

明 細 書

発明の名称： 溶融 $Zn-Al-Mg$ 系めっき鋼材

技術分野

[0001] 本発明は、溶融 $Zn-Al-Mg$ 系めっき鋼材に関する。

本願は、2020年6月9日に、日本に出願された特願2020-100073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] 建材、土木の分野では、溶融 $Zn-Al-Mg$ 系めっき鋼材が未塗装の状態で使用されることが多い。そこで、平面部の耐食性に優れた溶融 $Zn-Al-Mg$ 系めっき鋼材が求められている。また、最近では、家電や自動車の分野でも溶融 $Zn-Al-Mg$ 系めっき鋼材が使用されている。家電や自動車の分野では、溶融 $Zn-Al-Mg$ 系めっき鋼材が塗装された状態で使用されることが多い。また、建材分野でも塗装して使用される場面が増えてきた。そこで、腐食に起因する塗膜膨れが起きにくい溶融 $Zn-Al-Mg$ 系めっき鋼材が求められている。特許文献1～6には、各種の溶融 $Zn-Al-Mg$ 系めっき鋼材が記載されている。

[0003] 特許文献1には、鋼板の表面に、 Mg ：1～10重量%、 Al ：2～19重量%、 Si ：0.01～2重量%を含有し、かつ、 Mg と Al が下式、 $Mg(\%) + Al(\%) \leq 20\%$ を満たし、残部が Zn 及び不可避免的不純物よりなる Zn 合金めっき層を有し、 Zn 合金めっき層が〔 $Al/Zn/Mg-Zn_2$ の三元共晶組織〕の素地中に〔 Mg_2Si 相〕と〔 $MgZn_2$ 相〕及び〔 Zn 相〕が混在した金属組織を有する耐食性に優れためっき鋼板が記載されている。

[0004] 特許文献2には、 Al ：4.0～10重量%、 Mg ：1.0～4.0重量%、残部が Zn および不可避免的不純物からなる溶融 $Zn-Al-Mg$ めっき層を鋼板表面に形成した溶融 Zn 基めっき鋼板であって、当該めっき層が、〔 $Al/Zn/Mg-Zn_2$ の三元共晶組織〕の素地中に〔 Al 相〕が混在した金属

組織を有する耐食性および表面外観の良好な溶融Zn-Al-Mgめっき鋼板が記載されている。

[0005] 特許文献3には、鋼板の片面または両面に、Al:4~10質量%、Mg:1~5質量%、Ti:0.01質量%以下を含有し残部が亜鉛及び不可避免の不純物よりなる亜鉛系めっき層を有し、中間層としてクロメート皮膜もしくはりん酸塩被膜の化成被膜を有し、上層として0.2~100 μ m厚の有機被膜層を有する鮮映性の優れた高耐食性塗装鋼板が記載されている。

[0006] 特許文献4には、Mg:2.8%以上、Al:10.5%以上、Si:0.01~0.5%含有し、残りがZnおよび不可避免の不純物よりなるZn合金めっき層を有し、このZn合金めっき層中でMg₂Zn₁₁/MgZn₂のX線強度比が0.5以下である均一外観を有する溶融Zn-Al-Mg-Siめっき鋼板が記載されている。

[0007] 特許文献5には、鋼板と、4質量%以上22質量%以下のAlと、1質量%以上5質量%以下のMgとを含有し、残部がZn及び不可避免の不純物を含む溶融めっき層と、を備え、溶融めっき層の表面に平行な前記溶融めっき層の断面における、Al相の(200)面のX線回折強度I(200)とAl相の(111)面のX線回折強度I(111)との比である回折強度比I(200)/I(111)が、0.8以上であるZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板が記載されている。

[0008] 特許文献6には、鋼材の表面に、Al:5~18質量%、Mg:1~10質量%、Si:0.01~2質量%、残部Zn及び不可避免の不純物とからなるめっき層を有するめっき鋼材表面に、[Al相]が1mm²当たり200個以上存在する表面性状に優れた溶融Zn-Al-Mg-Siめっき鋼材が記載されている。

[0009] しかしながら、最近では、溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材に対して、平面部の耐食性の更なる向上が求められ、また、塗膜膨れの防止がより一層強く求められている。

先行技術文献

特許文献

- [0010] 特許文献1：特開2000-104154号公報
特許文献2：特開平10-226865号公報
特許文献3：特開2004-225157号公報
特許文献4：特開2006-193791号公報
特許文献5：国際公開第2011/001662号
特許文献6：特開2001-355053号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、平坦部の耐食性に優れ、また、めっき表面に塗膜が形成された場合でも塗膜膨れを防止可能な溶融Zn-AI-Mg系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

- [0012] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を採用する。
- [1] 鋼材と、前記鋼材の表面に形成されためっき層とを備え、
- 前記めっき層は、平均組成で、Mg：1～10質量%、Al：4～22質量%を含有し、残部がZn及び不純物からなり、
- 前記めっき層には、[Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織]の素地中に、前記めっき層の断面における面積率で10～70%の[Al・Zn混合組織]を含んでおり、
- 前記[Al・Zn混合組織]には、Zn濃度が75質量%以上85質量%未満の範囲である第1領域と、前記第1領域の内側にあつて、Zn濃度が67質量%以上75質量%未満の範囲である第2領域とを含み、
- 前記めっき層の断面での前記[Al・Zn混合組織]における前記第2領域の面積率が0%超40%以下であることを特徴とする溶融Zn-AI-Mg系めっき鋼材。
- [2] 前記めっき層の平均組成が、Mg：1～10質量%、Al：8～2

2 質量%を含有し、残部がZn及び不純物であり、

前記〔Al・Zn混合組織〕には、前記第1領域と、前記第2領域と、前記第2領域の内側にあつて、Zn濃度が55質量%以上67質量%未満の範囲である第3領域とを含むことを特徴とする〔1〕に記載の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材。

〔3〕 前記〔Al・Zn混合組織〕における前記第2領域の面積率が5〜40%であることを特徴とする〔1〕または〔2〕に記載の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材。

〔4〕 前記めっき層をめっき厚方向の1/2位置にて前記鋼材側とめっき層表面側とに2等分に分割した場合に、前記〔Al・Zn混合組織〕の核生成点のうちの個数割合で60%以上の核生成点が、前記めっき層の鋼材側の領域に存在することを特徴とする〔1〕乃至〔3〕の何れか一項に記載の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材。

〔5〕 前記めっき層に更に、平均組成で、0.0001〜2質量%のSiを含有することを特徴とする〔1〕乃至〔4〕の何れか一項に記載の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材。

