(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年4月28日(28.04.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/085287 A1

(51) 国際特許分類:
C22C 18/04 (2006.01) *C23C 2/26* (2006.01)
C23C 2/06 (2006.01) *C23C 2/40* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/030398

(22) 国際出願日： 2021年8月19日(19.08.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2020-175786 2020年10月20日(20.10.2020) JP

(71) 出願人: 日本製鉄株式会社 (**NIPPON STEEL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 光延 卓哉 (**MITSUNOBU Takuya**); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 武寛 (**TAKAHASHI Takehiro**); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 竹林 浩史 (**TAKEBAYASHI Hiroshi**); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目６番１号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP).

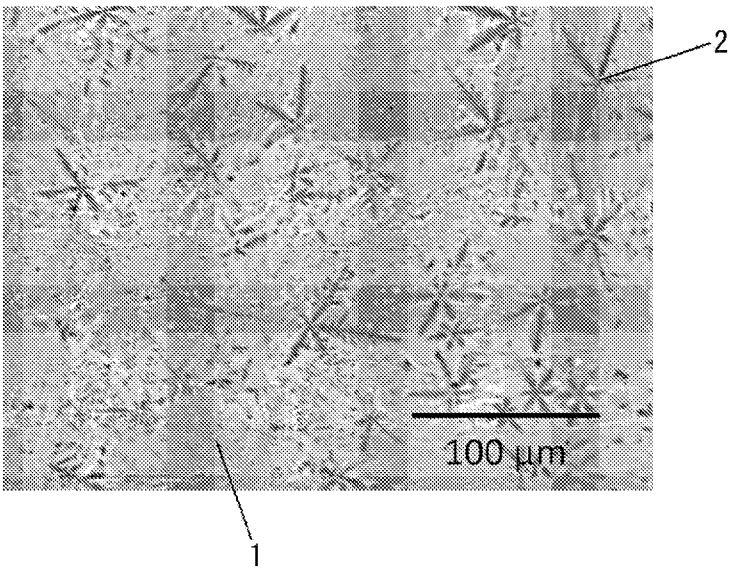
(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (**TANAI Sumio** et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) **Title:** PLATED STEEL SHEET

(54) 発明の名称： めっき鋼板

[図1]



(57) **Abstract:** This plated steel sheet comprises a steel sheet and a plating layer that is formed on at least a part of the surface of the steel sheet. The chemical composition of the plating layer contains, in mass%, from 6.00% to 35.00% of Al, from 3.00% to 15.00% of Mg, from 0.0001% to 0.5000% of La and Ce in total, and Zn. The surface of the plating layer has an area ratio of from 10% to 95% of a lamellar structure in which an (Al–Zn) phase and an $MgZn_2$ phase are arranged in layers; the lamellar spacing in the lamellar structure is 2.5 μm or less; and the area ratio of (Al-Zn) dendrite is 10% or less.

WO 2022/085287 A1

[続葉有]

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：このめっき鋼板は、鋼板と、前記鋼板の表面の少なくとも一部に形成されためっき層とを有し、前記めっき層の化学組成が、質量％で、Ａｌ：６．００～３５．００％、Ｍｇ：３．００～１５．００％、Ｌａ＋Ｃｅ：合計で０．０００１～０．５０００％、及びＺｎを含有し、前記めっき層は、表面において、（Ａｌ－Ｚｎ)相とＭｇＺｎ$_2$相とが層状に並んだラメラ組織の面積率が１０～９５％であり、前記ラメラ組織のラメラ間隔が、２．５μｍ以下であり、(Ａｌ－Ｚｎ)デンドライトの面積率が１０％以下である。

明　細　書

発明の名称 ： めっき鋼板

技術分野

[0001] 本発明はめっき鋼板に関する。

本願は、２０２０年１０月２０日に、日本に出願された特願２０２０－１７５７８６号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、自動車構造部材には、防錆の観点からめっき鋼板が使用され、主に日本国内市場では合金化溶融亜鉛めっき鋼板等の溶融亜鉛めっき鋼板が適用されている。合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、鋼板に溶融亜鉛めっきを施した後に合金化熱処理し、めっき層内に鋼板（下地鋼板）からＦｅを拡散させることによって、溶接性や塗装後耐食性を向上させためっき鋼板である。しかしながら、溶融亜鉛めっき鋼板に対しては、塗装後耐食性や耐赤錆性などの更なる耐食性の向上が求められている。

[0003] 溶融亜鉛めっき鋼板の耐食性を向上させる方法として、Ｚｎ系めっきへのＡｌの添加が挙げられる。例えば建材分野では高耐食性めっき鋼板として溶融Ａｌ－Ｚｎ系めっき鋼板が広く実用化されている。こうした溶融Ａｌ－Ｚｎ系めっきのめっき層は、溶融状態から最初に晶出したデンドライト状のα－(Ｚｎ，Ａｌ)相（Ａｌ初晶部：Ａｌ－Ｚｎ系二元状態図等において、初晶として晶出するα－（Ｚｎ，Ａｌ）相。必ずしもＡｌリッチな相ではなく、ＺｎとＡｌの固溶体として晶出。）と、デンドライト状のＡｌ初晶部の隙間に形成したＺｎ相とＡｌ相とからなる組織（Ｚｎ／Ａｌ混相組織）から形成される。Ａｌ初晶部は不動態化しており、かつ、Ｚｎ／Ａｌ混相組織はＡｌ初晶部に比べＺｎ濃度が高いので、腐食はＺｎ／Ａｌ混相組織に集中する。結果として、腐食はＺｎ／Ａｌ混相組織を虫食い状に進行し、腐食進行経路が複雑になるので、腐食が容易に下地鋼板に到達しにくくなる。これにより、溶融Ａｌ－Ｚｎ系めっき鋼板は、めっき層の厚みが同一の溶融亜鉛めっき

鋼板に比べ優れた耐食性を有する。

[0004] このような溶融Ａｌ－Ｚｎ系めっき鋼板を自動車外板パネルとして使用する場合、めっき鋼板は連続式溶融めっき設備でめっきが施された状態で自動車メーカー等に供され、そこでパネル部品形状に加工された後に化成処理、さらに電着塗装、中塗り塗装、上塗り塗装の自動車用総合塗装が施されることが一般的である。しかしながら、溶融Ａｌ－Ｚｎ系めっき鋼板を用いた外板パネルは、塗膜に損傷が生じた際、上述したＡｌ初晶部とＺｎ／Ａｌ混相組織の二相から成る独特なめっき相構造に起因して、傷部を起点にＺｎの優先溶解（Ｚｎ／Ａｌ混相組織の選択腐食）が塗膜／めっき界面で発生する。これが塗装健全部の奥深くに向けて進行して大きな塗膜膨れを起こす結果、十分な耐食性（塗装後耐食性）を確保できないという課題がある。

[0005] 耐食性向上を目的に、Ａｌ－Ｚｎ系めっきへさらにＭｇ等の元素を添加することも検討されている。しかしながら、Ｍｇを添加しても溶融Ａｌ－Ｚｎ系めっき鋼板には依然として不動態皮膜を有するＡｌ初晶部が形成されると推測されるので、塗装を施した後、塗膜に損傷が生じたときの耐食性（塗装後耐食性）の課題は解消されていない。

[0006] このような課題に対し、特許文献１には、塗装後耐食性に優れた溶融Ｚｎ系めっき鋼板が開示されている。特許文献１では、めっき層がＺｎ、Ａｌ、Ｍｇ及びＳｉを含有し、めっき層中に層状Ｚｎ相と層状Ａｌ相とが交互に整列したラメラ組織が面積率の合計値で５％以上含有される場合、塗装した状態での塗膜膨れが抑制されると開示されている。

