

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6645273号
(P6645273)

(45) 発行日 令和2年2月14日(2020.2.14)

(24) 登録日 令和2年1月14日(2020.1.14)

(51) Int. Cl.	F 1	
C 2 3 C 2/12	(2006.01)	C 2 3 C 2/12
C 2 3 C 2/28	(2006.01)	C 2 3 C 2/28
C 2 3 C 2/06	(2006.01)	C 2 3 C 2/06
C 2 3 C 2/40	(2006.01)	C 2 3 C 2/40
C 2 2 C 21/06	(2006.01)	C 2 2 C 21/06

請求項の数 9 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-40456 (P2016-40456)	(73) 特許権者	000001258
(22) 出願日	平成28年3月2日(2016.3.2)		J F E スチール株式会社
(65) 公開番号	特開2016-166415 (P2016-166415A)		東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
(43) 公開日	平成28年9月15日(2016.9.15)	(74) 代理人	100147485
審査請求日	平成30年10月12日(2018.10.12)		弁理士 杉村 憲司
(31) 優先権主張番号	特願2015-40649 (P2015-40649)	(74) 代理人	100165951
(32) 優先日	平成27年3月2日(2015.3.2)		弁理士 吉田 憲悟
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72) 発明者	大居 利彦
			東京都品川区大崎一丁目11番2号 J F E 鋼板株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 洋平
			東京都品川区大崎一丁目11番2号 J F E 鋼板株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

鋼板表面にめっき皮膜を有する溶融Al-Zn-Mg系めっき鋼板であって、
前記めっき皮膜は、下地鋼板との界面に存在する界面合金層と該合金層の上に存在する主層とからなり、25~80質量%のAl、0超え且つ1.2質量%未満のSi及び0.1超え~25質量%のMgを含有し、残部がZn及び不可避免的不純物からなる組成を有し、前記主層がSiを含まないことを特徴とする、溶融Al-Zn-Mg系めっき鋼板。

【請求項2】

前記主層がMg-Zn系化合物を含むことを特徴とする、請求項1に記載の溶融Al-Zn-Mg系めっき鋼板。

【請求項3】

前記Mg-Zn系化合物がMgZn₂であることを特徴とする、請求項2に記載の溶融Al-Zn-Mg系めっき鋼板。

【請求項4】

前記めっき皮膜は、0.2~25質量%のCaをさらに含有することを特徴とする、請求項1~3のいずれか1項に記載の溶融Al-Zn-Mg系めっき鋼板。

【請求項5】

前記めっき皮膜は、合計で0.01~10質量%の、Mn、V、Cr、Mo、Ti、Sr、Ni、Co、Sb及びBのうちから選択される一種又は二種以上をさらに含有することを特徴とする、請求項1~4のいずれか1項に記載の溶融Al-Zn-Mg系めっき鋼板。

【請求項6】

25～80質量%のAl、0超え且つ1.2質量%未満のSi及び0.1超え～25質量%のMgを含み、残部がZn及び不可避免的不純物からなり、浴温が600以下であるめっき浴中に、下地鋼板を浸漬させて溶融めっきを施すことを特徴とする、溶融Al-Zn-Mg系めっき鋼板の製造方法。

【請求項7】

前記溶融めっき後の鋼板を、20 /sec以上の平均冷却速度で380まで冷却することを特徴とする、請求項6に記載の溶融Al-Zn-Mg系めっき鋼板の製造方法。

【請求項8】

前記めっき浴は、0.2～25質量%のCaをさらに含有することを特徴とする、請求項6または7のいずれか1項に記載の溶融Al-Zn-Mg系めっき鋼板。

10

【請求項9】

前記めっき浴は、合計で0.01～10質量%の、Mn、V、Cr、Mo、Ti、Sr、Ni、Co、Sb及びBのうちから選択される一種又は二種以上をさらに含有することを特徴とする、請求項6～8のいずれか1項に記載の溶融Al-Zn-Mg系めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、良好な平板部及び端部の耐食性を有するとともに、加工部の耐食性にも優れた溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板及びその製造方法に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

溶融Al-Zn系めっき鋼板は、Znの犠牲防食性とAlの高い耐食性とが両立できているため、溶融亜鉛めっき鋼板の中でも高い耐食性を示す。例えば、特許文献1には、めっき皮膜中にAlを25～75質量%含有する溶融Al-Zn系めっき鋼板が開示されている。そして、溶融Al-Znめっき鋼板は、その優れた耐食性から、長期間屋外に曝される屋根や壁等の建材分野、ガードレール、配線配管、防音壁等の土木建築分野を中心に近年需要が伸びている。

【0003】

溶融Al-Zn系めっき鋼板のめっき皮膜は、主層及び下地鋼板と主層との界面に存在する合金層からなり、主層は、主としてZnを過飽和に含有しAlがデンドライト凝固した部分（-Al相のデンドライト部分）と、残りのデンドライト間隙の部分（インターデンドライト）とから構成され、-Al相がめっき皮膜の膜厚方向に複数積層した構造を有する。このような特徴的な皮膜構造により、表面からの腐食進行経路が複雑になるため、腐食が容易に下地鋼板に到達しにくくなり、溶融Al-Zn系めっき鋼板はめっき皮膜厚が同一の溶融亜鉛めっき鋼板に比べ優れた耐食性を実現できる。