〔6〕 前記めっき層に更に、平均組成で、Ni、Ti、Zr、Srのいずれか1種または2種以上を合計で0.0001〜2質量%の範囲で含有することを特徴とする〔1〕乃至〔5〕の何れか一項に記載の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材。

〔7〕 前記めっき層に更に、平均組成で、Sb、Pb、Sn、Ca、Co、Mn、P、B、Bi、Cr、Sc、Y、REM、Hfのいずれか1種または2種以上を合計で、0.0001〜2質量%の範囲で含有することを特徴とする〔1〕乃至〔6〕の何れか一項に記載の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、平坦部の耐食性に優れ、また、めっき表面に塗膜が形成された場合でも塗膜膨れを防止可能な溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材を

提供できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]試料No. 1のめっき層の断面を走査型電子顕微鏡で撮影した写真であってめっき層の反射電子像を示す写真。

発明を実施するための形態

[0015] 溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材は、Mgと、Alと、残部Zn及び不純物を含む成分を有し、金属組織として、[Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織]の素地中に、[MgZn₂相]、[Zn相]、[Al・Zn混合組織]の少なくとも1種が混在しためっき層を有している。また、Zn、Al、Mgに加えて溶融めっき層にSiが含有される場合は、上記の相及び組織に加え、[Mg₂Si相]が含まれることがある。めっき層を形成する際には、Mg、Al及びZnを含むめっき浴に鋼材を浸漬させてから鋼材を引き上げることにより、鋼材表面に付着させた溶融金属を凝固させる。めっき層が凝固する際には、[Al・Zn混合組織]が晶出し、その後、[Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織]の素地が晶出することで[Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織]中に[Al・Zn混合組織]が形成される。

[0016] このような溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材の平坦部の耐食性を向上させるために本発明者らが鋭意検討したところ、[Al・Zn混合組織]が腐食の初期の起点になることを突き止めた。[Al・Zn混合組織]は、Al-Zn-Mgの三元系平衡状態図における高温のAl相（Znを固溶するAl固溶体であって少量のMgを含むことが多い）に由来するものであり、状態図によれば、常温では微細なZn相と微細なAl相とを含む状態にある。この[Al・Zn混合組織]の構造について詳細に検討したところ、Zn濃度が比較的高い第1領域とZn濃度が比較的低い第2領域とに分けることができ、第2領域の存在割合が大きいほど平坦部の耐食性が低下する傾向にあることがわかった。そして、従来の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材は、第2領域の存在割合が比較的高くなっていることが判明した。そこで、第2領域の存在割合を低減させる製造条件を選択することで、平坦部の耐食性

に優れた溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材が得られることを知見した。また、溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材の平坦部の耐食性が向上することで、溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材のめっき層表面に塗膜を形成した場合でも、塗膜膨れを予防することができるようになることが判明した。

[0017] 本実施形態の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材は、鋼材と、鋼材の表面に形成されためっき層とを備え、めっき層は、平均組成で、Mg：1～10質量%、Al：4～22質量%を含有し、残部がZn及び不純物からなり、めっき層には、〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕の素地中に、めっき層の断面における面積率で10～70%の〔Al・Zn混合組織〕を含んでおり、〔Al・Zn混合組織〕には、Zn濃度が75質量%以上85質量%未満の範囲である第1領域と、第1領域の内側であって、Zn濃度が67質量%以上75質量%未満の範囲である第2領域とを含み、めっき層の断面での〔Al・Zn混合組織〕における第2領域の面積率が0%超40%以下である。

また、本実施形態の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材は、めっき層の平均組成が、Mg：1～10質量%、Al：8～22質量%を含有し、残部がZn及び不純物である場合に、〔Al・Zn混合組織〕に、第1領域と、第2領域と、第2領域の内側であって、Zn濃度が55質量%以上67質量%未満の範囲である第3領域とが含まれていてもよい。

また、〔Al・Zn混合組織〕における第2領域の面積率は、5～40%であってよい。

更に、めっき層をめっき厚方向の1/2位置にて鋼材側とめっき層表面側とに2等分に分割した場合に、〔Al・Zn混合組織〕の核生成点のうちの個数割合で60%以上の核生成点が、めっき層の鋼材側の領域に存在することが好ましい。

以下、本実施形態の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材について説明する。

[0018] めっき層の下地となる鋼材は、材質に特に制限はない。材質として、一般

鋼、A l キルド鋼や一部の高合金鋼に適用することが可能であり、形状にも特に制限はない。また、鋼材には、N i プレめっきを施してもよい。鋼材に対して後述する溶融めっき法を適用することで、本実施形態に係るめっき層が形成される。

[0019] 次に、めっき層の化学成分について説明する。

本実施形態に係るめっき層は、平均組成で、M g : 1 ~ 1 0 質量%、A l : 4 ~ 2 2 質量%を含有し、残部としてZ n および不純物を含んでいる。また、めっき層は、平均組成で、S i : 0 . 0 0 0 1 ~ 2 質量%を含有していてもよい。更に、めっき層は、平均組成で、N i 、T i 、Z r 、S r のいずれか1種または2種以上を合計で、0 . 0 0 0 1 ~ 2 質量%含有していてもよい。更にまた、めっき層は、平均組成で、S b 、P b 、S n 、C a 、C o 、M n 、P 、B 、B i 、C r 、S c 、Y 、R E M 、H f のいずれか1種または2種以上を合計で、0 . 0 0 0 1 ~ 2 質量%を含有していてもよい。

[0020] M g の含有量は、平均組成で1 ~ 1 0 質量%の範囲である。M g は、めっき層の耐食性を向上させるために必要な元素である。めっき層中のM g の含有量が1 質量%未満では、耐食性を向上させる効果が不十分になる。M g の含有量が1 0 質量%を超えるとめっき浴でのドロス発生が著しくなり、めっきへのドロス付着によってめっきが正常に形成しない箇所が生じるため、耐食性が低下するおそれがある。このため、M g の含有量は1 0 質量%以下とする。ドロスの発生による耐食性低下の観点から、好ましくは1 . 5 ~ 6 質量%とする。より好ましくは2 ~ 5 質量%の範囲とする。

[0021] A l の含有量は、平均組成で4 ~ 2 2 質量%の範囲である。A l は、耐食性を確保するために必要な元素である。めっき層中のA l の含有量が4 質量%未満では、耐食性を向上させる効果が不十分になり、2 2 質量%を超えると原因は不明であるが、耐食性が低下する。耐食性の観点から、好ましくは8 ~ 2 2 質量%とする。より好ましくは9 ~ 1 3 質量%とする。

