

明 細 書

発明の名称： めっき鋼材

技術分野

[0001] 本発明はめっき鋼材に関する。

背景技術

[0002] めっき鋼材は、一般に、鋼帯を連続してめっき浴に浸漬させる連続めっき法によって製造される。また、めっき鋼材は、切断加工、曲げ加工、溶接などの処理が予め施された鋼材を、めっき浴に浸漬する所謂どぶ漬めっき法によっても製造される。連続めっき法により製造されためっき鋼材は、めっき後に様々な加工がなされるため、切断端面部や曲げ加工等による加工部等に、地鉄が露出することがある。一方、どぶ漬めっき法によって製造されためっき鋼材であっても、めっき後に種々の加工が行われて地鉄が露出する場合がある。このように、連続めっき法、または、どぶ漬めっき法によって製造されためっき鋼材における耐食性では、地鉄が露出する部分を如何に防食するかが重要である。

[0003] めっき鋼材には、主に２種類の高耐食性めっきが存在している。１つはＺｎ系めっきであり、もう一つはＡｌ系めっきである。Ｚｎ系めっきは、Ｚｎのイオン化傾向がＦｅよりも大きいことから、鋼材に対して犠牲防食作用を有し、めっき鋼材の切断端面部や加工部など、地鉄が露出した箇所でも防食可能である。一方、Ａｌ系めっきは、大気環境下で安定な酸化膜を形成するＡｌのバリア効果を利用するものであり、平面部の耐食性に優れている。Ａｌ系めっきは、酸化被膜によりＦｅに対して犠牲防食が働きにくい。このため、切断端面部等における防食は期待できない。このため、Ａｌ系めっきは、板厚の薄い材料など使用用途が限定されている。

[0004] また、Ｚｎ系めっきにおいては、平面部耐食性を向上させつつ、犠牲防食作用を大きくする試みがなされてきたが、これらの２つの性能は相反する特性を持つため、いずれかの性能が失われる場合が多い。そこで、２０００年

頃から、特許文献1に示すような、Zn-Al-Mg系めっきが市場に広く普及することになった。Zn-Al-Mg系めっきは、Alを添加してめっき層の耐食性を高めつつ、イオン化傾向の大きいMgを添加することで、平面部耐食性の他、犠牲防食作用も下げることなく耐食性を向上させることが可能となっている。

[0005] 近年、イオン化傾向の大きいMgに着目して、特許文献2のような、Zn-Al-Mg系めっき鋼板が開発されている。Mg量の増大により、耐食性、犠牲防食性がさらに向上することが期待されるが、Mgの添加は、例えば、めっき層の硬質化に繋がり、加工性の劣化により特に加工部でのめっき層の割れ、剥離などが発生する場合があります、Mgの添加濃度を一定の範囲に留める必要がある。

[0006] Mgの添加によってめっき層の加工性が劣化する原因は、Mgの添加によりMgZn₂という硬質な金属間化合物がめっき層中に形成し、この脆いMgZn₂が破壊の起点となってしまうことにある。このため、Mgを多量に添加することができなかった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2000/71773号

特許文献2：国際公開第2018/139619号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、特に加工部における耐食性に優れたZn-Al-Mg系のめっき鋼材を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するため、本発明は以下の態様を含む。

[1] 本発明の一態様に係るめっき鋼材では、
鋼材表面に、めっき層を有するめっき鋼材であって、

前記めっき層の平均化学組成が、質量%で、
Zn : 50.00%以上、
Al : 10.00%超40.00%未満、
Mg : 5.00%超12.50%未満、
Sn : 0%以上3.00%以下、
Bi : 0%以上1.00%以下、
In : 0%以上1.00%以下、
Ca : 0.03%以上2.00%以下、
Y : 0%以上0.50%以下、
La : 0%以上0.50%以下、
Ce : 0%以上0.50%以下、
Si : 0%以上2.50%以下、
Cr : 0%以上0.25%以下、
Ti : 0%以上0.25%以下、
Ni : 0%以上0.25%以下、
Co : 0%以上0.25%以下、
V : 0%以上0.25%以下、
Nb : 0%以上0.25%以下、
Cu : 0%以上0.25%以下、
Mn : 0%以上0.25%以下、
Fe : 0%超5.00%以下、
Sr : 0%以上0.50%以下、
Sb : 0%以上0.50%以下、
Pb : 0%以上0.50%以下、
B : 0%以上0.50%以下、
Li : 0%以上0.50%以下、
Zr : 0%以上0.50%以下、
Mo : 0%以上0.50%以下、

W : 0%以上0.50%以下、

Ag : 0%以上0.50%以下、

P : 0%以上0.50%以下、

及び、不純物からなり、

下記式1及び式2を満たし、

更に、Cu-K α 線を使用し、X線出力が40kV及び150mAである条件で測定した、前記めっき層表面のX線回折パターンにおいて、式3及び式6を満たすことを特徴とするめっき鋼材。

$$0 \leq Cr + Ti + Ni + Co + V + Nb + Cu + Mn \leq 0.25 \quad \dots$$

式1

$$0 \leq Sr + Sb + Pb + B + Li + Zr + Mo + W + Ag + P \leq 0.50$$

$\dots$ 式2

$$I(MgZn_2(41.31^\circ)) / I\Sigma(MgZn_2) \leq 0.265 \quad \dots$$

$\dots$ 式3

$$0.150 \leq \{I(MgZn_2(20.79^\circ)) + I(MgZn_2(42.24^\circ))\} / I\Sigma(MgZn_2) \quad \dots \text{式6}$$

ただし、式1及び式2における元素記号は、前記めっき層における質量%での各元素の含有量(質量%)であり、当該元素を含有しない場合は0を代入し、

式3及び式6における $I\Sigma(MgZn_2)$ 、 $I(MgZn_2(41.31^\circ))$ 、 $I(MgZn_2(20.79^\circ))$ 及び $I(MgZn_2(42.24^\circ))$ は以下の通りであり、前記めっき層がSnを含有しない場合は $I\Sigma(Mg_2Sn)$ を0とする。

$I\Sigma(MgZn_2)$: $MgZn_2$ の(100)面、(002)面、(101)面、(102)面、(110)面、(103)面、(112)面、(201)面、(004)面、(203)面、(213)面、(220)面、(313)面及び(402)面の回折ピークの強度の和。

$I(MgZn_2(41.31^\circ))$: $MgZn_2$ の(201)面の回折ピ

ークの強度。

$I(\text{MgZn}_2(20.79^\circ))$: MgZn_2 の (002) 面の回折ピークの強度。

$I(\text{MgZn}_2(42.24^\circ))$: MgZn_2 の (004) 面の回折ピークの強度。

[2] 上記(1)に記載のめっき鋼材では、

前記めっき層のうち、Snの平均組成が、

Sn : 0.03%以上1.50%以下

であってもよい。

[3] 上記(1)または(2)に記載のめっき鋼材では、

更に、Cu-K α 線を使用し、X線出力が40kV及び150mAである条件で測定した、前記めっき層表面のX線回折像において、式4及び式5を満たしてもよい。

$$1.00 \leq I(\text{Al}0.71\text{Zn}0.29(38.78^\circ)) / I(\text{Al}(38.47^\circ)) \quad \dots \text{式4}$$

$$1.00 \leq I((\text{Al}0.71\text{Zn}0.29(38.78^\circ)) / I(\text{Zn}(38.99^\circ)) \quad \dots \text{式5}$$

ただし、式4及び式5における $I(\text{Al}0.71\text{Zn}0.29(38.78^\circ))$ 、 $I(\text{Al}(38.47^\circ))$ 、 $I(\text{Zn}(38.99^\circ))$ は以下の通りである。

$I(\text{Al}0.71\text{Zn}0.29(38.78^\circ))$: $\text{Al}0.71\text{Zn}0.29$ の (101) 面の回折ピークの強度。

$I(\text{Al}(38.47^\circ))$: Al の (111) 面の回折ピークの強度。

$I(\text{Zn}(38.99^\circ))$: Zn の (100) 面の回折ピークの強度。

[4] 上記(1)から(3)のいずれか一項に記載のめっき鋼材では、

前記式3に替えて、下記式3' を満たしてもよい。

$$I(MgZn_2(41.31^\circ)) / I\Sigma(MgZn_2) \leq 0.140 \quad \cdots \text{式3'}$$

[5] 上記(1)から(4)のいずれか一項に記載のめっき鋼材では、
前記式6に替えて、下記式6'を満たしてもよい。

$$0.350 \leq \{I(MgZn_2(20.79^\circ)) + I(MgZn_2(42.24^\circ))\} / I\Sigma(MgZn_2) \quad \cdots \text{式6'}$$

発明の効果

[0010] 本発明によれば、加工部の耐食性に優れためっき鋼材を提供できる。

発明を実施するための形態

[0011] めっき鋼材について、 $MgZn_2$ 相がめっき層中で増えるほど、平面部耐食性や、犠牲防食作用が高くなることから、この $MgZn_2$ 相の適切な配合によりめっき層を改良することで、さらなる高耐食性めっきを得られる可能性が残されている。また、これまでめっき層を組織制御することによって耐食性が最大限に発揮されている構造は研究されておらず、 $Zn-Al-Mg$ 系めっきにおいて、 Zn 相、 Al 相といった耐食性が高くない相や、犠牲防食性を十分に発揮できない相をどのように構成させることで最大限性能を引き出すことができるか十分に解明されていなかった。そこで、本発明者がめっき鋼材の加工部における耐食性を向上させるべく鋭意検討したところ、めっき層が備えられためっき鋼材に対して曲げ加工等により加工部が形成されることが想定される場合は、加工部においてめっき層自体の犠牲防食性と平面部耐食性とを向上させることが必要との見識に至った。そして、この両性能を向上させるためには、めっき層中に含有される $MgZn_2$ 相を多量にめっき層内に析出させることが好ましいことが分かった。

[0012] 一方、めっき層中において金属間化合物である $MgZn_2$ 相が多くなると、めっき層が硬質化してめっき層の加工性が劣位な傾向となり、加工部のめっき層が割れたり、剥離しやすい状態になり、犠牲防食性が向上しても加工部の耐食性が劣位になる傾向にある。例えば、めっき鋼材に対して曲げ加工等を行うと、当該加工部においては、めっき層に応力が加わった結果、鋼板の

厚み方向に沿って亀裂が生じる。この亀裂がめっき層表面から地鉄にまで到達すると、加工部の耐食性が著しく劣化する。このため、本発明者らは、めっき層を軟質化するか、もしくは亀裂が伝播しにくいめっき層とする必要があるとの見識に至った。そして本発明者らは、めっき層における亀裂の伝播方向を変化させることで、腐食進展の経路を複雑化させて、加工部の耐食性を向上できることを見出した。具体的には、めっき層の表面に対してX線回折を行った場合に、同定対象とする Mg Zn_2 相の結晶について(201)面が配向する Mg Zn_2 相の存在割合を減少させることで、相対的に同定対象とする Mg Zn_2 相の結晶について、(002)面、及び、(002)面と等価の面である(004)面に配向する Mg Zn_2 相の割合を増大させて、鋼板の厚み方向に沿って亀裂が伝搬することを抑制可能な結晶構造を有するめっき層を得ることに成功した。

[0013] すなわち、本発明者らは Mg Zn_2 相を多量に含有し耐食性の高いめっき鋼板について、結晶配向の制御によって加工性さらに向上させることで、上述の課題を解決できるめっき鋼材に至った。以下、本発明の実施形態のめっき鋼材について説明する。

[0014] 本実施形態に係るめっき鋼材は、鋼材表面に、めっき層を有するめっき鋼材であって、めっき層の平均化学組成が、質量%で、

Zn : 50.00%以上、

Al : 10.00%超40.00%未満、

Mg : 5.00%超12.50%未満、

Sn : 0%以上3.00%以下、

Bi : 0%以上1.00%以下、

In : 0%以上1.00%以下、

Ca : 0.03%以上2.00%以下、

Y : 0%以上0.50%以下、

La : 0%以上0.50%以下、

Ce : 0%以上0.50%以下、

S i : 0 % 以上 2 . 5 0 % 以下、
 C r : 0 % 以上 0 . 2 5 % 以下、
 T i : 0 % 以上 0 . 2 5 % 以下、
 N i : 0 % 以上 0 . 2 5 % 以下、
 C o : 0 % 以上 0 . 2 5 % 以下、
 V : 0 % 以上 0 . 2 5 % 以下、
 N b : 0 % 以上 0 . 2 5 % 以下、
 C u : 0 % 以上 0 . 2 5 % 以下、
 M n : 0 % 以上 0 . 2 5 % 以下、
 F e : 0 % 超 5 . 0 0 % 以下、
 S r : 0 % 以上 0 . 5 0 % 以下、
 S b : 0 % 以上 0 . 5 0 % 以下、
 P b : 0 % 以上 0 . 5 0 % 以下、
 B : 0 % 以上 0 . 5 0 % 以下、
 L i : 0 % 以上 0 . 5 0 % 以下、
 Z r : 0 % 以上 0 . 5 0 % 以下、
 M o : 0 % 以上 0 . 5 0 % 以下、
 W : 0 % 以上 0 . 5 0 % 以下、
 A g : 0 % 以上 0 . 5 0 % 以下、
 P : 0 % 以上 0 . 5 0 % 以下、
 及び、不純物からなり、

