

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3584911号
(P3584911)

(45) 発行日 平成16年11月4日(2004.11.4)

(24) 登録日 平成16年8月13日(2004.8.13)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C 2 3 C	2/06	C 2 3 C	2/06
C 2 2 C	18/04	C 2 2 C	18/04
C 2 2 C	38/00	C 2 2 C	38/00
C 2 2 C	38/06	C 2 2 C	38/06
C 2 2 C	38/58	C 2 2 C	38/58

請求項の数 6 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-263156 (P2001-263156)
 (22) 出願日 平成13年8月31日(2001.8.31)
 (65) 公開番号 特開2002-235160 (P2002-235160A)
 (43) 公開日 平成14年8月23日(2002.8.23)
 審査請求日 平成15年11月25日(2003.11.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-369683 (P2000-369683)
 (32) 優先日 平成12年12月5日(2000.12.5)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000001258
 J F E スチール株式会社
 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
 (74) 代理人 100080159
 弁理士 渡辺 望稔
 (74) 代理人 100090217
 弁理士 三和 晴子
 (72) 発明者 鈴木 善継
 岡山県倉敷市水島川崎通1丁目(番地なし)
) 川崎製鉄株式会社水島製鉄所内
 (72) 発明者 京野 一章
 岡山県倉敷市水島川崎通1丁目(番地なし)
) 川崎製鉄株式会社水島製鉄所内

審査官 小柳 健悟

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高張力溶融亜鉛めっき鋼板および高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で、

C : 0.05 ~ 0.25 %、

Si : 0.50 % 超 2.00 % 未満、

Mn : 3.5 % 以下および、

Al : 0.01 ~ 1.0 % を含み、

残部が Fe および不可避不純物からなる組成で、鋼中の Mn / Si 質量比が 2 以上であり、かつ焼き戻しマルテンサイト、残留オーステナイト、フェライトおよび低温変態相からなり、体積分率で、前記焼き戻しマルテンサイトが 20 % 以上で、前記残留オーステナイトが 2 % 以上の複合組織を有する鋼板上に、めっき層中の Al 濃度が下記の式(1)を満たす溶融亜鉛めっき層を有することを特徴とする強度延性バランスおよびめっき密着性に優れた高張力溶融亜鉛めっき鋼板。

記

$$0.67 - 1 / 50 (Mn / Si) \quad [めっき層中の Al 濃度(質量\%)] \quad 0.37 - 1 / 50 (Mn / Si) \quad \dots \quad (1)$$

(式(1)の Mn / Si は鋼中の Mn / Si 質量比を表わす。)

【請求項2】

前記鋼板成分に加えて、さらに、下記の群から選択された少なくとも1種の成分を含む請

求項 1 に記載の強度延性バランスおよびめっき密着性に優れた高張力溶融亜鉛めっき鋼板。

記

(第 1 群) 質量%で、Cr : 1.0% 以下、Mo : 1.0% 以下および B : 0.003% 以下からなる群から選択された少なくとも 1 種。

(第 2 群) 質量%で、Ti : 0.1% 以下、Nb : 0.1% 以下および V : 0.1% 以下からなる群から選択された少なくとも 1 種。

(第 3 群) 質量%で、Cu : 1.0% 以下および Ni : 1.0% 以下からなる群から選択された少なくとも 1 種。

【請求項 3】

前記鋼板組成において、質量%で、鋼中の Si と Mn の合計が 3% 以上であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の強度延性バランス、めっき密着性および耐食性に優れた高張力溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項 4】

質量%で、

C : 0.05 ~ 0.25%、

Si : 0.50% 超 2.00% 未満、

Mn : 3.5% 以下および、

Al : 0.01 ~ 1.0% を含み、

残部が Fe および不可避不純物からなる組成で、鋼中の Mn / Si 質量比が 2 以上であり、かつ焼き戻しマルテンサイト、残留オーステナイト、フェライトおよび低温変態相からなり、体積分率で、前記焼き戻しマルテンサイトが 20% 以上で、前記残留オーステナイトが 2% 以上の複合組織を有する鋼板上に、めっき層中の Al 濃度が下記の式 (2) を満たす合金化溶融亜鉛めっき層を有することを特徴とする強度延性バランスおよびめっき密着性に優れた高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

記

$$0.5 - 1 / 50 (Mn / Si) \quad [めっき層中の Al 濃度 (質量\%)] \quad 0.2 - 1 / 50 (Mn / Si) \\ \dots (2)$$

(式 (2) の Mn / Si は鋼中の Mn / Si 質量比を表わす。)

【請求項 5】

前記鋼板成分に加えて、さらに、下記の群から選択された少なくとも 1 種の成分を含む請求項 4 に記載の強度延性バランスおよびめっき密着性に優れた高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

記

(第 1 群) 質量%で、Cr : 1.0% 以下、Mo : 1.0% 以下および B : 0.003% 以下からなる群から選択された少なくとも 1 種。

(第 2 群) 質量%で、Ti : 0.1% 以下、Nb : 0.1% 以下および V : 0.1% 以下からなる群から選択された少なくとも 1 種。

(第 3 群) 質量%で、Cu : 1.0% 以下および Ni : 1.0% 以下からなる群から選択された少なくとも 1 種。

【請求項 6】

前記鋼板組成において、質量%で、鋼中の Si と Mn の合計が 3% 以上であることを特徴とする請求項 4 または請求項 5 に記載の強度延性バランス、めっき密着性および耐食性に優れた高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高張力 (合金化) 溶融亜鉛めっき鋼板 (鋼帯を含む) に係わり、特に複雑な形状にプレス成形する場合にも十分に耐え得る強度延性バランスおよびめっき密着性に優れ

