

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 9 月 16 日(16.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/104086 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/14 (2006.01)
C22C 18/04 (2006.01) C22C 38/58 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/053922
- (22) 国際出願日: 2010 年 3 月 9 日(09.03.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-057171 2009 年 3 月 10 日(10.03.2009) JP
特願 2010-043628 2010 年 2 月 27 日(27.02.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日新製鋼株式会社(NISSHIN STEEL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008366 東京都千代田区丸の内三丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 藤本 延和(FUJIMOTO Nobukazu) [JP/JP]; 〒7370027 広島県呉市昭和町 1 1 番 1 号 日新製鋼株式会社内 Hiroshima (JP). 児玉 真一(KODAMA Shinichi) [JP/JP]; 〒7370027 広島県呉市昭和町 1 1 番 1 号 日新製鋼株式会社内 Hiroshima (JP). 藤原 進(FUJIWARA Susumu) [JP/JP]; 〒7370027 広島県呉市昭和町 1 1 番 1 号 日新製鋼株式会社内 Hiroshima (JP).

市昭和町 1 1 番 1 号 日新製鋼株式会社内 Hiroshima (JP).

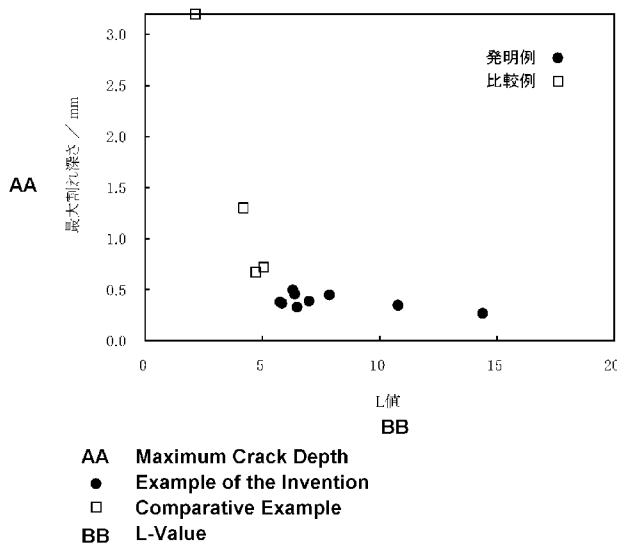
- (74) 代理人: 小松 高(KOMATSU Takashi); 〒1620065 東京都新宿区住吉町 8-10 ライオンズマンション市ヶ谷 601 号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ZINC BASED ALLOY COATED STEEL HAVING SUPERIOR RESISTANCE TO LIQUID METAL EMBRITTLEMENT AND CRACKING

(54) 発明の名称: 耐溶融金属脆化割れ性に優れた亜鉛系合金めっき鋼材

[図3]



(57) Abstract: Disclosed is a steel coated with a zinc based alloy which has a superior resistance to liquid metal embrittlement and cracking, has excellent workability, and which has a zinc based alloy coating layer formed on the surface of a steel member. The steel member comprises by mass 0.010 - 0.100% C, no more than 1.50% Si, no more than 2.00% Mn, no more than 0.100% P, no more than 0.030% S, no more than 0.0050% N, no more than 0.050% Ti, 0.0003-0.0100% B, with the remaining portion comprising Fe and unavoidable impurities; has a chemical composition with an L-value of at least 5.50, where L-value = $\{(Ti / 48) + (B / 11)\} / (N / 14)$; and has a metal structure with 10 - 99% by volume of ferrite, with the remainder being bainite, pearlite, cementite, or martensite.

(57) 要約: 質量%で、C: 0.010~0.100%、Si: 1.50%以下、Mn: 2.00%以下、P: 0.100%以下、S: 0.030%以下、N: 0.0050%以下、Ti: 0.050%以下、B: 0.0003~0.0100%、残部Feおよび不可避免的不純物からなり、L値 = $\{(Ti / 48) + (B / 11)\} / (N / 14)$ が5.50以上である化学組成を有し、フェライト: 10~99体積%、残部がベイナイト、パーライト、セ

メンタイトまたはマルテンサイトである金属組織を有する鋼基材の表面に、亜鉛系合金めっき層を形成してなる、耐溶融金属脆化割れ性に優れた且つ良好な加工性を有する亜鉛系合金めっき鋼材。

WO 2010/104086 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

耐溶融金属脆化割れ性に優れた亜鉛系合金めっき鋼材

技術分野

[0001] 本発明は、溶接加工に供したとき、溶接熱影響部における溶融金属脆化割れの発生が抑えられる亜鉛系合金めっき鋼材に関する。

背景技術

[0002] ZnめっきやZn-Al-Mg合金めっき等の亜鉛系めっきや、Cuめっきを施した鋼材では、まれに溶接熱影響部において割れが発生する場合がある。この現象は一般に、溶融金属脆化割れと呼ばれる。これは、めっき鋼材を溶接した際や、溶接構造体に溶融めっき（ドブ漬けめっき）を施した際に、溶融しためっき成分が母材の粒界に作用して発生すると考えられ、材料の脆性的な破壊（粒界破壊）を引き起こす要因となる。

[0003] 特許文献1には、Zn-Al-Mg合金めっき鋼板の場合、溶接直後に発生する溶融金属脆化割れを抑制する手法として、Ti、Bを添加した基材（めっき基板）の適用が有効であることが開示されている。これは主としてフリーBが結晶粒界へ偏析して粒界を強化する効果によるとされる。特許文献2、3には、Nb、V、Mo、Zr添加鋼やCr添加鋼などを基材（めっき基板）に用いることにより耐溶融金属脆化割れ性を改善したZn-Al-Mg合金めっき鋼板が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2003-3238号公報
特許文献2：特開2006-97129号公報
特許文献3：特開2008-184685号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 加工用途に広く使われている引張強さが200～500MPaのめっき鋼板は、一般に鋼材のC量が0.1質量%程度以下であることが多い。本明細書ではC含有量が0.1質量%以下の鋼を低炭素鋼と呼ぶ。また、鋼組成における「%」は特に断らない限り質量%を意味する。発明者らは亜鉛系合金めっき鋼材の溶融金属脆化割れについて詳細に検討した結果、低炭素鋼を基材に用いた亜鉛系合金めっき鋼材では、0.1%を超えるC含有量の鋼材を基材に用いたものと比較して、溶融金属脆化割れが発生しやすいことがわかった。すなわち基材が低炭素鋼である場合、単にTi、Bを添加するという手法を採るだけでは溶接条件が非常に厳しいときには溶融金属脆化割れの改善効果が不十分となる場合がある。この点、特許文献2、3に開示されるNb、V、Mo、ZrやCrの添加は極めて有効であると考えられるが、反面、低炭素鋼の加工性を低下させる要因となりうる。

