg_2Si ，故認為提高前述鍍敷皮膜中存在之金屬間化合物的 MgZn_2 之存在比率是有效。

【0034】前述鍍敷皮膜中之 Mg_2Si 與 MgZn_2 之存在比率，重要的是使用藉由 X 射線繞射法所得之繞射峰強度，滿足關係 (1)： $\text{Mg}_2\text{Si}(111)/\text{MgZn}_2(100) \leq 2.0$ ，但前述鍍敷皮膜中之 Mg_2Si 及 MgZn_2 之存在比率未滿足關係 (1)，即 $\text{Mg}_2\text{Si}(111)/\text{MgZn}_2(100) > 2.0$ 時，由於前述鍍敷皮膜中存在之金屬間化合物中 Mg_2Si 存在較多，故在腐蝕生成物附近無法獲得前述之富含 Mg 之環境，不易獲得前述鍍敷皮膜之保護作用提升效果。

又，關於前述鍍敷皮膜中 Mg_2Si 與 MgZn_2 之存在比率，假設鍍敷皮膜之組成滿足本發明之範圍(含有 Al：45~65 質量%、Si：1.0~4.0 質量%及 Mg：1.0~10.0 質量%，其餘部分由 Zn 與不可避免雜質所成)時，於 Mg_2Si 及 MgZn_2 之存在比率未滿足關係 (1) 時，亦無法充分獲得本發明所致之鍍敷皮膜之保護作用提升效果。

【0035】此處，前述關係 (1) 中， $\text{Mg}_2\text{Si}(111)$ 為 Mg_2Si 之 (111) 面(面間隔 $d=0.3668\text{nm}$) 之繞射強度， $\text{MgZn}_2(100)$ 為 MgZn_2 之 (100) 面(面間隔 $d=0.4510\text{nm}$) 之繞射強度。

作為藉由前述 X 射線繞射測定 $\text{Mg}_2\text{Si}(111)$ 及 $\text{MgZn}_2(100)$ 之方法，可藉由機械削出前述鍍敷皮膜之一部分，以粉末狀態進行 X 射線繞射(粉末 X 射線繞射測定方法)而算出。關於繞射強度測定，測定相當於面間隔 $d=0.3668\text{nm}$ 之

Mg_2Si 的繞射峰強度、相當於面間隔 $d=0.4510\text{nm}$ 之 MgZn_2 的繞射峰強度，藉由算出該等比率，可獲得 $\text{Mg}_2\text{Si}(111)/\text{MgZn}_2(100)$ 。

又，實施粉末 X 射線繞射測定時必要之鍍敷皮膜的量(削出鍍敷皮膜之量)，基於精度良好地測定 $\text{Mg}_2\text{Si}(111)$ 及 $\text{MgZn}_2(100)$ 之觀點，只要為 0.1g 以上即可，較佳為 0.3g 以上。此外，切出前述鍍敷皮膜時，亦有鍍敷皮膜以外之鋼板成分包含於粉末之情況，該等金屬間化合物相係僅含於鍍敷皮膜中者，且不會影響前述峰值強度。此外，藉由將前述鍍敷皮膜作成粉末進行 X 射線繞射之理由係，對鍍敷鋼板上形成之鍍敷皮膜進行 X 射線繞射時，受到鍍敷皮膜凝固組織之面方位的影響，而難以進行正確的相比率計算之故。

【 0036 】 又，本發明之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板，基於更安定地提高耐蝕性之觀點，前述鍍敷皮膜中之 Si 藉由 X 射線繞射法之繞射強度較佳滿足以下關係(2)。

$$\text{Si}(111)=0\dots(2)$$

Si(111)：Si 之 (111) 面 (面間隔 $d=0.3135\text{nm}$) 之繞射強度。

一般 Al 合金對水溶液中之溶解反應中，已知 Si 相作為陰極位點存在，而促進周邊 $\alpha\text{-Al}$ 相的溶解，因此減少 Si 相就抑制 $\alpha\text{-Al}$ 相溶解之觀點亦有效，其中如關係(2)般不存在 Si 相之皮膜(前述 Si(111)之繞射峰強度為零)為了使耐蝕性安定化係最佳。

又，藉由 X 射線繞射之 Si(111) 面的繞射峰強度之測定方法可採用與上述測定 $\text{Mg}_2\text{Si}(111)$ 及 $\text{MgZn}_2(100)$ 之方法相同的方法。

【0037】此處，關於滿足上述關係(1)及關係(2)之方法未特別限制。例如，為了滿足關係(1)及關係(2)，藉由調整前述鍍敷皮膜中 Si 含量、Mg 含量及 Al 含量之均衡，可控制 Mg_2Si 、 MgZn_2 及 Si 之存在比率 ($\text{Mg}_2\text{Si}(111)$ 、 $\text{MgZn}_2(100)$ 及 Si(111) 之繞射強度)。又，前述鍍敷皮膜中之 Si 含量、Mg 含量及 Al 含量之均衡，若必定設定於一定含有比例，則並非解釋為滿足關係(1)及關係(2)，例如必需根據 Si 含量(質量%)改變 Mg 及 Al 之含有比率。

又，除了調整前述鍍敷皮膜中之 Si 含量、Mg 含量及 Al 含量之均衡以外，藉由調整鍍敷皮膜形成時之條件(例如鍍敷後之冷卻條件)，以滿足關係(1)及關係(2)，亦可控制 $\text{Mg}_2\text{Si}(111)$ 、 $\text{MgZn}_2(100)$ 及 Si(111) 之繞射強度。

【0038】又，本發明之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板含有 Zn 及不可避免雜質。

其中，前述不可避免雜質含有 Fe。該 Fe 係因鋼板或浴中機器溶出於鍍敷浴中而不可避免含有者，於形成界面合金層時，因自基底鋼板擴散而供給之結果，而不可避免地含於前述鍍敷皮膜中。前述鍍敷皮膜中之 Fe 含量通常為 0.3~2.0 質量% 左右。作為其他不可避免雜質舉例為 Cr、Ni、Cu 等。關於前述不可避免雜質之總含量未特別限制，於過量含有時，由於有對鍍敷鋼板之各種特性造成影響之

可能性，故較佳合計為 5.0 質量 % 以下。

【0039】又，本發明之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鋼板，較佳前述鍍敷皮膜含有 0.01~1.0 質量 % 的 Sr。藉由前述鍍敷皮膜含有 Sr，可更確實抑制皺狀凹凸缺陷等之表面缺陷發生，可實現良好表面外觀性。

又，前述皺狀缺陷係於前述鍍敷皮膜表面形成之皺狀凹凸之缺陷，於前述鍍敷皮膜表面觀察到白色條紋。此等皺狀缺陷於前述鍍敷皮膜中添加較多 Mg 時容易發生。因此，前述熔融鍍敷鋼板，藉由於前述鍍敷皮膜中含有 Sr，而使前述鍍敷皮膜表層中之 Sr 比 Mg 更優先被氧化，藉由抑制 Mg 之氧化反應，可抑制前述皺狀缺陷之發生。

【0040】而且，本發明之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鋼板，較佳上述鍍敷皮膜中 Mg_2Si 及 $MgZn_2$ 之存在比率滿足關係 (1)，且前述鍍敷皮膜含有 0.01~ 1.0 質量 % 的 Sr。藉此，可更享受上述 Sr 所致之表面外觀性提高效果。其原因雖尚不清楚，但推測是因為若前述鍍敷皮膜中之 Mg_2Si 較多，則鍍敷表層之氧化畢竟不易被抑制，添加 Sr 時對外觀的改善效果帶來影響之故。又，前述鍍敷皮膜中 Sr 含量未達 0.01 質量 % 時，難以獲得抑制上述皺狀缺陷發生之效果，前述鍍敷皮膜中 Sr 含量若超過 1.0 質量 %，則 Sr 被過量納入界面合金層，有對鍍敷密著性等造成之影響大於外觀改善效果之虞，故前述鍍敷皮膜中之 Sr 含量較佳為 0.01~1.0 質量 %。

【0041】又，前述鍍敷皮膜，就與上述 Mg 同樣可提

高腐蝕生成物之安定性，發揮使腐蝕進行延遲之效果之觀點，較佳進而含有合計為 0.01~10 質量 % 之選自 Cr、Mn、V、Mo、Ti、Ca、Ni、Co、Sb 及 B 中之一種或兩種以上。上述成分之合計含量設為 0.01~10 質量 % 之理由係可獲得充分之腐蝕延遲效果，且效果亦不會飽和。

【0042】又，前述鍍敷皮膜之附著量，基於滿足各種特性之觀點，較佳每單面為 45~120g/m²。前述鍍敷皮膜之附著量為 45g/m² 以上時，對於建材等之需要長期耐蝕性之用途亦能獲得充分之耐蝕性，且前述鍍敷皮膜之附著量為 120g/m² 以下時，可抑制加工時之鍍敷龜裂等發生，同時可實現優異之耐蝕性之故。基於同樣觀點，前述鍍敷皮膜之附著量更佳為 45~100g/m²。

【0043】關於前述鍍敷皮膜之附著量，可藉由例如 JIS H 0401：2013 年所示之以鹽酸與六亞甲基四胺之混合液溶解剝離特定面積的鍍敷皮膜，自剝離前後之鋼板重量差算出之方法而導出。以該方法求出每單面之鍍敷附著量，可藉由以非對象面之鍍敷表面不露出之方式以膠帶密封後實施前述溶解而求出。

【0044】且前述鍍敷皮膜之成分組成可藉由例如將鍍敷皮膜浸漬於鹽酸等予以溶解，以 ICP 發光分光分析或原子吸光分析等確認該溶液。該方法畢竟僅為一例，可以是任何方法，只要可正確定量鍍敷皮膜之成分組成之方法，則任何方法均可而無特別限制。

【0045】又，由本發明所得之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍

敷鋼板之鍍敷皮膜全體與鍍敷浴之組成大致相同。因此，藉由控制鍍敷浴組成，可精度良好地進行前述鍍敷皮膜組成之控制。

【0046】又，關於構成本發明之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板之基底鋼板未特別限制，可根據所要求之性能及規格，適當使用冷軋鋼板或熱軋鋼板等。

【0047】此外，關於獲得前述基底鋼板之方法未特別限制。例如，前述熱軋鋼板之情況，可使用經過熱軋步驟、酸洗步驟者，前述冷軋鋼板之情況，可進而施加冷軋步驟而製造。再者，於為了獲得鋼板之特性而於熔融鍍敷步驟之前，亦可經過再結晶退火步驟等。

【0048】又，製造本發明之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板之方法未特別限制。例如可藉連續式熔融鍍敷設備，將前述基底鋼板予以洗淨、加熱、鍍敷浴浸漬而製造。鋼板之加熱步驟中，為了前述基底鋼板本身之組織控制而實施再結晶退火等，並且為了防止鋼板氧化且使表面存在之微量氧化膜還原而於氮-氫環境等之還原環境下之加熱是為有效。

【0049】且，關於製造本發明之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板時使用的鍍敷浴，如上所述，由於前述鍍敷皮膜之組成全體上與鍍敷浴的組成大致相等，故可使用具有含有 Al：45~65 質量%、Si：1.0~4.0 質量%及 Mg：1.0~10.0 質量%，其餘部分由 Zn、Fe 及不可避免雜質所成之組成者。

【0050】此外，前述鍍敷浴之浴溫未特別限制，較佳

為(熔點+20°C)~650°C之溫度範圍內。

前述浴溫之下限設為熔點+20°C之理由係為了進行熔融鍍敷處理，必須使前述浴溫為凝固點以上，設為熔點+20°C之理由係防止前述鍍敷浴的局部浴溫降低所致之凝固。另一方面，前述浴溫之上限設為650°C之理由係若超過650°C，則前述鍍敷皮膜難以急速冷卻，有鍍敷皮膜與鋼板之間形成之界面合金層變厚之虞。

【0051】且，對於浸入鍍敷浴之基底鋼板的溫度(浸入板溫)未特別限制，但基於確保前述連續式熔融鍍敷操作中鍍敷特性及防止浴溫度變化之觀點，較佳控制在相對於前述鍍敷浴的溫度於±20°C以內。

【0052】且此外，關於鋼板於前述鍍敷浴中之浸漬時間為0.5秒以上。若未達0.5秒，則有前述基底鋼板表面無法形成充分之鍍敷皮膜之虞。關於浸漬時間之上限未特別限制，但因浸漬時間較長時於鍍敷皮膜與鋼板之間形成之界面合金層有變厚之虞，故較佳於8秒以內。

【0053】又，熔融Al-Zn-Si-Mg系鍍敷鋼板，根據所要求性能，可於前述鍍敷皮膜上，直接或介隔中間層，形成塗膜。

【0054】且，關於形成前述塗膜之方法未特別限制，可根據所要求性能適當選擇。舉例為例如輥塗塗裝、簾流塗裝、噴霧塗裝等之形成方法。塗裝含有有機樹脂之塗料後，可藉由熱風乾燥、紅外線加熱、感應加熱等手段加熱乾燥而形成塗膜。

【0055】又，關於前述中間層，只要係於熔融鍍敷鋼板之鍍敷皮膜與前述塗膜之間形成的層則未特別限制。

【0056】

(表面處理鋼板)

本發明之表面處理鋼板具備於鋼板表面之鍍敷皮膜與該鍍敷皮膜上形成之化學轉化皮膜。

其中，前述鍍敷皮膜之構成與上述本發明之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板之鍍敷皮膜相同。

【0057】本發明之表面處理鋼板係於前述皮膜上形成化學轉化皮膜。

又，前述化學轉化皮膜只要形成於表面處理鋼板之至少一面上即可，亦可根據用途或所要求性能，形成於表面處理鋼板之兩面。

【0058】而且，本發明之表面處理鋼板中，前述化學轉化皮膜之特徵係含有選自環氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、丙烯酸矽樹脂、醇酸樹脂、聚酯樹脂、聚伸烷樹脂、胺基樹脂及氟樹脂中之至少一種樹脂，與選自 P 化合物、Si 化合物、Co 化合物、Ni 化合物、Zn 化合物、Al 化合物、Mg 化合物、V 化合物、Mo 化合物、Zr 化合物、Ti 化合物及 Ca 化合物中之至少一種金屬化合物。

