



(51) МПК
C23C 22/07 (2006.01)
C23C 22/12 (2006.01)
C23C 22/18 (2006.01)
C23C 22/20 (2006.01)
C23C 22/22 (2006.01)
C23C 22/74 (2006.01)
C23D 5/00 (2006.01)
H01F 1/147 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C23C 22/07 (2019.08); *C23C 22/12* (2019.08); *C23C 22/18* (2019.08); *C23C 22/20* (2019.08); *C23C 22/22* (2019.08); *C23C 22/74* (2019.08); *C23D 5/00* (2019.08); *H01F 1/147* (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2019103954, 21.08.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.08.2017Дата регистрации:
24.03.2020

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
30.08.2016 JP 2016-168256

(45) Опубликовано: 24.03.2020 Бюл. № 9

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 12.02.2019(86) Заявка РСТ:
JP 2017/029699 (21.08.2017)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2018/043167 (08.03.2018)Адрес для переписки:
109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):

ТЭРАСИМА Такаси (JP),
ВАТАНАБЭ Макото (JP),
ТАКАМИЯ Тосито (JP)

(73) Патентообладатель(и):

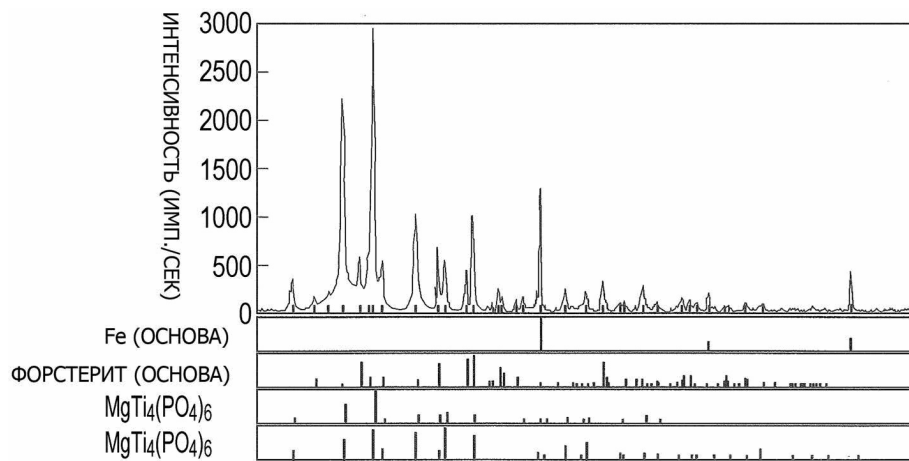
ДжФЕ СТИЛ КОРПОРЕЙШН (JP)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: WO 2013175733 A1, 28.11.2013. EP
2902509 A1, 05.08.2016. RU 2431697 C1,
20.10.2011. RU 2431698 C1, 20.10.2011. RU
2580775 C2, 10.04.2016.**(54) МЕТАЛЛ С НАНЕСЕННЫМ ПОКРЫТИЕМ, РАБОЧИЙ РАСТВОР ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ПОКРЫТИЯ И СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА МЕТАЛЛА С НАНЕСЕННЫМ ПОКРЫТИЕМ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к металлическому листу с нанесенным покрытием, рабочему раствору для получения покрытия и способу производства металлического листа с нанесенным покрытием. Металлический лист с покрытием содержит образованное на металле покрытие, которое содержит Si, P, O и по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Al и Mn, при этом покрытие включает соединение, имеющее кристаллическую структуру, относящуюся к типу NASICON, представленную общей формулой $M^I M^{IV} (M^V O_4)_3$,

в которой M^I является по меньшей мере одним элементом, выбранным из группы, состоящей из Li, Na, K, $1/2Mg$, $1/2Ca$, $1/2Sr$ и $1/4Zr$, M^{IV} является по меньшей мере одним элементом, выбранным из группы, состоящей из Zr, Ge, Ti, Hf, Cr + Na, Nb - Na и Y + Na, а M^V является по меньшей мере одним элементом, выбранным из группы, состоящей из P, As и Si + Na. Изобретение обеспечивает получение на металле нового покрытия, позволяющего улучшить эксплуатационные характеристики металлических продуктов. 5 н. и 2 з.п. ф-лы, 2 ил., 4 табл., 3 пр.



Фиг. 2

RU 2717618 C1

RU 2717618 C1



(51) Int. Cl.
C23C 22/07 (2006.01)
C23C 22/12 (2006.01)
C23C 22/18 (2006.01)
C23C 22/20 (2006.01)
C23C 22/22 (2006.01)
C23C 22/74 (2006.01)
C23D 5/00 (2006.01)
H01F 1/147 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C23C 22/07 (2019.08); *C23C 22/12* (2019.08); *C23C 22/18* (2019.08); *C23C 22/20* (2019.08); *C23C 22/22* (2019.08); *C23C 22/74* (2019.08); *C23D 5/00* (2019.08); *H01F 1/147* (2019.08)

(21)(22) Application: **2019103954, 21.08.2017**

(24) Effective date for property rights:
21.08.2017

Registration date:
24.03.2020

Priority:

(30) Convention priority:
30.08.2016 JP 2016-168256

(45) Date of publication: **24.03.2020 Bull. № 9**

(85) Commencement of national phase: **12.02.2019**

(86) PCT application:
JP 2017/029699 (21.08.2017)

(87) PCT publication:
WO 2018/043167 (08.03.2018)

Mail address:
109012, Moskva, ul. Ilinka, 5/2, OOO "Soyuzpatent"

(72) Inventor(s):

**TERASHIMA Takashi (JP),
WATANABE Makoto (JP),
TAKAMIYA Toshito (JP)**

(73) Proprietor(s):

JFE STEEL CORPORATION (JP)

(54) **METAL WITH APPLIED COATING, WORKING SOLUTION FOR PRODUCING COATING AND METHOD FOR PRODUCTION OF METAL WITH APPLIED COATING**

(57) Abstract:

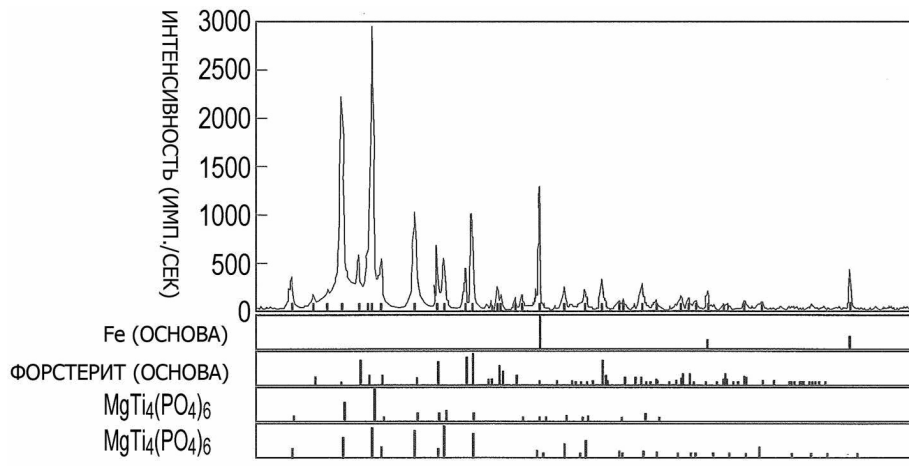
FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to a coated metal sheet, a working solution for producing a coating and a method of producing a coated metal sheet. Coated metal coating contains a coating formed on metal, which contains Si, P, O and at least one element selected from a group consisting of Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Al and Mn, wherein the coating comprises a compound having a NASICON-type crystal structure of general formula $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$, wherein M^I is at least one element

selected from a group consisting of Li, Na, K, $1/2Mg$, $1/2Ca$, $1/2Sr$ and $1/4Zr$, M^{IV} is at least one element selected from a group, consisting of Zr, Ge, Ti, Hf, Cr + Na, Nb – Na and Y + Na, and M^V is at least one element selected from a group consisting of P, As and Si + Na.

EFFECT: invention enables to obtain a new coating on metal, which improves operational characteristics of metal products.

7 cl, 2 dwg, 4 tbl, 3 ex



Фиг. 2

RU 2717618 C1

RU 2717618 C1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к металлу с нанесенным покрытием, рабочему раствору для получения покрытия и способу производства металла с нанесенным покрытием.

5 Уровень техники

Эксплуатационные характеристики (свойства) металлических продуктов, таких как листовые стали, могут быть улучшены в некоторых случаях в результате получения

10 покрытия на металле и, тем самым, получения металла с нанесенным покрытием. Например, у листовой электротехнической стали с нанесенным покрытием, раскрытой в источнике патентной литературы 1, покрытие придает листовой стали натяжение, что, тем самым, улучшает магнитные свойства листовой электротехнической стали с нанесенным покрытием.

Перечень цитирования

Источники патентной литературы

15 ИПЛ 1: Публикация японской нерассмотренной патентной заявки № 2007-217758

Раскрытие сущности изобретения

Техническая проблема

В соответствии с представленным выше описанием изобретения покрытие может улучшить эксплуатационные характеристики металлических продуктов. В случае
20 обнаружения нового покрытия могут быть получены еще более подходящие для использования металлические продукты. В соответствии с этим, одна цель настоящего изобретения заключается в предложении металла с нанесенным покрытием, при этом металл обладает улучшенными свойствами вследствие наличия нового покрытия, рабочего раствора для получения покрытия, предназначенного для получения нового
25 покрытия, и способа производства металла с нанесенным покрытием, который имеет новое покрытие.

