

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6025980号
(P6025980)

(45) 発行日 平成28年11月16日 (2016.11.16)

(24) 登録日 平成28年10月21日 (2016.10.21)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 3 C 2/06 (2006.01)	C 2 3 C 2/06
C 2 3 C 2/16 (2006.01)	C 2 3 C 2/16
C 2 3 C 2/28 (2006.01)	C 2 3 C 2/28
C 2 2 C 18/04 (2006.01)	C 2 2 C 18/04
C 2 2 C 18/00 (2006.01)	C 2 2 C 18/00

請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-523019 (P2015-523019)	(73) 特許権者	592000691
(86) (22) 出願日	平成25年7月23日 (2013.7.23)		ポスコ
(65) 公表番号	特表2015-531817 (P2015-531817A)		POSCO
(43) 公表日	平成27年11月5日 (2015.11.5)		大韓民国 790-300 キョンサンブ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2013/006589		クード ポハン-シ ナム-グ ドンヘア
(87) 国際公開番号	W02014/017805		ン-ロ 6261 (コエドンドン)
(87) 国際公開日	平成26年1月30日 (2014.1.30)		6261, Donghaean-ro,
審査請求日	平成27年1月20日 (2015.1.20)		Nam-gu, Pohang-si
(31) 優先権主張番号	10-2012-0080021		Gyeongsangbuk-do (Re
(32) 優先日	平成24年7月23日 (2012.7.23)		public of Korea)
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100083806
			弁理士 三好 秀和
		(74) 代理人	100095500
			弁理士 伊藤 正和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性及び表面外観に優れた溶融亜鉛合金めっき鋼板及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

素地鋼板及び溶融亜鉛合金めっき層を含み、

前記溶融亜鉛合金めっき層の組成は、重量%で、アルミニウム (Al) : 0.5 ~ 5.0 %、マグネシウム (Mg) : 1 ~ 5 % を含み、ガリウム (Ga) : 0.01 ~ 0.1 % 及びインジウム (In) : 0.005 ~ 0.1 % のうち1種または2種を含み、残部亜鉛 (Zn) 及び不可避免不純物を含み、

前記 Mg 及び Al 成分の和は $[Al + Mg \leq 7]$ の関係を満たし、

前記溶融亜鉛合金めっき層のめっき組織は、 $Zn-Al-MgZn_2$ の3元共晶組織を基地組織として、 $Zn-MgZn_2$ の2元共晶組織が分散されためっき組織を含み、Al 単相組織及び Zn 単相組織は20%以下、残りは $MgZn_2$ 組織を含む、耐食性及び表面外観に優れた溶融亜鉛合金めっき鋼板。

【請求項 2】

前記溶融亜鉛合金めっき層は、インジウム (In) : 0.005 ~ 0.1 % を含む、請求項 1 に記載の耐食性及び表面外観に優れた溶融亜鉛合金めっき鋼板。

【請求項 3】

前記溶融亜鉛合金めっき層は、片面を基準に $10 \sim 500 \text{ g/m}^2$ のめっき量が付着される、請求項 1 または 2 に記載の耐食性及び表面外観に優れた溶融亜鉛合金めっき鋼板。

【請求項 4】

前記溶融亜鉛合金めっき鋼板の表面粗さ (Ra) は $1 \mu\text{m}$ 以下である、請求項 1 から 3

10

20

のいずれか 1 項に記載の耐食性及び表面外観に優れた溶融亜鉛合金めっき鋼板。

【請求項 5】

重量％で、アルミニウム (Al) : 0.5 ~ 5.0 %、マグネシウム (Mg) : 1 ~ 5 %を含み、ガリウム (Ga) : 0.01 ~ 0.1 %及びインジウム (In) : 0.005 ~ 0.1 %のうち 1 種または 2 種を含み、残部亜鉛 (Zn) 及び不可避不純物を含み、前記 Mg 及び Al 成分の和は [Al + Mg > 7] である溶融亜鉛合金めっき浴を準備する段階と、

前記溶融亜鉛合金めっき浴に素地鋼板を浸漬し、めっきを施してめっき鋼板を製造する段階と、

前記めっき鋼板をガスワイピングし、10 / s 以上の冷却速度で冷却する段階と、
を含み、

冷却後のめっき鋼板のめっき層のめっき組織は、Zn - Al - Mg Zn₂ の 3 元共晶組織を基地組織として、Zn - Mg Zn₂ の 2 元共晶組織が分散されためっき組織を含み、Al 単相組織及び Zn 単相組織は 20 % 以下、残りは Mg Zn₂ 組織を含む、耐食性及び表面外観に優れた溶融亜鉛合金めっき鋼板の製造方法。

【請求項 6】

前記溶融亜鉛合金めっき浴は、インジウム (In) : 0.005 ~ 0.1 %を含む、請求項 5 に記載の耐食性及び表面外観に優れた溶融亜鉛合金めっき鋼板の製造方法。

【請求項 7】

前記溶融亜鉛合金めっき浴は、融点以上 ~ 450 以下の温度においてめっきを施す、請求項 5 または 6 に記載の耐食性及び表面外観に優れた溶融亜鉛合金めっき鋼板の製造方法。

【請求項 8】

前記ガスワイピング時に用いるガスは窒素 (N₂) である、請求項 5 から 7 のいずれか 1 項に記載の耐食性及び表面外観に優れた溶融亜鉛合金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、自動車、家電製品、及び建材などに広く用いられる溶融亜鉛合金めっき鋼板及びこれを製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

