

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5020526号
(P5020526)

(45) 発行日 平成24年9月5日(2012.9.5)

(24) 登録日 平成24年6月22日(2012.6.22)

(51) Int. Cl.	F 1
C 2 3 C 2/06 (2006.01)	C 2 3 C 2/06
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 0 1 T
C 2 2 C 18/00 (2006.01)	C 2 2 C 18/00
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

請求項の数 1 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-105110 (P2006-105110)	(73) 特許権者	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
(22) 出願日	平成18年4月6日(2006.4.6)	(74) 代理人	100062421 弁理士 田村 弘明
(65) 公開番号	特開2007-84913 (P2007-84913A)	(74) 代理人	100068423 弁理士 矢葺 知之
(43) 公開日	平成19年4月5日(2007.4.5)	(74) 代理人	100080171 弁理士 津波古 繁夫
審査請求日	平成20年8月7日(2008.8.7)	(72) 発明者	石塚 清和 姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社 広畑製鐵所内
(31) 優先権主張番号	特願2005-109399 (P2005-109399)	(72) 発明者	西村 一実 姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社 広畑製鐵所内
(32) 優先日	平成17年4月6日(2005.4.6)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-239384 (P2005-239384)		
(32) 優先日	平成17年8月22日(2005.8.22)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】耐食性、加工性、塗装性に優れた合金化溶融亜鉛メッキ鋼板およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

焼鈍済みの質量%で、C : 0 . 0 0 5 % 以下を含む極低炭素鋼板表面を清浄後に、 $0 . 1 \sim 1 . 0 \text{ g / m}^2$ のNiプレメッキを施し、

無酸化または還元性雰囲気中で板温度430 ~ 500 に30 / sec以上の昇温速度で急速加熱を行なった後、Al : 0 . 1 ~ 0 . 2 質量%を含有する溶融Znメッキ浴中でメッキし、

ワイピング後に470 ~ 600 に30 / sec以上の昇温速度で急速加熱を行い、均熱時間をとらずに冷却するか、または15秒未満の均熱保持の後に冷却することを特徴とする耐食性、加工性、塗装性に優れた合金化溶融亜鉛メッキ鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、極低炭素鋼板を原板とする耐食性、加工性、塗装性に優れた合金化溶融亜鉛メッキ鋼板およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板は、その優れた塗膜密着性や塗装後の耐食性から、主として自動車用または建築用鋼板として使用されてきたが、特に近年の自動車用鋼板においては優れた深絞り性が要求されることから、極低炭素鋼板を原板とした合金化溶融亜鉛

メッキ鋼板が多く使用されている。

しかしながら、これらの極低炭素鋼板を原板とした合金化溶融亜鉛メッキ鋼板には、裸での耐食性や塗装キズ部の耐食性が必ずしも十分とはいえない問題があり、さらには加工時のパウダリング抑制とフレーキング抑制の両立が困難であるといった課題や、電着塗装時の外観欠陥が生じやすいといった課題もあった。

【0003】

例えば、特許文献1には、鋼板上に第1層としてZn - Fe合金層、第2層としてFe : 8 ~ 15 %、Ni : 0.1 ~ 2 %、Alを1 %以下含む耐食性に優れた合金化溶融亜鉛メッキ鋼板が開示されている。

また、特許文献2には、鋼板表面に0.2 ~ 2 g / m²のNiプレメッキ後、430 ~ 500 に急速加熱し、Al : 0.05 ~ 0.25 %を含有するZnメッキ浴中で溶融メッキし、ワイピング直上で470 ~ 550 で10 ~ 40秒合金化加熱処理を行うことを特徴とする耐食性の優れた合金化溶融亜鉛メッキ鋼板の製造方法が開示されている。

【0004】

しかしながら、これらの文献において実質的に開示されているのは熱延低炭素Alキルド鋼板であって、本発明が目的とする極低炭素鋼板についての知見は示されていない。極低炭素鋼板は低炭素鋼板と比較するとフェライト粒界の清浄度が高く、合金化が不均一に進行したり、層が成長しやすいといった違いがあるため、低炭素鋼板の知見をそのまま流用することはできない。また特許文献1 ~ 2には加工性、塗装性に関しての知見も示されていない。