Разрешение проблемы

Для разрешения описанных выше проблем изобретатели настоящего изобретения уделили особенное внимание компонентам, включенным в покрытие, и должным
30 образом провели исследования. Следовательно, как это было установлено, значительный вклад в улучшение эксплуатационных характеристик металлических продуктов вносит покрытие, включающее Si, P, O и, по меньшей мере, одного представителя, выбираемого из группы, состоящей из Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Al и Mn, и включающее соединение, характеризующееся структурой кристалла, относящегося к типу NASICON, и
35 описывающееся общей формулой $M^I M^{IV}{}_2(M^V O_4)_3$.

Настоящее изобретение было сделано на основании вышеупомянутых открытий, и, говоря конкретно, настоящее изобретение предлагает нижеследующее.

[1] Металл с нанесенным покрытием, при этом металл включает металл и покрытие,
40 полученное на металле, причем покрытие включает Si, P, O и, по меньшей мере, одного представителя, выбираемого из группы, состоящей из Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Al и Mn, при этом покрытие включает соединение, характеризующееся структурой кристалла, относящегося к типу NASICON, и описывающееся общей формулой $M^I M^{IV}{}_2(M^V O_4)_3$. В
45 общей формуле $M^I M^{IV}{}_2(M^V O_4)_3$ M^I является, по меньшей мере, одним представителем, выбираемым из группы, состоящей из Li, Na, K, 1/2Mg, 1/2Ca, 1/2Sr и 1/4Zr, M^{IV} является, по меньшей мере, одним представителем, выбираемым из группы, состоящей из Zr, Ge, Ti, Hf, Cr + Na, Nb – Na и Y + Na, а M^V является, по меньшей мере, одним представителем,

выбираемым из группы, состоящей из P, As и Si + Na.

[2] Металл с нанесенным покрытием, соответствующий позиции [1], где покрытием является бесхромовое покрытие, свободное от Cr.

[3] Металл с нанесенным покрытием, соответствующий позициям [1] или [2], где металл имеет листовой профиль.

[4] Металл с нанесенным покрытием, соответствующий позиции [3], где металл представляет собой листовую сталь.

[5] Металл с нанесенным покрытием, соответствующий позиции [4], где листовая сталь является листовой текстурированной электротехнической сталью.

[6] Рабочий раствор для получения покрытия, включающий, по меньшей мере, один фосфат металла, выбираемого из группы, состоящей из Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Al и Mn, коллоидальный диоксид кремния и соединение, характеризующееся структурой кристалла, относящегося к типу NASICON, и описывающееся общей формулой

$M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$. В общей формуле $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$ M^I является, по меньшей мере, одним представителем, выбираемым из группы, состоящей из Li, Na, K, $1/2Mg$, $1/2Ca$, $1/2Sr$ и $1/4Zr$, M^{IV} является, по меньшей мере, одним представителем, выбираемым из группы, состоящей из Zr, Ge, Ti, Hf, Cr + Na, Nb – Na и Y + Na, а M^V является, по меньшей мере, одним представителем, выбираемым из группы, состоящей из P, As и Si + Na.

[7] Способ производства металла с нанесенным покрытием, соответствующего любой одной из позиций от [1] до [5], при этом способ включает нанесение на металл рабочего раствора для получения покрытия, соответствующего позиции [6], и проведение для металла, по меньшей мере, одной термической обработки в неокислительной атмосфере.

[8] Способ производства металла с нанесенным покрытием, соответствующего любой одной из позиций от [1] до [5], при этом способ включает нанесение на металл рабочего раствора для получения покрытия, при этом рабочий раствор для получения покрытия включает, по меньшей мере, один фосфат металла, выбираемого из группы, состоящей из Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Al и Mn, коллоидальный диоксид кремния и металлический золь, характеризующийся диаметром первичных частиц, составляющим 100 нм или менее, и после нанесения проведение для металла, по меньшей мере, одной термической обработки в неокислительной атмосфере, где термическая обработка представляет собой технологический процесс, при котором металл выдерживают в диапазоне температур от 600°C или более до 700°C или менее на протяжении от 10 секунд или более до 60 секунд или менее, а после выдерживания для металла проводят прокаливание при температуре, составляющей 800°C или более.

[9] Способ производства металла с нанесенным покрытием, соответствующего любой одной из позиций от [1] до [5], при этом способ включает нанесение на металл рабочего раствора для получения стеклянного покрытия, содержащего стеклянный порошок, и после этого проведение для металла, по меньшей мере, одной термической обработки в неокислительной атмосфере.

Выгодные эффекты от изобретения

При использовании настоящего изобретения новое покрытие улучшает свойства металлических продуктов.

Краткое описание чертежей

Фигура 1 представляет собой типичную диаграмму, иллюстрирующую результаты рентгеноструктурного анализа покрытия после первой термической обработки.

Фигура 2 представляет собой типичную диаграмму, иллюстрирующую результаты рентгеноструктурного анализа покрытия после второй термической обработки.

Осуществление изобретения

Ниже будут описываться варианты осуществления настоящего изобретения. Настоящее изобретение не ограничивается представленными ниже вариантами осуществления.

5 Металл с нанесенным покрытием

В соответствии с настоящим изобретением металл с нанесенным покрытием включает металл и покрытие, полученное на металле. В следующем далее описании изобретения покрытие и металл будут описаны в представленном порядке.

Покрытие

10 Покрытие, полученное на металле, включает Si, P и O и, по меньшей мере, одного представителя, выбираемого из группы, состоящей из Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Al и Mn, и, кроме того, включает соединение, характеризующееся структурой кристалла, относящегося к типу NASICON, и описывающееся общей формулой $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$.

15 Включение Si, P и O является необходимым для получения сетчатой структуры связей Si-O-Si (сетчатой структуры SiO) и сетчатой структуры связей P-O-P (сетчатой структуры PO). В новом покрытии металла с нанесенным покрытием настоящего изобретения уровень содержания P в покрытии в пересчете на оксид (в пересчете на P_2O_5) предпочтительно составляет не менее, чем 10,0% (моль.), а более предпочтительно не менее, чем 15,0% (моль.), в качестве нижнего предельного значения. В качестве верхнего предельного значения уровень содержания P предпочтительно составляет не более, чем 36,0% (моль.), а более предпочтительно не более, чем 30,0% (моль.). Уровень содержания Si в пересчете на оксид (в пересчете на SiO_2) предпочтительно составляет не менее, чем 28,0% (моль.), а более предпочтительно не менее, чем 35,0% (моль.). В качестве верхнего предельного значения уровень содержания Si предпочтительно составляет не более, чем 63,0% (моль.), а более предпочтительно не более, чем 60,0% (моль.). В случае удовлетворения вышеупомянутым диапазоном будут сохраняться в хорошем состоянии, например, адгезия между покрытием и металлом и стойкость к влагопоглощению.

30 Как это необходимо отметить, уровень содержания P и уровень содержания Si, описанные выше, являются, соответственно, совокупным уровнем содержания P и совокупным уровнем содержания Si в покрытии, и, таким образом, уровни содержания также, соответственно, включают уровни содержания P и Si, включенные (в некоторых случаях не включенные) в соединение, описывающееся общей формулой $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$, которое будет описываться ниже.

40 Включение, по меньшей мере, одного представителя, выбираемого из группы, состоящей из Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Al и Mn, предназначено для обеспечения устойчивого присутствия сетчатой структуры SiO и сетчатой структуры PO. Для реализации данного эффекта совокупный уровень содержания (в случае включения только одного из данных элементов уровень содержания данного элемента) в пересчете на оксид предпочтительно составляет не менее, чем 10,0% (моль.), а более предпочтительно не менее, чем 12,0% (моль.), в качестве нижнего предельного значения. В качестве верхнего предельного значения уровень содержания предпочтительно составляет не более, чем 40,0% (моль.), а более предпочтительно не более, чем 30,0% (моль.). Как это необходимо отметить, совокупный уровень содержания, описанный выше, является совокупным уровнем содержания описанных выше компонентов в покрытии и, таким образом, также включает уровень содержания Mg, Ca и тому подобного, что селективно включается

в соединение, описываемое общей формулой $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$, которое будет описываться ниже.

Соединения, характеризующиеся структурой кристалла, относящегося к типу NASICON, и описываемые общей формулой $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$, известны под наименованием керамики, демонстрирующей характеристики низкого термического расширения, в соответствии с описанием, например, в опубликованном документе 1 (Nyuu Seramikkusu (New Ceramics), Vol. 8, No. 1, p. 31 to 38 (1995)) и опубликованном документе 2 (Sekko to Sekkai (Gypsum & Lime), Vol. 1994, No. 251, p. 260 to 265 (1994)).

В общей формуле $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$ M^I является, по меньшей мере, одним представителем, выбираемым из группы, состоящей из Li, Na, K, 1/2Mg, 1/2Ca, 1/2Sr и 1/4Zr, M^{IV} является, по меньшей мере, одним представителем, выбираемым из группы, состоящей из Zr, Ge, Ti, Hf, Cr + Na, Nb – Na и Y + Na. M^V является по меньшей мере, одним представителем, выбираемым из группы, состоящей из P, As и Si + Na.

Уровень содержания металлического элемента, описываемого символом M^{IV} , в покрытии в пересчете на оксид предпочтительно составляет не менее, чем 0,3% (моль.), а более предпочтительно не менее, чем 1,0% (моль.), в качестве нижнего предельного значения. В качестве верхнего предельного значения уровень содержания предпочтительно составляет не более, чем 25,0% (моль.). Как это представляется, в случае удовлетворения данным диапазоном будет получено количество соединения, характеризующегося структурой кристалла, относящегося к типу NASICON, и описываемого общей формулой $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$, достаточное для улучшения свойств металлических продуктов.