負極防食を用いて鉄の腐食を抑える亜鉛めっき法は防食性能及び経済性に優れるため、高耐食特性を有する鋼材を製造するのに広く使用されている。特に、溶融された亜鉛に鋼材を浸漬してめっき層を形成する溶融亜鉛めっき鋼板は、電気亜鉛めっき鋼板に比べて製造工程が単純で、製品価格が安価であるため、自動車、家電製品、及び建材などの産業全般にわたってその需要が増加している。

【0003】

亜鉛がめっきされた溶融亜鉛めっき鋼板は、腐食環境に露出したとき、鉄より酸化還元電位が低い亜鉛が先に腐食して鋼板の腐食が抑えられる犠牲防食 (Sacrificial Corrosion Protection) の特性を有するとともに、めっき層の亜鉛が酸化されながら鋼板表面に緻密な腐食生成物を形成させて酸化雰囲気から鋼材を遮断することで鋼板の耐腐食性を向上させる。

【0004】

しかし、産業高度化に伴う大気汚染及び腐食環境が益々悪化し、資源及びエネルギー節約に対する厳しい規制により、従来の亜鉛めっき鋼板よりさらに優れた耐食性を有する鋼材を開発する必要性が高まっている。

【0005】

その一環として、亜鉛めっき浴にアルミニウム (Al) 及びマグネシウム (Mg) などの元素を添加して鋼材の耐食性を向上させる亜鉛合金系めっき鋼板の製造技術に対する研

10

20

30

40

50

究が多様に行われてきた。

【 0 0 0 6 】

代表的な亜鉛合金系めっき材としては、[$Zn - 55 \text{ wt} \% Al - 1.6 \text{ wt} \% Si$]めっき鋼板があるが、この場合、高い含量の Al によってめっき層の犠牲防食の能力が低下して、切断面及び折曲部のように母材が腐食環境に直接露出した部位において優先的に腐食するという問題がある。

【 0 0 0 7 】

また、めっき浴内の Al 含量を $50 \text{ wt} \%$ 以上と高くする場合、めっき浴の温度を 600 以上維持しなければならないため、母材鋼板の浸食によるめっき浴内の Fe 合金系のドロスの発生が激しくなって、めっき作業性が低下し、シンクロール ($sink\ roll$) などのめっき浴の内部浸食が加速化されて設備の寿命が短くなるという短所がある。

【 0 0 0 8 】

このような問題を解決すべく、めっき浴内の Al 含量を減らしながら切断面の部位及び加工部の耐食性を向上させるために、 $Zn - Al$ 系めっき浴の中に Mg を含有させた $Zn - Al - Mg$ 合金めっきに関する研究が活発に行われている。

【 0 0 0 9 】

例えば、特許文献 1 には $3 \sim 17 \text{ wt} \%$ の Al 及び $1 \sim 5 \text{ wt} \%$ の Mg を含有するめっき浴を用いて製造した溶融亜鉛合金系めっき鋼板を製造する方法が提示され、特許文献 2 から 4 には上記のような同一組成を有するめっき浴内に各種の添加元素を配合したり、製造条件を規制することにより耐食性及び製造特性を改善させためっき技術が提案されている。

【 0 0 1 0 】

しかし、 Mg の場合、めっき組成の主元素である Zn に比べて軽くて酸化度が高いため、溶融過程において多量の Mg がめっき浴の上部に浮上するようになり、浮上した Mg はめっき浴の浴面から大気中に導出された後、酸化反応を起こして多量のドロスを発生させる。このような現象は、めっき過程においてめっき浴内に浸漬された鋼材に付着してドロス欠陥を起こし、これにより、鋼材に形成されためっき層の表面を不良にしたり、めっき作業を不可能にする。

【 0 0 1 1 】

これにより、 Mg の酸化によるドロスの発生を抑える必要があり、現在、これに関する技術が提示されている。

【 0 0 1 2 】

例えば、特許文献 5 には $0.06 \sim 0.25 \text{ wt} \%$ の Al 及び $0.2 \sim 3.0 \text{ wt} \%$ の Mg を含む $Zn - Al - Mg$ 合金系めっき鋼板を製造するにあたり、 Ca 、 Be 及び Li のうち 1 種以上を $0.001 \sim 0.01 \text{ wt} \%$ 添加してめっき浴の成分の酸化を防止し、作業性を改善させる方法が提案された。しかし、この技術の場合、添加元素の添加量が極微量であるため添加元素の効能を検定することが困難で、 Al 含量が $0.25 \text{ wt} \%$ 以下と非常に低いため Mg 酸化性ドロスの量がめっき浴内部に多量に形成される合金組成のみを対象とする。

【 0 0 1 3 】

他の技術として、特許文献 6 には $1 \sim 4 \text{ wt} \%$ の Al 及び $2 \sim 20 \text{ wt} \%$ の Mg を含む $Zn - Al - Mg$ 合金系めっき鋼板を製造するにあたり、 $0.01 \sim 1.0 \text{ wt} \%$ の Ti 及び $0.01 \sim 2.0 \text{ wt} \%$ の Na を添加してドロスの発生を抑える方法が提案された。しかし、 Ti の溶融温度は 1668 でめっき浴温度に比べて高過ぎ、 Na の比重は $0.96 \text{ g} / \text{cm}^3$ で Zn 比重の $7.13 \text{ g} / \text{cm}^3$ に比べて低過ぎるため、実際にはめっき浴にこれらの元素を添加するのは容易ではないという問題がある。

