

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5194702号
(P5194702)

(45) 発行日 平成25年5月8日(2013.5.8)

(24) 登録日 平成25年2月15日(2013.2.15)

(51) Int. Cl. F 1
C 2 3 C 2/06 (2006.01) C 2 3 C 2/06
C 2 3 C 2/02 (2006.01) C 2 3 C 2/02
C 2 3 C 2/28 (2006.01) C 2 3 C 2/28

請求項の数 3 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2007-267937 (P2007-267937)	(73) 特許権者	000001258
(22) 出願日	平成19年10月15日(2007.10.15)		J F E スチール株式会社
(65) 公開番号	特開2008-144267 (P2008-144267A)		東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
(43) 公開日	平成20年6月26日(2008.6.26)	(74) 代理人	100126701
審査請求日	平成22年8月23日(2010.8.23)		弁理士 井上 茂
(31) 優先権主張番号	特願2006-309950 (P2006-309950)	(74) 代理人	100130834
(32) 優先日	平成18年11月16日(2006.11.16)		弁理士 森 和弘
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(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	鈴木 善継
			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】 合金化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】

鋼板を、(口) 下記第I分類の中から選ばれる化合物の1種以上と下記第II分類の中から選ばれる化合物の1種以上を、各々の化合物を濃度0.10質量%以上で含有する溶液に、2秒以上接触させる接触工程を行い、その後、焼鈍した後、溶融亜鉛めっきし、その後合金化処理することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

第I分類：HCl、H₂SO₄、HNO₃、H₂O₂

第II分類：アジピン酸、安息香酸、アルカリ金属の硝酸塩

【請求項2】

溶融亜鉛めっき時のめっき付着量を片面当たり50g/m²以上とすることを特徴とする請求項1記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項3】

請求項1又は2記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、接触工程を行った後焼鈍する前に、下記Xの中から選ばれる1種以上の元素を含有する化合物の1種以上を、下記式(1)を満足するように鋼板表面に付着させることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

X：S、Cl、Na、K、Ni、C、N、B、Se、Br

〔X〕 (1/600) × 〔M〕 ... (1)

ただし、

〔X〕：Xの元素の片面あたり合計付着量(mg/m²)

10

20

〔M〕：片面あたりめっき付着量(g/m²)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、合金化遅延がなく、耐パウダリング性に優れた合金化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、自動車、家電、建材等の分野において素材鋼板に防錆性を付与した表面処理鋼板として、安価に製造できかつ防錆性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板が使用されている

10

【0003】

一般的に、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、スラブを熱延、冷延あるいは熱処理した薄鋼板を母材とし、この母材鋼板表面を前処理工程にて脱脂および/または酸洗して洗浄するか、あるいは前処理工程を省略して予熱炉内で母材鋼板表面の油分を燃焼除去した後、非酸化性雰囲気中あるいは還元性雰囲気中で加熱することで焼鈍され、その後、非酸化性雰囲気中あるいは還元性雰囲気中で鋼板をめっきに適した温度まで冷却して大気に触れることなく微量Al(0.1~0.2質量%程度)を添加した溶融亜鉛浴中に浸漬して溶融亜鉛めっきし、引き続いて合金化炉内で合金化処理し、めっき層をFe-Zn合金化することで製造される。

20

【0004】

ところで、近年、自動車用鋼板はさらなる防錆性向上が求められており、有力な一つの手段としてめっき付着量を増加させる方法がある。これまでは、30~45g/m²(片面あたり、以下同じ)程度のめっき付着量の合金化溶融亜鉛めっき鋼板が主流であるが、耐食性、防錆性能を向上させるため、50g/m²以上の厚目付溶融めっき鋼板が開発された。しかしながら、50g/m²以上の厚目付の合金化溶融亜鉛めっき鋼板には以下の問題がある。

【0005】

めっき付着量の増加に伴い、溶融亜鉛めっき後の合金化処理過程における合金化反応が遅延する。その結果生産性を著しく阻害する問題や、生産性を確保するために過剰に高温で合金化処理すると耐パウダリング性の劣化を招く問題があり、高い生産性と良好な耐パウダリング性を両立させることが困難となる。

30

【0006】

このような問題に対して、予め酸化性雰囲気中で加熱して鋼板表面に酸化鉄を形成した後加熱して還元焼鈍を行うことにより、溶融亜鉛との濡れ性及び反応性が改善されることが知られている(特許文献1参照)。

【0007】

また、特許文献2には、溶融めっきに先立って鋼板表面に硫黄または硫黄化合物をS量として0.1~1000mg/m²付着させた後、予熱工程を弱酸化性雰囲気で行い、その後水素を含む非酸化性雰囲気中で焼鈍することで、耐パウダリング性を向上できることが開示されている。

40

【0008】

しかし、特許文献1、2に記載の方法では、めっき付着量が50g/m²以上の厚目付の場合、合金化が遅延する問題、耐パウダリング性が劣化する問題が発生する。

【特許文献1】特許第2587724号公報

【特許文献2】特開平11-50223号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、めっき付着量が50g/m²以上の厚目付であっても合金化処理の際に合金化遅延を防止し、耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板を高い生産性を有して製

50

造する方法を提供することを課題とする。

【0010】

また本発明は、鋼中にSi、Mn、P、Al等の鋼高強度化元素が添加され高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板においても合金化処理の際に合金化遅延を防止し、耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板を高い生産性を有して製造する方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した。その結果、焼鈍前に、(イ)HCl、H₂SO₄、HNO₃及びH₂O₂の中から選ばれる2種以上の水溶液、又は、(ロ)HCl、H₂SO₄、HNO₃及びH₂O₂の中から選ばれる1種以上と、タンニン酸、アジピン酸、フマル酸、フタル酸、安息香酸、CH₃COOHの中から選ばれるカルボキシル基(-COOH)をもつ化合物、アルカリ金属の硝酸塩、アルカリ土類金属の硝酸塩及びH₂Sの中から選ばれる1種以上の水溶液を鋼板に接触させ、しかる後に、焼鈍した後、溶融亜鉛めっきし、その後合金化処理を行うと、合金化処理の際の合金化遅延を防止でき、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の耐パウダリング性の劣化を防止できることを見出した。

【0012】

本発明は、この知見に更に検討を加えることでなされたものである。上記課題を解決する本発明の手段は次の通りである。

【0013】

(1) 鋼板を、(ロ) 下記第I分類の中から選ばれる化合物の1種以上と下記第II分類の中から選ばれる化合物の1種以上を、各々の化合物を濃度0.10質量%以上で含有する溶液に、2秒以上接触させる接触工程を行い、その後、焼鈍した後、溶融亜鉛めっきし、その後合金化処理することを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

第I分類：HCl、H₂SO₄、HNO₃、H₂O₂

第II分類：アジピン酸、安息香酸、アルカリ金属の硝酸塩

(2) 溶融亜鉛めっき時のめっき付着量を片面当たり50g/m²以上とすることを特徴とする(1)の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【0014】

