

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4064634号
(P4064634)

(45) 発行日 平成20年3月19日 (2008. 3. 19)

(24) 登録日 平成20年1月11日 (2008. 1. 11)

(51) Int. Cl.	F 1
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 2/26 (2006. 01)	C 2 3 C 2/26
C 2 3 C 2/40 (2006. 01)	C 2 3 C 2/40

請求項の数 8 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2001-26662 (P2001-26662)	(73) 特許権者	000004581
(22) 出願日	平成13年2月2日 (2001. 2. 2)		日新製鋼株式会社
(65) 公開番号	特開2002-226958 (P2002-226958A)		東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
(43) 公開日	平成14年8月14日 (2002. 8. 14)	(74) 代理人	100076130
審査請求日	平成17年4月22日 (2005. 4. 22)		弁理士 和田 憲治
		(74) 代理人	100101557
			弁理士 萩原 康司
		(72) 発明者	小松 厚志
			大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式
			会社技術研究所内
		(72) 発明者	辻村 太佳夫
			大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式
			会社技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光沢保持性の良好な溶融Zn基めっき鋼板およびその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

Zn浴中に4.0～15質量%のAlおよび1.0～4.0質量%のMgを含有した溶融Zn基めっき浴に鋼帯を連続的に浸漬して引き上げたあと、凝固完了後のめっき層表面を水流と接触させながら水冷するウォータクエンチ帯域に連続的に通板すること、そのさい、該ウォータクエンチ帯域への入側材料温度を105 未満に制御してめっき層表面の光沢劣化を抑制することを特徴とする光沢保持性の良好な溶融Zn基めっき鋼板の製造法。

【請求項2】

質量%で、

Al：4.0～15%，

Mg：1.0～4.0%，

Ti：0.002～0.1%，

B：0.001～0.045%，

残部：Znおよび不可避免的不純物

からなる溶融Zn基めっき浴に鋼帯を連続的に浸漬して引き上げたあと、凝固完了後のめっき層表面を水流と接触させながら水冷するウォータクエンチ帯域に連続的に通板すること、そのさい、該ウォータクエンチ帯域への入側材料温度を105 未満に制御してめっき層表面の光沢劣化を抑制することを特徴とする光沢保持性の良好な溶融Zn基めっき鋼板の製造法。

【請求項3】

質量%で、

Al : 4.0 ~ 15 % ,

Mg : 1.0 ~ 4.0 % ,

Ti : 0.002 ~ 0.1 % ,

B : 0.001 ~ 0.045 % ,

希土類元素 , Y , Zr または Si から選ばれた易酸化性元素の少なくとも1種 : 0.002 ~ 0.05 % ,

残部 : Zn および不可避的不純物

からなる熔融 Zn 基めっき浴に鋼帯を連続的に浸漬して引き上げたあと、凝固完了後のめっき層表面を水流と接触させながら水冷するウォータクエンチ帯域に連続的に通板すること、そのさい、該ウォータクエンチ帯域への入側材料温度を 105 以上 300 以下に制御してめっき層表面の光沢劣化を抑制することを特徴とする光沢保持性の良好な熔融 Zn 基めっき鋼板の製造法。

10

【請求項 4】

ウォータクエンチ帯域を通板したあと、さらに化成処理帯域に通板させる請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の光沢保持性の良好な熔融 Zn 基めっき鋼板の製造法。

【請求項 5】

質量%で、

Al : 4.0 ~ 15 % ,

Mg : 1.0 ~ 4.0 % ,

Ti : 0.002 ~ 0.1 % ,

B : 0.001 ~ 0.045 % ,

希土類元素 , Y , Zr または Si から選ばれた易酸化性元素の少なくとも1種 : 0.002 ~ 0.05 % ,

残部 : Zn および不可避的不純物 ,

からなる熔融めっき浴を用いて鋼帯に熔融めっきを施し、めっき層が凝固完了後にウォータクエンチ帯域に連続的に通板することによって製造される光沢保持性の良好な熔融 Zn 基めっき鋼板。

20

【請求項 6】

易酸化性元素は、めっき層の最外表層部に濃縮している請求項 5 に記載の光沢保持性の良好な熔融 Zn 基めっき鋼板。

30

【請求項 7】

めっき層は、〔 Al / Zn / Zn₂Mg の三元共晶組織 〕の素地中に〔 初晶 Al 相 〕更には〔 Zn 単相 〕が混在した金属組織を有する請求項 5 または 6 に記載の光沢保持性の良好な熔融 Zn 基めっき鋼板。

【請求項 8】

質量%で、

Al : 4.0 ~ 15 % ,

Mg : 1.0 ~ 4.0 % ,

Ti : 0.002 ~ 0.1 % ,

B : 0.001 ~ 0.045 % ,

希土類元素 , Y , Zr または Si から選ばれた易酸化性元素の少なくとも1種 : 0.002 ~ 0.05 % ,

残部 : Zn および不可避的不純物 ,

からなる熔融めっき浴を用いて鋼帯に熔融めっきを施し、めっき層が凝固完了後にウォータクエンチ帯域に連続的に通板し、さらに該めっき層に化成処理を施した光沢保持性の良好な熔融 Zn 基めっき鋼板。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

50

本発明は、連続溶融めっきラインで溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板を製造するさいに発生することがある表面光沢劣化を防止する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

本願と同一出願人に係る特開平10-226865号公報や特開平10-306357号公報等に記載されているように、Al:4.0~10%、Mg:1.0~4.0%、さらにはTi:0.002~0.1%、B:0.001~0.045%を含有し、残部がZnおよび不可避免的不純物からなる溶融Zn-Al-Mg系のめっき浴を用いて溶融Zn基めっき鋼板を製造し、そのめっき層を、〔Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔初晶Al相〕と、さらには〔Zn単相〕が混在した金属組織にすれば、工業製品として十分な耐食性と表面外観をもつめっき鋼板を得ることができ、この金属組織を得るための製造条件も当該公報に記載されている。