【 0 0 1 4 】

一方、めっき浴内の Mg の酸化を防止する目的以外にも、めっき材の耐食性向上のために微量元素を添加する場合がある。

【 0 0 1 5 】

例えば、特許文献 7 には 2 ~ 19 wt % の Al、1 ~ 10 wt % の Mg、及び 0.01 ~ 2.0 wt % の Si を含むめっき浴にさらに 0.01 ~ 1.0 wt % の In、0.01 ~ 1.0 wt % の Bi、及び 1 ~ 10 wt % の Sn のうち一つ以上を添加して、形成されるめっき層の耐食性を向上させる方法が提案されている。しかし、本発明者がこれについて研究した結果、Al 及び Mg が含有されためっき浴内に Si を添加すると、Si を添加しないめっき浴に比べてめっき浴の上部に遥かに多くのドロスが発生し、めっき層の表面欠陥を誘発することが確認された。また、Si の添加によってめっき層の内部に必然的に形成される Mg₂Si 相及び Zn - Al - Mg - Si の 4 元界面合金相がめっき層の硬度を増加させ、加工時に形成される加工部のクラックの面積を増加させて加工部の耐食性悪化をもたらすことが確認された。

10

【0016】

したがって、めっき鋼材の耐食性向上のための Al 及び Mg をめっき浴内に添加するにあたり、上記のような問題点を解決することができる方案を模索する必要がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献 1】米国登録特許第 3,505,043 号

【特許文献 2】日本公開特許第 2000-104154 号

【特許文献 3】日本公開特許第 1999-140615 号

【特許文献 4】国際公開公報 WO06/002843 号

20

【特許文献 5】日本公開特許第 1996-060324 号

【特許文献 6】韓国公開特許第 2002-0041029 号

【特許文献 7】韓国公開特許第 2002-0019446 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明の一側面は、Zn - Al - Mg 系溶融亜鉛合金めっき浴を用いて製造された耐食性及び表面外観に優れた溶融亜鉛合金めっき鋼板、及びこれを製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

30

【0019】

本発明の一側面は、素地鋼板及び溶融亜鉛合金めっき層を含み、上記溶融亜鉛合金めっき層の組成は、重量%で、アルミニウム (Al) : 0.5 ~ 5.0 %、マグネシウム (Mg) : 1 ~ 5 % を含み、ガリウム (Ga) : 0.01 ~ 0.1 % 及びインジウム (In) : 0.005 ~ 0.1 % のうち 1 種または 2 種を含み、残部亜鉛 (Zn) 及び不可避不純物を含み、上記 Mg 及び Al 成分の和は [Al + Mg 7] の関係を満たすことを特徴とする耐食性及び表面外観に優れた溶融亜鉛合金めっき鋼板を提供する。

【0020】

本発明の他の一側面は、重量%で、アルミニウム (Al) : 0.5 ~ 5.0 %、マグネシウム (Mg) : 1 ~ 5 % を含み、ガリウム (Ga) : 0.01 ~ 0.1 % 及びインジウム (In) : 0.005 ~ 0.1 % のうち 1 種または 2 種を含み、残部亜鉛 (Zn) 及び不可避不純物を含み、上記 Mg 及び Al 成分の和は [Al + Mg 7] である溶融亜鉛合金めっき浴を準備する段階と、上記溶融亜鉛合金めっき浴に素地鋼板を浸漬し、めっきを施してめっき鋼板を製造する段階と、上記めっき鋼板をガスワイピング及び冷却する段階と、を含む耐食性及び表面外観に優れた溶融亜鉛合金めっき鋼板の製造方法を提供する。

40

【発明の効果】

【0021】

本発明によると、亜鉛めっき層の耐食性向上のために添加される Mg の酸化反応によってめっき浴の上部に形成されるドロスの発生を効果的に抑制すべく、Mg 酸化防止元素を微量添加することにより、めっき作業性を向上させるとともに、めっき層の表面不良を減

50

少させて、表面外観が美しい溶融亜鉛合金めっき鋼板を提供することができる。これは、建資材用、家電製品などの分野への適用にふさわしい。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明による溶融亜鉛合金めっき鋼板のめっき層内のめっき組織を観察して示したものである。

【図2】冷却速度によるめっき層のめっき組織を観察して示したものである。

【図3】溶融亜鉛合金めっき浴の組成成分によるめっき浴の浴面に発生したドロスの重さを測定し、その結果を示したものである。

【図4】組成成分が異なるそれぞれの溶融亜鉛合金めっき浴を用いてめっき工程を経ためっき鋼板の塩水噴霧試験を行い、その結果を示したものである。

10

【発明を実施するための形態】

【0023】

以下では、本発明について詳細に説明する。

【0024】

まず、本発明に用いられる溶融亜鉛合金めっき浴について詳細に説明する。

【0025】

本発明に用いられる溶融亜鉛合金めっき浴は、重量％で、アルミニウム（Al）：0.5～5.0％、マグネシウム（Mg）：1～5％を含み、ガリウム（Ga）：0.01～0.1％及びインジウム（In）：0.005～0.1％のうち1種または2種を含み、残部亜鉛（Zn）及び不可避不純物を含み、上記Mg及びAl成分の和は[Al+Mg7]の関係を満たすことが好ましい。

20

【0026】

上記溶融亜鉛合金めっき浴内の成分のうちMgはめっき層の耐食性向上に極めて重要な役割をする元素で、めっき層の内部に含有されたMgは過酷な腐食環境において耐食特性の向上効果が少ない亜鉛酸化物系腐食生成物の成長を抑え、緻密で耐食性の向上効果が大きい亜鉛水酸化物系腐食生成物をめっき層の表面において安定化させる。

