

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4782246号
(P4782246)

(45) 発行日 平成23年9月28日(2011.9.28)

(24) 登録日 平成23年7月15日(2011.7.15)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 3 C 2/06 (2006.01)	C 2 3 C 2/06
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 O 1 Y
C 2 2 C 38/04 (2006.01)	C 2 2 C 38/04
C 2 2 C 38/50 (2006.01)	C 2 2 C 38/50
C 2 2 C 18/04 (2006.01)	C 2 2 C 18/04

請求項の数 15 (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-540981 (P2010-540981)
 (86) (22) 出願日 平成22年6月23日(2010.6.23)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/004176
 (87) 国際公開番号 W02010/150537
 (87) 国際公開日 平成22年12月29日(2010.12.29)
 審査請求日 平成22年10月12日(2010.10.12)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-151303 (P2009-151303)
 (32) 優先日 平成21年6月25日(2009.6.25)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-151304 (P2009-151304)
 (32) 優先日 平成21年6月25日(2009.6.25)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2009-151438 (P2009-151438)
 (32) 優先日 平成21年6月25日(2009.6.25)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000006655
 新日本製鐵株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
 (74) 代理人 100064908
 弁理士 志賀 正武
 (74) 代理人 100108578
 弁理士 高橋 詔男
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100129403
 弁理士 増井 裕士
 (72) 発明者 下田 信之
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新
 日本製鐵株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性と疲労特性に優れた橋梁用高強度 Zn-A l めっき鋼線及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

鋼線と；

めっき本体層、及び、前記鋼線の表層と前記めっき本体層との界面に生成した Fe - A l 系合金生成層を有する Zn - A l めっきと；

を含む橋梁用高強度 Zn - A l めっき鋼線であって、

前記鋼線の母相の成分組成が、質量%で、

C を 0 . 7 0 % 以上 1 . 2 % 以下、

S i を 0 . 0 1 % 以上 2 . 5 % 以下、

M n を 0 . 0 1 % 以上 0 . 9 % 以下、含有し、

P を 0 . 0 2 % 以下、

S を 0 . 0 2 % 以下、

N を 0 . 0 1 % 以下、に制限し、

残部が Fe 及び不可避免的不純物を含み；

前記鋼線の母相の金属組織組成において、伸線加工パーライト組織が最も多く含まれる種類の組織であり；

前記 Zn - A l めっきの平均成分組成が、質量%で、

A l を 3 . 0 以上 1 5 . 0 % 以下含有し、

F e を 3 . 0 % 以下に制限し；

前記 Fe - A l 系合金生成層の厚さが 5 μ m 以下であり、

前記 Fe - Al 系合金生成層が、前記鋼線側において $Al_{3..2} Fe$ の柱状晶を最も多く含む層と、前記 Zn - Al めっき側において $Al_5 Fe_2$ の柱状晶を最も多く含む層とからなる複層構造である；

ことを特徴とする耐食性と疲労特性に優れた橋梁用高強度 Zn - Al めっき鋼線。

【請求項 2】

前記めっき本体層中の初晶の径が $10 \mu m$ 以下であり；

前記鋼線の母相の前記金属組織組成における前記伸線加工パーライト組織の分率が 90% 以上である；ことを特徴とする請求項 1 に記載の耐食性と疲労特性に優れた橋梁用高強度 Zn - Al めっき鋼線。

【請求項 3】

前記 Zn - Al めっきの平均組成が、更に、質量%で、Si を 0.01% 以上 2.0% 以下含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の耐食性と疲労特性に優れた橋梁用高強度 Zn - Al めっき鋼線。

【請求項 4】

前記 Fe - Al 系合金生成層が、前記鋼線側の層において $Al_{3..2} Fe$ の柱状晶を最も多く含む層と、前記 Zn - Al めっき側において $Al_5 Fe_2$ の柱状晶を最も多く含む層と、前記 $Al_{3..2} Fe$ を最も多く含む層と前記 $Al_5 Fe_2$ を最も含む層との間にあ
る Fe - Al - Si の粒状晶の層と、からなる複層構造であることを特徴とする請求項 3
に記載の耐食性と疲労特性に優れた橋梁用高強度 Zn - Al めっき鋼線。

【請求項 5】

前記 Zn - Al めっきの平均組成の Al 量が、質量%で、6.0 以上 15.0% 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の耐食性と疲労特性に優れた橋梁用高強度 Zn - Al めっき鋼線。

【請求項 6】

前記鋼線の前記母相の成分組成が、更に、質量%で、

Cr を 0% 以上 0.5% 以下、

Ni を 0% 以上 1.0% 以下、

Cu を 0% 以上 0.5% 以下、

Mo を 0% 以上 0.5% 以下、

V を 0% 以上 0.5% 以下、

B を 0% 以上 0.0070% 以下、のうち 1 種又は 2 種以上を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の耐食性と疲労特性に優れた橋梁用高強度 Zn - Al めっき鋼線。

【請求項 7】

前記鋼線の前記母相の成分組成が、更に、質量%で、

Al を 0% 以上 0.1% 以下、

Ti を 0% 以上 0.1% 以下、

Nb を 0% 以上 0.05% 以下、

Zr を 0% 以上 0.1% 以下、のうちの 1 種又は 2 種以上を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の耐食性と疲労特性に優れた橋梁用高強度 Zn - Al めっき鋼線。

【請求項 8】

ねじり試験による破断までのねじり回数の最小値が 18 回以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の耐食性と疲労特性に優れた橋梁用高強度 Zn - Al めっき鋼線。

【請求項 9】

部分片振り引張り疲れ限度と引張強さとの比が、0.22 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の耐食性と疲労特性に優れた橋梁用高強度 Zn - Al めっき鋼線。

【請求項 10】

10

20

30

40

50

請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載の Zn - Al めっき鋼線を製造する方法であって、
前記鋼線の伸線加工を 250 以下の温度で行う伸線処理と；
前記鋼線の酸洗処理と；

30 乃至 40 % の Zn イオン、8 乃至 12 % の K イオン、2 乃至 3 % の Sn イオン並びに合計で 45 乃至 60 % の Cl イオン及び F イオンを含む全濃度 10 乃至 40 % の水溶液フラックスを用いた前記鋼線のフラックス処理と；

前記フラックス処理後の前記鋼線に対する Zn - Al めっき処理と；を含み、

前記 Zn - Al めっき処理が、前記めっき鋼線を製造する方法に含まれる唯一の前記鋼線のめっき処理であることを特徴とする耐食性と疲労特性に優れた橋梁用高強度 Zn - Al めっき鋼線の製造方法。

10

【請求項 11】

請求項 10 に記載の Zn - Al めっき鋼線の製造方法であって、

前記 Zn - Al めっき処理では、前記伸線加工後の前記鋼材を、質量%で、Al を 3.0 % 以上 15.0 % 以下、含有する熔融 Zn - Al 浴に浸漬する；
ことを特徴とする耐食性と疲労特性に優れた橋梁用高強度 Zn - Al めっき鋼線の製造方法。

【請求項 12】

請求項 10 に記載の Zn - Al めっき鋼線の製造方法であって、

鋼材を熱間圧延する工程と；

熱間圧延に続いて 500 以上 600 以下のソルト浴中に前記鋼材を浸漬するパテ
ンティング処理と；をさらに有することを特徴とする耐食性と疲労特性に優れた橋梁用高強
度 Zn - Al めっき鋼線の製造方法。

20

【請求項 13】

熔融 Zn - Al 浴が、更に、質量%で、Si : 2.0 % 以下を含有し、請求項 3、4、
6 ~ 9 の何れか 1 項に記載の Zn - Al めっき鋼線を製造する、ことを特徴とする請求項
10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の耐食性と疲労特性に優れた橋梁用高強度 Zn - Al め
っき鋼線の製造方法。

【請求項 14】

熔融 Zn - Al 浴の Al 量が、質量%で、6.0 % 以上 15.0 % 以下であり、請求項
5 ~ 9 の何れか 1 項に記載の Zn - Al めっき鋼線を製造する、ことを特徴とする請求項
10 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の耐食性と疲労特性に優れた橋梁用高強度 Zn - Al め
っき鋼線の製造方法。

30

【請求項 15】

前記伸線加工の後に、更に、ローラー矯直加工、400 ~ 500 で 1 ~ 60s 保持す
る加熱処理の一方または双方を施すことを特徴とする請求項 10 ~ 14 の何れか 1 項に記
載の耐食性と疲労特性に優れた橋梁用高強度 Zn - Al めっき鋼線の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、吊橋、斜張橋等のメインケーブルに好適な橋梁用高強度 Zn - Al めっき鋼
線及びその製造方法、並びに橋梁用高強度 Zn - Al めっき鋼線用線材に関する。

40

本願は、2009年6月25日に日本に出願された特願2009-151303号、2
009年6月25日に日本に出願された特願2009-151304号、および2009
年6月25日に日本に出願された特願2009-151438号に基づき優先権を主張し
、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

吊橋、斜張橋等に使われている橋梁用鋼線は、熱間圧延後の線材にパテ
ンティング処理を施し、伸線加工、更に、熔融 Zn めっき等の表面処理を施して、製造されている。なお
、パテ
ンティング処理は、鋼線の強度を確保し、かつ、伸線加工の冷間加工性を高めるた

50

めの熱処理である。このパテント処理には、熱間圧延後の線材を、そのまま、空気（ステルモア方式）や熔融塩、沸騰水等の雰囲気中に保持する方法、又は、線材を再加熱した後、Pb浴等に浸漬する方法などが採用されている。パテント処理後、鋼線は冷間での伸線加工によって強度が調整され、更に、耐食性を向上させるために表面処理が施される。

【0003】

一般に、鋼線の耐食性を向上させる表面処理は、熔融Znめっきである。しかし、吊橋、斜張橋は100年以上という長期間の使用が想定されており、橋梁用鋼線の耐食性を向上させることが重要な課題になっている。そのため、熔融Znめっきに代えて、更に耐食性の高い熔融Zn-Alめっきを施した鋼線が提案されている（例えば、特許文献1～3を参照）。

10

【0004】

しかし、熔融Zn-Alめっきを従来の熔融Znめっきと同じ工程で製造するのは困難である。これは、熔融Znめっき鋼線の製造に用いられる塩化アンモニウムフラックスが、Alを含むZn-Alめっき浴中で分解するためである。例えば、熔融Zn-Alめっき鋼線を、塩化アンモニウムを用いて、フラックス法によって製造すると、不めっきなどの欠陥が発生することがある。

【0005】

このような問題に対して、鋼線に熔融Znめっきを施した後に、更に熔融Zn-Alめっきを施す、いわゆる二浴法による製造方法が提案されている（例えば、特許文献4、5、参照）。しかし、二浴法では、2種類のめっき浴を用意する必要があること、工程が増えることから、製造コストの点で不利である。

20

【0006】

また、二浴法では、熔融Znめっき鋼線のめっきと鋼線との界面に形成されたFe-Zn合金層が、更に、450前後の熔融Zn-Alめっき浴に浸漬される際に成長し、合金層が厚くなって、疲労特性、加工性が劣化するという問題がある。これに対して、電気Znめっきを施した後、熔融Zn-Alめっきを施し、Fe-Zn合金層の成長を抑制する方法が提案されている（例えば、特許文献6、参照）。しかし、この方法も、工程が増えることから、製造コストの点で不利である。

【0007】

また、二浴法では、450前後のめっき浴に2回も浸漬されるため、めっき鋼線の強度の低下が懸念される。これに対して、熔融Znめっき後、伸線加工を施し、更に熔融Zn-Alめっきを施す方法が提案されている（例えば、特許文献7、参照）。しかし、この方法では、工程が増え、また、めっきと鋼線の界面に形成される合金層の成長を抑制することができない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平5-156418号公報

【特許文献2】特開平7-18590号公報

【特許文献3】特開平6-235054号公報

【特許文献4】特開2002-371343号公報

【特許文献5】特開2003-129205号公報

【特許文献6】特開2003-155549号公報

【特許文献7】特開平8-53779号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明者らの調査結果によれば、既存の吊橋において、腐食疲労破壊による橋梁用鋼線の破断が散見されている。したがって、橋梁用鋼線の安全性の向上を図るためには、耐食

40

50

性を向上させるとともに腐食疲労破壊を防止する技術の開発も急務である。

【0010】

本発明の一態様は、耐食性に優れるZn-Alめっき鋼線を、一浴法によって製造する際の問題点を解決し、めっき層のAlリッチ相（Alリッチ初晶）を微細化し、めっき層と鋼線との界面における合金層の生成を抑制して、従来のZn-Alめっき鋼線を大幅に上回る高耐食性及び疲労特性を有する橋梁用の溶融Zn-Al系めっき鋼線を提供する。より具体的な例として、本発明の一態様は、吊橋、斜張橋に使用される、線径が4～8mmで、引張強度が1500MPa～1800MPa、1800MPa超～2000MPa、または2000MPa超であり、鋼線表面にZn-Alめっきを施した耐食性および疲労特性に優れた橋梁用の高強度Zn-Alめっき鋼線を提供できる。また、本発明の別の態様は、上記めっき鋼線の製造方法、並びに上記めっき鋼線の素材である線材を提供できる。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、高強度鋼線に、フラックスを用いた一段階のZn-Alめっき、即ち、一浴法によって耐食性に優れるZn-Alめっきを施し、疲労強度をも向上させた高強度Zn-Alめっき鋼線である。発明者らは、このめっき鋼線では、Zn-Alめっきのめっき層の組織及びめっき層と鋼線との界面に生じる合金層の状態が、耐食性と疲労特性との両立のために重要であることを見出した。発明者らは、更に、橋梁用めっき鋼線の高強度化による延性低下を防止するために、素材である線材の組織を最適に制御することが重要であること、などを見出した。本発明は、これらの知見に基づいてなされたものである。

20

【0012】

本発明の要旨は以下のとおりである。

【0013】

(1) 本発明の一態様にかかるめっき鋼線は、鋼線と；めっき本体層、及び、前記鋼線の表層と前記めっき本体層との界面に生成したFe-Al系合金生成層を有するZn-Alめっきと；を含む橋梁用高強度Zn-Alめっき鋼線であって、前記鋼線の母相の成分組成が、質量%で、Cを0.70%以上1.2%以下、Siを0.01%以上2.5%以下、Mnを0.01%以上0.9%以下、含有し、Pを0.02%以下、Sを0.02%以下、Nを0.01%以下、に制限し、残部がFe及び不可避免的不純物を含み；前記鋼線の母相の金属組織組成において、伸線加工パーライト組織が最も多く含まれる種類の組織であり；前記Zn-Alめっきの平均成分組成が、質量%で、Alを3.0以上15.0%以下含有し、Feを3.0%以下に制限し；前記Fe-Al系合金生成層の厚さが5μm以下であり、前記Fe-Al系合金生成層が、前記鋼線側にあつてAl₃Feの柱状晶を最も多く含む層と、前記Zn-Alめっき側にあつてAl₅Fe₂の柱状晶を最も多く含む層とからなる複層構造である。

30

(2) 上記(1)のめっき鋼線で、前記めっき本体層中の初晶の径が10μm以下であり；前記鋼線の母相の前記金属組織組成における前記伸線加工パーライト組織の分率が90%以上であってもよい。

(3) 上記(1)又は(2)のめっき鋼線で、前記Zn-Alめっきの平均組成が、更に、質量%で、Siを0.01%以上2.0%以下含んでもよい。

40

(4) 上記(3)のめっき鋼線で、前記Fe-Al系合金生成層が、前記鋼線側の層にあつてAl₃Feの柱状晶を最も多く含む層と、前記Zn-Alめっき側にあつてAl₅Fe₂の柱状晶を最も多く含む層と、前記Al₃Feを最も多く含む層と前記Al₅Fe₂を最も含む層との間にあるFe-Al-Siの粒状晶の層と、からなる複層構造であってもよい。

(5) 上記(1)～(4)の何れかのめっき鋼線で、前記Zn-Alめっきの平均組成のAl量が、質量%で、6.0以上15.0%以下であってもよい。

(6) 上記(1)～(5)の何れかのめっき鋼線で、前記鋼線の母相の成分組成が、更に、質量%で、Crを0%以上0.5%以下、Niを0%以上1.0%以下、Cuを

50

0%以上0.5%以下、Moを0%以上0.5%以下、Vを0%以上0.5%以下、Bを0%以上0.0070%以下、のうち1種又は2種以上を含有してもよい。

(7) 上記(1)~(6)の何れかのめっき鋼線で、前記鋼線の前記母相の成分組成が、更に、質量%で、Alを0%以上0.1%以下、Tiを0%以上0.1%以下、Nbを0%以上0.05%以下、Zrを0%以上0.1%以下、のうち1種又は2種以上を含有してもよい。

(8) 上記(1)~(7)の何れかのめっき鋼線で、ねじり試験による破断までのねじり回数の最小値が18回以上であってもよい。

(9) 上記(1)~(8)の何れかのめっき鋼線で、部分片振り引張り疲れ限度と引張強さとの比が、0.22以上であってもよい。

(10) 本発明の一態様にかかる製造方法は、上記(1)~(9)の何れかのめっき鋼線を製造する方法であって、前記鋼線の伸線加工を250以下の温度で行う伸線処理と；前記鋼線の酸洗処理と；30乃至40%のZnイオン、8乃至12%のKイオン、2乃至3%のSnイオン並びに合計で45乃至60%のClイオン及びFイオンを含む全濃度10乃至40%の水溶液フラックスを用いた前記鋼線のフラックス処理と；前記フラックス処理後の前記鋼線に対するZn-Alめっき処理と；を含み、前記Zn-Alめっき処理が、前記めっき鋼線を製造する方法に含まれる唯一の前記鋼線のめっき処理である。

(11) 上記(10)のめっき鋼線の製造方法で、前記Zn-Alめっき処理では、前記伸線加工後の前記鋼材を、質量%で、Alを3.0%以上15.0%以下、含有する熔融Zn-Al浴に浸漬してもよい。

(12) 上記(10)のめっき鋼線の製造方法は、鋼材を熱間圧延する工程と；熱間圧延に続いて500以上600以下のソルト浴中に前記鋼材を浸漬するパテントリング処理と；をさらに有してもよい。

(13) 上記(10)~(12)のいずれかのめっき鋼線の製造方法で、熔融Zn-Al浴が、更に、質量%で、Si:2.0%以下を含有し、上記(3)、(4)、(6)~(9)のいずれかのZn-Alめっき鋼線が製造されてもよい。

(14) 上記(10)~(12)のいずれかのめっき鋼線の製造方法で、熔融Zn-Al浴のAl量が、質量%で、6.0%以上15.0%以下であり、上記(5)~(9)のいずれかのZn-Alめっき鋼線が製造されてもよい。

(15) 上記(10)~(14)のいずれかのめっき鋼線の製造方法で、前記伸線加工の後に、更に、ローラー矯直加工、400~500で1~60s保持する加熱処理の一方または双方を施してもよい。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、耐食性及び疲労特性に優れた橋梁用の高強度Zn-Alめっき鋼線を効率よく提供することが可能になるとともに、橋梁用鋼線を長寿命化することができるなど、産業上の貢献が極めて顕著である。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1A】従来技術にかかる、二浴式の合金めっき方法で製造されためっき鋼線のめっき組織である。

【図1B】図1Aのめっき組織に発生した亀裂である。

【図1C】図1Aのめっき組織に発生した亀裂である。

【図2】本発明の一実施形態にかかる、一浴式の合金めっき方法で製造されためっき鋼線のめっき組織である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明について詳細に説明する。なお、特に断りの無い限り本明細書中では組成の%表示は質量%を意味する。

なお、本明細書において、引張強度が1500MPa以上1800MPa以下のめっき

10

20

30

40

50

鋼線を「1500MPaクラス」、引張強度が1800MPa以上2000MPa以下のめっき鋼線を「1800MPaクラス」、引張強度が2000MPa超のめっき鋼線を「2000MPaクラス」、と分類する。

