

(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  
2025年6月12日(12.06.2025)



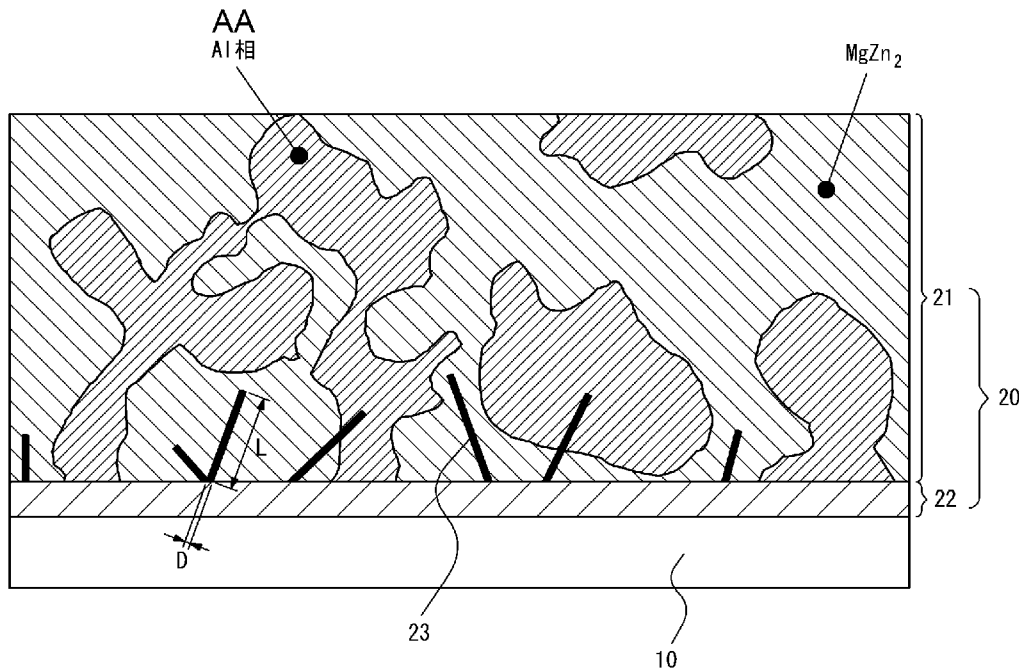
(10) 国際公開番号

WO 2025/121108 A1

- (51) 国際特許分類:  
C23C 2/06 (2006.01) C23C 2/02 (2006.01)  
C22C 18/04 (2006.01) C23C 28/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/040735
- (22) 国際出願日: 2024年11月15日(15.11.2024)
- (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 2023-204928 2023年12月4日(04.12.2023) JP
- (71) 出願人: J F E スチール株式会社(JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 (JP).
- (72) 発明者: 吉田 昌浩 (YOSHIDA Masahiro); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 (JP). 平章一郎(TAIRA Shoichiro); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 (JP).
- (74) 代理人: 杉村 憲司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: HOT-DIP ZN-AL-MG-BASED PLATED STEEL SHEET

(54) 発明の名称: 溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板



AA Al phase

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a hot-dip Zn-Al-Mg-based plated steel sheet which has both corrosion resistance and plating adhesion at a high level. To achieve the purpose, the present invention is a hot-dip Zn-Al-Mg-based plated steel sheet comprising a plated film 20 which is composed of: an interfacial alloy layer 22 present at an interface with a base steel sheet 10; and a main layer 21 present on the interfacial alloy layer 22, the hot-dip Zn-Al-Mg-based plated steel sheet being characterized in that the plated film 20 has a composition containing



WO 2025/121108 A1

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

10-22 mass% of Al, 0.01-2 mass% of Si, and 3-10 mass% of Mg, with the remainder consisting of Zn and inevitable impurities, and when a cross section of the plated film 20 is observed in the thickness direction, a needle-like inorganic compound 23 having a major diameter of at least 1  $\mu\text{m}$  and an aspect ratio (minor diameter/major diameter) of at most 0.2 is formed on the interfacial alloy layer 22.

(57) 要約: 耐食性とめっき密着性が高いレベルで両立された、熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板を提供することを目的とする。上記目的を達成するべく、本発明は、下地鋼板10との界面に存在する界面合金層22と該界面合金層22の上に存在する主層21とからなるめっき皮膜20を備えた熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板であって、前記めっき皮膜20は、Al: 10~22質量%、Si: 0.01~2質量%及びMg: 3~10質量%を含有し、残部がZn及び不可避免的不純物からなる組成を有し、前記めっき皮膜20の厚さ方向の断面観察時、前記界面合金層22上に、長径が1 $\mu\text{m}$ 以上で且つアスペクト比(短径/長径)が0.2以下である針状無機化合物23が形成されていることを特徴とする。

## 明 細 書

発明の名称： 溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板

### 技術分野

[0001] 本発明は、耐食性及びめっき密着性に優れた溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板に関するものである。

### 背景技術

[0002] 溶融Zn系めっき鋼板は、優れた耐食性を有することから、従来、自動車、電機、建材等の分野において、防錆鋼板として広く使用されてきた。

一般に、溶融Zn系めっき皮膜は、下地鋼板との界面に存在する界面合金層と該界面合金層の上に存在する主層とからなり、主に主層に存在するZnがもつFeに対する犠牲防食能によって、冷延鋼板や熱延鋼板に比べて優れた耐食性を発揮する。