【0005】

特許文献3には、メッキ浴中に0.2 %未満のAlと0.01 ~ 0.5 %のNiを含有させた浴で溶融メッキ、合金化することで、Fe : 8 ~ 13 %、Al : 0.5 %未満、Ni : 0.02 ~ 1 %と残部Znを含有し、地鉄界面の層厚みを0.5 μ以下とした合金化溶融亜鉛メッキ鋼板が開示されている。

しかしながら、この文献においても実質的に開示されているのは低炭素鋼板であって、本発明が目的とする極低炭素鋼板についての知見はなく、ここで開示されている製法を極低炭素鋼板に適用しても、層厚みを0.5 μ以下にするのは実質不可能であり、本発明が目的とする耐食性、加工性、塗装性についても全く不十分である。

【0006】

特許文献4には、極低炭素鋼板に20 ~ 70 mg / m²のNiメッキを施した後、焼鈍、溶融亜鉛メッキ、合金化処理を行う合金化溶融亜鉛メッキ鋼板の製造方法が開示されている。しかし、この方法では耐食性の改善効果はなく、加工性についても十分ではない。

また、特許文献5には、Al : 0.1 ~ 0.2 %、Ni : 0.04 ~ 0.2 %を含有する溶融亜鉛メッキ浴でめっきし、10 ~ 20 / sの昇温速度で合金化し、1 ~ 10 μの層によって1 ~ 40 %表面被覆されていることを特徴とする摺動性と塗装性に優れた合金化溶融亜鉛メッキ鋼板が開示されている。しかし、この場合には加工性、特にパウダリング性と耐食性が十分でないという欠点がある。

【0007】

特許文献6には、Alを含有した溶融亜鉛メッキ浴にNiを添加し、更にPb, Sb, Bi, Snの少なくとも1種を添加した浴でメッキを行い所定の条件で合金化することで、Al : 0.1 ~ 0.25 %、Fe : 6 ~ 18 %、Ni : 0.05 ~ 0.3 %、Pb, Sb, Bi, Snの少なくとも1種を0.001 ~ 0.01 %含む合金化溶融亜鉛メッキ鋼板が開示されている。

しかし、この場合には浴が4元系となり管理が煩雑となるばかりでなく、浴中でNiとAlが化合したドロスが発生しやすく、これがメッキ層に巻き込まれた場合は耐食性劣化の要因となるため好ましくない。

【0008】

また、Tiを添加した極低炭素鋼板は、極めて優れた深絞り性と延性が幅広い成分範囲で安定して得られる特徴がある。しかしこの鋼板に溶融亜鉛メッキを施し、更に合金化処

10

20

30

40

50

理を行う場合、鋼中Tiの影響により結晶粒界が清浄化される為、合金化反応が結晶粒界で促進され、その結果、アウトバースト反応が起き易くなり過合金が進行しやすくパウダリング性が悪化する問題が生ずる。

【0009】

この課題を解決するためにTiとあわせてNbを複合添加し、結晶粒界で生じる合金化反応を制御することでパウダリング性を改善させる合金化熔融亜鉛メッキ鋼板の製造方法が開示されている(例えば、特許文献7~10参照)。ただし、これらはTiにさらにNbを複合添加するものであるため、Nbの添加コストが高いため、あまり経済的ではない。

一方、Nbを複合添加することなしにTi添加極低炭素鋼板のパウダリング性を改善する技術として、特許文献11には、再結晶焼鈍後の冷却過程で水蒸気雰囲気気を制御することで結晶粒界を酸化させ、合金化反応時のアウトバーストを抑制する方法が開示されている。しかし、この方法は酸化の制御が困難であるばかりでなく、メッキ外観に悪影響を及ぼしやすい。

【0010】

さらに、特許文献12には、熔融メッキ浴中のAl濃度を0.12~0.2%と通常よりも高めにし、地鉄-メッキ界面にAl濃度の高い相を局在させる方法が開示されているが、この場合はメッキ層が凹凸になりやすく外観が悪化しやすい。

