

明 細 書

発明の名称： 溶融めっき鋼材

技術分野

[0001] 本発明は、溶融めっき鋼材に関する。

本願は、2023年4月17日に、日本に出願された特願2023-067061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] 鋼材を長期に使用する場合、鋼材には腐食に耐える何らかの防錆処理を適用することが好ましい。溶融Znめっき法は、鋼材を安価に防錆する手段として、土木・建築・自動車分野など、鋼材防錆が求められる様々な分野で使用されている。

[0003] めっき層の防食の観点から重要な課題として、白錆発生量の抑制が挙げられる。Zn系めっき層が腐食すると大気中の酸素と反応して腐食生成物がつくられる。めっき層中の白錆は、外観の劣化に繋がりやすいため、極力発生させないほうが好ましい。また、一度腐食した箇所は、腐食の表面積が増大し、また当該腐食箇所はさらなる腐食の起点となってその後の腐食進行も大きくなる。一般的にZn系めっき層には犠牲防食作用が備わるため、素地鉄などに到達する疵やめっき層の腐食がある程度発生しても素材として大きな問題は発生しないが、上記のように白錆による外観の劣化という課題が確認される。

[0004] 一方で、このようなZn系めっき層に対し、Sn、Ni、Crなど、Feよりもイオン化傾向の高い元素を含むめっき層はバリア型の被膜と呼ばれ、Feに対する犠牲防食作用を持たないため、疵など生じると致命的な材料欠陥となりやすい。しかし、このようなバリア型の被膜においては、外観上は長期に渡り金属光沢を保つことができ、さらに製造後一定期間でも、この金属光沢が保たれるため、使用感の少ない外観品位を保つことができる。したがって、Zn系めっき層においてもイオン化傾向の調整などによってFeの

電位に近づけることで、白錆発生量を少なくし、腐食外観を改善させることが可能になると考えられる。

- [0005] 例えば、特許文献1、2には、近年、高耐食性めっきとして使用されているZn-Al-Mg系めっき層が記載されている。これらのZn-Al-Mg系めっき層は、組織制御によって意匠性および耐食性を向上させ、さらには、めっき層への元素添加、もしくは積極的に腐食生成物を形成させることで耐食性を向上させる技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：国際公開第2019/230894号
特許文献2：国際公開第2018/139619号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、特許文献1、2に記載のような従来のZn-Al-Mg系めっき層においては、最終的に製造されるめっき層への元素添加方法や、そのイオン化傾向の制御の仕方については十分に検討されておらず、腐食初期に発生する白錆の抑制による、外観改善および腐食起点の抑制という観点では不十分であった。
- [0008] 本発明の一実施形態が解決しようとする課題は、腐食初期に発生する白錆を抑制することが可能な溶融めっき鋼材を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記課題を解決するため、本発明の各態様は以下の構成を採用する。
- [1] 本発明の一態様に係る溶融めっき鋼材は、鋼材と、前記鋼材の表面に配置されためっき層と、を有する溶融めっき鋼材であり、
- 前記めっき層が、質量%で、
- Al：10.0%超、45.0%未満、
- Mg：4.0%以上、15.0%以下、

S i : 0.01%以上、2.0%以下、
0.03%以上、5.0%以下のC uおよび0.03%以上、6.0%以下
のA gの少なくとも一方、
を含有し、更に、
S n : 0%以上、0.7%以下、
B i : 0%以上、0.3%以下、
I n : 0%以上、0.3%以下、
C a : 0%以上、0.6%以下、
Y : 0%以上、0.3%以下、
L a : 0%以上、0.3%以下、
C e : 0%以上、0.3%以下、
S r : 0%以上、0.3%以下、
L i : 0%以上、0.3%以下、
N i : 0%以上、1.0%以下、
C r : 0%以上、0.5%以下、
M o : 0%以上、0.3%以下、
S b : 0%以上、0.25%以下、
P b : 0%以上、0.25%以下、
B : 0%以上、0.5%以下、
P : 0%以上、0.5%以下、
T i : 0%以上、0.25%以下、
C o : 0%以上、0.25%以下、
V : 0%以上、0.25%以下、
N b : 0%以上、0.25%以下、
M n : 0%以上、0.25%以下、
Z r : 0%以上、0.25%以下、
W : 0%以上、0.25%以下、
F e : 0%以上、5.0%以下、

残部 Z n 及び不純物を含むとともに、

C u および A g の合計含有量が 0. 0 3 % 以上、6. 0 % 以下を満たす化学組成を有し、

前記めっき層の表面から前記鋼材に向かって、グロー放電発光分析法によって定量分析した場合の元素分布プロファイルにおいて、前記めっき層の厚みを t とし、前記めっき層の表面に対して 1 / 3 t 位置から 2 / 3 t 位置までの間の内部領域における、Z n 濃度に対する、C u 濃度と A g 濃度の合計濃度の比を C A Z とする場合、前記 C A Z の最大値 C A Z_{max} および前記 C A Z の最小値 C A Z_{min} が、下記式 (1) ~ (3) を満たす。

$$C A Z_{max} / C A Z_{min} \leq 1. 20 \quad \cdots (1)$$

$$0. 0005 \leq C A Z_{min} \quad \cdots (2)$$

$$C A Z_{max} \leq 0. 1000 \quad \cdots (3)$$

[2] 上記 [1] に記載の溶融めっき鋼材は、前記めっき層の厚み方向に沿った断面において、β 相の面積率が 3 % 以上であり、前記 β 相内における A l、Z n、C u および A g の各濃度が、下記式 (4) を満足してもよい。

$$0. 85 \leq [A l] / ([Z n] + [C u] + [A g]) \leq 1. 15 \quad \cdots (4)$$

ここで、式 (4) 中の [A l]、[Z n]、[C u] および [A g] はそれぞれ、前記 β 相内におけるエネルギー分散方 X 線分析による定量分析値 (a t %) である。

[3] 上記 [1] または [2] に記載の溶融めっき鋼材は、前記めっき層の厚み方向に沿った断面における 1 0 0 0 0 μ m² の範囲内において、金属間化合物粒子として、平均結晶粒径が 1 μ m 以上の (Z n + A l) - (C u + A g) 化合物が 1 0 個以上含有されてもよい。

発明の効果

[0010] 本発明の一実施形態によれば、腐食初期に発生する白錆を抑制することが可能なめっき鋼材を提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1] 本発明の実施形態に係る溶融めっき鋼材のめっき層に対して実施した G

D S 分析の結果を示す図であって、元素分布プロファイルの一例を示すグラフである。

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溶融めっき鋼材について説明する。

なお、本明細書において、めっき層の化学組成の各元素の含有量の「％」表示は、特に断りのない限り「質量％」を意味する。

また、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。なお、「～」の前後に記載される数値に「超」または「未満」が付されている場合の数値範囲は、これら数値を下限値または上限値として含まない範囲を意味する。

[0013] なお、本明細書でいう「耐食性」とは、めっき層自体の腐食し難い性質を示す。Zn系のめっき層は、鋼材に対して犠牲防食作用を有する。そのため、めっき鋼板の腐食の進行過程においては、まず、鋼材が腐食する前にめっき層が腐食して白錆化し、白錆化しためっき層が消滅し、その後、鋼材が腐食して赤錆が発生する。

また、本明細書でいう「犠牲防食性」とは、鋼材の露出部（例えばめっき鋼材の切断端面部や加工時の溶融めっき層割れによって鋼材が露出された箇所）での鋼材の腐食を抑制する性質を示す。

[0014] まず、本発明者らの白錆発生抑制手段の検討結果について説明する。具体的に本発明者らは、Zn-Al-Mg系めっき鋼材における腐食初期の白錆の発生を抑制する手段を鋭意検討した。

[0015] 最初に、Zn-Al-Mg系めっき層の腐食形態を調査した。その結果、Zn-Al-Mg系めっき層の腐食は、Zn-Al (β) 相から腐食が進行していることを把握した。さらにその理由として、このZn-Al (β) 相がめっき層中で電気化学的に最も卑な腐食電位 ($-1.3\text{ V vs. Ag/AgCl } 1\text{ M NaCl 水溶液中}$) を示すためであることをつきとめた。

[0016] さらに、Zn-Al-Mg系めっき層において腐食が進行すると、Zn-Al (β) 相の次にMgZn₂相が腐食することを確認した。MgZn₂相の

腐食電位は ($-1.1\text{ V vs. Ag/AgCl } 1\text{ M NaCl}$ 水溶液中) であった。 β 相はめっき層全体に分布しており、この腐食しやすい部位である Zn-AI (β) 相の電位を上げることが、外観や耐食性の向上に有効である。

