

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年5月14日(14.05.2020)



(10) 国際公開番号

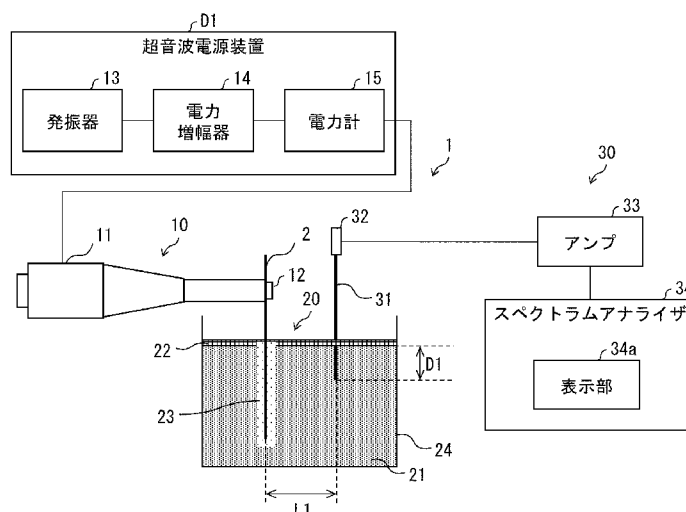
WO 2020/095940 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 2/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/043455
- (22) 国際出願日: 2019年11月6日(06.11.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-209243 2018年11月6日(06.11.2018) JP
特願 2019-150571 2019年8月20日(20.08.2019) JP
- (71) 出願人: 日鉄日新製鋼株式会社(NIPPON STEEL
NISSHIN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008366 東京都
千代田区丸の内三丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 三尾野 忠昭 (MIONO, Tadaaki);
〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目4番
1号 日鉄日新製鋼株式会社内 Tokyo (JP). 鴨
志田 真一(KAMOSHIDA, Shinichi); 〒1008366
東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 日鉄
日新製鋼株式会社内 Tokyo (JP). 古賀 慎一
(KOGA, Shinichi); 〒1008366 東京都千代田区
丸の内三丁目4番1号 日鉄日新製鋼株式会社内
Tokyo (JP). 服部 保徳(HATTORI, Yasunori);
〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目4番1
号 日鉄日新製鋼株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人HARAKENZO
WORLD PATENT & T
RADE MARK (HARAKENZO WORLD
PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府

(54) Title: HOT DIP PLATING METHOD

(54) 発明の名称: 溶融めっき方法

図 1



- 13 Vibrator
14 Electric power amplifier
15 Electric power meter
33 Amp
34 Spectrum analyzer
34a Display unit
D1 Ultrasonic wave power source device

(57) Abstract: Provided is a hot dip plating method with which the adhesion of the plating on the surface of a metal material after applying hot dip plating is favorable and it is possible to reduce energy consumption compared to the past. The hot dip plating method comprises: a film thickness-adjusting step for performing a pre-treatment to adjust the thickness of an oxide film of a metal material; and a plating step for imparting vibrations so that the ratio of the average value (excluding noise) of the sound pressure between sound pressure peaks at a harmonic frequency of the basic frequency



大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

with respect to the average value (excluding noise) of the sound pressure of the entire measurement frequency band in an acoustic spectrum is greater than 0.2.

(57) 要約: 溶融めっきを施した後の金属材料の表面におけるめっき密着性が良好であるとともに、従来よりもエネルギー消費量の低減を図ることができる溶融めっき方法を提供する。溶融めっき方法は、金属材料の酸化膜の厚さを調整する前処理を施す膜厚調整工程と、音響スペクトルにおける測定周波数帯域全体の音圧の平均値(ノイズを除く)に対する、基本周波数の倍音周波数における音圧のピーク間の音圧の平均値(ノイズを除く)の比が0.2よりも大きくなるように振動を付与するめっき工程と、を含む。

明 細 書

発明の名称： 溶融めっき方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属材料の溶融めっき方法に関し、特に鋼材に対する溶融めっき方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、溶融めっき製品の製造に用いられている方法（溶融めっき方法）は、連続式溶融めっき方法と浸漬めっき方法とに大別される。以下では、金属材料を代表して鋼材を例示し、鋼材に対する溶融めっき方法について説明する。

[0003] 連続式溶融めっき方法は、コイル状の鋼材（金属帯）を連続的に溶融めっき浴に通板（浸漬および通過）させて、該鋼材をめっきする方法である。また、浸漬めっき方法は、いわゆる「どぶ漬けめっき」と称される方法であって、予め成形された鋼材にフラックスを付着させた後、当該鋼材を溶融めっき浴に浸漬させてめっきする方法である。

[0004] 上記連続式溶融めっき方法の実施に用いられる設備（連続式溶融めっき設備）は、通常、前処理設備、還元加熱炉、溶融めっき浴部（溶融金属ポット）、および後処理設備を含む。上記前処理設備では、鋼材に付着している圧延油および汚れを除去する処理が行われる。上記還元加熱炉では、 H_2 を含む雰囲気中にて鋼材を加熱することにより、該鋼材の表面に存在するFe酸化物の還元処理が行われる。上記溶融めっき浴部では、還元加熱炉にて処理された鋼材を、還元雰囲気内、または鋼材表面の再酸化を防止する雰囲気内に保持したまま溶融めっき浴に浸漬および通過させることにより、該鋼材に溶融めっきが施される。上記後処理設備では、溶融めっきされた鋼材に対して用途に応じて様々な処理が施される。

[0005] 一方、どぶ漬けめっきの実施に用いられる設備（どぶ漬けめっき設備）は、予め成形された鋼材の油および汚れを除去する脱脂設備、Fe酸化物層（

錆または黒皮と称される)を除去する酸洗設備、酸洗処理された鋼材にフラックスを付着させるフラックス設備、および上記フラックスの乾燥後の鋼材に溶融めっきを施す溶融めっき浴部を含む。必要に応じて、上記連続式溶融めっき設備と同様に、どぶ漬めっき設備に後処理設備が付設される場合もある。上記フラックスは、鋼材と溶融めっき浴との反応性を良好にするために用いられる。

[0006] 従来、溶融めっき方法において、溶融めっき後のめっき品(半製品)の表面におけるめっき欠陥(不めっきまたはピンホールと称される)の発生という問題が生じ得る。めっき欠陥とは、鋼材に溶融金属が付着せず該鋼材の表面にめっき金属が存在しない状態となっている部分のことである。めっき欠陥の発生には様々な要因が考えられ、その対策が長年講じられてきた。例えば、対策の一つとして、連続式溶融めっき方法における加熱処理(還元処理)後の金属帯に超音波振動を付与した状態にて溶融めっきを施す技術が提案されている(特許文献1、2を参照)。どぶ漬めっきにおいても、やけ(合金層の露出)が原因となって不めっきが発生するという課題に対して、超音波を使用してどぶ漬めっきを行う技術が提案されている(特許文献3を参照)。

[0007] 一般に、連続式溶融めっき方法では、金属帯を溶融金属ポットに浸漬させる前段階において、上記還元加熱炉によって金属帯の材料自体の焼鈍処理および金属帯表面に存在する酸化膜の還元処理が行われる。該還元加熱炉では、酸化膜の還元のために、例えば窒素および水素の混合雰囲気下で金属帯の加熱処理が行われる。この加熱処理では、めっき製品の使用目的に応じて金属帯の加熱温度が設定され、金属帯と溶融めっき浴との反応性を良好にするために、少なくとも溶融めっき浴の温度以上に金属帯が加熱される。

[0008] 上記還元加熱炉における処理によって金属帯表面の酸化膜が除去されるため、溶融めっき浴中にて、金属帯と溶融めっき浴との反応性が向上する。そのため、溶融めっきの施された金属帯を安定して生産することができる。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開平2－125850号公報」
特許文献2：日本国公開特許公報「特開平2－282456号公報」
特許文献3：日本国公開特許公報「特開2000－064020号公報」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] しかしながら、金属材料の成分または製造条件等の各種の要因によって、めっき品の表面にめっき欠陥が生じる場合があり、このことは、連続式溶融めっきを行う場合だけでなく、どぶ漬けめっきを行ってめっき品を製造する場合においても同様である。
- [0011] また、近年、(i) 溶融めっき方法の省エネルギー化、および(ii) クリーンな作業環境にて作業者が溶融めっき作業に従事すること、についての要望が益々高まっている。
- [0012] 連続式溶融めっき設備における上記還元加熱炉は、非常に大きな熱量を必要とし、かつ、雰囲気ガスとして用いられる窒素および水素を大量に消費する。このことは、特許文献1、2に記載の技術においても同様である。従来の連続式溶融めっき方法において、溶融めっき製品への要求（少めっき欠陥等）を満たしつつエネルギー消費量を低減することは容易では無い。
- [0013] また、どぶ漬けめっき設備では、通常、良好なめっき性を確保するためにフラックス設備が設けられている。この場合、作業環境の観点から以下のような問題がある。すなわち、(i) フラックスの主成分となる塩化物（ $ZnCl_2$ 、 NH_4Cl 等を含む）の取り扱いを要する、および(ii) フラックスが乾燥した後の金属材料を溶融めっき浴に浸漬した際に大量の白煙および臭気が発生する、等の問題がある。どぶ漬けめっき設備において、溶融めっき製品への要求を満たしつつ作業環境の改善を図ることは難しい。
- [0014] 本発明の一態様は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、溶融めっきを施した後の金属材料の表面におけるめっき密着性が良好であるとともに、従来よりもエネルギー消費量の低減および作業環境の改

善を図ることができる溶融めっき方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0015] 上記の課題を解決するために、本発明の一態様における溶融めっき方法は、溶融金属であるめっき浴中に金属材料を進入させて、上記金属材料に上記溶融金属を被覆させる溶融めっき方法であって、上記金属材料の表面に形成された酸化膜の厚さを低減する前処理を施す膜厚調整工程と、上記膜厚調整工程の後、上記溶融金属に上記金属材料が接触している間に上記めっき浴中に振動を付与しつつ上記金属材料に上記溶融金属を被覆させるめっき工程と、を含み、上記めっき浴に付与する上記振動の周波数を基本周波数として、上記めっき工程では、上記めっき浴中にて測定される音響スペクトルが下記式（１）の関係を満たすように、上記振動を付与することを特徴としている。

[0016] $(I B - N B) / (I A - N A) > 0.2 \quad \cdots (1)$

（ここで、

$I A$ ：測定周波数帯域全体における音圧の平均値

$I B$ ：（ i ）上記基本周波数における音圧のピークと２倍音周波数における音圧のピークとの間、並びに、（ $i i$ ）複数の倍音周波数における音圧のピークのうち隣り合うピーク間、の特定周波数帯域における音圧の平均値

$N A$ ：上記測定周波数帯域全体における、上記振動を付与していない場合の音圧の平均値

$N B$ ：上記 $I B$ に関して規定される上記特定周波数帯域における、上記振動を付与していない場合の音圧の平均値である）。

[0017] 本明細書において、上記のように $(I B - N B) / (I A - N A)$ にて求められる強度比を、特徴的強度比と称することがある。本発明者らは、表面に形成された酸化膜の厚さが前処理によって低減された金属材料に対して、上記特徴的強度比が 0.2 よりも大きくなる条件にて溶融めっきを行うことにより、金属材料のめっき密着性が向上することを見出した。

発明の効果

[0018] 本発明の一態様によれば、溶融めっきを施した後の金属材料の表面におけるめっき密着性が良好であるとともに、従来よりもエネルギー消費量の低減および作業環境の改善を図ることができる溶融めっき方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の実施形態1における溶融めっき方法を実施する溶融めっき装置の一例を示す概略図である。

[図2]上記溶融めっき装置が備えるスペクトラムアナライザにて測定される音響スペクトルの一例を示すグラフである。

[図3]超音波出力を変化させた場合に、上記スペクトラムアナライザにて測定される音響スペクトルの一例を示すグラフである。

[図4] (a) は音響スペクトルにおける測定周波数帯域全体の平均強度と、倍音間平均強度と、におよぼす超音波出力の影響について示すグラフであり、
(b) は音響スペクトルにおける測定周波数帯域全体の平均強度に対する、倍音間平均強度の比、におよぼす超音波出力の影響について示すグラフである。

[図5]本発明の実施例1における溶融めっき方法を実施する溶融めっき装置の一例を示す概略図である。

[図6]めっき後の供試材の様子について示す側面図である。

[図7]導波棒の先端の位置と鋼板との距離を変化させた場合のそれぞれの距離において、超音波振動子の出力を変化させて測定した音響スペクトルを示すグラフであり、(a) は距離が1 mm、(b) は距離が5 mm、(c) は距離が10 mm、(d) は距離が30 mm、(e) は距離が80 mmの場合をそれぞれ示している。

[図8]上記距離と特徴的強度比との関係を示すグラフである。

[図9]本発明の実施形態3における溶融めっき方法を実施する溶融めっき装置の一例を示す概略図である。

[図10]本発明の実施形態5における溶融めっき方法を実施する溶融めっき装置の一例を示す概略図である。

[図11]本発明の実施形態6における溶融めっき方法を実施する溶融めっき設備の一例を示す概略図である。

[図12]上記溶融めっき設備の変形例を示す概略図である。

[図13] (a) は大気雰囲気下にて鋼板を溶融めっき浴に進入させる様子を示す模式図であり、(b) は(a) に示した図の領域(A1) について拡大して模式的に示した部分拡大図である。

[図14] 380Wの出力の超音波振動子を用いて溶融めっき浴に振動を付与した場合に観察される音響スペクトルである。

[図15] (a) は比較例における、比較的厚い酸化膜を有する鋼板について溶融めっきを施す様子を示す模式図であり、(b) は本発明例における、酸化膜の厚さを低減する前処理を施された鋼板について溶融めっきを施す様子を示す模式図である。

[図16] オージェ電子分光法により測定した、溶融めっき前の鋼板における表面からの分析深さと、FeおよびOの強度との関係を示すグラフである。

[図17] めっき密着性試験について説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して説明する。なお、以下の記載は発明の趣旨をよりよく理解させるためのものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。また、本出願において、「A～B」とは、A以上B以下であることを示している。本出願における各図面に記載した構成の形状および寸法は、実際の形状および寸法を必ずしも反映させたものではなく、図面の明瞭化および簡略化のために適宜変更している。

[0021] (用語の定義)

本明細書において、溶融めっき浴を構成する各種の溶融された金属(溶融金属)を「溶融めっき浴金属」と称することがある。また、本明細書において、溶融めっき浴を用いて溶融めっきを施される対象としての鋼材の材質お

よび形状は、格別の記載が無い限り特に限定されない。また、「鋼板」は、不都合の無い限り「鋼帯」と読み替えてもよい。

[0022] なお、一般に溶融めっき方法において「めっき性」とは、金属材料と溶融めっき浴とのめっき濡れ性、および、金属材料と金属材料の表面に形成されためっき層との間のめっき密着性の両方を指してめっき性と呼ぶことがある。本明細書においても、従来と同様の意味で、「めっき性」、「めっき濡れ性」、「めっき密着性」を用いる。

[0023] <発明の知見の概略的な説明>

一般に、(i)還元処理を行っていない鋼板(鋼帯)を溶融めっき浴に進入させる、または(ii)スナウトを用いずに大気(酸素濃度の高い)雰囲気下にて鋼板を溶融めっき浴に進入させると、鋼板と溶融めっき浴金属との反応が阻害され、良好なめっき性が得られない。この理由について、図13を用いて詳細に説明すれば、以下のとおりである。図13の(a)は、大気雰囲気下にて鋼板を溶融めっき浴に進入させる様子を示す模式図である。図13の(b)は、(a)に示した図の領域(A1)について拡大して模式的に示した部分拡大図である。

[0024] 図13の(a)に示すように、大気雰囲気下にて、還元処理を行っていない鋼板100を溶融めっき浴110に進入させる。鋼板100の表面には酸化皮膜(酸化膜)が形成されている。また、溶融めっき浴110の内部の溶融めっき浴金属111と、溶融めっき浴110の外部の雰囲気(大気)と、の境界(すなわち溶融めっき浴110の表面)には、浴面酸化物112が存在する。

[0025] 図13の(b)に示すように、鋼板100は、(i)浴面酸化物112を巻き込むとともに、(ii)溶融めっき浴110表面の雰囲気ガス(空気)により形成される空気巻き込み層120を巻き込むようにして、溶融めっき浴110に進入する。その結果、溶融めっき浴110の内部において、溶融めっき浴金属111と鋼板100の酸化膜101との間に反応阻害部130が形成される。この反応阻害部130は、浴面酸化物112および空気巻き

込み層 120 により複合的に形成される。酸化膜 101 および反応阻害部 130 によって鋼板 100 と溶融めっき浴金属 111 との反応が阻害されることにより、溶融めっき浴 110 から引き上げた後のめっき品の表面にはめっき欠陥（ピンホールまたは不めっき等）が容易に生じる。

[0026] それゆえ、従来技術における溶融めっき方法では、前述のように、加熱炉を用いて鋼板表面の酸化膜を還元した鋼板を、還元雰囲気中に保持されたスナウト内を通じて溶融めっき浴に進入させている（例えば、特許文献 1、2 を参照）。この場合、溶融めっき浴に鋼板が進入すると、鋼板と溶融めっき浴金属との反応が迅速に進行する。

[0027] 本発明者らは、上記のような従来技術とは異なる新たな方法によって、エネルギー消費量の低減を図ることができる溶融めっき方法について鋭意検討を行った。その結果、鋼材を溶融めっき浴に進入させる際に、該溶融めっき浴に特定条件の振動を付与することにより生じる振動活性化効果によって、鋼材と溶融めっき浴金属との反応性を高めることができるという新規な知見を見出した。この知見によれば、常温の鋼材を大気雰囲気下で溶融めっき浴に進入させた場合であっても、鋼材のめっき濡れ性を高めることができる。このようなことは、従来の溶融めっき設備では溶融めっき部の前段階に還元加熱炉が配置された構成であったことからわかるように、従来技術では全く予想されていなかった現象である。

[0028] 本発明者らが見出した知見と従来技術との相違点について、より詳しく説明すれば以下のとおりである。すなわち、従来、大出力（例えば数百 W 級）の超音波振動子を用いて高い音圧の振動を溶融めっき浴に付与する技術が提案されており、この場合、例えば図 14 に示すような音響スペクトル（特徴的なピークがほとんど見られないホワイトノイズ様のスペクトル）が観察される。図 14 は、380 W の出力の超音波振動子を用いて溶融めっき浴に振動を付与した場合に観察される音響スペクトルである。この種の技術では、溶融めっき浴への大出力の超音波照射によるキャビテーション効果を利用して、鋼板表面に存在する酸化膜（または還元処理後の鋼板表面に残存する酸

化膜)を物理的に破壊することにより、鋼板のめっき性を向上させていた。

[0029] これに対して、本発明者らは、小出力の超音波振動子を用いた場合であっても、本発明の振動活性化効果が認められ、鋼板のめっき濡れ性が効果的に向上することを見出した。この場合、具体的には後述するが、音響スペクトルに特徴的なピークが観測される。本発明者らは、従来技術とは異なる、低い音圧においても発現する上記振動活性化効果について、以下のように考えている。

[0030] 具体的には、まだ明らかではないが、溶融めっき浴に低い音圧を付与する場合においても、溶融状態にある溶融めっき金属が音波により圧力振動し、この圧力振動に起因してめっき浴中に気泡が発生する。そして、発生した気泡が圧力振動に伴って圧壊するときに気泡の周囲に向かって衝撃波が発生すると考えられる。また、圧力振動が原因となって、気泡が膨張収縮を繰り返すと考えられ、この膨張収縮によって、気泡の周囲に溶融めっき金属の局所流れが発生することも考えられる。音響エネルギーに基づく上記衝撃波および上記局所流れ等の作用によって、鋼材とめっき浴との界面において物質移動が促進され、境界層の厚みが小さくなる、または物質移動速度が大きくなる等の効果をもたらす。これにより、鋼材と溶融めっき浴との間のめっき濡れ性が確保されるという機構が考えられる。

[0031] なお、従来技術（高い音圧の振動を溶融めっき浴に付与する場合）においても、鋼材と溶融めっき浴との界面における物質移動の促進という現象は生じると考えられる。しかし、本発明の知見によれば、高い音圧の振動を溶融めっき浴に付与する必要はなく、振動のエネルギーは鋼材と溶融めっき浴との間のめっき濡れ性を確保できる振動活性化効果が生じる程度であればよいことがわかった。また、高い音圧の振動をめっき浴に付与するという従来技術には、以下のような点から不利益がある。

[0032] すなわち、高い音圧の振動を溶融めっき浴に付与する場合には、衝撃波および局所流れと同時に起こるキャビテーション効果により、鋼材が溶融めっき浴中に迅速に溶解してしまい、いわゆるエロージョンと呼ばれる腐食現象

が起こりやすくなるという不都合が発生する。これは、鋼材が鋼板である場合、溶融めっき後における鋼板の板厚が溶融めっき浴に進入させる前よりも小さくなることを意味し、溶融めっき鋼板の製品板厚を保証することが難しくなるという懸念がある。また、鋼材が溶融めっき浴中に溶解する反応は、溶融めっき浴中における鉄（Fe）をはじめとする鋼材の成分の濃度が上昇することであり、その結果、ドロスの発生につながりやすくなるという懸念もある。さらに、高い音圧の振動を溶融めっき浴に付与するために浴中へ浸漬される部材（超音波ホーン）等のエロージョンも起こりやすくなり、それら部材の維持管理が煩雑になる。

[0033] 本発明者らが見出した知見に基づく本発明の一実施形態における溶融めっき方法（以下、単に本溶融めっき方法と称することがある）について、概略的に説明すれば以下のとおりである。すなわち、（i）鋼材に対して超音波振動を与える、または（ii）例えば振動板を用いて溶融めっき浴中に超音波振動を与える、ことにより、溶融めっき浴中に低い音圧の振動を付与する。そして、溶融めっき浴中に浸漬した音響測定器を用いて音響スペクトルを測定する。本溶融めっき方法では、該音響スペクトルが所定の条件を満たすように、上記超音波振動を溶融めっき浴に付与する。鋼材または振動板に対して付与した超音波振動によって溶融めっき浴中には振動活性化効果が生じる。上記所定の条件は、一定以上の振動活性化効果が生じるように、振動活性化効果の強さの程度を溶融めっき浴内の音響スペクトルを用いて間接的に特定するために規定される。

[0034] そして、本発明者らは、更なる検討の結果、以下の知見を得た。すなわち、例えば酸洗処理等の前処理を施すことによって酸化膜の厚さを低減した鋼材に対して、上記したことと同様に所定の条件を満たすように溶融めっき浴中に超音波振動を付与しつつ溶融めっきを行う。これにより、溶融めっきを施した後の鋼材の表面におけるめっき密着性を向上させることができることを見出した。

