

R U 2 6 0 5 0 5 0 C 2

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) RU<sup>(11)</sup> 2 605 050<sup>(13)</sup> C2

(51) МПК  
C23C 2/06 (2006.01)  
C23C 22/07 (2006.01)  
C23C 28/00 (2006.01)  
B32B 15/095 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014142992/02, 29.06.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
29.06.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
25.04.2012 JP 2012-100437;  
14.06.2012 JP 2012-134807

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2016 Бюл. № 17

(45) Опубликовано: 20.12.2016 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: JP 2001279414, 10.10.2001. JP  
2008261024 A, 30.10.2008. WO 2011009999 A1,  
27.01.2011. RU 2312162 C2, 10.12.2007.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 25.11.2014

(86) Заявка РСТ:  
JP 2012/004254 (29.06.2012)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2013/160973 (31.10.2013)

Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

НАКАНО, Тадаси (JP),  
ЯМАМОТО, Масая (JP),  
ТАКЕЦУ, Хирофуми (JP)

(73) Патентообладатель(и):

НИССИН СТИЛ КО., ЛТД. (JP)

R U 2 6 0 5 0 5 0 C 2

(54) СТАЛЬНОЙ ЛИСТ С ЧЕРНЫМ ПОКРЫТИЕМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области нанесения покрытия на поверхность стального листа, в частности черного материала покрытия. Предложен стальной лист с черным покрытием, содержащим слой покрытия, полученного погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg в количестве от 1,0 до 22,0 мас. % Al и от 1,3 до 10,0 мас. % Mg, с черными оксидами Zn, распределенными в пластинчатой

форме в слое покрытия, причем слой покрытия из цинкового сплава, содержащего Al и Mg, имеет светлоту поверхности, характеризуемую параметром L\*, 60 или меньше. Предложенный стальной лист отлично сохраняет свой черный внешний вид после обработки, способен к штамповке и отличается коррозионной стойкостью. 10 з.п. ф-лы, 11 ил., 13 табл.

R U 2 6 0 5 0 5 0 C 2



A



B

Фиг.1

R U 2 6 0 5 0 5 0 C 2

R U 2 6 0 5 0 5 0 C 2

RUSSIAN FEDERATION



(19) RU (11) 2 605 050<sup>(13)</sup> C2

(51) Int. Cl.  
C23C 2/06 (2006.01)  
C23C 22/07 (2006.01)  
C23C 28/00 (2006.01)  
B32B 15/095 (2006.01)

FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2014142992/02, 29.06.2012

(24) Effective date for property rights:  
29.06.2012

Priority:

(30) Convention priority:  
25.04.2012 JP 2012-100437;  
14.06.2012 JP 2012-134807

(43) Application published: 20.06.2016 Bull. № 17

(45) Date of publication: 20.12.2016 Bull. № 35

(85) Commencement of national phase: 25.11.2014

(86) PCT application:  
JP 2012/004254 (29.06.2012)

(87) PCT publication:  
WO 2013/160973 (31.10.2013)

Mail address:  
129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,  
OOO "JUridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"

(54) BLACK-PLATED STEEL SHEET

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

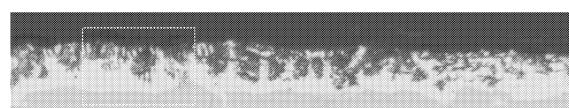
SUBSTANCE: invention relates to application of coating on surface of a steel sheet, particularly black coating material. Disclosed is a black-plated steel sheet comprising a hot-dip Al and Mg-containing zinc-plated layer which comprising 1.0 to 22.0 wt% of Al and 1.3 to 10.0 wt% of Mg, with a black oxide of Zn distributed in plating layer, said hot-dip Al and Mg-containing zinc-plated layer having a surface lightness represented by L\* value of 60 or less.

EFFECT: proposed steel plate retains its black appearance after treatment, can be stamped and is characterised by corrosion resistance.

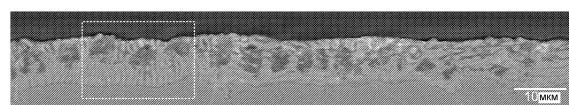
(72) Inventor(s):  
NAKANO, Tadasi (JP),  
JAMAMOTO, Masaaja (JP),  
TAKETSU, KHirofumi (JP)

(73) Proprietor(s):  
NISSIN STIL KO., LTD. (JP)

11 cl, 11 dwg, 13 tbl



A



B  
Фиг.1

**Область техники**

Настоящее изобретение относится к стальному листу с черным покрытием.

**Уровень техники**

В таких областях, как кровельные материалы и облицовочные материалы зданий,

- 5 бытовая техника и автомобили, в целях улучшения дизайна и подобного возрастает потребность в стальных листах черной окраски. Поверхность стального листа можно сделать черной, нанося на поверхность стального листа черный материал покрытия, чтобы образовать черное пленочное покрытие. Однако в вышеуказанных областях во многих случаях, благодаря их коррозионной стойкости, применяются стальные листы
- 10 с покрытием, как покрытие, получаемое погружением в расплав цинка, в расплав цинкового сплава, содержащего Al, и в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg. Стальной лист с покрытием имеет блестящую металлическую поверхность серебристо-серого цвета. Соответственно, чтобы получить качественный черный внешний вид конструкции путем нанесения покрытия из черного материала, требуется
- 15 толстая пленка, чтобы скрыть цвет стального листа с покрытием, что приводит к высоким расходам на покрытие. Кроме того, толстое пленочное покрытие исключает контактную сварку, такую как точечная сварка, что представляет собой другой недостаток.

В качестве способа маскировки серебристо-серого металлического блеска стального

- 20 листа с покрытием без образования черной пленки предлагался способ чернения самого слоя покрытия (например, смотри PTL 1). Документ PTL 1 раскрывает способ формирования тонкого черного слоя у поверхности покрытия путем обдувания стального листа, покрытого сплавом цинка, содержащего Al, паром высокой температуры в течение 24 часов или больше. Стальной лист с черным покрытием, согласно PTL 1 имеет покрытие, которое содержит элементы для ускорения почернения, такие как Mg, Cu и Bi. Однако согласно описанию при содержании элементов для ускорения почернения выше 1% эффект ускорения почернения несколько снижается из-за подавления окисления Zn.
- 25

**Список цитирования**

- 30 Патентная литература

PTL 1: выложенная заявка на патент Японии, № SHO 64-56881.

**Сущность изобретения****Техническая задача**

Проблемой предложенного в PTL 1 стального листа с черным покрытием является

- 35 то, что нельзя получить толстый черный слой из-за снижения адгезии, так как почернение по всей толщине слоя покрытия приводит к его хрупкости. Соответственно, стальной лист с черным покрытием не будет способен выдерживать интенсивную обработку, так как царапины, образующиеся на поверхности покрытия, вследствие обработки, портят внешний вид поверхности из-за обнажения серебристо-серого цвета самого покрытия. Кроме того, стальной лист с черным покрытием согласно PTL 1 требует
- 40 длительного времени для придающей черный цвет обработки, что представляет еще одну проблему.

Задачей настоящего изобретения является получение стального листа с черным покрытием, отлично сохраняющего свой черный внешний вид после обработки, и который может быть получен путем затемняющей обработки, занимающей короткое время.

**Решение задачи**

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что эту задачу можно решить, приводя

в контакт исходное покрытие стального листа, полученное погружением в расплав цинкового сплава, содержащего от 1,0 до 22,0 масс.% Al и от 1,3 до 10,0 масс.% Mg, в котором распределены фазы  $Zn_2Mg$ , с водяным паром в закрытом резервуаре, и провели дальнейшие исследования чтобы завершить настоящее изобретение.

5 Более конкретно, настоящее изобретение относится к следующему стальному листу с черным покрытием.

[1] Стальной лист с черным покрытием, имеющий слой покрытия, полученный погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg в количестве от 1,0 до 22,0 масс.% Al и от 1,3 до 10,0 масс.% Mg, с черными оксидами Zn, распределенными в 10 слое покрытия, причем слой покрытия из цинкового сплава, содержащего Al и Mg, имеет светлоту поверхности, характеризуемую параметром  $L^*$ , 60 или меньше.

[2] Стальной лист с черным покрытием согласно [1], причем черный оксид Zn в пластинчатой форме распределен в покрытии из цинкового сплава, содержащего Al и Mg.

15 [3] Стальной лист с черным покрытием согласно [1] или [2], причем черный оксид Zn является оксидом Zn, образованным из фазы  $Zn_2Mg$ .

[4] Стальной лист с черным покрытием согласно любому из [1]-[3], содержащий, кроме того, неорганическое пленочное покрытие на слое покрытия из сплава цинка, содержащего Al и Mg.

20 [5] Стальной лист с черным покрытием согласно [4], причем неорганическое пленочное покрытие включает одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из оксида вентильного металла, оксоата вентильного металла, гидроксида вентильного металла, фосфата вентильного металла и фторида вентильного металла.

[6] Стальной лист с черным покрытием согласно [5], причем вентильный металл 25 является одним или более металлом, выбранным из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Si и Al.

[7] Стальной лист с черным покрытием согласно любому из [1]-[3], содержащий, кроме того, пленочное покрытие из органической смолы на слое покрытия из сплава цинка, содержащего Al и Mg.

30 [8] Стальной лист с черным покрытием согласно [7], причем органическая смола, содержащаяся в пленочном покрытии, является смолой на основе уретана, полученной по реакции полиолов, состоящих из полиола на основе простого эфира и полиола на основе сложного эфира, с полизиоцианатом, причем доля полиола на основе простого эфира в полиолах составляет от 5 до 30 масс.%.

35 [9] Стальной лист с черным покрытием согласно [8], причем пленочное покрытие из органической смолы содержит, кроме того, поливалентный фенол.

[10] Стальной лист с черным покрытием согласно любому из [7]-[9], причем пленочное покрытие из органической смолы содержит смазку.

40 [11] Стальной лист с черным покрытием согласно любому из [7]-[10], причем пленочное покрытие из органической смолы содержит одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из оксида вентильного металла, оксоата вентильного металла, гидроксида вентильного металла, фосфата вентильного металла и фторида вентильного металла.

[12] Стальной лист с черным покрытием согласно [11], причем вентильный металл 45 представляет собой один или более металлов, выбранных из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Si и Al.

[13] Стальной лист с черным покрытием согласно любому из [7]-[12], причем пленочное покрытие из органической смолы является ламинирующим слоем или слоем

покрытия.

[14] Стальной лист с черным покрытием согласно любому из [7]-[13], причем пленочное покрытие из органической смолы является прозрачной пленкой.

Эффекты изобретения

5 Согласно настоящему изобретению стальной лист с черным покрытием, имеющий черный вид при качественном оформлении и отличным сохранением черноты после обработки, можно получить придающей черноту обработкой за короткое время. Полученный согласно настоящему изобретению стальной лист с черным покрытием имеет отличный дизайн, сохраняет внешний вид, способен к штамповке, отличается 10 коррозионной стойкостью и может применяться в качестве стального листа с покрытием, например, для кровельных материалов и наружных облицовочных материалов здания, для бытовой техники и автомобилей.

Краткое описание фигур

Фиг. 1А является полученным на оптическом микроскопе снимком сечения слоя покрытия стального листа, полученного погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg, после обработки водяным паром.

Фиг. 1В является снимком со сканирующего электронного микроскопа сечения для того же поля зрения, что и на фиг. 1А.

Фиг. 2А является снимком с оптического микроскопа области, отмеченной пунктиром 20 на фиг. 1А и фиг. 1В.

Фиг. 2В является снимком со сканирующего электронного микроскопа области, отмеченной пунктиром на фиг. 1А и фиг. 1В.

Фиг. 2С схематически иллюстрирует микроструктуру области, указанной на фиг. 2А и фиг. 2В.

25 Фиг. 3 показывает снимки распределения элементов в слое покрытия стального листа, полученного погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg, перед и после обработки водяным паром.

Фиг. 4А является спектром электронного спинового резонанса (ESR) для порошкообразного образца, приготовленного из поверхности покрытия Zn<sub>2</sub>Mg перед 30 обработкой водяным паром;

Фиг. 4В является спектром электронного спинового резонанса (ESR) для порошкообразного образца, приготовленного из поверхности покрытия Zn<sub>2</sub>Mg после обработки водяным паром для придания черноты.

35 Фиг. 5 показывает диаграмму, иллюстрирующую результаты анализа методом спектроскопии рентгеновских фотоэлектронов слоя покрытия стального листа, полученного погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg, перед и после обработки водяным паром.

Фиг. 6А является фотографией, показывающей поверхность стального листа с покрытием, полученным погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg, после обработки водяным паром в открытой системе.

Фиг. 6В является фотографией, показывающей поверхность стального листа с покрытием, полученным погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg, после обработки водяным паром в замкнутой системе.

Описание вариантов осуществления

45 1. Стальной лист с черным покрытием

Стальной лист с черным покрытием согласно настоящему изобретению содержит стальную основу и покрытие, полученное погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg (далее называемое также "слоем покрытия"). Стальной лист с

черным покрытием согласно настоящему изобретению может также содержать неорганическое пленочное покрытие или пленочное покрытие из органической смолы на слое покрытия.

Стальной лист с черным покрытием по настоящему изобретению отличается тем,

5 что: 1) черный оксид Zn распределен в слое покрытия, и 2) поверхность покрытия имеет параметр светлоты  $L^*$ , меньше или равный 60 (предпочтительно 40 или меньше, более предпочтительно 35 или меньше). Светлоту (параметр  $L^*$ ) поверхности слоя покрытия измеряют по спектральному коэффициенту отражения с помощью спектроскопического компаратора цветов в соответствии со стандартом JIS K 5600.

