

## 明 細 書

発明の名称：表面処理鋼板

### 技術分野

[0001] 本発明は表面処理鋼板に関する。

本願は、2022年03月03日に、日本に出願された特願2022-032606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] 従来、鋼板の表面に亜鉛を主体とするめっき層が形成されためっき鋼板（亜鉛系めっき鋼板）が、自動車や建材、家電製品などの幅広い用途で使用されている。その中でも、特にMgを0.5質量%以上含むMg含有亜鉛系めっき鋼板は、Mgの効果により、高い耐食性を有するため、特に厳しい耐食性が求められる建材などの用途に使用されてきた。

また、このような用途においては、耐白錆性の向上を目的とし、亜鉛系めっき鋼板の表面に、クロムフリーの化成処理、例えば、環状シロキサン結合を有する有機ケイ素化合物を主体とする化成処理が行われていた。

[0003] 例えば、特許文献1には、（1）鋼材表面に、（2）分子中にアミノ基を1つ含有するシランカップリング剤（A）と、分子中にグリシジル基を1つ含有するシランカップリング剤（B）を固形分質量比〔（A）／（B）〕で0.5～1.7の割合で配合して得られる、分子内に式 $-SiR^1R^2R^3$ （式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ は互いに独立に、アルコキシ基又は水酸基を表し、少なくとも1つはアルコキシ基を表す）で表される官能基（a）を2個以上と、水酸基（官能基（a）に含まれ得るものとは別個のもの）およびアミノ基から選ばれる少なくとも1種の親水性官能基（b）を1個以上含有し、平均の分子量が1000～10000である有機ケイ素化合物（W）と、（3）チタン弗化水素酸またはジルコニウム弗化水素酸から選ばれる少なくとも1種のフルオロ化合物（X）と、（4）りん酸（Y）と、（5）バナジウム化合物（Z）からなる水系金属表面処理剤を塗布し乾燥することにより各成分を含

有する複合皮膜を形成し、且つ、その複合皮膜の各成分において、(6) 有機ケイ素化合物 (W) とフルオロ化合物 (X) の固形分質量比  $[(X) / (W)]$  が  $0.02 \sim 0.07$  であり、(7) 有機ケイ素化合物 (W) とリン酸 (Y) の固形分質量比  $[(Y) / (W)]$  が  $0.03 \sim 0.12$  であり、(8) 有機ケイ素化合物 (W) とバナジウム化合物 (Z) の固形分質量比  $[(Z) / (W)]$  が  $0.05 \sim 0.17$  であり、且つ、(9) フルオロ化合物 (X) とバナジウム化合物 (Z) の固形分質量比  $[(Z) / (X)]$  が  $1.3 \sim 6.0$  である、表面処理鋼材が開示されている。

特許文献 1 によれば、この表面処理鋼材は、耐食性、耐熱性、耐指紋性、導電性、塗装性および加工時の耐黒カス性の全てを満足すると開示されている。

[0004] また、特許文献 2 には、Mg 含有亜鉛合金めっき層の上に、フッ化マグネシウム、リン酸マグネシウム、マグネシウムとバルブメタル酸素酸塩との複合化合物から選ばれた一種又は二種以上を含む界面反応層を介し、バルブメタルの水酸化物、酸化物、酸素酸、酸素酸塩、フッ化物の一種又は二種以上を主成分とする化成皮膜が形成されている、耐食性に優れた溶融亜鉛合金めっき鋼板が開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献 1：日本国特許第 4 7 7 6 4 5 8 号公報

特許文献 2：日本国特開 2 0 0 7 - 2 3 3 0 9 号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 亜鉛系めっき層の表面に、特許文献 1、特許文献 2 に記載の化成処理被膜を形成した場合でも、一定の耐白錆性の向上効果が得られる。しかしながら、本発明者らの検討の結果、このような化成処理では、例えば、土木・建築用途などにおいて鋼材が流水と接触するような環境、または、結露が生じる

ような環境におかれた場合には、早期に白錆が発生するケースがあることがわかった。

[0007] すなわち、本発明は、耐黒変性などの一般的な特性は劣化させないことを前提として、流水と接触するような環境及び結露が生じるような環境のいずれにおいても白錆の発生を抑えることができる、表面処理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

[0008] 本発明者らは、有機ケイ素化合物を主体とした化成処理を行ったMg含有亜鉛系めっき鋼板を前提として、流水と接触するような環境及び結露が生じるような環境における白錆の発生を抑える方法を検討した。その結果、化成処理被膜の、めっき層と化成処理被膜との界面に接する領域において、FおよびMgが濃化した層を形成することで、特に流水と接する環境（流水環境）における耐白錆性を向上させることができることを見出した。

また、さらに検討を行った結果、界面付近にFおよびMgが濃化した層を形成した上で、この、FおよびMgが濃化した層以外の領域については、Fの濃度を低くすることで、結露が生じるような環境（結露環境）においても、耐白錆性が向上することを見出した。

[0009] 本発明は上記の知見に鑑みてなされた。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表面処理鋼板は、母材鋼板と、前記母材鋼板上に形成された、Znを50質量%以上、Mgを0.3質量%以上含有するめっき層と、前記めっき層上に形成された化成処理被膜と、を有し、前記化成処理被膜が、ケイ素化合物と、P及びFと、Mgとを含み、前記化成処理被膜の平均Si濃度が10質量%以上であり、前記化成処理被膜は、前記化成処理被膜と前記めっき層との界面に接した領域において、Mg濃度が1.50質量%以上、40.00質量%以下であり、かつF濃度が0.50質量%以上、5.00質量%以下である、F-Mg濃化層を有し、前記F-Mg濃化層の厚みが1.0nm以上であり、前記化成処理被膜のうち、前記F-M

g濃化層を除いた領域において、平均Mg濃度が0.50質量%未満であり、かつ平均F濃度が0.50質量%未満である。

[2][1]に記載の表面処理鋼板は、前記化成処理被膜において、前記F-Mg濃化層の前記厚みが、5.0nm以上100.0nm以下であってもよい。

[3][1]または[2]に記載の表面処理鋼板は、前記めっき層の化学組成が、質量%で、Al:4.0%以上、25.0%未満、Mg:0.3%以上、12.5%未満、Sn:0%以上、20%以下、Bi:0%以上、5.0%未満、In:0%以上、2.0%未満、Ca:0%以上、3.0%以下、Y:0%以上、0.5%以下、La:0%以上、0.5%未満、Ce:0%以上、0.5%未満、Si:0%以上、2.5%未満、Cr:0%以上、0.25%未満、Ti:0%以上、0.25%未満、Ni:0%以上、0.25%未満、Co:0%以上、0.25%未満、V:0%以上、0.25%未満、Nb:0%以上、0.25%未満、Cu:0%以上、0.25%未満、Mn:0%以上、0.25%未満、Fe:0%以上、5.0%以下、Sr:0%以上、0.5%未満、Sb:0%以上、0.5%未満、Pb:0%以上、0.5%未満、B:0%以上、0.5%未満、及び残部:Zn及び不純物であってもよい。

### 発明の効果

[0010] 本発明の上記態様によれば、流水と接触するような環境及び結露が生じるような環境のいずれにおいても白錆の発生を抑えることができる、表面処理鋼板を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]本実施形態に係る表面処理鋼板の断面の例を示す模式図である。

### 発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の一実施形態に係る表面処理鋼板（本実施形態に係る表面処理鋼板）について説明する。

本実施形態に係る表面処理鋼板1は、図1に示すように、母材鋼板11と

、母材鋼板 1 1 上に形成された、めっき層 1 2 と、めっき層 1 2 上に形成された化成処理被膜 1 3 と、を有する。また、化成処理被膜 1 3 は、化成処理被膜 1 3 とめっき層 1 2 との界面に接した領域において、F-Mg 濃化層 1 4 を有する。

図 1 では、めっき層 1 2 及び化成処理被膜（単に被膜という場合がある）1 3 は、母材鋼板 1 1 の片面のみに形成されているが、両面に形成されていてもよい。

[0013] 以下、母材鋼板 1 1、めっき層 1 2、化成処理被膜 1 3 についてそれぞれ説明する。

[0014] <母材鋼板>

本実施形態に係る表面処理鋼板 1 は、めっき層 1 2 及び化成処理被膜 1 3 によって、優れた耐食性が得られる。母材鋼板 1 1 とは、その表面にめっき層 1 2 や化成処理被膜 1 3 がない鉄鋼材料であり、その材質（強度など）や板厚等は、特に限定されない。母材鋼板 1 1 は、適用される製品や要求される強度や板厚等によって決定すればよく、例えば、JIS G3131:2018 または JIS G3113:2018 に記載された熱間圧延軟鋼板または熱間圧延鋼板や JIS G3141:2017 に記載された冷間圧延鋼板を用いることができる。

[0015] <めっき層>

本実施形態に係る表面処理鋼板 1 が備えるめっき層 1 2 は、母材鋼板 1 1 の表面上に形成され、Zn（亜鉛）を主成分とし、Mg を 0.3 質量%以上含有するめっき層（亜鉛系めっき層）である。ここで、Zn を主成分とするとは、Zn 濃度（含有量）が、50 質量%以上であることを意味する。Zn 濃度（含有量）は、55 質量%以上、60 質量%以上、65 質量%以上、70 質量%以上、75 質量%以上または 80 質量%以上としてもよい。Zn 濃度（含有量）は、99.7 質量%以下であるが、95.7 質量%以下、95 質量%以下、92 質量%以下、90 質量%以下または 86 質量%以下としてもよい。

Mg は、化成処理後に化成処理被膜に F-Mg 濃化層を形成するために必要な元素である。Mg 濃度（含有量）が、0.3 質量%未満では、F-Mg 濃化層が形成されない。そのため、Mg 濃度を 0.3 質量%以上とする。

[0016] めっき層 12 において、上記以外の元素の濃度（含有量）は限定されない。しかしながら、めっき層の化学組成が、質量%で、Al : 4.0%以上、25.0%未満、Mg : 0.3%以上、12.5%未満、Sn : 0%以上、20%以下、Bi : 0%以上、5.0%未満、In : 0%以上、2.0%未満、Ca : 0%以上、3.0%以下、Y : 0%以上、0.5%以下、La : 0%以上、0.5%未満、Ce : 0%以上、0.5%未満、Si : 0%以上、2.5%未満、Cr : 0%以上、0.25%未満、Ti : 0%以上、0.25%未満、Ni : 0%以上、0.25%未満、Co : 0%以上、0.25%未満、V : 0%以上、0.25%未満、Nb : 0%以上、0.25%未満、Cu : 0%以上、0.25%未満、Mn : 0%以上、0.25%未満、Fe : 0%以上、5.0%以下、Sr : 0%以上、0.5%未満、Sb : 0%以上、0.5%未満、Pb : 0%以上、0.5%未満、B : 0%以上、0.5%未満、及び残部 : Zn 及び不純物であることによって、表面処理鋼板として、優れた耐食性が得られるので好ましい。

[0017] めっき層 12 の好ましい化学組成の理由について説明する。断りがない限り、めっき層の化学組成における各元素の濃度（含有量）に関する%は質量%である。

[0018] [Al : 4.0%以上、25.0%未満]

Al は、亜鉛系めっき層において、耐食性を向上させるために有効な元素である。上記効果を十分に得る場合、Al 濃度を 4.0%以上とすることが好ましい。Al 濃度は 6.0%以上、8.0%以上、10.0%以上または 13.0%以上としてもよい。

一方、Al 濃度が 25.0%以上であると、めっき層の切断端面の耐食性が低下する。そのため、Al 濃度は 25.0%未満であることが好ましい。Al 濃度は 23.0%以下、20.0%以下、18.0%以下または 15.

