

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6673290号
(P6673290)

(45) 発行日 令和2年3月25日(2020.3.25)

(24) 登録日 令和2年3月9日(2020.3.9)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 3 C 2/02 (2006.01)	C 2 3 C 2/02
C 2 3 C 2/06 (2006.01)	C 2 3 C 2/06
C 2 3 G 1/08 (2006.01)	C 2 3 G 1/08
C 2 3 C 28/00 (2006.01)	C 2 3 C 28/00 B
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 O 1 T
請求項の数 7 (全 18 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2017-99448 (P2017-99448)	(73) 特許権者	000001258
(22) 出願日	平成29年5月19日 (2017.5.19)		J F E スチール株式会社
(65) 公開番号	特開2018-193593 (P2018-193593A)		東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
(43) 公開日	平成30年12月6日 (2018.12.6)	(74) 代理人	100184859
審査請求日	平成30年12月19日 (2018.12.19)		弁理士 磯村 哲朗
		(74) 代理人	100123386
			弁理士 熊坂 晃
		(74) 代理人	100196667
			弁理士 坂井 哲也
		(74) 代理人	100130834
			弁理士 森 和弘
		(72) 発明者	寺嶋 聖太郎
			東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

成分組成として、質量%で、C : 0 . 0 4 0 % 以上 0 . 5 0 0 % 以下、S i : 0 . 8 0 % 以上 2 . 0 0 % 以下、M n : 1 . 0 0 % 以上 4 . 0 0 % 以下、P : 0 . 1 0 0 % 以下、S : 0 . 0 1 0 0 % 以下、A l : 0 . 1 0 0 % 以下、N : 0 . 0 1 0 0 % 以下を含有し、残部が F e および不可避免的不純物からなる鋼板を、
H₂ 濃度が 0 . 0 5 v o l % 以上 3 0 . 0 v o l % 以下、露点が 0 以下の雰囲気中、8 0 0 以上 9 5 0 以下の温度域に加熱する第1加熱工程と、
前記第1加熱工程後の鋼板を、酸化性酸性水溶液中において酸洗し、水洗する第1酸洗工程と、
前記第1酸洗工程後の鋼板を、非酸化性酸性水溶液中において酸洗し、水洗する第2酸洗工程と、
前記第2酸洗工程後の鋼板を、H₂ 濃度が 0 . 0 5 v o l % 以上 3 0 . 0 v o l % 以下、露点が 0 以下の雰囲気中、7 0 0 以上 9 0 0 以下の温度域で 2 0 秒以上 3 0 0 秒以下保持する第2加熱工程と、
前記第2加熱工程後の鋼板を、溶融亜鉛めっき処理する工程とを有し、
前記第2酸洗工程後、前記第2加熱工程前に、O₂ 濃度が 0 . 1 v o l % 以上 2 0 v o l % 以下、H₂O 濃度が 1 v o l % 以上 5 0 v o l % 以下となる雰囲気中で鋼板の温度が 4 0 0 ~ 9 0 0 の範囲となるよう加熱する酸化工程を有することを特徴とする高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項 2】

さらに、成分組成として、質量%で、Ti：0.010%以上0.100%以下、Nb：0.010%以上0.100%以下、B：0.0001%以上0.0050%以下のうちから選ばれる少なくとも1種の元素を含有する請求項1に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項 3】

さらに、成分組成として、質量%で、Mo：0.01%以上0.50%以下、Cr：0.60%以下、Ni：0.50%以下、Cu：1.00%以下、V：0.500%以下、Sb：0.10%以下、Sn：0.10%以下、Ca：0.0100%以下、REM：0.010%以下のうちから選ばれる少なくとも1種の元素を含有する請求項1または2に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

10

【請求項 4】

前記酸化工程後、 O_2 濃度が0.01vol%以上0.1vol%未満、 H_2O 濃度が1vol%以上20vol%以下となる雰囲気中で鋼板の温度が600～900の範囲となるよう加熱する還元工程を有することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項 5】

前記第1酸洗工程の酸化性酸性水溶液は、硝酸または硝酸に対し塩酸、弗酸、硫酸のいずれかを混合した酸であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

20

【請求項 6】

前記第2酸洗工程の非酸化性酸性水溶液は、塩酸、硫酸、リン酸、ピロリン酸、ギ酸、酢酸、クエン酸、弗酸、シュウ酸から選ばれる1種または2種以上を混合した酸であることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項 7】

前記溶融亜鉛めっき処理する工程後の鋼板に、さらに合金化処理を行う合金化処理工程を有する請求項1～6のいずれか一項に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、自動車部材用途への適用に好適な、高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球環境保全の観点から、自動車の CO_2 排出量削減に向けた燃費改善が強く求められている。これに伴い、車体部品の薄肉化による車体軽量化の動きが活発となってきており、車体部品用材料である鋼板の高強度化ニーズが高まっている。

【0003】

鋼板の高強度化には、Si、Mn等の固溶強化元素の添加が有効である。しかし、これらの元素はFeよりも酸化しやすい易酸化性であるため、これらを多量に含有する高強度鋼板を母材とする溶融亜鉛めっき鋼板及び合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する場合、以下の問題がある。

40

【0004】

通常、溶融亜鉛めっき鋼板を製造するために、非酸化性雰囲気中あるいは還元雰囲気中、600～900程度の温度で、鋼板の加熱焼鈍を行った後に、溶融亜鉛めっき処理を施す。鋼中の易酸化性元素は、一般的に用いられる非酸化性雰囲気中あるいは還元雰囲気中においても選択酸化されて、表面に濃化して鋼板表面に酸化物を形成する。この酸化物は溶融亜鉛めっき処理時の、鋼板表面と溶融亜鉛との濡れ性を低下させることから、鋼中の易酸化性元素濃度の増加と共にめっき濡れ性が急激に低下してめっき多発の原因とな

50

る。不めっきを生じない場合でも、鋼板とめっきの間に酸化物が存在するためめっき密着性が劣化する。特に、S i は少量の添加であっても溶融亜鉛との濡れ性を顕著に低下させることから、溶融亜鉛めっき用鋼板では、より濡れ性への影響が小さいM n が添加されることが多い。しかし、M n 酸化物も溶融亜鉛との濡れ性を低下させるため、多量に添加する場合には上記の不めっきの問題が顕著となる。

【 0 0 0 5 】

この問題に対し、特許文献 1 では、鋼板を焼鈍した後、酸洗を実施することで表面に形成された酸化物を溶解除去し、その後、再び焼鈍して溶融亜鉛めっきを施す方法が提案されている。しかしながら、この方法では合金元素の添加量が多い場合、再焼鈍時に表面に再び酸化物が形成され、不めっき等の外観欠陥を生じなくても、めっき密着性が劣化する

