

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7401827号
(P7401827)

(45)発行日 令和5年12月20日(2023.12.20)

(24)登録日 令和5年12月12日(2023.12.12)

(51)国際特許分類		F I	
C 2 3 C	2/06 (2006.01)	C 2 3 C	2/06
C 2 3 C	2/02 (2006.01)	C 2 3 C	2/02
C 2 3 C	2/28 (2006.01)	C 2 3 C	2/28
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 6 (全13頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2022-556436(P2022-556436)	(73)特許権者	000006655
(86)(22)出願日	令和3年8月19日(2021.8.19)		日本製鉄株式会社
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/030412		東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(87)国際公開番号	WO2022/080004	(74)代理人	100149548
(87)国際公開日	令和4年4月21日(2022.4.21)		弁理士 松沼 泰史
審査請求日	令和5年2月10日(2023.2.10)	(74)代理人	100140774
(31)優先権主張番号	特願2020-174453(P2020-174453)		弁理士 大浪 一徳
(32)優先日	令和2年10月16日(2020.10.16)	(74)代理人	100134359
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 勝俣 智夫
		(74)代理人	100188592
			弁理士 山口 洋
		(74)代理人	100217249
			弁理士 堀田 耕一郎
		(74)代理人	100221279
			弁理士 山口 健吾
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 溶融Zn系めっき鋼板

(57)【特許請求の範囲】
【請求項1】

鋼板と、
前記鋼板の表面の少なくとも一部に形成されためっき層と、を有し、
前記めっき層が、質量%で、
Al：6.00～35.00%、
Mg：2.00～12.00%、
Ca：0.005～2.00%、
Si：0～2.00%、
Fe：0～2.00%、
Sb：0～0.50%、
Sr：0～0.50%、
Pb：0～0.50%、
Sn：0～1.00%、
Cu：0～1.00%、
Ti：0～1.00%、
Ni：0～1.00%、
Mn：0～1.00%、
Cr：0～1.00%、
残部：Zn及び不純物、からなる化学組成を有し、

前記めっき層は、厚さ方向の断面において、MgZn₂相の面積率が、15～60%であり、

前記MgZn₂相は、円相当直径が0.10μm以下のCa系金属間化合物を含む、溶融Zn系めっき鋼板。

【請求項2】

前記めっき層の前記化学組成が、質量%で、

Al：11.00～30.00%、

Mg：5.00～10.00%、

Ca：0.10～1.00%、

からなる群から選択される1種以上を含有する、

請求項1に記載の溶融Zn系めっき鋼板。

10

【請求項3】

前記MgZn₂相に含まれる前記Ca系金属間化合物の数密度が、10個/μm²以上である、

請求項1または2に記載の溶融Zn系めっき鋼板。

【請求項4】

前記めっき層と前記鋼板との間に、平均厚みが0.05～3.0μmのAl-Fe系金属間化合物からなる合金層を有する、

請求項1～3のいずれか一項に記載の溶融Zn系めっき鋼板。

【請求項5】

20

前記鋼板は、前記めっき層側の表層部に、内部酸化層を有する、

請求項1～3のいずれか一項に記載の溶融Zn系めっき鋼板。

【請求項6】

前記鋼板は、前記合金層側の表層部に、内部酸化層を有する、

請求項4に記載の溶融Zn系めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、溶融Zn系めっき鋼板に関する。

本願は、2020年10月16日に、日本に出願された特願2020-174453号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、地球環境保護のため、自動車の燃費向上が求められている。自動車の燃費向上に関し、自動車部品に用いられる鋼板（自動車用鋼板）に対しては、耐衝突性能を確保しつつ車体を軽量化するため、高強度鋼板の適用が進んでいる。

しかしながら、腐食による板厚減や穴あきの懸念がある場合、高強度化してもある一定板厚以下に薄手化できない場合がある。鋼板の高強度化の目的の一つは、薄手化による軽量化であることから、高強度鋼板を開発しても、耐食性が低いと適用部位が限られる。

現状でも、耐食性向上の観点から、自動車用鋼板には、めっき鋼板、特に溶融亜鉛めっき鋼板が多く適用されているが、高強度が進められている高強度鋼板に対して、腐食による板厚減の懸念を回避するため、耐食性向上への要求はさらに高まっている。

40

特に、自動車用鋼板では、めっき鋼板に対し、さらに自動車用の化成処理及び電着塗装が行われ、耐食性の向上が図られるものの、切断端面部等では化成処理及び電着塗装が施された後も、その耐食性（端面耐食性）は、平面部に比べ低下するという課題がある。

【0003】

例えば、特許文献1には、質量%で、Al：25～90%及びSn：0.01～10%を含有し、さらに、Mg、Ca及びSrからなる群より選択される一種以上を合計で0.01～10%含有しためっき層を有することを特徴とする、溶融Al-Zn系めっき鋼板が開示されている。

50

しかしながら、特許文献1では、60サイクルまたは120サイクルでの腐食促進試験後のクロスカット傷部からの最大塗膜膨れ幅で評価する塗装後耐食性の向上には一定の効果があるものの、端面耐食性の向上を対象としていない。本発明者らの検討の結果、特許文献1の技術は、端面耐食性を向上させるために有効なものとは言えないことが分かった。

