



(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 I447263 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：098113980

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 04 月 28 日

(51)Int. Cl. : C23C22/05 (2006.01) C23C22/74 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/16 日本 2008-319132

(71)申請人：杰富意鋼鐵股份有限公司 (日本) JFE STEEL CORPORATION (JP)
日本(72)發明人：牧水洋一 MAKIMIZU, YOICHI (JP)；梶山浩志 KAJIYAMA, HIROSHI (JP)；藤田
榮 FUJITA, SAKAE (JP)；吉見直人 YOSHIMI, NAOTO (JP)；多田雅彥 TADA,
MASAHIKO (JP)；大塚真司 OOTSUKA, SHINJI (JP)；增岡弘之 MASUOKA,
HIROYUKI (JP)；星野克彌 HOSHINO, KATSUYA (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

TW I401468

JP 2003-306781A

審查人員：黃振東

申請專利範圍項數：2 項 圖式數：2 共 0 頁

(54)名稱

鍍鋅鋼板及其製造方法

ZINC-BASE PLATED STEEL SHEET AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME

(57)摘要

一種鍍鋅鋼板之製造方法，其係使鋼板表面接觸以鋅離子濃度為 1 ~ 100g/l 之範圍含有鋅之水溶液，繼而，與 pH6 ~ 14 之水溶液接觸之後，進行水洗・乾燥。作為含有鋅之溶液，例如可列舉含有鋅之硫酸鹽之溶液。藉由上述方法，而於鋼板表面形成有平均厚度為 10nm 以上且含有鋅作為主體之氧化物層，故可高速且穩定地省空間地製造具有優異之衝壓成形性的鍍鋅鋼板。

公告本
發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：098113980

※申請日：98/04/28

※IPC 分類：

C23C 22/05 (2006.01)

C23C 22/74 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鍍鋅鋼板及其製造方法

ZINC-BASE PLATED STEEL SHEET AND METHOD FOR
MANUFACTURING THE SAME

二、中文發明摘要：

一種鍍鋅鋼板之製造方法，其係使鋼板表面接觸以鋅離子濃度為 1~100 g/l 之範圍含有鋅之水溶液，繼而，與 pH6~14 之水溶液接觸之後，進行水洗、乾燥。作為含有鋅之溶液，例如可列舉含有鋅之硫酸鹽之溶液。藉由上述方法，而於鋼板表面形成有平均厚度為 10 nm 以上且含有鋅作為主體之氧化物層，故可高速且穩定地省空間地製造具有優異之衝壓成形性的鍍鋅鋼板。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種穩定製造衝壓成形時之滑動阻抗較小且具有優異之衝壓成形性之鍍鋅鋼板的方法以及鍍鋅鋼板。

【先前技術】

鍍鋅鋼板以汽車車體用途為中心廣泛用於各種領域。此種用途中之鍍鋅鋼板係經由衝壓成形而供於應用。然而，鍍鋅鋼板具有衝壓成形性劣於冷軋鋼板之缺點。其原因在於：衝壓模具中鍍鋅鋼板之滑動阻抗大於冷軋鋼板。即，於模具與調整桿中之滑動阻抗較大之部分，鍍鋅鋼板難以流入衝壓模具內，容易引起鋼板之斷裂。

此處，鍍鋅鋼板、尤其是熔融鍍鋅處理之後經實施合金化處理之合金化熔融鍍鋅鋼板，因其焊接性及塗裝性優於其它鍍鋅鋼板，故而更適合用作汽車車體用途。

合金化熔融鍍鋅鋼板係對鋼板實施鍍鋅之後，進行加熱處理，使鋼板中之 Fe 與鍍敷層中之 Zn 擴散而產生合金化反應，由此形成 Fe-Zn 合金相者。此 Fe-Zn 合金相通常係由 Γ 相、 δ_1 相、 ζ 相所構成之皮膜，且具有如下傾向：硬度及熔點伴隨 Fe 濃度下降，即按 Γ 相 $\rightarrow$ δ_1 相 $\rightarrow$ ζ 相之順序降低。因此，就滑動性之觀點而言，高硬度、高熔點且難以引起附著的 Fe 濃度高之皮膜較為有效，注重衝壓成形性之合金化熔融鍍鋅鋼板係提高皮膜中之平均 Fe 濃度予以製造而成。