藉由在鍍敷皮膜上形成上述化學轉化皮膜，除了可提高與鍍敷皮膜之親和性、可於前述鍍敷皮膜上均一形成化學轉化皮膜以外，還可提高化學轉化皮膜之防鏽效果及阻隔效果。其結果，可實現本發明之表面處理鋼板之安定耐

蝕性及耐白鏽性。

【0059】此處，對於構成前述化學轉化皮膜之樹脂，基於提高耐蝕性之觀點，係使用選自環氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、丙烯酸矽樹脂、醇酸樹脂、聚酯樹脂、聚伸烷樹脂、胺基樹脂及氟樹脂中之至少一種。基於同樣觀點，前述樹脂較佳含有胺基甲酸酯樹脂及丙烯酸樹脂中之至少一種。又，構成前述化學轉化皮膜之樹脂亦包含上述樹脂之加成聚合物。

【0060】關於前述環氧樹脂，可使用例如將雙酚 A 型、雙酚 F 型、酚醛清漆型等之環氧樹脂縮水甘油醚化者、對雙酚 A 型的環氧樹脂加成環氧丙烷、環氧乙烷或聚烷二醇而予以縮水甘油醚化者、脂肪族環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、聚醚系環氧樹脂等。

【0061】關於前述胺基甲酸酯樹脂，可使用例如油改質聚胺基甲酸酯樹脂、醇酸系聚胺基甲酸酯樹脂、聚酯系聚胺基甲酸酯樹脂、聚醚系聚胺基甲酸酯樹脂、聚碳酸酯系聚胺基甲酸酯樹脂等。

【0062】關於前述丙烯酸樹脂，舉例為例如聚丙烯酸及其共聚物、聚丙烯酸酯及其共聚物、聚甲基丙烯酸及其共聚物、聚甲基丙烯酸酯及其共聚物、胺基甲酸酯-丙烯酸共聚物(或胺基甲酸酯改質丙烯酸樹脂)、苯乙烯-丙烯酸共聚物等，進而可使用將該等樹脂藉由其他醇酸樹脂、環氧樹脂、酚樹脂等改質者。

【0063】作為前述丙烯酸矽樹脂，舉例為例如於作為

主劑之丙烯酸系共聚物之側鏈或末端具有水解性烷氧基矽烷基之樹脂中添加硬化劑者等。且，使用丙烯酸矽樹脂之情況，除了耐蝕性外，還可期待優異之耐候性。

【0064】關於前述醇酸樹脂，可舉例為例如油改質醇酸樹脂、松香改質醇酸樹脂、酚改質醇酸樹脂、苯乙烯化醇酸樹脂、矽改質醇酸樹脂、丙烯酸改質醇酸樹脂、無油醇酸樹脂、高分子量無油醇酸樹脂等。

【0065】關於前述聚酯樹脂，係藉由使多元羧酸與多元醇脫水縮合而形成酯鍵所合成之聚縮合物，作為多元羧酸，例如使用對苯二甲酸、2,6-萘二甲酸等，作為多元醇，舉例為例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,4-環己烷二甲醇等。具體而言，前述聚酯舉例為聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸丁二酯等。且亦可使用該等聚酯樹脂經丙烯酸改質者。

【0066】關於前述聚伸烷樹脂，舉例為例如乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-甲基丙烯酸共聚物、羧基改質聚烯烴樹脂等之乙烯系共聚物、乙烯-不飽和羧酸共聚物、乙烯系離聚物等，進而可使用將該等樹脂以其他醇酸樹脂、環氧樹脂、酚樹脂等改質者。

【0067】關於前述胺基樹脂，係藉由胺或醯胺化合物與醛之反應生成之熱硬化性樹脂，舉例為三聚氰胺樹脂、胍胺樹脂、硫脲樹脂等，基於耐蝕性或耐候性、密著性等之觀點，較佳使用三聚氰胺樹脂。作為三聚氰胺樹脂並未

特別限制，舉例為例如丁基化三聚氰胺樹脂、甲基化三聚氰胺樹脂、水性三聚氰胺樹脂等。

【0068】關於前述氟樹脂，舉例為氟烯烴系聚合物、或氟烯烴與烷基乙烯醚、環烷基乙烯醚、羧酸改質乙烯酯、羥基烷基烯丙基醚、四氟丙基乙烯醚等之共聚物。使用該等氟樹脂時，不僅耐蝕性，亦可期待優異之耐候性與優異之疏水性。

【0069】再者，為了提高耐蝕性及加工性，特佳使用硬化劑。作為硬化劑，可適當使用脲樹脂(丁基化脲樹脂等)、三聚氰胺樹脂(丁基化三聚氰胺樹脂、丁基醚化三聚氰胺樹脂等)、丁基化脲·三聚氰胺樹脂、苯胍胺樹脂等之胺基樹脂、封端異氰酸酯、噁唑啉化合物、酚樹脂等。

【0070】又，關於構成前述化學轉化皮膜之金屬化合物，可使用選自P化合物、Si化合物、Co化合物、Ni化合物、Zn化合物、Al化合物、Mg化合物、V化合物、Mo化合物、Zr化合物、Ti化合物及Ca化合物中之至少一種。基於同樣觀點，前述金屬化合物較佳含有P化合物、Si化合物及V化合物中之至少一種。

【0071】此處，藉由於前述化學轉化皮膜中含有前述P化合物，可提高耐蝕性及耐汗性。前述P化合物係含有P之化合物，可含有例如選自無機磷酸、有機磷酸及該等之鹽中之1或2種以上。

【0072】作為前述無機磷酸、有機磷酸及該等之鹽，可無特別限制地使用任何化合物。例如作為前述無機磷

酸，較佳使用選自磷酸、磷酸二氫鹽、磷酸氫鹽、磷酸鹽、焦磷酸、焦磷酸鹽、三聚磷酸、三聚磷酸鹽、亞磷酸、亞磷酸鹽、次磷酸、次磷酸鹽中之一種以上。且作為前述有機磷酸，較佳使用膦酸(膦酸化合物)。此外，作為前述膦酸，較佳使用選自氨基三亞甲基膦酸、膦醯丁烷三羧酸、甲基二膦酸、亞甲基膦酸及亞乙基二膦酸中之 1 種以上。

又，前述 P 化合物為鹽時，該鹽較佳為週期表中第 1 族~第 13 族元素之鹽，更佳為金屬鹽，較佳選自鹼金屬鹽及鹼土類金屬鹽中之一種以上。

【0073】上述含有 P 化合物之化學轉化處理液對於熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板進行塗裝時，鍍敷皮膜表面藉由該 P 化合物之作用而被蝕刻，於化學轉化皮膜之前述鍍敷皮膜側形成經納入有鍍敷皮膜之構成元素的 Al、Zn、Si 及 Mg 之濃化層。藉由形成前述濃化層，使化學轉化皮膜與鍍敷皮膜表面之結合變得牢固，提高了化學轉化皮膜之密著性。

前述化學轉化處理液中之 P 化合物的濃度未特別限制，可設為 0.25 質量%~5 質量%。前述 P 化合物之濃度未達 0.25 質量%時，不僅蝕刻效果不足，與鍍敷界面之密著力降低，平面部耐蝕性降低，而且亦有於缺陷部、切斷端面部、因加工等產生之鍍敷皮膜之損壞部的耐蝕性、耐汗性亦降低之虞。基於同樣觀點，P 化合物之濃度較佳為 0.35 質量%以上，更佳為 0.50 質量%以上。另一方面，前述 P 化

合物之濃度超過 5 質量 % 時，不僅化學轉化處理液之壽命縮短，形成皮膜時之外觀亦容易不均勻，且自化學轉化皮膜之 P 溶出量變多，亦有耐黑變性降低之虞。基於同樣觀點，P 化合物之濃度較佳為 3.5 質量 % 以下，更佳為 2.5 質量 % 以下。關於前述化學轉化皮膜中之 P 化合物含量，例如可設為將 P 化合物之濃度為 0.25 質量 % ~ 5 質量 % 之化學轉化處理液藉由塗佈、乾燥，使乾燥後之化學轉化皮膜中 P 附著量為 5~100mg/m²。

【0074】前述 Si 化合物係與前述樹脂一起形成化學轉化皮膜的骨架之成分，可提高與前述鍍敷皮膜之親和性，可均一形成化學轉化皮膜。前述 Si 化合物係含有 Si 之化合物，較佳為例如選自氧化矽、三烷氧基矽烷、四烷基矽烷及矽烷偶合劑之 1 種以上。

【0075】作為前述氧化矽，可無特別限制地使用任何者。作為前述氧化矽，例如可使用濕式氧化矽及乾式氧化矽中之至少一種。前述濕式氧化矽之一種的膠體氧化矽，可適當使用例如日產化學(股)製之 SNOWTEX O、C、N、S、20、OS、OXS、NS 等。且，作為前述乾式氧化矽，可適當使用例如日本 Aerosil(股)製之 AEROSIL50、130、200、300、380 等。

【0076】作為前述三烷氧基矽烷，可無特別限制地使用任何者。較佳使用例如以通式： $R_1Si(OR_2)_3$ (式中， R_1 為氫或碳數 1~5 之烷基， R_2 為相同或不同之碳數 1~5 之烷基) 表示之三烷氧基矽烷。作為該等三烷氧基矽烷，舉例為例

如三甲氧矽烷、三乙氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷等。

【0077】作為前述四烷氧基矽烷，可無特別限制地使用任何者。較佳使用例如以通式： $\text{Si}(\text{OR})_4$ (式中， R 為相同或不同之碳數 1~5 之烷基)表示之四烷氧基矽烷。作為此等四烷氧基矽烷，舉例為例如四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷等。

【0078】作為前述矽烷偶合劑，可無特別限制地使用任何者。舉例為例如 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -巰基丙基甲基二甲氧基矽烷及 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、 γ -異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷等。

【0079】又，藉由於化學轉化皮膜中含有前述 Si 化合物，使該 Si 化合物脫水縮合，形成具有遮蔽腐蝕因子之阻隔效果高的矽氧烷鍵之非晶質化學轉化皮膜。又，藉由與上述樹脂結合，形成具有更高阻隔性之化學轉化皮膜。此外，於腐蝕環境中，於缺陷部或加工等產生之鍍敷皮膜之損壞部形成緻密且安定之腐蝕生成物，藉由與前述鍍敷皮膜之複合效果亦有抑制基底鋼板腐蝕之效果。基於形成安定腐蝕生成物之效果較高之觀點，作為前述 Si 化合物，較佳使用膠體氧化矽及乾式氧化矽中之至少一種。

【0080】用於形成前述化學轉化皮膜之化學轉化處理液中之前述 Si 化合物濃度為 0.2 質量%~9.5 質量%。前述化學轉化處理液中之 Si 化合物濃度若為 0.2 質量%以上，則可獲得矽氧烷鍵所致之阻隔效果，其結果，除了平面部耐蝕性外，缺陷部、切斷部及起因於加工等之損傷部之耐蝕性以及耐汗性提高。且，前述 Si 化合物之濃度若為 9.5 質量%以下，則可延長化學轉化處理液之壽命。Si 化合物之濃度設為 0.2 質量%~9.5 質量%之化學轉化處理液藉由塗佈、乾燥，可將乾燥後之化學轉化皮膜中之 Si 附著量為 2~95mg/m²。

【0081】藉由於前述化學轉化皮膜中含有前述 Co 化合物及前述 Ni 化合物，可提高耐黑變性。此認為係因為 Co 及 Ni 具有於腐蝕環境下使水溶性成分自皮膜溶出變慢之效果。且，前述 Co 及前述 Ni 係與 Al、Zn、Si 及 Mg 等相比更難以氧化之元素。因此，藉由使前述 Co 化合物及前述 Ni 化合物中之至少一者於前述化學轉化皮膜與前述鍍敷皮膜之界面濃化(形成濃化層)，使濃化層成為對於腐蝕阻隔之結果，可改善耐黑變性。

【0082】藉由使用含有前述 Co 化合物之化學轉化處理液，可於前述化學轉化皮膜中含有 Co，可納入前述濃化層中。作為前述 Co 化合物，較佳使用鈷鹽。作為前述鈷鹽，更佳使用選自硫酸鈷、碳酸鈷及氯化鈷中之 1 或 2 種以上。

又，藉由使用含有前述 Ni 化合物之化學轉化處理液，可於前述化學轉化皮膜中含有 Ni，可納入前述濃化層中。

作為前述 Ni 化合物，較佳使用鎳鹽。作為前述鎳鹽，更佳使用選自硫酸鎳、碳酸鎳及氯化鎳中之 1 或 2 種以上。

【0083】前述化學轉化處理液中之 Co 化合物及 / 或 Ni 化合物之濃度未特別限制，但合計可為 0.25 質量%~5 質量%。前述 Co 化合物及 / 或 Ni 化合物之濃度未達 0.25 質量%時，界面濃化層變得不均一，不僅平面部之耐蝕性降低，亦有於缺陷部、切斷端面部、起因於加工等之鍍敷皮膜損傷部之耐蝕性降低之虞。基於同樣觀點，較佳為 0.5 質量%以上，更佳為 0.75 質量%以上。另一方面，前述 Co 化合物及 / 或 Ni 化合物之濃度超過 5 質量%時，形成皮膜時之外觀容易不均一，有耐蝕性降低之虞。基於同樣觀點，較佳為 4.0 質量%以下，更佳為 3.0 質量%以下。前述 Co 化合物及 / 或 Ni 化合物之濃度合計為 0.25 質量%~5 質量%之化學轉化處理液藉由塗佈、乾燥，可使乾燥後之化學轉化皮膜中之 Co 及 Ni 的合計附著量為 5~100mg/m²。

【0084】關於前述 Al 化合物、前述 Zn 化合物及前述 Mg 化合物，藉由含於化學轉化處理液中，可於前述化學轉化皮膜之鍍敷皮膜側，形成含有選自 Al、Zn 及 Mg 中之至少一種的濃化層。形成之濃化層可使耐蝕性提高。

又，前述 Al 化合物、前述 Zn 化合物及前述 Mg 化合物各若為含有 Al、Zn 及 Mg 之化合物，則未特別限制，較佳為無機化合物，較佳為鹽、氯化物、氧化物或氫氧化物。

