

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-70810

(P2010-70810A)

(43) 公開日 平成22年4月2日(2010.4.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 2/06 (2006.01)	C 2 3 C 2/06	4 K O 2 7
C 2 2 C 18/00 (2006.01)	C 2 2 C 18/00	
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 O 1 F	
C 2 2 C 38/06 (2006.01)	C 2 2 C 38/06	
審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 19 頁)		

(21) 出願番号 特願2008-239692 (P2008-239692)
 (22) 出願日 平成20年9月18日 (2008.9.18)

(71) 出願人 000006655
 新日本製鐵株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
 (71) 出願人 591006520
 株式会社興和工業所
 愛知県名古屋市瑞穂区二野町2番28号
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100113918
 弁理士 亀松 宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】鋼材表面に熔融亜鉛めっきを施した後、熔融Zn-Al-Mg合金めっきを行う2段めっき方法において、めっき層の構造を最適化することにより、高耐食性を有し、加工時のめっき密着性に優れた熔融亜鉛めっき鋼材およびその製造方法を提供する。

【解決手段】鋼材の表面に、下層としてFe-Al合金層を有し、その上に、中間層として、質量%で、Al:4~20%、Fe:0.1~15%、Mg:0.1~5%、残部がZnおよび不可避免的不純物からなる合金層を有し、さらに、その上に、上層として、質量%で、Al:4~20%、Mg:0.1~5%、残部がZnおよび不可避免的不純物からなる合金層を形成する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

鋼材の表面に、下層として Fe - Al 合金層を有し、その上に、中間層として、質量%で、Al : 4 ~ 20 %、Fe : 0 . 1 ~ 15 %、Mg : 0 . 1 ~ 5 %、残部が Zn および不可避免的不純物からなる合金層を有し、さらに、その上に、上層として、質量%で、Al : 4 ~ 20 %、Mg : 0 . 1 ~ 5 %、残部が Zn および不可避免的不純物からなる合金層を有することを特徴とする高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材。

【請求項 2】

鋼材の表面に、下層として Fe - Al - Zn 合金層を有し、その上に、中間層として、質量%で、Al : 4 ~ 20 %、Fe : 0 . 1 ~ 15 %、Mg : 0 . 1 ~ 5 %、残部が Zn および不可避免的不純物からなる合金層を有し、さらに、その上に、上層として、質量%で Al : 4 ~ 20 %、Mg : 0 . 1 ~ 5 %、残部が Zn および不可避免的不純物からなる合金層を有することを特徴とする高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材。

10

【請求項 3】

鋼材の表面に、下層として Fe - Al - Si 合金層を有し、その上に、中間層として、質量%で Al : 4 ~ 20 %、Fe : 0 . 1 ~ 15 %、Mg : 0 . 1 ~ 5 %、残部が Zn および不可避免的不純物からなる合金層を有し、さらに、その上に、上層として、質量%で、Al : 4 ~ 20 %、Mg : 0 . 1 ~ 5 %、残部が Zn および不可避免的不純物からなる合金層を有することを特徴とする高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材。

【請求項 4】

鋼材の表面に、下層として Fe - Al - Zn - Si 合金層を有し、その上に、中間層として、質量%で、Al : 4 ~ 20 %、Fe : 0 . 1 ~ 15 %、Mg : 0 . 1 ~ 5 %、残部が Zn および不可避免的不純物からなる合金層を有し、さらに、その上に、上層として、質量%で、Al : 4 ~ 20 %、Mg : 0 . 1 ~ 5 %、残部が Zn および不可避免的不純物からなる合金層を有することを特徴とする高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材。

20

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材において、下層の合金層に Mg を含有することを特徴とする高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材において、前記中間層、または、前記中間層および上層のいずれかの合金層中に、Si を 0 . 0005 ~ 0 . 8 % 含有することを特徴とする高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材。

30

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材において、前記中間層の厚みが、前記上層の厚みの 2 倍以上であることを特徴とする高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材において、前記中間層の厚みの最大値と最小値の差が、30 μm 以内であることを特徴とする高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材。

40

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材が、質量%で、

C : 0 . 005 ~ 0 . 15 %、

Si : 0 . 15 ~ 0 . 25 %、

Mn : 0 . 40 ~ 1 . 6 %、

P : 0 . 04 % 以下、

S : 0 . 04 % 以下、

Al : 0 . 001 ~ 0 . 06 %、

50

N : 0 . 0 0 8 0 % 以下を含有し、
残部 F e および不可避免的不純物からなる鋼材であることを特徴とする高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材。

【請求項 1 0】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材が鋼管であることを特徴とする高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材。

【請求項 1 1】

鋼材の表面に、熔融亜鉛めっきを行った後、熔融亜鉛合金めっきを行う二段めっき方法において、第一段として、亜鉛を主体とするめっき浴に浸漬して、熔融亜鉛めっきを行い、第二段として、熔融 Z n - A l - M g めっき浴、または、熔融 Z n - A l - M g - S i めっき浴のいずれかに浸漬して、熔融亜鉛合金めっきを行うことを特徴とするめっき鋼材の製造方法。

10

【請求項 1 2】

請求項 1 1 に記載のめっき鋼材の製造方法において、第一段としての熔融亜鉛めっき浴が、質量%で、Z n : 9 9 % 以上であり、残部が不可避免的不純物であることを特徴とするめっき鋼材の製造方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 1 に記載のめっき鋼材の製造方法において、第一段としての熔融亜鉛めっき浴が、質量%で、A l : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 %、および、N i : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 2 % の 1 種または 2 種を含み、残部が Z n および不可避免的不純物であることを特徴とするめっき鋼材の製造方法。

20

【請求項 1 4】

請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載のめっき鋼材の製造方法において、第二段としての熔融 Z n - A l - M g めっき浴が、質量%で、A l : 4 ~ 2 0 %、M g : 0 . 1 ~ 5 % を含有し、残部が Z n および不可避免的不純物であることを特徴とするめっき鋼材の製造方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載のめっき鋼材の製造方法において、第二段としての熔融 Z n - A l - M g - S i めっき浴が、質量%で、A l : 4 ~ 2 0 %、M g : 0 . 1 ~ 5 %、S i : 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 8 % を含有し、残部が Z n および不可避免的不純物であることを特徴とするめっき鋼材の製造方法。

30

【請求項 1 6】

請求項 1 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載のめっき鋼材の製造方法において、第一段のめっき工程で、被めっき物を、温度 4 3 0 ~ 5 0 0 の熔融亜鉛めっき浴で、1 0 0 秒以上浸漬して熔融めっきを行った後、第二段のめっき工程で、被めっき物を、温度 4 0 0 ~ 4 8 0 の熔融 Z n - A l - M g めっき浴、または、熔融 Z n - A l - M g - S i めっき浴で、3 0 秒以上浸漬して熔融亜鉛合金めっきを行うことを特徴とするめっき鋼材の製造方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 6 に記載のめっき鋼材の製造方法において、第一段のめっき工程で熔融めっきした被めっき物を、温度 3 0 0 以上に保ったまま、第二段のめっき工程で、熔融めっきを行うことを特徴とするめっき鋼材の製造方法。

