

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：97109310

※ 申請日期：97.3.17

※IPC 分類：C23C 2/04 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鎂基合金鍍敷鋼材

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)

嶋宏 / SHIMA, HIROSHI

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 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 德田公平 / TOKUDA, KOHEI

2. 能勢幸一 / NOSE, KOICHI

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 / JAPAN

2. 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、 2007/03/15、 2007-066740
2. 日本、 2007/09/19、 2007-242561

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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係關於具有高鎂組成之合金(鎂基合金)鍍敷層
5 之鎂基合金鍍敷鋼材。

【先前技術】

發明背景

作為熔融金屬鍍敷鋼材之熔融鋅系鍍敷鋼材，被廣泛
使用於汽車、建材、家電等領域。為確保長期之防鏽效果，
10 一般進行有高附著量之鍍敷。

其原因為，鍍鋅除了鍍敷層本身之腐蝕速度比肥粒鐵
鋼材慢外，且肥粒鐵露出之處，腐蝕電位較低之鋅亦對鋼
材發揮犧牲防蝕能力。

此等耐蝕及防蝕效果，因為係藉由消耗鋅而獲得，故
15 每單位面積的鋅量越多，可越長時間保持耐蝕及防蝕效果。

另一方面，鋅附著量變多時，有加工性、焊接性等本
來鋼材所必要的特性劣化之傾向。因此，於鍍鋅中，期望
謀求以較少之附著量，能發揮高耐蝕性。

又，近年來，鋅資源枯竭成為一問題，亦有為了減少
20 鋅之使用量而謀求以低附著量具有高耐蝕性之鍍鋅。

為以低附著量之鍍鋅能得到充分之耐蝕性，至今已有
許多嘗試於鍍鋅中添加合金元素，以提高耐蝕性之試驗。
實際上，鍍鋅鎳系合金、鍍鋅鐵系合金等係以汽車用鋼板
為中心被廣泛使用。鍍鋅鋁系合金亦以建材為中心被廣泛

使用。

特別是於鍍鋅鋁系合金中，為進一步提高耐蝕性，開發出有添加鎂或矽之方法。例如日本特開2002-60978號公報中所揭示之耐蝕性優異之鋼的合金鍍敷層，係以質量%計，含有1~50%之鋁、0.1~20%之鎂。

又，於日本特開2005-82834號公報中所揭示之鍍鋅鎂系合金中，合金鍍敷層以質量%計，含有0.05~3%之鎂，藉此可得到耐蝕性。於此等先前技術中，鍍敷層之鎂含量以質量%計，最多在20%左右。

如此於先前技術中，將鎂含量抑制於低之理由主要有三個。

第一理由係，高濃度添加鎂時，使鍍敷浴之熔點上升之可能性變高，且鍍敷後亦容易生成讓加工性劣化之金屬間化合物。

於鋅浴中添加鎂時，以質量%計，至3%左右可較容易熔解。其原因為，添加之鎂形成 $MgZn_2$ (金屬間化合物)，此 $MgZn_2$ 與Zn成為共晶，使熔點下降。

然而，若添加超過3%之鎂，則 $MgZn_2$ 之生成量變多，因為自共晶組成脫離，故鍍敷浴之熔點急遽上升，鍍敷浴之黏性變高。

進而，鎂之添加量接近20%時，添加之鎂成為不熔解物，熔渣之產生量增大。鎂高濃度積集於鍍敷浴表面之熔渣中，藉由環境氣氛於浴表面起火，不易進行鍍敷。

又，以10%以上高濃度添加鎂時，於凝固後之合金鍍

敷層中會大量生成金屬間化合物及合金層。

存在於合金鍍敷層中之金屬間化合物、及形成於鋼板與鍍敷層之界面之合金層，因為缺乏塑性變形能，故製成含有高濃度鎂之鍍敷浴組成時，會形成缺乏加工性之鍍敷層，鍍敷層之破裂及與鋼板產生剝離之問題變得顯著。

由上述可形成鍍敷之條件及鍍敷層之加工性問題，至今鎂添加量以質量%計，被限制於20%前後。

將鎂含量抑制於低之第二理由，係鎂缺乏與鐵之反應性。鎂與鐵不形成金屬間化合物，完全不固溶鐵(例如日本金屬學會誌，第59卷第3號(1995)，p.284-289)。

又，由於鎂易氧化，故鎂之氧化皮膜使與鐵之親和性變差，密著性劣化。

即使鋅鎂系合金鍍敷或鋅鎂鋁系合金鍍敷，亦因添加之鎂，鋅及鋁之活性變小，抑制對鍍敷層與鐵之密著性有幫助之鋅鐵合金層或鋁鐵合金層之形成。

其結果，於鋅鎂系合金鍍敷中，鎂之濃度越高，越難確保密著性，於加工時鍍敷層容易剝離等等，僅能製作出材料特性劣化之合金鍍敷鋼材。

將鎂含量抑制於低之第三理由，係含有高濃度鎂之鍍敷組成，其耐蝕性變差。

因為鎂於實用金屬中係最容易氧化者，故即使製作鎂濃度以質量%計為50%以上之合金鍍敷，亦會氧化，耐蝕性差，實用性差。

由上述理由，具有含有高濃度鎂之熔融鍍鋅層之鋼

材，於製造、性能方面存在問題，至今尚未存在。

再者，於日本特開平8-13186號公報中揭示一種以電鍍製造具有含有35質量%以上鎂之鋅鎂合金鍍敷層之鍍敷鋼板的方法。

5 至今製造具有含有高濃度鎂之鋅鎂合金鍍敷層之鋼材的方法，皆係使用熔融鹽或非水溶劑之電鍍法等無效率方法，使用效率性優異之熔融鍍敷法之製造方法尚未提出。

又，於「日新製鋼技報No.78(1998),18-27」中揭示一種利用鎂之低熔點及高蒸氣壓，使用蒸鍍法製造鋅鎂鍍敷
10 鋼板之方法。

根據此製造方法，雖然亦可製造具有含有高濃度鎂之鍍敷層之鍍敷鋼板，但必須按鋅→鎂→鋅之順序進行蒸鍍，與熔融鍍敷法相比係無效率的製造方法。

又，以「日新製鋼技報No.78(1998),18-27」中揭示之
15 製造方法製造之鋅鎂鍍敷鋼板之鍍敷層之鎂濃度，係11~13質量%，並未對含有高濃度鎂之鎂鋅合金鍍敷層進行檢討，關於其性能亦無任何揭示。

至今所揭示之熔融鍍敷鋼材之鍍敷層之鎂含量，以質量%計，最多至20%為止，此領域之研究幾乎限制在鎂20%
20 以下之範圍。

至今，實際情況係含有高濃度鎂之熔融鍍敷連作為研究對象都沒有，因此，含有高濃度鎂之熔融鍍敷層之特性亦至今都未明白。

【發明內容】

發明概要

本發明之目的係提供一種於熔融金屬系合金鍍敷鋼材中，具有含有高濃度鎂、且兼具密著性及耐蝕性之熔融鎂鋅系合金鍍敷層之鍍敷鋼材。

5 本發明者們對於熔融鍍鋅中添加高濃度鎂，作為獲得高耐蝕性之方法進行檢討。

其結果發現，於包含高濃度鎂之鎂基鋅系鍍敷浴中，若將浴組成設定於特定之組成範圍，可使熔融鍍敷浴之熔點於鎂起火點以下，且可減低鍍敷浴之黏性及熔渣之產生
10 量，可製造具有熔融鎂基合金鍍敷層之鍍敷鋼材。再者，「鎂基鋅」以下有時記載為「鎂鋅」。

然後，調查此鎂鋅系合金鍍敷層之物性及剖面構造，結果發現，於低鎂合金鍍敷中會抑制對鍍敷密著性有幫助之鋅鐵合金層等之生成，但含有高濃度鎂時，若鋅某程度
15 地存在於鍍敷層中，則鐵自母材擴散至鍍敷層中，可確保密著性。

進而，發現若預先於鋼板預鍍敷Ni、Cu、Sn等金屬皮膜，則鎂基鋅系合金鍍敷層與鋼板之密著性進一步提高。

又，亦發現於本發明之組成範圍之一部分中，於實用的冷卻速度下可形成非晶質相，非晶質相以體積分率成為
20 5%以上時，可抑制鍍敷層剝離、成為破裂起點之缺陷及金屬間化合物之不良影響。

再者，發現與先前之熔融鍍鋅層相比，本發明之鎂基合金鍍敷層之耐蝕性係優異，且藉由非晶質化，依照使用

條件的不同，與相同組成之僅具有結晶相之鍍敷層相比，耐蝕性進一步提升。

鍍敷層即使係非晶質之結晶相之情形，於本發明之組成範圍之一部分中，於實用的冷卻速度下可將室溫之平衡狀態下不存在之高溫穩定相直接冷凍至室溫。

然後，發現含有該高溫穩定相之鍍敷層，因為具有極優異之耐蝕性及犧牲防蝕能，故可作為先前未存在之高耐蝕及高犧牲防蝕能鍍敷層加以利用。

於鋼板表面形成含有非晶質相、高溫穩定相等非平衡相之鍍敷層之困難點在於，熔融鍍敷後，必須以較大的冷卻速度冷卻鍍敷層。

本發明者們係以於鋼板表面容易形成含有該非平衡相之熔融鎂鋅系合金鍍敷層為目標，對分離熔融鍍敷處理及冷卻處理進行檢討。

其結果，終完成以下一連串之熱處理，即實施鍍敷後，將自然放冷之熔融鎂鋅系合金鍍敷鋼板進行再加熱，然後急速冷卻(以下有時將此再加熱-急速冷卻稱為「再加熱急冷」)。

通常，將具有含有鋁或鋅之熔融鍍敷層之鍍敷鋼材於鍍敷後進行再加熱時，自鍍敷鋼材供給之鐵與鍍敷層中之鋁及/或鋅形成金屬間化合物(合金)層(以下有時將此形成稱為「合金化」)。

然而，本發明者們發現，於本發明之熔融鎂鋅系合金鍍敷層中，藉由於特定之組成範圍下，進行特定溫度控制

之再加熱急冷，可抑制鐵與鋁之合金化及鐵與鋅之合金化。

即，於特定之組成範圍下，可一面抑制合金化，一面使鍍敷層再熔融，若利用此，即使係不具有通常之超急冷設備之鍍敷線，亦可首先以緩冷卻製作具有平衡相之熔融
5 鎂鋅系合金鍍敷之鍍敷鋼材，然後以線外或線上將該鋼材再加熱急冷，製造具有非平衡相之熔融鍍敷層之鍍敷鋼板。

即，藉由將為得到非平衡相所必要的急冷處理自熔融鍍敷部分分離，可於鋼材容易形成含有非晶質相、高溫穩定相之非平衡相之熔融鎂鋅系合金鍍敷層。

10 本發明係基於上述發現而完成者，其主旨如下所述。

(1) 一種鎂基合金鍍敷鋼材，其特徵在於具有熔融鎂基合金鍍敷層。

(2) 一種鎂基合金鍍敷鋼材，其特徵在於具有含有15原子%以上、小於45原子%之Zn之熔融鎂基合金鍍敷層。

15 (3) 一種鎂基合金鍍敷鋼材，其特徵在於具有熔融鎂基合金鍍敷層，該熔融鎂基合金鍍敷層含有15原子%以上、小於45原子%之Zn，更含有合計0.03~5原子%之選自元素群A：Si、Ti、Cr、Cu、Fe、Ni、Zr、Nb、Mo及Ag中之一種或二種以上元素。

20 (4) 一種鎂基合金鍍敷鋼材，其特徵在於具有熔融鎂基合金鍍敷層，該熔融鎂基合金鍍敷層含有15原子%以上之Zn、及超過35原子%之Mg，更含有合計0.03~15原子%之選自元素群B：Al、Ca、Y及La中之一種或二種以上元素。

(5) 一種鎂基合金鍍敷鋼材，其特徵在於具有熔融鎂基

合金鍍數層，該熔融鎂基合金鍍數層含有15原子%以上之Zn、及超過35原子%之Mg，進而於(B1)Mg超過55原子%時，含有合計0.03~15原子%之選自元素群B：Al、Ca、Y及La中之一種或二種以上元素；於(B2)Mg係55原子%以下時，
5 含有合計2~15原子%之選自元素群B：Al、Ca、Y及La中之一種或二種以上元素。

(6) 如前述(4)或(5)之鎂基合金鍍數鋼材，其中前述熔融鎂基合金鍍數層含有85原子%以下之Mg。

(7) 如前述(4)或(5)之鎂基合金鍍數鋼材，其中前述熔
10 融鎂基合金鍍數層含有55~85原子%以下之Mg。

(8) 如前述(4)~(7)中任一項之鎂基合金鍍數鋼材，其中前述熔融鎂基合金鍍數層更含有合計0.03~5原子%之選自元素群A：Si、Ti、Cr、Cu、Fe、Ni、Zr、Nb、Mo及Ag中之一種或二種以上元素。

(9) 如前述(1)~(8)中任一項之鎂基合金鍍數鋼材，其中
15 前述熔融鎂基合金鍍數層含有15原子%以上、小於45原子%之Zn，且以體積分率計，含有5%以上之非晶質相。

(10) 一種鎂基合金鍍數鋼材，其特徵在於具有熔融鎂基合金鍍數層，該熔融鎂基合金鍍數層含有15原子%以上、
20 小於44.97原子%之Zn，更含有選自元素群A：Si、Ti、Cr、Cu、Fe、Ni、Zr、Nb、Mo及Ag、及元素群B'：Ca、Y及La之集合元素群中之一種或二種以上元素，元素群A之元素合計為0.03~5原子%且元素群B'之元素合計為0.03~15原子%(其中，該合計為0.03~小於5原子%時，使Mg超過55原子

%，5~15原子%時，使Zn小於40原子%)；且以體積分率計，含有5%以上之非晶質相。

(11)如前述(1)~(8)中任一項之鎂基合金鍍敷鋼材，其中前述熔融鎂基合金鍍敷層，以X射線強度比計，含有10%以上之金屬間化合物 Zn_3Mg_7 ，前述X射線強度比係 Zn_3Mg_7 之繞射峰強度(但是，以繞射面間隔計，0.233nm之繞射峰除外)佔以繞射面間隔計，出現於0.1089~1.766nm之所有繞射峰強度(但是，以繞射面間隔計，0.233nm之繞射峰除外)之總和中之比例。

(12)一種鎂基合金鍍敷鋼材，其特徵在於具有熔融鎂基合金鍍敷層，該熔融鎂基合金鍍敷層含有20原子%以上之Zn、及50原子%以上、75原子%以下之Mg，更含有合計0.03~12原子%之選自元素群B：Al、Ca、Y及La中之一種或二種以上元素(其中，該合計為1~12原子%時，含有1原子%以上之Al)，且含有所需量之金屬間化合物 Zn_3Mg_7 。

(13)如前述(1)~(8)中任一項之鎂基合金鍍敷鋼材，其中前述熔融鎂基合金鍍敷層含有非平衡相，該非平衡相係將該鍍敷層於鎂基合金鍍敷之熔點~(鎂基合金鍍敷之熔點+100°C)之溫度下保持1分鐘以下後，進行急冷而獲得。

(14)如前述(13)之鎂基合金鍍敷鋼材，其中前述非平衡相係非晶質相及金屬間化合物 Zn_3Mg_7 中之任一者或兩者。

(15)如前述(13)或(14)之鎂基合金鍍敷鋼材，其中前述急冷係水冷或噴霧水冷。

(16)如前述(1)~(15)中任一項之鎂基合金鍍敷鋼材，其

中於前述熔融鎂基合金鍍敷層與鋼材之界面具有預鍍敷層，該預鍍敷層係由選自Ni、Cu、Sn、Cr、Co及Ag中之一種或二種以上元素構成。

(17)如前述(1)~(16)中任一項之鎂基合金鍍敷鋼材，其中前述熔融鎂基合金鍍敷層之剩餘部分，除了Mg外，含有不可避免之雜質。

本發明(鎂基合金鍍敷鋼材)，因為可以通常之熔融鍍敷處理製造，故泛用性及經濟性優異。

然後，本發明之熔融鎂鋅合金鍍敷層，雖然抑制鋅之濃度，但耐蝕性比先前之熔融鋅系鍍敷層優異，故對鋅資源之節約有所貢獻。

又，本發明之熔融鎂基合金鍍敷層，不僅耐蝕性優異，加工性亦良好，故本發明係可於汽車、建材、家電領域中作為構造構件或機器構件而廣泛利用。

15 圖式簡單說明

第1圖係顯示藉由Al、Ca、Y及/或La之添加，熔點成為580°C以下之組成區域之圖。

第2圖係顯示藉由Al、Ca、Y及/或La之添加，熔點成為520°C以下之組成區域之圖。

20 第3圖係顯示能獲得非晶質相之組成區域之圖。

第4圖係顯示二元系Mg-Zn狀態圖。

第5圖係顯示能獲得 Zn_3Mg_7 之組成區域之圖。

第6圖係顯示Mg-25原子%Zn-5原子%Ca鍍敷層(結晶相)之截面組織之圖。

第7圖係顯示Mg-25原子%Zn-5原子%Ca鍍敷層(非晶質相)之截面組織之圖。

第8圖係顯示Mg-25原子%Zn-5原子%Ca鍍敷層(非晶質相)之X射線繞射像之圖。

5 第9圖係顯示Mg-25原子%Zn-5原子%Ca鍍敷層(非晶質相)之界面附近之FE-TEM像(明視野像)之圖。

第10圖係顯示第9圖所示之FE-TEM像中之十字點中之藉由EDX之元素分析結果圖。

第11圖係顯示第9圖所示之FE-TEM像中之十字點中之
10 電子束繞射像圖。

第12圖係顯示表9中No.16之Mg-25原子%Zn-5原子%Ca-4原子%Al鍍敷層(非晶質相、 Zn_3Mg_7)之X射線繞射像圖。

第13圖係顯示表9中No.3之Mg-27原子%Zn-1原子
15 %Ca-6原子%Al鍍敷層(Zn_3Mg_7)之X射線繞射像圖。

第14圖係顯示表9中No.3之Mg-27原子%Zn-1原子%Ca-6原子%Al鍍敷層之X射線繞射像(圖中10)、同No.6之Mg-27原子%Zn-1原子%Ca-8原子%Al鍍敷層之X射線繞射像(圖中11)、同No.7之Mg-27原子%Zn-1原子%Ca-10原子
20 %Al鍍敷層之X射線繞射像(圖中12)及同No.8之Mg-27原子%Zn-1原子%Ca-13原子%Al鍍敷層之X射線繞射像(圖中13)之圖。

