

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96109323

※ 申請日期：96.7.19

※IPC 分類：C23C 26/20(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C23C 26/20(2006.01)

高抗蝕性熔融鋅系鍍敷鋼材

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

新日本製鐵股份有限公司 / NIPPON STEEL CORPORATION

代表人：(中文/英文)

永廣和夫 / NAGAHIRO, KAZUO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區大手町二丁目 6 番 3 號

6-3, OTEMACHI 2-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO 100-8071, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 / JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 能勢幸一 / NOSE, KOICHI

2. 德田公平 / TOKUDA, KOHEI

3. 佐藤有一 / SATO, YUICHI

4. 仲澤真人 / NAKAZAWA, MAKOTO

國 籍：(中文/英文)

1.~4. 日本 / JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、 2006/03/20、 2006-076547
2. 日本、 2006/04/03、 2006-102108
3. 日本、 2007/02/02、 2007-024427

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明提供一種高抗蝕性熔融鋅系鍍敷鋼材，其係可使鋅系熔融鍍敷鋼材兼顧鍍敷層本身之高抗蝕性，以及鍍層對於底鐵之犧牲性抗蝕功能，或者不會因為添加元素導致金屬間化合物產生而使加工性變差者。該高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材係具有含有Zn：35質量%以上、且以40質量%以上更佳的合金鍍層，且該合金鍍層含有示差掃描熱量測定之放熱量為1J/g以上的非平衡相者。又，其中之非晶質相宜為體積分率為5%以上，且以50%以上更佳。前述合金層中，以質量%計，含有Mg：1~60%、及Al：0.07~59%，此外，更含有選自於Cr、Mn、Fe、Co、Ni及Cu之1種至2種以上且合計為0.1~10%，又，也可含有0.1~10%之La、0.1~10%之Ce、0.1%~10%之Ca、0.1%~10%之Sn、0.005%~2%之P、及0.02%~7%之Si的1種以上。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- 1...起因於非平衡相之放熱峰
- 2...以起因於非平衡相之放熱峰求出
放熱量的面積
- 3...熔點之吸熱峰

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

技術領域

- 本發明係有關於一種高抗蝕性表面處理鋼材，特別係
- 5 有關於一種高抗蝕性熔融鋅系鍍敷鋼材。

【先前技術】

背景技術

- 鋅系鍍敷鋼材可使用於汽車、家電、建材等廣泛領域，
- 從確保長時間防鏽效果之目的來看，一般而言，以高附著
- 10 量之鍍敷較為有效，此係由於鋅鍍敷層本身的腐蝕速度較
- 鋼材慢，並且在底鐵露出處，腐蝕電位較低之鋅對於鋼材
- 也具有犧牲性抗蝕的效能，藉由消耗鋅可得到上述抗蝕效
- 果，因此單位面積之鋅量越多，上述效果便可保持越長時
- 間。近年來，已知鋅的腐蝕生成物本身也具有抑制鍍層或
- 15 底鐵進行腐蝕的效果，由於該效果也與鋅之絕對量有關，
- 因此鋅量係以量多為佳。另一方面，當鋅附著量增多，則
- 鋼材之加工性、熔接性等必要特性會變差，因此希望儘可
- 能地以較低之附著量發揮高抗蝕性。

- 為了以低附著量之鍍敷發揮充分的抗蝕性，多嘗試以
- 20 添加合金元素來提高鋅鍍層之抗蝕性，實際上Zn-Ni系合金
- 與Zn-Fe系合金鍍敷等即以汽車用鋼板為中心而被廣泛地
- 使用、Zn-Al系合金鍍敷也以建材為中心而被廣泛地使用。
- 特別地，在Zn-Al系合金鍍敷中，也開發出一種添加Mg或
- Si而可更提昇抗蝕性的鋼材。

另外，當藉由添加合金成分而提昇鍍層之抗蝕性時，有時會因為合金成分之種類與腐蝕環境的組合而使鍍層鈍化。如前所述，對於鋅系鍍敷鋼材之抗蝕性而言，除了減緩鍍層本身之腐蝕速度外，在底鐵露出時藉由犧牲鍍層來保護底鐵之犧牲性抗蝕功能也很重要。若鍍層鈍化，則鍍層本身之腐蝕速度會變得非常小，但是卻會失去犧牲性抗蝕的功能，當底鐵露出時，反而還會產生促進底鐵腐蝕的現象。

而關於兼顧鍍層本身之高抗蝕性化、與確保底鐵露出時之犧牲性抗蝕功效，可解決同時具有上述兩種背道而馳之功能的方法，至今之特許文獻中也甚少提及。

例如，特開平6-248424號公報中，關於Zn-Mg合金鍍敷，揭示了一種使鍍層中之合金成分的濃度分布依厚度方向傾斜，以確保表層之高抗蝕性、底鐵附近之犧牲性抗蝕性的想法。上述想法若能以廉價的方法來實現，實為一優秀之法，但為了使鍍層厚度方向之成分有所傾斜，就不得不採用蒸鍍法等較高價且生產性較差的方法，要藉由生產性優異之熔融鍍敷來使合金鍍敷厚度方向之成分產生傾斜，係非常困難之事。雖可如合金化熔融Zn鍍敷般，藉由與底鐵之合金化而進行傾斜成分鍍敷，但由於基本上可藉由與底鐵之合金化而進行控制的係Fe元素與其他鍍敷成分的比率，故所得之抗蝕性僅限於含有較多Fe之鍍敷成分範圍內，而無法得到充分的高抗蝕性。

又，特開平6-346254號公報中，也揭示了一種藉由在

Zn之蒸鍍底層實施Cr蒸鍍的複合層鍍敷構造，減少Zn之腐蝕速度而可長時間保持其犧牲性抗蝕功能的方法，而上述方法也為使用蒸鍍之方法。

特開2001-234361號公報中，則揭示有一種非Zn系鍍敷而係關於Ni-Au複合層的方法，該方法係為了以高抗蝕性之Au抑制底層Ni層腐蝕，在底層之Ni層中將貴Ni層設於下層、卑Ni層設於上層，藉由上層之卑Ni層的犧牲性抗蝕功能來提昇全體之抗蝕性者。如將上述想法移用至熔融Zn系合金鍍敷，依然需要進行複合層構造化，而無法避免製造成本大幅上升。

上述特開平6-346254號公報及特開2001-234361號公報所揭示之技術，皆為藉由具有層狀構造之複合層鍍敷來分擔抗蝕性與犧牲性抗蝕功能的想法，而以上層部分與下層部分來進行機能分擔此點，也與特開平6-248424號公報所揭示之技術相同。亦即，目前為止之技術僅係將背道而馳之兩種功能分擔於複合層。

此外，藉由添加合金成分而提昇鍍敷層抗蝕性的問題之一，係合金鍍敷一般而言較缺乏加工性。特別地，添加第3元素、第4元素等添加越多元素種類，越容易形成缺乏延展性之金屬間化合物或過飽和固熔體等，而更不具加工性。

又，用以提昇抗蝕性而添加之成分元素，也會在產生不同組成之金屬間化合物、或在固熔體之母相中析出與母相組成不同之金屬間化合物的狀態下，在不同組成之金屬

間化合物之間、或母相與金屬間化合物之間，形成腐蝕之電氣化學性耦合胞，反而會促進腐蝕的進行。

對於該等因產生金屬間化合物等所導致之弊病，若可使合金鍍敷之金屬組織為非晶質，由於不會產生金屬間化合物，因此可解決上述弊病，而可實現具高抗蝕性且加工性優異之合金鍍敷鋼板。

然而，通常在製造非晶質金屬時，會產生非晶質所需之冷卻速度非常之大的問題。

例如，特開2005-126795號公報中，揭示了一種非晶質被膜之形成方法，其係以10萬 $^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 之冷卻速度將成分為Mg與Zn之金屬粉末熔射於母材上者。

如上所述，通常之非晶質合金在從熔融狀態進行凝固時，需要很大的冷卻速度，在從鍍敷之熔融狀態進行凝固之溫度區域內冷卻速度為100 $^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下的習知熔融鍍敷製程中，無法在鍍敷狀態下形成非晶質。而前述熔射之製造方法也難以廉價且大量地生產均一的材料。

特開2005-60805號公報中則揭示了一種膜狀合金構件，其係在雖為Fe、Co、Ni基合金、但可含有至多20at%之Zn而作為選擇添加元素的合金系中，使存在有體積分率50%以上非晶質相之非晶質合金微粒高速衝撞基板而形成之含有非晶質相者。該方法在非晶質合金微粒之製造、基板上之皮膜形成方法中，與熔射法一樣不具效率性，也無法算是適合廉價地大量生產的方法。

對於前述冷卻速度的問題，近年來吾人發現了即使以

較小的冷卻速度也可進行非晶質化的合金組成，因而積極地進行研究。上述以較小冷卻速度進行凝固也可進行非晶質化之合金，由於其冷卻速度較小，即使較大尺寸的合金也可進行非晶質化，因此上述合金被稱為大塊非晶質金屬。若可使形成非晶質所需之冷卻速度變得很小，而可用習知熔融鍍敷製程中可實現之冷卻速度來形成非晶質合金，則可藉由熔融鍍敷來進行非晶質鍍敷。

然而，目前為止，可成為大塊非晶質之合金系僅限於以Zr基、Mg基、Fe基、Pd基、Co基、Ca基等之元素為基的報告例，並無Zn基合金之例。

文獻中有一些將Zn作為選擇添加元素而添加至以其他元素為基之大塊非晶質的例子，例如，特開2006-2252號公報中之將Zn作為選擇元素而至多含有30at%的Mg基大塊非晶質合金，以及特開2004-149914號公報之將Zn作為選擇元素而至多含有5~15at%的Zr/Hf基大塊非晶質合金等。

然而，卻沒有以熔融鍍敷鋼板之抗蝕性所需之Zn為主成分的大塊非晶質合金之例，又，也無考慮到熔融鍍敷鋼板之性能或製造性的元素組合例。因此，也沒有非晶質Zn系熔融鍍敷鋼板的報告例及專利例。