10

【 0 0 0 6 】

ここで、めっき密着性を向上させる方法の一つに、鋼板表面に微小な凹凸を付与し、めっき界面におけるアンカー効果を得る方法がある。特許文献 2 では、M n を含有した鋼板を焼鈍し、鋼板表面に生じた球状あるいは塊状のM n 酸化物を圧延によって鋼板に押し込み、その後M n 酸化物を酸洗除去することで鋼板表面に微小な凹凸を形成させる方法が提案されている。しかしながら、この方法では、焼鈍後に圧延工程を追加する必要がある。さらには、焼鈍後酸化物の形状が球状や塊状となるM n 添加鋼の場合は有効であるが、膜状酸化物を形成しやすい高S i 添加鋼の場合は効果が小さく、続く酸洗工程でもS i 酸化物が不活性なため除去困難であることから、許容されるS i 添加量の上限は0 . 8 0 % と

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特許第 3 9 5 6 5 5 0 号公報

【特許文献 2】特願 2 0 1 5 - 5 5 1 8 8 6 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明は、かかる事情に鑑み、高い強度-伸びバランスを有し、かつめっき密着性、表面外観に優れた高強度溶融亜鉛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。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意検討および研究を重ねた。その結果、S i 添加鋼を焼鈍後、酸化性水溶液中で酸洗・水洗後、非酸化性水溶液中で酸洗・水洗することで、表面に形成したS i 酸化物が地鉄粒ごと除去され、清浄な鋼板表面が得られることで、続けて 2 回目の焼鈍を行った後の鋼板表面へのめっき処理が可能となることを見出した。これにより、2 段階の焼鈍工程による材質設計がS i 添加に対しても適用可能となり、優れた強度 (T S) - 伸び (E l) バランスを有する溶融亜鉛めっき鋼板を製造可能であることを見出した。さらに、副次的な効果として、酸化性水溶液中で酸洗した鋼板表面には微小な凹凸が形成され、めっき後の界面におけるアンカー効果によってめっき密着性が向上することを見出した。

40

【 0 0 1 0 】

本発明は上記知見に基づくものであり、その特徴は以下の通りである。

[1] 成分組成として、質量%で、C : 0 . 0 4 0 % 以上 0 . 5 0 0 % 以下、S i : 0 . 8 0 % 以上 2 . 0 0 % 以下、M n : 1 . 0 0 % 以上 4 . 0 0 % 以下、P : 0 . 1 0 0 % 以下、S : 0 . 0 1 0 0 % 以下、A l : 0 . 1 0 0 % 以下、N : 0 . 0 1 0 0 % 以下を含有し、残部がF e および不可避免的不純物からなる鋼板を、H₂ 濃度が 0 . 0 5 v o l % 以上 3 0 . 0 v o l % 以下、露点が 0 以下の雰囲気中、8 0 0 以上 9 5 0 以下の温度域に加熱する第 1 加熱工程と、前記第 1 加熱工程後の鋼板を、酸化性酸性水溶液中において

50

酸洗し、水洗する第1酸洗工程と、前記第1酸洗工程後の鋼板を、非酸化性酸性水溶液中において酸洗し、水洗する第2酸洗工程と、前記第2酸洗工程後の鋼板を、 H_2 濃度が0.05vol%以上30.0vol%以下、露点が0以下の雰囲気中、700以上900以下の温度域で20秒以上300秒以下保持する第2加熱工程と、前記第2加熱工程後の鋼板を、溶融亜鉛めっき処理する工程とを有することを特徴とする高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[2]さらに、成分組成として、質量%で、Ti:0.010%以上0.100%以下、Nb:0.010%以上0.100%以下、B:0.0001%以上0.0050%以下のうちから選ばれる少なくとも1種の元素を含有する[1]に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

10

[3]さらに、成分組成として、質量%で、Mo:0.01%以上0.50%以下、Cr:0.60%以下、Ni:0.50%以下、Cu:1.00%以下、V:0.500%以下、Sb:0.10%以下、Sn:0.10%以下、Ca:0.0100%以下、REM:0.010%以下のうちから選ばれる少なくとも1種の元素を含有する[1]または[2]に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[4]前記第2酸洗工程後、前記第2加熱工程前に、 O_2 濃度が0.1vol%以上20vol%以下、 H_2O 濃度が1vol%以上50vol%以下となる雰囲気中で鋼板の温度が400~900の範囲となるよう加熱する酸化工程を有することを特徴とする[1]~[3]のいずれか一項に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[5]前記酸化工程後、 O_2 濃度が0.01vol%以上0.1vol%未満、 H_2O 濃度が1vol%以上20vol%以下となる雰囲気中で鋼板の温度が600~900の範囲となるよう加熱する還元工程を有することを特徴とする[4]に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

20

[6]前記第1酸洗工程の酸化性酸性水溶液は、硝酸または硝酸に対し塩酸、弗酸、硫酸のいずれかを混合した酸であることを特徴とする[1]~[5]のいずれか一項に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[7]前記第2酸洗工程の非酸化性酸性水溶液は、塩酸、硫酸、リン酸、ピロリン酸、ギ酸、酢酸、クエン酸、弗酸、シュウ酸から選ばれる1種または2種以上を混合した酸であることを特徴とする[1]~[6]のいずれか一項に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

30

[8]前記溶融亜鉛めっき処理する工程後の鋼板に、さらに合金化処理を行う合金化処理工程を有する[1]~[7]のいずれか一項に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、高い強度-伸びバランスを有し、かつ表面外観とめっき密着性に優れた高強度溶融亜鉛めっき鋼板が得られる。本発明の高強度溶融亜鉛めっき鋼板を、例えば、自動車構造部材に適用することで車体軽量化による燃費改善が可能である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の実施形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されない。また、分量を表す「%」は「質量%」を意味する。

40

【0013】

まず、成分組成について説明する。

質量%で、C:0.040%以上0.500%以下、Si:0.8%以上2.00%以下、Mn:1.00%以上4.00%以下、P:0.100%以下、S:0.0100%以下、Al:0.100%以下、N:0.0100%以下を含有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなる。また、上記成分に加えて、さらに、Ti:0.010%以上0.100%以下、Nb:0.010%以上0.100%以下、B:0.0001%以上0.0050%以下のうちから選ばれる少なくとも1種の元素を含有してもよい。また、上記成

50

分に加えて、さらに、Mo：0.01%以上0.50%以下、Cr：0.60%以下、Ni：0.50%以下、Cu：1.00%以下、V：0.500%以下、Sb：0.10%以下、Sn：0.10%以下、Ca：0.0100%以下、REM：0.010%以下のうちから選ばれる少なくとも1種の元素を含有してもよい。以下、各成分について説明する。

【0014】

C：0.040%以上0.500%以下

Cはオーステナイト安定化元素であり、強度と延性の向上に有効な元素である。このような効果を得るために、Cの含有量は0.040%以上とする。一方、Cの含有量が0.500%を超えると、溶接性の劣化が著しく、また、過度に硬質化したマルテンサイト相によって優れた強度 伸びバランスが得られない場合がある。したがって、Cの含有量は0.500%以下とする。

10

【0015】

Si：0.80%以上2.00%以下

Siはフェライト安定化元素であり、また、鋼の固溶強化に有効であり、強度と伸びのバランスを向上させる。Si量が0.80%未満では、このような効果は得られない。一方、Siの含有量が2.00%を超えると、焼鈍中に鋼板表面でSiが酸化物を形成してめっき時に鋼板と溶融亜鉛との濡れ性を劣化させ、めっき等の外観不良を引き起こす。したがって、Siの含有量は0.80%以上2.00%以下とする。

