

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-100444

(P2018-100444A)

(43) 公開日 平成30年6月28日(2018.6.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 2/28 (2006.01)	C 2 3 C 2/28	4 K O 2 7
C 2 3 C 2/12 (2006.01)	C 2 3 C 2/12	
C 2 3 C 2/06 (2006.01)	C 2 3 C 2/06	
C 2 3 C 2/40 (2006.01)	C 2 3 C 2/40	
C 2 2 C 21/10 (2006.01)	C 2 2 C 21/10	

審査請求 有 請求項の数 22 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-213987 (P2017-213987)	(71) 出願人	505132312
(22) 出願日	平成29年11月6日 (2017.11.6)		ブルースコープ・スチール・リミテッド
(62) 分割の表示	特願2015-152533 (P2015-152533)		BLUESCOPE STEEL LIMITED
原出願日	平成21年3月13日 (2009.3.13)		オーストラリア国、ヴィクトリア 3000、メルボルン、コリンズ・ストリート 120、レヴェル 11
(31) 優先権主張番号	2008901223		Level 11, 120 Collins Street, Melbourne, Victoria 3000, Australia
(32) 優先日	平成20年3月13日 (2008.3.13)	(74) 代理人	100106518
(33) 優先権主張国	オーストラリア (AU)		弁理士 松谷 道子
(31) 優先権主張番号	2008901224	(74) 代理人	100103115
(32) 優先日	平成20年3月13日 (2008.3.13)		弁理士 北原 康廣
(33) 優先権主張国	オーストラリア (AU)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属被覆スチールストリップ

(57) 【要約】

【課題】コーティングの耐食性が著しく増加し、コーティング延性が著しく改良され、高い冷却速度の使用を可能にし、必要とされる冷却装置の長さを短くすることができる、耐食性金属アロイコーティングを有するスチールストリップ、を提供する。

【解決手段】 Mg_2Si 粒子をコーティング微細構造中に有する $Al-Zn-Si-Mg$ 合金被覆ストリップを開示する。上記 Mg_2Si 粒子の分布は、コーティングの表面領域が少量の Mg_2Si 粒子しか有さないかまたは少なくとも実質的に Mg_2Si 粒子を含まないような分布である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Al-Zn-Si-Mg 合金が下記重量%範囲のアルミニウム元素、亜鉛元素、ケイ素元素、およびマグネシウム元素：

アルミニウム： 40～60%

亜鉛： 40～60%

ケイ素： 0.3～3%

マグネシウム： 0.3～10%

および不可避の不純物を含有し、成分の含有量の合計が100重量%であり、

コーティングがMg₂Si粒子を含有し、

コーティングの総厚の30%未満である厚さを有するコーティングの表面領域において、Mg₂Si粒子の10wt.%以下が存在するように該Mg₂Si粒子が分布しているスチールストリップ上のAl-Zn-Si-Mg合金のコーティングを備える、Al-Zn-Si-Mg合金被覆スチールストリップ。

【請求項 2】

該表面領域の厚さが該コーティングの総厚の少なくとも5%である、請求項1に記載の合金被覆スチールストリップ。

【請求項 3】

該Mg₂Si粒子の少なくとも80wt.%がコーティングの中央領域中にある、請求項1に記載の合金被覆スチールストリップ。

【請求項 4】

該コーティング厚が30μm未満である、請求項1に記載の合金被覆スチールストリップ。

【請求項 5】

該コーティング厚が7μmよりも厚い、請求項1に記載の合金被覆スチールストリップ。

【請求項 6】

該コーティングが10wt.%以下のMg₂Si粒子しか有さないかまたは少なくともMg₂Si粒子を含まないスチールストリップに隣接する領域を備え、それによってコーティング中のMg₂Si粒子が少なくとも該コーティングの表面領域の内側部分に存在する中央領域またはコア領域に閉じ込められている、請求項1～5のいずれか一項に記載の合金被覆スチールストリップ。

【請求項 7】

該コーティングがSrを250ppmよりも多く含み、Sr添加がコーティング中のMg₂Si粒子の上記分布の形成を促進する、請求項1に記載の合金被覆スチールストリップ。

