



(10) 申请公布号 CN 119731364 A

(43) 申请公布日 2025.03.28

(21) 申请号 202280099156.2

(22) 申请日 2022.12.16

(30) 优先权数据

2022-138732 2022.08.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.02.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/046531 2022.12.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/047883 JA 2024.03.07

(71) 申请人 日本制铁株式会社

地址 日本

(72) 发明人 齐藤完 后藤靖人 新头英俊

大和真征 福田悠人 宫田卓哉

真岛康裕 德田公平

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

专利代理师 刘凤岭 陈建全

(51) Int.Cl.

G23C 2/06 (2006.01)

G22C 18/00 (2006.01)

G22C 18/04 (2006.01)

G23C 2/26 (2006.01)

权利要求书2页 说明书24页 附图1页

(54) 发明名称

镀覆钢材以及镀覆钢材的制造方法

(57) 摘要

提供一种镀覆钢材及其制造方法,所述镀覆钢材具有基体钢材和镀层,所述镀层包含配置在所述基体钢材的表面上的Zn-Al-Mg合金层以及配置在所述Zn-Al-Mg合金层的表面上的Mg浓化层,Mg浓化层的厚度为0.8 μm以上且(镀层厚度×1/2)以下。

1. 一种镀覆钢材,其具有基体钢材和镀层,所述镀层包含配置在所述基体钢材的表面上的Zn-Al-Mg合金层以及配置在所述Zn-Al-Mg合金层的表面上的Mg浓化层,其中,

所述镀层所具有的化学组成以质量%计含有:

Zn:超过65.00%、

Al:超过5.00%且低于25.00%、

Mg:超过3.00%且低于12.50%、

Sn:0%~3.00%、

Bi:0%以上且低于5.00%、

In:0%以上且低于2.00%、

Ca:0%~3.00%、

Y:0%~0.50%、

La:0%以上且低于0.50%、

Ce:0%以上且低于0.50%、

Si:0%以上且低于2.5%、

Cr:0%以上且低于0.25%、

Ti:0%以上且低于0.25%、

Zr:0%以上且低于0.25%、

Mo:0%以上且低于0.25%、

W:0%以上且低于0.25%、

Ag:0%以上且低于0.25%、

P:0%以上且低于0.25%、

Ni:0%以上且低于0.25%、

Co:0%以上且低于0.25%、

V:0%以上且低于0.25%、

Nb:0%以上且低于0.25%、

Cu:0%以上且低于0.25%、

Mn:0%以上且低于0.25%、

Li:0%以上且低于0.25%、

Na:0%以上且低于0.25%、

K:0%以上且低于0.25%、

Fe:0%~5.00%、

Sr:0%以上且低于0.50%、

Sb:0%以上且低于0.50%、

Pb:0%以上且低于0.50%、

B:0%以上且低于0.50%、以及

杂质,

所述Zn-Al-Mg合金层中的Al晶、MgZn₂晶、Zn/Al/MgZn₂三元共晶的合计的面积率为90%以上,

所述Mg浓化层的厚度为0.8 μ m以上且(镀层厚度 \times 1/2)以下。

2. 根据权利要求1所述的镀覆钢材,其中,所述镀层在所述基体钢材与所述Zn-Al-Mg合金层之间包含Al-Fe合金层。

3. 一种权利要求1或2所述的镀覆钢材的制造方法,其中,
将基体钢材浸渍在镀浴中,在从所述镀浴中将所述基体钢材提起后,
以15°C/s以下的平均冷却速度在450~395°C的温度区域进行冷却,
以3°C/s以下的平均冷却速度在395~340°C的温度区域进行冷却,
以10~20°C/s以上的平均冷却速度在340~280°C的温度区域进行冷却,
冷却后,按表皮光轧辊的表面粗糙度Ra为1~5 μ m以及表皮光轧压下力为100~500吨的条件进行表皮光轧轧制。

镀覆钢材以及镀覆钢材的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及镀覆钢材以及镀覆钢材的制造方法。

背景技术

[0002] 例如,在建筑材料领域,正在使用多种多样的镀覆钢材。其中大部分是镀锌钢材。从建筑材料的长寿命化的要求出发,很早就进行镀锌钢材的高耐蚀性化的研究,开发了多种镀覆钢材。最初作为建筑材料用的高耐蚀性镀覆钢材是通过在Zn系镀层中添加Al而提高了耐蚀性的Zn-5%Al镀覆钢材(Galfan镀覆钢材)。通过在镀层中添加Al而提高耐蚀性是人所共知的事实,通过添加5%Al而在镀层(具体地说Zn相)中形成Al晶,从而提高耐蚀性。Zn-55%Al-1.6%Si镀覆钢材(Galvalume钢材)也基本上是基于相同的理由提高耐蚀性的镀覆钢材。

[0003] 其中,Zn系镀覆钢材的魅力是对于基体钢材的牺牲阳极防蚀效果。也就是说,在镀覆钢材的切断端面部、加工时的镀层裂纹部以及因镀层剥离等而显现的基体钢材裸露部中,在基体钢材的腐蚀前周围的镀层熔析,镀层熔析成分形成保护膜。由此,能以某种程度防止基体钢材发生红锈。

[0004] 这种作用一般来讲优选Al浓度低、Zn浓度高。所以,将Al浓度抑制在5%~25%左右的较低的浓度等的高耐蚀化镀覆钢材近年来开始实用化。特别是,将Al浓度抑制在较低的水平、而且含有1%~3%左右的Mg的镀覆钢材具有比Galfan镀覆钢材更优异的耐蚀性。因此,作为镀覆钢材成为市场的趋势,现在是市场上广为人知的。

[0005] 作为这种含有一定量的Al及Mg的镀覆钢材,例如,还开发出了专利文献1中所公开的镀覆钢材。

[0006] 具体地说,专利文献1中公开了:“一种热浸镀Zn-Al-Mg-Si钢材,其中,在钢材表面具有镀层的镀覆钢材表面中,每 1mm^2 存在200个以上的Al相,所述镀层含有Al:5~18质量%、Mg:1~10质量%、Si:0.01~2质量%、剩余部分:Zn及不可避免的杂质”。

[0007] 此外,专利文献2中公开了:“一种镀覆钢材,其是具有钢材、和配置在钢材表面上的包含Zn-Al-Mg合金层的镀层的镀覆钢材,其中,镀层所具有的化学组成含有Zn:超过65.0%、Al:超过5.0%且低于25.0%、Mg:超过3.0%且低于12.5%以及Sn:0.1%~20.0%,在将Zn-Al-Mg合金层的表面研磨到层厚的1/2后,用扫描电子显微镜以100倍的放大倍数观察时得到的Zn-Al-Mg合金层的背散射电子图像中存在Al晶,所述Al晶的累计周长的平均值为 $88\sim 195\text{mm}/\text{mm}^2$ ”。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2001-355053号

[0011] 专利文献2:W02019/221193

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 就Al浓度及Mg浓度高的Zn-Al-Mg系合金镀覆钢材而言,在飘来盐分高的严酷腐蚀环境的重盐害地区,与Zn系镀覆钢材相比其耐蚀性优异,但尽管如此,仍存在施工后早期发生白锈的倾向。此外,Mg浓度高的镀层容易氧化变色,因镀层硬而有时使加工性较差。

[0014] 于是,本公开的课题在于提供即使在重盐害地区耐蚀性也优异、并能够兼顾加工性和耐变色性的镀覆钢材及其制造方法。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 上述课题可通过以下的手段来解决。

[0017] <1>一种镀覆钢材,其具有基体钢材和镀层,所述镀层包含配置在所述基体钢材的表面上的Zn-Al-Mg合金层以及配置在所述Zn-Al-Mg合金层的表面上的Mg浓化层,其中,

[0018] 所述镀层所具有的化学组成以质量%计含有:

