

明 細 書

発明の名称：Zn－Al－Mg系めっき鋼板

技術分野

[0001] 本発明は、Zn－Al－Mg系めっき鋼板に関し、特に、耐食性及び加工性に優れるZn－Al－Mg系めっき鋼板に関する。

背景技術

[0002] 従来、鋼材の表面にZnめっきを施して鋼材の耐食性を改善することは、広く知られており、現在もZnめっきが施された鋼材は大量に生産されている。しかしながら、多くの用途に対してZnめっきのみでは耐食性が不十分な場合がある。そこで、近年Znよりも鋼材の耐食性を一層向上させた、溶融Zn－Al合金めっき鋼板（ガルバリウム鋼板（登録商標））が使用されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、25～75質量%のAl及びAl含有量の0.5%以上のSiを含有し残部が実質的にZnからなる合金めっきが施された、溶融Zn－Alめっき鋼板が開示されている。特許文献1によれば、耐食性が優れると共に鋼への密着性が良好で、かつ外観の美しい溶融Zn－Al合金めっき層が得られると開示されている。ただし、特許文献1のめっき鋼板では、めっき層にMgが含まれておらず、耐食性が十分とは言えない。

[0004] 特許文献2では、めっき層中にMgを添加することで、耐食性が向上することが開示されている。

しかしながら、近年、耐食性に対する要求は従来よりも高くなっている。特許文献2のように、めっき層中にMgを含有させるだけでは、より厳しい環境（高い耐食性が求められる環境）においては耐食性が十分とはいえない。

[0005] 特許文献3には、被覆ストリップを強制冷却することによって、被膜中に微細で球状の Mg_2Si 相粒子を分散させたAl－Zn－Si－Mg合金被覆ストリップが開示されている。特許文献3では、 Mg_2Si 相を微細な球状の

粒子に変えることで、被膜のクラッキングが潜在的に減少し、被膜の耐食性が向上すると記載されている。

特許文献4には、めっき層が凝固するまでの間の平均の冷却速度を所定の範囲以上にすることによって、めっき層における析出相の長径を $0.5\mu\text{m}$ 以下とした溶融Al-Zn-Mg系めっき鋼板が開示されている。

しかしながら、本発明者らの検討の結果、特許文献3や特許文献4のように、 Mg_2Si 相を微細化しただけでは、厳しい腐食環境においては十分な耐食性が得られないことが分かった。

[0006] 特許文献5には、 Mg_2Si を含有する溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板が開示されている。特許文献5では、 Mg_2Si が生成しやすい温度域において、鋼板を $10^\circ\text{C}/\text{sec}$ 未満の冷却速度で冷却することによって、 Mg_2Si がめっき主層全体に微細且つ均一に分散し、加工部耐食性が向上することが開示されている。

また、特許文献6には、 Mg_2Si が生成しやすい温度域において、鋼板を $10^\circ\text{C}/\text{sec}$ 未満の冷却速度で冷却することによって Mg_2Si をめっき主層全体に微細且つ均一に分散させた上で、更に、ワイピングガスの酸素濃度を10体積%以上とすることで、めっき主層の表面における Mg_2Si の面積率が10%以上に増加し、平板部及び端部の耐食性が向上することが開示されている。

しかしながら、本発明者らの検討の結果、生成温度域を徐冷されて生成した Mg_2Si は十分に微細化しないことが分かった。微細化が不十分な Mg_2Si は、耐食性への寄与が小さく、特許文献5及び特許文献6の溶融Al-Zn-Mg-Siめっき鋼板では、厳しい腐食環境においては十分な耐食性が得られないことも分かった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：米国特許第3343930号明細書

特許文献2：日本国特開昭59-056570号公報

特許文献3：日本国特表2012-528244号公報

特許文献4：日本国特開2005-133151号公報

特許文献5：日本国特許第6059408号公報

特許文献6：日本国特開2016-166414号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされた。本発明は、十分な加工性と優れた耐食性とを備えるZn-Al-Mg系めっき鋼板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

- [0009] 本発明者らは、鋭意研究を行った結果、めっき層中で形成されたMg-Si相(Mg₂Si)が耐食性向上にきわめて有効な組織であり、このMg-Si相を表面側に重点的に存在させ、かつMg-Si相の平均円相当径を所定の範囲に制御することが、加工性を低下させずに耐食性を向上させるために重要であるとの知見を得た。

本発明は、上記の知見に基づいてなされ、その要旨は以下の通りである。

- [0010] (1) 本発明の一態様に係るZn-Al-Mg系めっき鋼板は、鋼板と、前記鋼板の表面に形成され、Fe及びSiを含む合金層と、前記合金層の前記鋼板とは反対側の面に形成されためっき層とを有し、前記めっき層及び前記合金層の平均組成が、質量%で、Al：45.0～65.0%、Si：0.50～5.00%、Mg：1.00～10.00%、を含み、残部がZn、Fe及び不純物からなり、前記めっき層は、体積分率で0.1～20.0%のMg-Si相を含み、前記めっき層の表面から前記めっき層の厚み方向に1μmの範囲を前記めっき層の表層部と定義した場合に、前記表層部の前記めっき層を平面視した方向における前記Mg-Si相の平均円相当径が0.1～15.0μmであり、前記めっき層の前記表面から前記めっき層と前記合金層との界面に向かって、めっき層の厚みの1/2の位置をめっき層厚み中心と定義し、前記めっき層の前記厚み全体に亘ってSi含有量を測定し

