

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6694961号
(P6694961)

(45) 発行日 令和2年5月20日(2020.5.20)

(24) 登録日 令和2年4月22日(2020.4.22)

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 2 C	38/00	(2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 O 2 A
C 2 1 D	9/46	(2006.01)	C 2 1 D 9/46 P
C 2 2 C	38/14	(2006.01)	C 2 2 C 38/14
C 2 2 C	38/60	(2006.01)	C 2 2 C 38/60
C 2 2 C	21/02	(2006.01)	C 2 2 C 21/02

請求項の数 14 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2018-532609 (P2018-532609)	(73) 特許権者	592000691
(86) (22) 出願日	平成28年12月22日 (2016.12.22)		ポスコ
(65) 公表番号	特表2019-504205 (P2019-504205A)		POSCO
(43) 公表日	平成31年2月14日 (2019.2.14)		大韓民国 キョンサンブクード ポハン-
(86) 国際出願番号	PCT/KR2016/015089		シ ナム-グ ドンヘアン-ロ 6 2 6 1
(87) 国際公開番号	W02017/111491		(コエドンドン)
(87) 国際公開日	平成29年6月29日 (2017.6.29)	(74) 代理人	100083806
審査請求日	平成30年8月15日 (2018.8.15)		弁理士 三好 秀和
(31) 優先権主張番号	10-2015-0186138	(74) 代理人	100095500
(32) 優先日	平成27年12月24日 (2015.12.24)		弁理士 伊藤 正和
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)	(74) 代理人	100111235
			弁理士 原 裕子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 めっき性及び溶接性に優れたオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重量%で、C : 0 . 3 ~ 0 . 9 %、Mn : 1 2 ~ 2 5 %、Si : 0 . 5 ~ 2 . 5 %、Al : 0 . 3 ~ 3 . 0 %、Ti : 0 . 0 1 ~ 0 . 5 %、V : 0 . 0 5 ~ 0 . 5 %、Mo : 0 . 0 1 ~ 0 . 5 %、Sn : 0 . 0 1 ~ 0 . 2 %、Co : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 %、W : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 1 %、残部 Fe 及び不可避不純物からなり、W及びCoの合計が0 . 0 1 %以上でありMo及びVの合計が0 . 6 %以上である、素地鋼板と、

前記素地鋼板の表面に形成された溶融アルミニウム系めっき層と、を含む、オーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板。

【請求項 2】

前記素地鋼板は、重量%で、Cr : 0 . 5 %以下(0%を除く)、Nb : 0 . 0 5 %以下(0%を除く)、及びSb : 0 . 1 %以下(0%を除く)からなる群から選択される1種以上をさらに含む、請求項1に記載のオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板。

【請求項 3】

前記素地鋼板は、平均円相当径が100nm以下である炭窒化物を含む、請求項1に記載のオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板。

【請求項 4】

前記素地鋼板の降伏比(降伏強度/引張強度)が0 . 6 8以上である、請求項1に記載のオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板。

【請求項 5】

前記溶融アルミニウム系めっき層は、7～12重量%のSiを含む、請求項1に記載のオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板。

【請求項6】

前記溶融アルミニウム系めっき層は、3～5重量%のMgをさらに含む、請求項5に記載のオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板。

【請求項7】

前記素地鋼板と溶融アルミニウム系めっき層との界面に形成されたAl-Fe-Si-Mn系合金層をさらに含み、

前記Al-Fe-Si-Mn系合金層は、Fe及びMnを合計で23重量%以上含む、請求項1に記載のオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板。

10

【請求項8】

前記Al-Fe-Si-Mn系合金層の厚さをxとし、前記溶融アルミニウム系めっき層の厚さをyとしたときに、 y/x は1以上6以下である、請求項7に記載のオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板。

【請求項9】

前記Al-Fe-Si-Mn系合金層と溶融アルミニウム系めっき層との界面には、厚さが1 μ m以下(0 μ mを除く)のAl-Si-Mg合金相が、素地鋼板に水平な方向に2 μ m以下(0 μ mを除く)の間隔で断続的に形成されている、請求項7に記載のオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板。

【請求項10】

20

重量%で、C:0.3～0.9%、Mn:12～25%、Si:0.5～2.5%、Al:0.3～3.0%、Ti:0.01～0.5%、V:0.05～0.5%、Mo:0.01～0.5%、Sn:0.01～0.2%、Co:0.001～0.1%、W:0.001～0.1%、残部Fe及び不可避不純物からなり、W及びCoが合計で0.01%以上でありMo及びVが合計で0.6%以上である、素地鋼板を準備する段階と、

前記素地鋼板を-30以下の露点温度の還元雰囲気下で700～850まで加熱した後、維持する段階と、

前記加熱及び維持された素地鋼板を冷却する段階と、

前記冷却された素地鋼板をアルミニウム系めっき浴に浸漬してめっきする段階と、を含む、オーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板の製造方法。

30

【請求項11】

前記冷却された素地鋼板の引込温度をTd()とし、前記アルミニウム系めっき浴の温度をTp()としたときに、前記Tdは、(Tp-80)以上(Tp-10)以下を満たす、請求項10に記載のオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板の製造方法。

【請求項12】

前記還元雰囲気は、3～20体積%の水素(H₂)及び残部窒素(N₂)ガス雰囲気である、請求項10に記載の溶融アルミニウムめっき鋼板の製造方法。

【請求項13】

前記冷却された素地鋼板の引込温度(Td)が560～660である、請求項10に記載のオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板の製造方法。

40

【請求項14】

前記めっき後に、720～840の温度で合金化熱処理する段階をさらに含む、請求項10に記載のオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、めっき性及び溶接性に優れたオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板及びその製造方法に関する。