【0017】

C：Cは、パテンティング処理後の引張強さの増加および伸線加工時の加工硬化率を高めるために有効な元素である。Cの添加によって、より少ない伸線加工歪みで鋼線を高強度化することが可能になり、疲労特性の改善にも寄与する。

本発明の一態様にかかる鋼線では、C量を0.70～1.2%の範囲に限定する。なお、1500MPaクラスのめっき鋼線ではC量を0.70～0.95%の範囲に更に限定してもよい。1800MPaクラスのめっき鋼線ではC量を0.8～1.0%の範囲に更に限定してもよい。2000MPaクラスのめっき鋼線ではC量を0.9～1.2%の範囲に更に限定してもよい。

10

めっき鋼線のC量が上記範囲の下限値以上であれば、その他の合金元素を添加した時パテンティング処理後の線材の引張強さが十分に確保され、また伸線加工硬化率も十分大きい値となり、目的とする高強度の橋梁用鋼線を得ることができる。一方、C量が、上記範囲の上限値以下であれば、中心偏析を軽減するための処理コストが許容できる範囲となる。

【0018】

Si：本願の一態様にかかる鋼線では、Si量を0.01～2.5%に限定する。なお、1500MPaクラスのめっき鋼線ではSi量を0.01～0.5%の範囲に更に限定してもよい。1800MPaクラスのめっき鋼線ではSi量を0.5～1.5%の範囲、更に好ましくは、0.7～1.5%の範囲に更に限定してもよい。2000MPaクラスのめっき鋼線ではSi量を0.8超～2.5%の範囲に更に限定してもよい。Siは、脱酸剤であり、また、パーライト中のフェライトの強化に有効な元素であるため、Si量を上記範囲の下限値以上とする。一方、上記範囲の上限値超のSiを添加しても、効果が飽和する。

20

Siは、めっき浴で加熱された際の、鋼線の強度低下の抑制にも有効であるため、0.1%以上を添加することが更に、好ましい。

【0019】

Mn：本願の一態様にかかる鋼線では、Mn量を0.01～0.9%に限定する。なお、1500MPaクラスのめっき鋼線ではMn量を0.01～1.5%の範囲に更に限定してもよい。1800MPaクラスのめっき鋼線ではMn量を0.1～1.2%の範囲に更に限定してもよい。2000MPaクラスのめっき鋼線ではMn量を0.1～0.9%の範囲に更に限定してもよい。

30

Mnは、脱酸及び脱硫に有効な元素であるため、上記範囲の下限値以上を添加する。鋼の焼入性を向上させ、パテンティング処理後の引張強度を高めるためには、0.1%以上を添加することが更に好ましい。一方、Mn量が上記範囲の上限値以下であれば、偏析度が増加せず、パテンティング処理時にねじり回数を低下させるベイナイトの発生が抑制される。なお、焼入れ性を高め、他の合金成分の添加量を低減するためには、1500MPaクラスおよび1800MPaクラスではMnを0.3%以上、2000MPaクラスではMnを0.2%以上添加することが更に好ましい。

40

【0020】

P：Pは、不純物であり、延性の低下を抑制するため、0.02%以下に制限する。なお、P量の上限は、0.01%以下が好ましい。

【0021】

S：Sは、不純物であり、熱間加工性の低下を抑制するため、0.02%以下に制限する。なお、S量の上限は、0.01%以下が好ましい。

【0022】

N：Nは、不純物であり、過剰に含有すると延性が低下するため、0.01%以下に制限する。なお、好ましいN量の上限は、0.007%以下である。また、Al、Ti、Nb、Zrなどの窒化物を利用して、結晶粒径を微細化するためには、N量を0.001%

50

以上にすることが好ましい。

【0023】

以上が基本成分であるが、本発明では、更に、パテンティング処理後の強度を高めるためにCr、Ni、Cu、Mo、V、Bの1種または2種以上を含有することができる。

【0024】

Cr：Crは、パーライトのラメラ間隔を微細化し、パテンティング処理後の引張強度を高め、伸線加工硬化率を向上させる有効な元素である。しかし、0.5%超のCrを添加すると、強度の向上により、延性が低下することがあるため、上限を0.5%以下にすることが好ましい。なお、疲労特性の向上、溶融めっき時の強度低下の防止には、0.01%以上のCrを添加することが好ましい。

10

【0025】

Ni：Niは、焼入性を向上させる元素であり、パテンティング処理時のラメラ間隔の微細化や、パテンティング処理後の強度の向上に有効な元素である。しかし、1.0%超のNiを添加しても、効果が飽和するため、上限を1.0%以下とすることが好ましい。なお、Niは、パーライトの伸線加工性の向上にも有効であり、0.01%以上を添加することが好ましい。

【0026】

Cu：Cuは、Niと同様に、パテンティング処理時のラメラ間隔の微細化や、パテンティング処理後の強度の向上に有効な元素である。伸線加工性の良好なパーライトを得るためには、Cuを0.01%以上添加することが好ましい。しかし、0.5%超のCuを添加しても、効果が飽和するため、上限を0.5%以下とすることが好ましい。

20

【0027】

Mo：Moも、焼入性を向上させる元素である。Moの添加は、パテンティング処理後の引張強度の向上に有効であり、0.01%以上を添加することが好ましい。一方、0.5%超のMoを添加しても、効果が飽和するため、上限を0.5%以下とすることが好ましい。

【0028】

V：Vは、析出強化によってパテンティング処理後の引張強度を高める元素である。また、Vの添加は、溶融めっき時の強度低下の抑制に対しても効果があり、V量を0.01%以上にすることが好ましい。一方、0.5%超のVを添加すると、延性が低下することがあるため、上限を0.5%以下にすることが好ましい。

30

【0029】

B：Bは焼入性向上効果によって、パテンティング処理後の引張強度を高める元素である。焼入れ性を高めるためには、0.0001%以上の添加が好ましい。一方、0.0070%を超えてBを添加しても、添加量に見合う効果が発現されないため、B量の上限を0.0070%以下にすることが好ましい。

【0030】

本発明では、更に、強度の向上や結晶粒径の細粒化、特に、旧オーステナイト粒径を微細化し、冷間での伸線加工性を高めるためにAl、Ti、Nb、Zrの1種または2種以上を含有することができる。

40

【0031】

Al：Alは、脱酸に有効な元素であり、窒化物の形成によって、結晶粒の粗大化の防止にも寄与する。しかし、0.1%超のAlを添加しても効果が飽和するため、上限を0.1%以下にすることが好ましい。なお、旧オーステナイト粒径を微細化し、パーライト変態後の鋼線の伸線加工性を高めるためには、Alの添加量を、0.001%以上にすることが好ましい。

【0032】

Ti：Tiは、脱酸に有効な元素であり、また炭化物、窒化物の形成によって強度の向上及び結晶粒の粗大化の防止に寄与する。旧オーステナイト粒径を微細化し、パーライト変態後の鋼線の伸線加工性を高め、鋼線の延性を向上させるためには、0.001%以上

50

のTiを添加することが好ましい。一方、0.1%超のTiを添加すると、Tiの炭窒化物が粗大になり、伸線加工性や疲労特性を劣化させることがあるため、上限を0.1%以下とすることが好ましい。

【0033】

Nb：Nbは、Tiと同様、炭化物、窒化物を形成する元素である。Nbの炭化物、窒化物によってオーステナイト粒を微細化させるために有効な元素である。特に、旧オーステナイト粒径を微細化し、パーライト変態後の鋼線の伸線加工性を高め、鋼線の延性を向上させるためには、0.001%以上のNbの添加が好ましい。一方、0.05%超のNbを添加しても、効果が飽和するため、Nb量の上限を0.05%以下とすることが好ましい。

10

【0034】

Zr：Zrも、Ti、Nbと同様、炭化物、窒化物を形成する元素であり、パーライト変態後の鋼線の伸線加工性を高め、鋼線の延性を向上させるために、0.001%以上を添加すること好ましい。一方、0.1%超のZrを添加しても、効果が飽和するため、上限を0.1%以下とすることが好ましい。

【0035】

本発明の一態様にかかる耐食性と疲労特性に優れたZn-Alめっき鋼線の金属組織組成において、伸線加工パーライト組織がフェライト、ベイナイト等の他の組織と比較して最も多く含まれる。更に好ましくは、このめっき鋼線では、金属組織が、実質的に伸線加工パーライトからなる。本発明において、「伸線加工パーライト組織」とは、粗大パーライトを含まない伸線加工性後のパーライト組織を意味し、粗大パーライトを含まないことが好ましい。なお、実質的に伸線加工パーライトである金属組織とは、光学顕微鏡による観察では、パーライト以外の組織が認められない金属組織をいう。なお、実質的に伸線加工パーライトである金属組織では、パーライト以外の組織を走査型電子顕微鏡(SEM)などによって確認することができる。

20

【0036】

フェライト、ベイナイト等の非パーライト組織の分率が増加すると、疲労特性及び延性が低下することがあるため、伸線加工パーライト組織の分率を十分に確保することが好ましい。1500MPaクラスでは、伸線加工パーライト組織の分率を90%以上とすることが好ましい(この分率が100%以下であってもよい)。1800MPaクラス、および2000MPaクラスでは、伸線加工パーライト組織の分率を92%以上とすることが好ましい。いずれのクラスでも、さらに好ましい伸線加工パーライト組織の分率は、95%以上である。伸線加工パーライト組織の分率は、パテント処理におけるソルト浴温度に大きく依存する。1500MPaクラスでは、ソルト浴温度が500以上であると、ベイナイト組織の発生頻度を好適に抑制できる。1800MPaクラス、および2000MPaクラスでは、ソルト浴温度を520以上とすることが好ましい。いずれのクラスでも、ソルト浴温度を600とすることで、微細なパーライト組織が生成できる。また、熱間圧延後の冷却速度を遅くしすぎると粗大パーライト組織が増えるため、冷却速度は10/s以上とすることが好ましい。

30

【0037】

本発明では、伸線加工パーライトの組織分率は、SEMで、倍率を5000倍として観察を行い、10視野程度を写真撮影し、画像処理によって伸線加工パーライト組織の面積分率を測定し、その平均値を求めた値とする。伸線加工パーライトの組織分率の測定は、鋼線の直径dに対し、鋼線の表層からd/4の位置で行う。

40

【0038】

次に、Zn-Alめっきの合金元素の役割と含有量について説明する。本発明の一態様にかかるZn-Alめっき(Zn-Alめっき層)は、Zn-Al系合金を主体とするめっき層(めっき本体層；Zn-Al合金層)と、Fe-Al系金属間化合物を主体とする合金層(Fe-Al系合金生成層)からなる。このFe-Al系合金生成層は、加工の過程で、Zn-Alめっき鋼線の母相(鋼線)と、めっき本体層との界面に生成する。つま

50

り、Fe-Al系合金生成層は、鋼線と、めっき本体層との双方に直接接して形成される。換言すると、本発明の一態様にかかるめっき鋼線において、鋼線と、めっき本体層との間に介在する層は、Fe-Al系合金生成層のみであり、これ以外には、めっき鋼線の耐食性や疲労特性に影響を及ぼすような大きさ・厚さを持つ層は実質含まれない。上記の意味において、本発明の一態様にかかるZn-Alめっき鋼線は、鋼線と、めっき本体層と、上記鋼線と上記めっき本体層との間に形成されるFe-Al系合金生成層と、からなる。なお、以下に規定するZn-Alめっきの成分には、めっき層(めっき本体層)及び合金層(Fe-Al系合金生成層)の成分が含まれる。

【0039】

Alは、Znのような犠牲防食の効果ではなく、めっきの表面に緻密な酸化皮膜を形成することによって、耐食性を高める元素である。Zn-Alめっきの耐食性を向上させるには、3%以上のAlを添加することが必要である。更に、Zn-Alめっきに、Zn-Alの共晶点に相当する6%以上のAlを添加することが好ましい。Alを6%以上含有するZn-Alめっきでは、凝固時に、Znリッチ相よりも先にAlリッチ相が析出するようになり(つまりAlリッチ初晶が生成する)、表面が緻密な酸化皮膜によって防食され、耐食性が顕著に向上する。なお、Alリッチ相を増加させ、耐食性を高めるには、Zn-AlめっきのAl量を8%以上にすることが好ましい。

【0040】

更に、本発明者らは、Zn-Alめっき鉄線のめっき層のZn-Al系合金層が、加工性及び疲労特性に影響を及ぼすことを見出した。図2に例示するように、めっき層中のZn-Al系合金層は、Al及びZnを主成分とする面心立方構造(fcc)の初晶Alリッチ相1と、この初晶を取り囲み、比較的Znを多く含む共晶部分2を含む。この共晶部分2はZnの六方最密構造(hcp)と、Alの面心立方格子(fcc)との共晶組織を含む。ここで、初晶Alリッチ相1は、Znを固溶したAl相(1Al相を含む)である。後述する初晶Znリッチ相は、Alを固溶したZn相である。本発明者らの検討によれば、Zn-Al系合金層の初晶である初晶Alリッチ相もしくは初晶Znリッチ相が粗大化すると、めっき鉄線を曲げ加工した際に、Alリッチ相とZnリッチ相との境界に沿ってZn-Al系合金層に亀裂が発生することがわかった。そのため、Alリッチ相は、微細な組織(結晶粒径)を有することが好ましい。

【0041】

Al量を増やすと耐食性の向上効果が大きくなるが、Al量が15%を超えると効果が飽和し、また、めっきの融点が高くなり、操業の点で不利になる。したがって、Zn-AlめっきのAl量の上限を15%に制限する。なお、Zn-Alめっき層のAl量は、めっき浴中のAl濃度によって制御することができる。

【0042】

Zn-Alめっきに含まれるFeは、鋼線の表面から拡散し、めっきと鋼線との界面に、主に、FeとAlとを含む合金層(Fe-Al系合金生成層)を形成している。したがって、Zn-AlめっきのFeは、合金層(Fe-Al系合金生成層)の厚さとともに変化する。Zn-AlめっきのFeが3.0%を超えると、合金層が厚すぎるため、疲労特性が劣化しやすくなる。したがって、めっきと鋼線との密着性及び疲労特性を両立させるためには、Zn-AlめっきのFe量を3.0%以下に制限する。また、疲労特性を高めるには、合金層の厚みを薄くすることが好ましい。したがって、Zn-AlめっきのFe量を一定量以下に制限することが更に好ましい。1500MPaクラスでは、Fe量を3.0%以下に制限することが好ましい。1800MPaクラスおよび2000MPaクラスでは、Fe量を2.0%以下に制限することが好ましい。一方、めっきと鋼線との界面に合金層(Fe-Al系合金生成層)が形成されると、めっきと鋼線とが確実に密着する。したがって、Zn-Alめっきには、0.01%以上のFeが含まれることが好ましい。

【0043】

Zn-Alめっきには、更に、Siを添加することが好ましい。なお、Zn-Alめ

10

20

30

40

50

きのSi量は、Zn-Alめっき浴のSi含有量によって制御する。

【0044】

Siは、鋼線とめっきとの界面に生じる合金層（Fe-Al系合金生成層）の成長を抑制する元素である。めっきと鋼線との界面で、合金層の局所的な成長を抑制するためには、Zn-Alめっきに含まれるSi量を0.05%以上にすることが好ましい。一方、Zn-AlめっきのSi量が2.0%を超えると、合金層の厚みの増加を抑制する効果が飽和し、めっき自体が硬くなって、疲労強度が低下することがある。したがって、Zn-AlめっきのSi量の上限を2.0%以下に制限することが好ましい。更に疲労強度を高めるには、Zn-AlめっきのSi量の上限を1.5%以下に制限することが好ましい。

【0045】

また、Siを含有すると、合金層の成長に及ぼすめっき浴の温度や、冷却速度の影響が緩和される。したがって、めっき浴の温度が高い場合や、冷却速度が遅い場合に、合金層の成長を抑制するには、Siを含有させることが好ましい。

【0046】

なお、Zn-Alめっきの化学成分は、酸洗腐食抑制剤を添加した酸に常温で数分間浸漬することにより、溶解させた後、溶液を誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析、原子吸光法によって行うことができる。他にJIS H0401に示す方法で可能である。例えば、ヘキサメチレンテトラミンを塩酸に溶かし、溶液を水で希釈した試験液にめっきを溶解し、溶液をICPで化学分析する方法である。この方法では、めっき層及び合金層（Fe-Al系合金生成層）が溶解する。また、めっき鋼線に曲げなどの加工を施し、め

【0047】

Zn-Alめっきの化学成分のうち、Al、Si、Feを除く残部は、Zn及び不可避免の不純物である。ここで、不可避免の不純物とは、Mg、Cr、Pb、Sb、Sn、Cd、Ni、Mn、Cu、Ti等のめっきの過程で不可避免に混入する元素を意味する。なお、これら不可避免の不純物の含有量は、合計で1%以下とすることが好ましい。

【0048】

次に、Zn-Alめっきのめっき層の組織について説明する。

【0049】

めっき層の組織は、凝固組織である。溶融Zn-Alを冷却すると、Al濃度が共晶点（6%）未満の場合、まず初晶であるZnリッチ層（初晶Znリッチ相）が析出し、その後、それを埋めるZn-AlのAlリッチ相（共晶）が生成する。一方、Al濃度が、共晶点以上の場合、まず初晶である初晶Alリッチ相が析出し、その後、それを埋めるようにZnリッチ相（共晶）が生成する。

【0050】

先に析出する初晶（初晶Alリッチ相または初晶Znリッチ相）が粗大になると、めっきの割れ及び剥離の起点となり、疲労強度が低下する。したがって、めっき層の初晶の径を、疲労強度に悪影響を及ぼさないように、10μm以下に限定する。更に、疲労強度を高めるには、初晶の径を、5μm以下にすることが好ましい。初晶の微細化は、めっき浴の温度を低下させること、めっき後の冷却速度を速くすること、及び両者の兼ね合いによって行われる。したがって、初晶を10μm以下にするためには、めっき浴の温度を低くすること、及びめっき後の冷却速度、即ち、鋼線をめっき浴から引き上げ、冷却する際の、冷却速度を速くすることなどを兼ね合わせながら行う必要がある。また、初晶の径の下限は、めっき浴の温度、めっき後の冷却速度など、操業上の制約によって、1μm以上とすることが好ましい。

【0051】

初晶は、円形の場合もあるが、通常は、楕円形の場合が多い。初晶が楕円形である場合は、初晶の径を、長径と短径の平均値として求める。なお、初晶の径は、SEM組織写真を画像処理して、円相当径を求めてもよい。また、めっき後の冷却速度が速い場合、初晶

10

20

30

40

50

の形態がデンドライト状になることがある。このような場合は、初晶の径を、デンドライトの幅として測定する。初晶の径の測定は、SEMを用いて測定することができる。本発明では、2000倍で10視野又はそれ以上を写真撮影して初晶の径を測定し、その平均値を求める。

【0052】

更に、Zn-Alめっきのめっき層と鋼線の母相との界面に生成する合金層(Fe-Al系合金生成層)について説明する。

【0053】

Zn-Alめっきのめっき層と鋼線の母相との界面に存在する合金層(Fe-Al系合金生成層)の厚さは、5 μ mを超えると、Zn-Alめっき鋼線の疲労特性が劣化するため、上限を5 μ mに制限する。更に、好ましくは合金層の厚さを3 μ m以下とする。この合金層の厚さの実際上的下限値は10nmである。一方、Zn-Alめっきと鋼線との密着性を高めるためには、合金層の厚さの下限を0.05 μ m以上とすることが好ましい。合金層の厚さを5 μ m以下にするには、後述する実施例において具体的に示されるように、めっき層中のSi含有量を増やすこと、めっき浴の温度を低くすること、被めっき鋼線浸漬時間の短縮、及びめっき後の冷却速度を速めること、及びこれらの兼ね合いによって行うことができる。例えば、めっき浴の温度が高い場合、又は冷却速度を遅くしても、Si含有量を増やすことによって、合金層の厚さを5 μ m以下にすることが可能である。