- [0017] β 相の電位を上げるためには、電気化学的に貴な元素が Zn-AI (β) 相に含有されることが好ましい。 β 相の電位増大に効果的な元素としては、 Cu および Ag が挙げられる。 Cu および Ag はそれぞれ、 AI および Zn と原子半径が近く、置換型固溶体を示し、互いに混合しやすいためである。
- [0018] めっき層中において Cu または Ag を Zn-AI (β) 相に含有させる好適な方法の一例として、以下の2段階めっき法が挙げられる。
- [0019] めっき原板に対し、まず Zn を電気めっきし、次いで Cu または Ag を電気めっきする。 Cu または Ag はこれらの合金であってもよい。次いで、 Zn 、および Cu または Ag がめっきされためっき原板を加熱して、 Zn めっき層中に Cu および/または Ag を拡散させてめっき基材とする。その後、めっき基材を Zn-AI-Mg 系溶融めっき浴 (Cu 、 Ag を含んでもよい) に浸漬して溶融めっき層を形成する。本明細書では、このように、めっき原板に対して、予め所定のプレめっき層を形成してから Zn-AI-Mg 系溶融めっきを順に施す方法を「2段階めっき法」と称する。
- [0020] また、めっき凝固中においては、 Zn-AI (β) 相は特定の温度領域で形成され、成長する。そのため、このような温度領域では、冷却速度を小さくすることで、十分に Zn-AI (β) 相を形成させ、かつ、めっき基材表面に形成していた Zn-Cu 相を溶かして、 Zn-AI (β) 相中に含有させることができる。
- [0021] このようにして、形成された Cu 、 Ag を含むめっき層においては、 Zn 原子位置と、 Cu および Ag 原子位置とがほぼ同位置にあり、これら原子は、めっき層中の AI の成分分布とは異なる。
- [0022] また、本実施形態に係るめっき層においては、最も腐食しやすい部位である Zn-AI (β) 相に、効率的に貴な電位を示す Cu 、 Ag が含有される

ため、 β 相の腐食電位が上昇する。これにより、めっき層全体の電位分布が $MgZn_2$ 相とほぼ一樣になる。その結果、特定の部位における電位差が小さくなるため、めっき鋼材における腐食初期の白錆の発生量が減少する。また、白錆が発生したとしても一樣に生じるため、白錆発生自体を目立たなくすることが可能である。

[0023] [溶融めっき鋼材]

以下、本実施形態に係る溶融めっき鋼材について詳細に説明する。

本実施形態の溶融めっき鋼材は、鋼材と、鋼材の表面に配置されためっき層と、を有する溶融めっき鋼材である。めっき層の平均化学組成は、質量%で、

Al : 10.0%超、45.0%未満、

Mg : 4.0%以上、15.0%以下、

Si : 0.01%以上、2.0%以下、

0.03%以上、5.0%以下のCuおよび0.03%以上、6.0%以下

のAgの少なくとも一方、

を含有し、更に、

Sn : 0%以上、0.7%以下、

Bi : 0%以上、0.3%以下、

In : 0%以上、0.3%以下、

Ca : 0%以上、0.6%以下、

Y : 0%以上、0.3%以下、

La : 0%以上、0.3%以下、

Ce : 0%以上、0.3%以下、

Sr : 0%以上、0.3%以下、

Li : 0%以上、0.3%以下、

Ni : 0%以上、1.0%以下、

Cr : 0%以上、0.5%以下、

Mo : 0%以上、0.3%以下、

S b : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、

P b : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、

B : 0 % 以上、0 . 5 % 以下、

P : 0 % 以上、0 . 5 % 以下、

T i : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、

C o : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、

V : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、

N b : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、

M n : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、

Z r : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、

W : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、

F e : 0 % 以上、5 . 0 % 以下、

残部 Z n 及び不純物を含むとともに、

C u および A g の合計含有量が 0 . 0 3 % 以上、6 . 0 % 以下を満たす。

[0024] (鋼材)

まず、めっきの対象となる鋼材（原板）について説明する。

鋼材は、例えば主に鋼板であるが、そのサイズは特に制限されない。鋼板は、通常の溶融亜鉛めっき工程に適用可能なものであればよい。具体的には、連続溶融亜鉛めっきライン（CGL）など、溶融金属に浸漬して凝固させる工程で適用可能な鋼板がこれに当てはまる。鋼板のサイズとしては、例えば、板厚 10 mm 以下、板幅 2000 mm 以下のものを適用できるが、鋼板のサイズはこれに限定されるものではない。

[0025] 鋼材の材質は、特に制限されない。鋼材は、例えば、一般鋼、各種金属が薄くめっきされたプレめっき鋼、Alキルド鋼、極低炭素鋼、高炭素鋼、各種高張力鋼、一部の高合金鋼（Ni、Cr等の耐食性強化元素含有鋼等）、ボルト用鋼、橋梁ケーブル用鋼線材などの各種の鋼板が適用可能である。より具体的には、鋼材は、例えば JIS G 3131（2018）に定められる熱延鋼板、JIS G 3141（2017）に定められる冷延鋼板、

いわゆるＳＳ材に対応する一般構造用圧延鋼材に含まれるもの、ＪＩＳ Ｇ ３１９３（２０１９）に示される熱延鋼板に含まれるいわゆる一般鋼、ＪＩＳ Ｈ ８６４１（２０２１）、ＪＩＳ Ｇ ３３０２（２０１９）、３３０３（２０１７）、３３１３（２０１７）、３３１４（２０１９）、３３１５（２０１７）、３３１７（２０１９）、および３３２１（２０１９）などに記載される、各種金属が薄くめっきされたプレめっき鋼、ＪＩＳ Ｇ ３１３６（２０１２）に記載される建築構造用圧延鋼材、ＪＩＳ Ｇ ３１２６（２０１５）に記載されるＡＩキルド鋼、極低炭素鋼、高炭素鋼、ＪＩＳ Ｇ ３１１３（２０１８）、３１３４（２０１８）、および３１３５（２０１８）に記載される各種高張力鋼、一部の高合金鋼（Ｎｉ、Ｃｒ等の耐食性強化元素含有鋼等）が適用可能である。

[0026] また、鋼材の製造工程としては、高炉または電炉による製銑・製鋼工程、熱間圧延工程、酸洗工程、冷間圧延工程、熱処理工程などの一般的な工程が挙げられる。

[0027] （めっき層）

次に、鋼材上に設けられるめっき層について説明する。

本実施形態に係るめっき層は、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金層を含む。Ｚｎ相中にＡｌ、Ｍｇなどの合金元素が含有されると耐食性が改善する。そのため、このようなＺｎ相を含むめっき層の場合、薄膜（例えば、通常のＺｎめっき層の半分程度の厚み）であっても通常のＺｎめっき層と同等の耐食性を発揮できる。本実施形態のめっき層も同じように、薄膜とした場合であっても、従来のＺｎめっき層と同等もしくはそれ以上の耐食性が確保される。

[0028] Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金層は、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金よりなる。Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金とは、Ｚｎ、Ａｌ及びＭｇを含む三元系合金を意味する。

[0029] また、めっき層には、Ａｌ－Ｆｅ系界面合金層（ただし厚みは５μｍ未満）を含んでもよい。Ａｌ－Ｆｅ系界面合金層は、鋼材とＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金層との間にある界面合金層であり、鋼材の表面に接している。つまり、本実施形態のめっき層は、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金層から構成される単層構

造であってもよく、 $Zn-Al-Mg$ 系合金層と $Al-Fe$ 系界面合金層とを含む積層構造であってもよい。積層構造の場合、 $Zn-Al-Mg$ 系合金層は、めっき層の表面を構成する層とすることがよい。

[0030] $Al-Fe$ 系界面合金層は、耐食性に対して大きな影響は及ぼさないが、溶融めっき鋼材の加工時におけるめっき層の密着性と、加工性（亀裂の有無）に影響を及ぼす。特に、 $Al-Fe$ 系界面合金層は、加工時のめっき層の剥落の度合いを示す耐パウダリング性に影響する場合がある。通常、 $Al-Fe$ 系界面合金層の厚みが薄い方が、加工時のめっき層の亀裂発生起点を少なくして耐パウダリング性をより改善できる。このため、部材等として使用する際に高い加工が付与される可能性のある溶融めっき鋼材においては、 $Al-Fe$ 系界面合金層の厚みは極力薄いことが好ましい。具体的には、 $Al-Fe$ 系界面合金層を構成する金属間化合物の厚みは $5\mu m$ 未満とする。この厚みは、 $2\mu m$ 以下とすることが好ましく、より好ましくは $1\mu m$ 以下、さらに好ましくは $0.5\mu m$ 以下である。 $0.3\mu m$ 以下であってもよい。これにより、加工時における亀裂の発生を抑制して耐パウダリング性をより改善できる。さらには、めっき層の厚みに対する $Al-Fe$ 系界面合金層の厚みの割合は、平均で 10% 未満、より好ましくは、 5% 未満である。

[0031] $Al-Fe$ 系界面合金層は、鋼材の表面、具体的には、鋼材と $Zn-Al-Mg$ 系合金層との間に形成される。 $Al-Fe$ 系界面合金層は、組織として Al_5Fe_2 相が主相である層である。 $Al-Fe$ 系界面合金層は、地鉄（鋼板）及びめっき浴の相互の原子拡散によって形成される。製法として連続式の溶融めっき法を用いた場合、 Al 元素を含有するめっき層では、 $Al-Fe$ 系界面合金層が形成され易い。本実施形態ではめっき浴中に一定濃度以上の Al が含有されることから、 $Al-Fe$ 系界面合金層には Al_5Fe_2 相が最も多く形成される。しかし、原子拡散には時間を要するため、 $Al-Fe$ 系界面合金層における Fe 濃度は均一ではなく、地鉄に近い部分では Fe 濃度が高くなる場合もある。そのため、 $Al-Fe$ 系界面合金層は、部分的には、 $AlFe$ 相、 Al_3Fe 相、 Al_5Fe_2 相などが少量含まれる場合もある。

る。また、めっき浴中にZnも一定濃度含まれることから、Al-Fe系界面合金層には、Znも少量含有される場合がある。またAl-Fe系界面合金層には、界面に集積しやすいSiも少量含有される場合がある。