た場合に、前記めっき層の前記表面から前記めっき層厚み中心までの前記 S i 含有量の積算値が、前記めっき層の前記表面から前記界面までの前記 S i 含有量の積算値の 0.55 倍以上である。

[0011] (2) 上記(1)に記載の Zn-Al-Mg 系めっき鋼板は、前記めっき層の前記表面から前記めっき層の厚み中心までの前記 S i 含有量の積算値が、前記めっき層の前記表面から前記界面までの前記 S i 含有量の積算値の 0.60 倍以上であってもよい。

[0012] (3) 上記(1)に記載の Zn-Al-Mg 系めっき鋼板は、前記めっき層及び前記合金層の平均組成が、Cr、Ca、Sr、Niのうち、1種類以上を合計で 0.01~1.00%を更に含んでもよい。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、十分な加工性と優れた耐食性とを備える Zn-Al-Mg 系めっき鋼板を提供できる。また、本発明の Zn-Al-Mg 系めっき鋼板は、建材、自動車、家電用途に好適である。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] GDSを用いて、実施例における製造No. 3（発明例）及び製造No. 23（比較例）について、めっき層の表面からめっき層の厚み方向に S i 含有量及び Fe 含有量を測定した結果を示す図である。

[図2A] 実施例における製造No. 3（本発明例）のめっき層表面側から測定しためっき層表層部の E P M A 分析結果である。

[図2B] 実施例における製造No. 23（比較例）のめっき層表面側から測定しためっき層表層部の E P M A 分析結果である。

[図3A] 実施例における製造No. 3（本発明例）のめっき層断面の E P M A 分析結果である。

[図3B] 実施例における製造No. 23（比較例）のめっき層断面の E P M A 分析結果である。

発明を実施するための形態

[0015] Al、Si、Mg、Znを含有する溶融めっき浴に、めっき原板である鋼

板を浸漬させることで、これらの元素を含むめっき層が鋼板表面に形成される。本発明者らは、めっき浴の組成を調整することにより、めっき層に、 $Mg-Si$ 相として、 Mg 及び Si の化合物である Mg_2Si が形成されることを確認した。 Mg_2Si をめっき層中に存在させることで、めっき層の耐食性が向上する。

[0016] 本発明者らは、更に検討を行った結果、 Mg_2Si をめっき層の表面（合金層と接している面とは反対の面）に近い側に多く分布させることにより、めっき層の耐食性をより向上できることを見出した。ただし、めっき層中の $Mg-Si$ 相の体積分率が高くなりすぎると加工性が低下するので、単純に $Mg-Si$ 相の量を増やすことは好ましくないことも分かった。

そこで、本発明者らは、 $Mg-Si$ 相をめっき層の表面側に多く分布するように制御し、かつ、めっき層の表面に近い位置に存在する Mg_2Si のサイズ（平均円相当径）を所定の範囲まで小さくすることで、十分な加工性を確保しつつ、耐食性をさらに向上させられることを見出した。

以下、本発明の一実施形態に係る $Zn-Al-Mg$ 系めっき鋼板（以下本実施形態に係るめっき鋼板という場合がある）について説明する。

[0017] 本実施形態に係るめっき鋼板は、鋼板と、前記鋼板の表面に形成されて Fe 及び Si を含む合金層と、前記合金層の前記鋼板とは反対側の面に形成されためっき層とを有する。

このめっき層及び合金層は、平均組成が、質量％で、 $Al: 45.0 \sim 65.0\%$ 、 $Si: 0.50 \sim 5.00\%$ 、 $Mg: 1.00 \sim 10.00\%$ 、を含み、任意に、 Cr 、 Ca 、 Sr 、 Ni のうち1種類以上を合計で $0.01 \sim 1.0\%$ 含み、残部が Zn 、 Fe 及び不純物からなる。

また、このめっき層は、体積分率で $0.1 \sim 20$ 体積％の $Mg-Si$ 相を含み、めっき層の表層部における $Mg-Si$ 相の平均円相当径が $0.1 \sim 15.0 \mu m$ である。

また、このめっき層では、めっき層の表面からめっき層と合金層との界面に向かって、めっき層の厚み全体に亘って Si 含有量を測定した場合に、め

めっき層の表面からめっき層の厚みの中心までのS i 含有量の積算値が、めっき層の厚み全体のS i 含有量の積算値の0.55倍以上である。すなわち、S i がめっき層の1/2厚の位置から鋼板側である下部領域よりも、1/2厚の位置からめっき層表面側であるめっき層上層部に多く存在している。

めっき層及び合金層は、鋼板の片面に形成されてもよいし、両面に形成されてもよい。

[0018] <鋼板>

めっき原板となる鋼板は、熱延鋼板、冷延鋼板等のいずれでもよく、特に限定されない。その材質についても特に限定されず、一般鋼、A I キルド鋼、高合金鋼等のいずれも適用することが可能である。