【背景技術】

50

【0002】

近年、地球温暖化を低減するための二酸化炭素の規制により、自動車の軽量化が強く求められているとともに、自動車の衝突安定性を向上させるために、自動車用鋼板の超高強度化が進みつつある。

【0003】

このような超高強度の冷延鋼板を生産するためには、一般的に、低温変態組織が主に活用される。しかし、超高強度を達成するために低温変態組織を活用する場合、引張強度が1000MPa級以上である際には20%以上の伸びを確保することが困難であるため、所望の用途に応じて自由に部品を設計するには限界がある。

【0004】

成形性及び機械的性質に優れた鋼を提供するための様々な試みの代表的な例として、国際公開第2011-122237号には、重量%で、C：0.5～1.5%、Si：0.01～0.1%、Mn：10～25%、P：0.1%以下、S：0.05%以下、Al：0.01～0.1%、Ni：3.0～8.0%、Mo：0.01～0.1%、N：0.01%以下、残部Fe及び不可避不純物を含有する鋼板であって、高い水準の延性及び700～900MPaの引張強度を有する高張力鋼板が開示されている。また、国際公開第2002-101109号には、重量%で、C：1.00%以下、Mn：7.00～30.00%、Al：1.00%～10.00%、Si：2.50～8.00%、Al+Si：3.50～12.00%、B：0.00%～0.01%、Fe及び不可避不純物を含有する鋼板が開示されている。

【0005】

しかしながら、これらの鋼板は、降伏強度が低くて衝突特性に劣るだけでなく、非めっき材は腐食環境に長期間耐えることが困難であるため、自動車用鋼材として用いられる際に、適用が制限されるという欠点がある。

【0006】

また、高マンガン鋼溶融亜鉛めっき鋼板を自動車用鋼板として用いる場合、プレス加工により部品を加工した後、スポット溶接またはアーク溶接などにより溶接して組み立てるが、この際、高マンガン鋼溶融亜鉛めっき鋼板をスポット溶接すると、溶接熱影響部(Heat Affected Zone; HAZ)は溶接(入)熱によって溶解され、液相の溶融亜鉛として残留するようになり、素地組織は、高マンガン鋼の高い抵抗値によって他の鋼種に比べて高温となって、高い熱膨張係数による粒界拡張が起こる。このような状態で熱影響部に引張力が作用すると、溶接熱影響部の組織では、液相の溶融亜鉛が素地表面の結晶粒界に侵透してクラックを発生させ、脆性破壊である溶接液体金属脆化(Liquid Metal Embrittlement、以下、「LME」という)を引き起こす。

【0007】

超高強度鋼の亜鉛めっき鋼板における溶接LMEの発生を防止するための方法としては、素地鋼板の粒界を強化したり、粒内と粒界の硬度差をなくす方法などが知られている。しかし、高マンガン鋼は常温でもオーステナイト組織を有していて、高い溶接入熱量と熱膨張係数を示すため、高マンガン鋼をめっき素材とする亜鉛めっき鋼板では、かかる方法が効果的ではない。すなわち、スポット溶接において溶接肩部の温度が最大800℃まで急速に上昇するのに対し、亜鉛めっき層は420℃程度で溶解し始めて液相となり、溶接肩部の温度がさらに上昇するにつれて溶融して形成された液相の流動性が急激に増加し、素地鋼板の粒界に侵透することにより溶接LMEクラックが発生するためである。

【0008】

そこで、めっき層の形成物質としてアルミニウム(Al)を用いることで、溶接性を改善しようとする研究が行われている。しかしながら、高強度鋼を素地とする溶融アルミニウムめっき鋼板は、鋼中に含有された多量のSi、Mn、及びAlが焼鈍過程で単独または複合酸化物を形成するため、溶融アルミニウムのめっき性を確保することが困難な状況である。

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の様々な目的の一つは、めっき性及び溶接性に優れたオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板と、それを製造する方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一実施形態は、重量%で、C：0.3～0.9%、Mn：12～25%、Si：0.5～2.5%、Al：0.3～3.0%、Ti：0.01～0.5%、V：0.05～0.5%、Mo：0.01～0.5%、Sn：0.01～0.2%、Co：0.001～0.1%、W：0.001～0.1%、残部Fe及び不可避不純物を含む素地鋼板と、上記素地鋼板の表面に形成された溶融アルミニウム系めっき層と、を含む、オーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板を提供する。

10

【0011】

本発明の他の実施形態は、重量%で、C：0.3～0.9%、Mn：12～25%、Si：0.5～2.5%、Al：0.3～3.0%、Ti：0.01～0.5%、V：0.05～0.5%、Mo：0.01～0.5%、Sn：0.01～0.2%、Co：0.001～0.1%、W：0.001～0.1%、残部Fe及び不可避不純物を含む素地鋼板を準備する段階と、上記素地鋼板を-30以下露点温度の還元雰囲気下で700～850まで加熱した後、維持する段階と、上記加熱及び維持された素地鋼板を冷却する段階と、上記冷却された素地鋼板をアルミニウム系めっき浴に浸漬してめっきする段階と、を含む、オーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板の製造方法を提供する。

20

【発明の効果】

【0012】

本発明の様々な効果の一つとして、本発明の一実施形態によるオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板は、めっき性及び溶接性に優れるという利点がある。

【0013】

但し、本発明の多様で且つ有益な利点と効果は、上述の内容に限定されず、本発明の具体的な実施形態を説明する過程でより容易に理解されることができる。

【図面の簡単な説明】

30

【0014】

【図1】本発明のオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板の模式図である。

【図2】一発明例によるオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板を切断した後、その断面を電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM、)で観察した写真である。