[0006] 本発明は、低炭素鋼を基材に用いた亜鉛系合金めっき鋼材において、溶融金属脆化割れが起こりにくく、且つ良好な加工性を有するもの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

[0007] 発明者らは詳細な検討の結果、めっきに供する鋼基材が低炭素鋼である場合においても、基材のTi、B添加量をN含有量との関係において厳密に規制すること、および基材の金属組織をフェライトが所定量以上含まれる複合組織とすることによって、耐溶融金属脆化割れ性を安定して改善でき、且つ加工性も良好に維持できることを見出した。本発明はこのような知見に基づいて完成したものである。

[0008] 本発明では、質量%で、C：0.010～0.100%、Si：1.50%以下、Mn：2.00%以下、P：0.100%以下、S：0.030%以下、N：0.0050%以下、Ti：0.050%以下、B：0.0003～0.0100%を含有し、必要に応じてさらに、Cr：2.00%以下、Nb：0.10%以下、V：0.50%以下、Mo：0.50%以下、Zr：0.50%以下の1種以上を含有し、残部Feおよび不可避免の不純物からなり、下記（1）

式によるL値が5.50以上である化学組成を有し、フェライト：10～99体積%、残部がベイナイト、パーライト、セメンタイトまたはマルテンサイトである金属組織を有する鋼基材の表面に、亜鉛系合金めっき層を有する耐溶融金属脆化割れ性に優れた亜鉛系合金めっき鋼材が提供される。

$$L \text{ 値} = \{ (Ti / 48) + (B / 11) \} / (N / 14) \quad \cdots (1)$$

[0009] ここで、(1)式の元素記号の箇所には質量%で表される当該元素の含有量の値が代入される。フェライト、パーライト、ベイナイト、マルテンサイトの各組織中には、上記成分組成を満たす限り微細な析出物や介在物が含まれていて構わない。本明細書において単に「フェライト」と言うときは、パーライトを構成するフェライト相を除くフェライト相を意味する。また、単に「セメンタイト」と言うときは、パーライトを構成するセメンタイト相を除くセメンタイト相を意味する。

[0010] 亜鉛系合金めっきとは、Al：60.0質量%以下、Mg：10.0質量%以下、Ti：0.1質量%以下、B：0.05質量%以下、Si：2.0質量%以下、Fe：2.0質量%以下の1種以上を含有し、残部がZnおよび不可避免的不純物である化学組成のめっき層を形成させるものをいう。そのようなめっき層を溶融めっき法によって形成させる場合、めっき層の断面組織は通常、いくつかの金属相で構成される凝固組織を呈するが、めっき層全体における化学組成はめっき浴組成をほぼ反映したものとなる。本発明を適用するうえで特に効果的な亜鉛系合金めっきとしてZn-Al-Mg系合金めっきが挙げられる。具体的には、質量%で、Al：3.0～22.0%、Mg：1.0～10.0%を含有し、さらにTi：0.1%以下、B：0.05%以下、Si：2.0%以下、Fe：2.0%以下の1種以上を含有し、残部がZnおよび不可避免的不純物からなる亜鉛系合金めっき層を形成したものが好適な対象となる。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、C含有量が0.10質量%以下の低炭素鋼を基材に用いた亜鉛系合金めっき鋼材において、耐溶融金属脆化割れ性が顕著に改善され且

つ良好な加工性が維持されたものが提供可能となった。これにより、低炭素鋼材を用いた種々の形状の溶接構造物において、亜鉛系合金めっきによる耐食性向上と、溶接部の信頼性向上が同時に実現される。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] ボス溶接部材の形状を模式的に示した図。

[図2] 拘束ボス溶接を行う際の試験片の拘束方法を模式的に示した断面図。

[図3] 鋼基材の化学組成における L 値と最大割れ深さの関係を例示したグラフ。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を特定するための事項について説明する。

〔鋼基材の化学組成〕

C は、材料強度を確保するために有効な元素であり、本発明では C 含有量 0.010% 以上の鋼を対象とする。0.010% を超える C 含有量に管理してもよい。ただし、C 含有量の増大に伴い延性が低下し、良好な加工性を有する鋼材を安定して得ることが難しくなる。種々検討の結果、低炭素鋼としての用途を考慮して C 含有量の上限は 0.100% とする。

[0014] Si は、フェライト相に固溶し強度向上に有効な元素である。0.01% 以上の Si 含有量を確保することがより効果的である。しかし、過剰の Si 添加は、延性の低下を招く要因となり、また鋼材表面に Si 濃化層を形成してめっき性を低下させる要因となるので、Si 含有量は 1.50% 以下に制限される。1.00% 以下とすることがより好ましく、0.70% 以下、あるいはさらに 0.10% 以下に管理しても構わない。

[0015] Mn は、S 起因の脆化防止および強度向上に有効な元素である。0.01% 以上の Mn 含有量を確保することがより効果的である。しかし、過剰の Mn 添加は加工性や溶接性の劣化を招く要因となり、また鋼材表面に Mn が濃化してめっき性に悪影響を及ぼす要因となるので、Mn 含有量は 2.00% 以下の範囲に制限される。1.00% 以下、あるいはさらに 0.50% 以下の範囲に管理してもよい。