めっき原板となる鋼板に対して溶融めっき法を適用することで、本実施形態に係るめっき鋼板が得られる。

[0019] 鋼板の板厚に関しては、連続溶融めっき設備に通板可能な範囲であれば特に制限されないが、安定製造の観点からは、板厚が大きいものが好ましい。板厚が大きいと、めっき形成時に鋼板が保有する熱量が大きく、鋼板の温度低下の挙動がゆるやかになる。そのため、鋼板に付着しためっき浴の溶融金属を、表面側から鋼板側に一方向に凝固が進行するよう冷却することに有利である。

[0020] <めっき層>

(めっき層及び合金層の平均組成)

鋼板をめっき浴に浸漬させると、鋼板上にめっき層が形成されるとともにめっき層の一部が合金化して、めっき層と鋼板との間に合金層が形成される。

この鋼板上に形成されためっき層及び合金層の平均組成は、A l : 45.0~65.0%、S i : 0.50~5.00%、M g : 1.00~10.00%を含み、残部がZ n、F e 及び不純物からなる。必要に応じてさらにC r、C a、S r、N i を合計で0.01~1.0%含有してもよい。平均組成の単位は質量%である。以下の説明では単に%と表記する。

めっき層及び合金層の平均組成は、塩酸等を用いてめっき層及び合金層が形成された本実施形態に係るめっき鋼板からめっき層及び合金層を溶解し、分離しためっき層及び合金層の組成をICP分析によって分析することによって測定できる。具体的には、塩酸で溶解されためっき層及び合金層の質量を分母とし、ICPで定量された元素の質量を分子とすることで、めっき組成を求めることができる。

以下、各成分の限定理由について説明する。

[0021] (Al : 45.0 ~ 65.0%)

Al含有量が45.0%未満の場合、めっき層の平面部の耐食性が不十分になる。そのため、Al含有量を45.0%以上とする。好ましくは50.0%以上である。

一方、Al含有量が65.0%を超えると、めっき層の切断端面の耐食性が低下する。また、Al含有量が65.0%を超えると、めっき浴の温度を高く維持する必要が生じ、製造コストが高くなるなどの問題が生じる。従って、Al含有量は65.0%以下とする。より好ましい範囲は60.0%以下である。

また、耐食性に関し、Znによる犠牲防食の効果よりもAlによるめっき層のバリア性向上の効果を主体とする場合、Al含有量をZn含有量よりも多くすることが好ましい。

[0022] (Si : 0.50 ~ 5.00%)

Siは、Mgとともに化合物を形成して、耐食性の向上に寄与する元素である。また、Siは、鋼板上にめっき層を形成するにあたり、鋼板表面とめっき層との間に形成される合金層が過剰に厚く形成されることを抑制して、鋼板とめっき層との密着性を高める効果を有する元素でもある。

Si含有量が0.50%未満ではこれらの効果が十分に得られない。そのため、Si含有量を0.50%以上とする。好ましくは1.00%以上である。

一方、Si含有量を5.00%超にすると、めっき層中に過剰なSiが析

出し、耐食性が低下するだけでなく、めっき層の加工性の低下を招く。従ってS i含有量を5.00%以下とする。加工性の観点からは、3.00%以下とすることが好ましい。S i含有量のより好ましい範囲は2.00%以下である。

[0023] (Mg : 1.00~10.00%)

Mgは、めっき層の耐食性を高める効果を有する元素である。Mg含有量が1.00%未満では、 Mg_2Si が好適に形成されないので、有意に耐食性が向上しない。そのため、Mg含有量を1.00%以上とする。好ましくは1.50%以上である。

一方、Mg含有量が10.00%を超えると、耐食性向上の効果が飽和する上、めっき層の加工性の低下を招く。また、めっき浴のドロス発生量が増大する等、製造上の問題が生じる。そのため、Mg含有量を10.00%以下とする。製造性の観点からは3.50%以下とすることがより好ましい。より好ましくは3.00%以下である。

[0024] 本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層及び合金層は、上記の元素を含有し、残部がZn、Fe及び不純物からなることを基本とする。しかしながら、めっき層の耐食性を更に高めるため、必要に応じて、Sr、Caなどのアルカリ土類金属やCrまたはNiを含有させてもよい。これらの元素は必ずしも含有させる必要はないので、その下限は0%である。

また、不純物とは、Pb、Sb、Sn、Cd、Mn、Cu、Ti等のめっきの過程で不可避免的に混入する元素を意味する。これらの不純物は合計で1.0%以下であれば、特性に悪影響を及ぼさないので含まれても良い。

[0025] (Cr、Ca、Sr、Niの合計 : 0~1.00%)

これらの元素は必ずしも含有させる必要はないので、その下限は0%であるが、Cr、Ca、Sr、Niの含有量の合計が0.01%未満では十分な耐食性向上効果が見られない。そのため、耐食性向上効果を得る場合、これらの元素を1種または2種以上、合計で0.01%以上含有させることが好ましい。より好ましくは、合計で0.05%以上である。

一方、Cr、Ca、Sr、Niの合計含有量が1.00%を超えると、耐食性向上効果が飽和するばかりでなく、めっき浴のドロス発生量が許容範囲を超えるおそれがある。

そのため、Sr、Ca、Cr及び／又はNiを含有させる場合でも、合計の含有量を1.00%以下とすることが好ましい。より好ましい上限は0.20%であり、さらに好ましい上限は0.10%である。