20 【發明內容】

發明揭示

本發明之目的在於提供一種高抗蝕性熔融鋅系鍍敷鋼材，其係可使鋅系熔融鍍敷鋼材兼顧鍍敷層本身之高抗蝕性，以及鍍層對於底鐵之犧牲性抗蝕功能、或者是不會因

為添加元素導致金屬間化合物產生而使加工性變差者。

本發明人在研究熔融鋅系合金鍍敷鋼材之高抗蝕化的過程中，對於同時兼顧以添加至鍍層之添加元素而使鍍層本身高抗蝕化、以及藉由鍍敷來保護底鐵之犧牲性抗蝕功能兩者的方法進行各種研討，進而發現某些特定之成分系在鍍敷凝固時之冷卻速度稍高之時，可實現兼顧上述兩種特性的鍍敷。另外，使成分與凝固冷速變化而進行實驗，調查與欲解決之課題相關的鍍敷物性，結果發現在鍍敷中保持非平衡相部分之鍍敷，可兼顧鍍層本身之高抗蝕化以及保護底鐵之犧牲性抗蝕性能兩者。

此外，更對於可抑制因為熔融鋅系鍍敷鋼材之鍍層之添加元素而產生金屬間化合物進而導致加工性、抗蝕性變差的方法，進行各種研討，發現可使鍍層非晶質化之解決方法。並且，發現藉由主要含有Zn而不含有會對抗蝕性或加工性帶來不良影響之元素，僅添加有益於抗蝕性之元素、或不會帶來不良影響之元素，研討出可提升非晶質形成能力的成分系，便可實現以習知之熔融鍍敷製程、或僅僅稍加改良習知熔融鍍敷製程即可製造的高抗蝕性熔融鋅系鍍敷鋼材。

本發明係基於上述知識而成者，其要旨如下。

(1) 一種高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，係具有含有35質量%以上之Zn的合金鍍層，且該合金鍍層含有示差掃描熱量測定之放熱量為1J/g以上的非平衡相者。

(2) 一種高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，係具有含有

35質量%以上之Zn的合金鍍層，且該合金鍍層含有以0.5℃/秒或0.5℃/秒以下之升溫速度之示差掃描熱量測定之放熱量為1J/g以上的非平衡相者。

(3) 如(1)或(2)之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中
5 前述Zn係40質量%以上。

(4) 如(1)～(3)中任一項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層以質量%計，含有Mg：1～60%、及Al：0.07～59%。

(5) 如(4)之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述
10 合金鍍層以質量%計，含有Zn：40%以上、Mg：1～45%、及Al：0.07～59%。

(6) 如(4)或(5)之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層之Mg與Al的含量滿足以下(式1)～(式5)之關係：

15 $40 \leq \text{Zn}\% \leq 94.3$... (式1)

$0.08 \leq \text{Al}\% \leq 20$... (式2)

$3 \leq \text{Mg}\% \leq 18$... (式3)

$\text{Al}\% \leq 2 \times \text{Mg}\%$... (式4)

$\text{Al}\% \geq 1.24 \times \text{Mg}\% - 12.32$... (式5)

20 而元素名%係指該元素之質量%的含量。

(7) 如(1)～(6)中任一項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層中之成分更含有以質量%計，選自於Cr、Mn、Fe、Co、Ni及Cu之1種至2種以上且合計為0.1～10%。

(8) 如(1)~(7)中任一項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層中之成分更含有以質量%計，選自於Bi、Mo、W及Y之1種至2種以上且合計為0.1~10%。

(9) 如(1)~(8)中任一項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層中，以質量%計，更含有0.1~10%之La、0.1~10%之Ce、0.1%~10%之Ca、0.1%~10%之Sn、0.005%~2%之P、及0.02%~7%之Si的1種以上。

(10) 如(1)或(2)之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層含有體積分率5%以上之非晶質相。

(11) 如(10)之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層含有Al、Mg，且Zn、Al、Mg之含量滿足於：

$$35 \leq \text{Zn}\% \leq 75 ;$$

$$0.08 \leq \text{Al}\% \leq 25 ; \text{ 及}$$

$$22 \leq \text{Mg}\% \leq 60 ,$$

而元素名%係指該元素之質量%的含量。

(12) 如(10)或(11)之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層更含有以質量%計，Ca、Y及La中之1種以上且合計為0.1~10%。

(13) 如(10)~(12)中任一項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層之Al含量為14質量%以下。

(14) 如(1)或(2)之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層中之體積分率50%以上係非晶質相。

(15) 如(14)之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層以質量%計，含有Zn: 35~60%、Mg: 25~60%、

Ca：1～10%、及Al：0.07～25%，且剩餘部分為無法避免之雜質。

(16) 一種高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，係具有含有40質量%以上之Zn的合金鍍層，且該合金鍍層中之體積分率50%以上為非晶質相。

(17) 如(16)之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層以質量%計，含有Mg：1～55%、Ca：1～45%、及Al：0.07～45%，且Mg與Ca之含量合計為5%以上，而剩餘部分為無法避免之雜質。

(18) 如(16)之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層以質量%計，含有Mg：1～25%、Ca：1～10%、及Al：0.07～25%，且Mg與Ca之含量合計為5%以上，而剩餘部分為無法避免之雜質。

(19) 如(16)之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層以質量%計，含有Zn：40～60%、Mg：34～55%、Ca：1～10%、及Al：0.07～25%，且剩餘部分為無法避免之雜質。

(20) 如(14)～(19)中任一項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層中之成分更含有選自於Cr、Mn、Fe、Co、Ni及Cu之1種至2種以上且合計為0.1～10質量%。

(21) 如(14)～(20)中任一項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層中之成分更含有選自於Bi、Mo、W、Si、Ti、V、Ag及Y之1種至2種以上且合計為0.1

～10質量%。

(22) 如(14)～(21)中任一項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層中，以質量%計，更含有選自於0.1～10%之La、0.1～10%之Sn、及0.005～2%之P的1種以上。

(23) 如(1)～(22)中任一項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，係於鋼材之至少一部分表面具有前述合金鍍層者。

圖式簡單說明

第1圖係顯示因非平衡相而產生之DSC放熱峰及計算放熱量之面積的圖。

第2圖係舉例顯示申請專利範圍第5項之組成範圍之Zn-Mg-Al三元系之情況的圖。

【實施方式】

實施發明之最佳型態

以下，詳細說明本發明。

如同前述，本發明人發現在鍍敷時保持非平衡相之鍍敷，可兼顧鍍敷層本身之高抗蝕化及保護底鐵之犧牲性抗蝕性能。特別地，非平衡程度越高者、或非平衡相之比例越多者，越能保持該等合金成分之鍍敷層本身的高抗蝕性，並且提升保護底鐵的犧牲性抗蝕性能。此外，關於非平衡相對於犧牲性抗蝕性能的助益，可以由鍍敷合金升溫時示差掃描熱量測定(DSC)所產生之非平衡相為因的放熱峰總放熱量來進行匯整。

原本非平衡相之存在，係以熔點以下之升溫DSC測定

來測定放熱反應而進行檢測。由於非平衡相係介穩相，因此為較安定之平衡相更具高能量之狀態，當變化成平衡相時會將平衡相與非平衡相之能量差作為放熱而放出。另一方面，從低溫平衡相至高溫平衡相之平衡相間的相變態或
5 熔解等現象，在DSC中檢測吸熱反應。但是，由於氧化反應與從非平衡相至平衡相的變化一樣為放熱反應，因此必須在鈍氣環境氣體中進行升溫，才不會在測定時引起氧化反應。此外，與DSC同時或併行地測定熱重量分析(TG)，若在DSC放熱反應所產生之溫度下質量沒有變化，可判定
10 為起因於非平衡相之放熱；若可看出質量增加，則可判定為起因於氧化反應之放熱。若質量減少，有可能為氧化分解，但在本發明範圍內之合金不會產生氧化分解反應。

若為相同非平衡相之量，則非平衡度越大、放熱量也會越大；若為相同非平衡度之相，則全體中之該非平衡相
15 的體積分率越高、放熱量也會越高，故匯整上述兩者而以升溫時之DSC放熱量來表示。

放熱反應係以DSC測定來測定放熱峰，並將該放熱峰之面積進行積分而可定量地計算放熱量。

以下更詳細地說明計算方法，將以DSC所測定之各單位
20 質量單位時間的熱量設為 $W_0(t)$ [單位：W/g]。 t 係時間[單位：秒]，若為溫度 T [單位： $^{\circ}\text{C}$]與 $W_0(T)$ 之圖形，也可藉由測定時之升溫速度 V [單位： $^{\circ}\text{C}/\text{秒}$]、以 $t=T/V$ 來進行轉換。若從放熱峰前後之直線部，估計作為背景之熱量 $W_{BG}(t)$ [單位：W/g]，再將包含放熱峰之區域將 $W_0(t)-W_{BG}(t)$ 進行積

分，可藉由放熱峰計算出放熱量 ΔH [單位：J/g]。以上計算以算式來表示，係如(式9)。

$$\Delta H = \int (W_0(t) - W_{BG}(t)) dt \quad \dots(\text{式9})$$

不過，關於本發明之非平衡相檢測方法的DSC高峰，
 5 在單峰時，在溫度單位下其半寬度為30°C以下、0.5°C/秒之DSC測定中，設定為在測定時間單位下該半寬度為60秒以內之高峰。此係由於根據測定裝置或樣本之狀態，有時DSC值會依背景水準而和緩地起伏變化，若將之作為高峰，在長時間或廣溫度範圍中進行積分，有時在計算上會成為較
 10 大的放熱量。由於如上述之在廣積分範圍中進行計算之外觀上的放熱量，與作為本發明主旨之起因於非平衡相的放熱有所不同，故予以除外不論。

又，產生複數個半寬度為30°C以下之放熱峰時，分別將該等之積分值之合計作為放熱量。此係由於在形成非晶
 15 質層之情況等時，在結晶化之過程中，對應於非晶質相之構造緩和、結晶核產生、結晶粒成長等之高峰會互相分離之故。該等複數峰未完全分離而看起來像複合峰之時，對於複合峰全體進行積分。複合峰中該等全體之半寬度有時會超過溫度單位之30°C，由於本來半寬度較小之峰複合後
 20 成為寬度較寬之複合峰，各峰之中心彼此距離某種程度地分離，而在前述複合峰內產生複數轉折點，出現複數瘤狀的極大高峰。定量而言，將每DSC值60秒的變化量相對於時間或溫度所描繪出的曲線，即以時間進行微分之DSC值

曲線(DDSC)中，發現複合峰中DDSC之雜訊位準一倍以上的DDSC變化，在具有相對於此為和緩起伏之背景水準的變化下，僅能觀測出湮沒於雜訊位準般的彎曲起伏。

又，由於藉由熔融或一般的平衡相之間的相變態等而暫時檢測吸熱峰時，在該溫度以上之溫度區域所檢測之放熱峰，很明顯地係與本發明之非平衡相無關之現象的訊號，故不使用於本發明之相關計算。

