

208722

公告本

申請日期	80.9.17
案號	80107331
類別	C23C2/02, 8/06

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明
新穎專利說明書

一、發明名稱	中文	鋼材之鍍覆方法
	英文	Method of plating steel
二、發明人	姓名	(1)吉野明 (2)田原正昭 (3)仙北谷春男 (4)北野憲三
	籍貫 (國籍)	日本國
	住、居所	(1)日本國大阪府大阪狹山市西山台2-30-13 (2)日本國大阪府高槻市宮之川原5-35-4 (3)日本國大阪府富田林市藤沢台1-3-306-404 (4)日本國大阪府河內長野市小山田町1498-1
三、申請人	姓名 (名稱)	大同酸素股份有限公司
	籍貫 (國籍)	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府中央區東心齋橋1-20-16.
	代表人 姓名	青木弘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種對鋼材施以表面鍍覆之方法。

鋼材之熔融鍍鋅或熔融鍍鋁由於鍍覆皮膜具有優良之防銹功能，且成本亦低廉，故應用廣泛。此種熔融鍍鋅或熔融鍍鋁係在對鋼材施以酸洗等前洗淨處理後，於還元性氣體環境下進行退火步驟，將鋼材加熱至 $650 \sim 800^{\circ}\text{C}$ ，繼冷却至鍍覆浴溫度附近，然後浸漬於鍍覆浴中實施鍍覆。於此種鍍覆操作中，爲了要形成良質之鍍覆皮膜，不僅須對鋼材施以充分之前洗淨，於還元性氣體環境下之退火步驟中，亦希望鋼材表面層不會產生 SiO_x 、 MnO_x 等氧化層。最近，由於連續鑄造材之使用及對高強度材質之要求，鋼材中乃含有多量 Si 成分，但該成分於上述還元性氣體環境下之退火工程中會變質成氧化層，對形成鍍覆皮膜構成障礙，故產生了鍍覆不均或外觀不良等問題。

要防止產生上述氧化層，須使 Si 等在還元性氣體下之退火工程中不變質爲氧化層。然而，以往之連續處理工程中，通常係以 $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 之混合氣體形成還元性氣體環境，並於該氣體環境下對鋼材施以加熱冷却，但 Si 或 Mn 氧化物之生成所需能量很低，故容易生成氧化層。因此，在還元性氣體環境下即使提高還元性，且降低加熱溫度，亦不可能完全抑制上述氧化作用。例如於熔融鍍鋅時，含有 Si 0.5% 以上之鋼材由於上述氧化層之生成，而使鍍鋅浴之滯合性受到阻礙，致品質惡化。再者，熔融鍍鋁之情形中如 Si 含量在 2% 以上亦發生上述問題。

本發明係鑑於上述情形而開發成功者，其目的在提供

五、發明說明 (2)

一種得以簡單地形成高品質之鍍覆皮膜之鍍覆方法。

為達成上述之目的，本發明之鍍覆方法係於鋼材上形成鍍覆皮膜時，將鋼材於氟系氣體環境中保持加熱狀態後，形成鍍覆皮膜。

於本發明中，係在鋼材上形成鍍覆皮膜之前，令鋼材於氟系氣體環境中保持加熱狀態，藉以除去鋼材表面層之 SiO_x 、 MnO_x 等氧化屑，同時生成氟化膜而形成由該氟化膜被覆鋼材表面之狀態。該氟化膜通常由薄膜組成，膜厚由數十～數千 \AA ，在 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 溫度下甚安定。因此，可以防止鋼材表面生成新的氧化屑。該氟化膜與同樣溫度下所形成之氧化膜比較，較屬於多孔質，且富於昇華性，故在次一步驟之被覆浴浸漬中可藉添加氯化物或Al等熔劑之作用而輕易除去。再者，氟化膜之除去方法係在浸漬於鍍覆浴之前，將形成有氟化膜之鋼材置於含有氫之非活性氣體環境或含有水分之氣體環境下加熱去除即可。此種方法可確實去除氟化膜。由於鋼材表面在除去氟化膜後會呈現活性化狀態，故可提高對鍍覆浴之親合性，而得以形成良質之鍍覆膜。

