

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年7月26日(26.07.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/135518 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 8/16 (2006.01)

C23C 2/26 (2006.01)

C23C 2/06 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/001153

(22) 国際出願日: 2018年1月17日(17.01.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2017-006606 2017年1月18日(18.01.2017) JP

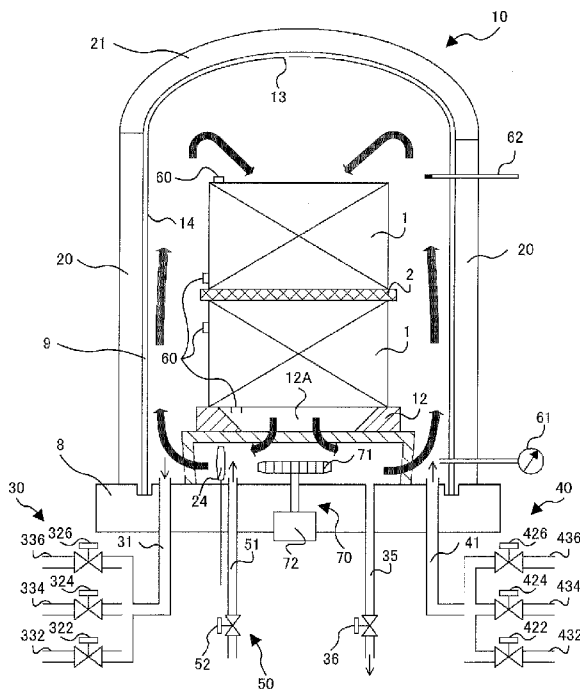
(71) 出願人: 日新製鋼株式会社(NISSHIN STEEL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山本 正樹 (Yamamoto Masaki); 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日新製鋼株式会社内 Tokyo (JP). 中野忠 (NAKANO Tadashi); 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日新製鋼株式会社内 Tokyo (JP). ▲高▼橋 一郎(TAKAHASHI

Ichiro); 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日新製鋼株式会社内 Tokyo (JP). 中溝 浩行(NAKAMIZO Hiroyuki); 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日新製鋼株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 敏明 (SATO Toshiaki); 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日新製鋼株式会社内 Tokyo (JP). 栗栖 義信(KURISU Yoshinobu); 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日新製鋼株式会社内 Tokyo (JP). 櫻庭 雄樹(SAKURABA Yuuki); 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日新製鋼株式会社内 Tokyo (JP). 湯倉 義孝(YUKURA Yoshitaka); 〒7370051 広島県呉市中央一丁目2番3号 日新工機株式会社内 Hiroshima (JP). 太田 勉(OHTA Tsutomu); 〒7370051 広島県呉市中央一丁目2番3号 日新工機株式会社内 Hiroshima (JP). 梶本 真一(KAJIMOTO Shinichi); 〒7370051 広島県呉市中央一丁目2番3号 日新工機株式会社内 Hiroshima (JP). 鈴木 昇(SUZUKI Noboru); 〒8068586 福岡県北九

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR MANUFACTURING BLACK PLATED STEEL SHEET

(54) 発明の名称: 黒色めっき鋼板の製造方法およびその製造装置



(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a black plated steel sheet by bringing a molten Al- and Mg-containing Zn-plated steel sheet into contact with water vapor in a sealed container, and provides a method for manufacturing a black plated steel sheet whereby a plating layer is uniformly blackened and improve appearance is obtained. A method for manufacturing a black plated steel sheet by bringing a molten Al- and Mg-containing Zn-plated steel sheet 1 into contact with water vapor in a sealed container 10, the sealed container 10 being configured so that either the flow rate of water vapor introduced into the sealed container 10 or the flow rate of water vapor discharged from the sealed container 10 is variably controlled, whereby the pressure in the sealed container 10 is maintained at a predetermined value, and the water vapor introduced into the sealed container 10 and the molten Al- and Mg-containing Zn-plated steel sheet 1 being brought into contact with each other in the sealed container 10 in which the pressure thereof can be maintained at the predetermined value.



州市八幡西区東浜町 1 番 1 号 黒崎播磨株式会社内 Fukuoka (JP). 土山 雅彦(TSUCHIYAMA Masahiko); 〒8068586 福岡県北九州市八幡西区東浜町 1 番 1 号 黒崎播磨株式会社内 Fukuoka (JP). 村井 裕輔(MURAI Yuusuke); 〒8068586 福岡県北九州市八幡西区東浜町 1 番 1 号 黒崎播磨株式会社内 Fukuoka (JP).

(74) 代理人: 納谷 洋弘, 外(NAYA Hiromitsu et al.); 〒5410041 大阪府大阪府中央区北浜四丁目 7 番 2 8 号 住友ビルディング第 2 号館 7 階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板を密閉容器中で水蒸気と接触させて黒色めっき鋼板の製造方法に関し、めっき層を均一に黒色化してより見栄えの良い黒色めっき鋼板を製造する方法を提供する。溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板 1 を密閉容器 10 中で水蒸気と接触させて黒色めっき鋼板を製造する方法であって、前記密閉容器 10 は、当該密閉容器 10 内に導入される水蒸気の流量と当該密閉容器 10 内から排出される水蒸気の流量とのうち少なくともいずれか一方が可変制御されることにより、当該密閉容器 10 内の圧力が所定値に維持されるように構成されており、圧力が前記所定値に維持されうる前記密閉容器 10 内において、当該密閉容器 10 内に導入された水蒸気と、前記溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板 1 とを接触させる。

明 細 書

発明の名称： 黒色めっき鋼板の製造方法およびその製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、黒色めっき鋼板を製造する方法およびその製造装置に関する。

背景技術

[0002] 建築物の屋根材や外装材、家電製品、自動車などの分野では、意匠性などの観点から黒色の外観を有する鋼板のニーズが高まっている。鋼板の表面を黒色化する方法としては、鋼板の表面に黒色塗料を塗布して黒色塗膜を形成する方法があるが、黒色塗膜を形成せずに、めっき鋼板の金属光沢および銀白色の色調を遮蔽して、めっき層そのものを酸化させて黒色化する方法が提案されている。例えば、特許文献1には、溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を、密閉容器の内部で水蒸気と接触させて、黒色化した酸化皮膜を溶融Al、Mg含有Znめっき層に形成させる方法が記載されている。

[0003] また、特許文献2には、めっき鋼板の間にスペーサーを配置してめっき鋼板に水蒸気を接触させる方法が記載されている。当該方法によれば、めっき鋼板の間にスペーサーを配置することで、めっき鋼板の周縁部と中心部に水蒸気を同じように接触させることができるため、めっき層の表面をより均一に黒色化できる。

[0004] 以下、この明細書では、溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を、単に「めっき鋼板」とも言うことがある。また、溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板の溶融Al、Mg含有Znめっき層を、単に「めっき層」ということがある。さらに、溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板の溶融Al、Mg含有Znめっき層を黒色化するために、密閉容器の内部で溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板に水蒸気を接触させることを、単に「水蒸気処理」ともいう。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第5335159号公報

特許文献2：特開2013-241676号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述したように、めっき層をより均一に黒色化するためには、めっき鋼板の黒色化すべき領域全体に水蒸気を十分に行き渡らせ、めっき層の表面に対して均一に水蒸気を接触させることが非常に重要となる。

[0007] しかし、上記従来の方法で水蒸気処理を行って黒色めっき鋼板の製造を行っていたところ、時として、均一な外観の黒色めっき鋼板が得られなくなるという課題が発生した。種々の検討を行ったところ、水蒸気処理中に必要な量の水蒸気が、密閉容器中の黒色化すべきめっき鋼板に十分に行き渡っていないためと考えられた。

[0008] そこで、本願発明では、めっき層を均一に黒色化してより見栄えの良い黒色めっき鋼板を製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] (1) 溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を密閉容器中で水蒸気と接触させて黒色めっき鋼板を製造する方法であって、前記密閉容器は、当該密閉容器内に導入される水蒸気の流量と当該密閉容器内から排出される水蒸気の流量とのうち少なくともいずれか一方が可変制御されることにより、当該密閉容器内の圧力が所定値に維持されるように構成されており、圧力が前記所定値に維持されうる前記密閉容器内において、当該密閉容器内に導入された水蒸気と、前記溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板とを接触させることを特徴とする、黒色めっき鋼板の製造方法。

[0010] (2) 前記所定値は、前記密閉容器内の規定の圧力値に対して、80%以上、120%以下の圧力値であることを特徴とする、(1)に記載の、黒色めっき鋼板の製造方法。

[0011] (3) 溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を密閉容器中で水蒸気と接触させて黒色めっき鋼板を製造する装置であって、前記溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を内部に配置可能な密閉容器と、前記密閉容器内に導入される水蒸

気の流量と当該密閉容器内から排出される水蒸気の流量とのうち少なくともいずれか一方を可変制御することにより、当該密閉容器内の圧力を所定値に維持可能な圧力制御手段と、を備え、圧力が前記圧力制御手段によって前記所定値に維持されうる前記密閉容器内において、当該密閉容器内に導入された水蒸気と、前記溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板とを接触させることを可能にした、黒色めっき鋼板の製造装置。

