

(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
2013 年 10 月 24 日(24.10.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/157146 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 2/02 (2006.01) C22C 38/06 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01) C23C 2/06 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) C23C 2/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060803
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 17 日(17.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J F E スチール株式会社(JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 牧水 洋一(MAKIMIZU, Yoichi) [JP/JP]; 〒1000011 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 知的財産部内 Tokyo (JP). 鈴木 善継(SUZUKI, Yoshitsugu) [JP/JP]; 〒1000011 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 知的財産部内 Tokyo (JP). 宮田 麻衣(MIYATA, Mai) [JP/JP]; 〒1000011 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 知的財産部内 Tokyo (JP).

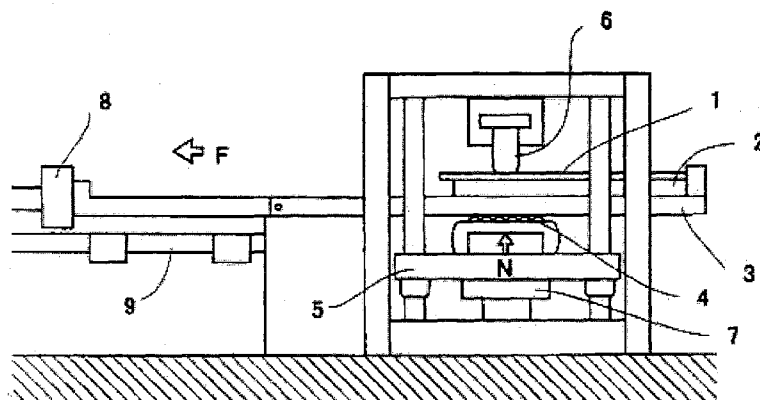
- (74) 代理人: 熊坂 晃, 外(KUMASAKA, Akira et al.); 〒1030027 東京都中央区日本橋二丁目 1 番 10 号 柳屋ビル 7 階 J F E テクノリサーチ株式会社 知的財産事業部内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALLOYED HOT-DIP GALVANIZED STEEL SHEET HAVING EXCELLENT ADHESION TO PLATING AND EXCELLENT SLIDING PROPERTIES

(54) 発明の名称: めっき密着性および摺動特性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法

[図 1]



(57) Abstract: A method for producing an alloyed hot-dip galvanized steel sheet having excellent adhesion to a plating and excellent sliding properties, which comprises subjecting a steel sheet to an oxidation treatment and then subjecting the resultant product to reduction annealing, said method being characterized in that the oxidation treatment comprises heating the steel sheet in an atmosphere containing 1000 ppm or more of O₂ and a remainder made up by N₂, CO, CO₂, H₂O and unavoidable impurities until the temperature of the steel sheet reaches 600°C or higher and then further heating the steel sheet in an atmosphere containing less than 1000 ppm of O₂ and a remainder made up by N₂, CO, CO₂, H₂O and unavoidable impurities until the temperature of the steel sheet reaches 700°C or higher and the reduction annealing is carried out in an atmosphere having a dew point of 5°C or higher and containing 1 to 15 vol% of H₂ and a remainder made up by N₂ and unavoidable impurities.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2013/157146 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

鋼板を酸化処理し、還元焼鈍を経て製造される合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、前記酸化処理は、 O_2 を1000ppm以上含み、残部が N_2 、CO、 CO_2 、 H_2O および不可避免の不純物からなる雰囲気中で鋼板を鋼板温度が600℃以上まで加熱し、次いで、酸素 O_2 を1000ppm未満含み、残部が N_2 、CO、 CO_2 、 H_2O および不可避免の不純物からなる雰囲気中で鋼板温度が700℃以上になるまで鋼板を加熱する。還元焼鈍は、露点が5℃以上で、1～15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雰囲気で行うことを特徴とするめっき密着性および摺動特性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

明細書

〔発明の名称〕 めっき密着性および摺動特性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法

〔技術分野〕

〔0001〕

本発明は、S i 含有高強度鋼板を母材とする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地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、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、スラブを熱間圧延や冷間圧延し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、溶融亜鉛めっき処理後、さらに合金化処理を行い、製造される。

〔0004〕

また、鋼板の強度を高めるためには、S i の添加が有効である。しかし、連続焼鈍の際にS i は、F e の酸化が起こらない（即ち、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され、鋼板最表面にS i 酸化物（ $S i O_2$ ）の薄膜が形成される。この薄膜が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に不めっきが多発するようになる。また、不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〕