0%以下としてもよい。

[0019] [Mg : 0.3%以上、12.5%未満]

上述したように、F-Mg濃化層の形成のためには、Mg濃度は0.3%以上である。Mgは、また、めっき層の耐食性を高める効果を有する元素である。耐食性向上効果を得る場合、Mg濃度を0.5%以上とすることが好ましい。Mg濃度は、1.0%以上であることがより好ましく、2.0%以上または3.0%以上であることがさらに好ましい。Mg濃度は4.0%以上、5.0%以上、6.0%以上または8.0%以上としてもよい。

一方、Mg濃度が12.5%以上であると、耐食性向上の効果が飽和する上、めっき層の加工性が低下する場合がある。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濃度を12.5%未満とすることが好ましい。Al濃度は12.0%以下、11.0%以下、10.0%以下または9.0%以下としてもよい。

[0020] めっき層12は、化学組成として、さらに、以下の元素を含んでもよい。

以下の元素の含有は必須ではなく、これらの元素の下限は0%である。

[0021] [Sn : 0%以上、20%以下]

[Bi : 0%以上、5.0%未満]

[In : 0%以上、2.0%未満]

これらの元素は、耐食性、犠牲防食性の向上に寄与する元素である。そのため、いずれか1種以上を含有させてもよい。上記効果を得る場合、それぞれ、濃度を0.05%以上とすることが好ましい。

これらのうちでは、Snが、低融点金属でめっき浴の性状を損なうことなく容易に含有させることができるので、好ましい。

一方、Sn濃度が20%超、Bi濃度が5.0%以上、またはIn濃度が2.0%以上であると、耐食性が低下する。そのため、それぞれ、Sn濃度を20%以下、Bi濃度を5.0%未満、In濃度を2.0%未満とすることが好ましい。Sn濃度は15.0%以下、10.0%以下、5.0%以下または3.0%以下としてもよい。Bi濃度は4.0%以下、3.0%以下

、2.0%以下または1.0%以下としてもよい。In濃度は1.5%以下、1.0%以下または0.5%以下としてもよい。

[0022] [Ca : 0%以上、3.0%以下]

Caは、操業時に形成されやすいドロスの形成量を減少させ、めっき製造性の向上に寄与する元素である。そのため、Caを含有させてもよい。この効果を得る場合、Ca濃度を0.1%以上とすることが好ましい。

一方、Ca濃度が多いとめっき層の平面部の耐食性そのものが劣化する傾向にあり、溶接部周囲の耐食性も劣化することがある。そのため、Ca濃度は3.0%以下であることが好ましい。Bi濃度は2.0%以下、1.0%以下または0.5%以下としてもよい。

[0023] [Y : 0%以上、0.5%以下]

[La : 0%以上、0.5%未満]

[Ce : 0%以上、0.5%未満]

Y、La、Ceは、耐食性の向上に寄与する元素である。この効果を得る場合、これらのうち1種以上を、それぞれ0.05%以上含有することが好ましい。

一方、これらの元素の濃度が過剰になるとめっき浴の粘性が上昇し、めっき浴の建浴そのものが困難となることが多く、めっき性状が良好な鋼材を製造できないことが懸念される。そのため、Y濃度を0.5%以下、La濃度を0.5%未満、Ce濃度を0.5%未満とすることが好ましい。これらの元素の濃度は、0.3%以下、0.2%以下または0.1%以下としてもよい。

[0024] [Si : 0%以上、2.5%未満]

Siは、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。これらの効果を得る場合、Si濃度を0.1%以上とすることが好ましい。Si濃度は、より好ましくは0.2%以上で

ある。

一方、S i 濃度が2.5%以上になると、めっき層中に過剰なS i が析出し、耐食性が低下するだけでなく、めっき層の加工性が低下する。従って、S i 濃度を2.5%未満とすることが好ましい。S i 濃度は、より好ましくは1.5%以下である。S i 濃度は1.2%以下、1.0%以下、0.6%以下または0.3%以下としてもよい。

[0025] [C r : 0%以上、0.25%未満]

[T i : 0%以上、0.25%未満]

[N i : 0%以上、0.25%未満]

[C o : 0%以上、0.25%未満]

[V : 0%以上、0.25%未満]

[N b : 0%以上、0.25%未満]

[C u : 0%以上、0.25%未満]

[M n : 0%以上、0.25%未満]

これらの元素は、耐食性の向上に寄与する元素である。この効果を得る場合、これらの元素の1種以上の濃度を0.05%以上とすることが好ましい。

一方、これらの元素の濃度が過剰になるとめっき浴の粘性が上昇し、めっき浴の建浴そのものが困難となることが多く、めっき性状が良好な鋼材を製造できないことが懸念される。そのため、各元素の濃度をそれぞれ0.25%未満とすることが好ましい。これらの元素の濃度は、0.20%以下、0.10%以下または0.05%以下としてもよい。

[0026] [F e : 0%以上、5.0%以下]

F e はめっき層を製造する際に、不純物としてめっき層に混入する。5.0%程度まで含有されることがあるが、この範囲であれば本実施形態に係る表面処理鋼板の効果への悪影響は小さい。そのため、F e 濃度を5.0%以下とすることが好ましい。F e 濃度は、3.0%以下、2.0%以下、1.0%以下または0.5%以下としてもよい。

[0027] [S r : 0 %以上、0 . 5 %未満]

[S b : 0 %以上、0 . 5 %未満]

[P b : 0 %以上、0 . 5 %未満]

S r、S b、P bがめっき層中に含有されると、めっき層の外観が変化し、スパンクルが形成されて、金属光沢の向上が確認される。この効果を得る場合、S r、S b、P bの1種以上の濃度を0 . 0 5 %以上とすることが好ましい。

一方、これらの元素の濃度が過剰になるとめっき浴の粘性が上昇し、めっき浴の建浴そのものが困難となることが多く、めっき性状が良好な鋼材を製造できないことが懸念される。そのため、各元素の濃度をそれぞれ0 . 5 %未満とすることが好ましい。これらの元素の濃度は、0 . 4 %以下、0 . 2 %以下または0 . 1 %以下としてもよい。

[0028] [B : 0 %以上、0 . 5 %未満]

Bは、めっき層中に含有させるとZ n、A l、M g等と化合し、様々な金属間化合物をつくる元素である。この金属間化合物は耐L M E割れ性を改善する効果がある。この効果を得る場合、B濃度を0 . 0 5 %以上とすることが好ましい。

一方、B濃度が過剰になるとめっきの融点が著しく上昇し、めっき操作性が悪化してめっき性状の良い表面処理鋼板が得られないことが懸念される。そのため、B濃度を0 . 5 %未満とすることが好ましい。B濃度は、0 . 4 %以下、0 . 2 %以下または0 . 1 %以下としてもよい。

[0029] めっき層1 2の付着量は限定されないが、耐食性向上のため片面当たり1 0 g / m<sup>2</sup>以上であることが好ましい。付着量は、片面あたり2 0 g / m<sup>2</sup>以上、3 5 g / m<sup>2</sup>以上、5 0 g / m<sup>2</sup>以上または7 0 g / m<sup>2</sup>以上としてもよい。一方、付着量が片面あたり2 0 0 g / m<sup>2</sup>を超えても耐食性が飽和する上、経済的に不利になる。そのため、片面当たり付着量は2 0 0 g / m<sup>2</sup>以下であることが好ましい。付着量は、片面あたり1 7 5 g / m<sup>2</sup>以下、1 5 0 g / m<sup>2</sup>以下、1 2 5 g / m<sup>2</sup>以下または1 1 0 g / m<sup>2</sup>以下としてもよい。

## [0030] &lt;化成処理被膜&gt;

[ケイ素化合物と、P及びFと、Mgとを含み、化成処理被膜の平均Si濃度が10質量%以上である]

本実施形態に係る表面処理鋼板1が備える化成処理被膜13は、シランカップリング剤、フッ化物、及び、りん酸塩などのP化合物を含有する処理液を、亜鉛を含むめっき層の上に、所定の条件で塗布し、乾燥させることによって得られる。そのため、本実施形態に係る表面処理鋼板1が備える化成処理被膜13は、造膜成分として、シランカップリング剤に由来するSi、C、Oを含むケイ素化合物を含み、インヒビター成分として、P化合物に由来するP、フッ化物に由来するFを含む。また、化成処理被膜13は、Mg化合物等に由来するMgを含む。ケイ素化合物が造膜成分である場合、化成処理被膜の平均Si濃度は10質量%以上となる。平均Si濃度は、11質量%以上、12質量%以上、14質量%以上または16質量%以上としてもよい。平均Si濃度の上限は限定されないが、平均Si濃度は、35質量%以下であってもよい。平均Si濃度は、30質量%以下、27質量%以下、24質量%以下、22質量%以下または20質量%以下としてもよい。

後述の測定方法によるP濃度の最大値は、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.02質量%以上、0.05質量%以上または0.10質量%以上である。平均P濃度を特に規定する必要はないが、平均P濃度は0.01%以上、0.05質量%以上、0.10質量%以上、0.20質量%以上、0.50質量%以上、0.80質量%以上または1.20質量%以上としてもよい。平均P濃度は、10.00質量%以下、7.00質量%以下、5.00質量%以下または3.00質量%以下であってもよい。

後述の測定方法によるF濃度の最大値は、好ましくは0.01質量%以上、0.05質量%以上、より好ましくは0.10質量%以上である。平均F濃度を特に規定する必要はないが、平均F濃度は0.01質量%以上、0.05質量%以上、0.10質量%以上、0.15質量%以上または0.20質量%以上としてもよい。平均F濃度は、1.10質量%以下、1.00質

量%以下、0.70質量%以下、0.50質量%以下、0.40質量%以下または0.35質量%以下であってもよい。

後述の測定方法によるMg濃度の最大値は、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.10質量%以上である。平均Mg濃度を特に規定する必要はないが、平均Mg濃度0.01質量%以上、0.05質量%以上、0.10質量%以上、0.15質量%以上または0.20質量%以上としてもよい。平均Mg濃度は、1.00質量%以下、0.70質量%以下、0.50質量%以下、0.40質量%以下または0.35質量%以下であってもよい。

また、必要に応じて、化成処理被膜13はZr化合物やV化合物に由来するZrやVを含んでもよい。Zr化合物やV化合物に由来するZrやVの含有は任意であり、平均Zr濃度および平均V濃度の下限は0%である。平均Zr濃度および平均V濃度は、それぞれ3.00質量%以下、2.00質量%以下、1.00質量%以下、0.70質量%以下または0.50質量%以下としてもよい。

[0031] 化成処理被膜がP、F、Mg、Zr、Vを含むかどうか、化成処理被膜中の平均Si濃度は、以下の方法で求める。

化成処理被膜を形成した表面処理鋼材からクライオFIB加工装置に挿入可能な大きさの試料を切り出し、その試料から厚さが80～200nmの試験片をクライオFIB (Focused Ion Beam) 法にて切り出し、切り出した試験片の断面構造を、透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) で、観察視野中に化成処理被膜全体が入る倍率にて、観察する。各層の構成元素を特定するために、TEM-EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) を用いて、被膜中の、5点以上の点で、Si、P、F、Mg、Zr、Vの定量分析を行う。Si濃度の各点の平均値を、化成処理被膜の平均Si濃度として採用する。一方、P、F、Mg、Zr、Vについては、各点のうち、1点でも検出された場合 (検出限界を超

えた値（例えば濃度として、0.001質量%以上または0.005質量%以上）が得られた場合）には、被膜に含有されていると判断する。ただし、少なくともP、F、Mg、Zr、Vの検出限界値が0.01質量%以下の装置を使用することとする。つまり、その含有量が0.01質量%以上となった測定点が1箇所でもあった場合、その元素は含有されていると必ず判断する。

[0032] 化成処理被膜がケイ素化合物を含むかどうか（Siがケイ素化合物として存在するかどうか）は、FT-IRを用いて確認できる。

具体的には、一般的なFT-IR装置を用い、シロキサン結合を示す1030～1200 cm<sup>-1</sup>の吸光度のピークが認められた場合に、ケイ素化合物を含むと判断する。FT-IR装置としては、例えば、PERKIN ELMER社製 型番：Frontier IRを使用することができる。

FT-IRにおいて、測定条件は例えば以下の通りである。

測定方法：拡散反射法

分解能：4 cm<sup>-1</sup>

積算回数：128回

測定雰囲気：大気

[0033] [被膜とめっき層との界面に接した領域において、Mg濃度が1.50質量%以上、40.00質量%以下であり、かつF濃度が0.50質量%以上、5.00質量%以下である、F-Mg濃化層を有する]

本発明者らは、有機ケイ素化合物を主体とした化成処理を行ったMg含有亜鉛系めっき鋼板を前提として、流水と接触するような環境及び結露が生じるような環境における白錆の発生を抑える方法を検討した。その結果、化成処理被膜の、めっき層と化成処理被膜との界面に接する領域において、Mg濃度が1.50質量%以上、40.00質量%以下であり、かつF濃度が0.50質量%以上、5.00質量%以下である層（F-Mg濃化層）を形成することで、流水と接する環境（流水環境）における耐白錆性を向上させることができることを見出した。

F-Mg濃化層による耐白錆性向上のメカニズムについては、明らかではないが、F及びMgが濃化したF-Mg濃化層は、Mg-F複合塩を含む非晶質層であると考えられ、この非晶質層が高いバリア性を有することで、耐白錆性が向上すると考えられる。

従来、界面付近に、Zn-F複合塩やAl-F複合塩が形成されることは示されている。しかしながら、本発明者らが検討した結果、流水環境における耐食試験後の試験片を透過電子顕微鏡（TEM）で観察した結果、Zn-F複合塩やAl-F複合塩は消失が確認された。一方で、Mg-F複合塩は、流水環境における耐食試験後でも残存が確認された。すなわち、Mg-F複合塩は、流水環境においてもZn-F複合塩やAl-F複合塩に比べて長期間その層が維持される、すなわちバリア効果が維持される。そのため、F-Mg濃化層が形成されない場合には、流水環境における耐白錆性の向上は十分ではないと考えられる。

Mg濃度が1.50質量%未満、または、Mg濃度が0.50質量%未満の層では、上記の効果が得られない。

また、F及びMgが濃化していても、Mg濃度が40.0質量%超、またはF濃度が5.00質量%超の層では、耐黒変性が低下する。

そのため、本実施形態においては、Mg濃度が1.50質量%以上、40.00質量%以下であり、かつF濃度が0.50質量%以上、5.00質量%以下である層をF-Mg濃化層とする。

本実施形態において、F-Mg濃化層を有するとは、後述する測定方法において、10カ所のF-Mg濃化層の厚みを測定した際に、平均厚みが1.0nm以上であることを意味する。

[0034] F-Mg濃化層の厚み（めっき層と化成処理被膜との界面からの厚み）は、平均で、5.0nm以上100.0nm以下であることが好ましい。

F-Mg濃化層の厚みが5.0nm以上であると、耐白錆性の向上が顕著になる。そのため、F-Mg濃化層の厚みは、1.5nm以上、2.0nm以上、3.0nm以上または5.0nm以上であることが好ましく、10.