【0054】

本発明では、合金層(Fe-Al系合金生成層)の厚さの測定は、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて行う。TEM観察は、合金層の厚さに応じて、5000~20000倍で行い、倍率に応じて、10視野又はそれ以上の組織写真を撮影し、合金層の厚さの平均値を求める。また、TEMによる観察と、エネルギー分散型X線分光法(EDS)により、めっき層と鋼線の母相との界面の合金層の存在を確認することができる。合金層は、高分解能の電解放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)及びEDSによっても確認することができる。

【0055】

従来技術である二浴式のZn-Al合金めっき方法では、一浴目にZn浴を行い、二浴目に10%Al-Zn浴を行う。この結果、めっき部分Gと地鉄Sとの界面にFe-Zn-Al合金層Aが形成される(図1A)。このFe-Zn-Al合金層Aは比較的硬度が高いため、疲労破壊の亀裂発生箇所となる場合がある(図1B)。Fe-Zn-Al合金層Aのこの亀裂に応力が集中する結果、鋼線の地鉄層Sまでさらに亀裂が進行する場合もある(図1C)。

一方、本発明の一態様にかかる合金層(Fe-Al系合金生成層)の合金部分は、下に詳述するように、実質的にZnを含まない、無Zn合金ないし低Znの合金(Al-Fe柱状晶)である。この合金層近辺に少量の残留Znが含まれる場合であっても、Znは、AlおよびFeの合金の柱状晶の間隙に単独で存在する。従って、合金層の合金部分は、実質的にAlおよびFeの合金からなる。このFe-Al系合金生成層は、上記のFe-Zn-Al合金層Aと比較して、疲労特性に優れ、疲労破壊が発生しにくい。

合金層の合金部分は、Zn-AlめっきがSiを含有しない場合は、Al₃Fe₂の柱状晶の層と、Al₅Fe₂の柱状晶の層とからなる。つまり、合金層の金属組織組成において、上記の2種の柱状晶が最も多く含まれる種類の組織である。即ち、合金層は複層構造であり、鋼線側の層(下層)はFe比率が高く合金化が進んだAl₅Fe₂、めっき側の層(上層)は合金化度の低いAl₃Fe₂となる。このような複層構造を形成すると、層自体の内部応力の低下及び下層と上層との界面の応力差が低減され、めっきの密着性が更に向上すると推定される。

【0056】

一方、Zn-AlめっきがSiを含有する場合、上述のAl₃Fe₂の柱状晶の層とAl₅Fe₂の柱状晶の層とからなる合金層(柱状晶層という)と、めっき層との間に、Al-Fe-Siの粒状晶からなる層(粒状晶層という。)が生成する。したがって、S

10

20

30

40

50

i を添加した Zn - Al めっきでは、粒状晶層が、鋼線から Zn - Al めっきへの Fe の拡散を抑制し、柱状晶層の成長を抑制すると考えられる。また、粒状晶層は、柱状晶層とめっき層との界面の応力差を緩和し、その結果、更に、良好な密着性が発現すると推定される。

【 0 0 5 7 】

特に、Si の含有による粒状晶層の生成に及ぼす、めっき浴の温度や、冷却速度による影響は小さい。この原因は、明確ではないものの、Si の含有による粒状晶の生成は、めっき浴の温度や、冷却速度が変動する場合でも、合金層の成長の抑制に有効である。また、粒状晶層は、柱状晶層とめっき層との界面の応力差を緩和し、その結果、更に、良好な密着性が発現すると推定される。

10

【 0 0 5 8 】

なお、 Al_5Fe_2 の柱状晶、 $Al_3\cdot_2Fe$ の柱状晶、Al - Fe - Si の粒状晶は、TEM による組織観察及び電子線回折により、結晶構造を特定し、同定することができる。また、合金層には微細な粒状の Zn 又は Zn - Al からなる相が存在することがある。この Zn 又は Zn - Al からなる相は、 $Al_3\cdot_2Fe$ の柱状晶の粒界、 Al_5Fe_2 の柱状晶の粒界、柱状晶層の上層と下層との界面、柱状晶層と粒状晶層との界面に存在する。

【 0 0 5 9 】

次に、本発明の Zn - Al めっき鋼線の特性について説明する。

【 0 0 6 0 】

ねじり回数：ねじり回数は、ねじり試験による破断までのねじり回数であり、鋼線の延性の指標である。本発明者らは、ねじり回数が 18 回以上になると、Zn - Al めっき鋼線の延性が高く、疲労特性、特に腐食疲労特性が顕著に向上することを初めて明らかにした。したがって、50 本、好ましくは 100 本の試験片を用いてねじり試験を行い、全ての試験片のねじり回数が 18 回以上であり、ねじり回数の最小値が 18 回以上であることが好ましい。

20

【 0 0 6 1 】

ねじり試験は、線径の 100 倍のつかみ間隔が得られる試験片を用いて行う。Zn - Al めっき鋼線から採取した試験片の両端を、線径の 100 倍の間隔でつかみ、たわまない程度に緊張しながら、つかみ部の一方を同一方向に回転させる。ねじり速度を 10 rpm として、ねじり試験を行い、破断した際のねじり回数を評価する。また、製造された Zn - Al めっき鋼線から連続的に 50 本、好ましくは 100 本のねじり試験片を採取してねじり試験を行う。

30

【 0 0 6 2 】

疲れ限度：疲れ限度と引張強さとの比は、0.22 以上であることが好ましい。この理由は、めっき鋼線の引張強さの増加に応じて設計応力が高まるためである。疲れ限度と引張強さとの比が 0.22 以上になると、高疲労強度化のメリットが大きくなり、橋梁の長寿命化が達成される。橋梁の耐久性を更に高めるには、疲れ限度と引張強さとの比は、0.25 以上であることが更に好ましい。

【 0 0 6 3 】

本発明では、Zn - Al めっき鋼線の疲労特性を部分片振り引張り疲労試験で評価する。めっき鋼線の引張強度に応じて最小応力を固定し、最大応力を変化させて、繰返し数が 200 万サイクルでの疲れ限度（最大応力から最小応力を引いた値）を求める。最小応力は、1500 MPa の鋼線の 490 MPa を基準にし、引張強度に応じて最小応力を変化させる。例えば、1600 MPa の鋼線では、最小応力を $490 \times 1600 / 1500$ で計算し、523 MPa とする。また、例えば、1800 MPa の鋼線では、最小応力を $490 \times 1800 / 1500$ で計算し、588 MPa とする。また、例えば、2100 MPa の鋼線では、最小応力を $490 \times 2100 / 1500$ で計算し、686 MPa とする。

40

【 0 0 6 4 】

次に、疲労特性に優れた高強度 Zn - Al めっき鋼線の製造に用いる線材について説明

50

する。なお、線材とは、冷間での伸線加工前の素材であり、熱間圧延後、圧延線材にパテニング処理を施して製造される。

【0065】

伸線加工性と強度の観点から、鋼線の母相の金属組織組成において、伸線加工パーライト組織が最も多く含まれる種類の組織であることが好ましい。更に好ましくは線材の組織全体が、実質的にパーライトであることが好ましい。また、伸線加工前の線材のパーライト組織分率は、Zn-Alめっき鋼線の伸線加工パーライト組織の分率と、ほぼ同じである。そのため、伸線加工前の線材のフェライト、ベイナイト等の非パーライト組織の分率が増加すると、Zn-Alめっき鋼線の疲労特性及び延性が低下することがあり、線材のパーライト組織分率は92%以上であることが好ましい。より好ましいパーライト組織の分率は95%以上である。パーライトの組織分率は、SEMで倍率が2000で10視野以上を写真撮影し、画像処理によってパーライト組織の面積分率を測定し、その平均値を求めた値である。なお、観察する場所は、線材の表層から $d/4$ の位置である(d :鋼線の直径)。また、伸線加工前の線材のパーライトは、Zn-Alめっき鋼線のパーライト分率から推定することができる。

10

【0066】

パーライト組織のブロックサイズは、線材の伸線加工性、及び、伸線加工後のZn-Alめっき鋼線のねじり回数と疲労特性に影響を与える因子である。パーライト組織のブロックサイズが $25\mu\text{m}$ 以下にすると、伸線加工性の低下やねじり回数、疲労特性の劣化を抑制することができる。したがって、パーライト組織のブロックサイズの好ましい上限は、 $25\mu\text{m}$ 以下である。

20

【0067】

パーライト組織のブロックサイズの測定方法は、一般には、エッチピット法や、電子後方散乱回折像法(EBSD:Electron Back Scatter Diffraction Pattern法)によって測定することができる。本発明では、精度良くパーライト組織のブロックサイズを測定するために、EBSD法を採用する。パーライト組織のブロックサイズの測定は、線材の表層から $d/4$ (d :鋼線の直径)の位置で行い、3視野の平均値を求める。

【0068】

なお、ブロックサイズは、熱間圧延の仕上げ温度、熱間圧延後の冷却速度、Mo、V、B、Al、Ti、Nb、Zr等の合金元素に影響される。したがって、熱間圧延機の能力に応じて、製造条件、合金元素の種類と添加量を調整し、パーライト組織のブロックサイズを制御する。

30

【0069】

線材のパーライト組織中のセメントイト厚みは、伸線加工後の鋼線の延性に影響し、Zn-Alめっき鋼線の疲労特性にも影響を与える。Zn-Alめっき鋼線のセメントイト厚みが増加すると、伸線加工時のセメントイトの加工性が低下する。その結果、Zn-Alめっき鋼線のねじり回数が劣化する頻度が増加し、疲労特性が若干低下する。したがって、線材のセメントイト厚みを $0.03\mu\text{m}$ 以下にすることが好ましい。

【0070】

パーライト組織において、同一のラメラ間隔であっても、セメントイト厚みはC量が増加するほど厚くなる。また、伸線加工後のZn-Alめっき鋼線のパーライト組織のセメントイト厚み及びC量は、線材のセメントイト厚み及びC量に影響される。そこで、線材のセメントイト厚み及びC量と、Zn-Alめっき鋼線のねじり回数及び疲労特性との関係について調査した。その結果、1800MPaクラスでは、セメントイト厚みが $0.03\mu\text{m}$ 以下で且つC量が $0.027\times C\%$ 以下であれば、高強度のZn-Alめっき鋼線であっても良好なねじり回数と疲労特性が得られることが明らかとなった。2000MPaクラスでは、上記のC量を $0.026\times C\%$ 以下とする。このため、線材のセメントイト厚みを $0.03\mu\text{m}$ 以下とし、且つ、 $0.027\times C\%$ 以下(1800MPaクラス)または $0.026\times C\%$ 以下(2000MPaクラス)にすることが好ましい。

40

50

【0071】

本発明の線材のセメント厚みの測定は、TEMを用いて行う。TEM観察に用いる試料は、熱間圧延後にコイル状に巻かれた圧延線材の線材重なり部から採取し、 $d/4$ (d は線材の直径)の部位を観察視野とする。TEM観察は、セメント板に垂直な視野を選択して、10000~20000倍の写真撮影を行い、10視野以上の平均値でセメント厚さを求める。

【0072】

また、線材の引張強さが大きくなると、伸線加工後の鋼線の強度も大きくなる。線材の引張強さが1250MPa以上であると、伸線加工によってZn-Alめっき鋼線の引張強さを1800MPa超とする際に、延性の低下を抑制することができる。また、線材の引張強さが1350MPa以上であると、伸線加工によってZn-Alめっき鋼線の引張強さを2000MPa超とする際に、延性の低下を抑制することができる。また、線材の長手方向の強度ばらつきを50MPa以下にすると、めっき鋼線のねじり回数の低下、疲労特性の低下を抑制することができる。本発明の線材の引張試験は、コイル状に巻かれた線材の1巻を12等分して引張試験片を採取して行う。また、線材の引張強さのばらつきを求める場合は、3巻のコイルから試験片を採取し、合計36本の引張試験を行い、その引張強さの最大値と最小値を求める。

【0073】

次に、本発明のZn-Alめっき鋼線の製造方法について説明する。本発明のZn-Alめっき鋼線は、熱間圧延後のパテント処理、伸線加工、一浴法で、フラックス処理し、溶融Zn-Alめっきの工程で製造される。

【0074】

本発明の線材は、鋼片を熱間圧延し、そのまま熱間圧延線材を、1500MPaクラスでは500~600、1800MPaクラス及び2000MPaクラスでは、520~600のソルト浴中に冷却する、圧延パテント処理を施して製造する。一方、汎用の材料の製造には、熱間圧延線材を再加熱し、Pb浴中に浸漬する再加熱パテント処理が採用されることが多い。

【0075】

圧延パテント処理によって製造された線材(圧延パテント材)の強度は、再加熱パテント処理によって製造された線材(再加熱パテント材)よりも高くなる。そのため、本発明の線材は、少ない伸線加工歪みで鋼線の強度を高めることが可能であり、Zn-Alめっき鋼線のねじり回数及び疲労特性が顕著に向上する。

【0076】

熱間圧延後の冷却速度：熱間圧延後、線材をソルト浴に浸漬するまでの冷却速度は、遅すぎると冷却中に粗大なパーライト組織が発生し易くなる。したがって、伸線加工性を向上させるためには、冷却速度を10/s以上にすることが好ましい。

【0077】

ソルト浴温度：1600MPaクラスの鋼線では、ソルト浴の温度を500~600とすることが好ましい。また、1800MPaクラスまたは2000MPaクラスの鋼線ではソルト浴の温度を520~600とすることが好ましい。

ソルト浴温度を上記の下限温度以上にすれば、伸線加工性や疲労特性を劣化させるベイナイト組織の発生頻度を抑制できる。一方、ソルト浴温度を上記上限温度以下にすれば、パーライト組織の好適な微細性が確保できる。したがって、Zn-Alめっき鋼線の強度、延性及び疲労特性を向上させるために、ソルト浴の温度を上記範囲に制限することが好ましい。

【0078】

次に、本発明では、圧延パテント処理を行った線材を素材として、冷間での伸線加工を行う。

【0079】

伸線加工歪み：本発明の線材を素材とする場合、Zn-Alめっき鋼線の強度を制御す

10

20

30

40

50

るために、1500MPaクラスでは、伸線加工歪みが、真歪みで1.3~2.0の範囲であることが好ましく、1800MPaクラスおよび2000MPaクラスでは、真歪みで1.5~2.0の範囲であることが好ましい。なお、Zn-Alめっき鋼線の強度を制御するための伸線加工歪みは、パテント処理後の線材の強度、伸線加工時の加工硬化率を変化させる鋼の成分組成、各ダイスの減面率や伸線加工速度等の伸線加工条件で変化する。したがって、所望の強度を得るために、上記の範囲内で適宜伸線加工歪みを調整して、本発明のZn-Alめっき鋼線を伸線加工する。ここで、伸線加工の真歪みとは、 $2 \times \ln$ (伸線前の線径 / 伸線後の線径) で表す値である (\ln は、自然対数を示す)。
【0080】

伸線加工時の鋼線の温度：伸線加工時の鋼線の温度は、セメントタイトの分解を抑制し、Cの拡散を抑制するため、250以下に制御することが好ましい。伸線加工時の鋼線の温度を250以下にすると、フェライト中のC濃度の増加が抑制され、優れた延性を確保することができる。Zn-Alめっき鋼線のねじり特性を向上させるために、伸線加工時の鋼線の温度を200以下に制御することが更に好ましい。鋼線の温度は、接触式温度計、放射温度計等によって測定することができる。また、伸線加工時の鋼線の温度を制御する方法は、冷却伸線技術の適用、伸線速度の低下、摩擦係数の低い伸線潤滑剤の採用、適切なダイス形状、適切な1ダイス当たりの減面率、等の種々の方法があり、これらの技術を単独で、または、組合せて採用することができる。

【0081】

更に、本発明では、伸線加工後に鋼線に対してローラー矯直加工、加熱処理の一方または双方を行うことが好ましい。加熱処理では、例えば1800MPaクラスでは、400~500で1~60sの間鋼線を保持する。2000MPaクラスでは、450~550で1~60sの間鋼線を保持する。

【0082】

ローラー矯直加工：ローラー矯直加工は、鋼線の残留歪みを低減させ、高強度化に伴って劣化するねじり回数を向上させる効果がある。その結果、最終的にZn-Alめっき鋼線の疲労特性を向上させることができる。

【0083】

加熱処理：加熱処理も、鋼線の残留歪みを低減させ、ねじり回数及び疲労特性を向上させる効果を発現する。効果を得るためには、加熱処理の温度を、上記の温度範囲の下限温度以上とすることが好ましい。一方、鋼線の強度を確保するためには、加熱温度を上記の温度範囲の上限温度以下とすることが好ましい。また、加熱処理の効果を得るには、保持時間を1s以上にすることが好ましい。一方、鋼線の強度を確保するためには、保持時間を60s以下にすることが好ましい。加熱方法は、例えば、加熱炉、温度を制御した浴への浸漬など、通常の熱処理方法を採用することができる。

【0084】

伸線加工後、または更に上記の鋼線に、ローラー矯直加工、上記の加熱処理を施した後、Zn-Alめっきを行う。Zn-Alめっきは、所定のめっき層の組成と同一の配合割合でZn-Al、必要に応じてSiを含む溶融金属浴に、基材となる鋼線を浸漬させる等の手段を用いることができる。なお、被めっき鋼線をめっき浴に浸漬する前には、被めっき鋼線のめっき濡れ性、めっき密着性を改善する等の目的で、アルカリ脱脂処理、酸洗処理を施すのが一般的である。

【0085】

被めっき鋼線をめっき浴に浸漬する前に、フラックス処理を行う。

従来の技術である、二浴式のZn-Al合金めっき方法では、塩化アンモニウムを主成分とするフラックスが用いられていた。しかし、従来の塩化アンモニウムフラックス処理後に、Zn-Al合金めっき浴を行っても、めっきが十分に付着しない。これは、塩化アンモニウムフラックスが、Alを含むZn-Alめっき浴中で分解するためである。従来技術では、この問題を回避するために、Znめっきによる前めっき処理を行う必要が生じる。このため、全体として2度のめっき工程を含む、二浴式のZn-Al合金めっき方法

10

20

30

40

50

が行われていた。

本発明の一態様にかかる方法では、Znめっきによる前めっき処理を行わない。これに替わって、塩化アンモニウム以外の成分を含むフラックスが開発された。以下に記載するフラックスを用いることで、Zn-Alめっきを効率的に付着させることができる。

フラックス処理：フラックス処理には、塩化亜鉛、塩化アンモニウム、アルカリ金属の塩化物、ふっ化物、塩化すず等を用いる。フラックスは、塩化亜鉛を主成分とし、塩化カリウム、ふっ化すずを含むものが好ましく、塩化アンモニウム、アルカリ金属の塩化物、塩化すずの1種又は2種以上を更に含有してもよい。フラックス処理を施した後、被めっき鋼線を乾燥させ、めっき浴に浸漬する。フラックスの組成は、特に限定しないが、例えば、フラックス全濃度が10～40%水溶液で、 Zn^{2+} イオンが30～40%、 K^{+} イオンが8～12%、 Sn^{2+} イオンが2～3%、 Cl^{-} イオンと F^{-} イオンが合計で45～60%になり、かつpHが0.5～2.0の範囲に収まるものを使用すればよい。フラックスの浸漬時間は0.5s以上とすることが好ましい。

【0086】

本発明では、フラックス以外の処理方法として、無酸化炉と還元炉の複合熱処理もしくは全還元炉を用いて被めっき鋼線を加熱還元焼鈍した後、めっき浴に浸漬し、引き上げを行う方法を用いても良い。Zn-Alめっき後は、ガスワイピング方式等で所定のめっき付着量制御を行い、その後冷却する工程を連続的に適用する方法を用いることができる。

