

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7606153号
(P7606153)

(45)発行日 令和6年12月25日(2024.12.25)

(24)登録日 令和6年12月17日(2024.12.17)

(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 2 C 18/00 (2006.01)	C 2 2 C 18/00
C 2 2 C 18/04 (2006.01)	C 2 2 C 18/04
C 2 3 C 2/02 (2006.01)	C 2 3 C 2/02
C 2 3 C 2/26 (2006.01)	C 2 3 C 2/26

請求項の数 10 (全20頁)

(21)出願番号 特願2024-545095(P2024-545095)	(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6年4月11日(2024.4.11)	
(86)国際出願番号 PCT/JP2024/014682	
審査請求日 令和6年7月30日(2024.7.30)	(74)代理人 100149548 弁理士 松沼 泰史
(31)優先権主張番号 特願2023-64064(P2023-64064)	(74)代理人 100140774 弁理士 大浪 一徳
(32)優先日 令和5年4月11日(2023.4.11)	(74)代理人 100134359 弁理士 勝俣 智夫
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(74)代理人 100188592 弁理士 山口 洋
早期審査対象出願	(74)代理人 100217249 弁理士 堀田 耕一郎
	(74)代理人 100221279 弁理士 山口 健吾

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、
前記鋼材の上のめっき層と、を備え、
前記めっき層の化学組成が、質量%で、
A l : 6 . 0 ~ 3 0 . 0 %、
M g : 3 . 0 ~ 1 5 . 0 %、
F e : 0 . 0 1 ~ 1 5 . 0 0 %、
S i : 0 ~ 2 . 0 %、
C a : 0 ~ 2 . 0 0 %を含有し、
S b : 0 ~ 0 . 5 0 %、P b : 0 ~ 0 . 5 0 %、C u : 0 ~ 1 . 0 0 %、S n : 0 ~ 1 . 0 0 %、
T i : 0 ~ 1 . 0 0 %、C r : 0 ~ 1 . 0 0 %、N b : 0 ~ 1 . 0 0 %、Z r : 0 ~ 1 . 0 0 %、
N i : 0 ~ 1 . 0 0 0 %、M n : 0 ~ 1 . 0 0 %、M o : 0 ~ 1 . 0 0 %、
A g : 0 ~ 1 . 0 0 %、L i : 0 ~ 1 . 0 0 %、L a : 0 ~ 1 . 0 0 0 %、C e : 0 ~ 1 . 0 0 0 %、
B : 0 ~ 0 . 5 0 0 %、Y : 0 ~ 0 . 5 0 %、P : 0 ~ 0 . 5 0 %、S r : 0 ~ 0 . 5 0 %、
C o : 0 ~ 0 . 5 0 0 %、B i : 0 ~ 0 . 5 0 0 %、I n : 0 ~ 0 . 5 0 %、
V : 0 ~ 0 . 5 0 0 %、W : 0 ~ 0 . 5 0 %の元素群のうちの1種または2種以上の元素を含有するとともに、これらの元素の合計が0 ~ 5 . 0 %とされ、
残部：Z n及び不純物からなり、

前記めっき層のX線回折測定結果から得られる回折強度が、下記式(1)を満足する、

めっき鋼材。

$$0.5 \quad I(002)_{Zn} / \{ I(100)_{Zn} + I(101)_{Zn} \} \quad 25.0 \quad \dots (1)$$

ただし、式(1)における $I(002)_{Zn}$ は $-Zn$ 相の(002)の回折強度であり、 $I(100)_{Zn}$ は $-Zn$ 相の(100)の回折強度であり、 $I(101)_{Zn}$ は $-Zn$ 相の(101)の回折強度である。

【請求項2】

前記めっき層のAlおよびMgがそれぞれ、Al：10.0～25.0%、Mg：4.5～15.0%である、請求項1に記載のめっき鋼材。

【請求項3】

前記めっき層のAlおよびMgがそれぞれ、Al：15.0～22.0%、Mg：5.5～15.0%である、請求項1に記載のめっき鋼材。

【請求項4】

前記めっき層のX線回折測定結果から得られる回折強度が、下記式(2)を満足する、請求項1乃至請求項3の何れか一項に記載のめっき鋼材。

$$1.5 \quad I(002)_{Zn} / \{ I(100)_{Zn} + I(101)_{Zn} \} \quad 25.0 \quad \dots (2)$$

【請求項5】

前記めっき層を平面視した場合の表面組織に含まれる〔 \quad / MgZn₂共晶組織〕の面積率が5～70%である、請求項1乃至請求項3の何れか一項に記載のめっき鋼材。

【請求項6】

前記めっき層を平面視した場合の表面組織に含まれる〔 \quad / MgZn₂共晶組織〕の面積率が5～70%である、請求項4に記載のめっき鋼材。

【請求項7】

前記めっき層を平面視した場合の表面組織に含まれる〔 \quad / MgZn₂共晶組織〕の面積率が10～70%である、請求項1乃至請求項3の何れか一項に記載のめっき鋼材。

【請求項8】

前記めっき層を平面視した場合の表面組織に含まれる〔 \quad / MgZn₂共晶組織〕の面積率が10～70%である、請求項4に記載のめっき鋼材。

【請求項9】

前記めっき層のSnが、質量%で、Sn：0.05～0.50%であり、
前記めっき層のX線回折測定結果によってMg₂Sn相が検出される、請求項1乃至請求項3の何れか一項に記載のめっき鋼材。

【請求項10】

LaまたはCeのうちの1種または2種を合計で0.005～0.500%含有する、請求項1乃至請求項3の何れか一項に記載のめっき鋼材。

【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、2023年4月11日に、日本に出願された特願2023-064064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】

Al及びMgを含有するZnめっき層が表面に形成された鋼材(Zn-Al-Mg系めっき鋼材)は、優れた耐食性を有する。そのため、例えば建材などの耐食性を求められる構造部材の材料として、Zn-Al-Mg系めっき鋼材は幅広く用いられている。

【0003】

例えば特許文献1には、鋼板と、鋼板の表面に形成されためっき層と、を備え、めっき層は、平均組成で、Al：0～90質量%、Mg：0～10質量%を含有し、残部がZn

10

20

30

40

50

および不純物を含み、めっき層に、所定の形状となるように配置されたパターン部と、非パターン部とが形成され、パターン部及び非パターン部は、それぞれ、第1領域、第2領域のうちの1種または2種を含み、パターン部における第1領域の面積率と、非パターン部における第1領域の面積率との差の絶対値が、30%以上であり、第1領域は、配向率が3.5以上の領域であり、第2領域は、配向率が3.5未満の領域であるめっき鋼板が記載されている。

【0004】

特許文献2には、鋼板と、4質量%以上22質量%以下のAlと、1質量%以上5質量%以下のMgとを含有し、残部がZn及び不可避免的な不純物を含むめっき層とを備え、めっき層の表面に平行なめっき層の断面における、Al相の(200)面のX線回折強度I(200)とAl相の(111)面のX線回折強度I(111)との比である回折強度比I(200)/I(111)が、0.8以上であるZn-Al-Mg系めっき鋼板が記載されている。

10

【0005】

ところで、めっき鋼材が置かれる環境はさまざまであり、火山性ガスが発生する地域や工業地帯などでは、大気中のSO_xガスが雨水に溶け込んで酸性雨となり、めっき鋼材の耐食性に影響を及ぼす場合がある。しかし、先行技術において、酸性環境耐食性を向上することについては、あまり検討されていない。

【0006】

特許文献1は、Zn相の(0002)面の回折ピーク強度I₀₀₀₂と(10-11)面の回折ピーク強度I₁₀₋₁₁との強度比が3.5以上の領域を第1領域とし、強度比が3.5未満の領域を第2領域とした場合に、パターン部における第1領域の面積率と非パターン部における第1領域の面積率との差を30%以上とすることで、めっき層の表面に文字やデザイン等を意図的に現すことができるとしているが、酸性環境耐食性は検討されていない。

20

【0007】

特許文献2では、めっき層中のAl相の方位を制御することで、めっき層の外観を、キメが細かく、かつ平滑な光沢部が多い梨肌の外観としているが、酸性環境耐食性は検討されていない。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0008】

【文献】日本国特開2021-85086号公報

【文献】国際公開第2011/001662号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、犠牲防食性および酸性環境耐食性に優れた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】

