



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104023972 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 17

(21) 申请号 201280053087. 8

(22) 申请日 2012. 06. 01

(30) 优先权数据

2011-238543 2011. 10. 31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 04. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/064731 2012. 06. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/065349 JA 2013. 05. 10

(73) 专利权人 杰富意钢铁株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小森务 鹿毛勇 盐谷和彦

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 苗堃 金世煜

(51) Int. Cl.

B32B 15/08(2006. 01)

C09D 5/10(2006. 01)

C09D 7/12(2006. 01)

C09D 201/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101163587 A, 2008. 04. 16,

JP 特开 2009-78374 A, 2009. 04. 16,

JP 特开 2005-95711 A, 2005. 04. 14,

CN 2377301 Y, 2000. 05. 10,

审查员 周雪梅

权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

激光切割性、初级防锈性和辨识性优异的涂装钢材

(57) 摘要

本发明提供兼具优异的激光切割性和初级防锈性且辨识性,尤其是用白色涂料印制的文字的辨识性优异的涂装钢材。具体而言,钢材表面具有干燥涂膜,所述涂膜含有二氧化钛粉末、锌粉、铝粉和由黑色氧化铁颜料、黑色煅烧颜料中的一种或二种以上构成的着色染料,上述二氧化钛粉末的含量在 $4.5\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $26\text{g}/\text{m}^2$ 以下,上述锌粉的含量在 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $30\text{g}/\text{m}^2$ 以下,上述铝粉的含量在 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下,在以上述二氧化钛粉末的含量为 $A\text{ g}/\text{m}^2$ 、上述锌粉的含量为 $B\text{ g}/\text{m}^2$ 、上述铝粉的含量为 $C\text{ g}/\text{m}^2$ 、上述着色染料含量为 $X\text{ g}/\text{m}^2$ 时,下述 (1) 式所示的 Y 的值在 0.010 以上、0.200 以下,且上述干燥涂膜表面的孟塞尔值的明度在 7.0 以下, $Y = X/(A+B+C) \cdots (1)$ 。

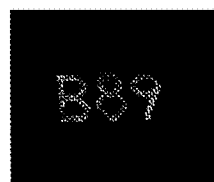


图 1A



图 1B

1. 涂装钢材, 该钢材表面具有涂膜, 所述涂膜为含有二氧化钛粉末、锌粉、铝粉和由黑色氧化铁颜料、黑色煅烧颜料中的一种或二种以上构成的着色染料的干燥涂膜, 所述二氧化钛粉末的含量在 $4.5\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $26\text{g}/\text{m}^2$ 以下, 所述锌粉的含量在 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $30\text{g}/\text{m}^2$ 以下, 所述铝粉的含量在 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下, 以所述二氧化钛粉末含量为 $A\text{ g}/\text{m}^2$ 、所述锌粉含量为 $B\text{ g}/\text{m}^2$ 、所述铝粉含量为 $C\text{ g}/\text{m}^2$ 、所述着色染料含量为 $X\text{ g}/\text{m}^2$ 时, 下述 (1) 式所示的 Y 的值在 0.010 以上、0.200 以下, 且所述干燥涂膜表面的孟塞尔值的明度在 7.0 以下,

$$Y = X / (A+B+C) \cdots (1)。$$

2. 权利要求 1 所述的涂装钢材, 其特征在于, 所述二氧化钛粉末的含量在 $8.0\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $18\text{g}/\text{m}^2$ 以下, 所述锌粉的含量在 $13\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $27\text{g}/\text{m}^2$ 以下, 所述铝粉的含量在 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下, 所述着色颜料的含量在 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下, 所述 (1) 式表示的 Y 的值在 0.030 以上、0.200 以下。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的涂装钢材, 其特征在于, 所述干燥涂膜还含有 Mo、W、Ni、Cu、Mg、V、Co、Sn、Sb 中的一种或二种以上元素的单体和 / 或 Mo、W、Ni、Cu、P、Mg、V、Co、Sn、Sb 中的一种或二种以上元素的化合物, 所述元素的单体和 / 或所述元素的化合物的合计含量换算为元素, 在 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

激光切割性、初级防锈性和辨识性优异的涂装钢材

技术领域

[0001] 本发明涉及兼具优异的激光切割性 (laser cutting performance) 和初级防锈性 (primary rust prevention performance) 且辨识性 (legibility), 尤其是用白色涂料印制的文字的辨识性优异的涂装钢材 (painted steel)。

背景技术

[0002] 在造船 (ships)、桥梁 (bridge)、建筑机械 (construction machines) 等的制造厂 (fabricators) 中, 作为厚钢板的切割方法, 激光切割因其尺寸精度 (dimensional precision) 高 ($\pm 0.5\text{mm}$)、对部件的热影响 (influence of heat) 小且无人化水平 (without human interface) 的自动化较容易等优点, 使用趋势正在增加。但是, 激光切割存在与等离子切割 (plasma cutting) 相比切割速度慢、与气割 (gas cutting) 相比可切割的板厚受到限制 (limitation of cutting plate thickness) 的问题。

[0003] 此外, 由于作为在制造厂中进行的初级防锈处理 (primary rust prevention treatment) 的底漆 (primer), 存在激光切割速度和可切割的板厚的上限降低的问题。其机制 (mechanism) 尚不清楚, 现实情况是, 各制造厂根据经验性获得的方法进行处理。作为处理方法之一, 有在制造厂中被称作预烘烤 (preliminary baking) 的前处理, 对切割部的涂膜 (painted film) 实施低输出功率激光 (low output laser) 的预先照射 (prior irradiation)。通过该前处理, 激光切割性提高, 但由于需要沿实际切割线 (actual cutting line) 进行 2 次激光照射 (laser irradiation), 因而无论是在工序方面还是在投入的能量方面损失均大。因此, 经济损失也大。因此, 人们对在不进行上述预烘烤那样的 2 次激光照射的情况下提高激光切割性的前处理有很高的期望, 至今已提出多种方案。