第1圖模式性地顯示DSC資料之圖形，以及計算放熱量之部分。在第1圖中，1顯示起因於非平衡相之放熱峰，2則顯示用以起因於非平衡相之放熱峰求出放熱量的面積，3顯示熔點之吸熱峰。

上述計算可藉由近年來具有電腦之市售DSC測定裝置，例如SII・Nano Technology株式會社製EXSTAR6000系列等，指定包含有欲計算之峰的資料區域前後的界限，即可自動地進行計算。

具體而言，吾人發現在含有藉由 $0.5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 之升溫速度之DSC測定而放熱量為 1J/g 以上之非平衡相的鍍敷中，可保持鍍敷層本身的高抗蝕化，同時得到充分的犧牲性抗蝕性能，而可兼顧上述兩者。雖然鍍敷層本身之抗蝕性幾乎不會受到非平衡相之放熱量(DSC放熱量)影響，但犧牲性抗蝕功能會因DSC放熱量而提高，故以DSC放熱量為 2J/g 以上之鍍敷更佳。

市售之鍍敷鋼板也存在有在包含2種以上成分之合金鍍敷中含有少量非平衡相的鍍敷。例如，55質量%Al-Zn-1.5

質量%Si鍍敷鋼板中，由於製造後直接含有過飽和固溶體，因此也可稱為一種非平衡相鍍敷，但該非平衡程度係DSC放熱量為0.1J/g以下之水準。另外，在發明人可入手範圍內之市售熔融鍍敷鋼板中，即使是多少含有非平衡相之鍍敷，DSC放熱量最多也為0.1J/g左右，並沒有接近1J/g的熔融鍍敷。

本來除了提高非平衡性之外，加快冷卻速度的理由係可提高生產速度、使鍍敷層之結晶粒細微化、或是為了提升作為基板之鋼板特性熱處理等，上述所需之冷卻速度至多也只為 10^2 °C/s左右，習知熔融鍍敷之成分範圍中並無法製造具有充分高非平衡度之鍍敷。

雖然在含有非平衡相之鍍敷中可得到犧牲性抗蝕性能的理由尚未明瞭，但非平衡相在熱性上較平衡相較為不安定，同樣在電氣化學性之熔解動作中也較平衡相呈較易熔解的狀態。因此，推測即使是表現出不動態性之高抗蝕性的合金成分，也會在部分的非平衡相中發生微量的熔解，幾乎不會增加全體的腐蝕速度，而可能可保持犧牲性抗蝕性非常小之腐蝕電位。不過，正確的解釋還有待今後更詳細的研究。

另外，附著於鍍敷鋼材之鍍敷合金的DSC測定，可以機械削取鍍敷層而採取樣本。此時，無法避免而混入的底鐵鋼材的屑渣，可藉由磁石而去除。又，對樣本施予會產生過度放熱的加工時，由於藉由該熱可能會從非平衡相變化成平衡相，必須特別注意。具體而言，當以端銑刀等連

續地進行研削時，宜一面以不會與鍍敷金屬產生化學反應的燈油等非水溶媒進行冷卻，一面採取樣本。若是使用刀或鑿等工具以手工作業進行削取之情形左右的放熱，便不會影響到合金的狀態，而無冷卻的必要。

- 5 由於即使是含有較多非平衡相之鍍敷層，如果Zn濃度小於35質量%，因鋅之腐蝕生成物而產生之鍍敷層或底鐵的腐蝕抑制效果也會明顯地較小，一般而言從抗蝕性的觀點來看，Zn濃度必須要在35質量%以上。又，由於當Zn濃度小於40質量%時，難以單獨以Zn來確保充分的犧牲性抗
- 10 蝕性能，故Zn濃度以40質量%以上者更佳。

又，作為用以得到高抗蝕性鍍敷層而添加之合金元素，以Mg、Al為佳。Mg與Al皆可提升Zn系合金鍍敷層本身之抗蝕性，並且在鍍敷層腐蝕後也可使作為保護底層鋼板能力高之Zn系腐蝕生成物的氯基性氯化鋅安定化，可更

15 有助於提昇抗蝕性。而添加Mg也有助於非平衡相的產生。

當Mg小於1質量%時，非平衡相的生成效果會不夠充分；而當Mg大於60質量%時，則會過於活性，鍍敷層本身之抗蝕性反而會惡化，即使在60質量%以下，若Mg量超過45質量%，添加量再增加也無法更提升抗蝕性效果，只會

20 增加因Mg而產生之渣滓，從鍍敷浴的維護等觀點來看，以45質量%以下為佳。

從確保鍍敷層密著性的觀點來看，也添加Al，但由於小於0.07質量%時其效果較小，故以添加0.07質量%以上為佳。鍍敷層本身之抗蝕性雖以高Al者為優，但若超過59質

量%，則會導致與Zn、Mg間之平衡崩解，故不甚佳。更宜設定為45質量%以下，以較少非平衡相也可確保犧牲性抗蝕能者為佳。

為了製造充分含有非平衡相之鍍敷層，依照各種合金成分，需要不同的冷卻速度。相反地，若可提供非常大的冷卻速度，則幾乎不必選擇合金成分而可製造出本發明鋼材之合金鍍敷層。

從熔融鍍敷製造過程的觀點來看，以儘量以緩和冷卻產生非平衡相的鍍敷組成者為佳，即使考慮到裝備浸沒式水冷或超冷卻氣體之氣體冷卻設備，也以小於 $10^4^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 之冷卻速度而可產生非平衡相為佳。若考慮到設備的安定性或經濟性，則以可以 $10^3^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 進行生成者更佳，而最佳係可以 $10^2^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以下而生成者，其係可幾乎不變更以往之製造過程而進行製造。

另一方面，從擴展鍍敷成分之自由度的觀點來看，有助於提昇製程之冷卻速度，以可得到 $10^2^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上之冷卻速度的製程為佳，可得到 $10^3^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上者更佳，可得到 $10^4^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上之冷卻速度最佳。

不過，實際上鍍敷層在凝固過程所經過之冷卻速度，可不僅以冷卻方法來進行改變，也可依冷卻之鋼材厚度或鍍敷厚度來進行變化。

亦即，一般鍍敷之冷卻因為從外側表面奪去熱量，所以冷卻速度越接近表面越大，因此，鍍敷層之冷卻速度與鋼材之平均冷卻速度不同。所以，即使以同樣的冷卻方法

來冷卻形成非平衡相難易度相同之合金鍍敷層，合金鍍敷層中之非平衡相的比例也會因為鍍敷厚度而有所變化。亦即，由於越接近表面層、冷卻速度越大，因而容易產生非平衡相，鍍敷層越薄、表面層比例越高，所以非平衡相之比例也會變大，而在較厚之鍍敷中，表面層之比例則會相對地較低，因此非平衡相之比例也會變小。

在本發明之鍍敷鋼材中，關於較難以形成非平衡相之合金組成的鍍敷，為了要得到DSC測量為1J/g以上放熱量之非平衡相，必須在通常之冷卻方法中，使鍍敷厚度非常的薄。另一方面，即使在上述較難以形成非平衡相之合金組成的鍍敷的情況下，若可使用例如液態氮蒸發後之氣體的-150℃超低溫氣體來進行冷卻，即使鍍敷厚度較厚也可得到DSC測量為1J/g以上之放熱量的非平衡相。

在藉由鍍敷厚度較厚之濕硬焊鍍敷而製造本發明之鍍敷鋼材時，至少必須進行水冷步驟，依成分不同而必須進行液態氮浸漬等特殊冷卻。

從以上冷卻速度與鍍敷厚度之論述，為了以較廉價的方法且具充分鍍敷厚度地製造本發明之鍍敷鋼材，必須選擇容易形成非平衡相之特定成分範圍的合金。特別地，關於高抗蝕性鍍敷，本發明人對於所注目之Zn-Al-Mg系進行研討的結果，發現若為以下之成分範圍，便可以較廉價的方法製造出充分含有非平衡相之鍍敷鋼材。

該等合金成分係表示全部滿足以下5式之組成範圍。

$$40 \leq \text{Zn}\% \leq 94.3 \quad \cdots \quad (\text{式} 1)$$

$$0.08 \leq \text{Al}\% \leq 20 \quad \cdots \quad (\text{式} 2)$$

$$3 \leq \text{Mg}\% \leq 18 \quad \cdots \quad (\text{式} 3)$$

$$\text{Al}\% \leq 2 \times \text{Mg}\% \quad \cdots \quad (\text{式} 4)$$

$$\text{Al}\% \geq 1.24 \times \text{Mg}\% - 12.32 \quad \cdots \quad (\text{式} 5)$$

5 (而前述元素名%係該元素之質量%的含量。)關於Zn-Al-Mg之單純三元成分系的情況，將該等組成範圍例示如第2圖。第2圖中粗黑線框起之斜線多角形內側為該等元素之成分範圍。在第2圖中，4為(Zn之質量%)=94.3的線，5為(Al之質量%)=0.08的線，6為(Al之質量%)=2×(Mg之質量%)的線，7為(Al之質量%)=1.24×(Mg之質量%)-12.32的線，8則顯示申請專利範圍第5項之組成範圍(Zn-Mg-Al三元系之時)。在Zn-Al-Mg之三元系中，上述區域中容易產生非平衡相的理由還未明瞭，可能是在相對於金屬間化合物之安定組成與共晶線之中間組成區域，兩者之生成互相競爭的結果，因而易於產生非平衡相。

本發明之鍍敷鋼材的合金鍍敷層中，添加元素可更含有選自於Cr、Mn、Fe、Co、Ni及Cu之1種至2種以上且合計為0.1~10質量%。添加該等元素，主要可提升鍍敷對於鋼材之密著性。若小於0.1質量%，則效果較小，若大於10質量%，則鍍敷浴之熔點會過於上升，會有製造困難的疑慮。

此外，也可含有選自於Bi、Mo、W、及Y之1種至2種以上且合計為0.1~10質量%，而作為添加元素。添加該等元素，主要係提昇鍍敷對於鋼材之密著性，並且也具有容易形成非平衡相的效果。若小於0.1質量%，則效果較小，