40

【請求項 1 8】

請求項 1 1 ~ 1 7 のいずれか 1 項に記載のめっき鋼材の製造方法において、前処理として、塩化第二鉄溶液で被めっき物を処理することを特徴とするめっき鋼材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、高耐食性を有するめっき鋼材に関するものであり、さらに詳しくは、加工後、主に、屋外で種々の用途、例えば、配管用、建材用、土木用、農業用、漁業用として適

50

用できる溶融めっき鋼材およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

屋外で使用される鋼材は、耐食性の付与を目的として、溶融亜鉛めっきが施されて使用される。耐食性は、亜鉛めっきの付着量が大きいほど良好であるため、高耐食性を必要とする鋼材では、浸漬時間を長くして、付着量を大きくすることが一般的である。

【0003】

しかし、浸漬時間を長くしすぎると、Fe-Zn合金層が発達することにより、「ヤケ」と呼ばれる外観不良が発生するとともに、加工性が低下し、めっき剥離が起こり易くなるため、亜鉛めっきの付着量を大きくすることによる耐食性の向上には限界がある。

10

【0004】

そこで、亜鉛めっきした鋼材の上に、さらに、耐食性のよいめっきを行う2段めっき方法が提案されている。例えば、特許文献1には、鋼材表面に溶融亜鉛めっきを施した後、溶融Zn-Al合金めっきを行うめっき方法が開示されている。また、特許文献2には、鋼材表面に溶融亜鉛めっきを施した後、溶融Zn-Al-Mg合金めっきを行うめっき方法が開示されている。

【0005】

こうした鋼材の上にめっきを行う方法以外に、特許文献3には、予め、高耐食性めっきを行った鋼板を加工・溶接して、目的とする鋼材を得る方法が開示されている。

【0006】

20

こうしためっき鋼材の一つとして、近年、配管用めっき鋼管の使用が増加している。配管用めっき鋼管は、継ぎ手部の要求品質の厳格化・多様化の観点から、メカニカルな継ぎ手が普及しつつあり、フレア加工等を施して使用される。フレア加工は、管端をつば状に約90°の角度に広げる厳しい加工であるため、加工の際にめっき剥離が起こり易い。

【0007】

【特許文献1】特開昭52-30233号公報

【特許文献2】特開2002-47549号公報

【特許文献3】特開2002-115793号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0008】

耐食性向上に対する要請は、さらに高まる傾向にあり、従来の溶融亜鉛めっきや、その上に溶融Zn-Al合金めっきを行う2段めっきでは、耐食性が不十分であり、需要者の要求を十分に満たすことができなくなってきた。

【0009】

また、特許文献2に開示された溶融Zn-Al-Mg合金めっき鋼材は、加工時のめっき密着性が十分でなく、フレア加工時に、めっき剥離が生じる。さらに、特許文献3に開示された溶融Zn-Al-Mg合金めっき鋼管は、溶接の際、溶接部のめっきがなくなるため、溶射等による溶接部の補修が必要となり、生産コストが上昇する問題がある。

【0010】

40

そこで、本発明は、上記の現状に鑑みて、高耐食性を有し、加工性に優れた溶融亜鉛めっき鋼材およびその製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、高耐食性溶融亜鉛めっき鋼材について鋭意研究を重ねた結果、鋼材表面に溶融亜鉛めっきを施した後、溶融Zn-Al-Mg合金めっきを行う2段めっき方法において、めっき層の構造を最適化することにより、高耐食性を有し、加工時のめっき密着性に優れた溶融亜鉛めっき鋼材を製造できることを見いだして、本発明をなすに至った。

【0012】

すなわち、本発明の要旨とするところは、以下のとおりである。

50

【 0 0 1 3 】

(1) 鋼材の表面に、下層として F e - A l 合金層を有し、その上に、中間層として、質量 % で、A l : 4 ~ 2 0 %、F e : 0 . 1 ~ 1 5 %、M g : 0 . 1 ~ 5 %、残部が Z n および不可避免的不純物からなる合金層を有し、さらに、その上に、上層として、質量 % で、A l : 4 ~ 2 0 %、M g : 0 . 1 ~ 5 %、残部が Z n および不可避免的不純物からなる合金層を有することを特徴とする高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材。

【 0 0 1 4 】

(2) 鋼材の表面に、下層として F e - A l - Z n 合金層を有し、その上に、中間層として、質量 % で、A l : 4 ~ 2 0 %、F e : 0 . 1 ~ 1 5 %、M g : 0 . 1 ~ 5 %、残部が Z n および不可避免的不純物からなる合金層を有し、さらに、その上に、上層として、質量 % で、A l : 4 ~ 2 0 %、M g : 0 . 1 ~ 5 %、残部が Z n および不可避免的不純物からなる合金層を有することを特徴とする高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材。

10

【 0 0 1 5 】

(3) 鋼材の表面に、下層として F e - A l - S i 合金層を有し、その上に、中間層として、質量 % で、A l : 4 ~ 2 0 %、F e : 0 . 1 ~ 1 5 %、M g : 0 . 1 ~ 5 %、残部が Z n および不可避免的不純物からなる合金層を有し、さらに、その上に、上層として、質量 % で、A l : 4 ~ 2 0 %、M g : 0 . 1 ~ 5 %、残部が Z n および不可避免的不純物からなる合金層を有することを特徴とする高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材。

【 0 0 1 6 】

(4) 鋼材の表面に、下層として F e - A l - Z n - S i 合金層を有し、その上に、中間層として、質量 % で、A l : 4 ~ 2 0 %、F e : 0 . 1 ~ 1 5 %、M g : 0 . 1 ~ 5 %、残部が Z n および不可避免的不純物からなる合金層を有し、さらに、その上に、上層として、質量 % で、A l : 4 ~ 2 0 %、M g : 0 . 1 ~ 5 %、残部が Z n および不可避免的不純物からなる合金層を有することを特徴とする高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材。

20

(5) 前記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材において、下層の合金層に M g を含有することを特徴とする高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材。

【 0 0 1 7 】

(6) 前記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材において、前記中間層、または、前記中間層および上層のいずれかの合金層中に、S i を 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 8 % 含有することを特徴とする高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材。

30

【 0 0 1 8 】

(7) 前記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材において、前記中間層の厚みが、前記上層の厚みの 2 倍以上であることを特徴とする高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材。

【 0 0 1 9 】

(8) 前記 (7) に記載の高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材において、前記中間層の厚みの最大値と最小値の差が、3 0 μ m 以内であることを特徴とする高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材。

40

【 0 0 2 0 】

(9) 前記 (1) ~ (8) のいずれかに記載の高耐食性を有し加工性に優れた鋼材が、質量 % で、

C : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 1 5 %、

S i : 0 . 1 5 ~ 0 . 2 5 %、

M n : 0 . 4 0 ~ 1 . 6 %、

P : 0 . 0 4 % 以下、

S : 0 . 0 4 % 以下、

A l : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 6 %、

N : 0 . 0 0 8 0 % 以下を含有し、

50

残部 Fe および不可避的不純物からなる鋼材であることを特徴とする高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材。

【0021】

(10) 前記(1)～(9)のいずれかに記載の高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材が鋼管であることを特徴とする高耐食性を有し加工性に優れためっき鋼材。

