

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6065043号
(P6065043)

(45) 発行日 平成29年1月25日(2017.1.25)

(24) 登録日 平成29年1月6日(2017.1.6)

| (51) Int. Cl. | F I |
|--------------------------------|---------------|
| C 2 3 C 2/12 (2006.01) | C 2 3 C 2/12 |
| 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 18/04 (2006.01) | C 2 2 C 18/04 |
| C 2 2 C 21/10 (2006.01) | C 2 2 C 21/10 |

請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2015-63060 (P2015-63060) | (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 |
| (22) 出願日 | 平成27年3月25日(2015.3.25) | (74) 代理人 | 100147485 弁理士 杉村 憲司 |
| (65) 公開番号 | 特開2015-214749 (P2015-214749A) | (74) 代理人 | 100165951 弁理士 吉田 憲悟 |
| (43) 公開日 | 平成27年12月3日(2015.12.3) | (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 |
| 審査請求日 | 平成27年11月24日(2015.11.24) | (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 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2014-89386 (P2014-89386) | | |
| (32) 優先日 | 平成26年4月23日(2014.4.23) | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶融 Al-Zn 系めっき鋼板及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量%で、Al : 25 ~ 90%、Zn : 10 ~ 75%、Si : 0.1 ~ 1.0% 及び Bi : 0.01 ~ 0.05% を含有し、さらに、Mg、Ca 及び Sr からなる群より選択される一種以上を合計で 0.01 ~ 1.0% 含有し、残部が不可避的不純物からなる組成を有し

前記 Mg、Ca 及び Sr からなる群より選択される一種以上の合計含有量に対する前記 Bi の含有量 (Bi の含有量 / Mg、Ca 及び Sr からなる群より選択される一種以上の合計含有量) が、0.002 ~ 2 の範囲であるめっき層を有することを特徴とする溶融 Al-Zn 系めっき鋼板。

【請求項 2】

前記めっき層の Al 含有量が 45 ~ 70 質量%であることを特徴とする請求項 1 に記載の溶融 Al-Zn 系めっき鋼板。

【請求項 3】

前記めっき層のピッカース硬度が、平均で 50 ~ 100 Hv であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の溶融 Al-Zn 系めっき鋼板。

【請求項 4】

連続式の溶融めっき設備において、質量%で、Al : 25 ~ 90%、Zn : 10 ~ 75%、Si : 0.1 ~ 1.0% 及び Bi : 0.01 ~ 0.05% を含有し、さらに Mg、Ca 及び Sr からなる群より選択される一種以上を合計で 0.01 ~ 1.0% を含有し、残部が

Zn及び不可避的不純物からなるめっき浴中に、下地鋼板を浸漬させて溶融めっきを施し、該溶融めっきにおける前記Mg、Ca及びSrからなる群より選択される一種以上の合計含有量に対する前記Biの含有量（Biの含有量/Mg、Ca及びSrからなる群より選択される一種以上の合計含有量）が、0.002～2の範囲であることを特徴とする溶融Al-Zn系めっき鋼板の製造方法。

【請求項5】

前記溶融めっき後の鋼板を250～375の温度で5～60秒間保持することを特徴とする請求4に記載の溶融Al-Zn系めっき鋼板の製造方法。

【請求項6】

前記溶融めっき後の鋼板を300～375で5～60秒間保持することを特徴とする請求項5に記載の溶融Al-Zn系めっき鋼板の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、塗装後耐食性に優れた溶融Al-Zn系めっき鋼板、及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

溶融Al-Zn系めっき鋼板、例えば亜鉛系めっき層中にAlを質量%で25～90%含有する溶融Al-Zn系めっき鋼板は、溶融亜鉛めっき鋼板に比べて優れた耐食性を示す。

20

一般的に、この溶融Al-Zn系めっき鋼板は、スラブを熱間圧延若しくは冷間圧延した薄鋼板を下地鋼板として用い、該下地鋼板を連続式溶融めっきラインの焼鈍炉にて再結晶焼鈍及び溶融めっき処理を行うことによって製造される。この形成されたAl-Zn系めっき層は、下地鋼板との界面に存在する合金相と、その上に存在する上層とを備える。

さらに、上層は、主として、Alがデンドライト凝固し、Znを過飽和に含有したデンドライト凝固部分（ α -Al相）と、残りのデンドライト間隙の部分（Znリッチ相）からなる。このデンドライト凝固部分はめっき層の膜厚方向に積層している。この上層の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り腐食が容易に下地鋼板に到達しにくくなる。これにより、溶融Al-Zn系めっき鋼板は、めっき層の厚みが同一の溶融亜鉛めっき鋼板に比べ優れた耐食性を有する。