[0012] (4) 前記所定値は、前記密閉容器内の規定の圧力値に対して、80%以上、120%以下の圧力値であることを特徴とする、(3)に記載の、黒色めっき鋼板の製造装置。

[0013] 上記(1)、(3)の構成によれば、溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板を密閉容器内で水蒸気と接触させて黒色化させる際、密閉容器内に導入口から水蒸気を導入しつつ、排出口からは密閉容器内の水蒸気を排出することにより、黒色化させる際に水蒸気と反応して発生する水素ガスを適切に排出することができ、密閉容器内に必要な水蒸気量を確保することができる。なお、密閉容器内の圧力は、密閉容器内に導入される水蒸気の流量と当該密閉容器内から排出される水蒸気の流量とのうち少なくともいずれか一方を可変制御することにより、所定の圧力に維持されうるように構成されている。

[0014] 上記(2)、(4)の構成によれば、密閉容器内のめっき鋼板の水蒸気処理の状況に応じ、水蒸気処理における密閉容器内の規定の圧力値に対して、80%以上、120%以下の圧力値の範囲で適切に制御し、良質の黒色めっき鋼板を製造することができる。

発明の効果

[0015] 本願発明によれば、見栄えの良い良質な黒色めっき鋼板を製造する方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本願発明に係る黒色めっき鋼板を製造する方法のフローチャートである。

[図2]本願発明に係る黒色めっき鋼板を製造する装置の模式図である。

[図3]本発明に係る黒色めっき鋼板を製造する装置の制御系を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] [黒色めっき鋼板を製造する方法]

本願発明に係る黒色めっき鋼板を製造する方法は、AlおよびMgを含有する溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を密閉容器の内部で水蒸気に接触させて黒色めっき鋼板を製造する方法である。

[0018] 本願発明の方法は、図1のフローチャートに示されているように、密閉容器の内部に配置した溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を加熱する第1工程(S110)と、密閉容器の内部の雰囲気ガスを排気して、密閉容器内部の気体圧力を70kPa以下にする第2工程(S120)と、密閉容器の内部に水蒸気を導入して所定の圧力の下、めっき層を黒色化する第3工程(S130)と、第3工程(S130)の後に密閉容器の内部の圧力をいったん大気圧に戻した後に、密閉容器内部の気体圧力を再び70kPa以下にする第4工程(S140)と、密閉容器内部のめっき鋼板を冷却する第5工程(S150)とが、この順番で行われる。なお、雰囲気ガスとは、密閉容器の内部に存在するガスを意味し、本願明細書に記載された大気、水蒸気、水素を含有する水蒸気、窒素ガスなどの総称である。

[0019] 以下、各工程についてより詳しく説明する。

[0020] (第1工程)

第1工程(S110)では、密閉容器の内部に配置しためっき鋼板を加熱する。

[0021] 密閉容器10は、めっき鋼板1を配置する配置部12を内部に有し、雰囲気ガスの排気による内部の気体圧力の低下や水蒸気の導入、加熱、冷却などに耐えうる強度を有していればよい。密閉容器10は、その外部から内部への気体の流入が実質的に不可能な密閉状態と、外部から内部へのめっき鋼板の搬入が可能な開放状態との、いずれをもとることが可能に構成されている。密閉容器10は、後述する排気配管31、水蒸気供給配管41、ガス導入配管51およびドレン配管35などを接続可能な開口をその壁面または底面

に有しており、これらの配管に設けられた開閉弁を閉じることで容器の内部を密閉状態にできるように構成されている。また、密閉容器 10 は、その外壁面に、密閉容器 10 を加熱または冷却して密閉容器内の温度調整を行う温度調整機構 20、21 を備えていてもよい。

[0022] めっき鋼板 1 は、基材鋼板と、基材鋼板の表面に形成された溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき層とを有する。

[0023] 基材鋼板の種類は特に限定されないが、例えば、低炭素鋼、中炭素鋼、高炭素鋼、および合金鋼などからなる鋼板を使用することができる。良好なプレス成形性が必要とされる場合は、低炭素 Ti 添加鋼および低炭素 Nb 添加鋼などの深絞り用鋼板が基材鋼板として好ましい。また、P、Si、Mnなどを添加した高強度鋼板を用いてもよい。

[0024] 溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき層は、水蒸気との接触により黒色化する組成を有していればよい。めっき層が水蒸気との接触により黒色化するメカニズムは不明であるが、一つの仮説としては、水蒸気との接触によりめっき層表面およびめっき層中に酸素欠乏型の欠陥構造を有する Zn、Al、Mg の酸化物（例えば、 ZnO_{1-x} など）や水酸化物が生成されるためと推察される。このように、酸素欠乏型の酸化物や水酸化物が生成されると、その欠陥準位に光がトラップされるため、上記の酸化物や水酸化物が黒色外観を呈することになる。例えば、Al が 0.1 質量%以上 60 質量%以下、Mg が 0.01 質量%以上 10 質量%以下、Zn が残部の組成を有するめっき層は、水蒸気との接触によって好適に黒色化することができる。

[0025] 市場で最も多く流通している溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板は、めっき層中に Al を 6 質量%程度、Mg を 3 質量%程度含んだものである。このようなめっき組成の金属組織は、[Al/Zn/Zn₂Mg の三元共晶組織] の素地中に、[初晶の Al 相]、または、[初晶の Al 相] と [Zn 単相] とが混在したものとなっており、水蒸気処理により好適にめっき層を黒色化することができる。各相（Al 相、Zn 相および Zn₂Mg 相）は、それぞれ不規則な大きさおよび形状を成して互いに入り組んでいる。初晶の Al 相と

$\text{Al} / \text{Zn} / \text{Zn}_2\text{Mg}$ の三元共晶組織中の Al 相は、 $\text{Al} - \text{Zn} - \text{Mg}$ の三元系平衡状態図における高温での Al 相（ Zn を固溶する Al 固溶体であり、少量の Mg を含む）に由来するものである。この高温での Al 相は、常温では、通常は微細な Al 相と微細な Zn 相に分離して現れる。三元共晶組織中の Zn 相は、少量の Al を固溶し、場合によってはさらに Mg を固溶する Zn 固溶体である。三元共晶組織中の Zn_2Mg 相は、 $\text{Zn} - \text{Mg}$ の二元系平衡状態図における Zn が約 84 質量% の点付近に存在する金属間化合物相である。

[0026] 水蒸気との接触によって好適に黒色化することができるめっき層は、 $[\text{Al} / \text{Zn} / \text{Zn}_2\text{Mg}]$ の三元共晶組織の素地中に、[初晶の Al 相]、または、[初晶の Al 相] と [Zn 単相] とが混在した金属組織を有するものに限られず、初晶は Zn 相であってもよく、また、例えば Si のように、めっき層中に含有されている他の元素に由来する金属間化合物が初晶であってもよい。さらに、 $\text{Al} / \text{Zn} / \text{Zn}_2\text{Mg}$ の三元共晶組織に代えて、 Zn_2Mg や $\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$ の金属間化合物であってもよい。これらの金属間化合物であっても、水蒸気と接触することにより、めっき層表面およびめっき層中に酸素欠乏型の欠陥構造を有する Zn 、 Al 、 Mg を含む酸素欠乏型の酸化物や水酸化物が生成され、その欠陥準位に光がトラップされるため、上記の酸化物や水酸化物が黒色外観を呈することになる。

[0027] めっき層の厚みは特に限定されるものではないが、 $3\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。めっき層の厚みが $3\ \mu\text{m}$ 以上であれば、めっき鋼板 1 の取り扱い時に入るキズが基材鋼板に到達しにくくなり、黒色外観の保持性および耐食性がより高くなる。また、めっき層の厚みが $100\ \mu\text{m}$ 以下であると、圧縮を受けた際のめっき層と基材鋼板の延性が異なることによる、加工部におけるめっき層と基材鋼板との剥離がより生じにくくなる。

[0028] めっき鋼板 1 の形状は、黒色化すべき領域のめっき層が水蒸気と接触することができるのであれば、特に限定されない。例えば、めっき鋼板 1 の形状は、めっき層が平坦な形状（例えば、平板状）でもよいし、屈曲した形状（

例えば、コイル状)であってもよい。なお、コイル状とは、めっき鋼板 1 により構成される金属帯が、径方向に間隔をあけて巻かれた形状を意味する。密閉容器 10 内部への配置の容易さや、その前後の搬送の容易さの観点から、めっき鋼板 1 の形状はコイル状であることが好ましい。めっき鋼板 1 の形状をコイル状とした場合、当該めっき鋼板 1 の径方向の間隔については、水蒸気の浸入が容易となるように、径方向に隣り合う表面同士の間隔の最短距離が 0.05 mm 以上確保されることが好ましい。

