

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5218703号
(P5218703)

(45) 発行日 平成25年6月26日(2013.6.26)

(24) 登録日 平成25年3月15日(2013.3.15)

(51) Int.Cl.	F 1
C 2 3 C 2/12 (2006.01)	C 2 3 C 2/12
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 0 1 A
C 2 2 C 38/08 (2006.01)	C 2 2 C 38/08
C 2 2 C 38/16 (2006.01)	C 2 2 C 38/16

請求項の数 4 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2012-521257 (P2012-521257)	(73) 特許権者	000006655
(86) (22) 出願日	平成22年6月21日 (2010.6.21)		新日鐵住金株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/060917		東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(87) 国際公開番号	W02011/161833	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成23年12月29日 (2011.12.29)		弁理士 青木 篤
審査請求日	平成24年11月21日 (2012.11.21)	(74) 代理人	100077517
早期審査対象出願			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100113918
			弁理士 亀松 宏
		(74) 代理人	100162204
			弁理士 齋藤 学
		(74) 代理人	100140121
			弁理士 中村 朝幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐加熱黒変性に優れた溶融Al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】

組成が質量%で

C : 0.0005 ~ 0.01%,
 Si : 0.001 ~ 0.05%,
 P : 0.002 ~ 0.1%、
 S : 0.002 ~ 0.1%、
 Al : 0.001 ~ 0.01%、
 N : 0.0015 ~ 0.0040%
 O : 0.03 ~ 0.08%,

さらに

Ni : 0.01 ~ 0.1%または

Cu : 0.01 ~ 0.1%の1種または2種を含有し、

10 × C + Ni + Cu > 0.03 の関係を満足し、

残部Fe及び不可避免的不純物からなる鋼板の表面に、組成が質量%でSi : 4 ~ 11%、残部がAl及び不可避免的不純物からなり、Knoop硬度で90 ~ 110であるAlめっき層を有し、当該Alめっき層と鋼板との界面に厚み5μm以下のAl-Fe-Si合金層を有することを特徴とする耐加熱黒変性に優れた溶融Alめっき鋼板。

【請求項2】

前記鋼板と前記Al-Fe-Si合金層の界面にAlNが存在し、前記Al-Fe-S

i 合金層は六方晶型 Al - Fe - Si 合金層であり、当該六方晶型 Al - Fe - Si 合金層の厚みが 5 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の耐加熱黒変性に優れた溶融 Al めっき鋼板。

【請求項 3】

前記耐加熱黒変性に優れた溶融 Al めっき鋼板が、めっき後焼鈍処理をしないことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の耐加熱黒変性に優れた溶融 Al めっき鋼板。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の鋼成分を有する鋼板をめっき原板として Al めっきする際に、Al めっき浴中の Si 量を 4 ~ 11 %、浴温を 610 ~ 650 とした後で加工を行う前に、めっき処理後焼鈍処理を施さないことを特徴とする耐加熱黒変性に優れた溶融 Al 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、550 程度の高温で保持した際にもめっき層表面が黒色に変色する事がなく、高い熱反射性を維持する耐加熱黒変性に優れ、更に加工性に優れた溶融 Al めっき鋼板及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

鋼板に Al - Si 合金めっきをした溶融 Al めっき鋼板は、めっき層に Si が添加されているため、高温においても銀白色を保持し、熱反射特性に優れている。このため従来、例えば自動車用のマフラーなどの種々の耐熱用途に使用されている。しかしこの溶融 Al めっき鋼板も 450 以上の高温に晒されると Al と Fe の相互拡散が生じ、Al - Si めっき層が Al - Fe - Si 系金属間化合物層に変化して黒色に変色し（以降、特に断りのない限り、この現象を合金化または黒変化と呼ぶ。また、黒変化のし易さを黒変性と呼ぶ。）、光沢を失い、熱反射性を著しく損なう事が知られている。

【0003】

この Al めっきの合金化には鋼板中の固溶窒素量が深く関与することが知られ、固溶窒素をある量以上含有する鋼板においては、合金層と鋼板の界面に AlN 層が生成して合金化反応を抑制することが、例えば鉄と鋼 70 (1984) S475 等に記述されている。更に固溶窒素を含有する鋼板をめっき後焼鈍する事によりこの AlN 層は成長し、更に黒変化温度が上昇することも知られている。

【0004】

かかる知見に基づき、合金化による黒変化を抑制する技術についても、これまでに種々の検討が行われている。例えば本出願人は特許文献 1 において、C, Si, N, Al, O, Ti, Nb, V, B 量を制限した鋼に溶融 Al めっきした鋼板のめっき後、300 ~ 500 で 2 ~ 20 時間の焼鈍を施すことにより耐加熱黒変性を付与した Al めっき鋼板を開示している。

【0005】

特許文献 2 では、リムド鋼の黒変化温度が 520 程度であるのに対し、キルド鋼は 320 と低いことから、キルド鋼の鋼材中の固溶窒素 (N) に着目してその対応策を提案している。即ち、固溶窒素を確保するため安定窒化物を形成する Al, Ti を制限する。そのため脱酸条件等が影響を受けるため C, Si, Mn, sol - Al, N, O を適正範囲になるよう規定した溶融 Al めっき鋼板用鋳片の製造方法の例が開示されている。

【0006】

特許文献 3 では、sol - N を安定的に残存させる成分系の鋼材に Mg をある程度含んだアルミめっきを行い、その後 300 ~ 500 で 2 ~ 20 時間の焼鈍処理を行うことで Fe - Al - Si - Mg 合金の単斜晶を鋼板とめっき層の間に形成させること、さらに金属間化合物と鋼材の間に AlN を形成させることで、元素の相互拡散による黒変化を防止することが提案されている。

10

20

30

40

50

【0007】

特許文献4には、アルミめっき層にMnとCrを複合添加し、めっき後300～500で0.5時間以上の焼鈍処理により、これらの元素が合金層とめっき層の界面に顕著に濃化することを見出し、この層が合金化抑制効果を発揮することが開示されている。そのため、光沢保持向上効果を奏することが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平9-195021号公報

