

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4555499号
(P4555499)

(45) 発行日 平成22年9月29日(2010.9.29)

(24) 登録日 平成22年7月23日(2010.7.23)

(51) Int.Cl.		F I	
C 2 3 C	2/06	(2006.01)	C 2 3 C 2/06
C 2 2 C	18/04	(2006.01)	C 2 2 C 18/04
C 2 3 C	2/26	(2006.01)	C 2 3 C 2/26
C 2 3 C	28/00	(2006.01)	C 2 3 C 28/00

A

請求項の数 8 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2001-111342 (P2001-111342)	(73) 特許権者	000006655
(22) 出願日	平成13年4月10日(2001.4.10)		新日本製鐵株式会社
(65) 公開番号	特開2001-355053 (P2001-355053A)		東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(43) 公開日	平成13年12月25日(2001.12.25)	(74) 代理人	100105441
審査請求日	平成19年9月5日(2007.9.5)		弁理士 田中 久喬
(31) 優先権主張番号	特願2000-109409 (P2000-109409)	(74) 代理人	100107892
(32) 優先日	平成12年4月11日(2000.4.11)		弁理士 内藤 俊太
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	田中 暁
			君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社
			君津製鐵所内
		(72) 発明者	末宗 義広
			君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社
			君津製鐵所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面性状に優れた溶融Zn-AI-Mg-Siめっき鋼材とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

鋼材の表面に、Al: 5~18質量%、Mg: 1~10質量%、Si: 0.01~2質量%、残部Zn及び不可避免的不純物とからなるめっき層を有するめっき鋼材表面に、Alが1m²当たり200個以上存在することを特徴とする表面性状に優れた溶融Zn-AI-Mg-Siめっき鋼材。

【請求項2】

請求項1に記載のめっき鋼材のめっき層中に、更にFe: 1質量%以下を含有することを特徴とする表面性状に優れた溶融Zn-AI-Mg-Siめっき鋼材。

【請求項3】

請求項1または2に記載のめっき鋼材のめっき層中に、更にSn: 0.1~2質量%含有することを特徴とする表面性状に優れた溶融Zn-AI-Mg-Siめっき鋼材。

【請求項4】

請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のめっき鋼材のめっき層上に更に、無機酸化物皮膜を70mg/m²~2g/m²有することを特徴とする表面性状に優れた溶融Zn-AI-Mg-Siめっき鋼材。

【請求項5】

請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のめっき鋼材のめっき層上に更に、有機樹脂皮膜を100mg/m²~2.0g/m²有することを特徴とする表面性状に優れた溶融Zn-AI-Mg-Siめっき鋼材。

【請求項6】

めっき後の冷却速度を10 / s未満にすることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の表面性状に優れた溶融Zn - Al - Mg - Siめっき鋼材の製造方法。

【請求項7】

めっき後、凝固終了温度±10 の温度範囲の冷却速度を10 / s未満にすることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の表面性状に優れた溶融Zn - Al - Mg - Siめっき鋼材の製造方法。

【請求項8】

めっき後、凝固終了温度+10 までの冷却速度を10 / s以上とし、更に続いて凝固終了温度±10 の温度範囲の冷却速度を10 / s未満にすることを特徴とする請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の表面性状に優れた溶融Zn - Al - Mg - Si鋼材の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、表面性状に優れた溶融Zn - Al - Mg - Siめっき鋼材とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、自動車、家庭電気製品、建材等の耐用年数の長期化に対応するため、表面処理鋼材の使用が拡大している。特にZn - 5質量% Al溶融めっき鋼材は、今までの溶融亜鉛めっきに比較して耐食性が優れていることから、建材などを中心に使用されている。またZnにAlやMgを添加する溶融めっきについては、米国特許第3505043号公報で、Al:3~17%、Mg:1~5%、残部Znからなる溶融めっき浴を用いた高耐食性溶融Zn - Al - Mgめっき鋼板が提案されて以来、様々な技術が提案されてきた。たとえば、特開平8 - 60324号公報では、Alが最大0.25%、Mgが最大3%である。また、特開平9 - 143659号公報では、Mg:0.05~3%、Al:0.1~1%、Ni:0.01~0.2%を含有している。これらは、確かに耐食性向上効果はあるものの、Mg含有量が3%近くになると、浴上に酸化物(ドロス)が厚く堆積し、工業生産に不向きである。最近では、特開平10 - 226865号公報のように、Al:4~10%、Mg:1~4%添加しためっき鋼板や、特願平11 - 179913号公報のようにZn - Al - Mg系めっき鋼板に更にSiを添加させた溶融めっき鋼板が提案されている。

20

【0003】

ところが、Zn - Al - Mg系めっきでは数mm~10mm程度の点状の外観模様が発生することがあり、商品上問題になる場合がある。この解決案としては、たとえば前述した特開平10 - 226865号公報では、Mgの存在形態が重要であるとし、製造時めっき浴温を450 以下ないし、470 未満とし、冷却速度を10 / s以上と速くするか或いは浴温を470 以上とし冷却速度を0.5 / s以上に制御することにより、これを回避できるとしている。更に、特開平10 - 306357号公報では、めっきにTi、Bを添加することにより、製造条件の制約が緩和されるとしている。ところが、われわれの調査によれば、これらの技術は、1 Zn - Al - Mg - Siめっきの点状の表面不良を回避することが出来ないこと、2 浴温はめっき釜、めっき機器の溶食の問題があり、470 以上に、上げることが困難であること、3 TiやBの添加はドロス生成を招き、表面性状が悪化する等、数々の致命的な欠点があることが明らかとなった。

