

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7674695号
(P7674695)

(45)発行日 令和7年5月12日(2025.5.12)

(24)登録日 令和7年4月30日(2025.4.30)

(51)国際特許分類		F I	
C 2 3 C	2/06 (2006.01)	C 2 3 C	2/06
C 2 3 C	2/26 (2006.01)	C 2 3 C	2/26
C 2 2 C	18/04 (2006.01)	C 2 2 C	18/04
C 2 2 C	30/06 (2006.01)	C 2 2 C	30/06
C 2 2 C	21/10 (2006.01)	C 2 2 C	21/10

請求項の数 3 (全35頁)

(21)出願番号	特願2024-544326(P2024-544326)	(73)特許権者	000006655 日本製鉄株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(86)(22)出願日	令和5年8月30日(2023.8.30)	(74)代理人	100149548 弁理士 松沼 泰史
(86)国際出願番号	PCT/JP2023/031496	(74)代理人	100140774 弁理士 大浪 一徳
(87)国際公開番号	WO2024/048646	(74)代理人	100134359 弁理士 勝俣 智夫
(87)国際公開日	令和6年3月7日(2024.3.7)	(74)代理人	100188592 弁理士 山口 洋
審査請求日	令和6年11月13日(2024.11.13)	(74)代理人	100217249 弁理士 堀田 耕一郎
(31)優先権主張番号	特願2022-136497(P2022-136497)	(74)代理人	100221279 弁理士 山口 健吾
(32)優先日	令和4年8月30日(2022.8.30)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 めっき鋼材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

鋼材と、前記鋼材の表面に配されためっき層とを有するめっき鋼材であって、前記めっき層の平均化学組成が、質量%で、

- A l : 1 0 . 0 % ~ 4 0 . 0 %、
- M g : 4 . 0 % 超 ~ 8 . 5 %、
- S i : 0 % ~ 5 . 0 %、
- C a : 0 % ~ 3 . 0 0 %、
- S n : 0 % ~ 3 . 0 0 %、
- B i : 0 % ~ 1 . 0 0 %、
- I n : 0 % ~ 1 . 0 0 %、
- Y : 0 % ~ 0 . 5 0 %、
- L a : 0 % ~ 0 . 5 0 %、
- C e : 0 % ~ 0 . 5 0 %、
- S r : 0 % ~ 0 . 5 0 %、
- B : 0 % ~ 1 . 0 0 %、
- P : 0 % ~ 0 . 5 0 %、
- C r : 0 % ~ 0 . 2 5 %、
- T i : 0 % ~ 0 . 2 5 %、
- V : 0 % ~ 0 . 2 5 %、

Zr : 0% ~ 0.25%、
 Ni : 0% ~ 1.00%、
 Co : 0% ~ 0.25%、
 Nb : 0% ~ 0.25%、
 Cu : 0% ~ 1.00%、
 Mn : 0% ~ 0.25%、
 Mo : 0% ~ 0.25%、
 W : 0% ~ 0.25%、
 Ag : 0% ~ 1.00%、
 Li : 0% ~ 0.50%、
 Na : 0% ~ 0.05%、
 K : 0% ~ 0.05%、
 Fe : 0% ~ 5.00%、
 Sb : 0% ~ 0.50%、
 Pb : 0% ~ 0.50%、
 Ba : 0% ~ 0.25%、

残部：Znおよび不純物、からなり、

前記鋼材の表面に対して垂直な前記めっき層の断面において、走査型電子顕微鏡で観察される組織が、面積分率で、

MgZn₂相：10%以上50%以下、

Al相、Al-Zn相及びZn-Al相の合計：15%以上75%以下、

[Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織]：0%以上65%以下、

残部：0%以上5.0%以下、であり、

前記Al-Zn相に対する、前記Al相及び前記Zn-Al相の合計の面積比（ $([Al] + [Zn-Al]) / [Al-Zn]$ ）が0.8以上である、めっき鋼材。

【請求項2】

前記めっき層の平均化学組成において、Siが0.05%~5.0%であり、

前記めっき層の表面から深さ0.5μmまでの表層において、GDS法による深さ分析を行った場合の各元素の強度積算値が、下記式(1)を満足する、請求項1に記載のめっき鋼材。

$$I(Si) / (I(Zn) + I(Al)) \geq 0.005 \dots (1)$$

ただし、式(1)におけるI(Si)、I(Zn)およびI(Al)はそれぞれ、GDS法により検出されたSi、ZnおよびAlの強度積算値である。

【請求項3】

前記めっき層の平均化学組成において、Caが0.01%~3%であり、

めっき層中に、Ca₃Al₂Si₂相、CaAl₂Si₂相、CaAl_{1-x}Si_{1+x}相（但し、x=0~0.2）のうちいずれか一つを含み、

前記めっき層の表面から深さ0.5μmまでの表層において、GDS法による深さ分析を行った場合の各元素の強度積算値が、下記式(2)を満足する、請求項1または請求項2に記載のめっき鋼材。

$$I(Ca) / I(Si) \geq 2.0 \dots (2)$$

ただし、式(2)におけるI(Ca)およびI(Si)はそれぞれ、GDS法により検出されたCaおよびSiの強度積算値である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、めっき鋼材に関する。

本願は、2022年8月30日に、日本に出願された特願2022-136497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】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 2 】

鋼材の表面にZnめっきを施して鋼材の耐食性を改善することは、広く知られており、中でも、ZnにAl、Mgを加えて耐食性を向上させたZn-Al-Mg系めっき鋼板は、自動車、家電、建材ならびに土木分野にて多く使われている。これら用途の環境の中には、常時、雨水等が溜まる水濡れ環境や、水が流れる流水環境が存在するが、これらの環境下では、Zn-Al-Mg系めっき鋼板でも耐食性が十分でないという問題がある。

【 0 0 0 3 】

例えば、特許文献1には、鋼板と、Fe及びSiを含む合金層と、めっき層とを有し、めっき層及び合金層の平均組成が、質量%で、Al:45.0~65.0%、Si:0.50~5.00%、Mg:1.00~10.00%、を含み、残部がZn、Fe及び不純物からなり、めっき層は、体積分率で0.1~20.0%のMg-Si相を含み、めっき層の表面からめっき層の厚み方向に1 μ mの範囲をめっき層の表層部と定義した場合に、表層部のめっき層を平面視した方向におけるMg-Si相の平均円相当径が0.1~15.0 μ mであり、めっき層の表面からめっき層と合金層との界面に向かって、めっき層の厚みの1/2の位置をめっき層厚み中心と定義し、めっき層の厚み全体に亘ってSi含有量を測定した場合に、めっき層の表面からめっき層厚み中心までのSi含有量の積算値が、めっき層の表面から界面までのSi含有量の積算値の0.55倍以上である、Zn-Al-Mg系めっき鋼板が記載されている。

10

【 0 0 0 4 】

特許文献2には、鋼板表面にめっき皮膜を有する溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板であって、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合金層の上に存在する主層とからなり、25~80質量%のAl、0.6超え~15質量%のSi及び0.1超え~25質量%のMgを含有し、主層の表面におけるMg₂Siの面積率が10%以上である溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板が記載されている。

20

【 0 0 0 5 】

特許文献3には、スチールストリップを形成する方法であって、(a)ストリップをAl、Zn、SiおよびMg、必要に応じて他の元素を含む熱浸漬被覆浴内を通過させて、ストリップ上に溶融Al-Zn-Si-Mg合金被膜を形成する工程、(b)被覆ストリップを冷却してストリップ上に溶融Al-Zn-Si-Mg合金を固化して、アルファ-Al相デンドライト、インターデンドライト領域にはZn-リッチ相およびインターデンドライト領域にMg₂Si相粒子を有するミクロ構造を有する固化被膜を形成する工程、(c)被覆ストリップをアルファ-Al相デンドライトおよびZn-リッチインターデンドライト相のアズーキャスト(ass-cast)ミクロ構造からAl-Zn相固溶体を形成する温度と時間熱処理して塗膜中に分散したMg₂Si相粒子の球状化を促進する工程、および(d)加熱処理したストリップを冷却する工程からなる金属被覆ストリップの形成方法が記載されている。

30

【 0 0 0 6 】

特許文献4には、鋼板表面に、Al:3.0~7.0質量%、Si:0.05~0.5質量%、Mg:0.01~0.5質量%で、残部Znから構成される合金めっき層が形成しており、その合金めっき層と鋼板素地の間にSiの濃化したFe-Al-Si系合金層が形成している高耐熱性溶融Zn-Al系合金めっき鋼板が記載されている。

40

【 0 0 0 7 】

特許文献5には、鋼材の表面に形成されためっき層を備え、めっき層は、平均組成で、Mg:1~10質量%、Al:4~22質量%を含有し、残部がZn及び不純物からなり、めっき層には、[Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織]の素地中に、めっき層の断面における面積率で10~70%の[Al-Zn混合組織]を含んでおり、[Al-Zn混合組織]には、Zn濃度が75質量%以上85質量%未満の範囲である第1領域と、第1領域の内側であって、Zn濃度が67質量%以上75質量%未満の範囲である第2領域とを含み、第2領域には、Zn相とAl相とが混在しており、めっき層の断面における第2領域の面積1 μ m²当たりのZn相とAl相との界面長さが20 μ m以下である溶融Z

50

n - A l - M g系めっき鋼材が記載されている。

【0008】

しかしながら、特許文献1～5においては、水濡れ環境または流水環境における耐食性（以下、水濡れ耐食性、流水耐食性という）は検討されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】国際公開第2019/049307号

【文献】特開2016-166414号公報

【文献】特表2012-528244号公報

【文献】特開2000-265255号公報

【文献】特開2021-195564号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、水濡れ耐食性および流水耐食性に優れ、また、犠牲防食性にも優れたためめっき鋼材を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記課題を解決するため、以下の構成を採用する。

[1] 鋼材と、前記鋼材の表面に配されためっき層とを有するめっき鋼材であって、

前記めっき層の平均化学組成が、質量%で、

A l : 10.0%～40.0%、

M g : 4.0%超～8.5%、

S i : 0%～5.0%、

C a : 0%～3.00%、

S n : 0%～3.00%、

B i : 0%～1.00%、

I n : 0%～1.00%、

Y : 0%～0.50%、

L a : 0%～0.50%、

C e : 0%～0.50%、

S r : 0%～0.50%、

B : 0%～1.00%、

P : 0%～0.50%、

C r : 0%～0.25%、

T i : 0%～0.25%、

V : 0%～0.25%、

Z r : 0%～0.25%、

N i : 0%～1.00%、

C o : 0%～0.25%、

N b : 0%～0.25%、

C u : 0%～1.00%、

M n : 0%～0.25%、

M o : 0%～0.25%、

W : 0%～0.25%、

A g : 0%～1.00%、

L i : 0%～0.50%、

N a : 0%～0.05%、

K : 0%～0.05%、

10

20

30

40

50

Fe : 0 % ~ 5 . 0 0 %、

Sb : 0 % ~ 0 . 5 0 %、

Pb : 0 % ~ 0 . 5 0 %、

Ba : 0 % ~ 0 . 2 5 %、

残部 : Zn および不純物、からなり、

前記鋼材の表面に対して垂直な前記めっき層の断面において、走査型電子顕微鏡で観察される組織が、面積分率で、

MgZn₂相 : 10 % 以上 50 % 以下、

Al相、Al - Zn相及びZn - Al相の合計 : 15 % 以上 75 % 以下、

[Al / MgZn₂ / Znの三元共晶組織] : 0 % 以上 65 % 以下、

残部 : 0 % 以上 5 . 0 % 以下、であり、

前記Al - Zn相に対する、前記Al相及び前記Zn - Al相の合計の面積比 (([Al] + [Zn - Al]) / [Al - Zn]) が 0 . 8 以上である、めっき鋼材。

[2] 前記めっき層の平均化学組成において、Siが0 . 05 % ~ 5 . 0 % であり、

前記めっき層の表面から深さ0 . 5 μmまでの表層において、GDS法による深さ分析を行った場合の各元素の強度積算値が、下記式(1)を満足する、[1]に記載のめっき鋼材。

$$I(Si) / (I(Zn) + I(Al)) \geq 0.005 \dots (1)$$

ただし、式(1)におけるI(Si)、I(Zn)およびI(Al)はそれぞれ、GDS法により検出されたSi、ZnおよびAlの強度積算値である。

[3] 前記めっき層の平均化学組成において、Caが0 . 01 % ~ 3 % であり、

めっき層中に、Ca₃Al₂Si₂相、CaAl₂Si₂相、CaAl₂Si₂相、CaAl_{1-x}Si_{1+x}相(但し、x = 0 ~ 0 . 2)のうちいずれか一つを含み、

