

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5549968号

(P5549968)

(45) 発行日 平成26年7月16日(2014. 7. 16)

(24) 登録日 平成26年5月30日(2014. 5. 30)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 5 D 5/36 (2006. 01)

C 2 5 D 5/36

C 2 5 D 5/26 (2006. 01)

C 2 5 D 5/26

G

C 2 3 G 1/08 (2006. 01)

C 2 3 G 1/08

C 2 2 C 38/00 (2006. 01)

C 2 2 C 38/00

3 O 1 T

C 2 2 C 38/14 (2006. 01)

C 2 2 C 38/14

請求項の数 4 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-510211 (P2014-510211)

(86) (22) 出願日 平成25年4月12日(2013. 4. 12)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2013/061064

(87) 国際公開番号 W02013/154184

(87) 国際公開日 平成25年10月17日(2013. 10. 17)

審査請求日 平成26年3月7日(2014. 3. 7)

(31) 優先権主張番号 特願2012-92341 (P2012-92341)

(32) 優先日 平成24年4月13日(2012. 4. 13)

(33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000006655

新日鐵住金株式会社

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

(74) 代理人 100134359

弁理士 勝俣 智夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気めっき用鋼板および電気めっき鋼板ならびにそれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で、

C : 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 0 5 0 % ;

S i : 0 . 2 0 ~ 1 . 0 % ;

M n : 0 . 4 0 ~ 2 . 5 % ;

P : 0 . 0 5 % 以下 ;

T i : 0 . 0 1 0 ~ 0 . 0 5 0 % ;

N b : 0 . 0 1 0 ~ 0 . 0 4 0 % ;

B : 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 0 3 0 % ;

S : 0 . 0 2 % 以下 ;

A l : 0 . 0 1 ~ 0 . 3 0 % ;

N : 0 . 0 0 1 0 ~ 0 . 0 1 % を含有し、

残部が鉄および不純物からなり、

S i 含有量を [S i]、M n 含有量を [M n] としたとき、[M n] + 5 [S i] が 2 . 0 以上 7 . 0 以下である化学組成を有し、

10 μ m 以上の評価長さについて 0 . 0 7 μ m 間隔で測定することにより得られる表面の断面プロファイルにおいて、前後各 1 5 点を含む連続する計 3 1 点の移動平均を基準とする測定点の変位の平均が 0 . 0 0 5 μ m 以上 0 . 1 0 μ m 以下である表面性状を有することを特徴とする電気めっき用鋼板。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の前記電気めっき用鋼板の前記表面に電気めっき層が形成されていることを特徴とする電気めっき鋼板。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の前記化学組成の溶鋼を連続鋳造してスラブを得る工程と；
前記スラブを、1000 以上1300 以下で加熱する工程と；
仕上げ温度が $A r_3$ 点以上1000 以下、巻取り温度が850 以下の条件で熱間圧延して熱延鋼板を得る工程と；
前記熱延鋼板の表面スケールを除去して酸洗鋼板を得る第1 酸洗工程と；
前記酸洗鋼板を40 %以上の冷延率で冷間圧延して冷延鋼板とする工程と；
前記冷延鋼板を再結晶温度以上の温度で焼鈍する焼鈍工程と；
その後鋼板の表面を10 ~ 400 g / l の硫酸水溶液、または、その水溶液中に硝酸塩、硫酸塩、フルオロケイ酸塩およびフルオロホウ酸塩からなる群から選択された1 種または2 種以上を混合した酸洗液で酸洗する第2 酸洗工程と；を有することを特徴とする電気めっき用鋼板の製造方法。

10

【請求項 4】

請求項 3 に記載の製造方法により得られた前記電気めっき用鋼板の前記表面に、0 ~ 20 %のNi を含有し残部がZn および不純物からなる電気めっきを片面当り3 ~ 100 g / m² 施すことを特徴とする電気めっき鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】**【0001】**

本発明は、電気めっき用鋼板および電気めっき鋼板ならびにそれらの製造方法に関する。より詳しくは、自動車および家電等の分野に適用されるプレス加工用電気めっき鋼板およびその素材である電気めっき用鋼板ならびにそれらの製造方法に関し、特に、自動車の燃料タンク用途に好適なめっき密着性に優れたプレス加工用電気めっき鋼板およびその素材である電気めっき用鋼板ならびにそれらの製造方法に関する。

本願は、2012 年04 月13 日に、日本に出願された特願2012 - 092341 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】

30

【0002】

近年、自動車分野においては、車体重量軽減による燃費向上が進められている。自動車の燃料タンクについても、タンク用鋼板の軽量化、および、車体デザインの複雑化や、タンク収納設置場所の関係から、燃料タンク形状の複雑化が進み、タンク用鋼板には、優れた成形性が要求されている。

【0003】

このような成形性の要望を満足させるために、極低炭素鋼にTi およびNb のような炭窒化物形成元素を添加したIF (Interstitial Free) 鋼が開発されてきた。さらに、燃料タンクには、ガソリン、アルコール、または、ガソリンが劣化して生じる有機酸に対して、フィルターの目詰まりの原因となる腐食生成物が生成せず、孔あき腐食が生じない鋼板も求められている。

40

【0004】

この要求に対しては、従来から、鋼板表面にPb - Sn 合金、Al - Si 合金、Sn - Zn 合金、Zn - Al 合金、および、Zn - Ni 合金めっきを施すことが提案され、適用されている。このため、めっき基材となる鋼板には、これらの合金のめっき性が良好であるとともに、プレス成形時や使用環境においてめっき密着性が良好であることも必要である。

【0005】

しかし、近年の燃料タンクの形状の複雑化により、過酷なプレス成形を受ける鋼板では、めっきが剥離するというめっき密着性に関する課題があった。即ち、鋼板の成形性を向

50

上させても、めっき密着性の制約により、プレス成形性の向上には限界があった。

【 0 0 0 6 】

このような課題に対し、電気めっきのめっき密着性を向上させるためのいくつかの方法が提案されている。

【 0 0 0 7 】

例えば、特許文献 1 には、11%以上のCrを含有した鋼板に対して、不活性ガスや還元性ガス雰囲気中でショットブラスト加工を施すことによって、Zn、Zn合金、Fe、Fe合金の電気めっき密着性を向上させる技術が提案されている。