[0032] 本実施形態では、めっき層中にSiが含有される。Siの一部は、Al-Fe系界面合金層中に取り込まれて、Al-Fe-Si金属間化合物相となる。同定される金属間化合物相としては、AlFeSi相がある。AlFeSi相の異性体として、 α 相、 β 相、 α_1 相、 α_2 相等が存在する。そのため、Al-Fe系界面合金層では、これらAlFeSi相等が検出されることがある。これらAlFeSi相等を含むAl-Fe系界面合金層をAl-Fe-Si合金層とも称する。

[0033] めっき層全体の厚みの上限及び下限については特に限定されるものではない。また、厚みは、めっき浴からの鋼材の引抜速度及びワイピング条件の影響を受ける。すなわち、めっき層全体の厚みは、連続式溶融めっき法の場合ではめっき浴の粘性及び比重の影響を受ける。連続式溶融めっき法で形成されるめっき層の厚みの最大値は、100 μm 以下であることが多い。よって、本実施形態の溶融めっき鋼材のめっき厚は例えば100 μm 以下でもよい。

[0034] 次に、めっき層の平均化学組成について説明する。めっき層全体の平均化学組成は、めっき層がZn-Al-Mg系合金層の単層構造の場合は、Zn-Al-Mg系合金層の平均化学組成である。また、めっき層がAl-Fe系界面合金層及びZn-Al-Mg系合金層から構成される積層構造の場合は、Al-Fe系界面合金層及びZn-Al-Mg系合金層の合計の平均化学組成である。

[0035] 本実施形態のめっき層においては、Al-Fe系界面合金層の厚みは、めっき層の全体厚みに対して10%以下であることが好ましい。このようにAl-Fe系界面合金層の厚みがめっき層全体に対して十分に小さい場合は、めっき層のFe濃度は5%以内であることが多い。従って、めっき層の平均化学組成は、おおむね、Zn-Al-Mg系合金層の成分とほぼ同じである。

。さらには、めっき原材の痕跡も、めっき層の化学成分として残存しにくい。従って、めっき層の平均化学組成と、製造に使用しためっき浴の成分とは、ほぼ同等である。

[0036] Al : 10.0%超、45.0%未満、

Alは、めっき層の主体を構成する元素である。Al含有量が10%以下では、十分なZn-Al相量を確保できない場合がある。そのためAl含有量は10%超である。一方、Al含有量が45.0%以上になると、めっき層においてAl-Zn (α) 相が主体となって、Al-Zn (β) 相が形成されなくなる。そのため、Al含有量の上限は45%未満である。

[0037] Mg : 4.0%以上、15.0%以下

Mgは、Znと同様に、めっき層の主体を構成する元素である。Mgは、本実施形態に係るめっき鋼板において、犠牲防食性を向上させる重要な元素である。めっき層中のMg含有量が4.0%未満では、Mgを含有していない場合と比較して犠牲防食性の向上効果が明らかでない。したがってMg含有量は4.0%以上とする。一方、Zn-Al-Mg系めっき浴において、Mgが過剰に添加されるとめっき浴の浴面で急激な酸化反応が生じ、めっきを安定して行うことができない。そのため安定してめっきを行い、良好な製造性を確保するためには、めっき層中のMg含有量は、15%以下とする。

[0038] Si : 0.01%以上、2.0%以下

Siは、Al-Fe反応を抑制し、これにより、Al-Fe系界面合金層の形成を抑制する。また、Siは、Al-Fe系界面合金層の一部に取り込まれて、Al-Fe-Si化合物を形成する。Siが含有されない場合は、Al-Fe反応が活発となり、Al-Fe合金層の厚みが厚くなって加工時にパウダリングが発生し、耐食性を著しく損なう。一方、Si含有量が0.01%以上であると、界面合金層の厚みの成長速度が遅くなる。ただし、Si含有量が2.0%以上であると、Mgと結合してMg₂Siなる組成の金属間化合物が多量に形成し、めっき浴の粘性が極めて高くなって鋼材のめっき浴からの引き上げ時に鋼材に溶融金属の付着量が低減し、めっき層の厚み

が極端に薄くなる。また、めっき外観が大幅に悪化する。このため、S i 含有量の上限を2.0%以下とする。好ましい範囲は、0.10~0.40%、さらに好ましくは0.20~0.30%である。S i 含有量が2.0%以下であれば、ほとんどMg₂S i が形成しない。

[0039] Cu、Agは、Zn、Alと原子半径が近いので、めっき層中においてこれらの元素と置換し混ざりやすい。CuやAgがめっき層中に含有されることで、Zn-Al (β) 相の電位が高くなり、耐食性が向上する。CuとAgはほぼ同じ作用をする。電位を変化させ、初期白錆の発生挙動を変化させるためには、めっき層に、CuおよびAgの少なくとも一方を0.03%以上含有することが有効である。好ましくは、めっき層中のCuとAgの合計の濃度を0.4%以上とする。一方、CuおよびAgの各含有量が過剰になると、 β 相に含有できないCu、Agによって電氣的に貴な部分が発生して腐食が促進される場合がある。そのため、Cu含有量の上限を5.0%以下、Ag含有量の上限を6.0%以下とする。また、CuおよびAgをともに含有する場合は、CuおよびAgの合計含有量の上限を6%とする。CuおよびAgの合計含有量が6.0%となると、 β 相に含有できないCu、Agにより電氣的に貴な部分が発生して腐食を促進するためである。

[0040] Sn : 0%以上、0.7%以下

Bi : 0%以上、0.3%以下

In : 0%以上、0.3%以下

Sn、Bi、Inはそれぞれ、めっき層に含有されることによってめっき層の軟化を促す元素である。Sn、Bi、Inは、任意に含有できる元素であるので、それぞれの含有量は0%以上である。Snを含有させると、めっき層中にMg₉Sn₅が形成する傾向にある。Biは、Mg₃Bi₂、InはMg₃Inなども形成する。これらの元素はMgZn₂相より軟質で、加工性もよく、めっき層に含まれることで加工性の向上が明瞭に確認できる元素である。また、これら元素は非常に卑な電気化学的性質を示すため、高い犠牲防食効果を有する。Sn、Bi、Inの少なくとも1種以上を含有させるこ

とで、加工部耐食性向上効果が得られる。

- [0041] C a : 0 % 以上、0 . 6 % 以下
Y : 0 % 以上、0 . 3 % 以下
L a : 0 % 以上、0 . 3 % 以下
C e : 0 % 以上、0 . 3 % 以下
S r : 0 % 以上、0 . 3 % 以下
L i : 0 % 以上、0 . 3 % 以下
N i : 0 % 以上、1 . 0 % 以下
C r : 0 % 以上、0 . 5 % 以下
M o : 0 % 以上、0 . 3 % 以下
S b : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下
P b : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下
B : 0 % 以上、0 . 5 % 以下
P : 0 % 以上、0 . 5 % 以下
T i : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下
C o : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下
V : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下
N b : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下
M n : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下
Z r : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下
W : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下

C a、Y、L a、C e、S r、L i、N i、C r、M o、S b、P b、B、P、T i、C o、V、N b、M n、Z r、Wはいずれも、S i、Z n、A lなどと金属間化合物を形成する。ただし、これらの元素の含有量が上記範囲内の場合には、めっき層の初期腐食に影響することはない。一方で、これら元素を過剰に含有すると、めっき層に電位差が生じ、初期白錆が多く発生する場合があるため、含有する場合には、上記範囲内とするとよい。

- [0042] F e : 0 % 以上、5 . 0 % 以下

本実施形態の溶融めっき鋼材は、連続式の溶融めっき法により製造されるため、製造時にめっき原材からめっき層にFeが拡散する場合がある。前述の通り、本実施形態では、めっき層のAl濃度が高く、Al-Fe系界面合金層が形成される場合があるが、その厚みは薄い。その結果として、めっき層中にFeが最大5.0%まで含有することがあるが、Fe濃度が5.0%以下に制限されていれば、めっき層中の亀裂の発生頻度等に影響はない。よって、Fe含有量は0~5.0%とする。Fe含有量は0%超でもよい。

[0043] 残部：Zn及び不純物

残部にはZnを含有することが好ましい。本実施形態の溶融めっき鋼材は、汎用性の高いZn系めっき鋼材であるため、めっき層の主相を構成する元素はZnである。

[0044] 不純物は、原材料に含まれる成分、または、製造の工程で混入する成分であって、意図的に含有させたものではない成分を指す。例えば、めっき層には、鋼材（地鉄）とめっき浴との相互の原子拡散によって、不純物として、Fe以外の成分も微量混入することがある。まためっき合金を製造するために通常3N純度の金属を使用するため、不純物の濃度はおよそ、その合計で0.03%以下としてもよい。

[0045] めっき層の平均化学組成の同定には、地鉄（鋼材）の腐食を抑制するインヒビターを含有した酸でめっき層を剥離溶解した酸液を得る。次に、得られた酸液をICP発光分光分析法またはICP-MS法で測定することで化学組成を得ることができる。酸種は、めっき層を溶解できる酸であれば、特に制限はない。剥離前後の面積と重量を測定しておけば、めっき付着量（g/m²）も同時に得ることができる。

[0046] 次に、めっき層の成分の深さ方法の分布を説明する。

めっき層の深さ方向の成分分布の把握は、グロー放電発光分析法（GDS）を使用する。一方、GDSはφ数mm以上の比較的広範囲の成分把握で有効であり、スパッタ速度などによっても界面位置は定義によって変わる。本実施形態においては、めっき層の表面を始点（ゼロ点）とし、めっき層の界

