



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118974321 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 15

(21) 申请号 202380031333.8

(22) 申请日 2023.03.30

(30) 优先权数据

2022-060595 2022.03.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/013368 2023.03.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/190971 JA 2023.10.05

(71) 申请人 日本制铁株式会社

地址 日本

(72) 发明人 河村保明 藤井隆志 东新邦彦

植田浩平 上田大地

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

专利代理师 陈建全

(51) Int. Cl.

C23C 28/00 (2006.01)

B32B 15/092 (2006.01)

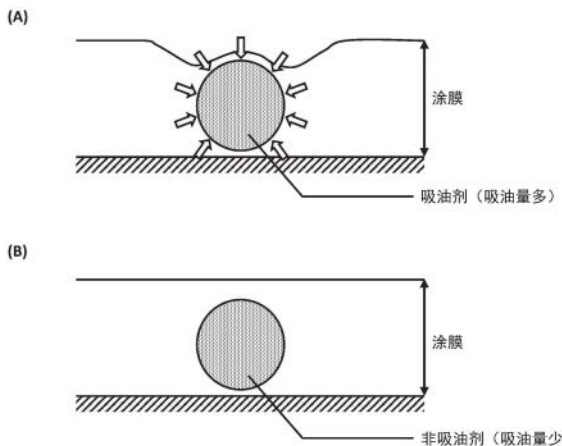
权利要求书2页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

表面处理钢板

(57) 摘要

公开了焊接性和耐腐蚀性优异的表面处理钢板。本公开的表面处理钢板的特征在于,其具备:具有含Zn镀层的钢板、以及在前述钢板的至少一个主面设置的表面处理层,前述表面处理层至少具有作为外层的涂膜,前述涂膜具有 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $10.0\mu\text{m}$ 以下的平均膜厚,前述涂膜包含粘结剂树脂、吸油剂和导电剂,前述粘结剂树脂包含环氧树脂,前述环氧树脂在前述粘结剂树脂中所占的比率为25体积%以上,前述吸油剂具有 $50\text{ml}/100\text{g}$ 以上的吸油量,前述吸油剂具有前述平均膜厚的一半以上且1倍以下的粒径,前述涂膜包含5体积%以上的前述吸油剂。



1. 一种表面处理钢板,其具备:
具有含Zn镀层的镀覆钢板、以及
在所述镀覆钢板的至少一个主面设置的表面处理层,
所述表面处理层至少具有作为外层的涂膜,
所述涂膜具有 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $10.0\mu\text{m}$ 以下的平均膜厚,
所述涂膜包含粘结剂树脂、吸油剂和导电剂,
所述粘结剂树脂包含环氧树脂,
所述环氧树脂在所述粘结剂树脂中所占的比率为25体积%以上,
所述吸油剂具有 $50\text{ml}/100\text{g}$ 以上的吸油量,
所述吸油剂具有所述平均膜厚的一半以上且1倍以下的粒径,
所述涂膜包含5体积%以上的所述吸油剂。
2. 根据权利要求1所述的表面处理钢板,其中,
所述表面处理钢板具有1%以上且20%以下的 60° 光泽。
3. 根据权利要求1或2所述的表面处理钢板,其中,
所述吸油剂为二氧化硅。
4. 根据权利要求1~3中的任一项所述的表面处理钢板,其中,
所述导电剂为掺杂型氧化物颗粒、含有50质量%以上的Si的Si合金、含有50质量%以上的Si的Si化合物、或它们的复合体,
所述涂膜包含5体积%以上且30体积%以下的所述导电剂。
5. 根据权利要求4所述的表面处理钢板,其中,
所述掺杂型氧化物颗粒为掺杂型氧化锌颗粒。
6. 根据权利要求4或5所述的表面处理钢板,其中,
所述Si合金或所述Si化合物为含有70质量%以上的Si的硅铁。
7. 根据权利要求1~6中的任一项所述的表面处理钢板,其中,
所述涂膜包含10体积%以上的所述吸油剂,
所述表面处理钢板具有1%以上且15%以下的 60° 光泽。
8. 根据权利要求1~7中的任一项所述的表面处理钢板,其中,
所述表面处理层具有无机系或有机无机复合系的皮膜作为所述涂膜与所述镀覆钢板之间的内层,
所述皮膜具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $1.0\mu\text{m}$ 以下的平均膜厚。
9. 一种表面处理钢板,其具备:
具有含Zn镀层的镀覆钢板、以及
在所述镀覆钢板的至少一个主面设置的表面处理层,
所述表面处理层至少具有作为外层的涂膜,
所述涂膜具有 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $10.0\mu\text{m}$ 以下的平均膜厚,
所述涂膜包含粘结剂树脂、吸油剂和导电剂,
所述粘结剂树脂包含环氧树脂,
所述环氧树脂在所述粘结剂树脂中所占的比率为25体积%以上,
所述吸油剂具有所述平均膜厚的一半以上且1倍以下的粒径,

所述涂膜包含5体积%以上的所述吸油剂，
所述表面处理钢板具有1%以上且20%以下的60°光泽。

表面处理钢板

技术领域

[0001] 本申请公开了表面处理钢板。

背景技术

[0002] 作为汽车等的构成材料,正在使用表面处理钢板。表面处理钢板例如具备:具有含Zn镀层的镀覆钢板、以及在该镀覆钢板的至少一个主面设置的表面处理层。在现有技术中,通过采用涂膜作为表面处理层,并且调节构成涂膜的成分的种类、含量,提高了表面处理钢板的焊接性、耐腐蚀性。

[0003] 例如,专利文献1中公开了如下技术:于在镀覆钢板的至少单面具有涂膜的表面处理钢板中,使前述涂膜包含规定量的粘结剂树脂、包含V的非氧化物陶瓷颗粒、以及掺杂型氧化锌颗粒,从而提高表面处理钢板的焊接性、耐腐蚀性。

[0004] 此外,专利文献2中公开了如下技术:于在含Zn镀覆钢板的至少单面形成2层以上的涂膜而得的涂装钢板中,使前述涂膜的最外层为规定厚度,使前述涂膜的最外层包含规定的非铬化合物,并且在前述涂膜的构成上下工夫以使将前述涂装钢板在规定条件下浸渍于离子交换水时的浸渍水的电导率为 $30\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上,从而提高涂装钢板的端面的耐腐蚀性。

[0005] 此外,专利文献3中公开了如下技术:于在金属材的表面具有有机皮膜的涂装金属材中,使前述有机皮膜包含具有氨基甲酸酯键的规定的树脂以及规定的导电性颗粒,从而提高涂装金属材的焊接性、耐腐蚀性。

[0006] 此外,专利文献4中公开了如下技术:于在金属板的表面具有被覆层的被覆金属板中,使前述被覆层包含规定量的规定粒径的导电性颗粒,从而提高被覆金属板的焊接性、耐腐蚀性。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:国际公开第2018/092244号

[0010] 专利文献2:日本特开2012-136025号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2004-042622号公报

[0012] 专利文献4:日本特开2004-183080号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的问题

[0014] 作为汽车等的构成材料的表面处理钢板在如上所述的焊接性、耐腐蚀性的基础上,还要求具有电泳涂装后的涂膜密合性。例如,作为评价电泳涂装后的涂膜密合性的试验,有温盐水浸渍试验(SDT)。基于本发明人的新的认识,在对现有的表面处理钢板在电泳涂装后进行SDT的情况下,SDT后的表面有时会产生鼓泡、涂膜剥离。如果在表面处理钢板中产生鼓泡、涂膜剥离,则会成为构成红锈的原因等,难以确保足够的耐腐蚀性。就现有的表面处理钢板而言,关于抑制SDT中的鼓泡、涂膜剥离的产生并且提高SDT后的耐腐蚀性,未进

行充分的研究。如上,需要在表面处理钢板中可兼顾焊接性、耐腐蚀性以及电泳涂装后的涂膜密合性的新的技术。

[0015] 用于解决问题的手段

[0016] 本申请作为用于解决上述问题的手段之一,公开了以下的多个方案。

[0017] <方案1>

[0018] 一种表面处理钢板,其具备:

[0019] 具有含Zn镀层的镀覆钢板、以及

[0020] 在前述镀覆钢板的至少一个主面设置的表面处理层,

[0021] 前述表面处理层至少具有作为外层的涂膜,

[0022] 前述涂膜具有 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $10.0\mu\text{m}$ 以下的平均膜厚,