- [0016] Pは、延性に悪影響を及ぼすので、高加工性が要求される用途ではP含有量は低い方がよい。ただし、Pは強度を上昇させる作用を有するので、強度を重視する場合には加工性やめっき性に悪影響を及ぼさない範囲で積極的に含有させてもよい。その場合、例えば0.010%以上のP含有量を確保することがより効果的である。P含有量は0.100%まで許容できるが、0.050%以下の範囲とすることがより好ましい。
- [0017] Sは、熱間加工性を阻害するためS含有量はできるだけ低減することが望ましい。種々検討の結果S含有量は0.030質量%まで許容される。
- [0018] Nは、Bと反応して硼化物を形成し、耐溶融金属脆化割れ性の改善に有効なフリーBの量を低減させる要因となる。したがって本発明では鋼基材のN含有量はできるだけ低いことが望ましい。検討の結果、N含有量は0.005%以下に制限される。
- [0019] Tiは、強力な窒化物形成元素であり、鋼基材中のNをTiNとして固定する上で重要な元素である。Nを固定することによりフリーBの量が確保され、フリーBによる耐溶融金属脆化割れ性の向上作用が発揮される。Tiの必要量は後述の(1)式のL値によって規定されるが、0.015%以上のTi含有量を確保した上でL値の規定を満たすようにすることがより好ましく、0.020%以上のTi含有量を確保することが一層好ましい。ただし、過剰にTiを添加しても上記効果は飽和し、またTiの多量添加は鋼材の加工性を劣化させる要因になるので、Ti含有量は0.050%以下の範囲に制限される。
- [0020] Bは、溶融金属脆化の抑制に有効な元素である。その作用はBがフリーBとして結晶粒界に偏析して原子間結合力が増大することによってもたらされるものと考えられる。種々検討の結果、N含有量およびTi含有量に応じて後述(1)式により定まるL値が一定以上の値となるようにBを含有させることが重要であるが、上記フリーBの作用を十分に発揮させるためには少なくとも0.0003%以上のB含有量を確保する必要がある。0.0010%以上のB含有量とすることがより好ましい。ただし、過剰のB添加は硼化物

の生成、加工性劣化の要因となるため、B含有量の上限は0.0100%に制限される。

[0021] Cr、Nb、V、Mo、Zrは、粒界に偏析することによって溶融金属脆化割れを抑制する作用を呈する。その作用はBとの複合添加によって一層顕著になる。したがって必要に応じてこれらの元素の1種以上を鋼基材に含有させることができる。上記作用を十分に発揮させるためには、Crは0.50%以上、Nbは0.01%以上、Vは0.05%以上、Moは0.05%以上、Zrは0.05%以上の含有量とすることがより効果的である。しかし、過剰に添加するとこれらの元素の添加効果は飽和し、鋼の靱性や加工性の低下を招くようになるので、これらの元素の1種以上を添加する場合は、Cr：2.00%以下、Nb：0.10%以下、V：0.50%以下、Mo：0.50%以下、Zr：0.50%以下の含有量範囲とする。

[0022] 鋼基材における各元素の含有量は上記の範囲に制限されるが、さらに下記（1）式により定まるL値が5.50以上となるようにTi、BおよびN含有量が調整されていることが重要である。

$$L \text{ 値} = \{ (Ti / 48) + (B / 11) \} / (N / 14) \quad \cdots (1)$$

このL値は鋼中におけるTi、N含有量と、フリーB含有量の関係を規定する指標である。

[0023] 耐溶融金属脆化割れ性に有効なフリーB量を確保するためには、フリーNを低減することが極めて有効である。フリーNを低減するためには、フリーNを固定するに足る量のTiを添加する必要がある。鋼中のNのすべてをTiで固定する場合、理論的にはN量と等量のTiを添加すれば良い。しかし、TiはN以外にもSやCなどと化合物を形成する。これらTi化合物量は熱間圧延や焼鈍などの製造条件や溶接後の冷却条件などにより増減する可能性がある。そのため、フリーNを完全にTiで固定し、確実にフリーBを結晶粒界に偏析させるためには、N含有量に対して十分に余裕のある量のTi、Bを添加することが重要となる。種々検討の結果、本発明で対象とする低炭素鋼の場合、L値が5.50以上となる場合に、耐溶融金属脆化割れ性の顕

著な改善効果が安定して得られることがわかった（後述図3参照）。

[0024] 従来、Bは耐溶融金属脆化特性の改善に効果的であること、およびその効果を引き出すにはTi添加、N低減が有効であることは知られていた。しかし、低炭素鋼を基材とする溶融亜鉛系合金めっき鋼材では単に「BとTiの複合添加+N低減」の手法を採用するだけでは安定して耐溶融金属脆化割れ性を顕著に改善することが難しく、Nb、V、Mo、Zrや、Crを添加するという手法を採用せざるを得なかった。ところが、上記L値の規定を満たすようにTi、B、Nの含有量を調整すれば、従来のようにNb、V、Mo、Zrや、Crの添加による耐溶融金属脆化割れ性向上作用に頼らなくても、基本的にフリーBの粒界偏析によって耐溶融金属脆化割れ性を十分に改善することができるのである。

[0025] [鋼基材の金属組織]

本発明の亜鉛系合金めっき鋼材は、良好な加工性を発揮させ、且つ良好な耐溶融金属脆化割れ性を発揮させるために、鋼基材がフェライトを10体積%以上含有し、残部にベイナイト、パーライト、セメンタイトまたはマルテンサイトを有する組織状態に調整されている。フェライトはその軟質な特性により、鋼材に良好な延性（加工性）を付与する役割を担う。また、溶接時には主に軟質なフェライトが変形することによって熱ひずみによる応力が緩和され、溶融金属脆化による割れの発生が抑止される。一方、フェライトに比べて硬質な残部の相は、材料の強度を高める役割を担う。