10 Стальная основа

Тип стальной основы особо не ограничен. Примеры подходящей для применения стальной основы включают стальной лист из низкоуглеродистой стали, среднеуглеродистой стали, высокоуглеродистой стали или легированной стали. Если требуется, чтобы стальная основа имела хорошую штампаемость, предпочтительно 15 применять стальной лист для глубокой вытяжки, полученный, например, из низкоуглеродистой стали, легированной Ti, или из низкоуглеродистой стали, легированной Nb. Альтернативно можно использовать лист высокопрочной стали с добавками P, Si и Mn и т.д.

Слой покрытия цинкового сплава, содержащего Al и Mg

20 В качестве исходного листа для стального листа с черным покрытием согласно настоящему изобретению используется стальной лист с покрытием, полученным погружением в расплав цинкового сплава, содержащего 1,0-22,0 масс.% Al и 1,3-10,0 масс.% Mg, причем в слое покрытия распределены фазы  $Zn_2Mg$ . Более предпочтительно, 25 используется стальной лист, имеющий покрытие, полученное погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg, причем слой покрытия дополнительно содержит отдельную фазу Al как микроструктуру слоя покрытия. Термин "отдельная фаза Al" означает фазу Al, не имеющую эвтектической структуры, такую как фаза Al", в которой Zn находится в состоянии твердого раствора. Отдельная фаза Al представляет собой, например, первичный Al". Al и Mg, т.е. элементы для улучшения коррозионной 30 стойкости стального листа с электролитическим покрытием на основе Zn, являются, как описано далее, важными элементами для придания черноты согласно настоящему изобретению. При содержании Mg или содержании Al ниже нижнего предела диапазона нельзя получить достаточную коррозионную стойкость. Напротив, при содержании выше верхнего предела нельзя получить привлекательный стальной лист с покрытием 35 из-за чрезмерного образования оксидов (окалина) на поверхности электролитической ванны при получении стального листа с покрытием.

Слой покрытия, полученного погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg с описанным выше составом, включает тройную эвтектическую структуру Al/Zn/ $Zn_2Mg$ . Если посмотреть на сечение слоя покрытия, например, на фиг. 2A-2C, то 40 видно, что доля тройной эвтектической структуры Al/Zn/ $Zn_2Mg$  во всем сечении будет разной в зависимости от состава покрытия. В тройной системе Zn-Al-Mg состав эвтектики включает около 4 масс.% Al и около 3 масс.% Mg. Соответственно, в случае состава покрытия, близкого к составу эвтектики, тройная эвтектическая структура Al/Zn/ $Zn_2Mg$  45 является фазой, занимающей наибольшую площадь в сечении покрытия, с относительной площадью около 80%. Однако при отклонении состава от состава эвтектики относительная площадь снижается, так что в некоторых случаях наибольшую относительную площадь может иметь не тройная эвтектическая структура Al/Zn/ $Zn_2Mg$ ,

а другая фаза. В зависимости от состава покрытия, слой цинкового сплава, содержащего Al и Mg, дополнительно содержит первичный Al". Схематический вид в разрезе слоя покрытия, содержащего в своем составе Al в концентрации 6,0 масс.%, Mg в концентрации 3,0 масс.%, остальное Zn, показан, например, на фигуре 2С. В слое покрытия комбинируются тройная эвтектическая структура Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg (обозначенная на чертеже как "фаза Zn" и "фаза Zn<sub>2</sub>Mg", включающая мелкую фазу Al и фазу Zn) и первичная кристаллическая структура Al (обозначена на чертеже как "первичный Al"). Первичный Al" можно легко отличить от фазы Al в тройной эвтектике при наблюдении в микроскоп. В зависимости от состава покрытия первичный кристалл слоя покрытия может состоять из фазы Zn, фазы Zn<sub>2</sub>Mg или фазы Mg<sub>2</sub>Si, а не фазы Al.

На фиг 2С каждая из фаз (фаза Al, фаза Zn и фаза Zn<sub>2</sub>Mg) тройной эвтектической структуры Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg имеет неправильную форму и размеры, но имеет пластинчатую структуру. Пластинчатая структура означает состояние, в котором фазы расположены с чередованием, образуя соответственно эвтектическую структуру.

Фаза Al в тройной эвтектической структуре образуется при высокой температуре из Al" (твердый раствор Al с растворенным Zn, содержащий небольшое количество Mg) на диаграмме фазового равновесия тройной системы Al-Zn-Mg. Фаза Al" при высокой температуре обычно превращается в тонкодисперсные фазы Al и 20 тонкодисперсные фазы Zn, которые при нормальной температуре отделены друг от друга. Тонкодисперсные фазы Al и тонкодисперсные фазы Zn диспергированы в фазе Zn<sub>2</sub>Mg (на фиг. 2С тонкодисперсные фазы Al и тонкодисперсные фазы Zn, распределенные в фазе Zn<sub>2</sub>Mg, на рисунке не показаны). Фаза Zn в тройной 25 эвтектической структуре является твердым раствором Zn, в котором растворено небольшое количество Al и в некоторых случаях, кроме того, Mg. Фаза Zn<sub>2</sub>Mg в тройной эвтектической структуре представляет собой фазу интерметаллического соединения, существующую вблизи точки, соответствующей примерно 84 масс.% Zn на диаграмме фазового равновесия двойной системы Zn-Mg. Как показано на фиг. 2С, фазы Zn<sub>2</sub>Mg 30 распределены во всем слое покрытия в пластинчатой форме. Хотя фаза Zn<sub>2</sub>Mg, распределенная в слое покрытия стального листа, полученного погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg, т.е. стального листа с черным покрытием согласно настоящему изобретению, до сих пор описывалась как фаза для образования тройной эвтектической структуры Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg, но в некоторых случаях эта фаза может 35 выделяться, образуя бинарную эвтектическую структуру Al/Zn<sub>2</sub>Mg или бинарную эвтектическую структуру в слое покрытия по настоящему изобретению. Даже в случае фазы Zn<sub>2</sub>Mg, полученной из этих бинарных эвтектик, эффект от настоящего изобретения 40 может достигаться, пока фаза Zn<sub>2</sub>Mg образует эвтектическую структуру. В зависимости от условий охлаждения и состава слоя покрытия в некоторых случаях в слое покрытия может присутствовать фаза Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>. Присутствие фазы Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> в слое покрытия стального листа, полученного погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg, т.е. в исходном покрытии стального листа с черным покрытием согласно 45 настоящему изобретению, не вызывает никаких проблем. Выходные эффекты от настоящего изобретения могут быть достигнуты даже в случае, когда, например, часть тройной эвтектической структуры Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg является тройной эвтектической структурой Al/Zn/Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>.

В настоящем описании оксиды и гидроксиды называются вместе оксидами. В настоящем описании содержание каждого компонента в слое покрытия указано в массовом содержании каждого металлического компонента в покрытии, деленном на полную массу всех металлов, содержащихся в покрытии. Соответственно, масса

5 кислорода и воды, содержащихся в оксидах, не включена в компоненты слоя покрытия. Таким образом, если не происходит вымывания металлических компонентов во время обработки водяным паром, то содержание каждого компонента в слое покрытия остается постоянным перед и после обработки водяным паром.

Подходящий для получения покрытия, получаемого погружением в расплав, сплав 10 цинка, содержащий Al и Mg, может включать, например, от 1,0 до 22,0 масс.% Al, от 1,3 до 10,0 масс.% Mg, остальное Zn и неизбежные примеси. Чтобы улучшить адгезию между стальной основой и слоем покрытия, в слой покрытия можно добавить Si в диапазоне от 0,005 масс.% до 2,0 масс.%, который может подавлять образование слоя сплава Al-Fe на границе раздела между стальной основой и слоем покрытия.

15 Концентрация Si выше 2,0 масс.% может вызвать образование оксидов на основе Si, блокирующих почернение поверхности покрытия. В слой покрытия можно добавить Ti, B, сплав Ti-B, Ti-содержащее соединение или B-содержащее соединение. Количество соединений для добавления предпочтительно устанавливают так, чтобы содержание Ti составляло от 0,001 масс.% до 0,1 масс.%, а содержание B от 0,0005 масс.% до 0,045 20 масс.%. Избыточное количество добавленного Ti или B может вызвать рост выделений на слое покрытия. Впрочем, добавление Ti, B, сплава Ti-B, Ti-содержащего соединения или B-содержащего соединения в покрытие вряд ли повлияет на почернение при обработке водяным паром.

25 Толщина слоя покрытия особо не ограничивается, предпочтительный диапазон толщин составляет от 3 до 100 мкм. При толщине покрытия меньше 3 мкм царапины легко дойдут до стальной основы при обработке, что может ухудшить сохранение черного вида и снизить коррозионную стойкость. Напротив, при толщине слоя покрытия более 100 мкм покрытие может отслоиться от стальной основы в обработанной части из-за разницы вязкости между слоем покрытия и стальной основой при сжатии.

### 30 Черные оксиды

Стальной лист с черным покрытием согласно настоящему изобретению содержит черные оксиды Zn, распределенные в слое покрытия (смотри фиг. 1А, фиг. 2А и фиг. 3). Выражение "в слое покрытия" означает как на поверхности покрытия, так и в объеме слоя.

35 Фиг. 1А является полученным на оптическом микроскопе снимком, показывающим сечение слоя покрытия стального листа с черным покрытием согласно настоящему изобретению. Фиг. 1В является снимком со сканирующего электронного микроскопа сечения в том же поле зрения, что и на фиг. 1А. Фиг. 2А является снимком с оптического микроскопа области, отмеченной пунктиром на фиг. 1А и фиг. 1В. Фиг. 2В является 40 снимком со сканирующего электронного микроскопа области, отмеченной пунктиром на фиг. 1А и фиг. 1В. Фиг. 2С схематически иллюстрирует микроструктуру области, указанной на фиг. 2А и фиг. 2В. На фиг. 2С для удобства описания область окисленного металла отнесена на рисунке к той же группе, что и до окисления (фаза Zn, фаза Zn<sub>2</sub>Mg и первичный Al").

45 Как показано на фигурах, стальной лист с черным покрытием согласно настоящему изобретению содержит черные оксиды Zn, образованные из фаз Zn<sub>2</sub>Mg. Черные оксиды Zn распределены в пластинчатой форме (черные оксиды Al, образованные из первичного Al", будут описаны ниже). Можно предположить следующий механизм образования

черных оксидов Zn.

Стальной лист с покрытием, полученным погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg, приводится в контакт с водяным паром в закрытом резервуаре, так что слой оксида у поверхности покрытия сначала реагирует с H<sub>2</sub>O, образуя

5 гидроксид, а H<sub>2</sub>O, проходя через оксидный слой, реагирует с металлом в слое покрытия. В этой ситуации Zn, содержащийся в фазе Zn<sub>2</sub>Mg, входящей в тройную эвтектическую структуру, преимущественно окисляется. Со временем окисление Zn, содержащегося в фазе Zn<sub>2</sub>Mg, продвигается в глубину слоя покрытия. В атмосфере водяного пара с 10 низким кислородным потенциалом Mg вблизи оксидов Zn, имеющий высокую химическую активность в отношении кислорода, "отнимает" кислород у оксидов Zn, образуя оксиды Mg. Полагают, что оксиды Zn превращаются в кислород-дефицитные оксиды с нестехиометрическим составом (например, ZnO<sub>1-x</sub>). Таким образом, 15 образование кислород-дефицитных оксидов позволяет поглотить свет на уровне дефекта, поэтому оксид кажется черным. Таким образом, стальной лист с черным покрытием по настоящему изобретению позволяет ускорить почернение при повышении содержания Mg в слое покрытия, что отличает его от стального листа с черным покрытием согласно документу PTL 1. С другой стороны, реакция окисления Zn, содержащегося в фазе Zn, 20 протекает медленно, так что большая часть Zn остается в форме металла. В результате слой покрытия стального листа с черным покрытием, полученный благодаря настоящему изобретению, содержит микроструктуру черных оксидов Zn, образованных из фаз Zn<sub>2</sub>Mg. Черные оксиды Zn распределены в форме пластин. В зависимости от 25 состава и условий охлаждения слоя покрытия, в некоторых случаях в слое покрытия могут присутствовать фазы Zn<sub>11</sub>Mg. В этом случае Zn, содержащийся в фазе Zn<sub>11</sub>Mg, также окислен, и Mg, находящийся на периферии в избытке кислорода, образует кислород-дефицитные оксиды Zn, имеющие черный цвет.

В случае слоя покрытия, содержащего первичные кристаллы Al, черные оксиды Zn образуются внутри слоя покрытия за короткое время. Al имеет более высокую химическую активность в отношении H<sub>2</sub>O, чем Zn и Mg. В результате металлический Al, вступая в контакт с водяным паром при высокой температуре, быстро превращается в оксиды. После быстрого окисления Al, содержащегося в первичном Al", окисление Zn, содержащегося в фазе Zn<sub>2</sub>Mg, находящейся ниже, идет в направление глубины слоя покрытия. Таким образом, отдельная фаза Al, такая как первичный Al", действует как 30 "канал" для ускорения окисления Al внутри слоя покрытия. Как результат, наличие в слое покрытия отдельной фазы Al, такой как первичный Al", позволяет образовать черные оксиды Zn в слое покрытия за более короткое время. Предполагается, что Al в тройной эвтектике также действует как "канал" для ускорения окисления Zn. Согласно 35 фиг. 2А видно, что глубина, на которой существуют черные оксиды Zn, разная для области, содержащей первичный Al", и области, не имеющей первичного Al". Из фиг. 2А видно также, что первичный Al" выглядит черным, так как Zn, растворенный в 40 состоянии твердого раствора в первичном Al", окислился, и окисленный Zn позволяет находящемуся вблизи алюминию отнимать у него кислород, так что образуется ZnO<sub>1-x</sub>.