[0022] また、めっき層は、S i を0 . 0 0 0 1 ~ 2 質量%の範囲で含有していてもよい。S i は、めっき層の密着性を向上させるのに有効な元素である。S

i を 0.0001 質量%以上含有させることで密着性を向上させる効果が発現するため、S i を 0.0001 質量%以上含有させることが好ましい。一方、2 質量%を超えて含有させてもめっき密着性を向上させる効果が飽和するため、S i の含有量は 2 質量%以下とする。めっき密着性の観点からは、0.02～1 質量%の範囲にしてもよく、0.03～0.8 質量%の範囲にしてもよい。

[0023] また、めっき層中には、平均組成で、Ni、Ti、Zr、Srのいずれか 1 種または 2 種以上を合計で、0.0001～2 質量%含有していてもよい。これらの元素を含む金属間化合物は、[Al・Zn 混合組織]の晶出核として作用し、[Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織]をより微細、均一にして、めっき層の外観や平滑性を向上させる。これらの元素の 1 種または 2 種以上を合計で 0.0001～2 質量%とした理由は、0.0001 質量%未満では、凝固組織を微細均一にする効果が不十分になるためであり、2 質量%を超えると、[Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織]を微細化させる効果が飽和するばかりか、逆にめっき層の表面粗度を大きくして外観が悪くなるため、上限を 2 質量%とする。特に外観向上を目的として添加する場合、0.001～0.5 質量%を含有させることが望ましい。より好ましくは 0.001～0.05 質量%の範囲であり、さらに好ましくは 0.002～0.01 質量%の範囲である。

[0024] めっき層中には、平均組成で、Sb、Pb、Sn、Ca、Co、Mn、P、B、Bi、Cr、Sc、Y、REM、Hfの 1 種又は 2 種以上を合計で 0.0001～2 質量%を含有していてもよい。これらの元素を含有することで、さらに耐食性を改善することができる。REMは、周期律表における原子番号 57～71 の希土類元素の 1 種または 2 種以上である。

[0025] めっき層の化学成分の残部は、亜鉛及び不純物である。

[0026] 次に、めっき層の組織について説明する。本実施形態に係るめっき層は、[Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織]の素地中に、めっき層を構成する全組織の総面積に対する面積率で 10～70%の[Al・Zn 混合組織]を

含んでいる。また、〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕の素地中には、〔Al・Zn混合組織〕の他に、〔MgZn₂相〕、〔Zn相〕、〔Mg₂Si相〕が含まれていてもよい。

[0027] 〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕とは、Al相と、Zn相と、金属間化合物であるMgZn₂相との三元共晶組織であり、〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕を形成しているAl相は例えばAl－Zn－Mgの三元系平衡状態図における高温での「Al」相（Zn相を固溶するAl固溶体であり、少量のMgを含むことが多い）に相当するものである。この高温でのAl相は常温では通常は微細なAl主体相と微細なZn主体相に分離して現れる。また、〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕中のZn相は少量のAlを固溶し、場合によってはさらに少量のMgを固溶したZn固溶体である。〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕中のMgZn₂相は、Zn－Mgの二元系平衡状態図のZn：約84質量%の付近に存在する金属間化合物相である。状態図で見える限りそれぞれの相にはSi、その他の元素を固溶していても少量であると考えられ、その量は通常の分析では明確に区別できないため、この3つの相からなる三元共晶組織を本明細書では〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕と表す。

[0028] 次に、〔Al・Zn混合組織〕について説明する。本実施形態では、高温相のAl相が冷却時に微細なZn主体相と微細なAl主体相に分離して形成された組織を〔Al・Zn混合組織〕と称する。なお、Zn主体相は、AlとMgを固溶することがある。Al主体相は、ZnとMgを固溶することがある。

〔Al・Zn混合組織〕は、走査型電子顕微鏡の反射電子像において、〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、これは例えばAl－Zn－Mgの三元系平衡状態図における高温での「Al」相（Zn相を固溶するAl固溶体であり、少量のMgを含む）に相当するものである。この高温でのAl相はめっき浴のAlやMg濃度に応じて固溶するZn量やMg量が相違する。この高温でのAl

”相は常温では通常は微細なAl主体相と微細なZn主体相に分離するが、常温で見られる島状の形状は高温でのAl”相の形骸を留めたものであると見てよい。状態図で見る限りこの相にはSi、その他の添加元素を固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられるが通常の実験では明確に区別できないため、この高温でのAl”相に由来し且つ形状的にはAl”相の形骸を留めている組織を本明細書では〔Al・Zn混合組織〕と呼ぶ。この〔Al・Zn混合組織〕は〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕を形成しているAl相とは走査型電子顕微鏡の反射電子像において明瞭に区別できる。

[0029] めっき層の断面における〔Al・Zn混合組織〕の面積率は10～70%の範囲が好ましい。〔Al・Zn混合組織〕の面積率がこの範囲であれば、平面部の耐食性を向上させることができる。

[0030] 面積率の測定方法は、めっき層の断面を走査型電子顕微鏡の反射電子像で観察する。倍率を1000倍に拡大した状態で、5箇所の写真撮影する。写真は、めっき層の厚み全体が視野に入るように撮影する。写真撮影位置はランダムに選択する。面積率の計算結果を受けて撮影位置を任意に再選択してはならない。更に、走査型電子顕微鏡に付属するエネルギー分散型X線元素分析装置を用いて、撮影した写真に対応する元素マッピングデータを取得し、〔Al・Zn混合組織〕を特定する。そして、全部の断面写真に現れている〔Al・Zn混合組織〕の全断面積を測定し、これを、全部の断面写真に現れているめっき層の断面積で除することで、〔Al・Zn混合組織〕の面積率を測定する。

[0031] また、〔Zn相〕とは、〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、実際には少量のAlさらには少量のMgを固溶していることもある。状態図で見る限りこの相にはSi、その他の添加元素を固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。この〔Zn相〕は〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕を形成しているZn相とは走査型電子顕微鏡の反射電子像において明瞭に区別で

きる。本実施形態のめっき層には、製造条件により〔Zn相〕が含まれる場合も有るが、実験では平面部耐食性向上に与える影響はほとんど見られなかったため、めっき層に〔Zn相〕が含まれても特に問題はない。

[0032] また、〔MgZn₂相〕とは、〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、実際には少量のAlを分散・固溶していることもある。状態図で見る限りこの相にはSi、その他の添加元素を固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。この〔MgZn₂相〕は〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕を形成しているMgZn₂相とは走査型電子顕微鏡の反射電子像において明瞭に区別できる。本実施形態のめっき層には、製造条件により〔MgZn₂相〕が含まれない場合も有るが、ほとんどの製造条件ではめっき層中に含まれる。