10

【0003】

本発明者らは、その後の製造過程で、このようなAlとMgを比較的多量に含有する溶融Zn基めっき鋼板では、製造条件によっては、2~3日のうちにめっき層の表面光沢が劣化する現象が起きることを経験した。

【0004】

ここで「めっき層の表面光沢劣化」とは、製造直後のめっき表面は美しい金属光沢を有していても、時間を経るにつれて（最も早い場合は2~3日後、場合によっては4~7日後に）やや黒っぽい干渉色に似た色に変色することを指し、この極表層の変色の程度（一種の黒化現象）は「明度」を測定することによって定量化できる。例えば、製造直後のめっき表面の明度（L値）がL=82付近であったものが、7日後にはL=72付近にまで低下するといった具合である。このL値が低下したとしても、製品の耐食性は特に劣化するものではなく、当該めっき鋼板の物理的および化学的価値は何ら損なわれないが、表面外観の点から好ましいことではない。とくに、めっき表面一様に表面光沢が劣化するのではなく、ところどころが変色するのは美観を損なうことになる。

20

【0005】

この表面光沢の劣化は、AlとMgの含有量が比較的多い前記のような溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板特有のものであると考えられる。この劣化は、おそらく、めっきの極表層に濃化したMgの酸化の程度や表層Alの酸化状態が複雑に関与して起きるものと推察される。これまで、このような溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板に発生する当該表面光沢の劣化機構やその抑制法についての報告例はない。

30

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明は、溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板特有に現れる前記の表面光沢の劣化を抑制できるような手段を見いだすことを課題としたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

前記の課題を解決すべく、本発明者らは種々の試験研究を重ねた結果、この溶融めっき鋼板の表面光沢劣化は、めっき後の冷却過程で水冷するときのめっき層表面と水との反応挙動にその原因があることを突き止めることができ、表面光沢劣化を防止するには、ひとつには、めっき層凝固後の水冷過程における「めっき層と水流との接触温度」の制御、ひいては「水流と接触するときの材料温度」の制御を適切にすること、さらには、適切な「易酸化性の元素」をめっき浴に微量配合しておくことによってめっき表層のAlとMgの酸化状態を安定化させることが、有効に機能することを見い出した。ここで、水流と接触するときの材料温度とは、めっき層凝固完了後の冷却過程でめっき層表面に水膜を形成しながら冷却される場合の材料温度を意味し、より具体的には、凝固完了しためっき層に水流を当てて、めっき層の表面に水膜が形成されるような状態でめっき層が冷却されるときめっき層温度を意味する。

40

【0008】

50

すなわち、前述のような熔融 $Zn - Al - Mg$ 系めっき浴に鋼帯を連続的に浸漬して引き上げたあと、凝固完了後のめっき層表面を水流と接触させながら（めっき層表面に一時的に水膜が形成されるような量の水をめっき層表面に供給しながら）水冷するウォータクエンチ帯域に連続的に通板するさいに、該ウォータクエンチ帯域への入側材料温度を 105 未満に制御すれば、前述のようなめっき層の表面光沢の劣化を抑制できることが判明した。

【0009】

ウォータクエンチ帯域への入側材料温度は設備条件にもよるが、板厚に大きく依存し、板厚が厚いとウォータクエンチ帯域への入側材料温度を 105 未満に制御することが必ずしも容易ではないこともある。この場合には、酸素と非常に親和力の強い易酸化性の元素であって Al 酸化物の安定化作用を有する元素、例えば希土類元素、 Y 、 Zr 、 Si などを当該めっき浴中に微量に添加しておけば（実際には $0.002 \sim 0.05$ 質量％程度添加しておけば）、ウォータクエンチ帯域への入側材料温度を 105 未満にまで下げなくても（ 105 以上としても）、同様に該表面光沢の劣化を抑制できることが判明した。

【0010】

したがって本発明によれば、 Zn 浴中に $4.0 \sim 15$ 質量％の Al および $1.0 \sim 4.0$ 質量％の Mg を含有した熔融 Zn 基めっき浴に鋼帯を連続的に浸漬して引き上げたあと、凝固完了後のめっき層表面を水流と接触させながら水冷するウォータクエンチ帯域に連続的に通板すること、そのさい、該ウォータクエンチ帯域への入側材料温度を 105 未満に制御してめっき層光沢の劣化を抑制することを特徴とする光沢保持性の良好な熔融 Zn 基めっき鋼板の製造法を提供する。この熔融 Zn 基めっき浴は、好ましくは、質量％で、 $Al : 4.0 \sim 15\%$ 、 $Mg : 1.0 \sim 4.0\%$ 、 $Ti : 0.002 \sim 0.1\%$ 、 $B : 0.001 \sim 0.045\%$ 、残部： Zn および不可避免的不純物からなる。

【0011】

さらに本発明によれば、質量％で、 $Al : 4.0 \sim 15\%$ 、 $Mg : 1.0 \sim 4.0\%$ 、 $Ti : 0.002 \sim 0.1\%$ 、 $B : 0.001 \sim 0.045\%$ 、希土類元素、 Y 、 Zr または Si から選ばれた易酸化性元素の少なくとも１種： $0.002 \sim 0.05\%$ 、残部： Zn および不可避免的不純物からなる熔融 Zn 基めっき浴に鋼帯を連続的に浸漬して引き上げたあと、凝固完了後のめっき層表面を水流と接触させながら水冷するウォータクエンチ帯域に連続的に通板すること、そのさい、該ウォータクエンチ帯域への入側材料温度を 105 以上 300 以下に制御してめっき層表面の光沢劣化を抑制することを特徴とする光沢保持性の良好な熔融 Zn 基めっき鋼板の製造法を提供する。