0 nm以上、20.0 nm以上、40.0 nm以上または60.0 nm以上であることがより好ましい。

一方、F-Mg濃化層は硬質であり、F-Mg濃化層の厚みが厚いと、表面処理鋼板を加工した際、非晶質層が起点となり、化成処理被膜が剥離する場合がある。この場合、加工部耐食性が低下するおそれがある。そのため、加工部の被膜剥離を抑制する観点で、F-Mg濃化層の厚みを200.0 nm以下、150.0 nm以下、または120.0 nm以下とすることが好ましい。より優れた加工部耐食性を得る場合、F-Mg濃化層の厚みを100.0 nm以下とすることが好ましい。

[0035] [F-Mg濃化層を除いた領域において、平均Mg濃度が0.50質量%未満であり、かつ平均F濃度が0.50質量%未満である]

本実施形態に係る表面処理鋼板1において、F-Mg濃化層を除いた領域において、平均Mg濃度が0.50質量%以上であると、耐黒変性が低下する。そのため、十分な（従来と同等またはそれ以上の）耐黒変性を確保するため、F-Mg濃化層を除いた領域におけるMg濃度を0.50質量%未満とする。必要に応じて、F-Mg濃化層を除いた領域におけるMg濃度を0.45質量%以下、0.40質量%以下または0.35質量%以下としてもよい。

また、本発明者らが検討した結果、本実施形態に係る表面処理鋼板1において、F-Mg濃化層を除いた領域において、平均F濃度が0.50質量%以上であると、結露が生じるような環境での耐白錆性が低下することが分かった。そのため、本実施形態に係る表面処理鋼板1において、F-Mg濃化層を除いた領域において、平均F濃度を0.50質量%未満とする。必要に応じて、F-Mg濃化層を除いた領域におけるF濃度を0.45質量%以下、0.40質量%以下または0.35質量%以下としてもよい。

[0036] F-Mg濃化層の厚み（めっき層と化成処理被膜との界面からの厚み）は以下の方法で求める。

化成処理被膜を形成した表面処理鋼材からクライオFIB加工装置に挿入

可能な大きさの試料を切り出し、その試料から厚さが80～200nmの試験片をクライオFIB (Focused Ion Beam) 法にて切り出し、切り出した試験片の断面構造を、透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) で、観察視野中に化成処理被膜全体が入る倍率にて、観察する。

観察画像に基づき、目視でめっき層と化成処理被膜 (化成処理層) との界面を判断し、めっき層の厚み方向に平行に、線分析を行ってF、Mgの濃度を測定する。その際、分析の始点は、めっき層と化成処理被膜との界面から鋼板側に100nmの位置とし、終点は、化成処理被膜の表面とする。また、線分析の測定ピッチは、1.0nmとする。

測定の結果、Mg濃度が1.50質量%以上、40.00質量%以下であり、かつF濃度が0.50質量%以上、5.00質量%以下となる範囲をF-Mg濃化層と判断し、この厚みをF-Mg濃化層の厚みとする。ただし、測定は任意の点から厚み方向と直交方向に100nm間隔で10カ所について行い、その平均をF-Mg濃化層厚みとする。

[0037] F-Mg濃化層を除いた領域における、平均Mg濃度及び平均F濃度は、以下の方法で求める。

上記のF-Mg濃化層の厚みの測定の際、F-Mg濃化層のうち最もめっき層と化成処理被膜との界面から離れた点 (F-Mg濃化層は、化成処理被膜の一部であり、化成処理被膜の中でめっき層に隣接した部分に形成される。このため、F-Mg濃化層のうち最もめっき層と化成処理被膜との界面から離れた点とは、F-Mg濃化層の中で化成処理被膜の表面に最も近い点である。) を始点とし、化成処理被膜の表面まで、1.0nmピッチで、線分析を行って、Mg濃度とF濃度とを測定し、その平均値を、それぞれ、平均Mg濃度、平均F濃度とする。

[0038] F-Mg濃化層を含む化成処理被膜13の厚みは、0.02～2.0μmであることが好ましく、0.2～2.0μmであることがより好ましい。

化成処理被膜の厚みは、上記のTEM観察の際に、コントラストの違いか

ら、めっき層と化成処理被膜との境界を容易に同定できるため、その境界から化成処理被膜の表面との距離を測定し、厚みとする。測定に際しては、任意の点から厚み方向と直交方向に100nm間隔で10カ所について行い、各測定結果の平均を、化成処理被膜の厚みとする。

[0039] <製造方法>

次に、本実施形態に係る表面処理鋼板の好ましい製造方法について説明する。

本実施形態に係る表面処理鋼板は、製造方法に関わらず上記の特徴を有していればその効果を得ることができるが、以下に示す製造方法であれば、安定して製造できるので好ましい。

[0040] すなわち、本実施形態に係る表面処理鋼板は、以下の工程を含む製造方法によって製造できる。

(I) 鋼板を、Zn、Mgを含むめっき浴に浸漬し、引き上げ、水冷することで、表面にめっき層を形成するめっき工程と、

(II) めっき層を有する鋼板に、シランカップリング剤、フッ化物、アセチルアセトン（アセチルアセトネート）、P化合物、およびMgを含む化成処理液を塗布する塗布工程と、

(III) 化成処理液が塗布された鋼板を加熱して、ケイ素化合物、P、F、Mgを含む被膜（化成処理被膜）を形成する加熱工程。

以下、各工程の好ましい条件について説明する。

[0041] [めっき工程]

めっき工程では、鋼板を、Zn、Mgを含むめっき浴に浸漬し、引き上げ、水冷することで、表面にめっき層を形成する。

従来、Mg含有亜鉛系めっき層としては、めっき表面のMg濃度が10質量%未満のものが使用されてきた。これに対し、本実施形態では、化成処理に供する段階でのめっき表面のMg濃度を20質量%以上とする。めっき表面のMg濃度を20質量%以上とすることで、界面へMgの供給が促進される。この場合、後述するように所定の化成処理液を塗布し、加熱することで

、化成処理被膜にF-Mg濃化層を形成することができる。

一方、めっき表面のMg濃度が60質量%超であると、界面に形成される層のMg濃度が過剰になる。そのため、めっき表面のMg濃度を60質量%以下とする。

[0042] めっき工程後（化成処理前）のめっき表面のMg濃度は、鋼板をめっき浴から引き上げた後の水冷条件によって制御できる。具体的には、水冷の際、冷却水のpHを9.5以上に調整するとともに、冷却水と接触する直前の鋼板温度を170℃以下に制御することで、めっき表面のMg濃度を20質量%以上、60質量%以下とすることができる。

水冷条件の制御によりめっき表面のMg濃度を調整できる理由について説明する。Mg含有亜鉛系めっき鋼板は、めっき層の凝固直後、酸素との親和性が高いMgが厚さ数nm程度でめっき層の表層に濃化している。しかしながら、このMgは極めて不安定であり、めっき後の水冷において容易に水に溶解し、表面のMg濃度はめっき層中のMg濃度と同等となる。一方、上述の範囲に制御して水冷を行うことで、Mgの溶出が抑制され、めっき層表面のMg濃度を20～60質量%とすることができる。

Mgの溶出が抑制されるメカニズムについては明らかではないが、pHを9.5以上に調整することで、Mgが不動態域に近づくとともに、鋼板温度が低いことによりMgと水との反応が抑制されるためと考えられる。pHが9.5未満では、めっき表面のMg濃度が20質量%未満となる。また、冷却水と接触する直前の鋼板温度が170℃超では、めっき表面のMg濃度が20質量%未満となる。

一方、pHが11.0超では、めっき層の外観が悪化する。この場合、化成処理被膜形成後の外観も悪化するので、pHは11.0以下が好ましい。

めっき工程後、化成処理前の段階で、Mg濃度が20質量%以上、60質量%以下であるMg濃化層の厚みは、3.0～100nmとすることが好ましい。Mg濃化層の厚みを3.0～100nmとすることで、化成処理後のF-Mg濃化層の厚みを5.0～100.0nmとするのに有利である。

Mg濃化層の厚みを、3.0～100nmとする場合、冷却水と接触する直前の鋼板温度を120℃以上、150℃以下とすることが好ましい。

[0043] Mg濃度が20質量%以上、60質量%以下であるMg濃化層の厚みは、以下の方法で求めることができる。

化成処理前のめっき鋼板からクライオFIB加工装置に挿入可能な大きさの試料を切り出し、その試料から厚さが80～200nmの試験片をクライオFIB(Focused Ion Beam)法にて切り出し、切り出した試験片の断面構造を、透過電子顕微鏡(TEM: Transmission Electron Microscope)で、観察視野中にめっき層の厚み方向全体が入る倍率にて、観察する。

観察画像に基づき、めっき層と母材鋼板との界面を判断し、めっき層の厚み方向に平行に、線分析を行ってMgの濃度を測定する。その際、分析の始点は、めっき層と鋼板との界面から鋼板側に100nmの位置とし、終点は、めっき層の表面とする。また、線分析の測定ピッチは、1nmとする。

測定の結果、Mg濃度が20質量%以上、60質量%以下である範囲をMg濃化層と判断し、この厚みをMg濃化層の厚みとする。ただし、測定は任意の点から厚み方向と直交方向に100nm間隔で10カ所について行い、その平均をMg濃化層の厚みとする。

測定に際し、TEMで特定した濃化層の厚さが5nm以下であるときは、空間分解能の観点から球面収差補正機能を有するTEMを用いることが好ましい。

[0044] めっき工程に供する鋼板や、その製造方法については限定されない。めっき浴に浸漬する鋼板として、例えば、JIS G3131:2018またはJIS G3113:2018に記載された熱間圧延軟鋼板または熱間圧延鋼板やJIS G3141:2017に記載された冷間圧延鋼板を用いることができる。

めっき浴の組成は、得たいめっき層の化学組成に応じて調整すればよい。鋼板をめっき浴から引き上げた後は、ワイピングによって、めっき層の付

着量を調整することができる。

冷却水のpH調整には各種の公知のpH調整剤を用いればよい。

[0045] [塗布工程]

塗布工程では、めっき層が形成された鋼板（めっき鋼板）に対し、化成処理液を塗布する。化成処理液としては、シランカップリング剤、フッ化物、アセチルアセトン（アセチルアセトネート）、P化合物、およびMg化合物を含む処理液を使用すればよい。化成処理液は、Zr化合物、V化合物を含んでもよい。

塗布工程において、表面処理金属剤の塗布方法については限定されない。例えばロールコーター、バーコーター、スプレーなどを用いて塗布することができる。

[0046] シランカップリング剤は、造膜成分として含まれる。シランカップリング剤としては、例えば分子中にアミノ基を一つ含有するシランカップリング剤（A）と、分子中にグリシジル基を一つ含有するシランカップリング剤（B）を固形分濃度比（A）／（B）で0.5～1.7で配合して得られるSi化合物を用いてもよい。

[0047] 化成処理液に含まれるP（リン）化合物は、化成処理被膜においてインヒビター成分としてのPとして残存する。このインヒビター成分としてのPによって、化成処理被膜の耐食性が向上する。

P化合物（T）の配合量に関して、有機ケイ素化合物（S）由来のSiとリン化合物（T）由来のPとの固形分質量比〔（Ts）／（Ss）〕を0.15～0.31とすることが好ましい。有機ケイ素化合物（S）由来のSiとP化合物（T）由来のPとの固形分質量比〔（Ts）／（Ss）〕が0.15未満であると、P化合物（T）の溶出性インヒビターとしての効果が得られなくなるため、好ましくない。一方、〔（Ts）／（Ss）〕が0.31を超えると、被膜の水溶化が著しくなるため、好ましくない。

本実施形態において、化成処理液が含むP化合物は、特に限定されないが、りん酸、りん酸アンモニウム塩、りん酸カリウム塩、りん酸ナトリウム塩

などを例示することができる。この中でも、りん酸であることがより好ましい。りん酸を用いる場合、より優れた耐食性を得ることができる。

[0048] 化成処理液中のフッ化物は、めっき層のMgと反応し、F-Mg濃化層を形成する。そのため、本実施形態に係る表面処理鋼板を得る場合、化成処理液はフッ化物（フッ素化合物）を含む。

フッ化物（U）の配合量に関して、化成処理液に含まれるフッ化物の配合量は、化成処理液に含まれる固形分（X）とフッ化物由来のFとの質量比 $[(U_s)/(X_s)]$ を0.02～0.70とすることが好ましい。 $[(U_s)/(X_s)]$ が、0.02未満の場合、界面近傍におけるF濃度が0.5質量%未満となり、所定のF-Mg層が形成されない懸念がある。一方、 $[(U_s)/(X_s)]$ が、0.70超の場合、F-Mg濃化層以外の部分において、F濃度が0.50質量%超となる懸念がある。