【請求項 8】

該コーティングがSrを500ppmよりも多く含む、請求項7に記載の合金被覆スチールストリップ。

【請求項 9】

該コーティングがSrを1000ppmよりも多く含む、請求項7に記載の合金被覆スチールストリップ。

【請求項 10】

該コーティングがSrを3000ppm未満含む、請求項7に記載の合金被覆スチールストリップ。

【請求項 11】

コーティングの厚さの変化が、コーティングの任意の直径5mmのセクションにおいて40%以下である、請求項1に記載の合金被覆スチールストリップ。

【請求項 12】

Al、Zn、Si、Mgおよび250ppmよりも多くのSrおよび任意に別の元素を

10

20

30

40

50

含む溶融めっき浴にスチールストリップを通し、 Mg_2Si 粒子をコーティング中に有する合金コーティングを、コーティングの総厚の30%未満である厚さを有するコーティングの表面領域において、 Mg_2Si 粒子の10wt.%以下が存在する Mg_2Si 粒子の分布で該ストリップ上に生成することを特徴とする、スチールストリップ上に耐食性Al-Zn-Si-Mg合金のコーティングを生成して請求項7～10のいずれか一項に記載の合金被覆スチールストリップを形成するための溶融めっき方法。

【請求項13】

該コーティングがSrを500ppmよりも多く含む、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

該コーティングがSrを1000ppmよりも多く含む、請求項12に記載の方法。

10

【請求項15】

該溶融浴がSrを3000ppm未満含む、請求項12～14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

Al、Zn、Si、およびMgおよび任意に別の元素を含む溶融めっき浴にスチールストリップを通し、該ストリップ上に合金コーティングを生成し、該めっき浴を出る被覆ストリップを該コーティングの固化中に該コーティング中の Mg_2Si 粒子の分布がコーティングの総厚の30%未満である厚さを有するコーティングの表面領域において、 Mg_2Si 粒子の10wt.%以下が存在するように制御された速度で冷却することを特徴とする、耐食性Al-Zn-Si-Mg合金のコーティングをスチールストリップ上に生成して請求項1～11のいずれか一項に記載の合金被覆スチールストリップを形成するための溶融めっき方法。

20

【請求項17】

該めっき浴を出る被覆ストリップの冷却速度を、ストリップ表面 $1m^2$ あたりの片側のコーティング質量75グラム以下に対して $80^\circ C/秒$ 未満になるように選択する工程を包含する、請求項16に記載の方法。

【請求項18】

該めっき浴を出る被覆ストリップの冷却速度をストリップ表面 $1m^2$ あたりの片側のコーティング質量75～100グラムに対して $50^\circ C/秒$ 未満になるように選択する工程を包含する、請求項16に記載の方法。

30

【請求項19】

該めっき浴を出る被覆ストリップの冷却速度を少なくとも $11^\circ C/秒$ になるように選択する工程を包含する、請求項16～18のいずれか一項に記載の方法。

【請求項20】

Al、Zn、Si、およびMgおよび任意に別の元素を含む溶融めっき浴にスチールストリップを通し、コーティング中の Mg_2Si 粒子の分布がコーティングの総厚の30%未満である厚さを有するコーティングの表面領域において、 Mg_2Si 粒子の10wt.%以下が存在するようにコーティングの厚さの変化微小で該ストリップ上に合金コーティングを生成し、コーティングの厚さの変化微小に関して、コーティングの任意の直径5mmのセクションにおける該コーティングの厚さの変化が40%以下であることを特徴とする、耐食性Al-Zn-Si-Mg合金のコーティングをスチールストリップ上に生成して請求項1～11のいずれか一項に記載の合金被覆スチールストリップを形成するための溶融めっき方法。

40

【請求項21】

該コーティングの任意の直径5mmのセクションにおける該コーティングの厚さの変化が30%以下である、請求項20に記載の方法。

【請求項22】

めっき浴を出る被覆ストリップの固化中の冷却速度を、ストリップ表面 $1m^2$ あたりの片側のコーティング質量75グラム以下に対して $80^\circ C/秒$ 未満になるように選択する工程を含む、請求項20または請求項21に記載の方法。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ストリップ、概して耐食性金属アロイコーティングを有するスチールストリップに関する。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0002】

本発明は、特に、アルミニウム－亜鉛－ケイ素－マグネシウムを主要元素として含む耐食性金属アロイコーティングに関し、以下、これに基づいて「Al－Zn－Si－Mg合金」と云う。この金属コーティングは、意図的なアロイング添加として存在するかまたは不可避の不純物として存在する別の元素を含んでいてもよい。従って、用語「Al－Zn－Si－Mg合金」は、そのような別の元素を意図的なアロイング添加として含むかまたは不可避の不純物として含む合金をカバーすると理解される。

