



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105247104 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201480010845. 7

代理人 贺卫国

(22) 申请日 2014. 02. 27

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G23C 28/00(2006. 01)

2013-040120 2013. 02. 28 JP

G22C 18/04(2006. 01)

G22C 21/10(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

G22C 30/06(2006. 01)

2015. 08. 27

G23C 2/06(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

G23C 2/12(2006. 01)

PCT/JP2014/001067 2014. 02. 27

G23C 22/66(2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/132653 JA 2014. 09. 04

(71) 申请人 日铁住金钢板株式会社

地址 日本国东京都

申请人 新日铁住金株式会社

日本帕卡濑精株式会社

(72) 发明人 白垣信树 杉谷智和 及川广行

米谷悟 金井洋 下田信之

大浦一郎 菊池仁志

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

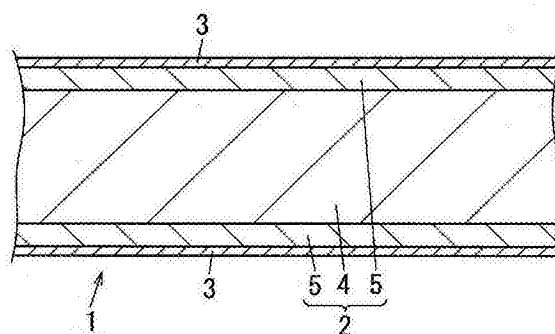
权利要求书1页 说明书20页 附图4页

(54) 发明名称

含铝镀锌钢板以及制造含铝镀锌钢板的方法

(57) 摘要

根据本发明的含铝镀锌钢板包括镀覆钢板和覆盖镀覆钢板的皮膜。皮膜含有除钴和铬外的过渡金属的碱性化合物,和金属钴,或金属钴和钴化合物。镀覆钢板每一面的皮膜的附着量在 0. 01 到 0. 8g/m²之间。镀覆钢板每一面的皮膜中以除钴外过渡金属质量换算附着量在 4 到 400mg/m²范围内。镀覆钢板每一面的皮膜中以钴质量换算附着量在 0. 1 到 20mg/m²范围内。



1. 一种含铝镀锌钢板,包含:
镀覆钢板;和
覆盖所述镀覆钢板的皮膜,
所述皮膜包含:
除钴和铬外的过渡金属的碱性化合物;和金属钴,或金属钴和钴化合物,
所述镀覆钢板每一面的所述皮膜的附着量在 0.01 到 0.8g/m^2 范围内,
所述镀覆钢板每一面的所述皮膜中以除钴外过渡金属质量换算附着量在 4 到 400mg/m^2 范围内,
所述镀覆钢板每一面的所述皮膜中以钴质量换算附着量在 0.1 到 20mg/m^2 的范围内。
2. 根据权利要求 1 所述的含铝镀锌钢板,其中所述皮膜中以钴质量换算附着量在大于 0.5mg/m^2 且不大于 20mg/m^2 的范围内。
3. 根据权利要求 1 所述的含铝镀锌钢板,其中所述镀覆钢板包含含有锌和铝的镀层,并且所述镀层中铝的比率在 1 质量%到 75 质量%的范围内。
4. 根据权利要求 3 所述的含铝镀锌钢板,其中所述镀层含有镁,并且所述镀层中镁的比率在大于 0 质量%且不大于 6.0 质量%的范围内。
5. 根据权利要求 3 所述的含铝镀锌钢板,其中所述镀层含有 Si,使得 Si 相对于所述镀层中的铝以质量比率计在 0.1% 以上且 10% 以下的范围内。
6. 根据权利要求 3 所述的含铝镀锌钢板,其中所述镀层含有大于 0 质量%且 1 质量%以下的范围内的 Ni,和大于 0 质量%且 1 质量%以下的范围内的 Cr 中的一种以上。
7. 根据权利要求 3 所述的含铝镀锌钢板,其中所述镀层含有以下各项中的一种以上:
大于 0 质量%且 0.5 质量%以下的范围内的 Ca;大于 0 质量%且 0.5 质量%以下的范围内的 Sr;大于 0 质量%且 0.5 质量%以下的范围内的 Y;大于 0 质量%且 0.5 质量%以下的范围内的 La;和大于 0 质量%且 0.5 质量%以下的范围内的 Ce。
8. 根据权利要求 1 所述的含铝镀锌钢板,其中所述碱性化合物中的过渡金属包括锆。
9. 根据权利要求 1 所述的含铝镀锌钢板,其中所述碱性化合物中的过渡金属是选自锆,钒,钼和铌组成的组中的一种以上的金属。
10. 根据权利要求 1 所述的含铝镀锌钢板,其中所述皮膜通过涂布水性表面调节剂到所述镀覆钢板并且干燥所述镀覆钢板上的所述水性表面调节剂而形成,所述水性表面调节剂在 $\text{pH } 7.5 \sim 10$ 的范围内并且含有除钴和铬外的过渡金属的碱性化合物 (A),钴化合物 (B),和水。
11. 根据权利要求 10 所述的含铝镀锌钢板,其中在干燥所述镀覆钢板上所述水性表面调节剂时所述镀覆钢板的到达板温在 40 到 200°C 范围内。
12. 一种制备含铝镀锌钢板的方法,包括通过涂布水性表面调节剂到镀覆钢板并且干燥所述镀覆钢板上的所述水性表面调节剂形成皮膜的工序,所述水性表面调节剂在 $\text{pH } 7.5 \sim 10$ 的范围内并且含有除钴和铬外的过渡金属的碱性化合物 (A),钴化合物 (B),和水。
13. 根据权利要求 12 所述的制备含铝镀锌钢板的方法,其中在干燥所述镀覆钢板上的所述水性表面调节剂时所述镀覆钢板的到达板温在 40 到 200°C 范围内。
14. 根据权利要求 12 所述的制备含铝镀锌钢板的方法,其中包含在所述钴化合物 (B) 中的钴原子相对于所述碱性化合物 (A) 的总量的质量比的值在 $1/10$ 到 $1/1000$ 范围内。

含铝镀锌钢板以及制造含铝镀锌钢板的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含铝镀锌钢板以及制造含铝镀锌钢板的方法。

背景技术

[0002] 与热浸镀锌板相比,镀有铝锌合金的镀覆钢板(含铝镀锌钢板)具有高耐腐蚀性。镀有铝质量百分比为约 55% 的铝锌合金的钢板,即高铝含量镀锌钢板,具有特别高的耐腐蚀性,并且还具有优异的耐热性和热反射率。因此,近年来,含铝镀锌钢板变得广泛用于建筑材料产品如屋顶材料和墙壁材料,结构材料如护栏、隔音墙、防雪栅栏和水槽,汽车用材料,家用电器和工业设备,此外还用于上漆铜板的基材。

[0003] 作为含铝镀锌钢板上漆的结果,它具有更高的耐腐蚀性。

[0004] 然而,含铝镀锌钢板有时在含铝镀锌钢板被上漆前临时贮存,导致黑锈或白锈的出现。如果含铝镀锌钢板被贮存在高温和高湿度环境中,变黑也可能发生。特别地,如果由于冷凝作用水滴附着在含铝镀锌钢板表面,变黑有可能选择性地发生在水滴附着的区域。结果,不仅含铝镀锌钢板的外表面劣化,表面组成也不均匀,结果耐腐蚀性降低,并且如果进行上漆,含铝镀锌钢板对上漆形成的涂膜的附着性会下降。

[0005] 因此,按照惯例,在含铝镀锌钢板上进行提高耐腐蚀性和耐变黑性的表面处理。过去,进行铬酸盐(chromate)处理,即形成包含铬的树脂膜的处理等。但是,最近从环境保护等观点有不使用铬的需求,因此已经进行了使用不含铬的表面处理剂的尝试。

[0006] 例如,JP 2003-201578 A(以下称为 D1)公开了由包含聚氨酯树脂、N-甲基吡咯烷酮、锆金属化合物和硅烷偶联剂的表面处理剂形成皮膜。JP S57-39314 B(以下称为 D2)公开了由 pH 2 到 4 的酸性溶液形成保护性覆盖,所述酸性溶液包含 Ti 盐和 Zr 盐中的至少一种, H_2O_2 , 以及磷酸、缩合磷酸和磷酸衍生物中的至少一种。JP 3992173 B2(以下称为 D3)公开了使用金属表面处理用非铬酸盐型组合物在金属表面进行处理,所述金属表面处理用非铬酸盐型组合物以特定比例包含金属乙酰丙酮化物以及水溶性无机钛化合物和水溶性无机锆化合物中的至少一种。

[0007] 然而,记载于 D1 中的方法中,如果在上漆前在含铝镀锌钢板上进行碱清洗,皮膜有时会部分剥离,造成上漆后外观不均匀。通过记载于 D2 和 D3 中的方法形成的皮膜包含大量例如磷化合物和氟化合物的可溶性盐。因此,在高温和高湿度环境下皮膜可能会溶出可溶性盐。此外,这些可溶性盐可能在碱清洗中溶出。这样,含铝镀锌钢板的耐腐蚀性和耐变黑性会被降低。

发明内容

[0008] 本发明是考虑上面描述的问题而完成的,其一个目的是提供一种使用不含铬的表面处理剂进行表面处理的、具有高耐腐蚀性和耐变黑性的含铝镀锌钢板,以及抑制这些性质因碱性溶液或湿气的附着而下降。

[0009] 根据本发明第一个方面的含铝镀锌钢板包含镀覆钢板和覆盖所述镀覆钢板的皮

膜,所述皮膜包含:

[0010] 除钴和铬外的过渡金属的碱性化合物;和金属钴,或金属钴和钴化合物,

[0011] 所述镀覆钢板每一面的所述皮膜的附着量在 0.01 到 0.8g/m²范围内,

[0012] 所述镀覆钢板每一面的所述皮膜中以除钴外过渡金属质量换算附着量在 4 到 400mg/m²范围内,并且

[0013] 所述镀覆钢板每一面的所述皮膜中以钴质量换算附着量在 0.1 到 20mg/m²范围内。

[0014] 如果仅在镀覆钢板的一个表面形成皮膜,镀覆钢板每一面的皮膜的量指镀覆钢板表面上皮膜的每单位面积的质量,如果同时在一个表面和与该表面相对的表面上形成皮膜,则镀覆钢板每一面的皮膜的量指各个表面的皮膜的每单位面积的质量。以除钴外过渡金属质量换算附着量指每皮膜单位面积里除钴外的过渡金属的质量,其由皮膜中存在的除钴外的过渡金属原子的总质量得出。过渡金属原子可以以单质或化合物的方式存在。以钴质量换算附着量指每单位面积里皮膜中钴的质量,其由皮膜中存在的钴原子的总质量得出。钴原子可以以单质或化合物的方式存在。