【0085】作為前述 Al 化合物，舉例為例如選自硫酸鋁、碳酸鋁、氯化鋁、氧化鋁及氫氧化鋁中之一種以上。

作為前述 Zn 化合物，舉例為例如選自硫酸鋅、碳酸鋅、氯化鋅、氧化鋅及氫氧化鋅中之一種以上。

作為前述 Mg 化合物，舉例為例如選自硫酸鎂、碳酸鎂、氯化鎂、氧化鎂及氫氧化鎂中之一種以上。

【0086】用於形成前述化學轉化皮膜之化學轉化處理液中之 Al 化合物、Zn 化合物及 / 或 Mg 化合物之濃度合計較佳為 0.25 質量%~5 質量%。前述合計濃度若為 0.25 質量%以上，則可更有效形成前述濃化層，其結果可進而提高耐蝕性。另一方面，前述合計濃度若為 5 質量%以下，則化學轉化皮膜的外觀將更均一，於平面部或缺陷部、加工等產生之鍍敷皮膜之損壞部的耐蝕性進一步提高。

【0087】藉由於前述化學轉化皮膜中含有前述 V 化合物，在腐蝕環境下 V 可適度溶出，與同樣於腐蝕環境下溶出之鍍敷成分的鋅離子等結合，形成緻密的保護皮膜。藉由形成之保護皮膜，不僅鋼板之平面部，對於缺陷部、起因於加工等產生之鍍敷皮膜之損傷部、自切斷端面進行至平面部之腐蝕等之耐腐蝕性可進一步提高等。

【0088】關於前述 V 化合物，係含有 V 之化合物，舉例為例如選自偏鈳酸鈉、硫酸鈳及乙醯丙酮酸鈳中之 1 種以上。

【0089】用以形成前述化學轉化皮膜之化學轉化處理液中之 V 化合物較佳為 0.05 質量%~4 質量%。前述 V 化合物之濃度若為 0.05 質量%以上，則於腐蝕環境下容易溶出形成保護皮膜，於缺陷部、切斷端面部、起因加工等產生之

鍍敷皮膜損傷部之耐蝕性提高。另一方面，前述 V 化合物之濃度超過 4 質量 % 時，形成化學轉化皮膜時之外觀易於不均一，耐黑變性亦降低。

【0090】藉由於前述化學轉化皮膜中含有前述 Mo 化合物，可提高表面處理鋼板之耐黑變性。前述 Mo 化合物係含有 Mo 的化合物，可藉由於化學轉化處理液中添加鉬酸及鉬酸鹽之一者或兩者而獲得。

又作為前述鉬酸鹽，舉例為例如選自鉬酸鈉、鉬酸鉀、鉬酸鎂及鉬酸鋅中之 1 種以上。

【0091】用以形成前述化學轉化皮膜之化學轉化處理液中之 Mo 化合物濃度較佳為 0.01 質量 % ~ 3 質量 %。前述 Mo 化合物之濃度若為 0.01 質量 % 以上，則進而抑制氧欠缺型氧化鋅之生成，可更提高耐黑變性。另一方面，前述 Mo 化合物之濃度若為 3 質量 % 以下，則除了化學轉化處理液之壽命進一步延長外，亦可進而提高耐蝕性。

【0092】藉由於前述化學轉化皮膜中含有前述 Zr 化合物及前述 Ti 化合物，可防止化學轉化皮膜成為多孔，可使皮膜緻密化。因此，腐蝕因子不易透過前述化學轉化皮膜，可提高耐蝕性。

【0093】關於前述 Zr 化合物係含有 Zr 之化合物，可使用例如選自乙酸鋯、硫酸鋯、碳酸鋯鉀、碳酸鋯鈉及碳酸鋯銨中之一種以上。其中，有機鈦螯合化合物由於於使化學轉化處理液乾燥形成皮膜時，使皮膜緻密化，可獲得更優異之耐蝕性，故而較佳。

【0094】關於前述 Ti 化合物係含有 Ti 之化合物，可使用例如選自硫酸鈦、氯化鈦、氫氧化鈦、乙醯丙酮酸鈦、辛二醇鈦及乙基乙醯丙酮酸鈦中之 1 種以上。

【0095】用以形成前述化學轉化皮膜之化學轉化處理液中之 Zr 化合物及 / 或 Ti 化合物之濃度，合計較佳為 0.2 質量%~20 質量%。前述 Zr 化合物及 / 或 Ti 化合物之合計濃度若為 0.2 質量%以上，則腐蝕因子之透過抑制效果提高，不僅平面部耐蝕性提高，且缺陷部、切斷端面部、起因於加工之鍍敷皮膜損傷部之耐蝕性更為提高。另一方面，前述 Zr 化合物及 / 或 Ti 化合物之合計濃度若為 20 質量%以下，則可更延長前述化學轉化處理液之壽命。

【0096】藉由於前述化學轉化皮膜中含有前述 Ca 化合物，可展現使腐蝕速度降低之效果。

【0097】關於前述 Ca 化合物係含有 Ca 之化合物，舉例為例如 Ca 之氧化物、Ca 之硝酸鹽、Ca 之硫酸鹽、含有 Ca 之金屬間化合物等。更具體而言，作為前述 Ca 化合物，舉例為 CaO、CaCO₃、Ca(OH)₂、Ca(NO₃)₂·4H₂O、CaSO₄·2H₂O 等。前述化學轉化皮膜之前述 Ca 化合物含量未特別限制。

【0098】又，前述化學轉化皮膜，根據需要，可含有塗料領域通常使用之習知各種成分。舉例為例如調平劑、消泡劑等之各種表面調整劑、分散劑、抗沉降劑、紫外線吸收劑、光安定劑、矽烷偶合劑、鈦酸鹽偶合劑等之各種添加劑、著色顏料、體質顏料、光亮材等之各種顏料、硬

化觸媒、有機溶劑、潤滑劑等。

【0099】又，本發明之表面處理鋼板較佳係前述化學轉化皮膜不含 6 價鉻、3 價鉻、氟等之有害成分。用以形成前述化學轉化皮膜之化學轉化處理液中，由於不含該等有害成分，故安全性高且對環境負荷較小。

【0100】又前述化學轉化皮膜之附著量未特別限制。例如，基於確保更確實耐蝕性並且防止化學轉化皮膜剝離等之觀點，前述化學轉化皮膜之附著量較佳為 $0.1\sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ ，更佳為 $0.5\sim 2.5\text{g}/\text{m}^2$ 。藉由前述化學轉化皮膜之附著量為 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上，可更確實確保耐蝕性，藉由前述化學轉化皮膜之附著量為 $3.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下，可防止化學轉化皮膜之龜裂及剝離。

前述化學轉化皮膜之附著量，可基於如以螢光 X 射線分析皮膜而預先測定皮膜中含量已知之元素的存在量之方法般之已知方法中適當選擇之方法而求出。

【0101】又，前述用以形成化學轉化皮膜之方法未特別限制，可根據所要求性能或製造設備等適當選擇。例如，可於前述鍍敷皮膜上，藉由輥塗佈器等連續塗佈化學轉化處理液，隨後，使用熱風或感應加熱等，於 $60\sim 200^\circ\text{C}$ 左右之到達板溫(峰值金屬溫度(Peak Metal Temperature)：PMT)乾燥而形成。前述化學轉化處理液之塗佈，除了輥塗佈器以外，亦可適當採用無空氣噴霧、靜電噴霧、簾流塗佈器等之已知方法。此外，前述化學轉化皮膜若為含有前述樹脂及前述金屬化合物者，則可為單層膜或多層膜之

任一者，未特別限制。

【0102】又，本發明之表面處理鋼板，根據需要，亦可於前述化學轉化皮膜上形成塗膜。

【0103】

(塗佈鋼板)

本發明之塗佈鋼板係於鍍敷皮膜上直接或介隔化學轉化皮膜，形成塗膜之塗裝鋼板。

其中，前述鍍敷皮膜之構成與上述本發明之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板之鍍敷皮膜相同。

【0104】本發明之塗裝鋼板可於前述鍍敷皮膜上形成化學轉化皮膜。

又，前述化學轉化皮膜只要形成於塗裝鋼板之至少單面即可，亦可根據用途及所要求之性能，形成於塗裝鋼板之兩面。

【0105】而且，本發明之塗裝鋼板之特徵係前述化學轉化皮膜含有：樹脂成分，其含有合計 30~50 質量%之 (a)：具有酯鍵之陰離子性聚胺基甲酸酯樹脂及 (b)：具有雙酚骨架之環氧樹脂，且該 (a) 與該 (b) 之含有比率 ((a)：(b)) 以質量比於 3：97~60：40 之範圍；與無機化合物，其包含 2~10 質量%之釩化合物、40~60 質量%之鋳化合物及 0.5~5 質量%之氟化合物。

藉由於鍍敷皮膜上形成上述化學轉化皮膜，可提高化學轉化皮膜之強度及密著性，同時亦可提高耐蝕性。

【0106】此處，關於構成前述化學轉化皮膜之樹脂成

分，含有 (a)：具有酯鍵之陰離子性聚胺基甲酸酯樹脂及 (b)：具有雙酚骨架之環氧樹脂。

【0107】關於前述 (a) 具有酯鍵之陰離子性聚胺基甲酸酯樹脂，舉例為對聚酯多元醇與具有兩個以上異氰酸酯基之二異氰酸酯或聚異氰酸酯之反應物，共聚二羥甲基烷酸所得之樹脂。且，藉由習知方法分散於水等之液體中，可獲得化學轉化處理液。

【0108】作為前述聚酯多元醇，舉例為藉由自二醇成分與羧基羧酸之酯形成衍生物等之酸成分之脫水縮合反應所得之聚酯、 ϵ -己內酯等之環狀酯化合物之開環聚合反應所得之聚酯及該等之共聚合聚酯。

作為前述聚異氰酸酯，舉例為芳香聚異氰酸酯、脂肪族聚異氰酸酯、脂環式聚異氰酸酯等。作為前述芳香族聚異氰酸酯，舉例為例如 2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、間-二甲苯二異氰酸酯、二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,2-二苯基甲烷二異氰酸酯、三苯基甲烷三異氰酸酯、聚亞甲基聚苯基聚異氰酸酯、萘二異氰酸酯及該等之衍生物(例如與多元醇類反應所得之預聚物類、二苯基甲烷二異氰酸酯之碳化二醯亞胺化合物等之改質聚異氰酸酯類等)等。

【0109】又，前述聚酯多元醇與前述二異氰酸酯或聚異氰酸酯反應形成胺基甲酸酯時，藉由例如使二羥甲基烷酸共聚合，自我乳化而水溶化(水分散)，可獲得前述 (a) 具有酯鍵之陰離子性聚胺基甲酸酯樹脂。該情況下，作為二

經甲基烷酸，舉例為例如碳數 2~6 之二羥甲基烷酸，更具體舉例為二羥甲基乙酸、二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸、二羥甲基庚酸及二羥甲基己酸等。

【0110】又，關於前述 (b) 具有雙酚骨架之環氧樹脂，可使用習知環氧樹脂。舉例為例如，雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 AD 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂等。該等環氧樹脂可藉由使雙酚 A、雙酚 F、雙酚 AD、雙酚 S 等之雙酚化合物與表氯醇於鹼觸媒存在下反應而獲得。其中，成分 [A] 較佳包含雙酚 A 型環氧樹脂或雙酚 F 型環氧樹脂，更佳包含雙酚 A 型環氧樹脂。該 (b) 具有雙酚骨架之環氧樹脂可藉由習知方法分散在水等之液體中而獲得化學轉化處理液。

【0111】前述樹脂成分係作為前述化學轉化皮膜之黏合劑發揮作用，構成黏合劑之前述 (a) 具有酯鍵之陰離子性聚胺基甲酸酯樹脂由於具有可撓性，故於接受加工時可發揮使化學轉化皮膜難以破壞(剝離)之效果，前述 (b) 具有雙酚骨架之環氧樹脂可發揮提高與基底之鋅系塗敷鋼板及上層之底塗塗膜之密著性之效果。

前述樹脂成分於前述化學轉化皮膜中合計含有 30~50 質量%。前述樹脂成分之含量未達 30 質量% 時化學轉化皮膜之黏合劑效果降低，超過 50 質量% 時，下述所示之無機成分所致之功能例如抑制劑作用降低。基於同樣觀點，前述化學轉化皮膜中之前述樹脂成分之含量較佳為 35~45 質量%。

【0112】再者，前述樹脂成分必須是前述(a)具有酯鍵之陰離子性聚胺基甲酸酯樹脂與前述(b)具有雙酚骨架之環氧樹脂之含有比率((a)：(b))以質量比計為3：97~60：40之範圍。前述(a)：(b)若為上述範圍外，則伴隨作為化學處理皮膜之可撓性降低或密著性降低，而無法獲得充分耐蝕性之故。基於同樣觀點，前述(a)：(b)較佳為10：90~55：45。

【0113】又，關於前述樹脂成分，根據所要求之性能，可包含上述(a)具有酯鍵之陰離子性聚胺基甲酸酯樹脂及(b)具有雙酚骨架之環氧樹脂以外之樹脂(其他樹脂成分)。關於前述其他樹脂成分未特別限制，可使用例如選自丙烯酸樹脂、丙烯酸矽樹脂、醇酸樹脂、聚酯樹脂、聚伸烷樹脂、胺基樹脂及氟樹脂中之至少一種或組合2種以上使用。

前述樹脂成分含有其他樹脂時，前述(a)具有酯鍵之陰離子性聚胺基甲酸酯樹脂及前述(b)具有雙酚骨架之環氧樹脂的合計含量較佳為50質量%以上，更佳為75質量%以上。係因為可更確實獲得作為化學轉化處理皮膜之可撓性降低或密著性。

