(19) **日本国特許庁(JP)**

(12) 特 許 公 報(B2)

(11)特許番号

特許第6619230号 (P6619230)

(45) 発行日 令和1年12月11日(2019.12.11)

(24) 登録日 令和1年11月22日(2019.11.22)

(51) Int.Cl. F 1

 C23C
 2/26
 (2006.01)
 C23C
 2/26

 C23C
 2/06
 (2006.01)
 C23C
 2/06

 C23C
 2/40
 (2006.01)
 C23C
 2/40

請求項の数 11 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2015-537081 (P2015-537081) (86) (22) 出願日 平成25年10月17日 (2013.10.17)

(65) 公表番号 特表2015-532365 (P2015-532365A) (43) 公表日 平成27年11月9日 (2015.11.9)

 (86) 国際出願番号
 PCT/AU2013/001196

 (87) 国際公開番号
 W02014/059474

(87) 国際公開日 平成26年4月24日 (2014. 4. 24) 審査請求日 平成28年10月7日 (2016. 10. 7)

(31) 優先権主張番号 2012904547

(32) 優先日 平成24年10月18日 (2012.10.18)

(33) 優先権主張国・地域又は機関

オーストラリア(AU)

||(73)特許権者 505132312

ブルースコープ・スティール・リミテッド BLUESCOPE STEEL LIM LTED

オーストラリア国、ヴィクトリア 300 O、メルボルン、コリンズ・ストリート

120、レヴェル 11

Level 11, 120 Collins Street, Melbourne, Victoria 3000, A

ustralia

(74)代理人 100081422

弁理士 田中 光雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】金属被覆鋼ストリップの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属合金被覆鋼ストリップを形成するために、鋼ストリップ上に<u>Al Zn Si M</u>g合金被覆を形成する方法であって、

<u>前記Al Zn Si Mg合金は、Al、Zn、SiおよびMgの元素を、重量%で</u>以下の範囲:

Zn: 30~60% Si: 0.3~3% Mg: 0.3~10%

残部 A 1 および不可避不純物

で含み、

(a) 鋼ストリップを溶融 Al Zn Si Mg合金浴に浸漬して、前記鋼ストリップの露出面に Al Zn Si Mg合金の金属合金被覆を形成する溶融めっき工程であって、前記金属合金被覆鋼ストリップを前記金属被覆浴から取り出した後に、前記金属合金被覆の露出面が酸化し、前記金属合金被覆鋼ストリップの前記金属合金被覆上に固有酸化層を形成し、前記固有酸化層が酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、および酸化カルシウムを含む、溶融めっき工程;および

- (b) 前記固有酸化層を有する前記金属合金被覆ストリップを冷却水で冷却する工程、
- <u>(c)前記冷却された前記金属合金被覆ストリップの表面をロール区画において調整する工程</u>、

(d)湿式貯蔵および初期の曇りに対する耐性を付与するために、不動態化区画において前記金属合金被覆ストリップを不動態化溶液で被覆することによって、前記調整された前記金属合金被覆ストリップの表面を不動態化する工程、

を含み、

前記方法は、<u>前記溶融めっき工程の次の工程と不動態化工程</u>の間に前記<u>固有</u>酸化層が前記金属合金被覆上にそのまま維持されるように、前記ストリップを冷却する工程において、冷却水のpHを<u>5~9</u>に制御<u>し、冷却水の温度を25~80</u>に制御し、冷却水の化学成分を制御することを含む、方法。

【請求項2】

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水の前記 p H を 8 未満に制御することを含む、 請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項3】

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水の前記 p H を 7 未満に制御することを含む、 請求項 2 に記載の方法。

【請求項4】

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水の前記 p H を、 6 を超えるように制御することを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項5】

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水の温度を 7 0 未満に制御することを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項6】

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水の温度を60 未満に制御することを含む、請求項4に記載の方法。

【請求項7】

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水の温度を 5 5 未満に制御することを含む、 請求項 5 に記載の方法。

【請求頃8】

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水の温度を 5 0 未満に制御することを含む、 請求項 6 に記載の方法。

【請求項9】

.