なお、一般的な冷延鋼板や熱延鋼板を下地鋼板とした場合、上述した界面合金層は、下地鋼板のFeとめっき浴成分のZnやAlが反応することで形成したFe-Al系合金やFe-Zn系合金が構成成分として含まれる。

[0003] 近年、市場の高耐食ニーズに適用するべく、めっきの構成成分として、Znに加えて、Al、Mg、Siをさらに添加した溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板のような、多元系合金めっき鋼板が開発されている。

例えば、特許文献1には、めっき皮膜の組成がAl：4.0～10重量%、Mg：1.0～4.0重量%、残部がZn及び不可避免的不純物からなる、溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板が開示されている。

また、特許文献2には、めっき皮膜の組成がAl：2～19重量%、Mg：1.0～10重量%、Si：0.01～2重量%、残部がZn及び不可避免的不純物からなり、AlとMgの含有量を合計で20質量%以下とした、溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板が開示されている。

[0004] しかしながら、特許文献1や特許文献2に開示されたような、一般的な溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の場合、皮膜形成過程で複雑な凝固反応が起こるた

め、めっき皮膜は複雑且つ不均一な構造となる。

その不均一な構造によって、熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板は、従来の熔融Zn系めっき鋼板に比べて、下地鋼板とめっき皮膜との密着性（以後、「めっき密着性」という。）、特に、界面合金層と主層の密着性が不安定で低いという問題があった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開平10-226865号公報

特許文献2：特開2000-104154号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、かかる事情に鑑み、耐食性とめっき密着性とが高いレベルで両立された、熔融Zn-Al-Mg系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

[0007] 本発明者らは、上記の課題を解決すべく検討を行った結果、熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板のめっき皮膜の組成は、Zn、Al、Mg、及びSiの濃度を制御するだけでなく、めっき皮膜構造も制御することが重要であることに着目し、めっき皮膜の厚さ方向の断面を観察した際の、めっき皮膜と下地鋼板との界面に存在する界面合金層の上に、針状の無機化合物を形成させることによって、めっき皮膜の主層と界面合金層との密着性を高めることができるため、耐食性に加えて、めっき密着性についても向上させることが可能となることを見出した。

[0008] 本発明は、以上の知見に基づきなされたものであり、その要旨は以下の通りである。

1. 下地鋼板との界面に存在する界面合金層と該界面合金層の上に存在する主層とからなるめっき皮膜を備えた熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板であって、

前記めっき皮膜は、Al：10～22質量%、Si：0.01～2質量%及びMg：3～10

質量%を含有し、残部がZn及び不可避免的不純物からなる組成を有し、

前記めっき皮膜の厚さ方向の断面観察時、前記界面合金層上に、長径が $1\mu\text{m}$ 以上で且つアスペクト比（短径／長径）が0.2以下である針状無機化合物が形成されていることを特徴とする、熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板。

2. 前記めっき皮膜の厚さ方向の断面観察時、前記針状無機化合物が、前記界面合金層の表面から前記主層中へ延在することを特徴とする、上記1に記載の熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板。

3. 前記針状無機化合物が、Siを含有することを特徴とする、上記1又は2に記載の熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板。

4. 前記針状無機化合物が、Niをさらに含有することを特徴とする、上記3に記載の熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板。

5. 前記界面合金層が、Niを含有することを特徴とする、上記1又は2に記載の熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板。

6. 前記めっき皮膜が、さらに、B、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Sr、In、Sn、Sb、Ce、Pb及びBiからなる群より選択される一種以上を、合計0.1～5質量%含有することを特徴とする、上記1又は2に記載の熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板。

## 発明の効果

[0009] 本発明によれば、耐食性とめっき密着性が高いレベルで両立された、熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板を提供できる。

## 図面の簡単な説明

[0010] [図1]本実施形態の熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の断面を、拡大し、模式的に示した図である。

## 発明を実施するための形態

[0011] (熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板)

本発明の熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板は、図1に示すように、下地鋼板10上に、めっき皮膜20を備え、前記めっき皮膜20は、下地鋼板10との界面に存在する界面合金層22と該界面合金層の上に存在する主層21とから

なる。

そして、前記めっき皮膜20は、Al：10～22質量%、Si：0.01～2質量%及びMg：3～10質量%を含有し、残部がZn及び不可避的不純物からなる組成を有する。

なお、図1は、本実施形態の熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の断面を、拡大した状態を示したものであるが、各構成要素の寸法や形状については、説明の便宜のため、模式的に示しており、実際のものとは異なる。

[0012] 前記めっき皮膜の主成分であるZnは、前記めっき皮膜に犠牲防食能を付与し、優れた耐食性を得るために必要な元素である。前記Znの含有量は、原子組成比で考慮した場合、AlやMg等の低比重の元素と共に構成されるめっき層であるので、原子組成比率でもZn主体とする必要がある。