【0114】又，前述化學轉化皮膜含有作為無機化合物之2~10質量%之鈮化合物、40~60質量%之鋇化合物及0.5~5質量%之氟化合物。

藉由包含該等化合物，可提高化學轉化皮膜之耐蝕性。

【0115】前述鈮化合物係添加於化學轉化處理液中作為防鏽劑(抑制劑)發揮作用。藉由於前述化學轉化皮膜中含有前述鈮化合物，於腐蝕環境下鈮化合物可適度溶出，而與同樣於腐蝕環境下溶出之鍍敷成分的鋅離子等結合，形成緻密保護皮膜。藉由形成之保護皮膜，不僅對於鋼板之平面部，對於缺陷部、起因於加工產生之鍍敷皮膜之損壞部、自切斷端面進行至平面部之腐蝕等之耐蝕性亦可進而提高。

關於前述鈮化合物，舉例為例如五氧化二鈮、偏鈮酸、偏鈮酸銨、氧基三氯化鈮、三氧化二鈮、二氧化鈮、鈮酸鎂、鈮醯乙醯丙酮酸鹽、乙醯丙酮酸鈮等。特別是該等中，期望使用4價鈮化合物或藉由還原或氧化所得的4價鈮化合物。

【0116】又，前述化學轉化處理皮膜中之鈮化合物之含量為2~10質量%。前述化學轉化處理皮膜中之鈮化合物之含量未達2質量%時，由於抑制劑效果不足故導致耐蝕性降低，另一方面，前述鈮化合物之含量超過10質量%時，導致化學轉化處理皮膜之耐濕性降低。

【0117】於前述化學轉化皮膜中含有鋳化合物，藉由與鍍敷金屬反應及與樹脂成分共存，可期待作為化學轉化處理皮膜之強度提高及耐蝕性提高，進而鋳化合物本身有助於形成緻密化學轉化處理皮膜，由於富含被覆性故可期待阻隔效果。

作為前述鋳化合物，舉例為硫酸鋳、碳酸鋳、硝酸

鋅、乳酸鋅、乙酸鋅、氯化鋅等之中和鹽等。

【0118】又，前述化學轉化處理皮膜中鋅化合物之含量為 40~60 質量%。其理由係前述化學轉化處理皮膜中之鋅化合物之含量未達 40 質量%時，導致作為化學轉化處理皮膜之強度或耐蝕性降低，前述鋅化合物含量超過 60 質量%時，化學轉化處理皮膜脆化，於接受嚴格加工時，產生化學轉化處理皮膜之破壞或剝離之故。

【0119】前述氟化合物係含於前述化學轉化皮膜中，作為與鍍敷皮膜之密著性賦予劑發揮作用。其結果，可提高前述化學轉化皮膜之耐蝕性。

作為前述氟化合物，可使用例如銨鹽、鈉鹽、鉀鹽等之氟化物鹽，或氟化亞鐵、氟化鐵等之氟化合物。該等中，較佳使用氟化銨，或氟化鈉和氟化鉀等之氟化物鹽。

【0120】又，前述化學轉化處理皮膜中之氟化合物含量為 0.5~5 質量%。其理由係前述化學轉化處理皮膜中之氟化合物含量未達 0.5 質量%時，無法充分獲得加工部之密著性，前述氟化合物之含量超過 5 質量%時，化學轉化處理皮膜之耐濕性降低之故。

【0121】又，前述化學轉化皮膜之附著量未特別限制。例如，基於更確實確保耐蝕性同時提高化學轉化皮膜之密著性等之觀點，前述化學轉化皮膜之附著量較佳為 $0.025\sim 0.5\text{g/m}^2$ 。藉由前述化學轉化皮膜之附著量為 0.025g/m^2 以上，可更確實確保耐蝕性，藉由前述化學轉化皮膜之附著量為 0.5g/m^2 以下，可抑制化學轉化皮膜之

剝離。

前述化學轉化皮膜之附著量，只要藉由如以螢光 X 射線分析皮膜而預先測定皮膜中之含量已知之元素的存在量之方法般之既有方法中適當選擇之方法而求出。

【0122】又，用以形成前述化學轉化皮膜之方法未特別限制，可根據所要求之性能或製造設備等適當選擇。例如，於前述鍍敷皮膜上，藉由輥塗佈器等連續塗佈化學轉化處理液，隨後，使用熱風或感應加熱等，於 60~200℃ 左右之到達板溫(峰值金屬溫度：PMT)乾燥而形成。前述化學轉化處理液之塗佈，除輥塗佈器以外，亦可適當採用無風噴霧、靜電噴霧、簾流塗佈器等之已知方法。此外，前述化學轉化皮膜只要含有前述樹脂及前述金屬化合物，則可為單層膜或多層膜之任一者，無特別限制。

【0123】本發明之塗裝鋼板，如上述，於鍍敷皮膜上，直接或介隔化學轉化皮膜形成塗膜，該塗膜至少具有底塗塗膜。

【0124】而且，本發明中前述底塗塗膜含有具有胺基甲酸酯鍵之聚酯樹脂與包含釩化合物、磷酸化合物及氧化鎂之無機化合物。

前述底塗塗膜藉由含有前述具有胺基甲酸酯鍵之聚酯樹脂與前述無機化合物，可提高塗膜之密著性同時可提高耐蝕性。

【0125】前述底塗塗膜含有具有胺基甲酸酯鍵之聚酯樹脂作為主要成分。前述具有胺基甲酸酯鍵之聚酯樹脂由

於兼具可撓性與強度，故接受加工時獲得底塗塗膜不易發生龜裂等之效果，由於與含有胺基甲酸酯樹脂之化學轉化處理皮膜之親和性高，故特別有助於提高加工部之耐蝕性。

又，此處所謂「主成分」係指底塗塗膜中各成分中含量最多的成分。

【0126】作為前述具有胺基甲酸酯鍵之聚酯樹脂，可使用聚酯多元醇與具有2個以上異氰酸酯基之二異氰酸酯或聚異氰酸酯反應而獲得之樹脂等之習知樹脂。且，亦可使用前述聚酯多元醇與前述二異氰酸酯或前述聚異氰酸酯於羥基過量之狀態反應之樹脂(胺基甲酸酯改質聚酯樹脂)以封端聚異氰酸酯予以硬化後之樹脂。

【0127】又，前述聚酯多元醇可藉由利用多元醇成分與多元酸成分之脫水縮合反應之習知方法獲得。

作為前述多元醇，舉例為二醇及三價以上之多元醇。前述二醇舉例為例如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、新戊二醇、己二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、甲基丙二醇，環己烷二甲醇、3,3-二乙基-1,5-戊二醇等。且，前述3價以上之多元醇，舉例為例如甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇等。該等多元醇可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

前述多元酸係使用通常之多元羧酸，但根據需要，亦

可併用單元脂肪酸等。作為前述多元羧酸，舉例為例如鄰苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸、4-甲基六氫鄰苯二甲酸、雙環[2.2.1]庚烷-2,3-二羧酸、苯偏三甲酸、己二酸、癸二酸、琥珀酸、戊二酸、富馬酸、馬來酸、衣康酸、均苯四甲酸、二聚酸等，及該等之酸酐，以及1,4-環己烷二羧酸、間苯二甲酸、四氫間苯二甲酸、六氫間苯二甲酸、六氫對苯二甲酸等。該等多元酸可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

【0128】關於前述聚異氰酸酯，舉例為例如六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、二聚酸二異氰酸酯等之脂肪族二異氰酸酯，及二甲苯二異氰酸酯(XDI)、間二甲苯二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯(TDI)、4,4-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)等之芳香族二異氰酸酯，進而為異佛爾酮二異氰酸酯、氫化XDI、氫化TDI、氫化MDI等之環狀脂肪族二異氰酸酯及該等之加成體、縮脲體，異氰尿酸酯體等。該等聚異氰酸酯可單獨使用，亦可組合2種以上使用。

【0129】又，前述具有胺基甲酸酯鍵之聚酯樹脂之羥基價未特別限制，基於耐溶劑性、加工性等之觀點，較佳為5~120mgKOH/g，更佳為7~100mgKOH/g，又更佳為10~80mgKOH/g。

進而，前述具有胺基甲酸酯鍵之聚酯樹脂之數平均分子量，基於耐溶劑性、加工性等之觀點，較佳為500~15,000，更佳為700~12,000，又更佳為800~10,000。

【0130】前述底塗塗膜中，前述具有胺基甲酸酯鍵之聚酯樹脂之含量較佳為40~88質量%。前述具有胺基甲酸酯鍵之聚酯樹脂之含量未達40質量%時，有作為底塗塗膜之黏合劑功能降低之虞，另一方面前述具有胺基甲酸酯鍵之聚酯樹脂之含量超過88質量%時，有下述所示無機物之功能例如抑制劑作用降低之虞。

【0131】前述無機化合物之一的釩化合物係作為抑制劑發揮作用。作為前述釩化合物，舉例為例如五氧化二釩、偏釩酸、偏釩酸銨、氧基三氯化釩、三氧化二釩、二氧化釩、釩酸鎂、釩醯乙醯丙酮酸鹽、乙醯丙酮酸釩等。該等中，特佳使用4價釩化合物或藉由還原或氧化所得之4價釩化合物。

添加於前述底塗塗膜中之釩化合物可為與添加至前述化學轉化處理皮膜中之釩化合物為同種亦可為不同種。釩酸化合物認為係因自外部侵入之水分而緩緩溶出之釩酸離子與鋅系鍍敷鋼板表面之離子反應，形成密著性良好之鈍態皮膜，保護金屬露出部而呈現防鏽作用。

【0132】前述底塗塗膜中之前述釩化合物含量未特別限制，但基於兼具耐蝕性與耐濕性之觀點，較佳為4~20質量%。前述釩化合物之含量未達4質量%時，有抑制劑效果降低，導致耐蝕性降低之虞，前述釩化合物之含量超過20質量%時，有導致底塗塗膜之耐濕性降低之虞。

【0133】關於前述無機化合物之一的磷酸化合物，亦作為抑制劑發揮作用。作為前述磷酸化合物，可使用例如

磷酸、磷酸之銨鹽、磷酸之鹼金屬鹽、磷酸之鹼土類金屬鹽等。特別可較佳地使用磷酸鈣等之磷酸的鹼金屬鹽。

【0134】前述底塗塗膜中之前述磷酸化合物之含量未特別限制，但基於兼具耐蝕性及耐濕性之觀點，較佳為 4~20 質量%。前述磷酸化合物之含量未達 4 質量%時，有抑制劑效果降低導致耐蝕性降低之虞，前述磷酸化合物之含量超過 20 質量%時，有導致底塗塗膜之耐濕性降低之虞。

【0135】前述無機化合物之一的氧化鎂具有藉由初期腐蝕產生含有 Mg 之生成物，作為難溶性鎂鹽，而實現安定化，使耐蝕性提高之效果。

【0136】前述底塗塗膜中之前述氧化鎂之含量未特別限制，但基於兼具耐蝕性及加工部耐蝕性之觀點，較佳為 4~20 質量%。前述氧化鎂之含量未達 4 質量%時，有上述效果降低導致耐蝕性降低之虞，前述氧化鎂之含量超過 20 質量%時，有因前述底塗塗膜之可撓性降低，而使加工部之耐蝕性降低之虞。

【0137】且，前述底塗塗膜亦可含有上述之具有胺基甲酸酯鍵之聚酯樹脂及無機化合物以外之成分。

舉例為例如形成底塗塗膜之際使用之交聯劑。前述交聯劑係與前述具有胺基甲酸酯鍵之聚酯樹脂反應形成交聯塗膜者，舉例為例如噁唑啉化合物、環氧化合物、三聚氰胺化合物、異氰酸酯系化合物、碳二醯亞胺系化合物、矽烷偶合化合物等，亦可併用 2 種以上之交聯劑。其中基於所得塗裝鋼板之加工部耐蝕性之觀點，較佳可使用封端化

聚異氰酸酯化合物等。作為該封端化聚異氰酸酯，舉例為例如將聚異氰酸酯化合物之異氰酸酯基藉由例如丁醇等醇類、甲基乙基酮肟等之肟類、 ϵ -己內醯胺類等之內醯胺類、乙醯乙酸二酯等之二酮類、咪唑、2-乙基咪唑等之咪唑類或間-甲酚等之酚類等予以封端者。

【0138】再者，前述底塗塗膜，根據需要，亦可含有塗料領域通常使用之已知各種成分。具體舉例為例如調平劑、消泡劑等之各種表面調整劑、分散劑、抗沉降劑、紫外線吸收劑、光安定劑、矽烷偶合劑、鈦酸鹽偶合劑等之各種添加劑、著色顏料、體質顏料等之各種顏料、光亮材、硬化觸媒、有機溶劑等。

【0139】前述底塗塗膜之厚度較佳為 $1.5\mu\text{m}$ 以上。其理由係藉由前述底塗塗膜之厚度為 $1.5\mu\text{m}$ 以上，可更確實獲得耐蝕性提高效果、與形成於化學轉化處理皮膜或底塗塗膜上之頂塗塗膜之密著性提高效果之故。

【0140】關於形成前述底塗塗膜之方法未特別限制。且，關於構成前述底塗塗膜之塗料組成物之塗裝方法，較佳可藉輥塗佈器塗裝、簾流塗佈器塗裝等方法塗佈塗料組成物。前述塗料組成物塗裝後，經熱風加熱、紅外線加熱、感應加熱等之加熱手段予以烘烤，可獲得底塗塗膜。前述烘烤處理通常將最高到達板溫設為 $180\sim 270^{\circ}\text{C}$ 左右，可在該溫度範圍進行約30秒~3分鐘。

【0141】又，關於構成本發明之塗裝鋼板之塗膜，較佳於前述底塗塗膜上，進而形成頂塗塗膜。

前述頂塗塗膜除了可對塗裝鋼板賦予色彩及光澤、表面狀態等之美觀以外，亦可提高加工性、耐候性、耐藥品性、耐污染性、耐水性、耐蝕性等之各種性能。

【0142】關於前述頂塗塗膜之構成未特別限制，可根據所要求之性能適當選擇材料或厚度等。

例如，前述頂塗塗膜可使用聚酯樹脂系塗料、矽聚酯樹脂系塗料、聚胺基甲酸酯樹脂系塗料、丙烯酸樹脂系塗料、氟樹脂系塗料等形成。

進而，前述頂塗塗膜可適量含有氧化鈦、氧化鐵紅、雲母、碳黑或其他各種著色顏料；鋁粉或雲母等之金屬顏料；由碳酸鹽或硫酸鹽等所成之體質顏料；氧化矽微粒子、尼龍樹脂珠粒、丙烯酸樹脂珠粒等之各種微粒子；對-甲苯磺酸、二丁基錫二月桂酸酯等之硬化觸媒；蠟；其他添加劑。

