

(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7月21日(21.07.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/153694 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 2/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/043848
- (22) 国際出願日: 2021年11月30日(30.11.2021)
- (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 2021-005575 2021年1月18日(18.01.2021) 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: ▲ 徳 ▼ 田 公平 (TOKUDA Kohei); 〒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). 齊藤 完 (SAITO Mamoru); 〒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). 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). 鳥羽 哲也 (TOBA Tetsuya); 〒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). 後藤 靖人 (GOTO Yasuto); 〒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 MATERIAL

(54) 発明の名称: めっき鋼材

(57) Abstract: Adopted is a plated steel material, wherein: a plating layer has an average chemical composition comprising, by mass%, more than 50.00% of Zn, more than 15.0% but less than 30.0% of Al, more than 5.0% but less than 15.0% of Mg, 0.25% to less than 3.50% of Si, and impurities; the total amount (ΣA) of at least one kind selected from the group consisting of Sn, Bi, and In is less than 1.00%; the total amount (ΣB) of at least one kind selected from the group consisting of Ca, Y, La, Ce, and Sr is 0.02% to less than 0.60%; $2.0 \leq Mg/Si < 20.0$ (expression 1), $3.0 \leq Si/\Sigma B < 24.0$ (expression 2), and $26.0 \leq (Si/\Sigma B) \times (Mg/Si) < 375.0$ (expression 3) are satisfied; and in an X-ray diffraction pattern of the plating layer surface, a diffraction intensity ratio R1 as defined by $R1 = \{I(16.18^\circ) + I(32.69^\circ)\} / I(27.0^\circ)$ (expression 4) satisfies $2.5 < R1$ (expression 5).

(57) 要約: めっき層の平均化学組成が、質量%で、Zn: 50.00%超、Al: 15.0%超30.0%未満、Mg: 5.0%超15.0%未満、Si: 0.25%以上3.50%未満、及び、不純物からなり、Sn、Bi及びInからなる群から選択される少なくとも1種の合計量(ΣA)が1.00%未満であり、Ca、Y、La、Ce及びSrからなる群から選択される少なくとも1種の合計量(ΣB)が0.02%以上0.60%未満であり、 $2.0 \leq Mg/Si < 20.0$ (式1)、 $3.0 \leq Si/\Sigma B < 24.0$ (式2)、 $26.0 \leq (Si/\Sigma B) \times (Mg/Si) < 375.0$ (式3)を満たし、めっき層表面のX線回折パターンにおいて、 $R1 = \{I(16.18^\circ) + I(32.69^\circ)\} / I(27.0^\circ)$ (式4)で定義される回折強度比R1が、 $2.5 < R1$ (式5)を満たす、めっき鋼材を採用する。

WO 2022/153694 A1

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:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：めっき鋼材

技術分野

[0001] 本発明はめっき鋼材に関する。

本願は、2021年1月18日に日本に出願された特願2021-005575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] 建築材料として多くの金属材が使用されている。特に長期間使用される外装材、壁材、屋根材には、高級の金属材料としてチタン素材、ステンレス素材、アルミニウム素材などが使用されている。これらの材料は一般に、金属表面に不動態被膜を有することから腐食しにくく、長期にわたり屋外環境で外観変化が少ない材料であるが、非常に高価であり、施工コストが大きくなる傾向にある。

[0003] 一方、鉄は比較的安価であるため、建築材料として、鉄素材である亜鉛めっき鋼板、Alめっき鋼板、ガルバリウム鋼板（登録商標）などが使用されている。この中でAlめっき鋼板は、例えば、鋼板表面に厚さ20 μ m前後のAl層やAl-Zn合金層などが備えられており、母材である鉄に対して最表面にAlが多く存在することから、亜鉛めっき鋼板のような犠牲防食作用は小さい。そのため、Alめっき鋼板においては、加工部、切断端面部等のような鋼板（地鉄）がむき出しになる箇所に対して防食処理が必要になり、また、塩害地域ではAl不動態被膜の破壊が起きて腐食が進むおそれがあり、更には牛舎や豚舎などのアルカリ性排水が排出される環境での使用などに適さないという問題がある。

[0004] これらの問題は、例えば、特許文献1および特許文献2、もしくは特許文献3などの高耐食性Zn系めっき鋼板を使用することで幾分、解決することが可能であるが、Zn系めっき鋼板はAl系めっき鋼板よりも高い犠牲防食作用を持つことから、腐食による白錆発生や変色などが目立ちやすい。その

ため、Zn系めっき鋼板は、例えばAlめっき鋼板やガルバリウム鋼板（登録商標）に期待されるような長期の美麗外観が、維持されにくい傾向にある。

[0005] 長期に渡って外観を維持するために、Znめっき鋼板にカラー塗装処理等を行うことが考えられる。しかし、塗装処理によってZnめっき鋼板自体が有する金属光沢が失われてしまうことや、工程増加によるコストアップが生じることや、塗装剥離や耐候性の低下により色あせが起こることなどがある。従って、犠牲防食作用に富み、汎用性が高く、更には金属光沢を長期に維持できるようなZnめっき鋼材が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開平10-226865号公報

特許文献2：国際公開第2000/71773号

特許文献3：国際公開第2018/139619号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、特に長期間に渡り外観変化の少ないZn系の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

[0008] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を採用する。

[1] 鋼材表面に、めっき層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、

Zn：50.00%超、

Al：15.0%超30.0%未満、

Mg：5.0%超15.0%未満、

Si：0.25%以上3.50%未満、

Sn：0%以上1.00%未満、

B i : 0%以上1.00%未満、
I n : 0%以上1.00%未満、
C a : 0%以上0.60%未満、
Y : 0%以上0.60%未満、
L a : 0%以上0.60%未満、
C e : 0%以上0.60%未満、
S r : 0%以上0.60%未満、
C r : 0%以上0.25%未満、
T i : 0%以上0.25%未満、
N i : 0%以上0.25%未満、
C o : 0%以上0.25%未満、
V : 0%以上0.25%未満、
N b : 0%以上0.25%未満、
Z r : 0%以上0.25%未満、
M o : 0%以上0.25%未満、
W : 0%以上0.25%未満、
A g : 0%以上0.25%未満、
C u : 0%以上0.25%未満、
M n : 0%以上0.25%未満、
F e : 0%以上5.0%未満、
S b : 0%以上0.5%以下、
P b : 0%以上0.5%以下、
B : 0%以上0.5%以下、
P : 0%以上0.5%以下、
及び、不純物からなり、

S n、B i 及び I n からなる群から選択される少なくとも1種の合計量 (ΣA) が1.00%未満であり、

C a、Y、L a、C e 及び S r からなる群から選択される少なくとも1種

の合計量 (ΣB) が 0.02%以上0.60%未満であり、

Mgの含有量、Siの含有量及び前記 ΣB が、下記式1～式3を満たし、

Cu-K α 線を使用し、X線出力が40kV及び150mAである条件で測定した、前記めっき層表面のX線回折パターンにおいて、下記式4で定義される回折強度比R1が、下記式5を満たす、めっき鋼材。

$$2. 0 \leq Mg / Si < 20.0 \quad \dots \text{式1}$$

$$3. 0 \leq Si / \Sigma B < 24.0 \quad \dots \text{式2}$$

$$26. 0 \leq (Si / \Sigma B) \times (Mg / Si) < 375.0 \quad \dots \text{式3}$$

$$R1 = \{ I(16.18^\circ) + I(32.69^\circ) \} / I(27.0^\circ) \quad \dots \text{式4}$$

$$2. 5 < R1 \quad \dots \text{式5}$$

ただし、式1～式3におけるSi及びMgは前記めっき層のSi及びMgの平均組成(質量%)であり、式4における $I(16.18^\circ)$ は前記X線回折パターンの $2\theta = 16.18^\circ$ における回折強度(cps)であり、 $I(32.69^\circ)$ は前記X線回折パターンの $2\theta = 32.69^\circ$ における回折強度(cps)であり、 $I(27.0^\circ)$ は前記X線回折パターンの $2\theta = 27.0^\circ$ における回折強度(cps)である。なお、 $2\theta = 27.0^\circ$ において1000cps以上の強度の回折ピークが現れる場合は、式4における $I(27.0^\circ)$ を、585cpsとする。

[2] Cu-K α 線を使用し、X線出力が40kV及び150mAである条件で測定した、前記めっき層表面のX線回折パターンにおいて、下記式6で定義される回折強度比R2が、下記式7を満たす、[1]に記載のめっき鋼材。

$$R2 = \{ I(24.24^\circ) + I(28.07^\circ) \} / I(27.0^\circ) \quad \dots \text{式6}$$

$$2. 5 < R2 \quad \dots \text{式7}$$

ただし、式6における $I(24.24^\circ)$ は前記X線回折パターンの $2\theta = 24.24^\circ$ における回折強度(cps)であり、 $I(28.07^\circ)$ は

前記X線回折パターンの $2\theta = 28.07^\circ$ における回折強度(cps)であり、 $I(27.0^\circ)$ は前記X線回折パターンの $2\theta = 27.0^\circ$ における回折強度(cps)である。なお、 $2\theta = 27.0^\circ$ において1000cps以上の強度の回折ピークが現れる場合は、式6における $I(27.0^\circ)$ を、585cpsとする。

[3] 前記式4で定義される前記R1が下記式8を満たす、[1]または[2]に記載のめっき鋼材。

$$10 < R1 \quad \dots \text{式8}$$

[4] 下記式9を満たす、[1]から[3]の何れか一項に記載のめっき鋼材。

$$3.0 \leq S_i / \Sigma A < 50.0 \quad \dots \text{式9}$$

ただし、式9における S_i は前記めっき層の S_i の平均組成(質量%)である。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、特に長期間に渡り外観変化の少ないZn系のめっき鋼材を提供できる。特に本発明は、屋外で使用された場合でも長期に渡り外観変化の少ない美しいめっき鋼材を提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の実施形態のめっき鋼材のめっき層表面のX線回折図である。

発明を実施するための形態

[0011] Zn系めっき鋼材のうち、高耐食性めっきに代表されるZn-Al-Mg系めっき鋼材は、犠牲防食作用が高く、腐食に伴ってめっき層表面に次第に薄い錆層を形成する。このため、Zn-Al-Mg系めっき鋼材を屋外環境等で使用した場合は、金属光沢が維持されにくいため、施工から1年程度で金属光沢が失われるなど施工当初と幾分の外観変化が確認される。Zn-Al-Mg系めっき鋼材の外観変化の原因は、Al系めっき層のような不動態被膜(Al_2O_3)がめっき層表面に十分に形成されないためであり、不動態被膜がない部分において、めっき層表面が腐食しやすく、外観変化を引き起

こしてしまう。すなわち、犠牲防食性が高いめっき層は、溶出しやすく、腐食しやすく、外観変化がしやすいという真逆の特性がある。

[0012] Zn系めっき鋼材の中でも例えばガルバリウム鋼板（登録商標）は、Znめっき層内に多量のAlを含有するため、めっき層表面に不動態被膜をある程度形成できるが、その一方で、Alを多量に含有させることで相対的にZn量が減少して、犠牲防食性がほぼ失われる。すなわち、表面外観変化がしにくいめっき層は、犠牲防食性が弱いという真逆の効果になってしまう。

[0013] そこで、めっき層中のAl濃度を低く維持したまま、めっき層表面に不動態被膜を形成させるような化合物をめっき層に存在させることで、めっき層の腐食時の外観変化が抑制されることを検討した。このような化合物を多量に含有するめっき層は、表層に緻密な酸化被膜が形成して、腐食時に外観変化が起きにくくなる（めっき金属としての金属光沢が維持される）と期待される。本発明者らが鋭意検討したところ、Zn-Al-Mg系めっき鋼材の場合は、Si系の化合物をめっき層に存在させることで、緻密な酸化被膜を形成できることを知見した。ただし、Zn系めっき層中でSiとMgが共存すると、 Mg_2Si のような酸化被膜の形成に関与しない化合物が生成して、酸化被膜を形成させるSi系の化合物の生成が阻害されることから、 Mg_2Si を適切な析出形態に制御することが必要になる。

[0014] その一方で、 Mg_2Si は、MgがSiに多く結合するため、犠牲防食性を高め、一般的に外観変化をしやすくしてしまう。 Mg_2Si 自体は犠牲防食性に寄与する物質であるため、黒変自体を促進する金属間化合物であるが、その析出形態を制御すれば、均一に腐食し、また、同時に形成するSiが関与する酸化被膜によってめっき層の表面が黒色に変化する所謂黒変を防止する効果がある。そこで本発明者らが更に鋭意検討したところ、 Mg_2Si による黒変防止効果を低下させることなく、表面に緻密な酸化被膜を十分に形成させることが可能な、めっき層の成分組成及びめっき層の形成方法を見出すに至った。