40

【0010】

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] 鋼材と、

前記鋼材の上のめっき層と、を備え、

前記めっき層の化学組成が、質量%で、

Al: 6.0 ~ 30.0%、

Mg: 3.0 ~ 15.0%、

Fe: 0.01 ~ 15.00%、

Si: 0 ~ 2.0%、

Ca: 0 ~ 2.00%を含有し、

50

Sb : 0 ~ 0 . 5 0 %、Pb : 0 ~ 0 . 5 0 %、Cu : 0 ~ 1 . 0 0 %、Sn : 0 ~ 1 . 0 0 %、Ti : 0 ~ 1 . 0 0 %、Cr : 0 ~ 1 . 0 0 %、Nb : 0 ~ 1 . 0 0 %、Zr : 0 ~ 1 . 0 0 %、Ni : 0 ~ 1 . 0 0 0 %、Mn : 0 ~ 1 . 0 0 %、Mo : 0 ~ 1 . 0 0 %、Ag : 0 ~ 1 . 0 0 %、Li : 0 ~ 1 . 0 0 %、La : 0 ~ 1 . 0 0 0 %、Ce : 0 ~ 1 . 0 0 0 %、B : 0 ~ 0 . 5 0 0 %、Y : 0 ~ 0 . 5 0 %、P : 0 ~ 0 . 5 0 %、Sr : 0 ~ 0 . 5 0 %、Co : 0 ~ 0 . 5 0 0 %、Bi : 0 ~ 0 . 5 0 0 %、In : 0 ~ 0 . 5 0 %、V : 0 ~ 0 . 5 0 0 %、W : 0 ~ 0 . 5 0 %の元素群のうちの1種または2種以上の元素を含有するとともに、これらの元素の合計が0 ~ 5 . 0 %とされ、
残部 : Zn及び不純物からなり、

前記めっき層のX線回折測定結果から得られる回折強度が、下記式(1)を満足する、めっき鋼材。

$$0.5 \quad I(002)_{Zn} / \{ I(100)_{Zn} + I(101)_{Zn} \} \quad 25.0 \quad \dots (1)$$

ただし、式(1)における $I(002)_{Zn}$ は - Zn相の(002)の回折強度であり、 $I(100)_{Zn}$ は - Zn相の(100)の回折強度であり、 $I(101)_{Zn}$ は - Zn相の(101)の回折強度である。

[2] 前記めっき層のAlおよびMgがそれぞれ、Al : 10.0 ~ 25.0 %、Mg : 4.5 ~ 15.0 %である、[1]に記載のめっき鋼材。

[3] 前記めっき層のAlおよびMgがそれぞれ、Al : 15.0 ~ 22.0 %、Mg : 5.5 ~ 15.0 %である、[1]又は[2]に記載のめっき鋼材。

[4] 前記めっき層のX線回折測定結果から得られる回折強度が、下記式(2)を満足する、[1]乃至[3]の何れか一項に記載のめっき鋼材。

$$1.5 \quad I(002)_{Zn} / \{ I(100)_{Zn} + I(101)_{Zn} \} \quad 25.0 \quad \dots (2)$$

[5] 前記めっき層を平面視した場合の表面組織に含まれる [/ Mg Zn₂ 共晶組織] の面積率が5 ~ 70 %である、[1]乃至[4]の何れか一項に記載のめっき鋼材。

[6] 前記めっき層を平面視した場合の表面組織に含まれる [/ Mg Zn₂ 共晶組織] の面積率が10 ~ 70 %である、[1]乃至[5]の何れか一項に記載のめっき鋼材。

[7] 前記めっき層のSnが、質量%で、Sn : 0.05 ~ 0.50 %であり、

前記めっき層のX線回折測定結果によってMg₂Sn相が検出される、[1]乃至[6]の何れか一項に記載のめっき鋼材。

[8] LaまたはCeのうちの1種または2種を合計で0.005 ~ 0.500 %含有する、[1]乃至[7]の何れか一項に記載のめっき鋼材。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、酸性環境耐食性に優れためっき鋼材を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の実施形態であるめっき鋼材の断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

めっき鋼材の酸性環境耐食性は、酸性雨等の酸性環境に対する耐食性に優れためっき層を鋼材表面に形成する必要がある。めっき層の酸性環境耐食性を向上させるためには、酸性環境においてもめっき層を構成する元素が溶出しにくいことが求められる。

【0014】

そこで、本発明者らが、Al及びMgを含有するZnめっき層の酸性環境耐食性を向上させるために鋭意検討した。めっき層に含まれる - Zn相は六方晶の結晶構造をとり、そこには様々な結晶方位面が含まれる。これら結晶方位面の耐食性は全ての方位面において一様ではない。例えば、 - Zn相の(002)面は、Znの原子密度が比較的高い稠密な結晶方位面であるため、Zn自体が比較的溶けにくく、Zn自体の耐食性は比較的高

10

20

30

40

50

いと考えられる。一方、 β -Zn相の(100)面は、Znの原子密度が(002)面よりも低い結晶方位面であるため、Zn自体が比較的溶けやすく、Zn自体の耐食性は低いものの、Znの腐食に伴って生成する腐食生成物によって地鉄が防食されるので、地鉄に対する犠牲防食性は高いと考えられる。従って、めっき層の表面と平行に β -Zn相の(002)面を配向させれば、Al及びMgを含有するZnめっき層の酸性環境耐食性を向上できると考えた。

【0015】

そこで、本発明者らは、めっき層に含まれる β -Zn相の(002)面をめっき層の表面と平行に配向させることを試みた。Al及びMgを含有するZnめっき層は、熔融状態から凝固する際、最初に β 相が晶出し、次いでMgZn₂相や β -Zn相が晶出し、更には、 β 相、MgZn₂相および β -Zn相を含む三元共晶組織が生成する。三元共晶組織の生成開始の目安となる三元共晶温度は、概ね、めっき層の化学組成に基づき予想可能であるところ、予想される三元共晶温度よりも低温で共晶反応を生じさせると、三元共晶組織中の β -Zn相の(002)面が、めっき層の表面と平行に配向することを見出した。具体的には、めっき浴に鋼材を浸入させる際の浸入温度と、めっき浴から鋼材を引き上げた後の冷却条件とを調整することで、予想される三元共晶温度よりも低温で共晶反応を発生させて、 β -Zn相の(002)面をめっき層の表面と平行に配向できることを見出した。

10

【0016】

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。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、を備え、めっき層の化学組成が、質量%で、Al:6.0~30.0%、Mg:3.0~15.0%、Fe:0.01~15.00%、Si:0~2.0%、Ca:0~2.00%を含有し、Sb:0~0.50%、Pb:0~0.50%、Cu:0~1.00%、Sn:0~1.00%、Ti:0~1.00%、Cr:0~1.00%、Nb:0~1.00%、Zr:0~1.00%、Ni:0~1.000%、Mn:0~1.00%、Mo:0~1.00%、Ag:0~1.00%、Li:0~1.00%、La:0~1.000%、Ce:0~1.000%、B:0~0.500%、Y:0~0.50%、P:0~0.50%、Sr:0~0.50%、Co:0~0.500%、Bi:0~0.500%、In:0~0.50%、V:0~0.500%、W:0~0.50%の元素群のうち1種または2種以上の元素を含有するとともに、これらの元素の合計が0~5.0%とされ、残部:Zn及び不純物からなり、めっき層のX線回折測定結果から得られる回折強度が、下記式(1)を満足する、めっき鋼材である。ここでいう鋼材の表面とは、めっき層と鋼材との界面のことである。

20

【0017】

$$0.5 \leq I(002)_{Zn} / \{ I(100)_{Zn} + I(101)_{Zn} \} \leq 25.0 \quad \dots (1)$$

【0018】

ただし、式(1)における $I(002)_{Zn}$ は β -Zn相の(002)の回折強度であり、 $I(100)_{Zn}$ は β -Zn相の(100)の回折強度であり、 $I(101)_{Zn}$ は β -Zn相の(101)の回折強度である。

40

【0019】

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。化学組成の元素の含有量は、元素濃度(例えば、Zn濃度、Mg濃度等)と表記することがある。「酸性環境耐食性」とは、酸性環境において、めっき層(具体的にはZn-Al-Mg合金層)が腐食し難い性質をいう。「平面部耐食性」とは、めっき層(具体的にはZn-Al-Mg合金層)自体の腐食し難い性質をいう。「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部、加工時のめっき層割れ部、およびめっき層の剥離により、鋼材が露出する箇所)での鋼材の腐食を抑制する性質をいう。また、「めっき層」とは、いわゆる溶融めっき処理によって製造されためっき皮膜を意味する。