[0004] 例如, 在专利文献 1 中, 鉴于涂膜 (底漆层) 中所含的 Zn 会对激光切割性产生不良影响, 提出了一种通过限制作为防锈剂添加的涂膜中的 Zn 量来提高激光切割性的技术。然而, Zn 是对防锈有效的元素, 限制 Zn 量会导致涂膜的防锈性降低, 但在专利文献 1 中并未记载对限制涂膜中的 Zn 量导致的防锈性降低进行补偿的方法。

[0005] 另一方面, 关于提高涂膜防锈性的技术, 在专利文献 2 中提出了一种通过使用由 Zn:65~85 重量%、Al:3~15 重量%的混合粉末形成的高耐腐蚀性涂料 (high corrosion resistant paint) 作为耐热、防腐蚀涂料来提高涂膜的防腐蚀性 (corrosion resistant) (防锈性)、耐热性 (heat resistant) 的技术。然而, 在专利文献 2 提出的技术中, 完全未考虑激光切割性。而且, 如其实施例所示, 在专利文献 2 提出的技术中, 为了确保高耐腐蚀性, 将涂装时的膜厚设成 $75\mu\text{m}$ 这样一个较厚的膜厚。这样, 随着膜厚的增加, 涂膜中所含的 (Zn+Al) 量也会增加, 有可能导致激光切割性下降。

[0006] 此外, 在专利文献 3 中提出了一种通过使用由 Zn-Al-Mg 的合金粉末形成的高耐腐蚀性涂料来提高涂装金属板的耐腐蚀性的技术。然而, 在专利文献 3 提出的技术中, 由于将 Zn、Al 和 Mg 进行合金粉末化 (alloyed and powdered), 因而, 与使用单体的 Zn 粉、Al 粉时相比, 涂料制造成本上升。此外, 专利文献 3 提出的技术中也完全未考虑激光切割性。而

且,如其实施例所示,在专利文献 3 提出的技术中,为了确保高耐腐蚀性,将涂装时的厚度设为 $60\text{ }\mu\text{m}$ 这样一个较厚的膜厚。因此,与专利文献 2 中提出的技术一样,由于涂膜中所含的 (Zn+Al) 量多,从而有可能导致激光切割性低。

[0007] 相对于这些技术,专利文献 4 中提出了一种除了向底漆中添加锌粉和铝粉外、还添加二氧化钛粉末的技术。而且,根据专利文献 4 的记载,按照其技术,通过优化底漆中所含的二氧化钛粉末和锌粉、铝粉的含量,涂装钢材的激光切割性和初级防锈性会得到提高。然而,专利文献 4 提出的技术中,由于含有白色的二氧化钛粉末,因此,底漆表面会白化,存在难以辨别用为了显示钢材来历而通常使用的白色涂料印制的制造记号的文字的问题。

[0008] 专利文献:

[0009] 专利文献 1:日本特开平 10-226846 号公报

[0010] 专利文献 2:日本特开昭 59-221361 号公报

[0011] 专利文献 3:日本特开 2001-164194 号公报

[0012] 专利文献 4:日本专利第 4449938 号(日本特开 2007-290129 号公报)

发明内容

[0013] 如上所述,在专利文献 1 提出的技术中,对随着涂膜中的 Zn 量的降低出现的防锈性的降低未采取任何对策,存在因限制 Zn 量而导致防锈性显著降低之虞。此外,在专利文献 2 和专利文献 3 提出的技术中,由于未考虑激光切割性,且由涂膜的厚度可以推测的涂膜中所含的 (Zn+Al) 量大,可以认为激光切割性差。

[0014] 此外,在专利文献 4 提出的技术中,虽能得到激光切割性和初级防锈性优异的涂装钢材,但在实际制造工序中,开发出的钢材表面白化,存在难以辨别用为了显示钢材来历而通常使用的白色涂料印制的制造记号等文字的问题。此外,专利文献 4 中虽然有也可以添加着色颜料的记述,但并未记载具体添加的着色颜料的特征和其添加量。这样就出现了由于选择的着色颜料的种类不同、激光切割性会降低的问题。

[0015] 实际上,在制作或加工钢材的现场,为了辨别钢材的种类、来历,通常会用白色涂料在钢材表面印上文字和记号,上述文字和记号的辨识性在制造和制作现场是重要的功能之一。

[0016] 本发明是鉴于上述情况而作出的,旨在提供具有在用激光切割时激光切割性高且防锈性也优异,而且辨识性,尤其是用白色涂料写的文字的辨识性优异的涂膜的涂装钢材。

[0017] 为了解决上述问题,本发明者对专利文献 4 提出的技术中影响辨识性,尤其是印制在涂装钢材表面上的、显示钢材制造编号等的文字的辨识性的各种因素进行了研究。其结果,想到采用孟塞尔值 (Munsell value) 的明度 (brightness) 作为提高形成在钢材表面的涂膜表面的辨识性所需的指标。而且发现,利用专利文献 4 提出的技术,即通过向含有二氧化钛粉末、锌粉和铝粉的涂膜中进一步添加使涂膜表面的孟塞尔值的明度在 7.0 以下的着色颜料 (color pigment),辨识性出现了飞跃性的提高。

[0018] 此外,要减小孟塞尔值,向涂膜中添加黑色系颜料即可,但在添加了通常作为涂料的黑色颜料已知的石墨的体系中发现,激光切割性显著降低。进一步对各种黑色系颜料进行了研究,结果发现,只有某种颜料能在不损害激光切割性的情况下使干燥涂膜表面的孟塞尔值在 7.0 以下。这些事项在通常的涂料和涂膜(或底漆)中完全不存在问题,是上述那

样的（专利文献4中提出的那样的）为了提高激光切割性而使用的涂膜（底漆）固有问题。此外，还发现，通过优化涂膜中的着色颜料的含量，能在不损害钢材的激光切割性和初级防锈性的情况下提高与白色颜料的辨识性（用白色涂料写的文字的辨识性）。此外，还发现，通过使着色成分（着色颜料）的量相对于涂膜成分中的添加成分量（二氧化钛粉末、锌粉、铝粉的合计量）满足对其作出规定的所希望的关系式，能得到着色颜料含量的合理范围。