そのため、前記めっき皮膜におけるZn含有量は、60質量%以上とすることが必要であり、70質量%以上とすることが好ましい。なお、Zn含有量の上限は、Znを除く元素及び不純物以外の残部となる含有量である。

[0013] 前記めっき皮膜中のAlは、前記主層中にAl相を形成し、優れた耐食性を得るために必須の元素である。前記めっき皮膜のAl含有量が5質量%を超えると、Al相をめっき皮膜中に形成でき、Al含有量の増加に伴ってAl相の形成量も増加する。より安定的に優れた耐食性を得るためには、前記めっき皮膜中にAl相を一定以上形成させる必要があり、前記めっき皮膜におけるAl含有量を10質量%以上とすればよい。よって、Al濃度の下限値は、10質量%とする。一方、前記めっき皮膜中のAl濃度が増加すると、犠牲防食性が劣化する傾向となる。よって、Al濃度の上限値は、22質量%以下とする必要がある。

同様の観点から、前記めっき皮膜中のAl含有量は、12～20質量%であることが好ましく、15～19質量%であることがより好ましい。

[0014] また、前記めっき皮膜中のSiは、主に下地鋼板との界面に生成するFe-Al系の界面合金層の異常成長を抑制し、めっき皮膜の加工性を確保するために用いられる。前記Siを含有した熔融Zn-Al-Mg系めっき浴に下地鋼板を浸漬させると、下地鋼板表面のFeと浴中のAlやSiが合金化反応し、Fe-Al系及び／又は

Fe-Al-Si系の金属間化合物層が下地鋼板／めっき皮膜界面に生成する。このときFe-Al-Si系合金はFe-Al系合金よりも成長速度が遅いので、Fe-Al-Si系合金の比率が高いほど、界面合金層全体の成長が抑制される。そのため、前記めっき皮膜中のSi含有量は0.01質量%以上とすることを要する。一方、前記めっき皮膜中のSi含有量が2質量%を超えると、前述した界面合金層の成長抑制効果が飽和するだけでなく、めっき皮膜中に過剰なSiが存在することで腐食が促進されるため、Si含有量は2質量%以下とする。

[0015] さらに、前記めっき皮膜中のMgは、腐食時に形成する腐食生成物を安定化させる機能を有し、優れた耐食性を得るために必須の元素である。この腐食生成物を安定化させる効果が得られるのは、前記めっき皮膜中のMg含有量が3質量%以上であることを要し、より確実な効果得るためには5質量%以上とすることが好ましい。

一方、前記めっき皮膜中のMg含有量が10質量%を超えると、硬くて脆いめっき皮膜となり加工性が劣化する。そのため、Mg含有量の上限は10質量%とする。

同様の観点から、前記前記めっき皮膜中のMg含有量は、5～8質量%であることが好ましく、6～8質量%であることがより好ましい。

[0016] なお、前記めっき皮膜は、不可避不純物を含有する。このうち、前記不可避的不純物はFeを含有する。このFeは、鋼板や浴中機器がめっき浴中に溶出することで不可避的に含まれるものと界面合金層の形成時に下地鋼板からの拡散によって供給される結果、前記めっき皮膜中に不可避的に含まれることとなる。前記めっき皮膜中のFe含有量は、通常0.1～0.5質量%程度である。

[0017] また、前記めっき皮膜は、さらに必要に応じて、B、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Sr、In、Sn、Sb、Ce、Pb及びBiからなる群より選択される一種以上を、合計0.1～5質量%を含有することが好ましい。これらの元素はめっき皮膜が腐食する際に腐食生成物の安定性を向上させて腐食の進行を遅延させる効果や、めっき表面のスパングルサイズを安定化させて表面外観を良好にする効果を得ることができる。

[0018] なお、前記めっき皮膜は、図1に示すように、下地鋼板10との界面に存在する界面合金層22と該界面合金層22の上に存在する主層21とからなる。

なお、図1については、前記下地鋼板10、前記主層21及び前記界面合金層22の断面を、説明の便宜のため模式的に示したものであり、実際の形状や寸法等は図1で示したものと異なる。

[0019] 前記界面合金層は、めっき処理工程において下地鋼板がめっき浴中でZn、Al、Mg、Si等の浴成分と反応することで形成され、一般にFe-Al系及び／又はFe-Al-Si系の金属間化合物である。

また、めっきの濡れ性が低い熱延鋼板や高張力鋼板を下地鋼板に用いる場合は、濡れ性を確保するため、めっき処理工程までに、NiやFe等のプレめっきが下地鋼板に施される場合がある。特に、Niプレめっきを施したものを下地鋼板とした場合は、界面合金層として、Niを含むNi-Al系及び／又はFe-Ni-Al系の金属間化合物が形成される。

[0020] なお、前記界面合金層は、平均膜厚が $0.1\sim 1\mu\text{m}$ の状態が存在する場合、該界面合金層上に安定した主層を形成させることができる。前記平均膜厚が $0.1\mu\text{m}$ 未満の場合には、めっき皮膜全体に界面合金層が形成しない、すなわち下地鋼板とめっき浴が反応しない場合があり、安定しためっきの付着及び皮膜形成ができないおそれがある。一方、前記平均膜厚が $1\mu\text{m}$ を越えると、加工時に界面合金層が割れてめっき剥離を引き起こすおそれがある。そのため、界面合金層の平均膜厚は、 $0.1\sim 1\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0021] また、前記主層には、図1に示すように、前記界面合金層22の形成に消費されなかっためっき浴成分が凝固することで、主にAl相、Zn相、 $\text{MgZn}_2$ が形成される。