【0022】

(11) 鋼材の表面に、熔融亜鉛めっきを行った後、熔融亜鉛合金めっきを行う二段めっき方法において、第一段として、亜鉛を主体とするめっき浴に浸漬して、熔融亜鉛めっきを行い、第二段として、熔融 Zn - Al - Mg めっき浴、または、熔融 Zn - Al - Mg - Si めっき浴のいずれかに浸漬して、熔融亜鉛合金めっきを行うことを特徴とするめっき鋼材の製造方法。

10

【0023】

(12) 前記(11)に記載のめっき鋼材の製造方法において、第一段としての熔融亜鉛めっき浴が、質量%で Zn : 99% 以上であり、残部が不可避的不純物であることを特徴とするめっき鋼材の製造方法。

【0024】

(13) 前記(11)に記載のめっき鋼材の製造方法において、第一段としての熔融亜鉛めっき浴が、質量%で、Al : 0.001 ~ 0.5%、および、Ni : 0.001 ~ 0.2% の1種または2種を含み、残部が Zn 及び不可避的不純物であることを特徴とするめっき鋼材の製造方法。

20

【0025】

(14) 前記(11)～(13)のいずれかに記載のめっき鋼材の製造方法において、第二段としての熔融 Zn - Al - Mg めっき浴が、質量%で、Al : 4 ~ 20%、Mg : 0.1 ~ 5% を含有し、残部が Zn および不可避的不純物であることを特徴とするめっき鋼材の製造方法。

【0026】

(15) 前記(11)～(13)のいずれかに記載のめっき鋼材の製造方法において、第二段としての熔融 Zn - Al - Mg - Si めっき浴が、質量%で、Al : 4 ~ 20%、Mg : 0.1 ~ 5%、Si : 0.0005 ~ 0.8% を含有し、残部が Zn および不可避的不純物であることを特徴とするめっき鋼材の製造方法。

30

【0027】

(16) 前記(11)～(15)のいずれかに記載のめっき鋼材の製造方法において、第一段のめっき工程で、被めっき物を、温度 430 ~ 500 の熔融亜鉛めっき浴で、100秒以上浸漬して熔融めっきを行った後、第二段のめっき工程で、被めっき物を、温度 400 ~ 480 の熔融 Zn - Al - Mg めっき浴、または、熔融 Zn - Al - Mg - Si めっき浴で30秒以上浸漬して熔融亜鉛合金めっきを行うことを特徴とするめっき鋼材の製造方法。

(17) 前記(16)に記載のめっき鋼材の製造方法において、第一段のめっき工程で熔融めっきした被めっき物を、温度 300 以上に保ったまま、第二段のめっき工程で、熔融めっきを行うことを特徴とするめっき鋼材の製造方法。

40

【0028】

(18) 前記(11)～(17)のいずれかに記載のめっき鋼材の製造方法において、前処理として、塩化第二鉄溶液で被めっき物を処理することを特徴とするめっき鋼材の製造方法。

【発明の効果】

【0029】

本発明は、鋼材表面に熔融亜鉛めっきを施した後、熔融 Zn - Al - Mg 合金めっきを行う二段めっき方法において、めっき層の構造を最適化することにより、高耐食性を有し、加工時のめっき密着性に優れた熔融亜鉛めっき鋼材を提供することを可能としたものであり、産業の発展に貢献するところが極めて大きいものである。

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下に、本発明を詳細に説明する。

【0031】

本発明の溶融亜鉛めっき鋼材は、鋼材の表面に、下層として、Fe-Al合金層、Fe-Al-Zn合金層、Fe-Al-Si合金層、Fe-Al-Zn-Si合金層、および、これらの合金層中にMgを含有する合金層のうち、いずれか1種を有し、その上に、中間層として、質量%で、Al:4~20%、Fe:0.1~15%、Mg:0.1~5%、残部がZnおよび不可避免的不純物からなる合金層を有し、さらに、その上に、上層として、質量%で、Al:4~20%、Mg:0.1~5%、残部がZnおよび不可避免的不純物からなる合金層を有する溶融亜鉛めっき鋼材である。

10

【0032】

本発明において、めっき鋼材とは、鋼材上に、亜鉛系めっき層を付与したものである。本発明の下地鋼材としては、熱延鋼材、冷延鋼材、ともに使用でき、鋼種も、Alキルド鋼、Siキルド鋼、Ti、Nb等を添加した極低炭素鋼、および、これらにP、Si、Mn等の強化元素を添加した高強度鋼、ステンレス鋼等、種々のものを適用できる。

【0033】

めっき鋼材の形状は、鋼線等の線状や、鋼板等の板状、ネット状、鋼管等の筒状、棒状等の三次元形状等、種々の形状を使用できる。例えば、ボルト、ナット、送電金具等の小型の基材から高欄、親柱、橋梁用防護柵、道路標識、道路用カードフェンス、河川用フェンス、落石防止網、鋼管等の大型の基材まで使用できる。

20

【0034】

下層の合金層は、Fe-Al合金層、Fe-Al-Zn合金層、Fe-Al-Si合金層、Fe-Al-Zn-Si合金層、および、これらの合金層中にMgを含有する合金層のいずれか1種である。これら合金層は、連続溶融亜鉛めっき鋼板ラインで製造される溶融亜鉛めっき鋼板のめっき/鋼板の界面で観察されるFe-Al合金層、または、Fe-Al-Zn合金層と呼ばれる合金層と同じものである。

【0035】

この合金層は、 Fe_2Al_5 、または、 $FeAl_3$ を主体とした合金であるが、Alの一部がZnと置換し、 $Fe_2(Al_{1-x}, Zn_x)_5$ 、または、 $Fe(Al_{1-x}, Zn_x)_3$ として存在するという報告もある。

30

【0036】

また、鋼中や、めっき浴中にSiが存在すると、さらに、Alの一部がSiと置換し、Fe-Al-Si合金層、または、Fe-Al-Zn-Si合金層として観察される。また、めっき浴中にMgが存在すると、さらに、合金層中にMgが観察される場合もある。

【0037】

いずれの合金層であっても、断面からEPMAで観察すると、Alの濃化した層として、容易に観察される。合金層の厚さが薄いため、EPMAから組成を決定することは困難であるが、めっき/鋼板界面で観察されるAlの濃化した層を、Fe-Al合金層、または、Fe-Al-Zn合金層と呼び、さらに、Siの濃化が確認される層を、Fe-Al-Si合金層、または、Fe-Al-Zn-Si合金層と呼ぶ。厚さは、特に規定しないが、本発明者らが観察した結果では、0.5~5μmであった。

40

【0038】

このFe-Al合金層、Fe-Al-Zn合金層、Fe-Al-Si合金層、および、Fe-Al-Zn-Si合金層のいずれか1種が存在すると、これらの層が、鋼材からのFeの拡散を阻害するバリアー層として働き、脆いFe-Zn合金層の生成を防ぐことができるので、加工部のめっき密着性の向上のために、このFe-Al合金層、Fe-Al-Zn合金層、Fe-Al-Si合金層、および、Fe-Al-Zn-Si合金層のいずれか1種を形成させることが必要である。