30

【0003】

なお、めっき浴には、不可避的不純物や、鋼板やめっき浴中の機器等から溶出するFeを含有し、その他、過度の合金相成長を抑制するためのSiが添加されることが通常である。めっき浴において、Siは合金相に金属間化合物の形、あるいは上層に金属間化合物、固溶体若しくは単体の形で存在している。そして、このSiの働きにより、溶融Al-Zn系めっき鋼板の界面の合金相成長が抑えられ、合金相厚さは約1～5 μ m程度となっている。めっき層厚が同一ならば、合金相が薄いほど耐食性向上に効果のある上層が厚くなるので、合金相の成長を抑制することは耐食性の向上に寄与することになる。また、合金相は上層よりも固く、加工時にクラックの起点として作用することから、合金相の成長抑制はクラックの発生を減少させ、曲げ加工性を向上させる効果をもたらすことにもなる。そして、発生したクラック部は下地鋼板が露出しており耐食性に劣るので、合金相の成長を抑制し、クラックの発生を抑制することは曲げ加工部耐食性をも向上させることになる。

40

【0004】

このように耐食性に優れる溶融Al-Zn系めっき鋼板は、長期間屋外に曝される屋根や壁などの建材分野を中心に需要が伸び、近年は、自動車分野においても使用されるようになってきた。特に自動車分野においては、地球温暖化対策の一環で車体を軽量化して燃費を向上させCO₂排出量を削減することが求められている。このため、高強度鋼板の使用による軽量化と、鋼板の耐食性向上によるゲージダウンが強く望まれている。しかし、

50

溶融 Al - Zn 系めっき鋼板を自動車分野、特に外板パネルに用いようとした場合に次の問題がある。

【 0 0 0 5 】

溶融 Al - Zn 系めっき鋼板を自動車外板パネルとして使用する場合、該めっき鋼板は連続式溶融めっき設備でめっきまで施した状態で自動車メーカー等に供され、そこでパネル部品形状に加工された後に化成処理、さらに電着塗装、中塗り塗装、上塗り塗装の自動車用総合塗装が施されることが一般的である。しかしながら、溶融 Al - Zn 系めっき鋼板を用いた外板パネルは、塗膜に損傷が生じた際、上述した Al 相と Zn リッチ相の二相から成る独特なめっき相構造に起因して、傷部を起点に Zn の優先溶解 (Zn リッチ相の選択腐食) が塗膜 / めっき界面で発生する。これが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結果、十分な耐食性 (塗装後耐食性) を確保できない場合があった。

10

【 0 0 0 6 】

一方、溶融 Al - Zn 系めっき鋼板を建屋の屋根材や壁材として建材分野で用いた場合もまた、塗装後耐食性が問題となっている。屋根材や壁材として使用される場合は、溶融めっき鋼板は一般的に下塗り塗装、上塗り塗装を施した状態で建築会社等に供され、必要なサイズに切断してから使用される。このため、必然的に塗装がされていない鋼板端面が露出し、ここを起点にエッジクリープと呼ばれる塗膜膨れが発生することがある。溶融 Al - Zn 系めっき鋼板の場合、自動車外板パネルの場合と同様に、鋼板端面部を起点に塗膜 / めっき界面における Zn リッチ相の選択腐食が起こる結果、溶融 Zn めっきに比べて著しく大きなエッジクリープを生じて塗装後耐食性が劣ることがあった。

20

【 0 0 0 7 】

上記問題を解決すべく、例えば特許文献 1 には、めっき組成に Mg、又はさらに Sn 等を添加し、めっき層中に Mg_2Si 、 $MgZn_2$ 、 Mg_2Sn 等の Mg 化合物を形成させることで、鋼板端面からの赤錆発生を改善した溶融 Al - Zn 系めっき鋼板が開示されている。

しかしながら、特許文献 1 に開示される溶融 Al - Zn 系めっき鋼板に塗装を施した場合、後に塗膜に損傷が生じたときの耐食性 (塗装後耐食性) は、依然として解消されていない。

【 0 0 0 8 】

また、溶融 Al - Zn 系めっき鋼板は、建材や家電分野に塗装を施さず使用される場合もある。なかでも、壁材や家電製品の背面板等に使用される場合には、めっき鋼板の表面が人目に曝されることになるので、高い外観品位が求められる。外観品位とは、主に、異物付着やめっき、傷等の欠陥有無の他に、模様や色調のムラのないことをいう。後者の模様や色調については、溶融 Al - Zn 系めっき鋼板が無塗装で使用される場合により強く求められる品位である。そのため、塗装鋼板として使用する溶融 Al - Zn 系めっき鋼板の全てが、無塗装で用いられる用途 (壁材、家電製品の背面板等) に適用できるわけではなく、外観品位のさらなる向上についても望まれていた。

30

さらに、溶融 Al - Zn 系めっき鋼板の場合、めっきの成分組成によって、めっき後の表面が徐々に黒色に変化 (黒変) することがあった。例えば、特許文献 1 に示された Sn を添加した溶融 Al - Zn 系めっき鋼板でも、黒変が発生する場合があり、無塗装で使用する用途に全ての溶融 Al - Zn 系めっき鋼板を適用することができないという問題があった。

40

また、連続式溶融めっきラインの溶融めっき処理において、めっき浴中の成分管理は連続操業性の点で重要であり、めっき浴のドロスの生成量が多くなると前記成分管理が難しくなるという問題があった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 2 - 1 2 9 5 9 号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであって、連続操業性の低下を招くことなく、優れた塗装後耐食性を有する溶融Al-Zn系めっき鋼板及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】

