

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5962582号
(P5962582)

(45) 発行日 平成28年8月3日 (2016.8.3)

(24) 登録日 平成28年7月8日 (2016.7.8)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 3 C 2/06 (2006.01)	C 2 3 C 2/06
C 2 3 C 2/28 (2006.01)	C 2 3 C 2/28
C 2 3 C 2/40 (2006.01)	C 2 3 C 2/40
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 O 1 T
C 2 2 C 38/04 (2006.01)	C 2 2 C 38/04
請求項の数 2 (全 12 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2013-106762 (P2013-106762)	(73) 特許権者	000001258
(22) 出願日	平成25年5月21日 (2013.5.21)		J F E スチール株式会社
(65) 公開番号	特開2014-227562 (P2014-227562A)		東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
(43) 公開日	平成26年12月8日 (2014.12.8)	(74) 代理人	100126701
審査請求日	平成26年12月19日 (2014.12.19)		弁理士 井上 茂
		(74) 代理人	100130834
			弁理士 森 和弘
		(72) 発明者	牧水 洋一
			東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
			F E スチール株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 善継
			東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
			F E スチール株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鋼の化学成分が C : 0 . 0 1 ~ 0 . 2 0 質量 %、S i : 0 . 5 ~ 2 . 0 質量 %、M n : 1 . 0 ~ 3 . 0 質量 % を含有し、残部が F e および不可避免的な不純物からなる鋼板に対して、雰囲気酸素濃度が 1 v o l % 未満の領域において、鋼板の平均昇温速度が 2 0 ° C / s e c 以上かつ最高到達温度 T が 4 0 0 ° C ~ 5 0 0 ° C となるように酸化処理を行い、次いで、雰囲気酸素濃度が 1 v o l % 以上の領域において、鋼板の平均昇温速度が 1 0 ° C / s e c 未満かつ最高到達温度が 6 0 0 ° C 以上となるように酸化処理を行い、必要に応じて、雰囲気酸素濃度が 1 v o l % 未満の酸化処理を行い、次いで、還元焼鈍、溶融亜鉛めっき処理を行い、更に 4 6 0 ~ 6 0 0 ° C の温度で 1 0 ~ 6 0 秒間加熱して合金化処理を行うことを特徴とする高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項 2】

前記酸素濃度が 1 v o l % 以上の領域での最高到達温度 T が、さらに下式を満足することを特徴とする請求項 1 に記載の高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

$$T \leq -80[Mn] - 75[Si] + 1030$$

[S i] : 鋼中の S i 質量 %

[M n] : 鋼中の M n 質量 %

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、S i およびM nを含有する高強度鋼板を母材とする、めっき密着性および耐食性に優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、自動車、家電、建材等の分野において素材鋼板に防錆性を付与した表面処理鋼板、中でも防錆性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板が使用されている。また、自動車の燃費向上および自動車の衝突安全性向上の観点から、車体材料の高強度化によって薄肉化を図り、車体そのものを軽量化かつ高強度化するために高強度鋼板の自動車への適用が促進されている。

【0003】

一般的に、溶融亜鉛めっき鋼板は、スラブを熱間圧延や冷間圧延して得られた薄鋼板を母材として用い、母材鋼板をC G Lの焼鈍炉で再結晶焼鈍し、その後、溶融亜鉛めっきを行い製造される。また、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、溶融亜鉛めっき後、さらに合金化処理を行い製造される。

【0004】

鋼板の強度を高めるためには、S iやM nの添加が有効である。しかし、連続焼鈍の際にS iやM nは、F eの酸化が起こらない（F e酸化物を還元する）還元性の $N_2 + H_2$ ガス雰囲気でも酸化し、鋼板最表面にS iやM nの酸化物を形成する。S iやM nの酸化物はめっき処理時に溶融亜鉛と下地鋼板との濡れ性を低下させるため、S iやM nが添加された鋼板ではめっきが多発するようになる。また、めっきに至らなかった場合でも、めっき密着性が悪いという問題がある。

【0005】

鋼の高強度化には上述したようにS iやM n等の固溶強化元素の添加が有効である。しかしながら、焼鈍工程においてS iやM nの酸化物が鋼板表面に形成してしまうために、十分な鋼板とめっき層との密着性を確保することが困難である。そこで、鋼板を一度酸化させ鋼板表面に酸化鉄からなる皮膜を形成させた後に、還元焼鈍を行うことが有効である。