【特許文献2】特開昭63-109110号公報

【特許文献3】特開2000-290764号公報

【特許文献4】特開平8-311629号公報

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】鉄と鋼, vol. 70 (1984) S475

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

前記特許文献2に記載の様にキルド鋼で成分を限定しても、Alめっきのままでは黒変温度はリムド鋼と同等の520程度である。このため、550以上の高温下でFe-A1の合金化反応を抑制して黒変化を防止することはできない。特許文献1、特許文献3、特許文献4に記載の技術は、Alめっき処理した後、300～500で2～20時間の焼鈍処理(Post Annealing、めっき後追加焼鈍ともいう。)を行うことにより、光反射性に優れるAlまたはAl-Si皮膜を維持し、黒変化の原因である光反射性の劣るFe-A1金属間化合物皮膜の生成を抑制することができるためである。

これは、めっき後追加焼鈍することにより、母材となる鋼材中の窒素(N)とめっき層中のAlが反応し、めっき界面にAlN層を形成し、これがバリア層となり、鋼材中およびめっき層中の元素の相互拡散が抑制されるためと考えられる。

しかし、めっき後追加焼鈍(Post Annealing)は、鋼板の生産性を大きく悪化させ、製造コストの多大な上昇を招くだけでなく、省エネルギーやCO₂排出抑制といった環境的観点から問題のある製造方法である。

【0011】

また、めっき後追加焼鈍を行うと、加熱条件によっては母材である鋼板とアルミめっき層の界面には単斜晶Al-Fe-Si層が形成される。この単斜晶Al-Fe-Si層は、めっき層より硬いため、加工中に割れが発生し易いという欠点があった。

【0012】

このように、従来技術では、めっき後追加焼鈍によりバリア層を形成させて、Fe-A1金属間化合物の生成を抑制しているが、加工性が悪く、しかも高温・長時間加熱のため、生産性が悪く、製造コストが高くなり、加工性、経済性の面だけでなく環境面から問題がある。

そこで、本願は、こうした問題を解決するため、Alめっき後追加焼鈍をしないで550以上の高温、または少なくとも従来のAlめっき鋼板のめっき後追加焼鈍なしの耐熱黒変性を有し、しかも加工性に優れた鋼板を製造することを課題とする。

【0013】

また、現在主流となっているフル脱酸鋼種の場合には、リムド鋼よりも固溶窒素が低いので、耐熱性を改善するため、メッキ後に追加焼鈍が必要であった。図1で固溶窒素と耐熱温度の関係を示す。固溶窒素が46ppmの点はリムド鋼である。固溶窒素が46ppm以下になると追加焼鈍することにより、耐熱性が改善することが分かる。

【0014】

一方、固溶窒素が46ppm以上含む鋼材は加工性が悪く、絞り加工した場合には割れ

10

20

30

40

50

が発生する頻度が高くなる。そのため、複雑な形状の加工には適用できない。

そこで、本発明においては、46ppm以下の低固溶窒素鋼において、追加焼鈍なく黒変化が防止でき、加工性も改善しうる製造方法の提案も課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、鋼材とAlめっき層の界面（以下「めっき界面」という）にAlN層の形成を促進させたとき、窒素（N）の濃化と共に炭素（C）が濃化していることが分かった。オーステナイトフォーマーであるCの存在が、何らかの機能を有し、Nの濃化を助長しているものと考えられる。そのため、C以外のオーステナイトフォーマーであるNiやCuを添加し、N濃化助長効果を調査した結果、これらオーステナイトフォーマー元素にN濃化助長効果があることを見出した。また、同時に本発明の鋼板は加工性も満足することを見出して本発明を成すに至った。その要旨とするところは以下のとおりである。

10

【0016】

（1）組成が質量％で

C : 0.0005 ~ 0.01%,
 Si : 0.001 ~ 0.05%,
 P : 0.002 ~ 0.1%,
 S : 0.002 ~ 0.1%,
 Al : 0.001 ~ 0.01%,
 N : 0.0015 ~ 0.0040%,
 O : 0.03 ~ 0.08%,

20

さらに

Ni : 0.01 ~ 0.1%または
 Cu : 0.01 ~ 0.1%の1種または2種以上を含有し、
 $10 \times C + Ni + Cu > 0.03$

残部Fe及び不可避免的不純物からなる鋼板の表面に、

組成が質量％でSi : 4 ~ 11%、残部がAl及び不可避免的不純物からなるAlめっき層を有し、Alめっき層と鋼板界面に厚み5μm以下のAl-Fe-Si合金層を有することを特徴とする耐加熱黒変性に優れた溶融Alめっき鋼板。

30

【0017】

（2）前記鋼板と前記Al-Fe-Si合金層の界面にAlNが存在し、前記Al-Fe-Si合金層は六方晶型Al-Fe-Si合金層であり、当該六方晶型Al-Fe-Si合金層の厚みが5μm以下であることを特徴とする（1）に記載の耐加熱黒変性に優れた溶融Alめっき鋼板。

【0018】

（3）前記アルミめっき層が、Knoop硬度で90 - 110であることを特徴とする（1）または（2）に記載の耐加熱黒変性に優れた溶融Alめっき鋼板。

【0019】

（4）（1）～（3）のいずれか1項に記載の鋼成分を有する鋼板をめっき原板としてAlめっきする際に、Alめっき浴中のSi量を4 ~ 11%、浴温を610 ~ 650とした後で加工を行う前に、めっき処理後焼鈍処理を施さないことを特徴とする耐加熱黒変性に優れた溶融Alめっき鋼板の製造方法。

40

【発明の効果】

【0020】

本発明により、めっき後追加焼鈍（Post Annealing）をする必要がなく、550以上の高温においても耐加熱黒変性および加工性に優れた溶融アルミめっき鋼板を得ることができる。そのため、従来に比べ、極めて生産性がよくまた製造コストを低く抑えながら、耐加熱黒変性が良好な光沢維持向上性の高いという効果を奏する。また、熱処理工程を大幅に削減したため、エネルギー消費を抑えCO₂排出が抑制されるため環

50

境負荷が著しく提言される効果も得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

図1は、鋼中の窒素(N)量と鋼材の耐熱性の関係を示す図である。

図2は、キャップド(Capped)鋼と、アルミ・キルド鋼の表面の黒変化のメカニズムを示す概念図である。上段にキャップド鋼、下段にアルミ・キルド鋼を示す。

図3は、アルミめっき鋼板の表面の高周波GDS解析結果の一例を示す図である。図3(a)は主に、アルミと鉄の分布を、図3(b)は、主に炭素(C)と窒素(N)の分布を示す図である。