30

【0004】

また、溶融Al-Zn系めっきのめっき皮膜中にMgを含有することで、耐食性のさらなる向上を目的とした技術が知られている。

Mgを含有する溶融Al-Zn系めっき鋼板（溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板）に関する技術として、例えば特許文献2には、めっき皮膜にMgを含むAl-Zn-Si合金を含み、該Al-Zn-Si合金が、45～60重量%の元素アルミニウム、37～46重量%の元素亜鉛及び1.2～2.3重量%の元素ケイ素を含有する合金であり、該Mgの濃度が1～5重量%である、Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板が開示されている。

40

また、特許文献3には、質量%で、Mg：2～10%、Ca：0.01～10%、Si：3～15%を含有し、残部Al及び不可避免的不純物であり、且つMg/Siの質量比特定の範囲にしたAl系めっき系表面処理鋼材が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特公昭46-7161号公報

50

【特許文献2】特許5020228号公報

【特許文献3】特許5000039号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ここで、溶融Al-Zn系めっき鋼板については、上述したように、その優れた耐食性から長期間屋外に曝される屋根や壁などの建材分野に使用されることが多い。そのため、近年の省資源・省エネルギーについての要求から、製品の長寿命化を図るべく、より耐食性に優れた溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板の開発が望まれていた。

また、引用文献1～3に開示された溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板では、めっき主層に生成した Mg_2Si が、耐食性の向上効果があるものの、めっき主層の硬質化を招くことから、曲げ加工を行った際にめっき皮膜が割れてクラックを生じ、結果として加工部の耐食性（加工部耐食性）が劣るといった問題があった。そのため、溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板については、加工部耐食性の改善も望まれていた。

【0007】

本発明は、かかる事情に鑑み、良好な平板部及び端部の耐食性を有するとともに、良好な加工性をもつことで加工部耐食性にも優れた溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板、並びに、該溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく検討を重ねた結果、めっき皮膜を構成する主層（以後、「めっき主層」という場合もある。）中の Mg_2Si については、耐食性向上効果があるものの、めっき主層の硬質化を招き、加工性を低下させること、また、前記主層中に存在する単相Siについては、カソードサイトとなり、周囲のめっき皮膜の溶解を招くことから、いずれもなくす必要があることに着目した。

そして、本発明者らは、さらに鋭意研究を重ね、前記めっき皮膜中に含まれるSi成分の含有量を低減し、前記主層中にSi成分を含まないようにすることによって、前記めっき主層中から Mg_2Si をなくすことができるため、めっき主層の加工性を改善できるとともに、加工部耐食性についても向上でき、また、単相Siをなくすことができるため、平板部及び端部の耐食性についても向上できることを見出した。

【0009】

本発明は、以上の知見に基づきなされたものであり、その要旨は以下の通りである。

1．鋼板表面にめっき皮膜を有する溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板であって、前記めっき皮膜は、下地鋼板との界面に存在する界面合金層と該合金層の上に存在する主層とからなり、25～80質量%のAl、1.2質量%未満のSi及び0.1超え～25質量%のMgを含有し、前記主層がSiを含まないことを特徴とする、溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板。

【0010】

2．前記主層が $MgZn_2$ を含むことを特徴とする、前記1に記載の溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板。

【0011】

3．前記Mg-Zn系化合物が $MgZn_2$ であることを特徴とする、前記2に記載の溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板。

【0012】

4．25～80質量%のAl、1.2質量%未満のSi及び0.1超え～25質量%のMgを含み、残部がZn及び不可避免的不純物からなり、浴温が600以下であるめっき浴中に、下地鋼板を浸漬させて溶融めっきを施すことを特徴とする、溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板の製造方法。

【0013】

5．前記溶融めっき後の鋼板を、20 /sec以上の平均冷却速度で380まで冷却することを特徴とする、前記4に記載の溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板の製造方法。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【0014】

本発明により、良好な平板部及び端部の耐食性を有するとともに、良好な加工性をもつことで加工部耐食性にも優れた溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板、並びに、該溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板の製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明による溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板について、めっき皮膜におけるSiの状態を走査電子顕微鏡のエネルギー分散型X線分光法（SEM-EDX）により示したものである。

【図2】日本自動車規格の複合サイクル試験（JASO-CCT）の流れを説明するための図である。

10

【図3】塗装後耐食性の評価用サンプルを示した図である。

【図4】腐食促進試験（SAE J 2334）のサイクルを示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

（溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板）

本発明の対象とする溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板は、鋼板表面にめっき皮膜を有し、該めっき皮膜は、下地鋼板との界面に存在する界面合金層と該合金層の上に存在する主層からなる。そして、前記めっき皮膜は、25～80質量%のAl、1.2質量%未満のSi及び0.1超え～25質量%のMgを含有し、残部がZn及び不可避免的不純物からなる組成を有する。

