

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年9月12日 (12.09.2003)

PCT

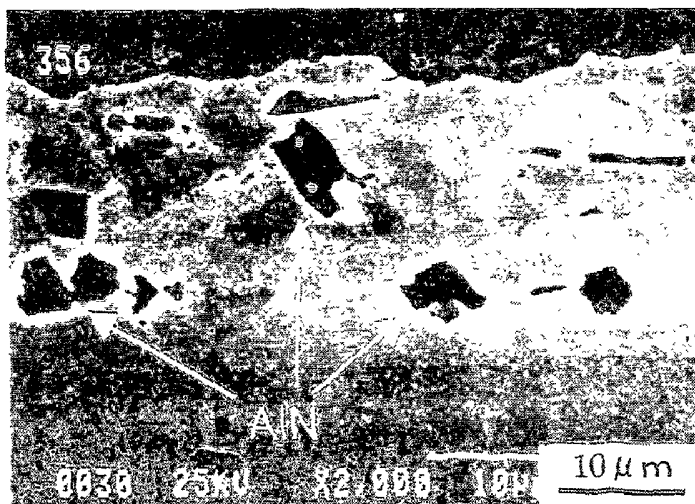
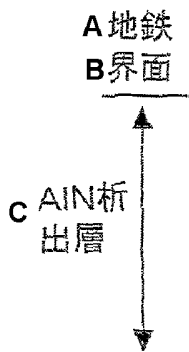
(10) 国際公開番号  
WO 03/074751 A1

- (51) 国際特許分類: C23C 2/06, [JP/JP]; 〒651-0075 兵庫県 神戸市 中央区北本町通 1 丁目 1 番 2 8 号 Hyogo (JP).  
2/28, 22/12, C22C 38/00, 38/06, 38/58
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/02147
- (22) 国際出願日: 2003年2月26日 (26.02.2003)
- (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2002-56139 2002年3月1日 (01.03.2002) JP  
特願2002-229586 2002年8月7日 (07.08.2002) JP  
特願2002-270281 2002年9月17日 (17.09.2002) JP  
特願2002-307635 2002年9月17日 (17.09.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 川崎製鉄株式会社 (KAWASAKI STEEL CORPORATION)
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 善継 (SUZUKI, Yoshitsugu) [JP/JP]; 〒712-8074 岡山県 倉敷市 水島川崎通 1 丁目 川崎製鉄株式会社 技術研究所内 Okayama (JP). 京野 一章 (KYONO, Kazuaki) [JP/JP]; 〒712-8074 岡山県 倉敷市 水島川崎通 1 丁目 川崎製鉄株式会社 技術研究所内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 森 哲也, 外(MORI, Tetsuya et al.); 〒101-0032 東京都千代田区 岩本町二丁目 3 番 3 号 友泉岩本町ビル 8 階 日栄国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: SURFACE TREATED STEEL PLATE AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 表面処理鋼板およびその製造方法



A...BASE IRON  
B...INTERFACE  
C...AIN PRECIPITATION LAYER

(57) Abstract: A surface treated steel plate, which has a steel plate having a chemical composition containing, in mass %, 0.1 % or more and less than 3 % of Al, and a surface treating layer formed on the surface thereof, characterized in that it satisfies the following requirement A or B: A: an AlN precipitation layer is present in the base iron side in proximity to the interface between the above steel plate and the above surface treating layer, or B: an oxide of Al is present in the base iron directly under the surface of the above steel plate.

[続葉有]



WO 03/074751 A1



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,  
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,  
ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI

特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明は、質量%でAl: 0.1%以上3%未満を含有する鋼組成を有する鋼板の表面に表面処理層を有する  
表面処理鋼板であって、下記AまたはBを満たしている。A: 前記鋼板と前記表面処理層との界面近傍の地鉄側に  
AIN析出層が存在している。B: 前記鋼板の表面直下の地鉄内に、Alの酸化物が存在している。

## 明細書

## 表面処理鋼板およびその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、自動車、建材、家電等の分野において好適に用いることができる表面処理鋼板と、表面処理鋼板の製造方法に関する。

## 背景技術

10 近年、自動車、建材、家電等の分野において、高張力鋼板の使用が増加している。特に自動車業界においては、車体の軽量化による燃費向上、衝突安全性の向上等の観点から、高張力鋼板の使用が急増している。

また、高張力化に加えて、延性を確保して複雑なプレス成形に耐えられるようにするため、残留オーステナイトを有する組織とし、この残留オーステナイトの歪  
15 誘起変態現象を活用した高延性高張力鋼板の開発が盛んに行われている。

これらの高張力鋼板としては、例えば、特公平 3-51778 号公報に開示されているように、Si, Mn, Ti, Al, P などの元素を添加した組成を有するものなどがある。しかし、Si 含有率を高くすると、焼鈍工程において鋼板表面に Si 酸化皮膜が形成し、化成処理性、電気亜鉛めっきの密着性、熔融亜鉛めっき性、熔融亜鉛  
20 めっきの密着性等が劣化することが知られている。特に、Si を含有する高張力鋼板の熔融亜鉛系めっき性の不良、すなわち、熔融亜鉛めっきを施した際に、部分的に熔融亜鉛が付着せずに、いわゆる不めっきが発生したり、めっき層の密着性不良などが大きな問題となっており、鋼板が Si を 0.1 質量%以上含有する場合には、RTH(オールラジアントチューブ)型加熱炉や、NOF(無酸化炉)型加熱炉を有す  
25 る連続式熔融亜鉛めっきラインでも、めっきを施すことが困難であったり、安定してめっき層を形成させることができないという問題を抱えていた。

また、Si 含有量を高めずに高延性高張力化する方法として、特開平 5-171344 号公報に開示されているように、Al を鋼中に積極的に添加して Si 添加量を低減することで、Si 添加鋼特有の表面品質劣化を阻止し、同時に残留オーステナイト

を安定化させる技術が開示されている。

しかしながら、Al も Si と同様に易酸化性元素であるため、焼鈍時に Si だけでなく Al 酸化皮膜が生成するため、Si 添加鋼と同様に熔融亜鉛めっき性やめっき密着性の劣化の問題は解決できなかった。

- 5      また一般に、Al は溶接性を劣化させる元素であることが知られており、Al 添加鋼を実用化するために、スポット溶接性を向上させることも課題となっている。

- また、高強度鋼板を自動車用途に使用する場合は、化成処理や電着塗装した後、必要に応じて上塗塗装が施されるが、近年の防錆性への要求の高まりに伴い、電着塗装後の耐食性の向上が、ますます重要な課題となってきている。しかし、高強度鋼板は、反応性に富む合金元素を多量に含むため、軟鋼などと比べて耐食性が劣る。そのため、耐食性をさらに向上させようとする、高強度化が困難になってくるといった問題もあった。
- 10

- 本発明は、従来技術における上述の課題を解決するためになされたものであり、Al を含有する鋼板であっても、めっき密着性に優れた表面処理鋼板、および表面
- 15
- 処理鋼板の製造方法を提供することを目的とする。

#### 発明の開示

- 上記課題を解決するために、本発明に係る表面処理鋼板は、質量%で Al : 0.1% 以上 3%未満を含有する鋼組成を有する鋼板の表面に表面処理層を有する表面処理鋼板であって、前記鋼板と前記表面処理層との界面近傍の地鉄側に AlN 析出層が存在しているか、または、前記鋼板の表面直下の地鉄内に、Al の酸化物が存在している。
- 20

また、前記表面処理層は、熔融亜鉛めっき層であって、質量%で Al : 0.1% ~ 1.0%を含有していることが好ましい。

- 25      また、前記表面処理層は、さらに質量%で Fe : 7~15%を含有する合金化熔融亜鉛めっき層であることが好ましい。

また、前記 AlN 析出層の厚さは、1  $\mu$  m 以上 100  $\mu$  m 以下であることが好ましい。

また、前記鋼組成は、さらに質量%で Si : 0.1%以上、Mn : 0.5%以上のうちから選ばれる 1 種または 2 種を含有することが好ましい。

また、前記鋼組成は、さらに質量%で Mo : 0.01%以上 1%以下、Nb : 0.005%以上 0.2%以下のうちから選ばれる 1 種または 2 種を含有することが好ましい。

また、前記鋼組成は、さらに質量%で Cu : 0.01%以上 0.5%以下、Ni : 0.01%以上 1%以下、Mo : 0.01%以上 1%以下を含有することが好ましい。

- 5 また、前記鋼組成が、さらに質量%で C : 0.03~0.25%、Si : 0.001~1.0%、Mn : 0.5~3.0%、P : 0.001~0.10%を含有することが好ましい。

また、前記地鉄内に、さらに SiO<sub>2</sub>、MnO、FeSiO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、MnSiO<sub>3</sub>、Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>及び P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>から選ばれた 1 種以上の酸化物が存在することが好ましい。

- 10 また、前記酸化物量が、合計で片面当たり 0.01~1.0g/m<sup>2</sup>であることが好ましい。

また、前記鋼組成が、さらに質量%で Mo : 0.01~1.0%および Nb : 0.005~0.2%を含有することが好ましい。

また、前記鋼組成が、さらに質量%で Cu : 0.01~0.5%、Ni : 0.01~1.0%、Mo : 0.01~1.0%を含有することが好ましい。

- 15 また、前記表面処理層が、加熱合金化処理されていることが好ましい。

また、加熱合金化処理された前記表面処理層中の Fe 含有率が質量%で 7~15%であることが好ましい。

- 一方、本発明に係る表面処理鋼板の製造方法は、鋼片を加熱保持した後、熱間圧延して得られる鋼板を熔融亜鉛めっきする表面処理鋼板の製造方法において、  
20 前記鋼片を質量%で Al を 0.1%以上 3%未満含有する鋼片とし、前記加熱保持を、O<sub>2</sub> : 1vol%以上 20vol%以下、N<sub>2</sub> : 70vol%以上を含有する雰囲気中で、下記式(1)を満たす条件とし、前記熔融亜鉛めっきを、浴温が 440~500°C、浴中 Al 濃度が 0.14~0.24 質量%の亜鉛めっき浴を用いて行う方法である。

$$[\text{加熱保持温度}(\text{°C}) - (1050 + 25\text{Al})] \times \text{加熱保持時間}(\text{min}) \geq 3000 \quad \dots(1)$$

- 25 但し、Al : 鋼中の Al 含有量(質量%)である。

ここで、前記鋼板を、浴温が 440~500°C、浴中 Al 濃度が 0.10~0.20 質量%の亜鉛めっき浴を用いて熔融亜鉛めっきした後、さらに、460~550°Cで熔融亜鉛めっき層の合金化処理を施すことが好ましい。

また、前記熱間圧延と熔融亜鉛めっきとの間で、冷間圧延を行うことが好まし

い。

また、前記鋼片は、さらに質量%で Si : 0.1%以上、Mn : 0.5%以上のうちから選ばれる 1 種または 2 種を含有することが好ましい。

また、前記鋼片は、さらに質量%で Mo : 0.01%以上 1%以下、Nb : 0.005%以上  
5 0.2%以下のうちから選ばれる 1 種または 2 種を含有することが好ましい。

また、前記鋼片は、さらに質量%で Cu : 0.01%以上 0.5%以下、Ni : 0.01%以上 1%以下、Mo : 0.01%以上 1%以下を含有することが好ましい。

#### 図面の簡単な説明

10 図 1 は、AlN 析出層の電子顕微鏡観察結果を示す図である。図 2 は、AlN 析出層の E PMA による分析結果を示す図である。図 3 は、スラブ加熱時の保持温度及び保持時間が、めっき密着性、AlN 析出層の発現に及ぼす影響を示すグラフである。

15 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る表面処理鋼板、特に、熔融亜鉛めっき鋼板及びその製造方法の実施形態について説明する。

#### (1) 第 1 の実施形態

まず、本発明に係る第 1 の実施形態として、めっき原板である鋼板の成分組成  
20 について説明する。なお、以下の説明において鋼中の各元素の含有量は単に%と記し、全て質量%を意味するものとする。

[Al : 0.1%以上 3%未満]

本実施形態では、鋼中に Al を 0.1%以上含有するものを対象とする。これは、鋼中の Al が 0.1%未満では、Al の表面濃化によるめっき密着性の低下は問題とな  
25 らず、また、後述する AlN の生成も生じないためである。また、本実施形態では、強度-延性バランス確保の観点から、残留オーステナイトを含有する鋼組織とすることが好ましいが、Al 含有量が 0.1%未満であると、残留オーステナイトが不安定となるため、良好な強度延性バランスを得る観点からも Al は 0.1%以上含有されることを必要とする。ただし、Al 含有量が 3.0 質量%以上の鋼板は、後述する

ように鋼板の表層にAlNを生成させたとしても焼鈍時におけるAlの表面濃化量が多くなり、窒化層の形成方法に工夫を加えたとしてもめっき密着性向上効果を確保することが困難となる。したがって、鋼中のAl含有量は3.0%未満とする。

[Si : 0.1%以上、Mn : 0.5%以上のうちの1種または2種]

5 Si、Mnは鋼を高強度化するのに有利な元素であるため含有されてもよく、特に、Siは0.1%以上、Mnは0.5%以上含有されることが高強度化の観点から好ましい。しかしSiは1.0%、Mnは0.5%を超えて含有されると溶接性やめっき密着性の確保が困難となるため、上限はSiの場合1.0%、Mnの場合3.5%とすることが好ましい。