10

20

30

40

50

た高張力（合金化）溶融亜鉛めっき鋼板、加えて、さらに耐食性に優れた高張力（合金化）溶融亜鉛めっき鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、地球環境の保全という観点から、自動車の燃費改善が要求されている。さらに、衝突時に乗員を保護するため、自動車車体の安全性向上も要求されている。このような状況から、自動車車体の軽量化および自動車車体の強化が積極的に進められている。特に、自動車車体の軽量化のために、熱延鋼板および冷延鋼板等の自動車用鋼板を高強度化し、鋼板板厚を低減することが提案されている。一方、鋼板を素材とする自動車用部品の多くがプレス加工によって成形されるため、自動車用鋼板には優れたプレス成形性が要求される。また、溶融亜鉛めっき鋼板は防錆性（耐食性）に優れ、安価に製造できるため、自動車車体用防錆表面処理鋼板として多用されている。

10

【0003】

鋼板を高強度化するには、Si、Mn等の元素を添加し、固溶強化等を図る必要があるが、Si、Mnは易酸化性元素であるため焼鈍時にSi、Mn等が表面に濃化して、その表面に施される溶融亜鉛めっきの濡れ性が悪化し、めっき密着性が劣化する。

上記問題を解決するために、例えば特開平5-179356号公報や特開平5-51647号公報では、Si、Mnの添加量を減らし、熱延巻取り時に焼き入れ急冷し、溶融亜鉛めっきラインにおいて、二相域で焼鈍した後、めっきする方法が提案されている。しかしながら、実際には、Siが少しでも添加されていると、めっき密着性が劣化して、めっき剥離が生じやすいため、従来は、Si、Mn含有量が多い鋼板に、めっき密着性が良好な溶融亜鉛めっきを施すことは事実上不可能とされていた。

20

【0004】

また、良好な延びと強度を両立するために、溶融亜鉛めっき鋼板の最終組織を、焼き戻しマルテンサイト、残留オーステナイトを含み、残部をフェライトと低温変態相からなる複合組織とする必要がある。そのためにはSi、Mnを多量に複合添加することが有効であるが、上記のようにSi、Mnを多量に含むとめっき密着性が劣化する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題を解決しようとするもので、下地鋼板がSi、Mnを多量に含んでも溶融亜鉛めっき密着性に優れ、かつ、プレス成形性等の機械的特性、強度延性バランスに優れた高張力（合金化）溶融亜鉛めっき鋼板を提供することを目的とする。加えて、さらに耐食性に優れた高張力（合金化）溶融亜鉛めっき鋼板を提供することを目的とする。

30

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、高張力溶融亜鉛めっき鋼板において、Si、Mnを多量に含有し機械的特性を維持したままの鋼板の表層への溶融亜鉛めっき密着性の劣化を阻止するための条件を鋭意調査したところ、鋼中のMn/Si質量比を一定範囲内とし、かつ鋼中のMn/Si質量比とめっき層中のAl濃度の関係を特定化すれば、上記目的を達成できることを見出した。

40

【0007】

すなわち、本発明は、質量%で、

C：0.05～0.25%、

Si：0.50%超2.00%未満、

Mn：3.5%以下および、

Al：0.01～1.0%を含み、

残部がFeおよび不可避不純物からなる組成で、鋼中のMn/Si質量比が2以上であり、かつ焼き戻しマルテンサイト、残留オーステナイト、フェライトおよび低温変態相から

50

なり、体積分率で、前記焼き戻しマルテンサイトが20%以上で、前記残留オーステナイトが2%以上の複合組織を有する鋼板上に、めっき層中のAl濃度が下記の式(1)を満たす溶融亜鉛めっき層を有することを特徴とする強度延性バランスおよびめっき密着性に優れた高張力溶融亜鉛めっき鋼板である。

【0008】

$$0.67 - 1 / 50 (Mn / Si) \quad [めっき層中のAl濃度(質量\%)] \quad 0.37 - 1 / 50 (Mn / Si) \\ \dots (1)$$

(式(1)のMn/Siは鋼中のMn/Si質量比を表わす。)

【0009】

好ましい本発明は、前記鋼板成分に加えて、さらに、下記の群から選択された少なくとも1種の成分を含む強度延性バランスおよびめっき密着性に優れた高張力溶融亜鉛めっき鋼板である。

(第1群)質量%で、Cr:1.0%以下、Mo:1.0%以下およびB:0.003%以下からなる群から選択された少なくとも1種。

(第2群)質量%で、Ti:0.1%以下、Nb:0.1%以下およびV:0.1%以下からなる群から選択された少なくとも1種。

(第3群)質量%で、Cu:1.0%以下およびNi:1.0%以下からなる群から選択された少なくとも1種。

【0010】

好ましい本発明は、前記鋼板組成において、質量%で、鋼中のSiとMnの合計が3%以上である強度延性バランスおよびめっき密着性に加えて、耐食性に優れた高張力溶融亜鉛めっき鋼板である。

【0011】

また、本発明は、質量%で、

C:0.05~0.25%、

Si:0.50%超2.00%未満、

Mn:3.5%以下および、

Al:0.01~1.0%を含み、

残部がFeおよび不可避不純物からなる組成で、鋼中のMn/Si質量比が2以上であり、かつ焼き戻しマルテンサイト、残留オーステナイト、フェライトおよび低温変態相からなり、体積分率で、前記焼き戻しマルテンサイトが20%以上で、前記残留オーステナイトが2%以上の複合組織を有する鋼板上に、めっき層中のAl濃度が下記の式(2)を満たす溶融亜鉛めっき層を有することを特徴とする強度延性バランスおよびめっき密着性に優れた高張力溶融亜鉛めっき鋼板である。

