

明 細 書

発明の名称： 溶融めっき鋼板、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、溶融めっき鋼板、及びその製造方法に関する。

本願は、2020年4月21日に、日本に出願された特願2020-075495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] Zn-Al-Mg系溶融めっき鋼板は、高い耐食性を有する。また、これに微量のSiをさらに含有させたZn-Al-Mg-Si系溶融めっき鋼板は、その耐食性及び加工性の両方が優れている。そのため、Zn-Al-Mg系溶融めっき鋼板、及びZn-Al-Mg-Si系溶融めっき鋼板は、建材分野、家電分野、及び自動車分野等の、種々の技術分野において使用されている。

[0003] 特許文献1は、鋼板の表面に、Al：4～22質量%、Mg：1～6質量%、残部がZnおよび不可避免的不純物からなる溶融亜鉛めっき層を有し、めっき原板表層の未再結晶率が30%以上である鋼板であって、めっき層の構成相のうち、Al/MgZn₂/Znの3元共晶相の平均径が10～100μmであることを特徴とする、外観均一性に優れた高耐食性溶融亜鉛めっき鋼板を開示している。

[0004] 特許文献2は、Al：4～22質量%、Mg：1～6質量%、Si：0.001～1質量%を含有し、残部がZnおよび不可避免的不純物からなるめっき層が表面に形成された、外観均一性に優れた高耐食性溶融亜鉛めっき鋼板であって、前記めっき層と母材鋼板との界面に、Mg₂Si相と、CaもしくはCa化合物を主成分とするCa相が存在し、前記Mg₂Si相の少なくとも一部は、前記Ca相を核として析出している鋼板を開示している。

[0005] 特許文献3は、鋼板の少なくとも片面に、質量%で、Si：2%以上11%以下、Mg：3%以上9%以下、Ca：0.1%以上5%以下、Ti：0

、0.05%以上0.05%以下で、残部Al及び不可避免の不純物からなるめっき層を有し、当該めっき層中に長径が $10\mu\text{m}$ 以下であり、かつ長径と短径の比であるアスペクト比が1以上3以下である Mg_2Si 粒子が存在することを特徴とする耐食性および外観に優れたアルミめっき鋼板を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2013-14794号公報

特許文献2：再公表WO2013/002358号公報

特許文献3：再公表WO2013/008341号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者らは、 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}-\text{Si}$ 系溶融めっき鋼板に塗装を施して得られた塗装鋼板において、塗膜剥離が生じやすいことを知見した。塗膜剥離が生じた塗装鋼板を詳細に調査したところ、塗膜剥離は、めっきと母材鋼板との界面において生じる傾向にあることが明らかとなった。この結果は、 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}-\text{Si}$ 系溶融めっき鋼板の加工部めっき密着性に懸念があることを示している。なお、加工部めっき密着性とは、曲げ加工、絞り加工などの機械加工が加えられた箇所におけるめっきの密着性を意味する。

[0008] $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ 系溶融めっき鋼板、又は $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}-\text{Si}$ 系溶融めっき鋼板の先行技術において、加工部めっき密着性に着目した例は少ない。上述した先行技術文献のうち、特許文献3では、球形状の Mg_2Si 粒子は高い応力成形加工において圧力集中を軽減し、潜在的なクラックの開始や伝達を小さくする旨が開示されている。しかしながら、めっきの剥離に関して、特許文献3では何ら検討されていない。

[0009] 上述の事情に鑑みて、本発明は、優れた加工部めっき密着性を有する高耐食性溶融めっき鋼板、及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の要旨は以下の通りである。

(1) 本発明の一態様に係る溶融めっき鋼板は、母材鋼板と、溶融めっき層とを備え、前記溶融めっき層の化学成分は、 $Al: 4.0 \sim 22$ 質量%、 $Mg: 1 \sim 10$ 質量%、及び $Si: 0.0001 \sim 2$ 質量%を含有し、残部が Zn および不純物からなり、前記溶融めっき層の付着量は、両面の合計で $40 \sim 600 g/m^2$ であり、垂直断面 $10 mm$ 長さ視野において測定される、前記母材鋼板と前記溶融めっき層との界面に存在する界面 Mg_2Si 相の界面接触長さの合計が、前記視野の 20% 以下であり、前記母材鋼板と前記溶融めっき層との界面に存在する、円相当径 $30 \mu m$ 以上の前記界面 Mg_2Si 相の、平面視で測定される個数密度が 10 個/ mm^2 以下である。

(2) 上記(1)に記載の溶融めっき鋼板では、前記垂直断面 $10 mm$ 長さ視野において測定される、前記界面 Mg_2Si 相の前記界面接触長さの最大値が $50 \mu m$ 以下であってもよい。

(3) 上記(1)又は(2)に記載の溶融めっき鋼板では、前記界面 Mg_2Si 相の、めっき深さ方向の長さ a と、界面水平方向の長さ b との比 b/a が、前記垂直断面 $10 mm$ 長さ視野において、 0.1 以上、 10 以下であってもよい。

(4) 上記(1)～(3)のいずれか一項に記載の溶融めっき鋼板では、前記溶融めっき層の前記化学成分が、前記 Zn の一部に代えて、 Fe 、 Sb 、 Pb 、 Sn 、 Ca 、 Co 、 Mn 、 P 、 B 、 Bi 、 Cr 、 3 族元素、 REM 、及び Hf からなる群から選択される 1 種以上を、合計で $0.001 \sim 2$ 質量%含んでもよい。