Si 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技術が開示されている。しかし、特許文献 1 では、めっき密着性の改善効果が安定して得られない問題がある。

[0006]

安定しためっき密着性の改善効果を得ることを目的とした技術としては、例えば、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、これから酸化条件や還元条件を制御する技術が特許文献 2～9 などに開示されている。

[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] 特開平 7-34210 号公報

[特許文献 9] 特開 2007-291498 号公報

[発明の概要]

[発明が解決しようとする課題]

[0008]

しかしながら、本発明者らが検討した結果、特許文献 1～8 のいずれの製造方法を適用した場合でも、なお十分なめっき密着性が必ずしも得られないことが分かった。また、特許文献 9 に記載される製造方法を適用した場合には、十分なめっき密着性は得られるものの、酸化処理時の酸化量ムラによって、合金化度のム

ラが発生する場合がある。合金化度のムラが発生した場合、めっき層に摺動特性の劣ると相が部分的に形成するために良好な摺動特性を得ることが難しい。また、 Γ 相をなくすために合金化温度を高くして製造すると、 Γ 相がめっき相と鋼板の界面に厚く形成するためにめっき密着性に劣ってしまう。

[0009]

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、Si含有量が多い場合でも、優れためっき密着性および摺動特性を有する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]

[0010]

上記課題を解決するために、本願発明者らは検討を重ねた結果、酸化処理において酸化膜厚のみならず酸化皮膜の種類を制御し、更にその後に行われる還元焼鈍の雰囲気を制御することで、酸化処理後の還元焼鈍工程で形成する還元鉄の被覆率を向上させ、不めっきを伴うことなく、また、合金化度のムラもなく、めっき密着性および摺動特性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板が得られることが分かった。

[0011]

本発明の手段は、下記の通りである。

[1] 鋼板を酸化処理し、還元焼鈍を経て製造される合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、前記酸化処理は、 O_2 を1000体積ppm以上含み、残部が N_2 、CO、 CO_2 、 H_2O および不可避免の不純物からなる雰囲気中で鋼板を鋼板温度が600℃以上まで加熱し、次いで、 O_2 を1000体積ppm未満含み、残部が N_2 、CO、 CO_2 、 H_2O および不可避免の不純物からなる雰囲気中で鋼板を鋼板温度が700℃以上になるまで加熱し、前記還元焼鈍は、露点が5℃以上で、1～15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雰囲気で行うことを特徴とするめっき密着性および摺動特性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

〔２〕前記〔１〕において、前記酸化処理は鋼板温度が８５０℃以下で行うことを特徴とするめっき密着性および摺動特性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

〔３〕前記〔１〕または〔２〕において、前記酸化処理を行う炉が直火バーナーを備えた直火方式の炉であることを特徴とするめっき密着性および摺動特性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

〔４〕前記〔１〕～〔３〕のいずれかにおいて、前記鋼板のＳｉ含有量が０．５～３．０質量％であることを特徴とするめっき密着性および摺動特性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

〔発明の効果〕

〔００１２〕

本発明によれば、めっき密着性および摺動特性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板が得られる。

本発明では、鋼板の酸化処理後の酸化量、酸化物および還元焼鈍後に表面に形成される還元鉄の被覆率を制御することが重要である。それを実現するために、本発明では、鋼板の酸化処理時の雰囲気酸素濃度を制御する製造方法を適用することで、Ｓｉを０．５質量％以上含有する高Ｓｉ高強度溶融亜鉛めっき鋼板においてもめっき密着性の優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造することが出来る。更には、還元焼鈍工程における雰囲気露点を制御することで、合金化処理後の合金化度のムラを抑制し、摺動特性の良好な合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造することが出来る。

〔図面の簡単な説明〕

〔００１３〕

〔図１〕図１は、動摩擦係数測定装置を示す概略正面図である。

〔図２〕図２は、図１中のビードの形状・寸法を示す概略斜視図である。

〔発明を実施するための形態〕

〔００１４〕

鋼板の酸化処理後の酸化量、酸化物および還元焼鈍後に表面に形成される還元鉄の被覆率について、以下に説明する。

[0015]