然而，Fe 濃度高之皮膜具有如下問題：於鍍敷-鋼板界面易於形成硬且脆之 Γ 相，加工時易於產生自界面剝離之現象，即所謂之粉碎。

作為解決上述問題之方法，於專利文獻 1 及專利文獻 2 中揭示有一種技術，該技術係對鍍鋅鋼板之表面實施電解處理、浸漬處理、塗佈氧化處理或加熱處理，藉此形成以 ZnO 為主體之氧化膜，從而提高焊接性、加工性。

然而，於將專利文獻 1 及 2 之技術應用於合金化熔融鍍鋅鋼板之情形時，由於合金化熔融鍍鋅鋼板中存在 Al 氧化物，故導致表面反應性劣化，而且表面之凹凸較大，故而無法穩定獲得衝壓成形性之改善效果。即，因表面之反應性較低，故而即便進行電解處理、浸漬處理、塗佈氧化處理及加熱處理等，亦難以於表面形成既定之皮膜，導致膜厚於反應性較低之部分，即 Al 氧化物量較多之部分減薄。又，因表面之凹凸較大，故而於衝壓成型時直接與衝壓模具接觸者為表面之凸部，而凸部中膜厚較薄之部分與模具之接觸部中之滑動阻抗變大，故無法充分獲得衝壓成形性之改善效果。

因此，於專利文獻 3 中揭示有一種技術，該技術係對鋼板進行熔融鍍鋅之後，藉由加熱處理進行合金化，進而實施調質軋壓之後，與具有 pH 緩衝作用之酸性溶液進行接觸，保持 1~30 秒後，進行水洗，藉此於鍍敷表層形成氧化物層。

作為同樣於未實施合金化處理之熔融鍍鋅鋼板之表面平

坦部均勻地形成氧化物層的方法，於專利文獻 4 中揭示有一種方法，該方法係使調質軋壓後之熔融鍍鋅鋼板與具有 pH 緩衝作用之酸性溶液接觸，然後，於鋼板表面形成有酸性溶液之液膜之狀態下保持既定時間之後，進行水洗、乾燥者。

又，作為於電鍍鋅鋼板之表面均勻地形成氧化物層之方法，有效的是專利文獻 5 之方法，該方法係使電鍍鋅鋼板與具有 pH 緩衝作用之酸性溶液或者酸性之電鍍鋅浴接觸，然後保持既定時間之後，進行水洗、乾燥者。

專利文獻 1：日本專利特開昭 53-60332 號公報

專利文獻 2：日本專利特開平 2-190483 號公報

專利文獻 3：日本專利特開 2003-306781 號公報

專利文獻 4：日本專利特開 2004-3004 號公報

專利文獻 5：日本專利特開 2005-248262 號公報

於應用上述專利文獻 3~5 中揭示之技術之情形時，可於先前之製造條件下，獲得良好之衝壓成形性。然而，可知悉因於近年來進一步高速之製造條件下，無法充分確保與酸性溶液接觸後之保持時間，故而有時所形成之氧化物層變薄，無法獲得良好之衝壓成形性。

為了解決上述問題點，有效的是延長與酸性溶液之接觸後直至水洗為止之距離，但必須確保此空間，故而空間上受到制約。

本發明之目的在於鑒於相關情況，而提供一種於高速之製

造條件下亦可省空間地穩定製造具有優異之衝壓成形性的鍍鋅鋼板之製造方法及具有優異之衝壓成形性的鍍鋅鋼板。

【發明內容】

本發明者等為了解決上述課題，而不斷進行積極研究。其結果，獲得以下見解。

於專利文獻 3~5 之技術中，判明如下情況：因使自鍍鋅中溶出之鋅離子以氧化鋅之形式生成於表面，故而鋅離子之溶出時間導致整體之氧化膜生成時間延長。因此，可認為若為了形成氧化膜而使接觸之溶液中含有鋅離子，則無需鋅離子之溶出時間，故可縮短整體之氧化膜生成時間。然而，僅使溶液中含有鋅離子，亦未充分生成氧化膜。可認為其原因在於：於專利文獻 3~5 之技術中，由於鋅溶出之同時所引起之氫離子之還原，而使得表面附近之 pH 上升從而成為易於生成鋅氧化物之環境，相對於此，若僅藉由使溶液中含有鋅離子，則不會引起表面附近之 pH 上升，從而不會形成易於生成鋅氧化物之環境。因此，提議使鍍鋅鋼板與含有鋅之水溶液接觸之後，與弱鹼液接觸，使表面附近之 pH 上升。