其次詳細說明本發明。

本發明係將鋼材裝入於例如加熱冷卻爐中，於氟系氣體環境下保持加熱狀態後形成鍍覆皮膜。

鍍覆之對象係為鋼材，其中包括碳鋼、不銹鋼等各種鋼材。此種鋼材之形狀並無特別限制，即使為板材或螺捲形狀，將其加工成螺絲等形狀亦無妨。又本發明之鋼材

(請先閱讀背面之注意事項再) (本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (3)

並非僅指單體材料，亦包括以鐵為主成分並在其中加入其他金屬材料之合金。

用以形成氟系氣體環境之氟系氣體可為分子中含有 F 之氣體，例如 NF_3 、 BF_3 、 CF_4 、 HF 、 SF_6 、 F_2 、 CH_2F_2 、 CH_3F 、 C_2F_6 、 WF_6 、 CHF_3 、 SiF_4 等之單獨氣體或混合物所組成之氟氣成分加入 N_2 等非活性氣體中所構成之瓦斯。且氟系氣體並不限於上述氣體，將 BF_3 、 CF_4 、 HF_3 、 SF_6 、 C_2F_6 、 WF_6 、 CHF_3 、 SiF_4 等含 F 之化合物導入熱裂解裝置中分解生成之 F_2 亦可使用。使用裂解上述 BF_3 等之化合物所生成之 F_2 時，係將裂解裝置裝設在加熱冷卻爐之前側，於上述化合物熱裂解後，與 N_2 混合，再導入加熱冷卻爐中。本發明所用之氟系氣體中亦包括以上述方法分解生成之 F_2 。以安全性、反應性、控制性、處理性等方面而言， NF_3 在上述氟成分中最優最具實用性。再者， NF_3 氣體 1 重量% + F_2 5 重量% + N_2 94 重量% 之混合氣體亦可供實用。此等氟系氣體以效果之觀點而言， NF_3 等氟成分濃度得設定在 1 ~ 15 重量% (以下均指重量基準)，但以 2 ~ 7 % 為佳。氟系氣體環境係由該等氟系氣體充滿於規定之空間內所形成者。

本發明係將鋼材以例如下述之方式實施鍍覆處理，亦即，在以往之整個鍍覆作業中對冷卻操作加入若干處理步驟。更詳言之，使鋼材經由 $650 \sim 750^\circ\text{C}$ 之加熱溫度，再導入於冷卻操作中，繼置於氟系氣體環境中，在 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 溫度下，保持 1 分鐘 ~ 8 分鐘，而以 2 分鐘 ~ 3 分鐘較

五、發明說明 (4)

佳。藉著保持於氟系氣體中，鋼材表面之 SiO_x 、 MnO_x 等氧化物即得以除去，同時可於鋼材表面形成氟化膜。其次，將經上述處理而形成有氟化膜之鋼材浸漬於鍍鋅浴、鍍鋁浴等鍍覆浴中以形成鍍覆皮膜。此時，如不將形成有氟化膜之鋼材直接浸漬於鍍覆浴中，亦可令鋼材接觸氫氣與氮氣之混合氣體 (H_2 90.~10. % + N_2 殘餘量) 使氟化膜分解去除後再浸漬於鍍覆浴中。於該一連串步驟中，欲獲得良質被覆皮膜所需之 NF_3 量為每噸鋼材 50.~700 g 左右。

圖式之簡單說明

第 1 圖為本發明所用之熱處理例之剖面圖；

第 2 圖為第 1 圖圓圈 A 所包圍之部份之放大圖；

第 3 圖、第 4 圖及第 5 圖為以 SIMS 所作之深度方向元素分析曲線圖。

其次配合比較例說明本發明各實施例。

實施例 1

首先，使用第 1 圖所示之模擬熱處理爐 1。圖中，20. 為具備隔熱壁之爐體，21. 為朝周方向地埋設於爐體 20. 內之加熱器；22. 為設於爐體 20. 之底面而可朝圖示之左右方向滑動之滑動門。該爐體 20. 之頂面連結有氣體導入管 23. 俾將氣體導入爐體 20. 內部。24. 為作為處理對象之鋼材。爐體 20. 之下側設有以滑動門 22. 隔開之鋅熔爐 25.。該鋅熔爐 25. 如第 2 圖所示地在周壁內埋設有感應線圈 26.，內部則充滿了 480 °C 溫度之熔融鋅浴 27.。

