

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5799997号
(P5799997)

(45) 発行日 平成27年10月28日 (2015. 10. 28)

(24) 登録日 平成27年9月4日 (2015. 9. 4)

(51) Int. Cl.	F I	
C 2 3 C 2/02 (2006. 01)	C 2 3 C 2/02	
C 2 3 C 2/06 (2006. 01)	C 2 3 C 2/06	
C 2 3 C 2/28 (2006. 01)	C 2 3 C 2/28	
C 2 1 D 9/46 (2006. 01)	C 2 1 D 9/46	J
C 2 2 C 38/00 (2006. 01)	C 2 2 C 38/00	3 O 1 T
請求項の数 6 (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2013-188920 (P2013-188920)
 (22) 出願日 平成25年9月12日 (2013. 9. 12)
 (65) 公開番号 特開2015-54990 (P2015-54990A)
 (43) 公開日 平成27年3月23日 (2015. 3. 23)
 審査請求日 平成27年1月8日 (2015. 1. 8)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000001258
 J F E スチール株式会社
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
 (74) 代理人 100126701
 弁理士 井上 茂
 (74) 代理人 100130834
 弁理士 森 和弘
 (72) 発明者 田中 稔
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
 F E スチール株式会社内
 (72) 発明者 鈴木 善継
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
 F E スチール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 外観性とめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板および合金化溶融亜鉛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】

mass%で、C：0.08%以上0.20%未満、Si：0.1~3.0%、Mn：0.5~3.0%、P：0.001%~0.10%、Al：0.01%~3.00%、S：0.200%以下を含有し、残部Feおよび不可避の不純物からなる成分組成を有し、地鉄と亜鉛めっき層との界面から地鉄側に5μm以下の厚さの内部酸化層、および、地鉄と亜鉛めっき層との界面から地鉄側に20μm以下の厚さの脱炭層を有し、さらに前記内部酸化層は $Fe_2 \times Mn_2 - 2 \times SiO_Y$ で表されるFeおよび/またはMnを含むSi酸化物を面積率で50%以上を含むことを特徴とする外観性とめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板。

ここで、 $X = 0 \sim 1$ 、 $Y = 3$ または4である。

【請求項 2】

さらに、mass%で、Mo：0.01~1.00%および/またはCr：0.01~1.00%を含有することを特徴とする請求項1に記載の外観性とめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項 3】

さらに、mass%で、Nb：0.005~0.20%、Ti：0.005~0.20%、Cu：0.01~0.50%、Ni：0.01~1.00%、B：0.0005~0.010%の少なくとも1種以上を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の外観性とめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項4】

亜鉛めっき層が合金化亜鉛めっき層であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の外観性とめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項5】

請求項1～3のいずれか1項に記載の成分組成を有する鋼を熱間圧延した後、冷間圧延し、

次いで、直火バーナーを備えた直火加熱型の加熱炉で、COおよび炭化水素ガスの合計濃度60vol%以下を含み残部H₂、N₂及び不可避的不純物である可燃性ガスと、O₂濃度20～50vol%を含み残部N₂及び不可避的不純物である支燃性ガスとを燃焼させて、鋼板表面の到達温度を600～800の範囲に加熱する熱処理を行った後、水素濃度3～25vol%および水蒸気濃度0.070vol%以下を含み残部N₂及び不可避的不純物である雰囲気において均熱温度630～850で鋼板を加熱した後、溶融亜鉛めっき処理を施すことを特徴とする外観性とめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

10

【請求項6】

溶融亜鉛めっき処理後、亜鉛めっきを合金化処理することを特徴とする請求項5に記載の外観性とめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛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、Si含有鋼板を母材とする外観性とめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板および合金化溶融亜鉛めっき鋼板ならびにそれらの製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、自動車、家電、建材などの分野においては、素材鋼板に防錆性を付与した表面処理鋼板、中でも防錆性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板が使用されている。

【0003】

一般的に、溶融亜鉛めっき鋼板は、以下の方法にて製造される。まず、スラブを熱延、冷延あるいは熱処理を施した薄鋼板を用いて、母材鋼板表面を前処理工程にて脱脂および/または酸洗して洗浄するか、あるいは前処理工程を省略して予熱炉内で母材鋼板表面の油分を燃焼除去した後、非酸化性雰囲気中あるいは還元性雰囲気中で加熱することで再結晶焼鈍を行う。その後、非酸化性雰囲気中あるいは還元性雰囲気中で鋼板をめっきに適した温度まで冷却して、大気に触れることなく微量Al(0.1～0.2mass%程度)を添加した溶融亜鉛浴中に浸漬する。これにより鋼板表面がめっきされ、溶融亜鉛めっき鋼板が得られる。また、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、溶融亜鉛めっき後、鋼板を合金化炉内で熱処理することで得られる。