本發明係基於上述見解開發而成者，其主旨為如下所述。

[1]一種鍍鋅鋼板之製造方法，其係於鋼板表面形成氧化物層者，其特徵在於：使鋼板表面接觸以鋅離子濃度為 1~100 g/l 之範圍含有鋅之水溶液，繼而，使之與 pH6~14 之水溶液接觸之後，進行水洗·乾燥。

[2]如上述[1]之鍍鋅鋼板之製造方法，其中，上述鋅離子濃度為 5~100 g/l 之範圍，上述水溶液之 pH 為 7~13。

[3]如上述[1]或[2]之鍍鋅鋼板之製造方法，其中，上述含有鋅之溶液之 pH 為 1~6。

[4]一種鍍鋅鋼板，其特徵在於：其係藉由如上述[1]至[3]中任一項之鍍鋅鋼板之製造方法而製造，將主要含有鋅作為金屬成分之氧化物層，以平均厚度 10 nm 以上之方式形成於鋼板表面。

再者，於本發明中，所謂鍍鋅鋼板，係指使以鋅為主成分之皮膜形成於表面之鍍敷鋼板，包括熔融鍍鋅鋼板(簡稱為 GI 鋼板)、合金化熔融鍍鋅鋼板(簡稱為 GA 鋼板)、電鍍鋅鋼板(簡稱為 EG 鋼板)、蒸鍍鋅鋼板或含有 Fe、Al、Ni、MgCo 等合金元素之合金鍍鋅鋼板等。

【實施方式】

根據本發明，於高速之製造條件下，亦可省空間地穩定製造衝壓成形時之滑動阻抗小且具有優異之衝壓成形性的鍍鋅鋼板。

例如，於製造 GA 鋼板時，對鋼板實施熔融鍍鋅之後，進而加熱實施合金化處理，但由於該合金化處理時之鋼板-鍍敷界面之反應性之差，故於 GA 鋼板表面存在凹凸。然而，於合金化處理之後，通常為了確保材料而實施調質軋壓，並藉由與該調質軋壓時之輥之接觸，而使鍍敷表面平滑，從而

減緩凹凸。因此，於衝壓成形時，模具壓碎鍍敷表面凸部所需之力下降，從而可提高滑動特性。

因 GA 鋼板表面之平坦部係於衝壓成形時模具所直接接觸之部分，故而存在用以防止與模具附著之硬質且高熔點之物質，對於滑動性之提高較為重要。就該方面而言，為防止氧化物層與模具附著，而使氧化物層存在於表層，對於提高滑動特性較為有效。

於實際衝壓成形時，因表層之氧化物磨耗被切削之故，於模具與被加工材料之接觸面積較大之情形時，必須存在充分厚之氧化物層。於鍍敷表面藉由合金化處理時之加熱而形成有氧化物層，但由於與調質軋壓時之輥接觸而使大部分遭到破壞，使新生面露出，故而為了獲得良好之滑動性，而必須於調質軋壓之前形成較厚之氧化物層。又，考慮到此方面，即便於調質軋壓之前形成較厚之氧化物層，亦無法避免調質軋壓時產生之氧化物層被破壞，故而不均勻地存在平坦部之氧化物層，無法穩定獲得良好之滑動性。

因此，若對經調質軋壓之 GA 鋼板，尤其是鍍敷表面之平坦部實施處理，均勻地形成氧化物層，則可穩定獲得良好之滑動性。

作為於鍍鋅之表面均勻地形成氧化物層之方法，如下方法較為有效，即，使鍍鋅鋼板與具有 pH 緩衝作用之酸性溶液接觸，然後，於鋼板表面形成有酸性溶液之液膜之狀態下保

持既定時間之後，進行水洗、乾燥。然而，如上所述，於近年來進一步高速之製造條件下，無法充分確保與酸性溶液接觸後之保持時間，故而有時所形成之氧化物層變薄，無法獲得良好之衝壓成形性。為了解決上述問題，有效的是延長自與酸性溶液接觸起直至水洗為止之距離，但必須確保此空間，故而空間上受到制約。

因此，於本發明中，建議如下處理，即，藉由使鍍鋅鋼板與含有鋅離子之水溶液接觸之後，進而與弱鹼水溶液接觸，從而強制性地提高 pH。如此，本發明之重要的必要條件及特徵在於與含有鋅離子之水溶液接觸之後，進而與弱鹼水溶液接觸。而且，藉此，由於省空間而不受空間制約地確保良好之衝壓成形性，故而可形成充分之氧化物層。