【0006】

S iを多量に含む高強度鋼板を母材とした溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法として、特許文献1には、鋼板表面酸化膜を形成させた後に還元焼鈍を行う方法が開示されている。しかしながら、特許文献1では効果が安定して得られない。これに対して、特許文献2～9では、酸化速度や還元量を規定したり、酸化帯での酸化膜厚を実測し、実測結果から酸化条件や還元条件を制御して効果を安定化させようとした技術が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開昭55-122865号公報

【特許文献2】特開平4-202630号公報

【特許文献3】特開平4-202631号公報

【特許文献4】特開平4-202632号公報

【特許文献5】特開平4-202633号公報

【特許文献6】特開平4-254531号公報

【特許文献7】特開平4-254532号公報

【特許文献8】特開2008-214752号公報

【特許文献9】特開2008-266778号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

鋼の高強度化には上述したようにS iやM n等の固溶強化元素の添加が有効であるが、焼鈍工程においてS iやM nの酸化物が鋼板表面に形成してしまうために、十分な鋼板と

10

20

30

40

50

めっき層との密着性を確保することが困難である。そこで、特許文献1～9に示されているように、鋼板を一度酸化させ鋼板表面に酸化鉄からなる皮膜を形成させた後に、還元焼鈍を行うことが有効である。また、特許文献8、9には酸化処理を急速昇温することで、更にめっき性が改善される技術が開示されている。

【0009】

しかしながら、特許文献1～9に示される溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を適用した場合、過剰に内部酸化してしまうことで、合金化処理を行った場合にめっき層中に地鉄の結晶粒が取り込まれることが分かった。更に、このような地鉄の取込みが起こった場合には良好な耐食性が得られないことも分かった。

【0010】

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、SiおよびMnを含む高強度鋼板を母材としためっき密着性および耐食性に優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

検討を重ねた結果、SiおよびMnを含む高強度鋼板を母材とした場合、酸化炉での平均昇温速度と酸化温度を制御することで、過剰な内部酸化の形成を抑制し、良好なめっき密着性を実現するとともに、めっき層中に地鉄の結晶粒が取り込まれることなく、安定した品位で耐食性の良好な高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板を得られることが分かった。

【0012】

本発明は上記知見に基づくものであり、特徴は以下の通りである。

[1] Si、Mnを含有する鋼板に対して、雰囲気酸素濃度が1vol%未満の領域において、鋼板の平均昇温速度が20℃/sec以上かつ最高到達温度Tが400℃～500℃となるように酸化処理を行い、次いで、雰囲気酸素濃度が1vol%以上の領域において、鋼板の平均昇温速度が10℃/sec未満かつ最高到達温度が600℃以上となるように酸化処理を行い、次いで、還元焼鈍、溶融亜鉛めっき処理を行い、更に460～600℃の温度で10～60秒間加熱して合金化処理を行うことを特徴とする高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[2] 前記酸素濃度が1vol%以上の領域での最高到達温度Tがさらに下式を満足することを特徴とする[1]に記載の高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

$$T \leq -80[Mn] - 75[Si] + 1030$$

[Si]: 鋼中のSi質量%

[Mn]: 鋼中のMn質量%

[3] 鋼の化学成分がC: 0.01～0.20質量%、Si: 0.5～2.0質量%、Mn: 1.0～3.0質量%を含有し、残部がFeおよび不可避免的不純物からなることを特徴とする[1]または[2]に記載の高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【0013】

なお、本発明において、高強度とは、引張強度TSが440MPa以上である。また、本発明の高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、冷延鋼板、熱延鋼板のいずれも含むものである。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、SiおよびMnを含む高強度鋼板を母材としためっき密着性および耐食性に優れた高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】昇温速度を8℃/secおよび20℃/secとして酸化処理、還元焼鈍を行った後の鋼板の断面SEM像である。

【図2】酸化処理後、溶融めっきを施し、合金化処理を行った後の鋼板の断面SEM像である。

10

20

30

40

50

【図 3】Mn 添加量、酸化炉出側温度および地鉄の取り込みとの関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明について具体的に説明する。

【0017】

先ず、焼鈍工程前の酸化処理について説明する。鋼板を高強度化するためには、上述したように鋼に Si、Mnなどを添加することが有効である。しかし、これらの元素を添加した鋼板では、熔融亜鉛めっき処理を施す前に実施する焼鈍過程において、鋼板表面に、Si、Mnの酸化物が生成される。Si、Mnの酸化物が鋼板表面に存在するとめっき性を確保することが困難になる。