30

40

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

このような状況に鑑み、表面性状を改善した溶融Zn - Al - Mg - Siめっき鋼材を提供することが本発明の目的である。

【0005】

【課題を解決するための手段】

50

本発明者等は、先の検討から、Zn-Al-MgめっきとZn-Al-Mg-Siめっきの点状欠陥の生成メカニズムが異なることが推察されることから、Zn-Al-Mg-Siめっきの表面性状について鋭意検討した。そして、斑点状欠陥が、従来知見と異なり、冷却速度を上げると顕著に発生することを突き止めた。この斑点部分は、大きさは約1.5mm程度、周囲に比して、黒っぽい平滑な外観を呈している。この斑点部の表面分析を光顕、電子線プローブマイクロアナリシス装置(CMA)などで実施したところ、斑点部ではAl相の樹枝状構造が表面に突起状に突き出しておらず、一方、点状欠陥のない正常部では、Al相の樹枝状構造が表面に突起状に突き出しており、点状欠陥は、Al相の析出形態の違いであることを見だし本発明を完成するに至った。ここで、Al相とは、めっき浴中から最初に凝固析出を開始するAlリッチ相と定義される。

10

【0006】

そして、このAl相の析出を制御することを指向し、めっき浴温度や冷却速度と、点状欠陥との関係を調査した。その結果、1 従来知見と異なりめっき浴温は点状欠陥生成に影響しないこと、2 めっき後の冷却速度が非常に重要であることが判った。特に後者については、凝固終了温度近傍の温度範囲の冷却速度が斑点の生成に非常に重要であり、この範囲の冷却速度を小さくし、Al相の析出を制御することで、点状欠陥生成を回避できることを知見した。このメカニズムは未だ明らかではないが、冷却速度が大きいと局所的に過冷却状態が生じ、Alの析出挙動が変化し、過冷却ではAl相の成長が遅れ、表面へのAl相の突起が少なくなり、斑点が生じるものと推察される。ここで、Al相とは、めっき浴中から最初に凝固析出を開始するAlリッチ相と定義される。本発明は、このよ

20

【0007】

(1) 鋼材の表面に、Al:5~18質量%、Mg:1~10質量%、Si:0.01~2質量%、残部Zn及び不可避免的不純物とからなるめっき層を有するめっき鋼材表面に、Al相が1mm²当たり200個以上存在することを特徴とする表面性状に優れた熔融Zn-Al-Mg-Siめっき鋼材。

【0008】

(2) 上記(1)に記載のめっき鋼材のめっき層中に、更にFe:1質量%以下含有することを特徴とする表面性状に優れた熔融Zn-Al-Mg-Siめっき鋼材。

30

【0009】

(3) 上記(1)または(2)に記載のめっき鋼材のめっき層中に、更にSn:0.1~2質量%含有することを特徴とする表面性状に優れた熔融Zn-Al-Mg-Siめっき鋼材。

【0010】

(4) 上記(1)乃至(3)のいずれかに記載のめっき鋼材のめっき層上に更に、無機酸化皮膜を70mg/m²~2g/m²有することを特徴とする表面性状に優れた熔融Zn-Al-Mg-Siめっき鋼材。

【0011】

(5) 上記(1)乃至(3)のいずれかに記載のめっき鋼材のめっき層上に更に、有機樹脂皮膜を100mg/m²~2.0g/m²有することを特徴とする表面性状に優れた熔融Zn-Al-Mg-Siめっき鋼材。

40

【0012】

(6) めっき後の冷却速度を10 / s未満にすることを特徴とする上記(1)乃至(5)のいずれかに記載の表面性状に優れた熔融Zn-Al-Mg-Siめっき鋼材の製造方法。

【0013】

(7) めっき後、凝固終了温度±10 の温度範囲の冷却速度を10 / s未満にすることを特徴とする上記(1)乃至(5)のいずれかに記載の表面性状に優れた熔融Zn-Al-Mg-Siめっき鋼材の製造方法。

50

【0014】

(8) めっき後、凝固終了温度 + 10 までの冷却速度を 10 / s 以上とし、更に続いて凝固終了温度 ± 10 の温度範囲の冷却速度を 10 / s 未満にすることを特徴とする上記(1)乃至(5)のいずれかに記載の表面性状に優れた溶融 Zn - Al - Mg - Si 鋼材の製造方法。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。まずめっき層中に含有させる元素について説明する。

【0016】

めっき層中の Al は耐食性の向上と、めっき表面の突起状 Al 相樹枝状構造を生成させる目的で添加する。5% (mass%、以下同じ) 未満では表面の突起状 Al 相の生成が不十分であり、耐食性も劣る。一方、18% を超えるとひけ状の凹凸が大きくなり表面外観が劣化すると共に耐食性向上効果が飽和するため、範囲を 5 ~ 18% とした。

10

【0017】

Mg は一般には耐食性向上効果があると言われているが、前述しためっき表面の Al 相の樹枝状突起物の生成に影響を与え、1% 未満ではこの生成が実質的にない。一方、10% を超えると、めっき浴が大気接触により酸化が進行し黒色酸化物(ドロス)を生成し、めっき製造が困難になるため、範囲を 1 ~ 10% とした。

