

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6676555号  
(P6676555)

(45) 発行日 令和2年4月8日(2020.4.8)

(24) 登録日 令和2年3月16日(2020.3.16)

(51) Int.Cl.

F 1

C23C 2/26	(2006.01)	C 23 C	2/26
C23C 8/16	(2006.01)	C 23 C	8/16
C22C 28/00	(2006.01)	C 22 C	28/00
C23C 2/06	(2006.01)	C 23 C	2/06

請求項の数 4 (全 18 頁)

(21) 出願番号

特願2017-6606 (P2017-6606)

(22) 出願日

平成29年1月18日(2017.1.18)

(65) 公開番号

特開2018-115365 (P2018-115365A)

(43) 公開日

平成30年7月26日(2018.7.26)

審査請求日

令和2年1月7日(2020.1.7)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 714003416

日鉄日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内三丁目4番1号

(74) 代理人 100128923

弁理士 納谷 洋弘

(74) 代理人 100180297

弁理士 平田 裕子

(74) 代理人 100197848

弁理士 石塚 良一

(72) 発明者 山本 正樹

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

(72) 発明者 中野 忠

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

最終頁に続く

(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) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

溶融 A 1、M g 含有 Z n めっき鋼板を密閉容器内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雰囲気ガスの流量とを可変制御できるよう構成されており、

前記密閉容器内の圧力を維持しつつ、当該密閉容器内で発生する水素ガスが当該密閉容器内に残留しないよう当該密閉容器内への水蒸気の導入と当該密閉容器内からの雰囲気ガスの排出とを行うことにより、当該密閉容器内に導入された水蒸気と、前記溶融 A 1、M g 含有 Z n 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。

## 【請求項2】

溶融 A 1、M g 含有 Z n めっき鋼板を密閉容器内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雰囲気ガスの流量とのうち少なくともいずれか一方を可変制御できるよう構成されており、

前記密閉容器内の圧力を規定値に対して 80 % ~ 120 % に維持しつつ、当該密閉容器内への水蒸気の導入と当該密閉容器内からの雰囲気ガスの排出とのうち少なくともいずれか一方を可変制御し、当該密閉容器内で発生する水素ガスが当該密封容器内に残留しない

10

20

よう当該密閉容器内への水蒸気の導入と当該密閉容器内からの雰囲気ガスの排出とを行うことにより、当該密閉容器内に導入された水蒸気と、前記溶融 A 1、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。

**【請求項 3】**

溶融 A 1、Mg 含有 Zn めっき鋼板を密閉容器内で水蒸気と接触させる処理を行って黒色めっき鋼板を製造する装置であって、

前記溶融 A 1、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雰囲気ガスの流量と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、

前記圧力制御手段は、

前記溶融 A 1、Mg 含有 Zn めっき鋼板と水蒸気とを接触させる処理中に、前記密閉容器内の圧力を維持しつつ、当該密閉容器内で発生する水素ガスが当該密封容器内に残留しないよう当該密閉容器内への水蒸気の導入と、当該密閉容器内からの雰囲気ガスの排出とを行う、

黒色めっき鋼板の製造装置。

**【請求項 4】**

溶融 A 1、Mg 含有 Zn めっき鋼板を密閉容器内で水蒸気と接触させる処理を行って黒色めっき鋼板を製造する装置であって、

前記溶融 A 1、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雰囲気ガスの流量とのうち少なくともいす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、

前記圧力制御手段は、

前記溶融 A 1、Mg 含有 Zn めっき鋼板と水蒸気とを接触させる処理中に、前記密閉容器内の圧力を規定値に対して 80% ~ 120% に維持しつつ、当該密閉容器内への水蒸気の導入と当該密閉容器内からの雰囲気ガスの排出とのうち少なくともいすれか一方を可変制御し、当該密閉容器内で発生する水素ガスが当該密封容器内に残留しないよう当該密閉容器内への水蒸気の導入と、当該密閉容器内からの雰囲気ガスの排出とを行う、

ことを特徴とする黒色めっき鋼板の製造装置。

**【発明の詳細な説明】**

**【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 A 1、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 A 1、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ので、めっき層の表面をより均一に黒色化できる。

**【0004】**

10

20

30

40

50

以下、この明細書では、溶融 A 1、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 A 1、Mg 含有 Zn めっき鋼板の溶融 A 1、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 A 1、Mg 含有 Zn めっき鋼板の溶融 A 1、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 A 1、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