В стальном листе с черным покрытием, описанном в документе PTL 1, поверхность 45 слоя покрытия сделана черной, благодаря образованию игольчатых кристаллов ZnO<sub>1-x</sub>. В отличие от этого в стальном листе с черным покрытием согласно настоящему изобретению слой черных оксидов образован на поверхности слоя покрытия, и черные оксиды Zn распределяются внутри слоя покрытия согласно описанному выше механизму

реакции. Следовательно, стальной лист с черным покрытием по настоящему изобретению может сохранить свой черный цвет, даже если покрытие будет поцарапано в процессе обработки. Почернение оксидов внутри слоя покрытия можно подтвердить обследованием в оптический микроскоп сечения слоя покрытия (смотри фиг. 1А и фиг. 5 2А) или путем амальгамирования металлов Zn, Al и Mg в слое покрытия насыщенным раствором  $HgCl_2$  только для удаления и сбора оксидов. Можно сделать черным внутренний объем черных оксидов в слое покрытия или, альтернативно, можно сделать черной только поверхность.

Фиг. 4А показывает спектр электронного спинового резонанса (ESR) для 10 порошкообразного образца, приготовленного из поверхности покрытия  $Zn_2Mg$  перед обработкой водяным паром. Фиг. 4В является спектром электронного спинового резонанса (ESR) для порошкообразного образца, приготовленного из поверхности покрытия  $Zn_2Mg$  после обработки водяным паром. Покрытие  $Zn_2Mg$  после обработки 15 водяным паром выглядит черным.

Согласно фиг. 4А для  $Zn_2Mg$  не наблюдалось никакого спектра ESR. Напротив, согласно фиг. 4В наблюдается шесть больших пиков. Из положения пиков было найдено, что  $Zn_2Mg$  после обработки водяным паром содержит неспаренные электроны с ядерным спином 5/2. Присутствие неспаренных электронов с ядерным спином 5/2 означает 20 наличие кристаллической структуры с дефектами. Из результатов, показанных на фиг. 4В, найдено, что покрытие  $Zn_2Mg$ , имеющее черный внешний вид после обработки водяным паром, содержит кислород-дефицитные оксиды. Предполагается также, что обработка водяным паром содержащего  $Zn_2Mg$  слоя покрытия создает черные кислород- 25 дефицитные оксиды Zn согласно настоящему изобретению.

Фиг. 5 показывает диаграмму, иллюстрирующую результаты анализа методом 30 рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии слоя покрытия стального листа, полученного погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg, перед и после обработки водяным паром. Сечения слоя покрытия перед и после обработки водяным паром обнажали путем наклонной резки для обследования связывающего 35 состояния Zn, Al и Mg в области диаметром около 10 мкм в центре слоя покрытия. В результате было подтверждено, как показывает фиг. 5, что в результате обработки водяным паром были образованы оксиды (оксиды и гидроксиды) соответствующих элементов.

Неорганическое пленочное покрытие и пленочное покрытие из органической смолы 35 На поверхность покрытия стального листа с черным покрытием согласно настоящему изобретению можно нанести сверху неорганическую пленку или пленку из органической смолы. Неорганическое пленочное покрытие и пленочное покрытие из органической смолы улучшает коррозионную стойкость и сопротивление коррозионному истиранию 40 (сохранение черного внешнего вида) стального листа с черным покрытием.

Неорганическое пленочное покрытие 45 Неорганическое пленочное покрытие предпочтительно включает в себя одно или более соединений (называемых далее "соединением вентильного металла"), выбранных из группы, состоящих из оксида вентильного металла, оксоата вентильного металла (соль кислородсодержащей кислоты), гидроксида вентильного металла, фосфата вентильного металла и фторида вентильного металла. Введение соединения вентильного металла снижает нагрузку на окружающую среду и придает отличные барьерные свойства. Вентильный металл означает металл, оксид которого имеет высокое сопротивление изоляции. Примеры вентильных металлов включают один или более

металлов, выбранных из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Si и Al. В качестве соединения вентильного металла может использоваться известное соединение. Введение растворимого фторида вентильного металла в неорганическое пленочное покрытие может придать функцию самовосстановления. Фторид вентильного металла,

5 растворенный во влаге воздуха, образует оксиды или гидроксиды, имеющие низкую растворимость, выделяющиеся на стальном листе, обнаженном из-за дефектных областей в пленочном покрытии, и закрывает сверху дефектные области. Для включения растворимого фторида вентильного металла в неорганическое пленочное покрытие его можно добавить в неорганический материал для покрытия, или растворимый фторид, 10 такой как  $(\text{NH}_4)_2\text{F}$ , можно ввести в дополнение к соединению вентильного металла.

Кроме того, неорганическое пленочное покрытие может содержать растворимый или плохо растворимый фосфат или фосфатный комплекс металла. Растворимый фосфат, вымывающийся из неорганического пленочного покрытия в дефектные области пленочного покрытия, реагирует с металлом стального листа с покрытием, образуя 15 нерастворимый фосфат, дополняющий функцию самовосстановления вентильного металла, вносимую растворимым фторидом. Плохо растворимый фосфат распределяется в неорганическом пленочном покрытии, улучшая прочность пленочного покрытия. Примеры металлов, содержащихся в растворимом фосфате или фосфатном комплексе металла, включают щелочной металл, щелочноземельный металл и Mn. Примеры 20 металлов для плохо растворимых фосфатов или фосфатных комплексов включают Al, Ti, Zr, Hf и Zn.

#### Пленочное покрытие из органической смолы

Органическая смола для образования пленочного покрытия может быть смолой на основе уретана, смолой на основе эпоксида, смолой на основе олефина, смолой на 25 основе стирола, смолой на основе сложного полиэфира, смолой на основе акрилового полимера, фтористой смолой, комбинацией этих смол или сополимером или продуктом модификации этих смол. Применение этих органических смол, обладающих гибкостью, предотвращает образование трещин при формировании стального листа с черным покрытием, что улучшает коррозионную стойкость. Кроме того, соединения вентильного 30 металла, введенные в пленку из органической смолы, могут диспергироваться в пленке (органическая смоляная матрица), как описывается ниже.

Предпочтительно, пленочное покрытие из органической смолы включает смазку. Введение смазки снижает трение между пресс-формой и поверхностью стального листа с покрытием во время обработки, такой как прессование, так что можно подавить 35 истирание стального листа (улучшение сопротивления коррозионному истиранию). Тип смазки особо не ограничен и может выбираться из известных смазок. Примеры смазок включают органический воск, как воск на основе фтора, воск на основе полиэтилена и воск на основе стирола, и неорганическую смазку, как дисульфид молибдена и тальк.

40 Как и неорганическое пленочное покрытие, пленочное покрытие из органической смолы предпочтительно включает соединения вентильного металла, описанные выше. Введение соединения вентильного металла снижает нагрузку на окружающую среду и придает отличную барьерную функцию.

Аналогично неорганическому пленочному покрытию, пленочное покрытие из 45 органической смолы может дополнительно включать растворимый или плохо растворимый фосфат или фосфатный комплекс металла. Растворимый фосфат, вымывающийся из органического пленочного покрытия в дефектные области пленочного покрытия, реагирует с металлом стального листа с покрытием, образуя

нерасторимый фосфат, что усиливает функцию самовосстановления вентильного металла, вносимую растворимым фторидом. Плохо растворимый фосфат распределяется в органическом пленочном покрытии, улучшая его прочность.

Пленочное покрытие из органической смолы, содержащее соединение вентильного металла и фосфат, обычно обеспечивает образование граничного реакционного слоя между стальным листом с покрытием и пленочным покрытием из органической смолы. Граничный реакционный слой является плотным слоем, состоящим из фторида цинка, фосфата цинка и фторида вентильного металла или фосфата, являющихся продуктами реакции фторида или фосфата, содержащегося в органическом материале покрытия, с 5 металлами, содержащимися в стальном листе с покрытием, или с вентильным металлом. Граничный реакционный слой имеет отличную способность изолирования от внешней среды, предотвращая попадания коррозионных компонентов из атмосферы в стальной лист с покрытием. Одновременно, пленочное покрытие из органической смолы содержит частицы оксида вентильного металла, гидроксида вентильного металла, фторида 10 вентильного металла и фосфата, которые диспергированы в органической смоляной матрице. Так как частицы оксидов вентильного металла распределены в объеме органической смоляной матрицы, они могут улавливать такие коррозионные компоненты, как влага, проходящие через органическую смоляную матрицу. В 15 результате пленочное покрытие из органической смолы существенно снижает попадание коррозионных компонентов в граничный реакционный слой. Благодаря пленочному покрытию из органической смолы и граничному реакционному слою можно достичь 20 отличного антикоррозионного эффекта.

Пленочное покрытие из органической смолы может быть, например, пленкой из смолы на основе уретана, которая содержит полиуретановую смолу, обладающую 25 отличной гибкостью. Смола на уретановой основе для образования пленочного покрытия может быть получена путем реакции полиола с полизиоцианатом. В случае когда обработка водяным паром для придания черноты проводится после формирования пленочного покрытия из смолы на основе уретана, подходящий для применения полиол предпочтительно включает комбинацию полиола на основе простого эфира (полиол, 30 содержащий связь простого эфира) и полиола на основе сложного эфира (полиол, содержащий сложноэфирную связь) в заданном соотношении.

В случае пленочного покрытия из смолы на основе уретана, образованной из полиола, состоящего только из полиола на основе сложного эфира, сложноэфирные связи могут гидролизоваться в смоле водяным паром, так что коррозионную стойкость нельзя 35 улучшить в достаточной степени. С другой стороны, пленочное покрытие из смолы на основе уретана, образованной из полиола, состоящего только из полиола на основе простого эфира, не имеет достаточной адгезии к стальному листу с покрытием, так что нельзя в достаточной мере улучшить коррозионную стойкость. Напротив, авторы настоящего изобретения нашли, что применение комбинации полиола на основе 40 простого эфира и полиола на основе сложного эфира в заданном соотношении заметно улучшает коррозионную стойкость стального листа с покрытием, эффективно используя преимущества как полиола на основе простого эфира, так и полиола на основе сложного эфира, и компенсируя недостатки друг друга. Таким образом, эффект пленочного покрытия из смолы на основе уретана в улучшении коррозионной стойкости можно 45 сохранить, даже когда обработка водяным паром для придания черного цвета (описывается ниже) проводится после формирования пленочного покрытия из смолы на основе уретана. В результате можно получить стальной лист с черным покрытием, имеющий черный цвет и отличную коррозионную стойкость.

Тип полиола на основе простого эфира особо не ограничивается, и он может быть должным образом выбран из известных полиолов. Примеры полиола на основе простого эфира включают полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль и линейные полиалкиленполиолы, такие как продукты присоединения этиленоксида или

5 пропиленоксида к глицерину.

Тип полиола на основе сложного эфира особо не ограничивается, и он может быть должным образом выбран из известных полиолов. Подходящим для применения полиолом на основе сложного эфира может быть, например, линейный полиэфир, содержащий гидроксильную группу в молекулярной цепи, полученный реакцией

10 двухосновной кислоты с низкомолекулярным полиолом. Примеры двухосновных кислот включают адипиновую кислоту, азелаиновую кислоту, додекандикарбоновую кислоту, димерную кислоту, изофталевую кислоту, гексагидрофталевый ангидрид, терефталевую кислоту, диметилтерефталат, итаконовую кислоту, фумаровую кислоту, малеиновый ангидрид и сложные эфиры каждой из этих кислот.

15 Доля полиола на основе простого эфира в полиоле, состоящем из комбинации полиола на основе простого эфира и полиола на основе сложного эфира, предпочтительно составляет от 5 до 30 масс.%. Содержание полиола на основе простого эфира ниже 5 масс.% приводит к чрезмерному повышению содержания полиола на основе сложного эфира, так что пленочное покрытие из смолы на основе уретана легко

20 гидролизуется. Следовательно, нельзя в достаточной степени улучшить коррозионную стойкость. С другой стороны, содержание полиола на основе простого эфира выше 30 масс.% приводит к чрезмерному повышению содержания полиола на основе простого эфира, так что снижается адгезия к стальному листу с покрытием. Следовательно, нельзя в достаточной степени улучшить коррозионную стойкость.

25 Тип полизицианата особо не ограничен, и его можно надлежащим образом выбрать из известных полизицианатов. Походящим для применения полизицианатом является, например, полизицианатное соединение, содержащее ароматическое кольцо. Примеры полизицианатных соединений, содержащих ароматическое кольцо, включают гексаметилендиизоцианат, о-, м- или полифенилендиизоцианат, 2,4- или 2,6-

30 толуилендиизоцианат, 2,4- или 2,6-толуилендиизоцианат с гидрированным ароматическим кольцом, дифенилметан-4,4'-диизоцианат, 3,3'-диметил-4,4'-бифенилен диизоцианат,  $\omega,\omega'$ -диизоцианат-1,4-диметилбензол и  $\omega,\omega'$ -диизоцианат-1,3-диметилбензол. Они могут использоваться по отдельности или в комбинации двух или более.