【0012】

$$0.5 - 1 / 50 (Mn / Si) \quad [めっき層中のAl濃度(質量\%)] \quad 0.2 - 1 / 50 (Mn / Si) \\ \dots (2)$$

(式(2)のMn/Siは鋼中のMn/Si質量比を表わす。)

【0013】

好ましい本発明は、前記鋼板成分に加えて、さらに、下記の群から選択された少なくとも1種の成分を含む強度延性バランスおよびめっき密着性に優れた高張力溶融亜鉛めっき鋼板である。

(第1群)質量%で、Cr:1.0%以下、Mo:1.0%以下およびB:0.003%以下からなる群から選択された少なくとも1種。

(第2群)質量%で、Ti:0.1%以下、Nb:0.1%以下およびV:0.1%以下からなる群から選択された少なくとも1種。

(第3群)質量%で、Cu:1.0%以下およびNi:1.0%以下からなる群から選択

10

20

30

40

50

された少なくとも1種。

【0014】

好ましい本発明は、前記鋼板組成において、質量%で、鋼中のSiとMnの合計が3%以上である強度延性バランスおよびめっき密着性に加えて、耐食性に優れた高張力溶融亜鉛めっき鋼板である。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明は以下の実験事実に基づいて完成されたものである。以下、鋼組成は質量分率で表す。

C: 0.10%、Si: 0.3~2%、Mn: 1.0~3.5%、P: 0.01%、Al 10
: 0.04%を含有する厚さ30mmのシートバーを1250 で加熱し、5パスで厚さ2.3mmの熱延鋼板とした後、620 で巻き取った。次いで、酸洗により黒皮を除去し、1.0mmまで冷間圧延し、焼鈍炉において800~900 で加熱後、60 5%塩酸で6秒間酸洗した。その後、溶融亜鉛めっきシミュレーターにより780 で5% H₂ - N₂ 還元性雰囲気中で焼鈍し、460 の溶融亜鉛めっき浴(0.08~0.25% Al - Zn)で溶融亜鉛めっきし、付着量を片面50g/m² になるようにガスワイピングした。合金化は通電炉において500 で実施した。得られためっき鋼板のめっき密着性および機械的特性を調査した。

【0016】

以下、合金化した溶融亜鉛めっき鋼板をGA、合金化していない溶融亜鉛めっき鋼板をGI 20
で表し、また冷延鋼板をCR、熱延鋼板をHotで表して、鋼中のMn/Si質量比とめっき層中のAl濃度との関係について説明する。

上記実験結果から、図1(GIの鋼中のMn/Si質量比とめっき層中のAl濃度との関係)および図2(GAの鋼中のMn/Si質量比とめっき層中のAl濃度との関係)に示すように、鋼中のMn/Si質量比が2未満であると、機械的特性やめっき品質が不良であること、およびめっき層中のAl濃度が低過ぎたり、逆に高過ぎる場合には、めっき密着性の劣化や合金化遅延あるいは溶接性不良などが起きることを初めて知見し、前記式(1)または式(2)を誘導した。

【0017】

そして、鋼中のMn/Si質量比とめっき層中のAl濃度を、前記式(1)または式(2) 30
)を満足するように調整すれば、驚くべきことに鋼中にSi、Mnが存在しても、その表面への溶融亜鉛めっきの密着性が良好なGIおよびGAが製造できることを知見し、本発明を完成した。

そして、前記式(1)を満たすG1について、鋼中のSi含有量とMn含有量が各種特性に及ぼす影響を図3に示した。鋼中のSi含有量が0.50%超2.00%未満、Mn/Si質量比が2以下のいずれをも満たす場合には、機械的特性不良、めっき密着性不良が生じず、耐食性も平均レベルを維持できる。

【0018】

また、前記式(2)を満たすGAについて、鋼中のSi含有量とMn含有量が各種特性に及ぼす影響を図4に示した。GIの場合と同様、鋼中のSi含有量が0.50%超2.0 40
0%未満、Mn/Si質量比が2以下のいずれをも満たす場合には、機械的特性不良、めっき密着性不良が生じず、耐食性についても平均レベル維持できる。

さらに、GI、GAのいずれの場合においても、Si含有量とMn含有量の合計量が3%以上となると耐食性の向上に極めて有利になることがわかる。

【0019】

なお、図3、図4において、機械的特性については、引張強さが590MPa以上でかつ伸び率が35%以上であるものを良好とし、これ以外を不良とした。まためっき密着性については、後述する表5の基準を用いた密着性試験を行い、ランク3以上のものを不良とした。

耐食性の評価は、GIについては、後述する複合腐食サイクル試験の結果、最大侵食深さ 50

が軟鋼 (S P C C) の溶融亜鉛めっき鋼板を比較鋼板とし、これと同等の場合を耐食性平均レベルとし、孔食が見られないものを極めて良好と評価した。G A については、比較鋼板を軟鋼 (S P C C) の合金化溶融亜鉛めっき鋼板として、G I の場合と同様に評価した。

【 0 0 2 0 】

本発明において鋼中の構成成分の含有量およびその複合組織を規定した理由は次の通りである。なお、各元素の含有量 (%) は質量 % を意味する。

C : 0 . 0 5 ~ 0 . 2 5 %

C は、必要強度を得るためと残留オーステナイト等の所望の組織を得るために不可欠な成分であり、少なくとも 0 . 0 5 % が必要であるが、0 . 2 5 % を超えると溶接性が悪化するため上記範囲とした。好ましくは 0 . 0 7 ~ 0 . 1 8 % である。

