

明 細 書

発明の名称：

めっき密着性に優れた溶融亜鉛系めっき鋼板およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、めっき原板として、Bを含有し、さらにSi、Mn、Crの1種以上を含有する鋼種を用い、これに溶融Zn-Al-Mg系めっきを施した鋼板であって、耐溶融金属脆化割れ性およびめっき密着性を同時に改善した溶融亜鉛系めっき鋼板およびその製造法に関する。

背景技術

[0002] 溶融亜鉛系めっき鋼板は種々の用途で広く用いられているが、亜鉛系めっき鋼板に溶接を施すと、溶接熱影響部に割れが発生して問題となることがある。この現象は一般に「溶融金属脆化割れ」と呼ばれ、溶融しためっき成分が鋼板の粒界に作用して脆性的な破壊（粒界破壊）を引き起こすものと考えられている。

[0003] 亜鉛系めっき鋼板の中でも、溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板は耐食性に優れることから建材をはじめとする種々の耐食用途において使用されている。最近では、従来一般的な亜鉛めっき鋼板の代替としても溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板を適用することが多くなってきた。ただし溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板は、従来の溶融亜鉛めっき鋼板よりも溶融金属脆化割れを生じやすい傾向にある。

[0004] そこで、耐溶融金属脆化割れ性を改善する手法として、Bを含有するめっき原板を適用することが有効であることが知られている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2003-003238号公報
特許文献2：特開2006-097063号公報
特許文献3：特開2011-214041号公報

特許文献4：特開2008-07842号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 溶融Zn-AI-Mg系めっき鋼板は、その高耐食性を活かして種々の用途で適用されるようになり、高張力鋼板の用途においても当該合金めっき鋼板のニーズが増えてきた。特許文献2には比較的多量（2質量%前後）のMnを含有する高張力鋼板用の鋼種をめっき原板として溶融Zn-AI-Mg系めっき鋼板を製造する技術が開示されている。ただし、耐溶融金属脆化割れ性については特に配慮されておらず、これを溶接用途に使用した場合には溶融金属脆化割れが問題となる場合がありうる。
- [0007] 特許文献3にも、比較的多量（1質量%以上）のMnを含有した高張力鋼板をめっき原板として、これに溶融Zn-AI-Mg系めっき鋼板を製造する技術が開示されている。この技術が対象としているめっき原板は、耐溶融金属脆化割れ性を改善するためにBを含有している。しかしながら、比較的高Mn系でBを含有する高強度鋼種をめっき原板に使用すると、溶融Zn-AI-Mg系めっき層の密着性が低下しやすいという新たな問題が生じることが開示されている。めっき密着性に劣る鋼板を曲げ加工に供すると、曲げ部でめっきが剥離してトラブルの要因となる。この技術では、還元熱処理の保持時間と還元熱処理温度の条件を厳密に制御することにより、Bを含有するめっき原板であっても、Bが表面に多量に拡散してくる前に還元熱処理を終了することによってめっき密着性が低下する問題を解決している。
- [0008] 特許文献4は、多量のMn（1.5質量%以上）を含有する高強度鋼板に、これに溶融Zn-AI-Mg系めっき鋼板を製造する技術を開示している。この技術が対象としているめっき原板はBを含有していないものの、この文献には溶融Zn-AI-Mg系めっきを行うと不めっきやめっき密着性が低下しやすいという問題が生じることが開示されている。この技術では、還元熱処理における還元雰囲気を制御して鋼板表層部におけるSiO₂を内部酸化状態とすることによって、不めっきやめっき密着性の問題を解決している。

しかし、還元熱処理を行う還元帯において、Feを還元しながらSiの外部酸化を抑制し、鋼板表面または表面側に FeSiO_3 、 Fe_2SiO_4 、 MnSiO_3 、 Mn_2SiO_4 から選ばれた1種以上のSi酸化物を生成させる目的で、還元帯の雰囲気中の酸素分圧 PO_2 が所定の範囲となるように管理しなければならず煩雑である。

[0009] また、還元熱処理は、鋼板を高温に曝して熱処理することで、めっき鋼板の機械的特性が所定の性能となるように金属組織を調整するための処理でもある。Si、MnやCrと同時にBを含有する鋼板の金属組織の調整を、特許文献3に開示されためっき密着性が良好な還元熱処理温度と保持時間の組み合わせに従って行くと、保持時間を長くできないという問題もあった。還元熱処理と溶融めっきを連続して行う生産設備では、操業上の理由から鋼板の通板速度を減速することもある。このような場合にも、保持時間を長くしてもめっき密着性が確保できることは好都合である。

[0010] 本発明は、上記の背景を考慮して、Bを添加して耐溶融金属脆化割れ性を付与した鋼板をめっき原板に用いて、めっき密着性に優れた溶融Zn-Al-Mg系合金めっき鋼板を製造することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記目的は、Bを含有するめっき原板を対象とし、鋼板を熱間圧延する際の巻取り温度の条件と、溶融亜鉛系めっき浴に導入する際に行われる還元熱処理の条件を規定することにより、還元熱処理時に鋼板表面がSi-Mn-B系の酸化物で覆われてしまうことを抑制してめっき密着性を確保することによって達成される。

[0012] すなわち本発明では、質量%で、C：0.01～0.20%、P：0.030%以下、S：0.010%以下、Ti：0.010～0.150%、sol.Al：0.100%以下、N：0.010%未満、B：0.0003～0.0100%と、さらにSi：0.01～1.00%、Mn：0.10～2.50%、Cr：0.05～1.00%の群から選ばれる1種以上を含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなる鋼板をめっき原板とし、