[0019] 本发明是根据上述发现完成的，其内容如下。（1）激光切割性、初级防锈性和辨识性优异的涂装钢材，其特征在于，钢材表面具有干燥涂膜，所述涂膜含有二氧化钛粉末、锌粉、铝粉和由黑色氧化铁颜料（iron oxide black pigment）、黑色煅烧颜料（calcined black pigment）中的一种或二种以上构成的着色染料，上述二氧化钛粉末的含量在 $4.5\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $26\text{g}/\text{m}^2$ 以下，上述锌粉的含量在 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $30\text{g}/\text{m}^2$ 以下，上述铝粉的含量在 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下，在以上述二氧化钛粉末的含量为 $A\text{g}/\text{m}^2$ 、上述锌粉的含量为 $B\text{g}/\text{m}^2$ 、上述铝粉的含量为 $C\text{g}/\text{m}^2$ 、上述着色染料含量为 $X\text{g}/\text{m}^2$ 时，下述（1）式所示的 Y 的值在 0.010 以上、 0.200 以下，且上述干燥涂膜表面的孟塞尔值的明度在 7.0 以下，

[0020] $Y = X / (A+B+C) \cdots (1)$ 。

[0021] （2）（1）所述的激光切割性、初级防锈性和辨识性优异的涂装钢材，其特征在于，上述二氧化钛粉末的含量在 $8.0\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $18\text{g}/\text{m}^2$ 以下，上述锌粉的含量在 $13\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $27\text{g}/\text{m}^2$ 以下，上述铝粉的含量在 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下，上述着色颜料的含量在 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下，上述（1）式中表示的 Y 的值在 0.030 以上、 0.200 以下。

[0022] （3）（1）或（2）所述的激光切割性、初级防锈性和辨识性优异的涂装钢材，其特征在于，上述干燥涂膜还含有 Mo、W、Ni、Cu、Mg、V、Co、Sn、Sb 中的一种或二种以上元素的单体和 / 或 Mo、W、Ni、Cu、P、Mg、V、Co、Sn、Sb 中的一种或二种以上元素的化合物，上述元素的单体和 / 或上述元素的化合物的合计含量换算为元素，在 $0.01\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

[0023] 根据本发明，干燥涂膜含有激光吸收性高的二氧化钛粉末、锌粉和铝粉，且含有适当的使干燥涂膜表面的孟塞尔值的明度在 7.0 以下的着色颜料（由黑色氧化铁颜料、黑色煅烧颜料中的一种或二种以上构成的着色颜料），这样，能得到兼具优异的激光切割性和防锈性，辨别性，尤其是用白色涂料写的文字的辨别性也优异的涂装钢材。

附图说明

[0024] 图 1A 是显示本发明例（涂装钢材 No. 2）的涂装钢板的辨识性评价为◎：从相距 10m 处能区别并读出文字的情况下的涂装钢板上的文字的照片。

[0025] 图 1B 是显示比较例（涂装钢材 No. 22）的涂装钢板的辨识性评价为×：只有靠近相距 2m 处才能区别并读出文字的情况下的涂装钢板上的文字的照片。

具体实施方式

[0026] 下面对本发明进行具体说明。

[0027] 本发明的涂装钢材的特征在于，钢材表面具有干燥涂膜，所述涂膜含有二氧化钛粉末、锌粉、铝粉和由黑色氧化铁颜料、黑色煅烧颜料中的一种或二种以上构成的着色染料，上述二氧化钛粉末的含量在 $4.5\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $26\text{g}/\text{m}^2$ 以下，上述锌粉的含量在 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $30\text{g}/\text{m}^2$ 以下，上述铝粉的含量在 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下，在以上述二氧化钛粉末的含量

为A g/m²、上述锌粉的含量为B g/m²、上述铝粉的含量为Cg/m²、上述着色染料的含量为X g/m²时,下述(1)式所示的Y的值在0.010以上、0.200以下,且上述干燥涂膜表面的孟塞尔值的明度在7.0以下。

$$[0028] \quad Y = X / (A+B+C) \cdots (1)$$

[0029] 这里,“孟塞尔值的明度”是表示JIS Z8721(1993)中规定的颜色表示方法中的颜色明亮程度的指标。表示黑~灰色~白系列,以理想的黑为0、理想的白为10,将两者之间以明度感觉之差几乎相等的方式进行分割,以数字加以表示。

[0030] 已经知道,通常,在抛丸(shot-blasting)处理过的钢材表面涂布富锌(Zn)底漆(zinc(Zn)rich primer)或含锌底漆(zinc primer)、进行初级防锈处理(primary rustprevention treatment),然后对钢材进行激光切割时,会出现切割速度降低。此时的激光切割速度降低的机制并不一定清楚,但推测激光切割速度下降的主要原因是,由于上述作为初级防锈处理进行的涂膜形成(底漆涂装(primer painting)),(1)涂膜(初级防锈处理剂(primary rust prevention agent))导致的激光吸收率(laser absorbcency index)的降低、(2)激光切割时的加热引发的涂膜(初级防锈处理剂)中的粘合树脂(binder resin)、锌粉的分解(decomposition)和蒸发(vaporization)所导致的激光散射和吸收(scattering and absorption)、(3)产生的气体造成的辅助气体(assist gas)(氧)的分压(partial pressure)的降低等。

[0031] 因此,在本发明中,通过向涂装钢材的涂膜中添加激光吸收性高的二氧化钛(TiO₂)粉末、提高激光的吸收率来解决上述(1)中的问题,提高激光切割性。

[0032] 在激光切割工序的初期,通过将激光集中到切割部,其光能量被吸收,切割部的温度局部上升,发生熔化。此时,若用含有激光吸收性高的二氧化钛粉末的涂膜覆盖切割部,则光能量被高效吸收到涂膜中,从而能提高激光切割效率。

[0033] 二氧化钛粉末的激光吸收性和从切割沟槽内高效排出熔渣的效果极高。因此,通过添加二氧化钛粉末,激光切割时出现的熔渣的粘性降低,熔渣从切割沟槽内高效排出,这样,还能提高切割面的美观度,抑制附着在切割面背面的浮渣的出现。

