

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-255100

(P2010-255100A)

(43) 公開日 平成22年11月11日(2010.11.11)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|--------------------------------|-----------------------|-------------|
| C 2 3 C 2/06 (2006.01) | C 2 3 C 2/06 | 4 K O 2 7 |
| C 2 2 C 38/00 (2006.01) | C 2 2 C 38/00 3 O 1 T | 4 K O 3 7 |
| 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 1/76 (2006.01) | C 2 1 D 1/76 R | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------|----------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2010-26066 (P2010-26066) | (71) 出願人 | 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22年2月9日 (2010.2.9) | (74) 代理人 | 100105968 弁理士 落合 憲一郎 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2009-85199 (P2009-85199) | (74) 代理人 | 100130834 弁理士 森 和弘 |
| (32) 優先日 | 平成21年3月31日 (2009.3.31) | (72) 発明者 | 伏脇 祐介 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 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国 (JP) | (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 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高強度溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 S i、M n を含有する鋼板を母材とし、耐食性および高加工時の耐めっき剥離性に優れる高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法を提供する。

【解決手段】 質量%で、C : 0 . 0 1 ~ 0 . 1 8 %、S i : 0 . 0 2 ~ 2 . 0 %、M n : 1 . 0 ~ 3 . 0 %、A l : 0 . 0 0 1 ~ 1 . 0 %、P : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 6 0 %、S 0 . 0 1 % を含有し、残部が F e および不可避免的不純物からなる鋼板に対して連続式溶融亜鉛めっき設備において焼鈍および溶融亜鉛めっき処理を施すに際し、焼鈍炉内温度 : 7 5 0 以上の温度域を雰囲気中の露点 : - 4 0 以下とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

質量%で、C：0.01～0.18%、Si：0.02～2.0%、Mn：1.0～3.0%、Al：0.001～1.0%、P：0.005～0.060%、S 0.01%を含有し、残部がFeおよび不可避免の不純物からなる鋼板の表面に、片面あたりのめっき付着量が20～120g/m²の亜鉛めっき層を有する高強度溶融亜鉛めっき鋼板を製造する方法であって、鋼板に連続式溶融亜鉛めっき設備において焼鈍および溶融亜鉛めっき処理を施すに際し、焼鈍炉内温度：750 以上の温度域を雰囲気中の露点：-40 以下とすることを特徴とする高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項 2】

前記鋼板は、成分組成として、質量%で、さらに、B：0.001～0.005%、Nb：0.005～0.05%、Ti：0.005～0.05%、Cr：0.001～1.0%、Mo：0.05～1.0%、Cu：0.05～1.0%、Ni：0.05～1.0%の中から選ばれる1種以上の元素を含有することを特徴とする請求項1に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項 3】

溶融亜鉛めっき処理後、さらに、450 以上600 以下の温度に鋼板を加熱して合金化処理を施し、亜鉛めっき層のFe含有量を7～15質量%の範囲にすることを特徴とする請求項1または2に記載の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

【請求項 4】

請求項1～3に記載のいずれかの製造方法により製造され、亜鉛めっき層直下の、下地鋼板表面から100μm以内の鋼板表層部に生成したFe、Si、Mn、Al、P、B、Nb、Ti、Cr、Mo、Cu、Niのうちから選ばれる1種以上の酸化物が、片面あたり0.060g/m²以下であることを特徴とする高強度溶融亜鉛めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、SiおよびMnを含有する高強度鋼板を母材とする加工性に優れた高強度溶融亜鉛めっき鋼板およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、自動車、家電、建材等の分野において、素材鋼板に防錆性を付与した表面処理鋼板、中でも溶融亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板が広範に使用されている。また、自動車の燃費向上および自動車の衝突安全性向上の観点から、車体材料の高強度化によって薄肉化を図り、車体そのものを軽量化しかつ高強度化する要望が高まっている。そのため高強度鋼板の自動車への適用が促進されている。

【0003】

一般的に、溶融亜鉛めっき鋼板は、スラブを熱間圧延や冷間圧延した薄鋼板を母材として用い、母材鋼板を連続式溶融亜鉛めっきライン（以下、CGLと称す）の焼鈍炉にて再結晶焼鈍および溶融亜鉛めっき処理を行い製造される。合金化溶融亜鉛めっき鋼板の場合は、溶融亜鉛めっき処理の後、さらに合金化処理を行い製造される。

【0004】

ここで、CGLの焼鈍炉の加熱炉タイプとしては、DFF型（直火型）、NOF型（無酸化型）、オールラジアントチューブ型等があるが、近年では、操業のし易さやピックアップが発生しにくい等により低コストで高品質なめっき鋼板を製造できるなどの理由からオールラジアントチューブ型の加熱炉を備えるCGLの建設が増加している。しかしながら、DFF型（直火型）、NOF型（無酸化型）と異なり、オールラジアントチューブ型の加熱炉は焼鈍直前に酸化工程がないため、Si、Mn等の易酸化性元素を含有する鋼板についてはめっき性確保の点で不利である。

【0005】

10

20

30

40

50

S i、M nを多量に含む高強度鋼板を母材とした溶融めっき鋼板の製造方法として、特許文献1および特許文献2には、還元炉における加熱温度を水蒸気分圧で表される式で規定し露点を上げることで、地鉄表層を内部酸化させる技術が開示されている。しかしながら、露点を制御するエリアが炉内全体を前提としたものであるため、露点の制御性が困難であり安定操業が困難である。また、不安定な露点制御のもとでの合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造は、下地鋼板に形成される内部酸化物の分布状態にバラツキが認められ、鋼板の長手方向や幅方向でめっき濡れ性ムラや合金化ムラなどの欠陥が発生する懸念がある。

【0006】

また、特許文献3には、酸化性ガスであるH₂OやO₂だけでなく、CO₂濃度も同時に規定することで、めっき直前の地鉄表層を内部酸化させ外部酸化を抑制してめっき外観を改善する技術が開示されている。しかしながら、特許文献1および2と同様に、特許文献3においても、内部酸化物の存在により加工時に割れが発生しやすくなり、耐めっき剥離性が劣化する。また、耐食性の劣化も認められる。さらにCO₂は炉内汚染や鋼板表面への浸炭などが起こり機械特性が変化するなどの問題が懸念される。

10

【0007】

さらに、最近では、加工の厳しい箇所への高強度溶融亜鉛めっき鋼板、高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板の適用が進んでおり、高加工時の耐めっき剥離特性が重要視されるようになってきている。具体的にはめっき鋼板に90°越えの曲げ加工を行いより鋭角に曲げたときや衝撃が加わり鋼板が加工を受けた場合の、加工部のめっき剥離の抑制が要求される。

【0008】

20

このような特性を満たすためには、鋼中に多量にS iを添加し所望の鋼板組織を確保するだけでなく、高加工時の割れなどの起点になる可能性があるめっき層直下の地鉄表層の組織、構造のより高度な制御が求められる。しかしながら従来技術ではそのような制御は困難であり、焼鈍炉にオールラジアントチューブ型の加熱炉を備えるCGLでS i含有高強度鋼板を母材として高加工時の耐めっき剥離特性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板を製造することができなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2004-323970号公報

30

【特許文献2】特開2004-315960号公報

【特許文献3】特開2006-233333号公報

【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、S i、M nを含有する鋼板を母材とし、めっき外観、耐食性および高加工時の耐めっき剥離性に優れた高強度溶融亜鉛めっき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】

【0011】

40

従来、S i、M n等の易酸化性元素を含有する鋼板についてはめっき性を改善する目的で積極的に鋼板の内部を酸化させていた。しかし、同時に、耐食性や加工性が劣化する。そこで、本発明者らは、従来考えにとられない新たな方法で課題を解決する方法を検討した。その結果、焼鈍工程の雰囲気を選択的に制御することで、めっき層直下の鋼板表層部において内部酸化物の形成を抑制し、優れためっき外観と、より高い耐食性と高加工時の良好な耐めっき剥離性が得られることを知見した。具体的には、焼鈍炉内温度：750

以上の温度域を雰囲気中の露点：-40以下となるように制御して焼鈍、溶融亜鉛めっき処理を行う。焼鈍炉内温度：750以上の温度域を雰囲気中の露点：-40以下とすることで、鋼板と雰囲気との界面の酸素ポテンシャルを低下させ、内部酸化物を形成させずに、S i、M nなどの選択的拡散、酸化（以後、表面濃化と呼ぶ）を抑制するこ