【図3】発明例1によるめっき鋼板の試験片の外観を観察した写真である。

【図4】比較例1によるめっき鋼板の試験片の外観を観察した写真である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明者らは、従来の高マンガン鋼において、多量のマンガン及び炭素の添加により、鋼の微細組織としてオーステナイトを常温で確保することが可能であるが、降伏強度が低くて衝突性能に劣るという問題があることを知見し、それを解決するために鋭意研究した。その結果、鋼の成分系のうち、オーステナイト組織を安定化させる機能を果たす炭素、マンガン、アルミニウムの含量を適切に制御するとともに、微細析出物を形成する元素を複合添加することで、優れた成形性及び降伏強度を有する鋼材を確保することができることを見出した。さらに、鋼中の粒界強化元素として知られたW及びCoを微量で複合添加することで、焼鈍熱処理におけるMnの表面拡散を抑え、スポット溶接における溶融金属の母材浸透を抑えることができ、オーステナイト系高マンガン溶融アルミニウムめっき鋼板のめっき性及び溶接性を極大化することができることを確認し、本発明を完成するに至った。

40

【0016】

50

図1は本発明のオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板の模式図であり、図2は一発明例によるオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板を切断した後、その断面を電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察した写真である。以下、図1及び図2を参照して、本発明の一実施形態によるオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板について詳細に説明する。

【0017】

図1及び図2を参照すると、本発明の一実施形態によるオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板は、素地鋼板10と、上記素地鋼板の表面に形成された溶融アルミニウム系めっき層30と、を含み、選択的に、素地鋼板10と溶融アルミニウム系めっき層30との界面に形成されたAl-Fe-Si-Mn系合金層20をさらに含むことができる。

10

【0018】

まず、素地鋼板10の合金成分及び好ましい含量範囲について詳細に説明する。後述の各成分の含量は、特に言及しない限り、何れも重量基準を意味する。

【0019】

C：0.3～0.9%

炭素は、オーステナイト組織の安定化に寄与する元素であり、その含量が増加するほど、オーステナイト組織の確保に有利になる。また、炭素は、鋼の積層欠陥エネルギーを増加させて引張強度及び伸びをとともに増加させる役割を果たす。炭素の含量が0.3%未満である場合には、鋼板の高温加工において脱炭によって δ -マルテンサイト組織が形成され、遅れ破壊に脆弱になるという問題があり、また、目標とする引張強度及び伸びを確保することが困難であるという問題がある。これに対し、その含量が0.9%を超える場合には、電気比抵抗が増加して溶接性が劣化し得る。したがって、本発明では、炭素の含量を0.3～0.9%に限定することが好ましい。

20

【0020】

マンガン(Mn)：12～25%

マンガンは、炭素とともにオーステナイト組織を安定化させる元素である。その含量が12%未満である場合には、変形中に δ -マルテンサイト組織が形成され、安定したオーステナイト組織を確保することが困難であり、これに対し、その含量が25%を超える場合には、強度向上の効果は飽和され、製造コストが上昇するという欠点がある。したがって、本発明では、マンガンの含量を12～25%に限定することが好ましい。

30

【0021】

シリコン(Si)：0.5～2.5%

シリコンは、通常、鋼の脱酸剤として用いられる元素であるが、本発明では、固溶強化によって鋼の降伏強度及び引張強度を向上させる役割を果たす。特に、本発明では、適切な含量のシリコンが炭窒化物形成元素であるチタン及びバナジウムと複合添加される場合、炭窒化物が微細化して、単純に炭窒化物形成元素のみが添加された場合に比べてさらに微細な結晶粒が得られることを確認している。本発明においてこのような効果を得るためには、シリコンの含量が0.5%以上であることが好ましい。但し、その含量が2.5%を超える場合には、熱間圧延において表面に多量のシリコン酸化物が形成されて酸洗性が低下し、電気比抵抗が増加して溶接性が劣化し得る。したがって、本発明では、シリコンの含量を0.5～2.5%に限定することが好ましい。

40

【0022】

アルミニウム(Al)：0.3～3.0%

アルミニウムは、通常、鋼の脱酸のために添加する元素であるが、本発明では、積層欠陥エネルギーを高めて δ -マルテンサイトの生成を抑えることで、鋼の延性及び耐遅れ破壊特性を向上させる役割を果たす。アルミニウムの含量が0.3%未満である場合には、急激な加工硬化現象によって鋼の延性が低下し、耐遅れ破壊特性が劣化するという問題がある。これに対し、3.0%を超える場合には、鋼の引張強度が低下し、鑄造性が劣化し、熱間圧延における鋼の表面酸化が激しくなって表面品質が劣化するという問題がある。したがって、本発明では、アルミニウムの含量を0.3～3.0%に限定することが好ま

50

しい。

【0023】

チタン(Ti)：0.01～0.5%

チタンは、鋼中の窒素と反応して窒化物を形成することで鋼の成形性を向上させ、鋼中の炭素と反応して炭化物を形成することで鋼の強度を向上させる。本発明においてこのような効果を得るためには、チタンの含量が0.01%以上であることが好ましい。但し、その含量が0.5%を超える場合には、析出物が過度に形成されて鋼の疲労特性が劣化するという問題がある。したがって、本発明では、チタンの含量を0.01～0.5%に限定することが好ましい。