【0020】

50

図 1 に示すように、本実施形態に係るめっき鋼材 1 は、鋼材 1 1 を有する。鋼材 1 1 の形状には、特に制限はない、鋼材 1 1 の一例は鋼板である。また、鋼材 1 1 は例えば、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）、家電部材（エアコンの室外機の筐体等）、自動車部品（足回り部材等）などの、成形加工された素地鋼材であってもよい。成形加工は、例えば、プレス加工、ロールフォーミング、曲げ加工などの種々の塑性加工手法である。

【 0 0 2 1 】

鋼材 1 1 の材質には、特に制限はない。鋼材 1 1 は、例えば、一般鋼、A 1 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）などの各種の鋼材とすることができる。鋼材 1 1 を、J I S G 3 3 0 2 : 2 0 1 0 に記載されている熱延鋼板、熱延鋼帯、冷延鋼板、及び冷延鋼帯などとしてもよい。鋼板の製造方法（熱間圧延方法、酸洗方法、冷延方法等）、及びその具体的な製造条件等についても、特に制限されない。

10

【 0 0 2 2 】

また、めっき原板となる鋼材 1 1 は、鋼材 1 1 の表面にプレめっきされたプレめっき鋼材であってもよい。プレめっき鋼材の例は、鋼材 1 1 上に Ni めっきを有する Ni プレめっき鋼材を例示できる。プレめっき鋼材は、例えば、電解処理または置換めっきによって得られる。電解処理は、種々のプレめっき成分の金属イオンを含む硫酸浴又は塩化物浴に、素地鋼材を浸漬して電解処理することにより実施される。置換めっきは、種々のプレめっき成分の金属イオンを含み、硫酸で pH 調整した水溶液に、素地鋼材を浸漬して、金属を置換析出させることにより実施される。

20

【 0 0 2 3 】

本実施形態に係るめっき鋼材 1 は、鋼材 1 1 の上にめっき層 1 2 を有する。本実施形態に係るめっき鋼材 1 のめっき層 1 2 は、後述する化学組成に起因して、主に Zn - Al - Mg 合金層から構成される。また、本実施形態に係るめっき鋼材 1 のめっき層 1 2 は、鋼材 1 1 と Zn - Al - Mg 合金層との間に Fe - Al 系界面合金層を含んでもよい。つまり、めっき層 1 2 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 Fe - Al 系界面合金層とを含む積層構造であってもよい。また、Fe - Al 系界面合金層には Ni が含まれていてもよい。

30

【 0 0 2 4 】

本実施形態に係るめっき層の化学組成は、Zn と、その他の合金元素とから構成される。めっき層の化学組成について、以下に詳細に説明する。なお、濃度の下限値が 0 % である元素は、本実施形態に係るめっき鋼材の課題を解決するために必須ではないが、特性の向上などを目的としてめっき層に含まれることが許容される任意元素である。

【 0 0 2 5 】

< Al : 6 . 0 ~ 3 0 . 0 % >

Al は、Zn との固溶体である 相を形成し、平面部耐食性、酸性環境耐食性および犠牲防食性の向上に寄与する。従って、Al 濃度は 6 . 0 % 以上とする。Al 濃度を 1 0 . 0 % 以上、1 2 . 0 % 以上、又は 1 5 . 0 % 以上としてもよい。一方、Al が過剰である場合、Mg 濃度および Zn 濃度が相対的に低下して、犠牲防食性が劣化する。よって、Al 濃度は 3 0 . 0 % 以下とする。Al 濃度を 2 8 . 0 % 以下、2 5 . 0 % 以下、2 2 . 0 % 以下、または 2 0 . 0 % 以下としてもよい。

40

【 0 0 2 6 】

< Mg : 3 . 0 ~ 1 5 . 0 % >

Mg は、平面部耐食性、酸性環境耐食性および犠牲防食性を確保するために必須の元素である。従って、Mg 濃度は、3 . 0 % 以上とする。Mg 濃度を 4 . 5 % 以上、5 . 5 % 以上または 6 . 0 % 以上としてもよい。一方、Mg 濃度が過剰であると、加工性、特にパウダリング性が劣化し、更に平面部耐食性が劣化する場合がある。よって、Mg 濃度は 1 5 . 0 % 以下とする。Mg 濃度を 1 2 . 0 % 以下、1 0 . 0 % 以下、8 . 0 % 以下としてもよい。

50

【 0 0 2 7 】

< F e : 0 . 0 1 % ~ 1 5 . 0 0 % >

F e がめっき層に 0 . 0 1 % 以上含有されてもよい。F e 濃度が 1 5 . 0 0 % 以下であれば、めっき層の性能に悪影響がないことが確認されている。F e 濃度を例えば 0 . 0 5 % 以上、0 . 1 0 % 以上、0 . 5 0 % 以上、又は 1 . 0 0 % 以上としてもよい。F e 濃度を例えば 1 0 . 0 0 % 以下、5 . 0 0 % 以下、2 . 0 0 % 以下または 1 . 0 0 % 以下としてもよい。F e は、鋼材から混入する可能性があるため、F e 濃度は 0 . 0 5 % 以上でもよい。

【 0 0 2 8 】

< S i : 0 % ~ 2 . 0 % >

S i 濃度は 0 % であってもよい。一方、S i は、平面部耐食性および酸性環境耐食性の向上に寄与する。従って、S i 濃度を 0 . 0 5 % 以上、0 . 1 % 以上、0 . 2 % 以上、又は 0 . 5 % 以上としてもよい。一方、S i 濃度が過剰であると、平面部耐食性、酸性環境耐食性および犠牲防食性が劣化する。従って、S i 濃度は 2 . 0 % 以下とする。S i 濃度を 1 . 5 % 以下、1 . 0 % 以下、又は 0 . 5 % 以下としてもよい。

10

【 0 0 2 9 】

< C a : 0 % ~ 2 . 0 0 % >

C a 濃度は 0 % であってもよい。一方、C a は、平面部耐食性および酸性環境耐食性を付与するのに最適な M g 溶出量を調整することができる元素である。従って、C a 濃度は 0 . 0 5 % 以上、0 . 1 0 % 以上、又は 0 . 5 0 % 以上であってもよい。一方、C a 濃度が過剰であると、平面部耐食性及び加工性が劣化する。従って、C a 濃度は 2 . 0 0 % 以下とする。C a 濃度を 1 . 0 0 % 以下、0 . 5 0 % 以下、又は 0 . 1 0 % 以下としてもよい。

20

【 0 0 3 0 】

更に、本実施形態に係るめっき層には、S b : 0 ~ 0 . 5 0 %、P b : 0 ~ 0 . 5 0 %、C u : 0 ~ 1 . 0 0 %、S n : 0 ~ 1 . 0 0 %、T i : 0 ~ 1 . 0 0 %、C r : 0 ~ 1 . 0 0 %、N b : 0 ~ 1 . 0 0 %、Z r : 0 ~ 1 . 0 0 %、N i : 0 ~ 1 . 0 0 0 %、M n : 0 ~ 1 . 0 0 %、M o : 0 ~ 1 . 0 0 %、A g : 0 ~ 1 . 0 0 %、L i : 0 ~ 1 . 0 0 0 %、L a : 0 ~ 1 . 0 0 0 %、C e : 0 ~ 1 . 0 0 0 %、B : 0 ~ 0 . 5 0 0 %、Y : 0 ~ 0 . 5 0 %、P : 0 ~ 0 . 5 0 %、S r : 0 ~ 0 . 5 0 %、C o : 0 ~ 0 . 5 0 0 %、B i : 0 ~ 0 . 5 0 0 %、I n : 0 ~ 0 . 5 0 %、V : 0 ~ 0 . 5 0 0 %、W : 0 ~ 0 . 5 0 % の元素群のうち 1 種または 2 種以上の元素が含有されてもよい。これらの元素の合計は 0 ~ 5 . 0 % とされる。合計が 5 . 0 % を超えると、平面耐食性、耐赤錆性および地鉄防食性が低下する可能性がある。また、これらの元素は任意添加元素であるので、合計量は 0 % でもよい。

30

【 0 0 3 1 】

< S b、P b : それぞれ 0 ~ 0 . 5 0 % >

S b、P b の濃度は 0 % でもよい。一方、S b、P b は、犠牲防食性の向上に寄与する。従って、S b、P b それぞれの濃度を 0 . 0 5 % 以上、0 . 1 0 % 以上、又は 0 . 1 5 % 以上としてもよい。一方、S b、P b の濃度が過剰であると、平面部耐食性が劣化する。従って、S b、P b それぞれの濃度は 0 . 5 0 % 以下とする。S b、P b それぞれの濃度を 0 . 4 0 % 以下、0 . 3 0 % 以下、又は 0 . 2 5 % 以下としてもよい。