(5) 上記(1)～(4)のいずれか一項に記載の溶融めっき鋼板では、前記溶融めっき層の前記化学成分が、前記 Zn の一部に代えて、 Ni 、 Ti 、 Zr 、及び Sr からなる群から選択される 1 種以上を、合計で $0.001 \sim 2$ 質量%含んでもよい。

(6) 本発明の別の態様に係る溶融めっき鋼板の製造方法は、上記(1)～

(5) のいずれか一項に記載の溶融めっき鋼板の製造方法であって、界面活性剤を0.5～5.0質量%含有したアルカリ脱脂液を用いて、母材鋼板をアルカリ脱脂する工程と、前記アルカリ脱脂後の前記母材鋼板を水洗する工程と、前記水洗後の前記母材鋼板を、焼鈍する工程と、前記焼鈍後の前記母材鋼板を、Al:4.0～22質量%、Mg:1～10質量%、Si:0.0001～2質量%を含有し、残部がZnおよび不純物からなる溶融めっき浴に浸漬して、溶融めっき層を形成する工程と、を備え、前記水洗において、常に洗浄水をpH8.7以上、12以下とする。

(7) 上記(6)に記載の溶融めっき鋼板の製造方法では、前記溶融めっき浴が、前記Znの一部に代えて、Fe、Sb、Pb、Sn、Ca、Co、Mn、P、B、Bi、Cr、3族元素、REM、及びHfからなる群から選択される1種以上を、合計で0.001～2質量%含んでもよい。

(8) 上記(6)又は(7)に記載の溶融めっき鋼板の製造方法では、前記溶融めっき浴が、前記Znの一部に代えて、Ni、Ti、Zr、及びSrからなる群から選択される1種以上を、合計で0.001～2質量%含んでもよい。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、優れた加工部めっき密着性を有する高耐食性溶融めっき鋼板、及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の一態様に係る優れた加工部めっき密着性を有する高耐食性溶融めっき鋼板の断面模式図である。

[図2]本発明の一態様に係る優れた加工部めっき密着性を有する高耐食性溶融めっき鋼板の断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 180°曲げ試験等の応力成形加工を模擬した試験にめっき鋼板を供した際に、加工部で生じるめっき剥離を、本発明者らは詳細に構造解析した。その結果、母材鋼板とめっきとの界面における、 Mg_2Si 相の晶出形態が、加

工部めっき密着性に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

- [0014] 通常のめっき鋼板において、母材鋼板と溶融めっき層との界面に存在する Mg_2Si 相（以下「界面 Mg_2Si 相」と称する）を断面観察すると、界面 Mg_2Si 相が界面に沿って存在している。この界面 Mg_2Si 相の、界面に沿った長さ（界面接触長さ）を減少させることにより、加工部めっき密着性が向上することを本発明者らは知見した。さらに、めっき鋼板のめっきを除去してから母材鋼板の表面をSEM観察すると、界面 Mg_2Si 相が母材鋼板に付着している様相を確認することができる。この界面 Mg_2Si 相のうち、円相当径 $30\mu m$ 以上の界面 Mg_2Si 相（粗大界面 Mg_2Si 相）の個数密度を減少させることにより、加工部めっき密着性が一層向上することを本発明者らは知見した。
- [0015] さらに本発明者らは、断面で測定される界面 Mg_2Si 相の界面接触長さ、及び平面視で測定される粗大界面 Mg_2Si 相の個数密度と、母材鋼板のめっき前洗浄条件との間に密接な関連性があることを知見した。そして本発明者らは、界面 Mg_2Si 相の状態を望ましい範囲内にする洗浄条件を明らかにした。
- [0016] 以上の知見により得られた、本発明の一態様に係るめっき密着性に優れた高耐食性溶融めっき鋼板 1（本実施形態に係る溶融めっき鋼板 1）は、例えば図 1 に示されるように、母材鋼板 11 と、溶融めっき層 12 とを備え、溶融めっき層 12 の化学成分は、 $Al: 4.0 \sim 22$ 質量%、 $Mg: 1 \sim 10$ 質量%、及び $Si: 0.0001 \sim 2$ 質量%を含有し、残部が Zn および不純物からなり、溶融めっき層 12 の付着量は、両面の合計で $40 \sim 600 g/m^2$ であり、垂直断面 $10 mm$ 長さ視野において測定される、界面 Mg_2Si 相 13 の界面接触長さの合計が、視野の 20% 以下であり、母材鋼板 11 と溶融めっき層 12 との界面に存在する、円相当径 $30\mu m$ 以上の界面 Mg_2Si 相 13 の、平面視で測定される個数密度が $10 個/mm^2$ 以下である。
- [0017] 本実施形態に係る溶融めっき鋼板 1 は、母材鋼板 11 を有する。母材鋼板 11 の種類は特に限定されない。溶融めっき鋼板 1 の用途に応じて種々の成

分、厚さ、金属組織、及び機械特性等を、母材鋼板 1 1 に適用することができる。

[0018] 本実施形態に係る溶融めっき鋼板 1 は、母材鋼板 1 1 の表面に配された溶融めっき層 1 2 を有する。溶融めっき層 1 2 は、母材鋼板 1 1 の片面に設けられても、両面に設けられてもよい。まず、この溶融めっき層 1 2 の化学成分について、以下に説明する。以下、特に断りがない限り、各元素の含有量の単位「%」は、質量%を意味する。