下記式 1 及び式 2 を満たし、更に、C u - K α 線を使用し、X 線出力が 4
 0 k V 及び 1 5 0 m A である条件で測定した、前記めっき層表面の X 線回折
 パターンにおいて、式 3 及び式 6 を満たすめっき鋼材である。

$$[0015] \quad 0 \leq C r + T i + N i + C o + V + N b + C u + M n \leq 0 . 2 5 \quad \cdots$$

式 1

$$0 \leq S r + S b + P b + B + L i + Z r + M o + W + A g + P \leq 0 . 5 0$$

⋯ 式 2

[0016] $I(\text{MgZn}_2(41.31^\circ)) / I\Sigma(\text{MgZn}_2) \leq 0.265$.
 ・ ・ 式3

$0.150 \leq \{I(\text{MgZn}_2(20.79^\circ)) + I(\text{MgZn}_2(42.24^\circ))\} / I\Sigma(\text{MgZn}_2)$. . . 式6

[0017] ただし、式1及び式2における元素記号は、めっき層における質量%での各元素の含有量(質量%)であり、当該元素を含有しない場合は0を代入する。また、式3及び式6における $I\Sigma(\text{MgZn}_2)$ 、 $I(\text{MgZn}_2(41.31^\circ))$ 、 $I(\text{MgZn}_2(20.79^\circ))$ 及び $I(\text{MgZn}_2(42.24^\circ))$ は以下の通りであり、前記めっき層がSnを含有しない場合は $I\Sigma(\text{Mg}_2\text{Sn})$ を0とする。

[0018] $I\Sigma(\text{MgZn}_2)$: MgZn_2 の(100)面、(002)面、(101)面、(102)面、(110)面、(103)面、(112)面、(201)面、(004)面、(203)面、(213)面、(220)面、(313)面及び(402)面の回折ピークの強度の和。

$I(\text{MgZn}_2(41.31^\circ))$: MgZn_2 の(201)面の回折ピークの強度。

$I(\text{MgZn}_2(20.79^\circ))$: MgZn_2 の(002)面の回折ピークの強度。

$I(\text{MgZn}_2(42.24^\circ))$: MgZn_2 の(004)面の回折ピークの強度。

[0019] 本実施形態に係るめっき鋼材では、前記めっき層のうち、Snの平均組成が、

Sn : 0.03%以上1.50%以下であってもよい。

[0020] 本実施形態に係るめっき鋼材では、更に、Cu-K α 線を使用し、X線出力が40kV及び150mAである条件で測定した、前記めっき層表面のX線回折像において、式4及び式5を満たしてもよい。

$1.0 \leq I(\text{AlO}_2.71\text{ZnO}_2.29(38.78^\circ)) / I(\text{Al}(38.47^\circ))$. . . 式4

$$1. 0 \leq I((AlO.71ZnO.29(38.78^\circ)) / I(Zn(38.99^\circ)) \quad \dots \text{式5}$$

[0021] ただし、式4及び式5における $I(AlO.71ZnO.29(38.78^\circ))$ 、 $I(Al(38.47^\circ))$ 、 $I(Zn(38.99^\circ))$ は以下の通りである。

$I(AlO.71ZnO.29(38.78^\circ))$: $AlO.71ZnO.29$ の(101)面の回折ピークの強度。

$I(Al(38.47^\circ))$: Al の(111)面の回折ピークの強度。

$I(Zn(38.99^\circ))$: Zn の(100)面の回折ピークの強度。

[0022] 本実施形態に係るめっき鋼材では、前記式3に替えて、下記式3'を満たしてもよい。

$$I(MgZn_2(41.31^\circ)) / I\Sigma(MgZn_2) \leq 0.140 \quad \dots \text{式3'}$$

[0023] 本実施形態に係るめっき鋼材では、前記式6に替えて、下記式6'を満たしてもよい。

$$0.350 \leq \{I(MgZn_2(20.79^\circ)) + I(MgZn_2(42.24^\circ))\} / I\Sigma(MgZn_2) \quad \dots \text{式6'}$$

[0024] なお、以下の説明において、化学組成の各元素の含有量の「%」表示は、「質量%」を意味する。また、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。また、「～」の前後に記載される数値に「超」または「未滿」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。

[0025] また、「平面部の耐食性」とは、めっき層自体の腐食し難い性質を示す。また、「犠牲防食性」とは、地鉄（鋼材）の露出部（例えばめっき鋼材の切断端面、加工時のめっき層割れ部、およびめっき層の剥離により、地鉄（鋼材）が露出する箇所）の腐食を抑制する性質を示す。

[0026] めっきの対象となる鋼材について説明する。鋼材の形状には、特に制限は

ない、鋼材は、鋼板の他、鋼管、土木建築材（柵渠、コルゲートパイプ、排水溝蓋、飛砂防止板、ボルト、金網、ガードレール、止水壁等）、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。

[0027] 鋼材の材質には、特に制限はない。鋼材は、例えば、一般鋼、Niプレめっき鋼、Alキルド鋼、極低炭素鋼、高炭素鋼、各種高張力鋼、一部の高合金鋼（Ni、Cr等の強化元素含有鋼等）などの各種の鋼材が適用可能である。また、鋼材は、鋼材の製造方法、鋼板の製造方法（熱間圧延方法、酸洗方法、冷延方法等）等の条件についても、特に制限されるものではない。更に、鋼材は、プレめっきされたプレめっき鋼材でもよい。

[0028] 次に、めっき層について説明する。本実施形態に係るめっき層は、Zn-Al-Mg系合金層を含む。また、めっき層には、Al-Fe合金層を含んでもよい。

[0029] Zn-Al-Mg系合金層は、Zn-Al-Mg系合金よりなる。Zn-Al-Mg系合金とは、Zn、Al及びMgを含む三元系合金を意味する。

[0030] Al-Fe合金層は、鋼材とZn-Al-Mg合金層との間にある界面合金層である。

[0031] 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、めっき層の最表面には、めっき層構成元素の酸化被膜が50nm程度形成しているが、めっき層全体の厚さに対して厚さが薄くめっき層の主体を構成していないと見なす。

[0032] めっき層の全体の厚みは、3～80μm、好ましくは5～70μmの厚みである。Al-Fe合金層の厚みは、数10nm～5μm前後である。Al-Fe合金層によって、鋼材とZn-Al-Mg系合金層が結合される。界面合金層としてのAl-Fe合金層の厚みは、めっき鋼材の製造時のめっき

浴温や、めっき浴浸漬時間によって如何様にも厚みを制御することが可能であり、この程度の厚みを有するAl-Fe合金層を形成することは何ら問題がない。

[0033] なお、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に関連する。さらに鋼板（めっき基板）の引抜速度およびワイピングの強弱によって、めっき量は目付調整される。

[0034] Al-Fe合金層は、鋼材表面（具体的には、鋼材とZn-Al-Mg合金層との間）に形成されており、組織としてAl₅Fe相が主相の層である。Al-Fe合金層は、地鉄（鋼材）およびめっき浴の相互の原子拡散によって形成する。製法として溶融めっき法を用いた場合、Al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が含有されることから、Al₅Fe相が最も多く形成する。しかし、原子拡散には時間がかかり、また、地鉄に近い部分では、Fe濃度が高くなる部分もある。そのため、Al-Fe合金層は、部分的には、AlFe相、Al₃Fe相、Al₅Fe₂相などが少量含まれる場合もある。また、めっき浴中にZnも一定濃度含まれることから、Al-Fe合金層には、Znも少量含有される。

[0035] 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 、 q_1 、 q_2 -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。

[0036] 次に、めっき層の平均化学組成について説明する。めっき層全体の平均化学組成は、めっき層がZn-Al-Mg合金層の単層構造の場合は、Zn-Al-Mg合金層の平均化学組成である。また、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は、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。

[0037] 通常、溶融めっき法において、Zn-Al-Mg合金層の化学組成は、めっき層の形成反応がめっき浴内で完了することがほとんどであるため、ほぼめっき浴と同等になる。また、溶融めっき法において、Al-Fe合金層は、めっき浴浸漬直後、瞬時に形成し成長する。そして、Al-Fe合金層は、めっき浴内で形成反応が完了しており、その厚みも、Zn-Al-Mg合金層に対して十分に小さいことが多い。したがって、めっき後、加熱合金化処理（400℃超）等、特別な熱処理をしない限りは、めっき層全体の平均化学組成は、Zn-Al-Mg合金層の化学組成と実質的に等しく、Al-Fe合金層等の成分を無視することができる。

[0038] 以下、めっき層に含まれる元素について説明する。

[0039] [Zn : 50.00%以上]

Znは、平面部耐食性に加え、加工部の犠牲防食作用を得るために必要な元素である。Zn含有量が50.00%未満であると、Zn-Al-Mg合金層中にAl相が主体となって構成され、犠牲防食性を確保するためのZn相及びAl-Zn相が不足する。よって、Zn含有量は50.00%以上とする。より好ましくは、Zn含有量は65.00%以上、または70.00%以上とする。なお、Zn含有量の上限は、Znを除く元素及び不純物以外の残部となる量である。基本的には、めっき層中のMg含有量が多ければ多いほど、犠牲防食性が向上するが、犠牲防食性を確保するための前提として、本発明はZn系めっきである必要がある。すなわち、Zn-Al-Mg系めっきにおいて、Mg含有量の増加の他に、Al含有量が増加してAl相が多くなると、犠牲防食のバランスが崩れ、逆に耐食性が悪くなる場合がある。Al相の溶出には時間がかかり、Mgとの溶出の差が開きすぎて、赤錆が発生しやすくなってしまう。このため、適切な犠牲防食作用を得るためには、適切なタイミングで溶出するZnが一定量必要である。

[0040] [Al : 10.00%超40.00%未満]

Alは、Znと同様に、めっき層の主体を構成する元素である。Alは犠牲防食作用に対する効果は小さいものの、Alを含有することで平面部耐食性が向上する。また、Alが存在しないと、Mgをめっき浴中で安定的に保持することができないため、製造不可欠な元素としてめっき浴に添加される。Al含有量が高すぎると犠牲防食性が確保できなくなるため、Al含有量を40.00%未満とする。一方、Al含有量が10.00%以下では、Mg、Ca等の、めっき層に性能を付与する合金元素の含有が難しくなる傾向がある。また、Alは密度が低いため、Znと比較して、質量基準の含有量に対して、多くの相量のAl相を形成する。しかし、Al含有量が10.00%以下では、Zn-Al-Mg合金層の大半がZn相となる傾向がある。それにより、平面部耐食性が著しく低下することにもつながる。本実施形態において、Zn相が第1相となることは、耐食性の観点からは好ましくない。後述するが、Zn相が第1相となる場合、平面部耐食性および加工性に乏しいZn-Al-MgZn₂三元共晶組織が生成しやすくなり、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、Al含有量は、10.00%超40.00%未満とする。

[0041] [Mg : 5.00%超12.50%未満]

Mgは、犠牲防食効果のある元素である。Mgが一定濃度以上含有されることで、めっき層中にMgZn₂相が形成する。MgZn₂相は、犠牲防食・平面部耐食性に寄与する相であり、めっき層中でこれらの相割合が高いと犠牲防食性・平面部耐食性が向上する。Mgによる犠牲防食性は、Mgが溶出することで、還元反応で形成した水酸化物イオン(OH⁻)と結合し、水酸化物系の皮膜を形成し、鋼材の溶出を防ぐことにより発揮される。一定の犠牲防食性を確保するためには、Mgを5.00%超含有する必要がある。Mgが5.00%以下では、MgZn₂相の形成量が不足し、犠牲防食性が担保できない。

[0042] ここで、MgZn₂相は、Laves相と呼ばれる構造をとっており、非常に硬質であり、加工性に乏しい。形成すればするほど、めっき層の加工性が

劣化し、ある領域で加工部等に無数のクラックが入り、めっき層が剥離しやすい状態になる。このため、高濃度Mgを含有するめっき層は、パウダリングを起こしやすく、その加工部の耐食性を確保することが難しくMg含有量は12.50%未満とし、好ましくは10.00%以下とする。

[0043] [Sn: 0%以上3.00%以下、Bi: 0%以上1.00%以下、In: 0%以上1.00%以下]

Sn、Bi、Inは任意添加元素であり、Sn、Bi、Inを含有すると、Znよりも優先してMgがこれらの元素と結合し、 Mg_2Sn 、 Mg_3Bi_2 、 Mg_3In 、 Mg_5In_2 などの金属間化合物を形成する。これらの金属間化合物は、 $MgZn_2$ 相と同様に、犠牲防食性・平面部耐食性により寄与する。なお、これらの金属間化合物は、 $MgZn_2$ 相よりも軟質であるので、これらの化合物の含有によるめっき層の加工性の低下はない。Snを0.03%以上、Bi、Inをそれぞれ0.10%以上含有させると、これらの金属間化合物の形成が認められるので、Sn、Bi、Inを含有させる場合は、Snは0.03%以上、Bi、Inはそれぞれ0.10%以上含有させるとよい。なお、これらの金属間化合物のうち、平面部耐食性および犠牲防食性があり、かつ加工できる程に軟質で塑性変形能に富むZn相に内包されやすいことを考慮すると、 Mg_2Sn が最も優れている。従って、Sn、Bi、Inのうち、Snを含有させることがより好ましい。