若大於10質量%，則鍍敷浴之熔點會過於上升、或產生較多渣滓，因此會有製造困難的疑慮。特別地，Y更具有提昇抗蝕性的效果。

又，也可更含有以質量%計，La:0.1~10%、Ce:0.1~10%、Ca:0.1~10%、Sn:0.1~10%、P:0.005~2%、Si:0.02~7%之1種以上，而作為添加元素。添加該等元素，除了可提昇含有非平衡相之鍍敷的延展性、增加加工性之外，更具有容易形成非平衡相的效果。若小於各添加量之下限，則效果較小，若超過上限，則會有抗蝕性惡化的疑慮。

10 本發明人在更進行含有非平衡相之鍍敷種類的開發研究中，發現：存在有一種鍍敷種類，其係即使在非平衡相中，藉由典型非平衡相之非晶質相的含有率，也可顯著地提昇前述非平衡相的效果者。亦即，吾人發現即使在本發明含有非平衡相之鍍敷範疇中，具有5%以上之非晶質體積分率
15 分率的鍍敷種可較小於5%之非晶質體積分率者，更具有提昇犧牲性抗蝕性能的效果。通常，當犧牲性抗蝕能提升時，犧牲性熔解之鍍敷的腐蝕速度會較未進行犧牲性抗蝕時為高。存在有非平衡相之本發明鋼材中，雖具有可提升鍍敷之抗蝕性並且同時維持犧牲性抗蝕能的優異性質，但是在
20 底鐵露出而進行犧牲性抗蝕之狀態下，與未露出底鐵之鍍敷單獨進行腐蝕的狀態相比較，還是可見腐蝕速度稍微地上升。而當存在有5%以上之非晶質相時，可較非晶質相僅小於5%者更可抑制上述因犧牲性抗蝕而導致之腐蝕速度上升。

在存在有5%以上之非晶質相的鍍敷中，特別地，當Zn、Al、Mg之含量在滿足下述(式6)～(式8)之關係的範圍時，抑制犧牲性抗蝕時之鍍敷腐蝕速度上昇的效果更大。

$$35 \leq \text{Zn}\% \leq 75 \quad \cdots \text{(式6)}$$

$$5 \quad 0.08 \leq \text{Al}\% \leq 25 \quad \cdots \text{(式7)}$$

$$22 \leq \text{Mg}\% \leq 60 \quad \cdots \text{(式8)}$$

(元素名%係指該元素之質量%的含量。)

Al濃度以在14質量%以下者為佳，其犧牲性抗蝕能本身可較良好。

10 此外，具有5%以上非晶質體積分率之鍍敷種中，藉由鍍敷層中含有Ca、Y、La內1種以上且質量%合計為0.1～10%，可具有提昇犧牲性抗蝕能本身的效果。添加0.1質量%以下則該效果不明顯，而若超過10質量%，則會因產生渣滓或熔點上升等而使製造性變差。

15 本發明人更在對於提昇鋅鍍敷鋼材之抗蝕性進行研討之其他研究過程中，發現若為了提昇抗蝕性而添加合金成分於鍍敷層中，則會在Zn或添加合金成分間形成金屬間化合物，而使鍍敷層之加工性或抗蝕性變差。即使沒有金屬間化合物，若為結晶相之合金鍍敷，也會因為形成過飽和固熔體而使加工性變差。相對於此，欲藉由使鍍敷層為非晶質，而一掃金屬間化合物或過飽和固熔體所帶來的壞影響，研討之後的結果發現：若可形成含有35質量%以上的Zn、使非晶質為體積分率50%以上的鍍敷，則可藉由迄今存有金屬間化合物或過飽和固熔體的鍍敷，而提昇抗蝕性

20

或加工性。由於非晶質係一種典型的非平衡相，故非晶質鍍敷係一種非平衡相鍍敷。

另外，一般而言，DSC之放熱量係與非晶質之體積分率成比例，但因為元素之組合，相同非晶質相之體積分率也會產生多少的增減。但是，在本發明人所實施之實驗範圍內，含有5%以上體積分率之非晶質相的鍍敷一定會表現出DSC測量為1J/g以上之放熱量。

當Zn小於35質量%時，則無法得到特別是因為Zn之腐蝕生成物而產生之鋼材腐蝕抑制效果。而當Zn小於40質量%時，由於鍍敷鋼材所需之犧牲性抗蝕能會不足、或鍍敷本身之抗蝕性會不足，因此Zn宜含有40質量%以上。Zn之濃度若在50質量%以上更佳。非晶質之體積分率若小於50%，則有可能無法避免因結晶相所導致的加工性惡化、或結晶相間之電氣化學性耦合所引起對抗蝕性所產生的不良影響。非晶質之體積分率越多越佳，90%以上因幾乎不會對結晶相產生不良影響，更佳。

含有Al為0.07~45質量%而作為合金成分之非晶質合金鍍敷，由於藉由在與底鐵之界面形成Al-Fe合金或Al-Fe-X系的合金，可確保作為熔融鍍敷之最低限度的鍍敷密著性，又，藉由在鍍敷浴表層形成較安定的氧化被膜，可確保渣滓不會產生，因此甚佳，若小於0.07質量%時，則難以展現該效果。由於Al多少會有妨礙Zn基合金中之非晶質形成效能的傾向，故當含有超過45質量%時，會無法得到可以熔融鍍敷法製造之充分非晶質形成效能，所以將上限設

為45質量%，更以25質量%以下為佳。

Mg可提升Zn基合金之非晶質形成效能，且也有助於抗蝕性，故以含有1~55質量%為佳，若小於1質量%則難以展現其效果，而大於55質量%時，又會使鍍敷過於活性，會有使抗蝕性變差的疑慮。在重視抗蝕性之情況下，以25質量%以下為佳。若可在25質量%以下，則可更加抑制渣滓的產生，也可提昇作業性。

另一方面，在著重提昇非晶質形成效能之情況下，Mg之含量以25~60質量%為佳。特別地，該Mg含量在Zn為35~60質量%、Ca為1~10質量%時，非晶質形成效能極高，即使以較低的冷卻速度也可進行製造，且即使是高附著量之鍍敷也可得到充分的非晶質體積分率。而在上述成分範圍中，更以Mg含量為34~55質量%、Zn為40~60質量%、Ca為1~10質量%之時為佳，可提高非晶質形成效能並且提升製造性。

Ca也可提升Zn基合金之非晶質形成效能，且也有助於抗蝕性，故以含有1~45質量%為佳，小於1質量%時難以展現其效果，而超過45質量%時，則鍍敷會過於活性，而有使抗蝕性變差的疑慮。在重視抗蝕性之情況下，以10質量%以下為佳。

此外，Mg與Ca合計含有5質量%以上，因為可確保以熔融鍍敷進行製造之最低限度的非晶質形成效能，故甚佳。Mg與Ca之合計添加量從非晶質形成效能之點來看，雖以較多者為佳，但兩者皆為活性元素，故在重視抗蝕性之

情況下，以合計為60質量%以下為佳，更以合計為35質量%以下更佳。

添加元素更可含有選自於Cr、Mn、Fe、Co、Ni、及Cu之1種至2種以上且合計為0.1~10質量%。添加該等元素，
5 主要可提升鍍敷對於鋼材之密著性。當小於0.1質量%時，難以展現該效果，若超過10質量%時，則鍍敷浴之熔點會過於上升，而有製造困難的疑慮。

添加成分更可含有選自於Bi、Mo、W、Si、Ti、V、Ag之1種至2種以上且合計為0.1~10質量%。該等元素具有
10 可提升非晶質形成效能、並且提昇鍍敷對於鋼材之密著性的複合效果。小於0.1質量%時難以展現該等效果，而大於10質量%時，鍍敷浴之熔點會過度上昇、或大量產生渣滓，而有製造困難的疑慮。

又，添加元素也可含有La:0.1~10質量%、Sn:0.1~10
15 質量%、P:0.005~2質量%中任1種以上。添加該等元素，可提昇非晶質相之延展性、更增加加工性，並且也具有提昇非晶質形成效能的效果。小於各添加量之下限，則難以展現該等效果，而若大於上限，則會有使抗蝕性惡化的疑慮。

另外，本發明之高抗蝕性熔融Zn系鍍敷鋼材，可至少
20 在需要鋼材高抗蝕性的部位表面，具有上述合金鍍敷層，不一定須在鋼材表面全面存在有鍍敷層。

本發明之高抗蝕性熔融Zn系鍍敷鋼材也可使用作為塗裝後所用之表面處理鋼材的底層鋼材。此時，可良好地抑制塗裝後產生深達底鐵之瑕疵時的腐蝕膨脹持續進展，即

使進行加工，鍍敷層之裂痕也較少，因此特別可以提升塗裝後加工部之抗蝕性。

作為本發明鋼材之基材的鋼材材質，無特別限定，可使用Al全靜鋼、極低碳鋼、高碳鋼、各種高張力鋼及Ni、Cr含有鋼等。對於製鋼方法、鋼的強度、熱間壓延方法、酸洗方法、或冷軋方法等鋼材之前處理加工，也無特別限制。

關於鍍敷之製造方法，不論是Sendzimir型、熔劑型、或預鍍型等製造方法，對於所有熔融鍍敷方法，本技術皆可適用。不過，即使在本發明鋼材之範疇，也會依成分不同、鍍敷合金凝固時所需之冷卻速度，有時也須選擇冷卻方法或鍍敷之厚度。

本發明之鋼材中，關於非晶質形成效能稍低之合金組成的鍍敷，為了得到體積分率50%以上之非晶質，必須使鍍敷厚度變小。由於通常之冷卻方法越靠近表面、冷卻速度越快，故鍍敷厚度較薄者之非晶質體積分率會越多。另一方面，即使在上述非晶質形成效能稍低之合金組成鍍敷的情況下，若使用例如液態氮蒸發後之氣體的-150℃超低溫氣體進行冷卻、或使用噴霧冷卻，則即使鍍敷厚度較厚，也可得到體積分率50%以上的非晶質。

藉由鍍敷厚度較厚之濕硬焊鍍敷來製造本發明之鋼材時，可能需要液態氮浸漬等特殊的冷卻法。或者，不特別需要加工性之情況下，可藉由使用含有較多Hf或Zr而提升非晶質形成效能的合金而作為鍍敷合金，即使通常之水冷