(3) (1)又は(2)の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、接触工程を行った後焼鈍する前に、下記Xの中から選ばれる1種以上の元素を含有する化合物の1種以上を、下記式(1)を満足するように鋼板表面に付着させることを特徴とする合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

X：S、Cl、Na、K、Ni、C、N、B、Se、Br

〔X〕 (1/600) × 〔M〕 ... (1)

ただし、

〔X〕：Xの元素の片面あたり合計付着量(mg/m²)

〔M〕：片面あたりめっき付着量(g/m²)

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、良好な耐パウダリング性を有する50g/m²以上の厚目付の合金化溶融亜鉛めっき鋼板を、高い生産性で製造することができるようになる。また、本発明によれば、鋼中にSi、Mn、P、Al等の鋼高強度化元素が添加され高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板であっても、合金化処理の際に合金化遅延を防止し、耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板を高い生産性で製造することができるようになる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明について具体的に説明する。

【0017】

本発明では、鋼板を、(ロ) 下記第I分類の中から選ばれる化合物の1種以上と下記第I

10

20

30

40

50

I分類の中から選ばれる化合物の1種以上を、各々の化合物を濃度0.10質量%以上で含有する溶液に、2秒以上接触させる接触工程を行い、その後、焼鈍した後、溶融亜鉛めっきし、その後合金化処理する。

第I分類：HCl、H₂SO₄、HNO₃、H₂O₂

第II分類：アジピン酸、安息香酸、アルカリ金属の硝酸塩

鋼板を、(イ)第I分類の中から選ばれる化合物の2種以上を含有する溶液、又は、(ロ)第I分類の中から選ばれる化合物の1種以上と第II分類の中から選ばれる化合物の1種以上を含有する溶液に2秒以上接触させることにより、その詳細な理由は解明されていないが、鋼板表面に微小な凹凸が形成される。この微小な凹凸が形成される効果により、溶融めっき時に鋼板と溶融亜鉛との接触面積が増大し、めっき浴中におけるFeとZnの初期合金化が促進され、合金化処理を行うと合金化反応を促進させることができる。背景技術で説明したように、従来技術では、めっき付着量が50g/m²以上の厚めっきになると合金化反応の遅延が顕著になり、高い生産性と良好な耐パウダリング性を両立できなかった。本発明によれば、合金化処理で合金化反応が促進されるため、めっき付着量が50g/m²以上の厚めっきであっても過剰に高温で合金化処理する必要がなくなるので、耐パウダリング性が劣化することがない。また生産性を損なうことがないので、高い生産性と良好な耐パウダリング性を両立できる。合金化遅延に伴う外観ムラの発生を防止する効果もある。

【0018】

ただし、前記(イ)及び前記(ロ)において、各化合物の濃度が0.10質量%未満の場合、上記効果が発現しないので、化合物の濃度は、各々が0.10質量%以上であることが必要である。また、化合物の合計濃度が30質量%を超えると合、本発明の効果が飽和して経済的に不利になる。よって、化合物の合計濃度は30質量%以下が望ましい。

【0019】

また、接触時間が2秒未満の場合、上記効果が発現しない。また、50秒を超える場合、本発明の効果が飽和して経済的に不利になる。よって、接触時間は2秒以上50秒以下が望ましい。接触方法は限定されない。例えば、溶液中へ浸漬する方法、溶液をスプレー等で塗布した後絞りロールを通過させる方法、ロールコーター等で塗布する方法等を採用できる。

【0020】

また、接触工程の処理温度(溶液温度)は特に規定するものではないが、概ね5 ~ 90程度が望ましい。これは、5 未満及び90 を超える場合、温度の管理が困難であり、経済的に不利になるためである。

【0021】

また、本発明においては、還元処理後の鋼板表面を活性化させてFeとZnの反応性を促進させるため、前記接触工程後、焼鈍前に、鋼板表面に下記Xの中から選ばれる元素の少なくとも1種以上を含有する化合物の1種以上を下記式(1)を満足するように付着させる処理を行うことが好ましい。

X：S、Cl、Na、K、Ni、C、N、B、Se、Br

〔X〕 (1/600) × 〔M〕 ... (1)

ここで、

〔X〕：Xの元素の片面あたり合計付着(mg/m²)

〔M〕：片面あたりめっき付着量(g/m²)

鋼板表面に前記Xの中の1種以上の元素を含む化合物の1種以上を付着させることで鋼板表面が活性化され、溶融亜鉛めっきの際にめっき浴との濡れ性が良好になり、めっき浴中におけるFe-Al金属間化合物の生成が促進され、溶融めっき後の合金化時において、相が過剰に生成することなく合金化反応が促進される。またFeとZnの合金化反応を促進するため、FeとZnの合金化速度の遅い、めっき付着量が50g/m²以上の厚目付であっても合金化反応を促進させることが可能となる。合金化処理は過剰に高温にして行わずともよいので、耐パウダリング性が劣化することがない。また生産性を損なうことがないので、高い生産性と良好な耐パウダリング性を両立できる。合金化遅延に伴う外観ムラの発生を防

10

20

30

40

50

止する効果もある。

【 0 0 2 2 】

鋼板表面にこれら元素を付着させることで鋼板表面が活性化させる理由は明らかでないが、例えばNOF（無酸化炉）やDFF（直火炉）型焼鈍炉での酸化では鋼板の表面状態を変化させることで表面の酸化が促進され、次工程の還元焼鈍時に鋼板表面に生成する反応性に富む還元鉄の量が増加するためと考えられる。また、RTF（ラジアントチューブ炉）型の焼鈍炉では、焼鈍時に鋼中の易酸化元素や不可避的不純物の鋼板表面への濃化を抑制する効果があるためと考えられる。そのため、めっきの母材鋼板が、鋼の高強度化のために、鋼中に、Si、Mn、P、Alの1種以上を添加した冷延鋼板であっても、前記作用効果が発現される。

10

【 0 0 2 3 】

ここで、Xの元素を含む化合物としては、例えば以下の化合物を使用できる。

(1) 水酸化ナトリウム(NaOH)、硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)、硫化ナトリウム(Na_2S)、チオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、塩化ナトリウム(NaCl)、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、クエン酸ナトリウム($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、シアン酸ナトリウム(NaCNO)、酢酸ナトリウム(CH_3COONa)、リン酸水素ナトリウム(Na_2HPO_4)、リン酸ナトリウム(Na_3PO_4)、フッ化ナトリウム(NaF)、炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3)、硝酸ナトリウム(NaNO_3)、シュウ酸ナトリウム($(\text{COONa})_2$)、四ほう酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、酸化ナトリウム(Na_2O)等のNa含有化合物