図4は、AlNのピーク濃度(GDSでのNの積算強度)と黒変化温度の関係を示す概念図である。

10

図5は、実施例におけるAlめっき浴温とAlめっき浴中のSi濃度によるアルミめっき鋼板の黒変化の状態を示す図である。

図6は、実施例におけるAlめっき浴温とAlめっき浴中のSi濃度によるアルミめっき鋼板の黒変化の発生状況を示す図である。

図7は、ドロービード試験の概念図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。

まず、従来技術のように、Alめっき後追加焼鈍により黒変性が改善する(加熱黒変し難くなる)理由について考察する。図2にそのメカニズムについて簡単な説明図を載せる。

20

【0023】

図2の上段は、比較的高濃度の固溶窒素(N)を含有するキャップド(Capped)鋼を、下段は低濃度の固溶窒素を含有するAlキルド鋼の例を示す。

高濃度の固溶窒素を含有するキャップド鋼の場合、以下のメカニズムにより黒変性を改善していた。

x)まず、地金となるキャップド鋼10にAlめっきを行うと、Alめっき層13と地金10との間にめっき後にAlNバリア層11と六方晶Al-Fe-Si合金層12ができる。

30

y)その後の550の加熱中に六方晶Al-Fe-Si合金層12が単斜晶Al-Fe-Si合金層12'に変化する。

【0024】

本発明においては、六方晶Al-Fe-Si合金層12は(A1-Fe-Si)Hとも言い、単斜晶Al-Fe-Si合金層12'は(A1-Fe-Si)Mとも言う。これらはいずれもAl-Fe-Si三元系で生成する金属間化合物で、その結晶構造がそれぞれ六方晶(Hexagonal)、単斜晶(Monoclinic)を有するものである。正確な化学式はなお議論の余地はあるが、六方晶Al-Fe-Si合金層はAl₈Fe₂Si、単斜晶Al-Fe-Si合金層はAl₅FeSiであると言われている。

【0025】

40

また、このとき、めっき界面(母材となる鋼材とめっき層の界面)にAlN層15が形成され、これがバリア層となり、鋼材とめっき層の元素の相互拡散を抑制する。そのため、めっき層がAl-Fe合金(金属間化合物)に変化せず、光反射性のよい表面が得られる(図2上段)。

【0026】

一方、固溶窒素濃度の低いAlキルド鋼の場合(図2下段)、地金となるキルド鋼10'にAlめっきを行うと、固溶窒素が少ないのでAlNバリア層、つまり、前述したバリア層がなく、鋼材とめっき層間を元素が相互拡散する。その結果、六方晶Al-Fe-Si合金層12が単斜晶Al-Fe-Si合金層に変わり、更にAlめっき層13へも拡散し相や相14に変化することで、メッキ中のFeが高くなり黒変化が発生したと考え

50

られる(図2下段)。

【0027】

そこで、本発明者らは、めっき界面に着目し、めっき界面で生じている現象を観察し、解明することを試みた。めっき界面の成分挙動を解析すると図3に示すように、界面にAlNを形成している窒素(N)が濃化していると共に炭素(C)の濃化が認められた。図3は、Alめっき後、Alめっき層のみを電解剥離して合金層を露出させ、表面から高周波GDSで分析したものである。高周波GDSはArガスで表面をスパッタしながら深さ方向の元素分布を測定する分析装置で、横軸はスパッタ時間を示し、縦軸は濃度に比例する信号強度を示している。

【0028】

めっき界面(正確にはめっき層と合金(金属間化合物)層の界面)にはオーステナイト形成元素であるCが濃化していた。Nはフェライトよりもオーステナイト中においてその固溶度が遥かに大きくなる。つまり、オーステナイト形成元素でかつ表面に濃化しやすい元素を添加することで最表面の僅かな厚みだけオーステナイト化し、ここのN濃度が上昇する(Nが濃化する)のではないかと考えた。このような性質を有する元素として、CuとNiが挙げられる。これら元素にも同様な効果があるのではないかと考え、これら元素の影響を検討した。

その結果、CuまたはNiを添加するとめっき界面にAlN層と六方晶Al-Fe-Si合金層が3μm程度形成されることが確認できた。

【0029】

図4に、AlNのピーク濃度(GDSでのNの積算強度)と黒変化温度の関係を示す。図4からも分かるように、AlNのピーク濃度が高くなるほど、黒変化温度も高くなる。つまり、しっかりしたAlNのバリア層を形成すると、鋼材とAlめっき層間の元素相互拡散が抑制され、Fe-Al金属間化合物が生成されないと考えられる。

【0030】

即ち、固溶窒素が約20ppmと低い鋼種でも従来のリムド鋼と同様に高濃度のAlNと六方晶Al-Fe-Si合金層を形成できることが分かった。このため、めっき後追加焼鈍(Post Annealing)が無くても黒変化しないAlめっき鋼板を製造することが可能になる。

尚、鋼板中にCrを添加すると鋼材表面にCrが濃化する。Crはフェライト形成元素であるので、Crが濃化するとオーステナイト形成元素であるC、N、Cu、Niの濃化を阻害してAlNのピーク濃度を下げてしまう。従って、Crはできる限り添加しないほうがよく、できれば添加は行わない。同様に、他のフェライト形成元素、例えばMoなども添加しない方が良い。

【0031】

次に、六方晶Al-Fe-Si合金層が黒変化に対し、なぜ効果があるのか考察する。

めっき後追加焼鈍をしない場合、AlNはAlめっき後の冷却過程で生成していると考えられる。このとき合金層は既に生成しているので、鋼中の固溶窒素が合金層のAlと反応してAlNを形成する。しかし、単斜晶Al-Fe-Si合金層に比べて六方晶Al-Fe-Si合金層は鋼中固溶窒素と反応し易く、その結果AlNが生成されることが考えられる。

【0032】

つまり、AlNとAlめっき層の界面に単斜晶Al-Fe-Si合金層ではなくて六方晶Al-Fe-Si合金層があることで、AlNが生成しやすくFe-Alの相互拡散抑制というバリア効果の相乗効果が期待できると考えられる。即ち、六方晶Al-Fe-Si合金層はAlNの生成に効果がある。

しかし、この六方晶Al-Fe-Si合金層は高硬度なので、この層が厚いと鋼板自体の延性を阻害し、めっき鋼板を成形する際に割れを生じやすい。したがって、この六方晶Al-Fe-Si合金層の厚みは5μm以下に制御することが好ましい。