35 Предпочтительно, пленочное покрытие из смолы на основе уретана дополнительно содержит поливалентный фенол. Пленочное покрытие из смолы на основе уретана, содержащей поливалентный фенол, позволяет образовать слой концентрированного поливалентного фенола на границе между стальным листом с покрытием и пленочным покрытием из смолы на основе уретана, усиливая адгезию между ними. Соответственно, добавление поливалентного фенола в пленочное покрытие из смолы на основе уретана

40 дополнительно улучшает коррозионную стойкость пленки.

45 Тип поливалентного фенола особо не ограничивается и может быть надлежащим образом выбран из известных. Примеры поливалентных фенолов включают дубильную кислоту, галловую кислоту, гидрохинон, катехол и фтороглюцин. Количество поливалентного фенола, добавленного в пленочное покрытие из смолы на основе

уретана, предпочтительно лежит в интервале от 0,2 до 30 масс.%. Добавление поливалентного фенола в количестве менее 0,2 масс.% не оказывает достаточного эффекта. С другой стороны, при добавлении поливалентного фенола в количестве более 30 масс.% может снизиться стабильность материала покрытия.

Пленочное покрытие из органической смолы может быть слоем покрытия или ламинирующим слоем. Пленочное покрытие из органической смолы предпочтительно является прозрачным, чтобы воспользоваться преимуществами черного цвета стального листа с покрытием.

5 Стальной лист с черным покрытием по настоящему изобретению содержит черные оксиды, чтобы получить черный цвет не только на поверхности покрытия, но также внутри него. Соответственно, стальной лист с черным покрытием по настоящему изобретению может сохранить свой черный цвет, даже если поверхность будет исцарапана, имея отличное сохранение черного внешнего вида.

10 Стальной лист с черным покрытием согласно настоящему изобретению включает черные оксиды для придания черного цвета, которые диспергированы в слое покрытия без образования пленочного покрытия. В результате, стальной лист с черным покрытием по настоящему изобретению отлично подходит для штамповки без снижения адгезии слоя покрытия. Конечно, стальной лист с черным покрытием по настоящему изобретению имеет также отличную коррозионную стойкость, близкую к коррозионной стойкости обычного стального листа с покрытием, полученным погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg.

15 Стальной лист с черным покрытием по настоящему изобретению не имеет пленочного покрытия, к которому может применяться точечная сварка, как в случае обычного стального листа с покрытием, полученным погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg.

Способ получения предлагаемого изобретением стального листа с черным покрытием особо не ограничивается, и стальной лист с черным покрытием по настоящему изобретению может быть получен, например, следующим способом.

20 25 2. Способ получения стального листа с черным покрытием

Способ получения стального листа с черным покрытием по настоящему изобретению включает: 1) первый этап получения стального листа с покрытием, полученным погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg, и 2) второй этап контакта стального листа с покрытием из цинкового сплава, содержащего Al и Mg, с водяным паром в закрытом резервуаре. Способ может дополнительно включать в качестве факультативного этапа: 3) третий этап формирования неорганического пленочного покрытия или пленочного покрытия из органической смолы на поверхности стального листа с покрытием, полученным погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg, перед или после второго этапа.

30 35 Первый этап

На первом этапе получают стальной лист с покрытием, полученным погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg.

Стальной лист с покрытием из цинкового сплава, содержащего в Al и Mg, можно получить путем погружения в горячую легированную ванну, содержащую, например, от 1,0 до 22,0 масс.% Al, от 1,3 до 10,0 масс.% Mg и баланс в основном Zn. В результате можно получить слой покрытия, состоящий из 1,0-22,0 масс.% Al, 1,3-10,0 масс.% Mg, остальное Zn и неизбежные примеси, в котором распределены фазы Zn<sub>2</sub>Mg. В легированную ванну покрытия можно добавить Si, Ti, B, сплав Ti-B, Ti-содержащее соединение или B-содержащее соединение. Стальной лист с покрытием из цинкового сплава, содержащего Al и Mg, можно получить, например, используя ванну покрытия при температуре 430°C с воздушным охлаждением после покрытия со средней скоростью охлаждения 11°C/сек от температуры ванны до температуры твердения слоя покрытия.

40 45 Второй этап

На втором этапе стальной лист с покрытием, полученный на первом этапе, приводят в контакт с водяным паром в закрытом резервуаре, чтобы слой покрытия почернел. Этот способ позволяет снизить светлоту (параметр  $L^*$ ) поверхности покрытия до 60 или меньше (предпочтительно до 40 или меньше, более предпочтительно до 35 или 5 меньше). Светлоту (параметр  $L^*$ ) поверхности покрытия измеряют спектроскопическим компаратором цветов.

На втором этапе присутствие кислорода в атмосфере для обработки водяным паром препятствует достаточному почернению слоя покрытия. Предполагается, что обработка водяным паром в атмосфере с высоким содержанием кислорода позволяет более 10

предпочтительное образование в поверхностном слое основного карбоната цинка-алюминия, имеющего серый цвет, по сравнению с кислород-дефицитными оксидами Zn, имеющими черный цвет. Таким образом, на втором этапе необходимо снизить концентрацию кислорода в атмосфере (неполное давление кислорода) для обработки водяным паром. Более точно, концентрация кислорода при обработке водяным паром 15

предпочтительно составляет 13% или меньше. Способ снижения концентрации кислорода в атмосфере особо не ограничивается. Например, можно повысить концентрацию водяного пара (относительная влажность), воздух в резервуаре можно заменить инертным газом или можно удалить воздух из резервуара вакуумным насосом. В любом случае обработку водяным паром требуется проводить в закрытом резервуаре.

20 В способе получения стального листа с черным покрытием, описанного в документе PTL 1, высокотемпературный водяной пар распыляется на поверхность стального листа с покрытием. Соответственно, предполагается, что обработка водяным паром проводится в открытой системе, концентрацию кислорода в которой нельзя регулировать. Однако при обработке полученного на этапе 1 стального листа с

25 покрытием из цинкового сплава, содержащего Al и Mg, водяным паром в открытой системе, концентрацию кислорода в которой нельзя регулировать, слой покрытия нельзя сделать в достаточной мере черным. Фиг. 6А и фиг. 6В являются снимками, иллюстрирующими результаты обработки водяным паром стального листа с покрытием цинковым сплавом, содержащим Al и Mg, при составе сплава Al 6,0 масс.%, Mg 3,0

30 масс.%, остальное Zn. Фиг. 6А показывает снимок стального листа с покрытием цинковым сплавом, содержащим Al и Mg, после распыления водяного пара при 98°C в течение 60 часов в открытой системе с концентрацией кислорода выше 13% (параметр  $L^*$ : 62). Фиг. 6В показывает снимок стального листа с покрытием цинковым сплавом, содержащим Al и Mg, после контакта с водяным паром при 140°C в течение 4 часов в

35 замкнутой системе с концентрацией кислорода 13% или меньше (параметр  $L^*$ : 32). Из фотографии следует, что для достаточного почернения стального листа с покрытием цинковым сплавом, содержащим Al и Mg, обработку водяным паром необходимо проводить в закрытой системе, концентрацию кислорода в которой можно регулировать.

#### Температура обработки

40 Температура обработки водяным паром предпочтительно больше или равна 50°C и меньше или равна 350°C. При температуре обработки водяным паром ниже 50°C снижается производительность из-за медленной скорости почернения. Более

45 предпочтительно, температура обработки водяным паром составляет 100°C или выше, так как когда вода нагревается до 100°C или выше в закрытом резервуаре, концентрацию кислорода в атмосфере можно легко снизить, получая давление в резервуаре 1 атм или выше. Напротив, в случае когда температура обработки водяным паром превышает 350°C, сложно осуществлять контроль из-за чрезмерно высокой скорости почернения.

Кроме того, требуется не только технологический аппарат большого размера, но также

длительное суммарное время обработки, включая время на повышение и снижение температуры, что невыгодно для практики. Соответственно, с точки зрения удаления кислорода из атмосферы и контроля скорости почернения особенно предпочтительны температуры обработки водяным паром в диапазоне от 105°C или выше и до 200°C или

5 ниже.

Если для обработки водяным паром требуется температура ниже 100°C, в резервуар можно ввести инертный газ при атмосферном давлении или выше, чтобы предотвратить смешение с воздухом. Тип инертного газа особо не ограничивается, если только он не вступает в реакцию почернения. Примеры инертного газа включают Ar, Na, He, Ne, Kr

10 и Xe. Из них предпочтительны Ar, N<sub>2</sub> и He, так как они доступны по низкой цене.

Альтернативно, обработка водяным паром может проводиться после удаления воздуха из резервуара вакуумным насосом или подобным.

#### Относительная влажность

При обработке водяным паром относительная влажность водяного пара

15 предпочтительно больше или равна 30% и меньше или равна 100%, более

предпочтительно она составляет 30% или выше и меньше 100%. Относительная

влажность водяного пара меньше 30% снижает производительность из-за медленной

скорости почернения. Относительная влажность водяного пара 100% может легко

20 вызвать появление дефектов из-за прилипания конденсированной воды к поверхности стального листа с покрытием.

Время обработки водяным паром можно устанавливать надлежащим образом в зависимости от условий обработки (температура, относительная влажность, давление и т.д.), от количества Al и Mg в слое покрытия и от требуемой светлоты.

#### Предварительный нагрев

Перед обработкой водяным паром стальной лист с покрытием можно нагреть, чтобы

25 образовать фазы Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> из Zn<sub>2</sub>Mg в слое покрытия, чтобы можно было снизить

продолжительность обработки водяным паром для получения черного вида покрытия. Температура нагрева стального листа с покрытием предпочтительно составляет от 150

30 до 350°C. Температура нагрева ниже 150°C увеличивает продолжительность

предварительного нагрева для образования Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> из Zn<sub>2</sub>Mg, так что выгоду от

снижения времени обработки водяным паром получить невозможно. Напротив, хотя температура нагрева выше 350°C позволяет превратить Zn<sub>2</sub>Mg в Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub> за короткое

35 время, дальнейшее протекание реакции может образовать слой покрытия с пониженной

коррозионной стойкостью из-за выделения каждой из фаз при продолжающихся

изменениях в состоянии слоя покрытия, так что предварительный нагрев сложно

контролировать. Продолжительность предварительного нагрева можно устанавливать

надлежащим образом в зависимости от температуры обработки и количества Al и Mg

в слое покрытия. Предварительный нагрев типично можно проводить при 250°C в

40 течение примерно 2 часов.

Обработку водяным паром можно применять к любому стальному листу с покрытием: свернутому в рулон, плоскому стальному листу с покрытием перед обработкой и к стальному листу с покрытием после формования или сварки.

#### Факультативный этап

На факультативном этапе, проводимом по выбору перед или после второго этапа, на поверхности стального листа с покрытием цинковым сплавом, содержащим Al и Mg, формируется неорганическое пленочное покрытие или пленочное покрытие из органической смолы.

Неорганическое пленочное покрытие можно сформировать известным способом. Например, неорганический материал для покрытия, который содержит вентильный металл, можно нанести на стальной лист с покрытием цинковым сплавом, содержащим Al и Mg, перед или после контакта с водяным паром, а затем высушить без промывки водой. Примеры способа нанесения включают нанесение покрытия валиком, покрытие методом центрифугирования и покрытие распылением. В случае добавления соединения вентильного металла в неорганический материал для покрытия в этот неорганический материал можно добавить органическую кислоту, содержащую хелатообразующую группу, чтобы соединение вентильного металла могло стабильно присутствовать в неорганическом материале покрытия. Примеры органической кислоты включают дубильную кислоту, винную кислоту, лимонную кислоту, щавелевую кислоту, малоновую кислоту, молочную кислоту и уксусную кислоту.

Пленочное покрытие из органической смолы также можно образовать известным способом. В случае пленочного покрытия из органической смолы, образованной,

например, как слой покрытия, органический материал, который содержит органическую смолу и вентильный металл, можно нанести на поверхность стального листа с покрытием из цинкового сплава, содержащего Al и Mg, перед или после контакта с водяным паром, и затем высушить без промывки водой. Примеры способов нанесения включают нанесение покрытия валиком, покрытие методом центрифугирования и покрытие распылением. В случае добавления соединения вентильного металла в органический материал для покрытия, в этот материал можно добавить органическую кислоту, содержащую хелатообразующую группу, чтобы соединение вентильного металла могло стабильно присутствовать в органическом материале покрытия. В случае нанесения органического материала покрытия, который содержит органическую смолу, соединение вентильного металла, фторид и фосфат, на поверхность стального листа с покрытием, на поверхности стального листа с покрытием предпочтительно образуется плотная пленка (границный реакционный слой), содержащая продукт реакции неорганических отрицательных ионов, таких как ионы фтора и фосфора, с металлами, содержащимися в стальном листе с покрытием, или с вентильным металлом, и на этой пленке образуется пленочное покрытие из органической смолы, в котором распределены частицы оксидов вентильного металла, гидроксидов вентильного металла, фторидов вентильного металла и фосфаты. Напротив, в случае пленочного покрытия из органической смолы, образованной как ламинирующий слой, органическая смоляная пленка, содержащая вентильный металл или подобное, может быть ламинирована с поверхностью стального листа с покрытием.

В случае образования пленочного покрытия из органической смолы на поверхности стального листа с покрытием из цинкового сплава, содержащего Al и Mg, до контакта стального листа с водяным паром пленочное покрытие из органической смолы предпочтительно является пленкой из смолы на основе уретана. Пленочное покрытие

из смолы на основе уретана, образованной из полиола, представляющего собой комбинацию полиола на основе простого эфира и полиола на основе сложного эфира в заданном соотношении, может сохранять эффект улучшения коррозионной стойкости даже после обработки водяным паром. Таким образом, можно получить стальной лист с черным покрытием, имеющий черный цвет и отличную коррозионную стойкость, даже когда второй этап проводится после всех этапов.