[0015] 因而,根据本发明第一个方面的含铝镀锌钢板具有优异的耐腐蚀性、耐变黑性、耐碱性和抗冷凝性。在本说明书里,耐碱性表示物质不被由暴露于碱性溶液带来的腐蚀、变黑和变色影响的能力,并且抗冷凝性表示物质不被由湿气附着带来的腐蚀、变黑和变色影响的能力。根据本发明第一个方面的含铝镀锌钢板还具有优异的耐热变色性。进一步地,在根据本发明第一个方面的含铝镀锌钢板上进行上漆的情况下,含铝镀锌钢板对涂膜具有高附着性。

[0016] 在结合第一个方面实现的根据本发明第二个方面的含铝镀锌钢板中,皮膜中以钴质量换算附着量在大于 0.5mg/m²且不大于 20mg/m²的范围内。在这种情况下,含铝镀锌钢板具有特别优异的耐腐蚀性和耐碱性。

[0017] 在结合第一个或第二个方面实现的根据本发明第三个方面的含铝镀锌钢板中,镀覆钢板包含含有锌和铝的镀覆层,并且镀层中铝的比率在 1 质量%到 75 质量%的范围内。在这种情况下,含铝镀锌钢板具有特别优异的耐腐蚀性和耐碱性。

[0018] 在结合第三个方面实现的根据本发明第四个方面的含铝镀锌钢板中,镀层含有镁,并且镀层中镁的比率在大于 0 质量%且不大于 6.0 质量%的范围内。在这种情况下,含铝镀锌钢板具有特别优异的耐腐蚀性和耐碱性。

[0019] 在结合第三个或第四个方面实现的根据本发明第五个方面的含铝镀锌钢板中,镀覆层含有 Si,使得 Si 相对于所述镀层中的铝以质量比率计在 0.1%以上且 10%以下的范围内。在这种情况下,含铝镀锌钢板具有特别优异的耐腐蚀性。

[0020] 在结合第三到第五任一方面实现的根据本发明第六个方面的含铝镀锌钢板中,所述镀层含有大于 0 质量%且 1 质量%以下的范围内的 Ni,和大于 0 质量%且 1 质量%以下的范围内的 Cr 中的一种以上。在这种情况下,含铝镀锌钢板具有特别优异的耐腐蚀性。

[0021] 在结合第三到第六任一方面实现的根据本发明第七个方面的含铝镀锌钢板中,其中所述镀层含有以下各项中的一种以上:大于 0 质量%且 0.5 质量%以下的范围内的 Ca;大于 0 质量%且 0.5 质量%以下的范围内的 Sr;大于 0 质量%且 0.5 质量%以下的范围内的 Y;大于 0 质量%且 0.5 质量%以下的范围内的 La;和大于 0 质量%且 0.5 质量%以下的

范围内的Ce。在这种情况下,含铝镀锌钢板具有特别优异的耐腐蚀性和耐碱性,并且镀覆钢板表面缺陷的出现被抑制。

[0022] 在结合第一到第七任一方面实现的根据本发明第八个方面的含铝镀锌钢板中,碱性化合物中的过渡金属包括锆。在这种情况下,含铝镀锌钢板具有特别优异的耐腐蚀性、耐变黑性和耐碱性。

[0023] 在结合第一到第八任一方面实现的根据本发明第九个方面的含铝镀锌钢板中,碱性化合物中的过渡金属是选自由锆、钒、钼和铌组成的组中的一种以上的金属。同样优选碱性化合物中的过渡金属包含锆和选自由钒、钼和铌组成的组中的一种以上的金属。在这种情况下,含铝镀锌钢板具有特别优异的耐腐蚀性、耐变黑性和耐碱性。

[0024] 在结合第一到第九任一方面实现的根据本发明第十个方面的含铝镀锌钢板中,所述皮膜通过涂布水性表面调节剂到所述镀覆钢板并且干燥所述镀覆钢板上的所述水性表面调节剂而形成,所述水性表面调节剂在 pH7.5 ~ 10 的范围内并且含有除钴和铬外的过渡金属的碱性化合物 (A), 钴化合物 (B), 和水。在这种情况下,可以通过简单处理给含铝镀锌钢板提供特别优异的耐腐蚀性、耐变黑性和耐碱性。

[0025] 在结合第十个方面实现的根据本发明第十一个方面的含铝镀锌钢板中,在干燥镀覆钢板上水性表面调节剂时镀覆钢板的到达板温 (peak metal temperature) 在 40 到 200℃ 范围内。在这种情况下,含铝镀锌钢板具有特别优异的耐腐蚀性和耐变黑性。

[0026] 根据本发明第十二个方面的制造含铝镀锌钢板的方法包括通过涂布水性表面调节剂到镀覆钢板并且干燥所述镀覆钢板上的所述水性表面调节剂形成皮膜的工序,所述水性表面调节剂在 pH7.5 ~ 10 的范围内并且含有除钴和铬外的过渡金属的碱性化合物 (A), 钴化合物 (B), 和水。

[0027] 因此,可以通过简单处理给含铝镀锌钢板提供优异的耐腐蚀性、耐变黑性和耐碱性。进一步地,通过将含铝镀锌钢板上漆可以给含铝镀锌钢板提供优异的耐热变色性以及高的对皮膜的附着性

[0028] 此外,可以通过简单处理提供具有优异性质的含铝镀锌钢板,无需进行多重复杂处理,因而也可以减少制造成本和缩小生产线规模。

[0029] 在结合第十二个方面实现的根据本发明第十三个方面的制造含铝镀锌钢板的方法中,在干燥镀覆钢板上水性表面调节剂时镀覆钢板的到达板温在 40 到 200℃ 范围内。在这种情况下,可以给含铝镀锌钢板提供特别优异的耐碱性。

[0030] 在结合第十二或第十三方面实现的根据本发明第十四个方面的制造含铝镀锌钢板的方法中,包含在钴化合物 (B) 中的钴原子相对于碱性化合物 (A) 的总量的质量比的值在 1/10 到 1/1000 范围内。在这种情况下,可以给含铝镀锌钢板提供特别优异的抗冷凝性。

附图说明

[0031] 图 1 是显示根据本发明的一个实施方式的含铝镀锌钢板的横截面图;

[0032] 图 2 是显示用 X 射线光电子光谱通过分析本发明实施例 1 的含铝镀锌钢板的皮膜得到的图表的图;

[0033] 图 3 是显示另一个用 X 射线光电子光谱通过分析本发明实施例 1 的含铝镀锌钢板的皮膜得到的图表的图,以及

[0034] 图 4 是显示另一个用 X 射线光电子光谱通过分析本发明实施例 1 的含铝镀锌钢板的皮膜得到的图表的图。

具体实施方式

[0035] 本发明的一个实施方式现在将描述如下。图 1 显示根据本实施方式的含铝镀锌钢板 1。

[0036] 根据本实施方式的含铝镀锌钢板 1 包含镀覆钢板 2 和覆盖该镀覆钢板 2 的皮膜 3。皮膜 3 由水性表面调节剂制得。进一步地, 含铝镀锌钢板 1 可以包括一个或多个在皮膜 3 上且与皮膜 3 不同的层。不同于皮膜 3 的层的例子包括含有树脂等的复合材料皮膜。

[0037] 镀覆钢板 2 包括钢板 4 和覆盖该钢板 4 的镀覆层 5。镀覆层 5 通过已知方法形成, 例如钢板 4 在熔融金属浴中的浸渍等。

[0038] 优选镀覆层 5 包含锌和铝作为组成元素。也优选镀覆层 5 进一步包含镁。如果镀覆层 5 包含锌和铝, 镀覆层 5 的表面被薄氧化铝皮膜覆盖。所述氧化皮膜提供了保护效果, 其显著地导致镀覆层 5 表面耐腐蚀性的提高。进一步地, 锌可以产生牺牲性防腐蚀效果, 其导致含铝镀锌钢板 1 端面边缘蠕变 (edge creep) 的抑制。因此含铝镀锌钢板 1 有特别高的耐腐蚀性。如果镀覆层 5 进一步包含比锌更为贱金属的镁, 铝带来的保护效果和来自镀覆层 5 的锌带来的牺牲性防腐蚀效果都会被加强, 因此含铝镀锌钢板 1 的耐腐蚀性被进一步提高。

[0039] 优选镀覆层 5 中铝的质量百分比在 1 到 75% 范围内。更优选该质量百分比不小于 5%。也优选所述质量百分比不大于 65%, 并且进一步优选所述质量百分比不大于 15%。如果铝的质量百分比不小于 5%, 铝在形成镀覆层 5 时被首先固化, 因此容易表现出氧化铝皮膜的保护效果。如果铝的质量百分比在 45 到 65% 范围内, 镀覆钢板 5 中铝带来的保护效应被主要体现, 除此之外, 锌带来的牺牲性防腐蚀效果也被体现, 因此含铝镀锌钢板 1 的耐腐蚀性被显著地提高。进一步地, 如果铝的质量百分比在 5 到 15% 范围内, 镀覆层 5 中锌带来的牺牲性防腐蚀效果被主要体现, 除此之外, 铝造成的保护效果也被体现, 因此含铝镀锌钢板 1 的耐腐蚀性被显著地提高。

[0040] 优选镀覆层 5 中镁的质量百分比大于 0% 且不大于 6.0%。特别地, 如果该镁的质量百分比不小于 0.1%, 镁的加入造成的效果被明显地体现。更优选其质量百分比在 1.0 到 5.0% 范围内, 因为成功达到提高耐腐蚀性的效果。

[0041] 镀覆层 5 可以含有至少一种选自 Si, Ni, Ce, Cr, Fe, Ca, Sr 和稀土元素的元素作为组成元素。

[0042] 在镀覆层 5 含有选自 Ni, Cr ; Ca 和 Sr 等碱土金属元素 ; 和 Y, La 和 Ce 等稀土元素中的至少一种的情况下, 镀覆层 5 中铝带来的保护效果和锌带来的牺牲性防腐蚀效果都会被加强, 因此含铝镀锌钢板 1 的耐腐蚀性被进一步提高。

[0043] 特别地, 优选镀覆层 5 含有 Ni 和 Cr 中的至少一种。在镀覆层 5 含有 Ni 的情况下, 镀覆层 5 中 Ni 的质量百分比优选大于 0% 且不大于 1%。进一步优选所述质量百分比在 0.01 到 0.5% 范围内。在镀覆层 5 含有 Cr 的情况下, 镀覆层 5 中 Cr 的质量百分比优选大于 0% 且不大于 1%。进一步优选所述质量百分比在 0.01 到 0.5% 范围内。在这些情况下, 含铝镀锌钢板 1 的耐腐蚀性被显著地提高。为了提高耐腐蚀性, 优选 Ni 和 Cr 出现在钢