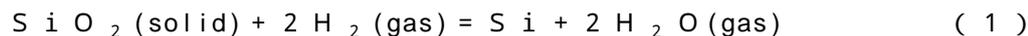
50

とが可能となる。

文献1 (7th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, Galvatech2007, Proceedings p404)には、Si、Mnの酸化反応の熱力学データから酸素ポテンシャルを露点に換算すると、800、N₂-5% H₂存在下において、Siは-80未満、Mnは-60未満の露点にしなれば酸化を防止できないことが示されている。従って、Si、Mnを含有する高強度鋼板を焼鈍する場合には、水素濃度を高めたとしても少なくとも-80未満の露点としなれば表面濃化を防止することは出来ないと考えられてきた。ゆえに、従来は、-40~-70の露点の焼鈍をおこなった後に垂鉛めっきを行う試みはなされなかった。

図1は、文献2 (金属物理化学 p72~73、平成8年5月20日発行、日本金属学会発行)に示されるSi、Mnの酸化反応の熱力学データから下記のようにSi、Mnの酸化還元平衡と露点との関係を算出し、それを示した図である。

Siの水素-窒素雰囲気での酸化還元平衡は以下の式で表される。



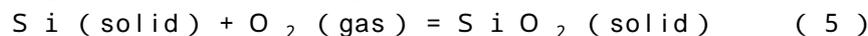
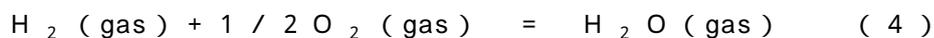
この反応の平衡定数Kは、Siの活量を1として、下記のようになる。

$$K = (\text{H}_2\text{O分圧の2乗}) / (\text{H}_2分圧の2乗) \quad (2)$$

また、標準自由エネルギー G(1)は、R:気体定数、T:温度として、以下となる。

$$G(1) = -RT \ln K \quad (3)$$

ここで、



の各反応式の標準自由エネルギー G(4)、G(5)はTの関数として、

$$G(4) = -246000 + 54.8T$$

$$G(5) = -902100 + 174T$$

と表される。

よって、2×(4) - (5)より

$$G(1) = 410100 - 64.4T \quad (6)$$

となり、(3) = (6)より

$$K = \exp\left\{\left(\frac{1}{R}\right)\left(64.4 - 410100/T\right)\right\} \quad (7)$$

となる。

さらに、(2) = (7)、H₂分圧 = 0.1気圧(10%の場合)より、各温度TでのH₂O分圧が求まり、これを露点に換算すれば、図1が得られる。

Mnについても同様に、Mnの水素-窒素雰囲気での酸化還元平衡は以下の式で表される。



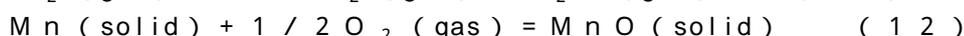
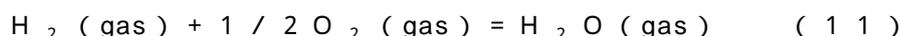
この反応の平衡定数Kは下記のようになる。

$$K = (\text{H}_2\text{O分圧}) / (\text{H}_2分圧) \quad (9)$$

また、標準自由エネルギー G(8)は、R:気体定数、T:温度として、以下となる。

$$G(8) = -RT \ln K \quad (10)$$

ここで、



の各反応式の標準自由エネルギー G(11)、G(12)はTの関数として、

$$G(11) = -246000 + 54.8T$$

$$G(12) = -384700 + 72.8T$$

よって、(11) - (12)より

$$G(8) = 138700 - 18.0T \quad (13)$$

となり、(10) = (13)より

$$K = \exp\left\{\left(\frac{1}{R}\right)\left(18.0 - 138700/T\right)\right\} \quad (14)$$

となる。

10

20

30

40

50

さらに、(9) = (14)、 H_2 分圧 = 0.1気圧(10%の場合)より、各温度Tでの H_2O 分圧が求まり、これを露点に換算すれば、図1が得られる。

【0012】

図1より、標準的な焼鈍温度の800では、Siは露点-80以上では酸化状態にあり、還元状態とするためには-80未満とする必要がある。Mnも同様に-60未満としなければ還元状態とはならないことが理解できる。この結果は、文献1の結果と良く一致する。

【0013】

更に、焼鈍時には室温から800以上までに加熱する必要がある。そして、図1や文献1に示される結果からは、低温ほどSi、Mnを還元状態とするための露点は低くなり、室温から800までの間は、-100未満の極低露点とする必要があることが示唆されており、工業的にSi、Mnの酸化を防止しながら焼鈍温度まで加熱する焼鈍環境を実現することは不可能であろうことが強く示唆される。

【0014】

上記は、当業者周知の熱力学データから容易に導き出される技術常識であり、Si、Mnが選択酸化されるはずの露点である-40~-70で焼鈍を行おうとする試みを阻害する技術常識でもあった。しかしながら、本発明者らは、本来はSi、Mnの表面濃化が起こると考えられる-40~-70の露点であっても、平衡論的には酸化が起こる露点域ではあるが、連続焼鈍のような短時間熱処理の場合、速度論的にはめっき性を大きく損なうまでの表面濃化に至らない可能性があるのではないかと考えた。そして、敢えてその検討を行った。その結果、以下を特徴とする本発明を完成するに至った。

【0015】

本発明は、鋼板に連続式溶融亜鉛めっき設備において焼鈍および溶融亜鉛めっき処理を施すに際し、焼鈍炉内温度：750以上の温度域を雰囲気中の露点：-40以下とすることを特徴とする。

【0016】

通常、鋼板の焼鈍雰囲気中の露点は-30以上であるため、-40以下の露点とするためには焼鈍雰囲気中の水分を除去しなければならず、焼鈍炉全体の雰囲気を-40とするためには莫大な設備費と操業コストを要する。しかし、本発明では焼鈍炉内温度：750以上の限定された領域のみ、露点を-40以下とするので、設備費や操業コストを低減できるという特徴がある。さらに、750以上の限定された領域のみの制御で十分に所定の特性が得られる。

【0017】

さらに、600以上の温度域を雰囲気中の露点：-40以下となるように制御して焼鈍、溶融亜鉛めっき処理を行えば、より良好なめっき剥離性が得られる。750以上、あるいは600以上の温度域を雰囲気中の露点：-45以下とすれば更に良好なめっき剥離性が得られる。

このように限定された領域のみの雰囲気中の露点を制御することにより、内部酸化物を形成させず、表面濃化を極力抑制し、不めっきのない、めっき外観、耐食性および高加工時の耐めっき剥離性に優れた高強度溶融亜鉛めっき鋼板が得られることになる。なお、めっき外観に優れるとは、不めっきや合金化ムラが認められない外観を有することを言う。

そして、以上の方法により得られる高強度溶融亜鉛めっき鋼板は、亜鉛めっき層の直下の、下地鋼板表面から100 μ m以内の鋼板表層部において、Fe、Si、Mn、Al、P、さらには、B、Nb、Ti、Cr、Mo、Cu、Niのうちから選ばれる1種以上(Feのみを除く)の酸化物の形成が抑制され、その形成量は合計で片面あたり0.060g/m²以下に抑制される。これにより、めっき外観に優れ、耐食性が著しく向上し、地鉄表層における曲げ加工時の割れ防止を実現させ、高加工時の耐めっき剥離性に優れることになる。

