

明 細 書

発明の名称： 溶融めっき鋼板

技術分野

[0001] 本発明は、溶融めっき鋼板に関する。

本願は、2022年2月21日に日本に出願された特願2022-024939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] めっき鋼材には、製法の違いにより、後めっき製品と、プレめっき製品とに分類される。後めっき製品は、鋼板を加工して所定の形状の鋼材とし、次いで、鋼材を溶融亜鉛めっき浴に浸漬させる方法（どぶ漬めっき法）によって製造される。一方、プレめっき製品は、鋼板を連続的に溶融めっき浴に浸漬させることで溶融めっき鋼板とし、次いで、溶融めっき鋼板を所定の形状に加工することによって製造される。JIS H 8641：2007には、後めっき製品について種類、記号、めっき品質、外観、付着量が定められている。例えば、記号HDZ35のめっきは、付着量が 350 g/m^2 以上とされており、記号HDZ55のめっきに至っては、付着量が 550 g/m^2 以上とされている。

[0003] このようなめっき鋼材は、様々な用途で用いられるが、特に腐食環境が厳しい条件として水中での用途がある。このようなめっき鋼材の使用用途として例えば、鋼製水路・集水樋などが想定される。一般社団法人 日本溶融亜鉛鍍金協会のホームページ「亜鉛めっきについて」によれば、水中における亜鉛の腐食速度は $30\sim100\text{ g/m}^2$ に達する。これが意味するところは、めっき厚さが比較的厚い記号HDZ35～55に相当する後めっき製品であっても、早いもので3～5年でめっき層の寿命を終えてしまうことになる。

[0004] 従って、水中環境での用途や水濡れが起きうる用途では、めっきの厚さが分厚いことが必要であり、こうした用途には、どぶ漬法により製造される後めっき製品が多用される。一方、プレめっき製品は、鉄鋼メーカー各社で

製造される溶融亜鉛めっき鋼板または亜鉛合金めっき鋼板を素材とするが、これらのめっき鋼板のめっき厚さは、後めっき製品のめっき厚さの1/3未満程度であることから、水中環境や水濡れが起こる環境では、耐久年数の点で極めて不利であった。

[0005] 本発明者らは、水中環境や水濡れが起こる環境において用いられるめっき鋼材として、プレめっき製品の適用を検討している。例えば、特許文献1～3に示すようなZn系めっき鋼板を開発してきた。この結果、水中・水濡れ用途で耐食性も確保できるようになっているものの、更なる改善の余地がある。水中や水に濡れる環境下での耐食性をさらに向上できれば、池・川・海岸等で使用されるめっき鋼材として、プレめっき製品をより幅広く採用されることが期待できる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2018/139619号

特許文献2：国際公開第2018/139620号

特許文献3：国際公開第2019/221193号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、水中や水濡れが起こり得る常時水濡れ環境下において高い耐食性を示すことが可能な溶融めっき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] 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] 鋼板表面に、めっき層を有する溶融めっき鋼板であって、

前記めっき層の平均化学組成が、質量%で、

Al：30.0%超、50.0%以下、

Mg：5.0%超、15.0%以下、

S n : 0%以上、0.70%以下、
B i : 0%以上、0.30%以下、
I n : 0%以上、0.30%以下、
C a : 0.03%以上、0.60%以下、
Y : 0%以上、0.30%以下、
L a : 0%以上、0.30%以下、
C e : 0%以上、0.30%以下、
S i : A l が 30.0%超 35.0%未満の場合に 0.5%超、1.0%以下、A l が 35.0%以上 50.0%以下の場合に 0.03%以上、1.0%以下、
C r : 0%以上、0.25%以下、
T i : 0%以上、0.25%以下、
N i : 0%以上、1.0%以下、
C o : 0%以上、0.25%以下、
V : 0%以上、0.25%以下、
N b : 0%以上、0.25%以下、
C u : 0%以上、0.25%以下、
M n : 0%以上、0.25%以下、
F e : 0%以上、5.0%以下、
S r : 0%以上、0.5%以下、
S b : 0%以上、0.5%以下、
P b : 0%以上、0.5%以下、
B : 0%以上、0.5%以下、
L i : 0%以上、0.5%以下、
Z r : 0%以上、0.5%以下、
M o : 0%以上、0.5%以下、
W : 0%以上、0.5%以下、
A g : 0%以上、0.5%以下、

P : 0%以上、0.5%以下、

残部がZnおよび不純物からなり、

Sn、BiおよびInの合計量ΣAが0%以上、0.70%以下であり、

Ca、Y、LaおよびCeの合計量ΣBが0.03%以上、0.60%以下であり、Cr、Ti、Ni、Co、V、Nb、CuおよびMnの合計量ΣCが0%以上、1.00%以下であり、

Sr、Sb、Pb、B、Li、Zr、Mo、W、AgおよびPの合計量ΣDが0%以上、0.5%以下であり、

下記式(1)～(3)を満たし、

Cu-Kα線を使用し、X線出力が50kV及び300mAである条件で測定した、前記めっき層表面のX線回折パターンにおいて、Zn、Al及びMgZn₂のX線回折ピークから求められるI₁を式(A-1)で定義した場合に、式(A-2)を満足し、

Al₂O₅SiのX線回折ピークから求められるI₂を式(B-1)で定義した場合に、式(B-2)を満足する、溶融めっき鋼板。

$$S_n \leq S_i \quad \cdots (1)$$

$$1.5 \leq Mg/Si \quad \cdots (2)$$

$$1.0 \leq Si/Ca \leq 5.0 \quad \cdots (3)$$

[数1]

$$I_1 = \frac{I_{\max}(36.00 \sim 36.60^\circ)}{I_{\max}(36.00 \sim 36.60^\circ) + I_{\max}(38.00 \sim 39.00^\circ) + I_{\max}(19.20 \sim 20.00^\circ)} \quad \cdots (A-1)$$

$$I_1 \leq 0.10 \quad \cdots (A-2)$$

$$I_2 = \frac{I_{\max}(15.60 \sim 16.60^\circ)}{I(15.60^\circ) + 0.58 \{ |I(15.60^\circ) - I(16.60^\circ)| \}} \quad \cdots (B-1)$$

$$1.05 \leq I_2 \quad \cdots (B-2)$$

ただし、式(1)～(3)において、S_n、S_i、Mg、Caは前記めっき層における各元素の含有量(質量%)であり、式(A-1)及び式(B-1)におけるI_{max}(k～m°)は回折角度k～m°の間におけるX線回

折強度の最大値であり、 $I_{\max}(n^\circ)$ は回折角度 n° における X 線回折強度であり、 k 、 m 、 n はそれぞれ式 (A-1) 及び式 (B-1) 中に示される回折角度である。