[0035] 上記のような溶融めっき方法によってめっき密着性を向上させることがで

きる原理について詳細は明らかではないが、図 15 を用いて説明すれば、例えば以下のような機構が考えられる。図 15 の (a) は、比較例における、比較的厚い酸化膜を有する鋼板について溶融めっきを施す様子を示す模式図である。図 15 の (b) は、本発明例における、酸化膜の厚さを低減する前処理を施された鋼板について溶融めっきを施す様子を示す模式図である。

[0036] 図 15 の (a) に示すように、厚さの比較的厚い酸化膜 101 が形成されている比較例の鋼板 100 に対して溶融めっき浴中に超音波振動を付与しつつ溶融めっきを施す場合、超音波振動によって溶融めっき浴中に振動活性化効果が生じる。すなわち、溶融状態にある溶融めっき金属が音波により圧力振動し、この圧力振動に起因してめっき浴中に気泡が発生する。そして、発生した気泡が圧力振動に伴って圧壊するときに気泡の周囲に向かって衝撃波が発生すると考えられる。また、圧力振動が原因となって、気泡が膨張収縮を繰返すと考えられ、この膨張収縮によって、気泡の周囲に溶融めっき金属の局所流れが発生することも考えられる。音響エネルギーに基づく上記衝撃波および上記局所流れ等の作用によって、鋼材とめっき浴との界面において物質移動が促進され、境界層の厚みが小さくなる、または物質移動速度が大きくなる等の効果をもたらすと考えられる。

[0037] しかし、酸化膜 101 の厚さが比較的厚い場合、上記物質移動が促進されたとしても、鋼板 100 の表面には酸化膜 101 が残存し、その酸化膜 101 上にめっき層 150 が形成されることになる。その結果、めっき層 150 は、酸化膜 101 または鋼板 100 の表面から剥離し易いと考えられる。

[0038] 一方で、図 15 の (b) に示すように、厚さの薄い酸化膜 6 が形成されている本発明例の鋼板 2 に対して溶融めっき浴中に超音波振動を付与しつつ溶融めっきを施す場合、以下のような反応が生じると考えられる。すなわち、溶融めっき浴金属 21 に生じた振動活性化領域 23 から酸化膜 6 にエネルギーが与えられる。溶融めっき後の鋼板 2 の表面には、酸化膜 6、鋼板 2、溶融めっき浴金属 21 の間における相互の原子拡散の結果、反応層 7 が形成される。この反応層 7 は、鋼板 2 の成分と、溶融めっき浴金属 21 と、を含む

合金層である。反応層 7 によって、鋼板 2 とめっき層 8 とは、互いに比較的強固に結合される。その結果、溶融めっきを施した後の鋼板 2 の表面におけるめっき密着性が向上すると考えられる。

[0039] なお、上記のようなめっき密着性の向上する現象は、Zn 系の溶融めっき浴を用いて溶融めっきを施す場合に好適に生じる。例えば、Zn を 40 質量 % 以上含有する溶融めっき浴を用いることによって、溶融めっきを施した後の鋼板 2 の表面におけるめっき密着性を向上させることができる。そして、溶融めっきを施すことによって鋼板 2 の表面に反応層 7 が好適に形成されるように、溶融めっき浴に進入する際の酸化膜 6 の厚さは 6 nm 以下であることが好ましく、4 nm 未満であることがより好ましい。

[0040] [実施形態 1]

以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

[0041] 本実施形態では、金属材料のうち板形状の鋼材（鋼板）を用いて、溶融めっき浴に該鋼板を浸漬した後に引き上げることで、該鋼板に溶融めっきを施す溶融めっき方法（いわゆるどぶ漬めめっき）について説明する。また、本実施形態における溶融めっき方法では、上記どぶ漬めめっきを大気雰囲気下で行う。なお、本発明の一態様における溶融めっき方法は、必ずしもこれに限定されない。本溶融めっき方法は、例えば、一般に溶融めっきを施す対象となる、各種の金属材料に適用することができる。また、本溶融めっき方法は、鋼材として鋼帯を用いて、該鋼帯に連続的に溶融めっきを施す連続式溶融めっき方法に適用することができる。また、本溶融めっき方法は、鋼材として鋼線を用いて、該鋼線にどぶ漬めめっきまたは連続式溶融めっきを施す場合に適用することもできる。

[0042] （鋼板）

本実施形態の溶融めっき方法に用いられる鋼板は、公知の各種鋼板の中から用途に応じて適宜選択されてよく、鋼板を構成する鋼種としては、例えば、炭素鋼（普通鋼、高強度鋼（高 Si・高 Mn 鋼））、ステンレス鋼、等が挙げられる。上記鋼板の板厚は、特に限定されないが、例えば 0.2 mm ～

6. 0 mmであってもよい。また、上記鋼板の形状は特に限定されるものではないが、例えば長方形であってもよい。一般に溶融めっきに用いられる鋼板を、本実施形態の溶融めっき方法に用いることができる。

[0043] 上記鋼板は、溶融めっき処理の前に還元加熱処理等を行うことが不要である。そのため、溶融めっき浴に投入される時点において、上記鋼板は、その表面に酸化膜を有していてもよい。酸化膜の厚さは、鋼板を構成する鋼種にもよるが、例えば冷延鋼板では、未処理の状態で、例えば数10 nm～数100 nm程度である。本実施形態の溶融めっき方法では、例えば酸洗処理等の前処理を施すことによって、溶融めっき浴に投入される時点において、鋼板の酸化膜の厚さは、例えば6.0 nm以下になっていてもよく、好ましくは4.0 nm未満である。

[0044] 本明細書において、酸化膜の厚さは、以下のように規定する。図16は、オージェ電子分光法により測定した、溶融めっき前の鋼板における表面からの分析深さと、FeおよびOの強度との関係を示すグラフである。

[0045] 図16に示すように、鋼板に対してAES（オージェ電子分光）装置を用いて鋼板の表面から深さ方向に元素の濃度測定をすることにより、横軸を酸化膜の分析深さ、縦軸を強度とするグラフが得られる。グラフにおける酸素を示す曲線のピーク（最大強度）の半分の値を示すときの分析深さを、酸化膜の厚さとする。

[0046] また、鋼板の表面に形成された酸化膜の厚さは、例えば酸洗処理によって低減することができる。酸洗処理としては、例えば塩酸、硫酸、混酸（塩酸と硝酸の混合液）などの酸性流体を用い、温度：50～80℃、濃度：5～25質量%、酸性流体と鋼板との接触時間：10～180秒とすることができる。

[0047] また、本実施形態の溶融めっき方法では、溶融めっき浴に進入させる前の上記鋼板の温度は常温であってもよい。換言すれば、鋼板の温度は、例えば、常温～700℃であってもよい。

[0048] そして、本実施形態の溶融めっき方法では、上記鋼板は、溶融めっき処理

の前にフラックス処理等を行うことが不要である。ただし、上記鋼板は、溶融めっき処理の前に、必要に応じて、加熱処理、還元処理、フラックス処理等が行われていても構わない。

[0049] (溶融めっき浴)

本実施形態における溶融めっき浴としては、公知の各種溶融めっき浴を用いることができる。溶融めっき浴としては、例えば、亜鉛（Zn）系めっき浴、Zn-アルミニウム（Al）系めっき浴、Zn-Al-マグネシウム（Mg）系めっき浴、Zn-Al-Mg-シリコン（Si）系めっき浴、Al系めっき浴、Al-Si系めっき浴、Zn-Al-Si系めっき浴、Zn-Al-Si-Mg系めっき浴、錫（Sn）-Zn系めっき浴、等が挙げられる。

[0050] 本溶融めっき方法における溶融めっき浴の温度は、公知の溶融めっき方法において用いられる溶融めっき浴の温度と同様であってよい。

[0051] 溶融めっきを施した後の鋼板の表面におけるめっき密着性を高める場合、溶融めっき浴はZn系めっき浴であることが好ましい。例えば、本発明の一実施形態における溶融めっき浴は、Zn濃度が40%以上である。

[0052] (溶融めっき装置)

本実施形態における溶融めっき方法を実施する溶融めっき装置1について、図1および図2を用いて説明する。なお、溶融めっき装置1は一例であって、本溶融めっき方法を実施する装置は、特に限定されるものではない。図1は、本実施の形態における溶融めっき方法を実施する溶融めっき装置1を示す概略図である。

[0053] 図1に示すように、溶融めっき装置1は、超音波ホーン（振動発生装置）10と、超音波電源装置D1と、溶融めっき浴20と、測定装置30とを備えている。超音波ホーン10には、超音波振動子11が設けられている。超音波ホーン10の先端に、鋼板2がボルト12によって固定されている。

[0054] 超音波電源装置D1は、発振器13、電力増幅器14、および電力計15を含む。発振器13は任意周波数の交流信号を発生し、電力増幅器14は当

該交流信号を増幅して超音波信号を生成する。超音波ホーン 10 は、電力計 15 を経由して供給される上記超音波信号を受信する。これにより、超音波振動子 11 は超音波振動する。超音波振動子 11 の振動によって、超音波ホーン 10 と接続された鋼板 2 が振動する。

[0055] 鋼板 2 の振動によって、溶融めっき浴 20 中に振動活性化効果が生じ、溶融めっき浴 20 の内部における鋼板 2 の近傍に振動活性化領域 23 が生成する。溶融めっき浴 20 は、ポット 24 内に貯留されており、溶融めっき浴金属 21 と浴面酸化物 22 とを含む。振動活性化領域 23 は、溶融めっき浴 20 における溶融めっき浴金属 21 および浴面酸化物 22 の両方に生じる。

[0056] 溶融めっき浴 20 には、導波棒 31 が挿入されている。導波棒 31 の一端は溶融めっき浴金属 21 の振動の周波数を取得可能なように溶融めっき浴 20 の内部の適切な位置に配置されており、他端は振動センサ 32 と接続されている。振動センサ 32 は圧電素子を用いて導波棒 31 の振動を電気信号に変換する機器である。振動センサ 32 から送信された電気信号は、アンプ 33 を介して増幅された後、スペクトラムアナライザ 34 に伝達される。スペクトラムアナライザ 34 は表示部 34a を備えている。本実施形態では、スペクトラムアナライザ 34 が表示部 34a を備える場合について説明するが、表示部 34a は、スペクトラムアナライザ 34 に接続された外部機器にて代替されてもよい。

[0057] 例えば、超音波振動子 11 の周波数を 20 kHz に設定し、超音波振動子 11 の出力を小さくして低い音圧の振動を溶融めっき浴 20 中に付与した状態にて、鋼板 2 に対してどぶ漬めめっきを行った場合、典型的には、図 2 に示すような音響スペクトルが表示部 34a に表示される。なお、ここでは、導波棒 31 と鋼板 2 との距離 L_1 を 10 mm、導波棒 31 の先端の深さ（先端から溶融めっき浴 20 の浴面までの距離） D_1 を 30 mm とした。図 2 は、溶融めっき装置 1 が備えるスペクトラムアナライザ 34 にて測定される音響スペクトルの一例を示すグラフである。図 2 のグラフにおいて、横軸は周波数であり、縦軸はスペクトラムアナライザ 34 にて測定された電力値であ

る。この電力値の単位 dBm （より正確には dBmW ：デジベルミリワット）は、 1 mW を基準として電力をデシベルの値で表したものである。このような電力値は、音響スペクトルの強度を表す指標として用いることができる。また、音響スペクトルにおける強度（図2の縦軸）の値の大きさは、溶融めっき浴20中の音圧の大きさに対応する。そのため、音響スペクトルにおける強度のピークは、音圧のピークに対応する。

[0058] 図2に示すように、音響スペクトルには、溶融めっき浴20に付与した上記振動に対応する基音（周波数： 20 kHz ）を示すピークと、倍音（基音の整数倍の周波数）を示すピークとが主に表れている。ここで、上記基音の周波数を基本周波数 f とし、音響スペクトルを測定した周波数の範囲（幅）を測定周波数帯域とする。また、基本周波数 f および複数の倍音周波数（整数倍音： $2f$ 、 $3f$ 、 $4f$ 、 $5f$ ）のそれぞれの中間周波数（具体的には $3/2f$ 、 $5/2f$ 、 $7/2f$ 、 $9/2f$ ）から所定の幅の範囲を倍音間帯域（特定周波数帯域）とする。なお、本明細書では、説明の便宜上、基本周波数 f と2倍音周波数 $2f$ との中間周波数から所定の幅の範囲についても倍音間帯域と称する。

[0059] 本実施形態では、倍音間帯域の所定の幅について、中間周波数を中心として $1/3f$ の範囲とする。但し、この所定の幅は必ずしもこれに限定されず、音響スペクトルにおける主たる複数のピーク（基本周波数におけるピークおよび倍音周波数における複数のピーク）のうち隣り合うピーク間の周波数帯域となるように適切に設定すればよい。

[0060] 低い音圧（例えば 10 W の出力）の振動を溶融めっき浴20中に付与した場合、図2に示すように、音響スペクトルにおいて、上記倍音間帯域（例えば基音の $3/2$ 倍の周波数（ここでは 30 kHz ）を中心として $1/3f$ の範囲の領域）にもピークが表れる。そして、超音波振動子11の出力を高くするに従い、上記倍音間帯域の強度も上昇する（後述の図3参照）。このような強度の上昇が生じる理由については明らかでは無いが、例えば、溶融めっき浴20中における振動に伴う気泡の生成および消滅に起因し得ると考え

られる。

[0061] ところで、超音波ホーン 10 を用いて鋼板 2 に振動を与えたとしても、その振動によって、溶融めっき浴金属 21 にどのような振動が生じているか、換言すれば鋼板 2 の近傍にどの程度活性な振動活性化領域 23 が形成されているか、ということの評価することは容易では無い。これは、例えば、溶融めっき浴 20 の成分組成および温度等に応じて、溶融めっき浴金属 21 の例えば粘度、蒸気圧、密度、振動の伝播速度、音響インピーダンス等が変化するためである。つまり、溶融めっき浴金属 21 への鋼板 2 の振動の伝わり方は様々な条件の影響を受けるため、超音波振動子 11 の出力のみに基づいて振動活性化領域 23 の範囲、活性度等の評価および制御することは難しい。

[0062] そこで、本発明者らは、音響スペクトルにおける上記倍音間帯域のスペクトル強度と、音響スペクトルの全体のスペクトル強度との比に着目した。このことについて、図 3 を参照して以下に説明する。図 3 は、超音波出力を変化させた場合に、溶融めっき装置 1 が備えるスペクトラムアナライザにて測定される音響スペクトルの一例を示すグラフである。図 3 では、横軸に周波数 (Hz)、縦軸に強度 (dBm) を示している。また、ここでは、基本周波数を 20 kHz とし、超音波出力を 0.1 W ~ 30 W に変化させた結果について示している。

[0063] 図 3 に示すように、超音波振動子 11 の出力を 0.1 W ~ 30 W に変化させた場合、出力が高いほど、音響スペクトルの強度が周波数全域において全体的に増大した。また、溶融めっき浴 20 に振動を付与していない場合（超音波振動子 11 の出力が 0 W）に、スペクトラムアナライザにて測定される音響スペクトルの強度はノイズと見なすことができる。この測定系では超音波振動を付与しない場合のレベル（ノイズレベル）は、-100 dBm であった。

[0064] いずれの出力においても、スペクトラムアナライザにて測定される音響スペクトルには、基本周波数（20 kHz）におけるピークと倍音周波数におけるピークとが顕著に現れるとともに、これらのピークの間（倍音間帯域）

においても強度の増大および減少がみられる。倍音間帯域では、強度が相対的に小さい幾つかのピークが存在しており、これらのピークは出力に応じてピーク周波数が様々に変動した。本発明者らはこの倍音間帯域における強度（強度の増大および減少）と、溶融めっき浴 20 中に浸漬した鋼板のめっき性との間に関係があることを見出した。具体的には、以下のとおりである。なお、本明細書において、上記倍音間帯域における強度の平均値を倍音間平均強度と称することがある。

[0065] 図 4 の（a）は、音響スペクトルにおける測定周波数帯域全体の平均強度と、倍音間平均強度と、におよぼす超音波出力の影響について示すグラフである。図 4 の（a）では、横軸に超音波出力、縦軸に平均強度を示している。図 4 の（a）に示すように、超音波出力が 10 W 以下では、測定周波数帯域全体における平均強度よりも倍音間平均強度が小さい。一方で、超音波出力が 20 W 以上になると、測定周波数帯域全体における平均強度と倍音間平均強度とは互いに同等レベルになる。

[0066] 上記測定周波数帯域全体の平均強度および倍音間平均強度について、より正確に評価するために、上記ノイズレベルを基準となるように評価した。すなわち、上記測定周波数帯域全体の平均強度および倍音間平均強度を、ノイズレベルに対する信号強度比として評価するようにした。その上で、それら平均強度の比と、出力との関係について整理した。その結果について、図 4 の（b）を用いて以下に説明する。

[0067] 図 4 の（b）は、音響スペクトルにおける測定周波数帯域全体の平均強度（ノイズ基準）に対する、倍音間平均強度（ノイズ基準）の強度比、におよぼす超音波出力の影響について示すグラフである。図 4 の（b）では、横軸に超音波出力、縦軸に上記強度比を示している。本明細書では、上記強度比（後述の式（1））について、特徴的強度比と称することがある。

[0068] 図 4 の（b）に示すように、超音波出力が 0.1 W から 20 W まで増大するにつれて、上記特徴的強度比は大きくなった。超音波出力が 20 W 以上に大きくなると、特徴的強度比は約 1 となり略一定となった。

[0069] 本発明者らは、溶融めっき装置 1 を用いて、超音波出力を様々に変化させて、鋼板 2 の溶融めっきを行った。その結果、上記特徴的強度比が 0.2 よりも大きくなる条件にて溶融めっきを行うと、鋼板 2 のめっき濡れ性が向上することを見出した。つまり、溶融めっき浴 20 内に上記の条件となるような振動を付与することによって、鋼板 2 の表面と溶融めっき浴金属 21 との反応性を向上させることができる。具体的には、溶融めっき後のめっき品の表面における不めっき率を 10%未満とすることができる。

[0070] 上記のことは以下のように整理することができる。

[0071] すなわち、本発明の一態様における溶融めっき方法は、溶融金属であるめっき浴中に鋼材を進入させて、上記溶融金属に上記鋼材が接触している間に上記めっき浴中に振動を付与しつつ上記鋼材に上記溶融金属を被覆させるめっき工程を含む。上記めっき浴に付与する上記振動の周波数を基本周波数とする。上記めっき工程では、上記めっき浴中にて測定される音響スペクトルが下記式 (1) の関係を満たすように、上記振動を付与する：

$$(I_B - N_B) / (I_A - N_A) > 0.2 \quad \dots (1)$$

ここで、

I_A ：測定周波数帯域全体における音圧の平均値

I_B ：(i) 上記基本周波数における音圧のピークと 2 倍音周波数における音圧のピークとの間、並びに (i i) 複数の整数倍音周波数 (2 以上の整数) における音圧のピークのうち隣り合うピーク間、の特定周波数帯域における音圧の平均値

N_A ：上記測定周波数帯域全体における、上記振動を付与していない場合の音圧の平均値

N_B ：上記 I_B に関して規定される上記特定周波数帯域における、上記振動を付与していない場合の音圧の平均値である)。

[0072] (振動周波数・出力)

上記の例では、超音波ホーン 10 は、超音波振動子 11 が振動することに

よって、20kHzの周波数の振動を鋼板2に付与していた。しかし、これに限定されず、超音波ホーン10は、例えば、15kHz～150kHzの周波数の振動を鋼板2に付与してもよい。また、超音波ホーン10によって鋼板2に付与する振動の強度（超音波振動子11の出力）は、上記式（1）の関係を満たす音響スペクトルが溶融めっき浴中に生じるように設定されればよい。例えば、超音波振動子11がどの程度の出力であれば、上記式（1）の関係を満たす音響スペクトルが溶融めっき浴中に生じるかを、鋼板および溶融めっき浴20等の各種の条件毎に予め調べておけばよい。

[0073] （有利な効果1）

以上のように、本発明の一態様における溶融めっき方法によれば、鋼板2と溶融めっき浴20とが接触している間に、所定条件となる（上記式（1）の関係を満たす）ような振動を鋼板2に付与する。これにより、溶融めっき浴20内に巻き込んだ浴面酸化物22および大気が浴中で分散される。すなわち、反応阻害部が浴中で分散される。また、鋼板2と溶融めっき浴20との界面において物質移動が促進され、境界層の厚みが小さくなる、または物質移動速度が大きくなる等の効果をもたらす。これにより、鋼板2と溶融めっき浴20との間のめっき濡れ性が確保される。そのため、溶融めっき浴金属21と鋼板2との反応がスムーズに進行する。その結果、予め加熱処理（還元処理）を行っていない鋼板2を用いた場合であっても、鋼板2のめっき濡れ性を良好なものとすることができる。したがって、溶融めっき浴金属21と鋼板2とのめっき濡れ性が良好であるとともに、従来よりもエネルギー消費量の低減を図ることができる溶融めっき方法を提供することができる。

[0074] また、本発明の一態様における溶融めっき方法によれば、フラックス処理を行うことが不要である。そのため、ランニングコストを低減することができるとともに、作業環境を改善することができる。

[0075] そして、本発明の一態様における溶融めっき方法によれば、溶融めっき設備を新規に導入する場合に、加熱炉を設置するための費用および材料が不要となり、導入コストを低減することができる。また、加熱炉は炉長が長いこ

とから、加熱炉を設置不要であることによって溶融めっき設備の全長を短くすることもできる。

[0076] (前処理)

本実施形態の溶融めっき方法では、溶融めっき処理（めっき工程）前の加熱処理および還元処理のいずれかを省略してもよく、それらの両方を省略してもよい。また、本実施形態の溶融めっき方法では、めっき工程の前に、鋼板2に対して、従来よりも軽度の加熱処理および還元処理を行ってもよく、この場合、それらの両方の処理におけるエネルギー消費量を低減することができる。

[0077] なお、上記鋼板2は、溶融めっき処理の前に各種の前処理が行われていてもよい。例えば、めっき工程の前処理として還元処理が行われていても別段構わない。また、必要に応じて、鋼板2に脱脂処理または酸洗処理が実施されていてもよく、それらの両方が実施されていてもよい（後述の実施形態4を参照）。本溶融めっき方法では、めっき工程の前処理として、鋼板2に対する脱脂処理および酸洗処理を行ってもよく、少なくとも脱脂処理を行うことが特に好ましい。脱脂処理に続いて酸洗処理を行ってもよい。

[0078] 本発明の一態様における溶融めっき方法では、めっき工程に先立って、鋼板2の表面に形成された酸化膜の厚さを低減する前処理を施す膜厚調整工程を含む。膜厚調整工程では、例えば鋼板2に対して酸洗処理を施すことにより、鋼板2の表面に形成された酸化膜の厚さを低減する。

