

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5009035号  
(P5009035)

(45) 発行日 平成24年8月22日(2012.8.22)

(24) 登録日 平成24年6月8日(2012.6.8)

(51) Int.Cl.	F I	
<b>C 2 3 C</b> 2/06 (2006.01)	C 2 3 C	2/06
<b>C 2 3 C</b> 2/28 (2006.01)	C 2 3 C	2/28
<b>C 2 3 C</b> 2/02 (2006.01)	C 2 3 C	2/02
<b>C 2 3 C</b> 2/40 (2006.01)	C 2 3 C	2/40
<b>C 2 2 C</b> 38/00 (2006.01)	C 2 2 C	38/00
	3 O 1 T	
	請求項の数 3 (全 15 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2007-108519 (P2007-108519)  
 (22) 出願日 平成19年4月17日(2007.4.17)  
 (65) 公開番号 特開2008-266685 (P2008-266685A)  
 (43) 公開日 平成20年11月6日(2008.11.6)  
 審査請求日 平成21年9月16日(2009.9.16)

(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  
 (74) 代理人 100105441  
 弁理士 田中 久喬  
 (74) 代理人 100107892  
 弁理士 内藤 俊太  
 (72) 発明者 松村 賢一郎  
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新  
 日本製鐵株式会社内  
 (72) 発明者 加藤 敏  
 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 新  
 日本製鐵株式会社内

審査官 國方 康伸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 外観に優れた高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で、

C : 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 1 5 %、

S i : 0 . 0 0 5 ~ 1 . 0 %、

M n : 0 . 0 0 1 ~ 2 . 5 %、

P : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 2 %、

S : 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 0 3 %、

A l : 0 . 0 0 1 ~ 4 %、

N : 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 0 2 %、

を含有し、かつPおよびSiが

S i + P 1 . 0 %

であり残Feおよび不可避免的不純物を含有する高張力鋼板を、全還元炉方式の溶融亜鉛めっき設備を用いて焼鈍した後、該鋼板を大気に接触させることなく、溶融亜鉛めっきを主体とする溶融金属中を通板せしめ、次いで加熱合金化する合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、焼鈍前にあらかじめ置換めっきにて、NiまたはCoを金属量で0.1g/m<sup>2</sup>以上、1.0g/m<sup>2</sup>以下付着させることを特徴とする外観に優れた高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項2】

請求項1の置換めっきがさらに、下記(A)式を満足することを特徴とする外観に優れた

た高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

$$\{ [t] \cdot (Si / 28 + P / 31 + C / 12) \} / \{ [C] \cdot [T] \} \cdot 1 \times 10^{-4} \quad (A)$$

[C] : 置換めっきに使用する金属の溶液濃度 mol / l

[T] : 置換めっき時の温度 (K)

[t] : 置換めっき時間 (秒)

【請求項3】

請求項1または請求項2に記載の鋼板に、さらに質量%で、

Nb : 0.001 ~ 1%、

Ti : 0.001 ~ 1%、

V : 0.001 ~ 1%、

Zr : 0.001 ~ 1%、

Hf : 0.001 ~ 1%、

Ta : 0.001 ~ 1%、

Ce : 0.001 ~ 1%、

Mo : 0.001 ~ 1%、

Cr : 0.001 ~ 1%、

Ni : 0.001 ~ 1%、

Cu : 0.001 ~ 0.5%、

Co : 0.001 ~ 1%、

W : 0.001 ~ 1%、

Mg : 0.001 ~ 0.1%、

B : 0.0001 ~ 0.01%、

Y : 0.001 ~ 1%、

REM : 0.0001 ~ 0.01%、

Ca : 0.0001 ~ 0.01%、

の1種または2種以上を含有させることを特徴とする外観に優れた高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明方法は、外観に優れた高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は耐食性、塗装密着性等に優れ、自動車用鋼板を中心に建材、家電など幅広く使用されている。

【0003】

特に国内自動車向けの防錆鋼板としては合金化溶融亜鉛めっき鋼板が極めて多く、自動車用途としての各種観点から材料の開発が進められている。

【0004】

自動車用途として、求められる品質や性能には多くのものがあるが、特に車体外面を構成するボディーに関しては、外観の良さと成形性が重視される。外観の良さは自動車として組み上げて、塗装した後の外観品位であり、防錆鋼板にわずかな不めっきや汚れなどがあると、塗装後の外観品位を大きく損ねてしまう。また、昨今の自動車衝突安全性への高まりにともない、高張力鋼板への要望も高い。

【0005】

これらの要望に対し、鉄鋼各社は、溶融めっきの製造ラインのハード的な対策と鋼材に関するソフト的な対策を進めてきた。溶融めっきラインには、各種の様式が存在するが、大きく分類すると2種類がある。それは、旧式の無酸化炉 - 還元炉方式と、全還元炉方式

10

20

30

40

50

である。

【0006】

無酸化炉 - 還元炉方式の特徴は、圧延油が付着したままの冷延鋼板を無酸化炉で圧延油を燃焼、除去させることで焼鈍前の入側に脱脂セクションを持たずに、無酸化炉内で圧延油を焼却して連続して溶融めっきできる。溶融めっきの方式としては合理的であるものの、焼鈍後に残存する鋼板上の炭素によるめっき外観汚れが発生し、特に自動車のボディなどの高い外観品位を要求される用途には適さない。

【0007】

このため昨今、無酸化炉の替わりに入側に脱脂のセクションを有することで、鋼板に付着した塗油を洗浄し炉内に持ち込まないようにする全還元炉方式が主流になっているのが現状である。

10

【0008】

一方、成形性と高強度化の観点から、鋼板の成形性向上、高強度化が進み、これらを両立させるために、主にC、Mn、PやSiなどを添加することで高強度化を図り、ユーザーニーズに込えている。また強度確保と軽量化拡大のため、Mn、P、Siを添加した高強度鋼板が自動車の内部部品用途から、前述のボディなどの高い外観品位を要求される用途にまで拡大されている。

