

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4136286号  
(P4136286)

(45) 発行日 平成20年8月20日(2008.8.20)

(24) 登録日 平成20年6月13日(2008.6.13)

(51) Int.Cl. F I  
**C 2 3 C 2/06 (2006.01)** C 2 3 C 2/06  
**C 2 2 C 18/04 (2006.01)** C 2 2 C 18/04  
**C 2 3 C 2/02 (2006.01)** C 2 3 C 2/02  
**C 2 3 C 2/40 (2006.01)** C 2 3 C 2/40

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2000-218318 (P2000-218318)	(73) 特許権者	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(22) 出願日	平成12年7月19日(2000.7.19)	(73) 特許権者	000207436 日鉄住金鋼板株式会社 東京都中央区日本橋二丁目7番9号
(65) 公開番号	特開2001-115247 (P2001-115247A)	(74) 代理人	100074790 弁理士 椎名 彊
(43) 公開日	平成13年4月24日(2001.4.24)	(72) 発明者	黒崎 将夫 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内
審査請求日	平成17年9月12日(2005.9.12)	(72) 発明者	真木 純 福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内
(31) 優先権主張番号	特願平11-225023		
(32) 優先日	平成11年8月9日(1999.8.9)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐食性に優れたZn-Al-Mg-Si合金めっき鋼材およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重量%で、

Al : 45 ~ 70 %、

Mg : 3 ~ 10 %、

Si : 1.5 ~ 10 %

を含有し、残部がZnおよび不可避的不純物からなり、かつ、Al/Zn : 2.06 ~ 2.75を満たし、さらに、その金属組織において、長径が3 ~ 50 μm、短径の長径に対する比率が0.4以上であるような塊状Mg<sub>2</sub>Si相の含有率が0.1 ~ 30容量%であることを特徴とする耐食性に優れたZn-Al-Mg-Si合金めっき鋼材。

10

【請求項2】

Ni, Co, Zn, Sn, Fe, Cuの1種以上を含有するプレめっき相、および、Ni, Co, Zn, Sn, Fe, Cuの2種以上からなる金属間化合物相の、一方もしくは両方を、めっき層と鋼材の界面に有することを特徴とする請求項1に記載の耐食性に優れたZn-Al-Mg-Si合金めっき鋼材。

【請求項3】

片面当たりのめっき付着量が20 ~ 130 g/m<sup>2</sup>であることを特徴とする請求項1または2に記載の耐食性に優れたZn-Al-Mg-Si合金めっき鋼材。

【請求項4】

めっき浴の浴温を500 ~ 650 とし、めっき後の冷却速度を10 / 秒以上に制御

20

することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の耐食性に優れた Zn - Al - Mg - Si 合金めっき鋼材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐食性に優れた Al - Zn - Mg - Si 系合金めっき鋼材、並びにその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から鋼基材の表面に Zn めっきを施して耐食性を改善することは広く知られており、  
現在も Zn めっきが施された材料が大量に生産されている。また更に耐食性を向上させる  
手段として Zn - Al 合金めっきが提案されるに至った。 10

このような Zn - Al 合金めっきは、特許第 617971 号として提案されている。その  
内容は 25 ~ 75 % の Al と、Al の含有量の 0.5 % 以上の Si、及び残部は本質的に  
Zn よりなる合金めっきであり、耐食性が優れると同時に鋼板への密着性が良好で、かつ  
外観の美しい Zn - Al 合金が得られる。このように Zn - Al 合金めっきは従来の Zn  
めっきと比較して格段に優れた耐食性を示すものであった。

【0003】

しかしその反面、上記の様に作製された Zn - Al めっき鋼板に切断加工を施した場合、  
切断端縁部においては十分な耐食性が発揮されないのが現状であった。これは切断端面  
に露出する鋼板部分の腐食が Zn の犠牲防錆作用により防止されるのに伴い、Zn - Al  
合金めっき層中の Zn 偏析部から Zn 成分が消失し耐食性が低下するためである。まため  
っき層の上に更に塗装を施したり、プラスチックフィルムを積層する場合には、Zn の選  
択腐食により生成した腐食生成物が蓄積することにより塗膜膨れ、いわゆるエッジクリ  
ープが発生し商品価値を大きく低減させる原因となっていた。 20