[0034] 此外,二氧化钛粉末不仅容易获得,也比较廉价,因而,使用二氧化钛粉末的本发明在生产稳定性和成本方面也是有利的。

[0035] 为了有效地发挥这种效果,在本发明中,使涂装钢材的涂膜(干燥涂膜)中所含的二氧化钛粉末的含量在4.5g/m²以上、26g/m²以下的范围内。二氧化钛粉末的含量小于4.5g/m²时,激光切割性的提高效果小。另一方面,二氧化钛粉末的含量超过26g/m²时,会有妨碍均匀涂膜形成、影响防锈性提高之虞。所以,使二氧化钛粉末的含量在4.5g/m²以上、26g/m²以下。优选在8.0g/m²以上、18g/m²以下。

[0036] 此外,锌(Zn)粉既是一种对提高初级防锈性非常有效的成分,另一方面,又是一种导致上述问题(2)和问题(3)产生的成分。这里,若以消除上述问题(2)和(3)为目的减少涂膜中所含的锌粉的添加量,则初级防锈性降低,导致新的问题产生。所以,在本发明中,抑制涂膜的锌粉含量,并添加具有提高初级防锈性效果的铝(Al)粉。

[0037] 即使涂膜中含有铝粉,激光切割时这些粉末分解、蒸发,对激光切割性产生不良影响的情况少。因此,通过在向涂膜中添加锌粉的同时添加铝粉,能在不引发上述(2)和(3)的问题的情况下确保初级防锈性。

[0038] 从确保激光切割性和防锈性的角度考虑,优选使涂膜(干燥涂膜)中所含的锌粉的含量在 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $30\text{g}/\text{m}^2$ 以下。锌粉的含量小于 $5\text{g}/\text{m}^2$ 时,即使添加铝粉也会有涂装钢材的防锈性不充分之虞。另一方面,锌粉的含量超过 $30\text{g}/\text{m}^2$ 时,即使添加二氧化钛粉末也会有激光切割性不充分之虞。因此,使锌粉的含量在 $5\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $30\text{g}/\text{m}^2$ 以下。优选在 $13\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $27\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

[0039] 此外,铝粉是为了抑制由降低锌粉添加量引起的防锈性降低而添加的,但涂膜(干燥涂膜)中所含的铝粉的含量小于 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 时,会有效果不能充分显现之虞。另一方面,铝粉的含量超过 $10\text{g}/\text{m}^2$ 时,会有妨碍均匀涂膜形成、反而使防锈性下降之虞。因此,使铝粉的含量在 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下。优选在 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $1.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下。

[0040] 如上所述,通过本发明,能得到激光切割性高且防锈性也优异的涂装钢材。然而,若仅仅这样,由于二氧化钛粉末的添加引起的涂膜表面(干燥涂膜表面)会白化,难以辨别用为了显示钢材来历而通常使用的白色涂料印制的制造记号的文字。这里,测定了具有通过上述方法得到的白化涂膜的涂装钢材表面的明度,结果发现,孟塞尔值的明度在 7.5 左右。

[0041] 因此,本发明者对能使得用白色涂料所写的文字容易通过目视进行辨别的钢材表面的孟塞尔值进行了研究,结果发现,需要使该值在 7.0 以下。基于上述原因,在本发明中,使形成在钢材上的涂膜为除二氧化钛粉末、锌粉、铝粉外,还含有使涂膜表面的孟塞尔值的明度在 7.0 以下的着色颜料的涂膜。

[0042] 如上所述,使孟塞尔值的明度在 7.0 以下,就能形成与通常使用的富锌(Zn)底漆或含锌底漆的涂膜具有同等灰色系统色调的涂膜表面(涂装钢材表面),进而即使在涂装钢材表面用白色涂料印制制造记号的文字等时,也能容易地识别文字。另外,从辨识性的角度考虑,优选上述孟塞尔值的明度在 6.3 以下,更优选在 5.8 以下。但是,上述孟塞尔值的明度小于 5.0 时,不得已要降低构成涂膜的成分中的白色的二氧化钛粉末的含量,而随着二氧化钛粉末含量的降低,激光切割性可能会劣化。因此,优选上述孟塞尔值的明度在 5.0 以上、7.0 以上。此外,更优选在 5.5 以上、6.5 以下。

[0043] 在本发明中,用于使干燥涂膜表面的孟塞尔值的明度在 7.0 以下的黑色系着色颜料如上述那样,仅限于特定的种类。本发明者发现,使用通常向涂料中作为黑色系颜料添加的炭黑(carbon black)、石墨(black lead)、黑色有机颜料(organic pigment)等含有碳作为主要成分的着色颜料时,涂装钢材的激光切割性呈降低倾向。据推测,这是由于当涂膜中含有以碳为主要成分的着色颜料时,由于激光切割时的氧化反应(oxidation reaction)而产生 CO 气体 / CO₂ 气体,使切割部分的氧分压(oxygen partial pressure)降低,切割能力下降。因此,炭黑、石墨、黑色有机颜料等不适合在本发明中用作着色颜料,在本发明中需要使用黑色氧化铁颜料、黑色煅烧颜料。黑色氧化铁颜料、黑色煅烧颜料有时也称作复合氧化物颜料,例如,已知有 Fe₃O₄ 系、Fe-Cr 系、Fe-Cr-Ni-Mn 系、Co-Fe-Cr 系、Cu-Cr-Mn 系等很多此类颜料,但并不局限于此,只要是基本不含碳和有机物的、以无机成分为主体的颜料均可使用。

[0044] 如上所述,在本发明中,通过使形成在钢材上的涂膜为除了含有二氧化钛粉末、锌粉、铝粉外,还含有使干燥涂膜表面的孟塞尔值的明度在 7.0 以下的着色颜料的涂膜,能得到激光切割性、防锈性优异且辨识性,尤其是用白色涂料写的文字的辨识性也优异的涂装

钢材。

[0045] 此外,就着色颜料的添加量而言,在以涂膜(干燥涂膜)中所含的二氧化钛粉末为 A g/m²、锌粉为 B g/m²、铝粉为 C g/m²、着色颜料为 X g/m²时,(1)式: $Y = X / (A+B+C)$ 所表示的 Y 的值在 0.010 以上、0.200 以下。Y 值即作为涂膜(干燥涂膜)中所含白色系物质的二氧化钛粉末、锌粉、铝粉的合计含量与着色颜料的含量之比在 0.010 以上时,孟塞尔值的明度在 7.0 以下,辨识性提高。优选在 0.030 以上。