[2] Cu-K α 線を使用し、X 線出力が 50 kV 及び 300 mA である条件で測定した、前記めっき層表面の X 線回折パターンにおいて、 $MgZn_2$ の X 線回折ピークから求められる I_3 を式 (C-1) で定義した場合に、式 (C-2) を満足する、[1] に記載の溶融めっき鋼板。

[数2]

$$I_3 = \frac{I_{\max}(28.52 \sim 28.92^\circ)}{\{I_{\max}(19.20 \sim 20.00^\circ) + I_{\max}(20.58 \sim 20.98^\circ) + I_{\max}(22.06 \sim 22.46^\circ) + I_{\max}(28.52 \sim 28.92^\circ)\}} \quad \cdots (C-1)$$

$$I_3 \leq 0.03 \quad \cdots (C-2)$$

ただし、式 (C-1) における $I_{\max}(k \sim m^\circ)$ は回折角度 $k \sim m^\circ$ の間における X 線回折強度の最大値であり、 k 、 m はそれぞれ式 (C-1) 中に示される回折角度である。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、水中（模擬酸性雨中もしくは海水のような塩水）や水濡れが起こり得る常時水濡れ環境下において高い耐食性を示すことが可能な溶融めっき鋼板を提供できる。なお、以下の説明では、「模擬酸性雨中」を塩分濃度が比較的低い水中と言う場合があり、「海水（塩水）」を塩分濃度が比較的高い水中と言う場合がある。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]式 (B-1) を説明するための模式図。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明者らは、Al、Mg 及び Zn を含有するめっき層を備え、連続式の溶融亜鉛めっき法により製造される溶融めっき鋼板について、常時水濡れ環境下における耐食性を向上させるため鋭意検討した。

[0012] めっき層に Zn が含有されると、めっき層の組織中に Zn 相が形成される

場合がある。Zn相は水中で腐食されやすく、Zn相が消失するまで腐食が進行するので、これをめっき層の主相としてはならない。Al、Mg及びZnを含有するめっき層には、様々な金属間化合物相が確認されるが、本発明では、Zn相の相量を制限するために、その化学成分を調整し、特にAl量を増量させる。

[0013] Al量を増量させると、めっき層の組織中にAl相が多く形成される。軟水・硬水・酸性雨など塩分濃度が比較的低い水中では、Al相は耐食性に優れるので、Alを含有してもよい。Al相が耐水性に優れる理由は、Alの表面に Al_2O_3 のようなアルミナ被膜が形成するためと考えられる。ただし、Al量が低い場合は、この被膜の効果が十分でないため、水中で安定的な酸化物で表面を覆う必要がある。これには同じく酸化物として安定なSiをめっき層中に加えることが有用で、Al-Si-O系の化合物を含有することで水中での耐食性を確保できる。

[0014] 一方、塩分を含有する海水等においては、Alは腐食されやすいため、Alの含有量を制限せざるを得なくなる。Al量を高くしたままで塩水に対する耐食性を向上するためには、金属間化合物のような複雑な結晶構造を有するものの割合を高くすることが好ましく、例えば $MgZn_2$ 相を多く含有させることが好ましい。ただし、 $MgZn_2$ 相を多く含有させる場合は、三元共晶組織中に含まれるような特定の面方位の $MgZn_2$ 相を少なくして、粗大結晶粒の $MgZn_2$ 相を大きく成長させる必要がある。Zn相、Al相などとともに三元共晶中に存在する $MgZn_2$ 相の多くは腐食しやすいためである。その原因は、周囲の組織によるカップリング反応が盛んなことと、特定の $MgZn_2$ 相の方位がこの三元共晶組織中に存在すること、にあると考えられる。三元共晶組織中に含まれるような特定の面方位の $MgZn_2$ 相を制限することで、塩水中でも極めて高い耐食性を発揮させることが可能になる。

[0015] 他方で、Al、Mg及びZnを含有するめっき浴において、Alを多く含有させると、鋼板を浸漬させた際に、鋼板に含まれる鉄とめっき浴中のAlとが反応して、Fe-Al系化合物が生成し、これが界面合金層となってめ

つき層と鋼板との間に形成される。界面合金層が厚く形成すると、相対的にめっき層が薄くなり、十分な耐食性が得られなくなる。また、めっき層の密着性が低下する。従って、本発明に係る溶融めっき鋼板を製造するには、界面合金層をなるべく形成させないための工夫が必要になる。

[0016] 以下、本発明の実施形態に係るめっき鋼板について説明する。

[0017] 本発明の実施形態の溶融めっき鋼板は、鋼板表面に、めっき層を有する溶融めっき鋼板であって、めっき層の平均化学組成が、質量%で、Al : 30.0%超、50.0%以下、Mg : 5.0%超、15.0%以下、Sn : 0%以上、0.70%以下、Bi : 0%以上、0.3%以下、In : 0%以上、0.3%以下、Ca : 0.03%以上、0.60%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、Si : Alが30.0%超35.0%未満の場合に0.5%超、1.0%以下、Alが35.0%以上50.0%未満の場合に0.03%以上、1.0%以下、Cr : 0%以上、0.25%以下、Ti : 0%以上、0.25%以下、Ni : 0%以上、1.0%以下、Co : 0%以上、0.25%以下、V : 0%以上、0.25%以下、Nb : 0%以上、0.25%以下、Cu : 0%以上、0.25%以下、Mn : 0%以上、0.25%以下、Fe : 0%以上、5.0%以下、Sr : 0%以上、0.5%以下、Sb : 0%以上、0.5%以下、Pb : 0%以上、0.5%以下、B : 0%以上、0.5%以下、Li : 0%以上、0.5%以下、Zr : 0%以上、0.5%以下、Mo : 0%以上、0.5%以下、W : 0%以上、0.5%以下、Ag : 0%以上、0.5%以下、P : 0%以上、0.5%以下、残部がZnでおよび不純物からなり、Sn、BiおよびInの合計量 ΣA が0%以上、0.70%以下であり、Ca、Y、LaおよびCeの合計量 ΣB が0.03%以上、0.60%以下であり、Cr、Ti、Ni、Co、V、Nb、CuおよびMnの合計量 ΣC が0%以上、1.00%以下であり、Sr、Sb、Pb、B、Li、Zr、Mo、W、AgおよびPの合計量 ΣD が0%以上、0.5%以下であり、下記式(1)～(3)を満たし、Cu-K α 線を使用し、X線出力

が50kV及び300mAである条件で測定した、めっき層表面のX線回折パターンにおいて、Zn、Al及びMgZn₂のX線回折ピークから求められる I_1 を式(A-1)で定義した場合に、式(A-2)を満足し、Al₂O₃SiのX線回折ピークから求められる I_2 を式(B-1)で定義した場合に、式(B-2)を満足する。