[0033] また、〔Mg₂Si相〕とは、Siを含有するめっき層の凝固組織中に明瞭な境界をもって島状に見える相である。状態図で見る限りZn、Al、その他の添加元素は固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。この〔Mg₂Si相〕はめっき中では走査型電子顕微鏡の反射電子像において明瞭に区別できる。

[0034] 次に、〔Al・Zn混合組織〕の微細構造について説明する。〔Al・Zn混合組織〕は、上述のように、高温でのAl相の形骸を留めた島状の形状を示す。また、〔Al・Zn混合組織〕の内部構造は、状態図によると常温で微細なAl相と微細なZn相に分離した形態を示すと推測される。

[0035] 一方、〔Al・Zn混合組織〕のZn濃度の分布を見ると、〔Al・Zn混合組織〕は少なくとも、第1領域と、第1領域の内側にあって第1領域よりも平均Zn濃度が低い第2領域とに区分できる。また、めっき層の平均Al濃度が8～22質量%の場合は、第2領域の内側に、第2領域よりも平均Zn濃度が低い第3領域が含まれる。第1領域は、めっき層を断面視した場合に〔Al・Zn混合組織〕の最も外側に位置しており、〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕との境界を構成している。第2領域は、第1領域の内側にあり、第3領域は、第2領域の更に内側にある。

[0036] 第1領域は、Zn濃度が75質量%以上85質量%未満の領域であり、第2領域は、Zn濃度が67質量%以上75質量%未満の領域であり、第3領域は、Zn濃度が55質量%以上67質量%未満の領域である。Zn以外の残部は、Al及び不純物である。また、めっき層がSiを含有する場合は、第1領域、第2領域及び第3領域の何れかまたは全部の領域にSiが含まれる場合がある。

[0037] [Al・Zn混合組織]における第2領域の割合は、めっき層を断面視した場合の面積率で、[Al・Zn混合組織]に対して0%超40%以下の範囲であることが必要である。第2領域の割合は、5～40%の範囲であってもよく、5～40%未満であってもよく、5～35%の範囲であってもよい。[Al・Zn混合組織]における第2領域はその存在割合が少なければ少ないほど、平坦部の耐食性が向上する。しかしながら、第2領域の面積率を0%にすることは製造上困難が伴うので、下限を0%超にする。また、第2領域が40%を超えると、平坦部の耐食性が低下するので、上限を40%以下とする。腐食が開始されると、めっき層の[Al・Zn混合組織]のうち、特にZn濃度67質量%以上75質量%未満の第2領域が優先的に腐食されることを確認している。従って、腐食の起点となる第2領域を少なくすることで、平坦部の耐食性が向上するものと推測される。

[0038] なお、第1領域及び第3領域の面積率については特に限定する必要はない。

[0039] [Al・Zn混合組織]の微細構造の特定方法について説明する。[Al・Zn混合組織]の微細構造の特定方法は、[Al・Zn混合組織]の面積率の測定に用いた写真の元素マッピングデータを活用する。まず、[Al・Zn混合組織]内部のZn濃度の分布を分析する。分析する際は、走査型電子顕微鏡(SEM)に付属するエネルギー分散型X線元素分析装置を用い、SEMの加速電圧を15kVに設定する。この場合、特性X線の脱出深さの関係から、実質上、Zn濃度は約 $1\mu\text{m}^2$ の領域毎に測定される。これをマッピング化することで約 $1\mu\text{m}$ のメッシュでの成分分析が可能になる。その成

分分析結果から得られたZn濃度（質量％）を基に、第1領域、第2領域及び第3領域の範囲を決定する。

[0040] 具体的には、成分分析結果から、Zn濃度が7.5質量％以上8.5質量％未満の範囲の領域を第1領域と特定し、Zn濃度が6.7質量％以上7.5質量％未満の範囲の領域を第2領域と特定し、Zn濃度が5.5質量％以上6.7質量％未満の範囲の領域を第3領域と特定する。そして、それぞれの領域の断面積を測定する。以上の測定を、全ての写真に現れている全部の〔Al・Zn混合組織〕について実施し、全部の〔Al・Zn混合組織〕における第2領域の全面積を測定する。そして、第2領域の全面積を、測定対象とした〔Al・Zn混合組織の全断面積〕で除することで、第2領域の面積率を測定する。

[0041] 本実施形態の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材は、後述するように、鋼材をめっき浴に浸漬させてから鋼材を引き上げることにより、鋼材表面に付着させた溶融金属を凝固させることにより形成する。前述したように、めっき層が凝固する際には、まず〔Al・Zn混合組織〕が晶出し、その後、〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕の素地が晶出する。最初に晶出する〔Al・Zn混合組織〕は、Al-Zn-Mgの三元系平衡状態図における高温のAl''相に由来し、この高温のAl''相は、最終的に、本実施形態における〔Al・Zn混合組織〕となる。〔Al・Zn混合組織〕においては、まず、溶融金属中において発生する核生成点が起点となり、核生成点から一次アームが成長し、更に一次アームから二次アームが生成する。そのため、〔Al・Zn混合組織〕は、核生成点を起点とするデンドライト状の組織になっている。

[0042] そして、本実施形態の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材では、めっき層をめっき厚方向の1/2位置にて鋼材側とめっき層表面側とに2等分に分割した場合に、〔Al・Zn混合組織〕の核生成点のうちの個数割合で60％以上の核生成点が、めっき層の鋼材側の領域に存在することが好ましい。これにより、めっき層の構成組織のうち、腐食の初期の起点となる〔Al・Z

n 混合組織] が、鋼材側の領域に多く存在するようになり、めっき層の表面側の領域における〔A l・Z n 混合組織〕の存在割合が少なくなる。これにより、めっき層の平坦部の耐食性がより高められる。

[0043] また、〔A l・Z n 混合組織〕は、めっき層上に塗膜を形成する場合に、めっき層と塗膜との密着性の阻害要因となりうる。めっき層の鋼板側の領域に〔A l・Z n 混合組織〕が多く存在することによって、相対的に表面に露出する〔A l・Z n 混合組織〕の割合が低下するため、めっき表面に塗膜が形成された場合の塗膜膨れを防止する効果がより高められる。

[0044] 〔A l・Z n 混合組織〕の核生成点の分布の測定方法は、次の通りとする。まず、めっき層の断面観察を行うことでめっき層の厚みを測定する。続いて、めっき層の表面において、一辺が1mmの正方形の領域を測定領域とする。次いで、測定領域におけるめっき層を表面から徐々に研削し、新たに現れた研削面を電子顕微鏡によって観察する。具体的には、めっき層の全厚を t としたとき、研削によってめっき層表面から深さ方向に $t/4$ 位置、 $t/2$ 位置及び $3t/4$ 位置を順次露出させ、各研削面において、都度、〔A l・Z n 混合組織〕の形態を電子顕微鏡で確認する。研削する深さは事前に付与した圧痕の形状変化を観察することで制御する。