板 4 和镀覆层 5 之间的界面附近,并且可选地,镀覆层 5 中的 Ni 和 Cr 各自具有不均匀的浓度分布,使得浓度向钢板 4 方向变大。

[0044] 也优选镀覆层 5 含有 Ca, Sr, Y, La 和 Ce 中的至少一种。在镀覆层 5 含有 Ca 的情况下,镀覆层 5 中 Ca 的质量百分比优选大于 0% 且不大于 0.5%。进一步优选所述质量百分比在 0.001 到 0.1% 范围内。在镀覆层 5 含有 Sr 的情况下,镀覆层 5 中 Sr 的质量百分比优选大于 0% 且不大于 0.5%。进一步优选所述质量百分比在 0.001 到 0.1% 范围内。在镀覆层 5 含有 Y 的情况下,镀覆层 5 中 Y 的质量百分比优选大于 0% 且不大于 0.5%。进一步优选所述质量百分比在 0.001 到 0.1% 范围内。在镀覆层 5 含 La 的情况下,镀覆层 5 中 La 的质量百分比优选大于 0% 且不大于 0.5%。进一步优选所述质量百分比在 0.001 到 0.1% 范围内。在镀覆层 5 含有 Ce 的情况下,镀覆层 5 中 Ce 的质量百分比优选大于 0% 且不大于 0.5%。进一步优选所述质量百分比在 0.001 到 0.1% 范围内。在这些情况下,含铝镀锌钢板 1 的耐腐蚀性显著地提高,且预期获得镀覆层 5 表面缺陷抑制效应。

[0045] 在镀覆层 5 含有 Si 的情况下,含铝镀锌钢板 1 具有提高的机械加工性。这是因为 Si 抑制镀覆层 5 和钢板 4 之间界面中合金层的生长,因此可以维持镀覆层 5 和钢板 4 之间适当的附着并且提高加工性。此外,预期 Si 与镁一起形成合金,这将导致含铝镀锌钢板 1 耐腐蚀性的进一步提高。在镀覆层 5 含有 Si 的情况下,镀覆层 5 中 Si 与 Al 的质量百分比优选在 0.1 到 10% 范围内。在这种情况下,含铝镀锌钢板 1 的机械加工性和由机械加工得到的含铝镀锌钢板 1 的部分的耐腐蚀性被进一步提高。进一步优选其中 Si 与 Al 的质量百分比在 1 到 5% 范围内。

[0046] 镀覆层 5 可以含有一种或多种除锌、铝、镁、Si、Ni、Ce、Cr、Fe、Ca、Sr 和稀土元素之外的元素。例如,镀覆层 5 可含有至少一种选自由 Pb、Sn、Co、B、Mn 和 Cu 组成的组中的元素。一种或多种除锌、铝、镁、Si、Ni、Ce、Cr、Fe、Ca、Sr 和稀土元素之外的元素可以包含在镀覆层 5 作为组成元素,并且由于从钢板 4 中溶出或者在镀覆浴中的原料中以杂质形式存在而不可避免地混合在镀覆层 5 中。优选镀覆层 5 中一种或几种除锌、铝、镁、Si、Ni、Ce、Cr、Fe、Ca、Sr 和稀土元素之外的元素的总量的质量百分比不超过 0.1%。

[0047] 在通过将钢板 4 镀覆得到镀覆钢板 2 的情况下,为了提高钢板 4 的镀覆浸润性、镀覆附着性等,在将钢板 4 浸到熔融金属浴之前,可以在钢板 4 上进行碱脱脂或酸洗,以及可选地,可以用氯化锌、氯化铵或其他化学试剂进行助焊处理 (flux treatment)。镀覆钢板 4 的另一种方法的实例包括:在非氧化炉中预热钢板 4 然后在还原炉中将钢板 4 进行还原退火,随后在熔融金属浴中浸渍钢板 4 然后从浴中取出钢板 4 的方法。此外,镀覆钢板 4 的方法的实例包括使用全还原炉的方法。上述任何方法中,使熔融金属附着于钢板 4,附着熔融金属的量通过气体擦拭 (gas wiping) 方法调整,然后将带有熔融金属的钢板 4 冷却以得到镀覆钢板 2。这些步骤可以连续进行。

[0048] 在制备熔融金属浴时,可以预先准备合金以具有合适于在本实施方式中使用的镀覆钢板 2 的组成,随后将其加热和熔融,或可以将一种以上单一金属和 / 或一种以上超过两种金属的合金的组合加热和熔融以制备具有预定组成的熔融金属浴。为了加热和融化金属,可以将金属直接熔融在镀覆锅 (plating pot) 中,以及可选地,可以将金属预先熔融在预熔炉中,随后转移到镀覆锅。在使用预熔炉的情况下,安装设备的成本增加,但也有可以容易去除熔融金属产生的浮渣等杂质,可以容易维持熔融金属浴的温度的优点。

[0049] 为了通过去除油和不期望的物质来清洁镀覆钢板 2, 镀覆钢板 2 在形成皮膜 3 之前可以用清洗剂清洗。清洗剂的例子包括已知的通过混合酸性成分或碱性成分等无机成分、螯合剂、表面活性剂等制备的清洗剂。清洗剂的 pH 可以是任意值, 即, 清洗剂可以是碱性或酸性, 只要在含铝镀锌钢板 1 性能不下降的承受能力以内。

[0050] 将描述用以形成镀覆钢板 2 上皮膜 3 的水性表面调节剂和由水性表面调节剂制得的皮膜 3。

[0051] 水性表面调节剂和由所述水性表面调节剂制得的皮膜 3 不含金属铬或铬化合物。这意味着金属铬或铬化合物不被加入到水性表面调节剂和皮膜 3 中, 除非它们不可避免地混入。

[0052] 水性表面调节剂具有 7.5 到 10 的 pH 并且含有除钴和铬以外的过渡金属的碱性化合物 (A), 钴化合物 (B), 和水。由这样的水性表面调节剂制得的皮膜 3 含有除钴和铬以外的过渡金属的碱性化合物 (A), 和金属钴, 或金属钴和钴化合物。

[0053] 例如, 水性表面调节剂具有 7.5 到 10 的 pH 并且含有碱性化合物 (A), 钴化合物 (B), 和水。由这样的水性表面调节剂制得的皮膜 3 含有例如碱性钴化合物 (A), 和金属钴, 或金属钴和钴化合物。

[0054] 水性表面调节剂是碱性的, 即具有 7.5 到 10 的 pH, 因此在加工上具有优点。如果水性表面调节剂是酸性的, 镀覆层 5 的成分可能容易溶出, 因此不能最大限度体现镀覆层 5 的原本性能。进一步地, 如果皮膜 3 由酸性水性表面调节剂制得, 可溶性盐可能存在于皮膜 3 中, 造成含铝镀锌钢板 1 的耐碱性和抗冷凝性下降以及其耐腐蚀性和耐变黑性下降。

[0055] 在镀覆层 5 含有镁的情况下, 水性表面调节剂优选为碱性而不是酸性。如果水性表面调节剂是酸性的, 镁有可能从镀覆层 5 溶出。相对地, 如果水性表面调节剂是碱性的, 镁不太可能从镀覆层 5 溶出, 因此镀覆层 5 的表面不太可能被破坏。因而, 可以利用镀覆层 5 的性质并且协同地体现皮膜 3 的性质。

[0056] 进一步地, 如果水性表面调节剂的 pH 在 7.5 到 10 范围内, 水性表面调节剂的贮存稳定性和处理期间的溶液稳定性高。

[0057] 水性表面调节剂的 pH 更优选大于 8, 且进一步优选 8.5 或更高。所述 pH 还优选 10 或更小, 且进一步优选 9.5 或更小。所述 pH 还优选在 8 到 10 范围内, 且进一步优选在 8.5 到 9.5 范围内。

[0058] 为了调整水性表面调节剂的 pH, 例如, 已知的例如硫酸、盐酸和硝酸等酸性成分, 已知的氨水、胺和氢氧化钠等碱性成分等可以被混合在水性表面调节剂中。

[0059] 碱性化合物 (A) 中的过渡金属可以包含锆、钒、钼、铌、钛等。过渡金属的碱性化合物 (A) 可以包含铵盐、碳酸盐、氯化物、碳酸铵盐、碱金属碳酸盐、胺盐、二乙醇胺盐等。

[0060] 优选碱性化合物 (A) 中的过渡金属包含锆。换言之, 优选碱性化合物 (A) 包含碱性锆化合物。碱性化合物 (A) 可以仅包含碱性锆化合物, 并且可选择地, 可以包含除锆外的过渡金属的碱性化合物以及碱性锆化合物。

[0061] 如上所述, 过渡金属可以包含钛。然而, 当过渡金属不包含钛时, 含铝镀锌钢板 1 具有提高的耐腐蚀性、耐变黑性和抗冷凝性。因此, 更优选过渡金属不包含钛。可以认为一个原因是碱性钛化合物对水有高亲和性, 因此当钛化合物存在于皮膜 3 中, 会容易发生冷凝。还可以认为另一个原因是碱性钛化合物和钴化合物的高反应性抑制皮膜 3 中金属钴的

产生,这将随后详细描述。

[0062] 还优选碱性化合物 (A) 中的过渡金属是选自由锆、钒、钼和铌组成的组中的至少一种。例如,优选碱性化合物 (A) 是选自由碱性锆化合物、碱性钒化合物、碱性钼化合物和碱性铌化合物组成的组中的至少一种。在这种情况下,还优选锆作为必需成分,即碱性化合物 (A) 中的过渡金属是锆以及选自由钒、钼和铌组成的组中的至少一种。

[0063] 碱性锆化合物可以包含选自碱性锆、碱性氧锆、碱性氧锆盐、碱性碳酸锆、碱性碳酸氧锆、碱性碳酸锆盐和碱性碳酸氧锆盐的至少一种。盐种类的例子包含铵盐,钠、钾、锂等碱金属的盐,铵盐和二乙醇胺盐。更具体地,碱性锆化合物可以包含选自碳酸氧锆铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2]$, 碳酸氧锆钾 $[\text{K}_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2]$, 碳酸氧锆钠 $[\text{Na}_2\text{Zr}(\text{CO}_3)_2]$, 碳酸锆铵 $\{(\text{NH}_4)_2[\text{Zr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]\}$, 碳酸锆钾 $\{\text{K}_2[\text{Zr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]\}$ 和碳酸锆钠 $\{\text{Na}_2[\text{Zr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]\}$ 的至少一种。特别地,优选碱性锆化合物含有碳酸氧锆铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{ZrO}(\text{CO}_3)_2]$ 和碳酸锆铵 $\{(\text{NH}_4)_2[\text{Zr}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2]\}$ 中的至少一种。

[0064] 碱性钒化合物的例子包含氯化钒 (III)、氯化钒 (IV)、偏钒酸 (metavanadate) 铵、偏钒酸钠和 $\text{PbZn}(\text{VO}_4)(\text{OH})$ 。

[0065] 碱性钼化合物的例子包含钼酸铵、钼酸钠、氯化钼 (V)、氯化钼 (III)、 $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$ 和 $\text{MoO}(\text{OH})_4$ 。

