

(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  
2015 年 12 月 10 日(10.12.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/186398 A1

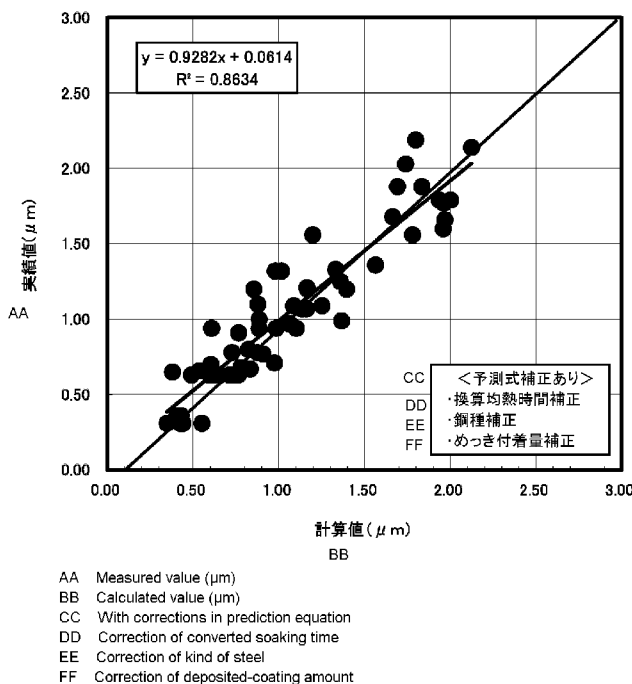
- (51) 国際特許分類:  
C23C 2/28 (2006.01) C23C 2/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056958
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 10 日(10.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2014-114080 2014 年 6 月 2 日(02.06.2014) JP
- (71) 出願人: 日新製鋼株式会社(NISSHIN STEEL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小林 雅之(KOBAYASHI Masayuki); 〒5928332 大阪府堺市西区石津西町 5 番地 日新製鋼株式会社内 Osaka (JP). 山田 和弘(YAMADA Kazuhiro); 〒5928332 大阪府堺市西区石津西町 5 番地 日新製鋼株式会社内 Osaka (JP). 藤原 啓二(FUJIWARA Keiji); 〒5928332 大阪府堺市西区石津西町 5 番地 日新製鋼株式会社内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 小松 高(KOMATSU Takashi); 〒1030002 東京都中央区日本橋馬喰町 2-2-1 2 馬喰町 T Y ビル 7 階 Tokyo (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PREDICTING AMOUNT OF  $\Gamma$  PHASE TO BE FORMED IN GALVANNEALED STEEL SHEET AND PROCESS FOR PRODUCING GALVANNEALED STEEL SHEET

(54) 発明の名称: 合金化溶融亜鉛めっき鋼板の  $\Gamma$  相生成量予測方法および製造方法



(57) Abstract: [Problem] To easily and precisely predict the amount of a  $\Gamma$  phase to be formed in a galvanized steel sheet. [Solution] A method for predicting the amount of a  $\Gamma$  (capital gamma) phase to be formed in the coating layer when producing a galvanized steel sheet through a hot-dip plating line that includes a hot-dip galvanizing bath immersion zone, a temperature-rising zone, a soaking zone, and a cooling zone in this order, the method comprising using the following equation (1) to predict the total average thickness,  $\Gamma_{\text{TOTAL}}$  ( $\mu\text{m}$ ), of the  $\Gamma$  phase formed by passing the steel sheet through all the zones.  $\Gamma_{\text{TOTAL}} = V(T_0) \times (t_0 - \Delta t)^{1/2}$  (1) In equation (1),  $V(T_0)$  is the rate of increase in the thickness of the  $\Gamma$  phase ( $\mu\text{m}/\text{sec}^{1/2}$ ),  $t_0$  is the converted soaking time (sec), and  $\Delta t$  is the retardation time (sec) attributable to a delay in  $\Gamma$ -phase formation in the beginning of immersion in the plating bath.

(57) 要約: 【課題】合金化溶融亜鉛めっき鋼板の  $\Gamma$  相生成量を簡便且つ精度良く予測する。【解決手段】溶融亜鉛めっき浴浸漬ゾーン、昇温ゾーン、均熱ゾーン、冷却ゾーンを上記の順に有する溶融めっきラインで合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造する際にめっき層中に形成される  $\Gamma$  (キャピタルガンマ) 相の生成量を予測する方法であって、上記全ゾーンを通過することにより生成する  $\Gamma$  相のトータル平均厚さ  $\Gamma_{\text{TOTAL}}$  ( $\mu\text{m}$ ) を、下記 (1) 式によって予測する合金化溶融亜鉛めっき鋼板の  $\Gamma$  相生成量予測方法。  $\Gamma_{\text{TOTAL}} = V(T_0) \times (t_0 - \Delta t)^{1/2}$  ... (1) ここで、 $V$

( $T_0$ ) は  $\Gamma$  相厚さ成長速度 ( $\mu\text{m}/\text{sec}^{1/2}$ )、 $t_0$  は換算均熱時間 (sec)、 $\Delta t$  はめっき浴浸漬初期の  $\Gamma$  相の生成遅れに起因する遅延時間 (sec) である。

WO 2015/186398 A1

規則 4.17 に規定する申立て:

— 発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

合金化溶融亜鉛めっき鋼板の $\Gamma$ 相生成量予測方法および製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、連続溶融めっきラインで合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するにおいて、めっき層に生成する $\Gamma$ （キャピタルガンマ）相の生成量を、製造条件から、反応速度論に基づく予測式によって予測する方法に関する。また、その予測方法を用い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] 合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき層が $\Gamma$ 相、 $\delta$  1 相、 $\zeta$ 相などの鉄－亜鉛系合金相で構成されていることから、亜鉛めっき鋼板の一種でありながら、プレス成形性（めっきの金型かじりが少ない）や、スポット溶接性が良好であるという特長を有する。しかし、合金化が過度に進行すると脆い $\Gamma$ 相（ $\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$ ）の厚さが増大し、めっき鋼板加工時（曲げ、曲げ戻し、プレス加工、特に絞り加工時、フォーミング加工等）にめっき層が粉状に脱落する「パウダリング現象」が起こり、プレス金型の清掃・手入れの手間を要し、ひどい場合にはプレス時の加工割れや疵の原因にもなる。まためっき層の脱落は耐食性の低下にも繋がることから、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の品質管理の上で、この $\Gamma$ 相の成長の度合いを把握、コントロールすることが重要であり、これまで鉄鋼・自動車各社で種々の方法が開発・実施されてきた。その方法として、大きく以下のようなものがある。

[0003] [1] X線回折装置等のセンサーを設置することによりめっき層の合金化度をオンラインあるいはオフラインで測定する方法。

[2] 鋼板からサンプル板を採取しめっき層の分析により層中のFe含有量を測定する方法。

[3] サンプル板に実際に簡易な加工（曲げ、曲げ戻し等）を施すことによりめっき層の脱落度合いを把握する方法。

これらの方法で合金化度を測定、把握し、その結果に基づいて合金化処理設備（例えばガスバーナー、誘導加熱、またはそれらを併用した加熱手段を有する合金化炉）の制御および通板速度の制御が行われる。一例として特許文献1の技術が挙げられる。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特許第4 2 2 3 2 3 8号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005] 上記の[1]～[3]の方法は工業的に確立された技術である。しかし、[1]は高価なセンサーが必要で設備費が膨大となり、[2]、[3]はサンプリングによる抜き取り検査であるために全長測定のオンライン測定に比べて安心度は低下し、かつ人手がかかるという問題がある。

[0006] 本発明は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板のΓ相生成量を、高価なセンサーが不要で、作業者の労力負荷が低く、ライン速度や鋼板温度（合金化炉の温度設定）等の基本的な操業パラメータによって簡便かつ実用的に有用な高精度で予測する方法を提供しようというものである。

## 課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するために、本発明では、溶融亜鉛めっき浴浸漬ゾーン、めっき層の合金化処理における昇温ゾーン、同均熱ゾーン、同冷却ゾーンを上記の順に有する溶融めっきラインで合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するに際し、上記全ゾーンを通過することによりめっき層中に生成するΓ（キャピタルガンマ）相のトータル平均厚さ $\Gamma_{TOTAL}$ （ $\mu m$ ）を下記（1）式によって計算することにより予測する、合金化溶融亜鉛めっき鋼板のΓ相生成量予測方法が提供される。

$$\Gamma_{TOTAL} = V(T_0) \times (t_0 - \Delta t)^{1/2} \quad \dots (1)$$

ここで、

$V(T_0)$  : めっき層形成後の溶融亜鉛めっき鋼板を一定温度  $T_0$  (K) で保持したときの  $\Gamma$  相厚さ成長速度 ( $\mu\text{m}/\text{sec}^{1/2}$ )、

$t_0$  : 各ゾーン通過時間と各ゾーン通過中の刻々の板温での拡散係数から求まる  $\Gamma$  相のトータル生成量を、一定温度  $T_0$  (K) で保持したとして  $T_0$  (K) での拡散係数から算出するための換算均熱時間 (sec)、

$\Delta t$  : めっき浴浸漬初期の  $\Gamma$  相の生成遅れに起因する遅延時間 (sec)

、  
である。

[0008] 前記 (1) 式の換算均熱時間  $t_0$  には、各ゾーンの通過時間と各ゾーン通過中の刻々の板温での拡散係数から求まる  $\Gamma$  相生成量についての換算通過時間  $t_1 \sim t_4$  の総和  $t_1 + t_2 + t_3 + t_4$  を代入することができる。

ここで、

$t_1$  : 溶融めっき浴浸漬ゾーン通過中の  $\Gamma$  相生成量を一定温度  $T_0$  (K) で保持したとして算出するための換算通過時間 (sec)、

$t_2$  : めっき層の合金化処理における昇温ゾーン通過中の  $\Gamma$  相生成量を一定温度  $T_0$  (K) で保持したとして算出するための換算通過時間 (sec)、

$t_3$  : めっき層の合金化処理における均熱ゾーン通過中の  $\Gamma$  相生成量を一定温度  $T_0$  (K) で保持したとして算出するための換算通過時間 (sec)、

$t_4$  : めっき層の合金化処理における冷却ゾーン通過中の  $\Gamma$  相生成量を一定温度  $T_0$  (K) で保持したとして算出するための換算通過時間  $t_4$  (sec)

、  
である。

この場合、(1) 式は次のようになる。

$$\Gamma_{\text{TOTAL}} = V(T_0) \times (t_1 + t_2 + t_3 + t_4 - \Delta t)^{1/2} \quad \dots (1)$$

以下、特に断らない限り、「浸漬ゾーン」は溶融めっき浴浸漬ゾーン、「昇温ゾーン」はめっき層の合金化処理における昇温ゾーン、「均熱ゾーン」はめっき層の合金化処理における均熱ゾーン、「冷却ゾーン」はめっき層の合金化処理における冷却ゾーンをそれぞれ意味する。

[0009] (1) 式の  $T_0$  は、例えば均熱ゾーンにおける均熱温度（鋼板の均熱保持温度）の値とすることができる。この場合、上記の換算通過時間  $t_3$  は、合金化炉の均熱時間をそのまま適用すればよい。適用鋼種ごとに  $V(T_0)$  が異なる複数の (1) 式を用意し、鋼種に応じてそれらの (1) 式を使い分けることができる。(1) 式に代え、めっき付着量  $d$  ( $g/m^2$ ) の関数  $g$  で表される補正項を付加した下記 (1)' 式を適用することがより好ましい。

$$\Gamma_{TOTAL} = V(T_0) \times (t_0 - \Delta t)^{1/2} + g(d) \quad \dots (1)'$$

