

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4528191号
(P4528191)

(45) 発行日 平成22年8月18日(2010.8.18)

(24) 登録日 平成22年6月11日(2010.6.11)

(51) Int.Cl. F 1
C 2 3 C 2/06 (2006.01) C 2 3 C 2/06
C 2 3 C 2/02 (2006.01) C 2 3 C 2/02

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2005-117804 (P2005-117804)	(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17年4月15日(2005.4.15)	(74) 代理人	100062421 弁理士 田村 弘明
(65) 公開番号	特開2006-299290 (P2006-299290A)	(74) 代理人	100068423 弁理士 矢葺 知之
(43) 公開日	平成18年11月2日(2006.11.2)	(74) 代理人	100080171 弁理士 津波古 繁夫
審査請求日	平成19年9月4日(2007.9.4)	(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
		(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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スポット溶接性、塗装性、加工性に優れた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】

鋼板上にNi-Al-Zn-Fe合金層を介して、NiおよびAlを含有するZnメッキ層が形成されており、上記Zn層と上記合金層からなるメッキ層中のNi、Alの含有量として、Znメッキ層、合金層合計で、Ni：0.05～1質量%、Al：0.15～2質量%であることを特徴とするスポット溶接性、塗装性、加工性に優れた溶融亜鉛メッキ鋼板。

【請求項2】

Znメッキ層中のNi、Alの含有量として、Ni：0.001～0.1質量%、Al：0.1～0.5質量%であることを特徴とする請求項1に記載のスポット溶接性、塗装性、加工性に優れた溶融亜鉛メッキ鋼板。

【請求項3】

鋼板表面を清浄化後、0.05～0.5g/m²のNiプレメッキを施し、無酸化あるい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濃度：0.1～0.2質量%、Ni濃度：0.001～0.05質量%含有するZnメッキ浴中で溶融メッキすることを特徴とするスポット溶接性、塗装性、加工性に優れた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、スポット溶接性、塗装性、加工性に優れた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】

近年、操業技術の進歩によって溶融亜鉛メッキ鋼板（以降「GI」と略す）のドロス付着に起因する外観品質問題が解消されつつあり、従来は電気亜鉛メッキ鋼板あるいは合金化溶融亜鉛メッキ鋼板が用いられていた家電、自動車の分野にもGIが採用されるようになってきた。その結果、従来はそれほど要求されなかったスポット溶接性や塗装性の改善が切望されるようになった。

【0003】

GIのスポット溶接性の改善については、例えば特許文献1では、表面にZnOを主体とする酸化皮膜を付与することが開示されている。また特許文献2では、Ni系の皮膜を付与することが開示されている。これらはいずれもメッキ後の後処理が必要で、専用の設備が必須であるばかりでなく、表面の酸化皮膜は塗装性を悪化させることがあるという問題がある。

また特許文献3では、メッキ層中のAl総量と、メッキ中およびメッキ表層のAl濃度を所定の範囲に制御することによってスポット溶接性、プレス成形性を改善することが開示されているが、この場合も塗装性が十分ではない。

【0004】

また特許文献4および5には、プレNiメッキ法を利用した溶融亜鉛メッキ鋼板の製造方法、また溶融亜鉛メッキ鋼板が開示されている。しかしながら特許文献4、5の技術は、家電、自動車で要求されるようなスポット溶接性や塗装性の改善には十分でない。

【特許文献1】特開昭63-230861号公報

【特許文献2】特開平7-34288号公報

【特許文献3】特開2002-105614号公報

【特許文献4】特許第2517169号公報

【特許文献5】特許第2792809号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

一般にGIは、地鉄-メッキの界面にAl-Zn-Feの合金層を形成し、これによって加工性や密着性の劣るZn-Fe系金属間化合物の生成を抑制している。

ここで、Al-Zn-Feの合金層は、スポット溶接における加熱時にもメッキのZnがZn-Fe系金属間化合物に変化するのを抑制し、その結果、メッキ表面にはZn融液が存在することとなり、電極チップのCuと反応して脆いZn-Cuの金属間化合物が形成し電極チップが損耗することになる。したがって、通常メッキの密着性とスポット溶接を両立することは困難である。