【0039】

50

次に、本発明の溶融亜鉛めっき鋼材は、前記下層の上に、中間層として、質量％で、 $Al: 4 \sim 20\%$ 、 $Fe: 0.1 \sim 15\%$ 、 $Mg: 0.1 \sim 5\%$ 、残部が Zn および不可避免の不純物からなる合金層を有する。なお、以下、％は、質量％を意味する。

【0040】

Al の含有量を $4 \sim 20\%$ に限定した理由は、 4% 未満では、耐食性を向上させる効果が不十分であるためであり、 20% を超えると、耐食性を向上させる効果が飽和するためである。また、 Al は、めっき浴中の Mg の酸化を防止するためにも、 4% 以上添加する必要がある。

【0041】

Fe の含有量を $0.1 \sim 15\%$ に限定した理由は、 0.1% 未満では、めっき密着性を向上させる効果が不十分であるためであり、 15% を超えると、めっき密着性を向上させる効果が飽和するためである。

【0042】

溶融 $Zn-Al-Mg$ めっきは、 $Zn/Al/MgZn_2$ の三元共晶組織を有し、この共晶組織中の $MgZn_2$ 相が硬くて脆いため、加工時のめっき剥離の原因となる。一方、これに Fe を含有させると、各相が微細化し、ラメラ状の三元共晶組織が形成されなくなる。

【0043】

X 線回折で同定される相は、 Zn 相、 Al 相、 $MgZn_2$ 相であることから、基本的な相構造は変化していないと考えられるが、断面から、光学顕微鏡およびSEMで観察する限り、明確な三元共晶組織は観察されず、微細な凝固組織の集合として観察される。

【0044】

したがって、 Fe の添加により、 $MgZn_2$ 相が、層状に形成されなくなるため、 $MgZn_2$ 相中を亀裂が伝播することによるめっき剥離を防止することが可能となる。

【0045】

また、2段めっきにおいて、耐食性の向上を目的に付着量を大きくするためには、1段目のめっきにおいて、浸漬時間を長くし、 $Fe-Zn$ 合金層を適度に発達させ、後述するように、この $Fe-Zn$ 合金層を有効に利用する必要がある。そのため、耐食性の向上を目的に付着量を大きくするためには、めっき層中に Fe を含有させる必要がある。

【0046】

Mg の含有量を $0.1 \sim 5\%$ に限定した理由は、 0.1% 未満では、耐食性を向上させる効果が不十分であるためであり、 5% を超えると、めっき層が脆くなって、密着性が低下するためである。

【0047】

Mg は、 $MgZn_2$ 相として、めっき層中に微細に分散することにより、耐食性向上に寄与する。 Mg は、 $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ の生成を促進するため、めっき層中に、微細に $MgZn_2$ 相を分散させることにより、腐食時の亜鉛の腐食生成物が保護性の皮膜となり耐食性を向上させることが可能となる。

【0048】

さらに、本発明の溶融亜鉛めっき鋼材は、中間層の上に、上層として、質量％で、 $Al: 4 \sim 20\%$ 、 $Mg: 0.1 \sim 5\%$ 、残部が Zn および不可避免の不純物からなる合金層を有する。

【0049】

Al の含有量を $4 \sim 20\%$ に限定した理由は、 4% 未満では、耐食性を向上させる効果が不十分であるためであり、 20% を超えると、耐食性を向上させる効果が飽和するためである。また、 Al は、めっき浴中の Mg の酸化を防止するためにも、 4% 以上添加する必要がある。

【0050】

Mg の含有量を $0.1 \sim 5\%$ に限定した理由は、 0.1% 未満では、耐食性を向上させる効果が不十分であるためであり、 5% を超えると、めっき層が脆くなり、密着性が低下

10

20

30

40

50

するためである。

【0051】

Mgは、MgZn₂相として、めっき層中に微細に分散することにより、耐食性の向上に寄与する。Mgは、ZnCl₂・4Zn(OH)₂の生成を促進するため、めっき層中に、微細に、MgZn₂相を分散させることにより、腐食時の亜鉛の腐食生成物が保護性の皮膜となり、耐食性を向上させることが可能となる。

【0052】

上層のめっき層は、不可避的不純物として、Feの含有量が0.1%未満であるため、凝固組織は、Zn相、Al相、MgZn₂相、Zn/Al/MgZn₂の三元共晶組織のいずれか1種または2種以上を含む金属組織が形成される。そのため、断面から観察することにより、下のFeを含む層とは、容易に区別できる。

10

【0053】

さらに、耐食性の向上を目的として、前記中間層、または、前記中間層および上層のいずれかのめっき層に、Siを0.0005~0.8%添加することができる。Siの含有量を0.0005~0.8%に限定した理由は、0.0005%未満では、耐食性を向上させる効果が不十分であるためであり、0.8%を超えると、耐食性を向上させる効果が飽和するためである。

【0054】

Siも、ZnCl₂・4Zn(OH)₂の生成を促進するため、めっき層中にSiを分散させることにより、腐食時の亜鉛の腐食生成物が保護性の皮膜となり耐食性を向上させることが可能となる。Siは、微量の場合、めっき層中に固溶しており、単独の相として観察されないが、多量に添加した場合は、Si相、Mg₂Si相として観察される場合もある。

20

【0055】

めっき層中には、これら以外に、Sb、Pb、Bi、Ca、Be、Ti、Cu、Co、Cr、Mn、P、B、Sn、Zr、Hf、Sr、V、Sc、REMを、単独または複合で、0.5%以内で含有しても、本発明の効果は損なわれず、その量によっては、さらに、外観が改善される等、好ましい場合もある。

【0056】

本発明は、高耐食性を有し、加工性に優れためっき層を得る目的で、めっき層にMgを添加し、かつ、めっき層中のラメラ状のMgZn₂相を極力少なくすることが望ましい。

30

【0057】

そのためには、前記上層のめっき層中のZn/Al/MgZn₂の三元共晶組織を少なくし、50%以下とすることが望ましい。さらに、望ましくは、10%以下であり、可能であれば、Zn/Al/MgZn₂の三元共晶組織を生成させないことが望ましい。

【0058】

または、前記上層のめっき層厚みをできるだけ薄くし、前記中間層が主体のめっき層とすることで、硬くて脆いMgZn₂相中を亀裂が伝播することによるめっき剥離を防止することが可能となる。

40

【0059】

特に、フレア加工のような厳しい加工部において、めっき剥離を防止するためには、前記中間層の厚みが、前記上層の厚みの2倍以上であることが望ましい。さらに、望ましくは、両めっき層の比が3倍以上である。

【0060】

本発明品の製造方法については、特に、限定することなく公知の溶融亜鉛めっき法が適用できる。また、被めっき鋼材は、通常、溶融亜鉛めっきに先だって、慣用の前処理を行ってもよく、例えば、脱脂処理、ショットブラスト処理、および、酸洗浄処理等の表面処理を行った後、フラックス処理を行ってもよい。さらに、必要であれば、被めっき鋼材には、Niプレめっきを施してもよい。

【0061】

50

また、溶融亜鉛めっき前に、塩化第二鉄溶液によるエッチング処理を行うと、めっきの厚みが均一となるため、前処理として、塩化第二鉄溶液によるエッチング処理を行うことが望ましい。