【特許文献1】特開平7-3417号公報

【特許文献2】特開平4-147953号公報

【特許文献3】特開平4-013855号公報

【特許文献4】特開平3-053054号公報

【特許文献5】特開平10-88309号公報

【特許文献6】特開平9-202952号公報

【特許文献7】特公昭61-32375号公報

【特許文献8】特開昭59-67319号公報

【特許文献9】特開昭59-74231号公報

【特許文献10】特開平5-106003号公報

【特許文献11】特開平10-287964号公報

【特許文献12】特開平8-269665号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の解決すべき課題は、極低炭素鋼板を原板とする耐食性、加工性、塗装性に優れた合金化熔融亜鉛メッキ鋼板およびその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、特許文献1、2の知見をベースに、極低炭素鋼板を原板として、耐食性、加工性、塗装性に優れた合金化熔融亜鉛メッキ鋼板を検討した結果、本発明を完成した。その要旨とするところは、以下の通りである。

【0014】

(1) 焼鈍済みの質量%で、C:0.005%以下を含む極低炭素鋼板表面を清浄後に、0.1~1.0g/m²のNiプレメッキを施し、無酸化または還元性雰囲気中で板温度430~500℃に30sec以上の昇温速度で急速加熱を行なった後、Al:0.1~0.2質量%を含有する熔融Znメッキ浴中でメッキし、ワイピング後に470~600℃に30sec以上の昇温速度で急速加熱を行い、均熱時間をとらずに冷却するか、または15秒未満の均熱保持の後に冷却することを特徴とする耐食性、加工性、塗装性に優れた合金化熔融亜鉛メッキ鋼板の製造方法。

【発明の効果】

【0015】

10

20

30

40

50

本発明によれば、極低炭素鋼板を原板とする耐食性、加工性、塗装性に優れた合金化溶融亜鉛メッキ鋼板およびその製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明を実施するための最良の形態を説明する。

本発明が対象とする極低炭素鋼板としては、Ti、Nb等を単独あるいは複合添加して固溶炭素をなくしたのものや、更にP、Mn、Si等を添加して強度を向上させたもの等を使用できる。また、極微量のNi、Cu、Sn、Cr等、いわゆるトランプエレメントを含有するものも使用できる。なお、以下の説明において成分含有量は質量%を示す。

【0017】

Ti、Nbを単独あるいは複合添加して固溶炭素をなくした極低炭素鋼板として、詳しくは質量%で、C：0.005%以下、Si：0.03%以下、Mn：0.05~0.5%、P：0.02%以下、S：0.02%以下、Ti（およびまたはNb）：0.001~0.2%含有するものを使用できる。Ti（またはNb）単独添加の場合であっても、不可避免的不純物として混入する0.001%程度以下のNb（またはTi）の含有は包含するものとする。

【0018】

また、Pを添加して強度を向上させた極低炭素鋼板として、詳しくはC：0.005%以下、Si：0.03%以下、Mn：0.05~0.5%、P：0.02~0.1%、S：0.02%以下含有するものを使用できる。これらは、340~390MPaクラスの自動車外板用途にも適用可能な絞り性の良好な高強度合金化溶融亜鉛メッキ鋼板の原板として適用可能である。また、前記組成で更にMnを0.5~2.5%とし、更にSiを0.5%以下としたものを使用できる。これらは、390~440MPaクラスの自動車外板用途にも適用可能な絞り性の良好な高強度合金化溶融亜鉛メッキ鋼板の原板として適用可能である。

【0019】

次に、メッキ層の組成、構造についての限定理由を説明する。

Fe：8~13%としたのは、下限未満では耐食性が悪化しやすく、上限を超えるとパウダリング性が悪化しやすいためである。

Ni：0.05~1.0%としたのは、下限未満では耐食性が悪化しやすく、上限を超えるとパウダリング性が悪化しやすいためである。なお、より良好なパウダリング性を求める時は、Ni：0.1~0.5%とするのが望ましい。

【0020】

Al：0.15~1.5%としたのは、下限未満ではパウダリング性や耐食性が悪化しやすく、上限を超えると塗装性やまた耐食性も悪化しやすいためである。なお、より良好なパウダリング性を求める時は、Alの下限は0.3%、またより良好な塗装性を求める時はAlの上限を0.8%とするのが望ましい。

【0021】

さらに、Al/Niの比率を0.5~5.0に規定したのは、下限未満ではパウダリング性が悪化しやすく、上限を超えると塗装性やまた耐食性も悪化しやすいためである。より良好なパウダリング性を求める時は、Al/Ni比の下限を1.0にするのが望ましい。