【0004】

また、特許文献2には、めっき層最表面に占める〔Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織〕の割合が60面積%以上である溶融Zn-Al-Mg合金めっき鋼板を基材とし、Ni、Co、Fe、Mnから選ばれた少なくとも一種を含み、Ni、Co、Feの合計付着量が0.05～5.0mg/m²の範囲であり、Mnの付着量が0.05～3.0mg/m²の範囲である析出層、平均粒径：0.5～5.0μmのリン酸塩結晶からなるリン酸塩皮膜、バルブメタルの酸化物又は水酸化物とバルブメタルのフッ化物が共存している化成皮膜でめっき層表面が覆われ、リン酸塩結晶は基部がめっき層に食い込んでめっき層から起立しており、化成皮膜はリン酸塩結晶の間で露出しためっき層又は析出層との界面に生成した界面反応層を介した有機樹脂皮膜であることを特徴とする、耐食性、塗膜密着性、接着性に優れた化成処理鋼板が開示されている。特許文献2では、また、この化成処理鋼板が、塗装後耐食性に優れると開示されている。

10

しかしながら、特許文献2の化成処理鋼板は、化成皮膜を有することが前提であり、化成皮膜を有さないめっき鋼板では、十分な耐食性が得られるとは言えない。また、特別な化成皮膜を有する必要があり、自動車用の化成処理を行う必要がある自動車用鋼板への適用は困難である。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】日本国特開2015-214747号公報

【文献】日本国特許第4579715号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされた。ただし、自動車部品に用いられる鋼板は、部品にする際に加工が行われるので、十分な加工性を有することも求められる。そのため、耐食性に優れていても、加工性が十分でないと、適用が難しくなる。

30

したがって、本発明は、従来の自動車用めっき鋼板と同等以上の加工性を有し、従来の自動車用めっき鋼板よりも端面耐食性に優れた溶融Zn系めっき鋼板を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、溶融Zn系めっき鋼板において、電着塗装後の端面耐食性の向上について検討を行った。その結果、めっき層がAl、Mg、Caを含有し、所定の組織を有する場合に、電着塗装後の端面耐食性が向上することを見出した。

【0008】

40

本発明は上記の知見に基づいてなされた。本発明の要旨は以下の通りである。

[1] 本発明の一態様に係る溶融Zn系めっき鋼板は、鋼板と、前記鋼板の表面の少なくとも一部に形成されためっき層と、を有し、前記めっき層が、質量%で、Al：6.00～35.00%、Mg：2.00～12.00%、Ca：0.005～2.00%、Si：0～2.00%、Fe：0～2.00%、Sb：0～0.50%、Sr：0～0.50%、Pb：0～0.50%、Sn：0～1.00%、Cu：0～1.00%、Ti：0～1.00%、Ni：0～1.00%、Mn：0～1.00%、Cr：0～1.00%、残部：Zn及び不純物、からなる化学組成を有し、前記めっき層は、厚さ方向の断面において、MgZn₂相の面積率が、15～60%であり、前記MgZn₂相は、円相当直径が0.10μm以下のCa系金属間化合物を含む。

50

[2] 前記[1]に記載の溶融 Z n 系めっき鋼板は、前記めっき層の前記化学組成が、質量 %で、Al : 11 . 00 ~ 30 . 00 %、Mg : 5 . 00 ~ 10 . 00 %、Ca : 0 . 10 ~ 1 . 00 %、からなる群から選択される 1 種以上を含有してもよい。

[3] 前記[1]または[2]に記載の溶融 Z n 系めっき鋼板は、前記 Mg Z n₂ 相に含まれる前記 Ca 系金属間化合物の数密度が、10 個 / μ m² 以上であってもよい。

[4] 前記[1] ~ [3] のいずれか一項に記載の溶融 Z n 系めっき鋼板は、前記めっき層と前記鋼板との間に、平均厚みが 0 . 05 ~ 3 . 0 μ m の Al - Fe 系金属間化合物からなる合金層を有してもよい。

[5] 前記[1] ~ [3] のいずれか一項に記載の溶融 Z n 系めっき鋼板は、前記鋼板は、前記めっき層側の表層部に、内部酸化層を有してもよい。

10

[6] 前記[4]に記載の溶融 Z n 系めっき鋼板は、前記鋼板は、前記合金層側の表層部に、内部酸化層を有してもよい。

【発明の効果】

【0009】

本発明の上記態様によれば、十分な加工性を有し、端面耐食性に優れる溶融 Z n 系めっき鋼板を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の一実施形態に係る溶融 Z n 系めっき鋼板（以下、本実施形態に係るめっき鋼板という）は、鋼板と、鋼板の表面の少なくとも一部に形成された、所定の化学組成を有するめっき層と、を有する。

20

また、このめっき層は、厚さ方向の断面において、Mg Z n₂ 相の面積率が 15 ~ 60 %であり、この Mg Z n₂ 相は、円相当直径が 0 . 10 μ m 以下の Ca 系金属間化合物を含んでいる。

本実施形態に係るめっき鋼板は、鋼板とめっき層との間に、Fe と Al とを含む金属間化合物からなる合金層を有していてもよい。

以下、詳細に説明する。

【0011】

< 鋼板 >

本実施形態に係るめっき鋼板はめっき層が重要であり、鋼板の種類については特に限定されない。適用される製品や要求される強度や板厚等によって決定すればよい。例えば、JIS G 3193 : 2008 に記載された熱延鋼板や JIS G 3141 : 2017 に記載された冷延鋼板を用いることができる。

30

【0012】

鋼板は、めっき層側（鋼板とめっき層との界面側）の表層部（鋼板とめっき層との間に後述する合金層が形成されている場合には、合金層側（鋼板と合金層との界面側）の表層部）に、内部酸化層を有していることが好ましい。