【0012】

そして、このような製造法によって得られた熔融 Zn 基めっき鋼板として、本発明は、質量％で、

$Al : 4.0 \sim 15\%$ 、

$Mg : 1.0 \sim 4.0\%$ 、

$Ti : 0.002 \sim 0.1\%$ 、

$B : 0.001 \sim 0.045\%$ 、

希土類元素、 Y 、 Zr または Si から選ばれた易酸化性元素の少なくとも１種： $0.002 \sim 0.05\%$ 、

残部： Zn および不可避免的不純物、

からなる熔融めっき浴を用いて鋼帯を熔融めっきし、めっき層が凝固完了後にウォータクエンチ帯域に連続的に通板してなる、光沢保持性の良好な熔融 Zn 基めっき鋼板を提供するものである。このめっき層は、〔 $Al / Zn / Zn_2Mg$ の三元共晶組織〕の素地中に〔初晶 Al 相〕更には〔 Zn 単相〕が混在した金属組織を有する。

【0013】

【発明の実施の形態】

本明細書において、熔融めっきラインでの説明では原則として「鋼帯」の用語を用い、成品としての説明では「鋼板」の用語を使用するが、特性的には鋼帯も鋼板も同一である。

10

20

30

40

50

【0014】

図1に溶融Zn基めっき鋼板の製造設備の概略を示した。炉1を通過して所定温度に維持された鋼帯2は、めっき浴3に連続的に送り込まれ、このめっき浴3を出たあと、ワイピングノズル4で付着量が調整され、エアジェットクーラー5を通過する間にめっき層の凝固が完了する。次いで、気水冷却帯域6aや6bと気体冷却帯域（エアージェットクーラー）14との複合または単独を稼働し、または稼働せずに、ウォータクエンチ帯域7を通過させたあとスキンプスミル8で調質圧延され、テンションレベラ9を経たあと、検査工程を経てテンションリール10で巻き取られる。化成処理例えばクロメート処理する場合には、テンションレベラ9を経たあと、ロールコータ11で処理され、乾燥帯域12、エア冷却帯域13を経てテンションリール10aに巻き取られる。

10

【0015】

先述のようにAlとMgを比較的多量に含有する溶融Zn-Al-Mgめっき鋼板（以下「含Mg溶融Znめっき鋼板」と略称する）を製造する場合、表面性状の点からめっき層凝固完了までの冷却速度や凝固完了位置の適正な制御が肝要であり、このために通板速度や板厚に応じてエアジェットクーラー5を通過する時点の材料温度が厳密にコントロールされねばならない。そのあとは、スキンプス8での調質圧延が適切に実施できるように、気水冷却帯域6（さらには気体冷却帯域14）やウォータクエンチ帯域7での冷却によって、スキンプス入側の材料温度を所定温度以下（例えば70以下）とする必要がある。これらの冷却帯域での冷却負荷は通板速度と板厚に関連して変動する。一般に気水冷却帯域では水や水溶液の噴霧、気体冷却帯域ではエアージェット、ウォータクエンチ帯域ではめっき層表面に一時的に水膜が生成するに十分な水流が供給される。したがって、後者のウォータクエンチ帯域ではめっき層表面が水流と接触することによって前者より大きな冷却速度を確保できるから、冷却負荷の変動に拘わらずウォータクエンチ帯域で冷却操作を行うのは、効率がよい。気水冷却帯域6においても水や水溶液が空気流に同伴させて噴霧されるが、めっき層表面に水膜が形成される程の水量が供給される訳ではなく、蒸発潜熱による抜熱が主である。したがってウォータクエンチ帯域のような水流との接触による抜熱とは抜熱形態が異なり冷却速度も相違する。

20

【0016】

ところが、このウォータクエンチ帯域への入側材料温度の如何によってめっき表面の光沢維持性能が異なることがわかった。該温度が105以上の場合に、前述の表面光沢が劣化する現象が起きやすいのである。その原因については必ずしも明らかではないが、ウォータクエンチ帯域に入るときの材料温度が100以上であるとめっき層表面に水膜が形成している間はある種の沸騰現象が起きてめっき層表面が反応性に富むようになること、大気圧下での水の存在下でのAlの挙動は、約110を境として、それ以上では $Al_2O_3 \cdot H_2O$ （または $Al(OH)_3$ ）化合物が安定であるが、それ以下では $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ （または $Al(OH)_3$ ）化合物が安定であることから、該入側材料温度によってウォータクエンチ帯域のめっき層表面で生成するAl化合物が異なること、などが関与しているのではないかと推察される。

30

【0017】

[Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織]の素地中に〔初晶Al相〕や〔Zn単相〕が混在した金属組織を有する前記のような含Mg溶融Znめっき鋼板においては、その三元共晶素地の最外表面が、前記のような化学的な反応によって、酸化されやすい形態に変化する結果、めっき後2～3日で明度変化が生じるような表面光沢劣化を生じるのではないかと考えられる。

40

【0018】

いずれにしても、ウォータクエンチ帯域に入る材料温度を105未満にすれば、後記の実施例に示したように、含Mg溶融Znめっき鋼板の表面光沢劣化はほぼ防止できることがわかった。この場合、ウォータクエンチ帯域に入る前の冷却操作は、ウォータクエンチ帯域のように水膜が形成されるような水量を凝固完了めっき表面に供給して急冷するのではなく、気水冷却（ミスト噴霧）や気体冷却（例えばエアージェットクーラー）のような