前記めっき層の表面から深さ0 . 5 μmまでの表層において、GDS法による深さ分析を行った場合の各元素の強度積算値が、下記式(2)を満足する、[1]または[2]に記載のめっき鋼材。

$$I(Ca) / I(Si) \geq 2.0 \dots (2)$$

ただし、式(2)におけるI(Ca)およびI(Si)はそれぞれ、GDS法により検出されたCaおよびSiの強度積算値である。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、水濡れ耐食性および流水耐食性に優れ、また、犠牲防食性にも優れためっき鋼材を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

従来、水濡れ及び流水環境向けのめっき材として、例えばコルゲート管向けにType 2と呼称される純Alめっき材が知られている。しかしながら、Alの犠牲防食性は弱く、鋼材の端面からの赤錆発生による外観上の問題がある。また、鋼材の板厚が厚くなると、端面からの腐食進行が顕著になり、製品寿命が短くなる課題がある。

【0014】

一方、Zn - Al - Mg系めっき材は、犠牲防食性能が十分であり、かつ、通常環境ではZnめっきと比較し優れた耐食性があるもの、水濡れ及び流水環境では、腐食生成物が流失しやすく、通常環境に比べて高耐食性を発揮しづらいという課題があった。

【0015】

ところで、Zn - Al - Mg系めっき層は、複数の構成相から形成される。詳細は後述するが、Al相、Al - Zn相、Zn - Al相、Mg₂Zn相、Mg₂Zn₁₁相、Zn相、[Al / MgZn₂ / Znの三元共晶組織] といった相、組織が、相構成割合の大半を占めるものとなっている。

【0016】

本発明者らは、水濡れ性環境でのZn - Al - Mg系めっきの水濡れ耐食性および流水

10

20

30

40

50

耐食性と、めっき層の構成相、構成組織との関係に着目し、鋭意検討したところ、構成相および構成組織の割合を適切にすることで、水濡れ耐食性および流水耐食性を向上させることが出来ることを見出した。

【 0 0 1 7 】

めっき成分である Al は、凝固時に複数の相として、すなわち、Al 相、Al - Zn 相、Zn - Al 相として析出することが知られている。このうち、Al 相は、最も耐水性・耐流水性に優れる一方で、犠牲防食性に乏しい。また、Al - Zn 相は、犠牲防食性が 3 つの相の中で最も高いものの、水濡れ耐食性及び流水耐食性に劣る。更に、Zn - Al 相は、水濡れ耐食性及び流水耐食性、犠牲防食性がいずれも先の 2 つの相の性質に対して中間的な性質を有している。

10

【 0 0 1 8 】

そこで、Zn - Al - Mg 系のめっき層中の Al 相割合を適宜調整すれば耐食性に優れためっき鋼材が得られると考え、鋭意検討したところ、めっき層中の相割合を制御することで、水濡れ耐食性及び流水耐食性ならびに、犠牲防食性に優れためっき鋼材を見出した。本発明に係るめっき鋼材により製造される鋼構造物は、水濡れ耐食性、流水耐食性および犠牲防食性に優れたものとなる。以下、本発明の実施形態であるめっき鋼材について説明する。

【 0 0 1 9 】

本実施形態のめっき鋼材は、鋼材と、鋼材の表面に配されためっき層とを有するめっき鋼材であって、めっき層の平均化学組成が、質量%で、Al : 10.0% ~ 40.0%、Mg : 4.0% 超 ~ 8.5%、Si : 0% ~ 5.0%、Ca : 0% ~ 3.00%、Sn : 0% ~ 3.00%、Bi : 0% ~ 1.00%、In : 0% ~ 1.00%、Y : 0% ~ 0.50%、La : 0% ~ 0.50%、Ce : 0% ~ 0.50%、Sr : 0% ~ 0.50%、B : 0% ~ 1.00%、P : 0% ~ 0.50%、Cr : 0% ~ 0.25%、Ti : 0% ~ 0.25%、V : 0% ~ 0.25%、Zr : 0% ~ 0.25%、Ni : 0% ~ 1.00%、Co : 0% ~ 0.25%、Nb : 0% ~ 0.25%、Cu : 0% ~ 1.00%、Mn : 0% ~ 0.25%、Mo : 0% ~ 0.25%、W : 0% ~ 0.25%、Ag : 0% ~ 1.00%、Li : 0% ~ 0.50%、Na : 0% ~ 0.05%、K : 0% ~ 0.05%、Fe : 0% ~ 5.00%、Sb : 0% ~ 0.50%、Pb : 0% ~ 0.50%、Ba : 0% ~ 0.25%、残部 : Zn および不純物、からなり、鋼材の表面に対して垂直なめっき層の断面において、走査型電子顕微鏡で観察される組織が、面積分率で、MgZn₂ 相 : 10% 以上 50% 以下、Al 相、Al - Zn 相及び Zn - Al 相の合計 : 15% 以上 75% 以下、[Al / MgZn₂ / Zn の三元共晶組織] : 0% 以上 65% 以下、残部 : 0% 以上 5.0% 以下、であり、Al - Zn 相に対する、Al 相及び Zn - Al 相の合計の面積比 $([Al] + [Zn - Al]) / [Al - Zn]$ が 0.8 以上である。

20

30

また、本実施形態のめっき鋼材は、めっき層の平均化学組成において、Si が 0.05% ~ 5.0% であり、めっき層の表面から深さ 0.5 μm までの表層において、GDS 法による深さ分析を行った場合の各元素の強度積算値が、下記式 (1) を満足することが好ましい。

$$I(Si) / (I(Zn) + I(Al)) \geq 0.005 \dots (1)$$

40

ただし、式 (1) における I (Si)、I (Zn) および I (Al) はそれぞれ、GDS 法により検出された Si、Zn および Al の強度積算値である。

更に、本実施形態のめっき鋼材は、めっき層の平均化学組成において、Ca が 0.01% ~ 3% であり、めっき層中に、Ca₃Al₂Si₂ 相、CaAl₂Si₂ 相、CaAl_{1-x}Si_{1+x} 相 (但し、x = 0 ~ 0.2) のうちいずれか一つを含み、めっき層の表面から深さ 0.5 μm までの表層において、GDS 法による深さ分析を行った場合の各元素の強度積算値が、下記式 (2) を満足することが好ましい。

$$I(Ca) / I(Si) \geq 2.0 \dots (2)$$

ただし、式 (2) における I (Ca) および I (Si) はそれぞれ、GDS 法により検出された Ca および Si の強度積算値である。

50

【0020】

以下の説明において、化学組成の各元素の含有量の「%」表示は、「質量%」を意味する。また、「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。なお、「~」の前後に記載される数値に「超」または「未満」が付されている場合の数値範囲は、これら数値を下限値または上限値として含まない範囲を意味する。

【0021】

なお、「耐食性」とは、めっき層自体の腐食し難い性質を示す。Zn系のめっき層は、鋼材に対して犠牲防食作用があるため、鋼材が腐食する前にめっき層が腐食し白錆化して、白錆化しためっき層が消滅した後、鋼材が腐食し赤錆を生じるのがめっき鋼板の腐食過程である。

10

また、「犠牲防食性」とは、鋼材むき出し部（例えばめっき鋼材の切断端面、加工時の溶融めっき層割れ、により、鋼材が露出する箇所）での鋼材の腐食を抑制する性質を示す。

更に、「水濡れ耐食性、流水耐食性」とは、めっき層の表面に水を滴下するとともにめっき層上に水を流した場合に、めっき層自体の腐食し難い性質を示す。

【0022】

鋼材の材質には、特に制限はない。鋼材は、例えば、一般鋼、Niプレめっき鋼、Alキルド鋼、極低炭素鋼、高炭素鋼、各種高張力鋼、一部の高合金鋼（Ni、Cr等の強化元素含有鋼等）などの各種の鋼材が適用可能である。また、鋼材は、鋼材の製造方法、鋼板の製造方法（熱間圧延方法、酸洗方法、冷延方法等）等の条件についても、特に制限されるものではない。更に、鋼材は、Zn、Ni、Sn、またはこれらの合金系等の3g/m²以下の金属膜または合金膜が形成された鋼材を使用してもよい。

20

【0023】

次に、めっき層について説明する。本実施形態に係るめっき層は、Zn-Al-Mg系合金層を含む。また、めっき層には、Al-Fe合金層を含んでもよい。ZnにAl、Mgなどの合金元素が加わったZn-Al-Mg系合金層は、通常のZnめっき層に対して耐食性が改善する。例えば、通常のZnめっき層の半分程度の厚みであっても、Zn-Al-Mg系合金層は、Znめっき層と同等の耐食性を有する。従って、本実施形態のめっき層も、Znめっき層と同等以上の耐食性を備えている。

30

【0024】

Zn-Al-Mg系合金層は、Zn-Al-Mg系合金よりなる。Zn-Al-Mg系合金とは、Zn、Al及びMgを含む三元系合金を意味する。

【0025】

Al-Fe合金層は、鋼材とZn-Al-Mg合金層との間にある界面合金層である。

【0026】

つまり、本実施形態に係るめっき層は、Zn-Al-Mg合金層の単層構造であってもよく、Zn-Al-Mg合金層とAl-Fe合金層とを含む積層構造であってもよい。積層構造の場合、Zn-Al-Mg合金層は、めっき層の表面を構成する層とすることがよい。ただし、めっき層の最表面には、めっき層構成元素の酸化被膜が1μm未満程度の厚みで形成しているが、めっき層全体の厚さに対して薄いため、めっき層の主体からは無視されることが多い。

40

【0027】

めっき層の全体の厚みは、5~70μmとすることが好ましい。めっき層全体の厚みは、めっき条件に左右されるため、めっき層全体の厚みは5~70μmの範囲に限定されるものではない。めっき層全体の厚みは、通常の溶融めっき法ではめっき浴の粘性および比重が影響する。そして鋼材（めっき原板）の引抜速度およびワイピングの強弱によって、めっき層全体の厚みが調整される。

【0028】

Al-Fe合金層は、鋼材表面（具体的には、鋼材とZn-Al-Mg合金層との間）

50

に形成されており、組織として Al_5Fe_2 相が主相の層である。 $Al-Fe$ 合金層は、地鉄（鋼材）およびめっき浴の相互の原子拡散によって形成する。製法として溶融めっき法を用いた場合、 Al 元素を含有するめっき層では、 $Al-Fe$ 合金層が形成され易い。めっき浴中に一定濃度以上の Al が含有されることから、 Al_5Fe_2 相が最も多く形成する。しかし、原子拡散には時間がかかり、また、地鉄に近い部分では、 Fe 濃度が高くなる部分もある。そのため、 $Al-Fe$ 合金層は、部分的には、 $AlFe$ 相、 Al_3Fe 相、 Al_2Fe 相などが少量含まれる場合もある。また、めっき浴中に Zn も一定濃度含まれることから、 $Al-Fe$ 合金層には、 Zn も少量含有される。

【0029】

めっき層中に Si を含有する場合、 Si は特に $Al-Fe$ 合金層中に取り込まれ易く、 $Al-Fe-Si$ 金属間化合物相となることがある。同定される金属間化合物相としては、 $AlFeSi$ 相があり、異性体として、 $q1$ 、 $q2-AlFeSi$ 相等が存在する。そのため、 $Al-Fe$ 合金層は、これら $AlFeSi$ 相等が検出されることがある。これら $AlFeSi$ 相等を含む $Al-Fe$ 合金層を $Al-Fe-Si$ 合金層とも称する。

【0030】

次に、めっき層の平均化学組成について説明する。めっき層全体の平均化学組成は、めっき層が $Zn-Al-Mg$ 合金層の単層構造の場合は、 $Zn-Al-Mg$ 合金層の平均化学組成である。また、めっき層が $Al-Fe$ 合金層及び $Zn-Al-Mg$ 合金層の積層構造の場合は、 $Al-Fe$ 合金層及び $Zn-Al-Mg$ 合金層の合計の平均化学組成である。