[0010] また本発明では、めっき層中に形成される  $\Gamma$  相生成量の上限規制値を設定し、上記の  $\Gamma$  相生成量予測方法により予測される  $\Gamma$  相生成量が前記上限規制を満たすように、ライン速度、均熱ゾーンにおける均熱温度の少なくとも一方を制御する合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法が提供される。

### 発明の効果

[0011] 本発明によれば、簡便な方法で精度良く合金化溶融亜鉛めっき鋼板に形成される脆い  $\Gamma$  相の生成量を予測することができる。高価なセンサーによる計測も必要とせず、ライン速度や鋼板温度（合金化炉の温度設定）等の基本的な操業パラメータによって予測できるため、既存の種々の連続合金化溶融めっきラインでの実施も容易である。従って本発明は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板のきめ細かな品質管理に極めて有用である。

### 図面の簡単な説明

[0012] [図1]各ゾーンのヒートパターンを模式的に例示した図。

[図2]各温度の拡散係数比 ( $v$  s  $460^\circ C$ ) の変化を例示したグラフ。

[図3]図2より求めた昇温中の拡散量  $S_a$  と均熱中の拡散量  $S_T$  との比の温度変化を例示したグラフ。

[図4]反応速度論に基づく換算均熱時間 ( $t_1 + t_2 + t_3 + t_4$ ) の平方根と  $\Gamma$  相厚さの関係を例示したグラフ。

[図5]  $\Gamma$  相成長開始までの遅れ時間による理論－実績のズレ（図4の作図により求めたもの）と均熱温度の関係を例示したグラフ。

[図6]  $\Gamma$  相成長速度の対数  $\log V$  と絶対温度の逆数  $1/T$  の関係を例示した

グラフ。

[図7]めっき得着量が一定範囲にある低炭素鋼について（８）式による計算値と実測値の関係を例示したグラフ。

[図8]ＩＦ鋼を含む種々のめっき鋼板について（８）式による計算値と実績値の関係を例示したグラフ。

[図9]鋼種に応じて（８）式と（９）式を使い分けることによって得た計算値と実績値の関係を例示したグラフ。

[図10]均熱温度 590℃未満の場合のめっき付着量とΓ相厚さ計算値と実績値のズレ量の関係を例示したグラフ。

[図11]均熱温度 590℃以上の場合のめっき付着量とΓ相厚さ計算値と実績値のズレ量の関係を例示したグラフ。

[図12]（１０）式～（１３）式を用いて鋼種の影響およびめっき付着量の影響を補正した場合の計算値と実績値の関係を例示したグラフ。

[図13]（８）式の（ $t_0 - \Delta t$ ）の部分に補正を加える前の単純な均熱時間  $t_3$  を当てはめて求めた計算値と実績値の関係を例示したグラフ。

[図14]Γ相厚さ計算値（予測値）とパウダリング評点の関係を例示したグラフ（中・低炭素鋼、めっき付着量 40 g/m<sup>2</sup>以上 60 g/m<sup>2</sup>未満）。

[図15]Γ相厚さ計算値（予測値）とパウダリング評点の関係を例示したグラフ（中・低炭素鋼、めっき付着量 60 g/m<sup>2</sup>以上 70 g/m<sup>2</sup>未満）。

[図16]Γ相厚さ計算値（予測値）とパウダリング評点の関係を例示したグラフ（中・低炭素鋼、めっき付着量 70 g/m<sup>2</sup>以上）。

### 発明を実施するための形態

[0013] 従来、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造においてΓ相の生成量の予測方法は種々試みられてきたが、高価なセンサーによる測定値をフィードバックしない限り、予測精度を十分に向上させることは難しかった。発明者の検討によれば、予測精度の向上が難しい原因として、以下のことが考えられる。一般的に、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の操業で形成される合金相の予測に関しては、合金化処理炉での到達（目標）温度とその時間（均熱時間）で整理す

ることが多いが、実際にはめっき浴に浸漬している間に合金化反応は始まっており、合金化処理設備での昇温過程、冷却過程においても反応は進行する。特に、刻々と変わる昇温・冷却時の原子の拡散量の計算が煩雑であり、これを考慮した数式化ができていなかった。また、熔融亜鉛めっき浴中には微量のAlが添加されることが多く、この影響でめっき層／素地鋼板界面には初期にバリアーができ、亜鉛めっき層中へのFe原子の拡散開始が遅れるため、予測値と現実には差があった。

[0014] 本発明は、これらの点を考慮し、反応速度論に基づく理論式をベースとして補正を加えた予測式を設け、それによってΓ相の生成量を予測する。その予測式は、浸漬ゾーン、昇温ゾーン、均熱ゾーン、冷却ゾーンの各過程を通過してΓ相のトータル平均厚さが $\Gamma_{TOTAL}$  ( $\mu m$ ) になる場合において、仮に、一定温度 $T_0$  (K) で上記全過程を保持したとすれば、同じ量のΓ相が生じるために必要な均熱時間はどの程度になるか、という換算均熱時間 $t_0$  (sec) を用いて整理した下記(1)式に示すものである。

$$\Gamma_{TOTAL} = V(T_0) \times (t_0 - \Delta t)^{1/2} \quad \dots (1)$$

ここで、 $V(T_0)$  はめっき層形成後の熔融亜鉛めっき鋼板を一定温度 $T_0$  (K) で保持したときのΓ相厚さ成長速度 ( $\mu m / sec^{1/2}$ ) である。 $t_0$  は、各ゾーン通過時間と各ゾーン通過中の刻々の板温での拡散係数から求まるΓ相のトータル生成量を、一定温度 $T_0$  (K) で保持したとして $T_0$  (K) での拡散係数から算出するための換算均熱時間 (sec) である。 $\Delta t$  は、めっき浴浸漬初期のΓ相の生成遅れに起因する遅延時間 (sec) である。

[0015] 図1に、各ゾーンのヒートパターンを模式的に例示する。板温度の変化は図1の実線のようにになるが、実際の拡散量は $\exp(1/T)$  の関数であるため、昇温中、冷却中の単位時間当たりの拡散量(拡散速度)は破線のようにになる。

上記(1)式における一定保持温度 $T_0$  (K) はZn中でFe原子の拡散が進行する(すなわちΓ相の生成反応が進行する)温度域における任意の温度に設定することができる。以下に、均熱ゾーンの均熱温度(鋼板の均熱保持

温度)を $T_0$ として採用した場合を例に挙げて、(1)式を導く手法を開示する。換算均熱時間 $t_0$ を求めるためには各温度でのZn中のFeの拡散係数Dを与える式が必要であるが、便宜的に原子半径が同程度の遷移金属のデータによって代用することもできる。代用可能な元素として周期表第4周期第6～11族にあるCr、Mn、Co、Ni、Cuが挙げられる(Feは同8族元素)。今回は、Feと原子半径が近いNiの活性化エネルギー値( $Q_{Ni} = 28919 \text{ cal/mol}$ )による代用を試みる。この場合、拡散係数は以下のように表される。

$$D = D_0 \cdot \exp(-Q_{Ni} / (R \cdot T)) \quad \dots (0)$$

D : 拡散係数 ( $\text{m}^2 / \text{sec}$ )

$D_0$  : 頻度因子

R : 気体定数 =  $1.987 \text{ (cal/mol/K)}$

T : 絶対温度 (K)

$Q_{Ni}$  : 活性化エネルギー =  $28919 \text{ (cal/mol)}$

[0016] まず、昇温ゾーンの換算通過時間 $t_2$  (sec)と冷却ゾーンの換算通過時間 $t_4$  (sec)を求める。

図2は、 $460^\circ\text{C}$  (概ね浴温に相当)での拡散係数をベース( $460^\circ\text{C}$ の係数を1)として各温度の拡散係数比(v s  $460^\circ\text{C}$ )の変化を表したものである(Niの計算値で代用)。ここでは、当該めっきラインでの代表的な浴温 $460^\circ\text{C}$ を基準としているが、製造ラインに応じて標準的な浴温を基準とした拡散係数比を採用すればよい。

図3は、図2より求めた昇温中の拡散量 $S_a$ と均熱中の拡散量 $S_T$ との比の温度変化を表している。図3のプロットの2次曲線近似式より、昇温・冷却中の拡散量の換算通過時間 $t_2$  (sec)、 $t_4$  (sec)は下記(2a)式、(2b)式のようになる。

$$t_2 = [\text{昇温ゾーン通過時間}] \times (0.0000145 \times [\text{均熱温度}]^2 - 0.01943 \times [\text{均熱温度}] + 6.7564) \quad \dots (2a)$$

$$t_4 = [\text{冷却ゾーン通過時間}] \times (0.0000145 \times [\text{均熱温度}]^2 - 0$$

$$.01943 \times [\text{均熱温度}] + 6.7564) \quad \dots (2b)$$

ただし、(2a)式、(2b)式において、時間の単位はsec、均熱温度の単位は℃(上記 $T_0$ を℃に換算したもの)である。

[0017] 次に、浸漬ゾーンの換算通過時間 $t_1$ (sec)については、図2の曲線から均熱温度( $T_0$ を℃に換算した値)での拡散係数と460℃での拡散係数の比により換算可能であり、具体的には下記(3)式のようになる。

$$t_1 = [\text{浸漬時間}] / (9.9904 \times 10^{-32} \times [\text{均熱温度}]^{11.656}) \quad \dots (3)$$

ただし、(3)式において、時間の単位はsec、均熱温度の単位は℃(上記 $T_0$ を℃に換算したもの)である。

[0018] 上記(2a)式、(2b)式、(3)式から、各ゾーンを通しての換算均熱時間 $t_0$ (sec) =  $t_1 + t_2 + t_3 + t_4$ が求まる。 $t_3$ には、ここでは均熱時間をそのまま代入すればよい。

[0019] 次に、「相の成長速度式の導入を試みる。合金化反応は、熱による原子の拡散に起因するものであるから、反応速度論に基づく換算均熱時間の平方根と「相厚さの関係は原点を通る直線となるはずである。そこで、実験室の合金化溶融亜鉛めっき試験装置を用いて、鋼板を溶融亜鉛めっき浴に浸漬したのちに引き上げ、続いて、赤外線加熱装置に投入して種々の均熱温度と均熱時間により加熱したサンプルを作製した。このサンプルを調査して、浸漬時間、昇温時間、冷却時間の換算を行い、換算均熱時間の平方根と「相厚さの関係を作図した。図4にその結果を示す。しかし、原点を通る直線を作図した場合に、特に短時間側のプロットが理論直線から大きくズレてくる結果となった。

図4の実際のプロットにおいて換算均熱時間の平方根の値が小さい領域ほど、「相の成長量が小さい(ズレが大きい)ことがわかる。これは「相生成がめっき浴への浸漬直後には起こらないことを意味していると考えられる。すなわち、浴浸漬直後の数秒間は、Fe-A1系化合物および $\delta$ 1相、 $\zeta$ 相のみが成長し、これらの相がある程度成長した後に「相の成長が始まるため

、初期の数秒間（５～７秒）は「相成長反応には寄与していないことになる。ちなみに、長時間側ほどプロットが直線に乗るのは、横軸が時間の平方根であり、初期数秒間のズレが作図上小さくなり目立たないためである。