30

【0004】

ところで、近年自動車の分野では素材鋼板の高性能化と共に軽量化が促進されている。素材鋼板の軽量化に伴う強度低下を補うための鋼板の高強度化は、Si、Mnなどの固溶強化元素の添加により実現される。なかでも、Siは鋼の延性を損なわずに高強度化できる利点があり、Si含有鋼板は高強度鋼板として有望である。一方で、鋼中にSiを多量に含有する高強度鋼板を母材として溶融亜鉛めっき鋼板及び合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造しようとする場合、以下の問題がある。

40

【0005】

前述のように溶融亜鉛めっき鋼板はめっき前に還元雰囲気中において焼鈍される。しかし、鋼中のSiは酸素との親和力が高いため、還元雰囲気中においても選択的に酸化されて鋼板表面に酸化物を形成する。これらの酸化物は鋼板表面の濡れ性を低下させるため、めっきの際、めっき欠陥の原因となる。また、めっきに至らない場合であっても、めっき密着性を低下させるという問題がある。

50

【 0 0 0 6 】

さらに、これらの酸化物は溶融亜鉛めっき後の合金化過程において合金化速度を著しく低下させる。その結果、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の生産性が大幅に低下する。一方、生産性確保のために高温で合金化処理を行うと、耐パウダリング性が低下する問題もあり、効率的な生産性と良好な耐パウダリング性を両立させることは困難である。また、高温での合金化処理は残留 相を不安定にするため、Si 添加による利点を損ねる。このように、機械的特性とめっき品質を両立する高強度溶融亜鉛めっき鋼板を製造することは非常に困難である。

【 0 0 0 7 】

このような問題に対して、いくつかの技術が開示されている。まず酸化雰囲気中において鋼板表面に酸化鉄を形成した後、還元焼鈍によって鋼板表面に還元鉄層を形成することで、溶融亜鉛との濡れ性が改善する技術が特許文献 1 に開示されている。また、予熱中の酸素濃度などの雰囲気制御することで良好なめっき品質を確保する技術が特許文献 2 に開示されている。また、加熱帯を A ~ C 帯の 3 段階に分け、それぞれの加熱帯を適切な温度および酸素濃度に制御することで押し疵発生を抑制し、不めっきがなく美しい外観の溶融亜鉛めっき鋼板を製造する技術が特許文献 3 に開示されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開平 4 - 2 0 2 6 3 0 号公報

【 特許文献 2 】 特開平 6 - 3 0 6 5 6 1 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 7 - 2 9 1 4 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 0 9 】

特許文献 1、2 のような酸化還元技術を適用して高 Si 含有鋼に溶融亜鉛めっき処理する方法では、不めっき欠陥が改善する一方で押し疵という酸化還元技術特有の欠陥が発生するという問題がある。また、特許文献 3 のような A ~ C 加熱帯の温度および酸素濃度をそれぞれ制御する方法では、不めっきや押し疵といった表面欠陥のない溶融亜鉛めっき鋼板を提供できる。しかしながら、鋼板の酸化物量が製造条件（製造計画）によってバラつくため、安定的な鋼板の提供が困難という問題がある。つまり、加熱帯の温度を同じに制御しても、製造条件（製造計画）によっては鋼板の酸化物量が不足し、不めっき欠陥が発生することがある。

【 0 0 1 0 】

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、高 Si 含有鋼板を母材として表面欠陥のない美しい外観を有するめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板および合金化溶融亜鉛めっき鋼板ならびにそれらの製造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 】

【 0 0 1 1 】

直火型加熱炉において直火バーナーにより鋼板を加熱する場合、鋼板表面に形成される酸化物量は炉内温度または可燃性ガスと支燃性ガスの混合比に影響を受けることが知られている。また、昇温過程において地鉄表面には外部酸化物が形成することと、地鉄と外部酸化物との界面より内側には内部酸化物が形成することが知られている。外部酸化物は、 $Fe_x Mn_{1-x} O$ 、 $Fe_{3x} Mn_{3-3x} O_4$ 、 $Fe_{2x} Mn_{2-2x} O_3$ などであり、X は 0 ~ 1 の範囲である。内部酸化物は、 SiO_2 や、 $Fe_{2x} Mn_{2-2x} SiO_y$ で表される Fe および / または Mn を含む Si 酸化物であり、X は 0 ~ 1 の範囲、Y は 3 または 4 である。 $Fe_{2x} Mn_{2-2x} SiO_y$ で表される Fe および / または Mn を含む Si 酸化物としては、例えば、 $Fe_2 SiO_4$ 、 $FeMnSiO_4$ 、 $Mn_2 SiO_4$ 、 $FeSiO_3$ 、または $MnSiO_3$ などが挙げられる。なお、 SiO_2 と区別するために、 $Fe_{2x} Mn_{2-2x} SiO_y$ で表される Fe および / または Mn を含む Si 酸化物を

記内部酸化層は $Fe_{2x}Mn_{2-2x}SiO_y$ で表される Fe および / または Mn を含む Si 酸化物を面積率で 50% 以上を含むことを特徴とする外観性とめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板。

