

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-285387

(P2004-285387A)

(43) 公開日 平成16年10月14日(2004.10.14)

(51) Int. Cl.⁷

C23C 2/26
C23C 2/06

F I

C 2 3 C 2/26
C 2 3 C 2/06

テーマコード (参考)

4 K O 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2003-77730 (P2003-77730)
(22) 出願日 平成15年3月20日 (2003.3.20)

(71) 出願人 000006655
新日本製鐵株式会社
東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(74) 代理人 100074790
弁理士 椎名 彊
(74) 代理人 100097995
弁理士 松本 悦一
(72) 発明者 木村 義孝
千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式
会社君津製鐵所内
Fターム(参考) 4K027 AA02 AA22 AB15 AB44 AC52
AC62 AC64 AE03 AE25

(54) 【発明の名称】 外観に優れた溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、外観に優れた溶融亜鉛めっき鋼板、特に亜鉛めっき鋼板表面に羽毛状結晶スパンゲルを有し、かつ鮮明なスパンゲル外観を持つ溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法を提供する。

【解決手段】鋼板を、質量%で、Al : 0.10 ~ 0.6%、Bi : 0.03 ~ 0.3%、残部Znおよび不可避免的不純物からなる溶融亜鉛めっき浴中に浸漬し、該鋼板表面に羽毛状結晶を主体とするスパンゲルを成長させた溶融亜鉛めっき鋼板で、該羽毛状結晶スパンゲルの平均スパンゲル径を5 ~ 50mmとした外観に優れた溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法。

【選択図】 なし、

【特許請求の範囲】

【請求項1】

鋼板を、質量%で、Al: 0.10~0.6%、Bi: 0.03~0.3%、残部Znおよび不可避的不純物からなる熔融亜鉛めっき浴中に浸漬し、該鋼板表面に羽毛状結晶を主体とするスパングルを成長させた熔融亜鉛めっき鋼板で、該羽毛状結晶スパングルの平均スパングル径を5~50mmとしたことを特徴とする外観に優れた熔融亜鉛めっき鋼板。

【請求項2】

鋼板を、質量%で、Al: 0.10~0.6%、Bi: 0.03~0.3%、残部Znおよび不可避的不純物からなり、不可避的不純物としてPb, SnおよびCdの各含有量が0.002%以下からなる熔融亜鉛めっき浴中に浸漬し、該鋼板表面に羽毛状結晶を主体とするスパングルを成長させた熔融亜鉛めっき鋼板で、該羽毛状結晶スパングルの平均スパングル径を5~50mmとしたことを特徴とする外観に優れた熔融亜鉛めっき鋼板。

10

【請求項3】

連続熔融亜鉛めっきラインにおいて、鋼板をAl: 0.10~0.6%、Bi: 0.03~0.3%、残部Znおよび不可避的不純物からなる熔融亜鉛めっき浴に浸漬し、ガスワイピングで付着量を制御した後、めっき面を15 / sec以下の冷却速度で放冷却して、該鋼板表面に羽毛状結晶を主体とするスパングルを成長させ、該スパングル径を5~50mmとしたことを特徴とする外観に優れた熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項4】

連続熔融亜鉛めっきラインにおいて、鋼板をAl: 0.10~0.6%、Bi: 0.03~0.3%、残部Znおよび不可避的不純物からなり、不可避的不純物としてPb, SnおよびCdの各含有量が0.002%以下からなる熔融亜鉛めっき浴に浸漬し、ガスワイピングで付着量を制御した後、めっき面を15 / sec以下の冷却速度で放冷却して、該鋼板表面に羽毛状結晶を主体とするスパングルを成長させ、該スパングル径を5~50mmとしたことを特徴とする外観に優れた熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、外観に優れた熔融亜鉛めっき鋼板、特に亜鉛めっき鋼板表面に羽毛状結晶を主体とするスパングルを有し、かつ鮮明なスパングル外観を持つ熔融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法に関するものである。

30

【0002】

【従来の技術】

従来より熔融亜鉛めっき鋼板は、自動車、家電機器、建築用等広範な分野で種々の用途に供されているが、近年、この用途の多様化に伴い、めっき層にいわゆるスパングルを出して鮮明かつ美しい外観を呈するようにした熔融亜鉛めっき鋼板に対する要望が建築分野で広がりつつある。このような熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法として従来はAlとPbを亜鉛浴中に含有させる方法が取られていた。熔融亜鉛めっき鋼板にスパングルを発現させる元素としてPb以外ではSbやBiなども知られているが最近では環境問題の高まりから毒性を有するPbやSbは避けられる傾向にある。