[0019] (A l : 4. 0 ~ 2 2 質量%)

溶融めっき層 1 2 において、A l の含有量を 4. 0 質量%以上 2 2 質量%以下にする。A l 含有量が 4. 0 質量%未満である場合、耐食性を向上させる効果が十分に得られないと考えられる。A l 含有量が 2 2 質量%以上である場合、耐食性を向上させる効果が飽和すると考えられる。耐食性を一層向上させるために、A l の含有量が 5 質量%以上、又は 1 0 質量%以上であってもよい。また、めっき浴の融点を低下させたり、めっき密着性を高めたりするために、A l の含有量を 2 0 質量%以下、又は 1 5 質量%以下としてもよい。

[0020] (M g : 1 ~ 1 0 質量%)

溶融めっき層 1 2 において、M g の含有量を 1 質量%以上 1 0 質量%以下にする。M g の含有量が 1 質量%未満である場合、耐食性を向上させる効果が十分に得られないと考えられる。また、M g の含有量が 1 0 質量%を超える場合、めっき層が脆くなって、めっきの密着性が低下すると考えられる。耐食性を一層向上させるために、M g の含有量は、2 質量%以上、又は 3 質量%以上としてもよい。めっき層の密着性を一層高めるために、M g 含有量は、9 質量%以下、7 質量%以下、5 質量%以下、4. 5 質量%以下、又は 4 質量%以下であってもよい。

[0021] (S i : 0. 0 0 0 1 ~ 2 質量%)

溶融めっき層 1 2 において、S i の含有量を 0. 0 0 0 1 質量%以上 2 質量%以下にする。S i は溶融めっき層 1 2 の耐食性を高める効果を有するが

、その含有量を0.0001質量%未満に制御することは工業的に難しいと考えられる。また、Si含有量が2質量%以上である場合、耐食性を向上させる効果が飽和すると考えられる。Si含有量を0.001質量%以上、又は0.01質量%以上としてもよい。Si含有量を1.5質量%以下、又は1.0質量%以下としてもよい。

[0022] (残部：Zn及び不純物)

溶融めっき層12の化学成分の残部は、Zn及び不純物である。不純物とは、例えば溶融亜鉛めっきの原料、又は製造工程の種々の要因に起因して溶融めっき層12に混入する成分であって、本実施形態に係る溶融めっき鋼板1に悪影響を与えない範囲で許容されるものを意味する。

[0023] 溶融めっき層12の化学成分において、残部を構成するZnの一部に代えて、Fe、Sb、Pb、Sn、Ca、Co、Mn、P、B、Bi、Cr、3族元素(例えばScなど)、REM、及びHfからなる群から選択される1種以上が、合計で0.001~2質量%含まれてもよい。これら元素の含有量が2質量%以下である場合、溶融めっき層12の耐食性等の諸特性は損なわれない。また、溶融めっき層12の耐食性が、これらの元素によって向上する可能性もある。Fe、Sb、Pb、Sn、Ca、Co、Mn、P、B、Bi、Cr、3族元素、REM、及びHfからなる群から選択される1種以上の合計量が、0.002質量%以上、0.01質量%以上、又は0.1質量%以上であってもよい。Fe、Sb、Pb、Sn、Ca、Co、Mn、P、B、Bi、Cr、3族元素、REM、及びHfからなる群から選択される1種以上の合計量が、1.5質量%以下、1.0質量%以下、又は0.5質量%以下であってもよい。

[0024] また、溶融めっき層12の化学成分において、残部を構成するZnの一部に代えて、Ni、Ti、Zr、及びSrからなる群から選択される1種以上が、合計で0.001~2質量%含まれてもよい。これらの元素の含有量が合計で0.001質量%以上である場合、これらの元素とAlとの金属間化合物が晶出し、表面平滑性が向上する。しかしながら、これら元素の合計含有

量が2質量%を超える場合、めっきの外観が粗雑となり、外観不良が生じるおそれがある。Ni、Ti、Zr、及びSrからなる群から選択される1種以上の合計量が、0.002質量%以上、0.01質量%以上、又は0.1質量%以上であってもよい。Ni、Ti、Zr、及びSrからなる群から選択される1種以上の合計量が、1.5質量%以下、1.0質量%以下、又は0.5質量%以下であってもよい。

[0025] 次に、溶融めっき層12の付着量について説明する。溶融めっき層12の付着量は、両面の合計で40～600 g/m²の範囲内とされる。溶融めっき層12の付着量を40 g/m²以上により、溶融めっき鋼板1に高い耐食性を付与することができる。一方、溶融めっき層12の付着量を600 g/m²以下により、めっき密着性（例えば加工部めっき密着性）を確保することができる。溶融めっき層12の付着量を、両面の合計で、50 g/m²以上、100 g/m²以上、又は200 g/m²以上としてもよい。溶融めっき層12の付着量を、両面の合計で、550 g/m²以下、500 g/m²以下、又は300 g/m²以下としてもよい。