【0009】

ところが、成形性向上と高強度化を両立させるために添加しているMnやP、Siは熱延工程、焼鈍工程等で鉄の変態域、例えば800前後まで鋼板が加熱された際、粒界に偏析したり、酸化物として析出する特徴がある。このため熱延や焼鈍炉内で発生した鋼板表面のPやSiの濃度分布が残ったままめっきされるため、この濃度ばらつきが溶融めっき後の加熱合金化過程において、亜鉛と鉄の反応をばらつかせ、筋状や点状の模様を発生させてしまう。この模様は全還元炉方式においても、焼鈍の還元炉の還元雰囲気鉄を還元するのみでP、Siの酸化を抑制できないことから、同様に発生する。さらにこの模様は成形後の化成処理や塗装にも影響を及ぼし、同様の模様を浮き上がらせてしまう。Mn、P、Siを添加した高強度鋼板の模様も、人目につかない自動車の内部部品に使用されるならばある程度許容されていたが、ボディなど人目につき、高い外観品位を要求される用途には耐えられず大きな問題となっていた。

20

【0010】

この問題に対し、特許文献1や特許文献2では、焼鈍にて生じたPやSiの表面濃化物を酸洗や研削等の手法により除去することでばらつきを消失させている。しかし、特許文献1では、焼鈍後に酸洗するわけであるから、大気に接触させることなく、溶融亜鉛めっきを主体とする溶融金属中を通板せしめる一般の溶融めっきラインとは異なる構成を取らざるを得ず、また、特許文献2では、焼鈍終了後、溶融金属中を通板せしめるまでに研削工程を必要とするなど、いずれも設備制約が極めて大きい。特許文献3では鋼中のS含有量を制御することで外観改善を図っているが、脱硫コストを強いる上、基本的には極低炭素軟鋼に関する内容であり、MnやP、Siを添加した高張力鋼においては効果は決して十分でない。特許文献4では、Mn化合物を焼鈍に先立ち鋼板へ付与することで合金化のばらつきを抑制している。ただし、その付与法は水溶液の塗布であり、金属Mnの付与ではなくMn酸化物であることによりハースロールへの酸化物のピックアップ問題は避けられず、外板へのリスクは大きい。また特許文献5では、焼鈍に先立ちNiなどをプレ電気めっきすることでめっき密着不良や合金化不良を改善している。電気めっきは、電気にて強制的に電析させる手段であるため、焼鈍にて生じた局所的なPやSiの表面濃化物の有無、多少に関わらず均一に付着せしめる。したがって均一に付着させることが長所である電気めっき方法では、局所的にMnやP、Siが表面濃化した部分と濃化していない部分とで付与せしめた金属の効果の程度が同等であり、MnやP、Siの表面濃化が起きている部分での合金化ばらつきは解消できない。

30

40

【0011】

【特許文献1】特開平7-70723号公報

50

【特許文献2】特許2576329号公報

【特許文献3】特開2005-2363号公報

【特許文献4】特開平11-131204号公報

【特許文献5】特開昭57-188662号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は上記の問題に鑑み、還元炉方式の溶融めっき設備において、高張力鋼板に含まれるMnやP、Siなどの表面濃化により引き起こされる合金化のばらつきとそれに伴う表面品位の劣化を改善することを目的とする外観品位に優れた高張力合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供するものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは前記の高強度鋼板表面のP、Mn、Siの濃度分布による模様部分を調査したところ、模様部分では局部的に合金化が遅れており、部分的にめっきの厚みが小さくなることで、筋模様等を発生させていることを突き止めた。次に合金化の遅延を発生させている原因を検討したところ、MnやP、Siの濃化により合金化反応の差異が発生し、結果としてめっき厚みの差を引き起こしていたことを見出した。

【0014】

したがって、合金化反応の速度差による模様の発生を抑制するには、表面濃化を抑制するか、表面濃化しても合金化速度差を生まないような手段を考える必要がある。前者については、工業的生産において鋼板表面への元素の濃化をゼロにするのは現実的ではなく、後者についてさらに検討を重ねた。

20

【0015】

表面濃化によって遅延の生じる合金化反応は、鋼板が溶融亜鉛に浸漬した際に生じる鋼板地鉄のFeと溶融亜鉛中のAlによって発生するFe-Al合金層(バリア層)が、鋼板成分やその部分的濃化によって崩壊遅延を起こすことに起因しており、鋼中のMnやP、Siが高かったり、局部的に表面濃化した場合、前記バリア層の崩壊が遅れることで合金化反応に遅延や差異が生じることを見出した。したがって、単にバリア層を崩壊するだけでは合金化反応の差異を小さくする手段にならず、表面濃化した部分のバリア層の崩壊を優先的に早くして、その他の部分の崩壊速度とあわせることが必要である。

30

【0016】

次に、MnやP、Siが表面濃化した部分のバリア層の崩壊を優先的に早くする手段を検討したところ、NiやCoを置換めっきすることで、表面濃化した部分に優先的にNiやCoが付着して、バリア層の崩壊を促進させることを見出すとともに、置換めっきの条件と鋼成分とに相関があることを見出した。

【0017】

本発明は上記の知見に基づきなされたもので、本発明の要旨とするところは、以下のとおりである。

【0018】

(1) 質量%で、  
 C: 0.0001~0.15%、  
 Si: 0.005~1.0%、  
 Mn: 0.001~2.5%、  
 P: 0.005~0.2%、  
 S: 0.0001~0.03%、  
 Al: 0.001~4%、  
 N: 0.0001~0.02%、

40

を含有し、かつPおよびSiがSi+P 1.0%であり残Feおよび不可避的不純物を含有する高張力鋼板を、全還元炉方式の溶融亜鉛めっき設備を用いて焼鈍した後、該鋼板

50

を大気に接触させることなく、熔融亜鉛めっきを主体とする熔融金属中を通板せしめ、次いで加熱合金化する合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法において、焼鈍前にあらかじめ置換めっきにて、NiまたはCoを金属量で $0.1\text{ g/m}^2$ 以上、 $1.0\text{ g/m}^2$ 以下付着させることを特徴とする外観に優れた高張力合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法にある。

【0019】

(2) (1)の置換めっきがさらに、下記(A)式を満足することを特徴とする外観に優れた高張力合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法にある。 $\{[t] \cdot (Si/28 + P/31 + C/12)\} / \{[C] \cdot [T]\} \cdot 1 \times 10^{-4} \cdot \dots \cdot (A)$