[0018] [数3]

$$S_n \leq S_i \quad \cdots (1)$$

$$1.5 \leq Mg / Si \quad \cdots (2)$$

$$1 \leq Si / Ca \leq 5.0 \quad \cdots (3)$$

$$I_1 = \frac{I_{\max}(36.00 \sim 36.60^\circ)}{I_{\max}(36.00 \sim 36.60^\circ) + I_{\max}(38.00 \sim 39.00^\circ) + I_{\max}(19.20 \sim 20.00^\circ)} \quad \cdots (A-1)$$

$$I_1 \leq 0.10 \quad \cdots (A-2)$$

$$I_2 = \frac{I_{\max}(15.60 \sim 16.60^\circ)}{I(15.60^\circ) + 0.58 \{ |I(15.60^\circ) - I(16.60^\circ)| \}} \quad \cdots (B-1)$$

$$1.05 \leq I_2 \quad \cdots (B-2)$$

[0019] ただし、式(1)～(3)において、 S_n 、 S_i 、Mg、Caはめっき層における各元素の含有量(質量%)であり、式(A-1)及び式(B-1)における $I_{\max}(k \sim m^\circ)$ は回折角度 $k \sim m^\circ$ の間におけるX線回折強度の最大値であり、 $I_{\max}(n^\circ)$ は回折角度 n° におけるX線回折強度であり、 k 、 m 、 n はそれぞれ式(A-1)及び式(B-1)中に示される回折角度である。

[0020] なお、以下の説明において、化学組成の各元素の含有量の「%」表示は、「質量%」を意味する。また、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。また、「～」の前後に記載される数値に「超」または「未滿」が付されている場合の数値範囲は、これら数値を下限値または上限値として含まない範囲を意味する。

[0021] また、「耐食性」とは、めっき層自体の腐食し難い性質を示す。Zn系め

めっき層は、鋼材に対して犠牲防食作用があるため、鋼材が腐食する前にめっき層が腐食し白錆化して、白錆化しためっき層が消滅した後、鋼材が腐食し赤錆を生じるのがめっき鋼板の腐食過程である。

[0022] めっきの対象となる鋼板について説明する。

鋼板の形状は、主に板材であるがそのサイズに特に制限はなく、通常の溶融亜鉛めっき工程で製造される板材であって、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製造されるめっき鋼板がこれに当てはまる。これら板材を加工（溶接を含む）、組み合わせをすれば、様々な製品に加工でき、耐食性に優れた鋼構造部材（プレめっき製品）を製造することが可能である。

[0023] 鋼板の原板材質には、特に制限はない。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、A I 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（N i、C r等の耐食性強化元素含有鋼等）などの各種の鋼板が適用可能である。また、鋼板は、鋼板の製造方法（高炉材、電炉材）、鋼板の製造方法（熱間圧延方法、酸洗方法、冷延方法等）等の条件についても、特に制限されるものではない。

[0024] 次に、めっき層について説明する。本実施形態に係るめっき層は、Z n－A l－M g系合金層を含む。Z nにA l、M gなどの合金元素が加わると耐食性が改善するため、薄膜、例えば、通常のZ nめっき層の半分程度で同等の耐食性を有するため、本発明も同じように薄膜でZ nめっき層と同等以上の耐食性は確保されている。また、めっき層には、A l－F e合金層を含んでもよい。

[0025] Z n－A l－M g系合金層は、Z n－A l－M g系合金よりなる。Z n－A l－M g系合金とは、Z n、A l及びM gを含む三元系合金を意味する。

[0026] A l－F e合金層は、鋼材とZ n－A l－M g合金層との間にある界面合金層である。

[0027] つまり、めっき層は、Z n－A l－M g合金層の単層構造であってもよく、Z n－A l－M g合金層とA l－F e合金層とを含む積層構造であっても

よい。積層構造の場合、 $Zn-Al-Mg$ 合金層は、めっき層の表面を構成する層とすることがよい。

[0028] なお、後述するように、めっき原板として、CGLで製造した溶融亜鉛めっき鋼板、もしくは溶融亜鉛合金めっき鋼板を使用した場合は、鋼板を浸漬させた際に形成された界面合金層の痕跡が残る。一方、原板として電気亜鉛めっき鋼板などを使用した場合は、界面合金層などの痕跡がほとんど消失し、 $Al-Fe$ 合金層などがほとんど確認できない場合もある。また、めっき原板としてNiプレめっき鋼板やSn、Crなどを事前にめっき鋼板に使用した場合は、これらの金属が界面合金層に混入する場合がある。

[0029] $Al-Fe$ 合金層によって、鋼材と $Zn-Al-Mg$ 系合金層が結合される。界面合金層の厚みは、めっき鋼材の製造時のめっき浴温や、めっき浴浸漬時間、ライン速度、ワイピング圧力の制御によって如何様にも厚みを制御することが可能である。通常、ゼンジマー法を中心とした溶融めっき鋼板の製造方法では、 $Zn-Al-Mg$ 合金層がめっき層の主体となり、 $Al-Fe$ 合金層の厚みは十分に小さいことから、めっき層の耐食性に与える影響は小さく、また界面付近に形成するため、腐食初期やめっき層の外観における耐食性について与える影響はほとんどない。従って、CGLなどで一度めっきした鋼板を使用し、再度、本発明のめっき浴に浸漬した場合も界面合金層の厚みは十分小さいことが多く、界面合金層の痕跡は確認することが難しい場合が多い。

[0030] $Al-Fe$ 合金層は、鋼板表面（具体的には、鋼板と $Zn-Al-Mg$ 合金層との間）に形成されており、組織として Al_5Fe_2 相が主相の層である。 $Al-Fe$ 合金層は、地鉄（鋼板）およ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、 $Al-Fe$ 合金層が形成され易い。本発明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_5Fe_2 相が最も多く形成する。しかし、原子拡散には時間がかかり、また、地鉄に近い部分では、 Fe 濃度が高くなる部分もある。そのため、 $Al-Fe$ 合金層は、部

分的には、 $AlFe$ 相、 Al_3Fe 相、 Al_5Fe_2 相などが少量含まれる場合もある。また、めっき浴中に Zn も一定濃度含まれることから、 $Al-Fe$ 合金層には、 Zn も、もしくは界面に集積しやすい Si も少量含有される。

[0031] 本発明では、めっき層中に Si を含有する。 Si は、特に $Al-Fe$ 合金層中に取り込まれ易く、 $Al-Fe-Si$ 金属間化合物相となることがある。同定される金属間化合物相としては、 $AlFeSi$ 相があり、異性体として、 α 、 β 、 $q1$ 、 $q2-AlFeSi$ 相等が存在する。そのため、 $Al-Fe$ 合金層は、これら $AlFeSi$ 相等が検出されることがある。これら $AlFeSi$ 相等を含む $Al-Fe$ 合金層を $Al-Fe-Si$ 合金層とも称する。