10

【0003】

本発明は、これに限るわけではないが、特に、上記Al－Zn－Si－Mg合金で被覆され、最終用途製品、例えばルーフィング製品（roofing product）に冷間成形（例えば、ロール成形による。）されていてよいスチールストリップに関する。

【0004】

典型的には、本発明のAl－Zn－Si－Mg合金は、下記重量％範囲のアルミニウム元素、亜鉛元素、ケイ素元素およびマグネシウム元素：

20

アルミニウム： 40～60％

亜鉛： 40～60％

ケイ素： 0.3～3％

マグネシウム： 0.3～10％

を含有する。

【0005】

典型的には、本発明の耐食性金属アロイコーティングは、溶融めっき法によってスチールストリップ上に生成される。

【0006】

常套の溶融金属めっき法では、スチールストリップは、概して、1以上の熱処理炉を通り、その後、コーティングポット（coating pot）中に保持される溶融金属アロイの槽に入り、通る。コーティングポットに隣接する熱処理炉は、上記槽の上面の下の位置に向かって下向きに延びる排出スナウト（outlet snout）を有する。

30

【0007】

金属アロイは、通常、加熱用誘導子の使用によってコーティングポット中で溶融状態が維持される。ストリップは、通常、槽に浸かる細長い炉進出シュート（exit chute）またはスナウトの形態の出口末端セクションを通して熱処理炉を出る。槽内で、ストリップは、1以上のシンクロールの周りを通り、槽から上方に取り出され、槽を通ると金属アロイで被覆される。

40

【0008】

溶融めっき浴を離れた後、金属アロイ被覆ストリップは、コーティング厚制御ステーション、例えばガスナイフまたはガスワイピングステーション（gas wiping station）、を通り、ここで、被覆面をワイピングガスの噴流に曝してコーティングの厚さを制御する。

【0009】

次に、金属アロイ被覆ストリップは冷却セクションを通り、強制冷却を受ける。

【0010】

その後、要すれば、この被覆ストリップをスキンパス圧延セクション（テンパー圧延セクションとしても知られている。）および張力均質化セクション（tension le

50

veiling section) に連続に通すことによって、冷却された金属アロイ被覆ストリップを状態調節してもよい。状態調節されたストリップをコイル巻きステーション (coiling station) においてコイル巻きする。

【0011】

55% Al-Zn 合金コーティングはよく知られているスチールストリップ用の金属アロイコーティングである。固化後、55% Al-Zn 合金コーティングは、通常、 α -Al デンドライトおよびコーティングのインターデンドライト領域中の β -Zn 相からなる。

【0012】

溶融めっき法においてスチール基材と溶融コーティングとの間の過度の合金化を防ぐためにコーティングアロイ組成物にケイ素を添加することが知られている。ケイ素の一部は4元合金層生成に関与するが、ケイ素の大部分は固化中に針状の純粋なケイ素粒子として析出する。上記針状ケイ素粒子はコーティングのインターデンドライト領域にも存在する。

【0013】

本出願人は、55% Al-Zn-Si 合金コーティング組成物中に Mg が含まれると、生成される製品の腐食性を変化させることによって Mg が製品の性能にある有益な影響、例えば改良されたカットエッジ保護、をもたらすことを発見した。

【0014】

しかしながら、本出願人は、Mg が Si と反応して Mg_2Si 相を生成することおよび Mg_2Si 相の生成が上記 Mg の有益な影響を多くの方法で構成することも発見した。

【0015】

一例として、 Mg_2Si 相は、典型的なコーティング厚に対して大きな粒子として生じ、粒子がコーティング表面からスチールストリップに隣接する合金層へと伸びる速い腐食の経路を提供しうる。

【0016】

別の例として、 Mg_2Si 粒子は、脆くシャープな粒子である傾向があり、被覆ストリップで製造された被覆製品を曲げると生じるクラックの開始と伝播経路の両方を提供する。Mg フリーのコーティングと比較して増加したクラッキングは、コーティングのより速い腐食をもたらす。

【0017】

上記記載はオーストラリア内外で公知の承認されている事柄として見なされない。

【0018】

本発明は、コーティングの微細構造中に Mg_2Si 粒子を有し、 Mg_2Si 粒子の分布がコーティングの表面領域が少量の Mg_2Si 粒子しか有さないかまたは少なくとも実質的に Mg_2Si 粒子を含まないような分布である、Al-Zn-Si-Mg 合金被覆ストリップである。