化成処理液に含まれるフッ化物としては、フッ化水素酸HF、ホウフッ化水素酸 $BF_4H$ 、ケイフッ化水素酸 $H_2SiF_6$ 、ジルコンフッ化水素酸 $H_2ZrF_6$ 、チタンフッ化水素酸 $H_2TiF_6$ 、フッ化チタンアンモニウム $(NH_4)_2TiF_6$ 、フッ化ジルコニウムアンモニウム $(NH_4)_2ZrF_6$ などの化合物を例示することができる。化合物は、1種類または2種類以上の組み合わせであってもよい。この中でも、フッ化水素酸であることがより好ましい。フッ化水素酸を用いる場合、より優れた耐食性や塗装性を得ることができる。

[0049] 化成処理液に含まれるMgは、F-Mg濃化層の形成に寄与する。この理由については明らかではないが、めっき層との界面付近において、F-Mg濃化層の形成の起点となるためではないかと推定される。

化成処理液にMgが含まれない場合、めっき層にMgが含まれていても、界面においてF-Mg濃化層が十分に形成されず、十分な耐白錆性向上効果が得られない。

化成処理液に含まれるMg化合物として、例えば、フッ化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウ

ムが例示される。

MgをMg化合物の状態で作成処理液に含有させる場合、作成処理液に含まれるMg化合物の配合量は、作成処理液に含まれる固形分(X)とMg化合物のMgとの質量比 $[(Vs)/(Xs)]$ を0.05~0.60とすることが好ましい。 $[(Vs)/(Xs)]$ が0.05未満の場合、界面近傍におけるF濃度が0.5質量%未満となり、所定のF-Mg濃化層が形成されない懸念がある。一方、 $[(Vs)/(Xs)]$ が0.60超の場合、F-Mg濃化層以外の部分において、Mg濃度が0.5質量%超となる懸念がある。

[0050] 作成処理液に含まれるアセチルアセトン(アセチルアセトネート)は、Mg化合物の安定化に寄与し、処理液の保管中にMg化合物が処理液中の成分と反応することを抑制する。作成処理液にアセチルアセトンが含まれない場合、十分なF-Mg濃化層が形成されない。

アセチルアセトン(W)の配合量に関して、アセチルアセトン(W)とMg化合物(V)のmol比 $[(Wmol)/(Vmol)]$ は1.0~10.0とすることが好ましい。アセチルアセトン(W)とMg化合物(V)のmol比 $[(Wmol)/(Vmol)]$ が1.0未満であると、界面近傍におけるF濃度が0.5質量%未満となり、所定のF-Mg濃化層が形成されない懸念がある。一方、 $[(Wmol)/(Vmol)]$ が10.0を超えると、Mg化合物の安定化作用が飽和し、経済性に劣る。

[0051] 作成処理液がZr化合物を含む場合、炭酸ジルコニウムアンモニウム、六フッ化ジルコニウム水素酸、六フッ化ジルコニウムアンモニウムなどを例示することが出来る。

また、V化合物を含む場合、五酸化バナジウム $V_2O_5$ 、メタバナジン酸 $HVO_3$ 、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、オキシ三塩化バナジウム $VOCl_3$ 、三酸化バナジウム $V_2O_3$ 、二酸化バナジウム $VO_2$ 、オキシ硫酸バナジウム $VOSO_4$ 、バナジウムオキシアセチルアセトネート $VO(OC(=CH_2)CH_2COCH_3)_2$ 、バナジウムアセチルアセト

ネートV (OC (=CH<sub>2</sub>) CH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、三塩化バナジウムVCl<sub>3</sub>、リンバナドモリブデン酸などを例示することができる。また、水酸基、カルボニル基、カルボキシル基、1～3級アミノ基、アミド基、リン酸基およびホスホン酸基よりなる群から選ばれる少なくとも1種の官能基を有する有機化合物により、5価のバナジウム化合物を4価～2価に還元したものも使用可能である。

#### [0052] [加熱工程]

加熱工程では、化成処理液を塗布した鋼板を加熱して乾燥させ、焼き付ける。これにより、めっき層の表面に化成処理被膜が形成される。

加熱温度（乾燥温度）については、最高到達温度が60℃未満であると表面処理金属剤の溶媒が完全に揮発しないので好ましくない。一方、最高到達温度が200℃超となると、加熱による溶媒乾燥効果が飽和し、経済的ではないため好ましくない。そのため、最高到達温度は60～200℃であることが好ましく、80～150℃であることがより好ましい。

加熱工程において、加熱方法は限定されない。例えばIH、熱風炉などを用いて加熱して、乾燥させることができる。

#### 実施例

[0053] JIS G3141:2017を満足する、板厚が0.8mmの冷延鋼板（めっき原板）を、表1に示す組成を有するめっき浴に浸漬し、引き上げた後、N<sub>2</sub>ガスによるワイピングで、表8に示す付着量に調整した。その後、表2に示すpH調整剤を添加してpHを調整した冷却水を用いて、表8の条件で水冷してめっき鋼板（O1～O31）を得た。表1において、例えばZn-6.0%A1-3.0%Mgとは、6.0質量%のA1、3.0質量%のMgを含有し、残部がZn及び不純物からなる組成であることを示す。

[0054] 得られためっき鋼板について、外観を目視にて評価した。具体的には、局部的、もしくは全体が白化している場合に「F (Fair)」(外観が求められない部品への適用や、手入れしての使用は可能であるが、外観が求められる部品にはそのまま使用することが難しく好ましくない)と判断した。一

方、白化が認められない場合に「G (Good)」(外観に優れる)と判断した。

また、めっき層の表層からのMg濃度が20～60質量%である領域の厚みを測定した。

[0055] 得られためっき鋼板に対し、表3～表7に示すケイ素化合物(シランカップリング剤)、P化合物、フッ化物、Mg化合物、アセチルアセトン、表9に示す割合で混合した水系表面処理金属剤ST1～ST21を準備した。

[0056] めっき鋼板O1～O31にロールコーターによって、ST1～ST21の表面処理金属剤を塗布し、乾燥させて被膜を形成した。その際、被膜の付着量、めっき鋼板と表面処理金属剤との組み合わせは、表10-1～表10-4の通りとした。乾燥は、表10-1～表10-4の乾燥板温に加熱(鋼板温度が到達)して、2秒間保持して被膜を形成した。

これにより、表面処理鋼板No. 1～120を製造した。

[0057] 得られた表面処理鋼板に対し、上述した要領で、化成処理被膜の厚み、化成処理被膜のSi濃度、P濃度、F濃度、Mg濃度、Zr濃度、V濃度を測定した。結果を表11-1～表11-4に示す。表中、Zr濃度、V濃度の欄の「-」は、いずれの測定でも、0.001質量%以上の濃度が検出されなかったことを示す。

表には示さないが、いずれの例も、FT-IR測定の結果、Siはケイ素化合物として存在していた。

また、上述した要領で、化成処理被膜の、F-Mg濃化層厚みを測定した。結果を表11-1～表11-4に示す。その際、1.0nmの位置のF濃度、Mg濃度の平均は、表11-1～表11-4の通りであった。

また、上述した要領で、F-Mg層を除く部位でのF濃度、Mg濃度を測定した。

[0058] また、得られた表面処理鋼板に対し、以下の要領で、耐食性(SST)、流水と接触する環境における耐白錆性、結露環境における耐食性、エリクセン加工部耐食性、耐黒変性、外観を評価した。結果を表12-1～表12-

4 に示す。

[0059] 「耐食性 (S S T)」

平板試験片 (100 mm × 100 mm) を作製し、各試験片に対し、J I S Z 2371 : 2015 に準拠する塩水噴霧試験を行い、120 時間後の表面の白錆の発生状況 (試験片の面積における白錆が発生した面積の割合) を評価した。

<評価基準>

E X (E x c e l l e n t) : 錆発生が全面積の 5 % 未満

G (G o o d) : 錆発生が全面積の 5 % 以上 10 % 未満

P (P o o r) : 錆発生が全面積の 10 % 以上

[0060] 「流水と接触する環境における耐白錆性」

得られた表面処理鋼板から平板試験片 (100 mm × 100 mm) を作製し、この試験片を、試験面が鉛直線に対して 45 度となる角度で固定した。その後、各試験片に対し、塩分濃度が 50 g / L、p H が 6.5 ~ 7.2 の塩水を滴下した。塩水は内径 3 mm のチューブより滴下した。チューブの先端は試験片の上端中央部より、下端側に 20 mm ずらした位置を狙いとし、試験片とチューブ先端の距離は 20 mm とした。滴下速度は 10 ml / s とした。

上記の形で滴下試験を行い、120 時間後の表面の白錆の発生状況进行评估した。チューブより直接塩水が滴下される部位 (上記狙い位置を中心とした 20 mm φ の領域) を滴下部、滴下部より流れた塩水の流路を流水部と呼ぶ。

以下の評価基準に従い評価を行い、E x または G であれば、耐白錆性に優れると判断した。

<評価基準>

E x (E x c e l l e n t) : 白錆発生なし

G (G o o d) : 滴下部が白錆発生、流水部は白錆発生なし

P (P o o r) : 滴下部、流水部ともに白錆が発生

## [0061] 「結露環境における耐食性」

得られた表面処理鋼板から平板試験片（100mm×100mm）を作製し、試験片の中央にJIS Z 2371：2015に記載の中性塩水噴霧にて使用の塩水を5ml滴下した。塩水滴下後の試験片を50℃－98%RHで240時間保管し、白錆の発生状況を評価した。Gであれば、結露環境における耐食性に優れると判断した。

<評価基準>

G (Good) : 白錆発生なし

P (Poor) : 白錆が発生

## [0062] 「エリクセン加工部耐食性」

得られた表面処理鋼板から平板試験片（50mm×50mm）を作製し、エリクセン試験（7mm押し出し）を行った後、JIS Z 2371：2015に準拠する塩水噴霧試験を120時間行い、白錆発生状況を観察した。

ExまたはGであれば、エリクセン加工部耐食性に優れると判断した。

<評価基準>

Ex (Excellent) : 錆発生が加工部面積の10%未満

G (Good) : 錆発生が加工部面積の10%以上30%未満

P (Poor) : 錆発生が加工部面積の30%以上

## [0063] 「耐黒変性」

得られた表面処理鋼板から試験板（50mm×50mm）を作製し、試験板を、70℃の温度で、かつ80%の相対湿度の湿潤箱内に6日間保持した後、取り出して、試験板の黒変状況を目視にて判定した。

評価基準は次の通りとし、Gであれば合格と判断し、Exであれば、特に耐黒変性に優れると判断した。

Ex (Excellent) : 黒変した箇所の面積率が1%未満

G (Good) : 黒変した箇所の面積率が1%以上、25%未満

P (Poor) : 黒変した箇所の面積率が25%以上

## [0064] 「外観」

得られた表面処理鋼板から試験板（300mm×300mm）を作製し、試験板の外観を目視で判定した。

評価基準は次の通りとし、Gであれば外観に優れると判断した。

G（Good）：変色なし

P（Poor）：局部的、もしくは試験板全面が変色

## [0065] [表1]

|   | めっき組成                                  |
|---|----------------------------------------|
| A | Zn-6.0%Al-3.0%Mg                       |
| B | Zn-11.0%Al-3.0%Mg-0.2%Si               |
| C | Zn-16.0%Al-6.0%Mg-0.2%Si               |
| D | Zn-19.0%Al-6.0%Mg-1.5%Sn-0.5%Ca-0.2%Si |
| E | Zn-24.0%Al-12.0%Mg-0.5%Ca-1.2%Si       |

## [0066] [表2]

|    | 名称        |
|----|-----------|
| Q1 | 炭酸カリウム    |
| Q2 | 炭酸水素ナトリウム |
| Q3 | メチルアミン    |
| Q4 | ジメチルアミン   |

## [0067] [表3]

|    | 名称                    |
|----|-----------------------|
| A1 | 3-アミノプロピルトリメトキシシラン    |
| A2 | 3-アミノプロピルトリエトキシシラン    |
| B1 | 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン |
| B2 | 3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン |

## [0068] [表4]

|    | 名称        |
|----|-----------|
| T1 | リン酸       |
| T2 | リン酸アンモニウム |

[0069] [表5]

|    | 名称              |
|----|-----------------|
| U1 | フッ化水素酸          |
| U2 | ケイフッ化水素酸        |
| U3 | フッ化チタン水素酸       |
| U4 | フッ化チタンアンモニウム    |
| U5 | ジルコンフッ化水素酸      |
| U6 | フッ化ジルコニウムアンモニウム |

[0070] [表6]

|    | 名称        |
|----|-----------|
| V1 | フッ化マグネシウム |
| V2 | 硝酸マグネシウム  |
| V3 | 硫酸マグネシウム  |
| V4 | 塩化マグネシウム  |
| V5 | 酢酸マグネシウム  |

[0071] [表7]

|    | 名称                 |
|----|--------------------|
| W1 | アセチルアセトン           |
| W2 | アセチルアセトンニッケル       |
| W3 | アセチルアセトンマンガン       |
| W4 | 亜鉛アセチルアセトナート       |
| W5 | バナジウムオキシアセチルアセトネート |

[0072]