【 0 0 0 8 】

特許文献 2 には、表面研削した後でチオ尿酸を添加した酸洗液を用い酸洗することにより、母材の表面を均一に処理することで、Zn系合金電気めっきのめっき密着性を向上させる技術が提案されている。

10

【 0 0 0 9 】

特許文献 3 には、表面凹凸の少ないブライトロールで圧延された後に焼鈍し、その後、めっき前処理として表面研磨し、引き続き、フッ化水素ナトリウムを含む塩酸溶液中で酸洗処理を施すことにより、電気めっき鋼板のめっき密着性を向上させる技術が提案されている。

【 0 0 1 0 】

特許文献 4 には、焼鈍後にめっき前処理として鋼板表面を研磨し、引き続き、10秒以下の酸洗処理を行ない、その後、電気めっきを施すことにより、めっき密着性を向上させる技術が開示されている。

20

【 0 0 1 1 】

特許文献 5 には、めっき前に母材の表面を砥粒入り研磨材により研磨してから、Zn系電気めっきを施すことにより、Zn系電気めっき鋼板のめっき密着性を改善する技術が開示されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 2 】

【 特許文献 1 】 日本国特開平 4 - 3 6 2 1 9 3 号公報

【 特許文献 2 】 日本国特許第 3 3 2 7 2 2 2 号公報

30

【 特許文献 3 】 日本国特開平 5 - 3 2 0 9 8 1 号公報

【 特許文献 4 】 日本国特開平 5 - 2 3 0 6 8 9 号公報

【 特許文献 5 】 日本国特開昭 6 3 - 1 4 0 0 9 8 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 3 】

しかし、前述のいずれの技術によっても、燃料タンクのような複雑形状にプレス成形する際のめっき密着性を確保することは困難である。

【 0 0 1 4 】

即ち、特許文献 1 の技術は、11%以上のCrを含有した鋼板等で、表面に不動態被膜が生成する鋼板に対し有効な技術であり、めっき密着性を低下させる不動態被膜を除去するのみで、元々、Cr含有量が少ない鋼板に対してめっき密着性を向上させる技術ではない。

40

【 0 0 1 5 】

特許文献 2 の技術では、表面は均一化するが、燃料タンクのような複雑な形状にプレスする際のめっき密着性は確保できない。特許文献 3 の技術では、少ない研削量で酸化物除去が可能となるが、複雑な形状にプレスする際のめっき密着性は確保できない。

【 0 0 1 6 】

特許文献 4 の技術では、表面は平滑になるものの、燃料タンクのような複雑な形状にプレスする際のめっき密着性は確保できない。特許文献 5 の技術においても、複雑な形状に

50

プレスする際のめっき密着性は確保できないことに加え、研削による酸化皮膜の完全除去には、処理時間の増加や設備の大型化が必要であり、実機適用は困難である。

【0017】

以上のように、従来技術においては、めっき密着性を改善する技術はあるものの、燃料タンクに適用するために、複雑なプレス成形をする際にも、めっき密着性を確保することができる技術はない。

【0018】

本発明は、このような技術的課題に鑑みてなされたものであり、複雑なプレス成形を施した場合においても優れためっき密着性を確保することを可能とし、自動車分野や家電分野への適用、とりわけ、自動車の燃料タンクに適用するのに好適な、プレス加工用電気め

10

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明は、上記課題を解決するために、燃料タンクのような複雑な形状にプレス加工する鋼板のめっき密着性について検討した。その結果、通常の接触式表面粗度計では解らないレベルの細かな表面粗度をレーザー顕微鏡で測定し、所要の範囲に調整することにより、優れためっき密着性が得られることが判明した。

【0020】

本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、その要旨は下記のとおりである。

20

【0021】

(1) 本発明の第一の態様に係る電気めっき用鋼板は、質量%で、C: 0.0005 ~ 0.0050%; Si: 0.20 ~ 1.0%; Mn: 0.40 ~ 2.5%; P: 0.05%以下; Ti: 0.010 ~ 0.050%; Nb: 0.010 ~ 0.040%; B: 0.0005 ~ 0.0030%; S: 0.02%以下; Al: 0.01 ~ 0.30%; N: 0.0010 ~ 0.01%を含有し、残部が鉄および不純物からなり、Si含有量を[Si]、Mn含有量を[Mn]としたとき、 $[Mn] + 5[Si]$ が2.0以上7.0以下である化学組成を有し、10 μm 以上の評価長さについて0.07 μm 間隔で測定することにより得られる表面の断面プロファイルにおいて、前後各15点を含む連続する計31点の移動平均を基準とする測定点の変位の平均が0.005 μm 以上0.10 μm 以下である表面性状を有する電気めっき用鋼板である。

30

【0022】

(2) 本発明の第二の態様に係る電気めっき鋼板は、上記(1)に記載の前記電気めっき用鋼板の前記表面に電気めっき層が形成されている電気めっき鋼板である。

【0023】

(3) 本発明の第三の態様に係る電気めっき用鋼板の製造方法は、上記(1)に記載の前記化学組成の溶鋼を連続鋳造してスラブを得る工程と; 前記スラブを、1000 以上1300 以下で加熱する工程と; 仕上げ温度が A_{r3} 点以上1000 以下、巻取り温度が850 以下の条件で熱間圧延して熱延鋼板を得る工程と; 前記熱延鋼板の表面スケールを除去して酸洗鋼板を得る第1酸洗工程と; 前記酸洗鋼板を40%以上の冷延率で冷間圧延して冷延鋼板とする工程と; 前記冷延鋼板を再結晶温度以上の温度で焼鈍する焼鈍工程と; その後鋼板の表面を10 ~ 400 g/lの硫酸水溶液、または、その水溶液中に硝酸塩、硫酸塩、フルオロケイ酸塩およびフルオロホウ酸塩からなる群から選択された1種または2種以上を混合した酸洗液で酸洗する第2酸洗工程と; を有する電気めっき用鋼板の製造方法である。