【0143】又，基於兼具外觀性及加工性之觀點，前述頂塗塗膜之厚度較佳為 $5\sim 30\mu\text{m}$ 。前述頂塗塗膜厚度為 $5\mu\text{m}$ 以上時，可更確實使色調外觀安定，前述頂塗塗膜厚度為 $30\mu\text{m}$ 以下時，可更確實抑制加工性降低(頂塗塗膜之龜裂發生)。

【0144】用以形成前述頂塗塗膜之塗料組成物之塗裝方法未特別限制。可藉由例如輥塗佈器塗裝、簾流塗裝等方法塗佈前述塗料組成物。前述塗料組成物塗裝後，藉由熱風加熱、紅外線加熱，感應加熱等之加熱手段予以烘烤，可形成頂塗塗膜。前述烘烤處理通常將最高到達板溫

設為 180~270℃ 左右，在該溫度範圍內進行約 30 秒~3 分鐘。

[實施例]

【0145】

<實施例 1：樣品 1~44>

使用以常用方法製造之板厚 0.8mm 之冷軋鋼板作為基底鋼板，以 RHESCA(股)製之熔融鍍敷模擬器中，進行退火處理、鍍敷處理，製作表 1 所示條件之熔融鍍敷鋼板之樣品 1~44。

又，關於熔融鍍敷鋼板製造所用之鍍敷浴之組成，以成為表 1 所示之各樣品之鍍敷皮膜組成之方式，將鍍敷浴之組成於 Al：30~75 質量%，Si：0.5~4.5 質量%，Mg：0~10 質量%，Sr：0.00~0.15 質量%之範圍進行各種變化。且，鍍敷浴之浴溫，於 Al：30~60 質量%時為 590℃，於 Al：超過 60 質量%時為 630℃，基底鋼板之鍍敷浸入板溫控制為與鍍敷浴溫同溫度。此外，於將板溫在 3 秒內冷卻至 520~500℃ 的溫度範圍內的條件進行鍍敷處理。

又，鍍敷皮膜之附著量，於樣品 1~41，控制為每單面 $85 \pm 5 \text{ g/m}^2$ ，於樣品 42~44，控制為每單面 51~125 g/m^2 。

【0146】

(評價)

針對如上述所得之熔融鍍敷鋼板之各樣品，進行以下評價。評價結果示於表 1。

【 0147 】

(1)鍍敷皮膜之構成(附著量、組成、X射線繞射強度)

針對鍍敷後之各樣品，沖壓 100mm ϕ ，以膠帶密封非測定面後，以 JIS H 0401：2013 所示之鹽酸與六亞甲基四胺之混合液溶解剝離鍍敷，自剝離前後之樣品質量差，算出鍍敷皮膜之附著量。算出結果、所得鍍敷皮膜之附著量示於表 1。

然後，過濾剝離液，分別分析濾液及固形分。具體而言，藉由 ICP 發光分光分析濾液，將不溶 Si 以外之成分定量化。

且，固形分於 650°C 之加熱爐內乾燥、灰化後，添加碳酸鈉與四硼酸鈉予以熔解。進而，以鹽酸溶解熔解物，藉由 ICP 發光分光分析溶解液，將不溶 Si 定量化。鍍敷皮膜中之 Si 濃度係將藉由濾液分析所得之可溶 Si 濃度與藉由固形分分析所得之不溶 Si 濃度相加者。算出結果、所得鍍敷皮膜之組成示於表 1。

進而，針對各樣品，剪切成 100mm \times 100mm 尺寸後，機械地切削評價對稱面之鍍敷皮膜直到基底鋼板露出，將所得粉末充分混合後，取出 0.3g，使用 X 射線繞射裝置 (RIGAKU 股份有限公司製「SmartLab」)，使用 X 射線：Cu-K α (波長=1.54178Å)，k β 射線之去除：Ni 濾波器，管電壓：40kV，管電流：30mA，掃描速度：4°/min，採樣間隔：0.020°，發散狹縫：2/3°，平行狹縫(Soller slit)：5°，檢測器：高速一維檢測器(D/teX Ultra)之條件，對上述粉

末進行定性分析。將自各波峰強度減去基底強度後之強度作為各繞射強度(cps)，測定 Mg_2Si 之 (111) 面 (面間隔 $d=0.3668nm$) 之繞射強度、 $MgZn_2$ 之 (100) 面 (面間隔 $d=0.4510nm$) 的繞射強度及 Si 之 (111) 面 (面間隔 $d=0.3135nm$) 之繞射強度。測定結果示於表 1。

【0148】

(2)耐蝕性評價

針對所得之熔融鍍敷鋼板之各樣品，剪斷為 $120mm \times 120mm$ 的尺寸後，將與評價對象面之各邊緣距離 $10mm$ 之範圍及樣品之端面與評價非對象面以膠帶密封，將評價對象面以 $100mm \times 100mm$ 之尺寸露出之狀態者，使用作為評價用樣品。又，該評價用樣品係相同者製作 3 個。

對於如上述製作之 3 個評價用樣品，均以圖 1 所示之循環實施腐蝕促進試驗。腐蝕促進試驗係從濕潤開始，進行至 300 次循環後，以 JIS Z 2383 及 ISO8407 中記載之方法測定各樣品之腐蝕減量，並藉以下基準進行評價。評價結果示於表 1。

◎：3 個樣品之腐蝕減量均為 $45g/m^2$ 以下

○：3 個樣品之腐蝕減量均為 $90g/m^2$ 以下

×：1 個以上之樣品之腐蝕減量超過 $90g/m^2$

【0149】

(3)表面外觀性

針對所得熔融鍍敷鋼板之各樣品，藉由目視觀察鍍敷皮膜表面。

接著，根據以下基準評價觀察結果。評價結果示於表 1。

◎：全然未觀察到皺狀缺陷

○：僅於距邊緣 50mm 之範圍內觀察到皺狀缺陷

×：於距邊緣 50mm 之範圍以外觀察到皺狀缺陷

【0150】

(4)加工性

針對所得熔融鍍敷鋼板之各樣品，剪斷為 70mm×150mm 的尺寸後，於內側夾入 8 片相同板厚之板並實施 180°彎曲加工(8T彎曲)。彎折後於彎曲部之外表面強力貼合 SELLOTAPE(註冊商標)玻璃膠帶後剝離。目視觀察彎曲部外表面之鍍敷皮膜表面狀態以及使用膠帶之表面有無鍍敷皮膜附著(剝離)，根據以下基準評價加工性。評價結果示於表 1。

○：於鍍敷皮膜上龜裂及剝離均未觀察到

△：於鍍敷皮膜有龜裂，但未觀察到剝離

×：鍍敷皮膜上同時觀察到龜裂及剝離

【0151】

(5)浴安定性

製造熔融鍍敷鋼板之各樣品時，藉由目視確認鍍敷浴之浴面狀態，與製造熔融 Al-Zn 系鍍敷鋼板時使用之鍍敷浴之浴面(無含 Mg 氧化物之浴面)進行比較。評價係基於以下基準進行，評價結果示於表 1。

○：與熔融 Al-Zn 系鍍敷浴(55 質量 % Al-其餘部分 Zn-

1.6 質量 % 浴) 相同程度

△：與熔融 Al-Zn 系鍍敷浴 (55 質量 % Al-其餘部分 Zn-1.6 質量 % 浴) 相比，白色氧化物較多

×：於鍍敷浴中觀察到黑色氧化物形成

【0152】

[表1]

No.	鍍敷皮膜						耐蝕性				表面外觀性	加工性	浴安定性	備註		
	組成(質量%)					附著量 (g/m ²)	Mg ₂ Si(111) /MgZn ₂ (100)	Si(111) (kpcs)	腐蝕減量(g/m ²)						判定	
	Al	Si	Mg	Fe	Sr				N1	N2						N3
1	55	0.5	4.4	1.05	0.11	85	0.00	0.00	97	98	95	×	◎	×	○	比較例
2	55	1.0	4.4	0.68	0.11	85	0.22	0.00	42	43	45	◎	◎	△	○	發明例
3	55	1.5	0.0	0.51	0.00	82	無 Mg ₂ Si 無 MgZn ₂	1.19	111	105	102	×	◎	○	○	比較例
4	55	1.5	0.0	0.51	0.11	85	無 Mg ₂ Si 無 MgZn ₂	1.18	104	99	100	×	◎	○	○	比較例
5	55	1.5	1.1	0.58	0.10	84	0.00	0.88	80	82	78	○	◎	△	○	發明例
6	55	1.6	1.5	0.63	0.10	82	0.21	0.75	75	77	66	○	◎	△	○	發明例
7	54	1.5	1.9	0.39	0.00	85	0.38	0.62	45	44	51	○	×	△	○	發明例
8	55	1.5	2.0	0.43	0.05	84	0.42	0.62	46	48	50	○	◎	△	○	發明例
9	55	1.5	1.9	0.62	0.11	81	0.46	0.63	49	40	50	○	◎	△	○	發明例
10	55	1.5	3.4	0.59	0.09	85	0.60	0.00	45	43	45	◎	◎	△	○	發明例
11	32	1.5	4.5	0.58	0.10	85	0.36	0.00	89	98	90	×	◎	△	○	比較例
12	48	1.5	4.5	0.60	0.10	84	0.33	0.00	42	44	43	◎	◎	△	○	發明例
13	50	1.5	4.5	0.59	0.01	87	0.32	0.00	40	39	37	◎	◎	△	○	發明例
14	55	1.5	4.4	0.55	0.10	85	0.28	0.00	39	41	40	◎	◎	△	○	發明例
15	60	1.5	4.5	0.63	0.10	85	0.37	0.00	38	44	39	◎	◎	△	○	發明例
16	64	1.6	4.3	0.61	0.02	83	0.33	0.00	44	43	44	◎	◎	△	○	發明例
17	68	1.5	4.5	0.60	0.10	85	0.32	0.00	96	88	82	×	◎	△	○	比較例
18	73	1.6	4.5	0.58	0.10	86	0.30	0.00	99	94	92	×	◎	△	○	比較例
19	55	1.5	5.9	0.63	0.09	85	0.25	0.00	29	26	31	◎	◎	△	△	發明例
20	55	2.3	0.0	0.57	0.00	86	無 Mg ₂ Si 無 MgZn ₂	4.21	105	103	97	×	◎	○	○	比較例
21	55	2.3	0.0	0.60	0.09	85	無 Mg ₂ Si 無 MgZn ₂	3.98	104	113	104	×	◎	○	○	比較例
22	55	2.3	0.9	0.58	0.11	83	0.00	3.13	111	98	96	×	◎	△	○	比較例
23	55	2.2	2.0	0.55	0.10	85	0.24	2.15	81	64	72	○	◎	△	○	發明例
24	55	2.3	2.7	0.58	0.10	87	0.56	1.23	68	89	79	○	◎	△	○	發明例
25	55	2.2	3.1	0.55	0.10	85	1.36	0.75	83	67	76	○	◎	△	○	發明例
26	55	2.2	3.4	0.61	0.10	85	1.40	0.30	62	59	60	○	◎	△	○	發明例
27	55	2.2	4.3	0.56	0.00	82	1.20	0.13	55	56	51	○	×	△	○	發明例
28	55	2.3	4.4	0.60	0.03	85	1.64	0.15	43	31	63	○	◎	△	○	發明例
29	55	2.3	4.3	0.59	0.09	83	1.73	0.16	53	60	49	○	◎	△	○	發明例
30	55	2.2	4.3	0.60	0.11	86	1.62	0.12	54	58	60	○	◎	△	○	發明例
31	55	2.2	5.9	0.57	0.10	85	1.53	0.10	59	56	55	○	◎	△	△	發明例
32	55	2.2	6.4	0.55	0.00	82	1.23	0.99	60	54	48	○	×	△	△	發明例
33	55	2.9	2.0	0.60	0.00	85	2.06	3.24	89	94	87	×	×	△	○	比較例
34	55	2.9	3.2	0.61	0.10	85	2.11	0.85	85	91	80	×	○	△	○	比較例
35	55	2.9	5.5	0.60	0.11	85	1.68	0.13	41	45	50	○	◎	△	△	發明例
36	55	3.1	4.5	0.62	0.10	87	1.71	0.87	55	43	48	○	◎	△	○	發明例
37	55	3.6	4.4	0.63	0.09	86	1.64	1.22	61	55	60	○	◎	△	○	發明例
38	55	3.9	3.6	0.61	0.10	85	2.10	1.81	93	85	82	×	○	△	○	比較例
39	55	4.0	5.8	0.60	0.11	83	1.91	1.46	68	79	74	○	◎	△	△	發明例
40	55	4.1	4.4	0.58	0.09	82	2.07	1.49	96	89	82	×	○	△	○	比較例
41	55	2.9	9.7	0.61	0.09	86	0.52	0.00	61	43	43	○	◎	△	△	發明例
42	55	1.5	4.4	0.55	0.10	51	0.31	0.00	39	44	39	◎	◎	△	○	發明例
43	55	1.5	4.4	0.55	0.10	100	0.33	0.00	40	41	43	◎	◎	△	○	發明例
44	55	1.5	4.4	0.55	0.10	125	0.30	0.00	39	41	39	◎	◎	×	○	發明例

【0153】由表1之結果可知，本發明例之各樣品，與比較例的各樣品相比，耐蝕性、表面外觀性、加工性及浴安定性方面均表現出良好平衡。

【 0154 】

<實施例 2：樣品 1~112>

(1)使用常用方法製造之板厚 0.8mm 之冷軋鋼板作為基底鋼板，以 RHESCA(股)製之熔融鍍敷模擬器，進行退火處理、鍍敷處理，製作表 3 及 4 所示之鍍敷皮膜條件之熔融鍍敷鋼板樣品。