【0033】

10

20

30

40

50

合金層厚みの制御は浴中 Si 量と浴温でほぼ決定される。浴温が高すぎると合金層が成長する。このように、AlN 生成と六方晶 Al - Fe - Si 合金層生成を安定化させるためには、めっき浴中の Si 濃度を 4 ~ 11 % にし、めっき浴温度を 610 ~ 650 と比較的低温に保持することが効果的であることも分かった。

【0034】

浴中の Si 濃度の観点で考察すると、先ほど示した化学式から推定できるように、六方晶 Al - Fe - Si 合金層と単斜晶 Al - Fe - Si 合金層を比較すると、Si 含有量が異なる。前者が約 10 % であるのに対して後者は約 15 % の Si を含有する。従って浴中 Si 量が 11 % 超では単斜晶 Al - Fe - Si 合金層が主として生成し、浴中 Si 量が 4 - 11 % で六方晶 Al - Fe - Si 合金層が生成しやすくなる。浴中 Si 量が 4 % 未満では Si を含有しない Al - Fe 化合物が生成しやすくなる。

10

【0035】

図5には、Alめっき浴温とAlめっき浴中のSi濃度による黒変化の状態(写真)を示し、図6には、浴中のSi含有量と浴温による黒変化の発生状況を示す。図中の枠は、Si含有量4~11%、浴温610~650を示す。このときの母材となる鋼材の成分を表1に示す。

【0036】

【表 1】

		(mass%)									
C	Si	Mn	P	S	Al	N	O	Ni	Cu	C×10+Ni+Cu	
0.0020	0.002	0.254	0.016	0021	0.0020	0.0026	0.051	0.022	0.027	0.069	

【表 1】

【0037】

尚、図 5 の下の数字は、それぞれ浴中の Si 濃度と浴温度を示す。

また、図 6 の黒変化の評点としては、○：黒変化なし、△：部分的に黒変化、×：全面黒変化、とした。○の評点であっても部分的に黒変化しているため、実用には耐えられない。

【0038】

10

20

30

40

50

次に、本発明における成分の限定理由について説明する。

まず鋼中成分について記述する。なお、鋼中成分の単位は全て質量%である。

C：固溶窒素の濃度が同程度であれば、C含有量が少ないほど鋼板の加工性が向上する。一方本発明の成分系は必然的に固溶窒素を含有するため加工性にやや劣る。従って、加工性から低Cの方が好ましい。本発明においては0.01%以下に限定する。しかし上記の主旨から、望ましくは0.005%以下、より望ましくは0.004%以下、更に望ましくは0.0025%以下、更にまた望ましくは0.001%以下である。また、鋼材としての強度を確保するため、下限は0.0005%が望ましい。

【0039】

Si：Siは製鋼段階で酸素と反応して溶鋼中の酸素を除去する。また鋼帯製造工程においても、鋼中の固溶酸素(O)と反応する可能性がある。またSiは鋼中でNと反応して Si_3N_4 、 SiN 等を生成して、固溶窒素を減少させる。さらにSi量が増すと、溶融めっき工程の中の加熱時に表面に酸化物として濃化するためめっきを惹起する。いずれにしても低い方が望ましい元素であり、0.05%以下、好ましくは0.041%以下、より好ましくは0.021%以下、更に好ましくは0.01%以下、更にまた好ましくは0.004%以下に限定する。下限は、0.001%程度が好ましい。

【0040】

N：Alめっき後の黒変化を防止し、光沢を保持するためには、固溶窒素として鋼板に残存させる必要がある。この目的のためには0.0015%以上のNが必要であり、好ましくは0.0019%以上、より好ましくは0.0024%以上、更に好ましくは0.0031%以上である。一方固溶窒素の増加により鋼板は硬化し、耐力、引張強さが大幅に向上し、伸びが低下する。またプレス成形性も劣化する。このため、N量の上限を0.0040%とする。本発明では下記に述べるように鋼材中のAl濃度が低いのでアルミメッキ層に接触する表面以外にはAlNは生成しない。したがって、N量はほぼ固溶窒素に等しい。

【0041】

Al：Alは通常製鋼工程で、溶鋼の脱酸剤として使用される。しかしここで残存したAlは鋼帯製造工程において固溶窒素と反応してAlNとなる。このAlNは鋼板中に分散して存在して、鋼板とめっき界面に存在するAlNとは異なる。この為に固溶窒素が少なくなり、界面に生成するAlNの濃度が小さくなり、Alめっき後の黒変化防止特性が悪化するために、Al量は低い方が望ましい。このため上限を0.01%に限定する。望ましくは0.005%以下、より望ましくは0.003%以下、更に望ましくは0.002%以下である。下限は0.001%とする。

【0042】

O：鋼中に酸素があると介在物の元となるので、通常は製鋼段階でAl、Si等で脱酸している。本発明においては鋼中に酸素を0.03%以上、より好ましくは0.042%以上、更に好ましくは0.050%以上を含有するものとする。この理由は前述したように、鋼中Oが十分にあると耐加熱黒変性の安定効果があるためである。これは酸素が0.03%で効果を発揮する。しかしやはり酸素含有量が増大すると介在物起因で加工性劣化を招くためにOの上限を0.08%、より好ましくは0.065%とする。

【0043】

Ti、B：これらの元素はNとの化合物を形成する。従って固溶窒素を確保するためには少ない方が好ましい。

【0044】

P、S：これらは表面偏析しやすい不純物として知られている。経済的な製錬のため、P、Sの下限を0.002%、とする。

一方Pは鋼板の延性、脆性を引き起こす元素で、Sも鋼板の延性を阻害する。このため上限をそれぞれ0.1%とする。またPのより好ましい上限は0.066%であり、Sのより好ましい上限は0.081%である。

【0045】

10

20

30

40

50

Ni、Cu：これらの元素は、表面に濃化しやすいオーステナイト形成元素であり、前述したように耐加熱黒変性の向上効果をもたらす重要な元素である。

即ち、鋼板とアルミメッキの界面にはオーステナイト形成元素であるCが界面に濃化し、Nの濃化を助長している可能性があることが分かった。

そこで、本発明者らはオーステナイト形成元素であるCuまたはNiをさらに添加して、その効果を調査した。その結果、CuまたはNiを添加するとAlN層が形成されやすくなるのを確認した。一方、フェライト形成元素の一つであるCrが存在しない場合には非常に少なくても効果が出るが、Crが存在するとその効果が無くなるので、Crを併用して添加することは望ましく無い。そこで、Crは0.02%以下、すなわち不可避の不純物レベルとする。