10 [Mo : 0.01%以上1%以下、Nb : 0.005%以上0.2%以下のうちから選ばれる1種または2種]

Mo、Nbは地鉄組織の細粒化と再結晶遅延による昇温過程の内部酸化促進によるAlの表面濃化抑制効果があるため、良好なめっき密着性を得るために含有させることができる。この効果は、Moの場合0.01%以上で、Nbの場合0.005%以上で発現する。ただし、Moは1%を超えて含有されると、めっき原板となる鋼板の製造工程である熱延工程において表面性状が劣化する傾向が見られ、また、Nbは0.2%を超えて含有されると鋼の硬度が上昇して圧延性が劣化する傾向がある。よって、Mo、Nbはそれぞれ、0.01%以上1%以下、0.005%以上0.2%以下の範囲で含有されることが好ましい。この範囲内でMoとNbとを複合添加してもかまわない。

20 [Cu : 0.01%以上0.5%以下、Ni : 0.01%以上1%以下、Mo : 0.01%以上1%以下]

Cu、Ni、Moを複合添加すると、めっき密着性が改善される。Cu、Ni、Moの複合添加によるめっき密着性の改善機構については、明らかとなっていないが、これら元素を単独ではなく複合添加すると焼鈍時にAlの内部酸化を促進させて表面濃化を抑制でき、めっき密着性が良好となることを確認している。

25 その他の成分としては、製造コストや、自動車用鋼板として用いる際の加工性を考慮すると、C : 0.0005~0.25 質量%、P : 0.001~0.20 質量%、S : 0.0001~0.01 質量%を含有する鋼板が好適である。また、これら元素に加えて、さらに強度延性バランスを制御するために、Ti : 0.15 質量%以下、Cr : 1 質量%以下、B : 0.001~0.005 質量%を含有する鋼板であっても差し支えない。なお、残部はFeおよび

不可避的不純物であることが好ましい。

次に、本実施形態において重要となる、表層部に形成される AlN 析出層について説明する。

本発明では、鋼板の表層部に、Al が主に AlN として存在する AlN 析出層が形成  
5 されている。このため、めっき前の加熱工程においても、表層部における鋼中 Al は、窒化物として地鉄内部に固定され、鋼板表面に拡散することが抑制される。

また、AlN 析出層が存在すると、原因は不明であるが Al 以外の易酸化性元素である Si、Mn が焼鈍時に表面濃化することを抑制する効果も認められる。そのため、  
10 鋼中に Si や Mn を比較的多く含有し、めっき密着性の劣化や不めっきが発生しやすい鋼板であっても AlN 析出層の存在により良好な溶融めっき性、めっき密着性が得られる。

ここで、AlN 析出層とは、母材中の Al の 20%以上が窒化物として存在する状態である層のことを言う。窒化物として存在する Al 量が 20%未満では固溶状態で存在する Al が 80%超となり、残存する固溶 Al が鋼板表面に拡散するため、めっ  
15 き密着性向上効果が小さくなる。

AlN として析出している Al 量は以下の手法にて求められる。すなわち、表層から所定の厚み(例えば  $5\mu\text{m}$  ずつ)について 10w/v%アセチルアセトン-1w/v%  
テトラメチルアンモニウムクロライド-メタノールを用いて電解法で所定量を溶解し、溶解残さを分析することで AlN の存在が確認できる。この残さ AlN を水蒸  
20 気蒸留法で分解し、N のみを分離定量することで AlN として析出している N が定量できるので、この値をもとにして AlN として析出した Al 量を定量する。また、固溶 Al の定量は残さ以外の部分を蒸発乾固・再度酸溶解し、JIS G 1257 に準拠した原子吸光法で算出することで実施できる。これらの結果から AlN 析出層中の Al の窒化割合が算出できる。

25 なお、AlN の存在は、鋼板の断面を E PMA分析して N、Al 両方を分析することで確認可能であるため、AlN の存在の確認には簡易的に E PMA分析により行うことができる。

図 1 に、表層に AlN 析出層が形成している鋼板断面の電子顕微鏡 (SEM) 観察結果、図 2 に E PMAによる Al 存在状態の分析結果を示す。図 1 及び図 2 による



と、Al は窒化物として柱状もしくは角張った形態として地鉄界面から 10~20  $\mu\text{m}$  深さまでの領域にかけて分布しており、この領域内において、AlN が析出していない部分は Al 固溶量が減少していることがわかる。この領域が AlN 析出層に相当する。したがって、焼鈍時にこの領域からの固溶 Al の表面への拡散が抑制され、  
5 よってめっき密着性が劣化しないのである。また、この領域よりさらに深い部分では窒化物の存在は認められず、Al はほとんど固溶状態として存在していることがわかる。

AlN 析出層の厚さは 1  $\mu\text{m}$  以上 100  $\mu\text{m}$  以下であることが好ましい。これは多少なりとも表層に AlN 析出層が存在すれば、Al の表面濃化防止効果が発現するので  
10 あるが、AlN 析出層の厚さが 1  $\mu\text{m}$  以上になるとこの効果が顕著になり、また、厚さが 100  $\mu\text{m}$  を超える AlN 析出層を形成させることは実用上困難であるとともに、100  $\mu\text{m}$  を超える厚さになると材質への影響が無視できなくなるためである。

以上説明した、鋼組成および AlN 析出層を有する溶融亜鉛めっき用鋼板をめっき原板として溶融亜鉛めっきを施すことにより、めっき密着性の優れた溶融亜鉛  
15 めっき鋼板が得られる。

次に、本実施形態の溶融亜鉛めっき用鋼板を製造するのに好適な製造方法について説明する。

本実施形態の溶融亜鉛めっき用鋼板(めっき原板)は、通常の溶融亜鉛めっき用鋼板と同様に、連続 casting 等により製造された鋼片を加熱保持後、熱間圧延工程を経て、あるいは、さらに冷間圧延工程を経て製造される。本発明では、溶融亜鉛  
20 めっき前の焼鈍工程において Al が表面濃化しないように、焼鈍前あるいは焼鈍時に AlN 析出層を鋼板表層に形成させておく必要がある。

本発明者らは、AlN 析出層を形成させる方法に関して、上記の鋼片の加熱保持時に、鋼片表層の Al を窒化させておけば、その後の熱間圧延、酸洗、冷間圧延後  
25 にも表層の Al を AlN として存在せしめることが可能であるという発想にもとづき、鋼片加熱保持時の条件について検討を行った。

その結果、Al は窒化しやすい元素として知られているが、 $\text{O}_2$  を含む  $\text{N}_2$  主体の雰囲気中で高温で加熱するとさらに優先的に窒化することがわかった。 $\text{O}_2$  が Al の窒化を促進するメカニズムについては必ずしも明確ではないが、 $\text{O}_2$  存在雰囲気下

では、鋼表面での酸化量が多くなるため、この酸化物が窒素供給の拡散パスとなっていることが要因の一つと考えられる。そして、鋼片の加熱保持時に Al を窒化させるためには、 $O_2$  濃度は少なくとも 1vol% 以上である必要があることがわかった。ここで、 $O_2$  濃度を 20vol% 以上とすることは、加熱保持を行う加熱炉内に

5 酸素を吹き込むための方策が別途必要であるだけでなく、地鉄自体の酸化が著しく促進して窒化層の確保が困難となるため、 $O_2$  濃度は 20vol% 以下とする必要がある。なお、 $O_2$ 、 $N_2$  以外の成分として  $CO$ 、 $CO_2$  等が混入してもかまわないが、窒化を生じさせるために、 $N_2$  は 70vol% 以上とする必要がある。

また、上述の鋼片の加熱保持を  $N_2$  を有する雰囲気中で、加熱保持温度を高く、加

10 熱保持時間を長くすることにより鋼片表層の Al を窒化させることができる。このとき、鋼中 Al 量が多いと、その分 Al を窒化するための加熱保持時間が長くなる。そこで、種々の Al 含有量の鋼について、熱間圧延前の加熱保持時間と加熱保持温度が、熔融亜鉛めっきの密着性に及ぼす影響について調査した。

すなわち、Al : 0.1~3%、Si : 0.5%、Mn : 2.2% を含有する組成の鋼片を用い、

15 鋼片の加熱保持時の雰囲気は  $O_2$  : 3vol%、残部  $N_2$  とし熱間圧延して 2.8mm 厚とした。得られた熱延鋼板の表面に生成した酸化スケールを酸洗により除去した後、1.6mm 厚に冷間圧延し、さらに、810~825°C での焼鈍、400~460°C での過時効処理を施し、その後に Al 濃度 0.13 質量% の熔融亜鉛 Zn 浴にて熔融亜鉛めっきを施し、引き続き 500°C で合金化処理を施した。

20 得られた合金化熔融亜鉛めっき鋼板からめっき密着性を評価するためのサンプルを採取し、めっき密着性の評価を行った。めっき密着性の評価は、表面にセロハンテープを貼り、テープ面を 90° 曲げ、曲げ戻しを行った後、テープを剥がし、単位長さ当りのめっきの剥離量を蛍光 X 線により Zn カウント数を測定し、表 1 に示す基準に照らしてランク 1、2 のものを良好 (○、△)、3 以上のものを不良 (×)

25 として評価した。

表 1

蛍光X線カウント数	ランク
0～500未満	1
500～1000未満	2
1000～2000未満	3
2000～3000未満	4
3000以上	5

この結果を図3に示す。図3から熱間圧延工程前の鋼片の加熱保持を、加熱保持温度、加熱保持時間、鋼中 Al 含有量が下記式(1)を満たす条件で行うことにより良好なめっき密着性の溶融亜鉛めっき鋼板が製造可能となることがわかる。

$$[\text{加熱保持温度}(\text{°C}) - (1050 + 25\text{Al})] \times \text{加熱保持時間}(\text{mm}) \geq 3000 \quad \dots (1)$$

5 但し、Al：鋼中の Al 含有量(質量%)である。

なお、冷間圧延後の鋼板について、AlN 析出層の有無を観察した結果、上記式(1)を満たしている場合、表層部に AlN 析出層が形成していることが確認できた。

10 このように、Al：0.1%以上3%未満を含有する鋼組成の鋼片について、熱間圧延前の加熱保持を、O<sub>2</sub>：1vol%以上20vol%以下含有する雰囲気中で、上記式(1)を満たす条件することで、表層部に AlN 析出層を有する鋼板を製造することができ、Alを含有、さらには Si や Mn 等の易酸化性元素を含有している鋼板であるにもかかわらず、溶融亜鉛めっき後のめっきの密着性は良好となる。

15 なお、以上説明した方法で形成させた AlN は、表層部の鋼板内部だけでなく、地鉄表面に露出している場合もあるが、このような場合でも鋼板の圧延性、機械的性質や、めっき密着性等の表面品質への影響はない。これは AlN 析出層が極表層部に限られており、かつ地鉄表面への露出もごく一部に限られるためと考えられる。

上記条件で加熱保持後に熱間圧延して得られる熱延鋼板を、酸洗した後、あるいは、酸洗、冷間圧延、焼鈍した後、溶融亜鉛めっきが施される。

20 熱間圧延後の酸洗は、表面に形成した酸化スケールを除去する目的で行う。酸洗の条件は特に限定されないが、AlN 析出層を残存させる必要があることから、酸洗時に地鉄を多量に溶解させないように配慮する必要がある。酸としては塩酸が好ましいが、硫酸等の他の酸を用いることも可能である。酸濃度は 1～mass20% が好ましい。地鉄を多量に溶解させないためには、酸洗液中にインヒビター(溶解

抑制剤)を添加することが好ましい。

冷間圧延は、最終製品の機械的特性や板厚を制御するために、必要に応じて実施できる。冷間圧延を行う場合は、後の焼鈍時における再結晶の促進のため圧下率を30%以上で行うことが好ましい。但し80%以上とすると圧延機に負荷がかかり、圧延が困難となるので、圧下率は30~80%が好ましい。

5 溶融亜鉛めっき直前の焼鈍は、公知のいわゆる連続式焼鈍方法で焼鈍直後に連続して溶融亜鉛めっきを施す方法でも構わないし、一度焼鈍(一次焼鈍)した鋼板を冷却後、酸洗して表面を活性化するとともに一次焼鈍で生成した表面酸化物を酸洗で除去した後、再度加熱(二次焼鈍)し、引き続き溶融亜鉛めっきを施す方法  
10 でも構わない。但し、めっき直前の焼鈍工程においては、少なくとも部分的に $H_2$ - $N_2$ を主体とする還元性雰囲気状態で均熱する工程を含むことがFe系の表面酸化皮膜を還元し、めっきのぬれ性を確保する観点から好ましい。NOF(無酸化炉)型加熱炉等で、昇温過程では表面にFe系酸化皮膜を形成させ、その後還元するという工程でも構わない。なお、一次焼鈍は、適正な組織を得るためには750~930°C  
15 とすることが好ましい。また、一次焼鈍温度が930°Cを超えるとSi等の易酸化性元素が表面濃化してめっき性や合金化処理性に対して悪影響を及ぼす。二次焼鈍は、酸洗時に生じた酸化皮膜を還元する目的で650°C以上とすることが好ましい。また、鋼組織の粗大化等を防止する観点から850°C以下が好ましい。