Согласно вышеописанным процедурам слой покрытия можно сделать черным, получая стальной лист с черным покрытием, отлично сохраняющий свой черный цвет и способный к штамповке.

В способе получения согласно настоящему изобретению для придания черноты используется водяной пар, так что стальной лист с черным покрытием можно получить без воздействия на окружающую среду.

Примеры

5 Следующие примеры дополнительно иллюстрируют настоящее изобретение, но не ограничивают его объем.

Пример 1

Стальной лист с покрытием, полученным погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg, с толщиной слоя покрытия от 3 до 100 мкм, получали из основы 10 марки SPCC с толщиной листа 1,2 мм. Состав ванны покрытия (концентрация Zn, Al и Mg) изменяли, чтобы получить 20 видов стальных листов с покрытием, каждый из которых имел слой покрытия с разным составом и разной толщиной. Состав ванны и толщина слоя покрытия для каждого из 20 видов полученных стальных листов с покрытием указаны в таблице 1. Состав ванны и состав слоя покрытия одинаковы.

15

Таблица 1

Стальной лист с покрытием, №	Состав ванны (масс.%)		Толщина слоя покрытия (мкм)
	Al	Mg	
1	1,0	3,0	15
2	6,0	3,0	15
3	11,0	3,0	15
4	22,0	3,0	15
5	6,0	1,3	15
6	6,0	10,0	15
7	1,8	1,9	15
8	3,7	3,1	15
9	2,3	2,2	15
10	4,0	3,3	15
11	6,0	3,0	18
12	6,0	3,0	3
13	6,0	3,0	6
14	6,0	3,0	10
15	6,0	3,0	30
16	6,0	3,0	100
17	0,5	3,0	15
18	30,0	3,0	15
19	6,0	1,1	15
20	6,0	15,0	15

35

Сечение слоя покрытия обследовали в сканирующем электронном микроскопе и анализировали методом рентгеновской дифракции для идентификации фаз каждого стального листа с покрытием с номерами 1-16. В результате во всех текстурах покрытия была обнаружена тройная эвтектическая структура Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg. В текстуре покрытия листов 2-5 были также обнаружены первичные кристаллы Al. Первичным кристаллом 40 в стальных листах с покрытием с номерами 1 и 7-9 был Zn, а первичным кристаллом стального листа 6 был Zn<sub>2</sub>Mg. Тройная эвтектическая структура Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg была обнаружена только в стальном листе 10. Зато в стальном листе 17 были найдены тройная эвтектика Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg, первичный кристалл Zn и двойная эвтектическая структура Zn/Zn<sub>2</sub>Mg. Тройная эвтектическая структура Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg была обнаружена у всех стальных листов с покрытием 18-20. Первичным кристаллом был Al в листах 18 и 19 и фаза Zn<sub>2</sub>Mg 45 в листе 20.

Полученный стальной лист с покрытием помещали в устройство обработки теплом

и влагой, находящееся при высокой температуре и высоком давлении (производство Hisaka Works, Ltd.), и слой покрытия приводили в контакт с водяным паром в условиях, указанных в таблице 2.

Фиг. 1А является полученным на оптическом микроскопе снимком сечения слоя покрытия стального листа 21 после обработки водяным паром. Фиг. 1В является снимком со сканирующего электронного микроскопа сечения для того же поля зрения, что и на фиг. 1А. Фиг. 2А является снимком с оптического микроскопа области, отмеченной пунктиром на фиг. 1А и фиг. 1В. Фиг. 2В является снимком со сканирующего электронного микроскопа области, отмеченной пунктиром на фиг. 1А и фиг. 1В. Фиг. 2С схематически иллюстрирует микроструктуру области, указанной на фиг. 2А и фиг. 2В. На фиг. 2С для удобства описания область окисленного металла была отнесена на фигуре к той же группе, что и перед окислением (фаза Zn, фаза Zn<sub>2</sub>Mg и первичный Al"). Как видно из фотографий, фазы Zn<sub>2</sub>Mg, распределенные в пластинчатой форме, 15 почернели. Было отмечено, что в каждом из слоев покрытия стальных листов в других примерах (примеры 1-20 и 22-23) фазы Zn<sub>2</sub>Mg, распределенные в пластинчатой форме, почернели также и внутри слоя покрытия.

На фиг. 1А почерневшая часть имеет глубину примерно 8 мкм, так что было подтверждено, что почернение достигает большей глубины в покрытии. В других примерах почернение также достигало более глубокого слоя стального листа с покрытием. Чтобы исследовать адгезию стального листа с черным покрытием после обработки, для каждого стального листа с покрытием (примеры 1-23) после обработки водяным паром проводилось также испытание на изгиб под углом 180°. В испытании на изгиб под углом 180° образцы, вырезанные из каждого стального листа, сгибали под углом 180° (3 т), и для согнутой части проводили испытание на отслаивание 25 целлофановой ленты. В результате ни в одном из примеров 1-23 не было обнаружено никакого отслаивания. Таким образом, было продемонстрировано, что стальной лист с черным покрытием согласно настоящему изобретению имеет отличную адгезию даже 30 после обработки. Было также подтверждено, что фазы Zn<sub>2</sub>Mg, распределенные в слое покрытия в сравнительных примерах 1-4, почернели.

Фиг. 3 показывает снимки распределения элементов стального листа с покрытием перед и после обработки водяным паром для примера 20 (стальной лист 13), проанализированные электронно-зондовым микроанализатором (EPMA). В верхнем ряду показаны сечения стального листа 13 после обработки водяным паром, а в нижнем ряду показаны сечения стального листа после обработки водяным паром для примера 20. Поле зрения на фотографиях перед и после обработки водяным паром отличается. "SEI" означает изображения на вторичных электронах, "Zn" означает снимки распределения Zn, "Al" означает снимки распределения Al, "Mg" означает снимки распределения Mg, и "O" означает снимки распределения O. Из этих результатов было 40 найдено, что Zn, содержащийся в первичном "Al", и Zn, содержащийся в фазе Zn<sub>2</sub>Mg, был в основном окисленным. В стальных листах с покрытием согласно другим примерам (примеры 1-19 и 21-23) Zn, содержащийся в фазе Zn<sub>2</sub>Mg, и Zn, содержащийся в первичном Al", также был окислен. С другой стороны, в сравнительных примерах 1-4, O (кислород) 45 также был распределен после обработки водяным паром, и было установлено, что Zn, содержащийся в первичном Al", и Zn, содержащийся в фазе Zn<sub>2</sub>Mg, был окислен.

Светлоту (параметр L\*) поверхности слоя покрытия измеряли для каждого стального листа с покрытием после обработки водяным паром (примеры 1-23 и сравнительные примеры 1-4) по спектральному коэффициенту отражения на спектроскопическом

компараторе цветов (TC-1800, производство Tokyo Denshoku Co., Ltd.) в соответствии со стандартом JIS K 5600. Условия измерения следующие:

Оптические условия: способ  $d/8^\circ$  (двулучевая оптическая система)

Поле зрения: 2 градуса

Метод измерения: рефлектометрия

Световой эталон: С

Колориметрическая система: CIELAB

Диапазон длин волн измерения: 380-780 нм

Шаг измерения длины волны: 5 нм

Спектроскоп: дифракционная решетка 1200/мм

Освещение: галогеновая лампа (напряжение: 12 В, мощность: 50 Вт, номинальная долговечность: 2000 часов)

Зона измерения: диаметр = 7,25 мм

Детекторный элемент: фотоумножитель (R928, производство Hamamatsu Photonics K.K.)

Коэффициент отражения: 0-150%

Температура измерения: 23°C

Стандартный лист: белый

Каждому стальному листу с покрытием (примеры 1-23 и сравнительные примеры 1-4), у которого после обработки водяным паром параметр  $L^*$  составлял 35 или меньше, была присвоена оценка "A", при  $L^*$  больше 35, но меньше или равном 40, лист получал оценку "B", при более 40, но меньше или равном 60, оценку "C", и при более 60 оценку "D".

Для каждого стального листа с покрытием после обработки водяным паром (примеры 1-23 и сравнительные примеры 1-4) оценивалась коррозионная стойкость. После герметизации торцевых поверхностей образцов (длиной 150 мм и шириной 70 мм), вырезанных из каждого стального листа, образец подвергали повторяющимся циклам, включающим в одном цикле (8 часов) этап распыления соленой воды, этап сушки и этап увлажнения. Оценку осуществляли, исходя из числа циклов, требующегося, чтобы

доля поверхности, покрытой красной ржавчиной, достигла 5%. На этапе распыления соленой воды образец опрыскивали 5%-ным водным раствором NaCl при 35°C в течение 2 часов. На этапе сушки образец выдерживали 4 часа в среде с температурой воздуха 60°C и относительной влажностью 30%. На этапе увлажнения образец выдерживали 2 часа в среде с температурой воздуха 50°C и относительной влажностью 95%. Образцы, которым потребовалось более 120 циклов до достижения доли поверхности, покрытой красной ржавчиной, 5%, получали оценку "A", которым потребовалось число циклов более 70, но меньше или равное 120, получали оценку "B", и которым потребовалось 70 циклов или меньше, получали оценку "D".

Светлота и результаты испытания на коррозионную стойкость поверхности покрытия

каждого стального листа после обработки водяным паром указаны в таблице 2.

Таблица 2							Степень черноты	Коррозионная стойкость		
Стальной лист с покрытием (см. таблицу 1)	Условия контакта с водяным паром				Светлота (параметр $L^*$ )	Число циклов (число повторений)				
	Температура (°C)	Относительная влажность (%)	Концентрация кислорода (%)	Время обработки (ч)						
Пример 1	1	120	85	3	20	34(A)	110(B)			
Пример 2	2	120	85	3	20	33(A)	120<(A)			
Пример 3	3	120	85	3	20	31(A)	120<(A)			
Пример 4	4	120	85	3	20	30(A)	120<(A)			

Пример 5	5	120	85	3	20	32(A)	85(B)
Пример 6	6	120	85	3	20	33(A)	120<(A)
Пример 7	7	120	85	3	20	35(A)	90(B)
Пример 8	8	120	85	3	20	32(A)	120<(A)
Пример 9	9	120	85	3	20	33(A)	90(B)
Пример 10	10	120	85	3	20	31(A)	120<(A)
Пример 11	11	105	98	0,4	20	42(C)	120<(A)
Пример 12	11	105	35	13	115	55(C)	120<(A)
Пример 13	11	130	95	1	8	38(B)	120<(A)
Пример 14	11	145	85	3	8	31 (A)	120<(A)
Пример 15	11	190	70	6	1	29(A)	120<(A)
Пример 16	11	210	90	2	0,5	32(A)	120<(A)
Пример 17	11	260	100	0,05	0,2	31(A)	120<(A)
Пример 18	11	340	100	0,05	0,1	28(A)	120<(A)
Пример 19	12	120	85	3	20	31(A)	73(B)
Пример 20	13	120	85	3	20	32(A)	120<(A)
Пример 21	14	120	85	3	20	32(A)	120<(A)
Пример 22	15	120	85	3	20	33(A)	120<(A)
Пример 23	16	120	85	3	20	34(A)	120<(A)
Сравнительный пример 1	17	120	85	3	20	38(B)	68(D)
Сравнительный пример 2	18	120	85	3	20	31(A)	120<(A)
Сравнительный пример 3	19	120	85	3	20	33(A)	48(D)
Сравнительный пример 4	20	120	85	3	20	31(A)	120<(A)

Как показано в таблице 2, стальные листы с покрытием согласно сравнительным примерам 1 и 3 имели слой покрытия с пониженной коррозионной стойкостью из-за того, что содержания Al или Mg в покрытии лежали вне надлежащего диапазона.

Стальные листы с покрытием по сравнительным примерам 2 и 4 имели неэстетичный вид покрытия, так как избыточное образование оксидов (окалина) на поверхности электролитической ванны при получении стального листа с покрытием вызвало приставание окалины к поверхности покрытия.

Результаты подтвердили, что стальной лист с черным покрытием согласно настоящему изобретению имеет высокую степень черноты, обладает отличной коррозионной стойкостью и сохраняет черный вид после обработки.

### Пример 2

Стальной лист с покрытием, полученным погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg, с толщиной слоя покрытия 10 мкм, был получен из основы марки SPCC с толщиной листа 1,2 мм. Состав ванны (концентрация Zn, Al, Mg, Si, Ti и В) меняли, чтобы получить 35 видов стальных листов, каждый из которых имел слой покрытия разного состава. Состав ванны и толщина слоя покрытия для всех 35 видов полученных стальных листов с покрытием приведены в таблице 3. Состав ванны и состав слоя покрытия одинаковы.