[0022] 前記Al相は、安定的に優れた耐食性を得るために必要な組織であり、前記めっき皮膜の厚さ方向の断面観察時、前記Al相の占める面積率が30%以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましい。

[0023] また、前記 $\text{MgZn}_2$ は、めっき皮膜が腐食する際、初期段階で優先的に溶解し

、形成する腐食生成物を安定化させる機能を有する。また、 $MgZn_2$ は硬い金属間化合物であることから、めっき主層中に存在することで、めっき皮膜の耐傷つき性を向上させることができる。いずれの効果も安定的に得るためには、前記めっき皮膜の厚さ方向の断面観察時、前記主層における前記 $MgZn_2$ の占める面積率が10%以上であることが好ましく、30%以上であることがより好ましい。

また、前記Zn相は、主に前記 $MgZn_2$ と共にFeに対する犠牲防食能を発揮し、Feが露出する端面の耐食性を向上させる効果がある。このような効果を安定的に得るには、前記めっき皮膜の厚さ方向の断面観察時、前記主層において前記Zn相及び前記 $MgZn_2$ の占める面積率が、合計で30%以上であることが好ましい。

[0024] そして、本発明の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板は、前記めっき皮膜の厚さ方向の断面観察時、前記界面合金層上に、長径が $1\mu m$ 以上で且つアスペクト比（短径／長径）が0.2以下である針状無機化合物が形成されていることを特徴とする。

図1に示すように、前記めっき皮膜20の厚さ方向の断面観察時、前記界面合金層22上に針状無機化合物23が形成されることで、前記界面合金層22と前記主層21との間でアンカー効果を発現できるため、溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板としての優れた耐食性を得つつ、めっき密着性についても高いレベルで得ることが可能である。

[0025] 前記針状無機化合物23の長径は、図1に示すように、前記めっき皮膜20の厚さ方向の断面を下地鋼板の表面と平行な方向に2mm以上の範囲で観察し、無作為に10個以上選択した前記針状無機化合物23の各長径Lを測定し、平均した値である。また、前記針状無機化合物23の短径は、長径と同様の測定範囲及び測定個数で、各短径Dを測定し、平均した値である。

前記針状無機化合物23の長径が $1\mu m$ 未満の場合には、十分なアンカー効果が得られず、所望のめっき密着性が得られない場合がある。一方、前記針状無機化合物23の長径が大きすぎると、前記針状無機化合物23が前記主

層 2 1 の内部に深く進入するため、加工性や加工部耐食性が悪化する可能性がある。そのため、前記針状無機化合物 2 3 の長径は、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

なお、前記めっき皮膜 2 0 の厚さ方向の断面観察は、前記針状無機化合物 2 3 の有無や、長径 L 及び短径 D を観察できる方法であれば特に限定はされず、例えば、SEM-EDX（走査型電子顕微鏡によるエネルギー分散型 X 線分析）によって観察し、測定することができる。

[0026] 前記針状無機化合物 2 3 のアスペクト比は、図 1 に示すように、前記針状無機化合物 2 3 の長径に対する短径の割合（短径 D / 長径 L）である。前記針状無機化合物 2 3 のアスペクト比が前記針状無機化合物 2 3 のアスペクト比が 0.2 越えの場合には、十分なアンカー効果が得られず、所望のめっき密着性が得られない場合がある。一方、前記針状無機化合物 2 3 のアスペクト比が 0.05 未満の場合、前記針状無機化合物 2 3 が前記主層 2 1 の内部に深く進入するため、加工性や加工部耐食性が悪化する可能性がある。同様の観点から、前記針状無機化合物 2 3 のアスペクト比は、0.05~0.2 であることが好ましく 0.10~0.15 であることがより好ましい。

さらに、前記めっき皮膜 2 0 の厚さ方向の断面を下地鋼板の表面と平行な方向に 2mm 以上の範囲観察し、無作為に 10 個以上選択した前記針状無機化合物 2 3 の各アスペクト比を平均した値（平均アスペクト比）が、0.2 以下であることが好ましい。前記針状無機化合物 2 3 の平均アスペクト比が 0.2 以下となる場合、安定して優れた密着性を得ることができる。一方、前記針状無機化合物 2 3 の平均アスペクト比が 0.05 未満の場合、前記針状無機化合物 2 3 が前記主層 2 1 の内部に深く進入するため、加工性や加工部耐食性が悪化する可能性がある。同様の観点から、前記針状無機化合物 2 3 の平均アスペクト比は、0.05~0.2 であることが好ましく 0.10~0.15 であることがより好ましい。

[0027] また、前記針状無機化合物 2 3 は、図 1 に示すように、前記めっき皮膜 2 2 の厚さ方向の断面観察時、前記界面合金層 2 2 の表面から前記主層 2 1 中