また、一次焼鈍後の酸洗は、例として、5mass%程度の塩酸で60°Cで数秒間軽  
20 酸洗する方法が挙げられる。また、硫酸など他の酸を使用しても良い。一般的には、酸濃度は $pH \leq 1$ 、温度は40~90°Cで、1~20sec酸洗することが好ましい。温度が40°C未満、時間が1sec未満では表面濃化物除去効果が得られず、温度が90°C超、時間が20sec超では、過酸洗のため、表面荒れが発生することがある。

鋼板に良好な強度延性バランスを得るためには、連続式焼鈍法で焼鈍と溶融亜  
25 鉛めっきとを連続して行う場合には、2相域加熱を行った後に350~500°Cで2分以上過時効処理を行うことでベイナイト変態をさせながらオーステナイト中にCを濃化させ、その後引き続き溶融亜鉛めっきを施すことが好ましい。また、一次焼鈍、冷却、酸洗、二次焼鈍を経た後に溶融亜鉛めっきを施す場合には、一次焼鈍で2相域加熱を行った後40°C/s以上で300°C以下まで急冷してフェライトーマ

ルテンサイト相からなる焼入れ組織を作り、めっき直前に 725~840℃に加熱した後 5℃/s 以上で冷却して焼戻し処理を行うことで、フェライト-焼戻しマルテンサイト-残留オーステナイトの複合組織を形成させた上で、引き続き溶融亜鉛めっきを施すことが好ましい。

- 5     なお、AlN 析出層を形成させる方法として、熱間圧延前の加熱保持条件を調整する方法について説明したが、本発明の溶融亜鉛めっき用鋼の製造は、この方法以外にも、例えば、溶融亜鉛めっき直前の焼鈍工程において、CO や NH<sub>3</sub> を微量混入させた H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 系といった窒化性元素雰囲気中で焼鈍することによっても行うことができる。

- 10    次に、本実施形態の溶融亜鉛めっき鋼板について説明する。

本実施形態の溶融亜鉛めっき鋼板は、上述した AlN 析出層を有する溶融亜鉛めっき用鋼板に溶融亜鉛めっきを施すことで得られる。AlN 析出層は、溶融亜鉛めっき後には、鋼板と溶融亜鉛めっき層との界面近傍の地鉄側に残存する。このようにして得られた溶融亜鉛めっき鋼板は、地鉄とめっき層との界面の Al, Si, Mn

- 15    等の易酸化性元素の濃化が抑制されているので、めっき密着性が良好となる。

溶融亜鉛めっき層(以下単にめっき層という)は、Al を 0.1~1%含有する組成を有するめっき層、あるいはさらにこの組成に、Fe : 7~15%を含有する組成の合金化溶融亜鉛めっき層とすることが好ましい。

- 20    めっき層の合金化を施さない溶融亜鉛めっき鋼板(以下 GI という)では、めっき層中の Al 含有量が 0.1%未満であるとめっき工程において Fe-Zn 合金化反応が速く進行し、外観ムラが発生する。特に GI の場合は、合金化を抑制する目的で 0.2%以上とすることがより好ましい。また、めっき層中の Al 含有量が 1%を超えると、めっき工程においてめっきと地鉄との界面近傍のめっき層側に生成する Fe-Al 合金層が厚くなり、溶接性が低下する。

- 25    なお、めっき層中に、めっき浴中に微量含有されることがある Pb, Sb, Ni がそれぞれ 0.1%以下の範囲で含有されていてもめっき特性上全く問題ない。また、めっき浴中に溶出した Fe、或いは地鉄 Fe のめっき層への混入も 0.1%以下程度であれば、同様に問題ない。さらに、耐食性を付与する目的で、Mg を 5%以下の範囲で含有させるようにしてもよい。なお、以上説明した元素以外は Zn および不可

避的不純物であることが好ましい。

めっき層の合金化が施される合金化溶融亜鉛めっき鋼板(以下 GA という)の場合にも、めっき層中の Al 量は 0.1~1% である必要がある。これは、Al 含有量が 0.1% 未満であると、合金化処理時に Fe-Zn 合金化反応が速く進行してめっき密着性が劣化し、一方、Al 含有量が 1% を超えると、めっき工程においてめっきと地鉄との界面近傍のめっき層側に生成する Fe-Al 合金層が厚く生成して Fe-Zn 合金化反応を遅延させるためである。さらに好ましい Al 濃度は 0.3% 以下である。また、合金化溶融亜鉛めっき層の場合、めっき層中の Fe 含有量が 7% 未満であると柔らかい Zn-Fe 合金層が形成されて摺動性が劣化する。また、Fe 含有量が 15% 超であると地鉄とめっき層との界面近傍のめっき層側に固くて脆い Fe-Zn 合金層が形成されるため、めっき密着性が劣化する。このため、合金化溶融亜鉛めっき層中の Fe 含有率は 7~15% であることが好ましい。なお、合金化溶融亜鉛めっき層中に Pb, Sb, Ni がそれぞれ 0.1% 以下の範囲で含有されていてもめっき特性上全く問題ない。また、耐食性を確保する目的で Mg が 5% 以下の範囲で含有されていても全く問題ない。なお、残部は Zn および不可避的不純物とすることが好ましい。

溶融亜鉛めっき方法については、公知の方法が適用できるが、例えば、浴温は 440~500°C とし、浴中 Al 濃度は、後述する合金化処理を施す場合は 0.10~0.20%、合金化処理を施さない場合は、0.14~0.24% が好ましい。また、耐食性を向上させるために浴中に Mg を含有させてもよい。

溶融亜鉛めっきを施した後にめっき層に合金化処理を施す場合には、460~550°C の範囲で行うことが最適である。460°C 未満では合金化進行が遅く、550°C 超では過合金により地鉄界面に生成する固くて脆い Zn-Fe 合金層が多量に生成し、めっき密着性が劣化してしまう。さらに、鋼中に残留オーステナイト相を形成させた鋼板である場合、合金化処理温度が 550°C を超えると残留オーステナイト相が分解してしまい、強度延性バランスの劣化が生じやすくなる。めっきの付着量は特に定めないが、耐食性及びめっき付着量制御の精度の観点から 10g/m<sup>2</sup> 以上が好ましく、また加工性の観点からは 120 g/m<sup>2</sup> 以下が好ましい。

#### [実施例]

表 2 に示した組成を有するスラブを、加熱炉で表 3、表 4 に示す O<sub>2</sub> 濃度の N<sub>2</sub>

雰囲気中で表 3、表 4 に示す温度、保持条件で加熱保持し、引き続き熱間圧延により 2.8mm 厚として 540~600℃で巻取った。その後、酸洗を行って黒皮スケールを除去した。酸洗を施した熱延鋼板の一部は冷間圧延により 1.6mm 厚の冷延鋼板とした。得られた熱延鋼板または冷延鋼板を表 3、表 4 に示す条件で一次焼鈍、  
5 過時効処理を施し、引き続き浴温 460℃の熔融 Zn 浴にて熔融亜鉛めっきを施すか、あるいは二次焼鈍を施す場合には、一次焼鈍を施してから冷却し、60℃の 5% HCl で酸洗処理を施した。その後、表 3、表 4 に示す二次焼鈍温度に加熱し、引き続き浴温 460℃の熔融 Zn 浴にて熔融亜鉛めっきを施した。

なお、熔融 Zn 浴中の Al 濃度は表 5、表 6 に示すように調整した。めっきの付  
10 着量はガスワイピングにより片面当り  $50 \pm 5 \text{g/m}^2$  に調節した。また、めっき層を合金化する場合は、460~610℃で合金化処理を施した。

得られた熔融亜鉛めっき鋼板について、外観性の評価、めっき密着性、および、  
機械的特性の評価を行った。また、得られためっき鋼板からサンプルを採取し、  
15 地鉄とめっき層との界面直下の地鉄側に形成されているの AlN 析出層の厚さ、めっき層中の Al 濃度および Fe 濃度を測定した。表 5、表 6 にこれらの調査結果を示す。

表 2

鋼記号	化学成分(質量%)											備考
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Nb	Mo	Cu	Ni	
A	0.080	0.60	2.0	0.010	0.008	0.4	-	-	-	-	-	適合例
B	0.100	0.03	1.6	0.010	0.007	1.6	-	-	-	-	-	適合例
C	0.070	0.20	1.6	0.010	0.008	0.2	-	-	-	-	-	適合例
D	0.090	0.04	1.4	0.008	0.006	1.6	0.01	0.03	0.05	-	-	適合例
E	0.080	0.06	1.2	0.011	0.009	0.9	0.04	-	0.1	0.2	0.1	適合例
F	0.060	0.03	1.7	0.007	0.006	0.03	-	-	-	-	-	比較例
G	0.070	0.50	2.2	0.013	0.009	0.3	-	-	-	-	-	適合例
H	0.090	0.25	1.8	0.010	0.008	0.21	-	-	-	-	-	適合例
I	0.077	0.04	1.4	0.009	0.009	1.5	0.04	-	0.11	0.19	0.09	適合例
J	0.060	0.03	1.3	0.007	0.006	1.3	0.01	0.04	0.06	-	-	適合例
K	0.080	0.02	1.8	0.011	0.007	2.2	-	-	-	-	-	適合例
L	0.080	0.06	1.8	0.008	0.006	0.02	-	-	-	-	-	比較例



表 3

鋼板 No.	鋼記号	スラブ加熱保持条件			AIN析出層		一次焼鈍		二次焼鈍 焼鈍温度 (°C)
		加熱保持 温度 (°C)	加熱保持 時間 (min)	(1)式※1 左辺の値	スラブ加熱 雰囲気中 O <sub>2</sub> 濃度(vol%)	熱延鋼板での AIN析出層厚 (μm)	AIN析出層中 のAl固溶率※2 (%)	焼鈍温度 (°C)	
1	A	1200	30	4200	2	0.9	20	825	-
2	A	1200	40	5600	2	4	20	825	-
3	A	1200	60	8400	2	9	20	825	-
4	A	1200	70	9800	2	11	20	825	775
5	A	1200	60	8400	2	9	20	825	-
6	A	1260	60	12000	2	18	20	825	-
7	B	1200	50	5500	2	7	22	825	-
8	C	1200	70	10150	2	11	10	825	-
9	D	1200	50	5500	2	7	22	825	-
10	E	1200	60	7650	2	9	21	825	-
11	A	1050	30	-300	2	0	-	825	450
12	A	1050	30	-300	2	0	-	825	450
13	A	1250	40	7600	2	15	20	825	450
14	A	1200	60	8400	2	9	20	825	450
15	A	1200	70	9800	2	11	20	825	450
16	F	1090	40	1570	2	0	-	825	450

※1 : (1)式左辺値 = [加熱保持温度 - (1050 + 25Al)] × 加熱保持時間

※2 : Al固溶率(%) = AIN析出層の地鉄中Al濃度 / 鋼板板厚方向中心部のAl濃度 × 100

表 4

鋼板 No.	鋼記号	スラブ加熱保持条件			AIN析出層		一次焼鈍		二次焼鈍 焼鈍温度 (°C)	
		加熱保持 温度 (°C)	加熱保持 時間 (min)	(1)式*1 左辺の値	スラブ加熱 雰囲気中 O <sub>2</sub> 濃度(vol%)	熱延鋼板での AIN析出層厚 (μm)	AIN析出層中 のAl固溶率*2 (%)	焼鈍温度 (°C)		過時効 処理温度 (°C)
17	G	1200	40	5700	4	0.3	25	820	450	-
18	G	1240	60	10950	6	8	25	810	400	-
19	G	1250	70	13475	12	22	25	825	460	-
20	G	1260	40	8100	10	8	25	825	-	775
21	G	1250	40	7700	10	8	25	810	450	-
22	G	1250	50	9625	10	9	25	825	450	-
23	H	1250	50	9737.5	10	10	10	825	450	-
24	I	1240	50	7625	11	8	22	825	440	-
25	J	1250	50	8375	10	8	22	825	450	-
26	K	1250	50	7250	10	8	25	800	460	-
27	G	1100	50	2125	10	0	-	825	440	-
28	G	1250	10	1925	10	0	-	825	450	-
29	L	1200	50	7475	9	0	-	825	430	-
30	G	1250	40	7700	25	0	-	825	440	-
31	G	1250	40	7700	0.5	0	-	825	450	-
32	G	1250	40	7700	10	8	25	950	450	-
33	G	1260	40	8100	8	9	25	825	450	-
34	G	1210	50	7625	9	8	25	825	460	-
35	G	1240	60	10950	10	12	25	825	450	-