50

軽度な冷却操作で行う必要がある。ウォータクエンチ帯域に入る前で、ウォータクエンチ帯域と同じように水膜が形成するような急冷操作を行うのでは、ウォータクエンチ帯域に入る材料温度を105 未満にする意義がないからである。板厚と通板速度に関係するが、気水冷却でもウォータクエンチ帯域への入側材料温度を105 未満にすることは可能である。

【0019】

しかし、板厚が厚い場合には、ウォータクエンチ帯域への入側材料温度を105 未満にすることが無理な場合がある。板厚が厚い場合でも通板速度を遅くすれば、気水冷却帯域での冷却量を稼げるが、凝固点制御に問題が生じたり生産性を悪くするので得策ではない。ところが、凝固完了直後のめっき表面に酸素との親和力が強くAl酸化物の安定化作用をもつ易酸化性元素、例えば希土類元素、Y、Zr、Si等が適量存在していると、ウォータクエンチ帯域への入側材料温度が105 以上であっても、後記の実施例に示すように、該表面光沢劣化を効果的に抑制できる。希土類元素、Y、Zr、Si以外にも、同様の効果を示す元素が存在するかも知れないが、現在のところはこれ以外は未知である。

【0020】

これらの易酸化性元素は、含Mg溶融Znめっき鋼板のめっき層が凝固する過程で、或いは凝固したあとでも、めっき層の最外表層部に濃縮する性質を有しており、このために、めっき浴に微量に添加しても、めっき層の最外表層部では比較的高い濃度で存在し得るのであり、このことが、表面光沢維持性に悪影響するウォータクエンチ帯域での表面反応を抑制するものと考えられる。しかし、めっき浴中のこれらの易酸化性元素の添加量が0.002%未満では、その抑制効果は発揮できないので、めっき浴組成中の含有量が0.002質量%以上となるように添加する必要がある。他方、あまり多く添加してもめっき浴への溶解に支障をきたしたり、溶解できても、めっき表層部の粒界付近にこれらの元素が過剰に析出するだけであり、該表面光沢劣化の抑制効果が飽和するだけであるから、めっき浴中の含有量が0.10質量%以下、場合によっては0.08質量%以下、好ましくは0.05質量%以下、さらに好ましくは0.03質量%の量で添加すればよい。

【0021】

易酸化性元素の添加は、前記のようにウォータクエンチ帯域の入側材料温度が105 以上となるときに最も効率よく表面光沢劣化防止に作用するが、ウォータクエンチ帯域の入側材料温度が105 未満のときであっても、安全を見てこれらの易酸化性元素をめっき浴に添加しておくこともできる。

【0022】

なお、ウォータクエンチ帯域の入側材料温度については、105 以上になる場合であっても、300 を超えるようでは、ウォータクエンチ帯域での冷却負荷が大きくなりすぎて、スキンパス入側温度を十分に低くできなくなることがあるので、300 以下に制御することが好ましい。

【0023】

通常の製造ラインでは、板厚が1.6mm未満であれば、ウォータクエンチ帯域への入側材料温度を105 未満にすることが比較的容易にでき、これによって光沢保持性が確保できる。板厚が1.6mm以上である場合には、ウォータクエンチ帯域の入側材料温度を105 未満にまで強制的に冷却するよりは易酸化性元素の添加で光沢保持性を確保するのが実作業上好ましい。

【0024】

本発明は、このようにして含Mg溶融Znめっき鋼板の表面光沢劣化を防止することに成功したものであり、したがって、表面光沢劣化を生じるような含Mg溶融Znめっき鋼板を対象とするものである。そのような含Mg溶融Znめっき鋼板は、代表的には、前述の特開平10-226865号公報や特開平10-306357号公報に提案したように、質量%で、Al:4.0~10%、Mg:1.0~4.0%を基本とし、さらに、Ti:0.002~0.1%、B:0.001~0.045%を含有し、残部がZnおよび不可避免的不純物からなる溶融Zn基めっき浴を使用し、そのめっき層を、[Al/Zn/Zn₂Mg

10

20

30

40

50

の三元共晶組織)の素地中に〔初晶Al相〕と、さらには〔Zn単相〕が混在した金属組織とすることによって、優れた耐食性と表面外観を具備した溶融Zn-Al-Mgめっき鋼板が挙げられる。

【0025】

したがって、本発明によれば、質量%で、

Al: 4.0 ~ 15%,

Mg: 1.0 ~ 4.0%,

Ti: 0.002 ~ 0.1%,

B: 0.001 ~ 0.045%,

希土類元素, Y, ZrまたはSiから選ばれた易酸化性元素の少なくとも1種: 0.002 ~ 0.05%,

残部: Znおよび不可避免的不純物,

からなる溶融めっき浴を用いて鋼帯に溶融めっきを施し、めっき層が凝固完了後にウォータクエンチ帯域に連続的に通板した光沢保持性の良好な溶融Zn基めっき鋼板が提供される。そのめっき層は、〔Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔初晶Al相〕更には〔Zn単相〕が混在した金属組織を有しており、また、そのめっき層の最外表層部には前記の易酸化性元素が濃縮している点に組織的な特徴を有している。