【0011】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた。その結果、めっき層中に、Alに加えて、Biを特定量含有させ、さらに、Mg、Ca及びSrからなる群より選択される一種以上を特定量含有させることにより、従来にない優れた塗装後耐食性が得られることを見出した。また、その際にめっき浴におけるドロスが増加することもなく、良好な操業性が得られた。

さらに、必要に応じて、めっき層のピッカース硬度を特定の範囲にすることで、めっき層を軟質化し、加工性を改善することにより加工部耐食性を向上できることを見出した。

【0012】

本発明は、上記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] 質量%で、Al: 25~90%、Zn: 10~75%、Si: 0.1~10%及びBi: 0.01~0.05%を含有し、さらに、Mg、Ca及びSrからなる群より選択される一種以上を合計で0.01~10%含有し、残部が不可避的不純物からなる組成を有し、

前記Mg、Ca及びSrからなる群より選択される一種以上の合計含有量に対する前記Biの含有量(Biの含有量/Mg、Ca及びSrからなる群より選択される一種以上の合計含有量)が、0.002~2の範囲であるめっき層を有することを特徴とする溶融Al-Zn系めっき鋼板。

【0015】

[2] 前記めっき層のAl含有量が45~70質量%であることを特徴とする上記[1]に記載の溶融Al-Zn系めっき鋼板。

【0016】

[3] 前記めっき層のピッカース硬度が、平均で50~100HVであることを特徴とする上記[1]又は[2]に記載の溶融Al-Zn系めっき鋼板。

【0017】

[4] 連続式の溶融めっき設備において、質量%で、Al: 25~90%、Zn: 10~75%、Si: 0.1~10%及びBi: 0.01~0.05%を含有し、さらにMg、Ca及びSrからなる群より選択される一種以上を合計で0.01~10%を含有し、残部がZn及び不可避的不純物からなるめっき浴中に、下地鋼板を浸漬させて溶融めっきを施し、該溶融めっきにおける前記Mg、Ca及びSrからなる群より選択される一種以上の合計含有量に対する前記Biの含有量(Biの含有量/Mg、Ca及びSrからなる群より選択される一種以上の合計含有量)が、0.002~2の範囲であることを特徴とする溶融Al-Zn系めっき鋼板の製造方法。

【0020】

[5] 前記溶融めっき後の鋼板を250~375の温度で5~60秒間保持することを特徴とする上記[4]に記載の溶融Al-Zn系めっき鋼板。

【0021】

[6] 前記溶融めっき後の鋼板を300~375で5~60秒間保持することを特徴とする上記[5]に記載の溶融Al-Zn系めっき鋼板。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、連続操業性の低下を招くことなく、耐食性、特に塗装後耐食性に優れた溶融Al-Zn系めっき鋼板が得られる。そして、本発明の溶融Al-Zn系めっき鋼

10

20

30

40

50

板を高強度鋼板とすることによって、自動車分野において、軽量化と優れた耐食性の両立が可能となる。また、建材分野で屋根材や壁材として使用することにより、建屋寿命の延命が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】塗装後耐食性の評価用サンプルを示した図である。

【図2】腐食促進試験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】

【0024】

以下、本発明について具体的に説明する。尚、以下の説明において、めっき層、及びめっき浴の組成を示す各元素の含有量の単位はいずれも「質量%」であり、以下、特に断らない限り単に「%」で示す。

【0025】

先ず始めに、本発明で最も重要である、溶融Al-Zn系めっき鋼板による塗装後耐食性の改善方法について説明する。

本発明の溶融Al-Zn系めっき鋼板は、めっき層中に、Alに加えて、Biを0.01~0.1%含有し、さらに、Mg、Ca、Srからなる群より選択される一種以上を合計で0.01~1.0%含有する。めっき層中に、Bi、並びに、Mg、Ca及びSrのうちの少なくとも一種の元素を特定量含有することで、本発明で課題とする塗装後耐食性の改善が可能となる。

【0026】

Bi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気に触れると、すぐに-Al相の周囲に緻密、且つ安定な Al_2O_3 の酸化膜が形成される。この酸化膜による保護作用によって-Al相の溶解性は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、Bi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、Biが、上述した-Al相の周囲に形成するAl酸化膜を破壊し、-Al相の溶解性を上げ、-Al相とZnリッチ相の両方が溶解するめっき層の均一腐食が起こる。このため、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を抑制できる。その結果、めっき層に特定量のBi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。

さらに、めっき層中にMg、Ca及びSrからなる群より選択される元素の中から一種以上を含有させることで、腐食により生成した腐食生成物中にこれらの元素が取り込まれ、腐食生成物が安定化される。この結果、鋼板の腐食を早期に抑えることができる。

以上のことから、本発明の溶融Al-Zn系めっき鋼板は、優れた塗装後耐食性を実現できる。

【0027】

次に、本発明の対象とする溶融Al-Zn系めっき鋼板のめっき層の組成について説明する。

前記めっき層中のBi含有量を、0.01~0.1%としたのは次の理由からである。Biが0.01%未満の場合は、上記に示したZnリッチ相の選択腐食を抑制可能とするAl酸化膜の破壊が起こらないため、塗装後耐食性の向上は望めない。逆に、Biが0.1%超えの場合には、Al酸化膜の破壊が激しく起こり、めっき層全体の溶解性が過度に上昇する。この結果、めっき層を均一腐食させても、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。よって、優れた塗装後耐食性を安定的に得るためには、Biの含有量を0.01~0.1%の範囲とする必要があり、0.01~0.05%の範囲とすることが好ましい。