[0029] また、コイル状のめっき鋼板 1 における上記間隔を維持するため、巻かれためっき鋼板 1 の表面の間にスペーサーを配置することができる。当該スペーサーの形状は、コイル状のめっき鋼板表面のめっき層に十分水蒸気を行き渡らせることができればよく、例えば、線状のスペーサーでもよいし、面状のスペーサーであってもよい。線状のスペーサーは、めっき鋼板表面の一部に配置される線材であり、面状のスペーサーは、めっき鋼板表面の少なくとも一部に配置される平板状の部材である。めっき鋼板表面とスペーサーとが接触する面積は小さい方が好ましく、一つの接触点における接触面積は 15 mm² 以下であることが好ましい。スペーサーの材質は、水蒸気処理中に著しい劣化や発火、めっき鋼板との融着または溶解が生じなければ特に限定されないが、その材質は金属または樹脂が好ましく、水蒸気透過性を有する材料であることがより好ましい。

[0030] また、めっき鋼板 1 の表面の一部に黒色化されない部分を意図的に形成しようとするときは、当該黒色化されない部分をアルミテープまたは樹脂テープによってマスキングしてもよい。

[0031] また、めっき鋼板 1 は、密閉容器 10 の内部に配置されるにあたって、単層に配置してもよいし、積層して配置してもよい。例えば、上記コイル状のめっき鋼板 1 はアイアップで配置することができる。また、2 個以上のコイル状のめっき鋼板 1 を同時に黒色化するときは、2 個以上のコイル状のめっき鋼板 1 をいずれもアイアップで重ねて密閉容器内に配置することができる。なお、密閉容器内に配置する際は、水蒸気を容易に浸入させるため、隣り

合うめっき鋼板の間にスペーサーを配置するなどして、前述したよう0.05 mm以上となるように配置することが好ましい。また、任意の形状に加工されためっき鋼板1を密閉容器内に配置して黒色化してもよく、その際は密閉容器10内に棚を設けて、加工されためっき鋼板を棚に乗せてもよいし、加工されためっき鋼板を棚から吊り下げるようにしてもよい。

[0032] また、第1工程(S110)において、めっき鋼板1は、露点が常にめっき鋼板温度未満であるガス(低水蒸気ガス)の存在下で加熱される。つまり、密閉容器10の内部に存在する雰囲気ガスは低水蒸気ガスである。めっき鋼板1の加熱作業を容易にする観点から、低水蒸気ガスは大気であってもよいが、めっき鋼板1の黒色化が可能な限りにおいて、窒素などの不活性ガスに置換してもよい。その他、大気よりも低露点の雰囲気ガスに置換してもよい。なお、低水蒸気ガスは、密閉容器10に接続されたガス導入部50から密閉容器10内へ導入することができる。なお、この明細書では、露点がめっき鋼板温度未満であるガスのことを「低水蒸気ガス」という。

[0033] 加熱前のめっき鋼板1の温度は、通常、常温程度であり、また、めっき鋼板1の熱容量は大きい。したがって、露点がめっき鋼板温度以上となる、水蒸気を多く含有する雰囲気ガスの存在下でめっき鋼板1を加熱すると、めっき鋼板1の表面近傍の雰囲気ガスがめっき鋼板1で冷却されてめっき鋼板表面に結露が生じることがある。その結果、めっき鋼板1の結露が生じた部分に対して水蒸気が接触できずに黒色化が阻害され、めっき層を均一に黒色化できないおそれがある。さらに、結露によってめっき鋼板表面が腐食し、白錆に覆われることで外観を損なうおそれもある。

[0034] これに対して本発明では、この第1工程(S110)において、低水蒸気ガスの存在下でめっき鋼板1を加熱している。これにより、水蒸気の凝縮による結露を発生し難くし、めっき層をより均一に黒色化してめっき鋼板1の外観をより見栄え良くできる。したがって、この第1工程(S110)における雰囲気ガスの露点は常温以下であることがより好ましく、例えば、本工程における雰囲気ガスを大気とすることができる。また、加熱に伴ってめっ

き鋼板 1 の温度が上昇していくので、加熱開始時における雰囲気ガスの露点めっき鋼板 1 の温度より低い状態であれば、通常、雰囲気ガスの露点は常にめっき鋼板温度未満となり、上記めっき鋼板 1 に対する結露の発生が防がれることとなる。

[0035] 第 1 工程 (S 1 1 0) におけるめっき鋼板 1 の加熱は、めっき層の表面温度が水蒸気との接触によってめっき層が黒色化される温度（以下、「黒色処理温度」ともいう。）に達するまで行われる。例えば、密閉容器 1 0 内に設置しためっき鋼板 1 の表面温度を温度測定センサーで測定しながら黒色処理温度を超えるまで加熱を行うようにするとよい。

[0036] なお、めっき鋼板 1 は熱容量が大きいので、表面温度が一様に上昇せず、表面温度にムラが生じることがある。したがって、めっき鋼板表面の複数の点もしくは領域、または表面全体の温度を測定しながら加熱を行い、測定された最も低い表面温度が黒色処理温度に到達するまで加熱が行われるようにすることが好ましい。なお、測定データを蓄積することによって、温度を実測することなく、加熱条件を設定して加熱を終了することも可能である。

[0037] 黒色処理温度は、めっき層の組成（例えば、めっき層中の Al および Mg の量）もしくは厚み、または必要とする明度などに応じて任意に設定することができるが、50℃以上350℃以下であることが好ましく、105℃以上200℃以下であることがより好ましい。黒色処理温度が105℃以上であれば黒色化をより短時間で行うことができる。また、黒色処理温度が350℃以下であれば黒色化装置の小型化が図れるとともに、黒色化する際の水蒸気やめっき鋼板 1 の加熱に必要なエネルギー消費を抑えることができ、さらにめっき層の黒色化度合いを容易に制御することができる。

[0038] めっき鋼板 1 の加熱方法は、めっき層の表面を黒色処理温度にすることができればよく、特に限定されるものではない。例えば、密閉容器 1 0 内にシーヒータ等の加熱装置 2 4 を設けて、密閉容器 1 0 内の雰囲気ガスを加熱してめっき鋼板 1 を加熱してもよいし、密閉容器 1 0 の外壁面に設けられた温度調整機構 2 0、2 1 により、密閉容器 1 0 内の温度調整を行ってめっき

鋼板 1 を加熱してもよい。もちろん、加熱する際にシースヒータ等の加熱装置 24 や上記温度調整機構 20、21 を単独で使用してもよいし、これらを併用して加熱するようにしてもよい。

[0039] なお、密閉容器内の雰囲気ガスを加熱する際に、密閉容器 10 内に設けたサーキュレーションファン 71 などの攪拌装置 70 で雰囲気ガスを攪拌すると、効率よく短時間でムラ無く、めっき鋼板 1 を加熱することが可能である。

[0040] (第 2 工程)

第 2 工程 (S 120) では、密閉容器 10 内の雰囲気ガスを、排気配管 31 を通じて排気し、密閉容器 10 内の気体の圧力を 70 kPa 以下にする。例えば、密閉容器 10 外に設置した排気ポンプ (図示せず。) で、密閉容器 10 の中の雰囲気ガスを排出することで、密閉容器 10 内の気体の圧力を上記範囲にすることができる。第 2 工程 (S 120) においては、雰囲気ガスの排気を 1 回のみ行ってもよいし、密閉容器 10 内に残存する水蒸気以外の気体成分の量をより少なくするため、雰囲気ガスの排気と、ガス導入配管 51 からの低水蒸気ガスの導入を繰り返し行ってもよい。

[0041] 本願発明の実施例では、第 2 工程 (S 120) で密閉容器 10 内の雰囲気ガスを排気して密閉容器 10 内の気体圧力を低くすることによって、後述する第 3 工程 (S 130) で導入される水蒸気を、めっき鋼板 1 の間の隙間にまで十分に行き渡らせることができる。これにより、黒色化すべきめっき層全体をより均一に水蒸気処理することができ、黒色化のムラを発生しにくくすることができる。また、第 2 工程 (S 120) における排気によって、第 3 工程 (S 130) で水蒸気を導入した後の密閉容器 10 内の酸素濃度を 13% 以下にすることができる。このような観点から、第 2 工程 (S 120) では、密閉容器 10 内の気体圧力を 70 kPa 以下にすることが好ましく、さらに 50 kPa 以下にすることがより好ましい。

[0042] (第 3 工程)

第 3 工程 (S 130) では、密閉容器 10 内に水蒸気を導入してめっき鋼

板 1 のめっき層を黒色化する。すなわち、第 3 工程 (S 1 3 0) では、めっき鋼板 1 に対して、水蒸気処理を行う。

[0043] めっき鋼板 1 の黒色化を均一に行うため、第 3 工程 (S 1 3 0) は、めっき層の表面のうち複数の点もしくは領域、または表面の全体のうち、測定された温度が最も高い箇所の温度と、測定された温度が最も低い箇所の温度との差が 3 0℃以下、好ましくは 2 0℃以下、さらに好ましくは 1 0℃以下となってから、行われることが好ましい。つまり、第 3 工程 (S 1 3 0) は、めっき鋼板全体の表面温度が一樣となってから行われることがより好ましい。例えば、めっき鋼板表面の温度差を上記範囲内にするため、第 1 工程 (S 1 1 0) と第 2 工程 (S 1 2 0) との間や、第 2 工程 (S 1 2 0) と第 3 工程 (S 1 3 0) との間に、めっき鋼板 1 を静置してめっき層の表面温度を均一化させる表面温度均一化工程を設けてもよい。