【0026】

ここで、めっき浴組成を構成するAl, Mg, Ti, Bなどの添加量とその作用効果は、本発明に従って易酸化性元素を添加したものにおいても、特開平10-226865号公報や特開平10-306357号公報に記載された効果をそのまま享受し得る。とくに、TiとBについては、めっき層の金属組織を前記のようにZn₂Mg系三元共晶の金属組織とする場合に、外観および耐食性に悪い影響を与えるZn₁₁Mg₂相の生成・成長を抑制する作用を供するのでその添加が有益である。この効果を得るために、Ti, BまたはTi-B合金もしくは化合物を浴に添加する場合には、浴中の含有量がTi: 0.002 ~ 0.1%, B: 0.001 ~ 0.045%となるように添加すればよい。これより多く含有させると、めっき層中に析出物が成長し、めっき層に凹凸が生じ(現場用語でブツと呼ばれるものに対応する)、外観を損ねることがある。

【0027】

めっき層中のAlは、当該めっき鋼板の耐食性の向上と当該めっき鋼板製造時のドロス発生を抑制する作用を供する。Al含有量が1.0重量%未満では耐食性向上効果が十分ではなく、またMg酸化物系のドロス発生を抑制する効果も低い。好ましくはAlは4.0重量%以上とするのがよい。他方、Al含有量が15重量%を越えると、めっき層と母材鋼板との界面でFe-Al合金層の成長が著しくなり、めっき密着性が悪くなる。好ましいAl含有量は4.5 ~ 13.0重量%, 更に好ましいAl含有量は5.0 ~ 10.0重量%, 一層好ましいAl含有量は5.0 ~ 7.0重量%である。

【0028】

めっき層中のMgは、めっき層表面に均一な腐食生成物を生成させて当該めっき鋼板の耐食性を著しく高める作用を供する。Mg含有量が1.0%以下ではかような腐食生成物を均一に生成させる作用が十分ではなく、他方、Mg含有量が4.0%を越えてもMgによる耐食性向上効果は飽和し、かえってMg酸化物系のドロスが発生しやすくなるので、Mg含有量は好ましくは1.0 ~ 4.0%とする。好ましいMg含有量は1.5 ~ 4.0重量%, さらに好ましいMg含有量は2.0 ~ 3.5重量%, 一層好ましいMg含有量は2.5 ~ 3.5重量%である。

【0029】

図1の下方に示すように、含Mg溶融Znめっき鋼板の製造ラインの後段において、ロールコーター11などで化成処理を施す場合、例えばクロメート皮膜、非クロム酸系皮膜、クロム酸含有有機樹脂皮膜、クロム酸含有シリケート皮膜などを形成する場合も、前述の表面光沢劣化の問題は同様に発生することがわかった。化成処理皮膜を有しているめっき製品でも、数日すると明度が低下して表面光沢が劣化する現象が、化成処理しない場合と全

10

20

30

40

50

く同じように、その製造条件によって、発生したりしなかったりするものである。そして、この問題は、本発明によれば、前述したウォータクエンチ帯域への材料温度の管理と、易酸化性元素のめっき浴への添加によって、同様に回避できることがわかった。

【0030】

すなわち、ウォータクエンチ帯域を通板したあと、さらに化成処理帯域を通板する場合でも、前記の含Mg溶融Znめっき鋼板の製造法と同じく、ウォータクエンチ帯域への入側材料温度を105 未満に制御するか、或いは、めっき浴に易酸化性元素を0.002～0.05質量%添加することによって、当該化成処理した含Mg溶融Znめっき鋼板の表面光沢劣化を抑制できる。

【0031】

したがって、また本発明によれば、質量%で、
Al：4.0～15%、
Mg：1.0～4.0%、
Ti：0.002～0.1%、
B：0.001～0.045%、
希土類元素、Y、ZrまたはSiから選ばれた易酸化性元素の少なくとも1種：0.002～0.05%、
残部：Znおよび不可避免的不純物、
からなる溶融めっき浴を用いて鋼帯に溶融めっきを施し、めっき層が凝固完了後にウォータクエンチ帯域に連続的に通板し、さらに該めっき層に化成処理を施した光沢保持性の良好な溶融Zn基めっき鋼板を提供する。

【0032】

【実施例】

〔実施例1〕

図1に示すような設備で、Al：ほぼ6質量%、Mg：ほぼ3質量%、Ti：ほぼ0.05質量%、B：ほぼ0.01質量%を亜鉛中に含有する溶融Zn基めっき浴を建浴し、めっき層の金属組織が〔Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織〕の素地中に〔初晶Al相〕更には〔Zn単相〕が混在した組織をもつ含Mg溶融Znめっき鋼板（板厚0.8～1.0mm）を製造した。そのさい、エアジェットクーラー5の出側の材料温度を335 以下として、該クーラー内でめっき層の凝固を完了させ、気水冷却帯域6a、6b、エアジェットクーラー14およびウォータクエンチ帯域7での冷却条件および通板速度をほぼ一定として、ウォータクエンチ帯域7への入側材料温度を100 以下とし、スキンパスミルに約70 以下で通板するようにした。得られた含Mg溶融Znめっき鋼板は、表面光沢が良好でその劣化は生じるような現象は生じなかった。

【0033】

前記とほぼ同じ条件のもとで、板厚が1.6mm以上の鋼帯を通板したところ、ウォータクエンチ帯域7への入側材料温度が120～150 程度に上昇したが、操業自体はトラブルなく前記同様の表面光沢が良好な含Mg溶融Znめっき鋼板が製造できた。しかし、これらの鋼板は2～3日経過すると、表面光沢がやや低下し、明度L値は製造直後の82から2日後には75程度にまで低下するものが散見された。そこで、気水冷却帯域6aと6bでの冷却能力を上げて、ウォータクエンチ帯域7への入側材料温度を105 未満にまで落とした。その結果、表面光沢が劣化する現象は見られなくなった。