【0004】

塗装された Zn - Al 合金めっきの切断端縁部の耐食性を向上させる手段として、特許第  
1330504 号には Zn - Al 合金層中に Mg を 0.01 ~ 1.0 % 含有させた合金め  
っきが開示されており、若干の効果は発揮しているものの抜本的な端面部腐食問題を解決  
する技術ではない。 30

同様の技術は特願平 3 - 21627 号に開示されており、3 ~ 20 % の Mg、3 ~ 15 %  
の Si、残部 Al 及び Zn よりなり、かつ Al / Zn が 1 ~ 1.5 であるめっきで、かつ  
Al 富有の樹枝状晶、並びに Zn 富有の樹枝状晶、 $Mg_2Si$ 、 $MgZn_2$ 、 $SiO_2$ 、  
 $Mg_{32}(Al, Zn)_{49}$  よりなる金属間化合物相を有する組織を特徴としている。

【0005】

本発明者らの試験した結果によれば、このめっきを用いると耐食性は大幅に向上するが析  
出する  $Mg_2Si$  の形態により、すなわち塊状として析出するか否かで耐食性に大きな違  
いがあり、塊状  $Mg_2Si$  の形態・析出量が重要な因子であることが明らかになった。

また、めっき相中の  $Mg_2Si$  量を制御した例としては、米国特許第 3026606 号に  
Al めっき相中の  $Mg_2Si$  を 4 ~ 25 % の範囲で制御し、めっき相と地鉄との界面に生  
成する合金相の厚みを極小化する技術が開示されているが、耐食性を向上させる手段とし  
て  $Mg_2Si$  を活用したものでない。 40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、耐食性に最も効果のある  $Mg_2Si$  の形態を特定し、耐食性に優れた Zn - Al  
- Mg - Si 合金めっき鋼板およびその製造方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らはこれらの諸問題を解決すべく鋭意検討した結果、Zn - Al 合金に Mg 並び  
に Si を適正範囲で添加しその組織形態を制御することで、裸の耐食性のみならず塗装後 50

の従来技術では解決出来なかった塗装後の切断端面部の耐エッジクリープ性が格段に優れた合金めっきの提供が可能であることを見出し本発明に至った。

【0008】

すなわち、本発明の要旨とするところは、

(1) 重量%で、Al: 45~70%、Mg: 3~10%、Si: 1.5~10%を含有し、残部がZnおよび不可避的不純物からなり、かつ、Al/Zn: 2.06~2.75を満たし、さらに、その金属組織において、長径が3~50 $\mu$ m、短径の長径に対する比率が0.4以上であるような塊状Mg<sub>2</sub>Si相の含有率が0.1~30容量%であることを特徴とする耐食性に優れたZn-Al-Mg-Si合金めっき鋼材。

【0009】

(2) Ni, Co, Zn, Sn, Fe, Cuの1種以上を含有するプレめっき相、および、Ni, Co, Zn, Sn, Fe, Cuの2種以上からなる金属間化合物相の、一方もしくは両方を、めっき層と鋼材の界面に有することを特徴とする前記(1)に記載の耐食性に優れたZn-Al-Mg-Si合金めっき鋼材。

(3) 片面当たりのめっき付着量が20~130g/m<sup>2</sup>であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の耐食性に優れたZn-Al-Mg-Si合金めっき鋼材。

(4) めっき浴の浴温を500~650とし、めっき後の冷却速度を10/秒以上に制御することを特徴とする前記(1)~(3)のいずれかに記載の耐食性に優れたZn-Al-Mg-Si合金めっき鋼材の製造方法である。