程度的冷卻速度、或因成分系而使用氣體冷卻時，也可進行在本發明範疇內之非晶質體積分率的熔融鍍敷。Hf或Zr宜含有合計在2質量%以上、35質量%以下之範圍內，當小於2質量%時，提升非晶質形成效能的效果不夠充分；而當
5 大於35質量%時，則會與Ca一樣，會產生鍍敷層過於活性的效果，而有使鍍敷層之抗蝕性惡化的疑慮。

非晶質之體積分率，可藉由切斷鍍敷鋼材之截面，進行研磨、蝕刻，以光學顯微鏡觀察表面之鍍敷層，而可進行測定。成為非晶質之部分，即使蝕刻也無法觀察出任何
10 組織，剩餘的結晶相部分則可觀察出起因於結晶晶粒界或亞晶界、析出物等之組織。藉此，由於可明確地區別出非晶質部分與結晶部分之區域，故可藉由線分法或圖像解析而換算成體積分率。當組織過於細微而難以以光學顯微鏡進行測定時，可依鍍敷層截面製作薄片，再藉由透過型電子
15 顯微鏡進行觀察，而可進行同樣的測定。使用透過型電子顯微鏡時，也可在無法觀察之組織區域，藉由電子線繞射像之暈輪圖形，來確認非晶質構造。在進行光學顯微鏡之觀察時，無法全面地觀察組織時、或有一部份組織無法觀察而懷疑可能是粗大且無歪斜之結晶粒的時候，宜更採取
20 出電子顯微鏡用薄片，藉由於電子線繞射像無繞射點，觀察暈輪圖形，而確認是否為非晶質相。光學顯微鏡及電子顯微鏡皆宜對於10處以上之不同視野，以電腦求出圖像處理之面積率，並平均該等數值而作為體積分率。

實施例

(實施例1)

將如表1、表2(接續表1)所示之表面處理鋼材，製作成板厚0.8mm的冷軋鋼板、厚度10mm且邊長為10cm之等邊山形鋼及板厚10mm之熱軋鋼板作為基材。

- 5 將冷軋鋼板切成10cm×10cm後，以RHESCA社之分批式熔融鍍敷試驗裝置進行鍍敷。鍍敷浴之溫度因應鍍敷組成，統一為鍍敷組成之熔點+50℃。藉由氣體摩擦來調整標記量，並因應需要，實施25℃之氮氣冷卻、25℃之細霧冷卻、-150℃之低溫氮氣冷卻，來調整冷卻速度。
- 10 將等邊山形鋼沿長方向切成10cm，熱軋鋼板則切成10cm×10cm的正方形，使用罐爐，進行焊劑法之濕硬焊鍍敷。並因應需要，實施水冷及液態氮冷卻。將上述鍍敷試驗片使用於以下所述之各評價試驗。

- 對於形成非平衡相之難易度，針對可得到1J/g以上DSC放熱量之非平衡相的鍍敷鋼材，藉由冷卻方法與鍍敷附著量及當時之DSC放熱量而判定「必要冷速」。
- 15

- 關於冷軋鋼板，藉由以氮氣冷卻25g/m²以下、細霧冷卻35g/m²以下、利用來自於液態氮之蒸發氣體的超低溫氮氣冷卻60g/m²以下的冷卻法與鍍敷厚度的組合，得到1～2J/g之DSC放熱量的非平衡相者為「必要冷速:○」；得到該等條件下DSC放熱量超過2J/g、或在該等條件以上之鍍敷厚度且為1J/g以上之DSC放熱量的非平衡相者，則為「必要冷速:◎」。另一方面，DSC放熱量小於1J/g者為「必要冷速:×」。
- 20

對於以濕硬焊鍍敷所製造之熱軋鋼板與等邊山形鋼，由於較難以控制鍍敷厚，可得到1J/g以上DSC放熱量之非平衡相的鍍敷鋼材全部為「必要冷速:◎」。另一方面，DSC放熱量小於1J/g的鍍敷鋼材為「必要冷速:×」。

- 5 各鍍敷之厚度係藉由鍍敷層酸溶解之質量減少來測定附著量，而鍍敷中之合金成分係將酸溶解鍍敷層後之溶液藉由ICP(感應耦合電漿發光)光譜分析而定量。

鍍敷層之非平衡相的定量，係將鍍敷層包含底鐵而進行機械研削，使用以磁石除去底鐵部分後之研削粉，測定以0.5°C/秒之升溫速度從常溫至熔點的DSC曲線，而從放熱峰之面積計算出放熱量。

腐蝕試驗為了同時評價犧牲性抗蝕能與犧牲性抗蝕作用中鍍敷層本身之抗蝕性，製作有底鐵露出部的樣本，藉由乾濕反覆之複合循環試驗(CCT)，評價底鐵露出部之紅鏽產生與鍍敷減量兩者。

樣本之評價面為50mm×70mm的長方形，該區域以外之部分以帶狀片材保護。將評價面中央之1mm×50mm長方形部分以端銑刀從表面研磨0.5mm，使底鐵露出。進行端銑刀加工時，需一面冷卻加工部而實施，此係考慮到不使加工部周圍之鍍敷層中的非平衡相變化成平衡相。

使用之CCT條件為：[鹽水噴霧：35°C、5g/L-NaCl水溶液、2小時]→[乾燥：60°C、20~30%RH、4小時]→[濕潤：50°C、95%RH、2小時](各條件間之遷移時間為30分，包含於各條件內)，以上8小時為1循環，試驗期間為21循環。

CCT試驗後，首先確認評價面中央本來就露出之底鐵部分有無產生紅鏽。底鐵露出部未觀察到紅鏽產生者之犧牲性抗蝕能為「○」，可見紅鏽產生者，其相對於露出部面積之紅鏽面積率為5%以下者為「□」，產生超過5%面積之紅鏽者為「×」。接著，對於紅鏽評價後之樣本以酸洗除去腐蝕生成物，以試驗前後之質量變化來測定鍍敷層之腐蝕減少量，腐蝕減少量小於 2g/m^2 為「◎」， $2\sim 5\text{g/m}^2$ 為「○」， 5g/m^2 以上為「×」。

關於犧牲性抗蝕能為「○」之一部份鍍敷鋼材，再以端銑刀將評價面中央 $3\text{mm}\times 50\text{mm}$ 之長方形部分，從表面研磨 0.5mm 而使底鐵露出之樣本作為「犧牲性抗蝕促進試驗片」，作為另一種腐蝕試驗片。關於該「犧牲性抗蝕促進試驗片」，也進行與上述同樣的CCT試驗。在CCT試驗後，首先，確認評價面中央本來露出的底鐵部分有無產生紅鏽。底鐵露出部未觀察到紅鏽產生者之犧牲性抗蝕能為「◎◎」，可見紅鏽產生者，其相對於露出部面積之紅鏽面積率為5%以下者為「◎」。即使產生超過5%面積之紅鏽，但本來評價為「○」，故評價為「○」。

接著，對於「犧牲性抗蝕促進試驗片」，也對於紅鏽評價後之樣本以酸洗除去腐蝕生成物，依試驗前後之質量變化來測定鍍敷層之腐蝕減少量。將底鐵露出面大小為 $1\text{mm}\times 50\text{mm}$ 之樣本的腐蝕減少量設為CR1，「犧牲性抗蝕促進試驗片」之腐蝕減少量為CR2，將CR2除以CR1之值(CR2/CR1)評價為犧牲性抗蝕之腐蝕加速抑制效能。 CR2/CR1 之值若

為1.05以下為「◎」，大於1.05、1.15以下為「○」，大於1.15者表示為「□」。本來犧牲性抗蝕能就較差者為評價對象外。

5 鍍敷密著性係對於冷軋鋼板，在將鍍敷試驗片之鍍敷層向外側彎曲180°，即進行所謂0T密著折曲試驗後，以膠帶對彎曲部進行鍍敷層之剝離試驗。無剝離者為「◎」，雖有剝離情況但在彎曲部長度10mm中沒有最大長度超過0.1mm之剝離片、或最大長度0.1mm以下之剝離片為5個以下者為「○」，同樣超過0.1mm大小的剝離片有1個以上或10 0.1mm以下之剝離片超過6個者為「×」。

關於等邊山形鋼與熱軋鋼板之鍍敷密著性，不進行折曲而進行膠帶之鍍敷層剝離試驗，依照同樣的原則進行評價。亦即，無剝離者為「◎」，有剝離但在10mm×10mm之正方形區域中無超過最大長度0.1mm的剝離片、最大長度15 0.1mm以下之剝離片為5個以下者為「○」，同樣超過0.1mm大小的剝離片有1個以上或0.1mm以下之剝離片超過6個者為「×」。冷軋鋼板與等邊山型鋼或熱軋鋼板，雖無法直接比較，但可在各鋼種中進行相對比較。

20 鍍敷層之加工性係藉由180°折曲試驗時鍍敷層中未見裂痕之最大內接圓直徑，來進行評價。內接圓直徑之單位設定為板厚T，無裂痕之最大內接圓直徑為0T，即即使密著彎曲也沒有裂痕者為「◎」，最大內接圓直徑為1T～3T者為「○」，4T以上則為「×」。對於等邊山形鋼與熱軋鋼板，由於非需要該項評價的材料，因此不實施而表示為「—」。

此外，表1、表2(表1之接續)中，對於充分顯示犧牲性抗蝕效能之鋼種的一部份，具體而言為No.1～10、29、47～51及54之樣本，測定鍍敷層之非晶質體積分率。鍍敷層之非晶質體積分率在將試驗片之鍍敷層厚度5等分的位置，採取各2枚之透過電子顯微鏡用薄片，藉由使用電腦之圖像解析，分別測定視野之非晶質區域的面積率，並將全視野之非晶質區域的面積率平均值作為非晶質體積分率。

表3中顯示了上述鍍敷層中之非晶質體積分率、使用「犧牲性抗蝕促進試驗片」在嚴苛條件下的犧牲性抗蝕能(促進犧牲性抗蝕能)、及犧牲性抗蝕時之腐蝕促進抑制效能(CR2/CR1)。

