



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I479033 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：101121838

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 19 日

(51)Int. Cl. : C22C38/12 (2006.01)

C22C38/14 (2006.01)

C22C38/02 (2006.01)

C22C38/04 (2006.01)

C23C2/06 (2006.01)

(30)優先權：2012/01/23 日本

2012-010561

(71)申請人：杰富意鋼鐵股份有限公司 (日本) JFE STEEL CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：原子大輔 HARAKO, DAISUKE (JP)；伏脇祐介 FUSHIWAKI, YUSUKE (JP)；鈴木善繼 SUZUKI, YOSHITSUGU (JP)；長瀧康伸 NAGATAKI, YASUNOBU (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

(56)參考文獻：

TW 201028499A1

JP 2006-22349A

審查人員：黃鐘輝

申請專利範圍項數：3 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

合金化熔融鍍鋅鋼板

GALVANNEALED STEEL SHEET

(57)摘要

一種耐蝕性、鍍敷密接性、耐氫脆性優異的合金化熔融鍍鋅鋼板及其製造方法。其於鋼板的表面具有含有 7%~15% 的 Fe 的鍍鋅層，上述鋼板含有 C：0.02% 以上、0.30% 以下，Si：0.01% 以上、2.5% 以下，Mn：0.1% 以上、3.0% 以下，P：0.003% 以上、0.08% 以下，S：0.01% 以下，Al：0.001% 以上、0.20% 以下，且含有 Ti：0.03% 以上、0.40% 以下，Nb：0.001% 以上、0.2% 以下，V：0.001% 以上、0.2% 以下，Mo：0.01% 以上、0.5% 以下，W：0.001% 以上、0.2% 以下中的 1 種以上。於鍍鋅層中，於每 1 個區域中以 5 個以上的比例存在平均粒徑為 1nm 以上、20nm 以下，且包含 Ti、Nb、V、Mo、W 的 1 種以上的碳化物，上述 1 個區域是藉由鍍敷層厚度、及在與厚度方向正交的方向上以 1 μ m 間隔劃分鍍敷層剖面而得。

A galvanized steel sheet having excellent corrosion resistance, excellent plate adhesion and excellent hydrogen brittleness resistance, and a fabricating method thereof are provided. The galvanized steel sheet has a zinc-plated layer containing 7% to 15% Fe on the surface thereof, and contains more than 0.02% and less than 0.3% C, more than 0.01% and less than 2.5% Si, more than 0.1% and less than 3.0% Mn, more than 0.003% and less than 0.08% P, less than 0.01% S, and more than 0.001% and less than 0.2% Al, and contains at least one from more than 0.03% and less than 0.4% Ti, more than 0.001% and less than 0.2% Nb, more than 0.001% and less than 0.2% V, more than 0.01% and less than 0.5% Mo, and more than 0.001% and less than 0.2% W. In the zinc-plated layer, carbides whose average particle size is more than 1 nm and less than 20 nm and which contain at least one from Ti, Nb, V, Mo, and W exist in a ratio of more than 5 in each area, wherein the area is obtained by a thickness of a plated layer and dividing the cross section of the plated layer in a 1 μ m interval along a direction orthogonal to the thickness direction.

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 101121838

C22C $\frac{35}{12}$ (2006.01)

※申請日： 101.6.19

※IPC 分類：

$\frac{35}{14}$ (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

$\frac{35}{02}$ (2006.01)

合金化熔融鍍鋅鋼板

$\frac{35}{04}$ (2006.01)

GALVANNEALED STEEL SHEET

C23C $\frac{2}{06}$ (2006.01)

二、中文發明摘要：

一種耐蝕性、鍍敷密接性、耐氫脆性優異的合金化熔融鍍鋅鋼板及其製造方法。其於鋼板的表面具有含有 7%~15%的 Fe 的鍍鋅層，上述鋼板含有 C:0.02%以上、0.30%以下，Si:0.01%以上、2.5%以下，Mn:0.1%以上、3.0%以下，P:0.003%以上、0.08%以下，S:0.01%以下，Al:0.001%以上、0.20%以下，且含有 Ti:0.03%以上、0.40%以下，Nb:0.001%以上、0.2%以下，V:0.001%以上、0.2%以下，Mo:0.01%以上、0.5%以下，W:0.001%以上、0.2%以下中的 1 種以上。於鍍鋅層中，於每 1 個區域中以 5 個以上的比例存在平均粒徑為 1 nm 以上、20 nm 以下，且包含 Ti、Nb、V、Mo、W 的 1 種以上的碳化物，上述 1 個區域是藉由鍍敷層厚度、及在與厚度方向正交的方向上以 1 μ m 間隔劃分鍍敷層剖面而得。

三、英文發明摘要：

A galvanized steel sheet having excellent corrosion resistance, excellent plate adhesion and excellent hydrogen

brittleness resistance, and a fabricating method thereof are provided. The galvanized steel sheet has a zinc-plated layer containing 7% to 15% Fe on the surface thereof, and contains more than 0.02% and less than 0.3% C, more than 0.01% and less than 2.5% Si, more than 0.1% and less than 3.0% Mn, more than 0.003% and less than 0.08% P, less than 0.01% S, and more than 0.001% and less than 0.2% Al, and contains at least one from more than 0.03% and less than 0.4% Ti, more than 0.001% and less than 0.2% Nb, more than 0.001% and less than 0.2% V, more than 0.01% and less than 0.5% Mo, and more than 0.001% and less than 0.2% W. In the zinc-plated layer, carbides whose average particle size is more than 1 nm and less than 20 nm and which contain at least one from Ti, Nb, V, Mo, and W exist in a ratio of more than 5 in each area, wherein the area is obtained by a thickness of a plated layer and dividing the cross section of the plated layer in a $1\mu\text{m}$ interval along a direction orthogonal to the thickness direction.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種適合作為汽車防銹表面處理鋼板的耐蝕性、鍍敷密接性 (plate adhesion)、及耐氫脆性 (hydrogen brittleness resistance) 優異的合金化熔融鍍鋅鋼板。