ここで[C]:置換めっきに使用する金属の溶液濃度mol/l、[T]:置換めっき時の温度(K)、[t]:置換めっき時間(秒)

10

【0020】

(3) (1)または(2)に記載の鋼板に、さらに質量%で、

Nb:0.001~1%、

Ti:0.001~1%、

V:0.001~1%、

Zr:0.001~1%、

Hf:0.001~1%、

Ta:0.001~1%、

Ce:0.001~1%、

20

Mo:0.001~1%、

Cr:0.001~1%、

Ni:0.001~1%、

Cu:0.001~0.5%、

Co:0.001~1%、

W:0.001~1%、

Mg:0.001~0.1%、

B:0.0001~0.01%、

Y:0.001~1%、

REM:0.0001~0.01%、

30

Ca:0.0001~0.01%、

の1種または2種以上を含有させることを特徴とする外観に優れた高張力合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造方法にある。

【発明の効果】

【0021】

以上述べたように、本発明は、高張力合金化熔融亜鉛めっき鋼板に発生しやすい模様を消失させ、自動車外板に厳しく要求される外観品位を安定させる手段を提供したものであり、産業への貢献はきわめて大きい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、本発明について詳細に説明する。

40

【0023】

まず本発明における熔融亜鉛めっき設備は、全還元炉であることが前提である。

【0024】

ここで全還元方式とは、Feにとっての還元雰囲気、例えば水素-窒素雰囲気などの雰囲気が、焼鈍炉内全体を構成している熔融めっき設備を言う。

【0025】

焼鈍に先立ち鋼板に付与するNi、Coが、鋼板表面のMnやP、Siなどの濃化部分に優先的に置換めっきされる理由は明らかではないが、以下のように推察する。置換めっきは、鋼板の母材成分たる鉄と置換めっきされる鉄より電位的に貴な金属との電位差によ

50

り金属が析出する反応であるため、鉄が溶出しやすい環境にあれば、置換めっきしやすい。鋼中にMnやP、Siなどが添加されると、鋼板内で局部電池を作り、局部的に鉄が溶出しやすくなるため、濃化したところにNiやCoは優先置換される。

#### 【0026】

なお、置換めっきとは、鉄より貴な電位を有する金属イオンと鉄との電位差によって金属が析出し鉄が溶解する電気化学反応であり、電流を強制的に印加し、鉄との電子交換をさせる必要のない電気めっきとは異なるめっきである。置換めっきは、鉄より貴な電位を有する金属イオンを含む水溶液に鋼板を接触させることで反応が進むものであり、一切の電流の印加も必要がない。外部から通電した場合には、その電流が微弱であっても電気めっきとして区別され、本発明への効果が現れない。また、還元補助剤を加えることで、母材と溶液中の金属イオンとの電子交換を生じさせない無電解めっきは、母材との電子交換が行われないため、置換めっきとは区別され、本発明の効果が現れない。

10

#### 【0027】

付与されたNiやCoがバリア層を崩壊させる理由も明らかではないが、バリア層の構成をする鉄と一部が置き換わり、崩壊しやすくなったものと推察する。

#### 【0028】

置換めっきにて付着させるNiやCoの量は $0.1\text{ g/m}^2$ 以上であることが好ましく、 $0.1\text{ g/m}^2$ 未満では模様を打ち消す効果が乏しい。また $1.0\text{ g/m}^2$ 以上付与しても効果が飽和するため、コストを考慮し $1.0\text{ g/m}^2$ 以下とする。ラインで置換めっきを行う時間が数秒程度であることを考慮すると、 $0.1\text{ g/m}^2$ 以上、 $0.5\text{ g/m}^2$ 以下が操業しやすく、さらに好ましい。

20

#### 【0029】

次に、本発明の合金化溶融亜鉛めっき鋼の鋼成分について説明する。

#### 【0030】

C： $0.0001\sim 0.15\%$

Cは鋼の強化元素であるが、C量が $0.15\%$ を超えると脆化しやすくなるため、上限を $0.15\%$ とする。また、線状マーク等の模様の発生はC： $0.0051\%$ 以上のものに特に多く、本発明は、 $0.0051\%$ 以上のC量を含む鋼板に対してさらに有効である。なお、高張力鋼板には、極低炭素鋼の種類もあるため、特に下限は定めないが、不可避的に $0.0001\%$ 以上は含まれる。

30

#### 【0031】

Si： $0.005\sim 1.0\%$

Siは鋼の固溶強化、脱酸の効果を有する元素である。しかし、 $1.0\%$ 超添加すると溶融亜鉛めっき時にめっきのむらや不めっきなどが発生し、本発明の手段でも模様を完全には消失できなくさせてしまうため、上限を $1.0\%$ とする。下限は特に定めないが、ランクフォード値などの材質を悪化させずに高強度化できる数少ない元素であるとともに、コスト的にも有利な強化元素であり、鋼の高強度には、 $0.005\%$ 以上添加することが好ましい。

#### 【0032】

Mn： $0.001\sim 2.5\%$

Mnも鋼の高強度化、脱酸の効果を有する元素である。しかし、 $2.5\%$ 超添加すると脆化しやすくなり、伸びなどの材質が落ちる。また、溶融亜鉛めっき時にめっきの濡れ性を阻害し、まためっき密着性も劣化させるだけでなく、置換めっきを用いてもめっき模様を消失できなくなるため、上限を $2.5\%$ とする。 $0.001\%$ 未満では強度が確保できないため下限を $0.001\%$ とする。

40

#### 【0033】

P： $0.005\sim 0.2\%$

Pは鋼の高強度化に必須な元素の一つである。特にランクフォード値などの材質を悪化させずに高強度化できる数少ない元素であり、鋼の高強度化の観点から $0.005\%$ 以上が好ましい。しかし、 $0.2\%$ 超添加すると脆化しやすくなるうえ、溶融亜鉛めっき時に

50

めっきのむらや不めっきなどが発生し、本発明の手段でも模様を完全には消失できなくさせてしまうため上限を0.2%とする。なお、自動車用途の高強度鋼板として340MPa~980MPaが多用されることを考慮すると、高強度化と脆性バランスを考慮し、0.01~0.1%がさらに好ましい。