[0023] 前述涂膜包含粘结剂树脂、吸油剂和导电剂,

[0024] 前述粘结剂树脂包含环氧树脂,

[0025] 前述环氧树脂在前述粘结剂树脂中所占的比率为25体积%以上,

[0026] 前述吸油剂具有 $50\text{ml}/100\text{g}$ 以上的吸油量,

[0027] 前述吸油剂具有前述平均膜厚的一半以上且1倍以下的粒径,

[0028] 前述涂膜包含5体积%以上的前述吸油剂。

[0029] <方案2>

[0030] 根据方案1的表面处理钢板,其中,

[0031] 前述表面处理钢板具有1%以上且20%以下的 60° 光泽。

[0032] <方案3>

[0033] 根据方案1或2的表面处理钢板,其中,

[0034] 前述吸油剂为二氧化硅。

[0035] <方案4>

[0036] 根据方案1~3中的任1项的表面处理钢板,其中,

[0037] 前述导电剂为掺杂型氧化物颗粒、含有50质量%以上的Si的Si合金、含有50质量%以上的Si的Si化合物、或它们的复合体,

[0038] 前述涂膜包含5体积%以上且30体积%以下的前述导电剂。

[0039] <方案5>

[0040] 根据方案4的表面处理钢板,其中,

[0041] 前述掺杂型氧化物颗粒为掺杂型氧化锌颗粒。

[0042] <方案6>

[0043] 根据方案4或5的表面处理钢板,其中,

[0044] 前述Si合金或前述Si化合物为含有70质量%以上的Si的硅铁。

[0045] <方案7>

[0046] 根据方案1~6中的任1项的表面处理钢板,其中,

[0047] 前述涂膜包含10体积%以上的前述吸油剂,

[0048] 前述表面处理钢板具有1%以上且15%以下的 60° 光泽。

[0049] <方案8>

[0050] 根据方案1~7中的任1项的表面处理钢板,其中,

- [0051] 前述表面处理层具有无机系或有机无机复合系的皮膜作为前述涂膜与前述镀覆钢板之间的内层，
- [0052] 前述皮膜具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $1.0\mu\text{m}$ 以下的平均膜厚。
- [0053] <方案9>
- [0054] 一种表面处理钢板，其具备：
- [0055] 具有含Zn镀层的镀覆钢板、以及
- [0056] 在前述镀覆钢板的至少一个主面设置的表面处理层，
- [0057] 前述表面处理层至少具有作为外层的涂膜，
- [0058] 前述涂膜具有 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $10.0\mu\text{m}$ 以下的平均膜厚，
- [0059] 前述涂膜包含粘结剂树脂、吸油剂和导电剂，
- [0060] 前述粘结剂树脂包含环氧树脂，
- [0061] 前述环氧树脂在前述粘结剂树脂中所占的比率为25体积%以上，
- [0062] 前述吸油剂具有前述平均膜厚的一半以上且1倍以下的粒径，
- [0063] 前述涂膜包含5体积%以上的前述吸油剂，
- [0064] 前述表面处理钢板具有1%以上且20%以下的 60° 光泽。
- [0065] 发明效果
- [0066] 本公开的表面处理钢板的焊接性、耐腐蚀性以及电泳涂装后的涂膜密合性优异。例如，可抑制电泳涂装后在SDT中产生鼓泡、涂膜剥离，在SDT后也具有优异的耐腐蚀性。

附图说明

- [0067] 图1是用于对具有 $50\text{ml}/100\text{g}$ 以上的吸油量的吸油剂带来的作用和效果进行说明的示意图。(A)为涂膜中存在的是吸油量为 $50\text{ml}/100\text{g}$ 以上的吸油剂的情况，(B)为涂膜中存在的是吸油量小于 $50\text{ml}/100\text{g}$ 的非吸油剂的情况。

具体实施方式

- [0068] 以下，对本发明的实施方式进行说明。需要说明的是，这些说明的意图在于本发明的实施方式的单纯的例示，本发明不限于以下的实施方式。

[0069] 实施方式的表面处理钢板具备：具有含Zn镀层的镀覆钢板、以及在前述镀覆钢板的至少一个主面设置的表面处理层。前述表面处理层至少具有作为外层的涂膜。前述涂膜具有 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $10.0\mu\text{m}$ 以下的平均膜厚。前述涂膜包含粘结剂树脂、吸油剂和导电剂。前述粘结剂树脂包含环氧树脂。前述环氧树脂在前述粘结剂树脂中所占的比率为25体积%以上。前述吸油剂具有 $50\text{ml}/100\text{g}$ 以上的吸油量。前述吸油剂具有前述平均膜厚的一半以上且1倍以下的粒径。前述涂膜包含5体积%以上的前述吸油剂。

[0070] 1. 镀覆钢板

[0071] 镀覆钢板例如具有母材钢板、以及在母材钢板的至少一个主面设置的含Zn镀层。本申请中所说的“主面”是指相当于板的正面侧或背面侧的面。含Zn镀层可以仅设置在母材钢板的一个主面，也可以设置在两个主面。此外，含Zn镀层可以设置在母材钢板的整个主面，也可以设置在主面的一部分。

[0072] 作为母材钢板，可以采用具有各种化学组成、金属组织的钢板。母材钢板可以是普

通钢板,也可以是包含铬等添加元素的钢板,考虑目标的机械特性、成形性等来调节母材钢板的化学组成、金属组织即可。此外,母材钢板的厚度也并没有特别限定,例如可以为0.2mm以上,也可以为6.0mm以下。

[0073] 含Zn镀层可以具有本领域技术人员公知的化学组成。例如,含Zn镀层除Zn以外还可以包含Al等添加元素,此外,在经合金化处理而成的情况下还可以包含Fe等。作为一个例子,含Zn镀层可以是至少含有Al和Mg的Zn-Al-Mg合金镀层,也可以是还含有Si的Zn-Al-Mg-Si合金镀层。这些元素的含量(浓度)按质量%计可以为Al:0~60%、Mg:0~10%、Si:0~2%、Mn:0~1%、Ni:0~1%、Sb:0~1%、Fe:0~20%。含Zn镀层可以是合金化热浸镀锌层、热浸镀锌层或电镀锌层。对母材钢板的含锌镀层的附着量并没有特别限定,可以为常规的附着量。例如Zn系合金镀层的厚度可以为1~30 μm 。

[0074] 2. 表面处理层

[0075] 表面处理层设置在镀覆钢板的至少一个主面。表面处理层可以仅设置在镀覆钢板的一个主面,也可以设置在两个主面。此外,表面处理层可以设置在镀覆钢板的整个主面,也可以设置在主面的一部分。表面处理层可以层叠于上述镀覆钢板的表面中的含Zn镀层的表面。

[0076] 表面处理层至少具有作为外层的涂膜。表面处理层可以仅由涂膜组成,也可以具有作为外层的涂膜以及作为内层的化学转化处理皮膜的两层构成。在表面处理层具有该两层构成的情况下,可以发挥更优异的耐腐蚀性等。另一方面,在表面处理层不具有作为内层的化学转化处理皮膜的情况下,可以发挥更优异的点焊性。

[0077] 2.1 涂膜

[0078] 在本实施方式的表面处理钢板中,涂膜包含粘结剂树脂、吸油剂和导电剂。

[0079] (粘结剂树脂)

[0080] 粘结剂树脂包含环氧树脂。通过涂膜包含环氧树脂作为粘结剂树脂,使得与电泳涂膜的密合性容易提高。环氧树脂可以是芳香族环氧树脂,也可以是脂肪族环氧树脂,也可以是胺类等的环氧树脂。作为环氧树脂的具体例子,例如可列举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、氢化双酚A型环氧树脂、溴化双酚A型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A的酚醛清漆型环氧树脂、联苯型环氧树脂、萘型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、三苯甲烷型环氧树脂等。环氧树脂可以是与固化剂组合而成的。作为固化剂,可以采用酚醛树脂等各种环氧固化剂。

[0081] 粘结剂树脂可以在环氧树脂的基础上还包含除环氧树脂以外的树脂。作为除环氧树脂以外的树脂,可列举出各种热固性树脂、热塑性树脂。例如,可列举出选自聚酯树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸类树脂、尼龙树脂以及烯炔树脂中的至少1种树脂。在采用聚酯树脂作为粘结剂树脂的情况下,该聚酯树脂可以具有-20~70 $^{\circ}\text{C}$ 的玻璃化转变温度 T_g ,也可以具有3000~30000的数均分子量。在作为采用聚氨酯树脂粘结剂树脂的情况下,该聚氨酯树脂可以具有0~50 $^{\circ}\text{C}$ 的 T_g ,也可以具有5000~25000的数均分子量。在采用丙烯酸类树脂作为粘结剂树脂的情况下,该丙烯酸类树脂可以具有0~50 $^{\circ}\text{C}$ 的 T_g ,也可以具有3000~25000的数均分子量。粘结剂树脂可以包含除环氧固化剂以外的固化剂。例如,可以采用三聚氰胺树脂、异氰酸酯树脂等。

[0082] 重要的是环氧树脂在粘结剂树脂中所占的比率为25体积%以上。即,设粘结剂树

脂整体为100体积%，环氧树脂的比率为25体积%以上。环氧树脂的比率可以为30体积%以上、40体积%以上、50体积%以上、60体积%以上、70体积%以上、80体积%以上或90体积%以上。如果环氧树脂在粘结剂树脂中所占的比率过少，则存在涂膜与电泳涂装膜的密合性有时变得不充分、SDT后的耐腐蚀性变得不充分之虞。环氧树脂在粘结剂树脂中所占的比率的上限没有特别限定，该环氧树脂的比率可以为100体积%。

[0083] 涂膜中的粘结剂树脂的含量并没有特别限定，例如可以为50体积%以上或60体积%以上，可以为90体积%以下、80体积%以下或70体积%以下。

[0084] (吸油剂)