[0007] 特許文献２には、質量％で、Ａｌ：２５～９０％及びＳｎ：０．０１～１０％を含有し、さらに、Ｍｇ、Ｃａ及びＳｒからなる群より選択される一種以上を合計で０．０１～１０％含有しためっき層を有することを特徴とする、溶融Ａｌ－Ｚｎ系めっき鋼板が開示されている。特許文献２では、Ｓｎによって、上述したα－Ａｌ相の周囲に形成されるＡｌ酸化膜が破壊され、α－Ａｌ相の溶解性が上がるので、α－Ａｌ相とＺｎリッチ相との両方が溶解するめっき層の均一腐食が起こることで、Ｚｎリッチ相の選択腐食を抑制で

き、塗装後耐食性が向上すると開示されている。

[0008] また、特許文献３には、めっき層最表面に占める〔Ａｌ／Ｚｎ／$Ｚｎ_2$Ｍｇの三元共晶組織〕の割合が６０面積％以上である溶融Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金めっき鋼板を基材とし、めっき層表面が化成皮膜で覆われた化成処理鋼板が開示されている。

[0009] また、特許文献４には、Ａｌ：０．１８～５％を含有し、さらに、Ｍｇ：０．０１～０．５％、Ｌａ：０．００１～０．５％、および、Ｃｅ：０．００１～０．５％のうちのいずれか１種または２種以上を含有し、残部がＺｎからなるＺｎ－Ａｌ系合金めっきを有する亜鉛系合金めっき鋼板が開示されている。特許文献４では、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ－Ｓｉ系などの亜鉛系合金めっきは、従来のＺｎ系めっきよりも耐食性が高いことが示されている。

[0010] 自動車用部品は、水が溜まる環境で使用される場合があり、そのような厳しい環境でも十分な耐食性を有することが求められる。本発明者らが検討した結果、Ａｌを一定量以上含むＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系めっきは、優れた犠牲防食性を有する一方、水が溜まる環境では、塗膜剥離が生じ易く、塗装後耐食性に課題があることが分かった。しかしながら、特許文献１～４では、このような厳しい環境での塗装後耐食性については考慮されていなかった。

[0011] また、特許文献１の技術では、組織制御のために複雑な熱履歴の処理を施す必要があり、製造コストが増加するという課題もある。

また、特許文献２のめっき鋼板では、自動車用電着塗膜との密着性が劣る。また、特許文献２ではＳｎ添加を必須とするので、合金コストが増加し、さらにはめっき浴の管理が難しくなるという課題もある。

また、特許文献３では、化成皮膜の構成を制御することで耐食性の向上を図っている。また、化成皮膜との反応性を高めるため、めっき層についてはＡｌ／Ｚｎ／$Ｚｎ_2$Ｍｇの三元共晶組織を主相としている。そのため、通常の化成処理を行う場合には、化成処理性は向上するものの、塗装後耐食性が十分に得られないと考えられる。

[0012] 従って、従来、近年の自動車構造部材に求められる、十分な塗装後耐食性を確保できる溶融亜鉛系めっき鋼板は提案されていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：日本国特許第６３５０７８０号公報

特許文献2：日本国特開２０１５－２１４７４７号公報

特許文献3：日本国特許第４５７９７１５号公報

特許文献4：日本国特開２００６－２４９５２１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 本発明は上記の課題に鑑みてなされた。本発明は、溶融亜鉛系めっき鋼板を前提として、塗装後耐食性に優れるめっき鋼板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

[0015] 本発明者らは、Ａｌ、Ｍｇ及びＺｎを含むめっき層を有する鋼板（Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金めっき鋼板）において、塗装後耐食性を向上させるための検討を行った。

その結果、めっき層にＬａ及び／またはＣｅを含有させ、めっき層の表面において、めっき組織を制御することで、塗装後耐食性が向上することを新たに見出した。具体的には、めっき層の表面において、（Ａｌ－Ｚｎ)相と$MgZn_2$相とのラメラ組織の面積率を大きくするとともに、（Ａｌ－Ｚｎ)デンドライトの面積率を小さくすることで、塗装後耐食性が向上することを見出した。

[0016] 本発明は上記の知見に基づいてなされたものであり、その要旨は以下の通りである。

［１］本発明の一態様に係るめっき鋼板は、鋼板と、前記鋼板の表面の少なくとも一部に形成されためっき層とを有し、前記めっき層の化学組成が、質

量%で、Ａｌ：６．００～３５．００%、Ｍｇ：３．００～１５．００%、Ｌａ＋Ｃｅ：合計で０．０００１～０．５０００%、Ｓｉ：０～２．００%、Ｃａ：０～２．００%、Ｆｅ：０～２．００%、Ｓｂ：０～０．５０%、Ｓｒ：０～０．５０%、Ｐｂ：０～０．５０%、Ｓｎ：０～１．００%、Ｃｕ：０～１．００%、Ｔｉ：０～１．００%、Ｎｉ：０～１．００%、及びＭｎ：０～１．００%、を含有し、残部がＺｎ及び不純物からなり、前記めっき層は、表面において、（Ａｌ－Ｚｎ)相とＭｇＺｎ$_2$相とが層状に並んだラメラ組織の面積率が１０～９５%であり、前記ラメラ組織のラメラ間隔が、２．５μｍ以下であり、(Ａｌ－Ｚｎ)デンドライトの面積率が１０%以下である、めっき鋼板。

［２］上記［１］に記載のめっき鋼板では、前記めっき層の前記化学組成が、質量%で、Ａｌ：１１．００～３０．００%、Ｍｇ：５．００～１１．００%、Ｌａ＋Ｃｅ：合計で０．００１０～０．１０００%、の１種以上を含有してもよい。

［３］上記［１］または［２］に記載のめっき鋼板では、前記めっき層は、前記表面において、前記ラメラ組織の面積率が６０～９５%であってもよい。

［４］上記［３］に記載のめっき鋼板では、前記めっき層は、前記表面において、前記ラメラ組織の面積率が８０～９５%であってもよい。

発明の効果

[0017] 本発明の上記態様によれば、塗装後耐食性に優れるめっき鋼板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]比較例であるＮｏ．２３のめっき層の表面の組織写真である。

[図2]発明例であるＮｏ．１９のめっき層の表面の組織写真である。

[図3]発明例であるＮｏ．１９のめっき層の表面の組織写真である。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明の一実施形態に係るめっき鋼板（本実施形態に係るめっき鋼板）は

、鋼板と、鋼板の表面の少なくとも一部に形成されためっき層とを有する。また、本実施形態に係るめっき鋼板は、めっき層の化学組成が、質量％で、Ａｌ：６．００～３５．００％、Ｍｇ：３．００～１５．００％、Ｌａ＋Ｃｅ：合計で０．０００１～０．５０００％、Ｓｉ：０～２．００％、Ｃａ：０～２．００％、Ｆｅ：０～２．００％、Ｓｂ：０～０．５０％、Ｓｒ：０～０．５０％、Ｐｂ：０～０．５０％、Ｓｎ：０～１．００％、Ｃｕ：０～１．００％、Ｔｉ：０～１．００％、Ｎｉ：０～１．００％、及びＭｎ：０～１．００％を含有し、残部がＺｎ及び不純物からなる。また、本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層は、表面において、（Ａｌ－Ｚｎ）相と$MgZn_2$相とが層状に並んだラメラ組織の面積率が１０～９５％であり、前記ラメラ組織のラメラ間隔が、２．５μｍ以下であり、（Ａｌ－Ｚｎ）デンドライトの面積率が１０％以下である。