[0026] 本実施形態に係る溶融めっき鋼板1においては、母材鋼板11と溶融めっき層12との界面に、Mg₂Si相が存在しうる。以下、母材鋼板11と溶融めっき層12との界面に存在するMg₂Si相を、界面Mg₂Si相13と称する。なお、母材鋼板11と溶融めっき層12との界面に、厚さ数百nm程度の合金層が形成される場合がある。この場合、母材鋼板11と合金層との界面に接するMg₂Si相、及び合金層と溶融めっき層12との界面に接するMg₂Si相、並びにこれら界面の両方に接するMg₂Si相のいずれも、界面Mg₂Si相13とみなされる。

[0027] 本実施形態に係る溶融めっき鋼板1では、垂直断面10mm長さ視野において測定される、界面Mg₂Si相13の界面接触長さの合計が、視野の20%以下である。

[0028] ここで、界面Mg₂Si相13の界面接触長さとは、母材鋼板11と溶融めっき層12との界面のうち、界面Mg₂Si相に含まれる部分の長さである。

図1を例に挙げて説明すると、母材鋼板11と溶融めっき層12との界面は、各界面 Mg_2Si 相13と、2点で接触している。この2点の間の距離が、界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さである。

[0029] 垂直断面10mm長さ視野において測定される、界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さの合計とは、溶融めっき鋼板1の表面に垂直な切断面の任意の視野に含まれる、界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さの合計値である。ここで、視野数は5視野とし、各視野における界面接触長さの合計値の平均値を算出する。また、視野の形状は10mm四方であり、母材鋼板11と溶融めっき層12との界面が、視野の横辺と略平行にされる。図1を例に挙げて説明すると、図1の視野には3つの界面 Mg_2Si 相13が含まれており、これらの界面接触長さは $L_1 \sim L_3$ である。垂直断面10mm長さ視野において測定される、界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さの合計は、 $L_1 + L_2 + L_3$ である。

[0030] 本実施形態に係る溶融めっき鋼板1では、界面接触長さの合計が、視野の幅(10mm)に占める割合に基づいて、界面 Mg_2Si 相13の状態を規定する。界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さの合計(5視野の平均値)を、視野の20%以下とした場合、めっき剥離が生じやすい領域の面積が減少し、高い加工部めっき密着性が得られる。界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さの合計を、視野の18%以下、15%以下、又は10%以下としてもよい。

界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さの合計の下限值は、加工部めっき密着性を確保する観点からは、特に限定されない。従って、界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さの合計が、視野の0%であってもよい。しかしながら、界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さの合計を、視野の0.5%以上としてもよい。界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さの合計を、視野の1.0%以上、2.0%以上、又は5.0%以上としてもよい。

[0031] また、本実施形態に係る溶融めっき鋼板1では、母材鋼板と溶融めっき層との界面に存在する、円相当径 $30\mu m$ 以上の界面 Mg_2Si 相(以下、「粗大界面 Mg_2Si 相」と記載する)の、平面視で測定される個数密度が10個

／ mm^2 以下である。なお「平面視」とは、界面や母材鋼板に対し垂直な方向から見た場合の視野である。ここで注意すべき点は、上述した界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さが、溶融めっき鋼板1の断面で測定されることは対照的に、粗大界面 Mg_2Si 相の個数密度は、母材鋼板の表面で、平面視で測定される点にある。具体的には、粗大界面 Mg_2Si 相の個数密度は、以下の手順で測定される。

1. インヒビタ入りの0.5%塩酸に溶融めっき鋼板を浸漬する。これにより、溶融めっき層を溶解させ、溶融めっき鋼板から除去することができる。一方、母材鋼板と溶融めっき層との界面に存在する界面 Mg_2Si 相は、母材鋼板の表面に残存する。

2. 母材鋼板の表面における任意の1mm四方の領域に含まれる、円相当径 $30\mu\text{m}$ 以上の界面 Mg_2Si 相（粗大界面 Mg_2Si 相）の数を、SEM観察によってカウントする。ここで、観察する任意の1mm四方の領域の数は5箇所とし、各領域における粗大界面 Mg_2Si 相の数の平均値を算出する。この平均値を界面 Mg_2Si 相（粗大界面 Mg_2Si 相）の個数密度とする。ここで、界面 Mg_2Si 相の円相当径とは、母材鋼板を平面視したときの円相当径である。

粗大界面 Mg_2Si 相は、上述した断面観察では捉えきれないおそれがある。たとえ断面観察によって測定される界面接触長さが上述の範囲内であったとしても、断面に現れなかった粗大界面 Mg_2Si 相が存在する可能性がある。そしてそのような粗大界面 Mg_2Si 相が存在すると、溶融めっき鋼板の加工部めっき密着性を損なうおそれがある。現に、本発明者らが種々の溶融めっき鋼板の評価を行ったところ、断面において界面 Mg_2Si 相の界面接触長さが小さい溶融めっき鋼板においても、平面視で測定される粗大界面 Mg_2Si 相の個数密度が大きくなる場合があることが確認された。

以上の理由により、本実施形態に係る溶融めっき鋼板においては、界面 Mg_2Si 相の界面接触長さの合計が上述の範囲内とされることに加えて、平面視で測定される粗大界面 Mg_2Si 相の個数密度が10個／ mm^2 以下とされ

