(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年4月28日(28.04.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/085386 A1

(51) 国際特許分類:
C22C 18/00 (2006.01) *C22C 38/04* (2006.01)
C22C 18/04 (2006.01) *C23C 2/06* (2006.01)
C22C 21/00 (2006.01) *C23C 2/26* (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) *C23C 2/40* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/036005

(22) 国際出願日： 2021年9月29日(29.09.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2020-176669 2020年10月21日(21.10.2020) JP

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

(72) 発明者: 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). 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).

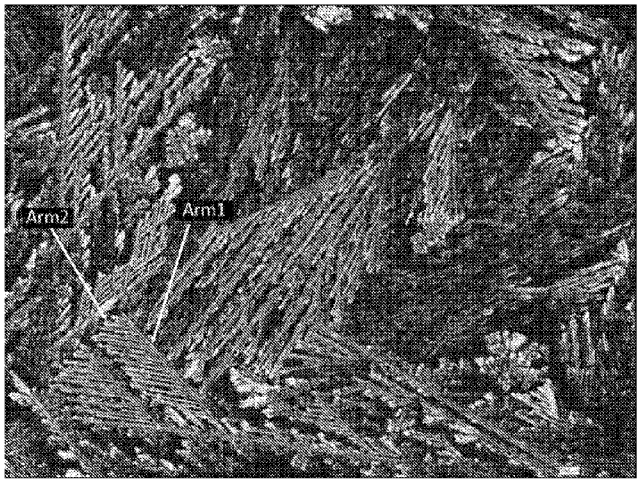
(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 Tokyo (JP).

(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,

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

(54) 発明の名称： めっき鋼材

[図1]



(57) **Abstract:** This plated steel material comprises a steel material and a plating layer which includes a Zn-Al-Mg alloy layer arranged on the surface of the steel material, wherein the plating layer has a prescribed chemical composition. On the surface of the Zn-Al-Mg alloy layer, there are dendritic $MgZn_2$ phases with a surface roughness Sa of less than or equal to 50 nm; the surface area ratio of said dendritic $MgZn_2$ phases with the surface roughness Sa of less than or equal to 50 nm is 30%-80% in a 5 mm^2 observation field of view; and, of the dendritic

WO 2022/085386 A1

［続葉有］

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, 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)）

$MgZn_2$ phases with the surface roughness Sa less than or equal to 50 nm, the number of dendritic $MgZn_2$ phases that have a surface area of greater than or equal to 0.1 mm^2 is 5-100 within in a 25 mm^2 observation field of view.

(57) 要約：鋼材と、鋼材の表面に配されたＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層を含むめっき層と、を有するめっき鋼材であって、めっき層が所定の化学組成を有し、前記Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層の表面に、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状$MgZn_2$相を有し、前記表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状$MgZn_2$相の面積率が、観察視野５ｍｍ^{2}の範囲内で３０％以上８０％以下であり、かつ、前記表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状$MgZn_2$相のうち、面積が０．１ｍｍ^{2}以上のデンドライト状$MgZn_2$相の個数が、観察視野２５ｍｍ^{2}の範囲内に５個以上１００個以下であるめっき鋼材及。

明　細　書

発明の名称 ： めっき鋼材

技術分野

[0001] 本開示は、めっき鋼材に関する。

背景技術

[0002] 近年、めっき鋼材には、様々な素地鋼材（めっきを施す対象の鋼材）が使用されるニーズがある。例えば、素地鋼材として、合金元素を地鉄に多量に含有し、表面性状が様々な鋼材（高張力鋼材、熱延鋼板材等）が使用されるケースが想定される。

しかし、素地鋼材の性状に依存せず、常時、同等の外観のめっき鋼材を提供することは、長年のめっき鋼材における課題である。

[0003] めっき鋼材に均一外観を付与するために、スパングルを付与することもよく行われる。めっき鋼材に特殊外観を付与するために、Ａｌ－Ｚｎ系めっき鋼板でスパングル付与は実際よく使用される技術である。

[0004] 市場に広く浸透する、例えば、Ｚｎ－５５％Ａｌ－１．６％Ｓｉめっき鋼材（以下、「ガルバリウム鋼材」とも称する）は、Ａｌ－Ｚｎ系めっき鋼材であり、スパングル付与により均一外観となる。そのため、製造時、管理輸送時にめっき層の表面に発生する疵等を目立たなくする効果がある。

Ａｌ－Ｚｎ系めっき鋼材では、Ａｌ濃度が十分に高い状態で、めっき層中でＡｌ相を粗大に成長させたときに、スパングルが初めて形成される。

[0005] また、ガルバリウム鋼材の他、Ｚｎめっき鋼材（どぶ漬けＺｎめっき鋼材、ダクト用のＺｎめっき鋼材等）でも、スパングル付与が行われる場合がある。

Ｚｎ系めっき鋼材は、Ｚｎ濃度が十分に高い状態で、めっき層中でＺｎ相を粗大に成長させたときに初めて形成される。

[0006] そして、例えば、特許文献１等には、Ａｌ相又はＺｎ相などの純金属の単一相を成長させることによって、めっき鋼材にスパングルを形成する技術が

開示されている。

[0007] 特許文献１：日本国特開２００１－２０７２４９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] ガルバリウム鋼材は、平面耐食性に優れ、めっき層の表面に美麗なスパングル外観を持つため意匠性を重視した建材用途等に適している。しかし、ガルバリウム鋼材は、めっき層のＡｌ濃度が高く、犠牲防食性が劣位である。そのため、ガルバリウム鋼材の端面部は補修が必要となりコストがかかる。

[0009] 一方で、一般的に、Ｚｎ、ＡｌおよびＭｇを少なくとも含む多元素系のめっき層を有するめっき鋼材は、めっき層のＡｌ濃度が低く犠牲防食性が高いものの、めっき層中でＡｌ相が十分な体積量を占めることができず、めっき層の表面にスパングルの付与自体が困難である。

[0010] そこで、本開示の課題は、美麗なスパングル外観を有しつつ、平面耐食性および犠牲防食性が優れためっき鋼材を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題は、以下の手段により解決される。即ち、

[0012] ＜１＞

素地鋼材と、前記素地鋼材の表面に配されたＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層を含むめっき層と、を有するめっき鋼材であって、

前記めっき層が、質量％で、

Ｚｎ：６５．０％超、

Ａｌ：５．０％超～２５．０％未満、

Ｍｇ：３．０％超～１２．５％未満、

Ｓｎ：０％～３．００％、

Ｂｉ：０％～５．０％未満、

Ｉｎ：０％～２．０％未満、

Ｃａ：０％～３．０％、

Ｙ　：０％～０．５％、

Ｌａ：０％～０．５％未満、

Ｃｅ：０％～０．５％未満、

Ｓｉ：０％～２．５％未満、

Ｃｒ：０％～０．２５％、

Ｔｉ：０％～０．２５％、

Ｎｉ：０％～０．２５％、

Ｃｏ：０％～０．２５％、

Ｖ　：０％～０．２５％、

Ｎｂ：０％～０．２５％、

Ｃｕ：０％～０．２５％、

Ｍｎ：０％～０．２５％、

Ｆｅ：０％～５．０％、

Ｓｒ：０％～０．５％未満、

Ｓｂ：０％～０．５％未満、

Ｐｂ：０％～０．５％未満、

Ｂ　：０％～０．５％未満、及び

不純物からなる化学組成を有し、

前記Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層の表面に、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状$MgZn_2$相を有し、

前記表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状$MgZn_2$相の面積率が、観察視野５ｍｍ^{2}の範囲内で３０％以上８０％以下であり、

かつ、前記表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状$MgZn_2$相のうち、面積が０．１ｍｍ^{2}以上のデンドライト状$MgZn_2$相の個数が、観察視野２５ｍｍ^{2}の範囲内に５個以上１００個以下である、

めっき鋼材。

＜２＞

前記めっき層における、Ｓｎの含有量が、質量％で、０．０５％～３．００％である＜１＞に記載のめっき鋼材。

発明の効果

[0013] 本開示によれば、美麗なスパングル外観を有しつつ、平面耐食性および犠牲防食性が優れためっき鋼材を提供できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本開示のめっき鋼材のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層の表面の一例を示す光学顕微鏡写真（倍率５倍）である。

[図2]本開示のめっき鋼材のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層の表面の他の一例を示す光学顕微鏡写真（倍率５倍）である。

[図3]本開示のめっき鋼材の素地鋼材の比表面積の定義を説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本開示の一例について説明する。

なお、本開示において、化学組成の各元素の含有量の「％」表示は、「質量％」を意味する。

「～」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。

「～」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。

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。

「工程」との用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

「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示す。

「犠牲防食性」とは、素地鋼材むき出し部（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、素地鋼材が露

出する箇所）での素地鋼材の腐食を抑制する性質を示す。

[0016] 「スパングル」とは、ある程度の金属光沢を有し、目視で確認できる幾何学模様が反復的に繰り返される模様である。

「層の断面」とは、層を厚さ方向に沿って切断した断面を示す。

「層の表面」とは、層の厚さ方向に対向する面であって、めっき鋼材の外側に向いている面を示す。

[0017] 本開示のめっき鋼材は、素地鋼材と、素地鋼材の表面に配され、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層を含むめっき層と、を有するめっき鋼材である。

本開示のめっき鋼材は、めっき層が所定の化学組成を有する。

そして、本開示のめっき鋼材は、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層の表面に、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状$MgZn_2$相を有し、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状$MgZn_2$相の面積率が、観察視野５mm^2の範囲内で３０％以上８０％以下であり、かつ、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状$MgZn_2$相のうち、面積が０．１mm^2以上のデンドライト状$MgZn_2$相（以下、面積が０．１mm^2以上のデンドライト状$MgZn_2$相を「粗大デンドライト状$MgZn_2$相」とも称する）の個数が、観察視野２５mm^2の範囲内で５個以上１００個以下である。

[0018] 本開示のめっき鋼材は、上記構成により、美麗なスパングル外観を有しつつ、平面耐食性および犠牲防食性が優れためっき鋼材となる。本開示のめっき鋼材は、次の知見により見出された。

[0019] 発明者らは、平面耐食性および犠牲防食性が高いＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層に対して、スパングル模様を形成することについて検討した。その結果、次の知見を得た。

$MgZn_2$相は、低粗度（表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下）であると、周囲の高粗度（表面粗度Ｓａが１００～３００ｎｍ程度）の組織に比べ、正反射率が高く、拡散反射率が低い。そして、正反射率が高い$MgZn_2$相は、白く見えるのに対し、正反射率が低く拡散反射率が高い組織は黒く見える（図１～図２参照）。

そのため、平面耐食性および犠牲防食性が高いＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層に、$MgZn_2$相を粗大なデンドライト状に発達させ、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層の表面において、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状の$MgZn_2$相を所定量、かつ表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下で、粗大なデンドライト状の$MgZn_2$相を多数存在させると、美麗なスパングル模様を形成する。

このように、通常、溶融亜鉛めっき層、後めっき層等におけるスパングル模様はＺｎの結晶粒により形成されるが、本開示では、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層におけるスパングル模様は、$MgZn_2$相の光の反射率の違いによる色の差で形成される。

[0020] 以上から、本開示のめっき鋼材は、上記構成により、美麗なスパングル外観を有しつつ、平面耐食性および犠牲防食性が優れためっき鋼材となることが見出された。