40

【0003】

上述したなかでBiは高価であるが、しかし毒性のないことから環境問題は発生しない。そのBiをスパングル発現元素として使用したのものとして、例えば特許文献1に開示されるように、Al: 0.1~0.5重量%およびBi: 0.01~0.1重量%を含有する有結晶熔融亜鉛めっき用亜鉛合金が提案されている。また、特許文献2に開示されるように、Al: 3.5~15%、Mg: 0.5~3.5%、Fe: 0.5g/m²以下、Pb, Sn, Cd, Biの合計量が200ppm以下、残部Znからなりスパングルの平均直径が2mm以下である熔融Zn-Al系合金めっき鋼板が知られている。

【0004】

【引用文献】

50

(1) 特許文献1 (特公昭63-6620号公報)

(2) 特許文献2 (特開2001-262305号公報)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上述した特許文献1における場合は、確かにBi浴に添加したスパンゲルを有する溶融亜鉛めっき鋼板ではあるが、この方法はめっき浴から引上げて短時間の放冷後温水急冷処理をしている。また、特許文献1に開示されているものは、Mgを主体としたものであり、2mm以下の小さなスパンゲルを対象としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、種々のめっき浴組成を検討の結果、Zn-Al-Bi系合金めっきにおいて、最適な組成を特定することにより極めて優れたスパンゲル均一性と外観に優れた溶融亜鉛めっき鋼板が得られることを見出し、本発明を完成させたものであって、その本発明の要旨とするところは、

(1) 鋼板を、質量%で、Al:0.10~0.6%、Bi:0.03~0.3%、残部Znおよび不可避的不純物からなる溶融亜鉛めっき浴中に浸漬し、該鋼板表面に羽毛状結晶を主体とするスパンゲルを成長させた溶融亜鉛めっき鋼板で、該羽毛状結晶スパンゲルの平均スパンゲル径を5~50mmとしたことを特徴とする外観に優れた溶融亜鉛めっき鋼板。

【0007】

(2) 鋼板を、質量%で、Al:0.10~0.6%、Bi:0.03~0.3%、残部Znおよび不可避的不純物からなり、不可避的不純物としてPb, SnおよびCdの各含有量が0.002%以下からなる溶融亜鉛めっき浴中に浸漬し、該鋼板表面に羽毛状結晶を主体とするスパンゲルを成長させた溶融亜鉛めっき鋼板で、該羽毛状結晶スパンゲルの平均スパンゲル径を5~50mmとしたことを特徴とする外観に優れた溶融亜鉛めっき鋼板。

【0008】

(3) 連続溶融亜鉛めっきラインにおいて、鋼板をAl:0.10~0.6%、Bi:0.03~0.3%、残部Znおよび不可避的不純物からなる溶融亜鉛めっき浴に浸漬し、ガスワイピングで付着量を制御した後、めっき面を15 / sec以下の冷却速度で放冷却して、該鋼板表面に羽毛状結晶を主体とするスパンゲルを成長させ、該スパンゲル径を5~50mmとしたことを特徴とする外観に優れた溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【0009】

(4) 連続溶融亜鉛めっきラインにおいて、鋼板をAl:0.10~0.6%、Bi:0.03~0.3%、残部Znおよび不可避的不純物からなり、不可避的不純物としてPb, SnおよびCdの各含有量が0.002%以下からなる溶融亜鉛めっき浴に浸漬し、ガスワイピングで付着量を制御した後、めっき面を15 / sec以下の冷却速度で放冷却して、該鋼板表面に羽毛状結晶を主体とするスパンゲルを成長させ、該スパンゲル径を5~50mmとしたことを特徴とする外観に優れた溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法にある。

【0010】

【発明の実施の形態】

亜鉛のスパンゲルは鋼板-めっき界面部に生成された結晶核からその成長が始まり、界面近くで鋼板に対して垂直方向に成長が進み、表面の凝固が完了する前にその大きさは決定されている。このスパンゲルの大きさは、亜鉛への添加元素の濃度が同一の場合、亜鉛と添加元素との合金の表面張力に依存し、表面張力が小さくなればスパンゲルは大きくなる。これは表面張力が界面エネルギーに関係して、界面エネルギーが低ければスパンゲルのデンドライト先端の半径が小さくなり、そのために成長速度が大きくなるためである。