内部酸化層は、めっき前の鋼板に所定の雰囲気下で焼鈍を行うことで形成される。鋼板に内部酸化層が存在することで、Ca 系金属間化合物が分散した Mg Z n₂ 相の形成を促進する効果が得られる。この効果を得る場合、内部酸化層の厚みは、0 . 1 ~ 8 . 0 μ m であることが好ましい。

40

【0013】

[合金層]

本実施形態に係るめっき鋼板は、鋼板とめっき層との間に合金層が形成されていてもよい。合金層が形成されることで、鋼板とめっき層との密着性が向上するので好ましい。上記効果を得る場合、合金層の平均厚みが 0 . 05 ~ 3 . 0 μ m であることが好ましい。

合金層は、Al - Fe 系金属間化合物（例えば Al - Fe 合金または、めっき層が Si を含んでいる場合には、Al - Fe - Si 合金）からなる。合金層は主としてめっき層中の Al と Fe とが熱処理により反応してできた Al と Fe とを主体とする金属間化合物である。本実施形態においては、鋼板とめっきとの間に位置する、Al を 30 % 以上、

50

かつ、Feを30%以上含む層を合金層とする。本合金層には、めっき層に含有されるSiとZnとがそれぞれ20%以下で含有される場合がある。

【0014】

合金層の有無及び厚みはEDS測定から得た元素分布像から、Al-Fe系金属間化合物の厚みを測定することで得られる。

【0015】

<めっき層>

本実施形態に係るめっき鋼板では、鋼板の表面の少なくとも一部にめっき層を備える。めっき層は鋼板の片面に形成されていてもよく、両面に形成されていてもよい。

めっき層の付着量は、 $15 \sim 250 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

10

【0016】

[化学組成]

本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層の化学組成について説明する。各元素の含有量の％は、質量％を意味する。また、「～」を挟んで示される数値範囲は、その両端の値を、上下限として含む。

【0017】

Al: $6.00 \sim 35.00\%$

Alは、アルミニウム(Al)、亜鉛(Zn)、マグネシウム(Mg)を含むめっき層において、端面耐食性を確保するために有効な元素である。また、Alは、合金層(Al-Fe合金層)の形成に寄与し、めっき密着性の向上に有効な元素でもある。上記効果を十分に得るため、Al含有量を 6.00% 以上とする。Al含有量は、好ましくは 11.00% 以上である。

20

一方、Al含有量が 35.00% 超であると、(Al-Zn)デンドライトの面積率が高くなるとともに、 MgZn_2 相中にCa系金属間化合物が形成されなくなり、めっき層の端面耐食性が低下する。そのため、Al含有量は 35.00% 以下とする。Al含有量は、好ましくは 30.00% 以下である。

【0018】

Mg: $2.00 \sim 12.00\%$

Mgは、めっき層の端面耐食性を高める効果を有する元素である。上記効果を十分に得るため、Mg含有量を 2.00% 以上とする。

30

一方、Mg含有量が 12.00% 超であると、端面耐食性が低下する上、めっき層の加工性が低下する。また、めっき浴のドロス発生量が増大する等、製造上の問題が生じる。そのため、Mg含有量を 12.00% 以下とする。Mg含有量は、好ましくは 11.00% 以下、より好ましくは 10.00% 以下である。

【0019】

Ca: $0.005 \sim 2.00\%$

Caは、Ca系金属間化合物を形成するために必要な元素である。本実施形態に係るめっき鋼板では、 MgZn_2 相中にCa系金属間化合物を形成させるため、Ca含有量を 0.005% 以上とする。Ca含有量は、好ましくは 0.01% 以上、より好ましくは 0.10% 以上である。また、Caは、Mg含有量の増加に伴ってめっき操業時に形成されやすいドロスの形成量を減少させ、めっき製造性の向上に寄与する元素でもある。

40

一方、Ca含有量が 2.00% を超えると、Caが粗大な金属間化合物として晶出し、加工性が低下する。そのため、Ca含有量は 2.00% 以下とする。Ca含有量は、好ましくは 1.00% 以下である。

【0020】

Si: $0 \sim 2.00\%$

Siは、Mgとともに化合物を形成して、端面耐食性の向上に寄与する元素である。また、Siは、鋼板上にめっき層を形成するにあたり、鋼板とめっき層との間に形成される合金層が過剰に厚く形成されることを抑制して、鋼板とめっき層との密着性を高める効果を有する元素でもある。そのため含有させてもよい。上記効果を得る場合、Si含有量を

50

0.10%以上とすることが好ましい。Si含有量は、より好ましくは0.20%以上である。

一方、Si含有量が2.00%超であると、めっき層中に過剰なSiが晶出し、端面耐食性が低下したり、めっき層の加工性が低下したりする。従って、Si含有量を2.00%以下とする。Si含有量は、より好ましくは1.50%以下である。Siは必ずしも含有させる必要はなく、下限は0%である。

【0021】

Fe: 0 ~ 2.00%

Feはめっき層を製造する際に、不純物としてめっき層に混入する。2.00%程度まで含有されることがあるが、この範囲であれば本実施形態に係るめっき鋼板の特性への悪影響は小さい。そのため、Fe含有量を2.00%以下とすることが好ましい。Fe含有量は、より好ましくは1.50%以下、さらに好ましくは1.00%以下である。

Fe含有量は、0%でもよいが、Fe含有量を0%にすることは容易ではないので、Fe含有量を0.10%以上としてもよい。

【0022】

本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層の化学組成は、上記の化学組成を有し、残部がZn及び不純物であることを基本とする。不純物の含有量は、5.0%以下であることが好ましく、3.0%以下であることがより好ましい。