10

【0018】

検討したところ、熔融亜鉛めっき処理を施す前の焼鈍条件を変化させ、SiおよびMnを鋼板内部で酸化させ、鋼板表面での濃化を防ぐことで、めっき性が向上し、更にはめっきと鋼板の反応性を高めることができ、めっき密着性を改善させることが出来ることがわかった。

【0019】

そして、SiおよびMnを鋼板内部で酸化させ、鋼板表面での濃化を防ぐためには、焼鈍工程前に酸化炉において酸化処理を行い、その後、還元焼鈍、熔融めっき、合金化処理を行うことが有効であり、さらに、酸化処理で一定量以上の鉄酸化物量を得ることが必要であることがわかった。しかしながら、必要以上にSiおよびMnの内部酸化物が形成してしまうと、合金化処理を行った場合に、結晶粒界に形成された内部酸化物を起点にしてめっき層中に地鉄の結晶粒が取り込まれ、良好な耐食性が必ずしも得られないことも分かった。これは、めっき層中に地鉄が取り込まれることによって、主体成分である亜鉛の相対的な割合が低下し、犠牲防食作用が十分に得られないことによると考えられる。

20

【0020】

更に検討を重ねた結果、酸化処理での鋼板の平均昇温速度を適切に制御することで過剰な内部酸化の形成を抑制して、良好な耐食性を得られるという知見を得た。SiおよびMnを含む鋼板を用いて、実験室で鋼板の昇温速度を $8^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ および $20^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ で 800°C まで O_2-N_2 雰囲気中で酸化処理をした後、次いで 825°C で200秒間、 H_2-N_2 雰囲気中で還元焼鈍を行った後の鋼板の断面SEM像を、図1に示す。 $20^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ の昇温速度で酸化処理を行った場合は、鋼板表層の結晶粒界に沿って、鋼板表層の約 $2\mu\text{m}$ の領域に層状の内部酸化物が形成されていることが分かる。一方で、 $8^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ の昇温速度で酸化処理を行った場合は、鋼板表層に内部酸化層の形成は認められない。

30

【0021】

更にその後、熔融めっきを施し、合金化処理を行った後の断面SEM像を、図2に示す。 $20^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ の昇温速度で酸化処理を行ったものでは、点線で示す箇所でめっき層中に地鉄の結晶粒が取り込まれているのに対して、 $8^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ の昇温速度で酸化処理をしたものは、地鉄の結晶粒の取り込みは認められない。このように、めっき層中への地鉄の結晶粒の取り込みを抑制するためには、還元焼鈍後の内部酸化の量や形態を制御することが重要であり、そのためには酸化処理時の鋼板の昇温速度を制御することが重要であることがわかった。

40

【0022】

上記の結果から、酸化処理時における鋼板の平均昇温速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 未満に制御することで、めっき層中に地鉄の結晶粒が取り込まれることを抑制することが可能である。しかしながら、酸化処理工程での鋼板の平均昇温速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 未満に制約することは、著しく生産性を低下させることになる。そこで、更に検討を重ねた結果、雰囲気酸素濃度が1vol%未満で 500°C 以下の領域では鋼板の酸化反応が抑制されるため、平均昇温速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 未満に制御する必要がないことが分かった。すなわち、鋼板の酸化反応が抑制される酸素濃度および温度域においては、鋼板の昇温速度を速めて加熱することが有効となる。

50

【0023】

以上より、本発明において、酸化処理工程の前段では、雰囲気酸素濃度が1 vol %未満の領域において鋼板の平均昇温速度を20℃/sec以上かつ、最高到達温度が400℃～500℃とする酸化処理工程とする。これにより、生産効率を向上させることが可能となる。生産効率を向上させるため、極力広い領域で20℃/secの昇温速度を確保するために、最高到達温度を450～500℃とすると更に望ましい。

【0024】

また、前述したように、めっき密着性を改善させるためには、酸化処理で一定量以上の鉄酸化物量を得ることが必要である。そのために、鋼板の酸化反応が顕著に起こる雰囲気酸素濃度が1 vol %以上の領域において、鋼板の平均昇温速度を10℃/sec未満に制御するとともに、鋼板温度の制御も必要になる。すなわち、本発明において、酸化処理工程の後段では、雰囲気酸素濃度が1 vol %以上の領域において鋼板の最高到達温度が600℃以上とする酸化処理工程であることを特徴とする。これにより、めっき密着性が改善される。望ましくは650℃以上である。