【0010】

図1に本発明に従うめっき層を5°の断面傾斜研磨し観察した場合の組織を模式的に示す。ここで、Al有富樹枝状相1は、図中で白く樹枝状に成長した相であり、実際には少量のZn、Mg、Si、Feを固溶している。また、Zn有富樹枝状相2は、図中で黒く樹枝状に成長した相であり、実際には少量のAl、Mg、Si、Feを固溶している。また、塊状Mg<sub>2</sub>Si相3は、図中で多角形状に析出した数10 $\mu$ m程度の析出相であり、めっき凝固初期過程に生成した相である。Al/Mg<sub>2</sub>Si/MgZn<sub>2</sub>/Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>の混合組織4はAlマトリックス相と金属間化合物Mg<sub>2</sub>Si相とMgZn<sub>2</sub>/Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>相との混合組織であり、最も白く見えるAlマトリックス中に隣片状で微細なMg<sub>2</sub>Si相とMgZn<sub>2</sub>/Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>相が分散して存在している。

【0011】

本発明に従うAl-Zn-Mg-Si系めっき層は、特定の金属組織を有する点に特徴があるが、まず当該めっき鋼板の基本的なめっき組成から説明する。

めっき相中のMgは当該めっき鋼板の耐食性を向上させる作用を供する。Mgの添加は0.5%以上で塩水環境での耐食性向上効果があるが、大気暴露等での環境でも安定した耐食性を発揮し、塗装後のエッジクリープを有効に抑制するためには3%以上の添加が必要である。またMgの添加量が3%を超えた段階から塊状Mg<sub>2</sub>Si相の析出が開始し、Mg添加量とともにその量は増加する。他方Mgの添加量を増大して行くと徐々に浴の粘度が上昇し操作性を劣化させると同時に、10%を超えるとめっき層と地鉄界面に加工性に劣るFe-Al系合金層の厚みが増加し加工性を劣化させると同時に耐食性が劣化する。これらのことを考慮すると好ましいMg含有量は3~10%である。

【0012】

めっき相のSiは、1.5%未満であると前述のFe-Al系合金層が厚く生成し、加工時のめっき割れを誘発するため十分な加工性が得られない。同時にSiが1.5%以下であると塊状Mg<sub>2</sub>Si相の析出が起こらない。一方でSi含有率が10%を超えると耐食性が極端に劣化する。これらの理由から、めっき層中Si含有率は1.5~10%に設定した。

塊状Mg<sub>2</sub>Si相が析出し、優れた加工性・耐食性を発揮するための、さらに好ましい適正Mg含有率は3~10%、適正Si含有率は2~11重量%である。

【0013】

また、めっき層のAl/Zn比に関しては、本発明者が鋭意検討した結果Mg<sub>2</sub>Si相

10

20

30

40

50

による耐食性向上効果は  $Al/Zn$  比が高い程顕著である。また  $Al/Zn$  比が 2.75 を超えるとめっき浴温が上昇し操業に支障をきたす。これらの観点及び実施例の暴露耐食性からめっき層の  $Al/Zn$  比は 2.06 ~ 2.75 に設定した。

【0014】

次にめっき層の金属組織に関してであるが、 $Mg_2Si$  層は微細な粒状、楕円状もしくは複数の楕円が結合した形態を呈する。この形態の  $Mg_2Si$  が析出した場合には前述の如く、若干の耐食性向上効果は期待出来るものの抜本的に耐食性を向上させるには至らない。図1に一例を示すような、長径が 3 ~ 50  $\mu m$ 、短径の長径に対する比率が 0.4 以上であることを特徴とする塊状  $Mg_2Si$  相が析出すると耐食性が著しく向上する。このような塊状  $Mg_2Si$  相は、0.1 容量% 以上含有しないと耐食性への寄与は小さい。一方で、30 容量% を超えると、加工性の劣化が著しいため上限は 30 % とした。

10

【0015】

また塊状  $Mg_2Si$  の大きさに関しては 50  $\mu m$  を超えると加工時のクラック発生の起点となり、場合に因ってはめっき剥離を誘発してしまう。50  $\mu m$  以下の塊状  $Mg_2Si$  を析出させるためには、めっき後の冷却速度を 10 / 秒以上に制御することが必要である。また  $Mg_2Si$  の大きさの下限に関しては特に限定するものではないけれど、通常操業での上限冷却速度 50 / sec で製造した場合には、数  $\mu m$  程度の大きさで析出するのが一般的であるため、下限を 3  $\mu m$  と設定した。