【0031】

通常、溶融めっき法において、 $Zn-Al-Mg$ 合金層の化学組成は、めっき層の形成反応がめっき浴内で完了することがほとんどであるため、ほぼめっき浴と同等になる。また、溶融めっき法において、 $Al-Fe$ 合金層は、めっき浴浸漬直後、瞬時に形成し成長する。そして、 $Al-Fe$ 合金層は、めっき浴内で形成反応が完了しており、その厚みも、 $Zn-Al-Mg$ 合金層に対して十分に小さいことが多い。したがって、めっき後、加熱合金化処理等、特別な熱処理をしない限りは、めっき層全体の平均化学組成は、 $Zn-Al-Mg$ 合金層の化学組成と実質的に等しく、 $Al-Fe$ 合金層等の成分を無視することができる。

【0032】

Al ：10.0%以上、40.0%以下

Al は、 Zn と同様に、めっき層の主体を構成する元素である。 Al は、犠牲防食作用は小さいものの、めっき層に Al を含有することで、水濡れ耐食性、流水耐食性ならびに平面部耐食性が向上する。また、 Al が存在しないと、 Mg をめっき浴中で安定的に保持することができないため、製造上不可欠な元素としてめっき浴に含有される。 Al の含有量を10.0%以上とするのは、後述する Mg を多量に含有するために必要な含有量、または、耐食性のある程度確保するのに必要な含有量であり、この含有量以下であると、めっき浴としての建浴が難しく、さらに耐食性を確保することが困難となる。また、 Al の含有量を40.0%以下とするのは、 Al は鋼板に対する犠牲防食作用が弱く、これ以上の含有量になると、犠牲防食性が十分に得られなくなるため、上限を40.0%以下としている。

【0033】

Mg ：4.0%超、8.5%以下

Mg は、犠牲防食効果があり、めっき層の耐食性を高める元素である。 Mg が一定以上含有されることで、めっき層中に $MgZn_2$ 相が形成する。めっき層中の Mg 含有量が高い程、 $MgZn_2$ 相がより多く形成される。 $MgZn_2$ 相は、ラーベス相と呼ばれる構造をとることが知られており、その硬度は高いことが知られている。 Mg の含有量を4.0%超とするのは、耐食性を発揮するのに必要な濃度あり、4.0%以下では、十分な耐食性は得られない。また $MgZn_2$ 相がめっき層中に十分形成されず、めっき層自体の耐食性も低いものとなる。 Mg の含有量が過剰になると、めっき層の製造が困難となること、めっき層の加工性が低下することから、その上限は8.5%以下である。より好まし

10

20

30

40

50

いMg含有量は5.0%以上7.0%以下である。

【0034】

Si: 0% ~ 5.0%

Siがめっき浴中に含まれると、めっき層中に、Si単相、あるいは、 Mg_2Si が析出し、更にSiとともにCaが含まれると、Al-Ca-Si化合物が析出する。Siは、水濡れ耐食性、流水耐食性に優れているため、めっき層表層に、Si、あるいはSi系化合物が析出することで、水濡れ耐食性、流水耐食性をさらに向上させることができる。Siは任意添加元素であるので0%でもよいが、0.05%以上を含有すると水濡れ耐食性、流水耐食性が更に向上する。ただし、Siが5.0%を超えると、多量のドロス発生や、不めっきが頻発する。そのためSi濃度は、0~5.0%であり、0.05%~5.0%でもよく、0.05%~1.0%未満でもよく、0.10%~0.50%でもよい。

10

【0035】

Ca: 0% ~ 3.00%

Caは、大気中で酸化しやすく、めっき浴中に存在すると、浴表面に緻密な酸化被膜を形成し、Mgの酸化を防止する効果がある。前記の効果により、Mg濃度が安定し、狙い組成のめっき鋼板の製造を容易にする。Caは任意添加元素であるため、0%でもよいが、前述のような効果を好適に発揮させるためには、Ca含有量を0%超、より好ましくは0.01%以上とする。また、Caを0.01%以上含有する場合、Al-Ca-Si系化合物もしくはCa-Al-Zn系化合物が形成しやすくなる。このうち、Al-Ca-Si系化合物は、水濡れ耐食性、流水耐食性に優れているため、これらの化合物がめっき表層に濃化することで、水濡れ耐食性、流水耐食性を上げることが出来る。Caの上限は3.00%以下とする。

20

【0036】

元素群A

Sn: 0% ~ 3.00%

Bi: 0% ~ 1.00%

In: 0% ~ 1.00%

元素群Aの元素は、犠牲防食性を向上させる働きがある。ただし、ZnよりもMgの結合が強い傾向にあり、含有するMgの効果が小さくなるため、これらの元素の含有量には上限が存在する。上限を超えるとドロス等の付着が多くなり、水濡れ耐食性及び流水耐食性、加工性、溶接性もすべて悪化の傾向にある。従って、Snは0~3.00%、より好ましくは0超~3.00%未満とする。Biは0%~1.00%、より好ましくは0超~1.00%未満とする。Inは0%~1.00%、より好ましくは0超1.00%未満とする。

30

【0037】

元素群B

Y: 0% ~ 0.50%

La: 0% ~ 0.50%

Ce: 0% ~ 0.50%

Sr: 0% ~ 0.50%

元素群BであるY、La、Ce、Srは、大気中で酸化しやすく、めっき浴中に存在すると、浴表面に緻密な酸化被膜を形成し、Mgの酸化を防止する効果がある。前記の効果により、Mg濃度が安定し、狙い組成のめっき鋼板の製造を容易にする。このような効果を好適に発揮させるためには、これらの元素の含有量を0%超、より好ましくは0.01%以上とする。また、それぞれの元素の含有量には上限があり、含有量の上限を超えると、めっき浴の建浴が困難となる傾向にある。また、ドロス等の付着が多くなり、水濡れ耐食性及び流水耐食性、加工性、溶接性も悪化する傾向にある。よって、Y、La、Ce、Srはそれぞれ、0%~0.50%、好ましくは0超0.50%未満、より好ましくは0.01%以上0.50%未満とする。

40

【0038】

50

元素群 C

B : 0 % ~ 1 . 0 0 %

P : 0 % ~ 0 . 5 0 %

元素群 C である B 及び P は、半金属に属する元素である。これらの元素も一般的には、水濡れ耐食性、流水耐食性に影響を与えないが、それぞれの元素の含有量には上限があり、含有量の上限を超えると、ドロス等の付着が多くなり、耐食性が悪化する傾向にある。よって、B 及び P はそれぞれ、0 % ~ 1 . 0 %、0 % ~ 0 . 5 0 % とする。

【 0 0 3 9 】

元素群 D

C r : 0 % ~ 0 . 2 5 %

T i : 0 % ~ 0 . 2 5 %

V : 0 % ~ 0 . 2 5 %

Z r : 0 % ~ 0 . 2 5 %

N i : 0 % ~ 1 . 0 0 %

C o : 0 % ~ 0 . 2 5 %

N b : 0 % ~ 0 . 2 5 %

C u : 0 % ~ 1 . 0 0 %

M n : 0 % ~ 0 . 2 5 %

M o : 0 % ~ 0 . 2 5 %

W : 0 % ~ 0 . 2 5 %

A g : 0 % ~ 1 . 0 0 %

L i : 0 % ~ 0 . 5 0 %

N a : 0 % ~ 0 . 0 5 %

K : 0 % ~ 0 . 0 5 %

F e : 0 % ~ 5 . 0 0 %

元素群 D である C r、T i、V、Z r、N i、C o、N b、C u、M n、M o、W、A g、L i、N a、K 及び F e は金属元素であり、これらの元素がめっき層中に取り込まれることで、置換固溶体や新たな高融点の金属間化合物を作る。これにより、水濡れ耐食性、流水耐食性が改善する。それぞれの元素の含有量には上限があり、含有量の上限を超えると、ドロス等の付着が多くなる傾向にある。従って、N a、K はそれぞれ、0 % ~ 0 . 0 5 %、好ましくは 0 % 超 0 . 0 5 % 未満とする。C r、T i、V、Z r、C o、N b、M n、M o、W はそれぞれ、0 % ~ 0 . 2 5 %、好ましくは 0 % 超 0 . 2 5 % 未満とする。L i は 0 % ~ 0 . 5 0 % 以下、好ましくは 0 % 超 0 . 5 0 % 未満とする。N i、C u、A g はそれぞれ、0 % ~ 1 . 0 0 % 以下、好ましくは 0 % 超 1 . 0 0 % 未満とする。また、F e は、不可避免的にめっき層中に含有される場合がある。めっき製造時に地鉄からめっき層中に拡散する場合があるためである。よって、F e の含有量は 0 % ~ 5 . 0 0 % 以下であり、0 % 超 5 . 0 0 % 未満であってもよい。

【 0 0 4 0 】

元素群 E

S b : 0 % ~ 0 . 5 0 %

P b : 0 % ~ 0 . 5 0 %

B a : 0 % ~ 0 . 2 5 %

元素群 E である S b、P b、B a は、Z n と性質の似通った元素である。従って、これらの元素が含有されることにより、特別な効果が発揮されることはほとんどないが、めっきの外観にスパンクル模様が形成しやすくなるなどの効果がある。ただし、過剰に含有させると耐食性が低下する場合がある。従って、S b、P b はそれぞれ、0 % ~ 0 . 5 0 % とし、好ましくは 0 % 超 0 . 5 0 % 未満とする。B a は、0 % ~ 0 . 2 5 % とし、好ましくは 0 % 超 0 . 2 5 % 未満とする。

【 0 0 4 1 】

残部 : Z n 及び不純物

10

20

30

40

50

Znは、低融点の金属であり、鋼材上にめっき層の主相となって存在する。Znは、耐食性を確保し、鋼材に対する犠牲防食作用を得るために必要な元素である。Znは残部とするが、好ましくは50.00%以上含有することが好ましい。Znが50.00%未満であると、Zn-Al-Mg合金層の金属組織の主体がAl相となり、犠牲防食性を発現するZn相が不足する場合がある。より好ましくは、65.00%以上、または70.00%以上とする。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量である。

【0042】

また、めっき層中の不純物は、原材料に含まれる成分、または、製造の工程で混入する成分であって、意図的に含有させたものではない成分を指す。例えば、めっき層には、鋼材（地鉄）とめっき浴との相互の原子拡散によって、不純物として、Fe以外の成分も微量混入することがある。

10

【0043】

めっき層の平均化学組成の同定には、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溶液を得る。次に、得られた酸溶液をICP発光分光分析法またはICP-MS法で測定することで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。剥離前後の面積と重量を測定しておけば、めっき付着量（ g/m^2 ）も同時に得ることができる。

【0044】

次にめっき層の組織形態について説明する。

20

めっき層中に含有される相、組織の占める割合は、めっき鋼材の水濡れ耐食性、流水耐食性に大きく影響を与える。同じ成分組成のめっき層であっても、製法によってその金属組織中に含まれる相または組織が変化し、性質が異なるものとなる。めっき層の金属組織の確認は、エネルギー分散型X線分析装置付きの走査型電子顕微鏡（SEM-EDS）によって容易に確認することが可能である。鏡面仕上げされた、めっき層の任意の垂直断面において、例えば反射電子像を得ることで、めっき層のおよその金属組織の状態を確認できる。めっき層の垂直断面とは、鋼材の表面に対して垂直なめっき層の厚み方向の断面である。本実施形態のめっき層の厚みは、3~80 μm 、好ましくは5~70 μm であるから、SEMでは、500~5000倍の視野でその金属組織を確認することが好ましい。めっき層の厚みの下限を3 μm 以上とするのは、この厚さ未満では耐食性の確保が難しい場合があるためである。また、めっき層の厚みの上限を80 μm とするのは、これを超えるとめっき鋼材を加工した際にめっきの剥離等が懸念される場合があり、実用的でない場合があるためである。例えば、厚み25 μm のめっき層を2000倍の倍率で確認した場合、一視野当り25 μm （めっき厚み） \times 40 μm （SEM視野幅）=1000 μm^2 の領域のめっき層の断面を確認することができる。本実施形態の場合、めっき層に対するSEMの視野は局所的な視野を観察する可能性があるため、めっき層の平均情報を得るために、任意の断面から25点の視野を選んで平均情報とすればよい。すなわち、合計で25000 μm^2 の視野における金属組織を観察して、めっき層の金属組織を構成する相または組織の面積率を決定すればよい。