20

【0017】

前記めっき皮膜中のAl含有量は、耐食性と操業面のバランスから、25～80質量%とし、好ましくは35～65質量%である。めっき主層のAl含有量が25質量%以上であれば、Alのデンドライト凝固が起こる。これにより、主層は主としてZnを過飽和に含有し、Alがデンドライト凝固した部分（ α -Al相のデンドライト部分）と残りのデンドライト間隙の部分（インターデンドライト部分）からなり、且つ該デンドライト部分がめっき皮膜の膜厚方向に積層した耐食性に優れる構造を確保できる。またこの α -Al相のデンドライト部分が、多く積層するほど、腐食進行経路が複雑になり、腐食が容易に下地鋼板に到達しにくくなるので、耐食性が向上する。極めて高い耐食性を得るためには、主層のAl含有量を35質量%以上とすることがより好ましい。一方、主層のAl含有量が80質量%を超えると、Feに対して犠牲防食作用をもつZnの含有量が少なくなり、耐食性が劣化する。このため、主層のAl含有量は80質量%以下とする。また、主層のAl含有量が65質量%以下であれば、めっきの付着量が少なくなり、鋼素地が露出しやすくなった場合にもFeに対して犠牲防食作用を有し、十分な耐食性が得られる。よって、めっき主層のAl含有量は65質量%以下とすることが好ましい。

30

【0018】

また、Siは下地鋼板との界面に生成する界面合金層の成長を抑制する目的で、耐食性や加工性の向上を目的にめっき浴中に添加され、必然的にめっき皮膜に含有される。具体的には、Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板の場合、めっき浴中にSiを含有させめっき処理を行うと、鋼板がめっき浴中に浸漬されると同時に鋼板表面のFeと浴中のAlやSiが合金化反応し、Fe - Al系及び/又はFe - Al - Si系の化合物を生成する。このFe - Al - Si系界面合金層の生成により、界面合金層の成長が抑制される。

40

ただし、Siは、 Mg_2Si を生成してめっき主層の硬質化を招き、加工性を低下させるという問題や、前記主層中に単相Siとして存在する場合には、カソードサイトとなって周囲のめっき皮膜の溶解を招くという問題がある。そのため、めっき皮膜中のSi含有量は1.2質量%未満とし、より確実に単相Siをなくすという点からは、Si含有量を0.6質量%未満とすることが好ましい。

【0019】

そして、本発明では、前記めっき主層がSiを含まないことを特徴とする。前記主層中にSiが存在しない場合、上述した、 Mg_2Si や単相Siが生成することもないため、所望の耐食

50

性及び加工部耐食性を実現できる。

上述したように、めっき皮膜中のSiは、Fe - Al系及び/又はFe - Al - Si系の化合物を生成するために用いられるので、めっき皮膜中のSiの含有量を1.2質量%未満と低減することで、前記主層中からSiをなくすことができる。

ここで、本発明でいう単相Siとは、単独で相を形成しているSiのことであり、前記主層中のSiのうち、Al、Zn、Mg、Fe等と化合物を形成しているSiや、Al、Zn、Mg、Fe等及びその化合物中に固溶したSiを除いたものである。

【0020】

図1は、本発明の溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板について、加工部のSiの存在状態をSEM-EDXにより示したものであるが、本願発明の溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板では、めっき皮膜の合金層中のみSiが存在していることがわかる。

10

また、本発明において、前記主層中にSiが含まれないことを確認するためには、前記主層のX線回折を用いる。つまり、該X線回折によって、Siのピークが検出されなければ、その主層は、Siを含んでいないものとしている。なお、前記X線回折の条件については、特に限定はされない。例えば、電圧：30kV、電流：10mA、CuK管球（波長：0.154nm）、測定角度 2θ ：10~90°の条件下で実施できる。

【0021】

さらに、前記めっき皮膜は、Mgを0.1超え~25質量%含有する。前記めっき主層が腐食した際、腐食生成物中にMgが含まれることとなり、腐食生成物の安定性が向上し、腐食の進行が遅延する結果、耐食性が向上するという効果がある。

20

ここで、前記めっき皮膜のMg含有量を0.1質量%超えとしたのは、0.1質量%超えとすることで、Mgによる腐食遅延効果を得ることができるからである。一方、前記Mgの含有量を25質量%以下としたのは、含有量25質量%以下とすることで、効果が飽和することなく、製造コストの上昇を抑え、めっき皮膜の組成管理を容易に行えるためである。

【0022】

また、前記Mgは、めっき主層において、MgZn₂等のMg及びZnを含む化合物（Mg - Zn系化合物）を生成することが好ましい。前記めっき主層におけるMgは、Siと結合してMg₂Siを生成する以外には、Alに固溶するか、Znと結合してMgZn₂等のMg - Zn系化合物を生成して存在するのみである。そのため、Mg - Zn系化合物が存在することで前記Mg₂Siの生成を抑制できる。

30

【0023】

また、めっき皮膜中にMgを5質量%以上含有することで、本発明で課題とする塗装後耐食性の改善が可能となる。Mgを含まない従来の溶融Al - Zn系めっき鋼板のめっき層が大气に触れると、Al相の周囲に緻密、且つ安定なAl₂O₃の酸化膜が直ぐに形成され、この酸化膜による保護作用によってAl相の溶解性はインターデンドライト中のZnリッチ相の溶解性に比べ非常に低くなる。この結果、従来のAl - Zn系めっき鋼板を下地に用いた塗装鋼板は、塗膜に損傷が生じた場合、傷部を起点に塗膜/めっき界面でZnリッチ相の選択腐食を起こし、塗装健全部の奥深くに向けて進行して大きな塗膜膨れを起こすことから、塗装後耐食性が劣る。一方、Mgを含有した溶融Al - Zn系めっき鋼板を下地に用いた塗装鋼板の場合、インターデンドライト中に析出するMg₂Si相やMg-Zn化合物（MgZn₂、Mg₃₂(Al,Zn)₄₉等）が腐食の初期段階で溶け出し、腐食生成物中にMgが取込まれる。Mgを含有した腐食生成物は非常に安定であり、これにより腐食が初期段階で抑制されるため、従来のAl - Zn系めっき鋼板を下地に用いた塗装鋼板の場合に問題となるZnリッチ相の選択腐食による大きな塗膜膨れを抑制できる。その結果、めっき層にMgを含有させた溶融Al - Zn系めっき鋼板は優れた塗装後耐食性を示す。Mgが5質量%以下の場合には、腐食時に溶け出すMgの量が少なく、上記に示した安定な腐食生成物が十分に生成されないことから、塗装後耐食性が向上しないおそれがある。逆に、Mgが10質量%超えの場合には、効果が飽和するだけでなく、Mg化合物の腐食が激しく起こり、めっき層全体の溶解性が過度に上昇する結果、腐食生成物を安定化させても、その溶解速度が大きくなるため、大きな膨れ幅を生じ、塗装後耐食性が劣化するおそれがある。よって、優れた塗装後耐食性を安定的に得るた