【0016】

めっきの前処理としてプレめっきを施すことも可能で、このときにはめっき層と地鉄の界面に  $Ni, Co, Zn, Sn, Fe, Cu$  の 1 種以上を含有するプレめっき相が生成されることになる。また、プレめっき層と地鉄、めっき金属が反応して金属間化合物相が形成されることもありうる。

20

また、プレめっき相と金属間化合物相の混合相となることもあるうるが、いずれの状態となってもよく、本発明の趣旨を損なうものではない。プレめっきがめっき浴中に溶解し、あるいは拡散によりめっき層中にプレめっき成分が含有されることもあるが、これにより本発明の趣旨を損なうものではない。特に、熱延鋼板等に本めっきを適用する際の、めっき密着性向上を目的とする場合には  $Ni$  を 0.5 ~ 1  $g/m^2$  程度プレめっきすると効果的である。

【0017】

めっきの付着量については、片面あたり 20 ~ 130  $g/m^2$  で程度であることが望ましい。一般にめっきの付着量が増大すると耐食性には有利に、また、加工性、溶接性には不利に働く。使用用途により、望ましい付着量は異なるが、優れた加工性、溶接性を要求される自動車部品としては、付着量は少なめ、加工性、溶接性があまり問われない建材、家電用途においては、付着量は多めがよい。

30

【0018】

めっき層の最表面には、化成処理皮膜、樹脂皮膜等の後処理皮膜を適用することもできる。このとき溶接性、塗料密着性、耐食性等の向上効果が期待される。化成処理皮膜、樹脂皮膜としては、 $Si, C, P$  の 1 以上を含有するものとする。クロム酸 - シリカ、シリカ - リン酸系皮膜、シリカ - 樹脂系皮膜等が可能で、樹脂種類としても、アクリル系、メラミン系、ポリエチレン系、ポリエステル系、フッ素系、アルキッド系、シリコンポリエステル系、ウレタン系等の汎用樹脂が適用できる。膜厚も特に限定するものではなく、通常の 0.5 ~ 20  $\mu m$  程度の処理が可能である。また、後処理として、クロメート処理やクロムを使用しないインヒビターの溶液による処理の適用も当然可能である。

40

【0019】

次に、母材の鋼成分について説明する。鋼成分の限定は特に行わず、どのような鋼種に対しても耐食性向上効果を有する。鋼種としては、 $Ti, Nb, B$  等を添加した IF 鋼、 $Al-k$  鋼、 $Cr$  含有鋼、ステンレス鋼、ハイテン等がありうる。建材用途には、 $Al-k$  系あるいはステンレス系が、排気系用途には、 $Ti-IF$  鋼が、家電用途には  $Al-k$  系が、燃料タンク用途には  $B$  添加 IF 鋼の適用がそれぞれ望ましい。

50

また、めっき浴温に関しては500以下ではめっき液の粘度が上昇し操業に支障をきたす。一方で650を超えると鋼板/めっき界面に生成する合金層厚みが上昇し加工性・耐食性を劣化させると同時に、めっき設備の溶損が助長される。

#### 【0020】

##### 【実施例】

##### (実施例1)

通常の熱延、冷延工程を経た冷延鋼板(板厚0.8mm)を材料として、溶融Zn-Al-Mg-Siめっきを行った。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調節し、その後冷却し、ゼロスパンクル処理を施した。

めっき浴の組成を種々変えて試料を製造し、その特性を調査した。なお、浴中には浴中のめっき機器やストリップから供給される不可避的不純物として、Feが1~2%程度含有されていた。浴温は600~650とした。得られためっき鋼板はめっき剥離し化学分析法でめっき組成と付着量を測定すると同時に、5°傾斜研磨後、光学顕微鏡でめっき組織を観察した。同時に下記方法にて耐食性、加工性、溶接性を評価した。その結果を表1に示す。

#### 【0021】

##### (1)耐食性評価

##### 1 塩害耐食性

寸法70×150mmの試料に対してJIS Z 2371に準拠した塩水噴霧試験を30日行い、腐食生成物を剥離して腐食減量を測定した。この腐食減量の表示はめっき片面に対しての値である。