熱延鋼板を550～700℃の範囲で巻き取ることと、

還元熱処理に引き続いて、質量%で、Al : 1.0～22.0%、Mg : 0.1～10.0%を含有し、残部がZnおよび不可避免的不純物からなる熔融亜鉛系めっきを施すにあたり、

還元熱処理工程において、還元熱処理の炉内で鋼板表面温度が750℃以上に保持される時間を「保持時間」、当該炉内での鋼板表面の最高到達温度を「還元熱処理温度」と定義するとき、

還元熱処理温度を750～860℃とし、

還元熱処理前の鋼板表面から4 μm以内におけるSiとMnの濃度が下記の条件Aを満たす場合は保持時間を250秒以内、条件Bを満たす場合は保持時間を200秒以内、条件Cを満たす場合は保持時間を150秒以内として還元熱処理を行うことにより、めっき密着性に優れた熔融亜鉛系めっき鋼板を得る。

還元熱処理前の鋼板表面から4 μm以内におけるSiとMnの濃度（質量%）：

A； Si : 0.15%以下、かつMn : 0.8%以下、

B； Si : 0.6%以下、かつMn : 1.5%以下、ただしAを満たさない、

C； Si : 0.6%超え、またはMn : 1.5%超え。

[0013] 上記において、熔融亜鉛系めっきが、さらに、質量%で、Ti : 0.10%以下、B : 0.05%以下、Si : 2.0%以下の群から選ばれる1種以上を含有するものであっても構わない。

[0014] また、上記の製造方法に従うと、熱間圧延の巻取り時にめっき原板の表面10 μm以内の鋼板側に、Si単独酸化物、Mn単独酸化物、Cr単独酸化物、Si-Mn系複合酸化物、Si-Cr系複合酸化物、Mn-Cr系複合酸化物、Si-Mn-Cr系複合酸化物の少なくとも1種以上が生成する。このような内部酸化物が生成するのは、めっき原板が、その化学組成として質量%で、Si : 0.01～1.00%、Mn : 0.10～2.50%、Cr :

0.05～1.00%の群から選ばれる1種以上を含有していることによる。この内部酸化物を生成させためっき原板を還元熱処理すると、還元雰囲気中において鋼板表面へSi-Mn系酸化物が生成しても、Bが表層へ拡散してくることを遅延することを発明者らは見出したのである。

また、発明者らは、熱間圧延時に前記の条件で巻き取って内部酸化物が生成した鋼板表面から4 μm以内では、SiとMnの濃度が鋼板のSiとMnの含有量よりも低下することも見出した。すなわち、鋼板表面には、SiとMnの欠乏層が存在する。この濃度に応じて還元熱処理の保持時間を設定することにより、めっき密着性に優れた溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板が得られるのである。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、高耐食性を有する溶融Zn-Al-Mg系めっきを施した鋼板において、「耐溶融金属脆化割れ性」と「めっき密着性」の両方を改善した材料が実現される。これらの特性を同時に両立させた溶融Zn-Al-Mg系合金めっき鋼板の製造は、従来困難であったところ、本発明は曲げ加工や溶接加工に供される溶融Zn系めっき鋼板の用途において、溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の普及に寄与するものである。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]耐溶融脆化対策割れ性を評価するために行う、ボス溶接試験を示す模式図。

発明を実施するための形態

[0017] 本明細書において、めっき原板および溶融めっきの化学組成における「%」は特に断らない限り「質量%」を意味する。

[0018] [めっき原板]

本発明の対象となる鋼板の化学組成は以下のとおりである。

C : 0.01～0.20%

Cは、鋼板の強度を担う基本的な元素であり、本発明では0.01%以上のC含有量レベルの鋼種を対象とする。0.10%以上のC含有量のものを使用

するように管理してもよい。ただし、過剰のC含有は延性、溶接性を低下させるので、C含有量は0.20%以下に制限される。

[0019] Si : 0.01~1.00%

鋼板中のSiは、めっき性に有害なSi酸化膜を鋼板表面に生じさせる要因となる。種々検討の結果、Si含有量は1.00%以下とする必要がある。ただし、本発明では、Siは鋼板表面の内側に内部酸化物を生成させる主要な元素のひとつでもあるため、0.01%以上の含有量が必要となる。0.20%以上とすることがより好ましい。

[0020] Mn : 0.10~2.50%

鋼板中のMnは、固溶強化によって鋼材を強化する作用を有すると共に、オーステナイトを安定化させマルテンサイト等の変態相の生成を促進させる作用を有するので、鋼板の強度の確保と機械的特性の安定化のために、Mn含有量は0.10%以上とする必要がある。ただし、多量のMn添加は加工性およびめっき性を低下させる要因となるので、Mn含有量は2.50%以下に制限するのがよい。

一方、本発明では、Mnは鋼板表面の内側に内部酸化物を生成させる主要な元素のひとつであり、そのためにも0.10%以上の含有量が必要となる。0.20%以上とすることがより好ましい。

[0021] Cr : 0.05~1.00%

鋼板中のCrも、固溶強化によって鋼材を強化する作用を有するとともに、耐溶融金属脆化割れの抑制にも有効であり、しかも本発明では、鋼板表面の内側に内部酸化物を生成させる主要な元素のひとつでもある。そのため、0.05%以上の含有量が必要となる。0.20%以上とすることがより好ましい。ただし、多量に添加すると加工性を低下させる要因となるので、1.00%以下に制限するのがよい。0.50%以下とすることがより好ましい。