[0026] (めっき層中のMg-Si相の体積分率)

めっき層におけるMg-Si相の体積分率を0.1%以上にするこゝでめっき層の耐食性を向上させることができる。そのため、Mg-Si相の体積分率は、0.1%以上とする。好ましくは1.0%以上、より好ましくは2.0%以上、さらに好ましくは5.0%以上、より一層好ましくは10.0%以上である。

一方、Mg-Si相の体積分率が20.0%を超えると、加工性が低下する。そのため、Mg-Si相の体積分率を20.0%以下とする。好ましくは18.0%以下、より好ましくは15.0%以下、さらに好ましくは10.0%以下、より一層好ましくは5.0%以下である。

[0027] めっき層を構成する各相の体積分率は、めっき層の断面に露出する各相の面積率に等しい。よつて、SEM-EDSの元素分布をマッピングしてめっき層断面における各相の面積率(断面面積率)を求めるこゝで、体積分率を特定できる。

[0028] (表層部におけるMg-Si相の平均円相当径)

めっき層の表面からめっき層の厚み方向に1 μm の範囲をめっき層の表層部と定義した場合に、表層部の、めっき層を平面視した方向における、Mg-Si相の平均円相当径が0.1~15.0 μm である。

平均円相当径が0.1 μm 未満になると、めっき層の耐食性が低下する。そのため、めっき層表層部のMg-Si相の平均円相当径は、0.1 μm 以上とする。一方、Mg-Si相の平均円相当径が15.0 μm を超えると、めっき層自体が脆くなり、加工性が低下する。そのため、表層部におけるM

g-Si相の平均円相当径を $15.0\mu\text{m}$ 以下とする。

[0029] 本実施形態における平均円相当径は、以下の方法を用いて測定できる。

EPM Aを用いて、めっき層の表面側から（めっき層の表面を平面視した方向から）、 $500\times 500\mu\text{m}$ 以上の視野について、めっき層の表層部（めっき層の表面から約 $1\mu\text{m}$ の深さの位置までの範囲）のSiの分布について測定する。本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層では、後述するようにSiは実質的にMg-Si相として存在しているので、測定されたSiを含む相の断面の面積を算出し、その面積と同等の面積を有する円の直径を、Mg-Si相の円相当径とする。視野内で測定されたMg-Si相の円相当径を平均することで、平均円相当径が得られる。

上述の方法でSi分布を測定した例を、図2A、図2Bに示す。

[0030] （めっき層におけるMg-Si相の分布状態）

本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層ではMg-Si相が、めっき層の厚み方向の中心を基準として、鋼板側よりもめっき層の表面側に多く存在するように分布している。これにより、加工性を損なわずに優れた耐食性が得られる。

ここで、図3Aに示すめっき層断面のEPM A分析結果から分かるように、本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層では、SiはMgと同じ位置に存在する。すなわち、Siは、Mg-Si相（ Mg_2Si ）として存在していると考えられる。

そのため、本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層においては、めっき層の厚み方向にめっき層の表面からめっき層の厚みの $1/2$ の位置（以下、めっき層厚み中心と言う場合がある）を基準とした場合、めっき層厚み中心より鋼板側に比べて、めっき層厚み中心より表面側にSiが多く存在するように分布していれば、Mg-Si相が、めっき層厚み中心を基準として鋼板側よりも、めっき層厚み中心を基準として表面側に多く存在すると判断できる。

以下、めっき層厚み中心を基準として、めっき層厚み中心より鋼板側をめ

っき層下層部、めっき層厚み中心より表面側をめっき層上層部と言う場合がある。

[0031] 本実施形態に係るめっき鋼板では、めっき層におけるMg-Si相について、以下の場合に「Mg-Si相がめっき層下層部よりもめっき層上層部に多く存在する」と判断する。

[0032] 具体的には、GDS（グロー放電発光分光分析装置）を用い、測定径を4mmとして、めっき層の表面から厚み方向にめっき層と合金層との界面に向かって、スパッタリングで試料を掘り進みながら元素分析を行うことで連続的にSi含有量を測定する。そして、得られた測定値について、めっき層の表面からめっき層厚み中心までのSi含有量を積算してその積算値（表面側Si含有量積算値）を計算する。また、めっき層の厚み全体（めっき層表面からめっき層と合金層との界面まで）に亘るSi含有量を積算してその積算値（全厚Si含有量積算値）を計算する。

この表面側Si含有量積算値が全厚Si含有量積算値の0.55倍以上である場合、すなわち、（表面側Si含有量積算値）／（全厚Si含有量積算値） $\geq$ 0.55である場合に、明らかにめっき層下層部よりもめっき層上層部にSiが多く存在すると判断する。

耐食性の観点からは、（表面側Si含有量積算値）／（全厚Si含有量積算値） $\geq$ 0.60であることが好ましい。

[0033] 図1は、本実施形態に係るめっき鋼板（後述する実施例の製造No. 3）及び比較めっき鋼板（後述する実施例の製造No. 23）に対して、GDSを用いて厚み方向に対してSi含有量の測定を行った結果をグラフにした図である。