[0045] 〔A l・Z n 混合組織〕における核生成点は、〔A l・Z n 混合組織〕の一次アーム同士の結合点である。〔A l・Z n 混合組織の核生成点〕から比較的離れた研削面では、一次アームが離散して配置されているように見えるが、核生成点に比較的近い研削面では、4つまたは6つの一次アームが近接するように見える。そこで、各研削面を観察した際に、核生成点が観察中の研削面の鋼材側にあるのか、またはめっき層の表面側にあるかを、各研削面における一次アームの形状の変化から推測する。このようにして、めっき層表面から深さ方向に $t/4$ 位置、 $t/2$ 位置及び $3t/4$ 位置における研削面において、都度、〔A l・Z n 混合組織〕の形態を確認することで、核生成点が、 $t/2$ 位置よりも鋼材側にあるか、めっき層表面側にあるかを確認できる。そして、測定領域内において観察された〔A l・Z n 混合組織〕の

核生成点の全個数のうち、 $t/2$ 位置よりも鋼材側にある核生成点の個数の割合を求める。以上の方法を計5か所の測定領域に対して実施し、得られた値の平均を当該めっき層の $t/2$ 位置よりも鋼材側にある核生成点の個数の割合とする。

[0046] めっき層の付着量は、 $10 \sim 300 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましく、 $20 \sim 250 \text{ g/m}^2$ の範囲でもよい。めっき層の付着量が少ないと耐食性を十分に確保できない。また、めっき層の付着量が厚すぎると、部品形状等に加工する際にめっき層に割れが生じるおそれがある。

[0047] 次に、本実施形態の熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼材の製造方法を説明する。本実施形態の熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼材は、鋼材表面にめっき浴を付着させ、次いで、鋼材をめっき浴から引き上げて鋼材表面に付着した熔融金属を凝固させる所謂溶融めっき法により形成する。

[0048] めっき浴の組成は、Mg：1～10質量%、Al：4～22質量%を含有し、残部としてZnおよび不純物を含むものがよい。また、めっき浴には、Si：0.0001～2質量%を含有していてもよい。更に、めっき浴には、Ni、Ti、Zr、Srのいずれか1種または2種以上を合計で、0.0001～2質量%含有していてもよい。更にまた、めっき浴には、Sb、Pb、Sn、Ca、Co、Mn、P、B、Bi、Cr、Sc、Y、REM、Hfのいずれか1種または2種以上を合計で、0.0001～2質量%を含有していてもよい。

[0049] めっき浴の温度は、 380°C 超 600°C 以下の範囲が好ましく、 $400 \sim 600^\circ\text{C}$ の範囲であってもよい。

[0050] めっき浴に浸漬させる前の鋼材は、還元性雰囲気中で加熱することにより、表面を還元処理することが好ましい。例えば、窒素と水素の混合雰囲気中で 600°C 以上、望ましくは 750°C 以上で30秒以上熱処理する。還元処理が終了した鋼材は、めっき浴の温度まで冷却した後、めっき浴に浸漬させる。浸漬時間は例えば1秒以上でよい。めっき浴に浸漬した鋼材を引き上げる際に、ガスワイピングによってめっきの付着量を調整する。付着量は、上

述したように、 $10 \sim 300 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましく、 $20 \sim 250 \text{ g/m}^2$ の範囲でもよい。

[0051] 本実施形態の溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼材の製造方法では、めっき浴から引き上げ後の冷却条件が重要である。冷却条件は次の2通りがあり、どちらの条件を採用してもよい。

なお、めっき浴から引き上げた後、 $365 \sim 380^\circ\text{C}$ の温度に到達するまでの冷却条件は、特に限定されるものではなく、通常の冷却条件である $5 \sim 10^\circ\text{C/秒}$ 程度であればよい。

[0052] 第1の冷却条件は、鋼材をめっき浴から引き上げた後、トップロールに達する前のめっき層が完全凝固していない $365 \sim 380^\circ\text{C}$ の温度範囲内で一定の温度で保持し、その後に 365°C から急冷する条件とする。ここでの温度は、溶融金属（めっき層）の表面温度である。 $365 \sim 380^\circ\text{C}$ の温度範囲内で一定の温度で保持する場合の保持時間は、 $10 \sim 300$ 秒の範囲が好ましい。また、 $365 \sim 380^\circ\text{C}$ で一定保持後に急冷する場合の平均冷却速度は、 $50 \sim 100^\circ\text{C/秒}$ の範囲が好ましい。急冷は、温度保持時間の終了後に直ちに急冷するとよい。また、急冷は、めっき層の温度が 100°C 以下になるまで行うとよい。これらの保持、急冷を行うことで、目的の組織が得られる。 $365 \sim 380^\circ\text{C}$ の温度域で保持させる理由は、めっき中に未凝固の状態に残っている液相から、固液界面反応によって当該温度で形成する高温でのAl相の成長を促進させるためである。完全に凝固した状態では、組織間の元素移動が促進されず、高温でのAl相が成長しないため、目的の組織は得られない。 365°C から急冷させる理由は、[Al-Zn混合組織]の第2領域となる高温でのAl相の形成を抑制するためである。なお、めっき層が完全凝固した後、再加熱して $365 \sim 380^\circ\text{C}$ の温度域で保持させた場合、耐食性を劣化させる $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 相が形成する可能性があり、好ましくない。また、めっき層中のMgの含有量が1質量%未満では、 $365 \sim 380^\circ\text{C}$ の温度域において、めっき中に未凝固の状態に残っている液相の比率が小さいため、高温でのAl相の成長を促進させることができず

、目的の組織が得られない。高温でのAl相の成長を促進させる観点から、めっき層中のMgの含有量は1.5質量%以上であることが望ましい。

[0053] 第2の冷却条件は、鋼材をめっき浴から引き上げた後、トップロールに達する前のめっき層が完全凝固していない380℃から365℃の間を徐冷し、その後、急冷する条件とする。ここでの温度は、熔融金属（めっき層）の表面温度である。380℃から365℃までの温度範囲を徐冷する場合の平均冷却速度は、0.1～0.4℃/秒の範囲が好ましい。また、徐冷後に急冷する場合の平均冷却速度は、50～100℃/秒の範囲が好ましい。急冷は、徐冷の終了後に直ちに急冷するとよい。また、急冷は、めっき層の温度が100℃以下になるまで行うとよい。