【0019】

用語「表面領域」は、本明細書中、コーティングの露出面から内側に伸びる領域を意味すると理解される。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、Al-Zn-Si-Mg 合金への Sr の添加の効果を示す顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本出願人は、コーティング微細構造中の Mg_2Si 粒子の上記分布が著しい利点を提供すること、およびコーティング微細構造中の Mg_2Si 粒子の上記分布が下記 (a) ~ (c) :

(a) コーティング合金へのストロンチウムの添加、

10

20

30

40

50

(b) めっき浴を出る所定のコーティング質量（すなわちコーティング厚）に対する被覆ストリップの固化中の冷却速度の選択、および

(c) コーティング厚の変化を微小にすること

のいずれか1つ以上によって達成されることを発見した。

【0022】

本発明は、 $Al-Zn-Si-Mg$ 合金のコーティングをスチールストリップ上に備え、このコーティングの微細構造が Mg_2Si 粒子を含有し、 Mg_2Si 粒子の分布がコーティングの表面領域に少量の Mg_2Si 粒子しか存在しないかまたは少なくとも実質的に Mg_2Si 粒子が存在しないような分布である $Al-Zn-Si-Mg$ 合金被覆スチールストリップを提供する。

10

【0023】

コーティングの表面領域における少量の Mg_2Si 粒子は、 Mg_2Si 粒子の10wt.%以下であってもよい。

【0024】

典型的には、上記 $Al-Zn-Si-Mg$ 合金は、下記重量%範囲のアルミニウム元素、亜鉛元素、ケイ素元素、およびマグネシウム元素：

アルミニウム：40～60%

亜鉛：40～60%

ケイ素：0.3～3%

マグネシウム：0.3～10%

20

を含有する。

【0025】

$Al-Zn-Si-Mg$ 合金は、更に、別の元素、例えば一例として、鉄、バナジウム、クロムおよびストロンチウムの任意の1種類以上も含みうる。

【0026】

好ましくは、表面領域の厚さはコーティングの総厚の少なくとも5%である。

【0027】

好ましくは、表面領域の厚さはコーティングの総厚の30%未満である。

【0028】

より好ましくは、表面領域の厚さはコーティングの総厚の20%未満である。

30

【0029】

より好ましくは、表面領域の厚さはコーティングの総厚の5～30%である。

【0030】

好ましくは、 Mg_2Si 粒子の少なくとも大部分がコーティングの中央領域にある。

【0031】

コーティングの中央領域中の大部分の Mg_2Si 粒子は、 Mg_2Si 粒子の少なくとも80wt.%であってもよい。

【0032】

典型的には、コーティングの厚さは30 μm 未満である。

【0033】

好ましくはコーティングの厚さは7 μm よりも厚い。

40

【0034】

コーティングの微細構造は、更に、少量の Mg_2Si 粒子しか有さないかまたは少なくとも実質的に Mg_2Si 粒子を含まないスチールストリップに隣接する領域を含んでいてもよく、それによってコーティング微細構造中の Mg_2Si 粒子は少なくとも実質的にコーティングの中央領域またはコア領域に閉じ込められる。

【0035】

好ましくは、コーティングは、Srを250ppmよりも多く含み、Sr添加はコーティング中の Mg_2Si 粒子の上記分布の生成を促進する。

【0036】

50

好ましくは、コーティングは、Srを500ppmよりも多く含む。

【0037】

好ましくは、コーティングは、Srを1000ppmよりも多く含む。

【0038】

好ましくは、コーティングは、Srを3000ppm未満含む。

【0039】

Al-Zn-Si-Mg-Sr合金コーティングは、別の元素を意図的な添加剤として含んでいても不可避な不純物として含んでいてもよい。

【0040】

好ましくは、コーティング厚変化は微小である。

10

【0041】

本発明によると、Al、Zn、Si、Mg、および250ppmよりも多くのSrおよび要すれば別の元素を含む溶融めっき浴にスチールストリップを通し、合金コーティングをストリップ上に生成することを特徴とし、コーティング微細構造にMg₂Si粒子を少量のMg₂Si粒子しか存在しないかまたは実質的にMg₂Si粒子をコーティングの表面領域に含まない分布で有する耐食性Al-Zn-Si-Mg合金のコーティングをスチールストリップ上に生成する溶融めっき法も提供される。