20

【0016】

Mn：1.00%以上4.00%以下

Mnは、オーステナイト安定化元素であり、焼鈍板の強度確保に有効な元素である。この強度確保のためには、Mnの含有量は1.00%以上とする。ただし、Mnの含有量が4.00%を超えると、焼鈍中に鋼板表面で多量の酸化物を形成し、めっき時に鋼板と溶融亜鉛との濡れ性を劣化させ、外観不良を引き起こす場合がある。よって、Mnの含有量は4.00%以下とする。

【0017】

P：0.100%以下

Pは、鋼の強化に有効な元素である。鋼の強化の観点から、Pの含有量は0.001%以上であることが好ましい。ただし、Pの含有量が0.100%を超えると、粒界偏析により脆化を引き起こし、耐衝撃性を劣化させる。また、溶融亜鉛めっき処理後に合金化処理を施す場合、合金化反応を遅延させる場合がある。したがって、Pの含有量は0.100%以下とする。

30

【0018】

S：0.0100%以下

Sは、MnSなどの介在物となって、耐衝撃性の劣化や溶接部のメタルフローに沿った割れの原因となる。このため、Sの含有量は極力低い方が良いため、Sの含有量は0.0100%以下とする。

【0019】

Al：0.100%以下

Alの過剰な添加は、酸化物系介在物の増加による表面性状や成形性の劣化を招く。また、コスト高にもつながる。このため、Alの含有量は0.100%以下とする。好ましくは0.050%以下である。

40

【0020】

N：0.0100%以下

Nは、鋼の耐時効性を劣化させる元素であり、少ないほど好ましく、0.0100%を超えると耐時効性の劣化が顕著となる。したがって、Nの含有量は0.0100%以下とする。

【0021】

残部はFeおよび不可避的不純物である。なお、本発明の高強度溶融亜鉛めっき鋼板は

50

、必要に応じて、高強度化等を目的として以下の元素を含有することができる。

【0022】

Ti：0.010%以上0.100%以下

Tiは鋼板中でCまたはNと微細炭化物や微細窒化物を形成することにより、鋼板の強度向上に寄与する元素である。この効果を得るためには、Tiの含有量は0.010%以上であることが好ましい。一方、Tiの含有量が0.100%を超えるとこの効果が飽和する。このため、Tiの含有量は0.100%以下が好ましい。

【0023】

Nb：0.010%以上0.100%以下

Nbは固溶強化または析出強化により強度向上に寄与する元素である。この効果を得るためには、Nbの含有量は0.010%以上であることが好ましい。一方、Nbの含有量が0.100%を超えると鋼板の延性を低下させ、加工性が劣化する場合がある。このため、Nbの含有量は0.100%以下が好ましい。

10

【0024】

B：0.0001%以上0.0050%以下

Bは焼入れ性を高め、鋼板の強度向上に寄与する元素である。この効果を得るためには、Bの含有量は0.0001%以上が好ましい。一方、Bを過剰に含有すると延性の低下を招き、加工性が劣化する場合がある。また、Bの過剰な含有はコストアップの原因ともなる。このため、Bの含有量は0.0050%以下が好ましい。

【0025】

Mo：0.01%以上0.50%以下

Moは、オーステナイト生成元素であり、焼鈍板の強度確保に有効な元素である。強度確保の観点から、Moの含有量は0.01%以上が好ましい。しかし、Moは合金コストが高いため、含有量が多いと、コストアップの要因になる。このため、Moの含有量は0.50%以下が好ましい。

20

【0026】

Cr：0.60%以下

Crは、オーステナイト生成元素であり、焼鈍板の強度確保に有効な元素である。一方、Crの含有量が0.60%を超えると、焼鈍中に鋼板表面で酸化物を形成しめっき外観を劣化させる場合がある。したがって、Crの含有量は0.60%以下が好ましい。

30

【0027】

Ni：0.50%以下、Cu：1.00%以下、V：0.500%以下

Ni、Cu、Vは鋼の強化に有効な元素であり、本発明で規定した範囲内であれば鋼の強化に使用して差し支えない。鋼を強化するためには、Niの含有量は0.05%以上が好ましく、Cuの含有量は0.05%以上が好ましく、Vの含有量は0.005%以上が好ましい。しかしながら、Niは0.50%、Cuは1.00%、Vは0.500%をそれぞれ超えて過剰に添加すると、著しい強度上昇による延性の低下の懸念が生じる場合がある。また、これらの元素の過剰な含有は、コストアップの要因にもなる。したがって、これらの元素を添加する場合には、その含有量は、Niは0.50%以下、Cuは1.00%以下、Vは0.500%以下が好ましい。

40

【0028】

Sb：0.10%以下、Sn：0.10%以下

SbおよびSnは鋼板表面付近の窒化を抑制する作用がある。窒化の抑制のためには、Sbの含有量は0.005%以上、Snの含有量は0.005%以上が好ましい。ただし、上記効果はSbの含有量、Snの含有量がそれぞれ0.10%を超えると飽和する。したがって、これらの元素を添加する場合には、Sbの含有量は0.10%以下、Snの含有量は0.10%以下が好ましい。

【0029】

Ca：0.0100%以下

Caは、MnSなど硫化物の形状制御によって延性を向上させる効果がある。この効果

50

を得るためには、Caの含有量は0.0010%以上が好ましい。ただし、上記効果は0.0100%を超えると飽和する。このため、添加する場合には、Caの含有量は0.0100%以下が好ましい。

【0030】

REM: 0.010%以下

REMは、硫化物系介在物の形態を制御し、加工性の向上に寄与する。加工性向上の効果を得るためには、REMの含有量は0.001%以上が好ましい。また、REMの含有量が0.010%を超えると、介在物の増加を引き起こし、加工性を劣化させる場合がある。したがって、添加する場合には、REMの含有量は0.010%以下が好ましい。

【0031】

次に、本発明の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法について説明する。

【0032】

上記成分組成からなる鋼スラブを、熱間圧延工程において、粗圧延、仕上げ圧延を施し、その後、酸洗工程で熱延板表層のスケールを除去した後、冷間圧延する。ここで、熱間圧延工程の条件、酸洗工程の条件、冷間圧延工程の条件は特に限定されず、適宜条件を設定すればよい。また、薄手鑄造などにより熱延工程の一部もしくは全部を省略して製造してもよい。

【0033】

次いで、本発明の重要な要件である下記の工程を行う。

鋼板を、 H_2 濃度が0.05vol%以上30.0vol%以下、露点が0 以下の雰囲気中、800 以上950 以下の温度域に加熱する第1加熱工程と、前記第1加熱工程後の鋼板を酸化性酸性水溶液中において酸洗し、水洗する第1酸洗工程と、前記第1酸洗工程後の鋼板を、非酸化性酸性水溶液中において酸洗し、水洗する第2酸洗工程と、前記第2酸洗工程後の鋼板を、 H_2 濃度が0.05vol%以上30.0vol%以下、露点が0 以下の雰囲気中、700 以上900 以下の温度域で20秒以上300秒以下保持する第2加熱工程と、前記第2加熱工程後の鋼板を、溶融亜鉛めっき処理する工程を行う。なお、上記の各工程は連続設備で行っても、別々の設備で行っても構わない。