В результате включения Si, P и O и, по меньшей мере, одного представителя, выбираемого из группы, состоящей из Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Al и Mn, и включения в комбинации с этим описанного выше соединения, широко известного под наименованием керамики, демонстрирующей характеристики низкого термического расширения, могут быть улучшены свойства металла с нанесенным покрытием.

Масса покрытия для покрытия может быть надлежащим образом задана в соответствии, например, с намечаемым вариантом использования, но предпочтительной является масса высушенного покрытия на обеих сторонах в совокупности в диапазоне от 0,15 до 20,0 г/м². Причина заключается в том, что в случае массы покрытия, составляющей менее, чем 0,15 г/м², может оказаться затруднительным обеспечение получения однородной степени покрытия, в то время как в случае массы покрытия, составляющей более, чем 20,0 г/м², может ухудшиться адгезия. Предпочтительным является нижнее предельное значение, составляющее не менее, чем 4,0 г/м². Предпочтительным является верхнее предельное значение, составляющее не более, чем 15,0 г/м².

На степень покрытия для покрытия поверх всей поверхности металла каких-либо конкретных ограничений не накладывают, и она может быть надлежащим образом задана в соответствии, например, с намечаемым вариантом использования. В случае наличия у металла листового профиля предпочтительным является получение покрытия поверх совокупности из передней стороны и задней стороны.

Металл

В соответствии с представленным выше описанием изобретения в настоящем изобретении один признак заключается в улучшении новым покрытием свойств, и поэтому на тип металла каких-либо конкретных ограничений не накладывают. В дополнение к этому, и на профиль металла каких-либо конкретных ограничений не накладывают также, но листовой профиль является предпочтительным.

Другие слои

На металле или поверх металла может быть получено покрытие. Например, между металлом и покрытием может присутствовать еще один слой. Покрытие может быть получено непосредственно на металле.

Рабочий раствор для получения покрытия

Рабочий раствор для получения покрытия настоящего изобретения является рабочим раствором, предназначенным для получения покрытия для металла с нанесенным покрытием настоящего изобретения, и включает, по меньшей мере, один фосфат металла, выбираемого из группы, состоящей из Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Al и Mn, коллоидальный диоксид кремния и соединение, характеризующееся структурой кристалла, относящегося к типу NASICON, и описывающееся общей формулой $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$. Выражение «по меньшей мере, один фосфат металла, выбираемого из группы, состоящей из Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Al и Mn» обозначает, по меньшей мере, один фосфат металла, выбираемый из группы, состоящей из фосфата Mg, фосфата Ca, фосфата Ba, фосфата Sr, фосфата Zn, фосфата Al и фосфата Mn.

Предпочтительным является уровень содержания, по меньшей мере, одного фосфата металла, выбираемого из группы, состоящей из Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Al и Mn, в диапазоне от 30,0 до 65,0% (масс.) в пересчете на твердые вещества фосфата металла по отношению к совокупным твердым веществам в рабочем растворе. В случае удовлетворения данному диапазону, по меньшей мере, один представитель, выбираемый из группы, состоящей из Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Al и Mn, будет в достаточной степени приводить к получению эффекта стабилизации сетчатой структуры SiO и сетчатой структуры PO, что является предпочтительным. В дополнение к этому, фосфор в фосфате металла используют для получения сетчатой структуры PO. Что касается типа фосфата, то предпочтительным является первичный фосфат (бифосфат) вследствие его доступности.

На коллоидальный диоксид кремния каких-либо конкретных ограничений не накладывают при том условии, что будут достигаться устойчивость и совместимость раствора (рабочего раствора). Примеры коллоидального диоксида кремния, который может быть использован, включают коллоидальные диоксиды кремния, относящиеся к кислотному типу, (например, продукт ST-O, доступный на коммерческих условиях, (производства компании Nissan Chemical Corporation, уровень содержания SiO₂: 20% (масс.)) и коллоидальные диоксиды кремния, относящиеся к щелочному типу. В целях получения достаточного количества сетчатой структуры SiO предпочтительным является уровень содержания коллоидального диоксида кремния в рабочем растворе в диапазоне от 20,0 до 60,0% (масс.) в пересчете на твердое вещество (уровень содержания по отношению к совокупному уровню содержания твердого вещества). В дополнение к этому, в качестве нижнего предельного значения уровень содержания коллоидального диоксида кремния предпочтительно составляет не менее, чем 40 массовых частей, более предпочтительно не менее, чем 50 массовых частей, а еще более предпочтительно не менее, чем 60 массовых частей, при расчете на 100 массовых частей фосфата. В качестве верхнего предельного значения уровень содержания предпочтительно составляет не более, чем 200 массовых частей, предпочтительно не более, чем 180 массовых частей,

а еще более предпочтительно не более, чем 150 массовых частей.

Соединение, характеризующееся структурой кристалла, относящегося к типу NASICON, и описываемое общей формулой $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$, может быть произведено при использовании известного способа или может представлять собой продукт, доступный на коммерческих условиях, или структура кристалла, относящегося к типу NASICON, может быть получена после составления рецептуры рабочего раствора и до получения покрытия. С точки зрения улучшения свойств металлических продуктов предпочтительным является уровень содержания данного соединения в рабочем растворе в диапазоне от 5,0 до 50,0% (масс.) по отношению к совокупному уровню содержания твердого вещества в рабочем растворе. В дополнение к этому, в качестве нижнего предельного значения уровень содержания соединения предпочтительно составляет не менее, чем 1 массовая часть, более предпочтительно не менее, чем 5 массовых частей, а еще более предпочтительно не менее, чем 8 массовых частей, при расчете на 100 массовых частей фосфата. В качестве верхнего предельного значения уровень содержания предпочтительно составляет не более, чем 60 массовых частей, предпочтительно не более, чем 50 массовых частей, а еще более предпочтительно не более, чем 40 массовых частей. В дополнение к этому, для обеспечения однородного диспергирования данного соединения в рабочем растворе средний диаметр частиц кристалла соединения предпочтительно составляет не более, чем 5 мкм, а более предпочтительно не более, чем 1 мкм, согласно определению при использовании лазерной дифрактометрии. В дополнение к этому, во множестве случаев нижнее предельное значение среднего диаметра частиц составляет не менее, чем 0,10 мкм.

На способ производства рабочего раствора для получения покрытия настоящего изобретения каких-либо конкретных ограничений не накладывают. Рабочий раствор, содержащий компоненты, описанные выше, может быть, например, водным раствором, полученным при использовании известного способа. На концентрацию рабочего раствора настоящего изобретения каких-либо конкретных ограничений не накладывают, и концентрация твердого вещества может быть надлежащим образом задана в соответствии, например, со способом нанесения покрытия и вязкостью таким образом, чтобы легко могла бы быть достигнута целевая масса покрытия.

Способ производства металла с нанесенным покрытием

Способ производства металла с нанесенным покрытием настоящего изобретения будет описываться в порядке примера при обращении к трем вариантам осуществления.

Первый вариант осуществления

Способом производства первого варианта осуществления является способ производства металла с нанесенным покрытием настоящего изобретения при использовании описанного выше рабочего раствора настоящего изобретения. Говоря конкретно, данным способом является способ производства металла с нанесенным покрытием, осуществляемый следующим далее образом. Описанный выше рабочий раствор для получения покрытия наносят на металл и проводят, по меньшей мере, одну термическую обработку в неокислительной атмосфере. Предпочтительные условия будут описываться ниже.

На способ нанесения покрытия в результате нанесения на металл рабочего раствора для получения покрытия каких-либо конкретных ограничений не накладывают, и оптимальный способ может быть надлежащим образом использован, например, в соответствии с профилем металла. Примеры способа включают способы нанесения покрытия при использовании валика, способы нанесения покрытия с удалением излишков, используя планку, способы нанесения покрытия при использовании

погружения и способы нанесения покрытия при использовании распыления. Количество покрытия может быть надлежащим образом задано, например, в соответствии с целевой массой покрытия для получаемого покрытия и обычно предполагается количеством, соответствующим массе высушенного покрытия в диапазоне от 0,15 до 20,0 г/м². До

нанесения рабочего раствора могут быть осуществлены один или несколько дополнительных технологических процессов, таких как травление и обезжиривание. Один или несколько дополнительных технологических процессов могут включать технологический процесс получения на металле еще одного слоя.

После нанесения на металл рабочего раствора проводят, по меньшей мере, одну термическую обработку в неокислительной атмосфере. На способ нагревания каких-либо конкретных ограничений не накладывают при условии использования неокислительной атмосферы. Примеры способа включают способы, использующие нагревательную печь с радиационными трубами, и способы, использующие индукционную нагревательную печь.

Неокислительной атмосферой являются, например, инертная атмосфера инертного газа, такого как газообразный азот или газообразный аргон, или восстановительная атмосфера, например, водорода. Предварительно может быть осуществлен технологический процесс высушивания для удаления влаги, например, в сушильной печи с неконтролируемой атмосферой при условии осуществлении технологического процесса при температуре и продолжительности, которые не создают проблемы, связанной с окислением. После этого может быть проведена предварительно определенная термическая обработка в неокислительной атмосфере.

Термическая обработка используется в качестве технологического процесса прокаливания для получения покрытия, и температура термической обработки и продолжительность термической обработки могут быть надлежащим образом заданы таким образом, чтобы могла бы быть достигнута, например, хорошая стойкость к влагопоглощению. Говоря конкретно, как это представляется, типичными и предпочтительными являются условия, заключающиеся в диапазонах от 700 до 1000°C и от 5 до 300 секунд. Термическая обработка не ограничивается одной термической обработкой, и могут быть проведены две или более термические обработки.