【先前技術】

先前，汽車或卡車的車架或車盤等構件使用 TS440 MPa 級以下的熱軋鋼板。但是，最近，為了提昇汽車的耐碰撞特性及保護地球環境，而推動汽車用鋼板的高強度化、薄壁化，且開始研究 TS590 MPa 級、TS780 MPa 級、進而 TS980 MPa 級以上的高強度熱軋鋼板的使用。

汽車用構件多為藉由壓製成型而獲得的形狀複雜的構件，而需要高強度且加工性優異的材料。另一方面，就確保伴隨鋼板的薄壁化的車體的防銹力的觀點而言，對鋼板素材賦予防銹性而成的表面處理鋼板之中，耐蝕性或焊接性優異、可廉價地製造的合金化熔融鍍鋅鋼板備受期待。

自先前以來，提出有幾種加工性優異的高張力熱軋鋼板、或熔融鋅系鍍敷高張力鋼板及其製造方法。例如，於專利文獻 1 中揭示有一種拉伸強度為 590 MPa 以上的加工性優異的高張力鋼板及其製造方法，該高張力鋼板的特徵在於：對以質量%計含有 C：0.02%~0.06%、Si $\leq$ 0.3%、Mn：0.5%~2.0%、P $\leq$ 0.06%、S $\leq$ 0.005%、Al $\leq$ 0.06%、N $\leq$ 0.006%、Mo：0.05%~0.5%、Ti：0.03%~0.14%，殘

部實質上包含 Fe 的鋼進行熔製，然後於精軋結束溫度為 880°C 以上、捲取溫度為 570°C 以上的條件下進行熱軋，藉此實質上為肥粒鐵單相組織，且平均粒徑未滿 10 nm 的含有 Ti 及 Mo 的碳化物分散析出。

另外，於專利文獻 2 中揭示有一種熔融鋅系鍍敷高張力熱軋鋼板的製造方法，其特徵在於：對以質量%計含有 C: 0.01%~0.1%、Si ≤ 0.3%、Mn: 0.2%~2.0%、P ≤ 0.04%、S ≤ 0.02%、Al ≤ 0.1%、N ≤ 0.006%、Ti: 0.03%~0.2%，且含有 Mo ≤ 0.5% 及 W ≤ 1.0% 中的 1 種以上，殘部包含 Fe 及不可避免的雜質的鋼進行熔製，然後於沃斯田鐵單相區中進行熱軋，以 550°C 以上進行捲取而製造肥粒鐵單相的熱軋鋼板後，進而去除鏽皮，並直接實施熔融鋅系鍍敷，藉此如下的未滿 10 nm 的析出物分散而存在，該析出物以質量%計滿足 $4.8C + 4.2Si + 0.4Mn + 2Ti \leq 2.5$ ，組織是以面積比率計為 98% 以上的肥粒鐵，且於以原子比計滿足 $(Mo + W) / (Ti + Mo + W) \geq 0.2$ 的範圍內含有 Ti、Mo 及 W 中的 1 種以上。

但是，於專利文獻 1、專利文獻 2 中，因使含有 Ti 與 Mo 等的微細的碳化物析出至肥粒鐵中，故於精軋結束後，必須以 550°C 以上的捲取溫度（以下，有時亦稱為 CT）進行捲取。當針對含有 Si、Mn 等比 Fe 更容易氧化的元素（以下，有時亦稱為易氧化性元素）的熱軋母材，於此種高 CT 條件下進行捲取處理時，於鋼板母材表層部會生成含有易氧化性元素的內部氧化物，由此存在如下的問題：於其後

的熔融鍍鋅、合金化處理中，Zn-Fe 合金化反應被過度地促進，鍍敷密接性劣化。進而，當將熱軋鋼板用於熔融鍍鋅鋼板素材時，與使用冷軋鋼板的情況相比，因板厚較厚，故成型加工時的對於鍍敷皮膜的壓縮應變增大，而進一步導致密接性劣化。

為了改善鍍敷密接性，例如，於專利文獻 3 中揭示有一種合金化熔融鍍鋅鋼板，其於對熔融鍍鋅鋼板進行合金化處理後，實施機械式的伸長率控制或酸洗處理，藉此在鍍敷皮膜的表面每 1 mm 具有 10 個以上的裂痕，且耐粉化性、耐低溫崩裂性優異。但是，於專利文獻 3 所揭示的技術中，雖然鍍敷密接性提昇，但於鍍敷層上高密度地產生裂痕，因此擔憂耐蝕性的劣化。

另外，於專利文獻 4 中揭示有如下的技術：於熔融鍍鋅生產線上的還原退火前將鋼板母材研磨去除，而使鋼板表面的晶界變小，藉此提昇鍍敷密接性。但是，未考慮耐蝕性，另外，由增設研磨設備所引起的成本上升亦成為問題。

另外，於專利文獻 5 中揭示有一種合金化熔融鍍鋅鋼板，其於鍍 Zn 層的表層具有 Mg 濃化層，於鍍敷層-鐵氧體界面具有 Ni-Fe-Al-Zn 層，且耐蝕性、鍍敷密接性優異。但是，於還原退火前需要 Ni 預鍍敷設備，或有由添加 Mg、Ni 等價格高的元素所引起的成本上升之虞。另外，因以與通用的熔融鍍鋅生產線中所使用的鍍 Zn 浴不同的浴組成進行鍍敷處理，故就設備成本或作業管理的觀點而言難以