【0006】

また、溶融Znメッキ層中におけるAlは、酸素との親和力が高く、表層に微量であるが濃化しやすい傾向がある。表層に濃化したAlは酸化物となって加工時の摺動性改善には寄与するが、スポット溶接時の発熱源となって電極チップの損耗を促進するとともに、表層のAl酸化物は塗装の際のムラ等の品質不良の原因になる。

【0007】

以上の様にスポット溶接性、塗装性、加工性を全て満たすことは従来困難であった。

そこで本発明は、スポット溶接性、塗装性、加工性に優れた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を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らが検討の結果、地鉄-メッキの界面にNiを含有する所定の合金層を形成すれば、加工時も密着性の良いメッキ層が得られ、かつスポット溶接時の電極損耗を促進し

10

20

30

40

50

ないこと、また、更にメッキ層に所定のNi, Alを含有させると、塗装性、加工性も両立できることを見出し、本発明に至った。

【0009】

本発明の要旨とするところは、

鋼板上にNi-Al-Zn-Fe合金層を介して、NiおよびAlを含有するZnメッキ層が形成されており、上記Zn層と上記合金層からなるメッキ層中のNi、Alの含有量として、Znメッキ層、合金層合計で、Ni：0.05～1質量%、Al：0.15～2質量%であることを特徴とするスポット溶接性、塗装性、加工性に優れた溶融亜鉛メッキ鋼板である。

また、前記のメッキ構造を得る方法として、鋼板表面を清浄化後、0.05～0.5g/m²のNiプレメッキを施し、無酸化あるい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濃度：0.1～0.2質量%、Ni濃度：0.001～0.05質量%含有するZnメッキ浴中で溶融メッキすることを特徴とするスポット溶接性、塗装性、加工性に優れた溶融亜鉛メッキ鋼板の製造方法である。

【発明の効果】

【0010】

本発明によって、自動車、家電等に使用される、スポット溶接性、塗装性、加工性に優れた溶融亜鉛メッキ鋼板およびその製造方法が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下に本発明を詳細に説明する。

図1に本発明におけるGIのメッキ層構造の模式図を示す。また比較までに図2に通常GIのメッキ層構造の模式図を、また図3に特許文献5の請求項1に示されるメッキ層構造の模式図を示す。

【0012】

本発明においては、図1に示すようにNi-Al-Zn-Fe合金層を介して、NiおよびAlを含有するZnメッキ層が形成されていることが必須である。

このような構造によって、スポット溶接性、塗装性、加工性が良好となる機構は必ずしも明確でないが、Ni-Al-Zn-Fe合金層は、メッキ層の密着性を確保して加工時のパウダリングを防ぐとともに、スポット溶接における加熱時においてはZnのFeへの拡散を促進して、メッキ層の融点を上げ、電極チップの合金化による損耗を抑制すると考えられる。

また、Znメッキ層中NiおよびAlは、この両者が存在することで、塗装性を劣化させるような表層へのAl濃化をなくすとともに、スポット溶接においても過剰発熱体となるのを防ぎ、またNi, Alの共存によって摺動性が向上して加工性も良好になると推定される。

【0013】

メッキ層中のNi, Alの好ましい含有量としては、Znメッキ層、合金層合計で、Niは0.05～1%、Alは0.15～2%である。Niについては、下限未満では溶接性、塗装性が悪化しやすく、上限を超えると加工性が悪化しやすい。またAlについては、下限未満では加工性が悪化しやすく、上限を超えると溶接性、塗装性が悪化しやすい。

【0014】

次に、Znメッキ層中のNi, Alの好ましい含有量としては、Niは0.001～0.1%、Alは0.1～0.5%である。Niについては、下限未満では塗装性が悪化しやすく、上限を超えて含有させようとする、メッキ浴中に多量のNiを添加する必要があり、この場合浴中でNiとAlが化合してドロスが大量発生し、結果として外観が悪化しやすいため好ましくない。またAlについては、下限未満では加工性が悪化しやすく、上限を超えると溶接性、塗装性が悪化しやすい。