[0020] 図５に、この「相成長開始までの遅れ時間による理論－実績のズレと均熱温度の関係を例示する。このように各プロットを近似直線で表すことにより上記ズレ（遅延時間） $\Delta t$ を算出することができる。この $\Delta t$ は上記 $T_0$ の関数として表される。ここでは $T_0$ を均熱ゾーンの均熱温度に設定しているので、 $\Delta t$ は下記（４）式のようになる。

$$\Delta t = -0.0069 \times [\text{均熱温度}] + 9.4993 \quad \cdots (4)$$

ただし、（４）式において、 $\Delta t$ の単位はsec、均熱温度の単位は℃（上記 $T_0$ を℃に換算したもの）である。

[0021] 次に、図４の直線からのズレを補正し、各プロットが図４の直線上に乗るものとし、この図４の各直線（均熱温度毎）の傾き（ $\mu\text{m}/\text{sec}^{1/2}$ ）の対数と均熱温度の絶対温度（K）の逆数の関係をグラフ化すると、図６のようになる。図６の直線関係から「相成長速度の対数 $\log V$ と絶対温度の逆数 $1/T$ の関係を求めると下記（５）となる。

$$\log V = -3643 \times (1/T) + 4.0343 \quad \cdots (5)$$

アレニウスのプロットは $V = A \cdot \exp(-Q/(R \cdot T))$ の形になるから、この式の両辺を対数にすると、 $\ln V = \ln(A \cdot \exp(-Q/(R \cdot T))) = \ln A - Q/(R \cdot T)$ となり、これを自然対数から常用対数に変換（係数2.303）し、 $1/T$ の項を分離すると、

$$\begin{aligned} \log V &= \log A - (1/2.303) \times (Q/(R \cdot T)) \\ &= \log A - (Q/(2.303 \times R)) \times (1/T) \quad \cdots (6) \end{aligned}$$

となる。ここで、上の（６）式は（５）式と同じ形になるので、

$$\log A = 4.0343 \text{ より、 } A = 10^{4.0343} = 10822、$$

$$Q/(2.303 \times R) = 3643 \text{ より、 } Q = 16671 \text{ (cal/mol)}$$

がそれぞれ求まる。

よって、温度  $T$  (K) における  $\Gamma$  相厚さ成長速度  $V$  (T) ( $\mu\text{m}/\text{sec}^{1/2}$ ) は下記 (7) 式のようになる。

$$V(T) = 10822 \times \exp(-16671 / (R \cdot T)) \quad \dots (7)$$

[0022] 上記した (1) 式で示される予測式

$$\Gamma_{\text{TOTAL}} = V(T_0) \times (t_0 - \Delta t)^{1/2} \quad \dots (1)$$

の  $V(T_0)$  に (7) 式により定まる値を代入し、 $t_0$  に前述の  $t_1 + t_2 + t_3 + t_4$  の合計値を代入し、 $\Delta t$  に (4) 式により定まる値を代入することによって、上記各ゾーンを鋼板が通過するヒートパターンで生成する  $\Gamma$  相のトータル平均厚さ  $\Gamma_{\text{TOTAL}}$  ( $\mu\text{m}$ ) を予測することができる。

ここでの例では、予測式は下記 (8) 式となる。

$$\Gamma_{\text{TOTAL}} = 10822 \times \exp(-16671 / (1.987 \times T_0)) \times (t_0 - \Delta t)^{1/2} \quad \dots (8)$$

[0023] 以下、浸漬ゾーンの長さ (溶融亜鉛めっき浴中における鋼板の浸漬距離) が 7.5 m、昇温ゾーンの長さが 8.9 m、均熱ゾーンの長さが 7 m、冷却ゾーンの長さが 10 m である連続合金化溶融亜鉛めっき鋼板製造ラインを例に、本発明を説明する。

上記の各式は低炭素鋼を用いて活性化エネルギー  $Q$  を求めたものである。低炭素鋼および中炭素鋼では、 $Q = 16671$  (cal/mol) で求めた (8) 式で十分な相関がとれる。

図 7 に、めっき付着量が一定範囲にある低炭素鋼について (8) 式による計算値 (予測値) と実測値の関係を例示する。図 7 中の「換算均熱時間補正」とは (1) 式中に  $-\Delta t$  を導入していることを意味する (後述図 8、9、12 において同じ)。なお、実測値は、めっき層の断面を SEM 観察することによって測定した  $\Gamma$  相の平均厚さである (以下において同じ)。図 7 からわかるように、実験室データ (低炭素鋼、めっき付着量は  $60 \text{ g}/\text{m}^2$ ) を元に導き出された  $\Gamma$  層厚の予測式 (8) によって求めた計算  $\Gamma$  層厚さ (予測値) は、実際の  $\Gamma$  層厚さと高い相関がある。

図 8 に、低炭素鋼のみならず、IF (Interstitial Free

e) 鋼を含む種々のめっき付着量の鋼板について(8)式による計算値(予測値)と実績値の関係を例示する。この場合には、(8)式による予測値と実績値の関係におけるバラツキが大きくなる。

[0024] そこで次に、鋼種による補正を試みる。低炭素鋼ベースのTi、Nb添加鋼(IF鋼)の場合、粒界にはC、N、B等の侵入型の固溶原子がほとんど存在しない。亜鉛めっきの合金化処理は600℃以下の比較的低温の熱処理であるため、素地鋼板からのFe原子の供給は粒界拡散に負うところが大きい。従って、粒界に存在するC、NやB等の侵入型原子が少ないIF鋼は、Fe原子の粒界拡散が低炭素鋼や中炭素鋼に比べて容易であり、その結果としてめっき層へのFeの供給速度が大きくなると考えられる。このため、鋼種による補正は活性化エネルギーQを小さくすることによって行うことが妥当である。今回、IF鋼については(8)式の予測値と実測値の比較から逆算して、IF鋼の活性化エネルギーQを低炭素鋼より7%程度小さく見積って(8)式を補正した下記(9)式を適用することで、IF鋼についても良好な相関を得ることができた。

$$\Gamma_{\text{TOTAL}} = 10822 \times \exp(-15500 / (1.987 \times T_0)) \times (t_0 - \Delta t)^{1/2} \quad \dots (9)$$

図9に、鋼種に応じて(8)式と(9)式を使い分けることによって得た計算値(予測値)と実績値の関係を例示する。

[0025] 次に、めっき付着量による補正を試みる。同じ温度、時間の合金化反応であっても、亜鉛めっき付着量が多い場合は素地鋼板から亜鉛めっき層中へ取り込むことが可能なFe原子の数は増大する(表層までFe原子が到達する時間が遅くなる)ため、素地鋼板との界面近傍に生成するΓ相の厚さは薄くなる。逆に、亜鉛めっき付着量が少ない場合はめっき層の表層部までFe原子が到達してしまうため、早期に素地鋼板との界面近傍のめっき層中におけるFe濃度が増大し、Γ相の生成厚さは厚くなる。データに基づいて種々検討したところ、例えば均熱温度590℃を境に区分すると、めっき付着量の影響が明確になった。

図10に、均熱温度590℃未満の場合のめっき付着量とΓ相厚さ計算値（予測値）と実績値のズレ量の関係を例示する。また図11に、均熱温度590℃以上の場合のめっき付着量とΓ相厚さ計算値（予測値）と実績値のズレ量の関係を例示する。低炭素鋼および中炭素鋼は（8）式、IF鋼は（9）式でそれぞれ計算値を求めた。そして（8）式に補正項を加えた下記（10）式と（12）式、および（9）式に補正項を加えた下記（11）式と（13）式を求めた。これらの補正項は、上記（1）'式の関数gに相当するものである。

[0026] [均熱温度590℃未満、低炭素鋼、中炭素鋼に適用する式]

$$\Gamma_{TOTAL} = 10822 \times \exp(-16671 / (1.987 \times T_0)) \times (t_0 - \Delta t)^{1/2} + (47.4 - [\text{めっき付着量}]) \times 0.0108 \quad \dots (10)$$

[均熱温度590℃未満、IF鋼に適用する式]

$$\Gamma_{TOTAL} = 10822 \times \exp(-15500 / (1.987 \times T_0)) \times (t_0 - \Delta t)^{1/2} + (47.4 - [\text{めっき付着量}]) \times 0.0108 \quad \dots (11)$$

[均熱温度590℃以上、低炭素鋼、中炭素鋼に適用する式]

$$\Gamma_{TOTAL} = 10822 \times \exp(-16671 / (1.987 \times T_0)) \times (t_0 - \Delta t)^{1/2} + (51.8 - [\text{めっき付着量}]) \times 0.0277 \quad \dots (12)$$

[均熱温度590℃以上、IF鋼に適用する式]

$$\Gamma_{TOTAL} = 10822 \times \exp(-15500 / (1.987 \times T_0)) \times (t_0 - \Delta t)^{1/2} + (51.8 - [\text{めっき付着量}]) \times 0.0277 \quad \dots (13)$$

これらの式において、めっき付着量は片面当たりの付着量（g/m<sup>2</sup>）を意味する。

図12に、（10）式～（13）式を用いて鋼種の影響およびめっき付着量の影響を補正した計算値（予測値）と実績値の関係を例示する。

比較のため、図 13 に、補正を加える前の単純な均熱時間  $t_3$  を (8) 式に適用した下記 (14) 式により求めた計算値 (予測値) と実績値の関係を例示する。

$$\Gamma_{\text{TOTAL}} = 10822 \times \exp(-16671 / (1.987 \times T_0)) \times t_3^{1/2} \quad \dots (14)$$

補正前の図 13 に対し、図 8、図 9、図 12 と、補正を入念に行うほど予測精度が向上することがわかる。

### 実施例

- [0027] 低炭素鋼、中炭素鋼、IF 鋼を素地鋼板に用いて、前述の連続合金化溶解めっきラインにて種々の条件で合金化溶解亜鉛めっき鋼板を製造した。そのデータを表 1 (a)、表 1 (b)、表 2 (a)、表 2 (b) に示す。表中の「LS」はライン速度、「TV」は素地鋼板の板厚とライン速度の積である。
- [0028] パウダリングの調査は、まず 6 t 曲げ (180°) を行い、続いて曲げ戻し (120°) を行って曲げ加工部を観察し、パウダリング量、すなわち脱落した粉状のめっき層の量の多少に応じて評点 1～5 の 5 段階に分類した。脱落した粉状のめっき層の量が多いほど低い評点となる。また、合金化が進行するほど  $\Gamma$  層が厚く成長するためパウダリング量が増大しやすく、評点は低くなる傾向がある。
- [0029] 図 14、図 15、図 16 に、中・低炭素鋼について、上記 (10) 式～(13) 式を用いて求めた  $\Gamma$  層厚計算値 (予測値) とパウダリング評点の関係を示す。めっき付着量に応じてこれら 3 つの図に分けて整理した。このように、めっき付着量に応じて分類することにより、(10) 式～(13) 式を用いて求めた  $\Gamma$  層厚計算値 (予測値) とパウダリング評点の相関が得られる。このような相関に基づいてパウダリング評点の予測も可能である。なお、中・低炭素鋼の場合、めっき付着量が 70 g/m<sup>2</sup> 以上になると  $\Gamma$  相厚さを低減しても高いパウダリング評点を得ることは難しい (図 16)。
- [0030] 実用的に許容されるパウダリング発生量は、合金化溶解亜鉛めっきの付着

量や合金化溶融亜鉛めっき鋼板が供されるプレス成形の加工度によって異なってくる。そのため、上述のパウダリング評点が同一でも、用途によって適用可否の判定（合否判定）は一様ではない。参考のため、ここでは、めっき付着量に応じて一定の基準によって判定したパウダリング評価を○（良好）および×（不良）で表中に例示した。

「 $\Gamma_{TOTAL}$ 」計算値の欄に記載の図 1 3、図 8、図 9、図 1 2 の図番は、それぞれ対応する図の計算値に使用したデータであることを意味する。

[0031] [表1(a)]