40

【0024】

(4) 本発明の第四の態様に係る電気めっき鋼板の製造方法は、上記(3)に記載の製造方法により得られた前記電気めっき用鋼板の前記表面に、0 ~ 20%のNiを含有し残部がZnおよび不純物からなる電気めっきを片面当り3 ~ 100 g/m²施す電気めっき鋼板の製造方法である。

50

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、めっき密着性の良好な鋼板が得られ、自動車分野および家電分野等、特に、自動車の燃料タンク用途に好適なプレス成形性とめっき密着性とを有する電気めっき鋼板およびその素材である電気めっき用鋼板ならびにそれらの製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、めっき鋼板の許容加工度が向上し、自動車、とりわけ、燃料タンクの軽量化、車体デザインの複雑化が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】Si含有量及びMn含有量と、めっき密着性との関係を示す図である。

10

【図2】表面微小凹凸の測定例を示す図である（本発明においては、 $0.07\mu\text{m}$ 間隔で測定した高さ、その各測定点の測定方向の両横31点分の高さの平均との差を求め、全ての平均を用いて指標化した）。

【図3】「測定点(A)」と「両横31点の高さの平均(B)」と「測定点(A)」と「両横31点の高さの平均(B)」との差(C)」とを示す図2の拡大図である。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、本発明を実施するための形態について、詳細に説明する。なお、以下の説明においては、化学組成における質量%は、単に%と記載する。

【0028】

20

本発明者は、従来技術では極めて困難であった燃料タンクのような複雑形状へのプレス加工においても、優れためっき密着性を有する電気めっき鋼板を得るために鋭意検討を重ねた。その結果、通常の接触式表面粗度計では解らないレベルの細かな表面粗度をレーザー顕微鏡で測定し、以下のレベルで調整すると、優れためっき密着性が得られることを知見した。

【0029】

また、そのためには、SiおよびMnの含有量を特定範囲内にし、めっき前の表面を $10\sim400\text{g/l}$ の硫酸水溶液、または、その水溶液中に硝酸塩、硫酸塩、フルオロケイ酸塩およびフルオロホウ酸塩からなる群から選択された1種または2種以上を混合した酸洗液で酸洗を行うことで実現できることを知見した。

30

【0030】

そして、上記知見に基づいて、自動車分野や家電分野等、特に、自動車の燃料タンクのような複雑な形状にも適用可能なプレス成形性とめっき密着性を実現できることを見出して、本発明に至った。

【0031】

即ち、本発明の電気めっき鋼板は、冷延鋼板と、上記冷延鋼板の表面に形成されためっき層とを有する。質量%で、C： $0.0005\sim0.0050\%$ 、Si： $0.20\sim1.0\%$ 、Mn： $0.40\sim2.5\%$ 、P： 0.05% 以下、Ti： $0.010\sim0.050\%$ 、Nb： $0.010\sim0.040\%$ 、B： $0.0005\sim0.0030\%$ 、S： 0.02% 以下、Al： $0.01\sim0.30\%$ 、N： $0.0010\sim0.01\%$ を含有し、残部が鉄および不純物からなる。Si含有量を[Si]、Mn含有量を[Mn]としたとき、 $[Mn]+5[Si]$ が 2.0 以上 7.0 以下である化学組成を有し、 $10\mu\text{m}$ 以上の評価長さについて $0.07\mu\text{m}$ 間隔で測定することにより得られる表面の断面プロファイルにおいて、前後各15点を含む連続する計31点の移動平均を基準とする測定点の変位の平均が $0.005\mu\text{m}$ 以上 $0.10\mu\text{m}$ 以下である表面性状を有する。

40

【0032】

以下、本発明者が、上記事実を知見した実験内容及び解析内容について説明する。本発明者は、まず、C： $0.0005\sim0.0050\%$ 、Si： $0.06\sim1.4\%$ 、Mn： $0.1\sim3.5\%$ 、P： 0.05% 以下、Ti： $0.010\sim0.050\%$ 、Nb： $0.010\sim0.040\%$ 、B： $0.0005\sim0.0030\%$ 、S： 0.02% 以下、Al

50

: 0.01 ~ 0.30 %、N : 0.0010 ~ 0.01 % の範囲で組成を変化させた鋼を、真空溶解炉で溶製し、1230 で1時間加熱保持し、その後、仕上げ温度850 ~ 950 で熱間圧延して熱延板とした。

【0033】

次に、この熱延板を酸洗し、その後、冷延率50 ~ 90 %で冷間圧延し冷延板とした。この冷延板を、窒素95 %及び水素5 %の雰囲気中で、800 で60秒間保持するサイクルで焼鈍を施して焼鈍板とした。

【0034】

その後、焼鈍板の表面を、硫酸水溶液、および、これに硝酸塩、硫酸塩、フルオロケイ酸塩、フルオロホウ酸塩の1 ~ 4種を加えた溶液を用いて酸洗処理を施した。その後、鋼板の表面に、0 ~ 20 %のNiと残部がZnおよび不純物からなる電気Znめっきまたは電気Zn - Niめっきを施し、電気めっき鋼板とした。

【0035】

次いで、電気めっき鋼板を用い、デュポン衝撃試験を行い、めっきの密着性を評価した。デュポン衝撃試験は、燃料タンクのような複雑形状へのプレスを想定し、通常(ポンチ径5mm)よりも厳しめの先端形状であるポンチ径4mm、重量500gの錘を用い、高さ1mから鋼板に落下させて実施した。

【0036】

その結果を図1に示す。図1の中で、横軸にSi含有量を取り、縦軸にMn含有量を取り、めっき剥離無しを で示し、めっき剥離有りをxまたは で示した。めっき剥離の有無は、試験後のサンプル表面に粘着テープを貼り、その後引き剥がし、めっきが剥離しなかった場合をめっき剥離無し()、めっきが剥離して粘着テープに付着した場合をめっき剥離有り(xまたは)とした。なお、めっき剥離有りの場合のxと の違いは、以下で述べる表面の微小凹凸が0.005 μm未満であったことに起因する剥離をxとし、0.10 μm超であったことに起因する剥離を とした。