る。平面視で測定される粗大界面 Mg_2Si 相の個数密度が $10\text{個}/\text{mm}^2$ 超である場合、十分な加工部めっき密着性が確保できない。平面視で測定される粗大界面 Mg_2Si 相の個数密度は、 $9\text{個}/\text{mm}^2$ 以下、 $8\text{個}/\text{mm}^2$ 以下、又は $7\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であってもよい。平面視で測定される粗大界面 Mg_2Si 相の個数密度は少ないほど好ましいので、下限は特に限定されない。平面視で測定される粗大界面 Mg_2Si 相の個数密度は、例えば $0\text{個}/\text{mm}^2$ 以上、 $1\text{個}/\text{mm}^2$ 以上、又は $2\text{個}/\text{mm}^2$ 以上であってもよい。

[0032] さらに、本実施形態に係る溶融めっき鋼板1では、垂直断面 10mm 長さ視野において測定される、界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さの最大値が、 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。垂直断面 10mm 長さ視野において測定される、界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さの最大値とは、溶融めっき鋼板1の表面に垂直な切断面の任意の視野に含まれる、界面 Mg_2Si 相13それぞれの界面接触長さの最大値である。なお、視野数は5視野とし、各視野における界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さの最大値の平均値を算出する。図1を例に挙げて説明すると、図1の視野に含まれる3つの界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さ $L_1\sim L_3$ のうち、最大値は L_3 である。従って、図1の視野において測定される界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さの最大値は L_3 である。

[0033] 界面接触長さが大きい界面 Mg_2Si 相13ほど、めっき剥離を生じさせやすいと推定される。従って、視野に含まれる界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さの合計値が視野に占める割合のみならず、個々の界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さをも減少させることによって、めっき剥離を一層効果的に抑制可能であると考えられる。以上の理由により、界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さの最大値が、 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さの最大値が、 $45\mu\text{m}$ 以下、 $40\mu\text{m}$ 以下、又は $30\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0034] 界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さの最大値の下限値は、加工部めっき密着性を確保する観点からは、特に限定されない。従って、界面 Mg_2Si 相1

3の界面接触長さの最大値が、 $0\mu\text{m}$ であってもよい。測定視野に界面 Mg_2Si 相13が全く含まれない場合、界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さの最大値が $0\mu\text{m}$ となる。しかしながら、製造設備の能力を考慮して、界面 Mg_2Si 相13の界面接触長さの最大値を、 $1\mu\text{m}$ 以上、 $2\mu\text{m}$ 以上、又は $5\mu\text{m}$ 以上としてもよい。

[0035] さらに、本実施形態に係る溶融めっき鋼板1では、界面 Mg_2Si 相13の、めっき深さ方向の長さ a と、界面水平方向の長さ b との比 b/a が、垂直断面 10mm 長さ視野において、 0.1 以上、 10 以下であってもよい。界面 Mg_2Si 相13の、めっき深さ方向の長さ a とは、図2に示されるように、めっき深さ方向に沿って測定される界面 Mg_2Si 相13のサイズである。界面 Mg_2Si 相13の、界面水平方向の長さ b とは、図2に示されるように、界面に沿った水平方向（即ち、めっき深さ方向に垂直な方向）に沿って測定される界面 Mg_2Si 相13のサイズである。以下、界面 Mg_2Si 相13の、めっき深さ方向の長さ a と、界面水平方向の長さ b との比 b/a を、界面 Mg_2Si 相13のアスペクト比と称する場合がある。なお、界面 Mg_2Si 相13のアスペクト比の評価は、5視野において行われる。5視野中に2以上の界面 Mg_2Si 相13が含まれる場合、「界面 Mg_2Si 相13の、めっき深さ方向の長さ a と、界面水平方向の長さ b との比 b/a が、垂直断面 10mm 長さ視野において、 0.1 以上、 10 以下である」とは、5視野中の全ての界面 Mg_2Si 相13のアスペクト比が、 0.1 以上、 10 以下の範囲内であることを意味する。

[0036] アスペクト比が大きい界面 Mg_2Si 相13は、母材鋼板11と溶融めっき層12との界面に沿って延在した形状を有する。界面 Mg_2Si 相13のアスペクト比を 10 以下にすることにより、めっき剥離を一層効果的に抑制することができる。界面 Mg_2Si 相13のアスペクト比を9以下、8以下、又は5以下としてもよい。

[0037] また、アスペクト比が小さい界面 Mg_2Si 相13は、溶融めっき鋼板1を加工する際に、めっき層のき裂伝播経路となり、めっき割れ及び耐食性低下

を生じさせるおそれがある。界面 Mg_2Si 相13のアスペクト比を0.1以上にすることにより、溶融めっき層12の耐食性などを一層向上させることができる。界面 Mg_2Si 相13のアスペクト比を0.2以上、0.5以上、又は1.0以上としてもよい。

[0038] 本実施形態に係る溶融めっき鋼板1は、例えば意匠性及び耐食性等の向上を目的として、溶融めっき層12の表面に化成処理皮膜層及び塗膜層等を有してもよい。ここで、化成処理皮膜層及び塗膜層の種類は特に限定されず、公知の化成処理皮膜層や塗膜層を適用することができる。この場合も、粗大界面 Mg_2Si 相の個数密度の測定は、溶融めっき層を溶解させる前に化成処理皮膜層及び塗膜層等を公知の方法で適宜除去することによって、容易に実施することができる。