##### ・評価基準

：腐食減量5g/m<sup>2</sup>以下

：腐食減量10g/m<sup>2</sup>未満

：腐食減量10~25g/m<sup>2</sup>

×：腐食減量25g/m<sup>2</sup>超

#### 【0022】

##### 2 塗装後耐食性

まず化成処理としてクロム酸-シリカ系処理を金属Cr換算で片面20mg/m<sup>2</sup>処理した。次に寸法70×150mmの試料にメラミン系黒色塗装20μmを行い、140で20分焼付けた。その後クロスカットを入れ、塩水噴霧試験に供した。60日後の外観を目視観察した。

##### ・評価基準

：赤錆発生無し

：クロスカット以外からの赤錆発生無し

：赤錆発生率5%以下

×：赤錆発生率5%超

#### 【0023】

##### 3 屋外暴露試験

2の項で述べた化成処理の後、塗装を行った。塗装は、ポリエチレンワックス含有アクリル系樹脂(クリア：5μm)、エポキシ系樹脂(20μm)の2種類とした。寸法50×200mmに剪断し、屋外暴露試験を行った。3ヶ月経過後の端面からの赤錆発生率、表面の変色状況を観察した。

##### ・評価基準

：端面からの赤錆発生率30%未満

：端面からの赤錆発生率30~80%

×：端面からの赤錆発生率80%超

#### 【0024】

##### (2)溶接性

2 の項で述べた化成処理の後、下に示す溶接条件でスポット溶接を行い、ナゲット径が  $4t$  ( $t$ :板厚) を切った時点までの連続打点数を評価した。

・溶接条件

溶接電流：10 k A、 加圧力：220 kg、 溶接時間：12 サイクル、  
電極径：6 mm、 電極形状：ドーム型、先端  $6 - 40R$ 、

・評価基準

：連続打点700点超

：連続打点400～700点

×：連続打点400点未満

【0025】

10

(3) 加工性

油圧成形試験機により、直径50 mmの円筒ポンチを用いて、絞り比2.25でカップ成型を行った。試験は塗油して行い、シワ抑え力は500 kgとした。加工性の評価は次の指標によった。

・評価基準

：異常無し

：めっきに亀裂有り

×：めっき剥離有り

【0026】

【表1】

20

10  
20  
30  
40

表 1

No	めっき成分 (%)					Al/Zn	付着量 (g/m <sup>2</sup> )	塊状Mg <sub>2</sub> Si		浴温 (°C)	冷速 (°C/秒)	耐食性			溶接性	加工性	総合評価	備考
	A1	Zn	Mg	Si	Fe			長径 (μm)	容量 (%)			塩害	塗装	暴露				
1	53	37	3	5	2.0	1.43	30	40	3	630	25	○	◎	○	○	○	○	○
2	55	32.9	5	5	2.1	1.67	40	35	5	630	30	○	◎	○	○	○	○	○
3	50	33.8	6	8	2.2	1.48	35	34	8	620	30	○	◎	◎	○	○	○	○
4	60	24.9	8	5	2.1	2.41	50	8	10	620	45	○	◎	◎	○	○	○	○
5	56	27.2	10	5	1.8	2.06	40	5	15	640	45	◎	◎	◎	○	○	◎	◎
6	53.1	25	10	10	1.9	2.12	35	25	20	640	30	◎	◎	◎	○	○	◎	◎
7	70	25.5	3	1.5	0.0	2.75	40	27	21	650	30	◎	◎	◎	○	○	◎	◎
8	54	42.5	0	1.5	2.0	1.27	40	0	0	640	25	×	△	×	○	○	×	×
9	53	40.4	1	1.5	2.1	1.31	30	0	0	640	30	△	△	△	○	○	△	△
10	51	32.7	12	2	2.3	1.56	40	0	0	630	30	△	△	△	○	×	×	×
11	52	40.1	5	1.0	1.9	1.30	35	0	0	620	25	△	△	△	○	△	△	△
12	60	20	6	12	2.0	3.0	30	30	15	620	35	△	△	△	○	△	△	△
13	55	28.9	6	8	2.1	1.90	40	85	20	630	5	○	○	◎	○	△	△	△
14	40	48.9	4	5	2.1	0.82	60	33	16	620	25	△	○	○	○	○	△	△
15	15	74	4	5	2	0.20	70	35	15	630	30	△	○	○	○	○	△	△
16	54	30	6	8	2	1.8	150	40	20	620	30	◎	◎	◎	△	△	△	△