【0037】

上記デュポン試験の結果から、Si含有量を0.20 %以上1.0 %以下にし、Mn含有量を0.40 %以上2.5 %以下にし、さらに、Si含有量を[Si]、Mn含有量を[Mn]としたとき、[Mn] + 5[Si]を2.0以上7.0以下にすると、良好なめっき密着性を確保できることを知見した。

【0038】

さらに、本発明者は、上述した現象のメカニズムを検討するために、めっき直前の鋼板の表面性状を詳細に調査した。その結果、めっき剥離の有無と、表面の微小凹凸との間に相関があることを見出し、本発明に到った。表面の微小凹凸は、株式会社キーエンス製の形状測定レーザマイクロスコープVK-8700、8710シリーズを用いて以下のように測定した。

【0039】

即ち、鋼板の表面の微小凹凸が、図2および図3に示すように、10 μm以上の評価長さについて0.07 μm間隔で測定することにより得られる表面の断面プロファイルにおいて、前後各15点を含む連続する計31点の移動平均を基準とする測定点の変位の平均(以下、「微小凹凸高さ」ともいう。)が0.005 μm以上0.10 μm以下である表面性状を有する場合には、めっき剥離が起こらず良好なめっき密着性を得られたが、0.005 μm未満の場合(図1のx)および0.10 μm超の場合(図1の)には、めっき剥離が生じた。なお、図3における「測定点(A)」は上記「測定点」であり、「両横31点の高さの平均(B)」は上記「前後各15点を含む連続する計31点の移動平均」であり、「「測定点(A)」と「両横31点の高さの平均(B)」との差(C)」は上記「前後各15点を含む連続する計31点の移動平均を基準とする測定点の変位」である。

【0040】

この理由は定かではないが、微小凹凸高さが0.005 μm未満の場合は0.005 μm以上に比べ、めっきの地鉄へのアンカー効果が小さいためであり、一方、0.10 μm

10

20

30

40

50

超の場合は、凹凸が大きすぎて、電気めっきの際に水素が発生し易くなり、また、その水素がより溜まり易くなり、衝撃が加わった際に、めっきが剥離し易くなったと推察できる。

【 0 0 4 1 】

次に、本発明の鋼板の化学組成の限定理由について説明する。

【 0 0 4 2 】

< C : 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 0 5 0 % >

C は、極めて重要な元素である。具体的には、C は、N b および T i と結合して炭化物を形成し、高強度化を達成するのに有効な元素である。しかし、C 含有量が 0 . 0 0 5 0 % を超えると、C の固定に必要な T i および N b を添加しても、加工性が低下するとともに、溶接部靱性が低下する。したがって、C 含有量は 0 . 0 0 5 0 % 以下とする。

10

【 0 0 4 3 】

一方、本発明の鋼板においては、C 含有量が低くても、他の強化方法で強度を補うことができるが、C 含有量が 0 . 0 0 0 5 % 未満の場合、強度の確保が困難になるとともに、製鋼時の脱炭コストが上昇する。

【 0 0 4 4 】

よって、C 含有量は 0 . 0 0 5 0 % 以下とする。極めて高い加工性および溶接部靱性が要求される場合には、0 . 0 0 3 0 % 以下とすることが好ましい。

【 0 0 4 5 】

< S i : 0 . 2 0 ~ 1 . 0 % >

20

S i は、固溶強化元素として、高強度化のために有効な元素である。本発明者らは、S i を 0 . 2 0 % 以上、好ましくは 0 . 3 0 % 以上含有させると、電気めっき後のめっき密着性が向上することを知見した。

【 0 0 4 6 】

その理由は、先にも述べたように、酸洗後に、表面に微小な凹凸が生成するためである。これは、表面 S i が酸化して生成した S i 酸化物が、表面を完全に層状に被覆しているわけではなく、表面に不均一に分布しており、これが、酸洗で不均一に溶解して、表面の凹凸を形成することに起因すると推察される。その結果、めっきの密着性が向上する。したがって、S i 含有量は 0 . 2 0 % 以上とする。好ましくは 0 . 3 0 % 以上である。

【 0 0 4 7 】

30

しかし、S i 含有量が 1 . 0 % を超えると、他の条件が本発明の範囲内であっても、密着性が損なわれる。これは、凹凸が大きすぎ、電気めっきの際に水素発生がし易くなり、また、その水素がより溜まり易くなることによって、衝撃が加わった際に、めっきが剥離し易くなると推察される。よって、S i 含有量は 1 . 0 % 以下とする。

【 0 0 4 8 】

< M n : 0 . 4 0 ~ 2 . 5 % >

M n は、S i と同様に固溶強化により鋼板強度を高める元素であるとともに、めっき密着性の向上を目的とした本発明において重要な元素の 1 つである。

【 0 0 4 9 】

M n も、S i と同様に、電気めっき後のめっき密着性を向上させることを本発明者らは知見した。その理由は、先にも述べたように、表面の凹凸が生成するためである。これは、表面 M n が酸化して生成した M n 酸化物が、表面を完全に層状に被覆しているわけではなく、表面に不均一に分布しており、これが、酸洗で不均一に溶解して、表面の凹凸を形成することに起因していると推察される。

40

【 0 0 5 0 】

このため、めっきの密着性が向上する。この効果は 0 . 4 0 % 以上で得られるので、M n 含有量を 0 . 4 0 % 以上とする。好ましくは 0 . 5 0 % 以上である。

【 0 0 5 1 】

しかし、M n 含有量が 2 . 5 % を超えると、他の条件が本発明の範囲内であっても、密着性が損なわれる。これは、凹凸が大きすぎるため、電気めっきの際に水素発生がし易く

50

なり、また、その水素がより溜まり易くなることで、衝撃が加わった際に、めっきが剥離し易くなると推察される。よって、Mn含有量は2.5%以下とする。

【0052】

Mnには、組織を微細化して高強度化する機構と、固溶強化により高強度化する機構がある。Mn含有量を0.7%以上とすることにより、他の元素で強度を補完した場合に生じうる、耐二次加工脆性や溶接部靱性の低下を回避することが容易になる。したがって、Mn含有量は0.7%以上とすることが好ましい。