[0022] P : 0.030%以下

Pは、固溶強化によって鋼材を強化する作用を有するが、多量に含有すると加工性を低下させる要因となるので、本発明では、0.030%以下のもの

を対象とする。0.020%以下であることがより好ましい。

[0023] S : 0.010%以下

Sは、加工性低下の要因となる硫化物を形成するので、できるだけ低減することが望ましい。種々検討の結果、S含有量は0.010%まで許容されるが、特に加工性を重視する用途では0.005%以下とすることがより好ましい。

[0024] Ti : 0.010~0.150%

Tiは、強力な窒化物形成元素であり、めっき原板中のNをTiNとして固定する上で重要な元素である。Nを固定することによりフリーBの量が確保され、フリーBによる耐熔融金属脆化割れ性の向上作用が発揮される。検討の結果、上記作用を十分に発揮させるためには0.010%以上のTi含有量を確保する必要がある。0.020%以上とすることがより好ましい。ただし、過剰にTiを添加しても上記効果は飽和し、またTiの多量添加は鋼材の加工性を劣化させる要因になる。このためTi含有量は0.150%以下の範囲に制限される。

[0025] sol. Al : 0.100%以下

Alは、脱酸剤として添加されるが、過剰のAl添加はプレス成形性の低下を招く等の弊害を生じるので、sol. Al（酸可溶Al）として0.100%以下の含有量に制限される。0.060%以下であることがより好ましい。なお、脱酸においてはsol. Al含有量が0.005%以上となる範囲でAlを添加することがより効果的であり、0.010%以上となる範囲での添加が一層効果的である。

[0026] N : 0.010%未満

Nは、Bと反応して窒化物を形成し、耐熔融金属脆化割れ性の改善に有効なフリーBの量を低減させる要因となる。種々検討の結果、N含有量は0.010%未満の範囲に制限される。

[0027] B : 0.0003~0.0100%

Bは、熔融金属脆化の抑制に有効な元素である。その作用はBがフリーB

として結晶粒界に偏析して原子間結合力が増大することによってもたらされるものと考えられる。そのためには少なくとも0.0003%以上のB含有量を確保する必要がある。0.0005%以上のB含有量とすることがより好ましい。ただし、過剰のB添加は硼化物の生成、加工性劣化の要因となるため、B含有量の上限は0.0100%に制限される。

[0028] Nb : 0.10%以下

Nbは、Nを固定する作用を有するので、耐溶融金属脆化割れ性を高める効果を有するフリーBを確保する上で有効な元素である。このため、本発明の鋼板は、必要に応じてNbを含有させることができる。Nbを含有させる場合は、0.001%以上の含有量とすることがより効果的である。ただし、多量の添加は加工性を低下させる要因となるので、Nbは0.10%以下、好ましくは0.05%以下がよい。

[0029] Mo : 0.50%以下

Moも耐溶融金属脆化割れ性を高める効果を有する元素であり、本発明の鋼板は、必要によりMoを含有させることができる。Moを含有させる場合は、0.01%以上の含有量とすることがより効果的である。ただし、多量の添加は加工性を低下させる要因となるので、Moは0.50%以下、好ましくは0.20%以下の添加に留めるべきである。

[0030] [熱間圧延]

熱間圧延に供するスラブや、仕上げ温度は特に限定されず、常法のとおりでよい。巻取り温度は550～700℃の範囲とする。この温度で巻取ることによって、酸化スケールに覆われた鋼板表層から10μm以下の範囲内に、Si、MnやCrの単独酸化物あるいは複合酸化物が内部酸化物として生成するとともに、SiやMnの欠乏層が形成される。

[0031] 本発明においてめっき原板としては、以上の化学組成を有する熱延鋼板または冷延鋼板を使用することができる。冷間圧延を行う場合は、このあと常法にしたがって冷間圧延を行い、所定の板厚に仕上げる。熱延鋼板の場合は、表面の酸化スケールが十分に除去されている必要がある。板厚は、用途に

応じて例えば0.6～4.5 mmの範囲で選択すればよい。

[0032] 〔還元熱処理〕

めっき原板を溶融亜鉛系めっき浴に導入する前に、通常、鋼板表面を活性化させるために還元熱処理が行われる。大量生産現場の連続溶融めっきラインでは、還元熱処理と溶融めっきを連続的に行うようになっている。この還元熱処理工程は、単にめっき原板の表面を活性化させるだけではなく、鋼板の金属組織を最終的な組織状態に調整するための焼鈍工程を兼ねる場合が多い。したがって、目的に応じて種々のヒートパターンが採用される。また、ラインの操業状況によっては、活性化や焼鈍に支障のない範囲で熱処理炉を通過する鋼帯の速度（ライン速度）が調整されることもある。

[0033] 前述のように、Bを含有する鋼板を溶融Zn-AI-Mg系めっきに供するとめっき密着性に問題を生じることがある。発明者らは、その原因を究明すべく、溶融めっき後のめっき層／鋼素地界面の状態を詳細に調べた。その結果、Bを含有しない鋼種では、めっき層／鋼素地界面には連続したFe-AI合金層が形成されており、この合金層を介してめっき層の密着性が確保されていた。これに対しBを含有する鋼種の場合、めっき層／鋼素地界面にはFe-AI合金層が形成されていない部分が多く見られた。その部分では、めっき層と鋼素地とが接合されていないことがわかった。また、鋼板表面にはめっき層が付着していない領域（不めっきと呼ばれる欠陥）がところどころに見られた。