10

【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。

20

**【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 A 1、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雰囲気ガスの流量とを可変制御できるよう構成されており、前記密閉容器内の圧力を維持しつつ、当該密閉容器内で発生する水素ガスが当該密封容器内に残留しないよう当該密閉容器内への水蒸気の導入と当該密閉容器内からの雰囲気ガスの排出とを行うことにより、当該密閉容器内に導入された水蒸気と、前記溶融 A 1、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。

30

**【0010】**

(2) 溶融 A 1、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雰囲気ガスの流量とのうち少なくともいずれか一方を可変制御できるよう構成されており、前記密閉容器内の圧力を規定値に対して 80% ~ 120% に維持しつつ、当該密閉容器内への水蒸気の導入と当該密閉容器内からの雰囲気ガスの排出とのうち少なくともいずれか一方を可変制御し、当該密閉容器内で発生する水素ガスが当該密封容器内に残留しないよう当該密閉容器内への水蒸気の導入と当該密閉容器内からの雰囲気ガスの排出とを行うことにより、当該密閉容器内に導入された水蒸気と、前記溶融 A 1、Mg 含有 Zn めっき鋼板とを接触させる、黒色めっき鋼板の製造方法。

40

**【0011】**

(3) 溶融 A 1、Mg 含有 Zn めっき鋼板を密閉容器中で水蒸気と接触させる処理を行つて黒色めっき鋼板を製造する装置であって、前記溶融 A 1、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雰囲気ガスの流量とを可変制御することにより、当該密閉容器内の圧力を

50

所定値に維持可能な圧力制御手段と、を備え、前記圧力制御手段は、前記溶融 A 1、Mg 含有 Zn めっき鋼板と水蒸気とを接触させる処理中に、前記密閉容器内の圧力を維持しつつ、当該密閉容器内で発生する水素ガスが当該密封容器内に残留しないよう当該密閉容器内への水蒸気の導入と当該密閉容器内からの雰囲気ガスの排出とを行う、黒色めっき鋼板の製造装置。

#### 【0012】

(4) 溶融 A 1、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めっき鋼板を製造する装置であって、前記溶融 A 1、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雰囲気ガス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、前記圧力制御手段は、前記溶融 A 1、Mg 含有 Zn めっき鋼板と水蒸気とを接触させる処理中に、前記密閉容器内の圧力を規定値に対して 80% ~ 120% に維持しつつ、当該密閉容器内への水蒸気の導入と当該密閉容器内からの雰囲気ガスの排出とのうち少なくともいずれか一方を可変制御し、当該密閉容器内で発生する水素ガスが当該密封容器内に残留しないよう当該密閉容器内への水蒸気の導入と当該密閉容器内からの雰囲気ガスの排出とを行う、黒色めっき鋼板の製造装置。

10

#### 【0013】

上記(1)、(3)の構成によれば、溶融 A 1、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、密閉容器内の圧力を維持しつつ、当該密閉容器内で発生する水素ガスが当該密封容器内に残留しないよう当該密閉容器内への水蒸気の導入と当該密閉容器内からの雰囲気ガスの排出とを行うことにより、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。

20

#### 【0014】

上記(2)、(4)の構成によれば、密閉容器内の圧力を規定値に対して 80% ~ 120% に維持しつつ、当該密閉容器内への水蒸気の導入と当該密閉容器内からの雰囲気ガスの排出とのうち少なくともいずれか一方を可変制御し、当該密閉容器内で発生する水素ガスが当該密封容器内に残留しないよう当該密閉容器内への水蒸気の導入と当該密閉容器内からの雰囲気ガスの排出とを行うことにより、めっき層の黒色化に必要な水蒸気量を確保することができる。

30

#### 【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。

40

#### 【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、A 1 および Mg を含有する溶融 A 1、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 A 1、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 70 kPa 以下にする第2工

50

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A1、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ます。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A1、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、A1、Mgの酸化物（例えば、ZnO<sub>1-x</sub>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、A1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A1、Mg含有Znめっき鋼板は、めっき層中にA1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、[A1/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織]の素地中に、[初晶のA1相]、または、[初晶のA1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（A1相、Zn相およびZn<sub>2</sub>Mg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A1相とA1/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織中のA1相は、A1-Zn-Mgの三元系平衡状態図における高温でのA1"相（Znを固溶するA1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A1"相は、常温では、通常は微細なA1相と微細