【0053】

<P: 0.05%以下>

Pは、添加しても加工性の劣化が少なく、固溶強化により高強度化を図るうえで有効な元素である。しかし、Pは、粒界に偏析して、耐二次加工脆性を劣化させるとともに、溶接部に凝固偏析を生じ、溶接部靱性を劣化させる元素でもある。

10

【0054】

P含有量が0.05%を超えると、Pの偏析が生じる。したがって、P含有量は、0.05%以下とする。なお、P含有量の下限は特に規定する必要はないが、0.005%未満にすると、精錬コストが高くなるので、0.005%以上とすることが好ましい。高強度鋼板とする場合、強度確保の観点からP含有量は0.02%以上とすることが好ましい。

【0055】

<Ti: 0.010~0.050%>

20

Tiは、CおよびNとの親和力が強く、凝固時または熱間圧延時に炭窒化物を形成し、鋼中に固溶しているCおよびNを低減して、加工性を高める元素である。

【0056】

しかし、Ti含有量が0.010%未満では、上記効果が得られない。したがって、Ti含有量は0.010%以上とする。一方、Ti含有量が0.050%を超えると、溶接継手の溶接部の靱性が劣化する。したがって、Ti含有量は0.050%以下とする。

【0057】

<Nb: 0.010~0.040%>

Nbは、Tiと同様に、CおよびNとの親和力が強く、凝固時または熱間圧延時に炭窒化物を形成し、鋼中に固溶しているCおよびNを低減して、加工性を高める元素である。

30

【0058】

しかし、Nb含有量が0.010%未満では、上記効果が得られない。したがって、Nb含有量は0.010%以上とする。一方、Nb含有量が0.040%を超えると、再結晶温度が高くなり、高温焼鈍が必要になるとともに、溶接継手の溶接部の靱性が劣化する。したがって、Nb含有量は0.040%以下とする。

【0059】

<B: 0.0005~0.0030%>

Bは、粒界に偏析して、粒界強度を高め、耐二次加工脆性を良好にする元素である。しかし、0.0005%未満の場合、上記効果が得られない。したがって、B含有量は0.0005%以上とする。

40

【0060】

一方、B含有量が0.0030%を超えると、溶接時にBが粒界に偏析してフェライト変態を抑制し、溶接部およびその熱影響部の組織が低温変態生成組織となるので、溶接部およびその熱影響部が硬質化して、溶接部の靱性が劣化する。

【0061】

また、多量にBを添加すると、熱間圧延時におけるフェライト変態も抑制され、低温変態生成組織の熱延鋼板となって、熱延鋼板の強度が高くなり、冷間圧延時の負荷が高くなる。さらに、Bが0.0030%を超えると、再結晶温度が高くなり、高温での焼鈍が必要となるので、製造コストの上昇を招くとともに、深絞り性の指標であるr値の面内異方性が大きくなり、プレス成形性が劣化する。

50

【0062】

したがって、B含有量は0.0030%以下とする。好ましくは0.0015%以下である。

【0063】

< S : 0.02%以下 >

Sは、鋼の精錬時に不可避免的に混入する不純物であり、MnおよびTiと結合して析出物を形成し、加工性を劣化させる元素である。それ故、S含有量は、0.02%以下に、好ましくは0.01%以下とする。S含有量の下限は特に規定する必要はないが、S含有量を0.0001%未満に低減すると、製造コストが高くなるので、0.0001%以上とすることが好ましい。

10

【0064】

< Al : 0.01 ~ 0.30% >

Alは、鋼の精錬時に脱酸材として使用する元素である。Al含有量が0.01%未満では脱酸効果が得られない。したがって、Al含有量は0.01%以上とする。一方、Al含有量が0.30%を超えると、溶接部の靱性の低下や加工性の低下を招く。したがって、Al含有量は0.30%以下とする。

【0065】

< N : 0.0010 ~ 0.01% >

Nは、鋼の精錬時に不可避免的に混入する元素である。固溶Nは加工性を低下させるが、Ti、Al、および、Nbの窒化物を形成することにより、加工性の低下は回避できる。しかし、その析出物により溶接部の靱性を劣化させる。このため、N含有量は0.01%以下とする。N含有量の下限は特に規定する必要はないが、N含有量を0.0010%未満に低減すると、製造コストが高くなる。したがって、N含有量は0.01%以下とする。

20

【0066】

なお、本発明の鋼板における残部、即ち、上述した各元素以外の成分は、鉄および不純物である。

【0067】

< [Mn] + 5[Si] : 2.0以上7.0以下 >

さらに、本発明では、Si含有量を[Si]、Mn含有量を[Mn]としたとき、[Mn] + 5[Si]を2.0以上7.0以下と限定する。その理由は、SiとMnが本発明の範囲内でも、[Mn] + 5[Si]が2.0未満であると、表面の微小凹凸高さが0.005μm以上にならず、一方、7.0を超えると、表面の微小凹凸高さが0.10μmを超えて、めっき密着性が低下するからである。

30

【0068】

次に、本発明の鋼板の製造方法について説明する。本発明の鋼板を製造する際は、先ず、上述した化学組成となるように調整した原料を転炉または電気炉に投入し、真空脱ガス処理を行ってスラブにする。

【0069】

次に、このスラブを、加熱温度1000 以上1300 以下で、仕上げ温度がAr₃点以上1000 以下、巻取り温度が850 以下の条件で熱間圧延し、熱延コイルを得る。熱間圧延の加熱温度は、圧延温度確保のために1000 以上とする。

40

【0070】

一方、熱間圧延の靱性低下の要因となる粗大TiN生成を抑制するためや、オーステナイト粒粗大化を抑制するために、さらには、加熱コスト抑制のため、熱間圧延の加熱温度は1300 以下とする。

【0071】

熱間圧延の仕上げ温度がAr₃点未満であると、鋼板の加工性が損なわれるので、熱間圧延の仕上げ温度はAr₃点以上とする。また、熱間圧延の仕上げ温度を1000 以下にすることにより、鋼板の組織を制御して低温靱性を向上させることができる。さらに、