[0034] そこで、溶融めっき浴に浸漬する直前のめっき原板の表面状態を把握するために、鋼板試料を種々の条件で還元熱処理したのち、その表面を観察した。それによると、良好なめっき密着性が得られるB無添加の鋼種では、表面にSi-Mn系酸化物が点在しており、還元熱処理条件を変化させても、この表面状態には大きな変化は見られなかった。これに対しBを含有する鋼種では、還元熱処理の初期の段階では上記と同様のSi-Mn系酸化物がめっき原板の表面に点在する表面状態となるが、加熱が進行するに伴い鋼中から拡散してきたBがSi-Mn系酸化物に加わり、点在する酸化物はSi-M

n-B系の酸化物となることがわかった。鋼中からのBの拡散がさらに進むと鋼板表面のSi-Mn-B系の酸化物はBの濃度を増していき、低融点化する。その結果、還元熱処理中にSi-Mn-B系の酸化物が部分的に溶融し、生じた溶融物が鋼板表面の平坦部を覆って拡がるものと考えられる。事実、高温・長時間の加熱を行ったものでは鋼板表面の大部分がSi-Mn-B系の酸化物と、溶融凝固したと見られるSi、Mn、B濃化皮膜に覆われていた。このようなBが濃化した表面部分では鋼素地中のFeとZn-Al-Mg系めっき浴中のAlとの反応が阻害され、結果的にめっき層との接合不良や不めっきが生じやすくなるものと推察された。

[0035] このような知見から、Bを添加した鋼種をめっき原板として溶融Zn-Al-Mg系めっきを施す際には、めっき前処理の還元熱処理を、Bが表面に多量に拡散してくる前に終了させることによって、めっき密着性を改善することが可能となる。具体的には、還元熱処理の「保持時間」と「還元熱処理温度」の組合せを適正範囲に厳密にコントロールすることによって、良好なめっき密着性を安定して実現することができる。

[0036] めっき原板表面の活性化を十分に行うためには750℃以上の還元雰囲気中に鋼板表面を曝すことが有効である。詳細な検討の結果、還元雰囲気の炉内で鋼板表面温度が750℃以上に保持される時間を「保持時間」と定義し、当該炉内での鋼板表面の最高到達温度を「還元熱処理温度」と定義するとき、これらによって良好なめっき密着性を安定して実現することができる還元熱処理の条件範囲を規定することができる。実際の操業では、製造ラインに通板する鋼種と巻取り温度の組み合わせによって、鋼板表面4μm以内におけるSiとMnの濃度を予備実験により求めておき、そのSi濃度とMn濃度の組み合わせが次のA～Cのいずれの条件に該当するかによって、還元熱処理の保持時間をコントロールする。

[0037] 具体的には、還元熱処理温度は750～860℃であり、

還元熱処理前の鋼板表面から4μm以内におけるSiとMnの濃度が下記の条件Aを満たす場合は保持時間を250秒以内、条件Bを満たす場合は保

持時間を200秒以内、条件Cを満たす場合は保持時間を150秒以内とする条件により還元熱処理を行えばよい。

還元熱処理前の鋼板表面から4 μm 以内におけるSiとMnの濃度（質量％）：

A； Si：0.15％以下、かつMn：0.8％以下、

B； Si：0.6％以下、かつMn：1.5％以下、ただしAを満たさない、

C； Si：0.6％超え、またはMn：1.5％超え。

[0038] 還元熱処理によって再結晶焼鈍を兼ねる場合は、上記の各条件範囲において、鋼板内部まで再結晶温度以上となる条件を採用すればよい。当該対象鋼種の場合、上記の各条件範囲において還元処理温度（表面の最高到達温度）が740℃以上となるようにすることが望ましい。

[0039] 還元熱処理の雰囲気としては、従来一般的に溶融めっき前処理として使用されている雰囲気が適用できる。例えば5～50体積％ H_2 － N_2 雰囲気が例示できる。

[0040] 〔溶融亜鉛系めっき〕

上記の還元熱処理を終えためっき原板を、大気に曝すことなく、溶融Zn－Al－Mg系めっき浴に導入する。

[0041] めっき浴中のAlは、めっき鋼板の耐食性向上に有効であり、また、めっき浴においてMg酸化物系ドロスの発生を抑制する。その効果は、溶融めっき浴のAl含有量は4.0％以上で認められる。また、Alはめっき密着性の改善にも有効であり、本発明においてこの作用を十分に得るためには、溶融めっき浴のAl含有量を1.0％以上とする必要がある。一方、Al含有量が22.0％を超えると、めっき層と鋼基材との界面で脆いFe－Al合金層が過剰に成長するようになり、めっき密着性の低下を招く要因となる。優れためっき密着性を確保するには15.0％以下のAl含有量とすることが好ましく、10.0％以下に管理しても構わない。

[0042] めっき浴中のMgは、めっき層表面に均一な腐食生成物を生成させてめっ

き鋼板の耐食性を著しく高める作用を呈する。また、めっき密着性の改善にも有効である。これらの作用は溶融めっき浴のMg含有量が0.10%以上の範囲で発現し、特に顕著な効果を得るためには1.0%以上のMg含有量を確保することがより好ましい。一方、Mg含有量が10.0%を超えるとMg酸化物系ドロスが発生し易くなる。より高品質のめっき層を得るには5.0%以下のMg含有量とすることが好ましく、4.0%以下に管理しても構わない。