[0079] 本発明者らは、酸洗処理等の前処理を施すことによって酸化膜の厚さを様々に変化させた鋼板2に対して、上記の式（1）の関係を満たすように溶融めっき浴20中に振動を付与しながら溶融めっきを行った。その結果、鋼板2を溶融めっき浴20に進入させる時点における鋼板2の酸化膜の厚さを6nm以下として溶融めっきを行うと、鋼板2のめっき密着性が向上することを見出した。具体的には、溶融めっき後のめっき品について曲げ加工を行い、めっき剥離試験（後述の実施例1の説明を参照）を行ったときのめっき剥離率を10%未満とすることができる。条件によっては、めっき剥離率を5

%未満とすることができ、めっき剥離率を0%とすることもできる。この場合、溶融めっき浴20としては、Znを40質量%以上含有する溶融Zn系めっき浴を用いることが好ましい。

[0080] 上記のことは以下のように整理することができる。

[0081] すなわち、本発明の一態様における溶融めっき方法は、溶融金属であるめっき浴中に鋼材を進入させて、上記金属材料に上記溶融金属を被覆させる。本溶融めっき方法は、上記金属材料の表面に形成された酸化膜の厚さを低減する前処理を施す膜厚調整工程と、上記膜厚調整工程の後、上記溶融金属に上記鋼材が接触している間に上記めっき浴中に振動を付与しつつ上記鋼材に上記溶融金属を被覆させるめっき工程とを含む。上記めっき浴に付与する上記振動の周波数を基本周波数とする。上記めっき工程では、上記めっき浴中にて測定される音響スペクトルが下記式(1)の関係を満たすように、上記振動を付与する：

$$(I_B - N_B) / (I_A - N_A) > 0.2 \quad \dots (1)$$

ここで、

I A：測定周波数帯域全体における音圧の平均値

I B：(i) 上記基本周波数における音圧のピークと2倍音周波数における音圧のピークとの間、並びに(i i) 複数の整数倍音周波数(2以上の整数)における音圧のピークのうち隣り合うピーク間、の特定周波数帯域における音圧の平均値

N A：上記測定周波数帯域全体における、上記振動を付与していない場合の音圧の平均値

N B：上記I Bに関して規定される上記特定周波数帯域における、上記振動を付与していない場合の音圧の平均値である)。

[0082] (有利な効果2)

本発明の一態様における溶融めっき方法によれば、前処理によって酸化膜の厚さを薄くした鋼板2に対して、上述の式(1)の関係を満たすように溶

融めっき浴 20 中に振動を付与しながら溶融めっきする。これにより、溶融めっき後における鋼板 2 の表面に反応層 7 を好適に形成させることができ、反応層 7 を介して鋼板 2 とめっき層とが比較的強固に結合する。その結果、予め加熱処理（還元処理）を行っていない鋼板 2 を用いた場合であっても、鋼板 2 のめっき密着性を良好なものとすることができる。したがって、溶融めっき後の鋼板 2 におけるめっき密着性が良好であるとともに、従来よりもエネルギー消費量の低減を図ることができる溶融めっき方法を提供することができる。

[0083] （その他の構成）

本発明の一態様における溶融めっき方法では、上記測定周波数帯域は、上記基本周波数を含むとともに上記基本周波数の 4 倍以上の周波数幅であってもよい。例えば、上記測定周波数帯域は、10 kHz 以上 90 kHz 以下であってもよい。

[0084] また、上記特定周波数帯域における各ピークの間は、上記基本周波数を f とし、 $(n + (1/2))f$ の周波数（ n は自然数）を中心として $(1/3)f$ の周波数幅であってもよい。

[0085] 上記めっき工程では、振動発生装置（超音波ホーン 10）を用いて上記めっき浴中に上記振動を付与するとともに、上記振動発生装置の出力が 0.5 W 以上であってもよい。本溶融めっき方法では、上記振動発生装置の出力が 0.5 W 以上 30 W 以下であり、かつ鋼板 2 を介して溶融めっき浴 20 に付与される振動の周波数が 15 kHz 以上 150 kHz 以下であってもよい。また、振動発生装置は、15 kHz 以上 150 kHz 以下の周波数の振動を溶融めっき浴 20 に付与するとともに、出力が 1 W 以上 30 W 以下であってもよく、5 W 以上 30 W 以下であってもよい。

[0086] また、上記めっき工程では、振動発生装置を用いて上記めっき浴中に上記振動を付与する時間は 2 秒以上 90 秒以下であってよい。そして、上記めっき工程において、鋼板 2 は、溶融めっき浴 20 中に浸漬する直前の温度（インレット温度）が、室温であってもよく、例えば 100℃ 以下であってもよ

く、50℃以下であってもよい。

[0087] 上記めっき工程では、振動検知装置（例えば振動センサ32、アンプ33、スペクトラムアナライザ34）を用いて上記めっき浴中の上記音響スペクトルを測定する。上記めっき浴中における上記振動の検知箇所と鋼板2との距離が1mm以上10mm以下であってもよい。上記距離は、超音波ホーン10の振動を開始させる前の、溶融めっき浴20中に鋼板2を浸漬した状態において測定される。

[0088] 〔実施例1〕

本発明の実施形態1における溶融めっき方法の一実施例について以下に説明する。

[0089] 本実施例では、本発明の実施形態1における溶融めっき方法を実施する装置として、図5に示す溶融めっき装置を用いた。図5は、本発明の一態様における溶融めっき方法を大気雰囲気下でのどぶ漬けめっきに適用した場合に用いられる溶融めっき装置の一例を示す概略図である。

[0090] 図5に示すように、溶融めっき装置40は、ルツボ炉41の内部にカーボンルツボ42が収容されており、加熱帯43に抵抗加熱を生じさせることによって、カーボンルツボ42を加熱する。カーボンルツボ42内には溶融めっき浴金属21が貯留されており、溶融めっき浴金属21の表面に浴面酸化物22が生成している。溶融めっき装置40では、溶融めっき浴金属21の表面は大気雰囲気となっている。

[0091] 前述した溶融めっき装置1（図1を参照）と同様に、溶融めっき装置40は、超音波ホーン10を備えており、超音波ホーン10の先端に鋼板2が固定されている。超音波ホーン10の超音波振動子11は、超音波電源装置D1（発振器13、電力増幅器14、および電力計15を含む）から供給される超音波信号を受信して、超音波電源装置D1によって設定された出力にて鋼板2に振動を付与する。

[0092] 超音波振動子11としては市販のボルト締めランジュバン型振動子を用いることができる。また、超音波ホーン10としては、アルミニウム製、チタ

ン製、セラミックス製などの超音波ホーンを用いることができる。

[0093] また、溶融めっき装置40は、音響スペクトルを測定する測定装置50（図1の測定装置30に対応）として、導波棒51、アコースティックエミッションセンサ（以下、AEセンサと称することがある）52、および計測部53を備えている。計測部53は、スペクトルアナライザおよびアンプを含む。溶融めっき浴金属21中に導波棒51の一端が浸漬し、他端がAEセンサ52に接続している。

[0094] 本実施例における溶融めっき装置40に用いた各種機器は、具体的には以下のとおりである。

[0095] （超音波振動供給系統）

- ・超音波振動子11：本多電子製、ボルト締めランジュバン型振動子
- ・超音波ホーン10：材質＜アルミ合金A2024A＞
- ・発振器13：アジレント・テクノロジー（株）社製、33220A
- ・電力増幅器14：（株）メステック社製、M-2141
- ・電力計15：日置電機（株）社製、PW-3335

（超音波振動測定系統）

- ・導波棒51：材質＜SUS430＞、 $\phi 6\text{ mm} \times 300\text{ mm}$
- ・AEセンサ52：（株）エヌエフ回路設計ブロック社製、AE-900M
- ・アンプ：（株）エヌエフ回路設計ブロック社製、AE9922
- ・スペクトラムアナライザ：アジレント・テクノロジー（株）社製、E4408B。

[0096] また、本実施例では鋼板2（めっき母材）として、下表1に示す炭素鋼（鋼種Aおよび鋼種B）または下表2に示すステンレス鋼（鋼種C～鋼種F）を用いた。鋼種A～Fは、いずれも焼鈍材である。

[表1]

鋼板	鋼種	成分 (mass%)				
		C	Si	Mn	P	S
A	弱脱酸鋼	0.033	<0.01	0.23	<0.01	0.013
B	高Si,高Mn添加鋼	0.11	1.48	1.33	0.014	0.001

[0097] [表2]

鋼板	鋼種	成分 (mass%)										
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	Al	Ni	Nb	Mo
C	SUS430	0.062	0.11	0.25	0.010	0.006	16.19	—	0.004	—	—	—
D	SUS, 高Al鋼	0.010	0.33	0.20	0.032	tr.	18.03	0.15	3.080	0.25	—	—
E	SUS, 高Cr鋼	0.004	0.16	0.15	0.030	0.001	22.14	0.15	0.057	—	0.21	1.16
F	SUS, 高Si鋼	0.010	0.90	1.10	—	—	14.00	0.20	—	—	—	—

なお、表2中の記載における「—」は成分分析を行っていないことを、「t r .」は分析の検出限界未満であったことを示す。

[0098] (めっき密着性試験方法)

図17はめっき密着性試験について説明するための模式図である。図17の(a)に示すように、溶融めっき後の鋼板を供試材200として、先ず供試材200に0T密着曲げ加工(180°曲げ加工)を施した。そして、曲げ加工部201にセロハンテープ210を貼り付けて密着させた後、セロハンテープ210を引き剥がした。

[0099] 次いで、図17の(b)に示すように、剥がしたセロハンテープ210をゼロックス用紙に貼り付けた。そして、セロハンテープ210を貼り付けたゼロックス用紙を撮像した画像に対して、白黒の二値化処理を行った。二値化処理後の画像から、セロハンテープ210における曲げ加工部201に密着していた部分211の面積Aを算出するとともに、セロハンテープ210に付着している曲げ加工部201から剥離しためっき層230の面積Bを算出した。そして、 $(B/A) \times 100$ の計算により求まる値を、めっき剥離率として算出した。以下の基準で供試材200のめっき密着性を評価し、△評価以上を合格とした。

[0100] ◎：めっき剥離率が0%

○：めっき剥離率が0%より大きく5%未満

△：めっき剥離率が5%以上10%未満

×：めっき剥離率が10%以上80%未満

××：めっき剥離率が80%以上。

[0101] (例1-1：Zn-Al-Mg系の溶融めっき浴種を使用、めっき濡れ性)

表1および表2に示す上記鋼板A～Fについて、それぞれ前処理としてアルカリ脱脂および10%塩酸を用いて酸洗処理を行った。前処理後の鋼板をそれぞれ超音波ホーン10の先端に取り付け、Zn-Al-Mg系の溶融めっき浴内に60mmの深さ（換言すれば、めっき浴の深さ方向における浴中に浸漬している鋼板の長さ）まで浸漬し、浸漬時間を100秒として、どぶ漬けめっきを行った。鋼板に振動を付与する場合、超音波ホーン10の先端に取り付けた鋼板を溶融めっき浴中へ浸漬開始してから10秒後に振動の付与を開始し、90秒間振動を付与した。

[0102] 溶融めっき浴の組成は、6質量%A l、3質量%M g、0.025質量% S i、残部Z nとした。溶融めっき浴の温度は380℃～550℃とし、溶融めっき浴中へ振動を付与する場合、基本周波数および超音波振動子11の出力を変化させた。また、比較例として、溶融めっき浴中へ振動を付与することなく、どぶ漬けめっきを行った。

[0103] どぶ漬けめっき後の試料を供試材として、めっき濡れ性の評価を以下のように行った。図6は、めっき後の供試材3の様子について示す側面図である。図6に示すように、めっき後の供試材3には、溶融めっきが施されためっき領域3aが形成される。また、めっき領域3aの一部には、溶融めっきが施されていない不めっき部4が存在し得る。

[0104] 例えば、供試材3のうち、溶融めっき浴に浸漬した部分の深さをL11とし、供試材3の幅の長さをL12とする。この場合、図6に示す板面（両面）において、 $L11 \times L12 \times 2$ が理想的なめっき領域の面積 α となる。また、公知の面積測定手段を用いて、不めっき部4の面積 β を測定する。不めっき部4の面積 β は、供試材3の両方のめっき面（両方の板面）について測定した面積である。そして、 $(\beta / \alpha) \times 100$ を計算することにより不めっき率を算出した。以下の基準で供試材3のめっき性を評価し、△評価以上を合格とした。

[0105] ◎：不めっき率が0%

○：不めっき率が0%より大きく1%未満

△：不めっき率が１％以上１０％未満

×：不めっき率が１０％以上８０％未満

××：不めっき率が８０％以上。

[0106] 上述した試験の結果をまとめ、表３に示す。表３において、めっき母材は鋼板であり、めっき母材の加熱有無とは、溶融めっきの前段階における鋼板の加熱の有無を意味している。また、インレット温度とは、溶融めっき浴への投入時点の鋼板の温度を意味している。表中の音響強度（ノイズ基準）は $I A - N A$ により求められ、整数倍音間の平均強度（すなわちノイズ基準の倍音間平均強度）は $I B - N B$ により求められ、音響強度に対する整数倍音間の平均強度の比（特徴的強度比）が $(I B - N B) / (I A - N A)$ により求められる（これらの記号については前述の数式（１）を参照）。上記のことは、本明細書において以下同様である。

[0107]

[表3]

No.	板厚 (mm)	めっき 母材	めっき浴種	めっき浴 雰囲気	めっき母材 加熱有無	インレット温度	めっき浴温 (°C)	周波数 (kHz)	出力 (W)	浴中の音響レベル			めっき ぬれ性	評価
										音響強度 (IA-NA) (dBm)	整数倍音間の 平均強度 (IB-NB) (dBm)	音響強度に対する 整数倍音間の平均強度の比 (IB-NB)/(IA-NA)		
1	0.8	A	Zn-Al-Mg系	大気中	無し	常温	450	15	0.5	11.2	3.1	0.28	△	実施例
2	0.8	A						15	1	15.8	8.8	0.56	○	
3	0.8	A						15	5	28.3	18.0	0.64	◎	
4	0.8	A						15	10	25.8	18.4	0.71	◎	
5	0.8	A						15	20	56.3	54.9	0.98	◎	
6	0.8	A						15	30	57.9	56.9	0.98	◎	
7	0.8	A					380	15	20	56.3	54.9	0.98	◎	
8	0.8	A					400	15	20	54.9	54.0	0.98	◎	
9	0.8	A					500	15	20	57.9	56.9	0.98	◎	
10	0.8	A					550	15	20	57.3	56.9	0.99	◎	
11	0.8	A	Zn-Al-Mg系	大気中	無し	常温	450	20	20	53.2	52.8	0.99	◎	
12	0.8	A						30	20	55.2	54.3	0.98	◎	
13	0.8	A						40	20	57.5	56.3	0.98	◎	
14	0.8	A						70	20	54.9	53.3	0.97	◎	
15	0.8	A						108	20	56.4	55.4	0.98	◎	
16	1.4	A						15	20	53.2	52.9	0.99	◎	
17	1.4	B						15	20	54.5	54.0	0.99	◎	
18	0.8	C						15	20	57.8	56.9	0.98	◎	
19	1.0	D						15	20	57.8	56.9	0.98	◎	
20	1.0	E						15	20	56.3	54.7	0.97	◎	
21	1.1	F						15	20	56.4	54.2	0.96	◎	
22	0.8	A	Zn-Al-Mg系	大気中	無し	常温	450	15	0.05	3.1	0.2	0.06	X	比較例
23	0.8	A						15	0.1	4.4	0.5	0.11	X	
24	0.8	A						15	0.3	9.2	1.5	0.16	X	
25	0.8	A						振動付与なし					◎	
26	1.4	B											◎	
27	0.8	C											◎	
28	1.0	D											◎	
29	1.0	E											◎	
30	1.1	F											◎	

表3のNo. 1～21に示すように、溶融めっき浴中において本発明の範囲内の音響スペクトルが計測されるような条件にて溶融めっき浴中に振動を付与しつつ、鋼板にどぶ漬めめっきを施した場合、鋼板のめっき性が向上し、めっき品の不めっき率が10%未満となった。また、出力を5W～20WとしたNo. 3～21に示す例では、めっき品の不めっき率は0%であった。

[0108] これに対し、溶融めっき浴中に付与した振動が弱すぎる（音圧が低すぎる）場合、溶融めっき浴中において本発明の範囲内の音響スペクトルが計測されず、表3のNo. 22～24に示すように、めっき品の不めっき率は10%以上となった。また、溶融めっき浴中に振動を付与することなく溶融めっきを行った場合、表3のNo. 25～30に示すように、めっき品の不めっき率は80%以上であった。

[0109] （例1-1-1：Zn-Al-Mg系の溶融めっき浴種を使用、めっき密着性）

表1に示した鋼板Aについて、酸洗処理によって種々の酸化膜の厚さに調整した後、どぶ漬めめっきを行った。このこと以外の条件は上記の例1-1と同様とした。どぶ漬めめっき後の試料を供試材として、上述のようにめっき密着性の評価を行った。試験の結果をまとめ、表4に示す。

[0110]

[表4]

No.	板厚 (mm)	めっき 母材	めっき浴種	めっき浴 雰囲気	めっき母材 加熱有無	インレット温度	めっき浴温 (°C)	振動付与条件	酸洗条件				浴中の音響スペクトル				めっき 密着性	評価
								周波数 (kHz)	出力 (W)	酸洗液温 (°C)	塩酸濃度 (mass%)	酸洗時間 (sec)	酸化膜 厚さ (nm)	音響強度 (IA-NA) (dBm)	平均強度 (IB-NB) (dBm)	音響強度に対する 酸洗時間の平均強度の比 (IB-NB)/(IA-NA)		
41								15	0.5	80	10	180	3.4	11.2	3.1	0.28	◎	
42								15	1	80	10	180	3.4	15.8	8.8	0.56	◎	
43							450	15	5	80	10	180	3.4	28.3	18.0	0.64	◎	
44								15	10	80	10	180	3.4	25.8	18.4	0.71	◎	
45								15	20	80	10	180	3.4	56.3	54.9	0.98	◎	
46								15	30	80	10	180	3.4	57.9	56.9	0.98	◎	
47							380	15	20	80	10	180	3.4	56.3	54.9	0.98	◎	
48							400	15	20	80	10	180	3.4	54.9	54.0	0.98	◎	
49							500	15	20	80	10	180	3.4	57.9	56.9	0.98	◎	
50							550	15	20	80	10	180	3.4	57.3	56.9	0.99	◎	
51								20	20	80	10	180	3.4	53.2	52.8	0.99	◎	
52								30	20	80	10	180	3.4	55.2	54.3	0.98	◎	
53						常温		40	20	80	10	180	3.4	57.5	56.3	0.98	◎	
54	0.8	A	Zn-Al-Mg系	大気中	なし			70	20	80	10	180	3.4	54.9	53.3	0.97	◎	実施例
55								108	20	80	10	180	3.4	56.4	55.4	0.98	◎	
56								15	20	80	10	180	3.4	54.9	53.3	0.97	◎	
57								15	20	80	10	120	3.5	56.4	55.4	0.98	◎	
58								15	20	80	10	60	3.7	56.5	54.5	0.96	◎	
59								15	20	80	10	30	4.0	55.5	53.4	0.96	○	
60								15	20	80	10	10	5.2	54.8	53.4	0.97	△	
61								15	20	80	15	120	3.5	56.3	54.9	0.98	◎	
62								15	30	80	5	300	3.8	57.9	56.9	0.98	◎	
63								15	20	50	10	300	3.5	56.1	53.3	0.95	◎	
64								15	20	50	10	180	4.0	56.3	53.1	0.94	○	
65								15	20	50	10	120	4.1	55.9	53.6	0.96	○	
66								15	20	50	10	60	4.4	55.6	53.2	0.96	○	
67								15	0.05	80	10	180	3.4	3.1	0.2	0.06	X	比較例
68								15	0.1	80	10	180	3.4	4.4	0.5	0.11	X	
69								15	0.3	80	10	180	3.4	9.2	1.5	0.16	X	
70	0.8	A	Zn-Al-Mg系	大気中	なし	常温	450	15	20	80	10	5	6.1	55.1	54.2	0.98	X	
71								15	20	80	10	2	6.6	56.2	54.6	0.97	X	
72								15	20	80	10	酸洗なし	6.9	55.6	53.6	0.96	X	
73								振動付与なし		80	10	180	3.4	—	—	—	—	

表4のNo. 41～66に示すように、酸化膜の厚さを本発明の範囲内とし、溶融めっき浴中において本発明の範囲内の音響スペクトルが計測される

ような条件にて溶融めっき浴中に振動を付与しつつ、鋼板にどぶ漬めっきを施した場合、鋼板のめっき密着性が向上し、めっき品に対してめっき密着性試験を行った結果のめっき剥離率が10%未満となった。また、酸化膜の厚さが4 nm未満であったNo. 41~46、48~58、61~63に示す例では、めっき品に対してめっき密着性試験を行った結果のめっき剥離率が0%であった。

[0111] これに対し、溶融めっき浴中に付与した振動が弱すぎる（音圧が低すぎる）場合、酸化膜の厚さが本発明の範囲内であっても、溶融めっき浴中において本発明の範囲内の音響スペクトルが計測されず、表4のNo. 67~69に示すように、めっき品に対してめっき密着性試験を行った結果のめっき剥離率が10%以上となった。また、酸化膜の厚さが本発明の範囲外の場合、溶融めっき浴中において本発明の範囲内の音響スペクトルが計測されるような条件にて溶融めっき浴中に振動を付与しつつ、鋼板にどぶ漬めっきを施しても、表4のNo. 70~72に示すように、めっき品に対してめっき密着性試験を行った結果のめっき剥離率が10%以上となった。また、溶融めっき浴中に振動を付与することなく溶融めっきを行った場合、表4のNo. 73に示すように、めっき品にめっき層が十分に形成されず、めっき密着性について試験不可であった。

[0112] （例1-1-2：Zn-Al-Mg系の溶融めっき浴種を使用、めっき密着性、酸洗処理条件を変更）

表1に示した鋼板Aについて、塩酸以外の酸を用いて酸洗処理を行うことによって種々の酸化膜の厚さに調整した後、どぶ漬めっきを行った。塩酸と硝酸との混合液として、塩酸（HCl）を7.5質量%、硝酸（HNO₃）を2.5質量%、水（H₂O）を90質量%の割合で混合した、いわゆる王水を用いた。このこと以外の条件は上記の例1-1と同様とした。どぶ漬めっき後の試料を供試材として、上述のようにめっき密着性の評価を行った。試験の結果をまとめ、表5に示す。

[0113]

[表5]

No.	板厚 (mm)	めっき 母材	めっき溶媒	めっき溶 雰囲気	めっき母材 加熱有無	インレット温度 (°C)	めっき浴温 (°C)	振動付与条件			酸洗条件			浴中の音響レベル				めっき 密着性	評価
								周波数 (kHz)	出力 (W)	酸洗温度 (°C)	酸洗液種	濃度 (mass%)	酸洗時間 (sec)	酸化膜 厚さ (nm)	音響強度 (JA-NA) (dBm)	差数倍音程の 平均強度 (IB-NB) (dBm)	差数倍音程に対する 平均強度の比 (IB-NB)/(JA-NA)		
76	0.8	A	Zn-Al-Mg系	大気中	なし	常温	450	15	20	60	硫酸	10	180	4.1	56.2	55.1	0.98	○	実施例
77								15	20	60	塩酸+硝酸	10	180	4.8	54.5	53.1	0.97	○	