へ延在することが好ましい。記針状無機化合物 23 が、前記界面合金層 22 と前記主層 21 との間の接着力がより高まるため、より優れためっき密着性を得ることができるためである。

なお、本発明では、前記めっき皮膜 22 の厚さ方向の断面を観察した際に、前記針状無機化合物 23 が前記界面合金層 22 の表面から前記主層 21 中へ延在することを確認できることが好ましい点を規定しているが、実際には、前記針状無機化合物 23 の多くが前記界面合金層 22 の表面から延在していると考えられる。

[0028] なお、前記針状無機化合物の構成成分については、上述した形状を有する無機化合物であれば特に限定はされないが、より具体的には、Siを含有するSi系化合物であることが好ましい。

前記Siは、前記界面合金層の近傍に多く存在することから、前記針状無機化合物を構成する成分となり、長径が $1\mu\text{m}$ 以上で且つアスペクト比（短径／長径）が0.2以下である形状を取りやすい。そのため、より確実にめっき密着性を向上できる。

[0029] また、前記針状無機化合物の構成成分については、上述したSiに加えて、Niをさらに含有することが好ましい。

前記Niが前記界面合金層中に含まれる場合、前記界面合金層から延在した前記針状無機化合物は、Niを含有することになる。記針状無機化合物にNiを含有することで、前記界面合金層との一体化が進み、より優れためっき密着性を得ることができる。

[0030] なお、前記めっき皮膜の付着量は、各種特性を満足する観点から、片面あたり $30\sim 300\text{g}/\text{m}^2$ であることが好ましい。前記めっき皮膜の付着量が $30\text{g}/\text{m}^2$ 以上の場合には、建材などの長期間耐食性が必要となる用途に対しても十分な耐食性が得られ、また、前記めっき皮膜の付着量が $300\text{g}/\text{m}^2$ 以下の場合には、加工時のめっき割れ等の発生を抑えつつ、優れた耐食性を実現できるためである。同様の観点から、前記めっき皮膜の付着量は、 $50\sim 150\text{g}/\text{m}^2$ であることがより好ましい。

[0031] 前記めっき皮膜の付着量については、例えば、JIS H 0401 : 2013年に示される塩酸とヘキサメチレンテトラミンの混合液で特定面積のめっき皮膜を溶解剥離し、剥離前後の鋼板重量差から算出する方法で導出することができる。この方法で片面あたりのめっき付着量を求めるには、非対象面のめっき表面が露出しないようにテープでシーリングしてから前述した溶解を実施することで求めることができる。

[0032] また、本発明の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板は、図1に示すように、下地鋼板10の上にめっき皮膜20が形成されているが、必要に応じて、該めっき皮膜上に、中間層や、塗膜をさらに形成することもできる。

前記塗膜の種類や、塗膜を形成する方法については、特に限定はされず、要求される性能に応じて適宜選択することができる。例えば、ロールコーター塗装、カーテンフロー塗装、スプレー塗装等の形成方法が挙げられる。有機樹脂を含有する塗料を塗装した後、熱風乾燥、赤外線加熱、誘導加熱等の手段により加熱乾燥して塗膜を形成することが可能である。

また、前記中間層については、溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板のめっき皮膜と前記塗膜との間に形成される層であれば特に限定はされない。例えば、化成処理皮膜や、接着層等のプライマーが挙げられる。前記化成処理皮膜については、例えば、クロメート処理液又はクロムフリー化成処理液を塗布し、水洗することなく、鋼板温度として80~300℃となる乾燥処理を行うクロメート処理又はクロムフリー化成処理により形成することが可能である。これら化成処理皮膜は単層でも複層でもよく、複層の場合には複数の化成処理を順次行えばよい。

[0033] (溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の製造方法)

本発明の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板を製造するための方法については、特に限定はされない。

ただし、本発明により得られた溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板のめっき皮膜は、全体としてはめっき浴の組成とほぼ同等となる。そのため、めっき浴組成を、Al : 10~22質量%、Si : 0.01~2質量%及びMg : 3~10質量%を含有し、

残部がZn及び不可避免的不純物からなるように制御しためっき浴を用いて、下地鋼板に前記めっき皮膜を形成する工程を具える。

[0034] なお、前記めっき皮膜を形成する工程については、上述しためっき浴の組成以外、特に限定はされない。

例えば、連続式溶融めっき設備で、前記下地鋼板を、洗浄、加熱、めっき浴浸漬することによって製造できる。鋼板の加熱工程においては、前記下地鋼板自身の組織制御のために再結晶焼鈍などを施すとともに、鋼板の酸化を防止し且つ表面に存在する微量な酸化膜を還元するため、窒素－水素雰囲気等の還元雰囲気での加熱が有効である。

[0035] また、前記めっき浴の浴温は、特に限定はされないが、(融点+20℃)～50℃の温度範囲とすることが好ましい。

前記浴温の下限を、融点+20℃としたのは、溶融めっき処理を行うためには、前記浴温を凝固点以上にすることが必要であり、融点+20℃とすることで、前記めっき浴の局所的な浴温低下による凝固を防止するためである。一方、前記浴温の上限を550℃としたのは、550℃を超えると、前記めっき皮膜の急速冷却が難しくなり、めっき皮膜と鋼板との間に形成する界面合金層が厚くなるおそれがあるためである。