[0044] Sn、BiまたはInの1種または2種以上の含有により、犠牲防食性が大幅に向上する。切断端面部など、めっき被覆がない広い面積を防食するには、これらの元素を含有することで、耐食性を向上させることができる。すなわち、これらの元素の含有によって形成する Mg_2Sn 等が早期に溶解して、Mgの薄い保護被膜を切断端面上に形成するため、その後の腐食が大幅に抑制される。

[0045] また、Sn、BiまたはInの1種または2種以上の含有により、平面部耐食性と特に切断端面部の耐食性も向上するが、これらの元素の過度の含有は、めっき層の犠牲防食性が向上する結果、めっき層がより溶出しやすくな

り、平面部等の耐食性に悪影響を及ぼす。従って、Snの上限は3.00%以下とし、Bi及びInの上限は1.00%以下とする。Snは1.50%以下にすることがより好ましい。

[0046] [Ca: 0.03%以上2.00%以下、Y: 0%以上0.50%以下、La: 0%以上0.50%以下、Ce: 0%以上0.50%以下]

これらの元素のうち、Caは、必須添加元素、そのほかの元素は任意添加元素である。これらの元素はMgに置換することが多く、MgZn₂相の結晶配向を容易にする。これらの元素が含まれることで、十分なMgZn₂相の結晶配向が起こる。特に、結晶配向を十分に起こすためには、Caは、少なくとも0.03%以上含有することが必要である。これにより、耐食性や犠牲防食性が僅かに向上する傾向にある。すなわち、Ca、Y、La、及びCeは、MgZn₂、Mg₂SnのMgの一部に置換する。つまり、Mgの一部にCa、Y、La、及びCeの少なくとも1種が置換した置換MgZn₂→MgCaZn、Mg(Ca, Y, La, Ce)Zn、Mg₂Sn→MgCaSn、Mg(Ca, Y, La, Ce)Sn相を形成する。正確な化学式は判明していないが、これらの元素はEPMA等のマッピングを実施した際、Sn及びMg、ならびに、これらの元素は同時に検出される位置から検出される場合があり、Sn及びMgが同時に検出される位置において、Sn及びMgが金属間化合物を形成していると考えられる。

[0047] 配向性を得るためには、Caは0.05%以上、Yは0.10%以上、La及びCeは各々0.10%以上含有することが望ましい。

[0048] 一方、Caの上限は2.00%、Y、La及びCeの上限は各々0.50%とする。Ca、Y、La及びCeの含有量が上限を超えると、Ca、Y、La、及びCeが各々の元素主体の金属間化合物相が形成し、めっき層が硬質化して、めっき層の加工時に割れを生じた後、パウダリング剥離を起こすおそれがある。好ましくは、Caは1.00%以下とし、Yは0.30%以下とし、La及びCeは各々0.30%以下とする。

[0049] [Si: 0%以上2.50%以下]

Siは、任意添加元素であり、Ca、Y、La、Ce、Bi、In等と比べて小さい元素であるため、侵入型の固溶体を形成するが、その詳細は確かめられていない。Siによる効果は、一般的にはAl-Fe合金層の成長抑制効果が知られており、耐食性向上効果も確認されている。また、Al-Fe合金層にも侵入型固溶する。Al-Fe合金層でのAl-Fe-Si金属間化合物相の形成等の説明は、既に前述したとおりである。従って、Siを含有させる場合は、好ましくは0.03%以上、より好ましくは0.05%以上、さらに好ましくは0.10%以上含有させるとよい。

[0050] 一方、過剰のSiは、めっき層中に Mg_2Si 相等の金属間化合物を形成する。 Mg_2Si 相は、平面部耐食性がやや悪化する。また、Ca、Y、LaおよびCeの少なくとも1種が含有される場合、 Ca_2Si 相等の金属間化合物相を形成し、Ca、Y等の含有効果を低下させる。また、Siは、めっき層表面に強固なSi含有の酸化被膜を形成する。この酸化被膜は、めっき層から元素を溶出させにくくし、犠牲防食性を低下させる。特に、Si含有の酸化被膜のバリアが崩壊する前の腐食初期において犠牲防食性が低下する影響が大きい。よって、Si含有量は2.50%以下とする。好ましくは0.50%以下、より好ましくは0.30%以下である。

[0051] めっき層中のSiは本発明における $MgZn_2$ 結晶の配向を制御するのに重要な役割を果たす元素である。400℃以上のめっき浴にFeを浸漬すると、Feがめっき鋼板と直ちに反応して、めっき中にFeが拡散し、界面形成反応が最初に起こる。その後、Al凝固、 $MgZn_2$ 凝固が発生するが、Siがめっき浴中になく、Feの拡散が盛んな場合は、界面を起点としたAl、 $MgZn_2$ 結晶核生成反応やその後の成長が抑制される場合があり結晶の配向が一定せず、結晶は以降の制御が困難になる。一方、Siが添加されると、Feのめっき浴浸漬時にめっき浴中のSiが最初に鋼板に引き寄せられ、Feのめっき中への過度の拡散や結晶核生成は抑制される。またAl-Fe-Si系の界面合金層の形成によって、 $MgZn_2$ 相の結晶配向制御に適した状態にすることができる。したがって、本発明に開示される $MgZn_2$ を主体と

した結晶制御を効果的に行うためには、S i 含有量を0.030%以上とすることが好ましい。

[0052] [C r : 0%以上0.25%以下、T i : 0%以上0.25%以下、N i : 0%以上0.25%以下、C o : 0%以上0.25%以下、V : 0%以上0.25%以下、N b : 0%以上0.25%以下、C u : 0%以上0.25%以下、M n : 0%以上0.25%以下]

これらの元素は任意添加元素であり、前記の元素S n、B i、I nと比較するとその添加効果は確認しづらいが、いずれも高融点金属であり、めっき層中の微細な金属間化合物や、A l相などの金属相に固溶、もしくは置換型固溶体を形成することでめっき層の性質に幾分の変化を与える。主な作用は、貴な金属を入れると、めっき層に部分的に貴な金属間化合物が形成して、めっき層の腐食がミクロ的に促進され、溶出しやすくなる。平面部耐食性にはほとんど効果が確認できないが、わずかな腐食促進により錆による保護被膜効果が働き、切断端面部の耐食性が向上する。ただし過剰濃度の添加は、めっき層の極端な耐食性悪化をまねく。従って、これらの元素の含有量の上限は0.25%とする。また、上記の効果を発現させるためには、これらの元素を0.01%以上含有させてもよい。

[0053] また、C r、T i、N i、C o、V、N b、C u及びM nの合計量が0.25%を超えると、めっき層中の他の構成元素との金属間化合物を形成し、めっき層の改善効果が見られなくなる。例えば、M g C u₂相のような、M g元素を1つしか含有しない金属間化合物を形成してしまい、平面部耐食性や、犠牲防食性が低下する。よって、下記式1を満たす必要がある。

[0054] $0 \leq C r + T i + N i + C o + V + N b + C u + M n \leq 0.25$. . .
式1

[0055] [F e : 0%超5.00%以下]

F eは、溶融めっき法などでめっき鋼板を製造する際、めっき工程でめっき層に内部拡散する地鉄によるところが大きく、めっき層に最大5.00%前後まで含有される場合があるが、F e含有量の如何によって耐食性が大き

く変化することはない。

[0056] [S r : 0 %以上0. 5 0 %以下、S b : 0 %以上0. 5 0 %以下、P b : 0 %以上0. 5 0 %以下、B : 0 %以上0. 5 0 %以下、L i : 0 %以上0. 5 0 %以下、Z r : 0 %以上0. 5 0 %以下、M o : 0 %以上0. 5 0 %以下、W : 0 %以上0. 5 0 %以下、A g : 0 %以上0. 5 0 %以下、P : 0 %以上0. 5 0 %以下]

[0057] これらの元素は任意添加元素であり、めっき外観に大きな影響を与える元素であり、スパンクル形成が明瞭になる効果や、白色光沢が得られる効果がある。これらの効果を得るために、これらの元素をそれぞれ0. 0 1 %以上含有させてもよい。ただし、これら元素が各々0. 5 0 %超となると、めっきの加工性および耐食性が悪化する場合があるので、それぞれの上限を0. 5 0 %とする。また、これらの元素は、めっき層の平面部の耐食性を向上させる傾向にある。これらの元素を添加することで、めっき表面に酸化被膜を形成し、腐食因子に対するバリア効果が高まる。このため、これらの元素を一定量の含有させることで平面部の耐食性が向上する傾向にある。

[0058] またこれらの元素の合計量が0. 5 0 %超になると、めっき層の改善効果が見られなくなり、めっき層の耐食性が低下する場合があるので、下記式2を満たす必要がある。

[0059] $0 \leq S r + S b + P b + B + L i + Z r + M o + W + A g + P \leq 0. 5 0$
 ・ ・ ・ 式2

[0060] [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。通常、不純物の有無は、溶融めっきでは、めっきとして使用する合金の精錬度にも依存する。不純物の濃度については、通常0. 0 1 %、1 0 0 p p mが成分分析に使用する機器の検出限界で、これ以下のものは不純物とみなしてよい。従って意図的に添加された不純物の濃度は通常0. 0 1 %を超える。例えば、めっき層には、鋼材（地鉄）とめっき浴との相互の原子拡散によって、不純物として

、Fe以外の成分も微量混入することがある。不純物は、例えば、S、Cd等の元素を意味する。これらの不純物は、本発明の効果を十分に発揮させるために、0.01%以下に制限することが好ましい。また、不純物の含有量は少ないことが好ましいので、下限値を制限する必要がなく、不純物の下限値が0%でもよい。

[0061] めっき層の平均化学組成の同定には、地鉄（鋼材）の腐食を抑制するインヒビターを含有した酸でめっき層を剥離溶解した酸液を得る。酸液については、JIS H 1111又はJIS H 1551に相当する手法を採用し、残渣がない状態で、完全にめっき層を溶解した溶液を作製する。次に、得られた酸液をICP発光分光分析法で測定することで、めっき層の化学組成を得ることができる。めっき付着量の測定には、酸種は、めっき層を溶解できる酸である塩酸（濃度10%（界面活性剤入り））を利用する。剥離前後の面積と重量を測定することで、めっき付着量（ g/m^2 ）を得ることができる。

[0062] 次に、式3～式6、式3'、式6'について説明する。

本実施形態に係るめっき層は、Cu-K α 線を使用し、X線出力が40kV及び150mAである条件で測定した、めっき層表面のX線回折像において、式3～式6を満たす必要がある。また、式3'又は式6'を満たしてもよい。

[0063] 本実施形態に係るめっき層の構成相は、めっき層がZn-Al-Mg系めっきであることから、本実施形態が示す濃度範囲では、Zn相、Al相、MgZn₂相などが代表的なめっき層を構成する相である。また、本実施形態に係るめっき層には、ZnとAlを含むAl-Zn相も含まれる。これらの相の割合は、各相の構成する元素濃度が高いほど多くなる傾向にある。また、Sn、Bi、Siなどが含有される場合は、微量ではあるが、Mg₂Sn、Mg₃Bi₂、Mg₂Siなどの金属間化合物も含有される。本来Zn相として析出するZnを、Zn-Al-Mg三元系における α 相（初相Al相）中に多量に含有させて、Al-Zn相とすることで、Al相に犠牲防食作用を付与

し、かつ、めっき層中の $MgZn_2$ 相の存在割合を向上させることで、より犠牲防食作用を高め、加工部の耐食性をより向上させることを見出した。

[0064] 平面部の耐食性及び犠牲防食性、加工部の耐食性などの全ての耐食性を向上させるためには、めっき層を最適成分組成にするほか、めっき層を構成する金属間化合物からなる相をできるだけ最適配分の相構成比率にする必要があり、更には、これらの相の組織制御が必要である。特に平面部の耐食性や犠牲防食性などのめっき層の基本性能については、およそ、成分組成によって決定する場合が多いが、加工部の耐食性は、構成相のサイズ、相の硬度、配向性などによって大きく変化する。

[0065] ここで、これらの相の割合を測定する手段としては、X線源として、CuをターゲットとするX線回折法が、めっき層における構成相の平均的な情報を得られるため、最も都合がよい。測定条件の一例として、X線の条件を電圧40kV、電流150mAとする。X線回折装置としては特に制限はないが、例えば、株式会社リガク製の試料水平型強力X線回折装置RINT-TTR IIIを用いることができる。

[0066] X線源以外の装置の測定条件としては、ゴニオメーターTTR（水平ゴニオメータ）を使用し、 $K\beta$ フィルターのスリット幅0.05mmとし、長手制限スリットを2mmとし、受光スリットを8mmとし、受光スリット2開放とし、スキャンスピードを5deg./minとし、ステップ幅を0.01degとし、スキャン軸 2θ を5~90°とする。

[0067] X線回折によって得られるX線回折パターンから、めっき層に含有される相の回折ピーク強度をピックアップし、その比率を求めることで、加工部の耐食性に適切な相割合の指標（式3~式6、式3'又は式6'）を得ることができる。