表5に示すように、No. 76は硫酸により酸洗処理を行い、No. 77は混酸により酸洗処理を行った。No. 76および77はいずれも、酸化膜

の厚さを本発明の範囲内とし、溶融めっき浴中において本発明の範囲内の音響スペクトルが計測されるような条件にて溶融めっき浴中に振動を付与しつつ、鋼板にどぶ漬めめっきを施した場合、鋼板のめっき密着性が向上し、めっき品に対してめっき密着性試験を行った結果のめっき剥離率が5%未満となった。

[0114] (例1-2: Al-Si系の溶融めっき浴種を使用、めっき濡れ性)

溶融めっき浴としてAl-9質量%Si-2質量%Fe系めっき浴を用いて、表1および表2に示した各種の鋼板にどぶ漬めめっきを行った。溶融めっき浴の温度は630℃～700℃、溶融めっき浴への鋼板の浸漬時間は12秒とし、鋼板を振動させる場合、鋼板を溶融めっき浴中へ浸漬開始してから10秒後に振動の付与を開始し、2秒間振動を付与した。鋼板を振動させる場合、基本周波数は15kHzとし、超音波振動子11の出力を10Wまたは0.05W～0.3Wに変化させた。これら以外の条件は上記の例1-1と同様とした。試験の結果をまとめ、表6に示す。

[0115]

[表6]

No.	板厚 (mm)	めっき 母材	めっき浴種	めっき浴 雰囲気	めっき母材 加熱有無	インレット温度	めっき浴温 (℃)	振動付与条件			浴中の音響スペクトル			めっき ぬれ性	評価				
								周波数 (kHz)	出力 (W)	音響強度 (IA-NA) (dBm)	整数倍音間の 平均強度 (IB-NB) (dBm)	音響強度に対する 整数倍音間の平均強度の比 (IB-NB)/(IA-NA)							
81	0.8	A	Al-9%Si系	大気中	無し	常温	630	15	10	25.0	13.1	0.52	◎	実施例					
82	0.8	A					660	15	10	25.1	13.2	0.53	◎						
83	0.8	A					700	15	10	26.7	15.1	0.57	◎						
84	1.4	B					660	15	10	26.1	15.2	0.58	◎						
85	0.8	C						15	10	25.5	15.5	0.61	◎						
86	1.0	D						15	10	24.4	13.3	0.55	◎						
87	1.0	E						15	10	25.3	15.1	0.60	◎						
88	1.1	F					15	10	24.9	14.1	0.57	◎							
89	0.8	A	Al-9%Si系	大気中	無し	常温	660	15	0.05	3.0	0.2	0.07	X	比較例					
90	0.8	A						15	0.1	4.9	0.3	0.06	X						
91	0.8	A						15	0.3	8.9	1.1	0.12	X						
92	0.8	A						振動付与なし								-	-	X	
93	1.4	B														-	-	X	
94	0.8	C														-	-	X	
95	1.0	D														-	-	X	
96	1.0	E														-	-	X	
97	1.1	F						-	-	X									

表6のNo. 81～88に示すように、溶融めっき浴中において本発明の範囲内の音響スペクトルが計測されるような条件にて溶融めっき浴中に振動

を付与しつつ、鋼板にどぶ漬けめっきを施した場合、鋼板のめっき性が向上し、めっき品の不めっき率は0%となった。

[0116] これに対し、溶融めっき浴中に付与した振動が弱すぎる（音圧が低すぎる）場合、溶融めっき浴中において本発明の範囲内の音響スペクトルが計測されず、表6のNo. 89～91に示すように、めっき品の不めっき率は10%以上となった。また、溶融めっき浴中に振動を付与することなく溶融めっきを行った場合、表6のNo. 92～97に示すように、めっき品の不めっき率は80%以上であった。

[0117] （例1－3：各種の溶融めっき浴種を使用、めっき濡れ性）

溶融めっき浴として、実施形態3の実施例2（例2－3）に示す各種の溶融めっき浴を用いて、表1および表2に示した各種の鋼板A～Fにどぶ漬けめっきを行った。溶融めっき浴M1～M10の組成は実施例2の表11に示され、溶融めっき浴M12の組成は実施例2の表12に示されている。また、めっき浴種M11は、Al－2質量%Fe系めっき浴であり、浴温は700℃である（めっき浴種M11は、表6に示す試験にて用いたAl－9質量%Si－2質量%Fe系めっき浴と異なり、Siを添加していない）。

[0118] 溶融めっき浴への鋼板の浸漬時間は12秒とし、鋼板を振動させる場合、鋼板を溶融めっき浴中へ浸漬開始してから10秒後に振動の付与を開始し、2秒間振動を付与した。

[0119] 例1－3における実施例においては、基本周波数を15kHz、超音波振動子11の出力を20Wと、それぞれ一定にして、溶融めっき浴中へ振動を付与した。比較例では、溶融めっき浴中へ振動を付与することなく、どぶ漬けめっきを行った。また、実施例および比較例において、鋼板A～Fとしては、板厚が0.8mmのものをを用いた。

[0120] 上記以外の条件は上記の例1－1と同様とした。試験の結果をまとめ、表7に示す。

[0121]

[表7]

No.	板厚 (mm)	めっき 母材	めっき 浴種	めっき浴 雰囲気	めっき母材 加熱有無	インレット 温度	めっき 浴温 (°C)	周波数 (kHz)	出力 (W)	浴中の音響スペクトル			めっき ぬれ性	評価
										音響強度 (IA-NA) (dBm)	整数倍音間の 平均強度 (IB-NB) (dBm)	音響強度に対する 整数倍音間の 平均強度の比 (IB-NB)/(IA-NA)		
101	0.8	A	M1	大気中	無し	常温	430	15	20	55.2	54.3	0.98	◎	実施例
102							430			54.9	53.3	0.97	◎	
103							430			56.3	54.9	0.98	◎	
104							430			53.2	52.8	0.99	◎	
105							450			54.5	54.0	0.99	◎	
106							450			57.8	56.9	0.98	◎	
107							470			56.2	54.9	0.98	◎	
108							660			56.3	54.8	0.97	◎	
109							660			56.3	54.5	0.97	◎	
110							660			56.1	54.0	0.96	◎	
111							700			57.7	56.8	0.98	◎	
112							280			57.8	56.1	0.97	◎	
113	0.8	B	M1	大気中	無し	常温	430	15	20	55.1	54.4	0.99	◎	
114							430			54.8	53.4	0.97	◎	
115							430			56.5	54.6	0.97	◎	
116							430			53.4	52.9	0.99	◎	
117							450			54.6	54.1	0.99	◎	
118							450			57.7	56.8	0.98	◎	
119							470			56.0	54.7	0.98	◎	
120							660			56.2	54.6	0.97	◎	
121							660			56.5	54.6	0.97	◎	
122							660			56.3	54.2	0.98	◎	
123							700			53.4	52.9	0.99	◎	
124							280			57.9	56.3	0.97	◎	
125	0.8	C	M1	大気中	無し	常温	430	15	20	54.9	54.5	0.99	◎	
126							430			54.7	53.4	0.98	◎	
127							430			56.6	54.7	0.97	◎	
128							430			53.4	52.4	0.98	◎	
129							450			54.5	54.2	0.99	◎	
130							450			57.7	56.8	0.98	◎	
131							470			56.1	54.8	0.98	◎	
132							660			56.2	54.6	0.97	◎	
133							660			56.6	54.6	0.96	◎	
134							660			56.2	54.3	0.97	◎	
135							700			56.1	54.8	0.98	◎	
136							280			57.8	56.0	0.97	◎	
137	0.8	D	M1	大気中	無し	常温	430	15	20	55.2	54.3	0.98	◎	
138							430			53.4	52.9	0.99	◎	
139							430			54.5	54.2	0.99	◎	
140							430			53.2	52.7	0.99	◎	
141							450			56.2	54.6	0.97	◎	
142							450			56.6	54.6	0.96	◎	
143							470			56.2	54.9	0.98	◎	
144							660			54.6	53.4	0.98	◎	
145							660			57.7	56.6	0.98	◎	
146							660			56.1	54.1	0.96	◎	
147							700			54.6	54.1	0.99	◎	
148							280			57.8	56.1	0.97	◎	
149	0.8	E	M1	大気中	無し	常温	430	15	20	55.2	54.3	0.98	◎	
150							430			54.9	53.3	0.97	◎	
151							430			54.6	54.1	0.99	◎	
152							430			56.5	54.6	0.97	◎	
153							450			53.4	52.9	0.99	◎	
154							450			54.6	54.1	0.99	◎	
155							470			56.2	54.6	0.97	◎	
156							660			56.6	54.6	0.96	◎	
157							660			56.3	54.5	0.97	◎	
158							660			56.1	54.1	0.96	◎	
159							700			56.6	54.6	0.96	◎	
160							280			57.8	56.1	0.97	◎	
161	0.8	F	M1	大気中	無し	常温	430	15	20	56.5	54.6	0.97	◎	
162							430			56.3	54.5	0.97	◎	
163							430			56.1	54.1	0.96	◎	
164							430			57.7	56.8	0.98	◎	
165							450			56.1	54.8	0.98	◎	
166							450			56.2	54.6	0.97	◎	
167							470			56.2	54.9	0.98	◎	
168							660			56.5	54.6	0.97	◎	
169							660			53.4	52.9	0.99	◎	
170							660			56.1	54.1	0.96	◎	
171							700			53.4	52.9	0.99	◎	
172							280			57.8	56.1	0.97	◎	
173	0.8	A	M1	大気中	無し	常温	430	振動付与なし		-	-	-	××	比較例
174							430			-	-	-	××	
175							430			-	-	-	××	
176							430			-	-	-	××	
177							450			-	-	-	××	
178							450			-	-	-	××	
179							470			-	-	-	××	
180							660			-	-	-	××	
181							660			-	-	-	××	
182							660			-	-	-	××	
183							700			-	-	-	××	
184							280			-	-	-	××	

表7のNo. 101～172に示すように、溶融めっき浴中において本発明の範囲内の音響スペクトルが計測されるような条件にて溶融めっき浴中に

振動を付与しつつ、鋼板にどぶ漬けめっきを施した場合、鋼板のめっき性が向上し、めっき品の不めっき率が0%であった。

[0122] これに対し、溶融めっき浴中に振動を付与することなく溶融めっきを行った場合、表7のNo. 173～184に示すように、めっき品の不めっき率は80%以上であった。

[0123] (例1-3' : 各種の溶融めっき浴種を使用、めっき密着性)

表1に示した鋼板Aについて、塩酸を用いて酸洗処理を行うことによって酸化膜の厚さを低減した後、溶融めっき浴として、実施形態3の実施例2(例2-3)に示す各種の溶融めっき浴を用いて、どぶ漬けめっきを行った。溶融めっき浴M1～M10の組成は実施例2の表11に示されている。

[0124] 例1-3における実施例においては、基本周波数を15kHz、超音波振動子11の出力を20Wと、それぞれ一定にして、溶融めっき浴中へ振動を付与した。比較例では、溶融めっき浴中へ振動を付与することなく、どぶ漬けめっきを行った。また、実施例および比較例において、鋼板Aとしては、板厚が0.8mmのものをを用いた。

[0125] 上記以外の条件は上記の例1-1と同様とした。試験の結果をまとめ、表8に示す。

[0126]

[表8]

No.	板厚	めっき母材	めっき浴種	めっき浴雰囲気	めっき母材加熱有無	インレット温度	振動付与条件		酸洗条件				浴中の音響スペクトル (dBm)				めっき密着性	評価
							周波数 (kHz)	出力 (W)	酸洗液温 (℃)	増酸濃度 (mass%)	酸洗時間 (sec)	酸化膜厚さ (nm)	音響強度 (IA-NA) (dBm)	整数倍音間の平均強度 (IB-NB) (dBm)	音響強度に対する整数倍音間の平均強度の比 (IB-NB)/(IA-NA)			
191	0.8	A	M1	大気中	なし	常温	15	20	80	10	180	3.4	57.3	56.1	0.98	◎	実施例	
192	0.8		M2						80	10	180	3.4	57.6	56.4	0.98	◎		
193	0.8		M3						80	10	180	3.4	55.3	54.2	0.98	◎		
194	0.8		M4						80	10	180	3.4	57.9	56.1	0.97	◎		
195	0.8		M5						80	10	180	3.4	57.6	56.1	0.97	◎		
196	0.8		M6						80	10	180	3.4	57.8	56.5	0.98	◎		
197	0.8		M7						80	10	180	3.4	55.2	54.1	0.98	◎		
198	0.8		M8						80	10	180	3.4	57.4	56.1	0.98	◎		
199	0.8		M9						80	10	180	3.4	57.4	56.5	0.98	◎		
200	0.8		M10						80	10	180	3.4	54.9	54.1	0.99	◎		
201	0.8	A	M1	大気中	なし	常温	15	20	酸洗なし				58.2	56.2	0.97	XX	比較例	
202	0.8		M2										57.4	56.3	0.98	XX		
203	0.8		M3										57.5	56.1	0.98	XX		
204	0.8		M4										57.4	56.5	0.98	XX		
205	0.8		M5										57.6	56.4	0.98	XX		
206	0.8		M6										55.5	54.2	0.98	XX		
207	0.8		M7										56.2	55.1	0.98	XX		
208	0.8		M8										57.2	54.9	0.96	XX		
209	0.8		M9										57.7	55.3	0.96	XX		
210	0.8		M10										57.4	55.6	0.97	XX		
211	0.8	A	M1	大気中	なし	常温	振動付与なし	80	10	180	3.4	—	—	—	—	—		
212	0.8		M2															
213	0.8		M3															
214	0.8		M4															
215	0.8		M5															
216	0.8		M6															
217	0.8		M7															
218	0.8		M8															
219	0.8		M9															
220	0.8		M10															

表8のNo. 191～200に示すように、酸化膜の厚さを本発明の範囲内とし、溶融めっき浴中において本発明の範囲内の音響スペクトルが計測さ

れるような条件にて溶融めっき浴中に振動を付与しつつ、鋼板にどぶ漬けめっきを施した場合、鋼板のめっき密着性が向上し、めっき品に対してめっき密着性試験を行った結果のめっき剥離率が0%であった。

[0127] これに対し、酸化膜の厚さが本発明の範囲外の場合、溶融めっき浴において本発明の範囲内の音響スペクトルが計測されるような条件にて溶融めっき浴中に振動を付与しつつ、鋼板にどぶ漬けめっきを施しても、表8のNo. 201～210に示すように、めっき品に対してめっき密着性試験を行った結果のめっき剥離率が80%以上となった。また、溶融めっき浴中に振動を付与することなく溶融めっきを行った場合、表8のNo. 211～220に示すように、めっき品にめっき層が十分に形成されず、めっき密着性について試験不可であった。

[0128] [実施形態2]

本発明の他の実施形態について、以下に説明する。なお、説明の便宜上、上記実施形態にて説明した部材と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を繰り返さない。

[0129] 前記実施形態1における溶融めっき装置1（図1参照）では、溶融めっき浴20内における導波棒31の先端と鋼板2の表面との距離L1を10mmに固定して、音響スペクトルを測定した。本発明者の更なる検討によれば、音響スペクトルを測定する位置の変化に伴って、音響スペクトルにおける上記特徴的強度比は変化し得ることがわかった。

[0130] そこで、上記距離L1を1mm～80mmと変化させるとともに、超音波振動子11の出力を0.1W～20Wに変化させて音響スペクトルを測定した。その結果を図7の(a)～(e)に示す。図7の(a)～(e)は、各距離L1において超音波振動子11の出力を変化させて測定した音響スペクトルを示すグラフであり、(a)は距離L1が1mm、(b)は距離L1が5mm、(c)は距離L1が10mm、(d)は距離L1が30mm、(e)は距離L1が80mmの場合をそれぞれ示している。

[0131] 図8は、上記距離L1と上記特徴的強度比との関係を示すグラフである。

図8に示すように、距離 L_1 が遠くなるほど、特徴的強度比は低下する傾向にあり、特に、出力の弱い（具体的には0.1W、0.5W）場合にはその傾向が顕著である。このことから、例えば出力が0.1Wまたは0.5Wの場合、音響スペクトルを検知するためには、距離 L_1 を10mm以下とすることが好ましいといえる。

[0132] また、図7の(a)～(e)に示すように、距離 L_1 が大きすぎると、音響スペクトルの信号強度が小さくなり、ノイズレベルを下回ることにより信号を検出し難いことがある。そのため、溶融めっき浴20内の振動状態を正確に評価し難いことがある。よって、本溶融めっき方法では、出力が0.5W以上であるとともに、距離 L_1 は10mm以下であることが好ましい。

[0133] 〔実施形態3〕

本発明の他の実施形態について、以下に説明する。なお、説明の便宜上、上記実施形態にて説明した部材と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を繰り返さない。

[0134] 前記実施形態1および実施形態2では、超音波ホーン10の先端に鋼板2を取り付けた状態において、超音波ホーン10を用いて鋼板2に振動を付与していた。これに対して、本実施形態では、超音波ホーン10の先端に振動板を取り付けた状態において、超音波ホーン10を用いて振動板に振動を付与し、溶融めっき浴20を介して、鋼板2に間接的に振動を与える点が異なっている。

[0135] （溶融めっき装置）

本実施形態における溶融めっき方法を実施する溶融めっき装置60について、図9を用いて説明する。なお、溶融めっき装置60は一例であって、本溶融めっき方法を実施する装置は、特に限定されるものではない。図9は、本実施の形態における溶融めっき方法を実施する溶融めっき装置60を示す概略図である。

[0136] 図9に示すように、溶融めっき装置60は、ガス還元加熱部61と、溶融めっき部62と、超音波ホーン10と、音響スペクトルを測定する測定装置

50と、を備えている。ガス還元加熱帯61は、雰囲気ガス導入部61aおよび加熱部61bを備え、鋼板2に対して所望の雰囲気にて加熱処理を行うことが可能となっている。

[0137] 溶融めっき部62では、ルツボ炉41の上方の空間が、ポートフランジ64およびOリング65によって大気から遮断されている。また、ポートフランジ64の一部には雰囲気ガス導入部66が設けられており、溶融めっき部62における雰囲気を制御することができるようになっている。

[0138] ガス還元加熱帯61と溶融めっき部62との間にはゲートバルブ63が設けられている。ガス還元加熱帯61にて処理された鋼板2は、ゲートバルブ63を開いて、大気に晒されることなく溶融めっき部62に移送される。鋼板2は、ゲートバルブ63よりも上のガス還元加熱帯61において、雰囲気制御および加熱処理といった前処理を受けたのちに、めっき浴21の中に入入する。

[0139] また、本実施形態の溶融めっき装置60では、超音波ホーン10の先端に鋼板2ではなく振動板70が固定されている。この振動板70は、ここでは、材質が普通鋼（表1の鋼板Aと同じ鋼種）であって、長さ150mm×幅50mm×厚さ0.8mmの板を用いた。振動板70の振動によって、溶融めっき浴金属21に振動を付与する。これにより、溶融めっき浴金属21を介して、鋼板2に振動が与えられる。すなわち、溶融めっき装置60は、鋼板2に間接的に振動を付与するようになっている。なお、振動板70としては、上記の材質に限定されない。振動板70は、溶融めっき浴中に浸漬された場合に耐侵食性が強く、溶融めっき浴に対する濡れ性が良くない材質のものが好ましく、例えばセラミックスを用いることができる。

[0140] その他の測定装置50等の構成は、前述の溶融めっき装置40（図5参照）と同様であるため、詳しい説明を省略する。

[0141] 上記のような溶融めっき装置60は、連続式溶融めっき方法へと適用することが可能である。つまり、連続式溶融めっき方法では、鋼板に直接的に振動を付与することは難しいが、溶融めっき装置60のように鋼板2に間接的

に振動を付与することができる。よって、上記のような溶融めっき装置60を用いて実証された結果は、連続式溶融めっき方法に適用することができる。連続式溶融めっき方法への適用例について、具体的には後述する。

[0142] 〔実施例2〕

本発明の実施形態3における溶融めっき方法の実施例について以下に説明する。本実施例では、上述の図9に示す溶融めっき装置60を用いた。

[0143] 前記実施例1と同様に各種の鋼板A～F（表1および表2参照）を用いるとともに、Zn-AI-Mg系の溶融めっき浴またはAl-9質量%Si-2質量%Fe系めっき浴を用いて、各種の条件にて溶融めっきを行った。

[0144] （例2-1：ガス還元加熱帯61における加熱処理無し）

各種の鋼板にはそれぞれ前処理としてアルカリ脱脂処理を行った。溶融めっき浴として、前述の実施例1の例1-1におけるZn-AI-Mg系めっき浴、および実施例1の例1-2におけるAl-9%Si系めっき浴を用いた。溶融めっき部62における雰囲気気を大気雰囲気、窒素雰囲気、3%水素-窒素雰囲気、または30%水素-窒素雰囲気に変化させた。ガス還元加熱帯61における雰囲気気制御および加熱処理は行わなかった。溶融めっき浴への鋼板の浸漬時間は12秒とし、超音波ホーン10を用いて振動板70を振動させて溶融めっき浴中へ振動を付与する場合、鋼板を溶融めっき浴中へ浸漬開始してから10秒後に振動の付与を開始し、2秒間振動を付与した。振動板70を振動させる場合、基本周波数を15kHz、超音波振動子11の出力を30Wと、それぞれ一定にして、溶融めっき浴中へ振動を付与した。

[0145] 振動板と鋼板との距離（間隔）が5mmとなるように、溶融めっき浴中における鋼板および振動板の配置を調整した。鋼板と導波棒の先端との互いの距離は5mmとした。

[0146] また、比較例として、溶融めっき浴中へ振動を付与することなく、溶融めっき装置60を用いて鋼板にどぶ漬めめっきを行った。試験の結果をまとめ、表9に示す。

[0147]

[表9]