[0026] 種々検討の結果、本発明で対象とする上記組成の低炭素鋼においてフェライトによる上記役割を十分に発揮させるためには、10体積%以上のフェライトが存在している必要がある。45体積%以上のフェライト量を確保することがより好ましい。金属組織におけるフェライトの残部はベイナイト、パーライト、セメンタイトまたはマルテンサイトである。これらの高強度化に寄与する組織部分が少なすぎると、用途によっては強度不足となる場合がある。このため、本発明ではフェライト量は99体積%以下の範囲に制限される。

[0027] なお、前述のようにフェライト、ベイナイト、パーライト、マルテンサイトの内部には、析出物や製鋼段階で生成した介在物が存在し、それらは光学顕微鏡観察によっても観測できる場合がある。本明細書でいうフェライト、ベイナイト、パーライトおよびマルテンサイトは、析出物（セメンタイトを除く）や介在物を含んだ状態のものを意味する。例えば、「フェライト量が60体積%」というときは、そのフェライト中に存在する析出物（セメンタイトを除く）や介在物の量と、金属相であるフェライト相自体の量の合計が60体積%であることを意味する。

[0028] 本発明対象となる鋼基材の金属組織は、鋼の化学組成と、熱間加工や焼鈍の熱履歴に依存する。本発明で規定するところのフェライト：10～99体積%、残部がベイナイト、パーライト、セメンタイトまたはマルテンサイトである金属組織を有する鋼材は、例えば鋼板の場合、上述の化学組成に調整した上で、熱間圧延での抽出温度、仕上圧延温度、巻取温度、巻取りまでの冷却速度などを調整することによって得ることができる。冷間圧延する場合は、冷間圧延後の熱処理による組織変化も考慮すればよい。また、溶融めっき時の加熱履歴も考慮に入れるとよい。そのような鋼板製造条件は、一般的な大量生産現場における鋼板製造設備で設定可能な条件範囲内において見出すことができる。具体的には、化学組成に応じて予備実験により製造条件と金属組織の関係を把握しておき、そのデータに基づいて適正な製造条件を設定することができる。

[0029] 〔亜鉛系合金めっき〕

上記の鋼基材の表面に亜鉛系合金めっきを施すことによって、耐溶融金属脆化割れ性に優れた本発明のめっき鋼材を得ることができる。その亜鉛系合金めっきは、溶融めっき法によって行うことが大量生産において効率的である。鋼板の場合、一般的な連続溶融亜鉛系めっきラインを用いて製造することができる。

[0030] 亜鉛系合金めっきのなかでも、Zn-Al-Mg系合金めっきを採用すると、本発明によるメリットが特に大きい。Zn-Al-Mg系合金めっき鋼

材は高耐食性を有することから近年広く普及するに至っているが、この種のめっき鋼材は溶接時に溶融金属脆化割れを生じやすいという問題を有している。本発明は $Zn-AI-Mg$ 系合金めっき鋼材の耐溶融金属脆化割れ性を顕著に改善する効果を奏する。以下、溶融 $Zn-AI-Mg$ 系合金めっきを施す場合を例に説明する。

[0031] めっき層中の AI は、めっき鋼材の耐食性を向上させる作用を有する。また、めっき浴中に AI を含有させることで Mg 酸化物系ドロス発生を抑制する作用もある。これらの作用を十分に得るには溶融めっきの AI 含有量を3.0質量%以上とする必要があり、4.0質量%以上とすることがより好ましい。一方、 AI 含有量が22.0質量%を超えると、めっき層と鋼基材との界面で $Fe-AI$ 合金層の成長が著しくなり、めっき密着性が悪くなる。優れためっき密着性を確保するには15.0質量%以下の AI 含有量とすることが好ましく、10.0質量%以下に管理しても構わない。

[0032] 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材の耐食性を著しく高める作用を呈する。その作用を十分に発揮させるには溶融めっきの Mg 含有量を1.0質量%以上とする必要があり、2.0質量%以上を確保することが望ましい。一方、 Mg 含有量が10.0質量%を超えると、 Mg 酸化物系ドロスが発生し易くなる弊害が大きくなる。より高品質のめっき層を得るには5.0質量%以下の Mg 含有量とすることが好ましく、4.0質量%以下に管理しても構わない。

[0033] 溶融めっき浴中に Ti 、 B を含有させると、溶融 $Zn-AI-Mg$ 系めっき鋼材において斑点状の外観不良を与える $Zn_{11}Mg_2$ 相の生成・成長が抑制される。 Ti 、 B はそれぞれ単独で含有させても $Zn_{11}Mg_2$ 相の抑制効果は生じるが、製造条件の自由度を大幅に緩和させる上で、 Ti および B を複合で含有させることが望ましい。これらの効果を十分に得るには、溶融めっきの Ti 含有量は0.0005質量%以上、 B 含有量は0.0001質量%以上とすることがより効果的である。ただし、 Ti 含有量が多くなりすぎると、めっき層中に $Ti-AI$ 系の析出物が生成し、めっき層に「ブツ」と呼ばれる凹

凸が生じて外観を損なうようになる。このため、めっき浴にTiを添加する場合は0.1質量%以下の含有量範囲とする必要があり、0.01質量%以下とすることが望ましい。また、B含有量が多くなりすぎると、めっき層中にAl-B系あるいはTi-B系の析出物が生成・粗大化し、やはり「ブツ」と呼ばれる凹凸が生じて外観を損なうようになる。このため、めっき浴にBを添加する場合は0.05質量%以下の含有量範囲とする必要があり、0.005質量%以下とすることが望ましい。

[0034] 溶融めっき浴中にSiを含有させると、鋼基材とめっき層の界面に生成するFe-Al合金層の成長が抑制され、溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材の加工性を向上させる上で有利となる。また、めっき層中のSiは、めっき層の黒変を防止し、表面の光沢性を維持する上でも有効である。このようなSiの作用を十分に引き出すためには溶融めっきのSi含有量を0.005質量%以上とすることが効果的である。ただし、過剰にSiを添加すると溶融めっき浴中のドロス量が多くなるので、めっき浴にSiを含有させる場合は2.0質量%以下の含有量範囲とする。