\*1 : (1)式左辺値=[加熱保持温度-(1050+25Al)]×加熱保持時間

\*2 : Al固溶率(%)=AIN析出層の地鉄中Al濃度/鋼板厚方向中心部のAl濃度×100

表 5

鋼板 No.	溶融亜鉛めっき条件			溶融亜鉛めっき鋼板				評価			機械的 特性	
	めっき 種類	浴中 Al濃度 (質量%)	合金化 温度 (°C)	AIN析出層 厚さ (μm)	AIN析出層中 Al固溶率※2 (%)	めっき層中 Al濃度 (質量%)	めっき層中 Fe濃度 (質量%)	外観性 評価	めっき 密着性 評価	不良		
1	GA	CR	0.13	510	0.5	20	0.2	10	△	△	良好	発明例1
2	GA	CR	0.13	490	2	20	0.2	9	○	○	良好	発明例2
3	GA	CR	0.13	500	5	20	0.2	10	○	○	良好	発明例3
4	GA	CAL	0.13	500	6	20	0.2	11	○	○	良好	発明例4
5	GI	CR	0.18	-	5	20	0.40	-	○	○	良好	発明例5
6	GA	HOT	0.13	500	18	20	0.2	11	○	○	良好	発明例6
7	GA	CR	0.13	500	4	22	0.2	12	○	○	良好	発明例7
8	GA	CR	0.13	500	6	10	0.2	11	○	○	良好	発明例8
9	GA	CR	0.13	500	4	22	0.2	10	○	○	良好	発明例9
10	GA	CR	0.13	500	5	21	0.2	9	○	○	良好	発明例10
11	GA	CR	0.13	500	0	-	0.2	8	×	×	良好	比較例1
12	GI	CR	0.18	-	0	-	0.40	0.4	×	×	良好	比較例2
13	GA	CR	0.08	460	8	20	0.05	9	○	×	良好	比較例3
14	GA	CR	0.22	520	5	20	1.1	6	×	×	良好	比較例4
15	GA	CR	0.13	610	6	20	0.2	16	○	×	良好	比較例5
16	GA	CR	0.13	520	0	-	0.2	12	○	○	不良	比較例6

※ 2 : Al固溶率(%) = AIN析出層の地鉄中Al濃度 / 鋼板板厚方向中心部のAl濃度 × 100

※ 3 : 合金化むら

表 6

鋼板 No.	溶融亜鉛めっき条件			溶融亜鉛めっき鋼板				評価				
	めっき種類	浴中 Al 濃度 (質量%)	合金化温度 (°C)	AIN析出層厚さ (μm)	AIN析出層 Al 固溶率※2 (%)	めっき層中 Al 濃度 (質量%)	めっき層中 Fe 濃度 (質量%)	外觀性評価	めっき密着性評価	機械的特性		
17	GA	CR	0.13	500	0.2	25	0.21	10	△	△	良好	発明例11
18	GA	CR	0.13	500	5	25	0.18	9	○	○	良好	発明例12
19	GA	CR	0.13	500	12	25	0.22	10	○	○	良好	発明例13
20	GA	CAL	0.13	500	5	25	0.19	11	○	○	良好	発明例14
21	GI	CR	0.18	-	5	25	0.40	-	○	○	良好	発明例15
22	GA	HOT	0.13	500	9	25	0.21	11	○	○	良好	発明例16
23	GA	CR	0.13	500	6	10	0.2	12	○	○	良好	発明例17
24	GA	CR	0.13	500	5	22	0.24	11	○	○	良好	発明例18
25	GA	CR	0.13	500	5	22	0.18	10	○	○	良好	発明例19
26	GA	CR	0.13	500	5	25	0.2	9	○	○	良好	発明例20
27	GA	CR	0.13	500	0	-	0.19	8	×	×	良好	比較例7
28	GA	CR	0.13	500	0	-	0.23	11	×	×	良好	比較例8
29	GA	CR	0.13	500	0	-	0.2	12	○	○	不良	比較例9
30	GA	CR	0.13	500	0	-	0.21	11	×	×	良好	比較例10
31	GA	CR	0.13	500	0	-	0.2	11	×	×	良好	比較例11
32	GA	CR	0.13	500	5	25	0.18	6.9	×	×	不良	比較例12
33	GA	CR	0.09	500	5.5	25	0.05	17	○	○	良好	比較例13
34	GA	CR	0.21	450	5	25	1.1	6	×	×	良好	比較例14
35	GA	CR	0.13	610	7	25	0.19	16	△	△	不良	比較例15

※2 : Al 固溶率(%) = AIN析出層の地鉄中Al濃度 / 鋼板板厚方向中心部のAl濃度 × 100

※3 : 合金化むら

※4 : 表面荒れ

表 5、表 6 中には、めっき種類として熔融亜鉛めっき層の合金化処理を施したものを GA、合金化処理を施さなかったものを GI と表わした。また、めっき原板種類として、熱延鋼板をめっき原板として用いた場合を HOT、冷延鋼板に対して 1 回焼鈍を施したものを用いた場合を CR、冷延鋼板に対して焼鈍—酸洗—再加熱という処理を施したものを用いた場合を CAL と表わした。

また、外観性の評価は、下記の基準に照らし合わせてめっき性を目視により判定した。

○：不めっきなし

△：不めっきが少し発生するが概ね問題なし

10 ×：不めっきが著しく発生

めっき密着性の評価は、めっき層の合金化を施した合金化熔融亜鉛めっき鋼板 (GA) については、めっき鋼板にセロハンテープを貼り、テープ面を 90° 曲げ曲げ戻した後、テープを剥がし、単位長さ当りのめっきの剥離量を蛍光 X 線により Zn カウント数を測定し、表 1 に示す基準に照らしてランク 1、2 のものを良好 (○、△)、3 以上のものを不良 (×) として評価した。

合金化を施さなかった熔融亜鉛めっき鋼板 (GI) に対しては、ボールインパクト試験を行い、加工部にセロハンテープを貼った後に剥離し、めっき層の剥離の有無を以下の基準により評価した。

○：めっき層の剥離なし

20 △：めっき層が少量剥離

×：めっき層が著しく剥離

また、機械的特性の評価は、JIS 5 号引張試験片を採取し、引張試験を行って測定した引張強さ TS (MPa) および伸び E1 (%) より、TS×E1 の値が 20000MPa・% 以上である場合を良好な強度延性バランスを示すとして、機械的特性良好とした。

25 めっき層中の Al 濃度は、めっき層をインヒビターを添加した NaOH、KOH などのアルカリまたは HCl、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> などの酸で溶解し、その液をプラズマ発光分光機 (ICP) などで分析定量することにより測定した。

めっき層中の Fe 濃度は、同様に ICP などで Fe を分析定量することにより測定した。

AlN析出層の厚さは、めっき鋼板の断面をEPMAを用いて分析し、AlN析出が存在し、なおかつ、地鉄部分のAl濃度が鋼板の中央部分よりも小さくなっている領域の厚さを測定することにより求めた。また、AlN析出層における地鉄部分のAl濃度を前述の溶解残さの分析により求めた。

- 5 表5、表6から、本発明例の溶融亜鉛めっき鋼板(GAまたはGI)は、めっき外観の評価が△あるいは○であり、また、めっき密着性の評価も△あるいは○であり、めっき性およびめっき密着性に優れていることがわかる。さらに、機械的性質についても、20000Mpa・%以上の良好な強度延性バランスを示す。

- 10 これに対し、比較例1、2、7、8、10、11では、AlN析出層が存在していないため、めっき外観、めっき密着性が悪い。また、比較例3、13では、めっき層中のAl濃度が少ないため、めっき密着性が悪い。比較例4、5、14、15は合金化溶融亜鉛めっき鋼板の例であるが、比較例4、14はめっき層中のAl濃度が多く、さらに、めっき層中のFe濃度が少ないため、合金化ムラが発生しており、比較例5、15ではめっき層中のFe濃度が多すぎるため、めっき密着性が  
15 不良であった。また、比較例6、9は、めっき原板として鋼中Al含有量が少ない鋼板を用いた例であるが、機械的特性が劣っていることがわかる。比較例12は、一次焼鈍温度が高すぎるため、めっき層の合金化が進行しておらず、さらには、めっき密着性、機械的特性も悪い。

## (2) 第2の実施形態

- 20 次に、本発明に係る第2の実施形態として、電気めっき、あるいは化成処理の原板となる鋼板の成分組成について説明する。なお、本実施形態も、鋼中の各元素の含有量は単に%と記し、全て質量%を意味するものとする。

[Al : 0.1%以上 3%未満]

- 25 本実施形態では、第1の実施形態と同様に、鋼中にAlを0.1%以上含有するものを対象とする。これは、鋼中のAlが0.1%未満では、Alの表面濃化量が少ないため、電気めっきの密着性や電気めっきあるいは化成処理被膜の付着ムラや外観ムラは問題とならず、また、AlNの生成も生じないためである。また、本実施形態も、強度—延性バランス確保の観点から、残留オーステナイトを含有する鋼組成とすることが好ましいが、Al含有量が0.1%未満であると、残留オーステナイ

- トが不安定となるため、鋼板の強度と延性とのバランスを良好にする観点からも、Alは0.1%以上含有されることを必要とする。ただし、Al含有量が3.0質量%以上の鋼板は、鋼板の表層にAlNを生成させたとしても、焼鈍時におけるAlの表面濃化量が多くなり、窒化層の形成方法に工夫を加えたわりにはめっき密着性の向上効果を確保することが困難となるので、鋼中のAl含有量を3.0%未満とする。

[Si : 0.1%以上、Mn : 0.5%以上のうちの1種または2種]

第1実施形態と同様の理由で、Si、Mnのうちの一種または2種を上記の範囲とする。

- [Mo : 0.01%以上1%以下、Nb : 0.005%以上0.2%以下のうちから選ばれる1種または2種]

第1実施形態と同様の理由で、Mo、Nbのうちの一種または2種を上記の範囲とする。

[Cu : 0.01%以上0.5%以下、Ni : 0.01%以上1%以下、Mo : 0.01%以上1%以下]

- 15 Cu、Ni、Moを複合添加すると、鋼板のめっき密着性が改善される。Cu、Ni、Moの複合添加による電気めっきの密着性や化成処理性の改善機構は、今のところまだ明らかとなっていないが、本発明者は、これら元素を単独ではなく複合添加すると、焼鈍時にAlの内部酸化を促進させて表面濃化を抑制でき、めっき密着性を良好にすることを確認している。

- 20 その他の成分としては、製造コストや、自動車用鋼板として用いる際の加工性を考慮すると、C : 0.0005~0.25%、P : 0.001~0.20%、S : 0.0001~0.01%を含有するのが良い。また、これら元素に加えて、さらに鋼板の強度と延性とのバランスを制御するために、Ti : 0.15%以下、Cr : 1%以下、B : 0.001~0.005%を含有していても差し支えない。なお、残部は、Fe及び不可避免的不純物である。

- 25 次に、本実施形態の重要ポイントである鋼板の表層部に形成されるAlN析出層について説明する。

本実施形態も、前述した第1の実施形態と同様に、鋼板の表層部にAlN析出層を形成させ、焼鈍工程や酸洗工程においても、表層部の鋼中Alが、窒化物として地鉄内部に固定されて鋼板表面に拡散することを抑制している。

A1N析出層が存在すると、今のところ原因は不明であるが、A1以外の易酸化性元素であるSi、Mnが焼鈍時に表面濃化することを抑制する効果も認められる。そのため、鋼中にSi、Mnを比較的多く含有し、めっき密着性の劣化や不めっきが発生し易い鋼板であっても、A1N析出層の存在により良好な電気めっき性、めっき密着性が得られる。

表層部にA1N析出層を形成した鋼板の断面は、第1の実施形態で示した図1(電子顕微鏡(SEM)で観察した結果)と同様であり、EPMAによるA1の存在状態も、第1の実施形態で示した図2と同様である。したがって、A1は、窒化物として柱状もしくは角張った形状として、地鉄界面から深さ10~20 $\mu$ mの領域にかけて分布しており、この領域内でA1Nが析出していない部分はA1の固溶量が減少していることが明らかである。つまり、この領域がA1N析出層に相当する。したがって、焼鈍時にこの領域からの固溶A1の表面への拡散が抑制され、よって電気めっきの密着性や化成処理性が劣化しないのである。また、この領域よりさらに深い部分では、窒化物の存在は認められず、A1はほとんど固溶状態として存在していることもわかる。

本実施形態も、第1の実施形態と同様の理由で、A1N析出層の厚さを、1以上100 $\mu$ m以下であることが好ましい。

次に、本発明に係る表面処理用鋼板の好適な製造方法について説明する。

この鋼板(電気めっきあるいは化成処理用の原板)は、通常の鋼板と同様に、連続製造等により製造された鋼鑄片を一定時間にわたり加熱保持後、熱間圧延工程を経て、あるいは、必要に応じてさらに冷間圧延工程を経て製造される。ただし、本発明では、電気めっきあるいは化成処理前の焼鈍工程においてA1が表面濃化しないように、焼鈍前あるいは酸洗前にA1N析出層を鋼板の表層部に形成させておくのである。

そこで、本発明者らは、このA1N析出層を形成させるために、上記鋼鑄片の加熱保持を、第1の実施形態と同様に、 $O_2$ :1vol%以上20vol%以下、 $N_2$ :70vol%以上を含有する雰囲気中で行うようにした。

また、上記鋼鑄片の加熱保持を、 $N_2$ を有する雰囲気中で、保持温度を高く、保持時間を長くすれば、鋼鑄片表層部のA1を窒化させることができる。その際、



鋼鑄片中の Al 含有量が多いと、その分 Al を窒化するための加熱保持時間が長くなる。そこで、種々の Al 含有量の鋼について、熱間圧延前の加熱保持時間と加熱保持温度が電気めっきの密着性及び化成処理性に及ぼす影響について、以下のよう調査を行った。