[0044] 第 3 工程 (S 1 3 0) では、水蒸気処理中の密閉容器 1 0 内の雰囲気温度が 1 0 5℃以上且つ水蒸気処理中の密閉容器 1 0 内の相対湿度が 8 0 %以上 1 0 0 %以下であることが好ましい。雰囲気温度を 1 0 5℃以上とし、水蒸気の相対湿度を 8 0 %以上とすることで、黒色化をより短時間に行うことができる。また、雰囲気温度を 1 0 5℃以上とすることによって、めっき層を十分に黒色化し、たとえば $L^*a^*b^*$ 色空間におけるめっき層の明度 L^* を、6 0 以下、好ましくは 4 0 以下、さらに好ましくは 3 5 以下にまで低下させることができる。なお、上記めっき層表面の明度 (L^* 値) は、分光型色差計を用いて、分光反射測定法で測定される。また、雰囲気温度を 1 0 5℃以上とすることによって水分が凝縮しにくくなるため、密閉容器 1 0 の内部や、めっき層表面への結露の発生を抑制することができる。なお、雰囲気温度は 1 0 5℃以上 3 5 0℃以下であることがより好ましく、1 0 5℃以上 2 0 0℃以下であることがさらに好ましい。相対湿度は 1 0 0 %であることがより好ましい。また、水蒸気処理中の密閉容器 1 0 内の酸素濃度は 1 3 %以下であることが好ましく、酸素濃度を 1 3 %以下とすることで、黒色化のムラの発生を抑えることができる。なお、この明細書では、密閉容器の内部の雰囲気

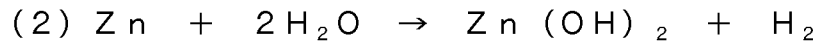
ガスの温度を「雰囲気温度」と称する。雰囲気温度は、密閉容器の内部に設けられたガス温度計測部 6 2 により計測することができる。

[0045] また、第 3 工程（S 1 3 0）における水蒸気処理中に、上記雰囲気温度を保つため、密閉容器 1 0 の内部を加熱してもよく、加熱方法は密閉容器の内部の温度および相対湿度が上記範囲に制御される限りにおいて特に限定されない。例えば、温度調整機構 2 1、2 0 を使用してもよく、密閉容器 1 0 内に設けたシースヒータ等の加熱装置 2 4 を使用してもよい。また、導入される水蒸気を加熱することで、密閉容器 1 0 の内部を加熱してもよい。

[0046] ところで、現在の技術では 1 0 0℃を超える雰囲気での相対湿度や露点、水蒸気分圧そのものを直接測定することは困難である。第 3 工程（S 1 3 0）において、水蒸気の導入を開始した直後の密閉容器 1 0 内の雰囲気は完全に水蒸気であるため、密閉容器 1 0 の内部で測定される圧力計 6 1 の値を、そのときの温度下における飽和水蒸気圧で除したものが、密閉容器 1 0 内の相対湿度となる。しかし、めっき層の黒色化が始まると、めっき層の金属と水蒸気とが反応して酸化物や水酸化物が生成する反応の副成物である水素ガスが発生するため、測定される圧力計 6 1 の値は、水蒸気分圧と水素分圧をあわせた全圧となる。つまり、所定の全圧を維持するように水蒸気が導入されていても、この水素ガスが水蒸気処理中の密閉容器内の雰囲気ガスに混在しているため、実際の相対湿度が上記好ましい範囲よりも低くなってしまう恐れがある。

[0047] すなわち、Z n が水蒸気と反応して Z n の酸化物または水酸化物が生成されると同時に水素ガスが発生する。反応式は下記（1）式、（2）式のとおりと考えられる。この水素ガスの発生に伴い、密閉容器 1 0 内に水素ガスが溜まっていき、水蒸気と水素ガスとが共存することにより相対湿度が低下してしまうという問題が発生する。本発明者らは、このような現象が密閉容器 1 0 内で起こっているために、めっき層が十分に水蒸気と接触できなくなり、均一な外観の黒色めっき鋼板 1 が得られなくなったと考えた。





[0048] 上記のような問題に対して本願発明では、適切な相対湿度を保つため、第3工程（S130）において密閉容器10内に水蒸気を導入した後、密閉容器10の内部から一定量の雰囲気ガスを排出し、かつ、密閉容器の内部に水蒸気をさらに導入している。すなわち、密閉容器10の内部から一定量の雰囲気ガスを排出するとともに密閉容器10の内部に水蒸気をさらに導入しながら第3工程（S130）を行うことで、密閉容器10の内部で発生する水素ガスを含む雰囲気ガスを密閉容器10外に排出するように構成している。このように構成することで、密閉容器10内から水素ガスが排除されるため、密閉容器10内の全圧は、発生した水素の圧力を含まず、飽和水蒸気の圧力のみから構成され、密閉容器10内の全圧をそのときの温度の飽和水蒸気圧で除したものが正しい相対湿度を示すようになる。

[0049] また、密閉容器10の内部に水素ガスが残留しないように雰囲気ガスを排出できていれば、密閉容器10内は水（水蒸気）だけの1成分系となり、密閉容器10内の全圧と温度とは2つの独立変数にはならず、飽和水蒸気圧及び飽和蒸気温度のどちらかを決めれば他方は決まってしまう。このような状態であれば、密閉容器10内の全圧と温度とは、どちらか制御性のよい方を制御すればよいことになり、制御がしやすいという利点が生まれる。その結果、製造工程における水蒸気処理の管理を複雑化することなく、発生する水素ガスを効率よく確実に排出することができ、十分な水蒸気をめっき鋼板全体に行き渡らせてめっき層を均一に黒色化し、より見栄えの良い黒色めっき鋼板1を製造することが可能となる。

[0050] なお、黒色化における反応のうち、上記反応式（1）に係る反応が起こる場合では、1molの水蒸気が消費されて1molの水素ガスが発生するので、ガスの体積は変わらない。つまり、密閉容器内の全圧が一定値を維持するように水蒸気の導入と雰囲気ガスの排出を制御すれば、下記（3）式の関係から、発生した水素ガスはほぼ完全に排出されていることになる。

（3）密閉容器に導入される水蒸気量＝排出される正味の水蒸気量＋発生

した水素ガス量

- [0051] また、上記反応式（２）が起こる場合、上記反応式（２）によれば２ｍｏｌの水蒸気が消費されて１ｍｏｌの水素ガスが発生するので、ガスの体積は若干減少して密閉容器内の圧力は低下しても、めっき層の黒色化に必要な水蒸気量は確保される。つまり、密閉容器内の圧力を、設定値の８０％程度まで低下させても、発生した水素ガスを排出することができるとともに、めっき層の黒色化に必要な水蒸気量を供給することができる。
- [0052] また、上記反応式（１）に係る反応は発熱反応であることから、水蒸気処理中の密閉容器内の温度が設定した黒色処理温度よりも上昇する場合が考えられる。つまり、温度が高ければ飽和水蒸気圧も高くなるので、このような場合は密閉容器内の温度に応じて、１２０％程度の範囲まで圧力を上昇させることにより、めっき層の黒色化に必要な水蒸気量を十分に供給することができる。
- [0053] したがって、密閉容器内の水蒸気処理中の圧力は、密閉容器内の反応の状態に応じ、設定された圧力の所定値に対して、８０～１２０％の範囲で制御することが好ましい。
- [0054] また、雰囲気ガスの排出および水蒸気の導入は、第３工程（Ｓ１３０）の開始から終了まで連続して行ってもよいし、単回のみ行ってもよい。さらに、一定の間隔をおいて複数回行ってもよい。
- [0055] また、めっき鋼板１の黒色化のムラを防ぐため、密閉容器１０の内部に水蒸気を導入した後または導入中の黒色化処理中に、密閉容器１０の内部の雰囲気ガスを攪拌部７０によって攪拌してもよい。
- [0056] また、水蒸気処理の処理時間は、めっき層の組成（たとえば、めっき層中のＡｌおよびＭｇの量）もしくは厚み、ならびに必要な明度などに応じて任意に設定することができるが、水蒸気処理は２４時間程度行うのが好ましい。
- [0057] また、本願発明の実施例では、密閉容器１０内に導入する水蒸気量および密閉容器１０内の雰囲気ガスの排気量をそれぞれ調整可能に構成している。