そして、本開示のめっき鋼材は、犠牲防食性に優れるため、端面補修省略によるコスト低減も実現できる。

[0021] 以下、本開示のめっき鋼材の詳細について説明する。

[0022] （素地鋼材）

めっきの対象となる素地鋼材について説明する。

素地鋼材の形状には、特に制限はない。素地鋼材は、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）、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、成形加工された素地鋼材が挙げられる。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が利用できる。

[0023] 素地鋼材の材質には、特に制限はない。素地鋼材は、例えば、一般鋼、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）などの各種の素地鋼材が適用可能である。

素地鋼材は、素地鋼材の製造方法、素地鋼板の製造方法（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。

なお、素地鋼材としては、ＪＩＳ　Ｇ　３３０２（２０１０年）に記載されている熱延鋼板、熱延鋼帯、冷延鋼板、冷延鋼帯も適用できる。

[0024] 素地鋼材は、プレめっきされたプレめっき鋼材でもよい。プレめっき鋼材は、例えば、電解処理方法または置換めっき方法により得られる。電解処理方法では、種々のプレめっき成分の金属イオンを含む硫酸浴又は塩化物浴に、素地鋼材を浸漬して電解処理することにより、プレめっき鋼材が得られる。置換めっき方法では、種々のプレめっき成分の金属イオンを含み、硫酸でｐＨ調整した水溶液に、素地鋼材を浸漬して、金属を置換析出させて、プレめっき鋼材が得られる。

プレめっき鋼材としては、プレＮｉめっき鋼材が代表例として挙げられる。

[0025]（めっき層）

次に、めっき層について説明する。

めっき層は、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層を含む。めっき層は、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層に加え、Ａｌ－Ｆｅ合金層を含んでもよい。Ａｌ－Ｆｅ合金層は、素地鋼材とＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層との間に有する。

[0026] つまり、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、めっき層の表面にめっき層構成元素の酸化被膜が５０ｎｍ程度形成されていることもあるが、めっき層全体の厚さに対して薄くめっき層の主体を構成していないと見なす。

[0027] めっき層の付着量は、片面あたり２０～３００ｇ／ｍ^{2}が好ましい。

めっき層の付着量を２０ｇ／ｍ^{2}以上にすると、平面部耐食性および犠牲防食性が確保できる。また、めっき層の付着量を３００ｇ／ｍ^{2}以下にすると、

めっき層の垂れ模様等の外観不良が抑制できる。

[0028] ここで、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層の厚さは、例えば、２μｍ以上９５μｍ以下（好ましくは５μｍ以上７５μｍ以下）とする。

[0029] 一方、めっき層全体の厚みは、例えば、１００μｍ以下程度である。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。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。さらに素地鋼材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。そのため、めっき層全体の厚みの下限は、２μｍ程度であると考えてよい。

一方、めっき金属の自重および均一性により、溶融めっき法で作製できる、めっき層の厚さの上限はおよそ９５μｍである。

めっき浴からの引抜速度とワイピング条件によって、めっき層の厚みは自在に変更できるため、厚さ２～９５μｍのめっき層の形成は特に製造が難しいものではない。

[0030] Ａｌ－Ｆｅ合金層の厚さは、例えば、０μｍ以上５μｍ以下である。

つまり、Ａｌ－Ｆｅ合金層は、形成されていなくてもよい。Ａｌ－Ｆｅ合金層の厚さは、めっき層（具体的にはＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層）の密着性を高め、加工性を確保する観点から、０．０５μｍ以上５μｍ以下が好ましい。

[0031] ただし、通常、溶融めっき法により本開示で規定する化学組成のめっき層を形成すると、素地鋼材とＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層との間に、１００ｎｍ以上のＡｌ－Ｆｅ合金層が形成されることが多い。Ａｌ－Ｆｅ合金層の厚さの下限値は特に制限するものでなく、Ａｌを含有する溶融めっき層を形成する際には、必然的にＡｌ－Ｆｅ合金層が形成されることが判明している。そして、経験的に１００ｎｍ前後が最もＡｌ－Ｆｅ合金層の形成が抑制された場合の厚みであり、めっき層と素地鋼材との密着性を十分確保する厚みと判断されている。特別な手段を講じない限りはＡｌ濃度が高いため、溶融めっき

法では、１００ｎｍよりも薄いＡｌ－Ｆｅ合金層を形成することは困難である。しかし、Ａｌ－Ｆｅ合金層の厚さが１００ｎｍ未満であったとしても、また、Ａｌ－Ｆｅ合金層が形成されていなくても、めっき性能に大きな影響は与えないと推測される。

[0032] 一方で、Ａｌ－Ｆｅ合金層の厚みが５μｍ超となると、Ａｌ－Ｆｅ合金層上に形成されるＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層のＡｌ成分が不足し、さらに、めっき層の密着性、加工性が極端に悪化する傾向にある。そのため、Ａｌ－Ｆｅ合金層の厚みは５μｍ以下に制限するのが好ましい。

なお、Ａｌ－Ｆｅ合金層は、Ａｌ濃度およびＳｎ濃度に関しても密接な関連があり、一般的にＡｌ濃度およびＳｎ濃度が高い方が、成長速度が速い傾向にある。

[0033] Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層及びＡｌ－Ｆｅ合金層の厚さは、次の通り測定する。

試料を樹脂埋め込み後、研削してめっき層断面（めっき層の厚さ方向に沿った切断面）のＳＥＭの反射電子像（ただし、倍率５０００倍、視野の大きさ：縦５０μｍ×横２００μｍで、Ａｌ－Ｆｅ合金層が視認される視野とする。）において、同定されたＡｌ－Ｆｅ合金層の任意の５箇所について、厚さを測定する。そして、５箇所の算術平均を界面合金層の厚さとする。

[0034] －Ａｌ－Ｆｅ合金層－

次にＡｌ－Ｆｅ合金層について説明する。

[0035] Ａｌ－Ｆｅ合金層は、素地鋼材表面（具体的には、素地鋼材とＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層との間）に形成されることがあり、組織としてAl_5Fe相が主相の層である。Ａｌ－Ｆｅ合金層は、素地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。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が含有されるので、Al_5Fe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、素地鋼材に近い部分では、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_5Fe_2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ので、Ａｌ－Ｆｅ合金層には、Ｚｎも少量含有される。

[0036] 耐食性においては、Al_5Fe相、Al_3Fe相、ＡｌＦｅ相、およびAl_5Fe_2相のいずれの相であっても大差がない。ここでいう耐食性とは、溶接の影響を受けない部分での耐食性である。

[0037] ここで、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、α、β、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。

なお、Ａｌ－Ｆｅ－Ｓｉ合金層もＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層に対し厚みが小さいため、めっき層全体における耐食性において与える影響は小さい。

[0038] また、素地鋼材（素地鋼板など）に各種プレめっき鋼材を使用した場合、プレめっきの付着量により、Ａｌ－Ｆｅ合金層の構造が変化することがある。具体的には、Ａｌ－Ｆｅ合金層周囲に、プレめっきに用いた純金属層が残存する場合、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層の構成成分とプレめっき成分が結合した金属間化合物相（例えば、Al_3Ni相等）が合金層を形成する場合、Ａｌ原子およびＦｅ原子の一部が他の原子で置換したＡｌ－Ｆｅ合金層を形成する場合、または、Ａｌ原子、Ｆｅ原子およびＳｉ原子の一部が他の原子で置換したＡｌ－Ｆｅ－Ｓｉ合金層を形成する場合等がある。いずれにせよ、これらの合金層もＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層に対し、厚みは小さいため、めっき層全体における耐食性において与える影響は小さい。

[0039] つまり、Ａｌ－Ｆｅ合金層とは、Al_5Fe相を主体とする合金層以外に、上記種々の態様の合金層を包含する層である。

[0040] なお、各種プレめっき鋼材のうち、プレＮｉめっき鋼材にめっき層を形成した場合、Ａｌ－Ｆｅ合金層として、Ａｌ－Ｎｉ－Ｆｅ合金層が形成される

ことになる。Ａｌ－Ｎｉ－Ｆｅ合金層も、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層に対し、厚みは小さいため、めっき層全体における耐食性において与える影響は小さい。

[0041] Ａｌ－Ｆｅ合金層はAl_5Fe相が主構成となる場合が多いので、Ａｌ－Ｆｅ合金層の化学組成は、Ｆｅ：２５～３５％、Ａｌ：６５～７５％、Ｚｎ：５％以下、および残部：不純物を含む組成が例示できる。

[0042] 通常、Ａｌ－Ｆｅ合金層よりもＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層の厚みの方が厚いため、Ａｌ－Ｆｅ合金層のめっき鋼材としての平面部耐食性への寄与は、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層と比較すると小さい。しかし、Ａｌ－Ｆｅ合金層には、成分分析結果から推測されるように耐食性元素であるＡｌおよびＺｎを一定濃度以上含有する。そのため、Ａｌ－Ｆｅ合金層は、素地鋼材に対してある程度の犠牲防食能と腐食バリア効果を有している。

[0043] ここで、厚みの薄いＡｌ－Ｆｅ合金層の単独の耐食性寄与を定量的な測定で確認することは難しい。ただし、例えば、Ａｌ－Ｆｅ合金層に十分な厚みがある場合、Ａｌ－Ｆｅ合金層上のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層をエンドミル加工等でめっき層の表面からの切削で精密に取り除き、腐食試験をかけることによって、Ａｌ－Ｆｅ合金層の単独の耐食性を評価することはできる。Ａｌ－Ｆｅ合金層は、Ａｌ成分及び少量のＺｎ成分を含んでいるため、Ａｌ－Ｆｅ合金層を有する場合、赤錆が点状に発生し、Ａｌ－Ｆｅ合金層を有さず、素地鋼材剥き出し時のように、全面赤錆とはならない。

[0044] また、腐食試験中、素地鋼材の赤錆発生直前までに至っためっき層の断面観察を実施すると、上層のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層が溶出および錆化してもＡｌ－Ｆｅ合金層のみが残存し、素地鋼材を防食していることが確認できる。これは、電気化学的に、Ａｌ－Ｆｅ合金層がＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ層より貴になるが、素地鋼材より卑に位置するためである。これらのことから、Ａｌ－Ｆｅ合金層も一定の耐食性を有していると判断することができる。

[0045] 腐食の観点からは、Ａｌ－Ｆｅ合金層は厚ければ厚いほど好ましく赤錆発生時間を遅らせる作用がある。よって、Ａｌ－Ｆｅ合金層の厚みは、好まし

くは０．０５μｍ以上である。しかしながら、厚いＡｌ－Ｆｅ合金層は著しくめっき加工性を劣化させる原因となるから、厚みは一定厚み以下が好ましい。加工性の観点から、Ａｌ－Ｆｅ合金層の厚さは５μｍ以下が好ましい。Ａｌ－Ｆｅ合金層の厚さが５μｍ以下であると、Ｖ曲げ試験等により、めっきＡｌ－Ｆｅ合金層を起点に発生するクラック及びパウダリング量が減少し、加工性が向上する。Ａｌ－Ｆｅ合金層の厚さは、さらに好ましくは２μｍ以下である。