30

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水の温度を、40 を超えるように制御することを含む、請求項1~8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項10】

前記ストリップを冷却する工程は、前記冷却水に酸を添加することにより前記 pH を制御することを含む、請求項 $1 \sim 9$ のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項11】

前記ストリップを冷却する工程は、前記被覆ストリップを30~50 の温度範囲に冷却するように、操作条件を制御することを含む、請求項1~10のいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

50

【技術分野】

[0001]

本発明は、金属ストリップ、典型的には鋼ストリップであって、耐食性金属合金の被覆を有するストリップの製造に関する。

[00002]

本発明は、これに限定する意図ではないが、特にストリップ、典型的には鋼ストリップであって、合金中の主要元素の1つとしてマグネシウムを含む耐食性金属合金の被覆を有するストリップの製造に関する。

[0003]

本発明は、これに限定する意図ではないが、特にストリップ、典型的には鋼ストリップ

であって、例えばZn-Mg系合金、AI-Mg系合金およびAI-Zn-Mg系合金などの耐食性金属合金の被覆を有するストリップの製造に関する。

[0004]

特に、本発明は、ストリップ上に、合金中の主要元素の1つとしてマグネシウムを含む金属合金の被覆を形成するための溶融めっき法(a hot-dip metal coating method)であって、被覆のない(未被覆の)ストリップを溶融合金浴に浸漬して、ストリップに合金の被覆を形成することを含む溶融めっき法に関する。

[00005]

最終使用の用途に応じて、金属被覆ストリップは、そのストリップの片面または両面に、例えばポリマー塗料を塗布されてもよい。この点について、金属被覆ストリップは、それ自体が最終製品として販売されてもよく、または、片面または両面に適用された塗料被覆を有する塗布最終製品として販売されてもよい。

【背景技術】

[0006]

オーストラリアおよび他の地域で、建材、特にプロファイルされた(異形の:profiled) 壁および屋根板として幅広く使用されている耐食性金属合金被覆の1つは、AI-Zn合金被 覆組成、より詳細には、合金中にSiを含む55%AI-Zn合金から形成された被覆である。プロ ファイルシート(異形シート: profiled sheets)は、通常は、冷間成形され塗布された金 属合金被覆ストリップから製造される。典型的には、プロファイルシートは、塗布された ストリップをロール成形して製造される。

[0007]

長年にわたり、特許文献、例えば新日本製鐵株式会社名義の米国特許 US 6,635,359において、この既知の組成である55%AI-Zn合金にMgを添加することが提案されている。

[00008]

特許文献に記載された別のAI-Zn-Si-Mg合金は、オーストラリアでは市販されていないが、重量%で、AI:2~19%、Si:0.01~2%、Mg:1~10%、残部Znおよび不可避不純物を含むAI-Zn-Si-Mg合金から形成される。その合金被覆は、新日本製鐵株式会社名義の豪州特許758643、発明の名称「優れた耐食性を有するめっき鋼製品、めっき鋼板および予備被覆鋼シート」に記載され、特許請求されている。

[0009]

MgがAI-Zn合金被覆組成に含まれると、Mgは、例えばカットエッジ保護(cut-edge protection)の向上など、製品性能に有益な効果をもたらすことが実証されている。

F 0 0 1 0 **1**

出願人は、例えば鋼ストリップなどのストリップの上のAI-Zn-Si-Mg合金被覆に関して、広範な研究開発活動(research and development work)を行った。本発明は、この研究開発活動の一部の結果である。

[0011]

上記の議論は、オーストラリアおよび他の地域における共通の一般知識の承認として解 釈されるべきではない。

【発明の概要】

[0012]

本発明に関連するこの研究開発活動は、これらの金属被覆ラインで鋼ストリップ上に特定の金属合金被覆、すなわちAI-Zn-Si-Mg合金被覆を形成することの実行可能性を調査するための、出願人の金属被覆ラインでの一連の工場実験(plant trials)を含む。工場実験から、AI-Zn-Si-Mg合金被覆は、従来のAI-Zn被覆に比べて、被覆ストリップを金属被覆ラインの溶融金属浴から取り出した後にストリップ上の金属合金被覆を冷却するのに使用される焼き入れ水(quench water)と、はるかに高い反応性を示すことが分かった。より詳細には、出願人は、(a)AI-Zn-Si-Mg合金被覆は、従来のAI-Zn被覆に比べて、焼き入れ水に対して溶解しやすく、(b)その金属合金被覆の溶解しやすさによって、本明細書に記載されているように耐食性を有する天然の(または固有の:native)酸化層が、被覆の露出面