該氧化物層形成機制尚不明確，但可考慮如下。若使鍍鋅鋼板與含有鋅離子之水溶液接觸，使鋼板表面以被含有鋅離子之水溶液覆蓋之狀態與弱鹼水溶液接觸，則會使鋼板表面之含有鋅離子之水溶液中之 pH 上升，達到氧化物(氫氧化物)穩定之 pH 區域。其結果，可認為於鍍鋅鋼板表面形成有達到穩定之氧化物層。

根據上述觀點，於本發明中，於鍍鋅鋼板表面形成氧化物層時，使鋼板表面接觸含有鋅之水溶液，繼而，使之與弱鹼、即 pH6~14 之水溶液接觸之後，進行水洗、乾燥。

作為弱鹼水溶液，於本發明中，將 pH 設為 6~14。因鋅

係兩性金屬，故而即便 pH 過低或過高，亦均可溶解。因此，為了形成氧化物層，而必須使鍍鋅鋼板表面之水溶液達到弱鹼性。較佳為 pH 為 7~13，更佳為 pH 為 9~11。

又，作為水溶液中之鋅濃度，設定鋅離子濃度為 1~100 g/l 之範圍。若鋅離子濃度未滿 1 g/l，則無法供給充分之 Zn，從而無法形成氧化物層。另一方面，若超過 100 g/l，則所形成之氧化物層中所含之硫酸濃度上升，此後進行之化成處理步驟中，氧化物溶解時處理液會受到污染而令人關注。較佳為設為 5~100 g/l 之範圍。

又，為了將穩定之鋅化合物形成為氧化物層，較佳為以硫酸鹽之形式添加鋅離子。於以硫酸鹽之形式添加之情形時，可認為硫酸離子被吸取至所形成之氧化物層中，具有使氧化物層穩定之效果。

又，對於含有鋅之水溶液之 pH，並無特別既定，但較佳為 1~6。於 pH 超過 6 之情形時，有時水溶液中 Zn 離子會沈澱(形成氫氧化物)，無法作為氧化物形成於鋼板表面。另一方面，於 pH 低於 1 之情形時，會促進鋅之溶解，從而不僅鍍敷附著量會減少，而且鍍敷皮膜中會產生龜裂，導致加工時易於產生剝離。進而，於上述 pH 範圍 1~6 中 pH 較高之情形時，因與弱鹼水溶液接觸時氧化物會快速上升至穩定之 pH 為止，故而有利於形成氧化物。因此，更佳為使 pH 為 4~6 之範圍。

專利文獻 3 中使用之溶液之特徵為呈酸性，且具有 pH 緩衝作用。然而，因本發明中使用含有鋅離子之水溶液，故而即便降低水溶液之 pH 而使 Zn 不充分溶解，亦可形成充分之氧化物層。又，可認為當與弱鹼水溶液接觸時 pH 快速上升有利於形成氧化物。故而，未必需要 pH 緩衝作用。

於本發明中，若與鋼板表面接觸之水溶液中含有鋅，則可穩定形成滑動性優異之氧化物層，故而即便水溶液中有意含有其他金屬離子或無機化合物等作為雜質，亦不會損及本發明之效果。而且，即便 N、P、B、Cl、Na、Mn、Ca、Mg、Ba、Sr、Si 等進入氧化物層中，只要不損及本發明之效果，便可適用該等。

根據上述觀點，於本發明之鍍鋅鋼板之表面，可獲得含有鋅作為必要成分且平均厚度為 10 nm 以上之氧化物層。

再者，所謂本發明之氧化物層，係指包含主要含有鋅作為金屬成分之氧化物及/或氫氧化物等之層。此種主要含有鋅作為金屬成分之氧化物層之平均厚度必須為 10 nm 以上。若氧化物層之平均厚度變薄而未滿 10 nm，則降低滑動阻抗之效果將不充分。另一方面，若含有 Zn 作為必要成分之氧化物層之平均厚度超過 100 nm，則存在衝壓加工中皮膜遭破壞而使滑動阻抗上升，又，焊接性下降之傾向，故而欠佳。