[表8]

| No. | 原板板厚<br>(mm) | 水冷条件  |       |                       |    | めっき層                       |    |                     |                                    |
|-----|--------------|-------|-------|-----------------------|----|----------------------------|----|---------------------|------------------------------------|
|     |              | pH調整剤 | 冷却水pH | 冷却水と接触時の<br>銅板の温度(°C) | 種類 | 付着量<br>(g/m <sup>2</sup> ) | 外観 | めっき表層の<br>Mg濃度(質量%) | めっき層の表層からの<br>Mg濃度20~60%の領域の厚み(nm) |
| O1  | 0.8          | Q1    | 10.9  | 165                   | A  | 90                         | ○  | 25                  | 2.3                                |
| O2  | 0.8          | Q2    | 10.4  | 155                   | B  | 90                         | ○  | 31                  | 1.9                                |
| O3  | 0.8          | Q3    | 10.5  | 151                   | C  | 90                         | ○  | 21                  | 1.3                                |
| O4  | 0.8          | Q4    | 9.8   | 160                   | D  | 90                         | ○  | 23                  | 1.9                                |
| O5  | 0.8          | Q1    | 10.7  | 152                   | E  | 90                         | ○  | 25                  | 1.8                                |
| O6  | 0.8          | Q3    | 10.5  | 123                   | C  | 90                         | ○  | 27                  | 65                                 |
| O7  | 0.8          | Q4    | 10.8  | 149                   | D  | 90                         | ○  | 56                  | 25                                 |
| O8  | 0.8          | Q1    | 10.0  | 130                   | E  | 90                         | ○  | 52                  | 20                                 |
| O9  | 0.8          | Q2    | 9.9   | 125                   | A  | 90                         | ○  | 58                  | 5.3                                |
| O10 | 0.8          | Q3    | 10.6  | 135                   | B  | 90                         | ○  | 50                  | 76                                 |
| O11 | 0.8          | Q2    | 10.0  | 100                   | A  | 90                         | ○  | 55                  | 85                                 |
| O12 | 0.8          | Q3    | 10.4  | 113                   | B  | 90                         | ○  | 57                  | 88                                 |
| O13 | 0.8          | Q4    | 10.9  | 85                    | C  | 90                         | ○  | 45                  | 100                                |
| O14 | 0.8          | Q1    | 10.1  | 90                    | D  | 90                         | ○  | 55                  | 95                                 |
| O15 | 0.8          | Q2    | 9.6   | 108                   | E  | 90                         | ○  | 49                  | 93                                 |
| O16 | 0.8          | なし    | 5.8   | 156                   | A  | 90                         | ○  | 4                   | 0                                  |
| O17 | 0.8          | Q4    | 8.5   | 169                   | B  | 90                         | ○  | 15                  | 0                                  |
| O18 | 0.8          | なし    | 6.5   | 80                    | C  | 90                         | ○  | 5                   | 0                                  |
| O19 | 0.8          | Q2    | 8.2   | 100                   | D  | 90                         | ○  | 11                  | 0                                  |
| O20 | 0.8          | Q3    | 11.2  | 151                   | E  | 90                         | ×  | 55                  | 2.8                                |
| O21 | 0.8          | Q4    | 12.0  | 165                   | A  | 90                         | ×  | 59                  | 2.0                                |
| O22 | 0.8          | Q1    | 12.3  | 100                   | B  | 90                         | ×  | 65                  | 89                                 |
| O23 | 0.8          | Q2    | 11.5  | 95                    | C  | 90                         | ×  | 62                  | 105                                |
| O24 | 0.8          | Q3    | 10.5  | 200                   | D  | 90                         | ○  | 13                  | 0                                  |
| O25 | 0.8          | Q4    | 9.5   | 220                   | E  | 90                         | ○  | 9                   | 0                                  |
| O26 | 0.8          | Q1    | 12.5  | 200                   | A  | 90                         | ×  | 7                   | 0                                  |
| O27 | 0.8          | Q2    | 11.5  | 220                   | B  | 90                         | ×  | 5                   | 0                                  |
| O28 | 0.8          | Q4    | 7.8   | 139                   | C  | 90                         | ○  | 10                  | 0                                  |
| O29 | 0.8          | Q1    | 8.3   | 135                   | D  | 90                         | ○  | 9                   | 0                                  |
| O30 | 0.8          | Q2    | 11.8  | 139                   | E  | 90                         | ×  | 57                  | 68                                 |
| O31 | 0.8          | Q3    | 11.1  | 135                   | A  | 90                         | ×  | 58                  | 65                                 |

[0073]

[表9]

| No.  | 有機ケイ素化合物(S) |    |           | P化合物(T) |             | F化合物(U) |             | Mg化合物(V) |             | アセチルアセトン(W) |                 |
|------|-------------|----|-----------|---------|-------------|---------|-------------|----------|-------------|-------------|-----------------|
|      | シランカップリング剤  |    | 比率<br>A/B | 種類      | 比率<br>Ts/Ss | 種類      | 比率<br>Us/Xs | 種類       | 比率<br>Vs/Xs | 種類          | 比率<br>Wmol/Vmol |
|      | A           | B  |           |         |             |         |             |          |             |             |                 |
| ST1  | A1          | B1 | 1.2       | T1      | 0.23        | U1      | 0.02        | V1       | 0.44        | W1          | 3.1             |
| ST2  | A1          | B2 | 0.9       | T1      | 0.29        | U2      | 0.33        | V2       | 0.10        | W2          | 1.3             |
| ST3  | A2          | B1 | 0.5       | T2      | 0.25        | U3      | 0.44        | V3       | 0.13        | W3          | 1.5             |
| ST4  | A2          | B2 | 0.8       | T2      | 0.25        | U4      | 0.14        | V4       | 0.60        | W4          | 2.0             |
| ST5  | A1          | B1 | 1.3       | T2      | 0.25        | U5      | 0.33        | V5       | 0.28        | W5          | 4.5             |
| ST6  | A1          | B2 | 1.5       | T2      | 0.28        | U6      | 0.25        | V1       | 0.06        | W1          | 2.5             |
| ST7  | A2          | B1 | 1.1       | T1      | 0.19        | U1      | 0.49        | V2       | 0.17        | W2          | 3.2             |
| ST8  | A2          | B2 | 1.4       | T1      | 0.23        | U2      | 0.11        | V3       | 0.19        | W3          | 2.3             |
| ST9  | A1          | B1 | 0.8       | T1      | 0.29        | U3      | 0.005       | V4       | 0.13        | W4          | 1.2             |
| ST10 | A1          | B2 | 1.0       | T1      | 0.23        | U4      | 0.01        | V5       | 0.15        | W5          | 4.5             |
| ST11 | A2          | B1 | 0.9       | T2      | 0.15        | U5      | 0.72        | V1       | 0.41        | W1          | 8.9             |
| ST12 | A2          | B2 | 1.2       | T2      | 0.15        | U6      | 1.10        | V2       | 0.17        | W2          | 7.6             |
| ST13 | A1          | B1 | 0.7       | T2      | 0.29        | U1      | 0.44        | V3       | 0.03        | W3          | 1.5             |
| ST14 | A1          | B2 | 1.2       | T2      | 0.19        | U2      | 0.42        | V4       | 0.02        | W4          | 3.7             |
| ST15 | A1          | B1 | 1.1       | T1      | 0.22        | U5      | 0.23        | V2       | 0.80        | W5          | 2.3             |
| ST16 | A1          | B2 | 1.5       | T1      | 0.23        | U6      | 0.02        | V3       | 1.25        | W1          | 4.3             |
| ST17 | A2          | B1 | 0.7       | T2      | 0.17        | U1      | 0.11        | V4       | 0.56        | W2          | 0.1             |
| ST18 | A2          | B2 | 1.6       | T2      | 0.26        | U2      | 0.25        | V5       | 0.25        | W3          | 0.8             |
| ST19 | A1          | B1 | 0.5       | T2      | 0.23        | U3      | 1.20        | V1       | 0.01        | W4          | 3.0             |
| ST20 | A1          | B2 | 0.6       | T2      | 0.15        | U4      | 0.79        | V2       | 0.02        | W5          | 2.5             |
| ST21 | A1          | B1 | 0.7       | T2      | 0.30        | U1      | 0.50        | V3       | 0.00        | W3          | 1.5             |

[0074]

[表10-1]

| No. | 製造条件     |             |             | 化成処理被膜        |              |              |               |               |              |              |
|-----|----------|-------------|-------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|--------------|--------------|
|     | 供試<br>原板 | 金属表面<br>処理剤 | 乾燥板温<br>(℃) | Si濃度<br>(質量%) | P濃度<br>(質量%) | F濃度<br>(質量%) | Mg濃度<br>(質量%) | Zr濃度<br>(質量%) | V濃度<br>(質量%) | 被膜厚み<br>(μm) |
| 1   | O1       | ST1         | 152         | 17.21         | 1.36         | 0.20         | 0.22          | -             | -            | 0.5          |
| 2   | O2       | ST2         | 136         | 22.53         | 4.72         | 0.10         | 0.21          | -             | -            | 1.1          |
| 3   | O3       | ST3         | 190         | 23.59         | 1.98         | 0.39         | 0.13          | -             | -            | 1.2          |
| 4   | O4       | ST4         | 137         | 13.90         | 3.86         | 0.48         | 0.38          | -             | -            | 0.6          |
| 5   | O5       | ST5         | 122         | 11.65         | 1.58         | 0.51         | 0.29          | 0.80          | 0.50         | 0.4          |
| 6   | O1       | ST6         | 91          | 12.52         | 4.25         | 0.30         | 0.10          | 0.21          | -            | 1.8          |
| 7   | O2       | ST7         | 114         | 11.48         | 3.36         | 0.39         | 0.19          | -             | -            | 1.9          |
| 8   | O3       | ST8         | 122         | 17.96         | 1.44         | 0.22         | 0.17          | -             | -            | 1.2          |
| 9   | O4       | ST1         | 63          | 14.50         | 4.25         | 0.35         | 0.19          | -             | -            | 1.4          |
| 10  | O5       | ST2         | 141         | 24.20         | 2.01         | 0.37         | 0.38          | -             | -            | 1.5          |
| 11  | O6       | ST3         | 179         | 20.99         | 0.30         | 0.39         | 0.37          | -             | -            | 1.4          |
| 12  | O7       | ST4         | 62          | 13.67         | 4.47         | 0.25         | 0.51          | -             | -            | 1.0          |
| 13  | O8       | ST5         | 117         | 10.62         | 2.48         | 0.48         | 0.32          | 0.52          | 1.02         | 1.8          |
| 14  | O9       | ST6         | 163         | 16.90         | 4.60         | 0.22         | 0.21          | 0.48          | -            | 0.3          |
| 15  | O10      | ST7         | 69          | 14.38         | 0.36         | 0.13         | 0.36          | -             | -            | 1.9          |
| 16  | O6       | ST8         | 176         | 14.05         | 3.49         | 0.21         | 0.46          | -             | -            | 1.2          |
| 17  | O7       | ST1         | 141         | 22.60         | 0.93         | 0.19         | 0.29          | -             | -            | 1.8          |
| 18  | O8       | ST2         | 79          | 19.06         | 1.46         | 0.18         | 0.11          | -             | -            | 1.9          |
| 19  | O9       | ST3         | 97          | 16.23         | 2.06         | 0.28         | 0.16          | -             | -            | 0.7          |
| 20  | O10      | ST4         | 134         | 20.96         | 4.89         | 0.19         | 0.14          | -             | -            | 0.6          |
| 21  | O11      | ST5         | 137         | 13.93         | 3.45         | 0.23         | 0.24          | 0.58          | 0.87         | 1.1          |
| 22  | O12      | ST6         | 117         | 21.66         | 3.67         | 0.37         | 0.11          | 0.42          | -            | 1.1          |
| 23  | O13      | ST7         | 66          | 20.78         | 2.05         | 0.19         | 0.09          | -             | -            | 1.8          |
| 24  | O14      | ST8         | 103         | 13.06         | 3.21         | 0.45         | 0.45          | -             | -            | 0.6          |
| 25  | O15      | ST1         | 71          | 16.93         | 3.49         | 0.08         | 0.13          | -             | -            | 1.3          |
| 26  | O11      | ST2         | 121         | 16.14         | 4.14         | 0.11         | 0.42          | -             | -            | 1.0          |
| 27  | O12      | ST3         | 145         | 13.13         | 0.23         | 0.32         | 0.48          | -             | -            | 0.4          |
| 28  | O13      | ST4         | 79          | 23.86         | 4.07         | 0.50         | 0.48          | -             | -            | 1.7          |
| 29  | O14      | ST5         | 125         | 15.84         | 4.14         | 0.41         | 0.30          | 0.60          | 0.63         | 0.7          |

[0075]