[0046] 另一方面,上述 Y 值超过 0.200 时,有时会有激光切割性降低的情况、在耐腐蚀性评价中目视观察到出现作为着色颜料的黑色氧化铁引发的红锈的情况。出现这些情况的原因尚不清楚,但推测是因涂装钢材表面的激光吸收性高的二氧化钛的存在比率降低所致。此外,上述 Y 值超过 0.200 时,有时也会出现耐腐蚀性(防锈性)劣化。因此,使上述 Y 值在 0.200 以下。优选在 0.100 以下。

[0047] 此外,若添加的着色颜料超过 1.0g/m²,则在钢板上用白色涂料写下文字等时的辨识性进一步提高,另一方面,添加量超过 5.0g/m²时,有时会对耐腐蚀性、激光切割性产生不良影响,因而使涂膜(干燥涂膜)中所含的着色颜料的含量在 1.0g/m²以上、5.0g/m²以下,优选使上述(1)式表示的 Y 的值在 0.030 以上、0.200 以下。

[0048] 此外,在本发明中,优选向上述干燥涂膜中以规定量添加 Mo、W、Ni、Cu、P、Mg、V、Co、Sn、Sb 中的一种或二种以上的元素。通过向上述涂膜中单独或复合添加 Mo、W、Ni、Cu、P、Mg、V、Co、Sn、Sb 等元素,耐腐蚀性进一步提高。另外,通过这种方法使耐腐蚀性进一步提高的原因尚不清楚,但推测是由于将这些元素添加到涂膜中时会形成致密的腐蚀生成物(corrosion product)和稳定的复合氧化物(complex oxide),或者上述元素分散到锈迹形成含氧酸离子(oxoacid ion)、抑制了促进腐蚀的 Cl 离子的浸入等原因,得到了抑制腐蚀发展(erosion progression)的效果。

[0049] Mo、W、Ni、Cu、Mg、V、Co、Sn、Sb 中的一种或二种以上元素能以单体或化合物的形式添加到涂膜中。P 元素能以化合物的形式进行添加。此外,由实验的结果可知,它们的合计含量以元素换算小于 0.01g/m²时,有时不能充分显现上述效果,另一方面,它们的合计含量以元素换算超过 5g/m²时,焊接性、切割性等有时会劣化。因此,Mo、W、Ni、Cu、P、Mg、V、Co、Sn、Sb 中的一种或二种以上元素以元素换算优选在 0.01g/m²以上、5g/m²以下。此外,更优选在 0.1g/m²以上、4g/m²以下。

[0050] 此外,作为尤其适宜的一个例子,涂膜以烷基硅酸酯系树脂为粘合剂(alkylsilicate-based binder resin)。

[0051] 通过这种方法,激光切割性降低的抑制效果极高,并且也能极好地保持初级防锈性,还能提高用白色涂料写的文字的辨识性。

[0052] 如上所述,含有激光吸收性高的二氧化钛粉末的本发明的涂膜附加有在激光切割工序(process)中高效吸收激光光能、使熔渣(melted slag)的排出变得容易的功能,在这一点上,与锌粉的涂膜和锌粉中添加了铝粉的以往的涂膜在本质上是不同的。在本发明中,由于涂膜中添加有激光吸收性高的二氧化钛粉末,因而即使是在涂膜含有会对激光切割性产生不良影响的锌粉的情况下,只要将锌粉的含量降低至规定量,就能在激光切割的初期用二氧化钛粉末高效吸收激光光能,从而得到具有优异的激光切割性的涂装钢材。

[0053] 此外,铝粉和 Mo、W、Ni、Cu、P、Mg、V、Co、Sn、Sb 尤其能够在不对激光切割性产生不

良影响的情况下具有提高耐腐蚀性的效果。因此,通过在上述二氧化钛粉末和锌粉之外再在涂膜中添加铝粉或进一步添加 Mo、W、Ni、Cu、P、Mg、V、Co、Sn、Sb 中的一种或二种以上元素,能抑制随着锌粉含量的降低而产生的耐腐蚀性的劣化,并能维持激光切割性优异的特性。

[0054] 基于以上原因,在本发明中,在钢材本体的表面设置含有二氧化钛粉末和锌粉、铝粉,或者进一步以单体或化合物的形式还含有 Mo、W、Ni、Cu、P、Mg、V、Co、Sn、Sb 中的一种或二种以上元素的涂膜(底漆)。

[0055] 此外,在着色颜料的添加中,并不是任何种类的着色颜料均可,而是使用具有以下特征的着色颜料:它是为了确保与白色颜料的辨识性而使孟塞尔值的明度在 7.0 以下的着色颜料,由不以碳为主要成分的黑色氧化铁颜料、黑色煅烧颜料构成。因此,可以说本发明的涂膜是与以往的技术不同且无法由以往的技术推测出的涂膜。

[0056] 作为二氧化钛粉末、锌粉、铝粉,可以使用由雾化法(atomization technique)、机械粉碎法(mechanical crushing technique)等加工而成的粉末,优选将平均粒径控制在 15 μm 以下。这些粉末可根据需要,用 Al、Zr、多元醇(polyol)等进行表面处理,以提高在涂料中的分散性。作为这些粉末和粘合树脂以外的涂料添加剂(paint additive),可根据需要适当添加分散剂(disperser)、润湿剂(moistening agent)、消泡剂(defoaming agent)、防沉降剂(anti-sedimentation)、增稠剂(thickener)等。