10

20

30

40

から除去されるおそれがあり、(c)AI-Zn-Si-Mg合金被覆の表面から天然の酸化層が除去されると、AI-Zn-Si-Mg合金被覆が露出し、被覆ストリップの表面に例えば隙間(crevices)、ピット、黒点(black spots)、ボイド(voids)、溝(channels)、および斑点(speckles)などの欠陥を引き起こす腐食が起こり、そして(d)表面の欠陥は、それに続く不動態化溶液による被覆ストリップの不動態化の有効性に悪影響を及ぼす、ということを見いだした。【0013】

本明細書において「天然の(または固有の)酸化物」の用語は、金属合金被覆の表面に生じる最初の(第1の)酸化物であり、その化学組成は、金属合金被覆の組成に本質的に依存する。

[0014]

より詳細には、出願人は、天然の酸化層は、被覆ストリップを金属被覆浴の下流側で処理するときに、下側の(underlying)金属合金被覆層の腐食を防止する観点から重要である、ということを見いだした。特に、出願人は、不動態化溶液による不動態化に適した表面品質を有する金属合金被覆層を維持するためには、天然の酸化層を少なくとも実質的にそのまま維持することが重要であることを見いだした。より詳細には、出願人は、天然の酸化層が完全に除去されると、下流側の不動態化工程より前に金属合金被覆の腐食が引き起こされるおそれがあり、その腐食が、以下の表面欠陥、つまり隙間、ピット、黒点、ボイド、溝、および斑点のいずれか1つを含む、ということを見いだした。

[0015]

出願人は、上述の問題はAI-Zn-Si-Mg合金の被覆に限られず、Mgを含有し、その結果として下流側での被覆ストリップの処理操作、例えば水焼き入れ等において高い反応性を示す合金の金属合金被覆にも広く及ぶことに気付いた。

[0016]

本発明によれば、金属合金被覆鋼ストリップを形成するために、鋼ストリップ上に金属合金の被覆を形成する方法であり、この方法は、鋼ストリップを溶融金属合金浴に浸漬して、前記鋼ストリップの露出面に金属合金被覆を形成する溶融めっき工程であって、前記金属被覆浴から取り出したときに、本明細書で規定された天然の酸化層が金属合金被覆トリップの金属合金被覆上に生じる、溶融めっき工程を含み、この方法は、前記天然の酸化層が前記金属合金被覆上にそのまま維持されるように、前記溶融めっき工程の下流側の方法を制御すること、および/または、金属被覆の組成を選択することを含む方法を提供する。

[0017]

制御工程はどんな適切な工程であってもよい。

[0018]

制御工程は、下流側の方法の工程の1つ以上の特定の操作条件であってもよい。

[0 0 1 9]

制御工程は、金属被覆浴の下流側の方法の工程における天然の酸化層の除去を最小にするための、金属合金被覆組成の組成選択であってもよい。

[0020]

制御工程は、下流側の方法の工程の1つ以上の特定の操作条件と、金属合金被覆組成の組成選択との組み合わせであってもよい。

[0021]

前記方法は、前記金属合金被覆ストリップを不動態化溶液で処理する工程を含んでいてもよく、前記方法は、前記天然の酸化層が前記金属合金被覆上に少なくとも実質的にそのまま維持されるように、前記溶融めっき工程と不動態化工程との間の方法を制御することを含んでもよい。

[0022]

前記方法は、前記金属合金被覆ストリップを冷却水で冷却する工程を含んでもよく、前記溶融めっき工程の下流側の条件を制御する工程は、前記天然の酸化層が前記金属合金被覆上に少なくとも実質的にそのまま維持されるように、前記水冷工程を制御することを含

10

20

30

40

んでもよい。出願人は、冷却水のpHの制御、温度の制御、特定の化学組成の1つ以上が、 金属合金被覆ストリップ上の天然の酸化層の除去を最小にできることを見いだした。

[0023]

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水のpHをpH5~9の範囲に制御することを含んでもよい。

[0024]

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水の前記pHを8未満に制御することを含んでもよい。

[0025]

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水の前記pHを7未満に制御することを含んでもよい。

[0026]

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水の前記pHを、6を超えるように制御することを含んでもよい。

[0027]

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水の温度を25~80 の範囲に制御することを含んでもよい。

[0028]