【0022】

本発明は、地鉄界面の層の平均厚みが1μm以下、またそのバラツキが±0.3μm以下であることを特徴とする。

ここで、層厚みを測定する手段としては、例えば塩化アンモニウム水溶液中で定電位電解にて層以外を溶解した後、定電流電解にて層を定量する電解剥離法や、メッキ断面をナイトール（アルコール+硝酸）等の既知のエッチング液でエッチングして光学顕微鏡等で直接観察する方法、あるいはX線回折強度から求める方法など、いずれでも可能である。

10

20

30

40

50

また、層のバラツキとは、鋼板の幅方向で数点～数十点測定して、層の平均値に対して最大値、最小値が $\pm 0.3 \mu\text{m}$ 以内であることを言う。本発明の層の平均厚み上限が $1 \mu\text{m}$ というのは比較的大きな値であるが、パウダリング性、加工性には前述のバラツキの制御が重要であり、また前述の適正なメッキ組成とあわせて、良好な性能を得ることが可能である。

【0023】

次に、本発明に係る合金化溶融亜鉛メッキ鋼板を製造する方法について説明する。

本発明では、焼鈍済みの極低炭素鋼板を原板として用いる。まず、表面の清浄化が必要であるが、この方法については特に限定されず、アルカリ脱脂、ブラッシング処理、酸処理等の既知の方法を、原板の汚れや酸化膜の状況にあわせて単独あるいは組み合わせて用いられればよい。後述のNiメッキの均一性の観点から、アルカリ脱脂（例えばNaOH水溶液処理）と酸処理（例えば硫酸水溶液処理）をこの順で組み合わせて使用することが好ましい。

10

【0024】

本発明では、原板の表面洗浄後に $0.1 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$ のNiプレメッキを施す。前述の清浄化前処理にもよるが、下限未満ではこの後の溶融メッキの濡れ性が不十分であり、また耐食性も不足する。上限を超えるとパウダリング性が悪化しやすい。より良好なパウダリング性を求める時は、Niプレメッキの上限を 0.8 g/m^2 とするのが望ましい。

【0025】

Niプレメッキ後に、無酸化または還元性雰囲気中で板温度 $430 \sim 500$ に $30 / \text{sec}$ 以上の昇温速度で急速加熱を行なう。この処理は溶融メッキの濡れ性、またメッキ密着性を確保するために必要である。より良好なパウダリング性を求める時は、加熱の板温の上限は 480 とするのが望ましい。

20

【0026】

溶融亜鉛メッキ浴は、Al： $0.1 \sim 0.2\%$ と不可避的不純物と残部Znからなる浴を用いる。Al下限未満ではパウダリング性や耐食性が悪化しやすく、上限を超えると塗装性やまた耐食性も悪化しやすいためである。本発明ではメッキ浴に積極的にNiは添加しないが、この点は特許文献5、6と異なり、メッキ層へのNi源としてはNiプレメッキを用いるため、メッキ浴中で生成したNi-Al系のドロスをメッキ層に持ち込んでメッキ層が不均一になり、結果として性能が悪化する等の問題が発生しない。より良好なパウダリング性を求める時は、浴Al濃度下限は 0.12% とするのが望ましい。

30

【0027】

メッキ後、ワイピング後に $470 \sim 600$ に $30 / \text{sec}$ 以上の昇温速度で急速加熱を行い、均熱時間をとらずに冷却するか、または15秒未満の均熱保持の後に冷却することで合金化処理を行う。この規定は層の抑制、特にバラツキの抑制のために極めて重要である。特に昇温速度が $30 / \text{sec}$ 未満では、層、そのバラツキとも増加する。

急速加熱を行なった後は、均熱時間をとらずに冷却するか、または短時間（15秒未満の）均熱保持の後に冷却することが重要であり、この場合もこの条件を外れると層、そのバラツキとも増加する。

40

【0028】

なお、通常の極低炭素鋼板は、均熱時間をとらずに冷却することが望ましい。これは均熱時間が不要であるため、炉設備長も短く出来、また均熱のために減速するといったことも不要であって、生産性の点からも有利である。また、P等を添加して強度を向上させた極低炭素鋼板は、合金化が遅い傾向があるので、必要に応じて短時間の均熱保持を行なえばよい。より良好なパウダリング性を求める時は、 $470 \sim 550$ に $30 / \text{sec}$ 以上の昇温速度で急速加熱を行い、均熱時間をとらずに冷却するか、または10秒未満の均熱保持の後に冷却することで合金化処理を行うことが望ましい。