表 1(a)

| No. | 鋼種<br>区分 | 板厚<br>(mm) | LS<br>(mps) | TV  | 亜鉛浴組成<br>(質量%) |       | パウダ<br>リング |    | 均熱<br>温度<br>(°C) | 浸漬<br>時間<br>(sec) | 換算<br>時間<br>$t_1$<br>(sec) | 昇温・<br>冷却<br>時間<br>(sec) | 換算<br>時間<br>$t_2+t_4$<br>(sec) |
|-----|----------|------------|-------------|-----|----------------|-------|------------|----|------------------|-------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------------|
|     |          |            |             |     | Al             | Fe    | 評点         | 評価 |                  |                   |                            |                          |                                |
| 1   | 低炭       | 1.55       | 95          | 147 | 0.145          | 0.035 | 2          | ○  | 566              | 4.74              | 0.38                       | 11.94                    | 4.81                           |
| 2   | 低炭       | 1.60       | 70          | 112 | 0.148          | 0.042 | 1          | ×  | 576              | 6.43              | 0.43                       | 16.20                    | 6.10                           |
| 3   | 低炭       | 1.60       | 80          | 128 | 0.142          | 0.041 | 2          | ○  | 539              | 5.63              | 0.81                       | 14.18                    | 7.03                           |
| 4   | 低炭       | 1.15       | 105         | 121 | 0.148          | 0.034 | 2          | ○  | 553              | 4.29              | 0.46                       | 10.80                    | 4.80                           |
| 5   | 低炭       | 1.18       | 120         | 142 | 0.148          | 0.036 | 5          | ○  | 561              | 3.75              | 0.34                       | 9.45                     | 3.98                           |
| 6   | 低炭       | 1.55       | 100         | 155 | 0.141          | 0.037 | 2          | ○  | 568              | 4.50              | 0.35                       | 11.34                    | 4.51                           |
| 7   | 低炭       | 1.55       | 85          | 132 | 0.142          | 0.032 | 2          | ○  | 549              | 5.29              | 0.62                       | 13.34                    | 6.14                           |
| 8   | 低炭       | 1.20       | 114         | 137 | 0.142          | 0.041 | 5          | ○  | 520              | 3.95              | 0.87                       | 9.95                     | 5.70                           |
| 9   | 低炭       | 1.20       | 100         | 144 | 0.141          | 0.038 | 1          | ×  | 631              | 4.50              | 0.10                       | 11.34                    | 3.06                           |
| 10  | 低炭       | 1.20       | 93          | 112 | 0.141          | 0.038 | 5          | ○  | 526              | 4.84              | 0.92                       | 12.19                    | 6.66                           |
| 11  | 低炭       | 1.20       | 78          | 112 | 0.141          | 0.038 | 1          | ×  | 638              | 5.77              | 0.12                       | 14.54                    | 3.82                           |
| 12  | 低炭       | 1.20       | 78          | 112 | 0.141          | 0.038 | 1          | ×  | 638              | 5.77              | 0.12                       | 14.54                    | 3.82                           |
| 13  | 低炭       | 1.20       | 120         | 144 | 0.144          | 0.040 | 5          | ○  | 518              | 3.75              | 0.85                       | 9.45                     | 5.49                           |
| 14  | 低炭       | 1.20       | 120         | 144 | 0.144          | 0.040 | 5          | ○  | 518              | 3.75              | 0.85                       | 9.45                     | 5.49                           |
| 15  | 低炭       | 1.20       | 120         | 144 | 0.144          | 0.040 | 3          | ○  | 572              | 3.75              | 0.27                       | 9.45                     | 3.64                           |
| 16  | 低炭       | 1.20       | 120         | 144 | 0.144          | 0.040 | 3          | ○  | 572              | 3.75              | 0.27                       | 9.45                     | 3.64                           |
| 17  | 低炭       | 1.20       | 120         | 144 | 0.144          | 0.040 | 3          | ○  | 627              | 3.75              | 0.09                       | 9.45                     | 2.60                           |
| 18  | 低炭       | 1.55       | 90          | 140 | 0.142          | 0.036 | 1          | ×  | 631              | 5.00              | 0.12                       | 12.60                    | 3.40                           |
| 19  | 低炭       | 1.55       | 90          | 140 | 0.142          | 0.036 | 1          | ×  | 631              | 5.00              | 0.12                       | 12.60                    | 3.40                           |
| 20  | 低炭       | 1.55       | 92          | 143 | 0.144          | 0.032 | 1          | ×  | 643              | 4.89              | 0.09                       | 12.33                    | 3.18                           |
| 21  | 低炭       | 1.55       | 92          | 143 | 0.144          | 0.032 | 1          | ×  | 643              | 4.89              | 0.09                       | 12.33                    | 3.18                           |
| 22  | 低炭       | 1.55       | 85          | 132 | 0.142          | 0.034 | 1          | ×  | 652              | 5.29              | 0.08                       | 13.34                    | 3.36                           |
| 23  | 低炭       | 1.55       | 85          | 132 | 0.142          | 0.034 | 1          | ×  | 652              | 5.29              | 0.08                       | 13.34                    | 3.36                           |
| 24  | 低炭       | 1.55       | 85          | 132 | 0.144          | 0.031 | 1          | ×  | 602              | 5.29              | 0.21                       | 13.34                    | 4.20                           |
| 25  | 低炭       | 1.55       | 85          | 132 | 0.144          | 0.031 | 1          | ×  | 602              | 5.29              | 0.21                       | 13.34                    | 4.20                           |
| 26  | 低炭       | 1.55       | 85          | 132 | 0.144          | 0.031 | 1          | ×  | 618              | 5.29              | 0.16                       | 13.34                    | 3.82                           |
| 27  | 低炭       | 1.55       | 85          | 132 | 0.144          | 0.031 | 1          | ×  | 618              | 5.29              | 0.16                       | 13.34                    | 3.82                           |
| 28  | 低炭       | 1.55       | 85          | 132 | 0.144          | 0.031 | 1          | ×  | 611              | 5.29              | 0.18                       | 13.34                    | 3.97                           |
| 29  | 低炭       | 1.55       | 85          | 132 | 0.144          | 0.031 | 1          | ×  | 611              | 5.29              | 0.18                       | 13.34                    | 3.97                           |
| 30  | 低炭       | 1.55       | 100         | 155 | 0.145          | 0.037 | 2          | ×  | 558              | 4.50              | 0.43                       | 11.34                    | 4.85                           |

[0032] [表1(b)]

表1(b)

| No. | 均熱時間<br>$t_3$<br>(sec) | 換算<br>均熱時間<br>$t_0=t_1+t_2$<br>$+t_3+t_4$<br>(sec) | 成長<br>開始<br>ズレ<br>$\Delta t$<br>(sec) | 補正換算<br>均熱時間<br>$t_0-\Delta t$<br>(sec) | $\Gamma_{TOTAL}$ 計算値<br>( $\mu m$ ) |       |       |       | 「相<br>厚さ<br>実測値<br>( $\mu m$ ) | めっき<br>付着量<br>( $g/m^2$ ) |
|-----|------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|--------------------------------|---------------------------|
|     |                        |                                                    |                                       |                                         | 図13                                 | 図8    | 図9    | 図12   |                                |                           |
| 1   | 4.42                   | 9.61                                               | 5.59                                  | 4.0                                     | 1.038                               | 0.991 | 0.991 | 0.726 | 0.78                           | 71.9                      |
| 2   | 6.00                   | 12.53                                              | 5.53                                  | 7.0                                     | 1.349                               | 1.457 | 1.457 | 1.197 | 1.56                           | 71.5                      |
| 3   | 5.25                   | 13.09                                              | 5.78                                  | 7.3                                     | 0.808                               | 0.954 | 0.954 | 0.853 | 1.20                           | 56.7                      |
| 4   | 4.00                   | 9.25                                               | 5.68                                  | 3.6                                     | 0.844                               | 0.798 | 0.798 | 0.762 | 0.63                           | 50.7                      |
| 5   | 3.50                   | 7.82                                               | 5.63                                  | 2.2                                     | 0.860                               | 0.681 | 0.681 | 0.596 | 0.63                           | 55.3                      |
| 6   | 4.20                   | 9.06                                               | 5.58                                  | 3.5                                     | 1.033                               | 0.941 | 0.941 | 0.884 | 0.94                           | 52.7                      |
| 7   | 4.94                   | 11.70                                              | 5.71                                  | 6.0                                     | 0.887                               | 0.976 | 0.976 | 0.656 | 0.63                           | 77.0                      |
| 8   | 3.68                   | 10.25                                              | 5.91                                  | 4.3                                     | 0.528                               | 0.574 | 0.574 | 0.537 | 0.66                           | 50.8                      |
| 9   | 4.20                   | 7.36                                               | 5.15                                  | 2.2                                     | 2.060                               | 1.496 | 1.496 | 0.978 | 1.32                           | 70.5                      |
| 10  | 4.52                   | 12.09                                              | 5.87                                  | 6.2                                     | 0.637                               | 0.748 | 0.748 | 0.550 | 0.31                           | 65.7                      |
| 11  | 5.38                   | 9.32                                               | 5.10                                  | 4.2                                     | 2.507                               | 2.219 | 2.219 | 1.739 | 2.03                           | 69.1                      |
| 12  | 5.38                   | 9.32                                               | 5.10                                  | 4.2                                     | 2.507                               | 2.219 | 2.219 | 1.798 | 2.19                           | 67.0                      |
| 13  | 3.50                   | 9.84                                               | 5.92                                  | 3.9                                     | 0.504                               | 0.533 | 0.533 | 0.379 | 0.65                           | 61.7                      |
| 14  | 3.50                   | 9.84                                               | 5.92                                  | 3.9                                     | 0.504                               | 0.533 | 0.533 | 0.347 | 0.31                           | 64.6                      |
| 15  | 3.50                   | 7.41                                               | 5.55                                  | 1.9                                     | 0.993                               | 0.724 | 0.724 | 0.603 | 0.70                           | 58.6                      |
| 16  | 3.50                   | 7.41                                               | 5.55                                  | 1.9                                     | 0.993                               | 0.724 | 0.724 | 0.489 | 0.63                           | 69.1                      |
| 17  | 3.50                   | 6.19                                               | 5.18                                  | 1.0                                     | 1.803                               | 0.970 | 0.970 | 1.014 | 1.32                           | 50.2                      |
| 18  | 4.67                   | 8.18                                               | 5.15                                  | 3.0                                     | 2.171                               | 1.750 | 1.750 | 0.778 | 0.68                           | 86.9                      |
| 19  | 4.67                   | 8.18                                               | 5.15                                  | 3.0                                     | 2.171                               | 1.750 | 1.750 | 1.365 | 0.99                           | 65.7                      |
| 20  | 4.57                   | 7.84                                               | 5.07                                  | 2.8                                     | 2.421                               | 1.887 | 1.887 | 1.167 | 1.20                           | 77.8                      |
| 21  | 4.57                   | 7.84                                               | 5.07                                  | 2.8                                     | 2.421                               | 1.887 | 1.887 | 1.663 | 1.68                           | 59.9                      |
| 22  | 4.94                   | 8.39                                               | 5.00                                  | 3.4                                     | 2.758                               | 2.284 | 2.284 | 1.780 | 1.56                           | 70.0                      |
| 23  | 4.94                   | 8.39                                               | 5.00                                  | 3.4                                     | 2.758                               | 2.284 | 2.284 | 1.563 | 1.36                           | 77.8                      |
| 24  | 4.94                   | 9.35                                               | 5.35                                  | 4.0                                     | 1.646                               | 1.482 | 1.482 | 0.983 | 0.94                           | 69.8                      |
| 25  | 4.94                   | 9.35                                               | 5.35                                  | 4.0                                     | 1.646                               | 1.482 | 1.482 | 0.731 | 0.63                           | 78.9                      |
| 26  | 4.94                   | 8.92                                               | 5.23                                  | 3.7                                     | 1.960                               | 1.692 | 1.692 | 1.086 | 1.09                           | 73.7                      |
| 27  | 4.94                   | 8.92                                               | 5.23                                  | 3.7                                     | 1.960                               | 1.692 | 1.692 | 0.823 | 0.80                           | 83.2                      |
| 28  | 4.94                   | 9.09                                               | 5.28                                  | 3.8                                     | 1.819                               | 1.596 | 1.596 | 1.062 | 0.97                           | 71.1                      |
| 29  | 4.94                   | 9.09                                               | 5.28                                  | 3.8                                     | 1.819                               | 1.596 | 1.596 | 0.608 | 0.94                           | 87.5                      |
| 30  | 4.20                   | 9.48                                               | 5.65                                  | 3.8                                     | 0.919                               | 0.878 | 0.878 | 0.833 | 0.67                           | 51.6                      |