於該爐內，將鋼材 (含 Si 1 %，Mn 0.2 % 之冷軋鋼

(請先閱讀背面之注意事項再裝)

裝
訂
線

五、發明說明 (5)

材) 樣品數個置於 N_2 氣體環境下加熱至 $750^\circ C$ 後加以冷卻，在溫度下降至 $350^\circ C$ 之階段中吹入 $N_2 + NF_3$ 5% 之氟系氣體 1 分鐘，保持 2 ~ 5 分鐘。然後，吹入 N_2 氣體，在 N_2 氣體環境下昇溫至 $500^\circ C$ 後，取出 1 個樣品作為元素分析用試片。其餘樣品則在打開滑動門 22 時移置於鋅熔爐 25 內，浸漬於鋅鍍覆浴中進行鍍鋅。鍍鋅完成後，將上述樣品由爐 25 中取出，同時噴吹 N_2 氣體，繼行冷卻乾燥。藉此等操作即獲得所需之鍍鋅樣品。

此外，復吹入 $N_2 + NF_3$ 5% 之氟系氣體 1 分鐘，再保持 2 ~ 5 分鐘後，吹入 $N_2 + H_2$ 25% 之混合氣體，於該氣體環境下，將樣品昇溫至 $500^\circ C$ ，保持 10 分鐘，繼置於鋅熔爐 25 內進行鍍鋅，亦可獲得與上述同樣之鍍鋅樣品。

實施例 2

於 N_2 氣體環境下。將鋼材樣品加熱至 $750^\circ C$ 後，冷卻至 $500^\circ C$ ，於 $500^\circ C$ 溫度下保持在與實施例 1 相同組成之氟系氣體環境中。其他操作則與實施例 1 相同，以獲致鍍鋅樣品。

實施例 3

使用 NF_3 1% + F_2 5% + N_2 94% 之混合氣體作為氟系氣體。此外，其他操作則與實施例 1 相同，以獲致鍍鋅樣品。

比較例

將與實施例 1 所用鋼材相同之樣品於 $N_2 + H_2$ 50% 下加熱至 $750^\circ C$ 冷卻至 $500^\circ C$ 後，不經氟系氣體處理即浸漬

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (6)

於與實施例 1 同樣之鍍鋅浴。其他操作則與實施例 1 相同，以獲得鍍鋅樣品。

藉 SIMS (二次離子質量分析計) 就上述實施例 1、2 及比較例所得之處理鋼材中間樣品 (正要鍍鋅前之階段之樣品) 作最表面層部份之深度方向元素分析。其結果如第 3 圖至第 5 圖所示。又，該等圖中，直線 A 為 Fe，B 為 Si，C 為 Mn。第 3 圖、第 4 圖、第 5 圖分別與實施例 1、實施例 2、比較例對應。亦即，如第 3 圖、第 4 圖所明示，實施例 1 及實施例 2 在鋼材之最表面層部分無法看出 Si 或 Mn 之濃度增高現象。相對地，第 5 圖之比較例則表面層產生氧化現象，由於表面層生成 SiO_x 、 MnO_x 等氧化物之結果，表面層之 Si、Mn 濃度乃相對提高 (濃化)。

其次，就各實施例、比較例中形成有被覆皮膜之各樣品實施密接彎曲試驗，觀察其彎曲部，以調查被覆皮膜之密接性。結果，實施例 1、2 之樣品在彎曲部未發現被覆皮膜鼓起之現象。相對地，比較例之樣品則顯著產生鼓起現象，且發現到鍍覆皮膜附着不良之情形。又，實施例 3 所製得之樣品則顯示出與實施例 1 所得樣品相同之構造及相同之被覆皮膜特性。

由以上結果明白顯示，如依照本發明，可以對以往特別困難之含高 Si 鋼材施以良質之熔融鋅被覆等被覆作業，而需要高強度之鋼板亦得以生產。其他以往退火作業中所使用之還元用 H_2 氣體得以大幅節省或完全不用，此又可附帶獲得經濟上之效益。又，上述實施例中，於進行被

五、發明說明 (7)