50

熱間圧延後の巻取り温度が850を超えると、冷延焼鈍後の鋼板の強度が低下するので、巻取り温度は850以下とする。巻取り温度の下限は特に規定しないが、400以上とすることが好ましい。

【0072】

次に、上述の方法で作製した熱延鋼板を、酸洗により脱スケールした後、40%以上の冷間圧延率で冷間圧延して、冷延鋼板を得る。このとき、冷間圧延率が40%未満であると、焼鈍後の鋼板の強度が低下するとともに、深絞り加工性が劣化する。冷間圧延率は60～85%が好ましく、これにより、強度および深絞り加工性がより優れためっき鋼板となる。

【0073】

その後、冷延鋼板を再結晶温度以上の温度で焼鈍する。その際、焼鈍温度が再結晶温度未満の場合は、良好な集合組織が発達せず、深絞り加工性が劣化する。一方、焼鈍温度が高くなると、鋼板の強度が低下するので、焼鈍は850以下で実施することが好ましい。

【0074】

次に、表面の不均一に分散した酸化物を除去して、微小な表面凹凸を得るため、めっき前の冷延コイルの表面を10～400g/lの硫酸水溶液、または、その水溶液中に硝酸塩、硫酸塩、フルオロケイ酸塩およびフルオロホウ酸塩からなる群から選択された1種または2種以上を混合した酸洗液で酸洗を行う。ここで、酸洗の効率を上げるために電解酸洗としても良い。

【0075】

上記酸洗液において主剤として使用する硫酸は酸化膜の溶解作用、通電性向上のために添加するものであるが、他の溶剤と共存する場合、10g/l未満の濃度では、酸洗効率が著しく悪く、一方、400g/l超の濃度では過酸洗となり表面凹凸を粗大な凹凸とする。したがって、本発明においては、硫酸は10～400g/lで使用する。

【0076】

硫酸水溶液中には、酸化膜の除去速度を向上させるために、フルオロケイ酸ソーダ、フルオロケイ酸カリウムの如きフルオロケイ酸塩やフルオロホウ酸ソーダ、フルオロホウ酸アンモニウムの如きフルオロホウ酸塩の1種または2種以上を添加してもよい。

【0077】

フルオロケイ酸塩およびフルオロホウ酸塩は、それぞれ、10g/l含有させることにより酸化膜の除去速度を大幅に向上させることができる。したがって、いずれかの含有量を10g/l以上とすることが好ましい。一方、いずれも100g/l超含有させても効果が飽和する。したがって、いずれの含有量も、100g/l以下とすることが好ましい。

【0078】

硝酸塩は、酸化膜の除去速度を向上させるとともに、過酸洗を抑制する効果がある。硝酸塩としては、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸アンモニウム等を用いることができる。上記効果をより確実に得るには、硝酸塩の含有量を50g/l以上とすることが好ましい。一方、硝酸塩の含有量を200g/l超としても効果が飽和するので、その含有量は200g/l以下とすることが好ましい。

【0079】

硫酸ナトリウムに代表される硫酸塩は、酸洗における過酸洗を抑制する効果がある。上記効果をより確実に得るには、その含有量を50g/l以上とすることが好ましい。一方、その含有量を200g/l超としても効果が飽和するので、200g/l以下とすることが好ましい。

【0080】

その後、この鋼板に電気めっきを施し、電気めっき鋼板とする。この電気めっきは、0～20%のNiと残部がZnおよび不純物からなるめっきを施すことが好ましい。燃料タンクの腐食環境を考慮すると、亜鉛腐食生成物を安定化させて耐食性を向上させる効果が

10

20

30

40

50

あるNiの含有量は2%以上とすることが好ましく、5%以上とすることがさらに好ましい。一方コストの観点からは、Ni含有量は15%以下とすることが好ましい。

【0081】

めっき付着量は、片面当り3～100g/m²とすることが好ましい。めっき付着量を3g/m²以上とすることにより、一層高い耐食性を確保することが可能となり、100g/m²以下とすることにより、コストの上昇を抑えるとともに、厚みがまだらになり模様欠陥となることや、また、溶接性の低下を抑制することが可能となる。めっきの付着量は片面当り3～50g/m²とすることが好ましい。

【0082】

なお、めっきの上に化成処理皮膜、クロメート皮膜もしくは各種有機皮膜を施しても同様の効果は得られる。また、有機被覆をした塗装鋼板として使用しても同様の効果は得られる。

【実施例】

【0083】

次に、本発明の実施例について説明するが、実施例での条件は、本発明の実施可能性及び効果を確認するために採用した一条件例であり、本発明は、この一条件例に限定されるものではない。本発明は、本発明の要旨を逸脱せず、本発明の目的を達成する限りにおいて、種々の条件を採用し得るものである。

【0084】

(実施例1)

表1に示す成分組成の鋼を溶製し、1220に加熱保持した後、熱延仕上げ温度をAr₃点以上1000以下、巻取り温度を630～670の条件で熱間圧延し、板厚が4mmの熱延板にした。次に、この熱延板を、酸洗後、冷間圧延して、厚さ1.2mmの冷延板にした。