表 1

	No.	鋼材	鍍敷組成[質量%]				冷卻法*1	附著量 g/m ²	DSC 放熱量 J/g	抗蝕性	犧牲性 抗蝕	密著性	必要冷速*2	加工性
			Zn	Mg	Al	其他								
本發明例	1	冷軋鋼板	69.8	—	26	0.2Cr,4Hf	A	20	5.5	○	○	◎	○	○
	2		75	—	20	5Zr	B	30	2.5	○	○	○	○	○
	3		82	—	15	3Ca	C	55	3.4	○	○	○	○	◎
	4		50	43	5	2La	B	24	1.3	◎	○	○	○	◎
	5		41	43	16		B	33	1.8	◎	○	○	○	○
	6		67	28	5		B	33	1.6	◎	○	○	○	○
	7		44	28	25	3Ce	B	33	1.5	◎	○	○	○	◎
	8		82.9	17	0.1		C	15	1.1	◎	○	○	○	○
	9		78	17	5		B	30	1.2	◎	○	○	○	○
	10		72	17	11		B	45	3.6	◎	○	○	◎	○
	11		67.8	17	15	0.2Fe	B	30	2.3	◎	○	◎	◎	○
	12		65	17	18		C	70	4.7	◎	○	○	◎	○
	13		56	17	25	2Ni	B	32	1.7	◎	○	◎	○	○
	14		41	17	42		A	15	1.4	◎	○	○	○	○
	15		87.9	12	0.1		C	20	1	◎	○	○	○	○
	16		83	12	5		C	55	3.2	◎	○	○	◎	○
	17		77	12	11		C	75	1.6	◎	○	○	◎	○
	18		68.5	12	18	1Mn,0.5Ca	B	30	5.3	◎	○	◎	◎	◎
	19		62	12	25	1Sn	C	55	1.4	◎	○	○	○	◎
	20		43	12	45		B	30	1.3	◎	○	○	○	○
	21		91.9	8	0.1		C	70	1.1	◎	○	○	◎	○
	22		89	8	3		B	45	2.2	◎	○	○	◎	○
	23		87	8	5		B	60	1.8	◎	○	○	◎	○
	24		81	8	11	0.2Si	C	70	2.5	◎	○	○	◎	◎
	25		77	8	15		B	55	4.3	◎	○	○	◎	○
	26		74	8	18		B	30	1.8	◎	○	○	○	○
	27		67	8	25		B	25	1.6	◎	○	○	○	○
	28		47	8	45	0.5Co	B	25	1.1	◎	○	◎	○	○
	29		94.9	5	0.1		C	15	1.1	◎	○	○	○	○
	30		92	5	3		B	40	1.5	◎	○	○	◎	○
	31		90	5	5		C	55	3.5	◎	○	○	◎	○
	32		88	5	7		B	30	2.8	◎	○	○	◎	○
	33		84	5	11		B	33	1.6	◎	○	○	○	○
	34		70	5	25	1Cu	B	30	1.4	◎	○	◎	○	○
	35		41	5	54		B	30	1.2	◎	○	○	○	○
	36		96.9	3	0.1		C	15	1.1	◎	○	○	○	○
	37		94	3	3		B	30	2.6	◎	○	○	◎	○
	38		92	3	5		B	45	1.8	◎	○	○	◎	○
	39		86	3	11		B	30	1.5	◎	○	○	○	○
	40		69.9	3	25	2Ni,0.1P	B	30	1.8	◎	○	◎	○	◎

表2(表1之接續)

	No.	鋼材	鍍敷組成[質量%]				冷卻法 *1	附著量 g/m ²	DSC放熱量 J/g	抗蝕性	犧牲性抗蝕	密著性	必要冷速 *2	加工性
			Zn	Mg	Al	其他								
本發明例	41	冷軋鋼板	41	3	56		B	20	1.6	◎	○	○	○	○
	42		98.9	1	0.1		B	15	1	◎	○	○	○	○
	43		94	1	5		B	20	1.5	◎	○	○	○	○
	44		88	1	11		B	30	1.7	◎	○	○	○	○
	45		43	1	56		B	34	1.3	◎	○	○	○	○
	46		36	—	59.8	0.2Cr, 4Hf	A	20	5.5	○	□	◎	○	○
	47		37	46	17		B	30	2.5	○	○	○	○	○
	48		37	51	12		C	55	3.4	○	○	○	○	○
	49		37	58	5		B	24	1.3	○	○	○	○	○
	50		65.8	28	5	1Bi, 0.2W	B	33	2.8	◎	○	◎	◎	○
	51		44	28	27	1Bi	B	42	2.2	◎	○	◎	◎	○
	52		77.5	17	5	0.5Mo	B	46	1.9	◎	○	◎	◎	○
	53		61.5	12	25	0.5W	C	75	2.1	◎	○	◎	◎	○
	54		66.5	8	25	0.5Y	B	38	2.8	◎	○	◎	◎	○
比較例	55	熱軋鋼板	87	8	5		D	150	1.5	◎	○	○	◎	—
	56	等邊山形鋼	87	8	5		E	220	1.3	◎	○	○	◎	—
	57	冷軋鋼板	85.8	3	12	0.2Si	A	90	0	◎	×	◎	×	×
	58		40.5	3	55	1.5Si	A	60	0.1	◎	×	○	×	×
比較例	59	冷軋鋼板	20	15	60	5Ca	B	45	5.2	◎	×	○	◎	○
	60	熱軋鋼板	87	8	5		F	150	0	◎	×	○	×	—

*1：A：氣體冷卻(25℃氮)；B：細霧冷卻(25℃)；C：超冷卻氣體(-150℃氮)；D：水冷；E：液態氮冷卻；F：放冷

5 *2：可達成DSC放熱量1J/g以上之冷卻法(*1)與鍍敷附著量的組合

◎：A為超過25g/m²；B為超過35g/m²；C為超過60g/m²(若為○之條件則為2J/g以上)

○：A為25g/m²以下；B為35g/m²以下；C為60g/m²以下

10 ×：DSC放熱量小於1J/g

表 3

	No.	鋼材	鍍敷組成[質量%]				冷卻法 *1	附著量 g/m ²	DSC 放熱量 J/g	非晶質 體積分率 (%)	抗蝕性	促進犧牲 抗蝕	腐蝕 加速抑制
			Zn	Mg	Al	其他							
本發明例	1	冷軋鋼板	69.8	—	26	0.2Cr, 4Hf	A	20	5.5	22	○	○	○
	2		75	—	20	5Zr	B	30	2.5	10	○	○	○
	3		82	—	15	3Ca	C	55	3.4	14	○	◎	○
	4		50	43	5	2La	B	24	1.3	5	◎	◎◎	◎
	5		41	43	16		B	33	1.8	7	◎	○	◎
	6		67	28	5		B	33	1.6	6	◎	◎	◎
	7		44	28	25	3Ce	B	33	1.5	6	◎	○	◎
	8		82.9	17	0.1		C	15	1.1	4	◎	○	□
	9		78	17	5		B	30	1.2	5	◎	◎	○
	10		72	17	11		B	45	3.6	14	◎	◎	○
	29		94.9	5	0.1		C	15	1.1	4	◎	○	□
	47		37	46	17		B	30	2.5	10	○	○	◎
	48		37	51	12		C	55	3.4	14	○	◎	◎
	49		37	58	5		B	24	1.3	5	○	◎	◎
	50		65.8	28	5	1Bi, 0.2W	B	33	2.8	11	◎	◎	◎
	51		44	28	27	1Bi	B	42	2.2	9	◎	○	◎
	54		66.5	8	25	0.5Y	B	38	2.8	11	◎	○	○

*1：A：氣體冷卻(25℃氮)；B：細霧冷卻(25℃)；C：超冷卻氣體(-150℃氮)；D：水冷；E：液態氮冷卻；F：放冷

5 如表1、表2(接續表1)所示，本發明之鋼材具有優異的抗蝕性，在鍍敷密著性、加工性、渣滓產生等各點，皆保持充分優異的性能。特別地，含有Mg：1～55質量%、Al：0.07～45質量%之本發明鋼材，在抗蝕性此點份外優異，其中，如第2圖所示之區域組成的Zn-Al-Mg平衡的本發明鋼材，由於製造所需之冷卻速度較，故即使使用細霧冷卻之冷卻也可進行製造。此外，含有選自於Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu之1種至2種以上者的密著性特別優異，而含有選自於La、Ce、Ca、Sn、P之1種至2種以上者的加工性特別優異。又，Zn在40質量%以下時，犧牲性抗蝕能可能會較差，

10

15 不過在含有Mg或Al之鍍敷即可確保充分的犧牲性抗蝕效

能。含有Bi、Mo、W、Y者，密著性與必要冷速兩者的性能皆非常優異。

非本發明鍍敷鋼材之成分範圍內、或起因於非平衡相之DSC放熱量小於1J/g者，其抗蝕性或是不足，或是即使鍍敷層本身之抗蝕性佳，但因犧牲性抗蝕效能不足，而導致底鐵露出部產生5%以上面積率之紅鏽。

如表3所示，非晶質體積分率為5%以上之本發明鋼材，較非上述本發明之鋼種可抑制犧牲性抗蝕時之促進腐蝕，其效果在(式6)~(式8)所規定之成分範圍內更為顯著。

又，Al為14質量%以下之本發明鋼材，比非上述範圍內之本發明鋼材更具優異之犧牲性抗蝕效能。

(實施例2)

將如表4、表5(接續表4)所示之表面處理鋼材，製作成板厚0.8mm的冷軋鋼板、厚度10mm且邊長為10cm之等邊山形鋼及板厚10mm之熱軋鋼板作為基材。

將冷軋鋼板切成10cm×10cm後，以RHESCA社之分批式熔融鍍敷試驗裝置進行鍍敷。鍍敷浴之溫度因應鍍敷組成，統一為鍍敷組成之熔點+50℃。藉由氣體摩擦來調整標記量，並因應需要，實施25℃之氮氣冷卻、25℃之細霧冷卻、-150℃之低溫氮氣冷卻，來調整冷卻速度。

將等邊山形鋼沿長方向切成10cm，熱軋鋼板則切成10cm×10cm的正方形，使用罐爐，進行焊劑法之濕硬焊鍍敷。並因應需要，實施水冷及液態氮冷卻。將上述鍍敷試驗片使用於以下所述之各評價試驗。