又，關於熔融鍍敷鋼板製造所用之鍍敷浴之組成，以成為表 2 所示之各樣品之鍍敷皮膜組成之方式，將鍍敷浴組成以 Al：30~75 質量%，Si：0.5~4.5 質量%，Mg：0~10 質量%，Sr：0.00~0.15 質量%之範圍內予以各種變化。且，鍍敷浴之浴溫於 Al：30~60 質量%時設為 590℃，於 Al：超過 60 質量%時設為 630℃，基底鋼板之鍍敷浸入板溫控制為與鍍敷浴溫相同。此外，以板溫在 3 秒內冷卻至 520~500℃ 的溫度範圍內的條件實施鍍敷處理。

又，鍍敷皮膜之附著量，於樣品 1~82、95~112，係控制為每單面 $85 \pm 5 \text{ g/m}^2$ ，於樣品 83~94，係控制為每單面 51~125 g/m^2 。

(2)隨後，於所製作之熔融鍍敷鋼板之各樣品之鍍敷皮膜上，以棒塗佈器塗佈化學轉化處理液，以熱風爐乾燥(升溫速度：60℃/s，PMT：120℃)，形成化學轉化皮膜，而製作表 3 及 4 所示之表面處理鋼板之各樣品。

又，化學轉化處理液係調製將各成分溶解於作為溶劑的水中之表面處理液 A~F。表面處理液所含之各成分(樹脂、金屬化合物)之種類如下。

(樹脂)

胺基甲酸酯樹脂：SUPERFLEX 130、SUPERFLEX 126(第一工業製藥股份有限公司)

丙烯酸樹脂：BONCOAT EC-740EF(DIC股份有限公司)

(金屬化合物)

P化合物：三聚磷酸二氫鋁

Si化合物：氧化矽

V化合物：偏鈮酸鈉

Mo化合物：鉬酸

Zr化合物：碳酸銻鉀

表2顯示所調製之化學轉化處理液A~F之組成及所形成之化學轉化皮膜之附著量。又，本說明書之表2中各成分之濃度為固形分濃度(質量%)。

【0155】

[表2]

化學轉化處理	化成轉化處理液								化學轉化皮膜之附著量 (g/m ²)
	樹脂(質量%)			金屬化合物 質量(%)					
	胺基甲酸酯樹脂		丙烯酸樹脂	P化合物	Si化合物	V化合物	Mo化合物	Zr化合物	
SUPERFLEX 130	SUPERFLEX 126	BONCOAT EC-740EF	三聚磷酸二氫鋁	氧化矽	偏鈮酸鈉	鉬酸	碳酸銻鉀		
A	8.0	—	2.0	0.5	1.0	1.0	0.3	—	1.6
B	8.0	—	2.0	0.5	1.0	1.0	0.5	—	1.6
C	8.0	—	2.0	0.5	1.0	1.0	0.8	—	1.6
D	9.0	1.0	—	0.5	1.0	1.0	0.3	—	1.6
E	—	—	—	1.5	1.0	1.5	—	6.0	0.7
F	10.0	—	—	—	—	—	—	—	2.0

【0156】

(評價)

對於如上述所得之熔融鍍敷鋼板及表面處理鋼板之各樣品，進行以下評價。評價結果示於表3及表4。

【0157】

(1)鍍敷皮膜之構成(附著量、組成、X射線繞射強度)

針對熔融鍍敷鋼板之各樣品，沖壓100mm ϕ ，以膠帶密封非測定面後，以JIS H 0401：2013所示之鹽酸與六亞甲基四胺之混合液溶解剝離鍍敷，自剝離前後之樣品質量差，算出鍍敷皮膜之附著量。算出結果、所得鍍敷皮膜之附著量示於表3及4。

然後，過濾剝離液，分別分析濾液及固形分。具體而言，藉由ICP發光分光分析濾液，將不溶Si以外之成分定量化。

且，固形分於650 $^{\circ}\text{C}$ 之加熱爐內乾燥、灰化後，添加碳酸鈉與四硼酸鈉予以溶解。進而，以鹽酸溶解溶解物，藉由ICP發光分光分析溶解液，將不溶Si定量化。鍍敷皮膜中之Si濃度係將藉由濾液分析所得之可溶Si濃度與藉由固形分分析所得之不溶Si濃度相加者。算出結果、所得鍍敷皮膜之組成示於表3及4。

進而，針對各樣品，剪切成100mm \times 100mm尺寸後，機械地切削評價對稱面之鍍敷皮膜直到基底鋼板露出，將所得粉末充分混合後，取出0.3g，使用X射線繞射裝置(RIGAKU股份有限公司製「SmartLab」)，使用X射線：Cu-K α (波長=1.54178 \AA)，k β 射線之去除：Ni濾波器，管電壓：40kV，管電流：30mA，掃描速度：4 $^{\circ}$ /min，採樣間

隔：0.020°，發散狹縫：2/3°，平行狹縫：5°，檢測器：高速一維檢測器(D/teX Ultra)之條件，對上述粉末進行定性分析。將自各波峰強度減去基底強度後之強度作為各繞射強度(cps)，測定Mg₂Si之(111)面(面間隔d=0.3668nm)之繞射強度、MgZn₂之(100)面(面間隔d=0.4510nm)的繞射強度及Si之(111)面(面間隔d=0.3135nm)之繞射強度。測定結果示於表3及表4。

【0158】

(2)耐蝕性評價

針對熔融鍍敷鋼板及表面處理鋼板之各樣品，剪斷為120mm×120mm的尺寸後，將與評價對象面之各邊緣距離10mm之範圍及樣品之端面與評價非對象面以膠帶密封，將評價對象面以100mm×100mm之尺寸露出之狀態者，使用作為評價用樣品。又，該評價用樣品係相同者製作3個。

對於如上述製作之3個評價用樣品，均以圖1所示之循環實施腐蝕促進試驗。腐蝕促進試驗係從濕潤開始，進行至300次循環後，以JIS Z 2383及ISO8407中記載之方法測定各樣品之腐蝕減量，並藉以下基準進行評價。評價結果示於表3及4。

◎：3個樣品之腐蝕減量均為30g/m²以下

○：3個樣品之腐蝕減量均為70g/m²以下

×：1個以上之樣品之腐蝕減量超過70g/m²

【0159】

(3)耐白鏽性

針對熔融鍍敷鋼板及表面處理鋼板之各樣品，剪斷為 120mm×120mm 的尺寸後，將與評價對象面之各邊緣距離 10mm 之範圍及樣品之端面與評價非對象面以膠帶密封，將評價對象面以 100mm×100mm 之尺寸露出之狀態者，使用作為評價用樣品。

使用上述評價用樣品，實施 JIS Z 2371 中記載之鹽水噴霧試驗 90 小時，藉下述基準評價。評價結果示於表 3 及 4。

- ◎：平板部無白鏽
- ：平板部之白鏽發生面積未達 10%
- ×：平板部之白鏽發生面積 10% 以上

【0160】

(4)表面外觀性

針對熔融鍍敷鋼板之各樣品，藉由目視觀察鍍敷皮膜表面。

接著，根據以下基準評價觀察結果。評價結果示於表 3 及 4。

- ◎：全然未觀察到皺狀缺陷
- ：僅於距邊緣 50mm 之範圍內觀察到皺狀缺陷
- ×：於距邊緣 50mm 之範圍以外觀察到皺狀缺陷

【0161】

(5)加工性

針對熔融鍍敷鋼板之各樣品，剪斷為 70mm×150mm 的

尺寸後，於內側夾入 8 片相同板厚之板並實施 180°彎曲加工 (8T 彎曲)。彎折後於彎曲部之外表面強力貼合 SELLOTAPE(註冊商標)玻璃膠帶後剝離。目視觀察彎曲部外表面之鍍敷皮膜表面狀態以及使用膠帶之表面有無鍍敷皮膜附著(剝離)，根據以下基準評價加工性。評價結果示於表 3 及 4。

○：於鍍敷皮膜上龜裂及剝離均未觀察到

△：於鍍敷皮膜有龜裂，但未觀察到剝離

×：鍍敷皮膜上同時觀察到龜裂及剝離

【0162】

(6)浴安定性

熔融鍍敷時，藉由目視確認鍍敷浴之浴面狀態，與製造熔融 Al-Zn 系鍍敷鋼板時使用之鍍敷浴之浴面(無含 Mg 氧化物之浴面)進行比較。評價係基於以下基準進行，評價結果示於表 3 及 4。

○：與熔融 Al-Zn 系鍍敷浴 (55 質量 % Al-其餘部分 Zn-1.6 質量 % 浴)相同程度

△：與熔融 Al-Zn 系鍍敷浴 (55 質量 % Al-其餘部分 Zn-1.6 質量 % 浴)相比，白色氧化物較多

×：於鍍敷浴中觀察到黑色氧化物形成

【0163】

[表3]

No.	鍍敷皮膜						化學 轉化 處理	耐蝕性			判定	前白 蝕性	表面 外觀性	加工性	溶安 定性	備註		
	組成 (質量 %)					附著量 (g/m ²)		Mg ₂ Si(111) /MgZn ₂ (100)	Si(111) (kcps)	N1							N2	N3
1	55	0.5	4.4	1.05	0.11	85	0.00	0.00	—	97	98	95	x	x	◎	x	○	比較例
2									A	80	83	75	x	○	◎			比較例
3	55	1.0	4.4	0.68	0.11	85	0.22	0.00	—	42	43	45	○	x	◎	△	○	比較例
4									A	26	24	27	◎	○	◎			發明例
5	55	1.5	0.0	0.51	0.00	82	無 Mg ₂ Si 無 MgZn ₂	1.19	—	111	105	102	x	x	◎	○	○	比較例
6									A	81	80	76	x	○	◎			比較例
7	55	1.5	0.0	0.51	0.11	85	無 Mg ₂ Si 無 MgZn ₂	1.18	—	104	99	100	x	x	◎	○	○	比較例
8									A	75	73	76	x	○	◎			比較例
9	55	1.5	1.1	0.58	0.10	84	0.00	0.88	—	80	82	78	x	x	◎	△	○	比較例
10									A	59	61	54	○	○	◎			發明例
11	55	1.6	1.5	0.63	0.10	82	0.21	0.75	—	75	77	66	x	x	◎	△	○	比較例
12									A	53	56	55	○	○	◎			發明例
13	54	1.5	1.9	0.39	0.00	85	0.38	0.62	—	45	44	51	○	x	◎	x	○	比較例
14									A	33	29	38	○	○	◎			發明例
15	55	1.5	2.0	0.43	0.05	84	0.42	0.62	—	46	48	50	○	x	◎	△	○	比較例
16									A	31	36	35	○	○	◎			發明例
17	55	1.5	1.9	0.62	0.11	81	0.46	0.63	—	49	40	50	○	x	◎	△	○	比較例
18									A	35	29	33	○	○	◎			發明例
19	55	1.5	3.4	0.59	0.09	85	0.60	0.00	—	45	43	45	○	x	◎	△	○	比較例
20									A	29	25	24	◎	◎	◎			發明例
21	32	1.5	4.5	0.58	0.10	85	0.36	0.00	—	89	98	90	x	x	◎	△	○	比較例
22									A	68	77	74	x	○	◎			比較例
23	48	1.5	4.5	0.60	0.10	84	0.33	0.00	—	42	44	43	○	x	◎	△	○	比較例
24									A	23	20	27	◎	◎	◎			發明例
25	50	1.5	4.5	0.59	0.01	87	0.32	0.00	—	40	39	37	○	x	◎	△	○	比較例
26									A	28	28	26	◎	◎	◎			發明例
27	55	1.5	4.4	0.55	0.10	85	0.28	0.00	—	39	41	40	○	x	◎	△	○	比較例
28									A	24	25	26	◎	◎	◎			發明例
29	60	1.5	4.5	0.63	0.10	85	0.37	0.00	—	38	44	39	○	x	◎	△	○	比較例
30									A	22	23	24	◎	◎	◎			發明例
31	64	1.6	4.3	0.61	0.02	83	0.33	0.00	—	44	43	44	○	x	◎	△	○	比較例
32									A	25	23	26	◎	◎	◎			發明例
33	68	1.5	4.5	0.60	0.10	85	0.32	0.00	—	96	88	82	x	x	◎	△	○	比較例
34									A	66	77	65	x	○	◎			比較例
35	73	1.6	4.5	0.58	0.10	86	0.30	0.00	—	99	94	82	x	x	◎	△	○	比較例
36									A	70	74	76	x	○	◎			比較例
37	55	1.5	5.9	0.63	0.09	85	0.25	0.00	—	29	26	31	○	x	◎	△	△	比較例
38									A	23	21	25	◎	◎	◎			發明例
39	55	2.3	0.0	0.57	0.00	86	無 Mg ₂ Si 無 MgZn ₂	4.21	—	105	103	97	x	x	◎	○	○	比較例
40									A	78	76	75	x	○	◎			比較例
41	55	2.3	0.0	0.60	0.09	85	無 Mg ₂ Si 無 MgZn ₂	3.98	—	104	113	104	x	x	◎	○	○	比較例
42									A	80	85	79	x	○	◎			比較例
43	55	2.3	0.9	0.58	0.11	83	0.00	3.13	—	111	98	96	x	x	◎	△	○	比較例
44									A	77	72	75	x	○	◎			比較例
45	55	2.2	2.0	0.55	0.10	85	0.24	2.15	—	81	64	72	x	x	◎	△	○	比較例
46									A	43	45	51	○	○	◎			發明例
47	55	2.3	2.7	0.58	0.10	87	0.56	1.23	—	68	89	79	x	x	◎	△	○	比較例
48									A	61	68	55	○	○	◎			發明例
49	55	2.2	3.1	0.55	0.10	85	1.36	0.75	—	83	87	76	x	x	◎	△	○	比較例
50									A	54	57	51	○	○	◎			發明例
51	55	2.2	3.4	0.61	0.10	85	1.40	0.30	—	62	59	60	○	x	◎	△	○	比較例
52									A	36	40	42	○	○	◎			發明例
53	55	2.2	4.3	0.56	0.00	82	1.20	0.13	—	55	56	51	○	x	◎	x	○	比較例
54									A	35	41	38	○	○	◎			發明例
55	55	2.3	4.4	0.60	0.03	85	1.64	0.15	—	43	31	63	○	x	◎	△	○	比較例
56									A	28	30	35	○	○	◎			發明例
57	55	2.3	4.3	0.59	0.09	83	1.73	0.16	—	53	60	49	○	x	◎	△	○	比較例
58									A	39	41	38	○	○	◎			發明例
59	55	2.2	4.3	0.60	0.11	86	1.62	0.12	—	54	58	60	○	x	◎	△	○	比較例
60									A	38	40	42	○	○	◎			發明例
61	55	2.2	5.9	0.57	0.10	85	1.53	0.10	—	59	56	55	○	x	◎	△	△	比較例
62									A	42	40	39	○	○	◎			發明例
63	55	2.2	6.4	0.55	0.00	82	1.23	0.99	—	60	54	48	○	x	◎	x	△	比較例
64									A	38	40	35	○	○	◎			發明例
65	55	2.9	2.0	0.60	0.00	85	2.06	3.24	—	89	94	87	x	x	◎	x	△	比較例
66									A	74	72	66	x	○	◎			比較例
67	55	2.9	3.2	0.61	0.10	85	2.11	0.85	—	85	91	80	x	x	◎	○	△	比較例
68									A	73	65	71	x	○	◎			比較例
69	55	2.9	5.5	0.60	0.11	85	1.88	0.13	—	41	45	50	○	x	◎	△	△	比較例
70									A	28	31	27	○	○	◎			發明例
71	55	3.1	4.5	0.62	0.10	87	1.71	0.87	—	55	43	48	○	x	◎	△	○	比較例
72									A	42	40	33	○	○	◎			發明例
73	55	3.6	4.4	0.63	0.09	86	1.64	1.22	—	61	55	60	○	x	◎	△	○	比較例
74									A	44	39	45	○	○	◎			發明例
75	55	3.9	3.6	0.61	0.10	85	2.10	1.81	—	93	85	82	x	x	◎	○	△	比較例
76									A	73	73	65	x	○	◎			比較例
77	55	4.0	5.8	0.60	0.11	83	1.91	1.46	—	68	79	74	x	x	◎	△	△	比較例
78									A	57	53	51	○	○	◎			發明例
79	55	4.1	4.4	0.58	0.09	82	2.07	1.49	—	96	89	82	x	x	◎	○	△	比較例
80									A	71	76	69	x	○	◎			比較例
81	55	2.9	9.7	0.61	0.09	86	0.52	0.00	—	61	43	43	○	x	◎	△	△	比較例
82									A	39	37	33	○	○	◎			發明例
83	55	1.5	4.4	0.55	0.10	51	0.31	0.00	—	39	44	39	○	x	◎	△	○	比較例
84									A	21	26	25	◎	○	◎			發明例
85	55	1.5	4.4	0.55	0.10	100	0.33	0.00	—	40	41	43	○	x	◎	△	○	比較例
86									A	26	24	27	◎	○	◎			發明例
87	55	1.5	4.4	0.55	0.10	125	0.30	0.00	—	39	41	39	○	x	◎	x	○	比較例
88									A	28	29	25	◎	○	◎			發明例