【0018】

Si は、一般的には耐食性向上、めっき密着性向上のために添加される。0.01% 未満では、これらの効果が小さく、2% 以上では、ドロス生成が増加し、また Si 酸化物が斑点状模様が増加するので、0.01 ~ 2% とした。

20

【0019】

Fe は、Fe - Zn - Al 合金、Fe - Zn、Fe - Al 金属間化合物等を形成し、初晶 Al 樹枝状突起物の形成を妨げ、斑点模様の発生を誘発することがあるので 1% 以下とした。

【0020】

Sn は、耐食性向上のために必要に応じて添加される元素であり、耐食性向上効果のためには 0.1% 以上の添加が必要である。2% を超えるとめっきひけ状の凹凸が出やすくなり外観が悪化するので、0.1 ~ 2% とした。

30

【0021】

次に製造方法について説明する。使用するめっき原材の材質には特に限定はなく、Al キルド鋼、極低炭素鋼、高 C 鋼、各種高張力鋼、Ni、Cr 含有鋼等が使用可能である。また、鋼板、鋼線等のいずれについても適用可能であり、製鋼方法や鋼の強度、熱間圧延方法、酸洗方法、冷延方法等の鋼材の前処理加工についても特に制限がない。めっきの製造方法に関しては、ゼンジミアタイプ、フラックスタイプ、または、プレめっきタイプ等、2 浴法等の製造方法によらず、本技術は適用可能である。

【0022】

めっき時の浴温については、特に制限はないが、めっき機器溶損の点から 470 未満で行うことが望ましい。めっき後のワイピング方法には、制限がなく、空気、及び窒素ワイピングの使用が可能である。また、冷却方法にも特に制限はないが、局所的過冷却を避けるために気体冷却をすることが望ましい。そして、この Al 相の析出を制御することを指向し、めっき浴温度や冷却速度と、点状欠陥との関係を調査した。その結果、1 従来知見と異なりめっき浴温は点状欠陥生成に影響しないこと、2 めっき後の冷却速度が非常に重要であることが判った。

40

特に後者については、凝固終了温度近傍の温度範囲の冷却速度が斑点の生成に非常に重要であり、この範囲の冷却速度を小さくし、Al 相の析出を制御することで、点状欠陥生成を回避できることを知見した。このメカニズムは未だ明らかではないが、冷却速度が大きいと局所的に過冷却状態が生じ、Al の析出挙動が変化し、過冷部では Al 相の成長が遅れ、表面への Al 相の突起が少なくなり、斑点が生じるものと推察される。めっき後の冷

50

却速度は本発明にとり非常に重要であり、斑点生成を回避するにはめっき後から凝固終了温度までの冷却速度が $10 / s$ 未満とする必要がある。更に言えば、凝固点近傍、すなわち凝固終了温度 ± 10 の範囲における冷却速度を $10 / s$ 未満とすることで、斑点生成を回避できる。この温度範囲を除けば、冷却速度を $10 / s$ 以上としてもかまわない。

【0023】

めっき後に後処理であるCoフラッシュ、Co-Niフラッシュなどの水系後処理をしても本発明の効果を損なうことはない。

【0024】

めっき後のめっき層上に、更に、Mg、Zr、Mo、Ce、Caの酸化物から選ばれる少なくとも1種以上の無機酸化物を被覆させることにより、耐食性を更に向上させることが出来る。この場合、たとえば硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩等の複合酸化物とすることも何ら問題ない。これらの合計が、 $70 \text{ mg} / \text{m}^2$ 未満であると、耐食性向上効果が小さい。これらの合計が $2.0 \text{ g} / \text{m}^2$ を超えると、耐食性向上効果が飽和するので $70 \text{ mg} / \text{m}^2 \sim 2.0 \text{ g} / \text{m}^2$ の範囲とする。

【0025】

また、この代わりに有機樹脂皮膜を被覆させることによっても耐食性向上を図ることが出来る。この皮膜の付着量が $100 \text{ mg} / \text{m}^2$ 以下では、この効果が少なく、 $2.0 \text{ g} / \text{m}^2$ を超えると耐食性向上効果が飽和するので $100 \text{ mg} / \text{m}^2 \sim 2.0 \text{ g} / \text{m}^2$ の範囲とする。有機樹脂としては、水系樹脂、溶剤系樹脂、粉体系樹脂、無溶剤系樹脂のどのような形態でもよい。ここで言う水系樹脂とは水溶性樹脂のほか、本来水不溶性でありながらエマルジョンやサスペンションのように水不溶性樹脂が水中に微分散された状態になりうるもの(水分散性樹脂)を含めて言う。有機樹脂として使用できる樹脂としては、特に制限はないが、ポリオレフィン系樹脂、アクリルオレフィン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂、その他の加熱硬化型の樹脂などを例示でき、架橋可能であることがより好ましい。有機樹脂は2種類以上を混合してあるいは共重合して使用してもよい。また、必要により各種メラミン樹脂、アミノ樹脂等の架橋剤を添加してもよい。有機樹脂に加えて微粒シリカや潤滑剤の若干の添加も問題ない。もちろん各種クロメート処理を行うことも問題ない。