【0024】

バナジウム(V)：0.05～0.5%

バナジウムは、炭素及び/または窒素と反応して析出物を形成する元素であり、特に、本発明では、低温で微細析出物を形成させて鋼の降伏強度を増加させる重要な役割を果たす。本発明においてこのような効果を得るためには、バナジウムの含量が0.05%以上であることが好ましい。但し、その含量が0.5%を超える場合には、高温で粗大な炭窒化物が形成されて熱間加工性が劣化し、鋼の降伏強度が低下するという問題がある。したがって、本発明では、バナジウムの含量を0.05～0.5%に限定することが好ましい。

【0025】

モリブデン(Mo)：0.01～0.5%

モリブデンは、高温強度を向上させる役割を果たす元素であり、特に、本発明では、鋼の降伏強度を増加させる役割を果たす。このような効果を得るためには、鋼中に0.01%以上含まれることが好ましい。但し、その含量が0.5%を超える場合には、熱間加工性が劣化し得るだけでなく、製品のコスト競争力の点で不利になるという問題がある。したがって、本発明では、モリブデンの含量を0.01～0.5%に限定することが好ましい。

【0026】

スズ(Sn)：0.01～0.2%

一般に、本発明のように鋼中に多量のシリコン及びマンガンが含有される場合、焼鈍において、酸素親和力の高いシリコン及びマンガンが鋼板の表層に単独若しくは複合酸化物を形成することで、めっき性が劣化することがある。スズは、鋼中のマンガンの表面濃化を効果的に抑えてマンガン系酸化物の形成を抑えることで、めっき性を改善するのに重要な役割を果たす。本発明においてこのような効果を得るためには、スズの含量が0.01%以上であることが好ましい。但し、その含量が0.2%を超える場合には、その効果が飽和されるだけでなく、コスト競争力の点で経済性を確保することが困難である。したがって、本発明では、スズの含量を0.01～0.2%に限定することが好ましい。

【0027】

タングステン(W)：0.001～0.1%

タングステンは粒界強化元素であり、鋼の強度を改善するために微量添加する。さらに、タングstenは、粒界炭化物を形成させ、焼鈍熱処理において粒界を介したマンガンの表面拡散を抑えることでめっき性を改善し、スポット溶接における溶融金属の母材浸透において粒界拡散を阻止することでLMEクラックの発生を抑える。本発明においてこのような効果を得るためには、タングstenの含量が0.001%以上であることが好ましい。但し、その含量が0.1%を超える場合には、その効果が飽和されるだけでなく、コスト競争力の点で経済性を確保することが困難である。したがって、本発明では、タングstenの含量を0.001～0.1%に限定することが好ましい。

【0028】

コバルト(Co)：0.001～0.1%

コバルトは、タングstenと複合添加される際に、化合物を形成して高温強度の改善に寄与する。尚、タングstenとともに、焼鈍熱処理において粒界を介したマンガンの表面

10

20

30

40

50

拡散を抑えることでめっき性を改善し、スポット溶接における溶融金属の母材浸透において粒界拡散を阻止することでLMEクラックの発生を抑える。本発明においてこのような効果を得るためには、コバルトの含量が0.001%以上であることが好ましい。但し、その含量が0.1%を超える場合には、その効果が飽和されるだけでなく、コスト競争力の面で経済性を確保することが困難である。したがって、本発明では、コバルトの含量を0.001~0.1%に限定することが好ましい。

【0029】

上記組成以外に、残部はFeである。但し、通常の製造過程では、原料または周囲環境から不意しない不純物が不可避に混入され得るため、これを排除することはできない。これらの不純物は、本技術分野において通常の知識を有する者であれば誰でも周知のものであるため、全ての内容を本明細書では特に言及しない。

10

【0030】

一方、上記組成以外に有効な成分の添加が排除されるものではなく、例えば、素地鋼板は、重量%で、Cr:0.5%以下(0%を除く)、Nb:0.05%以下(0%を除く)、及びSb:0.1%以下(0%を除く)からなる群から選択される1種以上をさらに含むことができる。

【0031】

クロム(Cr):0.5%以下(0%を除く)

クロムは、表層に緻密な酸化皮膜を形成することで、内部への酸素の流入を抑えて脱炭を抑えることにより、オーステナイト組織を安定化させる役割を果たす。しかし、0.5%以上添加する場合、粒界に炭化物を形成することでクラック核を生成する役割をし、耐遅れ破壊性を劣化させるという問題があるため、0.5%以下で添加することが好ましい。

20

【0032】

ニオブ(Nb):0.05%以下(0%を除く)

ニオブは、バナジウムと複合添加する際に、炭窒化物を形成することで結晶粒を微細化し、強度上昇の役割を果たす。しかし、0.05%以上添加する場合には、高温延性を減少させてスラブ品質を劣化させるため、0.05%以下で添加することが好ましい。

【0033】

アンチモン(Sb):0.1%以下(0%を除く)

アンチモンは、焼鈍熱処理において鋼板表層直下に濃化する元素であり、Si、Mn、及びAl合金元素が粒界に沿って表面へ拡散することを抑え、溶融アルミニウムめっき性の確保を可能とする。しかし、冷延酸洗において表層部にスケールの残存を誘発して酸洗性を劣化させるため、0.1%以下に制御することが好ましい。

30

【0034】

一方、上記のような成分範囲を有する鋼材の合金を設計するにあたり、W及びCoの含量は、合計で0.01%以上含まれるようにすることが好ましい。これらの元素の含量の和が0.01%に達していない場合には、W及びCoによる粒界強化、及びSi、Mn及びAlの表面濃化の抑制を十分に果たすことが困難であり、これによって、未めっきが発生するか、または、スポット溶接LME特性が劣化する恐れがある。