30

【0045】

SEMによる反射電子像は、めっき層に含まれる相または組織が簡単に判別できる点で好ましい。Alのような原子番号の小さな元素は、黒く造影され、Znのように原子番号が大きい元素は、白く撮影されるため、これらの組織の割合を簡単に読み取ることができる。

40

【0046】

各々の相の確認には、EDS分析において、ピンポイントで相の組成を確認し、ほぼ同等の成分相を元素マッピングなどから読み取って相を特定すれば良い。EDS分析が使用できるものは、元素マッピングをすることで、ほぼ同じ組成の相を判別することができる。ほぼ同じ組成の相を特定できれば、観察視野におけるその結晶相の面積を知ることが可能である。面積を把握すれば、計算によって相当円直径を求めることで、平均結晶粒径を

50

算出することができる。

【0047】

また、観察視野における各相の面積割合を求めることができる。特定の相のめっき層に占める面積率が、当該相のめっき層中の体積率に相当するものとなる。

【0048】

A1相

本実施形態におけるA1相は、めっき層において、A1含有率が35質量%超の領域である。このA1相には、Znが含まれてもよいが、Zn含有率は65%未満である。A1相は、SEM反射電子像において他の相や組織とは明瞭に区別できる。すなわち、A1相は、SEM反射電子像において最も黒く示される場合が多い。本実施形態においてA1相は、任意の断面において、塊状、もしくは、円形及び扁平形など樹状の断面として現れる場合など様々な形態をとる。なお、本実施形態においては、[A1/MgZn₂/Znの三元共晶組織]に含まれるA1は、A1相に含めない。A1相は、水濡れ耐食性、流水耐食性に優れる。浴中のA1は、A1相と、後述のA1-Zn相、Zn-A1相として析出するが、水濡れ耐食性、流水耐食性を確保することから、A1相として析出させることが望ましい。

10

【0049】

A1-Zn相

本実施形態におけるA1-Zn相は、65~75質量%のZnと、A1とを含む相である。A1-Zn相は、粒径1μm程度の微細なZn相(以下、微細Zn相という)と、粒径1μm未満の微細なA1相(以下、微細A1相という)との集合体である。溶融状態のめっき層において、A1は、室温時の結晶構造とは異なる構造を持つようになって、Zn相を多く固溶することが可能となり、Zn相を含有する高温安定相として存在する。一方、室温では、この高温安定相においてZn相の含有量が極端に減少し、A1とZnが平衡分離して微細A1相および微細Zn相を含むA1-Zn相として存在するようになる。すなわち、A1-Zn相は、微細Zn相が65~75質量%の割合で含有される相である。このA1-Zn相は、A1-Znの状態図上でいえば、相に相当する組成の相であり、めっき層に含まれるA1相やZn-A1相とも性質が異なるため、反射電子SEM像や、広角X線回折上で区別される。従って、本実施形態では、A1成分が25~35質量%であり、Zn成分が65~75質量%である相をA1-Zn相とする。

20

【0050】

また、A1-Zn相は、A1相、Zn-A1相と比較して水濡れ耐食性、流水耐食性に劣ることから、めっきの耐流水性を確保するためには、A1-Zn相はなるべく晶出させないようにすることが望ましい。そのため、組織に占めるA1-Zn相、A1相、Zn-A1相の面積率の関係が下記式(A)を満たす必要がある。

30

【0051】

$([A1] + [Zn - A1]) / [A1 - Zn]$ が 0.8 ... (A)

【0052】

ただし、式(A)における[A1]はA1相の面積率(%)であり、[Zn-A1]はZn-A1相の面積率(%)であり、[A1-Zn]はA1-Zn相の面積率(%)である。

40

【0053】

Zn-A1相

本実施形態におけるZn-A1相は、75~85質量%のZnと、A1とを含む相である。Zn-A1相は、粒径1μm程度の微細なZn相(以下、微細Zn相という)と、粒径1μm未満の微細なA1相との集合体である。高温安定相である相は、250以下で、ZnとA1相に分離するが、その際に、周囲のZnを取り込んで、Zn-A1相を形成する。Zn-A1相は、A1相には劣るものの、A1-Zn相よりは、水濡れ耐食性、流水耐食性に優れる。また、めっき浴中のA1濃度が15%以下だと、A1相は析出しづらいため、Zn-A1相の析出を制御することで、水濡れ耐食性及び流水耐食性を向上さ

50

せることができる。

【0054】

水濡れ耐食性、流水耐食性を向上させつつ、犠牲防食性を確保するためには、Al相、Al-Zn相及びZn-Al相の合計は、面積分率で、15%以上75%以下にする必要がある。なお、Al相、Al-Zn相及びZn-Al相の全部が晶出することは、必ずしも必要ではなく、いずれかの相が0%であってもよい。

【0055】

MgZn₂相

本実施形態に係るMgZn₂相は、めっき層中で、Mgが11~21質量%、好ましくは16質量%、Znが81~89質量%、好ましくは84質量%となる領域である。MgZn₂相は、SEMの反射電子像でAlとZnの中間色の灰色で撮影される場合が多い。SEMの反射電子像において、MgZn₂相は、Al-Zn相、Al相、〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕等から明瞭に区別できる。

10

【0056】

MgZn₂相は、Al相と比較して、犠牲防食性が高く、一方で、水濡れ耐食性、流水耐食性に劣る。そのため、犠牲防食性の観点からは、MgZn₂相が多い程好ましいが、一方で、MgZn₂相が多くなると水濡れ耐食性、流水耐食性が低下するため、MgZn₂相の面積率に上限がある。めっき層中のMgZn₂相が占める割合は、両特性のバランスをとる必要があり、そのため、MgZn₂相の面積率は、10%以上50%以下とする必要がある。

20

【0057】

〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕

〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕は、Al相、MgZn₂相及びZn相からなる共晶組織であり、SEMの反射電子像において、めっき層の主相として含まれるMgZn₂相や、上記のAl相とは明瞭に区別される。

【0058】

Zn相を含む〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕をある程度存在させることで、犠牲防食性を確保して端面耐食性を向上させることができる。一方で、水濡れ耐食性、流水耐食性は低下することから、水濡れ耐食性、流水耐食性を考えると、〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕の面積率の上限は65面積%以下、好ましくは40面積%以下とする。〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕の面積率の下限に特に制限はなく、0%としてもよい。

30

【0059】

Mg₂Si相

めっき層にSiを含む場合、SiはMg₂Si相として析出する場合がある。Mg₂Si相は、水濡れ耐食性、流水耐食性に優れるため、表層にMg₂Si相が存在すると、水に対するバリア層として働き、めっき層の消耗を抑える効果がある。このため、表層にMg₂Siを析出させることが好ましい。

【0060】

Mg₂Siの存在は、X線回折測定によりその存在を確認することができる。X線回折測定においては、Cu-K線を使用し、X線出力が50kV及び300mAである条件で測定した、めっき層表面のX線回折パターンに、Mg₂Si相の回折ピークが現れるかどうかで、判別することができる。X線回折装置としては特に制限はないが、例えば、株式会社リガク製の試料水平型強力X線回折装置RINT-TTR IIIを用いることができる。

40

【0061】

めっき層の表層におけるSiの濃化は、GDS（グロー放電発光分析）にて確認することができる。水濡れ耐食性、流水耐食性の向上には、めっき層の表層にSi化合物があるとよく、具体的にはめっき層の表面から深さ0.5μmまでの範囲にSiが存在するとよい。GDSにて深さ方向を換算するには、Znのスputタ秒数と深さの関係から導出して

50

よい。水濡れ耐食性、流水耐食性の向上に必要なSi量は、主成分であるAlならびにZnとの強度比を比較することで把握することが可能であり、具体的には、めっき層の表面から0.5 μmの深さまでGDS測定をした際の元素Xの強度積算値をI(X)とした場合に、下記式(1)を満たすことが好ましい。これにより、水濡れ耐食性、流水耐食性がより向上する。

なお、本発明で示す元素Xの強度積算値は、めっき層における強度を指し、塗装被膜や化成処理被膜の強度積算値を含まない。塗装や化成処理を施されためっき鋼材の、めっき層のGDS強度積算値を確認するには、化学的処理や研削等により、塗装被膜または化成処理被膜、あるいはその両方を除去した後にGDSを用いて測定すれば良い。被膜の除去が困難な場合は、GDS測定結果よりめっき層の表面を定義する。具体的には、めっき鋼材の表面から鋼材までGDSにて測定を実施し、本発明のめっき層主成分であるZn、Al、Mgの強度について、前記全ての元素強度が、それぞれのピーク強度値の1/3以上を満足する初めての位置をめっき表層と見なす。

【0062】

なお、下記式(1)におけるI(Si)、I(Zn)およびI(Al)はそれぞれ、GDS法によりめっき層の表面から深さ0.5 μmまでの範囲で検出されたSi、ZnおよびAlの強度積算値である。

【0063】

$$I(Si) / (I(Zn) + I(Al)) \geq 0.005 \dots (1)$$

【0064】

なお、Siの強度は、めっき層の表面から深さ0.5 μmまでの範囲、ならびに、めっき層と鋼材との界面において、ピークとして現れる。めっき層の表層側のSiのピーク強度は、めっき層の厚さの1/2の位置におけるSi強度と比較すると、5倍以上の強度となる。

【0065】

Al-Ca-Si相

CaならびにSiがめっき浴中に含まれると、めっき層中にSi化合物としてAl-Ca-Si相が析出する。具体的には、Ca₃Al₂Si₂相、CaAl₂Si₂相、CaAl₂Si₂相、CaAl_{1-x}Si_{1+x}相(ただし、x=0~0.2)として析出する。Al-Ca-Si相は、前述のMg₂Si相よりもさらに、水濡れ耐食性、流水耐食性に優れる。従って、Al-Ca-Si相がめっき層の表面から深さ0.5 μmまでの範囲に存在すると、水に対するバリア層として働き、めっき層の消耗を抑える効果がある。より具体的には、下記(2)式を満たすことが好ましい。

【0066】

下記式(2)におけるI(Ca)およびI(Si)はそれぞれ、GDS法によりめっき層の表面から深さ0.5 μmまでの範囲で検出されたCaおよびSiの強度積算値である。

【0067】

$$I(Ca) / I(Si) \geq 2.0 \dots (2)$$

【0068】

以上の相及び組織がめっき層の主相を構成し、これらがめっき層の面積分率で90%以上を占める。一方、Zn、Mg及びAl以外の元素がめっき層に含有されることで他の金属相が形成される。これらの中には、耐水濡れ及び耐流水性や耐食性向上に効果があるものの、その影響は顕著ではない。めっき層の組成から、これらの残部は合計で、5.0面積%超とすることは困難であることから、5.0面積%以下となる。残部は0%でもよい。

【0069】

めっき層中における相、組織の面積率の測定方法は、既に上述したとおり、鋼材の表面に対して垂直なめっき層の厚み方向の断面を露出させ、500~5000倍の視野でその金属組織を確認する。任意の断面から25点の視野を選んで平均情報とする。すなわち、合計で25000 μm²の視野における金属組織を観察して、めっき層の金属組織を構成

10

20

30

40

50

する相または組織の面積率を決定する。各々の相の確認には、EDS分析において、ピンポイントで相の組成を確認し、ほぼ同等の成分相を元素マッピングなどから読み取って相を特定する。EDS分析が使用できるものは、元素マッピングをすることで、ほぼ同じ組成の相を判別可能である。ほぼ同じ組成の相を特定できれば、観察視野におけるその結晶相の面積を知ることが可能である。面積を把握すれば、計算によって相当円直径を求めることで、平均結晶粒径を算出することができ、また、観察視野における各相の面積割合を求めることができる。

【0070】

GDS分析によってめっき層の内部の深さ方向の成分分析を行う場合は、グロー放電発光分光分析装置(GDS)を使用する。例えば、グロー放電発光分光分析装置としてLECOジャパン850Aを使用してもよいが、測定装置はこれに限定されるものではない。アルゴンスパッタによる深さ方向の分析を行う場合の分析条件は、アルゴン圧：0.27MPa、出力電力：30W、出力電圧：1000V、放電領域：直径4mmの円形の領域内、とする。測定は、めっき層の表面から深さ方向に向けて、0.5μmまでの深さまでエッチングしつつ分析するGDS分析によって、各元素の発光強度の積算値が得られる。この積算値に基づき、上記(1)および(2)の条件を満たすかどうかを判別する。