【0034】

以下、詳細に説明する。

【0035】

第1加熱工程

第1加熱工程とは、上記鋼板を、 H_2 濃度が0.05vol%以上30.0vol%以下、露点が0 以下の雰囲気中、800 以上950 以下の温度域に加熱する工程である。第1加熱工程は、主にベイナイトからなり、一部オーステナイトまたはマルテンサイトを含んだ組織を作り込むために行うものである。

【0036】

H_2 濃度はFe酸化抑制に十分な量が必要であるため、0.05vol%以上とする。一方、 H_2 濃度が30.0vol%を超えるとコストアップにつながるため、 H_2 濃度は30.0vol%以下とする。第1加熱工程における雰囲気ガスの残部は N_2 、 H_2O および不可避免的不純物とする。

【0037】

また、第1加熱工程における雰囲気露点について、0 を超えるとFeの酸化が生じる。したがって、露点は0 以下とする必要がある。尚、露点の下限は特にないが、工業的に-60 未満の露点は実施が難しいことから、露点は-60 以上が好適である。

【0038】

鋼板温度が800 未満では、熱処理中のオーステナイト分率が少なくなるため、組織中のC及びMn分配が偏り、結果的に後工程で不均一な組織を生じ、優れた強度-伸びバランスが得られない場合がある。一方、950 を超えるとオーステナイト粒が過度に粗大化し、最終的に優れたTS-E1バランスが得られない場合がある。したがって、保持する鋼板の加熱温度(鋼板温度)は800 以上950 以下の温度域とする。第1加熱

10

20

30

40

50

工程での保持は、鋼板を一定の温度に保った状態で保持してもよいし、800 以上950 以下の温度域で鋼板の温度を変化させながら保持してもよい。

【0039】

第1酸洗工程

第1加熱工程後の鋼板表面を酸化性酸性溶液中で酸洗した後、水洗する。この第1酸洗工程の目的は、鋼板の表面の清浄化と共に第1加熱工程で鋼板表面に形成したSi系酸化物を除去すると同時に、鋼板表面に微細な凹凸を形成させることである。一般的にSi酸化物は酸に対する溶解度が小さく、完全に溶解除去するためには長時間を要する。故に、硝酸のような酸化性を示す強酸を酸洗液に用い、鋼板表層の地鉄ごと除去するのが効率的である。この際、地鉄が溶解する結果、鋼板表面に微細な凹凸が形成され、最終的なめっき界面におけるアンカー効果によってめっき密着性が向上する。酸化性酸性水溶液としては、酸化性を示す強酸である硝酸が挙げられる。もしくは、硝酸に対して、酸化性を示さない強酸である塩酸、弗酸、硫酸のいずれかを混合させた酸を用いることもできる。また、酸化性酸性水溶液を用いる場合、温度を20～70、酸洗時間を3～30秒とするのが好ましい。

10

【0040】

また、酸洗後の鋼板は、速やかに水洗する必要がある。水洗しない場合、鋼板表面に残留した酸液の酸化力によって鋼板表面にFe系酸化物やFe系水酸化物を不均一かつ多量に形成し、表面外観のムラを引き起こす場合がある。

【0041】

第2酸洗工程

第2酸洗工程は、第1酸洗工程後の鋼板表面を再酸洗する工程である。この工程は、第1酸洗工程後の鋼板表面に形成したFe系酸化物及びFe系水酸化物の除去、また、表面に微量に残留する場合のあるSi系酸化物の完全除去を目的として実施する。このとき、Fe系酸化物及びFe系水酸化物は、第1酸洗工程において地鉄が酸洗液に酸化されることで形成する。したがって、第2酸洗工程後に再形成させないために、再酸洗には非酸化性酸性溶液を用いる必要がある。非酸化性酸性溶液としては、塩酸、硫酸、リン酸、ピロリン酸、ギ酸、酢酸、クエン酸、弗酸、シュウ酸から選ばれる1種または2種以上を混合した酸であることが好ましい。

20

【0042】

なお、上記いずれの酸を用いる場合も、温度を20～70、酸洗時間は1～30秒とするのが好ましい。

30

【0043】

また、酸洗後の鋼板は、速やかに水洗する必要がある。水洗しない場合、残存した酸洗液が鋼板表面に不均一な凹凸や腐食生成物を生じ、最終的な表面外観を損なう場合がある。

【0044】

第2加熱工程

第2酸洗工程後の鋼板を、 H_2 濃度が0.05vol%以上30.0vol%以下、露点が0 以下の雰囲気中、700 以上900 以下の温度域で20秒以上300秒以下保持する。第2加熱工程は、最終的な組織を作り込むと同時に鋼板表面を活性化し鋼板にめっきを施すために行うものである。

40

【0045】

H_2 濃度はFe酸化を抑制するのに十分な量が必要であり、0.05vol%以上とする。また、 H_2 濃度が30.0vol%を超えるとコストアップにつながるため30.0vol%以下とする。残部は N_2 、 H_2O および不可避免的不純物である。

【0046】

また、露点が0 を超えるとFeが還元されにくくなり、めっき前の鋼板表面を清浄化できず、めっきのぬれ性が劣化する場合がある。したがって、露点は0 以下とする。

【0047】

50

鋼板温度が700 未満では、熱処理中のフェライト相が過度に多くなり、優れた強度-伸びバランスが得られない場合があり、さらに鋼板表面の自然酸化皮膜が十分に還元されない等、十分に活性化せず、溶融亜鉛との濡れ性が低下する。一方、鋼板温度が900 を超えると、熱処理中のオーステナイト相が過度に多くなり、優れた強度-伸びバランスが得られない場合があり、さらに焼鈍中にSi系酸化物が鋼板表面に多量に形成され、めっき時における鋼板と溶融亜鉛の濡れ性を劣化させる。よって、第2加熱工程における鋼板の保持温度範囲は700 以上900 以下とする。なお、保持温度範囲を満たしていれば、一定温度で保持しても温度変化させながら保持してもよい。

【0048】

また、保持時間について、20秒未満では鋼板表面の自然酸化皮膜が十分に還元されない等、鋼板表面がめっき前に活性化しない場合がある。一方、300秒超えではSi系酸化物が鋼板表面に多量形成され、めっき時における鋼板と溶融亜鉛の濡れ性を劣化させる。したがって、保持時間は20秒以上300秒以下とする。

10

【0049】

また、第2酸洗工程後、第2加熱工程前の鋼板に対し必要に応じて酸化工程および還元工程を施してもよい。以下、酸化工程、還元工程について説明する。

【0050】

酸化工程

酸化工程は、鋼板表面にFe酸化物皮膜を形成させることで、後の第2加熱工程における還元焼鈍時に表面Si酸化物及び表面Mn酸化物が形成するのを抑制するために実施する。