10

【 0 0 2 1 】

S i : 0 . 5 0 % 超 2 . 0 0 % 未満

S i は、固溶強化と所望の組織を得るために不可欠な成分であり、延性を劣化させずに高強度化を図ることを可能にする成分である。その効果は 0 . 5 0 % より多くないと発揮されない。一方、2 . 0 0 % 以上になると、めっき密着性が劣化する。そのため上記範囲とした。好ましくは 0 . 6 ~ 1 . 6 % である。

【 0 0 2 2 】

M n : 3 . 5 % 以下

C と同様に必要強度を得るため、また鋼の焼き入れ性を向上させ所望の組織を得るために不可欠な成分であり、1 % 以上であれば、効果が十分発揮され、好ましい。しかし、3 . 5 % を超えても効果が飽和しコストの上昇を招くため上記範囲とした。

20

【 0 0 2 3 】

A l : 0 . 0 1 ~ 1 . 0 %

A l は必要強度を得るため、また所望の組織を得るために重要であり、結果として S i 添加量を低減できるため、同等の引張強さを有する S i 添加鋼よりめっき密着性の改善に有利である。所望の効果を得るためには最低 0 . 0 1 % 必要である。1 . 0 % を超えると経済性が劣化するため上限を 1 . 0 % とした。好ましくは 0 . 0 2 ~ 0 . 5 % である。

【 0 0 2 4 】

鋼中の M n / S i 質量比 : 2 以上

めっき密着性向上効果を得るためには、鋼中の M n / S i 質量比が高い方が有利である。これはめっき直前の焼鈍時に生成する表面濃化物が、S i 主体の酸化物から、溶融亜鉛との濡れ性が良好である S i - M n 系複合酸化物に変化するためである。さらには、鋼板を連続溶融亜鉛めっき設備 (C G L と表す。) 通板前にあらかじめ加熱処理し、次いで、冷却後表面を酸洗処理することにより表面を活性化する場合に、鋼中の M n / S i 質量比が高い方が酸化皮膜の酸洗性向上効果が得られる。これは、鋼板表面の酸化物が難酸洗性である S i 主体の酸化物から酸洗性良好な S i - M n 系複合酸化物に変化するためと考えられる。

30

【 0 0 2 5 】

また、鋼中の M n / S i 質量比が高い方が合金化を遅延させずにすむため、溶融亜鉛めっき後、合金化処理する場合の生産性も向上する。鋼中の M n / S i 質量比が 2 未満であると、めっき密着性が劣化するため、鋼中の M n / S i 質量比を 2 以上と規定した。ただし、鋼中の M n / S i 質量比が 7 より高くなると、相対的に S i 含有量が小さくなるため、所望のミクロ複合組織を得ることが困難になることがあるので、鋼中の M n / S i 質量比は 7 以下であるのが好ましい。より好ましいのは 2 . 2 ~ 4 . 5 である。

40

【 0 0 2 6 】

鋼中の (S i + M n) 量 : 3 質量 % 以上

そもそも亜鉛めっき鋼板は、耐食性は元来良好であるものの、近年の自動車用鋼板における耐孔食性向上の要求など、さらなる耐食性の向上が望まれており、耐食性をさらに向上させるためには、鋼中の M n 含有量と S i 含有量の合計を 3 質量 % 以上とするのが好ま

50

しい。各鋼中成分の含有量が前記範囲にあり、かつ (Si + Mn) 含有量が3質量%以上になると、緻密で不活性なSiO₂皮膜の鋼板表面への生成が抑制され、鋼中への酸素拡散が進みやすくなるため、熱延鋼板巻取り時や一次加工工程における加熱時に内部酸化が促進される。鋼中の (Si + Mn) 含有量が3質量%以上であっても、鋼中のMn / Si質量比が低く、2未満の場合には、めっき密着性が悪く、耐食性も充分でない。

【0027】

耐食性が向上する作用機構は明らかでないが、内部酸化により、溶融亜鉛めっき時にアンカー効果などにより、めっき密着性がさらに向上し、耐食性向上に寄与するものと推定される。

【0028】

焼き戻しマルテンサイト

焼き戻しマルテンサイトは、焼き戻しにより軟質化し十分な塑性変形能を有するため、伸び特性の向上に有効である。体積分率20%未満では、延性向上効果が認められないため20%以上とした。但し80%を超えると鋼板の高強度化が困難となるため80%以下が好ましい。

【0029】

残留オーステナイト

残留オーステナイトは加工時にマルテンサイトに歪誘起変態し、局部的に加えられた加工歪みを広く分散させ、鋼板の延性を向上させる効果を有する。体積分率2%未満では延性の顕著な向上が期待できないため、2%以上であることが必要であり、5%以上であると延性向上効果がより顕著であるため好ましい。

【0030】

上記複合組織を得る製造法は特に限定されないが、例えば、鋼板をあらかじめ(Ac₃変態点 - 50)以上に加熱した後、10 / 秒以上の冷却速度で組織を焼き入れし、次いでCGLにてAc₁ ~ Ac₃ 変態点の間で加熱し、5 / 秒以上の冷却速度で冷却して組織を焼き戻すことにより得られる。ただし、これは1例であり、本発明が規定する成分と相を有する高張力鋼板であれば、どのような製造方法で得られたものでもよい。