覆時係使用模擬爐裝置，但亦可藉改善部分冷却工程設備而將既有設備有效利用俾使實際連續熔融鍍鋅生產線運轉。

如上所述，本發明之鍍覆方法由於係在氟系氣體環境中將鋼材保持於加熱狀態後形成鍍覆皮膜，故鋼材表面之氧化膜可予以去除，使鋼材表面成爲由氟化膜被覆保護之狀態。然後，令形成有該氟化膜之鋼材直接浸漬於鍍覆浴中或置於含有氫氣之非活性氣體環境中加熱，於氟化膜分解去除後浸漬於鍍覆浴中。直接浸漬於鍍覆浴時，藉著添加於鍍覆浴中之氯化物，Al 等添加熔劑之作用，可使氟化膜分解去除。如置於含氫氣之非活性氣體環境下後再浸漬於鍍覆浴時，由於在浸漬於鍍覆浴之前氟化膜業已去除，故得以使鍍覆處理迅速完成。經如此處理使氟化膜被去除後，呈活性化狀態之鋼材表面隨即從去除之處露出。因此，被覆皮膜可以良好地附着成於已活性化之鋼材表面，完成品質優良之鍍覆成品。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱：鋼材之鍍覆方法)

本發明提供一種鋼材之鍍覆方法，係在欲於鋼材上形成鍍覆皮膜時，於形成鍍覆皮膜之前，將上述鋼材置於氟系氣體環境中保持加熱狀態，俾除去鋼材表面層之 SiO_x 、 MnO_x 等氧化層，同時生成氟化膜，以防止生成新的氧化層。在鍍覆浴中之添加熔劑 (Flux) 作用之前或浸漬於鍍覆浴之前，先將形成有氟化膜之鋼材在含有氫氣之氣體環境下加熱，即可將氟化膜輕易去除，使鋼材表面形成活性化狀態，而提高被覆浴等之親和性，並形成良質之被覆皮膜。