【0062】

塩化第二鉄溶液によるエッチング処理は、酸洗後、または、ショットブラスト処理後に行うと効果が高い。塩化第二鉄溶液によるエッチング処理後は、フラックス処理、または、酸洗、フラックス処理を行い、溶融亜鉛めっきを行う。

【0063】

塩化第二鉄溶液による処理の条件は、特に、限定しないが、質量%で、10～60%の塩化第二鉄水溶液を10～70に保持した浴中に、被めっき物を、5～600秒浸漬することが好ましい。

10

【0064】

本発明のめっき鋼材を2段めっき法で得る場合において、めっき合金の成長を適切なものとするためには、第1段として、亜鉛を主体とする溶融亜鉛めっきを行い、第2段として、溶融Zn-Al-Mgめっき、または、溶融Zn-Al-Mg-Siめっきを行う方法が望ましい。

【0065】

1段目に行う溶融亜鉛めっきは、亜鉛を主体とする溶融亜鉛めっき浴を使用する。溶融亜鉛めっき浴には、高純度亜鉛めっき浴、または、これにPb、Sb、Bi、Snの1種または2種以上の金属が5質量%以下含まれている溶融亜鉛めっき浴が使用可能である。

20

【0066】

また、質量%で、Al:0.001～0.5%、および、Ni:0.001～0.2%の1種または2種を添加すると、めっき濡れ性が向上し、不めっき等の欠陥を防止することが可能となる。さらに、これら以外に、不可避的不純物として、Fe、Mg、Si、Ca、Be、Ti、Cu、Co、Cr、Mn、P、B、Zrを、単独または複合で、0.1質量%未満含有しても、めっき性に影響しないため、問題はない。望ましくは、質量%で、Zn:99%以上の高純度亜鉛めっき浴を使用する。

【0067】

1段目に行う溶融亜鉛めっきの目的は、Fe-Zn合金層を適度に発達させ、めっき付着量を十分確保することにある。したがって、1段目の溶融亜鉛めっきは、浴温430～500、浸漬時間100秒以上で行うことが望ましい。1段目の溶融亜鉛めっきの付着量については、特に、制約は設けないが、2段めっき後の耐食性の観点から、めっき付着量は100～2000g/m²であることが望ましい。特に、高耐食性を必要とする場合は、300～2000g/m²であることが望ましい。

30

【0068】

2段目に行う溶融亜鉛めっきは、溶融Zn-Al-Mgめっき浴、または、溶融Zn-Al-Mg-Siめっき浴を使用する。目的とするめっき層が得られるのであれば、Al、Mg、Siの含有量は、いくらでも構わないが、Al:4～20%、Mg:0.1～5%を含有し、残部がZnおよび不可避的不純物のめっき浴、または、Al:4～20%、Mg:0.1～5%、Si:0.0005～0.8%を含有し、残部がZnおよび不可避的不純物のめっき浴を使用することが望ましい。

40

【0069】

また、めっき浴には、不可避的不純物として、Fe、Ca、Be、Ti、Cu、Ni、Co、Cr、Mn、P、B、Zrを、単独または複合で、0.1質量%未満含有しても、めっき性に影響しないため、問題はない。

【0070】

2段目に行う溶融亜鉛めっきの目的は、耐食性を確保しつつ、めっき密着性を確保することである。

【0071】

このためには、下層として、Fe-Al合金層、Fe-Al-Zn合金層、Fe-Al

50

- S i 合金層、F e - A l - Z n - S i 合金層、および、これらの合金層中に M g を含有する合金層のいずれか 1 種を有し、その上に、中間層として、質量%で、A l : 4 ~ 2 0 %、F e : 0 . 1 ~ 1 5 %、M g : 0 . 1 ~ 5 %、残部が Z n および不可避免の不純物からなる合金層、または、質量%で A l : 4 ~ 2 0 %、F e : 0 . 1 ~ 1 5 %、M g : 0 . 1 ~ 5 %、S i : 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 8 %、残部が Z n および不可避免の不純物からなる合金層のいずれかを有し、さらに、その上に、上層として、質量%で、A l : 4 ~ 2 0 %、M g : 0 . 1 ~ 5 %、残部が Z n および不可避免の不純物からなる合金層、または、質量%で、A l : 4 ~ 2 0 %、M g : 0 . 1 ~ 5 %、S i : 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 8 %、残部が Z n および不可避免の不純物からなる合金層のいずれかを有するめっき層とする。

【 0 0 7 2 】

10

そのためには、2 段目の溶融亜鉛めっきは、浴温 4 0 0 ~ 4 8 0 、浸漬時間 3 0 ~ 9 0 0 秒の範囲で行うことが望ましい。

【 0 0 7 3 】

下層として、F e - A l 合金層、F e - A l - Z n 合金層、F e - A l - S i 合金層、F e - A l - Z n - S i 合金層、および、これらの合金層中に M g を含有する合金層のいずれか 1 種を有し、その上に、中間層として、質量%で、A l : 4 ~ 2 0 %、F e : 0 . 1 ~ 1 5 %、M g : 0 . 1 ~ 5 %、残部が Z n および不可避免の不純物からなる合金層、または、質量%で、A l : 4 ~ 2 0 %、F e : 0 . 1 ~ 1 5 %、M g : 0 . 1 ~ 5 %、S i : 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 8 %、残部が Z n および不可避免の不純物からなる合金層を形成させるためには、1 段目のめっきで形成した F e - Z n 合金層を、2 段めっき浴中で合金化させる必要がある。

20

【 0 0 7 4 】

F e - Z n 合金層の合金化が不十分であると、めっき層中に、F e - Z n 合金層が残存するとともに、F e - A l 合金層、F e - A l - Z n 合金層、F e - A l - S i 合金層、F e - A l - Z n - S i 合金層、および、これらの合金層中に M g を含有する合金層のいずれか 1 種が十分に形成されず、めっき密着性が不十分となる。

【 0 0 7 5 】

また、浸漬時間が長くなりすぎると、めっき層中の F e が浴中に拡散し、目的とするめっき層が得られなくなるため、浸漬時間は、1 段目のめっきで形成した F e - Z n 合金層が十分合金化する程度が望ましい。

30

【 0 0 7 6 】

また、1 段目の溶融亜鉛めっきを行った後、2 段目の溶融亜鉛合金めっきを行う際、一旦冷却し、被めっき物を専用ハンガに移して、2 段目の溶融亜鉛合金めっきを行うことも可能であるが、生産性を考慮すると、1 段目の溶融亜鉛めっきを行った後、冷却を行わず、被めっき物の温度を 3 0 0 以上に保ったまま、2 段目の溶融亜鉛合金めっきに浸漬することが望ましい。

【 0 0 7 7 】

溶融亜鉛合金めっきの付着量については、特に制約は設けないが、めっき後の耐食性の観点から、めっき付着量は、合計で 1 0 0 ~ 2 0 0 0 g / m²であることが望ましい。また、特に、高耐食性を必要とする場合は、3 0 0 ~ 2 0 0 0 g / m²であることが望ましい。

40

【 0 0 7 8 】

本発明の下地鋼材は、前述のように、熱延鋼材、冷延鋼材、ともに使用でき、鋼種も、A l キルド鋼、S i キルド鋼、T i、N b 等を添加した極低炭素鋼、および、これらに P、S i、M n 等の強化元素を添加した高強度鋼、ステンレス鋼等、種々のものが適用できるが、溶融亜鉛めっき性と加工性に優れた S i キルド鋼は、特に適している。