10

20

30

40

50

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、場合によつてはさらに  $Mg$  を固溶する  $Zn$  固溶体である。三元共晶組織中の  $Zn_2Mg$  相は、 $Zn$  -  $Mg$  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、[  $Al/Zn/Zn_2Mg$  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、 $Al/Zn/Zn_2Mg$  の三元共晶組織に代えて、 $Zn_2Mg$  や  $Zn_{11}Mg_2$  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。10

#### 【0027】

めっき層の厚みは特に限定されるものではないが、3  $\mu m$  以上 100  $\mu m$  以下であることが好ましい。めっき層の厚みが 3  $\mu m$  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  $\mu m$  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。20

#### 【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。30

#### 【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 1.5 mm<sup>2</sup> 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。40

#### 【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50

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0.05m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。

10

#### 【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。

20

#### 【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ます。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がめっき鋼板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。

30

#### 【0035】

第1工程(S110)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10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】

40

なお、めっき鋼板1は熱容量が大きいため、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A1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

50

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るよう、特に限定されるものではない。例えば、密閉容器 10 内にシースヒータ等の加熱装置 24 を設けて、密閉容器 10 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 10 の外壁面に設けられた温度調整機構 20、21 により、密閉容器 10 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。10

#### 【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 内に設けたサーフィ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 (S120) 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 (S120) 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てもよい。20

#### 【0041】

本願発明の実施例では、第2工程 (S120) 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 (S130) 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 (S120) における排気によって、第3工程 (S130) 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 (S120) 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。30

#### 【0042】

##### (第3工程)

第3工程 (S130) 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 (S130) では、めっき鋼板 1 に対して、水蒸気処理を行う。40

#### 【0043】

めっき鋼板 1 の黒色化を均一に行うため、第3工程 (S130) 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 30 以下、好ましくは 20 以下、さらに好ましくは 10 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 (S130) は、めっき鋼板全体の表面温度が一様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 (S110) と第2工程 (S120) との間や、第2工程 (S120) と第3工程 (S130) 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。50

## 【0044】

第3工程(S130)では、水蒸気処理中の密閉容器10内の雰囲気温度が105以上且つ水蒸気処理中の密閉容器10内の相対湿度が80%以上100%以下であることが好ましい。雰囲気温度を105以上とし、水蒸気の相対湿度を80%以上とすることによって、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105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、60以下、好ましくは40以下、さらに好ましくは35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105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10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105以上350以下であることがより好ましく、105以上200以下であることがさらに好ましい。相対湿度は100%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10内の酸素濃度は13%以下であることが好ましく、酸素濃度を13%以下にすることで、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62により計測することができる。

## 【0045】

また、第3工程(S130)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10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21、20を使用してもよく、密閉容器10内に設けたシースヒータ等の加熱装置24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10の内部を加熱してもよい。

## 【0046】

ところで、現在の技術では100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(S130)において、水蒸気の導入を開始した直後の密閉容器10内の雰囲気は完全に水蒸気であるため、密閉容器10の内部で測定される圧力計61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10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61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、Znが水蒸気と反応してZn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10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10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が得られなくなつたと考えた。



## 【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。

#### 【 0 0 4 9 】

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。

#### 【 0 0 5 0 】

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、1 m o l の水蒸気が消費されて 1 m o l 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

#### 【 0 0 5 1 】

また、上記反応式（2）が起こる場合、上記反応式（2）によれば 2 m o l の水蒸気が消費されて 1 m o l 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。

#### 【 0 0 5 2 】

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。

#### 【 0 0 5 3 】

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。

#### 【 0 0 5 4 】

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。

#### 【 0 0 5 5 】

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。

#### 【 0 0 5 6 】

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 A1 および Mg の量）もしくは厚み、ならびに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、水蒸気処理は 24 時間程度行うのが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【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。10

## 【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20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い、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130にと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(S140)では、密閉容器10の内部の圧力をいったん大気圧に戻した後に、密閉容器10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70kPa以下にする。例えば、密閉容器10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10内の気体圧力を70kPa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。）を使用し、密閉容器10内の雰囲気ガスを、排気配管31を通じて排出することで密閉容器10内の圧力を低くすることができる。40

## 【0061】

第4工程(S140)における主な目的であるが、後述する第5工程(S150)で、密閉容器10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10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(S140)において密閉容器10の内部の圧力をいったん大気圧に戻した後、密閉容器10の内部の雰囲気ガスを排気して、密閉容器10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(S150)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(S140)50