[0036] なお、前記界面合金層上に前記針状無機化合物を形成する方法についても、特に限定はされない。例えば、めっき浴中に針状無機化合物を添加して溶融めっき処理を施すことによって形成することができる。この場合、添加する針状無機化合物は長径が1 $\mu$ m以上で且つアスペクト比(短径/長径)が0.2以下であることが好ましい。

[0037] また、本発明のZn-Al-Mg系めっき鋼板を構成する下地鋼板については、特に限定はされず、要求される性能や規格に応じて、冷延鋼板や熱延鋼板等を適宜使用することができる。また、下地鋼板も特に制限はない。

さらに、前記下地鋼板を得る方法についても、特に限定はされない。例えば、前記熱延鋼板の場合、熱間圧延工程、酸洗工程を経たものを使用することができ、前記冷延鋼板の場合には、さらに冷間圧延工程を加えて製造でき

る。さらに、鋼板の特性を得るために溶融めっき工程の前に、再結晶焼鈍工程等を経ることも可能である。

[0038] また、前記下地鋼板として、プレめっき鋼板を用いてもよい。前記プレめっき鋼板は、例えば電解処理方法又は置換めっき方法によりめっきが施される。電解処理方法では、種々のプレめっき成分の金属イオンを含む硫酸浴又は塩化物浴に、素地鋼板を浸漬して電解処理すればよい。また、置換めっき方法では、種々のプレめっき成分の金属イオンを含み、硫酸でpH調整した水溶液に、素地鋼板を浸漬して、金属を置換析出させればよい。プレめっき鋼板としては、Niプレめっき鋼板が代表例として挙げられる。

なお、Niプレめっき鋼板に対し、前述した針状無機化合物を添加した浴で溶融めっき処理を施した場合、針状無機化合物が界面合金層の表面からめっき主層中へ延在し易くなり、得られた溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の密着性が向上するため、特に好ましい。

[0039] なお、本発明の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の製造方法では、上述しためっき皮膜の形成工程及びめっき皮膜形成後の昇温加熱・冷却工程以外にも、通常のめっき鋼板で採用される工程を適宜実施することが可能である。

## 実施例

[0040] [サンプル1～3]

(製法A：) 常法で製造した板厚0.8mmの冷延鋼板を下地鋼板として用い、(株)レスカ製の溶融めっきシミュレーターで、焼鈍処理、めっき処理を行うことで、表1に示す条件の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板のサンプル1～3を製作した。

なお、溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の製造に用いた、めっき浴の組成と浴温、及び、各サンプルのめっき皮膜の組成及び付着量を、表1に示す。

[0041] [サンプル4～9]

(製法B：) 常法で製造した板厚0.8mmの冷延鋼板を下地鋼板として用い、(株)レスカ製の溶融めっきシミュレーターで、焼鈍処理、溶融めっき処理を行うことで、表1に示す条件の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板のサンプル4～9

を作製した。

なお、溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の製造に用いた、めっき浴の組成と浴温、及び、各サンプルのめっき皮膜の組成及び付着量を、表1に示す。

また、サンプル4～9については、めっき浴中に、針状無機化合物をそれぞれめっき浴の総重量に対し0.1%となるように添加した。針状無機化合物の種類、平均長径及びアスペクト比を、表1に示す。

[0042] [サンプル10～14]

(製法C：) 常法で製造した板厚0.8mmの冷延鋼板上にNiプレめっきを施したものを下地鋼板として用い、(株)レスカ製の溶融めっきシミュレーターで、焼鈍処理、溶融めっき処理を行うことで、表1に示す条件の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板のサンプル10～14を作製した。

なお、冷延鋼板のNiプレめっき処理は、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の濃度が300g/L、 $\text{H}_3\text{BO}_3$ の濃度が40g/L、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の濃度が100g/Lで、pH 2.7のめっき浴を用いて、浴温60℃、電流密度50A/dm<sup>2</sup>の条件で、Ni付着量が1g/m<sup>2</sup>となるように制御した。

また、溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の製造に用いた、めっき浴の組成と浴温、及び、各サンプルのめっき皮膜の組成及び付着量を、表1に示す。

さらに、サンプル10～14については、めっき浴中に、針状無機化合物をそれぞれめっき浴の総重量に対し0.1%となるように添加した。針状無機化合物の種類、平均長径及びアスペクト比を、表1に示す。

[0043] <評価>

得られた溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の各サンプルについて、以下の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0044] (1) 針状無機化合物

作製した溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の各サンプルについて、走査型電子顕微鏡を用いてエネルギー分散型X線分光法(SEM-EDX)により、無作為の一カ所で断面の観察及び分析を行った。

それぞれのサンプルについて、めっき皮膜の厚さ方向の断面において観察される、針状無機化合物の有無、針状無機化合物の含有成分、針状無機化合

物の平均サイズ（長径、アスペクト比）、針状無機化合物のうち界面合金層から延在しているものの有無、について、測定、算出した結果を表1に示す。

[0045] (2) 耐食性評価

溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の各サンプルについて、70mm×120mmのサイズに剪断後、評価対象面の各エッジから10mmの範囲、及び、サンプルの端面と評価非対象面をテープでシーリングし、評価対象面を50mm×100mmのサイズで露出させた状態のものを、評価用サンプルとした。