20

【0051】

Feを酸化させるため、O₂濃度は0.1vol%以上が好ましい。一方、省コストの観点から、O₂濃度は大気レベルの20vol%以下とすることが好ましい。また、Fe酸化を促進するためにH₂O濃度は1vol%以上とすることが好ましい。一方、経済的な理由から、H₂O濃度は50vol%以下とすることが好ましい。さらに、上記範囲を満たす雰囲気中、鋼板を加熱する際の鋼板温度について、400 未満ではFeの酸化が十分に生じず、一方で900 を超えると酸化量が過剰になり、第2加熱工程において酸化鉄のロールピックアップや未還元Feが生じ、反ってめっき後の表面外観及びめっき密着性を劣化させる場合がある。したがって、鋼板温度は400 以上900 以下とすることが好ましい。

30

【0052】

還元工程

還元工程は、前記酸化工程後の鋼板が第2加熱工程でロールピックアップを生じるのを防ぐため、酸化鉄の剥離が発生しない程度にFe酸化皮膜を還元する目的で実施する。

【0053】

Fe還元が生じるように、O₂濃度は0.1vol%未満とすることが好ましい。ただし、0.01vol%以上とすることが好ましい。また、H₂O濃度についても、Feの酸化を防ぐために20vol%以下とすることが好ましい。ただし、1vol%以上であることが好ましい。また、鋼板の温度は、600 未満ではFe還元が生じにくく、900 超えでは加熱コストが上がって経済的に不利となることから、600 以上900 以下とすることが好ましい。

40

【0054】

溶融亜鉛めっき処理する工程

溶融亜鉛めっき処理する工程は、上記の処理を施した後に鋼板を冷却し、鋼板を溶融亜鉛めっき浴に浸漬して溶融亜鉛めっき処理を施す工程である。

【0055】

溶融亜鉛めっき鋼板を製造する場合、浴温が440~550 、浴中Al濃度が0.13~0.24%の亜鉛めっき浴を用いることが好ましい。

【0056】

50

浴温が440 未満では浴内における温度変動により低温部でZnの凝固が生じ、溶融めっき浴として不適切になる場合がある。550 を超えると浴の蒸発が激しく、気化したZnが炉内へ付着し、操業が困難になる場合があり、また、めっき時に合金化が進行して過合金となる場合がある。

【0057】

溶融亜鉛めっき鋼板を製造する時に浴中Al濃度が0.13%未満になるとFe-Zn合金化が進みめっき密着性が悪化する場合があり、0.24%超えになるとAl酸化物による欠陥が発生する場合がある。

【0058】

溶融亜鉛めっき処理後に合金化処理を行う場合、浴中Al濃度が0.10~0.20%の亜鉛めっき浴の使用が好ましい。浴中Al濃度が0.10%未満になると相が多量に生成してめっき密着性が劣化する場合がある。0.20%超になるとFe-Zn合金化が進行しない場合がある。

10

【0059】

合金化処理工程

必要に応じて、溶融亜鉛めっき処理工程後の鋼板に、さらに合金化処理を行う。合金化処理の条件は特に限定されないが、合金化処理温度は460 超え600 未満が好ましい。460 以下では合金化進行が遅く、十分に合金化させるまでに長時間を要してしまい、効率的でない。600 以上では、合金化が進行し過ぎてしまい、地鉄界面に生成する硬くて脆いZn-Fe合金層が過剰に生成してめっき密着性を劣化させる場合がある。

20

【実施例】

【0060】

表1に示す化学組成を有し、残部がFeおよび不可避的不純物からなる鋼を溶製してスラブとした。得られたスラブを1200 まで加熱して熱間圧延し、巻き取りを実施した。次いで、得られた熱延板を酸洗し、圧下率50%で冷間圧延を施した。得られた冷延鋼板について、雰囲気調整可能な炉において表2及び表3に示す条件にて第1加熱工程、第1酸洗工程、第2酸洗工程、第2加熱工程及び溶融亜鉛めっき処理工程を実施した。溶融亜鉛めっき処理工程は、0.132%のAlを含有したZn浴にて溶融亜鉛めっき処理を施した。また、一部の鋼板には続けて合金化処理を施した。

【0061】

以上より得られた溶融亜鉛めっき鋼板(GI)及び、合金化溶融亜鉛めっき鋼板(GA)について、以下に示す方法において、引張強度(TS)、全伸び(EL)、表面外観、めっき密着性(GI密着性及びGA密着性)を評価した。

30

【0062】

<引張強度および全伸び>

引張方向が鋼板の圧延方向と直角方向となるようにサンプルを採取したJIS5号試験片を用いて、JIS Z 2241に準拠して引張試験を実施することでTS(引張強度)および全伸び(EL)を求め、(TS)×(EL)の値から伸びの優劣を評価した。本実施例では、(TS)×(EL)が15000MPa以上となる場合を伸びが良好とした。

40

【0063】

<表面外観>

不めっきやピンホールなどの外観不良の有無を目視にて判断し、下記基準によって評価を行い、及びを本発明における好適範囲とした。

：外観不良がなく特に良好

：外観不良がほとんどなく良好

：外観不良が少しあるが概ね良好

×：外観不良がある

<めっき密着性>

溶融亜鉛めっき鋼板(GI)の密着性評価にはボールインパクト試験を用い、加工部を

50

セロハンテープ剥離後、めっき層剥離の有無を目視判定することで下記基準により評価し、
 ○ を好適範囲とした。なお、本試験ではボール質量 1.8 kg、落下高さ 100 cm とした。

○ : めっき層の剥離なし、△ : めっき層に軽微な剥離、× : めっき層が剥離

合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (GA) のめっき密着性は、耐パウダリング性を評価することで評価した。具体的には、合金化溶融亜鉛めっき鋼板にセロハンテープを貼り、テープ面を 90 度曲げ、曲げ戻しをし、加工部の内側 (圧縮加工側) に、曲げ加工部と平行に巾 24 mm のセロハンテープを押し当てて引き離し、セロハンテープの長さ 40 mm の部分に付着した亜鉛量を蛍光 X 線による Zn カウント数として測定し、Zn カウント数を単位長さ (1 m) 当たりに換算した量を、下記基準の通りランク付けした。本発明では、ランク 1 のものを特に良好 (○)、2 のものを良好 (△)、3 のものを概ね良好 (△)、4 以上のものを不良 (×) とし、○、△ 及び △ を好適範囲とした。

蛍光 X 線カウント数	ランク
0 以上 ~ 2000 未満	: 1 (良)
2000 以上 ~ 5000 未満	: 2
5000 以上 ~ 8000 未満	: 3
8000 以上 ~ 10000 未満	: 4
10000 以上	: 5 (劣)