40

【 0 0 3 2 】

< C u、T i、C r、N b、Z r、M n、M o、A g および L i : それぞれ 0 ~ 1 . 0 0 % >

C u、T i、C r、N b、Z r、M n、M o、A g および L i の濃度はそれぞれ 0 % でもよい。一方、これらは犠牲防食性の向上に寄与する。従って、C u、T i、C r、N b、Z r、M n、M o、A g および L i それぞれの濃度を 0 . 0 5 % 以上、0 . 0 8 % 以上、又は 0 . 1 0 % 以上としてもよい。一方、C u、T i、C r、N b、Z r、M n、M o、A g および L i の濃度が過剰であると、平面部耐食性が劣化する。従って、C u、T i

50

、Cr、Nb、Zr、Mn、Mo、AgおよびLiそれぞれの濃度は、1.00%以下とする。Cu、Ti、Cr、Nb、Zr、Mn、Mo、AgおよびLiそれぞれの濃度を0.80%以下、0.70%以下、又は0.60%以下としてもよい。

【0033】

<Ni: 0 ~ 1.000% >

Niの濃度は0%でもよい。一方、これらは犠牲防食性の向上に寄与する。従って、Niの濃度を0.050%以上、0.080%以上、又は0.100%以上としてもよい。一方、Niの濃度が過剰であると、平面部耐食性が劣化する。従って、Niの濃度は、1.000%以下とする。Niの濃度を0.800%以下、0.700%以下、又は0.600%以下としてもよい。

10

【0034】

<Sn: 0 ~ 1.00% >

Sn濃度は0%であってもよい。一方、Snは、Mgと金属間化合物を形成し、めっき層の犠牲防食性を向上させる元素である。従って、Sn濃度を0.01%以上、0.05%以上、0.10%以上としてもよい。ただし、Sn濃度が過剰であると、平面耐食性が劣化する。従って、Sn濃度は1.00%以下とする。Sn濃度を0.50%以下、0.30%以下、又は0.20%以下としてもよい。

【0035】

<La、Ce: それぞれ0 ~ 1.000% >

LaおよびCeそれぞれの濃度は0%でもよい。一方、LaおよびCeは、犠牲防食性の向上に寄与する。従って、LaおよびCeの濃度それぞれを0.100%以上、0.150%以上、又は0.200%以上としてもよい。一方、LaおよびCeの濃度が過剰であると、平面部耐食性が劣化する。従って、LaおよびCeの濃度それぞれを、1.000%以下とする。LaおよびCeの濃度それぞれを0.500%以下としてもよい。また、LaおよびCeのうちの1種または2種の合計を0.010 ~ 0.500%としてもよい。

20

【0036】

<B: 0 ~ 0.500% >

Bの濃度は0%でもよい。一方、Bは、犠牲防食性の向上に寄与する。従って、Bの濃度を0.100%以上、0.150%以上、又は0.200%以上としてもよい。一方、Bの濃度が過剰であると、平面部耐食性が劣化する。従って、Bの濃度を、0.500%以下とする。Bの濃度を0.400%以下、0.300%以下としてもよい。

30

【0037】

<Y、PおよびSr: それぞれ0 ~ 0.50% >

Y、PおよびSrそれぞれの濃度は0%でもよい。一方、Y、PおよびSrは、犠牲防食性の向上に寄与する。従って、Y、PおよびSrの濃度それぞれを0.10%以上、0.15%以上、又は0.20%以上としてもよい。一方、Y、PおよびSrの濃度が過剰であると、平面部耐食性が劣化する。従って、Y、PおよびSrの濃度それぞれを、0.50%以下とする。Y、PおよびSrの濃度それぞれを0.40%以下、0.30%以下としてもよい。

40

【0038】

<Co、Bi、V: それぞれ0 ~ 0.500% >

Co、Bi、Vそれぞれの濃度は0%でもよい。一方、Co、Bi、Vは、犠牲防食性の向上に寄与する。従って、Co、Bi、Vの濃度それぞれを0.100%以上、0.150%以上、又は0.200%以上としてもよい。一方、Co、Bi、Vの濃度が過剰であると、平面部耐食性が劣化する。従って、Co、Bi、Vの濃度それぞれを、0.500%以下とする。Co、Bi、Vの濃度それぞれを0.400%以下、0.300%以下としてもよい。

【0039】

<In、W: それぞれ0 ~ 0.50% >

50

I n、Wそれぞれの濃度は0%でもよい。一方、I n、Wは、犠牲防食性の向上に寄与する。従って、I n、Wの濃度それぞれを0.10%以上、0.15%以上、又は0.20%以上としてもよい。一方、I n、Wの濃度が過剰であると、平面部耐食性が劣化する。従って、I n、Wの濃度それぞれを、0.50%以下とする。I n、Wの濃度それぞれを0.40%以下、0.30%以下としてもよい。

【0040】

<残部：Z n及び不純物>

本実施形態に係るめっき層の成分の残部は、Z n及び不純物である。Z nは、平面部耐食性、酸性環境耐食性および犠牲防食性をめっき層にもたらす元素である。本実施形態において不純物とは、製造環境等から混入されるもの、及び、本実施形態に係るめっき鋼材の特性に悪影響を与えない範囲で許容されるものを意味する。例えば、めっき層には、素地鋼材とめっき浴との相互の原子拡散によって、不純物として、F e以外の成分も微量混入することがある。

10

【0041】

めっき層の化学成分は、次の方法により測定する。例えば、30mm×30mmのサイズにめっき鋼材を切断し、測定用試料を得る。次に、鋼材の腐食を抑制するインヒビター（朝日化学工業社製、イビット710K）0.06質量%を加えた10%塩酸水溶液を用いて、測定用試料の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I C P分析する。これにより、めっき層の化学組成を得ることができる。なお、めっき鋼材の切断に際し、めっき鋼材の端部、溶接部を避けることが好ましい。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。例えば、10体積%のH C lがある。なお、上述の手段により化学組成の測定を3回行い、それらの平均をめっき層の化学組成とする。

20

【0042】

次に、めっき層の金属組織について説明する。

【0043】

めっき層には、相およびM g Z n₂相が含有される。相は、微細なA l相と微細なZ n相とを含有する相である。相およびM g Z n₂相はその一部がラメラ状の二元共晶組織（〔相/M g Z n₂の共晶組織〕）を形成する場合がある。〔相/M g Z n₂の共晶組織〕が含まれると、めっき層の平面部耐食性がより向上する。ただし、相およびM g Z n₂相が過剰に析出することによってめっき層中に〔相/M g Z n₂の共晶組織〕が多く含まれるようになると、- Z n相の割合が相対的に少なくなり、耐赤錆性および地鉄防食性が低下する。よって〔相/M g Z n₂の共晶組織〕は、面積率で、70%以下の範囲がよく、5~70%の範囲がよく、10~70%でもよい。〔相/M g Z n₂の共晶組織〕は0%でもよく、0%超でもよい。

30

【0044】

また、本実施形態のめっき層には、相およびM g Z n₂相のほかに、- Z n相が含まれる。- Z n相は、その少なくとも一部が、相およびM g Z n₂相とともに三元共晶組織を形成する。また、- Z n相は、塊状の- Z n相としてめっき層中に含まれていてもよい。

【0045】

また、めっき層に0.05~0.5%のS nが含有される場合、めっき層中にはM g₂S n相が確実に含まれるようになる。M g₂S n相はS n量が0.05%以下の場合でも含まれる場合がある。M g₂S n相は少量であるため、X線回折測定によってその存在が確認される。めっき層中にM g₂S n相が含有されることにより、めっき鋼材の犠牲防食性がより向上する。

40

【0046】

X線回折測定は、C u管球のK線を用い、23.4±0.3°にピークが検出された場合、M g₂S n相が存在すると判断する。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50kV、300mA、銅ターゲット、ゴニオメーターT T R（水平ゴニオメータ）、K フィルターのスリット幅0.05mm、長手

50

制限スリット幅 2 mm、受光スリット幅 8 mm、受光スリット 2 開放、とし、測定条件としてスキャンスピード 5 deg./min、ステップ幅 0.01 deg、スキャン軸 2 (5~90°) として X 線回折測定を実施する。