面位置は、F e の濃度分布に従い、F e 濃度が定量分析値 5 質量%を示す位置と定義する。G D S の分析条件等の詳細は後に説明する。

[0047] 界面合金層において F e A l 系の化合物が生じる場合もあるが、この場合の界面位置は界面合金層上となる。上記定義により、界面合金層を除く、Z n - A l - M g 合金層のめっき層部分のみに着目された成分が把握できる。また、めっき層の厚さ t とすると、めっき層の厚さ t に対してめっき層の中心部は $1/3 t \sim 2/3 t$ とみなすことができる。つまり、 $1/3 t \sim 2/3 t$ の範囲がめっき層の主体部分となる。図 1 に概要を示す。

[0048] 本実施形態のめっき層において、深さ方向において、C u、A g 元素は、多くは Z n と結合、もしくは置換するため似た分布を取るようになる。他方、例えば、C u、A g 元素をめっき浴中に添加することによって形成するめっき層の場合、C u、A g 元素は A l と分布が近くなり、Z n との相関性がみられない場合がある。

[0049] 電気化学的に卑な Z n 位置に電気化学的に貴な C u、または A g が入ることとめっき層の腐食電位が上昇する。すなわち本発明者らは、C u または A g が Z n と同じ位置を取ることは、C u または A g が、Z n - A l (β) 相中へ含有している、もしくは Z n - A l (β) 相中の Z n と置換しているとみなすことができ、含有もしくは置換の割合（度合い）が一定であるほど、めっき層全体の電位が上昇することを意味していることを見出した。

[0050] Z n と、C u および／または A g の置換の度合い（C A Z）は、G D S の成分分析において下記式（5）で表すことができる。

[0051]
$$C A Z = [C u + A g] / [Z n] \cdots (5)$$

ただし式（5）中の、[C u]、[A g] 及び [Z n] は、G D S における深さ方向の定量成分分析値（質量%）である。

[0052] 「C A Z」は、めっき層の表面に対して $1/3 t$ 位置から $2/3 t$ 位置までの間の内部領域における、Z n 濃度に対する、C u 濃度と A g 濃度の合計濃度の比である。この C A Z 値が大きいほど、置換が進むことを意味している。

[0053] また、めっき層において、 CAZ の最大値 CAZ_{max} および CAZ の最小値 CAZ_{min} が下記式(1)を満たす場合、めっき層における腐食電位の上昇がめっき層全体で起こり、めっき鋼板に白錆発生量が少なくなる傾向にある。これは、 Cu および/または Ag がめっき層に均一に分布しているためである。 CAZ_{max}/CAZ_{min} は好ましくは1.1以下である。

[0054] $CAZ_{max}/CAZ_{min} \leq 1.20 \quad \cdots (1)$

[0055] また電位の上昇を十分に引き起こすためには、下記式(2)を満足することが必要である。一方で、過度な腐食電位の上昇は、腐食の促進になる。そのため CAZ_{max} は下記(3)式を満足する必要がある。より好ましくは $0.01 \leq CAZ_{min}$ 、 $CAZ_{max} \leq 0.08$ とする。これにより、腐食電位がめっき層中に多く存在する $MgZn_2$ 相とほぼ同位の電位とすることができ、腐食による白錆発生が少なくなり外観がより良好となる。

[0056] $0.0005 \leq CAZ_{min} \quad \cdots (2)$

$CAZ_{max} \leq 0.1000 \quad \cdots (3)$

[0057] めっき層の白錆発生による外観劣化に対しては、 $Zn-Al$ 相(β 相)の電位を高くすることが効果的である。また、電位を高くして周囲の金属間化合物や金属相との電位差を小さくすると共に、さらに、 β 相自体の電気抵抗を高めると、腐食進行が小さくなって耐食性を上げることができる。この傾向は、腐食電流密度によって評価することができ、 β 相の Al 、 Zn の置換を一定とすることで達成できる。 β 相はめっき層中で $5\mu m$ 程度以上のサイズを有するため、SEMで容易に存在を確認することができる。またEDS、EPMAなどでその部位の定量分析値を得ることができる。

[0058] β 相における Zn と Al との比率($Zn:Al$)はおおよそ1:1であり、この範囲の場合に耐食性の優れる β 相として存在できる。また、 β 相内の任意の点、もしくは任意の領域において、下記式(4)を満たすことが好ましい。下記式(4)を満たすことで、 β 相の電気抵抗が高まり、耐食性をより向上できる。

[0059] $0.85 \leq [Al]/([Zn]+[Cu]+[Ag]) \leq 1.15 \quad \cdots (4)$

ここで、式(4)中の[Al]、[Zn]、[Cu]および[Ag]はそれぞれ、前記β相内におけるエネルギー分散方X線分析による定量分析値(at%)である。

[0060] さらに、β相の面積分率によって腐食電流密度が依存する。そのため、めっき層の任意のSEM断面において、β相の面積分率が3%以上であるとよい。めっき層中のβ相の面積率は製造方法によって制御することができる。β相の面積分率は、より好ましくは5%以上であり、さらに好ましくはめっき層中のCu+Ag濃度を0.4%以上として、β相の面積分率を10%以上とすることが好ましい。

ここで、本明細書でいう「β相」とは、Al-Zn-Cu化合物、Al-Zn-Ag化合物、およびAl-Zn-Cu-Ag化合物の少なくとも一種以上から構成される金属間化合物領域ともいえる。

[0061] めっき層中のβ相にCu及び／又はAgを適切に供給するには、後述する方法によって、めっき原板上に形成されたプレめっき層から提供する方法が好ましい。プレめっき層中のZn、Cu、Agが事前焼鈍の際に熱拡散してCu-Ag-Zn系拡散めっき層(Cu, Ag-Zn金属間化合物の集合体)となる。ただし、熔融めっき時、このCu-Ag-Zn系拡散めっき層は消滅する。ただし、(Zn+Al)-(Cu+Ag)化合物が、最終的にめっき層に若干量存在していると、めっき層の電位を高めることができる。

[0062] (Zn+Al)-(Cu+Ag)化合物は、ZnにわずかにCu, Ag, Alが溶解した化合物であり、電位は-1.2V(vs. Ag/AgCl 1M NaCl)を示す。したがって、(Zn+Al)-(Cu+Ag)化合物を最終的なめっき層に残存させることによって、さらにめっき層の電位を上げることができる。(Zn+Al)-(Cu+Ag)化合物は、SEMでめっき層内に確認することができ、前記同様に点分析による定量分析値を確認することができる。

[0063] 適切な電位を示す(Zn+Al)-(Cu+Ag)化合物を得るためには、成分比をZn+Al:Cu+Ag=4:1~9:1とすることが好ましい。

。また、 $(Zn + Al) - (Cu + Ag)$ 化合物は、めっき層の厚み方向に沿った断面のうち任意の断面において相当円直径で $1\mu m$ 以上であり、さらに、その個数は、 $10000\mu m^2$ あたり、10個以上、より好ましくは、20個以上とすることがよい。 $(Zn + Al) - (Cu + Ag)$ 化合物の個数は、原板におけるCu、AgとZnの付着量、すなわちプレめっき層の付着量に依存する傾向がある。

[0064] 次に、めっき層の解析方法の一例を示す。

[0065] めっき層の内部の深さ方向の成分分析方法には、グロー放電発光分光分析装置(GDS)を使用するとよい。本発明者らは、グロー放電発光分光分析装置としてLECOジャパン850Aを使用するが、測定装置はこれに限定されるものではない。深さ方向の分析を行う場合は、Arスパッタを行いつつ分析することが好ましく、その分析条件は、アルゴン圧： $0.27MPa$ 、出力電力： $30W$ 、出力電圧： $1000V$ 、放電領域：直径 $4mm$ の円形の領域内、とする。測定は、めっき層の表面から深さ方向に向けて、Fe濃度が100%（地鉄に到達する）になるまで実施する。したがって、GDSによる深さ方向分析の分析範囲は、めっき表面から、 $Zn - Al - Mg$ めっき層、界面合金層($Al - Fe$ 合金層)及び鋼材の一部まで達する範囲となる。GDS分析後は、東京精密株式会社製のsurfcom130Aを使用して断面のスパッタ深さを測定する。GDS分析によって、めっき層の深さ方向の元素分布プロファイルが得られる。元素分布プロファイルでは、検出された元素の全量を100%とした場合に、各元素の深さ方向の含有量の分布が示される。

[0066] SEMによる断面観察は、以下の手順で行うとよい。

まず、めっき鋼板からめっき層の断面が露出するように $20 \times 20mm$ 角程度の観察用サンプルを切り出し、このサンプルを樹脂中に埋め込む。次いで、観察面を鏡面研磨して、めっき層の断面観察を実施する。なお、めっき層の断面にAu蒸着した上で断面観察を行うとよい。めっき層の視野選定は、偏りを無くすため、1つのめっき鋼板から少なくとも3つの観察用サンプ

ルを採取し、さらに500～2000倍程度の視野になるようにランダムで最低30か所を観察して各相の同定、面積分率の測定を行う。

[0067] β 相の面積分率を求める際は、視野を特定した後、さらにEDSによる点分析で β 相の成分範囲が $0.85 \leq [Al]/([Zn]+[Cu]+[Ag]) \leq 1.15$ に近い領域を含むよう視野として特定する。 β 相が見つかった場合は、めっき層の全体の定量分析元素マッピング像を撮影する。撮影されたマッピング像のZn, Alから画像解析ソフト「ImageJ」を用いて同一成分範囲を特定し、2値化などを実行する。得られた2値化面積より、めっき層における β 相の面積分率を測定する。