【 0164 】

[表4]

No.	鍍敷皮膜								化學 轉化 處理	耐蝕性			耐白 鏽性	表面 外觀性	加工性	浴安 定性	備註	
	組成(質量%)					附著量 (g/m ²)	Mg ₂ Si(111) /MgZn ₂ (100)	Si(111) (kcps)		腐蝕減量 (g/m ²)								判定
	Al	Si	Mg	Fe	Sr					N1	N2	N3						
89									A	33	39	35	○	○			發明例	
90									B	32	37	33	○	○			發明例	
91	55	1.7	1.9	0.42	0.03	71	0.45	0.60	C	35	36	38	○	○	◎	△	○	發明例
92									D	39	34	33	○	○			發明例	
93									E	40	39	41	○	×			比較例	
94									F	47	43	44	○	×			比較例	
95									A	30	35	36	○	○			發明例	
96									B	34	35	37	○	○			發明例	
97	55	1.6	2.0	0.45	0.00	80	0.44	0.63	C	31	38	33	○	○	×	△	○	發明例
98									D	34	36	35	○	○			發明例	
99									E	38	43	44	○	×			比較例	
100									F	42	43	39	○	×			比較例	
101									A	24	25	26	◎	◎			發明例	
102									B	22	23	26	◎	◎			發明例	
103	55	1.5	4.4	0.55	0.10	85	0.28	0.00	C	28	24	25	◎	◎	◎	△	○	發明例
104									D	21	28	25	◎	◎			發明例	
105									E	28	27	29	◎	○			發明例	
106									F	35	30	33	○	○			發明例	
107									A	39	41	38	○	○			發明例	
108									B	37	36	33	○	○			發明例	
109	55	2.3	4.3	0.59	0.09	83	1.73	0.16	C	39	38	36	○	○	◎	△	○	發明例
110									D	36	35	32	○	○			發明例	
111									E	39	40	37	○	○			發明例	
112									F	46	42	48	○	○			發明例	

【0165】由表3及4之結果可知，本發明例之各樣品，與比較例之各樣品相比，耐蝕性、耐白鏽性、表面外觀性、加工性及浴安定性均均衡良好。

又，由表4之結果可知，經實施化學轉化處理A~D之各樣品之耐白鏽性顯示特別優異之結果。

【0166】

<實施例3：樣品1~44>

(1)使用常用方法製造之板厚0.8mm之冷軋鋼板作為基底鋼板，以RHESCA(股)製之熔融鍍敷模擬器，進行退火處理、鍍敷處理，製作表6所示之鍍敷皮膜條件之熔融鍍敷鋼板樣品。

又，關於熔融鍍敷鋼板製造所用之鍍敷浴之組成，以成為表6所示之各樣品之鍍敷皮膜組成之方式，將鍍敷浴組成以Al：30~75質量%，Si：0.5~4.5質量%，Mg：0~10

質量%，Sr：0.00~0.15質量%之範圍內予以各種變化。且，鍍敷浴之浴溫於Al：30~60質量%時設為590℃，於Al：超過60質量%時設為630℃，基底鋼板之鍍敷浸入板溫控制為與鍍敷浴溫相同。此外，以板溫在3秒內冷卻至520~500℃的溫度範圍內的條件實施鍍敷處理。

又，鍍敷皮膜之附著量，於樣品1~41，係控制為每單面 $85 \pm 5 \text{ g/m}^2$ ，於樣品42~44，係控制為每單面42~125 g/m^2 。

【0167】(2)隨後，於所製作之熔融鍍敷鋼板之各樣品之鍍敷皮膜上，以棒塗佈器塗佈表5所示之化學轉化處理液，以熱風乾燥爐乾燥(到達板溫：90℃)，形成附著量為0.1 g/m^2 之化學轉化處理皮膜。

又，所用之化學轉化處理液係使用將各成分溶解於作為溶劑的水中而調製之pH為8~10之化學轉化處理液。化學轉化處理液所含之各成分(樹脂成分、無機化合物)之種類如下。

(樹脂成分)

樹脂A：將(a)具有酯鍵之陰離子性聚胺基甲酸酯樹脂(第一工業製藥(股)製「SUPERFLEX210」)與(b)具有雙酚骨架之環氧樹脂(吉村油化學(股)製「YUKA RESIN RE-1050」)以含有質量比(a)：(b)=50：50混合者

樹脂B：丙烯酸樹脂(DIC(股)製「BONCOAT EC-740EF」)

(無機化合物)

釩化合物：以乙醯丙酮螯合化之有機釩化合物

鋇化合物：碳酸鋇鉍

氟化合物：氟化鉍

【0168】(3)接著，於如上述形成之化學轉化皮膜上，以棒塗佈器塗佈底塗塗料，以鋼板之到達溫度 230°C ，烘烤時間35秒之條件進行烘烤，形成具有表5所示成分組成之底塗塗膜。隨後，於如上述形成之底塗塗膜上，以棒塗佈器塗佈頂塗塗料組成物，以鋼板之到達溫度 $230^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ ，烘烤時間40秒之條件下進行烘烤，形成具有表5所示之樹脂條件及膜厚之頂塗塗膜，製作各樣品之塗裝鋼板。

又，關於底塗塗料，係藉由混合各成分後，以球磨機攪拌約1小時而獲得。構成底塗塗膜之樹脂成分及無機化合物使用以下者。

(樹脂成分)

樹脂 α ：使用胺基甲酸酯改質聚酯樹脂(藉由使聚酯樹脂455質量份、異佛爾酮二異氰酸酯45質量份反應而得者，樹脂酸價3，數平均分子量為5,600，羥基價為36)以封端化異氰酸酯予以硬化者。

又，關於胺基甲酸酯改質聚酯樹脂係藉以下條件製作。於具備攪拌機、蒸餾塔、水分離器、冷卻管及溫度計之燒瓶中饋入320質量份間苯二甲酸、200質量份己二酸、

60 質量份三羥甲基丙烷、420 質量份環己烷二甲醇，加熱、攪拌，一邊將生成之縮合水蒸餾去除至系統外，一邊以一定速度歷時 4 小時自 160°C 升溫至 230°C，到達溫度 230°C 後，緩慢添加 20 質量份二甲苯，以溫度保持於 230°C 之狀態繼續縮合反應，於酸價為 5 以下時終止反應，冷卻至 100°C 後，藉由添加 SOLVESSO 100 (EXXON MOBILE 公司製，商品名，高沸點芳香族烴系溶劑) 120 質量份、丁基溶纖劑 100 質量份，而得到聚酯樹脂溶液。

樹脂 β：胺基甲酸酯硬化聚酯樹脂 (關西塗料 (股) 製「EVERCLAD 4900」)

(無機化合物)

釩化合物：釩酸鎂

磷酸化合物：磷酸鈣

氧化鎂化合物：氧化鎂

且關於頂塗塗膜所用之樹脂係使用以下塗料。

樹脂 I：三聚氰胺硬化聚酯塗料 (BASF JAPAN (股) 製「PRECOLOR HD0030HR」)

樹脂 II：聚偏氟乙烯與丙烯酸樹脂以質量比 80：20 之有機溶膠燒附型氟樹脂系塗料 (BASF JAPAN (股) 製「PRECOLOR No.8800HR」)

【0169】

[表5]

塗膜條件	化學轉化處理皮膜					底塗塗膜					頂塗塗膜		備註	
	樹脂		鈦化合物 (質量%)	鋅化合物 (質量%)	氟化合物 (質量%)	樹脂		鈦化合物 (質量%)	磷酸化合物 (質量%)	氧化鎂化合物 (質量%)	其他 (顏料等) (質量%)	樹脂		
	種類	含量 (質量%)				種類	含量 (質量%)					種類		塗膜厚 (μm)
T1	A	30	6	50	1	α	60	12	12	6	10	I	15	本發明例
T2	A	30	6	50	1	α	60	12	12	6	10	II	23	本發明例
T3	B	30	6	50	1	α	60	12	12	6	10	I	15	比較例
T4	A	30	0	50	1	α	60	12	12	6	10	I	15	比較例
T5	A	30	6	0	1	α	60	12	12	6	10	I	15	比較例
T6	A	30	6	50	0	α	60	12	12	6	10	I	15	比較例
T7	A	30	6	50	1	β	60	12	12	6	10	I	15	比較例
T8	A	30	6	50	1	α	60	0	12	6	10	I	15	比較例
T9	A	30	6	50	1	α	60	12	0	6	10	I	15	比較例
T10	A	30	6	50	1	α	60	12	12	0	10	I	15	比較例

【0170】

(評價)

對於如上述所得之塗裝鋼板之各樣品，進行以下評價。評價結果示於表6。

【0171】

(1)鍍敷皮膜之構成(附著量、組成、X射線繞射強度)

針對熔融鍍敷鋼板之各樣品，沖壓 $100\text{mm}\phi$ ，以膠帶密封非測定面後，以JIS H 0401：2013所示之鹽酸與六亞甲基四胺之混合液溶解剝離鍍敷，自剝離前後之樣品質量差，算出鍍敷皮膜之附著量。算出結果、所得鍍敷皮膜之附著量示於表6。

然後，過濾剝離液，分別分析濾液及固形分。具體而言，藉由ICP發光分光分析濾液，將不溶Si以外之成分定量化。

且，固形分於 650°C 之加熱爐內乾燥、灰化後，添加碳酸鈉與四硼酸鈉予以溶解。進而，以鹽酸溶解溶解物，藉由ICP發光分光分析溶解液，將不溶Si定量化。鍍敷皮膜中之Si濃度係將藉由濾液分析所得之可溶Si濃度與藉由固形分分析所得之不溶Si濃度相加者。算出結果、所得鍍

敷皮膜之組成示於表 6。

進而，針對各樣品，剪切成 100mm×100mm 尺寸後，機械地切削評價對稱面之鍍敷皮膜直到基底鋼板露出，將所得粉末充分混合後，取出 0.3g，使用 X 射線繞射裝置 (RIGAKU 股份有限公司製「SmartLab」)，使用 X 射線： $\text{Cu-K}\alpha$ (波長 = 1.54178 Å)， $k\beta$ 射線之去除：Ni 濾波器，管電壓：40kV，管電流：30mA，掃描速度：4°/min，採樣間隔：0.020°，發散狹縫：2/3°，平行狹縫：5°，檢測器：高速一維檢測器 (D/teX Ultra) 之條件，對上述粉末進行定性分析。將自各波峰強度減去基底強度後之強度作為各繞射強度 (cps)，測定 Mg_2Si 之 (111) 面 (面間隔 $d=0.3668\text{nm}$) 之繞射強度、 MgZn_2 之 (100) 面 (面間隔 $d=0.4510\text{nm}$) 的繞射強度及 Si 之 (111) 面 (面間隔 $d=0.3135\text{nm}$) 之繞射強度。測定結果示於表 6。

【0172】

(2) 耐蝕性評價

針對塗裝鋼板之各樣品，剪斷為 120mm×120mm 的尺寸後，將與評價對象面任意選擇之 3 邊邊緣距離 10mm 之範圍及樣品之同 3 邊端面與評價非對象面以膠帶密封，將評價對象面以 100mm×100mm 之尺寸露出之狀態者，使用作為評價用樣品。又，該評價用樣品係相同者製作 3 個。