[表10-2]

| No. | 製造条件     |             | 化成処理被膜       |               |              |              |               |               |              | 被膜厚み<br>(μm) |
|-----|----------|-------------|--------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|--------------|--------------|
|     | 供試<br>原板 | 金属表面<br>処理剤 | 乾燥板温<br>(°C) | Si濃度<br>(質量%) | P濃度<br>(質量%) | F濃度<br>(質量%) | Mg濃度<br>(質量%) | Zr濃度<br>(質量%) | V濃度<br>(質量%) |              |
| 30  | O15      | ST6         | 84           | 19.18         | 2.57         | 0.46         | 0.29          | —             | —            | 1.1          |
| 31  | O16      | ST1         | 157          | 24.83         | 0.32         | 0.23         | 0.54          | —             | —            | 1.1          |
| 32  | O17      | ST2         | 104          | 11.70         | 2.35         | 0.49         | 0.13          | —             | —            | 1.9          |
| 33  | O16      | ST3         | 83           | 22.31         | 4.30         | 0.29         | 0.16          | —             | —            | 0.2          |
| 34  | O17      | ST4         | 84           | 15.91         | 3.75         | 0.39         | 0.26          | —             | —            | 0.9          |
| 35  | O16      | ST5         | 151          | 16.54         | 2.12         | 0.13         | 0.10          | 0.29          | 0.75         | 0.4          |
| 36  | O17      | ST6         | 173          | 20.93         | 0.29         | 0.21         | 0.50          | 0.36          | —            | 0.2          |
| 37  | O16      | ST7         | 164          | 23.47         | 0.43         | 0.08         | 0.11          | —             | —            | 1.7          |
| 38  | O17      | ST8         | 77           | 18.91         | 0.47         | 0.18         | 0.24          | —             | —            | 0.3          |
| 39  | O18      | ST1         | 159          | 23.70         | 2.00         | 0.10         | 0.34          | —             | —            | 1.4          |
| 40  | O19      | ST2         | 103          | 18.06         | 3.42         | 0.20         | 0.41          | —             | —            | 0.3          |
| 41  | O18      | ST3         | 70           | 11.71         | 0.80         | 0.13         | 0.22          | —             | —            | 0.8          |
| 42  | O19      | ST4         | 169          | 14.95         | 0.33         | 0.32         | 0.18          | —             | —            | 0.5          |
| 43  | O18      | ST5         | 177          | 15.35         | 4.58         | 0.48         | 0.14          | 0.85          | 1.48         | 1.7          |
| 44  | O19      | ST6         | 84           | 15.49         | 2.49         | 0.31         | 0.36          | 0.77          | —            | 1.2          |
| 45  | O18      | ST7         | 128          | 24.29         | 3.05         | 0.41         | 0.15          | —             | —            | 1.6          |
| 46  | O19      | ST8         | 140          | 18.10         | 2.88         | 0.24         | 0.18          | —             | —            | 1.3          |
| 47  | O20      | ST1         | 117          | 15.94         | 2.39         | 0.12         | 0.13          | —             | —            | 0.3          |
| 48  | O21      | ST2         | 142          | 10.77         | 4.46         | 0.17         | 0.50          | —             | —            | 2.0          |
| 49  | O20      | ST3         | 106          | 24.52         | 0.90         | 0.18         | 0.21          | —             | —            | 0.6          |
| 50  | O21      | ST4         | 168          | 17.93         | 3.24         | 0.21         | 0.21          | —             | —            | 0.5          |
| 51  | O20      | ST5         | 176          | 23.28         | 4.60         | 0.21         | 0.38          | 0.29          | 1.41         | 1.6          |
| 52  | O21      | ST6         | 123          | 21.77         | 0.41         | 0.18         | 0.40          | 0.89          | —            | 1.0          |
| 53  | O20      | ST7         | 166          | 18.13         | 1.25         | 0.09         | 0.21          | —             | —            | 1.1          |
| 54  | O21      | ST8         | 163          | 19.92         | 0.62         | 0.33         | 0.47          | —             | —            | 1.5          |
| 55  | O22      | ST1         | 175          | 23.41         | 2.87         | 0.17         | 0.42          | —             | —            | 1.5          |
| 56  | O23      | ST2         | 190          | 11.22         | 4.81         | 0.23         | 0.49          | —             | —            | 0.6          |
| 57  | O22      | ST3         | 118          | 15.81         | 3.09         | 0.14         | 0.05          | —             | —            | 0.2          |
| 58  | O23      | ST4         | 110          | 20.78         | 3.70         | 0.19         | 0.24          | —             | —            | 0.4          |
| 59  | O22      | ST5         | 121          | 22.50         | 1.46         | 0.17         | 0.26          | 0.87          | 1.68         | 0.2          |
| 60  | O23      | ST6         | 151          | 17.13         | 0.58         | 0.36         | 0.10          | 0.69          | —            | 0.9          |
| 61  | O22      | ST7         | 140          | 14.97         | 2.26         | 0.42         | 0.37          | —             | —            | 0.9          |

[0076]

[表10-3]

| No. | 製造条件     |             |                                | 化成処理被膜        |              |              |               |               |              |     | 被膜厚み<br>( $\mu\text{m}$ ) |
|-----|----------|-------------|--------------------------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|--------------|-----|---------------------------|
|     | 供試<br>原板 | 金属表面<br>処理剤 | 乾燥板温<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | Si濃度<br>(質量%) | P濃度<br>(質量%) | F濃度<br>(質量%) | Mg濃度<br>(質量%) | Zr濃度<br>(質量%) | V濃度<br>(質量%) |     |                           |
| 62  | O23      | ST8         | 129                            | 24.80         | 3.69         | 0.48         | 0.45          | -             | -            | 1.5 |                           |
| 63  | O24      | ST1         | 120                            | 20.23         | 3.23         | 0.14         | 0.37          | -             | -            | 0.9 |                           |
| 64  | O25      | ST2         | 181                            | 24.64         | 3.58         | 0.51         | 0.25          | -             | -            | 0.7 |                           |
| 65  | O24      | ST3         | 101                            | 18.49         | 4.23         | 0.48         | 0.46          | -             | -            | 0.7 |                           |
| 66  | O25      | ST4         | 144                            | 18.79         | 3.47         | 0.20         | 0.33          | -             | -            | 1.3 |                           |
| 67  | O24      | ST5         | 193                            | 20.70         | 1.96         | 0.24         | 0.24          | 0.25          | 1.82         | 1.0 |                           |
| 68  | O25      | ST6         | 150                            | 23.25         | 1.93         | 0.24         | 0.48          | 0.86          | -            | 1.0 |                           |
| 69  | O24      | ST7         | 152                            | 23.54         | 3.73         | 0.24         | 0.49          | -             | -            | 0.9 |                           |
| 70  | O25      | ST8         | 161                            | 12.36         | 4.53         | 0.43         | 0.14          | -             | -            | 1.1 |                           |
| 71  | O26      | ST1         | 118                            | 16.70         | 3.29         | 0.19         | 0.48          | -             | -            | 0.6 |                           |
| 72  | O27      | ST2         | 166                            | 15.47         | 4.24         | 0.30         | 0.45          | -             | -            | 1.1 |                           |
| 73  | O26      | ST3         | 129                            | 16.21         | 0.27         | 0.11         | 0.34          | -             | -            | 1.7 |                           |
| 74  | O27      | ST4         | 134                            | 15.59         | 0.40         | 0.13         | 0.21          | -             | -            | 0.9 |                           |
| 75  | O26      | ST5         | 139                            | 18.42         | 4.50         | 0.34         | 0.08          | 0.29          | 1.01         | 1.6 |                           |
| 76  | O27      | ST6         | 125                            | 13.26         | 4.10         | 0.48         | 0.49          | 0.20          | -            | 0.7 |                           |
| 77  | O26      | ST7         | 114                            | 14.77         | 1.68         | 0.51         | 0.21          | -             | -            | 1.6 |                           |
| 78  | O27      | ST8         | 160                            | 11.23         | 4.53         | 0.37         | 0.09          | -             | -            | 1.3 |                           |
| 79  | O28      | ST1         | 165                            | 14.54         | 2.75         | 0.30         | 0.17          | -             | -            | 0.8 |                           |
| 80  | O29      | ST2         | 183                            | 11.12         | 2.54         | 0.47         | 0.10          | -             | -            | 0.2 |                           |
| 81  | O28      | ST3         | 170                            | 20.56         | 4.21         | 0.08         | 0.23          | -             | -            | 1.2 |                           |
| 82  | O29      | ST4         | 77                             | 15.11         | 1.30         | 0.40         | 0.40          | -             | -            | 0.2 |                           |
| 83  | O28      | ST5         | 156                            | 19.58         | 1.67         | 0.26         | 0.35          | 0.35          | 0.51         | 0.6 |                           |
| 84  | O29      | ST6         | 144                            | 10.76         | 1.19         | 0.07         | 0.15          | 0.51          | -            | 0.6 |                           |
| 85  | O28      | ST7         | 65                             | 10.85         | 3.56         | 0.50         | 0.48          | -             | -            | 0.3 |                           |
| 86  | O29      | ST8         | 175                            | 12.16         | 1.45         | 0.29         | 0.35          | -             | -            | 1.8 |                           |
| 87  | O30      | ST1         | 66                             | 23.41         | 3.90         | 0.11         | 0.23          | -             | -            | 1.8 |                           |
| 88  | O31      | ST2         | 117                            | 20.13         | 2.10         | 0.42         | 0.06          | -             | -            | 1.5 |                           |
| 89  | O30      | ST3         | 157                            | 22.86         | 1.94         | 0.25         | 0.48          | -             | -            | 1.0 |                           |
| 90  | O31      | ST4         | 194                            | 21.29         | 1.90         | 0.23         | 0.40          | -             | -            | 1.3 |                           |
| 91  | O30      | ST5         | 99                             | 23.71         | 4.13         | 0.39         | 0.06          | 0.74          | 1.86         | 1.8 |                           |
| 92  | O31      | ST6         | 72                             | 14.58         | 2.77         | 0.20         | 0.47          | 0.78          | -            | 0.3 |                           |
| 93  | O30      | ST7         | 195                            | 12.84         | 3.33         | 0.24         | 0.34          | -             | -            | 0.9 |                           |

[0077]

[表10-4]

| No. | 製造条件     |             | 化成処理被膜       |               |              |              |               |               |              | 被膜厚み<br>( $\mu$ m) |
|-----|----------|-------------|--------------|---------------|--------------|--------------|---------------|---------------|--------------|--------------------|
|     | 供試<br>原板 | 金属表面<br>処理剤 | 乾燥板温<br>(°C) | Si濃度<br>(質量%) | P濃度<br>(質量%) | F濃度<br>(質量%) | Mg濃度<br>(質量%) | Zr濃度<br>(質量%) | V濃度<br>(質量%) |                    |
| 94  | O31      | ST8         | 137          | 19.50         | 2.53         | 0.37         | 0.42          | —             | —            | 1.1                |
| 95  | O6       | ST9         | 133          | 11.20         | 0.44         | 0.17         | 0.13          | —             | —            | 0.8                |
| 96  | O7       | ST10        | 100          | 24.32         | 1.23         | 0.16         | 0.41          | —             | 0.86         | 1.3                |
| 97  | O8       | ST9         | 162          | 15.21         | 4.59         | 0.13         | 0.49          | —             | —            | 1.3                |
| 98  | O9       | ST10        | 105          | 24.07         | 4.83         | 0.22         | 0.35          | —             | 0.24         | 1.6                |
| 99  | O10      | ST11        | 196          | 11.24         | 3.58         | 0.77         | 0.29          | 0.18          | —            | 0.9                |
| 100 | O6       | ST12        | 115          | 19.37         | 2.64         | 0.79         | 0.42          | 0.12          | —            | 1.6                |
| 101 | O7       | ST11        | 122          | 19.68         | 1.79         | 0.92         | 0.34          | 0.38          | —            | 1.6                |
| 102 | O8       | ST12        | 154          | 24.36         | 4.70         | 0.78         | 0.45          | 0.76          | —            | 0.8                |
| 103 | O9       | ST13        | 107          | 20.58         | 3.21         | 0.25         | 0.12          | —             | —            | 1.9                |
| 104 | O10      | ST14        | 123          | 14.23         | 0.99         | 0.32         | 0.11          | —             | —            | 0.4                |
| 105 | O6       | ST13        | 117          | 24.49         | 2.77         | 0.39         | 0.06          | —             | —            | 1.7                |
| 106 | O7       | ST14        | 109          | 20.45         | 1.91         | 0.14         | 0.11          | —             | —            | 0.2                |
| 107 | O8       | ST15        | 108          | 18.38         | 3.01         | 0.33         | 0.94          | 0.58          | 0.95         | 0.5                |
| 108 | O9       | ST16        | 81           | 19.08         | 2.34         | 0.30         | 0.76          | 0.43          | —            | 0.4                |
| 109 | O10      | ST15        | 91           | 17.03         | 4.70         | 0.21         | 0.61          | 0.35          | 1.65         | 0.5                |
| 110 | O6       | ST16        | 182          | 23.41         | 4.24         | 0.22         | 0.75          | 0.69          | —            | 0.7                |
| 111 | O7       | ST17        | 133          | 22.25         | 2.66         | 0.18         | 0.16          | —             | —            | 0.4                |
| 112 | O8       | ST18        | 64           | 17.62         | 4.72         | 0.21         | 0.22          | —             | —            | 1.6                |
| 113 | O9       | ST17        | 124          | 20.19         | 4.88         | 0.08         | 0.46          | —             | —            | 1.2                |
| 114 | O10      | ST18        | 144          | 17.50         | 0.34         | 0.13         | 0.15          | —             | —            | 1.0                |
| 115 | O6       | ST19        | 166          | 11.12         | 2.58         | 0.65         | 0.44          | —             | —            | 0.3                |
| 116 | O7       | ST20        | 104          | 12.79         | 3.34         | 0.65         | 0.16          | —             | 1.16         | 0.3                |
| 117 | O8       | ST19        | 189          | 19.54         | 2.81         | 0.69         | 0.23          | —             | —            | 0.3                |
| 118 | O9       | ST20        | 105          | 22.80         | 4.24         | 0.97         | 0.52          | —             | 1.83         | 0.5                |
| 119 | O16      | ST21        | 130          | 16.52         | 3.62         | 0.21         | 0.23          | —             | —            | 0.4                |
| 120 | O1       | ST21        | 145          | 19.32         | 5.24         | 1.01         | 0.33          | —             | —            | 0.7                |