No.	板厚 (mm)	めっき 母材	めっき浴種	めっき 浴温 (℃)	めっき浴 雰囲気	めっき 母材 加熱 有無	めっき 母材 加熱 雰囲気	インレット 温度	振動付与条件				振動板と めっき母材 の間隔 (mm)	浴中の音響スペクトル			めっき ぬれ性	評価		
									板厚 (mm)	振動板	周波数 (kHz)	出力 (W)		音響強度 (IA-NA) (dBm)	整数倍音間の 平均強度 (IB-NB) (dBm)	音響強度に対する 整数倍音間の 平均強度の比 (IB-NB)/(IA-NA)				
441	0.8	A	Zn-Al-Mg系	450	大気	無し	常温	0.8	A	15	30	5	64.3	63.4	0.99	◎	実施例			
442	1.4	B											64.2	62.1	0.97	◎				
443	0.8	C											63.2	62.0	0.98	◎				
444	1.0	D											64.6	63.1	0.98	◎				
445	1.0	E											65.5	64.5	0.98	◎				
446	1.1	F											65.2	64.8	0.99	◎				
447	0.8	A	Al-9%Si系										660	39.5	30.2	0.76		◎	実施例	
448	1.4	B												39.2	30.1	0.77		◎		
449	0.8	C												38.9	29.9	0.77		◎		
450	1.0	D												38.8	30.2	0.78		◎		
451	1.0	E												39.5	31.1	0.79		◎		
452	1.1	F												39.4	30.9	0.78		◎		
453	0.8	A	Zn-Al-Mg系	450	N ₂	無し	常温	0.8	A	15	30	5	64.1	63.1	0.98	◎	実施例			
454	1.4	B											64.3	62.2	0.97	◎				
455	0.8	C											63.1	62.4	0.99	◎				
456	1.0	D											63.2	62.0	0.98	◎				
457	1.0	E											65.2	64.6	0.99	◎				
458	1.1	F											64.9	64.1	0.99	◎				
459	0.8	A	Al-9%Si系										660	N ₂	39.6	30.5		0.77	◎	実施例
460	1.4	B												N ₂	39.3	30.2		0.77	◎	
461	0.8	C												N ₂	39.0	30.3		0.78	◎	
462	1.0	D												N ₂	39.9	30.2		0.76	◎	
463	1.0	E												N ₂	39.5	30.9		0.78	◎	
464	1.1	F												N ₂	38.9	31.0		0.80	◎	
465	0.8	A	Zn-Al-Mg系	450	3%H ₂ -N ₂	無し	常温	0.8	A	15	30	5	63.2	62.2	0.98	◎	実施例			
466	1.4	B											63.4	62.3	0.98	◎				
467	0.8	C											64.2	63.1	0.98	◎				
468	1.0	D											64.1	62.1	0.97	◎				
469	1.0	E											65.1	64.5	0.99	◎				
470	1.1	F											64.3	62.1	0.97	◎				
471	0.8	A	Al-9%Si系										660	39.3	30.1	0.77		◎	実施例	
472	1.4	B												39.1	30.1	0.77		◎		
473	0.8	C												39.1	30.7	0.79		◎		
474	1.0	D												38.8	30.5	0.79		◎		
475	1.0	E												38.6	30.1	0.78		◎		
476	1.1	F												38.1	29.9	0.78		◎		
477	0.8	A	Zn-Al-Mg系	450	30%H ₂ -N ₂	無し	常温	0.8	A	15	30	5	64.1	63.4	0.99	◎	実施例			
478	1.4	B											64.3	63.1	0.98	◎				
479	0.8	C											63.1	62.2	0.99	◎				
480	1.0	D											64.1	63.3	0.99	◎				
481	1.0	E											65.1	63.3	0.97	◎				
482	1.1	F											64.9	63.9	0.98	◎				
483	0.8	A	Al-9%Si系										660	39.1	30.3	0.77		◎	比較例	
484	1.4	B												38.3	30.2	0.79		◎		
485	0.8	C												39.1	30.9	0.79		◎		
486	1.0	D												38.4	29.9	0.78		◎		
487	1.0	E												39.4	31.2	0.79		◎		
488	1.1	F												38.9	30.9	0.79		◎		
489	0.8	A	Zn-Al-Mg系	450	大気	無し	常温						-	-	-	××				
490	0.8	A	Al-9%Si系	660	大気								-	-	-	××				
491	0.8	A	Zn-Al-Mg系	450	N ₂								-	-	-	××				
492	0.8	A	Al-9%Si系	660	N ₂								-	-	-	××				
493	0.8	A	Zn-Al-Mg系	450	3%H ₂ -N ₂								-	-	-	××				
494	0.8	A	Al-9%Si系	660	3%H ₂ -N ₂								-	-	-	××				
495	0.8	A	Zn-Al-Mg系	450	30%H ₂ -N ₂								-	-	-	××				
496	0.8	A	Al-9%Si系	660	30%H ₂ -N ₂								-	-	-	××				
497	0.8	C	Zn-Al-Mg系	450	大気								-	-	-	××				
498	0.8	C	Al-9%Si系	660	大気								-	-	-	××				
499	0.8	C	Zn-Al-Mg系	450	N ₂								-	-	-	××				
500	0.8	C	Al-9%Si系	660	N ₂								-	-	-	××				
501	0.8	C	Zn-Al-Mg系	450	3%H ₂ -N ₂								-	-	-	××				
502	0.8	C	Al-9%Si系	660	3%H ₂ -N ₂								-	-	-	××				
503	0.8	C	Zn-Al-Mg系	450	30%H ₂ -N ₂								-	-	-	××				
504	0.8	C	Al-9%Si系	660	30%H ₂ -N ₂								-	-	-	××				

表9のNo. 441～488に示すように、溶融めっき浴中において本発明の範囲内の音響スペクトルが計測されるような条件にて溶融めっき浴中に振動を付与しつつ、鋼板に溶融めっきを施した場合、鋼板のめっき性が向上し、各種いずれの条件においてもめっき品のめっき率が0%となった。

[0148] これに対し、溶融めっき浴中に振動を付与することなく溶融めっきを行った場合、表9のNo. 489～504に示すように、各種いずれの条件においてもめっき品のめっき率は80%以上であった。

[0149] (例 2 - 2 : ガス還元加熱帯 6 1 における加熱処理有り)

ガス還元加熱帯 6 1 における雰囲気制御および加熱処理を行うとともに、鋼板を溶融めっき浴中へ浸漬開始してから 2 秒後に振動の付与を開始し、2 秒間振動を付与したこと以外は上記の例 2 - 1 と同様にして、溶融めっきを行った。試験の結果をまとめ、表 10 に示す。

[0150] [表10]

No.	板厚 (mm)	めっき 母材	めっき溶媒	めっき 浴温 (℃)	めっき溶 雰囲気	めっき 母材 加熱 温度 (℃)	インレット 温度 (℃)	振動付与条件				振動板と めっき母材 の間隔 (mm)	浴中の音響スペクトル			めっき ぬれ性	評価						
								板厚 (mm)	振動板	周波数 (kHz)	出力 (W)		音響強度 (IA-NA) (dBm)	整数倍音間の 平均強度 (IB-NB) (dBm)	音響強度に対する 整数倍音間の 平均強度の比 (IB-NB)/(IA-NA)								
261	0.8	A	Zn-Al-Mg系	450	大気	500	460	0.8	A	15	30	5	64.2	62.9	0.98	○	実施例						
262	1.4	B											64.4	61.9	0.96	○							
263	0.8	C											63.3	61.8	0.98	○							
264	1.0	D											63.4	61.4	0.97	○							
265	1.0	E											66.2	64.3	0.97	○							
266	1.1	F											63.2	62.1	0.98	○							
267	0.8	A	Al-9%Si系	660		680	650						0.8	A	15	30		5	39.3	30.6	0.78	○	実施例
268	1.4	B																	39.3	30.3	0.77	○	
269	0.8	C																	39.2	30.4	0.78	○	
270	1.0	D																	39.2	30.7	0.78	○	
271	1.0	E																	39.4	30.1	0.76	○	
272	1.1	F																	38.9	29.9	0.77	○	
273	0.8	A	Zn-Al-Mg系	450	N ₂	500	460	0.8	A	15	30	5					64.3		63.2	0.98	◎	実施例	
274	1.4	B															64.1		62.3	0.97	◎		
275	0.8	C															64.9		63.3	0.98	◎		
276	1.0	D															63.8		62.4	0.98	◎		
277	1.0	E															64.9		64.0	0.99	◎		
278	1.1	F															62.9		62.1	0.99	◎		
279	0.8	A	Al-9%Si系	660		680	650						0.8	A	15	30	5	38.9	29.9	0.77	◎		実施例
280	1.4	B																38.7	29.8	0.77	◎		
281	0.8	C																39.1	30.7	0.79	◎		
282	1.0	D																39.4	31.1	0.79	◎		
283	1.0	E																39.1	29.9	0.76	◎		
284	1.1	F																38.3	30.3	0.79	◎		
285	0.8	A	Zn-Al-Mg系	450	3% H_2 -N ₂	500	460	0.8	A	15	30	5						64.3	63.1	0.98	◎	実施例	
286	1.4	B																64.1	63.1	0.98	◎		
287	0.8	C																63.1	61.1	0.97	◎		
288	1.0	D																62.2	61.2	0.98	◎		
289	1.0	E																64.4	63.3	0.98	◎		
290	1.1	F																63.9	62.1	0.97	◎		
291	0.8	A	Al-9%Si系	660		680	650						0.8	A	15	30	5	38.9	30.3	0.78	◎		実施例
292	1.4	B																38.3	30.2	0.79	◎		
293	0.8	C																39.3	30.9	0.79	◎		
294	1.0	D																38.3	29.9	0.78	◎		
295	1.0	E																38.9	31.2	0.80	◎		
296	1.1	F																39.9	30.9	0.77	◎		
297	0.8	A	Zn-Al-Mg系	450	30% H_2 -N ₂	500	460	0.8	A	15	30	5						63.8	62.3	0.98	◎	実施例	
298	1.4	B																64.1	63.1	0.98	◎		
299	0.8	C																63.3	61.1	0.97	◎		
300	1.0	D																64.5	61.2	0.95	◎		
301	1.0	E																64.9	62.2	0.96	◎		
302	1.1	F																65.1	62.3	0.96	◎		
303	0.8	A	Al-9%Si系	660		680	650						0.8	A	15	30	5	38.8	30.3	0.78	◎		比較例
304	1.4	B																38.3	30.4	0.79	◎		
305	0.8	C																39.3	30.7	0.78	◎		
306	1.0	D																39.2	30.2	0.77	◎		
307	1.0	E																39.4	30.9	0.79	◎		
308	1.1	F																39.1	30.4	0.78	◎		
309	0.8	A	Zn-Al-Mg系	450	大気	500	大気	460	振動付与なし									-	-	-	××	比較例	
310	0.8	A	Al-9%Si系	660	大気	680	大気	650										-	-	-	××		
311	0.8	A	Zn-Al-Mg系	450	N ₂	500	N ₂	460										-	-	-	×		
312	0.8	A	Al-9%Si系	660	N ₂	680	N ₂	650										-	-	-	×		
313	0.8	A	Zn-Al-Mg系	450	3% H_2 -N ₂	500	3% H_2 -N ₂	460										-	-	-	×		
314	0.8	A	Al-9%Si系	660	3% H_2 -N ₂	680	3% H_2 -N ₂	650										-	-	-	×		
315	0.8	A	Zn-Al-Mg系	450	30% H_2 -N ₂	500	30% H_2 -N ₂	460					-	-	-	◎							
316	0.8	A	Al-9%Si系	660	30% H_2 -N ₂	680	30% H_2 -N ₂	650					-	-	-	◎							
317	0.8	C	Zn-Al-Mg系	450	大気	500	大気	460					-	-	-	××							
318	0.8	C	Al-9%Si系	660	大気	680	大気	650					-	-	-	××							
319	0.8	C	Zn-Al-Mg系	450	N ₂	500	N ₂	460					-	-	-	×							
320	0.8	C	Al-9%Si系	660	N ₂	680	N ₂	650					-	-	-	×							
321	0.8	C	Zn-Al-Mg系	450	3% H_2 -N ₂	500	3% H_2 -N ₂	460					-	-	-	×							
322	0.8	C	Al-9%Si系	660	3% H_2 -N ₂	680	3% H_2 -N ₂	650					-	-	-	×							
323	0.8	C	Zn-Al-Mg系	450	30% H_2 -N ₂	500	30% H_2 -N ₂	460					-	-	-	×							
324	0.8	C	Al-9%Si系	660	30% H_2 -N ₂	680	30% H_2 -N ₂	650					-	-	-	×							

表 10 の No. 261 ~ 272 に示すように、大気雰囲気にて鋼板を加熱

した後、鋼板を溶融めっき浴に進入させた場合（鋼板の表面に比較的厚い酸化膜を有する場合）であっても、溶融めっき浴中において本発明の範囲内の音響スペクトルが計測されるような条件にて振動を付与していることによって、めっき品の不めっき率は1%未満となった。

[0151] また、表10のNo. 273～308に示すように、ガス還元加熱帯61における加熱雰囲気および溶融めっき浴の雰囲気を非酸化性雰囲気とした場合、鋼板を加熱した状態にて鋼板を溶融めっき浴に進入させても、溶融めっき浴中において本発明の範囲内の音響スペクトルが計測されるような条件にて振動を付与していることによって、めっき品の不めっき率は0%となった。

[0152] これに対し、大気雰囲気にて鋼板を加熱した後、溶融めっき浴中に振動を付与することなく溶融めっきを行った場合、表10のNo. 309、310、317、318に示すように、めっき品の不めっき率は80%以上であった。

[0153] また、表10のNo. 311～314、319～324に示すように、ガス還元加熱帯61における加熱雰囲気および溶融めっき浴の雰囲気を非酸化性雰囲気として、溶融めっき浴中に振動を付与することなく溶融めっきを行った場合、めっき品の不めっき率は10%以上80%未満となった。

[0154] なお、従来技術と同様に、鋼板に還元加熱処理を行って、還元雰囲気下で溶融めっきを行った場合、表10のNo. 315、316に示すように、めっき品の不めっき率は0%であった。

[0155] （例2-3：ガス還元加熱帯61における加熱処理無し・各種のめっき浴使用）

下記表11、表12に示す組成の溶融めっき浴を用い、溶融めっき部62における雰囲気を3%水素－窒素雰囲気としたこと以外は上記の例2-1と同様にして、溶融めっきを行った。めっき浴種M11は、A1-2質量%Fe系めっき浴、浴温は700℃である（めっき浴種M11は、表6に示す試験にて用いたA1-9質量%Si-2質量%Fe系めっき浴と異なり、Si

を添加していない)。試験の結果をまとめ、表 13 に示す。

[表11]

めっき 浴種	めっき浴組成(質量%)				めっき浴温 (°C)
	Al	Mg	Si	備考	
M1	0.2	—	—	残部 Zn	430
M2	1.5	1.5	—	残部 Zn	430
M3	2.5	3.0	—	残部 Zn	430
M4	2.5	3.0	0.04	残部 Zn	430
M5	11.0	3.0	—	残部 Zn	450
M6	11.0	3.0	0.20	残部 Zn	450
M7	18.0	8.0	—	残部 Zn	470
M8	55.0	2.0	0.5	残部 Zn	660
M9	55.0	2.0	0.3	残部 Zn	660
M10	55.0	—	1.6	残部 Zn	660

[表12]

めっき 浴種	めっき浴組成(質量%)		めっき浴温 (°C)
	Zn	備考	
M12	8.5	残部Sn	280

[0156]

[表13]

No.	板厚 (mm)	めっき 母材	めっき浴 雰囲気	めっき 母材 加熱 有無	めっき 母材 加熱 雰囲気	インレット 温度	振動付与条件				振動板と めっき母材 の間隔 (mm)	浴中の音響スペクトル			めっき ぬれ性	評価
							板厚 (mm)	振動板	周波数 (kHz)	出力 (W)		音響強度 (IA-NA) (dBm)	整数倍音間の 平均強度 (IB-NB) (dBm)	音響強度に対する 整数倍音間の 平均強度の比 (IB-NB)/(IA-NA)		
331	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	63.2	62.2	0.98	◎	実施例
332	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	64.6	63.1	0.98	◎	比較例
333	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	64.1	62.8	0.98	◎	実施例
334	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	65.1	63.3	0.97	◎	比較例
335	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	64.9	63.2	0.97	◎	実施例
336	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	63.7	61.2	0.96	◎	比較例
337	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	64.6	62.9	0.97	◎	実施例
338	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	44.3	35.5	0.80	◎	比較例
339	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	42.1	33.4	0.79	◎	実施例
340	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	43.2	34.2	0.79	◎	比較例
341	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	39.3	30.1	0.77	◎	実施例
342	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	38.7	29.2	0.77	◎	比較例
343	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	—	—	—	×	実施例
344	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	—	—	—	×	比較例
345	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	—	—	—	×	実施例
346	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	—	—	—	×	比較例
347	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	—	—	—	×	実施例
348	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	—	—	—	×	比較例
349	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	—	—	—	×	実施例
350	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	—	—	—	×	比較例
351	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	—	—	—	×	実施例
352	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	—	—	—	×	比較例
353	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	—	—	—	×	実施例
354	0.8	A	15	30	振動付与なし	5	0.8	A	15	30	5	—	—	—	×	比較例

表13のNo. 331、333、335、337、339、341、343、345、347、349、351、353に示すように、溶融めっき浴中において本発明の範囲内の音響スペクトルが計測されるような条件にて溶融めっき浴中に振動を付与しつつ、鋼板にどぶ漬めめっきを施した場合、鋼板のめっき性が向上し、めっき品の不めっき率が0%となった。

[0157] これに対し、溶融めっき浴中に振動を付与することなく溶融めっきを行っ

た場合、表13のNo. 332、334、336、338、340、342、344、346、348、350、352、354に示すように、めっき品の不めっき率は10%以上であった。

[0158] 〔実施形態4〕

本発明の溶融めっき方法により製造された溶融めっき鋼板は、めっき層の表面に、耐食性および皮膜密着性を向上させる下地化成処理皮膜が形成されている。下地化成処理皮膜としては、無機系皮膜が好ましく、さらに具体的には、バルブメタルの酸化物または水酸化物と、バルブメタルのフッ化物とを含有するものが好ましい。ここで「バルブメタル」とは、その酸化物が高い絶縁抵抗を示す金属をいう。バルブメタル元素としては、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、MoおよびWから選ばれる1種または2種以上の元素が好ましい。また、下地化成処理皮膜は、可溶性または難溶性の金属リン酸塩または複合リン酸塩を含んでいてもよい。さらに、下地化成処理皮膜は、フッ素系、ポリエチレン系、スチレン系などの有機ワックス、または、シリカ、二硫化モリブデン、タルクなどの無機質潤滑剤などを含んでいてもよい。下地化成処理皮膜は、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、オレフィン樹脂、ポリステル樹脂などをベースとする有機系皮膜であってもよい。

[0159] また、本発明の溶融めっき方法により製造された溶融めっき鋼板は、めっき層の表面に、ポリエステル系、アクリル樹脂系、フッ素樹脂系、塩化ビニル樹脂系、ウレタン樹脂系、エポキシ樹脂系等の樹脂系塗料を、ロール塗装、スプレー塗装、カーテンフロー塗装、ディップ塗装等の方法により塗装することができる。あるいはアクリル樹脂フィルム等のプラスチックフィルムを積層する際のフィルムラミネートの基材として用いることもできる。

[0160] 〔実施形態5〕

本発明の他の実施形態について、以下に説明する。なお、説明の便宜上、上記実施形態にて説明した部材と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を繰り返さない。

[0161] 本実施形態における溶融めっき方法では、超音波ホーンの一部を溶融めっき浴中に浸漬させて、超音波ホーンの先端から溶融めっき浴に振動を付与する。これにより、超音波ホーンの先端から、溶融めっき浴を介して間接的に鋼板へ振動を伝達させて、鋼板にどぶ漬めめっきを施す。

[0162] (溶融めっき装置)

本実施形態における溶融めっき方法を実施する溶融めっき装置80について、図10を用いて説明する。なお、溶融めっき装置80は一例であって、本溶融めっき方法を実施する装置は、特に限定されるものではない。図10は、本実施の形態における溶融めっき方法を実施する溶融めっき装置80を示す概略図である。

[0163] 図10に示すように、溶融めっき装置80は、昇降装置81と、超音波ホーン10Aと、音響スペクトルを測定する測定装置50と、溶融めっき浴金属21が貯留されたカーボンルツボ42と、を備えている。溶融めっき装置80では、大気中で、かつ、鋼板2を加熱することなく、鋼板2が溶融めっき浴20中に浸漬される。

[0164] 昇降装置81は、鋼板2を保持した状態にて、鋼板2を溶融めっき浴20中に浸漬させること、および、鋼板2を溶融めっき浴20から引き上げることを可能とする装置である。昇降装置81としては、公知の装置を用いればよく、詳細な説明は省略する。

[0165] 超音波ホーン10Aは、超音波振動子11と、先端部17と、超音波振動子11および先端部17を接続する接続部16と、を備えている。超音波振動子11は、振動子固定ステージ19によって固定されている。接続部16は、超音波振動子11にて発生した振動の周波数に対応して共振し易い長さを有している。接続部16は、単なるアダプタであってもよく、超音波振動子11にて発生した振幅を増幅して先端部17に伝達するブースターであってもよい。

[0166] 超音波ホーン10Aにおける先端部17の少なくとも一部が溶融めっき浴20に浸漬された状態で、超音波振動子11が、超音波電源装置D1から送

信された超音波信号を受信して超音波振動する。この超音波振動が接続部 16 を介して先端部 17 に伝達し、先端部 17 によって溶融めっき浴 20 中に振動が付与される。

[0167] 昇降装置 81 によって鋼板 2 を溶融めっき浴 20 中に浸漬させる場合、先端部 17 の前面に鋼板 2 が配置される。先端部 17 の、長手方向における接続部 16 から遠い方の端部には、当該端部の断面形状が二等辺三角形状となるように振動面 17A が形成されており、振動面 17A は、溶融めっき浴 20 中に浸漬された鋼板 2 の表面と対向する。

[0168] 先端部 17 は、セラミック製であることが好ましい。これは、溶融めっき浴 20 中において先端部 17 が超音波振動することによって発生し得る先端部 17 の劣化を低減するためである。

[0169] なお、溶融めっき装置 80 は、超音波ホーン 10A の代わりに、一体型である超音波ホーンを用いてもよい。この場合、超音波ホーン先端部をセラミックス製とすればよい。

[0170] 先端部 17 の振動面 17A と鋼板 2 の表面との距離 L2 は、0 mm であってもよく、0 mm より大きく 50 mm 以下であってもよい。距離 L2 が 0 mm とは、超音波ホーン 10A が超音波振動する前の時点（すなわちセッティングの時点）において、振動面 17A と鋼板 2 の表面とが互いに接していることを意味する。例えば昇降装置 81 が鋼板 2 を水平方向に移動させることが可能となっており、距離 L2 は、昇降装置 81 を用いて鋼板 2 を水平方向に移動させることにより調整することができる。距離 L2 は、好ましくは 0 mm より大きく 5 mm 以下である。

[0171] 溶融めっき装置 80 において、超音波ホーン 10A を用いて溶融めっき浴 20 中に付与される振動の周波数、出力等については、前記実施形態 1 にて説明したことと同様である。

[0172] 〔実施例 3〕

本発明の実施形態 5 における溶融めっき方法の実施例について以下に説明する。本実施例では、上述の図 10 に示す溶融めっき装置 80 を用いた。

[0173] 本実施例における溶融めっき装置80に用いた各種機器は、具体的には以下のとおりである。

[0174] (超音波振動供給系統)