[0068] 本実施形態において、めっき層に含まれる $MgZn_2$ の割合を測定するためには、Zn相、Al相、 $MgZn_2$ 相、Al-Zn相に対応するX線回折ピーク強度のうち、特定の回折ピーク強度和を求める。JCPDSカードを参考とし、めっき層のX線回折パターンに現れる回折ピークのうち、他構成相と

重ならない回折ピークで明瞭なものを選択する。

[0069] MgZn_2 相については、JCPDSカード（#00-034-0457）を参考として、 19.67° 付近の（100）面、 20.79° 付近の（002）面、 22.26° 付近の（101）面、 28.73° 付近の（102）面、 34.34° 付近の（110）面、 37.26° 付近の（103）面、 40.47° 付近の（112）面、 41.3° 付近の（201）面、 42.24° 付近の（004）面、 51.53° 付近の（203）面、 63.4° 付近の（213）面、 72.35° 付近の（220）面、 84.26° 付近の（313）面、 89.58° 付近の（402）面の各回折ピークの最大強度の合計を得る。これを $I \Sigma (\text{MgZn}_2)$ とする。

[0070] Al-Zn 相は、 AlO.71ZnO.29 のJCPDSカード（#00-019-0057）を参考として、 38.78° 付近の（101）面、 39.86° 付近の（003）面の各回折ピークの最大強度の合計を得る。これを $I \Sigma (\text{Al-Zn})$ とする。

[0071] また、 MgZn_2 の（201）面の回折ピークの強度を $I (\text{MgZn}_2 (41.31^\circ))$ とし、 MgZn_2 の（002）面の回折ピークの強度を $I (\text{MgZn}_2 (20.79^\circ))$ とし、 MgZn_2 の（004）面の回折ピークの強度を $I (\text{MgZn}_2 (42.24^\circ))$ とする。更に、 AlO.71ZnO.29 の（101）面の回折ピークの強度を $I (\text{AlO.71ZnO.29} (38.78^\circ))$ とし、 Al の（111）面の回折ピークの強度を $I (\text{Al} (38.47^\circ))$ とし、 Zn の（100）面の回折ピークの強度を $I (\text{Zn} (38.99^\circ))$ とする。

[0072] なお、これらの回折ピークの強度については、測定によって得られたピーク強度をそのまま使用し、バックグラウンド処理は行わない。バックグラウンド強度は全ての回折強度に含まれる。バックグラウンド強度は、本実施形態の測定対象の金属間化合物の回折ピークと比して小さく、また強度比率により除法によりその影響はほとんどないためである。また、上述の特定の金属間化合物の回折ピークは、他のめっきに含まれる金属間化合物における回

折ピークとの重なり合いがない角度であるため、各々の角度のピーク強度は、それぞれの金属間化合物から固有の回折ピーク強度とすることができ、定量評価に使用することができる。なお、ピーク強度の単位はcps (count per sec) とする。

[0073] 以下、 $I \Sigma (AlO, 71ZnO, 29)$ 、 $I (MgZn_2 (41.31^\circ))$ 、 $I (MgZn_2 (20.79^\circ))$ 及び $I (MgZn_2 (42.24^\circ))$ によって定まる式3～式6、式3'、式6' について説明する。

[0074] [式3及び式3' について]

ここで、めっき層におけるMgZn₂相の相割合が好ましい範囲だったとしても、加工部の耐食性が十分ではない場合がある。曲げ加工等によって形成される加工部では、めっき層が割れた場合に地鉄の露出範囲が広がるので、加工部を確実に防食するためには、高い犠牲防食性が必要となる。加工の際にめっき層に生じたクラックが、めっき層の厚み方向に沿って垂直に延在するかどうかも、その後の腐食生成物の保持や形成挙動が変化し得るため、めっき層におけるクラックの進展方向が、加工部の耐食性に影響する可能性がある。

[0075] そこで本発明者らが、めっき層の割れの形態と犠牲防食性の関係を調査した結果、X線回折パターンにおけるMgZn₂相の(201)面の回折ピーク強度を小さくすることで、加工部におけるめっき層のクラックの発生を抑制でき、加工部の耐食性を向上できることを見出した。MgZn₂相の(201)面の回折ピークは、JCPDS#00-034-0457においては、最大の回折強度を示す回折ピークとされ、その回折角度は $2\theta = 41.31^\circ$ とされる。ここで、JCPDS#00-034-0457の回折強度に基づき、MgZn₂相の(201)面の配向率を $I (MgZn_2 (41.31^\circ)) / I \Sigma (MgZn_2)$ として計算すると、その値は0.27程度になる。従来のめっき鋼材においても、めっき後に自然放冷した場合は、MgZn₂相の(201)面の配向率 $(I (MgZn_2 (41.31^\circ)) / I \Sigma (MgZn_2))$ は0.27程度になる。そこで、本発明者らが、めっき層の製造条件を

調整することによって、 $MgZn_2$ 相の(201)面の配向率を小さくするように調整したところ、めっき層のT曲げ時に、クラック数が減少する傾向があり、パウダリングの抑制に大きな効果があることを見出した。従って、本実施形態のめっき鋼材は、 $MgZn_2$ 相の(201)面の配向率を、下記式3に示すように0.265以下とする。好ましくは、下記式3'に示すように0.140以下とする。

$$[0076] \quad I(MgZn_2(41.31^\circ)) / I\Sigma(MgZn_2) \leq 0.265 \quad \cdots \text{式3}$$

$$I(MgZn_2(41.31^\circ)) / I\Sigma(MgZn_2) \leq 0.140 \quad \cdots \text{式3'}$$

[0077] [式6及び式6'について]

また、加工部の耐食性をより向上させるためには、 $MgZn_2$ 相の面方位もさらに最適化する必要がある。曲げ加工に対するめっき層の塑性変形能を向上させ、めっき層の割れ形態を好ましくさせるには、 $MgZn_2$ 相の(002)面及び(004)面の配向率を高くする。X線を $Cu\alpha 1$ 線とする場合の $MgZn_2$ 相の(002)面は $2\theta = 20.79^\circ$ であり、 $MgZn_2$ 相の(004)面は $2\theta = 42.24^\circ$ である。下記式6の右辺の式で規定される $MgZn_2$ 相の(002)面及び(004)面の配向率を0.150以上にするすることで、加工時のめっき層のクラック数が減少し、加工部の耐食性が向上する。より好ましくは、下記式6'に示すように、 $MgZn_2$ 相の(002)面及び(004)面の配向率を0.350以上にする。すなわち、Z軸方向に(002)面及び(004)面がそろそろとZ軸方向への伝播に抵抗が生じる。またクラック方向がZ軸平行／垂直方向から、45度程度傾斜した形状でクラックが生じるようになり、地鉄までの到達するクラック数の減少と、クラックの長さが長くなり、腐食後もこのクラックに錆がとどまりやすくなって、加工部の腐食の進行が極端に遅くなる。すなわち、 $MgZn_2$ 相の配向率によって腐食進行を制御することができることが判明し、加工性の乏しい $MgZn_2$ 相を多量に含有するめっき層においても、加工部形状のクラック数

の削減（加工性の向上）と耐食性の向上を図ることができるのである。

[0078] $0.150 \leq \{I(\text{MgZn}_2(20.79^\circ)) + I(\text{MgZn}_2(42.24^\circ))\} / I\Sigma(\text{MgZn}_2) \cdots \text{式6}$

$0.350 \leq \{I(\text{MgZn}_2(20.79^\circ)) + I(\text{MgZn}_2(42.24^\circ))\} / I\Sigma(\text{MgZn}_2) \cdots \text{式6}'$

[0079] なお、 MgZn_2 と同じMgとZnからなる構成相として、めっき層中に $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ が形成する場合もある。これは、 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ 系めっきの本来の平衡相として析出しやすい物質である。特定の熱処理によって形成するが、この相が形成すると、耐食性が劣化し、ひいては結晶配向で得られた MgZn_2 相の性質が失われ、加工部耐食性が悪化するため、この相の形成は、プロセスを通じて抑制したほうが好ましい。

[0080] [式4及び式5について]

また、加工部の耐食性を向上させる手段として、本来は溶出しにくいAl相を、Znのように犠牲防食効果を有する相に変換することで、達成することもできる。 $\text{Al}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}$ 相は、Al相とZn相の中間の犠牲防食作用を有する相である。これらの相はめっき凝固の急冷により、本来Al相から分離すべき相であったZn相がAl相に取り込まれる形で形成する相である。これらの相の存在割合もX線回折パターンの回折ピーク強度の強度比による比較ができる。 $\text{Al}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}$ 相が、Al相及びZn相に対して一定量を超えると、加工部の耐食性が向上する。 MgZn_2 相と比較すると、 $\text{Al}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}$ 相は比較的軟質な相であり、めっき層の割れ形態に好ましく作用すると考えられる。具体的には、Al相の(111)面($2\theta = 38.47^\circ$)と、Zn相の(100)面($2\theta = 38.99^\circ$)の面方位に対する、 $\text{Al}_{0.79}\text{Zn}_{0.21}$ 相の(101)面($2\theta = 38.78^\circ$)の面方位の強度比が高いほど、めっき層の割れ形態に好ましく作用すると考えられる。すなわち、下記式4及び式5を満たすことが好ましい。これにより、犠牲防食性と加工時のめっき層の割れが好ましい状態となり、加工部耐食性が向上する。

[0081] $1.00 \leq I(A|O.71ZnO.29(38.78^\circ)) / I(A|$
 $(38.47^\circ)) \dots$ 式4

$1.00 \leq I((A|O.71ZnO.29(38.78^\circ)) / I(Z$
 $n(38.99^\circ)) \dots$ 式5

[0082] なお、 $MgZn_2$ 相の結晶の配向なしに特定の温度範囲を急冷却すれば、 $A|O.71ZnO.29$ 相を得ることは可能だが、この場合、曲げ加工部の耐食性の向上は確認することが困難である。すなわち、この相の含有によって、犠牲防食性を向上させても、クラックが多くなる状態では加工部の劣化度を克服することができないため、 $MgZn_2$ 相の結晶配向制御があるときに、初めて効果があらわれる。また $A|O.71ZnO.29$ の形成は、特定温度範囲に保持することで形成するが、過飽和に Zn 相を含む $A|$ 相から、 Zn 相を分離させて形成させる必要がある。したがってめっき凝固時に急冷却をした上で特定温度保持し、その形成する必要がある。量が多い場合は加工部耐食性の効果も大きくなる。

[0083] 次に、本実施形態のめっき鋼材の製造方法について説明する。

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

[0084] 以下、本実施形態のめっき鋼材を溶融めっき法により製造する場合について説明する。本実施形態のめっき鋼材は、浸漬式のめっき法（バッチ式）、連続式のめっき法の何れでも製造可能である。

[0085] めっきの対象となる鋼材の大きさ、形状、表面形態などは特に制約はない。通常の鋼材、ステンレス鋼等でも鋼材であれば、適用可能である。一般構造用鋼の鋼帯が最も好ましい。事前に、ショットブラストなどによる表面仕

上げを行ってもよく、表面にNi、Fe、Znめっきなどの 3 g/m^2 以下の金属膜または合金膜を付着させた上で、めっきをしても問題はない。また、鋼材の事前処理として、脱脂、酸洗にて鋼材を十分に洗浄することが好ましい。

[0086] H_2 等の還元性ガスにより鋼板表面を十分に加熱・還元した後、所定成分に調合されためっき浴に、鋼材を浸漬させる。

[0087] めっき層の成分は、溶融めっき法の場合、建浴するめっき浴の成分によってこれを制御することが可能である。めっき浴の建浴は、純金属を所定量混合することで、例えば不活性雰囲気下の溶解法によって、めっき浴成分の合金を作製する。

[0088] 所定濃度に維持されためっき浴に、表面が還元された鋼材を浸漬することにより、めっき浴とほぼ同等成分のめっき層が形成する。浸漬時間の長時間化や、凝固完了までに長時間かかる場合は、界面合金層の形成が活発になるため、Fe濃度が高くなる場合もあるが、 500°C 以下では、めっき層との反応が急速に遅くなるため、めっき層中に含有されるFe濃度は通常、50%未満に収まる。

[0089] 溶融めっき層の形成のため、 $500^\circ\text{C}\sim 650^\circ\text{C}$ のめっき浴に、還元された鋼材を数秒間浸漬することが好ましい。還元された鋼材表面では、Feがめっき浴に拡散し、めっき浴と反応して、界面合金層（主にAl-Fe系の金属間化合物層）がめっき層と鋼板界面に形成する。界面合金層によって、界面合金層の下方の鋼材と上方のめっき層とが金属化学的に結合される。

[0090] めっき浴に鋼材を所定時間浸漬後、鋼材をめっき浴から引き上げ、表面に付着した金属が溶融状態にあるときに N_2 ワイピングを行うことにより、めっき層を所定の厚みに調整する。めっき層の厚みは、 $3\sim 80\text{ }\mu\text{m}$ に調整することが好ましい。めっき層の付着量に換算すると、 $10\sim 500\text{ g/m}^2$ （片面）となる。また、めっき層の厚みは、 $5\sim 70\text{ }\mu\text{m}$ に調整してもよい。付着量に換算すると、 $20\sim 400\text{ g/m}^2$ （片面）となる。

