

明細書

〔発明の名称〕 耐食性と加工性に優れた溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板およびその製造方法

〔技術分野〕

本発明は、建築、土木、家電等の用途に好適な、溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板およびその製造方法に係り、とくに加工性の向上、および加工部の耐食性の向上に関するものである。

〔背景技術〕

従来から、建材、家電、自動車等の分野では、溶融 Zn 系めっき鋼板が広く利用されている。このような用途で使用する溶融 Zn 系めっき鋼板には、主として耐食性に優れることが要求されている。しかし、例えば、建築分野では、溶融 Zn 系めっき鋼板を所定形状に成形加工して、屋根、壁あるいは構造体などの部材として使用しており、このような用途向けの溶融 Zn 系めっき鋼板には、耐食性に優れていることに加えて、加工性に優れること、さらには加工部の耐食性に優れることが要求されている。また、例えば、建材や家電分野では、無塗装で 사용되는ことも多く、その場合には、外観の均一性や耐黒変性にも優れていることが要求されている。

このような要求に対し、例えば、特許文献 1 には、金属光沢をもつ美しいめっき外観と、優れた耐黒変性を有する溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板が提案されている。特許文献 1 に記載された技術では、鋼板を溶融 Zn-Al 系合金めっき浴に浸漬した後、該めっき浴から引き上げて、250℃までの冷却速度で 1～15℃/s の範囲で冷却し、鋼板表面に、Al : 1.0～10%、Mg : 0.2～1.0%、Ni : 0.005～0.1% を含み、残部が Zn および不可避的不純物からなる溶融 Zn-Al 系合金めっき層を形成し、金属光沢をもつ美しいめっき外観と、優れた耐黒変性を有する溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板を得るとしている。また、特許文献 1 に記載された技術では、めっき後の冷却速度を上記した特定の範囲に制御することにより、Mg と Ni の相乗作用によりめっき最表層部への Ni の濃化が促進されるとしている。

また、特許文献 2 には、耐食性に優れた熔融 Zn 系めっき鋼板に関する技術が記載されている。特許文献 2 に記載されためっき鋼板は、鋼板表面に、質量%で、Al : 1.0~10%、Mg : 0.2~1.0%、Ni : 0.005~0.2%を含み、残部が Zn および不可避免的不純物からなる熔融 Zn-Al 系合金めっき層を有し、さらにめっき層と下地鋼板との界面に Ni 濃化層を有するめっき鋼板である。これにより、加工性に優れためっき層となり、加工部でのクラックの発生が抑えられ下地鋼板の腐食が抑制されて、優れた加工部耐食性を有するめっき鋼板となるとしている。

[先行技術文献]

[特許文献]

[特許文献 1] 特開 2008-138285 号公報

[特許文献 2] 特開 2010-255084 号公報

[発明の概要]

[発明が解決しようとする課題]

特許文献 1 に記載された技術では、Ni を含有する Zn-Al-Mg 系組成のめっき層とすることにより、主として耐黒変性が向上するとしている。しかし、特許文献 1 には、めっき層中の Fe 量についてはなんの言及もない。例えば、めっき浴中に含まれる Fe が過剰にめっき層中に取り込まれ、めっき層と基板との界面に厚く合金相が形成された場合には、曲げ等の加工を施された際に、めっき層にクラックが発生しやすくなる。クラックが生じた部位では、めっき層が薄くなり、場合によっては下地の鋼板が露出することが考えられる。このため、特許文献 1 に記載された技術で製造されためっき鋼板では、加工性が低下し、加工部の耐食性が、当然に、低下するという問題があった。

また、特許文献 2 に記載された技術によれば、加工性に優れ、また加工部耐食性に優れためっき鋼板が得られるとしている。しかし、特許文献 2 には、めっき層中の Fe 量についてなんの言及もない。このため、特許文献 1 に記載された技術で製造されためっき鋼板と同様に、めっき浴中の Fe が過剰にめっき層中に取り込