實施。

另一方面，已知若鋼板的強度變成 980 MPa 以上，則因氫侵入至鋼中而產生氫脆化，提昇 TS980 MPa 以上的高強度熱軋鋼板的耐氫脆性的技術亦成為當務之急。

但是，於專利文獻 1～專利文獻 5 所揭示的技術中，均未考慮當將 TS980 MPa 以上的高強度鋼板用於母材時改善耐氫脆性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開 2002-322543 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2003-321736 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開平 11-200000 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開平 10-81948 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2005-320556 號公報

【發明內容】

本發明是鑒於上述情況而完成的發明，其目的在於提供一種合金化熔融鍍鋅鋼板，該合金化熔融鍍鋅鋼板確保耐蝕性且鍍敷皮膜的密接性優異，另外，即便於將 TS980 MPa 以上的高強度鋼板作為母材的情況下，耐氫脆性亦優異。

本發明者等人對高強度熱軋鋼板的鍍敷處理反覆進行了努力研究。其結果，發現藉由使包含 Ti、Nb、V、Mo、W 的 1 種或 2 種以上的奈米尺寸的微細的碳化物分散於熔融鍍鋅鋼板的鍍敷層中，而確保耐蝕性、且鍍敷密接性及

耐氫脆性提昇。作為鍍敷密接性提昇的理由，推測其原因如下：當受到壓製成型時的壓縮應變時，於鍍敷層-鋼板母材界面產生裂痕且裂痕傳播，但藉由使微細的碳化物分散，於裂痕產生部微細的碳化物具有釘紮 (pinning) 效果，裂痕的傳播因該釘紮效果而停止，從而不至於達到大的剝離。另外，可認為該微細的碳化物亦作為氫侵入的陷阱 (trap site) 發揮作用，藉由抑制朝向鋼板的擴散性氫的濃度，而抑制延遲破壞的感受性。

本發明是基於上述發現的發明，其特徵如下所述。

[1] 一種合金化熔融鍍鋅鋼板，其於鋼板表面具有以質量%計含有 7%~15% 的 Fe 的鍍鋅層，上述鋼板的成分組成為以質量%計含有 C：0.02%以上、0.30%以下，Si：0.01%以上、2.5%以下，Mn：0.1%以上、3.0%以下，P：0.003%以上、0.08%以下，S：0.01%以下，Al：0.001%以上、0.20%以下，且含有 Ti：0.03%以上、0.40%以下，Nb：0.001%以上、0.2%以下，V：0.001%以上、0.5%以下，Mo：0.01%以上、0.5%以下，W：0.001%以上、0.2%以下中的 1 種或 2 種以上，殘部包含 Fe 及不可避免的雜質，該合金化熔融鍍鋅鋼板的特徵在於：於上述鍍鋅層中，於每 1 個區域中以 5 個以上的比例存在平均粒徑為 1 nm 以上、20 nm 以下，且包含 Ti、Nb、V、Mo、W 的 1 種或 2 種以上的碳化物。再者，上述 1 個區域是指藉由鍍敷層厚度 ($t_1 \mu\text{m}$)、及在與厚度方向正交的方向上以 1 μm 間隔劃分鍍敷層剖面而獲得的面積 ($t_1 \times 1 (\mu\text{m}^2)$)。

[2] 如上述[1]所述之合金化熔融鍍鋅鋼板，其中以質量%計，上述鋼板更含有 B：0.0002%以上、0.005%以下作為成分組成。

[3] 如上述[1]或[2]所述之合金化熔融鍍鋅鋼板，其中上述鋼板為熱軋鋼板。

再者，於本發明中，所謂高強度，是指拉伸強度 TS 為 590 MPa 以上。另外，本發明的合金化熔融鍍鋅鋼板包含冷軋鋼板、熱軋鋼板的任一種。

[發明的效果]

根據本發明，可獲得耐蝕性、鍍敷密接性、及耐氫脆性優異的合金化熔融鍍鋅鋼板。本發明的合金化熔融鍍鋅鋼板藉由在鍍敷層中含有包含 Ti、Nb、V、Mo、W 的 1 種或 2 種以上的微細碳化物，即便於將高強度熱軋鋼板用於素材（raw material）的情況下，亦具有優異的耐蝕性、鍍敷密接性、耐氫脆性，作為汽車的車架、車盤部等構件極其有效。

【實施方式】

以下，對本發明進行具體說明。再者，於以下的說明中，鋼成分組成的各元素的含量的單位為「質量%」，以下，只要事先無特別說明，則僅以「%」表示。

以下，對本發明進行詳細說明。

（1）鋼板的成分組成

C：0.02%以上、0.30%以下

C 是用以使碳化物析出至鋼板中所需的元素，因此，

必須為 0.02%以上。另一方面，若超過 0.30%，則焊接性會劣化，因此將上限設為 0.30%。

Si：0.01%以上、2.5%以下

Si 作為固溶強化元素有效，為了使強化效果顯現，必須含有 0.01%以上。另一方面，若超過 2.5%而大量地含有 Si，則於退火過程中 Si 的氧化物濃化至鋼板表面，而成為產生未鍍敷缺陷或鍍敷密接性劣化的原因，因此將上限設為 2.5%。

Mn：0.1%以上、3.0%以下

Mn 是為了提昇強度而添加，為了使強化效果顯現，必須含有 0.1%以上。另一方面，若超過 3.0%來添加，則於退火過程中 Mn 的氧化物濃化至鋼板表面，而成為產生未鍍敷缺陷或鍍敷密接性劣化的原因，因此將上限設為 3.0%。較佳為 0.6%以上、3.0%以下。