【0026】

これら、無機酸化物或いは有機皮膜を形成させるための塗布方法としては、スプレー、カーテン、フローコーター、ロールコーター、バーコーター、刷毛塗り、浸漬及びエアナイフ絞り等のいずれの方法を用いてもよい。また、到達焼き付け温度は $80 \sim 250$ とするのが望ましい。 80 未満では、塗料中の水が完全に揮発しづらいため耐食性が低下し、 250 を超えると有機物である樹脂のアルキル部分が熱分解等の変性を起こしたり、皮膜の硬化が進みすぎて耐食性や加工性が低下したりするため好ましくない。 $80 \sim 160$ がより好ましい。また、乾燥設備については特に規制するものではないが、熱風吹き付けによる方法や、ヒーターによる間接加熱方法、赤外線による方法、誘導加熱による方法、並びにこれらを併用する方法が採用できる。また、使用する有機樹脂の種類によっては、紫外線や電子線などのエネルギー線によって硬化させることも出来る。

【0027】

また、調質圧延を行ってもかまわない。

【0028】

めっき表面に現れる樹枝状Al相は、直径数ミクロンから数十ミクロンの大きさのAl相であり、これらが線状に並び、樹枝状模様を形成している。

【0029】

光学顕微鏡とCMAを併用することで、容易に調査でき、 1 mm^2 の範囲に、 200 個以上あると点状欠陥がなくなり、外観が良好となる。

【0030】

【実施例】

(実施例 1)

鋼スラブを溶製して通常の方法で製造した板厚 0.8 mm の S P C C 板をめっき基板とした。めっきは無酸化炉タイプの連続溶融亜鉛めっきラインにて加熱、焼鈍、めっきを行った。焼鈍雰囲気は、10%水素、残90%窒素ガス雰囲気であり、露点を -30度とした。焼鈍温度は730、焼鈍時間は3分である。めっき浴組成はAl:3.9~19%、Mg:0.3~11.3%、Si:2.2%以下、Fe:0.01~1.2%、Sn:0.05~2.5%、残Zn及び不可避的不純物とからなり、めっき浴温は430である。めっき付着量は通常の窒素ガスワイピング法によりめっき付着量を片面当たり90g/m²とした。めっき後の冷却は空冷にて、8/sで320まで行ったのち、気水冷却を実施した。なお、用いた浴の凝固終了温度は340である。その後調質圧延を1%行った。

10

【0031】

その後必要に応じて、後処理を行った。後処理は 1 無機酸化物被覆または 2 有機樹脂被覆、 3 クロメート処理を行った。めっき製造時には、めっき浴表面酸化物(ドロス)生成量を目視で確認し、ドロスの多いものを×、やや多いものを○、少ないものを△とした。また、耐食性については、JIS-Z-2371に記載されている塩水噴霧試験(SST)を1000時間行った後の腐食減量で評価した。5g/m²未満を○、5g/m²以上10g/m²未満を△、10g/m²以上30g/m²未満を○、30g/m²以上40g/m²未満を△、40g/m²以上60g/m²未満を○、60g/m²以上を×とし、○以上を合格とした。めっき外観は、斑点状模様の有無、ヒケの生成、ドロス付着などが現れているものは、×とし、良好なものを○とした。めっき表面に現れる初晶Alは、光学顕微鏡写真と一般にCMAと呼ばれる電子線プローブマイクロアナリシス装置(島津製作所)で、1mm×1mmの範囲でめっき表面の測定により、突起状のAl相の数を数えた。めっき密着性は、180度の曲げを実施後、曲げ部を粘着テープで剥離試験した。剥離無しを○、剥離有りを×とした。これらの結果を表1及び表2に示した。Alが5%以上で、かつMgが1%以上であると、耐食性は良好である。

20

【0032】

No.1からNo.73は本発明例であり、耐食性と表面性状に優れている。
No.74からNo.76はAlが少なすぎるため、耐食性が悪い。No.77からNo.79のようにAl量が多すぎると、冷却時にヒケが発生し、めっき外観が悪い。

30

【0033】

No.80からNo.82はMg量が低すぎるため耐食性が悪い。No.83からNo.85はMgが高すぎるため浴ドロスが多くなり、めっき外観も悪化する。No.86からNo.88は、Si量が少なく、めっき密着性が悪い。No.89はSnが多すぎてめっき外観が悪い。No.90からNo.92はSiが多すぎてドロスが多く、外観が悪い。No.93からNo.95はFe量が大きすぎて、点状欠陥が出やすくなり、浴ドロス、外観、めっき密着性のいずれも悪い。No.96からNo.100は、無機酸化物皮膜や、有機物皮膜の量が小さく、耐食性向上効果が小さい。