[0091] めっき層の付着量の調製後に、付着した溶融金属を凝固させる。めっき凝

固時の冷却手段は、窒素、空気または水素・ヘリウム混合ガスの吹付によって行ってもよく、ミスト冷却でもよく、水没でもよい。好ましくは、ミスト冷却が好ましく、窒素中に水を含ませたミスト冷却が好ましい。冷却速度は、水の含有割合によって調整するとよい。

[0092] めっき層を凝固させる際の平均冷却速度は、 $500^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲における冷却を平均冷却速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上の条件で行う。本発明の組成であれば、この平均冷却速度の条件により、式3が満たされる。より好ましくは、 $500^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲を平均冷却速度 $50^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上の条件で行う。平均冷却速度の上限は特に設ける必要はないが、冷却速度の制御を行う観点から、例えば $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下としてもよい。平均冷却速度とは、冷却開始時の温度と冷却終了時の温度との温度差を、冷却開始から冷却終了までの時間で除したものとする。

[0093] $500^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲の平均冷却速度を上述のように制御することで、(002)(004)面の配向を大きくすることができ、従来では析出しやすい(201)面の配向を少なくすることが可能になる。

[0094] また、 $\text{Al}_0.71\text{Zn}_0.29$ 相の形成にも冷却速度の高速化は有効である。特に、 $250^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の冷却速度を制御することで、 $\text{Al}_0.71\text{Zn}_0.29$ 相の相量を増やすことができる。例えば、 $250^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の範囲における冷却を平均冷却速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上の条件で行う。 Al 相は高温では内部に多量の Zn 相を含有することができる。冷却速度が緩やかで平衡状態に近いと、めっき層中の Al 相から Zn 相が分離し2相が完全に分離する。他方、冷却速度が高いと分離しにくくなり、 Al 相に一部の Zn がとどまる。これにより $\text{Al}_0.71\text{Zn}_0.29$ が形成されやすくなる。なお、この間の冷却速度を大きくしないと、その後の熱処理を適切に実施しても、 $\text{Al}_0.71\text{Zn}_0.29$ の形成が少なくなる場合がある。

[0095] 本実施形態のめっき層の成分組成においては、 MgZn_2 相の配向やめっき層の相変態($\text{Al}_0.71\text{Zn}_0.29$ の形成)はいずれも $500^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ で完了する。示差熱分析などで、めっき合金そのものの変態挙動を確認

すれば、150℃以下では変態点が現れず、この温度以下で熱による変態挙動がないため、製造時の温度範囲は150℃までの冷却速度を規定すればよい。融点直下から、平均冷却速度を制御する温度範囲は500～150℃とする。

[0096] なお、通常、500℃以下になると、多量のMgZn₂相が析出し、このときの冷却速度がMgZn₂相の配向やめっき層の相変態に影響する。従って、融点に関わらず、めっき浴の温度は、500℃以上に設定する。めっき融点が500℃を下回るものは、500℃直下で凝固反応しないが、配向に影響するのは、最初の凝固における冷却速度の傾きである。傾きが大きい、すなわち500℃直下の冷却速度が配向を決定するため、めっき浴の融点に関わらず、500℃以上の浴温に設定する。

[0097] また、500℃超の温度範囲において、水没やミスト冷却などの高い冷却速度を与えると、表面からの抜熱が多くなり、結晶核が無限に発生して、MgZn₂相の配向の効果が十分に得られなくなるため、この凝固方法は採用できない。よって、めっき浴からの引き上げ直後から500℃までの温度範囲を徐冷区間とし、冷却速度を例えば10℃/秒以下にすることが好ましい。

[0098] 鋼板に付着しためっき浴が500℃に到達した時点で、冷却速度を大きくするとMgZn₂相の配向が完了する。大きな冷却速度で室温付近まで冷却しても良い。150℃以下まで冷却しても問題はない。ただし、冷却速度が大きいと、MgZn₂相の配向が大きい分、本来分離すべき相が分離できず、時効でめっき層に歪が蓄積される場合がある。冷却直後、このような状態に長時間放置されると、暫く時間がたった後、配向したMgZn₂相にクラックが生じてしまう場合があり、めっき層の歪が開放される。

[0099] しかし、熱処理を行うことで、上述した(002)(004)面が配向する相を形成させることができ、めっき鋼板としての加工性が向上する。すなわち、優先的な結晶方位を与え、さらに、他方向を向く面方位のMgZn₂相の(201)面方位を減らし、(002)(004)面を優先方位に取り込ませる熱処理を実施することが重要である。

- [0100] また、 $\text{AlO} \cdot 79\text{ZnO} \cdot 21$ 相についても、この比率よりも多くの Zn 相を含んだ、過飽和 Al 相が多く形成してしまい、めっき平面部耐食性や、加工部耐食性に好ましくない相が形成する。このため、 $\text{AlO} \cdot 79\text{ZnO} \cdot 21$ 相が形成しやすい温度に再加熱する熱処理が必要である。なお、再加熱の前に急冷を実施していないと $\text{AlO} \cdot 79\text{ZnO} \cdot 21$ 相は十分にえられない。
- [0101] 再加熱を実施することで、 MgZn_2 相の配向と $\text{AlO} \cdot 79\text{ZnO} \cdot 21$ 相の析出を促すことができ、加工性、めっき平面部耐食性および加工部耐食性などの性能を向上させることができる。なお、 500°C 近傍から 250°C まで高い冷却速度で冷却し、そのまま保持すればよいが、高い冷却速度での冷却から短時間で保持温度を一定とすることがプロセス的に難しいため、再加熱プロセスの方がより容易に実施できる。このような冷却と保持のプロセスでは、 MgZn_2 相の配向性が十分でなく、めっき層が割れやすくなり、 $\text{AlO} \cdot 79\text{ZnO} \cdot 21$ 相の形成量が少なくなる場合がある。
- [0102] ここで、再加熱とは、上述の冷却によってめっき層の温度を 150°C 未満まで低下させた後、この温度から通常 20°C 以上温度が上昇するように加熱を行うことを意味する。再加熱は、 $170 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で、3 秒以上 60 秒以内で保持することが熱処理条件として簡便で設定しやすく好ましい。
- [0103] なお、組成の選び方によっては、 MgZn_2 相が配向しやすい組成や、 $\text{AlO} \cdot 79\text{ZnO} \cdot 21$ 相が形成しやすい組成があるものの、めっき凝固の初期段階において、 $500 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲における冷却速度を大きく設定し、適切な温度と保持時間で再加熱を実施することが重要である。
- [0104] 再加熱の条件が下記式 A を満たす場合、 MgZn_2 相の (002) 面および (004) 面の配向が起こりやすい。式 A の下限を外れると、結晶配向が不十分となる。式 A の上限を外れると、多量の $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ の形成が起こり、めっき層の性質を大きく損なう。
- [0105] $66000 \leq [\text{Mg 濃度}] \times [\text{Mg 濃度}] \times [\text{保持時間}] \times [\text{保持温度}]$
 $\leq 500000 \quad \dots \text{式 A}$

- [0106] さらに好ましくは、下記式A'を満たすと、配向が進み、式6がより好ましくなる傾向にある。
- [0107] $150000 \leq [\text{Mg濃度}] \times [\text{Mg濃度}] \times [\text{保持時間}] \times [\text{保持温度}] \leq 400000 \quad \dots \text{式A'}$
- [0108] また、下記式Bを満たす場合、 $\text{AlO} \cdot 79\text{ZnO} \cdot 21$ 相の形成が促される。
- [0109] $440000 \leq [\text{Al濃度}] \times [\text{Al濃度}] \times [\text{保持時間}] \times [\text{保持温度}] \leq 6000000 \quad \dots \text{式B}$
- [0110] なお、X線回折ピークからも、 MgZn_2 相と $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 相の結晶配向の不良を判定することは可能である。例えば、本発明に係るめっき層の回折ピークでは、めっき層内で析出する $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 相は MgZn_2 相と比較するといずれも少量である、 MgZn_2 相のピーク ($2\theta = 19.6^\circ$) 強度を $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 相のピーク ($2\theta = 14.6^\circ$) 強度で除した値をX線回折ピーク強度比： $\text{MgZn}_2 / \text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ とした場合、5以上を示す。
- [0111] めっき後は、各種化成処理、塗装処理を行ってもよい。めっき表面の凹凸状の模様を利用する、さらにCr、Ni、Auなどのめっき層を付与し、更に塗装して意匠を付与することも可能である。また、さらなる防食性を高めるため、溶接部、加工部などにおいては、補修用タッチアップペイント、溶射処理などを実施してもよい。
- [0112] 本実施形態のめっき鋼材には、めっき層上に皮膜を形成してもよい。皮膜は、1層または2層以上を形成することができる。めっき層直上の皮膜の種類としては、例えば、クロメート皮膜、りん酸塩皮膜、クロメートフリー皮膜が挙げられる。これら皮膜を形成する、クロメート処理、りん酸塩処理、クロメートフリー処理は既知の方法で行うことができる。
- [0113] 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。

[0114] 電解クロメート処理としては、クロム酸、シリカゾル、樹脂（りん酸、アクリル樹脂、ビニルエステル樹脂、酢酸ビニルアクリルエマルション、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。

[0115] 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。

[0116] クロメートフリー処理は、特に、環境に負荷なく好適である。クロメートフリー処理には、電解によってクロメートフリー皮膜を形成する電解型クロメートフリー処理、素材との反応を利用して皮膜を形成させ、その後、余分な処理液を洗い流す反応型クロメートフリー処理、処理液を被塗物に塗布し水洗することなく乾燥して皮膜を形成させる塗布型クロメートフリー処理がある。いずれの処理を採用してもよい。

[0117] 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。

[0118] 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。

[0119] めっき層の平面部の耐食性は、暴露試験、塩水噴霧試験（J I S Z 2 3

71)、または、塩水噴霧試験を含む複合サイクル腐食試験(CCT)などにより、裸平面部の耐食性を評価すればよい。また、犠牲防食性を確認するためには、めっき鋼板を切断端面開放の状態で、これらいずれかの試験を実施し、端面部の赤錆面積率(小さいもの程、耐食性が優れている)を評価することで、犠牲防食性の優劣を評価できる。

[0120] また、めっき層の表面にクロスカット部を作製し、クロスカット部からの腐食進行を評価してもよい。犠牲防食性の高いめっき鋼材は、クロスカット部にめっき層からの溶出イオン(Zn^{2+} 、 Mg^{2+})が流れ込み、ここで腐食生成物を形成して腐食の進行が止まり、カット部周囲の白錆幅は小さくなる傾向にある。犠牲防食性が小さいと、カット部の腐食進行を止めるために広い範囲でのめっき層腐食が伴うので、カット部周囲の腐食幅が大きくなる傾向になる。

[0121] 加工部耐食性は、プレス機、ベンダー等を使用してめっき鋼板を所定の角度に曲げた後、加工まま、暴露試験や各種腐食促進試験を実施するとよい。合金めっき層における加工部はめっき層が鋼板加工(伸び)に追従できないため、めっき層が破断し、所々で地鉄の露出部(クラック)が発生する。クラックでは上記クロスカット部に近い犠牲防食性が働くが、クラックの面積は通常、クロスカット部より大きく、さらにめっき層の延性や性質に従うため、剥離部など様々な要素が働き、腐食が進行しやすい場所となる。クラック部周囲では、平面部よりも腐食が進行しやすく、早期に赤錆発生に至ることがあり、この赤錆発生までの期間を測定することによって、めっき鋼材の加工部の耐食性の評価が可能となる。

[0122] 本実施形態のめっき鋼材によれば、めっき層中の $MgZn_2$ 相の結晶方位を制御することで、めっき層の厚み方向の亀裂伝播が少なくすることが可能になり、これにより、鋼材の曲げ加工部が過酷な腐食環境におかれたとしても、加工部からの腐食を抑制可能な、めっき鋼材を提供できる。

[0123] また、めっき層中の $MgZn_2$ 相の存在状態を制御することで、めっき層の加工部の耐食性を効果的に向上できる。また、めっき層中の Zn 相を減らし

、A l - Z n相を増やすことで、さらに耐食性を向上できる。

実施例

[0124] 表1 a～表5 cに関するめっき鋼材を製造し、性能評価した。

[0125] 各種、めっき浴の調合には純金属（純度4 N以上）を調合して建浴した。

めっき合金の成分は建浴後、F e粉を足して、試験中におけるF e濃度の上昇がないようにした。めっき鋼板の成分は、インヒビターとして朝日化学工業株式会社製イビットを溶かした、塩酸にてめっき層を剥離し付着量を測定した。めっき層の成分については、島津製作所製I C P発光分光分析装置によって、剥離成分の成分分析を実施した。

[0126] めっき鋼材の原板は、熱延原板（3. 2 mm）を1 8 0×1 0 0サイズでバッチ式溶融めっきシミュレーター（レスカ社製）を使用した。いずれもS S 4 0 0（一般鋼）である。めっき鋼板の一部にK熱電対を取り付け、N₂（H₂－5 %還元）、8 0 0℃焼鈍の後、めっき原板表面を十分に還元して、めっき浴に3秒間浸漬し、その後、引き揚げ、N₂ガスワイピングでめっき厚みを2 5～3 0 μ mになるようにした。引き揚げ後、表1 a～表1 cに記載の各種冷却条件及び再加熱条件でめっき鋼材を製造した。なお、表中の「－」は再加熱を実施していないことを意味する。また、下線は本発明の範囲外であることを示す。