[0019] Zn:超过65.00%、

[0020] Al:超过5.00%且低于25.00%、

[0021] Mg:超过3.00%且低于12.50%、

[0022] Sn:0%~3.0%、

[0023] Bi:0%以上且低于5.00%、

[0024] In:0%以上且低于2.00%、

[0025] Ca:0%~3.00%、

[0026] Y:0%~0.50%、

[0027] La:0%以上且低于0.50%、

[0028] Ce:0%以上且低于0.50%、

[0029] Si:0%以上且低于2.5%、

[0030] Cr:0%以上且低于0.25%、

[0031] Ti:0%以上且低于0.25%、

[0032] Zr:0%以上且低于0.25%、

[0033] Mo:0%以上且低于0.25%、

[0034] W:0%以上且低于0.25%、

[0035] Ag:0%以上且低于0.25%、

[0036] P:0%以上且低于0.25%、

[0037] Ni:0%以上且低于0.25%、

[0038] Co:0%以上且低于0.25%、

[0039] V:0%以上且低于0.25%、

[0040] Nb:0%以上且低于0.25%、

[0041] Cu:0%以上且低于0.25%、

[0042] Mn:0%以上且低于0.25%、

[0043] Li:0%以上且低于0.25%、

[0044] Na:0%以上且低于0.25%、

[0045] K:0%以上且低于0.25%、

- [0046] Fe:0% ~ 5.0%、
- [0047] Sr:0%以上且低于0.5%、
- [0048] Sb:0%以上且低于0.5%、
- [0049] Pb:0%以上且低于0.5%、
- [0050] B:0%以上且低于0.5%、以及
- [0051] 杂质,
- [0052] 所述Zn-Al-Mg合金层中的Al晶、MgZn₂晶、Zn/Al/MgZn₂三元共晶的合计的面积率为90%以上,
- [0053] 所述Mg浓化层的厚度为0.8μm以上且(镀层厚度×1/2)以下。
- [0054] <2>根据上述<1>所述的镀覆钢材,其中,所述镀层在所述基体钢材与所述Zn-Al-Mg合金层之间包含Al-Fe合金层。
- [0055] <3>一种上述<1>或<2>所述的镀覆钢材的制造方法,其中,
- [0056] 将基体钢材浸渍在镀浴中,在从所述镀浴中将所述基体钢材提起后,
- [0057] 以15°C/s以下的平均冷却速度在450 ~ 395°C的温度区域进行冷却,
- [0058] 以3°C/s以下的平均冷却速度在395 ~ 340°C的温度区域进行冷却,
- [0059] 以10 ~ 20°C/s以上的平均冷却速度在340 ~ 280°C的温度区域进行冷却,
- [0060] 冷却后,按表皮光轧辊的表面粗糙度Ra为1 ~ 5μm以及表皮光轧压下力为100 ~ 500吨的条件进行表皮光轧轧制。
- [0061] 发明效果
- [0062] 根据本公开,能够提供即使在重盐害地区耐蚀性也优异的、且能够兼顾加工性和耐变色性的镀覆钢材及其制造方法。

附图说明

- [0063] 图1是用于说明Mg浓化层的厚度的测定方法的曲线图。

具体实施方式

- [0064] 以下,对本公开的一个例子进行说明。
- [0065] 再者,本公开中,化学组成的各元素的含量的“%”表述是指“质量%”。
- [0066] 使用“~”表示的数值范围是指包含“~”前后所记载的数值作为下限值及上限值的范围。
- [0067] 在“~”的前后所记载的数值上附加“超过”或“低于”时的数值范围是指不包含这些数值作为下限值或上限值的范围。
- [0068] 化学组成的元素的含量有时标记为元素浓度(例如Zn浓度、Mg浓度等)。
- [0069] 本公开的镀覆钢材具有基体钢材和镀层,所述镀层包含配置在基体钢材的表面上Zn-Al-Mg合金层以及配置在Zn-Al-Mg合金层的表面上的Mg浓化层。
- [0070] 而且Zn-Al-Mg合金层中的Al晶、MgZn₂晶、Zn/Al/MgZn₂三元共晶的合计的面积率为90%以上。
- [0071] 此外,Mg浓化层的厚度为0.8μm以上且(镀层厚度×1/2)以下。
- [0072] 本公开的镀覆钢材由于在Zn-Al-Mg合金层的表面具有Zn-Al-Mg合金层的Mg浓化

层,因此在腐蚀初期早期地形成含有Mg的致密的腐蚀产物皮膜。通过致密的腐蚀产物皮膜而使腐蚀速度降低。因此,即使在飘来盐分高的严酷腐蚀环境的重盐害地区耐蚀性也优异。而且通过将镀层的化学组成及Mg浓化层的范围设定在适当的范围,还能够兼顾加工性和耐变色性。

[0073] 除此以外,通过在Mg浓化层的下层中存在具有上述组织的Zn-Al-Mg合金层,可一边担保加工性,一边从腐蚀中期到后期向腐蚀环境供给Mg离子及Al离子。由此,因维持致密的腐蚀产物皮膜而使耐蚀性提高。

[0074] 以下,对本公开的镀覆钢材的详情进行说明。

[0075] (基体钢材)

[0076] 基体钢材的形状没有特别的限制。基体钢材除钢板以外,还可列举出钢管、土木建筑材料(栅栏、波纹管、排水沟盖、飞沙防止板、螺栓、金属丝网、护栏、截水墙等)、家电构件(空调室外机的框体等)、汽车部件(行走构件等)等被成形加工的基体钢材。成形加工例如可采用压力加工、辊轧成形、弯曲加工等种种塑性加工方法。

[0077] 基体钢材的材质没有特别的限制。基体钢材例如适合使用普通钢、预镀钢、Al镇静钢、极低碳钢、高碳钢、各种高强度钢、一部分高合金钢(含有Ni、Cr等强化元素的钢等)等各种基体钢材。

[0078] 基体钢材对于基体钢材的制造方法、基体钢板的制造方法(热轧方法、酸洗方法、冷轧方法等)等的条件没有特别的限制。

[0079] 另外,作为基体钢材,还可使用JIS G 3302(2010年)中记载的热轧钢板、热轧钢带、冷轧钢板、冷轧钢带。

[0080] 基体钢材也可以是被预镀的预镀钢材。预镀钢材例如可通过电解处理方法或置换镀方法来得到。在电解处理方法中,通过将基体钢材浸渍在含有多种预镀成分的金属离子的硫酸浴或氯化物浴中进行电解处理,可得到预镀钢材。在置换镀方法中,通过将基体钢材浸渍在含有多种预镀成分的金属离子、且通过硫酸调节了pH的水溶液中,使金属置换析出,可得到预镀钢材。

[0081] 作为预镀钢材,作为代表例可列举出预镀镍钢材。

[0082] (镀层)

[0083] 镀层包含Zn-Al-Mg合金层和配置在Zn-Al-Mg合金层的表面上的Mg浓化层。镀层除Zn-Al-Mg合金层及Mg浓化层以外,还可以包含Al-Fe合金层。Al-Fe合金层可配置在基体钢材与Zn-Al-Mg合金层之间。

[0084] 也就是说,镀层也可以是包含Zn-Al-Mg合金层、Mg浓化层和Al-Fe合金层的层叠结构。

[0085] 但是,有时也在镀层表面上形成50nm左右的镀层构成元素的氧化膜,但是认为相对于镀层整体的厚度(8~60 μm 左右)并不构成镀层的主体。

[0086] 镀层的附着量每单面优选为40~300 g/m^2 。

[0087] 如果使镀层的附着量在40 g/m^2 以上,则能够更可靠地确保耐蚀性。此外,如果使镀层的附着量在300 g/m^2 以下,则能够抑制镀层的泪痕条纹(pattern of sagging)等外观不良。

[0088] 接着,对镀层的化学组成进行说明。

[0089] 将镀层的化学组成规定为以质量%计含有:

[0090] Zn:超过65.00%、

[0091] Al:超过5.00%且低于25.00%、

[0092] Mg:超过3.00%且低于12.50%、

[0093] Sn:0% ~ 3.00%、

[0094] Bi:0%以上且低于5.00%、

[0095] In:0%以上且低于2.00%、

[0096] Ca:0% ~ 3.00%、

[0097] Y:0% ~ 0.50%、

[0098] La:0%以上且低于0.50%、

[0099] Ce:0%以上且低于0.50%、

[0100] Si:0%以上且低于2.5%、

[0101] Cr:0%以上且低于0.25%、

[0102] Ti:0%以上且低于0.25%、

[0103] Zr:0%以上且低于0.25%、

[0104] Mo:0%以上且低于0.25%、

[0105] W:0%以上且低于0.25%、

[0106] Ag:0%以上且低于0.25%、

[0107] P:0%以上且低于0.25%、

[0108] Ni:0%以上且低于0.25%、

[0109] Co:0%以上且低于0.25%、

[0110] V:0%以上且低于0.25%、

[0111] Nb:0%以上且低于0.25%、

[0112] Cu:0%以上且低于0.25%、

[0113] Mn:0%以上且低于0.25%、

[0114] Li:0%以上且低于0.25%、

[0115] Na:0%以上且低于0.25%、

[0116] K:0%以上且低于0.25%、

[0117] Fe:0% ~ 5.00%、

[0118] Sr:0%以上且低于0.50%、

[0119] Sb:0%以上且低于0.50%、

[0120] Pb:0%以上且低于0.50%、

[0121] B:0%以上且低于0.50%、以及

[0122] 杂质。

[0123] 在镀层的化学组成中,Sn、Bi、In、Ca、Y、La、Ce、Si、Cr、Ti、Zr、Mo、W、Ag、P、Ni、Co、V、Nb、Cu、Mn、Li、Na、K、Fe、Sr、Sb、Pb及B是任选成分。也就是说,这些元素在镀层中也可以不含有。在含有这些任选成分时,任选元素的各含量优选为后述的范围。