(2) 水酸化カリウム(KOH)、酢酸カリウム(CH_3COOK)、ほう酸カリウム($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$)、炭酸カリウム(K_2CO_3)、塩化カリウム(KCl)、シアン酸カリウム(KCNO)、クエン酸水素カリウム($\text{K}_2\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)、フッ化カリウム(KF)、モリブデン酸カリウム(K_2MoO_4)、硝酸カリウム(KNO_3)、過マンガン酸カリウム(KMnO_4)、リン酸カリウム(K_3PO_4)、硫酸カリウム(K_2SO_4)、チオシアン酸カリウム(KSCN)、シュウ酸カリウム($(\text{COOK})_2$)等のK含有化合物

20

(3) 塩酸(HCl)、塩化ナトリウム(NaCl)、塩化アンモニウム(NH_4Cl)、塩化アンチモン(SbCl_3)、塩化カリウム(KCl)、塩化鉄(FeCl_2 、 FeCl_3)、塩化チタン(TiCl_4)、塩化銅(CuCl)、塩化バリウム(BaCl_2)、塩化モリブデン(MoCl_5)、塩素酸ナトリウム(NaClO_3)等のCl含有化合物

(4) 臭化鉄等のBr含有化合物

(5) 硫酸(H_2SO_4)、硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)、亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)、硫化ナトリウム(Na_2S)、硫酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、硫化アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{S}$)、チオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)、硫酸水素ナトリウム(NaHSO_4)、硫酸水素アンモニウム(NH_4HSO_4)、硫酸カリウム(K_2SO_4)、硫酸鉄(FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)、硫酸アンモニウム鉄($(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$)、 $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$)、硫酸バリウム(BaSO_4)、硫化アンチモン(Sb_2S_3)、硫化鉄(FeS)、チオ尿素(H_2NCSNH_2)、二酸化チオ尿素($(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$)、SCH基のチオフェン酸塩類、SCN基を有するチオシアン酸塩類等のS含有化合物

30

(6) セレン酸カリウムなどのSe含有化合物

(7) タンニン酸、アジピン酸等のカルボン酸含有化合物、糖類、フマル酸、フタル酸、フェノール、アニリン、安息香酸等の芳香族環含有化合物、グリシン、アラニンなどのアミノ酸、エチレングリコール、アセチレングリコール等の多価アルコール類、アクリル酸、ポリエステル、エポキシ、それらの変性化合物等の樹脂類等のC含有化合物

40

(8) Ni_3O_4 、 NiOOH （オキシ水酸化ニッケル）、 NiCl_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_3$ 等のNi含有化合物

(9) NH_3 、 HNO_3 、 HNO_2 、ピクリン酸、 NCl_3 、BN、ALN、 I_3N 等のN含有化合物

(1 0) BN、ホウ酸、ホウ砂、ジボラン等のB含有化合物

なお、上記は代表的な化合物を示したのであって、上記以外のS、Cl、Na、K、Ni、C、N、B、Se、Brを含有する化合物を使用しても本発明の効果を好適に得られることは言うまでもない。

【 0 0 2 4 】

前記元素を含む化合物を鋼板に付着させる方法は特に限定するものではなく、例えば物理的に付着させればよいので、前記化合物を水または有機溶剤等に溶解し、またはこれら

50

と混合したものをを用い、この溶解液又は混合液中に鋼板を浸漬させる方法、スプレー等で噴霧する方法、ロールコーター等で塗布する方法を用いることができる。また、その後に乾燥させても本発明の効果は変わらない。また、化合物を直接塗布しても同様に本発明の効果を得ることができる。前記化合物を付着させる前に必要に応じて電解脱脂や酸洗等の従来から用いられている前処理を施しても本発明の効果を得ることができる。また、前記化合物を付着させた後に必要に応じて電解脱脂や酸洗等の従来から用いられている前処理を施したとしても、前記化合物が鋼板上に付着していれば本発明の効果を得ることができる。さらに、前記化合物を含む圧延油を用いて圧延時に付着させる方法を用いてもよい。

【0025】

また、処理温度は特に規定するものではないが、概ね5 ~ 90 程度が望ましい。これは、5 未満及び90 を超える場合、温度の管理が困難であり、経済的に不利になるためである。いずれにしても、鋼板を酸化させる際に前記元素を含む化合物が鋼板表面に付着していれば良い。

【0026】

前記Xの元素を含む化合物の付着量は、Xの元素の合計付着量が下記式(1)を満たすように付着させることが望ましい。

$[X] = (1/600) \times [M] \dots (1)$

ただし、[X] : Xの元素の片面あたり合計付着量 (mg/m²)、[M] : 片面あたりめっき付着量 (g/m²) である。

【0027】

めっき付着量の増加に伴い、合金化処理の合金化反応は遅延する。Xの元素の付着量を増加させると、めっき浴中でのFe-Al金属間化合物の生成を促進し、相の過剰生成を防ぎつつ、合金化処理の合金化反応を促進させることができる。Xの元素の合計付着量[X]の下限を式(1)のように規定したのは、Xの元素の合計付着量[X]が式(1)を満足しないと、本発明で意図するXの元素を含む化合物を鋼板表面に付着させることによる合金化処理における合金化反応促進効果が発現されないためである。Xの元素の合計付着量[X]の上限は特に規定しないが、Xの元素の合計付着量が1000mg/m²を超えると本発明の効果が飽和して経済的に不利になる。よって、Xの元素の合計付着量[X]の上限は1000mg/m²以下が望ましい。

【0028】

鋼板表面に付着させたXの元素の付着量の定量方法としては湿式分析法により測定することができる。すなわち、Xの元素を含む化合物を付着させた鋼板(母材鋼板を含む)のXの元素の合計量から母材鋼板中のXの元素の合計量を差し引くことで容易に定量することができる。

【0029】

本発明では、(あ)前記第I分類の中から選ばれる1種以上の化合物と前記第II分類の中から選ばれる1種以上の化合物を含有する溶液に、2秒以上接触させる処理を行った後、若しくは、(い)前記(あ)の処理の後、前記Xの中から選ばれる元素の1種以上含有する化合物を鋼板表面に付着させる処理を行った後、鋼板を焼鈍する。

【0030】

焼鈍は通常、還元雰囲気下で鋼板を再結晶温度以上の温度に加熱して行うので、同時に還元処理される。NOF型CGLやDFF型CGLのように、加熱帯において酸化させた後、還元処理してもよい。還元方法は従来から使用されている方法に準じて行えばよく、特に限定するものではない。例えば放射加熱方式の焼鈍炉で水素を含む還元性雰囲気中で鋼板を600~900 程度の温度に加熱し還元処理するのが一般的ではあるが、特に限定するものではない。加熱帯で酸化した場合には、鋼板表面の酸化皮膜を還元することができる方法であれば本発明の効果を妨げるものではない。また雰囲気は水素-窒素系が好ましく、水素は1~90 vol%が好ましい。1vol%未満の場合還元が不十分であり、90vol%以上は経済的に不利である。