[0127] めっき後のめっき鋼材を2 0 mm角に切断し、高角X線回折装置R i g a k u社製（型番R I N T - T T R I I I）を用い、ゴニオメーターT T R（水平ゴニオメーター）、K βフィルターのスリット幅0. 0 5 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 d e g. / m i n、ステップ幅0. 0 1 d e g、スキャン軸2 θ（5～9 0°）として測定を実施し、各角度でのc p s強度を得た。X線源はC uをターゲットとするC u - K α線とし、X線出力は、電圧を4 0 k Vとし、電流を1 5 0 m Aとした。

[0128] （平面部の耐食性）

平面部の耐食性評価の指標として、めっき鋼板を1 0 0×5 0 mmサイズ

に切断し、これを複合サイクル腐食試験（J A S O M 6 0 9 - 9 1）で60サイクルの腐食試験を実施した。90サイクルでの腐食減量を評価し、以下の水準に従って、S、A A A、A A、A、Bの基準で優劣を判断した。なお、S、A A A、A A及びAを合格とした。

- [0129] S : 腐食減量が50 g / m²未満
A A A : 腐食減量が50以上60 g / m²以下
A A : 腐食減量が60以上70 g / m²以下
A : 腐食減量が70超80 g / m²以下
B : 腐食減量が80 g / m²超

[0130] （犠牲防食性）

犠牲防食性を評価するために、100×50 mmサイズのサンプルの切断端面3片をエポキシ系樹脂で塗装して、防水処理をした。開放端面は1端面とし、バリ方向は統一した。このサンプルを前記同様のJ A S O試験を実施し、J A S O 90サイクルでの赤錆面積率を評価した。端面方向からの写真撮影を実施し、断面（約3.2 mm×100 mm）に対し、以下の水準に従って、S、A A A、A、Bの基準で優劣を判断した。S、A A A及びAを合格とした。

- [0131] S : 赤錆面積率が30%未満
A A A : 赤錆面積率が30～50%未満
A : 赤錆面積率が50～70%未満
B : 赤錆面積率が70%以上

[0132] （曲げ部の耐食性）

めっき鋼板を、ベンダーを用いて180℃曲げて、その後内面を板厚1枚分までハンドプレスで潰し1 T曲げ試験片（t = 3.2）を作製した。曲げ部周囲を塗装処理して地鉄むき出し部は完全に補修した。T曲げ頂上部を上に向けた状態で、複合サイクル腐食試験（J A S O M 6 0 9 - 9 1）に投入した。頂上部の赤錆面積率が5%になるまでの期間を評価した。評価基準は以下の通りとした。S、A A A、A A及びAを合格とした。

[0133] S : 1 3 5 サイクル超は
A A A : 1 0 5 超 1 3 5 サイクル以下
A A : 7 5 超 1 0 5 サイクル以下
A : 6 0 以上 7 5 サイクル以下
B : 6 0 サイクル未満

[0134]

[表1a]

No.	備考	冷却速度(°C/秒)			再加熱条件	
		浴温～500°C	500～250°C	250～150°C	温度(°C)	時間(秒)
1	比較例	7.5	75	75	260	39
2	比較例	9	90	90	230	52
3	比較例	5.5	55	55	210	29
4	実施例	6	60	60	200	35
5	実施例	8.5	60	65	185	44
6	実施例	7.5	75	75	300	30
7	実施例	7.5	20	7.5	200	45
8	実施例	7.5	75	20	250	12
9	実施例	7.5	75	20	200	30
10	実施例	7.5	20	20	180	10
11	実施例	8	25	15	170	50
12	比較例	9	9	25	220	40
13	比較例	18	18	18	240	35
14	実施例	9.5	21	9	250	25
15	比較例	8	80	65	—	—
16	比較例	6	65	60	280	54
17	実施例	5.5	55	90	300	10
18	実施例	6	80	80	200	20
19	比較例	125	95	55	250	40
20	比較例	9	9	8	300	30
21	実施例	8	80	80	250	12
22	実施例	8	90	90	200	40
23	比較例	8	90	90	250	32
24	実施例	5.5	55	25	250	40
25	比較例	7.5	95	15	250	24
26	比較例	9.5	95	15	300	30
27	比較例	9.5	55	25	300	50
28	実施例	8	90	90	200	40
29	実施例	6	70	70	180	40
30	実施例	8	90	90	200	30
31	比較例	6	70	70	280	28
32	実施例	8	90	90	300	12
33	比較例	9	70	70	250	28
34	実施例	5.5	80	80	230	24
35	比較例	8	90	90	220	21
36	実施例	8.5	80	65	210	20
37	比較例	8	90	90	200	20

[0135]

[表1b]

No.	備考	冷却速度(°C/秒)			再加熱条件	
		浴温～500°C	500～250°C	250～150°C	温度 (°C)	時間 (秒)
38	実施例	6.5	60	60	190	20
39	比較例	8	90	90	180	20
40	実施例	7	70	70	170	20
41	比較例	8	90	90	260	20
42	比較例	7	75	75	270	20
43	実施例	7	90	65	280	20
44	実施例	7.5	55	25	200	10
45	実施例	7.5	75	20	300	30
46	実施例	5.5	25	25	300	30
47	比較例	5.5	5.5	15	300	30
48	比較例	25	25	25	300	30
49	実施例	9.5	25	9.5	300	30
50	比較例	9.5	95	95	—	—
51	比較例	9.5	95	95	250	52
52	実施例	9.5	95	95	300	10
53	実施例	8.5	80	65	300	30
54	比較例	175	95	95	300	30
55	比較例	9.5	9.5	9.5	300	30
56	実施例	7.5	75	75	250	8
57	実施例	5.5	55	25	240	10
58	実施例	7	70	70	250	30
59	比較例	8.5	80	65	250	30
60	実施例	9	75	75	250	30
61	実施例	7	55	75	250	30
62	比較例	8.5	80	65	250	30
63	実施例	6	90	70	250	30
64	比較例	8.5	80	65	250	30
65	比較例	8.5	80	65	250	30
66	比較例	9.5	90	70	250	30
67	比較例	7.5	75	20	250	30
68	実施例	7.5	75	20	250	30
69	比較例	7.5	75	20	250	30
70	比較例	7.5	75	20	250	30
71	比較例	7.5	75	20	250	30
72	実施例	7	90	90	300	30
73	実施例	9.5	25	9.5	200	30
74	実施例	9.5	55	55	200	25

[0136]

[表1c]

No.	備考	冷却速度(°C/秒)			再加熱条件	
		浴温～500°C	500～250°C	250～150°C	温度 (°C)	時間 (秒)
75	実施例	5.5	25	15	250	30
76	実施例	7.5	75	20	200	30
77	実施例	5.5	95	15	200	7.5
78	実施例	7.5	75	20	200	25
79	実施例	9.5	95	15	200	25
80	比較例	9.5	9.5	25	200	25
81	比較例	15	15	15	200	25
82	実施例	5.5	15	5.5	200	25
83	比較例	5.5	55	55	200	25
84	比較例	5.5	55	55	200	25
85	実施例	5.5	55	55	270	15
86	実施例	7	55	55	200	25
87	比較例	125	55	55	200	25
88	比較例	5.5	5.5	5.5	200	25
89	実施例	7.5	70	75	200	5
90	比較例	8.5	80	65	200	5
91	比較例	9	75	75	200	5
92	比較例	7	55	75	200	20
93	実施例	8.5	80	65	200	20
94	比較例	6	90	70	250	20
95	実施例	8.5	80	65	250	20
96	比較例	8.5	80	65	250	20
97	比較例	7.5	70	70	250	20
98	実施例	8.5	80	90	250	20
99	実施例	5.5	75	75	200	10
100	比較例	5.5	75	75	200	10
101	比較例	5.5	75	75	200	10
102	実施例	7.5	75	20	300	10
103	比較例	6	65	65	—	—
104	比較例	6	65	65	250	3
105	実施例	7.5	55	55	250	20
106	実施例	6	60	60	250	8
107	比較例	8.5	80	65	300	15
108	実施例	9	75	75	200	20
109	比較例	7	55	75	200	20
110	比較例	8.5	80	65	200	20
111	比較例	6	90	70	200	20

[0137]

[表2a]

No.	備考	成分					
		Zn	Al	Mg	Sn	Bi	In
1	比較例	84.30	<u>9.50</u>	5.20	0.00	0.00	0.00
2	比較例	83.90	10.30	<u>4.90</u>	0.00	0.00	0.00
3	比較例	79.90	13.00	6.50	0.00	0.00	0.00
4	実施例	79.90	13.00	6.50	0.00	0.00	0.00
5	実施例	79.85	13.00	6.50	0.00	0.00	0.00
6	実施例	78.60	14.00	6.00	0.50	0.00	0.00
7	実施例	78.70	14.00	5.90	0.10	0.00	0.00
8	実施例	77.30	15.00	6.30	0.20	0.00	0.00
9	実施例	77.30	15.00	6.30	0.20	0.00	0.00
10	実施例	77.30	15.00	6.30	0.20	0.00	0.00
11	実施例	77.30	15.00	6.30	0.20	0.00	0.00
12	比較例	77.30	15.00	6.30	0.20	0.00	0.00
13	比較例	77.30	15.00	6.30	0.20	0.00	0.00
14	実施例	77.30	15.00	6.30	0.20	0.00	0.00
15	比較例	77.30	15.00	6.30	0.20	0.00	0.00
16	比較例	77.30	15.00	6.30	0.20	0.00	0.00
17	実施例	77.30	15.00	6.30	0.20	0.00	0.00
18	実施例	77.30	15.00	6.30	0.20	0.00	0.00
19	比較例	77.30	15.00	6.30	0.20	0.00	0.00
20	比較例	77.30	15.00	6.30	0.20	0.00	0.00
21	実施例	77.95	15.00	6.00	0.00	0.00	0.00
22	実施例	75.25	16.00	7.00	0.40	0.00	0.00
23	比較例	75.15	16.00	7.00	0.40	0.00	0.00
24	実施例	74.50	17.00	5.10	2.90	0.00	0.00
25	比較例	74.30	17.00	5.10	<u>3.10</u>	0.00	0.00
26	比較例	74.50	17.00	5.10	0.90	<u>1.10</u>	0.90
27	比較例	74.50	17.00	5.10	0.90	0.90	<u>1.10</u>
28	実施例	75.25	17.00	7.00	0.00	0.00	0.00
29	実施例	75.30	17.00	7.00	0.00	0.00	0.00
30	実施例	74.80	17.00	7.00	0.00	0.00	0.00
31	比較例	74.70	17.00	7.00	0.00	0.00	0.00
32	実施例	74.80	17.00	7.00	0.00	0.00	0.00
33	比較例	74.70	17.00	7.00	0.00	0.00	0.00
34	実施例	74.80	17.00	7.00	0.00	0.00	0.00
35	比較例	74.70	17.00	7.00	0.00	0.00	0.00
36	実施例	74.80	17.00	7.00	0.00	0.00	0.00
37	比較例	74.70	17.00	7.00	0.00	0.00	0.00

[0138]

[表2b]

No.	備考	成分					
		Zn	Al	Mg	Sn	Bi	In
38	実施例	74.80	17.00	7.00	0.00	0.00	0.00
39	比較例	74.70	17.00	7.00	0.00	0.00	0.00
40	実施例	74.80	17.00	7.00	0.00	0.00	0.00
41	比較例	74.70	17.00	7.00	0.00	0.00	0.00
42	比較例	73.70	17.00	7.00	0.00	0.00	0.00
43	実施例	74.07	19.00	5.80	0.10	0.00	0.00
44	実施例	73.55	19.00	6.50	0.05	0.00	0.00
45	実施例	73.55	19.00	6.50	0.05	0.00	0.00
46	実施例	73.55	19.00	6.50	0.05	0.00	0.00
47	比較例	73.55	19.00	6.50	0.05	0.00	0.00
48	比較例	73.55	19.00	6.50	0.05	0.00	0.00
49	実施例	73.55	19.00	6.50	0.05	0.00	0.00
50	比較例	73.55	19.00	6.50	0.05	0.00	0.00
51	比較例	73.55	19.00	6.50	0.05	0.00	0.00
52	実施例	73.55	19.00	6.50	0.05	0.00	0.00
53	実施例	73.55	19.00	6.50	0.05	0.00	0.00
54	比較例	73.55	19.00	6.50	0.05	0.00	0.00
55	比較例	73.55	19.00	6.50	0.05	0.00	0.00
56	実施例	72.60	19.00	7.00	0.30	0.00	0.00
57	実施例	72.60	20.00	5.50	0.00	0.00	0.00
58	実施例	70.90	20.00	7.30	0.50	0.00	0.00
59	比較例	70.65	20.00	7.30	0.50	0.00	0.00
60	実施例	70.25	20.00	7.30	0.90	0.00	0.00
61	実施例	69.85	20.00	7.30	0.90	0.00	0.00
62	比較例	69.75	20.00	7.30	0.90	0.00	0.00
63	実施例	70.85	20.00	7.30	0.10	0.00	0.00
64	比較例	70.84	20.00	7.30	0.10	0.00	0.00
65	比較例	70.85	20.00	7.30	0.10	0.00	0.00
66	比較例	70.84	20.00	7.30	0.10	0.00	0.00
67	比較例	70.84	21.00	5.50	1.00	0.00	0.00
68	実施例	70.86	21.00	5.50	1.00	0.00	0.00
69	比較例	70.67	21.00	5.50	1.00	0.00	0.00
70	比較例	70.95	21.00	5.50	1.00	0.00	0.00
71	比較例	71.15	21.00	5.50	1.00	0.00	0.00
72	実施例	70.07	21.00	6.00	1.50	0.00	0.00
73	実施例	68.60	22.00	7.50	0.10	0.00	0.00
74	実施例	65.90	23.00	8.30	1.20	0.00	0.00