以下、本発明の実施形態のめっき鋼材について説明する。

[0015] 本発明の実施形態のめっき鋼材は、鋼材表面に、めっき層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、Zn：50.00%超、Al：15.0%超30.0%未満、Mg：5.0%超15.0%未満、Si：0.25%以上3.50%未満、Sn：0%以上1.00%未満、Bi：0%以上1.00%未満、In：0%以上1.00%未満、Ca：0%以上0.60%未満、Y：0%以上0.60%未満、La：0%以上0.60%未満、Ce：0%以上0.60%未満、Sr：0%以上0.60%未満、Cr：0%以上0.25%未満、Ti：0%以上0.25%未満、Ni：0%以上0.25%未満、Co：0%以上0.25%未満、V：0%以上0.25%未満、Nb：0%以上0.25%未満、Zr：0%以上0.25%未満、Mo：0%以上0.25%未満、W：0%以上0.25%未満、Ag：0%以上0.25%未満、Cu：0%以上0.25%未満、Mn：0%以上0.25%未満、Fe：0%以上5.0%未満、Sb：0%以上0.5%以下、Pb：0%以上0.5%以下、B：0%以上0.5%以下、P：0%以上0.5%以下、及び、不純物からなり、Sn、Bi及びInからなる群から選択される少なくとも1種の合計量（ ΣA ）が1.00%未満であり、Ca、Y、La及び、Ceからなる群から選択される少なくとも1種の合計量（ ΣB ）が0.02%以上0.60%未満であり、Mgの含有量、Siの含有量及び前記 ΣB が、下記式1～式3を満たし、Cu-K α 線を使用し、X線出力が40kV及び150mAである条件で測定した、めっき層表面のX線回折パターンにおいて、下記式4で定義される回折強度比R1が、下記式5を満たす、めっき鋼材である。

[0016] $2.0 \leq Mg / Si < 20.0$ …式1

$3.0 \leq Si / \Sigma B < 24.0$ …式2

$26.0 \leq (Si / \Sigma B) \times (Mg / Si) < 375.0$ …式3

$R1 = \{ I(16.18^\circ) + I(32.69^\circ) \} / I(27.0^\circ)$
…式4

$2.5 < R1$ …式5

[0017] ただし、式1～式3における S_i 及び M_g はめっき層の S_i 及び M_g の平均組成（質量％）であり、式4における $I(16.18^\circ)$ はX線回折パターンの $2\theta = 16.18^\circ$ における回折強度であり、 $I(32.69^\circ)$ はX線回折パターンの $2\theta = 32.69^\circ$ における回折強度であり、 $I(27.0^\circ)$ はX線回折パターンの $2\theta = 27.0^\circ$ における回折強度である。なお、 $2\theta = 27.0^\circ$ において1000 cps以上の強度の回折ピークが現れる場合は、式4における $I(27.0^\circ)$ を、585 cpsとする。

[0018] なお、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。

[0019] また、「～」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。また、以下の実施形態の各構成要素は、互いに組み合わせることができる。

[0020] また、「耐食性」とは、めっき層自体の腐食し難い性質を示す。なお、本実施形態に係るめっき層は、鋼材に対して犠牲防食作用を有するため、その腐食過程は、鋼材が腐食する前にめっき層が腐食し白錆化し、更に白錆化しためっき層が消滅した後に、鋼材が腐食して赤錆を生じさせる過程を経る。

[0021] なお、本実施形態に係るめっき層の表面に存在する不動態被膜は酸化被膜であるが、その厚みは、最大でも1 μm 未満であり、多くは数 nm 程度であり、SEM（反射型電子顕微鏡）を使用した解析では、存在の有無を確認することが難しい。TEM（透過型電子顕微鏡）やXPS解析などで形成を把握することは可能と推測されるが、TEMやXPSはいずれも観察視野が狭く、定量性に課題がある。このため、本実施形態では、X線回折によって、酸化被膜の形成に関与する化合物を同定することにより、被膜形成の存在を間接的に確認することとする。

[0022] まず、めっきの対象となる鋼材について説明する。

鋼材の形状には、特に制限はない、鋼材は、鋼板の他、鋼管、土木・建築材（柵渠、コルゲートパイプ、排水溝蓋、飛砂防止板、ボルト、金網、ガードレール、止水壁等）、プレハブ用部材、住宅壁、屋根材、家電部材（エアコンの室外機の筐体等）、自動車外板、自動車部品（足回り部材等）などであってもよく、溶接に供され成形された鋼構造部材の材料であってもよい。

[0023] 鋼材の原板材質には、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等の耐食性強化元素含有鋼等）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、鋼材としては、上記鋼材に、Zn、Ni、Sn、またはこれらの合金系等の1 μ m未満のめっき層が事前にプレめっきされたプレめっき鋼材を使用してもよい。

[0024] 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。ZnにAl、Mgなどの合金元素が加わると耐食性が改善するため、薄膜、例えば、通常のZnめっき層の半分程度で同等の耐食性を有するため、本発明も同じように薄膜でZnめっき層と同等以上の耐食性は確保されている。また、めっき層には、Al-Fe系合金層を含んでもよい。

[0025] 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。また、Al-Fe系合金層は、鋼材とZn-Al-Mg系合金層との間にある界面合金層である。

[0026] つまり、めっき層は、Zn-Al-Mg系合金層の単層構造であってもよく、Zn-Al-Mg系合金層とAl-Fe系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系合金層は、めっき層の表面を構成する層とすることがよい。めっき層の最表面には、めっき層構成元素が酸化することにより形成される酸化被膜が1 μ m未満の厚みで存在する

。この酸化被膜は、バリア性が高く耐食性も高いため、めっき層では金属光沢が維持され、外観変化がしにくくなる。

[0027] なお、従来のガルバリウム鋼板（登録商標）の場合は、Znめっき層中に多くのAlを含有することから、めっき層の表層にあるAl相が酸化被膜を形成するため、耐食性が高いめっき層になっている。他方、本実施形態のめっき層に含まれるZn、Mgなども不動態被膜を形成する元素であるが、これらの金属はAlよりも比較的活性な金属であることから、Zn、Mgから形成される不動態被膜はバリア性が低く、厚みを十分に確保しない限りは傷つきやすいため、ZnやMgから形成される不動態被膜は一般的に腐食しやすく、外観変化を起こしやすい。従ってAl濃度が低く抑えられためっき層では、Zn、Mg系の不動態被膜が主に形成されるため、何らかの処理によりバリア性を高める必要がある。本実施形態に係るめっき鋼材のめっき層表面に形成される酸化被膜は、めっき層中に含まれるAlの酸化物であるAl₂O₃の他、めっき層に含有されるAl-Si-O系の金属間化合物によって構成されるものと推測され、耐食性が高く、外観変化が少ないものとなる。

[0028] Al-Fe系合金層がめっき層に存在する場合、Al-Fe系合金層によって鋼材とZn-Al-Mg系合金層とが結合される。Al-Fe系合金層を含む界面合金層の厚みは、めっき鋼材の製造時のめっき浴温や、めっき浴浸漬時間によって如何様にも厚みを制御することが可能である。ゼンジマー法を中心とした溶融めっき鋼板の製造方法では、Zn-Al-Mg系合金層がめっき層の主体となり、Al-Fe系合金層の厚みは十分に小さいことから、めっき層の耐食性に与える影響は小さく、またAl-Fe系合金層は界面付近に形成されるため、腐食初期やめっき層の外観における耐食性について与える影響はほとんどない。

[0029] Al-Fe系合金層は、鋼材表面（具体的には、鋼材とZn-Al-Mg系合金層との間）に形成されており、組織としてAl₅Fe相が主相の層である。Al-Fe系合金層は、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を含有する

めっき層では、Al-Fe系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、Al₅Fe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系合金層は、部分的には、AlFe相、Al₃Fe相、Al₅Fe₂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系合金層にはZnも少量含有される。

[0030] 本実施形態に係るめっき層中にはSiが含有されるが、Siは、特にAl-Fe系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、 α 、 β 、 $q1$ 、 $q2$ -AlFeSi相等が存在する。そのため、Al-Fe系合金層には、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系合金層をAl-Fe-Si系合金層とも称する。

[0031] 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の上限及び下限については特に限定されるものではない。特に屋外におけるめっきの大気環境使用時の経時外観変化などは、めっき層の腐食が非常に緩やかであるため、表層数 μm のめっき層状態が関与するのみであり、その厚みの影響は受けにくい。また例えば、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関連する。さらに鋼材（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、めっき量は目付調整される。

[0032] 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系合金層の単層構造の場合は、Zn-Al-Mg系合金層の平均化学組成である。また、めっき層がAl-Fe系合金層及びZn-Al-Mg系合金層の積層構造の場合は、Al-Fe系合金層及びZn-Al-Mg系合金層の合計の平均化学組成である。

[0033] 通常、溶融めっき法において、Zn-Al-Mg系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系合金層は、めっき浴浸漬直後、瞬時に形成し成長する。そして、Al-Fe系合金層は、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系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系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。

[0034] 以下、めっき層に含まれる元素について説明する。本実施形態では、Al-Si-O系の金属間化合物を十分に形成させるために、めっき層の成分組成が重要になる。めっき層の成分組成が以下に説明する範囲から外れると、Al-Si-O系化合物よりも別の化合物、例えば、Al-Ca-Si系化合物や、 Mg_2Si 等のような、めっき層表面においてSiを含む酸化被膜の形成に関与しない化合物が優先して得られてしまい、所定の性能を得ることができなくなる。

[0035] Zn : 50.00%超

本実施形態に係るめっき鋼材は、汎用性の高いZn系めっき鋼材であり、犠牲防食性を確保する目的で一定量以上のZnを含有させる。これにより、鋼材に適切な犠牲防食性を付与する。例えば、1.6mm以上の切断端面が開放されるような環境でも、Zn量が50.00%を超えていれば、切断端面に十分な犠牲防食性作用が現れ、高い耐食性を維持できる。Zn含有量が50.00%以下の場合、切断端面が開放される場合など、めっき層の厚みによって耐食性が劣位になる場合がある。従って、Zn含有量は50.00%超とする。好ましくは、Zn含有量は、65.00%以上、より好ましくは70.00%超である。Zn含有量の上限は特に限定する必要はないが、Zn含有量が高すぎると、他の合金元素の含有量が相対的に低下するため、例えば80.00%以下としてもよい。

[0036] Al : 15.0%超30.0%未満

Alは、Znと同様に、めっき層の主体を構成する元素である。Zn-Al-Mg系めっきでは、Alはめっき層中で主にAl相を形成する。Al相はめっき層表面にも存在し、Al相の周囲でAl₂O₃被膜を形成している。一方、本実施形態に係るめっき層中に含まれるAl相の量では、めっき層表面全体を覆うような酸化被膜を形成できない。すなわち、Al含有量が15.0%以下では、酸化被膜を形成する化合物であるAl-Si-O系化合物を形成するために十分なAl含有量に達せず、めっき層中においてAl-Si-O系化合物を検出できなくなる。一方、Al含有量が30.0%以上となると、前記のように、犠牲防食性が低下するため、Al含有量は30.0%未満とする。好ましいAl含有量は17.0%以上、20.0%以上、好ましいAl含有量は29.0%以下または25.0%以下である。

[0037] Mg : 5.0%超15.0%未満

Mgは、犠牲防食効果があり、耐食性を高める元素である。本実施形態に係るめっき鋼材の高い耐食性、及び高い犠牲防食性は、Mgの含有によって達成される。Mgが不足すると犠牲防食効果が小さくなり、耐食性が低くなる傾向にあることから、その下限を5.0%超とする。一方、Mg含有量が15.0%以上では、めっき層中のAl含有量が相対的に低くなり、めっき層表層にAl相が形成されなくなり、酸化被膜が不安定になり、腐食時の外観が大きく劣化する。これは、Al相が相対的に減少する代わりに、MgZn₂相がめっき層表層に多量に形成するためである。Al-Si-O系化合物も形成されなくなる。そのため、Mg含有量は15.0%未満とする。好ましいMg含有量は、5.1%以上、6.0%以上、好ましいMg含有量は、13.0%以下または12.5%以下である。

[0038] Si : 0.25%以上3.50%未満

Siは、Al-Fe合金層の成長を抑制し、また、耐食性を向上させる。Siは、微量に含有する場合、Al-Ca-Si系化合物などを形成するほか、Al-Fe合金層にも侵入型固溶する。Al-Fe合金層でのAl-Fe-Si金属間化合物相の形成等の説明は、既に前述したとおりである。こ

これらの化合物に取り込まれ得る場合は、めっき層としての性能に何ら性能変化を生み出すことがない。したがって、Siが0.25%未満では、これらの化合物にSiの多くが囚われてしまい、めっき層の外観変化や犠牲防食性、その他、耐食性などの性能に変化をもたらすことができない。従って、Siは0.25%以上とする。また、Siはその下限濃度を超えると、めっき層中にAl-Si-O系化合物を形成させる。このAl-Si-O系化合物は、めっき層中のAlに由来するAl₂O₃とともに強固な酸化被膜を形成して、めっき層の外観低下を抑制する。そこで、好ましくはSiの含有量は0.25%以上とし、好ましくはSiの含有量は0.50%以上、0.60%以上とする。