【0027】

但し、このようなMg成分の含量が1重量％未満である場合は、Zn-Mg系化合物の生成による耐食性の向上効果が十分ではない。これに対し、5重量％を超えて添加される場合は、耐食性の向上効果が飽和し、Mg酸化性ドロスがめっき浴の浴面に急増するという問題がある。従って、本発明では、めっき浴内のMg含量を1～5重量％に制御することが好ましい。

30

【0028】

上記Alは、Mgを添加した溶融亜鉛合金めっき浴内においてMg酸化反応によって発生するドロスを減少させるために添加し、Zn及びMgと組み合わせてめっき鋼板の耐腐食性を向上させる役割もする。

【0029】

このようなAl含量が0.5重量％未満である場合は、Mgの添加によるめっき浴の表層部における酸化を防止する効果がわずかで、耐食性の向上効果が少ない。これに対し、Al含量が5.0重量％を超える場合は、めっき浴に浸漬された鋼板のFe溶出量が急増してFe合金系ドロスが形成され、さらにめっき層の溶接性が低下するという問題が発生する。したがって、本発明では、めっき浴内のAl含量を0.5～5.0重量％に制御することが好ましい。

40

【0030】

本発明に用いられる溶融亜鉛合金めっき浴には、上記Mg及びAlの他にGaまたはInが1種または2種添加される。これは、めっき浴の浴面のMgの酸化を防止して浴面上部のドロスの生成を低減させるためである。上記GaまたはInは、めっき浴に浸漬された鋼板のFe溶出量を低減させて、Fe合金系ドロスの生成を低減させることにより、めっき鋼板の耐食特性を向上させる役割もする。

50

【0031】

上述の効果をj得るためには、Gaの場合は0.01~0.1重量%で、Inの場合は0.005~0.1重量%で含有されることが好ましい。これらの元素を添加するとき、それぞれの含量が0.1重量%を超えると、粒界偏析が誘発されてめっき層の耐食性が低下する可能性があるため、それぞれの含量を0.1重量%以下に制限する。

【0032】

従来は、めっき浴内に耐食性向上のためにMgを添加するとき、上記Mgによる酸化を抑えるために高い含量のAlを添加したが、本発明では、Mgの酸化防止にさらに効果的なGaまたはInを微量添加することにより、めっき層のAl含量を高くせずにMgの酸化に起因するめっき浴のドロスを低減させるとともに、鋼板のFeの溶出を抑えることができる。また、これらの元素はめっき層の耐食性を向上させること以外の他の物性は変化させず、めっき浴の通常の用途を大きく変更しない。

10

【0033】

これとともに、めっき浴内の成分としてさらに添加することができるSiの添加を制限することにより、めっき浴上部のドロス形成を抑え、めっき作業性の向上を図った。

【0034】

上記Al及びMgは、全てめっき層の耐食性を向上させる元素で、これらの元素の和が増加するほど耐食性は向上することができる。しかし、めっき浴のうちAlとMgの重量%の和が7.0%を超えると、耐食性の向上効果が飽和する一方でめっき層の硬度が上昇して加工クラック(crack)の発生が促進され、溶接性及び塗装性が劣化したり、処理方法の改善を必要とするなどの問題点がある。

20

【0035】

以下では、本発明による溶融亜鉛合金めっき鋼板について詳細に説明する。

【0036】

本発明の溶融亜鉛合金めっき鋼板は、素地鋼板及び溶融亜鉛合金めっき層を含み、上記溶融亜鉛合金めっき層の組成は、重量%で、Al:0.5~5.0%、Mg:1~5%を含み、Ga:0.01~0.1%及びIn:0.005~0.1%のうち1種または2種を含み、残部Zn及び不可避不純物を含み、上記Mg及びAl成分の和は[Al+Mg7]の関係を満たすことが好ましい。

【0037】

本発明による溶融亜鉛合金めっき鋼板において、上述の組成によって形成される溶融亜鉛合金めっき層は、片面を基準に10~500g/m²のめっき量で付着されることが好ましい。片面を基準にめっき量が10g/m²未満である場合は防食特性を期待することが困難である。これに対し、片面のめっき量が500g/m²を超える場合は経済的な面において不利である。

30

【0038】

従って、高耐食特性を有する合金めっきが行われるようにするために、10~500g/m²の範囲のめっき量でめっきを施すことが好ましい。

【0039】

また、上記溶融亜鉛合金めっき層のめっき組織は、図1に示されているように、Zn-Al-MgZn₂の3元共晶組織を基地組織として、Zn-MgZn₂の2元共晶組織が分散されためっき組織を含み、Al及びZnの各単相組織が均一に分布された結晶組織を含み、残りはMgZn₂組織を含む。

40

【0040】

本発明において目的とする優れた耐食性を得るためには、めっき層のめっき組織のうちAl及びZnの単相組織の面積を減らし、2元及び3元共晶組織の面積を広く確保することが好ましい。また、めっき層内において上記単相組織を形成するか否かは後続する冷却段階で冷却速度の影響を受ける(図2参照)。

【0041】

腐食環境下において亜鉛はジンサイト(Zincite、ZnO)、ハイドロジンサイ

50

ト(Hydrozincite、 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$)、シモンコライト(Simonkolleite、 $Zn_5(OH)_8Cl_2$)などの腐食生成物を形成し、このうちシモンコライトは緻密な腐食生成物で、腐食の抑制効果に優れる。 $Zn-Al-Mg$ 系溶融亜鉛合金めっき鋼板において、めっき層内のMgはシモンコライトの生成を促進してめっき層の耐食性を向上させるため、本発明では、Al及びZnの単相組織が20%以下になるように制御する。Al及びZnの単相組織が20%を超えて形成されると、腐食環境下においてシモンコライトの生成が低下して、耐食性が低下するという問題がある。