第15圖係顯示複合循環腐蝕試驗之態樣之圖。

第16圖係顯示本發明試驗材及比較試驗材之複合循環

腐蝕試驗結果之腐蝕外觀之圖。

第17圖係顯示比較試驗材1之鋼板截面中之腐蝕進行態樣之圖。

5 第18圖係顯示比較試驗材2之鋼板截面中之腐蝕進行態樣之圖。

第19圖係顯示本發明試驗材1之鋼板截面中之腐蝕進行態樣(至21循環)之圖。

第20圖係顯示本發明試驗材1之鋼板截面中之腐蝕進行態樣(21循環以後、至56循環)之圖。

10 第21圖係顯示本發明試驗材2之鋼板截面中之腐蝕進行態樣(至21循環)之圖。

第22圖係顯示本發明試驗材2之鋼板截面中之腐蝕進行態樣(21循環以後、至56循環)之圖。

15 第23圖係顯示以EPMA觀察本發明試驗材1於42循環生成之腐蝕生成物之截面之結果圖。

第24圖係顯示以EPMA觀察本發明試驗材2於42循環生成之腐蝕生成物之截面之結果圖。

第25圖係顯示Al-Mg合金之狀態圖。

第26圖係顯示Cu-Mg合金之狀態圖。

20 第27圖係顯示Ni-Mg合金之狀態圖。

【實施方式】

用以實施發明之最佳形態

以下詳細說明本發明。

本來鎂係非常難藉由熔融鍍敷法附著於鋼材上之金

屬。其原因為(i)鎂與鐵幾乎不反應，且(ii)鎂幾乎不固溶於鐵(即使固溶亦係10ppm左右)之元素間親和性差。

因此，相反地利用親和性差，可以直接使用鋼材作為溶解鎂之“坩堝”之材料。即，於鎂之溶解上使用鋼製之“坩堝”時，“坩堝”不會受到損傷，可保持熔融鎂。

由以上理由，與鎂之於熔點容易起火之活性性質相輔，無法藉由熔融鍍敷法於鋼材形成鎂之鍍敷層及含有高濃度鎂之鎂基合金(例如鎂基鋅系合金)之鍍敷層。

然而，鎂係腐蝕電位低，對鋼材之犧牲防蝕效果非常優異之金屬。本發明者們著眼於此優點，就藉由熔融鍍敷法於鋼材表面形成含有高濃度鎂之鎂基合金(例如鎂基鋅系合金)之鍍敷層之方法專心致力於研究。其結果發現：

(x)使用於鎂中添加所需量鋅之鎂基鋅系合金之鍍敷浴，對鋼材實施鍍敷時，於鋼板表面可形成與鋼材之密著性優異之鎂基鋅系合金鍍敷層。

再者，以下之「合金鍍敷層」及「鍍敷層」，沒有特別說明時，分別係指「由結晶相構成之合金鍍敷層」及「由結晶相構成之鍍敷層」。

於本發明之鎂基合金鍍敷層之形成方法中，基於上述發現(x)，採用於鎂添加鋅之方法。即，於本發明中，「於鎂添加鋅」之添加方法係成為本發明之基礎。

藉由於鋅中添加高濃度鎂之先前方法欲形成本發明之鎂基合金鍍敷層時，伴隨著鎂添加量之增加，如前所述MgZn₂之生成量增加，鍍敷浴之熔點上升，鍍敷之黏性上

升。鎂朝鋅之熔解在某濃度變得無法進行，無法熔解之鎂於大氣中起火。

另一方面，如本發明之添加方法般，於鎂中添加鋅時，不會引起前述現象。於鎂中添加鋅之方法至今並沒有被研究過，但本發明者們經致力研究，結果發現於鎂中添加鋅之添加方法。

於鎂中添加鋅時，因為(Mg：70原子%-Zn：30原子%)係共晶組成，故鋅之添加量增加時，鍍敷浴之黏性降低。

顯示與Zn-Mg系狀態圖類似之狀態圖之鎂合金，有Al-Mg合金、Cu-Mg合金及Ni-Mg合金。為供參考，於第25圖顯示Al-Mg合金之狀態圖，於第26圖顯示Cu-Mg合金之狀態圖，於第27圖顯示Ni-Mg合金之狀態圖。

由此等圖可知，添加10~30原子%之Al、Cu或Ni時，與Mg形成共晶。共晶組成係與Mg-Zn合金之共晶組成之原子比不同，但Al、Cu及Ni係與Zn具有相同功能之元素，本發明者們正考慮中。

至今，無法於鋅中添加高濃度鎂之理由係於添加鎂時會生成金屬間化合物： $MgZn_2$ ，而成為問題，但於本發明中為避免生成 $MgZn_2$ ，採用於鎂中添加鋅之方法，而可於鋼材表面形成含有高濃度鎂之鎂基鋅系合金鍍層。

於鎂中較簡單地添加鋅，首先於氫氣氣氛中製作少量之高鎂鋅鑄錠。將該鑄錠於大氣中熔解，以不大幅遠離共晶組成(Mg：70原子%、Zn：30原子%)之方式，交互地添加鎂與鋅，增加熔解量。

共晶組成之鎂鋅合金因為於350°C附近熔解，故可避免鎂之起火(起火點560°C)。於大氣中之鎂之熔解，因為伴隨著起火及爆發之危險，故宜盡可能地於氫氣氣氛中等之惰性氣氛下熔解。然而，由於目標之鎂鋅合金之量較多而無法於氫氣氣氛中製作全部目標量之鎂鋅合金時，如上所述，宜採用於氫氣氣氛中僅製作成為種之合金，之後於大氣中交互添加鎂與鋅之方法。

再者，為抑制鎂起火及生成黑色氧化物，可於鎂中添加鋅之同時，添加鈣。藉由鈣之添加而使鎂穩定化之原因並不明確，但認為鈣比鎂易氧化係原因之一。

本發明者們係使用藉由本發明之添加方法所準備之鎂基合金敷鍍浴，於鋼板形成鎂基合金敷鍍層，就該鍍敷鋼板之腐蝕進行態樣進行調查。進而，比較調查結果及先前之熔融鋅系合金敷鍍鋼板中之腐蝕之進行態樣。

調查係將本發明及先前之鍍敷鋼板進行複合循環腐蝕試驗。

第15圖係顯示複合循環腐蝕試驗之態樣。

複合循環腐蝕試驗係於作為很適合汽車用鋼板之腐蝕情況之腐蝕試驗方法而確立之促進腐蝕試驗方法中，將鹽水噴霧步驟中之鹽分濃度降低，較適合一般的曝露試驗中之腐蝕情況而開發出之腐蝕試驗。

本發明者們經進行複合循環腐蝕試驗，結果發現本發明之鎂基合金敷鍍鋼材中之腐蝕進行態樣與先前之熔融鋅系合金敷鍍鋼板中之腐蝕進行態樣，實際情況並不同。具

體而言如下。

(y)於鎂濃度相當高之鍍敷層中，腐蝕生成物之主體成為 $Mg(OH)_2$ 及鹼性碳酸鎂等之“以鎂為主成分之腐蝕生成物”。

- 5 (z)“以鎂為主成分之腐蝕生成物”即使於鍍敷金屬全部變化為腐蝕生成物後，與以鋅為主成分之腐蝕生成物相比，仍發揮相當強之肥粒鐵保護效果，明顯地抑制紅鏽產生。

於此，就得到發現(y)及發現(z)之複合循環腐蝕試驗之
10 結果的一部分進行說明。

將以下4種試驗材用於複合循環腐蝕試驗。

(1)具有68原子%Mg-27原子%Zn-5原子%Ca合金鍍敷層(非晶質、層厚：10 μ m)之鋼板(本發明試驗材1)

(2)具有68原子%Mg-27原子%Zn-5原子%Ca合金鍍敷
15 層(結晶質、層厚：10 μ m)之鋼板(本發明試驗材2)

(3)具有熔融鍍鋅層(層厚：14 μ m)之鋼板(比較試驗材1
<市售材>)

(4)具有熔融Zn-Al-Mg系合金鍍敷層(層厚：12 μ m)之鋼
板(比較試驗材2<市售材>)

20 於第16圖顯示本發明試驗材1及2、及比較試驗材1及2之複合循環腐蝕試驗結果之一之腐蝕外觀。

於比較試驗材1中，於28循環，鋼板表面產生紅鏽，亦產生肥粒鐵之腐蝕。於其他試驗材中，被腐蝕生成物覆蓋，不產生肥粒鐵之腐蝕。

於56循環，於比較試驗材2中，於鋼板表面產生紅鏽，亦產生肥粒鐵之腐蝕。另一方面，本發明試驗材1及2中，於鋼板表面不產生紅鏽，肥粒鐵被保護。

由上述可知，本發明之熔融鎂基合金敷鍍層，與先前之鋅鍍敷層及鋅系合金鍍敷層相比，耐蝕性及犧牲防蝕能明顯較優異。

接著，以光學顯微鏡觀察鍍敷鋼板之截面，調查腐蝕之進行態樣。於第17圖~第20圖顯示其結果。

於第17圖顯示具有熔融鍍鋅層(層厚：14 μm)之比較試驗材1之鋼板截面中之腐蝕進行態樣。於14循環產生紅鏽。又，可知由21循環之截面，產生紅鏽後，急速地進行肥粒鐵之腐蝕。

於第18圖顯示具有熔融Zn-Al-Mg系合金鍍敷層(層厚：12 μm)之比較試驗材2之鋼板截面中之腐蝕進行態樣。於56循環產生紅鏽。雖然鍍敷層之腐蝕進行很慢，但腐蝕生成物之肥粒鐵保護作用很小，即使生成腐蝕生成物，肥粒鐵之腐蝕仍進行。

於第19圖顯示具有68原子%Mg-27原子%Zn-5原子%Ca合金鍍敷層(非晶質、層厚：10 μm)之本發明試驗材1之鋼板截面中之至21循環之腐蝕進行態樣，於第20圖顯示21循環以後、至56循環之腐蝕進行態樣。

如第19圖所示，於14循環少量生成腐蝕生成物A。然後，於21循環之截面，從腐蝕生成物A一點點生成並存在腐蝕生成物B。

此期間，非晶質進行腐蝕較快，如第20圖所示，至腐蝕生成物B達20 μm 之28循環為止，鍍敷層幾乎成為腐蝕層。

此並不是非晶質鍍敷層之耐蝕性急速變化所故，而是鍍敷層之腐蝕之一部分到達鋼板，藉此犧牲防蝕機能強烈作用，加速鍍敷層之腐蝕進行。藉由加厚鍍敷層厚度，亦可使複合循環腐蝕試驗之初期耐蝕性良好。

然而，之後腐蝕之進行停止，即使於42循環、下一56循環，肥粒鐵之腐蝕不再進行。

鍍敷層係非晶質層時，於生成保護能力較高之腐蝕生成物B上費時，但最終腐蝕生成物成為腐蝕生成物A及腐蝕生成物B之二層構造，抑制肥粒鐵之腐蝕。

於第23圖顯示以EPMA觀察本發明試驗材1於42循環生成之腐蝕生成物之截面之結果。於42循環之時點，本發明試驗材1之鍍敷層成為腐蝕生成物A與腐蝕生成物B之二層狀態。

於下層之腐蝕生成物A中，Cl濃度、O濃度較高，另一方面，Zn濃度、Mg濃度及Ca濃度係平均濃度，相對於此上層之腐蝕生成物B中，C濃度、O濃度及Mg濃度極高。

由此等結果，可推定腐蝕生成物A由Zn、Mg及Ca之氧化物或氯化物構成，另一方面腐蝕生成物B由鎂系碳酸化合物構成。

因此，可推測鎂基合金敷鍍之防蝕效果，由鎂系碳酸化合物負責之可能性很高。

再者，可知於42循環之時點，於鍍敷層中，腐蝕進行

至到達鍍敷層與肥粒鐵之界面，但鐵之溶出全然未產生。

於第21圖顯示具有68原子%Mg-27原子%Zn-5原子%Ca合金鍍敷層(結晶質、層厚：10 μ m)之本發明試驗材2之鋼板截面中之至21循環之腐蝕進行態樣，於第22圖顯示21循環以後、至56循環之腐蝕進行態樣。

鍍敷層係結晶質之情形，初期生成腐蝕生成物A，覆蓋鍍敷層表面整體(參照7循環)。於此時點進行約5 μ m之腐蝕。此腐蝕進行速度與熔融鍍鋅層(比較試驗材1)之情形相同。

然而，從腐蝕生成物A直接生成腐蝕生成物B(參照14循環)，抑制鍍敷層及肥粒鐵之腐蝕。

鍍敷層之腐蝕緩慢進行，但途中至生成腐蝕生成物B為止所費時之非晶質鍍敷層與鍍敷減少之厚度係相等，視情況，亦可發生結晶質之鍍敷層之腐蝕減少厚度變小(參照第22圖之28循環)。

如第22圖所示，於42循環及56循環，鍍敷層幾乎不變化成腐蝕生成物A，但與非晶質鍍敷層同樣，腐蝕之進行停止，不產生肥粒鐵之腐蝕。

於第24圖顯示以EPMA觀察本發明試驗材2於42循環生成之腐蝕生成物之截面之結果。本發明試驗材2之鍍敷層，與本發明試驗材1之鍍敷層相同，成為腐蝕生成物A與腐蝕生成物B之2層狀態。

由圖可知，由腐蝕生成物A檢測出很強之Cl、O、Zn、Mg及Ca，由腐蝕生成物B檢測出C、O及Mg。

由此，認為所生成之腐蝕生成物係與本發明試驗材1中所生成之腐蝕生成物相同者。

結果，鍍敷層係結晶質之情形，因為於較早階段直接生成保護性高之腐蝕生成物B，故初期之腐蝕雖然快速進行，但於腐蝕中期進行變慢。

最終腐蝕生成物成為腐蝕生成物A與腐蝕生成物B之二層構造，抑制肥粒鐵之腐蝕。

如上，如前所述地，本發明之鎂基合金敷鍍鋼材中之腐蝕進行態樣與先前之熔融鋅系合金敷鍍鋼材中之腐蝕進行態樣之實際情況並不同。

以下，就限定本發明之熔融鎂基合金敷鍍層之成分組成之理由進行說明。

於熔融鎂鋅系合金敷鍍層中，為確保鍍敷層與鋼材之密著性，必須使鐵擴散於鍍敷層中。因此，有必要使熔融鍍敷浴中含有鋅。鋅必須為15原子%以上。

再者，以下關於%，無特別說明時，表示組成之%係指原子%。

Zn小於15%時，鍍敷浴中之Zn活性不足，不會引起充分的Fe之擴散，於鍍敷層及鋼材之間不能得到充分的密著性。藉由擴散，Fe可於鍍敷層整體中含有至3%左右。

然而，於鍍敷層與鋼板之界面，Fe之擴散濃度變高。即使鍍敷層之厚度很薄之情形，Fe之擴散濃度亦變高。

於此，Fe濃度變多之情形之3%係鍍敷層之厚度為10 μ m左右時之濃度。於提升鍍敷層之密著性上，僅必須使Fe擴

散，其量頂多佔厚度為 $10\mu\text{m}$ 左右之鍍敷層整體的0.1%，即足夠。

藉由於Mg中含有15%以上、小於45%之Zn，Mg之熔點顯著下降，成為 520°C 。其起因於(Mg：70%-Zn：30%)係二元(Mg-MgZn₂)共晶組成。

共晶組成之熔點因為比Mg之起火點之約 520°C 低，故於大氣中即使進行鎂基合金敷鍍，亦不起火。因此，二元(Mg-MgZn₂)共晶組成係作為鍍敷條件之最佳組成。

Zn係45%以上時，會大幅遠離二元共晶組成，MgZn₂之生成量變多，鍍敷浴之熔點上升，黏性亦上升。又，Zn係45%以上時，因為有鍍敷浴之熔點超過起火點之虞，故Zn必須小於45%。