- 5 まず、Al : 0.1~3%、Si : 0.5%、Mn : 2.2%を含有する組成の鋼鑄片を、雰囲気気を O<sub>2</sub> : 70vol%、残部 N<sub>2</sub>として加熱保持した後、熱間圧延を施し、2.8mm 厚の鋼板とした。得られた熱延鋼板の表面に生成した酸化スケールを酸洗により除去した後、1.6mm 厚にまで冷間圧延し、さらに、810~825℃での焼鈍、400~460℃での過時効処理を施し、その後に電気亜鉛めっき、磷酸亜鉛系化成処理をそれぞれ公知の方法で実施した。

得られた電気亜鉛めっき鋼板については、以下の O T 曲げ試験により、めっき密着性の評価を行った。

- O T 曲げ試験は、電気めっき鋼板を、めっき密着性の評価面が外側となるように隙間なく二つ折りにし、該折り曲げ部にセロハンテープを貼り付けた後に剥離し、セロハンテープに付着しためっき層の量を目視観察する。そして、以下の基準 1 に従い評価した。

(基準 1)

- : めっき層の剥離なし  
△ : めっき層が僅かに剥離するも問題ないレベル  
20 × : めっき層が著しく剥離

また、得られた磷酸亜鉛系化成処理鋼板については、磷酸亜鉛系化成皮膜の付着ムラがあるかを目視で判定し、以下の基準 2 に従い評価した。

(基準 2)

- : 付着量ムラなし  
25 △ : 付着量ムラが僅かに認められるが問題ないレベル  
× : 付着量ムラが著しく発生

これらの評価において、電気めっきの密着性及び化成処理性の両方が○又は△の評価であるものを○印とし、電気めっきの密着性及び化成処理性のいずれか一方、あるいは両方が×の評価であるものを×印とすると、本実施形態の評価結果

は、第1の実施形態においてめっき密着性を評価した結果を示した図3と同様の評価結果を示した。

したがって、図3より、熱間圧延工程前の鋼鑄片の加熱保持を、加熱保持温度、加熱保持時間及び鋼中A1含有量が下記(1)式を満たす、つまり、○印及び×印の境界線が(1)式であり、その線より上方領域を満たす条件で行うと、良好なめっき密着性を有する電気亜鉛めっき鋼板を製造できることが明らかである。

$$[\text{加熱保持温度}(\text{°C}) - (1050 + 25A1)] \times \text{加熱保持時間}(\text{mm}) \geq 3000 \quad \dots(1)$$

但し、A1：鋼中のA1含有量(質量%)である。

また、上記(1)式を満たしている場合には、鋼板の表層部にA1析出層が形成していることが確認できた。

このように、A1：0.1%以上3%未満を含有する鋼組成の鋼鑄片について、熱間圧延前の加熱保持を、O<sub>2</sub>：1vol%以上20vol%以下含有する雰囲気下で、且つ上記(1)式を満たす条件で行えば、表層部にAlN析出層を有する鋼板を製造することができ、A1、さらにはSiやMn等の易酸化性元素を含有している鋼板であるにもかかわらず、電気めっきの密着性及び化成処理性が良好となる。

上記条件で加熱保持後に熱間圧延して得られる熱延鋼板は、酸洗した後、あるいは酸洗、冷間圧延、焼鈍した後に、電気めっきや化成処理が施される。

本実施形態では、熱間圧延後の酸洗は、表面に形成した酸化スケールを除去する目的で行うが、酸洗の条件は特に限定しない。ただし、AlN析出層を残存させる必要があるため、酸洗時に地鉄を多量に溶解させないように配慮する必要がある。酸としては塩酸が好ましいが、硫酸等の他の酸を用いることも可能である。酸濃度は、1～20mass%が好ましい。地鉄を多量に溶解させないためには、酸洗液中にインヒビター(溶解抑制剤)を添加しても良い。

また、本実施形態では、冷間圧延は、最終製品の機械的特性や板厚を制御するために、必要に応じて実施する。冷間圧延を行う場合には、後の焼鈍時における再結晶の促進のため圧下率を30%以上で行うことが好ましい。ただし、圧下率を80%以上とすると、圧延機に負荷がかかり圧延が困難となるので、圧下率は30～80%が好ましい。

さらに、本実施形態では、焼鈍は、公知の連続焼鈍法で行えば良い。また、冷

間圧延後の鋼板だけでなく、熱間圧延後の鋼板に焼鈍を施しても構わない。鋼板の強度と延性とのバランスを良好にするには、連続式焼鈍法で焼鈍と電気亜鉛めっきとを連続して行う場合、2相域での加熱を行った後に 350～500℃で2分以上過時効処理を行い、ベイナイト変態をさせながらオーステナイト中にCを濃化させ、その後引き続き電気亜鉛めっきを施すのが好ましい。また、一次焼鈍、冷却、酸洗、二次焼鈍を経た後に、電気亜鉛めっきを施す場合には、一次焼鈍で2相域加熱を行った後、40℃/s以上で300℃以下まで急冷してフェライト-マルテンサイト相からなる焼入れ組織を形成させ、めっき直前に725～840℃に加熱した後、5℃/s以上で冷却して焼戻し処理することで、フェライト-焼戻しマルテンサイト-残留オーステナイトの複合組織を形成させるのが好ましい。

なお、以上述べたA1N析出層を形成させる技術は、熱間圧延前の加熱保持条件を調整するものであったが、本実施形態に係る表面処理用鋼板を製造するには、この加熱保持条件を調整する技術を採用しなくても良い。例えば、焼鈍工程において、COやNH<sub>3</sub>を微量混入させたH<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>系といった窒化性元素の雰囲気下で焼鈍することでも製造が可能である。

本実施形態に係る表面処理用鋼板に施す電気めっきとしては、亜鉛を主成分とする電気亜鉛系めっきが好適である。例えば、純亜鉛電気めっきの他、Fe、Ni、Co、Mo等の元素を含有する亜鉛合金電気めっき、さらに、これらの亜鉛系電気めっきに無機化合物や有機化合物を分散または共析させた亜鉛系電気めっきが挙げられる。化成処理としては、磷酸亜鉛系化成処理等、一般的な方法が適用可能である。

つまり、本実施形態に係る表面処理用鋼板は、これらの電気めっき、あるいは化成処理が施されても、そのめっきの密着性、付着量ムラ、はじき、及び化成処理による結晶粒の粗大化等が大幅に改善されるのである。

#### 25 [実施例]

表7に示した組成を有する鋼鑄片（スラブ）を、加熱炉で表8に示す条件で加熱保持し、引き続き熱間圧延により2.8mm厚の鋼帯として540～600℃でコイル状に巻取った。その後、酸洗を行って、鋼帯表面の黒皮スケールを除去した。酸洗を施した熱延鋼板の一部は、冷間圧延により1.6mm厚の冷延鋼帯とし、さらに、

800～850℃で焼鈍して400～500℃で過時効処理を施した後に、冷却した。

得られた熱延鋼帯あるいは冷延鋼帯を原板として、公知の方法で、磷酸亜鉛系化成処理、電気純亜鉛めっき、電気亜鉛－ニッケル合金めっき、電気亜鉛－鉄めっきのいずれかを行った。なお、原板についてはAlN析出層の厚さ、AlN析出層中のAlの固溶率についても測定した。電気めっき後の鋼板については、前述したOT曲げ試験を行い、めっき密着性の評価を行った。また、電気めっき性あるいは化成処理性は、外観性として、付着量ムラ等の外観ムラがあるかを目視により判定し、前記基準2に従って評価を行った。

さらに、機械的特性は、前記鋼帯よりJISに規定された5号引張試験片を採取し、引張試験を行って引張り強さ(TS(MPa))及び伸び(E1(%))を測定した。そして、それらの値より $TS \times E1$ を求め、その値が20,000(MPa・%)以上である場合を、その鋼板の強度と延性とが良好なバランスを示すと判断し、機械的特性が良好とした。

表8により、電気めっきを施した本発明例では、めっき密着性、外観性に優れ、且つ良好な機械的特性を示すことが明らかである。また、化成処理を施した本発明例でも、外観性に優れ、且つ良好な機械的特性を示すことが明らかである。

表 7

鋼記号	化学成分(質量%)											備考	
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Nb	Mo	Cu	Ni		
A	0.080	0.60	2.0	0.010	0.008	0.4							適合例
B	0.100	0.03	1.6	0.010	0.007	1.6							適合例
C	0.070	0.20	1.6	0.010	0.008	0.2							適合例
D	0.090	0.04	1.4	0.008	0.006	1.6	0.01	0.03	0.05				適合例
E	0.080	0.06	1.2	0.011	0.009	0.9	0.04		0.1	0.2	0.1		適合例
F	0.060	0.03	1.7	0.00	70.006	0.03							比較例

鋼板 No.	鋼記号	スラブ加熱保持条件				AlN析出層厚さ (μm)	AlN析出層中Al固溶率 ※2 (%)	原板種類	めっき、化成処理種類 ※3	評価			発明例
		加熱保持温度 (°C)	加熱保持時間 (min)	(1) 式 ※1 左辺の値	スラブ加熱雰囲気中 O <sub>2</sub> 濃度 (vol%)					外観性評価	めっき密着性評価	機械的特性	
1	A	1200	30	4200	1.5	0.3	20	cold	Zn	△	△	良好	発明例 1
2	A	1200	40	5600	1.5	1	20	cold	Zn	○	○	良好	発明例 2
3	A	1250	40	7600	1.5	4	20	cold	Zn-Ni	○	○	良好	発明例 3
4	A	1250	40	7600	1.5	4	20	cold	Zn-Fe	○	○	良好	発明例 4
5	A	1250	40	7600	10	6	20	cold	磷酸亜鉛系化成処理	○	—	良好	発明例 5
6	A	1250	40	7600	8	5	20	cold	Zn	○	○	良好	発明例 6
7	B	1250	40	7600	10	3	22	cold	Zn	○	○	良好	発明例 7
8	C	1250	40	7600	1.5	5	10	cold	Zn	○	○	良好	発明例 8
9	D	1250	40	7600	1.5	4	22	cold	Zn	○	○	良好	発明例 9
10	E	1250	40	7600	15	6	21	cold	Zn	○	○	良好	発明例 10
11	A	1250	40	7600	0.1	0	—	cold	Zn	×	×	良好	比較例 1
12	F	1250	40	7600	3	0	—	cold	Zn	○	○	不良	比較例 2
13	A	1200	40	5600	1.5	2	20	Hot	Zn	○	○	良好	発明例 11
14	A	1200	40	5600	1.5	2	20	Hot	磷酸亜鉛系化成処理	○	—	良好	発明例 12
15	A	1050	30	-300	2	0	—	cold	Zn	×	×	良好	比較例 3

※1 : (1) 式左辺値 = [加熱保持温度 - (1050 + 25Al)] × 加熱保持時間  
 ※2 : Al 固溶率 (%) = AlN 析出層の地鉄中 Al 濃度 / 鋼板板厚方向中心部の Al 濃度 × 100  
 ※3 : Zn は電気純亜鉛めっき、Zn-Ni は電気亜鉛-ニッケルめっき、Zn-Fe は電気亜鉛-鉄めっき

## (3) 第3の実施形態

次に、本発明に係る第3の実施形態として、高強度鋼板および高強度溶融亜鉛めっき鋼板原板となる鋼板の成分組成について説明する。なお、本実施形態も、鋼中の各元素の含有量は単に%と記し、全て質量%を意味するものとする。

## 5 [Al : 0.1以上3.0%未満]

第1実施形態と同様の理由で、Al含有量を上記の範囲とする。

## [C : 0.03~0.25%]

Cは、所望の組織を確保するために、0.03%以上含有させることが必要である。しかし、C量が多くなると溶接性が劣化するため、上限は0.25%以下に制限する。

## 10 [Si : 0.001~1.0%]

Siは、所望の強度と組織を得るために、0.001%以上添加する。また、SiはAlと同様に表層において内部酸化物として存在していれば、表面処理性の問題は回避できる。しかし、鋼中のSi含有量が1.0%を超えると、Siが表層において鋼板内部で酸化物として存在しても、表面処理を行った後の塗装後耐食性が悪くなる。

## 15 そのため、上限は1.0%とする。

## [Mn : 0.5~3.0%]

Mnは、所望の強度を得るために、0.5%以上添加する。しかし、添加量が3%を上回ると溶接性が劣化するので、3.0%以下に制限する。

## [P : 0.001~0.10%]

## 20 Pは、深絞り性を劣化せずに高強度化することができる元素であるが、過剰な添加は合金化を遅延したり、二次加工脆性を劣化させたりするので、0.10%以下に制限する。下限値は、不可避的に含有されるレベルである0.001%とする。

本発明の鋼板は、上記必須成分のほか、必要に応じて下記の成分を含有させることができる。

## 25 [Mo : 0.01~1.0%、Nb : 0.005~0.2%]

MoおよびNbは、地鉄組織の細粒化と、再結晶を遅延させて昇温過程での内部酸化を促進して表面濃化を抑制する効果があり、良好な表面処理性やめっき密着性を得るためには複合して添加することが好ましい。しかし、複合添加する場合、Moは、1.0%を超えると熱延板の表面性状が劣化する傾向が見られ、0.01%未満

だと効果が少ない。一方、Nb は、0.2%を超えると硬度が上昇して圧延性が劣化する傾向が見られ、0.005%未満だと効果が少ない。そのため、Mo : 0.01~1.0%、Nb : 0.005~0.2%とするのが好ましい。