Второй вариант осуществления

Способом производства второго варианта осуществления является способ, использующий рабочий раствор для получения покрытия, который включает, по

меньшей мере, один фосфат металла, выбираемого из группы, состоящей из Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Al и Mn, коллоидальный диоксид кремния и металлический золь, характеризующийся диаметром первичных частиц, составляющим 100 нм или менее. Фосфат металла и коллоидальный диоксид кремния представляют собой то же самое, что и в первом варианте осуществления, и, таким образом, их описания опускаются. Что касается соединения, характеризующегося структурой кристалла, относящегося к типу NASICON, и описывающегося общей формулой $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$, то достаточным является получение структуры кристалла к концу термической обработки. В соответствии с этим, кристалл, относящийся к типу NASICON и описывающийся общей формулой $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$, может быть получен при использовании металлического золя в качестве материала M^{IV} и подаче M^I и M^V из фосфата. Примеры материала M^{IV} включают золи TiO_2 , золи ZrO_2 , золи GeO_2 , золи HfO_2 и золи Nb_2O_3 .

Необходимо, чтобы металлический золь характеризовался бы диаметром первичных

частиц, составляющим 100 нм или менее. Необходимо, чтобы металлический золь вступал бы в реакцию с Р для аморфизации на протяжении периода времени после нанесения рабочего раствора на металл и до высушивания раствора для получения покрытия и достижения им 600°С при термической обработке. По этой причине диаметр первичных частиц предпочтительно является по возможности наименьшим и, говоря конкретно, должен составлять 100 нм или менее. На нижнее предельное значение диаметра первичных частиц каких-либо конкретных ограничений не накладывают, но обычно он составляет 1 нм или более. Диаметр первичных частиц может быть измерен при использовании метода динамического рассеяния света. Предпочтительным является металлический золь, являющийся аморфным золев.

Что касается уровня содержания металлического золя в рабочем растворе, то может быть добавлено надлежащее количество, соответствующее стехиометрическому соотношению, таким образом, чтобы в достаточной степени могло бы быть получено соединение, описанное выше.

На способ производства рабочего раствора, описанного выше, каких-либо конкретных ограничений не накладывают. Рабочий раствор, содержащий компоненты, описанные выше, может быть, например, водным раствором, полученным при использовании известного способа. На концентрацию рабочего раствора каких-либо конкретных ограничений не накладывают, и концентрация твердого вещества может быть надлежащим образом задана в соответствии, например, со способом нанесения покрытия и вязкостью таким образом, чтобы легко могла бы быть достигнута целевая масса покрытия.

В способе производства второго варианта осуществления проводят, по меньшей мере, одну термическую обработку в неокислительной атмосфере после нанесения на металл рабочего раствора. Термическая обработка представляет собой технологический процесс, включающий выдерживание в температурном диапазоне от 600°С или более до 700°С или менее на протяжении от 10 секунд или более до 60 секунд или менее и прокаливание при 800°С или более после выдерживания. В случае проведения двух или более термических обработок достаточным будет то, чтобы, по меньшей мере, одной из обработок являлась бы термическая обработка, проводимая в вышеупомянутых условиях, но предпочтительным будет проведение в данных условиях первой термической обработки.

На способ нанесения покрытия в результате нанесения на металл рабочего раствора каких-либо конкретных ограничений не накладывают, и оптимальный способ может быть использован надлежащим образом, например, в соответствии с профилем металла. Примеры способа включают способы нанесения покрытия при использовании валика, способы нанесения покрытия при удалении излишков, используя планку, способы нанесения покрытия при использовании погружения и способы нанесения покрытия при использовании распыления. Количество покрытия может быть задано надлежащим образом, например, в соответствии с целевой массой покрытия для получаемого покрытия и обычно предполагается количеством, соответствующим массе высушенного покрытия на обеих сторонах в совокупности в диапазоне от 0,15 до 20,0 г/м². До нанесения рабочего раствора могут быть осуществлены один или несколько дополнительных технологических процессов, таких как травление и обезжиривание. Один или несколько дополнительных технологических процессов могут включать технологический процесс получения еще одного слоя на металле.

Будет описываться способ проведения, по меньшей мере, одной термической обработки в неокислительной атмосфере после нанесения на металл рабочего раствора.

На способ нагревания каких-либо конкретных ограничений не накладывают при условии использования неокислительной атмосферы. Примеры способа включают способы, использующие нагревательную печь с радиационными трубами, и способы, использующие индукционную нагревательную печь.

5 Неокислительной атмосферой является, например, инертная атмосфера инертного газа, такого как газообразный азот или газообразный аргон, или восстановительная атмосфера, например, водорода. Предварительно может быть осуществлен технологический процесс высушивания, например, в сушильной печи с неконтролируемой атмосферой при условии осуществлении технологического процесса при температуре и продолжительности, которые не создают проблемы, связанной с окислением. После этого может быть проведена предварительно определенная термическая обработка в неокислительной атмосфере.

Термическая обработка играет две роли. Прежде всего, это технологический процесс прокаливания, предназначенный для получения покрытия, а, вдобавок к этому, это технологический процесс кристаллизации, предназначенный для получения в покрытии соединения, характеризующегося структурой кристалла, относящегося к типу NASICON, и описываемого общей формулой $M^I M^{IV} (M^V O_4)_3$. Для данных двух ролей термическая обработка является обработкой, включающей выдерживание в температурном диапазоне от 600°C или более до 700°C или менее на протяжении от 10 секунд или более до 60 секунд или менее и прокаливание при 800°C или более после выдерживания. В случае температурного диапазона выдерживания, составляющего менее, чем 600°C, каких-либо зародышей кристаллов по существу не образуется, а в случае температурного диапазона выдерживания, составляющего более, чем 700°C, кристаллизация начнется на ступени, на которой зародышеобразование является недостаточным. В результате нельзя будет легко получить соединение, характеризующееся желательной структурой кристалла. В дополнение к этому, в случае продолжительности выдерживания, составляющей менее, чем 10 секунд, достаточное зародышеобразование достигнуто не будет. В случае продолжительности выдерживания, составляющей более, чем 60 секунд, возникнут проблемы, такие как уменьшение производительности. Кроме того, прокаливание после выдерживания должно быть проведено при 800°C или более. В случае данной температуры, составляющей менее, чем 800°C, желательное покрытие получено не будет. На верхнее предельное значение температуры прокаливания каких-либо конкретных ограничений не накладывают, но предпочтительно она составляет не более, чем 1000°C. Кроме того, предпочтительной является продолжительность прокаливания в диапазоне от 5 до 300 секунд.

Третий вариант осуществления

Способом производства третьего варианта осуществления является способ, использующий рабочий раствор для получения стеклянного покрытия, содержащий стеклянный порошок. В отношении стеклянного порошка может быть использован типичный способ производства стеклянного порошка (стеклофритты). Например, предварительно определенную стеклофритту получают в результате смешивания различных ингредиентов таким образом, чтобы была бы получена предварительно определенная композиция стеклофритты, и проведения плавления, остекловывания, измельчения в порошок, высушивания и сортирования по крупности.

Способом производства третьего варианта осуществления также является способ производства металла с нанесенным покрытием настоящего изобретения. В соответствии с этим, фраза «предварительно определенная композиция стеклофритты» обозначает композицию, определенную для получения, в конечном счете, покрытия, включающего

Si, P и O и, по меньшей мере, одного представителя, выбираемого из группы, состоящей из Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Al и Mn, и включающего соединение, характеризующееся структурой кристалла, относящегося к типу NASICON, и описывающееся общей формулой $M^I M^{IV}{}_2(M^V O_4)_3$.

Примеры ингредиентов для производства стеклофритты включают фосфаты металлов, такие как фосфат магния, коллоидальный диоксид кремния, оксиды металлов, такие как диоксид титана, и соединения фосфора, такие как ортофосфорная кислота. В результате надлежащего выбора металла в фосфате металла или оксиде металла может быть произведена стеклофритта для получения описанного выше покрытия. В дополнение к этому, могут быть использованы нерастворимые в воде компоненты, и поэтому имеет место широкий спектр выбора компонентов, которые могут быть использованы, что является выгодным.

На размер стеклофритты каких-либо конкретных ограничений не накладывают, но предпочтительным является диаметр 90% частиц в диапазоне от 1,0 мкм или более до 10,0 мкм или менее.

Рабочий раствор для получения стеклянного покрытия является рабочим раствором, полученным в результате диспергирования стеклофритты в растворителе. На способ производства раствора каких-либо конкретных ограничений не накладывают, и рабочий раствор может быть получен в результате диспергирования стеклофритты в воде, например, при использовании известного способа. На концентрацию рабочего раствора каких-либо конкретных ограничений не накладывают, и концентрация твердого вещества может быть надлежащим образом задана в соответствии, например, со способом нанесения покрытия и вязкостью таким образом, чтобы легко могла бы быть достигнута целевая масса покрытия.

В способе производства третьего варианта осуществления после нанесения на металл рабочего раствора для получения стеклянного покрытия проводят, по меньшей мере, одну термическую обработку в неокислительной атмосфере.