また、前記めっき層中のBi含有量は、1.0%以下、好ましくは0.5%以下で塗装を

10

20

30

40

50

施さず使用する場合に表面外観が問題とならない。さらに、好ましくは0.1%以下、より好ましくは0.05%以下とすることで、めっき表面の黒変することがなく、外観品位に特に優れる。そのため、塗装後耐食性と優れためっきの外観品位を両立する観点からは、めっき層中のBi含有量を、0.01~0.1%とする必要があり、0.01~0.05%とすることがより好ましい。

【0028】

前記めっき層中のMg、Ca及びSrからなる群より選択される一種以上の合計含有量を0.01~10%としたのは次の理由からである。Mg、Ca及びSrからなる群より選択される一種以上の合計含有量が0.01%未満の場合には、腐食生成物に取り込まれるMg、Ca、Srの量が少なく、腐食生成物の安定化が望めない。一方、前記合計含有量が10%を超える場合には、腐食生成物の安定化効果が飽和するだけでなく、製造コストの上昇が生じることとなる。さらに、前記合計含有量が10%を超える場合には、後述するとおり、めっき浴中のドロス生成量が増大し、連続操業性が劣ることとなる。

また、めっき層中の各成分の含有量はめっき浴中の各成分の含有量とほぼ一致する。このため、めっき層中のMg、Ca及びSrの含有量は、めっき浴中の成分管理で調整される。めっき浴中においてMg、Ca及びSrからなる群より選択される一種以上の合計含有量が多くなると、めっき浴のドロスの生成量が多くなり、成分管理が難しくなるといった問題が生じる。よって、めっき浴の組成管理の観点からは、前記めっき層中のMg、Ca及びSrからなる群より選択される一種以上の合計含有量を0.01~5%の範囲とすることが好ましく、0.01~3%の範囲とすることがより好ましく、0.01~1%の範囲とすることが特に好ましい。

なお、安定して連続操業を行うためには、前記ドロス生成量を可能な限り低減することが好ましい。特に、単位時間当たりの浴面のドロス生成量が、同時間中に製造した溶融Al-Zn系めっき鋼板の総めっき付着量(めっき処理により、めっき浴から持ち出されためっき浴量)の10%未満であることが好ましく、5%未満であることがより好ましい。このような範囲にドロス生成量を制御することは、めっき浴中のMg、Ca及びSrからなる群より選択される一種以上の合計含有量を前述した好適範囲にすることで可能となる。

【0029】

なお、前記めっき層中にMg、Ca及びSrからなる群より選択される元素を複合で含有する場合も、単独で含有する場合と同じ効果が得られるが、実際の操業の点から、めっき浴組成を安定かつ容易に管理するべく、含有させる元素数を少なくすること、具体的には、Mg、Ca又はSrを単独で含有させることが好ましい。

【0030】

さらに、塗装後耐食性とめっきの外観品位とを、操業上の煩雑さを招くことなく高いレベルで実現できる点から、前記めっき層中の、Mg、Ca及びSrからなる群より選択される一種以上の合計含有量に対するBiの含有量(Biの含有量/Mg、Ca及びSrからなる群より選択される一種以上の合計含有量)が、0.002~2の範囲であり、0.002~1の範囲であることがより好ましい。Mg、Ca及びSrからなる群より選択される一種以上の合計含有量に対するBiの含有量が0.002未満の場合、塗装後耐食性の低下を招くおそれがあり、一方Biの含有量が2を超えると、めっきの外観品位低下や操業上の問題が発生するおそれがある。

【0031】

本発明の溶融Al-Zn系めっき鋼板は、めっき層中にAlを25~90%含有する溶融Al-Zn系めっき鋼板である。さらに、耐食性と操業面のバランスから、めっき層中のAl含有量の好ましい範囲は45~70%であり、より好ましい範囲は50~60%である。めっき層中のAlが25%以上で、下地鋼板との界面に存在する合金相の上に存在する上層に、上述したAlのデンドライト凝固が起こる。これによって、上層は、主として、Alがデンドライト凝固し、Znを過飽和に含有したデンドライト凝固部分(-Al相)と、残りのデンドライト間隙の部分(Znリッチ相)からなる。さらに、デンドラ

10

20

30

40

50

イト凝固部分はめっき層の膜厚方向に積層した、耐食性に優れる構造をとる。このようなめっき層構造を安定的に得るには、Alを45%以上にすることが好ましい。一方、Alが90%超えでは、Feに対して犠牲防食作用をもつZn量が少ないため、鋼素地が露出した場合に耐食性が劣化する。一般的に、めっきの付着量が少ないほど鋼素地が露出しやすいため、付着量が少なくても十分な耐食性が得られるようにするには、Alを70%以下にすることが好ましい。また、Al-Zn系の溶融めっきでは、Al含有量の増加に伴い、めっき浴の温度(以下、浴温度と称す)が高くなるため、操業面での問題が懸念されるが、前記Al含有量であれば、浴温度が適度であり問題はない。