本發明之熔融鎂基合金敷鍍層之耐蝕性，比熔融鍍鋅鋼板之熔融鍍鋅層之耐蝕性優異。本發明之熔融鎂基合金敷鍍層之腐蝕電位係 $-1.0\sim-1.5\text{V}$ (於0.5%NaCl水溶液中，vs. Ag/AgCl)，對鋼材之犧牲防蝕能亦顯著優異。

即，本發明之熔融鎂基合金敷鍍層與先前之熔融鍍鋅層相比，於耐蝕性及犧牲防蝕能方面大幅優異。

為更提高熔融鎂基合金敷鍍之耐蝕性，於鍍敷浴中添加選自Fe、Cr、Cu、Ag、Ni、Ti、Zr、Mo、Si及/或Nb(元素群A)中之一種或二種以上之元素。

將此等元素合計添加0.03%以上時，藉由電化學測定所得到之極化曲線之腐蝕電位附近中之腐蝕電流密度開始變小。

上述元素之合計添加量超過5%時，鍍敷浴之熔點變高，難以進行鍍敷，故添加於鍍敷浴中之元素群A之元素合計量宜係5%以下。

5 選自Al、Ca、Y及/或La(元素群B)中之一種或二種以上之元素亦為提高耐蝕性，而適當地添加於鍍敷浴中。添加至合計10%，鍍敷浴之熔點及黏性下降。

合計添加0.03%以上時，藉由電化學測定所得到之極化曲線之腐蝕電位附近中之腐蝕電流密度開始變小，鍍敷層之耐蝕性提升，但合計添加量超過15%時，鍍敷浴之熔點
10 變高，故添加於鍍敷浴中之元素群B之元素合計添加量宜係15%以下。

又，藉由Al、Ca、Y及/或La之添加，Mg-Zn系合金之熔點及黏性下降，故即使Zn係45%以上，鍍敷浴之熔點亦為Mg之起火點之520°C以下，於大氣中存在可成為鎂基合
15 金數鍍之組成範圍。

再者，藉由Al、Ca、Y及/或La之添加，Mg-Zn系合金之起火點上升至約580°C。

於第1圖顯示藉由Al、Ca、Y及/或La之添加，熔點成為580°C以下之組成區域。圖中，1係二元(Mg-MgZn₂)共晶線，
20 2係三元共晶線。

若Zn係15%以上、Mg超過35%且Al、Ca、Y及/或La之合計添加量係0.03~15%，則鍍敷浴之黏性低，熔點成為580°C以下。

藉由進一步限制第1圖所示之組成區域，可使熔點成為

520°C 以下。於第2圖顯示藉由Al、Ca、Y及/或La之添加，熔點成為520°C 以下之組成區域之圖。

若Zn係15%以上、小於45%，Mg超過35%且Al、Ca、Y及/或La之合計添加量係0.03~15%，則鍍敷浴之黏性低，熔點成為520°C 以下。

即使Zn係45%以上，若Mg超過35%且Al、Ca、Y及/或La之合計添加量係2~15%，則鍍敷浴之黏性低，熔點成為520°C 以下。

元素群B之元素合計添加量為0.03~15%之原因，係推定於元素濃度7.5%附近存在由元素群B之元素、Mg及MgZn₂形成之三元共晶線(參照第2圖中「2」)，於此三元共晶組成附近，Mg-Zn合金之液晶狀態穩定。

因此，即使Zn係45%以上，大幅遠離二元共晶組成，亦藉由元素群B之元素添加，可靠近三元共晶線，Mg-Zn合金之液晶狀態穩定。

然而，合計添加超過15%之元素群B之元素時，會大幅遠離三元共晶線，Mg-Zn合金之熔點上升，難以進行鎂基合金鍍敷，故元素群B之元素合計添加量之上限，以15%為佳。

又，Mg係35%以下時，已經不存在共晶線，即使調整元素群B之添加量，MgZn₂、CaZn₂等之生成量亦增加，鍍敷浴之熔點成為520°C 以上，難以進行鎂基合金鍍敷。因此，Mg之下限為超過35%。

Mg-Zn合金鍍敷時，於Zn係15%以上、小於45%之組成

範圍中，提升冷卻速度時可得到非晶質相。

按鍍敷層之體積分率，鍍敷層含有5%以上之非晶質相時，鍍敷層之耐蝕性比僅相同組成之結晶相之鍍敷層之耐蝕性優異。

- 5 非晶質相存在於鍍敷層中時，腐蝕電位比僅相同組成之結晶相之鍍敷層之腐蝕電位高。

鍍敷層含有5體積%以上非晶質相時，腐蝕電位比僅相同組成之結晶相之鍍敷層之腐蝕電位上升0.01V以上。又，腐蝕電位中之腐蝕電流密度亦變小。

- 10 實際環境下之耐蝕性，可藉由複合循環腐蝕試驗進行評價。評價結果，包含5體積%以上非晶質相之鍍敷層，與僅相同組成之結晶相之鍍敷層相比，其複合循環腐蝕試驗初期之腐蝕減少量較少。

- 15 鍍敷層含有體積分率小於5%之非晶質相時，鍍敷層顯示與相同組成之結晶相之鍍敷層(鍍敷後，以氮氣冷卻之鍍敷層)同等之耐蝕性。

腐蝕電位之上升值係小於0.01V，腐蝕電流密度亦幾乎同等，看不到明確的特性變化。藉由複合循環腐蝕試驗之耐蝕性評價亦相同。

- 20 於鍍敷層中包含非晶質相會提升耐蝕性之理由，並不明確，但認為(a)非晶質相係元素偏析之晶界或不存在金屬間化合物之均質構造，(b)於母相可溶解耐蝕性提升元素至固溶限，及(c)由於非晶質係非平衡相，故表面活化、急速形成緻密的氧化被膜等。

進而，形成含有非晶質相之鍍敷層時，若添加Ca、Y及/或La(元素群B')，來自鍍敷層組成之非晶質形成能提升。

將提高非晶質形成能之元素群B'之元素添加於鍍敷浴中時，可於鋼板容易形成包含非晶質相之熔融鎂基合金鍍敷層。

與Zn、Mg相較，元素群B'之特徵係巨大原子。為提升非晶質形成能，宜以液體狀態盡可能地穩定之方式，於合金中包含阻礙凝固時之原子動作之原子。

作為此種原子，除Ca、Y、La外，亦可列舉Ce、Yb等原子尺寸較大之鑰系元素。此等元素發揮與元素群B'同樣之作用效果。

添加Al對提升耐蝕性具有效果，但沒有提高非晶質形成能之作用。

此認為係起因於Al與Zn之液體生成焓為正，Al係與和Zn之液體生成焓為負之Ca、Y及/或La不同性質之元素。

於熔融鎂基合金鍍敷層中，能得到非晶質相之組成受到限定。

於第3圖顯示能獲得非晶質相之組成區域。能得到非晶質相之組成限定於特定組成，係與鎂基合金之熔點與玻璃轉換溫度之差有關。

即使改變成分組成，玻璃轉換溫度亦並不改變，故非晶質相通常熔點越低，越容易形成。因此，非晶質形成能與共晶組成有密切關係。

共晶組成之鎂基合金因為熔點低，故係至玻璃轉換溫

度為止，最容易保持液體狀態之組成。

於由Mg、Zn及選自元素群B'之元素構成之組成系中，二元(Mg-MgZn₂)共晶線與三元共晶線交叉之共晶線交叉點3(參照第3圖中之「3」)之熔點最低，於此交叉點附近之組成區域，非晶質形成能變非常高。

於合計含有小於5%之元素群B'之元素的熔融鎂基合金敷鍍層中，Mg為55%以下時，自共晶組成遠離，熔點變高，非晶質形成能變小。

其結果，因為於使用水冷之鍍敷製程中，不易於鍍敷層中形成非晶質相，故欲形成非晶質時，Mg係超過55%。

相同地，於合計含有5%以上之元素群B'之元素的合金敷鍍層中，Zn為40%以上時，自共晶組成遠離，熔點變高，非晶質形成能變小。

其結果，因為於使用水冷之鍍敷製程中，不易於鍍敷層中形成非晶質相，故欲形成非晶質時，Zn係小於40%。

於Zn小於40%、Mg超過55%之組成範圍中，熔點顯著變低至450°C以下，故此組成範圍係為得到非晶質相之最佳組成範圍。

又，藉由使於包含元素群A之元素之熔融鎂基合金敷鍍層中含有非晶質相，可進一步提高耐蝕性。

利用添加耐蝕性提升元素及藉由形成非晶質相之耐蝕性提升效果，可製造具有顯著耐蝕性優異之熔融鎂基合金敷鍍層之鋼板。

本發明之熔融鎂基合金敷鍍層及包含非晶質相之熔融

鎂基合金敷鍍層，係加工性及密著性皆優異之鍍敷層。
Mg-Zn系合金係結晶化及晶粒成長非常慢之合金。

因此，於鍍敷層中，因為藉由稍微提高冷卻速度，晶粒即容易微細化，故可減低缺乏塑性變形能之金屬間化合物對加工性及密著性帶來之不良影響。

若能得到具有液體狀態之原子構造之非晶質相，因為金屬間化合物消失，故可進一步提高加工性及密著性。

於熔融Mg-Zn系合金鍍敷中，除於鍍敷層中形成非晶質相之方法外，亦可藉由存在 Zn_3Mg_7 之金屬間化合物相，而使耐蝕性大幅提升。

Zn_3Mg_7 (Zn_3Mg_7 係依照論文的不同而記載為 $Mg_{51}Zn_{20}$ ，但於本說明書中，將兩者之金屬間化合物作為同質物質處理，全部記載為 Zn_3Mg_7)，如第4圖所示係高溫穩定相。

因此，如一般之熔融鍍敷製造，實施緩冷卻時，位於熔融狀態之Mg及Zn分離成Mg相與MgZn、或 Mg_4Zn_7 ，於常溫下無法殘存 Zn_3Mg_7 。

然而，與形成非晶質相同樣地，藉由於熔融鍍敷後進行急冷(例如水冷或噴霧冷卻)，可使 Zn_3Mg_7 殘存。

Zn_3Mg_7 即使於非晶質形成能小之組成、即Mg-Zn合金鍍敷或Mg-Zn-Al系合金鍍敷中，亦可使其形成。

於Mg-Zn-Al-Ca系合金鍍敷中，於Ca濃度高之組成中，若熔融鍍敷後進行水冷，有時於鍍敷層中包含非晶質相及 Zn_3Mg_7 。

於第5圖顯示藉由熔融鍍敷後進行水冷而能獲得 Zn_3Mg_7 之組成範圍。第5圖所示之組成範圍係由鍍敷鋼板表面之X射線繞射，作為XRD峰而容易檢測出 Zn_3Mg_7 之組成範圍。

- 5 此組成範圍係指X射線強度比為10%以上之組成範圍。前述X射線強度比係 Zn_3Mg_7 之繞射峰強度(但是，以繞射面間隔計，0.233nm之繞射峰除外)佔於繞射面間隔為0.1089~1.766nm、即於X射線源使用Cu管球，進行藉由Cu之K α 線之繞射測定時，於繞射角 2θ 為5~90°所出現之所有繞射峰強度(但是，以繞射面間隔計，0.233nm之繞射峰，於
- 10 前述條件下 2θ 為38.61°之繞射峰除外)之總和中之比例。

繞射面間隔為0.233nm之繞射峰，因為繞射峰接近Mg之最強線，故宜除外。再者， Zn_3Mg_7 之繞射峰係參照繞射資料圖(JCPDS卡號碼：08-0269)

- 15 為形成 Zn_3Mg_7 ，必須含有20%以上之Zn、50%以上、75%以下之Mg及合計0.03~12%之選自元素群B：Al、Ca、Y及La中之一種或二種以上元素。然而，於Ca濃度或Y及La濃度高、非晶質形成能高之組成範圍中，有生成非晶質相，無法得到 Zn_3Mg_7 之情形。

- 20 特別是，使用水冷(沈水)作為急冷法之情形，因為僅得到一定的冷卻速度，故難以得到 Zn_3Mg_7 相。非晶質相即使係一般能獲得之組成，藉由將急冷法從水冷變更(例如噴霧冷卻等)，縮小對鍍敷層之冷卻速度，可部分地得到 Zn_3Mg_7 相。以下，無特別記述時，係使用水冷作為急冷法之情形。

因此，Ca、Y及/或La合計超過1%時，必須添加1%以上之Al，不要過於上升非晶質形成能。

Al係相較於非晶質相，促進形成 Zn_3Mg_7 之元素，故Al濃度比Ca濃度高時，相較於非晶質相，容易形成 Zn_3Mg_7 。

5 Ca、Y及/或La合計為1%以下時，同時形成少量之非晶質相及 Zn_3Mg_7 。

於鍍敷層中包含 Zn_3Mg_7 時，鍍敷層之腐蝕電位於0.5%NaCl水溶液中為-1.2V(vs.Ag/AgCl)。

此值與未包含 Zn_3Mg_7 之同組成鍍敷層(鍍敷後進行空
10 冷之鍍敷層)之腐蝕電位-1.5~-1.4V相比較，係高的值。鍍敷層中之 Zn_3Mg_7 之量越多，腐蝕電位越接近-1.2V，極化曲線之腐蝕電位附近之腐蝕電流密度開始變小。

即使於X射線繞射中檢測出 Zn_3Mg_7 之鍍敷層，於鍍敷層中添加Al或Ca時，腐蝕電流密度變小。Al係0~6%時，濃
15 度一增加，腐蝕電流密度變小。添加0.3~5%之Ca時，腐蝕電流密度變小。

相較於非晶質相，欲優先析出 Zn_3Mg_7 時，相較於Ca，添加較多Al。

Zn_3Mg_7 係顯著提高鍍敷層之耐蝕性，但於鍍敷層中大
20 量存在時，鍍敷層之加工性劣化，容易產生破裂。

另一方面，非晶質相不具有 Zn_3Mg_7 般之耐蝕性提升效果，但由於係均質，故加工性優異，且表面平滑性優異等優點很多。於非晶質相之鍍敷層中欲特別賦與耐蝕性時，可於鍍敷層包含 Zn_3Mg_7 。

包含 Zn_3Mg_7 之鍍敷層，相較於 55%Al-Zn 鍍敷、Al-10%Si 鍍敷等，對鋼板具有優異之犧牲防蝕能。

為測定犧牲防蝕能，可將熔融鍍敷鋼板彎曲，以鹽水噴霧試驗或複合循環腐蝕試驗測量加工部之耐蝕性。若為合金鍍敷鋼板，因為加工部之鍍敷層破裂，故鋼板之一部分成為剝離之狀態。

犧牲防蝕能較低之 55%Al-Zn 鍍敷鋼板、及 Al-10%Si 鍍敷鋼板等，於試驗開始後，於加工部立刻產生紅鏽，但於熔融 Mg-Zn 鍍敷鋼板中，加工部之鋼板剝離部立刻由 Mg 系氧化物覆蓋，紅鏽產生相當慢。

Mg-Zn 非晶質鍍敷鋼材、含有 Mg-Zn 非晶質之鍍敷鋼材、及含有 Zn_3Mg_7 之鍍敷鋼材，皆係具有非平衡相之熔融鎂基合金鍍敷鋼材，故於製造過程中，不可欠缺至少要進行水冷或高壓噴霧冷卻等的冷卻效果較大的冷卻。

特別係為擴大耐蝕性優異之非平衡相之相量，必須大的冷卻速度。

於此，實際上為製造非平衡相 Mg-Zn 系鍍敷鋼材，至少有二個課題。

其中之一係，於鍍敷製程中導入冷卻效果大之冷卻設備時，於處理高溫熔融鍍敷金屬之熔融鍍敷之後，設置冷卻能高之冷卻設備與成本上升有關。

本發明者們，以平衡相之熔融 Mg-Zn 合金鍍敷為始點，以提升鍍敷層中所含之非平衡相之相量為目的，對將鍍敷層再加熱、急冷卻(以下有時稱為「再加熱急冷」)之一

連串熱製程進行檢討。

其結果發現，Mg、Zn及Ca在特定之組成範圍，且於鍍敷層實施特定條件之再加熱冷卻時，可抑制鍍敷層中之Zn與自鋼材供給之Fe之合金化。

- 5 通常，將包含Zn之鍍敷層保持於400°C以上時，鍍敷層中之Zn與自鋼材供給之Fe反應，形成 Γ 相或 δ 相等之金屬間化合物(即引起合金化)。

於汽車領域廣泛使用之合金化熔融鍍鋅鋼板(GA)，係積極利用此冶金現象，使焊接性及塗裝後之耐蝕性提升之
10 Zn-Fe鍍敷鋼板。

但是，Mg及Ca係缺乏與Fe之反應性，使Fe與Zn之活性降低之元素，故Mg及/或Ca於鍍敷合金中存在一定濃度以上時，於熔融鍍敷中，Zn與Fe之金屬間化合物不易生成，又，即使鍍敷後進行再熔融，Zn與Fe之金屬間化合物亦不易生
15 成。