40

【0035】

また、上記のような成分範囲を有する鋼材の合金を設計するときに、Mo及びVの含量は、合計で0.6%以上含まれるようにすることが好ましい。これらの元素の含量の和が0.6%未満である場合には、焼鈍熱処理過程で微細炭窒化物が円滑に形成されず、結晶粒の微細化が十分に行われぬ恐れがあり、これによって、強度向上の効果及び応力分散によるスポット溶接LME特性改善の効果が十分に発揮できない恐れがある。

【0036】

一例よると、素地鋼板10は、Ti及び/またはVを含む炭窒化物を含み、上記炭窒化物の平均円相当径は100nm以下(0nmを除く)であってよい。炭窒化物の平均円相当径が100nmを超える場合には、結晶粒の微細化に効果的ではないため、鋼の降伏強

50

度が劣化し得る。

【0037】

一例よると、素地鋼板10の降伏比（降伏強度／引張強度）は0.68以上であってよい。降伏比が0.68に達していない場合には、構造部材の衝突において衝突吸収能が十分に果たせない恐れがある。

【0038】

溶融アルミニウム系めっき層30は素地鋼板の表面に形成され、鋼板の耐食性の向上に寄与する。本発明では、溶融アルミニウム系めっき層30の組成について特に限定せず、純粋アルミニウムめっき層であってもよく、Si、Mgなどを含むアルミニウム系合金めっき層であってもよい。以下、溶融アルミニウム系めっき層30に含まれ得る元素の種類と、それらの好ましい含量範囲について詳細に説明する。

10

【0039】

Si：7～12%

優れた加工性若しくは耐酸化性が要求される場合、適量のSiを添加することができる。但し、過剰なSiの添加は、めっき浴の温度を過度に上昇させ、粗大なSi初晶が晶出して、却って耐食性及び加工性が劣化する恐れがある。これを考慮すると、Siの含量は7～12%であることができ、8～10%であることが好ましい。

【0040】

Mg：3～5%

優れた耐食性が要求される場合、適量のMgを添加することができる。また、Mgの添加は、めっき層の表層硬度を上昇させて摩擦係数を低減させ、加工性を向上させる。但し、その含量が過剰である場合には、強い酸素親和力によってMg酸化物を形成させ、めっき浴にドロスの発生をもたらす。これを考慮すると、Mgの含量は3～5%であってよい。

20

【0041】

本発明のオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板は、場合によって、素地鋼板10と溶融アルミニウム系めっき層30との界面に形成されたAl-Fe-Si-Mn系合金層20をさらに含むことができる。この場合、Al-Fe-Si-Mn系合金層は、Fe及びMnを、合計で23重量%以上含むことができる。合金層中に含有されたFe及びMnは、溶融めっきにおいてめっき浴の成分に起因したものであるか、または、素地鋼板から拡散したものであってもよい。Fe及びMnの含量の和が23重量%未満である場合には、焼鈍熱処理過程で素地鋼板の表面に濃化して形成されたレイヤー（層）形態のSi、MnまたはAl酸化物により、めっき浴に浸漬されてめっきされる過程で素地鋼板中のFe及びMnがAl-Fe-Si-Mn系合金層に拡散することが阻止され、この場合、めっき性及び密着性が劣化し得る。

30

【0042】

一例よると、Al-Fe-Si-Mn系合金層20の厚さをxとし、溶融アルミニウム系めっき層30の厚さをyとしたときに、 y/x は1以上6以下であってよい。 y/x が1未満である場合には、Si、MnまたはAl酸化物により、めっき浴における浸漬過程で溶融アルミニウムの濡れ性が劣化してめっき層の厚さが薄くなり、焼鈍酸化物が存在する部位におけるめっき層の厚さが局所的に薄いため、試験片の全体にわたって、めっき層の厚さのばらつきによるフローマーク状のめっき欠陥が誘発され得る。これに対し、 y/x が6を超える場合には、鋼板のFeの拡散が円滑ではないためAl-Fe-Si-Mn系合金層が薄く形成され、めっき／素地の界面の弱合金化によるアンカリング効果が不十分なため、めっき密着性が劣化し得る。

40

【0043】

一例よると、Al-Fe-Si-Mn系合金層20と溶融アルミニウム系めっき層30との界面には、厚さが1 μ m以下（0 μ mを除く）のAl-Si-Mg合金相が、素地鋼板に水平な方向に2 μ m以下（0 μ mを除く）の間隔で断続的に形成されていることができる。Al-Si-Mg合金相の厚さが1 μ mを超えるか、または、その間隔が2 μ mを

50

超える場合には、ブリトル (b r i t t l e) な A l - S i - M g 合金相内でクラックが発生するか、水平方向に連続的に形成された合金相によってめっき層内に剥離現象が発生し得る。

【 0 0 4 4 】

上述のように、以上で説明した本発明のオーステナイト系溶融アルミニウムめっき鋼板は様々な方法により製造されることができ、その製造方法は特に制限されない。但し、その一実施形態として、次のような方法により製造されることができる。

【 0 0 4 5 】

まず、上述の合金組成を満たす素地鋼板を還元雰囲気下で加熱した後、維持する。

【 0 0 4 6 】

この際、露点温度は - 3 0 に制御することが好ましい。これは、鋼板の表面における S i、M n、及び A l 酸化物の濃化をできる限り抑えるためである。露点温度が - 3 0 を超える場合には、鋼中の M n が酸素と反応して鋼板の表層に M n 酸化物を帯状に厚く形成するため、溶融アルミニウムの濡れ性が劣化するようになる。