[0085] 吸油剂具有吸收树脂的功能，例如可以具有50ml/100g以上的吸油量。作为具有50ml/100g以上的吸油量的材料，例如可列举出二氧化硅、氧化铁、氧化钛这样的氧化物系的材料、碳酸钡、硫酸钡这样的钡系的材料等。它们也可以作为颜料发挥功能。即，吸油剂可以是吸油性颜料。此外，可以采用这些吸油剂中具有作为防锈剂的功能的吸油剂。即，吸油剂可以是吸油性防锈剂。特别是在该吸油剂为二氧化硅的情况下，该二氧化硅发挥高的防锈性，容易进一步提高表面处理钢板的耐腐蚀性。在本实施方式中，吸油剂具有上述涂膜的平均膜厚的一半以上且1倍以下的粒径。此外，吸油剂占涂膜的5体积%以上。

[0086] 在吸油剂具有涂膜的平均膜厚的一半以上且1倍以下的粒径、并且占涂膜的5体积%的情况下，可以期待以下效果。即可认为，如图1的(A)所示，在使用包含吸油剂的涂料形成涂膜的情况下，在涂料的干燥固化的加热时，涂料中的包含溶剂的吸油剂将溶剂吐出后，吸油剂吸收周围的树脂等(如图中的空心箭头那样树脂等向吸油剂移动)，在吸油剂的周围成为树脂等不足的状态。结果，在涂膜的表面形成凹凸。通过在涂膜的表面形成凹凸，使得涂膜的表面积增加，可以提高涂膜与电泳涂装膜的物理上的密合性。此外，涂膜中包含的化学成分与电泳涂装膜的接触频率升高，还可以提高涂膜与电泳涂装膜的化学上的密合性。与此相对，在涂膜不含吸油剂的情况下(代替吸油剂包含非吸油剂的情况下)，在吸油剂的粒径过小时、和/或、吸油剂的含量过少时，在涂膜的表面形成的凹凸变小(图1的(B))，变得难以确保对电泳涂装膜的高的密合性。此外，在吸油剂的粒径相对于涂膜的平均膜厚过大的情况下，吸油剂容易大大突出涂膜的表面，吸油剂容易自涂膜脱落而降低耐腐蚀性。此外，在点焊时吸油剂变得容易接触电极的前端，妨碍电极与导电剂的接触，存在点焊性降低之虞。

[0087] 如上所述，吸油剂的吸油量例如为50ml/100g以上。吸油剂的吸油量可以为60ml/100g以上、70ml/100g以上、80ml/100g以上、90ml/100g以上或100ml/100g以上，并且可以为500ml/100g以下、450ml/100g以下、400ml/100g以下、350ml/100g以下或300ml/100g以下。需要说明的是，在本申请中，包含在涂膜中之前的吸油剂的“吸油量”可以依据“JIS K5101-13-1:2004颜料试验方法-第13部:吸油量-第1节:精制亚麻籽油法”进行测定。另一方面，包含在涂膜中之后的吸油剂的“吸油量”可以如以下的(1)~(3)这样进行测定。需要说明的是，以下例示出使用“二氧化硅”作为吸油剂的情况的吸油量的测定方法。在代替元素Si使用包含元素M的吸油剂的情况下，通过在以下的元素分析中代替元素Si将元素M作为分析对象，可以测定吸油剂的吸油量。

[0088] (1) 利用SEM-EDX(日本电子株式会社制造的JSM-7200F(SEM)、JED-2300/F(EDS))观察涂膜的截面，确定涂膜中包含的二氧化硅颗粒，求出关于该二氧化硅颗粒中包含的元

素C、O、Si的原子%。在此,将元素Si和O以80原子%以上分布的粒径 $1\mu\text{m}$ 以上的区域确定为二氧化硅颗粒,在该区域中除去了外缘部 $0.2\mu\text{m}$ 的部分(中心部)的区域分析或中心部的点分析中,求出关于元素C、O、Si的原子%。截面观察在进行了树脂包埋、研磨、基于Au的蒸镀的基础上实施。

[0089] (2) 基于原子%,求出二氧化硅成分与树脂成分的质量比。此时,树脂成分的O是从利用SEM-EDX求出的O含量中减去二氧化硅成分(SiO_2 分)的余量(余量O)。即,树脂成分为C和余量O。

[0090] (3) 根据二氧化硅成分与树脂成分的质量比,求出树脂成分相对于二氧化硅100g的体积,确定吸油量($\text{ml}/100\text{g}$)。树脂的比重采用1.2。

[0091] 上述吸油剂的粒径为涂膜的平均膜厚的一半以上(50%以上)且1倍以下(100%以下)。吸油剂的粒径可以为涂膜的平均膜厚的55%以上、60%以上或65%以上,可以为小于100%、95%以下、90%以下或85%以下。需要说明的是,在本申请中,涂膜中包含的吸油剂的“粒径”如下确定。即,在将形成有涂膜的表面处理钢板切断使其截面露出的基础上进行研磨,用扫描型电子显微镜观察如此得到的研磨后截面,得到观察图像。对于观察图像,确定视场中存在的吸油剂的颗粒的形状。对于吸油剂的形状,确定沿着涂膜的膜厚方向之方向的费雷特直径。将所确定的该费雷特直径视为吸油剂的“粒径”。需要说明的是,关于观察图像中的颗粒是否为吸油剂,可以通过进行元素分析等来容易地判断。

[0092] 涂膜中的上述吸油剂的含量为5体积%以上。吸油剂的含量的上限可以考虑涂膜的耐久性、导电性等来确定。在涂膜中的吸油剂的含量过多的情况下,有时粘结剂树脂、导电剂的含量变得相对较少,涂膜的耐久性、导电性等会相对降低。涂膜中的吸油剂的含量可以为10体积%以上、15体积%以上或20体积%以上,可以为40体积%以下、35体积%以下或30体积%以下。

[0093] (防锈剂)

[0094] 涂膜可以包含防锈剂。防锈剂可以是无机防锈剂,也可以是有机防锈剂。防锈剂可以包含发挥防锈功能的元素即P和V中的至少1种。作为包含P的防锈剂,例如可列举出:正磷酸、偏磷酸、焦磷酸、三磷酸、四磷酸等磷酸类,磷酸三铵、磷酸氢二铵等铵盐,与Na、Mg、Al、K、Ca、Mn、Ni、Zn、Fe等的金属磷酸盐,氨基三(亚甲基膦酸)、1-羟基乙叉基-1,1-二膦酸、亚乙基二胺四(亚甲基膦酸)、二亚乙基三胺五(亚甲基膦酸)等膦酸类及它们的盐,植酸等有机磷酸类及它们的盐等。此外,作为包含V的防锈剂,可列举出五氧化钒、偏钒酸 HVO_3 、偏钒酸铵、一氧三氯化钒 VOCl_3 、三氧化钒 V_2O_3 、二氧化钒、氧硫酸钒 VOSO_4 、氧乙酰基丙酮钒 $\text{VO}(\text{OC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{COCH}_3)_3$ 、乙酰基丙酮钒 $\text{V}(\text{OC}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{COCH}_3)_3$ 、三氯化钒 VCl_3 等。此外,防锈剂可以是含胍基的化合物、含双胍基的化合物、含硫代羰基的化合物等。防锈剂的形态例如可以为颗粒状。防锈剂可以是水溶性的,也可以是非水溶性的。在防锈剂为水溶性的情况下,例如在涂膜暴露于湿润环境下的情况下,防锈剂溶于水而溶出,可以发挥抑制镀层腐蚀的防锈功能。涂膜中的防锈剂的含量并没有特别限定。防锈剂的含量可以多于上述吸油剂的含量,也可以少于,也可以相同。例如,涂膜中的防锈剂的含量可以为0体积%以上、0.5体积%以上、1.0体积%以上或5.0体积%以上,可以为15体积%以下或10体积%以下。

[0095] (导电剂)

[0096] 导电剂具有提高涂膜的导电性、提高表面处理钢板的焊接性的功能。在本申请中,

例如作为体积电阻率具有 $1.0 \times 10^3 \Omega/\text{cm}$ 以下的物质可以成为导电剂。作为导电剂,例如可列举出金属、金属化合物。具体而言,可以为镁、铝、硅、钙、钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、锗、锶、钇、锆、铌、钼、锝、钨、铈、银、镉、铟、锡等金属;镁、铝、硅、磷、钙、钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、锗、砷、锶、钇、锆、铌、钼、锝、钨、铈、锡、锑、碲等的合金;或上述金属元素的氧化物等化合物。当中,容易获得镁、铝、硅、铬、铁、镍、锌、锡、锌-铝合金、锌-铝-镁合金、锌-铝-镁-硅合金、锌-铁合金、锌-铬合金、锌-镍合金、铁-镍合金、铁-铬合金、不锈钢、硅铁、锰铁、铁磷合金、氧化锌等。涂膜中的导电剂的含量并没有特别限定,考虑目标的焊接性和耐腐蚀性来适当确定即可。

[0097] 特别是在导电剂为掺杂型氧化物颗粒、含有50质量%以上的Si的Si合金、含有50质量%以上的Si的Si化合物、或它们的复合体的情况下,容易与导电性(焊接性)一起提高电泳涂装膜对外层的密合性等。该情况下,涂膜中的导电剂的含量可以为5体积%以上且30体积%以下。