[0066] 碱性铌化合物的例子包含氯化铌 (V) 和铌酸钠。

[0067] 优选钴化合物 (B) 包含选自硫酸钴、氯化钴、碳酸钴、磷酸钴、醋酸钴和硝酸钴组成的组中的至少一种。这种钴盐的例子包含硝酸钴 (II), 硫酸钴 (II), 氯化钴 (II), 碳酸钴 (II) 和磷酸钴 (II)。钴化合物 (B) 可以包括乙酰丙酮钴, 乙二胺四乙酸钴, 醋酸钴 (II), 草酸钴 (II), 草酸钴 (III), 氧化钴 (III), 氧化钴 (IV) 等。钴化合物 (B) 可以包含选自这些化合物的至少一种。

[0068] 特别地,优选钴化合物 (B) 包含选自硫酸钴、氯化钴和硝酸钴的至少一种。换句话说,优选钴化合物 (B) 包含硝酸钴 (II), 硫酸钴 (II) 和氯化 (II) 中的至少一种。进一步优选钴化合物 (B) 包含硝酸钴 (II)。

[0069] 水性表面调节剂可以通过以下方式制备:混合碱性化合物 (A)、钴化合物 (B) 和水,随后向混合物中混合用以根据需要调节 pH 的酸性成分和碱性成分中的至少一种。水性表面调节剂中碱性化合物 (A) 和钴化合物 (B) 的量根据涂覆膜 3 所需的水性表面调节剂涂覆性能、过渡金属含量、钴含量等调节。

[0070] 优选包含在钴化合物 (B) 中的钴原子的量与碱性化合物 (A) 总量的质量比 (包含在钴化合物 (B) 中的钴原子的质量 / 碱性化合物 (A) 的质量) 在 1/10 到 1/1000 范围内。以上是优选的,因为在这一范围内达到抗冷凝性的效果。这一比例优选 1/25 或更小,进一步优选 1/60 或更小。这一比例还优选 1/500 或更大,以及进一步优选 1/200 或更大。这一比例还优选在 1/25 到 1/500 范围内,以及进一步优选在 1/60 到 1/200 范围内。

[0071] 优选水性表面调节剂中磷化合物和氟化合物的比例小,或者水性表面调节剂不含磷化合物或氟化合物。换句话说,由水性表面调节剂制得的皮膜 3 中磷化合物和氟化合物的比例小,或者皮膜 3 中不含磷化合物和氟化合物。因为磷化合物和氟化合物可能溶出至碱性溶液中,如果皮膜 3 包含过量磷化合物和氟化合物,则会有含铝镀锌钢板 1 损失耐碱性的风险。

[0072] 如果水性表面调节剂中氟化合物的比例小,或者水性表面调节剂不含氟化合物,则还有一个优点:含铝镀锌钢板 1 特别具有提高的耐变黑性。据认为这是因为氟化合物与钴化合物具有高反应性,造成对皮膜 3 中金属钴的产生的抑制。这将在以下详细描述。

[0073] 特别地,皮膜 3 中磷化合物和氟化合物的总量的比率优选为 1 质量%以下,进一步优选 0.1 质量%以下。

[0074] 还优选水性表面调节剂不含具有强氧化性的物质,例如过氧化氢水。在这种情况下,含铝镀锌钢板的耐腐蚀性和耐变黑性被显著地提高。据认为这是因为具有强氧化性的物质抑制了皮膜 3 中金属钴的产生。

[0075] 皮膜 3 作为施加水性表面调节剂到镀覆层 5 上的结果而形成。其具体的例子包括反应型处理和涂覆型处理,并且可以采用任一方法。在反应型处理中,皮膜 3 可以例如通过用喷淋套环(Ringer)法使水性表面调节剂与镀覆层 5 接触而形成。优选当水性表面调节剂在这种情况下被施加到镀覆层 5 时,水性表面调节剂的温度在 10 到 80℃ 范围内。在涂覆型处理中,例如,在用辊涂法、喷雾法、浸渍法、气刀法或幕流法使水性表面调节剂与镀覆层 5 接触后,将水性表面调节剂在不洗掉水性表面调节剂的情况下干燥,结果形成皮膜 3。在这种情况下施加到镀覆层 5 上的水性表面调节剂的温度优选在 10 到 60℃ 范围内,更优选在 30 到 40℃ 范围内。为了通过增加皮膜 3 的量提高本发明一个实施方式的效果,优选采用涂覆型处理。

[0076] 在采用涂覆型处理的情况下,优选将水性表面调节剂施加到镀覆钢板 2 的镀覆层 5 上,随后用加热器加热和干燥以形成皮膜 3。加热和干燥镀覆钢板上水性表面调节剂时的镀覆钢板 2 的温度(到达板温)优选在 40 到 200℃ 范围内。如果到达板温是 40℃ 或更高,水性表面调节剂被有效干燥,因此皮膜 3 的形成效率是良好的。如果到达板温是 200℃ 或更低,含铝镀锌钢板 1 具有特别高的耐腐蚀性和耐变黑性。据认为这是因为如果到达板温高于 200℃,水性表面调节剂被过快干燥,造成对金属钴产生的抑制,然而如果到达板温是 200℃ 或更低,在干燥水性表面调节剂的过程中金属钴的产生不容易被抑制。

[0077] 含铝镀锌钢板 1 可以以这种方法通过在镀覆钢板 2 上提供皮膜 3 来得到。

[0078] 优选镀覆钢板 2 每一面的皮膜 3 的量在 0.01 到 0.8g/m² 范围内。如果这个量是 0.01g/m² 或更高,皮膜 3 造成的提升耐变黑性和耐腐蚀性的效果被明显体现。如果该量是 0.8g/m² 或更低,由于皮膜 3 特别增加密度造成的提升耐变黑性和耐腐蚀性的效果被明显体现。该量更优选是 0.03g/m² 或更高,进一步优选 0.05g/m² 或更高。该量还优选 0.6g/m² 或更低。所述量也优选在 0.03 到 0.6g/m² 范围内,并且特别优选在 0.05 到 0.6g/m² 范围内。

[0079] 含铝镀锌钢板 1 的皮膜 3 含有:除钴和铬以外的过渡金属的碱性化合物;和金属钴,或金属钴和钴化合物。

[0080] 皮膜 3 中除钴和铬以外的过渡金属的碱性化合物来自于水性表面调节剂中的碱性化合物(A)。皮膜 3 中的碱性化合物可以与碱性化合物(A)不完全相同,只要碱性化合物是具有碱性的过渡金属的化合物。即使碱性化合物(A)的部分或全部通过化学反应转化为皮膜 3 中其他化合物,过渡金属的该碱性化合物存在于皮膜 3 中也是足够的。例如,在不含有过渡金属的氢氧化物和碱性氧化物的碱性化合物(A)部分或全部转化为皮膜 3 中过渡金属氢氧化物或碱性氧化物的情况下,过渡金属的氢氧化物和碱性氧化物包括在皮膜 3 里的碱性化合物中。还可以接受的是,皮膜 3 里的碱性化合物进一步包含不是来自碱性化合物

(A) 的物质。

[0081] 与碱性化合物 (A) 中的过渡金属相似, 皮膜 3 里碱性化合物中的过渡金属可以包含例如锆、钒、钼、铌、钛等。例如, 皮膜 3 中碱性化合物可以包含过渡金属的氢氧化物、碱性氧化物、铵盐、碳酸盐、氯化物、碳酸铵、碱金属碳酸盐、铵盐、乙二胺盐。

[0082] 优选皮膜 3 里碱性化合物中的过渡金属包含锆。换句话说, 优选碱性化合物包含碱性锆化合物。碱性化合物可以仅包含碱性锆化合物, 并且可选地, 可以包含除锆以外的过渡金属的碱性化合物以及碱性锆化合物。

[0083] 还优选皮膜 3 里碱性化合物中的过渡金属是选自由锆、钒、钼和铌组成的组中的至少一种。例如, 优选碱性化合物是选自由碱性锆化合物、碱性钒化合物、碱性钼化合物和碱性铌化合物组成的组中的一种。还优选锆是必需成分, 即, 碱性化合物中的过渡金属是锆和选自钒、钼和铌组成的组中的至少一种。

[0084] 皮膜 3 中的金属钴, 或金属钴和钴化合物来自于水性表面调节剂中的钴化合物 (B)。换句话说, 在从水性表面调节剂形成皮膜 3 的过程中, 作为从钴化合物 (B) 的部分或全部产生金属钴的结果, 皮膜 3 含有金属钴。据认为产生金属钴的原因是, 当根据本实施方式的水性表面调节剂与镀覆层 5 接触时, 水性表面调节剂中的钴化合物和镀覆层 5 中的锌或铝之间发生了取代反应。可选地, 还可以认为水性表面调节剂中 Zn 离子和 Al 离子浓度由于来自水性表面调节剂中碱性过渡金属化合物 (A) 的金属离子和镀覆层 5 中的金属之间的取代反应而增加, 因此具有相对低的离子化倾向的 Co 作为金属沉积 (析出)。还认为上述两种反应同时发生。在皮膜 3 包含钴化合物的情况下, 钴化合物可以不完全与钴化合物 (B) 相同。例如, 在由于形成皮膜 3 的过程中的化学反应, 钴化合物 (B) 部分转化为其他化合物的情况下, 所述化合物被包括在皮膜 3 中的钴化合物中。还可以接受的是, 皮膜 3 中的金属钴, 或金属钴和钴化合物包含不是来自钴化合物 (B) 的物质。

[0085] 镀覆钢板 2 每一面的皮膜 3 中以过渡金属质量计的量优选在 4 到 400mg/m² 范围内, 进一步优选在 5 到 400mg/m² 范围内。在这种情况下, 提高耐变黑性和耐腐蚀性的效果被明显体现。以过渡金属质量计的量更优选 8mg/m² 或更高, 进一步优选 15mg/m² 或更高。所述量还优选 200mg/m² 或更低, 进一步优选 100mg/m² 或更低。所述量还优选在 8 到 200mg/m² 范围内, 并且特别优选在 15 到 100mg/m² 范围内。

[0086] 在皮膜 3 里碱性化合物中过渡金属含有锆的情况下, 镀覆钢板 2 每一面的皮膜 3 中以 Zr 质量计的量优选在 4 到 400mg/m² 范围内, 进一步优选在 5 到 400mg/m² 范围内。在这种情况下, 提高耐变黑性和耐腐蚀性的效果被明显体现。以 Zr 质量计的量更优选 8mg/m² 或更高, 进一步优选 15mg/m² 或更高。所述量还优选 200mg/m² 或更低, 进一步优选 100mg/m² 或更低。所述量还优选在 8 到 200mg/m² 范围内, 特别优选在 15 到 100mg/m² 范围内。