【0015】

本発明のGIにおいて、その耐食性はメッキ量に最も強く依存するため、必要な耐食性レベルに応じてメッキ量を選択すればよいが、通常は、 $30 \sim 100 \text{ g/m}^2$ 程度である。 30 g/m^2 未満は目付けの制御が難しい場合があり、また 100 g/m^2 を超えると製造コストが増加する場合があるからである。

【0016】

次に、本発明の鋼板を製造する方法について述べる。

図1に示すメッキ構造は、熔融亜鉛メッキ浴にNiとAlを共存させてメッキすればできる。Ni, Alとも地鉄界面に濃化しやすい傾向があるからである。しかしながらこの方法では、地鉄界面に合金層を確実に形成しようとする、浴中のNiは0.05%程度を超えて大量添加する必要があり、この場合には、浴中でNiとAlが化合してドロスが大量発生するため好ましくない。この問題を回避するためには、地鉄界面へのNiの供給源としてNiプレメッキを利用することが望ましい。

10

【0017】

すなわち、鋼板表面を清浄化後、 $0.05 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ のNiプレメッキを施し、無酸化あるいは還元性雰囲気中で板温度 $430 \sim 500$ に 30 /sec以上の昇温速度で急速加熱を行なった後、Al濃度 $0.1 \sim 0.2\%$ 、Ni濃度 $0.001 \sim 0.05\%$ 含有するZnメッキ浴中で熔融メッキすることが望ましい。

【0018】

本発明でのメッキ原板たる鋼板はいずれのものも使用できるが、冷延の低炭素鋼板、極低炭素鋼板等が、スポット溶接性、塗装性、加工性においてよりシビアな要求がなされるため、これらを対象とするのが最も有効な形態である。

20

まず、鋼板表面の清浄化を行い、表面の汚れや酸化膜を除去する必要がある。この処理が不十分であると、後のNiプレメッキが不均一となり、メッキ外観が悪化したり密着性が悪化したりする場合がある。清浄化処理としては、アルカリ水溶液による脱脂処理と酸水溶液による酸洗処理をこの順で実施することが望ましい。

アルカリ水溶液による脱脂処理としては、スプレー、浸漬、電解等いずれも使用可能であり、ブラシ等の機械的脱脂との併用も可能である。酸洗処理としては、硫酸、塩酸等の水溶液を用いて、スプレー、浸漬、電解等いずれも使用可能である。酸洗処理の後は水洗して乾燥することなく次のNiプレメッキを行なうことが望ましい。

30

【0019】

Niプレメッキ量の望ましい範囲として、 $0.05 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ としたのは、下限未満ではメッキの濡れ性が不足し不メッキとなる場合があるからであり、上限を超えると、図1に示したようなメッキ層構造が得られにくくなり、図3のメッキ層構造に移行しやすくなり、加工性やまた塗装外観が悪化しやすいからである。

Niプレメッキ後に、無酸化あるいは還元性雰囲気中で板温度 $430 \sim 500$ に 30 /sec以上の昇温速度で急速加熱を行なう。この処理は熔融メッキの濡れ性、またメッキ密着性を確保するために必要である。

【0020】

熔融亜鉛メッキ浴は、Al： $0.1 \sim 0.2\%$ とNi： $0.001 \sim 0.05\%$ と不可避的不純物と残部Znからなる浴を用いる。Alについて、下限未満では加工性が悪化しやすく、上限を超えるとスポット溶接性や塗装性が悪化しやすいからである。Niについて、下限未満では塗装性が悪化しやすく、また上限を超えると、浴中にNi-Al系のドロスが大量発生し、メッキ外観が悪化しやすいからである。

40

【実施例】

【0021】

以下に実施例によって本発明を詳細に説明する。

(実施例1～8および比較例1～3：Niプレメッキ法)

表1に示した冷延、焼鈍済みの原板(板厚 0.7 mm)を用い、表2に示す前処理の後、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/dm^2)にてNiプ