[0098] 在导电剂为掺杂型氧化物颗粒的情况下,作为该掺杂型氧化物颗粒的具体例子,可列举出掺杂型氧化锌颗粒。作为掺杂型氧化锌颗粒,例如可列举出通过将选自B、Al、Ga、In等周期表13族元素以及P、As等周期表15族元素组成的组中的至少一种掺杂元素掺杂到氧化锌颗粒中而提高了导电性的氧化锌颗粒。在掺杂元素为Al或Ga的情况下,更容易提高导电性。相对于未掺杂的氧化锌颗粒,掺杂元素的含量例如可以为0.05原子%以上或0.1原子%以上,可以为5原子%以下。

[0099] 在导电剂为Si合金或Si化合物的情况下,作为该Si合金或Si化合物的具体例子,可列举出含有70质量%以上的Si的硅铁。通过使涂膜包含硅铁作为导电剂,容易与涂膜的导电性一起提高耐腐蚀性。特别是含有70质量%以上的Si的硅铁的耐腐蚀性和成形性优异。

[0100] 导电剂例如可以为颗粒状。在导电剂为颗粒状的情况下,其平均粒径并没有特别限定,考虑涂膜的厚度等来选择恰当的大小即可。如果导电剂的粒径相对于涂膜的厚度过小,则导电性容易降低。另一方面,如果导电剂的粒径相对于涂膜的厚度过大,则导电剂变得容易自涂膜脱落。在这一点上,导电剂的粒径可以为涂膜的厚度的1/10以上或1/5以上,此外,可以为2倍以下或1倍以下。导电剂的平均粒径例如可以为 $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $0.3 \mu\text{m}$ 以上、 $0.5 \mu\text{m}$ 以上或 $1.0 \mu\text{m}$ 以上,此外,可以为 $20 \mu\text{m}$ 以下、 $10 \mu\text{m}$ 以下、 $8.0 \mu\text{m}$ 以下、 $6.0 \mu\text{m}$ 以下、 $5.0 \mu\text{m}$ 以下、 $4.0 \mu\text{m}$ 以下或 $2.5 \mu\text{m}$ 以下。需要说明的是,关于导电剂的“平均粒径”,在涂膜中存在的颗粒以一次颗粒的形式存在的情况下是指平均一次粒径,在聚集地存在的情况下是指平均二次粒径。平均粒径如下操作来测定。即,在将形成有涂膜的表面处理钢板切断使其截面露出的基础上进行研磨,用扫描型电子显微镜观察如此得到的研磨后截面,得到观察图像。从观察图像的视场中存在的导电颗粒中任意选出几个,求出各个颗粒的等效圆直径,将其平均值作为平均粒径。关于观察图像中的颗粒是否为导电剂,可以通过进行元素分析等来容易地判断。

[0101] (其他成分)

[0102] 在涂膜中可以包含除上述成分以外的其他成分。作为其他成分,可列举出各种添加剂。例如有除上述吸油剂、导电剂以外的颜料(以提高美观性为目的的光亮颜料等)、润滑剂、消泡剂、增稠剂等。涂膜中的其他成分的含量并没有特别限定。

[0103] (平均膜厚)

[0104] 在本实施方式中,涂膜具有 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $10.0\mu\text{m}$ 以下的平均膜厚。如果涂膜过薄,则有时会无法获得足够的耐腐蚀性。另一方面,如果涂膜过厚,则有时点焊性会降低。涂膜的平均膜厚可以为 $2.0\mu\text{m}$ 以上或 $3.0\mu\text{m}$ 以上,可以为 $9.0\mu\text{m}$ 以下、 $7.0\mu\text{m}$ 以下或 $5.0\mu\text{m}$ 以下。涂膜的平均膜厚如下操作来测定。即,在将形成有涂膜的表面处理钢板切断使其截面露出的基础上进行研磨,用扫描型电子显微镜观察如此得到的研磨后截面,得到观察图像。对于观察图像的视场中存在的涂膜的厚度,在镀覆钢板的面方向上以 $1.0\mu\text{m}$ 的间隔测定10个点以上,将其平均值作为平均膜厚。或者,通过在根据涂膜中包含的成分求出涂膜的密度的基础上测定涂膜的重量,可以确定涂膜的平均膜厚。在本实施方式中,通过任意方法确定的平均膜厚为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $10.0\mu\text{m}$ 以下即可。

[0105] (附着量)

[0106] 涂膜的附着量并没有特别限定。例如,涂膜的附着量可以为 $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 以上、 $3.5\text{g}/\text{m}^2$ 以上或 $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 以上,可以为 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下、 $15\text{g}/\text{m}^2$ 以下或 $10\text{g}/\text{m}^2$ 以下。需要说明的是,表面处理钢板中的涂膜的附着量可以通过重量法、截面观察来测定。作为基于重量法的附着量测定,测定切断为规定尺寸的钢板的初始重量后,通过采用使用可溶解粘结剂树脂的溶剂、专用的试剂将涂膜去除的方法、或通过使用树脂微珠、氧化铝微珠的喷丸处理将涂膜去除的方法,进行去除了涂膜的钢板的重量测定,通过求出它们的差值,可以算出附着量。

[0107] 2.2化学转化处理皮膜

[0108] 在本实施方式的表面处理钢板中,表面处理层可以具有无机系或有机无机复合系的皮膜作为前述涂膜与前述钢板之间的内层,前述皮膜可以具有 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $1.0\mu\text{m}$ 以下的平均膜厚。该皮膜也可以称为化学转化处理皮膜。即,表面处理层可以具有作为外层的涂膜与作为内层的化学转化处理皮膜的两层构成。

[0109] (构成成分)

[0110] 通过在镀覆钢板的表面设置化学转化处理皮膜作为内层,进一步在该化学转化处理皮膜的表面设置上述涂膜,使得涂膜对镀覆钢板的密合性等提高。化学转化处理皮膜可以是实质上不含铬的层(无铬酸盐层)。作为化学转化处理中使用的无铬酸盐的处理液,可列举出以液相二氧化硅、气相二氧化硅、硅酸盐等硅化合物作为主要成分的二氧化硅系处理液、以锆石系化合物作为主要成分的锆石系处理液、它们的混合物等。化学转化处理皮膜可以包含粘结剂树脂。例如,化学转化处理皮膜可以包含作为上述的可以构成涂膜的粘结剂树脂所例示的物质中的至少1种。化学转化处理皮膜中的粘结剂树脂的含量、除粘结剂树脂以外的成分的含量并没有特别限定。例如,化学转化处理皮膜中的粘结剂树脂的含量可以为0体积%以上且50体积%以下,此外,除粘结剂树脂以外的成分的含量可以为50体积%以上且100体积%以下。作为内层的化学转化处理皮膜可以是包含无机成分作为粘结剂的无机系的皮膜,也可以是有机无机复合系的皮膜。在化学转化处理皮膜中可以包含各种添加剂。例如有以提高美观性为目的的光亮颜料、润滑剂、消泡剂、增稠剂等。化学转化处理皮膜中的其他成分的含量并没有特别限定。

[0111] (平均膜厚)

[0112] 化学转化处理皮膜的平均膜厚并没有特别限定。从进一步提高镀覆钢板与涂膜的密合性的角度、进一步提高耐腐蚀性、焊接性的角度等来看,化学转化处理皮膜的平均膜厚

可以为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $1.0\mu\text{m}$ 以下。化学转化处理皮膜的平均膜厚可以与涂膜的平均膜厚同样操作来测定。即,在将形成有化学转化处理皮膜的表面处理钢板切断使其截面露出的基础上进行研磨,用扫描型电子显微镜观察如此得到的研磨后截面,得到观察图像。对于观察图像的视场中存在的化学转化处理皮膜的厚度,在镀覆钢板的面方向上以 $1\mu\text{m}$ 的间隔测定10个点上,将其平均值作为平均膜厚。或者,通过在根据化学转化处理皮膜中包含的成分求出化学转化处理皮膜的密度的基础上,测定化学转化处理皮膜的重量,可以确定化学转化处理皮膜的平均膜厚。

[0113] (附着量)

[0114] 在表面处理钢板中,化学转化处理皮膜的附着量并没有特别限定。例如,在化学转化处理皮膜的附着量为 $200\text{mg}/\text{m}^2$ 以上且 $2000\text{mg}/\text{m}^2$ 以下情况下,容易进一步提高表面处理钢板的耐腐蚀性。需要说明的是,表面处理钢板中的化学转化处理皮膜的附着量可以通过荧光X射线和截面分析来测定。具体而言,对于各化学转化处理,制作标准曲线板。用荧光X射线测定化学转化处理板和标准曲线板,根据所含有的元素的X射线强度和标准曲线板的X射线强度,算出所制作的化学转化处理板的附着量。

[0115] 3.效果

[0116] 如上所述,在本实施方式的表面处理钢板中,通过涂膜中包含吸油剂,在涂膜的表面形成凹凸。通过涂膜的表面的凹凸,能够提高涂膜与电泳涂装膜的密合性,抑制SDT中的鼓泡、涂膜剥离,此外,在SDT后也能够确保优异的耐腐蚀性。此外,通过涂膜的平均膜厚为一定以下且涂膜中的吸油剂的粒径为一定以下,也能够确保优异的焊接性。如此,本实施方式的表面处理钢板的焊接性、耐腐蚀性以及电泳涂装后的涂膜密合性优异。例如,可抑制电泳涂装后在SDT中产生鼓泡、涂膜剥离,在SDT后也具有优异的耐腐蚀性。