[0033]

[表2(a)]

表2(a)

| No. | 鋼種<br>区分 | 板厚<br>(mm) | LS<br>(mps) | TV  | 亜鉛浴組成<br>(質量%) |       | パウダ<br>リング |    | 均熱<br>温度<br>(°C) | 浸漬<br>時間<br>(sec) | 換算<br>時間<br>t <sub>1</sub><br>(sec) | 昇温・<br>冷却<br>時間<br>(sec) | 換算<br>時間<br>t <sub>2</sub> +t <sub>4</sub><br>(sec) |
|-----|----------|------------|-------------|-----|----------------|-------|------------|----|------------------|-------------------|-------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------------|
|     |          |            |             |     | Al             | Fe    | 評点         | 評価 |                  |                   |                                     |                          |                                                     |
| 31  | 低炭       | 1.55       | 100         | 155 | 0.145          | 0.037 | 2          | ×  | 558              | 4.50              | 0.43                                | 11.34                    | 4.85                                                |
| 32  | 低炭       | 2.30       | 82          | 189 | 0.137          | 0.037 | 2          | ○  | 525              | 5.49              | 1.07                                | 13.83                    | 7.62                                                |
| 33  | 低炭       | 2.30       | 82          | 189 | 0.137          | 0.037 | 3          | ○  | 525              | 5.49              | 1.07                                | 13.83                    | 7.62                                                |
| 34  | 低炭       | 1.55       | 76          | 118 | 0.160          | 0.040 | 2          | ×  | 559              | 5.92              | 0.56                                | 14.92                    | 6.35                                                |
| 35  | 低炭       | 1.55       | 76          | 118 | 0.160          | 0.040 | 2          | ×  | 559              | 5.92              | 0.56                                | 14.92                    | 6.35                                                |
| 36  | 低炭       | 1.60       | 85          | 136 | 0.145          | 0.033 | 1          | ×  | 560              | 5.29              | 0.49                                | 13.34                    | 5.63                                                |
| 37  | 低炭       | 1.60       | 85          | 136 | 0.145          | 0.033 | 1          | ×  | 560              | 5.29              | 0.49                                | 13.34                    | 5.63                                                |
| 38  | 低炭       | 2.20       | 50          | 110 | 0.148          | 0.050 | 1          | ×  | 533              | 9.00              | 1.48                                | 22.68                    | 11.78                                               |
| 39  | 低炭       | 2.20       | 50          | 110 | 0.148          | 0.050 | 1          | ×  | 533              | 9.00              | 1.48                                | 22.68                    | 11.78                                               |
| 40  | 低炭       | 1.50       | 76          | 114 | 0.130          | 0.033 | 1          | ×  | 548              | 5.92              | 0.70                                | 14.92                    | 6.89                                                |
| 41  | 低炭       | 1.50       | 76          | 114 | 0.130          | 0.033 | 1          | ×  | 548              | 5.92              | 0.70                                | 14.92                    | 6.89                                                |
| 42  | 低炭       | 1.55       | 95          | 147 | 0.146          | 0.034 | 1          | ×  | 595              | 4.74              | 0.22                                | 11.94                    | 3.94                                                |
| 43  | 低炭       | 1.55       | 95          | 147 | 0.146          | 0.034 | 2          | ×  | 595              | 4.74              | 0.22                                | 11.94                    | 3.94                                                |
| 44  | 低炭       | 1.15       | 105         | 121 | 0.148          | 0.034 | 2          | ○  | 553              | 4.29              | 0.46                                | 10.80                    | 4.80                                                |
| 45  | 低炭       | 1.15       | 105         | 121 | 0.148          | 0.034 | 2          | ○  | 553              | 4.29              | 0.46                                | 10.80                    | 4.80                                                |
| 46  | 低炭       | 1.60       | 93          | 149 | 0.147          | 0.035 | 1          | ×  | 575              | 4.84              | 0.33                                | 12.19                    | 4.61                                                |
| 47  | 低炭       | 1.60       | 93          | 149 | 0.147          | 0.035 | 1          | ×  | 575              | 4.84              | 0.33                                | 12.19                    | 4.61                                                |
| 48  | 低炭       | 2.30       | 65          | 150 | 0.155          | 0.056 | 1          | ×  | 558              | 6.92              | 0.67                                | 17.45                    | 7.50                                                |
| 49  | 低炭       | 2.30       | 65          | 150 | 0.155          | 0.056 | 1          | ×  | 558              | 6.92              | 0.67                                | 17.45                    | 7.50                                                |
| 50  | 低炭       | 1.50       | 56          | 84  | 0.148          | 0.042 | 2          | ×  | 591              | 8.04              | 0.40                                | 20.25                    | 6.86                                                |
| 51  | 低炭       | 1.50       | 56          | 84  | 0.148          | 0.042 | 1          | ×  | 591              | 8.04              | 0.40                                | 20.25                    | 6.86                                                |
| 52  | 中炭       | 1.60       | 70          | 112 | 0.139          | 0.036 | 3          | ○  | 548              | 6.43              | 0.77                                | 16.20                    | 7.50                                                |
| 53  | IF       | 1.61       | 80          | 129 | 0.147          | 0.035 | 5          | ○  | 535              | 5.63              | 0.89                                | 14.18                    | 7.25                                                |
| 54  | IF       | 1.61       | 80          | 129 | 0.147          | 0.035 | 4          | ○  | 535              | 5.63              | 0.89                                | 14.18                    | 7.25                                                |
| 55  | IF       | 1.61       | 80          | 129 | 0.144          | 0.031 | 4          | ○  | 547              | 5.63              | 0.69                                | 14.18                    | 6.62                                                |
| 56  | IF       | 1.61       | 80          | 129 | 0.144          | 0.031 | 3          | ○  | 547              | 5.63              | 0.69                                | 14.18                    | 6.62                                                |
| 57  | IF       | 1.61       | 83          | 129 | 0.144          | 0.031 | 3          | ○  | 546              | 5.42              | 0.67                                | 13.66                    | 6.41                                                |
| 58  | IF       | 1.61       | 83          | 129 | 0.144          | 0.031 | 4          | ○  | 546              | 5.42              | 0.67                                | 13.66                    | 6.41                                                |
| 59  | IF       | 1.61       | 85          | 137 | 0.139          | 0.035 | 5          | ○  | 531              | 5.29              | 0.92                                | 13.34                    | 7.05                                                |
| 60  | IF       | 1.61       | 85          | 137 | 0.139          | 0.035 | 2          | ×  | 531              | 5.29              | 0.92                                | 13.34                    | 7.05                                                |

[0034]

[表2(b)]

表2(b)

| No. | 均熱時間<br>$t_3$<br>(sec) | 換算<br>均熱時間<br>$t_0=t_1+t_2$<br>$+t_3+t_4$<br>(sec) | 成長<br>開始<br>ズレ<br>$\Delta t$<br>(sec) | 補正換算<br>均熱時間<br>$t_0-\Delta t$<br>(sec) | $\Gamma_{TOTAL}$ 計算値<br>( $\mu m$ ) |       |       |       | 「相<br>厚さ<br>実測値<br>( $\mu m$ ) | めっき<br>付着量<br>( $g/m^2$ ) |
|-----|------------------------|----------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|-------|-------|-------|--------------------------------|---------------------------|
|     |                        |                                                    |                                       |                                         | 図13                                 | 図8    | 図9    | 図12   |                                |                           |
| 31  | 4.20                   | 9.48                                               | 5.65                                  | 3.8                                     | 0.919                               | 0.878 | 0.878 | 0.907 | 0.77                           | 44.8                      |
| 32  | 5.12                   | 13.82                                              | 5.87                                  | 7.9                                     | 0.668                               | 0.831 | 0.831 | 0.424 | 0.31                           | 85.1                      |
| 33  | 5.12                   | 13.82                                              | 5.87                                  | 7.9                                     | 0.668                               | 0.831 | 0.831 | 0.710 | 0.63                           | 58.6                      |
| 34  | 5.53                   | 12.43                                              | 5.64                                  | 6.8                                     | 1.064                               | 1.180 | 1.180 | 1.161 | 1.07                           | 49.1                      |
| 35  | 5.53                   | 12.43                                              | 5.64                                  | 6.8                                     | 1.064                               | 1.180 | 1.180 | 1.134 | 1.07                           | 51.6                      |
| 36  | 4.94                   | 11.06                                              | 5.63                                  | 5.4                                     | 1.020                               | 1.068 | 1.068 | 0.884 | 1.00                           | 64.5                      |
| 37  | 4.94                   | 11.06                                              | 5.63                                  | 5.4                                     | 1.020                               | 1.068 | 1.068 | 0.765 | 0.91                           | 75.5                      |
| 38  | 8.40                   | 21.66                                              | 5.82                                  | 15.8                                    | 0.946                               | 1.299 | 1.299 | 0.875 | 0.78                           | 86.7                      |
| 39  | 8.40                   | 21.66                                              | 5.82                                  | 15.8                                    | 0.946                               | 1.299 | 1.299 | 1.101 | 0.94                           | 65.7                      |
| 40  | 5.53                   | 13.12                                              | 5.72                                  | 7.4                                     | 0.931                               | 1.078 | 1.078 | 0.877 | 1.10                           | 66.0                      |
| 41  | 5.53                   | 13.12                                              | 5.72                                  | 7.4                                     | 0.931                               | 1.078 | 1.078 | 0.626 | 0.63                           | 89.3                      |
| 42  | 4.42                   | 8.58                                               | 5.40                                  | 3.2                                     | 1.436                               | 1.218 | 1.218 | 1.359 | 1.25                           | 46.7                      |
| 43  | 4.42                   | 8.58                                               | 5.40                                  | 3.2                                     | 1.436                               | 1.218 | 1.218 | 1.251 | 1.09                           | 50.6                      |
| 44  | 4.00                   | 9.25                                               | 5.68                                  | 3.6                                     | 0.844                               | 0.798 | 0.798 | 0.762 | 0.63                           | 50.7                      |
| 45  | 4.00                   | 9.25                                               | 5.68                                  | 3.6                                     | 0.844                               | 0.798 | 0.798 | 0.441 | 0.31                           | 80.5                      |
| 46  | 4.52                   | 9.45                                               | 5.53                                  | 3.9                                     | 1.163                               | 1.083 | 1.083 | 0.430 | 0.36                           | 75.4                      |
| 47  | 4.52                   | 9.45                                               | 5.53                                  | 3.9                                     | 1.163                               | 1.083 | 1.083 | 0.405 | 0.36                           | 76.3                      |
| 48  | 6.46                   | 14.64                                              | 5.65                                  | 9.0                                     | 1.131                               | 1.334 | 1.334 | 1.159 | 1.07                           | 63.6                      |
| 49  | 6.46                   | 14.64                                              | 5.65                                  | 9.0                                     | 1.131                               | 1.334 | 1.334 | 0.974 | 0.71                           | 80.7                      |
| 50  | 7.50                   | 14.76                                              | 5.42                                  | 9.3                                     | 1.789                               | 1.996 | 1.996 | 1.395 | 1.20                           | 73.5                      |
| 51  | 7.50                   | 14.76                                              | 5.42                                  | 9.3                                     | 1.789                               | 1.996 | 1.996 | 1.331 | 1.33                           | 75.8                      |
| 52  | 6.00                   | 14.26                                              | 5.72                                  | 8.5                                     | 0.968                               | 1.155 | 1.155 | 1.164 | 1.21                           | 46.6                      |
| 53  | 5.25                   | 13.38                                              | 5.81                                  | 7.6                                     | 0.768                               | 0.922 | 1.913 | 1.935 | 1.79                           | 45.3                      |
| 54  | 5.25                   | 13.38                                              | 5.81                                  | 7.6                                     | 0.768                               | 0.922 | 1.913 | 1.968 | 1.66                           | 42.3                      |
| 55  | 5.25                   | 12.55                                              | 5.73                                  | 6.8                                     | 0.893                               | 1.018 | 2.089 | 2.123 | 2.14                           | 44.2                      |
| 56  | 5.25                   | 12.55                                              | 5.73                                  | 6.8                                     | 0.893                               | 1.018 | 2.089 | 2.001 | 1.79                           | 55.5                      |
| 57  | 5.06                   | 12.14                                              | 5.73                                  | 6.4                                     | 0.870                               | 0.979 | 2.009 | 1.958 | 1.60                           | 52.1                      |
| 58  | 5.06                   | 12.14                                              | 5.73                                  | 6.4                                     | 0.870                               | 0.979 | 2.009 | 1.962 | 1.77                           | 51.8                      |
| 59  | 4.94                   | 12.90                                              | 5.84                                  | 7.1                                     | 0.705                               | 0.843 | 1.755 | 1.834 | 1.88                           | 40.1                      |
| 60  | 4.94                   | 12.90                                              | 5.84                                  | 7.1                                     | 0.705                               | 0.843 | 1.755 | 1.692 | 1.88                           | 53.3                      |