Таблица 3

Стальной лист с покрытием, №	Состав ванны (масс.%)					Толщина слоя покрытия (мкм)
	Al	Mg	Si	Ti	B	
21	6,0	3,0	0,005	-	-	10
22	6,0	3,0	0,020	-	-	
23	6,0	3,0	0,200	-	-	
24	6,0	3,0	2,000	-	-	
25	6,0	3,0	-	0,001	-	

5	26	6,0	3,0	-	0,002	-	
	27	6,0	3,0	-	0,100	-	
	28	6,0	3,0	-	-	0,0005	
	29	6,0	3,0	-	-	0,045	
	30	6,0	3,0	-	0,001	0,0005	
	31	6,0	3,0	-	0,001	0,045	
	32	6,0	3,0	-	0,100	0,0005	
	33	6,0	3,0	-	0,100	0,045	
	34	6,0	3,0	-	0,002	0,0005	
	35	6,0	3,0	0,020	0,020	-	
10	36	6,0	3,0	0,020	0,020	0,0005	
	37	11,0	3,0	0,005	-	-	
	38	11,0	3,0	0,020	-	-	
	39	11,0	3,0	0,200	-	-	
	40	11,0	3,0	2,000	-	-	
	41	11,0	3,0	-	0,001	-	
15	42	11,0	3,0	-	0,002	-	
	43	11,0	3,0	-	0,100	-	
	44	11,0	3,0	-	-	0,0005	
	45	11,0	3,0	-	-	0,045	
	46	11,0	3,0	-	0,001	0,0005	
	47	11,0	3,0	-	0,001	0,045	
20	48	11,0	3,0	-	0,100	0,0005	
	49	11,0	3,0	-	0,100	0,045	
	50	11,0	3,0	-	0,002	0,0005	
	51	11,0	3,0	0,200	0,002	-	
	52	11,0	3,0	0,200	0,002	0,0005	
	53	1,8	1,9	0,006	0,002	-	
25	54	2,3	2,3	0,005	-	-	
	55	3,8	3,2	0,005	-	-	

Полученный стальной лист с покрытием помещали в устройство обработки теплом и влагой, находящееся при высокой температуре и высоком давлении, и покрытие приводили в контакт с водяным паром в условиях, указанных в таблице 4.

Сечение слоя покрытия для каждого стального листа после обработки водяным паром (примеры 24-58) обследовали в оптическом микроскопе. Было обнаружено, что фазы  $Zn_2Mg$ , распределенные в слое покрытия, почернели даже внутри покрытия.

Светлоту (параметр  $L^*$ ) поверхности покрытия измеряли для каждого стального листа с покрытием после обработки водяным паром (примеры 24-58) с помощью спектроскопического компаратора цветов. Проводили также испытание на коррозионную стойкость для каждого стального листа после обработки водяным паром (примеры 24-58). Измерение светлоты и испытание на коррозионную стойкость осуществляли таким же образом, как в примере 1. Светлота и результаты испытания на коррозионную стойкость для поверхности слоя покрытия каждого стального листа после обработки водяным паром приведены в таблице 4.

Таблица 4

Стальной лист с покрытием (см. таблицу 3)	Условия контакта с водяным паром				Степень черноты	Коррозионная стойкость
	Температура ( $^{\circ}C$ )	Относительная влажность (%)	Концентрация кислорода (%)	Время обработки (ч)		
Пример 24	21	110	80	4	28	32(A)
Пример 25	22	110	80	4	28	32(A)
Пример 26	23	110	80	4	28	32(A)
Пример 27	24	110	80	4	28	32(A)

5	Пример 28	25	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
	Пример 29	26	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
	Пример 30	27	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
	Пример 31	28	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
	Пример 32	29	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
10	Пример 33	30	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
	Пример 34	31	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
	Пример 35	32	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
	Пример 36	33	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
	Пример 37	34	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
15	Пример 38	35	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
	Пример 39	36	110	80	4	28	32(A)	120<(A)
	Пример 40	37	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
	Пример 41	38	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
	Пример 42	39	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
20	Пример 43	40	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
	Пример 44	41	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
	Пример 45	42	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
	Пример 46	43	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
	Пример 47	44	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
25	Пример 48	45	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
	Пример 49	46	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
	Пример 50	47	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
	Пример 51	48	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
	Пример 52	49	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
30	Пример 53	50	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
	Пример 54	51	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
	Пример 55	52	110	85	3	28	30(A)	120<(A)
	Пример 56	53	110	80	4	28	36(B)	74(B)
	Пример 57	54	110	80	4	28	35(A)	78(B)
35	Пример 58	55	110	80	4	28	34(A)	120<(A)

Как показано в таблице 4, стальные листы с покрытием по примерам 24-58 почернели в достаточной степени и имели хорошие результаты в отношении коррозионной стойкости покрытия. Для каждого стального листа с покрытием после обработки водяным паром (примеры 24-58) проводилось также испытание на изгиб под углом 180°. В испытании на изгиб под углом 180° образцы, вырезанные из каждого стального листа, сгибали под углом 180° (3 т) и для согнутой части проводили испытание на отслаивание целлофановой ленты. В результате ни в одном из примеров 24-58 не было обнаружено никакого отслаивания.

Результаты показали, что стальной лист с черным покрытием согласно настоящему изобретению имеет высокую степень черноты, имеет отличную коррозионную стойкость и сохраняет черный внешний вид после обработки.

### Пример 3

Стальной лист с покрытием с номерами 36 или 52 из таблицы 3 покрывали путем химической обработки неорганической жидкостью, указанной в таблице 5, и помещали в электрическую печь без промывки водой, чтобы нагреть и высушить в условиях достижения температуры покрытия 120°C. В результате на поверхности стального листа с покрытием было сформировано неорганическое пленочное покрытие.

Таблица 5						
Обрабатывающая жидкость, №	Соединение вентильного металла		Фосфат		Органическая кислота	
	Тип	Концентрация (г/л)	Тип	Концентрация (г/л)	Тип	Концентрация (г/л)
1	H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Ti:2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:10	-	-

2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Ti:6	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:10	-	-
5	H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Ti:8	-	-	Дубильная кислота	10
	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	V:5	-	-	-	-
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrO(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	V:5 Zr:6	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:10	-	-
	H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	Zr:6	-	-	-	-
	Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Zr:6	-	-	-	-
10	HfF <sub>4</sub>	Hf:1	-	-	-	-
	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Si:2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:10	-	-
	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Al:1	-	-	-	-
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> W <sub>12</sub> O <sub>41</sub>	W:3	-	-	-	-
	Соль ниобиевой кислоты	Nb:2	-	-	Винная кислота	10
15	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Ta:1	-	-	-	-
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	V:5 Zr:6	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:10	-	-
	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Zn:10	-	-	-	-

Полученный стальной лист с покрытием, имеющий неорганическое пленочное покрытие, помещали в устройство для обработки теплом и влагой, находящееся при высокой температуре и высоком давлении, и слой покрытия приводили в контакт с водяным паром в условиях, указанных в таблицах 6 и 7.

Сечение слоя покрытия для каждого стального листа с покрытием после обработки водяным паром (примеры 59-90) обследовали в оптическом микроскопе. Было обнаружено, что покернели фазы Zn<sub>2</sub>Mg, распределенные в пластинчатой форме, в основном в тройной эвтектической структуре. Было подтверждено, что покернели также частично кристаллизованные фазы Zn<sub>2</sub>Mg и фазы Zn<sub>2</sub>Mg двойной эвтектики Al/Zn<sub>2</sub>Mg.

Светлоту (параметр L\*) поверхности слоя покрытия измеряли на каждом стальном листе после обработки водяным паром (примеры 59-90) с помощью спектроскопического компаратора цветов аналогично примеру 1. Проводилось также испытание на коррозионную стойкость каждого стального листа с покрытием после обработки водяным паром (примеры 59-90). В испытании на коррозионную стойкость водный раствор NaCl распыляли при 35°C в течение 12 часов в соответствии со стандартом JIS Z 2371. Образец с долей поверхности, поврежденной белой ржавчиной после распыления, равной 0%, получал оценку "A", с долей поврежденной поверхности больше 0%, но меньше 5%, получал оценку "B", с 5% или больше, но менее 10%, получал оценку "C", и с 10% или больше получал оценку "D".

Светлота и результаты испытания на коррозионную стойкость поверхности покрытия для каждого стального листа после обработки водяным паром указаны в таблицах 6 и 7.

Таблица 6

Стальной лист с покрытием (см. таблицу 3)	Неорганическая обработка		Условия контакта с водяным паром				Степень черноты	Коррозионная стойкость	
	Обрабатываемая жидкость № (см. таблицу 5)	Количество связанного вентильного металла (мг/м <sup>2</sup> )	Температура (°C)	Относительная влажность (%)	Концентрация кислорода (%)	Время обработки (ч)			
Пример 59	36	1	Ti:60	110	80	4	24	34(A)	0(A)
Пример 60		2	Tr:70					34(A)	0(A)

5	Пример 61	3	Tr:80				34(A)	0(A)
		4	V:50				35(A)	0(A)
		5	V:50				34(A)	0(A)
		6	Zn:100				35(A)	0(A)
		7	Zr:60				36(B)	0(A)
		8	Hf:100				34(A)	0(A)
		9	Si:200				35(A)	0(A)
		10	Al:150				36(B)	0(A)
		11	W:50				34(A)	0(A)
		12	Nb:80				35(A)	0(A)
		13	Ta:70				34(A)	0(A)
		14	V:60				35(A)	0(A)
		15	Zn:100				36(B)	0(A)
		Нет					32(A)	70(D)

Таблица 7

15	Стальной лист с покрытием (см. таблицу 3)	Неорганическая обработка		Условия контакта с водяным паром				Степень черноты	Коррозионная стойкость
		Обрабатывающая жидкость, № (см. таблицу 5)	Количество связанного вентильного металла (мг/м <sup>2</sup> )	Температура (°C)	Относительная влажность (%)	Концентрация кислорода (%)	Время обработки (ч)		
20	Пример 75	1	Ti:60	110	80	4	24	33(A)	0(A)
		2	Ti:70					35(A)	0(A)
		3	Ti:80					35(A)	0(A)
		4	V:50					34(A)	0(A)
		5	V:50					33(A)	0(A)
		6	Zr:100					36(B)	0(A)
		7	Zr:60					35(A)	0(A)
		8	Hf:100					36(B)	0(A)
		9	St:200					37(B)	0(A)
		10	Al:150					35(A)	0(A)
		11	W:90					35(A)	0(A)
		12	Nb:80					34(A)	0(A)
		13	Ta:70					35(A)	0(A)
		14	V:60					34(A)	0(A)
		15	Zr:100					33(A)	0(A)
		нет						31(A)	73P

Из таблиц 6 и 7 следует, что коррозионную стойкость стального листа с черным покрытием можно дополнительно улучшить, благодаря образованию неорганического пленочного покрытия. Для каждого стального листа с покрытием после обработки водяным паром (примеры 59-90) проводилось также испытание на изгиб под углом 180°. В испытании на изгиб под углом 180° образцы, вырезанные из каждого стального листа, сгибали под углом 180° (3 т) и для согнутой части проводили испытание на отслаивание целлофановой ленты. В результате ни в одном из примеров 59-90 не было обнаружено никакого отслаивания.

#### Пример 4

Стальной лист с черным покрытием в примере 39 (параметр L\*: 32) и стальной лист с черным покрытием в примере 55 (параметр L\*: 30) в таблице 4 покрывали путем химической обработки органической жидкостью, указанной в таблице 8, и помещали в электропечь без промывки водой, чтобы нагреть и высушить в условиях достижения температуры покрытия 160°C. Затем на поверхности стального листа с черным покрытием формировали пленочное покрытие из органической смолы. Применили уретановую смолу APX-601 (производство DIG Corporation). В качестве эпоксидной

смолы использовали EM-0718 (производство ADEKA Corporation). Использовали акриловую смолу SFC-55 (производство DIG Corporation).

Обрабаты- вающая жидкость, №	Органическая смола		Смазка	Соединение вентильного металла		Фосфат		Органическая кислота	
	Тип	Концентра- ция (г/л)	Концентра- ция (г/л)	Тип	Концентра- ция (г/л)	Тип	Концентра- ция (г/л)	Тип	Концентра- ция (г/л)
1	Уретановая смола	100	-	-	-	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
2	Эпоксидная смола	100	-	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Ti:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
3	Уретановая смола	100	-	H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Ti:1	-	-	-	-
4	Акриловая смола	100	-	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	V:1	-	-	-	-
5	Уретановая смола	100	-	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
6	Уретановая смола	100	5	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
7	Полиолефи- новая смола	100	-	Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Zr:1	-	-	-	-
8	Акриловая смола	100	-	HfF <sub>4</sub>	Hf:1	-	-	-	-
9	Уретановая смола	100	-	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Si:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
10	Фтористая смола	100	-	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Al:1	-	-	-	-
11	Полиэфирная смола	100	-	-	-	-	-	Дубиль- ная кисло- та	10
12	Уретановая смола	100	-	Соль ниобиев- вой кислоты	Nb:1	-	-	-	-
13	Уретановая смола	100	-	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Ta:1	-	-	-	-
14	Акриловая смола	100	-	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
15	Уретановая смола	100	-	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Zr:1	-	-	-	-

Смазка: воск на основе полиэтилена (средний диаметр частиц: 1,0 мкм)

Испытание на коррозионную стойкость и испытание на сопротивление

коррозионному истиранию проводили для каждого стального листа с покрытием, имеющего пленочное покрытие из органической смолы (примеры 91-122). Испытание на коррозионную стойкость проводили идентично примеру 3 в соответствии со

стандартом JIS Z 2371. В испытании на сопротивление коррозионному истиранию

образец размерами 30 мм на 250 мм подвергали испытанию на глубокую вытяжку с буртиком (высота буртика: 4 мм, приложенное давление: 3,0 кН), и поверхность скольжения обследовали визуально после испытания. Образец с долей исцарапанной площади поверхности скольжения 0% (отсутствие царапин) оценивали как "A", образец с долей исцарапанной площади больше 0%, но меньше 5% получал оценку "B", с 5% или больше, но меньше 10% получал оценку "C", и с 10% или больше получал оценку "D".

Результаты испытания на коррозионную стойкость и сопротивление коррозионному истиранию для каждого стального листа с покрытием приведены в таблице 9.