[0020] ＜鋼板＞

本実施形態に係るめっき鋼板はめっき層が重要であり、鋼板の種類については特に限定されない。適用される製品や要求される強度や板厚等によって決定すればよい。例えば、ＪＩＳ　Ｇ３１９３：２００８に記載された熱延鋼板やＪＩＳ　Ｇ３１４１：２０１７に記載された冷延鋼板を用いることができる。

[0021] ＜めっき層＞

本実施形態に係るめっき鋼板では、鋼板の表面の少なくとも一部にめっき層を備える。めっき層は鋼板の片面に形成されていてもよく、両面に形成されていてもよい。

めっき層の付着量は、１５～２５０ｇ／m^2が好ましい。

[0022] ［化学組成］

本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層の化学組成について説明する。各元素の含有量の％は、質量％を意味する。また、「～」を挟んで示される数値範囲は、その両端の値を、上下限として含む。

[0023] Ａｌ：６．００～３５．００％

Ａｌは、アルミニウム（Ａｌ）、亜鉛（Ｚｎ）、マグネシウム（Ｍｇ）を含むめっき層において、塗装後耐食性を確保するために有効な元素である。また、本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層において、ラメラ組織を形成するために必要な元素である。また、Ａｌは、合金層（Ａｌ－Ｆｅ合金層）の形成に寄与し、めっき密着性を確保するために有効な元素でもある。上記効果を十分に得るため、Ａｌ含有量を６．００％以上とする。Ａｌ含有量は、好ましくは１１．００％以上である。

一方、Ａｌ含有量が３５．００％超であると、(Ａｌ－Ｚｎ)デンドライトの面積率が高くなり、塗装後耐食性やめっき層の切断端面の耐食性が低下する。そのため、Ａｌ含有量は３５．００％以下とする。好ましくは３０．００％以下である。

[0024] Ｍｇ：３．００～１５．００％

Ｍｇは、めっき層の塗装後耐食性を高める効果を有する元素である。また、本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層において、ラメラ組織を形成するために必要な元素である。上記効果を十分に得るため、Ｍｇ含有量を３．００％以上とする。Ｍｇ含有量は、好ましくは５．００％以上である。

一方、Ｍｇ含有量が１５．００％超であると、ラメラ組織が十分に形成されず、塗装後耐食性が低下する上、めっき層の加工性が低下する。また、めっき浴のドロス発生量が増大する等、製造上の問題が生じる。そのため、Ｍｇ含有量を１５．００％以下とする。Ｍｇ含有量は、好ましくは１１．００％以下である。

[0025] Ｌａ＋Ｃｅ：合計で０．０００１～０．５０００％

Ｌａ及びＣｅは、めっき層中でラメラ組織を安定化するために有効な元素である。めっき層にＬａ、Ｃｅを含有させなくても、めっき層の内部において表層部以外の領域では、ラメラ組織を形成することができる場合がある。しかしながら、ＬａとＣｅの合計含有量が０．０００１％未満では表層部にラメラ組織が形成されない。このため、めっき層の表面におけるラメラ組織の面積率を十分に確保できない。

一方、ＬａとＣｅの合計含有量が０．５０００％を超えると、めっき浴の粘性が上昇し、めっき浴の建浴そのものが困難となることが多く、めっき性状が良好なめっき鋼材を製造できない。そのため、ＬａとＣｅの合計含有量を０．５０００％以下とすることが好ましい。

[0026] Ｓｉ：０～２．００％

Ｓｉは、Ｍｇとともに化合物を形成して、塗装後耐食性の向上に寄与する元素である。また、Ｓｉは、鋼板上にめっき層を形成するにあたり、鋼板とめっき層との間に形成される合金層が過剰に厚く形成されることを抑制して、鋼板とめっき層との密着性を高める効果を有する元素でもある。そのため含有させてもよい。上記効果を得る場合、Ｓｉ含有量を０．１０％以上とすることが好ましい。より好ましくは０．２０％以上である。

一方、Ｓｉ含有量を２．００％超にすると、めっき層中に過剰なＳｉが晶出し、また、ラメラ組織が十分に形成されず、塗装後耐食性が低下する。また、めっき層の加工性も低下する。従って、Ｓｉ含有量を２．００％以下とする。Ｓｉ含有量は、より好ましくは１．５０％以下である。Ｓｉは必ずしも含有させる必要はなく、含有量の下限は０％である。

[0027] Ｃａ：０～２．００％

Ｃａがめっき層中に含有されると、Ｍｇ含有量の増加に伴ってめっき操業時に形成されやすいドロスの形成量が減少し、めっき製造性が向上する。そのため、Ｃａを含有させてもよい。Ｃａは必ずしも含有させる必要はなく、下限は０％であるが、上記効果を得る場合、Ｃａ含有量を０．０３％以上とすることが好ましく、０．１０％以上とすることがより好ましい。

一方、Ｃａ含有量が多いとラメラ組織が十分に形成されず、さらにはＣａZn_{11}相をはじめとしたＣａ系金属間化合物がその他の金属間化合物相として面積率で１０％以上生成し、塗装後耐食性が低下する。また、めっき層の平面部の塗装後耐食性そのものが劣化する傾向にあり、溶接部周囲の耐食性も劣化することがある。そのため、Ｃａ含有量は２．００％以下とする。Ｃａ含有量は、好ましくは１．００％以下である。

[0028] Ｆｅ：０～２．００％

Ｆｅはめっき層を製造する際に、不純物としてめっき層に混入する。Ｆｅは、２．００％程度まで含有されることがあるが、この範囲であれば本実施形態に係るめっき鋼板の特性への悪影響は小さい。そのため、Ｆｅ含有量を２．００％以下とすることが好ましい。より好ましくは１．５０％以下、さらに好ましくは１．００％以下である。

一方、上述の通り、Ｆｅは不純物としてめっき層に混入する。Ｆｅの混入を完全に防ぐには著しくコストがかかるので、Ｆｅ含有量を０．１０％以上としてもよい。

[0029] 本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層の化学組成は、上記の化学組成を有し、残部がＺｎ及び不純物であることを基本とする。不純物の含有量は、５．０％以下であることが好ましく、３．０％以下であることがより好ましい。

しかしながら、本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層は、更にＺｎの一部に代えて、例えば、Ｓｂ、Ｐｂ、Ｃｕ、Ｓｎ、Ｔｉ、Ｓｒ、Ｎｉ、Ｍｎを以下の範囲で含んでもよい（意図的な添加であるか、不純物としての含有であるかは問わない）。これらの元素は必ずしも含まなくてもよいので含有量の下限は０％である。

[0030] Ｓｂ：０～０．５０％

Ｓｒ：０～０．５０％

Ｐｂ：０～０．５０％

Ｓｒ、Ｓｂ、Ｐｂがめっき層中に含有されると、めっき層の外観が変化し、スパングルが形成されて、金属光沢の向上が確認される。そのため含有させてもよい。上記効果を得る場合、Ｓｂ、Ｓｒ、Ｐｂの１種以上を０．０１％以上含有させることが好ましい。一方、これらの元素の含有量が０．５０％超になると、様々な金属間化合物相が形成され、加工性および耐食性が悪化する。また、これらの元素の含有量が過剰になるとめっき浴の粘性が上昇し、めっき浴の建浴そのものが困難となることが多く、めっき性状が良好な