[0124] 这里,镀层的化学组成是镀层整体的平均化学组成(Zn-Al-Mg合金层及Mg浓化层的合计的平均化学组成、或者Al-Fe合金层、Zn-Al-Mg合金层及Mg浓化层的合计的平均化学

组成)。

[0125] 以下,对镀层的各元素进行说明。

[0126] Zn:超过65.00%

[0127] Zn是为了得到耐蚀性所必需的元素。Zn浓度在按原子组成比考虑时,由于是与Al、Mg等低比重的元素一同构成的镀层,所以即使按原子组成比率也需要以Zn为主体。

[0128] 因此,将Zn浓度设定为超过65.00%。Zn浓度优选为70.00%以上。另外,Zn浓度的上限是成为不包括Zn以外的元素及杂质的剩余部分的浓度。

[0129] Al:超过5.00%且低于25.00%

[0130] Al是为了形成Al晶、确保耐蚀性所必需的元素。而且Al还是为了提高镀层的密合性、确保加工性所必需的元素。因此,将Al浓度的下限值设定为超过5.00%(优选为10.00%以上)。

[0131] 另一方面,如果Al浓度过于增加,则有耐蚀性劣化的倾向。因此,将Al浓度的上限值设定为低于25.00%(优选为23.00%以下)。

[0132] Mg:超过3.00%且低于12.50%

[0133] Mg是为了确保耐蚀性所必需的元素。因此,将Mg浓度的下限值设定为超过3.00%(优选超过4.00%)。

[0134] 另一方面,如果Mg浓度过于增加,则有加工性劣化的倾向。因此,将Mg浓度的上限设定为低于12.50%(优选为10.00%以下)。

[0135] Sn:0~3.00%

[0136] Sn是有助于耐蚀性及耐初期变色性的元素。因此,Sn浓度的下限值最好超过0.00%(优选为0.05%以上,更优选为0.10%以上)。

[0137] 另一方面,如果Sn浓度过于增加,则有耐蚀性及耐初期变色性劣化的倾向。因此,将Sn浓度的上限值设定为3.00%以下。

[0138] Bi:0%以上且低于5.00%

[0139] Bi是有助于耐蚀性的元素。因此,Bi浓度的下限值最好超过0.00%(优选为0.10%以上,更优选为3.00%以上)。

[0140] 另一方面,如果Bi浓度过于增加,则有耐蚀性劣化的倾向。因此,将Bi浓度的上限值设定为低于5.00%(优选为4.80%以下)。

[0141] In:0%以上且低于2.00%

[0142] In是有助于耐蚀性的元素。因此,In浓度的下限值最好超过0.00%(优选为0.10%以上,更优选为1.00%以上)。

[0143] 另一方面,如果In浓度过于增加,则有耐蚀性劣化的倾向。因此,将In浓度的上限值设定为低于2.00%(优选为1.80%以下)。

[0144] Ca:0%~3.00%

[0145] Ca是能够调整出最适合于赋予耐蚀性的Mg熔析量的元素。因此,Ca浓度的下限值最好超过0.00%(优选为0.05%以上)。

[0146] 另一方面,如果Ca浓度过于增加,则有耐蚀性及加工性劣化的倾向。因此,将Ca浓度的上限值设定为3.00%以下(优选为1.00%以下)。

[0147] Y:0%~0.50%

[0148] Y是有助于耐蚀性的元素。因此,Y浓度的下限值最好超过0.00% (优选为0.10%以上)。

[0149] 另一方面,如果Y浓度过于增加,则有耐蚀性劣化的倾向。因此,将Y浓度的上限值设定为0.50%以下(优选为0.30%以下)。

[0150] La及Ce:0%以上且低于0.50%

[0151] La及Ce是有助于耐蚀性的元素。因此,La浓度及Ce浓度的下限值最好分别超过0.00% (优选为0.10%以上)。

[0152] 另一方面,如果La浓度及Ce浓度过于增加,则有耐蚀性劣化的倾向。因此,将La浓度及Ce浓度的上限值分别设定为低于0.50% (优选为0.40%以下)。

[0153] Si:0%以上且低于2.50%

[0154] Si是抑制Al-Fe合金层的生长、且有助于提高耐蚀性的元素。因此,Si浓度最好超过0.00% (优选为0.05%以上,更优选为0.10%以上)。特别是在不包含Sn时(也就是说,Sn浓度为0%时),从确保耐蚀性的观点出发,Si浓度最好为0.10%以上(优选为0.20%以上)。

[0155] 另一方面,如果Si浓度过于增加,则有耐蚀性及加工性劣化的倾向。因此,将Si浓度的上限值设定为低于2.50%。特别是,从耐蚀性的观点出发,Si浓度优选为2.40%以下,更优选为1.80%以下,进一步优选为1.20%以下。

[0156] Cr、Ti、Zr、Mo、W、Ag、P、Ni、Co、V、Nb、Cu、Mn、Li、Na及K:0%以上且低于0.25%

[0157] Cr、Ti、Zr、Mo、W、Ag、P、Ni、Co、V、Nb、Cu、Mn、Li、Na及K是有助于耐蚀性的元素。因此,Cr、Ti、Zr、Mo、W、Ag、P、Ni、Co、V、Nb、Cu、Mn、Li、Na及K的浓度的下限值最好分别超过0% (优选为0.05%以上,更优选为0.10%以上)。

[0158] 另一方面,如果Cr、Ti、Zr、Mo、W、Ag、P、Ni、Co、V、Nb、Cu、Mn、Li、Na及K的浓度过于增加,则有耐蚀性劣化的倾向。因此,将Cr、Ti、Zr、Mo、W、Ag、P、Ni、Co、V、Nb、Cu、Mn、Li、Na及K的浓度的上限值分别设定为低于0.25%。Cr、Ti、Zr、Mo、W、Ag、P、Ni、Co、V、Nb、Cu、Mn、Li、Na及K的浓度的上限值优选为0.22%以下。

[0159] Fe:0% ~ 5.00%

[0160] 在通过热浸镀法形成镀层时,Zn-Al-Mg合金层及Al-Fe合金层中含有一定的Fe浓度。

[0161] 可以确认Fe浓度直至5.00%,即使在镀层(特别是Zn-Al-Mg合金层)中含有,也对性能不会产生不良影响。由于大部分Fe大多含在Al-Fe合金层中,因此如果该层的厚度厚,则通常Fe浓度增高。

[0162] Sr、Sb、Pb及B:0%以上且低于0.50%

[0163] Sr、Sb、Pb及B是有助于耐蚀性的元素。因此,Sr、Sb、Pb及B的浓度的下限值最好分别超过0% (优选为0.05%以上,更优选为0.10%以上)。

[0164] 另一方面,如果Sr、Sb、Pb及B的浓度过于增加,则有耐蚀性劣化的倾向。因此,将Sr、Sb、Pb及B的浓度的上限值分别设定为低于0.50%。

[0165] 杂质

[0166] 杂质是原材料中所含有成分、或是制造工序中混入的成分,是指不是有意含有的成分。例如,镀层中也有时通过基体钢材和镀浴的相互的原子扩散而作为杂质微量混入Fe以外的成分。

[0167] 镀层的化学成分可通过以下的方法进行测定。

[0168] 首先,用含有抑制基体钢材腐蚀的缓蚀剂的酸将镀层剥离溶解,得到酸液。接着,通过ICP分析对所得到的酸液进行测定,由此能够得到镀层的化学组成。酸种只要是能够溶解镀层的酸就不特别限制。再者,化学组成可作为平均化学组成来测定。再者,在ICP分析中Zn浓度可按“式:Zn浓度=100%—其它元素浓度(%)”求出。

[0169] 其中,在作为基体钢材使用预镀钢材时,还检测其预镀的成分。

[0170] 例如,在使用预镀镍钢材时,在ICP分析中,不仅检测镀层中的Ni,还检测预镀镍中的Ni。具体地说,例如,在使用Ni附着量为 $1\text{g}/\text{m}^2 \sim 3\text{g}/\text{m}^2$ (厚度为 $0.1 \sim 0.3\mu\text{m}$ 左右)的预镀钢材作为基体钢材时,即使镀层中所含有的Ni浓度为0%,如果通过ICP分析进行测定,则也以0.1~15%检测出Ni浓度。