まれ、例えば曲げ等の加工を施された際に、めっき層にクラックが発生しやすくなり、加工性が低下するとともに、加工部の耐食性が低下するという問題がある。

また、特許文献2には、めっき浴への鋼板の侵入板温 450～600℃、めっき浴温度 400～550℃の範囲で、板厚、ライン速度に応じてそれらを適正温度に制御する、との記載があるだけで、具体的な製造方法についての明確な記載もなく不明のままである。特許文献2には、しかも製造方法について効果の確認もなされていない。

本発明は、優れた耐食性と優れた加工性とを兼備する、耐食性と加工性に優れた溶融 Zn-Al 系合金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]

本発明者らは、上記した目的を達成するために、溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板の耐食性、加工性に及ぼす各種要因について、鋭意研究した。その結果、本発明者らは、めっき層の密着性、耐食性、さらに加工後の耐食性を向上させるには、めっき浴組成を、Ni を適正量含有する Zn-Al-Mg 系合金めっき組成のめっき浴としたうえで、該めっき浴の浴温を適正範囲の温度とし、該めっき浴に、基板となる鋼板を侵入させる際に、侵入する鋼板の温度（板温）を適正範囲内でかつ、めっき浴の浴温以上に調整することがよいことに想到した。これにより、本発明者らは、めっき層と基板である鋼板（下地鋼板）との界面に Ni 濃化層を、適正厚さに形成することができることを見出した。

さらに、本発明者らは、めっき層の加工性を安定して向上させるためには、めっき層に含まれる Fe 量を、めっき層の単位面積当たり 2.0g/m²以下に調整する必要があることを見出した。そして、本発明者らは、めっき層に含まれる Fe は、めっき浴中の Fe が凝固してめっき層に取り込まれたものであり、めっき層中の Fe 量を所望の値以下に調整するには、めっき浴の Fe 濃度を適切に、具体的には質量%で 0.05%以下に、調整すればよいことを見出した。

本発明は、このような知見に基づき、さらに検討を加えて完成されたものである。すなわち、本発明の要旨は次のとおりである。

(1) 基板となる鋼板を、質量%で、Al : 3~6%、Mg : 0.2~1.0%、Ni : 0.01~

0.10%を含み、残部 Zn および不可避免的な不純物からなる組成を有する溶融 Zn-Al 系

合金めっき浴に、侵入させ、引き上げ、冷却して、前記鋼板の表面に溶融 Zn-Al

系合金めっき層を形成する溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板の製造方法であって、前

記溶融 Zn-Al 系合金めっき浴を、Fe を 0.10% 以下に調整してなるめっき浴とした

うえで、該溶融 Zn-Al 系合金めっき浴の温度を 420~520°C の範囲の温度とし、該

溶融 Zn-Al 系合金めっき浴中に侵入する前記鋼板の温度を 420~600°C の範囲の

温度で、かつ前記溶融 Zn-Al 系合金めっき浴の温度以上となるように調整するこ

とを特徴とする耐食性と加工性に優れる溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板の製造方法。

(2) 基板である鋼板の少なくとも一方の表面に、質量%で、Al : 3~6%、Mg :

0.2~1.0%、Ni : 0.01~0.10% を含有し、残部 Zn および不可避免的な不純物からなる

組成の溶融 Zn-Al 系合金めっき層を有する溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板であって、

前記溶融 Zn-Al 系合金めっき層が、Fe を 2.0g/m² 以下に調整してなるめっき層で

あり、前記溶融 Zn-Al 系合金めっき層と前記鋼板の界面に、厚さ : 0.05~1.0μm

の Ni 濃化層を有することとを特徴とする耐食性と加工性に優れる溶融 Zn-Al 系合金

めっき鋼板。

[発明の効果]

本発明によれば、耐食性が向上するとともに加工性も向上し、優れた耐食性と

優れた加工性とを兼備する、溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板を容易に、しかも安価

に製造できるという効果を奏する。また、本発明によれば、めっき層の密着性が

向上するという効果もある。

[発明を実施するための形態]