【0046】

Niの下限は0.01%、好ましくは0.018%、より好ましくは0.029%である。また、Cuの下限は0.01%、より好ましくは0.022%、更に好ましくは0.041%である。Ni、Cuの過剰な添加は熱延での疵発生を惹き起こすため、上限を0.1%とする。これらの下限を満たすことでAlN生成が図られ、黒変化を抑制することが可能になる。

【0047】

更に $10 \times C + Ni + Cu > 0.03$ とする。これは先述したオーステナイト安定化元素でかつ表面濃化元素であるこの3種の元素を規定したものである。Mnもオーステナイト安定化元素であるが、表面への濃化が大きくないため、ここからは除外する。これらの元素を添加することで合金層-鋼板界面にAlNを生成させ、めっき後追加焼鈍をしなくても最高550 までの黒変化を抑制することが可能となる。

【0048】

上述した元素以外の元素については、特に限定するわけではないが、Mnは通常0.2~0.8%程度含有していてもよい。

【0049】

(Alめっきについて)

次に、Alめっき層及び溶融Alめっき浴中のSi限定理由を説明する。なお、単位は質量%である(以下の説明では単に%と表記している)。Siを含有しないAlめっきにおいては、Al-Fe金属間化合物層(通常合金層と称する： $FeAl_3$ や Fe_2Al_5)が厚く成長しやすく、成長した合金層は加工時のめっき剥離を引き起こす。通常この合金層成長を抑制するためにSiを添加している。合金層低減という目的のためには、Si量は4%以上必要である。一方、その効果は11%程度で飽和し、それ以上の添加は耐食性、加工性を低下させる。従ってめっき浴中のSi量の上限を11%、下限を4%とする。また浴中のAl, Si以外の不可避元素としては、通常めっき鋼板やめっき機器から溶出してくるFeを約2%含有しているが、これについては特に限定するものではない。

【0050】

本発明において、Alめっき浴中Si量は4~11%、浴温としては610~650が特に望ましいことも知見した。この条件でAlめっきすることで、めっき後追加焼鈍(Post Annealing)を施すことなく550 までの耐加熱黒変性を発揮することができる。Alめっき時にも鋼中固溶窒素とめっき成分とが反応して鋼板とメッキ浴中のAl界面にAlNを形成し、この条件のときに合金層は六方晶Al-Fe-Si合金層となり、よりAlNが生成しやすくなる。更に浴温が低すぎると浴粘度が高いため付着量の制御が困難になるので、610 よりも低い温度での操業は難しい。

【0051】

これ以外のAlめっき層及びメッキ浴の添加元素として、Mn、Cr、Mg、Ti、Zn、Sb、Sn、Cu、Ni、Co、In、Bi、ミッシュメタル等があり得るが、めっき層がAlを主体とする限り、適用可能である。Zn、Mgの添加は赤錆を発生し難くするという意味で有効であるが、蒸気圧の高いこれら元素の過剰な添加はZn、Mgのヒューム発生、表面へのZn、Mg起因の粉体状物質の生成等があり、Zn：30質量%以上

10

20

30

40

50

、Mg：5質量%以上の添加は好ましくない。

【0052】

また、めっき後処理としては一次防錆、潤滑性を目的として化成処理、樹脂被覆処理等を施してもよい。クロメート処理については、近年の6価クロム規制を考慮すると、3価の処理皮膜が好ましい。その他、無機系のクロメート以外の後処理も適用可能である。潤滑性を付与するため、ワックス、アルミナ、シリカ、MoS₂等を用いて予め表面処理することも可能である。

【0053】

Alめっき層の付着量については特に限定しないが、通常両面で80～120g/m²の場合が多く、この付着量で特に問題は無い。

【0054】

従来の耐加熱黒変性に優れたAlめっき鋼板はめっき後追加焼鈍処理を施していた。追加焼鈍により、Alめっき層の硬度は低下する。これはAl中に固溶したFeの微細析出に対応するもので、追加焼鈍前のAlめっき層硬度がKnoop硬度で90-110であるのに対し、追加焼鈍後は50-80に低下する。ここでKnoop硬度とはVickers硬度の圧子形状が異なるものであり、JIS(日本工業規格)Z2251(2009)にその試験方法が規定されている。10-30μmのめっき層断面の硬度を測定するときにVickers圧子では測定し難いため、Knoop硬度で定義するものとする。一般にAlめっき鋼板はプレス成形時にカジリが起りやすくとされているが、焼鈍処理をするとこのカジリがより起りやすくなるため、問題とされてきた。本発明は焼鈍処理を施すことなく耐加熱黒変性を向上させるもので、プレス成形性の向上も期待できる。

【0055】

(耐加熱黒変性の評価)

黒変化の評価は、520～580まで10おきに各温度で200時間の焼鈍を行い、表面の黒変化を目視観察して評価した。尚、これら評価時の加熱温度ではAlNは更に生成することは無く黒変化のみが進行することが知られている。表2に本発明の実施例における耐加熱黒変性評価、および加工性評価結果を示す。表2の結果からもわかるように、本発明品は焼鈍をしなくても550まで黒変化しないことが確認された。これは従来品(特許文献を参照)でめっき後焼鈍処理しないものの黒変化温度が520、530であるのに対し、黒変化の観点からの耐熱性、つまり耐加熱黒変性が改善したことが示されている。また、従来品(特許文献を参照)の焼鈍後の黒変化温度ともほぼ同等であり、本発明の効果が検証された。

【0056】

本願の鋼板をめっき後にボックス焼鈍等で焼鈍処理(Post Annealing、追加焼鈍ともいう。)することは望ましくない。先述したように、焼鈍処理によりAlめっきの硬度が低下してプレス成形する際にカジリが起りやすくなるためである。またボックス焼鈍処理を適用した場合、反り等により鋼板形状が崩れるためその後スキパス、精整ラインの通板が必要であり、結局3工程が余分に必要となる。これは生産性、製造コストの観点からも好ましくない。

【実施例】

【0057】

以下、実施例を用いて本発明をさらに具体的に説明する。

(実施例1)

通常熱延工程及び冷延工程を経た、表2に示すような鋼成分の冷延鋼板(板厚0.8mm)を材料として、熔融Alめっきを行った。熔融Alめっきは無酸化炉-還元炉タイプのラインを使用し、めっき後ガスワイピング法でめっき付着量を両面約80g/m²に調節し、その後冷却した。この際の焼鈍温度は約800、めっき浴組成としてはAl-9%Si-2%Feであった。浴中のFeは、浴中のめっき機器やストリップから供給され不可避のものである。また浴温は645とした。めっき外観は不めっき等がなく良好であった。作成した試料の一部は、更にボックス焼鈍炉を使用して、大気雰囲気、380