На способ нанесения покрытия, предназначенный для нанесения на металл рабочего раствора, каких-либо конкретных ограничений не накладывают, и оптимальный способ может быть надлежащим образом использован, например, в соответствии с профилем металла. Примеры способа включают способы нанесения покрытия при использовании валика, способы нанесения покрытия с удалением излишков, используя планку, способы нанесения покрытия при использовании погружения и способы нанесения покрытия при использовании распыления. Количество покрытия может быть надлежащим образом задано, например, в соответствии с целевой массой покрытия для получаемого покрытия и обычно предполагается количеством, соответствующим массе высушенного покрытия на обеих сторонах в совокупности в диапазоне от 0,15 до 20,0 г/м². До нанесения рабочего раствора могут быть осуществлены один или несколько дополнительных технологических процессов, таких как травление и обезжиривание. Один или несколько дополнительных технологических процессов могут включать технологический процесс получения на металле еще одного слоя.

Будет описываться способ проведения, по меньшей мере, одной термической обработки в неокислительной атмосфере после нанесения на металл рабочего раствора.

На способ нагревания каких-либо конкретных ограничений не накладывают при условии использования неокислительной атмосферы. Примеры способа включают способы, использующие нагревательную печь с радиационными трубами, и способы, использующие индукционную нагревательную печь.

Неокислительной атмосферой является, например, инертная атмосфера инертного газа, такого как газообразный азот или газообразный аргон, или восстановительная атмосфера, например, водорода. Предварительно может быть осуществлен технологический процесс высушивания для удаления влаги, например, в сушильной печи с неконтролируемой атмосферой при условии осуществлении способа при температуре и продолжительности, которые не создают проблемы, связанной с окислением. После этого может быть проведена предварительно определенная термическая обработка в неокислительной атмосфере.

Термическая обработка играет две роли. Прежде всего, это технологический процесс обжига, предназначенный для получения стеклянного покрытия, а, вдобавок к этому, это технологический процесс кристаллизации, предназначенный для получения в покрытии соединения, характеризующегося структурой кристалла, относящегося к типу NASICON, и описывающегося общей формулой $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$. Температура для термической обработки и продолжительность термической обработки, необходимые для технологического процесса обжига при получении стеклянного покрытия, могут быть надлежащим образом заданы таким образом, чтобы могла бы быть достигнута, например, хорошая стойкость к влагопоглощению. Во множестве случаев температура находится в диапазоне от 800 до 1000°C, а продолжительность находится в диапазоне от 30 до 360 минут. Однако, во множестве случаев условия нагревания, необходимые для технологического процесса обжига при получении стеклянного покрытия, являются недостаточными для получения соединения, характеризующегося структурой кристалла, относящегося к типу NASICON, и описывающегося общей формулой $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$. В таких случаях может быть проведена еще одна термическая обработка таким образом, чтобы могло бы быть получено соединение, характеризующееся структурой кристалла, относящегося к типу NASICON, и описывающегося общей формулой $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$.

На температуру и продолжительность, необходимые для технологического процесса кристаллизации, может оказывать воздействие структура кристалла, и они могут быть надлежащим образом подстроены. Однако, предпочтительным является нагревание при температуре стеклования или более высокой температуре. Для промотирования как технологического процесса прокаливания, так и технологического процесса кристаллизации при использовании одной операции нагревания нагревание проводят в большинстве случаев в условиях в диапазонах от 800 до 1000°C и от 30 до 480 минут.

В представленном выше описании изобретения описываются способы производства от первого варианта осуществления до третьего варианта осуществления. Способы производства второго варианта осуществления и третьего варианта осуществления, в каждом из которых во время получения покрытия образуется кристалл, делают возможным получение в покрытии более мелкой или более однородной кристаллической фазы, что имеет тенденцию к получению в результате хороших свойств. Кроме того, в третьем варианте осуществления термическая обработка для обжига и кристаллизации занимает больше времени, чем в первом варианте осуществления и во втором варианте осуществления, но вследствие получения стеклофритты, характеризующейся предварительно определенной композицией, в результате плавления при высокой температуре и быстрого закаливания, а после этого ее нанесения ингредиенты не должны быть растворимыми в воде, и использование золя (что обычно имеет тенденцию к дороговизне) не является необходимым, и поэтому покрытие легко может быть получено даже при использовании композиции, для которой получение раствора для нанесения покрытия обычно является затруднительным.

Листовая текстурированная электротехническая сталь с нанесенным бесхромовым покрытием

Что касается пригодности металла с нанесенным покрытием настоящего изобретения для использования, то в порядке примера будет описываться листовая текстурированная электротехническая сталь с нанесенным бесхромовым покрытием. У листовая текстурированной электротехнической стали с нанесенным бесхромовым покрытием покрытие металла с нанесенным покрытием является бесхромовым покрытием, а его металл представляет собой листовую текстурированную электротехническую сталь. Соединение, характеризующееся структурой кристалла, относящегося к типу NASICON, и описывающееся общей формулой $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$, может включать Cr в соответствии с представленным выше описанием изобретения. Однако, в случае необходимости получения бесхромового покрытия соединение не будет включать Cr. Причина получения бесхромового покрытия заключается в его экологической безопасности. Для обеспечения экологической безопасности предпочтительным является невключение в соединение также и As.

Обычно листовые текстурированные электротехнические стали включают на поверхности покрытие таким образом, чтобы обеспечить наличие, например, изолирующих свойств, обрабатываемости и противокоррозионных свойств. Такое поверхностное покрытие включает покрытие основы и покровное покрытие. Покрытие основы главным образом включает форстерит, который образуется во время окончательного отжига. Покровное покрытие является покрытием на фосфатной основе, полученным на покрытии основы. В представленном ниже описании изобретения покровное покрытие обозначается термином «покрытие» для металла с нанесенным покрытием, а форстеритное покрытие, которое является покрытием основы, обозначается термином «другой слой», полученный на металле. В некоторых случаях на поверхность форстеритного покрытия наносят, например, нитрид металла (например, TiN или Si₃N₄). В таких случаях другой слой включает нитрид металла.

Такие покрытия получают при высоких температурах и характеризуются низкими коэффициентами термического расширения, и поэтому при уменьшении температуры до комнатной температуры они создают эффект придания листовой стали натяжения в результате различия коэффициентов термического расширения между листовой сталью и покрытием и, тем самым, уменьшения потерь в сердечнике. Таким образом, желательным является придание листовой стали по возможности наибольшего натяжения. Известное покрытие (покровное покрытие), которое удовлетворяет данному требованию, является покрытием, содержащим хромовый ангидрид.

Однако, на фоне увеличения беспокойности вопросами защиты окружающей среды в последние годы наблюдается всевозрастающая потребность в разработке продуктов, которые не содержат токсичных веществ, таких как хром или свинец. Однако, бесхромовым покрытиям свойственны проблемы, связанные со значимо низкой стойкостью к влагопоглощению и недостаточным приданием натяжения, и присуща дополнительная проблема, связанная с пониженной термостойкостью. Таким образом, на предшествующем уровне техники отсутствуют какие-либо подходящие для использования покрытия, которые при отсутствии содержания хрома обеспечивают наличие стойкости к влагопоглощению, натяжения покрытия и термостойкости, которые являются сопоставимыми с тем, чего добиваются при использовании хромсодержащего покрытия.

Покрытие металла с нанесенным покрытием настоящего изобретения является

походящим для использования покрытием, которое при отсутствии содержания хрома обеспечивает наличие стойкости к влагопоглощению, натяжения покрытия и термостойкости, которые являются сопоставимыми с тем, чего добиваются при использовании хромсодержащего покрытия. Это было подтверждено в эксперименте, который будет описываться ниже.

Сначала получали образцы следующим далее образом. Листовую текстурированную электротехническую сталь, произведенную при использовании известного способа, подвергнутую окончательному отжигу и характеризующуюся толщиной листа 0,27 мм, разрезали до размера 300 мм × 100 мм и удаляли непрореагировавшие участки отжигового сепаратора. После этого проводили отжиг для снятия напряжений (800°C, 2 часа, N₂).

Вслед за этим проводили легкое травление при использовании водного раствора фосфорной кислоты при 5% (масс.) и после этого наносили следующие далее рабочие растворы для получения покрытия, придающего натяжение, (некоторые из растворов соответствуют примерам рабочего раствора для получения покрытия настоящего изобретения). В соответствии с представленным ниже описанием изобретения использующиеся рабочие растворы от 1 до 5 являются рабочими растворами для получения покрытия, придающего натяжение, отличными один от другого.

Рабочие растворы от 1 до 3: получали рабочие растворы, в каждом из которых объединяли 100 массовых частей, в пересчете на твердое вещество, водного раствора первичного фосфата магния, 66,7 массовой части, в пересчете на твердое вещество, коллоидального диоксида кремния и 33,3 массовой части соединения, описывающегося общей формулой $M^I M^{IV}{}_2(M^V O_4)_3$ и указанного в таблице 1. Используемое соединение, описывающееся общей формулой $M^I M^{IV}{}_2(M^V O_4)_3$, получали в результате предварительного проведения синтезирования в известных условиях, а после этого измельчения в порошок получающегося в результате продукта и доведения размера частиц до 1 мкм применительно к среднему диаметру частиц. Что касается метода измерения среднего диаметра частиц, то измерение проводили при использовании метода дифракционного рассеяния лазерного излучения в соответствии с документом JIS Z 8825:2013. В данном случае средний диаметр частиц является медианным диаметром в расчете на объем.

Рабочий раствор 4: получали рабочий раствор, в котором объединяли 100 массовых частей, в пересчете на твердое вещество, водного раствора первичного фосфата магния, 66,7 массовой части, в пересчете на твердое вещество, коллоидального диоксида кремния и 16,7 массовой части хромового ангидрида.

Рабочий раствор 5: получали рабочий раствор, в котором объединяли 100 массовых частей, в пересчете на твердое вещество, водного раствора первичного фосфата магния и 66,7 массовой части, в пересчете на твердое вещество, коллоидального диоксида кремния.