[0039] 一方、過剰のSiは、めっき層中に粗大なMg₂Si等の金属間化合物を形成する。粗大なMg₂Siは、極めて溶出しやすく、犠牲防食性を高めるが、Mg₂Siが粗大なままめっき層中に分散すると、めっき層表面から、界面まで簡単に腐食が到達し、さらにはZn-Al-MgZn₂三元共晶組織の形成を促進し、平面部耐食性を維持するための基本的な構成相の割合に悪影響を与えるため、平面部耐食性がやや悪化する。また、Ca、Y、LaおよびCeの少なくとも1種が含有される場合、Ca₂Si相等の金属間化合物相を形成し、Ca、Y等の含有効果を低下させ、本来、微量添加されて効果を生み出すCa等の元素の効果をかき消しやすくなる。また、Siを過剰に含有するとめっき層中にて他の元素と様々に結合して、犠牲防食性能が十分に得られなくなる場合もある。よって、Si含有量は3.50%未満とする。平面部耐食性および犠牲防食性の観点からは、好ましくはSi含有量は3.00%以下、2.50%以下、2.00%以下、1.50%以下または1.30%以下でもよい。

[0040] また、Siの含有量が0.25%以上3.50%未満の範囲であれば、めっき層中に形成するMg₂Siが微細に分散して、Al-Si-O系化合物の外観変化に悪影響を与えることなく、犠牲防食性を高め、めっき層の黒変防止効果を向上させることができる。黒変防止の観点からはSiの含有量を0

、40%以上とすることが好ましく、0.80%以下にすることがより好ましい。

[0041] 式1: $2.0 \leq Mg/Si < 20.0$

MgとSiは非常に化合しやすく Mg_2Si を形成するが、MgとSiの含有量の割合はめっき層の特性に大きな影響を及ぼすため、MgとSiの含有量の比率(Mg/Si)を適切な範囲にする必要がある。めっき層に含有するMgは、 Mg_2Si を形成する傾向にあるが、Mg/Siが過大になると(MgがSiに対して多すぎると)、犠牲防食性の向上に寄与する Mg_2Si が減少し形成しにくくなり、めっき層の犠牲防食性が低下するおそれがあり、また、Siが足りずに酸化被膜による効果も期待できなくなることからめっき層の外観変化が著しくなる。また、Mg/Siが過小になると、めっき層にAl-Si-O系化合物が多量に形成され、このAl-Si-O系化合物がめっき層表面に粒状に付着し、めっき層の外観を悪化させ、さらにはめっき層の耐食性も低下させる。またSiがめっき層の様々な他の添加元素と結合して、めっき層の性質を維持することも困難となる。従って、Mg/Siは、2.0以上とし、より好ましくは、6.0以上とし、さらに好ましくは、8.0以上とする。Mg/Siは、20.0未満とし、より好ましくは、16.0以下とし、さらに好ましくは、12.0以下とする。

[0042] 元素群A (Sn: 0%以上1.00%未満、Bi: 0%以上1.00%未満、In: 0%以上1.00%未満、元素群Aの合計量(ΣA): 1.00%未満)

元素群Aは、任意に含有できる元素(Sn、Bi、In)である。元素群Aから選択される元素の少なくとも1種を含有させると犠牲防食性が向上する。元素群Aの各元素は、めっき層中のMgとともに化合物を形成し、この化合物は水分等に溶出しやすくMgを簡単に溶出させるため、犠牲防食性を付与することができる。各元素は0.01%以上含有することにより、例えば1.6mmの板厚の切断端面で犠牲防食性の改善効果が確認できる。ただし、これらの元素の過度の含有は、めっき層の犠牲防食性が向上する結果

、めっき層がより溶出しやすくなり、平面部等の耐食性に悪影響を及ぼす。また、めっき層の外観が変化しやすくなる。従って、元素群Aの各元素の含有量はそれぞれ1.00%未満とする。元素群Aの合計量 (ΣA) もまた、1.00%未満とする。 ΣA が1.00%以上になると、めっき層が外観変化しやすくなる。

[0043] また、犠牲防食性を向上させる元素群Aの含有により、Al-Si-O酸化物の形成に伴う犠牲防食性の低下の抑制できる。本実施形態に係るめっき層では、Alがめっき層表面において Al_2O_3 のような絶縁性に優れる酸化被膜を形成し、この Al_2O_3 の酸化被膜はバリア性に優れる。Alは卑な電位を示す元素であるにもかかわらず、その酸化被膜はバリア性が高いために犠牲防食性を低下させる。酸化被膜の構成材料としてAl-Si-O系化合物が加わると、酸化被膜のバリア効果が過剰に高くなり、犠牲防食性が低下するようになる。そこで、元素群Aを含有することで、酸化被膜の形成に伴う犠牲防食性の低下を補い、犠牲防食性を保ちつつ、外観変化には強いめっき層を得ることが可能になる。

[0044] 元素群B (Ca: 0%以上0.60%未満、Y: 0%以上0.60%未満、La: 0%以上0.60%未満、Ce: 0%以上0.60%未満、Sr: 0%以上0.60%未満、元素群Bの合計量 (ΣB): 0.02%以上0.60%未満)

元素群Bの元素 (Ca、Y、La、Ce、Sr) は、任意添加元素であり、元素群Bから選択される元素の少なくとも1種とMgとを共に含有することで、耐食性や犠牲防食性が僅かに向上する傾向にある。ただし、これらの元素が過剰に含まれると、各々の元素主体の金属間化合物相を形成し、めっき層が硬質化して、めっき層の加工時に割れを生じた後、パウダリング剥離を起こすおそれがある。従って、これらの元素の含有量はそれぞれ、0.60%未満とすることが好ましい。各元素の含有量は、0.01%以上としてもよく、0.02%以上としてもよい。

[0045] また、元素群Bの合計量が多くなると、めっき表面に粒状の物質が付着し

、めっきの性状が悪くなるため、これらの元素の合計量 (ΣB) は0.60%未満とする。また、これらの元素の合計量 (ΣB) が少なくなると、めっき層中にAl-Si-O系化合物が形成しなくなる。また、元素群Bの元素は、本来、塊状に析出しやすい Mg_2Si の安定度を低下させて、 Mg_2Si が微細分散して析出させる効果があり微妙な成分バランスが要求され、これによりめっき層の黒変を抑制することができる。従って、元素群Bの合計量 (ΣB) は0.02%以上とする。合計量 ΣB が0.02%未満の場合、外観等、所定の性能が得られなくなる。元素群Bの合計量 (ΣB) は、0.04%以上でもよく、元素群Bの合計量 (ΣB) は、0.50%以下でもよく、0.30%以下でもよい。

[0046] 式2 : $3.0 \leq Si / \Sigma B < 24.0$

Si含有量と元素群Bに含まれる元素の合計量 (ΣB) との割合 ($Si / \Sigma B$) が24.0以上の場合 (Si が多すぎて、元素群Bが少なすぎる場合)、めっき層中のMgは、粗大な Mg_2Si を形成する傾向にあり、Al-Si-O系化合物を十分に形成する程、Mg-Si間の結合反応を抑制できず、元素群BによるAl-Si-O系化合物を形成させる効果が得られない。あまりに粗大な Mg_2Si がAl-Si-O酸化物の効果も打ち消してしまう。このため、Al-Si-O系化合物による回折ピークが現れず、めっき層の外観変化を抑制する効果が得られなくなる。

[0047] また、 $Si / \Sigma B$ が3.0未満の場合 (Si が少なすぎて、元素群Bが多すぎる場合)、CaとAlとSiとが結合して、Al-Ca-Si化合物などが形成し、Al-Si-O系化合物が十分に生成せず、めっき層表面をX線回折測定した場合にAl-Si-O系化合物による回折ピークが現れず、めっき層の外観変化を抑制する効果が得られなくなる。前述したとおり、化合物や界面にSiが囚われてしまい、何らめっき層に変化を与えなくなる。従って、 $Si / \Sigma B$ は、3.0以上24.0未満とする。 $Si / \Sigma B$ は、4.0以上が好ましく、5.0以上がより好ましい。 $Si / \Sigma B$ は、10.0以下が好ましく、8.0以下がより好ましい。

[0048] 式3 : 26.0 ≤ (Si / ΣB) × (Mg / Si) < 375.0

式1及び式2の両方が満たされることで、Al-Si-O系化合物が形成する条件が整う。ただし、式1及び式2のそれぞれの上限值及び下限値の近傍は、めっき層のMg、Si、元素群B以外の他の構成元素の成分配合によっては、Al-Si-O系化合物の形成よりも、Mg₂SiやAl-Ca-Si化合物の形成が優位になる場合がある。そのため、確実にAl-Si-O系化合物の形成を優位にするための条件として、(Si / ΣB) × (Mg / Si) を26.0以上375.0未満の範囲とする。(Si / ΣB) × (Mg / Si) は、式2におけるSi / ΣBと、式1におけるMg / Siとの積であり、安定的にAl-Si-O系化合物を得るには、この積の下限が26.0以上になる必要がある。この積が26.0未満では、Al-Si-O系化合物の形成が不安定になり、めっき層の外観維持や、耐食性向上など所定の性能が得られない場合がある。また上限についても、同様な理由から、375.0未満とする必要がある。より好ましくは、(Si / ΣB) × (Mg / Si) は、30.0以上であり、さらに好ましくは35.0以上である。より好ましくは、(Si / ΣB) × (Mg / Si) は、200.0以下であり、さらに好ましくは100.0以下である。

[0049] 元素群C (Cr : 0%以上0.25%未満、Ti : 0%以上0.25%未満、Ni : 0%以上0.25%未満、Co : 0%以上0.25%未満、V : 0%以上0.25%未満、Nb : 0%以上0.25%未満、Zr : 0%以上0.25%未満、Mo : 0%以上0.25%未満、W : 0%以上0.25%未満、Ag : 0%以上0.25%未満、Cu : 0%以上0.25%未満、Mn : 0%以上0.25%未満、Fe : 0%以上5.0%未満)

元素群Cにおける元素のうち、Feを除く元素は、めっき層に対して任意に含有可能な金属元素である。これらの元素(Cr、Ti、Ni、Co、V、Nb、Zr、Mo、W、Ag、Cu、Mn)が含有されることで、めっき層の平面部耐食性が向上する効果が現れる。0.10%以上の含有で耐食性が明瞭に改善する効果が確認されるため、好ましくはこれらの元素をそれぞれ

れ0.10%以上含有させるとよい。これらの元素は、それぞれ0.25%未満の範囲で含有させる限り、Al-Si-O系化合物の形成に影響を与えないため、これらの元素の含有量はそれぞれ、Feを除き、0.25%未満とする。

[0050] Feについては、溶融めっき法によりめっき層を作製した場合、幾分、めっき層中に地鉄元素として拡散する場合があるが、通常これらの製法で含有されるFe濃度の範囲は、5.0%未満であり、この濃度範囲であればAl-Si-O系化合物の形成に影響を与えないため、Feの含有量は5.0%未満とする。

[0051] 元素群D (Sb : 0%以上0.5%以下、Pb : 0%以上0.5%以下、B : 0%以上0.5%以下、P : 0%以上0.5%以下)

元素群Dに含まれる元素(Sb、Pb、B、P)は、めっき層に添加可能な半金属元素である。これらの元素が含有されることで、めっき層の平面部耐食性が向上する効果が現れる。0.1%以上の含有で耐食性が明瞭に改善する効果が確認されるため、好ましくはこれらの元素をそれぞれ0.1%以上含有させるとよい。これらの元素は、それぞれ0.5%以下の範囲で含有させる限り、Al-Si-O系化合物の形成に影響を与えないため、これらの元素の含有量はそれぞれ0.5%以下とする。

[0052] 不純物

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。また、不純物には酸素が含まれる。本実施形態に係るめっき層は、その製造工程においてめっき浴から引き上げた際に溶融状態のめっき層が酸素に触れることにより、不純物レベルの少量の酸素が含まれるようになる。この不純物レベルの酸素により、Al-Si-O系化合物が形成されるようになる。めっき層に酸素が含有されることは、EPMA等によるめっき層断面組織の酸素の定量分析を実施すること

によって確認できる。

[0053] 3. $0 \leq S_i / \Sigma A < 50.0$

元素群Aは、 Mg_2Si と同じように犠牲防食性に大きな作用を与える化合物を形成することや、Mgと非常に化合しやすいため、結果として S_i の効果を変えうることから、元素群Aの合計量(ΣA)と S_i との比率($S_i / \Sigma A$)は適切な範囲にすることが好ましい。添加量を制御することで、 S_i の効果を最大現に発揮でき、性能の優れためっき層へ変化させることができる。 $S_i / \Sigma A$ が3.0以上50.0未満であることで、犠牲防食性に優れためっき層を得ることができ、例えば、切断端面部やめっき加工部等において優れた犠牲防食性を確保しつつ、外観変化に強いめっき層を作成することができる。 $S_i / \Sigma A$ が3.0未満となると、犠牲防食効果が強すぎて、外観変化しやすくなる場合がある。また、 $S_i / \Sigma A$ が50.0以上となると、犠牲防食性の向上効果が見込めなくなる。より好ましい $S_i / \Sigma A$ の範囲は3.0以上である。より好ましい $S_i / \Sigma A$ の範囲は10.0以下であり、さらに好ましくは、7.0以下である。