Стальной лист с черным покрытием (см. таблицу 4)	Органическая обработка		Стойкость к корро- зии	Сопротивление кор- розионному истира- нию
	Обрабатывающая жидкость,	Толщина плен- ки (мкм)		

		№ (см. таблицу 8)		
5	Пример 39	1	2	0(A) 3(B)
		2	2	0(A) 9(C)
		3	2	0(A) 3(B)
		4	2	0(A) 6(C)
		5	2	0(A) 3(B)
		6	2	0(A) 0(A)
		7	2	0(A) 5(C)
		8	2	0(A) 6(C)
		9	2	0(A) 3(B)
		10	2	0(A) 2(B)
		11	2	0(A) 5(C)
		12	2	0(A) 3(B)
		13	2	0(A) 3(B)
		14	2	0(A) 6(C)
		15	2	0(A) 3(B)
		нет		70(D) 90(D)
10	Пример 55	1	2	0(A) 2(B)
		2	2	0(A) 8(C)
		3	2	0(A) 4(B)
		4	2	0(A) 7(C)
		5	2	0(A) 4(B)
		6	2	0(A) 0(A)
		7	2	0(A) 6(C)
		8	2	0(A) 7(C)
		9	2	0(A) 4(B)
		10	2	0(A) 3(B)
		11	2	0(A) 6(C)
		12	2	0(A) 2(B)
		13	2	0(A) 4(B)
		14	2	0(A) 7(C)
		15	2	0(A) 2(B)
		нет		75(D) 85(D)

Из таблицы 9 следует, что коррозионная стойкость и сопротивление коррозионному истиранию у стального листа с черным покрытием можно было дополнительно улучшить, благодаря формированию пленочного покрытия из органической смолы.

### Пример 5

Стальной лист с покрытием с номерами 36 или 52 из таблицы 3 покрывали путем химической обработки жидкостью, указанной в таблице 10, и помещали в электрическую печь без промывки водой, чтобы нагреть и высушить в условиях достижения температуры покрытия 160°C. В результате на поверхности стального листа было сформировано пленочное покрытие из органической смолы (пленка из смолы на основе уретана). В качестве полиола на основе простого эфира использовали полипропиленгликоль. Полиолом на основе сложного эфира была адипиновая кислота. В качестве полизиоцианата использовался гидрированный толуилендиизоцианат.

45	Смола на основе уретана		Соединение вентильного металла		Фосфат		Поливалентный фенол	
	Содержание полиола (масс.%)		Концентрация (г/л)	Тип	Концентрация (г/л)	Тип	Концентрация (г/л)	Концентрация (г/л)
	на основе простого эфира (полипропиленгликоль)	на основе сложного эфира (адипиновая кислота)						

16	5	95	100	-	-	-	-	-	-
17	5	95	100	H <sub>2</sub> TiF <sub>5</sub>	Ti:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
18	5	95	100	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	V:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
19	5	95	100	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Zr:1	-	-	-	-
5	20	5	95	100	HfF <sub>4</sub>	Hf:1	-	-	-
21	5	95	100	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Si:1	-	-	-	-
22	5	95	100	соль ниобиевой кислоты	Nb:1	-	-	-	-
23	5	95	100	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Al:1	-	-	-	-
10	24	5	95	100	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Ta:1	-	-	-
25	5	95	100	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
26	5	95	100	-	-	-	-	Дубильная кислота	10
27	30	70	100	-	-	-	-	-	-
28	30	70	100	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	V:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
15	29	30	70	100	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-
30	30	70	180	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Zr:1	-	-	-	-
31	30	70	100	-	-	-	-	Дубильная кислота	10
32	0	100	100	-	-	-	-	-	-
20	33	0	100	100	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	V:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-
34	0	100	100	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	-	-
35	0	100	100	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Zr:1	-	-	-	-
25	36	0	100	100	-	-	-	Дубильная кислота	10
37	2	98	100	-	-	-	-	-	-
38	35	65	100	-	-	-	-	-	-
39	2	98	100	-	-	-	-	Дубильная кислота	10
40	35	65	100	-	-	-	-	Дубильная кислота	10

Стальной лист с пленочным покрытием из органической смолы помещали в аппарат для обработки теплом и влагой, находящийся при высокой температуре и высоком давлении, и слой покрытия приводили в контакт с водяным паром в условиях, указанных в таблицах 11 и 12.

Сечение слоя покрытия для каждого стального листа после обработки водяным паром (примеры 123-172) обследовали в оптическом микроскопе. Было обнаружено, что почернели фазы Zn<sub>2</sub>Mg, распределенные в пластинчатой форме, в основном в тройной эвтектике, частично кристаллизованные фазы Zn<sub>2</sub>Mg и фазы Zn<sub>2</sub>Mg из Al/Zn<sub>2</sub>Mg.

Измерение светлоты поверхности слоя покрытия и испытание на коррозионную стойкость проводили для каждого стального листа после обработки водяным паром (примеры 123-172). Измерение светлоты поверхности слоя покрытия проводили так же, как в примере 1. Испытание на коррозионную стойкость проводили аналогично примеру 3.

Степень светлоты и результаты испытания на коррозионную стойкость для поверхности покрытия каждого стального листа после обработки водяным паром приведены в таблицах 11 и 12.

Таблица 11

	Стальной лист с покрытием (см. таблицу 3)	Органическая обработка		Условия контакта с водяным паром				Степень черноты	Коррозионная стойкость
		Обрабатывающая жидкость, № (см. таблицу 10)	Толщина пленки (мкм)	Температура (°C)	Относительная влажность (%)	Концентрация кислорода (%)	Время обработки (ч)		
5	Пример 123	16	2	110	90	4	21	31(A)	9(C)
Пример 124	17	2	32(A)					4(B)	
Пример 125	18	2	32(A)					3(B)	
Пример 126	19	2	31(A)					4(B)	
Пример 127	20	2	32(A)					4(B)	
Пример 128	21	2	32(A)					4(B)	
Пример 129	22	2	31 (A)					3(B)	
Пример 130	23	2	31 (A)					4(B)	
Пример 131	24	2	33(A)					4(B)	
Пример 132	25	2	32(A)					3(B)	
Пример 133	26	2	33(A)					0(A)	
Пример 134	27	2	31 (A)					9(C)	
Пример 135	28	2	31 (A)					3(B)	
Пример 136	29	2	31 (A)					3(B)	
Пример 137	30	2	30(A)					3(B)	
Пример 138	31	2	30(A)					0(A)	
Пример 139	32	2	33(A)					20(D)	
20	Пример 140	33	2					32(A)	15(D)
Пример 141	34	2	33(A)					14(D)	
Пример 142	35	2	31 (A)					15(D)	
Пример 143	36	2	31 (A)					13(D)	
Пример 144	37	2	33(A)					15(D)	
Пример 145	38	2	32(A)					15(D)	
25	Пример 146	39	2					33(A)	10(D)
Пример 147	40	2	31 (A)					10(D)	

Таблица 12

	Стальной лист с покрытием (см. таблицу 3)	Органическая обработка		Условия контакта с водяным паром				Степень черноты	Коррозионная стойкость
		Обрабатывающая жидкость, № (см. таблицу 10)	Толщина пленки (мкм)	Температура (°C)	Относительная влажность (%)	Концентрация кислорода (%)	Время обработки (ч)		
30	Пример 148	16	2	110	90	4	21	32(A)	8(C)
Пример 149	17	2	31(A)					4(B)	
Пример 150	18	2	33(A)					4(B)	
Пример 151	19	2	32(A)					3(B)	
Пример 152	20	2	33(A)					3(B)	
Пример 153	21	2	30(A)					3(B)	
Пример 154	22	2	32(A)					4(B)	
Пример 155	23	2	33(A)					3(B)	
Пример 156	24	2	32(A)					3(B)	
Пример 157	25	2	31 (A)					4(B)	
Пример 158	26	2	30(A)					0(A)	
Пример 159	27	2	32(A)					8(C)	
Пример 160	28	2	33(A)					4(B)	
Пример 161	29	2	32(A)					4(B)	
Пример 162	30	2	31 (A)					4(B)	
Пример 163	31	2	32(A)					0(A)	
Пример 164	32	2	31 (A)					25(D)	
Пример 165	33	2	33(A)					17(D)	
Пример 166	34	2	32(A)					15(D)	
Пример 167	35	2	30(A)					14(D)	
Пример 168	36	2	32(A)					12(D)	

Пример 169	37	2					32(A)	17(D)
Пример 170	38	2					33(A)	14(D)
Пример 171	39	2					31 (A)	11(D)
Пример 172	40	2					33(A)	13(D)

5 В данном примере после образования пленочного покрытия из органической смолы на стальном листе с покрытием, полученным погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg, стальной лист с пленочным покрытием из органической смолы приводили в контакт с водяным паром, чтобы сделать черным. На этот раз в некоторых случаях образование пленочного покрытия из органической смолы недостаточно 10 улучшало коррозионную стойкость (смотри примеры 139-147 и 164-172). Образование на слое покрытия неорганической пленки или органической пленки по настоящему изобретению не препятствовало почернению. Напротив, стальной лист с черным покрытием из примеров 123-138 и 148-163, содержащий пленочное покрытие из смолы на основе уретана в комбинации с полиолом на основе простого эфира и полиолом на 15 основе сложного эфира с долей полиола на основе простого эфира 5-30%, имел достаточную коррозионную стойкость. Было также найдено, что добавление органической кислоты в пленочное покрытие из смолы на основе уретана дополнительно улучшало коррозионную стойкость по сравнению с добавлением соединения вентильного металла или фосфата (смотри примеры 133, 138, 158 и 163). Для каждого 20 стального листа с покрытием после обработки водяным паром (примеры 123-172) проводилось также испытание на изгиб под углом 180°. В испытании на изгиб под углом 180° образцы, вырезанные из каждого стального листа, сгибали под углом 180° (3 т) и для согнутой части проводили испытание на отслаивание целлофановой ленты. В результате ни в одном из примеров 123-172 не было обнаружено никакого 25 отслаивания.

### Пример 6

Стальной лист с черным покрытием из примера 39 (параметр L\*: 32) и стальной лист с черным покрытием из примера 55 (параметр L\*: 30) в таблице 4 покрывали путем химической обработки неорганической жидкостью, указанной в таблице 5, и помещали 30 в электрическую печь без промывки водой для нагрева и сушки в таких условиях, чтобы температура покрытия достигала 140°C. В результате на поверхности стального листа с черным покрытием было образовано неорганическое пленочное покрытие.

Испытание на коррозионную стойкость проводилось для каждого стального листа с покрытием, содержащим неорганическое пленочное покрытие (примеры 173-204). 35 Испытание на коррозионную стойкость осуществляли в соответствии со стандартом JIS Z 2371 идентично примеру 3. Результаты испытания на коррозионную стойкость для каждого стального листа с покрытием приведены в таблице 13.

Таблица 13				
Стальной лист с черным покрытием (см. таблицу 4)	Неорганическая обработка		Коррозионная стойкость	
	Обрабатывающая жидкость, № (согласно таблице 8)	Количество связанного вентильного металла (мг/м <sup>2</sup> )	Доля площади белой ржавчины (%)	
Пример 173	Пример 39	1	Ti:20	0(A)
Пример 174		2	Ti:10	0(A)
Пример 175		3	Ti:30	0(A)
Пример 176		4	V:40	0(A)
Пример 177		5	V:25	0(A)
Пример 178		6	Zr:15	0(A)
Пример 179		7	Zr:80	0(A)
Пример 180		8	Hf:70	0(A)

5	Пример 55	9	Si:100	0(A)
		10	Al:120	0(A)
		11	W:60	0(A)
		12	Nb:85	0(A)
		13	Ta:50	0(A)
		14	V:30	0(A)
		15	Zr:45	0(A)
		нет		74(D)
		1	Ti:20	0(A)
		2	Ti:10	0(A)
		3	Ti:30	0(A)
		4	V:40	0(A)
		5	V:25	0(A)
		6	Zr:15	0(A)
		7	Zr:80	0(A)
10	Пример 55	8	Hf:10	0(A)
		9	Si:100	0(A)
		10	Al:120	0(A)
		11	W:60	0(A)
		12	Nb:85	0(A)
		13	Ta:50	0(A)
		14	V:30	0(A)
		15	Zr:45	0(A)
		нет		76(D)
		1	Ti:20	0(A)
		2	Ti:10	0(A)
		3	Ti:30	0(A)
		4	V:40	0(A)
15	Пример 55	5	V:25	0(A)
		6	Zr:15	0(A)
		7	Zr:80	0(A)
		8	Hf:10	0(A)
		9	Si:100	0(A)
		10	Al:120	0(A)
		11	W:60	0(A)
		12	Nb:85	0(A)
		13	Ta:50	0(A)
		14	V:30	0(A)
		15	Zr:45	0(A)
		нет		76(D)
		1	Ti:20	0(A)
		2	Ti:10	0(A)
20	Пример 55	3	Ti:30	0(A)

Из таблицы 13 следует, что образование неорганического пленочного покрытия дополнительно улучшает коррозионную стойкость стального листа с черным покрытием.

Для каждого стального листа с покрытием после обработки водяным паром (примеры 173-204) проводилось также испытание на изгиб под углом 180°. В испытании на изгиб под углом 180° образцы, вырезанные из каждого стального листа, сгибали под углом 180° (3 т) и для согнутой части проводили испытание на отслаивание целлофановой ленты. В результате ни в одном из примеров 173-204 не было обнаружено никакого отслаивания.