評価用サンプルに対して、日本自動車規格の複合サイクル試験（JAS0-CCT）を行った。試験は、腐食促進試験を湿潤からスタートし、90サイクル後まで行った。その後、各サンプルの腐食減量をJIS Z 2383及びISO8407に記載の方法で測定し、下記の基準で評価した。評価結果を表1に示す。

◎：腐食減量が60g/m<sup>2</sup>以下

○：腐食減量が80g/m<sup>2</sup>以下

×：腐食減量が80g/m<sup>2</sup>越え

[0046] (3) めっき密着性

得られた溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板の各サンプルについて、70mm×100mmのサイズに剪断後、100mmの頂点が得られるように180°密着曲げ加工（0T曲げ）を施した。その後、折り曲げ後の曲げ部外面に、セロテープ（登録商標）を強く貼りつけた後、引き剥がした。そして、曲げ部の外面（頂点部）を光学顕微鏡（OLYMPUS社製DSX1000）で倍率30倍の条件で観察することでめっき皮膜の損傷形態を確認し、下記の基準でめっき密着性を評価した。評価結果を表1に示す。

◎：めっき皮膜の剥離なし（クラックの発生なし、またはクラックの発生のみ）

○：めっき皮膜が僅かに剥離（剥離部の直径の合計が5mm未満）

×：めっき皮膜が明らかに剥離（剥離部の直径の合計が5mm以上）

[0047]



[0048] 表1の結果から、本発明例の各サンプルは、比較例の各サンプルに比べて、耐食性及びめっき密着性がバランスよく優れていることがわかる。

### 産業上の利用可能性

[0049] 本発明によれば、耐食性とめっき密着性とが高いレベルで両立された、溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板を提供できる。

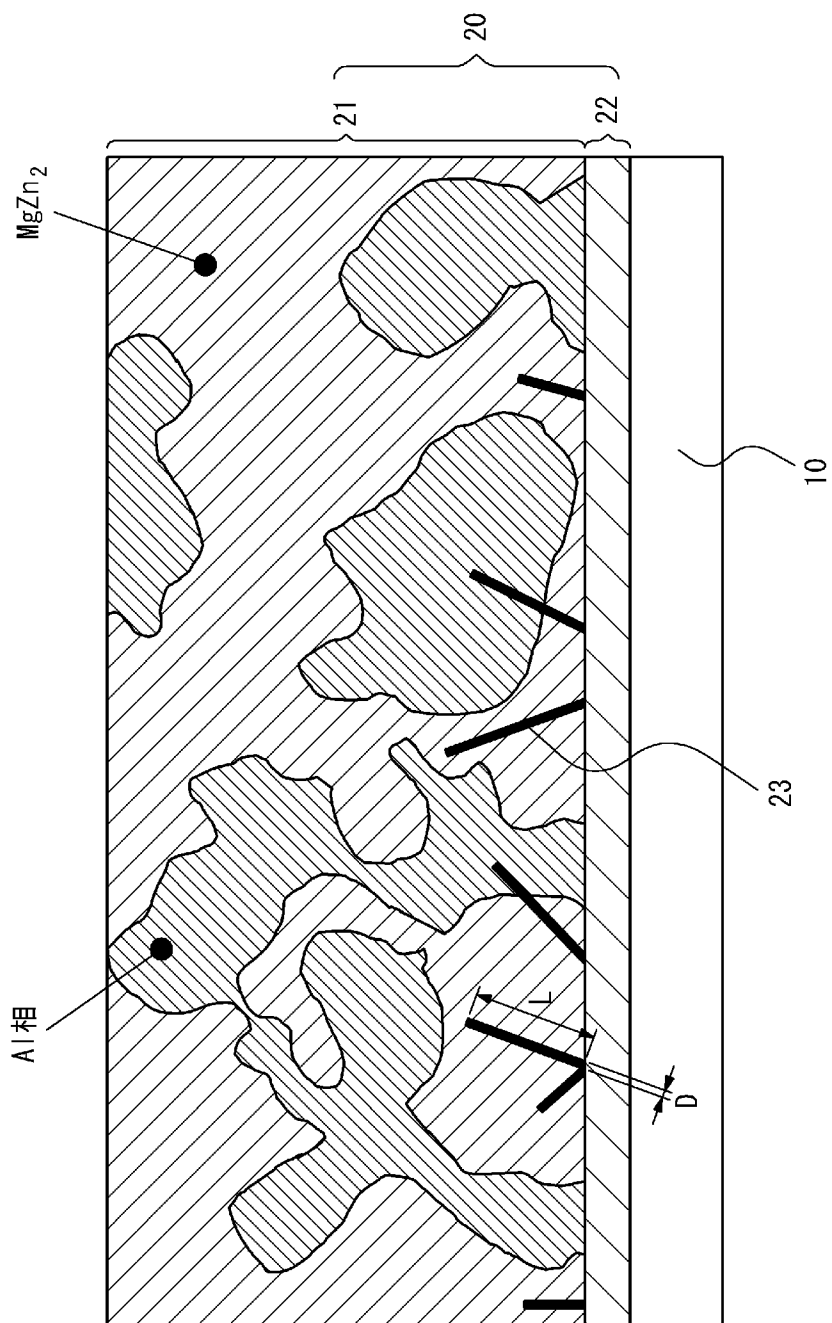
### 符号の説明

- [0050] 10 下地鋼板  
20 めっき皮膜  
21 主層  
22 界面合金層  
23 針状無機化合物  
L 針状無機化合物の長径  
D 針状無機化合物の短径