[0054] 上記の冷却条件から外れると、第2領域の面積率を0%超40%以下の範囲にすることができなくなる。

[0055] 以上により、本実施形態の熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼材を製造できる。

本実施形態の熔融Zn-Al-Mg系めっき鋼材は、平坦部の耐食性に優れ、また、めっき表面に塗膜が形成された場合でも塗膜膨れを防止できる。

実施例

[0056] 板厚0.8mmのSPCC（JIS G3141）を脱脂後、東栄社製の熔融めっきシミュレーターでN₂-H₂雰囲気中で800℃、60秒加熱還元処理し、めっき浴温まで冷却した後、表1に示すめっき層の平均組成と同じ組成の450℃のめっき浴に3秒浸漬し、その後、N₂ワイピングで、めっき付着量を片面で135g/m²とした。

[0057] [Al・Zn混合組織]の制御は、めっき後の冷却制御で行い、トップロールに達する前のめっき層が完全凝固していない380～365℃の間で10～300秒間保持または滞留させ、その後、50～100℃/秒の平均冷却速度で100℃以下まで急冷することで目的とする構成組織とした。発明例47～52は、380～365℃の間で40～150秒間徐冷（徐冷時の平均冷却速度0.1～0.4℃/秒の範囲内）した後に100℃以下まで急

冷し、他の発明例は375℃で表1に示す保持時間だけ保持してから100℃以下まで急冷した。比較例5は380～365℃の間での保持または徐冷を行わなかった。作製試料の断面SEM像の一例としてNo. 1のめっき層の断面写真を図1に示す。結果を表1A、表1B、表2A及び表2Bに示す。

[0058] 表1A、表1Bには、めっき後の冷却条件と、めっき層の平均組成を示す。表2A、表2Bには、めっき層断面における〔Al・Zn混合組織〕の面積率、〔Al・Zn混合組織〕における第2領域の面積率、第1領域、第2領域及び第3領域の平均Zn濃度、〔Al・Zn混合組織〕の核生成点の位置を示す。また、平面耐食性及び塗装後耐食性の評価結果を示す。

[0059] めっき層の平均組成は、めっき層を剥離して溶解した後、誘導結合プラズマ発光分析法により、めっき層に含まれる元素の含有量を分析することで測定した。

[0060] めっき層における〔Al・Zn混合組織〕の面積率は、めっき層の断面を、走査型電子顕微鏡で1000倍に拡大した状態で、反射電子像を5箇所撮影した。写真は、めっき層の厚み全体が視野に入るように撮影した。写真撮影位置はランダムに選択した。更に、走査型電子顕微鏡に付属するエネルギー分散型X線元素分析装置を用いて、撮影した写真に対応する元素マッピングデータを取得し、〔Al・Zn混合組織〕を特定した。そして、全部の断面写真に現れている〔Al・Zn混合組織〕の全断面積を測定し、これを、全部の断面写真に現れているめっき層の断面積で除することで、〔Al・Zn混合組織〕の面積率を測定した。

[0061] 〔Al・Zn混合組織〕における第2領域の面積率、第1領域、第2領域及び第3領域の平均Zn濃度は次のようにして測定した。

めっき層の断面を、走査型電子顕微鏡で1000倍に拡大した状態で、反射電子像を5箇所撮影した。写真は、めっき層の厚み全体が視野に入るように撮影した。写真撮影位置はランダムに選択した。更に、走査型電子顕微鏡に付属するエネルギー分散型X線元素分析装置を用いて、撮影した写真に対

応する元素マッピングデータを取得し、〔A l・Z n混合組織〕を特定した。元素マッピングデータの取得時のS E Mの加速電圧は1 5 k Vに設定した。この場合、約1 μm^2 の領域毎にZ n濃度が測定されるようになり、約1 μm のメッシュでの成分分析が可能になる。元素マッピングデータの成分分析結果から得られたZ n濃度（質量％）を基に、第1領域、第2領域及び第3領域の範囲を決定した。

[0062] 具体的には、Z n濃度が7 5質量％以上8 5質量％未満の範囲の領域を第1領域と特定し、Z n濃度が6 7質量％以上7 5質量％未満の範囲の領域を第2領域と特定し、Z n濃度が5 5質量％以上6 7質量％未満の範囲の領域を第3領域と特定した。そして、それぞれの領域の断面積を測定した。以上の測定を、全ての写真に現れている全部の〔A l・Z n混合組織〕について実施し、全部の〔A l・Z n混合組織〕における第2領域の全面積を測定する。そして、第2領域の全面積を、測定対象とした〔A l・Z n混合組織〕の全断面積で除することで、第2領域の面積率を測定した。

[0063] また、第1領域、第2領域及び第3領域のZ n濃度の測定結果から、各領域におけるZ nの平均濃度を求めた。

[0064] 〔A l・Z n混合組織〕の核生成点の分布の測定方法は、次の通りとした。まず、めっき層の断面観察を行うことでめっき層の厚みを測定した。続いて、めっき層の表面において、一辺が1 m mの正方形の領域を測定領域とした。次いで、測定領域におけるめっき層を表面から徐々に研削し、新たに現れた研削面を電子顕微鏡によって観察した。具体的には、めっき層の全厚をtとしたとき、めっき層表面から深さ方向にt / 4位置、t / 2位置及び3 t / 4位置において研削面を順次露出させ、各研削面において、都度、A l・Z n混合組織の形態を電子顕微鏡で確認した。研削する深さは事前に付与した圧痕の形状変化を観察して制御した。

[0065] 〔A l・Z n混合組織〕における核生成点は、〔A l・Z n混合組織〕の一次アーム同士の結合点である。〔A l・Z n混合組織〕の核生成点から比較的離れた研削面では、一次アームが離散して配置されているように見える

が、核生成点に比較的近い研削面では、4つまたは6つの一次アームが近接するように見える。そこで、各研削面を観察した際に、核生成点が観察中の研削面の鋼材側にあるのか、またはめっき層の表面側にあるかを、各研削面における一次アームの形状の変化から推測した。このようにして、めっき層表面から深さ方向に $t/4$ 位置、 $t/2$ 位置及び $3t/4$ 位置における研削面において、都度、〔Al・Zn混合組織〕の形態を確認することで、核生成点が、 $t/2$ 位置よりも鋼材側にあるか、めっき層表面側にあるかを確認した。そして、測定領域内において観察された〔Al・Zn混合組織〕の核生成点の全個数のうち、 $t/2$ 位置よりも鋼材側にある核生成点の個数の割合を求めた。以上の方法を計5か所の測定領域に対して実施し、得られた値の平均を当該めっき層の $t/2$ 位置よりも鋼材側にある核生成点の個数の割合とした。