[0078]

[表11-1]

| No. | 化成処理被膜の、めっき層と<br>化成処理被膜との界面から<br>1.0nmの位置での元素濃度 |               | F-Mg<br>濃化層<br>厚み | F-Mg濃化層を<br>除く部位での<br>元素濃度 |               |
|-----|-------------------------------------------------|---------------|-------------------|----------------------------|---------------|
|     | F濃度<br>(質量%)                                    | Mg濃度<br>(質量%) | (nm)              | F濃度<br>(質量%)               | Mg濃度<br>(質量%) |
| 1   | 3.50                                            | 17.20         | 1.8               | 0.18                       | 0.20          |
| 2   | 2.80                                            | 24.50         | 2.2               | 0.09                       | 0.20          |
| 3   | 2.50                                            | 15.90         | 2.2               | 0.35                       | 0.11          |
| 4   | 3.60                                            | 29.10         | 1.8               | 0.44                       | 0.38          |
| 5   | 2.40                                            | 21.70         | 2.0               | 0.48                       | 0.25          |
| 6   | 4.30                                            | 20.10         | 1.5               | 0.25                       | 0.10          |
| 7   | 3.70                                            | 18.70         | 1.9               | 0.36                       | 0.19          |
| 8   | 2.20                                            | 39.60         | 1.3               | 0.18                       | 0.17          |
| 9   | 1.10                                            | 23.10         | 2.2               | 0.34                       | 0.19          |
| 10  | 0.80                                            | 34.50         | 3.7               | 0.33                       | 0.34          |
| 11  | 4.11                                            | 28.45         | 72.1              | 0.35                       | 0.36          |
| 12  | 1.51                                            | 26.14         | 18.0              | 0.21                       | 0.47          |
| 13  | 3.74                                            | 35.02         | 53.5              | 0.45                       | 0.29          |
| 14  | 3.55                                            | 18.40         | 97.9              | 0.19                       | 0.18          |
| 15  | 3.50                                            | 9.94          | 7.8               | 0.11                       | 0.34          |
| 16  | 0.72                                            | 21.88         | 80.4              | 0.18                       | 0.43          |
| 17  | 2.21                                            | 3.52          | 52.7              | 0.17                       | 0.26          |
| 18  | 2.53                                            | 7.83          | 82.6              | 0.16                       | 0.07          |
| 19  | 3.66                                            | 2.45          | 69.0              | 0.24                       | 0.11          |
| 20  | 2.12                                            | 34.00         | 98.7              | 0.18                       | 0.12          |
| 21  | 2.92                                            | 24.84         | 118.6             | 0.20                       | 0.23          |
| 22  | 1.01                                            | 3.84          | 108.4             | 0.35                       | 0.07          |
| 23  | 1.60                                            | 18.96         | 114.5             | 0.14                       | 0.06          |
| 24  | 3.21                                            | 9.66          | 111.8             | 0.45                       | 0.42          |
| 25  | 3.33                                            | 11.83         | 115.7             | 0.05                       | 0.12          |
| 26  | 1.18                                            | 27.72         | 108.8             | 0.11                       | 0.39          |
| 27  | 4.70                                            | 16.50         | 118.4             | 0.30                       | 0.47          |
| 28  | 3.70                                            | 31.03         | 119.8             | 0.46                       | 0.47          |
| 29  | 4.53                                            | 7.13          | 104.3             | 0.40                       | 0.27          |

[0079]

[表11-2]

| No. | 化成処理被膜の、めっき層と<br>化成処理被膜との界面から<br>1.0nmの位置での元素濃度 |               | F-Mg<br>濃化層<br>厚み | F-Mg濃化層を<br>除く部位での<br>元素濃度 |               |
|-----|-------------------------------------------------|---------------|-------------------|----------------------------|---------------|
|     | F濃度<br>(質量%)                                    | Mg濃度<br>(質量%) | (nm)              | F濃度<br>(質量%)               | Mg濃度<br>(質量%) |
| 30  | 1.11                                            | 3.25          | 115.6             | 0.44                       | 0.29          |
| 31  | 0.05                                            | 1.34          | <u>0.0</u>        | 0.20                       | 0.49          |
| 32  | 0.33                                            | 1.07          | <u>0.0</u>        | 0.48                       | 0.12          |
| 33  | 0.14                                            | 1.33          | <u>0.0</u>        | 0.28                       | 0.11          |
| 34  | 0.14                                            | 0.93          | <u>0.0</u>        | 0.37                       | 0.25          |
| 35  | 0.36                                            | 0.78          | <u>0.0</u>        | 0.12                       | 0.06          |
| 36  | 0.39                                            | 0.95          | <u>0.0</u>        | 0.18                       | 0.48          |
| 37  | 0.44                                            | 0.75          | <u>0.0</u>        | 0.08                       | 0.10          |
| 38  | 0.07                                            | 1.02          | <u>0.0</u>        | 0.17                       | 0.23          |
| 39  | 0.28                                            | 1.13          | <u>0.0</u>        | 0.08                       | 0.32          |
| 40  | 0.09                                            | 0.88          | <u>0.0</u>        | 0.18                       | 0.38          |
| 41  | 0.13                                            | 0.28          | <u>0.0</u>        | 0.09                       | 0.19          |
| 42  | 0.28                                            | 0.96          | <u>0.0</u>        | 0.28                       | 0.17          |
| 43  | 0.10                                            | 0.57          | <u>0.0</u>        | 0.43                       | 0.11          |
| 44  | 0.09                                            | 1.16          | <u>0.0</u>        | 0.26                       | 0.35          |
| 45  | 0.16                                            | 0.75          | <u>0.0</u>        | 0.39                       | 0.14          |
| 46  | 0.37                                            | 0.83          | <u>0.0</u>        | 0.21                       | 0.16          |
| 47  | 1.81                                            | 4.02          | 3.0               | 0.08                       | 0.11          |
| 48  | 3.81                                            | 36.71         | 3.0               | 0.15                       | 0.46          |
| 49  | 0.95                                            | 34.11         | 2.0               | 0.14                       | 0.19          |
| 50  | 3.06                                            | 30.69         | 4.0               | 0.19                       | 0.20          |
| 51  | 0.88                                            | 24.23         | 3.9               | 0.19                       | 0.35          |
| 52  | 2.91                                            | 23.96         | 1.5               | 0.15                       | 0.38          |
| 53  | 3.16                                            | 17.61         | 1.9               | 0.08                       | 0.20          |
| 54  | 1.77                                            | 20.44         | 1.3               | 0.29                       | 0.46          |
| 55  | 4.17                                            | 54.75         | <u>0.0</u>        | 0.15                       | 0.39          |
| 56  | 3.51                                            | 51.05         | <u>0.0</u>        | 0.20                       | 0.48          |
| 57  | 1.03                                            | 45.10         | <u>0.0</u>        | 0.11                       | 0.04          |
| 58  | 1.57                                            | 52.96         | <u>0.0</u>        | 0.17                       | 0.20          |
| 59  | 1.15                                            | 55.79         | <u>0.0</u>        | 0.16                       | 0.25          |
| 60  | 4.01                                            | 50.30         | <u>0.0</u>        | 0.31                       | 0.08          |
| 61  | 1.33                                            | 57.16         | <u>0.0</u>        | 0.39                       | 0.36          |

[0080]

[表11-3]

| No. | 化成処理被膜の、めっき層と<br>化成処理被膜との界面から<br>1.0nmの位置での元素濃度 |               | F-Mg<br>濃化層<br>厚み | F-Mg濃化層を<br>除く部位での<br>元素濃度 |               |
|-----|-------------------------------------------------|---------------|-------------------|----------------------------|---------------|
|     | F濃度<br>(質量%)                                    | Mg濃度<br>(質量%) | (nm)              | F濃度<br>(質量%)               | Mg濃度<br>(質量%) |
| 62  | 0.82                                            | 42.35         | <u>0.0</u>        | 0.45                       | 0.44          |
| 63  | 0.42                                            | 0.89          | <u>0.0</u>        | 0.11                       | 0.35          |
| 64  | 0.26                                            | 0.20          | <u>0.0</u>        | 0.47                       | 0.20          |
| 65  | 0.26                                            | 0.76          | <u>0.0</u>        | 0.45                       | 0.44          |
| 66  | 0.36                                            | 0.77          | <u>0.0</u>        | 0.18                       | 0.32          |
| 67  | 0.04                                            | 0.65          | <u>0.0</u>        | 0.22                       | 0.21          |
| 68  | 0.33                                            | 0.53          | <u>0.0</u>        | 0.19                       | 0.46          |
| 69  | 0.48                                            | 0.87          | <u>0.0</u>        | 0.24                       | 0.45          |
| 70  | 0.01                                            | 0.40          | <u>0.0</u>        | 0.39                       | 0.09          |
| 71  | 0.02                                            | 0.74          | <u>0.0</u>        | 0.18                       | 0.46          |
| 72  | 0.31                                            | 0.43          | <u>0.0</u>        | 0.28                       | 0.40          |
| 73  | 0.36                                            | 0.76          | <u>0.0</u>        | 0.07                       | 0.33          |
| 74  | 0.24                                            | 0.77          | <u>0.0</u>        | 0.11                       | 0.19          |
| 75  | 0.35                                            | 1.45          | <u>0.0</u>        | 0.31                       | 0.08          |
| 76  | 0.35                                            | 0.74          | <u>0.0</u>        | 0.45                       | 0.48          |
| 77  | 0.11                                            | 1.08          | <u>0.0</u>        | 0.49                       | 0.19          |
| 78  | 0.42                                            | 1.37          | <u>0.0</u>        | 0.35                       | 0.06          |
| 79  | 0.14                                            | 0.38          | <u>0.0</u>        | 0.25                       | 0.17          |
| 80  | 0.23                                            | 1.46          | <u>0.0</u>        | 0.42                       | 0.05          |
| 81  | 0.15                                            | 0.25          | <u>0.0</u>        | 0.08                       | 0.20          |
| 82  | 0.28                                            | 0.49          | <u>0.0</u>        | 0.37                       | 0.39          |
| 83  | 0.39                                            | 0.85          | <u>0.0</u>        | 0.23                       | 0.33          |
| 84  | 0.48                                            | 0.32          | <u>0.0</u>        | 0.06                       | 0.15          |
| 85  | 0.36                                            | 1.26          | <u>0.0</u>        | 0.46                       | 0.47          |
| 86  | 0.48                                            | 1.08          | <u>0.0</u>        | 0.27                       | 0.33          |
| 87  | 3.78                                            | 16.80         | 88.0              | 0.11                       | 0.20          |
| 88  | 3.83                                            | 15.33         | 29.8              | 0.38                       | 0.06          |
| 89  | 3.98                                            | 36.25         | 65.6              | 0.21                       | 0.44          |
| 90  | 2.32                                            | 14.45         | 63.7              | 0.20                       | 0.39          |
| 91  | 3.80                                            | 13.63         | 47.0              | 0.37                       | 0.06          |
| 92  | 0.85                                            | 16.95         | 91.1              | 0.20                       | 0.42          |
| 93  | 3.16                                            | 26.09         | 98.8              | 0.22                       | 0.31          |

[0081]