[0043] 溶融めっき浴中にTi、Bを含有させると、溶融Zn-AI-Mg系めっき鋼板において斑点状の外観不良を与えるZn₁₁Mg₂相の生成・成長が抑制される。またこれらの元素の添加によって溶融めっき時における製造条件の自由度が拡大する。このため、必要に応じてTi、Bの1種または2種を添加することができる。その添加量はTiの場合0.002%以上、Bの場合0.001%以上とすることがより効果的である。ただし、Ti含有量が過剰になるとめっき層中にTi-AI系の析出物が生成し、またB含有量が過剰になるとめっき層中にAI-B系あるいはTi-B系の析出物が生成して粗大化する。これらの析出物はめっき層表面の外観を損ねる要因となる。したがって、めっき浴にTiを添加する場合は0.10%以下の範囲で行う必要があり、0.01%以下とすることがより好ましい。また、Bを添加する場合は0.05%以下の範囲とする必要があり、0.005%以下とすることがより好ましい。

[0044] 溶融めっき浴中にSiを含有させると、鋼素地とめっき層の界面に生成するFe-AI合金層の過剰な成長が抑制され、溶融Zn-AI-Mg系めっき鋼板の加工性を向上させる上で有利となる。またSiはめっき層の黒変化を防止し、表面の光沢性を維持する上でも有効である。したがって、必要に応じてSiを含有させることができる。Siを含有させる場合は、溶融めっき浴のSi含有量を0.005%以上とすることがより効果的である。ただし、過剰のSi含有は溶融めっき浴中のドロス量を増大させる要因となるので、めっき浴中のSi含有量は2.0%以下に制限される。

[0045] 溶融めっき浴中には、鋼板を浸漬・通過させる関係上、一般にはFeの混

入が避けられない。Zn-Al-Mg系めっき浴中のFe含有量は概ね2.0%程度まで許容される。めっき浴中にはその他の元素として例えば、Ca、Sr、Na、希土類元素、Ni、Co、Sn、Cu、Cr、Mnの1種以上が混入する場合があるが、それらの合計含有量は1.0%以下に管理することが望ましい。

[0046] めっき付着量は、鋼板片面当たり20~300g/m²の範囲で調整することが望ましい。

実施例

[0047] 表1に示す化学組成を持つ鋼を溶製し、そのスラブを1250℃に加熱したのち抽出して、仕上げ圧延温度880℃、巻取り温度520~700℃の各温度で熱間圧延して、板厚2.4mmの熱延鋼帯を得た。次に、熱延鋼帯を酸洗したのち冷間圧延して、板厚1.4mmの冷延鋼板を用意した。この段階で、冷延鋼板の一部を採取して樹脂に埋め込み、板厚方向に平行な断面を走査透過型電子顕微鏡(STEM)で観察し、エネルギー分散型X線分光法(EDX)により鋼板表層近傍(圧延面から深さ4μm以内)のSi濃度とMn濃度を定量した。また、内部酸化物の確認は、埋め込んだ上記断面にナイタル液によるエッチングを行い、光学顕微鏡または走査型電子顕微鏡(SEM)により行った。断面の鋼板表層近傍(圧延面から深さ10μm以内)から深さ10μm以内の領域に酸化物の生成が確認されたものを○、確認されなかったものを×として表2、表3中表示した。

次に、各冷延鋼板について、種々の保持時間、還元熱処理温度にて還元熱処理を施し、その後、大気に曝すことなく熔融亜鉛系めっき浴に浸漬し、浴から引き上げ、片面当たりのめっき付着量が約90g/m²の熔融亜鉛系めっき鋼板を得た。実験条件は表2、表3に記載した他、以下のとおりである。

[0048] [表層のSi濃度、Mn濃度]

表2、表3には、上述の条件A、B、Cに対応する条件を次のように記号で表記した。

◎: Si: 0.15%以下、かつMn: 0.8%以下、

○； Si：0.6%以下、かつMn：1.5%以下、ただし◎に含まれない、

●； Si：0.6%超え、またはMn：1.5%超え。

[0049] 〔還元熱処理〕

雰囲気ガス；30% H_2 － N_2 雰囲気

熱処理温度と保持時間：表2、表3に記載

[0050] 〔溶融めっき〕

・浴組成；表2、表3に記載

・浴温；400℃

・浴浸漬時間；2sec

[0051] 〔めっき密着性の評価〕

得られためっき鋼板から幅15mmの曲げ試験片を切り出し、先端半径 $R = 5\text{ mm}$ のポンチを用いて90°V曲げ試験を行った。試験片の幅方向（＝曲げ軸の方向）が圧延方向と一致するようにした。曲げ試験後の試験片について、曲げ加工部の外周部にJIS Z1522で定めるセロハン粘着テープを貼付した後、剥ぎ取って、テープにめっき層の付着が認められないものを○（めっき密着性；良好）、それ以外のものを×（めっき密着性；不良）と判定した。同種のめっきサンプルについて $n = 3$ で曲げ試験を行い、最も評価の悪い試験片の結果をそのサンプルの成績として採用した。結果は、表2、表3に示している。

[0052] 〔耐溶融金属脆化割れ性の評価〕

めっき鋼板から100mm×75mmのサンプルを切り出し、これをアーク溶接による溶融金属脆化に起因する溶接最大割れ長さを評価するための試験片とした。

溶接試験は図1に示すような外観のボス溶接部材を作製する「ボス溶接」を行い、その溶接部断面を観察して割れの発生状況を調べた。すなわち、試験片1の板面中央に直径20mm×長さ25mmの軟鋼からなるボス（突起）2を垂直に立て、このボス2を試験片1にアーク溶接にて接合した。溶接

条件は、溶接電流：217 A、溶接電圧25 V、溶接速度0.2 m/min、シールドガス：CO₂、シールドガス流量：20 L/minとした。溶接ワイヤは、YGW12を用いた。

溶接開始点からボスの周囲を1周して溶接開始点を過ぎた後もさらに溶接を続けて溶接ピース3が重なった部分4を作った。

[0053]