- ・超音波振動子11: h i e l s c h e r社製、20kHz振動子
- ・接続部16(ブースター): 材質<Ti>、増幅率2.2倍、1/2波長型、長さ126mm
- ・先端部17: 材質<Ti>、1/2波長型、長さ250mm
- ・超音波電源装置D1: h i e l s c h e r社製、20kHz、2kW電源

(超音波振動測定系統)

- ・導波棒51: 材質<SUS430>、 $\phi 6\text{mm} \times 300\text{mm}$
- ・AEセンサ52: (株)エヌエフ回路設計ブロック社製、AE-900M
- ・計測部53
- アンプ: (株)エヌエフ回路設計ブロック社製、AE9922
- スペクトラムアナライザ: アジレント・テクノロジー(株)社製、E4408B。

[0175] 前記実施例1の例1-1'と同様に、表1に示した鋼板Aについて、酸洗処理によって種々の酸化膜の厚さに調整した後、Zn-Al-Mg系の溶融めっき浴を用いて、各種の条件にてどぶ漬めめっきを行った。

[0176] 超音波ホーン10Aを用いて溶融めっき浴中へ振動を付与する場合、距離L2は0mm~50mmとし、基本周波数は20kHzまたは50kHzとした。

[0177] 超音波ホーン10Aを用いて溶融めっき浴中へ振動を付与する場合、鋼板2を溶融めっき浴中へ浸漬開始してから10秒後に振動の付与を開始し、2秒間~60秒間振動を付与した。

[0178] 超音波振動子11には、超音波振動子11の振幅をモニタするための振幅センサが内蔵されている。表示装置を用いて、上記振幅センサからの出力を

受信し、フルスケールを5 Vとして当該出力を表示させた。表示装置によって表示された出力には超音波振動子11の振幅の大小が反映されることから、以下では、フルスケールの5 Vを出力100%とし、超音波振動子11の振幅の大小を表す指標として「出力%」を用いた。

[0179] ここで、鋼板を直接振動させる方法（直接法）では、超音波電源にとっての負荷は鋼板そのものと考えられる。一方で、溶融めっき浴を介して間接的に鋼板を振動させる方法（間接法）の場合、超音波電源にとっての負荷は、鋼板および溶融めっき浴となる。そのため、超音波電源からの出力（W）そのものではなく、共振しているときの超音波振動子の振幅を表す指標となる「出力%」を用いて、振動付与条件を表している。

[0180] また、比較例として、溶融めっき浴中へ振動を付与することなく、溶融めっき装置80を用いて各供試材にどぶ漬めめっきを行った。試験の結果をまとめ、表14に示す。

[0181]

されるような条件にて溶融めっき浴中に振動を付与しつつ、鋼板にどぶ漬けめっきを施した場合、鋼板のめっき密着性が向上し、めっき品に対してめっき密着性試験を行った結果のめっき剥離率が10%未満となった。

[0182] これに対し、酸化膜の厚さが本発明の範囲外の場合、溶融めっき浴において本発明の範囲内の音響スペクトルが計測されるような条件にて溶融めっき浴中に振動を付与しつつ、鋼板にどぶ漬けめっきを施しても、表14のNo. 405、406に示すように、めっき品に対してめっき密着性試験を行った結果のめっき剥離率が10%以上となった。また、溶融めっき浴中に振動を付与することなく溶融めっきを行った場合、表14のNo. 408に示すように、めっき品にめっき層が十分に形成されず、めっき密着性について試験不可であった。

[0183] [実施形態6]

本発明の他の実施形態について、以下に説明する。なお、説明の便宜上、上記実施形態にて説明した部材と同じ機能を有する部材については、同じ符号を付記し、その説明を繰り返さない。

[0184] 本実施形態における溶融めっき方法では、鋼帯を溶融めっき浴中に連続的に通板させる連続式溶融めっき設備を用いるとともに、超音波ホーンの一部を溶融めっき浴中に浸漬させて鋼帯の近傍に超音波ホーン先端を配置する。超音波ホーン先端から溶融めっき浴または鋼帯に振動を付与しつつ、鋼帯に対して連続的に溶融めっきを施す。

[0185] (溶融めっき設備)

本実施形態における溶融めっき方法を実施する溶融めっき設備90Aについて、図11を用いて説明する。なお、溶融めっき装置90Aは一例であって、本溶融めっき方法を実施する装置は、特に限定されるものではない。図11は、本実施の形態における溶融めっき方法を実施する溶融めっき設備90Aの一例を示す概略図である。

[0186] 図11に示すように、溶融めっき設備90Aは、一般的な連続式溶融めっき設備に超音波ホーン10Bおよび測定装置50を加えた構成である。鋼帯

２Ａは、スナウト９１を通じて溶融めっき浴２０に浸漬される。鋼帯２Ａは、ガイドロール９２およびサポートロール９３によって、溶融めっき浴２０中を通板した後、引き上げられて、ガス吹付け等によりめっき付着量を調整される。

[0187] 鋼帯２Ａには、めっき工程の前処理として、酸洗処理等によって、鋼帯２Ａ表面の鉄酸化物層の除去が行われていてもよい。また、溶融めっき設備９０Ａは、スナウト９１の前段に設けられた図示しない加熱装置によって、鋼帯２Ａを溶融めっきに適した温度に加熱するようになっていてもよい。

[0188] ここで、溶融めっき設備９０Ａは、一般的な連続式溶融めっき設備とは異なり、スナウト９１の前段に還元加熱装置は設けられていなくてもよい。溶融めっき設備９０Ａでは、超音波ホーン１０Ｂを用いて溶融めっき浴２０中に超音波振動を付与することによって、鋼帯２Ａの表面に還元処理を施していなくても、鋼帯２Ａのめっき濡れ性を高めることができる。

[0189] 本実施形態では、超音波ホーン１０Ｂは、前記実施形態５にて説明した超音波ホーン１０Ａにおける超音波振動子１１、先端部１７、接続部１６を含む、一体型に構成された装置である。なお、溶融めっき設備９０Ａは、超音波ホーン１０Ｂの代わりに超音波ホーン１０Ａを用いてもよい。

[0190] 溶融めっき設備９０Ａは、超音波ホーン１０Ｂの先端が、溶融めっき浴２０中に浸漬しているとともにスナウト９１の出口付近における鋼帯２Ａの近傍に位置するように、超音波ホーン１０Ｂが配置されている。

[0191] 超音波ホーン１０Ｂは、長手方向における鋼帯２Ａに近い方の端部が面取りされて振動面１７Ａが形成されていることが好ましい。振動面１７Ａは、溶融めっき浴２０中を通板する鋼帯２Ａの表面と対向する。これにより、通板方向に合わせて振動面１７Ａと鋼帯２Ａの表面との距離を一定として、超音波ホーン１０Ｂから鋼帯２Ａに効率良く振動を伝えることができる。

[0192] また、溶融めっき設備９０Ａでは、溶融めっき浴２０中における、振動面１７Ａと対向している鋼帯２Ａの第１の表面とは反対側の、鋼帯２Ａの第２の表面の近傍に、導波棒５１の先端が配置されている。導波棒５１は、鋼帯

2 Aの通板方向に沿うように配置されていることが好ましい。また、導波棒 5 1 には、音響スペクトルにおけるノイズ等を低減するために、溶融めっき浴 2 0 中における先端以外の部分を覆う保護管等が設けられていてもよい。

[0193] 振動面 1 7 Aと鋼帯 2 Aの表面との距離 L 3 は、0 mmであってもよく、0 mmより大きく 5 0 mm以下であってもよい。距離 L 3 が 0 mmとは、超音波ホーン 1 0 Bが超音波振動する前の時点（すなわちセッティングの時点）において、振動面 1 7 Aと鋼帯 2 Aの表面とが互いに接していることを意味する。

[0194] 超音波ホーン 1 0 Bから鋼帯 2 Aの片面に対して超音波振動を付与しているにも関わらず、上記距離 L 3 が十分に近ければ、鋼帯 2 Aを超音波ホーン 1 0 Bと同じ基本周波数にて振動させることが可能である。その結果、鋼帯 2 Aにおける上記第 1 の表面だけでなく上記第 2 の表面においても、めっき濡れ性を高めることができる。

[0195] 溶融めっき設備 9 0 Aにおいて、超音波ホーン 1 0 Bを用いて溶融めっき浴 2 0 中に付与される振動の周波数、出力等については、前記実施形態 1 にて説明したことと同様である。

[0196] （溶融めっき設備の変形例）

図 1 2 は、一変形例の溶融めっき設備 9 0 Bおよび溶融めっき設備 9 0 Cを示す概略図である。

[0197] 溶融めっき設備 9 0 Bおよび溶融めっき設備 9 0 Cは、上述の溶融めっき設備 9 0 Aに対して、超音波ホーン 1 0 Bがサポートロール 9 3 の付近に配置されている点で異なっている。溶融めっき設備 9 0 Bおよび溶融めっき設備 9 0 Cでは、鋼帯 2 Aが溶融めっき浴 2 0 中を通板されてサポートロール 9 3 を通過した後の位置に、超音波ホーン 1 0 Bが配置されている。このように超音波ホーン 1 0 Bが配置された場合においても、超音波ホーン 1 0 Bから溶融めっき浴 2 0 または鋼帯 2 Aに超音波振動を付与することによって、鋼帯 2 Aのめっき濡れ性を高めることができる。

[0198] なお、溶融めっき設備 9 0 A～9 0 Cにおける超音波ホーン 1 0 Bの配置

を組み合わせ、複数の超音波ホーン10Bを用いて溶融めっき浴20または鋼帯2Aに超音波振動を付与するようになっていてもよい。鋼帯2Aのめっき性が良好となるような構成を適宜選択すればよい。

[0199] また、溶融めっき設備90A～90Cにおいては、鋼帯2Aに対する超音波振動の付与時間を具体的に特定する代わりに、鋼帯2Aのめっき性が良好となるように、鋼帯2Aの通板速度を適宜調整すればよい。

[0200] 〔実施例4〕

本発明の実施形態6における溶融めっき方法の実施例について以下に説明する。本実施例では、上述の図11に示す溶融めっき設備90Aを用いた。

[0201] 本実施例における溶融めっき設備90Aに用いた各種機器は、具体的には以下のとおりである。

[0202] (超音波振動供給系統)

- ・超音波振動子11：h i e l s c h e r社製、20kHz振動子
- ・接続部16（アダプタ）：材質<Ti>、1/2波長型、長さ126mm
- ・先端部17：材質<スーパーサイアロン>、2波長型、長さ500mm
- ・超音波電源装置D1：h i e l s c h e r社製、20kHz、2kW電源

(超音波振動測定系統)

- ・導波棒51：材質<SUS430>、 $\phi 6\text{mm} \times 300\text{mm}$
 - ・AEセンサ52：(株)エヌエフ回路設計ブロック社製、AE-900M
 - ・計測部53
- アンプ：(株)エヌエフ回路設計ブロック社製、AE9922
- スペクトラムアナライザ：アジレント・テクノロジー(株)社製、E4408B。

[0203] 前記実施例1の例1-1'と同様に、表1に示した鋼板Aについて、酸洗処理によって種々の酸化膜の厚さに調整した後、Zn-AI-Mg系の溶融

めっき浴を用いて、各種の条件にてどぶ漬めめっきを行った。

[0204] スナウト中の雰囲気は大気雰囲気、窒素雰囲気、3%水素－窒素雰囲気、または30%水素－窒素雰囲気に変化させた。また、スナウトの前段において、鋼帯に対して、窒素雰囲気、3%水素－窒素雰囲気、または30%水素－窒素雰囲気にて加熱処理を行った。

[0205] 超音波ホーン10Bを用いて溶融めっき浴中へ振動を付与する場合、距離L3は0mmとし、基本周波数は20kHzとした。溶融めっき浴中の鋼帯の通板速度は、スナウトの前段における加熱処理有りの例では20m/minとし、加熱処理無しの例では3m/minとした。

[0206] また、比較例として、溶融めっき浴中へ振動を付与することなく、溶融めっき設備90Aを用いて鋼帯2Aに連続式溶融めっきを施した。試験の結果をまとめ、表15に示す。

[0207]

[表15]

No.	板厚 (mm)	めっき 母材	めっき溶媒	めっき 浴温 (℃)	めっき浴 雰囲気	めっき 母材 加熱 有無 (℃)	めっき 母材 加熱 雰囲気	インレット 温度 (℃)	振動付与条件			酸洗条件				溶液中の音響レベル				評価
									周波数 (kHz)	出力 (%)	ホーンと 板間距離 (mm)	酸洗液温 (℃)	塩酸濃度 (mass%)	酸洗時間 (sec)	酸化膜 厚さ (nm)	音響強度 (IA-NA) (dBm)	溶解音間の 平均強度 (IB-NB) (dBm)	音響強度に対する 溶解音間の 平均強度の比 (IB-NB)/(IA-NA)		
411	0.5	A	Zn-Al-Mg系	450	大気	なし	N ₂	常温	20	100	0	80	10	120	3.5	36.5	32.5	0.89	実施例	◎
412									20	100	0	80	10	120	3.5	35.1	31.2	0.89		
413									20	100	0	80	10	120	3.5	36.7	32.2	0.88		
414									20	100	0	80	10	120	3.5	35.2	31.2	0.89		
415									20	100	0	80	10	120	3.5	36.5	32.1	0.88		
416									20	100	0	80	10	120	3.5	36.6	33.1	0.90		
417									20	100	0	80	10	120	3.5	38.1	32.3	0.85		
418	0.5	A	Zn-Al-Mg系	450	大気	なし	N ₂	常温	20	100	0	酸洗なし	6.9			36.5	32.5	0.89	比較例	××
419									20	100	0					35.1	31.2	0.89		
420									20	100	0					36.7	32.2	0.88		
421									20	100	0					35.2	31.2	0.89		
422									20	100	0					36.5	32.1	0.88		
423									20	100	0					36.6	33.1	0.90		
424									20	100	0					38.1	32.3	0.85		
425	0.5	A	Zn-Al-Mg系	450	大気	なし	N ₂	常温	20	100	0	振動付与なし	80	10	120	3.5	-	-	比較例	-
426									20	100	0									
427									20	100	0									
428									20	100	0									
429									20	100	0									
430									20	100	0									
431									20	100	0									

表15のNo. 411~417に示すように、酸化膜の厚さを本発明の範囲内とし、溶融めっき浴中において本発明の範囲内の音響スペクトルが計測

されるような条件にて溶融めっき浴中に振動を付与しつつ、連続めっき設備を用いて鋼帯に溶融めっきを施した場合、以下のような結果であった。大気雰囲気または非酸化性雰囲気にて鋼帯を加熱したか否かに関わらず、また、スナウト中の雰囲気に関わらず、鋼帯のめっき密着性が向上し、めっき品に対してめっき密着性試験を行った結果のめっき剥離率が0%であった。

[0208] これに対し、前処理として酸洗処理を行うことなく、大気雰囲気または非酸化性雰囲気にて鋼帯を加熱した後、スナウト中の雰囲気を大気雰囲気または非酸化性雰囲気として、鋼帯に溶融めっきを行った場合、表15のNo. 418～424に示すように、めっき品に対してめっき密着性試験を行った結果のめっき剥離率が80%以上となった。

[0209] また、大気雰囲気または非酸化性雰囲気にて鋼帯を加熱した後、スナウト中の雰囲気を大気雰囲気または非酸化性雰囲気として、溶融めっき浴中に振動を付与することなく鋼帯に溶融めっきを行った場合、表15のNo. 425～431に示すように、めっき品にめっき層が十分に形成されず、めっき密着性について試験不可であった。

[0210] [附記事項]

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

符号の説明

- [0211] 2 鋼板（金属材料）
 2 A 鋼帯（金属材料）
 2 O 溶融めっき浴（めっき浴）

請求の範囲

[請求項1] 溶融金属であるめっき浴中に金属材料を進入させて、上記金属材料

に上記溶融金属を被覆させる溶融めっき方法であって、

上記金属材料の表面に形成された酸化膜の厚さを低減する前処理を
施す膜厚調整工程と、

上記膜厚調整工程の後、上記溶融金属に上記金属材料が接触してい
る間に上記めっき浴中に振動を付与しつつ上記金属材料に上記溶融金
属を被覆させるめっき工程と、を含み、

上記めっき浴に付与する上記振動の周波数を基本周波数として、

上記めっき工程では、上記めっき浴中にて測定される音響スペクト
ルが下記式（1）の関係を満たすように、上記振動を付与することを
特徴とする溶融めっき方法。

$$(I B - N B) / (I A - N A) > 0.2 \quad \cdots (1)$$

（ここで、

I A：測定周波数帯域全体における音圧の平均値

I B：（i）上記基本周波数における音圧のピークと2倍音周波数
における音圧のピークとの間、並びに、（i i）複数の倍音周波数に
おける音圧のピークのうち隣り合うピーク間、の特定周波数帯域にお
ける音圧の平均値

N A：上記測定周波数帯域全体における、上記振動を付与していな
い場合の音圧の平均値

N B：上記 I B に関して規定される上記特定周波数帯域における、
上記振動を付与していない場合の音圧の平均値
である）

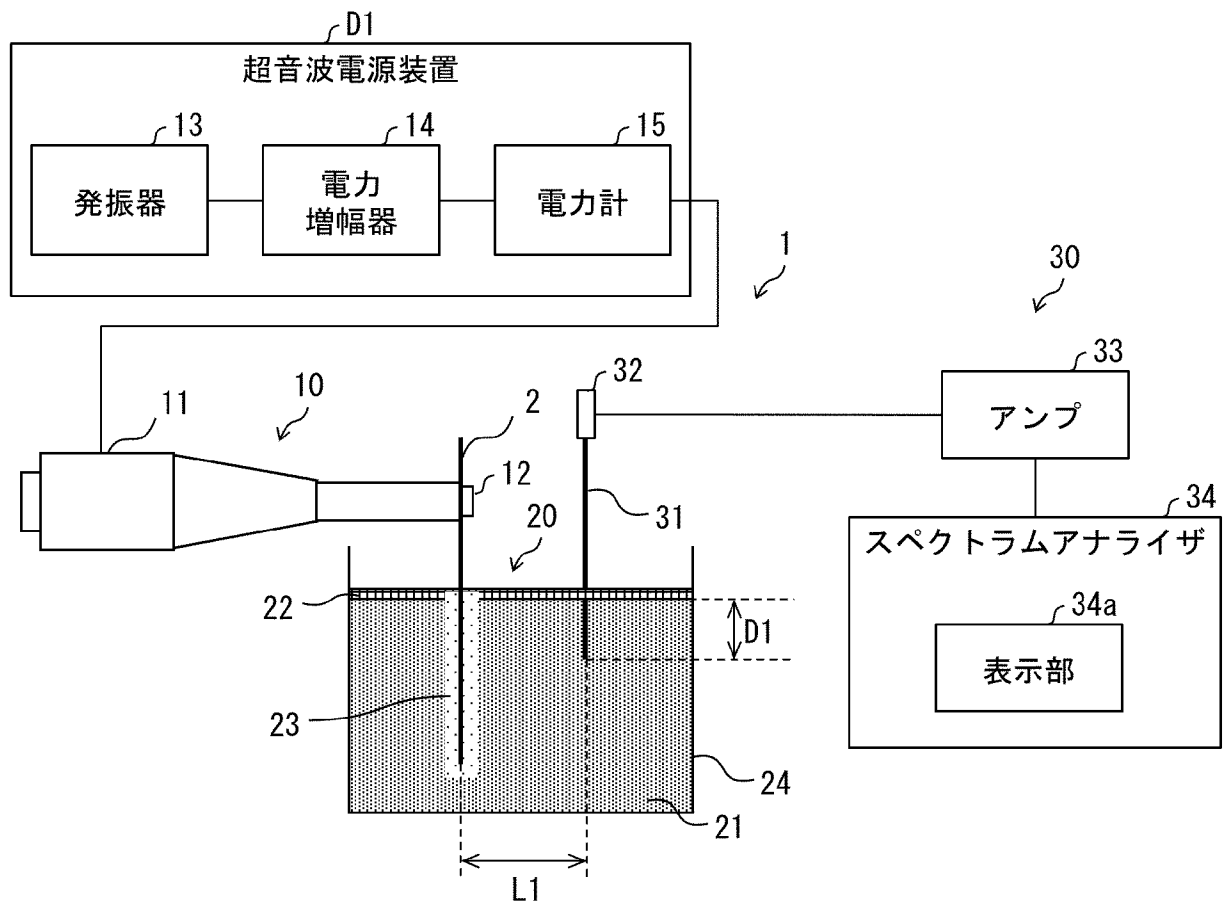
[請求項2] 上記膜厚調整工程では、上記金属材料が上記めっき浴に進入した際
の上記酸化膜の厚さが6 nm以下となるように上記酸化膜の厚さを低
減することを特徴とする請求項1に記載の溶融めっき方法。

[請求項3] 上記めっき浴は、Znを40質量%以上含有することを特徴とする

請求項 1 または 2 に記載の溶融めっき方法。

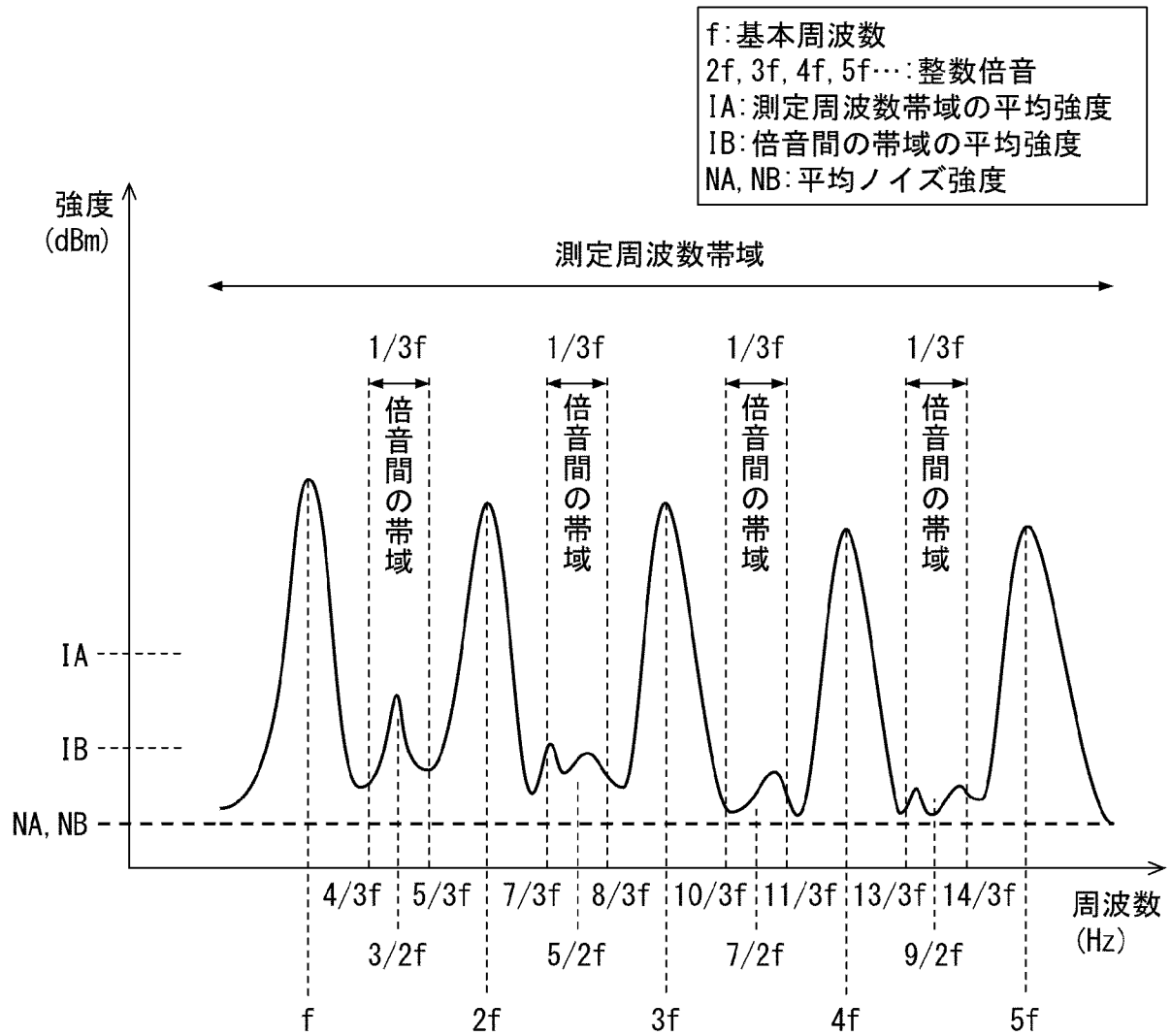
[図1]