對於使鍍鋅鋼板與含有鋅之水溶液接觸之方法，並無特別限制，存在有將鍍敷鋼板浸漬於水溶液之方法，對鍍敷鋼板

噴射水溶液之方法，經由塗佈輥而將水溶液塗佈於鍍敷鋼板之方法等，較理想的是最終以較薄之液膜狀存在於鋼板表面。其原因在於：若存在於鋼板表面之水溶液之量較多，則於其次步驟之鹼處理中，鍍敷表面之 pH 難以均勻地快速上升。根據此觀點，較佳為將形成於鋼板表面之酸性溶液膜調整為 50 g/m^2 以下較為有效。再者，溶液膜量之調整可藉由擠壓輥、去除氣體等進行。

又，於本發明之鍍鋅鋼板中，存在有例如藉由熔融鍍敷法、電鍍法、蒸鍍法、噴塗法等各種製造方法所製造者，作為鍍敷成分，除純 Zn 以外，亦有 Zn-Fe、Zn-Al、Zn-Ni、Zn-Mg 等。然而，於本發明之實施中，若為以 Zn 為主成分之鍍鋅鋼板，則將引起 Zn 溶解，從而可形成氧化物層，故而並不限定鍍敷種類。

[實施例]

其次，藉由實施例更詳細說明本發明。

於板厚為 0.8 mm 之冷軋鋼板上，實施附著量為 45 g/m^2 、Al 濃度為 0.20 質量%之熔融鍍鋅之後，進行調質軋壓，從而製作 GI 鋼板。又，於板厚為 0.8 mm 之冷軋鋼板上，藉由常用法之合金化熔融鍍鋅法，形成每一單面之鍍敷附著量為 45 g/m^2 、Fe 濃度為 10 質量%、Al 濃度為 0.20 質量%之鍍敷皮膜，進而進行調質軋壓，製作 GA 鋼板。又，於板厚為 0.8 mm 之冷軋鋼板上，藉由常用法之電鍍鋅法，製作具

有每一單面之鍍敷附著量為 30 g/m^2 之鍍敷皮膜的 EG 鋼板。

接著，將藉由上述處理獲得之 GI 鋼板、GA 鋼板及 EG 鋼板，浸漬於表 1 所示之各種濃度之硫酸鋅溶液中，並於取出之後，浸漬於 pH 經調整之氫氧化鈉水溶液中，或者噴射氫氧化鈉水溶液。設定浸漬或噴射時間為 1 秒，於浸漬或噴射結束後 1 秒以內進行水洗·乾燥。又，於利用氫氧化鈉水溶液進行處理之前，亦進行使用橡膠製輥壓擠表面之硫酸鋅溶液的試驗。

再者，為了對一部分進行比較，而於上述處理中，亦實施了浸漬於不含鋅之溶液中進行氫氧化鈉處理之試驗、未於氫氧化鈉水溶液中進行處理之試驗、調質軋壓後未進行浸漬處理之試驗，以及使用硫酸來調整含有鋅離子之水溶液的 pH 之試驗。

又，作為先前技術，亦進行了如下試驗，即，浸漬於含有 30 g/l 之乙酸鈉且 pH1.5 之 50°C 之水溶液中，並於浸漬結束後將所附著之水溶液量調整為 10 g/m^2 之後，保持 1~30 秒。

其次，對如上所述製作之鋼板，測定鍍敷表層之調壓部及非調壓部之氧化物層之膜厚，並且進行摩擦係數之測定，作為簡單評價衝壓成形性之方法。再者，測定方法如下所述。

(1) 衝壓成形性評價試驗(摩擦係數測定試驗)

為了對衝壓成形性進行評價，如下所述測定各供試材料之摩擦係數。

圖 1 係表示摩擦係數測定裝置之概略前視圖。如該圖所示，將取自供試材料之摩擦係數測定用樣本 1 固定於樣本台 2，樣本台 2 固定於可水平移動之滑台 3 之上表面。於滑台 3 之下表面，設置有具有與此處連接之滾筒 4 的可上下移動之滑台支撐台 5，藉由向上推動該滑台支撐台 5，而將用以測定調整桿 6 對摩擦係數測定用樣本 1 之擠壓荷重 N 的第 1 荷重元(load cell)7 安裝於滑台支撐台 5。將第 2 荷重元 8 安裝於滑台 3 之一方端部，以測定於使上述擠壓力進行作用之狀態下使滑台 3 沿著軌道 9 水平移動之滑動抵抗力 F 。再者，作為潤滑油，將衫村化學公司製造之衝壓用清洗油 Preton R352L 塗佈於樣本 1 之表面進行試驗。