[2] さらに、mass% で、 $Mo: 0.01 \sim 1.00\%$ および / または $Cr: 0.01 \sim 1.00\%$ を含有することを特徴とする [1] に記載の外観性とめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板。

[3] さらに、mass% で、 $Nb: 0.005 \sim 0.20\%$ 、 $Ti: 0.005 \sim 0.20\%$ 、 $Cu: 0.01 \sim 0.50\%$ 、 $Ni: 0.01 \sim 1.00\%$ 、 $B: 0.0005 \sim 0.010\%$ の少なくとも 1 種以上を含有することを特徴とする [1] または [2] に記載の外観性とめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板。

10

[4] 亜鉛めっき層が合金化亜鉛めっき層であることを特徴とする [1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

[5] [1] ~ [3] のいずれか 1 項に記載の成分組成を有する鋼を熱間圧延した後、冷間圧延し、次いで、直火バーナーを備えた直火加熱型の加熱炉で、 CO および炭化水素ガスの合計濃度 60 vol% 以下を含み残部 H_2 、 N_2 及び不可避免的不純物である可燃性ガスと、 O_2 濃度が 20 ~ 50 vol% を含み残部 N_2 及び不可避免的不純物である支燃性ガスとを燃焼させて、鋼板表面の到達温度を 600 ~ 800 の範囲に加熱する熱処理を行った後、水素濃度 3 ~ 25 vol% および水蒸気濃度 0.070 vol% 以下を含み残部 N_2 及び不可避免的不純物である雰囲気において均熱温度 630 ~ 850 で鋼板を加熱した後、溶融亜鉛めっき処理を施すことを特徴とする外観性とめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

20

[6] 溶融亜鉛めっき処理後、亜鉛めっきを合金化処理することを特徴とする [5] に記載の外観性とめっき密着性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、高 Si 含有鋼板を母材としてめっきといった表面欠陥のない美しい外観を有するめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板を安定的に製造することができる。なお、本発明は一般に溶融亜鉛めっき処理が困難であるとされる Si を 0.1% 以上含有する鋼板、すなわち、高 Si 含有鋼板を母材とする場合に有効であり、高 Si 含有溶融亜鉛めっき鋼板の製造における歩留まりを著しく改善する方法として有用な発明といえる。

30

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図 1】図 1 は、本発明の溶融亜鉛めっき鋼板における、地鉄内部の炭素濃度および酸素濃度のプロファイルの一例を示す図である。

【図 2】図 2 は、実施例の表 2 の結果をまとめた図であり、(a) は表面外観の結果、(b) はめっき密着性の結果をそれぞれ示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明について具体的に説明する。

40

まず、本発明に用いる鋼板の成分組成について説明する。なお、成分の量を表す% は、特に断らない限り mass% を意味する。

【0019】

$C: 0.08 \sim 0.20\%$ 未満

脱炭反応による酸素ポテンシャルの低下により Fe および / または Mn を含む Si 酸化物の形成を十分に促進させるためには、 C は 0.08% 以上含有する必要がある。一方、 C が 0.20% 未満にすることにより、加工性に優れる。そのため、 C は 0.08 ~ 0.20% 未満とする。なお、 C は 0.08% 以上が好ましく、0.10% 以上がさらに好ましい。

【0020】

50

Si : 0.1 ~ 3.0 %

Siは鋼板の機械的特性を改善する上で最も重要な元素であるため、0.1%以上含有する必要がある。ただし、Siが3.0%を超えると地鉄と酸化物との界面におけるSiO₂系酸化物の生成抑制が困難になり、めっき抑制に必要な酸化物量を確保することが困難になる。そのため、Siは0.1~3.0%とする。

【0021】

Mn : 0.5 ~ 3.0 %

Mnは固溶強化元素であり、鋼板の高強度化を図るために効果的であるため、0.5%以上含有する必要がある。一方、Mnは3.0%を超えると溶接性やめっき密着性が低下し、さらに強度延性バランスの確保が困難になる。そのため、Mnは0.5~3.0%とする。

10

【0022】

P : 0.001 ~ 0.10 %

Pはセメンタイトの析出を遅延させて相変態の進行を遅らせるため、0.001%以上とする。一方、Pが0.10%を超えると溶接性およびめっき密着性が劣化する。さらに、合金化を遅延させるため、合金化温度が上昇し、延性が劣化する。そのため、Pは0.001~0.10%とする。

【0023】

Al : 0.01 ~ 3.00 %

AlはSiと補完的に添加される元素である。Alは製鋼過程で不可避免的に混入するため、Alの下限値は0.01%である。一方、Alが3.00%を超えると外部酸化物の生成抑制が困難になり、めっき層の密着性が低下する。そのため、Alは0.01~3.00%とする。