【0025】

本発明において、酸化処理工程の前段である低温域では、低酸素濃度かつ急速昇温、後段である高温域では、高酸素濃度かつ低速昇温とすることを規定している。本発明において、その後、更に低酸素濃度となる工程があることが好ましい。酸化処理の最終工程を低酸素濃度とすることで、酸化鉄と鋼板の界面に形成するSiおよび/またはMnの酸化物の形態が変化する。その結果、焼鈍工程において、SiやMnの表面濃化をより防ぐことができる。また、その時の昇温速度や温度は特に制限されない。

【0026】

鋼にSiやMnが多量に含有される場合には、還元焼鈍工程で形成される内部酸化物も多くなる。上述したように、SiやMnの内部酸化物が過剰に形成した場合、溶融亜鉛めっき処理を施し、その後合金化処理を行うと、結晶粒界に形成された内部酸化物を起点にして、地鉄の結晶粒がめっき層中に取り込まれる現象が起こる。そして、めっき層中に地鉄の結晶粒が取り込まれた場合に、耐食性が低下する。そのため、SiやMnの含有量に応じた条件で酸化処理を行う必要がある。そこで、Si含有量およびMn含有量を変化させた鋼を用いて、めっき層中に地鉄の結晶粒が取り込まれない酸化炉の出側温度について調査を行った。図3は、Siを1.5%含有する鋼を用いた時に地鉄の結晶粒の取り込み有無を、Mn含有量と酸化炉出側温度で整理したものである。図3において、地鉄の取り込みがないものは○、地鉄の取込みがあるものは×で示す。なお、判断基準は後述する実施例と同様である。図3より、Mn含有量の多い鋼で地鉄が取り込まれやすいことが分かる。更に、Si含有量を変化させた鋼においても、上記と同様の調査をしたところ、Si含有量の多い鋼で地鉄が取り込まれやすいことが分かった。以上の結果、地鉄が取り込まれない領域と地鉄が取り込まれる領域の境は、(酸化炉出側温度) = $X \times [Mn] + Y$ の関係式で整理すると、 $X = -80$ であることが分かった。ここで、 $[Mn]$ は鋼中のMn質量%である。また、YはSi含有量によって変化する値であるが、YとSi含有量の関係を調べると、 $Y = -75 \times [Si] + 1030$ であることも分かった。これらの結果から、地鉄がめっき層中に取り込まれない酸化炉出側温度は下式で表せることが分かった。

$$T \leq -80[Mn] - 75[Si] + 1030 \quad (1)$$

ここで、Tは酸素濃度が1 vol %以上となる領域での最高到達温度、 $[Mn]$ は鋼中のMn質量%、 $[Si]$ は鋼中のSi質量%である。酸化反応が顕著に起こる酸素濃度1 vol %以上での最高到達温度を制御することで、内部酸化物層の形成、強いてはめっき層中への地鉄の取り込みを抑制することが可能である。

【0027】

以上から、式(1)を満足する温度まで酸化炉で昇温させる、すなわち酸素濃度が1 vol %以上となる領域での最高到達温度をTとすることが好ましい。式(1)を満たすことにより、めっき層中に地鉄の結晶粒が取り込まれることなく、良好な耐食性が得られることになる。

【0028】

なお、腐食試験方法については特に制限は無く、古くから用いられている暴露試験や、塩水噴霧試験、及び、塩水噴霧と乾湿繰り返しや温度変化を加えた複合サイクル試験などを用いることができる。複合サイクル試験は種々の条件があるが、例えば、J A S O M-609-91で規定された試験法や、米国自動車技術会で定めたS A E-J 2334に規定された腐食試験法を用いることができる。

【0029】

以上により、酸化時の昇温速度および最高到達温度を制御することで、良好なめっき密着性を得られ、かつ良好な耐食性も得られることが出来る。

【0030】

なお、酸化炉の雰囲気は上述のように酸素濃度が1 v o l %以上に制御することが好ましいが、雰囲気に N_2 、CO、 CO_2 、 H_2O および不可避免の不純物などが含まれていても、酸素濃度が規定される範囲にあれば、十分な効果を得ることができる。