## 請求の範囲

- [請求項1] 下地鋼板との界面に存在する界面合金層と該界面合金層の上に存在する主層とからなるめっき皮膜を備えた熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板であって、
- 前記めっき皮膜は、Al：10～22質量%、Si：0.01～2質量%及びMg：3～10質量%を含有し、残部がZn及び不可避免的不純物からなる組成を有し、
- 前記めっき皮膜の厚さ方向の断面観察時、前記界面合金層上に、長径が1 $\mu$ m以上で且つアスペクト比（短径／長径）が0.2以下である針状無機化合物が形成されていることを特徴とする、熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板。
- [請求項2] 前記めっき皮膜の厚さ方向の断面観察時、前記針状無機化合物が、前記界面合金層の表面から前記主層中へ延在することを特徴とする、請求項1に記載の熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板。
- [請求項3] 前記針状無機化合物が、Siを含有することを特徴とする、請求項1又は2に記載の熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板。
- [請求項4] 前記針状無機化合物が、Niをさらに含有することを特徴とする、請求項3に記載の熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板。
- [請求項5] 前記界面合金層が、Niを含有することを特徴とする、請求項1又は2に記載の熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板。
- [請求項6] 前記めっき皮膜が、さらに、B、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Sr、In、Sn、Sb、Ce、Pb及びBiからなる群より選択される一種以上を、合計0.1～5質量%含有することを特徴とする、請求項1又は2に記載の熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼板。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/040735

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C23C 2/06(2006.01)i; C22C 18/04(2006.01)i; C23C 2/02(2006.01)i; C23C 28/00(2006.01)i FI: C23C2/06; C22C18/04; C23C2/02; C23C28/00 A		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C2/06; C22C18/04; C23C2/02; C23C28/00		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Scopus		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2021/215421 A1 (NIPPON STEEL CORPORATION) 28 October 2021 (2021-10-28) examples, paragraphs [0007]-[0009], [0023]-[0024], [0026]	1, 3, 5-6 2, 4
Y A	WO 2016/140370 A1 (JFE GALVANIZING & COATING CO., LTD.) 09 September 2016 (2016-09-09) paragraphs [0022], [0038]	1, 3, 5-6 2, 4
Y A	WO 2018/169085 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 20 September 2018 (2018-09-20) paragraphs [0068]-[0071]	1, 3, 5-6 2, 4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 <b>19 December 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>07 January 2025</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2024/040735**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2021/215421	A1	28 October 2021	KR 10-2022-0152301 CN 115427602	A A
-----					
WO	2016/140370	A1	09 September 2016	US 2018/0051366 paragraphs [0053], [0082] EP 3266900 CN 107250418 KR 10-2017-0122242	A1 A1 A A
-----					
WO	2018/169085	A1	20 September 2018	US 2020/0017937 paragraphs [0178]-[0186] EP 3597787 CN 110392744 KR 10-2019-0116470	A1 A1 A A
-----					

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 2/06(2006.01)i; C22C 18/04(2006.01)i; C23C 2/02(2006.01)i; C23C 28/00(2006.01)i FI: C23C2/06; C22C18/04; C23C2/02; C23C28/00 A		
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）） C23C2/06; C22C18/04; C23C2/02; C23C28/00 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 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Scopus		
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
Y A	WO 2021/215421 A1 (日本製鉄株式会社) 28.10.2021 (2021 - 10 - 28) 実施例, 段落0007-0009, 0023-0024, 0026	1, 3, 5-6 2, 4
Y A	WO 2016/140370 A1 (JFE鋼板株式会社) 09.09.2016 (2016 - 09 - 09) 段落0022, 0038	1, 3, 5-6 2, 4
Y A	WO 2018/169085 A1 (新日鐵住金株式会社) 20.09.2018 (2018 - 09 - 20) 段落0068-0071	1, 3, 5-6 2, 4
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 19.12.2024	国際調査報告の発送日 07.01.2025	
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） 黒木 花菜子 4E 2561 電話番号 03-3581-1101 内線 3423	

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/JP2024/040735

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
WO	2021/215421	A1	28.10.2021	KR 10-2022-0152301	A	
				CN 115427602	A	
-----						
WO	2016/140370	A1	09.09.2016	US 2018/0051366	A1	
				段落0053, 0082		
				EP 3266900	A1	
				CN 107250418	A	
				KR 10-2017-0122242	A	
-----						
WO	2018/169085	A1	20.09.2018	US 2020/0017937	A1	
				段落0178-0186		
				EP 3597787	A1	
				CN 110392744	A	
				KR 10-2019-0116470	A	
-----						