[0035] 溶融めっき浴中には、素地鋼材を浸漬・通過させる関係上、一般にはFeの混入が避けられない。Zn-Al-Mg系めっきにおいて、Feは概ね2.0質量%程度まで含有が許容される。めっき浴中には、その他の元素として例えば、Ca、Sr、Na、希土類元素、Ni、Co、Sn、Cu、Cr、Mnの1種以上が混入する場合があるが、それらの合計含有量は1.0質量%以下に管理することが望ましい。

[0036] めっき付着量は、20～300 g/m²の範囲で調整することが望ましい。鋼板の場合、上記数値範囲は片面当たりの付着量を意味する。めっき付着量の制御は、一般的な亜鉛めっき鋼板の製造に準じてガスワイピングノズルを用いて行うことができる。ワイピングガスやめっき層凝固時の雰囲気ガスは空気（大気）とすることができる。すなわち空冷方式が採用できる。なお、めっき浴温が高すぎると浴からの亜鉛の蒸発が顕著になるため、めっき欠陥が発生しやすく、かつ浴表面の酸化ドロス量が増大するので、めっき浴温は

550℃以下の範囲で設定することが望ましい。

実施例 1

- [0037] 表 1 に示す化学組成の鋼を真空溶解にて溶製してインゴットを作製し、鍛造、熱間圧延を経て、板厚 4 mm の熱延板を得た。熱延板を H_2-N_2 混合ガス雰囲気中 700℃ で焼鈍を行った後、浴温 400℃ の $Zn-Al-Mg$ 合金めっき浴に浸漬し、めっき浴から引き上げ、片面当たりのめっき付着量が $90 g/m^2$ に調整された亜鉛系合金めっき鋼板を得た。めっき浴の組成は、 $Al: 6.0$ 質量%、 $Mg: 3.0$ 質量%、 $Ti: 0.002$ 質量%、 $B: 0.0005$ 質量%、 $Si: 0.01$ 質量%、 $Fe: 0.1$ 質量%、 Zn : 残部である。
- [0038] 得られためっき鋼板から $100 mm \times 75 mm$ のサンプルを切り出し、これを溶融金属脆化に起因する溶接最大割れ長さを評価するための試験片とした。また、めっき鋼板の鋼基材（めっき原板）について、圧延方向に平行な断面の金属組織観察を行い、フェライト面積率（すなわちフェライトの体積%）を求めた。金属組織の構成と、フェライト面積率を表 1 中に示す。
- [0039] 溶接試験は図 1 に示すような外観の溶接部材を作製する「ボス溶接」を行い、その溶接部断面を観察して割れの発生状況を調べる方法で行った。すなわち試験片 3 の板面中央部に直径 $20 mm \times$ 長さ $25 mm$ の棒鋼からなるボス（突起）1 を垂直に立て、このボス 1 を試験片 3 にアーク溶接にて接合した。溶接ワイヤは、 $YGW12$ を用い、溶接開始点からボスの周囲を 1 周して、溶接開始点を過ぎた後もさらにビードを重ねて少し溶接を進めたところで溶接終了とした。すなわち、溶接開始点と溶接終了点の間に溶接ビード 6 が重なるようにした。溶接条件は、溶接電流: $217 A$ 、溶接電圧 $25 V$ 、溶接速度 $0.2 m/min$ 、シールドガス: CO_2 、シールドガス流量: $20 L/min$ とした。
- [0040] ただし、溶接に際しては実験的に溶接割れを起こりやすくする目的で、図 2 に示すように試験片 3 を拘束した状態で行った。すなわち、試験片 3 を、 $120 mm \times 95 mm \times$ 板厚 $4 mm$ の拘束板 4（ JIS に規定される $SS4$

00鋼材)の板面中央部に置き、予め試験片3の全周を拘束板4に溶接した。そして一体となった試験片3／拘束板4の接合体を水平な実験台5の上に2個のクランプ2によって固定し、この状態で上記のボス溶接を行った。この方法によれば、試験片3は拘束板4と全周溶接により一体となっていることから、ボス溶接時の入熱によって起こる膨張・収縮が拘束されるので、試験片3に作用する熱応力によってボス溶接時に溶接割れが生じやすくなり、溶接割れの明瞭な評価が可能になる。

[0041] 溶接後に、ボス1の中心軸を通り、かつ前記の溶接ビードの重なり部分8を通る切断面9で、ボス1／試験片3／拘束板4の接合体を切断し、その切断面9について溶接ビード近傍の試験片3（すなわちめっき基板である鋼基材）部分の金属組織を顕微鏡観察した。顕微鏡観察によって当該断面内の試験片3の部分に観測される最も深い割れの割れ深さを測定し、これを「最大割れ深さ」とした。溶接部の強度や疲労特性を考慮し、最大割れ深さが0.5 mm以下のものを合格とした。このような鋼基材の割れは「熔融金属脆化割れ」であると判断される。結果を表1に示す。

[0042]

[表1]