[0054] 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液を得る。次に、得られた酸液を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。

[0055] 次に、Zn-AI-Mg系めっき層において、めっき層表面に緻密な酸化被膜を形成する化合物について説明する。めっき層表面に形成される酸化被膜の主な構成元素は、めっき層に含有されるAIである。AIは主に、めっき層中においてAIを主体とする相(以下、AI相という)に多く含まれる。このAI相に含まれるAIが、酸化被膜中の Al_2O_3 を形成する。しかし、従来のZn-AI-Mg系めっき層では、めっき層中に含まれるAI相が面積率で70%未満程度であるため、酸化被膜を十分に形成するために必要

なAl量が不足し、酸化被膜に欠陥が生じている。この欠陥を基点にして、めっき層の腐食が起こり、めっき層の外観が変化しやすくなる。一方、従来のガルバリウム鋼板（登録商標）などは、Al相の面積率が70%を超えるため、外観変化が起こりにくいが、犠牲防食性は低い。

[0056] 本実施形態では、Zn-Al-Mg系のめっき層表面に形成される酸化被膜の欠陥を補うために、めっき層中にAl-Si-O系化合物を形成させる。Al-Si-O系化合物がめっき層中に存在すると、めっき層表面にAl₂O₃やSiO₂とともにAl-Si-O系化合物が緻密な酸化被膜を形成させ、従来の酸化被膜の欠陥を補うことが可能になることがXPS解析などで分かっている。Al-Si-O系化合物として具体的には、Al₂O₅Si（JCPDSカードNo. 01-075-4827）が形成されるものと推測される。

[0057] これらの化合物から形成される酸化被膜について、TEM等を利用して耐食性との関連を調べることは困難であるが、Al-Si-O系化合物を含むめっき層は、外観変化が起きにくいめっき層となっていることから、Al-Si-O系化合物の含有がめっき層の外観変化や耐食性を改善していることは明らかである。

[0058] Al-Si-O系化合物の検出は、X線回折を使用すれば容易に確認できる。すなわち、X線回折パターンにおいて、JCPDSカードNo. 01-075-4827に示される回折角度として、例えば、16.18°（（110）面）および32.69°（（220）面）などの回折ピークが検出された場合に、めっき層中にAl-Si-O系化合物が含まれるとすることができる。これ以外の回折ピークは、Zn-Al-Mg系めっき層におけるAl、MgZn₂等と重複する場合があり、同定に相応しくない。

[0059] 例えば、図1に示すX線回折パターンは、Alを21%、Mgを7%含有し、それぞれSiを0%、0.2%、0.4%又は0.6%含有し、残部がZn及び不純物である各めっき層表面のX線回折測定結果である。図1に示すように、Si含有量の増加とともに、16.18° および、32.69°

でのX線回折ピークが大きくなることが確認でき、Al-Si-O系化合物としての $\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}$ (JCPDSカードNo. 01-075-4827)の存在を認めることができる。なおX線回折像は、X線照射条件によって得られる回折像が変化することから、X線回折像を得る条件は下記の通りとする。

- [0060] X線源としては、CuをターゲットとするX線(CuK α 線)が、めっき層における構成相の平均的な情報を得られるため、最も都合がよい。他の測定条件としては、X線の出力条件を電圧40kV、電流150mAとする。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。
- [0061] X線源以外の測定条件としては、ゴニオメーターTTR (水平ゴニオメータ)を使用し、K β フィルターのスリット幅0.05mmとし、長手制限スリットを2mmとし、受光スリットを8mmとし、受光スリット2開放とし、スキャンスピードを5deg./minとし、ステップ幅を0.01degとし、スキャン軸2 θ を5~90 $^\circ$ とするのがよい。
- [0062] 測定は、めっき層の表面にX線を照射する。試料調整は行わずめっき層のまま測定する。機種によって回折強度が異なるため、特定の角度に対する相対強度でもって、存在の有無を判断した方がよい。具体的には、図1に例示するように、本実施形態に係るめっき層では、回折角度27.0 $^\circ$ 付近では回折ピークが観察されないことから、27.0 $^\circ$ での回折強度(cps)に対する、16.18 $^\circ$ の回折ピーク強度及び32.69 $^\circ$ の回折ピーク強度(cps)の合計値の比率を評価パラメータとして用いる。すなわち、本実施形態では、式4によって定義される回折強度比R1が、式5を満たす必要がある。
- [0063] なお、2 θ =27.0 $^\circ$ において1000cps以上の強度の回折ピークが現れる場合は、式4におけるI(27.0 $^\circ$)を、585cpsとする。すなわち、式4-1の通りとする。2 θ =27.0 $^\circ$ において1000cps以上の強度の回折ピークが現れる場合は、例外的に何らかの化合物がめっ

き層中に含有されるため、適正な回折強度が得られない。代わりに用いられる585 cpsという値は、本実施形態に係るめっき層の回折強度の測定データ（実績値）の平均値を採用したものであり、バックグラウンド強度に相当する。上述のように、 $2\theta = 27.0^\circ$ とその近傍では、めっき層に含まれる結晶相による回折ピークが得られないため、 $2\theta = 27.0^\circ$ での回折強度をブランクの平均値として用いることができ、回折強度におけるバックグラウンド強度として採用できる。

$$[0064] \quad R1 = \{I(16.18^\circ) + I(32.69^\circ)\} / I(27.0^\circ) \quad \dots \text{式4}$$

$$2.5 < R1 \quad \dots \text{式5}$$

$$[0065] \quad R1 = \{I(16.18^\circ) + I(32.69^\circ)\} / 585 \quad \dots \text{式4-1}$$

[0066] ただし、式4及び式4-1における $I(16.18^\circ)$ はX線回折パターンの $2\theta = 16.18^\circ$ における回折強度であり、 $I(32.69^\circ)$ はX線回折パターンの $2\theta = 32.69^\circ$ における回折強度である。また、 $I(27.0^\circ)$ はX線回折パターンの $2\theta = 27.0^\circ$ における回折強度である。

[0067] 式5を満たすことにより、 Al_2O_5Si に代表される $Al-Si-O$ 系化合物がめっき層に存在することを確認できる。 $Al-Si-O$ 系化合物の含有が多いほど、酸化被膜が緻密で強固となり外観変化しにくくなり、さらに耐食性が向上する。これらの効果は、 $Al-Si-O$ 系化合物の含有量が多いほど効果が高く、長期の外観変化がしにくくなる。従って、より好ましくは、回折強度比 $R1$ が式8に示すように、10超であることがより好ましい。回折強度 $R1$ が10超であれば、 $Al-Si-O$ 系化合物がめっき層中に十分に含まれることになり、長期に渡るめっき層の外観変化を大幅に抑制できる。

$$[0068] \quad 10 < R1 \quad \dots \text{式8}$$

[0069] なお、回折強度比 $R1$ の上限は特に定める必要はないが、 $R1$ は20以下

でもよく、15以下でもよく、12以下でもよい。

[0070] また、本実施形態に係るめっき層には、 Mg_2Si が含有されていてもよい。 Mg_2Si は、X線回折法によりその存在を確認できる。具体的には、JCPDSカードNo. 00-035-0773において、 Mg_2Si の回折強度として、回折角度 24.24° （(111)面）、 28.07° （(200)面）の回折ピークが知られており、めっき層表面に対してX線回折測定を行った場合に、X線回折パターン上にこれらの回折ピークが検出されたことにより Mg_2Si の存在を認めることができる。本実施形態の場合、式6で表される回折強度 R_2 が、式7を満足することが好ましい。本実施形態に係るめっき層では、回折角度 27.0° 付近では回折ピークが観察されないことから、 27.0° での回折強度(cps)に対する、 24.24° の回折ピーク強度及び 28.07° の回折ピーク強度(cps)の合計値の比率を評価パラメータとして用いる。

[0071] なお、 $2\theta = 27.0^\circ$ において 1000cps 以上の強度の回折ピークが現れる場合は、式6における $I(27.0^\circ)$ を、 585cps とする。すなわち、式6-1の通りとする。

[0072] $R_2 = \{I(24.24^\circ) + I(28.07^\circ)\} / I(27.0^\circ)$
…式6

$$2.5 < R_2 \dots \text{式7}$$

[0073] $R_2 = \{I(24.24^\circ) + I(28.07^\circ)\} / 585$ …式6-1

[0074] 式6及び式6-1における $I(24.24^\circ)$ はX線回折パターンの $2\theta = 24.24^\circ$ における回折強度であり、 $I(28.07^\circ)$ はX線回折パターンの $2\theta = 28.07^\circ$ における回折強度である。また、 $I(27.0^\circ)$ はX線回折パターンの $2\theta = 27.0^\circ$ における回折強度である。また、回折強度比 R_2 を求める場合のX線回折測定の条件は、回折強度比 R_1 を求める場合と同様とする。

[0075] 回折強度比 R_2 を2.5超とすることで、めっき層に Mg_2Si が十分に含

まれるようになり、めっき層の黒変を抑制することができる。ただし、 Mg_2Si が増加して回折強度比 R_2 が高くなると、 $Al-Si-O$ 系化合物が減少してめっき層の外観変化に影響を及ぼす場合があり、また、めっき層中の $Zn-Al-MgZn_2$ 三元共晶組織が少なくなるとめっき層の耐食性が低下する場合がある。そのため、回折強度比 R_2 は、20以下でもよく、15以下でもよく、12以下でもよい。

[0076] 次に、本実施形態のめっき鋼材の製造方法について説明する。

本実施形態のめっき鋼材は、鋼材と、鋼材の表面に形成されためっき層とを備える。通常、 $Zn-Al-Mg$ 系めっきは、金属の堆積と凝固反応によって形成させる。最もめっき層を形成するのに容易な手段は、溶融めっき方法により、鋼板表面にめっき層を形成させることであり、ゼンジマー法やフラックス法などによって形成することが可能である。また、本実施形態のめっき鋼材は、蒸着めっき法や、溶射によるめっき皮膜の形成法を適用してもよく、溶融めっき法で形成した場合と同様の効果を得ることができる。

[0077] 以下、本実施形態のめっき鋼材を溶融めっき法により製造する場合について説明する。本実施形態のめっき鋼材は、浸漬式のめっき法（バッチ式）、連続式のめっき法の何れでも製造可能である。

[0078] 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、ステンレス鋼等でも鋼材であれば、適用可能である。一般構造用鋼の鋼帯が最も好ましい。事前に、ショットブラストなどによる表面仕上げを行ってもよく、表面に Ni 、 Fe 、 Zn めっきなどの $3g/m^2$ 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。

[0079] H_2 等の還元性ガスにより鋼板表面を十分に加熱・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。

[0080] 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。めっき浴の成分組成とめっき層の成分組成はほぼ一致するので、めっき浴の成分組成は上述しためっき層の成分組成に合わせればよい。

[0081] 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、めっき浴の浴温が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、5.0%未満に収まる。

[0082] 溶融めっき層の形成のため、500℃～650℃のめっき浴に、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系の金属間化合物層）がめっき層と鋼板界面に形成する。界面合金層によって、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結合される。

[0083] 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、20～400g/m²（片面）となる。

[0084] めっき層の付着量の調製後に、付着した溶融金属を凝固させる。めっき凝固時の冷却手段は、窒素、空気または水素・ヘリウム混合ガスの吹付によって行ってもよく、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、水の含有割合によって調整するとよい。

[0085] なお、Al-Si-Oの形成に関しては、めっき浴浸漬後の酸素濃度と温度範囲を厳密に管理する必要がある。本実施形態に係るめっき組成の場合、酸素と非常に結合しやすく、適切な温度範囲で酸素濃度と冷却速度を管理し

ないとめっき層表面に白濁状の酸化膜が形成し、外観不良がおき、 $Al-Si-O$ の形成が不安定となり、所望のめっき層が得られない。そこで、本実施形態では、以下の製造条件を採用することが望ましい。