しかしながら、本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層は、更にZnの一部に代えて、例えば、Sb、Sr、Pb、Sn、Cu、Ti、Ni、Mn、Crを以下の範囲で含んでもよい。これらの元素は必ずしも含まなくてもよいので含有量の下限は0%である。また、これらの元素は不純物レベルで含まれていても、めっき層の特性に実質的な影響を及ぼさない。

【0023】

Sb: 0 ~ 0.50%

Sr: 0 ~ 0.50%

Pb: 0 ~ 0.50%

Sr、Sb、Pbがめっき層中に含有されると、めっき層の外観が変化し、スパングルが形成されて、金属光沢の向上が確認される。そのため、Sr、Sb、Pbの1種以上を含有させてもよい。上記効果を得る場合、Sr、Sb、Pbの1種以上の含有量を0.001%以上、または0.01%以上とすることが好ましい。

一方、これらの元素の含有量が0.50%超になると、様々な金属間化合物が形成され、加工性および耐食性が悪化する。また、これらの元素の含有量が過剰になるとめっき浴の粘性が上昇し、めっき浴の建浴そのものが困難となることが多く、めっき性状が良好なめっき鋼板を製造できない。そのため、含有させる場合でも、Sr含有量を0.50%以下、Sb含有量を0.50%以下、及び/またはPb含有量を0.50%以下とする。

【0024】

Sn: 0 ~ 1.00%

Snは、Zn、Al、Mgを含むめっき層において、Mg溶出速度を上昇させる元素である。Mgの溶出速度が上昇すると、犠牲防食性が向上し、耐食性が向上する。そのため、Snを含有させてもよい。

一方で、Mg溶出速度が過剰になると、むしろ耐食性が低下する。そのため、含有させる場合でも、Sn含有量を1.00%以下とする。

【0025】

Cu: 0 ~ 1.00%

Ti: 0 ~ 1.00%

Ni: 0 ~ 1.00%

Mn: 0 ~ 1.00%

Cr: 0 ~ 1.00%

これらの元素は、耐食性の向上に寄与する元素である。そのため、含有させてもよい。

上記効果を得る場合、これらの元素の1種以上の含有量を0.001%以上または0.01%以上とすることが好ましい。

一方、これらの元素の含有量が過剰になるとめっき浴の粘性が上昇し、めっき浴の建浴そのものが困難となることが多く、めっき性状が良好なめっき鋼板を製造できない。そのため、含有させる場合でも、各元素の含有量を、それぞれ1.00%以下とする。

【0026】

めっき層の化学組成は、次の方法により測定する。

まず、地鉄（鋼材）の腐食を抑制するインヒビターを含有した酸でめっき層を剥離溶解した酸液を得る。次に、得られた酸液をICP分析で測定することで、めっき層の化学組成（めっき層と鋼板との間に合金層が形成されている場合には、めっき層と合金層との合計の化学組成となるが合金層は薄いので影響は小さい）を得ることができる。酸種は、めっき層を溶解できる酸であれば、特に制限はない。化学組成は、平均化学組成として測定される。

【0027】

[組織]

厚さ方向の断面において、MgZn₂相の面積率が、15～60%であり、MgZn₂相は、円相当直径が0.10μm以下のCa系金属間化合物を含む

本発明者らは、上述のようにAl、Mg、Caを含むめっき層を有する溶融Zn系めっき鋼板において、電着塗装後の端面耐食性の向上について検討を行った。その結果、めっき層が所定の組織を有する場合に、電着塗装後の端面耐食性が向上することを見出した。

具体的には、めっき層の厚さ方向の断面において、Ca系金属間化合物が分散したMgZn₂相が、面積率で15～60%であると、端面耐食性が向上することを見出した。

そのため、本実施形態に係るめっき鋼板では、めっき層の断面において、MgZn₂相の面積率を15～60%とし、MgZn₂相が、円相当直径が0.10μm以下のCa系金属間化合物を含むようにする。

ここで、本実施形態において、MgZn₂相が、円相当直径が0.10μm以下のCa系金属間化合物を含むとは、MgZn₂相において、Ca系金属間化合物が1個/μm²以上存在することを示す。

また、Ca系金属間化合物とは、Alを8～15at%、Caを8～15at%、Znを70～84at%、Siを0～5at%含有し、三方晶系の結晶構造を有する化合物である。

【0028】

Ca系金属間化合物を含むMgZn₂相によって端面耐食性が向上する理由は明らかではないが、微細なCa系金属間化合物によって、母相であるMgZn₂相からのMgの溶出が促進され、犠牲防食性が向上するためであると考えられる。

MgZn₂相の面積率が15%未満である、または、MgZn₂相の面積率が15%以上であっても、MgZn₂相に0.10μm以下のCa系金属間化合物が含まれない場合には、十分な効果が得られない。

一方、円相当直径が0.10μm以下のCa系金属間化合物を含むMgZn₂相の面積率が60%超の場合、加工性が低下するので好ましくない。

MgZn₂相に含まれる前記Ca系金属間化合物の数密度は、5個/μm²以上が好ましく、10個/μm²以上がより好ましい。

Ca系金属間化合物は、微細な方が好ましいので、MgZn₂相が、円相当直径が0.07μm以下のCa系金属間化合物を1個/μm²以上含むことが好ましい。

【0029】

本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層において、MgZn₂相以外は限定されないが、例えば、AlとZnとからなる（Al-Zn）相、Zn/Al/MgZn₂三元共晶組織、Mg₂Si相、及び/またはその他の金属間化合物を含んでもよい。