Каждый из рабочих растворов, полученных в соответствии с представленным выше описанием изобретения, наносили на обе стороны листовой текстурированной электротехнической стали для получения массы высушенного покрытия на обеих сторонах, в совокупности составляющей 10 г/м².

После этого листовую текстурированную электротехническую сталь с нанесенным на нее рабочим раствором располагали в сушильной печи (300°C, 1 минута), а после этого подвергали термической обработке в условиях в виде 800°C, 2 минут и 100%-ной

атмосферы N₂.

Натяжение, придаваемое листовой стали, стойкость к влагопоглощению и термостойкость каждого из полученных образцов исследовали при использовании методов, описанных ниже. Натяжением, придаваемым листовой стали, являлось
 5 натяжение в направлении прокатки, и его рассчитывали при использовании приведенного ниже уравнения (1) исходя из величины отклонения листовой стали после удаления покрытия на одной стороне при использовании, например, щелочи или кислоты. Придаваемые натяжения, составляющие 10 МПа или более, ранжировались как хорошие.

10 Натяжение, придаваемое листовой стали, [МПа] = модуль Юнга листовой стали [ГПа] × толщина листа [мм] × величина отклонения [мм] / (длина для измерения отклонения [мм])² × 10³ ... уравнение (1)

15 Модуль Юнга листовой стали составлял 132 ГПа. Длина для измерения отклонения является длиной участка, на котором измеряют отклонение, то есть, длиной образца в направлении, перпендикулярном направлению прокатки, за вычетом фиксируемой в зажиме кромки для фиксатора при измерении величины отклонения.

20 Стойкость к влагопоглощению оценивали в результате проведения испытания на растворение фосфора. Данное испытание представляет собой нижеследующее. От листовой стали непосредственно после прокаливания покрытия, придающего натяжение, отрезают три образца для испытаний при 50 мм × 50 мм и образцы для испытаний кипятят в дистиллированной воде при 100°C на протяжении 5 минут для стимулирования растворения фосфора с поверхности покрытия, придающего натяжение. Тенденцию
 25 растворения [мкг/150 см²]. Величины растворения, составляющие 150 [мкг/150 см²] или менее, ранжировались как хорошие.

30 Термостойкость оценивали при использовании метода падающего груза. Данное испытание представляет собой нижеследующее. Отрезают образцы для испытаний при 50 мм × 50 мм и десять таких образцов для испытаний укладывают в стопку для получения блока, который после этого отжигают при 830°C на протяжении 2 часов в атмосфере азота под нагрузкой 2 кг/см². На отоженный блок с высоты 20 см роняют (роняют в направлении стопки) цилиндрическую массу в 500 г, имеющую круглую нижнюю поверхность с диаметром 20 мм. В случае отделения всех десяти листовых сталей друг от друга под воздействием удара испытание будут прекращать. В случае
 35 отделения друг от друга не всех десяти образцов высоту, с которой роняют массу, будут увеличивать до 40 см, а после этого до 60 см, то есть, с приращениями в 20 см. Оценку делают при использовании высоты падающего груза [см], при которой все десять образцов отделяются друг от друга. Высоты, составляющие 40 см или менее, ранжируются как хорошие. В случае изначального разделения образцов для испытаний
 40 высота составляла 0 см.

Таблица 1 демонстрирует результаты измерений натяжения, придаваемого листовой стали, величины растворения фосфора и высоты падения груза.

Таблица 1

45

№ рабочего раствора	Кристаллическое соединение	Придаваемое натяжение [МПа]	Стойкость к влагопоглощению [мкг/150 см ²]	Термостойкость [см]	Примечания
1	NaZr ₂ (PO ₄) ₃	15,0	25	0	Пример изобретения
2	NaTi ₂ (PO ₄) ₃	13,0	28	0	Пример изобретения
3	MgTi ₄ (PO ₄) ₆	12,0	20	0	Пример изобретения
4	<u>Отсутствует</u>	<u>8,0</u>	20	40	Сравнительный пример
5	<u>Отсутствует</u>	<u>5,0</u>	<u>6500</u>	<u>120</u>	Сравнительный пример

* Подчеркивания указывают на неудовлетворение объему изобретения или на нехороший результат.

Как это обнаруживают экспериментальные результаты, продемонстрированные выше, в случае включения в покрытие соединения, описывающегося формулой $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$, натяжение, придаваемое листовой стали, увеличится, а, кроме того, улучшатся стойкость к влагопоглощению и термостойкость. В частности, термостойкость была очень хорошей, на что указывают отсутствие какой-либо адгезии между листовыми сталями даже после отжига под нагрузкой и, таким образом, отсутствие потребности в падении груза.

Как это демонстрируют результаты, описанные выше, покрытие металла с нанесенным покрытием настоящего изобретения является подходящим для использования покрытием, которое при отсутствии содержания хрома обеспечивает наличие стойкости к влагопоглощению, натяжения покрытия и термостойкости, которые являются сопоставимыми с тем, чего добиваются при использовании хромсодержащего покрытия, или превышающими это.

Свойства, такие как термостойкость, являются свойствами, которые могут потребоваться от различных типов металла с нанесенным покрытием, и поэтому использование в качестве металла листовой текстурированной электротехнической стали представляет собой один пример, и предусматривается возможность использования различных типов металла. Примеры других металлов включают алюминий и нержавеющую сталь.

Пример 1.

Получали листовую текстурированную электротехническую сталь, подвергнутую окончательному отжигу и характеризующуюся толщиной листа 0,23 мм. Листовую текстурированную электротехническую сталь разрезали на образцы при 100 мм × 300 мм, которые после этого подвергали травлению при использовании фосфорной кислоты. Вслед за этим каждый из рабочих растворов, продемонстрированных в таблице 2, наносили при использовании устройства для нанесения покрытия валиком до получения массы высушенного покрытия на обеих сторонах, составляющего в совокупности 6 г/м². После этого проводили термические обработки в различных условиях, продемонстрированных в таблице 2. В качестве атмосферы при термической обработке использовали азот.

В качестве фосфата для каждого варианта использовали водный раствор одного или нескольких первичных фосфатов. Количества, продемонстрированные в таблице 2, являются количествами в пересчете на твердое вещество по отношению к 100 массовым частям, в пересчете на твердое вещество, совокупного фосфата. Также количество продемонстрированного коллоидального диоксида кремния является

количеством SiO_2 в пересчете на твердое вещество. Используемое соединение, описываемое общей формулой $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{IV}}_2(\text{M}^{\text{V}}\text{O}_4)_3$, получали в результате предварительного проведения синтезирования в известных условиях, а после этого 5 измельчения в порошок получающегося в результате продукта и доведения размера частиц до 1 мкм применительно к среднему диаметру частиц. Что касается метода измерения среднего диаметра частиц, то измерение проводили при использовании метода дифракционного рассеяния лазерного излучения в соответствии с документом JIS Z 8825:2013. В данном случае средний диаметр частиц является медианным диаметром 10 при расчете на объем.

Свойства каждой из листовых текстурированных электротехнических сталей, полученных в соответствии с представленным выше описанием изобретения, исследовали тем же самым образом, как и в варианте оценки для таблицы 1. Результаты продемонстрированы в таблице 2.

15 Как это продемонстрировано в таблице 2, можно видеть то, что в случае включения в покрытие кристалла, представляемого формулой $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{IV}}_2(\text{M}^{\text{V}}\text{O}_4)_3$, улучшатся натяжение, придаваемое листовой стали, стойкость к влагопоглощению и термостойкость.

20 В некоторых из примеров изобретения уровень содержания Р в покрытии находился в диапазоне от 10,0 до 36,0% (моль.) в пересчете на оксид (в пересчете на P_2O_5), а уровень содержания Si находился в диапазоне от 28,0 до 63,0% (моль.) в пересчете на оксид (в пересчете на SiO_2) (то же самое относится и к другим примерам (в случае наличия одного примера изобретения вышеизложенному удовлетворял единственный вариант)).

25 В некоторых из примеров изобретения уровень содержания в покрытии металлического элемента, представляемого символом M^{IV} , находился в диапазоне от 0,3 до 25,0% (моль.) в пересчете на оксид (то же самое относится и к другим примерам (в случае наличия одного примера изобретения вышеизложенному удовлетворял единственный вариант)).