- [0086] めっき浴面に触れる雰囲気については、酸素濃度を低濃度状態にしてはならず、めっき浴は大気中に置くことが好ましい。従って、鋼材をめっき浴に浸漬する時点から、鋼材をめっき浴から引き上げる直後までは、鋼材を大気中に通過させる。すなわち、めっき浴から引き上げ直後の鋼材は、大気雰囲気に接触させる必要がある。
- [0087] めっき浴から鋼材を引き上げた時点から熔融金属の冷却が開始されるが、本実施形態では、鋼材をめっき浴から引き上げた後、鋼材表面に付着した熔融金属の温度が $490\sim 400^{\circ}C$ の範囲にある間に、鋼材を酸素が低濃度の雰囲気中に突入させる必要がある。具体的には、 $490\sim 400^{\circ}C$ 間における雰囲気中の酸素濃度を、 3000 ppm 未満とする。より好ましくは、 $490\sim 400^{\circ}C$ 間における雰囲気中の酸素濃度を、 2000 ppm 未満、さらに好ましくは、 1000 ppm 未満とする。なお、めっき浴から引き上げた直後は鋼材表面の熔融金属を大気に接触させる必要があることから、めっき浴温は $490^{\circ}C$ 超、好ましくは $500^{\circ}C$ 以上に保持する必要がある。めっき浴温 $\sim 490^{\circ}C$ 間における雰囲気中の酸素濃度は、 3000 ppm 以上とすることが好ましい。
- [0088] また浴温 $\sim 400^{\circ}C$ の間の平均冷却速度は、 $15^{\circ}C/\text{秒}$ 未満とする。平均冷却速度が $15^{\circ}C/\text{秒}$ 以上では、 $Al-Ca-Si$ 化合物や Mg_2Si が形成しやすく、 $Al-Si-O$ の形成が不安定となる。 $400^{\circ}C$ までの平均冷却速度は常に $15^{\circ}C/\text{秒}$ 未満とした方がよい。
- [0089] めっき層の温度が $400\sim 300^{\circ}C$ にある間は、大気中にて冷却する。また、めっき層の温度が $400^{\circ}C$ 以下の範囲での冷却は急冷する必要があり、 $400\sim 300^{\circ}C$ の間の平均冷却速度は $15^{\circ}C/\text{秒}$ 以上とする。平均冷却速度を $15^{\circ}C/\text{秒}$ 未満にすると、めっき層表層に形成された $Al-Si-O$ 系化合物が、熔融状態のめっき層の内部に沈降してしまい、めっき層表面に酸

化被膜が形成されにくくなってしまうためである。

[0090] 本実施形態に係るめっき鋼材の製造方法では、めっき浴から鋼材を引き上げた直後から400℃までの酸素濃度、並びに平均冷却速度を上述のように制御しかつ、めっき層の温度が400～300℃にある間は、大気中にて冷却することにより、Al-Si-O系化合物を含むめっき層が鋼材の表面に形成される。300℃未満の温度範囲での条件は特に限定する必要はない。以上により、本実施形態に係るめっき層が形成される。

[0091] めっき浴から引き上げた直後に鋼材を大気中に曝すことで、大気中の酸素が新生面を持つ熔融金属に酸素が拡散して最も酸化しやすい金属であるAl-Si-O酸化被膜やその化合物が幾分形成する。その後は酸素が低濃度の雰囲気にするすることで、熔融金属の過剰な酸化が抑制されると同時にめっき層が凝固して、Al-Si-O系化合物に由来する酸化被膜がめっき層表面寄りに形成されるものと考えられる。酸素と熔融金属中の個々の元素拡散現象に関連するため、元素の動きやすさから、その製造温度域とそのそれぞれの元素濃度が、この化合物の形成挙動を確定すると想定される。また、めっき層の組成や製造温度範囲が所定の範囲に限定されているため、過剰なMg₂Siの析出が抑制されると考えられる。

[0092] めっき層の形成後は、めっき層に対して各種の化成処理や、塗装処理を行ってもよい。めっき層表面の凹凸状の模様を利用する、さらにCr、Ni、Auなどのめっき層を付与し、更に塗装して意匠を付与することも可能である。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、溶射処理などを実施してもよい。

[0093] 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、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。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] 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。

[0097] 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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] めっき鋼板の基本的な耐食性は、暴露試験、塩水噴霧試験（JIS Z 2371）、または、塩水噴霧試験を含む複合サイクル腐食試験（CCT）などにより、裸平面部の耐食性を評価すればよい。

また、犠牲防食性を確認するためには、めっき鋼板を切断端面開放の状態で、これらいずれかの試験を実施し、端面部の赤錆面積率（小さいもの程、耐食性が優れている）を評価することで、犠牲防食性の優劣を評価できる。

[0101] めっき外観変化は、腐食試験後の色差の変化にて評価することが好ましい。例えば、初期の外観変化は、湿気による腐食等が想定されるため、恒温恒湿槽内に放置前後の色差を見る。色差計を用いて、 $L^*a^*b^*$ 色空間での変化分、 ΔE の絶対値により色判定を行う。 ΔE が少なければ、腐食前後に、色変化が小さいことを意味し、逆に大きい場合は、腐食前後に色変化が大きかったことを意味する。長期の腐食を調査する際には、塩水噴霧試験、複合サイクル腐食試験前後の色差を判定すればよい。

[0102] ΔE は、 $L^*a^*b^*$ 表色系でのクロマティックネス指数を a^* 及び b^* 、明度指数を L^* としたとき、下記式で表される。

[0103] $\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2}$

実施例

[0104] 表2A～表6Bに示すめっき鋼材（めっき鋼板）を製造し、性能評価した。

各種、めっき浴の調合には純金属を調合して建浴した。めっき合金の成分は建浴後、Fe粉を足して、試験中におけるFe濃度の上昇がないようにした。めっき鋼板の成分については、インヒビターを溶かした、塩酸にてめっき層を剥離し、ICPにて、剥離成分の成分分析を実施した。表中の「0」は、当該元素の含有量が検出限界未満であったことを示す。

[0105] 180×100サイズの熱延後の原板（1.6～3.2mm）をバッチ式溶融めっきシミュレーター（レスカ社製）を使用して、めっき鋼板の試験を

行った。めっき原板の一部にK熱電対を取り付け、 N_2 (H_2 - 5%還元) 雰囲気下、 $800^\circ C$ の焼鈍温度で1分焼鈍の後、めっき原板表面を水素によって十分に還元して、各条件のめっき浴に3秒間浸漬した。その後、めっき鋼板を引き揚げ、 N_2 ガスワイピングでめっき厚みを $25 \sim 30 \mu m$ になるようにした。また、めっき浴からめっき鋼板を引き揚げた後、表1のA~Kの各種冷却条件でめっき鋼板を製造した。

[0106]

[表1]

条件	浴温～490℃	490℃～400℃	400℃～300℃	300℃未満
A	15℃/秒未満		15℃/秒以上	15℃/秒未満
	15℃/秒未満	15℃/秒以上		
	大気		大気	大気
B	15℃/秒未満		15℃/秒以上	15℃/秒未満
	15℃/秒未満	15℃/秒未満		
	大気		大気	大気
C	15℃/秒未満		15℃/秒以上	15℃/秒未満
	15℃/秒未満	15℃/秒未満		
	大気		大気	大気
D	15℃/秒未満		15℃/秒以上	15℃/秒未満
	15℃/秒未満	15℃/秒未満		
	1000ppm未満	3000ppm未満	大気	大気
E	15℃/秒未満		15℃/秒以上	15℃/秒未満
	15℃/秒未満	15℃/秒未満		
	大気		3000ppm未満	大気
E	15℃/秒未満		15℃/秒以上	15℃/秒未満
	15℃/秒未満	15℃/秒未満		
	3000ppm未満	3000ppm未満	3000ppm未満	3000ppm未満
G	15℃/秒以上		15℃/秒以上	15℃/秒以上
	15℃/秒以上	15℃/秒以上		
	大気		大気	大気
H	15℃/秒未満		15℃/秒未満	15℃/秒未満
	15℃/秒未満	15℃/秒未満		
	大気		大気	大気
I	15℃/秒未満		15℃/秒以上	15℃/秒以上
	15℃/秒未満	15℃/秒未満		
	大気		大気	大気
J	15℃/秒未満		15℃/秒以上	15℃/秒未満
	15℃/秒以上	15℃/秒未満		
	大気		大気	大気
K	15℃/秒未満		15℃/秒以上	15℃/秒未満
	15℃/秒未満	15℃/秒未満		
	大気		大気	大気

上段及び中段は平均冷却速度であり、下段は雰囲気であり、
下段のppm濃度は酸素濃度である。
下線部は好ましい製造条件から外れることを示す。

- [0107] 条件Dは、浴温から490℃の間の酸素濃度が低い、比較条件である。
条件Eは、400～300℃の間の酸素濃度が低い、比較条件である。

条件Fは、浴温から490℃の間の酸素濃度と、400～300℃の間の酸素濃度が低い、比較条件である。

条件Gは、浴温から400℃の間の平均冷却速度が高い、比較条件である。

条件Hは、400～300℃の間の平均冷却速度が低い、比較条件である。

条件Kは、490～400℃の間の酸素濃度が高い、比較条件である。

これ以外の条件は、好ましい条件である。

[0108] めっき後のめっき鋼板を20mm角に切断し、高角X線回折装置（R i g a k u社製、型番R I N T - T T R I I I）を用い、X線出力40kV、150mA、銅ターゲット、ゴニオメーターT T R（水平ゴニオメーター）、 $K\beta$ フィルターのスリット幅0.05mm、長手制限スリット幅2mm、受光スリット幅8mm、受光スリット2開放、という条件下で、スキャンスピード5deg./min、ステップ幅0.01deg.、スキャン軸 2θ （5～90°）の測定条件として測定を実施し、各角度での回折ピークの強度（cps）を得た。そして、回折強度からR1、R2を求めた。なお、表6A及び表6BのBG採用値の欄において、「27°」とあるのは、式4及び式6における分母を1（27.0°）（ $2\theta=27.0^\circ$ における回折強度（cps））としたことを意味する。また、「585」とあるのは、式4及び式6における分母を585cpsとしたことを意味する。

[0109] めっき鋼板の平面部の耐食性については、製造しためっき鋼板から、70×150mmサイズの四角形の試験片を切り出して、試験片の端面をエポキシ樹脂系塗料で保護して、5%塩水噴霧試験（J I S 2371）に120時間実施して、評価面の白錆面積率を評価した。以下、白錆面積率の評価基準を示す。「A」以上を合格とした。

[0110] 白錆面積率が5%未満を「AAA」とする。

白錆面積率が5～10%を「AA」とする。

白錆面積率が10～20%を「A」とする。

白錆面積率が20%以上のものを「B」とする。

[0111] 腐食過程初期において、めっき層が腐食しにくいものほど白錆が発生しにくくなった。

[0112] 犠牲防食性は、めっき鋼板から70×150mmの四角形の試験片を切りだし、試験片の4つの端面開放のまま、JASO試験(M609-91)を実施し、30サイクル後の端面部における左右側面部の赤錆面積率を評価した。以下、赤錆面積率の評価基準を示す。「A」以上を合格とした。

[0113] 赤錆面積率が5%未満を「AAA」とする。

赤錆面積率が5～10%を「AA」とする。

赤錆面積率が10～20%を「A」とする。

赤錆面積率が20%以上のものを「B」とする。

[0114] めっき鋼板の腐食により、端面部に白錆が覆い被さるように形成されると、赤錆発生が抑制され、赤錆面積率が低下する傾向にあった。

[0115] 腐食外観評価(短期)は、製造しためっき鋼板から、70×150mmのサイズの四角形の試験片を切り出し、端面をエポキシ樹脂系塗料で保護して、めっき鋼板を湿度90%、温度70度の恒温恒湿槽内に24、48、72、120時間放置し、試験前後の色差を測定した。 ΔE (SCE方式)の変化量の大小で鋼板の外観変化を評価した。評価基準は下記の通りである。「A」以上を合格とした。

[0116] ΔE は、 $L^*a^*b^*$ 表色系でのクロマティックネス指数を a^* 及び b^* 、明度指数を L^* としたとき、下記式で表される。「A」以上を合格とした。

[0117] $\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2}$

[0118] $\Delta E < 5$ 未満が120時間以上継続したものを「S」とする。

$\Delta E < 5$ 未満が72時間以上継続したものを「AAA」とする。

$\Delta E < 5$ 未満が48時間以上継続したものを「AA」とする。

$\Delta E < 5$ 未満が24時間以上継続したものを「A」とする。

$\Delta E < 5$ 未満が24時間以内で継続しなかったものを「B」とする。

[0119] 腐食外観評価(長期)は、製造しためっき鋼板から、70×150mmの

サイズの四角形の試験片を切り出し、端面をエポキシ樹脂系塗料で保護して、めっき鋼板をJASO試験に3、6、9、15サイクル放置し、白錆の発生していない部分での試験前後の色差 ΔE を測定した。 ΔE （SCE方式）の変化量の大小で鋼板の外観変化を評価した。評価基準は下記の通りである。「A」以上を合格とした。

[0120] $\Delta E < 5$ 未満が15サイクル以上継続したものを「S」とする。

$\Delta E < 5$ 未満が9サイクル以上継続したものを「AAA」とする。

$\Delta E < 5$ 未満が6サイクル以上継続したものを「AA」とする。

$\Delta E < 5$ 未満が3サイクル以上継続したものを「A」とする。

$\Delta E < 5$ 未満が3サイクル以内で継続しなかったものを「B」とする。

[0121] 表2A～表6Bに示すように、実施例1～5、11、12、14～16、21、22、26～46、48～51は、本発明の範囲を満たしており、耐食性、犠牲防食性、腐食外観評価（短期）及び腐食外観評価（長期）の各特性がいずれも良好であった。