【0087】

Zn-Alめっき浴のAl濃度は、所望のZn-Alめっき中のAl量に応じて、3.0～15.0%の範囲内で調整する。めっきの耐食性を高める場合には、Al量を6.0%以上にすることが好ましく、8.0%以上にすることが更に好ましい。また、Zn-AlめっきにSiを含有させる場合は、所望のZn-Alめっき中のSi量に応じて、2.0%以下を添加する。実際上のSi添加量の下限値は0.01%以上である。合金層の成長を抑制するために、好ましくは、Siを0.05%以上添加する。また、めっきの硬化を抑制するには、Si量を1.5%以下にすることが好ましい。なお、溶融Zn-Alめっき浴の組成は、めっき浴中からサンプルを採取し、塩酸原液に溶解し、化学分析を行って求めることができる。

【0088】

また、被めっき鋼線を溶融めっき浴に浸漬すると、めっきと鋼線母層との界面では、合金層の形成が開始する。更に、めっき浴から引き上げた後、めっき鋼線の温度が約300以下に低下するまで合金層が成長する。したがって、界面の合金層厚さの制御は、めっき浴温度、被めっき鋼線浸漬時間、めっき後の冷却速度等を調整することで可能である。

【0089】

適正な界面合金層さを有するめっき層の形成条件は、対象となる鋼線の種類、めっき浴成分やその温度等により最適条件が多少、異なるため、特に限定するものではない。本発明では、例えば、Zn-10%Al-0.5Siめっきの場合、凝固温度は420程度となることから、440～520の溶融金属浴に、鋼線を1～60s間浸漬した後、10～20/sの冷却速度で冷却することが好ましい。本発明対象のめっき浴は、その浴組成により凝固温度が変化し、その凝固温度範囲は約390～450となる。従って、凝固温度より20～100高い温度のめっき浴温(410～550)のめっき浴に、浸漬時間が1～60s、凝固後の冷却速度が5～50/s、の条件から、それぞれ最適な条件を選択することで、適正な合金層を有するZn-Alめっき鋼線を得ることができる。なお、合金層の成長を抑制し、初晶の径を微細にするには、めっき浴への浸漬時間を15s以下、冷却速度を10/s以上にすることが好ましい。

【実施例】

【0090】

以下、実施例により本発明の一態様の効果を更に具体的に説明する。
(第1実施例)

【0091】

C : 0 . 7 7 %、S i : 0 . 2 2 %、M n : 0 . 7 8 %、P : 0 . 0 0 6 %、S : 0 . 0 0 8 %、A l 0 . 0 3 1 %を含有し、残部がF e及び不可避免的不純物からなる鋼材を、熱間圧延して線材とした。この線材をそのまま525 のソルト浴で冷却してパテント処理を施した。更に、この線材を冷間で伸線加工し、線径4.9 mmの鋼線を製造した。鋼線を脱脂、酸洗後、60 のフラックス水溶液に10秒浸漬、乾燥後、表1~3に示す条件で、めっきを施した。なお、めっき厚みはワイピングによって50 μmになるように調整した。

【0092】

また、Zn-Alめっき用のフラックスは、フラックス全濃度が15%、pHが1.0の水溶液であり、Zn²⁺イオン=30~40%、K⁺イオン=8~12%、Sn²⁺イオン=2~3%、Cl⁻イオンとF⁻イオンを合計で45~50%に調整した。また、熔融Znめっき用のフラックスには、7%NH₄Cl水溶液を用いた。

10

【0093】

なお、試験No.76~79は、Zn-Alめっきでなく、熔融亜鉛めっきを行ったサンプルである。また、試験No.85~90は、Znめっきを施した後、フラックス処理を行わず、直ちにZn-Al系合金めっきを施す二浴法を適用したサンプルである。

【0094】

表1及び2のめっき組成は、市販の酸洗腐食抑制剤を1mL、HClを140mL、それらを1Lの純水に溶解して作成したHClに常温で数分間浸漬することにより、めっき層と合金層(Fe-Al系合金生成層)を溶解し、ICP分析することにより求めた。

20

【0095】

めっき鋼線のSEM観察を行い、母材の伸線加工パーライト組織分率、めっき層の初晶の径を測定した。また、合金層(Fe-Al系合金生成層)をTEMによって観察し、合金層の厚さを測定し、界面合金層の状態を評価した。なお、界面合金層の状態の評価は、以下のとおりである。

A : 界面合金層がAl₅Fe₂の柱状晶と、Al₃.₂Feの柱状晶と、Fe-Al-Siの粒状晶とからなる3層

B : 界面合金層がAl₅Fe₂、Al₃.₂Feの柱状晶と、Alの柱状晶とからなる2層

C : 界面合金層がFe-Alの柱状晶からなる1層

30

D : 界面合金層がZn-Fe、もしくはZn-Fe-Alからなる1層

【0096】

めっき鋼線の耐食性の評価は、100mm長さに切断しためっき鋼線を用いて、塩水噴霧試験(JIS Z 2371)を360時間行い、赤錆発生までの時間で行った。記号の意味は下記のとおりである。

A : 赤錆発生までの時間が360時間以上

B : 赤錆発生までの時間が300時間以上360時間未満

C : 赤錆発生までの時間が240時間以上300時間未満

D : 赤錆発生までの時間が240時間未満

表1~3にめっき組成と腐食試験結果、界面合金層観察結果を示す。

40

【0097】

【表 1】

めっき No.	めっき組成(質量%)				浴温	浸漬時間 s	冷却速度 °C/s	合金層厚さ μm	耐食性	合金層 の状態	初晶の径 (μm)	備考
	Al	Si	Fe	Zn								
1	8.2		1.5	残	450	5	18	1.2	A	B	2.1	本発明例
2	8.1		1.8	残	450	5	15	1.4	A	B	3.2	
3	7.9		2.0	残	450	5	12	1.6	A	B	4.2	
4	10.1		1.6	残	450	5	18	1.3	A	B	2.2	
5	10.3		1.8	残	450	5	15	1.4	A	B	3.0	
6	10.0		1.9	残	450	5	12	1.5	A	B	3.8	
7	9.9		1.3	残	450	2	15	1.0	A	B	2.9	
8	10.2		2.2	残	450	10	15	1.8	A	B	3.1	
9	9.8		1.9	残	480	5	18	1.5	A	B	4.2	
10	10.0		2.1	残	480	5	15	1.6	A	B	4.6	
11	10.2		2.3	残	480	5	12	1.8	A	B	5.0	
12	10.1		2.4	残	500	5	18	1.8	A	B	4.2	
13	9.9		2.6	残	500	5	15	2.0	A	B	4.8	
14	10.0		2.8	残	500	5	12	2.2	A	B	5.2	
15	10.3		2.5	残	550	5	18	1.9	A	B	4.5	
16	9.7		2.7	残	550	5	15	2.1	A	C	4.9	参考例
17	10.1		3.2	残	550	5	12	2.4	A	C	5.5	
18	10.0		3.0	残	550	10	15	2.3	A	C	7.9	
19	12.1		2.1	残	450	5	12	1.6	A	B	3.5	本発明例
20	12.0		1.8	残	450	5	15	1.4	A	B	2.9	
21	12.3		2.0	残	450	5	18	1.2	A	B	2.0	
22	11.8		1.1	残	450	3	18	0.9	A	B	1.9	
23	12.0		2.1	残	450	10	18	1.7	A	B	2.3	
24	11.9		2.3	残	500	3	18	1.8	A	B	4.2	
25	12.0		2.5	残	500	5	18	2.0	A	B	4.3	
26	12.2		2.8	残	500	10	18	2.2	A	C	4.2	参考例
27	12.0		3.3	残	550	10	15	2.5	A	C	5.6	
28	15.0		1.9	残	480	5	18	1.5	A	B	4.2	本発明例
29	15.2		2.1	残	480	5	15	1.7	A	B	4.5	
30	14.9		2.4	残	480	5	12	1.8	A	B	5.1	

10

20

30

表 1 中、A l 含有量、S i 含有量の空欄はその元素を意図的には添加しないことを意味する。

【 0 0 9 8 】

【表 2】

めっき No.	めっき組成(質量%)				浴温	浸漬時間 s	冷却速度 °C/s	合金層厚さ μm	耐食性	合金層 の状態	初晶の径 (μm)	備考
	Al	Si	Fe	Zn								
31	14.9		2.3	残	500	3	18	1.7	A	B	3.9	本 例 発 明
32	15.1		2.5	残	500	5	18	2.0	A	B	4.2	
33	15.0		2.9	残	500	10	18	2.4	A	C	4.1	
34	3.0		1.5	残	450	5	18	1.2	C	B	3.0	本 発 明 例
35	3.3		1.7	残	450	5	15	1.4	C	B	2.9	
36	3.1		2.0	残	450	5	12	1.6	C	B	4.0	
37	5.9		1.5	残	450	5	18	1.2	B	B	2.0	
38	6.2		1.8	残	450	5	15	1.5	B	B	3.0	
39	6.0		2.1	残	450	5	12	1.7	B	B	4.3	
40	6.1	0.2	0.2	残	450	5	18	0.2	B	A	1.9	
41	6.0	0.2	0.3	残	450	5	15	0.2	B	A	3.1	
42	5.8	0.3	0.4	残	450	5	12	0.3	B	A	3.8	
43	9.9	0.2	0.1	残	450	5	40	0.1	A	A	1.0	
44	10.2	0.5	0.1	残	450	5	40	0.1	A	A	0.9	
45	10.0	2.0	0.2	残	450	5	12	0.2	A	A	4.0	
46	8.1	0.2	0.4	残	430	5	12	0.3	A	A	4.1	
47	8.0	0.2	0.3	残	430	5	15	0.3	A	A	2.9	
48	8.2	0.3	0.2	残	430	5	18	0.2	A	A	2.0	
49	10.3	0.1	0.3	残	450	5	18	0.3	A	A	2.1	
50	10.0	0.2	0.4	残	450	5	15	0.3	A	A	3.0	
51	9.9	0.1	0.5	残	450	5	12	0.4	A	A	4.0	
52	9.7	0.2	0.4	残	450	10	15	0.3	A	A	3.1	
53	10.1	0.2	0.3	残	450	5	15	0.3	A	A	3.0	
54	9.8	0.2	0.2	残	450	3	15	0.2	A	A	3.0	
55	10.0	0.5	2.0	残	550	5	8	1.7	A	A	4.5	
56	10.2	0.6	0.8	残	500	5	18	0.7	A	A	4.2	
57	9.9	0.5	0.4	残	480	5	18	0.3	A	A	4.0	
58	10.0	0.5	0.3	残	450	5	15	0.3	A	A	3.0	
59	10.2	0.4	0.2	残	450	5	12	0.2	A	A	4.1	
60	10.0	0.9	0.4	残	480	5	18	0.3	A	A	4.0	

10

20

30

【 0 0 9 9 】

【表 3】

めっき No.	めっき組成(質量%)				浴温	浸漬時間 s	冷却速度 °C/s	合金層厚さ μm	耐食性	合金層 の状態	初晶の径 (μm)	備考
	Al	Si	Fe	Zn								
61	10.1	1.0	0.4	残	480	5	18	0.3	A	A	4.0	本発 明例
62	9.8	1.0	0.5	残	480	5	15	0.4	A	A	4.5	
63	10.0	1.1	0.7	残	480	5	12	0.7	A	A	5.0	
64	10.2	1.5	0.4	残	480	5	18	0.3	A	A	4.1	
65	11.8	0.2	0.3	残	450	5	18	0.3	A	A	2.0	
66	12.1	0.3	0.2	残	450	5	15	0.2	A	A	2.9	
67	12.3	0.2	0.1	残	450	5	12	0.1	A	A	4.0	
68	12.0	0.6	0.3	残	480	5	18	0.3	A	A	3.9	
69	11.9	0.5	0.8	残	500	5	18	0.7	A	A	4.2	
70	12.2	0.5	2.0	残	550	5	8	1.7	A	A	4.5	
71	12.0	1.0	0.6	残	500	15	18	0.4	A	A	4.3	
72	12.1	1.1	0.4	残	500	10	18	0.3	A	A	4.1	
73	12.0	1.0	0.2	残	500	3	18	0.2	A	A	4.2	
74	14.9	0.2	0.2	残	480	5	18	0.2	A	A	3.9	
75	15.0	0.3	0.3	残	480	5	15	0.3	A	A	4.6	
76	15.2	0.2	0.5	残	480	5	12	0.4	A	A	4.9	
77				残	450	1	18	-	D	D	-	比較 例
78			2.1	残	460	5	15	2.5	D	D	-	
79			5.2	残	500	5	15	2.6	D	D	-	
80			9.9	残	550	5	15	2.5	D	D	-	
81	2.0		1.5	残	430	5	15	1.2	D	C	3.0	
82	2.1		1.8	残	430	5	18	1.4	D	C	2.0	
83	2.2	0.2	0.4	残	430	5	18	0.3	D	A	2.3	
84	10.0		7.9	残	550	20	8	6.0	A	C	19.8	
85	10.2	0.2	1.5	残	550	5	5	1.2	A	A	20.1	
86	12.0		4.0	残	460	5	18	10.4	A	D	2.0	
87	11.9		4.1	残	460	5	18	10.6	A	D	2.1	
88	12.1		5.2	残	460	5	18	12.6	A	D	2.0	
89	12.0		5.6	残	460	5	18	12.5	A	D	1.9	
90	11.8	0.3	5.4	残	460	5	18	12.0	A	D	2.2	
91	11.7	0.3	5.5	残	460	5	18	12.1	A	D	2.0	

表 3 中、Al 含有量、Si 含有量の空欄は意図的には添加しないことを意味する。めっき No. 77 ~ 80 は、溶融亜鉛めっきである。めっき No. 86 ~ 91 は、二浴法である。

【 0 1 0 0 】

以上の結果から、本発明のめっき組成を使用して、浴温、浸漬時間、冷却速度を調整することにより、本発明で要求される範囲を満たす合金層の厚さ及び初晶の径を有する Zn - Al めっき組成及び組織が得られ、これらは耐食性に優れることがわかる。

以下、別の実施例により本発明の別の態様の効果を更に具体的に説明する。

本発明の要求される範囲を満たす合金層の厚さ及び初晶の径を有するものが耐疲労性に優れることは、以下の実施例により示される。

(第 2 実施例)

【 0 1 0 1 】

表 4 に供試材の化学成分を示す。これらの供試材を用いて熱間圧延を行い、熱間圧延後にそのままソルト浴に冷却してパテンティング処理を施した。なお、表 4 の鋼 A は、第 1

10

20

30

40

50

実施例で使用した鋼と同一の成分である。得られた線材を冷間で伸線加工し、線径4.5～7.3mmの高炭素鋼線とし、一浴法で溶融Zn-Alめっきを施した。比較のため、二浴の溶融Zn-Alめっき（溶融Znめっき後、溶融Zn-Alめっき）及び溶融Znめっきを施した。

【0102】

【表4】

鋼材 No.	化学成分（質量%）															
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cr	Mo	V	Ni	Cu	B	Ti	Nb	Zr
A	0.77	0.22	0.78	0.006	0.008	0.031	0.0045	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	0.93	0.19	0.31	0.012	0.005	0.025	0.0039	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C	0.81	0.49	0.64	0.005	0.006	0.032	0.0056	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D	0.88	0.12	0.45	0.001	0.004	-	0.0040	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E	0.72	0.34	1.19	0.006	0.004	0.028	0.0023	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F	0.79	0.14	0.97	0.002	0.009	0.019	0.0045	0.12	-	-	-	-	-	-	-	-
G	0.84	0.33	0.65	0.007	0.008	0.003	0.0029	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-
H	0.80	0.20	0.33	0.006	0.007	0.022	0.0027	-	0.09	-	-	-	-	-	-	-
I	0.76	0.36	0.75	0.008	0.006	0.012	0.0041	-	-	0.34	0.08	-	-	-	-	-
J	0.74	0.24	0.29	0.007	0.009	0.054	0.0051	-	-	-	-	0.0020	-	-	-	-
K	0.89	0.31	0.88	0.006	0.007	0.009	0.0020	-	-	-	-	0.0018	0.011	-	-	-
L	0.84	0.21	0.94	0.008	0.009	0.028	0.0048	-	-	-	-	-	-	0.013	-	-
M	0.77	0.28	0.93	0.007	0.009	0.035	0.0038	-	-	-	-	-	-	-	-	0.008
N	0.74	0.29	0.70	0.006	0.007	0.026	0.0047	0.36	-	-	-	0.0015	0.008	-	-	-
O	0.66	0.26	0.49	0.006	0.009	0.043	0.0041	-	-	-	-	-	-	-	-	-
P	0.93	0.44	1.79	0.008	0.007	0.015	0.0032	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Q	0.76	0.18	0.72	0.006	0.005	0.034	0.0029	0.08	0.07	-	-	-	-	-	-	-

表4中、「-」は意図的には添加しないことを意味する。数値の下線は、その数値が本

10

20

30

40

50

発明の範囲外であることを意味する。

【0103】

溶融めっきは、鋼線を脱脂、酸洗後、60 のフラックス水溶液に10秒浸漬し、乾燥後、所定の化学組成の溶融めっき浴に5～15s浸漬する工程で行った。溶融めっき浴の温度は450～500とし、溶融めっき後の冷却速度は線径によって異なるが、いずれの溶融めっきも10～20 / sになるように調整した。更に、溶融めっき厚みは、ワイピングにより、いずれのめっきも約50 μ mになるように調整した。また、二浴のZn-Alめっきは、450の溶融Znめっきを施した後、フラックス処理なしで直ちに溶融Zn-Alめっき浴に浸漬する工程で製造した。なお、一浴の溶融Zn-Alめっき及び溶融Znめっきには、第1実施例と同様のフラックスを使用した。

10

【0104】

めっき鋼線のSEM観察による、母材の伸線加工パーライト組織分率、初晶の径の測定、TEM観察による合金層(Fe-Al系合金生成層)の厚さの測定、合金層の状態の評価、めっき鋼線の耐食性の評価は、第1実施例と同様にして行った。

【0105】

めっき鋼線の疲れ限度は、部分片振り引張り疲労試験で評価した。490MPaを基準とし、めっき鋼線の引張強度に応じて最小応力を固定し、最大応力を変化させて、繰返し数が200万サイクルでの疲れ限度(最大応力から最小応力を引いた値)を求めた。

【0106】

ねじり特性は、製造されたZn-Alめっき鋼線から連続的に100本のねじり試験片を採取し、ねじり試験を行って評価した。ねじり試験は、試験片の両端を線径の100倍の間隔でつかみ、たわまない程度に緊張しながら、つかみ部の一方を同一方向に、ねじり速度を10rpmとして回転させ、破断した際のねじり回数を評価した。100本のねじり試験を行い、ねじり回数の最小値を調査した。

20

【0107】

結果を表5～8に示す。表5～8において、試験No.1～32が本発明例であり、その他は比較例である。本発明例では、全て伸線加工されたパーライト組織を90%以上有していた。また、比較例では、全て伸線加工されたパーライト組織を有していたが、試験No.40及び42では、90%未満であった。同表に見られるように、本発明例のZn-Alめっき鋼線は、はいずれも耐食性に優れるとともにねじり回数が良好であり、疲れ限度/引張強さの比が高く、疲労特性に優れたZn-Al合金めっき鋼線が実現できている。

30

【0108】

これに対して、比較例である試験No.33～38は、いずれも従来の溶融Znめっき鋼線である。ねじり回数、疲労特性は良好であるものの耐食性が劣っている例である。

【0109】

試験No.39、40は鋼線の化学成分が不適切な例である。試験No.39はC含有量が少なすぎるために、最終的に目標とする1500MPa以上の引張強さが得られなかった例である。試験No.40はMn含有量が高すぎるために、ベイナイト組織の分率が高すぎ、この結果、ねじり回数が低下するとともに疲労特性も劣化した例である。

40

【0110】

試験No.41、42は、いずれも熱間圧延後のソルト浴を用いたパテントリング温度が不適切な例である。試験No.41はパテントリング温度が高すぎるために目的とする1500MPa以上の引張強さが得られなかった例である。一方、試験No.42はパテントリング温度が低すぎたために、ベイナイト組織分率が増加し、ねじり回数の低下と疲労特性の劣化をもたらした例である。