20

【0024】

S : 0.200 % 以下

Sは製鋼過程で不可避免的に含有される元素である。しかしながら、多量に含有すると溶接性が劣化する。そのため、Sは0.200%以下とする。

【0025】

本発明において、上記の成分組成のほかに、さらにMoおよび/またはCrを含有してもよい。

30

【0026】

Mo : 0.01 ~ 1.00 %

Moは強度と延性とのバランスを制御する元素であり、0.01%以上含有することができる。また、MoはSi、Alの内部酸化を促進し、表面濃化を抑制する効果がある。一方で、Moが1.00%を超えるとコストアップを招く場合がある。そのため、Moを含有する場合、0.01~1.00%が好ましい。

【0027】

Cr : 0.01 ~ 1.00 %

Crは強度と延性とのバランスを制御する元素であり、0.01%以上含有することができる。また、CrはMoと同様に、Si、Alの内部酸化を促進し、表面濃化を抑制する効果がある。一方で、Cr濃度が1.00%を超えると、Crが鋼板表面に濃化するため、めっき密着性および溶接性が劣化する。そのため、Crを含有する場合、0.01~1.00%が好ましい。

40

【0028】

本発明において、上記の成分組成のほかに、所望の特性に応じて以下の元素を含有してもよい。

【0029】

Nb : 0.005 ~ 0.20 %

Nbは強度と延性とのバランスを制御する元素であり、0.005%以上含有することができる。一方で、Nbが0.20%を超えるとコストアップを招く場合がある。そのため

50

、Nbを含有する場合、0.005～0.20%が好ましい。

【0030】

Ti：0.005～0.20%

Tiは強度と延性とのバランスを制御する元素であり、0.005%以上含有することができる。一方で、Tiが0.20%を超えるとめっき密着性を低下させる場合がある。そのため、Tiを含有する場合、0.005～0.20%が好ましい。

【0031】

Cu：0.01～0.50%

Cuは残留相形成を促進する元素であり、0.01%以上含有することができる。一方で、Cuが0.5%を超えるとコストアップを招く場合がある。そのため、Cuを含有する場合、0.01～0.50%が好ましい。

10

【0032】

Ni：0.01～1.00%

Niは残留相形成を促進する元素であり、0.01%以上含有することができる。一方で、Niが1.00%を超えるとコストアップを招く場合がある。そのため、Niを含有する場合、0.01～1.00%が好ましい。

【0033】

B：0.0005～0.010%

Bは残留相形成を促進する元素であり、0.0005%以上含有することができる。一方で、Bが0.010%を超えるとめっき密着性が劣化する場合がある。そのため、Bを含有する場合、0.0005～0.010%が好ましい。

20

【0034】

上記以外の残部はFeおよび不可避免的不純物である。

【0035】

次に、本発明で最も重要な地鉄と亜鉛めっき層との界面から地鉄側に存在する内部酸化物および脱炭層について説明する。

【0036】

本発明では、地鉄と亜鉛めっき層との界面から地鉄側に5μm以下の厚さの内部酸化層および20μm以下の厚さの脱炭層を有し、さらに内部酸化層は面積率が50%以上であるFeおよび/またはMnを含むSi酸化物を含むことを特徴とする。

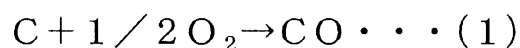
30

【0037】

溶融亜鉛めっき処理を施す前に、冷間圧延した鋼板を直火加熱型の加熱炉で加熱した後、還元雰囲気中で加熱する。ここで、直火加熱型の加熱炉において直火バーナーにより鋼板表面を加熱する。この時、鋼板中に炭素が十分に含まれる場合、直火バーナーでの加熱による鋼板表面の酸化と同時に、鋼板内部において下記式(1)で示すような脱炭反応が生じる。この脱炭反応により鋼板内部の酸素ポテンシャルが低下する。

【0038】

【数1】



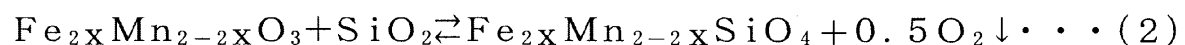
40

【0039】

この酸素ポテンシャルの低下に伴い、外部酸化物と地鉄との界面において、SiO₂からFeおよび/またはMnを含むSi酸化物が生成する平衡反応が促進される(例えば、下記式(2)参照)。

【0040】

【数2】



【0041】

このように本発明では、脱炭反応で酸素ポテンシャルが低下することにより、式(2)

50

の反応が進み、その結果、Feおよび/またはMnを含むSi酸化物の形成が効率的に促進する。Feおよび/またはMnを含むSi酸化物中のイオン拡散速度はSiO₂に比べて極めて速いため、不めっき抑制に必要な酸化物量を直火バーナーのような短時間加熱でも確保することが可能である。SiO₂はイオン拡散の障壁となるため、直火バーナー加熱のような短時間昇温において不めっきを抑制するために必要な外部酸化物量を確保することは困難である。本発明では、地鉄と外部酸化物との界面において、SiO₂からFeおよび/またはMnを含むSi酸化物中への反応を脱炭反応により促進し、不めっきを抑制するために必要な量の外部酸化物量を確保する。