【0031】

前記還元処理後に、非酸化性あるいは還元性雰囲気中で500～600℃まで冷却され、めっき浴中に浸漬してめっきする。溶融亜鉛めっき処理は従来から行われている方法に従えばよい。例えば、めっき浴温は440～520℃程度、鋼板のめっき浴浸漬温度はほぼめっき浴温に等しくし、亜鉛めっき浴中のAl濃度は0.1～0.2質量%とするのが一般的ではあるが、特に限定するものではない。また、めっき鋼板の用途によってはめっき浴組成を変更する場合があるが、めっき浴組成の違いは本発明の効果に何ら寄与するものではなく、特に限定するものではない。例えば、めっき浴中にAl以外にPb、Sb、Fe、Mg、Mn、Ni、Ca、Ti、V、Cr、Co、Sn等の元素が混入していても本発明の効果は何ら変わらない。

【0032】

めっき後のめっき付着量を調整する方法は特に限定するものではないが、一般的にガスワイピングが使用され、ガスワイピングのガス圧、ワイピングノズル/鋼板間距離等により調整される。このとき、めっき付着量は30～150g/m²が好ましいが、耐食性の観点から50～150g/m²が理想的である。30g/m²未満では防錆性が不良となる。50g/m²未満では十分な防錆性が得られない。150g/m²を超える付着量では防錆性が飽和して、一方で加工性、経済性を損なうため、150g/m²以下が好ましい。

10

【0033】

溶融亜鉛めっき後に合金化処理を施す。前述のように本発明によれば、めっき付着量が50g/m²以上の厚目付であっても、合金化遅延を防止することができる。その結果、50g/m²以上の厚目付で耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板を、生産性を阻害することなく製造することができる。合金化処理方法はガス加熱、インダクション加熱や通電加熱等の従来から行われているどのような加熱方法を用いてもよく、特に限定するものではない。

20

【0034】

また、合金化処理条件は特に限定するものではなく、例えば合金化処理板温は460～600℃程度、合金化保持時間は5～60秒程度とするのが一般的ではあるが、合金化処理条件の違いが本発明の効果を妨げるものではない。

【0035】

本発明に使用する鋼板の成分組成について説明する。

【0036】

近年、自動車用鋼板では、車体の軽量化等のために、高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板が使用されるようになってきた。この高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板では、鋼板に必要とされる特性、品質等に応じて、鋼成分として、C：0.0001～0.5質量%を含有する。また高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板に必要とされる特性、品質等に応じて、鋼成分として、C：0.01～0.5質量%に限定し、および/または、Si：0.01～3.0質量%、Mn：0.01～5質量%、P：0.005～0.2質量%、Al：0.01～5質量%の元素の1種または2種以上を含有又は添加する。前記組成範囲のSi、Mn、P、Alの1種又は2種以上を添加した高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板では、合金化遅延の問題や耐パウダリング性劣化の問題がより顕在化している。

30

【0037】

前記成分組成を有する高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板を本発明法によって製造すると、合金化遅延の問題を解消し、耐パウダリング性劣化の問題を防止できる。

40

【0038】

本発明は、対象とする鋼板の鋼種を特に限定するものではないが、以上の理由から、高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する場合は、以下に記載する成分組成が好ましい。

【0039】

C：0.01～0.5質量%

Cは、鋼板の高強度化に有効な元素であり、さらに残留オーステナイトや低温変態相の生成に効果があり、強度延性バランスの向上(TS×EI値の向上)に有効な元素である。しかし、C含有量が0.01質量%未満では所望の機械特性(TS×EI値)を得難い。一方、C含有量が0.5質量%を超えると、溶接性の劣化を招く。以上より、C含有量は0.01質量%以上0.5

50

質量%以下の範囲が好ましい。

【0040】

さらに、本発明では、強度延性バランスの向上を有効に発現させるために、Mn、SiおよびAlのうちから選ばれる1種または2種以上を以下のように含有させることが好ましい。

【0041】

Mn：0.01～5.0質量%

Mnは、固溶強化により鋼を強化するとともに、鋼の焼入性を向上し、さらに残留オーステナイトや低温変態相の生成を促進する作用を有し、良好な材質を得るために有効な元素である。このような作用は、Mn含有量が0.01質量%以上で認められる。一方、5.0質量%を超えて含有しても効果が飽和し、含有量に見合う効果が期待できなくなりコストの上昇を招く。以上より、Mn含有量は、0.01質量%以上5.0質量%以下の範囲が好ましい。

10

【0042】

Si：0.01～3.0質量%

Siは、固溶強化により鋼を強化するとともに、炭化物の生成を抑制し、オーステナイトを安定化し、残留オーステナイト相の生成を促進する作用を有し、良好な材質を得るために有効な元素である。このような作用は、Si含有量が0.01質量%以上で認められる。一方、3.0質量%以上を超えて含有すると、めっき性が顕著に劣化する弊害が生じる。以上より、Si含有量は0.01質量%以上3.0質量%以下が好ましい。

【0043】

P：0.005～0.2質量%

Pは不可避免的に含有されるものであり、セメントタイトの析出を遅延させ変態の進行を遅らせるため、0.005%以上が好ましい。一方、0.2%を超えると溶接性が劣化するだけでなく、表面品質が劣化するため、非合金化時にはめっき密着性が劣化し、合金化処理時には合金化温度が上昇し、延性が劣化すると同時に合金化めっき皮膜の密着性が劣化する場合がある。よって、含有する場合、P量は0.005%以上0.2%以下とする。

20

【0044】

Al：0.01～5.0質量%

Alは、Siと同様に炭化物の生成を抑制し、残留オーステナイト相の生成を促進する作用を有し、良好な材質を得るために有効な元素である。このような作用は、Al含有量が0.01質量%以上で認められる。一方、5.0質量%以上を超える含有は、鋼中の介在物量を増加させ、延性を低下させる。以上より、Al含有量は0.01質量%以上5.0質量%以下が好ましい。

30

【0045】

以上の添加元素により、本発明の合金化溶融垂鉛めっき鋼板は目的とする特性が得られるが、上記の添加元素に加えて、所望の特性に応じて以下の元素を含有することができる。

【0046】

Cr：0.01～2.0質量%、Mo：0.01～1.0質量%、B：0.001～0.01質量%の1種または2種以上

鋼の焼入性を向上し、低温変態相の生成を促進する作用を有する元素である。このような作用は、Cr：0.01質量%以上、Mo：0.01質量%以上、B：0.001質量%以上含有して認められる。一方、Cr：2.0質量%、Mo：1.0質量%、B：0.01質量%を超えて含有しても効果が飽和し、含有量に見合う効果を期待できず、経済的に不利となる。以上より、含有する場合、Crは0.01質量%以上2.0質量%以下、Moは0.01質量%以上1.0質量%以下、Bは0.001質量%以上0.01質量%以下が好ましい。