10

【0071】

また、Al-Ca-Si相(Ca₃Al₂Si₂相、CaAl₂Si₂相、CaAl₂Si₂相、CaAl_{1-x}Si_{1+x}相)は、SEM及びESD測定に加えて、X線回折測定によりその存在を確認することができる。X線回折測定においては、Cu-K線を使用し、X線出力が50kV及び300mAである条件で測定した、めっき層表面のX線回折パターンに、Al-Ca-Si相の回折ピークが現れるかどうかで、存在を確認することができる。X線回折装置としては特に制限はないが、例えば、株式会社リガク製の試料水平型強力X線回折装置RINT-TTR I I Iを用いることができるが、これに限定されない。

20

【0072】

Mg₂Siの存在は、SEM及びESD測定に加えて、X線回折測定によってもその存在を確認できる。X線回折測定においては、Cu-K線を使用し、X線出力が50kV及び300mAである条件で測定する。めっき層表面のX線回折パターンに、Mg₂Si相の回折ピークが現れるかどうかで、存在を確認できる。X線回折装置としては、例えば、株式会社リガク製の試料水平型強力X線回折装置RINT-TTR I I Iを用いることができるが、これに限定されない。

30

【0073】

次に、本発明の実施形態であるめっき鋼材の製造方法を説明する。本実施形態のめっき鋼材は、浸漬式の溶融めっき法(バッチ式溶融めっき法)、連続式溶融めっき法の何れでも製造可能である。

【0074】

めっきの対象となる鋼材の大きさ、形状、表面形態などは特に制約はない。通常の鋼材、高張力鋼、ステンレス鋼等でも鋼材であれば、適用可能である。より詳細には、例えば、一般鋼、Niプレめっき鋼、Alキルド鋼、極低碳素鋼、高炭素鋼、各種高張力鋼、一部の高合金鋼(Ni、Cr等の強化元素含有鋼等)などの各種の鋼材が適用可能である。一般構造用鋼の鋼帯が最も好ましい。

40

【0075】

鋼材には、事前に、ショットブラスト、研削ブラシなどによる表面仕上げを行ってもよく、表面にNiめっき、Znめっき、Snめっきなどの3g/m²以下の金属膜または合金膜を付着させた上で、めっきをしても問題はない。また、鋼材の事前処理として、脱脂、酸洗にて鋼材を十分に洗浄することが好ましい。

【0076】

鋼材表面を、H₂等の還元性ガスにより十分に加熱及び還元した後、所定成分に調合されためっき浴に、鋼材を浸漬させる。高張力鋼等は、焼鈍時の雰囲気を加湿し、内部酸化

50

法などを利用して高Si、Mn鋼などにめっき密着性を確保することも一般的に行われ、このような処理をすることでめっき、外観不良の少ないめっき鋼材を通常一般鋼材と同様にめっきすることができる。このような鋼材は、地鉄側に、結晶粒系の細かい鋼材表面や、内部酸化被膜層が観察されるが、本発明の性能に影響を与えるものではない。

【0077】

めっき層の成分は、溶融めっき法の場合、建浴するめっき浴の成分によってこれを制御することが可能である。めっき浴の建浴は、純金属を所定量混合することで、例えば不活性雰囲気下の溶解法によって、めっき浴成分の合金を作製する。

【0078】

所定濃度に維持されためっき浴に、表面が還元された鋼材を浸漬することにより、めっき浴とほぼ同等成分のめっき層が形成する。浸漬時間の長時間化や、凝固完了までに長時間かかる場合は、界面合金層の形成が活発になるため、Fe濃度が高くなる場合もあるが、500未満では、めっき層との反応が急速に遅くなるため、めっき層中に含有されるFe濃度は通常、5.00%未満に収まる。

【0079】

溶融めっき層の形成のため、めっき浴を450～550に保温することが好ましい。そして、還元された鋼材を数秒間浸漬することが好ましい。還元された鋼材表面では、Feがめっき浴に拡散し、めっき浴と反応して、界面合金層（主にAl-Fe合金層）がめっき層と鋼材界面に形成する場合がある。界面合金層が形成される場合は、界面合金層の下方の鋼材と上方のめっき層とが金属化学的により強固に結合される。

【0080】

めっき浴に鋼材を所定時間浸漬後、鋼材をめっき浴から引き上げ、表面に付着した金属が溶融状態にあるときにN₂ワイピングを行うことにより、めっき層を所定の厚みに調整する。めっき層の厚みは、3～80μmに調整することが好ましい。めっき層の付着量に換算すると、10～500g/m²（片面）となる。また、めっき層の厚みは、5～70μmに調整してもよい。付着量に換算すると、約20～400g/m²（片面）となる。

【0081】

めっき層の付着量の調整後に、付着した溶融金属を凝固させる。溶融金属を凝固させる際の冷却手段は、窒素、空気または水素及びヘリウム混合ガスを吹付けてもよく、ミスト冷却でもよく、水没でもよい。好ましくは、ミスト冷却が好ましく、窒素中に水を含ませたミスト冷却が好ましい。冷却速度は、ミスト中の水の含有割合によって調整するとよい。

【0082】

通常めっき凝固条件、例えば、めっき浴温から150の間を平均冷却速度5～20/秒で冷却した場合、組織制御ができない場合があることから、所定の性能を満たすことが困難になる場合がある。そこで、以下に、本実施形態のめっき層を得ることを可能とする冷却条件を説明する。以下に説明するように、本冷却条件では、温度範囲毎に平均冷却速度を調整することが好ましい。

【0083】

浴温～380間の平均冷却速度：10/秒～20/秒

浴温～380間では、Siが含有される場合にSi化合物が析出する。冷却速度が速いと、十分なSiが析出しないうまめっきの凝固が進み、Siがめっき層中に均一に分散する傾向にある。一方、冷却速度が遅いと、Si化合物が粗大化して、めっき層と鋼材との界面にSiが濃化し、めっき層の表層に析出するSi化合物が少なくなる傾向がある。そのため、表層にSi化合物を析出させるためには、浴温～380の間の平均冷却速度を10/秒～20/秒とする必要がある。なお、めっき層にSiが含まれない場合であっても、浴温～380の間の平均冷却速度を10/秒～20/秒とするとよい。平均冷却速度の好ましい下限値は15/秒であり、好ましい上限値は20/秒である。平均冷却速度を好ましい下限値以上とすることで、Si化合物が表面に濃化傾向となり、また、MgZn₂組織が微細化し、加工性が向上傾向となる効果が得られる。平均冷却速度を好ましい上限値以下とすることで、Si化合物が表面に濃化傾向となり、また過冷

度が大きい場合に析出する Mg_2Zn_{11} の析出が抑制され加工性が向上傾向となる効果が得られる。

【0084】

380 ~ 250 間の平均冷却速度：20 / 秒以上

380 ~ 250 間では、鋼材に付着した熔融金属の液相から Al 相の析出が起こり、また、 $Zn-Al-MgZn_2$ 相の三元共晶反応が起こり、ついには液相が消失してめっき層が完全に凝固する。また、400 ~ 300 間の温度域では、Al 相は、高温安定相である Al-Zn 相に変化する、すなわち、析出した Al 相に、 $[Al/MgZn_2/Zn]$ の三元共晶組織として形成した Zn 相が吸収されて、 $[Al/MgZn_2/Zn]$ の三元共晶組織が減少する。水濡れ耐食性および流水耐食性を向上するには、380 ~ 250 間の平均冷却速度を少なくとも 20 / 秒以上にする。より好ましくは、平均冷却速度を 30 / 秒以上とするのがよい。平均冷却速度を 30 / 秒以上とすることで、Al 相の面積割合が大きくなる傾向となる。つまり、380 ~ 250 間での平均冷却速度を浴温 ~ 380 の間の平均冷却速度よりも速めることが好ましい。平均冷却速度の上限値は特に制限されないが、例えば 50 / 秒であってもよい。

10

【0085】

250 ~ 150 間の平均冷却速度：20 / 秒以下

Al-Zn 相は、250 ~ 150 の温度域において不安定であり、Zn 相と Al 相に分離する。すなわち、Al-Zn 相が、Al 相または Zn-Al 相に変態する。従って、水濡れ耐食性および流水耐食性を向上するには、この温度域において緩やかに冷却し、Al 相の析出を促進させた方が好ましい。従って、250 ~ 150 間の冷却速度を 20 / 秒以下とする。これにより、Al-Zn 相が Al 相と Zn 相とに分離し、Al 相または Zn-Al 相に変態する。特に Al 濃度が高いほうがその傾向が強くなる。より好ましくは 10 / s 以下、より好ましくは 5 / 秒未満とする。平均冷却速度を 10 / 秒以下とすることで、Al-Zn 相の面積割合が減り、安定して良好な水濡れ耐食性および流水耐食性が得られる。平均冷却速度の下限値は特に制限されないが、2.5 / 秒であってもよい。平均冷却速度が、2.5 未満であると、めっき組織中の $MgZn_2$ 相が粗大化し、加工性が劣位になる傾向がある。

20

【0086】

150 未満の温度域の平均冷却速度

凝固過程において 150 未満の温度域の平均冷却速度は、めっき層内の構成相に影響を与えないので、特に限定する必要はなく、自然放冷でもよい。

30

【0087】

以上の冷却条件を経ることで、本実施形態のめっき層が形成される。

【0088】

めっき層の冷却後は、各種化成処理や塗装処理を行ってもよい。また、さらなる防食性を高めるため、溶接部、加工部などにおいては、補修用タッチアップペイント塗布や、溶射処理などを実施してもよい。

【0089】

本実施形態のめっき鋼材には、めっき層上に皮膜を形成してもよい。皮膜は、1 層または 2 層以上を形成することができる。めっき層直上の皮膜の種類としては、例えば、クロメート皮膜、りん酸塩皮膜、クロメートフリー皮膜が挙げられる。これら皮膜を形成するためのクロメート処理、りん酸塩処理、クロメートフリー処理は、既知の方法で行うことができる。ただし、クロメート処理の多くは、めっき層表面で溶接性を悪化させる場合があるため、その厚みは、1 μm 未満にしておくことが好ましい。

40

【0090】

クロメート処理には、電解によってクロメート皮膜を形成する電解クロメート処理、素材との反応を利用して皮膜を形成させ、その後余分な処理液を洗い流す反応型クロメート処理、処理液を被塗物に塗布し水洗することなく乾燥して皮膜を形成させる塗布型クロメート処理がある。いずれの処理を採用してもよい。

50

【 0 0 9 1 】

電解クロメート処理としては、クロム酸、シリカゾル、樹脂（りん酸、アクリル樹脂、ビニルエステル樹脂、酢酸ビニルアクリルエマルジョン、カルボキシル化スチレンブタジエンラテックス、ジイソプロパノールアミン変性エポキシ樹脂等）、および硬質シリカを使用する電解クロメート処理を例示することができる。

【 0 0 9 2 】

りん酸塩処理としては、例えば、りん酸亜鉛処理、りん酸亜鉛カルシウム処理、りん酸マンガン処理を例示することができる。

【 0 0 9 3 】

クロメートフリー処理は、特に、環境に負荷なく好適である。クロメートフリー処理には、電解によってクロメートフリー皮膜を形成する電解型クロメートフリー処理、素材との反応を利用して皮膜を形成させ、その後、余分な処理液を洗い流す反応型クロメートフリー処理、処理液を被塗物に塗布し水洗することなく乾燥して皮膜を形成させる塗布型クロメートフリー処理がある。いずれの処理を採用してもよい。

10

【 0 0 9 4 】

さらに、めっき層直上の皮膜の上に、有機樹脂皮膜を1層もしくは2層以上有してもよい。有機樹脂としては、特定の種類に限定されず、例えば、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、又はこれらの樹脂の変性体等を挙げられる。ここで変性体とは、これらの樹脂の構造中に含まれる反応性官能基に、その官能基と反応し得る官能基を構造中に含む他の化合物（モノマーや架橋剤など）を反応させた樹脂のことを指す。