【0032】

本発明の溶融Al-Zn系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。

10

【0033】

なお、本発明のめっき鋼板は、めっき層中にZnを10~75%含有することが好ましく、30~55%含有することがより好ましく、40~50%含有することが特に好ましい。Znが10%以上で、めっきがFeに対して十分な犠牲防食作用を示すため、鋼素地が露出した場合に耐食性が十分に得られる。一方、75%以下とすることで、過剰な犠牲防食作用を防ぎ、めっき層の溶解の促進による耐食性の劣化を防ぐ。

【0034】

また、本発明のめっき鋼板は、めっき層中にSiを0.1~10%含有することが好ましい。Siは下地鋼板との界面に形成する界面合金相の成長を抑制し、耐食性や加工性の向上を目的にめっき浴中に添加され、めっき層に含有される。具体的には、溶融Al-Zn系めっき鋼板の場合、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系の化合物を形成する。このFe-Al-Si系の化合物の形成により、界面合金相の成長が抑制される。めっき浴中のSi含有量を0.1%以上とすることで界面合金相の十分な成長抑制が可能となる。一方、めっき浴中のSi含有量が10%以下の場合、製造しためっき層中にクラックの伝播経路となり加工性を低下させるSi相として析出し難くなるので、めっき浴中のSi含有量は10%以下とすることが好ましい。よって、めっき浴中のSi含有量の好適範囲は、0.1~10%である。Al-Zn系めっき鋼板の場合、めっき層の組成がめっき浴組成とほぼ同等となるため、めっき層中のSi含有量はめっき浴中のSi含有量の好適範囲と同等で0.1~10%であることが好ましい。

20

30

【0035】

さらに、前記めっき層は、Mn、V、Cr、Mo、Ti、Ni、Co、Sb、Zr及びBからなる群より選ばれる一種又は二種以上の元素を、合計で0.01~10%含有することが好ましい。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発揮できるためである。

【0036】

なお、めっき層の成分組成は、例えば、めっき層を塩酸等に浸漬して溶解させ、その溶解液をICP発光分光分析や原子吸光分析を行うことで確認することができる。この方法はあくまでも一例であり、めっき層の成分組成を正確に定量できる方法であればどのような方法でも良く、特に限定するものではない。

40

【0037】

また、本発明の溶融Al-Zn系めっき鋼板は、前記めっき層のピッカース硬度を、平均で50~100Hvとすることが好ましい。ピッカース硬度を上記範囲とすることで、優れた加工後耐食性を実現できるからである。

具体的には、前記めっき層のピッカース硬度を平均で100Hv以下と軟質にすることで、曲げなどの加工を行った際、めっき層が下地鋼板に追従し、クラックの発生を抑制でき、その結果として、曲げ加工部においても平板部と同程度の耐食性を確保できる。また

50

、前記ビッカース硬度の下限を50 Hvとすることで、成形加工時にめっき層が金型等に凝着するのを防止する。

【0038】

こで、前記めっき層の平均ビッカース硬度については、例えば、溶融Al-Zn系めっき鋼板のめっき層断面を研磨した後、マイクロビッカース硬度計を用いて、めっき層の上層側の任意の箇所を断面方向から低荷重で数点測定し、平均を算出することで得られる。

測定点数の上下限は特に定めないが、測定の精度の観点から、10点以上が好ましく、より多いほど好ましい。この方法はあくまでも一例であり、めっき層の平均ビッカース硬度を正確に定量できる方法であればどのような方法でも良く、特に限定するものではない。

10

また、低荷重の上下限については特に定めないが、適正な荷重よりも大きいと圧痕が大きくなることで下地鋼板の硬さの影響を受けやすくなる。よって下地鋼板の影響を避ける観点から、50 gf以下とすることが好ましく、10 gf以下とすることがより好ましい。

【0039】

さらに、本発明の溶融Al-Zn系めっき鋼板のめっき層の付着量は片面あたり35～150 g/m²であることが好ましい。35 g/m²以上であれば優れた耐食性が得られ、150 g/m²以下であれば優れた加工性が得られる。また、より優れた耐食性及び加工性を得る点からは、前記付着量を、40～110 g/m²とすることが好ましく、40～80 g/m²とすることがより好ましい。

20

【0040】

次に、本発明の溶融Al-Zn系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系めっき鋼板は、連続式溶融めっき設備で製造され、めっき浴の組成管理以外は、全て常用の方法で行うことができる。

【0041】

めっき浴中のAl含有量は25～90%、Bi：0.01～0.1%とし、加えて、Mg、Ca及びSrからなる群より選択される一種以上を合計で0.01～10%含有させる。このような組成のめっき浴を用いることにより、上述しためっき層の構成を具える溶融Al-Zn系めっき鋼板を製造できる。その際、前述の通り、めっき層にFeに対する犠牲防蝕能を十分に付与するため、めっき浴中にZnを10%以上含有させること、また