鋼板の酸化処理を行った後に還元焼鈍を行った場合、酸化処理によって形成された鉄酸化物が還元焼鈍工程にて還元され、還元鉄として素地鋼板を被覆する。このときに形成される還元鉄は、Siなどのめっき密着性を阻害する元素の含有率が低いために、良好なめっき密着性を得るために非常に有効である。そして、この還元焼鈍後に形成される還元鉄の被覆率が高い場合、好ましくは40%以上の被覆率で素地鋼板表面に還元鉄が存在する場合に、良好なめっき密着性を得ることができる。

[0016]

還元鉄の被覆率は、溶融めっきを施す前の鋼板について、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて反射電子像を観察することで測定することが可能である。反射電子像は、原子番号の大きい元素ほど白いコントラストで観察できる特徴があるので、還元鉄に覆われている部分は白いコントラストで観察される。また、還元鉄で覆われていない部分については、Siを0.5質量%以上含有する高強度鋼板では、Siなどが表面に酸化物として形成するために、黒いコントラストとして観察される。よって、白いコントラスト部分の面積率を画像処理によって求めることで、還元鉄の被覆率を求めることが可能である。

[0017]

還元鉄の被覆率を高くするためには、酸化処理後に形成される素地鋼板表面の酸化量および酸化物の種類を制御することが重要である。好ましくは酸化物が酸素量として 0.1 g/m^2 以上形成することで、良好なめっき密着性を得ることができる。ここで形成される鉄の酸化物の種類については特に限定されないが、ウスタイト(FeO)が主に形成される。また、酸化量を測定する方法についても特に限定されないが、標準物質を用いた蛍光X線元素分析法などが有効である。

[0018]

更に、Siを0.5質量%以上含有する高強度溶融亜鉛めっき鋼板の場合では、Siを含んだ酸化物が鉄の酸化物と同時に形成される。このSiを含んだ酸化物は主に SiO_2 および/または $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ であり、主に鉄酸化物と素地鋼板の界面に形成される。酸化処理後に $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ が生成された場合には、還元焼鈍後の還元鉄の被覆率が高い状態になることが分かった。また、 SiO_2 しか生成していない場合には、還元鉄の被覆率は低くなり、十分なめっき密着性を得るための被覆率を得ることができなくなってしまうことも分かった。更にまた、 $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ さえ生成していれば、同時に SiO_2 が存在していても還元鉄の被覆率は高くなり、十分な被覆率を得ることが可能であることもわかった。なお、 $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ が生成した場合に還元鉄の被覆率が高くなるメカニズムは明確になっていない。

[0019]

これらの酸化物の存在状態を判断する方法は特に限定されないが、赤外分光法(IR)が有効である。 SiO_2 の特徴である 1245 cm^{-1} 付近、および $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ の特徴である 980 cm^{-1} 付近に現れる吸収ピークを確認することで酸化物の存在状態を判断することができる。

[0020]

以上より、本発明では、鋼板の酸化処理後に $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ を生成させ、還元焼鈍後に還元鉄の被覆率が高い状態とすることで、良好なめっき密着性を得ることとする。

[0021]

次に、良好なめっき密着性を得るために必要な酸化処理後の酸化量、酸化物および還元焼鈍後に表面に形成される還元鉄の被覆率を制御するための製造方法について説明する。本発明では、鋼を熱間圧延し、引き続き酸洗した後、冷間圧延を施し鋼板を得る。次いで、得られた鋼板に対して酸化処理を施した後に還元焼鈍する。酸化処理前までの冷延鋼板の製造方法は、特に限定されず、公知の方法を用いることが出来る。

[0022]

酸化処理は、 O_2 を1000体積ppm以上含み、残部が N_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O および不可避免の不純物からなる雰囲気で鋼板を鋼板温度が600℃以上まで加熱し、次いで、 O_2 を1000体積ppm未満含み、残部が N_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O および不可避免の不純物からなる雰囲気で鋼板を鋼板温度が700℃以上になるまで加熱する。

この時の雰囲気中に、 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、 O_2 濃度が本発明で規定される範囲内であれば、十分な効果を得ることができる。これにより、鋼板表面には十分な鉄酸化物が形成され、更に鉄酸化物と共に $(Fe, Mn)_2SiO_4$ を生成させることが出来る。

[0023]