[Cu : 0.01~0.5%、Ni : 0.01~1.0%、Mo : 0.01~1.0%]

5 Cu, Ni および Mo は、良好なめつき密着性を得るために好ましい元素であるが、複合添加されることにより初めて焼鈍時の内部酸化を促進して表面濃化を抑制する効果が発揮される。しかし、多量の添加は熱延板の表面性状を劣化する傾向が見られるので、それぞれの添加量は、Cu : 0.01~0.5%、Ni : 0.01~1.0%、Mo : 0.01~1.0%を満たすことが必要である。

10 その他の成分としては、自動車用鋼板等として用いることを考慮し、強度-延性バランスを向上するため、必要に応じて、Ti : 0.15%以下、Cr : 1%以下、B : 0.001~0.005%の範囲で含有しても良い。

上述した元素以外の残部は、Fe および不可避的不純物であることが好ましい。

次いで、本実施形態に係る高強度鋼板および高強度溶融亜鉛めつき鋼板が有すべき内部酸化層について説明する。

本実施形態においては、酸化層は鋼板の表面ではなく、地鉄表面直下にいわゆる内部酸化層として生成せしめることが必要である。酸化物が鋼板表面に存在する量が多くなると表面処理性やめつき密着性のほか、溶接性等や塗装後耐食性等が劣化するからである。ここで、上記内部酸化層が存在する表面直下の領域(表層部)は、鋼板表面から概ね0.1~100  $\mu$ mまでの範囲であることが好ましい。Al 20 酸化物の存在する領域の厚みが0.1  $\mu$ m未満では、酸化物の生成量が少な過ぎて、Al の表面酸化を抑制できず、一方、100  $\mu$ mを超えると鋼板自体の機械的特性の劣化が懸念される。

また、内部酸化させることにより、Al 酸化物は、地鉄表面直下の結晶粒内に内部酸化層として存在するほか、結晶粒界にも多く存在するようになる。この結晶粒界に存在する Al 酸化物は、粒界から進行しやすい腐食反応を抑制する効果があり、また、粒内に存在する酸化物も、粒界から粒内への腐食反応の進行を抑える効果がある。このメカニズムの詳細は不明であるが、上記効果は、他の酸化物との共存によって更に高められるので、Fe, Si, Mn, P等の酸化物と共存させるこ 25



とが、耐食性の向上にとって好ましい。これらの元素の酸化物としては、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MnSiO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$ 及び $\text{P}_2\text{O}_5$ 等が挙げられる。

また、これら酸化物が共存することによりプレス加工時のめっき密着性が向上する。これは酸化物層が適量存在することで、加工時の圧縮応力を吸収する作用があるものと推定される。そのため、A1だけでなく、他の酸化物が共存することがめっき密着性のさらなる向上には効果的である。

さらに、A1酸化物を内部酸化層として存在させることで、スポット溶接性を向上することができる。これは、溶接性を劣化させるA1が、鋼板表面で酸化させることなく鋼中に酸化物として固定されることにより、地鉄表層部における実質的な固溶A1量が低減し、溶接性が改善されるためと考えられる。

以上説明したように、本実施形態の鋼板においては、鋼板表面の直下に内部酸化層を存在させる必要があり、上記効果を得るためには、その酸化物量は片面当たり  $0.01\text{g}/\text{m}^2$  以上であることが必要である。一方、酸化物量が、 $1.0\text{g}/\text{m}^2$  を超えると内部酸化が進み過ぎるため、表面処理性やめっき密着性等が劣化するようになる。さらに、表面荒れにより外観を損ねたり耐食性が劣化したりする。

なお、上記内部酸化物量は、めっき層等の表面処理層がある場合はこれらを除去した後、鋼中酸素量を測定することで得ることができる。ここで、めっき層の除去する方法は、 $20\text{wt}\%\text{NaOH}-10\text{wt}\%$  トリエタノールアミン水溶液と  $35\text{wt}\%\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液とを体積比 195 : 7 で混合した溶液やインヒビターを含有した希HCl溶液でも可能であり、その他の酸・アルカリを用いてもよい。但し、めっき層除去後、鋼板表面が酸化しないように注意する必要がある。また、鋼中酸素量を測定するには、鋼板母材の酸素量を差し引く必要があるため、めっき層を除去後、表裏の表層部を  $100\mu\text{m}$  以上機械研磨した試料についての鋼中酸素量を差し引いて、表層部のみの酸化物量を算出し、単位面積あたりに換算して内部酸化物量を得る。鋼中酸素量は、例えば、「インパルス炉溶融-赤外線吸収法」で測定することができる。酸化物の種類同定は、鋼板断面の抽出レプリカを採取し、TEM観察やEDXで分析することで可能である。但し、生成量が少なく同定が困難な場合は、 $\text{Br}_2$ -メタノール法で抽出し、ICP法分析を行ってもよい。

上記内部酸化層は、熱延後の巻取温度(CT)を  $640^\circ\text{C}$  以上の高温とするか、あ

るいは連続焼鈍ライン(CAL)又は溶融亜鉛めっきライン(CGL)を用いて焼鈍を施し、焼鈍炉内の雰囲気露点(DP)をやや高めに設定することにより生成させることができる。内部酸化層の生成は、前者の場合には、黒皮スケールから供給される酸素によって引き起こされ、後者の場合には、雰囲気内の $H_2O$ が鋼板表面で分解して生成した酸素によって引き起こされる。したがって、熱延後のCTを低くしたい場合には、焼鈍炉内で内部酸化させることができる。特に、Alは内部酸化しやすいため、通常露点(DP=-40~-30°C)程度でも酸化が起こり、添加量が2%近い多量の場合でも、表面濃化が十分に抑制される。但し、露点が一50°C未満となると、内部酸化は起こり難くなる。そのため、高CTで巻き取る場合には、焼鈍時の雰囲気露点は問わないが、低CTで巻き取る場合には、露点を-45°C以上、好ましくは-40°C以上に設定するのが好ましい。また、表層のSi, Mn, Pについても、高CT化あるいは連続焼鈍時の露点制御により内部酸化し、上述した酸化物として表面直下の地鉄内に存在することとなる。

以上説明した高CT化あるいは連続焼鈍時露点制御により、本発明の高強度鋼板を製造できる。さらに本発明の高強度鋼板に対して溶融亜鉛めっきを施せば、本実施形態の溶融亜鉛めっき鋼板が製造できる。

次いで、本実施形態の鋼板を製造する際の焼鈍および溶融亜鉛めっきの好適条件について説明する。

連続焼鈍ライン(CAL)における焼鈍条件は、 $(\alpha + \gamma)$  2相域の温度に加熱して再結晶を行わせた後、350~500°Cで2分以上の過時効処理を行うことにより、オーステナイト中にCを濃化させ、ベイナイト変態させることが高強度化の観点からは好ましい。また、溶融亜鉛めっきを施す場合には、上記の再結晶、過時効処理を行った鋼板に対して溶融亜鉛めっきを施してもよいし、溶融亜鉛めっきライン(CGL)において、上記2相域焼鈍を行った後、引き続き、溶融亜鉛めっき処理を施してもよい。なお、溶融亜鉛めっき鋼板の場合には、CALにおいて上記2相域焼鈍を行った後、40°C/sec以上で300°C以下まで急冷してフェライトとマルテンサイト相からなる焼入組織とし、その後、CGLで再度、725~840°Cで焼鈍後、5°C/sec以上で冷却して焼戻し処理し、フェライト-焼戻しマルテンサイト-残留オーステナイト相の複合組織を形成させた上で、引き続き溶融亜鉛

めっきを施す2回焼鈍法を採用すると、特に高強度高延性の溶融亜鉛めっきとすることが可能である。

CALおよびCGLの焼鈍炉は、いわゆる全還元性雰囲気のアールラジアントチューブ加熱タイプ(RTH)の炉でも良く、また、昇温過程については、無酸化炉(NOF)、直火型加熱炉(DFE)タイプの炉でも構わない。

本実施形態を溶融亜鉛めっき鋼板に適用する場合のめっき方法は、公知の方法で行うことができる。例えば、浴温は440~500℃とし、浴中Al濃度は、合金化処理を行う場合は0.10~0.20%、行わない場合は0.14~0.24%程度とするのが好ましい。Al濃度が低過ぎると、いずれの場合もめっき密着性が劣化し、一方、高過ぎると、非合金の場合は溶接性が劣化し、合金化する場合は合金化の遅延が起こる。さらに、耐食性を向上させるために、浴中にMgを添加しても良い。めっき付着量は、特に限定されないが、耐食性及びめっき付着量を制御する観点からは10g/m<sup>2</sup>以上が好ましく、加工性の観点から120g/m<sup>2</sup>以下が好ましい。

溶融亜鉛めっきに続き、必要に応じて合金化処理を施すことができる。合金化処理を行う場合の温度は、460~550℃の範囲で行うのが好ましい。460℃未満では合金化の進行が遅く、550℃以上では過合金となり、めっき層と地鉄との界面に生成する固くて脆いZn-Fe合金層が生成し過ぎてめっき密着性が劣化するだけでなく、残留オーステナイト層が分解して、強度-延性バランスも劣化する。なお、合金化処理した後のめっき層中のFe含有量が7%未満では、めっき層表面に柔らかいZn-Fe合金層が形成され摺動性が劣化する。一方、15%を超えると、めっき層中の地鉄界面に固くて脆いFe-Zn合金層が形成され、めっき密着性が劣化するため好ましくない。

なお、本実施形態の高強度鋼板に対して、上記溶融亜鉛めっきだけでなく、溶融Zn-5%Alめっき、溶融Zn-55%Alめっき、溶融Alめっき等を施すことも可能である。また、本実施形態を適用する鋼板は、所望の機械的特性が確保できれば、冷延、熱延鋼板を問わない。

#### [実施例1]

表9に示した成分組成を有する鋼スラブを、加熱炉で1150℃×25分加熱した後、2.8mmまで熱間圧延を行い、450~780℃で巻き取り、熱延鋼帯とした。その

後、酸洗して黒皮スケールを除去し、1.4mm まで冷間圧延した後、800～850℃で再結晶焼鈍後、400～500℃で過時効処理を行う連続焼鈍を施し、冷延鋼帯とした。

- この冷延鋼帯に対し、各種表面処理、すなわち、電気 Zn めっきあるいは電気 Zn-Ni めっきあるいは磷酸亜鉛化成処理を行い、外観、めっき密着性(電気めっきの場合のみ)、耐食性(磷酸亜鉛化成処理の場合のみ)の評価を行った。なお、電気メッキの付着量は 20g/m<sup>2</sup>、化成処理は 2g/m<sup>2</sup>とした。

表 9

鋼No.	化学成分 (mass%)									備考
	C	Si	Mn	P	Al	Cu	Ni	Mo	Nb	
1	0.08	0.01	1.6	0.01	2.0	—	—	—	—	発明鋼
2	0.09	0.3	1.7	0.009	1.5	—	—	—	—	発明鋼
3	0.10	0.6	1.8	0.03	0.4	—	—	—	—	発明鋼
4	0.07	0.1	1.4	0.0012	1.3	0.2	0.1	0.1	—	発明鋼
5	0.11	0.2	1.9	0.0013	1.8	—	—	0.05	0.03	発明鋼
6	0.06	<u>1.6</u>	1.9	0.02	0.2	—	—	—	—	比較鋼
7	0.075	0.8	1.8	0.011	<u>0.01</u>	—	—	—	—	比較鋼

上記のようにして得た鋼板の特性の評価は、下記の要領で行った。

外観評価：目視で不めっきや付着ムラなどの有無を観察し、欠陥がないものを良好(O)と判断した。

- 10 めっき密着性：電気めっきを施した鋼板に対してボールインパクト試験を行った後、加工部にセロハンテープを貼り付けてから剥がして、めっき層剥離の有無を目視観察し、めっき層の剥離無しをO、めっき層が少し剥離を△、めっき層が著しく剥離を×として評価した。

- 15 耐食性試験：上記磷酸亜鉛化成処理を施した鋼板に対して、電着塗装を行い、カッターナイフでクロスカットを施した後、5%NaCl、55℃塩水中に 240hr 浸漬してから取り出して乾燥し、クロスカット部をテープ剥離し、剥離幅を測定した。そして、剥離幅が 3.5mm 未満を良好(O)、3.5～4mm 未満をやや良好(△)、4mm 以上を不良(×)として評価した。

また、表面処理を施す前の冷延鋼板に対して、溶接性の評価を下記の要領で行

った。

溶接性試験：2枚の試験片を、溶接電極としてドーム型先端径6mmφを使用し、電極加圧力4.3kN、溶接電流8kA、squeeze time:25サイクル、setup time:3サイクル、welding time:13サイクル、holding time:1サイクルの条件でスポット溶接し、その後、JIS Z3136に準拠した引張剪断試験における引張最大荷重(TSS)とJIS Z3137に準拠した十字引張試験における引張最大荷重(CTS)を測定した。そして、延性比(CTS/TSS)が0.25以上で、かつ、引張荷重(TSS)が板厚1.4mmの場合の基準引張剪断荷重(11062N)以上のものを優(O)とし、これらに満たないものを劣(X)と評価した。