[0117] 本实施方式的表面处理钢板由于在涂膜的表面形成的凹凸,因此 60° 光泽容易在一定范围内。即,本实施方式的表面处理钢板可以具有1%以上且20%以下的 60° 光泽。如此,通过表面处理钢板的 60° 光泽为1%以上且20%以下,涂膜与电泳涂装膜的密合性容易变得更优异。表面处理钢板的 60° 光泽可以根据涂膜中包含的上述吸油剂的量等而变化。例如,本实施方式的表面处理钢板的涂膜可以包含10体积%以上的上述吸油剂,并且表面处理钢板可以具有1%以上且15%以下的 60° 光泽。需要说明的是,表面处理钢板的 60° 光泽可以使用光泽度仪(Suga Test Instruments Co.,Ltd.制造的光泽计GM-1)来测定。

[0118] 4.表面处理钢板的制造方法

[0119] 上述表面处理钢板例如可以通过以下的方法来制造。即,表面处理钢板的制造方法可以包括以下步骤:

[0120] 得到具有含锌镀层的镀覆钢板;以及

[0121] 通过在前述镀覆钢板的至少一个主面涂布包含粘结剂树脂、吸油剂和导电剂的涂料,从而形成涂膜。

[0122] 或者,表面处理钢板的制造方法可以包括以下步骤:

[0123] 得到具有含锌镀层的镀覆钢板;

[0124] 通过对前述镀覆钢板的至少一个主面实施化学转化处理,形成化学转化处理皮膜;以及

[0125] 通过在前述化学转化处理皮膜的表面涂布包含粘结剂树脂、吸油剂和导电剂的涂

料,从而形成涂膜。

[0126] 4.1 镀覆钢板的制作

[0127] 具有含Zn镀层的镀覆钢板例如可以经过以下步骤等来得到:通过连续铸造来得到板坯;对前述板坯实施热轧来得到热轧板;将前述热轧板卷取;对前述热轧板实施冷轧来得到冷轧板;对前述冷轧板进行退火;对退火后的板实施镀覆处理;以及任意进行表皮光轧。关于连续铸造条件、热轧条件、卷取条件、冷轧条件、退火条件以及镀覆条件,可以是现有公知的常规条件。

[0128] 4.2 化学转化处理

[0129] 在本公开的制造方法中,通过对如上所述操作而得到的镀覆钢板的至少一个主面实施化学转化处理,可以形成作为内层的化学转化处理皮膜。化学转化处理可以通过将如上所述的各种处理液涂布于钢板表面来进行。

[0130] 4.3 涂膜的形成

[0131] 在本公开的制造方法中,通过在如上所述操作而得到的镀覆钢板的表面或如上所述操作而形成的化学转化处理皮膜的表面涂布包含粘结剂树脂、吸油剂和导电剂的涂料并干燥,可以形成作为外层的涂膜。在此,通过调节涂膜中包含的吸油剂的种类、吸油剂的含量、涂膜的厚度等,能够得到上述实施方式的表面处理钢板。需要说明的是,基于本发明人的新的认识,涂膜形成后干燥时,通过急速加热,可以更进一步提高涂膜的粗糙度。常规的涂装钢板在涂膜干燥时进行了急速加热的情况下,由于在涂料中的溶剂完全挥发前涂膜表面发生固化,因此产生内部存在气泡的涂膜、即涂膜发泡。因此,通常缓慢加热至溶剂挥发,然后提高加热速度。与此相对,基于本发明人的新的认识,在形成了具有 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $10.0\mu\text{m}$ 以下的平均膜厚的涂膜的情况下,即使在涂膜干燥时进行急速加热也不易产生发泡等。通过在涂膜干燥时进行急速加热,吸油剂中存在的溶剂被迅速排出到体系外,被引入吸油剂的树脂增加,涂膜的粗糙度进一步提高。在这一点上,在本公开的制造方法中,涂膜干燥时的升温速度优选为 $20^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上,更优选为 $40^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上。在本发明人所确认的范围内,在涂膜干燥时的升温速度为 $20^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上的情况下,表面处理钢板的 60° 光泽值变得小于 20% ,在涂膜干燥时的升温速度为 $40^\circ\text{C}/\text{s}$ 以上的情况下,表面处理钢板的 60° 光泽值变为 17% 以下。升温速度的上限没有特别限制。从抑制涂膜发泡等涂装缺陷的产生的角度、此外从充分进行不包含在吸油剂中的溶剂的排出以及吸油剂对树脂成分的引入的角度来看,实质性的升温速度的上限为 $100^\circ\text{C}/\text{s}$ 。

[0132] 5. 变形例

[0133] 本公开的表面处理钢板可以具备以下的构成。即,变形例的表面处理钢板具备:具有含Zn镀层的镀覆钢板、以及在前述镀覆钢板的至少一个主面设置的表面处理层。在此,前述表面处理层至少具有作为外层的涂膜,前述涂膜具有 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $10.0\mu\text{m}$ 以下的平均膜厚,前述涂膜包含粘结剂树脂、吸油剂和导电剂,前述粘结剂树脂包含环氧树脂,前述环氧树脂在前述粘结剂树脂中所占的比率为 25% 以上,前述吸油剂具有前述平均膜厚的一半以上且1倍以下的粒径,前述涂膜包含 5% 以上的前述吸油剂,前述表面处理钢板具有 1% 以上且 20% 以下的 60° 光泽。在变形例的表面处理钢板中,例如通过包含相对于膜厚为规定大小的吸油剂,使得吸油剂的周围的树脂被吸油剂吸收,结果,赋予了粗糙度, 60° 光泽达到 1% 以上且 20% 以下。具备这种构成的表面处理钢板的焊接性、耐腐蚀性以及电泳涂

装后的涂膜密合性优异。例如,可抑制电泳涂装后在SDT中产生鼓泡、涂膜剥离,在SDT后也具有优异的耐腐蚀性。

[0134] 实施例

[0135] 以下,一边给出实施例一边对本发明进行进一步的说明,但本发明并不限于以下的实施例。本发明在不脱离本发明主旨、可实现本发明目的范围内,可以采用各种条件。

[0136] 1.表面处理钢板的制造

[0137] 1.1合金化热浸镀锌覆钢板的准备

[0138] 准备以下的5种锌系镀覆钢板和冷轧钢板,在水系碱性脱脂剂(Nihon Parkerizing Co.,Ltd.制造的FC-301)的水溶液(2.5质量%、40°C)中浸渍2分钟对表面脱脂后,进行水洗、干燥,制成表面处理用的基材金属板。

[0139] GA:合金化热浸镀锌覆钢板(板厚0.8mm、10质量%Fe、镀覆附着量45g/m²)

[0140] ZA1:Zn-Al-Mg三元系热浸镀锌覆钢板(Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si)(板厚0.8mm、10质量%Fe、镀覆附着量60g/m²)

[0141] ZA2:Zn-Al-Mg三元系热浸镀锌覆钢板(Zn-6%Al-3%Mg)(板厚0.8mm、10质量%Fe、镀覆附着量60g/m²)

[0142] ZL:Zn-10质量%Ni合金电镀钢板(板厚0.8mm、镀覆附着量40g/m²)

[0143] GI:热浸镀锌覆钢板(板厚0.8mm、镀覆附着量60g/m²)

[0144] EG:电镀锌覆钢板(板厚0.8mm、镀覆附着量40g/m²)

[0145] CR:冷轧钢板(板厚0.8mm、无镀覆)

[0146] 1.2内层(化学转化处理皮膜)的形成

[0147] 接着,准备以下的化学转化处理用的处理液S,以达到表3和4所示的附着量的方式改变棒涂布法的号数,将该处理液涂布在上述基材金属板上,然后,用热风炉使到金属板表面的到达温度达到70°C并进行干燥,通过风干,在金属板的表面形成化学转化处理皮膜。化学转化处理皮膜的平均膜厚为0.2 μ m。

[0148] S:由Zr化合物、硅烷偶联剂、二氧化硅微粒、聚酯树脂形成的Nv10%的化学转化处理用的处理液

[0149] 1.3外层(涂膜)的形成

[0150] 接着,为了形成具有表1和2所示的组成比(体积%)的涂膜,以达到与表1和2同样的固体成分浓度的方式混合各成分,准备涂膜形成用的涂料组合物。一边以达到表3和4所示的附着量的方式改变棒涂布法的号数、稀释率,一边用棒涂布机将该组合物涂布在基材金属板上或化学转化处理皮膜上,以最高到达温度达到200°C的条件使用烘箱进行干燥,由此形成作为外层的涂膜。涂膜的平均膜厚为表3和4所示的膜厚(μ m)。需要说明的是,以下示出涂料组合物中包含的成分。

[0151] (吸油性颜料)

[0152] SC:钙离子交换二氧化硅(Ca交换率9%)(吸油量300ml/100g、粒径2 μ m)

[0153] Si1:二氧化硅(吸油量250ml/100g、粒径2 μ m)

[0154] Si2:二氧化硅(吸油量100ml/100g、粒径1、2、3、5或10 μ m)

[0155] Si3:二氧化硅(吸油量50ml/100g、粒径2 μ m)