【0034】

クロメート処理した場合についても、ウォータクエンチ帯域7への入側材料温度の違いによって、表面光沢の劣化の有無が生じた。すなわち、この表面劣化の現象は、クロメート処理しない場合と同じようにして起きることがわかった。

【0035】

〔実施例2〕

前例の経験をもとに、条件を種々変化させた試験でめっき層の表面光沢の劣化の程度を調べた。表面光沢は、分光光度計を用いてLab法のL値で測定した明度（L）で評価した

10

20

30

40

50

。

【 0 0 3 6 】

まず、下記の「めっき条件」で溶融 $Zn - Al - Mg$ 系めっき鋼板を製造するさい、めっき層の凝固完了から材料温度が約 30 まで下記の「冷却条件」でめっき層に気水冷却（ミスト吹付け）とウォータクエンチ（水流照射）を行った。そして、得られた各めっき鋼板の試験片についてめっき直後の L 値を測定すると共に、 60 で相対湿度 90% に維持した恒温恒湿槽にめっき直後から装入し槽内に 20 時間保持する処理を行い、この恒温恒湿試験後の L 値を測定することによって表面光沢の劣化程度を評価した。

【 0 0 3 7 】

「めっき条件」

10

処理鋼帯：板厚 2.0 mm の熱延鋼帯めっき浴組成： $Al = 9.0$ 質量％， $Mg = 2.3$ 質量％，残部 = Zn めっき浴温： 430 目付量： 90 g/m^2 通板速度： 80 m/min

【 0 0 3 8 】

「冷却条件」

(1) 気水冷却

使用ノズル：2流体ノズル，

使用流体：水（水圧 = 12.5 kPa ）+ 空気（空気圧 = 4.0 kPa ）

20

噴霧水量：表 1 に表示

噴霧空気量：表 1 に表示

平均ミスト粒径：約 $50\text{ }\mu\text{m}$

ミスト吹付開始材料温度：表 1 に表示

ミスト吹付終了材料温度：表 1 に表示

(2) ウォータクエンチ

水流投射装置：フラットスプレーノズルを板幅方向に 150 mm 間隔で 10 本配置したヘッダーを 7 列設置使用流体：水（水圧 = 2.5 kgf/cm^2 ）

水量：表 1 に表示

30

水流投射開始時の材料温度：表 1 に表示

水流投射終了時の材料温度：表 1 に表示

【 0 0 3 9 】

上記の条件で、水流投射開始温時の材料温度（ウォータクエンチへの入側材料温度）を変えた場合に得られた各めっき鋼板のめっき直後の L 値と前記の 20 時間の恒温恒湿試験後の L 値の測定結果を表 1 に示した。また、各めっき鋼板のめっき層断面の顕微鏡観察からめっき層の金属組織を調べたが、いずれの鋼板も、 $[Al / Zn / Zn_2Mg]$ の三元共晶組織の素地中に〔初晶 Al 相〕と場合によってはさらに〔 Zn 単相〕が混在した金属組織（以下、「 Zn_2Mg 系」の金属組織と言う）を有するものであった。

【 0 0 4 0 】

40

【表 1】

[めっき浴組成：A l = 9.0質量%，M g = 2.3質量%，残部Z n]

No.	冷 却 条 件							表 面 光 沢		備 考
	気 水 冷 却			ウ ォ ー タ ク エ ン チ				め っ き 直 後 の L 値	恒 温 恒 湿 試 験 2 0 時 間 後 の L 値	
	噴 霧 水 量 m ³ /h	噴 霧 空 気 量 m ³ /min	ミ ス ト 吹 付 開 始 材 料 温 度 °C	ミ ス ト 吹 付 終 了 材 料 温 度 °C	水 流 量 m ³ /h	投 射 開 始 時 の 材 料 温 度 °C	投 射 終 了 時 の 材 料 温 度 °C			
A-1	10	1000	198	131	150	92	30	82	82	本発明例
A-2	10	1000	280	207	150	101	30	82	81	本発明例
A-3	8	600	280	223	150	112	30	82	74	比較例
A-4	4	600	280	245	150	132	31	81	70	比較例

【 0 0 4 1 】

表1の結果に見られるように、ウォータクエンチへの入側材料温度が105 以上の時には、その温度が高くなるに従って、めっき後の明度L値の低下傾向が大きくなることわかる。これに対して、該温度が105 未満の時には、めっき直後の明度が時間を経過してもそのまま維持されており、表面光沢保持性の良好な含Mg溶融Znめっき鋼板が得ら

10

20

30

40

50

れたことがわかる。

【0042】

〔実施例3〕

下記のめっき条件と、めっき層凝固完了後の冷却条件で実施例2と同様にして含Mg溶融Znめっき鋼板を得たときの表面光沢劣化状況を調べ、表2の結果を得た。

【0043】

「めっき条件」

処理鋼帯：板厚3.2mmの熱延鋼帯

めっき浴組成：A1 = 6.3質量%，Mg = 3.2質量%，Ti = 0.008質量%，B = 0.002重量%，残部 = Zn

めっき浴温：390

目付量：120 g/m²

通板速度：表2に示したように変化させた。

【0044】

「冷却条件」

(1) 気体冷却（エアージェットクーラーだけで冷却）

使用ノズル：スリット幅5mmの板状ノズル

使用気体：空気（風圧 = 4 kPa）

風量：表2に表示

気体冷却開始材料温度：表2に表示

気体冷却終了材料温度：表2に表示

(2) ウォータクエンチ

水流投射装置：フラットスプレーノズルを板幅方向に150mm間隔で10本配置したヘッダーを7列設置

使用流体：水（水圧 = 2.2 kgf/cm²）

水量：表2に表示

水流投射開始時の材料温度：表2に表示

水流投射終了時の材料温度：表2に表示

【0045】

【表2】

10

20

30

[めっき浴組成：A1 = 6.3質量％，Mg = 3.2質量％，Ti = 0.008 質量％，B = 0.002 質量％，残部Zn]