【0011】

発明者らは、Zn-Alめっき浴をベースにして、Biの添加を検討した。Biを添加することにより、Zn-Alめっき浴の表面張力の低下によってスパンゲルの生成は容易と

10

20

30

40

50

なる。すなわち、Biを亜鉛に0.2%添加した場合の表面張力は0.375 N/mとPbの0.470 N/mに比べて小さく、スパングルの生成速度が極めて速いことが判った。その結果、従来のPb添加に比べてスパングルの成長速度(約1.5倍)が速く、また、同じ冷却速度でも大きなスパングルの成長が可能であることから、冷却速度を上げることにも出来るし、ライン速度を上げて大きなスパングルの生成ができる作用を呈するものである。

【0012】

そのようにして出来たスパングルの結晶方位は主に

【0013】

【式1】

【式1】 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$

10

【0014】

であり、この結晶方位は鋼板の(0001)結晶方位面に対して垂直に優先して成長する。一般的に鋼板の(0001)面は鋼板に対しての垂直方向とは一致しないので、亜鉛液相中で成長するスパングルの凝固面は鋼板面に対して傾いた状態にある。このため、スパングル内の凝固に方向性が生じ、添加元素の析出挙動と相まって、異なるものであるかのような多様な組織を含んだ結晶となる。この組織は凝固過程での生成順に、(A)純亜鉛の1次成長デンドライトが伸び、そこから放射状に伸びる純亜鉛の2次成長デンドライトが伸びる光沢状組織、(B)純亜鉛の1次成長デンドライトが伸び、2次成長デンドライト内に添加元素の析出粒が存在する羽毛状組織、(C)残存した添加元素と亜鉛との低融点共晶物が添加元素の析出粒を多く含みながら凝固した窪み状組織と分類することができる。

20

【0015】

上述した3つの組織のなかで、需要家に好まれる組織は2番目に生成される霜降り状に見える羽毛状の組織であり、この領域を増やすことにより、スパングルの幾何学的模様光沢感と重厚感がバランスよく出てきて、亜鉛めっき鋼板の意匠性が向上するものである。この羽毛状(feathery)とは光沢のある樹枝と鈍い領域が交互にあるラス状パターンであり、この羽毛状組織を主体とした羽毛状結晶スパングルを生成させるためには、冷却速度を下げ、界面で生成された核から鋼板に対して垂直方向の結晶成長を十分に促進させた後残りの添加元素リッチな溶液を析出粒が均一に結晶の中に交じるように凝固させていくことが必要である。

30

【0016】

また、Biを添加した場合には上述したように成長速度が速いことから、2次成長デンドライト成長の際に析出物が取り残された状態となり、最初に形成された光沢状組織(A)が少ない状態で凝固させることができる。さらに、添加元素が少なく出来るので、最終的に残る低融点共晶物の量を少なくすることができ、窪み状組織(C)の比率も少なくすることができる。さらに、上記羽毛状組織を主体とした羽毛状結晶スパングルの平均スパングル径を5~50mmとするために凝固時の冷却速度を調節する。平均スパングル径が5mm未満では、目的とする羽毛状組織を主体とした羽毛状結晶スパングルが少なく、また、50mmを超えるスパングルは大き過ぎて十分な意匠性を得ることが出来ないからである。

40

【0017】

以下、本発明における各条件の限定理由について述べる。

まず、Zn-Alめっき浴組成でのBi:0.03~0.3%としたのは、0.03%以上の添加で、Zn-Alめっき浴の溶融点が下がり、かつ表面張力が低下することにより、スパングルの成長が容易となるためである。しかし、0.03%未満ではその効果は得られず、また、0.3%を超えて過剰に添加してもその効果は飽和するばかりか、ドロス

50

の発生が増加する。従って、その範囲を0.03～0.3%とした。

【0018】

また、Alの含有量を0.10～0.6%としたのは、Biとの複合添加において、この範囲でめっき層のスパンクル均一性が高く、かつ大きなスパンクルが容易に成長して外観に優れた溶融亜鉛めっき鋼板が得られるためである。0.10%未満ではその成長が不十分である。また、0.6%を超えて添加してもその効果は飽和するため、その範囲を0.10～0.6%とした。