可抑制此合金化之組成範圍，只要在第1圖所示組成範圍內即可。即，只要為含有Zn15%以上、Mg35%以上、及Ca15%以下之Mg-Zn系熔融鍍敷層，即可抑制合金化。

進而，即使在第1圖所示組成範圍內，但在第3圖或第5
20 圖所示組成範圍外，係幾乎無法得到非平衡相之組成區域，藉由DSC確認起因於非平衡相之發熱峰量上升，可確認非平衡相量稍微上升。

可抑制合金化之原因係將合金鍍敷鋼材加熱至鍍敷浴之熔點附近之溫度(第1圖所示組成範圍中之熔點係580°C

以下)，即自熔點加熱至(熔點+100°C)以內之溫度，保持短時間(1分鐘左右)之情形。

將合金鍍敷鋼材長時間保持於鍍敷浴之熔點附近之溫度之情形或加熱至比熔點顯著高溫之情形，即使鍍敷層之組成係第1圖所示組成範圍中之組成，亦能產生Zn與Fe之合金化。

即使加厚鍍敷層之情形，亦有於鍍敷層與鋼板之界面附近生成若干之Fe-Zn金屬間化合物之情形，但此Fe-Zn金屬間化合物於合金鍍敷鋼板之加熱、升溫中成長，合金化進展佳。

為確保鍍敷層之密著性所必要之Fe，係0.1%程度之微量，又，於鍍敷層整體能含有之Fe大約3%左右，但此程度量之Fe幾乎與Zn之合金化無關。

Fe與Zn之合金化顯著進展之原因係於鍍敷層中含有10%左右之Fe時。於自鍍敷浴之熔點加熱至(熔點+100°C)以內之溫度，保持短時間(1分鐘左右)之適當的熱處理下，Mg中之Fe活性降低，Fe與Zn之合金化不產生。

Fe與Zn之合金化之確認係使用X射線繞射、掃描式電子顯微鏡及/或能量分散型X射線分析裝置(SEM-EDX)等，檢測鍍敷層截面之金屬間化合物而進行。

通常，因為Zn-Fe合金層自界面成長，故藉由以光學顯微鏡觀察鍍敷層-鋼板界面，可容易確認Zn-Fe合金層之存在。

為確認抑制Zn與Fe之合金化，於再加熱前後調查鍍敷

層中之成分亦為有效。通常，若於鍍敷層所含之Fe小於0.5%，幾乎觀察不到Zn-Fe金屬間化合物。

Fe為0.5%以上時，有於鍍敷層與鋼板之界面附近生成若干之Fe-Zn金屬間化合物之情形，但若於適當溫度進行再
5 加熱，該金屬間化合物於升溫中成長，合金化進展佳。

鍍敷層中之成分，以添加抑制劑之10%鹽酸等製作50ml左右之鍍敷層溶解液，以該鍍敷層溶解液僅酸洗鍍敷層，將酸洗後之溶解液中之成分以ICP發光分光分析裝置分析即可。

10 再加熱急冷之優點，除與急冷製程獨立外，可擴大非平衡相之相量。製造具有含有非平衡相之Mg-Zn系熔融鍍敷層之鋼材之情形，於鍍敷後，進行氣體摩擦法，調整至目標之鍍敷層厚度後，必須進行急冷。

於鍍敷後進行之氣體摩擦法時，若鍍敷層之溫度降低
15 幅度很大，則於急冷卻前，鍍敷層結晶化，於急冷後不生成非晶質相之非平衡相，成為與以平衡條件製作之鍍敷層相同之鍍敷層。

為得到非晶質相或其他非平衡相，重點是從鍍敷浴之熔點上之溫度以相當大之冷卻速度冷卻鍍敷層。

20 為提升鍍敷層與鋼材之密著性及穩定地保持鍍敷浴等目的，多將鍍敷浴之溫度設定於比鍍敷合金之熔點高10~100°C之溫度。

然而，由上述目的而將鍍敷浴之溫度進一步提高時，成本面上並不佳，又，亦會引起增大熔渣之產生量、鎂基

合金敷鍍特有之Mg起火之問題。

鍍敷浴之溫度進一步變高時，鋼材溫度上升，冷卻時之冷卻速度下降。特別是於冷卻上使用水冷時，藉由鋼材之熱容量，水蒸氣之產生量變多，冷卻速度進一步降低，

5 非平衡相之相量變少。

但是，本發明之熔融Mg-Zn鍍敷層，即使非平衡相之相量少，於再加熱加熱至鍍敷浴之熔點上，一度再熔融鍍敷層，使結晶相及平衡相消滅，藉由之後之急冷使非晶質相及其他非平衡相生成，可增加非平衡相之相量。

10 即，若係本發明組成範圍之熔融鎂基合金敷鍍層，因為可抑制Zn與Fe之合金化，故可使鍍敷層不合金化地進行再加熱急冷。

再加熱急冷因為係自鍍敷浴之熔點上之溫度急冷之冷卻，故可於短時間冷卻至玻璃轉換溫度，係適合得到非晶
15 質熔融鍍敷鋼材之冷卻模式。

再者，再加熱時之條件會左右Zn與Fe之合金化進展。再加熱溫度過高時、或於鍍敷浴之熔點上之溫度但保持時間很長時，即使本發明組成範圍之鍍敷，亦有合金化之情形。

20 本發明者們檢討再加熱條件，結果發現比鍍敷浴之熔點高10~100°C之溫度適合作為保持溫度，保持時間以1分鐘內為佳。

又，為抑制Fe與Zn之合金化，宜將鍍敷層保持於500°C以下。

不符合該條件時，即過升溫時，會使Fe之擴散不必要活潑，易引起合金化。於再加熱時之升溫速度並無特別限制，但由於為使鍍敷層整體之溫度一定，且防止因急速升溫所造成之過熱，因此，升溫速度宜慢。

- 5 於熔融Mg-Zn系合金鍍敷層中，由於Mg與Fe缺乏反應性，故不易確保鍍敷層與鋼板之密著性。

特別是Mg濃度高時，易產生“不鍍敷”，與鋼板之密著性確保亦變更難，但藉由使用預鍍法可抑制“不鍍敷”，與鋼板之密著性亦容易確保。

- 10 預鍍敷層必須具有與鍍敷合金之“親和性”。本發明者們為確保鍍敷層與鋼板之密著性，就各種合金元素調查與鎂基敷鍍合金之“親和性”。

- 其結果發現，Cr、Co、Ni、Cu、Ag及/或Sn適合作為預鍍敷金屬。預鍍敷層可係由此等金屬中選擇二種以上而加以組合之合金之鍍敷層。

此等金屬之預鍍敷層宜以電鍍或無電鍍形成。預鍍敷層之厚度只要係0.1~1 μ m(附著量1~10g/m²左右)即可。

以一般之Mg-Zn系熔融鍍敷條件(浴溫350~600 $^{\circ}$ C)鍍敷後，亦有殘存預鍍敷層之情形。

- 20 預鍍敷層之厚度過薄時，無法期待抑制不鍍敷之效果及確保密著性之效果。

鍍敷後，構成預鍍敷層之元素擴散至鍍敷層內部，有於鍍敷層中含有至1%左右之情形。自預鍍敷層擴散之元素係微量，於鍍敷層中形成取代型固溶體。

“不鍍敷”之確認可藉由目視容易進行。以目視確認自鍍敷鋼板之中心起存在於一定範圍之“不鍍敷”數量，以每單位面積之個數判斷“不鍍敷”之程度。

又，鋼板表面之“不鍍敷”數量，因為隨鋼板朝鍍敷浴之浸漬速度而改變，故確認預鍍敷之效果時，宜使鋼板朝鍍敷浴之浸漬速度為一定。

於本發明鋼材之作為基材之鋼材材質上，並無特別限定。可使用Al全靜鋼、極低碳鋼、高碳鋼、各種高張力鋼、含有Ni之鋼、含有Cr之鋼、含有Ni-Cr之鋼等。

關於製鋼方法及鋼之強度、熱軋方法、酸洗方法、冷軋方法等亦無特別限制。

關於鍍敷方法，可適用森吉米爾法、預鍍敷法、二段鍍敷法、助熔劑法等。作為進行本發明之Mg-Zn系合金鍍敷前之預鍍敷，可使用Ni鍍敷、Sn-Zn鍍敷等。

具有本發明之Mg-Zn系合金鍍敷層之鋼材，宜於真空或惰性氣體環境下製造。作為進行本發明之Mg-Zn系合金鍍敷前之預鍍敷或二段鍍敷法中之第一段鍍敷，可使用Ni鍍敷、Zn鍍敷、Sn-Zn鍍敷等。

用於鍍敷浴之合金，可預先藉由內部經以惰性氣體等取代之“坩堝”，溶解以特定比混合之Mg與Zn，而可不在意Mg之起火點地進行製造。

亦有利用市售之難燃性Mg之方法。此時，可混合特定量之難燃性Mg及Zn，於600°C附近熔融。然而，難燃性Mg有時含有Al或Ca。此時，於鍍敷浴中含有Al或Ca。

藉由鍍敷浴以高濃度含有Mg，可抑制Zn-Fe合金層之形成。因此，為抑制Zn-Fe合金層之形成，不需要於鍍敷浴中添加Al。

5 缺乏塑性變形能之Zn-Fe合金層之形成，亦係粉末化、剝落等藉由鍍敷後之加工而造成鍍敷層剝離之原因。含有高濃度Mg之本發明之鎂基合金鍍敷層，於不具有造成鍍敷層剝離之原因上為有利。

關於Fe、Cr、Cu、Ag、Ni、Ti、Zr、Mo、Si、及/或Nb之添加，若能少量添加至合計0.1%前後，藉由將金屬粉末添加於鍍敷浴中，於惰性氣氛中在600°C前後長時間保持，可使之含有於鍍敷浴中。

15 以高濃度添加上述金屬時，預先以氣氛爐等製作添加金屬與Zn或Mg之合金，將該合金添加於鍍敷浴中。於該添加合金之製作中，亦因為Zn之沸點低，故溶解宜於900°C以下進行。

關於Al、Ca、Y及/或La之添加，若能添加至合計5%前後，藉由將金屬粉末添加於鍍敷浴中，於惰性氣氛中在600°C前後長時間保持，可使之含有於鍍敷浴中。

20 超過5%添加上述金屬時，以氣氛爐等製作添加金屬與Zn或Mg之合金，將該合金添加於鍍敷浴中。

於Mg-Zn系合金鍍敷中，若係添加Ca、Y及La等而提高非晶質形成能之成分系，於熔融鍍敷後，藉由以例如於鍍敷表層能得到10~1000°C/秒左右之冷卻速度之從極近距離之噴霧冷卻等冷卻鍍敷層，可容易獲得非晶質之單一相。

未添加Ca、Y及La等之其他的Mg-Zn系之非晶質形成能小之成分系中，藉由於熔融鍍敷後水冷鍍敷鋼板、或熔融鍍敷後將鍍敷鋼板沈於水中，可製造於鍍敷表層能得到約1000~5000°C/秒之冷卻速度，且由微細結晶與非晶質相之混合相構成之非晶質熔融鍍敷鋼板。

進而為提高冷卻速度，有使基材變薄、鍍敷層變薄及使用冰點下之醇系冷媒等之方法。

非晶質相之體積分率依存於根據鍍敷組成之非晶質形成能。若為本發明之鍍敷組成，藉由使鍍敷層之溫度與鍍敷浴之熔點幾乎相同，使其沈於0°C之水中，可得到包含5體積%以上之非晶質相之鍍敷層。

於未添加Ca、Y及La等而非晶質形成能小之成分系中，為得到非晶質相，藉由充份縮小鍍敷附著量(例如鍍敷厚度為6 μ m以下)，使沈於水前之鍍敷層之溫度與鍍敷浴之熔點幾乎相同，使其沈於0°C之水中，充分擴大鍍敷層之冷卻速度，可得到包含5體積%以上之非晶質相之鍍敷層。

相反地，添加Ca、Y及La等之成分系，因為非晶質形成能高，故即使沈於水前之溫度比鍍敷浴之熔點略高，僅藉由使其沈於常溫之水中，亦可得到由非晶質之單一相構成之鍍敷層。

試圖地欲縮小非晶質相之體積分率時，係使用噴霧冷卻或提高沈於水前之溫度。

非晶質相之形成可以鍍敷層之X射線繞射像，藉由得到環暈圖案而確認。若係單一的非晶質相，僅能得到環暈圖

案(於鍍數層厚度較薄時，亦有檢測出基材之鋼材之Fe繞射峰之情形)。

於包含非晶質相及結晶相、且非晶質體積分率較低時，藉由使用示差熱分析裝置，於升溫中檢測非晶質相結晶化時之發熱峰，可確認非晶質相存在於鍍數層中。

為求得非晶質相之體積分率，切斷鍍數鋼材之截面，進行研磨、蝕刻，以光學顯微鏡觀察表面之鍍數層。

於非晶質相之部分，即使蝕刻亦觀察不到任何組織，但於結晶相之部分，觀察到起因於晶界及亞晶界、析出物等之組織。

藉此，因為可明確地區別非晶質相部分之區域與結晶相部分之區域，故藉由線段法及影像分析可算出體積率。

於組織過微細，以光學顯微鏡測定有困難之情形，係由鍍數層之截面採取薄片，以穿透式電子顯微鏡觀察。

穿透式電子顯微鏡之情形，於未觀察到組織之區域，藉由電子束繞射像之環暈圖案可確認非晶質構造。

於光學顯微鏡觀察中，未全面觀察到組織之情形或存在一部分未觀察到組織之部分，有粗大且無變形之晶粒之疑慮之情形，宜進而採取電子顯微鏡用之薄片進行觀察，確認電子束繞射像無繞射點，觀察到環暈圖案，確認係非晶質相。

光學顯微鏡及電子顯微鏡皆宜於10處以上之不同視野中，以電腦之影像處理求得面積率，將所求得之面積率平均後，作為體積率。

於鍍敷層中之 Zn_3Mg_7 之檢測上，一般的X射線繞射法係有效。例如，藉由使用Cu之 $K\alpha$ 線之X射線繞射裝置測定繞射圖形，依照有無 Zn_3Mg_7 繞射峰而判定。

此時，藉由X射線繞射像之 Zn_3Mg_7 之鑑定宜使用
5 $2\theta=10\sim 30^\circ$ 之繞射峰。因於 30° 以上時，會與Mg繞射峰之最強線重疊。

又， Zn_3Mg_7 之相量很少時，藉由TEM-EDX之判定亦有效。可由特定結晶相所獲得之特定X射線光譜鑑定 Zn_3Mg_7 。

實施例

10 以下，就本發明之實施例進行說明，但實施例之條件係用以確認本發明之可實施性及效果所採用之一條件例，本發明並不限定於此一條件例。本發明於不脫離本發明之要旨，可達成本發明之目的之範圍內，可採用各種條件。
(實施例1)

15 於表1~6所示之鍍敷組成之浴中，以板厚0.8mm之冷軋鋼板、壁厚10mm且邊長10cm之等邊角鋼及板厚10mm之熱軋鋼板作為基材，製作表面處理鋼材。

將Mg、Zn及其他必要成分元素調整至特定組成後，使用高頻感應爐於Ar氣氛中熔解，得到Mg-Zn系合金。

20 由製作之合金採取切粉、進行酸溶解之溶液藉由ICP(感應耦合電漿發光)分光分析進行定量，確認所製作之合金與表1~6所示組成一致。將此合金作為鍍敷浴使用。

冷軋鋼板(板厚0.8mm)切斷成 $10\text{cm}\times 10\text{cm}$ ，作為試驗片。於此試驗片，以RESCA公司之批次式熔融鍍敷試驗裝

置實施鍍敷。鍍敷浴之浴溫為 500°C 。以氣體摩擦法調節附著量，然後以氮氣冷卻至常溫。

關於含有體積分率5%以上之非晶質相之非晶質熔融鍍敷鋼板之製作，於熔融鍍敷後，使鍍敷鋼板沈入 0°C 之水中。

關於含有體積分率小於5%之非晶質相之非晶質熔融鍍敷鋼板之製作，由極近距離對鍍敷鋼板吹高壓噴霧，使其冷卻。

等邊角鋼係沿長向切斷成10cm，熱軋鋼板切斷成10cm \times 10cm之正方形，作為試驗片。

首先，使用坩堝爐，於使用助熔劑法之Zn浴中，以附著量成為約 $100\text{g}/\text{m}^2$ 之方式，於該切斷片實施“浸漬鍍敷”，之後浸漬於本發明組成之Zn-Mg合金浴，視需要沈入 0°C 之水中，使之冷卻。

