

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6242576号
(P6242576)

(45) 発行日 平成29年12月6日(2017.12.6)

(24) 登録日 平成29年11月17日(2017.11.17)

(51) Int.Cl.		F 1	
C 2 3 C	2/12	(2006.01)	C 2 3 C 2/12
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

請求項の数 10 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2013-17649 (P2013-17649)	(73) 特許権者	000200323 J F E 鋼板株式会社 東京都品川区大崎一丁目 1 1 番 2 号
(22) 出願日	平成25年1月31日 (2013.1.31)	(73) 特許権者	000001258 J F E スチール株式会社 東京都千代田区内幸町二丁目 2 番 3 号
(65) 公開番号	特開2014-148713 (P2014-148713A)	(74) 代理人	100147485 弁理士 杉村 憲司
(43) 公開日	平成26年8月21日 (2014.8.21)	(74) 代理人	100165951 弁理士 吉田 憲悟
審査請求日	平成26年7月11日 (2014.7.11)	(72) 発明者	大居 利彦 東京都品川区大崎一丁目 1 1 番 2 号 J F E 鋼板株式会社内
審判番号	不服2016-8112 (P2016-8112/J1)		
審判請求日	平成28年6月1日 (2016.6.1)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶融 Al-Zn 系めっき鋼板とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鋼板表面にめっき皮膜を有する溶融 Al-Zn 系めっき鋼板であって、
前記めっき皮膜は下地鋼板との界面に存在する界面合金層と該合金層の上に存在する上層からなり、該上層は、20～95質量%の Al、Al含有量の10%以下の Si、並びに、0.01～5質量%の Ca を含有し、残部が Zn 及び不可避免的不純物からなる組成を有し、

前記めっき皮膜のピッカース硬度が平均で50～100HVであることを特徴とする溶融 Al-Zn 系めっき鋼板。

【請求項 2】

前記上層は、さらに Mn、V、Cr、Mo、Ti、Sr、Ni、Co、Sb 及び B のうちから選択される一種又は二種以上を、合計で0.01～10質量%含有することを特徴とする請求項 1 に記載の溶融 Al-Zn 系めっき鋼板。

【請求項 3】

前記めっき皮膜のスパングルの平均サイズが0.5mm以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の溶融 Al-Zn 系めっき鋼板。

【請求項 4】

連続式の溶融めっき設備において、20～95質量%の Al、Al含有量の10%以下の Si、並びに、0.01～5質量%の Ca を含有し、残部が Zn 及び不可避免的不純物からなるめっき浴中に、下地鋼板を浸漬させて溶融めっきを施した後、めっき後の鋼板を 2

10

20

50 ~ 375 の温度で5 ~ 60秒間保持することを特徴とする溶融Al - Zn系めっき鋼板の製造方法。

【請求項5】

前記溶融めっき後の鋼板をめっき浴の浴温 - 20 からめっき浴の浴温 - 80 まで5秒以内に冷却することを特徴とする請求項4に記載の溶融Al - Zn系めっき鋼板の製造方法。

【請求項6】

前記めっき鋼板の冷却時間を3秒以内とすることを特徴とする請求項5に記載の溶融Al - Zn系めっき鋼板の製造方法。

【請求項7】

前記めっき鋼板の冷却後、該めっき鋼板をトップロールと接触する前に375 以下までさらに冷却することを特徴とする請求項5又は6に記載の溶融Al - Zn系めっき鋼板の製造方法。

【請求項8】

前記めっき浴中に、さらにMn、V、Cr、Mo、Ti、Sr、Ni、Co、Sb及びBのうちから選択される一種又は二種以上を、合計で0.01 ~ 10質量%含有することを特徴とする請求項4 ~ 7のいずれか一項に記載の溶融Al - Zn系めっき鋼板の製造方法。

【請求項9】

前記めっき鋼板の保持温度が300 ~ 375 であることを特徴とする請求項4 ~ 8のいずれか一項に記載の溶融Al - Zn系めっき鋼板の製造方法。

【請求項10】

前記めっき鋼板の保持時間が5 ~ 30秒であることを特徴とする請求項4 ~ 9のいずれか一項に記載の溶融Al - Zn系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、良好な平板部の耐食性を有するとともに、良好な加工性により加工部の耐食性にも優れた溶融Al - Zn系めっき鋼板及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

溶融Al - Zn系めっき鋼板は、Znの犠牲防食性とAlの高い耐食性とが両立できているため、他の溶融亜鉛めっき鋼板に比べて優れた耐食性を示す。例えば、特許文献1には、めっき皮膜中にAlを25 ~ 75質量%含有する溶融Al - Zn系めっき鋼板が開示されている。そして、溶融Al - Znめっき鋼板は、その優れた耐食性から、長期間屋外に曝される屋根や壁等の建材分野、ガードレール、配線配管、防音壁等の土木建築分野を中心に近年需要が伸びている。

【0003】

溶融Al - Zn系めっき鋼板に形成されためっき皮膜は、下地鋼板との界面に存在する合金層と、その上に存在する上層とからなり、上層は、主としてZnを過飽和に含有しAlがデンドライト凝固した部分（Alリッチ相）と、残りのデンドライト間隙の部分（Znリッチ相）とから構成され、Alリッチ相がめっき皮膜の膜厚方向に複数積層した構造を有する。このような特徴的な皮膜構造により、表面からの腐食進行経路が複雑になるため、腐食が容易に下地鋼板に到達しにくくなり、溶融Al - Zn系めっき鋼板はめっき皮膜厚が同一の溶融亜鉛めっき鋼板に比べ優れた耐食性を実現できる。