【0031】

本発明でいう低温変態相とは、マルテンサイトあるいはベイナイトを指す。

マルテンサイト、ベイナイトとも硬質相であり、組織強化によって鋼板強度を増加させる作用を有する。また、変態時に可動転位の発生を伴うため、鋼板の降伏比を低下させる作用も有する。なお、このような効果を十分に得るためには、低温変態相はマルテンサイトとするのが好適である。本発明において低温変態相の量は特に限定されない。鋼板の強度に応じて適宜配分すればよい。

【0032】

めっき層中のAl濃度

本発明では、めっき層中のAl濃度は重要である。本発明者は、前述のようにMn / Si質量比が2以上を満たして、Mn、Siを含有する鋼板では、GIの場合は前記式(1)、GAの場合は前記式(2)の範囲内で所定のめっき層中のAl濃度を確保することにより良好なめっき密着性が確保できることを知見した。GIの場合は、めっき後の復熱などによる合金化反応の開始を抑制する必要があるため、GAの場合よりAl濃度を高めにする。また、Si含有量が多い場合には、局所的合金化反応が多発するので、これに基づく合金化反応の開始を抑制するため、Mn / Si質量比が低いほど、Al含有量を多くする。

【0033】

Al濃度が前記式(1)または式(2)の左辺の値より高いと、GIの場合はめっき時の初期に生成するFe - Al合金層が厚いため溶接性が劣化したり、GAの場合は合金化が著しく遅延する。Al濃度が前記式(1)または式(2)の右辺の値より低いと、Fe - Al合金層の生成が抑えられ、硬くて脆い相がめっき初期に生成しやすくなり、めっき密着性が劣化する。したがって、良好なめっき密着性を確保するためには、GIの場合は

10

20

30

40

50

前記式(1)、GAの場合は前記式(2)の範囲内に所定のAl濃度を維持することが必要である。

【0034】

めっき層中のAl濃度を所定量にするための方法は特に限定されないが、例えば、めっき浴中のAl量を高めにしたたり、めっき時間を長くすることによりAlと地鉄の反応を促進してめっき層中のAl濃度を高くする方法が例示される。また、本発明の鋼中成分を有する鋼板をあらかじめ加熱し、冷却後に表面を軽く酸洗し、表面を活性化した後に、CGLに通板してもよい。これらの製造方法の例が本発明を限定するものではない。

【0035】

さらに、本発明の高張力溶融亜鉛めっき鋼板または高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の鋼板中には、下記の元素を下記の量(質量%)で、1種以上含有していてもよい。その場合はさらに、以下の効果を有する。

Cr: 1.0%以下

Crは焼き入れ性を向上し、低温変態相の生成を促進する作用を有するため必要に応じて添加する。好ましくは0.05%以上であるが、1.0%を超えるとめっき密着性が劣化するため上限を1.0%とするのが好ましい。

【0036】

Mo: 1.0%以下

MoはCrと同様に焼き入れ性を向上し、低温変態相の生成を促進する作用を有するため必要に応じて添加する。好ましくは0.05%以上であるが、1.0%を超えるとコスト上昇を招くため、上限は1.0%とするのが好ましい。

【0037】

B: 0.003%以下

Bは焼き入れ性を向上させる作用を有するため必要に応じて添加する。ただし、0.003%を超えるとめっき密着性が劣化するため、0.003%を上限とするのが好ましい。

【0038】

Ti、Nb、V: 0.1%以下

Ti、NbおよびVは炭窒化物を形成し、鋼を析出強化により高強度化する作用を有するため必要に応じて添加する。これらを添加する場合は、それぞれ0.01%以上添加するのが好ましい。ただし、0.1%を超えても過度に高強度化し、延性がかえって劣化するため、上限は0.1%とするのが好ましい。

【0039】

Cu: 1.0%以下

Cuはオーステナイト中に偏析し、必要強度を得るためと所望の組織を得るために重要であるだけでなく、めっき密着性を向上させる効果もあるため必要に応じて添加する。めっき密着性が向上する理由は現時点では明らかになっていないが、所望の効果を得るためには0.01%以上の添加が好ましい。ただし、1.0%を超えると経済性が劣化するため、上限を1.0%とするのが好ましい。

【0040】

Ni: 1.0%以下

NiはCuと同様オーステナイト中に偏析し、必要強度を得るためと所望の組織を得るため重要であるだけでなく、めっき密着性を向上させる効果もあるため必要に応じて添加する。めっき密着性が向上する理由は現時点では明らかになっていないが、所望の効果を得るためには、0.01%以上添加するのが好ましい。ただし、1.0%を超えると経済性が劣化するため、上限を1.0%とするのが好ましい。

【0041】

CGL(溶融亜鉛めっき)条件

本発明の溶融亜鉛めっき鋼板を製造するための鋼板のCGL条件は特に限定されず、定法により実施可能である。ただし、CGL加熱温度(二次加熱温度)が650以下であると、鋼板表面の酸化皮膜が還元できず、不めっきが発生しやすくなる。一方、850以

10

20

30

40

50

上であると、加熱時に Si、Mn の表面濃化が多いため、同様にめっきが発生しやすい。よって 650 ~ 850 が好ましい。

【0042】

また、溶融亜鉛めっき浴は、めっき層の合金化後の密着性を確保するために、Al 濃度を 0.08% 以上とすることが好ましい。ただし、0.20% を超えると合金化が困難になったり、得られる溶融亜鉛めっき鋼板の溶接性が劣化することがあるため、上限は 0.20% が好ましい。なお、前記したように、めっき層中の Al 濃度を本発明の範囲に制御するために、浴中の Al 濃度の他に、進入板温、めっき浴浸漬時間、その他の操業条件を調整すればよい。