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水の温度を70 未満に制御することを含んでもよい。

[0029]

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水の温度を60 未満に制御することを含んでもよい。

[0030]

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水の温度を55 未満に制御することを含んでもよい。

[0031]

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水の温度を50 未満に制御することを含んでもよい。

[0032]

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水の温度を45 未満に制御することを含んでもよい。

[0033]

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水の温度を、30 を超えるように制御すること を含んでもよい。

[0034]

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水の温度を、35 を超えるように制御すること を含んでもよい。

[0035]

前記ストリップを冷却する工程は、冷却水の温度を、40 を超えるように制御すること 40 を含んでもよい。

[0036]

前記ストリップを冷却する工程は、前記冷却水に酸を添加することにより前記pHを制御することを含んでもよい。

[0037]

前記ストリップを冷却する工程は、前記冷却水に酸と、その他の塩、緩衝剤(buffers)、湿潤剤、界面活性剤、カップリング剤(coupling agents)等と、を添加することにより前記pHを制御することを含んでもよい。

[0038]

酸は、例えばリン酸および硝酸などの適切な酸であってもよい。

50

10

20

[0039]

ストリップを冷却する工程は、水焼き入れ工程であってもよい。

[0040]

前記ストリップを冷却する工程は閉ループであってもよく、当該閉ループでは、前記被 覆ストリップに水を供給し、水を回収して冷却し、そしてその冷却した水を前記被覆スト リップの冷却のために戻す、という回路を通して水が循環する。

閉ループは、貯水タンクと、タンクから被覆ストリップに水を供給するスプレーシステ ムと、水をストリップにスプレーした後にその水を冷却する熱交換器と、を含んでもよい

10

20

30

[0042]

ストリップを冷却する工程は、冷却する工程で冷却水を再利用しない開ループであって もよい。

[0043]

前記ストリップを冷却する工程は、前記被覆ストリップを28~55 の温度範囲に冷却す るように、操作条件を制御することを含んでもよい。

[0044]

前記ストリップを冷却する工程は、前記被覆ストリップを30~50 の温度範囲に冷却す るように、操作条件を制御することを含んでもよい。

[0045]

この方法は、上述の溶融めっき工程、水冷工程および不動態化工程に加えて、以下の工 程のいずれか1つ以上を含む別の工程を含んでもよい。

- (a)溶融めっき工程の前に、前記ストリップを清浄にするためにストリップを前処理する 丁程.
- (b)前記被覆工程の直後に前記被覆ストリップの厚さを制御する工程、
- (c)前記被覆ストリップを圧延(rolling)する工程、および
- (d) 前記被覆ストリップを巻き取る(coiling) 工程。

[0046]

前記金属合金は、Zn Mg系合金、Al Mg系合金、およびAl Zn Mg系合 金から成る群から選択される少なくとも1種の金属合金であり、それらの合金の各々は、 例えばSiなどの他の元素を含み、その追加の元素は、意図的な合金添加物または不可避 不純物の結果であってもよい。

[0047]

出願人が被覆用として特に興味のある合金の1つのタイプは、AI-Zn-Si-Mg合金である

[0048]

前記AI-Zn-Si-Mg合金は、重量%で以下の範囲で含んでいてもよい。

AI: 2~19%

Si: 0.01 ~ 2%

Mg: $1 \sim 10\%$

40

残部 Znおよび不可避不純物

[0049]

AI-Zn-Si-Mg合金は、上述したAI、Zn、SiおよびMgの元素の組成範囲に限られず、AI-Zn -Si-Mg合金組成に広く及ぶ。

[0050]

例えば、前記AI-Zn-Si-Mg合金は、AI、Zn、SiおよびMgの元素を、重量%で以下の範囲で 含んでもよい。

Zn: 30 ~ 60%

Si: 0.3 ~ 3%

Mg: $0.3 \sim 10\%$

残部 AIおよび不可避不純物

[0051]

前記AI-Zn-Si-Mg合金は、AI、Zn、SiおよびMgの元素を、重量%で以下の範囲で含んでもよい。

Zn: 35 ~ 50%

Si: 1.2 ~ 2.5%

Mg: $1.0 \sim 3.0\%$

残部 AIおよび不可避不純物

[0052]

AI-Zn-Si-Mg合金は、意図的な合金添加物または不可避不純物として存在する他の元素を含んでもよい。他の元素は、例えばFe、Sr、CrおよびVの 1 つ以上を含んでもよい。