)において密閉容器10内の気体圧力を70kPa以下にすることが好ましく、30kPa以下にすることがより好ましい。

#### 【0062】

##### (第5工程)

第5工程(S150)では、密閉容器10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51から導入してめっき鋼板1を冷却する。第5工程(S150)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10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(S150)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ます、作業性を考慮すると、密閉容器10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20、21を使用して密閉容器10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10内に設けたサーメット・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12を有する密閉容器10と、密閉容器10の内部を加熱(または冷却)する天井部温度調整機構21、縦壁部温度調整機構20、シーズヒータ等の加熱装置24と、密閉容器10の内部の雰囲気ガスを排気する排気調整機構30と、密閉容器10の内部に水蒸気を導入する導入水蒸気調整機構40とを有する。本発明の装置は、さらに、密閉容器10の内部に大気を含むガスを導入するガス導入部50や、密閉容器10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60や密閉容器10内の圧力を測定する圧力計測部61、雰囲気ガスの温度を計測するガス温度計測部62を有していてもよい。さらに、密閉容器10の内部の雰囲気ガスを攪拌するサーメット・ファン71などの攪拌部70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、シーズ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ハウス13と、側面が円形筒状に形成された上部カバーハウス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ハウス13を冷却すると、上部カバーハウス13の内壁面に結露が

10

20

30

40

50

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。

10

#### 【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、サーチ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って循環するため、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70kPa以下にできるように構成されている。

20

#### 【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。

30

#### 【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20Aの配管を、配管434には呼び径25Aの配管を、配管436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、水蒸気供給弁42の開閉制御を行い、細

40

50

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 4 1 の呼び径や数は必要に応じて設定可能である。

#### 【 0 0 7 4 】

ガス導入部 5 0 は、ガス導入配管 5 1 およびガス導入弁 5 2 を有している。ガス導入配管 5 1 は、密閉容器 1 0 の内部と、密閉容器 1 0 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 5 0 は、例えば、第 1 工程 ( S 1 1 0 ) や第 5 工程 ( S 1 5 0 ) において、密閉容器 1 0 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。

#### 【 0 0 7 5 】

温度計測部 6 0 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。

10

#### 【 0 0 7 6 】

圧力測定部 6 1 は、密閉容器 1 0 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 1 1 0 ) 、第 3 工程 ( S 1 3 0 ) 、第 5 工程 ( S 1 5 0 ) においてゲージ圧を測定可能な圧力計と、第 2 工程 ( S 1 2 0 ) や第 4 工程 ( S 1 4 0 ) 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。

#### 【 0 0 7 7 】

ガス温度計測部 6 2 は、密閉容器 1 0 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 1 0 の内部の複数箇所に設けて、適宜切り替えて用いてもよい。

20

#### 【 0 0 7 8 】

攪拌部 7 0 は、底部フレーム 8 に配置されたサーチュレーションファン 7 1 と、サーチュレーションファン 7 1 を回転駆動する駆動モーター 7 2 を有している。駆動モーター 7 2 がサーチュレーションファン 7 1 を回転させると、水蒸気処理中の密閉容器 1 0 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 1 2 の側部から密閉容器 1 0 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 1 2 の内部に流出して、再び配置部 1 2 の側部から密閉容器 1 0 の内壁面との間の空隙に流入して密閉容器 1 0 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 1 0 の内部の雰囲気ガスは攪拌される。もちろん、攪拌部 7 0 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。

30

#### 【 0 0 7 9 】

##### [ 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。

#### 【 0 0 8 0 】

配置部 1 2 にめっき鋼板 1 が配置され、密閉容器 1 0 が密閉された後に、制御部 9 0 は、以下のように、温度調整機構 2 0 、 2 1 、シースヒータ等の加熱装置 2 4 、排気調整機構 3 0 、導入水蒸気調整機構 4 0 、ガス導入部 5 0 および攪拌部 7 0 の動作を制御する。

40

#### 【 0 0 8 1 】

めっき鋼板 1 を加熱する第 1 工程において、制御部 9 0 は、温度調整機構 2 0 、 2 1 または / およびシースヒータ等の加熱装置 2 4 を使用して、低水蒸気ガスの存在下で密閉容器 1 0 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 9 0 は、温度計測部 6 0 が測定しためっき層の温度が黑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黑色処理温度の目標温度を 1 0 5 ℃ としている。また、必要に応じてサーチュレーションファン 7 1 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。