10

20

30

40

50

で10時間のめっき後焼鈍処理を行い、その後更に1%の調質圧延を施した。調質圧延時のロールはダルロールを使用した。

こうして作成した試料の特性を評価した。

【0058】

(1) 耐加熱黒変性

試料(50mm×100mm)をボックス焼鈍炉内で、520~580の各一定温度で各200hr焼鈍を行った。焼鈍後目視判定、断面組織観察で黒変化の有無を判定した。

耐加熱黒変性の評点としては、○：黒変化なし、△：部分的に黒変化、×：全面黒変化、とした。○の評点であっても部分的に黒変化しているため、実用には耐えられない。

10

【0059】

耐加熱黒変性として求められる温度条件は使用部材の曝される環境によって異なる。トースター、ホットプレートの家電製品では要求される温度は500以下と低いことが多いが、ファンヒーター、石油ストーブでは550程度が、自動車やオートバイのマフラーに使用する場合には550を超える黒変化温度が求められる。このような用途においては、本来的には600超の温度が求められるが、設計上の工夫等で材料への要求温度を下げることも可能で、例えば断熱材を入れて材料温度は550とすることも可能である。逆に材料の黒変化温度を上昇させることで、設計上の余裕を増し、断熱材を減らすことでコストも下げることができる。

【0060】

20

(2) 原板加工性

プレス油を塗布した後、ブランク径：100mm、ポンチ径：50mm(絞り比2.0)で絞り加工を行い、絞り可能かどうかを判定した。

原板加工性評点については、○：異常無し、×：割れ発生、とした。

【0061】

(3) AlN、六方晶Al-Fe-Siの同定方法

AlNの有無は、GDSで合金層-鋼板界面のNピークの検出によるものとする。またGDSはAlめっきを電解剥離で除去した後に測定するものとする。一方六方晶Al-Fe-Si合金層は(Al-Fe-Si)Hと記載したものと同一ものを差し、これもAlめっき層を電解剥離で除去した後に表面からX線回折で同定することが可能である。

30

【0062】

(4) めっき加工性

板厚0.8mm、30×200mm寸法の試験片に対してドローストランド試験を行った。このときの金型形状を図6に示す。金型の表面粗度をRaで約1.2μmとした。プレス油を塗布した後にドローストランド成形を10本連続で行い、10本目の試料でのカジリ発生状況を目視判定した。このときの押さえ荷重は500kgfで、板厚減少率は約12%であった。なお、原板加工性が×の判定であった水準はこの試験は実施しなかった。

判定基準 ○：カジリなし △：試料一部にカジリ発生 ×：試料全面にカジリ発生

【0063】

40

(5) 合金層種類、めっき層硬度

合金層の種類を識別するために、断面より合金層の組成を測定した。断面研磨した試料の合金層に相当する部位を7点任意にEPMA分析にて測定し、Si/(Al+Fe+Si)の値を算出した。このとき質量%で計算した。この値が8~11%のときに単斜晶Al-Fe-Si合金層、12~16%のときに六方晶Al-Fe-Si合金層とし、そのどちらにも該当しないときは再測定し、7点測定中5点以上が六方晶Al-Fe-Si合金層であるときにこの合金層は六方晶Al-Fe-Si合金層であると判定した。逆に7点中5点が単斜晶Al-Fe-Si合金層であるときにはこの合金層は単斜晶Al-Fe-Si合金層と判定した。六方晶Al-Fe-Si合金層、単斜晶Al-Fe-Si合金層のどちらも4点以下のときには両方が生成しているとした。表3、4の表示において、

50

H、Mのみで表示し、六方晶Al-Fe-Si合金層と単斜晶Al-Fe-Si合金層の両方が生成しているときはH+Mと表示した。

Alめっき層の硬度は同じく断面試料を用い、Alめっき層のAl部位を狙ってknnoop硬度を測定した。5点測定し、平均値を算出した。このときの荷重は3gfとした。Knnoop硬度は明石製作所(株)製微小硬度計MVK-G3を使用して測定した。

【0064】

表2に試料の明細と評価結果をまとめた。

表2で成分値を で囲んである部分は本願の成分を外れていることを示す。

【0065】

【表 2】

符号	C	Si	Mn	P	S	Al	N	O	Ni	Cu	C×10+Ni+Cu
A	0.016	0.021	0.33	0.02	0.02	0.001	0.0023	0.051	0.061	0.072	0.293
B	0.0051	0.11	0.29	0.082	0.046	0.003	0.0031	0.033	0.081	0.096	0.228
C	0.0055	0.019	0.41	0.11	0.031	0.005	0.0031	0.044	0.022	0.084	0.161
D	0.0070	0.02	0.71	0.011	0.13	0.003	0.0033	0.056	0.067	0.014	0.151
E	0.0031	0.005	0.25	0.014	0.018	0.012	0.0034	0.061	0.048	0.072	0.151
F	0.0029	0.021	0.30	0.019	0.034	0.004	0.0012	0.040	0.020	0.085	0.134
G	0.0014	0.007	0.31	0.018	0.023	0.003	0.0025	0.022	0.044	0.014	0.072
H	0.0024	0.006	0.29	0.017	0.023	0.004	0.0049	0.035	0.024	0.027	0.075
I	0.0014	0.007	0.31	0.018	0.023	0.003	0.0025	0.110	0.070	0.019	0.103
J	0.0022	0.005	0.24	0.021	0.021	0.003	0.0027	0.044	0.002	0.003	0.028
K	0.0023	0.003	0.23	0.013	0.021	0.002	0.0034	0.042	0.014	0.020	0.057
L	0.0027	0.003	0.23	0.014	0.030	0.002	0.0029	0.038	0.020	0.030	0.077
M	0.0015	0.008	0.30	0.019	0.026	0.003	0.0027	0.049	0.025	0.044	0.084
N	0.0025	0.002	0.21	0.014	0.020	0.002	0.0022	0.050	0.0037	0.055	0.117
O	0.0066	0.031	0.47	0.021	0.032	0.002	0.0038	0.069	0.064	0.093	0.223
P	0.0023	0.007	0.23	0.018	0.022	0.003	0.0019	0.045	0.019	0.054	0.096
Q	0.0025	0.006	0.23	0.019	0.023	0.002	0.0024	0.051	0.071	0.033	0.129