以上の評価について、得られた結果を条件と併せて表 2 ~ 5 に示す。

【0064】

10

20

【表 1】

鋼種記号	(質量%)																備考			
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ti	Nb	B	Mo	Cr	Ni	Cu	V	Sb		Sn	Ca	REM
A	0.136	1.56	2.15	0.006	0.0013	0.040	0.0035	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	0.177	1.91	2.24	0.003	0.0015	0.015	0.0029	0.021	0.035	0.0014	-	-	-	-	-	-	-	-	-	発明鋼
C	0.129	0.85	2.79	0.005	0.0013	0.033	0.0038	0.032	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	発明鋼
D	0.184	1.51	2.83	0.005	0.0012	0.032	0.0023	0.043	0.051	-	0.021	-	-	-	-	-	-	-	-	発明鋼
E	0.129	1.67	1.02	0.009	0.0010	0.034	0.0032	0.023	0.032	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	発明鋼
F	0.110	1.20	2.50	0.008	0.0012	0.021	0.0031	-	-	-	-	-	0.09	-	-	-	-	-	-	発明鋼
G	0.119	1.12	2.04	0.008	0.0010	0.028	0.0028	-	-	-	-	0.14	-	-	-	-	-	-	-	発明鋼
H	0.152	1.15	1.92	0.006	0.0011	0.025	0.0021	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.03	-	-	発明鋼
I	0.138	1.32	1.50	0.009	0.0010	0.032	0.0011	-	-	-	-	-	-	-	-	0.06	-	-	-	発明鋼
J	0.210	1.72	1.77	0.003	0.0010	0.015	0.0016	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.004	-	発明鋼
K	0.193	1.37	2.55	0.007	0.0012	0.029	0.0019	-	-	-	-	-	-	-	0.0700	-	-	-	-	発明鋼
L	0.143	1.08	2.12	0.005	0.0013	0.024	0.0027	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.005	発明鋼
M	0.136	1.49	4.16	0.007	0.0009	0.021	0.0024	0.042	0.019	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較鋼
N	0.112	2.43	1.89	0.004	0.0008	0.028	0.0034	0.029	0.031	0.0012	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較鋼
O	0.114	0.70	1.89	0.004	0.0008	0.028	0.0034	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較鋼

【 0 0 6 5 】

10

20

30

40

【表 2】

No	鋼	第1加熱工程			第1洗浄工程		酸化工程			還元工程			第2加熱工程				合金化処理工程 合金化温度 (°C)	TS×EL (MPa%)	めっき剥離後 R _a (μm)	表面 外觀	GI 密着性	GA 密着性	備考
		加熱 温度 (°C)	露点 (°C)	H ₂ (%)	洗浄 時間 (秒)	洗浄 溶液	乾燥 時間 (秒)	乾燥 溶液	加熱温 度 (°C)	H ₂ O (%)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	O ₂ (%)	加熱 温度 (°C)	H ₂ O (%)	O ₂ (%)							
1	A	100	-35	860	100	25g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	15150	1.0	○	△	-	※		
2	A	100	-35	860	100	25g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	15150	0.8	○	○	-	※		
3	A	250	-30	860	100	25g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	16891	1.1	○	○	-	※		
4	A	0.1	-30	860	100	25g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	20755	0.6	○	○	-	※		
5	A	100	0	860	100	25g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	17160	0.9	○	○	-	※		
6	A	100	-45	860	100	25g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	17723	0.8	○	○	-	※		
7	A	100	-35	950	100	25g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	19110	1.0	○	○	-	※		
8	A	100	-35	800	100	150g/L硝酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	18514	0.6	○	○	-	※		
9	A	100	-35	860	100	150g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	21124	0.9	○	○	-	※		
10	A	100	-35	860	100	150g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	17328	0.8	○	○	-	※		
11	A	100	-35	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	30g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	17398	1.7	○	○	-	※		
12	A	100	-30	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	19572	0.6	○	○	-	※		
13	A	100	-30	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	20641	1.4	○	○	-	※		
14	A	100	-30	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	15283	1.1	○	○	-	※		
15	A	100	-30	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	19145	0.8	○	○	-	※		
16	A	100	-30	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	17030	1.5	○	○	-	※		
17	A	100	-30	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	17159	1.7	○	○	-	※		
18	A	100	-30	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	19266	1.1	○	○	-	※		
19	B	100	-35	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	21150	0.6	○	○	-	※		
20	B	100	-35	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	21037	1.0	○	○	-	※		
21	B	100	-35	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	20221	1.4	△	△	-	※		
22	B	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	21278	1.4	○	○	-	※		
23	B	0.1	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	19758	0.6	△	△	-	※		
24	B	100	-5	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	19234	1.9	○	○	-	※		
25	B	100	-35	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	16812	0.6	△	△	-	※		
26	B	100	-35	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	15772	1.7	△	△	-	※		
27	B	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	18364	1.9	○	○	-	※		
28	B	100	-40	860	100	150g/L硝酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	18981	1.1	○	○	-	※		
29	B	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	21290	1.5	○	○	-	※		
30	B	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	16115	0.8	○	○	-	※		
31	B	100	-35	950	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	15391	0.9	○	○	-	※		
32	B	100	-35	800	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	15527	1.1	○	○	-	※		
33	B	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	20991	1.4	○	○	-	※		
34	C	100	-10	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	18340	1.5	○	○	-	※		
35	C	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	20806	0.7	○	○	-	※		
36	C	0.1	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	15613	0.9	○	○	-	※		
37	C	100	-40	860	100	150g/L硝酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	17848	1.6	○	○	-	※		
38	C	100	-40	950	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	20914	1.3	○	○	-	※		
39	C	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	16567	0.8	○	○	-	※		
40	C	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	18173	1.1	○	○	-	※		
41	C	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	15573	1.5	○	○	-	※		
42	C	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	19031	0.7	△	△	-	※		
43	C	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	21481	1.8	○	○	-	※		
44	C	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	19911	1.4	○	○	-	※		
45	C	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	18810	1.7	○	○	-	※		
46	D	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	19262	1.1	○	○	-	※		
47	D	0.1	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	18467	1.7	○	○	-	※		
48	D	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	18116	1.2	△	△	-	※		
49	D	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	20527	1.1	○	○	-	※		
50	E	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	20640	1.4	△	△	-	※		
51	E	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	16861	1.2	○	○	-	※		
52	E	100	-40	950	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	16754	1.6	○	○	-	※		
53	F	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	18759	1.6	○	○	-	※		
54	F	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	19550	1.9	○	○	-	※		
55	F	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	15461	1.4	○	○	-	※		
56	G	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	17844	1.2	○	○	-	※		
57	H	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	20815	1.1	○	○	-	※		
58	J	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	21254	0.6	○	○	-	※		
59	J	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	16210	1.7	△	△	-	※		
60	K	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	21252	0.8	○	○	-	※		
61	L	100	-40	860	100	20g/L硝酸+20g/L硫酸	50	25g/L硝酸	50	-	-	-	-	-	-	21458	1.3	○	○	-	※		