【0042】

通常、溶融めっき工程では、めっき後に調質圧延(skin pass)を行うため、鋼板表面に適正な粗さ(Ra)を与えることが一般的である。鋼板の表面粗さは、プレス成形時の加工性向上及び塗装後の鮮映性に影響を及ぼす重要な因子として管理される必要がある。このため、適正な表面粗さを有するロールを用いて調質圧延することで、ロールの粗さを鋼板に転写して鋼板表面に粗さを与えることができる。

10

【0043】

めっき後に形成されためっき層の表面が荒れると、調質圧延時にロールの粗さが一定に鋼板に転写されにくくなって、調質圧延を行った後の表面粗さが不均一に形成されるという問題点がある。即ち、めっき層の表面が荒れないほど調質圧延時にロールの粗さが鋼板に均一に転写されやすくなるため、調質圧延前のめっき層の粗さをできる限り減らすことが好ましい。従って、本発明では、溶融亜鉛合金めっき鋼板の表面粗さ(Ra)を $1\mu m$ 以下に管理することが好ましい。

20

【0044】

以下では、本発明による溶融亜鉛合金めっき鋼板の製造方法について詳細に説明する。

【0045】

本発明の溶融亜鉛合金めっき鋼板の製造方法は、上述の溶融亜鉛合金めっき浴を設ける段階、上記溶融亜鉛合金めっき浴内に素地鋼板を浸漬し、めっきを施してめっき鋼板を製造する段階、及び上記めっき鋼板をガスワイピングする段階を含む。

【0046】

溶融亜鉛合金めっき浴内に素地鋼板を浸漬してめっきを施すとき、通常の溶融亜鉛合金めっき時のめっき浴の温度を適用することができる。好ましくは、 $380\sim 450$ の範囲のめっき浴内においてめっきを施すことができる。

30

【0047】

一般に、めっき浴内の成分のうちAl含量が高くなると、融点が高くなるため、めっき浴の温度を増加させなければならない。しかし、めっき浴の温度が高くなると、母材の鋼板及びめっき浴の内部設備が浸食されて寿命の短縮をもたらすだけでなく、めっき浴内のFe合金ドロスが增加してめっき材の表面が不良になるという問題がある。

【0048】

本発明では、Al含量を $0.5\sim 5.0$ 重量%で比較的低く制御するため、めっき浴の温度を高く設定する必要がなく、通常のめっき浴の温度を適用することが好ましい。

【0049】

上記めっきが完了すると、めっき層が形成された鋼板をガスワイピング処理してめっきの付着量を調節することができる。上記ガスワイピングは、めっきの付着量を調節するためのもので、その方法は特に限定されない。

40

【0050】

このとき、用いられるガスとしては、空気または窒素を挙げることができ、このうち窒素を利用することがより好ましい。これは、空気を用いる場合、めっき層の表面においてMgの酸化が優先的に発生して、めっき層の表面欠陥をもたらす可能性があるためである。

【0051】

上記ガスワイピングの処理によってめっき層のめっき付着量を調節した後、冷却を行うことができる。

50

【0052】

冷却時に、10 / s 以上の冷却速度で速く冷却することが好ましく、ガスワイピング直後の凝固終了時点まで行うことが好ましい。

【0053】

めっき層のめっき組織は冷却速度によって変化するが、冷却速度が10 / s より遅い場合はZn単相が増加し、増加したZn単相は鋼板の耐食性に悪影響を及ぼすようになる。図2を参照すると、冷却速度が10 / s 未満である場合、冷却速度が10 / s 以上である場合に比べてめっき組織のうちZn単相の形成が増加することが分かる。

【0054】

上記冷却速度で冷却するとき、冷却方法としては、めっき層を冷却させることができる通常の冷却方法を用いることができる。例えば、エアジェットクーラー(Air jet cooler)を用いたり、N₂ガスワイピングまたは水霧(water fog)などを噴霧することにより冷却を行うことができる。

10

【0055】

以下では、実施例を通じて本発明をより具体的に説明する。但し、下記実施例は本発明を例示してより詳細に説明するためのもので、本発明の権利範囲を限定するものではない点に留意する必要がある。本発明の権利範囲は、特許請求範囲に記載される事項、及びこれにより合理的に類推される事項によって決定されるためである。

【0056】

(実施例1)

20

めっき浴の成分組成がドロスの形成に及ぼす影響を評価すべく、下記表1に示されているような組成を有する溶融亜鉛合金めっき浴を、めっき浴の擬似実験器を用いてそれぞれ10kgずつ製造した。

【0057】

上記めっき浴の建浴中に、インゴット(ingot)そのものに含有されていたその他の不純物によるドロスを完全に除去した後、めっき浴の温度を440 に維持しながらめっき浴が酸化する可能性がある大気雰囲気に出させた。上記条件でめっき浴を24時間維持した後、めっき浴の浴面に形成されたドロスを採取してからその重さを測定した。