めっき鋼板を製造できない。そのため、Ｓｒ含有量を０．５０％以下、Ｓｂ含有量を０．５０％以下、Ｐｂ含有量を０．５０％以下とすることが好ましい。

[0031] Ｓｎ：０～１．００％

Ｓｎは、Ｚｎ、Ａｌ、Ｍｇを含むめっき層において、Ｍｇ溶出速度を上昇させる元素である。Ｍｇの溶出速度が上昇すると、平面部耐食性が悪化する。そのため、Ｓｎ含有量を１．００％以下とすることが好ましい。

[0032] Ｃｕ：０～１．００％

Ｔｉ：０～１．００％

Ｎｉ：０～１．００％

Ｍｎ：０～１．００％

これらの元素は、耐食性の向上に寄与する元素である。そのため、含有させてもよい。上記効果を得る場合、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｔｉ、Ｍｎの１種以上の含有量を、０．０１％以上とすることが好ましい。一方、これらの元素の含有量が過剰になるとめっき浴の粘性が上昇し、めっき浴の建浴そのものが困難となることが多く、めっき性状が良好なめっき鋼板を製造できない。そのため、各元素の含有量をそれぞれ１．００％以下とすることが好ましい。

[0033] めっき層の化学組成は、次の方法により測定する。

まず、地鉄（鋼材）の腐食を抑制するインヒビターを含有した酸でめっき層を剥離溶解した酸液を得る。次に、得られた酸液をＩＣＰ分析で測定することで、めっき層の化学組成を得ることができる。酸種は、めっき層を溶解できる酸であれば、特に制限はない。化学組成は、平均化学組成として測定される。

[0034] ［めっき層に含まれる組織（相）］

本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層は、例えば図２に示すように、表面において、（Ａｌ－Ｚｎ）相と$MgZn_2$相とが層状に並んだラメラ組織を含み、その面積率が１０～９５％である。また、本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層では、表面において、（Ａｌ－Ｚｎ）デンドライトの面積率が１

０％以下である。（比較のため、図１に従来のめっき鋼板のめっき層の表面の組織写真を示す。）

一般に、Ｚｎ、Ｍｇ、ＡｌをＺｎ、Ｍｇ、Ａｌを含むめっき浴に浸漬した鋼板を冷却すると、めっき層中には、初晶である（Ａｌ－Ｚｎ）デンドライトと、Ｚｎ／Ａｌ／$MgZn_2$の三元共晶組織とが生成される。この（Ａｌ－Ｚｎ）デンドライトは、耐食性が低いので、鋼板の塗装がなされた場合であっても塗膜に疵が入った場合等には、めっき層の内部で腐食が進行し、塗膜膨れが生じる。これに対し、めっき層の表面の耐食性が高ければ、塗膜に疵が入った場合であっても、めっき層の表面において腐食の進行を抑制することができる。本発明者らの検討の結果、（Ａｌ－Ｚｎ）相と$MgZn_2$相とが層状に並んだラメラ組織は耐食性が高く、表面に（Ａｌ－Ｚｎ）相と$MgZn_2$相とが層状に並んだラメラ組織を一定面積率以上で形成することで、耐食性が向上することが分かった。

そのため、本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層では、めっき層の表面において、塗装後耐食性の向上に寄与する（Ａｌ－Ｚｎ）相と$MgZn_2$相とが層状に並んだラメラ組織の面積率を１０％以上とする。表面におけるラメラ組織の面積率は、６０％以上が好ましく、８０％以上がより好ましい。ラメラ組織は塗装後耐食性だけでなく、耐ＬＭＥ性も向上させる効果を有する。

一方、上述した化学組成を前提とした場合、ラメラ組織の面積率を９５％超とするのは、工業上容易ではない。そのため、ラメラ組織の面積率を９５％以下とする。

また、本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層では、表面において、塗装後耐食性を低下させる（Ａｌ－Ｚｎ）デンドライトの面積率を１０％以下とする。（Ａｌ－Ｚｎ）デンドライトの面積率は少ない方が好ましく、０％であってもよい。

ラメラ組織は、例えば図３に示すように、（Ａｌ－Ｚｎ）相と$MgZn_2$相とが層状に並んだ組織であるが、そのラメラ間隔は微細であるほど塗装後耐

食性及び耐ＬＭＥ性の向上効果が大きくなる。十分な性能が得られるラメラ間隔は２．５μｍ以下（２５００ｎｍ以下）であり、好ましくは５００ｎｍ以下である。このようなラメラ組織は、羽毛状組織とも呼ばれる。

Ｚｎ／Ａｌ／$MgZn_2$の三元共晶組織が、面積％で、Ｚｎ相：４５～６０％、$MgZn_2$相：３５～４５％、Ａｌ相：３～１０％からなるのに対し、ラメラ組織は、各相の分率が、面積％で、Ｚｎ相：０～１０％、$MgZn_2$相：４０～６５％、Ａｌ相：３０～４５％となる組織である。

[0035] 本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層には、表面において、上述のラメラ組織及び(Ａｌ－Ｚｎ)デンドライト以外の相として、塊状$MgZn_2$相、Ｚｎ／Ａｌ／$MgZn_2$の三元共晶組織、その他の金属間化合物を含んでもよい。残部の合計は、５０％以下であることが好ましく、３０％以下であることがより好ましい。

[0036] 塊状$MgZn_2$相は塗装後耐食性の向上に寄与する。十分な効果を得る場合、塊状$MgZn_2$相の面積率を５％以上とすることが好ましい。一方、加工性の点からは、$MgZn_2$相の面積率は、４０％以下であることが好ましい。

[0037] Ｚｎ／Ａｌ／$MgZn_2$の三元共晶組織の面積率は４５％以下とすることが好ましい。Ｚｎ／Ａｌ／$MgZn_2$の三元共晶組織の面積率が４５％超であると塗装後耐食性の低下が懸念される。

また、$MgSi_2$相およびその他の金属間化合物は、塗装後耐食性を低下させるので、それぞれ面積率で１０．０％以下とすることが好ましい。より好ましくは合計の面積率で１０．０％以下である。その他の金属間化合物相としては、例えば$CaZn_{11}$相、Al_2CaSi_2相、Al_2CaZn_2相などが挙げられる。

[0038] めっき層の組織（各相の面積率、ラメラ間隔）については、以下の方法で測定する。

本実施形態に係るめっき鋼板から、圧延方向に直角方向に２５ｍｍ×圧延方向に１５ｍｍのサイズのサンプルを採取し、このサンプルのめっき層の表面が観察面となるように、樹脂に埋め込み、研磨した後、ＳＥＭ像ならびに

ＥＤＳによる元素分布像を得る。めっき層の、ラメラ組織、塊状$MgZn_2$相、Ｚｎ／Ａｌ／$MgZn_2$三元共晶組織、（Ａｌ－Ｚｎ）デンドライト、その他の金属間化合物の面積率は、めっき層の断面ＥＤＳマッピング像を異なる５サンプルから、各１視野で合計５視野(倍率１５００倍：６０μｍ×５０μｍ／１視野)を撮影し、画像から算出する。

その際、ＡｌとＺｎとから成る（Ａｌ－Ｚｎ）相と$MgZn_2$相とが層状に並び、ラメラ間隔が４μｍ以下であればラメラ組織と判断し、（Ａｌ－Ｚｎ）相と$MgZn_2$相とが隣り合っていても、（Ａｌ－Ｚｎ）相または$MgZn_2$相の短径が４μｍ超であれば、それぞれを、（Ａｌ－Ｚｎ）デンドライト、塊状$MgZn_2$相と判断し、ラメラ間隔４μｍ以下のＺｎ相とα相と$MgZn_2$とのラメラ組織であればＺｎ／Ａｌ／$MgZn_2$三元共晶組織と判断し、（Ｚｎ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｓｉ）以外の金属が相中に１０％以上含有される場合は、その他の金属間化合物であると判断する。