【0042】

好ましくは、コーティングは、Srを500ppmよりも多く含む。

【0043】

20

好ましくは、コーティングは、Srを1000ppmよりも多く含む。

【0044】

好ましくは、溶融浴は、Srを3000ppm未満含む。

【0045】

Al-Zn-Si-Mg-Sr合金コーティングは、他の元素を意図的な添加剤として含んでいても不可避な不純物として含んでいてもよい。

【0046】

本発明は、更に、Al、Zn、SiおよびMgおよび要すれば別の元素を含む溶融めっき浴にスチールストリップを通し、合金コーティングをストリップ上に生成し、このめっき浴を出る被覆ストリップをコーティングの固化中に、コーティング微細構造中のMg₂Si粒子の分布がコーティングの表面領域中に少量のMg₂Si粒子しか存在しないかまたは実質的にコーティングの表面領域中にMg₂Si粒子が存在しないような分布になるように制御された速度で冷却することを特徴とする、耐食性Al-Zn-Si-Mg合金のコーティングをスチールストリップ上に生成するための溶融めっき法も提供する。

30

【0047】

コーティングの表面領域における少量のMg₂Si粒子は、Mg₂Si粒子の10wt.%以下であってもよい。

【0048】

好ましくは、本発明の方法は、上記めっき浴を出る被覆ストリップの冷却速度を冷却速度閾値(threshold cooling rate)よりも低くなるように選択する工程を包含する。

40

【0049】

あらゆる状況で、要求される冷却速度の選択は、コーティングの厚さ（またはコーティングの質量）に関連する。

【0050】

好ましくは、本発明の方法は、めっき浴を出る被覆ストリップの冷却速度を、ストリップ表面1m²あたりの片側のコーティング質量75グラム以下に対して80℃/秒未満になるように選択する工程を包含する。

【0051】

好ましくは、本発明の方法は、めっき浴を出る被覆ストリップの冷却速度を、ストリッ

50

プ表面 1 m^2 あたりの片側のコーティング質量 $75 \sim 100$ グラムに対して $50^\circ\text{C}/\text{秒}$ 未満になるように選択する工程を包含する。

【0052】

典型的には、本発明の方法は、めっき浴を出る被覆ストリップの冷却速度を少なくとも $11^\circ\text{C}/\text{秒}$ になるように選択する工程を包含する。

【0053】

上記めっき浴および上記めっき浴中で被覆されるスチールストリップ上のコーティングは Sr を含んでいてもよい。

【0054】

本発明は、更に、コーティング微細構造中の Mg_2Si 粒子の分布がコーティングの表面領域に少量の Mg_2Si 粒子しか存在しないかまたは実質的に Mg_2Si 粒子が存在しないようになるように、 Al 、 Zn 、 Si および Mg および要すれば別の元素を含む溶融めっき浴にスチールストリップを通し、合金コーティングをコーティングの厚さを微小変化でストリップ上に生成することを特徴とする耐食性 Al-Zn-Si-Mg 合金のコーティングをスチールストリップ上に生成するための溶融めっき法も提供する。

【0055】

好ましくは、コーティングの任意の直径 5 mm のセクションにおけるコーティングの厚さの変化は 40% 以下であるべきである。

【0056】

より好ましくは、コーティングの任意の直径 5 mm のセクションにおけるコーティングの厚さの変化は 30% 以下であるべきである。

【0057】

いずれの場合も、適切な厚さの変化の選択はコーティングの厚さ（またはコーティングの質量）に関連する。

【0058】

一例として、コーティングの厚さ $22\text{ }\mu\text{m}$ に関しては、好ましくはコーティングの任意の直径 5 mm のセクションにおける最大厚は $27\text{ }\mu\text{m}$ であるべきである。

【0059】

好ましくは、本発明の方法は、めっき浴を出る被覆ストリップの固化中の冷却速度を冷却速度閾値未満になるように選択する工程を包含する。

【0060】

めっき浴および上記めっき浴中で被覆されるスチールストリップ上のコーティングは Sr を含みうる。

【0061】

溶融めっき法は、上記常套の方法であっても別の好適な方法であってもよい。

【0062】

本発明の利点としては下記利点が挙げられる。

・耐食性の増加。本発明の Mg_2Si 分布は、常套の Mg_2Si 分布で生じるコーティング面からスチールストリップへの直接腐食経路をなくす。結果として、コーティングの耐食性が著しく増加する。

・改良されたコーティング延性。コーティング面における Mg_2Si 粒子およびスチールストリップに隣接した Mg_2Si 粒子は、コーティングが高い曲げの製作を受ける時に、有効なクラック開始部位である。本発明の Mg_2Si 分布は、そのようなクラック開始位置を完全になくすかまたはクラック開始位置の総数を実質的に削減して著しく改良したコーティング延性をもたらす。