關於冷軋鋼板，鍍敷密著性係將經鍍敷之試驗片，以鍍敷層朝外側地彎曲 180° ，實施8T彎折試驗。然後，以黏著膠帶剝離彎曲部之鍍敷層，以光學顯微鏡觀察彎曲部截面，求得彎曲部截面之外周部之鍍敷層附著率。

將試驗後之鍍敷層之殘存率為50~100%者記為「○」，小於50%者記為「×」，未附著鍍敷層者記為「-」。

關於熱軋鋼板、等邊角鋼，以光學顯微鏡觀察彎曲部截面，求得彎曲部截面之外周部之鍍敷層附著率。將鍍敷層之附著率為50~100%者記為「○」，小於50%者記為「×」，未附著鍍敷層者記為「-」。

鍍敷層表層之非晶質形成，係藉由使用Cu之K α 線之X射線繞射裝置測定繞射圖形，由有無環暈圖案進行判定。

於包含非晶質相及結晶相、且非晶質相之體積分率較低時，藉由使用示差熱分析裝置，於升溫中檢測從非晶質相結晶化時之發熱峰，確認有無非晶質相。

關於判定為具有非晶質相之鍍敷鋼板，為定量地求得非晶質相之體積分率，切斷鍍敷鋼板之截面，進行研磨、蝕刻後，以光學顯微鏡($\times 1000$)觀察表面之鍍敷層。

對於10處以上之不同視野，以電腦之影像處理求得非晶質相之面積率，將所求得之面積率平均後，作為體積率。

鍍敷鋼板之耐蝕性，係將以汽車規格(JASO M 609-91、8小時/循環、溼潤/乾燥時間比50%)為基準之方法實施21循環後，進行評價。其中，於鹽水使用0.5%鹽水。由試驗後之腐蝕減量及密度換算之腐蝕減厚評價耐蝕性。

腐蝕減厚小於 $0.5\mu\text{m}$ 記為「 \odot 」， $0.5\sim 1\mu\text{m}$ 記為「 \circ 」， $1\sim 2\mu\text{m}$ 記為「 \diamond 」， $2\sim 3\mu\text{m}$ 記為「 \triangle 」， $3\mu\text{m}$ 以上記為「 \times 」。於表1~6中，關於鍍敷密著性評價為「 \times 」者，因為不進行耐蝕性評價，故以「-」表示。

表1

No.	鋼材相	鍍數組成(原子%)													耐蝕性	非晶質分率(%)					
		Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	Si	Ti	Cr	Cu	Fe	Ni	Zr			Nb	Mo	Ag		
1-1	C	15	85																△	0	
1-2		20	80																	△	0
1-3		25	75																	△	0
1-4		30	70																	△	0
1-5		35	65																	△	0
1-6		40	60																	△	0
1-7		44	56																	△	0
1-8		30	65									5								△	0
1-9		30	67																	◇	0
1-10		30	67															3		◇	0
1-11		30	68									1								◇	0
1-12		30	69										1							◇	0
1-13		30	69								1									◇	0
1-14		30	69.5							0.5										◇	0
1-15		30	69.97												0.03					◇	0
1-16		30	69.97														0.03			◇	0
1-17		30	69.8						0.2											◇	0
1-18		30	69.97													0.03				◇	0

本發明

※「相」欄中之表記係C：僅由結晶相構成之鍍數層，A：包含5%以上非晶質相之鍍數層。

表2

No.	鋼材	相	鍍敷組成(原子%)													耐蝕性	非晶質分率 (%)						
			Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	Si	Ti	Cr	Cu	Fe	Ni	Zr			Nb	Mo	Ag			
2-1	本發明 冷軋鋼板	C	30	65	5															○	◇	0	
2-2		C	25	65	10																○	◇	0
2-3		C	15	70	15																○	◇	0
2-4		C	50	48		2															○	◇	0
2-5		C	15	80		5															○	◇	0
2-6		C	20	75		5															○	◇	0
2-7		C	25	70		5															○	◇	0
2-8		C	30	65		5															○	◇	0
2-9		C	35	60		5															○	◇	0
2-10		C	40	55		5															○	◇	0
2-11		C	45	50		5															○	◇	0
2-12		C	50	45		5															○	◇	0
2-13		C	55	40		5															○	◇	0
2-14		C	59	36		5															○	◇	0
2-15		C	30	60		10															○	◇	0
2-16		C	20	70		10															○	◇	0
2-17		C	40	50		10															○	◇	0
2-18		C	25	60		15															○	◇	0

※「相」欄中之表記係C：僅由結晶相構成之鍍敷層，A：包含5%以上非晶質相之鍍敷層。

表 4

No.	鋼材	相	鍍數組成(原子%)														耐蝕性	非晶質分率 (%)			
			Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	Si	Ti	Cr	Cu	Fe	Ni	Zr	Nb			Mo	Ag	
4-1		A	25	75																◇	5
4-2		A	30	70																◇	5
4-3		A	15	80		5														○	10
4-4		A	20	75		5														◎	90
4-5		A	25	70		5														◎	100
4-6		A	30	65		5														◎	100
4-7		A	35	60		5														◎	90
4-8		A	30	60		10														○	80
4-9		A	20	70		10														○	50
4-10		A	25	60		15														○	45
4-11		A	25	70			5													○	80
4-12		A	30	60			10													○	70
4-13		A	25	60		5	10													○	20
4-14		A	25	70					5											○	70
4-15		A	30	60					10											○	20
4-16		A	25	65		5					5									◎	70
4-17		A	27	65		5														◎	80
4-18		A	27	65		5														◎	80

本發明

※「相」欄中之表記係C：僅由結晶相構成之鍍數層，A：包含5%以上非晶質相之鍍數層。

表5

No.	鋼材	相	鍍敷組成(原子%)																耐蝕性	非晶質分率 (%)		
			Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	Si	Ti	Cr	Cu	Fe	Ni	Zr	Nb	Mo	Ag				
5-1	本發明	A	29	65		5														◎	100	
5-2		A	29	65		5				1											◎	100
5-3		A	29.5	65		5			0.5												◎	100
5-4		A	29.97	65		5								0.03							◎	100
5-5		A	29.97	65		5															◎	100
5-6		A	29.8	65		5			0.2								0.03				◎	100
5-7		A	29.97	65		5												0.03			◎	100
5-8		熱軋鋼板	C	25	70		5														◇	0
5-9		等邊角鋼	A	25	70		5														◎	40
5-10		等邊角鋼	C	25	70		5														◇	0
5-11		等邊角鋼	A	25	70		5														◎	40

※「相」欄中之表記係C：僅由結晶相構成之鍍敷層，A：包含5%以上非晶質相之鍍敷層。

表6

No.	鋼材相	鍍數組成(原子%)													耐蝕性	非晶質分率(%)									
		Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	Si	Ti	Cr	Cu	Fe	Ni	Zr			Nb	Mo	Ag						
6-1	C	100																					X	0	
6-2	C	13	87																					-	0
6-3	C	45	55																					-	0
6-4	C	50	49		1																			-	0
6-5	C	60	35		5																			-	0
6-6	C	40	40	20																				-	0
6-7	C	20	60		20																			-	0
6-8	C	30	50		20																			-	0
6-9	C	20	60		20																			-	0
6-10	C	20	67		5											8								-	0
6-11	C	20	75		5																			◇	3
6-12	C	25	70		5																			◇	4
6-13	C	30	65		5																			◇	5

比較例

冷軋鋼板

本發明

※「相」欄中之表記係C：僅由結晶相構成之鍍數層，或包含小於5%非晶質相之鍍數層。

A：包含5%以上非晶質相之鍍數層。

如表1~6所示，本發明之熔融Mg-Zn系鍍敷鋼板係於鍍敷密著性上保持充分之性能。本發明鋼之耐蝕性皆比熔融鍍Zn鋼板(No.6-1)優異。

於鍍敷層含有Si、Ti、Cr、Cu、Fe、Ni、Zr、Nb、Mo、
5 Ag、Al、Ca、Y及/或La之鍍敷鋼材，進而耐蝕性優異。其中，具有含有上述元素、且包含非晶質相之鍍敷層之鍍敷鋼材，特別耐蝕性優異。

於表7及表8，顯示比較非晶質熔融鍍敷鋼板與僅結晶
相之鍍敷鋼板之耐蝕性評價結果。由表7及表8可知，相同
10 成分之情形，具有非晶質相之鍍敷鋼板於耐蝕性方面優異。

15

20

表7

No.	相	鑲數組成(原子%)													非晶質分率 (%)	耐蝕性				
		Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	Si	Ti	Cr	Cu	Fe	Ni	Zr			Nb	Mo	Ag	
1-3	C	25	75																0	△
4-1	A	25	75																5	◇
1-4	C	30	70																0	△
4-2	A	30	70																5	◇
2-5	C	15	80		5														0	◇
4-3	A	15	80		5														10	○
2-6	C	20	75		5														0	◇
4-4	A	20	75		5														90	◎
2-7	C	25	70		5														0	◇
4-5	A	25	70		5														100	◎
2-8	C	30	65		5														0	◇
4-6	A	30	65		5														100	◎
2-9	C	35	60		5														0	◇
4-7	A	35	60		5														90	◎
2-15	C	30	60	10															0	◇
4-8	A	30	60	10															80	○
2-16	C	20	70	10															0	◇
4-9	A	20	70	10															50	○
2-18	C	25	60	15															0	◇
4-10	A	25	60	15															45	○
3-2	C	25	70		5														80	◇
4-11	A	25	70		5														80	○
3-3	C	30	60		10														0	◇
4-12	A	30	60		10														70	○

※「相」欄中之表記係C：僅由結晶相構成之鑲數層，A：包含5%以上非晶質相之鑲數層。

表 8

No.	相	鍍數組成(原子%)																非晶質分率 (%)	耐蝕性	
		Zn	Mg	Al	Ca	La	Y	Si	Ti	Cr	Cu	Fe	Ni	Zr	Nb	Mo	Ag			
3-5	C	25	60		5	10													0	◇
4-13	A	25	60		5	10													20	○
3-6	C	25	70				5												0	◇
4-14	A	25	70				5												70	○
3-7	C	30	60				10												0	◇
4-15	A	30	60				10												20	○
3-9	C	25	65							5									0	○
4-16	A	25	65				5			5									70	◎
3-10	C	27	65				5												0	○
4-17	A	27	65				5												80	◎
3-11	C	27	65				5								3				0	○
4-18	A	27	65				5								3				80	◎
3-12	C	29	65				5												0	○
5-1	A	29	65				5								1				100	◎
3-13	C	29	65				5								1				0	○
5-2	A	29	65				5				1								0	○
3-14	C	29.5	65				5												100	◎
5-3	A	30	65				5			0.5									0	○
3-15	C	29.97	65				5			0.5									100	◎
5-4	A	30	65				5												0	○
3-16	C	29.97	65				5												100	◎
5-5	A	30	65				5												0	○
3-17	C	29.8	65				5												100	◎
5-6	A	30	65				5			0.2									0	○
3-18	C	29.97	65				5			0.2									100	◎
5-7	A	30	65				5												0	○
																			100	◎

※「相」欄中之表記係C：僅由結晶相構成之鍍數層，A：包含5%以上非晶質相之鍍數層。

於第6圖顯示具有Mg-25原子%Zn-5原子%Ca鍍敷層(結晶相)之鍍敷鋼板No.2-7(附著量 $20\text{g}/\text{m}^2$)之截面像。

由第6圖可知，於鋼板5與Mg-25原子%Zn-5原子%Ca鍍敷層(結晶相)4之界面不存在龜裂及剝離。於鋼板5與Mg-25
5 原子%Zn-5原子%Ca鍍敷層(結晶相)4中，能得到良好之密著性，可於鋼板熔融鍍敷含高濃度Mg之Mg-Zn系合金。

於第7圖顯示沈水冷卻、於鋼板5形成Mg-25原子%Zn-5原子%Ca鍍敷層(非晶質相)6之鍍敷鋼板No.4-5(附著量 $20\text{g}/\text{m}^2$)之截面像。

10 於第8圖顯示該鍍敷層之X射線繞射像。由於X射線繞射像檢測出環暈圖案，可知第7圖所示之Mg-25原子%Zn-5原子%Ca鍍敷層(非晶質相)6係非晶質相。

於第9圖顯示於鋼板9形成Mg-25原子%Zn-5原子%Ca鍍敷層(非晶質相)8之鍍敷鋼板之界面附近之FE-TEM像(明
15 視野像)。

於第10圖顯示第9圖之FE-TEM像中之十字點之藉由EDX之元素分析結果。可知Fe擴散至鍍敷層內部。

於第11圖顯示第9圖之FE-TEM像中之十字點之電子束繞射像。檢測出環暈圖案，可知第9圖所示之Mg-25原子
20 %Zn-5原子%Ca鍍敷層(非晶質相)8，即使界面附近亦為非晶質相，係單一之非晶質相。

(實施例2)

於表9所示之鍍敷組成之浴中，以板厚0.8mm之冷軋鋼板作為基材，製作表面處理鋼材。作為基材之預鍍敷之前

處理，係進行鹼脫脂及酸洗。

Ni預鍍敷層之形成，係將試驗片浸漬於將硫酸鎳125g/l、檸檬酸銨135g/l及次亞磷酸鈉110g/l混合，以氫氧化鈉調整至pH10之30°C水溶液中而進行。

- 5 Co預鍍敷層之形成，係將試驗片浸漬於將硫酸鈷15g/l、次亞磷酸鈉21g/l、檸檬酸鈉60g/l及硫酸銨65g/l混合，以氨水調整至pH10之90°C水溶液中而進行。

Cu預鍍敷層之製作，係將試驗片浸漬於將硫酸銅2g/l、及硫酸30g/l混合後之25°C水溶液中而進行。

- 10 Cu-Sn預鍍敷層之製作，係將試驗片浸漬於將氯化銅3.2g/l、氯化錫5.0g/l及鹽酸8g/l混合後之25°C水溶液中而進行。

Ag預鍍敷層之製作，係於將氰化銀2g/l、及氰化鉀80g/l混合後之溫度30°C溶液中，以電流密度2A/dm²之電鍍進行。

- 15 Cr預鍍敷層之製作，係於將無水鉻酸250g/l、及硫酸2.5g/l混合後之溫度50°C溶液中，以電流密度20A/dm²之電鍍進行。

- 使用此等鍍敷浴，調整浸漬時間，使附著量成為1~5g/m²。預鍍敷之附著量係藉由ICP(感應耦合電漿發光)分光分析定量分析以硝酸等溶解之液，將溶解元素量換算成附著量。
- 20

將Mg、Zn及其他必要成分元素調整至特定組成後，使用高頻感應爐於Ar氣氛中溶解，得到Mg-Zn系合金。由製作之合金採取切粉、經酸溶解之溶液藉由ICP(感應耦合電

漿發光)分光分析進行定量，確認所製作之合金與表9所示組成一致。將此合金作為鍍敷浴使用。

冷軋鋼板(板厚0.8mm)切斷成10cm×20cm，作為試驗片。於此試驗片，以RESCA公司之批次式熔融鍍敷試驗裝置實施鍍敷。

冷軋鋼板係使用經進行預鍍敷法者及原板原樣者，二者皆進行熔融鍍敷。鍍敷浴之浴溫為400~600℃。以氣體摩擦法調節附著量。

朝鍍敷浴之鋼板浸漬速度為500mm/秒，浸漬3秒，以氣體摩擦法調整附著量，之後進行水冷、空冷或以後述手法進行再加熱水冷。

浸漬後，計數鍍敷鋼板之中心部(5cm×10cm)之“不鍍敷”(以目視可確認之1mm以上之“不鍍敷”)之數量，換算成每50cm²之“不鍍敷”之數量。

關於各試樣，以n數為10，求取平均值。“不鍍敷”之數量1個以下為「◎」、1~3個為「○」、5~10個以上為「△」、10個以上為「×」。

以使用Cu之K α 線之X射線繞射裝置測定所製作之鍍敷鋼板之中心部(20mm×20mm)之表面形成相之繞射圖形。

藉由X射線繞射鑑定表面之形成相，檢測出環暈圖案者為「○」，未得到者或因包含結晶相而難以判別者為「△」。

又，檢測出高溫穩定相Zn₃Mg₇之繞射峰者為「●」。所謂檢測出峰係X射線強度比所佔比例為10%以上。前述X射線強度比係Zn₃Mg₇之繞射峰強度(但是，面間隔為0.233nm

之繞射峰除外)佔於繞射面間隔為0.1089~1.766nm、即於X射線源使用Cu管球，進行藉由Cu之K α 線之繞射測定時，於繞射角 2θ 為5~90°所出現之所有繞射峰強度(但是，面間隔為0.233nm之繞射峰除外)之總和中之比例。