【0047】

めっき層には、上記以外の相を残部として含有してもよい。例えば、Al-Ca-Si 相などが含まれてもよい。

【0048】

次に、 α -Zn 相の結晶方位について説明する。

本実施形態のめっき層では、めっき層の X 線回折測定結果から得られる X 線回折強度が、下記式 (1) の関係を満足する必要がある。下記式 (1) を満足する場合に、 α -Zn 相の (002) 面がめっき層の表面と平行になるように配向され、酸性環境耐食性が向上する。より好ましくは、下記式 (2) を満足するとよい。 $I(002)_{Zn} / \{I(100)_{Zn} + I(101)_{Zn}\}$ が 0.5 未満では、 α -Zn 相の (002) 面の配向が十分ではなく、酸性環境耐食性が不十分になる。また、 $I(002)_{Zn} / \{I(100)_{Zn} + I(101)_{Zn}\}$ が 25.0 を超えると、犠牲防食性が低下するおそれがある。

【0049】

$$0.5 \leq I(002)_{Zn} / \{I(100)_{Zn} + I(101)_{Zn}\} \leq 25.0 \quad \dots (1)$$

【0050】

$$1.5 \leq I(002)_{Zn} / \{I(100)_{Zn} + I(101)_{Zn}\} \leq 25.0 \quad \dots (2)$$

【0051】

ただし、式 (1)、式 (2) における $I(002)_{Zn}$ は α -Zn 相の (002) の回折強度であり、 $I(100)_{Zn}$ は α -Zn 相の (100) の回折強度であり、 $I(101)_{Zn}$ は α -Zn 相の (101) の回折強度である。

【0052】

[α 相 / MgZn₂ の共晶組織] の面積率の測定方法は以下の通りである。まず、めっき層の表面を、機械研磨により平坦に調整する。次に、コロイダル研磨により、めっき層の表面に化学研磨を施し、この表面が鏡面状態になるまで研磨する。

研磨後のめっき層の表面を SEM 観察する。具体的には、倍率 5000 倍 (縦 200 μ m、横 200 μ m の領域) で、SEM-EDS を用いて元素分布像を撮影する。この元素分布像において、Mg と Zn とが共存する相を MgZn₂ 相と特定する。また、Al および Zn を含む相を α 相と特定する。 α 相の多くはデンドライト状の形態を示す。そして、 α 相と MgZn₂ 相とを含む [α 相 / MgZn₂ の共晶組織] を特定した後、視野中に含有される [α 相 / MgZn₂ の共晶組織] の面積率を、画像解析ソフトを用いた二値化により算出する。

【0053】

式 (1) および式 (2) における $I(002)_{Zn} / \{I(100)_{Zn} + I(101)_{Zn}\}$ の測定方法は以下の通りである。まず、めっき層の表面を機械研磨し、必要に応じて化学研磨することで、めっき層の表面を鏡面状態にする。次いで、例えば、X 線回折装置 (Rigaku 社製 (型番 RINT-TTR I II)) を用い、X 線出力 50 kV、300 mA、銅ターゲット、ゴニオメーター TTR (水平ゴニオメータ)、K α フィルターのスリット幅 0.05 mm、長手制限スリット幅 2 mm、受光スリット幅 8 mm、受光スリット 2 開放、をとし、測定条件としてスキャンスピード 5 deg./min、ステップ幅 0.01 deg、スキャン軸 2 (5~90°) として X 線回折測定を実施する。そして、 α -Zn 相の (100) 面の回折強度 (38.993 \pm 0.2° の範囲における最大強度)、(002) 面の回折強度 (36.297 \pm 0.2° の範囲における最大強度)、(101) 面の回折強度 (43.232 \pm 0.2° の範囲における最大強度) をそれぞれ計測する。回折強度はバックグラウンド強度を除いた強度とする。得られた回折強度から、 $I(002)_{Zn} / \{I(100)_{Zn} + I(101)_{Zn}\}$ を求める。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

また、めっき層中に Mg_2Sn 相が含まれるかどうかは、上記の X 線回折測定を行う際に、 Mg_2Sn に特有の回折ピークが現れるかどうかで判断する。

【 0 0 5 5 】

めっき層の片面当たりの付着量は、例えば $20 \sim 300 \text{ g/m}^2$ の範囲内とすればよい。片面当たりの付着量を 20 g/m^2 以上とすることにより、めっき鋼材の平面耐食性、酸性環境耐食性および犠牲防食性を一層高めることができる。一方、片面当たりの付着量を 300 g/m^2 以下とすることにより、めっき鋼材の加工性を一層高めることができる。

【 0 0 5 6 】

次に、本実施形態のめっき鋼材の製造方法を説明するが、本実施形態に係るめっき鋼材の製造方法は特に限定されない。例えば以下に説明する製造条件によれば、本実施形態に係るめっき鋼材を得ることができる。

【 0 0 5 7 】

本実施形態のめっき鋼材の製造方法では、鋼材を還元雰囲気中で焼鈍し、焼鈍後の鋼材の温度を（めっき浴温 - 20 ）以下にしてから鋼材を溶融めっき浴に浸漬し、溶融めっき浴から鋼材を引き上げることで、鋼材の表面にめっき層を形成する。次いで、めっき層の温度が浴温から 320 になるまでの範囲を、流束 $5000 \text{ (L/min/m}^2)$ 以下で冷却ガスを吹き付けつつ平均冷却速度 15 /秒以上で冷却し、次いで、 $320 \sim 260$ の範囲を、流束 $25000 \text{ (L/min/m}^2)$ 以上で冷却ガスを吹き付けつつ平均冷却速度 5 /秒以下で冷却する。

【 0 0 5 8 】

めっき原板となる鋼材に対する焼鈍は、還元雰囲気中で行う。還元雰囲気および焼鈍条件は特に限定されない。この焼鈍によって、鋼材表面に存在する酸化物をできる限り除去する。

【 0 0 5 9 】

次いで、焼鈍直後の鋼材を、窒素等の冷却ガスによって、鋼材の温度が（めっき浴温 - 20 ）以下になるまで冷却した後に、溶融めっき浴に浸漬する。鋼材の温度をめっき浴温よりも 20 以上低温にすることで、鋼材とめっき層との界面に生成する $Fe-Al$ 系界面合金層の表面粗さ（ $Zn-Al-Mg$ 合金層側の表面粗さ）を小さくする。

【 0 0 6 0 】

めっき浴の化学組成は、上述しためっき層の化学組成が得られるように、適宜調整すればよい。また、めっき浴の温度も特に限定されず、溶融めっきを実施可能な温度を適宜選択することができる。例えば、めっき浴温を、めっき浴の融点より約 20 以上高い値としてもよい。

【 0 0 6 1 】

次に、鋼材を溶融めっき浴から引き上げる。鋼材の引き上げ速度の制御を介して、めっき層の付着量を制御することができる。必要に応じて、めっき層が付着した鋼材にワイピングを行って、めっき層の付着量を制御してもよい。めっき層の付着量は特に制限されず、例えば上述した範囲内とすることができる。

【 0 0 6 2 】

次いで、めっき層を冷却する。冷却は、まず、めっき層の温度が浴温から 320 になるまで、平均冷却速度 15 /秒以上で冷却を行う。めっき層の温度が浴温から 320 になるまでの平均冷却速度は 30 /秒以下であってもよい。冷却は、例えば、冷却ガスを吹き付けることによって行うが、その際の冷却ガスの流束を $5000 \text{ (L/min/m}^2)$ 以下にすることで、鋼材の振動を極力低減する。冷却ガスの流束を $100 \text{ (L/min/m}^2)$ 以上にしてもよい。冷却ガスを吹き付けて冷却する場合、鋼材の搬送路に沿って冷却ガス用の吹付ノズルを複数配置し、当該ノズルから冷却ガスを吹き付ければよい。

【 0 0 6 3 】

浴温から 320 の範囲において、相および $MgZn_2$ 相が晶出され、更には相および $MgZn_2$ 相共晶反応が進行して、相と $MgZn_2$ 相との二元共晶組織（相 /

10

20

30

40

50

MgZn₂の共晶組織)の生成が促される。この際、冷却ガスの流束を抑制して鋼材の振動を抑えつつ浴温から320の範囲を15/秒以上で冷却することで、めっき層の表面を起点とする三元共晶組織の晶出が進みにくくなる。