[0066] 表2A、表2Bに、〔Al・Zn混合組織〕の核生成点の位置の欄を設け、めっき層をめっき厚方向の $1/2$ 位置にて鋼材側とめっき層表面側とに2等分に分割した場合に、〔Al・Zn混合組織〕の核生成点のうちの個数割合で60%以上の核生成点が、めっき層の鋼材側の領域に存在する場合を、○とし、そうでない場合を×とした。

[0067] 得られた合金めっき鋼板を、100mm×50mmに切断し、平面耐食性評価試験に供した。平面耐食性の評価はJASO-CCT-M609で規定された腐食促進試験で行い、120サイクル後、腐食減量を比較することで行った。評価基準は下記の通りとし、◎、○、△を合格とした。

[0068] ◎ : 腐食減量 40 g/m^2 未満
○ : 腐食減量 40 g/m^2 以上 60 g/m^2 未満
△ : 腐食減量 60 g/m^2 以上 80 g/m^2 未満
× : 腐食減量 80 g/m^2 以上

[0069] 塗装後耐食性（塗装後の塗膜膨れ）は、平板の試験片に対し、膜厚 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ の化成処理層を形成し、膜厚 $20\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜層を形成した後、おもて面に対して、カッターナイフで地鉄に達するカット疵を付与し、SST4hr

→乾燥 2 h r → 湿潤 2 h r を 1 サイクルとする C C T を 1 2 0 サイクル行い、評価した。試験終了後のカット傷の片側の最大膨れ幅にて判定した。

[0070] <化成処理層>

シランカップリング剤、タンニン酸、シリカ、及びポリエステル樹脂を混合したクロメートフリー化成処理液をめっき層に塗布し、乾燥することで化成処理膜を形成した。

[0071] <塗膜層>

化成処理膜の上に、下記に記載のプライマー塗料樹脂及びトップコート塗料樹脂を塗布することで、塗膜層を形成した。プライマー塗料樹脂からなる層の厚みは 5 μ m とし、トップコート塗料樹脂からなる層の厚みは 1 5 μ m とし、合計で 2 0 μ m とした。

[0072] <塗膜層の造膜成分>

(1) おもて面・裏面のプライマー塗料樹脂

ポリエステル／メラミン＋イソシアネート併用硬化型（日本ファインコーティングス社製 F L C 6 8 7 塗料樹脂）

(2) おもて面のトップコート塗料樹脂

高分子ポリエステル／メラミン硬化型（日本ファインコーティングス社製 F L C 7 0 0 0 塗料樹脂）

(3) 裏面のトップコート塗料樹脂

ポリエステル／メラミン硬化型（日本ファインコーティングス社製 F L C 1 0 0 H Q 塗料樹脂）

[0073] 塗装後耐食性の評価基準を以下に示す。以下に示す評点づけで判定した。

◎、○、△を合格とした。

[0074] ◎：最大膨れ幅 5 m m 未満

○：最大膨れ幅 5 m m 以上 8 m m 未満

△：最大膨れ幅 8 m m 以上 1 0 m m 未満

×：最大膨れ幅 1 0 m m 以上

[0075]

[表1A]

属性	No.	めっき後の冷却条件		めっき層の平均組成(質量%) 残部Zn及び不純物				
		365~380℃の 温度範囲内で、 一定温度での 保持または滞留	保持時間 または 滞留時間 (秒)	Al	Mg	Si	Ni, Ti, Zr, Sr	その他
発 明 例	1	○	120	11	3	0.2	—	—
	2	○	10	4	3	—	—	—
	3	○	20	6	3	—	—	—
	4	○	50	8	3	0.2	—	—
	5	○	300	9	3	0.2	—	—
	6	○	150	13	3	0.2	—	—
	7	○	50	22	3	0.2	—	—
	8	○	50	11	1	0.2	—	—
	9	○	120	11	1.5	0.2	—	—
	10	○	120	11	2	0.2	—	—
	11	○	120	11	5	0.2	—	—
	12	○	120	11	6	0.2	—	—
	13	○	120	11	10	0.2	—	—
	14	○	120	11	3	0.0001	—	—
	15	○	120	11	3	0.02	—	—
	16	○	120	11	3	0.03	—	—
	17	○	120	11	3	0.8	—	—
	18	○	120	11	3	1	—	—
	19	○	120	19	3	2	—	—
	20	○	120	11	3	0.2	0.1Ni	—
	21	○	120	11	3	0.2	0.01Ti	—
	22	○	120	11	3	0.2	0.01Sr	—
	23	○	120	11	3	0.2	0.0001Zr	—
	24	○	120	11	3	0.2	—	—
	25	○	120	11	3	0.2	—	—

下線は本発明の範囲外であることを示す。

[0076]

[表1B]

属性	No.	めっき後の冷却条件		めっき層の平均組成(質量%) 残部Zn及び不純物				
		365~380℃の 温度範囲内で、 一定温度での 保持または滞留	保持時間 または 滞留時間 (秒)	Al	Mg	Si	Ni, Ti, Zr, Sr	その他
発 明 例	26	○	120	11	3	0.2	—	—
	27	○	120	11	3	0.2	—	0.01Sb
	28	○	120	11	3	0.2	—	0.01Pb
	29	○	120	11	3	0.2	—	0.01Sn
	30	○	120	11	3	0.2	—	0.01Ca
	31	○	120	11	3	0.2	—	0.01Co
	32	○	120	11	3	0.2	—	0.01Mn
	33	○	120	11	3	0.2	—	0.01P
	34	○	120	11	3	0.2	—	0.0001B
	35	○	120	11	3	0.2	—	0.01Bi
	36	○	120	11	3	0.2	—	0.01Cr
	37	○	120	11	3	0.2	—	0.01Sc
	38	○	120	11	3	0.2	—	0.01Y
	39	○	120	11	3	0.2	—	0.01REM
	40	○	120	11	3	0.2	—	0.01Hf
	41	○	120	11	3	0.2	—	—
	42	○	120	11	3	0.2	—	—
	43	○	120	11	3	0.2	—	—
	44	○	120	11	3	0.2	—	—
	45	○	10	11	3	0.2	—	—
	46	○	120	11	3	0.2	—	—
	47	○	75	11	3	0.2	—	—
	48	○	75	15	4	0.2	—	—
	49	○	75	19	6	0.2	—	—
	50	○	75	21	7	0.2	—	—
	51	○	40	11	3	0.2	—	—
	52	○	150	11	3	0.2	—	—
比 較 例	1	○	120	<u>3</u>	3	—	—	—
	2	○	120	<u>23</u>	3	0.2	—	—
	3	○	120	11	<u>—</u>	0.2	—	—
	4	○	120	11	<u>11</u>	0.2	—	—
	5	×	—	11	3	0.2	—	—