[0032] また、めっき原板としてプレめっき層を備えた鋼板を使用した場合、プレめっき層を構成していた Ni 、 Sn 、 Cr などが、界面合金層に層状に残存する場合がある。特に融点が高い元素は、界面合金層に層状に残存する傾向にあり、 $Al-Fe$ 合金層に混入するか、これらの元素を含む金属間化合物として存在する場合がある。 Sn などの低融点金属は、痕跡が残りにくく、確認できない場合がある。

[0033] めっき層全体の厚みは、めっき条件に左右されるため、めっき層全体の厚みの上限及び下限については特に限定されるものではない。また例えば、めっき層全体の厚みは、通常の溶融めっき法ではめっき浴の粘性および比重が関連する。さらに鋼板（めっき原板）の引抜速度およびワイピングの強弱によって、めっき量は目付調整される。通常の溶融めっき法で形成されるめっき層の厚みの最大値は連続溶融めっきで $100\mu m$ 以下、バッチ式のめっきで $200\mu m$ 以下であることが多い。

[0034] めっき層の最表面には、めっき層の構成元素の酸化被膜が $1\mu m$ 未満程度形成していることが好ましい。通常、めっき層に含有される元素は、めっき層表面で酸素と結合することから、XPS（X線分光分析）などの表面分析で $Zn-O$ 、 $Mg-O$ 、 $Al-O$ 、 $Si-O$ 、 $Ca-O$ などの結合、または $Mg-Al-O$ 、 $Al-Si-O$ などが確認される薄膜の酸化被膜が存在し

ている。比較的酸化しやすい元素程、めっき表面に存在する傾向にある。これらの酸化物は水中で高い耐食性を確保するために有用な被膜であるが、 $1\mu\text{m}$ 未満で極薄であるため電子顕微鏡等で正確な作用を確認することは難しい。本発明では、後述するように、X線回折測定によってその存在を確認する。

[0035] 次に、めっき層の平均化学組成について説明する。めっき層全体の平均化学組成は、めっき層がZn-Al-Mg合金層の単層構造の場合は、Zn-Al-Mg合金層の平均化学組成である。また、めっき層がAl-Fe合金層及びZn-Al-Mg合金層の積層構造の場合は、Al-Fe合金層及びZn-Al-Mg合金層の合計の平均化学組成である。

[0036] 通常、連続式の溶融めっき法において、Zn-Al-Mg合金層の化学組成は、めっき層の形成反応がめっき浴内で完了することがほとんどであるため、ほぼめっき浴と同等になる。また、連続式の溶融めっき法において、Al-Fe合金層は、めっき浴浸漬直後、瞬時に形成し成長する。そして、Al-Fe合金層は、めっき浴内で形成反応が完了しており、その厚みも、Zn-Al-Mg合金層に対して十分に小さいことが多い。したがって、めっき後、加熱合金化処理等、特別な熱処理をしない限りは、めっき層全体の平均化学組成は、Zn-Al-Mg合金層の化学組成と実質的に等しく、Al-Fe合金層等の成分を無視することができる。

[0037] Al：30.0%超、50.0%以下、

Alは、めっき層の主体を構成する元素である。Zn-Al-Mg系めっきではめっき層中で主にAl相を形成する。Al含有量が30.0%以下であると、めっき層の凝固の過程でZn相、三元共晶組織（Zn相、Al相、 MgZn_2 相を含むZn/Al/Mg Zn_2 三元共晶組織）が形成する。Zn相や、三元共晶組織に含まれる MgZn_2 相は、水中での耐食性が十分でない。よって、Zn相や三元共晶組織を形成させないために、Al含有量は30.0%超とする。一方、Al含有量が50.0%を超えると、めっき浴の融点が上昇し、これにより、Al-Fe合金層の成長が活発になり、多くのF

eがめっき層に含有されてめっき層の性能が損なわれる。よって、Al含有量は50.0%以下とする。

[0038] Mg : 5.0%超、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が不足すると塩分を含む水中での耐食性が低くなる傾向にあることから、Mg含有量は5.0%超とする。一方、Mg含有量が15.0%超では、めっき層の健全性に問題があり、水中（模擬酸性雨、および海水（塩水））での耐食性の確保が困難である。よってMg含有量は15.0%以下とする。

[0039] 元素群A

Sn : 0%以上、0.70%以下

Bi : 0%以上、0.30%以下

In : 0%以上、0.30%以下

Sn、BiおよびInの合計量ΣA : 0%以上、0.70%以下

元素群A（Sn、Bi、In）の各元素は、任意に含有できる元素であるので、それぞれの含有量を0%以上とする。Snを含有させると、めっき層中に Mg_9Sn_5 が形成する傾向にある。Biは、 Mg_3Bi_2 、Inは Mg_3In なども形成する。これにより塩水中での耐食性が向上する傾向にある。これらの元素の含有は、少量であれば水中（模擬酸性雨、および海水（塩水））での耐食性への影響は小さいが、過剰に含有させると極端に模擬酸性雨・塩水中での耐食性が悪化するので、その含有量の上限を制限する必要がある。どの元素も同じような作用効果を示すので、元素群Aとしてその合計量で管理する必要がある。元素群Aの合計は0.70%以下とする必要がある。

[0040] 元素群B

Ca : 0.03%～0.60%

Y : 0%～0.30%

La : 0%～0.30%

Ce : 0%～0.30%

Ca、Y、LaおよびCe合計量ΣB : 0.03%以上、0.60%以下

水中（模擬酸性雨、および海水（塩水））での耐食性を確保するためには、めっき層と鋼板との界面付近にAl-Ca-Si系の化合物を形成させる必要がある。特にCaは、Siと結合する傾向にあり、Al-Ca-Si系の化合物は、 $1 \leq \text{Si} / \Sigma \text{B} \leq 5$ の成分範囲が満たされる際に形成されやすい。Ca含有量が高いと、Al-Ca-Si系化合物の他に、 $\text{Al}_{2.15}\text{Zn}_{1.85}\text{Ca}$ なども形成する。これらの化合物は、模擬酸性雨・塩水中に対する耐食性が高く、特にSiと結合して地鉄付近の界面合金層の周囲に形成するため、めっき密着性を確保すると共に、界面付近での地鉄の水中での防食に寄与すると推測される。なお、これらの化合物の界面付近の形成を調整するためには、本発明で開示する製法との密接なかわりがある。以上のことから、Ca含有量は0.03%～0.60%とする。