No.	通板速度 m/min	冷 却 条 件						表 面 光 沢		備 考
		気 体 冷 却			ウ ォ ー タ ク エ ン チ			め っ き 直 後 の L 値	恒 温 恒 湿 試 験 2 0 時 間 後 の L 値	
		風 量 m ³ /min	冷 却 開 始 材 料 温 度 ℃	冷 却 終 了 材 料 温 度 ℃	水 流 量 m ³ /h	投 射 開 始 時 の 材 料 温 度 °C	投 射 終 了 時 の 材 料 温 度 °C			
B-1	23	0	—	—	120	82	30	81	81	本 発 明 例
B-2	31	2500	167	126	120	82	30	81	81	本 発 明 例
B-3	40	2500	185	140	120	102	30	81	80	本 発 明 例
B-4	40	1200	185	158	120	118	30	81	73	比 較 例
B-5	56	2500	212	164	120	131	31	81	71	比 較 例

【0046】

表2の結果から、本例においても実施例2と同様に、ウォータクエンチへの入側材料温度が105 以上の時には、その温度が高くなるに従って、めっき後の明度L値の低下傾向が大きくなるが、該温度が105 未満の時には、めっき直後の明度が恒温恒湿試験20時間後もそのまま維持されていることがわかる。また、各めっき鋼板のめっき層断面の顕微鏡観察からめっき層の金属組織を調べたが、いずれの鋼板も安定して「Zn₂Mg系

10

20

30

40

50

」の金属組織が得られた。

【 0 0 4 7 】

〔実施例 4〕

実施例 3 の No.B-2 ~ No.B-5 について、ウォータクエンチ後のめっき表面に下記の条件で化成処理し、実施例 2 と同様にして、処理直後と恒温恒湿試験 20 時間後の明度を調べ、その結果を表 3 に示した。

【 0 0 4 8 】

〔化成処理条件 A〕

塗布方法：スプレーリンガーロール方式

処理液：日本パーカライジング株式会社製のジंकロム 3 3 8 7 N (液中トータルクロム 10

濃度：10 g / L)

クロム付着量：10 mg / m²

【 0 0 4 9 】

〔化成処理条件 B〕

塗布方法：ロールコーター方式

処理液：ジंकロム 3 3 8 7 N にフッ化ジルコニウムを 1 g / L 添加した液 (液中トータル

クロム濃度：20 g / L)

クロム付着量：40 mg / m²

【 0 0 5 0 】

〔化成処理条件 C〕

塗布方法：ロールコーター方式

処理液：リン酸マグネシウム 50 g / L , フッ化チタンカリウム 10 g / L , 有機酸 3 g / L を主成分とする水溶液

金属成分付着量：50 mg / m²

【 0 0 5 1 】

〔化成処理条件 D〕

下記の 2 段階処理にて皮膜形成

〔下層〕

塗布方法：シャワーリンガー方式

処理液：ジंकロム 3 3 8 7 N (液中トータルクロム濃度：10 g / L)

クロム付着量：10 mg / m²

〔上層〕

塗布方法：ロールコーター方式

有機皮膜：ウレタン系樹脂 (膜厚：1.5 μm)

【 0 0 5 2 】

【表 3】

10

20

30

化成処理を施した めっき層	化成処理 条件	表 面 光 沢		備 考
		化成処理直後 のL値	恒温恒湿試験 20時間後L値	
No. B - 2	A	81	81	本発明例
No. B - 4	A	81	72	比較例
No. B - 3	B	81	80	本発明例
No. B - 5	B	81	70	比較例
No. B - 3	C	81	81	本発明例
No. B - 4	C	81	73	比較例
No. B - 2	D	81	81	本発明例
No. B - 5	D	81	72	比較例

【 0 0 5 3 】

表3の結果に見られるように、いずれの化成処理でも、ウォータクエンチへの入側材料温度が105 以上の時には、めっき後の経時変化によって明度L値が低下するが、該温度が105 未満の時には、めっき直後の明度が時間を経過してもそのまま維持されていることがわかる。