【表 2】

【0066】

表 2 に示すように、C、Si、P、S、O、N 量が多すぎると、原板の加工性を阻害する（番号 1 ~ 4、8、9）。耐加熱黒変性については、本発明例の鋼成分（表 3 の番号 1

10

20

30

40

50

1 ~ 17) とすることで、焼鈍無しでも 540 まで合金化による黒変化を防止することが可能で、Ni、Cu を所定量以上添加することで 550 まで黒変化を防止することができた。番号 11 ~ 13 を比較することで明白なように、鋼中 Ni、Cu をより多く添加することで耐加熱黒変性が向上することが確認された。

Ni、Cu の作用は C と相俟って AlN を形成させやすくすることにあるものと推定している。番号 10 において、530 では黒変防止可能で、Ni、Cu を添加することで 20 の黒変化温度の上昇効果が認められた。550 は従来焼鈍工程を付与しないと達成できない黒変化温度であった。なお、番号 18 ~ 24 にめっき後追加焼鈍を付与した時の特性を評価した結果を示す。黒変化温度は焼鈍を付与することで更に 20 上昇した。

しかしこのときには Al めっきの硬度が低下して、プレスカジリが発生した。Al めっき層の硬度が低下しており、このためと考えられる。なお、焼鈍を付与することで合金層は全て単斜晶 Al - Fe - Si 合金層が検出された。詳細な説明で記載したように単斜晶 Al - Fe - Si 合金層は六方晶 Al - Fe - Si 合金層よりも低温で安定な相であり、焼鈍工程で変態して生成したものと判断される。

【 0 0 6 7 】

【表 3】

【表 3】

番号	原板	耐加熱黒変性 (焼鈍無し)				原板 加工性	めっき 加工性	合金層	合金層 厚み (μm)	Alめっき 硬度	備考
		530 $^{\circ}\text{C}$	540 $^{\circ}\text{C}$	550 $^{\circ}\text{C}$	560 $^{\circ}\text{C}$						
1	A	○	○	○	×	○	H	6	110	比較例	
2	B	○	○	○	×	○	H	3	94	比較例	
3	C	○	○	○	×	○	H	6	109	比較例	
4	D	○	○	○	×	○	H	3	90	比較例	
5	E	×	×	×	×	○	H	3	107	比較例	
6	F	×	×	×	×	○	H	3	96	比較例	
7	G	○	○	○	×	○	H	3	98	比較例	
8	H	○	○	○	×	○	H	5	106	比較例	
9	I	○	○	○	×	○	H	3	91	比較例	
10	J	○	×	×	×	○	H	3	96	比較例	
11	K	○	○	○	×	○	H	3	96	本発明例	
12	L	○	○	○	×	○	H	3	93	本発明例	
13	M	○	○	○	×	○	H	5	102	本発明例	
14	N	○	○	○	×	○	H	5	110	本発明例	
15	O	○	○	○	×	○	H	3	97	本発明例	
16	P	○	○	○	×	○	H	3	91	本発明例	
17	Q	○	○	○	×	○	H	3	92	本発明例	

番号	原板	耐加熱黒変性 (めっき後追加焼鈍有り)				原板 加工性	めっき 加工性	合金層	合金層 厚み (μm)	Alめっき 硬度	備考
		550 $^{\circ}\text{C}$	560 $^{\circ}\text{C}$	570 $^{\circ}\text{C}$	580 $^{\circ}\text{C}$						
18	K	○	○	○	×	○	×	M	3	78	比較例
19	L	○	○	○	×	○	×	M	3	77	比較例
20	M	○	○	○	×	○	×	M	3	56	比較例
21	N	○	○	○	×	○	×	M	3	73	比較例
22	O	○	○	○	×	○	×	M	3	51	比較例
23	P	○	○	○	×	○	×	M	3	74	比較例
24	Q	○	○	○	×	○	×	M	3	58	比較例

【0068】

(実施例 2)

表 1 の鋼 L (本発明例に相当する成分) を用いて、Alめっき浴中の Si 量、浴温を変化させてめっきを施した。付着量は実施例 1 と同じく両面 80 g/m^2 とした。こうして製造した試料を評価した。評価条件、評価基準は実施例 1 と同じとした。なお、ここでは

10

20

30

40

50

A 1 加工を行う前に、めっき処理後焼鈍処理は施さず、めっきままの評価である。表 4 にめっき条件（浴中 S i 量、浴温）と耐加熱黒変性、加工性との関係をまとめた。なお、このときには断面検鏡より合金層厚みを測定し、表 4 に示した。

【 0 0 6 9 】

【表 4】

番号	原板	浴中 Si量 (%)	浴温 (°C)	耐加熱黒変性 (めっきまま)			原板 加工性	めっき 加工性	合金層	合金層 厚み (μm)	Alめっき 硬度	備考
				540°C	550°C	560°C						
1	L	2	690	×	×	×	×	Fe_2Al_5	10	95	比較例	
2	L	4	650	○	○	×	○	H	4	90	本発明例	
3	L	6	640	○	○	×	○	H	3	103	本発明例	
4	L	8	640	○	○	×	○	H	3	104	本発明例	
5	L	11	650	○	○	×	○	H	3	99	本発明例	
6	L	15	650	○	×	×	○	M	4	95	比較例	
7	L	8	650	○	○	×	○	H	3	97	本発明例	
8	L	8	630	○	○	×	○	H	2	100	本発明例	
9	L	8	690	○	○	×	×	H	6	94	比較例	
10	L	4	650	○	○	×	○	H	3	99	本発明例	
11	L	4	610	○	○	×	○	H	2	96	本発明例	

【0070】

10

20

30

40

50

表4において、試料1のように、浴中Si量が2%と少ない場合には、めっき浴の融点が高くなるため、高浴温とする必要がある。また、Si量が2%では、AlとFeとの合金化が起こりやすく、浴中で合金層が成長する。合金層は硬質であるために、鋼板自体の延性を阻害する。このため試料1では原板の加工性が低下した。このときには耐加熱黒変性も劣位であった。

【0071】

Alめっき条件は耐加熱黒変性に影響を与える。番号2~11において、めっき浴中Si量、浴温を変動させた時の耐加熱黒変性を評価しており、Si量が15%では耐加熱黒変性が劣位となった。このときには合金層は単斜晶Al-Fe-Si合金層となっていた。浴温610 未満においては浴の粘度が高くなりすぎてAlめっきが困難であった。なお、番号1の合金層は六方晶Al-Fe-Si合金層、単斜晶Al-Fe-Si合金層のどちらにも該当しなかった。分析結果よりFe₂Al₅と判定されたため、このように記載している。番号9において浴温を上昇させ、合金層厚みを厚くした。このような条件では合金層が厚くなりすぎて、鋼板の成形性を阻害していた。