40

50

めには、Mgを5超え～10質量%の範囲で含有させることが好ましい。

【0024】

さらに、より優れた耐食性を得る点からは、前記めっき皮膜にCaをさらに含有することが好ましい。さらに、前記めっき皮膜がCaをさらに含有する場合には、合計含有量が0.2～25質量%であることが好ましい。上記合計含有量とすることで、十分な腐食遅延効果を得ることができ、効果が飽和することもないためである。

【0025】

さらにまた、前記MgやCaと同様に、腐食生成物の安定性を向上させ、腐食の進行を遅延させる効果を奏することから、前記主層は、さらにMn、V、Cr、Mo、Ti、Sr、Ni、Co、Sb及びBのうちから選択される一種又は二種以上を、合計で0.01～10質量%含有することが

10

【0026】

なお、前記界面合金層は、下地鋼板との界面に存在するものであり、前述の通り、鋼板表面のFeと浴中のAlやSiが合金化反応して必然的に生成するFe-Al系及び/又はFe-Al-Si系の化合物である。この界面合金層は、硬くて脆いため、厚く成長すると加工時のクラック発生の起点となることから可能な限り薄いことが好ましい。

【0027】

ここで、前記めっき皮膜の界面合金層及び主層は、研磨及び/又はエッチングしためっき皮膜の断面を、走査型電子顕微鏡等を用いることによって観察できる。断面の研磨方法やエッチング方法はいくつか種類があるが、一般的にめっき皮膜断面を観察する際に用い

20

られる方法であれば特に限定はされない。また、走査型電子顕微鏡での観察条件は、例えば加速電圧15kVで、反射電子像にて1000倍以上の倍率であれば、界面合金層及び主層を明確に観察することが可能である。

また、主層中に、Mgや、Ca、Mn、V、Cr、Mo、Ti、Sr、Ni、Co、Sb及びBのうちから選択される一種又は二種以上が存在するか否かについては、例えばグロー放電発光分析装置でめっき皮膜を貫通分析することにより確認することができる。ただし、グロー放電発光分析装置を用いるのはあくまでも一例であり、前記主層中のMgや、Ca、Mn、V、Cr、Mo、Ti、Sr、Ni、Co、Sb及びBの有無・分布を調べることができる方法であれば、他の方法を用いることも可能である。

【0028】

30

また、上述したCa、Mn、V、Cr、Mo、Ti、Sr、Ni、Co、Sb及びBのうちから選択される一種又は二種以上は、前記主層中において、Zn、Al及びSiから選択される一種又は二種以上と金属間化合物を生成していることが好ましい。めっき皮膜を形成する過程において、-Al相がZnリッチ相より先に凝固するため、前記めっき主層において金属間化合物は凝固過程で -Al相から排出されてZnリッチ相に集まる。Znリッチ相は -Al相より先に腐食するため、腐食生成物中にCa、Mn、V、Cr、Mo、Ti、Sr、Ni、Co、Sb及びBのうちから選択される一種又は二種以上が取り込まれることになる。この結果、より効果的に腐食の初期段階における腐食生成物の安定化を図れる。

【0029】

なお、前記Mgや、Ca、Mn、V、Cr、Mo、Ti、Sr、Ni、Co、Sb及びBのうちから選択される一種又は二種以上が、Zn、Al及びSiから選択される一種又は二種以上と金属間化合物を生成しているか否かを確認する方法としては、次の方法がある。めっき鋼板の表面から広角X線回折によってこれらの金属間化合物を検出する方法、若しくは、めっき皮膜の断面を透過電子顕微鏡中で電子線回折によって検出する方法等が用いられる。また、これら以外の方法でも、前記金属間化合物を検出できる方法であれば、いずれの方法を用いても構わない。

40

【0030】

なお、本発明の溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板のめっき皮膜の膜厚は、15 μ m以上27 μ m以下であることが好ましい。一般的に、前記めっき皮膜が薄いほど、耐食性が悪化する傾向にあり、厚いほど、加工性が劣化する傾向があるためである。

50

【0031】

さらに、本発明の溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板は、その表面に、化成処理皮膜及び/又は塗膜をさらに備える表面処理鋼板とすることもできる。

【0032】

なお、本発明の溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板に用いられる素地鋼板については特に限定されず、通常の溶融Al - Zn系めっき鋼板に用いられる鋼板と同様の鋼板のみならず高張力鋼板等についても用いることができる。