P：0.003%以上、0.08%以下

P 是不可避免地含有的元素之一，若設為未滿 0.003%，則有成本增加之虞，因此設為 0.003%以上。另一方面，若含有超過 0.08%的 P，則焊接性會劣化。進而，表面品質會劣化。另外，若於合金化處理時不使合金化處理溫度上昇，則無法成為所期望的合金化度。若為了成為所期望的合金化度而使合金化處理溫度上昇，則延展性劣化的同時合金化鍍敷皮膜的密接性劣化。根據以上所述，為了使所期望的合金化度與良好的延展性、合金化鍍敷皮膜的密接性並存，而將 P 設為 0.08%以下。

S：0.01%以下

S 朝粒界 (grain boundary) 偏析 (segregation)。或者，當大量地生成 MnS 時，會使韌性下降。根據以上所述，必須將 S 設為 0.01%以下。S 的含量的下限並無特別限定，可為雜質程度。

Al：0.001%以上、0.20%以下

Al 是以熔鋼的脫酸為目的而添加，當其含量未滿 0.001%時，無法達成該目的。另一方面，若含有超過 0.2% 的 Al，則夾雜物 (inclusion) 大量地產生，而成為鋼板的瑕疵的原因。根據以上所述，將 Al 設為 0.001%以上、0.20%以下。

Ti：0.03%以上、0.40%以下，Nb：0.001%以上、0.2%以下，V：0.001%以上、0.5%以下，Mo：0.01%以上、0.5%以下，W：0.001%以上、0.2%以下中的 1 種或 2 種以上

Ti、Nb、V、Mo、W 是用以使碳化物析出至鋼板中所需的元素，添加該些元素中的 1 種或 2 種以上。尤其，Ti 的析出強化能力高，就成本的觀點而言亦為有效的元素。但是，若添加量未滿 0.03%，則用以使鍍敷層中含有碳化物所需的鋼中的析出物量並不充分，若超過 0.40%，則其效果飽和，且成本上升。因此，當含有 Ti 時，將 Ti 設為 0.03%以上、0.40%以下。關於 Nb、V、Mo、W，亦根據與 Ti 相同的理由，而將 Nb 設為 0.001%以上、0.2%以下，將 V 設為 0.001%以上、0.5%以下，將 Mo 設為 0.01%以上、0.5%以下，將 W 設為 0.001%以上、0.2%以下。

B：0.0002%以上、0.005%以下

B 是用以提昇淬火性有效的元素，但若未滿 0.0002%，則難以獲得淬火促進效果。另一方面，若添加超過 0.005% 的 B，則其效果飽和，且成本上升。因此，當含有 B 時，將 B 設為 0.0002%以上、0.005%以下。

殘部為 Fe 及不可避免的雜質。

(2) 鍍敷層中所存在的碳化物的平均粒徑及存在密度
本發明的合金化熔融鍍鋅鋼板藉由使包含 Ti、Nb、V、Mo、W 的 1 種或 2 種以上的微細的碳化物分散於鍍敷層中，既可確保耐蝕性，亦可提昇鍍敷密接性及耐氫脆性。

將本發明的合金化熔融鍍鋅鋼板的鍍敷層中所存在的碳化物的平均粒徑設為 1 nm 以上、20 nm 以下。若低於 1 nm，則於成型加工時，由碳化物所產生的鍍敷層的裂痕的釘紮效果小，而無法獲得鍍敷密接性提昇效果。若超過 20 nm，則於成型加工時，粗大的碳化物成為起點而於鍍敷層中產生微細的龜裂，鍍敷層本身變脆。再者，於本發明中，觀察鍍敷層剖面並測定任意的 20 個碳化物的面積，求出其平均值（平均面積），面積與該平均面積相同的圓的直徑為上述平均粒徑。

另外，當將藉由鍍敷層厚度（ t_1 μm ）、及在與厚度方向正交的方向上以 1 μm 間隔劃分鍍敷層剖面而獲得的面積（ $t_1 \times 1$ （ μm^2 ））作為 1 個區域時，於本發明的合金化熔融鍍鋅鋼板中，於每 1 個區域中以 5 個以上的比例存在平均粒徑為 1 nm 以上、20 nm 以下，且包含 Ti、Nb、V、

Mo、W 的 1 種或 2 種以上的碳化物。藉由存在 5 個以上，提昇鍍敷密接性、耐氫脆性的效果進一步變高。上限並無特別限定。但是，若超過 50 個，則鍍敷密接性及耐氫脆性提昇效果飽和，因此較佳為 50 個以下。

本發明的合金化熔融鍍鋅鋼板的碳化物的分布形態並無特別限定，集中於鍍敷層與鋼板的界面附近、或分散於整個鍍敷層中，均可獲得本發明的效果。另外，碳化物的形狀亦無特別限定，即便是球狀、橢圓狀等形狀，亦可獲得本發明的效果。

再者，碳化物的存在密度、粒徑、及組成可藉由以下的方法來確認。例如可列舉如下的方法：藉由聚焦離子束加工裝置（Focused Ion Beam，FIB），以包含鍍敷層的方式將鋼板剖面加工成薄片後，進行利用穿透式電子顯微鏡（Transmission Electron Microscope，TEM）的觀察、及利用能量分散型 X 射線檢測機（Energy Dispersive X-ray Detector，EDX）的組成分析。

另外，作為朝鍍敷層中供給碳化物的供給源，只要對使碳化物析出的鋼板實施熔融鍍鋅，並藉由其後的合金化處理而使碳化物自鋼板表層朝鍍敷層中擴散即可，作為用於該操作的方法，有效的是於鍍浴中對鋼板賦予鍍敷金屬射流。藉由鍍敷金屬射流，自鋼板表面朝鍍敷層側擴散的碳化物量增加，朝向敷層中的碳化物量變成本發明中所規定的存在密度。理想的是以使鍍敷金屬射流相對於鋼板的整個寬度變得均勻的方式，使用固定寬度的狹縫噴嘴。