【0085】

10

20

【表 1】

	鋼No.	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Al (%)	Ti (%)	Nb (%)	B (%)	N (%)	[Mn] + 5[Si] (%)
発 明 例	1	0.0043	0.62	2.12	0.049	0.004	0.010	0.015	0.039	0.0028	0.0035	5.2
	2	0.0005	0.20	1.37	0.035	0.020	0.035	0.010	0.026	0.0022	0.0020	2.4
	3	0.0030	0.32	1.49	0.025	0.015	0.048	0.018	0.030	0.0012	0.0021	3.1
	4	0.0021	0.28	1.75	0.011	0.005	0.030	0.019	0.015	0.0007	0.0034	3.2
	5	0.0028	0.67	1.28	0.031	0.005	0.038	0.024	0.030	0.0012	0.0021	4.6
	6	0.0020	0.38	0.72	0.042	0.002	0.145	0.014	0.035	0.0024	0.0012	2.6
	7	0.0025	0.79	0.84	0.018	0.004	0.054	0.012	0.024	0.0011	0.0025	4.8
	8	0.0015	1.00	1.96	0.032	0.004	0.042	0.022	0.025	0.0009	0.0012	7.0
	9	0.0010	0.63	0.99	0.034	0.010	0.036	0.024	0.018	0.0010	0.0010	4.1
	10	0.0035	0.21	1.04	0.031	0.002	0.050	0.016	0.030	0.0022	0.0013	2.1
	11	0.0022	0.47	1.07	0.032	0.005	0.047	0.011	0.035	0.0014	0.0023	3.4
	12	0.0018	0.72	1.34	0.031	0.004	0.027	0.025	0.034	0.0013	0.0014	4.9
	13	0.0013	0.20	1.25	0.005	0.002	0.034	0.021	0.038	0.0018	0.0042	2.3
	14	0.0048	0.54	2.50	0.049	0.004	0.025	0.010	0.039	0.0028	0.0035	5.2
	15	0.0033	0.69	1.67	0.015	0.003	0.072	0.020	0.030	0.0016	0.0046	5.1
	16	0.0024	0.95	0.40	0.010	0.001	0.162	0.048	0.033	0.0005	0.0032	5.2
	17	0.0015	0.52	2.16	0.032	0.004	0.042	0.022	0.025	0.0009	0.0012	4.8
	18	0.0018	0.82	1.78	0.014	0.001	0.285	0.010	0.024	0.0006	0.0027	5.9
	19	0.0030	0.30	1.49	0.025	0.003	0.048	0.018	0.030	0.0012	0.0072	3.0
	20	0.0040	0.45	1.05	0.035	0.004	0.013	0.035	0.010	0.0030	0.0017	3.3
比 較 例	21	0.0048	<u>0.15</u>	2.34	0.022	0.004	0.027	0.017	0.028	0.0019	0.0033	3.1
	22	0.0031	<u>1.25</u>	0.40	0.034	0.003	0.042	0.012	0.027	0.0025	0.0024	6.7
	23	0.0013	0.23	<u>3.58</u>	0.019	0.004	0.063	0.023	0.022	0.0010	0.0025	4.7
	24	0.0034	0.49	<u>0.35</u>	0.036	0.003	0.026	0.025	0.013	0.0006	0.0027	2.8
	25	0.0024	0.28	0.46	0.011	0.005	0.063	0.023	0.036	0.0022	0.0022	<u>1.9</u>
	26	0.0032	<u>0.09</u>	1.93	0.035	0.004	0.027	0.025	0.031	0.0027	0.0029	2.4
	27	0.0042	<u>0.02</u>	1.54	0.044	0.002	0.039	0.020	0.032	0.0016	0.0039	<u>1.6</u>
	28	0.0023	0.37	<u>0.24</u>	0.021	0.004	0.031	0.021	0.017	0.0019	0.0032	2.1
	29	0.0024	0.31	<u>0.35</u>	0.025	0.005	0.033	0.017	0.013	0.0016	0.0017	<u>1.9</u>
	30	0.0013	<u>1.59</u>	1.11	0.048	0.003	0.052	0.031	0.024	0.0011	0.0024	<u>9.1</u>
	31	0.0042	0.97	2.23	0.021	0.008	0.037	0.025	0.032	0.0019	0.0014	<u>7.1</u>
	32	0.0018	<u>1.45</u>	<u>2.93</u>	0.025	0.002	0.043	0.021	0.016	0.0015	0.0036	<u>10.2</u>
	33	0.0023	0.85	<u>2.87</u>	0.035	0.002	0.036	0.015	0.022	0.0021	0.0072	<u>7.1</u>

【 0 0 8 6 】

なお、表 1 に示す化学組成における残部は、鉄および不純物である。また、表 1 における下線は、本発明の範囲外であることを示す。

【 0 0 8 7 】

10

20

30

40

50

さらに、この冷延板に対して、再結晶温度以上の温度で60～120秒間保持するサイクルの焼鈍を施し焼鈍鋼板を得た。この焼鈍鋼板を、30～50の表2に示す酸洗液を用い表面を1～30秒間酸洗処理し、その後、電気めっきを施した。めっき組成およびめっき付着量は表2のとおりである。

【0088】

【表2】

	鋼No.	焼鈍後酸洗液(液種は下に記載)	めっき組成	めっき付着量(g/m ²)
発 明 例	1	A	Zn	5
	2	A+B	Zn-7%Ni	20
	3	A	Zn-12%Ni	30
	4	A	Zn-10%Ni	40
	5	A	Zn-10%Ni	20
	6	A+B+C	Zn-12%Ni	20
	7	A	Zn-10%Ni	3
	8	A	Zn-7%Ni	40
	9	A	Zn-12%Ni	10
	10	A+B+C	Zn-10%Ni	20
	11	A+B+C+D	Zn-7%Ni	30
	12	A	Zn-8%Ni	30
	13	A+B+C+D+E	Zn-10%Ni	10
	14	A+B+C+D	Zn-2%Ni	20
	15	A+B+C+E	Zn-12%Ni	30
	16	A	Zn-10%Ni	40
	17	A+C	Zn-7%Ni	100
	18	A	Zn-20%Ni	20
	19	A+B+C+D+E	Zn-10%Ni	30
	20	A	Zn-7%Ni	40
比 較 例	21	A	Zn-12%Ni	10
	22	A+B+C+E	Zn-10%Ni	20
	23	A+B+C+D+E	Zn-7%Ni	30
	24	A	Zn-12%Ni	40
	25	A	Zn-10%Ni	10
	26	A	Zn-2%Ni	3
	27	A	Zn-12%Ni	100
	28	A	Zn	40
	29	A	Zn-7%Ni	10
	30	A+B+C+D	Zn-15%Ni	20
	31	A	Zn-10%Ni	30
	32	A+B+C+D+E	Zn-7%Ni	40
	33	A+B+C	Zn-20%Ni	10