50

**【 0 0 8 2 】**

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70kPa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70kPa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よい。

**【 0 0 8 3 】**

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つたことを制御部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。

10

**【 0 0 8 4 】**

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を駆動してサーメカーレーションファン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。

20

**【 0 0 8 5 】**

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。

30

**【 0 0 8 6 】**

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。

**【 0 0 8 7 】**

40

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値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。

50

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。)を稼動して密閉容器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70kPa以下にされる。密閉容器10内部の気体圧力が70kPa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101kPa(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。

10

#### 【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。

20

#### 【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】

30

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。

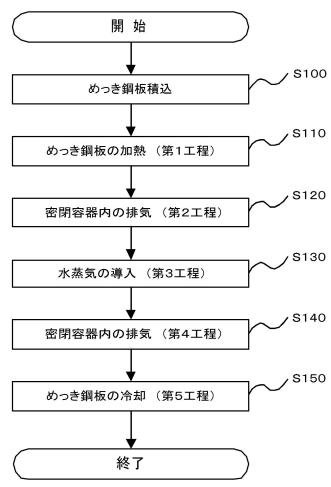
#### 【符号の説明】

#### 【0093】

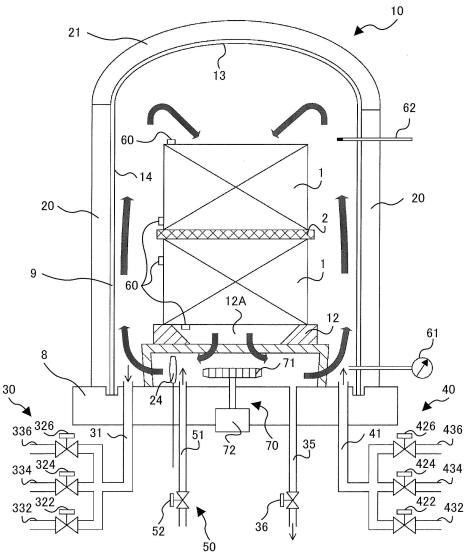
1 めっき鋼板

10 密閉容器

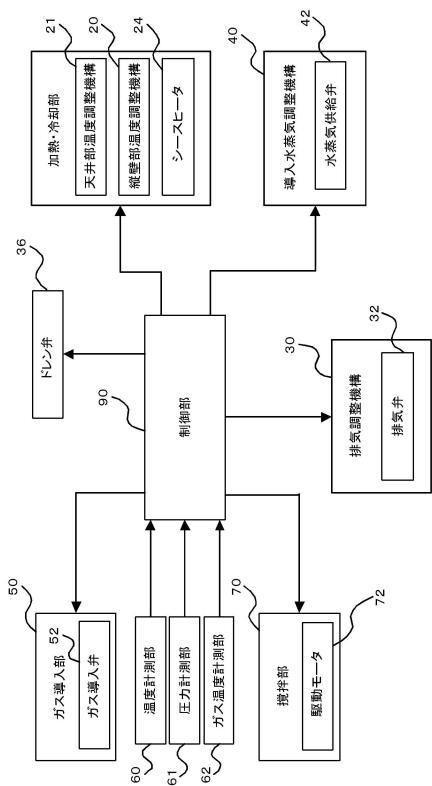
【 図 1 】



【 四 2 】



【図3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 一郎  
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

(72)発明者 中溝 浩行  
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

(72)発明者 佐藤 敏明  
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

(72)発明者 栗栖 義信  
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

(72)発明者 櫻庭 雄樹  
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

(72)発明者 湯倉 義孝  
広島県呉市中央1丁目2番3号 日新工機株式会社内

(72)発明者 太田 勉  
広島県呉市中央1丁目2番3号 日新工機株式会社内

(72)発明者 梶本 真一  
広島県呉市中央1丁目2番3号 日新工機株式会社内

(72)発明者 鈴木 昇  
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

(72)発明者 土山 雅彦  
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

(72)発明者 村井 裕輔  
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

審査官 池ノ谷 秀行

(56)参考文献 国際公開第2016/157665 (WO, A1)

特開2012-240371 (JP, A)

特開2013-227623 (JP, A)

特開2003-062445 (JP, A)

特開2013-241671 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 2/00 - 2/40

C23C 8/16