[0171] 其中,判别基体钢材是否为预镀镍钢材的方法如下所述。

[0172] 从成为对象的钢材上,采集沿着镀层厚度方向切断的断面为测定面的试样。

[0173] 对于试样的测定面,通过电子探针显微分析仪(Electron Probe Micro Analyser:FE-EPMA),对钢材中的镀层和基体钢材的界面附近进行线分析,测定Ni浓度。测定条件为加速电压:15kV、束直径:100nm左右、每1点的照射时间:1000ms、测定间距:60nm。再者,测定距离只要是能够确认在钢材中的镀层和基体钢材的界面中Ni浓度是否浓化的距离即可。

[0174] 而且在钢材中的镀层和基体钢材的界面,只要Ni浓度发生浓化,就将基体钢材判别为预镀镍钢材。

[0175] 此外,在作为基体钢材使用预镀镍钢材时,将镀层的Ni浓度定义为按以下的方法测定的值。

[0176] 首先,用高频辉光放电发射表面分析装置(GDS:堀场制作所制造,型号:GD-Profiler2),对Ni浓度不同的3种以上的标准试样(BAS制造的Zn合金标准试样IMN ZH1、ZH2、ZH4)测定Ni的发光强度。从所得到的Ni的发光强度和标准试样的Ni浓度的关系,制作校正曲线。

[0177] 接着,在镀层厚度方向(以下也称为“Z轴方向”)研磨试样的镀层表面。

[0178] 具体地说,在用#1200号的研磨砂纸将镀层的表面干式研磨后,分别依次采用含有平均粒径为 $3\mu\text{m}$ 的氧化铝的精抛光液、含有平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的氧化铝的精抛光液、含有胶态二氧化硅的精抛光液进行精研磨。

[0179] 另外,在研磨前后,通过XRF(荧光X射线分析)测定镀层的表面的Zn强度,将研磨后的Zn强度达到研磨前的Zn强度的1/2时作为镀层的层厚的1/2。

[0180] 接着,通过高频辉光放电发射表面分析装置(GDS:堀场制作所制造,型号:GD-Profiler2),测定作为测定对象的镀覆钢材的镀层膜厚的1/2位置中的Ni的发光强度。从所得到的Ni的发光强度和所制作的校正曲线,求出镀层1/2位置中的Ni浓度。

[0181] 另外,在作为基体钢材使用预镀镍钢材时,将镀层的Zn浓度定义为从下述式算出的Zn浓度。

[0182] 式:Zn浓度=100—(通过ICP分析求出的Zn及Ni以外的元素浓度+通过GDS求出的Ni浓度)

[0183] 再者,高频辉光放电发射表面分析装置的测定条件设定如下:

[0184] • H.V.:630V

[0185] • 阳极直径: ϕ 4mm

[0186] • 气体:Ar

[0187] • 气体压力:600Pa

[0188] • 功率:35W

[0189] 接着,对Zn-Al-Mg合金层的组织进行说明。

[0190] Zn-Al-Mg合金层中的Al晶、MgZn₂晶、Zn/Al/MgZn₂三元共晶的合计的面积率为90%以上。

[0191] 从提高耐蚀性的观点出发,该面积率的下限值优选为92%、95%、98%。该面积率理想的是特别优选为100%。

[0192] 此外,如Zn晶那样,除上述Al晶、MgZn₂晶、Zn/Al/MgZn₂三元共晶之外的组织的面积率优选为0~10%,更优选为0~8%、0~5%,进一步优选为0~2%。Zn晶的面积率理想的是特别优选为0%(也就是说,特别优选不含Zn晶)。

[0193] 其中,所谓Al晶、Zn晶,分别是指独立地结晶的晶体。

[0194] Zn-Al-Mg合金层的组织可按以下的方法进行测定。

[0195] 首先,从成为测定对象的镀覆钢材上采集试样。但是,试样可在镀覆钢材的冲裁端面附近(距端面2mm)以外从没有镀层缺陷部的地方采集。

[0196] 接着,在镀层厚度方向(以下也称为“Z轴方向”)研磨试样的镀层表面。

[0197] 具体地说,在用#1200号的研磨砂纸将镀层的表面干式研磨后,分别依次采用含有平均粒径为3 μ m的氧化铝的精抛光液、含有平均粒径为1 μ m的氧化铝的精抛光液、含有胶态二氧化硅的精抛光液进行精研磨。

[0198] 另外,在研磨前后,通过XRF(荧光X射线分析)测定镀层表面的Zn强度,将研磨后的Zn强度成为研磨前的Zn强度的1/2时作为镀层层厚的1/2。由于Zn-Al-Mg合金层占据镀层层厚的1/2以上,因此将镀层表面研磨到层厚的1/2的研磨面成为Zn-Al-Mg合金层的研磨面。因此,通过分析该研磨面,能够把握Zn-Al-Mg合金层中所包含的金属组织。

[0199] 接着,通过扫描电子显微镜(SEM)以500倍的放大倍数观察研磨面,得到背散射电子图像(以下也称为“SEM的背散射电子图像”)。将SEM观察条件设定为加速电压:15kV、照射电流:10nA、视场尺寸:244 μ m \times 198 μ m。

[0200] 另外,采用电子探针显微分析仪(Electron Probe Micro Analyser:FE-EPMA),将条件设定为加速电压:15kV、照射电流:30nA、束直径:100nm左右、每1点的照射时间:5ms、测定间距:300nm,以500倍的放大倍数实施映射分析。于是,能够大致分为Mg和Zn的检测部位重叠的区域、Al和Zn的检测部位重叠的区域以及Zn单独检测出的区域。此时,将Mg和Zn的检测部位重叠的区域作为MgZn₂,将Al和Zn的检测部位重叠的区域作为Al晶。另外,在Zn单独检测出的区域中以2000倍的放大倍数在10 μ m的长度上实施FE-EPMA的线分析。此时,在测定区域中能够将检测出1%以上的Mg或Al的区域判别为Zn/Al/MgZn₂三元共晶,将只检测出Mg及Al均低于1%的区域判别为Zn晶。通过对这些区域实施计算机图像处理可求出面积率(算出视场中的各相的面积(像素))。

[0201] 接着,对Mg浓化层进行说明。

[0202] Mg浓化层是存在于Zn-Al-Mg合金层的表层中的Zn/Al/MgZn₂三元共晶等含Mg相致

密化、从而Mg浓度浓化的层。

[0203] 如果Mg浓化层薄,则耐蚀性处于劣势。另一方面,如果Mg浓化层过厚,则耐变色性劣化。

[0204] 因此,将Mg浓化层的厚度设定为 $0.8\mu\text{m}$ 以上且(镀层厚度 $\times 1/2$)以下。Mg浓化层的厚度优选为 $0.9\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下、更优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $22.5\mu\text{m}$ 以下。

[0205] 另外,镀层厚度优选为 $5\mu\text{m}$ 以上且 $50\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $10\mu\text{m}$ 以上且 $45\mu\text{m}$ 以下。

[0206] Mg浓化层是如以下那样定义的层。

[0207] 首先,从镀层的表面侧,通过辉光放电光谱分析法(定量GDS)在深度方向进行溅射,测定各镀层所含元素(Zn、Al、Mg、Fe等)的强度的深度方向分布(参照图1)(测定设备:堀场制作所制造,型号:GD-Profiler2,测定条件:直流模式、电压900V、电流20mA)。此时,当在镀层上存在化学转化处理皮膜等时,也测定成为皮膜主成分的元素(例如在有机皮膜时为碳(C)、在无机皮膜时为成为其主成分的元素)的强度的深度方向分布。另外,在无机皮膜时,所谓成为其主成分的元素,例如在氧化锆膜时为锆(Zr),在含有硅烷偶联剂的皮膜时为硅(Si)。

[0208] 测定一直实施到镀层消失而充分露出基体的深度。此时,测定测定后的孔的深度 $[\mu\text{m}]$,通过将其值除以GDS测定时间[s]而可求出溅射速度 $[\mu\text{m}/\text{s}]$ 。如果将该溅射速度乘以从目标测定位置中的测定开始的经过时间,则可求出目标测定位置的距表面的深度 $[\mu\text{m}]$ 。

[0209] 其中,在从镀层表面方向看到Fe的强度变化时,将每 $0.1\mu\text{m}$ 的Fe的强度增加量超过0.003的点定义为(A)。将上述点(A)中的Mg的强度设为1,将从基体(即基体钢材)侧至镀层表面侧看到Mg强度时的Mg的相对强度为1.03的点(B)定义为Mg浓化层和Zn-Al-Mg合金层的界面。在从该点看镀层表面侧时,将Mg的强度和碳(C)的强度相同的点(C)作为Mg浓化层的上端。另外,决定点(C)的碳(C)的强度(镀层上不存在化学转化处理皮膜等时的碳(C)的强度)是来源于附着在镀层表面上的灰尘或油分的碳(C)的强度。