・ Sr の添加は、高い冷却速度の使用を可能にし、ポット (pot) の後に必要とされる冷却装置の長さを短くする。

【実施例】

【0063】

本出願人は、スチール基材を被覆する、 Sr を最大 3000 ppm まで有する一連の 5

10

20

30

40

50

5 % A l - Z n - 1 . 5 % S i - 2 . 0 % M g 合金組成物に対して実験室での実験を行った。

【0064】

上記実験の目的は、コーティング中のMg₂Si粒子の分布に対するSrの影響を調査することである。

【0065】

図1は、本出願人によって行われた本発明を説明する一連の実験の結果をまとめている。

【0066】

この図面の左側は、コーティングが55 % A l - Z n - 1 . 5 % S i - 2 . 0 % M g 合金を含有し、Srを含まない、被覆スチール基材の上面図並びにこのコーティングを横切る断面図である。上記コーティングは、上で議論される固化中の冷却速度の選択に関しては生成されなかった。

【0067】

断面図から、Mg₂Si粒子がコーティング厚全体に分布することが明らかである。このことは、上記理由で問題がある。

【0068】

この図面の右側は、コーティングが55 % A l - Z n - 1 . 5 % S i - 2 . 0 % M g 合金およびSr 500 ppmを含有する、被覆スチール基材の上面図並びにこのコーティングを横切る断面図である。この断面図は、コーティング表面における上の領域およびスチール基材との界面における下の領域を示しており、これらがMg₂Si粒子を全く含まず、Mg₂Si粒子がコーティングの中央帯に閉じ込められていることを示している。このことは、上記理由から有利である。

【0069】

図1の顕微鏡写真は、Al-Zn-Si-Mgコーティング合金へのSrの添加の効果を明示している。

【0070】

実験室の実験から、図1の右側に示される微細構造が250～3000 ppmの範囲のSr添加で生成されたことが判明した。

【0071】

本出願人は、更に、スチールストリップを被覆する55 % A l - Z n - 1 . 5 % S i - 2 . 0 % M g 合金組成物 (Srを含まない。) 上でライン・トライアル (line trial) も行った。

【0072】

上記トライアルの目的は、コーティング中のMg₂Si粒子の分布への冷却速度およびコーティング質量の影響を調査することであった。

【0073】

この実験は、ストリップの表面1m²あたりの片側のコーティングの質量範囲60～100グラムを冷却速度90℃/秒以下でカバーした。

【0074】

本出願人は、コーティング微細構造、特にコーティング中のMg₂Si粒子の分布に影響を及ぼす2つの因子を発見した。

【0075】

第1の因子は、コーティングの固化を完了する前のめっき浴を出るストリップの冷却速度の効果である。本出願人は、冷却速度を制御することが重要であることを発見した。

【0076】

一例として、本出願人は、AZ150クラスのコーティング (またはストリップの片側1m²あたり75グラムのコーティング) オーストラリアの規格AS1397-2001を参照。) に関して、冷却速度が80℃/秒よりも高いと、Mg₂Si粒子がコーティングの表面領域に形成されることを発見した。

10

20

30

40

50

【0077】

本出願人は、更に、同じコーティングに関して、冷却速度を低くしすぎること、特に $1^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満にすることが望ましくないことも発見した。なぜなら、この場合コーティングが欠陥のある「バンブー (bamboo)」構造を発生させ、それによって、亜鉛リッチな相がコーティング面からスチール界面まで垂直に真っ直ぐな腐食パス (corrosion path) を生じ、このことがコーティングの腐食性能を構成するからである。

【0078】

従って、AZ150クラスのコーティングに関しては、試験される実験条件下で、冷却速度を $80^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満に、典型的には $11 \sim 80^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の範囲になるように制御すべきである。

10

【0079】

他方、本出願人は、更に、AZ200クラスのコーティングに関して、冷却速度が $50^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ よりも高いと、 Mg_2Si 粒子がコーティングの表面に生じることも発見した。

【0080】

従って、AZ200クラスのコーティングに関して、試験される実験条件下では、 $50^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満の、典型的には $11 \sim 50^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ の範囲の冷却速度が望ましい。

【0081】

本出願人が $\text{Al}-\text{Zn}-\text{Si}-\text{Mg}$ コーティングの固化に対して行った広範囲にわたる、部分的に上に記載した、研究活動は、本出願人がコーティングにおける Mg_2Si 相の生成およびコーティングにおける Mg_2Si 相の分布に影響を及ぼす因子の解釈を進めることを助けている。本出願人は、下記考察に制約されることを望むわけではないが、この解釈は下記に示すとおりである。