ボス溶接後に、ピース重なり部分4の部分を含むように試験片1とボス2を破線で示すように切断し、切断面5を観察できるように樹脂に埋め込んで光学顕微鏡によりピース重なり部を観察した。断面内の試験片1の部分に割れが観察された場合は、その割れの長さを測定し、複数の割れが観察された場合は最も長い割れ長さを「最大割れ長さ」とした。この割れは、溶接熱影響部の旧オーステナイト粒界に沿って生じており、「この割れは溶融金属脆化割れ」であると判断される。耐溶融金属脆化割れ性の評価は、最大割れ長さが0.1 mm以下の場合に合格（○）とし、0.1 mmを超える場合は不合格（×）とした。

その評価結果を表4に示す。鋼A～JおよびOは合格であったが、鋼K～Nの4種は不合格であった。

[0054]

[表1]

表 1

鋼	化学組成(質量%)												備考
	C	Si	Mn	Cr	P	S	Ti	Nb	Mo	B	sol.Al	N	
A	0.12	0.40	2.01	0.43	0.013	0.003	0.03	—	—	0.0036	0.033	0.0025	発明対象鋼
B	0.04	0.63	1.59	0.21	0.020	0.002	0.14	0.04	—	0.0032	0.039	0.0030	
C	0.15	0.40	1.80	0.05	0.012	0.003	0.10	—	—	0.0039	0.036	0.0024	
D	0.08	0.01	0.32	0.11	0.011	0.003	0.05	0.04	—	0.0015	0.035	0.0026	
E	0.13	0.43	2.19	0.61	0.019	0.002	0.03	—	—	0.0082	0.043	0.0025	
F	0.13	0.86	2.06	0.50	0.014	0.002	0.12	0.04	—	0.0020	0.035	0.0024	
G	0.19	0.39	0.11	0.40	0.013	0.003	0.04	—	—	0.0021	0.034	0.0027	
H	0.17	0.03	2.24	0.85	0.017	0.002	0.05	—	—	0.0064	0.038	0.0021	
I	0.19	0.01	0.65	0.09	0.017	0.004	0.03	—	—	0.0031	0.036	0.0020	
J	0.11	0.60	1.79	—	0.014	0.002	0.03	—	—	0.0038	0.035	0.0027	参考鋼
K	0.11	0.15	1.91	—	0.016	0.003	—	—	—	—	0.034	0.0023	
L	0.13	0.39	1.58	—	0.015	0.003	—	0.05	—	—	0.036	0.0022	
M	0.12	0.41	2.25	—	0.018	0.004	0.03	—	—	—	0.033	0.0025	
N	0.20	0.89	2.06	—	0.012	0.003	0.11	—	—	—	0.037	0.0024	
O	0.14	0.37	1.94	—	0.017	0.002	0.11	0.05	0.19	0.0020	0.043	0.0021	発明対象鋼

[0055]

[表2]

表2

No.	鋼	熱延 巻取り 温度 (°C)	内部 酸化物 生成 有無	銅板 表面 近傍の Si、Mn 濃度	還元熱処理条件		めっき浴組成 (残部Znおよび不可避免的不純物) (質量%)					めっき 密着性	備考
					還元 熱処理 温度 (°C)	保持 時間 (sec)	Al	Mg	Ti	B	Si		
1	A	650	○	○	850	90	5.9	2.8	0.019	0.0041	0.03	○	本発明例
2	A	690	○	◎	840	120	19.8	5.1	0.031	0.0062	0.2	○	本発明例
3	A	570	○	●	830	55	4.1	4.9	0.1	0.02	—	○	本発明例
4	A	610	○	○	770	115	14.0	0.8	0.04	0.008	1.5	○	本発明例
5	A	680	○	◎	890	45	4.7	1.4	—	—	—	○	本発明例
6	A	530	×	●	820	90	6.1	3.5	0.025	0.0049	0.02	×	比較例
7	A	640	○	○	825	35	1.5	1.1	0.08	0.016	0.02	○	本発明例
8	A	565	○	●	800	75	8.5	6.0	—	—	0.03	○	本発明例
9	A	700	○	◎	860	100	21.7	8.2	0.03	0.006	0.1	○	本発明例
10	B	645	○	◎	850	100	5.9	2.8	0.019	0.0041	0.03	○	本発明例
11	B	645	○	◎	850	100	5.9	2.8	—	—	0.03	○	本発明例
12	B	590	○	○	840	60	10.3	7.6	0.008	0.002	0.5	○	本発明例
13	B	685	○	◎	780	210	6.8	1.3	0.02	0.004	0.1	○	本発明例
14	B	610	○	○	850	215	8.9	0.9	0.075	0.015	0.2	×	比較例
15	B	560	○	○	800	45	4.5	0.1	—	—	—	○	本発明例
16	C	690	○	◎	800	220	5.9	2.8	0.019	0.0041	0.03	○	本発明例
17	C	575	○	○	860	70	16.8	8.1	0.03	0.006	0.5	○	本発明例
18	C	560	○	●	830	170	7.3	2.5	0.02	0.004	0.03	×	比較例
19	C	560	○	●	820	70	7.3	2.5	0.02	0.004	0.03	○	本発明例
20	C	640	○	◎	800	195	2.2	3.0	0.1	0.02	0.03	○	本発明例
21	C	620	○	◎	780	100	20.0	3.1	0.019	0.0041	1.5	○	本発明例
22	D	660	○	◎	890	90	5.9	2.8	0.019	0.0041	0.03	○	本発明例
23	D	625	○	◎	810	130	1.7	3.2	0.02	0.004	0.1	○	本発明例
24	D	590	○	◎	850	160	4.2	1.6	0.02	0.004	—	○	本発明例
25	E	620	○	○	800	90	5.9	2.8	0.019	0.0041	0.03	○	本発明例
26	E	620	○	○	800	90	5.9	2.8	0.1	0.02	0.1	○	本発明例
27	E	520	×	●	850	75	6.2	3.1	0.019	0.0041	0.03	×	比較例
28	E	660	○	◎	780	205	6.2	3.1	0.019	0.0041	0.03	○	本発明例
29	E	700	○	◎	870	125	10.0	2.4	0.02	0.004	0	○	本発明例
30	E	580	○	●	830	75	3.1	1.8	0.02	0.004	0.02	○	本発明例
31	F	670	○	◎	770	210	6.2	3.1	0.019	0.0041	0.03	○	本発明例
32	F	610	○	○	840	80	5.9	2.8	0.02	0.004	0.5	○	本発明例
33	F	550	○	●	800	200	11.4	2.6	0.04	0.008	0.01	×	比較例
34	G	670	○	◎	850	140	5.9	2.8	0.019	0.0041	0.03	○	本発明例
35	G	560	○	○	825	85	5.9	2.8	0.019	0.0041	0.1	○	本発明例
36	H	650	○	◎	870	90	5.9	2.8	0.019	0.0041	0.03	○	本発明例
37	H	600	○	○	780	180	5.9	2.8	0.019	0.0041	0.02	○	本発明例
38	I	690	○	◎	820	150	5.9	2.8	0.019	0.0041	0.03	○	本発明例
39	I	640	○	◎	890	90	5.9	2.8	0.019	0.0041	0.05	○	本発明例
40	I	550	○	◎	850	60	5.9	2.8	0.019	0.0041	2.0	○	本発明例
41	J	685	○	◎	780	180	6.8	1.3	0.02	0.004	0.1	○	参考例
42	J	685	○	◎	780	210	6.8	1.3	0.02	0.004	0.1	×	参考例