[0139]

[表2c]

No.	備考	成分					
		Zn	Al	Mg	Sn	Bi	In
75	実施例	66.30	25.00	6.80	0.00	0.00	0.90
76	実施例	64.40	25.00	8.10	0.00	0.90	0.00
77	実施例	64.00	26.00	8.50	0.20	0.00	0.00
78	実施例	64.00	26.00	8.50	0.20	0.00	0.00
79	実施例	64.00	26.00	8.50	0.20	0.00	0.00
80	比較例	64.00	26.00	8.50	0.20	0.00	0.00
81	比較例	64.00	26.00	8.50	0.20	0.00	0.00
82	実施例	64.00	26.00	8.50	0.20	0.00	0.00
83	比較例	64.00	26.00	8.50	0.20	0.00	0.00
84	比較例	64.00	26.00	8.50	0.20	0.00	0.00
85	実施例	64.00	26.00	8.50	0.20	0.00	0.00
86	実施例	64.00	26.00	8.50	0.20	0.00	0.00
87	比較例	64.00	26.00	8.50	0.20	0.00	0.00
88	比較例	64.00	26.00	8.50	0.20	0.00	0.00
89	実施例	57.95	27.00	12.40	0.00	0.00	0.00
90	比較例	59.00	27.00	<u>12.50</u>	0.00	0.00	0.00
91	比較例	57.75	27.00	12.40	0.00	0.00	0.00
92	比較例	60.84	28.00	9.00	0.20	0.10	0.10
93	実施例	60.86	28.00	9.00	0.20	0.10	0.10
94	比較例	61.74	29.00	5.50	0.00	0.00	0.00
95	実施例	61.71	29.00	5.50	0.00	0.00	0.00
96	比較例	61.95	29.00	5.50	0.00	0.00	0.00
97	比較例	59.57	30.00	8.40	0.03	0.00	0.00
98	実施例	59.73	30.00	8.40	0.03	0.00	0.00
99	実施例	52.73	31.90	9.40	0.00	0.00	0.00
100	比較例	52.66	31.90	9.40	0.00	0.00	0.00
101	比較例	52.30	31.90	9.40	0.00	0.00	0.00
102	実施例	56.70	35.00	5.80	0.20	0.00	0.00
103	比較例	56.70	35.00	5.80	0.20	0.00	0.00
104	比較例	56.70	35.00	5.80	0.20	0.00	0.00
105	実施例	56.70	35.00	5.80	0.20	0.00	0.00
106	実施例	56.65	35.00	5.80	0.20	0.00	0.00
107	比較例	56.55	35.00	5.80	0.20	0.00	0.00
108	実施例	50.26	39.00	7.00	0.00	0.00	0.00
109	比較例	50.24	39.00	7.00	0.00	0.00	0.00
110	比較例	<u>48.17</u>	39.00	7.00	0.00	0.00	0.00
111	比較例	48.70	<u>40.40</u>	7.00	0.20	0.00	0.00

[0140]

[表3a]

No.	備考	成分													
		Ca	Y	La	Ce	Si	Cr	Ti	Ni	Co	V	Nb	Cu	Mn	式1
1	比較例	0.10	0.00	0.00	0.20	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	比較例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	比較例	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4	実施例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	実施例	0.05	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05
6	実施例	0.05	0.00	0.00	0.00	0.30	0.00	0.00	0.15	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15
7	実施例	0.10	0.00	0.40	0.40	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8	実施例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9	実施例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	実施例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
11	実施例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
12	比較例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
13	比較例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
14	実施例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15	比較例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
16	比較例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
17	実施例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
18	実施例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
19	比較例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
20	比較例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
21	実施例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
22	実施例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10
23	比較例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10
24	実施例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
25	比較例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
26	比較例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
27	比較例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
28	実施例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
29	実施例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
30	実施例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
31	比較例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
32	実施例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
33	比較例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
34	実施例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
35	比較例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
36	実施例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
37	比較例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

[0141]

[表3b]

No.	備考	成分													
		Ca	Y	La	Ce	Si	Cr	Ti	Ni	Co	V	Nb	Cu	Mn	式1
38	実施例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
39	比較例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
40	実施例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
41	比較例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
42	比較例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
43	実施例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13
44	実施例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
45	実施例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
46	実施例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
47	比較例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
48	比較例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
49	実施例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
50	比較例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
51	比較例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
52	実施例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
53	実施例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
54	比較例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
55	比較例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
56	実施例	0.20	0.00	0.10	0.10	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
57	実施例	0.90	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
58	実施例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.60	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10
59	比較例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.60	0.00	0.00	0.10	0.15	0.10	0.00	0.00	0.00	0.35
60	実施例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
61	実施例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
62	比較例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
63	実施例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.40	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25
64	比較例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.40	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26
65	比較例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.40	0.00	0.25	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.25
66	比較例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.40	0.00	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26
67	比較例	0.30	0.00	0.20	0.10	0.20	0.00	0.00	0.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.26
68	実施例	0.30	0.00	0.20	0.10	0.20	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24
69	比較例	0.30	0.55	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.18	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18
70	比較例	0.30	0.00	0.55	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
71	比較例	0.00	0.00	0.00	0.55	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
72	実施例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23
73	実施例	0.30	0.10	0.10	0.00	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
74	実施例	0.60	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

[0142]

[表3c]

No.	備考	成分													
		Ca	Y	La	Ce	Si	Cr	Ti	Ni	Co	V	Nb	Cu	Mn	式1
75	実施例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
76	実施例	0.20	0.00	0.30	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
77	実施例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
78	実施例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
79	実施例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
80	比較例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
81	比較例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
82	実施例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
83	比較例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
84	比較例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
85	実施例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
86	実施例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
87	比較例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
88	比較例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
89	実施例	1.90	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
90	比較例	0.10	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20
91	比較例	<u>2.10</u>	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
92	比較例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	<u>0.26</u>	0.00	0.00	0.00	<u>0.26</u>
93	実施例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00	0.00	0.24
94	比較例	0.10	0.00	0.00	0.00	2.40	0.00	0.00	0.00	<u>0.26</u>	0.00	0.00	0.00	0.00	<u>0.26</u>
95	実施例	0.10	0.00	0.00	0.00	2.45	0.00	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24
96	比較例	0.10	0.00	0.00	0.00	<u>2.55</u>	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
97	比較例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.14	0.00	0.00	0.00	<u>0.26</u>	0.00	<u>0.40</u>
98	実施例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<u>0.24</u>	0.00	0.24
99	実施例	0.70	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.23
100	比較例	0.70	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.24
101	比較例	0.70	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<u>0.26</u>	<u>0.26</u>
102	実施例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
103	比較例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
104	比較例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
105	実施例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
106	実施例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
107	比較例	0.20	0.00	0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
108	実施例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	0.00	0.00	0.24
109	比較例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<u>0.26</u>	0.00	0.00	<u>0.26</u>
110	比較例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.23	0.00	0.00	0.23
111	比較例	0.20	0.00	0.00	0.00	1.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

[0143]

[表4a]

No.	備考	成分											
		Fe	Sr	Sb	Pb	B	Li	Zr	Mo	W	Ag	P	式2
1	比較例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	比較例	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
3	比較例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4	実施例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	実施例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
6	実施例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
7	実施例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8	実施例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
9	実施例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
10	実施例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
11	実施例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
12	比較例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
13	比較例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
14	実施例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
15	比較例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
16	比較例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
17	実施例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
18	実施例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
19	比較例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
20	比較例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
21	実施例	0.80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
22	実施例	0.60	0.00	0.00	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45
23	比較例	0.60	0.00	0.00	0.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55
24	実施例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
25	比較例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
26	比較例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
27	比較例	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
28	実施例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
29	実施例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
30	実施例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45
31	比較例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55
32	実施例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45
33	比較例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55
34	実施例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45	0.00	0.00	0.00	0.45
35	比較例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55	0.00	0.00	0.00	0.55
36	実施例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45	0.00	0.00	0.45
37	比較例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55	0.00	0.00	0.55

[0144]

[表4b]

No.	備考	成分											
		Fe	Sr	Sb	Pb	B	Li	Zr	Mo	W	Ag	P	式2
38	実施例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45	0.00	0.45
39	比較例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55	0.00	0.55
40	実施例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45	0.45
41	比較例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55	0.55
42	比較例	1.50	0.15	0.10	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.55
43	実施例	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
44	実施例	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
45	実施例	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
46	実施例	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
47	比較例	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
48	比較例	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
49	実施例	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
50	比較例	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
51	比較例	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
52	実施例	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
53	実施例	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
54	比較例	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
55	比較例	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
56	実施例	0.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
57	実施例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
58	実施例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
59	比較例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
60	実施例	0.70	0.00	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45
61	実施例	0.70	0.00	0.35	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45
62	比較例	0.70	0.00	0.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55
63	実施例	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
64	比較例	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
65	比較例	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
66	比較例	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
67	比較例	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
68	実施例	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
69	比較例	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
70	比較例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
71	比較例	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
72	実施例	0.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
73	実施例	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
74	実施例	0.80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

[0145]

[表4c]

No.	備考	成分											
		Fe	Sr	Sb	Pb	B	Li	Zr	Mo	W	Ag	P	式2
75	実施例	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
76	実施例	0.80	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10
77	実施例	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
78	実施例	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
79	実施例	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
80	比較例	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
81	比較例	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
82	実施例	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
83	比較例	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
84	比較例	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
85	実施例	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
86	実施例	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
87	比較例	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
88	比較例	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
89	実施例	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
90	比較例	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
91	比較例	0.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
92	比較例	0.80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
93	実施例	0.80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
94	比較例	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
95	実施例	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
96	比較例	0.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
97	比較例	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
98	実施例	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
99	実施例	4.50	0.00	0.00	0.00	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.49
100	比較例	4.50	0.00	0.00	0.00	0.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55
101	比較例	4.90	0.00	0.00	0.00	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.49
102	実施例	1.20	0.30	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.40
103	比較例	1.20	0.30	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.40
104	比較例	1.20	0.30	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.40
105	実施例	1.20	0.30	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.40
106	実施例	1.20	0.35	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.45
107	比較例	1.20	0.55	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.55
108	実施例	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
109	比較例	3.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
110	比較例	5.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
111	比較例	1.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

[0146]

[表5a]

No.	備考	式3	式6	式4	式5	性能評価		
						平面部	切断端面	1T曲げ部
						耐食性	赤錆面積率	耐食性
1	比較例	0.290	0.143	0.34	0.38	B	B	B
2	比較例	0.288	0.145	0.37	0.38	B	B	B
3	比較例	0.282	0.130	0.51	0.35	B	B	B
4	実施例	0.140	0.350	1.01	1.01	A	A	S
5	実施例	0.138	0.351	1.12	1.19	A	S	S
6	実施例	0.138	0.151	0.90	1.05	AAA	S	AAA
7	実施例	0.232	0.353	1.19	1.51	AAA	AAA	AAA
8	実施例	0.135	0.167	1.35	1.40	AAA	AAA	AAA
9	実施例	0.138	0.355	1.51	1.29	AAA	AAA	S
10	実施例	0.259	0.161	1.01	0.65	AAA	AAA	A
11	実施例	0.245	0.375	1.35	1.36	AAA	AAA	AAA
12	比較例	0.290	0.120	0.56	0.61	B	B	B
13	比較例	0.310	0.131	0.48	0.59	B	B	B
14	実施例	0.231	0.362	0.48	1.01	AAA	AAA	AA
15	比較例	0.288	0.139	0.88	0.81	B	B	B
16	比較例	0.275	0.141	0.81	0.78	B	B	B
17	実施例	0.126	0.210	1.71	1.76	AAA	AAA	AAA
18	実施例	0.124	0.256	1.71	1.69	AAA	AAA	AAA
19	比較例	0.323	0.105	0.91	0.91	B	B	B
20	比較例	0.292	0.124	0.71	0.73	B	B	B
21	実施例	0.135	0.224	1.81	1.97	A	A	AAA
22	実施例	0.135	0.371	1.84	1.88	S	S	S
23	比較例	0.331	0.125	0.91	0.69	B	S	B
24	実施例	0.104	0.510	1.95	2.01	AAA	AAA	S
25	比較例	0.271	0.121	0.89	0.87	B	B	B
26	比較例	0.291	0.140	0.81	0.78	B	B	B
27	比較例	0.284	0.135	0.84	0.82	B	B	B
28	実施例	0.070	0.591	2.22	3.33	A	A	S
29	実施例	0.062	0.590	2.38	3.68	A	A	S
30	実施例	0.058	0.601	3.71	2.98	AA	A	S
31	比較例	0.284	0.140	0.88	0.97	B	B	B
32	実施例	0.059	0.621	4.15	3.54	AA	A	S
33	比較例	0.296	0.125	0.89	0.81	B	B	B
34	実施例	0.070	0.633	4.21	4.00	AA	A	S
35	比較例	0.294	0.135	0.81	0.91	B	B	B
36	実施例	0.069	0.598	3.95	3.71	AA	A	S
37	比較例	0.275	0.142	0.91	0.98	B	B	B