【0058】

測定結果を下記表1及び図3に示した。このとき、採取されたドロスの重さが200g以下の場合を発明例として設定した。

30

【0059】

【表 1】

区分		めっき浴の組成(重量%)						ドロスの重さ(g)
		Al	Mg	Al+Mg	In	Ga	Si	
発明例	1-1	2.5	3	5.5	0.005	—	—	185.3
	1-2	2.5	3	5.5	0.01	—	—	115
	1-3	2.5	3	5.5	0.1	—	—	64.02
	1-4	2.5	3	5.5	—	0.01	—	174
	1-5	2.5	3	5.5	—	0.1	—	102.1
	1-6	2.5	3	5.5	0.05	0.05	—	89.3
	1-7	2.5	3.5	6	0.1	—	—	101.5
比較例	1-1	—	3	3	—	—	—	全量のドロス化
	1-2	0.5	3	3.5	—	—	—	458.2
	1-3	1	3	4	—	—	—	330.3
	1-4	2	3	5	—	—	—	236.2
	1-5	2.5	3	5.5	—	0.005	—	201.3
	1-6	2.5	3	5.5	—	—	0.02	291.5
	1-7	2	4	6	—	—	—	324.8
	1-8	2.5	3	5.5	—	—	0.1	448.5
	1-9	2	5	7	—	—	—	389
	1-10	2.5	5	7.5	0.1	—	—	352.2
	1-11	2.5	5	7.5	0.2	—	—	346.6
	1-12	2.5	5	7.5	—	0.1	—	365
	1-13	4	5	9	—	—	—	323.6

【0060】

上記表 1 及び図 3 に示されているように、亜鉛めっき浴に 3 重量%の Mg のみを添加する場合は（比較例 1 - 1）、Mg の強い酸化反応によってめっき浴の全体が固体ドロス化して、重さを測定するのが不可能な状態であった。ここに 2 重量%の Al を添加した比較例 1 - 4 の場合は、発生したドロスの重さが 236.2 g で、比較例 1 に比べてドロスの形成が低減することが確認できた。しかし、相変わらず 200 g 以上のドロスが発生するという問題がある。また、Mg 及び Al が含有されためっき浴内に Si を添加する場合は（比較例 1 - 6 及び 1 - 8）、ドロスの発生がさらに増加し、Si 添加量が多いほど 400 g 以上の多量のドロスの発生を示した。

【0061】

また、上記表 1 に示されているように、少量（0.5 重量%）の Al が添加された比較例 1 - 2 の場合は、Mg の酸化反応を抑えることができず、458.2 g の多量のドロスが発生した。In または Ga をさらに添加せずに Al 及び Mg のみを添加した比較例 1 - 3、1 - 7、1 - 9 及び 1 - 13 の場合も 300 g 以上のドロスが発生した。比較例 1 - 10 から 1 - 12 の場合は、Al 及び Mg 成分の和を満たさなかったため、In または Ga を添加しても 300 g 以上のドロスが発生した。比較例 1 - 5 の場合は、Al 及び Mg 成分の和を満たし、Ga を添加してドロスの発生量が低減したが、添加された Ga 量が十分ではなかったため、やはり 200 g 以上のドロスが発生した。

【0062】

これに対し、上記表 1 及び図 3 に示されているように、In（発明例 1 - 3）または G

10

20

30

40

50

a (発明例 1 - 5) を 0.1 重量% ずつ添加した場合は、ドロスの発生量がそれぞれ 64.02 g、102.1 g で、ドロスの発生が著しく減少したことが確認できた。

【0063】

また、Al 及び Mg 成分の和を満たし、In 及び Ga を 1 種または 2 種含有した発明例 1 - 1、1 - 2、1 - 4、1 - 6 及び 1 - 7 の場合も、比較例に比べてドロスの発生量が著しく低減した結果を見せた。

【0064】

上記のように Mg 及び Al を含有する溶融亜鉛合金めっき浴内にさらに Mg 酸化防止用元素を微量添加する場合、Mg の酸化反応によってめっき浴の浴面に生成されるドロスの発生を低減させることができる。これにより、めっき工程時にめっき作業性を向上させることができ、ドロスによる表面欠陥がない高品位の溶融亜鉛合金めっき鋼板の製造が可能になる。

【0065】

(実施例 2)

めっき浴の成分による鋼板の物性を評価するために、めっき用試験片で厚さ 0.8 mm、幅 100 mm、及び長さ 200 mm の低炭素冷延鋼板を素地鋼板として用意した後、上記素地鋼板をアセトンに浸漬してから超音波で洗浄し、表面に存在する圧延油などの異物を除去した。

【0066】

上記異物が除去されためっき用試験片を 750 の還元雰囲気において熱処理した後、めっき浴に引き入れる前に 470 で冷却した。このとき、めっき浴の組成は下記表 2 に示されているように調整されており、めっき浴の温度は 450 に維持した。上記冷却させた試験片を表 2 のそれぞれのめっき浴に 3 秒間浸漬させた後、N₂ ガスワイピングでめっき付着量を調節してめっき鋼板を製造した。

【0067】

その後、片面のめっき付着量が 60 g/m² であるめっき鋼板を選別して、これらのめっき鋼板の表面外観、ドロスの低減効果、及び耐食性などの物性を評価し、その結果を下記表 2 及び図 4 に示した。

【0068】

このとき、物性評価は以下の基準で行われた。

1. 表面外観：3 次元の表面粗さを測定し、ドロスまたはめっき欠陥を肉眼で観察する。

：表面粗さ 1 μm 未満、ドロスまたはめっき欠陥の発生がない場合。

：表面粗さ 1 ~ 3 μm、微量のドロスまたはめっき欠陥が発生した場合。

x：表面粗さ 3 μm を超過、めっき層が不均一で、めっき欠陥が多量に発生した場合。

【0069】

2. ドロスの低減評価：めっき工程中にめっき浴の表面を 1 時間大気中に放置した後、めっき浴の浴面に発生するドロスを肉眼で観察する。

：ドロスの発生が殆どない場合。

：ドロスの発生が観察されたが、めっき層には付着されなかった場合。

x：ドロスまたはめっき欠陥が発生し、めっき作業が不可能な場合。

【0070】

3. 耐食性：塩水噴霧試験 (KS - C - 0223 に準ずる塩水噴霧規格試験) で腐食促進試験を行った後、めっき層の表面に赤錆の発生面積が 5 % になるまでの経過時間を測定する。