[0210] 但是,当在镀层上存在化学转化处理皮膜等时,将与成为皮膜主成分的元素强度相同的点设为点(C)作为Mg浓化层的上端。

[0211] 而且将Mg浓化层定义为点(B)与点(C)之间的层,将Mg浓化层的厚度定义为3处测定的点(B)和点(C)的深度之差的平均值。

[0212] 接着对Al-Fe合金层进行说明。

[0213] Al-Fe合金层有时形成于基体钢材表面(具体地说,基体钢材与Zn-Al-Mg合金层之间)上,是作为组织以 Al_5Fe 相为主相的层。Al-Fe合金层通过基体钢材及镀浴的相互的原子扩散而形成。本公开的钢材由于通过热浸镀法形成镀层,因此在含有Al元素的镀层中,容易形成Al-Fe合金层。由于镀浴中含有一定浓度以上的Al,因此最多地形成 Al_5Fe 相。可是,原子扩散需要时间,此外,在靠近基体钢材的部分中,还有Fe浓度增高的部分。因此,Al-Fe合金层也有时局部少量含有AlFe相、 Al_3Fe 相、 Al_5Fe_2 相等。此外,由于在镀浴中也以一定浓度含有Zn,因此Al-Fe合金层中也少量含有Zn。

[0214] 在耐蚀性方面,无论是 Al_5Fe 相、 Al_3Fe 相、AlFe相及 Al_5Fe_2 相中的哪个相都无显著的差别。这里所说的耐蚀性,是不受焊接影响的部分中的耐蚀性。

[0215] 其中,当在镀层中含有Si时,Si特别容易进入Al-Fe合金层中,有时成为Al-Fe-Si金属间化合物相。作为要鉴别的金属间化合物相有AlFeSi相,作为异构体,存在 α 、 β 、 q_1 、 q_2 -

AlFeSi相等。因此,有时Al-Fe合金层中可检测出这些AlFeSi相等。也将含有这些AlFeSi相等的Al-Fe合金层称为Al-Fe-Si合金层。

[0216] 另外,Al-Fe-Si合金层由于相对于Zn-Al-Mg合金层其厚度较薄,所以在镀层整体中的耐蚀性中所产生的影响也较小。

[0217] 此外,在作为基体钢材使用各种预镀钢材时,有时随着预镀的附着量的不同,Al-Fe合金层的结构发生变化。具体地说,存在以下的情况:在Al-Fe合金层周围残存预镀所使用的纯金属层;Zn-Al-Mg合金层的构成成分和预镀成分相结合而成的金属间化合物相(例如Al₃Ni相等)形成合金层;形成置换Al原子及Fe原子的一部分的Al-Fe合金层;或形成置换Al原子、Fe原子及Si原子的一部分的Al-Fe-Si合金层。

[0218] 也就是说,所谓Al-Fe合金层,是在以Al₅Fe相为主体的合金层以外还包含上述多种形态的合金层的层。

[0219] 另外,在各种预镀钢材中,当在预镀镍钢材上形成了镀层时,作为Al-Fe合金层,可形成Al-Ni-Fe合金层。

[0220] Al-Fe合金层的厚度例如为0μm以上且7μm以下。

[0221] Al-Fe合金层的厚度从提高镀层(具体地说为Zn-Al-Mg合金层)的密合性、确保耐蚀性及加工性的观点出发,优选为0.05μm以上且5μm以下。

[0222] 通常,与Al-Fe合金层相比Zn-Al-Mg合金层的厚度较厚,因此Al-Fe合金层对作为镀覆钢材的耐蚀性的贡献与Zn-Al-Mg合金层相比是较小的。可是,在Al-Fe合金层中如从成分分析结果可以推测的那样以一定浓度以上含有耐蚀性元素即Al及Zn。因此,Al-Fe合金层对基体钢材具有某种程度的耐蚀性。

[0223] 此外,如果用热浸镀法形成具有本公开中所规定的化学组成的镀层,则在基体钢材与Zn-Al-Mg合金层之间大多形成100nm以上的Al-Fe合金层。

[0224] 从耐蚀性的观点出发,Al-Fe合金层越厚越优选。因此,Al-Fe合金层的厚度优选为0.05μm以上。但是,厚的Al-Fe合金层成为使加工性显著劣化的原因,因此Al-Fe合金层的厚度优选为7μm以下。如果Al-Fe合金层的厚度为7μm以下,则以Al-Fe合金层为起点所发生的裂纹及粉化量减少,加工性提高。Al-Fe合金层的厚度更优选为5μm以下,进一步优选为2μm以下。

[0225] Al-Fe合金层的厚度可按以下的方法进行测定。

[0226] 将试样埋入树脂埋中后进行研磨,在镀层断面(沿着镀层的板厚方向的切断面)的SEM背散射电子图像(其中,设定为按放大倍数:10000倍、视场尺寸:宽50μm×长200μm可以看到Al-Fe合金层的视场)中,对所鉴别的Al-Fe合金层的任意的5处测定厚度。然后,将5处的算术平均作为Al-Fe合金层的厚度。

[0227] 另外,关于镀层厚度,在上述断面SEM背散射电子图像(其中,设定为按放大倍数:500倍、视场尺寸:宽198μm×长244μm可以看到镀层整体的视场)中,对任意的5处测定厚度。然后,将5处的算术平均作为镀层厚度。

[0228] (镀覆钢材的制造方法)

[0229] 以下,对本公开的镀覆钢材的制造方法的一个例子进行说明。

[0230] 本公开的镀覆钢材可通过在基体钢材(基体钢板等)的表面(即单面或两面)上用热浸镀法形成具有上述规定的化学组成及金属组织的镀层来得到。

[0231] 具体地说,作为一个例子,按以下的条件进行热浸镀处理。以下,作为本公开的镀覆钢材的制造方法的一个例子,对镀覆钢板的制造方法进行说明。

[0232] 首先,将作为基体钢材的基体钢板浸渍在镀浴中,在从镀浴中提起基体钢板后,以 $15^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下的平均冷却速度在 $450\sim 395^{\circ}\text{C}$ 的温度区域进行冷却。

[0233] 接着,以 $3^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下的平均冷却速度在 $395\sim 340^{\circ}\text{C}$ 的温度区域进行冷却。

[0234] 然后,以 $10\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上的平均冷却速度在 $340\sim 280^{\circ}\text{C}$ 的温度区域进行冷却。

[0235] 这里,镀覆例如采用森氏分解氨热镀锌法(Sendzimir method)那样的连续式热浸镀金属法。

[0236] 然后,在冷却后,按表皮光轧辊的表面粗糙度 R_a 为 $1\sim 5\mu\text{m}$ 以及表皮光轧压下力为 $100\sim 500$ 吨的条件,进行表皮光轧轧制。

[0237] 这里,镀层按Al晶、Al晶周围结晶的 MgZn_2 晶、 $\text{Zn}/\text{Al}/\text{MgZn}_2$ 三元共晶的顺序凝固。

[0238] 因此,通过以 $15^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下的平均冷却速度在 $450\sim 395^{\circ}\text{C}$ 的温度区域进行冷却可使Al晶生长。然后,通过以 $3^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以下的平均冷却速度在 $395\sim 340^{\circ}\text{C}$ 的温度区域进行冷却,可确实在Al晶周围使 MgZn_2 晶结晶。由此,能够使 $\text{Zn}/\text{Al}/\text{MgZn}_2$ 三元共晶微细化。

[0239] $450\sim 395^{\circ}\text{C}$ 的温度区域中的平均冷却速度的上限值为 $15^{\circ}\text{C}/\text{s}$,优选为 $13^{\circ}\text{C}/\text{s}$,更优选为 $11^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。此外,下限值没有特别的限定,但从生产率的观点出发,优选为 $1^{\circ}\text{C}/\text{s}$,更优选为 $2^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上。

[0240] 另外,如果 $450\sim 395^{\circ}\text{C}$ 的温度区域中的平均冷却速度超过 $15^{\circ}\text{C}/\text{s}$,则Al晶过于微细结晶, $\text{Zn}/\text{Al}/\text{MgZn}_2$ 三元共晶也过度地微细化。这样一来,后述的基于表皮光轧轧制的Mg浓化层变得难以形成。

[0241] $395^{\circ}\text{C}\sim 340^{\circ}\text{C}$ 的温度区域中的平均冷却速度的上限值为 $3^{\circ}\text{C}/\text{s}$,优选为 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 。此外,下限值没有特别的限定,但从生产率的观点出发,优选为 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{s}$,更优选为 $1^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上。