[0057] 作为 Mo、W、Ni、Cu、Mg、V、Co、Sn、Sb 的单体,可以使用各金属粉末。此外,作为 Mo、W、Ni、Cu、P、Mg、V、Co、Sn、Sb 的化合物,会在水溶液中形成各元素的离子或各元素的含氧酸离子的化合物是适合的,例如可以使用钼酸(molybdic acid)、钼酸钠(sodium molybdate)等钼酸盐(salt of molybdic acid)、磷钼酸(phospho molybdic acid)、磷钼酸钠(sodium phosphomolybdate)等磷钼酸盐(molybdate)、钨酸(tungstic acid)、钨酸钠(sodium tungstate)等钨酸盐(tungstate)、磷钨酸(phospho tungstic acid)、磷钨酸钠(sodium phospho tungstate)等磷钨酸盐、硫酸镍(nickel sulfate)、磷酸镍(nickel phosphate)等镍盐、硫酸铜(copper sulfate)等铜盐(copper salt)、磷酸(phosphoric acid)、磷酸钙(calcium phosphate)等磷酸盐(phosphate)、硝酸镁(magnesium nitrate)、硫酸镁(magnesium sulfate)等镁盐(magnesium salt)、钒酸钠(sodium vanadate)等钒酸盐(salt of vanadic acid)、硝酸钴(cobalt nitrate)、硫酸钴(cobalt sulfate)等钴盐(cobalt salt)、氧化亚锡(stannous oxide)、二氧化锡(stannic oxide)、氯化亚锡(stannous chloride)、硫酸亚锡(stannous sulfate)等锡盐(stannum salt)、三氧化二锑(antimony trioxide)、五氧化二锑(antimonypentoxide)、氯化锑(antimony chloride)等锑盐(antimony salt)等。

[0058] 此外,对本发明涂装钢材的基底钢材无特殊限制,但通常使用板厚至 25mm 左右的钢板。

[0059] 下面对上述涂装钢材中使用的涂料的调和方法和将该涂料涂装到钢材上的涂装方法的例子进行说明。

[0060] 首先,向 JIS K5552 中规定的涂料液(paint liquid)中投入氧化钛粉、锌粉和铝粉,再投入规定的着色颜料,用振动机(shaker machine)等充分混合、搅拌(blended and agitated),调和成涂料。另外,在以单体或化合物的形式添加 Mo、W、Ni、Cu、P、Mg、V、Co、Sn、

Sb 中的一种或二种以上元素时,将这些元素的单体或化合物制成粉末状,与二氧化钛粉末、锌粉、铝粉一起投入到涂料液中。然后,将调和好的涂料例如用空气喷涂装置 (air-spray painting apparatus) 喷到钢板上,通过调整喷涂器的吐出量 (spray ejection rate) 和喷涂速度 (spray velocity),使干燥后的涂膜中的二氧化钛粉末、锌粉、铝粉和着色颜料各自的含量为所希望的含量,或者进一步使 Mo、W、Ni、Cu、P、Mg、V、Co、Sn、Sb 中的一种或二种以上的合计含量为以元素计的所希望的含量,从而得到涂装钢材。

[0061] 另外,对钢板进行涂装时,可考虑根据实际涂装的环境,例如室温,用稀释剂调整涂料粘度后使用。用稀释剂调整涂料粘度时,也可以调整涂料组成,使干燥后的涂膜中的二氧化钛粉末、锌粉、铝粉和着色颜料各自的含量为所希望的含量,或者进一步使 Mo、W、Ni、Cu、P、Mg、V、Co、Sn、Sb 中的一种或二种以上的合计含量为以元素计的所希望的含量,从而形成所希望的涂膜。

[0062] 实施例

[0063] 使用相当于 JIS K5552(2002) 中的富锌底漆的市售的富锌底漆(由涂料液和 Zn 粉构成,该涂料液由烷基硅酸酯系粘合树脂和稀释剂构成),向由烷基硅酸酯系粘合树脂和稀释剂构成的涂料液中添加二氧化钛粉末、锌粉、铝粉,混合,再添加着色颜料,分散,调和成涂膜用涂料,喷涂到钢材表面。在调和上述涂膜用涂料时,所述调和应使得涂膜形成后,干燥涂膜中的二氧化钛粉末含量、锌粉含量、铝粉含量和着色颜料含量为表 1 所示的值。

[0064] 作为基底钢材,所使用的钢材为焊接结构用压延钢材的 SM490A 级,具有 200mm×100mm× 厚 12mm 的尺寸,表面实施过抛丸处理。

[0065] 此外,使用与上述相同的市售的富锌底漆,向由烷基硅酸酯系粘合树脂和稀释剂构成的涂料液中添加二氧化钛粉末、锌粉、铝粉,并添加 Mo、W、Ni、Cu、P、Mg、V、Co、Sn、Sb 中的一种或二种以上元素的制成粉末状的化合物,混合,再添加着色颜料,分散,调和成涂膜用涂料,喷涂到钢材表面。作为 Mo 化合物,使用了钼酸钠,作为 W 化合物,使用了钨酸钠,作为 Ni 化合物,使用了硫酸镍,作为 Cu 化合物,使用了硫酸铜,作为 P 化合物,使用了磷酸钙,作为 Mg 化合物,使用了硫酸镁,作为 V 化合物,使用了钒酸钠,作为 Co 化合物,使用了硫酸钴,作为 Sn 化合物,使用了氯化亚锡,作为 Sb 化合物,使用了三氧化二锑。

[0066] 在调和上述涂膜用涂料时,所述调和应使得涂膜形成后,干燥涂膜中的二氧化钛粉末含量、锌粉含量、铝粉含量、上述化合物的合计含量(以元素换算)、上述着色颜料含量为表 2 所示的值。

[0067] 作为基底钢材,所使用的钢材为焊接结构用压延钢材 (rolled steel for welded structure) 的 SM490A 级,具有 200mm×100mm× 厚 12mm 的尺寸,表面实施过抛丸处理。

[0068] 对通过上述方法得到的涂装钢材,按以下方法实施激光切割性、防锈性、辨识性的评价。

[0069] < 激光切割性 >

[0070] 对所得的各种涂装钢材通过激光切割进行切割性试验。激光切割使用三菱电机公司制造的二氧化碳激光器 (carbon dioxide gas laser apparatus manufactured by Mitsubishi Electric Corporation),在 2.1kW 的输出功率下、以 0.1MPa 喷射氧作为辅助气体 (assist gas),目视观察在激光切割速度 1000mm/min 下进行切割时的激光切割面性状 (property of laser cut face)。评价基准如下。