酸化処理前段の O_2 濃度が1000体積ppm以上の雰囲気での加熱は、高酸素濃度雰囲気での酸化反応を促進させる効果があり、鋼板温度が600℃以上になるまで鋼板を加熱することが必要である。更には鋼板温度が650℃以上になるまで鋼板を加熱することが望ましい。また、後述する後段での加熱工程を実施するために、後段での加熱温度よりも30℃以上低い温度で加熱を終了する必要がある。この時の O_2 濃度1000体積ppm未満では、十分な酸化量を確保することが困難となるため、 O_2 濃度は1000体積ppm以上とする。

[0024]

酸化処理後段の O_2 濃度が1000体積ppm未満の雰囲気での加熱は、高温、低酸素濃度雰囲気では $(Fe, Mn)_2SiO_4$ の生成を促進させる効果がある。この時の O_2 濃度が1000体積ppm以上である場合は、 $(Fe, Mn)_2SiO_4$ の生成が起こらずに、結果として還元鉄の被覆率が低下してしまうことになる。また、温度が低い場合にも $(Fe, Mn)_2SiO_4$ の生成が起こらない。さらに酸化量を確保する観点から、鋼板温度が700℃以上となるまで加熱する必要がある。

[0025]

しかし、過度に酸化させると、次の還元焼鈍工程において還元性雰囲気炉でFe酸化物が剥離し、ピックアップの原因となるので、上記酸化処理は鋼板温度が850℃以下で行うことが好ましい。

[0026]

ここで、酸化処理に用いる加熱炉には、直火バーナーを備えた直火方式の加熱炉を用いることが好ましい。直火バーナーとは、製鉄所の副生ガスであるコークス炉ガス(COG)等の燃料と空気を混ぜて燃焼させたバーナー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、加熱炉の炉長を短くしたり、ラインスピードを速く出来る利点がある。さらに、直火バーナーは空気比を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、雰囲気中の酸素濃度を制御することが可能である。また、直火バーナーの燃料は、COG、液化天然ガス(LNG)等を使用できる。

[0027]

鋼板に上記のような酸化処理を施した後、還元焼鈍を施す。

還元焼鈍は、露点が5℃以上で、1～15体積%のH₂を含み、残部がN₂および不可避免的不純物からなる雰囲気で行うこととする。

雰囲気ガスのH₂を1～15体積%に限定したのは、1体積%未満では鋼板表面のFe酸化物を還元するのにH₂が不足し、15体積%を超えるとFe酸化物の還元は飽和するため過分のH₂が無駄になるからである。このとき、還元によりFeと分離された酸素が、一部鋼板内部に拡散し、Siと反応する。これにより、Siが鋼板内部で酸化され、溶融めっきと接触する鋼板最表面の酸化物が減少するため、めっき密着性は良好となる。

[0028]

酸化処理を行った後還元焼鈍を行う場合、少なからず鋼板の酸化ムラが発生し、その後の合金化処理時に合金化のムラが発生する場合がある。特に高Si含有鋼

ではムラが発生しやすい特徴がある。そのため、本発明では、還元焼鈍時の雰囲気気を制御することで合金化度のムラが発生し難くする。

[0029]

具体的には、焼鈍工程の雰囲気気の露点を5℃以上に制御することが必要である。焼鈍雰囲気気の露点が5℃未満の場合には、酸化処理で形成した酸化鉄が還元された後にSiが鋼板表面に酸化物として形成してしまう。つまり、酸化処理時の酸化ムラによって、比較的、酸化量が低い領域においては、酸化鉄の還元が早く完了してしまい、Siの酸化物が鋼板表面に形成し易くなる。すると、この酸化物が合金化反応を抑制し、結果として合金化のムラとなってしまう。一方で、焼鈍雰囲気気の露点が5℃以上の場合では、酸化鉄が還元された後も、Siの酸化物は鋼板表面ではなく、鋼板の内部に酸化物として形成する。そのために、鋼板表面には合金化反応を阻害する酸化物が存在せずに合金化度のムラは発生し難くなる。

[0030]

還元焼鈍は、材質調整の観点から、鋼板温度が700℃から900℃の範囲内で行われ、均熱時間は10秒から300秒が好ましい。

[0031]

還元焼鈍後、440～550℃の温度域の温度に冷却した後、溶融亜鉛めっきを施す。溶融亜鉛めっきは、0.08～0.18質量%の溶解Al量のめっき浴で、板温440～550℃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行われる440～500℃の範囲であればよく、さらに鋼板を460～600℃に加熱して合金化処理することが望ましい。鋼板温度が600℃超になるとめっき密着性が劣化し、460℃未満では合金化が進行しない。