20

【 0 0 9 5 】

このような有機樹脂としては、1種又は2種以上の有機樹脂（変性していないもの）を混合して用いてもよいし、少なくとも1種の有機樹脂の存在下で、少なくとも1種のその他の有機樹脂を変性することによって得られる有機樹脂を1種又は2種以上混合して用いてもよい。また有機樹脂皮膜中には任意の着色顔料や防錆顔料を含んでもよい。水に溶解又は分散することで水系化したものも使用することができる。

【実施例】

【 0 0 9 6 】

めっき鋼材の原板は、厚さ（ t ）3.2 mmならびに厚さ（ t ）0.8 mmの冷延鋼板から180 mm × 100 mmのサイズで切り出したものとした。いずれもSS400（一般鋼）であった。バッチ式溶融めっきシミュレーター（レスカ社製）を使用し、鋼板の一部にK熱電対を取り付け、 H_2 を5%含む N_2 の還元雰囲気中で、800 で焼鈍して鋼板表面を十分に還元してから、様々な組成のめっき浴に3秒間浸漬し、その後、引き揚げ、 N_2 ガスワイピングでめっき厚みを10 ~ 30 μm になるように調整した。ただし、実施例55 ~ 58ではめっき厚みを3 μm 、5 μm 、70 μm 、80 μm とした。原板の表裏のめっき厚みは同一であった。めっき浴から引き揚げた後、下記A ~ Fの各種冷却条件でめっき鋼材を製造した。

30

【 0 0 9 7 】

めっき層の平均化学組成は次のようにして測定した。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溶液を得た。次に、得られた酸溶液をICP発光分光分析法またはICP-MS法で測定することで、めっき層の平均化学組成を得た。

40

【 0 0 9 8 】

条件A：めっき浴から鋼材を引き上げ後、浴温 ~ 150 間の平均冷却速度を5 / 秒未満のいずれかの値とした（比較条件）。

【 0 0 9 9 】

条件B：めっき浴から鋼材を引き上げ後、浴温 ~ 150 間の平均冷却速度を5 ~ 20 / 秒のいずれかの値とした（比較条件）。

【 0 1 0 0 】

50

条件C：めっき浴から鋼材を引き上げ後、浴温～150 間の平均冷却速度を20 / 秒以上のいずれかの値とした（比較条件）。

【0101】

条件D：めっき浴から鋼材を引き上げ後、浴温～380 間（範囲T1）の平均冷却速度を10 / 秒～20 / 秒のいずれかの値、380 ～250 間（範囲T2）の平均冷却速度を20 / 秒～50 / 秒のいずれかの値、250 ～150 間（範囲T3）の平均冷却速度を5 / 秒未満のいずれかの値とした（好ましい条件）。したがって、条件Dでは温度範囲毎に平均冷却速度を調整した。

条件D-2：めっき浴から鋼材を引き上げ後、浴温～380 間（範囲T1）の平均冷却速度を10 / 秒～20 / 秒のいずれかの値、380 ～250 間（範囲T2）の平均冷却速度を20 / 秒～50 / 秒のいずれかの値、250 ～150 間（範囲T3）の平均冷却速度を10 / 秒以下のいずれかの値とした。したがって、条件D-2では温度範囲毎に平均冷却速度を調整した。

10

【0102】

条件E：めっき浴から鋼材を引き上げ後、浴温～380 間（範囲T1）の平均冷却速度を10 / 秒未満のいずれかの値、380 ～250 間（範囲T2）の平均冷却速度を20 / 秒超～50 / 秒のいずれかの値、250 ～150 間（範囲T3）の平均冷却速度を5 / 秒未満のいずれかの値とした（比較条件）。したがって、条件Eでは温度範囲毎に平均冷却速度を調整した。

【0103】

条件F：めっき浴から鋼材を引き上げ後、浴温～380 間（範囲T1）の平均冷却速度を20 / 秒以上のいずれかの値、380 ～250 間（範囲T2）の平均冷却速度を20 / 秒未満のいずれかの値、250 ～150 間（範囲T3）の平均冷却速度を5 / 秒以上のいずれかの値とした（比較条件）。したがって、条件Fでは温度範囲毎に平均冷却速度を調整した。

20

【0104】

めっき層中における相、組織（MgZn₂相、Al含有相、〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕、Mg₂Si相、Al-Ca-Si相、残部）の面積率の測定方法は、上述したとおり、鋼材の表面に対して垂直なめっき層の厚み方向の断面を露出させ、500～5000倍の視野でその金属組織を確認した。具体的には、合計で25000μm²の視野における金属組織を観察して、めっき層の金属組織を構成する相または組織の面積率を決定した。各々の相の確認には、EDS分析において、ピンポイントで相の組成を確認し、ほぼ同等の成分相を元素マッピングなどから読み取って相を特定した。元素マッピングをすることで、ほぼ同じ組成の相を判別可能であった。

30

【0105】

Mg₂Siの存在は、X線回折測定によってもその存在を確認した。X線回折測定においては、Cu-K 線を使用し、X線出力が50kV及び300mAである条件で測定した、めっき層表面のX線回折パターンに、Mg₂Si相の回折ピークが現れるかどうかで、判別した。X線回折装置としては、株式会社リガク製の試料水平型強力X線回折装置RINT-TTR IIIを用いた。

40

【0106】

$I(Si) / (I(Zn) + I(Al))$ および $I(Ca) / I(Si)$ は、めっき層に対して深さ方向にGDS分析を行うことで測定した。具体的には、アルゴンスパッタによる深さ方向の分析を行う場合の分析条件として、アルゴン圧：0.27MPa、出力電力：30W、出力電圧：1000V、放電領域：直径4mmの円形の領域内、とした。めっき層の表面から0.5μmの深さまでエッチングしつつGDS測定をした際のSi、ZnおよびAlの強度積算値を求め、 $I(Si) / (I(Zn) + I(Al))$ および $I(Ca) / I(Si)$ を算出した。

【0107】

Al-Ca-Si相（Ca₃Al₂Si₂相、CaAl₂Si₂相、CaAl₂Si₂相

50

、 $\text{CaAl}_{1-x}\text{Si}_{1+x}$ 相)は、X線回折測定によりその存在を確認した。X線回折測定においては、Cu-K線を使用し、X線出力が50kV及び300mAである条件で測定した、めっき層表面のX線回折パターンに、Al-Ca-Si相の回折ピークが現れるかどうかで、判別した。X線回折装置としては、株式会社リガク製の試料水平型強力X線回折装置RINT-TTR IIIを用いた。

【0108】

(犠牲防食性評価)

板厚(t)3.2mmの供試材を120mm×50mmに切り出し、架台と接触する1端面を塗装し、その他の切断端面を養生せずに、JASO M609の試験を実施することで、犠牲防食性を評価した。複合サイクル試験にて、平坦面の赤錆発生状況を確認した。5%以上の赤錆面積率で赤錆発生とした。

10

犠牲防食性の評価は下記の通りとした。「B」を不合格とし、「A」～「S」を合格とした。

【0109】

200サイクル未満で赤錆発生が見られたもの：「B」

200サイクルで赤錆発生したもの：「A」

200～350サイクル未満で赤錆発生したもの：「AA」

350～500サイクル未満で赤錆発生したもの：「AAA」

500サイクルで赤錆発生しなかったもの：「S」

【0110】

(水濡れ耐食性及び流水耐食性の評価)

板厚(t)0.8mmの供試材を120mm×60mmに切り出し、ビニール板を張り付けて、幅20mm、長さ100mmの流路を作成し、サンプルとした。サンプルを水平より15°の傾きでセットし、流路の上流から液滴ノズルを通し6ml/minにて断続的に人工雨水(Cl^- :10ppm、 SO_4^{2-} :40ppm、 NO_3^- :20ppmの濃度となるように調整。さらにNaOH水溶液を加え、pH=5となるように調整)を滴下した。液滴は、1回当たり100～200 μl に調整した。流路面積の5%以上に赤錆が見られたものを赤錆発生とし、赤錆発生までの期間で下記にて評価した。水濡れ腐食の可否は、下記の「B」を不合格とし、「A」～「S」を合格とした。

20

【0111】

8週間未満で赤錆が発生したもの：「B」

8週間～12週間未満で赤錆が発生したもの：「A」

12週間～14週間未満で赤錆が発生したもの：「AA」

14週間～16週間未満で赤錆が発生したもの：「AAA」

16週間以上赤錆の発生しなかったもの：「S」

【0112】

(加工性評価)

板厚(t)0.8mmの供試材を30mm×100mmに切り出し、2t180°曲げ加工(板厚の2倍のスペーサーを挟み込み、180°曲げ加工を行う試験)を施した後、曲げ戻しを行い平坦とし、内曲げ加工部のセロテープ(登録商標)剥離試験を実施した。剥離試験後、内曲げ加工面における、めっきの剥離面積を計測した。内曲げ加工面における曲げ部頂点から、3mm以内の領域、すなわち30mm×6mmの面積を内曲げ加工部として、めっき剥離の面積の内曲げ加工部に対する面積割合にて加工性を評価した。加工性評価は下記の「B」を不合格とし、「A」～「S」を合格とした。

40

【0113】

剥離面積が10%超のもの：「B」

剥離面積が5%超～10%以下のもの：「A」

剥離面積が5%以下のもの：「AA」

剥離なしのもの：「S」

【0114】

50

表 1 A ~ 表 5 B に示すように、No. 4 ~ 25、27、28、30、32、33、35 ~ 37、39、40、43 ~ 45、47、48、53 ~ 58 (いずれも実施例) は、本発明の好適な冷却条件により製造され、めっき層の平均化学組成が適正範囲内にあり、めっき層の相、組織の面積率が適正範囲内であった。これにより、犠牲防食性、水濡れ耐食性及び流水耐食性および加工性が優れたものになった。なお、実施例のめっき層における Zn 含有量はいずれも 50% 以上であった。

【0115】

No. 1 ~ 3 (比較例) は、Al 量及び Mg 量が少なく、MgZn₂ 相および [Al / MgZn₂ / Zn の三元共晶組織] の面積率が適正範囲から外れた。また、製造条件が好ましい範囲から外れた。これにより、犠牲防食性、水濡れ耐食性及び流水耐食性および加工性が劣位になった。

10

【0116】

No. 26 (比較例) は、Mg 量が少なく、MgZn₂ 相の面積率が適正範囲から外れた。これにより、犠牲防食性、水濡れ耐食性及び流水耐食性および加工性が劣位になった。

【0117】

No. 29 (比較例) は、Sn 量が過剰であった。これにより、犠牲防食性、水濡れ耐食性及び流水耐食性および加工性が劣位になった。

【0118】

No. 31 (比較例) は、Bi 量が過剰であった。これにより、犠牲防食性、水濡れ耐食性及び流水耐食性および加工性が劣位になった。

20

【0119】

No. 34 (比較例) は、In 量が過剰であった。また、製造条件が好ましい範囲から外れた。更に、 $([Al] + [Zn - Al]) / [Al - Zn]$ が 0.8 未満になった。これにより、犠牲防食性、水濡れ耐食性及び流水耐食性および加工性が劣位になった。

【0120】

No. 38 (比較例) は、La 量及び Ce 量が過剰であった。また、製造条件が好ましい範囲から外れた。更に、 $([Al] + [Zn - Al]) / [Al - Zn]$ が 0.8 未満になった。これにより、犠牲防食性、水濡れ耐食性及び流水耐食性および加工性が劣位になった。

【0121】

No. 41 (比較例) は、Sr 量が過剰であった。また、製造条件が好ましい範囲から外れた。これにより、犠牲防食性、水濡れ耐食性及び流水耐食性および加工性が劣位になった。

30

【0122】

No. 42 (比較例) は、Mg 量が過剰であった。更に、MgZn₂ 相の面積率が適正範囲から外れた。これにより、犠牲防食性、水濡れ耐食性及び流水耐食性および加工性が劣位になった。

【0123】

No. 46 (比較例) は、P 量が過剰であった。これにより、犠牲防食性、水濡れ耐食性及び流水耐食性および加工性が劣位になった。

40

【0124】

No. 49 (比較例) は、Al 量及び Ca 量が過剰であった。また、製造条件が好ましい範囲から外れた。更に、 $([Al] + [Zn - Al]) / [Al - Zn]$ が 0.8 未満になった。これにより、犠牲防食性、水濡れ耐食性及び流水耐食性および加工性が劣位になった。