【0034】

S: 0.0001~0.03%以下

Sは不純物であり、加工性や熱間脆性を劣化させるため少ないほうが望ましいが極低化は経済的に不利であるため下限を0.0001%とした。また0.03%超添加すると溶接性や、鑄造時や熱延時の製造性に悪影響を及ぼすため0.03%以下とする。

【0035】

Al: 0.001~4%

Alは脱酸た強度延性バランスを向上させたり、めっきの合金化挙動を促進させるため0.001%以上添加する。しかし4%超では溶接性やめっき濡れ性、製造性に悪影響が出るため上限を4%とした。

【0036】

N: 0.0001~0.02%

Nは不純物であり、加工性や熱間脆性を劣化させるため少ないほうが望ましいが極低化は経済的に不利であるため下限を0.0001%とした。また焼付硬化性や強度向上を狙って添加する場合でも0.02%超では材質劣化の方が大きく、上限を0.02%とした。

【0037】

なお、本発明が対象とする高張力鋼板は、Si+P 1.0%である。図1に鋼中Si濃度、鋼中P濃度と不めっきや材質劣化が発生する領域を示す。図中の○は不めっきや模様等の異常が認められなかったものを、×は不めっきまたは模様の発生が顕著だったものを、△は材質上問題があったものを、□は材質上問題があり、不めっきまたは模様の発生も顕著だった例をプロットしたものである。Si+Pが1.0%を超えると、熔融亜鉛めっき時にめっきのむらや不めっきなどが顕著に発生し、本発明の手段でも模様を完全には消失できない。また、Pが0.2%をこえると、材質上の問題があるため、これ以下とする。図1における白色領域の範囲が本発明の範囲に相当する。

【0038】

さらに本発明においては、置換めっきされる金属の水溶液中の金属イオン濃度C(mol/l)、置換めっきする温度T(K)、置換めっきする時間t(秒)と、鋼成分C濃度(%), P濃度(%), Si濃度(%)とで、下記(A)式を満足することがさらに好ましい。図2に鋼中Si+P濃度、(A)式左辺の値と本発明の範囲およびさらに好ましい範囲をデータのプロットともに示す。図中の○は、不めっきやむら等がなく均一外観であるもの、△は外観のむらや模様がほとんどなく、自動車向け内板部品に使用可能なレベルのもの、×は不めっきや模様が顕著に生じた例をプロットしたものである。その作用機構は明らかではないが、図2において、斜線範囲内に維持することで外観やめっき密着性をさらに改善できる。

$$\{ [t] \cdot (Si / 28 + P / 31 + C / 12) \} / \{ [C] \cdot [T] \} \geq 1 \times 10^{-4} \quad (A)$$

ここで[C]: 置換めっきに使用する金属の溶液濃度mol/l、[T]: 置換めっき時の温度(K)、[t]: 置換めっき時間(秒)、Si、P、C: 各成分の質量%である。

【0039】

なお、上式の左辺の下限は定めないが、左辺を小さくすることは、置換めっきされる水溶液中の金属イオン濃度を大きくしたり、置換めっきする温度を高めたり、置換めっきする時間を長くする必要があり、などコストアップや生産性低下の方向であるため、 $1 \times 10^{-8}$ 程度までの条件が好ましい。

【0040】

本発明では、さらに必要に応じて下記の元素のうち1種または2種以上を添加すること

10

20

30

40

50

も好ましい。

【0041】

Nb : 0.001 ~ 1%

Nbは強度のさらなる向上を目的として、微細な炭化物、窒化物または炭窒化物を形成して鋼板を強化することができる。その効果を発揮するためには0.001%以上の添加を必要とするが、1%超添加すると延性が劣化してしまうため上限を1%とした。

【0042】

Ti : 0.001 ~ 1%

Tiも同様に強度のさらなる向上を目的として、微細な炭化物、窒化物または炭窒化物を形成して鋼板を強化することができる。その効果を発揮するためには0.001%以上の添加を必要とするが、1%超添加すると延性が劣化してしまうため上限を1%とした。

10

【0043】

V : 0.001 ~ 1%

Vも同様に強度のさらなる向上を目的として、微細な炭化物、窒化物または炭窒化物を形成して鋼板を強化することができる。その効果を発揮するためには0.001%以上の添加を必要とするが、1%超添加すると延性が劣化してしまうため上限を1%とした。

【0044】

Zr : 0.001 ~ 1%

Zrも同様に強度のさらなる向上を目的として、微細な炭化物、窒化物または炭窒化物を形成して鋼板を強化することができる。その効果を発揮するためには0.001%以上の添加を必要とするが、1%超添加すると延性が劣化してしまうため上限を1%とした。

20

【0045】

Hf : 0.001 ~ 1%

Hfも同様に強度のさらなる向上を目的として、微細な炭化物、窒化物または炭窒化物を形成して鋼板を強化することができる。その効果を発揮するためには0.001%以上の添加を必要とするが、1%超添加すると延性が劣化してしまうため上限を1%とした。

【0046】

Ta : 0.001 ~ 1%

Taも同様に強度のさらなる向上を目的として、微細な炭化物、窒化物または炭窒化物を形成して鋼板を強化することができる。その効果を発揮するためには0.001%以上の添加を必要とするが、1%超添加すると延性が劣化してしまうため上限を1%とした。

30

【0047】

Ce : 0.001 ~ 1%

Ceはめっき濡れ性や加工性を向上させるために0.001%以上添加する。しかし1%超添加すると鑄造時や熱延時の製造性に影響が出たり延性が低下するため上限を1%とした。

【0048】

Mo : 0.001 ~ 1%

Moは耐食性工場および硬度向上を目的として添加する0.001%以上の添加でその効果が出るが、1%超転換するとフェライトを硬化させ延性が低化するため上限を1%とした。