圖 2 係表示所使用之調整桿之形狀·尺寸之概略立體圖。調整桿 6 之下表面以擠壓於樣本 1 之表面的狀態進行滑動。圖 2 所示之調整桿 6 之形狀為寬度 10 mm，樣本之滑動方向長度為 12 mm，滑動方向兩端之下部由曲率為 4.5 mmR 之曲面構成，擠壓樣本之調整桿之下表面具有寬度為 10 mm 且滑動方向長度為 3 mm 之平面。摩擦係數測定試驗以如下所示之兩個條件進行。

[條件 1]

使用圖 2 所示之調整桿，並設定為擠壓荷重 N ：400 kgf，樣本之牽引速度(滑台 3 之水平移動速度)：100 cm/min。

[條件 2]

使用圖 2 所示之調整桿，並設定為擠壓荷重 $N: 400 \text{ kgf}$ ，樣本之牽引速度(滑台 3 之水平移動速度)： 20 cm/min 。

供試材料與調整桿間之摩擦係數 μ 利用式： $\mu = F/N$ 算出。

(2) 氧化物層之厚度(氧化膜厚)之測定

將形成有膜厚為 96 nm 之熱氧化 SiO_2 膜之 Si 晶圓用作參照物質，藉由螢光 X 射線分析裝置測定 $\text{O-K}\alpha$ X 射線，藉此算出經 SiO_2 換算之氧化層之平均厚度。分析面積為 $30 \text{ mm}\phi$ 。

藉由上述方式所獲得之試驗結果示於表 1 中。

[表 1]

No.	鍍數種類	處理液		軋壓擠	浸漬結束後 保持時間 (秒)	NaOH 溶液		氧化膜厚 (nm)	摩擦係數		備註
		成分(濃度)	pH			pH	接觸方法		條件 1	條件 2	
1	GA	不浸漬		—	—	—	—	8	0.180	0.223	比較例
2		乙酸鈉 (30 g/L)	1.5	○	1	—	—	13	0.173	0.220	比較例
3				○	2	—	—	16	0.164	0.217	比較例
4				○	5	—	—	20	0.141	0.186	比較例
5				○	10	—	—	26	0.134	0.173	比較例
6				○	30	—	—	31	0.129	0.167	比較例
7		硫酸鈉 (10 g/L)	5.8	—	—	—	—	9	0.182	0.225	比較例
8				—	—	10	浸漬	9	0.183	0.224	比較例
9				—	—		噴射	9	0.180	0.222	比較例
10		硫酸鋅 (鋅:1 g/L)	5.7	—	—		浸漬	17	0.158	0.197	本發明例
11				—	—		噴射	18	0.151	0.201	本發明例
12		硫酸鋅 (鋅:5 g/L)	5.5	—	—		浸漬	21	0.136	0.168	本發明例
13				—	—		噴射	22	0.137	0.173	本發明例
14		硫酸鋅 (鋅:50 g/L)	5.0	—	—	—	—	8	0.171	0.218	比較例
15				—	—	6	浸漬	16	0.165	0.201	本發明例
16				—	—		噴射	19	0.150	0.192	本發明例
17				—	—	7	浸漬	20	0.136	0.175	本發明例
18				—	—		噴射	27	0.128	0.166	本發明例
19				—	—	10	浸漬	29	0.129	0.165	本發明例
20				—	—		噴射	30	0.128	0.166	本發明例
21				○	—		浸漬	32	0.129	0.170	本發明例
22				○	—		噴射	34	0.125	0.164	本發明例
23				—	—	13	浸漬	28	0.131	0.168	本發明例
24				—	—		噴射	28	0.129	0.171	本發明例
25				—	—	14	浸漬	15	0.170	0.212	本發明例
26				—	—		噴射	17	0.164	0.205	本發明例
27			3.0	—	—	—	—	8	0.176	0.216	比較例
28				—	—	10	浸漬	25	0.133	0.169	本發明例
29				—	—		噴射	26	0.130	0.165	本發明例
30				—	—	—	—	8	0.178	0.221	比較例
31			1.5	—	—	10	浸漬	23	0.135	0.172	本發明例
32				—	—		噴射	25	0.132	0.167	本發明例
33				—	—		浸漬	32	0.127	0.165	本發明例
34				—	—		噴射	36	0.125	0.166	本發明例
35	GI	硫酸鋅 (鋅:1 g/L)	5.7	—	—	10	浸漬	16	0.160	0.199	本發明例
36		硫酸鋅 (鋅:1 g/L)	5.7	—	—	10	噴射	16	0.154	0.205	本發明例
37		硫酸鋅 (鋅:50 g/L)	5.0	—	—	6	浸漬	15	0.167	0.204	本發明例
38				—	—		噴射	17	0.153	0.196	本發明例
39				—	—	10	浸漬	26	0.133	0.170	本發明例
40				—	—		噴射	28	0.130	0.165	本發明例
41				○	—		浸漬	30	0.128	0.166	本發明例
42				○	—		噴射	32	0.129	0.164	本發明例
43			5.7	—	—	14	浸漬	14	0.171	0.215	本發明例
44				—	—		噴射	17	0.165	0.209	本發明例
45	EG	硫酸鋅 (鋅:1 g/L)	5.7	—	—	10	浸漬	14	0.141	0.199	本發明例
46				—	—	10	噴射	13	0.150	0.200	本發明例
47		硫酸鋅 (鋅:50 g/L)	5.0	—	—	6	浸漬	16	0.142	0.192	本發明例
48				—	—		噴射	18	0.139	0.191	本發明例
49				—	—	10	浸漬	23	0.135	0.170	本發明例
50				—	—		噴射	26	0.136	0.169	本發明例
51				○	—		浸漬	29	0.131	0.168	本發明例
52				○	—		噴射	33	0.132	0.159	本發明例
53				—	—	14	浸漬	16	0.138	0.185	本發明例
54				—	—		噴射	14	0.145	0.202	本發明例