40

【0047】

V：0.001～0.1質量%、Nb：0.001～0.1質量%、Ti：0.001～0.1質量%の1種または2種以上

炭窒化物を形成し、析出硬化により鋼を高強度化する作用を有する元素であり、必要に応じて添加できる。このような作用は、V：0.001質量%以上、Nb：0.001質量%以上、Ti

50

: 0.001質量%以上含有して認められる。一方、V: 0.1質量%、Nb: 0.1質量%、Ti: 0.1質量%を超えて含有する場合、過度に高強度化し、延性が劣化してしまう。以上より、含有する場合、Vは0.001質量%以上0.1質量%以下、Nbは0.001質量%以上0.1質量%以下、Tiは0.001質量%以上0.1質量%以下が好ましい。

【0048】

Cu: 0.01~2.0質量%、Ni: 0.01~2.0質量%、W: 0.001~0.1質量%の1種または2種以上

Si、Mnと複合添加することにより、相の生成を抑制し、めっき密着性を向上させる効果がある。このような作用はCu: 0.01質量%以上、Ni: 0.01質量%以上、W: 0.001質量%以上含有して認められる。一方、Cu: 2.0質量%、Ni: 2.0質量%、W: 0.1質量%を超えて含有しても効果が飽和し、含有量に見合う効果を期待できず、経済的に不利となる。以上より、含有する場合、Cuは0.01質量%以上2.0質量%以下、Niは0.01質量%以上2.0質量%以下、Wは0.001質量%以上0.1質量%以下が好ましい。

10

【0049】

なお、本発明に用いる鋼板は、上記した化学成分以外は、残部Feおよび不可避的不純物からなる。不可避的不純物としては、S: 0.02質量%以下が許容できる。

【0050】

なお、本発明において、めっきの素材鋼板は特に限定されない。熱間圧延後酸洗工程で脱スケール処理された熱延鋼板、冷延圧延された冷延鋼板のいずれでもよい。前記鋼板の製造方法も限定されず、常法によって製造されたものでもよい。

20

【実施例】

【0051】

以下、本発明を、実施例に基づいて具体的に説明する。

【0052】

表1に示した鋼組成を有し、残部Fe及び不可避的不純物からなる鋼スラブを加熱炉で1260℃、60分加熱し、引き続き2.8mmまで熱間圧延をして540℃で巻き取った。その後酸洗で黒皮スケールを除去して、1.6mmまで冷間圧延した。

【0053】

【表 1】

鋼No.	C	Si	Mn	P	Al	S	Cr	Mo	B	V	Nb	Ti	Cu	Ni	W
A	0.15	0.01	0.1	0.01	0.03	0.002	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	—	—	—	—	—	—	—	—	—
D	0.15	0.50	1.9	0.01	0.04	0.002	—	—	—	—	—	—	—	—	—
E	0.15	1.00	1.8	0.02	0.02	0.002	—	—	—	—	—	—	—	—	—
F	0.15	1.50	1.9	0.01	0.03	0.002	—	—	—	—	—	—	—	—	—
G	0.001	0.02	0.15	0.01	0.03	0.008	—	—	—	—	—	—	—	—	—
H	0.01	0.02	0.4	0.05	0.03	0.008	—	—	—	—	—	—	—	—	—
I	0.15	0.25	1.8	0.02	1.5	0.002	—	—	—	—	—	—	—	—	—
J	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—
K	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	1.9	—	—	—	—	—	—	—	—
L	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—
M	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	—	0.9	—	—	—	—	—	—	—
N	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	—	—	0.002	—	—	—	—	—	—
O	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	—	—	0.009	—	—	—	—	—	—
P	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	—	—	—	0.002	—	—	—	—	—
Q	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	—	—	—	0.09	—	—	—	—	—
R	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	—	—	—	—	0.002	—	—	—	—
S	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	—	—	—	—	0.09	—	—	—	—
T	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	—	—	—	—	—	0.002	—	—	—
U	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	—	—	—	—	—	0.09	—	—	—
V	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	—	—	—	—	—	—	0.02	—	—
W	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	—	—	—	—	—	—	1.9	—	—
X	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	—	—	—	—	—	—	—	0.02	—
Y	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	—	—	—	—	—	—	—	1.9	—
Z	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	—	—	—	—	—	—	—	—	0.002
B	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	—	—	—	—	—	—	—	—	0.09
Z1	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	0.2	—	—	0.01	—	—	0.2	—	—
Z2	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	—	0.05	—	—	0.01	—	—	0.5	—
Z3	0.15	0.25	1.8	0.02	0.03	0.002	—	—	0.004	—	—	0.01	—	—	0.005

【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

50

前記で作製した冷延鋼板を脱脂処理した後、本発明の第I分類の化合物の水溶液（液温は常温）中に又は第I分類の化合物と第II分類の元素を含有する化合物の水溶液（液温は常温）中に浸漬接触する処理（以下、接触処理と記載する。）を行った後、または前記処理を行った後鋼板表面にロールコート法で本発明のXの元素を含有する化合物の水溶液を塗布し、オープンで乾燥した（以下、塗布処理と記載する。）後、ラジアントチューブ型（RTF）CGLまたは直火型（DFF）CGLで、850 で焼鈍した後、引き続き溶融亜鉛めっき、合金化処理した。

【0055】

Xの元素の付着量の制御は、Xの元素を含有する化合物の濃度を变化させることで実施した。

10

【0056】

溶融亜鉛めっきは、浸入板温500～600、浴温460の0.15～1質量%Al含有Zn浴にて行い、めっき付着量はガスワイピングにより調節した。合金化処理は540で行い、処理時間を調整してFe濃度が10質量%になるようにした。

【0057】

接触処理条件、塗布処理条件、CGL焼鈍炉タイプ、亜鉛めっき量を表2～表9に記載する。

【0058】

Xの元素の塗布量は、20質量%NaOH-10質量%トリエタノールアミン水溶液195ccと35質量%過酸化水素溶液7ccの混合溶液に塗布処理後の鋼板を浸漬して塗付層を溶解し、溶解液中の元素XをICP法で定量し、片面単位面積当たりの付着量として求めた。

20

【0059】

前記で作製した合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき外観、耐パウダリング性、耐食性、機械特性について評価した。評価方法を以下に記載する。また評価結果を表2～表10に記載する。

【0060】

<めっき外観>

合金化処理後のめっき外観を目視観察し、不めっき有無および合金化遅延による外観ムラの有無を評価した。合金化遅延による外観ムラについては、ムラがないものは良好、ムラがあるものは不良とした。さらに、両方の評価がいずれも良好なものは、○：外観良好と判定し、少なくともいずれか一方が不良のものは、×：外観不良と判定した。