[0046]（めっき層の化学組成）

次に、めっき層の化学組成について説明する。

安定した犠牲防食性および平面部耐食性を実現するために、めっき層の化学組成は、次の通りとする。

[0047] つまり、めっき層の化学組成は、質量％で、

Ｚｎ：６５．０％超、

Ａｌ：５．０％超～２５．０％未満、

Ｍｇ：３．０％超～１２．５％未満、

Ｓｎ：０％～３．００％、

Ｂｉ：０％～５．０％未満、

Ｉｎ：０％～２．０％未満、

Ｃａ：０％～３．０％、

Ｙ　：０％～０．５％、

Ｌａ：０％～０．５％未満、

Ｃｅ：０％～０．５％未満、

Ｓｉ：０％～２．５％未満、

Ｃｒ：０％～０．２５％、

Ｔｉ：０％～０．２５％、

Ｎｉ：０％～０．２５％、

Ｃｏ：０％～０．２５％、

Ｖ　：０％～０．２５％、

Ｎｂ：０％～０．２５％、

Ｃｕ：０％～０．２５％、

Ｍｎ：０％～０．２５％、

Ｆｅ：０％～５．０％、

Ｓｒ：０％～０．５％未満、

Ｓｂ：０％～０．５％未満、

Ｐｂ：０％～０．５％未満、

Ｂ　：０％～０．５％未満、及び

不純物からなる化学組成とする。

[0048] めっき層の化学組成において、Ｓｎ、Ｂｉ、Ｉｎ、Ｃａ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｓｉ、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｖ、Ｎｂ、Ｃｕ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｓｒ、Ｓｂ、Ｐｂ、およびＢは、任意成分である。つまり、これら元素は、めっき層中に含まなくてもよい。これら任意成分を含む場合、任意元素の各含有量は、後述する範囲が好ましい。

[0049] ここで、このめっき層の化学組成は、めっき層全体の平均化学組成（めっき層がＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層の単層構造の場合、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層の平均化学組成、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、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。

[0050] 以下、めっき層の各元素について説明する。

[0051] ＜Ｚｎ：６５．０％超＞

Ｚｎは、平面部耐食性に加え、犠牲防食性を得るために必要な元素である。Ｚｎ濃度は、原子組成比で考慮した場合、Ａｌ、Ｍｇ等の低比重の元素と共に構成されるめっき層であるので、原子組成比率でもＺｎ主体とする必要がある。

よって、Ｚｎ濃度は、６５．０％超とする。Ｚｎ濃度は、７０％以上が好ましい。なお、Ｚｎ濃度の上限は、Ｚｎを除く元素及び不純物以外の残部となる濃度である。

[0052] ＜Ａｌ：５．０％超～２５．０％未満＞

Ａｌは、Ａｌ晶を形成し、平面部耐食性および犠牲防食性を共に確保するために必須の元素である。そして、Ａｌは、めっき層の密着性を高め、加工性を確保するためにも、必須の元素である。よって、Ａｌ濃度の下限値は、５．０％超え(好ましくは１０．０％以上）とする。

一方、Ａｌ濃度が増加すると、犠牲防食性が劣化する傾向となる。よって、Ａｌ濃度の上限値は、２５．０％未満（好ましくは２３．０％以下）とする。

[0053] ＜Ｍｇ：３．０％超～１２．５％未満＞

Ｍｇは、平面部耐食性および犠牲防食性を共に確保するために必須の元素である。また、Ｍｇは、発達した粗大デンドライト状$MgZn_2$相を析出させるために必須の元素である。よって、Ｍｇ濃度の下限値は、３．０％超え(好ましくは５．０％超え）とする。

一方、Ｍｇ濃度が増加すると、加工性が劣化する傾向となる。よって、Ｍｇ濃度の上限は、１２．５％未満(好ましくは１０．０％以下）とする。

[0054] ＜Ｓｎ：０％～３．００％＞

Ｓｎは、水溶性組織であるMg_2Sn相を生成し、高い犠牲防食性を付与する元素である。よって、Ｓｎ濃度の下限値は、０％超え（好ましくは０．０５％以上、より好ましくは０．１０％以上）が好ましい。

一方、Ｓｎ濃度が増加すると、平面部耐食性が劣化する傾向となる。よって、Ｓｎ濃度の上限値は、３．００％以下（好ましくは、２．５０％以下）とする。

[0055] ＜Ｂｉ：０％～５．０％未満＞

Ｂｉは、犠牲防食性に寄与する元素である。よって、Ｂｉ濃度の下限値は、０％超え（好ましくは０．１％以上、より好ましくは３．０％以上）が好ましい。

一方、Ｂｉ濃度が増加すると、平面部耐食性が劣化する傾向となる。よっ

て、Ｂｉ濃度の上限値は５．０％未満（好ましくは４．８％以下）とする。

[0056] ＜Ｉｎ：０％～２．０％未満＞

Ｉｎは、犠牲防食性に寄与する元素である。よって、Ｉｎ濃度の下限値は、０％超え（好ましくは０．１％以上、より好ましくは１．０％以上）が好ましい。

一方、Ｉｎ濃度が増加すると、平面部耐食性が劣化する傾向となる。よって、Ｉｎ濃度の上限値は２．０％未満（好ましくは１．８％以下）とする。

[0057] ＜Ｃａ：０％～３．０％＞

Ｃａは、平面部耐食性及び犠牲防食性を付与するのに最適なＭｇ溶出量を調整することができる元素である。よって、Ｃａ濃度の下限値は、０％超え（好ましくは０．０５％以上）が好ましい。

一方、Ｃａ濃度が増加すると、平面部耐食性および加工性が劣化する傾向となる。よって、Ｃａ濃度の上限値は３．０％以下（好ましくは１．０％以下）とする。

[0058] ＜Ｙ　：０％～０．５％＞

Ｙは、犠牲防食性に寄与する元素である。よって、Ｙ濃度の下限値は、０％超え（好ましくは０．１％以上）が好ましい。

一方、Ｙ濃度が増加すると、平面部耐食性が劣化する傾向となる。よって、Ｙ濃度の上限値は０．５％以下（好ましくは０．３％以下）とする。

[0059] ＜ＬａおよびＣｅ：０％～０．５％未満＞

ＬａおよびＣｅは、犠牲防食性に寄与する元素である。よって、Ｌａ濃度およびＣｅ濃度の下限値は、各々、０％超え（好ましくは０．１％以上）が好ましい。

一方、Ｌａ濃度およびＣｅ濃度が増加すると、平面部耐食性が劣化する傾向となる。よって、Ｌａ濃度およびＣｅ濃度の上限値は、各々、０．５％未満（好ましくは０．４％以下）とする。

[0060] ＜Ｓｉ：０％～２．５％未満＞

Ｓｉは、ＡＩ－Ｆｅ合金層の成長を抑制して耐食性向上に寄与する元素で

ある。よって、Ｓｉ濃度は０％超え（好ましくは０．０５％以上、より好ましくは０．１％以上）が好ましい。

一方、Ｓｉ濃度が増加すると、平面部耐食性、犠牲防食性および加工性が劣化する傾向となる。よって、Ｓｉ濃度の上限値は、２．５％未満とする。特に、平面部耐食性および犠牲防食性の観点からは、Ｓｉ濃度は、好ましくは２．４％以下、より好ましくは１．８％以下、さらに好ましくは１．２％以下である。

[0061] ＜Ｃｒ、Ｔｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｖ、Ｎｂ、ＣｕおよびＭｎ：０％～０．２５％＞

Ｃｒ、Ｔｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｖ、Ｎｂ、ＣｕおよびＭｎは、犠牲防食性に寄与する元素である。よって、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｖ、Ｎｂ、ＣｕおよびＭｎの濃度の下限値は、各々、０％超え（好ましくは０．０５％以上、より好ましくは０．１％以上）が好ましい。

一方、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｖ、Ｎｂ、ＣｕおよびＭｎの濃度が増加すると、平面部耐食性が劣化する傾向となる。よって、Ｃｒ、Ｔｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｖ、Ｎｂ、ＣｕおよびＭｎの濃度の上限値は、各々、０．２５％以下とする。Ｃｒ、Ｔｉ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ｖ、Ｎｂ、ＣｕおよびＭｎの濃度の上限値は、好ましくは０．２２％以下である。

[0062] ＜Ｆｅ：０％～５．０％＞

溶融めっき法によって、めっき層を形成する場合、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層およびＡｌ－Ｆｅ合金層に一定のＦｅが含有される。

Ｆｅ濃度が５．０％までは、めっき層（特にＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層）に含まれても性能に悪影響がないことが確認されている。Ｆｅの多くは、Ａｌ－Ｆｅ合金層に含まれていることが多いため、この層の厚みが大きいと一般的にＦｅ濃度は大きくなる。

[0063] ＜Ｓｒ、Ｓｂ、ＰｂおよびＢ：０％～０．５％未満＞

Ｓｒ、Ｓｂ、ＰｂおよびＢは、犠牲防食性に寄与する元素である。よって、Ｓｒ、Ｓｂ、ＰｂおよびＢの濃度の下限値は、各々、０％超え（好ましく

は０．０５％以上、より好ましくは０．１％以上）が好ましい。

一方、Ｓｒ、Ｓｂ、ＰｂおよびＢの濃度が増加すると、平面部耐食性が劣化する傾向となる。よって、Ｓｒ、Ｓｂ、ＰｂおよびＢの濃度の上限値は、各々、０．５％未満とする。

[0064] ＜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、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、Ｆｅ以外の成分も微量混入することがある。

[0065] めっき層の化学成分は、次の方法により測定する。

まず、素地鋼材の腐食を抑制するインヒビターを含有した酸でめっき層を剥離溶解した酸液を得る。次に、得られた酸液をＩＣＰ分析で測定することで、めっき層の化学組成（めっき層がＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層の単層構造の場合、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層の化学組成、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、Ａｌ－Ｆｅ合金層及びＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層の合計の化学組成）を得ることができる。酸種は、めっき層を溶解できる酸であれば、特に制限はない。なお、化学組成は、平均化学組成として測定される。また、ＩＣＰ分析でＺｎ濃度は、「式：Ｚｎ濃度＝１００％－他の元素濃度（％）」で求める。

[0066] ここで、素地鋼材として、プレめっき鋼材を用いた場合、そのプレめっきの成分も検出される。

例えば、プレＮｉめっき鋼材を用いた場合、ＩＣＰ分析では、めっき層中のＮｉだけでなく、プレＮｉめっき中のＮｉも検出される。具体的には、例えば、Ｎｉ付着量が１ｇ／ｍ^2～３ｇ／ｍ^{2}のプレめっき鋼材を素地鋼材として使用したとき、仮にめっき層に含まれるＮｉ濃度が０％であっても、Ｎｉ濃度が０．１～１５％として検出される。一方、プレＮｉめっき鋼材を素地鋼材として用いた場合、素地鋼材をめっき浴に浸漬した際に、プレＮｉめっき層中のＮｉがめっき浴中に微量に溶解する。そのため、めっき浴中のＮｉ

濃度が、建浴しためっき浴中のＮｉ濃度と比べて０．０２～０．０３％高くなる。したがって、プレＮｉめっき鋼材を用いた場合には、めっき層中のＮｉ濃度は最大で０．０３％高くなる。