[0122] 比較例である6～10、13、17～21及び24は、製造条件が好ましいものでなかったため、回折強度比 R_1 が2.5以下となり、耐食性、犠牲防食性、腐食外観評価（短期）及び腐食外観評価（長期）の各特性がいずれも満足できるものではなかった。

比較例25は、 $(S_i / \Sigma B) \times (Mg / S_i)$ が375.0以上になり、これにより回折強度比 R_1 が2.5以下となり、耐食性、犠牲防食性、腐食外観評価（短期）及び腐食外観評価（長期）の各特性がいずれも満足できるものではなかった。

比較例47は、 $(S_i / \Sigma B) \times (Mg / S_i)$ が26.0未満になり、これにより回折強度比 R_1 が2.5以下となり、耐食性、犠牲防食性、腐食外観評価（短期）及び腐食外観評価（長期）の各特性がいずれも満足できるものではなかった。

比較例52～78は、めっき層の平均化学組成が本発明の範囲から外れており、これにより回折強度比 R_1 が2.5以下となり、耐食性、犠牲防食性

、腐食外観評価（短期）及び腐食外観評価（長期）の各特性がいずれも満足できるものではなかった。

[0123] [表2A]

No.	区分	浴温 (°C)	製法	めっき層						
				Zn	Al	Mg	元素群A			
							Sn	Bi	In	ΣA
1	実施例	550	B	73.29	19.0	6.0	0.01	0	0	0.01
2	実施例	550	B	65.42	20.0	12.5	0.03	0	0	0.03
3	実施例	600	C	54.27	27.0	14.9	0.05	0	0	0.05
4	実施例	550	B	76.35	17.0	5.1	0.08	0	0	0.08
5	実施例	550	A	76.35	17.0	5.1	0.08	0	0	0.08
6	比較例	550	<u>D</u>	76.35	17.0	5.1	0.08	0	0	0.08
7	比較例	550	<u>E</u>	76.35	17.0	5.1	0.08	0	0	0.08
8	比較例	550	<u>F</u>	76.35	17.0	5.1	0.08	0	0	0.08
9	比較例	550	<u>G</u>	76.35	17.0	5.1	0.08	0	0	0.08
10	比較例	550	<u>H</u>	76.35	17.0	5.1	0.08	0	0	0.08
11	実施例	550	I	76.35	17.0	5.1	0.08	0	0	0.08
12	実施例	550	J	76.35	17.0	5.1	0.08	0	0	0.08
13	比較例	550	<u>K</u>	76.35	17.0	5.1	0.08	0	0	0.08
14	実施例	550	B	67.12	18.0	12.5	0.02	0	0.09	0.11
15	実施例	550	C	67.69	18.0	12.5	0.05	0.09	0	0.14
16	実施例	550	A	67.69	18.0	12.5	0.05	0.09	0	0.14
17	比較例	550	<u>D</u>	67.69	18.0	12.5	0.05	0.09	0	0.14
18	比較例	550	<u>E</u>	67.69	18.0	12.5	0.05	0.09	0	0.14
19	比較例	550	<u>F</u>	67.69	18.0	12.5	0.05	0.09	0	0.14
20	比較例	550	<u>G</u>	67.69	18.0	12.5	0.05	0.09	0	0.14
21	比較例	550	<u>H</u>	67.69	18.0	12.5	0.05	0.09	0	0.14
22	実施例	550	I	67.69	18.0	12.5	0.05	0.09	0	0.14
23	実施例	550	J	67.69	18.0	12.5	0.05	0.09	0	0.14
24	比較例	550	<u>K</u>	67.69	18.0	12.5	0.05	0.09	0	0.14
25	比較例	550	B	67.86	18.0	12.5	0.08	0	0	0.08
26	実施例	600	B	56.89	25.0	14.8	0.20	0	0.10	0.30
27	実施例	550	B	66.74	21.0	10.0	0.20	0	0.20	0.40
28	実施例	550	B	69.34	21.0	7.0	0.10	0.30	0	0.40
29	実施例	550	B	70.86	22.0	5.1	0.07	0	0.01	0.08
30	実施例	550	B	70.85	22.0	5.1	0.08	0	0.01	0.09
31	実施例	550	B	72.98	19.0	5.6	0.10	0.01	0	0.11
32	実施例	550	B	73.08	19.0	5.5	0.10	0.01	0	0.11
33	実施例	550	B	72.98	19.0	5.6	0.10	0.01	0	0.11
34	実施例	550	B	72.98	19.0	5.6	0.10	0.01	0	0.11

表における元素の含有量は平均化学組成であって、単位は質量%である。

表におけるめっき層の平均化学組成の残部は不純物である。

下線部は、本発明の範囲外であることを示す。

[0124] [表2B]

No.	区分	浴温 (°C)	製法	めっき層						
				Zn	Al	Mg	元素群A			
							Sn	Bi	In	ΣA
35	実施例	550	B	72.98	19.0	5.6	0.10	0.01	0	0.11
36	実施例	550	C	72.80	19.0	6.5	0.10	0	0	0.10
37	実施例	550	B	71.97	19.0	7.1	0.10	0	0	0.10
38	実施例	550	B	70.87	19.0	6.2	0.10	0	0	0.10
39	実施例	600	B	60.74	28.0	6.8	0.10	0	0.40	0.50
40	実施例	600	C	55.25	29.0	12.0	0.10	0	0	0.10
41	実施例	600	B	62.00	25.0	10.0	0	0	0	0
42	実施例	600	B	62.00	25.0	10.0	0	0	0	0
43	実施例	600	B	53.92	29.5	12.5	0.10	0.50	0	0.60
44	実施例	550	B	70.97	19.0	7.5	0.10	0	0	0.10
45	実施例	550	C	74.49	15.5	7.5	0	0	0	0
46	実施例	550	B	66.97	23.0	8.0	0.10	0	0	0.10
47	比較例	600	B	64.84	25.0	7.6	0.15	0.10	0	0.25
48	実施例	550	B	73.71	19.0	5.1	0.10	0	0	0.10
49	実施例	550	B	71.37	19.0	7.0	0.10	0	0	0.10
50	実施例	550	B	71.34	19.0	7.0	0.10	0	0	0.10
51	実施例	550	B	71.00	19.0	7.0	0.10	0	0	0.10
52	比較例	550	C	70.15	19.0	9.5	0.05	0	0	0.05
53	比較例	550	B	74.35	18.0	6.0	0.50	0	0	0.50
54	比較例	550	B	72.70	20.0	5.8	0	0	0	0
55	比較例	550	B	69.70	16.5	12.0	0.10	0	0	0.10
56	比較例	600	B	67.10	24.5	5.1	0.90	0	0	0.90
57	比較例	600	C	62.90	29.0	5.1	0	0	0	0
58	比較例	600	B	<u>49.90</u>	29.0	14.5	0.90	0	0	0.90
59	比較例	550	B	77.00	<u>15.0</u>	6.0	0.20	0	0	0.20
60	比較例	600	B	58.20	<u>30.0</u>	10.0	0.20	0	0	0.20
61	比較例	550	B	73.20	20.0	<u>5.0</u>	0.20	0	0	0.20
62	比較例	600	B	58.00	25.0	<u>15.0</u>	0.20	0	0	0.20
63	比較例	550	C	69.30	20.0	8.0	<u>1.00</u>	0	0	<u>1.00</u>
64	比較例	550	B	70.40	20.0	7.0	0.80	0.20	0	<u>1.00</u>
65	比較例	550	C	69.40	20.0	8.0	0	<u>1.00</u>	0	<u>1.00</u>
66	比較例	550	B	70.40	20.0	7.0	0	0.80	0.20	<u>1.00</u>
67	比較例	550	C	69.40	20.0	8.0	0	0	<u>1.00</u>	<u>1.00</u>
68	比較例	550	B	70.40	20.0	7.0	0.80	0	0.20	<u>1.00</u>
69	比較例	550	B	71.50	19.0	7.5	0.20	0	0	0.20
70	比較例	550	B	72.90	18.0	6.5	0.30	0	0	0.30
71	比較例	550	B	71.50	19.0	7.5	0.20	0	0	0.20
72	比較例	550	B	71.50	19.0	7.5	0.20	0	0	0.20
73	比較例	550	B	71.50	19.0	7.5	0.20	0	0	0.20
74	比較例	550	B	71.50	19.0	7.5	0.20	0	0	0.20
75	比較例	550	B	72.10	19.0	7.5	0.20	0	0	0.20
76	比較例	550	B	71.50	19.0	7.5	0.20	0	0	0.20
77	比較例	550	B	71.50	19.0	7.5	0.20	0	0	0.20
78	比較例	550	B	71.50	19.0	7.5	0.20	0	0	0.20

表における元素の含有量は平均化学組成であって、単位は質量%である。

表におけるめっき層の平均化学組成の残部は不純物である。

下線部は、本発明の範囲外であることを示す。

[0125]

[表3A]

No.	めっき層							Si
	元素群B							
	Ca	Y	La	Ce	Sr	ΣB		
1	0.10	0	0	0	0	0.10	0.60	
2	0.21	0	0	0	0	0.21	0.63	
3	0.57	0	0	0	0	0.57	2.90	
4	0.16	0	0	0	0	0.16	0.51	
5	0.16	0	0	0	0	0.16	0.51	
6	0.16	0	0	0	0	0.16	0.51	
7	0.16	0	0	0	0	0.16	0.51	
8	0.16	0	0	0	0	0.16	0.51	
9	0.16	0	0	0	0	0.16	0.51	
10	0.16	0	0	0	0	0.16	0.51	
11	0.16	0	0	0	0	0.16	0.51	
12	0.16	0	0	0	0	0.16	0.51	
13	0.16	0	0	0	0	0.16	0.51	
14	0.11	0	0	0	0	0.11	0.63	
15	0.04	0	0	0	0	0.04	0.63	
16	0.04	0	0	0	0	0.04	0.63	
17	0.04	0	0	0	0	0.04	0.63	
18	0.04	0	0	0	0	0.04	0.63	
19	0.04	0	0	0	0	0.04	0.63	
20	0.04	0	0	0	0	0.04	0.63	
21	0.04	0	0	0	0	0.04	0.63	
22	0.04	0	0	0	0	0.04	0.63	
23	0.04	0	0	0	0	0.04	0.63	
24	0.04	0	0	0	0	0.04	0.63	
25	0.027	0	0	0	0	0.03	0.63	
26	0.20	0	0	0	0	0.20	1.80	
27	0	0	0.027	0	0	0.03	0.63	
28	0.027	0	0	0	0	0.03	0.63	
29	0	0	0	0.027	0	0.03	0.63	
30	0	0	0	0	0.027	0.03	0.63	
31	0	0.20	0.01	0	0	0.21	1.60	
32	0	0.20	0.01	0	0	0.21	1.60	
33	0	0.20	0.01	0	0	0.21	1.60	
34	0	0.20	0.01	0	0	0.21	1.60	

表における元素の含有量は平均化学組成であって、単位は質量%である。
表におけるめっき層の平均化学組成の残部は不純物である。
下線部は、本発明の範囲外であることを示す。

[0126]

[表3B]

No.	めっき層						Si
	元素群B						
	Ca	Y	La	Ge	Sr	ΣB	
35	0	0.20	0.01	0	0	0.21	1.60
36	0.10	0	0	0	0	0.10	0.80
37	0.13	0	0	0	0	0.13	1.20
38	0.10	0.01	0.01	0.01	0	0.13	3.00
39	0.26	0	0	0	0	0.26	3.40
40	0.25	0	0	0	0	0.25	3.00
41	0	0.10	0.10	0.10	0	0.30	2.30
42	0	0	0.10	0.10	0.10	0.30	2.30
43	0.13	0	0	0	0	0.13	3.00
44	0.10	0	0	0	0	0.10	0.60
45	0	0.05	0	0.05	0	0.10	0.51
46	0	0	0.10	0.13	0	0.23	1.20
47	0.30	0	0	0	0	0.30	1.51
48	0.03	0	0	0	0	0.03	0.26
49	0	0	0	0.10	0	0.10	1.60
50	0	0	0	0	0.13	0.13	1.60
51	0	0	0	0.10	0	0.10	1.60
52	0.20	0	0	0	0	0.20	0.50
53	0.05	0	0	0	0	0.05	0.30
54	0.20	0	0	0	0	0.20	0.50
55	0.50	0	0	0	0	0.50	0.50
56	0.20	0	0	0	0	0.20	1.60
57	0.10	0	0	0	0	0.10	2.40
58	0.50	0	0	0	0	0.50	3.00
59	0.10	0	0	0	0	0.10	0.90
60	0.10	0	0	0	0	0.10	0.90
61	0.10	0	0	0	0	0.10	0.60
62	0.20	0	0	0	0	0.20	0.90
63	0.30	0	0	0	0	0.30	0.80
64	0.30	0	0	0	0	0.30	0.60
65	0.30	0	0	0	0	0.30	0.60
66	0.30	0	0	0	0	0.30	0.60
67	0.30	0	0	0	0	0.30	0.60
68	0.30	0	0	0	0	0.30	0.60
69	<u>0.60</u>	0	0	0	0	<u>0.60</u>	0.90
70	<u>0.90</u>	0	0	0	0	<u>0.90</u>	0.90
71	0	<u>0.60</u>	0	0	0	<u>0.60</u>	0.90
72	0	0	<u>0.60</u>	0	0	<u>0.60</u>	0.90
73	0	0	0	<u>0.60</u>	0	<u>0.60</u>	0.90
74	0	0	0	0	<u>0.60</u>	<u>0.60</u>	0.90
75	0	0	0	0	0	<u>0</u>	0.90
76	0.20	0.20	0.20	0	0	<u>0.60</u>	0.90
77	0	0	0.20	0.20	0.20	<u>0.60</u>	0.90
78	0.20	0	0.20	0	0.20	<u>0.60</u>	0.90