[0068] Zn-Cu化合物についても同じように、Zn、Cuや相当円直径を測定する。 $(Zn+Al)-(Cu+Ag)$ 化合物の個数の分布においては、ImageJなどの公知の画像解析ソフトに付属の機能により求めることができる。各々の視野を観察した後、めっき層の面積（ピクセル数相当）の合計が $10000 \mu m^2$ に到達するまで各サンプルで個数分布を確認する。 $(Zn+Al)-(Cu+Ag)$ 化合物の個数については、少なくとも3サンプルからは確認することが好ましい。

[0069] [溶融めっき鋼材の製造方法]

次に、本実施形態の溶融めっき鋼材の好ましい製造方法について説明する。なお、本実施形態に係る製造方法では、CuとAgはほぼ同様の挙動を示すことから、以降これらを区別せずCuで代表して説明する。つまり、以下で説明するCuに関する記載は、「Ag」と読み替えてもよく、「CuおよびAg」と読み替えてもよい。

[0070] 上述したようなめっき層を形成する方法としては、単純には、Zn-Al-Mg系めっき浴に直接Cuを添加してめっきすることが考えられる。しかし、この方法では、 $CuAl_2$ などの金属間化合物の形成や、基材である素地鉄とCuとの反応が生じることにより、 β 相に効率的にCuが含有されにくいことが懸念される。そのため、本実施形態の溶融めっき鋼材を製造するための好適な製法の一例として、めっき原板上に設けたプレめっき層からCu

をめっき層に供給する方法を例に挙げて、以下説明する。

[0071] まず、冷延鋼板もしくは熱延鋼板などのめっき原板に、あらかじめ電気めっきでZnをめっきしプレZnめっき層（以下、単にZnめっき層、Zn層とも称する）を形成する。Znめっき層の付着量は、最終的に得られるめっき層中のCu量以上が好ましい。プレめっき手段は電気めっき、置換めっきでもよく、蒸着等であってもよい。

[0072] なお、Fe上へのZnめっきは、シアン化物浴、ジンケート浴、塩化亜鉛浴、硫酸亜鉛浴など通常の亜鉛めっきを形成する条件で実行すれば特に制約はない。

[0073] その後、さらにZn層上にCuをめっきしてプレCuめっき層を形成する。本実施形態では、プレZnめっき層を形成した後、プレZnめっき層上にプレCuめっき層を形成することが効果的である。プレCuめっき層、プレZnめっき層の順に形成した場合には、プレCuめっき層中のCuが原板側に拡散してしまい、所望のめっき層が得られない場合がある。そのため、プレZnめっき層、プレCuめっき層の順に形成することが好ましい。Cuめっきは、硫酸銅、シアン化銅、ピロリン酸銅、アルカノール浴などが適用可能であり、めっき浴に特に制約はない。Agはシアン化銀があり、さらに、Cuは無電解めっきすることも可能である。

[0074] $(Zn + Al) - (Cu + Ag)$ 化合物の個数を増大させるためには、プレCuめっき層の付着量は、最終的なめっき付着量の $1/1000$ を超えることが好ましい。

[0075] ついで、めっき原板を $450 \sim 600^{\circ}\text{C}$ に加熱する。この加熱は原板の焼きなましを兼ねてもよい（以降、この加熱を事前焼鈍と称する場合がある）。この加熱によって、Znが溶解し、Cuと反応して合金化するため、Zn-Cuのめっき拡散層を形成することができる。加熱温度が 450°C 未満ではCuを効率的にめっき層に拡散させることができない場合がある。一方、加熱温度が 600°C を超える場合は、プレZnめっき層の蒸発やFeとZnの反応層が形成するため好ましくない。事前焼鈍の温度範囲は $450 \sim 60$

0℃とすることが好ましい。

- [0076] 次に、Zn-Cuめっき拡散層が形成された原板をZn-Al-Mg系めっき浴に浸漬し、その後、引き上げる。このときZn-Al-Mg系めっき浴の浴温は450～600℃とするのが好ましい。Zn-Cuめっき拡散層が形成された原板をZn-Al-Mgめっき系浴に浸漬し、引き上げた際に、浴温が高い方がZn-Cuめっき層が溶解し易く、Cuがめっき層に微細分散しやすくなる。そのため、浴温は450℃以上が好ましい。より好ましくは470℃以上、さらに好ましくは500℃以上、よりさらに好ましくは550℃以上である。一方、浴温が過度に高くなるとめっき浴中のZnが蒸発し浴バランスが崩れ易くなる。そのため、浴温は600℃以下が好ましい。より好ましくは580℃以下である。

本実施形態では、めっき原板を引き上げる際に温度制御することが好ましい。つまり、浸漬後に適切な温度制御および冷却制御を行うことで、Cuがめっき浴中に微細分散し、めっき層の凝固過程でZn-Al (β) 相中にCuが含有される。

- [0077] Zn-Al (β) 相はめっき溶融状態から、Al (α) 相が析出、成長した後に形成する相である。Al (α) 相を十分に成長させた後にそれを取り囲むようにZn-Al (β 相) が析出成長する。固体のAl (α) 相にはめっき原板から取り込まれたZn-Cu微細化合物は溶けないため、多くのZn-Cu微細化合物を残すことができる。

- [0078] 550～450℃の温度域は、 α 相のみが形成され、 β 相は形成されない温度域である。この温度域の平均冷却速度を10℃超とすると、 α 相の成長が阻害されるおそれがある。550～450℃の温度域において α 相が十分に成長されなかった場合、その後の β 相の形成が不十分となるおそれがある。また、550～450℃の温度域の平均冷却速度が大きすぎると、 β 相量を十分に確保できないことから、Zn-Cuを十分に β 相に取り込むことができず、結果、 CAZ_{max}/CAZ_{min} が増大する場合がある。そのため、550～450℃の温度範囲の平均冷却速度を10℃/秒以下とする。

[0079] 450～350℃の温度域の平均冷却速度は、特に限定されない。ただし450℃～350℃の間の平均冷却速度が低い方が、 β 相量を多くすることができる。そのため、450～350℃間の平均冷却速度は、好ましくは8℃/秒以下である。

[0080] 350℃未満の温度域における平均冷却速度は β 相の形成に影響を与えない。また、350℃未満の温度域における冷却条件は、電位や腐食電流密度などにも影響を与えないので、特に限定されない。

[0081] 次に、溶融めっき鋼材の性能評価方法について述べる。

[0082] (腐食電位)

めっき層の腐食電位などは電気化学セル、参照電極、塩橋、ポテンショスタット（定電位電界装置）などの装置を使用して一般的な装置構成にて測定することができる。

評価方法の一例として、参照電極としてAg/AgClタイプを使用し、測定溶液として1MのNaCl水溶液を用い、さらに脱気・室温一定などの条件にて実施する方法が挙げられる。なお、めっき鋼板表面を十分に洗浄した後、鋼板を測定溶液に浸漬させると、浸漬直後における腐食電位が大きく負側に触れる場合があるが、1800秒程度溶液内に浸漬すると、電位が安定する。この電位がめっき層表面の腐食電位である。

[0083] 腐食電位が-1.1Vと近づくと、めっき層の電位のバラつきが少なくなり好ましく、腐食初期における白錆発生量を最も少なくすることができる。なお、腐食初期とは、JIS Z 2371 (2015) に規定の塩水噴霧試験 (SST) 24時間後の白錆面積率の傾向である。

[0084] <判定基準>

E：腐食電位が-1.3V以下，かつ腐食試験の評価面の白錆面積率「25%以上」

D：腐食電位が-1.3～-1.25V，かつ腐食試験の評価面の白錆面積率「20～25%以上」

C：腐食電位が-1.25～-1.2V，かつ腐食試験の評価面の白錆面積率「15～

20%以上」

B：腐食電位が-1.25~-1.2V，かつ腐食試験の評価面の白錆面積率「10~15%以上」

A：腐食電位が-1.2~-1.1V，かつ腐食試験の評価面の白錆面積率「10%未満」

[0085]（腐食電流密度）

電位を正方向及び負方向に電位を変化させて分極曲線を描き、ターフェル外挿法によって腐食電位を求める。腐食電流密度は、腐食速度に依存する。これは塩水噴霧試験における腐食減量からも推測できる。すなわち、初期にはβ相のみが腐食するため、SST120時間における腐食減量を測定する。腐食減量の測定方法は、腐食試験前後の鋼板を30%クロム酸に5分浸漬することで、β相の腐食量を見積もることができる。

[0086] <判定基準>

E：腐食電流密度 $\log|i|$ (A/cm^2) を取得した際の値が-4以上，腐食減量が $25 g/m^2$ 以上である場合。

D：腐食電流密度 $\log|i|$ (A/cm^2) を取得した際の値が-4.5~-4，腐食減量が $20 g/m^2$ 以上である場合。

C：腐食電流密度 $\log|i|$ (A/cm^2) を取得した際の値が-5~-4.5，腐食減量が $15 g/m^2$ 以上である場合。

B：腐食電流密度 $\log|i|$ (A/cm^2) を取得した際の値が-5.5~-5，腐食減量が $10 g/m^2$ 以上である場合。

A：腐食電流密度 $\log|i|$ (A/cm^2) を取得した際の値が-6~-5.5，腐食減量が $5 g/m^2$ 以上である場合。

S：腐食電流密度 $\log|i|$ (A/cm^2) を取得した際の値が-6未満，腐食減量が $5 g/m^2$ 未満である場合。

[0087] めっき層の形成後は、各種化成処理や塗装処理を行ってもよい。

[0088] 本実施形態の溶融めっき鋼材には、めっき層上に皮膜を形成してもよい。皮膜は、1層または2層以上を形成することができる。めっき層直上の皮膜

の種類としては、例えば、クロメート皮膜、りん酸塩皮膜、クロメートフリー皮膜が挙げられる。これら皮膜の形成は、クロメート処理、りん酸塩処理、クロメートフリー処理などの既知の方法で行うことができる。