- 5 又，環暈圖案為「○」，觀察到環暈圖案及Zn₃Mg₇之繞射峰兩者為「○●」。於第12圖顯示表9中No.16之X射線繞射像。其係觀察到環暈圖案及Zn₃Mg₇兩者之例。

再加熱水冷係鍍敷後、以氣體摩擦法調整附著量後，放冷至常溫。常溫放置後，再加熱升溫至熔融鍍敷浴溫度，
10 於此溫度保持10秒，之後進行水冷。

鍍敷鋼板之耐蝕性，係將以汽車規格(JASO M 609-91、8小時/循環、溼潤/乾燥時間比50%)為基準之方法實施21循環後，進行評價。其中，於鹽水使用0.5%鹽水。由試驗後之腐蝕減量及密度換算之腐蝕減厚評價耐蝕性。

- 15 腐蝕減厚小於0.5 μ m記為「◎」，0.5~1 μ m記為「○」，1~2 μ m記為「◇」，2~3 μ m記為「△」，3 μ m以上記為「×」。

於第13圖顯示表9中No.3之Mg-27原子%Zn-1原子%Ca-6原子%Al之X射線繞射像。由X射線繞射像僅得到Zn₃Mg₇之繞射線。推定Ca及Al形成取代型固溶體而存在。

- 20 於第14圖顯示表9中No.3、No.6~No.8之鍍敷鋼板表面形成相之X射線繞射像。

10係表示Mg-27原子%Zn-1原子%Ca-6原子%Al鍍敷層(No.3)之X射線繞射像，11係表示Mg-27原子%Zn-1原子%Ca-8原子%Al鍍敷層(No.6)之X射線繞射像，12係表示

Mg-27原子%Zn-1原子%Ca-10原子%Al鍍敷層(No.7)之X射線繞射像，13係表示Mg-27原子%Zn-1原子%Ca-13原子%Al鍍敷層(No.8)之X射線繞射像。

由圖可知，於No.3中鍍敷層係 Zn_3Mg_7 單相，但伴隨著Al濃度變高， Zn_3Mg_7 之相量變少，於No.8中 Zn_3Mg_7 幾乎沒有。

10

15

20

表9

區分	No.	鋼材	預鍍數種	鍍數後處理	鍍數成分(原子%)				鍍數浴溫度	XR D	鍍數附着量	不鍍數(個)	耐蝕性
					Mg	Zn	Ca	Al					
本發明	1	冷軋鋼板	Cu-Sn	水冷	73.7	25	0.8	0.5	450	●	25	◎	○
	2		Cu-Sn	水冷	73	20	1	6	450	●	25	◎	○
	3		Cu-Sn	水冷	66	27	1	6	450	●	25	◎	◎
	4		無	水冷					450	●	25	△	◎
	5		Cu-Sn	空冷					450	△	25	◎	◇
	6		Cu-Sn	水冷	64	27	1	8	450	●	25	◎	◎
	7		Cu-Sn	水冷	62	27	1	10	450	●	25	◎	○
	8		Cu-Sn	水冷	59	27	1	13	500	△	25	◎	◇
	9		Cu-Sn	水冷	63	30	1	6	450	●	25	◎	◎
	10		Cu-Sn	水冷	58	35	1	6	500	●	25	◎	○
	11		Cu-Sn	水冷	53	40	1	6	550	●	25	◎	○
	12		Cu-Sn	水冷	64	25	5	6	500	●	25	◎	○
	13		Ni	再加熱水冷	80	15	5		550	○	30	◎	○
	14		Ni	再加熱水冷	75	20	5		500	○	30	◎	◎
	15		Ni	再加熱水冷	70	25	5		450	○	30	◎	◎
	16		Ni	再加熱水冷	66	25	5	4	450	○	30	◎	◎
	17		無	水冷	70	25	5		450	○	30	△	◎
	18		Ni	水冷					450	○	30	◎	◎
	19		Cr	水冷					450	○	30	○	◎
	20		Co	水冷					450	○	30	○	◎
	21		Cu	水冷					450	○	30	○	◎
	22		Ag	水冷					450	○	30	○	◎
	23		Ni	再加熱水冷					65	30	5		450
	24		Ni	再加熱水冷	62	30	5	3	450	○	30	◎	◎
	25		Ni	再加熱水冷	60	35	5		500	○	30	◎	◎
	26		Ni	再加熱水冷	55	40	1	4	500	●	30	◎	○
	27		Ni	再加熱水冷	50	45	1	4	550	●	30	◎	○
	28		Ni	空冷					550	△	30	◎	◇
	29		Ni	再加熱水冷	53.7	45	0.8	0.5	550	●	30	◎	○
	30		Ni	空冷					550	△	30	◎	◇
	31		Ni	再加熱水冷	53.5	45	1.5		550	△	30	◎	○
	32		Ni	空冷					550	△	30	◎	◇
	33		Ni	再加熱水冷	45	50	5		550	△	30	◎	○
	34		Ni	再加熱水冷	47.5	50	2	0.5	550	△	30	◎	○
	35		Ni	再加熱水冷	48.5	50	1.5		550	△	30	◎	○
	36		Ni	再加熱水冷	43.5	55	1.5		600	△	30	◎	○
	37		Ni	再加熱水冷	40	55	5		550	△	30	◎	○
	38		Ni	再加熱水冷	36	59	5		600	△	30	◎	○
	39		Ni	再加熱水冷	70	20	10		500	○	30	◎	○
	40		Ni	再加熱水冷	40	50	10		550	△	30	◎	○

產業之可利用性

如前所述，本發明(熔融Mg-Zn合金敷鍍鋼材)可以一般的熔融鍍敷製程製造，故泛用性及經濟性優異。

5 然後，本發明之熔融Mg-Zn合金敷鍍層雖然抑制Zn之濃度，但耐蝕性比先前之熔融Zn系鍍敷層優異，故對Zn資源之節約具有貢獻。

又，本發明之熔融Mg-Zn合金敷鍍層，不僅耐蝕性，加工性亦良好，故本發明可廣泛利用於汽車、建材、家電領域中作為構造構件及機器構件。

10 因此，本發明係可使於汽車、建材、家電領域中使用之構造構件高壽命化、減低維修勞力等，有助於製造產業之發達。

【圖式簡單說明】

15 第1圖係顯示藉由Al、Ca、Y及/或La之添加，熔點成為580°C以下之組成區域之圖。

第2圖係顯示藉由Al、Ca、Y及/或La之添加，熔點成為520°C以下之組成區域之圖。

第3圖係顯示能獲得非晶質相之組成區域之圖。

第4圖係顯示二元系Mg-Zn狀態圖。

20 第5圖係顯示能獲得Zn₃Mg₇之組成區域之圖。

第6圖係顯示Mg-25原子%Zn-5原子%Ca鍍敷層(結晶相)之截面組織之圖。

第7圖係顯示Mg-25原子%Zn-5原子%Ca鍍敷層(非晶質相)之截面組織之圖。

第8圖係顯示Mg-25原子%Zn-5原子%Ca鍍敷層(非晶質相)之X射線繞射像之圖。

第9圖係顯示Mg-25原子%Zn-5原子%Ca鍍敷層(非晶質相)之界面附近之FE-TEM像(明視野像)之圖。

5 第10圖係顯示第9圖所示之FE-TEM像中之十字點中之藉由EDX之元素分析結果圖。

第11圖係顯示第9圖所示之FE-TEM像中之十字點中之電子束繞射像圖。

第12圖係顯示表9中No.16之Mg-25原子%Zn-5原子%Ca-4原子%Al鍍敷層(非晶質相、 Zn_3Mg_7)之X射線繞射像圖。

第13圖係顯示表9中No.3之Mg-27原子%Zn-1原子%Ca-6原子%Al鍍敷層(Zn_3Mg_7)之X射線繞射像圖。

第14圖係顯示表9中No.3之Mg-27原子%Zn-1原子%Ca-6原子%Al鍍敷層之X射線繞射像(圖中10)、同No.6之Mg-27原子%Zn-1原子%Ca-8原子%Al鍍敷層之X射線繞射像(圖中11)、同No.7之Mg-27原子%Zn-1原子%Ca-10原子%Al鍍敷層之X射線繞射像(圖中12)及同No.8之Mg-27原子%Zn-1原子%Ca-13原子%Al鍍敷層之X射線繞射像(圖中13)之圖。

第15圖係顯示複合循環腐蝕試驗之態樣之圖。

第16圖係顯示本發明試驗材及比較試驗材之複合循環腐蝕試驗結果之腐蝕外觀之圖。

第17圖係顯示比較試驗材1之鋼板截面中之腐蝕進行

態樣之圖。

第18圖係顯示比較試驗材2之鋼板截面中之腐蝕進行態樣之圖。

第19圖係顯示本發明試驗材1之鋼板截面中之腐蝕進行態樣(至21循環)之圖。

第20圖係顯示本發明試驗材1之鋼板截面中之腐蝕進行態樣(21循環以後、至56循環)之圖。

第21圖係顯示本發明試驗材2之鋼板截面中之腐蝕進行態樣(至21循環)之圖。

第22圖係顯示本發明試驗材2之鋼板截面中之腐蝕進行態樣(21循環以後、至56循環)之圖。

第23圖係顯示以EPMA觀察本發明試驗材1於42循環生成之腐蝕生成物之截面之結果圖。

第24圖係顯示以EPMA觀察本發明試驗材2於42循環生成之腐蝕生成物之截面之結果圖。

第25圖係顯示Al-Mg合金之狀態圖。

第26圖係顯示Cu-Mg合金之狀態圖。

第27圖係顯示Ni-Mg合金之狀態圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|-----------------------------------|------------------------------------|
| 1...二元(Mg-MgZn ₂)共晶線 | 5...鋼板 |
| 2...三元共晶線 | 6...Mg-25原子%Zn-5原子%Ca
鍍數層(非晶質相) |
| 3...共晶線交叉點 | |
| 4...Mg-25原子%Zn-5原子%Ca
鍍數層(結晶相) | 8...Mg-25原子%Zn-5原子%Ca
鍍數層(非晶質相) |

9...鋼板

10...Mg-27 原子 %Zn-1 原子
%Ca-6 原子 %Al 鍍數層
(No.3)之X射線繞射像

11...Mg-27 原子 %Zn-1 原子
%Ca-8 原子 %Al 鍍數層
(No.6)之X射線繞射像

12...Mg-27 原子 %Zn-1 原子
%Ca-10 原子 %Al 鍍數層
(No.7)之X射線繞射像

13...Mg-27 原子 %Zn-1 原子
%Ca-13 原子 %Al 鍍數層
(No.8)之X射線繞射像

五、中文發明摘要：

一種密著性及耐蝕性優異之鎂基合金鍍敷鋼材，其特徵在於具有熔融鎂基合金鍍敷層(較佳為含有15原子%以上、小於45原子%之Zn)。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種鎂基合金鍍敷鋼材，其特徵在於具有熔融鎂基合金鍍敷層。
2. 一種鎂基合金鍍敷鋼材，其特徵在於具有含有15原子%以上、小於45原子%之Zn之熔融鎂基合金鍍敷層。
3. 一種鎂基合金鍍敷鋼材，其特徵在於具有熔融鎂基合金鍍敷層，該熔融鎂基合金鍍敷層含有15原子%以上、小於45原子%之Zn，更含有合計0.03~5原子%之選自元素群A：Si、Ti、Cr、Cu、Fe、Ni、Zr、Nb、Mo及Ag中之一種或二種以上元素。
4. 一種鎂基合金鍍敷鋼材，其特徵在於具有熔融鎂基合金鍍敷層，該熔融鎂基合金鍍敷層含有15原子%以上之Zn、及超過35原子%之Mg，更含有合計0.03~15原子%之選自元素群B：Al、Ca、Y及La中之一種或二種以上元素。
5. 一種鎂基合金鍍敷鋼材，其特徵在於具有熔融鎂基合金鍍敷層，該熔融鎂基合金鍍敷層含有15原子%以上之Zn、及超過35原子%之Mg，更於(B1)Mg超過55原子%時，含有合計0.03~15原子%之選自元素群B：Al、Ca、Y及La中之一種或二種以上元素；且於(B2)Mg係55原子%以下時，含有合計2~15原子%之選自元素群B：Al、Ca、Y及La中之一種或二種以上元素。
6. 如申請專利範圍第4或5項之鎂基合金鍍敷鋼材，其中前述熔融鎂基合金鍍敷層含有85原子%以下之Mg。
7. 如申請專利範圍第4或5項之鎂基合金鍍敷鋼材，其中前

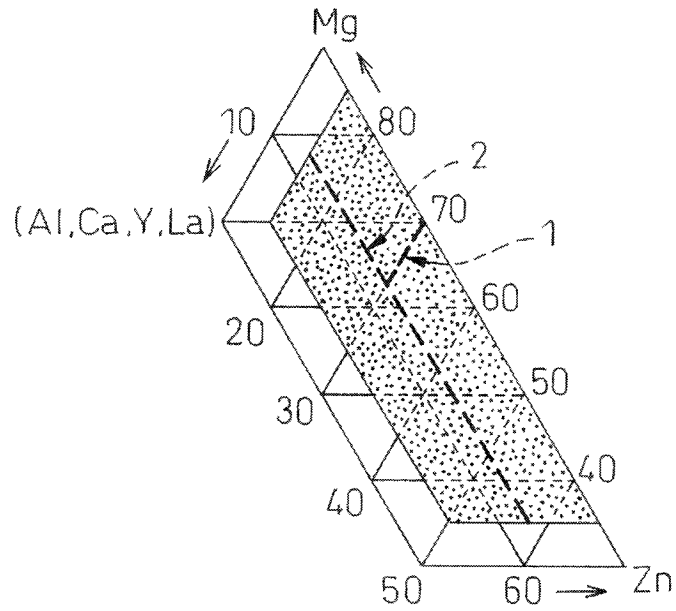
述熔融鎂基合金鍍敷層含有55~85原子%以下之Mg。

8. 如申請專利範圍第4至7項中任一項之鎂基合金鍍敷鋼材，其中前述熔融鎂基合金鍍敷層更含有合計0.03~5原子%之選自元素群A：Si、Ti、Cr、Cu、Fe、Ni、Zr、Nb、Mo及Ag中之一種或二種以上元素。
9. 如申請專利範圍第1至8項中任一項之鎂基合金鍍敷鋼材，其中前述熔融鎂基合金鍍敷層含有15原子%以上、小於45原子%之Zn，且以體積分率計，含有5%以上之非晶質相。
10. 一種鎂基合金鍍敷鋼材，其特徵在於具有熔融鎂基合金鍍敷層，該熔融鎂基合金鍍敷層含有15原子%以上、小於44.97原子%之Zn，更含有選自元素群A：Si、Ti、Cr、Cu、Fe、Ni、Zr、Nb、Mo及Ag、及元素群B'：Ca、Y及La之集合元素群中之一種或二種以上元素，元素群A之元素合計為0.03~5原子%且元素群B'之元素合計為0.03~15原子%(其中，該合計為0.03~小於5原子%時，使Mg超過55原子%，且合計為5~15原子%時，使Zn小於40原子%)；且以體積分率計，含有5%以上之非晶質相。
11. 如申請專利範圍第1至8項中任一項之鎂基合金鍍敷鋼材，其中前述熔融鎂基合金鍍敷層，以X射線強度比計，含有10%以上之金屬間化合物 Zn_3Mg_7 ，前述X射線強度比係 Zn_3Mg_7 之繞射峰強度(但是，以繞射面間隔計，0.233nm之繞射峰除外)佔以繞射面間隔計，出現於0.1089~1.766nm之所有繞射峰強度(但是，以繞射面間隔計，0.233nm之繞射峰除外)之總和中之比例。