【0018】

本発明は上記知見に基づくものであり、特徴は以下の通りである。

[1] 質量%で、C : 0 . 0 1 ~ 0 . 1 8 %、S i : 0 . 0 2 ~ 2 . 0 %、M n : 1 . 0 ~ 3 . 0 %、A l : 0 . 0 0 1 ~ 1 . 0 %、P : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 6 0 %、S 0 . 0 1 %を含有し、残部がF eおよび不可避免の不純物からなる鋼板の表面に、片面あたりのめっき付着量が $20 \sim 120 \text{ g/m}^2$ の亜鉛めっき層を有する高強度溶融亜鉛めっき鋼板を製造する方法であって、鋼板に連続式溶融亜鉛めっき設備において焼鈍および溶融亜鉛めっき処理を施すに際し、焼鈍炉内温度：750 以上の温度域を雰囲気中の露点：-40 以下とすることを特徴とする高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[2] 前記 [1] において、前記鋼板は、成分組成として、質量%で、さらに、B : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 0 5 %、N b : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 5 %、T i : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 5 %、C r : 0 . 0 0 1 ~ 1 . 0 %、M o : 0 . 0 5 ~ 1 . 0 %、C u : 0 . 0 5 ~ 1 . 0 %、N i : 0 . 0 5 ~ 1 . 0 %の中から選ばれる1種以上の元素を含有することを特徴とする高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[3] 前記 [1] または [2] において、溶融亜鉛めっき処理後、さらに、450 以上600 以下の温度に鋼板を加熱して合金化処理を施し、亜鉛めっき層のF e含有量を7 ~ 15 質量%の範囲にすることを特徴とする高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[4] 前記 [1] ~ [3] に記載のいずれかの製造方法により製造され、亜鉛めっき層直下の、下地鋼板表面から $100 \mu\text{m}$ 以内の鋼板表層部に生成したF e、S i、M n、A l、P、B、N b、T i、C r、M o、C u、N iのうちから選ばれる1種以上の酸化物が、片面あたり 0.060 g/m^2 以下であることを特徴とする高強度溶融亜鉛めっき鋼板。

【 0 0 1 9 】

なお、本発明において、高強度とは、引張強度T Sが 340 MPa 以上である。また、本発明の高強度溶融亜鉛めっき鋼板は、溶融亜鉛めっき処理後合金化処理を施さないめっき鋼板（以下、G Iと称することもある）、合金化処理を施すめっき鋼板（以下、G Aと称することもある）のいずれも含むものである。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 0 】

本発明によれば、めっき外観、耐食性および高加工時の耐めっき剥離性に優れる高強度溶融亜鉛めっき鋼板が得られる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 1 】

【 図 1 】 S i、M nの酸化還元平衡と露点との関係を示した図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 2 】

以下、本発明について具体的に説明する。なお、以下の説明において、鋼成分組成の各元素の含有量、めっき層成分組成の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。

【 0 0 2 3 】

まず、本発明で最も重要な要件である、めっき層直下の下地鋼板表面の構造を決定する焼鈍雰囲気条件について説明する。

鋼中に多量のS iおよびM nが添加された高強度溶融亜鉛めっき鋼板において、耐食性及び高加工時の耐めっき剥離性を満足させるためには、腐食や高加工時の割れなどの起点となる可能性があるめっき層直下の地鉄表層の内部酸化を極力少なくすることが求められる。

【 0 0 2 4 】

一方、S iやM nの内部酸化を促進させることによりめっき性を向上させることは可能ではあるが、これは逆に耐食性や加工性の劣化をもたらすことになってしまう。このため、S iやM nの内部酸化を促進させる方法以外で、良好なめっき性を維持しつつ、内部酸化を抑制して耐食性、加工性を向上させる必要がある。検討した結果、本発明では、めっき性を確保するために焼鈍工程において酸素ポテンシャルを低下させ易酸化性元素である

10

20

30

40

50

SiやMn等の地鉄表層部における活量を低下させる。そして、これらの元素の外部酸化を抑制し、結果的にめっき性を改善する。そして、地鉄表層部に形成する内部酸化も抑制され、耐食性及び高加工性が改善することになる。

【0025】

このような効果は、連続式溶融亜鉛めっき設備において焼鈍および溶融亜鉛めっき処理を施すに際し、焼鈍炉内温度：750以上の温度域では雰囲気中の露点が-40以下となるように制御することにより得られる。焼鈍炉内温度：750以上の温度域を、雰囲気中の露点が-40以下となるように制御することにより、鋼板と雰囲気との界面の酸素ポテンシャルを低下させ、内部酸化を形成させずに、Si、Mnなどの選択的表面拡散、表面濃化を抑制する。そして、不めっきのない、より高い耐食性と高加工時の良好な耐めっき剥離性が得られることになる。

10

露点を制御する温度域を750以上とした理由は以下の通りである。750以上の温度域では、不めっき発生、耐食性の劣化、耐めっき剥離性の劣化等が問題になる程度の表面濃化や内部酸化が起こりやすい。よって、本発明の効果が発現する温度域である750以上とする。更に、露点を制御する温度域を600以上とすると、表面濃化や内部酸化をより安定して抑制できる。

-40以下に露点を制御する温度域の上限は特に設けない。しかし、900越えの場合、本発明の効果が何ら問題はないが、コスト増大の観点から不利となる。したがって、900以下が好ましい。

露点を-40以下とした理由は以下の通りである。表面濃化の抑制効果が認められはじまるのが露点：-40以下である。露点の下限は特に設けないが、-70未満は効果が飽和し、コスト的に不利となるため、-70以上が望ましい。

20

【0026】

次いで、本発明の対象とする高強度溶融亜鉛めっき鋼板の鋼成分組成について説明する。

C：0.01～0.18%

Cは、鋼組織としてマルテンサイトなどを形成させることで加工性を向上させる。そのためは0.01%以上必要である。一方、0.18%を越えると溶接性が劣化する。したがって、C量は0.01%以上0.18%以下とする。

【0027】

Si：0.02～2.0%

Siは鋼を強化して良好な材質を得るのに有効な元素であり、本発明の目的とする強度を得るためには0.02%以上が必要である。Siが0.02%未満では本発明の適用範囲とする強度が得られず、高加工時の耐めっき剥離性についても特に問題とならない。一方、2.0%を越えると高加工時の耐めっき剥離性の改善が困難となってくる。したがって、Si量は0.02%以上2.0%以下とする。Si量が多くなるとTSは上昇し、伸びは減少する傾向があるため、要求される特性に応じてSi量を変化させることができる。特に高強度材には0.4以上が好適に用いられる。

30

【0028】

Mn：1.0～3.0%

Mnは鋼の高強度化に有効な元素である。機械特性や強度を確保するためには1.0%以上含有させることが必要である。一方、3.0%を越えると溶接性やめっき密着性の確保、強度と延性のバランスの確保が困難になる。したがって、Mn量は1.0%以上3.0%以下とする。

40

【0029】

Al：0.001～1.0%

Alは溶鋼の脱酸を目的に添加されるが、その含有量が0.001%未満の場合、その目的が達成されない。溶鋼の脱酸の効果は0.001%以上で得られる。一方、1.0%を越えるとコストアップになる。したがって、Al量は0.001%以上1.0%以下とする。

50

【0030】

P : 0.005 ~ 0.060 % 以下

P は不可避免的に含有される元素のひとつであり、0.005 % 未満にするためには、コストの増大が懸念されるため、0.005 % 以上とする。一方、P が 0.060 % を越えて含有されると溶接性が劣化する。さらに、表面品質が劣化する。また、非合金化処理時にはめっき密着性が劣化し、合金化処理時には合金化処理温度を上昇しないと所望の合金化度とすることができない。また所望の合金化度とするために合金化処理温度を上昇させると延性が劣化すると同時に合金化めっき皮膜の密着性が劣化するため、所望の合金化度と、良好な延性、合金化めっき皮膜を両立させることができない。したがって、P 量は 0.005 % 以上 0.060 % 以下とする。

10

【0031】

S 0.01 %

S は不可避免的に含有される元素のひとつである。下限は規定しないが、多量に含有されると溶接性が劣化するため 0.01 % 以下とする。

【0032】

なお、強度と延性のバランスを制御するため、B : 0.001 ~ 0.005 %、Nb : 0.005 ~ 0.05 %、Ti : 0.005 ~ 0.05 %、Cr : 0.001 ~ 1.0 %、Mo : 0.05 ~ 1.0 %、Cu : 0.05 ~ 1.0 %、Ni : 0.05 ~ 1.0 % の中から選ばれる 1 種以上の元素を必要に応じて添加してもよい。

これらの元素を添加する場合における適正添加量の限定理由は以下の通りである。

20

【0033】

B : 0.001 ~ 0.005 %

B は 0.001 % 未満では焼き入れ促進効果が得られにくい。一方、0.005 % 超えではめっき密着性が劣化する。よって、含有する場合、B 量は 0.001 % 以上 0.005 % 以下とする。

【0034】

Nb : 0.005 ~ 0.05 %

Nb は 0.005 % 未満では強度調整の効果や Mo との複合添加時におけるめっき密着性改善効果が得られにくい。一方、0.05 % 越えではコストアップを招く。よって、含有する場合、Nb 量は 0.005 % 以上 0.05 % 以下とする。