下線は本発明の範囲外であることを示す。

[0077]

[表2A]

属性	No.	めっき断面の Al・Zn 混合組織の 面積分率 (%)	Al・Zn混合組織 における 第2領域の 面積分率 (%)	第1領域の 平均 Zn濃度 (質量%)	第2領域の 平均 Zn濃度 (質量%)	第3領域の 平均 Zn濃度 (質量%)	Al・Zn 混合組織の 核生成点の 位置	平面 耐食性	塗装後 耐食性
発 明 例	1	55	25	84	71	59	○	◎	◎
	2	10	4	81	69	—	×	△	△
	3	21	7	82	72	—	○	○	○
	4	39	15	79	68	60	○	◎	○
	5	44	25	81	70	65	○	◎	◎
	6	62	20	77	68	59	○	◎	◎
	7	70	40	77	74	56	×	△	△
	8	60	15	83	68	61	×	△	△
	9	58	20	76	70	63	○	○	○
	10	57	16	81	74	60	○	◎	◎
	11	53	23	82	70	62	○	◎	◎
	12	52	27	77	70	65	○	○	○
	13	50	36	84	69	66	×	△	△
	14	54	24	83	69	64	○	◎	◎
	15	56	20	80	67	65	○	◎	◎
	16	55	10	84	74	63	○	◎	◎
	17	57	26	76	70	61	○	◎	◎
	18	56	15	78	70	65	○	◎	◎
	19	57	26	80	74	64	○	◎	◎
	20	53	15	78	71	59	○	◎	◎
	21	58	17	83	71	57	○	◎	◎
	22	56	16	80	74	58	○	◎	◎
	23	58	20	82	69	59	○	◎	◎
	24	56	29	81	74	65	○	◎	◎
	25	54	23	81	73	63	○	◎	◎

下線は本発明の範囲外であることを示す。

[0078]

[表2B]

属性	No.	めっき断面の Al・Zn 混合組織の 面積分率 (%)	Al・Zn混合組織 における 第2領域の 面積分率 (%)	第1領域の 平均 Zn濃度 (質量%)	第2領域の 平均 Zn濃度 (質量%)	第3領域の 平均 Zn濃度 (質量%)	Al・Zn 混合組織の 核生成点の 位置	平面 耐食性	塗装後 耐食性
発 明 例	26	55	15	82	74	60	○	◎	◎
	27	58	16	79	72	66	○	◎	◎
	28	54	21	84	73	59	○	◎	◎
	29	56	14	82	68	60	○	◎	◎
	30	58	18	77	68	60	○	◎	◎
	31	57	25	84	71	61	○	◎	◎
	32	56	26	78	74	55	○	◎	◎
	33	53	22	84	71	57	○	◎	◎
	34	54	19	78	69	57	○	◎	◎
	35	59	12	79	73	57	○	◎	◎
	36	53	23	79	71	66	○	◎	◎
	37	56	15	75	68	66	○	◎	◎
	38	56	26	84	70	56	○	◎	◎
	39	57	27	79	68	56	○	◎	◎
	40	56	21	83	71	56	○	◎	◎
	41	56	0.5	84	72	66	○	◎	◎
	42	58	5	81	74	56	○	◎	◎
	43	56	13	77	69	60	○	◎	◎
	44	57	30	80	70	61	○	◎	◎
	45	57	35	82	68	60	○	○	○
	46	56	10	84	73	—	○	◎	◎
	47	58	23	79	70	59	○	◎	◎
	48	63	29	78	72	62	○	◎	◎
	49	65	32	81	68	61	○	◎	◎
	50	69	33	80	71	64	○	◎	◎
	51	54	35	82	69	60	○	○	○
	52	56	10	82	71	62	○	◎	◎
比 較 例	1	<u>8</u>	<u>—</u>	77	—	—	×	×	×
	2	<u>75</u>	<u>41</u>	84	71	58	×	×	×
	3	60	<u>42</u>	76	73	63	×	×	×
	4	40	<u>50</u>	82	72	58	×	×	×
	5	43	<u>48</u>	80	69	61	×	×	×

下線は本発明の範囲外であることを示す。

[0079] 図1に示すように、発明例No. 1のめっき層は、〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕の素地中に、〔Al・Zn混合組織〕を含んでいた。

同様に、発明例のNo. 2～52、比較例No. 1～5のめっき層は、〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕の素地中に、〔Al・Zn混合組織〕

〕を含んでいた。

表 1 A、表 1 B、表 2 A 及び表 2 B に示すように、発明例の No. 1 ～ 5 2 の溶融 Zn - Al - Mg 系めっき鋼材は、いずれも本発明の範囲を満たしており、平面耐食性及び塗装後耐食性が良好である。また、表 2 に示すように、〔Al・Zn 混合組織〕の核生成点の位置が「○」と評価された溶融 Zn - Al - Mg 系めっき鋼材は、平面耐食性及び塗装耐食性がより優れている。

[0080] 一方、比較例 No. 1 の溶融 Zn - Al - Mg 系めっき鋼材は、めっき層の Al 含有量が低く、めっき層における〔Al・Zn 混合組織〕の面積率が低く、また、〔Al・Zn 混合組織〕中に第 2 領域が含まれなかった。このため、平面耐食性及び塗装後耐食性が劣位になった。

比較例 No. 2 の溶融 Zn - Al - Mg 系めっき鋼材は、めっき層の Al 含有量が過剰であり、めっき層における〔Al・Zn 混合組織〕の面積率が高く、また、〔Al・Zn 混合組織〕中の第 2 領域の面積率も高くなり、平面耐食性及び塗装後耐食性が劣位になった。

比較例 No. 3 の溶融 Zn - Al - Mg 系めっき鋼材は、めっき層中に Mg が含まれず、また、〔Al・Zn 混合組織〕中の第 2 領域の面積率も高くなり、平面耐食性及び塗装後耐食性が劣位になった。

比較例 No. 4 の溶融 Zn - Al - Mg 系めっき鋼材は、めっき層中の Mg 含有量が過剰であり、また、〔Al・Zn 混合組織〕中の第 2 領域の面積率も高くなり、平面耐食性及び塗装後耐食性が劣位になった。

比較例 No. 5 の溶融 Zn - Al - Mg 系めっき鋼材は、380 ～ 365 °C の間での保持または徐冷を行わなかったため、〔Al・Zn 混合組織〕中の第 2 領域の面積率が高くなり、平面耐食性及び塗装後耐食性が劣位になった。