40

【0049】

Cr : 0.001 ~ 1%

0.001%以上の添加で強度が向上する。しかし1%超添加すると加工性に悪影響が出るため上限を1%とした。

【0050】

Ni : 0.001 ~ 1%

0.001%以上の添加で強度が向上したり、Cuを添加した場合の熱延時の製造性低下を回避する。しかし1%超添加すると加工性に悪影響が出るため上限を1%とした。

【0051】

50



Cu : 0.001 ~ 0.5 %

0.001 %以上の添加で強度や耐食性が向上する。しかし0.5 %超添加すると熱延での加工性に大きな悪影響が出るため上限を0.5 %とした。

【0052】

Co : 0.001 ~ 1 %

0.001 %以上の添加で強度が向上する。しかし1 %超添加すると加工性に悪影響が出るため上限を1 %とした。

【0053】

W : 0.001 ~ 1 %

0.001 %以上の添加で強度が向上する。しかし1 %超添加すると加工性に悪影響が出るため上限を1 %とした。

10

【0054】

Mg : 0.001 ~ 0.1 %

Mg はめっき濡れ性やあ構成を向上させるために0.001 %以上添加する。しかし0.1 %超添加すると添加合金コストが大きくかかる上、鑄造時や熱延時の製造性に影響が出たり延性が低下するため上限を0.1 %とした。

【0055】

B : 0.0001 ~ 0.01 %

B は0.0001 %以上添加すると強度や2次加工性が向上する。しかし0.01 %超添加すると加工性が劣化するため上限を0.01 %とした。

20

【0056】

Y : 0.001 ~ 1 %

Y はめっき濡れ性や加工性を向上させるために0.001 %以上添加する。しかし1 %超添加すると鑄造時や熱延時の製造性に影響が出たり延性が低下するため上限を1 %とした。

【0057】

REM : 0.0001 ~ 0.01 %

REM はめっき濡れ性や局部延性などの加工性を向上させるために0.0001 %以上添加する。しかし0.01 %超添加すると鑄造時や熱延時の製造性に影響が出たり延性が低下するため上限を0.01 %とした。

30

【0058】

Ca : 0.0001 ~ 0.01 %

Ca はめっき濡れ性や局部延性などの加工性を向上させるために0.0001 %以上添加する。しかし0.01 %超添加すると鑄造時や熱延時の製造性に影響が出たり延性が低下するため上限を1 %とした。

【0059】

Ni またはCo を置換めっきするための条件は定めないが、例えば硫酸浴、ハロゲン化物浴などを使用し、浴温50 ~ 90 で浸漬またはスプレー、塗布などの手段を用いることができる。置換めっき後は、残液による汚れを防止するために、リンスにより置換めっき浴を洗い流すことが好ましい。

40

【0060】

また、加熱合金化の手段は、外観品位を損ねないために、直火パーナーなどの外部加熱ではなく、内部加熱であることが好ましく、誘導加熱方式が適する。

【0061】

合金化温度は、加熱炉直上の板温度を各種温度計で測定した温度とし、その温度については特に限定せず、鋼種、生産速度、浴中のAl濃度、焼鈍条件、その他の条件に応じて決められた温度あるいは温度範囲でかまわない。例えば450 から650 が採用することができる。

【0062】

ここで、各種温度計とは、接触式の温度計や放射温度計といった非接触式の温度計など

50

いずれでもかまわない。

【0063】

溶融亜鉛めっき浴の温度は従来から適用されている条件で良く、例えば、440 ~ 480 といった条件が適用できる。また、溶融金属としては、亜鉛主体であれば不可避免的にPb、Cd、Ni、Fe、Al、Ti、Nb、Mg、Mn、等を含んでも良く、さらに、めっき層の品質等を向上するために、Mg、Ti、Mn、Fe、Ni、Co、Alを所定量添加してもよい。このようにして溶融亜鉛めっきを30 ~ 200 g/m<sup>2</sup>施すことにより、種々の用途に適用することができる。

【0064】

このようにして得られた溶融亜鉛めっき鋼板および合金化溶融亜鉛めっき鋼板表面に塗装性や溶接性、潤滑性、耐食性等を改善する目的で、必要に応じて各種の電気めっきやクロメート処理、潤滑性向上処理、りん酸塩処理、樹脂塗布処理、溶接性向上処理等を施すことができる。

【0065】

次に、本発明の実施例を比較例とともにあげる。

【実施例】

【0066】

供試材は表1に成分を示す板厚1.2mmの冷延鋼板を用いた。置換めっきは、表2-1および表2-2に示すように各種の置換めっき浴と処理条件を採用し各種金属を付着させた。また、置換めっき法を用いた場合は、(A)式の左辺の値を算出し、表2-1および表2-2に示した。焼鈍条件は鋼板温度800、ラジアントチューブによる全還元炉方式で加熱し、炉内雰囲気は、5%水素-残窒素の還元ガスを用い、酸素濃度10ppm、露点-40である。溶融亜鉛めっき浴の組成は、0.13%Al、0.03%Fe残り亜鉛とした。浴温度は460とした。溶融めっきは、実施例、比較例ともに浴中の通板時間を3秒とし、N<sub>2</sub>ガスワイパーにて亜鉛の付着量を50g/m<sup>2</sup>に調整した。また、誘導加熱方式またはガス加熱方式の加熱設備を用い、合金化温度500でめっきを施した後、気水冷却にて室温まで冷却した。作成したサンプルの評価は、外観、めっき密着性について調べた。評価の外観は、目視外観と加工後外観の両者を評価した。目視外観は、めっきままのサンプルを目視で評価し、不めっきやむら等がなく均一外観であり、自動車向け外板、例えば外部から目視できるフェンダー、ルーフ等の部品に使用可能なものを、外観のむらや模様がほとんどなく、自動車向け内板、例えばボディ内部の部品に使用可能なものを、不めっきはないものの、外観にむらや模様が顕著に観察され、自動車内外板向け材料として不適なものを、不めっきが生じ実用不可のものを×で評価した。また、加工後外観とは、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を砥石がけし、外観に筋やむら等が現れない均一外観であるものを、外観にむらや模様が観察されるものを×で評価した。

【0067】

また、その他の品質としてめっき密着性を評価し、Fe含有率10mass%の合金化溶融亜鉛めっき鋼板を60°V曲げし、曲げ部分のめっき剥離幅を測定した。評価は剥離幅3mm以内を、剥離幅3mm超、6mm以内を、剥離幅6mm超を×とした。結果を表2に示す。