[0032]

合金化処理は、合金化度、即ち、皮膜中Fe質量%が7～15質量%になるように処理を行う。皮膜中Fe質量%が7質量%未満では合金化ムラが生じ外観性

が劣化したり、いわゆると相が生成して摺動性が劣化する。また、15質量%超えでは硬質で脆いΓ相が多量に形成しめっき密着性が劣化する。

[0033]

本発明を適用する鋼成分としては、Si含有量が0.5～3.0質量%であることが望ましい。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が、0.5質量%未満では本発明を適用しなくてもめっき密着性に問題がなく、3.0質量%を超えるとめっき密着性の改善が困難となるためである。また、その他の成分としては、C、Mn、Al、S、P等が含有される。Cは0.01～0.25質量%、Mnは0.1～3.0質量%、Alは0.01～1.0質量%、SとPは各々0.03質量%以下含有される。B、Nb、Ti、Mo、Cu、Ni、Cr等を適量添加しても良い。

[実施例1]

[0034]

Siを1.5質量%含有する鋼を公知の方法により熱間圧延、酸洗、冷間圧延して厚さ1.5mmの鋼板を製造した。その他の成分はC:0.12質量%、Mn:1.9質量%、Al:0.04質量%、S:0.002質量%、P:0.01質量%である。得られた鋼板に対して、直火式の加熱炉を用いて表1に示す条件で酸化処理を行った。直火バーナは燃料にCOGを使用し、空気比を種々変更することで雰囲気中の O_2 濃度を調整した。炉出側の鋼板温度はサンプルに事前に取り付けた熱電対を用いて測定した。また、このときに形成された酸化量を、標準物質と蛍光X線分析法を用いて測定した。また、赤外分光法によって、鉄酸化物とともに形成されたSiを含む酸化物の分析を行った。 $(Fe, Mn)_2SiO_4$ の特徴である 980 cm^{-1} 付近にピークの有無によって $(Fe, Mn)_2SiO_4$ の存在を判断した。

その後、赤外加熱炉を用いて表1に示す条件で還元焼鈍し、続いて、Al:0.13質量%を含有する 460°C の亜鉛めっき浴でめっきを施した。一部はめっきを施さない状態を取り出して還元鉄の被覆率を測定した。還元鉄の被覆率は走査

型電子顕微鏡（SEM）を用いて、反射電子像の観察によって行った。このときの加速電圧は5 kVで、300倍で任意の5視野を観察した。観察された画像を画像処理によって2値化して、白色の部分の面積率を還元鉄の被覆率とした。めっきを施した後に、更に表1に示した合金化温度で20秒間の合金化処理を施した。

[0035]

得られた合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき後外観とめっき密着性を評価した。めっき後外観は、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○、合金化ムラ、不めっきがあるものは×とした。また密着性は、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以上のものを不良（×）と評価した。

蛍光X線カウント数 ランク

0－500未満：1（良好）

500－1000未満：2（良好）

1000－2000未満：3（不良）

2000－3000未満：4（不良）

3000以上：5（不良）

本実施例での酸化処理、還元焼鈍の条件および評価結果を表1に示す。

[0036]

[表 1]

No.	酸化処理						還元性雰囲気炉の均熱焼鈍					合金化処理		めっき後 外観	めっき 密着性	
	前段 O ₂ 濃度 (ppm)	前後段切り替え温度(°C)	後段 O ₂ 濃度 (ppm)	炉出側温度 (°C)	酸化量 (g/m ²)	(Fe、Mn) ₂ SiO ₄ ピークあり:○ ピークなし:×	水素濃度 (体積%)	露点 (°C)	均熱温度(°C)	均熱時間(秒)	還元鉄の被覆率(%)	合金化温度 (°C)	めっき中Fe% (%)			
1	5000	710	500	750	0.34	○	10%	10	830	30	80	500	9.8	○	○	本発明例
2	1500	680	500	730	0.28	○	10%	10	830	30	60	520	10.1	○	○	本発明例
3	20000	680	700	720	0.43	○	10%	10	830	30	90	480	9.6	○	○	本発明例
4	5000	590	250	650	0.07	×	10%	10	830	30	30	540	10.8	×	×	比較例
5	10000	670	1500	700	0.25	×	10%	10	830	30	40	500	9.1	○	×	比較例
6	720	700	250	750	0.06	×	10%	10	830	30	25	540	11.5	×	×	比較例
7	5000	590	500	700	0.06	×	10%	10	830	30	25	540	10.9	×	×	比較例
8	5000	730	500	780	0.45	○	13%	15	820	30	80	500	8.7	○	○	本発明例
9	5000	670	500	700	0.31	○	12%	20	820	20	65	500	10.5	○	○	本発明例
10	5000	660	700	700	0.35	○	8%	15	800	60	80	560	12.0	○	○	本発明例
11	10000	750	700	800	0.44	○	3%	10	850	130	90	500	10.4	○	○	本発明例
12	1500	670	400	700	0.15	○	0%	5	850	30	10	520	8.9	×	×	比較例
13	5000	750	500	800	0.44	○	8%	5	840	30	75	520	10.5	○	○	本発明例