図1において、グラフの左側がめっき層の表面であり、横軸がめっき層表面からの距離である。また、縦軸は、SiまたはFeの検出強度である。

本実施形態では、Feの検出強度が最大検出強度の50%となる位置を鋼板と合金層との界面であると判断し、Feの検出強度が最大検出強度の25%となる位置を合金層とめっき層との界面であると判断する。そして、めっ

き層表面からめっき層と合金層との界面までの半分の距離の位置をめっき層の厚み中心と定義する。

すなわち、図1の製造No. 3を例に説明すると、Feの検出強度が最大検出強度の50%となる厚み方向の位置（Aの位置）を鋼板と合金層との界面とし、Feの検出強度が最大検出強度の25%となる厚み方向の位置（Bの位置）をめっき層と合金層との界面と判断する。そして、めっき層表面からBの位置までの距離の半分の位置（Cの位置）を、めっき層厚み中心とする。

[0034] 図1から、本実施形態に係るめっき鋼板のめっき層では、表面側にSiが多く存在していることが分かる。一方、従来鋼に相当する鋼では、鋼板側にSiが多く存在している。

[0035] （めっき層の組織）

めっき層には、その組織として、上述したMg-Si相と、Al及びZnを含む相とが少なくとも含まれる。

Al及びZnを含む相は、主に、デンドライト状の α -Al相と、ZnAlMg共晶相とから構成される。Al及びZnを含む相には、めっき層の平均組成に応じて、MgZn₂相、Si相及び／又はFeAl相等が含まれる場合がある。

[0036] Mg-Si相は、SiとMgとの金属間化合物であるMg₂Siで構成される相である。Mg-Si相は、 α -Al相のアームの間に析出する。

本実施形態に係るめっき鋼板では、めっき浴から鋼板を引き上げた後に、所定の条件にて熔融金属を凝固させると、熔融金属の温度が熔融金属の表面側から優先的に低下し、この際に初晶としてMg-Si相が析出する。Mg-Si相が析出した後、残りの熔融金属が凝固してAl及びZnを含む相が形成される。特に、Al及びZnを含む相が形成する際に、熔融金属の表層側に先に形成されていたMg-Si相が、 α -Al相のアームの間に挟持される。

[0037] めっき層の表層側に形成されたMg-Si相の一部は、めっき層の表面に

露出する場合がある。露出したMg-Si相は島状に観察される。

Mg-Si相の一部（例えば1.0%以上）がめっき層の表面に露出すると、表面におけるスパングルの形成が抑制される。そのため、本実施形態に係るめっき鋼板の外観は、表面にスパングルを積極的に生成させたガルバリウム鋼板（登録商標）等とは、大きく異なる。

[0038] （めっき層の付着量）

めっき層の付着量は、特に限定されない。しかしながら、付着量が少なすぎるとめっき層による耐食性向上効果が小さくなる。一方、付着量が多すぎるとめっき層の折り曲げ加工性が低下しクラック発生等の問題が生じやすくなる。そのため、付着量を40～250 g/m²とすることが好ましい。

[0039] ＜合金層＞

鋼板に溶融めっきを施すと、鋼板とめっき層との間に合金層（界面合金層）が形成される。合金層は、Fe及びSiを含むか、またはFe、Si及びAlを含む。厚みは10 μm以下、好ましくは5 μm以下、より好ましくは3 μm以下である。

[0040] ＜Mg酸化膜＞

めっき層の表層には、さらに厚さ5 nm以上100 nm以下のMg酸化膜が形成されていてもよい。厚さ5 nm以上のMg酸化膜があることで、耐食性をより高めることができる。一方、Mg酸化膜を形成させる場合でも、その厚みが100 nmを超えると加工性が著しく低下するので、厚みの上限を100 nmとする。

[0041] 本実施形態に係るめっき鋼板は、製造方法によらず、上述の構成を有していれば、その効果が得られる。しかしながら、例えば以下のような製造方法によれば、本実施形態に係るめっき層が得られる。

[0042] まず、めっき浴から引き上げた後の鋼板を、Mg-Si相（Mg₂Si）が析出する温度域まで急冷することが好ましい。急冷によって析出駆動力が高くなるので、初晶としてMg-Si相を微細に析出させることができる。徐冷した場合には、Mg-Si相が微細にならないことが懸念される。

[0043] 急冷後、めっき浴への浸漬によって熔融金属の付着した鋼板を、Mg-Si相が析出し、その他の相は析出しない温度域に滞留させる。この温度域は、めっき層の成分によって変わるが、本実施形態に係るめっき鋼板の場合には、例えば400～450℃である。

急冷した場合、熔融金属の鋼板側（内部）に比べて熔融金属の表面側の方が先に温度が下がる。したがって、Mg-Si相は表面側において優先的に析出する。熔融金属の表面側において、Mg-Si相が析出すると、表面側において鋼板側よりもMg及びSiの濃度が低くなり、濃度勾配が発生するが、滞留温度域では、Mg-Si相以外の部分は熔融状態にあるので、濃度勾配を解消するように、Mg及びSiが鋼板側から表面側に向かってめっき層中を移動する。その結果、めっき層の表面側において、鋼板側よりも多くのMg-Si相が析出する。

滞留温度が低い、または滞留時間が短いと、熔融金属中においてMg、Siが表面側に濃化する前に熔融金属が凝固し、その結果、Mg-Si相が表面側に多く存在できなくなる。