30

【0035】

Ti : 0.005 ~ 0.05 %

Ti は 0.005 % 未満では強度調整の効果を得られにくい。一方、0.05 % 越えではめっき密着性の劣化を招く。よって、含有する場合、Ti 量は 0.005 % 以上 0.05 % 以下とする。

【0036】

Cr : 0.001 ~ 1.0 %

Cr は 0.001 % 未満では焼き入れ性効果が得られにくい。一方、1.0 % 越えでは Cr が表面濃化するため、めっき密着性や溶接性が劣化する。よって、含有する場合、Cr 量は 0.001 % 以上 1.0 % 以下とする。

40

【0037】

Mo : 0.05 ~ 1.0 %

Mo は 0.05 % 未満では強度調整の効果や Nb、または Ni や Cu との複合添加時におけるめっき密着性改善効果が得られにくい。一方、1.0 % 越えではコストアップを招く。よって、含有する場合、Mo 量は 0.05 % 以上 1.0 % 以下とする。

【0038】

Cu : 0.05 ~ 1.0 %

Cu は 0.05 % 未満では残留 相形成促進効果や Ni や Mo との複合添加時におけるめっき密着性改善効果が得られにくい。一方、1.0 % 越えではコストアップを招く。よって、含有する場合、Cu 量は 0.05 % 以上 1.0 % 以下とする。

50

【0039】

Ni : 0.05 ~ 1.0 %

Ni は 0.05 % 未満では残留相形成促進効果や Cu と Mo との複合添加時におけるめっき密着性改善効果が得られにくい。一方、1.0 % 越えではコストアップを招く。よって、含有する場合、Ni 量は 0.05 % 以上 1.0 % 以下とする。

【0040】

上記以外の残部は Fe および不可避的不純物である。

【0041】

次に、本発明の高強度溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法とその限定理由について説明する。

10

【0042】

上記化学成分を有する鋼を熱間圧延した後、冷間圧延し鋼板とし、次いで、連続式溶融亜鉛めっき設備において焼鈍および溶融亜鉛めっき処理を行う。なお、この時、本発明においては、焼鈍炉内温度 : 750 以上の温度域を雰囲気中の露点 : -40 以下とする。これは本発明において、最も重要な要件である。更に、露点を制御する温度域を 600 以上とすると前記表面濃化や内部酸化はより安定して抑制できる。

【0043】

熱間圧延

通常、行われる条件にて行うことができる。

【0044】

酸洗

熱間圧延後は酸洗処理を行うのが好ましい。酸洗工程で表面に生成した黒皮スケールを除去し、しかる後冷間圧延する。なお、酸洗条件は特に限定しない。

20

【0045】

冷間圧延

40 % 以上 80 % 以下の圧下率で行うことが好ましい。圧下率が 40 % 未満では再結晶度が低温化するため、機械特性が劣化しやすい。一方、圧下率が 80 % 越えでは高強度鋼板であるため、圧延コストがアップするだけでなく、焼鈍時の表面濃化が増加するため、めっき特性が劣化する。

【0046】

冷間圧延した鋼板に対して、焼鈍した後溶融亜鉛めっき処理を施す。

焼鈍炉では、前段の加熱帯で鋼板を所定温度まで加熱する加熱工程を行い、後段の均熱帯で所定温度に所定時間保持する均熱工程を行う。

そして、上述したように、焼鈍炉内温度 : 750 以上の温度域を雰囲気中の露点 : -40 以下となるように制御して焼鈍、溶融亜鉛めっき処理を行う。

30

【0047】

焼鈍炉内の気体成分は、窒素、水素及び不可避不純物からなる。本件発明効果を損するものでなければ他の気体成分を含有してもよい。なお、水素濃度が 1 vol % 未満では還元による活性化効果が得られず耐めっき剥離性が劣化する。上限は特に規定しないが、50 vol % 越えではコストアップし、かつ効果が飽和する。よって、水素濃度は 1 vol % 以上 50 vol % 以下が好ましい。更には、5 vol % 以上 30 vol % 以下がより望ましい。

40

【0048】

溶融亜鉛めっき処理は、常法で行うことができる。

【0049】

次いで、必要に応じて合金化処理を行う。

溶融亜鉛めっき処理に引き続き合金化処理を行うときは、溶融亜鉛めっき処理をしたのち、450 以上 600 以下に鋼板を加熱して合金化処理を施し、めっき層の Fe 含有量が 7 ~ 15 % になるように行うのが好ましい。7 % 未満では合金化ムラが発生したりフレーキング性が劣化する。一方、15 % 越えは耐めっき剥離性が劣化する。

【0050】

50

以上により、本発明の高強度溶融亜鉛めっき鋼板が得られる。本発明の高強度溶融亜鉛めっき鋼板は、鋼板の表面に、片面あたりのめっき付着量が $20 \sim 120 \text{ g/m}^2$ の亜鉛めっき層を有する。 20 g/m^2 未満では耐食性の確保が困難になる。一方、 120 g/m^2 を越えると耐めっき剥離性が劣化する。

そして、以下のように、めっき層直下の下地鋼板表面の構造に特徴を有することになる。亜鉛めっき層の直下の、下地鋼板表面から $100 \mu\text{m}$ 以内の鋼板表層部では、Fe、Si、Mn、Al、P、さらには、B、Nb、Ti、Cr、Mo、Cu、Niのうちから選ばれる1種以上の酸化物の形成が合計で片面あたり 0.060 g/m^2 以下に抑制される。

鋼中にSi及び多量のMnが添加された溶融亜鉛めっき鋼板において、耐食性および高加工時の耐めっき剥離性を満足させるためには、腐食や高加工時の割れなどの起点になる可能性があるめっき層直下の地鉄表層の内部酸化を極力少なくすることが求められる。そこで、本発明では、まず、めっき性を確保するために焼鈍工程において酸素ポテンシャルを低下させることで易酸化性元素であるSiやMn等の地鉄表層部における活量を低下させる。そして、これらの元素の外部酸化を抑制し、結果的にめっき性を改善する。さらに、地鉄表層部に形成する内部酸化も抑制され、耐食性及び高加工性が改善することになる。このような効果は、下地鋼板表面から $100 \mu\text{m}$ 以内の鋼板表層部に、Fe、Si、Mn、Al、P、さらには、B、Nb、Ti、Cr、Mo、Cu、Niのうちから選ばれる少なくとも1種以上の酸化物の形成量を合計で 0.060 g/m^2 以下に抑制することで認められる。酸化物形成量の合計（以下、内部酸化量と称す）が 0.060 g/m^2 超えでは、耐食性及び高加工性が劣化する。また、内部酸化量を 0.0001 g/m^2 未満に抑制しても、耐食性及び高加工性向上効果は飽和するため、内部酸化量の下限は 0.0001 g/m^2 以上が好ましい。