[0056]

[表3]

表3

No.	鋼	熱延 巻取り 温度 (°C)	内部 酸化物 生成 有無	鋼板 表面 近傍の Si、Mn 濃度	還元熱処理条件		めっき浴組成 (残部Znおよび不可避免の不純物) (質量%)					めっき 密着性	備考
					還元 熱処理 温度 (°C)	保持 時間 (sec)	Al	Mg	Ti	B	Si		
43	A	650	○	○	850	90	6.2	2.9	0.025	0.005	—	○	本発明例
44	A	565	○	●	800	75	6.2	2.9	0.025	0.005	—	○	本発明例
45	B	645	○	◎	810	125	6.2	2.9	0.025	0.005	—	○	本発明例
46	G	670	○	◎	830	110	6.2	2.9	0.025	0.005	—	○	本発明例
47	H	600	○	○	780	180	6.2	2.9	0.025	0.005	—	○	本発明例
48	A	650	○	○	830	45	5.8	0.5	0.02	0.004	—	○	本発明例
49	A	650	○	○	770	190	5.8	0.5	0.02	0.004	—	○	本発明例
50	A	570	○	●	800	90	5.8	0.5	0.02	0.004	—	○	本発明例
51	I	570	○	◎	800	200	5.8	0.5	0.02	0.004	—	○	本発明例
52	A	600	○	○	820	90	5.8	0.5	—	—	—	○	本発明例
53	A	650	○	○	790	120	1.2	0.9	0.02	0.004	—	○	本発明例
54	A	570	○	●	800	70	1.2	0.9	0.02	0.004	—	○	本発明例
55	A	690	○	◎	830	75	1.2	0.9	0.02	0.004	—	○	本発明例
56	I	600	○	◎	800	200	1.2	0.9	0.02	0.004	—	○	本発明例
57	I	600	○	◎	820	90	1.2	0.9	0.02	0.004	—	○	本発明例
58	A	570	○	●	790	100	1.2	0.9	—	—	—	○	本発明例
59	A	650	○	○	850	20	2.1	1.9	0.02	0.004	—	○	本発明例
60	A	650	○	○	800	60	2.1	1.9	0.02	0.004	—	○	本発明例
61	A	650	○	○	770	170	2.1	1.9	0.02	0.004	—	○	本発明例
62	I	610	○	◎	800	200	2.1	1.9	0.02	0.004	—	○	本発明例
63	A	570	○	●	830	25	2.1	1.9	—	—	—	○	本発明例
64	I	610	○	◎	810	120	2.1	1.9	—	—	—	○	本発明例
65	A	650	○	○	810	90	3.2	2.8	0.025	0.005	—	○	本発明例
66	A	650	○	○	850	15	3.2	2.8	0.025	0.005	—	○	本発明例
67	A	650	○	○	780	160	3.2	2.8	0.025	0.005	—	○	本発明例
68	I	600	○	◎	800	180	3.2	2.8	0.025	0.005	—	○	本発明例
69	I	600	○	◎	780	210	3.2	2.8	0.025	0.005	—	○	本発明例
70	A	570	○	●	800	80	3.2	2.8	—	—	—	○	本発明例
71	I	610	○	◎	850	50	3.2	2.8	—	—	—	○	本発明例
72	A	650	○	○	760	150	3.2	2.8	0.025	0.005	0.03	○	本発明例
73	A	650	○	○	830	75	3.2	2.8	0.025	0.005	0.03	○	本発明例
74	A	570	○	●	810	30	3.2	2.8	0.025	0.005	0.03	○	本発明例
75	I	570	○	◎	800	200	3.2	2.8	0.025	0.005	0.03	○	本発明例
76	O	690	○	◎	820	100	5.9	2.8	0.019	0.0041	0.03	○	本発明例
77	O	570	○	●	800	60	5.9	2.8	0.019	0.0041	0.03	○	本発明例
78	O	650	○	○	830	45	6.2	2.9	0.025	0.005	—	○	本発明例
79	O	570	○	●	810	60	6.2	2.9	0.025	0.005	—	○	本発明例
80	O	690	○	◎	800	150	5.8	0.5	0.02	0.004	—	○	本発明例
81	O	570	○	●	760	90	1.2	0.9	0.02	0.004	—	○	本発明例
82	O	650	○	○	780	120	2.1	1.9	0.02	0.004	—	○	本発明例
83	O	650	○	○	780	120	2.1	1.9	—	—	—	○	本発明例
84	O	690	○	◎	790	100	3.2	2.8	0.025	0.005	—	○	本発明例