図 1



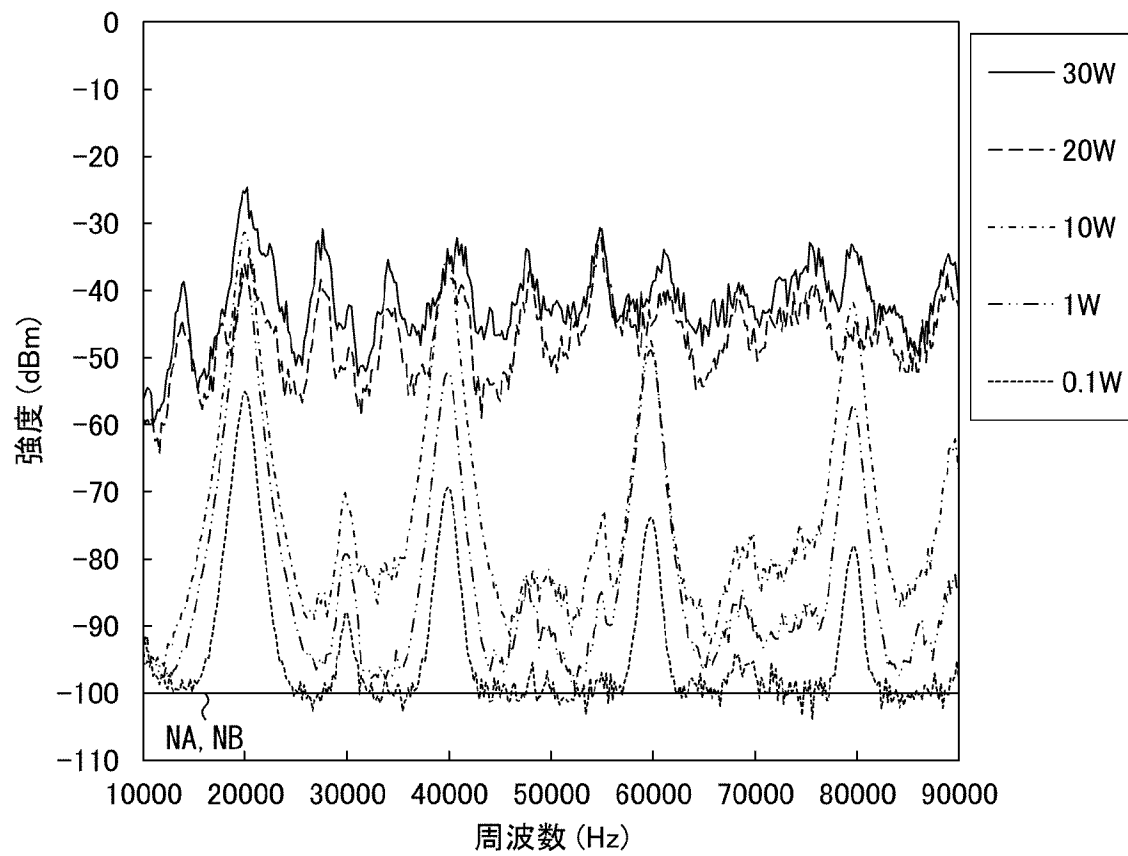
[図2]

図 2



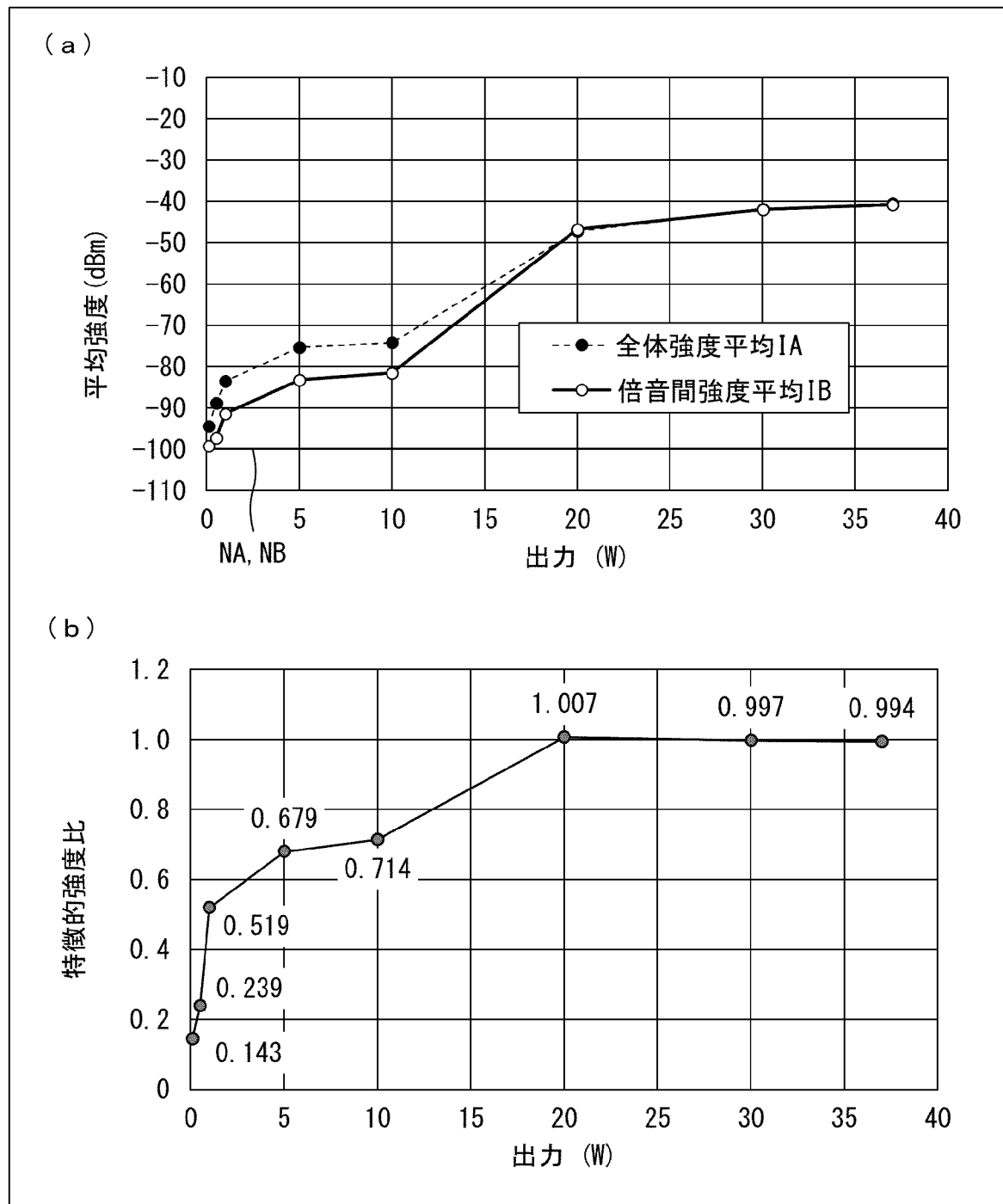
[図3]

図 3



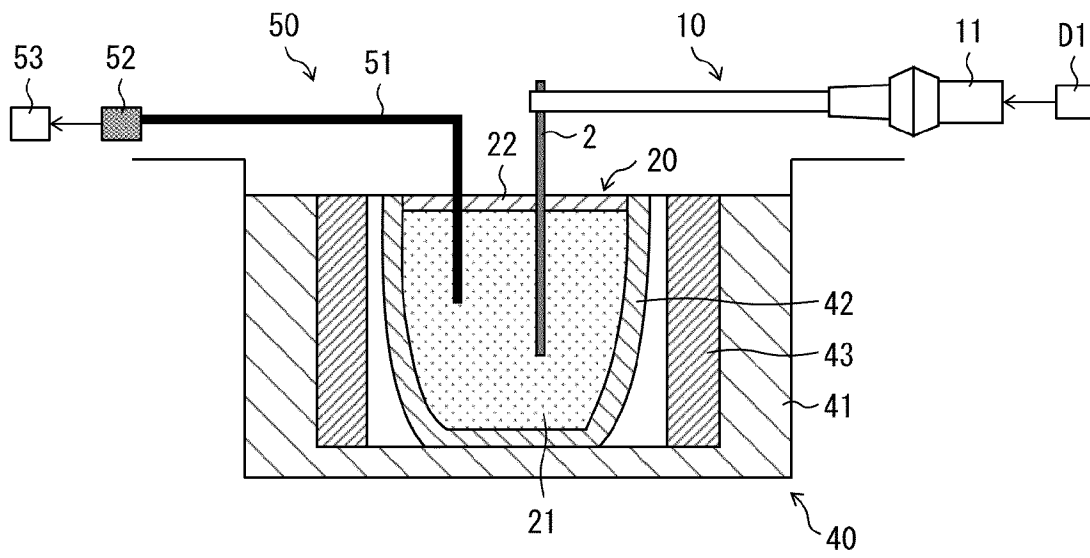
[図4]

図 4



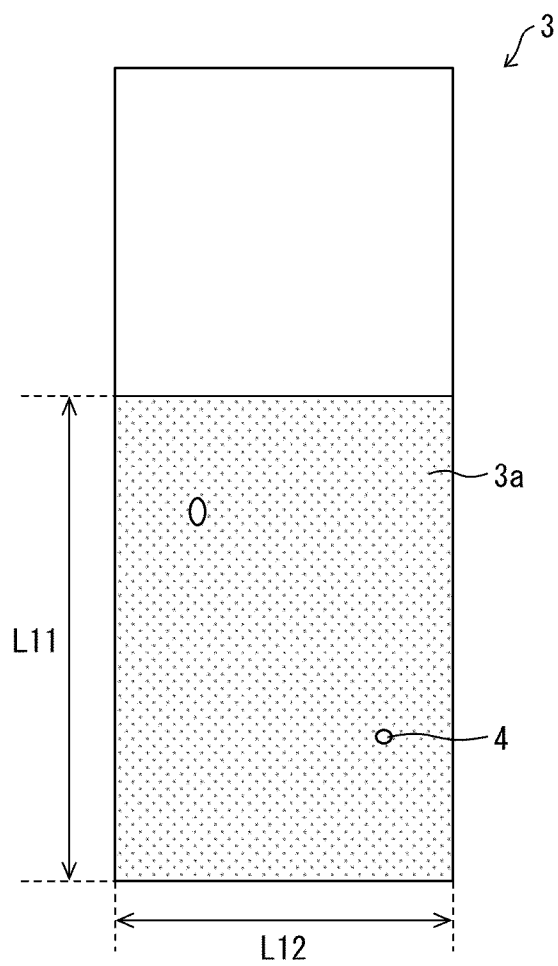
[図5]

図 5



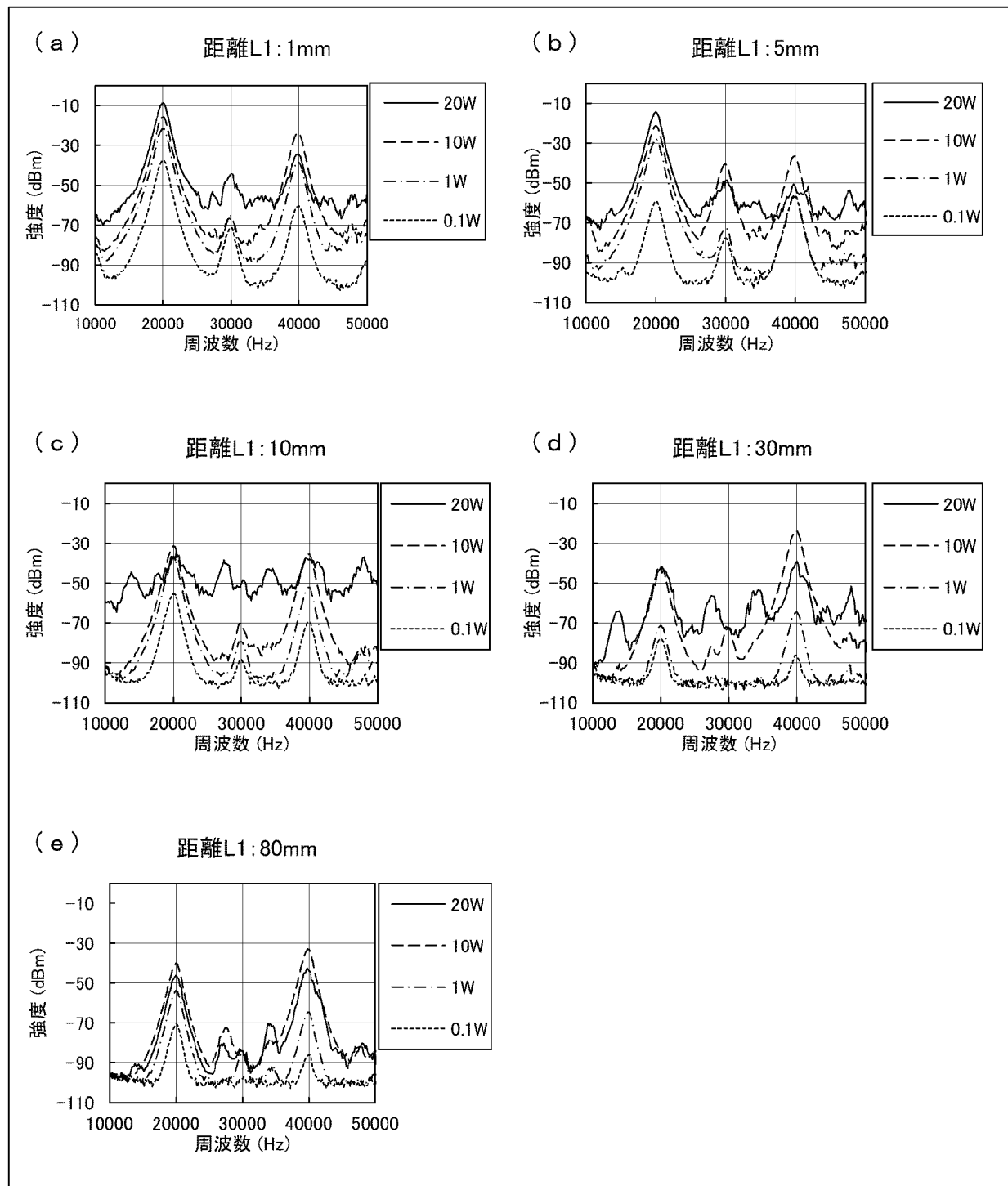
[図6]

図 6



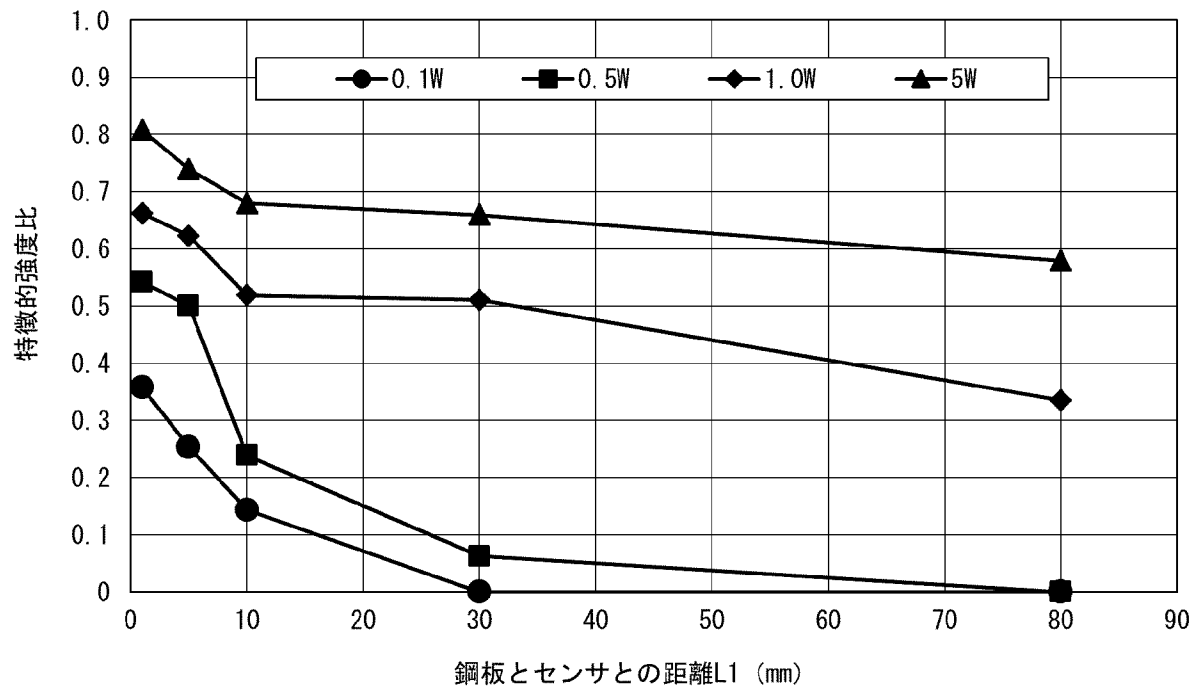
[図7]

図 7



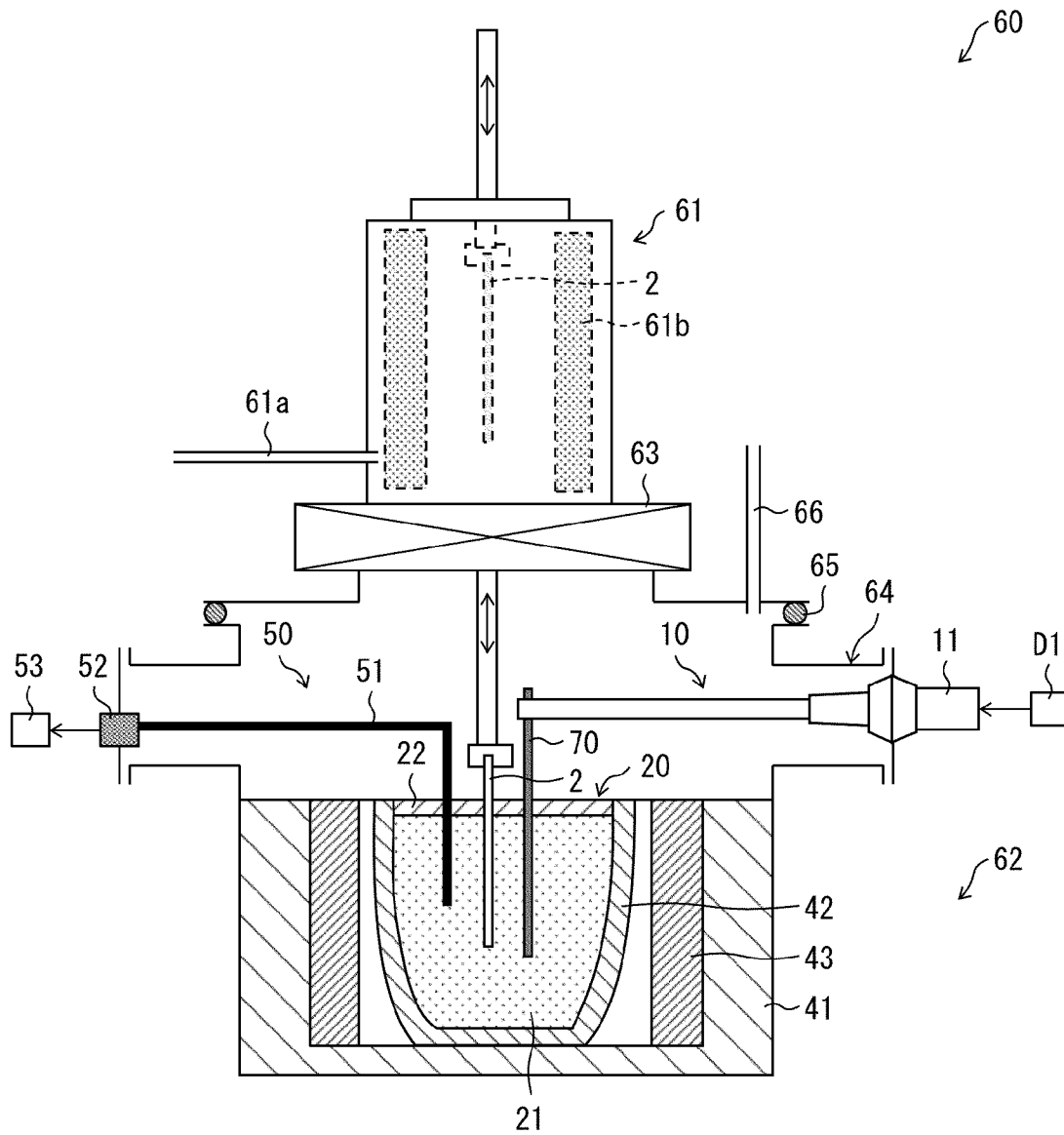
[図8]