※GA：合金化熔融鍍鋅

GI：熔融鍍鋅

EG：電鍍鋅

根據表 1 所示之試驗結果，可知下述事項。

No.10~13、15~26、28、29、31~54 係使用以本發明之範圍內之濃度含有鋅離子之水溶液的本發明例。形成 10 nm 以上之氧化物層，摩擦係數亦呈現低值。又，與弱鹼水溶液之接觸方法無需浸漬及噴射便使得摩擦係數降低。

No.28、29、31、32 係使用硫酸來降低含有鋅離子之水溶液之 pH 的本發明例，可確認即便 pH 較低，亦形成充分之氧化物層，且摩擦係數降低。

No.21、22、41、42、51、52 係於與弱鹼水溶液接觸之前，以橡膠輥壓擠含有 Zn 離子之水溶液的示例，但若與含有 Zn 離子之水溶液接觸，則不論是否進行輥壓擠，均形成有氧化物層，且摩擦係數下降。

No.1 係因未進行溶液之處理，故而於平坦部未形成提高滑動性所需之充分之氧化膜，故摩擦係數較高。

No.2~6 係作為先前技術(比較例)之處理液浸漬結束之後保持 1~30 秒之結果。氧化膜隨著保持時間增加而增加，保持時間 5 秒以上獲得 20 nm 以上之氧化膜厚，保持時間 30 秒以上則獲得 30 nm 以上之氧化膜厚。

No.7~9 係使用不含 Zn 之溶液(乙酸钠溶液)之比較例。氧化膜厚未滿 10 nm，偏離本發明之範圍，故摩擦係數較高。

No.14、27、30 係未於弱鹼水溶液中進行處理之比較例，僅與含有鋅離子之水溶液接觸，則無法形成充分之氧化膜，故無

法獲得效果。

根據上述實施例之結果可知悉，於作為先前技術之 No.2~6 中，若於處理液浸漬結束之後不保持 5 秒以上，則無法獲得 20 nm 以上之氧化膜厚，同樣，若不保持 30 秒以上，則無法獲得 30 nm 以上之氧化膜厚，相對於此，於本發明例中，可將與先前技術之保持時間相當之鹼液浸漬或鹼液噴射時間大幅度縮短至 1 秒。若考慮製造設備，則適用本發明者為鋼帶之高速連續製造設備，其製造速度以鋼帶之移動速度為每分鐘 180 m 左右。因此，於先前技術中，作為處理液浸漬結束後之保持設備長度必須為 15~90 m，相對於此，本發明僅需要最小 3 m 左右之鹼液浸漬或鹼液噴射設備，故而可實現設備之緊密化。

即，於專利文獻 3~5 所揭示之技術中，於高速之製造條件下，為了於與酸性溶液接觸之後確保充分之保持時間，而必須確保自與酸性溶液接觸起直至水洗為止之距離，但本試驗結果表示於與含有鋅離子之水溶液接觸之後，僅配置噴射裝置，便可獲得良好之滑動特性，故認為本發明即便於高速之製造條件下，亦可省空間地進行穩定製造。