表における元素の含有量は平均化学組成であって、単位は質量%である。
 表におけるめっき層の平均化学組成の残部は不純物である。
 下線部は、本発明の範囲外であることを示す。

[0127]

[表4A]

No.	めっき層												
	元素群C												
	Cr	Ti	Ni	Co	V	Nb	Zr	Mo	W	Ag	Cu	Mn	Fe
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0
2	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.2
3	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3
4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8
6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8
7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8
14	0	0	0.23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.3
15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.9
16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.9
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.9
18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.9
19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.9
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.9
21	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.9
22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.9
23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.9
24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.9
25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.9
26	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5
27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.1
28	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5
29	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.3
30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.3
31	0	0.10	0	0	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0.3
32	0	0.10	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0.3
33	0	0.10	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0	0.3
34	0	0.10	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0.3

表における元素の含有量は平均化学組成であって、単位は質量%である。
 表におけるめっき層の平均化学組成の残部は不純物である。
 下線部は、本発明の範囲外であることを示す。

[0128]

[表4B]

No.	めっき層												
	元素群C												
	Cr	Ti	Ni	Co	V	Nb	Zr	Mo	W	Ag	Cu	Mn	Fe
35	0	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0.3
36	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.7
37	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5
38	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
39	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3
40	0	0	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3
41	0	0	0	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3
42	0	0	0	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3
43	0	0	0.05	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3
44	0	0.23	0	0	0	0.10	0	0	0	0	0	0	1.3
45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.9
46	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5
47	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5
48	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.3
49	0.23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.10	0	0.4
50	0.23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.10	0	0.4
51	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.10	0.6
52	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6
53	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8
54	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8
55	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.7
56	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6
57	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5
58	0	0	0.20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.0
59	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8
60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6
61	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.9
62	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.7
63	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6
64	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.7
65	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.7
66	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.7
67	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.7
68	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.7
69	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3
70	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5
71	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3
72	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3
73	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3
74	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3
75	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3
76	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3
77	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3
78	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3

表における元素の含有量は平均化学組成であって、単位は質量%である。
 表におけるめっき層の平均化学組成の残部は不純物である。
 下線部は、本発明の範囲外であることを示す。

[0129]

[表5A]

No.	めっき層						
	元素群D				式1	式2	式3
	Sb	Pb	B	P	Mg/Si	Si/ Σ B	
1	0	0	0	0	10.0	6.0	60.0
2	0	0	0	0	19.8	3.0	59.5
3	0	0	0	0	5.1	5.1	26.1
4	0	0	0	0	10.0	3.2	31.9
5	0	0	0	0	10.0	3.2	31.9
6	0	0	0	0	10.0	3.2	31.9
7	0	0	0	0	10.0	3.2	31.9
8	0	0	0	0	10.0	3.2	31.9
9	0	0	0	0	10.0	3.2	31.9
10	0	0	0	0	10.0	3.2	31.9
11	0	0	0	0	10.0	3.2	31.9
12	0	0	0	0	10.0	3.2	31.9
13	0	0	0	0	10.0	3.2	31.9
14	0	0	0	0	19.8	5.7	113.6
15	0	0	0	0.1	19.8	15.8	312.5
16	0	0	0	0.1	19.8	15.8	312.5
17	0	0	0	0.1	19.8	15.8	312.5
18	0	0	0	0.1	19.8	15.8	312.5
19	0	0	0	0.1	19.8	15.8	312.5
20	0	0	0	0.1	19.8	15.8	312.5
21	0	0	0	0.1	19.8	15.8	312.5
22	0	0	0	0.1	19.8	15.8	312.5
23	0	0	0	0.1	19.8	15.8	312.5
24	0	0	0	0.1	19.8	15.8	312.5
25	0	0	0	0	19.8	23.3	<u>463.0</u>
26	0	0	0	0.5	8.2	9.0	74.0
27	0.1	0	0	0	15.9	23.3	370.4
28	0	0	0	0	11.1	23.3	259.3
29	0	0	0	0	8.1	23.3	188.9
30	0	0	0	0	8.1	23.3	188.9
31	0	0	0	0	3.5	7.6	26.7
32	0	0	0	0	3.4	7.6	26.2
33	0	0	0	0	3.5	7.6	26.7
34	0	0	0	0	3.5	7.6	26.7

表における元素の含有量は平均化学組成であって、単位は質量%である。
表におけるめっき層の平均化学組成の残部は不純物である。
下線部は、本発明の範囲外であることを示す。

[0130]

[表5B]

No.	めっき層						
	元素群D				式1	式2	式3
	Sb	Pb	B	P	Mg/Si	Si/ Σ B	
35	0	0	0	0	3.5	7.6	26.7
36	0	0	0	0	8.1	8.0	65.0
37	0	0	0	0	5.9	9.2	54.6
38	0	0	0.5	0	2.1	23.1	47.7
39	0	0	0	0	2.0	13.1	26.2
40	0	0	0	0	4.0	12.0	48.0
41	0	0	0	0	4.3	7.7	33.3
42	0	0	0	0	4.3	7.7	33.3
43	0	0	0	0	4.2	23.1	96.2
44	0	0.1	0	0	12.5	6.0	75.0
45	0	0	0	0	14.7	5.1	75.0
46	0	0	0	0	6.7	5.2	34.8
47	0	0	0	0	5.0	5.0	<u>25.3</u>
48	0	0.5	0	0	19.6	8.7	170.0
49	0	0	0.1	0	4.4	16.0	70.0
50	0	0	0.1	0	4.4	12.3	53.8
51	0.5	0	0	0	4.4	16.0	70.0
52	0	0	0	0	19.0	<u>2.5</u>	47.5
53	0	0	0	0	<u>20.0</u>	6.0	120.0
54	0	0	0	0	11.6	<u>2.5</u>	29.0
55	0	0	0	0	<u>24.0</u>	<u>1.0</u>	<u>24.0</u>
56	0	0	0	0	3.2	8.0	<u>25.5</u>
57	0	0	0	0	2.1	<u>24.0</u>	51.0
58	0.5	0	0	0.5	4.8	6.0	29.0
59	0	0	0	0	6.7	9.0	60.0
60	0	0	0	0	11.1	9.0	100.0
61	0	0	0	0	8.3	6.0	50.0
62	0	0	0	0	16.7	4.5	75.0
63	0	0	0	0	10.0	<u>2.7</u>	26.7
64	0	0	0	0	11.7	<u>2.0</u>	<u>23.3</u>
65	0	0	0	0	13.3	<u>2.0</u>	26.7
66	0	0	0	0	11.7	<u>2.0</u>	<u>23.3</u>
67	0	0	0	0	13.3	<u>2.0</u>	26.7
68	0	0	0	0	11.7	<u>2.0</u>	<u>23.3</u>
69	0	0	0	0	8.3	<u>1.5</u>	<u>12.5</u>
70	0	0	0	0	7.2	<u>1.0</u>	<u>7.2</u>
71	0	0	0	0	8.3	<u>1.5</u>	<u>12.5</u>
72	0	0	0	0	8.3	<u>1.5</u>	<u>12.5</u>
73	0	0	0	0	8.3	<u>1.5</u>	<u>12.5</u>
74	0	0	0	0	8.3	<u>1.5</u>	<u>12.5</u>
75	0	0	0	0	8.3	=	=
76	0	0	0	0	8.3	<u>1.5</u>	<u>12.5</u>
77	0	0	0	0	8.3	<u>1.5</u>	<u>12.5</u>
78	0	0	0	0	8.3	<u>1.5</u>	<u>12.5</u>

表における元素の含有量は平均化学組成であって、単位は質量%である。
 表におけるめっき層の平均化学組成の残部は不純物である。
 下線部は、本発明の範囲外であることを示す。

[0131]

[表6A]

No.	めっき層				評価			
	BG	式4	式9	式6	平面部 耐食性	犠牲 防食性	腐食外観 短期	腐食外観 長期
	採用値	R1	Si/ Σ A	R2				
1	27°	10.2	60.0	2.1	A	A	S	S
2	27°	2.8	21.0	2.1	A	A	AAA	A
3	27°	2.9	58.0	2.1	A	A	AAA	A
4	27°	3.9	6.4	2.1	AA	AAA	S	A
5	27°	2.6	6.4	2.1	A	A	A	A
6	27°	<u>2.0</u>	6.4	2.0	B	B	B	B
7	27°	<u>2.0</u>	6.4	2.1	B	B	B	B
8	27°	<u>2.0</u>	6.4	2.2	B	B	B	B
9	27°	<u>2.0</u>	6.4	2.1	B	B	B	B
10	27°	<u>2.0</u>	6.4	2.1	B	B	B	B
11	27°	2.7	6.4	2.2	A	A	A	A
12	27°	2.6	6.4	2.1	A	A	A	A
13	27°	<u>2.0</u>	6.4	2.1	B	B	B	B
14	27°	3.8	5.7	2.1	A	AAA	S	A
15	27°	2.6	4.5	2.2	AA	AAA	A	A
16	27°	2.6	4.5	2.1	A	A	A	A
17	27°	<u>2.1</u>	4.5	2.2	B	B	B	B
18	27°	<u>2.0</u>	4.5	2.2	B	B	B	B
19	27°	<u>2.2</u>	4.5	2.2	B	B	B	B
20	27°	<u>2.0</u>	4.5	2.2	B	B	B	B
21	27°	<u>2.0</u>	4.5	2.2	B	B	B	B
22	27°	2.7	4.5	2.2	A	A	A	A
23	27°	2.6	4.5	2.2	A	A	A	A
24	27°	<u>2.2</u>	4.5	2.2	B	B	B	B
25	27°	<u>2.0</u>	7.9	2.2	B	B	B	B
26	585	8.6	6.0	2.9	AA	AAA	S	AAA
27	27°	2.7	1.6	2.2	AA	A	AA	A
28	585	2.9	1.6	2.3	AA	A	AAA	A
29	27°	3.4	7.9	7.9	A	AA	S	A
30	27°	3.4	7.0	7.9	A	AA	S	A
31	585	2.9	14.5	5.3	AA	A	AAA	A
32	585	2.9	14.5	5.3	AA	A	AAA	A
33	585	2.9	14.5	5.3	AA	A	AAA	A
34	585	2.9	14.5	5.3	AA	A	AAA	A

下線部は、本発明の範囲外であることを示す。

[0132]

[表6B]