【0111】

試験No.43～46は、いずれも従来の二浴によるZn-Al合金めっき鋼線の例である。いずれも耐食性は良好であるが、合金層(Fe-Al系合金生成層)の厚さが厚いために、疲労特性が劣化しており、疲れ限度/引張強さの比が目的とする0.22以上に

50

到達しなかった例である。

【0112】

【表5】

試験 No	鋼材 記号	ハテンマーク 温度 (°C)	めっき方法	めっき組成(質量%)				めっき後 の線径	伸線加工 ハーフコート組織 (%)	初晶の径 (μm)	合金層の厚さ (μm)	備考
				Al	Si	Fe	Zn					
1	A	525	1浴Zn-Al	3.2		1.6	残	5.0	97	2.6	1.3	本発明例
2	A	525	1浴Zn-Al	6.5		1.5	残	5.0	97	2.2	1.2	
3	B	540	1浴Zn-Al	6.5	0.2	0.3	残	7.0	99	3.2	0.2	
4	B	555	1浴Zn-Al	8.1		2.0	残	7.0	99	4.1	1.7	
5	C	545	1浴Zn-Al	8.3	0.2	0.4	残	5.4	98	2.1	0.3	
6	C	545	1浴Zn-Al	10.5		3.0	残	7.2	99	5.2	2.4	
7	D	550	1浴Zn-Al	10.8	1.0	0.8	残	4.5	98	5.0	0.7	
8	D	530	1浴Zn-Al	10.4	0.5	0.9	残	5.0	97	4.2	0.7	
9	E	530	1浴Zn-Al	9.2	0.1	0.4	残	5.2	96	3.0	0.3	
10	E	530	1浴Zn-Al	13.8	1.0	0.5	残	5.2	96	4.2	0.4	
11	F	565	1浴Zn-Al	10.6		1.4	残	7.0	96	2.0	1.1	
12	F	560	1浴Zn-Al	12.7	0.9	0.2	残	7.0	96	4.2	0.2	
13	G	545	1浴Zn-Al	10.8	1.0	0.7	残	7.0	98	4.9	0.6	
14	G	540	1浴Zn-Al	13.0	1.1	0.5	残	7.0	98	4.2	0.4	
15	H	570	1浴Zn-Al	11.0	0.8	0.4	残	5.2	98	4.0	0.3	
16	H	560	1浴Zn-Al	11.9	1.0	0.6	残	7.0	97	4.5	0.5	
17	I	550	1浴Zn-Al	12.2	1.1	0.5	残	5.2	98	4.3	0.4	
18	I	550	1浴Zn-Al	10.3	0.2	0.3	残	5.2	98	2.0	0.3	
19	J	535	1浴Zn-Al	14.6	0.2	0.4	残	7.4	95	2.1	0.3	
20	J	535	1浴Zn-Al	10.5	0.9	0.8	残	7.4	96	5.1	0.7	
21	K	550	1浴Zn-Al	9.8	1.0	0.7	残	5.4	99	4.9	0.6	
22	K	540	1浴Zn-Al	12.2	1.1	0.5	残	5.0	98	4.2	0.4	
23	L	535	1浴Zn-Al	10.8	1.0	0.9	残	5.0	98	5.2	0.8	

【0113】

10

20

30

40

【表6】

試験 No	鋼材 記号	パテンティング 温度 (°C)	めっき方法	めっき組成(質量%)				めっき後 の線径	伸線加工 パライト組織 (%)	初晶の径 (μm)	合金層の厚さ (μm)	備考	
				Al	Si	Fe	Zn						
24	L	535	1浴Zn-Al	14.1		1.9	残	5.0	98	3.2	1.5	本発明例	
25	M	550	1浴Zn-Al	10.9		1.5	残	5.0	97	2.0	1.2		
26	M	550	1浴Zn-Al	10.5	0.2	0.3	残	6.0	97	3.1	0.3		
27	M	550	1浴Zn-Al	10.5	1.0	0.9	残	7.0	97	4.9	0.7		
28	M	550	1浴Zn-Al	13.0		1.1	残	5.0	97	2.1	0.9		
29	N	585	1浴Zn-Al	11.6		2.0	残	7.0	97	4.0	1.6		
30	N	580	1浴Zn-Al	12.7	0.5	0.8	残	7.0	98	4.2	0.7		
31	Q	540	1浴Zn-Al	11.2		1.8	残	5.2	96	3.0	1.4		
32	Q	545	1浴Zn-Al	10.1	0.2	0.3	残	5.2	96	3.1	0.3		
33	A	525	Zn				残	5.0	97	—	2.8		
34	D	550	Zn				残	4.5	98	—	2.7		
35	F	565	Zn				残	7.0	96	—	2.9		
36	J	535	Zn				残	7.4	95	—	2.8		
37	L	535	Zn				残	5.0	98	—	2.7		
38	Q	540	Zn				残	5.2	96	—	2.8		
39	O	540	1浴Zn-Al	10.3		8.0	残	7.0	91	17.9	6.0		比較例
40	P	520	1浴Zn-Al	10.5	0.2	1.4	残	5.0	89	20.0	1.2		
41	J	635	1浴Zn-Al	11.0	0.2	1.5	残	7.4	96	20.2	1.2		
42	N	485	1浴Zn-Al	12.0		8.1	残	5.2	86	18.1	6.2		
43	B	540	2浴Zn-Al	10.7		8.2	残	7.0	99	3.5	5.2		
44	C	545	2浴Zn-Al	10.8		10.3	残	5.4	98	3.4	6.6		
45	E	530	2浴Zn-Al	10.7	0.5	10.5	残	5.2	96	3.6	6.0		
46	I	550	2浴Zn-Al	10.8	0.5	10.4	残	5.2	98	3.5	8.4		

表6中、Al含有量、Si含有量の空欄は意図的に添加しないことを意味する。試験No. 33~38は、浴融用鉛めっきである。試験No. 43~46は、二浴法である。

【0114】

10

20

30

40

【 表 7 】

試験 No	鋼材 記号	耐食性	合金層 の状態	引張強さ (MPa)	ねじり回数 (回)	疲れ限 度 (MPa)	疲れ限度/ 引張強度 の比	備 考
1	A	C	B	1687	24	458	0.27	
2	A	B	B	1688	24	460	0.27	
3	B	B	A	1784	24	492	0.28	
4	B	B	B	1760	26	522	0.30	
5	C	B	A	1741	25	483	0.28	
6	C	A	B	1732	25	472	0.27	
7	D	A	A	1580	27	429	0.27	
8	D	A	A	1624	25	465	0.29	
9	E	A	A	1730	24	496	0.29	
10	E	A	A	1736	26	493	0.28	
11	F	A	B	1699	26	503	0.30	
12	F	A	A	1712	24	490	0.29	
13	G	A	A	1732	23	492	0.28	
14	G	A	A	1746	25	496	0.28	
15	H	A	A	1740	28	535	0.31	
16	H	A	A	1752	26	530	0.30	
17	I	A	A	1651	27	420	0.25	
18	I	A	A	1642	26	452	0.28	
19	J	A	A	1630	26	456	0.28	
20	J	A	A	1632	25	484	0.30	
21	K	A	A	1613	24	445	0.28	
22	K	A	A	1639	26	474	0.29	
23	L	A	A	1705	25	473	0.28	

【 0 1 1 5 】

【表 8】

試験 No	鋼材 記号	耐食性	合金層 の状態	引張強さ (MPa)	ねじり回数 (回)	疲れ限度 (MPa)	疲れ限度/ 引張強さの比	備考	
								本発明例	比較例
24	L	A	B	1709	28	470	0.28		
25	M	A	B	1670	25	455	0.27		
26	M	A	A	1666	27	468	0.28		
27	M	A	A	1672	26	481	0.29		
28	M	A	B	1678	29	451	0.27		
29	N	A	B	1739	26	494	0.28		
30	N	A	A	1704	27	487	0.29		
31	Q	A	B	1720	27	469	0.27		
32	Q	A	A	1758	26	485	0.28		
33	A	D	D	1679	25	457	0.27		
34	D	D	D	1583	24	385	0.24		
35	F	D	D	1696	26	445	0.26		
36	J	D	D	1630	27	450	0.28		
37	L	D	D	1707	28	465	0.27		
38	Q	D	D	1716	23	458	0.27		
39	O	C	C	1478	26	371	0.25		
40	P	A	A	1790	15	380	0.21		
41	J	A	A	1494	22	341	0.23		
42	N	C	C	1785	8	365	0.20		
43	B	A	D	1759	22	312	0.18		
44	C	A	D	1721	22	290	0.17		
45	E	A	D	1698	21	276	0.16		
46	I	A	D	1635	22	280	0.17		

10

20

30

【0116】

以下、本発明の更に別の態様にかかるめっき鋼線の効果を実施例により更に具体的に説明する。

【0117】

(第3実施例)

表9に第3実施例に係る供試材の化学成分を示す。これらの供試材を用いて熱間圧延を行い、熱間圧延後にそのままソルト浴に冷却してパテンティング処理を施した。得られた線材の組織をSEM観察及びTEM観察を行い、パーライト分率及びセメンタイトの厚みを測定した。引張強さは、JIS Z 2241に準拠して測定した。また、引張強さの差は、3巻のコイルから試験片を採取して、合計36本の引張試験を行い、その引張強さの最大値と最小値の差である。表10に、パテンティング処理の温度、線材のパーライト分率及びセメンタイトの厚み、引張強さ、引張強さの差を示す。また、表10には、 $0.027 \times C$ の計算値も示した。

40

【0118】

【表 9】

鋼No.	化学成分 (質量%)														備考		
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cr	Mo	V	Ni	Cu	B	Ti		Nb	Zr
A'	0.82	0.95	0.81	0.011	0.007	0.026	0.0035	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B'	0.88	1.15	0.47	0.006	0.005	0.037	0.0031	0.32	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C'	0.88	1.02	0.84	0.003	0.007	0.029	0.0037	-	-	-	-	-	0.0016	0.009	-	-	-
D'	0.81	0.66	0.71	0.009	0.009	0.024	0.0023	0.11	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-
E'	0.98	0.85	0.36	0.008	0.008	0.004	0.0041	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F'	0.94	0.99	0.64	0.005	0.004	0.031	0.0027	-	-	-	-	-	-	-	0.020	-	-
G'	0.92	1.23	0.39	0.004	0.006	0.030	0.0036	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.009
H'	0.87	0.79	0.34	0.008	0.009	0.019	0.0041	-	0.12	-	-	-	-	-	-	-	-
I'	0.83	1.40	0.54	0.007	0.010	0.025	0.0056	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
J'	0.85	1.07	0.77	0.007	0.007	0.030	0.0022	-	-	0.34	0.19	-	-	-	-	-	-
K'	0.86	1.31	0.65	0.009	0.008	-	0.0050	-	-	-	-	-	0.0019	0.018	-	-	-
L'	0.83	1.27	1.06	0.006	0.007	0.032	0.0034	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M'	0.96	0.93	0.78	0.005	0.006	0.025	0.0045	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
N'	0.82	1.06	0.63	0.010	0.008	0.044	0.0039	0.12	-	-	-	-	0.0020	0.020	-	-	-
O'	0.90	0.89	0.50	0.005	0.010	0.034	0.0036	0.07	0.06	-	-	-	0.0019	0.014	-	-	-
P'	<u>0.77</u>	<u>0.22</u>	0.78	0.006	0.008	0.031	0.0045	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Q'	0.83	<u>0.19</u>	0.82	0.009	0.008	0.019	0.0033	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
R'	0.83	1.02	<u>1.84</u>	0.006	0.005	0.035	0.0029	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

表 9 中、下線はその数値が本発明の範囲外であることを意味する。「-」はその元素を

10

20

30

40

50

意図的には添加していないことを意味する。

【 0 1 1 9 】

【 表 1 0 】

線材 No.	鋼No.	パテニング温度 (°C)	パーライト分率 (%)	セメント厚み (μm)	0.027×C% (μm)	引張強さ (MPa)	引張強さの差 (MPa)	備考	
A1'	A'	545	97	0.012	0.022	1261	17	本発明例	
B1'	B'	580	96	0.011	0.024	1419	32		
C1'	C'	555	99	0.013	0.024	1347	25		
D1'	D'	560	98	0.014	0.022	1330	31		
E1'	E'	550	99	0.016	0.026	1443	34		
F1'	F'	570	98	0.014	0.025	1410	26		
G1'	G'	560	97	0.015	0.025	1421	20		
H1'	H'	575	97	0.013	0.023	1395	18		
I1'	I'	540	96	0.013	0.022	1298	17		
J1'	J'	585	97	0.014	0.023	1324	23		
K1'	K'	550	99	0.013	0.023	1339	21		
K2'	K'	575	99	0.013	0.024	1420	25		
L1'	L'	570	97	0.015	0.022	1274	19		
M1'	M'	565	98	0.014	0.026	1486	31		
N1'	N'	545	98	0.011	0.022	1315	28		
O1'	O'	575	99	0.013	0.024	1420	25		
O2'	O'	550	99	0.013	0.023	1339	21		
P1'	P'	525	97	0.014	0.021	<u>1212</u>	21		比較例
Q1'	Q'	550	96	0.013	0.022	1257	23		
R1'	R'	535	<u>89</u>	0.014	0.022	1286	<u>96</u>		
A2'	A'	<u>空冷</u>	94	<u>0.026</u>	0.022	<u>1204</u>	<u>90</u>		
B2'	B'	<u>空冷</u>	95	<u>0.027</u>	0.024	1280	<u>103</u>		
B3'	B'	<u>495</u>	<u>86</u>	0.010	0.024	1449	42		
E2'	E'	<u>640</u>	99	<u>0.033</u>	0.026	<u>1232</u>	29		
M2'	M'	<u>空冷</u>	98	<u>0.031</u>	0.026	1266	<u>124</u>		

10

20

30

表 1 0 中、下線はその数値が本発明の範囲外であることを意味する。

【 0 1 2 0 】

次に、線材を冷間で伸線加工し、線径 4 . 5 ~ 7 . 3 mm の高炭素鋼線とし、一浴法で溶融 Zn - Al めっきを施した。比較のため、二浴の溶融 Zn - Al めっき（溶融 Zn めっき後、溶融 Zn - Al めっき）及び溶融 Zn めっきを施した。なお、伸線加工の際の温度は、放射温度計で測定した。また、必要に応じて、ローラー矯直加工、加熱処理を行った。

【 0 1 2 1 】

溶融めっきは、鋼線を脱脂、酸洗後、60 のフラックス水溶液に 10 秒浸漬し、乾燥後、所定の化学組成の溶融めっき浴に 5 ~ 15 s 浸漬する工程で行った。溶融めっき浴の温度は 450 ~ 500 とし、溶融めっき後の冷却速度は線径によって異なるが、試験 No . 64 ' を除いて、いずれの溶融めっきも 10 ~ 20 / s になるように調整した。更に、溶融めっき厚みは、ワイピングにより、いずれのめっきも約 50 μm になるように調整した。また、二浴の Zn - Al めっきは、450 の溶融 Zn めっきを施した後、フラックス処理なしで直ちに溶融 Zn - Al めっき浴に浸漬する工程で製造した。

40

【 0 1 2 2 】

ここで、一浴の溶融 Zn - Al めっきのフラックスは、 Zn^{2+} イオン = 30 ~ 40 %、 K^+ イオン = 8 ~ 12 %、 Sn^{2+} イオン = 2 ~ 3 %、 Cl^- イオンと F^- イオンが合計で 45 ~ 50 % に調整した pH が 1 . 0 の水溶液を用いた。また、溶融 Zn めっきのフラックスは、7 % NH_4Cl 水溶液を用いた。表 1 1 ~ 1 3 に、めっき鋼線の製造条件お

50

よびめっき組成を示す。

【 0 1 2 3 】

【 表 1 1 】

試験 No.	鋼No.	線材 No.	伸線温度 (°C)	ローラー矯正加工	加熱処理 (°C × 秒)	めっき方法	めっき組成(質量%)				備考
							Al	Si	Fe	Zn	
1'	A'	A1'	178	—	—	1浴Zn-Al	3.1	—	1.9	残	本発明例
2'	A'	A1'	178	—	—	1浴Zn-Al	6.0	—	1.5	残	
3'	A'	A1'	178	—	—	1浴Zn-Al	6.1	—	2.4	残	
4'	A'	A1'	178	—	—	1浴Zn-Al	6.2	0.4	0.5	残	
5'	A'	A1'	178	—	—	1浴Zn-Al	8.5	—	2.1	残	
6'	A'	A1'	178	—	—	1浴Zn-Al	8.6	0.2	0.3	残	
7'	A'	A1'	178	—	—	1浴Zn-Al	10.5	—	1.9	残	
8'	A'	A1'	178	—	—	1浴Zn-Al	10.4	1.1	0.4	残	
9'	A'	A1'	178	—	—	1浴Zn-Al	12.1	—	2.2	残	
10'	A'	A1'	178	—	—	1浴Zn-Al	11.9	0.5	0.8	残	
11'	A'	A1'	178	—	—	1浴Zn-Al	14.8	—	2.3	残	
12'	A'	A1'	178	—	—	1浴Zn-Al	15.1	0.3	0.3	残	
13'	A'	A1'	178	有り	—	1浴Zn-Al	10.6	0.5	0.2	残	
14'	A'	A1'	178	—	475 × 5	1浴Zn-Al	10.3	1.6	0.4	残	
15'	B'	B1'	165	有り	—	1浴Zn-Al	10.2	—	2.5	残	
16'	B'	B1'	165	—	—	1浴Zn-Al	10.5	—	2.4	残	
17'	B'	B1'	165	—	450 × 7	1浴Zn-Al	10.5	—	2.5	残	
18'	C'	C1'	148	—	445 × 10	1浴Zn-Al	10.7	0.5	0.8	残	
19'	C'	C1'	148	有り	—	1浴Zn-Al	10.3	0.3	0.8	残	
20'	C'	C1'	148	—	—	1浴Zn-Al	10.6	0.6	0.9	残	
21'	D'	D1'	176	—	—	1浴Zn-Al	10.2	—	1.6	残	
22'	D'	D1'	176	—	—	1浴Zn-Al	10.4	0.1	0.4	残	
23'	E'	E1'	172	—	—	1浴Zn-Al	10.5	0.3	0.3	残	
24'	E'	E1'	172	有り	—	1浴Zn-Al	10.3	0.2	0.2	残	
25'	F'	F1'	175	—	—	1浴Zn-Al	10.5	—	2.3	残	
26'	F'	F1'	175	—	—	1浴Zn-Al	10.6	0.5	0.3	残	

表 1 1 中、「 - 」は未実施を意味する。めっき組成の空欄はその元素を顕微鏡的には添加しないことを意味する。

【 0 1 2 4 】

10

20

30

40

【 表 1 2 】

試験 No.	鋼No.	線材 No.	伸線温度 (°C)	ローラー矯正加工	加熱処理 (°C × 秒)	めっき方法	めっき組成(質量%)				備考
							Al	Si	Fe	Zn	
27'	G'	G1'	169	有り	450 × 15	1浴Zn-Al	10.4	0.6	0.4	残	本発明例
28'	G'	G1'	169	—	—	1浴Zn-Al	10.5	0.4	0.3	残	
29'	H'	H1'	172	—	—	1浴Zn-Al	10.6		2.8	残	
30'	H'	H1'	172	—	430 × 40	1浴Zn-Al	10.3		3.0	残	
31'	I'	I1'	169	—	—	1浴Zn-Al	10.5		2.9	残	
32'	I'	I1'	169	—	—	1浴Zn-Al	10.5	0.3	0.3	残	
33'	J'	J1'	174	—	—	1浴Zn-Al	10.2		2.4	残	
34'	J'	J1'	174	有り	455 × 5	1浴Zn-Al	10.5	0.2	0.3	残	
35'	K'	K1'	177	—	—	1浴Zn-Al	10.6		2.6	残	
36'	K'	K1'	177	—	—	1浴Zn-Al	10.5	1.1	0.4	残	
37'	K'	K1'	177	有り	460 × 2	1浴Zn-Al	10.4	0.9	0.6	残	
38'	L'	L1'	196	—	—	1浴Zn-Al	10.5		2.5	残	
39'	L'	L1'	196	—	—	1浴Zn-Al	10.7	0.5	0.2	残	
40'	L'	L1'	196	有り	440 × 8	1浴Zn-Al	10.3	0.4	0.3	残	
41'	M'	M1'	174	—	—	1浴Zn-Al	10.5		3.0	残	
42'	M'	M1'	174	—	—	1浴Zn-Al	10.2	0.3	0.9	残	
43'	N'	N1'	173	—	—	1浴Zn-Al	8.6		3.2	残	
44'	N'	N1'	173	—	—	1浴Zn-Al	8.5		1.2	残	
45'	O'	O1'	168	有り	—	1浴Zn-Al	11.3		2.3	残	
46'	O'	O1'	168	—	—	1浴Zn-Al	11.2		2.4	残	
47'	O'	O1'	168	—	480 × 5	1浴Zn-Al	11.5		2.4	残	