【0004】

また、溶融Al - Zn系めっき鋼板の表面には、めっきの凝固に由来したスパンゲル模様が存在する。このスパンゲルの中には、前記Alリッチ相とZnリッチ相に対応した微細な凸凹があり、これが光を乱反射するため、溶融Al - Zn系めっき鋼板の表面は銀白色に輝く美麗な外観を呈する。

10

20

30

40

50

【0005】

このような溶融Al-Zn系めっき鋼板については、酸洗脱スケールした熱延鋼板、又はその熱延鋼板を冷間圧延して得られた冷延鋼板を下地鋼板とし、連続式溶融めっき設備において製造されることが一般的である。

具体的には、まず還元性雰囲気中に保持された焼鈍炉内で下地鋼板を特定の温度まで加熱し、焼鈍とともに、鋼板表面に付着する圧延油等の除去及び酸化膜の還元除去を行う。次いで、下端がめっき浴に浸漬したスナウト内を通板させることによって、溶融Al-Zn系めっき浴中に下地鋼板を浸漬させる。その後、めっき浴に浸漬させた鋼板を、シンクロールを經由してめっき浴の上方へと引き上げ、めっき浴上に配置されたガスワイピングノズルから鋼板の表面に向けて加圧した気体を噴射してめっき付着量を調整し、冷却装置により冷却することで、所望のめっき皮膜が形成された溶融Al-Zn系めっき鋼板を得る。

10

【0006】

そして、所望のめっき品質や材質を確保するため、上述した連続式溶融めっき設備における焼鈍炉の熱処理条件や雰囲気条件、めっき浴の組成やめっき後の冷却速度等の作業条件についての、調整や管理が行われる。

【0007】

一般的に、めっき皮膜厚が同一ならば、合金層が薄いほど耐食性向上に効果のある上層が厚くなるため、合金層の成長を抑制することは耐食性の向上に寄与することになる。また、合金層は上層よりも固く、加工時にクラックの起点となることから、合金層の成長抑制はクラックの発生を減少させ、曲げ加工性を向上させる効果をもたらすことにもなる。そして、発生したクラック部は、下地鋼板が露出しており耐食性に劣るため、クラックの発生を減じることは曲げ加工部耐食性を向上させることになる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特公昭46-7161号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

上述したように、溶融Al-Zn系めっき鋼板は、その優れた耐食性から長期間屋外に曝される屋根や壁などの建材分野に使用されることが多い。

30

そして、近年の省資源・省エネルギーについての要求から、製品の長寿命化を図るべく、より耐食性に優れた溶融Al-Zn系めっき鋼板の開発が望まれていた。

【0010】

また、連続式溶融めっき設備で製造された溶融Al-Zn系めっき鋼板については、めっき皮膜が急冷により非平衡に凝固することで、めっき上層が硬質化しているため、曲げ加工を行った際にめっき皮膜が割れてクラックを生じ、結果として加工部耐食性が劣ることがあった。そのため、加工性の向上による加工部耐食性の改善が望まれていた。

【0011】

本発明は、かかる事情に鑑み、良好な平板部の耐食性を有するとともに、良好な加工性により加工部の耐食性にも優れた溶融Al-Zn系めっき鋼板、並びに、該溶融Al-Zn系めっき鋼板を連続式溶融めっき設備によって製造できる方法を提供することを目的としている。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた結果、めっき皮膜中に、Ca及びMgのうちの少なくとも一種を含有させることによって、耐食性の向上が図れることを見出した。さらに、めっき皮膜に形成されたスパンゲルのサイズを制限することによって、良好な外観均一性を確保できるとともに、冷却後のめっき鋼板についてめっき皮膜のピッカース硬度を特定の範囲にすることで、めっき皮膜を軟質化し、良好な加工性により加

50

工部の耐食性を向上できることを見出した。

【0013】

本発明は、以上の知見に基づきなされたものであり、その要旨は以下の通りである。

1. 鋼板表面にめっき皮膜を有する溶融Al - Zn系めっき鋼板であって、

前記めっき皮膜は下地鋼板との界面に存在する界面合金層と該合金層の上に存在する上層からなり、該上層は、20～95質量%のAl、Al含有量の10%以下のSi、並びに、0.01～10質量%のCaを含有し、残部がZn及び不可避免的不純物からなる組成を有し、

前記めっき皮膜のビッカース硬度が平均で50～100Hvであることを特徴とする溶融Al - Zn系めっき鋼板。

【0014】

2. 前記めっき皮膜中の、Ca含有量が0.01～5質量%、Mg含有量が0.01～5質量%であることを特徴とする前記1に記載の溶融Al - Zn系めっき鋼板。

【0015】

3. 前記上層は、さらにMn、V、Cr、Mo、Ti、Sr、Ni、Co、Sb及びBのうちから選択される一種又は二種以上を、合計で0.01～10質量%含有することを特徴とする前記1又は2に記載の溶融Al - Zn系めっき鋼板。

【0016】

4. 前記めっき皮膜のスパンゲルの平均サイズが0.5mm以下であることを特徴とする前記1～3のいずれかに記載の溶融Al - Zn系めっき鋼板。

【0017】

5. 連続式の溶融めっき設備において、20～95質量%のAl、Al含有量の10%以下のSi、並びに、0.01～10質量%のCaを含有し、残部がZn及び不可避免的不純物からなるめっき浴中に、下地鋼板を浸漬させて溶融めっきを施した後、めっき後の鋼板を250～375の温度で5～60秒間保持することを特徴とする溶融Al - Zn系めっき鋼板の製造方法。