上記効果を得る場合、上記滞留温度域であれば、滞留時間を例えば5秒以上とすることが好ましい。一方、滞留時間を60秒超にしても、効果が飽和する上、生産性が低下するので好ましくない。

本実施形態において滞留とは、鋼板温度を所定時間に亘って滞留温度域に留めることを意味し、滞留温度域内に留まっていれば、等温保持に限らず温度が変化しても構わない。

[0044] 滞留後は表面側に析出したMg-Si相を固定するため、鋼板をめっき層の凝固温度以下まで急冷することが好ましい。

[0045] 以上により、本実施形態に係るめっき鋼板が製造できる。

実施例

[0046] 以下、本発明の実施例について説明するが、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であり、本発明は、この一条件例に限定されるものではない。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において、種々の条件を採用し得る。

[0047] 表1に示すめっき浴組成となるように、所定量の純金属インゴットを使用して、めっき浴を建浴した。めっき原板を、上記めっき浴を含むバッチ式溶融めっき装置を使用してめっき鋼板とした。めっき浴温は605℃とした。

めっき原板として、板厚0.8mmのJIS G3141で規定される冷延鋼板を縦100mm×横200mmに切断して使用した。

[0048] 本実施例では、溶融めっきラインを想定した構造を有する装置を用いた。具体的には、この装置は、めっき原板加熱部、スナウト部、溶融めっき浴部、ワイピング部、加熱冷却装置を有する。また、この装置では、めっきまでの工程を、全てN₂-5% H₂環境下で行える。

[0049] まず、めっき浴浸漬前、露点が-40℃かつ温度800℃のN₂-5% H₂ガスの雰囲気中で1分間保持してめっき原板表面を還元した。その後、鋼板（めっき原板）を、N₂ガスで空冷し、鋼板温度が620℃に到達した後、浸漬速度500mm/秒で浸漬させ、めっき浴中に約3秒間保持した。

めっき浴浸漬後、鋼板を引上速度150mm/秒で引き上げた。引き上げ時、ワイピングガス（N₂）でめっき付着量を40～250g/m²に調整した。めっき浴に接するスナウト内の酸素濃度は20ppm以下に設定した。

めっき付着量調整後の冷却条件は、表2の通りとした。冷却にはN₂ガスを用いた。このようにして各種のめっき鋼板を製造した。溶融めっき時の鋼板温度はめっき原板中央部の表面温度である。

[0050]

[表1]

めっき 浴	めっき浴成分(質量%)							
	Zn	Al	Mg	Si	Cr	Sr	Ca	Ni
1	Bal.	55	2.0	1.6	—	—	—	—
2	Bal.	55	2.0	1.6	0.10	—	—	—
3	Bal.	55	2.0	1.6	0.05	—	—	—
4	Bal.	55	2.0	1.6	0.01	—	—	—
5	Bal.	55	2.0	1.6	0.10	0.05	—	—
6	Bal.	55	2.0	1.6	0.10	—	0.02	—
7	Bal.	55	2.0	1.6	0.10	—	—	0.1
8	Bal.	55	2.0	1.6	—	0.10	—	—
9	Bal.	55	2.0	1.6	—	—	0.01	—
10	Bal.	55	2.0	1.6	—	—	—	0.1
11	Bal.	55	10.0	1.6	—	—	—	—
12	Bal.	55	3.0	1.6	—	—	—	—
13	Bal.	55	1.0	1.6	—	—	—	—
14	Bal.	55	2.0	5.0	—	—	—	—
15	Bal.	55	2.0	3.0	—	—	—	—
16	Bal.	55	2.0	0.5	—	—	—	—
17	Bal.	65	2.0	1.6	—	—	—	—
18	Bal.	45	2.0	1.6	—	—	—	—
19	Bal.	70	2.0	1.6	—	—	—	—
20	Bal.	40	2.0	1.6	—	—	—	—
21	Bal.	55	11.0	1.6	—	—	—	—
22	Bal.	55	0.5	1.6	—	—	—	—
23	Bal.	55	2.0	6.0	—	—	—	—
24	Bal.	55	2.0	0.4	—	—	—	—
25	Bal.	55	0.0	1.6	—	—	—	—

[0051]

[表2]

製造条件	めっき浴浸漬後 鋼板温度 (°C)	冷却 速度 °C/秒	冷却 停止温度 °C	滞留温度 °C	滞留 時間 秒	冷却 速度 °C/秒	冷却停止 温度 °C
A	605°C	8	—	—	—	—	<200°C
B	605°C	30	—	—	—	—	<200°C
C	605°C	8	455	—	—	30	<200°C
D1	605°C	30	450	450~400	10	30	<200°C
D2	605°C	30	450	450~400	5	30	<200°C
D3	605°C	30	450	450~400	20	30	<200°C

[0052] 得られためっき鋼板について、めっき層及び合金層の平均組成、めっき層中のMg-Si相の体積分率（断面面積率）、表層部のMg-Si相の平均円相当径、及び（表面側Si含有量積算値）／（全厚Si含有量積算値）を以下の方法でそれぞれ求めた。