[0242] 另外,如果 $395^{\circ}\text{C}\sim 340^{\circ}\text{C}$ 的温度区域中的平均冷却速度超过 $3^{\circ}\text{C}/\text{s}$,则不能使Al晶周围的 MgZn_2 晶充分生长, $\text{Zn}/\text{Al}/\text{MgZn}_2$ 三元共晶的微细化变得不充分。其结果是,后述的基于表皮光轧轧制的Mg浓化层变得难以形成。

[0243] 接着,通过以 $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 以上的平均冷却速度在 $340\sim 280^{\circ}\text{C}$ 的温度区域进行冷却,使 $\text{Zn}/\text{Al}/\text{MgZn}_2$ 三元共晶微细化。这样一来,后述的基于表皮光轧轧制的Mg浓化层变得容易形成。

[0244] 但是,如果 $340\sim 280^{\circ}\text{C}$ 的温度区域中的平均冷却速度超过 $20^{\circ}\text{C}/\text{s}$,则 $\text{Zn}/\text{Al}/\text{MgZn}_2$ 三元共晶过度地微细化,后述的基于表皮光轧轧制的Mg浓化层变得难以形成。

[0245] 低于 280°C 的温度区域中的平均冷却速度没有限定。例如,也可以采用炉冷,也可以为了钢材的质量调整而进行保温。此外,也可以通过喷雾冷却等实施水冷。这里所例示那样的方法中的平均冷却速度例如为 $50^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下。

[0246] 接着,在冷却后,通过按表皮光轧辊的表面粗糙度 R_a 为 $1\mu\text{m}$ 以上、表皮光轧压下力为 100 吨以上的条件,实施表皮光轧轧制, $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ 合金层的表层中所存在的、柔软的含Mg晶($\text{Zn}/\text{Al}/\text{MgZn}_2$ 三元共晶等)延伸,形成Mg浓化层。

[0247] 但是,如果表皮光轧辊的表面粗糙度 R_a 超过 $5\mu\text{m}$,则因镀层表面的表面积增加而使Mg浓化层过于厚膜化,使耐变色性劣化。另一方面,若表皮光轧辊的表面粗糙度 R_a 低于 $1\mu\text{m}$,

则在表皮光轧轧制时因基体钢板滑移而不能进行均匀的轧制,不能担保耐蚀性及耐变色性。

[0248] 此外,如果表皮光轧压下力超过500吨,则柔软的含Mg晶(Zn/Al/MgZn₂三元共晶等)过于延伸,Mg浓化层难以厚膜化,使耐蚀性劣化。另一方面,即使表皮光轧压下力低于100吨,Mg浓化层也难以厚膜化,也使耐蚀性劣化。

[0249] 另外,如果表皮光轧压下力在适当的范围内,而表皮光轧辊的表面粗糙度Ra变大,则出现图1中的点(B)向右侧移动的倾向,Mg浓化层的厚度变厚。

[0250] 表皮光轧辊的表面粗糙度Ra可按以下的方法进行测定。对表皮光轧辊的表面,用触针式的便携式粗糙度计在轧辊的宽度方向测定3处的粗糙度,取其平均值。

[0251] 以下,对能够用于本公开的镀覆钢材的后处理进行说明。

[0252] 本公开的镀覆钢材也可以在镀层上形成皮膜。皮膜能够形成1层或2层以上。作为镀层正上方的皮膜的种类,例如可列举出铬酸盐皮膜、磷酸盐皮膜及无铬酸盐皮膜。形成这些皮膜的铬酸盐处理、磷酸盐处理及无铬酸盐处理能够按已知的方法进行。

[0253] 铬酸盐处理具有:通过电解形成铬酸盐皮膜的电解铬酸盐处理;通过利用与原材料的反应形成皮膜,然后冲洗剩余的处理液的反应型铬酸盐处理;以及将处理液涂布在被涂物上,在不水洗的情况下通过干燥形成皮膜的涂布型铬酸盐处理。可以采用其中任一种处理。

[0254] 作为电解铬酸盐处理,能够例示出电解铬酸盐处理,其中使用铬酸、二氧化硅溶胶、树脂(丙烯酸树脂、乙烯基酯树脂、醋酸乙烯丙烯酸乳液、羧基化丁苯胶乳、二异丙醇胺改性环氧树脂等)以及硬质二氧化硅。

[0255] 作为磷酸盐处理,例如能够例示出磷酸锌处理、磷酸锌钙处理及磷酸锰处理。

[0256] 无铬酸盐处理对环境无负荷,是特别合适的。无铬酸盐处理具有:通过电解形成无铬酸盐皮膜的电解型无铬酸盐处理;利用与原材料的反应形成皮膜,然后冲洗剩余的处理液的反应型无铬酸盐处理;以及将处理液涂布在被涂物上,在不进行水洗的情况下通过干燥形成皮膜的涂布型无铬酸盐处理。可以采用其中任一种处理。

[0257] 另外,也可以在镀层正上方的皮膜上具有1层或2层以上的有机树脂皮膜。作为有机树脂,并不限于特定的种类,例如,可列举出聚酯树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、聚烯烃树脂或这些树脂的改性体等。这里所谓改性体,是指使这些树脂的结构中所含有的反应性官能团与结构中含有可与该官能团反应的官能团的其它化合物(单体及交联剂等)发生反应的树脂。

[0258] 作为这样的有机树脂,也可以混合使用1种或2种以上的有机树脂(没有改性的),也可以混合使用1种或2种以上的通过在存在至少1种有机树脂的情况下对至少1种其它有机树脂进行改性而得到的有机树脂。此外在有机树脂皮膜中也可以含有任意的着色颜料及防锈颜料。也可以使用通过溶解或分散在水中而水系化的材料。

[0259] 实施例

[0260] (实施例)

[0261] 为了得到具有表1~表2中所示的化学组成的镀层,使用规定量的纯金属铸锭,用真空熔炼炉熔化铸锭,然后在大气中制备镀浴。在镀覆钢板的制作中使用了热浸镀模拟器。

[0262] 作为基体钢材,使用板厚为2.3mm的普通材料热轧钢板(C浓度<0.1%)。在将基体

钢材的被镀覆面用刷子研磨后,在镀覆工序临前实施了脱脂、酸洗。

[0263] 此外,在某个例子中,作为基体钢材,使用对板厚为2.3mm的普通材料热轧钢板实施了预镀镍的预镀镍钢材。将Ni附着量设定为 $1\text{g}/\text{m}^2 \sim 3\text{g}/\text{m}^2$ 。再者,作为基体钢材使用预镀镍钢材的例子在表中的“基体钢材”一栏中标记为“预镀镍”。

[0264] 在基体钢材的被镀覆处理面的背面,为了监视镀覆钢板制作工艺中的钢材的温度而安装了接触型K热电偶。

[0265] 无论在哪个样品的制作中,关于基体钢材,直到镀浴浸渍时的工序都实施了相同的还原处理方法。也就是说,在 $\text{N}_2\text{-H}_2$ (5%) (露点 -40°C 以下、氧浓度低于25ppm)环境下,通过通电加热将基体钢材从室温升温到 800°C ,并保持60秒后,通过喷吹 N_2 气冷却到镀浴温度 $+10^\circ\text{C}$,然后立即浸渍在镀浴中。

[0266] 另外,所有镀覆钢板都将镀浴中的浸渍时间设定为表中的时间。以通过调整 N_2 气摩擦接触压力使镀覆厚度成为 $30\mu\text{m} (\pm 1\mu\text{m})$ 的方式制作镀覆钢板。

[0267] 将镀浴温度设定为 500°C 。将镀浴浸渍时间设定为2秒。

[0268] 然后,在将基体钢材从镀浴中提起后,通过将表1~表2中所示的下述第1~第3段的平均冷却速度设定为表1~表2中所示的条件的冷却工序而得到镀层。

[0269] • 第1段平均冷却速度: $450 \sim 395^\circ\text{C}$ 的温度区域中的平均冷却速度

[0270] • 第2段平均冷却速度: $395 \sim 340^\circ\text{C}$ 的温度区域中的平均冷却速度

[0271] • 第3段平均冷却速度: $340 \sim 280^\circ\text{C}$ 的温度区域中的平均冷却速度

[0272] 另外,在冷却工艺中,通过对镀覆后的钢材喷吹 N_2 气使钢材冷却。此时,为了在上述温度区域中达到规定的冷却速度,一边调整 N_2 气的喷吹量一边进行冷却。