[0067] ここで、素地鋼材がプレＮｉめっき鋼材か否かを判別する方法は、次の通りである。

対象となる鋼材から、めっき層の厚さ方向に沿って切断した断面が測定面となる試料を採取する。

試料の測定面に対して、電子線マイクロアナライザ（Ｅｌｅｃｔｒｏｎ Ｐｒｏｂｅ ＭｉｃｒｏＡｎａｌｙｓｅｒ：ＦＥ－ＥＰＭＡ）により、鋼材におけるめっき層と素地鋼材との界面付近を線分析し、Ｎｉ濃度を測定する。測定条件は、加速電圧１５ｋＶ、ビーム径１００ｎｍ程度、１点あたりの照射時間１０００ｍｓ、測定ピッチ６０ｎｍである。なお、測定距離は、鋼材におけるめっき層と素地鋼材との界面でＮｉ濃度が濃化しているか否かが確認できる距離であればよい。

そして、鋼材におけるめっき層と素地鋼材との界面で、Ｎｉ濃度が濃化していれば、素地鋼材がプレめっき鋼材か否かを判別する。

[0068] そこで、本開示においては、プレＮｉめっき鋼材を用いた場合、ＩＣＰ分析により、Ｎｉ濃度が０．２８（０．２５％（めっき層中のＮｉ濃度の上限値）＋０．０３％）％以上１５％以下で検出されたとき、めっき層のＮｉ濃度は、０％と見なす。このときのＺｎ濃度は、「式；Ｚｎ濃度＝１００％－Ｎｉ以外の他の元素濃度（％）」で求める。

一方で、プレＮｉめっき鋼材を用いた場合において、ＩＣＰ分析により、Ｎｉ濃度が１５％超えで検出されたとき、めっき層には、Ｎｉを０．２５％（めっき層中のＮｉ濃度の上限値）超えで含むと見なす。なお、本開示においては、ＩＣＰ分析方法だけを用いてめっき層の成分を測定したが、ＩＣＰ分析方法と併せて、グロー放電発光分析法（定量ＧＤＳ）を用いることで、めっき層中のＮｉ濃度を分析することが可能である。

[0069] 具体的には、ＩＣＰ分析で得られたＮｉ濃度（ＩＣＰ　Ｎｉ濃度）が、式

Ａを満たす場合、めっき層のＮｉ濃度はＩＣＰ　Ｎｉ濃度－０．０３％、式Ｂを満たす場合、めっき層のＮｉ濃度は０％、式Ｃを満たす場合、めっき層のＮｉ濃度は０．２５％、式Ｄを満たす場合、めっき層のＮｉ濃度はＩＣＰ　Ｎｉ濃度－１５％であると判断する。

式Ａ：ＩＣＰ　Ｎｉ濃度＜０．２８

式Ｂ；０．２８≦ＩＣＰ　Ｎｉ濃度≦１５

式Ｃ：１５＜ＩＣＰ　Ｎｉ濃度≦１５．２５

式Ｄ；１５．２５＜ＩＣＰ　Ｎｉ濃度

[0070] －Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層の金属組織－

次に、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層の金属組織について説明する。

[0071] Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層の表面に、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状$MgZn_2$相を有する。

そして、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状$MgZn_2$相の面積率は、観察視野５mm^2の範囲内で３０％以上８０％以下である。

また、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状$MgZn_2$相のうち、粗大デンドライト状$MgZn_2$相（面積が０．１mm^2以上のデンドライト状$MgZn_2$相）の個数は、観察視野２５mm^2の範囲内で５個以上１００個以下である。

[0072] ここで、デンドライト状$MgZn_2$相とは、$MgZn_2$相で構成され、１次アーム（つまり、主軸）と、１次アームから枝状に成長した２次アーム（つまり、第二軸）とを有する構造を有する組織である（図１参照）。ここで、図１中，Ａｒｍ１は１次アーム、Ａｒｍ２は２次アームを示す。なお、デンドライト状$MgZn_2$相は、２次アームから枝状に成長した３次アーム、３次アームから枝状に成長した４次アームが存在してもよい。

[0073] 表面粗度Ｓａが５０ｎｍ超えの$MgZn_2$相は、正反射率が低く、スパングル外観付与に寄与しない。

表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下の$MgZn_2$相の面積率が低すぎると、正反射率が高い領域は少なくなる。一方、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下の$MgZn_2$

相の面積率が高すぎると、正反射率が高い領域は多くなる。すなわち、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のＭｇＺｎ$_2$相の面積率が、低すぎても高すぎても、正反射率差によるスパングル外観として認識できない。

よって、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相の面積率は、観察視野５ｍｍ^{2}の範囲内で３０％以上８０％以下とする。

[0074] 加えて、面積が０．１ｍｍ^{2}以下の微細なデンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相は、正反射率差によるスパングル外観として認識できない。そして、粗大デンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相が、少なすぎると、スパングル外観として認識できるデンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相が少なくなる。一方、粗大デンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相が、多すぎると、スパングル外観として認識できるデンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相が多くなる。すなわち、粗大デンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相が少なすぎても多すぎても正反射率差によるスパングル外観として認識できない。

よって、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相のうち、粗大デンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相の個数は、観察視野２５ｍｍ^{2}の範囲内に５個以上１００個以下とする。

[0075] 美麗なスパングル外観付与の観点から、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相の面積率は、観察視野５ｍｍ^{2}の範囲内で、３５％以上７５％以下が好ましく、４０％以上７０％以下がより好ましい。

美麗なスパングル外観付与の観点から、粗大デンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相の個数は、観察視野２５ｍｍ^{2}の範囲内で、１０個以上９０個以下が好ましく、１５個以上８５個以下がより好ましい。

[0076] 表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相の面積率、および表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下の粗大デンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相（面積が０．１ｍｍ^{2}以上のデンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相）の個数の測定方法は、次の通りである。

[0077] まず、測定対象となる、めっき鋼材から、めっき層の表面が１ｃｍ×１ｃｍ四方となる試料を採取する。ただし、試料は、めっき鋼材の打ち抜き端面部近傍（端面から２ｍｍ）以外で、めっき層の欠陥部がない場所から採取す

る。

[0078] 次に、試料のめっき層（具体的にはＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層）の表面を、光学顕微鏡（倍率５倍）により観察する。観察視野は、５ｍｍ^{2}とする。

[0079] 次に、観察視野５ｍｍ^{2}において、デンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相の表面粗度Ｓａを、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）により測定する。

具体的には、デンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相の１次アーム及び２次アームにおける、任意の５か所の表面粗度Ｓａを、各々、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）により測定する。そして、計１０個所の表面粗度Ｓａの算術平均値を求める。

ここで、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）の測定条件は、次の通りである。

・走査モード：ダイナミック　フォース　モード（ＤＦＭ）

・測定範囲：１５μｍ×１５μｍ四方

[0080] 次に、観察視野５ｍｍ^{2}において、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相の面積率を求める。この操作を５か所行って、面積率の算出平均値を求める。この算術平均値を「表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相の面積率」とする。

ここで、一つの、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相の面積は、１次アームの根元および先端、並びに、デンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相の外側に位置するｎ次アーム（具体的には、２次アーム～４次アーム）の先端を通る、デンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相の外周を囲った領域の面積とする（図２中、Ａ参照）。

[0081] 次に、５か所の観察視野５ｍｍ^2（つまり、観察視野２５ｍｍ^{2}の範囲内）において、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相のうち、粗大デンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相の個数を数える。この個数を「観察視野２５ｍｍ^{2}の範囲内における、粗大デンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相（面積０．１ｍｍ^{2}以上のデンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相）の個数」とする。

[0082]（めっき鋼材の製造方法）

次に、本開示のめっき鋼材の製造方法の一例について説明する。以下においては、めっき鋼材の一例としてめっき鋼板の製造方法を説明する。

[0083] 本開示のめっき鋼材は、素地鋼材として素地鋼板の表面（つまり、片面又は両面）に溶融めっき法により、上記所定の化学組成および金属組織を有するめっき層を形成することで得られる。

[0084] 具体的には、一例として、次の条件で溶融めっき処理を行う。

製造方法概要を説明すると以下のとおりである。まず素地鋼板の被めっき処理面をブラシ研削し、素地鋼板の被めっき処理面の比表面積を１００超～１５０％とする。ここで比表面積とは、完全に平坦な面に対しての、実際の表面積の比率である。比表面積の詳細な定義については説明の便宜上、後述する。ここで、被めっき処理面とは、めっき層を形成する素地鋼板の面と示す。

次に、ブラシ研削した素地鋼板をめっき浴に浸漬し、めっき浴から素地鋼板を、引き上げ後、めっき浴温から４１０℃までの温度域を、４１０℃から３８０℃までの温度域の平均冷却速度の１．５倍以上５倍以下の平均冷却速度で冷却する。

次に、４１０℃から３８０℃までの温度域を、０．５℃／ｓ以上９℃／ｓ以下の平均冷却速度で冷却する。

次に、３８０℃から３００℃までの温度域を、４１０℃から３８０℃までの温度域の平均冷却速度の４倍以上１５倍以下の平均冷却速度で冷却する。

[0085] 以上の製造方法概要について以下に詳細を説明する。つまり、本開示のめっき鋼材の製造方法の一例は、以下のとおりである。すなわち、素地鋼板の被めっき処理面をブラシ研削し、素地鋼板の被めっき処理面の比表面積を１００％超～１５０％とする。なお、素地鋼板の被めっき処理面の比表面積は、ブラシ研削により研削前の１０５～１５０％とすることが好ましい。ブラシ研削は、例えば、アルミナ、炭化ケイ素、ダイヤモンドパウダー等の砥粒入りのナイロンブラシで実施する。

[0086] その後、めっき浴温から４１０℃までの温度域の平均冷却速度をＡ、４１０℃から３８０℃までの温度域の平均冷却速度をＢ、３８０℃から３００℃までの温度域の平均冷却速度をＣとしたとき、式（１）：Ａ≧１．５×Ｂ、

式（２）：Ｂ≦９℃／ｓ、式（３）：Ｃ≧４×Ｂを満たす三段階冷却する条件で、素地鋼板に対して溶融めっき処理を行う。

ただし、めっき浴温から４１０℃までの温度域の平均冷却速度Ａの上限は、風紋等の外観不良の観点から、平均冷却速度Ｂの５倍以下とする。

また、４１０℃から３８０℃までの温度域の平均冷却速度Ｂの下限は、製造時冷却不足によるトップロールへのめっき層巻き込み抑制の観点から、０．５℃／ｓ以上とする。

また、３８０℃から３００℃までの温度域の平均冷却速度Ｃの上限は、凹凸模様等の外観不良抑制の観点から、平均冷却速度Ｂの１５倍以下とする。

[0087] ここで、めっき浴温は、めっき浴の融点＋２０℃以上とすることがよい。

[0088] 溶融めっき処理の前に素地鋼板の被めっき処理面の比表面積を上述したように１００超～１５０％（好ましくは１０５％～１５０％）としておくことで、めっき凝固時に均一にＡｌ初晶の核が形成され易くなる。めっき中に均一なＡｌ初晶の核が形成し、かつ、次の冷却工程を経ることで、均一なＡｌ初晶の周囲にＭｇＺｎ$_2$相が析出する。このため粗大なデンドライト状にＭｇＺｎ$_2$相が発達しても、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下を実現することができる。

なお、素地鋼板が冷延材の場合、溶融めっき処理の前の素地鋼板の被めっき処理面の比表面積はほぼ１００％である。このため、ブラシ研削により、被めっき処理面の比表面積を１００超～１５０％とする。