對於如上述製作之 3 個評價用樣品，均以圖 1 所示之循環實施腐蝕促進試驗。腐蝕促進試驗係從濕潤開始，每 20 次循環取出樣品，水洗及乾燥後藉由目視觀察，針對未被

膠帶密封之 1 邊的剪切端面之紅鏽發生進行確認。

接著，確認到紅鏽時之循環數，依據下述基準進行評價。評價結果示於表 6。

◎：3 個樣品發生紅鏽之循環數 ≥ 600 次循環

○：600 次循環 > 3 個樣品發生紅鏽之循環數 ≥ 400 次循環

×：至少 1 個樣品之紅鏽發生循環數 < 400 次循環

【0173】

(3) 塗裝後之外觀性

針對塗裝鋼板之各樣品，藉由目視觀察表面。

接著，根據以下基準評價觀察結果。評價結果示於表 6。

◎：全然未觀察到皺狀缺陷

○：僅於距邊緣 50mm 之範圍內觀察到皺狀缺陷

×：於距邊緣 50mm 之範圍以外觀察到皺狀缺陷

【0174】

(4) 塗裝後之加工性

針對塗裝鋼板之各樣品，剪斷為 70mm×150mm 的尺寸後，於內側夾入 8 片相同板厚之板並實施 180° 彎曲加工 (8T 彎曲)。彎折後於彎曲部之外表面強力貼合 SELLOTAPE (註冊商標) 玻璃膠帶後剝離。目視觀察彎曲部外表面之塗膜表面狀態以及使用膠帶之表面有無塗膜附著 (剝離)，根據以下基準評價加工性。評價結果示於表 6。

○：於鍍敷皮膜上龜裂及剝離均未觀察到

△：於鍍敷皮膜有龜裂，但未觀察到剝離

×：鍍敷皮膜上同時觀察到龜裂及剝離

【 0175】

(5)浴安定性

熔融鍍敷時，藉由目視確認鍍敷浴之浴面狀態，與製造熔融 Al-Zn 系鍍敷鋼板時使用之鍍敷浴之浴面(無含 Mg 氧化物之浴面)進行比較。評價係基於以下基準進行，評價結果示於表 6。

○：與熔融 Al-Zn 系鍍敷浴(55 質量 % Al-其餘部分 Zn-1.6 質量 % 浴)相同程度

△：與熔融 Al-Zn 系鍍敷浴(55 質量 % Al-其餘部分 Zn-1.6 質量 % 浴)相比，白色氧化物較多

×：於鍍敷浴中觀察到黑色氧化物形成

【 0176】

[表6]

No.	鍍敷皮膜						塗膜條件	耐蝕性			塗裝後外觀性	塗裝後加工性	浴安定性	備註			
	組成(質量%)					附著量 (g/m ²)		Mg ₂ Si(111) /MgZn ₂ (100)	Si(111) (kcps)	紅鏽發生時間 (循環)					判定		
	Al	Si	Mg	Fe	Sr					N1						N2	N3
1	55	0.5	4.4	1.01	0.11	86	0.00	0.00	T1	400	360	340	x	◎	x	○	比較例
2	55	1.0	4.4	0.65	0.11	83	0.25	0.00	T1	620	640	640	◎	◎	△	○	發明例
3	55	1.5	0.0	0.49	0.00	84	無 Mg ₂ Si 無 MgZn ₂	1.25	T1	320	300	320	x	◎	○	○	比較例
4	55	1.5	0.0	0.48	0.11	82	無 Mg ₂ Si 無 MgZn ₂	1.24	T1	280	320	320	x	◎	○	○	比較例
5	55	1.5	1.1	0.55	0.10	85	0.00	0.92	T1	420	460	460	○	◎	△	○	發明例
6	55	1.6	1.5	0.58	0.10	86	0.22	0.76	T1	460	480	460	○	◎	△	○	發明例
7	54	1.5	1.9	0.36	0.00	83	0.36	0.65	T1	540	520	560	○	x	△	○	發明例
8	55	1.5	2.0	0.41	0.05	82	0.45	0.61	T1	560	580	580	○	◎	△	○	發明例
9	55	1.5	1.9	0.59	0.11	83	0.44	0.65	T1	620	580	620	○	◎	△	○	發明例
									T2	580	600	560	○	◎	△		發明例
									T3	420	360	400	x	◎	△		比較例
									T4	380	400	360	x	◎	△		比較例
									T5	360	380	420	x	◎	△		比較例
									T6	320	360	340	x	◎	△		比較例
									T7	380	320	360	x	◎	△		比較例
									T8	360	380	360	x	◎	△		比較例
									T9	340	380	400	x	◎	△		比較例
									T10	360	380	420	x	◎	△		比較例
10	55	1.5	3.4	0.57	0.09	84	0.62	0.00	T1	660	680	680	◎	◎	△	○	發明例
11	32	1.5	4.5	0.55	0.10	86	0.38	0.00	T1	380	400	360	x	◎	△	○	比較例
12	48	1.5	4.5	0.58	0.10	85	0.35	0.00	T1	720	680	680	◎	◎	△	○	發明例
13	50	1.5	4.5	0.56	0.01	87	0.33	0.00	T1	700	680	680	◎	◎	△	○	發明例
14	55	1.5	4.4	0.52	0.10	84	0.31	0.00	T1	640	700	660	◎	◎	△	○	發明例
15	80	1.5	4.5	0.59	0.10	83	0.32	0.00	T1	680	660	680	◎	◎	△	○	發明例
16	64	1.6	4.3	0.58	0.02	86	0.35	0.00	T1	660	700	660	◎	◎	△	○	發明例
17	68	1.5	4.5	0.60	0.10	85	0.32	0.00	T1	360	460	400	x	◎	△	○	比較例
18	73	1.6	4.5	0.55	0.10	88	0.33	0.00	T1	380	360	400	x	◎	△	○	比較例
19	55	1.5	5.9	0.61	0.09	84	0.29	0.00	T1	680	680	700	◎	◎	△	△	發明例
20	55	2.3	0.0	0.54	0.00	83	無 Mg ₂ Si 無 MgZn ₂	4.36	T1	300	280	340	x	◎	○	○	比較例
21	55	2.3	0.0	0.56	0.09	86	無 Mg ₂ Si 無 MgZn ₂	4.22	T1	340	360	300	x	◎	○	○	比較例
22	55	2.3	0.9	0.52	0.11	85	0.00	3.46	T1	420	380	400	x	◎	△	○	比較例
23	55	2.2	2.0	0.52	0.10	84	0.26	2.28	T1	460	500	480	○	◎	△	○	發明例
24	55	2.3	2.7	0.58	0.10	87	0.56	1.23	T1	460	480	460	○	◎	△	○	發明例
25	55	2.2	3.1	0.55	0.10	85	1.36	0.75	T1	500	480	440	○	◎	△	○	發明例
26	55	2.2	3.4	0.58	0.10	87	1.45	0.35	T1	520	560	500	○	◎	△	○	發明例
27	55	2.2	4.3	0.52	0.00	86	1.23	0.20	T1	520	540	580	○	x	△	○	發明例
28	55	2.3	4.4	0.59	0.03	84	1.68	0.18	T1	560	600	580	○	◎	△	○	發明例
									T2	540	560	580	○	◎	△		發明例
29	55	2.3	4.3	0.56	0.09	85	1.69	0.21	T1	620	560	600	○	◎	△	○	發明例
30	55	2.2	4.3	0.57	0.11	87	1.66	0.15	T1	580	580	600	○	◎	△	○	發明例
31	55	2.2	5.9	0.55	0.10	84	1.58	0.12	T1	580	560	580	○	◎	△	△	發明例
32	55	2.2	6.4	0.53	0.00	83	1.34	1.05	T1	560	540	580	○	x	△	△	發明例
33	55	2.9	2.0	0.60	0.00	85	2.06	3.24	T1	440	380	420	x	x	△	○	比較例
34	55	2.9	3.2	0.61	0.10	85	2.11	0.85	T1	400	440	380	x	○	△	○	比較例
35	55	2.9	5.5	0.60	0.11	85	1.68	0.13	T1	540	600	600	○	◎	△	△	發明例
36	55	3.1	4.5	0.54	0.10	85	1.81	0.98	T1	600	580	600	○	◎	△	○	發明例
37	55	3.6	4.4	0.57	0.09	87	1.70	1.24	T1	520	560	540	○	◎	△	○	發明例
38	55	3.9	3.6	0.61	0.10	85	2.10	1.81	T1	420	420	380	x	○	△	○	比較例
39	55	4.0	5.8	0.60	0.11	83	1.91	1.46	T1	480	540	520	○	◎	△	△	發明例
40	55	4.1	4.4	0.58	0.09	82	2.07	1.49	T1	360	380	360	x	○	△	○	比較例
41	55	2.9	9.7	0.57	0.09	88	0.55	0.00	T1	500	560	520	○	◎	△	△	發明例
42	55	1.5	4.4	0.50	0.10	82	0.38	0.00	T1	640	620	600	◎	◎	△	○	發明例
43	55	1.5	4.4	0.52	0.10	98	0.35	0.00	T1	660	660	640	◎	◎	△	○	發明例
44	55	1.5	4.4	0.54	0.10	128	0.32	0.00	T1	720	720	700	◎	◎	x	○	發明例

【0177】由表6之結果可知，本發明例之各樣品，與比較例之各樣品相比，耐蝕性、塗裝後之外觀性、塗裝後之加工性及浴安定性均均衡良好。

[產業上之可利用性]

【0178】根據本發明可提供安定且具有優異耐蝕性之

熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板。

又，根據本發明可提供安定且具有優異耐蝕性及耐白鏽性之表面處理鋼板。

再者，根據本發明可提供安定且具有優異耐蝕性及加工部耐蝕性之塗裝鋼板。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板，其係具備鍍敷皮膜之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板，其特徵係

前述鍍敷皮膜具有下述組成：含有 Al：45~65 質量%，Si：1.0~4.0 質量%及 Mg：1.0~10.0 質量%，且其餘部分由 Zn 及不可避免雜質所成，

將前述鍍敷皮膜之一部分藉由機械切削直到基底鋼板露出並以粉末狀態測定 X 射線繞射法，前述鍍敷皮膜中之 Mg_2Si 及 $MgZn_2$ 藉由 X 射線繞射法之繞射強度滿足以下關係 (1)，

$$Mg_2Si(111)/MgZn_2(100) \leq 2.0 \dots (1)$$

$Mg_2Si(111)$ ： Mg_2Si 之 (111) 面 (面間隔 $d=0.3668nm$) 之繞射強度，

$MgZn_2(100)$ ： $MgZn_2$ 之 (100) 面 (面間隔 $d=0.4510nm$) 之繞射強度。

【請求項 2】如請求項 1 之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板，其中前述鍍敷皮膜中之 Si 藉由 X 射線繞射法之繞射強度滿足以下關係 (2)，

$$Si(111)=0 \dots (2)$$

$Si(111)$ ：Si 之 (111) 面 (面間隔 $d=0.3135nm$) 之繞射強度。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板，其中前述鍍敷皮膜進而含有 Sr：0.01~1.0 質量%。

【請求項 4】如請求項 1 或 2 之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷

鋼板，其中前述鍍敷皮膜中之 Al 含量為 50~60 質量 %。

【請求項 5】如請求項 1 或 2 之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板，其中前述鍍敷皮膜中之 Si 含量為 1.0~3.0 質量 %。

【請求項 6】如請求項 1 或 2 之熔融 Al-Zn-Si-Mg 系鍍敷鋼板，其中前述鍍敷皮膜中之 Mg 含量為 1.0~5.0 質量 %。

【請求項 7】一種表面處理鋼板，其係具備如請求項 1 至 6 中任一項之鍍敷皮膜與形成於該鍍敷皮膜上之化學轉化皮膜之表面處理鋼板，其特徵係

前述化學轉化皮膜含有選自環氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、丙烯酸矽樹脂、醇酸樹脂、聚酯樹脂、聚伸烷樹脂、胺基樹脂及氟樹脂中之至少一種樹脂，及選自 P 化合物、Si 化合物、Co 化合物、Ni 化合物、Zn 化合物、Al 化合物、Mg 化合物、V 化合物、Mo 化合物、Zr 化合物、Ti 化合物及 Ca 化合物中之至少一種金屬化合物。

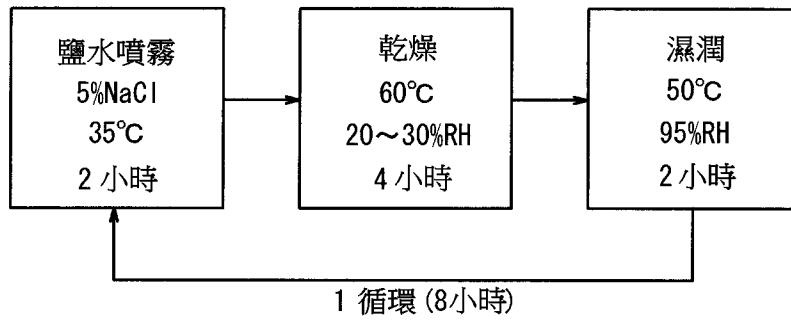
【請求項 8】一種塗裝鋼板，其係於如請求項 1 至 6 中任一項之鍍敷皮膜上，直接或經由化學轉化皮膜形成塗膜之塗裝鋼板，其特徵係

前述化學轉化皮膜含有：樹脂成分，其含有合計 30~50 質量 % 之 (a)：具有酯鍵之陰離子性聚胺基甲酸酯樹脂及 (b)：具有雙酚骨架之環氧樹脂，且該 (a) 與該 (b) 之含有比率 ((a)：(b)) 以質量比於 3：97~60：40 之範圍；與無機化合物，其包含 2~10 質量 % 之鈮化合物、40~60 質量 % 之鋳化合物及 0.5~5 質量 % 之氟化合物，

前述塗膜至少具有底塗塗膜，且該底塗塗膜含有具有

胺基甲酸酯鍵之聚酯樹脂與包含釩化合物、磷酸化合物及
氧化鎂之無機化合物。

【發明圖式】



【圖 1】