【0042】

焼鈍後の鋼板表面において、還元Fe層に覆われていない部分では酸化時に形成した内部酸化物が表面に露出する。表面に存在するSiO₂は、溶融亜鉛をはじき不めっきの起点となるため、亜鉛めっき表面外観を著しく低下させる。本発明では、酸素ポテンシャルの低下に伴い、SiO₂からFeおよび/またはMnを含むSi酸化物への反応が促進される。Feおよび/またはMnを含むSi酸化物は、SiO₂に比べて溶融亜鉛との濡れ性が良いため、表面に露出した場合も不めっきの起点となり難い。その結果、不めっきを抑制することができる。

10

【0043】

また、鋼板内部の過剰な量の内部酸化物はZnめっきの密着性を低下させる。これは、内部酸化物と地鉄の熱膨張率が異なるため、製造過程で内部酸化物と地鉄の界面に空隙が生じクラック伝播の起点となるためである。ここで、Feおよび/またはMnを含むSi酸化物はSiO₂に比べてFeに熱膨張率が近いいため、内部酸化物と地鉄の間に空隙が生じ難い。すなわち、SiO₂に比べてZnめっき密着性が改善される。

20

【0044】

内部酸化層は、地鉄と亜鉛めっき層との界面から地鉄側に5μm以下の厚さで形成される。5μm超えでは、断面観察で黒シミと呼ばれる内部欠陥が生じる場合がある。さらに、過剰な量の内部酸化によりZnめっき密着性が低下する。また、脱炭層は、地鉄と亜鉛めっき層との界面から地鉄側に20μm以下の厚さで形成される。20μm超えでは、残留相が形成しづらくなり、Si添加による機械的特性の利点を損なう。

【0045】

また、内部酸化層は、Feおよび/またはMnを含むSi酸化物を面積率で50%以上含むことを特徴とする。面積率が50%未満では、Feおよび/またはMnを含むSi酸化物の形成促進によるめっき性外観および密着性改善を十分に得られない。なお、図1は、本発明の溶融亜鉛めっき鋼板における、地鉄内部の炭素濃度および酸素濃度のプロファイルの一例である。

30

【0046】

Feおよび/またはMnを含むSi酸化物は、SEM観察した断面組織でEDXにより酸化物中のSi、Mn、Feの組成分析をすることで同定できる。さらに、EPMAによる元素マッピングやTEMによる電子線回折像による同定も可能である。なお、本発明における面積率とは、全内部酸化層におけるFeおよび/またはMnを含むSi酸化物の割合である。また、面積率の求め方は、断面組織のEPMA元素マッピングにより地鉄内に存在する内部酸化物中に存在するSi、Mn、Fe濃度をそれぞれ同定し、Siの割合が95%以上の酸化物をSiO₂、95%未満の酸化物をFeおよび/またはMnを含むSi酸化物とした。また、本発明の内部酸化層、脱炭層、Feおよび/またはMnを含むSi酸化物の面積率は、焼鈍条件、鋼中C量および鋼中Si量により制御することができる。

40

【0047】

次に、本発明の溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法について説明する。

【0048】

上記成分組成を有する鋼を熱間圧延した後、冷間圧延して鋼板とし、次いで、直火バーナーを備えた直火加熱型の加熱炉を備える連続式溶融亜鉛めっき設備において焼鈍および

50

溶融亜鉛めっき処理を行う。また、必要に応じて、溶融亜鉛めっき処理後に合金化処理を行ってもよい。

【0049】

熱間圧延

通常、行われる条件にて行うことができる。

【0050】

酸洗

熱間圧延後は酸洗処理を行うのが好ましい。酸洗工程で表面に生成した黒皮スケールを除去し、しかる後冷間圧延する。なお、酸洗条件は特に限定しない。

【0051】

冷間圧延

30～90%以下の圧下率で行うことが好ましい。圧下率が30%未満では再結晶が遅延するため、機械特性が劣化しやすい。一方、圧下率が90%超えでは圧延コストがアップするだけでなく、焼鈍時の表面濃化が増加するため、めっき特性が劣化する。

【0052】

次に、本発明で最も重要な内部酸化物および脱炭層を形成させる焼鈍条件について説明する。焼鈍は、直火加熱型の加熱炉で加熱した後、還元雰囲気中で加熱する一連の熱処理工程である。

【0053】

COおよび炭化水素ガスの濃度が60vol%以下である可燃性ガスと、O₂濃度が20～50vol%以下である支燃性ガスとを含む雰囲気において鋼板表面の到達温度を600～800に加熱

本発明では、冷間圧延後、直火型加熱炉で鋼板を加熱する。具体的には、直火バーナーを備えた直火加熱型の加熱炉により鋼板表面を加熱する。このとき、鋼板表面の到達温度を600～800の範囲になるように加熱する。鋼板表面の到達温度が600以下では、不めっき抑制に必要な酸化物量が不足する。一方、800以上では酸化物量が過剰となり押し疵と呼ばれる欠陥を表面に生じる。そのため、鋼板表面の到達温度を600～800とする。