## 請求の範囲

[請求項1] 溶融亜鉛めっき浴浸漬ゾーン、めっき層の合金化処理における昇温ゾーン、同均熱ゾーン、同冷却ゾーンを上記の順に有する溶融めっきラインで合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造するに際し、上記全ゾーンを通過することによりめっき層中に生成する $\Gamma$ （キャピタルガンマ）相のトータル平均厚さ $\Gamma_{TOTAL}$ （ $\mu m$ ）を下記（１）式によって予測する合金化溶融亜鉛めっき鋼板の $\Gamma$ 相生成量予測方法。

$$\Gamma_{TOTAL} = V(T_0) \times (t_0 - \Delta t)^{1/2} \quad \dots (1)$$

ここで、

$V(T_0)$ ：めっき層形成後の溶融亜鉛めっき鋼板を一定温度 $T_0$ （K）で保持したときの $\Gamma$ 相厚さ成長速度（ $\mu m / sec^{1/2}$ ）、

$t_0$ ：各ゾーン通過時間と各ゾーン通過中の刻々の板温での拡散係数から求まる $\Gamma$ 相のトータル生成量を、一定温度 $T_0$ （K）で保持したとして $T_0$ （K）での拡散係数から算出するための換算均熱時間（sec）、

$\Delta t$ ：めっき浴浸漬初期の $\Gamma$ 相の生成遅れに起因する遅延時間（sec）、

である。

[請求項2] 前記（１）式の換算均熱時間 $t_0$ には、各ゾーンの通過時間と各ゾーン通過中の刻々の板温での拡散係数から求まる $\Gamma$ 相生成量についての換算通過時間 $t_1 \sim t_4$ の総和 $t_1 + t_2 + t_3 + t_4$ が代入される請求項１に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の $\Gamma$ 相生成量予測方法。

ここで、

$t_1$ ：溶融めっき浴浸漬ゾーン通過中の $\Gamma$ 相生成量を一定温度 $T_0$ （K）で保持したとして算出するための換算通過時間（sec）、

$t_2$ ：めっき層の合金化処理における昇温ゾーン通過中の $\Gamma$ 相生成量を一定温度 $T_0$ （K）で保持したとして算出するための換算通過時間（sec）、

$t_3$  : めっき層の合金化処理における均熱ゾーン通過中の $\Gamma$ 相生成量を一定温度 $T_0$  (K) で保持したとして算出するための換算通過時間 (sec)、

$t_4$  : めっき層の合金化処理における冷却ゾーン通過中の $\Gamma$ 相生成量を一定温度 $T_0$  (K) で保持したとして算出するための換算通過時間  $t_4$  (sec)、

である。

[請求項3] (1) 式の $T_0$ を均熱ゾーンにおける均熱温度とする請求項1または2に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の $\Gamma$ 相生成量予測方法。

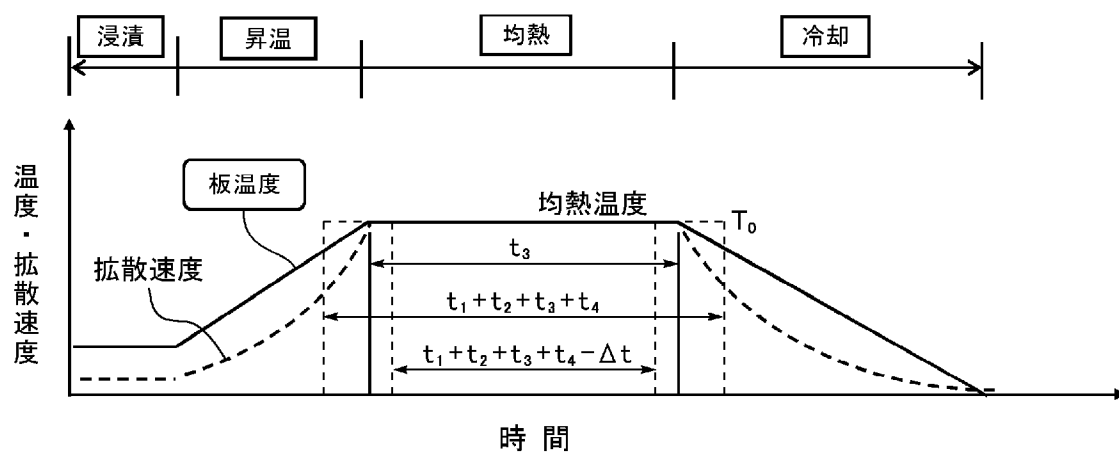
[請求項4] 適用鋼種ごとに $V(T_0)$ が異なる複数の(1)式を用意し、鋼種に応じてそれらの(1)式を使い分ける請求項1～3のいずれか1項に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の $\Gamma$ 相生成量予測方法。

[請求項5] (1) 式に代え、めっき付着量 $d$  ( $g/m^2$ ) の関数 $g$ で表される補正項を付加した下記(1)' 式を適用する請求項1～4のいずれか1項に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の $\Gamma$ 相生成量予測方法。

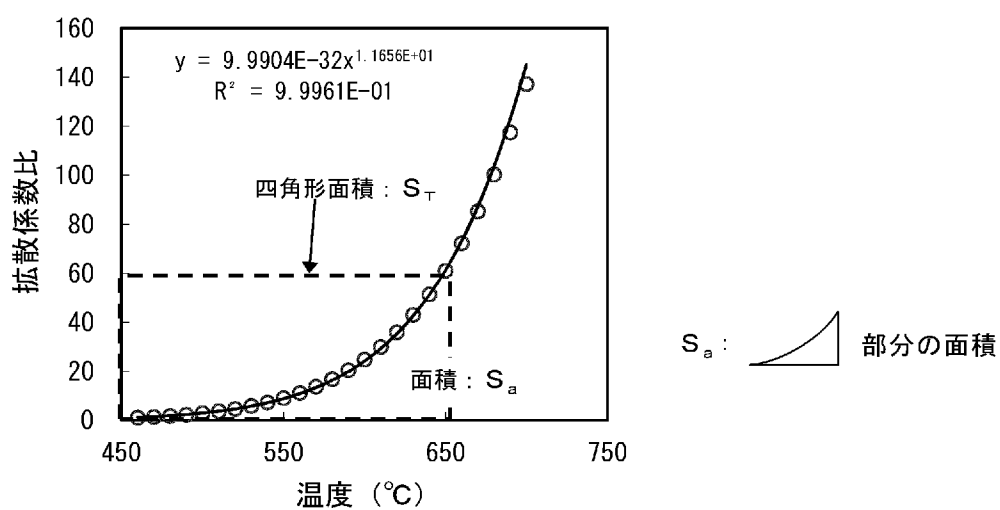
$$\Gamma_{TOTAL} = V(T_0) \times (t_0 - \Delta t)^{1/2} + g(d) \quad \dots (1)'$$

[請求項6] めっき層中に形成される $\Gamma$ 相生成量の上限規制値を設定し、請求項1～5のいずれか1項に記載の $\Gamma$ 相生成量予測方法により予測される $\Gamma$ 相生成量が前記上限規制を満たすように、ライン速度、均熱ゾーンにおける均熱温度の少なくとも一方を制御する合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

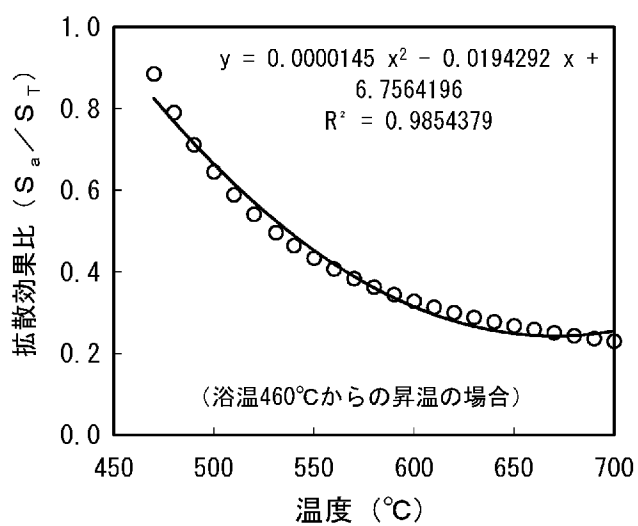
[図1]



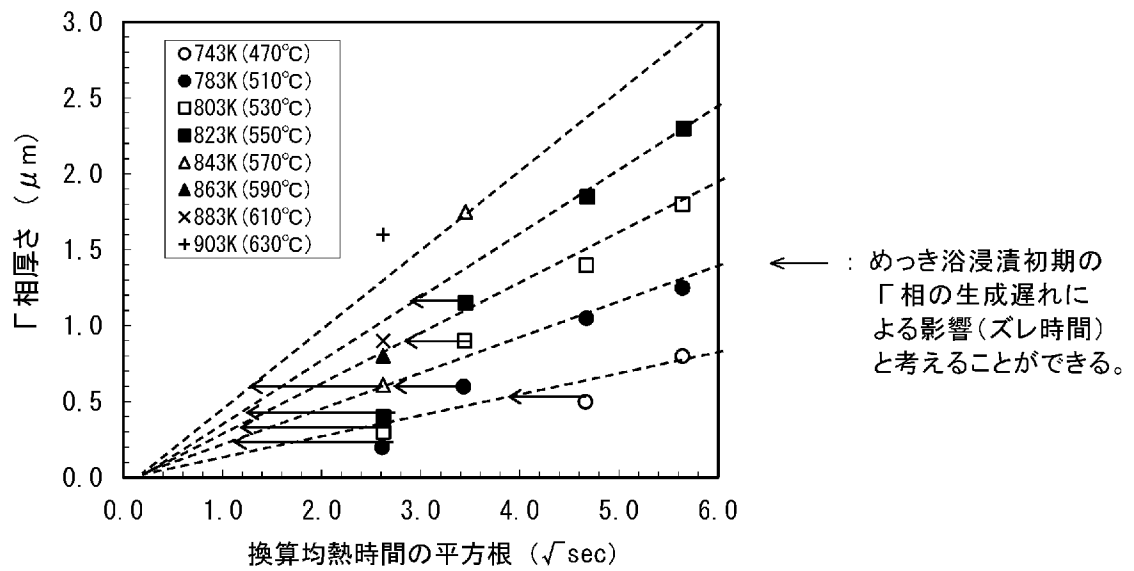
[図2]