[0087] 镀覆钢板 2 每一面的皮膜 3 中以钴质量计的量优选在 0.1 到 20mg/m² 范围内。在这种情况下, 提高耐变黑性和耐腐蚀性的效果被明显体现。以钴质量计的量更优选 1mg/m² 或更高, 特别优选 1.5mg/m² 或更高。所述以钴质量计的量还优选 15mg/m² 或更低, 特别优选 8mg/m² 或更低。所述以钴质量计的量还优选在 1 到 15mg/m² 范围内, 特别优选在 1.5 到 8mg/m² 范围内。

[0088] 当皮膜 3 由水性表面调节剂形成时, 在镀覆钢板 2 上形成包含金属钴、或金属钴和钴化合物的皮膜 3。因此, 含铝镀锌钢板 1 的耐变黑性被进一步维持更长的时间。尽管由于

镀覆层 5 中非化学计量的锌或铝的氧化物或氢氧化物的产生,镀覆层 5 的变黑发生,但是在本实施方式中所述非化学计量的氧化物或氢氧化物的产生被抑制。据认为这是因为皮膜 3 中的金属钴促进了镀覆层 5 表面上稳定和致密氧化膜的产生,导致对非化学计量的氧化物或氢氧化物的产生的抑制。尽管认为稳定的钴化合物的作用也类似于金属钴,但据认为金属钴更有效地起作用。

[0089] 作为皮膜 3 进一步含有过渡金属碱性化合物的结果,耐腐蚀性以及耐变黑性被进一步维持长的时间。推测这是因为皮膜 3 包含碱性化合物,导致在皮膜 3 上形成致密阻挡膜,所述阻挡膜包含来自于碱性化合物 (A) 的氢氧化物等碱性化合物作为主要成分。

[0090] 进一步地,在本实施方式中,金属钴和碱性化合物均匀地分布于由水性表面调节剂制得的皮膜 3 中。特别地,在水性表面调节剂和皮膜 3 不含钛化合物或氟化合物的情况下,金属钴和碱性化合物可能更均匀地分布在皮膜 3 里。据认为这是因为钛化合物和氟化合物具有与钴化合物的高反应性,其结果是,当氟化合物或钛化合物不存在时,促进由钴化合物和镀覆层 5 的锌和铝之间取代反应造成的金属钴的产生。如上所述,因此优选水性表面调节剂和皮膜 3 不含有钛化合物或氟化合物。如果金属钴和碱性化合物均匀分布在皮膜 3 里,即使含铝镀锌钢板 1 暴露于在正常状态可能发生变黑的氛围中,例如,高温和高湿度氛围,金属钴和碱性化合物在短时间内也不会被消耗。因而,含铝镀锌钢板 1 的耐变黑性得以长时间维持,以及维持临时贮存时间直至进行上漆。在皮膜 3 上形成不同于皮膜 3 的层的情况下,即,在其上设置例如包含树脂等的复合皮膜,耐变黑性得以更长时间维持。

[0091] 进一步地,过渡金属的碱性化合物和金属钴,其是皮膜 3 里耐腐蚀性和耐变黑性的活性成分,不容易从其中溶出到碱性溶液中。因此含铝镀锌钢板 1 具有高的耐碱性。

[0092] 如上所述,根据本实施方式的含铝镀锌钢板 1 可以在皮膜 3 上进一步设置有不同于皮膜 3 的一个或多个层(例如,包含树脂等的复合皮膜)。因此,根据本实施方式的含铝镀锌钢板 1 可以用作用于涂覆处理的钢板(用于涂覆处理的表面调整的含铝镀锌钢板)。

[0093] 根据本实施方式的含铝镀锌钢板 1 的皮膜 3 不含金属铬或铬化合物,并且含铝镀锌钢板 1 具有优异的耐腐蚀性、耐变黑性、抗冷凝性、耐碱性、耐热变色性和涂覆膜附着性。因而,含铝镀锌钢板 1 可以用于很多领域,例如建筑材料产品、家用电器、汽车部件等,并且特别地可以适用于户外用建筑材料。

[0094] 实施例

[0095] 以下,具体描述根据本发明的实施例,但本发明不被这些实施例限制。注意在此描述的单位“份”全部指“质量份”,除非另有所指。

[0096] [镀覆钢板]

[0097] (1) 样品材料

[0098] 将具有 0.8mm 厚度的 SPCC(JIS G3141) 用获自 Rhesca Co., LTD. 的热浸工艺模拟器(Hot Dipping Process Simulator) 在 N₂-H₂ 气氛下于 800℃ 加热和还原 60 秒,随后冷却到熔融金属浴温度以制造具有表 1 所示镀覆组成的镀合金钢材(镀覆钢板)。每面的镀覆量被设定为 60g/m²。

[0099] 表 1 示出的数值表示镀覆层中元素的含量(质量%)。但在表 1 中,“Si/Al”表示 Si 的质量与镀覆层中 Al 的总质量的百分比(%)。表 1 中,“残余”用于描述“Zn 和杂质”。这意味着镀覆层的全部组成元素中的残余部分,其不包含 Mg、Si、Ni、Cr、Ca、Sr、Y、La

和 Ce,被 Zn 和不可避免的杂质占据。

[0100] 表 1

[0101]

No.	镀覆层元素含量 (质量%)												
	Al	Mg	Si	Si/Al	Fe	Ni	Cr	Ca	Sr	Y	La	Ce	Zn和杂质
1	55	—	1.6	2.91	2.5	—	—	—	—	—	—	—	残余
2	5	0.1	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—	—	残余
3	11	3	0.2	1.82	0.5	—	—	—	—	—	—	—	残余
4	55	2	1.6	2.91	2.5	—	—	—	—	—	—	—	残余
5	55	2	1.6	2.91	2.5	—	0.1	0.02	—	—	—	—	残余
6	55	2	1.6	2.91	2.5	—	0.1	0.02	0.002	—	—	—	残余
7	11	3	0.2	1.82	0.1	0.3	—	—	—	—	—	—	残余
8	6	3	—	—	0.3	—	—	—	—	—	—	—	残余
9	15	3	0.2	1.33	0.6	—	—	—	—	—	—	—	残余
10	60	1	1.6	2.67	2.7	—	—	—	—	—	—	—	残余
11	65	5	1.6	2.46	2.8	—	0.2	0.1	—	—	—	—	残余
12	50	4.5	2	4.00	2.3	—	0.05	0.08	0.002	—	—	—	残余
13	45	1.5	1.8	4.00	2.1	—	0.03	—	—	0.002	—	—	残余
14	13	3	0.15	1.15	0.8	—	—	—	—	—	0.05	—	残余
15	58	2	2.5	4.31	2.6	0.5	—	—	—	—	—	0.08	残余
16	3.5	3	—	—	0.1	—	—	—	—	—	—	—	残余
17	70	—	0.5	0.71	3.0	1	—	—	—	—	0.5	—	残余
18	55	6	3	5.45	2.5	—	0.001	0.3	—	—	—	—	残余
19	40	—	3	7.50	2.0	—	—	—	—	0.0005	—	—	残余
20	0.8	—	—	—	0.7	—	—	—	—	—	—	—	残余

[0102] (2) 脱脂处理

[0103] 通过在根据前述方法制造的镀覆钢板的表面上进行碱性脱脂,将镀覆钢板表面清洁。当进行碱性脱脂时,将获自Nihon Parkerizing Co.,Ltd. 的“Palclean N364S”,其是硅酸盐基碱性脱脂剂,调制成具有 2%的浓度和 60℃的温度,随后将该硅酸盐基碱性脱脂剂喷在镀覆钢板表面上 10 秒。随后,在用自来水清洗镀覆钢板表面之后,用排水辊 (draining roll) 擦拭清洗过的镀覆钢板,然后进一步在 50℃加热和干燥 30 秒。

[0104] (3) 水性表面调节剂的原料

[0105] 制备以下表 2 中所示的 (a1) 到 (a7) 作为碱性化合物 (A)。

[0106] 表 2

[0107]

	过渡金属的碱性化合物
a1	碳酸铅铵
a2	碳酸氧铅钾
a3	碳酸铅钠

[0108]

a4	碳酸钴的二乙醇胺盐
a5	钼酸铵
a6	氯化铌 (V)
a7	氯化钒 (III)

[0109] 制备以下表 3 所示的 (b1) 到 (b5) 作为钴化合物 (B)。

[0110] 表 3

[0111]

	钴化合物
b1	硝酸钴 (II)
b2	硫酸钴 (II)
b3	氯化钴 (II)
b4	乙酰丙酮化钴 (II)
b5	乙二胺四乙酸钴 (III)

[0112] (实施例 1 至 63, 和比较例 1 至 9)

[0113] 将表 4 中所示的预定碱性化合物 (A) 中的一种或多种或没有, 表 5 中所示的预定钴化合物 (B) 中的一种或没有, 和去离子水混合, 随后根据需要将氨水或硝酸铵加入到得到的混合物以调节其 pH。根据这一方式, 获得实施例 1 至 63 和比较例 1 至 9 中使用的水性表面调节剂。

[0114] 然后使用棒涂布器将任一上述水性表面调节剂施加到表 1 所示的 No. 1 到 No. 20 镀覆钢板中的任一个上。为了得到预定皮膜的皮膜量, 调节水性表面调节剂的浓度并且选择棒涂布器的类型。随后, 将镀覆钢板在 200℃ 氛围中加热达到显示在表 4 和 5 中所示的到达板温 (PMT) 进而被干燥。因而, 形成具有表 4 和 5 所示的皮膜量的皮膜, 得到含铝镀锌钢板。注意在表 4 和 5 中, “过渡金属量” 和 “Co 量” 分别表示 “镀覆钢板每一面的皮膜中以过渡金属质量计的量” 和 “镀覆钢板每一面的皮膜中以钴质量计的量”。

[0115] 表 4

[0116]

		镀 覆 钢 板 号	水性表面调节剂				皮膜形成条件				
			碱性 化合物 (A)	络 化合物 (B)	成分 比例	pH	皮膜量	过渡 金属	过渡 金属 量	Co量	PMT (°C)
			类型	类型	Co(A) 质量比		g/m ²	类型	mg/m ²	mg/m ²	
实施例	1	No.3	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	2	No.3	a1	b2	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	3	No.3	a1	b3	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	4	No.3	a1	b4	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	5	No.3	a1	b5	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	6	No.3	a2	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	7	No.3	a2	b2	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	8	No.3	a2	b3	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	9	No.3	a2	b4	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	10	No.3	a2	b5	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	11	No.3	a3	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	12	No.3	a3	b2	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	13	No.3	a3	b3	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	14	No.3	a3	b4	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	15	No.3	a3	b5	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	16	No.3	a4	b1	1/100	9	0.3	Zr	60	2	50
	17	No.3	a1	b1	1/10	9	0.3	Zr	60	20	50
	18	No.3	a1	b1	1/40	9	0.2	Zr	60	46	50
	19	No.3	a1	b1	1/300	9	0.2	Zr	60	0.6	50
	20	No.3	a1	b1	1/1000	9	0.2	Zr	60	0.18	50
	21	No.3	a1	b1	1/185	9	0.2	Zr	60	1	50
	22	No.3	a1	b1	1/14	9	0.2	Zr	60	13	50
	23	No.3	a1	b1	1/10	9	0.2	Zr	60	18	50
	24	No.3	a1	b1	1/12	9	0.01	Zr	4	1	50
	25	No.3	a1	b1	1/100	9	0.05	Zr	20	1	50
	26	No.3	a1	b1	1/100	9	0.8	Zr	240	8	50
	27	No.3	a1	b1	1/154	9	1.3	Zr	400	8	50
	28	No.3	a1	b1	1/100	10	0.2	Zr	60	2	50
	29	No.3	a1	b1	1/100	9.5	0.2	Zr	60	2	50
	30	No.3	a1	b1	1/100	7.7	0.2	Zr	60	2	50
	31	No.3	a1	b1	1/100	7.5	0.2	Zr	60	2	50
	32	No.3	a1	b1	1/100	10.5	0.2	Zr	60	2	50
	33	No.3	a1	b1	1/100	7.2	0.2	Zr	60	2	50
	34	No.3	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	200
	35	No.3	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	150
	36	No.3	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	40
	37	No.1	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	38	No.2	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	39	No.4	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	40	No.5	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50