【 0 0 2 7 】

比較例として、従来のアルミめっき鋼板 (No. 8)、ならびに若干の Mg を添加した材料 (No. 9) 示しているが、前記したような厳しい腐食環境においてはこれらはいずれも耐食性が不十分であった。また、No. 10 のように Mg の添加量が多すぎる場合には、加工性が劣化し、結果として耐食性も不十分となる。一方、Si 添加量が不十分な No. 11 は生成する合金層が厚くなり加工性を劣化すると同時に耐食性も不十分であり、逆に、Si 添加量が過多である No. 12 に関しては、めっき層中に析出する Si の影響で加工性が劣化し耐食性も劣る。

【 0 0 2 8 】

また、製造条件でみると、めっき後冷却速度が不十分なNo. 13は析出する $Mg_2Si$ が肥大化し加工性を劣化させてしまう。また、めっき付着量が多すぎるNo. 16は加工性と溶接性が不十分である。また、Al/Zn比の低いNo. 14、15に関しては、 $Mg_2Si$ の効果が充分発揮されず、耐食性に劣る結果となった。一方、No. 4~7に本発明例を示したが、いずれの場合も全ての評価項目に関して優れた特性を示している。特に重要な耐食性に関しては、MgとSiが適正範囲内で高い方が良好な結果となっている。

【0029】

【発明の効果】

本発明は、めっき層自体の高耐食性と、塗装後耐エッジクリープ性が極めて良好な表面処理鋼板を提供するものである。その用途は従来の表面処理鋼板の殆ど全てに及びうるもので、産業上の寄与は極めて大きい。

10

【図面の簡単な説明】

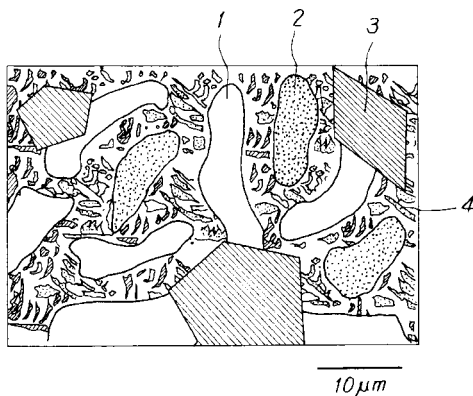
【図1】本発明に従う、めっき層中に塊状 $Mg_2Si$ が存在しているめっき鋼板の、5°傾斜研磨断面組織の一例を示すものである。

【符号の説明】

- 1 Al有富樹枝状相
- 2 Zn有富樹枝状相
- 3 塊状 $Mg_2Si$ 相
- 4 Al/ $Mg_2Si$ / $MgZn_2$ / $Mg_2Zn_{11}$ の混合組織

20

【図1】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 森本 康秀  
千葉県富津市新富 2 0 - 1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内
- (72)発明者 西村 一実  
兵庫県姫路市広畑区富士町 1 番地 新日本製鐵株式会社 広畑製鐵所内
- (72)発明者 後藤 治  
兵庫県尼崎市杭瀬南新町 3 丁目 2 番 1 号 大同鋼板株式会社内

審査官 松本 要

- (56)参考文献 特開昭 5 9 - 0 5 6 5 7 0 ( J P , A )  
特開昭 5 7 - 0 4 7 8 5 9 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 1 5 8 5 9 5 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 1 4 3 6 5 8 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 3 1 9 5 8 1 ( J P , A )  
欧州特許出願公開第 0 0 1 0 6 0 2 1 ( E P , A 1 )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C23C 2/00-2/40  
C22C 18/04