試料 No.		鋼基材の化学組成 (質量%)													鋼基材の 金属組織		最大割 れ深さ (mm)	備考		
		C	Si	Mn	P	S	N	Ti	B	Cr	Nb	V	Mo	Zr	L値	構成*1			フェライト 面積率 (%)	
表1		A1	0.081	0.01	0.02	0.015	0.009	0.0007	0.021	0.0031	-	-	-	-	-	14.39	F+B	85	0.27	発明例
		A2	0.048	0.02	0.47	0.015	0.008	0.0011	0.028	0.0029	-	-	-	-	-	10.78	F+B	90	0.35	
		A3	0.044	1.02	0.19	0.009	0.008	0.0016	0.021	0.0031	-	-	-	-	-	6.29	F+B	75	0.50	
		A4	0.038	0.01	0.29	0.020	0.009	0.0016	0.022	0.0031	-	-	-	-	-	6.48	F+B	90	0.33	
		A5	0.042	0.02	0.39	0.018	0.009	0.0018	0.022	0.0032	-	-	-	-	-	5.83	F+B	80	0.37	
		A6	0.032	0.63	0.16	0.010	0.002	0.0015	0.022	0.0032	-	-	-	-	-	6.99	F+B	90	0.39	
		A7	0.011	0.01	2.00	0.011	0.003	0.0014	0.018	0.0022	-	-	-	-	-	5.75	F+B	50	0.38	
		A8	0.070	0.01	0.25	0.018	0.007	0.0008	0.015	0.0015	-	-	-	-	-	7.86	F+B	76	0.45	
		A9	0.012	0.01	0.20	0.014	0.008	0.0010	0.014	0.0018	-	-	-	-	-	6.37	F+C	99	0.46	
		B1	0.045	0.01	0.09	0.012	0.008	0.0018	0.016	0.0030	-	-	-	-	-	4.71	F+B	95	0.67	比較例
		B2	0.053	0.02	0.20	0.016	0.007	0.0017	0.017	0.0017	-	-	-	-	-	4.19	F+B	95	1.30	
		B3	0.039	0.02	0.28	0.015	0.007	0.0033	0.016	0.0019	-	-	-	-	-	2.15	F+B	90	3.20	
		B4	0.055	0.01	0.38	0.015	0.008	0.0037	0.017	0.0023	-	-	-	-	-	2.13	F+B	80	3.20	
		B5	0.046	0.01	0.16	0.012	0.002	0.0014	0.019	0.0012	-	-	-	-	-	5.05	F+B	90	0.72	

*1) F:フェライト, B:ペイナイト, P:パーライト, C:セメンタイト, M:マルテンサイト

[0043] 表 1 に見られるように、本発明例のものは、比較例のものと比べて最大割れ深さは小さく、溶融金属脆化割れが抑制されていることがわかる。比較鋼 B 1 ～ B 5 は L 値が規定範囲外のため最大割れ深さが大きい。

図 3 に、L 値と最大割れ深さの関係を示す。L 値を 5.50 以上とした場合に顕著な耐溶融金属脆化割れ性改善効果が安定して得られることがわかる。

実施例 2

[0044] 表 2 に示す化学組成の鋼を真空溶解にて溶製してインゴットを作製し、鍛造、熱間圧延を経て熱延板を得た。熱延板を酸洗してスケールを除去した後、冷間圧延によって板厚 4 mm の冷延板とした。冷延板を H_2-N_2 混合ガス雰囲気中 800℃ で焼鈍を行った後、浴温 400℃ の Zn-Al-Mg 合金めっき浴に浸漬し、めっき浴から引き上げ、片面当たりのめっき付着量が 20 ～ 200 g/m² の範囲で調整された亜鉛系合金めっき鋼板を得た。めっき浴の組成は、Al : 6.0 質量%、Mg : 3.0 質量%、Ti : 0.002 質量%、B : 0.0005 質量%、Si : 0.01 質量%、Fe : 0.1 質量%、Zn : 残部である。

[0045] 得られためっき鋼板から試験片を切り出し、実施例 1 と同様の実験を行った。その結果を表 2 中に示す。

[0046]

[表2]

表2

試料 No.	鋼基材の化学組成（質量%）													鋼基材の 金属組織		最大割 れ深さ (mm)	備考	
	C	Si	Mn	P	S	N	Ti	B	Cr	Nb	V	Mo	Zr	L値	構成 ^{*1}			フェライト 面積率 (%)
C1	0.022	0.70	0.22	0.010	0.009	0.0020	0.025	0.0031	0.50	-	-	-	-	5.62	F+B	65	0.30	発明例
C2	0.025	0.02	0.16	0.010	0.002	0.0015	0.022	0.0028	1.90	-	-	-	-	6.65	F+P	46	0.29	
C3	0.019	1.21	0.32	0.019	0.009	0.0010	0.021	0.0030	-	0.01	-	-	-	9.94	F+B	70	0.20	
C4	0.021	0.02	0.45	0.018	0.008	0.0016	0.020	0.0030	-	0.09	-	-	-	6.03	F+B	75	0.27	
C5	0.040	0.02	1.86	0.017	0.002	0.0015	0.021	0.0047	-	-	0.07	-	-	8.07	F+B	51	0.20	
C6	0.039	0.02	1.54	0.009	0.008	0.0016	0.022	0.0031	-	-	0.48	-	-	6.48	F+B	50	0.24	
C7	0.017	0.02	0.42	0.025	0.008	0.0010	0.026	0.0025	-	-	-	0.05	-	10.77	F+B	70	0.23	
C8	0.020	0.02	0.15	0.020	0.006	0.0006	0.021	0.0020	-	-	-	0.47	-	14.45	F+B	72	0.30	
C9	0.061	0.01	0.10	0.037	0.007	0.0008	0.023	0.0018	-	-	-	-	0.05	11.25	F+B	80	0.25	
C10	0.067	0.41	0.03	0.020	0.009	0.0010	0.040	0.0010	-	-	-	-	0.49	12.94	F+B	82	0.30	
C11	0.029	0.02	0.03	0.018	0.007	0.0010	0.021	0.0060	0.70	0.03	-	-	-	13.76	F+B	62	0.21	
C12	0.014	0.55	0.22	0.013	0.005	0.0021	0.028	0.0033	-	0.02	-	0.10	-	5.89	F+B	80	0.28	
C13	0.097	0.02	0.19	0.014	0.005	0.0013	0.020	0.0020	0.60	-	0.40	-	-	6.45	F+P	55	0.30	
C14	0.036	0.02	0.20	0.016	0.004	0.0020	0.025	0.0029	-	-	-	0.11	0.33	5.49	F+B	80	0.26	
C15	0.020	0.01	0.18	0.015	0.006	0.0019	0.026	0.0028	-	0.01	0.36	0.15	-	5.87	F+B	78	0.31	
C16	0.015	0.02	0.19	0.015	0.007	0.0018	0.023	0.0030	0.50	0.02	-	-	0.30	5.85	F+B	66	0.20	