浴温が 440 以下であると、めっき浴の浴温変動により凝固点 (420) を下回る箇所が出てくる可能性があり、操業上安定性に欠ける。また、480 を超えると加熱保持にかかるコストがかさむ。そのため浴温は 440 ~ 480 が好ましい。

【0043】

合金化する場合には、合金化温度が 450 以下だと相が生成しやすくなり、GA の摺動性に欠けるおそれがあるだけでなく、合金化に時間がかかるため生産性が劣化する。また、600 を超えると相が生成しやすくなり、GA のめっき密着性に欠けるおそれがある。そのため合金化温度は 450 ~ 600 が好ましい。

【0044】

さらには、合金化度は Fe 拡散量が 8 ~ 13% の範囲に収まるのが好ましい。8% 未満であると相が残存し、耐フレーキング性が劣化しやすく、13% 以上だと相が生成し、めっき密着性が劣化する場合がある。ただし、これらの製造方法の条件は例示であり、本発明は特定の製造方法に限定されない。

【0045】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

(実施例 1 ~ 10、比較例 1 ~ 4)

表 1 に示した化学組成 (C、Si、Mn、P、S、Al、Cr、Cu、Ni、Mo、Ti、Nb、V および B) のスラブ (厚さ 300 mm) を 1250 で加熱し、熱間圧延により厚さ 2.0 mm の熱延鋼板 (鋼 A ~ H が実施例; 鋼 I ~ J が比較例) とした後、620 で巻き取った。次いで、酸洗により黒皮除去した後、必要に応じ冷間圧延を行う場合には 50% の圧下率で圧延し、加熱炉で加熱 (一次加熱) した後、CGL に通板して酸洗、焼鈍、溶融亜鉛めっきおよび合金化処理を行った。冷間圧延工程の有無、一次加熱温度、めっき浴中の Al 濃度と合金化の有無を表 2 に示した。なお、一次加熱後の冷却速度は 30 / 秒、二次加熱温度は 780、二次加熱後の冷却速度は 10 / 秒であり、めっき付着量は片面で 50 g / m² ずつであった。合金化温度は 450 ~ 600 の範囲とした。

【0046】

【表 1】

10

20

30

表 1

鋼	化学組成 (質量%)								Mn/Si 質量比
	C	Si	Mn	Al	P	S	その他	Mn+Si	
A	0.09	0.60	2.00	0.039	0.009	0.0040	—	2.60	3.3
B	0.12	0.65	1.90	0.035	0.010	0.0038	Cr 0.3	2.55	2.9
C	0.09	1.40	3.20	0.029	0.008	0.0040	Nb 0.05	4.60	2.3
D	0.09	0.52	2.30	0.029	0.010	0.0040	Ti 0.05	2.82	4.4
E	0.06	0.52	2.30	0.035	0.008	0.0029	V 0.05	2.82	4.4
F	0.18	0.51	1.80	0.039	0.008	0.0045	B 0.001	2.31	3.5
G	0.08	0.52	1.60	0.039	0.009	0.0040	Cu 0.2, Ni 0.1, Mo 0.1	2.12	3.1
H	0.07	0.68	2.10	0.410	0.009	0.0040	—	2.78	3.1
I	0.09	2.50	2.50	0.039	0.009	0.0040	—	5.00	1.0
J	0.06	0.30	2.60	0.039	0.009	0.0040	—	2.90	8.7

【 0 0 4 7 】

【 表 2 】

10

20

30

40

表 2

	鋼	めっき種	CR/ Hot	一次加熱温度 (°C)	一次加熱後 冷却速度 (°C/秒)	二次加熱温度 (°C)	二次加熱後 冷却速度 (°C/秒)	めっき浴中 のAl濃度 (質量%)
実施例 1	A	GA	CR	900	30	780	10	0.13
2	B	GA	CR	900	30	780	10	0.14
3	C	GA	CR	900	30	780	10	0.14
4	D	GA	CR	900	30	780	10	0.14
5	E	GA	CR	900	30	780	10	0.12
6	F	GA	CR	900	30	780	10	0.15
7	G	GA	CR	900	30	780	10	0.13
8	H	GA	CR	900	30	780	10	0.14
9	A	GI	CR	900	30	780	10	0.16
10	A	GA	Hot	900	30	780	10	0.15
比較例 1	I	GA	CR	900	30	780	10	0.13
2	J	GA	CR	900	30	780	10	0.14
3	A	GA	CR	900	30	780	10	0.21
4	A	GA	CR	900	30	780	10	0.13

GI : 熔融亜鉛めっき鋼板
GA : 合金化熔融亜鉛めっき鋼板
CR : 冷延鋼板
Hot : 熱延鋼板

【0048】

得られた熔融亜鉛めっき鋼板および合金化熔融亜鉛めっき鋼板のめっき層中のAl濃度、合金化度(Fe拡散量)、めっき後の外観、めっき密着性および耐食性についての調査結果を表3に示した。また、得られためっき鋼板の焼き戻しマルテンサイト分率、残留オーステナイト分率、フェライト分率、低温変態相および機械的特性(伸び率、引っ張り強度)についての調査結果を表4に示した。