【 0 0 5 4 】

〔 実施例 5 〕

下記のめっき条件と冷却条件でめっきしたさいに、めっき浴に易酸化性元素を添加した場合の表面光沢劣化状況を調べた。その結果を表4に示した。

【 0 0 5 5 】

「めっき条件」

処理鋼帯：板厚1.6mmの熱延鋼帯

めっき浴組成：表4に記載

めつき浴温：450

目付量：190g/m²

通板速度：60～120m/min

【 0 0 5 6 】

「冷却条件」

(1) 気水冷却

使用ノズル：2流体ノズル，

使用流体：水（水圧＝1.0～3.5kgf/cm²）＋空気（空気圧＝2.5～5.0kgf/cm²）

噴霧水量：0～8m³/h

噴霧空気量：0～600m³/min

平均ミスト粒径：10～30μm

(2) 気体冷却

使用ノズル：スリット幅5mmの板状ノズル

使用気体：空気（風圧＝4kPa）

風量：0～3500m³/min

(3) ウォータクエンチ

10

20

30

40

50

水流投射装置：フラットスプレーノズルを板幅方向に150mm間隔で10本配置したヘッダーを7列設置

使用流体：水（水压＝3.0kgf/cm²）

水量：180m³/h

水流投射開始時の材料温度：表4に表示

【0057】

【表4】

No.	めっき浴組成（質量％：残部Zn）						ウレタンへの 入側材料温度 ℃	化成処理の 有無	表面光沢		備考
	Al	Mg	Ti	B	易酸化性元素				めっき又は化 成処理直後の L値	恒温恒湿試験 20時間後のL 値	
					種 類	含有量					
C-1	13.8	2.2	0.046	0.020	Y	0.030	198	なし	81	80	本発明例
C-2	8.2	2.9	0.012	0.005	Y	0.009	96	なし	82	82	本発明例
C-3	9.4	3.3	0.009	0.010	La Ce	0.007 0.010	155	なし	82	81	本発明例
C-4	4.5	1.3	0.037	0.038	Zr	0.028	237	なし	81	80	本発明例
C-5	6.1	3.3	0.024	0.009	Zr	0.003	131	なし	82	81	本発明例
C-6	10.3	3.7	0.005	0.006	Zr	0.029	103	なし	82	82	本発明例
C-7	7.8	3.2	0.011	0.002	Si	0.041	138	なし	82	82	本発明例
C-8	6.3	3.0	0.050	0.003	Si	0.023	100	なし	82	82	本発明例
C-9	5.2	2.6	0.008	0.004	Si	0.004	83	なし	82	82	本発明例
C-10	5.6	2.5	0.006	0.001	Zr	0.001	146	なし	81	72	比較例
C-11	11.5	2.0	0.073	0.015	La	0.001	174	なし	81	66	比較例
C-12	6.1	3.3	0.024	0.009	Zr	0.003	131	有り(タイプB)	82	81	本発明例
C-13	13.8	2.2	0.046	0.020	Y	0.030	198	有り(タイプC)	81	80	本発明例
C-14	6.3	3.0	0.050	0.003	Si	0.023	100	有り(タイプC)	82	82	本発明例
C-15	5.6	2.5	0.006	0.001	Zr	0.001	146	有り(タイプB)	81	73	比較例

【0058】

10

20

30

40

50

表4に見られるように、実施例2～3では恒温恒湿試験20時間後に明度L値が71程度まで低下したものでも、易酸化性元素の添加によって、明度L値の低下が抑制できたことがわかる。易酸化性元素としてSiを添加したNo.C-7の含Mg溶融Znめっき鋼板についてESCAによってめっき表層部の元素分析を行ったところ、Siはめっき極表層部にその殆んどが濃縮しており、めっき層内部には殆んど存在しないことが確認された。また、ESCA分析によると、恒温恒湿試験20時間後に明度L値が低下した例(No.C-10)と、明度L値が低下しなかった例(No.C-5)とを対比すると、前者のものはめっき極表層部にMgが偏在する傾向が見られた。

【0059】

なお表4には、ウォータクエンチ後のめっき層に化成処理した例も挙げたが(No.C-12～No.C-15)、易酸化性元素の添加の有無によって、明度L値の低下の程度が異なり、易酸化性元素を添加すれば、明度L値の低下が抑制できることがわかる。

【0060】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によると、含Mg溶融Znめっき鋼板特有の表面光沢劣化の現象が効果的に防止できる。したがって、耐食性が良好で且つ表面光沢保持性に優れた含Mg溶融Znめっき鋼板を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に従う含Mg溶融Znめっき鋼板を製造する設備例の概略を示しためっきライン図である。

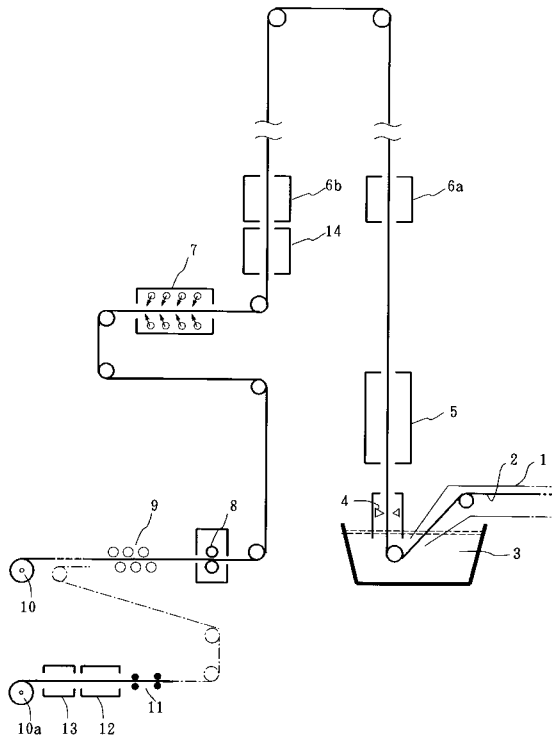
- 1：炉
- 2：鋼帯
- 3：めっき浴
- 4：ワイピングノズル
- 5：エアジェットクーラー
- 6a, 6b：気水冷却帯域
- 7：ウォータクエンチ帯域
- 8：スキンプスミル
- 9：テンションレベラ
- 10, 10a：テンションリール
- 11：ロールコータ
- 12：乾燥帯域
- 13：エア冷却帯域
- 14：エアージェットクーラー

10

20

30

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 安藤 敦司

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社技術研究所内

審査官 日比野 隆治

(56)参考文献 特開平11-279732(JP,A)
特開昭58-177446(JP,A)
特開平04-072047(JP,A)
特開平04-325662(JP,A)
特開2002-080952(JP,A)
特開2002-119145(JP,A)
特開2002-121659(JP,A)
特開2002-146504(JP,A)
特開平02-259055(JP,A)
特開平08-165549(JP,A)
特開平10-310858(JP,A)
特開2001-295015(JP,A)
特開2002-172457(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 2/00-2/86

C22C 18/04