まず、本発明溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板 (以下、本発明めっき鋼板ともい

う) の製造方法について説明する。

基板とする鋼板を、例えば、連続式溶融 Zn めっき製造設備を利用して、溶融

Zn-Al 系合金めっき浴中に侵入させたのち、引き上げ、冷却して、鋼板表面に溶

融 Zn-Al 系合金めっき層を形成する。

基板として使用する鋼板は、その種類、組成について、とくに限定する必要はなく、用途に応じて、公知の熱延鋼板、冷延鋼板のなかから適宜選択することができる。

まず、基板である鋼板は、例えば、連続式溶融 Zn めっき製造設備を用いて、所望の加熱温度まで加熱される。加熱温度は、使用する鋼板に応じて、適宜決定すればよく、とくに限定する必要はない。ただし、本発明では、鋼板をめっき浴に侵入する際に、鋼板温度（板温）を所望の温度に調整する必要があり、少なくともめっき浴に侵入する際の、所望の鋼板温度（板温）を確保できる加熱温度とする必要がある。

ついで、所定の温度に加熱した鋼板は、所定の組成、浴温に保持された溶融 Zn-Al 系合金めっき浴に侵入し、表面に溶融 Zn-Al 系合金めっき層を形成する。

鋼板が侵入する、溶融 Zn-Al 系合金めっき浴の組成は、質量%で、Al : 3 ~ 6 %、Mg : 0.2 ~ 1.0 %、Ni : 0.01 ~ 0.10 %を含み、残部 Zn および不可避免的不純物からなる組成とする。なお、本発明では、上記しためっき浴は、さらに Fe を 0.10 %以下に調整しためっき浴とする。

めっき浴の組成限定の理由は次のとおりである。なお、組成についての質量%は単に%で記す。

Al : 3 ~ 6 %

めっき浴中に含まれる Al が、3 %未満では、得られるめっき層と下地鋼板（基板）との界面に Fe-Al 系合金層が厚く形成しやすく、めっき層の加工性が低下する。一方、Al が 6 %を超えて多量に含有されると、めっき層における Zn の犠牲防食作用が小さくなり、めっき鋼板端面部等の耐食性が低下する。まためっき浴中の Al が 6 %を超えると、Al を主体としたトップドロスが発生しやすくなり、得られるめっき層の外観性状が低下する。また、得られるめっき層の耐黒変性が低下し、また Zn-Al-Mg の三元共晶の形成が多くなり、めっき層の加工性が低下する。このため、めっき浴中の Al は 3 ~ 6 %の範囲に限定した。

Mg : 0.2 ~ 1.0 %

形成されるめっき層の耐食性、とくに耐黒変性向上のために、Mgをめっき浴中に含有させる。めっき浴中のMg含有量が0.2%未満では、得られるめっき層の耐食性の向上効果が少ない。一方、Mgが1.0%を超えると、得られるめっき層中にZn-Al-Mg系3元共晶の形成が多くなりすぎて、めっき層の加工性が低下する。このようなことから、めっき浴中のMgは0.2~1.0%の範囲に限定した。

Ni : 0.01~0.10%

Niは、得られるめっき層の耐食性向上のために、めっき浴中に含有させるが、Niが0.01%未満では耐食性の向上効果が少ない。一方、Niが0.10%を超えて多量に含有されると、得られるめっき層の表面が過剰に活性化され、腐食しやすくなり、初期に白錆が出やすくなる。このため、めっき浴中のNiは0.01~0.10%の範囲に限定した。

上記した以外の残部は、Znおよび不可避免的不純物からなる。

なお、本発明で使用するめっき浴は、さらにFeを質量%で、0.10%以下に調整する。めっき浴中には、Fe分はとくに添加していない。ただし、めっき浴に浸漬した鋼板から、めっき処理時にFe分が溶け出して、めっき浴中に存在する。めっき浴中に含まれたFe分は、鋼板表面に付着しためっき浴が凝固しめっき層を形成する際にめっき層中に取り込まれる。めっき層中に多量のFeが取り込まれると、合金相が厚く形成されるため、めっき層の加工性が低下する。本発明者らの検討によれば、このようなめっき層の加工性低下を抑制するためには、めっき層中に含まれるFe量を所定値 (2.0g/m^2) 以下に調整する必要がある。めっき層中に含まれるFeをこのような所定値以下に制御するためには、めっき浴のFe濃度を0.10%以下に、適切に管理することが重要となる。なお、めっき層中のFe量は、めっき層厚さに依存することから、ここでは、単位面積当たりの含有量 (g/m^2) で表示することとする。