[0273] -各种测定-

[0274] 从所得到的镀覆钢板上切取试样。然后,按照已述的方法测定下述事项。

[0275] • 镀层厚度

[0276] • Mg浓化层的厚度

[0277] • Al-Fe合金层的厚度(其中,在作为基体钢材使用预镀镍钢板的例子中,表示Al-Ni-Fe合金层的厚度)

[0278] • Zn-Al-Mg合金层中的Al晶、 MgZn_2 晶、Zn/Al/ MgZn_2 三元共晶的合计的面积率(表中,标记为特定组织面积率)

[0279] -耐蚀性-

[0280] 从所得到的镀覆钢板上切取试样。然后,纵向配置试样,将按照腐蚀加速试验(JASO M609-91)的复合循环腐蚀试验(CCT)实施21个循环。在实施了腐蚀试验后,将腐蚀减量为 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下的情况评价为“A”,将超过 $20\text{g}/\text{m}^2$ 的情况评价为“NG”。

[0281] -加工性-

[0282] 从所得到的镀覆钢板上切取试样。然后,在将试样1T弯曲加工后,用胶带将加工部剥离,评价附着在胶带上的镀层的面积率。将所附着的镀层的面积率为5%以下评价为“A”、将超过5%评价为“NG”。

[0283] -耐变色性-

[0284] 从所得到的镀覆钢板上切取试样。然后,在 50°C 、80%RH的恒温恒湿试验机(EYELA制造的KCL-2000)中,将试样相对于水平方向以 60° 的角度挂起来,评价3天后的色差 ΔE 。关

于色差,在试验前后用测色计(Konica Minolta Optics制造的CR-400)测定试样的SCE(排除镜面反射光)方式中的L值、a*值、b*值,在4处调查色差 ΔE ,求出其平均值。

[0285] 将3天后的色差 ΔE 的平均值为10以下评价为“A”,将超过10评价为“NG”。

[0286] 实施例一览地示于表1~表2中。

[0287] 表1-1

No.	区分	基体钢板	镀覆冷却			表皮光轧	
			第1段平均冷却速度	第2段平均冷却速度	第3段平均冷却速度	轧辊表面粗糙度 Ra	压下力
		—	(°C/s)	(°C/s)	(°C/s)	(μm)	(吨)
1	实施例	—	9	2	15	3	300
2	实施例	—	9	2	15	3	300
3	实施例	—	9	2	15	3	300
4	实施例	—	9	2	15	3	300
5	实施例	—	9	2	15	3	300
6	实施例	—	9	2	15	3	300
7	实施例	—	9	2	15	3	300
8	实施例	—	9	2	15	3	300
9	实施例	—	9	2	15	3	300
10	实施例	—	9	2	15	3	300
11	实施例	—	9	2	15	3	300
12	实施例	—	9	2	15	3	300
13	实施例	—	9	2	15	3	300
14	实施例	—	9	2	15	3	300
15	实施例	—	9	2	15	3	300
16	实施例	—	9	2	15	3	300
17	实施例	—	9	2	15	3	300
18	实施例	—	9	2	15	3	300
19	实施例	—	9	2	15	3	300
20	实施例	—	9	2	15	3	300
21	实施例	—	9	2	15	3	300
22	实施例	—	9	2	15	3	300
23	实施例	—	9	2	15	3	300
24	实施例	—	9	2	15	3	300
25	实施例	—	9	2	15	3	300
26	实施例	—	9	2	15	3	300
27	实施例	—	9	2	15	3	300
28	实施例	—	9	2	15	3	300
29	实施例	—	9	2	15	3	300
30	实施例	—	9	2	15	3	300
31	实施例	—	9	2	15	3	300
32	实施例	—	9	2	15	3	300
33	实施例	—	9	2	15	3	300
34	实施例	—	9	2	15	3	300
35	实施例	—	9	2	15	3	300
36	实施例	—	9	2	15	3	300
37	实施例	—	9	2	15	3	300
38	实施例	—	9	2	15	3	300
39	实施例	—	9	2	15	3	300
40	实施例	—	9	2	15	3	300
41	实施例	—	9	2	15	3	300
42	实施例	—	9	2	15	3	300
43	实施例	—	9	2	15	3	300
44	实施例	—	9	2	15	3	300
45	实施例	—	9	2	15	3	300
46	实施例	—	9	2	15	3	300
47	实施例	—	9	2	15	3	300
48	实施例	—	9	2	15	3	300
49	实施例	—	9	2	15	3	300
50	实施例	—	9	2	15	3	300
51	实施例	—	15	2	15	3	300
52	实施例	—	9	3	15	3	300
53	实施例	—	9	2	10	3	300
54	实施例	—	9	2	20	3	300
55	实施例	—	9	2	15	1	300
56	实施例	—	9	2	15	5	300
57	实施例	—	9	2	15	3	100
58	实施例	—	9	2	15	3	500
59	实施例	—	9	2	15	3	300
60	实施例	—	9	2	15	3	300
61	实施例	预镀 Ni	9	2	15	3	300
62	实施例	预镀 Ni	9	2	15	3	300
63	实施例	预镀 Ni	9	2	15	3	300
64	实施例	预镀 Ni	9	2	15	3	300

[0288]

[0289] 表1-2

No.	区分	镀层厚度	Mg浓化层厚度	Al-Fe合金层的厚度	特定组织面积率	耐蚀性	加工性	耐变色性
		(μm)	(μm)	(μm)	(%)			
1	实施例	20	5	1	99	A	A	A
2	实施例	20	5	1	97	A	A	A
3	实施例	20	5	1	97	A	A	A
4	实施例	20	5	1	97	A	A	A
5	实施例	20	5	1	98	A	A	A
6	实施例	20	5	1	97	A	A	A
7	实施例	20	5	1	95	A	A	A
8	实施例	20	5	1	97	A	A	A
9	实施例	20	5	1	96	A	A	A
10	实施例	20	5	1	95	A	A	A
11	实施例	20	5	1	94	A	A	A
12	实施例	20	5	1	92	A	A	A
13	实施例	20	5	1	93	A	A	A
14	实施例	20	5	1	96	A	A	A
15	实施例	20	5	1	96	A	A	A
16	实施例	20	5	1	95	A	A	A
17	实施例	20	5	1	94	A	A	A
18	实施例	20	5	1	94	A	A	A
19	实施例	20	5	1	92	A	A	A
20	实施例	20	5	1	93	A	A	A
21	实施例	20	5	1	95	A	A	A
22	实施例	20	5	1	93	A	A	A
23	实施例	20	5	1	92	A	A	A
24	实施例	20	5	1	90	A	A	A
25	实施例	20	5	1	96	A	A	A
26	实施例	20	5	1	96	A	A	A
27	实施例	20	5	1	95	A	A	A
28	实施例	20	5	1	91	A	A	A
29	实施例	20	5	1	96	A	A	A
30	实施例	20	5	1	96	A	A	A
31	实施例	20	5	1	96	A	A	A
32	实施例	20	5	1	96	A	A	A
33	实施例	20	5	1	96	A	A	A
34	实施例	20	5	1	96	A	A	A
35	实施例	20	5	1	96	A	A	A
36	实施例	20	5	1	96	A	A	A
37	实施例	20	5	1	96	A	A	A
38	实施例	20	5	1	96	A	A	A
39	实施例	20	5	1	96	A	A	A
40	实施例	20	5	1	96	A	A	A
41	实施例	20	5	1	96	A	A	A
42	实施例	20	5	1	96	A	A	A
43	实施例	20	5	1	96	A	A	A
44	实施例	20	5	1	96	A	A	A
45	实施例	20	5	5	97	A	A	A
46	实施例	20	5	4	97	A	A	A
47	实施例	20	5	1	96	A	A	A
48	实施例	20	5	1	96	A	A	A
49	实施例	20	5	1	96	A	A	A
50	实施例	20	5	1	96	A	A	A
51	实施例	20	0.8	1	97	A	A	A
52	实施例	20	4	1	97	A	A	A
53	实施例	20	4	1	97	A	A	A
54	实施例	20	2	1	97	A	A	A
55	实施例	20	1.5	1	97	A	A	A
56	实施例	20	6	1	97	A	A	A
57	实施例	20	6	1	97	A	A	A
58	实施例	20	2	1	97	A	A	A
59	实施例	50	5	1	97	A	A	A
60	实施例	10	5	1	97	A	A	A
61	实施例	30	5	1	97	A	A	A
62	实施例	10	5	1	97	A	A	A
63	实施例	20	5	1	97	A	A	A
64	实施例	20	5	1	97	A	A	A

[0294]