【0033】

(溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板の製造方法)

次に、本発明の溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板の製造方法について説明する。

本発明の溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板の製造方法は、25～80質量%のAl、1.2質量%未満のSi及び0.1超え～25質量%のMgを含み、残部がZn及び不可避的不純物からなり、浴温が600 以下であるめっき浴中に、下地鋼板を浸漬させて溶融めっきを施すことを特徴とする。

かかる製造方法によって、良好な平板部及び端部の耐食性を有するとともに、加工部耐食性にも優れた溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板を製造できる。

【0034】

本発明の溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板の製造方法では、特に限定はされないが、連続式溶融めっき設備において製造を行う方法が通常採用される。

【0035】

本発明の溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板に用いられる下地鋼板の種類については、特に限定はされない。例えば、酸洗脱スケールした熱延鋼板若しくは鋼帯、又は、それらを冷間圧延して得られた冷延鋼板若しくは鋼帯を用いることができる。

また、前記前処理工程及び焼鈍工程の条件についても特に限定はされず、任意の方法を採用することができる。

【0036】

前記溶融めっきの条件については、前記下地鋼板にAl - Zn系めっき皮膜を形成できれば特に限定はされず、常法に従って行うことができる。例えば、前記下地鋼板を還元焼鈍した後、めっき浴温近傍まで冷却し、めっき浴に浸漬させ、その後、ワイピングを行うことによって所望の膜厚のめっき皮膜を形成することができる。

【0037】

前記溶融めっきのめっき浴は、25～80質量%のAl、1.2質量%未満のSi及び0.1超え～25質量%のMgを含み、残部がZn及び不可避的不純物からなる。

また、前記めっき浴は、さらなる耐食性の向上を目的として、Caをさらに含むこともできる。

さらに、前記めっき浴には、Mn、V、Cr、Mo、Ti、Sr、Ni、Co、Sb及びBのうちから選択される一種又は二種以上を、合計で0.01～10質量%含有することもできる。このような組成のめっき浴とすることにより、耐食性がさらに向上しためっき皮膜を得ることが可能となる。

【0038】

前記めっき浴の浴温は600 以下であり、590 以下であることが好ましい。前記溶融めっき時及び溶融めっき後の鋼板の板温が高くなることを抑制し、界面合金層の成長を抑制するためである。前記めっき浴の浴温が600 を超える場合、溶融めっき時の前記下地鋼板の進入板温について適正化を図った場合であっても、界面合金層が厚く成長し、所望の加工性を得ることができない。

【0039】

なお、上述したように、Al - Zn系めっき皮膜は、下地鋼板との界面に存在する界面合金層と該界面合金層の上に存在する主層からなる。該主層の組成は界面合金層側でAlとSiがやや低くなるものの、全体としてはめっき浴の組成とほぼ同等となる。よって、前記主層の組成の制御は、めっき浴組成を制御することにより精度良く行うことができる。

10

20

30

40

50

【0040】

また、前記溶融めっき後の鋼板については、20 /sec以上の平均冷却速度で380 まで冷却することが好ましい。上述した Mg_2Si については、380 以上の温度域で生成しやすいことがわかっており、380 までの冷却速度を平均20 /sec以上と早くすることによって、皮膜の硬質化を招く Mg_2Si を生成することがない。さらに、前記溶融めっき後の鋼板の冷却速度を高めることで、前記界面合金層の成長を抑えることもできる結果、優れた加工部耐食性を実現できる。同様の観点から、前記溶融めっき後の鋼板の冷却は、40 /sec以上の平均冷却速度で行うことが好ましい。

【0041】

なお、本発明の製造方法において前記溶融めっき時及び溶融めっき後の冷却条件以外については、特に限定はされず、常法に従って溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板を製造することができる。

10

例えば、得られた溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板表面に、化成処理皮膜を形成すること（化成処理工程）や、別途塗装設備において塗膜を形成すること（塗膜形成工程）もできる。

【0042】

前記化成処理皮膜については、例えば、クロメート処理液又はクロムフリー化成処理液を塗布し、水洗することなく、鋼板温度として80~300 となる乾燥処理を行うクロメート処理又はクロムフリー化成処理により形成することが可能である。これら化成処理皮膜は単層でも複層でもよく、複層の場合には複数の化成処理を順次行えばよい。

20

また、前記塗膜の形成方法としては、ロールコーター塗装、カーテンフロー塗装、スプレー塗装等が挙げられる。有機樹脂を含有する塗料を塗装した後、熱風乾燥、赤外線加熱、誘導加熱等の手段により加熱乾燥して塗膜を形成することが可能である。

【実施例】

【0043】

次に、本発明の実施例を説明する。

(実施例1)

常法で製造した板厚0.5mmの冷延鋼板を下地鋼板として用い、連続式溶融めっき設備において、サンプル1~55の溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板の製造を行った。

めっき皮膜の組成及びX線回折によるめっき主層におけるSiの有無、めっき皮膜の厚さ、並びに、めっき後の鋼板の平均冷却速度については表1に示す。

30

なお、サンプルとなる全ての溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板の製造では、めっき浴の浴温は590 とした。

【0044】

(加工性の評価)

溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板の各サンプルについて、同板厚の板を内側に3枚挟んで180°曲げの加工(3T曲げ)を施した後、曲げ加工部の外側をSEMによって観察し、クラック開口幅を測定した。クラック開口幅については、観察視野中の大きなクラックから順番に3つのクラック開口幅を測定し、その平均とした。