30

界面合金相の成長を抑制するために、めっき浴中にSiを0.1～10%含有させることが好ましい。

【0042】

なお、めっき浴中に上述したAl、Zn、Si、Bi、Mg、Ca、Sr以外にも例えばMn、V、Cr、Mo、Ti、Ni、Co、Sb、Zr、B等の何らかの元素を添加することは、本発明の効果が損なわれない限り可能である。特に、Mn、V、Cr、Mo、Ti、Ni、Co、Sb、Zr及びBから選ばれる一種又は二種以上の元素を合計で0.01～10%をめっき浴中に含有させることが、前述の通り、製造した溶融Al-Zn系めっき鋼板の耐食性を向上させるため好ましい。

【0043】

さらに、加工性に優れる溶融Al-Zn系めっき鋼板を得るためには、連続式溶融めっき設備で溶融めっきを施した後、冷却した鋼板を250～375の温度で5～60秒間保持することが好ましい。この場合、溶融めっき設備にさらにバッチ式加熱設備を組み合わせ製造する場合に比べて、効率的なAl-Zn系めっき鋼板の製造が可能となる。

40

【0044】

前記鋼板を、250～375の温度で5～60秒間保持する(温度保持工程)理由としては、この工程によって、めっき層が急冷により非平衡に凝固することがなく、めっき層中に導入された歪が解放され、Al-Zn系めっきにおいてAlリッチ相(-Al相)とZnリッチ相の二相分離が促進されるため、めっき層の軟質化を実現できる。その結果、鋼板の加工性の向上が可能となり、また、軟質化が実現されためっき層は、従来の硬

50

質のめっき層に比べ、加工時に発生するクラックの数や幅が減少することで、加工部の耐食性の改善が可能となる。

【0045】

なお、前記保持温度が250以上、かつ前記保持時間が5秒以上の場合には、溶融めっき層の硬化が早くなりすぎず、十分に歪の解放や、Alリッチ相（ α -Al相）とZnリッチ相の分離が進むため、所望の加工性が得られる。一方、前記保持温度が375以下であれば、温度保持工程前の冷却が十分となり、連続式溶融めっき設備内の溶融めっき浴から搬出されためっき後の鋼帯がロールへ接触したときにめっきがロールに付着せず、めっき層の一部が剥がれるメタルピックアップが生じることがなく好ましい。さらに、前記保持時間が60秒以下の場合には、保持時間が長すぎるということがなく、連続式溶融めっき設備での製造に適する。

10

また、より優れた加工性を実現する点からは、前記温度保持工程におけるめっき鋼板の保持温度は、300～375であることが好ましく、350～375であることがより好ましい。さらに、連続式溶融めっき設備における製造性（温度保持工程にかかるコスト）を考慮すると、めっき鋼板の保持時間は、5～30秒であることが好ましく、5～20秒であることがより好ましい。

【0046】

また、上述した温度保持工程の前に、溶融めっきを施した後の鋼板を375以下まで冷却することが好ましい。375以下まで冷却することにより、メタルピックアップが生じることがない。

20

上記のように、めっき浴の組成管理とめっき後の温度保持工程を組み合わせることで、塗装後耐食性に優れるとともに、良好な加工性により加工部耐食性にも優れた溶融Al-Zn系めっき鋼板を、連続的な溶融めっき設備で効率的に製造することができる。

【実施例】

【0047】

次に、本発明を実施例に基づき具体的に説明する。

（サンプル1～24）

サンプルとなる全ての溶融Al-Zn系めっき鋼板について、常法で製造した板厚0.8mm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よって、めっき浴の浴温を600、めっき付着量を片面あたり50g/m²、すなわち両面で100g/m²の条件で溶融めっき処理を施した。また、一部の溶融Al-Zn系めっき鋼板は、連続式溶融めっき設備において、めっき処理を施し冷却した後、表1に示す保持温度及び保持時間の条件で温度保持を行った。

30

【0048】

（1）めっき層の組成

サンプルとなる溶融Al-Zn系めっき鋼板を、それぞれ100mmに打ち抜き、塩酸に浸漬してめっき層を溶解させた後、溶解液の組成をICP発光分光分析で定量化することで確認した。各サンプルの組成を表1に示す。

【0049】

（2）塗装後耐食性の評価

40

サンプルとなる溶融Al-Zn系めっき鋼板をそれぞれ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。ここで、リン酸亜鉛処理、電着塗装、中塗り塗装及び上塗り塗装は以下に示す条件で行った。

リン酸亜鉛処理：日本パーカライズング社製の脱脂剤：FC-E2001、表面調整剤：PL-X、及び化成処理剤：PB-AX35M（温度：35）を用いて、化成処理液の遊離フッ素濃度を200質量ppm、化成処理液の浸漬時間を120秒の条件で化成処理を施した。

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

50

中塗り塗装：関西ペイント社製の中塗り塗料：T P - 6 5 - Pを用いて、膜厚が30 μm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：N e o 6 0 0 0を用いて、膜厚が30 μmとなるようにスプレー塗装を施した。

その後、図1に示すとおり、評価面の端部5 mm、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60 mm、中心角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2に示すサイクルで腐食促進試験を実施した。腐食促進試験を湿潤からスタートし、60サイクル及び/又は120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1に示す。