【0125】

No. 50 (比較例) は、Al 量及び Mg 量が過剰であった。また、製造条件が好ましい範囲から外れた。これにより、犠牲防食性、水濡れ耐食性及び流水耐食性および加工性が劣位になった。

【0126】

50

No. 51 (比較例)は、Al量が過剰であった。これにより、犠牲防食性、水濡れ耐食性及び流水耐食性および加工性が劣位になった。

【0127】

No. 52 (比較例)は、Al量が過剰であった。また、製造条件が好ましい範囲から外れた。更に、Al相、Al-Zn相及びZn-Al相の合計が75%を超えた。これにより、犠牲防食性、水濡れ耐食性及び流水耐食性および加工性が劣位になった。

【0128】

【表1A】

No.	区分	浴温 (°C)	製法 区分	平均冷却速度 (°C/秒)			めっき層の平均化学組成(質量%) 残部・Znおよび不純物																			
				T1	T2	T3	元素群A			元素群B				元素群C												
							Al	Mg	Si	Ca	Sn	Bi	In	Y	La	Ce	Sr	B	P							
1	比較例	500	A	1.5	1.5	1.5	4.0	2.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
2	比較例	500	A	4	4	4	6.0	3.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	比較例	500	B	20	20	20	9.0	4.0	0.01	0.01	0.01	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	実施例	500	D	10	25	4	10.0	4.5	0.10	0.10	0.05	0.05	0.05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	実施例	500	D	10	25	4	10.0	4.5	0	0.10	0.05	0	0.05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	実施例	500	D	12.5	20	4	10.0	5.0	0.05	0.10	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.05	0	0	
7	実施例	500	D	12.5	30	4	10.0	6.0	0.30	0.20	0.20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.02	0	0	
8	実施例	500	D	15	30	4	10.0	6.0	0.40	0.40	0.40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
9	実施例	500	D	10	30	4	10.0	6.0	0.20	0.30	0.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
10	実施例	500	D	10	25	2	10.0	8.0	0.20	0.30	0.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
11	実施例	500	D	10	30	4	10.0	8.0	0.20	0.30	0.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
12	実施例	500	D	12.5	25	2	10.0	8.5	0.20	0.30	0.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
13	実施例	500	D	12.5	25	2	12.5	8.0	0.20	0.30	0.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
14	実施例	500	D	12.5	30	3	12.5	5.0	0	0.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
15	実施例	500	D	15	30	4	12.5	5.0	0.40	0.20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
16	実施例	500	D	10	30	4	12.5	6.0	0.30	0.20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
17	実施例	500	D	12.5	30	4	15.0	6.0	0.30	0.20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
18	実施例	500	D	10	30	3	15.0	8.0	0.30	0.20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
19	実施例	550	D	17.5	25	2	15.0	8.0	0.60	0.60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	

下線部は本発明の範囲外または好ましい製造条件の範囲外であることを示す。

【0129】

10

20

30

40

50

【表 1 B】

No.	区分	浴温 (°C)	製法 区分	平均冷却速度 (°C/秒)			めっき層の平均化学組成 (質量%) 残留:Znおよび不純物																	
				T1	T2	T3	元素群A			元素群B				元素群C										
							Al	Mg	Si	Ca	Sn	Bi	In	Y	La	Ce	Sr	B	P					
20	実施例	550	D	12.5	25	2	15.0	8.5	0.20	0.20	0.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
21	実施例	550	D	10	30	4	20.0	5.0	0.30	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
22	実施例	550	D	12.5	30	4	20.0	5.0	0.30	1.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
23	実施例	550	D	17.5	30	4	20.0	6.0	0.50	1.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
24	実施例	550	D	20	30	3	20.0	6.0	2.30	1.80	1.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25	実施例	550	D	10	25	2	20.0	8.0	0.20	0.50	2.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.05	0
26	比較例	500	D	10	20	4	25.0	3.0	0	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
27	実施例	500	D	10	30	4	25.0	6.5	0.10	0	1.50	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
28	実施例	550	D	12.5	30	4	25.0	6.0	0	0	2.50	0	0	0.20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
29	比較例	550	D	15	25	2	25.0	8.0	0.40	0.50	3.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30	実施例	500	D	20	25	2	25.0	8.0	0.20	0	0	0.80	0	0.40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
31	比較例	500	D	10	25	2	30.0	4.5	0	0	0	1.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
32	実施例	500	D	12.5	30	4	30.0	5.0	0.05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
33	実施例	500	D	15	30	4	30.0	6.0	0.5	0	0	0	0.80	0	0.01	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0
34	比較例	500	E	25	15	25	30.0	6.0	0	0	0	0	1.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
35	実施例	500	D	12.5	50	4	30.0	6.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
36	実施例	550	D	20	25	2	30.0	8.0	1.50	0.20	0	0	0	0	0.20	0.20	0	0	0	0	0	0	0	0
37	実施例	550	D	20	25	2	30.0	8.0	2.0	0	0	0	0	0	0.40	0.40	0	0	0	0	0	0	0	0
38	比較例	550	B	12.5	12.5	12.5	30.0	8.5	0	0	0	0	0	0	0.60	0.60	0	0	0	0	0	0	0	0
39	実施例	550	D	10	30	4	35.0	6.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.20	0	0	0	0	0	0	0

下線部は本発明の範囲外または好ましい製造条件の範囲外であることを示す。

【表 1 C】

No.	区分	浴温 (°C)	製法 区分	平均冷却速度 (°C/秒)			めっき層の平均化学組成 (質量%) 残部:Znおよび不純物																		
				T1	T2	T3	元素群A			元素群B					元素群C										
							Al	Mg	Si	Ca	Sn	Bi	In	Y	La	Ce	Sr	B	P						
40	実施例	550	D	12.5	30	4	35.0	6.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
41	比較例	550	C	30	30	30	35.0	8.0	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.60	0	0
42	比較例	550	D	20	20	4	35.0	12.0	3.0	0.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
43	実施例	500	D	10	20	4	35.0	8.0	0.10	0.30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
44	実施例	500	D	15	30	4	40.0	8.0	0.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
45	実施例	500	D	15	30	4	40.0	8.0	0.40	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.40
46	比較例	500	D	12.5	25	2	40.0	8.0	0.20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.60
47	実施例	500	D	10	40	4	40.0	6.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
48	実施例	500	D	12.5	40	4	40.0	6.0	0.20	0.20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
49	比較例	550	A	4	4	4	45.0	7.0	0.10	3.50	1.00	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
50	比較例	550	C	50	50	50	45.0	10.0	0.10	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
51	比較例	550	D	15	20	4	50.0	6.0	0.10	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
52	比較例	550	E	7.5	35	1	55.0	4.5	0.10	0.20	0.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
53	実施例	550	D-2	15	30	10	15.0	6.0	0.30	0.20	0	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
54	実施例	550	D-2	12.5	30	7.5	30.0	5.0	0.05	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
55	実施例	500	D	10	30	3	15.0	8.0	0.3	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
56	実施例	550	D	20	30	3	20.0	6.0	2.3	1.8	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
57	実施例	500	D	12.5	30	4	10.0	6.0	0.3	0.2	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.02
58	実施例	550	D	12.5	30	4	35.0	6.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.4	0	0

下線部は本発明の範囲外または好ましい製造条件の範囲外であることを示す。

【表 2 A】

No.	区分	めっき層の平均化学組成(質量%) 残部:Znおよび不純物																		
		元素群D												元素群E						
		Cr	Ti	V	Zr	Ni	Co	Nb	Cu	Mn	Mo	W	Ag	Li	Na	K	Fe	Sb	Pb	Ba
1	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.30	0.01	0	0
2	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.30	0	0	0
3	比較例	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.43	0	0	0
4	実施例	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0.45	0.02	0	0
5	実施例	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.45	0	0	0
6	実施例	0.10	0.10	0	0.10	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.45	0	0	0
7	実施例	0.20	0.20	0	0.20	0.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.45	0	0.01	0
8	実施例	0	0	0	0	0.2	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0.45	0	0	0
9	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.45	0	0	0
10	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.45	0	0	0
11	実施例	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.45	0	0	0
12	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.45	0	0	0
13	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.50	0	0	0
14	実施例	0	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.50	0	0	0
15	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0.50	0	0.20	0
16	実施例	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.50	0	0	0
17	実施例	0	0	0	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0.50	0	0	0
18	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.50	0	0	0
19	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0.35	0	0	0	0	0	0	0	0.50	0	0	0

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

【 0 1 3 2】

10

20

30

40

50

【表 2 B】

No.	区分	めっき層の平均化学組成 (質量%) 残部: Znおよび不純物																		
		元素群D												元素群E						
		Cr	Ti	V	Zr	Ni	Co	Nb	Cu	Mn	Mo	W	Ag	Li	Na	K	Fe	Sb	Pb	Ba
20	実施例	0.20	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.50	0.40	0	0
21	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0.05	0	0	0	0	0	0	0	0.50	0	0.40	0
22	実施例	0	0	0	0	0	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.50	0.20	0	0
23	実施例	0	0	0	0	0	0.20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.50	0	0	0
24	実施例	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.50	0	0	0
25	実施例	0	0	0.05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.50	0	0	0
26	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.50	0	0	0
27	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0.10	0	0	0	0	0	0.01	0.50	0	0	0
28	実施例	0	0.1	0	0.01	0	0	0	0	0.20	0	0	0	0	0	0	0.83	0.05	0	0
29	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.83	0	0	0
30	実施例	0	0	0.20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.83	0	0	0.1
31	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.95	0	0	0
32	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.05	0	0.95	0	0	0
33	実施例	0	0	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.95	0	0	0
34	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.95	0	0	0
35	実施例	0	0.05	0	0	0	0	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0	0.95	0	0	0
36	実施例	0.05	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0.95	0	0	0
37	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.95	0	0	0
38	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.95	0	0	0
39	実施例	0	0	0	0	0	0	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0	1.08	0	0	0

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

【 0 1 3 3 】

10

20

30

40

50

【表 2 C】

No.	区分	めっき層の平均化学組成(質量%) 残部:Znおよび不純物																		
		元素群D												元素群E						
		Cr	Ti	V	Zr	Ni	Co	Nb	Cu	Mn	Mo	W	Ag	Li	Na	K	Fe	Sb	Pb	Ba
40	実施例	0.20	0.20	0	0	0	0	0.20	0	0	0	0	0.05	0	0	0	1.08	0	0	0
41	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.08	0	0	0
42	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.08	0	0	0
43	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.08	0	0	0
44	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.01	0	1.20	0	0	0
45	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0	0	0	0	0	0.75	0	0	0
46	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.75	0	0	0
47	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.75	0	0	0
48	実施例	0	0	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.75	0	0	0
49	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.75	0	0	0
50	比較例	0.05	0.05	0	0.05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.75	0	0.05	0
51	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0	1.45	0.05	0	0
52	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0.05	0	0	0	0.05	0	0	0	1.58	0	0	0
53	実施例	0	0	0	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.58	0	0	0
54	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.05	0	0.95	0	0	0
55	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.50	0	0	0
56	実施例	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.50	0	0	0
57	実施例	0.2	0.2	0	0.2	0.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.45	0	0.01	0
58	実施例	0.2	0.2	0	0	0	0	0.2	0	0	0	0	0.05	0	0	0	1.08	0	0	0