【0064】

続いて、320~260の範囲を、流束25000(L/min/m²)以上で冷却ガスを吹き付けつつ平均冷却速度5/秒以下で冷却を行う。この場合も、鋼材の搬送路に沿って冷却ガス用の吹付ノズルを複数配置する。そして、流束を25000(L/min/m²)以上とすることで、冷却ガスの吹き付けによってめっき層に振動を与える。320~260の範囲における冷却ガスの流束は、80000(L/min/m²)以下であってもよい。これにより、これまで抑えられていた三元共晶組織の晶出が開始されるが、この際、三元共晶組織に含まれる-Zn相の(002)面が、めっき層の表面と平行になるように配向する。

10

【0065】

浴温から320の範囲、および320から260の範囲の冷却において、吹き付ける冷却ガスは特に制限はなく、窒素などの非酸化性ガス、アルゴン等の不活性ガスまたは空気であってもよく、これらの混合ガスであってもよい。

【0066】

冷却ガスの流束を制御する場合、冷却ガスが噴き出すガスノズルの形状は、例えば、直径1~50mmの範囲とする。ガスノズル先端と鋼板の成す角度は、例えば、70~110°の範囲、より好ましくは90°(直角)とする。ガスノズル先端と鋼板の距離は30~1000mmの範囲とする。なお、ガスノズルの形状、角度、距離は、単なる一例であって、上記の範囲に限定されるものではない。

20

【0067】

260未満の冷却条件は特に制限する必要はなく、空冷、放冷の何れでもよい。

【0068】

上述の条件を満たすようにめっき層を冷却することにより、上記式(1)を満たすめっき層が形成される。その理由は、以下のようなものであると推定される。

【0069】

上記の製造方法において、めっき浴浸入時の鋼材の温度を、めっき浴温より20以上低くすることにより、Fe-Al系界面合金層の表面粗さを小さくして、三元共晶組織の核生成サイトを減少させる。めっき浴浸入時の鋼材の温度とめっき浴温との温度差は、40以下である。めっき浴浸入時の鋼材の温度とめっき浴温との温度差が40超の場合、めっき外観に不良が生じる。そして、めっき浴に浸漬した鋼材を引き上げる際に、鋼材の振動を抑制しつつ浴温から320までの範囲を急冷することで、めっき層中に相およびMgZn₂相を晶出させる一方、三元共晶組織の晶出を抑制して、共晶反応の開始温度を、めっき組成から予測される共晶開始温度よりも低い温度にさせる。次いで、320から260の範囲を上記の条件で冷却することで、三元共晶組織の晶出を開始させるが、めっき組成から予測される共晶開始温度よりも低い温度からの晶出であるため、三元共晶組織に含まれる-Zn相の(002)面が、めっき層の表面と平行に配向するようになり、上記式(1)を満足するようになるものと考えられる。

30

40

【実施例】

【0070】

以下、本発明の実施例を説明する。ただし、実施例での条件は、本発明の実施可能性及び効果を確認するために採用した一条件例に過ぎない。本発明は、この一条件例に限定されない。本発明は、本発明の要旨を逸脱せず、本発明の目的を達成する限り、種々の条件を採用し得る。

【0071】

めっき原板には、板厚1.6mmの熱延鋼板を用いた。このめっき原板に対して焼鈍を行った。焼鈍条件は、N₂-4%H₂雰囲気中、均熱温度800、均熱時間2分の条件とした。次いで、焼鈍後のめっき原板をN₂ガスで空冷してめっき浴への浸漬時の温度が

50

(めっき浴温度 - 20) 以下に調整した上で、種々の溶融めっき浴に浸漬してから、引上速度 20 ~ 200 mm / 秒で上げた。引き抜き時、N₂ワイピングガスによってめっき付着量を制御した。めっき浴から鋼材を引き抜いた後、表 2 に示す条件で冷却を行った。

【0072】

浴温 ~ 320 および 320 ~ 260 の範囲の冷却では、冷却ガスを N₂ ガスとし、表の通りにガス流束を制御した。冷却ガスが噴き出すガスノズルの形状は、直径 6 mm であり、ガスノズル先端と鋼板の成す角度は直角、ガスノズル先端と鋼板の距離は 35 mm とした。

このようにして、No. 1 ~ 50 のめっき鋼材を製造した。

【0073】

めっき層の化学組成は、表 1 の通りであった。また、めっき層の金属組織を評価し、その結果を表 3 に示した。さらに、めっき鋼材の酸性環境耐食性及び犠牲防食性を評価し、その結果を表 3 に示した。

【0074】

めっき層の化学組成は、30 mm x 30 mm のサイズに切断したサンプルをインヒビター添加した 10% HCl 水溶液に浸漬してめっき層を酸洗剥離した後、水溶液中に溶出した元素を ICP 分析することで測定した。

【0075】

(相 / MgZn₂ の共晶組織) の面積率は、次のようにして評価した。まず、めっき層の表面を、機械研磨およびコロイダル研磨により、鏡面状態になるまで研磨した。次いで、エネルギー分散型元素分析装置 (EDS) が装着された電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) により、めっき層表面を倍率 5000 倍で観察し (縦 200 μm、横 200 μm の領域)、EDS を用いて元素分布像を撮影した。元素分布像において、Mg と Zn とが共存する相を MgZn₂ 相と特定し、Al および Zn を含む相を 相と特定し、これらがラメラ状になっている (相 / MgZn₂ の共晶組織) を特定した。そして、視野中に含有される (相 / MgZn₂ の共晶組織) の面積率を、画像解析ソフトを用いた二値化により算出した。

【0076】

式 (1) における $I(002)_{Zn} / \{I(100)_{Zn} + I(101)_{Zn}\}$ の測定方法は以下の通りとした。まず、上記と同様にして、めっき層の表面を鏡面状態にした。次いで、X線回折装置 (Rigaku 社製、型番 RINT-TTR I II) を用い、X線出力 50 kV、300 mA、銅ターゲット、ゴニオメーター TTR (水平ゴニオメーター)、K フィルターのスリット幅 0.05 mm、長手制限スリット幅 2 mm、受光スリット幅 8 mm、受光スリット 2 開放、とし、測定条件としてスキャンスピード 5 deg. / min、ステップ幅 0.01 deg、スキャン軸 2 (5 ~ 90°) として X 線回折測定を実施した。そして、そして、 α -Zn 相の (100) 面の回折強度 (38.993 ± 0.2° の範囲における最大強度)、(002) 面の回折強度 (36.297 ± 0.2° の範囲における最大強度)、(101) 面の回折強度 (43.232 ± 0.2° の範囲における最大強度) をそれぞれ計測した。回折強度はバックグラウンド強度を除いた強度とした。得られた回折強度から、 $I(002)_{Zn} / \{I(100)_{Zn} + I(101)_{Zn}\}$ を求めた。

【0077】

めっき層中に Mg₂Sn 相が含まれるかどうかは、上記の X 線回折測定を行う際に、Mg₂Sn に特有の回折ピークが現れるかどうかで判断した。

【0078】

酸性環境耐食性の評価は、以下の通りとした。めっき鋼材を 150 mm x 50 mm の大きさに切断したものを試験片とした。試験片の端面が露出しないように、日東電工製のポリエステルテープで端面部分を保護してから、腐食評価面となる平面部分の面積測定を行った。

【0079】

10

20

30

40

50

そして、端面をテープで保護した試験片を、J I S H 8 5 0 2 : 1 9 9 9 に規定されている人工酸性雨サイクル試験に供した。人工酸性雨サイクル試験は、酸性試験液噴霧（噴霧時間：2 h、温度：3 5 °C、p H : 3 . 5）、乾燥（乾燥時間：4 h、温度：6 0 °C、湿度：2 0 ~ 3 0 % R H）、湿潤（湿潤時間：2 h、温度：5 0 °C、湿度：9 5 % R H）を1サイクルとし、このサイクルを繰り返し実施した。酸性試験液は、5 % N a C l に H N O 3 ・ H 2 S O 4 を添加し、N a O H を加えて p H : 3 . 5 に調整したものをを用いた。

【0080】

人工酸性雨サイクル試験を実施後、試験片の端面を保護していたテープを剥離し、2.5%の30%クロム酸(VI)溶液に10分間浸漬して、サンプル表面に生成した腐食生成物の除去を行った。クロム酸(VI)溶液浸漬後の試験片の重量を測定し、試験開始前の重量との差を算出した後に、評価面の面積で除することで腐食減量への換算を行って耐食性を評価した。評価基準は以下の通りとした。「AAAA」「AAA」「AA」および「A」を合格とした。「AAAA」「AAA」「AA」および「A」を合格とした。