[0041] Caと同様の役割を果たす元素として、Y、La、Ceがある。これらの元素は、任意添加元素であり、含有される際には、Caと置換する傾向にある。ただし、Caが含まれない場合に、Y、La、Ceを含有させても、十分な性能が発揮されない場合がある。Y、La、Ceは、それぞれ0.30%以下の範囲で含有されることにより、互いに相互置換体を形成して、水中（模擬酸性雨、および海水（塩水））でのCaと同様の働きをする。しかし、Y、La、Ceがそれぞれ0.30%を超えると、水中（模擬酸性雨、および海水（塩水））での耐食性が極端に悪化する。よって、Y、La、Ceの含有量はそれぞれ、0.30%以下とする。

[0042] また、元素群Bの元素の合計量が過剰になっても水中（模擬酸性雨、および海水（塩水））での耐食性が悪化するので、Ca、Y、LaおよびCeの合計量 ΣB は0.03%以上、0.60%以下とする。

[0043] Si :

Alが30.0%超35.0%未満の場合に、Siが0.5%超、1.0%以下

Alが35.0%以上50.0%以下の場合に、Siが0.03%以上、1.0%以下

Siは、めっき層中で、金属間化合物を形成させるために必要な元素である。Alが35.0%以上50.0%以下のめっき浴では通常、めっき浴温が500℃を超える場合が多い。この温度域のめっき浴に鋼板を浸漬させると、過剰にAl-Fe合金化反応が進み、めっき層のFe濃度が高くなり、水中における耐食性が悪化する傾向にある。従って、Alが35.0%以上の場合は、Si含有量を0.03%以上にする必要がある。めっき層中にSiが含有されることによってAl-Ca-Si系化合物が形成し、過剰なAl-Fe反応が抑制される。なお、前述のようにAl-Ca-Si系の化合物の形成は、本発明で開示する製法と密接なかわりがある。この化合物などがめっき層と鋼板との界面付近に集積し、Fe拡散を抑制するとともに、めっき層中の組織が凝固過程に従った適切な組織を形成することができるようになる。

[0044] 一方、Alが30.0%超、35.0%未満の範囲では、Al含有量が比較的少なく、水中での耐食性が不足しやすい。この場合、Si含有量を0.5%超とすると、めっき層表面にAl-Si-O酸化物が形成して、水中の耐食性が確保できるようになる。従って、Alが30.0%超、35.0%未満の範囲では、Si含有量を0.5%超とする。なお、Al-Si-O酸化物の形成には、酸素濃度が一定濃度以上の雰囲気中でめっき層を形成する必要がある。

[0045] また、Siは、Caと極めて結合しやすい元素であり、例えばCaAlSi、 Al_2CaSi_2 、 $Ca_2Al_4Si_3$ 、 $Ca_2Al_3Si_4$ 等、様々なAl-Ca-Si化合物を形成しやすい。しかし、過剰量のSiは、めっき層の水中の耐食性を損なう。よって、Si含有量は1.0%以下とする。

[0046] 元素群C

Cr: 0%以上、0.25%以下

Ti: 0%以上、0.25%以下

Ni: 0%以上、1.0%以下

Co: 0%以上、0.25%以下

V : 0%以上、0.25%以下

Nb : 0%以上、0.25%以下

Cu : 0%以上、0.25%以下

Mn : 0%以上、0.25%以下

Cr、Ti、Ni、Co、V、Nb、CuおよびMnの合計量 ΣC : 0%以上、1.00%以下

元素群Cの元素は、めっき層における含有可能な金属元素であり、含有させてもよい。これらの金属元素は、めっき層中でAl、Znなどと置換し、めっき層の電位が貴に移動する傾向があり、この濃度範囲の含有で水中（特に模擬酸性雨中）での耐食性が改善する傾向にある。これらの元素の過剰な含有は、これらの元素からなる金属間化合物を形成するため、水中での耐食性が悪化する。従って、Cr、Ti、Co、V、Nb、Cu、Mnの含有量はそれぞれ0.25%以下とする。Niの含有量は1.0%以下とする。元素群Cの元素の合計量は0～1.00%とする。

[0047] Fe : 0%以上、5.0%以下

本実施形態の溶融めっき鋼板は、連続式の溶融めっき法により製造されるため、製造時にめっき原板からめっき層にFeが拡散する場合がある。めっき層中にFeが最大5.0%まで含有することがあるが、この元素の含有による耐食性変化は確認されていない。よって、Fe含有量は0～5.0%とする。

[0048] 元素群D

Sr : 0%以上、0.5%以下

Sb : 0%以上、0.5%以下

Pb : 0%以上、0.5%以下

B : 0%以上、0.5%以下

Li : 0%以上、0.5%以下

Zr : 0%以上、0.5%以下

Mo : 0%以上、0.5%以下

W : 0%以上、0.5%以下

Ag : 0%以上、0.5%以下

P : 0%以上、0.5%以下

Sn、Sb、Pb、Bi、Zr、Mo、W、AgおよびPの合計量ΣDが0%以上、0.5%以下

元素群Dの元素は、めっき層に含有させてもよい。これらの元素は、先に説明した元素群Cの元素と同様の効果があり、元素群Cよりも比較的含有させやすい元素である。よって、元素群Dの各元素の含有量はそれぞれ、0～0.5%とする。また、元素群Dの元素の合計量は0～0.5%とする。

[0049] 残部：Znおよび不純物

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板は、汎用性の高いZn系めっき鋼板であり、犠牲防食性を確保する目的で一定量以上のZnを含有させることで、鋼板に適切な犠牲防食性を付与することなどができる。塩分濃度が低い水中における耐食性に関しては、Alの含有量が多い方が好ましいが、海水中など塩分が比較的多く含まれる水中では、耐食性を確保するためにはMgZn₂などのZn-Mg系の金属間化合物を含有させることで耐食性を確保する必要がある。Zn-Mg系の金属間化合物の必要量を確保するため、残部はZnとする。

[0050] 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。

[0051] また、本実施形態に係るめっき層は、下記式（1）～（3）を満たす必要がある。式（1）～（3）におけるSn、Si、Mg、Caはめっき層における各元素の含有量（質量%）である。

$$S_n \leq S_i \quad \cdots (1)$$

$$1.5 \leq Mg / Si \quad \cdots (2)$$

$$1.0 \leq Si / Ca \leq 5.0 \quad \cdots (3)$$

[0052] $S_n \leq S_i$

S_i 含有量は、 S_n 含有量以上にする必要がある。 S_i 含有量が S_n 含有量未満になると、鋼板からめっき層中に過剰なFeが拡散して、目的とする金属間化合物の形成が困難になる。