[0053]

特定の例では、他の元素には、溶融被覆浴のドロス制御のためのCaを含んでもよい。

[0054]

例えば、被覆工程の間に金属ストリップが被覆に部分的に溶解する等の要因により、凝固状態にあるAI-Zn-Si-Mg合金の被覆の組成が、被覆を形成するのに使用されるAI-Zn-Si-Mg合金の組成と、ある程度異なってもよいことに注目されたい。

[0055]

鋼は低炭素鋼であってもよい。

[0056]

本発明は、上述の方法によって製造された金属合金被覆鋼ストリップも提供する。

[0057]

AI-Zn-Mg-Si合金被覆鋼ストリップの被覆を形成するのに使用される前記AI-Zn-Si-Mg合金は、重量%で以下の範囲で含んでもよい。

AI: 2~19%

Si: 0.01 ~ 2%

Mg: $1 \sim 10\%$

残部 Znおよび不可避不純物

[0058]

AI-Zn-Mg-Si合金被覆鋼ストリップの被覆を形成するのに使用される前記AI-Zn-Si-Mg合金は、AI、Zn、SiおよびMgの元素を、重量%で以下の範囲で含んでもよい。

Zn: 30 ~ 60%

Si: 0.3 ~ 3%

Mg: $0.3 \sim 10\%$

残部 AIおよび不可避不純物

[0059]

本発明は、添付の図面を参照しながら、例示として、さらに説明する。

【図面の簡単な説明】

[0060]

【図1】図1は、本発明の方法に係る鋼ストリップ上にAI-Zn-Si-Mg合金の被覆を形成するための連続的な金属被覆ラインの概略図である。

【図2】図2(a)~図2(d)は、金属合金被覆鋼ストリップ試料の金属合金被覆表面を被覆する金属合金のX線光電子分光分析の結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

[0061]

<実施形態の説明>

図 1 を参照すると、使用時に、冷間圧延した低炭素鋼ストリップの(複数の)コイルは、巻き解きステーション1(uncoiling station 1)で巻き解かれ、そして次の巻き解き長さのストリップ(successive uncoiled lengths of the strip)は、溶接機2により端部が端部に溶接されて、連続した長さのストリップとなる。

10

20

30

40

10

20

30

40

50

[0062]

そして、ストリップは、アキュムレータ3、ストリップ洗浄区画4および炉アセンブリ5 を連続的に通過する。炉アセンブリ5は、予熱器、予熱還元炉および還元炉を含む。

[0063]

ストリップは、炉アセンブリ5において、(i)炉内の温度プロファイル、(ii)炉内の還元ガス濃度、(iii)炉を通るガス流速、および(iv)ストリップの炉内での滞留時間(すなわちライン速度)を含むプロセス変数(process variables)を注意深く制御することにより、熱処理される。

[0064]

炉アセンブリ5のプロセス変数は、ストリップの表面から酸化鉄残留物を除去し、ストリップの表面から残留オイルおよび鉄微粉を除去するように、制御される。

[0065]

そして、熱処理したストリップは、下向きの出口スナウト(outlet snout)を介して、被覆ポット6に保持されたAI-Zn-Si-Mg合金を含む溶融浴に入りそして通過して、AI-Zn-Si-Mg合金で被覆される。典型的には、被覆ポット6内のAI-Zn-Si-Mg合金は、重量%で、Zn:30~60%、Si:0.3~3%、Mg: 0.3~10%、残部AIおよび不可避不純物を含む。AI-Zn-Si-Mg合金は、これらの元素を他の範囲で含んでもよいことに注目されたい。さらに、AI-Zn-Si-Mg合金が、意図的な添加物または不純物として他の元素を含んでもよいことに注目されたい。例えば、被覆ポット6は、さらに、溶融浴のドロス制御のためにCaを含んでもよい。AI-Zn-Si-Mg合金は、被覆ポット内において、加熱インダクタ(図示せず)を使用して、選択された温度で溶融状態に維持される。浴内においてストリップはシンクロールの周囲を通過し、そして浴から上向きに取り出される。被覆浴内でストリップの選択された浸漬時間が付与されるように、ライン速度を選択する。浴を通過すると、ストリップの両面がAI-Zn-Si-Mg合金で被覆される。

[0066]