【0031】

酸化処理に用いる加熱炉の種類は特に限定するものではないが、直火バーナーを備えた直火式の加熱炉を使用することが好適である。直火バーナとは、製鉄所の副生ガスであるコークス炉ガス(C O G)等の燃料と空気を混ぜて燃焼させたバーナ火炎を直接鋼板表面に当てて鋼板を加熱するものである。直火バーナーは、輻射方式の加熱よりも鋼板の昇温速度が速いため、本発明における酸化処理の前段での $20^{\circ}C/sec$ 以上の急速昇温に好適である。また、燃焼に用いる燃料と空気の量を調整したり、炉温を制御することで昇温速度の制御が可能であるため、本発明における後段での $10^{\circ}C/sec$ 未満での加熱も可能である。さらに、直火バーナは空気比を0.95以上とし、燃料に対する空気の割合を多くすると、未燃の酸素が火炎中に残存し、その酸素で鋼板の酸化を促進することが可能となる。そのため、空気比を調整すれば、雰囲気の酸素濃度を制御することも可能である。また、直火バーナの燃料は、C O G、液化天然ガス(L N G)等を使用できる。

【0032】

鋼板に上記のような酸化処理を施した後、還元焼鈍する。還元焼鈍の条件については限定するものではない。本発明において、焼鈍炉に導入する雰囲気ガスは、1~20体積%の H_2 を含み、残部が N_2 および不可避免の不純物からなることが好ましい。雰囲気ガスの H_2 が1体積%未満では、鋼板表面の鉄酸化物を還元するのに必要な H_2 が不足する。一方で、雰囲気ガスの H_2 が20体積%を超えても、F e酸化物の還元は飽和するため、過分の H_2 が無駄になる。

【0033】

また、露点が $-25^{\circ}C$ 超になると炉内の H_2O の酸素による酸化が著しくなりS iやM nの内部酸化が過度に起こるため、露点は $-25^{\circ}C$ 以下が好ましい。これにより、焼鈍炉内は、F eの還元性雰囲気となり、酸化処理で生成した鉄酸化物の還元が起こる。このとき、還元によりF eと分離された酸素が、一部鋼板内部に拡散し、S iおよびM nと反応することにより、S iおよびM nの内部酸化が起こる。S iおよびM nが鋼板内部で酸化し、溶融めっきと接触する鋼板最表面のS i酸化物およびM n酸化物が減少するため、めっき密着性は良好となる。

【0034】

還元焼鈍は、材質調整の観点から、鋼板温度が $700^{\circ}C$ から $900^{\circ}C$ の範囲内で行われるのが好ましい。均熱時間は10秒から300秒が好ましい。

【0035】

還元焼鈍後、 $440\sim 550^{\circ}C$ の温度域の温度に冷却した後、溶融亜鉛めっき処理および合金化処理を施す。例えば、溶融亜鉛めっき処理は、0.08~0.18質量%の溶解A l量のめっき浴を用いて、板温 $440\sim 550^{\circ}C$ で鋼板をめっき浴中に浸入させて行い、ガスワイピングなどで付着量を調整する。溶融亜鉛めっき浴温度は通常の $440\sim 500^{\circ}C$ の範囲であればよい。合金化処理は、鋼板を $460\sim 600^{\circ}C$ で10~60秒間加熱して処理する。 $600^{\circ}C$ 超になるとめっき密着性が劣化し、 $460^{\circ}C$ 未満では合金化が進

10

20

30

40

50

行しない。

【0036】

合金化処理する場合、合金化度（皮膜中Fe%）は7～15質量%になるように処理を行うことが好ましい。7質量%未満は合金化ムラが生じ外観性が劣化したり、いわゆるく相が生成して摺動性が劣化し、15質量%超えは硬質で脆いΓ相が多量に形成しめっき密着性が劣化するため、更に望ましくは8～13質量%である。

【0037】

以上により、本発明の高強度溶融亜鉛めっき鋼板が製造される。

【0038】

次に、上記製造方法によって製造される高強度溶融亜鉛めっき鋼板について説明する。10
なお、以下の説明において、鋼成分組成の各元素の含有量、めっき層成分組成の各元素の含有量の単位はいずれも「質量%」であり、特に断らない限り単に「%」で示す。