図 8



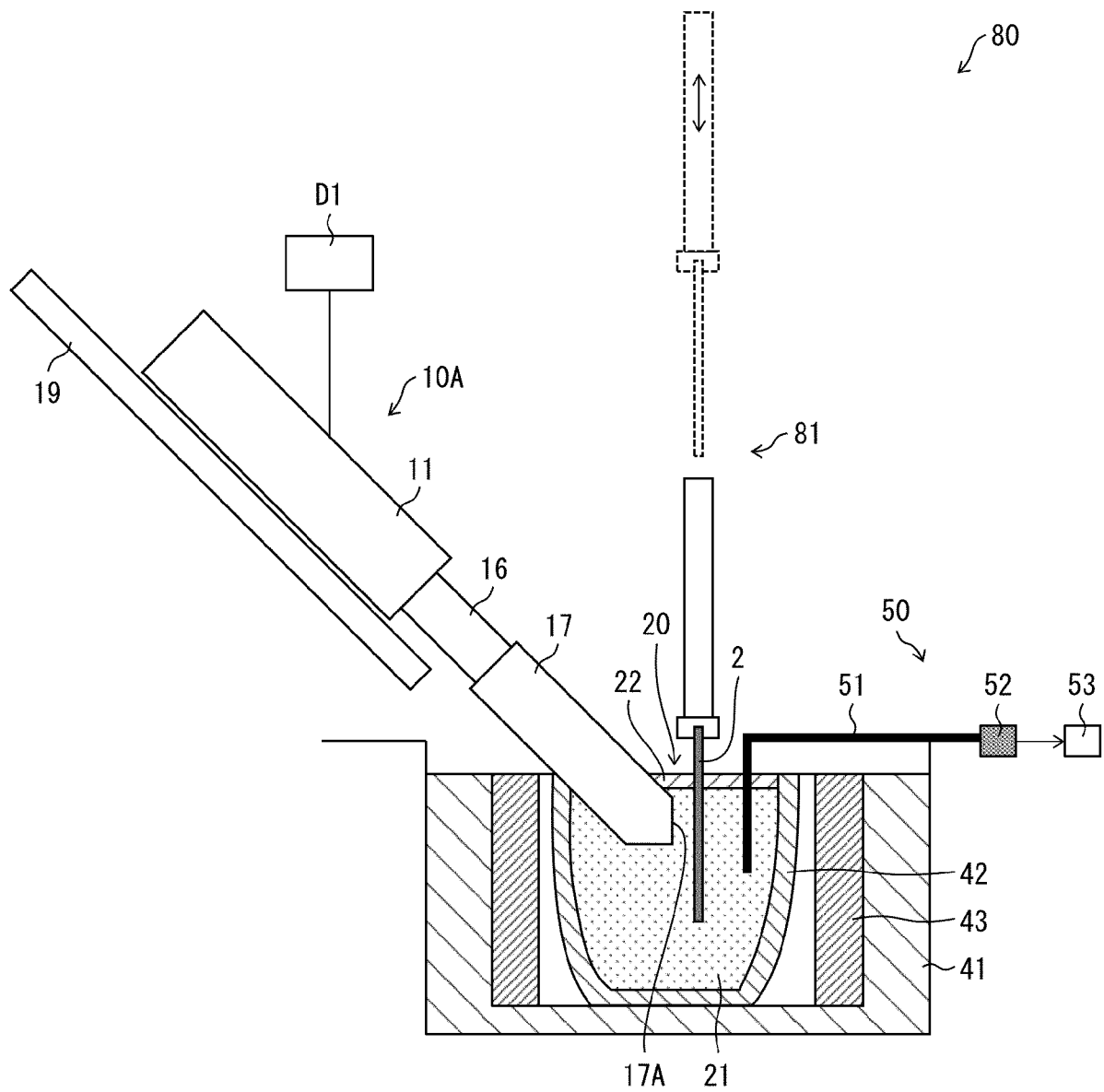
[図9]

図 9



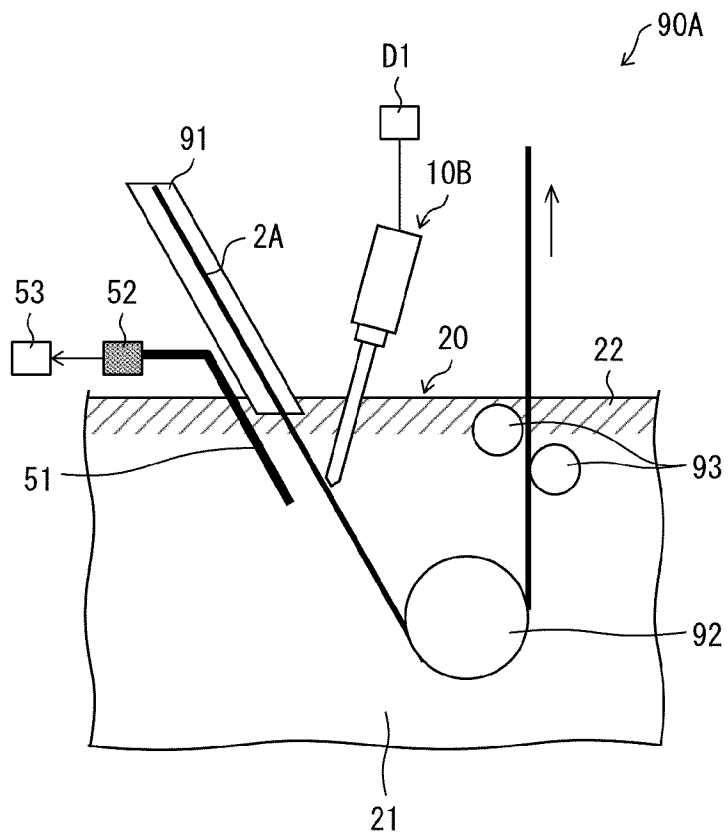
[図10]

図 10



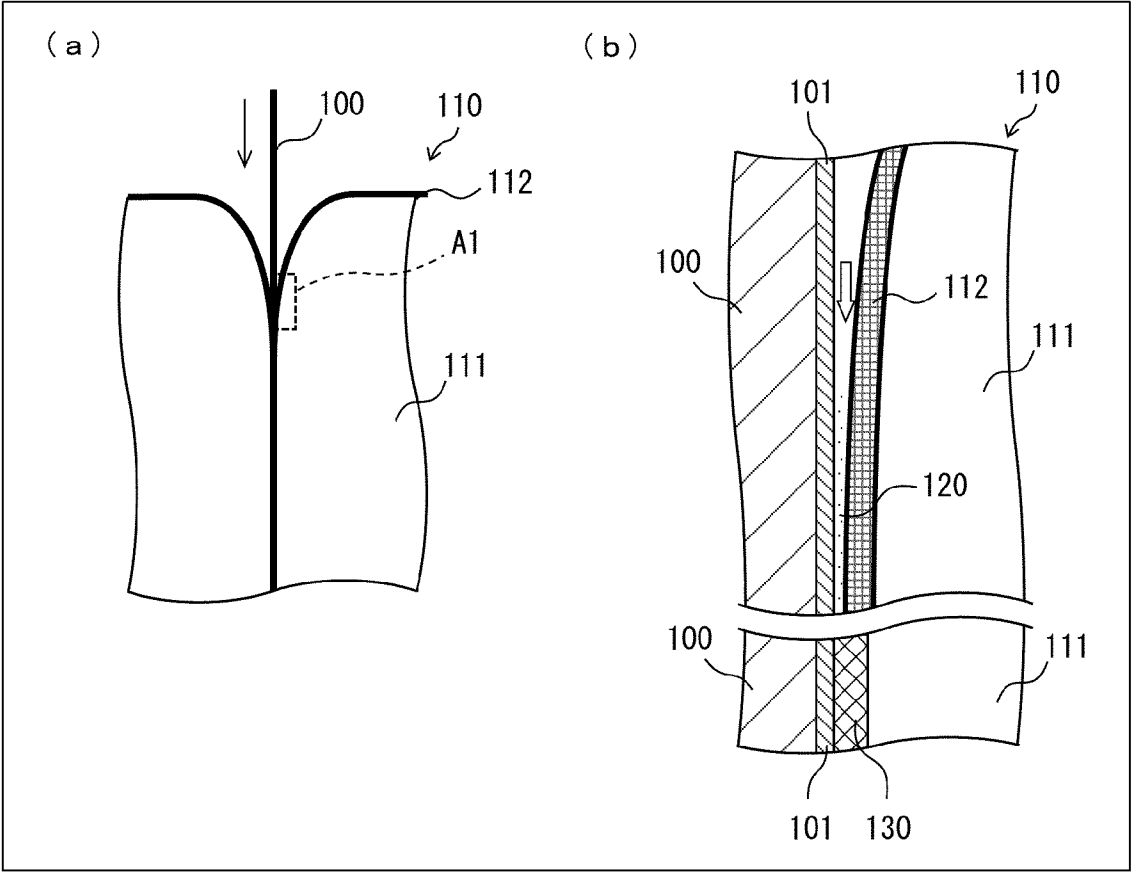
[図11]

図 11



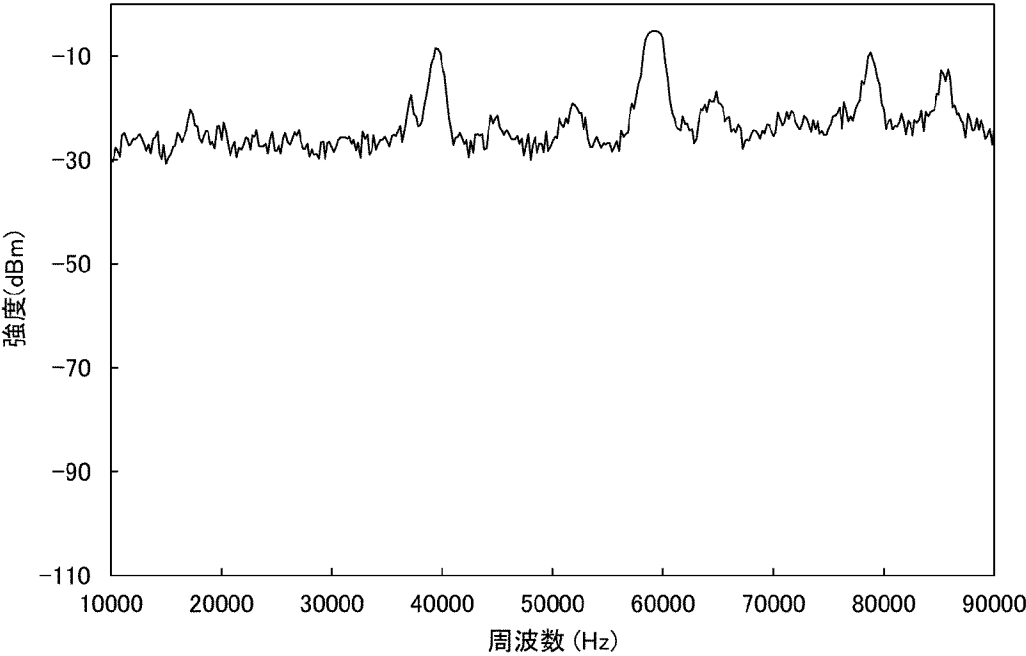
[図13]

図 13



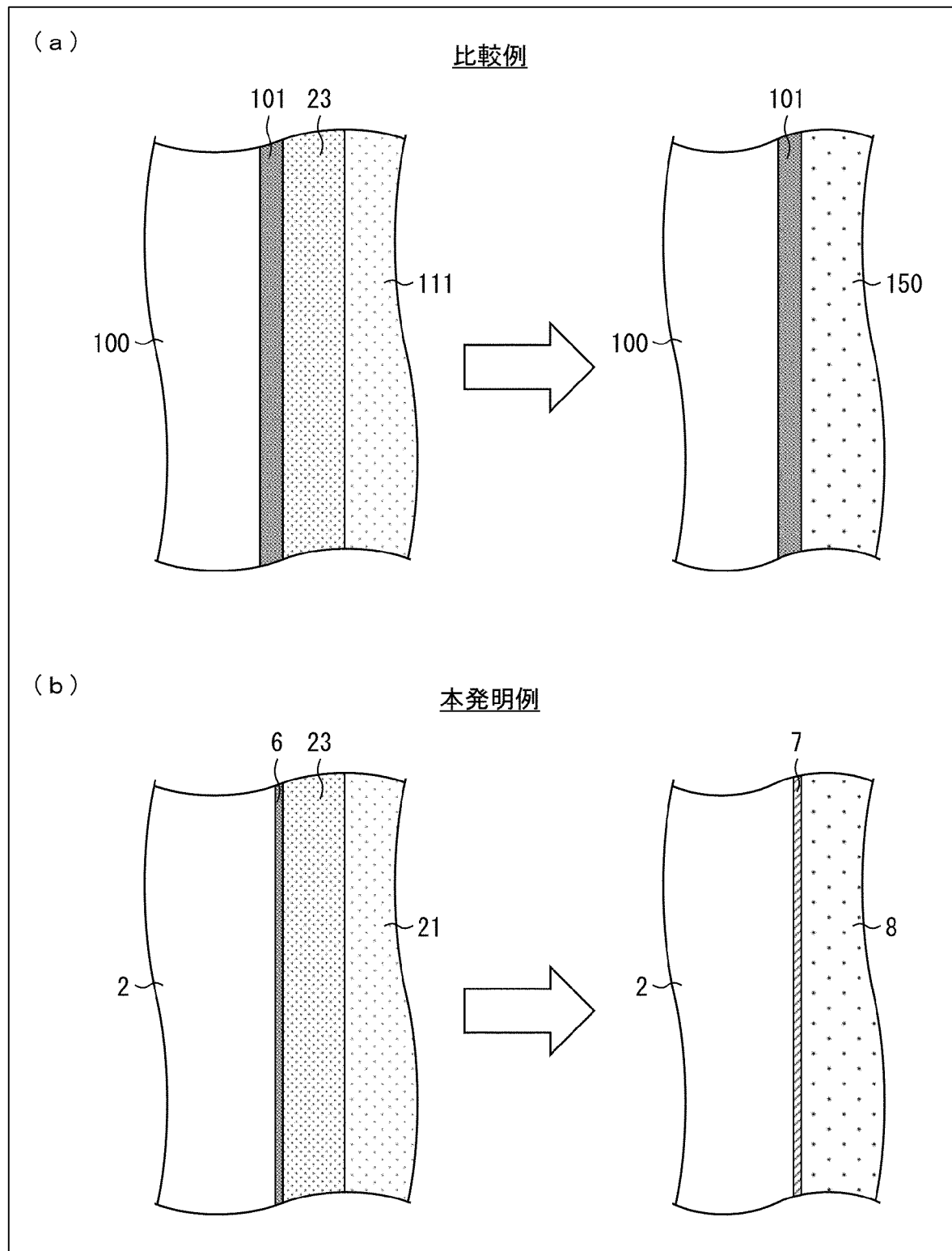
[図14]

図 14



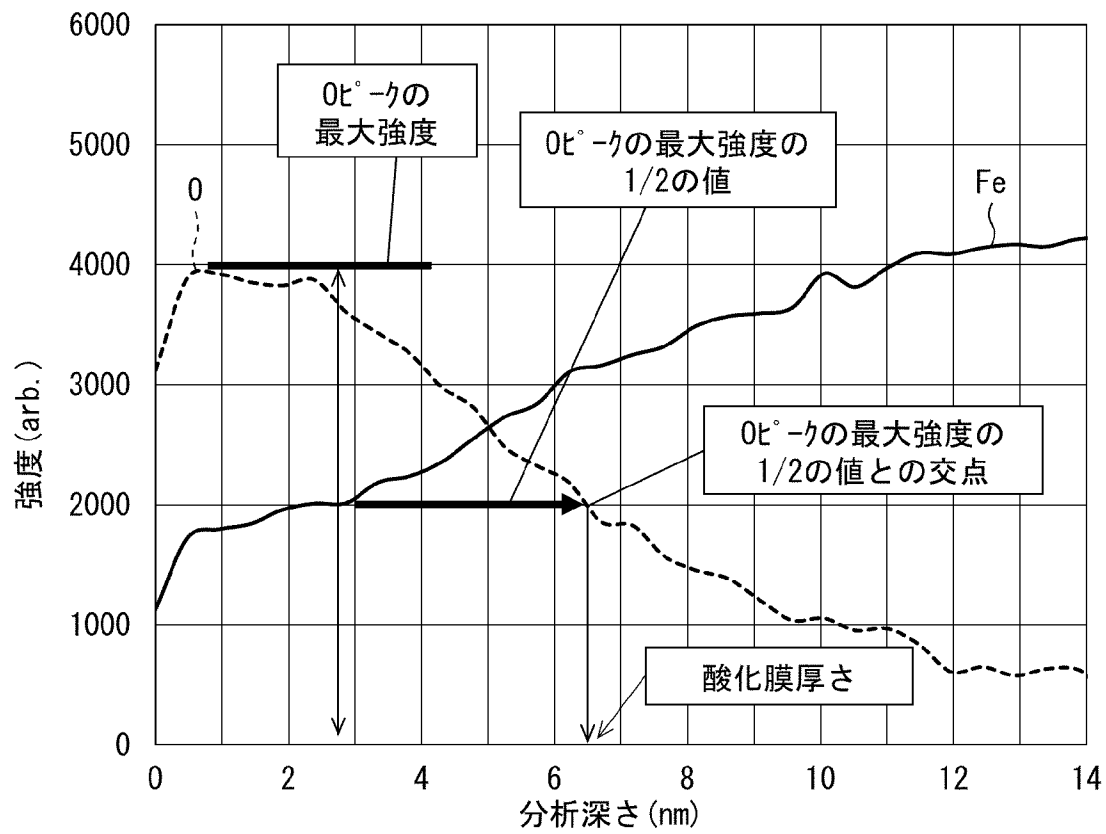
[図15]

図 15



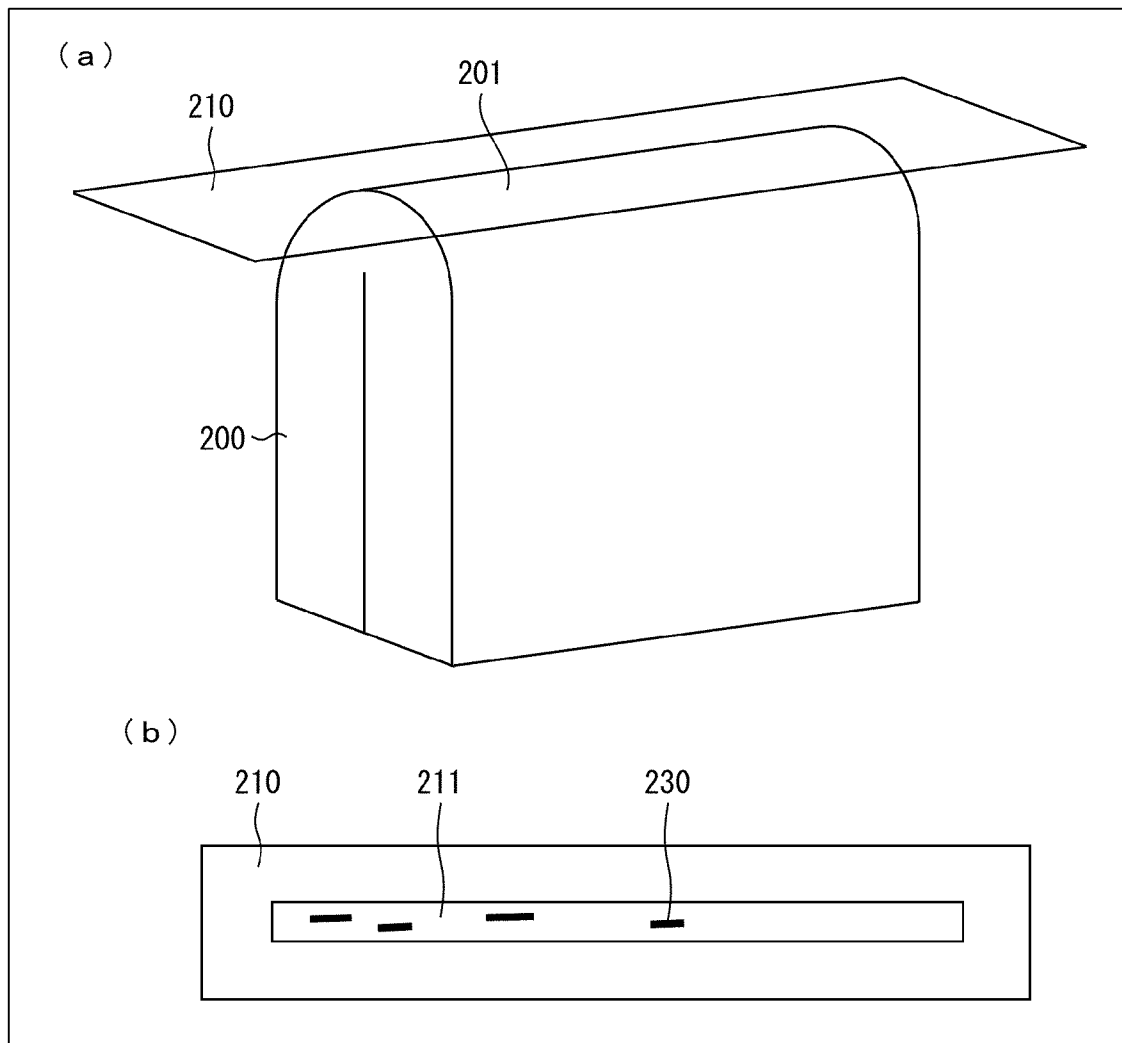
[図16]

図 16



[図17]

図 17



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/043455

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C23C2/32 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C23C2/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 55-100969 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 01 August 1980, claims, page 2, lower right column, lines 11-14, page 3, lower right column, lines 1-18 (Family: none)	1-3
X	JP 59-145771 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 21 August 1984, claims, page 2, lower left column, line 3 to page 3, upper left column, line 4, tables 1-2 (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	---

Date of the actual completion of the international search
05 December 2019 (05.12.2019)

Date of mailing of the international search report
17 December 2019 (17.12.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/043455

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2-282456 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 20 November 1990, claims, page 3, lower left column, line 7 to lower right column, line 15 (Family: none)	1, 2
X	JP 3-229849 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 11 October 1991, claims, page 3, lower left column, line 3 to lower right column, line 4 (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C2/32 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C2/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 55-100969 A (旭硝子株式会社) 1980.08.01, 特許請求の範囲, 第2頁右下欄11-14行, 第3頁右下欄1-18行 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 59-145771 A (住友電気工業株式会社) 1984.08.21, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄3行-第3頁左上欄4行, 表1-2 (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.12.2019

国際調査報告の発送日

17.12.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

國方 康伸

4E

9442

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2-282456 A (日新製鋼株式会社) 1990. 11. 20, 特許請求の範囲, 第 3 頁左下欄 7 行-右下欄 15 行 (ファミリーなし)	1, 2
X	JP 3-229849 A (古河電気工業株式会社) 1991. 10. 11, 特許請求の範囲, 第 3 頁左下欄 3 行-右下欄 4 行 (ファミリーなし)	1-3