一方、素地鋼板が熱延材の場合、溶融めっき処理の前の素地鋼板の被めっき処理面の比表面積は１５０％を超える。このため、ブラシ研削により、被めっき処理面の比表面積を１００超～１５０％とする。

また、素材鋼板がプレめっき鋼板の場合は、プレめっき鋼板の比表面積を１００超～１５０％とする。このため、プレめっき前の素地鋼板の比表面積はプレめっきのめっき量に応じて適宜調整すればよい。つまり、素地鋼板がプレめっき鋼板の場合、プレめっき前の素地鋼板の被めっき処理面に対して、ブラシ研削して、プレめっき後の素地鋼板の比表面積を１００超～１５０

％とする。

[0089] ここで、素地鋼板を含めた素地鋼材の比表面積は、素地鋼材の被めっき処理面の周長（表面凹凸に沿った長さ）をＸとし、基準長をＬとしたとき、式：比表面積＝（周長Ｘ／基準長Ｌ）^{2}×１００で定義される。

[0090] 具体的な比表面積の測定方法は、次の通りである。

まず、測定対象となる、素地鋼材から、素地鋼材の表面が１ｃｍ×１ｃｍ四方となる試料を採取する。ただし、試料は、素地鋼材の打ち抜き端面部近傍（端面から２ｍｍ）以外の場所から採取する。

次に、走査電子顕微鏡による素地鋼材の断面観察（つまり、素地鋼材の厚さ方向に沿って切断した断面観察）により、試料の素地鋼材の被めっき処理面の周長Ｘを測定する。

ここで、基準長Ｌ、および周長Ｘは、次の通り定義される（図３参照）。

・基準長Ｌ：素地鋼材の被めっき処理面を倍率１００００倍で観察した視野の横の長さ

・周長Ｘ：上記視野中の素地鋼材の被めっき処理面をなぞった長さ

なお、測定対象がめっき鋼材の場合、めっき層と素地鋼材との界面を観察して、基準長Ｌおよび周長Ｘを測定する。

[0091] 得られた周長Ｘから、上記式により、比表面積を算出する。

そして、上記操作を、任意の３個所で行い、得られた比表面積の算出平均値を算出する。この算出平均値を「比表面積」とする。

[0092] めっき浴に素地鋼板を浸漬し、めっき浴から素地鋼板を引き上げた後、めっき浴温から４１０℃までの温度域を、式（１）を満たす平均冷却速度で一次冷却することで、めっき層の未凝固に起因する、ミスト冷却によるめっき層の表面性状の悪化を抑えつつ、めっき層中で、ＡｌＦｅ相がデンドライト状に十分に発達しつつ析出する。式（１）を満たす平均冷却速度は、例えば、風速が大きい空冷により実施する。

４１０℃から３８０℃までの温度域を、式（２）を満たす平均冷却速度で二次冷却することで、発達したデンドライト状のＡｌＦｅ相の周囲に、十分にＭ

ｇＺｎ$_2$相が析出する。その結果、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層の表面に粗大デンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相が現れ、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相の面積率を満たし、かつ上記粗大デンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相の個数を満たす組織が得られる。式（２）を満たす平均冷却速度は、例えば、風速が小さい空冷により実施する。

ここで、板厚０．４ｍｍｔ～９ｍｍｔの範囲のめっき鋼板において、発達したデンドライト状のＡｌ相の周囲に、十分にＭｇＺｎ$_2$相を析出させて、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相の面積率を満たし、かつ上記粗大デンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相の個数を満たす組織を得る観点から、４１０℃から３８０℃までの温度域は、平均冷却速度１～９℃／ｓで二次冷却することが好ましい。

なお、４１０℃は、めっき凝固開始温度－５０℃程度の温度域である。めっき凝固開始温度は、次の方法により測定できる。めっき浴から試料を採取して示差走査熱量測定（ＤＳＣ）で試料をめっき浴の融点＋２０℃以上に加熱した後、１０℃／ｍｉｎで冷却したときに最初に示差熱のピークが現れる温度がめっき凝固開始温度である。

[0093] ３８０℃から３００℃までの温度域を、式（３）を満たす平均冷却速度で三次冷却することで、トップロール等へのめっき巻つき防止や風紋等の外観不良が抑制される。式（３）を満たす平均冷却速度は、例えば、ミスト冷却により実施する。

[0094] なお、素地鋼板との間に形成するＡｌ－Ｆｅ合金層は、めっき浸漬直後、１秒にも満たない時間で急速に形成および成長する。その成長速度はめっき浴温が高い方が大きく、めっき浴への浸漬時間が長い方がさらに大きくなる。ただし、めっき浴温が５００℃未満の温度となると、ほとんど成長しなくなるため、浸漬時間を少なくするか、凝固から直ぐ冷却過程に移った方がよい。

[0095] また、めっき鋼板については、一度凝固させた後、めっき鋼板を再加熱してめっき層を再溶融すれば、構成相は全て消失して液相状態となる。従って

、例えば、一度、急冷等を実施しためっき鋼板でも、オフラインにて再加熱して適切な熱処理する工程で、本開示で規定する組織制御を実施することも可能である。この場合、めっき層の再加熱温度は、めっき浴の融点直上付近にしておき、Ａｌ－Ｆｅ合金層が過剰に成長しない温度域とすることが好ましい。

[0096] 以下、本開示のめっき鋼材に適用できる後処理について説明する。

[0097] 本開示のめっき鋼材には、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。

[0098] 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。

[0099] 電解クロメート処理としては、クロム酸、シリカゾル、樹脂（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ション、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。

[0100] 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。

[0101] クロメートフリー処理は、特に、環境に負荷がなく好適である。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。

[0102] 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。

[0103] 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

[0104] 本開示の実施例について説明するが、実施例での条件は、本開示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であり、本開示は、この一条件例に限定されるものではない。本開示は、本開示の要旨を逸脱せず、本開示の目的を達成する限りにおいて、種々の条件を採用し得るものである。

[0105]（実施例）

表１～表２に示す化学組成のめっき層が得られるように、所定量の純金属インゴットを使用して、真空溶解炉で、インゴットを溶解した後、大気中でめっき浴を建浴した。めっき鋼材の作製には、バッチ式溶融めっき装置を使用した。

素地鋼材としては、板厚２．３ｍｍの一般材熱延炭素鋼板（Ｃ濃度＜０．１％未満）を使用し、めっき工程直前に、脱脂、酸洗を実施した。そして、表１～表２に示す比表面積となるように、素地鋼材の被めっき処理面に対して、砥粒入りブラシロールによりブラシ研削を実施した。

また、いくつかの例では、素地鋼材としては、板厚２．３ｍｍの一般材熱延炭素鋼板にプレＮｉめっきを施したプレＮｉめっき鋼板を使用した。Ｎｉ付着量は１～３ｇ／ｍ^{2}とした。ただし、プレＮｉめっきは、ブラシ研削後に実施した。

なお、素地鋼材として、プレＮｉめっき鋼板を使用した例は、表中の「素地鋼材」の欄に「プレＮｉ」と表記し、Ｎｉ濃度の欄には、かっこ書きでめっき浴中のＮｉ濃度を表記した。

[0106] いずれのサンプル作製においても、素地鋼材について、めっき浴浸漬時までの工程は同等の還元処理方法を実施した。すなわち、素地鋼材をN_2－H_2（５％）（露点－４０℃以下、酸素濃度２５ｐｐｍ未満）環境下、室温から８００℃までを通電加熱で昇温し、６０秒保持した後、N_2ガス吹き付けにて、めっき浴温＋１０℃まで冷却し、直ちにめっき浴に浸漬した。

なお、いずれのめっき鋼板も、めっき浴への浸漬時間は表中の時間とした。N_2ガスワイピング圧力を調整し、めっき厚みが３０μｍ（±１μｍ）となるようにめっき鋼板を作製した。

[0107] めっき浴温は融点＋２０℃を基本とし、一部の水準でさらに温度を上げてめっきした。めっき浴浸漬時間は２秒とした。素地鋼材をめっき浴から引き上げ後、表１～表２に示す下記１～３段目の平均冷却速度を表１～表２に示す条件とする冷却プロセスでめっき層を得た。

・１段目平均冷却速度：めっき浴温から４１０℃までの温度域の平均冷却速度

・２段目平均冷却速度：４１０℃から３８０℃までの温度域の平均冷却速度

・３段目平均冷却速度：３８０℃から３００℃までの温度域の平均冷却速度

[0108] －各種の測定－

得られためっき鋼板から試料を切り出した。そして、既述の方法にしたがって、下記事項を測定した。

・表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状ＭｇZn_2相の、観察視野５ｍｍ^{2}の範囲内の面積率（表中、「Ｄ－ＭｇZn_2面積率」と表記）

・表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相のうち、観察視野２５ｍｍ^{2}の範囲内に存在する粗大デンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相（面積が０．１ｍｍ^{2}以上のデンドライト状ＭｇＺｎ$_2$相）の個数（表中、「Ｄ－ＭｇＺｎ$_2$個数」と表記）

・Ａｌ－Ｆｅ合金層の厚さ（ただし、素地鋼材としてプレＮｉめっき鋼板を使用した例では、Ａｌ－Ｎｉ－Ｆｅ合金層の厚さを示す。）

[0109] －平面部耐食性－

平面部耐食性を比較するため、製造サンプルを腐食促進試験（ＳＳＴ　ＪＩＳ　Ｚ　２３７１：２０１５）に２０００時間供して、平面部の赤錆発生面積率の平均値を評価した。平均赤錆発生面積率が３％以下で、かつｎ＝５中の赤錆発生面積率の最大値と最小値が平均値の±１００％以内である場合を「Ａ＋」評価、平均赤錆発生面積率が５％以下で、かつｎ＝５中の赤錆発生面積率の最大値と最小値が平均値の±１００％以内である場合を「Ａ」評価、それ以外を「ＮＧ」評価とした。

[0110] －犠牲防食性（切断部端面耐食性）－

犠牲防食性（切断部端面耐食性）を比較するため、試料を５０ｍｍ×１００ｍｍにシャー切断し、上下端面をシールして腐食促進試験（ＪＡＳＯ　Ｍ６０９－９１）に60サイ
クル供して、側面部の端面露出部の赤錆発生面積率の平均値を評価した。赤錆発生面積率が40％以下を「Ａ＋」評価、５０％以下を「Ａ」評価、60％超を「ＮＧ」評価とした。

[0111] －加工性－

めっき層の加工性を評価するために、めっき鋼板を９０°Ｖ曲げし、Ｖ曲げ谷部に幅２４ｍｍのセロハンテープを押し当てて引き離し、目視でパウダリングを評価した。テープにパウダリング剥離粉が付着しなかったものを「Ａ」評価、わずかに付着したものを「Ａ－」評価、付着したものを「ＮＧ」評価とした。

[0112] －スパングル外観－

スパングル外観について、次の評価を実施した。

ハンディ型光沢計（日本電色工業社製ＰＧ－１）で入射角６０°の光沢度を測定するとともに、試料を東西南北の４方向かつ水平から４５°～６０°の方向から目視したときに、明確に大きなスパングル模様が見え、かつ光沢度が３０以上であるものを「Ａ＋」評価、小さいながらスパングル模様と認識でき、かつ光沢度が３０以上であるものを「Ａ」評価、スパングル模様を認識できない、かつ光沢度が３０以上であるものを「ＮＧ+」評価