【0051】

さらに、上記に加え、本発明では、耐めっき剥離性を向上させるために、Si、Mn系複合酸化物が成長する地鉄組織は軟質で加工性に富むフェライト相が好ましい。

【実施例1】

【0052】

以下、本発明を、実施例に基いて具体的に説明する。

表1に示す鋼組成からなる熱延鋼板を酸洗し、黒皮スケール除去した後、表2に示す条件にて冷間圧延し、厚さ 1.0 mm の冷延鋼板を得た。

【0053】

10

20

30

【表 1】

| 鋼記号 | C | Si | Mn | Al | P | S | Cr | Mo | B | Nb | Cu | Ni | Ti |
|-----|------|------|-----|------|------|-------|-----|-----|-------|------|-----|-----|------|
| A | 0.05 | 0.03 | 2.0 | 0.03 | 0.01 | 0.004 | - | - | - | - | - | - | - |
| AA | 0.12 | 0.8 | 1.9 | 0.03 | 0.01 | 0.004 | - | - | - | - | - | - | - |
| AB | 0.02 | 0.4 | 1.9 | 0.04 | 0.01 | 0.003 | - | - | - | - | - | - | - |
| AC | 0.17 | 1.2 | 1.9 | 0.03 | 0.01 | 0.004 | - | - | - | - | - | - | - |
| AD | 0.10 | 1.6 | 2.0 | 0.04 | 0.01 | 0.003 | - | - | - | - | - | - | - |
| AE | 0.05 | 2.0 | 2.1 | 0.04 | 0.01 | 0.003 | - | - | - | - | - | - | - |
| AF | 0.12 | 0.8 | 2.9 | 0.04 | 0.01 | 0.004 | - | - | - | - | - | - | - |
| AG | 0.12 | 0.8 | 1.9 | 0.9 | 0.01 | 0.004 | - | - | - | - | - | - | - |
| H | 0.05 | 0.1 | 2.1 | 0.03 | 0.05 | 0.004 | - | - | - | - | - | - | - |
| AH | 0.12 | 0.8 | 2.1 | 0.04 | 0.05 | 0.003 | - | - | - | - | - | - | - |
| AI | 0.12 | 0.8 | 2.1 | 0.03 | 0.01 | 0.009 | - | - | - | - | - | - | - |
| AJ | 0.12 | 0.8 | 2.1 | 0.02 | 0.01 | 0.003 | 0.6 | - | - | - | - | - | - |
| AK | 0.12 | 0.8 | 1.9 | 0.04 | 0.01 | 0.004 | - | 0.1 | - | - | - | - | - |
| AL | 0.12 | 0.8 | 2.2 | 0.03 | 0.01 | 0.004 | - | - | 0.004 | - | - | - | - |
| M | 0.05 | 0.1 | 2.0 | 0.05 | 0.01 | 0.004 | - | - | 0.002 | 0.02 | - | - | - |
| AM | 0.12 | 0.8 | 2.0 | 0.05 | 0.01 | 0.004 | - | - | 0.001 | 0.03 | - | - | - |
| AN | 0.12 | 0.8 | 2.1 | 0.03 | 0.01 | 0.003 | - | 0.1 | - | - | 0.1 | 0.2 | - |
| AO | 0.12 | 0.8 | 2.1 | 0.04 | 0.01 | 0.003 | - | - | 0.002 | - | - | - | 0.02 |
| AP | 0.12 | 0.8 | 1.9 | 0.03 | 0.01 | 0.003 | - | - | - | - | - | - | 0.04 |
| AQ | 0.20 | 0.8 | 2.2 | 0.04 | 0.01 | 0.003 | - | - | - | - | - | - | - |
| AR | 0.12 | 2.1 | 2.0 | 0.04 | 0.01 | 0.004 | - | - | - | - | - | - | - |
| AS | 0.12 | 0.8 | 3.1 | 0.04 | 0.01 | 0.004 | - | - | - | - | - | - | - |
| AT | 0.12 | 0.8 | 2.1 | 1.1 | 0.01 | 0.003 | - | - | - | - | - | - | - |
| AU | 0.12 | 0.8 | 2.1 | 0.03 | 0.07 | 0.003 | - | - | - | - | - | - | - |
| AV | 0.12 | 0.8 | 2.1 | 0.04 | 0.01 | 0.02 | - | - | - | - | - | - | - |

【0054】

次いで、上記で得た冷延鋼板を、焼鈍炉にオールラジアントチューブ型の加熱炉を備えるCGLに装入した。CGLでは、表2に示す通り、焼鈍炉内の750の温度域の露点を表2に示すように制御して通板し、焼鈍したのち、460のAl含有Zn浴にて溶融亜鉛めっき処理を施した。

10

20

30

40

50

なお、雰囲気中の気体成分は窒素と水素および不可避不純物からなり、露点は雰囲気中の水分を吸収除去して制御した。雰囲気中の水素濃度は10 vol%を基本とした。

また、GAは0.14% Al含有Zn浴を、GIは0.18% Al含有Zn浴を用いた。付着量はガスワイピングにより調節し、GAは合金化処理した。

【0055】

以上により得られた溶融亜鉛めっき鋼板（GAおよびGI）に対して、外観性（めっき外観）、耐食性、高加工時の耐めっき剥離性、加工性を調査した。また、めっき層直下の100 μmまでの地鉄鋼板表層部に存在する酸化物の量（内部酸化量）を測定した。測定方法および評価基準を下記に示す。

【0056】

<外観性>

外観性は、不めっきや合金化ムラなどの外観不良が無い場合は外観良好（記号○）、ある場合は外観不良（記号×）と判定した。

【0057】

<耐食性>

寸法70 mm × 150 mmの合金化溶融亜鉛めっき鋼板について、JIS Z 2371（2000年）に基づく塩水噴霧試験を3日間行い、腐食生成物をクロム酸（濃度200 g/L、80℃）を用いて1分間洗浄除去し、片面あたりの試験前後のめっき腐食減量（g/m²・日）を重量法にて測定し、下記基準で評価した。

（良好）：20 g/m²・日未満

×（不良）：20 g/m²・日以上

<耐めっき剥離性>

高加工時の耐めっき剥離性は、GAでは、90°を越えて鋭角に曲げたときの曲げ加工部のめっき剥離の抑制が要求される。本実施例では120°曲げた加工部にセロハンテープを押し付けて剥離物をセロハンテープに転移させ、セロハンテープ上の剥離物量をZnカウント数として蛍光X線法で求めた。なお、この時のマスク径は30 mm、蛍光X線の加速電圧は50 kV、加速電流は50 mA、測定時間は20秒である。そして、Znカウント数を下記の基準に照らして、耐めっき剥離性を評価した。○は高加工時のめっき剥離性にまったく問題のない性能である。△は加工度によっては実用できる場合がある性能であり、×、××は通常の使用には適さない性能である。

蛍光X線Znカウント数 ランク

0 - 500 未満：

500 以上 - 1000 未満：

1000 以上 - 2000 未満：

2000 以上 - 3000 未満：×

3000 以上：××

GIでは、衝撃試験時の耐めっき剥離性が要求される。ボールインパクト試験を行い、加工部をテープ剥離し、めっき層の剥離有無を目視判定した。ボールインパクト条件は、ボール重量1000 g、落下高さ100 cmである。

○：めっき層の剥離無し

×：めっき層が剥離

<加工性>

加工性は、試料から圧延方向に対して90°方向にJIS5号引張試験片を採取し、JIS Z 2241の規定に準拠してクロスヘッド速度10 mm/min一定で引張試験を行い、引張り強度（TS / MPa）と伸び（E1 %）を測定し、TSが650 MPa未満の場合は、TS × E1 < 22000のものを良好、TS × E1 < 22000のものを不良とした。TSが650 MPa以上900 MPa未満の場合は、TS × E1 < 20000のものを良好、TS × E1 < 20000のものを不良とした。TSが900 MPa以上の場合は、TS × E1 < 18000のものを良好、TS × E1 < 18000のものを不良とした。

【0058】

10

20

30

40

50

<めっき層直下100 μmまでの領域における内部酸化量>

内部酸化量は、「インパルス炉溶融 - 赤外線吸収法」により測定した。ただし、素材（すなわち焼鈍を施す前の高強度鋼板）に含まれる酸素量を差し引く必要があるため、本発明では、連続焼鈍後の高強度鋼板の両面の表層部を100 μm以上研磨して鋼中酸素濃度を測定し、その測定値を素材に含まれる酸素量OHとし、また、連続焼鈍後の高強度鋼板の板厚方向全体での鋼中酸素濃度を測定して、その測定値を内部酸化後の酸素量OIとした。このようにして得られた高強度鋼板の内部酸化後の酸素量OIと、素材に含まれる酸素量OHとを用いて、OIとOHの差（ $= OI - OH$ ）を算出し、さらに片面単位面積（すなわち 1 m^2 ）当たりの量に換算した値（ g / m^2 ）を内部酸化量とした。