【 0 0 4 7 】

この際、加熱温度は 7 0 0 ~ 8 5 0 であることが好ましい。加熱温度が 7 0 0 未満である場合には、A 1 変態点 (約 7 2 6) よりも低くなってオーステナイトの単相組織を確保することが困難である。これに対し、加熱温度が高すぎる場合には、2 次再結晶により鋼の引張強度または伸びが低下し、鋼板の表面に S i、M n、及び A l 酸化物が厚く形成されるため、未めっきの発生及びめっき剥離現象が誘発され得る。これを防止するためには、加熱温度を 8 5 0 に制御することが好ましく、8 2 0 以下に制御することがより好ましい。

【 0 0 4 8 】

一例よると、上記還元雰囲気は、3 ~ 2 0 体積%の水素 (H ₂) 及び残部窒素 (N ₂) ガス雰囲気であってよい。水素の含量が 3 体積%未満である場合には、鋼板の表面に不可避に形成された鉄酸化皮膜の還元が十分に行われなため、残留酸化層によるめっき層の剥離をもたらす恐れがある。但し、水素の含量が過度に高い場合には、水素の含量が増加するに伴いコストが増加し、さらに、爆発の危険も増大するため、その含量を 2 0 体積%以下に限定することが好ましい。

【 0 0 4 9 】

その後、還元雰囲気下で加熱及び維持された素地鋼板を冷却する。

【 0 0 5 0 】

一例よると、冷却された素地鋼板の温度、すなわち、アルミニウム系めっき浴に浸漬される直前若しくは直後の素地鋼板の温度は、5 6 0 ~ 6 6 0 であってよい。その温度が 5 6 0 未満である場合には、溶融されたアルミニウムが鋼板の表面で凝固される速度が急激に増加し、鋼板表面での流動性が減少し、これによって、部位毎のめっき付着量のばらつきを加速化させ、未めっき欠陥を発生させる恐れがある。これに対し、その温度が 6 6 0 を超える場合には、鋼板の溶解を促進させて F e - A l 化合物形態のドロスの発生を加速化させ、未めっきを引き起こす恐れがある。

【 0 0 5 1 】

その後、冷却された素地鋼板をアルミニウム系めっき浴に浸漬してめっきする。アルミニウム系めっき浴は、純粋アルミニウムめっき浴であってよく、S i、M g などを含むアルミニウム系合金めっき浴であってよい。

【 0 0 5 2 】

一例よると、素地鋼板の引込温度を T d () とし、上記アルミニウム系めっき浴の温度を T p () としたときに、上記 T d は、(T p - 8 0) 以上 (T p - 1 0) 以下を満たすことができる。T d が (T p - 8 0) 未満である場合には、めっき浴の粘度が過度に上昇して鋼板を巻くロールの移動度が減少し、これによって、鋼板とロールとの間のスリップを誘発させて鋼板の表面欠陥を引き起こす恐れがある。これに対し、T d が (T p - 1 0) を超える場合には、鋼板の溶解を促進させて F e - A l 化合物形態のドロ

10

20

30

40

50

スの発生を加速化させ、これによって、未めつきを引き起こす恐れがある。

【0053】

次に、必要に応じて、アルミニウム系めつき鋼板を720～840の温度で合金化熱処理することができる。合金化熱処理温度を720以上に制御することで、アルミニウム系めつき層中に十分なFe含量を確保することができ、840以下に制御することで、めつき層中における過剰なFe含量によって加工中にめつき層が脱落するパウダリング現象を防止することができる。

【実施例】

【0054】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。但し、下記の実施例は、本発明を例示して具体化するためのものにすぎず、本発明の権利範囲を制限するためのものではないという点に留意する必要がある。本発明の権利範囲は、特許請求の範囲に記載の事項と、それから合理的に類推される事項によって決定されるためである。

【0055】

下記表1に示した合金組成を有する鋼塊を1180の加熱炉にて1時間均質化処理した後、900の仕上圧延温度で圧延することで、熱延鋼板を製造した。次いで、上記熱延鋼板を400の巻取温度で巻き取った後、酸洗後、55%の冷間圧下率で冷間圧延することで、冷延鋼板を製造した。さらに、5vol%の水素を含む窒素ガス雰囲気下で、下記表2に示した温度に加熱及び60秒間の均熱を行った。その後、上記鋼板をめつき浴中に5秒間浸漬することで、めつき鋼板を製造した。この際、発明例1～5では、9重量%のSi及び残部Alからなるめつき浴を使用し、比較例1～5では、0.2重量%のAl及び残部Znからなるめつき浴を使用した。次いで、エアワイピングにより、表面に被覆されためつき付着量が70g/m²水準を維持するようにした。

【0056】

上記めつき工程済みの鋼板の機械的性質を評価するために、圧延方向の垂直方向に40mm×200mmに切断し、側面ミリング研削及びJIS5号の規格に準じて引張試験片を製作し、引張試験機で降伏強度(YS)及び引張強度(TS)を測定して表2に併せて示した。

【0057】

上記めつき工程済みの鋼板のめつき性を評価するために、めつきされた表面の全体面積に対するアルミニウム系めつき層の被覆面積率を測定し、下記表2に併せて示した。断面を観察するために、試験片を15mm×15mmに切断して断面を研磨した後、走査型電子顕微鏡(SEM)でめつき層を観察した。また、鋼板のめつき密着性を測定するために、30mm×80mmサイズの試験片を180°曲げ加工した後、曲げ試験を行った。鋼板の材質特性に応じて、素材が破断されない範囲で0T曲げを行った。曲げ部に透明ビニルテープを付けてから剥離させた際にめつき層が付着して出ると「剥離」、めつき層が全く付着して出ないと「非剥離」とし、表2にともに示した。