加工性の観点からは、面積率で、（Al-Zn）相は30～70%、Mg₂Si相は8.0%以下、その他の金属間化合物は、10.0%以下であることが好ましい。また、そ

10

20

30

40

50

の他の金属間化合物は、その円相当直径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0030】

めっき層の断面の各相の面積率は、以下の方法で求める。

めっき鋼板から、圧延方向に直角方向に $25\text{ mm} \times$ 圧延方向に 15 mm のサイズのサンプルを採取し、このサンプルのめっき層の厚さ方向が観察面となるように、樹脂に埋め込み、研磨し、このめっき層の断面SEM像ならびにEDSによる元素分布像を得る。このSEM像および元素分布像に基づき、めっき層の、 MgZn_2 相、 $\text{Zn}/\text{Al}/\text{MgZn}_2$ 三元共晶組織、 $(\text{Al}-\text{Zn})$ デンドライト、その他の金属間化合物の面積率を測定する。本実施形態では、めっき層の断面EDSマッピング像を異なる5サンプルから、各1視野 ($180\text{ }\mu\text{m} \times 150\text{ }\mu\text{m}$) で合計5視野(倍率1500倍)を撮影し、それぞれの相について、5視野で得られた面積率を平均した値を、それぞれの相の面積率とする。

10

【0031】

また、Ca系金属間化合物の数密度は、以下の方法で求める。

めっき鋼板のめっき層からTEM観察用の薄片試料を作製し、めっき層断面に含有される MgZn_2 相に対してTEM-EDSマッピング像を得る。Caが存在する位置をCa系金属間化合物と判断し、視野中に含有される円相当直径が $0.10\text{ }\mu\text{m}$ 以下または $0.07\text{ }\mu\text{m}$ 以下のCa系金属間化合物の数を計上し、測定面積に基づいてそれぞれのサイズのCa系金属間化合物の数密度を算出する。ただし、測定精度を考慮し、 $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 以上の金属間化合物を計上の対象とする。

20

【0032】

<製造方法>

次に、本実施形態に係るめっき鋼板の好ましい製造方法について説明する。本実施形態に係るめっき鋼板は、製造方法によらず上記の特徴を有していればその効果は得られる。しかしながら、以下の方法によれば安定して製造できるので好ましい。

【0033】

本実施形態に係る鋼板は、以下の工程(I)～(III)を含む製造方法によって製造可能である。

(I) 鋼板をAl、Mg、Znを含むめっき浴に浸漬するめっき工程、

(II) めっき浴に浸漬後の鋼板(めっき鋼板)を、めっき浴温 ~ 20 の温度までの平均冷却速度が 15 /秒以上となるように冷却する冷却工程、

30

(III) 冷却工程後のめっき鋼板を $100 \sim 220$ の温度範囲に加熱した後熱処理工程。

【0034】

めっき工程に供する鋼板は、特に限定されず、公知の方法で得られた鋼板(熱延鋼板または冷延鋼板)であればよい。

めっき工程に先立って、鋼板に対し、焼鈍を行ってもよい。焼鈍を行う場合、焼鈍条件については公知の条件でよく、露点が -10 以上の $5\% \text{ H}_2 - \text{N}_2$ ガス雰囲気下で $750 \sim 900$ に加熱して、 $30 \sim 240$ 秒保持する条件が例示される。鋼板に内部酸化層を形成する場合には、上記の雰囲気焼鈍温度を $800 \sim 870$ 、焼鈍時間を $60 \sim 130$ 秒とすることが好ましい。焼鈍温度が 800 未満では内部酸化層が十分に形成されず、 870 を超えると内部酸化層を所望の厚さに制御しづらくなる。焼鈍時間が 60 秒未満では内部酸化層の厚さを十分に保つことができないおそれがあり、 130 秒超えの場合は内部酸化層が $8.0\text{ }\mu\text{m}$ を超えて厚くなりすぎるおそれがある。

40

【0035】

[めっき工程]

めっき工程では、鋼板をめっき浴に浸漬させてめっき層を形成する。めっき工程に先立って焼鈍を行う場合には、焼鈍後の降温過程で、鋼板をめっき浴に浸漬させてもよい。

めっき浴の組成は形成されるめっき層の組成と略同一となるので、めっき浴は、形成するめっき層の組成に応じて調整すればよい。

【0036】

50

〔冷却工程〕

冷却工程では、めっき浴に浸漬後の鋼板（表面にめっき層を有する鋼板）を、 N_2 などのワイピングガスでめっき付着量を調整した後、めっき浴温 ~ 20 の温度までの平均冷却速度が 15 / 秒以上となるように冷却する。

この冷却によって、凝固過程で晶出する $MgZn_2$ 相へ Ca を固溶させる。ここで固溶させた Ca は、後述する後熱処理において、析出させる。

めっき浴温 ~ 20 までの平均冷却速度が 15 / 秒未満になると、 $MgZn_2$ 相への Ca の固溶が十分でなく、後熱処理を行っても、所定の Ca 系金属間化合物が得られない。平均冷却速度の上限を限定する必要はないが、 60 / 秒以下としてもよい。

また、より微細な、具体的には円相当直径 $0.07\mu m$ 以下の Ca 系金属間化合物を析出させる場合、めっき浴温 ~ 20 の温度までの平均冷却速度を 15 / 秒以上とした上で、 $270\sim 20$ の平均冷却速度を 30 / 秒以上とすることが好ましい。 $270\sim 20$ の平均冷却速度を 30 / 秒以上とすることにより $MgZn_2$ 相が微細となり、かつ $MgZn_2$ 相への Ca の固溶が十分となる。このため、のちの後熱処理の際に析出する Ca 系金属間化合物が微細となる。