【0018】

6. 前記溶融めっき後の鋼板を、めっき浴の浴温 - 20 からめっき浴の浴温 - 80 まで5秒以内に冷却することを特徴とする前記5に記載の溶融Al - Zn系めっき鋼板の製造方法。

【0019】

7. 前記めっき浴中の、Ca含有量が0.01～5質量%であることを特徴とする前記5又は6に記載の溶融Al - Zn系めっき鋼板の製造方法。

【0020】

8. 前記めっき浴中に、さらにMn、V、Cr、Mo、Ti、Sr、Ni、Co、Sb及びBのうちから選択される一種又は二種以上を、合計で0.01～10質量%含有することを特徴とする前記5～7のいずれかに記載の溶融Al - Zn系めっき鋼板の製造方法。

【0021】

9. 前記めっき鋼板の冷却時間を3秒以内とすることを特徴とする前記5～8のいずれかに記載の溶融Al - Zn系めっき鋼板の製造方法。

【0022】

10. 前記冷却後のめっき鋼板の保持温度が300～375 であることを特徴とする前記5～9のいずれかに記載の溶融Al - Zn系めっき鋼板の製造方法。

【0023】

11. 前記冷却後のめっき鋼板の保持時間が5～30秒であることを特徴とする前記5～10のいずれかに記載の溶融Al - Zn系めっき鋼板の製造方法。

【0024】

12. 前記めっき鋼板の冷却後、該めっき鋼板をトップロールと接触する前に375 以下までさらに冷却することを特徴とする前記5～11のいずれかに記載の溶融Al - Zn系めっき鋼板の製造方法。

【発明の効果】

【0025】

本発明により、良好な平板部の耐食性を有するとともに、良好な加工性により加工部の

10

20

30

40

50

耐食性にも優れた溶融Al - Zn系めっき鋼板を、連続的な溶融めっき設備によって製造できる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】本発明による溶融Al - Zn系めっき鋼板の製造方法の一実施形態を示した工程図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

(溶融Al - Zn系めっき鋼板)

本発明の対象とする溶融Al - Zn系めっき鋼板は、鋼板表面にめっき皮膜を有し、該めっき皮膜は、下地鋼板との界面に存在する界面合金層と該合金層の上に存在する上層からなる。そして、該上層は、20~95質量%のAl、Al含有量の10%以下のSi、並びに、Ca及びMgのうち少なくとも一種を含有し、CaとMgの含有量が合計0.01~10質量%であり、残部がZn及び不可避的不純物からなる組成を有し、前記めっき皮膜のピッカース硬度が平均で50~100Hvであることを特徴とする。また、前記めっき皮膜のスパングルの平均サイズが0.5mm以下であることが好ましい。

【0028】

前記めっき皮膜中のAl含有量は、耐食性と操業面のバランスから、20~95質量%であり、好ましくは45~85質量%である。めっき上層のAl含有量が20質量%以上であれば、Alのデンドライト凝固が起こる。これにより、上層は主としてZnを過飽和に含有し、Alがデンドライト凝固した部分と残りのデンドライト間隙の部分からなり、且つ該デンドライト凝固部分がめっき皮膜の膜厚方向に積層した耐食性に優れる構造をとる。またこのAlのデンドライトが、多く積層するほど、腐食進行経路が複雑になり、腐食が容易に下地鋼板に到達しにくくなるので、耐食性が向上する。極めて高い耐食性を得るためには、上層のAl含有量を45質量%以上とすることがより好ましい。一方、上層のAl含有量が95質量%を超えると、Feに対して犠牲防食作用をもつZnの含有量が少なくなり、耐食性が劣化する。このため、上層のAl含有量は95質量%以下とする。また、上層のAl含有量が85質量%以下であれば、めっきの付着量が少なくなり、鋼素地が露出しやすくなった場合にもFeに対して犠牲防食作用を有し、十分な耐食性が得られる。よって、めっき上層のAl含有量は85質量%以下とすることが好ましい。

【0029】

また、Siは下地鋼板との界面に形成する界面合金層の成長を抑制し、耐食性や加工性の向上を目的にめっき浴中に添加され、必然的にめっき上層に含有される。具体的には、Al - Zn系めっき鋼板の場合、めっき浴中にSiを含有させめっき処理を行うと、鋼板がめっき浴中に浸漬されると同時に鋼板表面のFeと浴中のAlやSiが合金化反応し、Fe-Al系及び/またはFe-Al-Si系の化合物を形成する。このFe - Al - Si系界面合金層の形成により、界面合金層の成長が抑制される。めっき浴のSi含有量がAl含有量の3%以上であれば界面合金層の十分な成長抑制が可能となるので、好ましい。一方、めっき浴のSi含有量が、めっき浴のAl含有量の10%を超えた場合、形成しためっき皮膜の上層にクラックの伝播経路となり加工性を低下させるSi相が析出し易くなる。このため、めっき浴中のSi含有量はめっき浴中のAl含有量の10%以下とする。よって、前述に示した通り、めっき上層の組成は、めっき浴組成とほぼ同等であることから、めっき上層のSi含有量はめっき上層のAl含有量の10%以下とする。

【0030】

そして、本発明は、前記めっき皮膜の上層がCa及びMgのうち少なくとも一種を含有し、CaとMgの合計で0.01~10質量%含有させることが重要である。前記めっき皮膜の上層が腐食した際、腐食生成物中にCa及び/又はMgが含まれることとなり、腐食生成物の安定性が向上し、腐食の進行が遅延する結果、耐食性が向上するという効果がある。ここで、前記Ca及び/又はMgの合計含有量を0.01~10質量%としたのは、含有量を0.01質量%以上とすることで、十分な腐食遅延効果が得られ、一方、含有量を10質量%以下とすることで、