10

【0081】

- AAAA : 60サイクルで腐食減量が $20 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下
- AAA : 60サイクルで腐食減量が $20 \text{ g} / \text{m}^2$ 超 $40 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下
- AA : 60サイクルで腐食減量が $40 \text{ g} / \text{m}^2$ 超 $60 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下
- A : 60サイクルで腐食減量が $60 \text{ g} / \text{m}^2$ 超 $100 \text{ g} / \text{m}^2$ 以下
- B : 60サイクルで腐食減量が $100 \text{ g} / \text{m}^2$ 超

【0082】

犠牲防食性（模擬端面耐食性）の評価は、以下の通りとした。めっき鋼材を、100 mm × 100 mm に切断して試験片とした。試験片の対角線の交点を中心とする直径25 mmの領域にあるめっき層を、フライス加工により除去して鋼板（地鉄）を露出させた。直径25 mmの地鉄の露出領域に対して、J I S Z 2 3 7 1 : 2 0 1 5 に定められる中性塩水噴霧試験を行い、地鉄の露出領域における赤錆発生状況を基に評価した。以下、犠牲防食性の評価基準を示す。「AAA」「AA」および「A」を合格とした。

20

【0083】

- AAA : 2200 h で赤錆面積率5%以下
- AA : 1800 h で赤錆面積率5%超10%以下
- A : 1000 h で赤錆面積率10%超15%以下
- B : 1000 h で赤錆面積率15%超

30

【0084】

本発明に係るNo. 1 ~ 32、42 ~ 45、47、48、50（実施例）は、めっき層の化学組成及び金属組織が適切に制御されており、酸性環境耐食性および犠牲防食性の両方が優れていた。

【0085】

比較例のNo. 33は、めっき層のAl量が不足していた。そのため、No. 33では、酸性環境耐食性が不足した。

【0086】

比較例のNo. 34は、めっき層のAl量が過剰であった。そのため、No. 34では、 β -Zn相のデンドライトが過剰に生成し、そのデンドライトが β -Zn相の核生成サイトとして機能したため、 β -Zn相の配向性を確保できず、酸性環境耐食性および犠牲防食性の両方が不足した。

40

【0087】

比較例のNo. 35は、めっき層のMg量が不足した。そのため、No. 35では、 β -Zn相の配向性を確保できず、酸性環境耐食性および犠牲防食性の両方が不足した。

【0088】

比較例のNo. 36では、めっき層のMg量が過剰であった。そのため、No. 36ではMgZn₂相が過剰になり、 β -Zn相の配向性を確保できず、酸性環境耐食性が不足した。

50

【 0 0 8 9 】

比較例の No . 3 7 では、浴温 ~ 3 2 0 の範囲の冷却において、冷却ガスの流束が過剰であった。そのため、No . 3 7 では、 - Z n 相の配向性を確保できず、酸性環境耐食性が不足した。

【 0 0 9 0 】

比較例の No . 3 8 では、3 2 0 ~ 2 6 0 の範囲の冷却において、冷却ガスの流束が不足した。そのため、No . 3 8 では、 - Z n 相の配向性を確保できず、酸性環境耐食性が不足した。

【 0 0 9 1 】

比較例の No . 3 9 では、浴温 ~ 3 2 0 の範囲の冷却において、冷却速度が低くなった。そのため、No . 3 9 では、 - Z n 相の配向性を確保できず、酸性環境耐食性が不足した。

10

【 0 0 9 2 】

比較例の No . 4 0 では、3 2 0 ~ 2 6 0 の範囲の冷却において、冷却速度が過剰になった。そのため、No . 4 0 では、 - Z n 相の配向性を確保できず、酸性環境耐食性が不足した。

【 0 0 9 3 】

比較例の No . 4 1 では、めっき浴浸入時の鋼板の温度が (浴温 - 2 0) 超であった。そのため、No . 4 1 では、 - Z n 相の配向性を確保できず、酸性環境耐食性が不足した。

20

【 0 0 9 4 】

比較例の No . 4 6 では、3 2 0 ~ 2 6 0 の範囲の冷却において、冷却速度が過剰になった。そのため、No . 4 6 では、 - Z n 相の配向性を確保できず、酸性環境耐食性が不足した。

【 0 0 9 5 】

比較例の No . 4 9 では、板の侵入温度と浴温との差が 4 0 超であった。そのため、めっきの外観不調であった。

【 0 0 9 6 】

30

40

50

【表 1】

区分	No.	めっき層成分(質量%) 残部:Znおよび不純物									
		Zn	Al	Mg	Sn	Si	Ca	Ni	Fe	その他元素	
										種類	合計 (%)
実施例	1	残	6.0	3.0	0	0	0	0	0.05	-	-
実施例	2	残	11.0	3.0	0.06	0.1	0	0	0.05	Bi	0.005
実施例	3	残	11.0	3.0	0.06	0.1	0	0	0.05	La:0.021, Ce:0.050	0.071
実施例	4	残	10.0	4.5	0.01	0.1	0.04	0	0.05	V	0.009
実施例	5	残	10.0	5.0	0.01	0.2	0	0	0.08	-	-
実施例	6	残	12.0	5.0	0.01	0.1	0	0	0.08	Pb	0.03
実施例	7	残	12.0	6.0	0.01	0.2	0	0	0.11	Zr	0.01
実施例	8	残	12.0	6.0	0.01	0.2	0	0	0.08	Co	0.008
実施例	9	残	13.0	5.0	0	0.2	0	0	0.12	-	-
実施例	10	残	13.0	5.0	0	0.2	0	0	0.11	La:0.022, Ce:0.050	0.072
実施例	11	残	15.0	5.0	0.01	0.2	0	0.001	0.22	Ag	0.01
実施例	12	残	17.0	5.0	0.01	0.2	0.04	0	0.22	Li	0.02
実施例	13	残	18.0	6.0	0	0.4	0.04	0	0.24	Sb	0.08
実施例	14	残	19.0	6.0	0.20	0.3	0.04	0.001	0.12	P	0.01
実施例	15	残	19.0	6.0	0.01	0.2	0.04	0	0.14	In	0.02
実施例	16	残	19.0	7.0	0.01	0.2	0.04	0.001	0.22	La:0.020, Ce:0.055	0.075
実施例	17	残	19.0	7.0	0.01	0.2	0.04	0.001	0.24	Mn	0.01
実施例	18	残	20.0	10.0	0.01	0.3	0.05	0	0.32	B	0.005
実施例	19	残	20.0	6.0	0.01	0.1	0.04	0	0.41	Mo	0.03
実施例	20	残	21.0	3.5	0	0.1	0.04	0	0.44	Sr	0.02
実施例	21	残	22.0	6.0	0.01	0.4	0.04	0	0.32	La	0.010
実施例	22	残	22.0	8.0	0.01	0.7	0.04	0	0.43	Ce	0.010
実施例	23	残	22.0	4.0	0	0.1	0.01	0	0.33	Nb	0.02
実施例	24	残	24.0	3.0	0	0.1	0	0.001	0.25	-	-
実施例	25	残	22.0	4.0	0	0.1	0.01	0.012	0.43	-	-
実施例	26	残	23.0	8.0	0.01	0.7	0.04	0	0.51	Ti	0.01
実施例	27	残	23.0	15.0	0.01	0.5	0.04	0	0.60	Y	0.01
実施例	28	残	25.0	8.0	0.01	1.1	0.04	0.001	0.60	Cu	0.10
実施例	29	残	24.0	7.0	0.01	1.5	0.04	0	0.72	W	0.01
実施例	30	残	25.0	8.0	0.02	2.0	0.04	0	1.30	-	-
実施例	31	残	28.0	8.0	0.02	0.5	0.04	0	1.52	Cr	0.03
実施例	32	残	30.0	9.0	0.01	0.8	0.04	0	1.74	-	-
比較例	33	残	<u>4.5</u>	4.0	0	0	0	0	0.12	-	-
比較例	34	残	<u>32.0</u>	7.0	0	0.1	0	0	0.13	-	-
比較例	35	残	19.0	<u>2.6</u>	0	0.2	0.01	0	0.15	-	-
比較例	36	残	19.0	<u>15.5</u>	0	0	0.05	0	0.11	-	-
比較例	37	残	15.0	3.0	0	0	0.01	0	0.82	-	-
比較例	38	残	15.0	3.0	0	0	0.01	0	0.82	-	-
比較例	39	残	15.0	3.0	0	0	0.01	0	0.84	-	-
比較例	40	残	15.0	3.0	0	0	0.01	0	0.82	-	-
比較例	41	残	24.0	3.0	0	0.4	0	0	0.51	-	-
実施例	42	残	20.0	7.0	0.01	0.1	0.11	0	0.42	-	-
実施例	43	残	22.0	6.0	0.01	0.4	0.04	0	0.34	-	-
実施例	44	残	21.0	7.5	0.01	0.4	0.12	0	0.43	-	-
実施例	45	残	21.0	8.0	0.01	0.5	1.01	0	0.44	-	-
比較例	46	残	15.0	3.0	0	0	0.01	0	0.91	-	-
実施例	47	残	19.0	6.7	1.00	0.2	0.07	0.001	0.22	-	-
実施例	48	残	30.0	7.0	0.01	0	0.04	0	14.72	-	-
比較例	49	残	18.0	5.5	0.01	0.2	0.04	0	0.21	-	-
実施例	50	残	19.0	7.0	0.01	0.2	0.04	0.001	0.22	-	-