【0066】

【 表 3 】

No	鋼	第1加熱工程			第1酸洗工程		第2酸洗工程		酸化工程		還元工程			第2加熱工程			合金化処理工程		TS×EL (MPa·%)	めっき剥離後 Ra (μm)	表面外観	GI密着性	GA密着性	備考
		H ₂ (%)	露点 (°C)	加熱温度 (°C)	酸洗溶液	酸洗時間 (秒)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	加熱温度 (°C)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	加熱温度 (°C)	H ₂ (%)	露点 (°C)	加熱温度 (°C)	保持時間 (s)	合金化温度 (°C)							
62	A	10.0	-35	860	120g/L硝酸+20g/L塩酸	10.0	25g/L塩酸	5.0	-	-	-	-	15.0	-40	950	150	560	14200	1.1	x	-	x	比較例	
63	A	0.01	-35	860	120g/L硝酸+20g/L塩酸	10.0	25g/L塩酸	5.0	-	-	-	-	15.0	-40	800	150	560	17294	1.2	○	-	x	比較例	
64	A	10.0	5	860	120g/L硝酸+20g/L塩酸	10.0	25g/L塩酸	5.0	-	-	-	-	15.0	-40	800	150	560	17664	0.7	x	-	x	比較例	
65	A	10.0	-35	860	120g/L硝酸+20g/L塩酸	10.0	25g/L塩酸	5.0	-	-	-	-	0.01	-40	800	150	560	16006	1.1	x	-	x	比較例	
66	A	10.0	-35	860	120g/L硝酸+20g/L塩酸	10.0	25g/L塩酸	5.0	-	-	-	-	15.0	10	800	150	560	16405	1.5	x	-	x	比較例	
67	A	10.0	-35	860	120g/L硝酸+20g/L塩酸	10.0	25g/L塩酸	5.0	-	-	-	-	15.0	-40	650	150	560	13850	1.5	x	-	x	比較例	
68	A	10.0	-35	850	-	-	-	-	-	-	-	-	15.0	-30	800	160	530	16031	0.2	x	-	x	比較例	
69	A	10.0	-40	750	120g/L硝酸+20g/L塩酸	10.0	25g/L塩酸	5.0	-	-	-	-	10.0	-40	800	150	-	14050	1.3	◎	○	-	比較例	
70	A	10.0	-30	980	140g/L塩酸	10.0	25g/L塩酸	5.0	-	-	-	-	10.0	-35	850	180	560	12950	0.5	x	-	x	比較例	
71	A	10.0	-30	860	120g/L硝酸+20g/L塩酸	10.0	25g/L塩酸	5.0	-	-	-	-	10.0	-35	850	180	560	15987	0.5	x	-	x	比較例	
72	B	10.0	-30	850	120g/L硝酸+20g/L塩酸	10.0	25g/L塩酸	5.0	-	-	-	-	15.0	-45	850	160	-	18246	2.3	○	x	-	比較例	
73	B	10.0	-30	850	120g/L硝酸+20g/L塩酸	10.0	-	-	-	-	-	-	15.0	-45	850	160	-	16843	0.8	△	x	-	比較例	
74	M	10.0	-40	850	120g/L硝酸+20g/L塩酸	10.0	25g/L塩酸	5.0	-	-	-	-	15.0	-40	820	160	-	17975	1.1	x	x	-	比較例	
75	N	10.0	-40	850	120g/L硝酸+20g/L塩酸	10.0	25g/L塩酸	5.0	-	-	-	-	15.0	-35	820	160	-	21629	0.9	x	○	-	比較例	
76	O	10.0	-40	850	120g/L硝酸+20g/L塩酸	10.0	25g/L塩酸	5.0	-	-	-	-	15.0	-35	820	160	530	13200	1.9	○	-	○	比較例	

【 0 0 6 7 】

10

20

30

40

50

【表 4】

No	鋼	第1加熱工程		第1酸洗工程		第2酸洗工程		酸化工程		還元工程			第2加熱工程			合金化處理工程 合金化溫度 (°C)	TS×EL (MPa%)	めつき 剝離後 Ra (μm)	表面 外觀	GI 密着性	GA 密着性	備考
		H ₂ (%)	露点 (°C)	加熱 溫度 (°C)	酸洗 時間 (秒)	酸洗溶液	酸洗 時間 (秒)	酸洗溶液	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	加熱 溫度 (°C)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	加熱 溫度 (°C)	H ₂ (%)							
77	A	10.0	-40	850	10.0	25g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5.0	750	15.0	-40	820	160	16408	◎	◎	-	発明例
78	A	10.0	-30	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5.0	750	10.0	-35	800	180	20611	◎	◎	○	発明例
79	A	28.0	-30	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5.0	750	10.0	-35	800	180	17178	◎	◎	○	発明例
80	A	0.07	-30	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5.0	750	10.0	-35	800	180	15108	◎	◎	○	発明例
81	A	10.0	0	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5.0	750	10.0	-35	800	180	21792	◎	◎	○	発明例
82	A	10.0	-45	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5.0	750	10.0	-35	800	180	17279	◎	◎	○	発明例
83	A	10.0	-35	950	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5.0	750	10.0	-35	800	180	19839	◎	◎	○	発明例
84	A	10.0	-35	800	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5.0	750	10.0	-35	800	180	21470	◎	◎	○	発明例
85	A	10.0	-35	860	10.0	150g/L硝酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5.0	750	10.0	-35	800	180	15776	◎	◎	○	発明例
86	A	10.0	-35	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5.0	750	10.0	-35	800	180	19993	◎	◎	○	発明例
87	A	10.0	-30	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5.0	750	10.0	-35	800	180	21568	◎	◎	○	発明例
88	A	10.0	-30	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5.0	750	10.0	-35	800	180	18206	◎	◎	○	発明例
89	A	10.0	-30	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5.0	750	10.0	-35	800	180	20811	◎	◎	○	発明例
90	A	10.0	-30	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5.0	750	10.0	-35	800	180	21004	◎	◎	○	発明例
91	A	10.0	-30	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5.0	750	10.0	-5	800	180	20884	◎	◎	◎	発明例
92	A	10.0	-30	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	20.0	15	700	0.01	5.0	750	10.0	-35	800	180	18338	◎	◎	○	発明例
93	A	10.0	-30	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	0.1	15	700	0.01	5.0	750	10.0	-35	800	180	15427	◎	◎	○	発明例
94	A	10.0	-30	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	50	700	0.01	5.0	750	10.0	-35	800	180	15524	◎	◎	○	発明例
95	A	10.0	-30	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	1.0	700	0.01	5.0	750	10.0	-35	800	180	16359	◎	◎	○	発明例
96	A	10.0	-30	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	400	0.01	5.0	750	10.0	-35	800	180	21345	◎	◎	○	発明例
97	A	10.0	-30	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	880	0.01	5.0	750	10.0	-35	800	180	18337	◎	◎	○	発明例
98	A	10.0	-30	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	19.0	750	10.0	-35	800	180	21180	◎	◎	○	発明例
99	A	10.0	-30	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	1.0	750	10.0	-35	800	180	17700	◎	◎	○	発明例
100	A	10.0	-30	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5.0	600	10.0	-35	800	180	16941	◎	◎	○	発明例
101	A	10.0	-30	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5.0	600	10.0	-35	800	180	21590	◎	◎	○	発明例
102	A	10.0	-30	860	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5.0	900	10.0	-35	800	180	19414	◎	◎	○	発明例
103	B	15.0	-40	850	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	-	-	-	15.0	-30	760	160	21922	◎	◎	○	発明例
104	B	15.0	-40	850	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5.0	700	15.0	-30	760	300	17061	◎	◎	○	発明例
105	B	15.0	-40	850	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5.0	700	15.0	-30	760	300	18615	◎	◎	○	発明例
106	B	15.0	-40	850	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5.0	700	15.0	-30	760	160	19524	◎	◎	○	発明例
107	B	10.0	-40	810	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5.0	700	10.0	-10	820	150	20730	◎	◎	○	発明例
108	C	5.0	-35	800	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5.0	750	10.0	-35	810	160	17258	◎	◎	○	発明例
109	C	5.0	-40	850	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5.0	750	10.0	-40	790	160	17767	◎	◎	○	発明例
110	C	5.0	-40	820	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5.0	750	15.0	-30	800	160	15680	◎	◎	○	発明例
111	C	10.0	-30	850	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5.0	700	15.0	-40	820	160	15999	◎	◎	○	発明例
112	D	10.0	-40	850	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5.0	700	10.0	-40	800	160	19888	◎	◎	○	発明例
113	D	10.0	-40	850	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5.0	700	15.0	-20	820	160	19782	◎	◎	○	発明例
114	E	5.0	-40	820	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5.0	700	15.0	-40	800	160	16949	◎	◎	○	発明例
115	E	10.0	-40	850	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5.0	700	15.0	-40	800	160	17313	◎	◎	○	発明例
116	F	10.0	-40	850	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5.0	700	15.0	-40	800	160	19195	◎	◎	○	発明例
117	G	10.0	-40	850	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5.0	700	15.0	-40	820	160	20288	◎	◎	○	発明例
118	H	10.0	-40	850	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5.0	700	15.0	-40	820	160	15549	◎	◎	○	発明例
119	I	10.0	-40	850	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5.0	700	15.0	-40	850	160	20889	◎	◎	○	発明例
120	J	10.0	-40	850	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5.0	700	15.0	-40	850	160	19994	◎	◎	○	発明例
121	K	10.0	-40	850	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5.0	700	15.0	-40	850	160	20862	◎	◎	○	発明例
122	L	10.0	-40	850	10.0	120g/L硝酸+20g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5.0	700	15.0	-40	850	160	19060	◎	◎	○	発明例