10

20

30

40

50

効果が飽和することなく、製造コストの上昇を抑え、めっき浴の組成管理を容易に行えるためである。

【0031】

また、より優れた耐食性を得る点からは、前記めっき皮膜の上層がCa及びMgのいずれも含有し、Ca含有量が0.01～5質量%、Mg含有量が0.01～5質量%であることが好ましい。前記Ca及びMgの含有量が、それぞれ0.01質量%以上の場合、十分な腐食遅延効果を得ることができ、一方、それぞれ5質量%以下の場合、効果が飽和することなく、製造コストの上昇を抑え、めっき浴の組成管理を容易に行えるためである。

【0032】

さらに、前記CaやMgと同様に、腐食生成物の安定性を向上させ、腐食の進行を遅延させる効果を奏することから、前記上層は、さらにMn、V、Cr、Mo、Ti、Sr、Ni、Co、Sb及びBのうちから選択される一種又は二種以上を、合計で0.01～10質量%含有することが好ましい。

10

【0033】

なお、前記界面合金層は、下地鋼板との界面に存在するものであり、前述の通り、鋼板表面のFeと浴中のAlやSiが合金化反応して必然的に形成するFe-Al系及び/またはFe-Al-Si系の化合物である。この界面合金層は、硬くて脆いため、厚く成長すると加工時のクラック発生の起点となることから可能な限り薄いことが好ましい。

【0034】

ここで、界面合金層及び上層は、研磨及び/またはエッチングしためっき皮膜の断面を、走査型電子顕微鏡等を用いることによって観察できる。断面の研磨方法やエッチング方法はいくつか種類があるが、一般的にめっき皮膜断面を観察する際に用いられる方法であれば特に限定はされない。また、走査型電子顕微鏡での観察条件は、例えば加速電圧15kVで、反射電子像にて1000倍以上の倍率であれば、合金層及び上層を明確に観察することが可能である。

20

また、上層中にCa、Mg、Mn、V、Cr、Mo、Ti、Sr、Ni、Co、Sb及びBのうちから選択される一種又は二種以上が存在するか否かについては、例えばグロー放電発光分析装置でめっき皮膜を貫通分析することにより確認することができる。ただし、グロー放電発光分析装置を用いるのはあくまでも一例であり、めっき上層中のCa、Mg、Mn、V、Cr、Mo、Ti、Sr、Ni、Co、Sb及びBの有無・分布を調べることができる方法であれば、他の方法を用いることも可能である。

30

【0035】

また、上述したCa、Mg、Mn、V、Cr、Mo、Ti、Sr、Ni、Co、Sb及びBのうちから選択される一種又は二種以上は、前記めっき上層中において、Zn、Al及びSiから選択される一種又は二種以上と金属間化合物を形成していることが好ましい。めっき皮膜を形成する過程において、Alリッチ相がZnリッチ相より先に凝固するため、めっき上層において金属間化合物は凝固過程でAlリッチ相から排出されてZnリッチ相に集まる。Znリッチ相はAlリッチ相より先に腐食するため、腐食生成物中にCa、Mg、Mn、V、Cr、Mo、Ti、Sr、Ni、Co、Sb及びBのうちから選択される一種又は二種以上が取り込まれることになる。この結果、より効果的に腐食の初期段階における腐食生成物の安定化を図れる。また、前記金属間化合物がSiを含む場合には、金属間化合物がめっき皮膜中のSiを吸収して、めっき上層中の余剰Siが減少する結果、非固溶Si(Si相)がめっき上層に形成することによる曲げ加工性の低下を防止できるため、さらに好ましい。

40

【0036】

なお、前記Ca、Mg、Mn、V、Cr、Mo、Ti、Sr、Ni、Co、Sb及びBのうちから選択される一種又は二種以上が、Zn、Al及びSiから選択される一種又は二種以上と金属間化合物を形成しているか否かを確認する方法としては、次の方法がある。めっき鋼板の表面から広角X線回折によってこれらの金属間化合物を検出する方法、若しくは、めっき皮膜の断面を透過電子顕微鏡中で電子線回折によって検出する方法等が用いられる。また、これら以外の方法でも、前記金属間化合物を検出できる方法であれば、いずれの方法を用いても

50

構わない。

【0037】

また、本発明の熔融Al - Zn系めっき鋼板は、めっき皮膜に形成されたスパングルの平均サイズを0.5mm以下とすることが好ましい。これは、スパングルサイズを微細にすることで、スパングルの視認性を低下させ、外観均一性を向上するためである。特に、めっき鋼板上に高光沢の塗膜を形成する場合には、スパングルの浮き出しを抑制する効果をもたらすことができる。

ここで、前記スパングルの平均サイズについては、光学顕微鏡等を用いてサンプルのめっき表面を撮影し、撮影された写真（画像）上に任意の直線を引いて、その直線を横切るスパングルの数を数え、直線の長さをスパングルの数で除すること（直線の長さ/スパングルの数）により、平均スパングルサイズを得ることができる。

10

【0038】

加えて、本発明の熔融Al - Zn系めっき鋼板は、めっき皮膜のビッカース硬度が平均で50~100Hvである。ここで、めっき皮膜のビッカース硬度とはめっき上層のビッカース硬度である。