(3) 鍍敷層組成

將本發明的合金化熔融鍍鋅鋼板的鍍鋅層中的 Fe 含有率設為 7%~15%。若未滿 7%，則 Zn-Fe 合金化反應不充分，因此碳化物不自鋼板朝鍍敷層充分地擴散，而不顯現鍍敷密接性、耐氫脆性的提昇效果。另一方面，若超過 15%，則 Zn-Fe 合金化反應過度地進行，在鍍敷層與鋼板的界面附近厚厚地生成脆的 Γ 相，鍍敷密接性劣化。

關於鍍敷附著量，就確保耐蝕性的觀點而言，較佳為每一面的附著量為 10 g/m² 以上，就成本、鍍敷密接性的觀點而言，較佳為每一面的附著量為 90 g/m² 以下。

(4) 合金化熔融鍍鋅鋼板的製造方法

本發明的合金化熔融鍍鋅鋼板可藉由如下方式而獲得：熔製具有上述成分組成的鋼，然後以精軋結束溫度為 850°C 以上、捲取溫度為 540°C 以下實施熱軋，繼而，以鋼板最高到達溫度為 500°C 以上、800°C 以下進行退火，其後實施熔融鍍鋅處理，進而，將鋼板加熱至 400°C 以上、550°C 以下的溫度來實施合金化處理。

精軋 (finishing rolling) 結束溫度為 850°C 以上

若未滿 850°C，則因軋製於未再結晶下進行而產生的應變的累積量增大，而導致軋製負荷增加。因此，將本發明的合金化熔融鍍鋅鋼板的精軋結束溫度設為 850°C 以上。上限並無特別限定，但較佳為 1100°C 以下。

捲取溫度為 540°C 以下

若超過 540°C，則形成由易氧化性元素所產生的內部

氧化層，於其後的熔融鍍鋅處理、合金化處理時，Zn-Fe 合金化反應被過度地促進，由此導致鍍敷密接性下降。因此，將本發明的合金化熔融鍍鋅鋼板的捲取溫度設為 540°C 以下。

以鋼板最高到達溫度為 500°C 以上、800°C 以下進行退火

例如，利用熔融鍍鋅生產線上的還原環境爐，以鋼板最高到達溫度為 500°C 以上、800°C 以下進行退火。若未滿 500°C，則不僅碳化物不析出至鋼板組織中，而導致強度或加工性劣化，而且於其後的鍍敷處理、合金化處理中，碳化物不分散於鍍敷層中，而導致鍍敷密接性、耐氫脆性下降。另一方面，若超過 800°C，則不僅析出至鋼板組織中的粒子狀碳化物粗大化，而導致強度、加工性、鍍敷層的脆化，而且 Si、Mn 等易氧化性元素濃化至表面而形成氧化物，成為產生未鍍敷缺陷的原因。

實施熔融鍍鋅處理，進而，將鋼板加熱至 400°C 以上、550°C 以下的溫度來實施合金化處理。

若合金化處理溫度未滿 400°C，則 Zn-Fe 合金化反應速度慢，粒子狀碳化物不自鋼板朝鍍敷層充分地擴散。另外，若超過 550°C，則 Zn-Fe 合金化反應過度地產生，而導致鍍敷密接性劣化。

[實例 1]

於 1250°C 下加熱具有表 1 所示的成分組成的板坯 (slab) 後，在表 2 所示的條件下進行熱軋，進而實施利

用酸洗的黑色鏽皮去除，從而製成厚度為 2.3 mm 的熱軋鋼板。

繼而，利用連續鍍鋅生產線（Continuous Galvanizing Line，CGL）進行熔融鍍鋅前退火處理、熔融鍍鋅處理、合金化處理。於露點為 -35°C 、 $5\%\text{H}_2\text{-N}_2$ 環境下，以表 2 所示的鋼板最高到達溫度進行鍍數前退火處理，冷卻至 470°C 為止後，浸漬於浴溫為 460°C 的熔融鍍鋅浴（浴組成： $\text{Zn-0.13 質量}\%\text{Al-0.03 質量}\%\text{Fe}$ ）中，進行熔融鍍鋅處理。當使鋼板浸漬於鍍浴中時，在熔融鋅鍍浴中的導輥（sink roll）至浴中支撐輥（support roll）之間，將狹縫寬度為 10 mm 的鍍數金屬射流噴嘴以 10 cm 的間隔配置於鋼板表背面，且以使射出側速度成為 0.3 m/s 的方式對鋼板表背面賦予射流。於鍍鋅處理後，以表 2 所示的合金化處理溫度進行約 20 秒的合金化處理，從而製成合金化熔融鍍鋅鋼板。

針對所獲得的合金化熔融鍍鋅鋼板，利用添加有抑制劑的 $5\%\text{HCl}$ 水溶液僅將鍍數層溶解去除，然後藉由感應耦合電漿（Inductively Coupled Plasma，ICP）來測定溶解液中的 Zn、Fe、Al 的濃度，從而決定鍍數層中的 Fe 含有率。另外，根據鍍數層去除前後的重量差來決定鍍數附著量。進而，為了測定鍍數層中的每 1 個區域中的碳化物的存在個數、及碳化物的平均粒徑，藉由 FIB 來將鍍數層剖面加工成薄片後，進行 TEM 觀察、EDX 組成分析。關於每 1 個區域中的碳化物的存在個數，將存在 5 個以上的情況判

定為存在「有」，將未滿 5 個的情況判定為存在「無」。

關於合金化熔融鍍鋅鋼板的加工性，在相對於軋製方向為 90° 的方向上，自試樣中選取 JIS5 號拉伸試驗片，依據 JIS Z 2241 的規定以 10 mm/min 的固定的十字頭速度進行拉伸試驗，並測定拉伸強度 (TS (MPa)) 與伸長率 (El (%))，將 $TS \times El \geq 15000$ 者設為良好，將 $TS \times El < 15000$ 者設為不良。