[0037]

本発明例では、良好なめっき後外観とめっき密着性が得られている。一方、比較例は、めっき後外観、めっき密着性のいずれかが劣る。

[実施例2]

[0038]

実施例1と同様の鋼を公知の方法により熱間圧延、酸洗、冷間圧延して厚さ1.5mmの鋼板を製造した。得られた鋼板を、予熱炉、直火バーナを備える加熱炉、ラジアントチューブタイプの焼鈍炉、冷却炉、熔融めっき装置、合金化炉を備える連続熔融めっきラインに通して、酸化処理、還元焼鈍を施し熔融亜鉛めっき鋼板を得た。

直火バーナを備える加熱炉を用いて表2に示す条件で酸化処理を行った。直火バーナを備える加熱炉は4ゾーンに分かれ、各ゾーン長は同じである。直火バーナは燃料にCOGを使用し、加熱炉の前段(1~3ゾーン)と後段(4ゾーン)の空気比を種々変更することで雰囲気中の O_2 濃度を調整した。酸化処理後の炉出側鋼板温度は放射温度計で測定した。次いで、表2に示す条件で還元焼鈍した後に、460℃の亜鉛めっき浴でめっきを施し、次いで、合金化処理を施した。さらに、得られた鋼板に対して0.3%の調質圧延を施した。

[0039]

得られた合金化熔融亜鉛めっき鋼板のめっき後外観とめっき密着性を評価した。測定方法および評価方法は実施例1に記載の方法と同一である。

また、外観上の合金化ムラだけでなく、実質的な合金化ムラについて調べるために摺動特性の評価を行った。摺動特性の評価は下記の条件における摩擦係数の測定を行い摩擦係数により評価した。

なお、めっき密着性および摺動特性は、鋼板の幅方向の3箇所(鋼板の1/4部、中央部、3/4部)について測定し評価した。

[0040]

図1は摩擦係数測定装置を示す概略正面図である。同図に示すように、供試材から採取した摩擦係数測定用試料1が試料台2に固定され、試料台2は、水平移動可能なスライドテーブル3の上面に固定されている。スライドテーブル3の下面には、スライドテーブル3の下面に接したローラ4を有する上下動可能なスライドテーブル支持台5が設けられている。スライドテーブル支持台5を押し上げることによりビード6による摩擦係数測定用試料1への押し付け荷重Nを測定するための第1ロードセル7がスライドテーブル支持台5に取り付けられている。上記押し付け力を作用させた状態でスライドテーブル3を水平方向へ移動させるための摺動抵抗Fを測定するために第2ロードセル8が、スライドテーブル3の一方の端部に取り付けられている。なお、潤滑油としてスギムラ化学社製のプレス用洗浄油プレトン R352Lを摩擦係数測定用試料1の表面に塗布して試験を行った。

図2は使用したビードの形状・寸法を示す概略斜視図である。ビード6の下面が試料1の表面に押し付けられた状態で摺動する。図2に示すビード6の形状は幅10mm、試料の摺動方向長さ12mm、摺動方向両端の下部は曲率4.5mmRの曲面で構成され、試料が押し付けられるビード下面は幅10mm、摺動方向長さ3mmの平面を有する。このビードを用い、押し付け荷重N：400kgf、試料の引き抜き速度（スライドテーブル3の水平移動速度）：100cm/minとし、摩擦係数 μ は、式： $\mu=F/N$ で算出した。上記によって測定された摩擦係数が0.20以下のものを良好（○）、0.20を超えるものを不良（×）とした。

[0041]

本実施例における連続溶融めっきラインでの酸化処理、還元焼鈍の条件および評価結果を表2に示す。

[0042]