前記めっき皮膜のビッカース硬度を平均で100Hv以下と軟質にすることで、曲げなどの加工を行った際、めっき皮膜が下地鋼板に追従し、クラックの発生を抑制でき、その結果として、曲げ加工部においても平板部と同程度の耐食性を確保できる。また、前記ビッカース硬度の下限を50Hvとしたのは、成形加工時にめっき皮膜が金型等に凝着するのを防止するためである。

20

さらに、本発明の熔融Al - Zn系めっき鋼板のめっき皮膜の付着量は片面あたり35~150g/m²であることが好ましい。35 g/m²以上であれば優れた耐食性が得られ、150g/m²以下であれば優れた加工性が得られる。

【0039】

さらに、前記めっき鋼板は、その表面に、化成処理皮膜及び/又は塗膜をさらに有する表面処理鋼板とすることができる。

【0040】

（熔融Al - Zn系めっき鋼板の製造方法）

本発明の熔融Al - Zn系めっき鋼板の製造方法について、図面を参照しながら説明する。

図1は、本発明の熔融Al - Zn系めっき鋼板の製造方法の一部について大まかな流れを示した図である。

30

【0041】

本発明の熔融Al - Zn系めっき鋼板の製造方法は、連続式熔融めっき設備において製造を行う方法である。連続式熔融めっき設備によって製造を行うことで、熔融めっき設備にさらにパッチ式加熱設備を組み合わせて製造する場合に比べて、効率的なAl - Zn系めっき鋼板の製造が可能となる。

そして本発明は、図1に示すように、被処理鋼板（下地鋼板）に対して、必要に応じて、脱脂、酸洗などの処理（前処理工程）、及び焼鈍処理（焼鈍工程）を行った後、20~95質量%のAl、Al含有量の10%以下のSi、並びに、Ca及びMgのうち少なくとも一種を含有し、CaとMgの含有量が合計0.01~10質量%であり、残部がZn及び不可避免的不純物からなるめっき浴中に、下地鋼板を浸漬させて熔融めっき処理（めっき工程）を施し、好ましくは熔融めっき後の鋼板をめっき浴の浴温 - 20 からめっき浴の浴温 - 80 まで5秒以内に冷却（急速冷却工程）した後、該めっき鋼板を250~375 の温度で5~60秒間保持（温度保持工程）することを特徴とする。

40

【0042】

本発明の熔融Al - Zn系めっき鋼板に用いられる下地鋼板の種類については、特に限定はされない。例えば、酸洗脱スケールした熱延鋼板若しくは鋼帯、又は、それらを冷間圧延して得られた冷延鋼板若しくは鋼帯を用いることができる。

また、前記前処理工程及び焼鈍工程の条件についても特に限定はされず、任意の方法を採用することができる。

50

【0043】

前記溶融めっきの条件については、前記下地鋼板にAl-Zn系めっき皮膜を形成できれば特に限定はされず、常法に従って行うことができる。例えば、前記下地鋼板を還元焼鈍した後、めっき浴温近傍まで冷却し、めっき浴に浸漬させ、その後、ワイピングを行うことによって所望の膜厚のめっき皮膜を形成することができる。

【0044】

前記溶融めっきのめっき浴は、20～95質量%のAl、Al含有量の10%以下のSi、並びに、Ca及びMgのうちの少なくとも一種を含有し、CaとMgの含有量が合計0.01～10質量%であり、残部がZn及び不可避的不純物からなる。

また、より高い耐食性効果を得ることを目的として、前記めっき浴は、Ca及びMgのいずれも含有し、Ca含有量が0.01～5質量%、Mg含有量が0.01～5質量%であることが好ましい。

10

【0045】

さらに、前記めっき浴には、Mn、V、Cr、Mo、Ti、Sr、Ni、Co、Sb及びBのうちから選択される一種又は二種以上を、合計で0.01～10質量%含有することが好ましい。このような組成のめっき浴とすることにより、前記めっき皮膜を形成することが可能となる。

【0046】

なお、上述したように、Al-Zn系めっき浴により形成されるめっき皮膜は、下地鋼板との界面に存在する界面合金層と該界面合金層の上に存在する上層からなる。該上層の組成は界面合金層側でAlとSiがやや低くなるものの、全体としてはめっき浴の組成とほぼ同等となる。よって、めっき上層の組成の制御は、めっき浴組成を制御することにより精度良く行うことができる。

20

【0047】

そして、本発明の製造方法は、図1に示すように、前記溶融めっき後の鋼板について、めっき浴の浴温-20 からめっき浴の浴温-80 まで5秒以内に冷却すること(急速冷却工程)が好ましい。この急速冷却工程によって、スパングルの形成を抑制でき、特に塗膜を形成した場合の優れた外観均一性を得ることが可能となる。具体的には、スパングルの平均サイズを0.5mm以下に抑えることができる。

また、より高いスパングル抑制効果を得る点からは、前記急速冷却の冷却時間は、3秒以内であることが好ましく、1秒以内であることがより好ましい。なお、前記めっき浴温-80 までの冷却時間が5秒を超える場合には、十分なスパングルの抑制効果がなく、平均サイズを0.5mm以下にすることはできない。

30

ただし、スパングル形成が問題とならない、またはスパングル形成を必要とする用途向けに製造を行う場合、必ずしもこの急速冷却工程を行わなくても構わず、その場合における製造方法を限定するものでない。

【0048】

また、図1に示すように、めっき浴に浸漬した後のめっきの施されためっき鋼板をトップロールと接触する前に375 以下までさらに冷却すること(トップロール直前冷却)が好ましい。トップロールと接触する前のめっきの施されためっき鋼板の温度が375 を超える場合、トップロールへ接触した際、めっき皮膜がトップロールに付着し、めっき皮膜の一部が剥がれる(メタルピックアップ)おそれがあるためである。