- 關於顯示非晶質形成效能之所需臨界冷速，由於形成非晶質的係鋼材表面的鍍敷層，因此不一定對應於鋼材之質量冷速。所以，藉由冷卻方法與鍍敷附著量及此時之非晶質體積分率來進行判定。因鍍敷浴之合金組成而稍微降低非晶質形成之效能，藉由冷卻方法得到50%以上之非晶質體積分率，且以氮氣冷卻 25g/m^2 以下、細霧冷卻 35g/m^2 以下、利用來自於液態氮之蒸發氣體的超低溫氮氣冷卻也為 60g/m^2 以下，但須減少鍍敷附著量者為「○」，如在上述條件下也無法達到非晶質體積分率50%者則為「×」。此外，
- 10 「○」以上之非晶質形成效能較高者，可得到50%以上之非晶質體積分率，以氮氣冷卻小於 30g/m^2 、細霧冷卻小於 45g/m^2 、藉由利用來自於液態氮之蒸發氣體的超低溫氮氣冷卻小於 80g/m^2 ，且可增加鍍敷附著量者為「◎」，氮氣冷卻 30g/m^2 以上、細霧冷卻 45g/m^2 以上、利用來自於液態氮
- 15 之蒸發氣體的超低溫氮氣冷卻為 80g/m^2 以上之條件下，也得到50%以上之非晶質體積分率者為「◎◎」。

- 以目視觀察鍍敷製造時之渣滓狀態，渣滓較多而難以進行鍍敷者為「×」，渣滓量較多不過還可進行鍍敷者為「△」，渣滓量較少而易於鍍敷製造者為「○」，渣滓非常
- 20 少而易於鍍敷製造且附著之鍍敷表面性狀也較為良好者為「◎」。

各鍍敷之附著量，藉由鍍敷層之酸溶解的質量減少量來進行測定，而鍍敷中之合金成分係藉由將鍍敷層酸溶解之溶液以ICP(感應耦合電漿發光)光譜分析來進行定量。

5 鍍敷層之非晶質體積分率係在試驗片鍍敷層厚度5等分之位置，各採取2枚之透過型電子顯微鏡用薄片，藉由使用電腦之圖像解析來分別測定各視野之非晶質區域的面積率，將全視野之非晶質領域之面積率平均值作為非晶質體積分率。

腐蝕試驗係依據如JIS-Z-2371所記載之鹽水噴霧試驗(SST)，而依鹽水濃度為10g/L之試驗進行3000小時後之腐蝕減少量進行評價。小於 2g/m^2 為「◎」， $2\sim 5\text{g/m}^2$ 為「○」， $5\sim 10\text{g/m}^2$ 為「□」，超過 10g/m^2 者為「×」。

10 鍍敷密著性係對於冷軋鋼板，在將鍍敷試驗片之鍍敷層向外側彎曲 180° ，即進行所謂OT密著折曲試驗後，以膠帶對彎曲部進行鍍敷層之剝離試驗。無剝離者為「◎」，雖有剝離情況但在彎曲部長度10mm中沒有最大長度超過0.1mm之剝離片、或最大長度0.1mm以下之剝離片為5個以下者為「○」，同樣為0.1mm以下之剝離片6個～10個者為「△」，而超過0.1mm大小的剝離片有1個以上或0.1mm以下之剝離片超過10個者為「×」。

15

關於等邊山形鋼與熱軋鋼板之鍍敷密著性，不進行折曲而進行膠帶之鍍敷層剝離試驗，依照同樣的原則進行評價。亦即，無剝離者為「◎」，有剝離但在 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 之正方形區域中無超過最大長度0.1mm的剝離片、最大長度0.1mm以下之剝離片為5個以下者為「○」，同樣為0.1mm以下之剝離片有6個～10個者為「△」，而超過0.1mm大小的剝離片有1個以上或0.1mm以下之剝離片超過10個者為

20

「×」。冷軋鋼板與等邊山型鋼或熱軋鋼板，雖無法直接比較，但可在各鋼種中進行相對比較。

- 鍍敷層之加工性係藉由 180° 折曲試驗時鍍敷層中未見裂痕之最大內接圓直徑，來進行評價。內接圓直徑之單位
- 5 設定為板厚 T ，無裂痕之最大內接圓直徑為 $0T$ ，即即使密著彎曲也沒有裂痕者為「◎」，最大內接圓直徑為 $1T$ 者為「○」， $2T\sim 3T$ 者為「△」， $4T$ 以上則為「×」。對於等邊山形鋼與熱軋鋼板，由於非需要該項評價的材料，因此不實施而表示為「—」。

表 4

	No.	鋼材	鍍敷組成質量%					附著量 g/m ²	冷卻法 * 1	非晶質 體積分率 (%)	抗蝕性	鍍敷密著性	必要冷速 *2	加工性	渣滓
			Zn	Mg	Ca	Al	其他								
本發明例	61	冷軋鋼板	42	—	55	—	3Hf	34	B	80	○	△	○	△	△
	62		44.8	—	50	—	5Zr,0.2Cr	23	A	80	○	◎	○	○	△
	63		55	10	—	—	30Zr,5La	45	B	95	○	△	◎◎	△	△
	64		41	53	6	—		90	A	100	○	△	◎◎	△	△
	65		58	37	5	—		120	A	100	○	△	◎◎	△	△
	66		55	40	—	—	5La	55	A	100	○	△	◎◎	△	△
	67		41.9	52	6	0.1		80	A	100	○	○	◎◎	○	○
	68		46.4	52	1.5	0.1		50	A	100	○	○	◎◎	○	○
	69		51.7	40	8	0.1	0.2Mn	60	A	100	○	◎	◎◎	○	○
	70		41	40	8	11		60	A	100	○	○	◎◎	○	○
	71		54.7	40	5	0.1	0.2Sn	90	A	100	○	○	◎◎	◎	○
	72		61.9	35	1.5	0.1	1Mn,0.5S _n	45	A	100	○	◎	◎◎	◎	○
	73		52.2	35	1.5	11	3Sn	50	A	100	○	○	◎◎	◎	○
	74		41.9	30	28	0.1		34	B	80	○	○	○	○	○
	75		63.9	30	6	0.1		55	C	80	○	○	○	○	○
	76		67.7	30	2	0.1	0.2La	30	A	70	○	○	◎◎	◎	○
	77		41.7	20	38	0.1	0.2Fe	50	B	60	○	◎	○	○	○
	78		41.8	20	30	7	1Ni,0.2P	30	A	70	○	◎	◎◎	◎	○
	79		59.9	20	20	0.1		40	C	80	○	○	○	○	○
	80		42	20	20	18		30	C	80	○	○	○	○	○
	81		70.9	20	9	0.1		50	C	70	◎	○	○	○	◎
	82		66	20	9	5		50	C	70	◎	○	○	○	◎
	83		60	20	9	11		50	C	70	◎	○	○	○	◎
	84		48	20	9	23		50	C	70	◎	○	○	○	◎
	85		74.7	20	5	0.1	0.2Co	45	C	70	◎	◎	○	○	◎
	86		70	20	5	5		50	C	70	◎	○	○	○	◎
	87		77.9	20	2	0.1		50	C	60	◎	○	○	○	◎
	88		41.9	14	44	0.1		50	B	90	○	○	○	○	○
	89		76.9	14	9	0.1		30	C	80	◎	○	○	○	◎
	90		42	14	9	35		25	C	80	○	○	○	○	○
	91		80.9	14	5	0.1		30	C	80	◎	○	○	○	◎
	92		78	14	5	3		40	C	70	◎	○	○	○	◎
	93		76	14	5	5		45	C	65	◎	○	○	○	◎
	94		83.9	14	2	0.1		60	C	70	◎	○	○	○	◎
	95		42	8	42	8		50	B	90	○	○	○	○	○
	96		56	8	30	5	1Ni	60	B	90	○	◎	○	○	○
	97		73.9	8	18	0.1		50	B	70	○	○	○	○	○
	98		82.9	8	9	0.1		60	C	90	◎	○	○	○	◎
	99		80	8	9	3		35	C	80	◎	○	○	○	◎
	100		86.9	8	5	0.1		40	C	80	◎	○	○	○	◎

表5(接續表4)

	No.	鋼材	鍍敷組成質量%					附著量 g/m ²	冷卻法 * 1	非晶質體積分率 (%)	抗蝕性	鍍敷密著性	必要速冷 *2	加工性	渣滓
			Zn	Mg	Ca	Al	其他								
本發明例	101	冷軋鋼板	89.9	8	2	0.1		45	C	70	◎	○	○	○	◎
	102		87.9	3	9	0.1		45	C	90	◎	○	○	○	◎
	103		85	3	9	3		40	C	80	◎	○	○	○	◎
	104		82.7	3	9	5	0.3Cu	40	C	70	◎	◎	○	○	◎
	105		91.9	3	5	0.1		35	C	70	◎	○	○	○	◎
	106		88.8	3	5	3	0.2La	30	A	60	◎	○	◎◎	◎	◎
	107		93.9	3	3	0.1		35	C	60	◎	○	○	○	◎
	108		55.4	1.5	43	0.1		30	B	80	○	○	○	○	○
	109		50.3	1.5	43	5	0.2Sn	60	A	80	○	○	◎◎	◎	○
	110		89.4	1.5	9	0.1		35	C	80	◎	○	○	○	◎
	111		86.5	1.5	9	3		40	C	70	◎	○	○	○	◎
	112		93.4	1.5	5	0.1		40	C	60	◎	○	○	○	◎
	113		35.5	46	15	—	3.5Hf	50	B	100	□	△	◎◎	△	○
	114		36	58	6	—		90	C	100	□	△	◎◎	△	○
	115		35.9	58	6	0.1		40	B	100	□	○	◎	○	○
	116		38.9	56	5	0.1		75	C	100	□	○	◎	○	○
	117		38	56	5	1		40	B	100	□	○	◎	○	○
	118		57	27	8	8		70	C	100	○	○	◎	○	○
	119		59	31	1.5	8.5		65	C	100	○	○	◎	○	○
	120		41	51	6	—	2Bi	45	A	100	○	○	◎◎	○	○
	121		40.9	52	6	0.1	1Mo	40	A	100	○	◎	◎◎	○	○
	122		41.4	30	28	0.1	0.5W	85	C	80	○	◎	◎◎	○	○
	123		63.4	30	6	0.1	0.5V	50	B	80	○	◎	◎◎	○	○
	124		58.9	20	20	0.1	1Ti	90	C	80	○	◎	◎◎	○	○
	125		41.5	20	20	18	0.5Si	90	C	80	○	◎	◎◎	○	○
	126		68.9	20	9	0.1	2Ag	95	C	70	◎	◎	◎◎	○	◎
	127		59.5	20	9	11	0.5Y	55	B	70	◎	◎	◎◎	○	◎
	128	熱軋鋼板	51.7	40	8	0.1	0.2Mn	150	D	100	○	◎	◎◎	—	○
	129	等邊山形鋼	55.7	38	6	0.1	0.2Ni	220	E	100	○	◎	◎◎	—	○
比較例	130	冷軋鋼板	84.5	3	0.5	12		55	A	0	x	△	x	x	○
	131		97.5	0.5	2	0.1		60	A	0	x	△	x	x	△
	132		43.5	—	—	55	1.5Si	60	A	0	○	○	x	x	○
	133		30.5	8.5	61	—		100	A	100	x	x	◎◎	x	x