各サンプルのクラック開口幅について、以下の基準に従って評価した。

40

○：クラック開口幅 < 30 μm

×：クラック開口幅 ≥ 30 μm

【0045】

(めっき耐食性の評価)

(1) 平板部及び端部耐食性評価

溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板の各サンプルについて、日本自動車規格の複合サイクル試験(JASO-CCT)を行った。JASO-CCTについては、図2に示すように、特定の条件で、塩水噴霧、乾燥及び湿潤を1サイクルとした試験である。

各サンプルの平板部及び端部について、赤錆が発生するまでのサイクル数を測定し、以下の基準に従って評価した。

50

- : 赤錆発生サイクル数 400サイクル
- : 300サイクル 赤錆発生サイクル数 < 400サイクル
- × : 赤錆発生サイクル数 < 300サイクル

(2) 曲げ加工部耐食性評価

溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板の各サンプルについて、同板厚の板を内側に3枚挟んで180°曲げの加工(3T曲げ)を施した後、曲げの外側に日本自動車規格の複合サイクル試験(JASO-CCT)を行った。JASO-CCTについては、図2に示すように、特定の条件で、塩水噴霧、乾燥及び湿潤を1サイクルとした試験である。

各サンプルの加工部について、赤錆が発生するまでのサイクル数を測定し、以下の基準に従って評価した。

- : 赤錆発生サイクル数 400サイクル
- : 300サイクル 赤錆発生サイクル数 < 400サイクル
- × : 赤錆発生サイクル数 < 300サイクル

【0046】

【表1】

表1

No.	めっき皮膜				製造条件			評価				備考
	めっき組成(質量%)			X線回折による主層のSiの有無	皮膜の厚さ(μm)	めっき浴温(°C)	平均冷速(°C/sec) ~380°C	加工性	めっき耐食性			
	Al	Mg	Si						平板部	端部	加工部	
1	55	1.1	0.2	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
2	55	3.2	0.2	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
3	55	5.6	0.2	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
4	55	7.3	0.2	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
5	55	0.6	0.5	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
6	55	1.1	0.5	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
7	55	3.2	0.5	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
8	55	5.6	0.5	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
9	55	10.5	0.5	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
10	55	1.1	0.8	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
11	55	1.8	0.8	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
12	55	3.2	0.8	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
13	55	5.6	0.8	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
14	55	7.3	0.8	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
15	55	10.5	0.8	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
16	55	14.2	0.8	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
17	55	0.0	1.1	有	20	590	24	×	×	×	×	比較例
18	55	2.3	1.1	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
19	55	3.2	1.1	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
20	55	5.6	1.1	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
21	55	7.3	1.1	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
22	55	14.2	1.1	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
23	55	19.4	1.1	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
24	55	24.3	1.1	無	20	590	24	○	○	○	○	本発明例
25	55	28.5	1.1	無	20	590	24	×	○	○	×	比較例
26	55	3.2	1.3	有	20	590	24	×	○	○	×	比較例
27	55	5.6	1.3	有	20	590	24	×	○	○	×	比較例
28	55	7.3	1.3	有	20	590	24	×	○	○	×	比較例
29	55	10.5	1.3	有	20	590	24	×	○	○	×	比較例
30	55	7.3	1.5	有	20	590	24	×	○	○	×	比較例
31	55	10.5	1.5	有	20	590	24	×	○	○	×	比較例
32	55	3.2	1.0	無	18	590	24	○	○	○	○	本発明例
33	55	5.6	1.0	無	18	590	24	○	○	○	○	本発明例
34	55	7.3	1.0	無	18	590	24	○	○	○	○	本発明例
35	55	10.5	1.0	無	18	590	24	○	○	○	○	本発明例
36	55	14.2	1.0	無	18	590	24	○	○	○	○	本発明例
37	55	0.0	1.0	有	18	590	24	×	×	×	×	比較例

【0047】

表1から、本発明例の各サンプルは、比較例の各サンプルに比べて、平板部、端部及び加工部のいずれの耐食性についても優れることがわかる。

【0048】

(実施例2)

実施例1において製造した溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板のうち、複数のサンプル(サンプル番号については表2を参照。)について、ウレタン樹脂系ベースの化成皮膜(日本

10

20

30

40

50

パーライジング（株）製 CT-E-364）を施した。なお、化成皮膜の付着量は $1\text{g}/\text{m}^2$ である。

めっき皮膜の組成及びX線回折によるめっき主層中のSiの有無、めっき皮膜の厚さ、並びに、めっき後の鋼板の平均冷却速度については表2に示す。

【0049】

（化成耐食性の評価）

（1）平板部及び端部耐食性評価

化成皮膜を形成した溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板の各サンプルについて、日本自動車規格の複合サイクル試験（JASO-CCT）を行った。JASO-CCTについては、図2に示すように、特定の条件で、塩水噴霧、乾燥及び湿潤を1サイクルとした試験である。

各サンプルの平板部及び端部について、赤錆が発生するまでのサイクル数を測定し、以下の基準に従って評価した。

○：赤錆発生サイクル数 500サイクル

○：400サイクル 赤錆発生サイクル数 < 500サイクル

×：赤錆発生サイクル数 < 400サイクル

（2）曲げ加工部耐食性評価

化成皮膜を形成した溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板の各サンプルについて、同板厚の板を内側に3枚挟んで 180° 曲げの加工（3T曲げ）を施した後、曲げの外側に、日本自動車規格の複合サイクル試験（JASO-CCT）を行った。JASO-CCTについては、図2に示すように、特定の条件で、塩水噴霧、乾燥及び湿潤を1サイクルとした試験である。