30

【0061】

<耐パウダリング性>

耐パウダリング性は、寸法70mm×150mmのめっき鋼板に粘着テープを貼り、テープ貼り付け面を内側にして曲げ半径1.6mmで90°曲げ戻しを行った場合の単位長さ当たりの剥離量を蛍光X線によりZnカウント数を測定し、下記の基準に照らしてランク1、2、3のものを良好（○）、4のものを概ね良好（△）、5のものを不良（×）として評価した。○、△が合格である。

蛍光X線カウント数：ランク

0 - 500未満	： 1（良）
500 - 1000未満	： 2
1000 - 3000未満	： 3
3000 - 5000未満	： 4
5000以上	： 5（劣）

40

【0062】

<耐食性>

寸法70mm×150mmの合金化溶融亜鉛めっき鋼板について、JIS Z 2371(2000)に基づく塩水噴霧試験を3日間行い、腐食生成物をクロム酸（濃度200g/L、80℃）を用いて1分間洗浄除去し、試験前後のめっき腐食減量（片面あたり；g/m²・日）を重量法にて測定し、下記基準で評価した。○、△が合格である。

50

(良好) : 15g/m²・日未満

(概ね良好) : 15g/m²・日 ~ 20 g/m²・日未満

× (不良) : 20g/m²・日以上

【 0 0 6 3 】

< 機械的特性 >

機械的特性の評価は、合金化処理溶融亜鉛めっき鋼板からJIS5号引張試験片を採取し、引張試験を行って測定した引張強さTS (MPa) 及び伸びEI (%) より、TS×EIの値が20000MPa・%以上である場合を良好な強度延性バランスを示すとして、機械的特性は良好()とし、TS×EIの値が20000MPa・%未満である場合を機械的特性は不良(×)とした。これはTS×EIの値が20000MPa・%以上であれば、自動車用途として十分な強度・伸びバランスを有すると考えられるためである。

【 0 0 6 4 】

【 表 2 】

No.	鋼	接触処理				CGL 焼鈍炉 タイプ	塗布処理				評価結果					
		第 I 分類	濃度 (mass%)	第 II 分類	濃度 (mass%)		浸漬 時間 (s)	亜鉛 めっき 付着量 [M] (g/m^2)	付着 元素 X	塗布薬剤 (水溶液)	付着量 [X] (mg/m^2)	α 注1)	注2)	めっき 外観	耐ハダ リング性	耐食性
参考例 1	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	30	-	-	-	-	-	○	◎	○	○
参考例 2	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	45	-	-	-	-	-	○	◎	○	○
参考例 3	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	60	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
参考例 4	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	2	90	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
参考例 5	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
参考例 6	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	0.15	○	○	◎	◎	○
参考例 7	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	10.0	○	○	◎	◎	○
参考例 8	C	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 9	D	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 10	E	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 11	F	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
参考例 12	G	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
参考例 13	H	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
参考例 14	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	10	90	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
参考例 15	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	20	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○

注1) $\alpha = (1/600) \times [M]$ 注2) ○は [X] $\geq (1/600) \times [M]$ を満足するもの。×は [X] $\geq (1/600) \times [M]$ を満足しないもの。

【 0 0 6 5 】

【 附 3 】

No.	鋼	接触処理				CGL 焼鈍炉 タイプ	塗布処理				評価結果					
		第I 分類	濃度 (mass%)	第II 分類	濃度 (mass%)		浸漬 時間 (s)	亜鉛 めっき 付着量 (M) (g/m ²)	付着 元素 X	塗布薬剤 (水溶液)	付着量 (X) (mg/m ²)	α 注1)	注2)	めっき 外観	耐ハダ リング性	耐食性
参考例 16	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	50	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 17	A	H ₂ O ₂ HCl	1 10	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 18	A	H ₂ O ₂ HCl	1 28	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 19	A	HNO ₃ HCl	10 5	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 20	A	H ₂ SO ₄ HCl	5 5	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
参考例 21	A	H ₂ SO ₄ HCl	0.20 5	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
参考例 22	A	H ₂ SO ₄ H ₂ O ₂	3 0.10	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
参考例 23	A	HNO ₃ H ₂ O ₂	5 3	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
参考例 24	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	120	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
参考例 25	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	150	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
実施例 26	A	HNO ₃	10	NaNO ₃	5	5	60	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
実施例 27	A	HNO ₃	0.20	NaNO ₃	5	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
実施例 28	A	HNO ₃	1	NaNO ₃	5	5	90	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
実施例 29	A	HNO ₃	10	NaNO ₃	5	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
実施例 30	A	HNO ₃	10	NaNO ₃	5	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
実施例 31	A	HNO ₃	10	NaNO ₃	5	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
実施例 32	A	HNO ₃	28	NaNO ₃	5	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
実施例 33	A	HNO ₃	10	NaNO ₃	0.50	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
実施例 34	A	HNO ₃	10	NaNO ₃	1	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○

注1) α = (1/600) × [M] 注2) ○は [X] ≧ (1/600) × [M] を満足するもの。×は [X] ≧ (1/600) × [M] を満足しないもの。

【 0 0 6 6 】

【 表 4 】

No.	鋼	接触処理					CGL 焼鈍炉 タイプ	塗布処理					評価結果			
		第I 分類	濃度 (mass%)	第II 分類	濃度 (mass%)	浸漬 時間 (s)		垂鉛 めつき 付着量 [M] (g/m ²)	付着 元素 X	塗布薬剤 (水溶液)	付着量 [X] (mg/m ²)	α 注1)	注2)	めつき 外観	耐ハ リク性	耐食性
実施例 35	A	HNO ₃	10	NaNO ₃	29	5	90	-	-	-	-	-	◎	◎	◎	○
実施例 36	A	H ₂ SO ₄	3	KNO ₃	5	5	90	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
実施例 37	A	HCl	5	アジピ ン酸	1	5	90	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
実施例 38	A	H ₂ O ₂	3	NaNO ₃	1	5	90	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
実施例 39	A	H ₂ O ₂ HCl	0.10 5	安息香酸	0.50	5	90	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
実施例 40	A	H ₂ O ₂ HCl	0.10 5	安息香酸	1	5	90	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
実施例 41	A	H ₂ O ₂ HCl	0.10 5	安息香酸	20	5	90	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
実施例 42	A	H ₂ O ₂ HCl	0.10 5	安息香酸 アジピ ン酸	1 2	5	90	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
実施例 43	A	HNO ₃	10	NaNO ₃	5	5	120	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
実施例 44	A	HNO ₃	10	NaNO ₃	5	5	150	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
参考例 45	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	S	硫酸鉄(III)	0.20	0.15	○	○	◎	○	○
参考例 46	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	S	硫酸ア リソキ ニカ 鉄(III)	0.20	0.15	○	○	◎	○	○
参考例 47	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	Na	リン酸水 素ナ トリ カ	0.20	0.15	○	○	◎	○	○
参考例 48	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	Cl	塩化鉄(III)	0.20	0.15	○	○	◎	○	○
参考例 49	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	S/Na	硫酸ナ トリカ ム	0.20	0.15	○	○	◎	○	○
参考例 50	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	Na/Cl	塩化ナ トリカ ム	0.20	0.15	○	○	◎	○	○
参考例 51	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	Se/K	セレン酸 カリカ ム	0.20	0.15	○	○	◎	○	○