（60サイクル後の評価基準）

：最大塗膜膨れ幅 1.0 mm

：1.0 mm < 最大塗膜膨れ幅 1.5 mm

x：最大塗膜膨れ幅 > 1.5 mm

（120サイクル後の評価基準）

：最大塗膜膨れ幅 2.0 mm

：2.0 mm < 最大塗膜膨れ幅 2.5 mm

：2.5 mm < 最大塗膜膨れ幅 3.0 mm

x：最大塗膜膨れ幅 > 3.0 mm

【0050】

（3）めっきの外観品位

サンプルとなる溶融Al-Zn系めっき鋼板について、めっき処理を施した後1時間以内に、雰囲気：大気、温度：20、相対湿度：50%に調節した恒温恒湿槽内に入れた。以後、90日間放置した後、サンプルを取り出しめっき表面の目視観察を行い、下記の基準で外観品位を評価した。評価結果を表1に示す。

：黒変が認められない

：黒変は認められるが、塗装を施さない用途で特に問題にならない

x：黒変が塗装を施さない用途で問題になる

【0051】

（4）めっき層のビッカース硬度

溶融Al-Zn系めっき鋼板の一部のサンプルについて、めっき層断面を研磨した後、マイクロビッカース硬度計を用いて、めっき層の上層側の任意の箇所を断面方向から荷重5 gfで各20点ずつビッカース硬度を測定した。測定した20点の平均値をめっき層の硬度として算出した。算出結果を表1に示す。

【0052】

（5）加工部耐食性評価

溶融Al-Zn系めっき鋼板の一部のサンプルについて、同板厚の板を内側に4枚挟んで180°曲げの加工（4T曲げ）を施した後、曲げの外側にJIS Z 2371-2000に準拠した塩水噴霧試験を行った。各サンプルの赤錆が発生するまでの時間を測定し、以下の基準により評価した。

：赤錆発生時間 4000時間

x：赤錆発生時間 < 4000時間

【0053】

（6）連続操業性

各サンプルの溶融Al-Zn系めっき鋼板の製造における、浴面のドロス生成量により連続操業性を評価した。浴面ドロスを全量除去してから1時間間に生成したドロスを汲み上げて質量を測定することで、ドロス生成量を得た。同時間中に製造した溶融Al-Zn系めっき鋼板のめっき付着量の合計量に対する前記ドロス量の割合（ドロス量/めっき