【実施例】

【0029】

50

以下に実施例によって本発明を詳細に説明する。

(実施例 1 ~ 13 および比較例 1 ~ 11)

表 1 に試験に用いた焼鈍済みの極低炭素鋼板の成分を示す。表 2 に示す条件によって前処理を行なった後、表 3 に示すメッキ浴にて電気メッキ (浴温 60、電流密度 30 A / dm²) にて Ni プレメッキを行なった。

その後、3% H₂ + N₂ の雰囲気中で 50 / sec の昇温速度にて 450 まで加熱し、ただちに 450 に保温した熔融 Zn メッキ浴に浸漬し 3 sec 保持の後、ワイピングして目付けを調整し、ワイピング直上で所定の昇温速度と温度、均熱時間にて合金化した。

冷却は、2 / sec の徐冷を 10 sec 行なった後、20 / sec で急冷した。その後 0.5% の調質圧延を行なった。

【0030】

表 4 に示す各種の条件 (プレ Ni 付着量、メッキ浴の Al 濃度、合金化条件) でサンプルを製造した。なお、目付け量はいずれも 50 g / m² とした。

表 4 のサンプルでメッキ層の組成と層厚みを測定した結果を表 5 に示す。メッキ層を塩酸溶解して、各成分の濃度を求めた。また、層は電解剥離法により 10 点測定し、その平均値と最大値、最小値を求めた。層のパラツキに関しては、最大値 - 平均値、平均値 - 最小値のいずれかでも 0.3 μm を超えるものは「x」と表記した。

【0031】

表 6 に性能評価結果を示す。性能評価は下記のように行なった。

(1) メッキ外観：目視観察し、不メッキ等の欠陥が一切ないものを「」、あるものを「」、甚だしいものを「x」と評価した。

(2) 加工性 (パウダリング性)：防錆油を塗油したサンプルにて、絞り比 2.2 の条件にて 40 mm の円筒プレス (絞り抜き) を行い、その側面をテープ剥離して黒化度によって評価した。黒化度 0 ~ 20% 未満を「」、20 ~ 30% 未満を「」、30% 以上を「x」と評価した。

【0032】

(3) 加工性 (摺動性)：防錆油を塗油したサンプルにて平板連続摺動試験を行った。圧着荷重 500 kgf にて 5 回の連続摺動を行ない、5 回目の摩擦係数で評価した。摩擦係数 0.15 未満を「」、0.15 ~ 0.2 未満を「」、0.2 以上を「x」と評価した。

(4) 耐食性 (塗装キズ部耐赤錆)：鋼板サンプルに自動車用のトリカチオン化成処理 [下記注 1]、カチオン電着塗装 [注 2] (20 μm) を施したのち、5 mm x 50 mm のスリット状に塗膜を剥離しメッキ面を露出させ、腐食サイクルテスト [注 3] を行なった。10 日後の外観で評価した。錆発生なしまたは黄錆のみ発生を「」、赤錆 20% 未満を「」、赤錆 20% 以上を「x」と評価した。

【0033】

(5) 耐食性 (耐孔あき性)：ビード付 U 曲げプレスを行なったサンプルを平滑化した後、40 mm x 40 mm のマスクをして、自動車用のトリカチオン化成処理 [注 1]、カチオン電着塗装 [注 2] (20 μm) を施した。曲げ板と平板とでマスクを除去した未塗装部を内 - 内になるように 0.5 mm のスペーサーで合せ、車体ヘムモデルを作製した。このサンプルにて腐食サイクルテスト [注 3] を行なった。30 日後の外観で評価した。赤錆 20% 未満を「」、赤錆 20 ~ 50% 未満を「」、赤錆 50% 以上を「x」と評価した。

(6) 塗装性：鋼板サンプルに自動車用のトリカチオン化成処理 [注 1]、カチオン電着塗装 [注 2] を施した。電着塗装は、電圧 220 V、アップスロープ 0.5 分、通電トータル 3 分の条件にて行い、試験片 (70 x 150 mm) 内でのクレーター等の異常の個数をカウントした。異常なしを「」、1 個 ~ 3 個未満を「」、3 個以上を「x」と評価した。

[注 1]：日本ペイント (株) 製 SD5000

10

20

30

40

50

[注2] : 日本ペイント(株)製PN120M

[注3] : SST(6Hr) 乾燥50 45%RH(3Hr) 湿潤50 95%RH(14Hr) 乾燥50 45%RH(1Hr)