[0089] クロメート処理には、電解によってクロメート皮膜を形成する電解クロメート処理、素材との反応を利用して皮膜を形成させ、その後余分な処理液を洗い流す反応型クロメート処理、処理液を被塗物に塗布し水洗することなく乾燥して皮膜を形成させる塗布型クロメート処理がある。いずれの処理を採用してもよい。

[0090] 電解クロメート処理としては、クロム酸、シリカゾル、樹脂（りん酸、アクリル樹脂、ビニルエステル樹脂、酢酸ビニルアクリルエマルション、カルボキシル化スチレンブタジエンラテックス、ジイソプロパノールアミン変性エポキシ樹脂等）、及び硬質シリカを使用する電解クロメート処理を例示することができる。

[0091] りん酸塩処理としては、例えば、りん酸亜鉛処理、りん酸亜鉛カルシウム処理、りん酸マンガン処理を例示することができる。

[0092] クロメートフリー処理は、特に、環境に負荷なく好適である。クロメートフリー処理には、電解によってクロメートフリー皮膜を形成する電解型クロメートフリー処理、素材との反応を利用して皮膜を形成させ、その後、余分な処理液を洗い流す反応型クロメートフリー処理、処理液を被塗物に塗布し水洗することなく乾燥して皮膜を形成させる塗布型クロメートフリー処理がある。いずれの処理を採用してもよい。

[0093] さらに、めっき層直上の皮膜の上に、有機樹脂皮膜を1層もしくは2層以上有してもよい。有機樹脂としては、特定の種類に限定されず、例えば、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、又はこれらの樹脂の変性体等を挙げられる。ここで変性体とは、これらの樹脂の構造中に含まれる反応性官能基に、その官能基と反応し得る官能基を構造中に含む他の化合物（モノマーや架橋剤など）を反応させた樹脂のことを指す。

[0094] このような有機樹脂としては、1種又は2種以上の有機樹脂（変性していないもの）を混合して用いてもよいし、少なくとも1種の有機樹脂の存在下で、少なくとも1種のその他の有機樹脂を変性することによって得られる有機樹脂を1種又は2種以上混合して用いてもよい。また有機樹脂皮膜中には任意の着色顔料や防錆顔料を含んでもよい。水に溶解又は分散することで水系化したものも使用することができる。

実施例

[0095] 次に、本発明の実施例について説明するが、実施例での条件は、本発明の実施可能性及び効果を確認するために採用した一条件例であり、本発明は、この一条件例に限定されるものではない。本発明は、本発明の要旨を逸脱せず、本発明の目的を達成する限りにおいて、種々の条件を採用し得るものである。

[0096] まず、めっき原板として、100mm×200mm、板厚0.8mmの冷延鋼板（JIS G 3141（2017）に規定されるSPCCに相当）を用意した。この冷延鋼板に対し、まず、下記に示す亜鉛めっき浴を用いて所定量のZnを鋼板表面に付着させてZnめっき層を形成した。

[0097] 亜鉛めっき条件：塩化亜鉛：50g/L，塩化アンモニウム：200g/L，pH=5.5，浴温度：30℃，電流密度：2A/dm²。

[0098] 次に、Znめっき層を形成しためっき原板に、下記銅めっき浴、下記銀めっき浴を用いて、Cuめっき層またはAgめっき層、もしくはCuおよびAgを含むめっき層を形成した。CuおよびAgを含むめっき層を形成する場合には、銅めっき浴、銀めっき浴の順にめっき原板を浸漬した。なお、下記銅めっき浴は空気攪拌を施した。また、下記銀めっき浴のpHは、H₄P₂O₇，KOHによって調整した。

[0099] 銅めっき条件：ピロリン酸銅：80g/L，ピロリン酸カリウム：290g/L，アンモニア水：3mg/L，硝酸カリウム：10g/L，陽極：無酸素高純度銅，電流密度：3A/dm²。

[0100] 銀めっき条件：KAg(CN)₂：40g/L（Ag換算），K₄P₂O₇：

150 g/L, EDTA (4カリウム塩) : 5 g/L, 平滑材HS 11 (※セレン, メルカプト化合物) : 0.5 mL/L, pH=8~9, 電流密度: 40 A/dm², 浴温度: 40°C, 陽極: Pt/Ti 電極。

[0101] めっき原板にCuめっき層またはAgめっき層、もしくはCuおよびAgを含むめっき層を形成した後、表1A~1Cに示す事前焼鈍温度にて、めっき原板を0.5~3分加熱してめっき拡散層を形成してめっき基材を得た。めっき拡散層の組成を表1A~1Cに示す。

[0102] 得られためっき基材を溶融めっきシミュレーターにて、溶融めっきを実施した。

まず、表1A~1Cに示すめっき浴成分を有する合金を真空溶解法にて調合し、完全無酸素・窒素置換雰囲気 (O₂濃度5 ppm未満) の状態で、めっき浴を建浴した。

次に、めっき原板の一点 (評価面中央裏面) をスポット溶接でK熱電対に接着し、めっき凝固完了までの温度履歴を把握した。めっき鋼板をH₂ (25%) - N₂ 雰囲気です定温度まで加熱する。めっき浴温は550~600°Cとし、浸漬速度600 mm/秒の速度でめっき基材を浸漬させ、3秒間浴内で停止させたのち、600 mm/秒でめっき基材を引き上げた。

引き上げ直後、N₂ワイピングガスにて135~140 g/m²になるように付着量を調整し、その後、無酸素・窒素置換雰囲気です流量制御したN₂ガスを吹き付けて表1A~1Cに示す平均冷却速度で空冷した。

以上の工程により、めっき鋼板を得た。

[0103] 次に、各種めっき鋼板から、評価用サンプルを切り出した。GDS分析およびSEM観察用のサンプルは熱電対の位置の反対側において30 mm角位置を切り出した。腐食サンプルは、100×50 mmをめっき鋼板中央部より採取した。

[0104] 切り出した各種サンプルの評価として、電気化学試験、及び腐食試験SSTを実施した。なお、めっき層の組成のうち、Feの組成は表には記載しないが、いずれも0~5%の範囲内であった。

評価結果、めっき層の組成、GDS分析結果、および β 相領域における各構成について、表2A～2Cに示す。なお、各表中の下線は、本発明の範囲外であること、好ましい製造条件を外れること又は特性値が好ましくないことを示す。また、表2A～表2Cにおける(*)は、めっき層の厚み方向に沿った任意の断面における、相当円直径で $1\mu\text{m}$ 以上である $(\text{Zn} + \text{Al}) - (\text{Cu} + \text{Ag})$ 化合物の $10000\mu\text{m}^2$ あたりの個数を示している。

[0105]

[表1A]

			製造方法															
No.	区分	事前 焼鈍 温度 (°C)	平均冷却速度 (°C/秒)		めっき拡散層 (mass%)				浴温 (°C)	めっき浴成分 (mass%)								
			550- 450°C	450- 350°C	Zn	Cu	Ag	Σ		Zn	Al	Mg	Ca	Si	Cu	Ag	Cu+Ag	その他
1	比較例	600	5	5	0.8	0.27	0.270	0.54	550	85.6	10.0	4.0	0.2	0.2	0	0	0	0
2	実施例	500	10	6	0.8	0.27	0.270	0.54	550	83.6	11.0	5.0	0.2	0.2	0	0	0	0
3	実施例	500	10	6	0.8	0	0.300	0.30	550	83.6	11.0	5.0	0.2	0.2	0	0	0	0
4	実施例	550	10	8	0.8	0.27	0.000	0.27	550	82.99	12.0	5.0	0	0.01	0	0	0	Ce=0.1
5	実施例	580	10	8	0.8	0.27	0.000	0.27	550	82.99	12.0	5.0	0	0.01	0	0	0	La=0.1
6	比較例	590	12	10	0.8	0.27	0.000	0.27	550	83	12.0	5.0	0	0	0	0	0	0
7	比較例	550	12	4	0.8	0.27	0.000	0.27	550	83	12.0	5.0	0	0	0	0	0	0
8	実施例	550	3	11	0.8	0.27	0.000	0.27	550	82.99	12.0	5.0	0	0.01	0	0	0	La=0.1
9	実施例	480	10	8	1.2	0.405	0.100	0.51	550	81.7	12.0	6.0	0	0.3	0	0	0	La=0.1 Ce=0.1
10	実施例	470	9	9	2.0	0.675	0.680	1.36	550	80.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0	0	0	Bi=0.1
11	実施例	450	8	2	2.0	0.675	0.670	1.35	550	80.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0	0	0	0
12	実施例	460	1	11	2.0	0.675	0.670	1.35	550	80.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0	0	0	0
13	実施例	550	10	2	0.4	0.135	0.135	0.27	550	79.99	15.0	5.0	0	0.01	0	0	0	Sn=0.1
14	実施例	550	10	8	1.6	0.54	0.000	0.54	550	77.8	15.0	7.0	0.1	0.1	0	0	0	0
15	実施例	550	8	10	0.4	0.135	0.000	0.14	550	75.9	19.0	5.0	0	0.1	0	0	0	V=0.1
16	実施例	550	10	4	0.8	0.27	0.130	0.40	550	74.8	19.0	6.0	0	0.2	0	0	0	Y=0.1
17	実施例	500	10	4	0.8	0.27	0.000	0.27	550	74.8	19.0	6.0	0	0.2	0	0	0	Cr=0.5%
18	比較例	550	50	50	0.8	0.27	0.130	0.40	550	83	12.0	5.0	0	0	0	0	0	0
19	比較例	550	15	5	0.8	0.27	0.000	0.27	550	83	12.0	5.0	0	0	0	0	0	0
20	実施例	550	10	10	0.8	0.27	0.000	0.27	550	82.99	12.0	5.0	0	0.01	0	0	0	0