また、ラメラ組織のラメラ間隔は、ＳＥＭ観察からラメラ組織を形成する相の内、最も面積率が低い相について隣接する相までの間隔を測定し、その１０か所平均を算出することで求める。

また、ラメラ組織、Ｚｎ／Ａｌ／$MgZn_2$三元共晶組織を構成するＺｎ相、$MgZn_2$相、Ａｌ相の面積率は、断面ＳＥＭ像上の当該組織の存在する領域を、画像処理ソフトなどを用いて線で囲い、線で囲んだ領域の面積を算出する方法で求めることができる。

[0039] ＜製造方法＞

次に、本実施形態に係るめっき鋼板の好ましい製造方法について説明する。本実施形態に係るめっき鋼板は、製造方法によらず上記の特徴を有していればその効果は得られる。しかしながら、以下の方法によれば安定して製造できるので好ましい。

[0040] 具体的には、本実施形態に係る鋼板は、以下の工程（Ｉ）～（ＩＶ）を含む製造方法によって製造可能である。

（Ｉ）鋼板を還元焼鈍する焼鈍工程

（ＩＩ）鋼板をＡｌ、Ｍｇ、Ｚｎ、並びに、Ｌａ及びＣｅのうち１種または２種を含むめっき浴に浸漬してめっき原板とするめっき工程

（ＩＩＩ）前記めっき原板を、１５℃／秒以上の平均冷却速度で、（Ａｌ－Ｚｎ／$MgZn_2$二元共晶温度－３０）℃～（Ａｌ－Ｚｎ／$MgZn_2$二元共晶温度－１０）℃の冷却停止温度まで、冷却する制御冷却工程

（ＩＶ）前記制御冷却工程後、３３５℃までの平均冷却速度が５℃／秒以下となるように、３３５℃以下まで冷却する緩冷却工程

[0041] ［焼鈍工程］

焼鈍工程では、めっき工程に先立って、公知の方法で得られた鋼板（熱延鋼板または冷延鋼板）に対し、焼鈍（還元焼鈍）を行う。焼鈍条件については公知の条件でよく、例えば露点が－１０℃以上の５％H_2－N_2ガス雰囲気下で７５０～９００℃に加熱して、３０～２４０秒保持する。

[0042] ［めっき工程］

めっき工程では、焼鈍後の降温過程で、鋼板をめっき浴に浸漬させてめっき層を形成させて、めっき原板とする。

めっき浴は、質量％で、Ａｌ：６．００～３５．００％、Ｍｇ：３．００～１５．００％、Ｌａ＋Ｃｅ：０．０００１～０．５０００％、Ｓｉ：０～２．００％、Ｃａ：０～２．００％を含み、残部がＺｎ及び不純物からなることが好ましい。さらに、Ｆｅ、Ｓｂ、Ｓｒ、Ｐｂ、Ｓｎ、Ｃｕ、Ｔｉ、Ｎｉ、Ｍｎを必要に応じて含んでもよい。めっき浴の組成は形成されるめっき層の組成と略同一となるので、得たいめっき層の化学組成に応じて調整すればよい。

[0043] ［制御冷却工程］

制御冷却工程では、めっき工程後の（めっき浴から引き上げた）めっき原板を、N_2などのワイピングガスでめっき付着量を調整した後、冷却する。冷却に際しては、平均冷却速度が１５℃／秒以上となるように、（Ａｌ－Ｚｎ／$MgZn_2$二元共晶温度－３０）℃～（Ａｌ－Ｚｎ／$MgZn_2$二元共晶温度－１０）℃の冷却停止温度まで冷却する。

上記の条件で冷却を行うことで、(Ａｌ－Ｚｎ)デンドライトの生成が抑制されるとともに、ラメラ組織の生成核が形成され、続く緩冷却工程においてラメラ組織が生成する。

平均冷却速度が１５℃／秒未満であると、（Ａｌ－Ｚｎ）相と$MgZn_2$相とがラメラ組織を形成することなく、(Ａｌ－Ｚｎ)デンドライトが多量に生成し、塗装後耐食性が低下する。

また、冷却停止温度が(Ａｌ－Ｚｎ／$MgZn_2$二元共晶温度－３０)℃よりも低いと、続く緩冷却工程でラメラ組織を十分な量生成させることが困難となる。また、(Ａｌ－Ｚｎ／$MgZn_2$二元共晶温度－１０)℃よりも高いと、α相と$MgZn_2$相とが共晶凝固する条件を満たすことができなくなり、結果として（Ａｌ－Ｍｇ）デンドライトが多く生成する原因となる。

平均冷却速度の上限は限定する必要はないが、設備等の制約から平均冷却速度を４０℃／秒以下としてもよい。

Ａｌ－Ｚｎ／$MgZn_2$二元共晶温度は、例えばＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ三元系の液相面投影図から求めることが可能である。

[0044] ［緩冷却工程］

緩冷却工程では、制御冷却停止後のめっき原板を、３３５℃までの平均冷却速度が５℃／秒以下となるように、３３５℃以下まで冷却する。

この緩冷却工程によって、制御冷却工程で形成されたラメラ組織の生成核が成長し、表面において、所定のラメラ組織の面積率が得られる。

３３５℃までの平均冷却速度が５℃／秒超となると、核成長が不十分となり、ラメラ組織の面積率が不十分となる。

[0045] 上記の製造方法によれば、本実施形態に係るめっき鋼板が得られる。

実施例

[0046] 焼鈍、めっきに供する鋼板として、板厚１．６ｍｍの冷延鋼板(０．２％Ｃ－２．０％Ｓｉ－２．３％Ｍｎ)を準備した。

この鋼板を１００ｍｍ×２００ｍｍに切断した後、バッチ式の溶融めっき試験装置を用いて、焼鈍及び溶融めっきを続けて行った。

焼鈍に際しては、酸素濃度２０ｐｐｍ以下の炉内において、H_2ガスを５％含有し、残部がN_2からなるガスからなり、露点０℃である雰囲気の下で、８６０℃で１２０秒間焼鈍を行った。

焼鈍後、鋼板をN_2ガスで空冷して、鋼板温度が浴温＋２０℃に到達したところで、表１に示す浴温のめっき浴に約３秒間浸漬させた。

めっき層が形成されためっき原板に対し、N_2ガスでめっきの付着量を４０～８０ｇ／m^2に調整した後、表２に示す条件で制御冷却及び緩冷却を行って室温まで冷却した。制御冷却停止温度は、いずれも、（Ａｌ－Ｚｎ／$MgZn_2$二元共晶温度－３０）℃～（Ａｌ－Ｚｎ／$MgZn_2$二元共晶温度－１０）℃の範囲内であった。