そして、下表1~6から明らかなように、本発明範囲内のもものは優れた特性が得られることを確認することができた。

【0034】

【表1】

試験鋼種	(成分:質量%)						
	C	Mn	Si	P	S	Ti	Nb
鋼種1	0.0016	0.170	0.011	0.012	0.006	0.015	0.018
鋼種2	0.0020	0.381	0.003	0.059	0.006	—	0.003

10

【0035】

【表2】

前処理条件

アルカリ脱脂処理	NaOH	50g/l
	液温	65℃
	浸漬	10sec
酸洗処理	H ₂ SO ₄	100g/l
	液温	30℃
	浸漬	5sec

20

【0036】

【表3】

プレNiメッキ液

成分	濃度
NiSO ₄ ·6H ₂ O	300g/l
H ₃ BO ₃	40g/l
Na ₂ SO ₄	100g/l
pH	2.7

30

【0037】

【表4】

サンプル製造条件

	No	鋼種	Niメッキ量 [g/m ²]	Znメッキ 浴中Al [%]	合金化		
					昇温速度 [°C/sec]	温度 [°C]	均熱時間 [sec]
実施例	1	1	0.2	0.16	50	500	0
	2	1	0.3	0.16	50	500	0
	3	1	0.5	0.16	50	500	0
	4	1	1.0	0.16	50	500	0
	5	1	0.3	0.10	50	500	0
	6	1	0.3	0.14	50	500	0
	7	1	0.3	0.18	50	500	0
	8	1	0.3	0.18	50	550	0
	9	1	0.3	0.16	70	500	0
	10	1	0.3	0.16	50	500	5
	11	2	0.3	0.16	50	580	0
	12	2	0.3	0.16	50	550	10
	13	1	0.5	0.16	50	470	5
比較例	1	1	0	0.16	50	500	0
	2	1	0.05	0.16	50	500	0
	3	1	3	0.16	50	500	0
	4	1	0.3	0.08	50	500	0
	5	1	0.3	0.25	50	500	0
	6	1	0.3	0.25	50	550	20
	7	1	0.3	0.16	20	500	0
	8	1	0.3	0.16	50	500	20
	9	2	0.3	0.16	50	550	20
	10	1	0.5	0.16	50	460	20
	11	1	0.5	0.16	50	610	0

10

20

30

【0038】

【表5】

供試材のメッキ組成および「層厚み

	No	メッキ層組成				「層厚み [μm]	
		Fe%	Ni%	Al%	Al/Ni比	平均	バラツキ
実施例	1	10.7	0.09	0.25	2.8	0.75	○
	2	10.7	0.2	0.25	1.3	0.75	○
	3	10.7	0.4	0.51	1.3	0.75	○
	4	10.8	0.8	0.7	0.9	0.75	○
	5	11.5	0.2	0.15	0.75	0.82	○
	6	11.1	0.2	0.19	0.95	0.78	○
	7	9.5	0.2	0.6	3	0.45	○
	8	11.3	0.2	0.6	3	0.78	○
	9	10.6	0.4	0.51	1.3	0.75	○
	10	11.5	0.4	0.51	1.3	0.91	○
	11	11	0.2	0.25	1.3	0.74	○
	12	10.9	0.2	0.25	1.3	0.7	○
	13	10.7	0.4	0.51	1.3	0.76	○
比較例	1	10.0	0.01%未満	0.25	—	-(測定なし)	-(測定なし)
	2	10.5	0.02	0.25	12.5	-(測定なし)	-(測定なし)
	3	11.5	2	0.65	0.3	1.05	○
	4	11.5	0.2	0.12	0.6	1.21	×
	5	7.9	0.2	1.52	7.6	0.4	×
	6	11.5	0.2	1.52	7.6	1.29	×
	7	10.8	0.4	0.51	1.3	0.92	×
	8	12.1	0.4	0.51	1.3	1.13	○
	9	11.5	0.2	0.25	1.3	0.8	×
	10	10	0.4	0.51	1.3	0.65	×
	11	13.1	0.4	0.51	1.3	1.51	○