合金化熔融鍍鋅鋼板的鍍敷密接性是藉由以下所示的粉化試驗來評價。

於鍍敷鋼板上貼附黏著膠帶，使膠帶貼附面變成內側而以 5 mm 的彎曲半徑進行 90° 彎折，然後藉由螢光 X 射線來分析已剝離的膠帶。將此時的每單位長度的 Zn 計數數量作為鍍敷剝離量而求出。耐粉化性是參照下述的基準，將先前所述的粉化試驗中所求出的鍍敷剝離量為等級 1 者評價為良好 (◎)，將該鍍敷剝離量為等級 2 者評價為大致良好 (○)，將該鍍敷剝離量為等級 3 者評價為不良 (×)。◎、○為合格。

鍍敷剝離量：等級

0-未滿 3000：1 (良好 (◎))

3000 以上-未滿 6000：2 (良好 (○))

6000 以上：3 (不良 (×))

關於合金化熔融鍍鋅鋼板的耐蝕性，對切成尺寸為 70 mm×150 mm 的試驗片進行 3 日基於 JIS Z 2371 (2000 年) 的鹽水噴霧試驗，使用鉻酸 (濃度為 200 g/L， 80°C) 對腐

蝕產物進行 1 分鐘清洗去除，然後藉由重量法來測定每一面的試驗前後的鍍數腐蝕減量 ($\text{g/m}^2 \cdot \text{日}$)，並以下述基準進行評價。

良好 (○)：未滿 $20 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$

不良 (×)： $20 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日}$ 以上

關於合金化熔融鍍鋅鋼板的耐氫脆性，以 5 mm 的彎曲半徑對 $150 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的長條狀試驗片進行彎曲加工，於表面安裝耐水性的應變計，然後將試驗片浸漬於 0.5 mol/L 的硫酸中，以 0.1 mA/cm^2 的電流密度對該試驗片進行通電，藉此進行電解，而使氫進入至試驗片中，以下述基準評價通電 2 小時後的破損的產生。

良好 (○)：未產生破損

不良 (×)：產生破損

將藉由以上方式所獲得的結果與製造條件一併示於表 2。

[表 1]

鋼種編號	質量%											備註	
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Nb	V	Mo	W		B
A	0.03	0.05	0.9	0.005	0.001	0.005	0.05	0.02	0	0	0	0	本發明例
B	0.05	0.05	1.2	0.005	0.001	0.005	0.08	0.05	0	0	0	0	本發明例
C	0.10	0.05	1.7	0.005	0.001	0.005	0.12	0.19	0	0	0	0	本發明例
D	0.06	0.05	1.2	0.005	0.001	0.005	0.10	0	0.08	0	0	0	本發明例
E	0.09	0.05	1.7	0.005	0.001	0.005	0.15	0	0.24	0	0	0	本發明例
F	0.15	0.05	1.5	0.005	0.001	0.005	0.11	0	0.48	0	0	0	本發明例
G	0.04	0.05	0.6	0.005	0.001	0.005	0.09	0	0	0.10	0	0	本發明例
H	0.06	0.05	1.2	0.005	0.001	0.005	0.10	0	0	0.21	0	0	本發明例
I	0.10	0.05	1.1	0.005	0.001	0.005	0.15	0	0	0.40	0	0	本發明例
J	0.04	0.05	1.0	0.005	0.001	0.005	0.13	0	0	0	0.02	0	本發明例
K	0.09	0.05	1.3	0.005	0.001	0.005	0.18	0	0	0	0.09	0	本發明例
L	0.11	0.05	1.4	0.005	0.001	0.005	0.19	0	0	0	0.16	0	本發明例
M	0.03	0.05	0.7	0.005	0.001	0.005	0.02	0	0	0	0	0	比較例
N	0.03	0.05	0.7	0.005	0.001	0.005	0.04	0	0	0	0	0	本發明例
O	0.03	0.05	0.6	0.005	0.001	0.005	0.07	0	0	0	0	0	本發明例
P	0.03	0.05	0.6	0.005	0.001	0.005	0.07	0	0	0	0	0.0002	本發明例
Q	0.03	0.05	0.6	0.005	0.001	0.005	0.07	0	0	0	0	0.0005	本發明例
R	0.03	0.05	0.6	0.005	0.001	0.005	0.08	0	0	0	0	0.0011	本發明例
S	0.03	0.05	0.6	0.005	0.001	0.005	0.07	0	0	0	0	0.0019	本發明例
T	0.03	0.05	0.6	0.005	0.001	0.005	0.07	0	0	0	0	0.0040	本發明例
U	0.04	0.05	0.2	0.005	0.001	0.005	0.10	0	0	0	0	0.0008	本發明例
V	0.04	0.05	0.2	0.005	0.001	0.005	0.10	0	0	0	0	0.0016	本發明例
W	0.04	0.05	0.2	0.005	0.001	0.005	0.10	0	0	0	0	0.0047	本發明例
X	0.03	0.05	0.2	0.005	0.001	0.005	0.08	0	0	0	0	0.0030	本發明例

43090.tif

為第 101121838 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:101 年 8 月 27 日