鋼板の温度はめっき原板中心部にスポット溶接した熱電対を用いて測定した。

[0047] 形成されためっき層の組成は、表１に示す通りであった。表１の残部は、Ｚｎ及び５．０％以下の不純物であった。

得られためっき鋼板に対し、めっき層に含まれる各相の面積率、及びラメラ組織のラメラ間隔を以下の方法で測定した。

得られためっき鋼板をから圧延方向に直角方向に２５ｍｍ×圧延方向に１５ｍｍのサイズのサンプルを採取し、このサンプルのめっき層の表面が観察面となるように、樹脂に埋め込み、研磨した後、ＳＥＭ像ならびにＥＤＳによる元素分布像を得た。めっき層の、ラメラ組織、塊状$MgZn_2$相、Ｚｎ／Ａｌ／$MgZn_2$三元共晶組織、（Ａｌ－Ｚｎ）デンドライト、その他の金属間化合物の面積率は、めっき層の断面ＥＤＳマッピング像を異なる５サンプルから、各１視野で合計５視野(倍率１５００倍：６０μｍ×５０μｍ／１視野)を撮影し、画像から算出した。

また、ラメラ組織のラメラ間隔は、ＳＥＭ観察からラメラ組織を形成する相の内、最も面積率が低い相について隣接する相までの間隔を測定し、その１０か所平均を算出することで求めた。

ラメラ組織については、いずれも面積％で、Ｚｎ相：０～１０％、ＭｇＺ

n_2相：４０～６５％、ＡＩ相：３０～４５％で構成される組織であった。

[0048] また、得られためっき鋼板に対し、塗装後耐食性を評価した。

具体的には、めっき鋼板から５０×１００ｍｍのサンプルを採取し、Ｚｎりん酸処理(ＳＤ５３５０システム：日本ペイント・インダストリアルコーディング社製規格)を実施し、その後、電着塗装(ＰＮ１１０パワーニックス（登録商標）グレー：日本ペイント・インダストリアルコーディング社製規格)を厚みが２０μｍになるように実施して、焼き付け温度１５０℃、２０分で焼き付けを行った。その後、鋼板を６０°、曲率半径が１０ｍｍの金型を用いたＶ曲げに供し、曲げ戻した後、さらに５０℃、５％ＮａＡＩ水溶液に５００ｈ浸漬し、Ｖ曲げ加工が施された面のみに接着テープを貼り付け瞬時に引き剥がすテープ剥離試験し、接着テープを貼り付けた面積に対し、塗装が剥離した面積の割合を求め、これによって以下のように評価した。

（評価）

Ｂ　　:剥離面積割合２５％以上

Ａ　　：剥離面積割合１５～２５％未満

ＡＡ　：剥離面積割合１０～１５％未満

ＡＡＡ：剥離面積割合１０％未満

[0049] また、得られた鋼板に対し、以下の条件でスポット溶接を行い、溶接部の断面を観察し、亀裂（ＬＭＥ割れ）の長さで評価した。

すなわち、表に記載のＮｏ．１～３０のめっき鋼板を２枚重ね合わせ、打角が７°、荷重が４００ｋｇｆとなるように、通電電極を押し当て、電流パターンを、ナゲット径が３．５×$\sqrt{t}$～５．５×$\sqrt{t}$（ｔ：板厚）となるよう設定してスポット溶接を行った。通電電極にはＪＩＳ規格におけるＤＲ６φ型のＣｕ－Ｃｒ電極を用いた。

スポット溶接後、打角を設けた方向と並行に鋼板の板厚方向に切断した。切断後、機械研磨と化学研磨とにより鏡面研磨に仕上げた溶接部の断面を光学顕微鏡で観察し、コロナボンド直外部のＬＭＥ亀裂長さを測定した。

亀裂の有無によって以下のように判断した。

（評価）

Ａ　：０．３ｍｍ以下の亀裂あり

ＡＡ：亀裂無し

結果を表２に示す。

[0050] [表1]

区分	No.	めっき層成分(質量%)　残部Zn及び不純物									その他の元素	
		Al	Mg	Si	Ca	Fe	La、Ce				種類	含有量
							La	Ce	合計			
比較例	1	5.00	3.00	0.20	0.20	0.10	0.0001	0.0003	0.0004		－	0.00
発明例	2	6.00	3.00	0.20	0.20	0.20	0.0042	0.0010	0.0052		Ni:0.10	0.10
発明例	3	10.00	5.00	0.10	0.00	0.10	0.0042	0.0060	0.0102		－	0.00
比較例	4	10.00	1.00	0.10	0.00	0.10	0.0042	0.0010	0.0052		－	0.00
発明例	5	10.00	5.00	1.00	0.00	0.10	0.0042	0.0020	0.0062		Sb:0.05	0.05
比較例	6	11.00	3.00	0.00	0.20	0.10	0.0042	0.0030	0.0072		－	0.00
発明例	7	12.00	5.00	1.50	0.00	0.10	0.0060	0.0010	0.0070		－	0.00
発明例	8	12.00	5.00	1.50	0.00	0.10	0.00005	0.00005	0.0001		－	0.00
発明例	9	14.00	5.00	0.10	0.00	0.20	0.0042	0.0040	0.0082		Mn:0.20	0.20
発明例	10	16.00	15.00	0.10	0.60	0.10	0.0060	0.0000	0.0060		－	0.00
比較例	11	16.00	18.00	0.10	0.00	0.10	0.0042	0.0040	0.0082		－	0.00
発明例	12	18.00	7.00	0.10	0.20	0.10	0.0060	0.0010	0.0070		－	0.00
発明例	13	18.00	3.00	0.10	0.00	0.10	0.0042	0.0030	0.0072		－	0.00
発明例	14	18.00	3.00	0.10	0.00	0.10	0.0001	0.0000	0.0001		－	0.00
発明例	15	18.00	7.50	0.10	0.20	0.10	0.0060	0.0100	0.0160		Ti:0.01	0.01
発明例	16	18.00	15.00	0.10	0.20	0.20	0.0060	0.0100	0.0160		－	0.00
発明例	17	20.00	3.00	0.10	0.20	0.10	0.4000	0.1000	0.5000		－	0.00
比較例	18	20.00	5.00	0.00	0.20	0.30	0.0000	0.0000	0.0000		－	0.00
発明例	19	20.00	7.50	0.10	0.05	0.30	0.0100	0.0200	0.0300		Pb:0.02	0.02
発明例	20	20.00	15.00	0.10	0.10	0.20	0.0000	0.0150	0.0150		－	0.00
発明例	21	20.00	15.00	0.10	0.10	0.20	0.0000	0.0001	0.0001		－	0.00
発明例	22	22.00	8.00	0.10	0.10	0.20	0.0300	0.0100	0.0400		Sn:0.02	0.02
比較例	23	22.00	8.00	0.20	0.00	0.10	0.0030	0.0020	0.0050		－	0.00
発明例	24	24.00	8.00	0.10	0.00	0.10	0.0042	0.0030	0.0072		Mn:0.10	0.10
比較例	25	27.00	10.00	2.50	0.00	0.10	0.0042	0.0041	0.0083		－	0.00
発明例	26	28.00	8.00	0.10	0.10	0.10	0.0050	0.0012	0.0062		－	0.00
発明例	27	30.00	10.00	0.10	0.30	0.30	0.0039	0.0032	0.0071		Cu:0.10	0.10
発明例	28	32.00	10.00	0.10	0.60	0.50	0.0023	0.0042	0.0065		Sr:0.02	0.02
発明例	29	35.00	10.00	0.10	1.00	0.70	0.0010	0.0031	0.0041		－	0.00
比較例	30	37.00	4.00	0.20	0.00	0.80	0.0001	0.0001	0.0002		－	0.00

[0051]

[表2]