【0058】

スポット溶接性を評価するために、先端径6mmのCu-Cr電極を用いて溶接電流を流しながら、加圧力2.6kNで16サイクルの通電時間と15サイクルの保持時間の条件で溶接を行った。鋼板の厚さをtとしたときに、ナゲット径が4vtより小さくなった時点の溶接電流を下限と決定し、飛び散り現象が発生した時点の溶接電流(Expulsion current)を上限と決定して、下限からLMEクラックが発生しない電流までの差値を「LMEクラック未発生電流範囲」として表2に併せて示した。

【0059】

一方、図3は発明例1によるめつき鋼板の試験片の外観を観察した写真であり、図4は比較例1によるめつき鋼板の試験片の外観を観察した写真である。

【0060】

10

20

30

40

【表 1】

区分	素地鋼板の組成 (重量%)										W + C o 含量 (重量%)	V + M o 含量 (重量%)
	C	Si	Mn	Al	Mo	Ti	V	Sn	W	Co		
発明例 1	0.67	0.75	16.1	1.25	0.32	0.06	0.29	0.026	0.02	0.03	0.05	0.61
発明例 2	0.69	0.61	16.6	1.43	0.29	0.07	0.33	0.028	0.02	0.02	0.04	0.62
発明例 3	0.7	0.62	17.0	1.33	0.34	0.06	0.27	0.022	0.05	0.05	0.1	0.61
発明例 4	0.67	0.77	16.8	1.35	0.31	0.08	0.32	0.029	0.01	0.02	0.03	0.63
発明例 5	0.71	0.65	16.9	1.19	0.26	0.08	0.34	0.023	0.04	0.03	0.07	0.6
比較例 1	0.69	0.2	17.0	1.11	0.15	0.07	0.22	0.030	0.0001	0.0002	0.0003	0.37
比較例 2	0.65	0.72	16.7	1.42	0.29	0.06	0.28	0.021	0.0003	0.0001	0.0004	0.57
比較例 3	0.59	0.43	16.2	1.31	0.27	0.06	0.28	0.029	0.0001	0.0002	0.0003	0.55
比較例 4	0.67	0.64	16.9	1.22	0.34	0.08	0.3	0.007	0.0002	0.0003	0.0005	0.64
比較例 5	0.71	0.75	16.6	1.35	0.35	0.07	0.27	0.035	0.0002	0.0003	0.0005	0.62

10

【 0 0 6 1 】

【表 2】

区分	炭素化合物の 平均円相当径 (nm)	YS (MPa)	TS (MPa)	YS/TS	Explu-sion current (A)	LMEクラック 未発生電流範囲
発明例 1	20	808.6	1182.6	0.68	7.2	1.6
発明例 2	10	829.2	1184.7	0.70	7.0	1.4
発明例 3	50	800.8	1183.2	0.68	7.4	1.8
発明例 4	6	837.5	1185.5	0.71	7.2	1.6
発明例 5	3	822.8	1208.1	0.68	7.0	1.4
比較例 1	250	683.5	1149.2	0.59	6.4	0.2
比較例 2	50	805.1	1158.8	0.69	6.2	0
比較例 3	150	724.9	1129.4	0.64	6.4	0.2
比較例 4	4	814.6	1186.2	0.69	6.8	0.6
比較例 5	1200	812.2	1190.6	0.68	6.4	0.4

30

【 0 0 6 2 】

【表 3】

区分	工程条件				めっき被覆率 (面積%)	めっき層/合金層の厚さ比 (y/x)	合金層のFe、Mnの 含量合計 (%)	めっき密着性
	露点 温度 (℃)	均熱 温度 (℃)	引込 温度 (℃)	めっき浴 温度 (℃)				
発明例 1	-44	760	659	660	95	3.5	23.8	非剥離
発明例 2	-48	750	665	660	96	4.3	24.2	非剥離
発明例 3	-46	770	650	660	99	2.8	23.3	非剥離
発明例 4	-50	720	600	660	97	5.6	25.0	非剥離
発明例 5	-45	700	662	660	96	3.7	24.5	非剥離
比較例 1	-52	745	662	660	95	2.5	23.9	非剥離
比較例 2	-23.5	780	630	660	68	0.1	16.5	剥離
比較例 3	-43	730	668	660	94	2.1	23.4	非剥離
比較例 4	-44	700	680	660	73	0.4	18.2	剥離
比較例 5	-43	850	500	660	78	0.5	18.5	剥離

10

【0063】

20

表 3 を参照すると、発明例 1 ~ 5 は、素地鋼板の組成、製造条件、 y/x 、及び合金層中の Fe 及び Mn の含量の合計が何れも本発明の提案範囲を満たし、かつアルミニウム系めっき層の被覆面積率が何れも 95% 以上と、非常に優れためっき性を有し、剥離部分がなくめっき密着性にも優れていることが確認できた。

【0064】

しかし、比較例 1 及び 3 は、鋼中の Si の含量が本発明の提案範囲を満たさず、炭室化物のサイズを効果的に微細化できなかつたため、相対的に粗大な結晶粒を有し、降伏強度が 800 MPa に遥かに達していなかつた。

【0065】

また、比較例 2 は、均熱区間での露点が本発明の提案範囲から外れていて、鋼板の表面に厚い帯状の Mn 酸化物が形成されてめっき性が劣化し、めっき層が脱落するめっき剥離現象も発生した。そして、形成された Mn 酸化物により、めっきされたとしてもそのめっき層の厚さが薄いため、めっき層と合金層との厚さ比が減少し、めっき浴に浸漬されてめっきされる過程で素地の Fe、Mn が合金層中に拡散することが阻止されることにより、合金層中の Fe、Mn の含量の合計が低くなった。