[0117] 表 5

[0118]

		镀覆 钢板号	水性表面调节剂				皮膜形成条件				
			碱性 化合物 (A)	络 合物 (B)	成分 比例	pH	皮膜量	过渡 金属	过渡 金属 量	Co量	PMT (°C)
			类型	类型	Co(A) 质量比		g/m ²	类型	mg/m ²	mg/m ²	
实施例	41	No.6	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	42	No.7	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	43	No.8	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	44	No.9	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	45	No.10	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	46	No.11	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	47	No.12	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	48	No.13	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	49	No.14	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	50	No.15	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	51	No.16	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	52	No.17	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	53	No.18	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	54	No.19	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	55	No.20	a1	b1	1/100	9	0.2	Zr	60	2	50
	56	No.3	a5	b1	1/63	9	0.1	Mo	60	2	50
	57	No.3	a6	b1	1/87	9	0.2	Nb	60	2	50
	58	No.3	a7	b1	1/93	9	0.2	V	60	2	50
	59	No.3	a1+a5	b1	1/87	9	0.2	Zr, Mo	Zr: 50 Mo: 10	2	50
	60	No.3	a1+a6	b1	1/92	9	0.2	Zr, Nb	Zr: 50 Nb: 10	2	50
	61	No.3	a1+a7	b1	1/80	9	0.2	Zr, V	Zr: 50 V: 10	2	50
比较例	62	No.3	a5	b1	1/14	9	0.03	Mo	10	2	50
	63	No.3	a5	b1	1/310	9	0.6	Mo	300	2	50
	1	No.3	a1	-	-	9.5	0.2	Zr	60	-	50
	2	No.3	-	b1	-	2	0.05	-	-	20	50
	3	No.3	a1	b1	1/7	9.2	0.2	Zr	60	50	50
	4	No.3	a1	b1	1/2000	9.5	0.2	Zr	60	0.01	50
	5	No.3	a1	b1	1/100	6.5	0.2	Zr	60	2	50
	6	No.3	a1	b1	1/900	9	0.3	Zr	600	2	50
	7	No.3	a1	b1	1/5	9	0.005	Zr	0.5	1	50
	8	No.3	a5	b1	1/600	9	1.2	Mo	600	2	50
	9	No.3	a5	b1	1/4	9	0.007	Mo	0.5	2	50
	10	No.3	-	-	-	-	2.0	-	-	-	120
	11	No.3	-	-	-	-	3.5	Zr, Ti	-	-	100
	12	No.3	-	-	-	-	5.8	Zr, V	-	-	100
	13	No.16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	14	No.19	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	15	No.20	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0119] (比较例 10)

[0120] 将通过 120 份两端具有羧基基团且数均分子量为 1000 的聚酯树脂、90 份两端具有羟基基团且数均分子量为 1000 的聚乙二醇、12 份 2,2-二羟甲基丙酸、80 份二环己基甲烷二异氰酸酯和 120 份 N-甲基-2-吡咯烷酮的反应得到预聚物分散到去离子水中,获得原型聚氨酯树脂,其具有 0.30meq/g 的羧酸当量,0.79meq/g 酰胺当量和 2.5meq/g 的树脂/N-甲基吡咯烷酮。

[0121] 室温下,将 1000 份原型聚氨酯树脂加入蒸馏水中,随后加入 20 份碳酸锆铵和 2 份乙烯基三甲氧基硅烷,随后将得到的混合物用螺旋桨搅拌器搅拌以制备表面调节剂。

[0122] 然后用棒涂布器将该表面调节剂施加到表 1 所示的镀覆钢板 No. 3 上。为了得到预定皮膜的皮膜量,调节表面调节剂的浓度并选择棒涂布器的类型。随后将该镀覆钢板在

200℃气氛中加热以具有 120℃的到达板温 (PMT) 进行干燥。因此,形成具有表 5 中所示的皮膜量的皮膜。因此,得到含铝镀锌钢板。

[0123] (比较例 11)

[0124] 室温下,将 3.0g/L 氟钛酸 (fluorotitanic acid)、2.0g/L 氟锆酸 (fluorozirconic acid)、1.8g/L 30%的过氧化氢水和 1.8g/L 焦磷酸加入蒸馏水中,所得混合物的 pH 用氢氧化钠调节到 3.5,随后将混合物加热到 45℃以制备表面调节剂。

[0125] 将表 1 所示的镀覆钢板 No. 3 浸入该表面调节剂中。在镀覆钢板在水性表面调节剂中浸渍 10 秒后,将镀覆钢板用去离子水洗涤 10 秒,随后在 100℃气氛中干燥直到到达板温达到 100℃。从而,形成具有表 5 中所示的皮膜量的皮膜。进而,得到含铝镀锌钢板。

[0126] (比较例 12)

[0127] 室温下,将 0.1 份乙酰乙酸钒 (vanadium acetylacetate),1 份乙酰丙酮氧钒 (vanadyl acetylacetonate) 和 1.5 份 20%氟锆酸加入 1000 份蒸馏水中,随后使用 25%氨水将混合物的 pH 调节到 5.8,以制备表面调节剂。

[0128] 将表 1 中所示的镀覆钢板 No. 3 浸入该表面调节剂中。在将镀覆钢板浸入表面调节剂 90 秒后,将镀覆钢板用水洗涤 10 秒,随后在 100℃气氛中干燥直到到达板温达到 100℃。从而,形成具有表 5 中所示的皮膜量的皮膜。进而,得到含铝镀锌钢板。

[0129] (比较例 13 到 15)

[0130] 镀覆钢板 No. 16(比较例 13)、No. 19(比较例 14) 和 No. 20(比较例 15) 没有被任何皮膜覆盖,并且对其进行随后描述的评价。

[0131] [评价方法]

[0132] 将表 4 和 5 中所示的实施例和比较例的含铝镀锌钢板(比较例 13 到 15 没有皮膜)切割以制备具有 150mm×70mm 尺寸的测试板,进行如下测试。每一个测试方法将在以下描述。

[0133] [耐腐蚀性]

[0134] 基于盐水喷雾测试方法(JIS-Z-2371)将盐水喷雾到测试板上 72 小时或 120 小时。随后,肉眼检查形成白锈的区域,并且基于以下评价标准做出评价。注意,在这一耐腐蚀性评价中,对于 72 小时,"3" 以上的指示结果意味着耐腐蚀性达到临时性防锈应用的实用水平。在耐腐蚀性评价中,对于 120 小时,"3" 以上的指示结果意味着耐腐蚀性达到需要更高耐腐蚀性的临时性防锈应用的水平。

[0135] 4;白锈形成区域的百分比小于 3%,

[0136] 3;白锈形成区域的百分比不小于 3%且小于 10%,

[0137] 2;白锈形成区域的百分比不小于 10%且小于 30%,以及

[0138] 1;白锈形成区域的百分比不小于 30%。

[0139] [耐变黑性]

[0140] 将测试板置于沸腾的去离子水中 30 分钟。随后,肉眼检测白锈形成区域,并且基于以下评价标准做出评价。注意,在耐变黑性评价中,"3" 以上的指示结果意味着耐变黑性达到实用水平。

[0141] 4;没有改变,

[0142] 3;白锈形成区域的百分比小于 3%,

[0143] 2 ;白锈形成区域的百分比不小于 3%且小于 30%,以及

[0144] 1 ;白锈形成区域的百分比不小于 30%。

[0145] [耐碱性]

[0146] 将获自 Nihon Parkerizing Co.,Ltd. 的 "Palclean N364S", 其是碱性脱脂剂, 调制以具有 2%的浓度和 60℃的温度, 喷在测试板表面上 2 分钟, 用去离子水洗涤, 之后用干燥机干燥。随后, 肉眼检测白锈形成区域, 基于以下评价标准做出评价。注意, 在耐碱性评价中, "3" 以上的指示结果意味着耐碱性达到实用水平。

[0147] 4 ;白锈形成区域的百分比小于 3%,

[0148] 3 ;白锈形成区域的百分比不小于 3%且小于 10%,

[0149] 2 ;白锈形成区域的百分比不小于 10%且小于 30%, 以及

[0150] 1 ;白锈形成区域的百分比不小于 30%。

[0151] [抗冷凝性]

[0152] 将 1mL 去离子水滴到测试板表面, 室温下保留一天直到水完全挥发。肉眼检测所述测试后的变色程度, 并且基于以下评价标准做出评价。注意, 在抗冷凝性评价中, "3" 以上的指示结果意味着抗冷凝性达到实用水平。

[0153] 4 ;没有改变,

[0154] 3 ;白锈形成区域的百分比小于 1%,

[0155] 2 ;白锈形成区域的百分比不小于 1%且小于 30%, 以及

[0156] 1 ;白锈形成区域的百分比不小于 30%。

[0157] [涂覆膜附着性]

[0158] 在下述的条件下在测试板的皮膜上进行上漆, 以得到上漆板。

[0159] (1) 醇酸系漆 : 来自 Dai Nippon Toryo Co.,Ltd., 商品名 "DELICON#700", 上漆 : 棒涂布法, 烘烤条件 : 140℃、20 分钟, 干燥的涂覆膜厚度 25 μm。

[0160] (2) 透明涂料 : 来自 Dai Nippon Toryo Co.,Ltd., 商品名 "V-FLON#2000FC2", 上漆 : 棒涂布法, 烘烤条件 : 200℃、20 分钟, 干燥的涂覆膜厚度 20 μm。

[0161] 接下来, 通过切割上述上漆板的涂覆膜, 但不用 NT 切割机切割皮膜, 得到 100 个每个具有 1mm×1mm 尺寸的方块。随后, 用玻璃纸带 (cellophane tape) 进行剥离, 并且基于按照以下判断标准确定的残余涂覆膜的数量进行评价。在涂覆膜粘附评价中, "3" 以上的指示结果意味着涂覆膜粘附力达到实用水平。