英文發明摘要(發明之名稱：)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

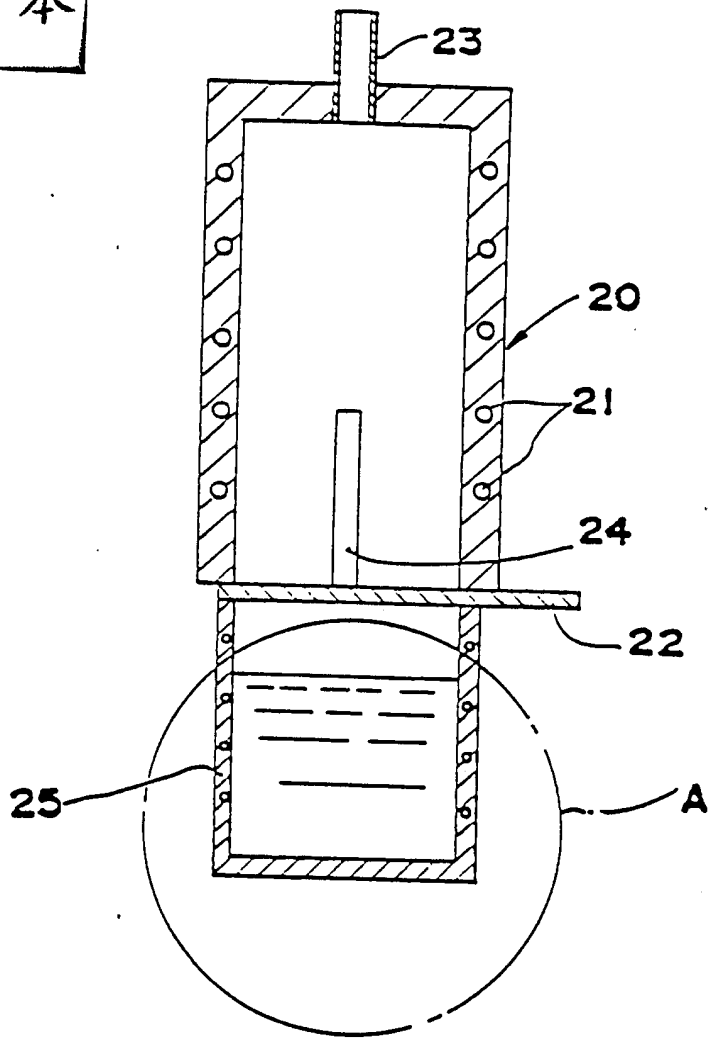
打

線

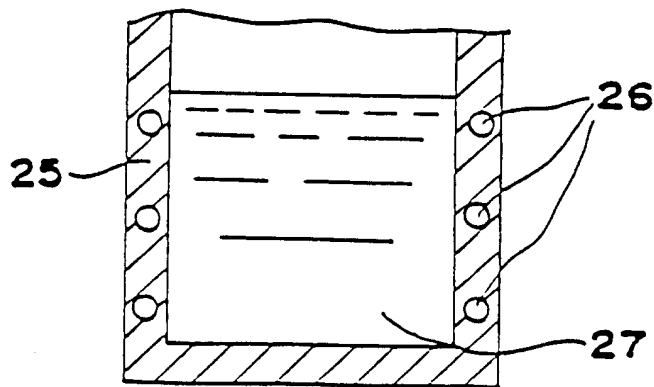
附註：本案已向 日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號：JP2-339661
1990/11/30