10

20

30

【0039】

【表 6】

性能評価結果

	No	メッキ外観	加工性		耐食性		塗装性
			パウダリング	摺動	塗装キズ 耐赤錆	耐あな あき性	
実施例	1	○	○	○	○	○	○
	2	○	○	○	○	○	○
	3	○	○	○	○	○	○
	4	○	○	○	○	○	○
	5	○	○	○	○	○	○
	6	○	○	○	○	○	○
	7	○	○	○	○	○	○
	8	○	○	○	○	○	○
	9	○	○	○	○	○	○
	10	○	○	○	○	○	○
	11	○	○	○	○	○	○
	12	○	○	○	○	○	○
	13	○	○	○	○	○	○
比較例	1	×	-(測定なし)	-(測定なし)	-(測定なし)	-(測定なし)	-(測定なし)
	2	△	-(測定なし)	-(測定なし)	×	-(測定なし)	×
	3	○	×	○	○	×	△
	4	○	×	○	○	×	○
	5	○	○	×	△	○	×
	6	○	×	○	○	×	△
	7	○	×	×	○	○	△
	8	○	×	○	○	△	×
	9	○	△	○	○	○	△
	10	○	×	×	○	×	○
	11	○	×	○	○	×	△

【 0 0 4 0 】

(実施例 1 4 ~ 2 2 および比較例 1 2、1 3)

表 7 に試験に用いた焼鈍済みの極低炭素鋼板の成分を示す。表 2 に示す条件によって前処理を行なった後、表 3 に示すメッキ浴にて電気メッキ(浴温 6 0、電流密度 3 0 A / d m²)にて N i プレメッキを行なった。

その後、4 % H₂ + N₂ の雰囲気中で 5 0 / s e c の昇温速度にて 4 5 5 まで加熱し、ただちに 4 5 0 に保温した溶融 Z n メッキ浴に浸漬し 2 . 5 s e c 保持の後、ワイピングして目付けを調整し、ワイピング直上で 5 0 / s e c にて昇温し、4 s e c 保定の後、5 0 / s e c で急冷した。その後 0 . 5 % の調質圧延を行なった。

【 0 0 4 1 】

(比較例 1 4)

表 7 に試験に用いた焼鈍済みの極低炭素鋼板の成分を示す。表 2 に示す条件によって前処理を行なった後、4 % H₂ + N₂ の雰囲気中で 2 0 / s e c の昇温速度にて 6 5 0 まで加熱し、6 0 s e c 保定の後、4 5 5 まで放冷して 4 5 0 に保温した溶融 Z n メッキ浴に浸漬し 2 . 5 s e c 保持の後、ワイピングして目付けを調整し、ワイピング直上で 5 0 / s e c にて昇温し、4 s e c 保定の後、5 0 / s e c で急冷した。その後 0 . 5 % の調質圧延を行なった。

【 0 0 4 2 】

10

20

30

40

50

表 8 に示す各種の条件（プレNi 付着量、メッキ浴の Al 濃度、合金化条件）でサンプルを製造した。なお、目付け量はいずれも 50 g/m^2 とした。

表 8 のサンプルでメッキ層の組成と 層厚みを測定した結果を表 9 に示す。メッキ層を塩酸溶解して、各成分の濃度を求めた。また 層は電解剥離法により 10 点測定し、その平均値と最大値、最小値を求めた。層のバラツキに関しては、最大値 - 平均値、平均値 - 最小値のいずれかでも $0.3 \mu\text{m}$ を超えるものは「x」と表記した。

【0043】

表 10 に性能評価結果を示す。性能評価は先の例と同様に行なった。ただし、「加工性（パウダリング）」についてはより厳しい条件（絞り比 2.3）で行なった。評価基準等は先の例と同じである。また、ここでは先の例の評価に加えて、低温チップング性を追加した。低温チップング性は、次のように行なった。

先の評価項目（6）の方法で電着塗装まで行なった後、更にポリエステル系中塗り塗料 $30 \mu\text{m}$ および上塗り塗料 $40 \mu\text{m}$ 塗装した後、1 日放置した（サイズは $70 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ ）。前記塗装サンプルをドライアイスによって -20 に冷却し、エア圧 2 kgf/cm^2 にて約 0.4 g の碎石（10 個）を垂直に照射し、チップングによって浮き上がった塗膜を除去した後、剥離径の最大値を測定した。剥離径 4 mm 未満を「○」、 $4 \text{ mm} \sim 6 \text{ mm}$ 未満を「△」、 6 mm 以上を「x」と評価した。