めっき組織において、 $(Al-Zn)$ 相の面積率を $30\sim 70\%$ とする場合、浴温 ~ 300 までの平均冷却速度を $20\sim 40$ / 秒とすることが好ましい。

【0037】

〔後熱処理工程〕

後熱処理工程では、冷却工程後のめっき鋼板を $100\sim 220$ の温度範囲に加熱（後熱処理）する。この後熱処理によれば、 $MgZn_2$ 相へ固溶した Ca が、金属間化合物として、 $MgZn_2$ 相に微細に析出する。その結果、 $MgZn_2$ 相は、円相当直径が $0.10\mu m$ 以下の Ca 系金属間化合物を含むこととなる。

後熱処理を行わない、または後熱処理温度（加熱温度）が 100 未満の場合には、 Ca 系金属間化合物が析出ししない。一方、後熱処理温度が 220 超の場合、温度が高すぎるために核生成の十分な駆動力が得られず、 Ca 系金属間化合物が析出ししない。

効率的に Ca 系金属間化合物を析出させ、端面耐食性をより向上させる場合、後熱処理温度は、 150 以下が好ましい。この原因について詳細は明らかでないが、 150 以下であれば Ca 系金属間化合物の析出に十分な駆動力が得られ、かつ、析出後の Ca 系金属間化合物が微細化するためであると考えられる。

$100\sim 220$ に加熱した後、その温度域に保持する時間は、限定されないが、 Ca 系金属間化合物を十分に析出させる場合、 30 秒以上が好ましい。また、保持時間が、 10 分を超えると、生産性が低下するので、保持時間を 10 分以下とすることが好ましい。

上記後熱処理工程は、冷却工程の完了から 48 時間以内に行う。冷却工程から後熱処理までの時間が長すぎると、めっき層中の Ca が安定化し、後熱処理によって、 $MgZn_2$ 相へ析出しにくくなるからである。

【0038】

上記の製造方法によれば、本実施形態に係るめっき鋼板が得られる。

【実施例】

【0039】

めっきに供する鋼板として、板厚 $0.8mm$ の冷延鋼板($0.2\%C-2.0\%Si-2.3\%Mn$)を準備した。

この鋼板を $100mm\times 200mm$ に切断した後、バッチ式の溶融めっき試験装置を用いて、焼鈍及び溶融めっきを続けて行った。

焼鈍に際しては、酸素濃度 $20ppm$ 以下の炉内において、 H_2 ガスを 5% 含有し、残部が N_2 ガスからなるガスからなり、露点 0 である雰囲気の下で、 860 で 120 秒間焼鈍を行った。

焼鈍後、鋼板を N_2 ガスで空冷して、鋼板温度が浴温 $+20$ に到達したところで、表1に示す浴温のめっき浴に約 3 秒浸漬させた。めっき浴組成及び形成されためっき層の組成は、表1に示す通りであった。

10

20

30

40

50

めっき層が形成されためっき基板に対し、表 1 に示す条件で 20 以下まで冷却し、後熱処理を行ってめっき鋼板（溶融 Zn 系めっき鋼板）を得た。後熱処理の保持時間はいずれも 100 秒とした。冷却工程の完了から後熱処理の開始までの時間は、表 1 の通りとした。