Y	0.05	0.05	0.05	0.5	0.005	0.001	0.005	0.14	0	0	0	0	0	本發明例
Z	0.05	0.05	0.05	0.4	0.005	0.001	0.005	0.14	0	0	0	0.0003	0	本發明例
AA	0.05	0.05	0.05	0.3	0.005	0.001	0.005	0.12	0	0	0	0.0021	0	本發明例
AB	0.10	0.05	0.05	1.2	0.005	0.001	0.005	0.19	0	0.07	0	0	0	本發明例
AC	0.09	0.05	0.05	1.2	0.005	0.001	0.005	0.17	0	0	0.15	0	0	本發明例
AD	0.09	0.05	0.05	1.0	0.005	0.001	0.005	0.14	0	0.09	0	0.0002	0	本發明例
AE	0.09	0.05	0.05	0.5	0.005	0.001	0.005	0.14	0	0.09	0	0.0020	0	本發明例
AF	0.08	0.05	0.05	1.4	0.005	0.001	0.005	0.21	0	0	0	0	0	本發明例
AG	0.13	0.05	0.05	1.7	0.005	0.001	0.005	0.38	0	0	0	0	0	本發明例
AH	0.01	0.05	0.05	0.7	0.005	0.001	0.005	0.07	0	0.11	0	0	0	比較例
AI	0.02	0.05	0.05	0.9	0.005	0.001	0.005	0.05	0.01	0	0.05	0	0	本發明例
AJ	0.16	0.05	0.05	1.4	0.005	0.001	0.005	0.15	0.05	0	0.15	0	0	本發明例
AK	0.28	0.05	0.05	1.7	0.005	0.001	0.005	0.35	0.10	0	0.30	0	0	本發明例
AL	0.07	0.40	0.05	0.7	0.005	0.001	0.005	0.15	0	0.15	0	0	0	本發明例
AM	0.07	0.70	0.05	2.0	0.005	0.001	0.005	0.15	0	0.15	0	0	0	本發明例
AN	0.07	0.70	0.05	2.9	0.005	0.001	0.005	0.15	0	0.15	0	0	0	本發明例
AO	0.07	0.70	0.05	3.1	0.005	0.001	0.005	0.15	0	0.15	0	0	0	比較例
AP	0.07	1.40	0.05	1.5	0.005	0.001	0.005	0.15	0	0.15	0	0	0	本發明例
AQ	0.07	2.40	0.05	1.5	0.005	0.001	0.005	0.15	0	0.15	0	0	0	本發明例
AR	0.07	2.60	0.05	1.5	0.005	0.001	0.005	0.15	0	0.15	0	0	0	比較例

[表 2-1]

水準	鋼種編號	熱軋製造條件		CGL 製造條件		鍍敷層性狀			
		精軋結束溫度 (°C)	捲取溫度 (°C)	退火溫度(鋼板最高到達溫度) (°C)	合金化處理溫度 (°C)	鍍敷附著量 (g/m ²)	鍍敷層中 Fe 含有率 (質量%)	鍍敷層中的每 1 個區域中有無存在碳化物	鍍敷層中的碳化物平均粒徑 (nm)
1	A	920	500	710	470	45	10.1	有	9
2	B	1000	490	700	480	55	10.3	有	7
3	C	900	480	670	490	45	11.4	有	3
4	D	990	510	700	460	50	11.0	有	9
5	E	960	500	700	470	45	11.5	有	5
6	E	960	480	720	380	50	6.2	無	-
7	E	960	480	710	400	50	7.8	有	9
8	E	960	480	750	450	50	10.7	有	5
9	E	960	480	750	540	50	14.5	有	4
10	E	960	480	750	560	50	15.8	有	8
11	E	950	470	480	460	50	11.9	無	-
12	E	950	490	520	460	50	10.7	有	4
13	E	950	500	790	480	50	11.2	有	14
14	E	950	500	810	480	50	11.6	有	25
15	E	950	540	690	470	50	14.0	有	10
16	E	950	550	690	470	50	15.5	有	13
17	E	870	480	700	470	50	9.9	有	12
18	E	1050	480	700	460	50	10.4	有	8
19	E	940	490	720	470	10	13.0	有	7
20	E	940	490	640	470	60	10.4	有	8
21	E	940	510	680	480	90	12.0	有	8
22	E	940	520	730	480	100	12.5	有	7

43090pifl

為第 101121838 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:101 年 8 月 27 日

23	F	940	490	670	470	40	11.0	有	10
24	G	940	520	700	480	40	11.3	有	5
25	H	940	520	700	480	45	10.5	有	4
26	I	950	500	670	470	45	10.7	有	7
27	J	970	490	700	480	45	10.1	有	10
28	K	980	490	700	480	45	11.0	有	8
29	L	980	490	700	480	45	10.9	有	10
30	M	950	500	700	470	45	11.5	無	-
31	N	950	500	700	470	45	12.4	有	10
32	O	950	500	700	470	45	10.7	有	2
33	P	950	500	700	470	45	11.0	有	5
34	Q	950	500	700	470	45	10.2	有	6
35	R	950	500	700	470	45	11.0	有	8
36	S	950	500	700	470	45	10.7	有	8
37	T	950	500	700	470	45	10.9	有	7
38	U	950	500	700	470	45	9.9	有	5
39	V	935	500	720	460	45	10.0	有	4
40	W	920	520	700	470	45	11.9	有	5
41	X	935	510	750	465	45	11.3	有	4
42	Y	940	520	700	470	45	10.1	有	6
43	Z	940	520	700	475	45	10.9	有	5
44	AA	935	500	745	460	45	11.1	有	7
45	AB	940	480	680	465	45	12.0	有	4
46	AC	940	480	670	670	45	11.7	有	1
47	AD	940	520	730	475	45	12.0	有	3
48	AE	930	510	700	470	45	11.4	有	6
49	AF	940	490	680	470	45	11.5	有	9
50	AG	940	480	690	480	45	10.7	有	5
51	AH	940	490	700	470	45	10.4	無	-
52	AI	970	470	690	460	45	11.5	有	5