【0059】

以上により得られた結果を製造条件と併せて表2に示す。

【0060】

【表 2】

| No. | 鋼 | | 製法 | | 内部酸化 | | 付着量 (g/m ²) | めっき 種類 | めっき層 中Fe含有 率(質量%) | めっき 外観 | 耐食性 | 耐めっき剥離 性 | TIS MPa | EI % | IS×EI | 加工性 | 備考 | |
|-----|--------|-----------|-----------|--------------------|-------------------------|---------------|----------------------------|-----------|-------------------------|-----------|-----|-------------|------------|---------|-------|-------|----|----------|
| | 配 号 | Si 質量% | Mn 質量% | 冷間圧延 圧下率 (%) | 焼鈍炉 750℃以上の 露点(℃) | 最高到達 温度(℃) | | | | | | | | | | | | 合金化温度(℃) |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | A | 0.03 | 2.0 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.008 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 650 | 38.0 | 24700 | 良好 | 発明例 |
| 2 | AA | 0.8 | 1.9 | 50 | -30 | 850 | 500 | 0.090 | 50 | GA | 10 | × | × | 1055 | 15.5 | 16353 | 不良 | 比較例 |
| 3 | AA | 0.8 | 1.9 | 50 | -34 | 850 | 500 | 0.071 | 50 | GA | 10 | ○ | × | 1032 | 19.5 | 20124 | 良好 | 比較例 |
| 4 | AA | 0.8 | 1.9 | 50 | -38 | 850 | 500 | 0.063 | 50 | GA | 10 | ○ | × | 1028 | 20.1 | 20683 | 良好 | 比較例 |
| 5 | AA | 0.8 | 1.9 | 50 | -40 | 850 | 500 | 0.055 | 50 | GA | 10 | ○ | ○ | 1048 | 19.5 | 20397 | 良好 | 発明例 |
| 6 | AA | 0.8 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.021 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1040 | 20.5 | 21320 | 良好 | 発明例 |
| 7 | AA | 0.8 | 1.9 | 50 | -60 | 850 | 500 | 0.009 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1037 | 19.5 | 20222 | 良好 | 発明例 |
| 8 | AA | 0.8 | 1.9 | 50 | -45 | 780 | 500 | 0.011 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 989 | 22.0 | 21758 | 良好 | 発明例 |
| 9 | AA | 0.8 | 1.9 | 50 | -45 | 800 | 500 | 0.013 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 997 | 21.5 | 21436 | 良好 | 発明例 |
| 10 | AA | 0.8 | 1.9 | 50 | -45 | 830 | 500 | 0.015 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1012 | 19.5 | 19734 | 良好 | 発明例 |
| 11 | AA | 0.8 | 1.9 | 50 | -45 | 890 | 500 | 0.019 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1126 | 18.3 | 20606 | 良好 | 発明例 |
| 12 | AA | 0.8 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 合金化なし | 0.018 | 50 | G1 | 1 | ○ | ◎ | 1060 | 19.7 | 20882 | 良好 | 発明例 |
| 13 | AA | 0.8 | 1.9 | 50 | -36 | 850 | 合金化なし | 0.074 | 50 | G1 | 1 | × | × | 1064 | 19.4 | 20448 | 良好 | 比較例 |
| 14 | AA | 0.8 | 1.9 | 50 | -45 | 800 | 合金化なし | 0.020 | 50 | G1 | 1 | ○ | ◎ | 995 | 22.1 | 21990 | 良好 | 発明例 |
| 15 | AA | 0.8 | 1.9 | 50 | -60 | 850 | 合金化なし | 0.013 | 50 | G1 | 1 | ○ | ◎ | 1049 | 20.1 | 21085 | 良好 | 発明例 |
| 16 | AA | 0.8 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 480 | 0.021 | 50 | GA | 8 | ○ | ◎ | 1045 | 19.6 | 20482 | 良好 | 発明例 |
| 17 | AA | 0.8 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 550 | 0.020 | 50 | GA | 13 | ○ | ◎ | 1060 | 18.6 | 19716 | 良好 | 発明例 |
| 18 | AA | 0.8 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.019 | 17 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1053 | 19.8 | 20849 | 良好 | 比較例 |
| 19 | AA | 0.8 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.018 | 20 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1061 | 20.6 | 21857 | 良好 | 発明例 |
| 20 | AA | 0.6 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.021 | 90 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1045 | 19.4 | 20273 | 良好 | 発明例 |
| 21 | AA | 0.6 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.019 | 120 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1053 | 18.9 | 19902 | 良好 | 発明例 |
| 22 | AA | 0.6 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.020 | 130 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1052 | 18.6 | 19567 | 良好 | 比較例 |
| 23 | AB | 0.4 | 2.0 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.015 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 645 | 30.5 | 19673 | 良好 | 発明例 |
| 24 | AC | 1.2 | 2.1 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.032 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1261 | 15.4 | 19419 | 良好 | 発明例 |
| 25 | AD | 1.6 | 2.0 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.045 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1052 | 16.4 | 19357 | 良好 | 発明例 |
| 26 | AE | 2.0 | 2.1 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.051 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 811 | 25.6 | 20762 | 良好 | 発明例 |
| 27 | AF | 0.8 | 2.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.016 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1054 | 21.6 | 22766 | 良好 | 発明例 |
| 28 | AG | 0.8 | 2.0 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.019 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1048 | 20.4 | 21378 | 良好 | 発明例 |
| 29 | H | 0.1 | 2.1 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.015 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 810 | 30.0 | 24300 | 良好 | 発明例 |
| 30 | HA | 0.8 | 2.1 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.018 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1063 | 19.5 | 20729 | 良好 | 発明例 |
| 31 | AI | 0.8 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.020 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1070 | 19.8 | 21186 | 良好 | 発明例 |
| 32 | AJ | 0.8 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.021 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1064 | 19.9 | 21174 | 良好 | 発明例 |
| 33 | AK | 0.8 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.020 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1052 | 20.3 | 21356 | 良好 | 発明例 |
| 34 | AL | 0.8 | 2.2 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.018 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1057 | 20.1 | 21246 | 良好 | 発明例 |
| 35 | M | 0.1 | 2.0 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.015 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 690 | 33.0 | 22770 | 良好 | 発明例 |
| 36 | AM | 0.8 | 2.0 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.017 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1063 | 18.9 | 20091 | 良好 | 発明例 |
| 37 | AN | 0.8 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.019 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1064 | 20.8 | 22131 | 良好 | 発明例 |
| 38 | AO | 0.8 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.021 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1051 | 20.4 | 21440 | 良好 | 発明例 |
| 39 | AP | 0.8 | 1.9 | 50 | -45 | 860 | 500 | 0.021 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1049 | 20.3 | 21295 | 良好 | 発明例 |
| 40 | AQ | 0.8 | 2.2 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.018 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1685 | 9.6 | 16176 | 不良 | 比較例 |
| 41 | AR | 2.1 | 2.0 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.058 | 50 | GA | 10 | × | × | 1067 | 19.7 | 21020 | 良好 | 比較例 |
| 42 | AS | 0.8 | 3.1 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.025 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1080 | 16.4 | 17712 | 不良 | 比較例 |
| 43 | AT | 0.8 | 2.1 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.022 | 50 | GA | 10 | × | × | 1072 | 19.3 | 20690 | 良好 | 比較例 |
| 44 | AU | 0.8 | 2.1 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.019 | 50 | GA | 10 | × | × | 1049 | 17.0 | 17833 | 不良 | 比較例 |
| 45 | AV | 0.8 | 2.1 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.018 | 50 | GA | 10 | ○ | ◎ | 1055 | 16.5 | 17408 | 不良 | 比較例 |

10

20

30

40

【0061】

表2から明らかなように、本発明法で製造されたGI、GA（本発明例）は、Si、Mn等の易酸化性元素を多量に含有する高強度鋼板であるにもかかわらず、耐食性、加工性および高加工時の耐めっき剥離性に優れ、めっき外観も良好である。一方、比較例では、めっき外観、耐食性、加工性、高加工時の耐めっき剥離性のいずれか一つ以上が劣る。