図2に示されているように、密閉容器10内に導入する水蒸気量を調整する導入水蒸気調整機構40と、密閉容器10内の雰囲気ガスの排気量を調整する排気調整機構30とにより、めっき層の黒色化に必要な密閉容器10内の水蒸気量を調整して、所定の圧力を維持するように構成している。つまり、上記各調整機構30、40に、呼び径の異なる複数（実施例では20A、25A、80A）の管を設け、各管に設けられた排気弁322、324、326（以下、これらの総称として「排気弁32」と称する）および水蒸気供給弁422、424、426（以下、これらの総称として「水蒸気供給弁42」と称する）を、後述する制御部90によって開閉制御し、導入する水蒸気量および雰囲気ガスの排気量の調整を行うことによって、密閉容器内の圧力を適切な所定値に維持している。

[0058] 本願発明の実施形態では、密閉容器10内の水蒸気量を調整する際は、密閉容器10内に載置されているめっき鋼板1の表面積に応じて黒色化処理のために必要な水蒸気量が決まっているので、当該必要な水蒸気量を密閉容器10内で確保できるように排気調整機構30の排気弁32の開度を所定の開度に設定し、導入水蒸気調整機構40の水蒸気供給弁42の開度を可変制御している。なお、必ずしも上記実施態様に限定されるものではなく、導入水蒸気調整機構40の水蒸気供給弁42の開度を所定の開度に設定し、排気調整機構30の排気弁32の開度を可変制御してもよい。さらに、排気調整機構30の排気弁32の開度と導入水蒸気調整機構40の水蒸気供給弁42の開度との両方を適時調整するように制御してもよい。

[0059] また、上記反応式(1)に係る反応は発熱反応であることから、黒色化処理の進行に伴ってめっき鋼板1の温度が上昇することが考えられる。そのときに、密閉容器内の圧力がそれまでの所定値のままであると、めっき鋼板1にとっては相対湿度が低下した状態となってしまう、黒色化反応を短時間で行わせたい観点からは好ましくない。そこで、排気調整機構30の排気弁32の開度と導入水蒸気調整機構40の水蒸気供給弁42の開度とのうち、少なくともどちらか一方の開度を調整して、密閉容器内の圧力を所定値に維持

しつつ、それまでよりも多くの水蒸気量が密閉容器内に導入されるようにして、めっき鋼板 1 にとっての相対湿度を上昇させて黒色化反応を進行させることができる。

[0060] (第 4 工程)

第 4 工程 (S 1 4 0) では、密閉容器 1 0 の内部の圧力をいったん大気圧に戻した後に、密閉容器 1 0 の内部の雰囲気ガスを排気して、密閉容器の内部の気体圧力を 7 0 k P a 以下にする。例えば、密閉容器 1 0 の内部の圧力をいったん大気圧に戻すためには、密閉容器に設けた大気圧開放弁 (図示せず。) を開くことで行うことができる。また、密閉容器 1 0 内の気体圧力を 7 0 k P a 以下とするためには、密閉容器外に設置した排気ポンプ (図示せず。) 使用し、密閉容器 1 0 内の雰囲気ガスを、排気配管 3 1 を通じて排出することで密閉容器 1 0 内の圧力を低くすることができる。

[0061] 第 4 工程 (S 1 4 0) における主な目的であるが、後述する第 5 工程 (S 1 5 0) で、密閉容器 1 0 の内部に水蒸気が残ったままめっき鋼板 1 を冷却すると、めっき鋼板 1 の隙間などに残った水蒸気が冷却されて凝縮し、めっき鋼板 1 の表面または密閉容器 1 0 の内部に結露が生じることがある。そして、めっき鋼板 1 の表面に結露が生じると、めっき鋼板 1 の表面に水分が付着してめっき鋼板 1 の黒色にムラが生じる可能性がある。そのため、第 4 工程 (S 1 4 0) において密閉容器 1 0 の内部の圧力をいったん大気圧に戻した後、密閉容器 1 0 の内部の雰囲気ガスを排気して、密閉容器 1 0 の内部の水蒸気量を少なくしている。これにより、後の第 5 工程 (S 1 5 0) におけるめっき鋼板 1 の冷却の際、上記のような問題を防ぐことができる。なお、上記のような観点から、第 4 工程 (S 1 4 0) において密閉容器 1 0 内の気体圧力を 7 0 k P a 以下にすることが好ましく、3 0 k P a 以下にすることがより好ましい。

[0062] (第 5 工程)

第 5 工程 (S 1 5 0) では、密閉容器 1 0 の内部に露点が常にめっき鋼板温度未満であるガス (低水蒸気ガス) をガス導入管 5 1 から導入してめっき

鋼板 1 を冷却する。第 5 工程（S 1 5 0）で導入されるガスは、加熱されていないことが好ましいが、必要に応じて、密閉容器 1 0 内の雰囲気温度よりも低温に加熱されていてもよい。

[0063] 例えば、第 5 工程（S 1 5 0）で導入される低水蒸気ガスは、大気、窒素ガス、または不活性ガスとすることができ、作業性を考慮すると、密閉容器 1 0 を大気開放して、大気を導入することが好ましい。

[0064] さらに、必要に応じて温度調整機構 2 0、2 1 を使用して密閉容器 1 0 内の雰囲気ガスの温度を下げ、めっき鋼板 1 を冷却してもよい。

[0065] なお、密閉容器内の雰囲気ガスを冷却する際に、密閉容器 1 0 内に設けたサーキュレーションファン 7 1 などの攪拌装置 7 0 で雰囲気ガスを攪拌すると、効率よく短時間でムラ無く、めっき鋼板 1 を冷却することが可能である。

[0066] [黒色めっき鋼板を製造する装置]

（装置の構成）

本願発明に係る黒色めっき鋼板を製造する装置（以下、「本発明の装置」ともいう。）は、その一例を示す模式断面図である図 2 に示されているように、めっき鋼板 1 を取り出し可能に配置できる配置部 1 2 を有する密閉容器 1 0 と、密閉容器 1 0 の内部を加熱（または冷却）する天井部温度調整機構 2 1、縦壁部温度調整機構 2 0、シースヒータ等の加熱装置 2 4 と、密閉容器 1 0 の内部の雰囲気ガスを排気する排気調整機構 3 0 と、密閉容器 1 0 の内部に水蒸気を導入する導入水蒸気調整機構 4 0 とを有する。本発明の装置は、さらに、密閉容器 1 0 の内部に大気を含むガスを導入するガス導入部 5 0 や、密閉容器 1 0 の内部の圧力を大気圧に戻すための大気圧開放弁（図示せず。）を有していてもよい。本発明の装置は、さらに、めっき鋼板 1 の温度を測定する温度計測部 6 0 や密閉容器 1 0 内の圧力を測定する圧力計測部 6 1、雰囲気ガスの温度を計測するガス温度計測部 6 2 を有していてもよい。さらに、密閉容器 1 0 の内部の雰囲気ガスを攪拌するサーキュレーションファン 7 1 などの攪拌部 7 0 を有していてもよい。また、本発明の装置は、

図３に示されているように、温度調整機構２１、２０、シースヒータ等の加熱装置２４、排気調整機構３０、導入水蒸気調整機構４０、ガス導入部５０、攪拌部７０の他、各弁装置の開閉動作を制御して、黒色めっき鋼板１を製造させる制御部９０を有していてもよい。また、ドレン配管３５およびドレン弁３６を有しているとき、制御部９０はドレン弁３６の動作を制御して、装置内部から外部へ水を排出させてもよい。

[0067] 以下に、図２を参照して、本発明の装置の例示的な態様について詳しく説明する。

[0068] 密閉容器１０は、底部フレーム８と、上部カバー９とを有している。底部フレーム８は、めっき鋼板１が配置される配置部１２を備えている。また、上部カバー９は、天井面がドーム状に形成された上部カバー天井部１３と、側面が円形筒状に形成された上部カバー縦壁部１４とを有している。上部カバー９は、下部が開放される形状によって構成されている。また、密閉容器１０の外壁には、流体を流すことによって密閉容器１０内を加熱したり冷却したりすることができる天井部温度調整機構２１と、縦壁部温度調整機構２０とが別々に設けられている。これは、密閉容器１０内を冷却する際、天井部温度調整機構２１によって上部カバー天井部１３を冷却すると、上部カバー天井部１３の内壁面に結露が発生し、その結露水が、めっき鋼板１上に落ちてめっき鋼板の外観を損ねる可能性があることから、密閉容器内を冷却する際は、天井部温度調整機構２１による密閉容器１０内の冷却は行わず、縦壁部温度調整機構２０によって、密閉容器１０内の冷却を行うようにするためである。また、密閉容器１０は、底部フレーム８と上部カバー９とが密閉されることにより構成されており、雰囲気ガスの排気による内部の気体の圧力の低下、水蒸気導入による内部圧力の上昇、加熱、冷却などに耐えうる強度を有している。

[0069] 底部フレーム８には、水蒸気供給源から水蒸気を導入する水蒸気供給配管４１と、密閉容器１０内の雰囲気ガスや水蒸気などを排出するための排気配管３１、ガス導入配管５１、ドレン配管３５が接続されており、これらの配