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

【 0 1 3 4 】

10

20

30

40

50

【表 3 A】

No.	区分	めっき層構成													
		めっき層厚み (片面)		相構成								3元共晶 (面積%)	Mg ₂ Si 相 (面積%)	Al-Ca-Si 相 (面積%)	残部 (面積%)
		μm	MgZn ₂ (面積%)	Al-Zn相 (面積%)	Al相 (面積%)	Zn-Al相 (面積%)	Al含有相 合計 (面積%)	(Al)+[Zn-Al] /[Al-Zn]比							
1	比較例	10	5	0	0	0	10	10	10	0	80	0	0	5.0	
2	比較例	20	5	0	0	0	10	10	10	0	80	0	0	5.0	
3	比較例	20	5	15	0	5	5	5	20	0.333	70	0.1	0.1	4.8	
4	実施例	20	10	10	5	5	5	5	20	1.0	65	0.1	0.1	4.8	
5	実施例	20	10	10	5	5	5	5	20	1.0	65	0	0	5.0	
6	実施例	20	15	10	0	10	5	10	20	1.0	60	0.1	0.1	4.8	
7	実施例	20	20	5	10	5	5	5	20	3.0	55	0.2	0.1	4.7	
8	実施例	20	20	5	10	5	5	5	20	3.0	55	0.1	0.4	4.5	
9	実施例	20	20	5	10	5	5	5	20	3.0	55	0.1	0.3	4.6	
10	実施例	30	30	5	10	5	5	5	20	3.0	45	0.1	0.3	4.6	
11	実施例	20	30	5	10	5	5	5	20	3.0	45	0.1	0.3	4.6	
12	実施例	20	30	5	10	5	5	5	20	3.0	45	0.1	0.3	4.6	
13	実施例	20	30	10	10	5	5	5	25	1.5	40	0.1	0.3	4.6	
14	実施例	20	15	10	10	5	5	5	25	1.5	55	0	0	5.0	
15	実施例	20	15	10	10	5	5	5	25	1.5	55	0.3	0.2	4.5	
16	実施例	20	20	10	10	5	5	5	25	1.5	50	0.2	0.2	4.6	
17	実施例	20	20	10	15	5	5	5	30	2.0	45	0.2	0.2	4.6	
18	実施例	30	30	10	15	5	5	5	30	2.0	35	0.2	0.2	4.6	
19	実施例	20	30	10	15	5	5	5	30	2.0	35	0.1	0.6	4.3	

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

【表 3 B】

No.	区分	めっき層構成												
		めっき層厚み (片面)		MgZn ₂				Al含有相				相構成		
		μm	MgZn ₂ (面積%)	Al-Zn相 (面積%)	Al相 (面積%)	Zn-Al相 (面積%)	Al含有相 合計 (面積%)	(Al) ₁ +[Zn-Al] /[Al-Zn]比	3元共晶 (面積%)	Mg ₂ Si 相 (面積%)	Al-Ca-Si 相 (面積%)	残部 (面積%)		
20	実施例	20	35	10	15	5	30	2.0	30	0.1	0.2	4.7		
21	実施例	20	15	5	20	5	30	5.0	30	0	0.1	4.9		
22	実施例	20	15	5	20	10	35	6.0	35	0.1	0.6	4.3		
23	実施例	20	20	5	20	10	35	6.0	40	0.1	1.5	3.4		
24	実施例	20	20	5	20	10	35	6.0	40	1	2	2.0		
25	実施例	20	30	5	20	10	35	6.0	30	0.1	0.5	4.4		
26	比較例	20	5	15	15	5	35	1.3	35	0	0	5.0		
27	実施例	20	25	5	25	10	40	7.0	40	0.1	0	4.9		
28	実施例	20	20	5	25	10	40	7.0	40	0	0	5.0		
29	比較例	20	35	5	25	10	40	7.0	20	0.1	0.5	4.4		
30	実施例	20	35	5	25	10	40	7.0	20	0.2	0	4.8		
31	比較例	20	10	15	30	15	60	3.0	25	0	0	5.0		
32	実施例	20	20	15	30	15	60	3.0	15	0.1	0	4.9		
33	実施例	20	30	10	30	15	55	4.5	10	0.5	0	4.5		
34	比較例	20	30	35	25	0	60	0.7	5	0	0	5.0		
35	実施例	20	30	15	35	10	60	3.0	5	0	0	5.0		
36	実施例	20	40	10	30	10	50	4.0	5	1	0.2	3.8		
37	実施例	10	40	10	30	10	50	4.0	5	2	0	3.0		
38	比較例	20	40	30	15	5	50	0.7	5	0	0	5.0		
39	実施例	20	30	10	40	15	65	5.5	0	0	0	5.0		

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

【 0 1 3 6 】

【表 3 C】

No.	区分	めっき層構成											
		めっき層厚み (片面)		MgZn ₂ (面積%)	Al含有相					3元共晶 (面積%)	Mg ₂ Si 相 (面積%)	Al-Ca-Si 相 (面積%)	残部 (面積%)
		μm	Al-Zn相 (面積%)		Al相 (面積%)	Zn-Al相 (面積%)	Al含有相 合計 (面積%)	(Al)+[Zn-Al] /[Al-Zn]比					
40	実施例	20	30	10	40	15	65	5.5	0	0	0	5.0	
41	比較例	20	40	15	30	10	55	2.7	0	0.3	0	4.7	
42	比較例	20	55	10	25	5	40	3.0	0	2.5	0.5	2.0	
43	実施例	20	40	15	30	10	55	2.7	0	0.1	0.3	4.6	
44	実施例	20	40	10	35	10	55	4.5	0	0.5	0	4.5	
45	実施例	20	40	10	35	10	55	4.5	0	0.4	0	4.6	
46	比較例	20	40	10	35	10	55	4.5	0	0.2	0	4.8	
47	実施例	20	30	15	40	10	65	3.3	0	0	0	5.0	
48	実施例	20	30	15	40	10	65	3.3	0	0.1	0.2	4.7	
49	比較例	20	30	40	15	10	65	0.6	0	0	0.2	4.8	
50	比較例	20	50	10	30	5	45	3.5	0	0.1	0.1	4.8	
51	比較例	10	30	15	35	15	65	3.3	0	0.1	0.1	4.8	
52	比較例	20	10	10	65	10	85	7.5	0	0.1	0.2	4.7	
53	実施例	20	20	15	10	5	30	1.0	45	0.1	0.2	4.7	
54	実施例	20	20	20	25	10	55	1.8	20	0.1	0.1	4.8	
55	実施例	3	30	10	15	5	30	2.0	35	0.2	0.2	4.6	
56	実施例	5	20	5	20	10	35	6.0	40	1	2	2.0	
57	実施例	70	20	5	10	5	20	3.0	55	0.2	0.1	4.7	
58	実施例	80	30	10	40	15	65	5.5	0	0	0	5.0	

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

【 0 1 3 7 】

10

20

30

40

50

【表 4 A】

No.	区分	めっき層構成			
		$\frac{I \Sigma (\text{Si})}{(I \Sigma (\text{Zn}) + I \Sigma (\text{Al}))}$	$\frac{I \Sigma (\text{Ca})}{I \Sigma (\text{Si})}$	Mg ₂ Si相の有無	Al-Ca-Si化合物の有無
1	比較例	0.002	1.0	×	×
2	比較例	0.001	1.0	×	×
3	比較例	0.005	3.0	○	○
4	実施例	0.008	3.5	○	○
5	実施例	0.003	8.5	×	×
6	実施例	0.007	3.5	○	○
7	実施例	0.015	3.0	○	○
8	実施例	0.020	4.0	○	○
9	実施例	0.010	6.5	○	○
10	実施例	0.011	6.0	○	○
11	実施例	0.010	6.5	○	○
12	実施例	0.010	6.5	○	○
13	実施例	0.010	6.5	○	○
14	実施例	0.003	20.0	×	×
15	実施例	0.020	2.0	○	○
16	実施例	0.015	3.0	○	○
17	実施例	0.016	3.0	○	○
18	実施例	0.015	3.0	○	○
19	実施例	0.030	4.0	○	○
20	実施例	0.010	4.5	○	○
21	実施例	0.007	9.0	×	○
22	実施例	0.016	12.0	○	○
23	実施例	0.024	12.0	○	○
24	実施例	0.120	3.0	○	○
25	実施例	0.009	12.0	○	○
26	比較例	0.003	8.5	×	×
27	実施例	0.007	0.8	○	×
28	実施例	0.003	2.0	×	×
29	比較例	0.020	5.0	○	○

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

【 0 1 3 8 】

10

20

30

40

50

【表 4 B】

No.	区分	めっき層構成			
		$\frac{I \Sigma (\text{Si})}{(I \Sigma (\text{Zn}) + I \Sigma (\text{Al}))}$	$\frac{I \Sigma (\text{Ca})}{I \Sigma (\text{Si})}$	Mg ₂ Si相の有無	Al-Ca-Si化合物の有無
30	実施例	0.200	0.1	○	×
31	比較例	0.003	2.0	×	×
32	実施例	0.005	1.0	○	×
33	実施例	0.025	0.2	○	×
34	比較例	0.002	20.0	×	×
35	実施例	0.003	2.0	×	×
36	実施例	0.075	0.5	○	○
37	実施例	0.100	0.1	○	×
38	比較例	0.002	3.0	×	×
39	実施例	0.003	2.0	×	×
40	実施例	0.003	2.0	×	×
41	比較例	0.015	0.4	○	×
42	比較例	0.150	0.7	○	○
43	実施例	0.008	8.0	○	○
44	実施例	0.025	0.2	○	×
45	実施例	0.020	0.3	○	×
46	比較例	0.011	0.5	○	×
47	実施例	0.003	2.0	×	×
48	実施例	0.010	4.5	○	○
49	比較例	0.002	20.0	×	○
50	比較例	0.002	20.0	○	○
51	比較例	0.007	3.5	○	○
52	比較例	0.004	20.0	○	○
53	実施例	0.020	3.0	○	○
54	実施例	0.007	3.5	○	○
55	実施例	0.015	3.0	○	○
56	実施例	0.120	3.0	○	○
57	実施例	0.015	3.0	○	○
58	実施例	0.003	2.0	×	×

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

【 0 1 3 9 】

10

20

30

40

50

【表 5 A】

No.	区分	性能		
		犠牲 防食性	水濡れ耐食性 流水耐食性	加工性
1	比較例	B	B	B
2	比較例	B	B	B
3	比較例	B	B	B
4	実施例	A	AAA	S
5	実施例	A	A	S
6	実施例	A	AAA	S
7	実施例	AAA	AAA	S
8	実施例	AAA	AAA	S
9	実施例	AAA	AAA	S
10	実施例	S	AAA	A
11	実施例	S	AAA	A
12	実施例	S	AAA	A
13	実施例	S	AAA	A
14	実施例	A	A	S
15	実施例	A	AAA	S
16	実施例	AAA	AAA	S
17	実施例	AAA	AAA	S
18	実施例	S	AAA	A
19	実施例	S	AAA	A
20	実施例	S	AAA	A
21	実施例	A	AAA	S
22	実施例	A	AAA	S
23	実施例	S	AAA	S
24	実施例	S	AAA	S
25	実施例	S	AAA	A
26	比較例	B	B	B
27	実施例	S	AA	S
28	実施例	S	A	S
29	比較例	B	B	B

10

20

30

40

【 0 1 4 0 】

50

【表 5 B】

No.	区分	性能		
		犠牲 防食性	水濡れ耐食性 流水耐食性	加工性
30	実施例	AAA	AA	A
31	比較例	B	B	B
32	実施例	A	AAA	S
33	実施例	AAA	AAA	S
34	比較例	B	B	B
35	実施例	S	AA	S
36	実施例	AAA	S	AA
37	実施例	AAA	AAA	AA
38	比較例	B	B	B
39	実施例	AAA	AA	S
40	実施例	AAA	AA	S
41	比較例	B	B	B
42	比較例	B	B	B
43	実施例	S	S	S
44	実施例	AAA	AAA	S
45	実施例	AAA	AAA	AA
46	比較例	B	B	B
47	実施例	S	AA	S
48	実施例	S	S	S
49	比較例	B	B	B
50	比較例	B	B	B
51	比較例	B	B	B
52	比較例	B	B	B
53	実施例	S	AAA	S
54	実施例	A	S	S
55	実施例	A	A	AA
56	実施例	S	AAA	S
57	実施例	S	S	S
58	実施例	AAA	AA	A

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (74)代理人 100207686
弁理士 飯田 恭宏
- (74)代理人 100224812
弁理士 井口 翔太
- (72)発明者 石井 康太郎
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
- (72)発明者 徳 田 公平
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
- (72)発明者 光延 卓哉
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
- (72)発明者 後藤 靖人
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
- (72)発明者 齊藤 完
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
- 審査官 畔津 圭介
- (56)参考文献 国際公開第2022/080004(WO, A1)
国際公開第2022/107837(WO, A1)
特許第7052942(JP, B1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C23C 2/06
C23C 2/26
C22C 18/04
C22C 30/06
C22C 21/10