また、耐食性と加工性を評価した。

[0053] （めっき層及び合金層の平均組成）

めっき層及び合金層の平均組成は、塩酸を用いてめっき層及び合金層が形成されためっき鋼板からめっき層及び合金層を溶解して分離し、塩酸で溶解されためっき層及び合金層の質量を分母とし、分離しためっき層及び合金層に対してICPで定量された元素の質量を分子とすることで、めっき組成を求めることができる。

[0054] （めっき層中のMg-Si相の体積分率）

SEM-EDSの元素分布をマッピングしてめっき層断面における各相の面積率（断面面積率）を求めることで、Mg-Si相の体積分率を求めた。

[0055] （表層部のMg-Si相の平均円相当径）

EPMAを用いて、500×500μmの範囲（視野）に対し、めっき層の表面側から、めっき層の表層部（めっき層の表面から約1μmの深さの位置までの範囲）のSiの分布について測定した。測定されたSiを含む相の面積を算出し、その面積と同等の面積を有する円の直径を、Mg-Si相の円相当径とした。また、得られたMg-Si相の円相当径を平均して平均円

相当径とした。

[0056] (表面側 Si 含有量積算値) / (全厚 Si 含有量積算値)

マークス型高周波グロー放電発光表面分析装置 (GD-Profiler 2 : 堀場製作所製) を用い、測定径を 4 mm として、めっき層の表面から厚み方向にめっき層と合金層との界面に向かって、Arスパッタリングで試料を掘り進みながら元素分析を行うことで連続的に Si 含有量を測定した。そして、得られた測定値について、めっき層の表面からめっき層厚み中心までの Si 含有量を積算してその積算値 (表面側 Si 含有量積算値) を計算した。また、めっき層の厚み全体 (めっき層表面からめっき層と合金層との界面まで) に亘る Si 含有量を積算してその積算値 (全厚 Si 含有量積算値) を計算した。

そして、(表面側 Si 含有量積算値) を (全厚 Si 含有量積算値) で除することによって (表面側 Si 含有量積算値) / (全厚 Si 含有量積算値) を求めた。

[0057] (耐食性)

耐食性の評価として、沖縄県宮古島でめっき鋼板を日陰で 1 年暴露した後の腐食減量 (試験前の鋼板重量 - 試験後の鋼板重量) を求めた。腐食減量は以下の基準で評価し、“G” 以上を耐食性に優れると判断した。結果を表 4 に示す。

EX : 腐食減量 $5 \text{ g} / \text{m}^2$ 未満

VG : 腐食減量 $5 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上 $10 \text{ g} / \text{m}^2$ 未満

G : 腐食減量 $10 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上 $20 \text{ g} / \text{m}^2$ 未満

F : 腐食減量 $20 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上 $25 \text{ g} / \text{m}^2$ 未満

B : 腐食減量 $25 \text{ g} / \text{m}^2$ 以上

[0058] ここで、耐食性評価試験を行った沖縄県宮古島の試験場は、北回帰線の少し北で、東シナ海に位置する面積約 160 km^2 の島の、南側 2 km 先に海岸がある暴露場であり、その環境は海洋性亜熱帯気候で、高温多湿、日射量、海塩粒子など、自然の劣化因子が多い環境である。

[0059] (加工性)

加工性の評価として、めっき鋼板に対して曲げ半径 $R = 2 \text{ mm}$ の条件で曲げ試験を行った。割れ及び剥離の有無を目視で観察し、結果を以下のように評価し、G以上を合格とした。

V G : 割れ、剥離ともになし

G : 割れあり、剥離なし

B : 剥離あり

結果を表4に示す。

[0060]

[表3]

製造 No.	めっき 種	めっき層及び合金層の平均組成(質量%) 残部Zn、Fe及び不純物							冷却 条件
		Al	Mg	Si	Cr	Sr	Ca	Ni	
1	1	56.1	1.95	1.62	—	—	—	—	D1
2	1	55.8	2.02	1.45	—	—	—	—	D2
3	1	56.2	1.98	1.38	—	—	—	—	D3
4	2	56.0	1.99	1.42	0.09	—	—	—	D1
5	2	55.8	2.05	1.40	0.10	—	—	—	D2
6	2	56.2	1.98	1.39	0.08	—	—	—	D3
7	3	56.1	2.00	1.42	0.05	—	—	—	D1
8	4	56.0	1.99	1.35	0.01	—	—	—	D1
9	5	56.2	2.01	1.60	0.09	0.05	—	—	D1
10	6	55.9	1.98	1.60	0.09	—	0.02	—	D1
11	7	56.0	2.05	1.45	0.09	—	—	0.09	D1
12	8	56.0	2.08	1.60	—	0.10	—	—	D1
13	9	56.2	2.00	1.60	—	—	0.01	—	D1
14	10	55.9	1.99	1.50	—	—	—	0.10	D1
15	11	56.1	9.98	1.60	—	—	—	—	D1
16	12	55.6	2.99	1.62	—	—	—	—	D1
17	13	55.0	1.01	1.60	—	—	—	—	D1
18	14	55.0	2.00	4.95	—	—	—	—	D1
19	15	55.0	2.01	2.94	—	—	—	—	D1
20	16	55.0	1.97	0.51	—	—	—	—	D1
21	17	65.0	1.93	1.32	—	—	—	—	D1
22	18	45.0	2.01	1.65	—	—	—	—	D1
23	1	56.5	1.95	1.45	—	—	—	—	A
24	1	56.2	1.98	1.51	—	—	—	—	B
25	1	56.3	1.98	1.50	—	—	—	—	C
26	19	<u>70.0</u>	2.00	1.60	—	—	—	—	D1
27	20	<u>40.0</u>	2.00	1.60	—	—	—	—	D1
28	21	55.0	<u>11.00</u>	1.60	—	—	—	—	D1
29	22	55.0	<u>0.50</u>	1.60	—	—	—	—	D1
30	23	55.0	2.00	<u>6.00</u>	—	—	—	—	D1
31	24	55.0	2.00	<u>0.40</u>	—	—	—	—	D1
32	25	55.0	<u>0.00</u>	1.60	—	—	—	—	D1