*1) F:フェライト, B:ベイナイト, P:パーライト, C:セメンタイト, M:マルテンサイト

[0047] 表2からわかるように、冷間圧延鋼板を鋼基材として用いた場合においても、本発明の規定に従えば顕著な耐溶融金属脆化割れ性が付与できることが確認された。

実施例 3

[0048] 表3に示す化学組成の鋼を真空溶解にて溶製してインゴットを作製し、鍛造後、仕上温度880℃、巻取り相当処理温度550℃にて熱間圧延を行い、板厚4mmの熱延板を得た。試料E1については、D1の熱延板をさらに γ 単相域(900℃)まで加熱後、水焼入れした。これらの材料(E1は焼入れ材、それ以外は熱延板)を H_2-N_2 混合ガス雰囲気中700℃で焼鈍を行った後、浴温400℃のZn-Al-Mg合金めっき浴に浸漬し、めっき浴から引き上げ、片面当たりのめっき付着量が90g/m²に調整されためっき鋼板を得た。めっき浴の組成は、Al:6.0質量%、Mg:3.0質量%、Si:0.01質量%、Fe:0.1質量%、Zn:残部である。

[0049] 得られためっき鋼板から試験片を切り出し、実施例1と同様の実験を行った。さらに、めっき鋼板から長手方向が圧延方向と一致するJIS5号引張試験片を採取し、JIS Z2241に従う引張試験を行い、全伸びを測定した。なお、全伸びが20%以上のものを合格(延性;良好)と評価した。これらの結果を表3中に示す。

[0050]

[表3]

表3

試料 No.	鋼基材の化学組成（質量％）													鋼基材の 金属組織		最大割 れ深さ (mm)	全伸び (%)	備考	
														構成 ^{*1}	フェライト 面積率 (%)				
	C	Si	Mn	P	S	N	Ti	B	Cr	Nb	V	Mo	Zr						L値
D1	0.092	0.02	2.00	0.019	0.009	0.0016	0.022	0.0020	—	—	—	—	—	5.60	F+M	10	0.40	21	発明例
D2	0.076	0.02	0.40	0.015	0.008	0.0014	0.025	0.0025	—	—	—	—	—	7.48	F+B	77	0.35	38	
D3	0.055	0.01	0.11	0.014	0.008	0.0008	0.024	0.0015	—	—	—	—	—	11.14	F+B	90	0.30	42	
E1	0.092	0.02	2.00	0.019	0.009	0.0016	0.022	0.0020	—	—	—	—	—	5.60	M	0	0.45	10	比較例
E2	0.091	0.07	1.92	0.016	0.008	0.0014	0.023	0.0017	0.70	—	—	0.10	—	6.34	F+B	5	0.45	18	

*1) F:フェライト, B:ベイナイト, P:パーライト, C:セメンタイト, M:マルテンサイト

[0051] 本発明例のものは耐溶融金属脆化割れ性に優れると共に、延性（加工性）にも優れていることがわかる。一方、試料E 1 およびE 2 は、フェライト面積率が10%未満であるため全伸びが低く、加工性に劣る。なお、E 1 およびE 2 は、本発明の規定を満たす化学組成を有する鋼基材において、適正条件範囲から外れる製造条件を採用することによってフェライト量を10体積%未満に調整したものである。

符号の説明

- [0052]
- | | |
|---|----------------|
| 1 | ボス |
| 2 | クランプ |
| 3 | 試験片 |
| 4 | 拘束板 |
| 5 | 実験台 |
| 6 | 溶接ビード |
| 7 | 試験片全周溶接部の溶接ビード |
| 8 | 溶接ビードの重なり部分 |
| 9 | 切断面 |

請求の範囲

[請求項1] 質量%で、C : 0.010~0.100%、Si : 1.50%以下、Mn : 2.00%以下、P : 0.100%以下、S : 0.030%以下、N : 0.0050%以下、Ti : 0.050%以下、B : 0.0003~0.0100%、残部Feおよび不可避免の不純物からなり、下記(1)式によるL値が5.50以上である化学組成を有し、フェライト : 10~99体積%、残部がベイナイト、パーライト、セメンタイトまたはマルテンサイトである金属組織を有する鋼基材の表面に、亜鉛系合金めっき層を有する耐溶融金属脆化割れ性に優れた亜鉛系合金めっき鋼材。

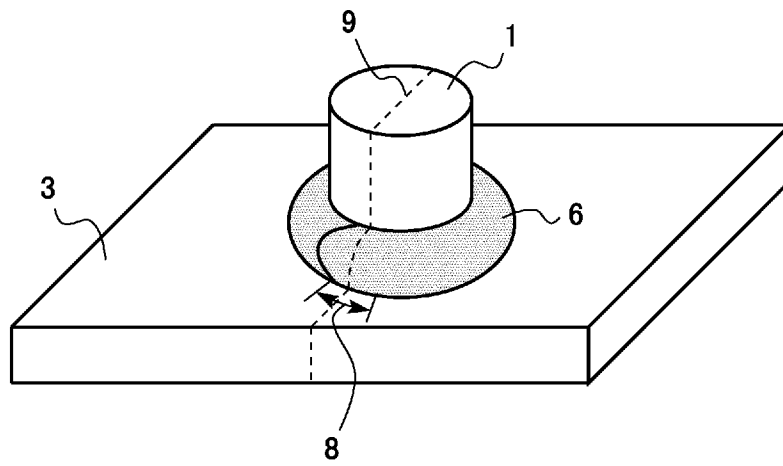
$$L \text{ 値} = \{ (Ti / 48) + (B / 11) \} / (N / 14) \quad \cdots (1)$$

[請求項2] 鋼基材は、さらにCr : 2.00%以下、Nb : 0.10%以下、V : 0.50%以下、Mo : 0.50%以下、Zr : 0.50%以下の1種以上を含有する化学組成を有する請求項1に記載の亜鉛系合金めっき鋼材。