208722

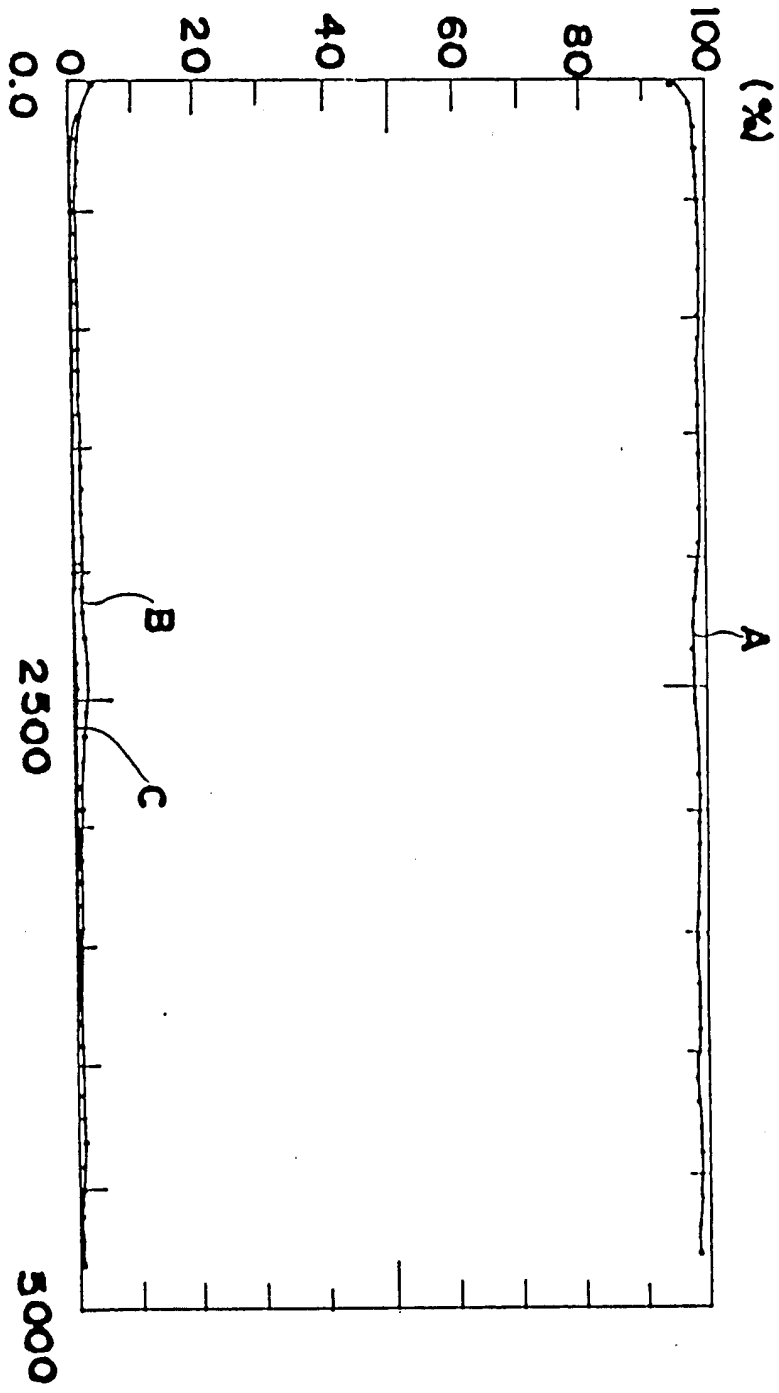
公告本



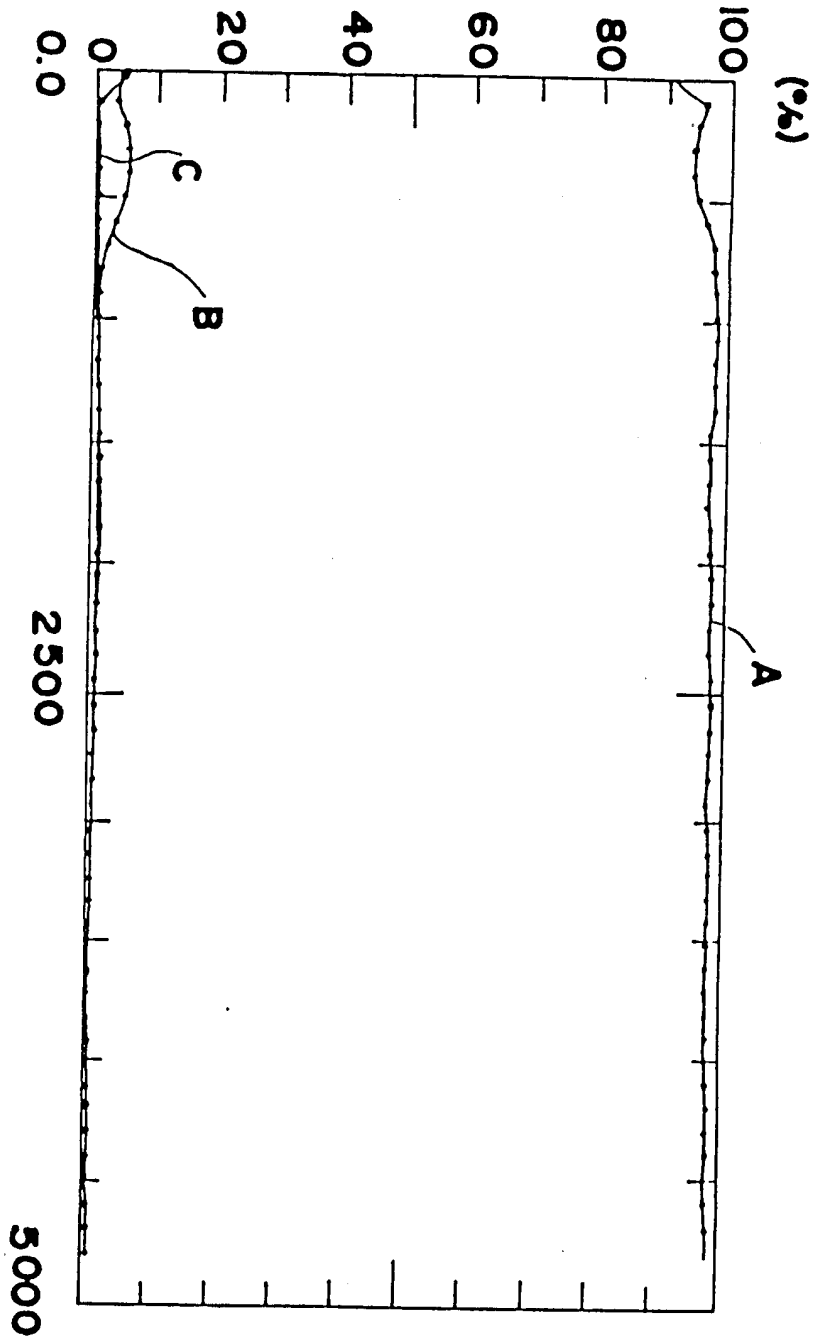
第 1 圖



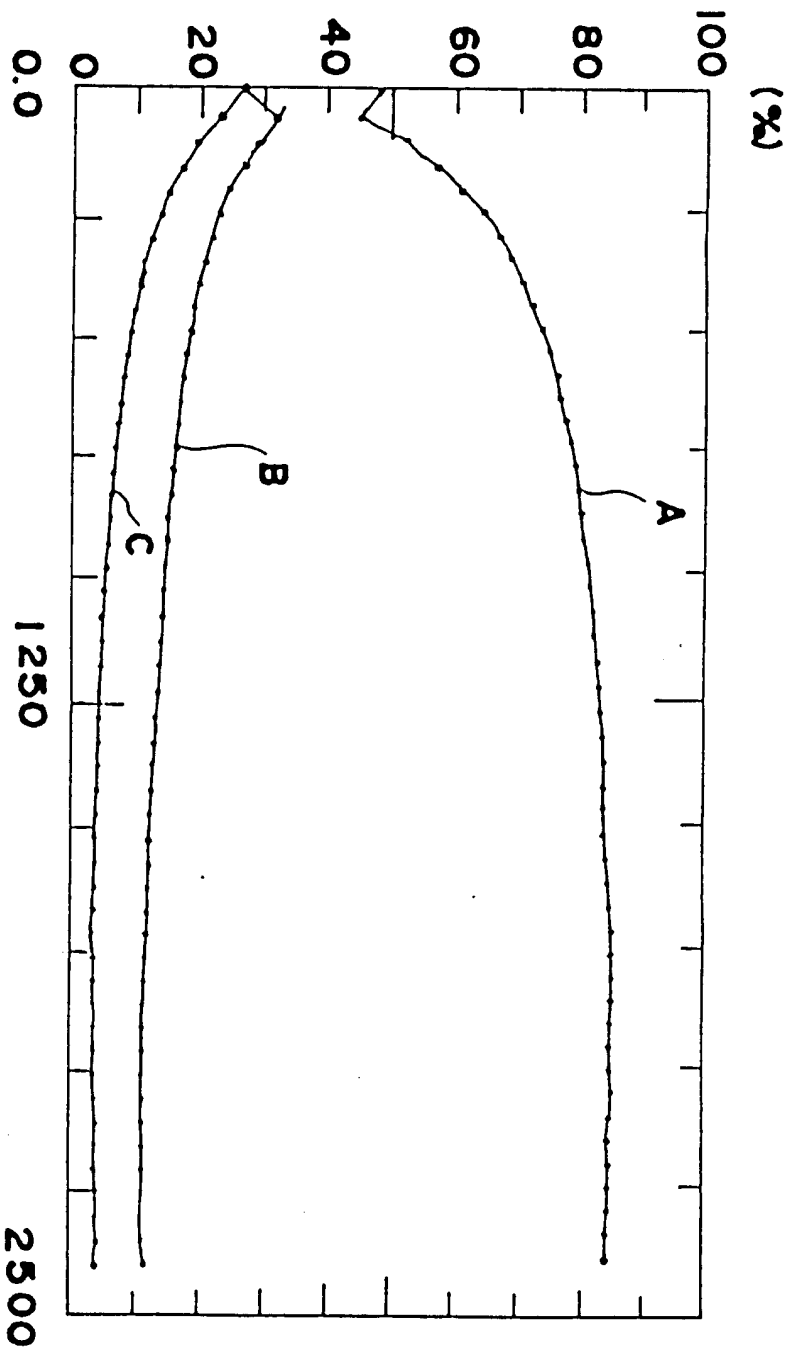
第 2 圖



深度
第 3 圖



第 4 圖



深度
第 5 圖

第80107331號專利申請案

修正
補充

本 年 11 月 10 日

A8
B8
C8
D8

第 80107331 號專利申請案

修正申請專利範圍

一種鋼材之鍍覆方法，其特徵包括：於鋼材表面形成鍍覆膜時，先將該鋼材置於一種選自 NF_3 、 BF_3 、 CF_4 、 HF 、 SF_6 、 F_2 、 CH_3F 、 CH_2F 、 C_2F_6 、 WF_6 、 CHF_3 、 SiF_4 所組成之至少一種氟系氣體之環境中，在 $300\sim 600^\circ\text{C}$ 之加熱狀態下保持，使在鋼材表面形成氟化膜後，將其浸漬於鍍覆浴中，藉含於該浴中之氯化物等之作用將該氟化膜分解去除後形成鍍覆膜。

(請先閱讀背面之注意事項再行繪製)

裝

訂