【 0 0 7 9 】

質量%で、C : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 1 5 %、S i : 0 . 1 5 ~ 0 . 2 5 %、M n : 0 . 4 0 ~ 1 . 6 %、P : 0 . 0 4 % 以下、S : 0 . 0 4 % 以下、A l : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 6 %、N : 0 . 0 0 8 0 % 以下を含有し、残部 F e および不可避免の不純物からなる鋼材は、

50

安価で加工性が優れており、かつ、めっき浴に長時間浸漬しても、「ヤケ」と呼ばれる外觀不良が発生し難いことから、配管用、建材用、土木用、農業用、漁業用として、主に、屋外で使用される溶融めっき鋼材の下地鋼材として最適である。

【0080】

上記成分の鋼材が下地鋼材として最適な理由は、以下の通りである。

【0081】

C：Cは、強度を確保するために有効な元素であり、含有量が少ないと、その効果が発揮されないの、0.005%以上が望ましい。さらに望ましくは、0.01%以上である。しかし、Cを過剰に添加すると、強度が高くなりすぎて、伸びが低下し、曲げ加工性が劣化するため、0.15%以下が望ましい。

10

【0082】

Si：Siは、本発明では重要な元素である。溶融亜鉛めっき性の観点からは、Fe-Zn合金層が発達する「ヤケ」防止として、0.02%以下、または、0.15~0.25%の範囲が良好である。

【0083】

他方、加工時の耐めっき剥離性の観点からは、Siを添加すると、1段目のめっきにおいて、Fe-Zn合金層が均一に発達し、厚みの最大値と最小値の差が30μm以内に抑えられ、前述するように、このFe-Zn合金層を有効に利用する本発明においては、めっき層と地鉄との密着性が良くなるため、Siを、ある程度は添加する方が望ましい。

【0084】

そのため、Siは、0.15~0.25%とすることが望ましい。0.18~0.23%の範囲が、さらに良好である。また、Siは、脱酸剤、強度を得るのにも有効な元素である。

20

【0085】

Mn：Mnは、強度を得るのに有効な元素である。Siを0.15~0.25%とするため、添加量が少ないとMn/Si質量比が低くなり、溶接時の溶接欠陥が発生し易くなるため、0.40%以上が望ましい。反対に過剰に添加すると、強度が高くなりすぎて、伸びが低下し、曲げ加工性が劣化するため、1.6%以下とすることが望ましい。

【0086】

P：Pは不純物として鋼中に存在するが、その量が0.04%を超えると、中心偏析が増加し、成形加工時に介在物を起点として、割れが進展し易くなるため、0.04%以下とすることが望ましい。さらに望ましくは、0.02%以下である。

30

【0087】

S：Sも不純物として鋼中に存在するが、その量が0.04%を超えると、割れの原因となるため、0.04%以下とすることが望ましい。さらに、望ましくは、0.01%以下である。

【0088】

Al：Alは脱酸剤として有効かつ重要な元素である。Alの添加量が少ないと、その効果が得られないため、0.001%以上とすることが望ましい。一方、Alを過剰に添加すると、鋼中の Al_2O_3 の増加を助長し、清浄性が悪化するため、0.06%以下とすることが望ましい。

40

【0089】

N：Nは、過剰に含有すると、AlNが生成・析出し、鋳片の割れ、疵発生の原因となるため、0.0080%以下とすることが望ましい。さらに、望ましくは、0.0060%以下である。

【0090】

めっき鋼材の形状も、前述のように鋼線等の線状や、鋼板等の板状、ネット状、鋼管等の筒状、棒状等の三次元形状等、種々の形状を使用できるが、フレア加工のように厳しい加工を行った後、厳しい腐食環境中で使用される鋼管等への使用は、高耐食性を有し、加工性に優れた本発明品の効果が、特に発揮される。

50

【実施例】

【0091】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0092】

(実施例1)

まず、SGP100A(厚さ4mm、外径114.3mm)の鋼管を準備し、脱脂処理、塩酸による酸洗処理を行った後、塩化亜鉛50g/l、塩化アンモニウム150g/lを含む水溶液フラックスに浸漬して前処理を行った。

【0093】

次に、前処理を行った鋼管を、450の溶融亜鉛浴に3~10分浸漬し、その後、400~450で、Al量、Mg量、Si量を変化させたZn-Al-Mgめっき浴、または、Zn-Al-Mg-Siめっき浴に、30~600秒浸漬し、引き上げた後、一定時間経過後水冷し、溶融亜鉛めっき鋼管を作製した。

【0094】

鋼管の成分は、0.08C-0.21Si-0.52Mn-0.012P-0.008S-0.002Al-0.003Nであった。

【0095】

得られた溶融亜鉛めっき鋼管のめっき組成と付着量を表1および表2(表1の続き)に示す。めっきの付着量は、めっきをインヒビター入りの塩酸で溶解し、重量法により測定した。また、めっき層の組成は、めっきをインヒビター入りの塩酸で溶解し、化学分析により測定した。

【0096】

めっき組織の観察は、鋼管のC断面を研磨後、SEM、EPMAを使用して行った。めっき層の各層の厚さは、SEMを使用し、幅方向100μmの範囲で計測を行い、その平均値を使用した。

【0097】

めっき層の各層の組成は、EPMAを使用し、1μmのビーム径で幅方向100μmの定量分析を行い、その平均値を使用した。

【0098】

下層のめっき層は、合金層の厚さが薄いため、EPMAから組成を決定することは困難であるが、Alの濃化が検出された層を、Fe-Al合金層、または、Fe-Al-Zn合金層、Al、Siの濃化が検出された層を、Fe-Al-Si合金層、または、Fe-Al-Zn-Si合金層、さらに、Mgの濃化が検出された層を、Fe-Al-Mg合金層、Fe-Al-Zn-Mg合金層、Fe-Al-Si-Mg合金層、または、Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層と区分した。

【0099】

加工部のめっき密着性は、管端にフレア加工を行い、加工部の管内面および外面のめっき密着性を評価した。フレア加工は、管端に2段の拡管成形を適用し、鋼管とフランジ部が90度になるよう、加工を行った。フランジの幅は20mmとした。めっき密着性の評価は、加工部のテープ剥離試験を行い、試験後のテープの透過率を以下に示す評点づけで判定した。評点は、3以上を合格とした。

【0100】

- 4: 透過率90%以上
- 3: 透過率70%以上90%未満
- 2: 透過率50%以上70%未満
- 1: 透過率50%未満

【0101】

耐食性は、長さ方向150mm、円周方向70mmに切り出したサンプルの端面と裏面をシールし、5%の塩水を使用した塩水噴霧試験を200時間行って、腐食減量を求めた。腐食減量は、試験前後の重量差から計算し、腐食減量20g/m²以下を合格とした。

【 0 1 0 2 】

評価結果を、表 1 および表 2 (表 1 の続き) に示す。番号 9、2 2、3 5 は、めっき層中の A l の含有量が、本発明の範囲外であるため、耐食性が不合格であった。番号 1 0、2 3、3 6 は、めっき層中の合金層の F e 含有率が、本発明の範囲外であるため、めっき密着性が不合格であった。