- [0156] FeO:氧化铁(吸油量60ml/100g、粒径2 μ m)
- [0157] (非吸油性颜料)
- [0158] PA:三聚磷酸铝(吸油量10ml/100g、粒径2 μ m)
- [0159] PM:磷酸镁(吸油量30ml/100g、粒径2 μ m)
- [0160] Si4:二氧化硅(吸油量30ml/100g、粒径2 μ m)
- [0161] (导电颜料)
- [0162] FeSi:硅铁颗粒(平均粒径3 μ m、含有70质量%以上的Si)
- [0163] SUS:SUS颗粒(平均粒径4 μ m)
- [0164] ZnO:掺杂型氧化锌颗粒(Hakusui Tech Co.,Ltd.制造的23-Kt、平均粒径0.5 μ m)
- [0165] (粘结剂树脂)
- [0166] B1:环氧树脂(株式会社ADEKA制造的ADEKA RESIN EP-4100)
- [0167] B2:聚酯树脂(VYLON公司制造的VYLON 200)
- [0168] B3:环氧树脂(株式会社ADEKA制造的ADEKA RESIN EM-0461N)
- [0169] B4:聚酯树脂(VYLON公司制造的VYLONAL MD1480)
- [0170] B5:聚氨酯树脂(第一工业制药株式会社制造的Superflex 150)
- [0171] B6:三聚氰胺树脂(湛新公司制造的CYMEL 325)
- [0172] 2.性能评价试验
- [0173] 对于各个表面处理钢板,进行以下的性能评价试验。
- [0174] 2.1温盐水浸渍试验(SDT)
- [0175] (事前准备)
- [0176] 对于各个表面处理钢板,使用Nihon Parkerizing Co.,Ltd.制造的表面调节处理剂Prepalen X(商品名)在室温下20秒实施表面调节。进而,使用Nihon Parkerizing Co.,Ltd.制造的化学转化处理液(磷酸锌处理液)“Palbond3020(商品名)”实施化学转化处理(磷酸盐处理)。化学转化处理液的温度设为43 $^{\circ}$ C,将热压成形材料在化学转化处理液中浸渍120秒后,进行水洗和干燥。实施上述化学转化处理(磷酸盐处理)后,以电压160V的梯度通电对NIPPON PAINT CO.,LTD.制造的阳离子型电泳涂料进行电泳涂装,进而,在烘烤温度170 $^{\circ}$ C下进行20分钟的烘烤涂装。各个样品的电泳涂装后的电泳涂装膜的膜厚的平均值均为10 μ m。
- [0177] (SDT时耐腐蚀性)
- [0178] 上述电泳涂装后,对表面处理钢板的端面施加密封胶带,在具有50 $^{\circ}$ C的温度的3% NaCl水溶液中浸渍500小时。浸渍试验后将取出的样品干燥,以目视测定在电泳涂膜表面存在的鼓泡的面积率。在该耐腐蚀性试验中,在为“3”的情况下,判断其具有某种程度的耐腐蚀性,在为“4”或“5”的情况下,判断为耐腐蚀性优异。将结果示于表3和4。
- [0179] 1:评价面的鼓泡面积率为50%以上
- [0180] 2:评价面的鼓泡面积率为5%以上且小于50%
- [0181] 3:评价面的鼓泡面积率为1%以上且小于5%
- [0182] 4:评价面虽产生了鼓泡,但小于1%
- [0183] 5:无鼓泡产生
- [0184] 2.2SDT后耐腐蚀性试验

[0185] 对于温盐水浸渍试验后的实施了电泳涂装的表面处理钢板,实施120循环的下述循环条件的循环腐蚀试验。

[0186] (循环条件)

[0187] 以盐水喷雾(SST、5%NaCl、35°C气氛)2小时、干燥(60°C)2小时以及湿润(50°C、98%RH)4小时作为1循环来实施。

[0188] 然后,观察基于平面部的腐蚀状况,赋予下述评分。在该耐腐蚀性试验中,在为“3”、“4”或“5”的情况下,判断为耐腐蚀性优异。将结果示于表3和4。

[0189] 1:评价面的白锈产生面积率为50%以上或确认到评价面的红锈产生

[0190] 2:评价面的白锈产生面积率为10%以上且小于50%

[0191] 3:评价面的白锈产生面积率为5%以上且小于10%

[0192] 4:评价面的白锈产生面积率为1%以上且小于5%

[0193] 5:评价面的白锈产生面积率小于1%

[0194] 2.3点焊性

[0195] 对于各个表面处理钢板,使用前端直径5mm、R40的CF型Cr-Cu电极,以加压力1.96kN、焊接电流8kA、通电时间12个循环/50Hz进行点焊的连续打点性试验,求出熔核直径刚要低于 $3\sqrt{t}$ (t为板厚)之前的打点数。使用以下的评分对点焊性的优劣进行评价。在该焊接性试验中,在为“4”、“5”或“6”的情况下,判断为焊接性优异。将结果示于表3和4。

[0196] 1:未生成熔核且连1点都无法焊接、或打点数小于10打点

[0197] 2:打点数为10打点以上且小于50打点

[0198] 3:打点数为50打点以上且小于200打点

[0199] 4:打点数为200点以上且小于1000打点

[0200] 5:打点数为1000点以上且小于2000打点

[0201] 6:打点数为2000点以上

[0202] 2.4 60°光泽

[0203] 对于各个表面处理钢板,利用BYK公司制造的Micro TriGloss测定60°光泽。将测得的60°光泽值(%)示于表3和4。

[0204]

表1

No	粘结剂树脂						防锈颜料						导电颜料							
	树脂1 (环氧)		树脂2		树脂3		吸油性或非吸油性颜料1			吸油性或非吸油性颜料2			导电颜料1			导电颜料2				
	种类	比率	种类	比率	种类	比率	种类	粒径	比率	种类	粒径	比率	种类	粒径	比率	种类	粒径	比率		
1	B1	79					100	Si2	2	1					FeSi	3	20			
2	B1	77					100	Si2	2	3					FeSi	3	20			
3	B1	75					100	Si2	2	5					FeSi	3	20			
4	B1	70					100	Si2	2	10					FeSi	3	20			
5	B1	65					100	Si2	2	15					FeSi	3	20			
6	B1	60					100	Si2	2	20					FeSi	3	20			
7	B1	55					100	Si2	2	25					FeSi	3	20			
8	B1	50					100	Si2	2	30					FeSi	3	20			
9	B1	75					100	Si2	2	20					FeSi	3	5			
10	B1	70					100	Si2	2	20					FeSi	3	10			
11	B1	65					100	Si2	2	20					FeSi	3	15			
12	B1	55					100	Si2	2	20					FeSi	3	25			
13	B1	65					100	Si2	2	20					FeSi	3	15	ZnO	0.5	5
14	B1	65					100	Si2	2	20					FeSi	3	15	ZnO	0.5	10
15	B1	65					100	Si2	2	20					FeSi	3	15	ZnO	0.5	15
16	B1	70					100	Si2	2	20					ZnO	0.5	10			
17	B1	65					100	Si2	2	20					ZnO	0.5	15			
18	B1	60					100	Si2	2	20					ZnO	0.5	20			
19	B1	65					100	Si2	2	20					FeSi	3	15	SUS	4	10
20	B1	65					100	Si2	2	20					ZnO	0.5	15	SUS	4	10
21	B1	60					100	Si1	2	20					FeSi	3	20			
22	B1	60					100	Si3	2	20					FeSi	3	20			
23	B1	60					100	Si4	2	20					FeSi	3	20			
24	B1	60					100	FeO	2	20					FeSi	3	20			
25	B1	60					100	PA	2	20					FeSi	3	20			
26	B1	60					100	PM	2	20					FeSi	3	20			
27	B1	60					100	SC	2	20					FeSi	3	20			

[0205]

表2

No	粘结剂树脂						防锈颜料						导电颜料					
	树脂1 (环氧)		树脂2		树脂3		吸油性或非吸油性颜料1			吸油性或非吸油性颜料2			导电颜料1			导电颜料2		
	种类	比率	种类	比率	种类	比率	种类	粒径	比率	种类	粒径	比率	种类	粒径	比率	种类	粒径	比率
28			B2	48	B6	12	0	Si2	2	20					FeSi	3	20	
29	B1	5	B2	44	B6	11	8	Si2	2	20					FeSi	3	20	
30	B1	10	B2	40	B6	10	17	Si2	2	20					FeSi	3	20	
31	B1	15	B2	36	B6	9	25	Si2	2	20					FeSi	3	20	
32	B1	20	B2	32	B6	8	33	Si2	2	20					FeSi	3	20	
33	B1	30	B2	24	B6	6	50	Si2	2	20					FeSi	3	20	
34	B1	40	B2	16	B6	4	67	Si2	2	20					FeSi	3	20	
35	B1	50	B2	8	B6	2	83	Si2	2	20					FeSi	3	20	
36	B1	70					100	Si2	2	10	Si1	2	10		FeSi	3	20	
37	B1	70					100	Si2	2	10	Si3	2	10		FeSi	3	20	
38	B1	70					100	Si2	2	10	Si4	2	10		FeSi	3	20	
39	B1	70					100	Si2	2	10	FeO	2	10		FeSi	3	20	
40	B1	70					100	Si2	2	10	PA	2	10		FeSi	3	20	
41	B1	70					100	Si2	2	10	PM	2	10		FeSi	3	20	
42	B1	70					100	Si2	2	10	SC	2	10		FeSi	3	20	
43	B1	75					100	Si2	1	5					FeSi	3	20	
44	B1	75					100	Si2	3	5					FeSi	3	20	
45	B1	75					100	Si2	5	5					FeSi	3	20	
46	B1	75					100	Si2	10	5					FeSi	3	20	
47	B3	60					100	Si2	2	1					ZnO	0.5	20	
48	B3	60					100	Si2	2	5					ZnO	0.5	20	
49	B3	60					100	Si2	2	10					ZnO	0.5	20	
50	B3	60					100	Si2	2	20					ZnO	0.5	20	
51	B3	48	B6	12			80	Si2	2	20					ZnO	0.5	20	
52	B3	40	B4	16	B6	4	67	Si2	2	20					ZnO	0.5	20	
53	B3	40	B5	20			67	Si2	2	20					ZnO	0.5	20	
54			B4	48	B6	12	0	Si2	2	20					FeSi	3	20	
55			B5	60			0	Si2	2	20					FeSi	3	20	