【0039】

先ず好適な鋼成分組成について説明する。

C：0.01～0.20%

Cは、鋼組織を、マルテンサイトなどを形成させることで加工性を向上しやすくする。そのためは0.01%以上が望ましい。一方、0.20%を超えると溶接性が劣化する。したがって、C量は0.01～0.20%とする。

【0040】

Si：0.5～2.0%

Siは鋼を強化して良好な材質を得るのに有効な元素である。Siが0.5%未満では高強度を得るために高価な合金元素が必要になり、経済的に好ましくない。一方、2.0%を超えると良好なめっき密着性を得るのが難しくなる。また、過剰な内部酸化が形成される。したがって、Si量は0.5～2.0%が好ましい。20

【0041】

Mn：1.0～3.0%

Mnは鋼の高強度化に有効な元素である。機械特性や強度を確保するためは1.0%以上含有させることが好ましい。3.0%を超えると溶接性や強度延性バランスの確保が困難になる場合がある。また、過剰な内部酸化が形成される。したがって、Mn量は1.0～3.0%が好ましい。30

【0042】

P：0.025%以下

Pは不可避免的に含有されるものである。0.025%を超えると溶接性が劣化する場合がある。したがって、P量は0.025%以下が望ましい。

【0043】

S：0.010%以下

Sは不可避免的に含有されるものである。下限は規定しないが、多量に含有されると溶接性が劣化する場合があるため、0.010%以下が好ましい。

【0044】

なお、強度延性バランスを制御するため、Cr：0.01～0.8%、Al：0.01～0.1%、B：0.001～0.005%、Nb：0.005～0.05%、Ti：0.005～0.05%、Mo：0.05～1.0%、Cu：0.05～1.0%、Ni：0.05～1.0%のうちから選ばれる元素の1種以上を必要に応じて添加してもよい。これらの元素を添加する場合における適正添加量の限定理由は以下の通りである。40

【0045】

Crは、0.01%未満では、焼き入れ性が得られにくく強度と延性のバランスが劣化する場合がある。一方、0.8%超えではコストアップを招く。

【0046】

Alは、熱力学的に最も酸化しやすいため、Si、Mnに先だって酸化し、Si、Mnの酸化を促進する効果がある。この効果は0.01%以上で得られる。一方、0.1%を50

超えるとコストアップになる。

【0047】

Bは、0.001%未満では焼き入れ効果が得られにくく、0.005%超えではめっき密着性が劣化する。

【0048】

Nbは、0.005%未満では強度調整の効果やMoとの複合添加時におけるめっき密着性改善効果が得られにくく、0.05%超えではコストアップを招く。

【0049】

Tiは、0.005%未満では強度調整の効果を得られにくく、0.05%超えではめっき密着性の劣化を招く。

10

【0050】

Moは、0.05%未満では強度調整の効果やNb、またはNiやCuとの複合添加時におけるめっき密着性改善効果が得られにくく、1.0%超えではコストアップを招く。

【0051】

Cuは、0.05%未満では残留 γ 相形成促進効果やNiやMoとの複合添加時におけるめっき密着性改善効果が得られにくく、1.0%超えではコストアップを招く。

【0052】

Niは、0.05%未満では残留 γ 相形成促進効果やCuとMoとの複合添加時におけるめっき密着性改善効果が得られにくく、1.0%超えではコストアップを招く。

20

【0053】

上記以外の残部は、Feおよび不可避免的不純物である。

【実施例1】

【0054】

表1に示す化学成分の鋼を溶製して得た鋳片を、公知の方法により熱圧、酸洗後、冷間圧延して、板厚1.2mmの冷延鋼板とした。

【0055】

【表1】

(質量%)

鋼記号	C	Si	Mn	P	S
A	0.11	0.6	1.9	0.01	0.001
B	0.12	0.9	1.4	0.01	0.001
C	0.10	1.0	2.5	0.01	0.001
D	0.08	1.5	2.6	0.01	0.001
E	0.09	2.2	1.5	0.01	0.001
F	0.06	0.3	3.2	0.01	0.001