50

【実施例 2】

【0062】

以下、本発明を、実施例に基づいて具体的に説明する。

表 3 に示す鋼組成からなる熱延鋼板を酸洗し、黒皮スケール除去した後、表 4 に示す条件にて冷間圧延し、厚さ 1 . 0 mm の冷延鋼板を得た。

【0063】

【表 3】

| 鋼記号 | C | Si | Mn | Al | P | S | Cr | Mo | B | Nb | Cu | Ni | Ti |
|-----|------|------|-----|------|------|-------|-----|-----|-------|------|-----|-----|------|
| A | 0.05 | 0.03 | 2.0 | 0.03 | 0.01 | 0.004 | - | - | - | - | - | - | - |
| C | 0.15 | 0.1 | 2.1 | 0.03 | 0.01 | 0.004 | - | - | - | - | - | - | - |
| D | 0.05 | 0.25 | 2.0 | 0.03 | 0.01 | 0.004 | - | - | - | - | - | - | - |
| E | 0.05 | 0.39 | 2.1 | 0.03 | 0.01 | 0.004 | - | - | - | - | - | - | - |
| F | 0.05 | 0.1 | 2.9 | 0.03 | 0.01 | 0.004 | - | - | - | - | - | - | - |
| G | 0.05 | 0.1 | 2.0 | 0.9 | 0.01 | 0.004 | - | - | - | - | - | - | - |
| H | 0.05 | 0.1 | 2.1 | 0.03 | 0.05 | 0.004 | - | - | - | - | - | - | - |
| I | 0.05 | 0.1 | 1.9 | 0.03 | 0.01 | 0.009 | - | - | - | - | - | - | - |
| J | 0.05 | 0.1 | 1.9 | 0.02 | 0.01 | 0.004 | 0.8 | - | - | - | - | - | - |
| K | 0.05 | 0.1 | 1.9 | 0.03 | 0.01 | 0.004 | - | 0.1 | - | - | - | - | - |
| L | 0.05 | 0.1 | 2.2 | 0.03 | 0.01 | 0.004 | - | - | 0.003 | - | - | - | - |
| M | 0.05 | 0.1 | 2.0 | 0.05 | 0.01 | 0.004 | - | - | 0.001 | 0.03 | - | - | - |
| N | 0.05 | 0.1 | 1.9 | 0.03 | 0.01 | 0.004 | - | 0.1 | - | - | 0.1 | 0.2 | - |
| O | 0.05 | 0.1 | 1.9 | 0.04 | 0.01 | 0.004 | - | - | 0.001 | - | - | - | 0.02 |
| P | 0.05 | 0.1 | 1.9 | 0.03 | 0.01 | 0.004 | - | - | - | - | - | - | 0.05 |
| S | 0.02 | 0.1 | 3.1 | 0.03 | 0.01 | 0.004 | - | - | - | - | - | - | - |
| T | 0.02 | 0.1 | 1.9 | 1.1 | 0.01 | 0.004 | - | - | - | - | - | - | - |
| U | 0.02 | 0.1 | 1.9 | 0.03 | 0.07 | 0.004 | - | - | - | - | - | - | - |
| V | 0.02 | 0.1 | 1.9 | 0.03 | 0.01 | 0.02 | - | - | - | - | - | - | - |

【0064】

次いで、上記で得た冷延鋼板を、焼鈍炉にオールラジアントチューブ型の加熱炉を備えるCGLに装入した。CGLでは、表4に示す通り、焼鈍炉内の600以上の温度域の露点を表4に示すように制御して通板し、焼鈍したのち、460のAl含有Zn浴にて溶融亜鉛めっき処理を施した。

10

20

30

40

50

なお、雰囲気中の気体成分は窒素と水素および不可避不純物からなり、露点は雰囲気中の水分を吸収除去して制御した。雰囲気中の水素濃度は10 vol%を基本とした。

また、GAは0.14% Al含有Zn浴を、GIは0.18% Al含有Zn浴を用いた。付着量はガスワイピングにより調節し、GAは合金化処理した。

【0065】

以上により得られた溶融亜鉛めっき鋼板（GAおよびGI）に対して、外観性（めっき外観）、耐食性、高加工時の耐めっき剥離性、加工性を調査した。また、めっき層直下の100 μmまでの地鉄鋼板表層部に存在する酸化物の量（内部酸化量）を測定した。測定方法および評価基準を下記に示す。

【0066】

<外観性>

外観性は、不めっきや合金化ムラなどの外観不良が無い場合は外観良好（記号○）、ある場合は外観不良（記号×）と判定した。

【0067】

<耐食性>

寸法70 mm × 150 mmの合金化溶融亜鉛めっき鋼板について、JIS Z 2371（2000年）に基づく塩水噴霧試験を3日間行い、腐食生成物をクロム酸（濃度200 g/L、80℃）を用いて1分間洗浄除去し、片面あたりの試験前後のめっき腐食減量（g/m²・日）を重量法にて測定し、下記基準で評価した。

（良好）：20 g/m²・日未満

×（不良）：20 g/m²・日以上

<耐めっき剥離性>

高加工時の耐めっき剥離性は、GAでは、90°を越えて鋭角に曲げたときの曲げ加工部のめっき剥離の抑制が要求される。本実施例では120°曲げた加工部にセロハンテープを押し付けて剥離物をセロハンテープに転移させ、セロハンテープ上の剥離物量をZnカウント数として蛍光X線法で求めた。なお、この時のマスク径は30 mm、蛍光X線の加速電圧は50 kV、加速電流は50 mA、測定時間は20秒である。そして、Znカウント数を下記の基準に照らして、ランク1、2のものを耐めっき剥離性が良好（記号○）、3以上のものを耐めっき剥離性が不良（記号×）と評価した。

蛍光X線Znカウント数 ランク

0 - 500 未満：1（良）

500 以上 - 1000 未満：2

1000 以上 - 2000 未満：3

2000 以上 - 3000 未満：4

3000 以上：5（劣）

GIでは、衝撃試験時の耐めっき剥離性が要求される。ボールインパクト試験を行い、加工部をテープ剥離し、めっき層の剥離有無を目視判定した。ボールインパクト条件は、ボール重量1000 g、落下高さ100 cmである。

○：めっき層の剥離無し

×：めっき層が剥離

<加工性>

加工性は、試料から圧延方向に対して90°方向にJIS5号引張試験片を採取し、JIS Z 2241の規定に準拠してクロスヘッド速度10 mm/min一定で引張試験を行い、引張り強度（TS / MPa）と伸び（E1 %）を測定し、TSが650 MPa未満の場合は、TS × E1 < 22000のものを良好、TS × E1 < 22000のものを不良とした。TSが650 MPa以上900 MPa未満の場合は、TS × E1 < 20000のものを良好、TS × E1 < 20000のものを不良とした。TSが900 MPa以上の場合は、TS × E1 < 18000のものを良好、TS × E1 < 18000のものを不良とした。

【0068】

<めっき層直下100 μmまでの領域における内部酸化量>

10

20

30

40

50

内部酸化量は、「インパルス炉溶融 - 赤外線吸収法」により測定した。ただし、素材（すなわち焼鈍を施す前の高強度鋼板）に含まれる酸素量を差し引く必要があるので、本発明では、連続焼鈍後の高強度鋼板の両面の表層部を $100\mu\text{m}$ 以上研磨して鋼中酸素濃度を測定し、その測定値を素材に含まれる酸素量 OH とし、また、連続焼鈍後の高強度鋼板の板厚方向全体での鋼中酸素濃度を測定して、その測定値を内部酸化後の酸素量 OI とした。このようにして得られた高強度鋼板の内部酸化後の酸素量 OI と、素材に含まれる酸素量 OH とを用いて、 OI と OH の差（ $=\text{OI} - \text{OH}$ ）を算出し、さらに片面単位面積（すなわち 1m^2 ）当たりの量に換算した値（ g/m^2 ）を内部酸化量とした。