[0057]

[表4]

表4

鋼	耐溶融金属脆化割れ性
A	○
B	○
C	○
D	○
E	○
F	○
G	○
H	○
I	○
J	○
K	×
L	×
M	×
N	×
O	○

[0058] 本発明で規定する還元熱処理の範囲において、良好なめっき密着性が得られることがわかる。

符号の説明

- [0059]
- 1 試験片
 - 2 ボス
 - 3 溶接ビード
 - 4 ビード重なり部
 - 5 切断面

請求の範囲

- [請求項1] めっき基板である鋼板とその表面上に形成された熔融亜鉛系めっき層との界面から10 μ m以内の鋼板内部に、Si単独酸化物、Mn単独酸化物、Cr単独酸化物、Si-Mn系複合酸化物、Si-Cr系複合酸化物、Mn-Cr系複合酸化物、Si-Mn-Cr系複合酸化物の少なくとも1種以上が存在するめっき密着性に優れた熔融亜鉛系めっき鋼板。
- [請求項2] めっき基板である鋼板は、質量%で、Si：0.01～1.00%、Mn：0.10～2.50%、Cr：0.05～1.00%の群から選ばれる1種以上を含有する化学組成を有するものである請求項1に記載のめっき密着性に優れた熔融亜鉛系めっき鋼板。
- [請求項3] めっき基板である鋼板は、質量%で、C：0.01～0.20%、P：0.030%以下、S：0.010%以下、Ti：0.010～0.150%、sol.Al：0.100%以下、N：0.010%未満、B：0.0003～0.0100%と、さらにSi：0.01～1.00%、Mn：0.10～2.50%、Cr：0.05～1.00%の群から選ばれる1種以上を含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなる化学組成を有するものである請求項1に記載のめっき密着性に優れた熔融亜鉛系めっき鋼板。
- [請求項4] めっき基板である鋼板は、質量%で、さらにNb：0.10%以下、Mo：0.50%以下を含有する化学組成を有するものである請求項3に記載のめっき密着性に優れた熔融亜鉛系めっき鋼板。
- [請求項5] 熔融亜鉛系めっきの組成が、質量%でAl：1.0～22.0%、Mg：0.1～10.0%、残部がZnおよび不可避免的不純物である請求項1～4のいずれか1項に記載のめっき密着性に優れた熔融亜鉛系めっき鋼板。
- [請求項6] 熔融亜鉛系めっきの組成が、さらに、質量%で、Ti：0.10%以下、B：0.05%以下、Si：2.0%以下の群から選ばれる1種

以上を含有するものである請求項5に記載のめっき密着性に優れた溶融亜鉛系めっき鋼板。

[請求項7] 質量%で、C : 0.01~0.20%、P : 0.030%以下、S : 0.010%以下、Ti : 0.010~0.150%、sol. Al : 0.100%以下、N : 0.010%未満、B : 0.0003~0.0100%と、さらにSi : 0.01~1.00%、Mn : 0.10~2.50%、Cr : 0.05~1.00%の群から選ばれる1種以上を含有し、残部Feおよび不可避免的不純物からなる鋼板をめっき原板として熱間圧延し、還元熱処理に引き続いて、質量%でAl : 1.0~22.0%、Mg : 0.1~10.0%、残部がZnおよび不可避免的不純物である組成の溶融亜鉛系めっきを施して溶融亜鉛系めっき鋼板を製造するにあたり、

めっき原板の熱間圧延工程において巻取り温度を550~700℃の範囲とし、

還元熱処理工程において、還元熱処理の炉内で鋼板表面温度が750℃以上に保持される時間を「保持時間」、当該炉内での鋼板表面の最高到達温度を「還元熱処理温度」と定義するとき、

還元熱処理温度を750~860℃とし、

還元熱処理前の鋼板表面から4 μm以内におけるSiとMnの濃度が下記の条件Aを満たす場合は保持時間を250秒以内、条件Bを満たす場合は保持時間を200秒以内、条件Cを満たす場合は保持時間を150秒以内として還元熱処理を行うめっき密着性に優れた溶融亜鉛系めっき鋼板の製造方法。

還元熱処理前の鋼板表面から4 μm以内におけるSiとMnの濃度(質量%) :

A ; Si : 0.15%以下、かつMn : 0.8%以下、

B ; Si : 0.6%以下、かつMn : 1.5%以下、ただしAを満たさない、

C ; S i : 0.6 % 超え、または M n : 1.5 % 超え。

[請求項8] 熔融亜鉛系めっきの組成が、さらに、質量%で、T i : 0.10 %
以下、B : 0.05 % 以下、S i : 2.0 % 以下の群から選ばれる1種
以上を含有するものである請求項7に記載のめっき密着性に優れた溶
融亜鉛系めっき鋼板の製造方法。