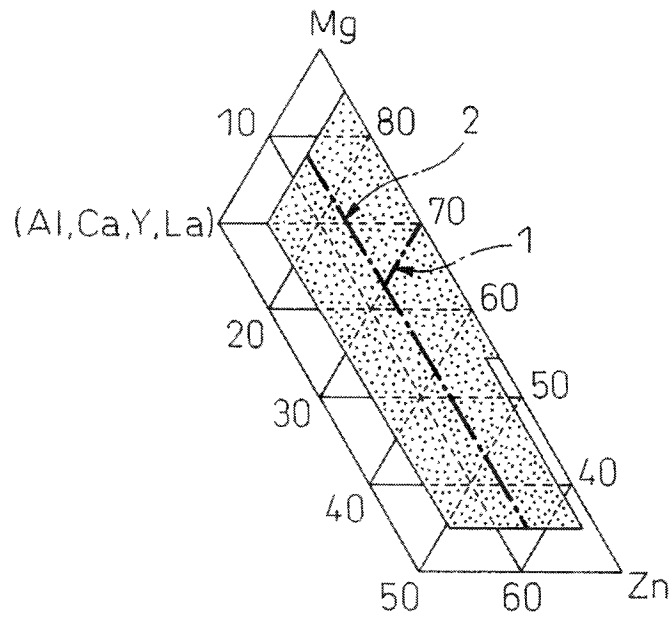
12. 一種鎂基合金鍍敷鋼材，其特徵在於具有熔融鎂基合金鍍敷層，該熔融鎂基合金鍍敷層含有20原子%以上之Zn、及50原子%以上、75原子%以下之Mg，更含有合計0.03~12原子%之選自元素群B：Al、Ca、Y及La中之一種或二種以上元素(其中，該合計為1~12原子%時，含有1原子%以上之Al)，且含有所需量之金屬間化合物 Zn_3Mg_7 。
- 5
13. 如申請專利範圍第1至8項中任一項之鎂基合金鍍敷鋼材，其中前述熔融鎂基合金鍍敷層含有非平衡相，該非平衡相係將該鍍敷層於鎂基合金鍍敷之熔點~(鎂基合金鍍敷之熔點+100°C)之溫度下保持1分鐘以下後，進行急冷而獲得者。
- 10
14. 如申請專利範圍第13項之鎂基合金鍍敷鋼材，其中前述非平衡相係非晶質相及金屬間化合物 Zn_3Mg_7 中之任一者或兩者。
- 15
15. 如申請專利範圍第13或14項之鎂基合金鍍敷鋼材，其中前述急冷係水冷或噴霧水冷。
16. 如申請專利範圍第1至15項中任一項之鎂基合金鍍敷鋼材，其中於前述熔融鎂基合金鍍敷層與鋼材之界面具有預鍍敷層，該預鍍敷層係由選自Ni、Cu、Sn、Cr、Co及Ag中之一種或二種以上元素構成。
- 20
17. 如申請專利範圍第1至16項中任一項之鎂基合金鍍敷鋼材，其中前述熔融鎂基合金鍍敷層之剩餘部分，除了Mg外，亦含有不可避免之雜質。