【0044】

【表 7】

試験鋼種

成分:質量%

	C	Mn	Si	P	S	Ti	Nb	Cu	Ni	Cr	Sn
鋼種3	0.0011	0.12	0.009	0.010	0.005	0.017	0.02	0.075	0.03	0.04	0.01
鋼種4	0.0010	0.09	0.006	0.007	0.003	0.064	0.001	0.02	0.02	0.02	0.001
鋼種5	0.0016	0.058	0.005	0.009	0.004	0.037	0.001	0.098	0.039	0.043	0.014
鋼種6	0.002	0.055	0.013	0.01	0.005	0.031	0.006	0.08	0.039	0.042	0.009
鋼種7	0.003	1.652	0.323	0.081	0.006	0.009	0.024	0.124	0.039	0.059	0.013

【0045】

【表 8】

サンプル製造条件

	No	鋼種	Niメッキ量 [g/m^2]	Znメッキ 浴中Al [%]	合金化		
					昇温速度 [$^{\circ}\text{C}/\text{sec}$]	温度 [$^{\circ}\text{C}$]	均熱時間 [sec]
実施例	14	3	0.3	0.16	50	530	4
	15	4	0.3	0.16	50	510	4
	16	4	0.6	0.18	50	530	4
	17	5	0.3	0.16	50	510	4
	18	5	0.6	0.18	50	530	4
	19	6	0.3	0.16	50	520	4
	20	6	0.6	0.18	50	540	4
	21	7	0.3	0.16	50	550	4
	22	7	0.6	0.18	50	570	4
	比較例	12	3	1.1	0.1	50	480
13		4	1.1	0.11	50	470	4
14		4	0	0.18	50	580	4

【0046】

【表 9】

供試材のメッキ組成および「層厚み

	No	メッキ層組成				「層厚み [μm]	
		Fe%	Ni%	Al%	Al/Ni比	平均	バラツキ
実施例	14	11.1	0.15	0.3	2	0.89	○
	15	11	0.15	0.3	2	0.91	○
	16	10.7	0.39	0.65	1.7	0.89	○
	17	10.5	0.15	0.3	2	0.87	○
	18	10.4	0.39	0.65	1.7	0.89	○
	19	10.5	0.15	0.3	2	0.81	○
	20	10.5	0.39	0.65	1.7	0.8	○
	21	10.1	0.15	0.3	2	0.7	○
	22	10.1	0.39	0.65	1.7	0.65	○
比較例	12	11.5	0.7	0.3	<u>0.4</u>	1.0	○
	13	11.5	0.7	0.3	<u>0.4</u>	0.99	○
	14	10.6	<u>0</u>	0.45	—	0.85	×

【0047】

【表 10】

性能評価結果

	No	メッキ外観	加工性		耐食性		塗装性	低温 チップング性
			パウダリング	摺動	塗装キズ 耐赤錆	耐あな あき性		
実施例	14	○	○	○	○	○	○	○
	15	○	○	○	○	○	○	○
	16	○	○	○	○	○	○	○
	17	○	○	○	○	○	○	○
	18	○	○	○	○	○	○	○
	19	○	○	○	○	○	○	○
	20	○	○	○	○	○	○	○
	21	○	○	○	○	○	○	○
	22	○	○	○	○	○	○	○
比較例	12	○	△	○	○	○	○	△
	13	○	△	○	○	○	○	△
	14	○	×	△	○	○	×	△

【0048】

以上の様に、本発明範囲内のものは優れた特性が得られることを確認することができた。

【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明により、主に自動車用に用いられる極低炭素鋼板を原板として、優れた耐食性、加工性、塗装性を有した合金化溶融亜鉛メッキ鋼板が得られ、その産業上の利用価値は多大である。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 2 C 38/58 (2006.01) C 2 2 C 38/58
C 2 2 C 38/14 (2006.01) C 2 2 C 38/14

(72)発明者 菊池 郁夫
姫路市広畑区富士町1番地 新日本製鐵株式会社 広畑製鐵所内

審査官 祢屋 健太郎

(56)参考文献 特開平07-003417(JP,A)
特開平11-315360(JP,A)
特開平04-147953(JP,A)
特開平04-013855(JP,A)
特開平06-088187(JP,A)
特開平04-276055(JP,A)
特開平04-341549(JP,A)
特開2003-253416(JP,A)

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