40

ここで、「トップロール」とは、前記下地鋼板に溶融めっきを施した後、めっきの施された鋼板が最初に接触するロールのことを意味する。

【0049】

次に、本発明で最も重要となるめっき皮膜の加工性の向上方法について示す。本発明の製造方法では、溶融めっき後の鋼板を250～375 の温度で5～60秒間保持すること(温度保持工程)が重要である。この温度保持工程によって、上述しためっき皮膜の硬質化の原因となる非平衡な凝固により、めっき皮膜中に導入された歪が解放されるとともに、Al-Zn系めっきにおいてAlリッチ相とZnリッチ相の二相分離が促進されるため、めっき皮膜の軟質化を実現できる。その結果、加工性の向上が可能となる。また、本発明の製造方法で

50

得られためっき皮膜は従来の製造方法で得られためっき皮膜に比べ、加工時に発生するクラックの数や幅が減少することで、加工部の耐食性の改善が可能となる。

なお、前記保持温度が250 未満の場合や、前記保持時間が5秒未満の場合には、溶融めっき皮膜の硬化が早く、十分に歪の解放や、Alリッチ相とZnリッチ相の分離が進まないため、所望の加工性が得られない。一方、前記保持温度が375 を超えることは、上述したメタルピックアップとの関係から好ましくなく、前記保持時間が60秒を超える場合は、保持時間が長すぎるため、連続式の溶融めっき設備での製造に適さない。

【0050】

また、より優れた加工性を実現する点からは、前記温度保持工程におけるめっき鋼板の保持温度は、300～375 であることが好ましく、350～375 であることがより好ましい。

同様に、前記溶融めっき鋼板の保持時間は、5～30秒であることが好ましく、5～20秒であることがより好ましい。

【0051】

なお、本発明の製造方法において前記温度保持工程後については、特に限定はされず、常法に従って溶融Al-Zn系めっき鋼板を製造することができる。例えば、図1に示すように、温度保持工程後の溶融Al-Zn系めっき鋼板表面に、化成処理皮膜を形成すること（化成処理工程）や、別途塗装設備において塗膜を形成すること（塗膜形成工程）ができる。

【0052】

前記化成処理皮膜については、例えば、クロメート処理液又はクロムフリー化成処理液を塗布し、水洗することなく、鋼板温度として80～300 となる乾燥処理を行うクロメート処理又はクロムフリー化成処理により形成することが可能である。これら化成処理皮膜は単層でも複層でもよく、複層の場合には複数の化成処理を順次行えばよい。

また、前記塗膜の形成方法としては、ロールコーター塗装、カーテンフロー塗装、スプレー塗装等が挙げられる。有機樹脂を含有する塗料を塗装した後、熱風乾燥、赤外線加熱、誘導過熱等の手段により加熱乾燥して塗膜を形成することが可能である。

【実施例】

【0053】

次に、本発明の実施例を説明する。

常法で製造した板厚0.35mmの冷延鋼板を下地鋼板として用い、連続式溶融めっき設備において、サンプルとなる溶融Al-Zn系めっき鋼板の製造を行った。めっき浴の組成及びめっき後の鋼板の冷却時間、トップロール通過後のめっき鋼板の保持温度及び時間の条件、さらにめっき上層の組成については表1に示す。

なお、サンプルとなる全ての溶融Al-Zn系めっき鋼板の製造を、めっき浴の浴温は600 とし、めっき付着量は片面あたり75g/m²、すなわち両面で150g/m²とした。

【0054】

（めっき皮膜のスパンゲルの平均サイズ）

溶融Al-Zn系めっき鋼板の各サンプルについて、光学顕微鏡でめっき表面を撮影し、写真上に任意に10mmの直線を10本引いて、その直線を横切るスパンゲルの数を数え、スパンゲル1個あたりの長さ＝スパンゲルサイズを計算する。計算結果を表1に示す。

（めっき皮膜のピッカース硬度）

溶融Al-Zn系めっき鋼板の各サンプルについて、めっき皮膜断面を研磨した後、マイクロピッカース硬度計を用いて、めっき皮膜の上層側の任意の箇所を断面方向から荷重5gで各20点ずつピッカース硬度を測定した。測定した20点の平均値をめっき皮膜の硬度として算出した。算出結果を表1に示す。

【0055】

（耐食性評価）

（1）平板部耐食性評価

溶融Al-Zn系めっき鋼板の各サンプルについて、JIS Z2371-2000に準拠した塩水噴霧試験を行った。各サンプルの赤錆が発生するまでの時間を測定し、以下の基準により評価した。

10

20

30

40

50

：赤錆発生時間 4000時間

×：赤錆発生時間 < 4000時間

(2) 曲げ加工部耐食性評価

溶融Al-Zn系めっき鋼板の各サンプルについて、同板厚の板を内側に4枚挟んで180°曲げの加工(4T曲げ)を施した後、曲げの外側にJIS Z2371-2000に準拠した塩水噴霧試験を行った。各サンプルの赤錆が発生するまでの時間を測定し、以下の基準により評価した。

：赤錆発生時間 4000時間

×：赤錆発生時間 < 4000時間

【0056】

(外観均一性評価)