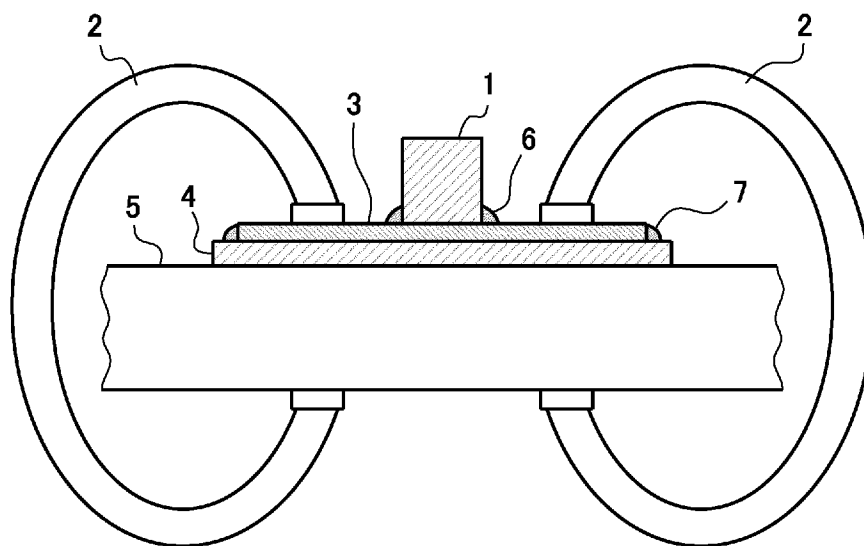
[請求項3] 亜鉛系合金めっきがZn-Al-Mg系合金めっきである請求項1または2に記載の亜鉛系合金めっき鋼材。

[請求項4] 亜鉛系合金めっき層が、質量%で、Al : 3.0~22.0%、Mg : 1.0~10.0%を含有し、さらにTi : 0.1%以下、B : 0.05%以下、Si : 2.0%以下、Fe : 2.0%以下の1種以上を含有し、残部がZnおよび不可避免の不純物からなるものである請求項1または2に記載の亜鉛系合金めっき鋼材。

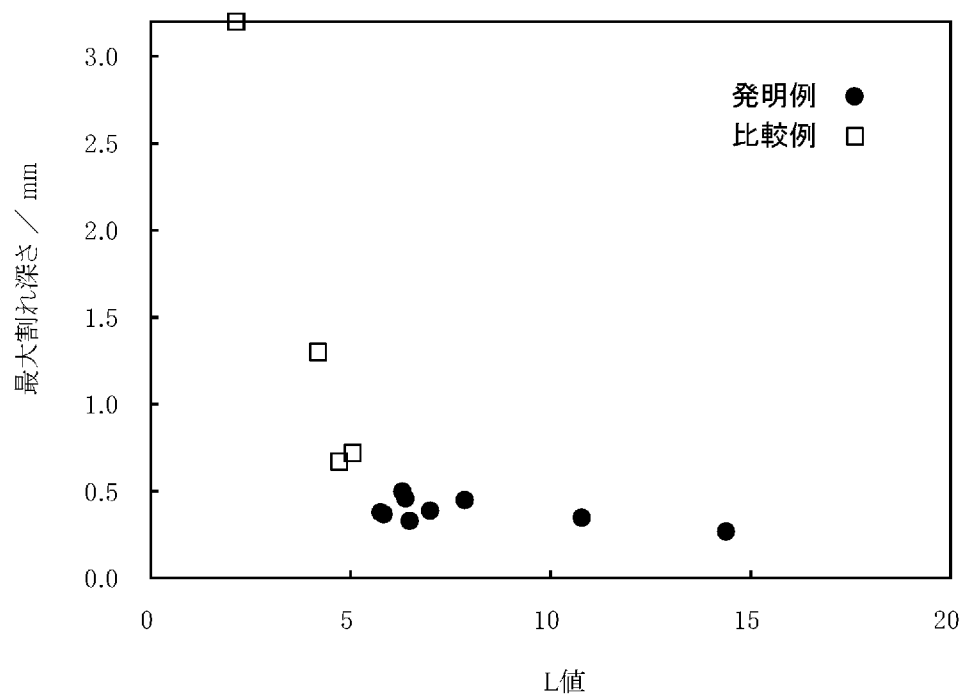
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053922

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/00(2006.01)i, C22C18/04(2006.01)i, C22C38/14(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C1/00-49/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-146275 A (Nippon Steel Corp.), 14 June 2007 (14.06.2007), claims; paragraphs [0027], [0051]; tables 1, 3 (Family: none)	1, 2 3, 4
Y	JP 2006-097129 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 13 April 2006 (13.04.2006), claims; paragraphs [0020] to [0023] (Family: none)	3, 4
P, X	JP 2009-263718 A (Nippon Steel Corp.), 12 November 2009 (12.11.2009), claims; paragraphs [0025], [0044], [0048]; table 1; paragraph [0056]; table 2 (Family: none)	1-4



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May, 2010 (21.05.10)

Date of mailing of the international search report

01 June, 2010 (01.06.10)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C22C38/00(2006.01)i, C22C18/04(2006.01)i, C22C38/14(2006.01)i, C22C38/58(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C22C1/00-49/14			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 0 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 0 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 0 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X Y	JP 2007-146275 A（新日本製鐵株式会社）2007.06.14, 特許請求の 範囲、【0027】、【0051】、【表1】、【表3】（ファミリーなし）	1, 2 3, 4	
Y	JP 2006-097129 A（日新製鋼株式会社）2006.04.13, 特許請求の範 囲、【0020】－【0023】（ファミリーなし）	3, 4	
P, X	JP 2009-263718 A（新日本製鐵株式会社）2009.11.12, 特許請求の 範囲、【0025】、【0044】、【0048】、【表1】、【0056】、 【表2】（ファミリーなし）	1－4	
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 2 1 . 0 5 . 2 0 1 0		国際調査報告の発送日 0 1 . 0 6 . 2 0 1 0	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 河野 一夫 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4 K 9833