1/24

第 1 圖

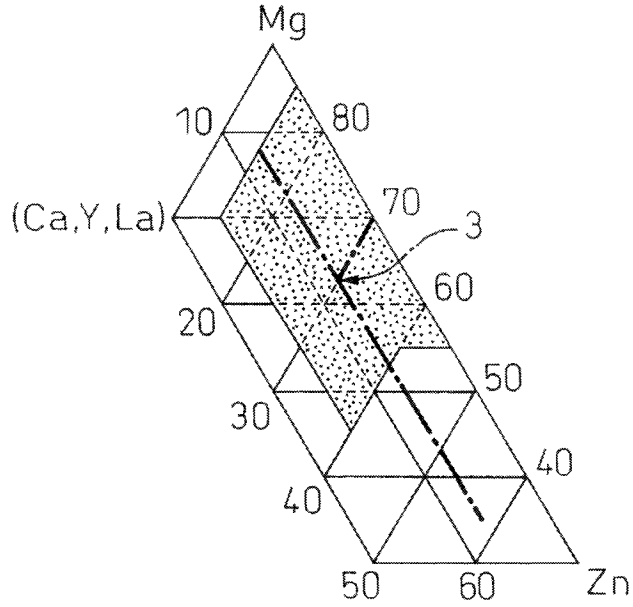


第 2 圖

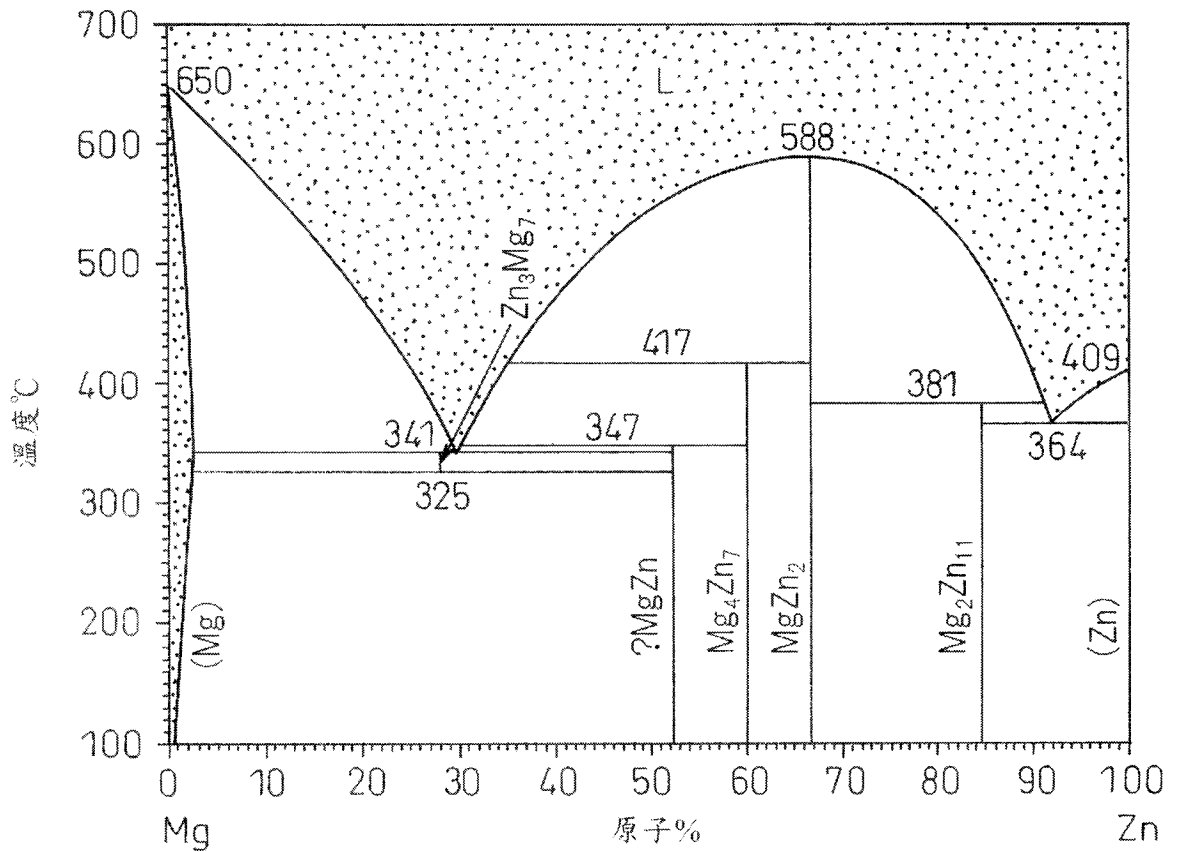


2/24

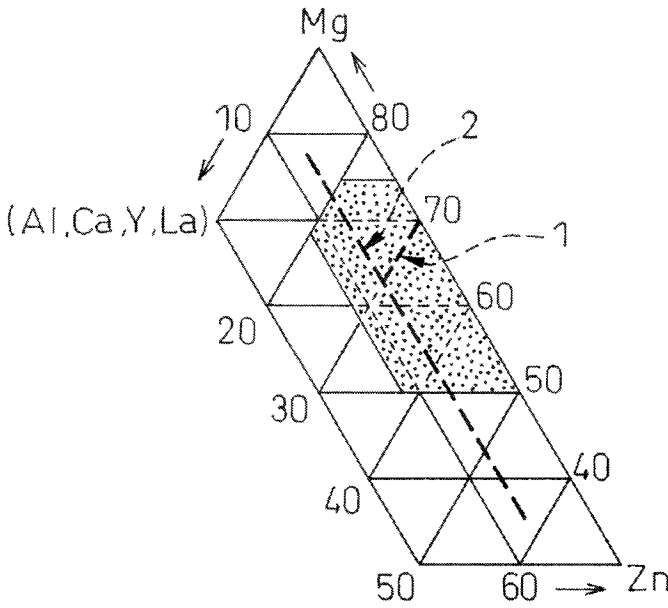
第 3 圖



第 4 圖

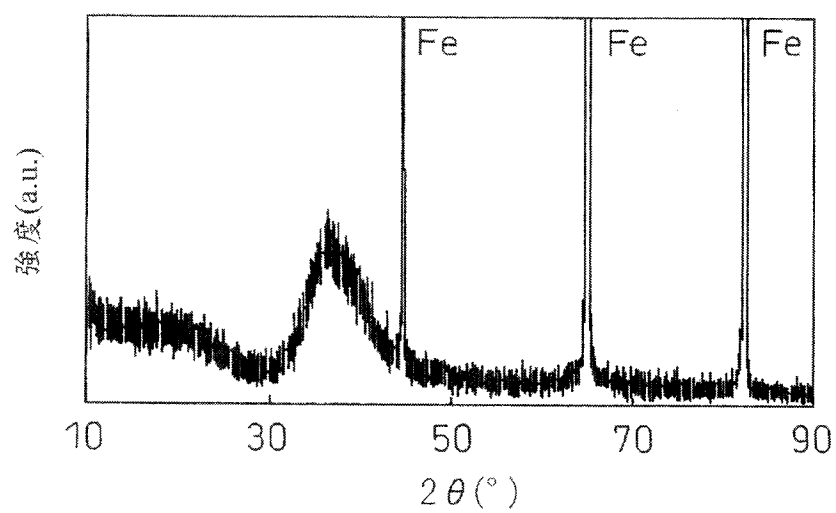


第 5 圖

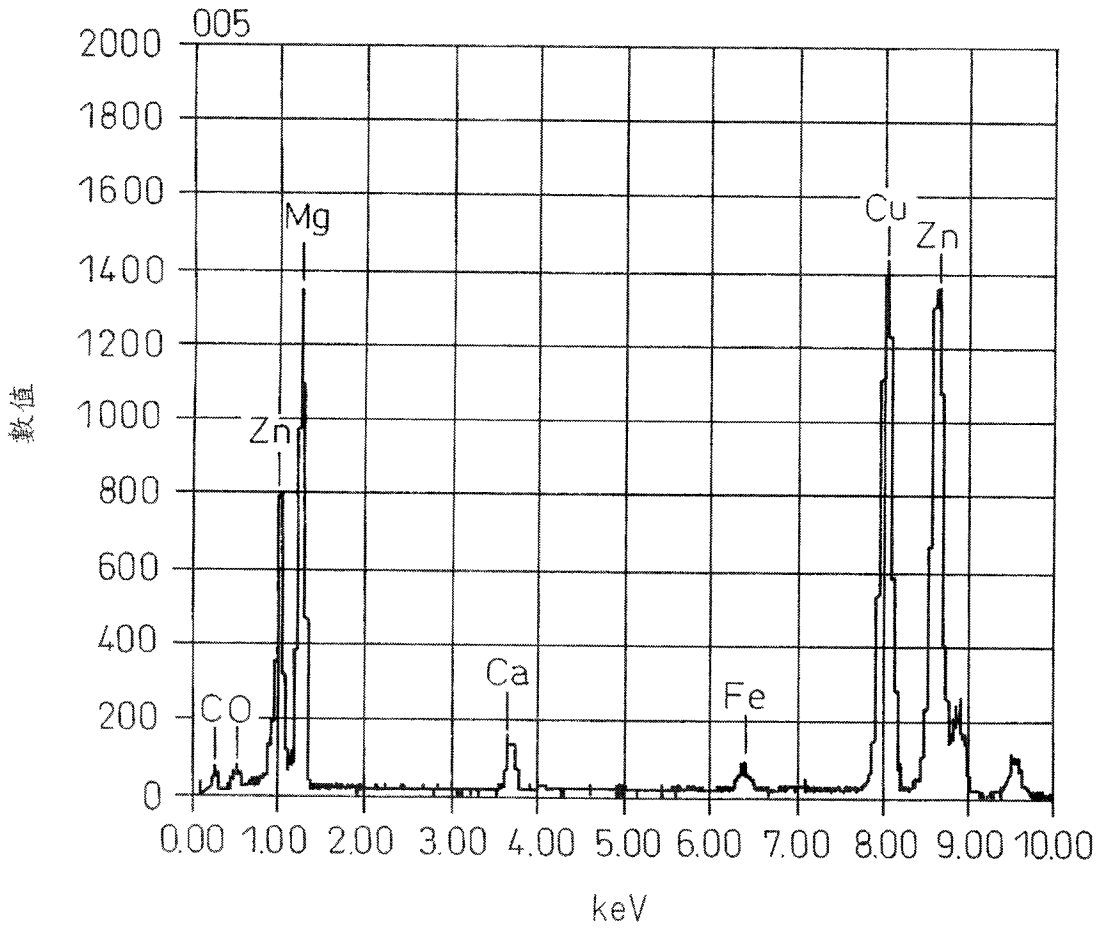


5/24

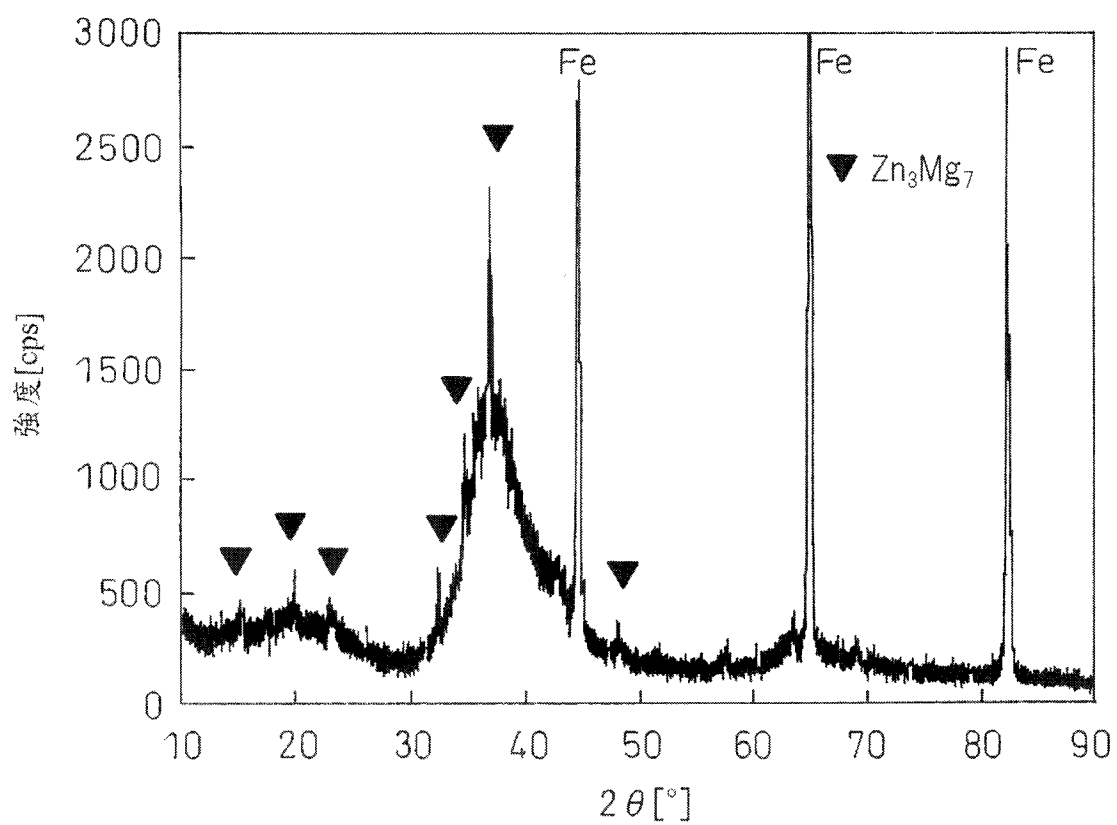
第 8 圖



第 10 圖

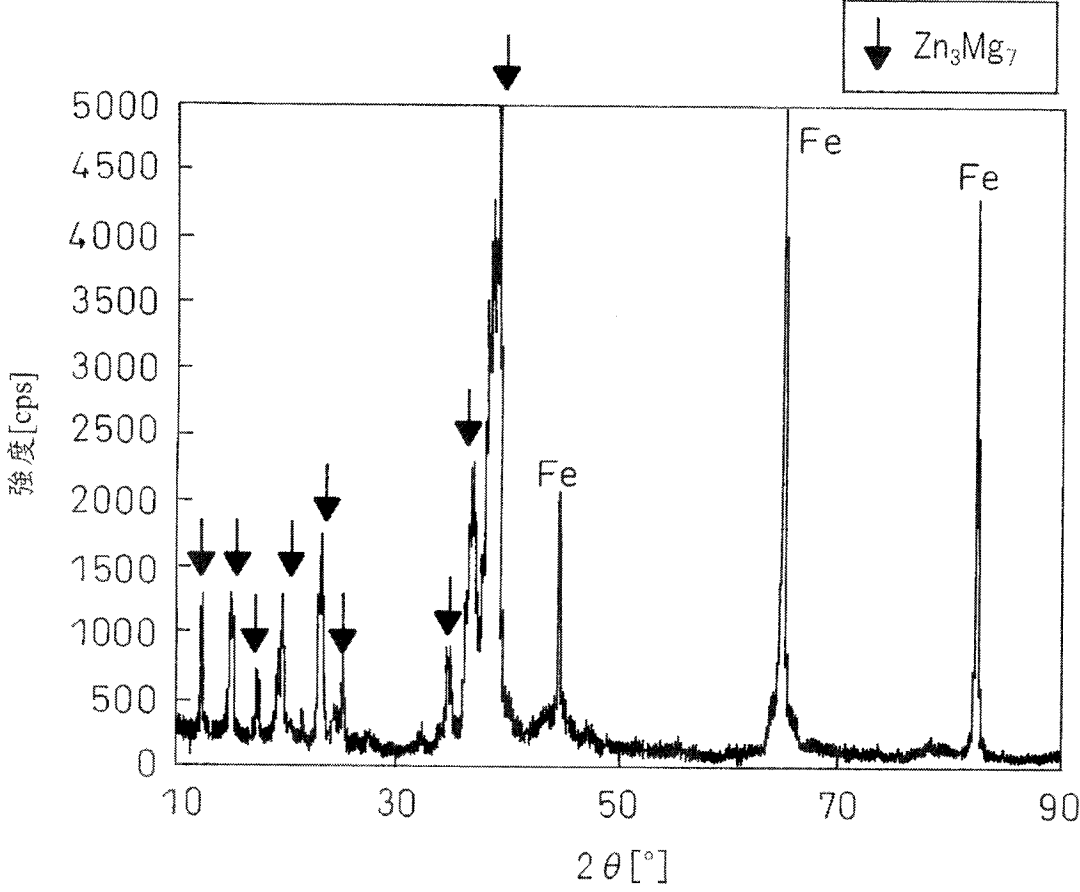


第 12 圖



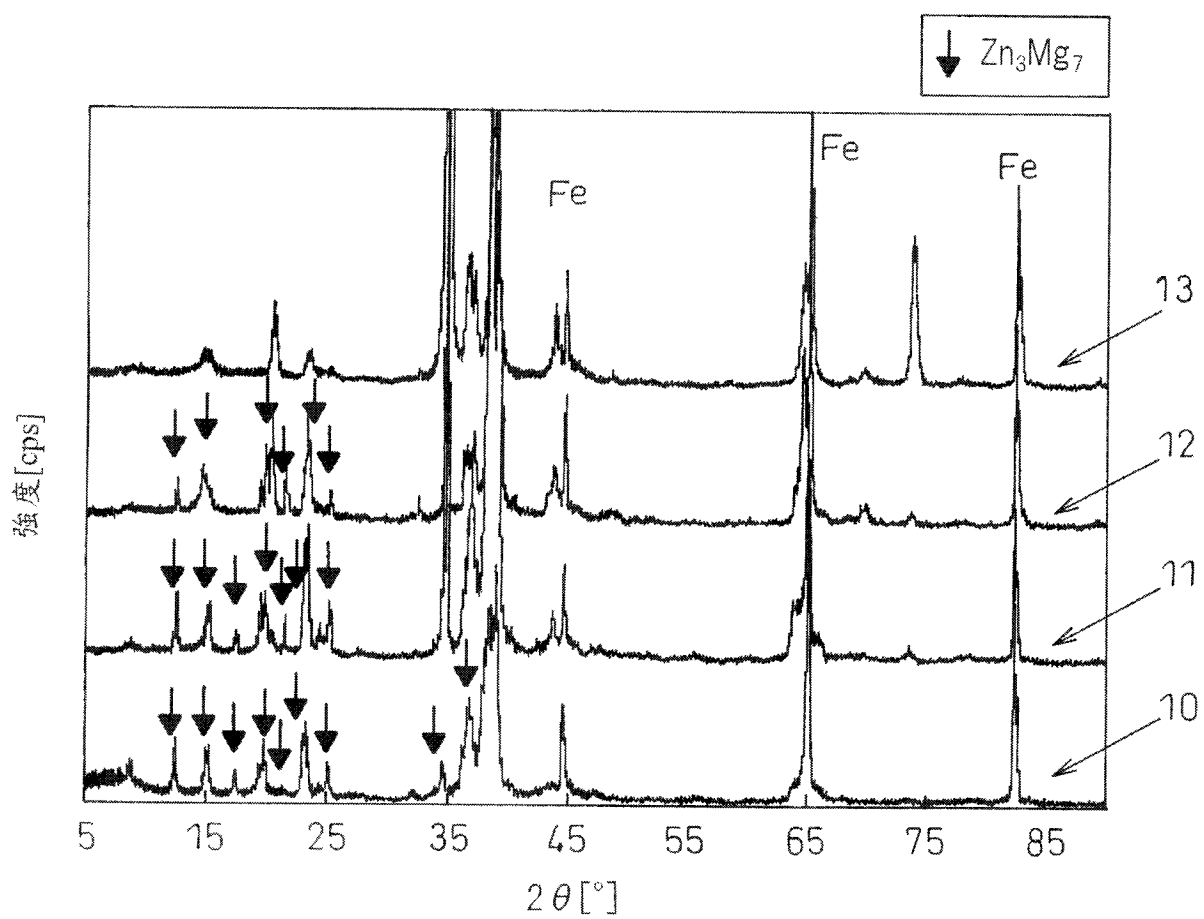
10/24

第 13 圖



11/24

第 14 圖



第 15 圖

星期一 → 星期五

①SST 0.5%NaCl 35°C 6H

↑ 1H

②乾 RH : 60% 70°C 4H

↑ 2H

③溼 RH : 95% 50°C 4H

↑ 2H

④冷凍 -20°C 4H

↑ 1H

返回 ①

星期六、星期日

①室內條件 RH : 70% 35°C 4H

↑ 2H

②乾 RH : 60% 70°C 4H

↑ 2H

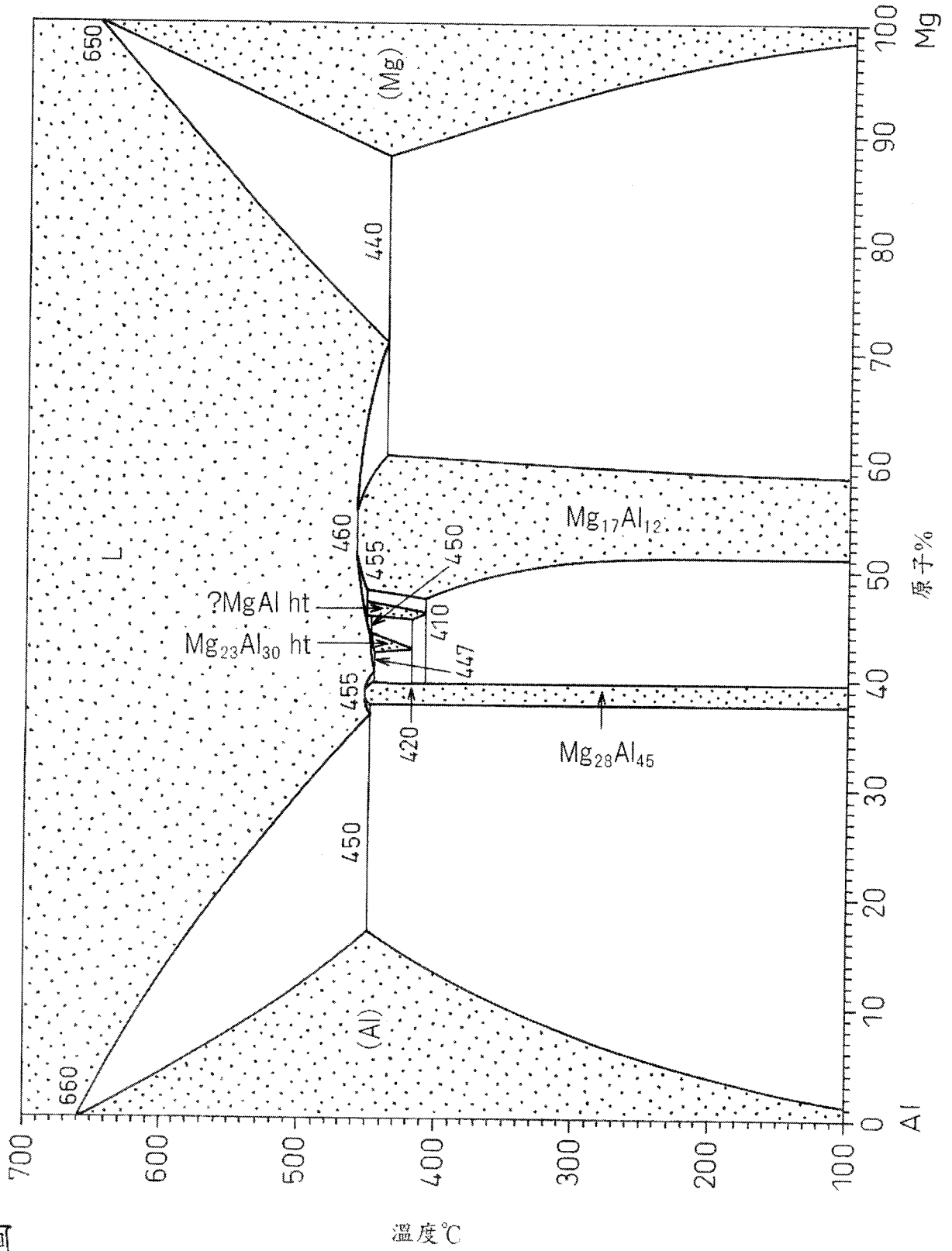
③溼 RH : 95% 50°C 4H

↑ 2H

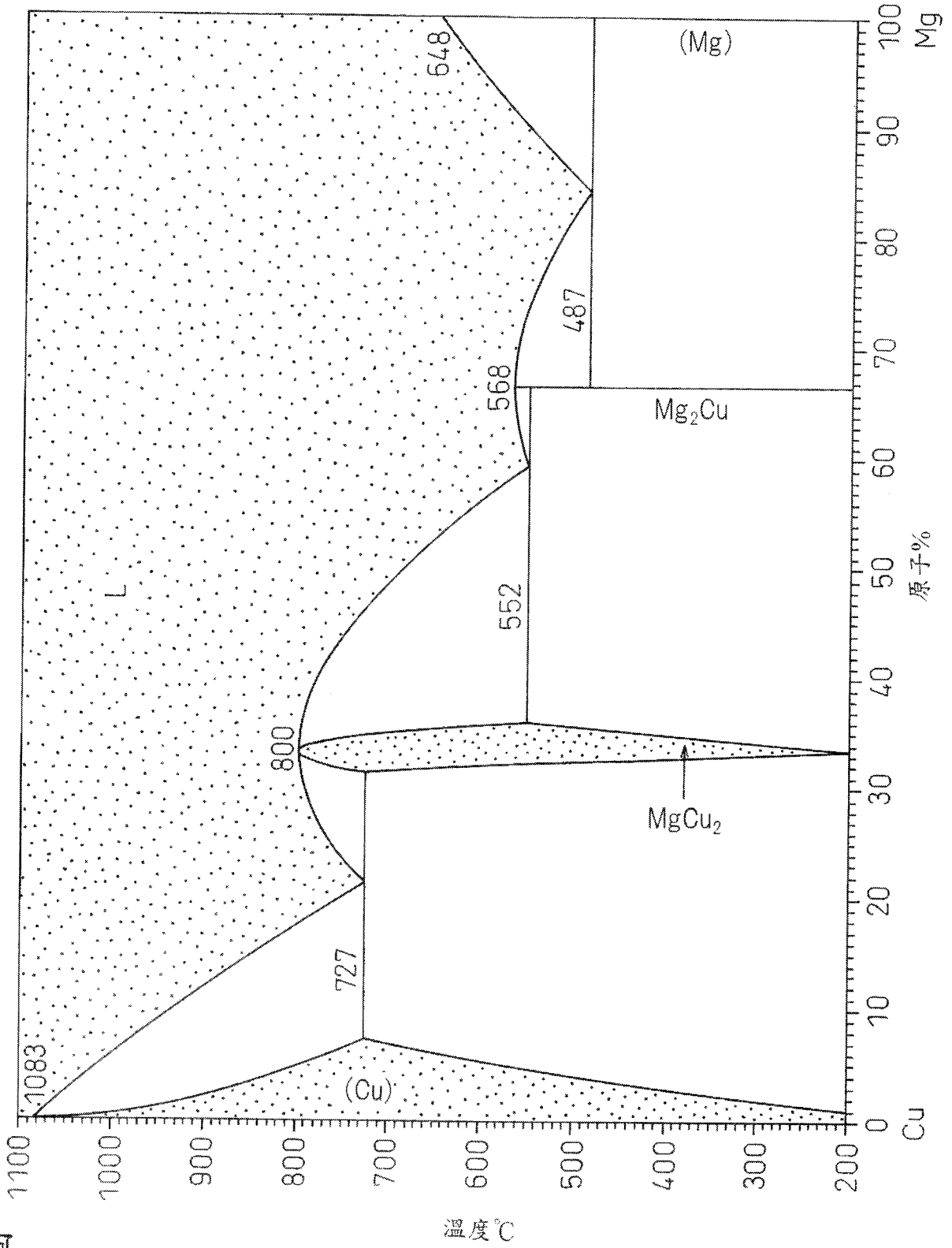
④冷凍 -20°C 4H

↑ 2H

返回 ①

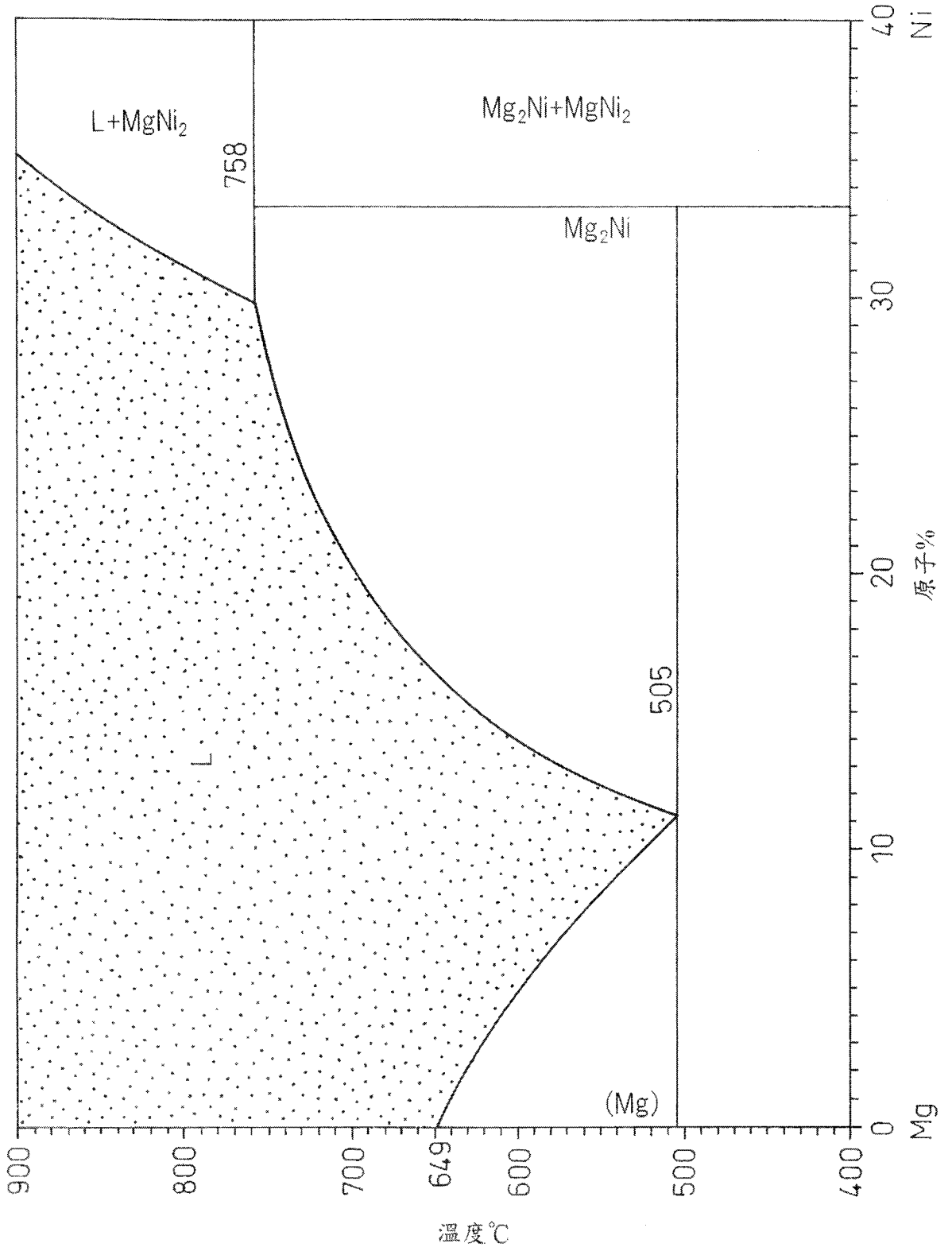


第 25 圖



第 26 圖

24/24



第 27 圖

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...二元(Mg-MgZn₂)共晶線

2...三元共晶線

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：