【0068】

表2-1の本発明例1~44は何れも、外観、めっき密着性に優れた。さらに前記(A)式を満足した実施例では、特に外観に優れた。一方、表2-2に示す付着量が少なかったり付着させなかった比較例45~48、53~65、67~72では目視外観や加工後外観に劣った。また処理法に電析(電気めっき法)を用いた比較例49~52、61~64、66、67、71ではめっきまま、または加工後のいずれかの外観改善に至らなかった。さらにMn濃度が大きすぎたり、P+S i濃度が大きすぎた鋼種を用いた比較例73~80では置換めっきによる改善がかなわなかった。

【0069】

10

20

30

40

50

【表 1】

種類	化学成分(質量%)																備考											
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Nb	Ti	V	Zr	Hf	Ta	Ce	Mo	Cr		Ni	Cu	Co	W	Mg	B	Y	REM	Ca	P+Si	
A1	0.0010	0.011	1.00	0.058	0.0060	0.032	0.0009																			0.069	本発明範囲内	
A2	0.0013	0.017	1.23	0.064	0.0054	0.044	0.0012			0.022	0.024	0.009															0.081	本発明範囲内
A3	0.0059	0.014	1.04	0.050	0.0073	0.023	0.0034					0.033	0.025														0.064	本発明範囲内
A4	0.0011	0.012	1.05	0.052	0.0540	0.033	0.0011																				0.247	本発明範囲内
B1	0.1050	0.237	1.30	0.010	0.0060	0.105	0.0011																				0.320	本発明範囲内
B2	0.1300	0.301	1.45	0.019	0.0049	0.366	0.0094																				0.227	本発明範囲内
B3	0.1420	0.199	1.63	0.028	0.0063	2.340	0.0026				0.021																0.246	本発明範囲内
B4	0.1100	0.232	1.36	0.014	0.0054	0.116	0.0009																				0.192	本発明範囲内
C1	0.0020	0.104	1.82	0.088	0.0050	0.055	0.0016																				0.266	本発明範囲内
C2	0.0033	0.157	1.56	0.109	0.0066	0.078	0.0011																				0.423	本発明範囲内
C3	0.0021	0.301	1.77	0.122	0.0039	0.252	0.0022			0.044	0.026																0.192	本発明範囲内
C4	0.0023	0.121	1.77	0.074	0.0045	0.061	0.0019			0.036	0.021																0.032	本発明範囲内
D1	0.0010	0.010	2.27	0.022	0.0090	0.022	0.0030																				0.066	本発明範囲内
D2	0.0008	0.027	2.39	0.039	0.0081	0.046	0.0044				0.022																0.136	本発明範囲内
D3	0.0026	0.081	2.13	0.055	0.0111	0.069	0.0033			0.049																	0.032	本発明範囲内
D4	0.0014	0.016	2.20	0.041	0.0084	0.036	0.0031																				0.632	本発明範囲内
E1	0.0400	0.517	0.03	0.015	0.0070	0.055	0.0048																				0.774	本発明範囲内
E2	0.0550	0.633	0.09	0.141	0.0050	0.410	0.0110																				0.579	本発明範囲内
E3	0.0610	0.489	0.11	0.090	0.0046	2.960	0.0059			0.029																	0.652	本発明範囲内
E4	0.0420	0.529	0.05	0.023	0.0074	0.068	0.0048			0.011																	0.789	本発明範囲内
F1	0.0510	0.789	1.12	0.010	0.0061	0.036	0.0022			0.033	0.051																0.082	本発明範囲内
F2	0.0520	0.036	1.69	0.046	0.0050	0.301	0.0061																				0.394	本発明範囲内
F3	0.0610	0.102	2.22	0.007	0.0046	0.787	0.0144																				0.643	本発明範囲内
F4	0.0560	0.288	0.71	0.106	0.0101	0.043	0.0099				0.028																0.409	本発明範囲内
G1	0.0770	0.544	0.34	0.099	0.0072	0.061	0.0052			0.031																	0.032	本発明範囲内
G2	0.0710	0.384	1.98	0.025	0.0066	0.069	0.0039			0.022	0.031																0.001	本発明範囲内
G3	0.0690	0.023	1.52	0.009	0.0106	1.977	0.0109																				0.032	本発明範囲内
G4	0.0780	0.111	0.89	0.074	0.0055	0.489	0.0074			0.041																	0.185	本発明範囲内
H1	0.0220	0.013	2.89	0.047	0.0050	0.136	0.0055																				0.060	範囲外
H2	0.0320	0.027	2.91	0.056	0.0047	0.331	0.0041			0.036	0.029																0.083	範囲外
H3	0.0290	0.061	2.81	0.101	0.0094	0.201	0.0098				0.022																0.162	範囲外
H4	0.0210	0.023	2.79	0.039	0.0061	0.146	0.0039																				0.060	範囲外
I1	0.0550	1.370	1.29	0.011	0.0050	0.036	0.0013																				1.381	範囲外
I2	0.0490	1.190	1.08	0.023	0.0060	0.077	0.0011																				1.213	範囲外
I3	0.0670	1.470	1.36	0.047	0.0069	0.052	0.0074			0.045																	1.517	範囲外
I4	0.0560	1.410	1.22	0.019	0.0077	0.049	0.0019																				1.381	範囲外