表 1 2 中、「 - 」は未実施を意味する。めっき組成の空欄はその元素を意図的には添加しないことを意味する。

【 0 1 2 5 】

10

20

30

40

【 表 1 3 】

試験 No.	鋼No.	線材 No.	伸線温度 (°C)	ローラー矯正加工	加熱処理 (°C × 秒)	めっき方法	めっき組成(質量%)				備考
							Al	Si	Fe	Zn	
48'	P'	P1'	156	-	-	1浴Zn-Al	6.4		2.0	残	比較例
49'	Q'	Q1'	172	-	-	1浴Zn-Al	10.5		2.1	残	
50'	R'	R1'	185	-	-	1浴Zn-Al	10.4		2.2	残	
51'	A'	A2'	170	-	-	1浴Zn-Al	10.4		1.9	残	
52'	B'	B2'	178	-	-	1浴Zn-Al	10.6		2.0	残	
53'	B'	B3'	180	-	-	1浴Zn-Al	10.5		1.8	残	
54'	E'	E2'	179	-	450 × 10	1浴Zn-Al	10.7		2.0	残	
55'	M'	M2'	187	有り	-	1浴Zn-Al	10.5		2.1	残	
56'	H'	H1'	260	-	-	1浴Zn-Al	10.6		2.0	残	
57'	O'	O2'	285	有り	470 × 5	1浴Zn-Al	10.5		2.1	残	
58'	K'	K2'	255	-	-	1浴Zn-Al	10.4		1.9	残	
59'	N'	N1'	173	-	525 × 15	1浴Zn-Al	10.5		2.2	残	
60'	D'	D1'	176	-	480 × 120	1浴Zn-Al	10.4		1.8	残	
61'	I'	I1'	169	-	-	1浴Zn-Al	2.7	0.3	0.5	残	
62'	J'	J1'	174	-	-	1浴Zn-Al	2.9		2.1	残	
63'	K'	K1'	177	有り	460 × 2	1浴Zn-Al	10.9	2.9	0.5	残	
64'	O'	O1'	168	有り	-	1浴Zn-Al	12.3		8.5	残	
65'	O'	O1'	168	有り	-	1浴Zn-Al	2.9	3.1	0.3	残	
66'	A'	A1'	156	-	-	Zn			3.5	残	
67'	C'	C1'	148	有り	-	Zn			4.0	残	
68'	G'	G1'	169	有り	450 × 15	Zn			3.8	残	
69'	F'	F1'	175	-	-	2浴Zn-Al	12.4		4.8	残	
70'	J'	J1'	174	-	-	2浴Zn-Al	12.5	0.3	5.2	残	
71'	L'	L1'	196	有り	440 × 8	2浴Zn-Al	12.6		5.5	残	
72'	M'	M1'	174	-	-	2浴Zn-Al	12.5	0.3	5.3	残	

表 1 3 中、「 - 」は未実施を意味する。めっき組成の空欄はその元素を意図的には添加しないことを意味する。

【 0 1 2 6 】

めっき組成は、市販の酸洗腐食抑制剤を 1 mL、HCl を 140 mL、それらを 1 L の純水に溶解して作成した HCl に常温で数分間浸漬することにより、めっき層と合金層 (Fe-Al 系合金生成層) を溶解し、ICP 分析することにより求めた。めっき鋼線の SEM 観察を行い、母材の伸線加工パーライト組織分率、めっきの初晶の径を測定した。ま

10

20

30

40

50

た、合金層をTEMによって観察し、合金層の厚さを測定し、界面合金層の状態を評価した。なお、界面合金層の状態の評価は、以下のとおりである。

【0127】

A：界面合金層が Al_5Fe_2 、 $Al_{3.2}Fe$ の柱状晶とFe-Al-Siの粒状晶からなる3層

B：界面合金層が Al_5Fe_2 、 $Al_{3.2}Fe$ の柱状晶Alの柱状晶からなる2層

C：界面合金層がFe-Alの柱状晶からなる1層

D：界面合金層がZn-Fe、もしくはZn-Fe-Alからなる1層

めっき鋼線の疲れ限度は、部分片振り引張り疲労試験で評価した。490MPaを基準とし、めっき鋼線の引張強度に応じて最小応力を固定し、最大応力を変化させて、繰返し数が200万サイクルでの疲れ限度（最大応力から最小応力を引いた値）を求めた。

10

【0128】

ねじり特性は、製造されたZn-Alめっき鋼線から連続的に100本のねじり試験片を採取し、ねじり試験を行って評価した。ねじり試験は、試験片の両端を線径の100倍の間隔でつかみ、たわまない程度に緊張しながら、つかみ部の一方を同一方向に、ねじり速度を10rpmとして回転させ、破断した際のねじり回数を評価した。100本のねじり試験を行い、ねじり回数の最小値を調査した。

【0129】

めっき鋼線の耐食性の評価は、100mm長さに切断しためっき鋼線を用いて、塩水噴霧試験（JIS Z 2371）を360時間行い、赤錆発生までの時間で行った。記号の意味は下記のとおりである。

20

【0130】

A：赤錆発生までの時間が360時間以上

B：赤錆発生までの時間が300時間以上360時間未満

C：赤錆発生までの時間が240時間以上300時間未満

D：赤錆発生までの時間が240時間未満

結果を表14～16に示す。なお、初晶（デンドライド）の幅の欄の記号は、下記のとおりである。

A：初晶（デンドライド）幅が5μm以下

B：初晶（デンドライド）幅が10μm以下

D：初晶（デンドライド）幅が10μm超

30

【0131】

【表 14】

試験 No	鋼No.	線材 No.	線径	初晶の径 (μm)	合金層の厚さ (μm)	合金層の状態	耐食性	引張強さ (MPa)	ねじり特性	疲れ限度 (MPa)	疲れ限度/引張強さ	備考
1'	A'	A1'	5.2	4.1	1.5	B	C	1860	24	526	0.28	本発明例
2'	A'	A1'	5.2	2.8	1.2	B	B	1861	24	538	0.29	
3'	A'	A1'	5.2	4.8	2.0	C	B	1859	23	510	0.27	参考例
4'	A'	A1'	5.2	4.3	0.4	A	B	1862	24	556	0.30	
5'	A'	A1'	5.2	4.2	1.7	B	A	1863	24	521	0.28	本発明例
6'	A'	A1'	5.2	2.8	0.3	A	A	1862	23	559	0.30	
7'	A'	A1'	5.2	2.4	1.3	B	A	1860	23	534	0.29	
8'	A'	A1'	5.2	3.9	0.3	A	A	1861	23	552	0.30	
9'	A'	A1'	5.2	4.0	1.9	B	A	1862	24	519	0.28	
10'	A'	A1'	5.2	4.2	0.7	A	A	1864	23	547	0.29	
11'	A'	A1'	5.2	5.0	1.8	B	A	1862	24	514	0.28	
12'	A'	A1'	5.2	4.1	0.3	A	A	1860	23	550	0.30	
13'	A'	A1'	5.2	2.2	0.2	A	A	1865	25	566	0.30	
14'	A'	A1'	5.2	4.3	0.3	A	A	1859	25	563	0.30	
15'	B'	B1'	7.0	4.9	2.0	B	A	1880	22	538	0.29	
16'	B'	B1'	7.0	4.6	2.0	B	A	1878	23	526	0.28	
17'	B'	B1'	7.0	4.7	1.9	B	A	1883	25	545	0.29	
18'	C'	C1'	5.4	4.0	0.6	A	A	1929	24	578	0.30	
19'	C'	C1'	5.4	4.2	0.7	A	A	1945	23	597	0.31	
20'	C'	C1'	5.4	4.3	0.7	A	A	1949	21	583	0.30	
21'	D'	D1'	6.0	2.4	1.3	B	A	1866	23	531	0.28	
22'	D'	D1'	6.0	2.3	0.3	A	A	1860	24	560	0.30	
23'	E'	E1'	7.4	3.4	0.2	A	A	1856	22	557	0.30	
24'	E'	E1'	7.4	3.2	0.3	A	A	1862	24	565	0.30	
25'	F'	F1'	5.2	3.3	1.8	B	A	1975	23	551	0.28	
26'	F'	F1'	5.2	3.1	0.3	A	A	1981	23	591	0.30	

【 0 1 3 2 】

10

20

30

40

【 例 1 5 】

試験 No	鋼No.	線材 No.	線径	初晶の径 (μm)	合金層の厚さ (μm)	合金層の状態	耐食性	引張強さ (MPa)	ねじり特性	疲れ限度 (MPa)	疲れ限度/引張強さ	備考
27'	G'	G1'	5.0	4.0	0.3	A	A	1936	25	585	0.30	本発明例
28'	G'	G1'	5.0	3.4	0.3	A	A	1957	22	578	0.30	
29'	H'	H1'	7.0	4.9	2.2	B	A	1833	21	513	0.28	
30'	H'	H1'	7.0	5.3	2.4	B	A	1831	22	521	0.28	
31'	I'	I1'	5.2	5.2	2.3	B	A	1861	24	529	0.28	
32'	I'	I1'	5.2	3.1	0.2	A	A	1872	25	562	0.30	
33'	J'	J1'	7.0	4.4	1.9	B	A	1880	22	534	0.28	
34'	J'	J1'	7.0	2.9	0.2	A	A	1882	21	575	0.31	
35'	K'	K1'	5.0	4.5	2.0	B	A	1944	21	549	0.28	
36'	K'	K1'	5.0	3.9	0.3	A	A	1955	22	592	0.30	
37'	K'	K1'	5.0	4.3	0.5	A	A	1942	24	611	0.31	
38'	L'	L1'	4.6	4.9	2.1	B	A	1860	23	517	0.28	
39'	L'	L1'	4.6	2.8	0.2	A	A	1869	23	553	0.30	
40'	L'	L1'	4.6	3.1	0.3	A	A	1857	25	548	0.30	
41'	M'	M1'	7.2	6.3	2.5	B	A	1890	21	531	0.28	
42'	M'	M1'	7.2	5.0	1.2	A	A	1885	21	553	0.29	
43'	N'	N1'	5.0	5.4	2.5	B	A	1878	24	535	0.28	
44'	N'	N1'	5.0	2.3	1.0	B	A	1872	23	533	0.28	
45'	O'	O1'	5.2	4.5	1.8	B	A	1917	23	541	0.28	
46'	O'	O1'	5.2	4.6	1.8	B	A	1908	22	530	0.28	
47'	O'	O1'	5.2	4.8	1.9	B	A	1903	24	535	0.28	

【 0 1 3 3 】

10

20

30

40

50

【 表 16 】

試験 No	鋼No.	線材 No.	めっき後 の線径	初晶の径 (μm)	合金層の厚さ (μm)	合金層の状態	耐食性	引張強さ (MPa)	ねじり特性	疲れ限度 (MPa)	疲れ限度/引張強さ	備考
48'	P'	P1'	5.0	4.1	1.5	C	B	1688	23	460	0.27	比較例
50'	Q'	Q1'	7.2	4.2	1.6	B	A	1763	22	511	0.29	
51'	R'	R1'	7.0	4.2	1.6	B	A	1797	10	341	0.19	
52'	A'	A2'	6.0	3.9	1.4	B	A	1731	8	359	0.21	
53'	B'	B2'	6.0	4.0	1.6	B	A	1836	11	382	0.21	
56'	B'	B3'	7.0	3.8	1.4	B	A	1823	12	368	0.20	
57'	E'	E2'	7.4	4.0	1.4	B	A	1744	9	326	0.19	
58'	M'	M2'	7.2	4.2	1.5	B	A	1875	7	303	0.16	
59'	H'	H1'	7.0	4.1	1.5	B	A	1927	8	367	0.19	
60'	O'	O2'	5.0	4.1	1.6	B	A	2020	7	393	0.19	
61'	K'	K2'	5.2	3.9	1.5	B	A	1995	4	396	0.20	
62'	N'	N1'	5.0	4.2	1.6	B	A	1764	14	361	0.20	
63'	D'	D1'	6.0	3.8	1.4	B	A	1752	20	368	0.21	
64'	I'	I1'	5.2	4.1	0.4	A	D	1865	21	420	0.23	
65'	J'	J1'	7.0	4.2	1.6	C	D	1876	23	433	0.23	
66'	K'	K1'	5.0	4.6	0.5	A	A	1947	23	323	0.17	
67'	O'	O1'	5.2	10.3	5.8	C	A	1910	20	312	0.16	
68'	O'	O1'	5.2	4.4	0.3	A	D	1908	22	322	0.17	
49'	A'	A1'	5.0	—	4.5	D	D	1679	22	457	0.27	
54'	C'	C1'	5.4	—	4.5	D	D	1950	22	527	0.27	
55'	G'	G1'	5.0	—	4.5	D	D	1934	21	520	0.27	
69'	F'	F1'	5.2	1.9	12.2	D	A	1977	20	331	0.17	
70'	J'	J1'	7.0	2.1	12.2	D	A	1885	21	305	0.16	
71'	L'	L1'	4.6	2.0	12.2	D	A	1864	19	329	0.18	
72'	M'	M1'	7.2	2.3	12.2	D	A	1885	20	360	0.19	

【 0 1 3 4 】

10

20

30

40

50

表14及び15に示した試験No. 1'~2'及び4'~47'は本発明例であり、試験No. 3'は参考例であり、表16に示した試験No. 48'~72'は比較例である。表14及び15に示したように、本発明のめっき組成を使用して、浴温、浸漬時間、冷却速度を調整することにより、本発明で要求される範囲を満たす合金層の厚さ及び初晶の径を有するZn-Alめっき組成及び組織が得られ、これらは、いずれも耐食性に優れるとともにねじり回数が良好であり、疲れ限度/引張強さの比が高く、疲労特性に優れた高強度のZn-Alめっき鋼線が実現できている。

【0135】

これに対して、比較例であるNo. 48'~50'は、いずれも鋼線の化学成分が不適切な例である。No. 48'はC含有量が低く、Zn-Alめっき鋼線の引張強さが低下している。また、No. 49'はSi含有量が低すぎるために、溶融めっき時に強度が低下し、目的とする引張強さに到達しなかった例である。No. 50'はMn含有量が高すぎるために、パテティング処理した線材にベイナイトが発生し、パーライト分率が所定の値に達せず、この結果、引張強さの最大値と最小値の差が増加するとともにねじり特性、疲労特性が劣化した例である(表10の線材No. R1'、参照)。

10

【0136】

比較例であるNo. 51'、52'、55'は、熱間圧延後に線材を空冷でパテティング処理を施した例である(表10の線材No. A2'、B2'、M2'、参照)。これらは、表10に示したように、線材のセメント厚み及び引張強さの最大値と最小値の差が増加している。その結果、表16に示したように、ねじり特性及び疲労特性が劣化している。

20

【0137】

比較例であるNo. 53'、54'は、熱間圧延後のパテティング処理が不適切な例である(表10の線材No. B3'、E2'、参照)。No. 53'は、表10の線材B3'を素材としており、パテティング温度が低すぎるため、パーライト組織分率が低下し、表16に示したようにめっき鋼線のねじり回数が低下し、疲労特性が劣化している。一方、No. 54'は、表10の線材No. E2'を素材としており、パテティング処理の温度が高すぎたために、セメント厚みの増加とパテティング処理後の引張強さの低下が生じ、この結果、表16に示したように、めっき鋼線の引張強さが低下し、ねじり特性と疲労特性も劣化している。

30

【0138】

比較例であるNo. 56'~58'は、伸線加工時の鋼線温度が不適切な例であり(表10の線材No. H1'、O2'、K2'、参照)、鋼線温度が250を超えているため、ねじり特性と疲労特性が劣化している。比較例であるNo. 59'、60'は、伸線加工後の加熱処理が不適切な例である。No. 59'は加熱温度が高すぎるために、No. 60'は加熱時間が長すぎるために、いずれもめっき鋼線の強度が目的に到達しなかった例である。更に、No. 59'は加熱温度が高すぎたために、組織の一部が球状化セメント組織となり、ねじり特性も劣化した例である。

【0139】

比較例であるNo. 61'~65'は、Zn-Alめっきの化学成分が不適切な例である。No. 61'及びNo. 62'は、Alの含有量が低すぎるため、耐食性が低下している。No. 63'はめっき中のSi含有量が高すぎるために、疲労特性が劣化した例である。また、No. 64'は、溶融めっき後の冷却速度を遅くして合金層を成長させた例であり、めっき中のFe含有量が高すぎるために、疲労特性が劣化している。更に、No. 65'はAl含有量が低く、Si含有量が高すぎるために、耐食性と疲労特性の両者が劣化した例である。

40

【0140】

比較例であるNo. 66'~68'は、いずれも従来の溶融亜鉛めっきを行った鋼線の例である。Znめっきのため、いずれも目的とする高耐食性を有するめっき鋼線が実現できなかった例である。

50

【0141】

比較例であるNo. 69' ~ 72' は、いずれも従来の二浴法によるZn-Alめっき鋼線の例である。いずれも耐食性は良好であるが、合金層の厚さが厚いために、疲労特性が劣化しており、疲れ限度/引張強さの比が目的とする0.22以上に到達しなかった例である。

(第4実施例)

【0142】

以下、本発明の更に別の態様にかかるめっき鋼線の効果を実施例により更に具体的に説明する。

【0143】

表17に供試材の化学成分を示す。これらの供試材を用いて仕上げ温度が950の熱間圧延を行い、熱間圧延後にそのままソルト浴に冷却してパテンティング処理を施した。また、比較のために熱間圧延の仕上げ温度が1090の場合、更に熱間圧延後に空冷によるパテンティング処理を行い、線材を製造した。

【0144】

得られた線材の組織をSEM観察及びTEM観察を行い、パーライト分率及びセメントタイトの厚みを測定した。また、パーライト組織のブロックサイズは、EBSDによって測定した。引張強さは、JIS Z 2241に準拠して測定した。また、引張強さの差は、3巻のコイルから試験片を採取して、合計36本の引張試験を行い、その引張強さの最大値と最小値の差である。表18に、パテンティング処理の温度、線材のパーライト分率及びセメントタイトの厚み、引張強さ、引張強さの差を示す。また、表18には、 $0.026 \times C$ の計算値も示した。