40

【0034】

【表1】

No	めっき層					浴 ドross	外 観	A相 個数 n/mm ²	めっき 密着性	後 処 理			SST裸 耐食性	区分	備考
	Al	Mg	Si	Fe	Sn					区分	後処理種	皮膜厚 Mg/m ²			
	mass%														
1	5.0	2.5	0.05			○	○	507	○			○			
2	5.0	2.5	0.05	0.02	0.8	○	○	507	○			◎			
3	5.9	2.5	0.05		0.5	○	○	1030	○			◎			
4	7.1	3.3	0.05	0.02		○	○	1290	○			○			
5	9.0	3.2	0.05	0.02		○	○	1700	○			◎			
6	10.2	3.0	0.05	0.02		○	○	1850	○	無機系	70	◎◎◎			
7	11.4	2.9	0.05	0.02		○	○	1455	○			◎◎			
8	11.4	2.9	0.05			○	○	1455	○	無機系	Zr	70	◎◎◎		
9	11.4	2.9	0.05	0.02		○	○	1455	○	無機系	Mo	70	◎◎◎		
10	11.4	2.9	0.05	0.02		○	○	1455	○	クロメート		15	◎◎◎		
11	11.4	2.9	0.05	0.02		○	○	1455	○	有機系	アクリル系	100	◎◎◎		
12	11.4	2.9	0.05			○	○	1455	○	有機系	アクリルオレフィン系	100	◎◎◎		
13	11.4	2.9	0.05	0.02		○	○	1455	○	有機系	ポリオレフィン系	100	◎◎◎		
14	11.4	2.9	0.05	0.02		○	○	1455	○	有機系	ポリカーボネート系	100	◎◎◎		
15	11.4	2.9	0.05	0.02		○	○	1455	○	有機系	エポキシ系	100	◎◎◎		
16	11.6	3.3	0.15	0.10		○	○	1300	○				◎◎		
17	11.0	3.0	0.15	0.10		○	○	1951	○				◎◎		
18	12.8	2.7	0.20	0.10		○	○	1795	○				◎◎		
19	5.1	5.0	0.05			○	○	1603	○				○		
20	6.0	4.9	0.05	0.02		○	○	1140	○				◎		
21	6.9	4.7	0.05		0.5	○	○	1496	○	無機系	Zr		◎◎		
22	8.8	5.0	0.05	0.02		○	○	1862	○				◎		
23	10.2	4.6	0.05		0.4	○	○	1632	○	有機系	アクリルオレフィン系		◎◎◎		
24	11.0	5.0	0.05	0.02		○	○	1890	○				◎◎		
25	11.1	5.2	0.15	0.10		○	○	1913	○				◎◎		
26	11.0	5.0	0.17	0.10		○	○	1011	○				◎◎		
27	13.0	5.0	0.20	0.10		○	○	1453	○				◎◎		
28	5.5	3.0	0.10	0.10		○	○	906	○				○		
29	5.5	3.0	0.10			○	○	906	○	無機系	Zr	1800	◎◎◎		
30	5.5	3.0	0.10			○	○	906	○	無機系	Mo	1800	◎◎◎		
31	5.5	3.0	0.10			○	○	906	○	無機系	Ce	1800	◎◎◎		
32	5.5	3.0	0.10	0.10		○	○	906	○	無機系	Ca	1800	◎◎◎		
33	5.5	3.0	0.10	0.10		○	○	906	○	無機系	Mg	1800	◎◎◎		
34	5.5	3.0	0.10	0.10		○	○	906	○	無機系	Zr+Mo	1800	◎◎◎		
35	5.5	3.0	0.10	0.10		○	○	906	○	クロメート		50	◎◎◎		
36	5.5	3.0	0.10			○	○	906	○	有機系	アクリル系	1900	◎◎		
37	5.5	3.0	0.10			○	○	906	○	有機系	アクリルオレフィン系	1900	◎◎		
38	5.5	3.0	0.10			○	○	906	○	有機系	ポリオレフィン系	1900	◎◎		
39	5.5	3.0	0.10	0.10		○	○	906	○	有機系	ポリカーボネート系	1900	◎◎		
40	5.5	3.0	0.10	0.10		○	○	906	○	有機系	エポキシ系	1900	◎◎		
41	5.5	3.0	0.10	0.10		○	○	906	○		ポリウレタン系	1900	◎◎		
42	5.5	3.0	0.10	0.10		○	○	906	○		ポリエステル系	1900	◎◎		
43	6.3	2.9	0.10	0.15	0.4	○	○	1267	○	無機系	Zr	100	◎		
44	6.3	2.9	0.10	0.15		○	○	1267	○	無機系	Mo	100	◎◎		
45	6.3	2.9	0.10			○	○	1267	○	クロメート		25	◎◎		
46	6.3	2.9	0.10	0.15	0.4	○	○	1267	○	有機系	アクリル系	100	◎◎		
47	6.3	2.9	0.10	0.15	0.4	○	○	1267	○	有機系	アクリルオレフィン系	150	◎◎		
48	6.3	2.9	0.10	0.15		○	○	1267	○	有機系	ポリオレフィン系	150	◎◎		
49	6.3	2.9	0.10	0.15		○	○	1267	○	有機系	ポリカーボネート系	150	◎◎		
50	6.3	2.9	0.10	0.15		○	○	1267	○	有機系	エポキシ系	150	◎◎◎		
51	6.3	2.9	0.10	0.15	0.2	○	○	1267	○				◎		
52	7.2	3.3	0.10	0.10		○	○	1598	○				○		
53	9.3	3.1	0.15	0.20		○	○	1692	○				○		
54	9.3	3.1	0.15	0.20	1.5	○	○	1692	○	無機系	Ce+Mg	200	◎◎		
55	10.3	3.2	0.20	0.15		○	○	1806	○	無機系	Zr	500	◎◎◎		
56	10.3	3.2	0.20			○	○	1806	○	有機系	ポリエステル系	1000	◎◎◎		
57	10.3	3.2	0.20	0.15		○	○	1806	○	有機系	アクリルオレフィン+ウレタン系	1000	◎◎◎		
58	10.3	3.2	0.20	0.15		○	○	1806	○				◎◎		
59	11.4	2.8	0.05	0.25		○	○	1855	○				◎◎		