また、直火型加熱炉で加熱する際、低炭素および低酸素ポテンシャル雰囲気下で行う。具体的には、直火バーナーを備えた直火加熱型の加熱炉で、COおよび炭化水素ガスの合計濃度60vol%以下を含み残部H₂、N₂及び不可避免的不純物である可燃性ガスと、O₂濃度20～50vol%を含み残部N₂及び不可避免的不純物である支燃性ガスとを燃焼させて、加熱する。上記の条件から外れると、脱炭反応による地鉄と酸化物との界面の酸素ポテンシャルの低下を十分に促進することができない。

【0054】

水素濃度3～25vol%および水蒸気濃度0.070vol%以下を含み残部N₂及び不可避免的不純物である雰囲気において均熱温度630～850で鋼板を加熱

次に、直火バーナーでの加熱後、水素濃度3～25vol%および水蒸気濃度0.070vol%以下を含み残部N₂及び不可避免的不純物である雰囲気において均熱温度630～850で鋼板を加熱(焼鈍)する。これは、鋼板表面を還元処理するために行うものである。十分な還元能力を得るためには、水素濃度は3vol%以上必要である。一方、水素濃度が25vol%以上では操業コストが高くなる。また、水蒸気濃度が0.070vol%以上では、H₂Oによる脱炭反応が焼鈍中に促進するため、脱炭層の厚さが20μmよりもさらに厚くなる。脱炭層が厚くなりすぎると、残留相が形成しづらくなり、Si添加による利点を損なう。以上より、焼鈍雰囲気は水素濃度3～25vol%および水蒸気濃度0.070vol%以下の雰囲気とする。

上記の雰囲気下で、均熱温度630～850で鋼板を加熱し還元焼鈍する。鋼板の到達温度が630以下では、再結晶が遅延するため機械的特性が劣化する。鋼板の到達温度が850超えでは、Si等の表面濃化が促進されるため不めっきが発生する。

【0055】

10

20

30

40

50

焼鈍後、溶融亜鉛めっき処理を施す。また、溶融亜鉛めっき処理後、必要に応じて合金化処理を施してもよい。

【0056】

溶融亜鉛めっき処理および合金化処理におけるZn浴の浴温としては、浴温440～550のZn浴を用いることが好ましい。浴温が440未満では浴内部の温度ムラが大きく、Znの凝固が起こりうるため適さない。一方で、550を超えるとZn浴成分の蒸発が激しく、操業コストまたはZn浴蒸発による操業環境劣化の問題が生じる。さらに、鋼板浸漬時に合金化が進行するため、過合金になりやすい。

【0057】

合金化処理を伴わない場合の浴中Al濃度としては、0.14～0.24mass%が望ましい。0.14mass%未満では、めっき時にFe-Zn合金化反応が進行して外観ムラの原因となる。一方、Al濃度が0.24mass%を超えると、めっき処理時に亜鉛めっき層と地鉄との界面にFe-Al合金層が厚く形成するため、溶接性が劣化する。また、浴中Al濃度が高いため、鋼板表面にAl酸化皮膜が多量に付着し、表面外観も著しく損なう。

10

【0058】

合金化処理を伴う場合の浴中Al濃度としては、0.10～0.20mass%が望ましい。0.10mass%未満では、めっき時に硬くて脆いFe-Zn合金層が亜鉛めっき層と地鉄との界面に生成するため、めっき密着性が劣化する。一方、Al濃度が0.20mass%を超えると、浴浸漬直後にFe-Al合金層が亜鉛めっき層と地鉄との界面

20

【0059】

また、Zn浴には、耐食性の向上を目的としてMgを添加してもよい。

【0060】

必要に応じて溶融亜鉛めっき処理後に合金化処理を行う場合、合金化温度は460以上570未満が適している。460以下では合金化反応が遅い。一方、570以上では硬くて脆いFe-Zn合金層がめっき層/地鉄界面に厚く形成するため、めっき特性が劣化する。めっき付着量は特に定めない。ただし、耐食性及びめっき付着量制御上10g/m²以上が好ましく、加工性および経済的な観点から120g/m²以下が好ましい。

30

【実施例1】

【0061】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

【0062】

表1に示す鋼組成のスラブを加熱炉にて1260、60分間加熱し、引き続き2.8mmまで熱間圧延を施した後、540で巻き取った。次いで、酸洗により黒皮スケールを除去した後、1.4mmまで50%の圧下率で冷間圧延を施した。その後、直火加熱(DFE)型の加熱帯を有するCGLを用いて、表2に示す条件にて熱処理(焼鈍)を施した。引き続き、460のAl含有Zn浴に鋼板を浸漬させて溶融亜鉛めっき処理を施し、溶融亜鉛めっき鋼板(めっき種:GI)を得た。一部の鋼板に関しては、溶融亜鉛め