【0145】

10

20

【表 17】

鋼No.	化学成分 (質量%)																備考
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Cr	Mo	V	Ni	Cu	B	Ti	Nb	Zr	
A''	0.91	0.89	0.50	0.007	0.011	0.029	0.0037	0.17	0.06	-	-	-	0.0019	0.014	-	-	105
B''	0.93	1.02	0.49	0.009	0.004	0.033	0.0032	0.66	-	-	-	-	-	-	-	-	117
C''	0.98	0.97	0.29	0.005	0.005	0.030	0.0029	0.18	-	0.07	-	-	-	-	-	-	114
D''	1.05	1.05	0.68	0.005	0.006	0.028	0.0047	0.33	-	-	-	-	-	-	-	0.056	124
E''	1.02	1.32	0.34	0.009	0.005	0.041	0.0041	0.20	-	-	-	-	-	-	-	-	122
F''	1.14	1.30	0.45	0.007	0.006	0.030	0.0025	0.15	-	0.16	0.19	-	-	-	-	-	133
G''	0.91	1.21	0.42	0.007	0.007	0.041	0.0031	0.28	-	-	-	-	-	-	-	-	110
H''	0.94	1.41	0.46	0.009	0.009	0.019	0.0041	0.12	-	0.24	-	-	-	-	-	-	113
I''	0.98	1.24	0.66	0.004	0.007	0.005	0.0024	0.33	0.10	-	-	-	0.0022	0.005	-	-	118
J''	1.08	1.15	0.28	0.008	0.009	0.027	0.0051	0.44	0.05	0.04	-	-	-	-	-	-	131
K''	1.01	0.95	0.19	0.007	0.008	0.012	0.0040	0.26	0.07	-	-	-	-	-	-	-	119
L''	0.96	1.37	0.35	0.007	0.008	0.009	0.0020	0.19	-	-	0.42	0.10	-	-	-	-	116
M''	0.92	2.34	0.56	0.008	0.009	0.025	0.0040	0.08	-	-	-	-	0.0010	0.008	-	-	118
N''	0.95	1.31	0.47	0.007	0.008	0.021	0.0030	0.10	-	0.10	-	-	0.0009	0.010	-	-	112
O''	0.98	1.78	0.57	0.006	0.009	0.035	0.0000	0.28	-	-	-	-	-	-	0.041	-	123
P''	<u>0.82</u>	0.95	0.81	0.012	0.006	0.027	0.0038	<u>0.00</u>	-	-	-	-	-	-	-	-	<u>93</u>
Q''	0.91	0.98	0.41	0.006	0.005	0.031	0.0022	<u>0.00</u>	-	-	-	-	-	-	-	-	<u>104</u>
R''	0.93	<u>0.57</u>	0.32	0.007	0.007	0.044	0.0026	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	104
S''	<u>1.26</u>	1.56	0.84	0.006	0.006	0.036	0.0023	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	<u>146</u>
T''	0.98	1.46	0.57	0.006	0.009	0.039	0.0036	<u>1.29</u>	-	-	-	-	-	-	-	-	137
U''	0.91	0.83	0.87	0.008	0.008	0.023	0.0040	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-	<u>102</u>

表 17 中、「-」はその元素を意図的には添加しないことを意味する。数値の下線は、

10

20

30

40

50

その数値が本発明の範囲外であることを意味する。「*1」列は、 $105 \times C\% + 9 \times Si\% - 2 \times Mn\% + 17 \times Cr\%$ の計算値である。

【0146】

【表18】

線材 No.	鋼No.	ハテンバング温度 (°C)	パーライトブロックサイズ (μm)	パーライト分率 (%)	セメント厚み (μm)	0.026×C% (μm)	引張強さ (MPa)	引張強さの差 (MPa)	備考	
									本発明例	比較例
A1"	A"	540	8	99	0.015	0.024	1430	21		
B1"	B"	585	14	99	0.016	0.024	1462	18		
C1"	C"	560	10	99	0.015	0.025	1520	27		
D1"	D"	550	9	100	0.018	0.027	1509	19		
E1"	E"	535	14	99	0.014	0.027	1505	22		
F1"	F"	590	9	100	0.021	0.030	1559	20		
G1"	G"	555	13	99	0.013	0.024	1420	28		
H1"	H"	570	7	99	0.014	0.024	1544	21		
I1"	I"	560	10	99	0.016	0.025	1510	16		
J1"	J"	585	7	100	0.018	0.028	1546	38		
K1"	K"	555	9	99	0.015	0.026	1498	19		
L1"	L"	545	11	99	0.014	0.025	1482	20		
M1"	M"	550	13	97	0.015	0.024	1490	27		
N1"	N"	560	12	99	0.016	0.025	1503	25		
O1"	O"	575	7	99	0.015	0.025	1521	21		
P1"	P"	545	18	97	0.012	0.021	1261	17		
Q1"	Q"	560	16	98	0.015	0.024	1339	25		
R1"	R"	540	15	98	0.013	0.024	1389	24		
S1"	S"	560	14	97	0.028	0.033	1510	28		
T1"	T"	540	12	88	0.017	0.025	1477	37		
U1"	U"	570	11	98	0.016	0.024	1382	26		
B2"	B"	空冷	23	99	0.020	0.024	1320	81		
F2"	F"	空冷	20	98	0.036	0.030	1405	119		
J2"	J"	空冷	19	99	0.031	0.028	1433	143		
B3"	B"	490	14	84	0.014	0.024	1441	48		
G2"	G"	645	14	98	0.026	0.024	1337	29		
E2"	E"	545	32	99	0.014	0.027	1518	42		
G3"	G"	540	29	99	0.014	0.024	1426	40		

【0147】

次に、線材を冷間で伸線加工し、線径4.3~7.3mmの高炭素鋼線とし、一浴法で溶融Zn-Alめっきを施した。比較のため、二浴の溶融Zn-Alめっき(溶融Znめっき後、溶融Zn-Alめっき)及び溶融Znめっきを施した。なお、伸線加工の際の温度は、放射温度計で測定した。また、必要に応じて、ローラー矯直加工、加熱処理を行った。

10

20

30

40

50

【 0 1 4 8 】

溶融めっきは、鋼線を脱脂、酸洗後、60 のフラックス水溶液に10秒浸漬し、乾燥後、所定の化学組成の溶融めっき浴に5～15s浸漬する工程で行った。溶融めっき浴の温度は450～500 とし、溶融めっき後の冷却速度は線径によって異なるが、試験No. 84' 'を除いて、いずれの溶融めっきも10～20 /sになるように調整した。

溶融めっきは、鋼線を脱脂、酸洗後、60 のフラックス水溶液に10秒浸漬し、乾燥後、所定の化学組成の溶融めっき浴に30秒浸漬する工程で行った。溶融めっきは浴温度が450～470 で行い、溶融めっき後の冷却速度は線径によって異なるが、いずれの溶融めっきも15 /秒前後になるように調整した。

更に、溶融めっき厚みは、ワイピングにより、いずれのめっきも約50 μmになるように調整した。また、二浴のZn-Alめっきは、450 の溶融Znめっきを施した後、フラックス処理なしで直ちに溶融Zn-Alめっき浴に浸漬する工程で製造した。

【 0 1 4 9 】

ここで、一浴の溶融Zn-Alめっきのフラックスは、 Zn^{2+} イオン=30～40%、 K^{+} イオン=8～12%、 Sn^{2+} イオン=2～3%、 Cl^{-} イオンと F^{-} イオンが合計で45～50%に調整したpHが1.0の水溶液を用いた。また、溶融Znめっきのフラックスは、7% NH_4Cl 水溶液を用いた。表19～21に、めっき鋼線の製造条件およびめっき組成を示す。

【 0 1 5 0 】

【 表 19 】

試験 No.	鋼No.	線材 No.	伸線温度 (°C)	ローラー矯正加工	加熱処理 (°C×秒)	めっき方法	めっき組成(質量%)				備考
							Al	Si	Fe	Zn	
1"	A"	A1"	176	—	—	1浴Zn-Al	10.5	0.5	0.8	残	本発明例
2"	A"	A1"	176	有り	—	1浴Zn-Al	10.4	0.3	0.6	残	
3"	A"	A1"	176	—	510×3	1浴Zn-Al	10.5	0.2	0.4	残	
4"	B"	B1"	154	—	—	1浴Zn-Al	10.6		3.2	残	
5"	B"	B1"	154	有り	495×8	1浴Zn-Al	10.3		3.0	残	
6"	C"	C1"	160	—	—	1浴Zn-Al	10.5	1.2	0.5	残	
7"	C"	C1"	160	有り	—	1浴Zn-Al	10.5	1.5	0.4	残	
8"	C"	C1"	160	有り	520×5	1浴Zn-Al	10.4	1.0	0.4	残	
9"	D"	D1"	172	有り	—	1浴Zn-Al	3.2		2.6	残	
10"	D"	D1"	172	有り	—	1浴Zn-Al	6.2	0.5	0.5	残	
11"	D"	D1"	172	有り	—	1浴Zn-Al	8.5		2.2	残	
12"	D"	D1"	172	有り	—	1浴Zn-Al	8.3	0.2	0.5	残	
13"	D"	D1"	172	有り	—	1浴Zn-Al	10.6		1.9	残	
14"	D"	D1"	172	有り	—	1浴Zn-Al	10.3	0.3	0.8	残	
15"	D"	D1"	172	有り	—	1浴Zn-Al	10.5	1.1	0.5	残	
16"	D"	D1"	172	有り	—	1浴Zn-Al	10.4	2.0	0.6	残	
17"	D"	D1"	172	有り	—	1浴Zn-Al	12.1		2.3	残	
18"	D"	D1"	172	有り	—	1浴Zn-Al	12.3	0.4	0.5	残	
19"	D"	D1"	172	有り	—	1浴Zn-Al	14.9		2.4	残	
20"	D"	D1"	172	有り	—	1浴Zn-Al	15.1	0.2	0.2	残	
21"	D"	D1"	172	—	490×10	1浴Zn-Al	10.5	0.5	0.4	残	
22"	D"	D1"	172	有り	460×20	1浴Zn-Al	10.4	0.3	0.3	残	
23"	D"	D1"	172	—	—	1浴Zn-Al	10.5	0.5	0.3	残	
24"	E"	E1"	166	—	—	1浴Zn-Al	6.1		2.8	残	
25"	E"	E1"	166	—	500×7	1浴Zn-Al	8.5		2.5	残	
26"	E"	E1"	166	有り	515×5	1浴Zn-Al	10.7		2.4	残	
27"	F"	F1"	154	—	—	1浴Zn-Al	10.5	0.4	0.8	残	
28"	F"	F1"	154	有り	—	1浴Zn-Al	10.3	0.5	0.9	残	
29"	F"	F1"	154	有り	540×5	1浴Zn-Al	10.4	0.2	0.8	残	

表19中、「—」は未実施を意味する。めっき組成の空欄は、その成分を意図的に添加しないことを意味する。

【 0 1 5 1 】

10

20

30

40

【 表 2 0 】

試験 No.	鋼No.	線材 No.	伸線温度 (°C)	ローラー矯正加工	加熱処理 (°C × 秒)	めっき方法	めっき組成(質量%)				備考
							Al	Si	Fe	Zn	
30"	G"	G1"	150	—	—	1浴Zn-Al	12.3	0.6	0.8	残	本発明例
31"	G"	G1"	150	有り	—	1浴Zn-Al	11.9	0.4	0.7	残	
32"	G"	G1"	150	—	505 × 5	1浴Zn-Al	12.1	0.5	0.8	残	
33"	H"	H1"	162	—	—	1浴Zn-Al	10.3	0.3	0.8	残	
34"	H"	H1"	162	—	480 × 10	1浴Zn-Al	10.2	0.5	0.7	残	
35"	H"	H1"	162	有り	515 × 7	1浴Zn-Al	10.5	0.4	0.6	残	
36"	I"	I1"	171	—	—	1浴Zn-Al	10.7	—	2.5	残	
37"	I"	I1"	171	有り	530 × 5	1浴Zn-Al	10.4	—	2.7	残	
38"	I"	I1"	171	—	510 × 7	1浴Zn-Al	10.6	—	2.6	残	
39"	J"	J1"	173	—	—	1浴Zn-Al	11.8	—	2.4	残	
40"	J"	J1"	173	有り	—	1浴Zn-Al	12.3	—	2.5	残	
41"	J"	J1"	173	有り	495 × 10	1浴Zn-Al	12.2	—	2.3	残	
42"	K"	K1"	155	—	—	1浴Zn-Al	10.7	—	3.4	残	
43"	K"	K1"	155	有り	495 × 15	1浴Zn-Al	10.3	—	3.3	残	
44"	L"	L1"	160	—	—	1浴Zn-Al	10.5	—	2.4	残	
45"	L"	L1"	160	有り	—	1浴Zn-Al	10.4	—	2.3	残	
46"	L"	L1"	160	—	525 × 3	1浴Zn-Al	10.6	—	2.3	残	
47"	M"	M1"	169	—	—	1浴Zn-Al	6.3	1.0	0.1	残	
48"	M"	M1"	169	有り	—	1浴Zn-Al	8.5	1.0	0.2	残	
49"	M"	M1"	169	有り	475 × 12	1浴Zn-Al	14.9	1.8	0.1	残	
50"	N"	N1"	172	—	—	1浴Zn-Al	10.5	0.8	0.8	残	
51"	N"	N1"	172	—	505 × 5	1浴Zn-Al	10.3	1.0	0.7	残	
52"	N"	N1"	172	有り	490 × 12	1浴Zn-Al	10.6	0.8	0.8	残	
53"	O"	O1"	149	—	—	1浴Zn-Al	10.0	0.6	0.6	残	
54"	O"	O1"	149	有り	—	1浴Zn-Al	9.9	0.5	0.9	残	
55"	O"	O1"	149	有り	505 × 8	1浴Zn-Al	10.2	0.4	0.7	残	

表 2 0 中、「 - 」は未実施を意味する。めっき組成の空欄は、その成分を意図的には添加しないことを意味する。

【 0 1 5 2 】

10

20

30

40

【表 2 1】

試験 No.	鋼No.	線材 No.	伸線温度 (°C)	ローラー矯直加工	加熱処理 (°C × 秒)	めっき方法	めっき組成(質量%)				備考
							Al	Si	Fe	Zn	
56"	P"	P1"	178	-	-	1浴Zn-Al	10.4	0.4	0.8	残	比較例
57"	Q"	Q1"	159	有り	460 × 10	1浴Zn-Al	10.3	0.5	0.7	残	
58"	R"	R1"	165	-	480 × 7	1浴Zn-Al	10.5	0.6	0.7	残	
59"	S"	S1"	165	有り	-	1浴Zn-Al	10.7	0.3	0.8	残	
60"	T"	T1"	172	-	515 × 10	1浴Zn-Al	10.4	0.5	0.8	残	
61"	U"	U1"	168	有り	470 × 5	1浴Zn-Al	10.5	0.5	0.6	残	
62"	B"	B2"	166	有り	-	1浴Zn-Al	10.6	0.3	0.7	残	
63"	F"	F2"	-	-	-	-	-	-	-	-	
64"	J"	J2"	168	有り	-	1浴Zn-Al	10.5	-	2.3	残	
65"	B"	B3"	172	-	520 × 5	1浴Zn-Al	10.5	-	2.3	残	
66"	G"	G2"	175	有り	-	1浴Zn-Al	10.3	-	2.4	残	
67"	E"	E2"	176	有り	-	1浴Zn-Al	10.7	0.6	0.7	残	
68"	G"	G3"	162	有り	-	1浴Zn-Al	10.4	0.3	0.7	残	
69"	C"	C1"	245	有り	-	1浴Zn-Al	10.4	0.5	0.8	残	
70"	G"	G1"	239	有り	-	1浴Zn-Al	10.6	0.4	0.6	残	
71"	L"	L1"	278	有り	-	1浴Zn-Al	10.5	0.4	0.8	残	
72"	A"	A1"	176	-	590 × 20	1浴Zn-Al	10.3	0.6	0.8	残	
73"	M"	M1"	169	有り	530 × 100	1浴Zn-Al	10.6	0.5	0.7	残	
74"	B"	B1"	154	有り	495 × 8	Zn	-	-	3.6	残	
75"	D"	D1"	172	-	490 × 10	Zn	-	-	4.1	残	
76"	F"	F1"	154	-	-	Zn	-	-	3.9	残	
77"	D"	D1"	172	有り	-	2浴Zn-Al	12.5	-	4.8	残	
78"	H"	H1"	162	有り	515 × 7	2浴Zn-Al	12.3	0.3	5.2	残	
79"	J"	J1"	173	-	-	2浴Zn-Al	12.6	-	5.5	残	
80"	M"	M1"	169	有り	475 × 12	2浴Zn-Al	12.4	0.3	5.3	残	
81"	D"	D1"	172	有り	-	1浴Zn-Al	2.7	-	1.1	残	
82"	D"	D1"	172	有り	-	1浴Zn-Al	2.9	-	2.3	残	
83"	D"	D1"	172	有り	-	1浴Zn-Al	10.9	2.9	0.5	残	
84"	D"	D1"	172	有り	-	1浴Zn-Al	12.3	-	8.5	残	
85"	D"	D1"	172	有り	-	1浴Zn-Al	2.8	3.1	0.3	残	

表 2 1 中、「 - 」は未実施を意味する。めっき組成の空欄は、その成分を意図的には添加しないことを意味する。

【 0 1 5 3 】

めっき組成は、市販の酸洗腐食抑制剤を 1 m L、H C l を 1 4 0 m L、それらを 1 L の純水に溶解して作成した H C l に常温で数分間浸漬することにより、めっき層と合金層を溶解し、I C P 分析することにより求めた。めっき鋼線の S E M 観察を行い、母材の伸線加工パーライト組織分率、めっき層の初晶の径を測定した。また、合金層を T E M によって観察し、合金層の厚さを測定し、界面合金層の状態を評価した。なお、界面合金層の状態の評価は、以下のとおりである。

【 0 1 5 4 】

A : 界面合金層 (F e - A l 系合金生成層) が A l ₅ F e ₂、A l ₃ . ₂ F e の柱状

10

20

30

40

50

晶と Fe - Al - Si の粒状晶からなる 3 層

B : 界面合金層が Al_5Fe_2 、 $Al_3 \cdot 2Fe$ の柱状晶 Al の柱状晶からなる 2 層

C : 界面合金層が Fe - Al の柱状晶からなる 1 層

D : 界面合金層が Zn - Fe、もしくは Zn - Fe - Al からなる 1 層

【0155】

めっき鋼線の疲れ限度は、部分片振り引張り疲労試験で評価した。490MPa を基準とし、めっき鋼線の引張強度に応じて最小応力を固定し、最大応力を変化させて、繰返し数が 200 万サイクルでの疲れ限度（最大応力から最小応力を引いた値）を求めた。

【0156】

ねじり特性は、製造された Zn - Al めっき鋼線から連続的に 100 本のねじり試験片を採取し、ねじり試験を行って評価した。ねじり試験は、試験片の両端を線径の 100 倍の間隔でつかみ、たわまない程度に緊張しながら、つかみ部の一方を同一方向に、ねじり速度を 10 rpm として回転させ、破断した際のねじり回数を評価した。100 本のねじり試験を行い、ねじり回数の最小値を調査した。

10

【0157】

めっき鋼線の耐食性の評価は、100mm 長さに切断しためっき鋼線を用いて、塩水噴霧試験（JIS Z 2371）を 360 時間行い、赤錆発生までの時間で行った。記号の意味は下記のとおりである。