[表2]

No.	酸化処理				還元性雰囲気炉の均熱焼鈍				合金化処理		めっき後 外観	めっき 密着性			摩擦係数		
	前段 酸素濃度 (ppm)	前後段切 り替え温 度(°C)	後段 酸素濃度 (ppm)	炉出側温度 (°C)	酸素濃度 (体積%)	露点 (°C)	均熱温 度(°C)	均熱温 間(秒)	合金化 温度 (°C)	めっき中 Fe% (%)		1/4部	中央部	3/4部	1/4部	中央部	3/4部
1	5000	640	700	680	10%	10	830	30	530	10.0	○	×	×	×	○	○	×
2	5000	680	600	730	10%	10	830	30	520	9.8	○	○	○	○	○	○	○
3	10000	710	600	760	10%	10	830	30	550	10.6	○	○	○	○	○	○	○
4	10000	450	600	480	10%	10	830	30	530	9.6	×	×	×	×	×	×	○
5	10000	700	600	750	10%	10	830	30	540	8.9	○	○	○	○	○	○	○
6	10000	650	600	700	10%	10	830	30	500	10.6	○	○	○	○	○	○	○
7	10000	730	500	780	8%	5	820	30	510	11.0	○	○	○	○	○	○	○
11	5000	640	1500	700	7%	10	820	20	550	11.6	○	×	○	×	○	○	○
12	6000	650	500	700	4%	-10	800	60	520	10.3	○	○	○	×	×	×	○
13	3000	730	500	800	8%	-35	750	120	510	9.7	×	×	○	×	○	×	○
14	3000	710	500	760	9%	15	850	30	550	11.4	○	○	○	○	○	○	○
15	5000	590	500	650	9%	15	850	30	500	9.7	○	×	×	×	×	○	×
16	5000	650	500	700	5%	20	860	160	540	10.7	○	○	○	○	○	○	○

[0 0 4 3]

本発明例では、良好なめっき後外観とめっき密着性が得られている。一方、比較例はめっき後外観、幅方向でのめっき密着性および摺動特性のいずれかが劣る。

[符号の説明]

[0 0 4 4]

- 1 摩擦係数測定用試料
- 2 試料台
- 3 スライドテーブル
- 4 ローラ
- 5 スライドテーブル支持台
- 6 ビード
- 7 第1ロードセル
- 8 第2ロードセル
- 9 レール
- N 押付荷重
- F 摺動抵抗

請求の範囲

[請求項 1]

鋼板を酸化処理し、還元焼鈍を経て製造される合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、

前記酸化処理は、 O_2 を1000体積ppm以上含み、残部が N_2 、CO、 CO_2 、 H_2O および不可避免の不純物からなる雰囲気で鋼板を鋼板温度が600℃以上まで加熱し、次いで、 O_2 を1000体積ppm未満含み、残部が N_2 、CO、 CO_2 、 H_2O および不可避免の不純物からなる雰囲気で鋼板を鋼板温度が700℃以上になるまで加熱し、

前記還元焼鈍は、露点が5℃以上で、1～15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雰囲気で行うことを特徴とするめっき密着性および摺動特性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[請求項 2]

前記酸化処理は鋼板温度が850℃以下で行うことを特徴とする請求項1に記載のめっき密着性および摺動特性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

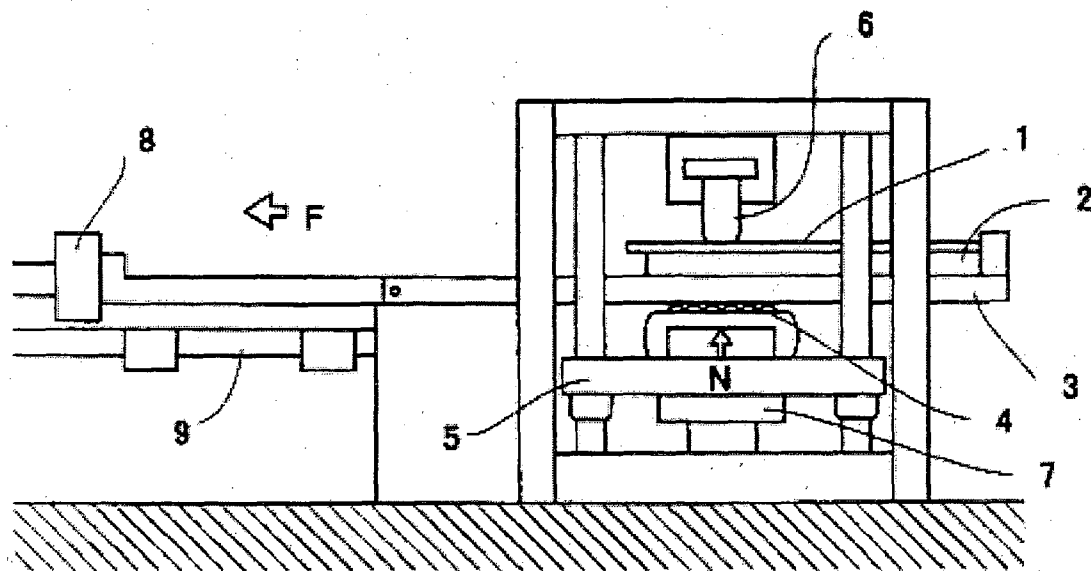
[請求項 3]