10

【0072】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されないことは言うまでもない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【産業上の利用可能性】

20

【0073】

本発明は、550 程度の高温で使用する鋼材について、特にその外観の美感性を重視する用途に用いるものに利用可能である。本発明により、これら550 程度の高温で使用する美感性を重視する鋼材について、生産性よく、低コストで製造することができる。

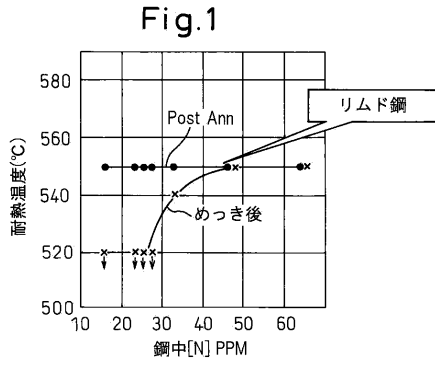
【符号の説明】

【0074】

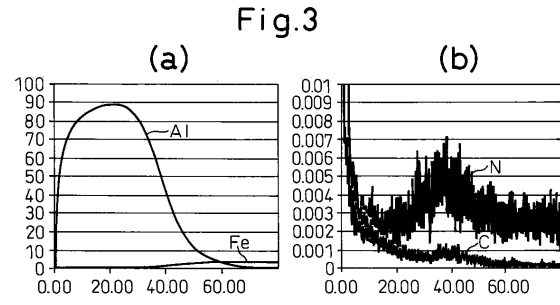
- 10 キャップド鋼10
- 10' キルド鋼10'
- 11 AlNバリア層11
- 12 六方晶Al-Fe-Si合金層12
- 12' 単斜晶Al-Fe-Si合金層12'
- 13 Alめっき層
- 14 相や相
- 15 AlN層

30

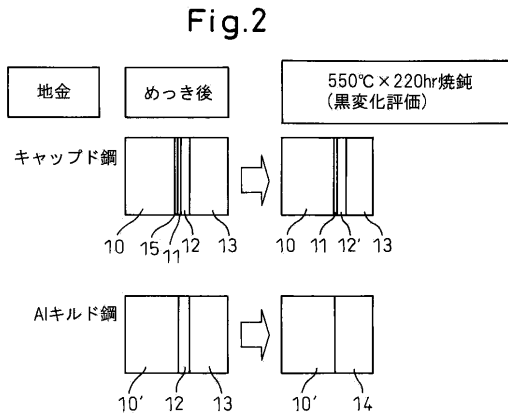
【 図 1 】



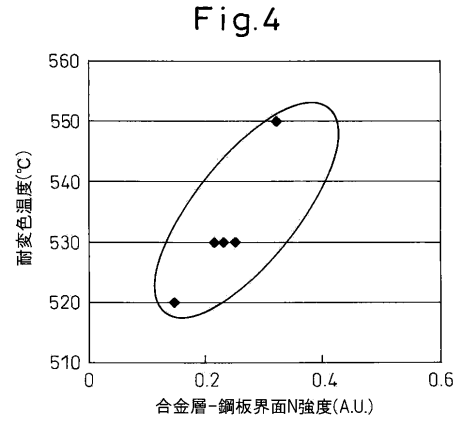
【 図 3 】



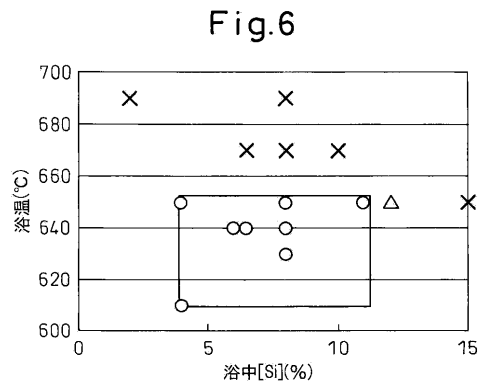
【 図 2 】



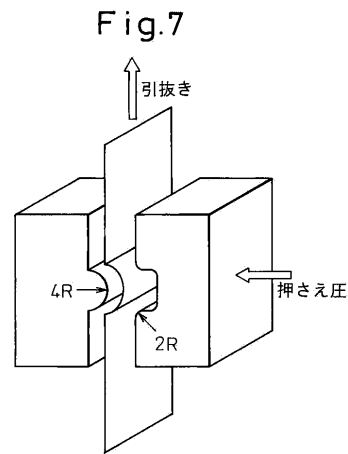
【 図 4 】



【 図 6 】

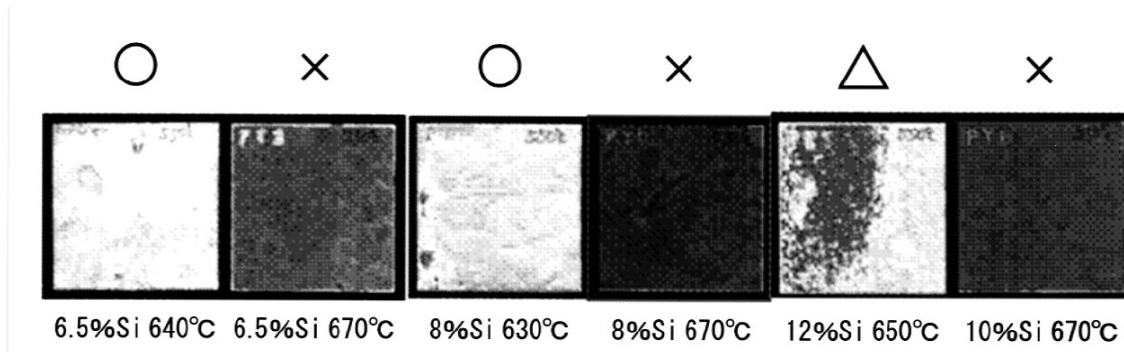


【 図 7 】



【 図 5 】

Fig.5



フロントページの続き

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(72)発明者 真木 純

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 山口 伸一

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

審査官 川崎 良平

(56)参考文献 特開2007-107050(JP,A)

特開2004-238682(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 38/00

C23C 2/00