20

【0082】

$\text{Al}-\text{Zn}-\text{Si}-\text{Mg}$ 合金コーティングを 560°C 付近の温度に冷却する時、 $\alpha-\text{Al}$ 相は最初に核生成する相である。次に、 $\alpha-\text{Al}$ 相はデンドライトの形態に成長する。 $\alpha-\text{Al}$ 相が成長すると、 Mg および Si は、他の溶質元素と共に、溶融液相に排斥され、そのようにしてインターデンドライト領域に残る溶融液は Mg および Si 豊富になる。

【0083】

インターデンドライト領域中の Mg および Si の濃縮があるレベルに到達すると、 Mg_2Si 相が生成し始め、これは温度約 465°C に相当する。単純化のために、コーティングの外周付近のインターデンドライト領域を領域Aと仮定し、スチールストリップ表面の4元合金層付近の別のインターデンドライト領域を領域Bと仮定する。更に、領域Aにおける Mg および Si の濃縮レベルが領域Bにおけるそれと同じと仮定する。

30

【0084】

465°C 以下では、 Mg_2Si 相は領域Aにおいて領域Bと同じ核生成傾向がある。しかしながら、金属物性の原則は、好ましくは生じるシステムのフリーエネルギーが最小になる位置において新規の相が核生成することを教示している。めっき浴が Sr を含まない場合、 Mg_2Si 相は、通常、好ましくは領域Bにおける4元合金層上に核生成する (Sr 含有コーティングでの Sr の役割は、下記で考察する。)。本出願人は、このことが上記原則に従っており、4元合金相と Mg_2Si 相との間には結晶格子構造に一定の類似性が存在し、このことがシステムのフリーエネルギーのあらゆる増加を最小化することによって Mg_2Si 相の核生成に有利に働くと考える。対照的に、領域Aにおけるコーティングの表面酸素上で核生成する Mg_2Si 相に関しては、システムのフリーエネルギーの増加が大きかったと考えられる。

40

【0085】

領域Bにおける核生成では、 Mg_2Si 相は、インターデンドライト領域中の溶融液体チャンネルに沿って領域Aに向かって上方に成長する。 Mg_2Si 相の成長面 (領域C) では、領域Aと比較して溶融液相が Mg および Si 不足になる (液相と Mg_2Si 相との間の Mg と Si との分配係数に依存する。)。従って、領域Aと領域Cとの間に拡散対が生じる。言い換えると、溶融液相中の Mg および Si は領域Aから領域Cへと拡散する。注

50

目すべきは、領域A中での α -Al相の成長は、領域Aが常にMgおよびSi豊富であることを意味し、液相が Mg_2Si 相に関して「過冷却」されているので、領域Aでは Mg_2Si 相の核生成傾向が常にあることである。

【0086】

Mg_2Si 相が領域Aにおいて核生成するかまたはMgおよびSiが領域Aから領域Cへと拡散し続けるかは、局所温度と関連して、領域AにおけるMgおよびSiの濃縮のレベルに依存し、この濃縮レベルは α -Al成長によって領域Cに排斥されるMgとSiとの量と、拡散によって領域Aから離れるMgとSiとの量とのバランスに依存する。 $L \rightarrow Al-Zn$ 共晶反応（Lは溶融液相である。）が起こる前に Mg_2Si 核生成／成長プロセスが温度約380℃において完了しなければならないので、拡散に割り当てられる時間もまた限られる。

10

【0087】

本出願人は、このバランスを制御することが、次の Mg_2Si 相の核生成もしくは成長やコーティング厚方向における Mg_2Si 相の最終分布を制御しうることを発見した。

【0088】

特に、本出願人は、一連のコーティング厚に関して、 Mg_2Si 相が領域Aにおいて核生成するリスクを避けるために冷却速度を特定の範囲に、特に温度閾値を超えないように、調節すべきであることを発見した。これは一連のコーティング厚（または領域AとCとの間の比較的一定の拡散距離）に関して、より速い冷却速度は α -Al相をより速く成長させ、より多くのMgおよびSiを領域Aの液相に排斥し、MgおよびSiのより強力な濃縮、すなわち Mg_2Si 相が核生成する高いリスク、を領域Aにもたらす（このことは望ましくない。）からである。

20

【0089】

他方、一連の冷却速度に関して、より厚いコーティング（またはより厚い局所コーティング領域）は領域Aと領域Cとの間の拡散距離を増加させ、より少量のMgとSiとしか所定の時間で拡散によって領域Aから領域Cへと移動することを可能にせず、MgおよびSiのより強力な濃縮、すなわちより高い Mg_2Si 相が核生成するリスク、を領域Aにもたらす（このことは望ましくない。）。