前記酸化処理を行う炉が直火バーナーを備えた直火方式の炉であることを特徴とする請求項1または2に記載のめっき密着性および摺動特性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

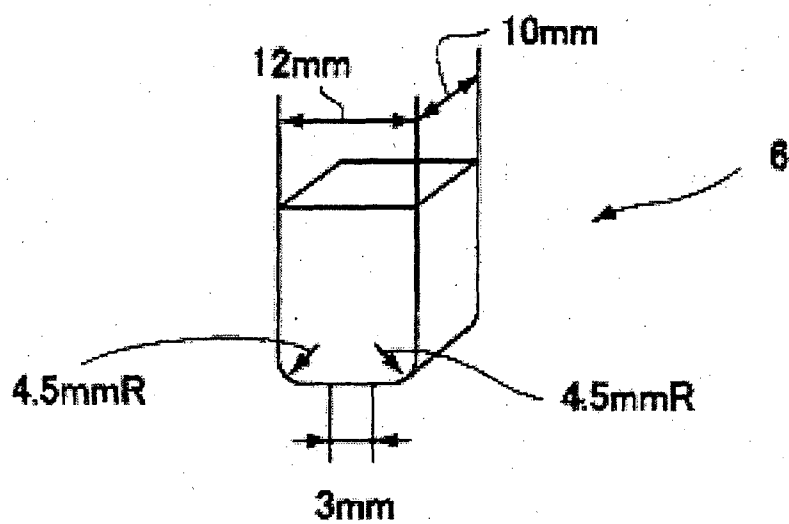
[請求項 4]

前記鋼板のSi含有量が0.5～3.0質量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のめっき密着性および摺動特性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[圖 1]



[圖 2]



試料の摺動方向

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060803

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C2/02(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22C38/06
(2006.01)i, C23C2/06(2006.01)i, C23C2/28(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)

C23C2/02, C21D9/46, C22C38/00, C22C38/06, C23C2/06, C23C2/28

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 05-106001 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 27 April 1993 (27.04.1993), claims; paragraphs [0034] to [0043] (Family: none)	1-4
A	JP 06-025817 A (Kobe Steel, Ltd.), 01 February 1994 (01.02.1994), claims (Family: none)	1-4
A	JP 2007-291498 A (JFE Steel Corp.), 08 November 2007 (08.11.2007), claims; paragraphs [0045] to [0054] (Family: none)	1-4



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
17 July, 2012 (17.07.12)

Date of mailing of the international search report
31 July, 2012 (31.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

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. C23C2/02(2006.01)i, C21D9/46(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22C38/06(2006.01)i,
C23C2/06(2006.01)i, C23C2/28(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. C23C2/02, C21D9/46, C22C38/00, C22C38/06, C23C2/06, C23C2/28

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 05-106001 A (住友金属工業株式会社) 1993. 04. 27, 【特許請求の範囲】、【0 0 3 4】 - 【0 0 4 3】 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 06-025817 A (株式会社神戸製鋼所) 1994. 02. 01, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1 - 4
A	JP 2007-291498 A (J F E スチール株式会社) 2007. 11. 08, 【特許請求の範囲】、【0 0 4 5】 - 【0 0 5 4】 (ファミリーなし)	1 - 4

☐ 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

1 7 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 7 . 2 0 1 2

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

称屋 健太郎

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

4 E

3 6 3 5