30

35

40

45

5
10
15
20
25
30
35
40
45

Таблица 2

№	Фосфат (массовые части)							Коллон- дальный диоксид кремния (массовые части)	Хромовый ангидрид (массовые части)	Кристаллическое соединение		Условия проведения термической обработки		Приданное напряжение [МПа]	Стойкость к выпадог- лощению [мг/(150 см ²)]	Термо- стойкость [См]	Примечания
	Фосфат Mg	Фосфат Ca	Фосфат Ba	Фосфат Sr	Фосфат Zn	Фосфат Al	Фосфат Mn			Тип	Добавляемое количество (массовые части)	Температура (°С)	Продолжи- тельность (с)				
1	100						50			Отсутствует	Отсутствует	800	30	5,0	5400	100	Сравнительный пример
2	100						50	15		Отсутствует	Отсутствует	800	20	8,0	18	40	Сравнительный пример
3	100						50	15		KZr ₂ (PO ₄) ₃	5	800	30	10,5	20	20	Пример изобретения
4	100						50			KZr ₂ (PO ₄) ₃	1	800	10	10,0	80	40	Пример изобретения
5	100						80			CaTi ₄ (PO ₄) ₆	5	800	30	10,5	60	20	Пример изобретения
6	100						80			Zr _{2,35} (PO ₄) ₃	5	850	30	10,5	56	20	Пример изобретения
7	100						100			CaZr ₄ (PO ₄) ₆	10	850	300	11,3	35	0	Пример изобретения
8	100						100			MgTiO ₃	10	850	300	5,2	5200	100	Сравнительный пример
9	100						100			Mg ₂ P ₂ O ₇	10	850	300	5,2	5500	100	Сравнительный пример
10	100						100			NaNH ₂ (PO ₄) ₂	10	850	30	11,5	36	0	Пример изобретения
11	100						100			MgTi ₄ (PO ₄) ₆	5	900	10	12,8	54	20	Пример изобретения
12	100						120			MgTi ₄ (PO ₄) ₆	10	900	30	14,8	32	0	Пример изобретения
13	100						120			MgTi ₄ (PO ₄) ₆	20	900	60	17,8	24	0	Пример изобретения
14	100						120	20		MgTi ₄ (PO ₄) ₆	10	900	60	15,0	30	0	Пример изобретения
15							120			LiZr ₂ (PO ₄) ₃	10	1000	10	11,2	30	0	Пример изобретения
16							150			CaTi ₄ (PO ₄) ₆	30	1000	60	15,3	11	0	Пример изобретения
17							100	20		CaTi ₄ (PO ₄) ₆	20	900	30	13,5	15	0	Пример изобретения
18							180			Отсутствует	Отсутствует	1000	120	5,3	8600	120	Сравнительный пример
19							100			AlPO ₄	15	850	60	5,1	6400	120	Сравнительный пример
20							100			MgAl ₂ O ₄	15	850	60	5,1	6250	120	Сравнительный пример
21							180			MgTi ₄ (PO ₄) ₆	40	1000	300	18,2	18	0	Пример изобретения
22	40						50			NbZr(PO ₄) ₃	50	800	30	19,3	20	0	Пример изобретения
23		50					80			CaZr ₄ (PO ₄) ₆	40	900	30	18,1	22	0	Пример изобретения
24			100				80			Отсутствует	Отсутствует	900	30	5,5	4850	100	Сравнительный пример
25				100			80			SrZr ₄ (PO ₄) ₆	40	900	5	17,5	23	0	Пример изобретения
26					100		100			KTi ₂ (PO ₄) ₃	30	950	30	14,8	36	0	Пример изобретения
27	70					30	100			MgTi ₄ (PO ₄) ₆	30	950	30	15,2	34	0	Пример изобретения
28	80	20					100			CaZr ₄ (PO ₄) ₆	30	1000	30	17,5	33	0	Пример изобретения
29	50					50	100			MgTi ₄ (PO ₄) ₆	20	850	180	15,6	39	0	Пример изобретения
30	50					50	120			MgTi ₄ (PO ₄) ₆	20	850	20	15,4	36	0	Пример изобретения
31			50	50			120			SrZr ₄ (PO ₄) ₆	10	900	10	13,5	40	20	Пример изобретения
32	60					40	120			MgTi ₄ (PO ₄) ₆	10	900	140	14,9	42	20	Пример изобретения

* Подчерквания указывают на неудовлетворение объему изобретения или на нехороший результат.

Получали листовую текстурированную электротехническую сталь, подвергнутую окончательному отжигу и характеризующуюся толщиной листа 0,23 мм. Листовую текстурированную электротехническую сталь разрезали на образцы при 100 мм × 300 мм, которые после этого подвергали травлению при использовании фосфорной кислоты. 5 Вслед за этим каждый из рабочих растворов, продемонстрированных в таблице 3, наносили при использовании устройства для нанесения покрытия валиком до получения массы высушенного покрытия на обеих сторонах, составляющего в совокупности 14 г/м². После этого проводили первую термическую обработку при 800°C на протяжении 60 секунд в атмосфере азота. Для обработки продолжительность выдерживания в 10 диапазоне от 600°C до 700°C составляла 5 секунд. Свойства после первой термической обработки исследовали тем же самым образом, как и в варианте оценки для таблицы 1, и результаты продемонстрированы в таблице 3.

После первой термической обработки проводили вторую термическую обработку в атмосфере азота при температуре и продолжительности, продемонстрированных в 15 таблице 3. Свойства после второй термической обработки исследовали тем же самым образом, как и в варианте оценки для таблицы 1, и результаты продемонстрированы в таблице 3.

Использующийся золь TiO₂ представлял собой продукт NTB-100, производства 20 компании Showa Titanium Co., Ltd., а использующийся золь ZrO₂ представлял собой продукт NanoUse ZR, производства компании Nissan Chemical Industries, Ltd. Как это определили при использовании метода динамического рассеяния света, диаметр первичных частиц составлял не более, чем 100 нм. Все золи являлись кристаллическими золями.

Количества компонентов, продемонстрированных в таблице 3, выражаются в 25 массовых частях при расчете на 100 массовых частей, в пересчете на твердое вещество, фосфата.

Для идентификации фазы кристалла использовали рентгеноструктурный анализ тонких пленок. В порядке примера на фигуре 1 продемонстрированы дифракционные 30 пики для № 4 после первой термической обработки, а на фигуре 2 продемонстрированы его пики дифракции после второй термической обработки.

35

40

45

Таблица 3

№	Фосфат (массовые части)		Коллоидный диоксид кремния (массовые части)	TiO ₂ (массовые части)	ZrO ₂ (массовые части)	Свойства после первой термической обработки		Условия проведения второй термической обработки			Фаза кристалла	Свойства после второй термической обработки			Примечания	
	Фосфат Mg	Фосфат Ca Al				Придаваемое напряжение [МПа]	Стойкость к влагопоглощению [мкг/150см ²]	Термостойкость [°C]	Продолжительность выдерживания в температурном диапазоне от 600 до 700°C	Температура прокаливания (°C)		Продолжительность прокаливания (с)	Придаваемое напряжение [МПа]	Стойкость к влагопоглощению [мкг/150см ²]		Термостойкость [°C]
1	100		80			5,0	3200	100	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	-	-	-	Сравнительный пример	
2	100		80			5,0	3200	100	10	1000	30	Mg ₂ P ₂ O ₇	7,5	200	60	Сравнительный пример
3	100		80	5		5,2	3300	100	30	900	120	MgTi ₄ (PO ₄) ₈	12,0	15	0	Пример изобретения
4	100		80	30		5,2	3300	100	30	900	120	MgTi ₄ (PO ₄) ₈	12,3	15	0	Пример изобретения
5	100		80	50		5,1	3150	100	30	900	120	MgTi ₄ (PO ₄) ₈	15,1	15	0	Пример изобретения
6	100		80		10	5,0	3280	100	45	950	60	Zr _{2,25} (PO ₄) ₃	12,1	18	0	Пример изобретения
7	100		80		20	4,9	3400	100	60	950	60	Zr _{2,25} (PO ₄) ₃	13,6	16	0	Пример изобретения
8	100		80		40	4,9	3260	100	20	1000	30	Zr _{2,25} (PO ₄) ₃	15,3	10	0	Пример изобретения
9	100		80	20	20	5,0	3400	100	30	850	60	MgTi ₄ (PO ₄) ₈ Zr _{2,25} (PO ₄) ₃	12,5	17	0	Пример изобретения
10		100	80			4,8	2500	120	10	900	180	AlPO ₄	7,2	160	60	Сравнительный пример
11		100	80		10	4,8	2800	120	10	900	180	Zr _{2,25} (PO ₄) ₃	12,3	11	0	Пример изобретения
12		100	80		20	4,8	2600	120	12	900	180	Zr _{2,25} (PO ₄) ₃	13,2	13	0	Пример изобретения
13		100	80		40	4,8	2890	120	25	1000	360	Zr _{2,25} (PO ₄) ₃	16,2	10	0	Пример изобретения
14	40	60	80	10		5,0	2930	120	25	900	30	Zr _{2,25} (PO ₄) ₃	12,4	17	0	Пример изобретения
15		50	80	10		4,9	3120	120	30	900	30	SrTi ₄ (PO ₄) ₈	12,3	22	0	Пример изобретения
16		100	80	20		4,9	3200	120	35	900	30	SrTi ₄ (PO ₄) ₈	13,6	13	0	Пример изобретения
17		100	80		20	4,9	3120	120	55	900	5	SrZr ₄ (PO ₄) ₈	13,8	14	0	Пример изобретения
18		100	80	10	10	4,9	2980	120	45	950	30	SrZr ₄ (PO ₄) ₈	12,6	11	0	Пример изобретения
19	50		80	15		5,0	3420	120	50	950	30	MgTi ₄ (PO ₄) ₈	16,1	12	0	Пример изобретения
20	80	20	80	20		5,1	3360	100	60	1000	30	MgTi ₄ (PO ₄) ₈	15,8	18	0	Пример изобретения
21	50		80			5,0	3440	120	20	850	180	Отсутствует	7,8	3200	80	Сравнительный пример
22	50	50	80		40	4,7	3320	120	30	850	20	Zr _{2,25} (PO ₄) ₃	13,4	15	0	Пример изобретения
23	50	50	80	20		5,0	2890	100	20	900	10	MgTi ₄ (PO ₄) ₈	13,5	16	0	Пример изобретения
24	100		80	30		5,2	3300	100	20	780	30	Отсутствует	5,4	3000	100	Сравнительный пример
25		100	80		10	4,8	2800	120	8	900	20	Отсутствует	6,0	2900	100	Сравнительный пример

* Подчеркивания указывают на неудовлетворение объему изобретения или на нехороший результат.