【0090】

特に、本出願人は、本発明の Mg_2Si 粒子の分布を達成するために、すなわち、領域Aにおける Mg_2Si 相の核生成を避けるために、めっき浴を出る被覆ストリップの冷却速度は、ストリップ表面1m²あたりの片側のコーティング質量75グラム以下に対しては11～80℃/秒の範囲、ストリップ表面1m²あたりの片側のコーティング質量75～100グラムに対しては11～50℃/秒の範囲でなければならないことを発見した。狭い範囲のコーティング厚変化もまたストリップ表面を横切る5mmの距離内で公称コーティング厚を40%より多く超えないように制御して本発明の Mg_2Si 粒子の分布を達成しなければならない。

30

【0091】

本出願人は、更に、Srがめっき浴中に存在すると、上記 Mg_2Si 核生成速度が大きく影響を受けることも発見した。あるSr濃度レベルでは、Srは4元合金層中に強く偏析する（すなわち、4元合金相のケミストリーを変化させる。）。Srは、更に、溶融コーティングの表面酸化の特性も変化させ、コーティング面上の表面酸化物を薄くする。そのような変化は、 Mg_2Si 相の優先核生成位置を大きく変え、結果として、コーティング厚方向の Mg_2Si 相の分布パターンを大きく変える。特に、本出願人は、めっき浴中でSrが濃度250～3000ppmにおいて4元合金層上や表面酸化物上に Mg_2Si 相が核生成することを実質的に不可能にすることを発見した。恐らくそうでなければ非常に高レベルの系のフリーエネルギーの増加が発生するからである。代わりに、 Mg_2Si 相は、コーティングの中央領域において厚方向にしか核生成できず、コーティング外面領域とスチール表面付近の領域の両方に実質的に Mg_2Si を含まないコーティング構造をもたらす。従って、コーティング中の所望の Mg_2Si 粒子分布を達成する効果的な方法

40

50

の1つとして、250～3000ppmの範囲でのSr添加を提案する。

【0092】

本発明の精神および範囲から逸脱せずに、多くの変更が上記本発明になされうる。

【0093】

この関連で、本発明の上記明細書は、 Mg_2Si 粒子のコーティングにおける所望の分布、すなわち、少なくとも実質的にコーティングの表面に Mg_2Si 粒子が存在しないこと、を達成する手段として（a）Al-Zn-Si-Mgコーティング合金へのSrの添加、（b）冷却速度（所定のコーティング質量に対する。）の調節および（c）狭い範囲のコーティング厚変化の最小化、に着目しているが、本発明はそうのように限定されず、コーティングにおける Mg_2Si 粒子の所望の分布を達成するための好適な手段の使用に拡張される。

10

【図1】

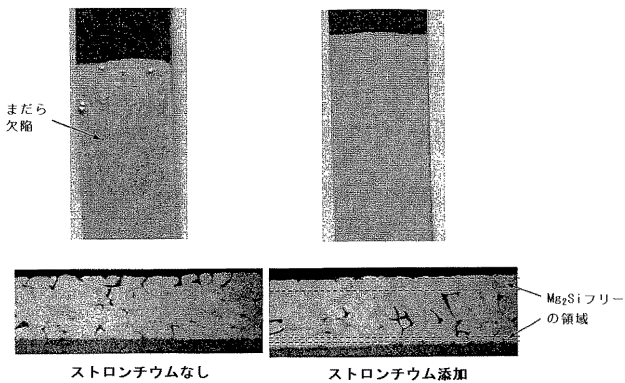


図1 55%Al-Zn-1.5%Si-2.0%MgコーティングにおけるSrの添加は、表面まだら欠陥を除去し、コーティング厚方向における Mg_2Si 相の分布パターンを変化させる。

FIGURE 1

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C	18/04	(2006.01)	C 2 2 C 18/04
C 2 2 C	30/06	(2006.01)	C 2 2 C 30/06

(72)発明者 キヤン・リユー
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
ス 1 2 番

(72)発明者 ウェイン・レンショー
オーストラリア 2 5 2 6 ニュー・サウス・ウェールズ州ウナンデラ、コーチウッド・ドライブ 2 9
番

(72)発明者 ジョー・ウィリアムス
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、ハイ・ストリート 1 0 / 1 4 番

F ターム(参考) 4K027 AA05 AA22 AB02 AB05 AB44 AB48 AC72