被覆浴6を離れた後、ストリップはガスワイピングステーション(a gas wiping station)(図示せず)を垂直方向に通過し、そこで被覆面はワイピングガスのジェットにさらされて、被覆の厚さが制御される。

[0067]

被覆ストリップがガスワイピングステーションを通って移動するときに、AI-Zn-Si-Mg合金被覆の露出面が酸化して、被覆の露出面に天然の(または固有の)酸化層が生じる。上述した通り、天然の(または固有の)酸化物は、金属合金被覆の表面に生じる最初の(第1の)酸化物であり、その化学組成は、金属合金被覆の組成に本質的に依存し、Mg酸化物、AI酸化物、およびAI-Zn-Si-Mg合金被覆の他の元素の少量の酸化物を含む。

[0068]

そして、被覆ストリップは冷却区画7を通過して、水焼き入れ工程により強制冷却される。強制冷却は、水焼き入れ工程の前に、強制空冷工程(図示せず)を含んでもよい。水焼き入れ工程は例えば閉ループであって、そこでは、被覆ストリップ上にスプレーされた水が集められて、被覆ストリップを冷却するのに再利用するために冷却される。冷却区画7は、被覆ストリップ用冷却チャンバ7aと、被覆ストリップが冷却チャンバ7aを通って移動するときにその表面に水をスプレーするスプレーシステム7bと、冷却チャンバ7bから回収した水を貯蔵するための水焼き入れ用タンク7cと、水をスプレーシステム7bに移動する前に水焼き入れ用タンク7cからの水を冷却する熱交換器7dと、を含む。本発明の一実施形態によれば、(a)スプレーシステム7bに供給される冷却水のpHは、5~9の範囲、典型的には6~8の範囲に制御され、(b)スプレーシステムに供給される冷却水の温度は、30~50の温度範囲となるように制御される。出願人は、(a)および(b)の両方の制御工程により、被覆ストリップのAI-Zn-Si-Mg合金被覆上の天然の酸化層の除去は最小になることを見いだした。

[0069]

pHと温度の制御は、例えば、水焼き入れ用タンク7cのオーバーフロータンクでpHプロー

ブおよび温度センサを使用し、PLCにプローブ/センサからデータを供給し、pHおよび水の温度についての所定の設定点にpHを維持するのに必要な酸添加を計算すること、によって達成することができ、酸の添加と温度の調節は、水焼き入れ用タンク7cの水がpHおよび温度の設定点に制御されるように行われる。これは、pHと温度の制御を達成するための唯一可能なオプションではない。

[0070]

pH、温度および化学的な制御は、例えばワンスルー水冷システムを使用して、焼き入れ水を再循環させず、投入する水(または入力する水:input water)が上述したpHおよび温度特性を有することによって、達成されてもよい。

[0071]

その後、冷却された被覆ストリップは、被覆ストリップの表面を調整する(または表面状態を整える)ロール区画(a rolling section)8を通過する。この区画は、スキンパスおよびテンションレベリングの操作の1つ以上を含んでもよい。

[0072]

そして、調整されたストリップは、不動態化区画10を通過して不動態化溶液で覆われて、湿式貯蔵(wet storage)および初期の曇り(early dulling)に対するある程度の耐性がストリップに付与される。

[0073]

その後、被覆ストリップは、巻き取りステーション11で巻き取られる。

[0074]

上述したように、出願人は鋼ストリップ上のAI-Zn-Si-Mg合金被覆に関して、広範な研究開発活動を行った。

[0075]

上述したように、出願人は研究開発活動において、金属合金被覆ストリップがガスワイピングステーションを通って移動するときに生じる天然の酸化層は、被覆ストリップを浴の下流側で処理するときに、下側の金属合金被覆層の腐食を防止する観点から重要である、ということを見いだした。

[0076]

特に、出願人は、不動態化溶液による不動態化に適した表面品質を有する金属合金被覆を維持するためには、天然の酸化層を少なくとも実質的にそのまま維持することが重要であることを見いだした。

[0077]

より詳細には、出願人は、天然の酸化層が全て除去されると、下流側の不動態化工程より前に金属合金被覆の腐食が引き起こされるおそれがあり、その腐食が、以下の表面欠陥、つまり隙間、ピット、黒点、ボイド、溝、および斑点のいずれか 1 つを含む、ということを見いだした。

[0078]