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

【表 2 - 1】

No	鋼種	浴種	置換めっき金属濃度(mol/l)	処理温度(K)	処理時間(秒)	(1)式左辺	処理方法	付着量(g/m <sup>2</sup> )	目視外観	加工後外観	めっき密着性	備考
1	A1	硫酸ニッケル	0.5	333	15	2.1E-04	浸漬	Ni:0.1	○	○	◎	実施例
2	A1	塩化コバルト	2.0	363	2	6.5E-06	塗布	Co:0.5	◎	○	◎	実施例
3	A2	塩化ニッケル	1.5	353	1	5.3E-06	浸漬	Ni:0.1	◎	○	◎	実施例
4	A2	塩化コバルト	1.5	333	5	2.8E-05	浸漬	Co:0.5	◎	○	◎	実施例
5	A3	硫酸ニッケル	0.5	323	30	4.1E-04	浸漬	Ni:0.1	○	○	○	実施例
6	A3	塩化コバルト	2.0	363	2	6.0E-06	塗布	Co:0.5	◎	○	◎	実施例
7	A4	硫酸ニッケル	1.5	353	1	4.2E-06	浸漬	Ni:0.1	◎	○	◎	実施例
8	A4	硫酸コバルト	2.0	338	10	3.3E-05	スプレー	Co:0.5	◎	○	◎	実施例
9	B1	硫酸ニッケル	1.5	343	2	6.8E-05	浸漬	Ni:0.3	◎	○	◎	実施例
10	B1	硫酸コバルト	1.5	343	3	1.0E-04	浸漬	Co:0.3	◎	○	◎	実施例
11	B2	硫酸ニッケル	1.5	343	2	8.6E-05	浸漬	Ni:0.3	◎	○	◎	実施例
12	B2	塩化コバルト	2.0	343	5	1.6E-04	浸漬	Co:0.3	○	○	○	実施例
13	B3	硫酸ニッケル	1.5	343	2	7.7E-05	浸漬	Ni:0.3	◎	○	◎	実施例
14	B3	硫酸コバルト	1.5	343	2	7.7E-05	浸漬	Co:0.3	◎	○	◎	実施例
15	B4	硫酸ニッケル	1.5	343	2	7.0E-05	浸漬	Ni:0.3	◎	○	◎	実施例
16	B4	硫酸コバルト	1.5	343	2	7.0E-05	浸漬	Co:0.3	◎	○	◎	実施例
17	C1	塩化ニッケル	2.0	353	3	2.9E-05	スプレー	Ni:0.7	◎	○	◎	実施例
18	C1	硫酸コバルト	2.0	353	3	2.9E-05	塗布	Co:0.7	◎	○	◎	実施例
19	C2	塩化ニッケル	2.0	353	3	4.0E-05	スプレー	Ni:0.7	◎	○	◎	実施例
20	C2	硫酸コバルト	2.0	353	3	4.0E-05	塗布	Co:0.7	◎	○	◎	実施例
21	C3	塩化ニッケル	2.0	353	3	6.3E-05	スプレー	Ni:0.7	◎	○	◎	実施例
22	C3	硫酸コバルト	2.0	353	3	6.3E-05	塗布	Co:0.7	◎	○	◎	実施例
23	C4	塩化ニッケル	2.0	353	3	2.9E-05	スプレー	Ni:0.7	◎	○	◎	実施例
24	C4	硫酸コバルト	2.0	353	3	2.9E-05	塗布	Co:0.7	◎	○	◎	実施例
25	D1	塩化ニッケル	2.0	338	10	1.7E-05	スプレー	Ni:0.5	◎	○	◎	実施例
26	D1	硫酸コバルト	1.5	343	2	4.5E-06	浸漬	Co:0.3	◎	○	◎	実施例
27	D2	硫酸ニッケル	2.0	338	10	3.4E-05	スプレー	Ni:0.5	◎	○	◎	実施例
28	D2	硫酸コバルト	1.5	343	2	8.9E-06	浸漬	Co:0.3	◎	○	◎	実施例
29	D3	硫酸ニッケル	2.0	338	10	7.2E-05	スプレー	Ni:0.5	◎	○	◎	実施例
30	D3	硫酸コバルト	1.5	343	2	1.9E-05	浸漬	Co:0.3	◎	○	◎	実施例
31	D4	硫酸ニッケル	2.0	338	10	3.0E-05	スプレー	Ni:0.5	◎	○	◎	実施例
32	D4	硫酸コバルト	1.5	343	2	7.8E-06	浸漬	Co:0.3	◎	○	◎	実施例
33	E1	塩化ニッケル	2.5	353	7	2.1E-04	浸漬	Ni:1.0	○	○	◎	実施例
34	E2	塩化ニッケル	2.0	343	15	6.9E-04	浸漬	Ni:1.0	○	○	○	実施例
35	E3	塩化ニッケル	2.5	363	5	1.4E-04	浸漬	Ni:1.0	○	○	◎	実施例
36	E4	塩化ニッケル	2.5	353	3	9.1E-05	浸漬	Ni:1.0	◎	○	◎	実施例
37	F1	塩化ニッケル	2.0	363	2	9.0E-05	浸漬	Ni:1.0	◎	○	◎	実施例
38	F2	硫酸コバルト	1.5	343	2	2.8E-05	浸漬	Co:0.3	◎	○	◎	実施例
39	F3	塩化ニッケル	2.0	353	3	3.8E-05	スプレー	Ni:0.7	◎	○	◎	実施例
40	F4	硫酸コバルト	2.0	353	3	7.8E-05	塗布	Co:0.7	◎	○	◎	実施例
41	G1	塩化ニッケル	2.5	353	7	2.3E-04	スプレー	Ni:1.0	○	○	◎	実施例
42	G2	硫酸ニッケル	2.5	353	7	1.6E-04	浸漬	Ni:0.3	○	○	◎	実施例
43	G3	硫酸コバルト	2.0	353	3	2.9E-05	塗布	Co:0.7	◎	○	◎	実施例
44	G4	塩化ニッケル	2.0	353	3	5.5E-05	スプレー	Ni:0.7	◎	○	◎	実施例