【0049】

【表3】

10

20

30

40

表 3

	めっき層中のAl濃度 (質量%)			合金化度 (Fe 質量%)	めっき 後外観	めっき 密着性	耐食性
	A1	式の左辺 (上限)	式の右辺 (下限)				
実施例 1	0.24	0.43	0.13	10.4	良好	良好	普通
2	0.26	0.44	0.14	9.8	良好	良好	普通
3	0.26	0.45	0.14	11.2	良好	良好	極めて良好
4	0.26	0.45	0.15	11.0	良好	良好	普通
5	0.22	0.41	0.11	10.6	良好	良好	普通
6	0.41	0.43	0.13	10.0	良好	良好	普通
7	0.24	0.44	0.14	9.4	良好	良好	普通
8	0.36	0.44	0.14	9.6	良好	良好	普通
9	0.45	0.67	0.30	—	良好	良好	普通
10	0.38	0.43	0.13	11.7	良好	良好	普通
比較例 1	0.14	0.48	0.18	8.8	不良	不良	不良
2	0.24	0.33	0.03	10.6	良好	良好	普通
3	0.52	0.43	0.13	7.1	不良	良好	普通
4	0.26	0.43	0.13	10.5	良好	良好	普通

10

20

【 0 0 5 0 】

【 表 4 】

表 4

	鋼板の複合組織 (体積分率%)				機械的 特性 **	伸び率 E1 (%)	引張強度 TS (MPa)
	焼戻しマル テンサイト	残留オース テナイト	フェライ ト	低温変 態相*			
実施例1	20	2	65	M、B	良好	35	613
2	40	4	45	M	良好	38	623
3	50	7	35	M	良好	36	1014
4	21	2	64	M	良好	35	790
5	21	2	64	M、B	良好	35	778
6	25	3	60	M、B	良好	35	732
7	30	4	55	M	良好	36	745
8	45	6	40	M	良好	35	795
9	21	2	63	M、B	良好	37	619
10	20	2	64	M、B	良好	35	611
比較例1	60	7	25	M	良好	35	1035
2	35	1	45	M	不良	32	586
3	20	2	65	M、B	良好	35	599
4	5	1	70	M、B	不良	28	592

*) M : マルテンサイト B : ベイナイト

**) E1 ≥ 35%, TS ≥ 590MPaを満足するものを良好とした。

【0051】

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、H₂SO₄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。

合金化度(Fe拡散量)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。

めっき後の外観は、めっき直後の鋼板の不めっき部の面積を画像処理により定量し、不めっきの面積率が0.1%未満を良好、0.1%以上を不良と評価した。

【0052】

めっき密着性は、めっき鋼板にセロファンテープを貼りテープ面を90°内に曲げ、曲げ戻しをした後、テープを剥したときの単位長さ当りのめっき剥離量を蛍光X線によりZnカウント数として測定し、表5の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。

【0053】

10

20

30

40

表 5

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

10

【0054】

耐食性評価は、軟鋼板（SPCC）の溶融亜鉛めっき鋼板または合金化溶融亜鉛めっき鋼板を基準に取り、それぞれの試験片を複合腐食サイクル試験（0.5%塩水を35で6Hr噴霧後、70で6Hr乾燥し、その後、温度40、湿度90%の湿潤状態に12Hr維持）を60サイクル、すなわち、60日間施した後、最大腐食深さを比較した。腐食試験後の試験片は、腐食深さ（孔食）を極値統計処理により最大腐食深さを求めた。基準の鋼板の最大腐食深さとほぼ同等の深さのものを平均レベル、半分以下のものを良好、孔食が見られないものを極めて良好、1.5倍以上のものを不良として評価した。

20

【0055】

鋼板の焼き戻しマルテンサイト相の体積分率は、樹脂に埋め込んだ鋼板断面を研磨した後、1mass%ピロ亜硫酸ナトリウムのピクラル溶液（4gピクリン酸/100ccエタノール）を用いてエッチングした後、電子顕微鏡によって倍率1000倍で観察後、画像解析によって100mm四方の正方形領域内に存在するマルテンサイト相の占有面積率を求め、マルテンサイト相の体積率とした。

【0056】

フェライト相は、樹脂に埋め込んだ鋼板断面を研磨し、ナイトール溶液（69mass% HNO_3 溶液3vol%、エタノール97vol%）で組織をエッチングした後、光学顕微鏡で250倍で観察した100mm四方の正方形領域内の写真を画像処理することにより、フェライト相の占有面積率を求め、フェライト相の体積率とした。

30

【0057】

鋼板の残留オーステナイト相の体積分率は、鋼板より採取した試験片を板厚方向の中心面まで研磨し、板厚中心面でのX線強度測定により求めた。すなわち、MoK線を使用し、フェライトの（200）（211）各面の回折X線強度と、オーステナイトの（200）（220）各面の回折X線強度を求め、フェライト（マルテンサイトを含む）の（200）（211）の積分強度とオーステナイト（200）（220）の積分強度の比を求め、これをオーステナイト相の体積分率とした。

40

【0058】

機械的特性は、鋼板から圧延方向と直交する方向を引張方向として採取したJIS5号引張試験片を用いて、降伏強さ（降伏点）YP、引張強さTS、伸びEIを測定し、引張強さが590MPa以上で、かつ伸び率が35%以上であるものを良好と評価した。

【0059】

鋼組成、鋼組織およびめっき層が本発明範囲内のものは、いずれもめっき密着性、溶融亜鉛めっき鋼板の機械的特性が良好であった。特に、実施例3は耐食性が極めて優れていた。一方、本発明の範囲外のものは、めっき密着性、機械的特性が劣っていた。

【0060】

50

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、めっき密着性、溶融亜鉛めっき鋼板の機械的特性に優れ、さらには耐食性にも優れた高張力溶融亜鉛めっき鋼板および高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板が得られる。本発明の鋼板を適用することにより、自動車車体の軽量化および低燃費化が可能となり、ひいては地球環境の改善にも大きく貢献する。