[0106]

[表1B]

			製造方法															
No.	区分	事前 焼鈍 温度 (°C)	平均冷却速度 (°C/秒)	めっき拡散層 (mass%)				浴温 (°C)	めっき浴成分 (mass%)									
				Zn	Cu	Ag	Σ		Zn	Al	Mg	Ca	Si	Cu	Ag	Cu+Ag	その他	
21	実施例	550	9	9	1.2	0.405	0.000	0.41	550	72.4	19.0	8.0	0.3	0.3	0	0	0	Mo=0.1
22	実施例	550	5	5	3.2	1.08	0.300	1.38	550	70.5	19.0	10.0	0.4	0.1	0	0	0	B=0.1
23	実施例	550	5	5	3.2	1.08	0.300	1.38	550	70.5	19.0	10.0	0.4	0.1	0	0	0	B=0.1
24	実施例	550	10	8	4.1	1.35	0.000	1.35	550	70.7	19.0	10.0	0.2	0.1	0	0	0	
25	実施例	550	10	8	4.1	1.35	0.000	1.35	550	70.7	19.0	10.0	0.2	0.1	0	0	0	Mo=0.1
26	比較例	550	12	12	4.1	1.35	0.000	1.35	550	70.7	19.0	10.0	0.2	0.1	0	0	0	
27	比較例	550	12	8	4.1	1.35	0.000	1.35	550	70.7	19.0	10.0	0.2	0.1	0	0	0	
28	実施例	550	9	9	0.1	0.0405	0.000	0.04	550	74.8	20.0	5.0	0	0.2	0	0	0	
29	実施例	550	10	10	6.1	2.025	0.000	2.03	550	73.9	20.0	6.0	0	0.1	0	0	0	Co=0.1
30	実施例	550	5	7	8.1	2.7	0.000	2.70	550	64.4	25.0	10.0	0.3	0.3	0	0	0	
31	実施例	550	7	9	12.2	4.05	0.000	4.05	550	62.2	30.0	7.0	0.6	0.2	0	0	0	
32	実施例	550	9	9	15.0	0	5.000	5.00	550	62.2	30.0	7.0	0.6	0.2	0	0	0	
33	実施例	550	2	4	14.2	4.725	0.000	4.73	550	60	30.0	9.0	0.3	0.7	0	0	0	
34	実施例	550	2	14	14.2	4.725	0.000	4.73	550	60	30.0	9.0	0.3	0.7	0	0	0	
35	実施例	550	5	13	16.2	5.4	0.000	5.40	550	57.4	30.0	12.0	0.5	0.1	0	0	0	

[0107]

[表1C]

			製造方法																
No.	区分	事前 焼鈍 温度 (°C)	平均冷却速度 (°C/秒)		めっき拡散層 (mass%)				浴温 (°C)	めっき浴成分 (mass%)									
			550- 450°C	450- 350°C	Zn	Cu	Ag	Σ		Zn	Al	Mg	Ca	Si	Cu	Ag	Cu+Ag	その他	
36	実施例	600	4	6	18.2	6.075	0.000	6.08	550	59.5	35.0	5.0	0	0.5	0	0	0		
37	比較例	550	15	25	0.8	0.27	0.000	0.27	600	60	35.0	5.0	0	0	0	0	0		
38	比較例	550	15	5	0.8	0.27	0.000	0.27	600	60	35.0	5.0	0	0	0	0	0		
39	実施例	550	10	8	0.2	0.0675	0.000	0.07	600	57.8	35.0	7.0	0.1	0.1	0	0	0		
40	実施例	550	7	1	20.3	6.75	0.000	6.75	600	54.6	35.0	9.0	0.2	1.2	0	0	0		
41	実施例	550	10	8	24.3	8.1	0.000	8.10	600	49.2	40.0	10.0	0.4	0.4	0	0	0	Y=0.01	
42	実施例	550	10	8	20.3	6.75	0.000	6.75	600	46.3	42.0	10.0	0.2	1.5	0	0	0		
43	比較例	550	6	2	28.4	9.45	0.000	9.45	600	46.3	42.0	10.0	0.2	1.5	0	0	0		
44	実施例	550	9	1	12.2	4.05	0.000	4.05	600	49.2	44.0	5.0	0	1.8	0	0	0		
45	実施例	550	6	6	4.1	1.35	0.000	1.35	600	38.5	44.0	15.0	0.5	2.0	0	0	0		
46	比較例	550	9	9	1.2	0.405	0.000	0.41	600	48	45.0	5.0	0.5	1.5	0	0	0		
47	実施例	470	9	9	2.0	0.675	0.680	1.36	550	80.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0	0	0	In=0.1	
48	実施例	470	9	9	2.0	0.675	0.680	1.36	550	80.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0	0	0	Sr=0.1	
49	実施例	470	9	9	2.0	0.675	0.680	1.36	550	80.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0	0	0	Li=0.1	
50	実施例	470	9	9	2.0	0.675	0.680	1.36	550	80.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0	0	0	Sb=0.1	
51	実施例	470	9	9	2.0	0.675	0.680	1.36	550	80.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0	0	0	Pb=0.1	
52	実施例	470	9	9	2.0	0.675	0.680	1.36	550	80.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0	0	0	P=0.1	
53	実施例	470	9	9	2.0	0.675	0.680	1.36	550	80.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0	0	0	Ti=0.1	
54	実施例	470	9	9	2.0	0.675	0.680	1.36	550	80.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0	0	0	Nb=0.1	
55	実施例	470	9	9	2.0	0.675	0.680	1.36	550	80.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0	0	0	Zr=0.1	
56	実施例	470	9	9	2.0	0.675	0.680	1.36	550	80.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0	0	0	W=0.1	

[表2A]

No.	めっき層															性能			
	付着量 (g/m ²)	化学組成 (mass%)										GDS分析			β相領域		(*)	腐食電位 +SST	腐食電流密度 +SST
		Zn	Al	Mg	Ca	Si	Cu	Ag	Cu+Ag	その他	CAZmin	CAZmax	CAZmax /CAZmin	面積率	式(4)				
1	135	85.2	10.0	4.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4		0.0004	0.0040	10.00	0	—	0	E	E	
2	135	83.2	11.0	5.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0.4		0.0023	0.0024	1.04	15	0.86	12	B	C	
3	145	83.2	11.0	5.0	0.2	0.2	0.0	0.4	0.4		0.0023	0.0025	1.09	14	0.86	4	B	D	
4	135	82.79	12.0	5.0	0	0.01	0.2	0	0.2	Ce=0.1	0.0023	0.0024	1.04	7	0.86	4	C	D	
5	135	82.79	12.0	5.0	0	0.01	0.2	0	0.2	La=0.1	0.0022	0.0024	1.09	8	0.87	0	D	D	
6	135	82.8	12.0	5.0	0	0	0.2	0	0.2		0.0023	0.0024	1.04	0	—	0	E	E	
7	135	82.8	12.0	5.0	0	0	0.2	0	0.2		0.0023	0.0024	1.04	0	—	0	E	E	
8	135	82.79	12.0	5.0	0	0.01	0.2	0	0.2	La=0.1	0.0023	0.0024	1.04	2	0.88	4	D	D	
9	135	81.3	12.0	6.0	0	0.3	0.3	0.1	0.4	La=0.1 Ce=0.1	0.0050	0.0052	1.04	11	0.88	23	B	B	
10	135	79.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0.5	0.5	1.0	Bi=0.1	0.0110	0.0120	1.09	12	0.88	31	A	S	
11	135	79.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0.5	0.5	1.0		0.0140	0.0142	1.01	13	0.88	0	C	C	
12	135	79.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0.5	0.5	1.0		0.0140	0.0142	1.01	2	0.88	33	C	S	
13	135	79.79	15.0	5.0	0	0.01	0.1	0.1	0.2	Sn=0.1	0.0011	0.0012	1.09	6	0.95	8	C	D	
14	135	77.4	15.0	7.0	0.1	0.1	0.4	0	0.4		0.0049	0.0051	1.04	14	0.95	23	B	B	
15	135	75.8	19.0	5.0	0	0.1	0.1	0	0.1	V=0.1	0.0013	0.0013	1.00	7	0.95	5	C	D	
16	135	74.5	19.0	6.0	0	0.2	0.2	0.1	0.3	Y=0.1	0.0027	0.0028	1.04	6	0.95	16	C	C	
17	135	74.6	19.0	6.0	0	0.2	0.2	0.0	0.2	Cr=0.5%	0.0025	0.0026	1.04	8	0.95	0	D	D	
18	135	82.7	12.0	5.0	0	0	0.2	0.1	0.3		0.0024	0.0035	1.46	0	—	0	E	E	
19	135	82.8	12.0	5.0	0	0	0.2	0	0.2		0.0023	0.0030	1.30	0	—	0	E	E	
20	135	82.79	12.0	5.0	0	0.01	0.2	0	0.2		0.0023	0.0023	1.00	2	0.85	4	D	D	

[表2B]