管に設けられた開閉弁を閉じることで、密閉容器 10 の内部を密閉状態にできる。

[0070] 底部フレーム 8 に設けられた配置部 12 には、めっき鋼板 1 が配置される。めっき鋼板 1 は、スペーサー 2 によって積層されてもよい。また、図 2 に示されているように、配置部 12 は、めっき鋼板 1 の上部から、めっき鋼板 1 の下部に流れてきた雰囲気ガスを、サーキュレーションファン 71 の近辺に吹き出すための貫通孔 12A を有しており、このような構成によって、密閉容器 10 の内部の気体がめっき鋼板 1 の金属帯間の隙間を通して循環するため、より均一に雰囲気ガスをめっき鋼板 1 に接触させることができる。

[0071] 排気調整機構 30 は、排気配管 31、排気弁 32 および排気ポンプ（図示しない。）を有している。排気配管 31 は、密閉容器 10 の内部と密閉容器 10 の外部とを連通するように底部フレーム 8 を貫通して設けられた配管である。例えば、密閉容器 10 の内部の雰囲気ガス（低水蒸気ガスなど）または水蒸気処理後の密閉容器内の雰囲気ガス（水蒸気ガスや発生した水素ガスなど）は、排気配管 31 を通って排気ポンプ（図示しない。）によって外部に排気される。なお、本願発明の実施例では、図 2 に示されているとおり、水蒸気処理中の密閉容器内の水蒸気量を調整するために、呼び径がそれぞれ異なる配管 332、配管 334 及び配管 336 が接続された排気管 31 を備えている。配管 332、配管 334 及び配管 336 のそれぞれには、排気弁 32 が設けられている。ここで、例えば、配管 332 には呼び径 20A の配管を、配管 334 には呼び径 25A の配管を、配管 336 には呼び径 80A の配管を、それぞれ用いることにより、必要な密閉容器内の水蒸気量にもとづき、後述する制御部 90 によって排気弁 32 の開閉制御を行い、細かく正確な排気量調整が可能に構成されている。もちろん、本実施例に限定されるものではなく、排気管の呼び径や数は必要に応じて設定可能である。また、上述の第 2 工程および第 4 工程において、排気調整機構 30 は、雰囲気ガスを排気することによって密閉容器 10 内の気体の圧力を 70 kPa 以下にできるように構成されている。

- [0072] ドレン配管 35 は、密閉容器 10 の内部と密閉容器 10 の外部とを連通するように底部フレーム 8 を貫通して設けられた配管である。密閉容器 10 の内部の液体（結露水など）は、ドレン配管 35 を通って外部に排出される。
- [0073] 導入水蒸気調整機構 40 は、水蒸気供給配管 41 および水蒸気供給弁 42 を有しており、密閉容器 10 内に供給する水蒸気量を、水蒸気供給弁 42 で調整するものである。また、水蒸気の供給をしないときは、水蒸気供給弁 42 は閉じられて、水蒸気供給配管 41 を通じた密閉容器 10 内への水蒸気の供給は遮断される。なお、本願発明の黒色めっき鋼板の製造装置では、図 2 に示されているとおり、水蒸気処理中の密閉容器 10 内への水蒸気量を調整するために、配管 432、配管 434、配管 436 の、それぞれ呼び径の異なる配管が接続された排気管 41 が備えられており、それぞれの配管には水蒸気供給弁 42 が設けられている。ここで、例えば、配管 432 には呼び径 20 A の配管を、配管 434 には呼び径 25 A の配管を、配管 436 には呼び径 80 A の配管を、それぞれ用いることにより、必要な密閉容器内の水蒸気量にもとづき、水蒸気供給弁 42 の開閉制御を行い、細かく正確な導入水蒸気量の調整が可能に構成されている。もちろん、本実施例に限定されるものではなく、水蒸気供給配管 41 の呼び径や数は必要に応じて設定可能である。
- [0074] ガス導入部 50 は、ガス導入配管 51 およびガス導入弁 52 を有している。ガス導入配管 51 は、密閉容器 10 の内部と、密閉容器 10 の外部または不図示のガス供給源とを連通するように、底部フレーム 8 を貫通して設けられた配管である。このガス導入部 50 は、例えば、第 1 工程（S110）や第 5 工程（S150）において、密閉容器 10 の内部に低水蒸気ガスを導入するために用いることができる。
- [0075] 温度計測部 60 は、めっき鋼板 1 の表面のうちそれぞれ異なる領域に当接して設置された複数の温度センサーであり、例えば、熱電対を用いてめっき鋼板 1 の温度を測定する。なお、めっき鋼板 1 をコイル状にした場合、コイルの板間に熱電対を挿入してもよい。

[0076] 圧力測定部 61 は、密閉容器 10 の内部の圧力を測定するための圧力計である。この圧力計は、第 1 工程 (S 110)、第 3 工程 (S 130)、第 5 工程 (S 150) においてゲージ圧を測定可能な圧力計と、第 2 工程 (S 120) や第 4 工程 (S 140) において大気圧以下の圧力を測定可能な真空圧力計とをそれぞれ備えており、それぞれの圧力計を切り替えて用いるようにしてもよい。

[0077] ガス温度計測部 62 は、密閉容器 10 の内部の雰囲気ガスの温度を測定するための温度センサーであり、例えば熱電対を用いることができる。また、この温度センサーは 1 箇所のみ設けるのではなく、密閉容器 10 の内部の複数個所に設けて、適宜切り替えて用いてもよい。

[0078] 攪拌部 70 は、底部フレーム 8 に配置されたサーキュレーションファン 71 と、サーキュレーションファン 71 を回転駆動する駆動モーター 72 とを有している。駆動モーター 72 がサーキュレーションファン 71 を回転させると、水蒸気処理中の密閉容器 10 の内部の雰囲気ガスは、図 2 において矢印にて示すように、配置部 12 の側部から密閉容器 10 の内壁面との間の空隙に流入し、めっき鋼板 1 の外周面を通過して、めっき鋼板 1 の上部から金属帯間の隙間に流入する。そして、めっき鋼板 1 の下部から配置部 12 の内部に流出して、再び配置部 12 の側部から密閉容器 10 の内壁面との間の空隙に流入して密閉容器 10 の内部を循環する。このようにして、水蒸気処理中の密閉容器 10 の内部の雰囲気ガスは攪拌される。もちろん、攪拌部 70 は水蒸気処理中だけ使用されるものではなく、めっき鋼板 1 の加熱工程や冷却工程において使用してもよい。

[0079] [黒色めっき鋼板を製造するシステム]

以下に、本願発明の実施例である図 3 を参照して、本願発明の黒色めっき鋼板を製造する装置の例示的な動作と、その制御システムについて詳しく説明する。

[0080] 配置部 12 にめっき鋼板 1 が配置され、密閉容器 10 が密閉された後に、制御部 90 は、以下のように、温度調整機構 20、21、シースヒータ等の

加熱装置 24、排気調整機構 30、導入水蒸気調整機構 40、ガス導入部 50 および攪拌部 70 の動作を制御する。

[0081] めっき鋼板 1 を加熱する第 1 工程において、制御部 90 は、温度調整機構 20、21 または／およびシースヒータ等の加熱装置 24 を使用して、低水蒸気ガスの存在下で密閉容器 10 の内部を加熱し、めっき鋼板 1 を加熱する。このとき制御部 90 は、温度計測部 60 が測定しためっき層の温度が黒色処理温度になるまで上記各加熱手段を作動させる。なお、本願発明の実施例においては黒色処理温度の目標温度を 105℃としている。また、必要に応じてサーキュレーションファン 71 を回転させて、密閉容器内部の雰囲気ガスを循環させながら加熱するように制御してもよい。

[0082] 第 1 工程が終了すると、第 2 工程に入り、制御部 90 は、排気調整機構 30 の排気弁 32 を開放し、排気ポンプ（図示せず。）を作動させて、密閉容器 10 内の気体圧力が 70 kPa 以下になるまで密閉容器 10 内の雰囲気ガスを、排気配管 31 を通じて排出する。密閉容器 10 内の気体圧力が 70 kPa 以下となったところで、排気弁 32 を閉じる。なお、排気調整機構 30 の排気弁 32 を開放し、排気ポンプを作動させる前に、不図示の大気圧開放弁を開放して、いったん密閉容器 10 内の圧力を大気圧に戻す操作を行ってもよい。

[0083] 密閉容器 10 内の気体の圧力が上記圧力となった後、第 3 工程に入り、制御部 90 は、導入水蒸気調整機構 40 の水蒸気供給弁 42 を開放して、水蒸気供給源から密閉容器 10 内に水蒸気を供給する。これにより、水蒸気供給源からの水蒸気が水蒸気供給配管 41 を通じて密閉容器 10 内に導入される。導入水蒸気調整機構 40 では、複数の温度計測部 60 が測定した温度のうち、最も低い温度と最も高い温度との差が前述の所定の範囲内となったことを制御部 90 が認識したことにもとづいて、水蒸気供給弁 42 が開放され得る。このとき、導入される水蒸気を必要に応じて水蒸気ヒーター（図示せず。）で加熱してもよい。