[0071] ◎ :最良好的切割面,全无浮渣 (dross) 或有极微量,切割面呈整齐的状态。

[0072] ○ :基本良好的切割面,部分区域出现浮渣,但切割面呈整齐的状态。

[0073] △ :切割线总长的 50% 以上出现浮渣,但呈完全切割了的状态。

[0074] × :切割线的几乎整个面上出现浮渣,处于一部分无法切割的状态。

[0075] 另外,浮渣是指切割时沿与激光照射面相反侧的表面的切割线出现的包含气体的熔融金属冷却、固化而成的附着物。

[0076] < 防锈性 >

[0077] 参照 JIS K5552 (2002) 富锌底漆,用盐水喷雾试验评价防锈性。对所得的各种涂装钢材,通过 JIS K5552 (2002) 中规定的盐水喷雾试验 (salt spray test) 测定到红锈 (red rust) 出现之间的天数。评价基准如下。

[0078] ◎◎ :到红锈出现之间的天数在 50 天以上 (极其优秀)

[0079] ◎ :到红锈出现之间的天数在 30 天以上 (优秀)

[0080] ○ :到红锈出现之间的天数在 18 天以上、小于 30 天 (良好)

[0081] × :到红锈出现之间的天数小于 18 天 (差)

[0082] < 辨识性 >

[0083] 在所得的各种涂装钢材上以 8cm×10cm 的大小用白色涂料写上文字“B”、“8”和“9”,使该面的照度为 300 勒克斯 (lux),由视力 1.2 (1.2vision) 的人从相距 10m 处、相距 6m 处和相距 2m 处进行观察,评价文字的易辨识性。评价基准如下。

[0084] ◎ :从相距 10m 处能区别并读出文字的情况。

[0085] ○ :从相距 10m 处难以区别并读出文字,但从相距 6m 处能区别并读出文字的情况。

[0086] × :只有靠近相距 2m 处才能区别并读出文字的情况。

[0087] 此外,将上述激光切割性评价、防锈性评价、辨识性评价这三个特性评价均为“◎”或“◎◎”的涂装钢材综合评价为“◎”,将上述三个特性评价为“◎”或“○”的涂装钢材综合评价为“○”,将上述三个特性评价中只要有一个为“×”的涂装钢材综合评价为“×”。

[0088] 将这些评价结果示于表 1 和表 2。

[0089] 本发明例的涂装钢材 No. 1 ~ 4、9 ~ 14、17、18、23 ~ 38 是按照本发明在钢板表面形成有涂膜的涂装钢材,它们在用白色涂料写的文字的辨识性方面也优异,激光切割面性状为◎或○,盐水喷雾后至红锈出现之间的天数在 20 天以上。图 1A 是显示用本发明例的涂装钢材 No. 2 的涂装钢板进行的辨识性评价为◎ :从相距 10m 处能区别并读出文字的情况下的涂装钢板上的文字的照片。

[0090] 与此相对,比较例的涂装钢材 No. 5 ~ 8、15、16、19 ~ 22 在本发明范围之外,其辨识性、激光切割性或耐腐蚀性中的某一项不充分。图 1B 是显示用比较例的涂装钢材 No. 22 的涂装钢板进行的辨识性评价为 × :只有靠近相距 2m 处才能区别并读出文字的情况下的涂装钢板上的文字的照片。与本发明的图 1A 相比,能容易地发现,其文字的辨识性差。

[0091] 本发明的激光切割性和初级防锈性优异且用白色涂料写的文字的辨识性优异的涂装钢材能广泛用作造船、桥梁、建筑等中使用的钢板。

[0092]

表 1

涂装 钢材 No.	二氧化 钛粉末 (g/m ²) *1	锌粉 (g/m ²) *2	铝粉 (g/m ²) *3	着色颜料*4				Y值*7	孟塞尔值 的明度	评价				备注
				黑色氧化 铁颜料 (g/m ²) *5	黑色煅烧 颜料 (g/m ²) *6	石墨 (g/m ²) *7	炭黑 (g/m ²) *8			辨识度 *8	激光 切割性 *9	防锈性 *10	综合 评价	
1	10	15	0.7	2	—	—	—	0.078	5.7	◎	◎	>30 ◎	◎	本发明例
2	12.5	20	0.9	2.7	—	—	—	0.081	5.8	◎	◎	>30 ◎	◎	本发明例
3	16	25	1.2	—	3.5	—	—	0.083	6.1	◎	◎	>30 ◎	◎	本发明例
4	14	23	0.7	3	—	—	—	0.080	6.0	◎	◎	>30 ◎	◎	本发明例
5	14	23	0.7	—	—	—	—	0.000	7.5	×	◎	>30 ◎	×	比较例
6	14	23	0.7	—	—	3	—	0.080	5.8	◎	×	>30 ◎	×	比较例
7	14	23	0.7	—	—	—	3	0.080	5.5	◎	×	>30 ◎	×	比较例
8	14	23	0.7	—	—	—	—	0.080	6.0	◎	×	>30 ◎	×	比较例
9	4.5	28	0.5	0.5	0.5	—	—	0.030	6.5	◎	◎	>30 ◎	◎	本发明例
10	26	12	1	0.5	0.5	—	—	0.026	6.8	◎	◎	20 ○	○	本发明例
11	15	5	1.5	—	4	—	—	0.186	5.2	◎	◎	20 ○	○	本发明例
12	7.5	30	0.5	4.5	—	—	—	0.118	5.5	◎	◎	>30 ◎	◎	本发明例
13	18	15	0.1	—	2	—	—	0.060	6.1	◎	◎	20 ○	○	本发明例
14	8	16	10	0.5	0.5	—	—	0.029	6.5	◎	◎	>30 ◎	◎	本发明例
15	9	10	0.2	—	—	0.6	—	0.031	6.0	◎	×	20 ○	×	比较例
16	8	10	0.4	—	—	—	1.2	0.065	5.8	◎	×	20 ○	×	比较例
17	18	13	1.5	3.5	—	—	—	0.108	5.7	◎	◎	>30 ◎	◎	本发明例
18	15	27	0.5	—	3.8	—	—	0.089	5.9	◎	◎	>30 ◎	◎	本发明例
19	15	4	0.5	—	2	—	—	0.103	5.6	◎	◎	7 ×	×	比较例
20	3	20	1	2	—	—	—	0.083	5.6	◎	×	>30 ◎	×	比较例
21	18	15	0.08	3	—	—	—	0.091	5.7	◎	◎	14 ×	×	比较例
22	16	20	1.5	0.3	—	—	—	0.008	7.1	×	◎	>30 ◎	×	比较例