30

【0056】

その後、DFF型（直下型）酸化炉を有するCGLで酸化炉出側温度を適宜変更して上記冷延鋼板を加熱した。直火バーナは燃料にCOGを使用し、空気比を調整することで雰囲気酸素濃度を調整した。また、燃料ガスの燃焼量を調整することで昇温速度を変化させた。DFF出側鋼板温度は放射温度計で測定した。ここでは、酸化炉内を3つの領域に分割して、それぞれの燃焼率、空気比を種々変更することで昇温速度および雰囲気酸素濃度を調整した。その後、還元帯で850℃で200s還元焼鈍し、Al添加量を0.13%に調整した460℃の垂鉛めっき浴で溶融めっきを施した後に目付け量を約50g/m²にガスワイピングで調整した。その後、480～600℃の温度で20～30秒の合金化処理を施した。めっき層中のFe含有量はいずれも7～15質量%になるように調整した。

40

【0057】

以上により得られた合金化溶融垂鉛めっき鋼板について、外観性およびめっき密着性を評価した。更に、めっき層中への地鉄の結晶粒の取り込み、耐食性について調べた。

【0058】

50

以下に、測定方法および評価方法を示す。

【0059】

外観性は、合金化処理後の外観を目視観察し、合金化ムラ、不めっきがないものを○、僅かに合金化ムラ、不めっきのあるものを△、合金化ムラ、不めっきがはっきりと認識できるものは×とした。

【0060】

めっき密着性の評価は、めっき鋼板にセロテープ（登録商標）を貼りテープ面を90°曲げ曲げ戻しをしたときの単位長さ当たりの剥離量を蛍光X線によりZnカウント数を測定し、下記の基準に照らしてランク1、2のものを良好（◎）、3のものを良好（○）、4以上のものを不良（×）と評価した。

10

蛍光X線カウント数	ランク
0－500未満	: 1（良）
500－1000未満	: 2
1000－2000未満	: 3
2000－3000未満	: 4
3000以上	: 5（劣）

めっき層中への地鉄の結晶粒の取り込みは、以下の方法で行った。合金化処理後のサンプルを、エポキシ系樹脂に埋め込み研磨した後に、SEMを用いて反射電子像の観察を行った。反射電子像は原子番号によってコントラストが変わるため、めっき層部分と地鉄部分を明確に区別することが出来る。よって、この観察像からめっき層中に明らかに地鉄の結晶粒の取り込みのあるものを×、僅かに地鉄の結晶粒の取り込みがあるものを△、地鉄の結晶粒の取り込みのないものを○として評価した。

20

【0061】

耐食性は以下の方法で行った。合金化処理を実施したサンプルを用いて、SAE-J2334に規定される、乾燥、湿潤、塩水噴霧の工程からなる複合サイクル腐食試験を行った。耐食性の評価は、めっきおよび錆の除去（希薄塩酸浸漬）を行った後に、最大侵食深さをポイントマイクロメータで測定した。

【0062】

以上により得られた結果を、製造条件と併せて表2に示す。

【0063】

30

【表 2】

No.	酸化炉1			酸化炉2			酸化炉3			平均昇温速度および対応する酸化炉			判定 ※1	めっき 外観	めっき 密着性	めっき層 中への地 鉄取込み	最大 腐食深さ mm	備考
	酸素濃度 (vol%)	平均 昇温速度 (°C/sec)	最高 到達温度 (°C)	酸素濃度 (vol%)	平均 昇温速度 (°C/sec)	最高 到達温度 (°C)	酸素濃度 (vol%)	平均 昇温速度 (°C/sec)	最高 到達温度 (°C)	O ₂ 1%vol%未満 (°C/sec)	酸化炉	O ₂ 1%vol%以上 (°C/sec)						
1	A	0.5	21	0.1	21	260	0.1	21	470	21	1, 2	8	○	×	×	○	0.45	比較例
2	A	0.1	21	0.1	20	280	0.1	20	500	21	1, 2	9	○	○	○	○	0.38	発明例
3	A	0.5	24	1.0	9	430	1.0	9	580	24	1	8	○	○	○	○	0.41	発明例
4	B	0.1	21	0.1	21	260	0.1	21	470	21	1, 2	8	○	×	×	○	0.31	比較例
5	B	0.5	21	0.1	20	280	0.1	20	500	21	1, 2	9	○	○	○	○	0.31	発明例
6	B	0.5	24	1.0	9	430	1.0	9	580	24	1	8	○	○	○	○	0.48	発明例
7	C	0.1	24	2.0	9	460	2.0	9	620	24	1	9	×	○	○	△	0.55	発明例
8	C	0.1	24	2.0	8	460	2.0	8	600	24	1	8	○	○	○	○	0.35	発明例
9	C	0.5	22	0.1	21	270	0.1	21	480	22	1, 2	20	○	○	○	×	0.66	比較例
10	C	0.5	24	2.0	5	520	2.0	5	620	24	1	5	○	○	○	×	0.68	比較例
11	C	0.5	23	2.0	7	460	2.0	7	580	23	1	7	○	○	○	○	0.37	発明例
12	D	0.1	23	1.3	6	470	1.3	6	580	23	1	6	○	○	○	○	0.44	発明例
13	D	0.5	23	2.0	8	460	2.0	8	600	23	1	8	○	○	○	△	0.56	発明例
14	D	0.1	25	2.0	6	500	2.0	6	600	25	1	6	○	○	○	○	0.38	発明例
15	D	0.1	24	2.0	9	490	2.0	9	650	24	1	9	○	○	○	○	0.36	発明例
16	D	2.0	25	300	22	300	2.0	22	520	—	—	22	○	○	○	×	0.61	比較例
17	D	0.1	23	400	9	400	2.0	9	540	23	1	9	○	○	○	○	0.48	発明例
18	E	0.1	23	460	8	460	2.0	8	600	23	1	8	○	○	○	○	0.41	発明例
19	E	0.5	23	470	6	470	2.0	6	580	23	1	6	○	△	○	○	0.48	発明例
20	F	0.1	23	460	8	460	2.0	8	600	23	1	8	○	○	○	○	0.51	発明例
21	F	0.1	23	470	6	470	2.0	6	580	23	1	6	○	△	○	○	0.46	発明例