天然の酸化物の問題に関する研究開発活動は、一連の金属合金被覆の表面状態を評価するための、X線光電子分光法(XPS)による深さプロファイル分析を含んでいた。

[0079]

図 2 (a) ~ 図 2 (d) のグラフは、一組の実行可能な(possible) 金属被覆の表面状態を示す、様々な材料のXPS分析の結果である。

[080]

図 2 (a)のグラフは、出願人の研究施設において、溶融めっき処理シミュレータ(Hot Dip Process Simulator: HDPS)で製造したAI-Zn-Si-Mg合金被覆鋼パネルの表面のXPS深さプロファイルである。HDPSは、欧州岩谷会社(Iwatani International Corp (Europe) GmbH.)による、出願人の仕様に合わせた特注の最新式ユニットである。HDPSユニットは、溶融金属なベ炉(molten metal pot furnace)、赤外線加熱炉、ガスワイピングノズル、ドロス除去機構(de-drossing mechanisms)、ガス混合および露点管理炉(gas mixing and dewpoint management functions)、ならびに電子化自動制御システム(computerized automatic

10

20

30

40

control systems)を含む。HDPSユニットは、従来の金属被覆ラインにおける典型的な溶融めっきサイクル(hot dip cycle)をシミュレーションすることができる。「エッチング時間」と標識された図 2 (a)の横軸は、分析でのエッチング時間を指しており、被覆表面からの被覆の深さを意味している。図中の各ラインは、被覆中の別の原子成分を示す。図 2 (a)は、AI-Zn-Si-Mg合金被覆鋼パネル上に、厚さおよそ9nmの薄い酸化層が検出されたことを示している。酸化層は、主に酸化アルミニウムと酸化マグネシウムから成っていた。HDPSは、ガス冷却を備えているが水焼き入れを備えておらず、よってこの酸化層は、高温時(at elevated temperatures)に溶融被覆の表面に生じる酸化物の代表である。酸化層の1つの特性は、ドロス制御のための溶融被覆浴への低レベルのCa添加に起因した少量の酸化カルシウム(~2at%(原子濃度)Ca)の存在である。酸化物は、出願人によって「天然の(または固有の)酸化物」と記載されているが、これは、金属被覆の表面に生じる最初の(第1の)酸化物であり、その化学組成は、金属被覆の組成に本質的に依存するためである。

[0081]

図 2 (b)のグラフは、出願人の(複数の)金属被覆ラインの1つであって、製造ループに水焼き入れ工程があり、焼き入れ水のpHおよび温度を制御しているラインで製造したAI-Zn-Si-Mg合金被覆鋼パネルの表面のXPS深さプロファイルである。pHは、硝酸の添加によりpH5~8となるように制御され、温度は、35~55 となるように制御された。図 2 (b)は、水焼き入れにより、ごく少量の天然の酸化物が除去されたことを示す。しかしながら、Caの存在により、天然の酸化物は全て除去されなかったことが示唆される。さらに、下側のAI-Zn-Si-Mg合金被覆の腐食はなかった。意義深いことに、図 2 (b)はまた、特定の水焼き入れ条件下では、部分的な天然の酸化層を維持することが可能であったことも示している。

[0082]

図2(c)のグラフは、出願人の別の金属被覆ラインであって、同様に製造ループに水焼き入れ工程があるラインで製造したAI-Zn-Si-Mg合金被覆鋼パネルの表面のXPS深さプロファイルである。pHは、pH5~8となるように制御され、温度は、35~55 となるように制御された。図2(c)は、この水焼き入れの条件が天然の酸化層の部分的な除去を生じたこと、そしてCaが図2(a)および図2(b)より低いレベルで検知されたことを示す。おそらく、その後の焼き入れ処理中に、AI-Zn-Si-Mg合金被覆の表面にいくらかの新しい酸化物が生じた。しかしながら、AI-Zn-Si-Mg合金被覆の下側の構造に、腐食の攻撃(corrosion attack)はなかった。

[0083]