No.	めっき層															性能		
	付着量 (g/m ²)	化学組成 (mass%)								GDS分析				β相領域		(*)	腐食電位 +SST	腐食電流 密度 +SST
		Zn	Al	Mg	Ca	Si	Cu	Ag	Cu+Ag	その他	CAZmin	CAZmax	CAZmax /CAZmin	面積率	式(4)			
21	135	72.1	19.0	8.0	0.3	0.3	0.3	0	0.3	Mo=0.1	0.0041	0.0042	1.02	8	0.98	18	C	C
22	135	69.5	19.0	10.0	0.4	0.1	0.8	0.2	1.0	B=0.1	0.0123	0.0130	1.06	12	0.88	34	A	S
23	135	69.5	19.0	10.0	0.4	0.1	0.8	0.2	1.0	B=0.1	0.0123	0.0140	1.14	3	0.85	33	C	S
24	135	69.7	19.0	10.0	0.2	0.1	1.0	0	1.0		0.0140	0.0142	1.01	13	1.10	35	A	S
25	135	69.7	19.0	10.0	0.2	0.1	1.0	0	1.0	Mo=0.1	0.0141	0.0146	1.03	13	1.10	0	A	C
26	135	69.7	19.0	10.0	0.2	0.1	1.0	0	1.0		0.0134	0.0170	1.27	0	—	0	E	E
27	135	69.7	19.0	10.0	0.2	0.1	1.0	0	1.0		0.0140	0.0170	1.21	0	—	0	E	E
28	135	74.77	20.0	5.0	0	0.2	0.0	0	0.0		0.0005	0.0005	1.00	8	1.00	2	C	D
29	135	72.4	20.0	6.0	0	0.1	1.5	0	1.5	Co=0.1	0.0210	0.0220	1.05	13	0.95	35	A	S
30	135	62.4	25.0	10.0	0.3	0.3	2.0	0	2.0		0.0320	0.0330	1.03	12	0.95	33	A	S
31	135	59.2	30.0	7.0	0.6	0.2	3.0	0	3.0		0.0510	0.0520	1.02	12	0.95	31	A	S
32	135	59.2	30.0	7.0	0.6	0.2	0.0	3.0	3.0		0.0500	0.0520	1.04	13	0.95	33	A	S
33	135	56.5	30.0	9.0	0.3	0.7	3.5	0	3.5		0.0620	0.0630	1.02	11	0.90	33	A	S
34	135	56.5	30.0	9.0	0.3	0.7	3.5	0	3.5		0.0620	0.0630	1.02	4	0.90	32	C	S
35	135	53.4	30.0	12.0	0.5	0.1	4.0	0	4.0		0.0750	0.0762	1.02	13	0.90	35	A	S

[0110]

[表2C]

No.		めっき層														性能		
		付着量	化学組成 (mass%)								GDS分析			β相領域		(*)	腐食電位+SST	腐食電流密度+SST
			Zn	Al	Mg	Ca	Si	Cu	Ag	Cu+Ag	その他	CAZmin	CAZmax	CAZmax/CAZmin	面積率			
		(g/m ²)																
36	135	55	35.0	5.0	0	0.5	4.5	0	4.5		0.0810	0.0823	1.02	11	1.10	0	B	D
37	135	59.8	35.0	5.0	0	0	0.2	0	0.2		0.0024	0.0029	1.21	0	-	0	E	E
38	135	59.8	35.0	5.0	0	0	0.2	0	0.2		0.0023	0.0031	1.35	0	-	0	E	E
39	135	57.75	35.0	7.0	0.1	0.1	0.1	0	0.1		0.0080	0.0080	1.00	6	1.00	2	C	D
40	135	49.6	35.0	9.0	0.2	1.2	5.0	0	5.0		0.0990	0.0990	1.00	11	1.10	36	B	A
41	135	43.2	40.0	10.0	0.4	0.4	6.0	0	6.0	Y=0.01	0.0970	0.1000	1.03	11	1.10	34	B	A
42	135	41.3	42.0	10.0	0.2	1.5	5.0	0	5.0		0.1000	0.1000	1.00	11	1.10	40	B	A
43	135	39.3	42.0	10.0	0.2	1.5	7.0	0	7.0		0.3000	0.3900	1.30	3	1.20	0	E	E
44	135	46.2	44.0	5.0	0	1.8	3.0	0	3.0		0.0650	0.0660	1.02	11	1.10	31	A	S
45	135	37.5	44.0	15.0	0.5	2	1.0	0	1.0		0.0270	0.0270	1.00	12	1.10	31	A	S
46	135	47.7	45.0	5.0	0.5	1.5	0.3	0	0.3		0.0080	0.0090	1.13	0	1.10	0	E	E
47	135	79.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0.5	1	1.0	In=0.1	0.0110	0.0120	1.09	12	0.95	31	A	S
48	135	79.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0.5	0.5	1.0	Sr=0.1	0.0110	0.0120	1.09	12	0.95	31	A	S
49	135	79.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0.5	0.5	1.0	Li=0.1	0.0110	0.0120	1.09	12	0.95	31	A	S
50	135	79.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0.5	0.5	1.0	Sb=0.1	0.0110	0.0120	1.09	12	0.95	31	A	S
51	135	79.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0.5	0.5	1.0	Pb=0.1	0.0110	0.0120	1.09	12	0.95	31	A	S
52	135	79.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0.5	0.5	1.0	P=0.1	0.0110	0.0120	1.09	12	0.95	31	A	S
53	135	79.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0.5	0.5	1.0	Ti=0.1	0.0110	0.0120	1.09	12	0.95	31	A	S
54	135	79.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0.5	0.5	1.0	Nb=0.1	0.0110	0.0120	1.09	12	0.95	31	A	S
55	135	79.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0.5	0.5	1.0	Zr=0.1	0.0110	0.0120	1.09	12	0.95	31	A	S
56	135	79.3	12.0	7.0	0.2	0.5	0.5	0.5	1.0	W=0.1	0.0110	0.0120	1.09	12	0.95	31	A	S

産業上の利用可能性

[0111] 本発明に係る上記態様によれば、腐食初期に発生する白錆を抑制することが可能な溶融めっき鋼材を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1]

鋼材と、

前記鋼材の表面に配置されためっき層と、

を有する溶融めっき鋼材であり、

前記めっき層が、質量%で、

A l : 1 0 . 0 % 超、4 5 . 0 % 未満、

M g : 4 . 0 % 以上、1 5 . 0 % 以下、

S i : 0 . 0 1 % 以上、2 . 0 % 以下、

0 . 0 3 % 以上、5 . 0 % 以下のC uおよび0 . 0 3 % 以上、6 . 0

%以下のA gの少なくとも一方、

を含有し、更に、

S n : 0 % 以上、0 . 7 % 以下、

B i : 0 % 以上、0 . 3 % 以下、

I n : 0 % 以上、0 . 3 % 以下、

C a : 0 % 以上、0 . 6 % 以下、

Y : 0 % 以上、0 . 3 % 以下、

L a : 0 % 以上、0 . 3 % 以下、

C e : 0 % 以上、0 . 3 % 以下、

S r : 0 % 以上、0 . 3 % 以下、

L i : 0 % 以上、0 . 3 % 以下、

N i : 0 % 以上、1 . 0 % 以下、

C r : 0 % 以上、0 . 5 % 以下、

M o : 0 % 以上、0 . 3 % 以下、

S b : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、

P b : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、

B : 0 % 以上、0 . 5 % 以下、

P : 0 % 以上、0 . 5 % 以下、

T i : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、

C o : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、

V : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、

N b : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、

M n : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、

Z r : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、

W : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、

F e : 0 % 以上、5 . 0 % 以下、

残部 Z n 及び不純物を含むとともに、

C u および A g の合計含有量が 0 . 0 3 % 以上、6 . 0 % 以下を満たす化学組成を有し、

前記めっき層の表面から前記鋼材に向かって、グロー放電発光分析法によって定量分析した場合の元素分布プロファイルにおいて、前記めっき層の厚みを t とし、前記めっき層の表面に対して $1/3 t$ 位置から $2/3 t$ 位置までの間の内部領域における、Z n 濃度に対する、C u 濃度と A g 濃度の合計濃度の比を C A Z とする場合、前記 C A Z の最大値 $C A Z_{max}$ および前記 C A Z の最小値 $C A Z_{min}$ が、下記式 (1) ~ (3) を満たすことを特徴とする溶融めっき鋼材。

$$C A Z_{max} / C A Z_{min} \leq 1.20 \quad \cdots (1)$$

$$0.0005 \leq C A Z_{min} \quad \cdots (2)$$

$$C A Z_{max} \leq 0.1000 \quad \cdots (3)$$

[請求項2]

前記めっき層の厚み方向に沿った断面において、 β 相の面積率が 3 % 以上であり、

前記 β 相内における A l、Z n、C u および A l の各濃度が、下記式 (4) を満足することを特徴とする請求項 1 に記載の溶融めっき鋼材。

$$0.85 \leq [A l] / ([Z n] + [C u] + [A g]) \leq 1.15 \quad \cdots (4)$$

ここで、式 (4) 中の $[A l]$ 、 $[Z n]$ 、 $[C u]$ および $[A g]$ はそれ

ぞれ、前記 β 相内におけるエネルギー分散方X線分析による定量分析値（a t %）である。

[請求項3] 前記めっき層の厚み方向に沿った断面における $10000\mu\text{m}^2$ の範囲内において、金属間化合物粒子として、平均結晶粒径が $1\mu\text{m}$ 以上の（Z n + A l）－（C u + A g）化合物が10個以上含有されることを特徴とする請求項1または2に記載の溶融めっき鋼材。