30

【0066】

また、比較例 4 は、鋼中の W 及び Co の含量が本発明の提案範囲を満たさず、鋼中の Mn の表面濃化を効果的に抑えることができなかつたため、Mn 系酸化物が鋼板の表面に形成され、鋼板の引込温度がめっき浴の温度に比べて約 20 高く、熱衝撃による酸化物の閉じ込め効果が不十分なためアルミニウムめっき層の被覆面積率が 73% に留まりめっき性が劣化していた。その結果、めっき層と素地との界面でめっき層が剥離された。鋼板の表面に形成されたレイヤー形態の Mn 酸化物により、めっきされたとしてもそのめっき層の厚さが薄いため、めっき層と合金層との厚さ比が減少し、めっき浴に浸漬されてめっきされる過程で素地の Fe、Mn が合金層中に拡散することが阻止されることにより、合金層中の Fe、Mn の含量の合計が低くなった。

40

【0067】

また、比較例 5 は、均熱区間の焼鈍温度が本発明の提案範囲を超えており、2 次再結晶による鋼の材質、すなわち、引張強度が所望の水準に達しておらず、焼鈍温度に達するまでの時間が相対的に長く、さらに、焼鈍温度が高くなるにつれて鋼中の Si、Mn または Al が鋼板の表面に多く拡散し、めっき層と素地鋼板との界面に帯状の Si、Mn または

50

Al 酸化物が形成された。また、鋼板の引込温度がめっき浴温度に比べて約 160 高く、熱衝撃による酸化物の閉じ込め効果はあるものの、鋼板の引込温度が低く、熔融されたアルミニウムの鋼板表面での凝固速度が急激に増加して鋼板の表面での流動性が減少することで、部位毎のめっき付着量のばらつきが加速化され、未めっき欠陥が発生したためアルミニウムめっき層の被覆面積率が 78% に留まった。還元雰囲気熱処理しても、アルミニウムめっき後にめっき層と鋼板との界面に残留する Si、Mn または Al 酸化物によってめっき層が脱落する現象が発生した。また、焼鈍熱処理過程で鋼板の表面に濃化して形成されたレイヤー形態の Si、Mn または Al 酸化物により、めっきされたとしてもそのめっき層の厚さが薄いため、めっき層と合金層との厚さ比が減少し、めっき浴に浸漬されてめっきされる過程で素地の Fe、Mn が合金層中に拡散することが阻止されることにより、合金層中の Fe、Mn の含量の合計が低くなった。

10

【0068】

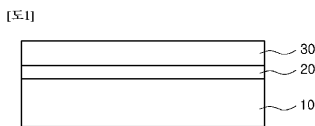
一方、発明例 1 ~ 5 は、めっき層の主成分がアルミニウムで構成され、LMEクラック抵抗性が高くなったため、LMEクラックが発生しない電流範囲が 1.0 kA を超える水準であり溶接性に優れていることが確認できた。

【0069】

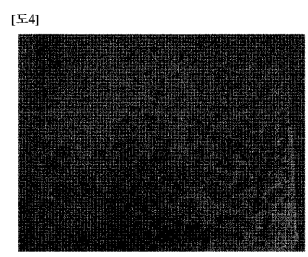
しかし、比較例 1 ~ 5 は、めっき層の主成分が亜鉛で構成され、スポット溶接において融点の低い亜鉛の母材浸透を抑えることができなかつたため、LMEクラックが相対的に低い溶接電流値から発生し、LMEが発生しない電流範囲が 1.0 kA に達していなかつた。

20

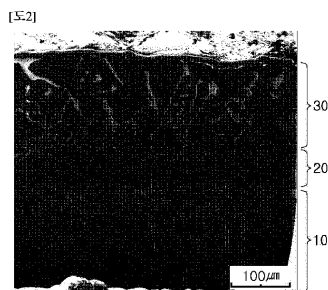
【図 1】



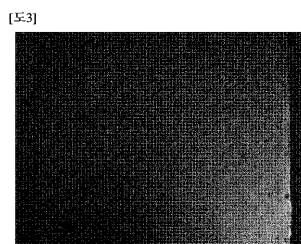
【図 4】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 2 3 C	2/12 (2006.01)	C 2 3 C 2/12
C 2 3 C	2/28 (2006.01)	C 2 3 C 2/28

- (72)発明者 キム、 ヨン - ハ
大韓民国 5 7 8 0 7 チョルラナム - ド クァンヤン - シ ポッポサラン - ギル 2 0 - 2 6
クァンヤン アイアン アンド スティール ワークス 気付
- (72)発明者 ファン、 ヒョン - ソク
大韓民国 5 7 8 0 7 チョルラナム - ド クァンヤン - シ ポッポサラン - ギル 2 0 - 2 6
クァンヤン アイアン アンド スティール ワークス 気付
- (72)発明者 チン、 グァン - ゲン
大韓民国 5 7 8 0 7 チョルラナム - ド クァンヤン - シ ポッポサラン - ギル 2 0 - 2 6
クァンヤン アイアン アンド スティール ワークス 気付
- (72)発明者 キム、 フン - ユン
大韓民国 5 7 8 0 7 チョルラナム - ド クァンヤン - シ ポッポサラン - ギル 2 0 - 2 6
クァンヤン アイアン アンド スティール ワークス 気付

審査官 橋本 憲一郎

- (56)参考文献 特表2008 - 519160 (JP, A)
国際公開第2012 / 115291 (WO, A1)
特表2011 - 514436 (JP, A)
特開平11 - 279734 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|---------|-----------------------|
| C 2 2 C | 3 8 / 0 0 - 3 8 / 6 0 |
| C 2 1 D | 9 / 4 6 |
| C 2 2 C | 2 1 / 0 2 |
| C 2 3 C | 2 / 1 2 |
| C 2 3 C | 2 / 2 8 |