【 0 1 0 3 】

番号 1 1、1 2、2 4、2 5、3 7、3 8 は、めっき層中の M g の含有量が、本発明の範囲外であるため、耐食性が不合格であった。番号 1 3、2 6、3 9 は、2 段目のめっき浴の浸漬時間を 2 0 秒と短くしたことにより、めっき層中の下層が、本発明の範囲外であるため、めっき密着性が不合格であった。

10

【 0 1 0 4 】

これら以外の本発明品は、優れた耐食性と高いめっき密着性が両立する溶融亜鉛めっき鋼材であった。

【 0 1 0 5 】

【表 1】

表 1

番号	溶融Znめっき層組成 (mass%)				めっき 付着量 (g/m ²)	下層	中間層組成 (mass%)				中間層 厚さ (μm)	上層組成 (mass%)			上層 厚さ (μm)	めっき 密着性	腐食 減量 (g/m ²)	備考
	Al	Fe	Mg	Si			Al	Fe	Mg	Si		Al	Mg	Si				
1	12.5	5.9	0.9	—	386	Fe-Al合金層	15.3	7.9	1.2	—	45	6.5	0.4	—	15	4	20	本発明例
2	12.5	5.9	0.9	—	386	Fe-Al-Zn合金層	15.3	7.9	1.2	—	45	6.5	0.4	—	15	4	20	〃
3	12.5	5.9	0.9	—	386	Fe-Al-Si合金層	15.3	7.9	1.2	—	45	6.5	0.4	—	15	4	20	〃
4	12.5	5.9	0.9	—	386	Fe-Al-Zn-Si合金層	15.3	7.9	1.2	—	45	6.5	0.4	—	15	4	20	〃
5	12.5	5.9	0.9	—	386	Fe-Al-Mg合金層	15.3	7.9	1.2	—	45	6.5	0.4	—	15	4	20	〃
6	12.5	5.9	0.9	—	386	Fe-Al-Zn-Mg合金層	15.3	7.9	1.2	—	45	6.5	0.4	—	15	4	20	〃
7	12.5	5.9	0.9	—	386	Fe-Al-Si-Mg合金層	15.3	7.9	1.2	—	45	6.5	0.4	—	15	4	20	〃
8	12.5	5.9	0.9	—	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層	15.3	7.9	1.2	—	45	6.5	0.4	—	15	4	20	〃
9	2.5	5.9	0.9	—	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層	3	7.9	1.2	—	45	1.3	0.4	—	15	4	35	比較例
10	12.5	0.04	0.9	—	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層	15.3	0.05	1.2	—	45	6.5	0.4	—	15	1	20	〃
11	12.5	5.9	0.04	—	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層	15.3	7.9	0.05	—	45	6.5	0.02	—	15	4	50	〃
12	12.5	5.9	4.5	—	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層	15.3	7.9	6	—	45	6.5	2	—	15	2	20	〃
13	12.5	5.9	0.9	—	386	Fe-Zn合金層	15.3	7.9	1.2	—	45	6.5	0.4	—	15	1	20	〃
14	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al合金層	15.3	7.9	1.2	0.5	45	6.5	0.4	—	15	4	16	本発明例
15	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Zn合金層	15.3	7.9	1.2	0.5	45	6.5	0.4	—	15	4	16	〃
16	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Si合金層	15.3	7.9	1.2	0.5	45	6.5	0.4	—	15	4	16	〃
17	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si合金層	15.3	7.9	1.2	0.5	45	6.5	0.4	—	15	4	16	〃
18	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Mg合金層	15.3	7.9	1.2	0.5	45	6.5	0.4	—	15	4	16	〃
19	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Zn-Mg合金層	15.3	7.9	1.2	0.5	45	6.5	0.4	—	15	4	16	〃
20	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Si-Mg合金層	15.3	7.9	1.2	0.5	45	6.5	0.4	—	15	4	16	〃
21	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層	15.3	7.9	1.2	0.5	45	6.5	0.4	—	15	4	16	〃

【 0 1 0 6 】

10

20

30

40

【表 2】

表2 番号	溶融Znめっき層組成 (mass%)				めっき 付着量 (g/m ²)	下層	中間層組成 (mass%)				中間層 厚さ (μm)	上層組成 (mass%)			上層 厚さ (μm)	めっき 密着性	腐食 減量 (g/m ²)	備考
	Al	Fe	Mg	Si			Al	Fe	Mg	Si		Al	Mg	Si				
22	2.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層	3	7.9	1.2	0.5	45	1.3	0.4	—	15	4	30	比較例
23	12.5	0.04	0.9	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層	15.3	0.05	1.2	0.5	45	6.5	0.4	—	15	1	16	"
24	12.5	5.9	0.04	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層	15.3	7.9	0.05	0.5	45	6.5	0.02	—	15	4	45	"
25	12.5	5.9	4.5	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層	15.3	7.9	6	0.5	45	6.5	2	—	15	2	16	"
26	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Zn合金層	15.3	7.9	1.2	0.5	45	6.5	0.4	—	15	1	16	"
27	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al合金層	15.3	7.9	1.2	0.5	45	6.5	0.4	0.07	15	4	12	本発明例
28	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Zn合金層	15.3	7.9	1.2	0.5	45	6.5	0.4	0.07	15	4	12	"
29	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Si合金層	15.3	7.9	1.2	0.5	45	6.5	0.4	0.07	15	4	12	"
30	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si合金層	15.3	7.9	1.2	0.5	45	6.5	0.4	0.07	15	4	12	"
31	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Mg合金層	15.3	7.9	1.2	0.5	45	6.5	0.4	0.07	15	4	12	"
32	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Zn-Mg合金層	15.3	7.9	1.2	0.5	45	6.5	0.4	0.07	15	4	12	"
33	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Si-Mg合金層	15.3	7.9	1.2	0.5	45	6.5	0.4	0.07	15	4	12	"
34	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層	15.3	7.9	1.2	0.5	45	6.5	0.4	0.07	15	4	12	"
35	2.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層	3	7.9	1.2	0.5	45	1.3	0.4	0.07	15	4	25	比較例
36	12.5	0.04	0.9	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層	15.3	0.05	1.2	0.5	45	6.5	0.4	0.07	15	1	12	"
37	12.5	5.9	0.04	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層	15.3	7.9	0.05	0.5	45	6.5	0.02	0.07	15	4	40	"
38	12.5	5.9	4.5	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層	15.3	7.9	6	0.5	45	6.5	2	0.07	15	2	12	"
39	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Zn合金層	15.3	7.9	1.2	0.5	45	6.5	0.4	0.07	15	1	12	"

10

20

30

40

【0107】

(実施例2)

まず、表3に示す成分で、SGP100A(厚さ4mm、外径114.3mm)の鋼管を準備し、脱脂処理、塩酸による酸洗処理を行った後、塩化亜鉛50g/l、塩化アンモ

50

ニウム 150 g / l を含む水溶液フラックスに浸漬して、前処理を行った。

【0108】

次に、前処理を行った鋼管を、450 の溶融亜鉛浴に、3 ~ 10 分浸漬し、その後、400 ~ 450 で、Al 量、Mg 量、Si 量を変化させた Zn - Al - Mg めっき浴、または、Zn - Al - Mg - Si めっき浴に、30 ~ 600 秒浸漬し、引き上げた後、一定時間経過後水冷し、溶融亜鉛めっき鋼管を作製した。