10 さらに、表面処理を施す前の冷延鋼板に対して、前述の方法により内部酸化物量を測定するとともに、内部酸化物の同定を行った。なお、酸化物が表面から0.1μm以上までの範囲に存在する場合を酸化物有りとした。

上記の試験結果をまとめて表10に示す。この表から明らかなように、本発明の高強度鋼板は、Al及びSiを多量に含有するにも関わらず、いずれも表面処理  
15 性、めっき性、スポット溶接性、塗装後耐食性に優れていることが判る。

表 1 0

区分	No.	鋼 No.	圧延 C T (°C)	CAL 焼鈍温度 (°C)	CAL 露点 (°C)	表層酸化物層の有無	Al酸化物の有無	他の酸化物	酸化量 (G/m <sup>2</sup> )	表面処理	外観	めつき密着性	耐食性 (腐食剥離層) (mm)	溶接性
実 施 例	1	1	450	800	-40	有り	有り	MnO	0.01	電気亜鉛めっき	○	○	—	○
	2	1	450	800	-40	有り	有り	MnO	0.01	電気Zn-Niめっき	○	○	—	○
	3	1	450	800	-40	有り	有り	MnO	0.01	磷酸亜鉛化成処理	○	—	○(2.1)	○
	4	2	450	800	-30	有り	有り	SiO <sub>2</sub> , MnSiO <sub>3</sub>	0.02	磷酸亜鉛化成処理	○	—	○(2.3)	○
	5	3	450	800	-30	有り	有り	SiO <sub>2</sub> , MnSiO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	磷酸亜鉛化成処理	○	—	○(1.6)	○
	6	4	450	800	-30	有り	有り	SiO <sub>2</sub> , MnSiO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	磷酸亜鉛化成処理	○	—	○(1.8)	○
	7	5	450	800	-30	有り	有り	SiO <sub>2</sub> , MnSiO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	磷酸亜鉛化成処理	○	—	○(3.1)	○
	8	1	780	800	-40	有り	有り	MnO	1.2	磷酸亜鉛化成処理	○	—	△(3.8)	○
比 較 例	1	2	450	800	-60	無し	無し	無し	0	磷酸亜鉛化成処理	付着ムラ有り	—	×(5.4)	×
	2	3	450	800	-60	無し	無し	無し	0	磷酸亜鉛化成処理	付着ムラ有り	—	×(6.5)	×
	3	6	450	800	-5	有り	有り	SiO <sub>2</sub> , MnSiO <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.3	磷酸亜鉛化成処理	付着ムラ若干有り	—	×(6.4)	○
	4	7	450	800	-30	有り	無し	SiO <sub>2</sub> , MnSiO <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	磷酸亜鉛化成処理	○	—	×(8.0)	○

## [実施例 2]

実施例 1 と同じ表 9 に示した成分組成を有する鋼スラブを、加熱炉で 1150°C、25 分加熱した後、2.8mm まで熱間圧延を行い、450~780°C で巻き取り、熱延鋼帯とした。その後、酸洗して黒皮スケールを除去し、1.2mm まで冷間圧延した後、

5 CGL にて、表 1 2 に示す条件で焼鈍を施した後、引き続き、熔融亜鉛めっき処理を施し、必要に応じて 450~570°C で合金化処理を行った。めっき浴の温度は 450~460°C に保持し、浴組成は、Al を 0.13~0.20mass% 含有した Zn 浴の他、5mass% Al-Zn 浴、4mass% Al-1.5mass% Mg-Zn 浴の 3 種を用いた。また、めっき付着量は、ガスワイピングにより片面当たり  $50 \pm 5 \text{ g/m}^2$  に調節した。

10 得られた熔融亜鉛めっき鋼板について、実施例 1 と同様にして内部酸化量、酸化物の同定を行うとともに、下記の要領で外観、合金化度(合金化処理を行ったもののみ)、めっき密着性、耐食性について調査した。

合金化度：めっき層を 20wt% NaOH-10wt% トリエタノールアミン水溶液と 35wt%  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液とを体積比 195:7 で混合した溶液で溶解後、溶解液を ICP

15 分析により Fe 含有量(%)を測定することで行った。

外観評価：不めっきやめっきムラの有無を目視で評価した。

めっき密着性：

(非合金化熔融亜鉛めっき鋼板) ボールインパクト試験を行った後、加工部にセロハンテープを貼り付けてから剥がして、めっき層剥離の有無を目視観察し、

20 めっき層の剥離無しを○、めっき層が少し剥離を△、めっき層が著しく剥離を×として評価した。

(合金化熔融亜鉛めっき鋼板) 鋼板の表面にセロハンテープを貼り付けた面を 90°C に曲げ・曲げ戻しをした後、テープ剥離を行い、テープに付着した Zn 量を蛍光 X 線で測定し、このときの Zn のカウント数を、表 1 1 の基準に照らして評

25 価を行った。なお、蛍光 X 線による測定は、Rh 管球を使用し、40kV-50mA、120sec の条件で行った。

耐食性試験：上記方法で製作した鋼板表面に、化成処理、電着塗装処理を施した後、カッターナイフでクロスカットを入れた試験片を、下記の一連の処理を 1 サイクルとする CCT 試験を 50 サイクル実施し、その後、クロスカット部をテー

プ剥離し、塗装膜の剥離幅を測定した。判定は、剥離幅が 4mm 未満を良好 (○) とし、4mm 以上を不良 (×) と評価した。

湿潤 (2 H) → 塩水噴霧 (2 H) → 乾燥 (1 H) → 湿潤 (6 H) → 乾燥 (2 H) → 湿潤 (6 H) → 乾燥 (2 H) → 低温 (3 H)

- 5 また、熔融亜鉛めっき前の冷延鋼板に対して、溶接性の評価を下記の要領で行った。

溶接性試験: 2 枚の試験片を、溶接電極としてドーム型先端径 6 mm φ を使用し、電極加圧力 3.1kN、溶接電流 7kA、squeeze time:25 サイクル、setup time:3 サイクル、welding time:13 サイクル、holding time:1 サイクルの条件でスポット溶接し、その後、JIS Z3136 に準拠した引張剪断試験における引張最大荷重 (T S S) と JIS Z3137 に準拠した十字引張試験における引張最大荷重 (C T S) を測定した。そして、延性比 (C T S / T S S) が 0.25 以上で、かつ、引張荷重 (T S S) が板厚 1.2mm の場合の基準引張剪断荷重 (8787N) 以上のものを優 (○) とし、これらに満たないものを劣 (×) と評価した。

- 15 表 1 1

ランク	蛍光 X 線カウント数	評価
1	0 ~ 500	良
2	500 超 ~ 1000	良
3	1000 超 ~ 2000	不良
4	2000 超 ~ 3000	不良
5	3000 超	不良

20

試験結果をまとめて表 1 2 に示した。この表から、本発明の熔融亜鉛めっき鋼板は、Al 及び Si を多量に含有するにも関わらず、いずれもめっき密着性、スポット溶接性、塗装後耐食性に優れていることが判る。



表 1 2

区分	No.	鋼 No.	圧延 C T (°C)	CAL 焼鈍温度 (°C)	CAL 露点 (°C)	合金化 温度 (°C)	表面酸化物 層の有無	Al酸化物 の有無	他の酸化物	酸化量 (G/m <sup>2</sup> )	めっき種類	合金化 度 (Fe%)	外観	めっき 密着性	耐食性 (腐食剥離幅) (mm)	溶接性
実 施 例	9	1	450	800	-40	500	有り	有り	MnO	0.01	合金化溶融 亜鉛めっき	12	○	○	○(0.8)	○
	10	1	450	800	-45	500	有り	有り	無し	0.006	合金化溶融 亜鉛めっき	10	○	△	○(0.86)	○
	11	1	450	800	-10	500	有り	有り	MnO	0.1	溶融亜鉛 めっき	-	○	○	○(0.9)	○
	12	1	450	800	-40	-	有り	有り	MnO	0.01	溶融5%Al-Zn めっき	-	○	○	○(2.1)	○
	13	1	450	800	-40	-	有り	有り	MnO	0.01	合金化溶融 亜鉛めっき	-	○	○	○(2.1)	○
	14	2	450	800	-30	510	有り	有り	SiO <sub>2</sub> , MnSiO <sub>3</sub>	0.02	合金化溶融 亜鉛めっき	11	○	○	○(0.75)	○
	15	3	450	800	-30	530	有り	有り	SiO <sub>2</sub> , MnSiO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	合金化溶融 亜鉛めっき	9	○	○	○(1.4)	○
	16	4	450	800	-30	500	有り	有り	SiO <sub>2</sub> , MnSiO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	合金化溶融 亜鉛めっき	10	○	○	○(0.76)	○
	17	5	450	800	-30	500	有り	有り	SiO <sub>2</sub> , MnSiO <sub>3</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	合金化溶融 亜鉛めっき	12	○	○	○(0.7)	○
	18	1	780	800	-40	470	有り	有り	MnO	1.2	合金化溶融 亜鉛めっき	10	表面荒れに めっきムラ	△	△(3.7)	○
	5	1	450	800	-60	500	無し	無し	無し	0	合金化溶融 亜鉛めっき	10	不めっき	×	×(4.8)	×
	6	2	450	800	-60	500	無し	無し	無し	0	合金化溶融 亜鉛めっき	11	不めっき	×	×(5.1)	×
	7	3	450	800	-5	510	無し	無し	無し	0	合金化溶融 亜鉛めっき	8	不めっき	×	×(4.1)	×
比 較 例	8	6	450	800	-30	520	有り	有り	SiO <sub>2</sub> , MnSiO <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.3	合金化溶融 亜鉛めっき	8	○	○	×(4.2)	○
	9	7	450	800	-30	520	有り	無し	SiO <sub>2</sub> , MnSiO <sub>3</sub> , Mn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.02	合金化溶融 亜鉛めっき	13	○	○	×(4.3)	○

## 産業上の利用可能性

例えば、自動車業界においては、車体の軽量化による燃費向上、衝突安全性の向上等の観点から、高張力鋼板の使用が急増している。高張力鋼板は、Si、Mn、Ti、Al、Pなどの元素を添加した鋼組成を有しているが、Sの含有量が多くなると、焼鈍したときに、Siの酸化膜が鋼板表面に形成され、化成処理性や電気亜鉛めっき密着性、熔融亜鉛めっき性・めっき密着性等が劣化することが知られている。中でも、Siを多く含有する高強度鋼板を熔融亜鉛めっきする場合、濡れ性が悪くて部分的に熔融亜鉛が付着せずにいわゆる不めっきを起こしたり、プレス加工の際にめっき層が剥離する密着不良が起こったりする。Si含有量を高めずに高延性高張力化する方法として、Alを鋼中に積極的に添加してSi添加量を低減することで、Si添加鋼特有の表面品質劣化を阻止し、同時に残留オーステナイトを安定化させる技術がある。

しかしながら、AlもSiと同様に易酸化性元素であるため、焼鈍時にSiだけでなくAl酸化皮膜が生成するため、Si添加鋼と同様に熔融亜鉛めっき性やめっき密着性の劣化の問題が解決できなかった。

本発明の表面処理鋼板およびその製造方法によると、Alの鋼板表面への拡散を阻止すると同時に、表層部の固溶Al量を低減し、もって、所望の組織と機械的特性を確保することができる。また、表面処理性や熔融亜鉛めっき性、塗装後耐食性および溶接性を向上させることができる。さらに、鋼中Al含有量が高いにもかかわらず、密着性に優れためっき層を有することができる。

## 請求の範囲

1. 質量%で Al : 0.1%以上 3%未満を含有する鋼組成を有する鋼板の表面に表面処理層を有する表面処理鋼板であって、下記AまたはBを満たしていることを特徴とする表面処理鋼板。
- 5
- A : 前記鋼板と前記表面処理層との界面近傍の地鉄側に AlN 析出層が存在している。
- B : 前記鋼板の表面直下の地鉄内に、Al の酸化物が存在している。
2. 前記表面処理層が、熔融亜鉛めっき層であって、質量%で Al : 0.1%~1.0%を含有していることを特徴とする請求項 1 記載の表面処理鋼板。
- 10
3. 前記表面処理層は、さらに質量%で Fe : 7~15%を含有する合金化熔融亜鉛めっき層であることを特徴とする請求項 2 に記載の表面処理鋼板。
4. 前記鋼板と前記表面処理層との界面近傍の地鉄側に AlN 析出層が存在していて、前記 AlN 析出層の厚さが  $1\mu\text{m}$ 以上  $100\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の表面処理鋼板。
- 15
5. 前記鋼組成が、さらに質量%で Si : 0.1%以上、Mn : 0.5%以上のうちから選ばれる 1 種または 2 種を含有することを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の表面処理鋼板。
6. 前記鋼組成が、さらに質量%で Mo : 0.01%以上 1%以下、Nb : 0.005%以上 0.2%以下のうちから選ばれる 1 種または 2 種を含有することを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の表面処理鋼板。
- 20
7. 前記鋼組成が、さらに質量%で Cu : 0.01%以上 0.5%以下、Ni : 0.01%以上 1%以下、Mo : 0.01%以上 1%以下を含有することを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の表面処理鋼板。
- 25
8. 前記鋼組成が、さらに質量%で C : 0.03~0.25%、Si : 0.001~1.0%、Mn : 0.5~3.0%、P : 0.001~0.10%を含有することを特徴とする請求項 2 に記載の表面処理鋼板。
9. 前記地鉄内に、さらに  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{FeSiO}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ 、 $\text{MnSiO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{SiO}_4$  及び  $\text{P}_2\text{O}_5$  から選ばれた 1 種以上の酸化物が存在することを特徴とする請求