43090pif1

爲第 101121838 號中文說明書無割線修正本

修正日期:101 年 8 月 27 日

53	AJ	970	490	690	460	45	11.9	有	6
54	AK	970	500	670	480	45	11.6	有	5
55	AL	950	500	690	500	45	11.6	有	5
56	AM	950	470	650	500	45	11.4	有	8
57	AN	950	460	650	500	45	10.7	有	9
58	AO	950	460	650	500	45	11.6	有	4
59	AP	950	460	640	510	45	11.6	有	5
60	AQ	950	460	640	530	45	11.0	有	8
61	AR	950	460	640	530	45	10.2	有	5

[表 2-2]

水準	鋼種編號	評價結果						備註
		TS (MPa)	EL (%)	TS×EL	鍍敷密接性	耐蝕性	耐氫脆性	
1	A	620	30	18600	◎	○	○	實例
2	B	810	21	17010	◎	○	○	實例
3	C	1010	15	15150	◎	○	○	實例
4	D	820	22	18040	◎	○	○	實例
5	E	1050	17	17850	◎	○	○	實例
6	E	1030	18	18540	×	○	×	比較例
7	E	1030	18	18540	○	○	○	實例
8	E	1000	18	18000	◎	○	○	實例
9	E	1000	18	18000	○	○	○	實例
10	E	1000	18	18000	×	○	○	比較例
11	E	950	14	13300	×	○	×	比較例
12	E	1000	16	16000	◎	○	○	實例
13	E	990	16	15840	○	○	○	實例
14	E	930	16	14880	×	○	×	比較例
15	E	990	16	15840	○	○	○	實例
16	E	990	16	15840	×	○	○	比較例
17	E	990	16	15840	◎	○	○	實例
18	E	990	17	16830	◎	○	○	實例
19	E	1030	17	17510	◎	○	○	實例
20	E	1000	17	17000	◎	○	○	實例
21	E	1050	16	16800	◎	○	○	實例
22	E	1000	16	16000	○	○	○	實例
23	F	1070	16	17120	◎	○	○	實例
24	G	620	32	19840	◎	○	○	實例
25	H	820	23	18860	◎	○	○	實例
26	I	1050	17	17850	◎	○	○	實例
27	J	630	29	18270	◎	○	○	實例
28	K	810	21	17010	◎	○	○	實例
29	L	1020	15	15300	◎	○	○	實例
30	M	500	29	14500	×	○	×	比較例
31	N	590	28	16520	◎	○	○	實例
32	O	590	33	19470	◎	○	○	實例
33	P	600	31	18600	◎	○	○	實例
34	Q	600	30	18000	◎	○	○	實例
35	R	620	29	17980	◎	○	○	實例
36	S	620	29	17980	◎	○	○	實例
37	T	620	29	17980	◎	○	○	實例
38	U	630	33	20790	◎	○	○	實例
39	V	600	31	18600	◎	○	○	實例
40	W	620	25	15500	◎	○	○	實例

41	X	620	30	18600	◎	○	○	實例
42	Y	830	22	18260	◎	○	○	實例
43	Z	810	22	17820	◎	○	○	實例
44	AA	810	21	17010	◎	○	○	實例
45	AB	1030	15	15450	◎	○	○	實例
46	AC	1010	15	15150	◎	○	○	實例
47	AD	1020	16	16320	◎	○	○	實例
48	AE	1030	15	15450	◎	○	○	實例
49	AF	730	22	16060	◎	○	○	實例
50	AG	1000	16	16000	◎	○	○	實例
51	AH	460	30	13800	×	○	×	比較例
52	AI	610	30	18300	◎	○	○	實例
53	AJ	1050	15	15750	◎	○	○	實例
54	AK	1170	13	15210	◎	○	○	實例
55	AL	810	21	17010	◎	○	○	實例
56	AM	1030	15	15450	◎	○	○	實例
57	AN	1230	13	15990	◎	○	○	實例
58	AO	1220	13	15860	×	○	○	比較例
59	AP	1050	18	18900	◎	○	○	實例
60	AQ	1080	16	17280	◎	○	○	實例
61	AR	1090	16	17440	×	○	○	比較例

根據表 2-1 及表 2-2，本發明例的鍍敷密接性、耐蝕性、及耐氫脆性均良好（○）。另一方面，不滿足本發明的範圍的比較例的任一者的評價均低。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

七、申請專利範圍：

1. 一種合金化熔融鍍鋅鋼板，其於鋼板表面具有以質量%計含有 7%~15%的 Fe 的鍍鋅層，上述鋼板的成分組成為以質量%計含有 C:0.02%以上、0.30%以下，Si:0.01%以上、2.5%以下，Mn:0.1%以上、3.0%以下，P:0.003%以上、0.08%以下，S:0.01%以下，Al:0.001%以上、0.20%以下，且含有 Ti:0.03%以上、0.40%以下，Nb:0.001%以上、0.2%以下，V:0.001%以上、0.5%以下，Mo:0.01%以上、0.5%以下，W:0.001%以上、0.2%以下中的 1 種或 2 種以上，殘部包含 Fe 及不可避免的雜質，於上述鍍鋅層中，於每 1 個區域中以 5 個以上的比例存在平均粒徑為 1 nm 以上、20 nm 以下，且包含 Ti、Nb、V、Mo、W 的 1 種或 2 種以上的碳化物；

並且，上述 1 個區域是指藉由鍍敷層厚度 (t_1 μm)、及在與厚度方向正交的方向上以 1 μm 間隔劃分鍍敷層剖面而獲得的面積 ($t_1 \times 1$ (μm^2))。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之合金化熔融鍍鋅鋼板，其中以質量%計，上述鋼板更含有 B:0.0002%以上、0.005%以下作為成分組成。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之合金化熔融鍍鋅鋼板，其中上述鋼板為熱軋鋼板。