40

【0063】

【表 1】

鋼種	成分組成 / mass %													備考
	C	Si	Mn	P	Al	S	Mo	Cr	Nb	Ti	Cu	Ni	B	
A	0.10	1.2	0.7	0.05	0.60	0.003	-	-	-	-	-	-	-	本発明範囲内
B	0.08	0.2	0.4	0.01	1.00	0.006	-	-	-	-	-	-	-	本発明範囲内
C	0.15	2.0	1.0	0.08	0.03	0.001	-	0.04	-	-	-	-	-	本発明範囲内
D	0.19	0.8	1.5	0.02	0.07	0.020	0.01	-	-	-	-	-	-	本発明範囲内
E	0.12	0.5	2.2	0.04	0.80	0.050	0.02	0.08	-	-	-	-	-	本発明範囲内
F	0.09	0.9	3.0	0.06	0.05	0.041	-	0.06	0.04	-	-	-	-	本発明範囲内
G	0.18	2.4	0.6	0.04	0.20	0.003	0.15	-	0.08	0.02	-	-	-	本発明範囲内
H	0.13	0.3	1.5	0.08	0.08	0.007	0.05	0.04	-	-	0.20	-	-	本発明範囲内
I	0.14	1.8	0.8	0.03	0.60	0.008	0.07	0.06	0.10	0.03	0.01	0.60	-	本発明範囲内
J	0.11	0.6	2.2	0.02	1.20	0.023	0.50	0.20	-	0.10	-	-	0.002	本発明範囲内
K	0.25	1.1	0.8	0.06	0.30	0.026	0.50	0.02	-	-	-	-	-	本発明範囲外
L	0.04	2.3	1.7	0.03	0.10	0.001	0.02	-	-	0.05	0.25	-	-	本発明範囲外
M	0.15	3.5	3.1	0.08	1.50	0.300	-	0.08	0.07	-	0.02	-	-	本発明範囲外
N	0.35	2.0	1.0	0.02	3.20	0.001	1.20	0.45	-	0.12	-	-	0.001	本発明範囲外
O	0.05	0.8	1.6	0.04	0.40	0.015	1.35	2.50	0.04	0.07	0.05	0.02	0.001	本発明範囲外
P	0.52	0.7	1.8	0.04	0.50	0.015	0.35	1.50	0.04	-	0.03	0.05	0.001	本発明範囲外

以上より得られた熔融亜鉛めっき鋼板の表面外観およびめっき密着性を下記に示す方法にて評価した。また、亜鉛めっき層を剥離した後、グロー放電発光表面分析装置（GDS）で深さ方向の組成を分析し、内部酸化層および脱炭層の厚みを評価した。具体的には、深さ50～60μmの酸素ピークの平均に対して2倍以上の酸素ピークが検出される領域を内部酸化層とした。また、深さ50～60μmの炭素ピークの平均に対して半分以下の炭素ピークが検出される領域を脱炭層とした。また、断面EPM元素マッピングによりFeおよび/またはMnを含むSi酸化物の面積率を評価した。具体的には、地鉄内に存在する内部酸化物中に存在するSi、Mn、Fe濃度をそれぞれ同定し、Siの割合が95%以上の酸化物をSiO₂、95%未満の酸化物をFeおよび/またはMnを含むSi酸化物とした。

10

【0065】

以下、表面外観およびめっき密着性の評価基準を示す。

(1) 表面外観

表面外観は、300×300mmの範囲を目視し、下記基準に照らして評価した。

：不めっきまたは押し疵がない

：概ね良好だが、低頻度で不めっき又は押し疵がある

×：不めっきまたは押し疵があり外観不良

(2) めっき密着性

めっき表面にセロハンテープを貼り、テープ面を90°曲げおよび曲げ戻しをし、加工部の内側（圧縮加工側）に、曲げ加工部と平行に巾24mmのセロハンテープを押し当てて引き離し、セロハンテープの長さ40mmの部分に付着した亜鉛量を単位長さ（1m）辺りの剥離量を、Znカウント数として蛍光X線法により測定し、下記基準に照らして評価した。なお、この時のマスク径は30mm、蛍光X線の加速電圧は50kV、加速電流は50mA、測定時間は20秒である。