【0040】

【表 1】

No.	区分	製造方法					めっき層の化学組成(質量%) 残部: Zn及び不純物										片面めっき層 付着量 (g/m ²)
		冷却条件			後熱処理		Al	Mg	Si	Ca	Fe	その他					
		浴温 20℃ 平均冷却速度 (℃/s)	浴温～270℃ 平均冷却速度 (℃/s)	270～20℃ 平均冷却速度 (℃/s)	有無	熱処理開始 までの時間 (h)						温度 (℃)	種類	合計 値			
1	比較例	480	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	120	4.50	5.00	0.05	0.10	0.20	—	0.00	40	
2	比較例	480	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	120	6.00	0.00	0.05	0.10	0.10	Pb:0.01	0.01	40	
3	発明例	420	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	120	6.00	3.00	0.05	0.03	0.20	—	0.00	39	
4	発明例	420	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	120	6.00	3.00	0.05	0.03	0.20	—	0.00	39	
5	比較例	460	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	120	10.00	3.00	0.05	0.00	0.10	—	0.00	40	
6	発明例	460	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	170	10.00	3.00	0.20	0.10	0.00	—	0.00	45	
7	発明例	460	24.7	20.0	20.0	有	1.0	170	10.00	3.00	0.20	0.10	0.00	—	0.00	50	
8	発明例	470	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	120	10.00	5.00	0.10	0.10	0.20	—	0.00	40	
9	発明例	480	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	120	15.00	6.00	0.10	0.10	0.10	Mn:0.001	0.001	60	
10	発明例	480	24.4	20.0	20.0	有	2.0	120	15.00	6.00	0.10	0.10	0.10	—	0.00	55	
11	発明例	480	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	120	15.00	6.00	0.10	0.10	0.20	Sr:0.01	0.01	50	
12	比較例	520	20.0	20.0	20.0	有	24	50	20.00	5.00	0.20	0.20	0.20	—	0.00	50	
13	発明例	500	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	120	20.00	7.00	0.20	0.20	0.20	Ni:0.20	0.20	40	
14	発明例	500	24.2	20.0	20.0	有	3.0	120	20.00	7.00	0.20	0.20	0.20	Ni:0.20	0.20	40	
15	発明例	500	20.0	20.0	20.0	有	5.0	120	20.00	7.50	0.20	0.20	0.20	—	0.00	40	
16	発明例	550	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	120	20.00	10.00	0.00	0.20	0.10	Sb:0.05	0.05	40	
17	比較例	520	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	50	20.00	5.00	0.20	0.20	0.20	—	0.00	46	
18	比較例	500	5.0	5.0	5.0	有	<0.5	120	20.00	7.00	0.20	0.20	0.10	—	0.00	40	
19	比較例	580	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	120	20.00	13.00	0.20	0.20	0.10	—	0.00	45	
20	比較例	510	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	120	21.00	8.00	3.50	0.20	0.30	—	0.00	45	
21	発明例	540	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	220	23.00	8.00	0.30	0.40	0.10	Sn:0.01	0.01	45	
22	発明例	580	15.0	15.0	15.0	有	<0.5	120	23.00	8.00	1.00	0.50	0.20	Ti:0.01	0.01	40	
23	比較例	540	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	120	23.00	8.10	0.20	2.50	0.20	—	0.00	45	
24	比較例	540	20.0	20.0	20.0	無	<0.5	—	23.00	8.00	0.20	0.50	0.10	—	0.00	45	
25	発明例	550	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	120	26.00	6.50	0.30	0.40	0.30	Pb:0.05	0.05	30	
26	発明例	550	23.7	20.0	20.0	有	<0.5	120	26.00	6.50	0.30	0.40	0.30	—	0.00	30	
27	発明例	550	20.0	20.0	20.0	有	22	120	26.00	5.50	0.30	0.30	0.10	Cu:0.005	0.005	35	
28	発明例	560	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	120	30.00	6.00	0.30	0.40	0.10	—	0.00	35	
29	発明例	560	23.6	20.0	20.0	有	<0.5	120	30.00	6.00	0.30	0.40	0.10	—	0.00	35	
30	発明例	560	15.0	15.0	15.0	有	<0.5	120	30.00	5.70	0.40	0.30	0.20	—	0.00	35	
31	発明例	560	23.6	20.0	20.0	有	<0.5	120	30.00	6.00	0.40	0.30	0.20	—	0.00	50	
32	発明例	560	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	120	30.00	2.00	0.40	0.30	0.20	Cr:0.015	0.015	105	
33	発明例	580	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	120	35.00	8.00	0.45	0.10	0.20	—	0.00	40	
34	比較例	600	20.0	20.0	20.0	有	<0.5	120	40.00	3.00	0.50	0.56	0.20	—	0.00	45	

下線は、本発明の範囲外であることを示す。

【0041】

得られためっき鋼板に対し、めっき相中の各相の面積率、MgZn₂相中の円相当直径が0.10μm以下のCa系金属間化合物及び円相当直径が0.07μm以下のCa系金属間化合物の数密度、合金層の厚み、内部酸化層の厚みを、上述した方法で測定した。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 2 】

また、得られためっき鋼板に対し、後述する方法で端面耐食性及び加工性を評価した。

【 0 0 4 3 】

[端面耐食性]

めっき鋼板から 5 0 × 1 0 0 mm のサンプルを採取し、Z n りん酸処理 (S D 5 3 5 0 システム：日本ペイント・インダストリアルコーディング社製規格) に従い実施し、その後、電着塗装 (P N 1 1 0 パワーニクスグレー：日本ペイント・インダストリアルコーディング社製規格) を厚みが 2 0 μ m になるように実施して、焼き付け温度 1 5 0 ° で 2 0 分焼き付けを行った。この塗装めっき鋼板 (電着塗装を行っためっき鋼板) を、J A S O (M 6 0 9 - 9 1) に従った複合サイクル腐食試験に供して、サンプル端面からの 3 箇所の最大膨れ幅を測定し、平均値を求めることで塗装後耐食性を評価した。

10

上述の J A S O (M 6 0 9 - 9 1) のサイクル数が 1 5 0 サイクルで、端面からの塗膜膨れ幅が 1 . 0 mm 未満の場合は「 A A A」、1 . 5 mm 未満の場合は「 A A」、1 . 5 ~ 2 . 5 mm の場合は「 A」、塗膜膨れ幅が 2 . 5 mm 超の場合は「 B」とした。

【 0 0 4 4 】

[加工性]

めっき層の加工性は、耐パウダリング性で評価した。

めっき鋼板を 4 0 mm (C) × 1 0 0 mm (L) × 0 . 8 mm (t) に切断し、これを放電精密加工研究所社製の V 曲げ試験機を用いて C 方向を曲げ軸方向として 5 R で 6 0 ° 曲げた後、テープ剥離によって発生しためっき層の剥離幅の 5 点平均値から評価した。

20

具体的には、まったく剥離が発生しない場合を「 A A」、平均剥離幅が 0 . 1 ~ 0 . 5 mm の場合を「 A」、平均剥離幅が 0 . 5 mm 超の場合を「 B」とした。