、スパングル模様を認識できない、かつ光沢度が３０未満であるものを「ＮＧ」評価とした。

[0113] 実施例について表１～表２に一覧にして示す。

[0114]

[表1-1]

表1-1

No.	区分	素地鋼材		めっき浴融点	めっき浴温	浸漬時間	1段目平均冷却速度	2段目平均冷却速度	3段目平均冷却速度
		種	比表面積%	(℃)	(℃)	(秒)	(℃/s)	(℃/s)	(℃/s)
1	実施例	—	125	400	420	2	10	5	30
2	実施例	—	130	470	490	2	10	5	30
3	実施例	—	122	460	480	2	10	5	30
4	実施例	—	117	465	485	2	10	5	30
5	実施例	—	135	460	480	2	10	5	30
6	実施例	—	104	460	480	2	10	5	30
7	実施例	—	111	460	480	2	10	5	30
8	実施例	—	119	460	480	2	10	5	30
9	実施例	—	146	460	480	2	10	5	30
10	実施例	—	124	460	480	2	10	5	30
11	実施例	—	118	470	490	2	10	5	30
12	実施例	—	103	460	480	2	10	5	30
13	実施例	—	136	460	480	2	10	5	30
14	実施例	—	130	450	470	2	10	5	30
15	実施例	—	127	440	460	2	10	5	30
16	実施例	—	120	440	460	2	10	5	30
17	実施例	—	133	400	420	2	10	5	30
18	実施例	—	109	460	480	2	10	5	30
19	実施例	—	140	460	480	2	10	5	30
20	実施例	—	115	460	480	2	10	5	30
21	実施例	—	139	460	480	2	10	5	30
22	実施例	—	141	460	480	2	10	5	30
23	実施例	—	123	460	480	2	10	5	30
24	実施例	—	135	460	480	2	10	5	30
25	実施例	—	106	460	480	2	10	5	30
26	実施例	—	108	460	480	2	10	5	30
27	実施例	—	124	470	490	2	10	5	30
28	実施例	—	129	460	480	2	10	5	30
29	実施例	—	121	460	480	2	10	5	30
30	実施例	—	132	460	480	2	10	5	30
31	実施例	—	111	460	480	2	10	5	30
32	実施例	—	142	460	480	2	10	5	30
33	実施例	—	133	460	480	2	10	5	30
34	実施例	—	114	460	480	2	10	5	30
35	実施例	—	106	460	480	2	10	5	30
36	実施例	—	141	460	550	2	10	5	30
37	実施例	—	110	460	480	2	10	5	30
38	実施例	—	133	460	480	2	10	5	30
39	実施例	—	107	460	480	2	10	5	30
40	実施例	—	121	460	480	2	10	5	30
41	実施例	プレNi	106	460	480	2	10	5	30
42	実施例	プレNi	131	460	480	2	10	5	30
43	実施例	プレNi	125	460	480	2	10	5	30
44	実施例	プレNi	120	460	480	2	10	5	30

[0115]

[表1-2]

表1-2

No.	区分	めっき層組成(mass%)												
		Zn	Al	Mg	Sn	Bi	In	Ca	Y	La	Ce	Si	Cr	Ti
1	実施例	89.32	5.5	4	0.08	0	0	0	0	0	0	1	0	0
2	実施例	69.32	24.5	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	実施例	78.32	18	3.5	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4	実施例	69.82	18	12	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	実施例	75.8	18	6	0.10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	実施例	75.5	18	6	0.10	0	0	0.2	0	0	0	0.1	0	0
7	実施例	75.7	18	6	0.20	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	実施例	75.5	18	6	0.20	0	0	0.1	0	0	0	0.1	0	0
9	実施例	75.5	18	6	0.20	0	0	0	0	0	0	0.2	0	0
10	実施例	75.4	18	6	0.00	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0
11	実施例	74.87	18	6	0.03	0	0	0	0	0	0	1.0	0	0
12	実施例	74.04	18	6	0.06	0	0	0.3	0	0	0	1.5	0	0
13	実施例	75.81	18	6	0.09	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	実施例	75.79	18	6	0.13	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	実施例	75.75	18	6	0.15	0	0	0	0	0	0	0	0	0
16	実施例	75.73	18	6	0.17	0	0	0	0	0	0	0	0	0
17	実施例	85.74	10	4	0.19	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	実施例	71.32	18	6	0.08	4.5	0	0	0	0	0	0	0	0
19	実施例	74.32	18	6	0.08	0	1.5	0	0	0	0	0	0	0
20	実施例	75.72	18	6	0.08	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0
21	実施例	75.32	18	6	0.08	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0
22	実施例	74.82	18	6	0.08	0	0	1	0	0	0	0	0	0
23	実施例	72.82	18	6	0.08	0	0	3	0	0	0	0	0	0
24	実施例	75.32	18	6	0.08	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0
25	実施例	75.42	18	6	0.08	0	0	0	0	0.4	0	0	0	0
26	実施例	75.42	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0.4	0	0	0
27	実施例	73.52	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	2.3	0	0
28	実施例	75.62	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0
29	実施例	75.62	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
30	実施例	75.62	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
31	実施例	75.62	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
32	実施例	75.62	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
33	実施例	75.62	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
34	実施例	75.62	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
35	実施例	75.62	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
36	実施例	70.92	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
37	実施例	75.42	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
38	実施例	75.42	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
39	実施例	75.42	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
40	実施例	75.42	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
41	実施例	75.82	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
42	実施例	75.82	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
43	実施例	75.82	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
44	実施例	75.82	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0116]

[表1-3]

表1-3

No.	区分	めっき層組成(mass%)										
		Ni	Co	V	Nb	Cu	Mn	Fe	Sr	Sb	Pb	B
1	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
2	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
3	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
4	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
5	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
6	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
7	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
8	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
9	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
10	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
11	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
12	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
13	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
14	実施例	0	0	0	0	0	0	0.08	0	0	0	0
15	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
16	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
17	実施例	0	0	0	0	0	0	0.07	0	0	0	0
18	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
19	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
20	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
21	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
22	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
23	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
24	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
25	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
26	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
27	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
28	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
29	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
30	実施例	0.2	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
31	実施例	0	0.2	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
32	実施例	0	0	0.2	0	0	0	0.1	0	0	0	0
33	実施例	0	0	0	0.2	0	0	0.1	0	0	0	0
34	実施例	0	0	0	0	0.2	0	0.1	0	0	0	0
35	実施例	0	0	0	0	0	0.2	0.1	0	0	0	0
36	実施例	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0
37	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0.4	0	0	0
38	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0.4	0	0
39	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0.4	0
40	実施例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0.4
41	実施例	0.4 (0)	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
42	実施例	15 (0)	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
43	実施例	1 (0)	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
44	実施例	4 (0)	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0

[0117]

[表1-4]

表1-4

No.	区分	Al-Fe合金層の厚さ (μm)	D-$MgZn_2$面積率 (%)	D-$MgZn_2$個数 (個/25cm^2)	平面部耐食性	犠牲防食性	加工性	スパングル外観
1	実施例	1	32	6	A+	A+	A-	A
2	実施例	1	72	88	A	A	A	A+
3	実施例	1	35	7	A+	A+	A	A
4	実施例	1	76	92	A+	A	A-	A
5	実施例	1	50	25	A+	A	A	A+
6	実施例	1	56	30	A+	A	A	A+
7	実施例	1	43	22	A+	A+	A	A+
8	実施例	1	49	26	A+	A+	A	A+
9	実施例	1	53	31	A+	A+	A	A+
10	実施例	1	56	36	A+	A+	A	A+
11	実施例	1	62	40	A+	A+	A	A+
12	実施例	1	48	35	A+	A+	A	A+
13	実施例	1	46	39	A+	A+	A	A+
14	実施例	1	60	44	A+	A+	A	A+
15	実施例	1	55	40	A+	A+	A	A+
16	実施例	1	51	37	A	A+	A	A+
17	実施例	1	33	19	A	A+	A	A
18	実施例	1	57	41	A+	A+	A	A+
19	実施例	1	47	36	A+	A+	A	A+
20	実施例	1	50	45	A+	A+	A	A+
21	実施例	1	53	47	A+	A+	A	A+
22	実施例	1	48	43	A+	A+	A	A+
23	実施例	1	46	46	A	A+	A-	A+
24	実施例	1	52	50	A+	A+	A	A+
25	実施例	1	53	51	A+	A+	A	A+
26	実施例	1	47	54	A+	A+	A	A+
27	実施例	1	46	43	A	A+	A-	A+
28	実施例	1	49	47	A+	A+	A	A+
29	実施例	1	52	50	A+	A+	A	A+
30	実施例	1	54	57	A+	A+	A	A+
31	実施例	1	50	52	A+	A+	A	A+
32	実施例	1	41	39	A+	A+	A	A+
33	実施例	1	46	47	A+	A+	A	A+
34	実施例	1	45	45	A+	A+	A	A+
35	実施例	1	48	40	A+	A+	A	A+
36	実施例	5	40	38	A+	A+	A	A+
37	実施例	1	52	46	A+	A+	A	A+
38	実施例	1	50	41	A+	A+	A	A+
39	実施例	1	53	47	A+	A+	A	A+
40	実施例	1	56	45	A+	A+	A	A+
41	実施例	1	49	40	A	A+	A	A+
42	実施例	1	45	37	A	A+	A	A+
43	実施例	1	53	46	A	A+	A	A+
44	実施例	1	48	41	A	A+	A	A+

[0118]

[表2-1]

表2-1

No.	区分	素地鋼材		めっき浴融点	めっき浴温	浸漬時間	1段目平均冷却速度	2段目平均冷却速度	3段目平均冷却速度
		種	比表面積%	(℃)	(℃)	(秒)	(℃/s)	(℃/s)	(℃/s)
45	比較例	—	110	480	500	2	10	5	30
46	比較例	—	123	400	420	2	10	5	30
47	比較例	—	129	470	490	2	10	5	30
48	比較例	—	141	450	470	2	10	5	30
49	比較例	—	130	470	490	2	10	5	30
50	比較例	—	104	460	480	2	10	5	30
51	比較例	—	109	460	480	2	10	5	30
52	比較例	—	127	460	480	2	10	5	30
53	比較例	—	136	460	480	2	10	5	30
54	比較例	—	143	460	480	2	10	5	30
55	比較例	—	110	460	480	2	10	5	30
56	比較例	—	116	460	480	2	10	5	30
57	比較例	—	118	470	490	2	10	5	30
58	比較例	—	140	460	480	2	10	5	30
59	比較例	—	143	460	480	2	10	5	30
60	比較例	—	135	460	480	2	10	5	30
61	比較例	—	128	460	480	2	10	5	30
62	比較例	—	127	460	480	2	10	5	30
63	比較例	—	137	460	480	2	10	5	30
64	比較例	—	129	460	480	2	10	5	30
65	比較例	—	108	460	480	2	10	5	30
66	比較例	—	115	460	570	2	10	5	30
67	比較例	—	126	460	480	2	10	5	30
68	比較例	—	128	460	480	2	10	5	30
69	比較例	—	120	460	480	2	10	5	30
70	比較例	—	130	460	480	2	10	5	30
71	比較例	—	141	460	480	2	10	**12**	30
72	比較例	—	143	460	480	2	**3**	5	30
73	比較例	—	120	460	480	2	10	5	**10**
74	比較例	—	111	460	480	2	**5**	5	**5**
75	比較例	—	**175**	460	480	2	10	5	30