10

20

30

【 0 0 7 1 】

【表 2 - 2】

No	鋼種	浴種	置換めっき 金属濃度 (mol/l)	処理 温度 (K)	処理 時間 (秒)	(1)式 左辺	処理 方法	付着量 (g/m <sup>2</sup> )	目視 外観	加工後 外観	めっき 密着性	備考
45	A1	硫酸ニッケル	1.5	303	5	2.6E-05	浸漬	Ni:0.01	△	○	○	比較例
46	A2	硫酸ニッケル	1.5	303	5	3.1E-05	浸漬	Ni:0.01	△	○	○	比較例
47	A3	硫酸ニッケル	1.5	303	5	2.4E-05	浸漬	Ni:0.01	△	○	○	比較例
48	A4	硫酸ニッケル	1.5	303	5	2.4E-05	浸漬	Ni:0.01	△	○	○	比較例
49	B1	硫酸ニッケル					電析	Ni:0.2	○	×	◎	比較例
50	B2	硫酸ニッケル					電析	Ni:0.2	○	×	○	比較例
51	B3	硫酸ニッケル					電析	Ni:0.2	○	×	◎	比較例
52	B4	硫酸ニッケル					電析	Ni:0.2	○	×	◎	比較例
53	G1	塩化ニッケル	1.5	303	10	1.5E-04	スプレー	Ni:0.05	△	×	○	比較例
54	G2	塩化ニッケル	1.5	303	10	2.1E-04	スプレー	Ni:0.05	△	×	△	比較例
55	G3	塩化ニッケル	1.5	303	10	3.3E-04	スプレー	Ni:0.05	△	×	△	比較例
56	G4	塩化ニッケル	1.5	303	10	1.5E-04	スプレー	Ni:0.05	△	×	○	比較例
57	D1	なし					なし	なし	△	×	△	比較例
58	D2	なし					なし	なし	△	×	△	比較例
59	D3	なし					なし	なし	△	×	△	比較例
60	D4	なし					なし	なし	△	×	△	比較例
61	E1	硫酸コバルト					電析	Co:0.05	×	×	×	比較例
62	E2	硫酸コバルト					電析	Co:0.05	×	×	×	比較例
63	E3	硫酸コバルト					電析	Co:0.05	×	×	×	比較例
64	E4	硫酸コバルト					電析	Co:0.05	×	×	×	比較例
65	F1	硫酸ニッケル	1.5	303	5	3.6E-04	浸漬	Ni:0.01	△	○	○	比較例
66	F2	硫酸ニッケル					電析	Ni:0.2	○	×	○	比較例
67	F3	硫酸コバルト					電析	Co:0.05	×	×	×	比較例
68	F4	塩化ニッケル	1.5	303	10	4.0E-04	スプレー	Ni:0.05	△	×	△	比較例
69	G1	なし					なし	なし	×	×	○	比較例
70	G2	塩化ニッケル	1.5	303	10	4.5E-04	スプレー	Ni:0.05	△	×	○	比較例
71	G3	硫酸コバルト					電析	Co:0.05	×	×	×	比較例
72	G4	硫酸ニッケル	1.5	303	5	1.4E-04	浸漬	Ni:0.01	△	○	△	比較例
73	H1	塩化ニッケル	1.5	343	2	1.5E-05	浸漬	Ni:0.3	△	×	○	比較例
74	H2	塩化ニッケル	1.5	343	2	2.1E-05	浸漬	Ni:0.3	△	×	○	比較例
75	H3	塩化ニッケル	1.5	343	2	3.1E-05	浸漬	Ni:0.3	△	×	○	比較例
76	H4	塩化ニッケル	1.5	343	2	1.5E-05	浸漬	Ni:0.3	△	×	○	比較例
77	I1	硫酸コバルト	1.5	323	2	2.2E-04	塗布	Co:0.3	×	×	×	比較例
78	I2	硫酸コバルト	2.0	363	2	1.3E-04	塗布	Co:0.3	×	×	×	比較例
79	I3	硫酸コバルト	2.0	373	1	8.0E-05	塗布	Co:0.3	×	×	×	比較例
80	I4	硫酸コバルト	1.5	343	2	2.2E-04	塗布	Co:0.3	×	×	×	比較例

10

20

30

40

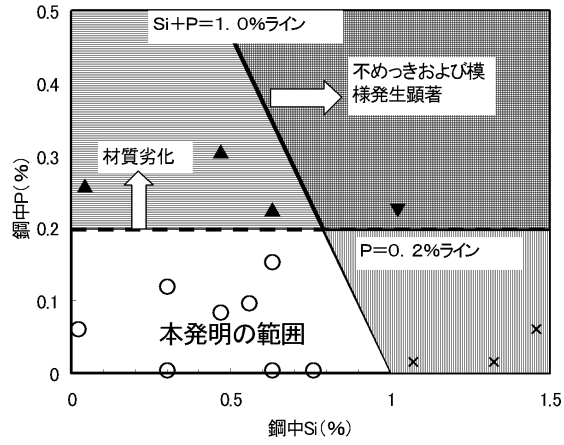
## 【図面の簡単な説明】

【0072】

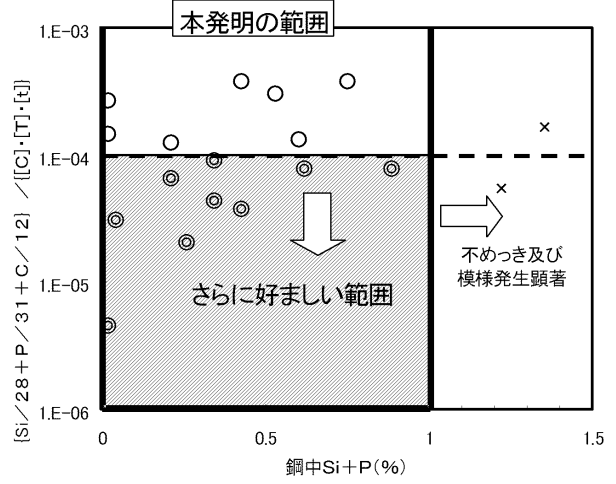
【図1】鋼中Si濃度、鋼中P濃度とめっきや材質劣化が発生する領域を示した図である。

【図2】鋼中Si+P濃度、(A)式左辺の値と本発明の範囲およびさらに好ましい範囲をデータのプロットともに示した図である。

【 図 1 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 2 2 C 38/06	(2006.01)	C 2 2 C 38/06	
C 2 2 C 38/58	(2006.01)	C 2 2 C 38/58	
C 2 1 D 9/46	(2006.01)	C 2 1 D 9/46	J
C 2 2 C 18/04	(2006.01)	C 2 2 C 18/04	

- (56)参考文献 特開2004-211119(JP,A)  
 特開2004-002909(JP,A)  
 特開2001-279409(JP,A)  
 特開2001-220657(JP,A)  
 特開平08-060321(JP,A)  
 特開2000-054161(JP,A)  
 特開平4-66693(JP,A)  
 特開2005-307283(JP,A)  
 特開平5-320945(JP,A)  
 特開2001-81538(JP,A)  
 特開2003-105514(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 3 C 2 / 0 0 - 2 / 4 0  
 C 2 2 C 1 8 / 0 0 - 2 0 / 0 8  
 C 2 3 C 2 4 / 0 0 - 3 0 / 0 0  
 C 2 1 D 9 / 4 6 - 9 / 4 8