(*) 下線部は発明範囲外

※1 T ≤ -80[Mn]-75[Si]+1030: ○
T > -80[Mn]-75[Si]+1030: ×
ここで[Si][Mn][Cr]はそれぞれ鋼中の Si、Mn、Cr 質量 %
T は酸素濃度 1 vol% 以上の領域の最高到達温度

表2から明らかなように、本発明法で製造された合金化溶融亜鉛めっき鋼板（発明例）は、SiおよびMnを含有する高強度鋼であるにもかかわらずめっき密着性に優れ、めっき外観も良好である。更に、めっき層中への地鉄の結晶粒の取り込みがなく耐食性も良好である。一方、本発明法の範囲外で製造された溶融亜鉛めっき鋼板（比較例）は、めっき密着性、めっき外観、耐食性のいずれか一つ以上が劣る。

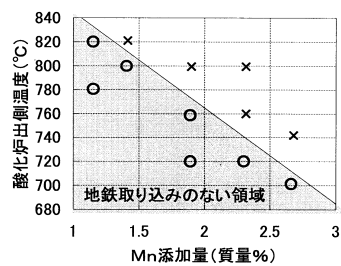
【産業上の利用可能性】

【0065】

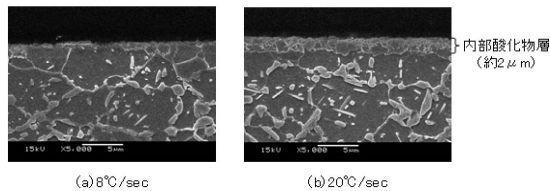
本発明の高強度溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき密着性および耐疲労特性に優れ、自動車の車体そのものを軽量化かつ高強度化するための表面処理鋼板として利用することができる。

10

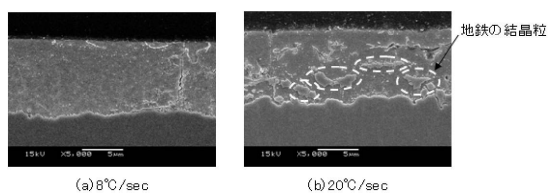
【図3】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
<i>C 2 1 D</i>	<i>9/46</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 1 D</i>	<i>9/46</i>	<i>W</i>
<i>C 2 1 D</i>	<i>1/26</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 2 C</i>	<i>38/00</i>	<i>3 0 1 W</i>
<i>C 2 2 C</i>	<i>38/58</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 1 D</i>	<i>1/26</i>	<i>D</i>
			<i>C 2 1 D</i>	<i>1/26</i>	<i>N</i>
			<i>C 2 2 C</i>	<i>38/58</i>	

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

審査官 祢屋 健太郎

(56)参考文献 特開2013-014834 (JP, A)
特開2011-214042 (JP, A)
特開2008-266778 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 2 3 C 2/00-2/40