[0206]

表3

	钢板	化学转化处理皮膜		涂料 No	涂膜厚度	吸油性或非吸油性颜料粒径/涂膜膜厚比	鼓泡	温盐水耐腐蚀性	焊接性	60°光泽值	备注
		有无	膜厚								
1	GA	有	0.2	1	3.0	0.67	3	1	5	30	比较例
2	GA	有	0.2	2	3.0	0.67	3	2	5	25	比较例
3	GA	有	0.2	3	3.0	0.67	4	3	5	19	实施例
4	GA	有	0.2	4	3.0	0.67	4	4	5	15	实施例
5	GA	有	0.2	5	3.0	0.67	5	5	5	14	实施例
6	GA	有	0.2	6	3.0	0.67	5	5	5	13	实施例
7	GA	有	0.2	7	3.0	0.67	5	5	5	13	实施例
8	GA	有	0.2	8	3.0	0.67	5	5	4	13	实施例
9	GA	有	0.2	9	3.0	0.67	5	5	3	16	实施例
10	GA	有	0.2	10	3.0	0.67	5	5	4	18	实施例
11	GA	有	0.2	11	3.0	0.67	5	5	5	12	实施例
12	GA	有	0.2	12	3.0	0.67	5	5	5	13	实施例
13	GA	有	0.2	13	3.0	0.67	5	5	4	13	实施例
14	GA	有	0.2	14	3.0	0.67	5	5	5	13	实施例
15	GA	有	0.2	15	3.0	0.67	5	5	5	13	实施例
16	GA	有	0.2	16	3.0	0.67	5	5	3	18	实施例
17	GA	有	0.2	17	3.0	0.67	5	5	4	17	实施例
18	GA	有	0.2	18	3.0	0.67	5	5	5	17	实施例
19	GA	有	0.2	19	3.0	0.67	5	5	5	15	实施例
20	GA	有	0.2	20	3.0	0.67	5	5	5	15	实施例
21	GA	有	0.2	21	3.0	0.67	5	5	5	10	实施例
22	GA	有	0.2	22	3.0	0.67	4	4	5	18	实施例
23	GA	有	0.2	23	3.0	0.67	3	2	5	25	比较例
24	GA	有	0.2	24	3.0	0.67	3	3	5	18	实施例
25	GA	有	0.2	25	3.0	0.67	2	2	5	30	比较例
26	GA	有	0.2	26	3.0	0.67	2	2	5	30	比较例
27	GA	有	0.2	27	3.0	0.67	3	4	5	15	实施例
28	GA	有	0.2	28	3.0	0.67	2	2	5	13	比较例
29	GA	有	0.2	29	3.0	0.67	2	2	5	13	比较例
30	GA	有	0.2	30	3.0	0.67	2	2	5	13	比较例
31	GA	有	0.2	31	3.0	0.67	3	3	5	13	实施例
32	GA	有	0.2	32	3.0	0.67	3	3	5	13	实施例
33	GA	有	0.2	33	3.0	0.67	4	3	5	13	实施例
34	GA	有	0.2	34	3.0	0.67	5	4	5	13	实施例
35	GA	有	0.2	35	3.0	0.67	5	5	5	13	实施例
36	GA	有	0.2	36	3.0	0.67	5	5	5	12	实施例
37	GA	有	0.2	37	3.0	0.67	5	5	5	16	实施例

[0207]

[0208] 表4

[0209]

	钢板	化学转化处理皮膜		涂料 No	涂膜厚度	吸油性或非吸油性颜料粒径/涂膜膜厚比	鼓泡	温盐水耐腐蚀性	焊接性	60°光泽值	备注
		有无	膜厚								
38	GA	有	0.2	38	3.0	0.67	4	4	5	18	实施例
39	GA	有	0.2	39	3.0	0.67	5	4	5	16	实施例
40	GA	有	0.2	40	3.0	0.67	4	4	5	18	实施例
41	GA	有	0.2	41	3.0	0.67	4	4	5	18	实施例
42	GA	有	0.2	42	3.0	0.67	4	5	5	18	实施例
43	GA	有	0.2	43	3.0	0.33	2	2	5	25	比较例
44	GA	有	0.2	44	3.0	1.00	4	3	4	18	实施例
45	GA	有	0.2	45	3.0	1.67	2	3	3	8	比较例
46	GA	有	0.2	46	3.0	3.33	2	2	3	7	比较例
47	GA	有	0.2	47	3.0	0.67	3	1	5	30	比较例
48	GA	有	0.2	48	3.0	0.67	4	3	5	19	实施例
49	GA	有	0.2	49	3.0	0.67	4	4	5	15	实施例
50	GA	有	0.2	50	3.0	0.67	5	5	5	13	实施例
51	GA	有	0.2	51	3.0	0.67	5	5	5	13	实施例
52	GA	有	0.2	52	3.0	0.67	5	5	5	13	实施例
53	GA	有	0.2	53	3.0	0.67	5	5	5	13	实施例
54	GA	有	0.2	54	3.0	0.67	1	2	5	13	比较例
55	GA	有	0.2	55	3.0	0.67	2	2	5	13	比较例
56	GA	无	-	6	3.0	0.67	4	4	5	13	实施例
57	GA	有	0.1	6	3.0	0.67	4	5	5	13	实施例
58	GA	有	0.5	6	3.0	0.67	5	5	5	13	实施例
59	GA	有	1	6	3.0	0.67	5	5	5	13	实施例
60	ZL	有	0.2	6	3.0	0.67	5	5	5	13	实施例
61	GI	有	0.2	6	3.0	0.67	3	4	5	13	实施例
62	EG	有	0.2	6	3.0	0.67	4	4	5	13	实施例
63	CR	有	0.2	6	3.0	0.67	2	1	5	13	比较例
64	GA	有	0.2	6	0.5	4.00	2	2	5	13	比较例
65	GA	有	0.2	43	1.0	1.00	3	3	5	11	实施例
66	GA	有	0.2	43	2.0	0.50	4	3	5	16	实施例
67	GA	有	0.2	43	3.0	0.33	2	2	5	21	比较例
68	GA	有	0.2	45	5.0	1.00	5	4	3	17	实施例
69	GA	有	0.2	45	7.0	0.71	5	4	3	18	实施例
70	GA	有	0.2	46	10.0	1.00	5	5	3	19	实施例
71	GA	有	0.2	46	15.0	0.67	5	5	2	22	比较例
72	ZA1	有	0.2	6	3.0	0.00	5	5	4	13	实施例
73	ZA2	有	0.2	6	3.0	0.00	5	5	4	14	实施例

[0210] 3. 结果与考察

[0211] 根据表1~4所示的结果可知以下内容。

[0212] No.1和2虽然在涂膜中包含具有50ml/100g的吸油量的吸油性颜料,但由于其含量小于5体积%,因此在形成涂膜时树脂等未被充分吸收到吸油性颜料中,涂膜的表面平滑化。结果,在涂膜与电泳涂装膜之间未能获得足够的密合性,成为SDT后耐腐蚀性变差的结果。

[0213] 关于No.23,涂膜中包含的Si4为吸油量小于50ml/100g的非吸油性颜料,在形成涂膜时树脂等未被吸收到非吸油性颜料中,涂膜的表面平滑化。结果,在涂膜与电泳涂装膜之间未能获得足够的密合性,成为SDT后耐腐蚀性变差的结果。

[0214] 关于No.25和26,涂膜中包含的PA、PM为吸油量小于50ml/100g的非吸油性颜料,在形成涂膜时树脂等未被吸收到非吸油性颜料中,涂膜的表面平滑化。结果,在SDT时产生了大量的鼓泡,成为在SDT后耐腐蚀性也变差的结果。

[0215] 关于No.28,由于构成涂膜的粘结剂树脂不含环氧树脂,因此涂膜与电泳涂装膜的

密合性差。结果,在SDT时产生了大量的鼓泡,成为SDT后耐腐蚀性也变差的结果。

[0216] 关于No. 29和30,由于构成涂膜的环氧树脂在粘结剂树脂中所占的比率过小,因此涂膜与电泳涂装膜的密合性差。结果,在SDT时产生了大量的鼓泡,成为SDT后的耐腐蚀性也变差的结果。