【0109】

得られた溶融亜鉛めっき鋼管のめっき組成と付着量を表 3 に示す。めっきの付着量は、めっきをインヒビター入りの塩酸で溶解し、重量法により測定した。また、めっき層の組成は、めっきをインヒビター入りの塩酸で溶解し、化学分析により測定した。

10

【0110】

めっき組織の観察は、鋼管の C 断面を研磨後、SEM、EPMA を使用して行った。めっき層の各層の厚さは、SEM を使用し、幅方向 100 μ m の範囲で計測を行い、その平均値を使用した。また、中間層のばらつきは、厚みの最大値と最小値の差を計測した。

【0111】

めっき層の各層の組成は、EPMA を使用し、1 μ m のビーム径で幅方向 100 μ m の定量分析を行い、その平均値を使用した。下層のめっき層は合金層の厚さが薄いため、実施例 1 と同様に区分した。

【0112】

加工部のめっき密着性は、管端にフレア加工を行い、加工部の管内面及び外面のめっき密着性を評価した。フレア加工は、管端に 2 段の拡管成形を適用し、鋼管とフランジ部が 90 度になるよう加工を行った。フランジの幅は 20 mm とした。めっき密着性の評価は、加工部のテープ剥離試験を行い、試験後のテープの透過率を以下に示す評点づけで判定した。評点は、3 以上を合格とした。

20

【0113】

- 4 : 透過率 90 % 以上
- 3 : 透過率 70 % 以上 90 % 未満
- 2 : 透過率 50 % 以上 70 % 未満
- 1 : 透過率 50 % 未満

【0114】

耐食性は、長さ方向 150 mm、円周方向 70 mm に切り出したサンプルの端面と裏面をシールし、5 % の塩水を使用した塩水噴霧試験を 200 時間行って、腐食減量を求めた。腐食減量は、試験前後の重量差から計算し、腐食減量 20 g / m² 以下を合格とした。

30

【0115】

評価結果を、表 3 に示す。番号 13、14、15 は、鋼材化学成分が本発明の範囲外であるため、めっき密着性が不合格であった。これら以外の本発明品は、優れた耐食性と高いめっき密着性が両立する溶融亜鉛めっき鋼材であった。

【0116】

【表 3】

表 3

番号	鋼材化学成分 (mass%)							溶融Znめっき層組成 (mass%)				めっき 付着量 (g/m ²)	下層
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Al	Fe	Mg	Si		
1	0.08	0.21	0.52	0.012	0.008	0.002	0.003	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層
2	0.005	0.21	0.52	0.012	0.008	0.002	0.003	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層
3	0.15	0.21	0.52	0.012	0.008	0.025	0.003	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層
4	0.08	0.15	0.52	0.012	0.008	0.002	0.003	11.8	5.3	0.8	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層
5	0.08	0.24	0.52	0.012	0.008	0.02	0.003	11.8	5.3	0.8	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層
6	0.08	0.21	0.53	0.012	0.008	0.002	0.003	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層
7	0.08	0.21	1.54	0.012	0.008	0.002	0.003	11.8	5.3	0.8	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層
8	0.08	0.21	0.52	0.035	0.008	0.035	0.003	11.8	5.3	0.8	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層
9	0.08	0.19	0.52	0.012	0.031	0.002	0.003	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層
10	0.08	0.21	0.52	0.012	0.008	0.002	0.003	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層
11	0.08	0.21	0.52	0.012	0.008	0.015	0.003	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層
12	0.08	0.21	0.52	0.012	0.008	0.002	0.007	12.5	5.9	0.9	0.4	386	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層
13	0.08	0.12	0.52	0.012	0.008	0.002	0.003	10.4	4	0.7	0.3	425	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層
14	0.08	0.31	0.52	0.012	0.008	0.002	0.003	10.4	4	0.7	0.3	489	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層
15	0.08	0.02	0.52	0.012	0.008	0.03	0.003	10.4	4	0.7	0.3	450	Fe-Al-Zn-Si-Mg合金層

番号	中間層組成 (mass%)				中間層厚さ (μm)			中間層 ばらつき (μm)	上層組成 (mass%)			上層 厚さ (μm)	めっき 密着性	腐食 減量 (g/m ²)	備考
	Al	Fe	Mg	Si	最大値	最小値	Al		Mg	Si					
1	15.3	7.9	1.2	0.5	45	55	35	20	6.5	0.4	0.07	15	4	12	本発明例
2	15.3	7.9	1.2	0.5	45	55	35	20	6.5	0.4	0.07	15	4	12	＂
3	15.3	7.9	1.2	0.5	45	55	35	20	6.5	0.4	0.07	15	4	12	＂
4	15.3	7.9	1.2	0.5	40	55	25	30	6.5	0.4	0.07	20	3	12	＂
5	15.3	7.9	1.2	0.5	40	55	25	30	6.5	0.4	0.07	20	3	12	＂
6	15.3	7.9	1.2	0.5	45	55	35	20	6.5	0.4	0.07	15	4	12	＂
7	15.3	7.9	1.2	0.5	40	55	25	30	6.5	0.4	0.07	20	3	12	＂
8	15.3	7.9	1.2	0.5	40	55	25	30	6.5	0.4	0.07	20	3	12	＂
9	15.3	7.9	1.2	0.5	45	55	35	20	6.5	0.4	0.07	15	4	12	＂
10	15.3	7.9	1.2	0.5	45	55	35	20	6.5	0.4	0.07	15	4	12	＂
11	15.3	7.9	1.2	0.5	45	55	35	20	6.5	0.4	0.07	15	4	12	＂
12	15.3	7.9	1.2	0.5	45	55	35	20	6.5	0.4	0.07	15	4	12	＂
13	15.3	7.9	1.2	0.5	33	60	5	55	6.5	0.4	0.07	33	1	12	比較例
14	15.3	7.9	1.2	0.5	38	70	5	65	6.5	0.4	0.07	38	1	12	＂
15	15.3	7.9	1.2	0.5	35	65	5	60	6.5	0.4	0.07	35	1	12	＂

フロントページの続き

- (74)代理人 100140121
弁理士 中村 朝幸
- (74)代理人 100111903
弁理士 永坂 友康
- (72)発明者 船津 真一
東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 新日本製鐵株式会社内
- (72)発明者 三村 博幸
東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 新日本製鐵株式会社内
- (72)発明者 本田 和彦
東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 新日本製鐵株式会社内
- (72)発明者 末廣 篤夫
愛知県名古屋市瑞穂区二野町 2 番 2 8 号 株式会社興和工業所内
- (72)発明者 安田 和雄
愛知県名古屋市瑞穂区二野町 2 番 2 8 号 株式会社興和工業所内
- (72)発明者 角田 治彦
愛知県名古屋市瑞穂区二野町 2 番 2 8 号 株式会社興和工業所内
- F ターム(参考) 4K027 AA23 AB05 AB42 AB44 AE02 AE03 AE18 AE23 AE27