50

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、3sec 保持の後、ワイピングして目付けを調整した。目付けは60 g/m² とした。

【0022】

(比較例4：ゼンジミア法)

表1に示す原板と同一成分、同一板厚の冷延済み、未焼鈍材を原板とし、表2に示す前処理のうちアルカリ脱脂処理のみを行った後、10%水素雰囲気中にて800 x 30sec の焼鈍、還元処理を行った後、450 まで冷却し、450 に保温した熔融Znメッキ浴に浸漬し3sec 保持の後、ワイピングして目付けを調整した。目付けは60 g/m² とした。

10

【0023】

実施例1～8、比較例1～3、比較例4のいずれも表4に示すように熔融亜鉛メッキ浴濃度、Niプレメッキ量を調整した。なお、いずれも熔融亜鉛メッキ後、調質圧延により表面粗度をRa：0.9 μm、PPI：250に調整した。以上のように製造したサンプルは下記の方法で評価を行なった。その結果を表5に示す。

【0024】

(1)メッキ層解析

a.メッキ層構造：断面を埋め込み研磨後、EPMA分析によりメッキ層構造を調査した。またZnメッキ層(層)を定電位剥離して、残った合金層を蛍光X線分析により解析した。

20

b.メッキ層中Ni%およびAl%：メッキ層を塩酸溶解し、各分量を求めて濃度を算出した。

c.Znメッキ層中Ni%およびAl%：Znメッキ層(層)を定電位剥離して、剥離溶液の化学分析を行なうことで、Znメッキ層中Ni%およびAl%を算出した。

【0025】

(2)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。

(3)スポット溶接性：同一メッキ鋼板の2枚重ねにより連続打点寿命を評価した。電極チップは先端6mm のDR型、加圧力250kgf、溶接時間0.2sec、溶接電流10.8kA、溶接速度1点/sec、とし、ナゲット径が4 x t (=3.35mm)をきるまでの打点数を評価した。打点数が同一目付けの電気亜鉛メッキ鋼板(EG60)と同等のものを「」、著しく少ないものを「x」とした。

30

【0026】

(4)塗装性(塗装外観)：鋼板サンプル表面に#1000ペーパーにてS字型の研削痕をつけた後、自動車用のトリカチオン化成処理(日本ペイント(株)製SD5000)、カチオン電着塗装(日本ペイント(株)製PN120M：20 μm)を施し、その外観を評価した。S字の痕跡もなく良好な外観を「」、S字の痕跡が見えるものを「」、S時の痕跡が甚だしいかあるいは非研削部にもムラが見えるものを「x」と評価した。

(5)塗装性(プリスター)：目認できない微小な塗装欠陥を検出するため、上記で調整したカチオン電着塗装板のエッジと裏面をテープシールした後、50 の5%塩水に24 Hr浸漬した。乾燥後テープ剥離して、剥離度を評価した。剥離なしを「」、微小剥離を「」、甚だしい剥離を「x」と評価した。

40

【0027】

(6)加工性(パウダリング)：ボール径1/2インチ、張り出し5mmのボールインパクト試験を行った。5段階評価を行い、評点5(剥離なし)を「」、評点3～4を「」、評点1～2を「x」と評価した。

(7)加工性(摺動)：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500kgf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。

50

【0028】

【表1】

表1. 試験原板		(成分: mass%)				
	C	Mn	Si	P	S	Ti
鋼種1	0.002	0.15	0.01	0.014	0.006	0.03

【0029】

【表2】

表2. 前処理条件		
アルカリ脱脂処理	NaOH	50 g/l
	液温	65℃
	浸漬	10 sec
酸洗処理	H ₂ SO ₄	90 g/l
	液温	60℃
	浸漬	5 sec

10

【0030】

【表3】

表3. Niプレメッキ条件	
成分	濃度
NiSO ₄ - 6H ₂ O	300 g/l
H ₃ BO ₃	40 g/l
Na ₂ SO ₄	100 g/l
pH	2.7