溶融Al-Zn系めっき鋼板の各サンプルのスパングルの平均サイズを以下の基準により評価した。

：スパングルの平均サイズ 0.5mm

：スパングル平均サイズ > 0.5mm

【0057】

【表1】

No.	溶融めっき製造条件													めっき皮膜										評価結果			備考			
	めっき浴組成 (質量%)											溶温-20℃: 580℃から 溶温-80℃: 520℃までの冷却時間 (秒)	トップロール 通過後の鋼板 の保持温度 (℃)	時間 (秒)	めっき上層組成 (質量%)										スパン グルサイズ (mm)	ピッカース 硬度 (Hv)		耐食性		外観 均一性
	Al	Si	Ca	Mg	Mn	V	Cr	Mo	Ti	Sr	sum #1				Al	Si	Ca	Mg	Mn	V	Cr	Mo	Ti	Sr				sum #1	平板部	
1	55	1.6	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0	4.8	360	10	55	1.6	-	-	-	-	-	-	0.0	0.44	79	×	×	○	比較例	
2	55	1.6	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0	2.6	360	10	55	1.6	-	-	-	-	-	-	0.0	0.32	75	×	×	○	比較例	
3	55	1.6	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0	0.8	360	10	55	1.6	-	-	-	-	-	-	0.0	0.16	77	×	×	○	比較例	
4	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	7.5	360	10	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	0.5	0.67	90	○	○	△	本発明例	
5	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	4.8	360	10	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	0.5	0.41	84	○	○	○	本発明例	
6	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	4.8	310	22	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	0.5	0.39	78	○	○	○	本発明例	
7	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	4.8	200	28	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	0.5	0.85	125	○	×	○	比較例	
8	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	2.6	360	10	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	0.5	0.30	81	○	○	○	本発明例	
9	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	2.6	310	22	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	0.5	0.27	76	○	○	○	本発明例	
10	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	2.6	200	28	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	0.5	0.28	120	○	×	○	比較例	
11	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.8	360	10	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	0.5	0.16	76	○	○	○	本発明例	
12	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.8	310	22	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	0.5	0.18	77	○	○	○	本発明例	
13	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.8	200	28	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	0.5	0.19	124	○	×	○	比較例	
14	55	1.6	0.1	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.8	360	10	55	1.6	0.1	-	-	-	-	-	0.1	0.33	80	○	○	○	本発明例	
15	55	1.6	1.5	-	-	-	-	-	-	-	1.5	0.8	360	10	55	1.6	1.5	-	-	-	-	-	1.5	0.22	82	○	○	○	本発明例	
16	55	1.6	3.0	-	-	-	-	-	-	-	3.0	0.8	360	10	55	1.6	3.0	-	-	-	-	-	3.0	0.18	83	○	○	○	本発明例	
17	55	1.6	4.5	-	-	-	-	-	-	-	4.5	0.8	360	10	55	1.6	4.5	-	-	-	-	-	4.5	0.15	83	○	○	○	本発明例	
18	55	1.6	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-	1.0	0.8	360	10	55	1.6	0.5	0.5	-	-	-	-	1.0	0.17	79	○	○	○	参考例	
19	55	1.6	0.5	1.1	-	-	-	-	-	-	1.6	0.8	360	10	55	1.6	0.5	1.1	-	-	-	-	1.6	0.18	79	○	○	○	参考例	
20	55	1.6	0.5	4.5	-	-	-	-	-	-	5.0	0.8	360	10	55	1.6	0.5	4.5	-	-	-	-	5.0	0.16	81	○	○	○	参考例	
21	55	1.6	4.8	4.5	-	-	-	-	-	-	9.3	0.8	360	10	55	1.6	4.8	4.5	-	-	-	-	9.3	0.12	86	○	○	○	参考例	
22	55	1.6	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-	1.0	0.8	360	10	55	1.6	0.5	0.5	-	-	-	-	1.0	0.20	72	○	○	○	本発明例	
23	55	1.6	0.5	-	-	0.5	-	-	-	-	1.0	0.8	360	10	55	1.6	0.5	-	-	0.5	-	-	1.0	0.17	74	○	○	○	本発明例	
24	55	1.6	0.5	-	-	-	0.5	-	-	-	1.0	0.8	360	10	55	1.6	0.5	-	-	-	0.5	-	1.0	0.19	72	○	○	○	本発明例	
25	55	1.6	0.5	-	-	-	-	0.5	-	-	1.0	0.8	360	10	55	1.6	0.5	-	-	-	0.5	-	1.0	0.21	77	○	○	○	本発明例	
26	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	0.5	-	1.0	0.8	360	10	55	1.6	0.5	-	-	-	-	0.5	1.0	0.18	75	○	○	○	本発明例	
27	55	1.6	0.5	-	-	-	-	-	-	0.5	1.0	0.8	360	10	55	1.6	0.5	-	-	-	-	0.5	1.0	0.15	73	○	○	○	本発明例	
28	25	0.7	0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.8	360	10	25	0.7	0.5	-	-	-	-	-	0.5	0.24	80	○	○	○	本発明例	
29	40	1.1	0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.8	360	10	40	1.1	0.5	-	-	-	-	-	0.5	0.20	78	○	○	○	本発明例	
30	75	2.3	0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.8	360	10	75	2.3	0.5	-	-	-	-	-	0.5	0.21	72	○	○	○	本発明例	
31	89	3.1	0.5	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.8	360	10	89	3.1	0.5	-	-	-	-	-	0.5	0.19	69	○	○	○	本発明例	
32	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	-	-	0.5	7.5	360	10	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	0.5	0.65	88	○	○	△	参考例	
33	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	-	-	0.5	4.8	360	10	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	0.5	0.39	82	○	○	○	参考例	
34	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	-	-	0.5	4.8	310	22	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	0.5	0.37	75	○	○	○	参考例	
35	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	-	-	0.5	4.8	200	28	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	0.5	0.36	132	○	×	○	比較例	
36	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	-	-	0.5	2.6	360	10	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	0.5	0.29	76	○	○	○	参考例	
37	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	-	-	0.5	2.6	310	22	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	0.5	0.29	81	○	○	○	参考例	
38	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	-	-	0.5	2.6	200	28	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	0.5	0.26	120	○	×	○	比較例	
39	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	-	-	0.5	0.8	360	10	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	0.5	0.15	81	○	○	○	参考例	
40	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	-	-	0.5	0.8	310	22	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	0.5	0.17	75	○	○	○	参考例	
41	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	-	-	0.5	0.8	200	28	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	0.5	0.18	112	○	×	○	比較例	
42	55	1.6	-	0.1	-	-	-	-	-	-	0.1	0.8	360	10	55	1.6	-	0.1	-	-	-	-	0.1	0.35	76	○	○	○	参考例	
43	55	1.6	-	1.1	-	-	-	-	-	-	1.1	0.8	360	10	55	1.6	-	1.1	-	-	-	-	1.1	0.19	81	○	○	○	参考例	
44	55	1.6	-	4.5	-	-	-	-	-	-	4.5	0.8	360	10	55	1.6	-	4.5	-	-	-	-	4.5	0.15	73	○	○	○	参考例	
45	55	1.6	-	0.5	0.5	-	-	-	-	-	1.0	0.8	360	10	55	1.6	-	0.5	0.5	-	-	-	1.0	0.19	69	○	○	○	参考例	
46	55	1.6	-	0.5	-	0.5	-	-	-	-	1.0	0.8	360	10	55	1.6	-	0.5	-	0.5	-	-	1.0	0.18	82	○	○	○	参考例	
47	55	1.6	-	0.5	-	-	0.5	-	-	-	1.0	0.8	360	10	55	1.6	-	0.5	-	-	0.5	-	1.0	0.22	83	○	○	○	参考例	
48	55	1.6	-	0.5	-	-	-	0.5	-	-	1.0	0.8	360	10	55	1.6	-	0.5	-	-	-	0.5	1.0	0.16	75	○	○	○	参考例	
49	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	0.5	-	1.0	0.8	360	10	55	1.6	-	0.5	-	-	-	0.5	1.0	0.15	73	○	○	○	参考例	
50	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	-	0.5	1.0	0.8	360	10	55	1.6	-	0.5	-	-	-	-	0.5	1.0	0.18	77	○	○	○	参考例
51	25	0.8	-	0.5	-	-	-	-	-	-	0.5	0.8	360	10	25	0.8	-	0.5	-	-	-	-	0.5	0.25	79	○	○	○	参考例	
52	40	1.1	-	0.5	-	-	-	-	-	-	0.5	0.8	360	10	40	1.1	-	0.5	-	-	-	-	0.5	0.22	81	○	○	○	参考例	
53	75	2.2	-	0.5	-	-	-	-	-	-	0.5	0.8	360	10	75	2.2	-	0.5	-	-	-	-	0.5	0.19	74	○	○	○	参考例	
54	88	2.9	-	0.5	-	-	-	-	-	-	0.5	0.8	360	10	88	2.9	-	0.5	-	-	-	-	0.5	0.21	72	○	○	○	参考例	