[0039] 次に、本発明の別の態様に係る、めっき密着性に優れた高耐食性溶融めっき鋼板の製造方法について説明する。本実施形態に係る、めっき密着性に優れた高耐食性溶融めっき鋼板の製造方法（以下、本実施形態に係る溶融めっき鋼板の製造方法、と略す場合がある）は、母材鋼板11をアルカリ脱脂する工程と、アルカリ脱脂後の母材鋼板11を水洗する工程と、水洗後の母材鋼板11を、焼鈍する工程と、焼鈍後の母材鋼板11を、 $Al: 4.0 \sim 22$ 質量%、 $Mg: 1 \sim 10$ 質量%、 $Si: 0.0001 \sim 2$ 質量%を含有し、残部が Zn および不純物からなる溶融めっき浴に浸漬して、溶融めっき層12を形成する工程と、を備え、水洗において、常に洗浄水を $pH 8.7$ 以上、 12 以下とする。

[0040] 本実施形態に係る溶融めっき鋼板の製造方法では、まず、母材鋼板11をアルカリ脱脂する。アルカリ脱脂は、界面活性剤を $0.5 \sim 5.0$ 質量%含有したアルカリ脱脂液を用いて行う。界面活性剤の濃度を 0.5 質量%以上とすることにより、界面 Mg_2Si 相13の晶出核となりうる物質を、母材鋼板11の表面からよく取り除くことができる。ただし、界面活性剤の濃度が 5.0 質量%を超えると、母材鋼板11の表面に付着した界面活性剤を構成する炭素が、後述する母材鋼板11の焼鈍後にも母材鋼板11の表面に残存

するおそれがある。この炭素が、界面 Mg_2Si 相13の晶出核として働き、界面 Mg_2Si 相の界面接触長さを増大させるおそれがある。以上の理由から、アルカリ脱脂のために用いられるアルカリ脱脂液の、界面活性剤濃度は、0.5～5.0質量%とする。

[0041] 次に、アルカリ脱脂後の母材鋼板11を水洗する。水洗は、アルカリ脱脂液を母材鋼板11の表面から除去するために行われる。この水洗のための液体を、pH8.7以上、12以下とする。これにより、水洗のための液体に起因する、界面 Mg_2Si 相13の晶出核となりうる成分が、母材鋼板11に付着することを防止することができる。

ここで留意すべき点は、水洗の間は常に、洗浄水をpH8.7以上、12以下にすることである。通常のカスケード方式の水洗では、pHが7程度の中性水を用いて仕上げ洗浄をする。しかしながら本実施形態に係る溶融めっき鋼板の製造方法では、水洗の際に中性水を用いない。例えば、水洗槽を用いてアルカリ脱脂後の母材鋼板11を水洗する場合は、水洗槽の入側から出側までの全領域において、母材鋼板11と接触する洗浄水をpH8.7以上、12以下とする。水洗槽の一部または全部において洗浄水のpHが不適切、すなわちpH8.7未満であった場合、界面 Mg_2Si 相13の晶出核となりうる成分が、母材鋼板11に付着することを、十分に防ぐことができない。一方、洗浄水がpH12超であると母材鋼板11の表面の溶解が不均一になり、溶融めっきの付着にむらが生じる恐れがあるため好ましくない。

このように、水洗槽の入側から出側までの全領域において、母材鋼板11と接触する洗浄水をpH8.7以上、12以下とすることにより、界面 Mg_2Si 相13の晶出核となりうる成分が、母材鋼板11に付着することを防止することができる。このため、こののちの工程において界面 Mg_2Si 相13の晶出核の生成が抑えられる。それに伴い、界面 Mg_2Si 相13の生成、更には集積などによる粗大化を抑えることができる。

[0042] そして、水洗後の母材鋼板11を焼鈍する。さらに、焼鈍後の母材鋼板11を溶融めっき浴に浸漬して、その表面に溶融めっき層12を形成する。焼

鈍条件は特に限定されず、母材鋼板 1 1 の成分、用途、厚さ、金属組織、及び機械特性等に応じて種々の条件を採用することができる。溶融めっき浴の成分は、本実施形態に係る溶融めっき鋼板の溶融めっき層 1 2 と同じ成分、即ち A l : 4 . 0 ~ 2 2 質量%、M g : 1 ~ 1 0 質量%、S i : 0 . 0 0 0 1 ~ 2 質量%を含有し、残部が Z n および不純物からなるものとすればよい。溶融めっき浴における各元素の含有量の好ましい上下限値は、溶融めっき層 1 2 における各元素の含有量の好ましい上下限値に準じる。溶融めっき浴が、Z n の一部に代えて、F e、S b、P b、S n、C a、C o、M n、P、B、B i、C r、3 族元素、R E M、及び H f からなる群から選択される 1 種以上を、合計で 0 . 0 0 1 ~ 2 質量%含んでもよい。溶融めっき浴の化学成分が、Z n の一部に代えて、N i、T i、Z r、及び S r からなる群から選択される 1 種以上を、合計で 0 . 0 0 1 ~ 2 質量%含んでもよい。

[0043] 溶融めっき層 1 2 の表面に化成処理層を形成する場合には、溶融めっき層が形成された溶融めっき鋼板に対して、化成処理を行う。化成処理の種類は特に限定されず、公知の化成処理を適用することができる。また、溶融めっき層 1 2 の表面、及び化成処理層の表面等に塗膜層を形成する場合には、溶融めっき層又は化成処理層が形成された溶融めっき鋼板に対して、塗装処理を行う。塗装処理の種類は特に限定されず、公知の塗装処理を適用することができる。