(產業上之可利用性)

本發明之鍍鋅鋼板之衝壓成形性優異，故而可以汽車車體用途為中心適用於廣泛領域。又，本發明之鍍鋅鋼板之製造方法可以短時間處理生成所需厚度之氧化膜，可實現製造設備之緊密化。

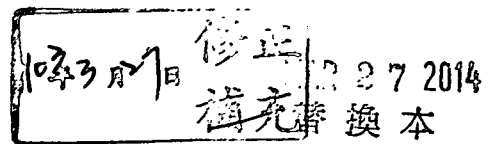
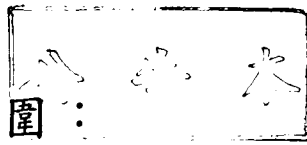
【圖式簡單說明】

圖 1 係表示摩擦係數測定裝置之概略前視圖。

圖 2 係表示圖 1 中之調整桿形狀・尺寸之概略立體圖。

【主要元件符號說明】

- 1 樣本
- 2 樣本台
- 3 滑台
- 4 滾筒
- 5 滑台支撐台
- 6 調整桿
- 7 第 1 荷重元
- 8 第 2 荷重元
- 9 軌道
- F 滑動阻抗力
- N 擠壓荷重



七、申請專利範圍：

1.一種鍍鋅鋼板之製造方法，其係於鋼板表面形成氧化物層者，其特徵在於：使鋼板表面接觸以鋅離子濃度為 1~100 g/l 之範圍且 pH 為 4~6 之含有鋅之水溶液，繼而，使之與 pH6~14 之水溶液接觸之後，進行水洗·乾燥。

2.如申請專利範圍第 1 項之鍍鋅鋼板之製造方法，其中，上述鋅離子濃度為 5~100 g/l 之範圍，上述水溶液之 pH 為 7~13。

八、圖式：

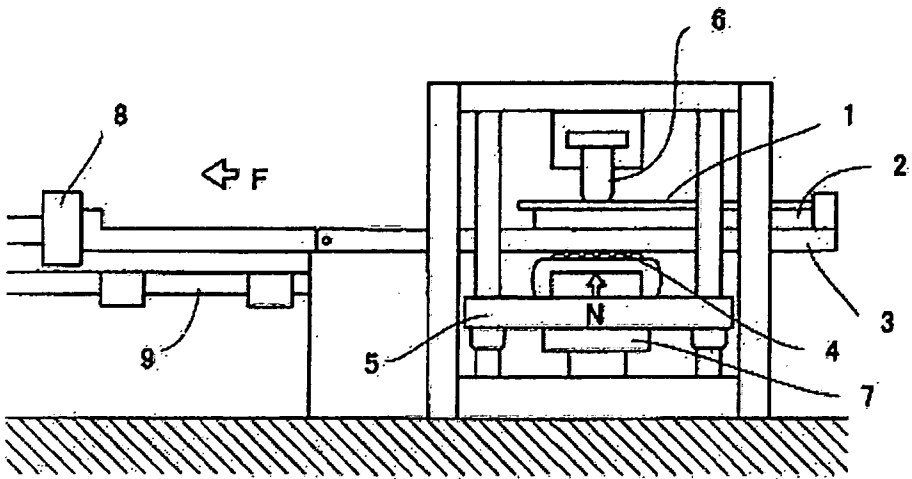
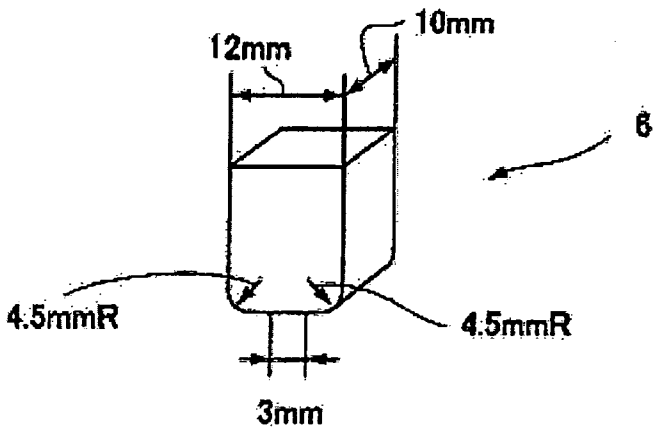


圖 1



樣本之滑動方向

圖 2