[0053] $15 \leq Mg / S_i$

さらに、 S_i 含有量については、 $15 \leq Mg / S_i$ を満たす必要がある。これにより、水中（模擬酸性雨、および海水（塩水））での耐食性が向上する。 Mg 含有量に対する S_i 含有量が高くなり、 Mg / S_i が15未満になると、めっき層中に Mg_2Si が多量に形成するようになり、水中（模擬酸性雨、および海水（塩水））での耐食性を十分に発揮することができなくなる。好ましくは、 $20 \leq Mg / S_i$ を満足するとよい。 Mg / S_i が20以上になることで、塩水中の耐食性がより向上する。

[0054] $1.0 \leq Si / Ca \leq 5.0$

Si 及び Ca は、相互に結合しやすく化合物を形成しやすい。また、 Y 、 La または Ce と Si も同様に結合しやすい。 Si / Ca が1.0未満では、 $Ca-Al-Zn$ 系化合物が多く形成し、めっき層と鋼板との界面付近には $Al-Ca-Si$ 系化合物が形成しにくくなり、水中での耐食性が著しく損なわれる。また、 Si / Ca が5.0を超えると、めっき層中での Ca の含有効果が小さくなり、 Mg_2Si が多く形成し、 $Al-Ca-Si$ 系化合物が形成しなくなり、水中での耐食性が著しく損なわれる。従って、この指標を管理指標として導入する。 $1.0 \leq Si / Ca \leq 5.0$ を満たす場合は、塩水中の耐食性が向上する。より好ましくは、 $1.0 \leq Si / Ca \leq 4.0$ を満たすとよい。これにより、 Mg_2Si の量を抑制し、十分な量の $Al-X-Si$ が形成して水中での耐食性を十分担保することができる。さらに好ましくは、 $1.0 \leq Si / Ca \leq 3.0$ を満たすとよい。これにより、塩水中の耐食性が更に向上する。

[0055] 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/m^2) も同時に得ることができる。

[0056] 次に、めっき層に含有される金属間化合物について説明する。本実施形態のめっき層は、Zn-Al-Mg系合金めっきであることから、めっき層中にZn相、Al相、MgZn₂相が含有される。それぞれ各相の含有量によって耐食性は変化するが、金属間化合物の含有などめっき組織制御をすることで、水中（模擬酸性雨、および海水（塩水））環境中での耐食性を確保することができる。

[0057] Zn相

Zn相は、めっき層中に存在し、三元共晶組織（Zn/Al/MgZn₂三元共晶組織）として主に存在している。三元共晶組織に含まれないZn相もある。Zn相およびZn相を含む三元共晶組織は、水中（模擬酸性雨、および海水（塩水））では耐食性が低く、水中に浸漬させると短期間のうちに消失するため、Zn相を含有させなくする必要がある。本発明では、Zn相の含有有無を厳しく制限し、めっき層中に含まれるZnはAl相に固溶させるか、MgZn₂相として金属間化合物とする。これにより、水中（模擬酸性雨、および海水（塩水））でのめっき層の耐食性を確保することができる。

[0058] Al相

Al相は、めっき層中にAl初晶として塊状に存在する。本発明におけるめっき層には、一定量のZnが含有されるが、塊状に存在するAl相に最大で35%程度のZnが含有されるようになる。このため、塊状のAl初晶は、厳密には、Al-Zn相である。Al-Zn相は、極微細な結晶粒の集まりであり、結晶サイズで確認すると数nm～約3 μm の細かい結晶粒が集合した組織である。X線回折やTEMなどにより、微細なAl相およびZn相を含む組織として確認される場合があり、本発明ではこのような微細な組織をもAl相と称する。最大で35%程度のZnを含みうるAl相は、表面に

Al_2O_3 などの安定な酸化被膜が形成され、特に水中（模擬酸雨）での水中耐食性が高い。この酸化被膜にはAl濃度が35%超必要であると推測される。一方、塩分が含まれるような水中では、 Al_2O_3 が安定的に存在することができず、極端に耐食性が悪化する。

[0059] MgZn_2 相

MgZn_2 相は、めっき層中に存在し、 MgZn_2 相として塊状に存在するほか、Al相と共にAl- MgZn_2 共晶線上で凝固した際に形成したデンドライト状組織や、三元共晶組織（ $\text{Zn}/\text{Al}/\text{MgZn}_2$ 三元共晶組織）中にも微細な結晶粒として一定量含有される。 MgZn_2 相は、水中の耐食性が良好であり、模擬酸性雨・塩水中の両方で耐食性が高い。一方で、 MgZn_2 相の耐食性には粒径依存性があり、三元共晶組織中に含有される MgZn_2 などはカップリング反応などで腐食しやすい傾向にある。三元共晶組織中に含有される MgZn_2 は、X線回折測定において（102）面の回折ピークを示す。従って、（102）面の方位を示す MgZn_2 相を減らすことで、水中（模擬酸性雨、および海水（塩水））の耐食性が向上する傾向にある。

[0060] 上述したように、発明者らが、水中（模擬酸性雨、および海水（塩水））の耐食性の確保を目的にめっき層の改良を図った結果、特定の金属間化合物の形成により、水中の耐食性が確保できることが判明した。めっき層への特定の金属間化合物の含有を判断するためには、X線回折法を使用することが好ましい。この検出方法は、SEM観察、TEM観察などに比べてめっき層の平均情報が得られ、測定箇所（視野）選択性が少なく定量化に優れている。また測定条件を規定すれば、特定の金属間化合物が存在する場合、同じ角度（ 2θ ）で回折ピーク強度が決まった割合で得られるため、簡単にめっき層の内部構造を推測することが可能である。

[0061] X線回折像を得る条件は下記の通りとする。

[0062] X線源として、CuをターゲットとするX線回折法が、めっき層における構成相の平均的な情報を得られるため、最も都合がよい。測定条件の一例として、X線の条件を電圧50kV、電流300mAとする。X線回折装置と

しては特に制限はないが、例えば、株式会社リガク製の試料水平型強力X線回折装置RINT-TTR IIIを用いることができる。

[0063] 以下、X線回折測定において測定対象となる物質について説明する。測定対象となる物質は、Zn、Al、MgZn₂、Al₂O₅Siである。

[0064] Zn

Znは、データベース番号(ICDD-JCPDS粉末回折データベース) 00-004-0831で示される物質である。本実施形態のめっき組成範囲で、Znを検出するのに都合の良い角度は、1つの角度がある。すなわち、回折角度2θで、36.30°((002)面)である。

[0065] Al

本実施形態のめっき組成範囲で、Alを検出するのに都合の良い角度は、1つの角度がある。すなわち、回折角度2θで、38.47°((111)面)である。

[0066] MgZn₂

本実施形態のめっき組成範囲で、この金属間化合物に検出するのに都合の良い角度は、1つの角度がある。すなわち、回折角度2θで、19.67°((100)面)である。

[0067] Al₂O₅Si

Al₂O₅Siは、データベース番号(ICDD-JCPDS粉末回折データベース) 01-075-4827で示される物質である。本実施形態のめっき層の組成範囲で、この金属間化合物に検出するのに都合の良い回折角度は、2θで16.18°(110面)である。