注1) α = (1/600) × [M] 注2) ○は [X] ≧ (1/600) × [M] を満足するもの。×は [X] ≧ (1/600) × [M] を満足しないもの。

【 0 0 6 7 】

【 表 5 】

No.	鋼	接触処理				CGL 焼鈍炉 タイプ	塗布処理				評価結果					
		第I 分類	濃度 (mass%)	第II 分類	濃度 (mass%)		浸漬 時間 (s)	重量 めつき [M] (g/m^2)	付着 元素 X	塗布薬剤 (水溶液)	付着量 [X] (mg/m^2)	α 注1)	注2)	めつき 外観	耐パワ リング性	耐食性
参考例 52	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	Br	臭化鉄(III)	0.20	0.15	○	○	◎	◎	○
参考例 53	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	K	リン酸水素カリウ A	0.20	0.15	○	○	◎	◎	○
参考例 54	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	C	タンニン酸	0.20	0.15	○	○	◎	◎	○
参考例 55	C	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
参考例 56	C	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	S	硫酸アンモニウム	10.0	0.15	○	○	◎	◎	○
参考例 57	D	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	S	硫酸アンモニウム	20.0	0.15	○	○	◎	◎	○
参考例 58	E	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	S	硫酸アンモニウム	30.0	0.15	○	○	◎	◎	○
参考例 59	F	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	S	硫酸アンモニウム	50.0	0.15	○	○	◎	◎	○
参考例 60	G	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	S	硫酸アンモニウム	50.0	0.15	○	○	◎	◎	○
参考例 61	H	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	S	硫酸アンモニウム	50.0	0.15	○	○	◎	◎	○
比較例 1	A	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	1	90	-	-	-	-	-	○	×	◎	○
比較例 2	A	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-	○	×	◎	○
比較例 3	A	-	-	-	-	-	90	S	硫酸アンモニウム	0.20	0.15	○	○	×	◎	○
比較例 4	A	H ₂ O ₂ HCl	0.09 0.09	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	×	◎	○
比較例 5	C	H ₂ O ₂ HCl	0.09 0.09	-	-	5	90	S	硫酸アンモニウム	0.20	0.15	○	○	×	◎	○
比較例 6	D	H ₂ O ₂ HCl	0.09 0.09	-	-	50	90	S	硫酸アンモニウム	0.20	0.15	○	○	×	◎	○

注1) $\alpha = (1/600) \times [M]$ 注2) ○は [X] $\geq (1/600) \times [M]$ を満足するもの。×は [X] $\geq (1/600) \times [M]$ を満足しないもの。

【 0 0 6 8 】

【表 6】

No.	鋼	接触処理				亜鉛めっき めっき量 (M) (g/m ²)	CGL 焼鈍炉 タイプ	塗布処理				評価結果			
		第 I 分類	濃度 (mass%)	第 II 分類	濃度 (mass%)			浸漬 時間 (s)	付着量 (X) (mg/m ²)	塗布薬剤 (水溶液)	付着量 (X) (mg/m ²)	α 注1)	注2)	めっき 外観	耐ハダ リシキ性
比較例 7	A	HNO ₃	10	NaNO ₃	5	1	90	RTF	-	-	-	-	○	◎	○
比較例 8	A	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-	○	×	○
比較例 9	A	-	-	-	-	-	90	-	-	-	-	-	○	×	○
比較例 10	A	HNO ₃	0.09	NaNO ₃	5	5	90	-	-	-	0.20	硫酸アノモニウム	○	×	○
比較例 11	A	HNO ₃	0.08	NaNO ₃	5	40	90	-	-	-	0.20	硫酸アノモニウム	○	×	○
比較例 12	A	HNO ₃	0.08	NaNO ₃	25	40	90	-	-	-	0.20	硫酸アノモニウム	○	×	○
比較例 13	A	HNO ₃	0.09	NaNO ₃	5	5	90	-	-	-	-	-	○	×	○
比較例 14	A	HNO ₃	0.09	NaNO ₃	25	5	90	-	-	-	-	-	○	×	○
比較例 15	A	-	-	-	-	-	90	DFF	-	-	0.20	硫酸アノモニウム	○	×	○
比較例 16	A	HNO ₃	0.09	NaNO ₃	5	5	90	-	-	-	0.20	硫酸アノモニウム	○	×	○
比較例 17	A	HNO ₃	0.08	NaNO ₃	5	40	90	-	-	-	0.20	硫酸アノモニウム	○	×	○
比較例 18	A	HNO ₃	0.08	NaNO ₃	25	40	90	-	-	-	0.20	硫酸アノモニウム	○	×	○
比較例 19	G	H ₂ O ₂	1	-	-	1	90	RTF	-	-	-	-	○	×	○
比較例 20	G	HCl	1	-	-	-	90	-	-	-	0.20	硫酸アノモニウム	○	×	○
比較例 21	G	H ₂ O ₂	0.09	-	-	50	90	-	-	-	0.20	硫酸アノモニウム	○	×	○
比較例 22	G	HCl	0.09	-	-	-	90	-	-	-	0.20	硫酸アノモニウム	○	×	○
比較例 23	G	HNO ₃	0.08	NaNO ₃	25	40	90	-	-	-	0.20	硫酸アノモニウム	○	×	○
比較例 24	G	-	-	-	-	-	90	DFF	-	-	0.20	硫酸アノモニウム	○	×	○
比較例 25	G	HNO ₃	0.08	NaNO ₃	25	40	90	-	-	-	0.20	硫酸アノモニウム	○	×	○
比較例 26	H	H ₂ O ₂	1	-	-	1	90	RTF	-	-	-	-	○	×	○
比較例 27	H	HCl	1	-	-	-	90	-	-	-	0.20	硫酸アノモニウム	○	×	○
比較例 28	H	H ₂ O ₂	0.09	-	-	50	90	-	-	-	0.20	硫酸アノモニウム	○	×	○
比較例 29	H	HCl	0.09	-	-	-	90	-	-	-	0.20	硫酸アノモニウム	○	×	○
比較例 30	H	HNO ₃	0.08	NaNO ₃	25	40	90	-	-	-	0.20	硫酸アノモニウム	○	×	○
比較例 31	H	-	-	-	-	-	90	DFF	-	-	0.20	硫酸アノモニウム	○	×	○
比較例 32	H	HNO ₃	0.08	NaNO ₃	25	40	90	-	-	-	0.20	硫酸アノモニウム	○	×	○

注1) α = (1/600) × [M] 注2) ○は [X] ≥ (1/600) × [M] を満足するもの。×は [X] ≥ (1/600) × [M] を満足しないもの。