* 焼鈍後酸洗液種

A: 50g/lの硫酸水溶液

B: 硝酸塩

C: 硫酸塩

D: フルオロケイ酸塩

E: フルオロホウ酸塩

【0089】

10

20

30

40

50

めっき直前の鋼板について、上述した株式会社キーエンス製の形状測定レーザマイクロスコープVK - 8700、8710シリーズを用いて、評価長さ20 μm として微小凹凸高さを測定した。

また、上述の方法で製作した実施例および比較例のめっき鋼板に対し、めっき密着性の評価であるデュボン衝撃試験を行った。デュボン衝撃試験は燃料タンクのような複雑形状へのプレスを想定し、通常よりも厳しめの先端形状であるポンチ径4 mm、重量500 gの錘を用い、高さ1 mから鋼板に落下させて実施した。試験結果を表3に示す。めっき剥離無しを○で示し、めっき剥離有りを×で示した。めっき剥離の有無は、試験後のサンプル表面に粘着テープを貼り、その後引き剥がし、めっきが剥離しなかった場合をめっき剥離無し(○)、めっきが剥離して粘着テープに付着した場合をめっき剥離有り(×)とした。

【0090】

【表 3】

	鋼No.	微小凹凸高さ(μm)	デュポン衝撃試験
発 明 例	1	0.02	○
	2	0.04	○
	3	0.01	○
	4	0.008	○
	5	0.03	○
	6	0.005	○
	7	0.05	○
	8	0.09	○
	9	0.052	○
	10	0.005	○
	11	0.005	○
	12	0.021	○
	13	0.08	○
	14	0.05	○
	15	0.07	○
	16	0.08	○
	17	0.1	○
	18	0.05	○
	19	0.09	○
	20	0.008	○
比 較 例	21	<u>0.003</u>	×
	22	<u>0.18</u>	×
	23	<u>0.13</u>	×
	24	<u>0.004</u>	×
	25	<u>0.003</u>	×
	26	<u>0.001</u>	×
	27	<u>0.004</u>	×
	28	<u>0.004</u>	×
	29	<u>0.001</u>	×
	30	<u>0.13</u>	×
	31	<u>0.11</u>	×
	32	<u>0.18</u>	×
	33	<u>0.23</u>	×

【0091】

なお、表3における下線は、本発明の範囲外であることを示す。

【0092】

本発明の範囲内である発明例No. 1～20の鋼板は、Siが0.20%以上1.0%以下、Mnが0.40%以上2.5%以下である。また、Si含有量を[Si]、Mn含

10

20

30

40

50

有量を $[Mn]$ としたときの $[Mn] + 5[Si]$ が 2.0 以上 7.0 以下である。めっき直前の鋼板表面の微小凹凸高さが $0.005\mu m$ 以上 $0.10\mu m$ 以下であり、デュポン衝撃試験において良好なめっき密着性を示した。

【0093】

一方、 Si 、 Mn 、または、 $[Mn] + 5[Si]$ が本発明の範囲外である比較例 No. 21 ~ 33 のめっき鋼板は、めっき直前の鋼板表面の微小凹凸高さが $0.005\mu m$ 未満、または $0.10\mu m$ 超であり、デュポン衝撃試験においてめっき剥離が認められ、めっき密着性が不十分であった。

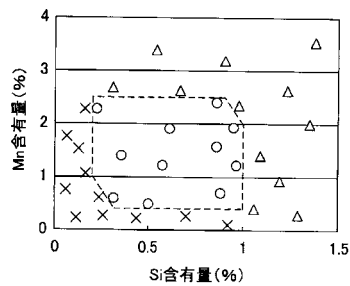
【産業上の利用可能性】

【0094】

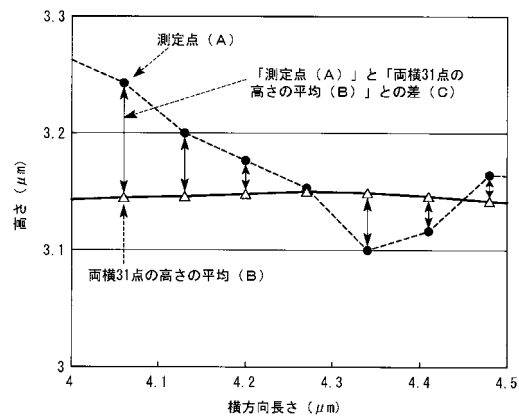
本発明によれば、めっき密着性の良好な鋼板が得られ、自動車分野や家電分野等への適用、とりわけ、自動車の燃料タンク用途に好適なプレス成形性とめっき密着性を有する電気めっき鋼板とその素材である電気めっき用鋼板ならびにそれらの製造方法を提供することができる。また、本発明によれば、めっき鋼板の許容加工度が向上し、自動車、とりわけ、燃料タンクの軽量化、車体デザインの複雑化が可能となる。よって、本発明は、自動車産業において利用可能性が高いものである。

10

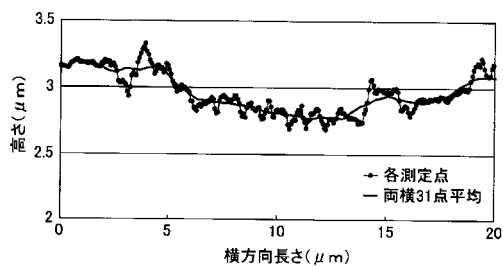
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 C 2 2 C 18/00 (2006.01) C 2 2 C 18/00

- (72)発明者 佐藤 寛哲
 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日鐵住金株式会社内
- (72)発明者 黒崎 将夫
 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日鐵住金株式会社内
- (72)発明者 布田 雅裕
 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日鐵住金株式会社内
- (72)発明者 杉浦 夏子
 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日鐵住金株式会社内
- (72)発明者 山口 裕司
 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 新日鐵住金株式会社内

審査官 國方 康伸

- (56)参考文献 特開 2 0 1 1 - 2 1 9 8 4 5 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 8 / 1 2 6 9 4 5 (W O , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|-----------|
| C 2 5 D | 5 / 3 6 |
| C 2 2 C | 1 8 / 0 0 |
| C 2 2 C | 3 8 / 0 0 |
| C 2 2 C | 3 8 / 1 4 |
| C 2 3 G | 1 / 0 8 |
| C 2 5 D | 5 / 2 6 |