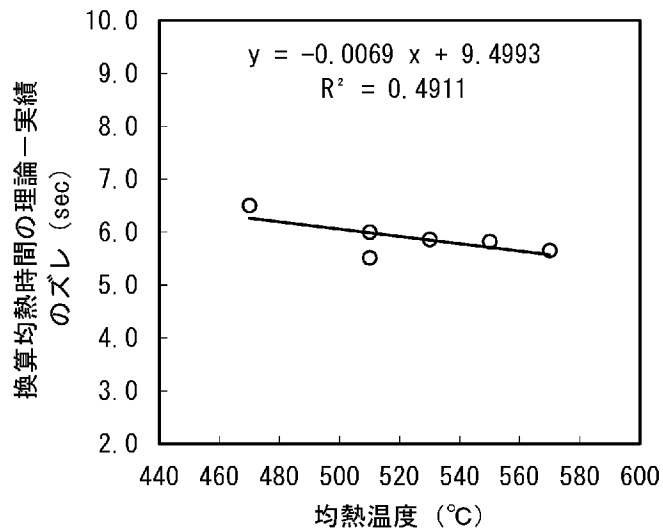
[図3]



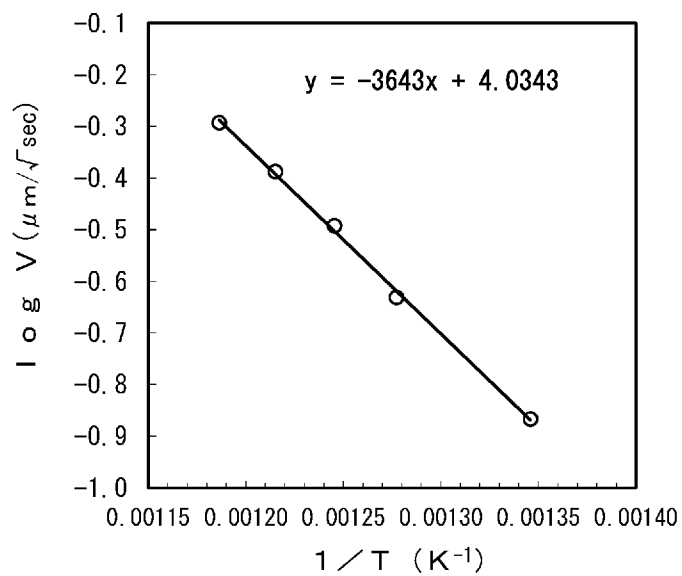
[図4]



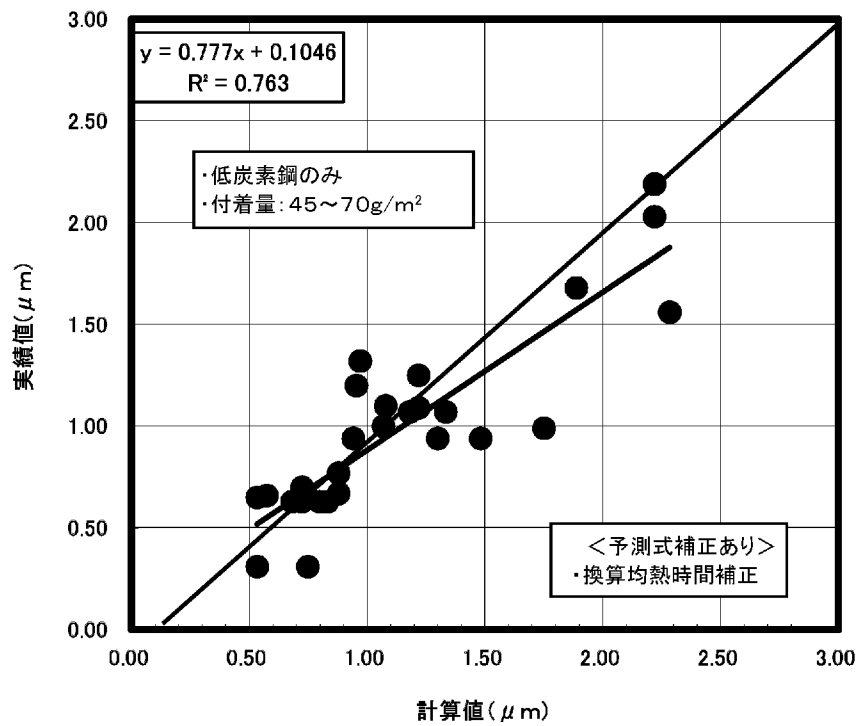
[図5]



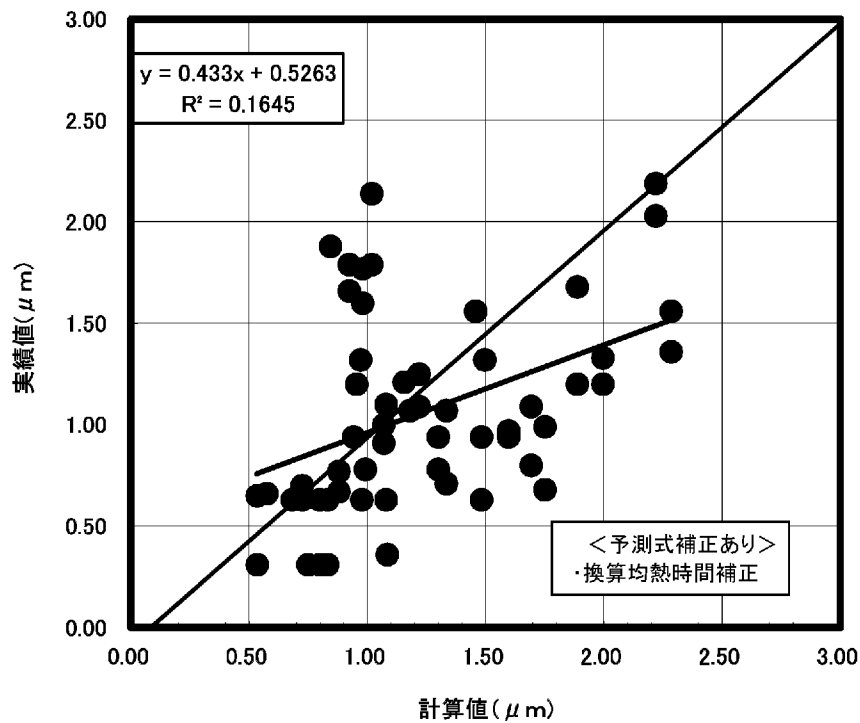
[図6]



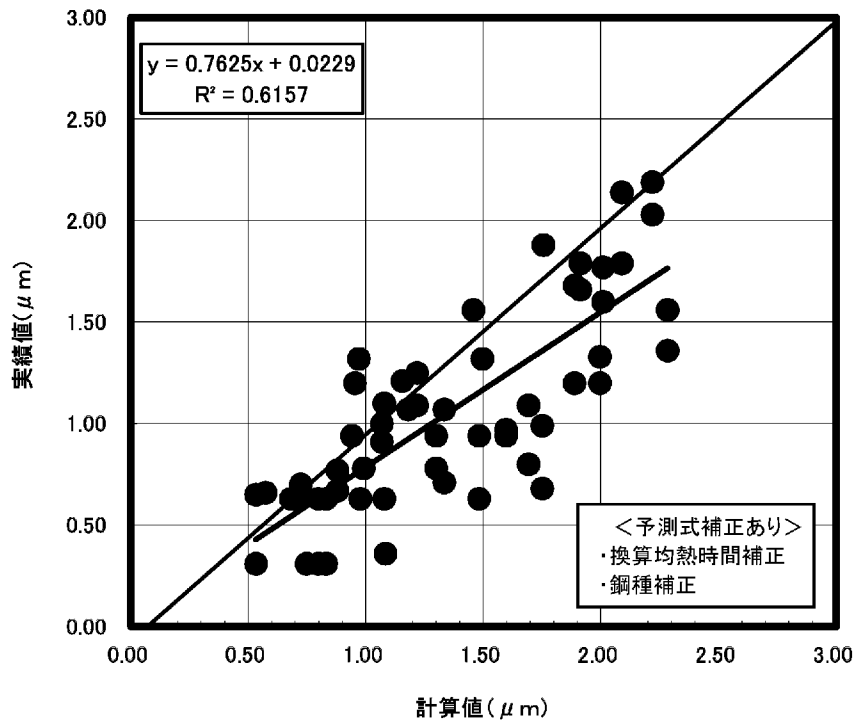
[図7]



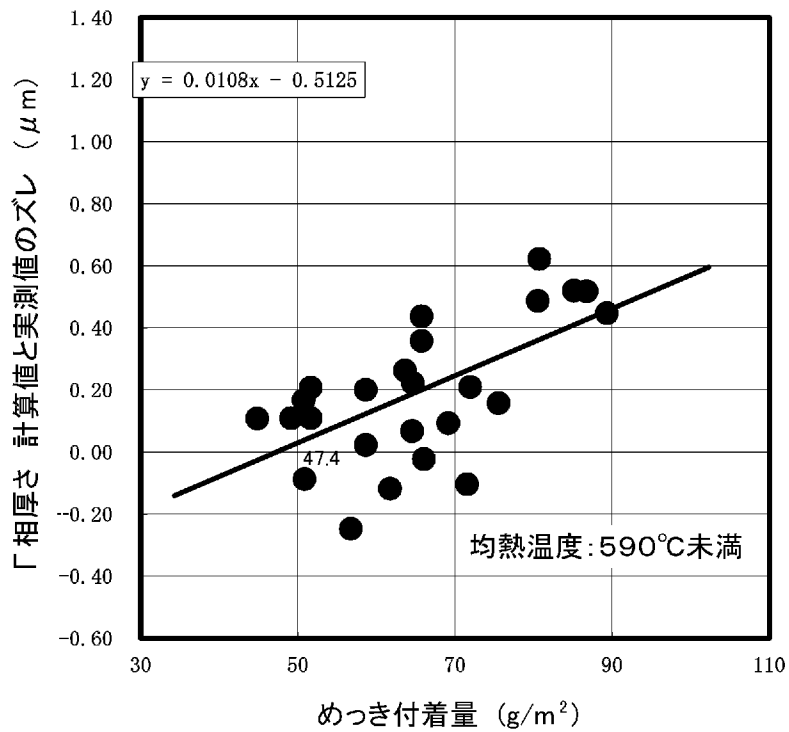
[図8]



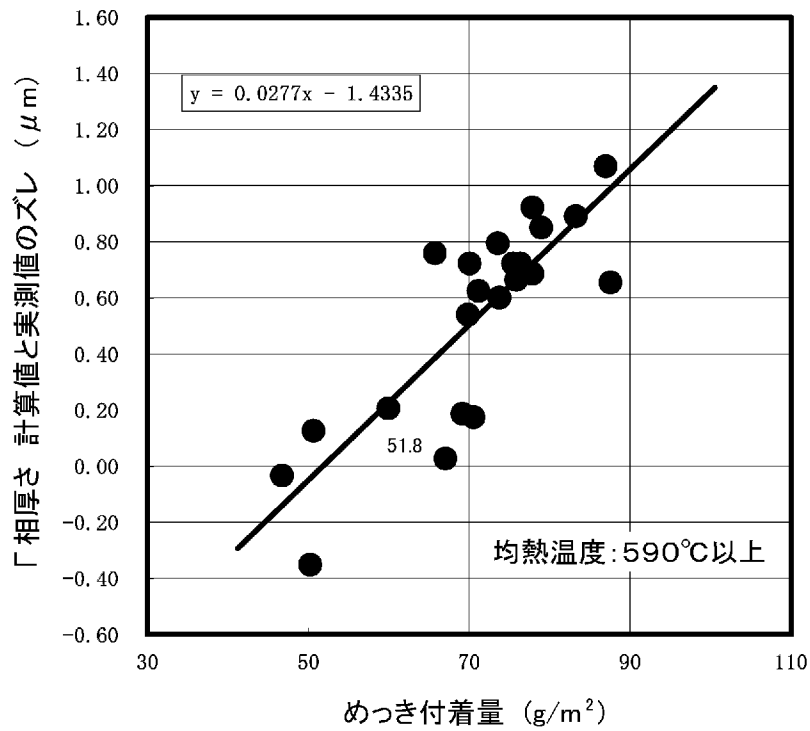
[図9]