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

【 0 0 9 7 】

10

20

30

40

50

【表 2】

区分	No.	製造条件						
		浴温 (°C)	めっき層 の付着量 (g/m ²)	進入 板温 (°C)	浴温～320°C の冷却速度 (°C/s)	浴温～320°Cまで の冷却ガス流束 (L/min/m ²)	320～260°C の冷却速度 (°C/s)	320～260°Cの 冷却ガス流束 (L/min/m ²)
実施例	1	460	45	420	15	5000	5	25000
実施例	2	480	50	450	15	5000	5	25000
実施例	3	480	50	460	15	5000	5	25000
実施例	4	500	50	470	15	5000	5	25000
実施例	5	500	50	480	15	5000	5	25000
実施例	6	530	50	510	15	5000	5	25000
実施例	7	530	50	510	15	1000	5	25000
実施例	8	530	45	510	15	1000	5	25000
実施例	9	530	45	495	15	1000	5	25000
実施例	10	530	45	510	15	1000	5	25000
実施例	11	530	45	510	15	5000	5	25000
実施例	12	530	15	505	15	5000	5	25000
実施例	13	530	45	505	15	5000	5	25000
実施例	14	530	45	510	15	5000	5	25000
実施例	15	530	45	510	15	1000	5	25000
実施例	16	530	45	510	15	1000	5	25000
実施例	17	530	45	505	15	1000	5	25000
実施例	18	590	45	570	15	1000	5	25000
実施例	19	540	45	520	15	1000	5	25000
実施例	20	540	45	500	20	1000	5	25000
実施例	21	540	55	520	20	1000	5	25000
実施例	22	540	56	520	20	1000	5	25000
実施例	23	540	60	510	20	5000	5	25000
実施例	24	560	54	540	20	5000	5	25000
実施例	25	540	44	515	20	5000	5	25000
実施例	26	550	80	530	20	1000	5	25000
実施例	27	550	35	530	20	1000	5	25000
実施例	28	550	35	520	20	1000	5	25000
実施例	29	550	55	530	20	1000	5	25000
実施例	30	550	200	530	20	1000	5	25000
実施例	31	550	45	525	20	1000	5	25000
実施例	32	550	50	530	20	1000	5	25000
比較例	33	450	50	430	15	5000	5	25000
比較例	34	600	50	580	15	5000	5	25000
比較例	35	540	50	505	15	5000	5	25000
比較例	36	540	50	520	15	5000	5	25000
比較例	37	520	50	500	15	<u>6000</u>	5	25000
比較例	38	520	50	500	15	5000	5	<u>20000</u>
比較例	39	520	50	490	<u>10</u>	5000	5	25000
比較例	40	520	50	500	15	5000	<u>15</u>	25000
比較例	41	560	50	<u>560</u>	20	5000	5	25000
実施例	42	530	45	510	30	5000	5	30000
実施例	43	540	50	520	20	1000	5	25000
実施例	44	540	60	520	15	100	5	45000
実施例	45	540	60	520	20	1000	5	80000
比較例	46	520	60	500	15	5000	<u>7</u>	25000
実施例	47	530	45	505	15	1000	5	25000
実施例	48	550	50	530	20	1000	5	55000
比較例	49	530	15	485	15	5000	5	25000
実施例	50	530	45	505	15	1000	2	25000

下線部は好ましい製造条件から外れることを示す。

【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

50

【表 3】

区分	No.	めっき層			性能	
		XRD	表面組織	Mg ₂ Sn相	酸性環境耐食性	模擬端面耐食性
		I(002)/ (I(101)+I(100))	α/MgZn ₂ ラメラ組織 面積率(%)	有無		
実施例	1	0.5	0	無	A	A
実施例	2	0.5	1	有	A	AA
実施例	3	0.5	1	有	AA	AA
実施例	4	0.5	3	有	AA	AA
実施例	5	0.6	6	有	AA	AAA
実施例	6	1.1	7	有	AA	AAA
実施例	7	1.5	6	有	AAA	AAA
実施例	8	1.7	7	有	AAA	AAA
実施例	9	1.9	9	無	AAA	AA
実施例	10	1.9	9	無	AAAA	AA
実施例	11	1.2	10	有	AAA	AAA
実施例	12	1.3	12	有	AAA	AAA
実施例	13	1.0	14	無	AA	AA
実施例	14	1.4	22	有	AA	AAA
実施例	15	8.5	23	有	AAA	AAA
実施例	16	9.9	23	有	AAAA	AAA
実施例	17	11.1	23	有	AAA	AAA
実施例	18	13.1	56	有	AAA	AAA
実施例	19	14.6	25	有	AAA	AAA
実施例	20	17.8	0	無	A	A
実施例	21	19.2	26	有	AAA	AAA
実施例	22	18.0	29	有	AAA	AAA
実施例	23	0.6	0	無	A	A
実施例	24	0.6	0	無	A	A
実施例	25	0.5	0	無	A	A
実施例	26	19.4	29	有	AAA	AAA
実施例	27	20.1	33	有	AAA	AAA
実施例	28	18.5	35	有	AAA	AAA
実施例	29	16.7	38	有	AAA	AAA
実施例	30	15.6	39	有	AAA	AAA
実施例	31	14.1	45	有	AAA	AAA
実施例	32	16.6	70	有	AAA	AAA
比較例	33	0.5	0	無	B	A
比較例	34	<u>0.3</u>	0	無	B	B
比較例	35	<u>0.4</u>	0	無	B	B
比較例	36	<u>0.4</u>	0	無	B	AA
比較例	37	<u>0.3</u>	0	無	B	A
比較例	38	<u>0.3</u>	0	無	B	A
比較例	39	<u>0.3</u>	0	無	B	A
比較例	40	<u>0.2</u>	0	無	B	A
比較例	41	<u>0.3</u>	0	無	B	A
実施例	42	0.5	66	有	AA	AAA
実施例	43	19.0	26	有	AAA	AAA
実施例	44	18.1	28	有	AAA	AAA
実施例	45	17.8	27	有	AAA	AAA
比較例	46	<u>0.5</u>	0	無	B	A
実施例	47	10.4	23	有	AAA	AAA
実施例	48	12.2	41	有	AAA	AAA
比較例	49	めっき外観不調				
実施例	50	11.5	22	有	AAA	AAA

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】

【0099】

本開示のめっき鋼材は、犠牲防食性および酸性環境耐食性に優れるので、産業上の利用可能性が高い。

【符号の説明】

【0100】

1...めっき鋼材、11...鋼材、12...めっき層

10

20

30

40

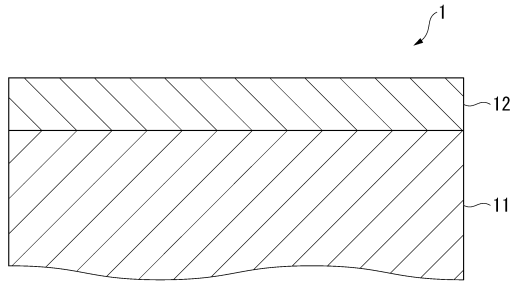
50

【要約】

このめっき鋼材は、鋼材と、前記鋼材の表面に配されためっき層と、を備え、
前記めっき層は、所定の化学組成を有し、前記めっき層のX線回折測定結果から得られる回折強度が、所定の関係式を満足する。

【図面】

【図 1】



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 浦中 将明
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 竹林 浩史
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 祢屋 健太郎
- (56)参考文献 国際公開第2005/056863(WO, A1)
特開2001-355053(JP, A)
特開2001-164350(JP, A)
特開2021-014605(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C23C 2/00