本発明例

10

20

30

40

下線部は本発明の範囲からはずれていることを示す。

【 0 0 3 5 】

【 表 2 】

No	めっき層					浴 ドロ ス	外 観	Al相 個数 n/mm ²	めっき 密着性	後処理			SST裸 耐食性	備考
	Al	Mg	Si	Fe	Sn					区分	後処理種	皮膜厚 Mg/m ²		
	mass%													
60	11.2	3.0	0.15	0.50		○	○	1752	○				◎◎	
61	11.1	2.6	0.20	0.40		○	○	1749	○				◎◎	
62	17.5	2.8	0.3			○	○	630	○				◎◎	
63	17.0	2.9	0.5	0.9		○	○	635	○				◎◎	
64	11.6	9.5	0.20	0.02		○	○	1527	○				◎◎	
65	12.5	9.2	0.30	0.03		○	○	1440	○				◎◎	
66	14.0	3.0	1.9	0.05		○	○	1250	○				◎◎	
67	16.9	2.9	1.9			○	○	550	○				◎◎	
68	16.9	2.9	1.9	0.05		○	○	550	○	無機系	Zr+Mo	200	◎◎◎	
69	16.9	2.9	1.9	0.05		○	○	550	○	無機系	Zr	250	◎◎◎	
70	16.9	2.9	1.9			○	○	550	○	有機系	アクリルオレフィン+エポキシ	1500	◎◎	
71	11.5	3.1	0.20	0.90		○	○	1626	○				◎◎	
72	14.7	3.5	0.25			○	○	1405	○				◎◎	
73	12.9	3.0	0.20	0.30		○	○	1710	○				◎◎	
74	4.0	1.1	0.01	0.01		○	○	205	○				×	
75	4.1	2.2	0.01	0.01		○	○	220	○				×	
76	3.9	3.1	0.01	0.01		○	○	210	○				×	
77	19.0	1.0	0.10	0.10		○	×	620	○				△	ひ発生
78	18.5	2.0	0.10	0.10		○	×	824	○				△	ひ発生
79	19.0	3.0	0.10	0.10		○	×	620	○				○	ひ発生
80	5.0	0.3	0.03	0.05		○	○	647	○				△	
81	4.9	0.5	0.02			○	○	592	○				△	
82	10.0	tr.	0.02	0.01		○	○	1479	○				×	
83	5.0	10.5	0.02	0.20		×	×	647	○				△	ドロス付着
84	8.0	10.6	0.02	0.20		×	×	1430	○				○	ドロス付着
85	11.0	11.3	0.02	0.20		△	×	1625	○				○	ドロス付着
86	12.0	2.9	tr.	0.04		○	○	1651	×				○	
87	15.0	2.8	tr.	0.04		○	○	1276	×				◎	
88	17.0	3.3	tr.	0.04		○	○	1220	×				◎	
89	12.9	3.0	0.20	0.30	2.3	○	×	1710	○				◎◎	ひ
90	14.5	3.0	2.10	0.02		×	×	1246	○				○	ドロス付着
91	19.0	2.9	2.10	0.02		×	×	552	○				○	ドロス付着
92	11.5	3.1	2.10	0.02		×	×	1456	○				◎	ドロス付着
93	4.5	3.0	0.15	1.10		△	×	361	×				○	点状欠陥・ドロス付着
94	12.0	3.0	0.15	1.10		△	×	1651	×				○	点状欠陥・ドロス付着
95	14.5	3.0	0.18	1.20	0.5	△	×	1491	×				○	点状欠陥・ドロス付着
96	11.4	2.9	0.05	0.02		○	○	1455	○	無機系	Zr	40	◎◎	耐食性向上効果小
97	11.4	2.9	0.05			○	○	1455	○	無機系	Mo	40	◎◎	耐食性向上効果小
98	11.4	2.9	0.05	0.02		○	○	1455	○	有機系	エポキシ系	80	◎◎	耐食性向上効果小
99	11.4	2.9	0.05			○	○	1455	○	有機系	アクリル系	80	◎◎	耐食性向上効果小
100	11.4	2.9	0.05	0.02		○	○	1455	○	有機系	アクリルオレフィン系	80	◎◎	耐食性向上効果小

下線部は本発明の範囲からはずれていることを示す。

【0036】

(実施例2)

鋼スラブを溶製して通常の方法で製造した板厚2.3mmのSPCC板をめっき原板とした。めっきは無酸化炉タイプの連続溶融亜鉛めっきラインにて加熱、焼鈍、めっきを行った。焼鈍雰囲気は、10%水素、残90%窒素ガス雰囲気であり、露点を-30度とした。焼鈍温度は730℃、焼鈍時間は3分である。めっき浴温は440℃である。めっき付着量は通常の窒素ガスワイピング法によりめっき付着量を片面当たり100g/m²とした。めっき後の冷却は空冷にて、5~22℃/sで320℃まで連続的に行ったのち、気水冷却を実施した。なお、用いた浴の凝固終了温度は340℃である。その後調質圧延を1%行った。斑点状模様の発生の有無とめっき表面の突起状のAl相の数を調査した。結果を表3に示す。冷却速度が10℃/s未満であると、Al相の個数が200個/mm²以上となり点状欠陥が発生しないことが判る。