Как это продемонстрировано в таблице 3, можно видеть то, что в случае проведения

второй термической обработки и включения в покрытие кристалла, описывающегося формулой $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$, натяжение, придаваемое листовой стали, стойкость к влагопоглощению и термостойкость радикально улучшатся.

Пример 3

В кварцевом химическом стакане тщательно смешивали друг с другом 100 массовых частей первичного фосфата магния, 80 массовых частей коллоидального диоксида кремния, 5 массовых частей диоксида титана, в каждом случае в пересчете на твердое вещество, и 20 массовых частей, в пересчете на твердое вещество, ортофосфорной кислоты при 85% (масс.), что упаривали до сухости на горячей плитке, выставленной на 200°C. После этого получающееся в результате твердое вещество расплавляли в платиновом тигле при 1450°C на протяжении 2 часов и вслед за этим расплав выливали на железную плиту и быстро закачивали для получения стекла. После закалки стекло измельчали в порошок и размер частиц уменьшали до 5 мкм или менее. Размер частиц измеряли при использовании метода дифракционного рассеяния лазерного излучения в соответствии с документом JIS Z 8825: 2013, и как это было определено, диаметр 90% частиц составлял 5,0 мкм или менее.

Стекланный порошок (стеклофритта), полученный в соответствии с представленным выше описанием изобретения, суспендировали в этаноле и наносили при использовании устройства для нанесения покрытия при удалении излишков, используя планку, на поверхность каждого из двух образцов ферритной нержавеющей стали JFE 430ХТ, производства компании JFE Steel Corporation. Каждый из двух образцов имел размеры 100 мм × 100 мм × 0,5 мм в толщину. Количество покрытия подстраивали для получения массы высушенного покрытия при расчете на одну сторону 5 г/м².

Листовые стали после нанесения покрытия и высушивания (100°C × 2 минуты) подвергали первой термической обработке при 1000°C на протяжении 30 минут в атмосфере азота, и, таким образом, на поверхности каждой из листовых сталей (образец А) однородно образовывалось стекляннное покрытие. Кроме того, после этого одну из листовых сталей подвергали второй термической обработке при 800°C на протяжении 180 минут в атмосфере азота (образец В).

В случае образования покрытия в результате получения стеклофритты и изготовления из нее порошка на прохождение реакции потребуется время. Таким образом, для исследования того, будет ли определено в качестве покрытия покрытие, полученное данным образом, и будет ли образовываться желательная структура кристалла, было проведено исследование изолирующих свойств, адгезии между покрытием и листовой сталью и стойкость к влагопоглощению и при использовании рентгеноструктурного анализа было проведено идентифицирование фазы кристалла. Результаты продемонстрированы в таблице 4. Оценки свойств проводили следующим далее образом.

Изолирующие свойства: испытание проводили при использовании метода измерения поверхностного сопротивления, описанного в документе JIS C2550-4. Значения силы тока (значения силы тока Франклина), составляющие 0,20 А или менее, определяли как хорошие. С учетом воздействия стойкости к влагопоглощению испытание проводили после оставления образцов в помещении учреждения на протяжении одного месяца после получения покрытия.

Адгезия: использовали метод решетчатых надрезов из документа JIS K5600 5-6. Используемая клейкая лента представляла собой продукт Cellotape (зарегистрированная торговая марка) СТ-18 (сила адгезии: 4,01 н/10 мм). Из числа квадратов при 2 мм × 2 мм в таблице 6 продемонстрировано количество отслоившихся

квадратов. В случае отслаивания четырех или более квадратов такие случаи ранжировались как дефектные.

Метод оценки стойкости к влагопоглощению соответствует представленному выше описанию изобретения, и поэтому его описание опускается.

5 Таблица 4

№	Фаза кристалла	Изолирующие свойства [А]	Адгезия	Стойкость к влагопоглощению [мкг/150 см ²]	Примечания
А	Отсутствует	0,25	3	2500	Сравнительный пример
В	MgTi ₄ (PO ₄) ₆	0,05	2	10	Пример изобретения

* Подчеркивания указывают на неудовлетворение объема изобретения или на нехороший результат.

Как это продемонстрировано в таблице 4, покрытие после кристаллизации характеризовалось превосходной стойкостью к влагопоглощению и хорошими изолирующими свойствами и адгезией и было определено в качестве покрытия, и поэтому, как это можно видеть, покрытие может быть использовано в качестве различных типов неорганических покрытий.

(57) Формула изобретения

1. Металлический лист с покрытием, содержащий металл и покрытие, образованное на металле,

при этом покрытие содержит Si, P, O и по меньшей мере один элемент, выбранный из группы, состоящей из Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Al и Mn,

при этом покрытие включает соединение, имеющее кристаллическую структуру, относящуюся к типу NASICON, представленную общей формулой $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$,

причем в общей формуле $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$ M^I является по меньшей мере одним элементом, выбранным из группы, состоящей из Li, Na, K, 1/2Mg, 1/2Ca, 1/2Sr и 1/4Zr,

M^{IV} является по меньшей мере одним элементом, выбранным из группы, состоящей из Zr, Ge, Ti, Hf, Cr + Na, Nb – Na и Y + Na, а M^V является по меньшей мере одним элементом, выбранным из группы, состоящей из P, As и Si + Na.

2. Металлический лист по п. 1, в котором покрытием является бесхромовое покрытие, свободное от Cr.

3. Металлический лист по п. 1, который является листовой текстурированной электротехнической сталью.

4. Рабочий раствор для образования покрытия на металлическом листе, содержащий по меньшей мере один фосфат металла, выбранного из группы, включающей Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Al и Mn;

коллоидный диоксид кремния и

соединение, имеющее кристаллическую структуру, относящуюся к типу NASICON, представленную общей формулой $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$,

причем в общей формуле $M^I M^{IV}_2 (M^V O_4)_3$ M^I является по меньшей мере одним элементом, выбранным из группы, состоящей из Li, Na, K, 1/2Mg, 1/2Ca, 1/2Sr и 1/4Zr,

M^{IV} является по меньшей мере одним элементом, выбранным из группы, состоящей из Zr, Ge, Ti, Hf, Cr + Na, Nb – Na и Y + Na, а M^V является по меньшей мере одним элементом,

выбранным из группы, состоящей из P, As и Si + Na.

5. Способ получения металлического листа с покрытием по любому из пп. 1-3, включающий:

нанесение на металлический лист рабочего раствора для образования покрытия по п. 4 и

проведение по меньшей мере одной термической обработки металлического листа в неокислительной атмосфере.

6. Способ получения металлического листа с покрытием по любому из пп. 1-3, включающий:

нанесение на металлический лист рабочего раствора для образования покрытия, при этом рабочий раствор для образования покрытия содержит по меньшей мере один фосфат металла, выбранного из группы, включающей в себя Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, Al и Mn, коллоидный диоксид кремния и металлический золь, имеющий диаметр первичных частиц, составляющий 100 нм или менее; и

после указанного нанесения проведение по меньшей мере одной термической обработки металлического листа в неокислительной атмосфере для получения покрытия, содержащего соединение, имеющее кристаллическую структуру, относящуюся к типу NASICON, представленную общей формулой $M^I M^{IV}{}_2(M^V O_4)_3$,

при этом при термической обработке металлический лист выдерживают в диапазоне температур от 600°C или более и до 700°C или менее на протяжении от 10 секунд или более и до 60 секунд или менее, а после выдерживания проводят прокаливание металлического листа при температуре, составляющей 800°C или более.

7. Способ получения металлического листа с покрытием по любому из пп. 1-3, включающий:

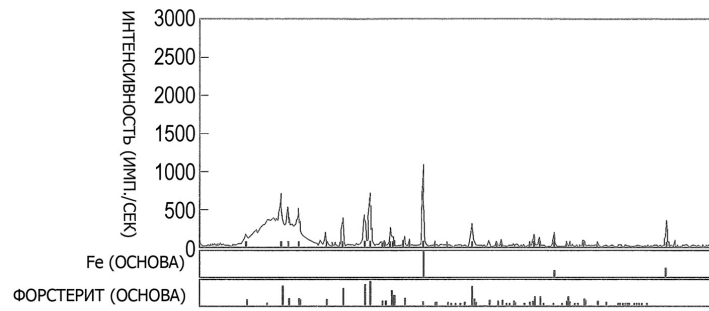
нанесение на металлический лист рабочего раствора для образования стеклянного покрытия, содержащего стеклянный порошок с таким составом, который обеспечивает после проведения термической обработки получение в наносимом покрытии соединения, имеющего кристаллическую структуру, относящуюся к типу NASICON, представленную общей формулой $M^I M^{IV}{}_2(M^V O_4)_3$; и

после указанного нанесения проведение по меньшей мере одной термической обработки металлического листа в неокислительной атмосфере.

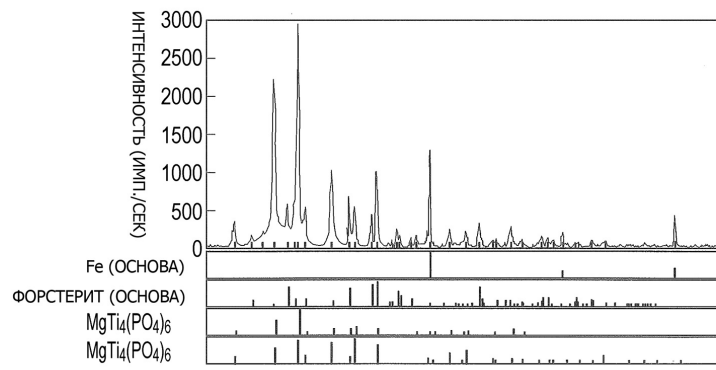
35

40

45



Фиг. 1



Фиг. 2