10

20

30

40

50

付着量の合计量 $\times 100$ (%) を算出し、以下の基準により評価した。

：ドロス生成量がめっき付着量の5%未満

：ドロス生成量がめっき付着量の5%以上10%未満

×：ドロス生成量がめっき付着量の10%以上

【 0 0 5 4 】

【 表 1 】

表1

| No. | めっき層の組成 / mass% | | | | | | | | | | 塗装後耐食性 | | めっきの外観品位 | 連続操作性 | めっき後保持温度 (°C) | 時間 (秒) | ピッカース硬度 (Hv) | 加工後耐食性 | 備考 |
|-----|-----------------|-----|------|-----|-----|------|------|--------------|---------------------|--------|---------|---|----------|-------|---------------|--------|--------------|--------|----|
| | Al | Zn | Si | Bi | Mg | Ca | Sr | Mg+Ca+Sr 合計量 | ※ (Bi) / (Mg+Ca+Sr) | 60サイクル | 120サイクル | | | | | | | | |
| 1 | 残部 | 1.6 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | x | x | - | - | - | 比較例 | | |
| 2 | 残部 | 1.6 | 0.09 | - | - | - | - | - | - | - | - | △ | x | - | - | - | 比較例 | | |
| 3 | 残部 | 1.6 | 0.09 | - | 2.0 | - | 2.0 | 0.045 | - | - | - | ○ | ○ | - | - | - | 参考例 | | |
| 4 | 残部 | 1.6 | 0.08 | 3.0 | - | - | 3.0 | 0.027 | - | - | - | ○ | ◎ | - | - | 141 | 参考例 | | |
| 5 | 残部 | 1.6 | 0.08 | 3.0 | - | - | 3.0 | 0.027 | - | - | - | ○ | ◎ | 360 | 20 | 76 | 参考例 | | |
| 6 | 残部 | 1.6 | 0.05 | - | 1.0 | 0.05 | 1.05 | 0.048 | - | - | - | ○ | ◎ | - | - | 134 | 本発明例 | | |
| 7 | 残部 | 1.6 | 0.05 | - | 1.0 | 0.05 | 1.05 | 0.048 | - | - | - | ○ | ◎ | 360 | 20 | 76 | 本発明例 | | |
| 8 | 残部 | 1.6 | 0.01 | 2.5 | 3.1 | - | 5.6 | 0.002 | - | - | - | ○ | ◎ | - | - | 146 | 本発明例 | | |
| 9 | 残部 | 1.6 | 0.01 | 2.5 | 3.1 | - | 5.6 | 0.002 | - | - | - | ○ | ◎ | 280 | 30 | 93 | 本発明例 | | |
| 10 | 残部 | 1.6 | 0.02 | - | - | 1.2 | 1.2 | 0.017 | - | - | - | ○ | ◎ | - | - | - | 本発明例 | | |
| 11 | 残部 | 1.6 | 0.15 | 2.5 | 0.5 | - | 3.0 | 0.050 | - | - | - | x | x | - | - | - | 比較例 | | |
| 12 | 残部 | 1.6 | 0.6 | 1.1 | - | - | 1.1 | 0.545 | - | - | - | x | x | - | - | - | 比較例 | | |
| 13 | 残部 | 1.6 | 2.1 | - | 0.5 | - | 0.5 | 4.200 | - | - | - | x | x | - | - | - | 比較例 | | |
| 14 | 残部 | 0.5 | 0.04 | 2.0 | - | - | 2.0 | 0.020 | - | - | - | - | x | - | - | - | 比較例 | | |
| 15 | 残部 | 1.0 | 0.04 | 2.0 | - | - | 2.0 | 0.020 | - | - | - | - | △ | - | - | - | 本発明例 | | |
| 16 | 残部 | 1.3 | 0.04 | 2.0 | - | - | 2.0 | 0.020 | - | - | - | - | △ | - | - | - | 本発明例 | | |
| 17 | 残部 | 1.5 | 0.04 | 2.0 | - | - | 2.0 | 0.020 | - | - | - | - | ○ | - | - | - | 本発明例 | | |
| 18 | 残部 | 1.6 | 0.04 | 2.0 | - | - | 2.0 | 0.020 | - | - | - | - | ◎ | - | - | - | 本発明例 | | |
| 19 | 残部 | 1.6 | 0.04 | 2.0 | - | - | 2.0 | 0.020 | - | - | - | - | ◎ | - | - | - | 本発明例 | | |
| 20 | 残部 | 1.6 | 0.04 | 2.0 | - | - | 2.0 | 0.020 | - | - | - | - | ○ | - | - | - | 本発明例 | | |
| 21 | 残部 | 1.6 | 0.04 | 2.0 | - | - | 2.0 | 0.020 | - | - | - | - | △ | - | - | - | 本発明例 | | |
| 22 | 残部 | 1.6 | 0.04 | 2.0 | - | - | 2.0 | 0.020 | - | - | - | - | △ | - | - | - | 本発明例 | | |
| 23 | 残部 | 1.6 | 0.04 | 2.0 | - | - | 2.0 | 0.020 | - | - | - | - | △ | - | - | - | 本発明例 | | |
| 24 | 残部 | 1.6 | 0.04 | 2.0 | - | - | 2.0 | 0.020 | - | - | - | - | x | - | - | - | 比較例 | | |

※ (Bi)/(Mg+Ca+Sr)は、Mg、Ca及びSrからなる群より選択される一種以上の合計含有量に対するBiの含有量を示す。

表 1 より、本発明例のサンプルでは、比較例のサンプルとは異なり、60 サイクル後の最大塗膜膨れ幅が 1.0 mm 以下、又は、120 サイクル後の最大塗膜膨れ幅が 3.0 mm 以下であったことから、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。また、本発明例のサンプルの中において、Bi 含有量を適切な範囲に制御することで、優れた外観品位と塗装後耐食性との両立が可能な溶融 Al - Zn 系めっき鋼板が得られることがわかる。さらに本発明例においてはドロス生成量がめっき付着量の 10% 未満であったことから、連続操業性に優れることがわかる。

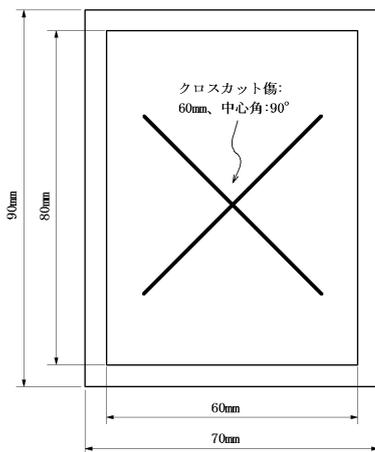
また、めっき後に 250 ~ 375 で 5 秒以上の温度保持を行い、めっき層のビッカース硬度が平均で 50 ~ 100 Hv の範囲であるサンプルについては、温度保持を行わなかったサンプルに比べて、加工後耐食性に優れることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明の溶融 Al - Zn 系めっき鋼板は、塗装後耐食性に優れ、自動車、家電、建材の分野等、広範な分野で適用できる。特に自動車分野において、高強度鋼板に適用すると、自動車の軽量化と高耐食性を達成する表面処理鋼板として使用できる。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 2 C 30/06 (2006.01) C 2 2 C 30/06
C 2 3 C 2/28 (2006.01) C 2 3 C 2/28

(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

審査官 池ノ谷 秀行

(56)参考文献 特開2002-129300(JP,A)
国際公開第2007/108496(WO,A1)
特開2003-328100(JP,A)
特公昭61-028748(JP,B2)
特開2002-348649(JP,A)
特開2004-323932(JP,A)
特開2007-284718(JP,A)
特開2004-083950(JP,A)
特開昭64-056881(JP,A)
特開2004-323974(JP,A)

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