[0217] 关于No. 43,吸油性颜料的粒径为涂膜的膜厚的0.33倍(1/3)、小于一半,因此在形成涂膜时树脂等未被充分吸收到吸油性颜料中,涂膜的表面平滑化。结果,在涂膜与电泳涂装膜之间未能获得足够的密合性,在SDT时产生了大量的鼓泡,成为SDT后的耐腐蚀性也变差的结果。

[0218] 关于No. 45以及46,由于吸油性颜料的粒径为涂膜的膜厚的1.67倍和3.33倍、大于1倍,因此处于吸油性颜料容易自涂膜脱落的状态。此外,由于吸油性颜料过量吸收了涂膜中的树脂,因此树脂的厚度变得过薄。结果,在SDT时产生了大量的鼓泡。此外,关于No. 46,在点焊时电极的前端与吸油性颜料接触,妨碍了与导电颜料的导通,点焊性降低。

[0219] 关于No. 47,与No. 1同样,由于涂膜中包含的吸油性颜料的体积%小于5%,因此成为SDT后耐腐蚀性大幅变差的结果。

[0220] 关于No. 54以及55,与No. 28同样,由于构成涂膜的粘结剂树脂不含环氧树脂,因此涂膜与电泳涂装膜的密合性差。结果,在SDT时产生了大量的鼓泡,成为SDT后耐腐蚀性也变差的结果。

[0221] 关于No. 63,由于使用了不具有Zn镀层的钢板,因此成为在SDT时产生了大量的鼓泡而且SDT后的耐腐蚀性大幅变差的结果。

[0222] 关于No. 64,由于涂膜的膜厚小于 $1.0\mu\text{m}$,因此处于吸油性颜料容易自涂膜脱落的状态。此外,由于涂膜过薄,因此难以确保足够的耐腐蚀性。结果,在SDT时产生了大量的鼓泡,成为SDT后的耐腐蚀性也变差的结果。

[0223] 关于No. 67,与No. 43同样、吸油性颜料的粒径为涂膜的膜厚的0.33倍(1/3)、小于一半,因此在形成涂膜时树脂等未被充分吸收到吸油性颜料中,涂膜的表面平滑化。结果,在涂膜与电泳涂装膜之间未能获得足够的密合性,在SDT时产生了大量的鼓泡。

[0224] 关于No. 71,由于涂膜的膜厚为 $15.0\mu\text{m}$ 、过厚,因此成为点焊性变差的结果。

[0225] 与此相对,关于No. 3~22、24、27、31~42、44、48~53、56~62、65、66、68~70、72和73,由于(1)涂膜具有 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $10.0\mu\text{m}$ 以下的平均膜厚,(2)涂膜包含粘结剂树脂、吸油剂和导电剂,(3)粘结剂树脂包含环氧树脂,(4)环氧树脂在粘结剂树脂中所占的比率为25体积%以上,(5)吸油剂具有 $50\text{ml}/100\text{g}$ 以上的吸油量,(6)吸油剂具有平均膜厚的一半以上且1倍以下的粒径,(7)涂膜包含5体积%以上的吸油剂,因此成为具有优异的焊接性并且连SDT时的鼓泡也能够抑制、SDT后的耐腐蚀性也优异的钢板。

[0226] 需要说明的是,粘结剂树脂B1和B2为溶剂系树脂,粘结剂树脂B3~B5为水系树脂。由上述结果可知,本公开的技术可以应用于溶剂系树脂以及水系树脂中的任一种。

[0227] 根据以上结果可以说,满足以下要件的表面处理钢板具有优异的焊接性和耐腐蚀性,电泳涂装后的涂膜密合性也优异。

[0228] 一种表面处理钢板

[0229] 该表面处理钢板具备:

[0230] 具有含Zn镀层的镀覆钢板、以及

- [0231] 在前述镀覆钢板的至少一个主面设置的表面处理层，
 [0232] 前述表面处理层至少具有作为外层的涂膜，
 [0233] 前述涂膜具有1.0 μm 以上且10.0 μm 以下的平均膜厚，
 [0234] 前述涂膜包含粘结剂树脂、吸油剂和导电剂，
 [0235] 前述粘结剂树脂包含环氧树脂，
 [0236] 前述环氧树脂在前述粘结剂树脂中所占的比率为25体积%以上，
 [0237] 前述吸油剂具有50ml/100g以上的吸油量，
 [0238] 前述吸油剂具有前述平均膜厚的一半以上且1倍以下的粒径，
 [0239] 前述涂膜包含5体积%以上的前述吸油剂。

[0240] 4.关于涂料的干燥条件的研究

[0241] 对于钢板(上述GA),在与上述同样操作形成化学转化处理皮膜的基础上,用棒涂布机将涂膜形成用的涂料(上述涂料No.3或6)涂布在化学转化处理皮膜上,在最高到达温度达到200 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下使用烘箱进行干燥,形成作为外层的涂膜。此时,通过改变涂料的干燥条件,确认干燥条件对涂膜表面的粗糙度产生的影响。具体而言,将干燥时的升温速度控制为5.0 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、10.0 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、25.0 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、50.0 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 或100.0 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。在下述表5中示出钢板的种类、化学转化处理皮膜的膜厚、涂料的种类、涂膜的膜厚、涂料干燥时的升温速度以及吸油性颜料的粒径与涂膜膜厚之比。

[0242] 对于如上所述操作而得到的表面处理钢板,进行与上述同样的性能评价。将结果示于下述表5。

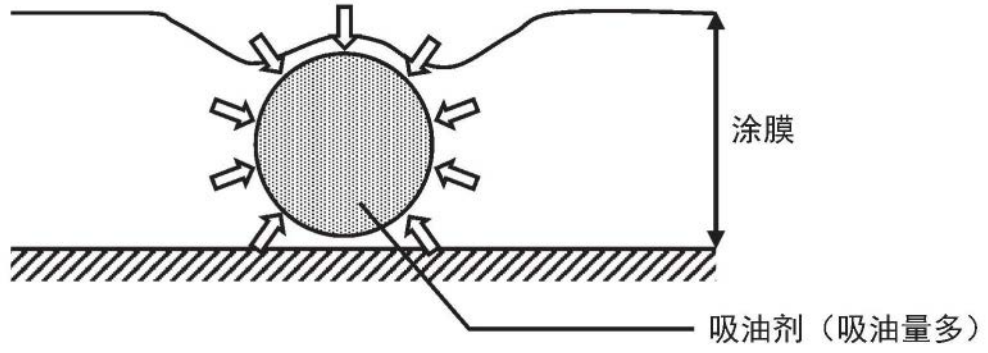
[0243] 表5

[0244]

	钢板	化学转化处理皮膜		涂料 No	涂膜厚度	升温速度	吸油性颜料粒径 / 涂膜膜厚比	鼓泡	温盐水耐腐蚀性	焊接性	60 $^{\circ}$ 光泽值	备注
		有无	膜厚									
74	GA	有	0.2	3	3.0	5.0	0.67	3	3	5	23	参考例
75	GA	有	0.2	3	3.0	10.0	0.67	3	3	5	20	实施例
76	GA	有	0.2	3	3.0	25.0	0.67	4	3	5	19	实施例
77	GA	有	0.2	3	3.0	50.0	0.67	4	4	5	17	实施例
78	GA	有	0.2	3	3.0	100.0	0.67	3	3	4	14	实施例
79	GA	有	0.2	6	3.0	5.0	0.67	4	4	5	18	实施例
80	GA	有	0.2	6	3.0	10.0	0.67	4	5	5	15	实施例
81	GA	有	0.2	6	3.0	25.0	0.67	5	5	5	13	实施例
82	GA	有	0.2	6	3.0	50.0	0.67	5	5	5	12	实施例
83	GA	有	0.2	6	3.0	100.0	0.67	4	4	4	10	实施例

[0245] 由表5所示的结果可明确知道,将涂料干燥时的升温速度越为高速,涂膜的粗糙度越增大,表面处理钢板的60 $^{\circ}$ 光泽值越变小。如上可以说,不仅仅是涂膜的种类,通过控制涂膜形成时的干燥条件,也能够进一步降低表面处理钢板的60 $^{\circ}$ 光泽,能够进一步提高电泳涂装后的涂膜密合性。

(A)



(B)

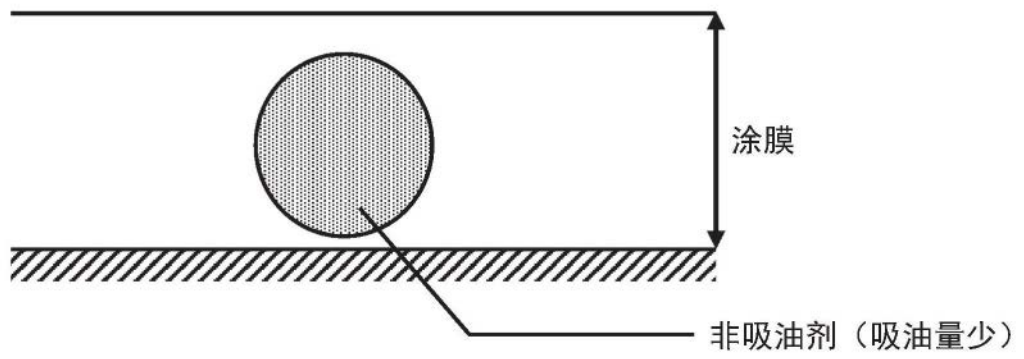


图1