【0037】

【表3】

10

20

30

40

No	めっき層					製造条件		評価		区分
	Al%	Mg%	Si%	Fe%	Sn%	冷却速度	冷却終了	Al相個数	点状欠陥	
	mass%					°C/s	°C/s	n/mm ²		
101	11.4	2.9	0.05	0.02		5	320	1700	なし	本発明例
102	11.4	3.3	0.05			6	320	1680	なし	本発明例
103	11.4	2.9	0.05	0.02		8	320	1650	なし	本発明例
104	11.4	2.9	0.05	0.02		9	320	1480	なし	本発明例
105	11.4	2.9	0.05	0.02	0.4	5	320	1720	なし	本発明例
106	11.4	3.3	0.05		0.4	6	320	1690	なし	本発明例
107	11.4	2.9	0.05	0.02	0.4	8	320	1640	なし	本発明例
108	11.4	2.9	0.05	0.02	0.4	9	320	1470	なし	本発明例
110	7.0	3.0	0.05	0.02		6	320	1352	なし	本発明例
111	7.0	3.0	0.05	0.02		8	320	1442	なし	本発明例
112	7.0	3.0	0.05	0.02		9	320	1380	なし	本発明例
113	7.0	3.0	0.05	0.02		11	320	100	あり	比較例
114	7.0	3.0	0.05	0.02		<u>12</u>	320	<u>105</u>	あり	比較例
115	7.0	3.0	0.05	0.02		20	320	110	あり	比較例
116	7.0	3.0	0.05	0.02		<u>22</u>	320	<u>99</u>	あり	比較例
117	12.8	7.0	0.20	0.10		5	320	1539	なし	本発明例
118	12.8	7.0	0.20	0.10		6	320	1551	なし	本発明例
119	13.0	7.0	0.05			8	320	1514	なし	本発明例
120	13.0	7.0	0.05			9	320	1480	なし	本発明例
121	12.8	7.0	0.20	0.10	1.2	5	320	1500	なし	本発明例
122	12.8	7.0	0.20	0.10	1.2	6	320	1520	なし	本発明例
123	13.0	7.0	0.05		1.2	8	320	1500	なし	本発明例
124	13.0	7.0	0.05		1.2	9	320	1400	なし	本発明例
125	10.0	4.9	0.05	0.02		11	320	188	あり	比較例
126	10.0	4.9	0.05	0.02		<u>12</u>	320	<u>181</u>	あり	比較例
127	9.5	4.7	0.05	0.02		20	320	165	あり	比較例
128	9.5	4.7	0.05	0.02		<u>22</u>	320	<u>170</u>	あり	比較例
129	18.0	2.6	0.30	0.05		6	320	650	なし	本発明例
130	18.0	2.6	0.30	0.05		8	320	622	なし	本発明例
131	18.0	2.6	0.30	0.05		12	320	135	あり	比較例
132	18.0	2.6	0.30	0.05		<u>20</u>	320	<u>155</u>	あり	比較例

下線部は、本発明の範囲からはずれていることを示す。

【 0 0 3 8 】

(実施例 3)

鋼スラブを溶製して通常の方法で製造した板厚 0.6 mm の S P C C 板をめっき原板とした。めっきは無酸化炉タイプの連続溶融亜鉛めっきラインにて加熱、焼鈍、めっきを行った。焼鈍雰囲気は、10%水素、残90%窒素ガス雰囲気であり、露点を-30度とした。焼鈍温度は730、焼鈍時間は3分である。めっき浴温は420である。めっき付着量は通常の窒素ガスワイピング法によりめっき付着量を片面当たり100g/m²としたためめっき後の冷却は、1次から3次までの段階に分けて実施した。なお、用いた浴の凝固終了温度は340である。この結果を表4に示す。No.133からNo.147について、例にとり説明する。まず、1次冷却速度は、14/s~30/sとしており、冷却方法も空冷、気水冷却、水スプレー冷却としているが、これは、No.133~No.136、No.138、No.140~No.143、No.145に示すように1次冷却終了温度を凝固温度+10以上とすれば、点状欠陥はなくなり良好となる。一方、No.147のように1次冷却終了温度が凝固温度+10未満であると、点状欠陥が発生する。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 9 】

また、No. 139、No. 146のように2次冷却速度が10 / s以上となり、すなわち凝固温度近傍の冷却速度が速いと、点状欠陥が生成する。また、No. 137、No. 144のように、2次冷却終了温度が凝固温度 - 10 以上となり、凝固点 ± 10 の範囲の冷却速度が10 以上となると点状欠陥が現れる。以下、No. 148 ~ No. 175に示すようにAlやMgがより高い場合でも、同様な結果となった。