【0069】

以上により得られた結果を製造条件と併せて表4に示す。

【0070】

【表 4】

| No. | 鋼 | | 製法 冷間圧延 圧下率 (%) | 焼鈍炉 | | 内部酸化 量 (g/m ²) | 付着量 (g/m ²) | めっき 種類 | めっき層 中Fe含有 率(質量%) | めっき 外觀 | 耐食性 | 耐めっき剥離 性 | TS (Naa) | EI (%) | TS×EI | 加工性 | 備考 | | |
|-----|----|-----------|--------------------------|-----------|------------------|----------------------------------|----------------------------|-----------|-------------------------|-----------|-----|-------------|-------------|-----------|-------|-----|-----|---------------|--------------|
| | 記号 | Si 質量% | | Mn 質量% | 600℃以上の 露点(℃) | | | | | | | | | | | | | 最高到達 温度(℃) | 合金化温度 (℃) |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 | A | 0.03 | 2.0 | 50 | -25 | 850 | 500 | 0.078 | 40 | GA | × | × | 645 | 23.6 | 15222 | 不良 | 比較例 | | |
| 2 | A | 0.03 | 2.0 | 50 | -35 | 850 | 500 | 0.023 | 40 | GA | × | × | 638 | 35.6 | 22713 | 良好 | 比較例 | | |
| 3 | A | 0.03 | 2.0 | 50 | -39 | 850 | 500 | 0.020 | 40 | GA | × | ○ | 645 | 38.9 | 25091 | 良好 | 比較例 | | |
| 4 | A | 0.03 | 2.0 | 50 | -40 | 850 | 500 | 0.015 | 40 | GA | ○ | ○ | 650 | 37.0 | 24050 | 良好 | 発明例 | | |
| 5 | A | 0.03 | 2.0 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.004 | 40 | GA | ○ | ○ | 655 | 37.2 | 24366 | 良好 | 発明例 | | |
| 6 | A | 0.03 | 2.0 | 50 | -60 | 850 | 500 | 0.002 | 40 | GA | ○ | ○ | 648 | 38.5 | 24948 | 良好 | 発明例 | | |
| 8 | A | 0.03 | 2.0 | 50 | -45 | 750 | 500 | 0.002 | 40 | GA | ○ | ○ | 638 | 38.2 | 24372 | 良好 | 発明例 | | |
| 9 | A | 0.03 | 2.0 | 50 | -45 | 800 | 500 | 0.003 | 40 | GA | ○ | ○ | 634 | 37.8 | 23965 | 良好 | 発明例 | | |
| 10 | A | 0.03 | 2.0 | 50 | -45 | 900 | 500 | 0.006 | 40 | GA | ○ | ○ | 633 | 37.7 | 23864 | 良好 | 発明例 | | |
| 11 | A | 0.03 | 2.0 | 50 | -45 | 850 | 合金化なし | 0.004 | 40 | GI | ○ | ○ | 666 | 36.9 | 24575 | 良好 | 発明例 | | |
| 12 | A | 0.03 | 2.0 | 50 | -35 | 850 | 合金化なし | 0.022 | 40 | GI | × | × | 670 | 37.1 | 24857 | 良好 | 比較例 | | |
| 14 | A | 0.03 | 2.0 | 50 | -60 | 850 | 合金化なし | 0.001 | 40 | GI | ○ | ○ | 659 | 37.2 | 24515 | 良好 | 発明例 | | |
| 15 | A | 0.03 | 2.0 | 50 | -45 | 850 | 460 | 0.003 | 40 | GA | ○ | ○ | 653 | 37.8 | 24683 | 良好 | 発明例 | | |
| 16 | A | 0.03 | 2.0 | 50 | -45 | 850 | 550 | 0.004 | 40 | GA | ○ | ○ | 659 | 36.9 | 24317 | 良好 | 発明例 | | |
| 17 | A | 0.03 | 2.0 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.005 | 16 | GA | ○ | ○ | 650 | 37.0 | 24050 | 良好 | 比較例 | | |
| 18 | A | 0.03 | 2.0 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.004 | 20 | GA | ○ | ○ | 662 | 37.2 | 24626 | 良好 | 発明例 | | |
| 19 | A | 0.03 | 2.0 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.004 | 80 | GA | ○ | ○ | 657 | 37.8 | 24835 | 良好 | 発明例 | | |
| 20 | A | 0.03 | 2.0 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.004 | 170 | GA | ○ | ○ | 653 | 36.9 | 24096 | 良好 | 発明例 | | |
| 21 | A | 0.03 | 2.0 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.003 | 140 | GA | ○ | × | 658 | 37.4 | 24609 | 良好 | 比較例 | | |
| 23 | C | 0.1 | 2.1 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.009 | 40 | GA | ○ | ○ | 799 | 30.2 | 24130 | 良好 | 発明例 | | |
| 24 | D | 0.25 | 2.0 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.012 | 40 | GA | ○ | ○ | 661 | 43.7 | 28886 | 良好 | 発明例 | | |
| 25 | E | 0.39 | 2.1 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.019 | 40 | GA | ○ | ○ | 669 | 44.9 | 30038 | 良好 | 発明例 | | |
| 26 | F | 0.1 | 2.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.008 | 40 | GA | ○ | ○ | 698 | 33.6 | 23453 | 良好 | 発明例 | | |
| 27 | G | 0.1 | 2.0 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.009 | 40 | GA | ○ | ○ | 669 | 34.6 | 23147 | 良好 | 発明例 | | |
| 28 | H | 0.1 | 2.1 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.007 | 40 | GA | ○ | ○ | 811 | 29.6 | 24006 | 良好 | 発明例 | | |
| 29 | I | 0.1 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.009 | 40 | GA | ○ | ○ | 670 | 36.1 | 24187 | 良好 | 発明例 | | |
| 30 | J | 0.1 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.011 | 40 | GA | ○ | ○ | 664 | 35.0 | 23240 | 良好 | 発明例 | | |
| 31 | K | 0.1 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.010 | 40 | GA | ○ | ○ | 699 | 33.6 | 23486 | 良好 | 発明例 | | |
| 32 | L | 0.1 | 2.2 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.009 | 40 | GA | ○ | ○ | 690 | 33.7 | 23253 | 良好 | 発明例 | | |
| 33 | M | 0.1 | 2.0 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.008 | 40 | GA | ○ | ○ | 695 | 32.3 | 22449 | 良好 | 発明例 | | |
| 34 | N | 0.1 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.010 | 40 | GA | ○ | ○ | 685 | 33.7 | 23085 | 良好 | 発明例 | | |
| 35 | O | 0.1 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.011 | 40 | GA | ○ | ○ | 666 | 35.1 | 23377 | 良好 | 発明例 | | |
| 36 | P | 0.1 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.010 | 40 | GA | ○ | ○ | 655 | 36.1 | 23646 | 良好 | 発明例 | | |
| 39 | S | 0.1 | 3.1 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.010 | 40 | GA | × | × | 710 | 34.5 | 24495 | 良好 | 比較例 | | |
| 40 | T | 0.1 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.011 | 40 | GA | × | ○ | 659 | 35.1 | 23131 | 良好 | 比較例 | | |
| 41 | U | 0.1 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.009 | 40 | GA | × | × | 892 | 22.1 | 19713 | 不良 | 比較例 | | |
| 42 | V | 0.1 | 1.9 | 50 | -45 | 850 | 500 | 0.008 | 40 | GA | ○ | ○ | 663 | 25.8 | 17105 | 不良 | 比較例 | | |

表 4 から明らかなように、本発明法で製造された G I、G A（本発明例）は、S i、M n 等の易酸化性元素を多量に含有する高強度鋼板であるにもかかわらず、耐食性、加工性および高加工時の耐めっき剥離性に優れ、めっき外観も良好である。

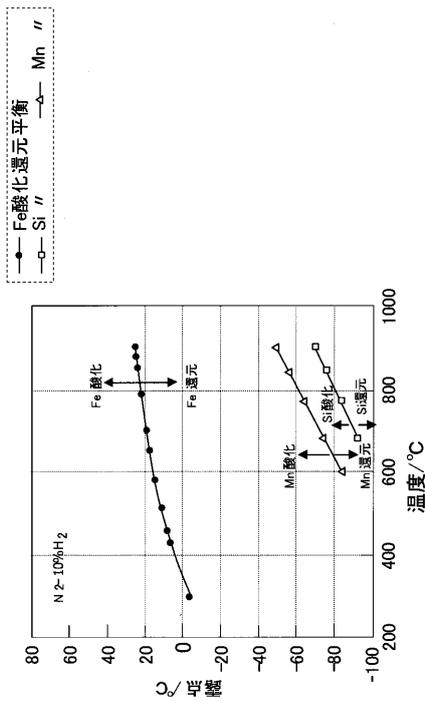
一方、比較例では、めっき外観、耐食性、加工性、高加工時の耐めっき剥離性のいずれか一つ以上が劣る。

【産業上の利用可能性】

【0072】

本発明の高強度溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき外観、耐食性、加工性および高加工時の耐めっき剥離性に優れ、自動車の車体そのものを軽量化かつ高強度化するための表面処理鋼板として利用することができる。また、自動車以外にも、素材鋼板に防錆性を付与した表面処理鋼板として、家電、建材の分野等、広範な分野で適用できる。

【図 1】



フロントページの続き

| (51) Int.Cl. | | F I | | テーマコード(参考) | |
|--------------|-------|-----------|---------|------------|---|
| C 2 2 C | 18/00 | (2006.01) | C 2 2 C | 18/00 | |
| C 2 1 D | 9/46 | (2006.01) | C 2 1 D | 9/46 | J |
| C 2 3 C | 2/28 | (2006.01) | C 2 3 C | 2/28 | |

(72)発明者 杉本 芳春

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

Fターム(参考) 4K027 AA05 AA22 AB02 AB42 AB43 AC12 AC73 AE22 AE23 AE27
 4K037 EA01 EA02 EA05 EA06 EA11 EA13 EA15 EA16 EA17 EA19
 EA20 EA23 EA25 EA27 EA28 EA31 EB05 EB07 EB08 EB09
 FG01 FJ02 FJ05 FJ06 GA05 GA08