[0068] 上述した回折角度における回折ピークは、めっき層の主要の結晶構造の回折ピークが重ならないことから、定量化と含有量の見極めに都合が良い。すなわちこれらの回折角度において回折強度が一定量を超える回折ピークが得られれば、目的とする物質が確実に含有されているといえる。

[0069] めっき層表面に対するCuターゲットを用いたX線回折(X線出力50kV、300mA)によって得られる、めっき層表面のX線回折パターンにお

いて、Zn、Al及びMgZn₂のX線回折ピークから求められる I_1 を式（A-1）で定義する。この場合に、水中（模擬酸性雨、および海水（塩水））における溶融めっき鋼板の耐食性を確保するためには、式（A-2）を満足する必要がある。

[0070] [数4]

$$I_1 = \frac{\text{Imax}(36.00 \sim 36.60^\circ)}{\text{Imax}(36.00 \sim 36.60^\circ) + \text{Imax}(38.00 \sim 39.00^\circ) + \text{Imax}(19.20 \sim 20.00^\circ)} \cdots (A-1)$$

$$I_1 \leq 0.10 \cdots (A-2)$$

[0071] 式（A-1）における $\text{Imax}(k \sim m^\circ)$ は回折角度 $k \sim m^\circ$ の間におけるX線回折強度の最大値であり、 k 、 m はそれぞれ式（A-1）中に示される回折角度である。

[0072] すなわち、式（A-1）における $\text{Imax}(36.00 \sim 36.60^\circ)$ は回折角度 $36.00 \sim 36.60^\circ$ の間におけるX線回折強度の最大値であり、Znの（002）面の回折強度に対応する。

$\text{Imax}(38.00 \sim 39.00^\circ)$ は回折角度 $38.00 \sim 39.00^\circ$ の間におけるX線回折強度の最大値であり、Alの（111）面の回折強度に対応する。

$\text{Imax}(19.20 \sim 20.00^\circ)$ は回折角度 $19.20 \sim 20.00^\circ$ の間におけるX線回折強度の最大値であり、MgZn₂の（100）面の回折強度に対応する。

[0073] よって、式（A-1）で定義される I_1 は、Zn、Al及びMgZn₂の回折強度の合計に対する、Znの回折強度の比率を表すものであって、 I_1 が小さいほどめっき層中のZn相が少ないことを意味する。本実施形態では、 I_1 を0.10以下とする。これにより、水中での耐食性を確保することが可能である。すなわち、めっき層において、Zn相の比率が低いことが水中の耐食性の向上につながり、めっき層を水中で維持することが可能となる。 I_1 の下限は特に限定する必要はないが、0以上であってもよい。

[0074] 次に、Alが30.0%超、35.0%未満である場合は、めっき層中の

A l 濃度が比較的低く、水中（特に模擬酸性雨）における耐食性を維持する A l₂O₃などのバリア性の高い被膜が欠乏する。一方、A l が30.0%超、35.0%未満の場合は、S i を0.5%超、1.0%以下を含有させるが、A l 及びS i の組成範囲においては、水中で高い耐食性を発揮する A l₂O₅S i をめっき層の酸化皮膜として得ることができる。なお、A l 量が35.0%以上でもこの酸化被膜は形成し、模擬酸性雨中の耐食性が向上する傾向にある。従って、A l₂O₅S i のX線回折ピークから求められる I₂ を式（B-1）で定義した場合に、式（B-2）を満足する必要がある。

[0075] [数5]

$$I_2 = \frac{\text{Imax}(15.60 \sim 16.60^\circ)}{I(15.60^\circ) + 0.58 \{ |I(15.60^\circ) - I(16.60^\circ)| \}} \quad \cdots (B-1)$$

$$1.05 \leq I_2 \quad \cdots (B-2)$$

[0076] ただし、式（B-1）における I max（k～m°）は回折角度 k～m° の間におけるX線回折強度の最大値であり、I max（n°）は回折角度 n° におけるX線回折強度であり、k、m、nはそれぞれ式（A-1）及び式（B-1）中に示される回折角度である。

[0077] 式（B-1）における I max（15.60°～16.60°）は、回折角度15.60°～16.60°の間におけるX線回折強度の最大値であり、A l₂O₅S i の（110）面の回折強度に対応する。I（15.60°）、I（16.60°）はそれぞれ、回折角度15.60°、16.60°におけるX線回折強度であって、A l₂O₅S i の（110）面の回折ピークのバックグラウンド強度に対応する。

[0078] 式（B-1）の分子（I max（15.60～16.60°））は、A l₂O₅S i の2θ=16.18°（（110）面）の回折ピークに相当する強度であって、バックグラウンド強度を含む回折ピークの最大回折強度である。X線回折の測定誤差により、（110）面の回折角度が16.18°から外れる場合があるため、15.60～16.60°の間の最大値を取得することになっている。

- [0079] 式 (B-1) の分母は、回折角度 16.18° におけるバックグラウンド強度を、 15.60° および 16.60° における回折強度から計算によって求めたものである。すなわち、図1に示すように、 15.60° における回折線と 16.60° における回折線とを結ぶ直線を引く。この直線が回折ピークのベースラインになる。次に、 $I(15.60^\circ) - I(16.60^\circ)$ を求める。また、回折角度 15.60° と 16.60° との差分 (1.00°) に対する、回折角度 15.60° と 16.18° との差分 (0.58°) の比 ($0.58 / 1.00 = 0.58$) を求める。そして、回折角度 16.18° におけるバックグラウンド強度を、上記式 (B-1) の分母に記載した数式により計算する。
- [0080] 以上のようにして式 (B-1) を設定することで、測定条件の違いによって、測定誤差やバックグラウンドの変動が生じたとしても、 Al_2O_5Si の $2\theta = 16.18^\circ$ (110) の回折ピークの強度を精度よく測定可能になる。
- [0081] 式 (B-2) に示したように、 I_2 が 1.05 以上であることにより、水中 (特に模擬酸性雨) での耐食性を確保することができる。 I_2 も大きい数値の方が好ましいが、 Al : 30.0% 超 ~ 35.0% 未満における明瞭な効果は確認できない。
- [0082] Al 濃度が 35.0% 以上のとき、塩水中の耐食性が $I_2 = 1.05 \sim 2.0$ の範囲で向上する傾向にある。また I_2 は、 $I_2 = 3 \sim 2.0$ であることがより好ましい。 Si 濃度が高い方が大きい数値になる傾向にある。 I_2 の下限は特に限定する必要はないが、 0 以上であってもよく、 0 超であってもよい。
- [0083] 式 (A-2) および (B-2) を満足するには、めっき層の化学組成が本発明範囲を満たすとともに、製造方法において適切なめっき製造方法や熱処理、雰囲気制御が行われる必要がある。
- [0084] 次に、本実施形態のめっき層の組成範囲においては、 $MgZn_2$ 相が晶出する。 $MgZn_2$ 相は、本来、水中での耐食性が高いが、周囲が微細な Al 相や Zn 相に囲まれると、これらの相間でのカップリング反応により腐食が促進