[0119]

[表2-2]

表2-2

No.	区分	めっき層組成(mass%)												
		Zn	Al	Mg	Sn	Bi	In	Ca	Y	La	Ce	Si	Cr	Ti
45	比較例	63.7	24	12	0.20	0	0	0	0	0	0	0	0	0
46	比較例	90.82	4.5	4	0.08	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0
47	比較例	67.82	26	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
48	比較例	78.82	18	3	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
49	比較例	68.82	18	13	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
50	比較例	72.8	18	6	3.10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
51	比較例	70.82	18	6	0.08	5.0	0	0	0	0	0	0	0	0
52	比較例	73.82	18	6	0.08	0	2.0	0	0	0	0	0	0	0
53	比較例	72.32	18	6	0.08	0	0	3.5	0	0	0	0	0	0
54	比較例	75.22	18	6	0.08	0	0	0	0.6	0	0	0	0	0
55	比較例	75.22	18	6	0.08	0	0	0	0	0.6	0	0	0	0
56	比較例	75.22	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0.6	0	0	0
57	比較例	73.12	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	2.7	0	0
58	比較例	75.52	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0
59	比較例	75.52	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3
60	比較例	75.52	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
61	比較例	75.52	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
62	比較例	75.52	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
63	比較例	75.52	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
64	比較例	75.52	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
65	比較例	75.52	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
66	比較例	68.92	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
67	比較例	75.32	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
68	比較例	75.32	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
69	比較例	75.32	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
70	比較例	75.22	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
71	比較例	75.82	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
72	比較例	75.82	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
73	比較例	75.82	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
74	比較例	75.82	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0
75	比較例	75.82	18	6	0.08	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0120]

[表2-3]

表2-3

No.	区分	めっき層組成(mass%)										
		Ni	Co	V	Nb	Cu	Mn	Fe	Sr	Sb	Pb	B
45	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
46	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
47	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
48	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
49	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
50	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
51	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
52	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
53	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
54	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
55	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
56	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
57	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
58	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
59	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
60	比較例	0.3	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
61	比較例	0	0.3	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
62	比較例	0	0	0.3	0	0	0	0.1	0	0	0	0
63	比較例	0	0	0	0.3	0	0	0.1	0	0	0	0
64	比較例	0	0	0	0	0.3	0	0.1	0	0	0	0
65	比較例	0	0	0	0	0	0.3	0.1	0	0	0	0
66	比較例	0	0	0	0	0	0	7.0	0	0	0	0
67	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0.6	0	0	0
68	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6	0	0
69	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6	0
70	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0.6
71	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
72	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
73	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
74	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0
75	比較例	0	0	0	0	0	0	0.1	0	0	0	0

[0121]

[表2-4]

表2-4

No.	区分	Al-Fe合金層の厚さ	D-$MgZn_2$面積率	D-$MgZn_2$個数	平面部耐食性	犠牲防食性	加工性	スパングル外観
		(μm)	(%)	(個/25cm^2)				
45	比較例	1	83	108	A	NG	A	NG+
46	比較例	1	5	2	NG	A+	A	NG
47	比較例	1	84	103	A	NG	A	NG+
48	比較例	1	15	4	NG	A+	A	NG
49	比較例	1	75	96	A+	A+	NG	A
50	比較例	1	46	50	NG	A+	A	A+
51	比較例	1	40	40	NG	A+	A	A+
52	比較例	1	48	47	NG	A+	A	A+
53	比較例	1	50	56	NG	A+	NG	A+
54	比較例	1	41	49	NG	A+	A	A+
55	比較例	1	47	47	NG	A+	A	A+
56	比較例	1	53	51	NG	A+	A	A+
57	比較例	1	50	45	NG	A+	NG	A+
58	比較例	1	39	40	NG	A+	A	A+
59	比較例	1	44	40	NG	A+	A	A+
60	比較例	1	48	47	NG	A+	A	A+
61	比較例	1	51	56	NG	A+	A	A+
62	比較例	1	44	46	NG	A+	A	A+
63	比較例	1	49	48	NG	A+	A	A+
64	比較例	1	47	49	NG	A+	A	A+
65	比較例	1	52	50	NG	A+	A	A+
66	比較例	8	35	30	A	A+	NG	A+
67	比較例	1	58	51	NG	A+	A	A+
68	比較例	1	56	57	NG	A+	A	A+
69	比較例	1	51	48	NG	A+	A	A+
70	比較例	1	47	42	NG	A+	A	A+
71	比較例	1	**21**	10	NG	A+	A	NG
72	比較例	2	**0**	**0**	A+	A+	NG	NG
73	比較例	2	**0**	**0**	A+	A+	NG	NG
74	比較例	2	**2**	**4**	A+	A+	NG	NG
75	比較例	1	31	**3**	A+	A+	A	NG+

[0122] 上記結果から、本開示のめっき鋼材に該当する実施例は、比較例に比べ、美麗なスパングル外観を有しつつ、安定した平面部耐食性および犠牲防食性

を有することがわかる。

特に、本開示のめっき層の化学組成を満たしても、式（１）：Ａ≧１．５×Ｂを満たさない平均冷却速度で一次冷却した比較例（試験Ｎｏ．７２）は、ミスト冷却によってめっき層の表面性状が悪化したためスパングル模様が見えにくいことがわかる。

本開示のめっき層の化学組成を満たしても、式（２）：Ｂ≦９℃／ｓを満たさない平均冷却速度で二次冷却した比較例（試験Ｎｏ．７１）は、デンドライト状$MgZn_2$相の成長が不十分でスパングル模様が見えにくいことがわかる。

本開示のめっき層の化学組成を満たしても、式（３）：Ｃ≧４×Ｂを満たさない平均冷却速度で三次冷却した比較例（試験Ｎｏ．７３）は、トップロールへのめっき層巻き込みによるめっき外観不良でスパングル模様が見えにくいことがわかる。

本開示のめっき層の化学組成を満たしても、式（１）：Ａ≧１．５×Ｂを満たさない平均冷却速度で一次冷却し、かつ、式（３）：Ｃ≧４×Ｂを満たさない平均冷却速度で三次冷却した比較例（試験Ｎｏ．７４）は、ミスト冷却によってめっき層の表面性状が悪化したため、スパングル模様が見えにくいことがわかる。

本開示のめっき層の化学組成を満たしても、素地鋼材の被めっき処理面をブラシ研削せずにめっき層を形成した比較例（試験Ｎｏ．７５）は、デンドライト状$MgZn_2$相の成長が不十分でスパングル模様が見えにくいことがわかる。

[0123] なお、プレＮｉめっき鋼板を使用した例（試験Ｎｏ．４１～４４）のめっき層のＮｉ濃度は、０．２８％以上１５％以下であるため、めっき層のＮｉ濃度を、０％と見なす例に該当する。

[0124] 以上、添付図面を参照しながら本開示の好適な実施形態について詳細に説明したが、本開示はかかる例に限定されない。本開示の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的

思想の範疇内において、各種の変更例又は修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本開示の技術的範囲に属するものと了解される。

[0125] なお、日本国特許出願第２０２０－１７６６６９号の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] 素地鋼材と、前記素地鋼材の表面に配されたＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層を含むめっき層と、を有するめっき鋼材であって、

前記めっき層が、質量％で、

Ｚｎ：６５．０％超、

Ａｌ：５．０％超～２５．０％未満、

Ｍｇ：３．０％超～１２．５％未満、

Ｓｎ：０％～３．００％、

Ｂｉ：０％～５．０％未満、

Ｉｎ：０％～２．０％未満、

Ｃａ：０％～３．０％、

Ｙ　：０％～０．５％、

Ｌａ：０％～０．５％未満、

Ｃｅ：０％～０．５％未満、

Ｓｉ：０％～２．５％未満、

Ｃｒ：０％～０．２５％、

Ｔｉ：０％～０．２５％、

Ｎｉ：０％～０．２５％、

Ｃｏ：０％～０．２５％、

Ｖ　：０％～０．２５％、

Ｎｂ：０％～０．２５％、

Ｃｕ：０％～０．２５％、

Ｍｎ：０％～０．２５％、

Ｆｅ：０％～５．０％、

Ｓｒ：０％～０．５％未満、

Ｓｂ：０％～０．５％未満、

Ｐｂ：０％～０．５％未満、

Ｂ　：０％～０．５％未満、及び

不純物からなる化学組成を有し、

前記Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ合金層の表面に、表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状$MgZn_2$相を有し、

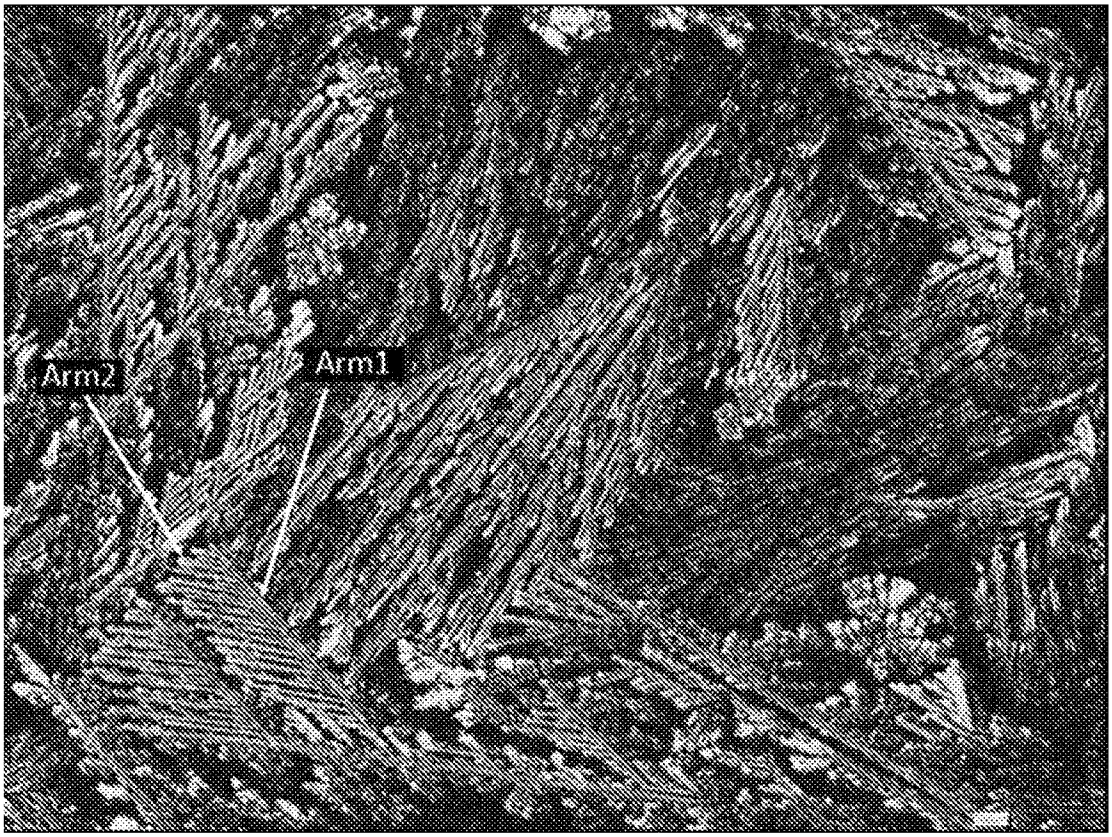
前記表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状$MgZn_2$相の面積率が、観察視野５mm^2の範囲内で３０％以上８０％以下であり、