No.	めっき層				評価			
	BG 採用値	式4 R1	式9 Si/ΣA	式6 R2	平面部 耐食性	犠牲 防食性	腐食外観 短期	腐食外観 長期
35	585	2.9	14.5	5.3	AA	A	AAA	A
36	27°	10.9	8.0	10.3	A	AA	S	S
37	27°	3.6	12.0	11.0	A	A	S	A
38	27°	2.8	30.0	3.7	AA	A	AAA	A
39	27°	2.9	6.8	2.6	A	AAA	AAA	A
40	27°	3.0	30.0	2.8	AA	A	AAA	A
41	27°	3.2	-	4.9	AA	A	S	A
42	27°	3.2	-	4.9	AA	A	S	A
43	27°	2.9	5.0	2.6	AAA	AAA	AAA	A
44	585	8.0	6.0	2.2	AAA	AAA	S	AAA
45	27°	7.6	-	2.1	A	A	S	AAA
46	27°	4.5	12.0	2.3	A	A	S	AA
47	27°	<u>2.0</u>	6.0	2.3	B	B	B	B
48	27°	2.9	2.6	2.3	A	A	AAA	A
49	585	3.1	16.0	7.9	AAA	A	AAA	A
50	585	3.1	16.0	7.9	AAA	A	AAA	A
51	27°	3.2	16.0	2.1	AA	A	AAA	A
52	27°	<u>2.0</u>	10.0	2.2	B	B	B	B
53	27°	<u>2.1</u>	0.6	2.3	B	B	B	B
54	27°	<u>2.0</u>	-	2.1	B	B	B	B
55	27°	<u>2.1</u>	5.0	2.2	B	B	B	B
56	27°	<u>2.0</u>	1.8	2.1	B	B	B	B
57	27°	<u>2.0</u>	-	2.1	B	B	B	B
58	585	<u>2.2</u>	3.3	2.1	B	B	B	B
59	27°	<u>2.2</u>	4.5	2.1	B	B	B	B
60	27°	<u>2.1</u>	4.5	2.1	B	B	B	B
61	27°	<u>2.1</u>	3.0	2.1	B	B	B	B
62	27°	<u>2.0</u>	4.5	2.1	B	B	B	B
63	27°	<u>2.4</u>	0.8	2.1	B	B	B	B
64	27°	<u>2.0</u>	0.6	2.1	B	B	B	B
65	27°	<u>2.0</u>	0.6	2.3	B	B	B	B
66	27°	<u>2.0</u>	0.6	2.2	B	B	B	B
67	27°	<u>2.0</u>	0.6	2.1	B	B	B	B
68	27°	<u>2.0</u>	0.6	2.3	B	B	B	B
69	27°	<u>2.0</u>	4.5	2.1	B	B	B	B
70	27°	<u>2.0</u>	3.0	2.1	B	B	B	B
71	27°	<u>2.0</u>	4.5	2.1	B	B	B	B
72	27°	<u>2.0</u>	4.5	2.1	B	B	B	B
73	27°	<u>2.0</u>	4.5	2.1	B	B	B	B
74	27°	<u>2.0</u>	4.5	2.1	B	B	B	B
75	27°	<u>2.0</u>	4.5	2.1	B	B	B	B
76	27°	<u>2.0</u>	4.5	2.1	B	B	B	B
77	27°	<u>2.0</u>	4.5	2.1	B	B	B	B
78	27°	<u>2.0</u>	4.5	2.1	B	B	B	B

下線部は、本発明の範囲外であることを示す。

産業上の利用可能性

[0133] 本発明によれば、特に長期間に渡り外観変化の少ないZn系のめっき鋼材を提供できるため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

請求の範囲

- [請求項1] 鋼材表面に、めっき層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、
Zn : 50.00%超、
Al : 15.0%超30.0%未満、
Mg : 5.0%超15.0%未満、
Si : 0.25%以上3.50%未満、
Sn : 0%以上1.00%未満、
Bi : 0%以上1.00%未満、
In : 0%以上1.00%未満、
Ca : 0%以上0.60%未満、
Y : 0%以上0.60%未満、
La : 0%以上0.60%未満、
Ce : 0%以上0.60%未満、
Sr : 0%以上0.60%未満、
Cr : 0%以上0.25%未満、
Ti : 0%以上0.25%未満、
Ni : 0%以上0.25%未満、
Co : 0%以上0.25%未満、
V : 0%以上0.25%未満、
Nb : 0%以上0.25%未満、
Zr : 0%以上0.25%未満、
Mo : 0%以上0.25%未満、
W : 0%以上0.25%未満、
Ag : 0%以上0.25%未満、
Cu : 0%以上0.25%未満、
Mn : 0%以上0.25%未満、
Fe : 0%以上5.0%未満、

S b : 0%以上0.5%以下、

P b : 0%以上0.5%以下、

B : 0%以上0.5%以下、

P : 0%以上0.5%以下、

及び、不純物からなり、

S n、B i 及びI n からなる群から選択される少なくとも1種の合計量 (ΣA) が1.00%未満であり、

C a、Y、L a、C e 及びS r からなる群から選択される少なくとも1種の合計量 (ΣB) が0.02%以上0.60%未満であり、

M g の含有量、S i の含有量及び前記 ΣB が、下記式1～式3を満たし、

C u - K α 線を使用し、X線出力が40kV及び150mAである条件で測定した、前記めっき層表面のX線回折パターンにおいて、下記式4で定義される回折強度比R1が、下記式5を満たす、めっき鋼材。

$$2.0 \leq M g / S i < 20.0 \quad \dots \text{式1}$$

$$3.0 \leq S i / \Sigma B < 24.0 \quad \dots \text{式2}$$

$$26.0 \leq (S i / \Sigma B) \times (M g / S i) < 375.0 \quad \dots \text{式3}$$

$$R 1 = \{ I (16.18^\circ) + I (32.69^\circ) \} / I (27.0^\circ) \quad \dots \text{式4}$$

$$2.5 < R 1 \quad \dots \text{式5}$$

ただし、式1～式3におけるS i 及びM g は前記めっき層のS i 及びM g の平均組成（質量%）であり、式4におけるI (16.18°) は前記X線回折パターンの $2\theta = 16.18^\circ$ における回折強度（cps）であり、I (32.69°) は前記X線回折パターンの $2\theta = 32.69^\circ$ における回折強度（cps）であり、I (27.0°) は前記X線回折パターンの $2\theta = 27.0^\circ$ における回折強度（cps）である。なお、 $2\theta = 27.0^\circ$ において1000cps以上

の強度の回折ピークが現れる場合は、式4における $I(27.0^\circ)$ を、585 cps とする。

[請求項2]

Cu-K α 線を使用し、X線出力が40kV及び150mAである条件で測定した、前記めっき層表面のX線回折パターンにおいて、下記式6で定義される回折強度比R2が、下記式7を満たす、請求項1に記載のめっき鋼材。

$$R2 = \{I(24.24^\circ) + I(28.07^\circ)\} / I(27.0^\circ) \quad \dots \text{式6}$$

$$2.5 < R2 \quad \dots \text{式7}$$

ただし、式6における $I(24.24^\circ)$ は前記X線回折パターンの $2\theta = 24.24^\circ$ における回折強度 (cps) であり、 $I(28.07^\circ)$ は前記X線回折パターンの $2\theta = 28.07^\circ$ における回折強度 (cps) であり、 $I(27.0^\circ)$ は前記X線回折パターンの $2\theta = 27.0^\circ$ における回折強度 (cps) である。なお、 $2\theta = 27.0^\circ$ において1000 cps以上の強度の回折ピークが現れる場合は、式6における $I(27.0^\circ)$ を、585 cps とする。

[請求項3]

前記式4で定義される前記R1が下記式8を満たす、請求項1または請求項2に記載のめっき鋼材。

$$10 < R1 \quad \dots \text{式8}$$

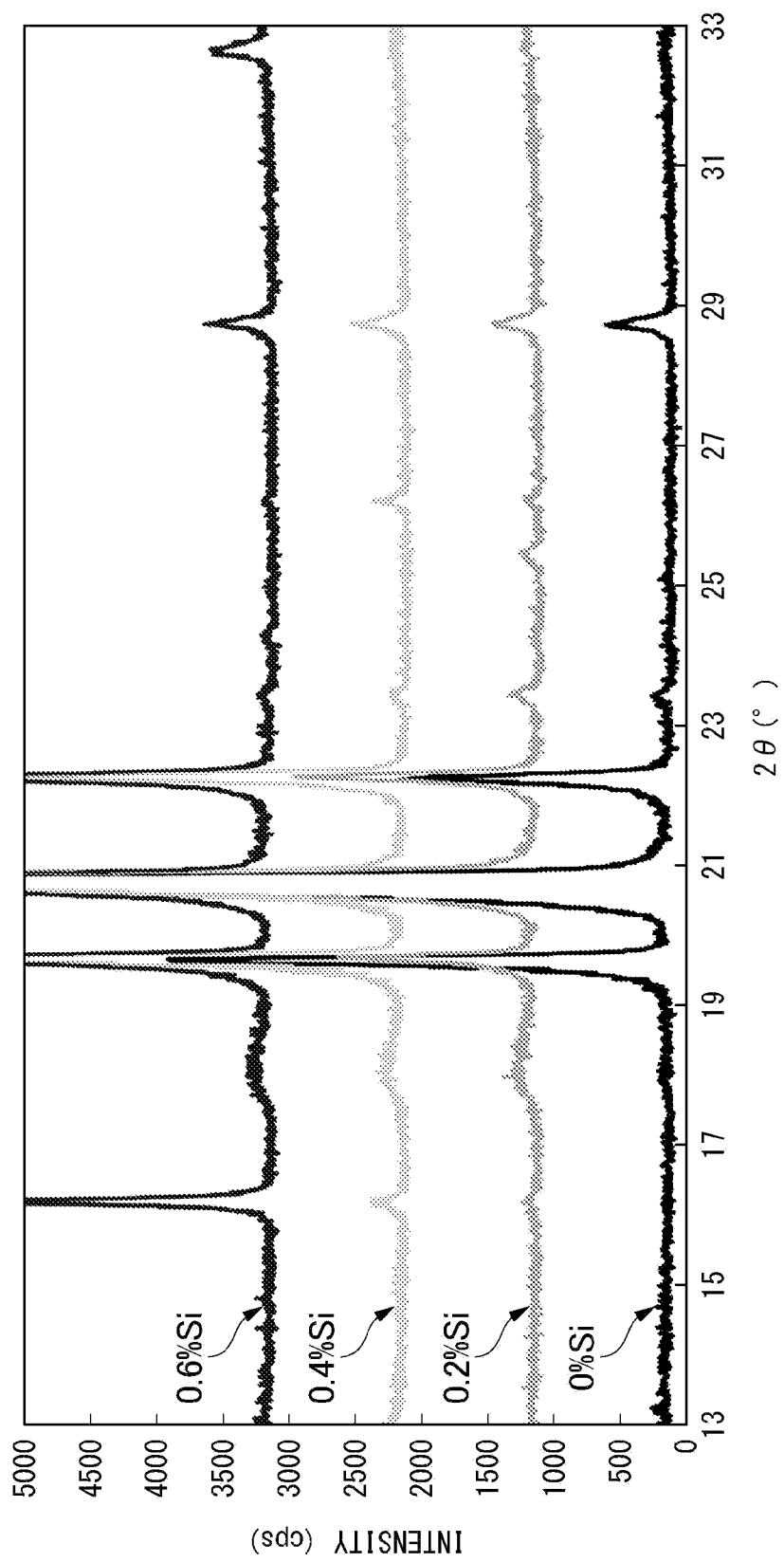
[請求項4]

下記式9を満たす、請求項1から請求項3の何れか一項に記載のめっき鋼材。

$$3.0 \leq S_i / \Sigma A < 50.0 \quad \dots \text{式9}$$

ただし、式9における S_i は前記めっき層の S_i の平均組成 (質量%) である。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/043848

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C23C 2/06(2006.01)i FI: C23C2/06		
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) C23C2/06		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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	JP 2021-004403 A (NIPPON STEEL CORP) 14 January 2021 (2021-01-14) paragraphs [0125]-[0160]	1-4
A	WO 2008/111688 A1 (NIPPON STEEL CORPORATION) 23 October 2008 (2008-10-23) p. 54, line 19 to p. 56, line 4, fig. 12-14	1-4
A	WO 2013/027827 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 28 February 2013 (2013-02-28) paragraphs [0176], [0197]-[0198]	1-4
<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 "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 24 January 2022		Date of mailing of the international search report 01 February 2022
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/JP2021/043848

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-004403	A	14 January 2021	(Family: none)	
WO	2008/111688	A1	23 October 2008	EP 2135968 A1	paragraphs [0304]-[0312], fig. 12-14
				JP 2008-255464 A	
				JP 2015-143399 A	
				US 2010/0018612 A1	
				CA 2681059 A	
				CN 101636517 A	
				AU 2008225398 A	
				RU 2009138051 A	
				TW 200907105 A	
				NZ 579535 A	
				MY 147024 A	
				BR PI0809237 A	
				ES 2713075 T	
				KR 10-2009-0108737 A	
WO	2013/027827	A1	28 February 2013	CN 103748253 A	
				KR 10-2014-0053277 A	
				KR 10-2015-0080014 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 FI: C23C2/06		
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 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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	JP 2021-004403 A（日本製鉄株式会社）14.01.2021（2021-01-14） [0125]-[0160]	1-4
A	WO 2008/111688 A1（新日本製鉄株式会社）23.10.2008（2008-10-23） 第54頁第19行目-第56頁第4行目，図12-14	1-4
A	WO 2013/027827 A1（新日鐵住金株式会社）28.02.2013（2013-02-28） [0176], [0197]-[0198]	1-4
<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、一般的な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 24.01.2022	国際調査報告の発送日 01.02.2022	
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） 池田 安希子 4E 4175 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/JP2021/043848

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-004403 A	14.01.2021	(ファミリーなし)	
WO 2008/111688 A1	23.10.2008	EP 2135968 A1 [0304]-[0312], 図12-14 JP 2008-255464 A JP 2015-143399 A US 2010/0018612 A1 CA 2681059 A CN 101636517 A AU 2008225398 A RU 2009138051 A TW 200907105 A NZ 579535 A MY 147024 A BR PI0809237 A ES 2713075 T KR 10-2009-0108737 A	
WO 2013/027827 A1	28.02.2013	CN 103748253 A KR 10-2014-0053277 A KR 10-2015-0080014 A	