【 0 0 4 0 】

【表 4】

No	めっき層				製 造 条 件						評 価		区分
	Al	Mg	Si	Fe	1次冷却 方法	一次冷却	一次冷却	二次冷却	二次冷却	三次冷却	Al相 個数	点状 欠陥 有無	
						速度	終了温度	速度	終了温度	速度			
mass%				°C/s	°C	°C/s	°C	°C/s	n/mm ²				
133	7.0	3.0	0.05	0.02	空冷	14	360	9	325	20	1418	なし	本発明例
134	7.0	3.0	0.05	0.02	空冷	25	355	7	325	20	1422	なし	本発明例
135	7.0	3.0	0.05	0.02	空冷	25	355	8	320	10	1463	なし	本発明例
136	7.0	3.0	0.05	0.02	空冷	14	355	8	325	20	1401	なし	本発明例
137	7.0	3.0	0.05	0.02	空冷	14	355	8	335	20	88	あり	比較例
138	7.0	3.0	0.05	0.02	空冷	25	355	9	325	20	1399	なし	本発明例
139	7.0	3.0	0.05	0.02	空冷	14	355	14	325	20	105	あり	比較例
140	7.0	3.0	0.05	0.02	気水	20	360	9	325	20	1418	なし	本発明例
141	7.0	3.0	0.05	0.02	気水	30	355	7	325	20	1422	なし	本発明例
142	7.0	3.0	0.05	0.02	気水	28	355	8	320	10	1463	なし	本発明例
143	7.0	3.0	0.05	0.02	気水	20	355	8	325	20	1401	なし	本発明例
144	7.0	3.0	0.05	0.02	気水	20	355	8	335	20	88	あり	比較例
145	7.0	3.0	0.05	0.02	気水	30	355	9	325	20	1399	なし	本発明例
146	7.0	3.0	0.05	0.02	気水	16	355	14	325	20	105	あり	比較例
147	7.0	3.0	0.05	0.02	空冷	27	345	5	325	20	109	あり	比較例
148	11.4	2.9	0.05	0.02	気水	14	360	9	325	20	1687	なし	本発明例
149	11.4	2.9	0.05	0.02	水スプレー	25	355	9	325	20	1532	なし	本発明例
150	11.4	2.9	0.05	0.02	水スプレー	14	360	9	325	20	1687	なし	本発明例
151	11.4	2.9	0.05	0.02	気水	25	355	9	325	20	1532	なし	本発明例
152	11.4	2.9	0.05	0.02	空冷	14	360	9	325	20	1687	なし	本発明例
153	11.4	2.9	0.05	0.02	空冷	25	355	9	325	20	1532	なし	本発明例
154	10.2	3.0	0.05		空冷	25	355	7	325	20	1742	なし	本発明例
155	10.2	3.0	0.05		空冷	14	355	8	325	20	1744	なし	本発明例
156	11.0	3.0	0.15		空冷	25	355	8	320	10	1735	なし	本発明例
157	11.0	3.0	0.15		空冷	14	355	8	335	20	186	あり	比較例
158	11.6	3.3	0.15	0.10	空冷	14	355	14	325	20	176	あり	比較例
159	11.6	3.3	0.15	0.10	空冷	25	345	5	325	20	180	あり	比較例
160	9.5	8.0	0.05	0.02	空冷	25	355	7	325	20	1735	なし	本発明例
161	9.5	8.0	0.05	0.02	空冷	25	355	8	320	10	1748	なし	本発明例
162	10.0	8.0	0.05	0.02	空冷	14	355	8	335	20	178	あり	比較例
163	10.0	8.0	0.05	0.02	空冷	25	345	5	325	20	165	あり	比較例
164	12.8	8.0	0.20	0.10	空冷	14	360	9	325	20	1556	なし	本発明例
165	12.8	8.0	0.20	0.10	空冷	14	355	8	325	20	1557	なし	本発明例
166	13.0	8.0	0.05		空冷	25	355	9	325	20	1555	なし	本発明例
167	13.0	8.0	0.05		空冷	14	355	14	325	20	168	あり	比較例
168	17.0	2.5	0.50	0.02	空冷	25	355	7	325	20	1742	なし	本発明例
169	17.0	2.5	0.50	0.02	空冷	14	355	8	325	20	620	なし	本発明例
170	17.0	2.5	0.50	0.02	空冷	25	355	8	320	10	650	なし	本発明例
171	17.0	2.5	0.50	0.02	空冷	14	355	8	335	20	105	あり	比較例
172	17.0	2.5	0.50	0.02	空冷	14	360	9	325	20	550	なし	本発明例
173	17.0	2.5	0.50	0.02	空冷	25	355	9	325	20	665	なし	本発明例
174	17.0	2.5	0.50	0.02	空冷	14	355	14	325	20	110	あり	比較例
175	17.0	2.5	0.50	0.02	空冷	25	345	5	325	20	160	あり	比較例

下線部は、本発明の範囲からはずれていることを示す。

【 0 0 4 1 】

【発明の効果】

以上に述べたように本発明によれば、表面性状に優れた高耐食性Zn - Al - Mg - Siめっき鋼材を製造でき、自動車、建材等の産業上きわめて影響が大きい。

フロントページの続き

- (72)発明者 高橋 彰
君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内
- (72)発明者 小松 久芳
君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内
- (72)発明者 三宅 豪
君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内
- (72)発明者 小野澤 元
君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内
- (72)発明者 池田 卓穂
東京都千代田区大手町2-6-3 新日本製鐵株式会社内
- (72)発明者 森本 康秀
富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内
- (72)発明者 本田 和彦
君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内

審査官 國方 康伸

- (56)参考文献 特開平10-306357(JP,A)
特開平10-226865(JP,A)
特開平03-281788(JP,A)
特開昭61-166961(JP,A)
特開2001-355055(JP,A)
特開2002-047549(JP,A)
特開2000-064061(JP,A)

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