[表11-4]

| No. | 化成処理被膜の、めっき層と<br>化成処理被膜との界面から<br>1.0nmの位置での元素濃度 |               | F-Mg<br>濃化層<br>厚み | F-Mg濃化層を<br>除く部位での<br>元素濃度 |               |
|-----|-------------------------------------------------|---------------|-------------------|----------------------------|---------------|
|     | F濃度<br>(質量%)                                    | Mg濃度<br>(質量%) | (nm)              | F濃度<br>(質量%)               | Mg濃度<br>(質量%) |
| 94  | 4.21                                            | 30.25         | 71.1              | 0.33                       | 0.42          |
| 95  | 0.08                                            | 22.47         | <u>0.0</u>        | 0.16                       | 0.11          |
| 96  | 0.10                                            | 22.90         | <u>0.0</u>        | 0.11                       | 0.38          |
| 97  | 0.15                                            | 10.56         | <u>0.0</u>        | 0.12                       | 0.48          |
| 98  | 0.16                                            | 25.55         | <u>0.0</u>        | 0.18                       | 0.35          |
| 99  | 10.66                                           | 24.61         | <u>0.0</u>        | <u>0.74</u>                | 0.26          |
| 100 | 6.81                                            | 3.22          | <u>0.0</u>        | <u>0.75</u>                | 0.39          |
| 101 | 6.96                                            | 6.77          | <u>0.0</u>        | <u>0.87</u>                | 0.34          |
| 102 | 5.70                                            | 28.79         | <u>0.0</u>        | <u>0.77</u>                | 0.44          |
| 103 | 0.15                                            | 29.17         | <u>0.0</u>        | 0.22                       | 0.10          |
| 104 | 0.06                                            | 24.82         | <u>0.0</u>        | 0.30                       | 0.09          |
| 105 | 0.48                                            | 37.66         | <u>0.0</u>        | 0.38                       | 0.05          |
| 106 | 0.31                                            | 18.35         | <u>0.0</u>        | 0.12                       | 0.09          |
| 107 | 4.18                                            | 54.75         | <u>0.0</u>        | 0.29                       | <u>0.89</u>   |
| 108 | 0.58                                            | 47.94         | <u>0.0</u>        | 0.28                       | <u>0.74</u>   |
| 109 | 4.45                                            | 60.04         | <u>0.0</u>        | 0.21                       | <u>0.59</u>   |
| 110 | 4.24                                            | 55.71         | <u>0.0</u>        | 0.20                       | <u>0.71</u>   |
| 111 | 0.27                                            | 14.44         | <u>0.0</u>        | 0.15                       | 0.12          |
| 112 | 0.47                                            | 26.87         | <u>0.0</u>        | 0.17                       | 0.22          |
| 113 | 0.45                                            | 4.49          | <u>0.0</u>        | 0.06                       | 0.45          |
| 114 | 0.14                                            | 36.54         | <u>0.0</u>        | 0.09                       | 0.11          |
| 115 | 0.35                                            | 10.77         | <u>0.0</u>        | <u>0.64</u>                | 0.41          |
| 116 | 0.35                                            | 4.42          | <u>0.0</u>        | <u>0.65</u>                | 0.15          |
| 117 | 0.22                                            | 14.59         | <u>0.0</u>        | <u>0.66</u>                | 0.21          |
| 118 | 0.28                                            | 8.92          | <u>0.0</u>        | <u>0.93</u>                | 0.48          |
| 119 | 0.01                                            | 0.02          | <u>0.0</u>        | 0.12                       | 0.03          |
| 120 | 0.05                                            | 3.50          | <u>0.0</u>        | 0.25                       | 0.08          |

[0082]

[表12-1]

| No. | 品質特性         |                       |                 |                 |          |    |
|-----|--------------|-----------------------|-----------------|-----------------|----------|----|
|     | 耐食性<br>(SST) | 流水と接触する環境<br>における耐白錆性 | 結露環境に<br>おける耐食性 | エリクセン加工部<br>耐食性 | 耐黒<br>変性 | 外観 |
| 1   | G            | G                     | G               | G               | G        | G  |
| 2   | G            | G                     | G               | G               | G        | G  |
| 3   | G            | G                     | G               | G               | Ex       | G  |
| 4   | G            | G                     | G               | G               | G        | G  |
| 5   | G            | G                     | G               | G               | G        | G  |
| 6   | G            | G                     | G               | G               | G        | G  |
| 7   | G            | G                     | G               | G               | G        | G  |
| 8   | G            | G                     | G               | G               | Ex       | G  |
| 9   | G            | G                     | G               | G               | G        | G  |
| 10  | G            | G                     | G               | G               | G        | G  |
| 11  | Ex           | Ex                    | G               | Ex              | G        | G  |
| 12  | Ex           | Ex                    | G               | Ex              | G        | G  |
| 13  | Ex           | Ex                    | G               | Ex              | G        | G  |
| 14  | Ex           | Ex                    | G               | Ex              | Ex       | G  |
| 15  | Ex           | Ex                    | G               | Ex              | G        | G  |
| 16  | Ex           | Ex                    | G               | Ex              | G        | G  |
| 17  | Ex           | Ex                    | G               | Ex              | G        | G  |
| 18  | Ex           | Ex                    | G               | Ex              | Ex       | G  |
| 19  | Ex           | Ex                    | G               | Ex              | G        | G  |
| 20  | Ex           | Ex                    | G               | Ex              | G        | G  |
| 21  | Ex           | Ex                    | G               | G               | G        | G  |
| 22  | Ex           | Ex                    | G               | G               | G        | G  |
| 23  | Ex           | Ex                    | G               | G               | G        | G  |
| 24  | Ex           | Ex                    | G               | G               | G        | G  |
| 25  | Ex           | Ex                    | G               | G               | G        | G  |
| 26  | Ex           | Ex                    | G               | G               | G        | G  |
| 27  | Ex           | Ex                    | G               | G               | G        | G  |
| 28  | Ex           | Ex                    | G               | G               | G        | G  |
| 29  | Ex           | Ex                    | G               | G               | G        | G  |

[0083]

[表12-2]

| No. | 品質特性         |                       |                 |                 |          |    |
|-----|--------------|-----------------------|-----------------|-----------------|----------|----|
|     | 耐食性<br>(SST) | 流水と接触する環境<br>における耐白錆性 | 結露環境に<br>おける耐食性 | エリクセン加工部<br>耐食性 | 耐黒<br>変性 | 外観 |
| 30  | Ex           | Ex                    | G               | G               | G        | G  |
| 31  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 32  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 33  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 34  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 35  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 36  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 37  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 38  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 39  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 40  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 41  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 42  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 43  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 44  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 45  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 46  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 47  | G            | G                     | G               | G               | G        | F  |
| 48  | G            | G                     | G               | G               | G        | F  |
| 49  | G            | G                     | G               | G               | G        | F  |
| 50  | G            | G                     | G               | G               | G        | F  |
| 51  | G            | G                     | G               | G               | G        | F  |
| 52  | G            | G                     | G               | G               | G        | F  |
| 53  | G            | G                     | G               | G               | G        | F  |
| 54  | G            | G                     | G               | G               | G        | F  |
| 55  | Ex           | Ex                    | G               | P               | P        | F  |
| 56  | Ex           | Ex                    | G               | P               | P        | F  |
| 57  | Ex           | Ex                    | G               | P               | P        | F  |
| 58  | Ex           | Ex                    | G               | P               | P        | F  |
| 59  | Ex           | Ex                    | G               | P               | P        | F  |
| 60  | Ex           | Ex                    | G               | P               | P        | F  |
| 61  | Ex           | Ex                    | G               | P               | P        | F  |

[0084]

[表12-3]

| No. | 品質特性         |                       |                 |                 |          |    |
|-----|--------------|-----------------------|-----------------|-----------------|----------|----|
|     | 耐食性<br>(SST) | 流水と接触する環境<br>における耐白錆性 | 結露環境に<br>おける耐食性 | エリクセン加工部<br>耐食性 | 耐黒<br>変性 | 外観 |
| 62  | Ex           | Ex                    | G               | P               | P        | F  |
| 63  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 64  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 65  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 66  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 67  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 68  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 79  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 80  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 81  | G            | P                     | G               | G               | G        | F  |
| 82  | G            | P                     | G               | G               | G        | F  |
| 83  | G            | P                     | G               | G               | G        | F  |
| 84  | G            | P                     | G               | G               | G        | F  |
| 85  | G            | P                     | G               | G               | G        | F  |
| 86  | G            | P                     | G               | G               | G        | F  |
| 87  | G            | P                     | G               | G               | G        | F  |
| 88  | G            | P                     | G               | G               | G        | F  |
| 89  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 90  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 91  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 92  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 93  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 94  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 95  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 96  | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 97  | G            | G                     | G               | G               | G        | F  |
| 98  | G            | G                     | G               | G               | G        | F  |
| 99  | G            | G                     | G               | G               | G        | F  |
| 100 | G            | G                     | G               | G               | G        | F  |
| 101 | G            | G                     | G               | G               | G        | F  |
| 102 | G            | G                     | G               | G               | G        | F  |
| 103 | G            | G                     | G               | G               | G        | F  |

[0085]

[表12-4]

| No. | 品質特性         |                       |                 |                 |          |    |
|-----|--------------|-----------------------|-----------------|-----------------|----------|----|
|     | 耐食性<br>(SST) | 流水と接触する環境<br>における耐白錆性 | 結露環境に<br>おける耐食性 | エリクセン加工部<br>耐食性 | 耐黒<br>変性 | 外観 |
| 104 | G            | G                     | G               | G               | G        | F  |
| 105 | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 106 | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 107 | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 108 | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 109 | G            | Ex                    | P               | G               | P        | G  |
| 110 | G            | Ex                    | P               | G               | P        | G  |
| 111 | G            | Ex                    | P               | G               | P        | G  |
| 112 | G            | Ex                    | P               | G               | P        | G  |
| 113 | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 114 | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 115 | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 116 | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 107 | G            | Ex                    | G               | G               | P        | G  |
| 108 | G            | Ex                    | G               | G               | P        | G  |
| 109 | G            | Ex                    | G               | P               | P        | G  |
| 110 | G            | Ex                    | G               | P               | P        | G  |
| 105 | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 106 | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 107 | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 108 | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 115 | G            | P                     | P               | G               | G        | G  |
| 116 | G            | P                     | P               | G               | G        | G  |
| 117 | G            | P                     | P               | G               | G        | G  |
| 118 | G            | P                     | P               | G               | G        | G  |
| 119 | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |
| 120 | G            | P                     | G               | G               | G        | G  |

[0086] 表1～表12-4から分かるように、鋼材の上に、所定のめっき層と化成処理被膜を有し、化成処理被膜が、化成処理被膜とめっき層との界面に接した領域において、Mg濃度が1.50質量%以上、40.00質量%以下であり、かつF濃度が0.50質量%以上、5.00質量%以下であるF-Mg濃化層を有し、化成処理被膜のうち、F-Mg濃化層を除いた領域において、平均Mg濃度が0.50質量%未満であり、かつ平均F濃度が0.50

質量%未満である例（本発明例No. 1～No. 30、No. 47～54、No. 97～104）では、耐黒変性が良好であり、かつ流水と接触するような環境及び結露が生じるような環境のいずれにおいても白錆の発生が抑えられていた。

ただし、これらのうち、No. 1～No. 30、は外観にも優れていたものの、No. 47～54、No. 97～104では、めっき鋼板のめっき層の外観が劣っていたため、表面処理鋼板の外観が劣っていた。

一方、比較例であるNo. 31～No. 46、No. 55～No. 86、No. 95～No. 120では、所定のF-Mg濃化層が得られず、外観や耐黒変性に劣る、及び／又は、流水と接触するような環境及び結露が生じるような環境の一方または両方において白錆が発生した。

### 産業上の利用可能性

[0087] 本発明によれば、流水と接触するような環境及び結露が生じるような環境のいずれにおいても白錆の発生を抑えることができる、表面処理鋼板を提供することができる。この表面処理鋼板は、鋼材が流水と接触するような環境、または、結露が生じるような環境で使用する土木・建築用途の鋼板に適用可能であり、産業上の利用可能性が高い。

### 符号の説明

- [0088]
- |     |         |
|-----|---------|
| 1   | 表面処理鋼板  |
| 1 1 | 母材鋼板    |
| 1 2 | めっき層    |
| 1 3 | 化成処理被膜  |
| 1 4 | F-Mg濃化層 |

### 請求の範囲

- [請求項1] 母材鋼板と、  
前記母材鋼板上に形成された、Znを50質量%以上、Mgを0.3質量%以上含有するめっき層と、  
前記めっき層上に形成された化成処理被膜と、  
を有し、  
前記化成処理被膜が、ケイ素化合物と、P及びFと、Mgとを含み、  
、  
前記化成処理被膜の平均Si濃度が10質量%以上であり、  
前記化成処理被膜は、前記化成処理被膜と前記めっき層との界面に接した領域において、Mg濃度が1.50質量%以上、40.00質量%以下であり、かつF濃度が0.50質量%以上、5.00質量%以下である、F-Mg濃化層を有し、  
前記F-Mg濃化層の厚みが1.0nm以上であり、  
前記化成処理被膜のうち、前記F-Mg濃化層を除いた領域において、平均Mg濃度が0.50質量%未満であり、かつ平均F濃度が0.50質量%未満である、  
表面処理鋼板。
- [請求項2] 前記化成処理被膜において、前記F-Mg濃化層の前記厚みが、5.0nm以上100.0nm以下である、  
請求項1に記載の表面処理鋼板。
- [請求項3] 前記めっき層の化学組成が、質量%で、  
Al：4.0%以上、25.0%未満、  
Mg：0.3%以上、12.5%未満、  
Sn：0%以上、20%以下、  
Bi：0%以上、5.0%未満、  
In：0%以上、2.0%未満、  
Ca：0%以上、3.0%以下、

Y : 0%以上、0.5%以下、  
L a : 0%以上、0.5%未満、  
C e : 0%以上、0.5%未満、  
S i : 0%以上、2.5%未満、  
C r : 0%以上、0.25%未満、  
T i : 0%以上、0.25%未満、  
N i : 0%以上、0.25%未満、  
C o : 0%以上、0.25%未満、  
V : 0%以上、0.25%未満、  
N b : 0%以上、0.25%未満、  
C u : 0%以上、0.25%未満、  
M n : 0%以上、0.25%未満、  
F e : 0%以上、5.0%以下、  
S r : 0%以上、0.5%未満、  
S b : 0%以上、0.5%未満、  
P b : 0%以上、0.5%未満、  
B : 0%以上、0.5%未満、及び  
残部 : Z n 及び不純物である、  
請求項 1 または 2 に記載の表面処理鋼板。