[0162] 4 : 100,

[0163] 3 : 不小于 98 但小于 100,

[0164] 2 : 不小于 50 但小于 98, 以及

[0165] 1 : 小于 50。

[0166] [耐热变色性]

[0167] 将测试板在 200℃加热 20 分钟。

[0168] 基于 L*a*b* 颜色系统 (JIS Z 8729), 在热处理的测试板和热处理之前的测试板上进行色调测定。色调测定采用获自 Suga Test Instruments Co.,Ltd. 的分光光度计 (型号 "SC-T45") 进行。

[0169] 基于这一结果, 根据 JIS Z 8730 由以下等式计算测试板在热处理前和后的颜色差

异：

[0170] $\Delta E = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2}$

[0171] $\Delta L^* = L1^* - L2^*$, $\Delta a^* = a1^* - a2^*$, $\Delta b^* = b1^* - b2^*$ 。

[0172] 注意 ΔE 是热处理测试前和热处理后测试板的颜色差异, $L1^*$, $a1^*$ 和 $b1^*$ 分别是处理前的测试板的 L^* , a^* 和 b^* 的测定值, 并且 $L2^*$, $a2^*$ 和 $b2^*$ 分别是处理后的测试板的 L^* , a^* 和 b^* 的测定值。

[0173] 基于上述结果, 如下评价耐热变色性。注意, 在耐热变色性评价中, "3" 以上的指示结果意味着耐热变色性达到实用水平。

[0174] 4 : ΔE 小于 2,

[0175] 3 : ΔE 不小于 2 且小于 5,

[0176] 2 : ΔE 不小于 5 且小于 10, 以及

[0177] 1 : ΔE 不小于 10。

[0178] 表 6

[0179]

		评价结果							
		耐腐蚀性		耐变黑性	耐碱性	抗冷凝性	皮膜附着性		耐热变色性
		72hr	120hr				溶剂基漆	透明涂料	
实施例	1	4	4	4	4	4	4	4	4
	2	3	2	3	4	4	4	4	4
	3	3	2	4	4	4	4	4	4
	4	3	2	4	4	3	4	4	4
	5	3	2	3	3	3	4	4	3
	6	3	2	4	4	3	3	3	4
	7	3	2	3	4	3	3	3	4
	8	3	2	4	4	3	3	3	4
	9	3	2	4	4	3	3	3	4
	10	3	2	3	3	3	3	3	3
	11	3	2	4	4	3	3	3	4
	12	3	2	3	4	3	3	3	4
	13	3	2	4	4	3	3	3	4
	14	3	2	4	4	3	3	3	4
	15	3	2	3	3	3	3	3	3
	16	3	2	4	3	3	3	3	3
	17	3	2	3	4	3	4	4	4
	18	4	3	4	4	3	4	4	4
	19	4	3	4	4	3	4	4	4
	20	4	3	4	4	3	4	4	4
	21	4	3	3	3	3	4	4	3
	22	4	3	3	3	3	4	4	3
	23	4	3	3	3	3	4	4	3
	24	3	2	4	3	3	4	4	3
	25	4	3	4	3	3	4	4	3
	26	4	3	4	3	3	4	4	3
	27	3	2	4	3	3	4	4	3
	28	3	2	4	3	3	4	4	3
	29	4	3	4	4	4	4	4	4
	30	3	3	3	4	4	4	4	4
	31	3	3	3	3	3	4	4	3
	32	4	3	4	4	4	4	4	4
	33	3	2	3	3	3	4	4	3
	34	3	2	3	3	3	4	4	3
	35	4	3	4	4	4	4	4	4
	36	4	3	4	4	4	4	4	4
	37	4	3	4	3	4	4	4	4
	38	4	4	4	4	4	4	4	4
	39	4	4	3	4	4	4	4	4
	40	4	4	4	4	4	4	4	4

[0180] [表 7]

[0181]

		评价结果							
		耐腐蚀性		耐变黑性	耐碱性	抗冷凝性	皮膜附着性		耐热变色性
		72hr	120hr				溶剂基漆	透明涂料	
实施例	41	4	4	4	4	4	4	4	4
	42	4	4	4	4	4	4	4	4
	43	4	4	4	4	4	4	4	4
	44	4	4	4	4	4	4	4	4
	45	4	4	4	4	4	4	4	4
	46	4	4	4	4	4	4	4	4
	47	4	4	4	4	4	4	4	4
	48	4	4	4	4	4	4	4	4
	49	4	4	4	4	4	4	4	4
	50	4	4	4	4	4	4	4	4
	51	4	4	4	4	4	4	4	4
	52	4	4	4	4	4	4	4	4
	53	4	4	4	4	4	4	4	4
	54	4	4	4	4	4	4	4	4
	55	3	2	4	4	4	4	4	4
	56	3	2	3	3	3	3	3	3
	57	3	2	3	3	3	3	3	3
	58	3	2	3	3	3	3	3	3
	59	3	2	3	3	3	3	3	3
	60	3	3	3	3	3	3	3	3
	61	3	2	3	3	3	3	3	3
	62	3	2	3	3	3	3	3	3
	63	3	3	3	3	3	3	3	3
比较例	1	4	4	1	3	1	4	4	3
	2	1	1	2	1	1	4	4	1
	3	2	1	3	3	3	4	4	3
	4	4	4	2	3	3	4	4	2
	5	3	2	1	2	2	2	2	3
	6	3	2	2	2	2	2	2	3
	7	1	1	1	1	1	2	2	2
	8	2	1	1	1	1	2	2	2
	9	1	1	1	1	1	2	2	2
	10	4	4	2	2	2	4	4	1
	11	2	1	3	1	3	3	3	3
	12	2	1	3	1	3	3	3	3
	13	2	1	2	2	2	3	3	4
	14	2	1	1	1	1	3	3	4
	15	1	1	1	2	1	3	3	4

[0182] 从表 6 和 7 显示的评价结果可以理解,在实施例 1 到 63 中所示的根据本发明实施方式的含铝镀锌钢板具有优异的耐腐蚀性、耐变黑性、抗冷凝性、耐碱性、涂覆膜附着性和耐热变色性。

[0183] 另一方面,相应于包含仅由碱性化合物 (A) 得到的皮膜的测试板的比较例 1 和相应于包含仅由钴化合物 (B) 得到的皮膜的测试板的比较例 2 在他们的所有性能方面都弱,因此不具备实用水平。

[0184] 同样,比较例 3,其中镀覆钢板每一面的皮膜中以钴质量计的量大于规定的范围,具有不良的耐腐蚀性。而且,比较例 4,其中镀覆钢板每一面的皮膜中以钴质量计的量小于规定的范围,具有不良的耐变黑性和耐热变色性。

[0185] 比较例 5,其中水性表面调节剂具有 6.5 的 pH;比较例 6 和 8,其以过渡金属质量计的量高;以及比较例 7 和 9,其以过渡金属质量计的量低,均具有不良的耐腐蚀性,耐变黑性,耐碱性和抗冷凝性。

[0186] 比较例 10 到 12(其皮膜由不同于本发明使用的水性表面调节剂的已知表面调节剂制得)中任一个的性能都是不良的。比较例 13 到 15 缺乏皮膜,因此耐腐蚀性和耐变黑性差。

[0187] [皮膜组成评价]

[0188] 对实施例中含铝镀锌钢板的皮膜进行 X 射线光电子谱分析。作为结果,确定氢氧化钴和氧化钴存在于皮膜表面附近,并且金属钴存在于皮膜表面附近的区域里,也存在于远离皮膜表面的区域里。同样确认的是,过渡金属的氧化物和氢氧化物存在于皮膜表面附近的区域里,也垂直于远离皮膜表面的区域里。

[0189] 图 2、3 和 4 显示了用 X 射线光电子能谱分析实施例 1 中的皮膜得到的图表。图 2 显示:指示存在金属钴的峰在区域 A1 中出现。据此,可以确认,金属钴存在于从皮膜表面延伸到深约 100nm 的区域。注意,可以确认氢氧化钴和氧化钴存在于皮膜表面附近,因为在图 2 所示的 A2 和 A3 区域中分别检测到指示存在氢氧化钴的峰和指示存在氧化钴的峰。在图 3 所示的区域 B1 中检测到指示存在 Zr-O 键的 Zr3D 峰。因此,可以确认氢氧化钴和氧化钴存在于皮膜的从表面延伸到深约 100nm 的区域中。氢氧化钴中 O1s 峰(约 531.2eV)和氧化钴中 O1s 峰(约 529.9eV)可以在图 4 中检测到。尽管这两个峰由于太接近而不能被完全分离,根据图 4 中显示的图表,可以发现氢氧化钴和氧化钴以混合方式存在,并且皮膜内部氢氧化钴的比例趋向于随着内部部分离皮膜表面距离的增加而增加。

[0190] 对于比较例 5,作为用 X 射线光电子能谱分析皮膜的结果,在皮膜中没有检测到金属钴。据认为这是因为水性表面调节剂中的化合物和镀覆层中的组分之间的反应在水性表面调节剂的 pH 小(如比较例 5)时不太容易发生,因而金属钴没有被沉积(析出)。