No.	めっき浴温(℃)	めっき浴浸漬時間(秒)	浴温～制御冷却停止温度までの平均冷却速度(℃/s)	制御冷却停止温度(℃)	制御冷却停止温度～335℃までの平均冷却速度(℃/s)	めっき層の組織構成						塗装後耐食性	耐LME性
						Al-Znデンドライト(面積%)	(Al, Zn)/$MgZn_2$ラメラ組織		塊状$MgZn_2$(面積%)	Zn/Al/$MgZn_2$三元共晶組織(面積%)	その他の金属間化合物(面積%)		
							面積率(面積%)	ラメラ間隔(nm)					
1	440	3	15	335	5	5	0	ニ	15	80.0	0.0	B	A
2	410	3	15	360	5	5	10	420	5	79.5	0.5	A	A
3	450	3	15	380	5	5	35	480	5	54.6	0.4	A	A
4	470	3	15	380	5	36	0	ニ	0	63.4	0.6	B	A
5	500	3	15	410	5	6	37	430	5	51.6	0.4	A	A
6	460	3	15	380	15	37	0	ニ	30	32.4	0.6	B	A
7	470	3	20	420	5	0	60	500	4	35.2	0.8	A	AA
8	470	3	20	420	5	0	60	500	4	35.2	0.8	A	AA
9	470	3	20	410	5	6	65	440	5	23.9	0.1	AA	AA
10	470	3	20	410	5	10	67	470	4	18.8	0.3	AA	AA
11	480	3	20	420	5	10	25	480	43	21.7	0.3	B	A
12	480	3	20	420	5	0	72	480	4	23.9	0.1	AA	AA
13	480	3	20	420	5	9	59	500	0	31.6	0.4	A	A
14	480	3	20	420	5	9	59	500	0	31.6	0.4	A	A
15	480	3	20	420	5	6	82	300	4	6.8	1.2	AAA	AA
16	480	3	20	420	5	0	65	360	15	19.7	0.3	AA	AA
17	500	3	20	395	5	10	63	500	0	21.5	5.5	AA	A
18	500	3	20	440	5	53	8	330	27	11.3	0.7	B	AA
19	540	3	20	440	5	4	90	280	3	0.9	2.1	AAA	AA
20	510	3	20	450	5	0	70	400	20	9.3	0.7	AA	AA
21	510	3	20	450	5	0	70	400	20	9.3	0.7	AA	AA
22	510	3	20	450	5	9	80	290	5	3.8	2.2	AAA	AA
23	510	3	5	450	5	18	38	660	28	15.5	0.5	B	AA
24	515	3	20	450	5	8	73	350	0	17.1	1.9	AA	AA
25	510	3	20	455	5	15	44	650	18	13.0	10.0	B	AA
26	510	3	20	455	5	8	78	450	5	7.7	1.3	AA	AA
27	510	3	20	460	5	4	86	280	0	4.0	6.0	AAA	AA
28	520	3	20	470	5	6	90	250	0	0.0	4.0	AAA	AA
29	540	3	20	480	5	10	84	260	0	0.0	6.0	AAA	AA
30	580	3	20	490	5	76	9	550	5	10.0	0.0	B	A

[0052] 表１～２から分かるように、発明例であるＮｏ．２、３、５、７～１０、

１２～１７、１９～２２、２４、２６～２９については優れた塗装後耐食性が得られている。

[0053] 一方、比較例である、Ｎｏ．１、４、６、１１、１８、２３、２５、３０はめっき層の化学組成、めっき層の表面における組織の構成が本発明の範囲外だったため、塗装後耐食性に劣っていた。

産業上の利用可能性

[0054] 本発明によれば、従来の自動車用めっき鋼板よりも塗装後耐食性に優れるめっき鋼材を提供することができ、自動車用めっき鋼板の長寿命化を通して、産業の発展に貢献することができる。

符号の説明

[0055] １ （Ａｌ－Ｚｎ）相と$MgZn_2$相とのラメラ組織

２ (Ａｌ－Ｚｎ)デンドライト

３ Ｚｎ／Ａｌ／$MgZn_2$の三元共晶組織

請求の範囲

[請求項1] 鋼板と、

前記鋼板の表面の少なくとも一部に形成されためっき層と

を有し、

前記めっき層の化学組成が、質量％で、

Ａｌ：６．００～３５．００％、

Ｍｇ：３．００～１５．００％、

Ｌａ＋Ｃｅ：合計で０．０００１～０．５０００％、

Ｓｉ：０～２．００％、

Ｃａ：０～２．００％、

Ｆｅ：０～２．００％、

Ｓｂ：０～０．５０％、

Ｓｒ：０～０．５０％、

Ｐｂ：０～０．５０％、

Ｓｎ：０～１．００％、

Ｃｕ：０～１．００％、

Ｔｉ：０～１．００％、

Ｎｉ：０～１．００％、及び

Ｍｎ：０～１．００％、

を含有し、残部がＺｎ及び不純物からなり、

前記めっき層は、表面において、

（Ａｌ－Ｚｎ）相と$MgZn_2$相とが層状に並んだラメラ組織の面積率が１０～９５％であり、

前記ラメラ組織のラメラ間隔が、２．５μｍ以下であり、

（Ａｌ－Ｚｎ）デンドライトの面積率が１０％以下である

ことを特徴とする、めっき鋼板。

[請求項2] 前記めっき層の前記化学組成が、質量％で、

Ａｌ：１１．００～３０．００％、

Ｍｇ：５．００～１１．００％、

Ｌａ＋Ｃｅ：合計で０．００１０～０．１０００％、

の１種以上を含有することを特徴とする、請求項１に記載のめっき鋼板。

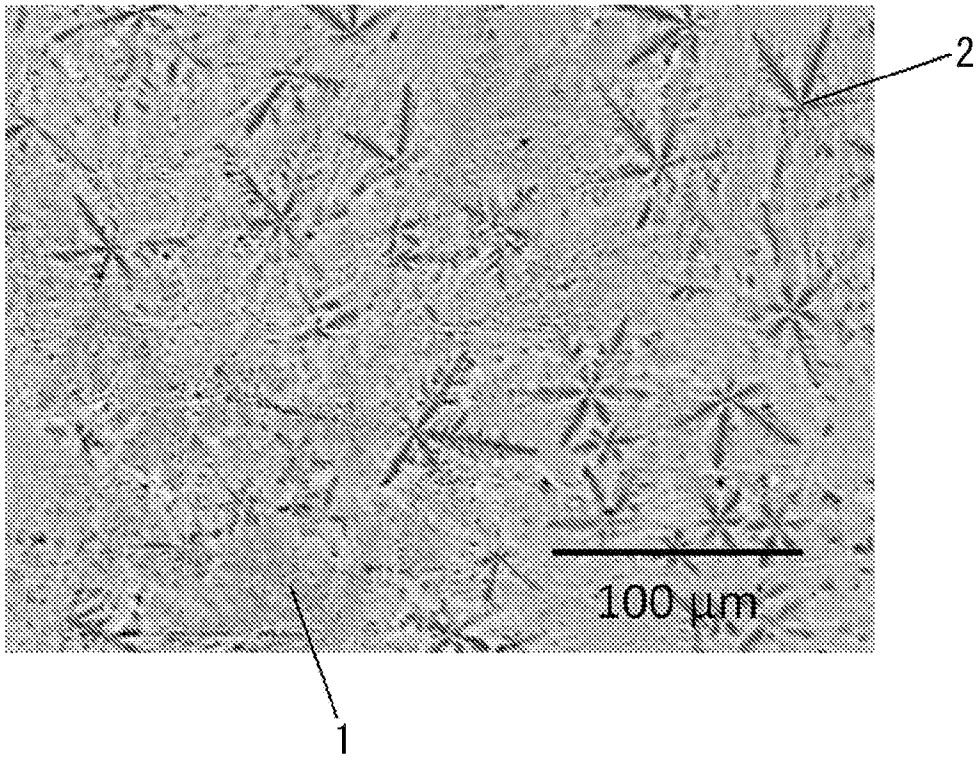
[請求項3] 前記めっき層は、前記表面において、前記ラメラ組織の面積率が６０～９５％である