本発明では、上記したような組成に調整されためっき浴の浴温を $420^\circ\text{C} \sim 520^\circ\text{C}$ の範囲の温度に調整する。めっき浴の浴温が 420°C 未満では、浴温が低すぎて、めっき浴の粘性が大きくなり、所定のめっき処理ができなくなる。一方、 520°C を

超えて高温となると、めっき浴の酸化が著しくなり、ドロスの発生が著しくなる。このため、めっき浴の浴温は 420°C～520°C の範囲の温度に限定した。

このような組成、浴温に調整されためっき浴に、基板となる鋼板を侵入させる。

本発明では、めっき浴に侵入する鋼板の温度（板温）を、420～600°C の範囲で、かつめっき浴の浴温以上の温度に調整する。侵入する鋼板の板温が、めっき浴浴温未満では、めっき浴の浴温が次第に低下していくため、めっき浴の粘性が大きくなり操業に支障をきたす。一方、600°C を超えると、めっき浴の浴温が次第に上昇する。このため、めっき浴に侵入する鋼板の温度（板温）は、420～600°C の範囲でかつ、めっき浴の浴温以上の温度に限定した。

本発明では、上記した組成のめっき浴を上記した範囲の浴温とし、さらにめっき浴に侵入する鋼板の温度（板温）を、420～600°C の範囲の温度で、かつめっき浴の浴温以上となるように調整する。これにより、めっき浴と鋼板表面との界面で合金元素の拡散が生じ、めっき層と鋼板（基板）との界面に適切な Ni 濃化層の形成が促進される。Ni 濃化層の形成により、めっき層に基板に到達するような傷が生じた場合にも、あるいは加工によりめっき層にクラックが生じた場合にも、耐食性を向上できる。上記した範囲で、めっき浴組成、浴温、及び、侵入する鋼板の板温を調整することにより、Ni 濃化層厚さを、適切な 0.05～1 μm の範囲に制御できる。

めっき浴に侵入した鋼板はついで、めっき浴から引き上げられ、冷却される。

上記した工程で製造される本発明めっき鋼板は、少なくとも一方の表面に、質量%で、Al：3.0～6.0%、Mg：0.2～1.0%、Ni：0.01～0.10%を含有し、Fe を 2.0g/m²以下に調整した、残部 Zn および不可避免の不純物からなる組成の溶融 Zn-Al 系合金めっき層を有し、めっき層と鋼板の界面に、厚さ：0.05～1 μm の Ni 濃化層を有する溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板である。

溶融 Zn-Al 系合金めっき層の組成限定理由は、上記しためっき浴組成の限定理由と同じであるため、省略する。なお、溶融 Zn-Al 系合金めっき層の付着量は、通常通り、用途に応じて設定すればよく、とくに限定する必要はない。ただし、

溶融 Zn-Al 系合金めっき層の付着量は、片面あたり 30~300g/m²程度とすることが好ましい。めっき層の付着量が 30 g/m²未満では、めっき層厚さが不足し、所望の耐食性を維持できなくなる。一方、300 g/m²を超えると、めっき層厚さが厚くなりすぎて、めっき層が剥離しやすくなる。

本発明めっき鋼板は、めっき層と下地鋼板（基板）との界面に Ni 濃化層を有する。これにより、めっき層に下地鋼板（基板）に到達するような傷が入った場合や、あるいは、加工によってめっき層にクラックが生じた場合であっても、めっき層の耐食性を維持できる。Ni 濃化層の厚さは、0.05~1.0 μm の範囲とする。Ni 濃化層の厚さが、0.05 μm 未満では、めっき層と下地鋼板（基板）との反応が不十分であるため、めっき密着性が不足する。一方、1.0 μm を超えて厚く成長すると、めっき層の加工性が低下する。このようなことから、めっき層と下地鋼板（基板）との界面に形成される Ni 濃化層の厚さを 0.05~1.0 μm の範囲に限定した。