項 8 に記載の表面処理鋼板。

1 0. 前記酸化物量が合計で片面当たり  $0.01 \sim 1.0 \text{g/m}^2$  であることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の表面処理鋼板。

5 1 1. 前記鋼組成が、さらに質量%で Mo :  $0.01 \sim 1.0\%$  および Nb :  $0.005 \sim 0.2\%$  を含有することを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の表面処理鋼板。

1 2. 前記鋼組成が、さらに質量%で Cu :  $0.01 \sim 0.5\%$ 、Ni :  $0.01 \sim 1.0\%$ 、Mo :  $0.01 \sim 1.0\%$  を含有することを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の表面処理鋼板。

10 1 3. 前記表面処理層が、熔融亜鉛めっき層であって、且つ、加熱合金化処理されていることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の表面処理鋼板。

1 4. 加熱合金化処理された前記表面処理層中の Fe 含有率が質量%で  $7 \sim 15\%$  であることを特徴とする請求項 1 3 に記載の表面処理鋼板。

15 1 5. 鋼片を加熱保持した後、熱間圧延して得られる鋼板を熔融亜鉛めっきする、表面処理鋼板の製造方法において、前記鋼片を質量%で Al を  $0.1\%$  以上  $3\%$  未満含有する鋼片とし、前記加熱保持を、 $\text{O}_2$  :  $1\text{vol}\%$  以上  $20\text{vol}\%$  以下、 $\text{N}_2$  :  $70\text{vol}\%$  以上を含有する雰囲気中で、下記式 (1) を満たす条件とし、前記熔融亜鉛めっきを、浴温が  $440 \sim 500^\circ\text{C}$ 、浴中 Al 濃度が  $0.14 \sim 0.24$  質量%の亜鉛めっき浴を用いて行うことを特徴とする表面処理鋼板の製造方法。

$$[\text{加熱保持温度}(\text{C}) - (1050 + 25\text{Al})] \times \text{加熱保持時間}(\text{min}) \geq 3000 \quad \dots(1)$$

20 但し、Al : 鋼中の Al 含有量(質量%)である。

1 6. 前記鋼板を、浴温が  $440 \sim 500^\circ\text{C}$ 、浴中 Al 濃度が  $0.10 \sim 0.20$  質量%の熔融亜鉛めっき浴を用いて熔融亜鉛めっきした後、さらに、 $460 \sim 550^\circ\text{C}$  で熔融亜鉛めっき層の合金化処理を施すことを特徴とする請求項 1 5 に記載の表面処理鋼板の製造方法。

25 1 7. 前記熱間圧延と熔融亜鉛めっきとの間で、冷間圧延を行うことを特徴とする請求項 1 5 または 1 6 に記載の表面処理鋼板の製造方法。

1 8. 前記鋼片が、さらに質量%で Si :  $0.1\%$  以上、Mn :  $0.5\%$  以上のうちから選ばれる 1 種または 2 種を含有することを特徴とする請求項 1 5 または 1 6 に記載の表面処理鋼板の製造方法。

19. 前記鋼片が、さらに質量%で Mo : 0.01%以上 1%以下、Nb:0.005%以上 0.2%以下のうちから選ばれる 1 種または 2 種を含有することを特徴とする請求項 15 または 16 に記載の表面処理鋼板の製造方法。

20. 前記鋼片が、さらに質量%で Cu : 0.01%以上 0.5%以下、Ni:0.01%以上 1%以下、Mo : 0.01%以上 1 %以下を含有することを特徴とする請求項 15 または 16 に記載の表面処理鋼板の製造方法。

図 1

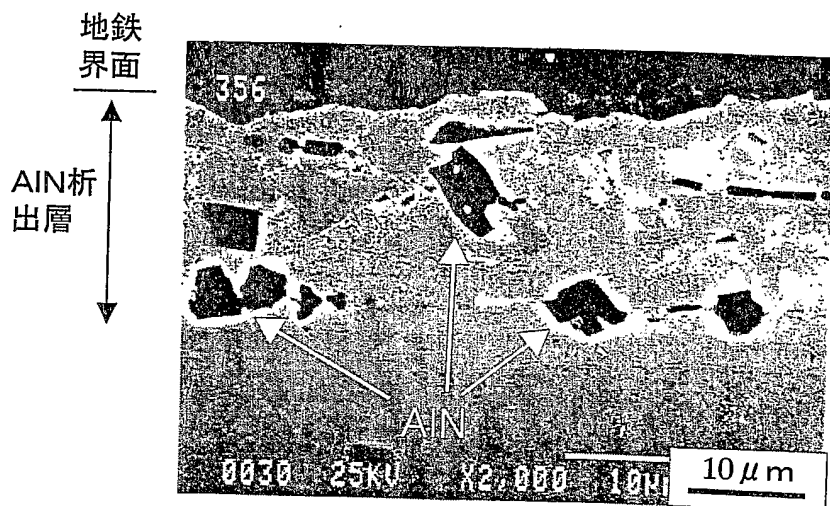


図 2

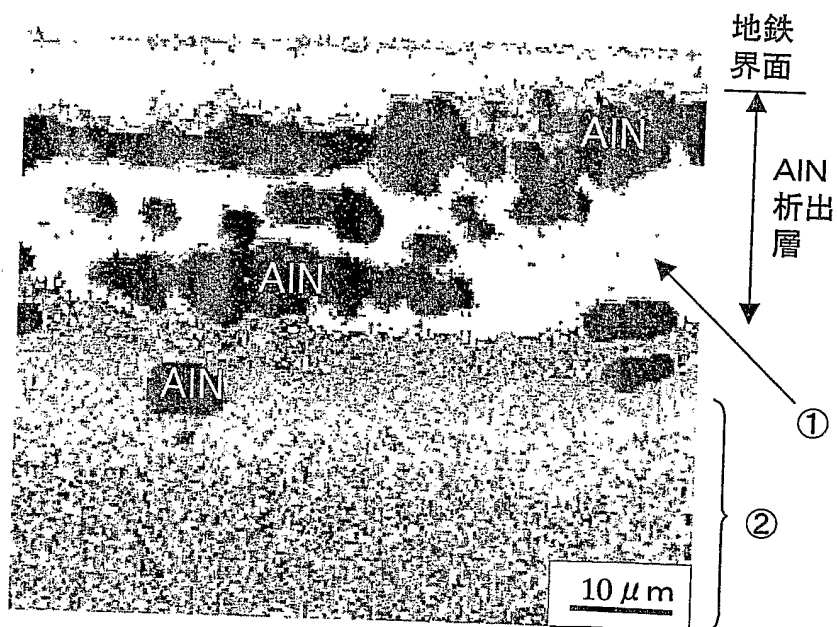
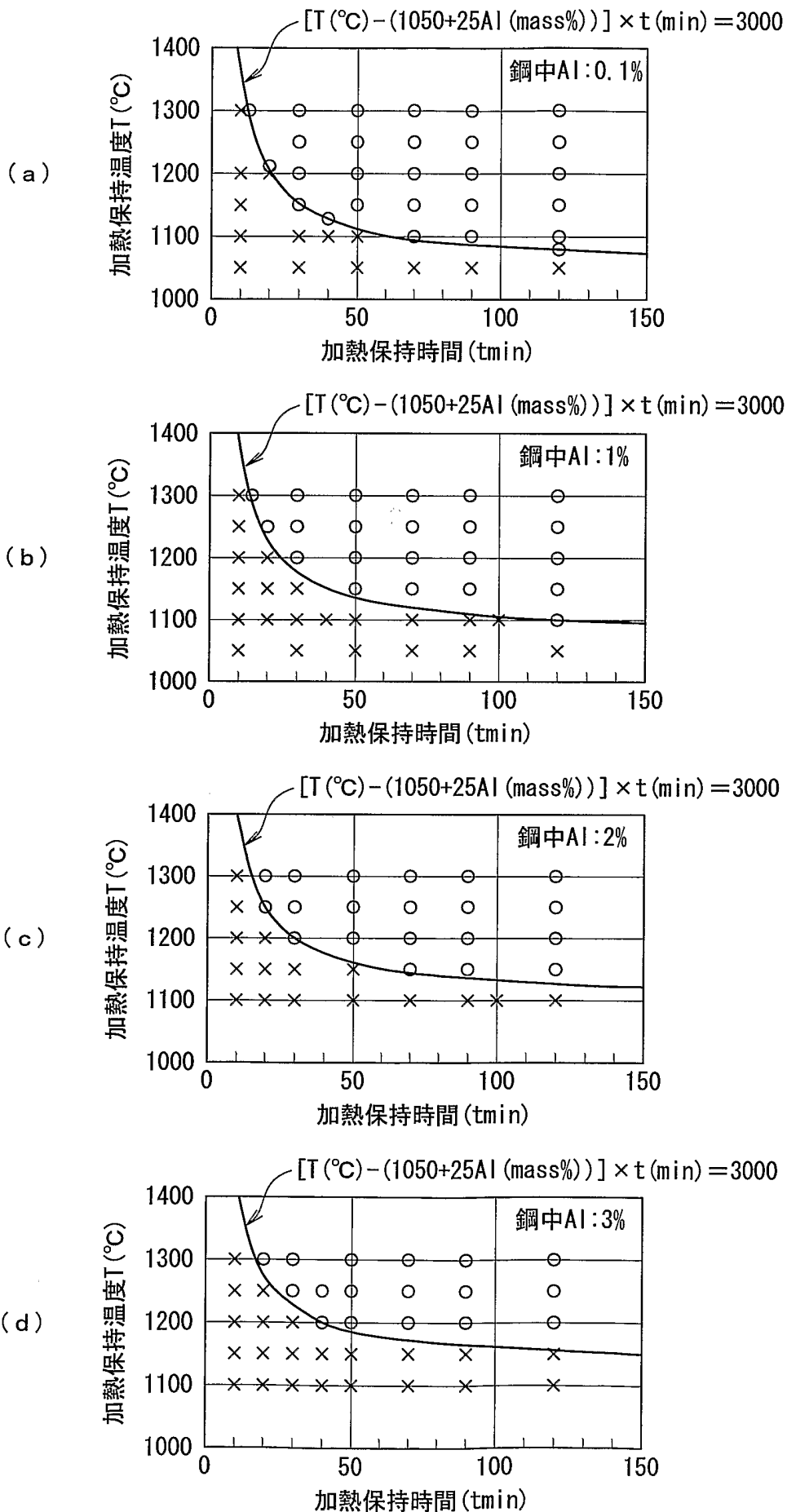


図 3





**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP03/02147

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C2/06, C23C2/28, C23C22/12, C22C38/00, C22C38/06,  
C22C38/58

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)  
Int.Cl<sup>7</sup> C23C2/00-2/40, C23C22/12, C22C38/00, C22C38/06, C22C38/58

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

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 A	JP 2002-47535 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 15 February, 2002 (15.02.02), Claims; page 8, right column, line 48 to page 9, left column, lines 18; table 1 (Family: none)	1-3, 5, 6, 8, 9, 13, 14 4, 7, 10, 11, 12, 15-20
E, X	JP 2003-105492 A (Nippon Steel Corp.), 09 April, 2003 (09.04.03), Claims; page 9, left column, line 10; table 1 (Family: none)	1-3, 5-8, 12-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 29 May, 2003 (29.05.03)	Date of mailing of the international search report 10 June, 2003 (10.06.03)
--	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02147

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 19936151 A (Thyssen Krupp Stahl AG), 08 February, 2001 (08.02.01), Claims; table 4 & WO 01/009396 A1                      & AU 6833200 A & EP 1200635 A1                         & BR 12906 A & CN 1367846 A                         & CZ 20020317 A3 & KR 2037339 A                         & SK 1472002 A3	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))	
Int. Cl <sup>1</sup> C23C 2/06, C23C 2/28, C23C 22/12, C22C 38/00, C22C 38/06, C22C 38/58	
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 (IPC))	
Int. Cl <sup>1</sup> C23C 2/00-2/40, C23C 22/12, C22C 38/00, C22C 38/06, C22C 38/58	
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003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
X	JP 2002-47535 A (住友金属工業株式会社) 2002.02.15, 特許請求の範囲, 第8頁右欄第48行-第9頁左欄第18行, 表1 (ファミリーなし)
A	
EX	JP 2003-105492 A (新日本製鐵株式会社) 2003.04.09, 特許請求の範囲, 第9頁左欄第10行, 表1 (ファミリーなし)
	関連する 請求の範囲の番号
	1-3, 5, 6, 8, 9, 13, 14
	4, 7, 10, 11, 12, 15-20
	1-3, 5-8, 12-14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
29.05.03	10.06.03
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)
日本国特許庁 (ISA/JP)	國方 康伸
郵便番号100-8915	4E 3134
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き). 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 請求の範囲の番号
A	DE 19936151 A (Thyssen Krupp S tahl AG) 2001. 02. 08, 請求の範囲, 表4 & WO 01/009396 A1 & AU 6833200 A & EP 1200635 A1 & BR 12906 A & CN 1367846 A & CZ 20020317 A3 & KR 2037339 A & SK 147200 2 A3	1-20