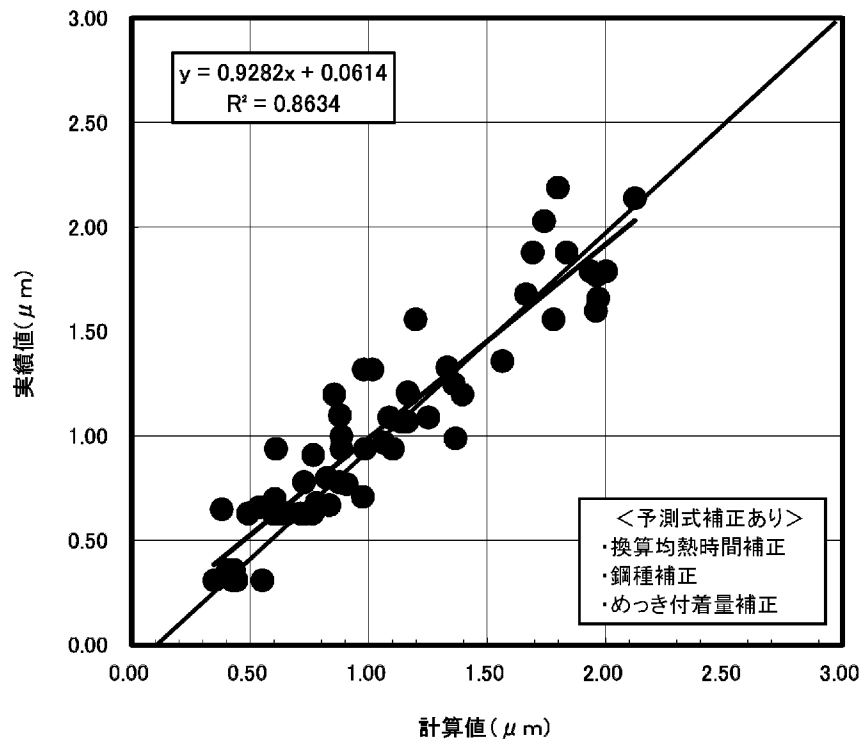
[図10]



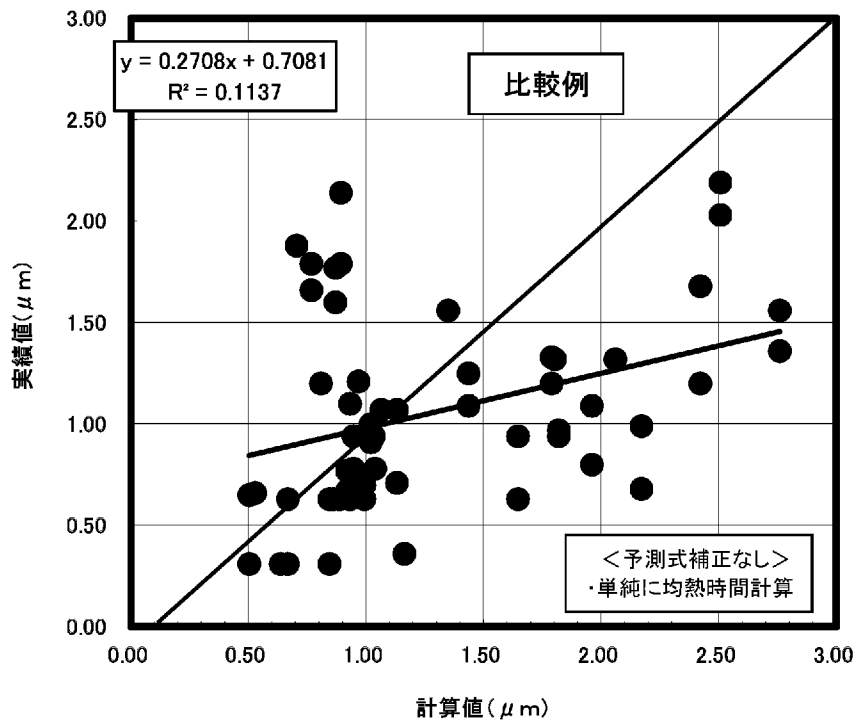
[図11]



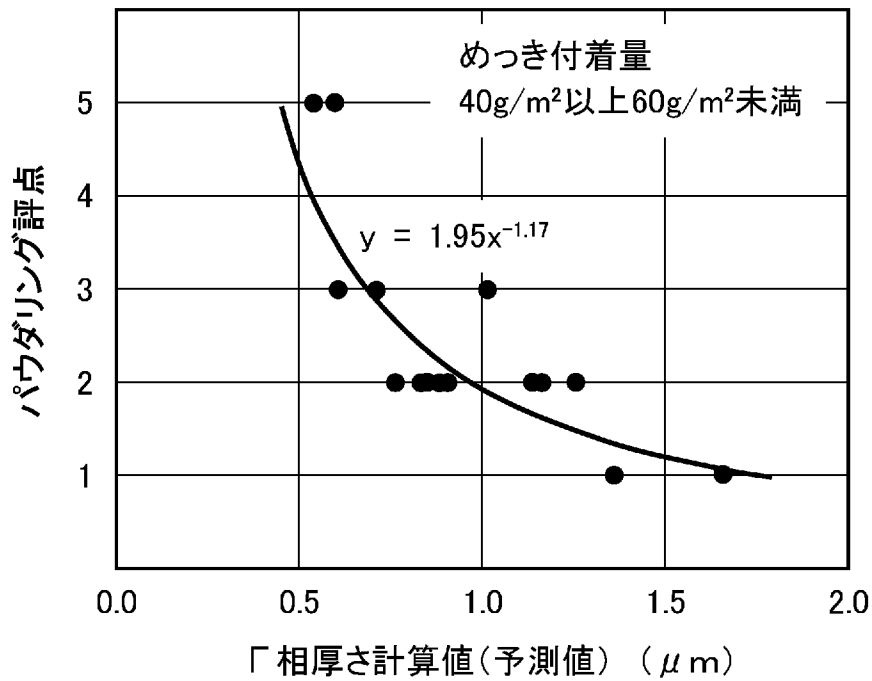
[図12]



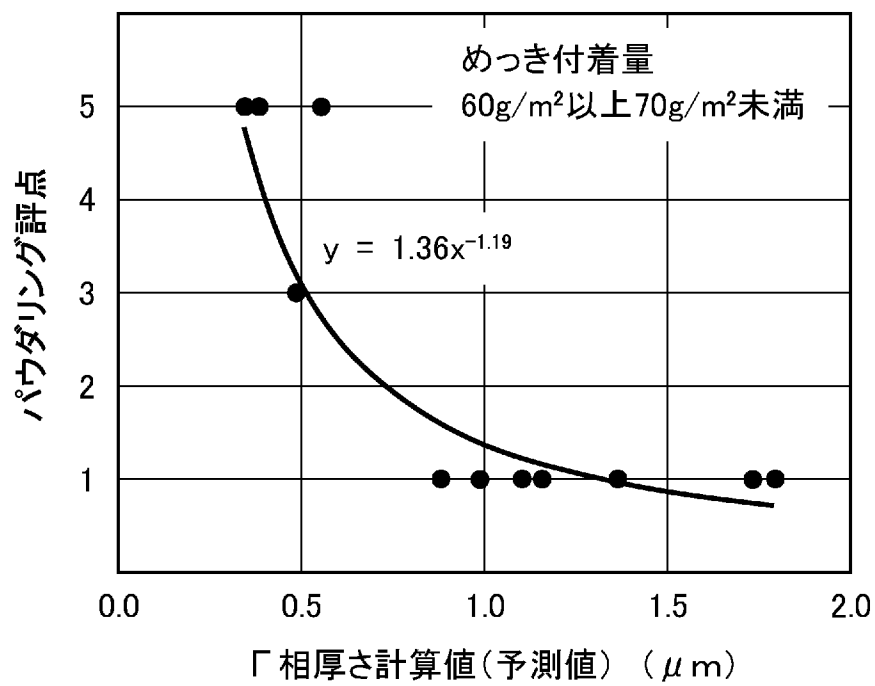
[図13]



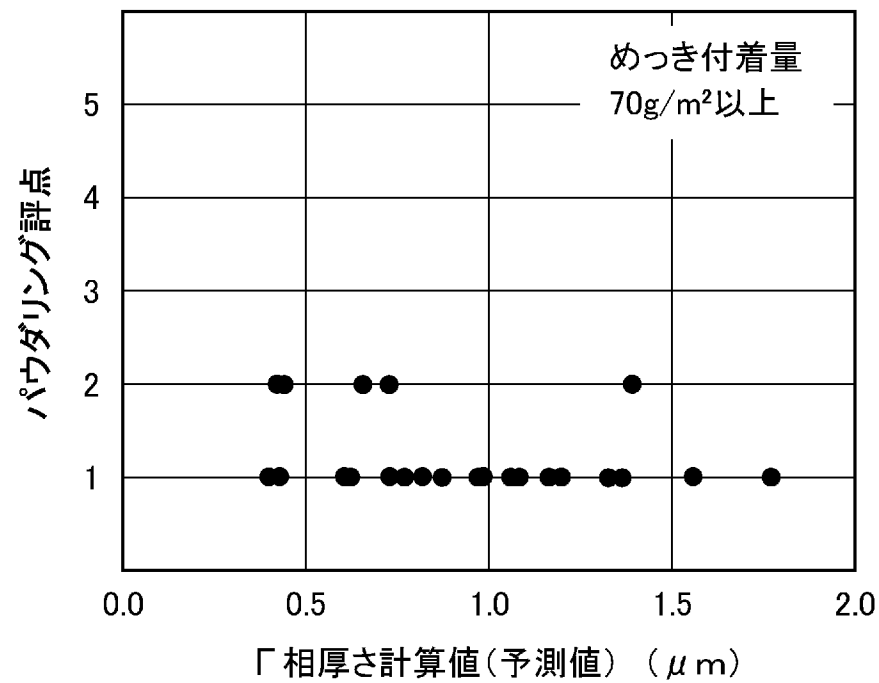
[図14]



[図15]



[図16]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/056958

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C2/28(2006.01)i, C23C2/06(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)

C23C2/28, C23C2/06

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2015 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2015 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2015 |

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. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 07-041925 A (Kawasaki Steel Corp.),<br>10 February 1995 (10.02.1995),<br>claim 1; paragraphs [0003] to [0005], [0011]<br>(Family: none)                                                         | 1-6                   |
| A         | JP 10-081948 A (Sumitomo Metal Industries,<br>Ltd.),<br>31 March 1998 (31.03.1998),<br>paragraph [0042]<br>& US 6159622 A & WO 1997/031131 A1<br>& EP 823490 A1 & DE 69723782 D<br>& DE 69723782 T | 1-6                   |

☐ 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

"T" 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  
04 June 2015 (04.06.15)

Date of mailing of the international search report  
16 June 2015 (16.06.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C23C2/28(2006.01)i, C23C2/06(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（I P C））

Int.Cl. C23C2/28, C23C2/06

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 5 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 07-041925 A（川崎製鉄株式会社）1995.02.10,<br>請求項1, 段落0003-0005, 0011<br>（ファミリーなし）                                                             | 1 - 6          |
| A               | JP 10-081948 A（住友金属工業株式会社）1998.03.31,<br>段落0042<br>& US 6159622 A & WO 1997/031131 A1 & EP 823490 A1<br>& DE 69723782 D & DE 69723782 T | 1 - 6          |

☐ 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

0 4 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

柰屋 健太郎

4 E

3 6 3 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5