20

：Znカウント数0～5000未満

：Znカウント数5000以上～10000未満

×：Znカウント数10000以上

得られた結果を表2に示す。

【0066】

【表 2】

鋼板 No.	鋼種	熱処理(焼鈍)条件					地鉄内部				めっき種	表面外観	密着性	備考
		鋼板表面到達温度 / °C	CO、炭化水素 in 可燃性ガス / %	O ₂ in 支燃性ガス / %	H ₂ / %	H ₂ O / %	均熱温度 / °C	脱炭層 / μm	内部酸化層 / μm	Feおよびまたは Mnを含むSi酸化物の面積率 / %				
1	A	650	50	20	5	0.065	820	12	0.5	56.0	GI	○	○	実施例
2	A	740	56	25	20	0.050	810	15	1.2	74.0	GA	○	○	実施例
3	A	820	50	25	15	0.040	810	30	5.6	55.0	GI	△	×	比較例
4	A	550	45	21	8	0.020	815	10	0.5	30.0	GI	×	△	比較例
5	B	780	40	21	5	0.010	850	16	3.1	64.0	GA	○	○	実施例
6	B	690	35	40	5	0.045	800	8	2.3	60.0	GI	○	○	実施例
7	B	790	55	30	1	0.030	820	26	4.6	36.0	GA	×	△	比較例
8	B	740	80	35	10	0.050	800	11	0.3	20.0	GA	△	×	比較例
9	C	705	58	40	6	0.050	800	10	1.9	80.0	GI	○	○	実施例
10	C	580	60	10	5	0.020	805	30	0.5	18.0	GA	×	×	比較例
11	D	650	50	45	10	0.010	820	14	2.8	82.0	GA	○	○	実施例
12	D	740	55	21	12	0.150	820	40	5.2	62.0	GI	△	×	比較例
13	E	700	40	21	9	0.020	790	5	3.4	71.0	GA	○	○	実施例
14	E	850	40	40	16	0.050	810	32	3.5	45.0	GA	△	×	比較例
15	F	620	30	25	8	0.060	820	19	1.5	59.0	GI	○	○	実施例
16	F	500	55	25	8	0.040	820	12	0.8	25.0	GA	×	△	比較例
17	G	650	52	35	20	0.010	820	5	1.2	61.0	GA	○	○	実施例
18	H	710	54	21	12	0.031	820	13	2.4	72.0	GA	○	○	実施例
19	I	700	40	40	13	0.026	820	7	4.2	85.0	GI	○	○	実施例
20	J	685	48	30	16	0.040	820	18	4.6	82.0	GA	○	○	実施例
21	K	695	52	30	14	0.060	840	35	7.0	60.0	GA	△	×	比較例
22	L	720	45	22	16	0.015	820	5	2.6	34.0	GI	×	△	比較例
23	M	770	58	36	8	0.060	820	8	2.3	28.0	GA	×	×	比較例
24	N	735	60	25	15	0.070	820	25	4.0	65.0	GA	△	×	比較例
25	O	680	45	21	12	0.030	820	15	1.7	30.0	GA	×	×	比較例
26	P	740	56	30	20	0.055	820	30	5.8	75.0	GA	△	×	比較例

【0067】

表 2 の結果を図 2 に示す。図 2 の (a) は表面外観の結果、(b) はめっき密着性

10

20

30

40

50

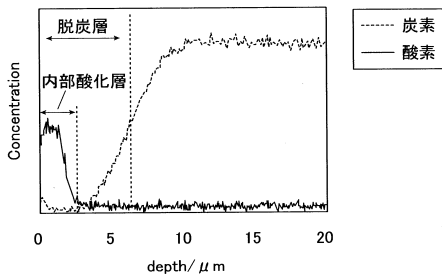
の結果である。鋼板内部に 5 μm 以下の内部酸化層および 20 μm 以下の脱炭層を有し、さらに前記内部酸化層は面積率で 50 % 以上の Fe および / または Mn を含む Si 酸化物を有する溶融亜鉛めっき鋼板の表面（実施例）は、いずれも美しい外観を有し、めっき密着性にも優れている。

【産業上の利用可能性】

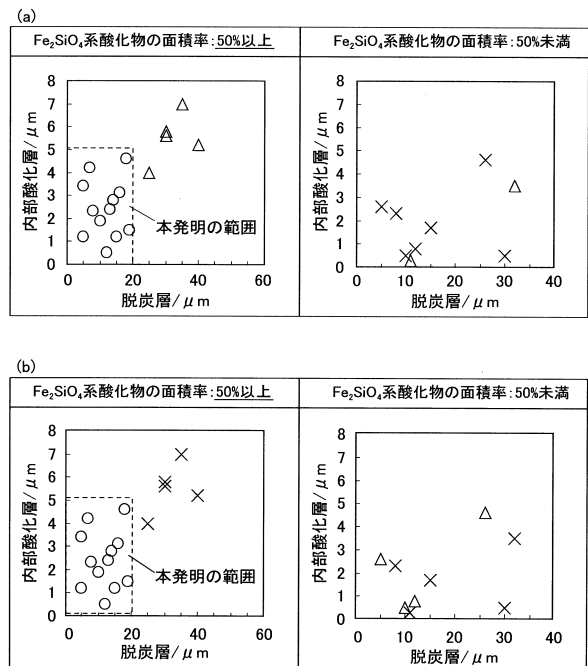
【0068】

機械的特性が良好であり、かつ、めっき外観および密着性にも優れているため、自動車、家電、建材などの分野を中心に幅広い用途での使用が見込まれる。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 2 C 38/60 (2006.01) C 2 2 C 38/60
C 2 2 C 18/04 (2006.01) C 2 2 C 18/04

(72)発明者 長滝 康伸
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内

審査官 山本 雄一

(56)参考文献 国際公開第2013/047739(WO, A1)
特開2011-214042(JP, A)
特開2013-014834(JP, A)
特開2011-117063(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 2 3 C 2 / 0 0 - 2 / 4 0
C 2 1 D 9 / 4 6