各サンプルの加工部について、赤錆が発生するまでのサイクル数を測定し、以下の基準に従って評価した。

○：赤錆発生サイクル数 500サイクル

○：400サイクル 赤錆発生サイクル数 < 500サイクル

×：赤錆発生サイクル数 < 400サイクル

【0050】

【表2】

表2

No.	めっき皮膜				製造条件			評価			備考
	めっき組成（質量%）			X線回折による主層のSiの有無	皮膜の厚さ（ μm ）	めっき浴温（ $^\circ\text{C}$ ）	平均冷速（ $^\circ\text{C}/\text{sec}$ ） ~ 380°C	化成耐食性			
	Al	Mg	Si					平板部	端部	加工部	
1	55	5.6	0.2	無	20	590	24	○	○	○	本発明例
2	55	5.6	0.5	無	20	590	24	○	○	○	本発明例
3	55	5.6	0.8	無	20	590	24	○	○	○	本発明例
4	55	0.0	1.1	有	20	590	24	×	×	×	比較例
5	55	2.3	1.1	無	20	590	24	○	○	○	本発明例
6	55	5.6	1.1	無	20	590	24	○	○	○	本発明例
7	55	14.2	1.1	無	20	590	24	○	○	○	本発明例
8	55	24.3	1.1	無	20	590	24	○	○	○	本発明例

【0051】

表2から、本発明例の各サンプルは、比較例の各サンプルに比べて、平板部、端部及び加工部のいずれの耐食性についても優れることがわかる。

【0052】

（実施例3）

実施例2において製造した化成皮膜を施した溶融Al - Zn - Mg - Siめっき鋼板のサンプルについて、エポキシ樹脂系のプライマー（日本ファインコーティングス（株）製 JT-25）を $5\mu\text{m}$ 、メラミン硬化ポリエステル系の上塗り（日本ファインコーティングス（株）製 NT-GLT）を $15\mu\text{m}$ 、順次塗布し、乾燥させることで、塗装鋼板のサンプルを製造した。

めっき皮膜の組成及びX線回折によるめっき主層中のSiの有無、めっき皮膜の厚さ、並びに、めっき後の鋼板の平均冷却速度については表3に示す。

【0053】

(塗装耐食性の評価)

(1) 曲げ加工部耐食性評価

塗装鋼板の各サンプルについて、同板厚の板を内側に3枚挟んで180°曲げの加工(3T曲げ)を施した後、曲げの外側に、日本自動車規格の複合サイクル試験(JASO-CCT)を行った。JASO-CCTについては、図2に示すように、特定の条件で、塩水噴霧、乾燥及び湿潤を1サイクルとした試験である。

各サンプルの加工部について、赤錆が発生するまでのサイクル数を測定し、以下の基準に従って評価した。

○ : 赤錆発生サイクル数 400サイクル

○ : 300サイクル 赤錆発生サイクル数 < 400サイクル

× : 赤錆発生サイクル数 < 300サイクル

【0054】

【表3】

表3

No.	めっき皮膜				製造条件			塗装耐食性	備考
	めっき組成(質量%)			X線回折による主層のSiの有無	皮膜の厚さ(μm)	めっき浴温(°C)	平均冷速(°C/sec) ~380°C		
	Al	Mg	Si					加工部	
1	55	5.6	0.2	無	20	590	24	○	本発明例
2	55	5.6	0.5	無	20	590	24	○	本発明例
3	55	5.6	0.8	無	20	590	24	○	本発明例
4	55	0.0	1.1	有	20	590	24	×	比較例
5	55	2.3	1.1	無	20	590	24	○	本発明例
6	55	5.6	1.1	無	20	590	24	○	本発明例
7	55	14.2	1.1	無	20	590	24	○	本発明例
8	55	24.3	1.1	無	20	590	24	○	本発明例

【0055】

表3から、本発明例の各サンプルは、比較例の各サンプルに比べて、加工部の耐食性について優れることがわかる。

【0056】

(実施例4)

実施例1において製造した熔融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板のうち、複数のサンプル(サンプル番号については表4を参照。)について、それぞれ90mm×70mmのサイズに剪断後、自動車外板用塗装処理と同様に、化成処理としてリン酸亜鉛処理を行った後、電着塗装、中塗り、及び上塗り塗装を施した。

リン酸亜鉛処理：日本パーカライジング社製の脱脂剤であるFC-E2001、日本パーカライジング社製の表面調整剤であるPL-X、及び、日本パーカライジング社製のリン酸亜鉛処理剤であるPB-AX35M(温度：35℃)を用いて、リン酸亜鉛処理液のフリーフッ素濃度を200ppm、リン酸亜鉛処理液の浸漬時間を120秒の条件で行った。

電着塗装：関西ペイント社製の電着塗料であるGT-100を用いて、膜厚が15μmとなるように電着塗装を施した。

中塗り塗装：関西ペイント社製の中塗り塗料であるTP-65-Pを用いて、膜厚が30μmとなるようにスプレー塗装を施した。

上塗り塗装：関西ペイント社製の中塗り塗料であるNeo6000を用いて、膜厚が30μmとなるようにスプレー塗装を施した。

【0057】

(塗装耐食性の評価)