[0147]

[表5b]

No.	備考	式3	式6	式4	式5	性能評価		
						平面部	切断端面	1T曲げ部
						耐食性	赤錆面積率	耐食性
38	実施例	0.071	0.602	1.98	2.18	AA	A	S
39	比較例	<u>0.281</u>	<u>0.139</u>	0.92	0.88	B	B	B
40	実施例	0.069	0.631	3.25	3.61	AA	A	S
41	比較例	<u>0.274</u>	<u>0.129</u>	0.79	0.81	B	B	B
42	比較例	<u>0.268</u>	<u>0.133</u>	0.95	0.91	B	B	B
43	実施例	0.081	0.687	5.98	6.01	AAA	S	S
44	実施例	0.059	0.341	4.95	5.21	AAA	AAA	AAA
45	実施例	0.044	0.660	5.10	3.91	AAA	AAA	S
46	実施例	0.151	0.630	5.99	4.50	AAA	AAA	AAA
47	比較例	<u>0.288</u>	<u>0.135</u>	0.91	0.93	B	B	B
48	比較例	<u>0.305</u>	<u>0.141</u>	0.89	0.92	B	B	B
49	実施例	0.230	0.601	1.25	0.79	AAA	AAA	AA
50	比較例	<u>0.309</u>	<u>0.146</u>	0.91	0.93	B	B	B
51	比較例	<u>0.301</u>	<u>0.141</u>	0.69	0.88	B	B	B
52	実施例	0.066	0.344	3.56	3.33	AAA	AAA	AAA
53	実施例	0.049	0.630	3.72	3.65	AAA	AAA	S
54	比較例	<u>0.291</u>	<u>0.140</u>	0.98	0.79	B	B	B
55	比較例	<u>0.280</u>	<u>0.144</u>	0.85	0.79	B	B	B
56	実施例	0.089	0.348	2.36	2.32	AAA	AAA	AAA
57	実施例	0.084	0.346	2.65	2.55	A	A	AAA
58	実施例	0.071	0.456	2.32	1.88	AAA	S	S
59	比較例	<u>0.274</u>	<u>0.139</u>	0.88	0.84	B	B	B
60	実施例	0.132	0.499	1.68	1.57	S	AAA	S
61	実施例	0.131	0.495	1.88	1.87	S	AAA	S
62	比較例	<u>0.278</u>	<u>0.099</u>	0.87	0.95	B	B	B
63	実施例	0.121	0.496	1.78	1.69	AAA	S	S
64	比較例	<u>0.284</u>	<u>0.101</u>	0.99	0.69	B	B	B
65	比較例	<u>0.284</u>	<u>0.131</u>	0.91	0.67	B	B	B
66	比較例	<u>0.268</u>	<u>0.121</u>	0.79	0.57	B	B	B
67	比較例	<u>0.269</u>	<u>0.125</u>	0.68	0.54	B	B	B
68	実施例	0.118	0.395	1.69	1.34	AAA	S	S
69	比較例	<u>0.280</u>	<u>0.098</u>	0.45	0.68	B	B	B
70	比較例	<u>0.269</u>	<u>0.099</u>	0.35	0.81	B	B	B
71	比較例	<u>0.291</u>	<u>0.105</u>	0.38	0.89	B	B	B
72	実施例	0.133	0.400	1.53	1.56	AAA	S	S
73	実施例	0.230	0.414	1.12	0.65	AAA	AAA	AA
74	実施例	0.129	0.395	0.81	1.02	AAA	AAA	AAA

[0148]

[表5c]

No.	備考	式3	式6	式4	式5	性能評価		
						平面部	切断端面	1T曲げ部
						耐食性	赤錆面積率	耐食性
75	実施例	0.245	0.388	1.46	1.15	AAA	AAA	AAA
76	実施例	0.131	0.381	1.78	1.68	S	S	S
77	実施例	0.130	0.295	1.90	1.57	AAA	AAA	AAA
78	実施例	0.130	0.440	1.53	1.56	S	S	S
79	実施例	0.246	0.450	1.35	1.61	AAA	AAA	AAA
80	比較例	<u>0.280</u>	<u>0.092</u>	0.21	0.36	B	B	B
81	比較例	<u>0.291</u>	<u>0.088</u>	0.42	0.51	B	B	B
82	実施例	0.244	0.374	0.90	1.61	AAA	AAA	AA
83	比較例	<u>0.284</u>	<u>0.079</u>	0.63	0.35	B	B	B
84	比較例	<u>0.281</u>	<u>0.075</u>	0.35	0.65	B	B	B
85	実施例	0.131	0.271	2.00	1.65	AAA	AAA	AAA
86	実施例	0.129	0.374	1.31	1.30	AAA	AAA	S
87	比較例	<u>0.276</u>	<u>0.074</u>	0.56	0.51	B	B	B
88	比較例	<u>0.277</u>	<u>0.071</u>	0.51	0.58	B	B	B
89	実施例	0.135	0.352	1.35	1.31	A	A	S
90	比較例	<u>0.281</u>	<u>0.074</u>	0.51	0.64	B	B	B
91	比較例	<u>0.281</u>	<u>0.071</u>	0.49	0.38	B	B	B
92	比較例	<u>0.299</u>	<u>0.066</u>	0.35	0.45	B	B	B
93	実施例	0.130	0.358	1.63	1.23	AAA	S	S
94	比較例	0.299	0.066	0.45	0.45	B	B	B
95	実施例	0.130	0.370	1.32	1.14	A	S	S
96	比較例	<u>0.311</u>	<u>0.078</u>	0.55	0.33	B	B	B
97	比較例	<u>0.301</u>	<u>0.081</u>	0.47	0.56	AAA	B	B
98	実施例	0.133	0.371	1.59	1.02	AAA	AAA	S
99	実施例	0.127	0.377	2.05	1.11	AA	AA	S
100	比較例	<u>0.299</u>	<u>0.069</u>	0.91	0.51	B	B	B
101	比較例	<u>0.297</u>	<u>0.077</u>	0.91	0.65	AA	B	B
102	実施例	0.130	0.271	2.31	1.15	S	AAA	AAA
103	比較例	<u>0.333</u>	<u>0.055</u>	0.95	0.14	B	B	B
104	比較例	<u>0.345</u>	<u>0.051</u>	0.95	0.13	B	B	B
105	実施例	0.129	0.379	2.25	0.88	S	AAA	AAA
106	実施例	0.127	0.246	2.95	0.51	S	AAA	AAA
107	比較例	<u>0.300</u>	<u>0.055</u>	0.95	0.12	B	B	B
108	実施例	0.126	0.369	1.98	1.01	A	AA	S
109	比較例	<u>0.294</u>	<u>0.041</u>	0.80	0.25	B	B	B
110	比較例	<u>0.288</u>	<u>0.051</u>	0.65	0.21	B	B	B
111	比較例	<u>0.279</u>	<u>0.046</u>	0.95	0.20	B	B	B

[0149] 実施例の結果から理解されるように、本発明に係るめっき鋼材は、優れた耐食性を有し、特に加工部における耐食性に優れる。

産業上の利用可能性

[0150] 本発明は、加工部の耐食性に優れためっき鋼材を提供できるため、産業上の利用可能性が高い。

請求の範囲

[請求項1] 鋼材表面に、めっき層を有するめっき鋼材であって、
前記めっき層の平均化学組成が、質量%で、
Zn : 50.00%以上、
Al : 10.00%超40.00%未満、
Mg : 5.00%超12.50%未満、
Sn : 0%以上3.00%以下、
Bi : 0%以上1.00%以下、
In : 0%以上1.00%以下、
Ca : 0.03%以上2.00%以下、
Y : 0%以上0.50%以下、
La : 0%以上0.50%以下、
Ce : 0%以上0.50%以下、
Si : 0%以上2.50%以下、
Cr : 0%以上0.25%以下、
Ti : 0%以上0.25%以下、
Ni : 0%以上0.25%以下、
Co : 0%以上0.25%以下、
V : 0%以上0.25%以下、
Nb : 0%以上0.25%以下、
Cu : 0%以上0.25%以下、
Mn : 0%以上0.25%以下、
Fe : 0%超5.00%以下、
Sr : 0%以上0.50%以下、
Sb : 0%以上0.50%以下、
Pb : 0%以上0.50%以下、
B : 0%以上0.50%以下、
Li : 0%以上0.50%以下、

Zr : 0%以上0.50%以下、

Mo : 0%以上0.50%以下、

W : 0%以上0.50%以下、

Ag : 0%以上0.50%以下、

P : 0%以上0.50%以下、

及び、不純物からなり、

下記式1及び式2を満たし、

更に、Cu-K α 線を使用し、X線出力が40kV及び150mAである条件で測定した、前記めっき層表面のX線回折パターンにおいて、式3及び式6を満たすことを特徴とするめっき鋼材。

$$0 \leq Cr + Ti + Ni + Co + V + Nb + Cu + Mn \leq 0.25$$

・・・式1

$$0 \leq Sr + Sb + Pb + B + Li + Zr + Mo + W + Ag + P \leq 0.50 \quad \dots \text{式2}$$

$$I(MgZn_2(41.31^\circ)) / I\Sigma(MgZn_2) \leq 0.265 \quad \dots \text{式3}$$

$$0.150 \leq \{I(MgZn_2(20.79^\circ)) + I(MgZn_2(42.24^\circ))\} / I\Sigma(MgZn_2) \quad \dots \text{式6}$$

ただし、式1及び式2における元素記号は、前記めっき層における質量%での各元素の含有量（質量%）であり、当該元素を含有しない場合は0を代入し、

式3及び式6における $I\Sigma(MgZn_2)$ 、 $I(MgZn_2(41.31^\circ))$ 、 $I(MgZn_2(20.79^\circ))$ 及び $I(MgZn_2(42.24^\circ))$ は以下の通りであり、前記めっき層がSnを含有しない場合は $I\Sigma(Mg_2Sn)$ を0とする。

$I\Sigma(MgZn_2)$: $MgZn_2$ の(100)面、(002)面、(101)面、(102)面、(110)面、(103)面、(112)面、(201)面、(004)面、(203)面、(213)

面、(2 2 0) 面、(3 1 3) 面及び(4 0 2) 面の回折ピークの強度の和。

$I(\text{MgZn}_2(41.31^\circ)) : \text{MgZn}_2(201)$ 面の回折ピークの強度。

$I(\text{MgZn}_2(20.79^\circ)) : \text{MgZn}_2(002)$ 面の回折ピークの強度。

$I(\text{MgZn}_2(42.24^\circ)) : \text{MgZn}_2(004)$ 面の回折ピークの強度。

[請求項2] 前記めっき層のうち、Snの平均組成が、

Sn : 0.03%以上1.50%以下

であることを特徴とする請求項1に記載のめっき鋼材。

[請求項3] 更に、Cu-K α 線を使用し、X線出力が40kV及び150mAである条件で測定した、前記めっき層表面のX線回折像において、式4及び式5を満たすことを特徴とする請求項1または請求項2に記載のめっき鋼材。

$1.00 \leq I(\text{AlO.71ZnO.29}(38.78^\circ)) / I(\text{Al}(38.47^\circ)) \cdots \text{式4}$

$1.00 \leq I((\text{AlO.71ZnO.29}(38.78^\circ)) / I(\text{Zn}(38.99^\circ)) \cdots \text{式5}$

ただし、式4及び式5における $I(\text{AlO.71ZnO.29}(38.78^\circ))$ 、 $I(\text{Al}(38.47^\circ))$ 、 $I(\text{Zn}(38.99^\circ))$ は以下の通りである。

$I(\text{AlO.71ZnO.29}(38.78^\circ)) : \text{AlO.71ZnO.29}$ の(101)面の回折ピークの強度。

$I(\text{Al}(38.47^\circ)) : \text{Al}$ の(111)面の回折ピークの強度。

$I(\text{Zn}(38.99^\circ)) : \text{Zn}$ の(100)面の回折ピークの強度。

[請求項4] 前記式3に替えて、下記式3'を満たすことを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載のめっき鋼材。

$$I(\text{MgZn}_2(41.31^\circ)) / I\Sigma(\text{MgZn}_2) \leq 0.140 \quad \dots \text{式3'}$$

[請求項5] 前記式6に替えて、下記式6'を満たすことを特徴とする請求項1から4のいずれか一項に記載のめっき鋼材。

$$0.350 \leq \{I(\text{MgZn}_2(20.79^\circ)) + I(\text{MgZn}_2(42.24^\circ))\} / I\Sigma(\text{MgZn}_2) \quad \dots \text{式6'}$$