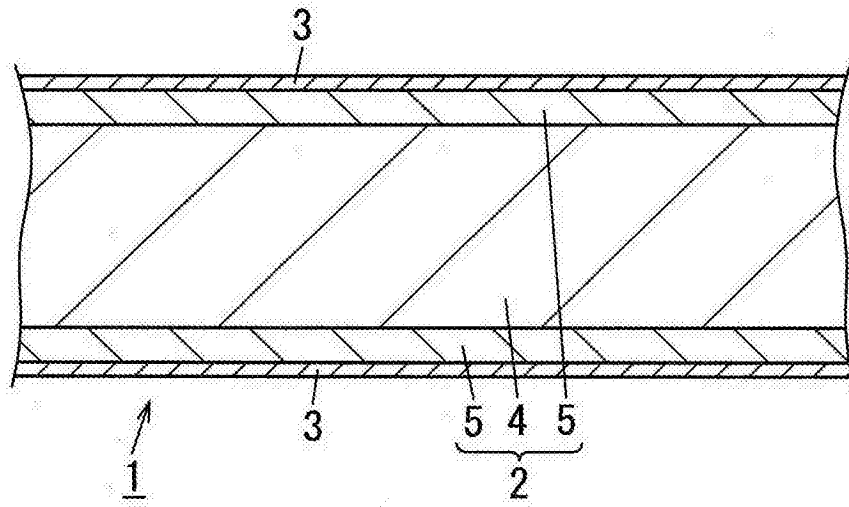


图 1

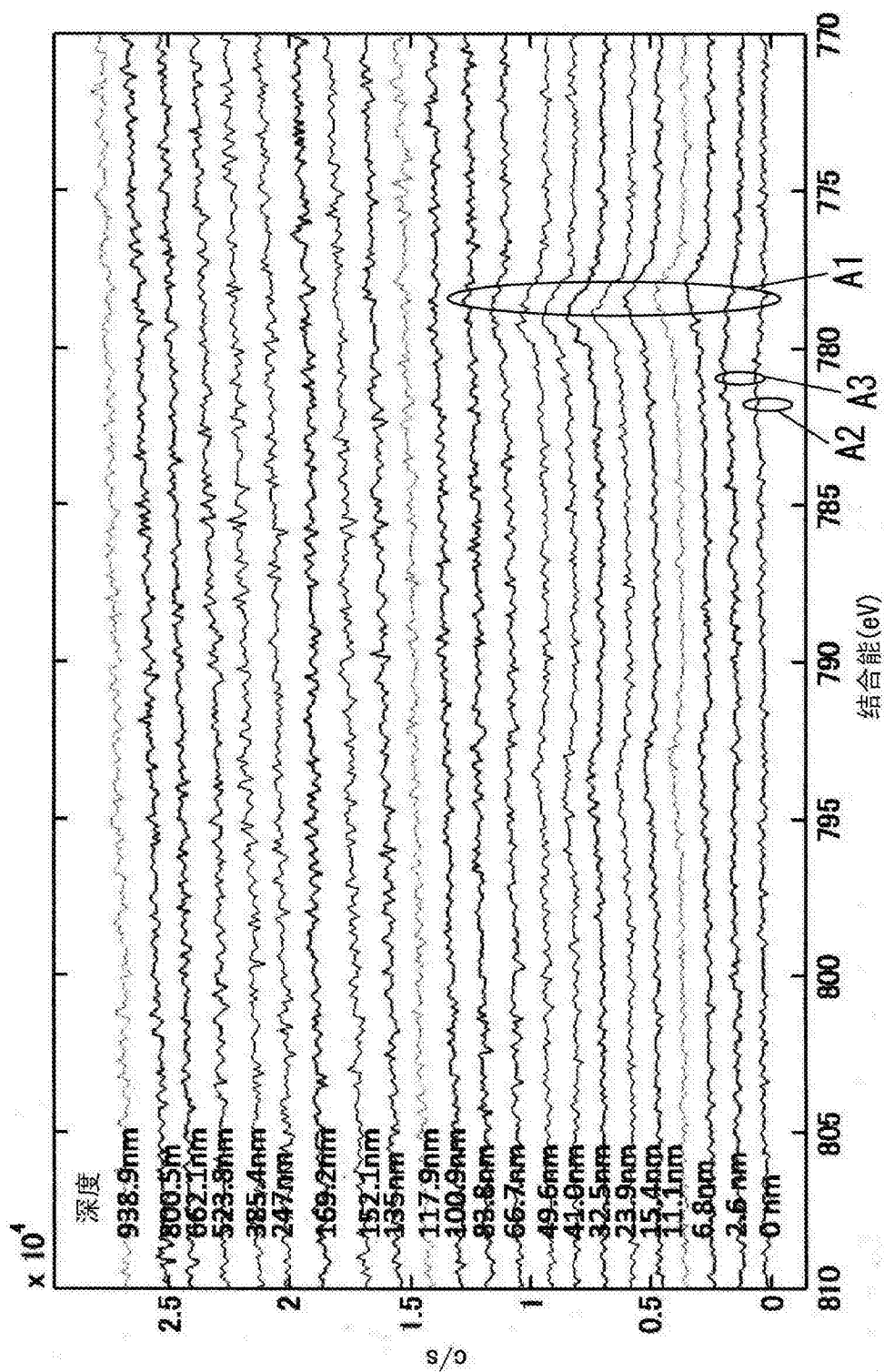


图 2

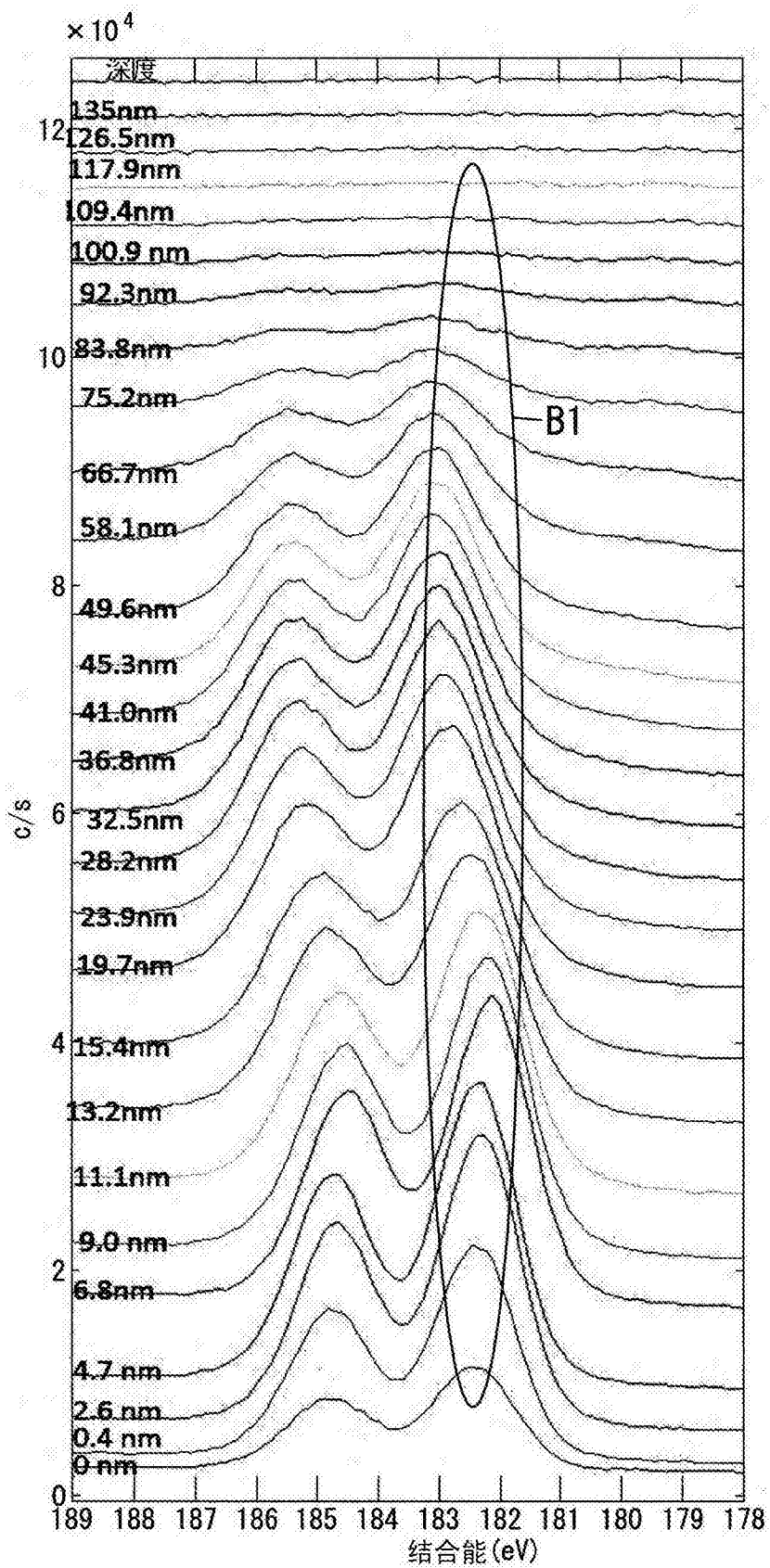


图 3

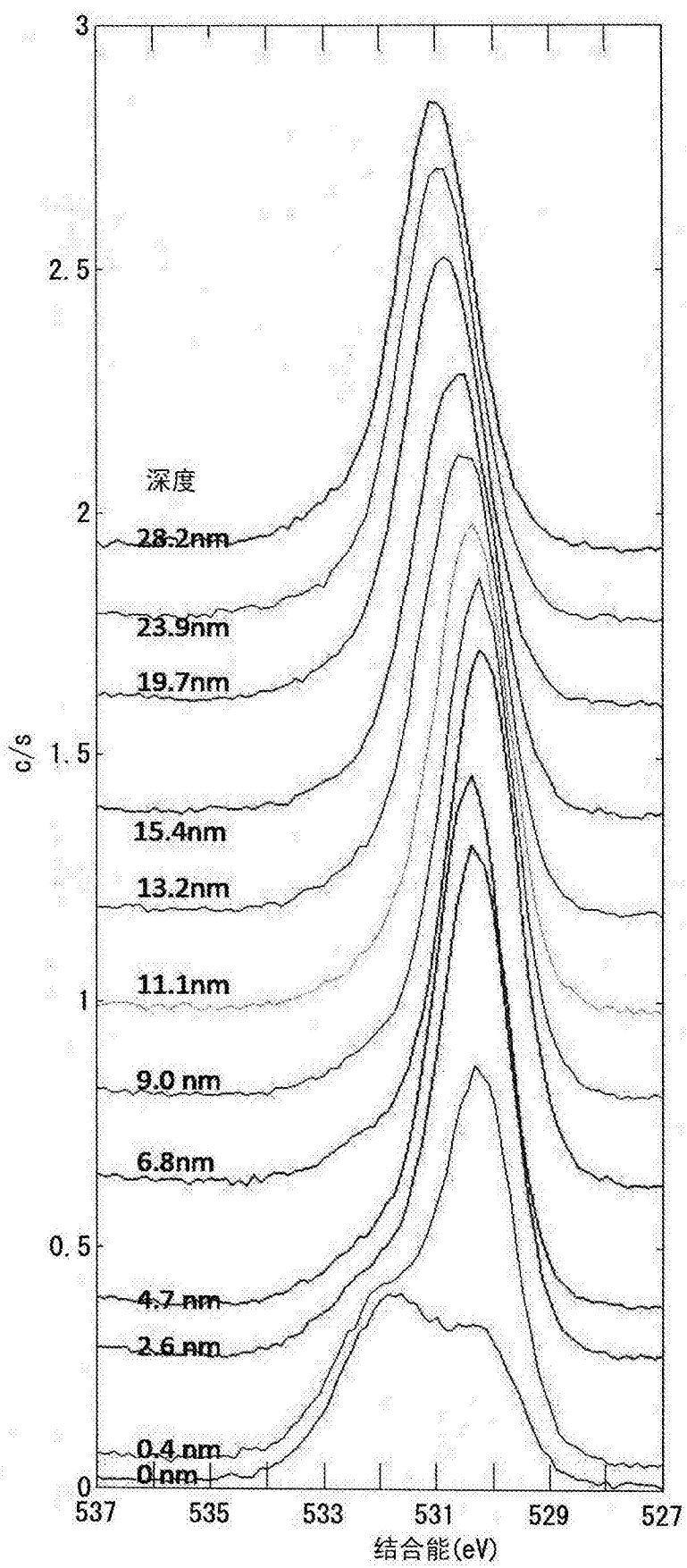


图 4