【0158】

A : 赤錆発生までの時間が 360 時間以上

B : 赤錆発生までの時間が 300 時間以上 360 時間未満

C : 赤錆発生までの時間が 240 時間以上 300 時間未満

D : 赤錆発生までの時間が 240 時間未満

結果を表 22 ~ 24 に示す。なお、初晶（デンドライド）の幅の欄の記号は、下記のとおりである。

20

A : 初晶（デンドライド）幅が 5 μ m 以下

B : 初晶（デンドライド）幅が 10 μ m 以下

D : 初晶（デンドライド）幅が 10 μ m 超

【0159】

【 表 2 2 】

試験 No	鋼No.	線材 No.	線径	初晶の径(μm)	合金層の厚さ(μm)	合金層の状態	耐食性	引張強さ(MPa)	ねじり回数 最小値(回)	疲れ限度(MPa)	疲れ限度/引張強さ	備考
1"	A"	A1"	5.2	4.3	0.7	A	A	2049	23	601	0.29	本発明例
2"	A"	A1"	5.2	3.8	0.5	A	A	2053	24	608	0.30	
3"	A"	A1"	5.2	3.1	0.3	A	A	2041	25	619	0.30	
4"	B"	B1"	7.4	5.0	2.5	C	A	2132	21	583	0.27	参考例
5"	B"	B1"	7.4	4.9	2.4	C	A	2119	23	591	0.28	
6"	C"	C1"	5.0	4.0	0.4	A	A	2150	21	648	0.30	
7"	C"	C1"	5.0	3.8	0.3	A	A	2154	23	657	0.31	本発明例
8"	C"	C1"	5.0	3.7	0.3	A	A	2143	24	661	0.31	
9"	D"	D1"	7.0	5.2	2.1	B	C	2094	20	594	0.28	
10"	D"	D1"	7.0	3.7	0.4	A	B	2094	22	638	0.30	
11"	D"	D1"	7.0	4.1	1.7	B	A	2096	21	606	0.29	
12"	D"	D1"	7.0	3.8	0.4	A	A	2095	23	642	0.31	
13"	D"	D1"	7.0	3.5	1.5	B	A	2097	22	613	0.29	
14"	D"	D1"	7.0	4.4	0.7	A	A	2091	22	638	0.31	
15"	D"	D1"	7.0	4.0	0.4	A	A	2098	23	646	0.31	
16"	D"	D1"	7.0	4.3	0.5	A	A	2095	21	648	0.31	
17"	D"	D1"	7.0	4.2	1.8	B	A	2096	23	615	0.29	
18"	D"	D1"	7.0	4.1	0.4	A	A	2096	22	641	0.31	
19"	D"	D1"	7.0	4.6	1.9	B	A	2097	21	602	0.29	
20"	D"	D1"	7.0	3.8	0.2	A	A	2094	22	644	0.31	
21"	D"	D1"	7.0	3.5	0.3	A	A	2085	21	628	0.30	
22"	D"	D1"	7.0	3.8	0.2	A	A	2088	24	650	0.31	
23"	D"	D1"	7.0	3.7	0.2	A	A	2090	24	649	0.31	
24"	E"	E1"	5.0	5.0	2.2	C	B	2070	21	588	0.28	参考例
25"	E"	E1"	5.0	4.2	2.1	B	A	2065	23	606	0.29	
26"	E"	E1"	5.0	4.0	1.9	B	A	2063	24	608	0.29	
27"	F"	F1"	6.8	3.9	0.7	A	A	2219	20	639	0.29	本発明例
28"	F"	F1"	6.8	4.3	0.8	A	A	2234	21	663	0.30	
29"	F"	F1"	6.8	4.2	0.7	A	A	2196	23	668	0.30	

【 0 1 6 0 】

10

20

30

40

【 表 2 3 】

試験 No	鋼No.	線材 No.	線径	初晶の径(μ m)	合金層の厚さ (μ m)	合金層の状態	耐食性	引張強さ (MPa)	ねじり回数 最小値(回)	疲れ限度 (MPa)	疲れ限度/引張強さ	備考
30"	G"	G1"	4.4	4.1	0.7	A	A	2083	23	610	0.29	本発明例
31"	G"	G1"	4.4	3.8	0.6	A	A	2080	24	621	0.30	
32"	G"	G1"	4.4	4.2	0.7	A	A	2077	26	627	0.30	
33"	H"	H1"	5.2	4.4	0.7	A	A	2106	21	615	0.29	
34"	H"	H1"	5.2	3.9	0.5	A	A	2102	23	623	0.30	
35"	H"	H1"	5.2	3.7	0.5	A	A	2094	23	636	0.30	
36"	I"	I1"	5.0	3.9	2.0	B	A	2155	21	625	0.29	
37"	I"	I1"	5.0	4.3	2.2	B	A	2132	23	611	0.29	
38"	I"	I1"	5.0	4.0	2.1	B	A	2146	22	631	0.29	
39"	J"	J1"	5.6	3.7	1.9	B	A	2166	21	625	0.29	
40"	J"	J1"	5.6	4.2	2.0	B	A	2168	23	631	0.29	
41"	J"	J1"	5.6	3.6	1.8	B	A	2160	25	633	0.29	
42"	K"	K1"	7.0	8.0	2.7	C	A	2055	21	558	0.27	
43"	K"	K1"	7.0	7.6	2.5	C	A	2044	22	562	0.27	
44"	L"	L1"	5.0	4.0	2.0	B	A	2089	21	602	0.29	
45"	L"	L1"	5.0	3.7	1.8	B	A	2087	23	615	0.29	
46"	L"	L1"	5.0	3.9	1.9	B	A	2072	22	617	0.30	
47"	M"	M1"	4.8	1.9	0.1	A	B	2037	20	644	0.32	
48"	M"	M1"	4.8	2.1	0.2	A	A	2039	23	646	0.32	
49"	M"	M1"	4.8	1.8	0.1	A	A	2016	25	648	0.32	
50"	N"	N1"	6.6	4.1	0.7	A	A	2096	22	611	0.29	
51"	N"	N1"	6.6	3.7	0.6	A	A	2078	24	620	0.30	
52"	N"	N1"	6.6	3.9	0.7	A	A	2075	24	623	0.30	
53"	O"	O1"	5.0	3.4	0.5	A	A	2168	20	645	0.30	
54"	O"	O1"	5.0	4.3	0.8	A	A	2172	23	646	0.30	
55"	O"	O1"	5.0	3.6	0.7	A	A	2150	24	659	0.31	

【 0 1 6 1 】

10

20

30

40

【 表 2 4 】

試験 No	鋼No.	線材 No.	めっき後の線径	初晶の径(μm)	合金層の厚さ(μm)	合金層の状態	耐食性	引張強さ(MPa)	ねじり回数最小値(回)	疲れ限度(MPa)	疲れ限度/引張強さ	備考
56''	P''	P1''	5.2	4.2	0.7	A	A	1862	24	559	0.30	比較例
57''	Q''	Q1''	7.4	3.9	0.6	A	A	1963	23	557	0.28	
58''	R''	R1''	6.0	4.0	0.6	A	A	1924	22	546	0.28	
59''	S''	S1''	5.0	4.3	0.7	A	A	2249	11	408	0.18	
60''	T''	T1''	5.0	4.3	0.7	A	A	2096	9	365	0.17	
61''	U''	U1''	7.2	3.8	0.5	A	A	1922	23	511	0.27	
62''	B''	B2''	7.4	4.1	0.6	A	A	1870	13	351	0.19	
63''	F''	F2''	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
64''	J''	J2''	5.6	3.7	1.9	B	A	2072	7	330	0.16	
65''	B''	B3''	7.4	3.6	1.8	B	A	2056	8	371	0.18	
66''	G''	G2''	4.4	4.1	2.0	B	A	1905	12	324	0.17	
67''	E''	E2''	5.0	3.9	0.6	A	A	2096	14	376	0.18	
68''	G''	G3''	4.4	4.0	0.6	A	A	2102	16	379	0.18	
69''	C''	C1''	5.0	4.4	0.7	A	A	2176	12	415	0.19	
70''	G''	G1''	4.4	3.6	0.5	A	A	2107	10	402	0.19	
71''	L''	L1''	5.0	4.3	0.7	A	A	2099	8	396	0.19	
72''	A''	A1''	5.2	4.2	0.7	A	A	1954	15	384	0.20	
73''	M''	M1''	4.8	3.8	0.6	A	A	1967	19	478	0.24	
74''	B''	B1''	7.4	—	4.7	D	D	2120	21	530	0.25	
75''	D''	D1''	7.0	—	4.7	D	D	2087	22	502	0.24	
76''	F''	F1''	6.8	—	4.7	D	D	2215	22	538	0.24	
77''	D''	D1''	7.0	1.9	12.1	D	A	2085	21	334	0.16	
78''	H''	H1''	5.2	2.0	12.3	D	A	2093	23	335	0.16	
79''	J''	J1''	5.6	2.0	12.2	D	A	2149	21	344	0.16	
80''	M''	M1''	4.8	2.2	12.4	D	A	2009	24	324	0.16	
81''	D''	D1''	7.0	1.9	1.0	A	D	2094	21	563	0.27	
82''	D''	D1''	7.0	4.2	1.8	C	D	2091	23	556	0.27	
83''	D''	D1''	7.0	3.4	0.5	A	A	2095	22	378	0.18	
84''	D''	D1''	7.0	9.8	5.8	C	B	2095	21	398	0.19	
85''	D''	D1''	7.0	3.1	0.2	A	D	2096	22	386	0.18	

【 0 1 6 2 】

表 2 2 及び 2 3 に示した試験 No. 4''、5'' 及び 2 4'' は参考例であり、そのほかは全て本発明例であり、表 2 4 に示した試験 No. 5 6'' ~ 8 5'' は比較例である。表 2 2 及び 2 3 に示したように、本発明のめっき組成を使用して、浴温、浸漬時間、冷却速度を調整することにより、本発明で要求される範囲を満たす合金層の厚さ及び初晶

10

20

30

40

50

の径を有するZn-Alめっき組成及び組織が得られ、これらは、いずれも耐食性に優れるとともにねじり回数が良好であり、疲れ限度/引張強さの比が高く、疲労特性に優れた高強度のZn-Alめっき鋼線が実現できている。

【0163】

これに対して、比較例であるNo.56'~61'は、いずれも鋼線の化学成分が不適切な例である。No.56'はC含有量が低く、Zn-Alめっき鋼線の引張強さが低下している。また、No.57'はCrを含有していないため、表18に示したように、パテント処理後の線材の引張強さが低く、めっき鋼線の引張強さが低下している。No.58'は、Si含有量が低すぎるために、熔融めっき浴に浸漬した際の強度低下量が大きく、めっき鋼線の引張強さが低下した例である。No.59'は、C含有量が高すぎるためにパテント処理時に初析セメントが粒界に発生し、この結果、ねじり特性と疲労特性が劣化した例である。No.60'はCr含有量が高すぎるために、パテント処理時にベイナイトが発生し、表18に示したように、線材のパーライト分率が低くなり、この結果、めっき鋼線のねじり特性と疲労特性が劣化した例である。更に、No.61'は、各成分の含有量は適正であるものの、 $105 \times C + 9 \times Si - 2 \times Mn + 17 \times Cr$ の値が低いため、めっき鋼線の引張強さが低下した例である。

10

【0164】

比較例であるNo.62'~64'は、いずれも熱間圧延後に線材を空冷によってパテント処理を施した例である(表18の線材No.B2'、F2'、J2'、参照)。この結果、No.62'はパテント処理の引張強さが低く、引張強さの最大値と最小値の差が増加し、更に、めっき鋼線の引張強さが目的に到達せず、ねじり特性と疲労特性も劣化している。No.63'はセメント厚みが極めて大きくなり、伸線加工性が劣化し、伸線加工中に断線が発生した例である。No.64'は、セメント厚みが大きくなり、引張強さの最大値と最小値の差が増加し、めっき鋼線のねじり特性及び疲労特性が劣化した例である。

20

【0165】

比較例であるNo.65'、66'はいずれも熱間圧延後のソルト浴を用いたパテント処理温度が不適切な例である(表18の線材No.B3'、G2'、参照)。No.65'はパテント処理温度が低すぎたために、ベイナイト組織分率が増加し、ねじり回数の低下と疲労特性の劣化をもたらした例である。一方、No.66'はパテント処理温度が高すぎたために、セメント厚みの増加とパテント処理後の引張強さの低下が生じ、この結果、めっき鋼線の引張強さが目的に到達せず、更にねじり特性と疲労特性も劣化した例である。

30

【0166】

比較例であるNo.67'、68'は、熱間圧延の仕上げ温度が高すぎる例であり、パーライトブロックサイズが $25 \mu m$ を超えた例である(表18の線材No.E2'、G3'、参照)。そのため、これらは、めっき鋼線のねじり特性が劣化し、疲労特性も低下している。

【0167】

比較例であるNo.69'~71'は、いずれも伸線加工時の鋼線温度が不適切な例である。いずれの例でも、鋼線温度が 200 を越えているため、ねじり特性と疲労特性が劣化した例である。

40

【0168】

比較例であるNo.72'、73'は、伸線加工後の加熱処理が不適切な例である。No.72'は加熱温度が高すぎるために、No.73'は加熱時間が長すぎるために、いずれもめっき鋼線の強度が目的に到達しなかった例である。更に、No.71'は加熱温度が高すぎたために、組織の一部が球状化セメント組織となり、ねじり特性と疲労特性も劣化した例である。

【0169】

50

比較例であるNo. 74' ~ 76' は、いずれも従来の溶融亜鉛めっきを行った鋼線の例である。これらは、Znめっきであるため耐食性が低く、いずれも目的とする高耐食性を有するめっき鋼線が実現できなかった例である。

【0170】

比較例であるNo. 77' ~ 80' は、いずれも従来の二浴法によるZn-Alめっき鋼線の例である。これらは、耐食性は良好であるが、合金層(Fe-Al系合金生成層)の厚さが厚く、界面の合金層の状態が悪いために、疲労特性が劣化しており、疲れ限度/引張強さの比が目的とする0.22以上に到達しなかった例である。

【0171】

比較例であるNo. 81' ~ 85' は、いずれもZn-Alめっきの化学成分が不適切な例である。No. 81' 及びNo. 82' は、いずれもAlの含有量が低すぎたために、耐食性を確保できなかった例である。No. 83' はめっき中のSi含有量が高すぎるために、疲労特性が劣化した例である。また、No. 84' はめっき後の冷却速度が遅く、合金層が成長した例であり、めっき中のFe含有量が高すぎるために、疲労特性が劣化している。更に、No. 85' はAl含有量が低く、Si含有量が高すぎるために、耐食性と疲労特性の両者が劣化した例である。

10

【0172】

以上の結果から、本発明によれば、耐食性及び疲労特性に優れた高強度めっき鋼線を製造できることがわかる。

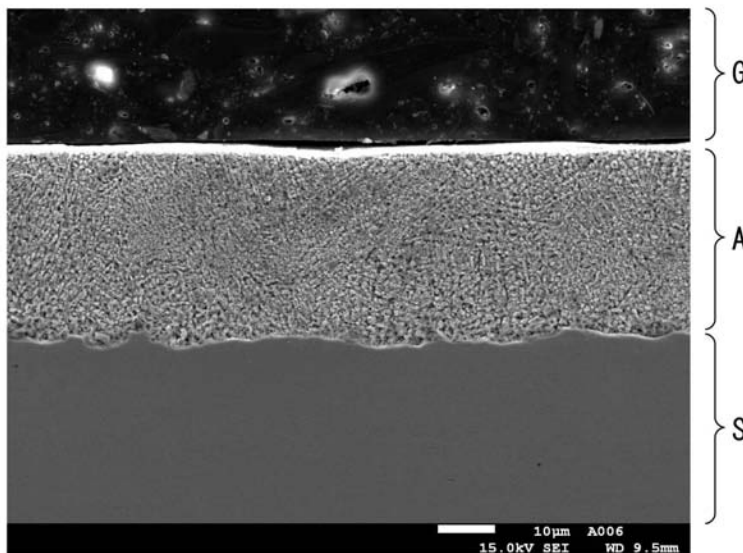
【産業上の利用可能性】

20

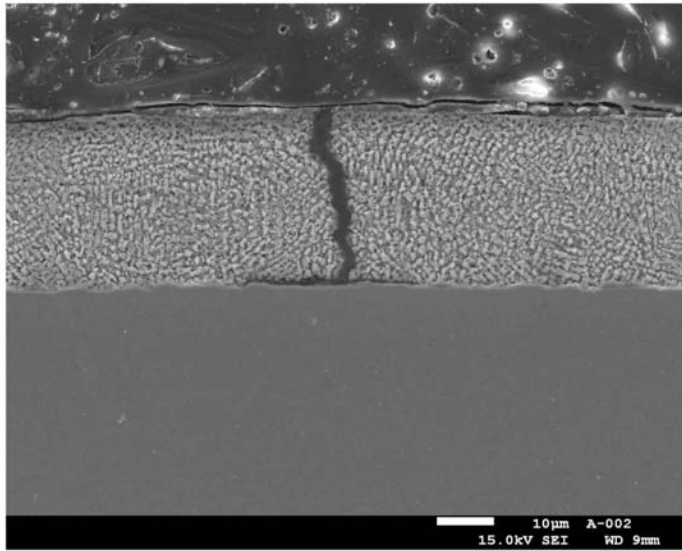
【0173】

本発明によれば、耐食性及び疲労特性に優れた橋梁用の高強度Zn-Alめっき鋼線を効率よく提供することが可能になるとともに、橋梁用鋼線を長寿命化することができるなど、産業上の利用可能性が極めて高い。

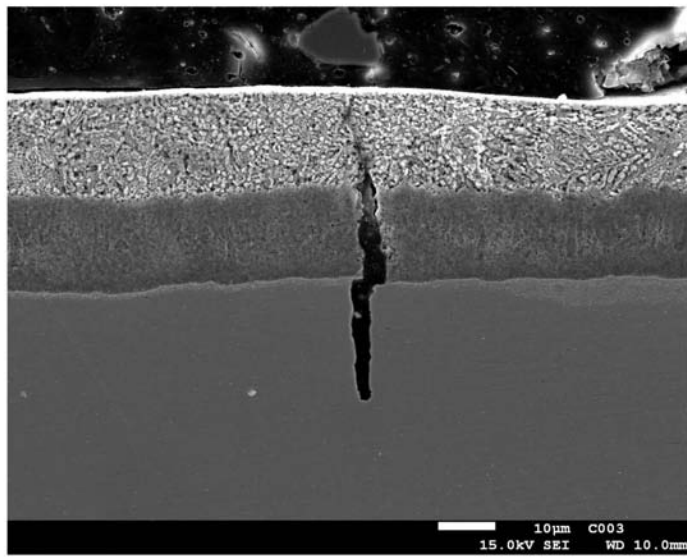
【図1A】



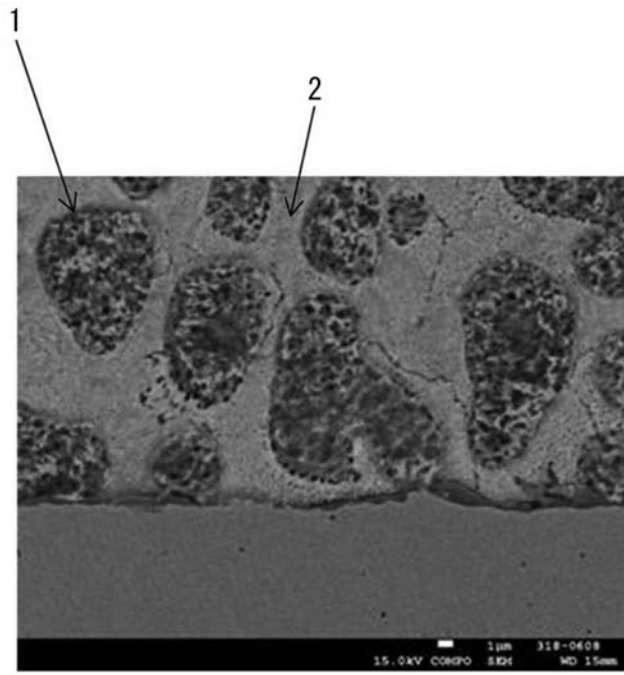
【 1 B】



【 1 C】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 2 1 D	9/52	(2006.01)	C 2 1 D	9/52	1 0 3 B
C 2 3 C	2/02	(2006.01)	C 2 3 C	2/02	
C 2 3 C	2/38	(2006.01)	C 2 3 C	2/38	

早期審査対象出願

- (72)発明者 樽井 敏三
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内
- (72)発明者 児玉 順一
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内
- (72)発明者 小坂 誠
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内
- (72)発明者 山崎 真吾
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日本製鐵株式会社内

審査官 祢屋 健太郎

- (56)参考文献 特開平06-235054(JP,A)
特開平05-106002(JP,A)
特開2008-169478(JP,A)
特開平08-053737(JP,A)
特開平08-053743(JP,A)
国際公開第2008/093466(WO,A1)
特開2002-235159(JP,A)
特開平05-156418(JP,A)
特開2003-155549(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 2/00-2/40
C21D 8/06
C22C 18/04
C22C 38/00
C22C 38/04
C22C 38/54