Настоящая заявка испрашивает приоритет японской патентной заявки №2012-100437 от 25 апреля 2012 и японской патентной заявки №2012-134807 от 14 июня 2012. Заявочное описание изобретения и чертежи в заявках введены в настоящий документ ссылкой во всей их полноте.

#### Промышленная применимость

Предлагаемый настоящим изобретением стальной лист с черным покрытием имеет отличное конструктивное исполнение, сохраняет черный вид и подходит для штамповки, он применим в качестве стального листа с покрытием, например, для кровельных материалов и наружных облицовочных материалов здания, для бытовых приборов и автомобилей.

#### Формула изобретения

1. Стальной лист с черным покрытием, включающим слой покрытия, полученного погружением в расплав цинкового сплава, содержащего Al и Mg в количестве от 1,0 до 22,0 мас. % Al и от 1,3 до 10,0 мас. % Mg, с черными оксидами Zn, распределенными в пластинчатой форме в слое покрытия, причем слой покрытия из цинкового сплава, содержащего Al и Mg, имеет светлоту поверхности, характеризуемую параметром L\*, 60 или меньше.

2. Стальной лист с черным покрытием по п. 1, в котором черный оксид Zn является

оксидом Zn, образованным из фазы Zn<sub>2</sub>Mg.

3. Стальной лист с черным покрытием по п. 1, дополнительно содержащий неорганическое пленочное покрытие на слое покрытия из сплава цинка, содержащего Al и Mg.

4. Стальной лист с черным покрытием по п. 3, в котором неорганическое пленочное покрытие включает одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из оксида вентильного металла, оксоата вентильного металла, гидроксида вентильного металла, фосфата вентильного металла и фторида вентильного металла, причем вентильный металл является одним или более металлом, выбранным из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Si и Al.

5. Стальной лист с черным покрытием по п. 1, дополнительно содержащий пленочное покрытие из органической смолы на слое покрытия из сплава цинка, содержащего Al и Mg.

6. Стальной лист с черным покрытием по п. 5, в котором органическая смола, содержащаяся в пленочном покрытии, является смолой на основе уретана, полученной по реакции полиолов, состоящих из полиола на основе простого эфира и полиола на основе сложного эфира, с полизиоцианатом, причем доля полиола на основе простого эфира в полиолах составляет от 5 до 30 мас. %.

7. Стальной лист с черным покрытием по п. 6, в котором пленочное покрытие из органической смолы дополнительно содержит поливалентный фенол.

8. Стальной лист с черным покрытием по п. 5, в котором пленочное покрытие из органической смолы содержит смазку.

9. Стальной лист с черным покрытием по п. 5, в котором пленочное покрытие из органической смолы содержит одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из оксида вентильного металла, оксоата вентильного металла, гидроксида вентильного металла, фосфата вентильного металла и фторида вентильного металла, причем вентильный металл представляет собой один или более металлов, выбранных из группы, состоящей из Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Si и Al.

10. Стальной лист с черным покрытием по п. 5, в котором пленочное покрытие из органической смолы является ламинирующим слоем или слоем покрытия.

11. Стальной лист с черным покрытием по п. 5, в котором пленочное покрытие из органической смолы является прозрачной пленкой.

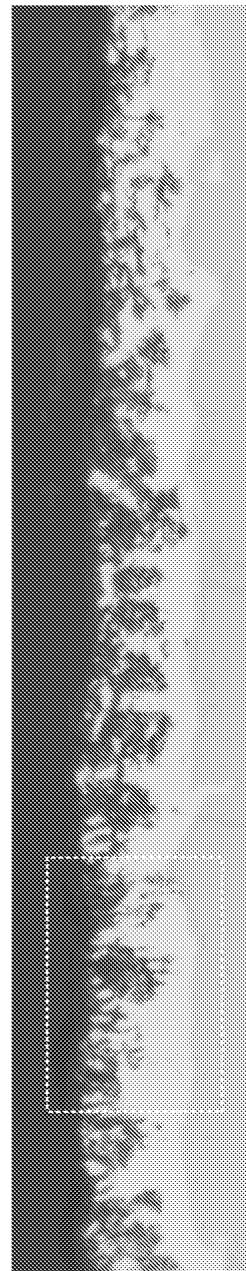
35

40

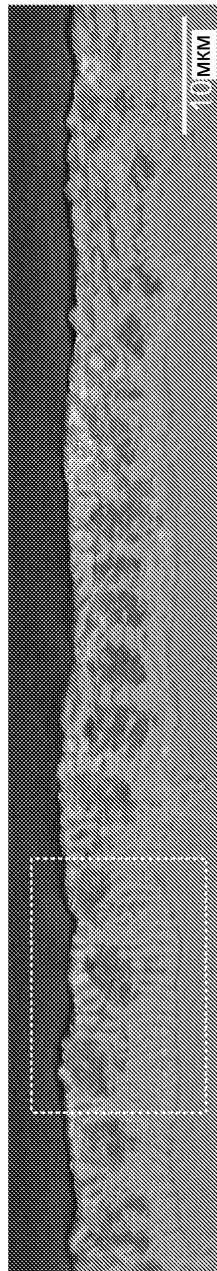
45

519358

1/6



Фиг. 1А

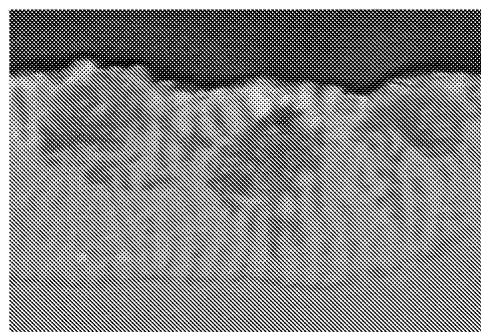


Фиг. 1В

2/6

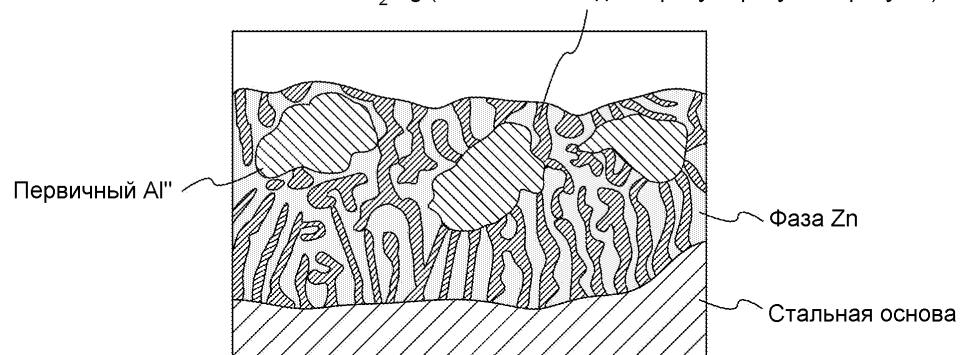


Фиг.2А



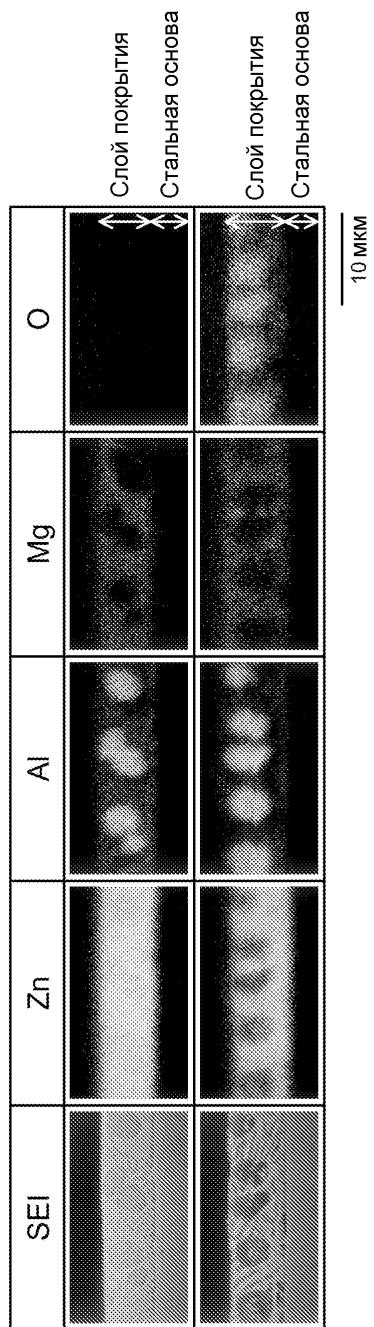
Фиг.2В

Фаза  $Zn_2Mg$  (включая тонкодисперсную фазу Al и фазу Zn)



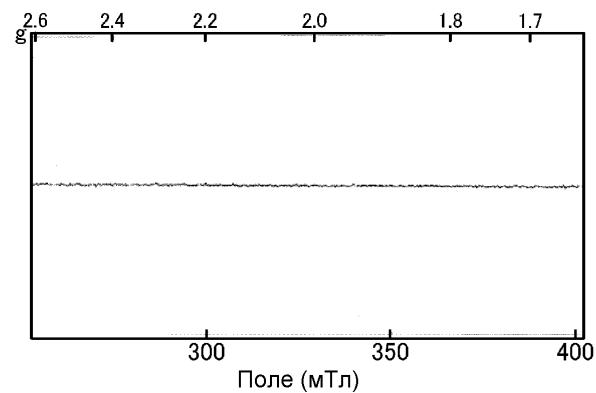
Фиг.2С

3/6

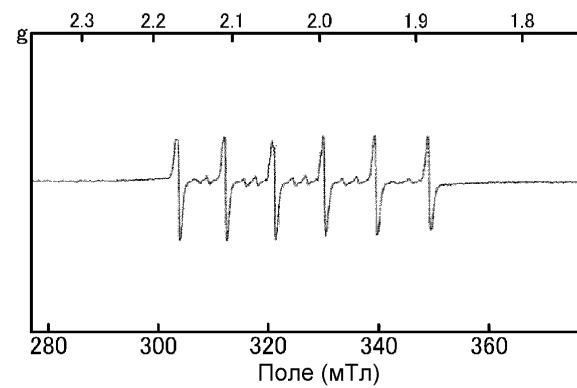


ФИГ.3

4/6

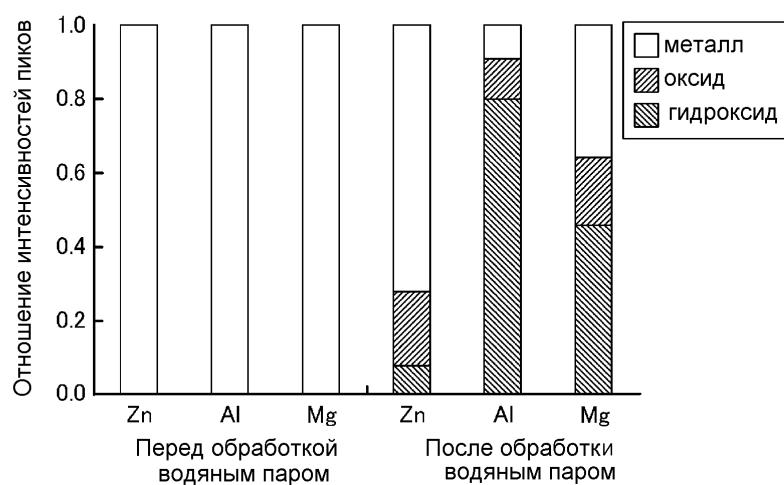


Фиг.4А



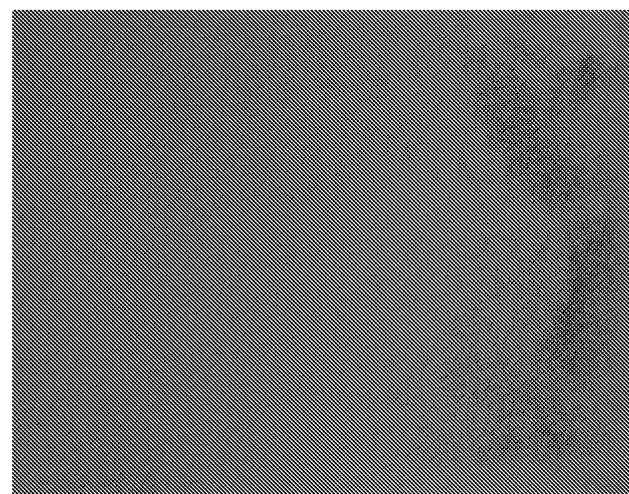
Фиг.4В

5/6

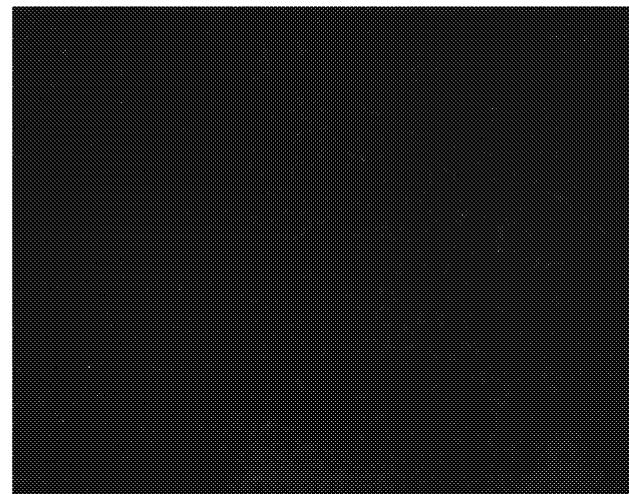


Фиг.5

6/6



Фиг.6А



Фиг.6В