[0061]

[表4]

製造 No.	めっき層中Mg-Si相 断面面積率(%)	表層部Mg-Si相 平均円相当径 (μm)	(表面側Si含有量積算値)/ (全厚Si含有量積算値)	耐食性	加工性	備考
1	12.0	4.9	0.63	VG	VG	本発明例
2	10.0	0.8	0.60	VG	VG	
3	8.0	14.5	0.65	VG	VG	
4	10.0	4.5	0.63	EX	VG	
5	10.0	1.0	0.60	EX	VG	
6	10.0	13.5	0.65	EX	VG	
7	10.0	1.0	0.62	EX	VG	
8	8.0	1.0	0.63	EX	VG	
9	12.0	1.0	0.63	EX	VG	
10	12.0	1.0	0.62	EX	VG	
11	12.0	1.0	0.60	EX	VG	
12	12.0	1.0	0.60	VG	VG	
13	12.0	1.0	0.60	VG	VG	
14	11.0	1.0	0.61	VG	VG	
15	12.0	1.0	0.75	G	G	
16	12.0	1.0	0.60	VG	VG	
17	12.0	1.0	0.56	G	VG	
18	20.0	6.5	0.70	VG	G	
19	15.0	4.5	0.60	VG	VG	
20	4.0	0.2	0.56	G	VG	
21	7.0	0.9	0.60	VG	VG	
22	12.0	1.0	0.62	G	VG	
23	8.0	—	0.20	F	B	比較例
24	11.0	—	0.50	F	B	
25	12.0	21.0	0.70	G	B	
26	12.0	1.0	0.60	B	G	
27	12.0	1.0	0.60	B	G	
28	12.0	1.0	0.75	F	B	
29	12.0	0.9	0.60	B	VG	
30	30.0	5.5	0.70	F	B	
31	5.0	1.0	0.34	B	VG	
32	—	—	0.60	B	VG	

[0062] 表1～表4に示すように、めっき層及び合金層の平均組成、めっき層中のMg-Si相の体積分率、めっき層の表層部のMg-Si相の平均円相当径、表面側Si含有量積算値)/(全厚Si含有量積算値)が本発明範囲にある製造No. 1～22では、耐食性と加工性が優れている。

一方、いずれかの条件が本発明範囲から外れた製造No. 23～32では、加工性または耐食性のいずれかが劣っている。

このように、めっき層の組成やMg-Si相の偏析状態の違いが原因で、実施例と比較例との間で耐食性、加工性に差が出ているものと推測される。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明の上記態様によれば、優れた耐食性と加工性とを備えるZn-Al-Mg系めっき鋼板を提供できる。このZn-Al-Mg系めっき鋼板は、建材、自動車、家電用途に好適であり、産業上の利用価値が高い。

請求の範囲

[請求項1]

鋼板と、

前記鋼板の表面に形成され、Fe及びSiを含む合金層と、

前記合金層の前記鋼板とは反対側の面に形成されためっき層とを有し、

前記めっき層及び前記合金層の平均組成が、質量%で、

Al : 45.0～65.0%、

Si : 0.50～5.00%、

Mg : 1.00～10.00%、

を含み、

残部がZn、Fe及び不純物からなり、

前記めっき層は、体積分率で0.1～20.0%のMg-Si相を含み、

前記めっき層の表面から前記めっき層の厚み方向に1μmの範囲を前記めっき層の表層部と定義した場合に、前記表層部の前記めっき層を平面視した方向における前記Mg-Si相の平均円相当径が0.1～15.0μmであり、

前記めっき層の前記表面から前記めっき層と前記合金層との界面に向かって、めっき層の厚みの1/2の位置をめっき層厚み中心と定義し、前記めっき層の前記厚み全体に亘ってSi含有量を測定した場合に、前記めっき層の前記表面から前記めっき層厚み中心までの前記Si含有量の積算値が、前記めっき層の前記表面から前記界面までの前記Si含有量の積算値の0.55倍以上である、

ことを特徴とするZn-Al-Mg系めっき鋼板。

[請求項2]

前記めっき層の前記表面から前記めっき層の厚み中心までの前記Si含有量の積算値が、前記めっき層の前記表面から前記界面までの前記Si含有量の積算値の0.60倍以上であることを特徴とする請求項1に記載のZn-Al-Mg系めっき鋼板。

[請求項3] 前記めっき層及び前記合金層の平均組成は、C r、C a、S r、N iのうち、1種類以上を合計で0.01～1.00%を更に含むことを特徴とする請求項1または2に記載のZ n－A l－M g系めっき鋼板。