20

【0031】

30

【表 4】

表 4. サンプル製造条件

	No		Zn メッキ		Ni メッキ量 g/m ²
			浴中 Al%	浴中 Ni%	
実施例	1	Ni プレメッキ法	0.18	0.02	0.05
実施例	2	"	"	"	0.1
実施例	3	"	"	"	0.3
実施例	4	"	"	"	0.4
実施例	5	"	0.11	"	0.2
実施例	6	"	0.2	"	0.2
実施例	7	"	"	0.001	0.2
実施例	8	"	"	0.04	0.2
比較例	1	"	"	0	1
比較例	2	"	"	0.1	0.01
比較例	3	"	0.08	0.02	0.2
比較例	4	センジミア法	0.2	0	-

【 0 0 3 2 】

【表 5】

表 5. 評価結果

	No	メッキ層解析結果					メッキ 外観	スポット 溶接性	塗装性		加工性	
		メッキ層 構造	メッキ層中 Ni%	Al%	Zn メッキ層中 Ni%	Al%			塗装 外観	フリストア	ハウダ リング	摺動
実施例	1	図 1	0.07	0.29	0.03	0.19	○	○	○	○	○	○
実施例	2	"	0.16	0.40	0.03	0.19	○	○	○	○	○	○
実施例	3	"	0.18	0.60	0.03	0.19	○	○	○	○	○	○
実施例	4	"	0.22	0.75	0.03	0.19	○	○	○	○	○	○
実施例	5	"	0.15	0.15	0.03	0.11	○	○	○	○	○	○
実施例	6	"	0.15	1.40	0.03	0.21	○	○	○	○	○	○
実施例	7	"	0.14	1.40	0.01	0.2	○	○	○	○	○	○
実施例	8	"	0.20	1.40	0.05	0.22	○	○	○	○	○	○
比較例	1	図 3	1.05	0.83	0.02	0.2	△	○	×	△	×	○
比較例	2	評価不能	0.19	1.45	0.11	0.22	×	-	-	-	-	-
比較例	3	図 3	0.14	0.11	0.02	0.08	△	○	△	○	×	×
比較例	4	図 2	0	0.45	0	0.18	○	×	△	×	○	○

【 0 0 3 3 】

なお表 5 において、比較例 2 については不メッキが発生し正常な G I が得られなかったことから、メッキ層構造の解析が困難であり、またスポット溶接性、塗装性、加工性についても評価に値するサンプルが得られなかった。

以上の様に本発明の範囲内のものは優れた特性が得られた。

10

20

30

40

50

【産業上の利用可能性】

【0034】

本発明によって、自動車、家電等に使用される、スポット溶接性、塗装性、加工性に優れた熔融亜鉛メッキ鋼板及びその製造方法が得られるため、その利用価値は多大である。

【図面の簡単な説明】

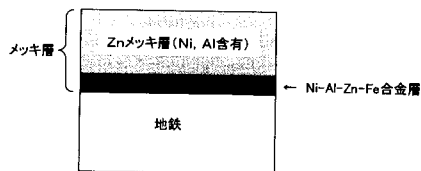
【0035】

【図1】本発明に関わるメッキ層構造の模式図である。

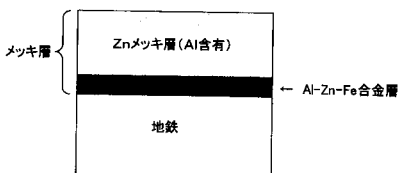
【図2】本発明の比較例に関わるメッキ層構造の模式図である。

【図3】本発明の比較例に関わるメッキ層構造の模式図である。

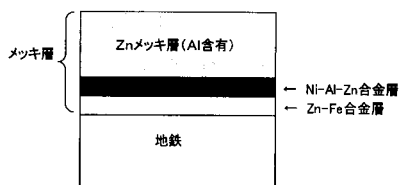
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(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 市枝 信之

(56)参考文献 特開平07-233458(JP,A)
特開平06-081170(JP,A)
特開平04-333552(JP,A)
特開昭58-061264(JP,A)
特開昭51-136531(JP,A)
特開2004-232065(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C23C 2/00 ~ 2/40