ことを特徴とする、請求項１または２に記載のめっき鋼板。

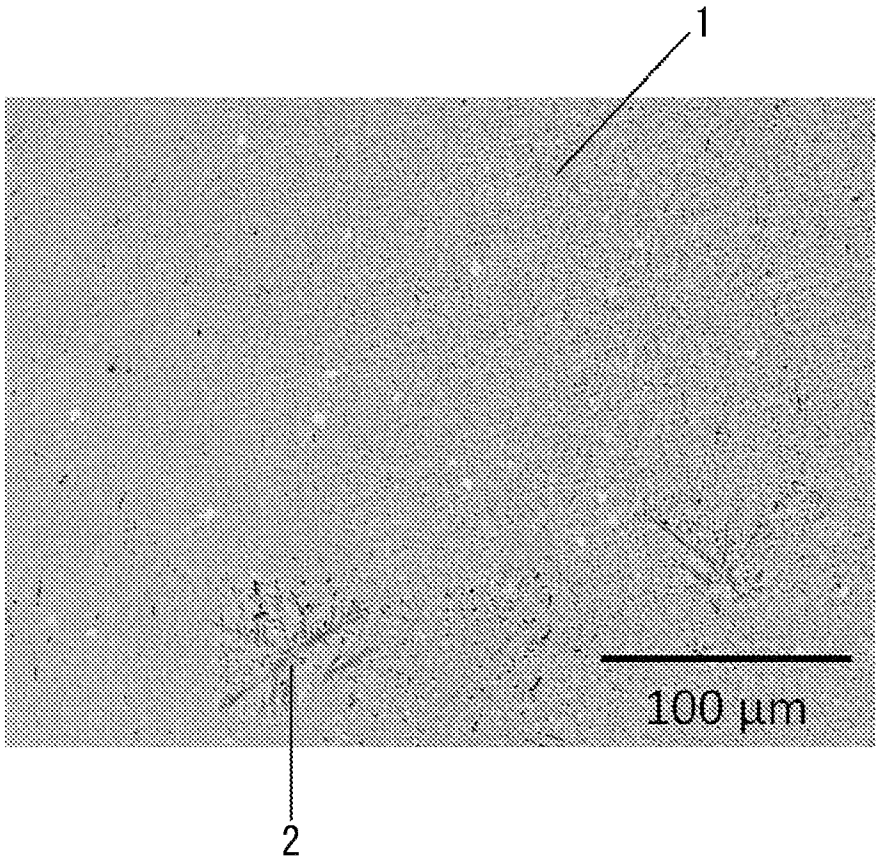
[請求項4] 前記めっき層は、前記表面において、前記ラメラ組織の面積率が８０～９５％である

ことを特徴とする、請求項３に記載のめっき鋼板。

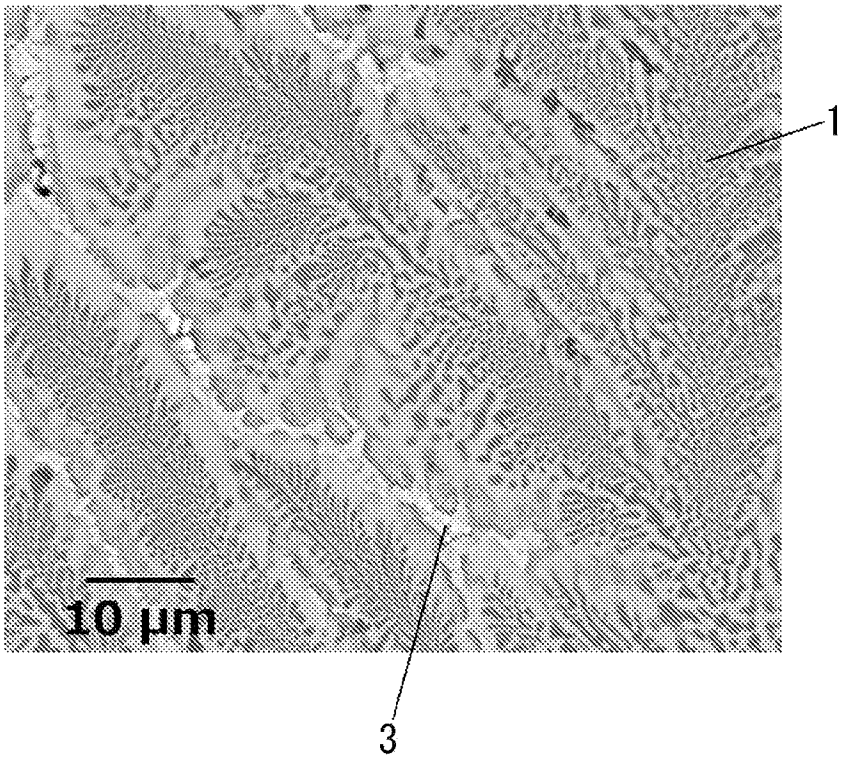
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/030398

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 18/04(2006.01)i; ***C23C 2/06***(2006.01)i; ***C23C 2/26***(2006.01)i; ***C23C 2/40***(2006.01)i
FI: C23C2/06; C23C2/40; C22C18/04; C23C2/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C18/04; C23C2/06; C23C2/26; C23C2/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/139619 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP) 02 August 2018 (2018-08-02) paragraphs [0063], [0204], [0221]	1-4
A	JP 2018-150593 A (JFE STEEL CORP) 27 September 2018 (2018-09-27) table 1	1-4
A	WO 2019/132337 A1 (POSCO) 04 July 2019 (2019-07-04) claims	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 October 2021	**02 November 2021**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/030398

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2018/139619 A1	02 August 2018	US 2019/0390303 A1 paragraphs [0185], [0413], tables 1-2 EP 3575433 A1 KR 10-2019-0099064 A CN 110268087 A	
JP 2018-150593 A	27 September 2018	(Family: none)	
WO 2019/132337 A1	04 July 2019	US 2021/0010123 A1 claims EP 3733921 A1 CN 111542640 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/030398

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C22C 18/04(2006.01)i; C23C 2/06(2006.01)i; C23C 2/26(2006.01)i; C23C 2/40(2006.01)i
FI: C23C2/06; C23C2/40; C22C18/04; C23C2/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C22C18/04; C23C2/06; C23C2/26; C23C2/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2018/139619 A1 (新日鐵住金株式会社) 02.08.2018 (2018-08-02) [0063], [0204], [0221]	1-4
A	JP 2018-150593 A (ＪＦＥスチール株式会社) 27.09.2018 (2018-09-27) [表1]	1-4
A	WO 2019/132337 A1 (ポスコ) 04.07.2019 (2019-07-04) [特許請求の範囲]	1-4

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
21.10.2021	02.11.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
馳平　憲一 4E 3232
電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/030398

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/139619 A1	02.08.2018	US 2019/0390303 A1 [0185], [0413], TABLE 1-2 EP 3575433 A1 KR 10-2019-0099064 A CN 110268087 A	
JP 2018-150593 A	27.09.2018	（ファミリーなし）	
WO 2019/132337 A1	04.07.2019	US 2021/0010123 A1 claims EP 3733921 A1 CN 111542640 A	