かつ、前記表面粗度Ｓａが５０ｎｍ以下のデンドライト状$MgZn_2$相のうち、面積が０．１mm^2以上のデンドライト状$MgZn_2$相の個数が、観察視野２５mm^2の範囲内に５個以上１００個以下である、

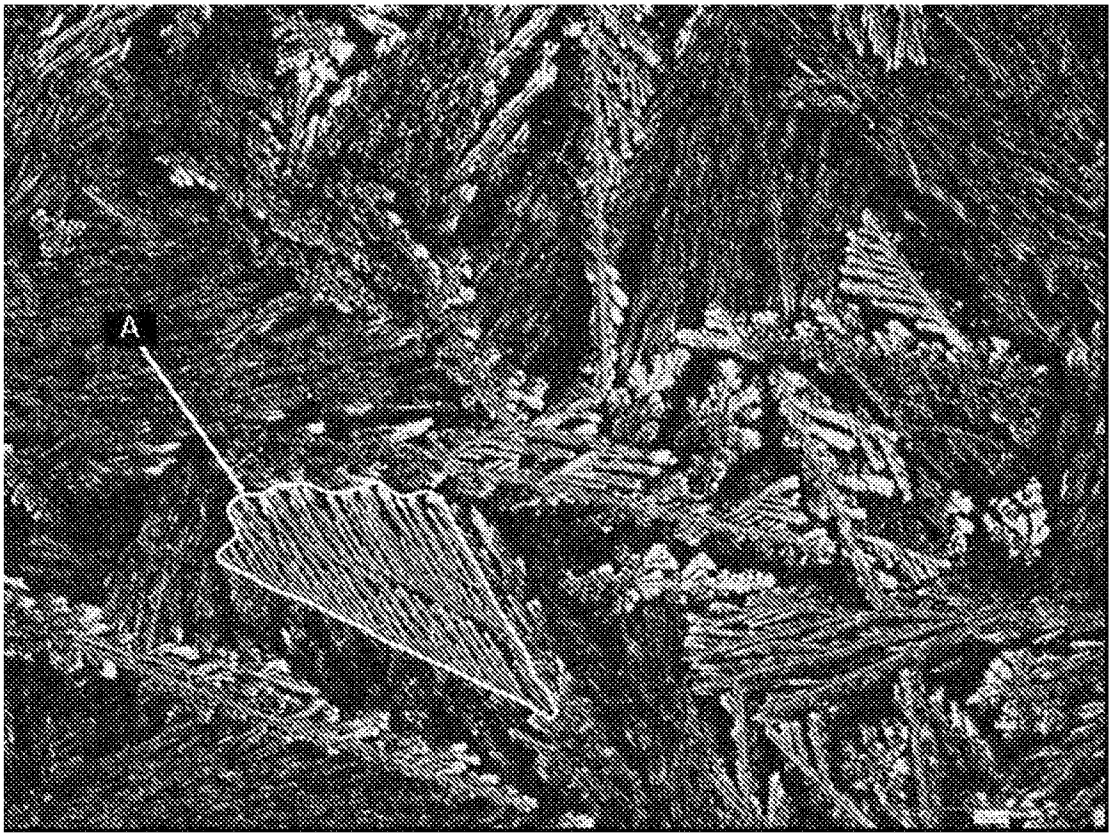
めっき鋼材。

[請求項2] 前記めっき層における、Ｓｎの含有量が、質量％で、０．０５％～３．００％である請求項１に記載のめっき鋼材。

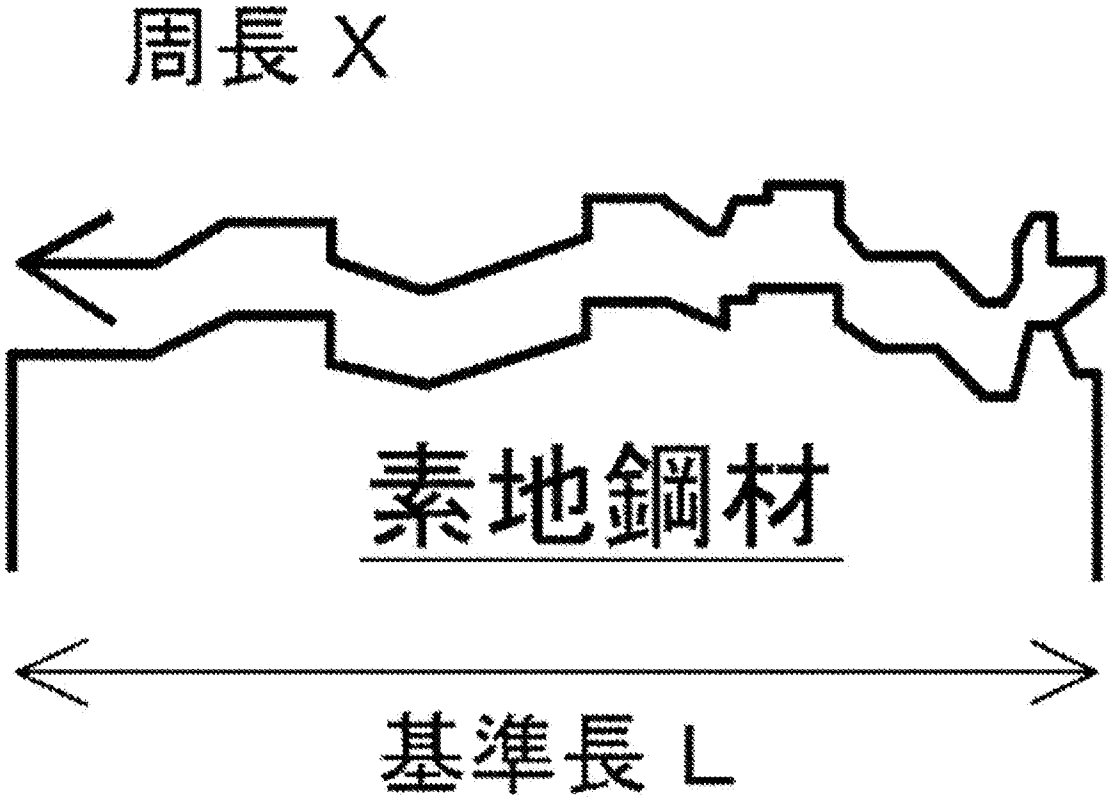
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/036005

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C 18/00(2006.01)i; ***C22C 18/04***(2006.01)i; ***C22C 21/00***(2006.01)i; ***C22C 38/00***(2006.01)i; ***C22C 38/04***(2006.01)i; ***C23C 2/06***(2006.01)i; ***C23C 2/26***(2006.01)i; ***C23C 2/40***(2006.01)i
FI: C23C2/06; C23C2/26; C22C18/00; C22C18/04; C23C2/40; C22C21/00 M; C22C38/00 301W; C22C38/04

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C18/00; C22C18/04; C22C21/00; C22C38/00; C22C38/04; C23C2/06; C23C2/26; C23C2/40

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/230894 A1 (NIPPON STEEL CORP.) 05 December 2019 (2019-12-05) paragraphs [0021]-[0031], [0046]-[0047]	1-2
A	JP 2013-14794 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP.) 24 January 2013 (2013-01-24) claims, paragraphs [0030]-[0039]	1-2
A	WO 2013/002358 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP.) 03 January 2013 (2013-01-03) paragraphs [0039]-[0048]	1-2
A	JP 2006-283155 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP.) 19 October 2006 (2006-10-19) claims	1-2
A	JP 2004-339530 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP.) 02 December 2004 (2004-12-02) paragraphs [0011]-[0019]	1-2

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

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

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/036005

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-514202 A (ARCELORMITTAL INVESTIGACION Y DESARROLLO, S. L.) 19 May 2016 (2016-05-19) paragraphs [0024]-[0033]	1-2
P, A	WO 2020/213686 A1 (NIPPON STEEL CORP.) 22 October 2020 (2020-10-22) paragraphs [0034]-[0044]	1-2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/036005

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019/230894 A1	05 December 2019	CN 112166206 A paragraphs [0107]-[0143], [0167]-[0168]	
JP 2013-14794 A	24 January 2013	(Family: none)	
WO 2013/002358 A1	03 January 2013	US 2014/0127531 A1 paragraphs [0064]-[0075] KR 10-2014-0007964 A CN 103620079 A	
JP 2006-283155 A	19 October 2006	(Family: none)	
JP 2004-339530 A	02 December 2004	(Family: none)	
JP 2016-514202 A	19 May 2016	US 2015/0368778 A1 paragraphs [0029]-[0038] CN 105247094 A KR 10-2016-0004997 A	
WO 2020/213686 A1	22 October 2020	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/036005

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C22C 18/00(2006.01)i; C22C 18/04(2006.01)i; C22C 21/00(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; C22C 38/04(2006.01)i; C23C 2/06(2006.01)i; C23C 2/26(2006.01)i; C23C 2/40(2006.01)i
FI: C23C2/06; C23C2/26; C22C18/00; C22C18/04; C23C2/40; C22C21/00 M; C22C38/00 301W; C22C38/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C22C18/00; C22C18/04; C22C21/00; C22C38/00; C22C38/04; C23C2/06; C23C2/26; C23C2/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2019/230894 A1 (日本製鉄株式会社) 05.12.2019 (2019-12-05) [0021]-[0031],[0046]-[0047]	1-2
A	JP 2013-14794 A (新日鐵住金株式会社) 24.01.2013 (2013-01-24) [特許請求の範囲],[0030]-[0039]	1-2
A	WO 2013/002358 A1 (新日本製鐵株式会社) 03.01.2013 (2013-01-03) [0039]-[0048]	1-2
A	JP 2006-283155 A (新日本製鐵株式会社) 19.10.2006 (2006-10-19) [特許請求の範囲]	1-2
A	JP 2004-339530 A (新日本製鐵株式会社) 02.12.2004 (2004-12-02) [0011]-[0019]	1-2
A	JP 2016-514202 A (アルセロールミタル) 19.05.2016 (2016-05-19) [0024]-[0033]	1-2
P, A	WO 2020/213686 A1 (日本製鉄株式会社) 22.10.2020 (2020-10-22) [0034]-[0044]	1-2

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
10.12.2021	21.12.2021

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

権限のある職員（特許庁審査官）
馳平　憲一 4E 3232

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/036005

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/230894 A1	05.12.2019	CN 112166206 A [0107]-[0143],[0167]-[0168]	
JP 2013-14794 A	24.01.2013	（ファミリーなし）	
WO 2013/002358 A1	03.01.2013	US 2014/0127531 A1 [0064]-[0075] KR 10-2014-0007964 A CN 103620079 A	
JP 2006-283155 A	19.10.2006	（ファミリーなし）	
JP 2004-339530 A	02.12.2004	（ファミリーなし）	
JP 2016-514202 A	19.05.2016	US 2015/0368778 A1 [0029]-[0038] CN 105247094 A KR 10-2016-0004997 A	
WO 2020/213686 A1	22.10.2020	（ファミリーなし）	