[0084] また、制御部 90 は、必要に応じて攪拌部 70 の駆動モーター 72 を駆動

してサーキュレーションファン71を回転させ、密閉容器10内の水蒸気を含む雰囲気ガスを攪拌して循環させてもよい。

[0085] なお、本願発明の実施例において、制御部90は、密閉容器10内に導入する水蒸気量を調整する導入水蒸気調整機構40と、密閉容器10内の雰囲気ガスの排気量を調整する排気調整機構30とを制御して、常にめっき層の黒色化に必要な密閉容器内の水蒸気量を調整して、密閉容器内で発生する水素ガスを適切に排除するとともに、適切な相対湿度（目標値は100%である。）が維持されるようにしている。つまり、制御部90が、上記各調整機構30、40の異なる呼び径の管ごとに設けられた排気弁32および水蒸気供給弁42を開閉制御することにより、導入する水蒸気量および雰囲気ガスの排気量の調整が行われる。

[0086] 密閉容器10内の水蒸気量を調整する際は、密閉容器10内に載置されているめっき鋼板1の表面積に応じて黒色化処理のために必要な水蒸気量が決まっているので、制御部90は、当該必要な水蒸気量を密閉容器10内で確保できるように排気調整機構30の排気弁32の開度が所定の開度に固定制御され、導入水蒸気調整機構40の水蒸気供給弁42の開度が可変制御される。なお、導入水蒸気調整機構40の水蒸気供給弁42の開度が所定の開度に固定制御され、排気調整機構30の排気弁32の開度が可変制御されるようにしてもよいし、排気調整機構30の排気弁32の開度と導入水蒸気調整機構40の水蒸気供給弁42の開度との両方が適時調整制御されるようにしてもよい。

[0087] 密閉容器10内への水蒸気の導入と、密閉容器10内の雰囲気ガス（水蒸気および反応によって発生する水素ガスなど）の排出とを制御する際、制御部90は、圧力計測部61の計測データを常に監視し、密閉容器10内において必要な圧力が維持されるように制御する。これによって、水蒸気処理に必要な水蒸気量を密閉容器10内に確保することができる。なお、本願発明の実施例においては、水蒸気処理中の密閉容器10内の設定圧力として、密閉容器内10内の温度105℃に対応した飽和水蒸気圧121kPaが制御

部 90 に設定される。また、密閉容器 10 内の圧力制御の方法としては、圧力計測部 61 の計測データの上限值および下限値に所定の閾値を設定し、当該閾値を計測したときに、導入する水蒸気量や排出する水蒸気量を制御するようにしてもよいし、常に所定の圧力の一定値を維持するように、導入する水蒸気量や排出する水蒸気量を適時制御するようにしてもよい。

[0088] 水蒸気の導入後、黒色化処理のための時間が経過したら、制御部 90 は、導入水蒸気調整機構 40 の水蒸気供給弁 42 を閉じて、水蒸気供給配管 41 を通じた密閉容器 10 の内部と外部との間のガスの流通を遮断する。その後、排気調整機構 30 の排気弁 32 を開放し、排気ポンプ（図示せず。）を稼働して密閉容器 10 内の雰囲気ガスを排出させる。これにより、密閉容器 10 内の気体圧力は 70 kPa 以下にされる。密閉容器 10 内部の気体圧力が 70 kPa 以下となったら、制御部 90 は、排気調整機構 30 の排気弁 32 を閉じて、排気配管 31 を通じた密閉容器 10 の内部と外部との間のガスの流通を遮断する。

[0089] 密閉容器 10 内の気体の圧力が上記圧力となった後、第 5 工程に入り、制御部 90 は、ガス導入部 50 のガス導入弁 52 を開放する。これにより、ガス導入配管 51 を通じて密閉容器 10 内に露点が常にめっき鋼板温度未満であるガスが導入される。なお、本願発明の実施例では、密閉容器 10 内の気体の圧力が 101 kPa（大気圧と同程度）となるまで大気を導入している。こうして導入されたガス（本実施例では大気。）によって、めっき鋼板 1 は冷却される。

[0090] めっき鋼板 1 の冷却時を含め、制御部 90 は、任意の時点でドレン弁 36 を開放制御して、密閉容器 10 内の結露水等を、密閉容器 10 の外部へ排出させてもよい。ドレン弁 36 の動作の制御は、上記本願発明の装置の動作中、1 回のみ行っても、また複数回行ってもよいし、めっき層が所望の程度に黒色化される限りにおいて、装置の動作中を通じてドレン弁 36 は閉じられたままであってもよい。

[0091] （効果）

上記本願発明の方法によれば、製造工程における水蒸気処理の管理を複雑化させることなくめっき鋼板の水蒸気処理中に発生する水素ガスを効率よく確実に排出することができ、十分な水蒸気をめっき鋼板全体に行き渡らせてめっき層を均一に黒色化し、より見栄えの良い黒色めっき鋼板を提供することができる。

産業上の利用可能性

[0092] 本願発明の方法は、めっき鋼板の水蒸気処理中に発生する水素ガスを適切に排出し、水蒸気処理に必要な水蒸気量を適切にコントロールして供給しているため、より均一に黒色化されて見栄えの良いめっき鋼板を製造することができ、黒色化されためっき鋼板のより一層の普及に貢献することが期待される。