[0295] 表2-1

No.	区分	基体钢板	镀覆冷却			表皮光轧	
			第1段平均冷却速度	第2段平均冷却速度	第3段平均冷却速度	轧辊表面粗糙度 Ra	压下力
			(°C/s)	(°C/s)	(°C/s)	(μm)	(吨)
65	比较例	—	9	2	15	3	300
66	比较例	—	9	2	15	3	300
67	比较例	—	9	2	15	3	300
68	比较例	—	9	2	15	3	300
69	比较例	—	9	2	15	3	300
70	比较例	—	9	2	15	3	300
71	比较例	—	9	2	15	3	300
72	比较例	—	9	2	15	3	300
73	比较例	—	9	2	15	3	300
74	比较例	—	9	2	15	3	300
75	比较例	—	9	2	15	3	300
76	比较例	—	9	2	15	3	300
77	比较例	—	9	2	15	3	300
78	比较例	—	9	2	15	3	300
79	比较例	—	9	2	15	3	300
80	比较例	—	9	2	15	3	300
81	比较例	—	9	2	15	3	300
82	比较例	—	9	2	15	3	300
83	比较例	—	9	2	15	3	300
84	比较例	—	9	2	15	3	300
85	比较例	—	9	2	15	3	300
86	比较例	—	9	2	15	3	300
87	比较例	—	9	2	15	3	300
88	比较例	—	9	2	15	3	300
89	比较例	—	9	2	15	3	300
90	比较例	—	9	2	15	3	300
91	比较例	—	9	2	15	3	300
92	比较例	—	9	2	15	3	300
93	比较例	—	9	2	15	3	300
94	比较例	—	9	2	15	3	300
95	比较例	—	9	2	15	3	300
96	比较例	—	9	2	15	3	300
97	比较例	—	9	2	15	3	300
98	比较例	—	9	2	15	3	300
99	比较例	—	<u>18</u>	2	15	3	300
100	比较例	—	9	<u>5</u>	15	3	300
101	比较例	—	9	2	<u>25</u>	3	300
102	比较例	—	9	2	15	<u>8</u>	300
103	比较例	—	9	2	15	<u>0.5</u>	300
104	比较例	—	9	2	15	3	<u>50</u>
105	比较例	—	9	2	15	3	<u>700</u>
106	比较例	—	9	2	<u>7</u>	3	300
107	比较例	—	9	2	15	3	300

[0296]

[0297] 表2-2

No.	区分	镀层厚度	Mg浓化层厚度	Al-Fe合金层的厚度	特定组织面积率	耐蚀性	加工性	耐变色性
		(μm)	(μm)	(μm)	(%)			
65	比较例	20	5	1	92	NG	A	A
66	比较例	20	5	1	60	NG	NG	A
67	比较例	20	5	1	97	NG	A	A
68	比较例	20	0	1	91	NG	A	A
69	比较例	20	5	1	96	A	NG	A
70	比较例	20	5	1	89	NG	A	NG
71	比较例	20	5	1	88	NG	A	A
72	比较例	20	5	1	92	NG	A	A
73	比较例	20	5	1	89	NG	NG	A
74	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
75	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
76	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
77	比较例	20	5	1	87	NG	NG	A
78	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
79	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
80	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
81	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
82	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
83	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
84	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
85	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
86	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
87	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
88	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
89	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
90	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
91	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
92	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
93	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
94	比较例	20	5	8	94	NG	NG	A
95	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
96	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
97	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
98	比较例	20	5	1	94	NG	A	A
99	比较例	20	0	1	97	NG	A	A
100	比较例	20	0.5	1	97	NG	A	A
101	比较例	20	0	1	97	NG	A	A
102	比较例	20	11	1	97	A	A	NG
103	比较例	-	-	-	97	NG	A	NG
104	比较例	20	0.3	1	97	NG	A	A
105	比较例	20	0.6	1	97	NG	A	A
106	比较例	20	0.6	1	97	NG	A	A
107	比较例	20	0.8	1	55	NG	A	A

[0302]

[0303] 由上述结果可知,相当于本公开的镀覆钢材的实施例与比较例相比,即使在飘来盐分高的严酷腐蚀环境的海岸地区,其耐蚀性也优异。此外,还得知加工性及耐变色性也优异。

[0304] 另外,在试验No.103中,因不能进行均匀的轧制而使外观的偏差较大,因此没有测定各种镀层厚度。

[0305] 以上参照附图,就本公开优选的实施方式及实施例进行了详细的说明,但本公开

并不限于这样的例子。只要是具有本公开所属技术领域的通常的知识的人员,在权利要求书所记载的技术思想的范畴内,显然可以想到各种变更例或修正例,对于这些,当然可以理解为也属于本公开的技术范围。

[0306] 另外,日本专利申请第2022-138732号的公开的整体通过参照而引用到本说明书中。

[0307] 本说明书中记载的所有文献、专利申请及技术规格通过参照引用到本说明书中,其程度与具体且单独地记载通过参照引用各个文献、专利申请及技术规格的情况相同。

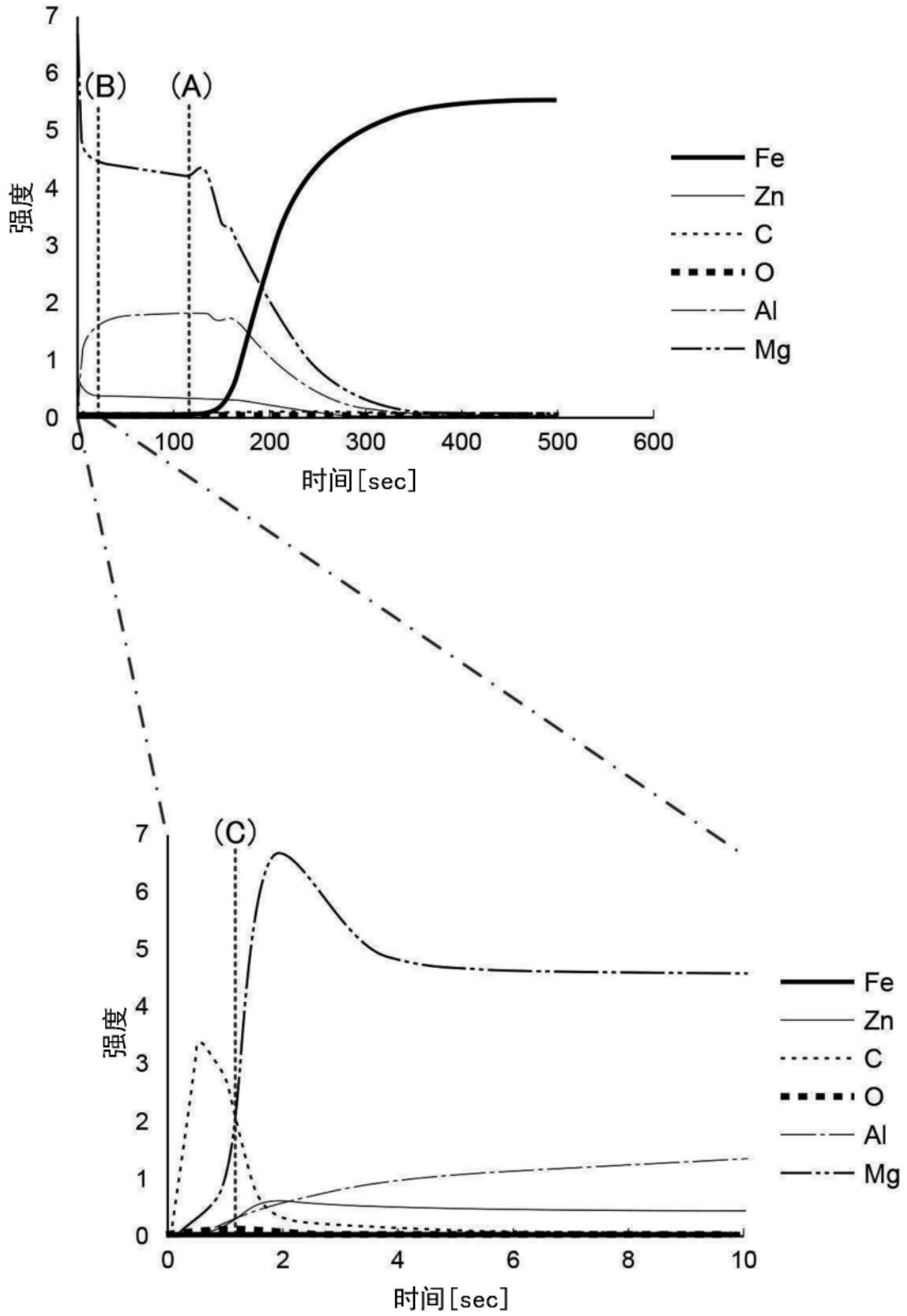


图1