結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 5 】

30

40

50

【表 2】

No.	区分	めっき層										合金層		内部酸化層		評価	
		MgZn ₂ 相					(Al-Zn)相 面積%	三元 共晶 組織 面積%	Mg ₂ Si相		その他の 金属間化合物		厚み (μm)	厚み (μm)	端面 耐食 性	加工 性	
		面積%	0.10μm以下の Ca系金属間化合物相 数密度 (個/(μm×μm))	0.07μm以下の Ca系金属間化合物相 数密度 (個/(μm×μm))	円相当 直径 (μm)	面積%			円相当 直径 (μm)	面積%							
1	比較例	25	0	0	10	65	—	0.0	—	0.0	0.2	1.1	B	A			
2	比較例	0	0	0	12	88	—	0.0	—	0.0	0.2	1.2	B	A			
3	発明例	26	6	0	16	58	—	0.0	0.0	0.1	0.2	1.5	A	A			
4	発明例	25	6	6	16	59	—	0.0	0.0	0.1	0.2	1.5	AA	A			
5	比較例	13	0	0	0	87	—	0.0	0.4	0.1	0.2	2.0	B	A			
6	発明例	33	3	0	30	37	—	0.0	—	0.0	0.3	1.5	A	AA			
7	発明例	33	3	3	31	36	—	0.0	—	0.0	0.3	1.5	AA	AA			
8	発明例	39	8	0	31	30	—	0.0	—	0.0	0.3	2.0	A	AA			
9	発明例	43	12	0	41	16	—	0.0	0.2	0.2	0.2	1.0	AAA	AA			
10	発明例	44	12	9	40	16	—	0.0	—	0.0	0.2	1.0	AAA	AA			
11	発明例	44	15	0	43	13	—	0.0	2.1	0.2	0.3	1.9	AAA	AA			
12	比較例	40	0	0	44	16	—	0.0	0.0	0.2	0.2	1.8	B	AA			
13	発明例	40	13	0	42	18	—	0.0	0.4	0.1	0.3	2.0	AAA	AA			
14	発明例	41	13	10	42	17	—	0.0	—	0.0	0.2	1.8	AAA	AA			
15	発明例	49	14	0	41	10	—	0.0	0.2	0.2	0.3	1.4	AAA	AA			
16	発明例	55	13	0	34	5	—	0.0	3.0	6.2	1.6	2.0	AAA	AA			
17	比較例	38	0	0	44	18	—	0.0	0.0	0.3	0.2	2.0	B	AA			
18	比較例	45	0	0	43	7	—	0.0	0.5	5.0	0.3	1.5	B	AA			
19	比較例	70	11	0	25	5	—	0.0	—	0.0	0.2	2.1	A	B			
20	比較例	35	0	0	43	12	12.0	10.0	—	0.0	0.3	2.2	B	B			
21	発明例	48	2	0	45	7	—	0.0	—	0.0	0.2	2.0	AA	AA			
22	発明例	49	12	0	43	4	1.9	4.0	0.1	0.2	0.4	2.0	AAA	AA			
23	比較例	83	0	0	0	6	—	0.0	2.5	11.0	0.3	2.0	A	B			
24	比較例	48	0	0	15	37	—	0.0	0.0	0.2	0.3	2.0	B	A			
25	発明例	44	13	0	49	7	—	0.0	0.3	0.2	0.4	1.9	AAA	AA			
26	発明例	43	13	10	49	8	—	0.0	—	0.0	0.4	1.8	AAA	AA			
27	発明例	46	10	0	50	4	—	0.0	0.4	0.2	0.4	1.2	AAA	AA			
28	発明例	44	11	0	53	3	—	0.0	—	0.0	0.6	1.1	AAA	AA			
29	発明例	42	11	8	53	5	—	0.0	—	0.0	0.6	1.1	AAA	AA			
30	発明例	39	8	0	55	6	—	0.0	0.4	0.2	0.6	1.3	AAA	AA			
31	発明例	40	7	5	55	5	—	0.0	—	0.0	0.7	1.4	AAA	AA			
32	発明例	32	7	0	65	3	—	0.0	0.6	0.2	0.8	1.4	AA	AA			
33	発明例	20	7	0	70	10	—	0.0	—	0.0	1.0	1.5	AA	AA			
34	比較例	25	0	0	75	0	—	0.0	—	0.0	2.1	2.2	B	A			

下線は、本発明の範囲外であることを示す。

【0046】

表1、表2の結果から分かるように、本発明例であるNo. 3、4、6～11、13～16、21、22、25～33では、化学組成、厚さ方向断面におけるMgZn₂相の面積率が本発明範囲内であり、MgZn₂相がCa系金属間化合物を含んでいた。そのため、端面耐食性及び加工性に優れていた。

一方、比較例であるNo. 1、2、5、12、17～20、23、24、34では、化学組成、厚さ方向断面におけるMgZn₂相の面積率、MgZn₂相中のCa系金属間化合物の数密度の1つ以上が本発明範囲外であった。その結果、端面耐食性、加工性のいずれかが劣っていた。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類 F I
C 2 2 C 18/04 (2006.01) C 2 2 C 18/04
C 2 2 C 38/00 (2006.01) C 2 2 C 38/00 3 0 1 T
C 2 2 C 38/04 (2006.01) C 2 2 C 38/04
C 2 1 D 9/46 (2006.01) C 2 1 D 9/46 J
- (74)代理人 100207686
弁理士 飯田 恭宏
- (74)代理人 100224812
弁理士 井口 翔太
- (72)発明者 光延 卓哉
東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 赤星 真琴
東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 竹林 浩史
東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本製鉄株式会社内
- (72)発明者 高橋 武寛
東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本製鉄株式会社内
- 審査官 ▲高▼橋 理絵
- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 8 / 1 3 9 6 1 9 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 9 / 1 3 2 4 1 2 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 8 / 1 6 9 0 8 5 (W O , A 1)
特開 2 0 2 1 - 1 7 2 8 7 8 (J P , A)
国際公開第 2 0 2 0 / 2 1 3 6 8 8 (W O , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 2 3 C 2 / 0 0 - 2 / 4 0
C 2 2 C 5 / 0 0 - 4 5 / 1 0