実施例

[0044] 実施例により本発明の一態様の効果を更に具体的に説明する。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。

[0045] 母材鋼板をアルカリ脱脂する工程と、アルカリ脱脂後の母材鋼板を水洗する工程と、水洗後の母材鋼板を、焼鈍する工程と、焼鈍後の母材鋼板を溶融めっき浴に浸漬して、溶融めっき層を形成する工程と、を経て、種々の溶融

めっき鋼板を製造した。

母材鋼板は、冷間圧延油が付着した状態の厚さ 0.8 mm の冷延鋼板とした。母材鋼板をアルカリ脱脂する際、アルカリ脱脂液に含まれる界面活性剤の濃度は、表 1 に記載の通りとした。

母材鋼板を水洗する際の、洗浄水の pH は以下の 3 通りとした。各実施例の製造において用いられた洗浄水を、表 1 に記載した。

A：水洗中常に pH 8.7 以上、12 以下

B：水洗中常に pH 8.7 未満

C：水洗中主に pH 8.7 以上、12 以下、一部 pH 8.7 未満

水洗後の母材鋼板を焼鈍した後、溶融めっき浴に浸漬し、溶融めっき層を母材鋼板の表面に形成した。溶融めっき浴の成分は、表 1 に記載の通りとした。これにより得られためっきの組成は、めっき浴の成分と実質的に同一であったので、表 1 又は表 2 において記載を省略した。

溶融めっき層の付着量は、めっき後のガスワイピングで調整した。

なお、表 1 において、発明範囲外の値には下線を付した。また、めっき浴（及びめっき）に意図的に添加しなかった元素の含有量は、表 1 において空欄とした。

[0046]

[表1]

番号	アルカリ 脱脂	水洗	めっき組成 (残部はZn及び不純物) [質量%]											めっき 付着量 [g/m ²]		
			界面 活性剤濃度 [%]	Al	Mg	Si	Ti	Zr	Sr	Hf	Sc	B	Ni		その他	
1	1.25	A		4.0	3.2	0.080										352
2	4.15	A		5.4	1.0	0.001									Co:0.004	551
3	3.30	A		6.2	2.8	1.800	0.0045								Mn:0.002	42
4	2.60	A		7.7	4.1	1.130		0.0009							B:0.006	133
5	1.80	A		8.6	9.8	1.080			1.0000						Hf:0.005	310
6	1.65	A		9.4	1.4	0.030				0.0013					P:0.002	76
7	5.00	A		10.5	5.5	0.210				0.0012					Bi:0.008	596
8	0.55	A		11.1	2.8	0.180					0.0008				Co:0.009	421
9	2.20	A		12.0	3.2	1.470							0.0032		P:0.008	447
10	1.90	A		13.3	1.6	1.980									Fe:0.009	119
11	3.45	A		14.6	7.1	0.540									Sb:0.003	222
12	1.80	A		16.1	4.4	0.060									Pb:0.004, Sn:0.003	348
13	3.30	A		18.0	2.0	0.980									Ca:0.005	294
14	0.95	A		20.1	1.1	1.660									Cr:0.001	167
15	0.50	A		21.9	5.5	1.030									La:0.002, Ce:0.008	399
16	0.35	A		6.2	2.8	0.750	0.0045									42
17	5.30	A		9.4	1.4	1.110			0.0013							76
18	5.80	B		12.0	3.2	0.040							0.0032			447
19	3.15	A		3.5	0.2	0.165									Pb:0.004, Sn:0.003	348
20	2.60	B		21.9	5.5	0.040									La:0.002, Ce:0.008	399
21	2.60	C		12.4	4.1	0.030										418

[0047] 上述の手順で得られた種々の溶融めっき鋼板における、界面Mg₂Si相の
界面接触長さの合計が視野に占める割合、粗大界面Mg₂Si相の個数密度、

及び、界面 Mg_2Si 相の前記界面接触長さの最大値を、上述の方法によって測定した。測定結果を表 2 に記載した。また、上述の手順で得られた種々の溶融めっき鋼板の耐食性及び加工性も評価した。

[0048] 耐食性は、溶融めっき鋼板を縦 150 mm 及び横 70 mm の形状に切断し、これに JASO-M609 に準拠した腐食促進試験 CCT を 30 サイクル試験した後、腐食減量を測定することによって評価した。判定基準は下記の通りとし、判定結果を表 2 に記載した。判定が「B」又は「A」である溶融めっき鋼板を、高耐食性溶融めっき鋼板と判断した。

A：腐食減量が 30 g/m^2 未満である。

B：腐食減量が 30 g/m^2 以上、 50 g/m^2 未満である。

C：腐食減量が 50 g/m^2 以上、 70 g/m^2 未満である。

D：腐食減量が 70 g/m^2 以上である。

[0049] 加工性は、曲げ角度 180° となるように溶融めっき鋼板を曲げる曲げ試験を行い、曲げ部にテープ剥離試験を行うことによって評価した。テープ剥離試験は、JIS H 8504：1999「めっきの密着性試験方法」に規定されたテープ試験方法に準拠したものとした。なお、溶融めっき鋼板を曲げる際、曲げの内側の間隔を、板 1 枚分（即ち約 0.8 mm）とした。判定基準は下記の通りとし、判定結果を表 2 に記載した。判定が「B」又は「A」である溶融めっき鋼板を、めっき密着性に優れた溶融めっき鋼板と判断した。