さらに、不可避的不純物としてPb, SbおよびCdの含有量が0.002%以下としたのは、通常亜鉛めっきするための亜鉛塊等から不可避的不純物としてPb, SnおよびCd等が亜鉛浴に侵入してくる。この不純物が加工性、および環境に悪影響を及ぼすことから、その上限を0.002%とした。

10

【0019】

本発明の溶融めっき鋼板は、上記溶融亜鉛めっき浴に浸漬した後ガスワイピングを施し、溶融状態にあるめっき面を放冷にて冷却させてスパンクルを成長させることにある。この放冷とは、冷却速度15 /秒以下での冷却であり、一定時間保持した後、常温まで冷却した。しかし、冷却速度15 /秒を超える冷却速度であると、本発明の特徴とする羽毛状組織を主体とした羽毛状結晶スパンクルを生成させることができないからである。

【0020】

【実施例】

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明する。

20

表1に示す化学組成の溶融亜鉛めっき浴(浴温:450)を準備し、各めっき浴中に0.8mm厚×100mm幅×300mm長の鋼板試験片を1秒間浸漬し、130g/m²になるように調整した後、表1に示す冷却条件で冷却し、溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。このようにして得られた溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層スパンクルを目視観察によって調査した。なお、スパンクルサイズの評価基準は次の通りである。なお、スパンクルサイズは10cm長さ当たりのスパンクル個数を測定し、〔100/スパンクル個数〕により平均スパンクル径を算出した。

【0021】

評点

- A 10～50mm
- B 5～10mm未満
- C 5mm未満
- D スパンクルなし

30

また、外観は、○：美麗な羽毛状結晶スパンクル形成

△：微細なスパンクルで形成不十分

×：スパンクルなし

【0022】

【表1】

40

表 1

No	めっき層中成分濃度 (mass%)				処理条件 冷却速度 °C/sec	スパングル サイズ	外 観	備 考
	Al	Bi	Zn	不純物				
1	0.10	0.03	残部		15	B	○	本 発 明 例
2	0.15	0.05	残部		15	B	○	
3	0.20	0.08	残部		12	A	○	
4	0.25	0.10	残部		12	A	○	
5	0.30	0.10	残部		12	A	○	
6	0.35	0.10	残部	Pb:0.001, Sn:0.001, Cd:0.001	9	A	○	
7	0.40	0.15	残部		9	A	○	
8	0.45	0.20	残部	Pb:0.001, Sn:0.001, Cd:0.001	9	A	○	
9	0.50	0.25	残部		6	A	○	
10	0.60	0.30	残部	Pb:0.001, Sn:0.001, Cd:0.001	6	A	○	
11	0.60	0.03	残部		15	B	○	
12	0.10	0.30	残部		15	A	○	
13	0.20	0.01	残部		30	D	×	比 較 例
14	0.25	—	残部		15	D	×	
15	0.30	—	残部		12	D	×	
16	0.35	0.01	残部		20	C	△	
17	0.40	0.03	残部	Cd:0.020	30	C	△	

10

20

30

40

【0023】

表1に示すように、No. 1～No. 12は本発明例であり、No. 13～No. 17は比較例である。比較例No. 13は、Biの添加が少なく、冷却速度が速いために、スパングルは発生せず、また、No. 14～15は、いずれもBiを添加しない亜鉛浴であり、スパングルは発生せず、No. 16はBiの添加量が少なく、冷却速度が速いために、小さいスパングルであり、かつ微細なスパングルで美しいスパングルとは言えない。さらに、No. 17は冷却速度が速く、かつ、不純物としてCdが多いためにスパングルに悪影響し、小さいスパングルはあるが美しいスパングルとは言えない。

【0024】

【発明の効果】

以上述べたように、本発明による最適なBi添加量と冷却速度と不純物を規制することにより、羽毛状結晶の結晶速度が増しスパングルの生成が容易となり、かつ大きなスパングルで美しいスパングルを得ることができる。しかも工業的には冷却帯を短くするか、オンラインでのライン速度を向上させることが出来る極めて優れた効果を奏するものである。