*下線付きのセルは本発明の範囲外であることを示す。

*1「sum」は、Ca、Mg、Mn、V、Cr、Mo、Ti、Srの合計を示す。

【0058】

表1から、本発明例の各サンプルは、比較例の各サンプルに比べて、耐食性に優れ、さらにピッカース硬度が100Hv以下であり軟質であることがわかる。

具体的には、本発明例の各サンプルは、Ca及びMgをめっき皮膜に含まないサンプル1～3に比べて耐食性に優れている。また、本発明例の各サンプルは、トップロール通過後の鋼板の保持温度が低い比較例のサンプル7、10、13、35、38及び41に比べて、ピッカース硬度が小さく、曲げ加工部の耐食性に優れている。さらに、本発明例の各サンプルのうち、めっき後の急速冷却を行っていないサンプル4及び32は、その他の本発明

10

20

30

40

50

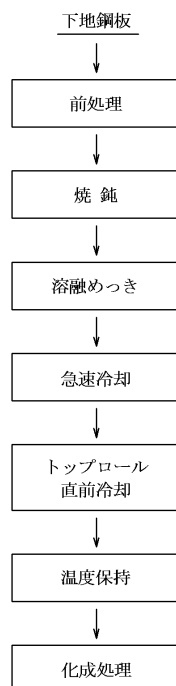
例サンプルに比べてスパンゲルサイズが大きいことがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0059】

本発明によれば、良好な平板部の耐食性を有するとともに、良好な加工性により加工部の耐食性にも優れた溶融Al - Zn系めっき鋼板が得られ、建材分野を中心に広範な分野で適用することができる。

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 大熊 俊之
東京都品川区大崎一丁目11番2号 JFE鋼板株式会社内
- (72)発明者 古田 彰彦
東京都品川区大崎一丁目11番2号 JFE鋼板株式会社内
- (72)発明者 吉田 昌浩
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社内
- (72)発明者 松崎 晃
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社内
- (72)発明者 安藤 聡
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社内

合議体

- 審判長 鈴木 正紀
審判官 長谷山 健
審判官 板谷 一弘

- (56)参考文献 特開2004-323932(JP,A)
特開2003-213396(JP,A)
特開平9-256132(JP,A)
特開2002-173753(JP,A)
特公昭61-28748(JP,B2)
特開2007-162087(JP,A)
特開2012-126994(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C23C 2/00-2/40