【図面の簡単な説明】

【図1】溶融亜鉛めっき鋼板(GI)の鋼中のMn/Si質量比とめっき層中のAl濃度との関係を表す図である。

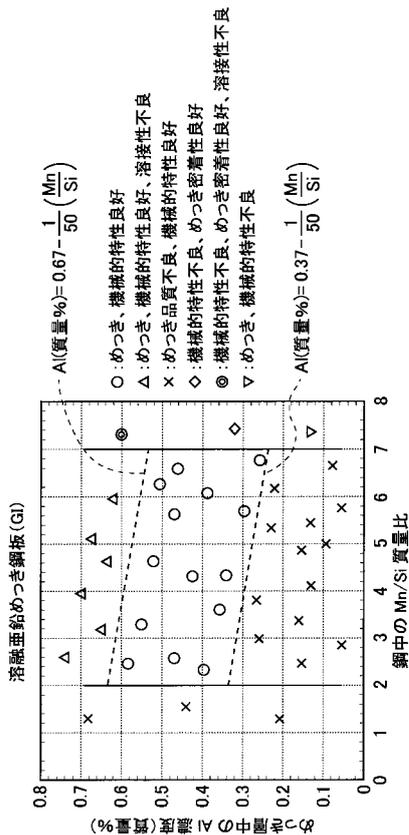
【図2】合金化溶融亜鉛めっき鋼板(GA)の鋼中のMn/Si質量比とめっき層中のAl濃度との関係を表す図である。

【図3】溶融亜鉛めっき鋼板(GI)の鋼中のMn、Si含有量と耐食性との関係を表す図である。

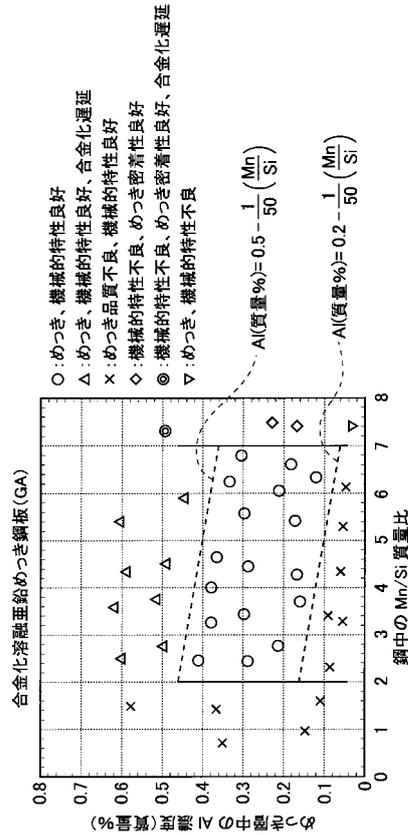
【図4】合金化溶融亜鉛めっき鋼板(GA)の鋼中のMn、Si含有量と耐食性との関係を表す図である。

10

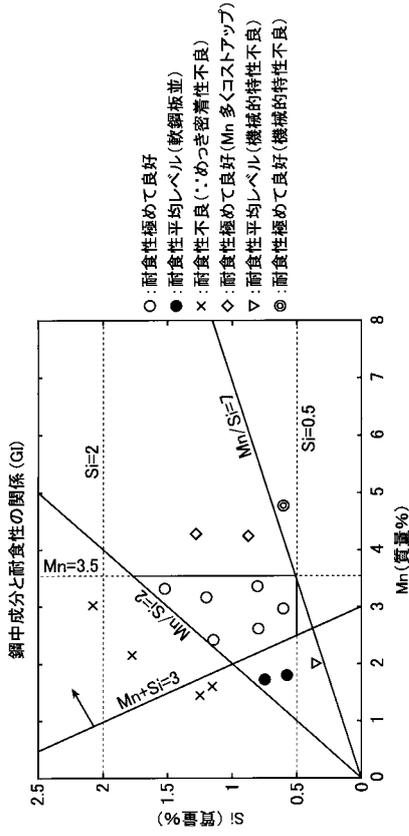
【図1】



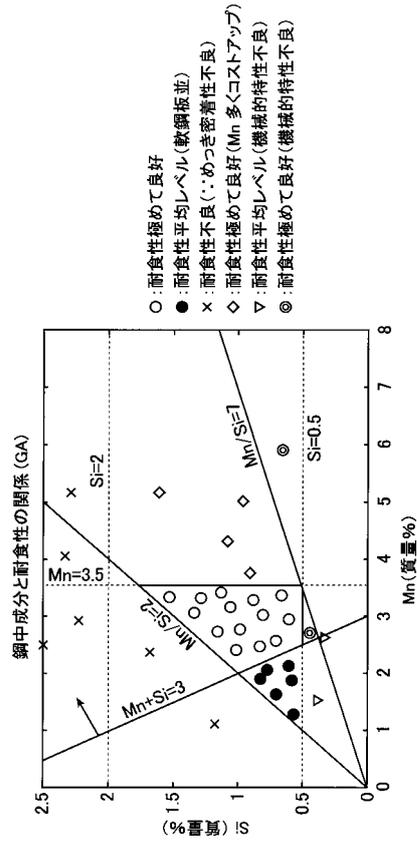
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I
C 2 3 C 2/40 C 2 3 C 2/40

(56) 参考文献 特開平 0 5 - 2 5 5 7 9 9 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 3 1 1 4 5 (J P , A)
特開平 1 1 - 3 2 3 4 9 2 (J P , A)
特開平 0 6 - 0 6 5 7 0 1 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 6 3 8 8 4 (J P , A)
特開平 1 1 - 2 9 3 3 9 6 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C23C 2/00 - 2/40
C22C 18/04
C22C 38/00 -38/58