塗装処理を施した熔融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板の各サンプルについて、図7に示すとおり、評価面の端部5mm、及び非評価面(背面)を、テープでシール処理を行った後、評価面の中央にカッターナイフでめっき鋼板の地鉄に到達する深さまで、長さ60mm、中心角

10

20

30

40

50

90°のクロスカット傷を加えたものを塗装後耐食性の評価用サンプルとした。

上記評価用サンプルを用いて図8に示すサイクルで腐食促進試験(SAE J 2334)を実施した。腐食促進試験を湿潤からスタートし、30サイクル後まで行った後、傷部からの塗膜膨れが最大である部分の塗膜膨れ幅(最大塗膜膨れ幅)を測定し、塗装後耐食性を下記の基準で評価した。評価結果を表4に示す。

○ : 最大塗膜膨れ幅 2.5 mm

◎ : 2.5 mm < 最大塗膜膨れ幅 3.0 mm

× : 3.0 mm < 最大塗膜膨れ幅

【0058】

【表4】

表4

No.	めっき皮膜				製造条件			評価	備考
	めっき組成(質量%)			X線回折による主層のSiの有無	皮膜の厚さ(μm)	めっき浴温(°C)	平均冷速(°C/sec) ~380°C	塗装後耐食性	
	Al	Mg	Si					塗膜膨れ幅の評価	
32	55	3.2	1.0	無	18	590	24	○	本発明例
33	55	5.6	1.0	無	18	590	24	◎	本発明例
34	55	7.3	1.0	無	18	590	24	◎	本発明例
35	55	10.5	1.0	無	18	590	24	◎	本発明例
36	55	14.2	1.0	無	18	590	24	○	本発明例
37	55	0.0	1.0	有	18	590	24	×	比較例

【0059】

表4より、Mgの含有量が5質量%超えのサンプルでは、5質量%以下のサンプルとは異なって、最大塗膜膨れ幅が2.5mm以下抑えられており、塗装後耐食性に優れた溶融Al-Zn系めっき鋼板が得られたことがわかる。

そのため、本発明例のサンプルの中において、めっき層中のMg含有量をそれぞれ適切な範囲に制御することで、優れた塗装後耐食性を有する溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板が得られることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0060】

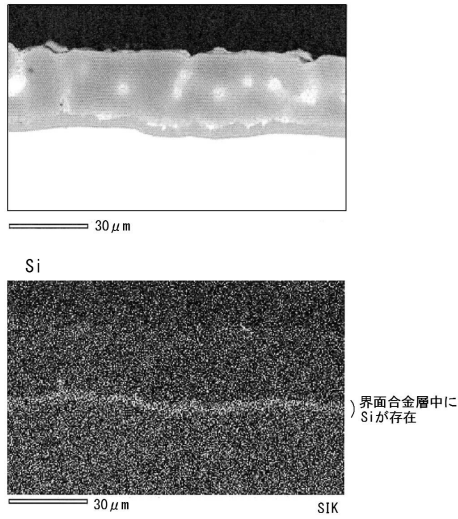
本発明によれば、良好な平板部及び端部の耐食性を有するとともに、良好な加工性をもつことで加工部耐食性にも優れた溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板、並びに、該溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板の製造方法を提供することができる。

10

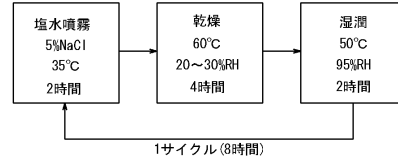
20

30

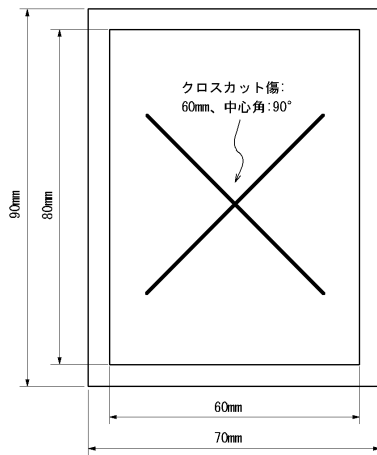
【図1】



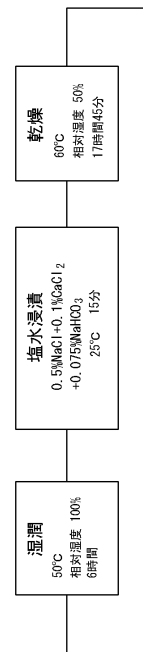
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 2 C 21/10 (2006.01) C 2 2 C 21/10

- (72)発明者 飛山 洋一
東京都品川区大崎一丁目1番2号 J F E 鋼板株式会社内
- (72)発明者 大熊 俊之
東京都品川区大崎一丁目1番2号 J F E 鋼板株式会社内
- (72)発明者 古田 彰彦
東京都品川区大崎一丁目1番2号 J F E 鋼板株式会社内
- (72)発明者 吉田 昌浩
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内
- (72)発明者 鈴木 善継
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内
- (72)発明者 安藤 聡
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内
- (72)発明者 松崎 晃
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内

審査官 國方 康伸

- (56)参考文献 特開2012-126994(JP,A)
特開2002-322527(JP,A)
特開平07-207421(JP,A)
特開2002-060978(JP,A)
特開2003-003280(JP,A)

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