【 表 5 】

No	鋼	第1加熱工程			第1酸洗工程		第2酸洗工程		酸化工程			還元工程			第2加熱工程				合金化処理工程 合金化温度 (°C)	TS×EL (MPa・%)	めっき 剥離強 Ra (μm)	表面 外觀	GI 密着性	GA 密着性	備考
		H ₂ (%)	露点 (°C)	加熱 温度 (°C)	酸洗 時間 (秒)	酸洗 溶液	酸洗 時間 (秒)	酸洗 溶液	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	加熱温 度 (°C)	O ₂ (%)	H ₂ O (%)	加熱温 度 (°C)	H ₂ (%)	露点 (°C)	加熱 温度 (°C)	保持 時間 (s)							
123	A	10.0	-35	860	120g/L硝酸+20g/L硫酸	10.0	25g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5	700	15.0	-40	950	150	560	13900	0.6	x	-	x	比較例
124	A	0.01	-35	860	120g/L硝酸+20g/L硫酸	10.0	25g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5	700	15.0	-40	800	150	560	16283	1.3	△	-	x	比較例
125	A	10.0	10	860	120g/L硝酸+20g/L硫酸	10.0	25g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5	700	15.0	-40	800	150	560	20512	1.9	x	-	x	比較例
126	A	10.0	-35	860	120g/L硝酸+20g/L硫酸	10.0	25g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5	700	0.01	-40	800	150	560	16283	1.4	x	-	x	比較例
127	A	10.0	-35	860	120g/L硝酸+20g/L硫酸	10.0	25g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5	700	15.0	10	800	150	560	16283	1.9	x	-	x	比較例
128	A	10.0	-35	860	120g/L硝酸+20g/L硫酸	10.0	25g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5	700	15.0	-40	680	150	560	14060	1.3	x	-	x	比較例
129	A	10.0	-40	850	-	-	-	-	1.0	15	650	0.01	5	700	15.0	-30	850	160	530	16660	0.2	x	-	x	比較例
130	A	10.0	-40	750	120g/L硝酸+20g/L硫酸	10.0	25g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5	700	10.0	-35	810	150	-	13800	1.9	◎	-	-	比較例
131	A	10.0	-40	980	120g/L硝酸+20g/L硫酸	10.0	25g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5	700	10.0	-35	810	150	-	14190	1.9	◎	-	-	比較例
132	A	10.0	-30	860	140g/L硫酸	10.0	25g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5	750	10.0	-35	800	180	560	17200	0.5	x	-	x	比較例
133	B	10.0	-30	850	120g/L硝酸+20g/L硫酸	10.0	25g/L硫酸	5.0	1.0	15	700	0.01	5	750	15.0	-45	820	160	-	19846	2.3	x	-	x	比較例
134	B	10.0	-30	850	120g/L硝酸+20g/L硫酸	10.0	-	-	1.0	15	700	0.01	5	750	15.0	-45	820	160	-	16895	0.8	x	-	x	比較例
135	M	10.0	-40	850	120g/L硝酸+20g/L硫酸	10.0	25g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5	700	15.0	-40	820	160	-	19806	1.5	x	-	x	比較例
136	N	10.0	-40	850	120g/L硝酸+20g/L硫酸	10.0	25g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5	700	15.0	-35	820	160	-	20970	1.8	x	-	x	比較例
137	O	10.0	-40	850	120g/L硝酸+20g/L硫酸	10.0	25g/L硫酸	5.0	1.0	15	650	0.01	5	700	15.0	-35	820	160	530	12100	0.6	◎	-	○	比較例

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

50

本発明例の高強度溶融亜鉛めっき鋼板は、いずれも伸び、表面外観及びめっき密着性に優れていることがわかる。これに対して比較例では、伸び、表面外観、めっき密着性のいずれか一つ以上において劣っている。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 2 2 C	38/06	(2006.01)	C 2 2 C	38/06
C 2 2 C	38/60	(2006.01)	C 2 2 C	38/60
C 2 1 D	9/46	(2006.01)	C 2 1 D	9/46
				J

(72)発明者 伏脇 祐介
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内

(72)発明者 牧水 洋一
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内

(72)発明者 増岡 弘之
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内

(72)発明者 長谷川 寛
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内

審査官 神田 和輝

(56)参考文献 特開2015-180766(JP,A)
特開2003-328099(JP,A)
特開2012-172230(JP,A)
特開2004-149912(JP,A)
特開2000-290730(JP,A)
特開2007-239012(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 1 D 9 / 4 6
C 2 2 C 3 8 / 0 0
C 2 2 C 3 8 / 0 6
C 2 2 C 3 8 / 6 0
C 2 3 C 2 / 0 2
C 2 3 C 2 / 0 6
C 2 3 C 2 8 / 0 0
C 2 3 G 1 / 0 8