なお、Ni 濃化層は、めっき浴中の Ni と鋼板表面の Fe との合金化反応によって形成されるものであり、めっき浴温と鋼板および侵入板温を、上記したように適切に管理することによって、Ni 濃化層の厚さを所定の範囲内に調整することができる。

[実施例]

冷延鋼板（板厚：0.5mm、未焼鈍）を基板とし、該基板を、めっき浴に侵入する際に、表 1 に示す侵入時の鋼板温度（板温）となるように、加熱したのち、表 1 に示す各種組成、浴温の溶融 Zn-Al 系合金めっき浴に侵入させ、引き上げ、冷却して、基板表面に、表 2 に示す付着量の溶融 Zn-Al 系合金めっき層を形成した。得られた溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板について、まず、めっき層を溶解して、常法により、めっき層の成分を分析した。また、得られた溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板について、めっき層の断面の組織観察、加工性試験、及び、加工部の耐食性試験を実施した。試験方法は次のとおりとした。

（1）めっき層断面の組織観察

得られた溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板から組織観察用試験片を採取し、板厚方向断面を研磨し、走査型電子顕微鏡（倍率：2000 倍）を用いて、10 視野以上で、めっき層断面の組織を観察し、Ni を分析して、Ni 濃化層の有無と、その厚さを測定し、平均厚さを算出した。なお、「Ni 濃化層」とは、走査型電子顕微鏡のエネルギー分散型 X 線分析装置で Ni のピークが検出される領域をいうものとする。

(2) 加工性試験

得られた溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板から試験片 JIS 5 号引張試験片を採取して、引張試験を実施した。試験中に、目視でめっき層表面を観察し、めっき層表面にクラックが確認できる歪量（クラック発生歪量）を求め、めっき鋼板の加工性を評価した。評価基準は下記のとおりとした。

評価◎：クラック発生歪量が 20% 以上

評価○：クラック発生歪量が 10% 以上 20% 未満

評価△：クラック発生歪量が 5% 以上 10% 未満

評価×：クラック発生歪量が 5% 未満

(3) 加工部の耐食性試験

得られた溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板に 1 R-180° 曲げを付与したのち、JIS Z 2371 の規定に準拠して塩水噴霧試験を実施した。塩水噴霧条件は、噴霧液：5% 食塩水、温度：35°C、試験時間：1000h とした。試験後、試験片表面を目視で観察し、赤錆発生率（面積率）を求め、加工部の耐食性を評価した。評価の基準は次のとおりとした。

評価○：赤錆発生なし

評価△：赤錆発生率 1～50%

評価×：赤錆発生率 51% 以上

得られた結果を表 2 に示す。

[表 1]

鋼板 No.	板温 (めっき浴 浸入時) (℃)	めっき浴						(板温) - (浴温) (℃)	備 考
		浴温 (℃)	組成 (質量%)						
			Al	Mg	Ni	Fe	Zn		
1	420	430	4.5	0.5	0.05	0.02	残部	<u>-10</u>	比較例
2	460	430	4.5	0.5	0.05	0.02	残部	30	本発明例
3	470	450	4.5	0.5	0.05	0.02	残部	20	本発明例
4	480	460	4.5	0.5	0.05	0.02	残部	20	本発明例
5	500	480	4.5	0.5	0.05	0.02	残部	20	本発明例
6	530	500	4.5	0.5	0.05	0.02	残部	30	本発明例
7	540	510	4.5	0.5	0.05	0.02	残部	30	本発明例
8	570	510	4.5	0.5	0.05	0.02	残部	60	本発明例
9	560	<u>530</u>	4.5	0.5	0.05	0.02	残部	30	比較例
10	540	500	4.5	0.5	0.05	<u>0.41</u>	残部	40	比較例
11	480	460	<u>2.5</u>	0.5	0.05	0.02	残部	20	比較例
12	480	460	<u>6.5</u>	0.5	0.05	0.02	残部	20	比較例
13	480	460	4.5	<u>0.1</u>	0.05	0.02	残部	20	比較例
14	480	460	4.5	<u>1.2</u>	0.05	0.02	残部	20	比較例
15	480	460	4.5	0.5	<u>—</u>	0.02	残部	20	比較例
16	480	460	4.5	0.5	<u>0.12</u>	0.02	残部	20	比較例