A：めっき剥離なし。

B：めっき剥離面積率が 1 % 未満である。

C：めっき剥離面積率が 1 % 以上、10 % 未満である。

D：めっき剥離面積率が 10 % 以上である。

表 2 において、発明範囲外の値には下線を付した。

[0050]

[表2]

番号	界面Mg ₂ Si相				評価結果		備考
	界面接触長さの合計が視野に占める割合[%]	粗大界面Mg ₂ Si相の個数密度[個/mm ²]	界面接触長さの最大値[μm]	アスペクト比	耐食性	加工性	
1	10.5	3	27	1.5	B	A	本発明例
2	6.5	5	34	1.1	B	A	本発明例
3	4.5	1	18	2.4	A	B	本発明例
4	8.0	2	21	0.8	A	A	本発明例
5	5.0	0	16	3.1	A	A	本発明例
6	11.0	4	33	1.7	A	A	本発明例
7	19.5	6	42	9.7	A	B	本発明例
8	17.0	6	47	8.5	A	B	本発明例
9	0.6	0	7	2.7	A	A	本発明例
10	8.0	2	11	2.3	A	A	本発明例
11	1.5	1	6	1.2	A	A	本発明例
12	9.5	5	37	0.6	A	A	本発明例
13	4.5	4	27	1.4	A	A	本発明例
14	12.0	4	24	0.2	A	B	本発明例
15	14.5	3	15	1.7	A	A	本発明例
16	<u>24.0</u>	<u>23</u>	61	10.4	A	D	比較例
17	<u>27.0</u>	8	36	4.1	A	C	比較例
18	<u>25.5</u>	<u>19</u>	54	11.3	A	D	比較例
19	12.5	9	52	8.4	C	C	比較例
20	<u>20.5</u>	<u>24</u>	55	11.0	A	D	比較例
21	17.4	13	54	9.1	A	C	比較例

[0051] 比較例16では、アルカリ脱脂液の界面活性剤濃度が不足していた。この比較例16では、母材鋼板と溶融めっき層との界面に存在する界面Mg₂Si相の界面接触長さの合計が視野に占める割合が過剰となり、さらに、母材鋼板と前記溶融めっき層との界面に存在する、円相当径30μm以上の前記界面Mg₂Si相の、平面視で測定される個数密度（粗大界面Mg₂Si相の個数密度）が過剰となり、加工性が損なわれた。

比較例 17 では、アルカリ脱脂液の界面活性剤濃度が過剰であった。この比較例 17 では、母材鋼板と溶融めっき層との界面に存在する界面 Mg_2Si 相の界面接触長さの合計が視野に占める割合が過剰となり、加工性が損なわれた。

比較例 18 では、アルカリ脱脂液の界面活性剤濃度が過剰であり、且つ、アルカリ脱脂後の母材鋼板を水洗するための洗浄水の pH が不足した。この比較例 18 では、母材鋼板と溶融めっき層との界面に存在する界面 Mg_2Si 相の界面接触長さの合計が視野に占める割合が過剰となり、さらに粗大界面 Mg_2Si 相の個数密度が過剰となり、加工性が損なわれた。

比較例 19 では、めっきに含まれる Al 及び Mn の量が不足していた。この比較例 19 では、耐食性及び加工性の両方が損なわれた。

比較例 20 では、アルカリ脱脂後の母材鋼板を水洗するための洗浄水の pH が不足した。この比較例 20 では、母材鋼板と溶融めっき層との界面に存在する界面 Mg_2Si 相の界面接触長さの合計が視野に占める割合が過剰となり、さらに粗大界面 Mg_2Si 相の個数密度が過剰となり、加工性が損なわれた。

比較例 21 では、アルカリ脱脂後の母材鋼板を水洗するための洗浄水の pH が、洗浄工程の一部において不足した。この比較例 21 では、粗大界面 Mg_2Si 相の個数密度が過剰となり、加工性が損なわれた。

[0052] 一方、番号 1～15 の本発明例は、適切な条件で脱脂及び水洗が行われたので、垂直断面 10 mm 長さ視野において測定される、母材鋼板と溶融めっき層との界面に存在する界面 Mg_2Si 相の界面接触長さの合計が、視野の 20 % 以下とされ、母材鋼板と溶融めっき層との界面に存在する、円相当径 30 μm 以上の界面 Mg_2Si 相の、平面視で測定される個数密度が、10 個/ mm^2 以下とされた。そして、番号 1～15 の本発明例は、耐食性及び加工部めっき密着性の両方に優れていた。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明によれば、優れた加工部めっき密着性を有する高耐食性溶融めっき

鋼板、及びその製造方法を提供することができる。従って、本発明は高い産業上の理由可能性を有する。

符号の説明

[0054]	1	溶融めっき鋼板
	1 1	母材鋼板
	1 2	溶融めっき層
	1 3	界面 Mg_2Si 相
	a	めっき深さ方向の界面 Mg_2Si 相の最大長さ
	b	界面水平方向の界面 Mg_2Si 相の最大長さ
	L 1 ~ L 3	界面 Mg_2Si 相の界面接触長さ