：500 時間を超えた場合。

：200 ~ 500 時間の場合。

x：200 時間未満の場合。

【0071】

10

20

30

40

【表 2】

区分		めっき浴の組成(重量%)					微量元素 の偏析	表面 外観	ドロスの 低減効果	塩水噴霧 試験
		Al	Mg	In	Ga	Al+Mg				
発明例	2-1	2.5	3	0.1	-	5.5	x	○	○	○
	2-2	2.5	3.2	0.05	-	5.7	x	○	○	○
	2-3	2.5	3.2	0.1	-	5.7	x	○	○	○
	2-4	2	3.5	0.1	-	5.5	x	○	○	○
	2-5	3	4	0.1	-	7	x	○	○	○
	2-6	2.5	3	-	0.1	5.5	x	○	○	○
	2-7	2.5	3.2	-	0.05	5.7	x	○	○	○
	2-8	2.5	3.2	-	0.1	5.7	x	○	○	○
	2-9	2	3	0.05	0.05	5	x	○	○	○
比較例	2-1	0.02	0	-	-	0.02	x	○	○	x
	2-2	0.8	1.2	-	-	2	x	△	x	x
	2-3	1.5	1.5	-	-	3	x	△	○	x
	2-4	2.5	3	-	-	5.5	x	○	△	△
	2-5	2.5	3.2	0.2	-	5.7	x	○	○	△
	2-6	2.5	3.2	-	0.15	5.7	x	○	○	△
	2-7	2	4	-	-	6	x	△	x	○
	2-8	2	4	0.001	-	6	x	△	x	○
	2-9	3	5	-	-	8	x	x	x	○
	2-10	3	5	0.1	-	8	x	x	△	○
	2-11	6	3	0.1	-	9	x	△	△	○
	2-12	15	3	-	-	18	x	△	△	△
	2-13	23	3	-	-	26	x	△	△	△

【0072】

上記表 2 に示されているように、めっき層の組成のうち Mg 及び Al の含量が本発明を満たさない場合（比較例 2 - 1、及び 2 - 9 から 2 - 13）、または Mg 及び Al の含量が本発明を満たしても、さらに In または Ga 元素が添加されない場合は（比較例 2 - 2、2 - 3、2 - 4 及び 2 - 7）、1 つ以上の物性が劣位となる結果を示した。

【0073】

これに対し、Mg の酸化を防止する元素を微量含有しながら、Mg 及び Al の含量が本発明を満たす発明例の場合は、物性を全て満たした。

【0074】

特に、図 4 に示されているように、片面のめっき付着量が 60 g/m^2 であるめっき鋼板を基準にめっき層の表面に 5 % の赤錆面積が発生するまでの時間を測定した結果、比較例 2 - 1 の場合は約 300 時間程と測定されたのに対し、発明例 2 - 1 及び 2 - 6 の場合はそれぞれ 700 時間、680 時間と、約 2 倍増加した結果を示した。

【0075】

上記結果により、Mg 酸化防止用元素である In または Ga をさらに添加した熔融亜鉛合金めっき浴を用いてめっき鋼板を製造する場合、めっき層の耐食特性が向上するだけでなく、鋼板の表面欠陥を抑えて美しい熔融亜鉛合金めっき鋼板の製造が可能になる。

【0076】

(実施例 3)

鋼帯を連続めっきする溶融めっき設備において、酸洗方法で厚さ 0.7 mm の低炭素冷延鋼板の表面スケールを除去した後、以下のような条件で溶融亜鉛合金めっきを施し、N₂ ガスワイピングを用いて片面のめっき付着量が 60 g/m² であるめっき鋼板を製造した。

【0077】

このとき、上記冷延鋼板をめっき鋼板に製造する前に、750 の還元雰囲気において熱処理し、めっき過程にスナウト (Snout) 内部の露点を -40 に維持した。また、めっき浴の組成は下記表 3 のように調整し、めっき浴の温度は 440 に維持した。上記冷延鋼板を表 3 のそれぞれのめっき浴に 3 秒間浸漬させ、めっき完了後に上記鋼板を 10 / s の速度で冷却した。

【0078】

このように溶融亜鉛合金めっき鋼板を製造するとき、製造工程にめっき浴の浴面に生成されたドロスの発生量及びドロスの成分 (Fe 含量) を分析して下記表 3 に示した。また、溶融亜鉛合金めっき鋼板の表面外観及び耐食性物性を評価し、その結果も下記表 3 にともに示した。

【0079】

このとき、ドロスの分析及び物性評価は以下の基準で評価した。

1. ドロスの重さ：表面スケールを除去した冷延鋼板を 100 m 連続めっきした後、めっき浴の浴面に発生したドロスの重さを測定する。

【0080】

2. ドロス内部の Fe 含量：めっき完了後に、各めっき浴から一定量のドロスを採取してチップ (chip) 加工した後、希釈塩酸溶液で溶解し、その溶液を ICP (Inductively Coupled Plasma) で分析する。