符号の説明

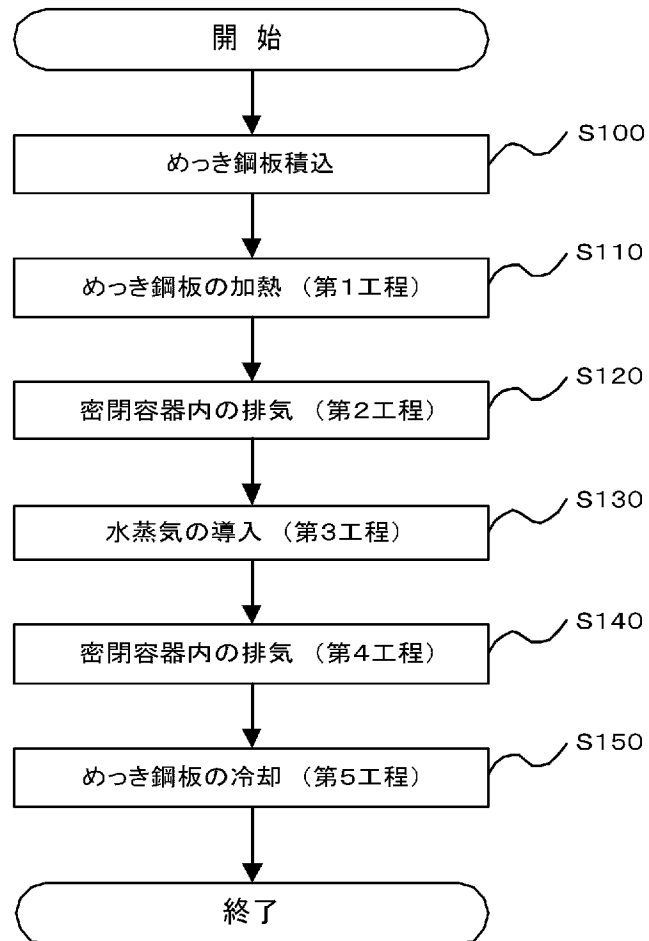
[0093] 1 めっき鋼板
 10 密閉容器

請求の範囲

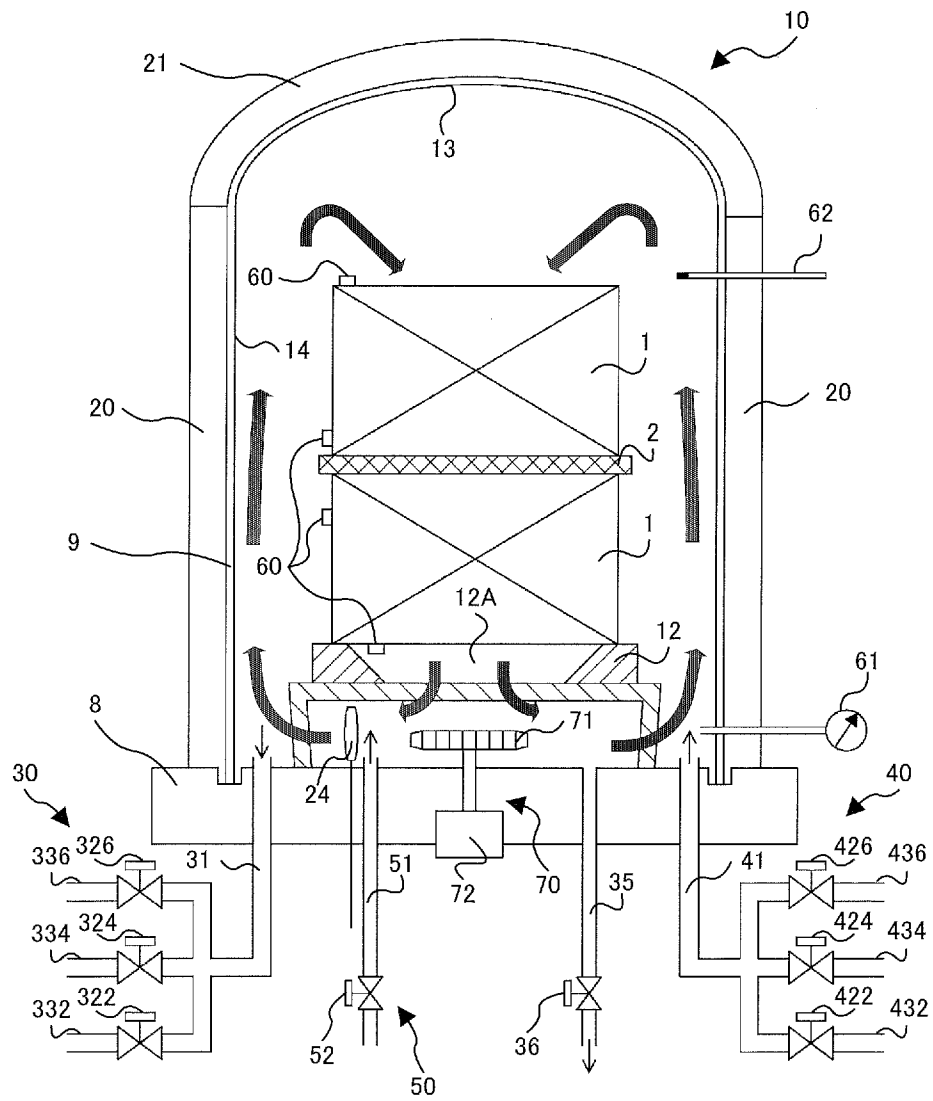
- [請求項1] 溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を密閉容器中で水蒸気と接触させて黑色めっき鋼板を製造する方法であって、
- 前記密閉容器は、当該密閉容器内に導入される水蒸気の流量と当該密閉容器内から排出される水蒸気の流量とのうち少なくともいずれか一方が可変制御されることにより、当該密閉容器内の圧力が所定値に維持されるように構成されており、
- 圧力が前記所定値に維持されうる前記密閉容器内において、当該密閉容器内に導入された水蒸気と、前記溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板とを接触させる、
- ことを特徴とする黑色めっき鋼板の製造方法。
- [請求項2] 前記所定値は、前記密閉容器内の所定の圧力値に対して、80%以上、120%以下の圧力値であることを特徴とする、
- 請求項1に記載の黑色めっき鋼板の製造方法。
- [請求項3] 溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を密閉容器中で水蒸気と接触させて黑色めっき鋼板を製造する装置であって、
- 前記溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を内部に配置可能な密閉容器と、
- 前記密閉容器内に導入される水蒸気の流量と当該密閉容器内から排出される水蒸気の流量とのうち少なくともいずれか一方を可変制御することにより、当該密閉容器内の圧力を所定値に維持可能な圧力制御手段と、を備え、
- 圧力が前記圧力制御手段によって前記所定値に維持されうる前記密閉容器内において、当該密閉容器内に導入された水蒸気と、前記溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板とを接触させることを可能にした、
- 黑色めっき鋼板の製造装置。
- [請求項4] 前記所定値は、前記密閉容器内の所定の圧力値に対して、80%以上、120%以下の圧力値であることを特徴とする、

請求項 3 に記載の黒色めっき鋼板の製造装置。

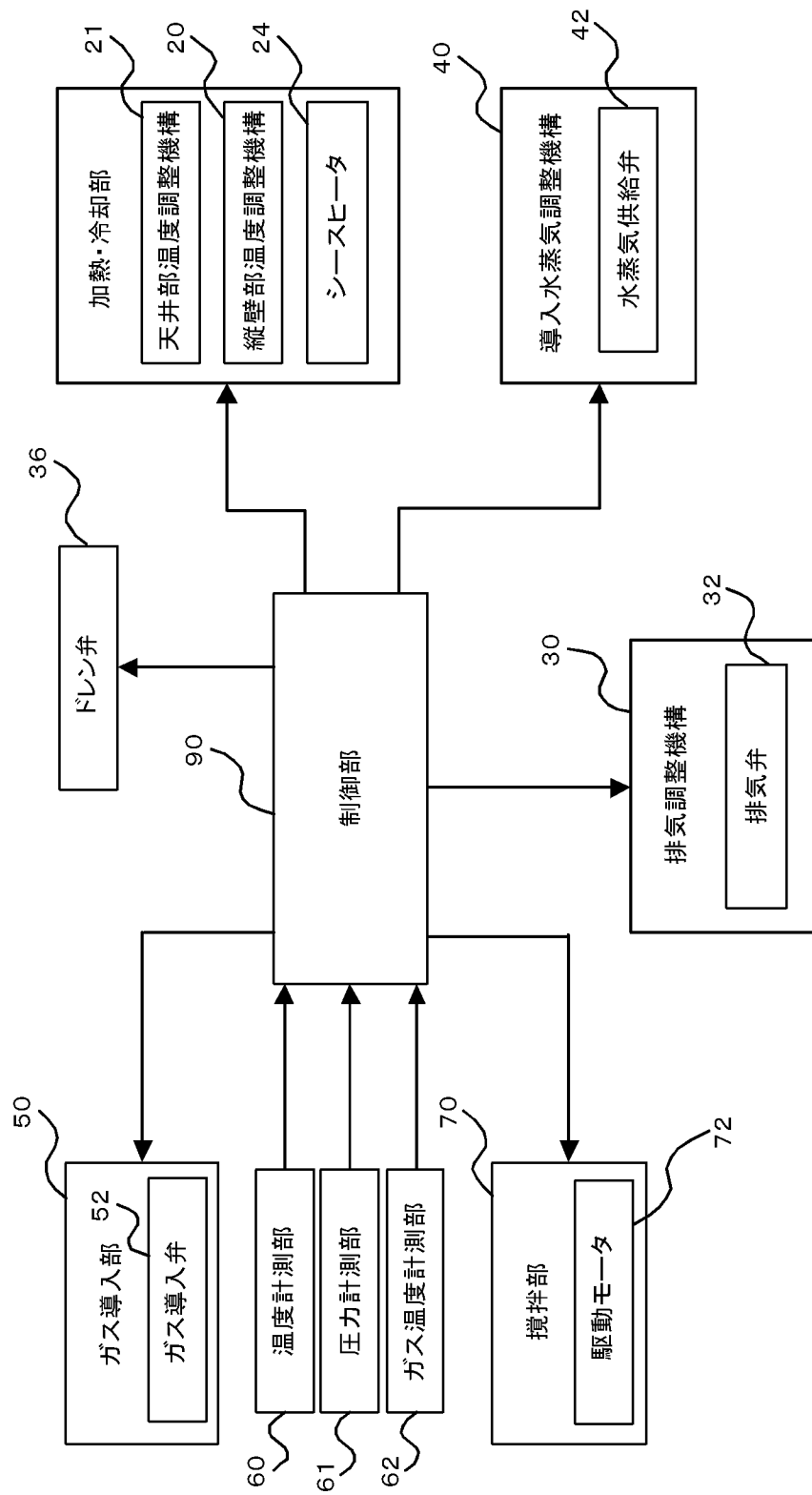
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/001153

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C23C8/16 (2006.01) i, C23C2/06 (2006.01) i, C23C2/26 (2006.01) i,
C23C28/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C23C8/16, C23C2/06, C23C2/26, C23C28/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>A</u>	JP 2012-240371 A (PANASONIC CORP.) 10 December 2012, paragraphs [0028]-[0048], embodiments, fig. 1 (Family: none)	3-4 <u>1-2</u>
A	JP 2013-241671 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 05 December 2013, claim 1, paragraphs [0013]-[0033], embodiments & US 2015/0107722 A1 paragraphs [0028]-[0054] & EP 2843081 A1 & AU 2013254108 A & CA 2871293 A & KR 10-2015-0002668 A & RU 2014142981 A & NZ 701239 A	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/001153

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-241676 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 05 December 2013, claim 1, paragraphs [0013]-[0025] (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23C8/16(2006.01)i, C23C2/06(2006.01)i, C23C2/26(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C23C8/16, C23C2/06, C23C2/26, C23C28/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X <u>A</u>	JP 2012-240371 A（パナソニック株式会社）2012.12.10, 第[0028]－[0048]段落、実施例、図1 (ファミリーなし)	3-4 <u>1-2</u>
A	JP 2013-241671 A（日新製鋼株式会社）2013.12.05, 請求項1、第[0013]－[0033]段落、実施例 & US 2015/0107722 A1 第[0028]－[0054]段落 & EP 2843081 A1 & AU 2013254108 A & CA 2871293 A & KR 10-2015-0002668 A & RU 2014142981 A & NZ 701239 A	1-4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.02.2018

国際調査報告の発送日

13.03.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

辰己 雅夫

4E

6217

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-241676 A (日新製鋼株式会社) 2013. 12. 05, 請求項1、第 [0013] – [0025] 段落 (ファミリーなし)	1-4