[表 2]

鋼板 No.	めっき層						めっき層断面組織	加工性	加工部の 耐食性	備 考			
	成分 (質量%)				(g/m ²)	付着量 (g/m ²)					Ni 濃化層厚さ (μm)	評点	評点
	Al	Mg	Ni	Zn	Fe								
1	4.5	0.5	0.05	残部	0.05	90	0.03	△	○	比較例			
2	4.5	0.5	0.05	残部	0.15	90	0.10	◎	○	本発明例			
3	4.5	0.5	0.05	残部	0.27	90	0.15	◎	○	本発明例			
4	4.5	0.5	0.05	残部	0.32	90	0.20	◎	○	本発明例			
5	4.5	0.5	0.05	残部	0.51	90	0.30	◎	○	本発明例			
6	4.5	0.5	0.05	残部	0.78	90	0.40	◎	○	本発明例			
7	4.5	0.5	0.05	残部	0.89	90	0.60	○	○	本発明例			
8	4.5	0.5	0.05	残部	1.43	90	0.70	○	○	本発明例			
9	4.5	0.5	0.05	残部	2.12	90	1.10	×	△	比較例			
10	4.5	0.5	0.05	残部	2.25	90	0.45	×	×	比較例			
11	2.9	0.5	0.05	残部	2.45	90	1.25	×	×	比較例			
12	6.5	0.5	0.05	残部	0.55	90	0.35	△	△	比較例			
13	4.5	0.1	0.05	残部	0.43	90	0.25	○	△	比較例			
14	4.5	1.2	0.05	残部	0.39	90	0.25	×	○	比較例			
15	4.5	0.5	—	残部	0.34	90	—	○	△	比較例			
16	4.5	0.5	0.12	残部	0.29	90	0.35	○	×	比較例			

本発明例はいずれも、加工性、加工部耐食性に優れた熔融 Zn-Al 系合金めっき鋼板となっている。一方、本発明の範囲を外れる比較例は、加工性が低下しているか、加工部耐食性が低下しているか、あるいは両者とも低下している。

請求の範囲

[請求項 1]

基板となる鋼板を、質量%で、Al : 3 ~ 6 %、Mg : 0.2 ~ 1.0%、Ni : 0.01 ~ 0.10%を含み、残部 Zn および不可避免の不純物からなる組成を有する熔融 Zn-Al 系合金めっき浴に、侵入させ、引き上げ、冷却して、前記鋼板の表面に熔融 Zn-Al 系合金めっき層を形成する熔融 Zn-Al 系合金めっき鋼板の製造方法であって、前記熔融 Zn-Al 系合金めっき浴を、Fe を 0.1%以下に調整してなるめっき浴としたうえで、該熔融 Zn-Al 系合金めっき浴の温度を 420 ~ 520°C の範囲の温度とし、該熔融 Zn-Al 系合金めっき浴中に侵入する前記鋼板の温度を 420 ~ 600°C の範囲の温度で、かつ前記熔融 Zn-Al 系合金めっき浴の温度以上となるように調整することを特徴とする耐食性と加工性に優れる熔融 Zn-Al 系合金めっき鋼板の製造方法。

[請求項 2]

基板である鋼板の少なくとも一方の表面に、質量%で、Al : 3 ~ 6%、Mg : 0.2 ~ 1.0%、Ni : 0.01 ~ 0.10%を含有し、残部 Zn および不可避免の不純物からなる組成の熔融 Zn-Al 系合金めっき層を有する熔融 Zn-Al 系合金めっき鋼板であって、前記熔融 Zn-Al 系合金めっき層が、Fe を 2.0g/m²以下に調整してなるめっき層であり、前記熔融 Zn-Al 系合金めっき層と前記鋼板の界面に、厚さ : 0.05 ~ 1.0 μm の Ni 濃化層を有することを特徴とする耐食性と加工性に優れる熔融 Zn-Al 系合金めっき鋼板。