【 0 0 6 9 】

【 表 7 】

No.	鋼	接触処理					CGL 焼鈍炉 タイプ	塗布処理					評価結果			
		第 I 分類	濃度 (mass%)	第 II 分類	濃度 (mass%)	浸漬時間 (s)		重鉛めつき 付着量 (M) (g/m ²)	付着元素 X	塗布薬剤 (水溶液)	付着量 (X) (mg/m ²)	α 注1)	注2)	めつき 外観	耐ハダゲ リング性	耐食性
参考例 62	I	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 63	J	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 64	K	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 65	L	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 66	M	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 67	N	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 68	O	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 69	P	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 70	Q	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 71	R	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 72	S	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 73	T	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 74	U	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 75	V	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 76	W	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○

注1) $\alpha = (1/600) \times [M]$ 注2) ○は $[X] \geq (1/600) \times [M]$ を満足するもの。×は $[X] \geq (1/600) \times [M]$ を満足しないもの。

【 表 8 】

No.	鋼	接触処理				CGL 焼鈍炉 タイプ	塗布処理				評価結果					
		第Ⅰ 分類	濃度 (mass%)	第Ⅱ 分類	濃度 (mass%)		浸漬 時間 (s)	重量 めっき [M] (g/m ²)	付着 元素 X	塗布薬剤 (水溶液)	付着量 [X] (mg/m ²)	α 注1)	注2)	めっき 外觀	耐ハガ リング性	耐食性
参考例 77	X	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 78	Y	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 79	Z	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 80	B	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 81	I	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	○	◎	○
参考例 82	I	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 83	J	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	0.15	○	○	◎	◎	○
参考例 84	K	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	0.15	○	○	◎	◎	○
参考例 85	L	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	2	90	-	-	-	0.15	○	○	◎	◎	○
参考例 86	M	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	0.15	○	○	◎	◎	○
参考例 87	N	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	0.15	○	○	◎	◎	○
参考例 88	O	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	0.15	○	○	◎	◎	○
参考例 89	P	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	0.15	○	○	◎	◎	○
参考例 90	Q	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	0.15	○	○	◎	◎	○
参考例 91	R	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	0.15	○	○	◎	◎	○

注1) α = (1/600) × [M] 注2) ○は [X] ≧ (1/600) × [M] を満足するもの。×は [X] ≧ (1/600) × [M] を満足しないもの。

【 0 0 7 1 】

【 表 9 】

No.	鋼	接触処理					CGL 焼鈍炉 タイプ	塗布処理					評価結果			
		第I 分類	濃度 (mass%)	第II 分類	濃度 (mass%)	浸漬 時間 (s)		重量 めっき [M] (g/m ²)	付着 元素 X	塗布薬剤 (水溶液)	付着量 [X] (mg/m ²)	α 注1)	注2)	めっき 外観	耐ハタ リング性	耐食性
参考例 92	S	H ₂ O ₂ HCl	I	-	-	5	90	S	硫酸アンモニウム	10.0	0.15	○	○	◎	○	○
参考例 93	T	H ₂ O ₂ HCl	I	-	-	5	90	S	硫酸アンモニウム	10.0	0.15	○	○	◎	○	○
参考例 94	U	H ₂ O ₂ HCl	I	-	-	5	90	S	硫酸アンモニウム	10.0	0.15	○	○	◎	○	○
参考例 95	V	H ₂ O ₂ HCl	I	-	-	5	90	S	硫酸アンモニウム	10.0	0.15	○	○	◎	○	○
参考例 96	W	H ₂ O ₂ HCl	I	-	-	5	90	S	硫酸アンモニウム	10.0	0.15	○	○	◎	○	○
参考例 97	X	H ₂ O ₂ HCl	I	-	-	5	90	S	硫酸アンモニウム	10.0	0.15	○	○	◎	○	○
参考例 98	Y	H ₂ O ₂ HCl	I	-	-	5	90	S	硫酸アンモニウム	10.0	0.15	○	○	◎	○	○
参考例 99	Z	H ₂ O ₂ HCl	I	-	-	5	90	S	硫酸アンモニウム	10.0	0.15	○	○	◎	○	○
参考例 100	B	H ₂ O ₂ HCl	I	-	-	5	90	S	硫酸アンモニウム	10.0	0.15	○	○	◎	○	○

注1) α = (1/600) × [M] 注2) ○は [X] ≧ (1/600) × [M] を満足するもの。×は [X] ≧ (1/600) × [M] を満足しないもの。

【 0 0 7 2 】

10

20

30

40

50

【 表 1 0 】

No.	鋼	接触処理				CGL 焼鈍炉 タイプ	塗布処理				評価結果					
		第 I 分類	濃度 (mass%)	第 II 分類	濃度 (mass%)		浸漬時間 (s)	亜鉛めっき付着量 (M) (g/m ²)	付着元素 X	塗布薬剤 (水溶液)	付着量 (X) (mg/m ²)	α 注1)	注2)	めっき外観	耐パウダリング性	耐食性
参考例 101	Z1	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 102	Z2	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 103	Z3	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	-	-	-	-	-	○	◎	◎	○
参考例 104	Z1	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	S	硫酸アンモニウム	10.0	0.15	○	○	◎	◎	○
参考例 105	Z2	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	S	硫酸アンモニウム	10.0	0.15	○	○	◎	◎	○
参考例 106	Z3	H ₂ O ₂ HCl	1 1	-	-	5	90	S	硫酸アンモニウム	10.0	0.15	○	○	◎	◎	○

注1) α = (1/600) × [M] 注2) ○は [X] ≥ (1/600) × [M] を満足するもの。×は [X] ≥ (1/600) × [M] を満足しないもの。

【 0 0 7 3 】

10

20

30

40

50

表2～表10から明らかなように、本発明法範囲を満足する方法で製造された実施例の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき付着量が 50 g/m^2 以上の厚目付であっても、またさらに、該合金化溶融亜鉛めっき鋼板の母材鋼板がSiを0.25～1.5%含有する鋼（鋼B～Z、Z1～Z3）であっても、耐パウダリング性が良好であり、また良好なめっき外観が得られている。また、合金化温度を高温にせず合金化処理できることで、強度伸びバランスの優れた高強度鋼板が得られている。

【0074】

本発明法で製造された実施例のめっき鋼板のうちでは、請求項3に係る発明範囲を満足するものは、耐パウダリング性がより良好である。

【0075】

一方、本発明法範囲を満足しない比較例の合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、耐パウダリング性が劣る。

【産業上の利用可能性】

【0076】

本発明は、めっき付着量が 50 g/m^2 以上の厚目付で、耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法として利用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 杉本 芳春

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社内

審査官 川村 健一

(56)参考文献 特許第3147970(JP, B2)

国際公開第2006/038736(WO, A1)

特開平05-106001(JP, A)

特開平10-046304(JP, A)

特開平11-050223(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 2/00 - 2/20