*1：A：氣體冷卻(25°C 氮)；B：細霧冷卻(25°C)；C：超冷卻氣體(-150°C 氮)；D：水冷；E：液態氮冷卻

*2：可達成非晶質體積分率50%以上之冷卻法(*1)與鍍敷附著量的組合

5 ◎◎：A為30g/m²以上；B為45g/m²以上；C為80g/m²以上

◎：A為25～30g/m²；B為35～45g/m²；C為60～80g/m²

○：A為25g/m²以下；B為35g/m²以下；C為60g/m²以下

×：○之條件下的非晶質體積分率也為50%以下

10 如表4、表5(表4之接續)所示，本發明鋼材具有優異之抗蝕性，在鍍敷密著性、加工性、渣滓發生等點也可保持充分優異的性能。特別地，若使Mg與Ca之含量合計為5質量%以上，且Mg為1～55質量%、Ca為1～45質量%、Al為0.07～45質量%之本發明鋼材，鍍敷密著性及加工性之點份

15 外優異，其中，Mg為1～25質量%、Ca為1～10質量%、Al為0.07～25質量%者，在抗蝕性此點份外優異。或者，Mg為25～60質量%，其中又指定為34～55質量%的範圍、使Ca為1～10質量%、Al為0.07～25質量%者，在本發明鋼材中，抗蝕性雖然相同優異，但非晶質形成效能特別高，並可藉

20 由廉價之冷卻裝置來有效率地製造附著量大的鍍敷鋼材。此外，含有選自於Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu之1種至2種以上者，密著性特別優異，而含有選自於La、Sn、P之1種至2種以上者，其加工性特別優異。又，含有選自於Bi、Mo、W、Si、Ti、V、Ag、Y之1種至2種以上者，密著性與非晶

質形成效能兩者之性能皆能提升。

而非本發明鍍敷鋼材之成分範圍內、或非晶質體積分率較小的比較鋼材，或者抗蝕性較為不足，或是即使抗蝕性佳，其加工性也較差。

5 產業上利用之可能性

本發明之高抗蝕性熔融Zn系鍍敷鋼材可藉由習知之熔融鍍敷製程而進行製造，並且，可同時保持高抗蝕性，又具有優異的犧牲性抗蝕效能。又，含有非晶質相之本發明鋼材，也較結晶性之熔融鍍敷具有優異抗蝕性、加工性，

10 可廣泛地適用於汽車、建築、住宅等，可同時保持與習知技術相同的製造性，並且提升構件的壽命，有助於有效利用資源、減少環境負荷、以及降低維修的勞力與成本等。

【圖式簡單說明】

第1圖係顯示因非平衡相而產生之DSC放熱峰及計算
15 放熱量之面積的圖。

第2圖係舉例顯示申請專利範圍第5項之組成範圍之Zn-Mg-Al三元系之情況的圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---------------------|------------------------------------|
| 1...起因於非平衡相之放熱峰 | 6...(Al之質量%)=2x(Mg之質量%) |
| 2...以起因於非平衡相之放熱峰 | 的線 |
| 3...熔點之吸熱峰 | 7...(Al之質量%)=1.24x(Mg之質量%)-12.32的線 |
| 4...(Zn之質量%)=94.3的線 | 8...申請專利範圍第5項之組成範圍(Zn-Mg-Al三元系之時) |
| 5...(Al之質量%)=0.08的線 | |

101 年 11 月 6 日修(更)正替換頁

十、申請專利範圍：

1. 一種高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其特徵在於具有：含有 35 質量%以上之 Zn、20~60 質量%之 Mg 及 0.07~27 質量%之 Al 的合金鍍層，且該合金鍍層含有示差掃描熱量測定之放熱量為 1J/g 以上的非平衡相者。
5
2. 如申請專利範圍第 1 項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層以質量%計，含有 Zn：40% 以上、Mg：20~45%、及 Al：0.07~27%。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其更含有選自 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 及 Cu 中之 1
10 種至 2 種以上元素以作為前述合金鍍層中之成分，且以質量%計合計為 0.1~10%。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其更含有選自 Bi、Mo、W 及 Y 中之 1 種至 2 種以上
15 元素以作為前述合金鍍層中之成分，且以質量%計合計為 0.1~10%。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其更於前述合金鍍層中以質量%計含有：0.1~10% 之 La、0.1~10% 之 Ce、0.1%~10% 之 Ca、0.1%~
20 10% 之 Sn、0.005%~2% 之 P 及 0.02%~7% 之 Si 中的 1 種以上。
6. 如申請專利範圍第 1 項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層含有體積分率 5% 以上之非晶質相。

7. 如申請專利範圍第6項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層含有Al、Mg，且Zn、Al、Mg之含量滿足以下(式6)～(式8)之關係：

$$35 \leq \text{Zn}\% \leq 75 \quad \dots(\text{式}6)$$

5 $0.08 \leq \text{Al}\% \leq 25 \quad \dots(\text{式}7)$

$$22 \leq \text{Mg}\% \leq 60 \quad \dots(\text{式}8)$$

但，元素名%係指：該元素以質量%計之含量。

8. 如申請專利範圍第6或7項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層更含有Ca、Y及La中之1種以上，且以質量%計合計為0.1～10%。
- 10

9. 如申請專利範圍第6～7項中任一項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層之Al含量為14質量%以下。

10. 如申請專利範圍第1項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層中之體積分率50%以上係非晶質相。
- 15

11. 如申請專利範圍第10項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其中前述合金鍍層以質量%計含有Zn：35～60%、Mg：25～60%、Ca：1～10%及Al：0.07～25%，且剩餘部分為無法避免之雜質。
- 20

12. 一種高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其特徵在於具有合金鍍層，該合金鍍層含有40質量%以上之Zn、20～55質量%之Mg、1～38質量%之Ca及0.07～23質量%之Al，Mg與Ca之合計含量為5%以上，剩餘部分則為無法避免

之雜質；並且，該合金鍍層中之體積分率 50% 以上為非晶質相。

5 13. 一種高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其特徵在於具有合金鍍層，且該合金鍍層以質量%計含有 Zn：40% 以上、Mg：17~25%、Ca：1~10% 及 Al：0.07~25%，且 Mg 與 Ca 之含量合計為 5% 以上，剩餘部分為無法避免之雜質；並且，該合金鍍層中之體積分率 50% 以上為非晶質相。

10 14. 一種高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其特徵在於具有合金鍍層，該合金鍍層以質量%計含有 Zn：40~60%、Mg：34~55%、Ca：1~10% 及 Al：0.07~25%，且剩餘部分為無法避免之雜質；並且，該合金鍍層中之體積分率 50% 以上為非晶質相。

15 15. 如申請專利範圍第 10~14 項中任一項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其更含有選自 Cr、Mn、Fe、Co、Ni 及 Cu 之中 1 種至 2 種以上元素以作為前述合金鍍層中之成分，且合計為 0.1~10 質量%。

20 16. 如申請專利範圍第 10~14 項中任一項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其更含有選自於 Bi、Mo、W、Si、Ti、V、Ag 及 Y 之 1 種至 2 種以上元素來作為前述合金鍍層中之成分，且合計為 0.1~10 質量%。

17. 如申請專利範圍第 10~14 項中任一項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其更於前述合金鍍層中以質量%計含有選自 0.1~10% 之 La、0.1~10% 之 Sn 及 0.005~2% 之

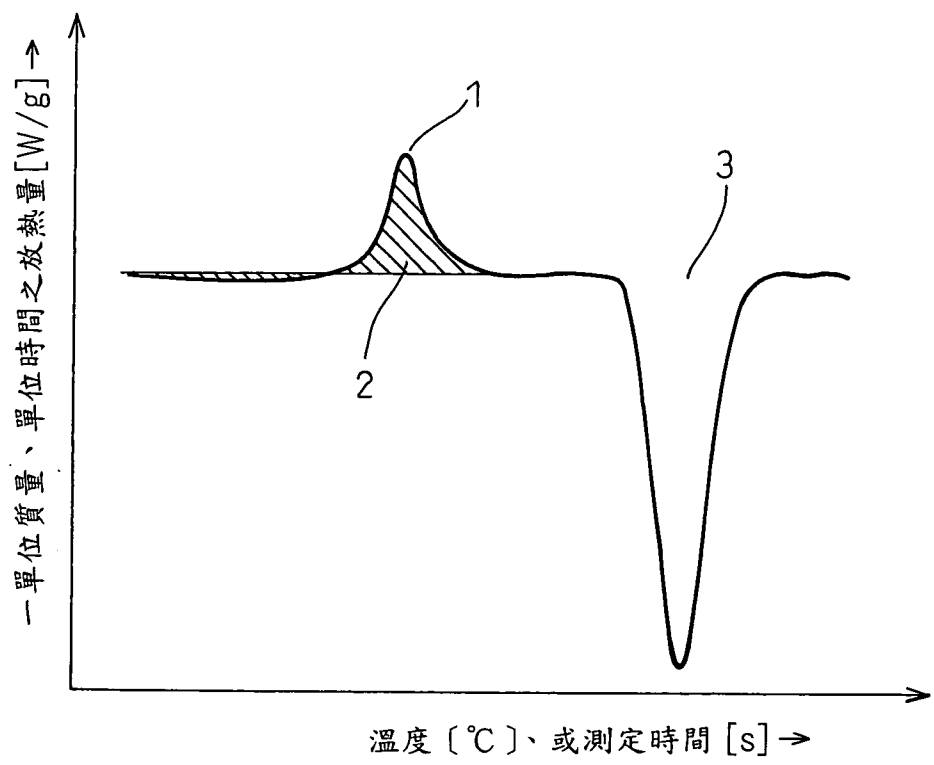
P 的 1 種以上。

101 年 11 月 6 日修(更)正替換頁

18. 如申請專利範圍第 1、2、6、7 及 10～14 項中任一項之高抗蝕性熔融鋅系合金鍍敷鋼材，其係於鋼材之至少一部分表面具有前述合金鍍層者。

1/2

第 1 圖



2/2

第 2 圖