*1) 干燥涂膜中所含的二氧化钛粉末的含量 (g/m²)*2) 干燥涂膜中所含的锌粉的含量 (g/m²)*3) 干燥涂膜中所含的铝粉的含量 (g/m²)*4) 干燥涂膜中所含的着色颜料的含量 (g/m²)*5) Fe₃O₄系黑色颜料

*6) Cu-Cr-Mn 系黑色颜料

*7) Y=X/(A+B+C)

X: 干燥涂膜中所含的着色颜料的含量 (g/m²)A: 干燥涂膜中所含的二氧化钛粉末的含量 (g/m²)B: 干燥涂膜中所含的锌粉的含量 (g/m²)C: 干燥涂膜中所含的铝粉的含量 (g/m²)

*8) 干燥涂膜上用白色涂料印制的文字的辨识度

*9) 激光切割面性状

*10) 盐水喷雾后至红锈出现之间的天数

[0093]

表 2

涂覆 钢材 No.	二氯化 钛粉末 *1 (g/m ²)	锌粉 (g/m ²) *2	铝粉 (g/m ²) *4	高耐腐性化添加成分 (以元素换算的含量g/m ²)										着色颜料 *4		Y值 *7	遮盖率 明度	评价			备注
				Mo化合物 (钼酸钠或钼酸钠)	W化合物 (钨酸钠)	Ni化合物 (硫酸镍)	Cu化合物 (硫酸铜)	P化合物 (磷酸钙)	Mg化合物 (硫酸镁)	V化合物 (硫酸钒)	Co化合物 (硫酸钴)	Sn化合物 (氯化亚锡)	Sb化合物 (三氧化二砷)	黑色氧化 铁颜料 (g/m ²) *5	黑色氧化 钛颜料 (g/m ²) *6			游光切 割性 *9	游光切 割性 *8	游光切 割性 *10	
23	10	15	0.7	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.078	5.7	◎	◎	◎	未发明例
24	10	15	0.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	0.078	5.8	◎	◎	◎	未发明例
25	10	15	0.7	—	—	0.004	—	—	—	—	—	—	—	2	—	0.078	5.7	◎	◎	◎	未发明例
26	10	15	0.7	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—	—	2	—	0.078	5.6	◎	◎	◎	未发明例
27	10	15	0.7	0.2	—	—	—	—	—	—	—	0.2	—	2	—	0.078	6.0	◎	◎	◎	未发明例
28	12.5	20	0.9	—	—	—	1	—	—	—	—	—	—	2.7	—	0.081	5.6	◎	◎	◎	未发明例
29	12.5	20	0.9	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—	2.7	—	0.081	5.7	◎	◎	◎	未发明例
30	12.5	20	0.9	—	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—	2.7	—	0.081	5.7	◎	◎	◎	未发明例
31	12.5	20	0.9	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	2.7	—	0.081	5.7	◎	◎	◎	未发明例
32	18	15	0.1	—	—	—	—	—	—	4	—	—	—	—	2	0.060	6.1	◎	◎	◎	未发明例
33	18	15	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	0.060	6.2	◎	◎	◎	未发明例
34	18	15	0.1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	0.060	6.3	◎	◎	◎	未发明例
35	4.5	28	0.5	1	—	—	—	—	0.1	—	—	—	—	0.6	1	0.045	6.1	◎	◎	◎	未发明例
36	4.5	28	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	1	0.045	6.0	◎	◎	◎	未发明例
37	12.5	20	0.9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	—	0.060	5.9	◎	◎	◎	未发明例
38	4.5	28	0.5	—	0.2	—	—	—	—	—	0.1	0.1	—	—	1.5	0.045	6.3	◎	◎	◎	未发明例

* 1) 干燥涂膜中所含的二氧化钛粉末的含量 (g/m²)* 2) 干燥涂膜中所含的锌粉的含量 (g/m²)* 3) 干燥涂膜中所含的铝粉的含量 (g/m²)* 4) 干燥涂膜中所含的着色颜料的含量 (g/m²)* 5) Fe₃O₄ 系黑色颜料

* 6) Cu-Cr-Mn 系黑色颜料

* 7) $Y = X / (A + B + C)$ X: 干燥涂膜中所含的着色颜料的含量 (g/m²)A: 干燥涂膜中所含的二氧化钛粉末的含量 (g/m²)B: 干燥涂膜中所含的铝粉的含量 (g/m²)C: 干燥涂膜中所含的锌粉的含量 (g/m²)

* 8) 干燥涂膜上用白色涂料印制的文字的识别性

* 9) 激光切割面性状

* 10) 盐水喷雾后至红锈出现之间的天数

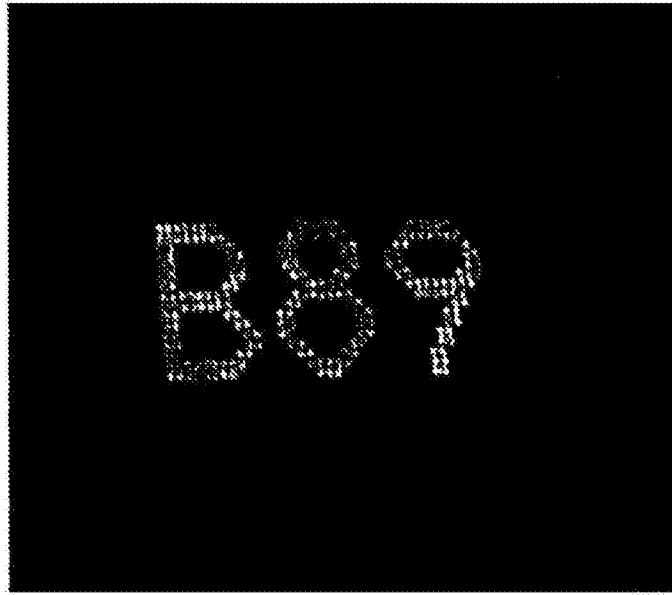


图 1A



图 1B