【0081】

3. 表面外観：ドロスまたはめっき欠陥を肉眼で観察する。

：ドロスまたはめっき欠陥の発生がない場合。

：微量のドロスまたはめっき欠陥が発生した場合。

×：めっき層が不均一で、めっき欠陥が多量に発生した場合。

【0082】

4. 耐食性：塩水噴霧試験 (KS-C-0223 に準ずる塩水噴霧規格試験) で腐食促進試験を行った後、めっき層の表面に赤錆発生面積が 5 % になるまでの経過時間を測定する。

：500 時間を超えた場合。

：200 ~ 500 時間の場合。

×：200 時間未満の場合。

【0083】

【表 3】

区分	めっき浴の組成(重量%)					ドロス重さ(g)	ドロス内の Fe 含量(重量%)	表面外観	塩水噴霧試験
	Al	Mg	In	Ga	Al+Mg				
比較例 3-1	2.55	3.2	0	0	5.75	4.8	0.07	△	○
発明例 3-1	2.56	3.22	0.005	0	5.78	4.7	0.03	○	○
発明例 3-2	2.51	3.23	0.03	0	5.74	3.1	0.009	○	○
発明例 3-3	2.54	3.21	0	0.01	5.75	4.2	0.02	○	○
発明例 3-4	2.56	3.2	0	0.03	5.76	3.3	0.01	○	○

10

20

30

40

50

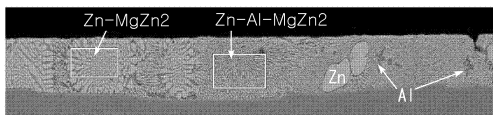
【 0 0 8 4 】

上記表 3 に示されているように、溶融亜鉛合金めっき浴に添加される In または Ga 量が増加するほどめっき浴の浴面に生成されるドロスの量が低減することが確認できるとともに、耐食性に優れ、表面が美しい溶融亜鉛合金めっき鋼板が得られることが確認できた。

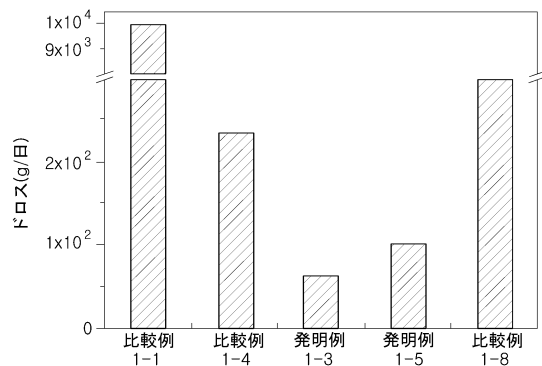
【 0 0 8 5 】

上記めっき浴の浴面のドロスの生成が抑制されるのは、上述の Mg の酸化防止によるものと、 Ga または In の微量添加によってドロスの Fe 含量が減少することから、めっき層の Ga または In 成分が鋼板の Fe 溶出を抑えたためであると思われる。

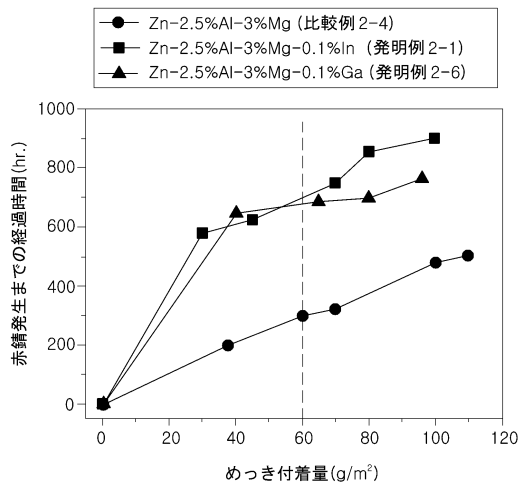
【 図 1 】



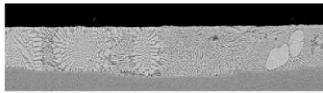
【 図 3 】



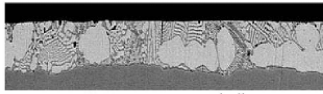
【 図 4 】



【図 2】



[冷却速度 10°C/s 以上]



[冷却速度 10°C/s 未満]

フロントページの続き

(74)代理人 100111235

弁理士 原 裕子

(72)発明者 オー、 ミン - スク

大韓民国 545 - 711 チョルラナム - ド クァンヤン - シ クモ - ドン 700 クァンヤン
ン アイアン アンド スティール ワークス 気付

(72)発明者 ジン、 ユン - ソル

大韓民国 545 - 711 チョルラナム - ド クァンヤン - シ クモ - ドン 700 クァンヤン
ン アイアン アンド スティール ワークス 気付

(72)発明者 キム、 サン - ホン

大韓民国 545 - 711 チョルラナム - ド クァンヤン - シ クモ - ドン 700 クァンヤン
ン アイアン アンド スティール ワークス 気付

(72)発明者 キム、 ス - ユン

大韓民国 545 - 711 チョルラナム - ド クァンヤン - シ クモ - ドン 700 クァンヤン
ン アイアン アンド スティール ワークス 気付

(72)発明者 ヨ、 ボン - ファン

大韓民国 545 - 711 チョルラナム - ド クァンヤン - シ クモ - ドン 700 クァンヤン
ン アイアン アンド スティール ワークス 気付

審査官 宮本 靖史

(56)参考文献 特開2002 - 285311 (JP, A)

特開2004 - 019000 (JP, A)

特開平10 - 226865 (JP, A)

特開2003 - 268519 (JP, A)

特開2005 - 336546 (JP, A)

特開2003 - 328101 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 2/00 - 2/40

C22C 5/00 - 25/00

C22C 27/00 - 28/00

C22C 30/00 - 30/06

C22C 35/00 - 45/10