図 2 (d)のグラフは、出願人のさらに別の金属被覆ラインであって、同様に製造ループに水焼き入れ工程があるラインで製造したAI-Zn-Si-Mg合金被覆鋼パネルの表面のXPS深さプロファイルである。pHは、pH9を超えるように制御され、温度は、50 を超えるように制御された。図 2 (d)は、この水焼き入れの条件が、天然の酸化層の完全な除去と、AI-Zn-Si-Mg合金被覆の下側の構造への明らかな腐食の攻撃とをもたらしたことを示す。金属被覆の表面に生じた新しい酸化層は、層中の酸化亜鉛(腐食生成物)の実質的な存在と、より大きな層の厚さによって特徴付けられた。このことは、不十分な不動態化という結果をもたらした。

[0084]

図 2 (a) ~ 図 2 (d) を参照して説明された研究開発活動は、金属合金被覆の下側の構造の完全性を維持できる水焼き入れ条件であれば、金属合金被覆の十分な不動態化という結果を達成することができ、その一方で、金属被覆の下側の構造に対する腐食の攻撃を引き起こす水焼き入れ条件であれば、金属合金被覆を適切に不動態化する能力を害することを示す。

[0085]

上述の本発明に対して、本発明の精神および範囲から逸脱せずに、多くの変更を行うことができる。

10

20

30

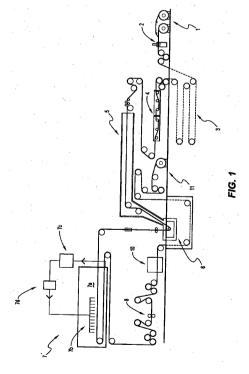
[0086]

例示としては、図1に示される金属被覆ラインの実施形態では、水のスプレーを含む水被覆ストリップの冷却区画7を含んでいるが、本発明は、それに制限されるものではなく、例えば浸漬するタンクなどいかなる好適な水冷システムにも及ぶ。

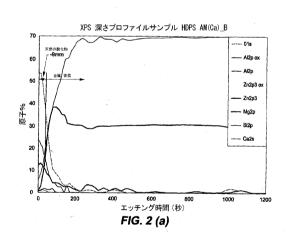
[0087]

さらなる例示としては、図面に関連する発明の説明は、金属被覆ラインの水冷工程の制御に焦点を当てているが、この発明はそれに制限されるものではなく、制御は別の方法で達成されてもよく、そして例えば、より耐性のある天然の酸化層を形成する金属合金組成の選択を含んでもよい。

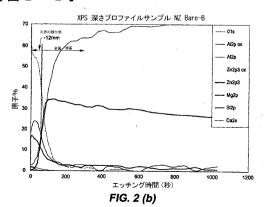
【図1】



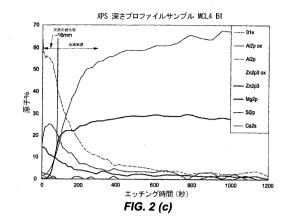
【図2-1】



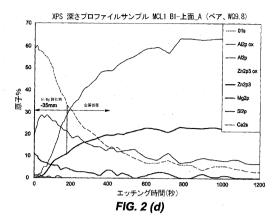
【図2-2】



【図2-3】



【図2-4】



フロントページの続き

- (72) 発明者 アーロン・キファー・ニューフェルド オーストラリア 2 5 2 5 ニュー・サウス・ウェールズ州フィグトゥリー、ブランチ・アベニュー 3 8番
- (72)発明者 ロス・マクドウォール・スミス オーストラリア 2 5 2 6 ニュー・サウス・ウェールズ州コルドー・ハイツ、デリボング・ドライブ 1 6 7 番
- (72)発明者 チヤン・リュー オーストラリア 2 5 0 0 ニュー・サウス・ウェールズ州マウント・ケイラ、ウェルモント・プレイ 7 1 2 番
- (72)発明者 ジェフ・タプセル オーストラリア 2 5 1 7 ニュー・サウス・ウェールズ州ウーノナ、ラクサー・ストリート 8 番

審査官 中西 哲也

(56)参考文献 特開昭 6 3 - 2 9 7 5 7 6 (J P , A)

特開昭58-177446(JP,A)

特開平07-018399(JP,A)

特開2009-091652(JP,A)

特開2002-047521(JP,A)

特開昭53-132437(JP,A)

特表2008-510603(JP,A)

特開昭59-104463(JP,A)

三塚 正志, "高温鋼材の冷却技術", 鉄と鋼, 日本, 一般社団法人日本鉄鋼協会, 2009年6月30日, Vol.79 No.6, pp.405-416

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

C 2 3 C 2 / 0 0 - 2 / 4 0