される。また、 $MgZn_2$ 相は、 Zn 相よりも腐食の電位が低い。このため、 Al 相や Zn 相に囲まれる $MgZn_2$ 相は、水中において早期に溶出する。このような $MgZn_2$ 相としては、めっき層中の三元共晶組織に含まれる $MgZn_2$ 相が挙げられる。従って、本実施形態では、三元共晶組織に含まれる $MgZn_2$ 相を少なくすることが好ましく、ひいては、三元共晶組織を少なくすることが好ましい。

[0085] この三元共晶組織に含まれる $MgZn_2$ 相をX線回折によって検出するのに都合のよい回折角度としては、1つの角度がある。三元共晶組織に含まれる $MgZn_2$ 相は、ほとんど(102)面の回折強度が強い。すなわち、回折角度 2θ で、 28.73° (102)面における回折強度に現れる回折ピークは、めっき層の主要な結晶構造と回折ピークが重ならないことから、定量化と含有量の見極めに都合がよい。すなわちこれらの回折角度で回折強度が一定量を超える回折ピークが得られれば、目的とする相が確実に含有されていることがいえる。

[0086] (102)面以外の結晶方位を示す $MgZn_2$ 相は、 Al 相を包晶反応で覆うような粗大な $MgZn_2$ 相であるか、三元共晶反応以外で析出した粗大な $MgZn_2$ 相であり、水中での耐食性は高い。これら、水中での耐食性に優れる $MgZn_2$ 相は、上述した回折角度 2θ で、 19.67° ((100)面)以外に、 20.78° ((002)面)、 22.26° ((101)面)の回折強度を示す。これらの回折角度に現れる回折ピークは、めっき層の主要な結晶構造と回折ピークが重ならないことから、定量化と含有量の見極めに都合がよい。

[0087] めっき層中に含まれる $MgZn_2$ 相の大部分は、上記の4つの回折ピークのいずれかを示すことが多い。そこで、本実施形態の溶融めっき鋼板では、 $Cu-K\alpha$ 線を使用し、X線出力が50kV及び300mAである条件で測定した、めっき層表面のX線回折パターンにおいて、 $MgZn_2$ のX線回折ピークから求められる I_3 を式(C-1)で定義した場合に、式(C-2)を満足することが好ましい。

[0088] [数6]

$$I_3 = \frac{\text{Imax}(28.52 \sim 28.92^\circ)}{\{\text{Imax}(19.20 \sim 20.00^\circ) + \text{Imax}(20.58 \sim 20.98^\circ) + \text{Imax}(22.06 \sim 22.46^\circ) + \text{Imax}(28.52 \sim 28.92^\circ)\}} \cdots (C-1)$$

$$I_3 \leq 0.03 \cdots (C-2)$$

[0089] ただし、式 (C-1) における $\text{Imax}(k \sim m^\circ)$ は回折角度 $k \sim m^\circ$ の間におけるX線回折強度の最大値であり、 k 、 m はそれぞれ式 (C-1) 中に示される回折角度である。

[0090] すなわち、式 (C-1) における $\text{Imax}(28.52 \sim 28.92^\circ)$ は回折角度 $28.52 \sim 28.92^\circ$ の間におけるX線回折強度の最大値であり、 MgZn_2 の(102)面の回折強度に対応する。この MgZn_2 は、三元共晶組織に含まれる MgZn_2 相に相当する。

$\text{Imax}(19.20 \sim 20.00^\circ)$ は回折角度 $19.20 \sim 20.00^\circ$ の間におけるX線回折強度の最大値であり、 MgZn_2 の(100)面の回折強度に対応する。

$\text{Imax}(20.58 \sim 20.98^\circ)$ は回折角度 $20.58 \sim 20.98^\circ$ の間におけるX線回折強度の最大値であり、 MgZn_2 の(002)面の回折強度に対応する。

$\text{Imax}(22.06 \sim 22.45^\circ)$ は回折角度 $22.06 \sim 22.45^\circ$ の間におけるX線回折強度の最大値であり、 MgZn_2 の(101)面の回折強度に対応する。

[0091] よって、式 (C-1) で定義される I_3 は、めっき層中に含まれる MgZn_2 の回折強度の合計に対する、三元共晶組織に含まれる MgZn_2 相の回折強度の比率を表すものであって、 I_3 が小さいほど、三元共晶組織に含まれる MgZn_2 相が、ひいては三元共晶組織が少ないことを意味する。本実施形態では、 I_3 を0.03以下とする。これにより、三元共晶組織として存在する MgZn_2 相がほとんどなくなり、模擬酸性雨・塩水中の耐食性がより向上する。 I_3 の下限は特に限定する必要はないが、0以上であってもよい。 I_3 を制御するには、2段めっき法においてめっき浴への浸漬時間を制御するとよい。

。

[0092] 本実施形態のめっき鋼板は、鋼板と、鋼板の表面に形成されためっき層とを備える。通常、Zn-AI-Mg系めっきは、金属の堆積と凝固反応によって形成させる。めっき層を形成するのに最も容易な手段は、溶融めっき方法により、鋼板表面にめっき層を形成させることであり、ゼンジマー法、フラックス法、2段めっき法などによって形成することが可能である。

[0093] 本実施形態では、界面合金層の形態を適切に制御するために、2段めっき法に相当する製法が好ましい。2段めっき法が好ましく採用される理由は以下の通りである。Al30.0%超のめっき浴は、めっき浴を溶解して溶融めっきをするために、通常520℃以上の浴温が要求される。このようなめっき浴を用いてゼンジマー法などを採用すると、還元されたFe表面とめっき浴とが急速に反応して、Al-Fe合金層が分厚く成長する傾向にある。本実施形態の溶融めっき鋼板は、プレめっき製品の素材として用いられる場合があるが、このような厚い界面合金層は、溶融めっき鋼板の加工時にめっき層の剥離や、腐食時にFe錆の早期発生など様々な弊害がもたらされる。従って、本実施形態の製造方法では、2段めっき法に相当する製法を採用し、めっき原板として、Fe表面とめっき浴の反応を抑えることが可能なめっき原板を使用する必要がある。めっき原板において、本発明の製品として製造するめっき層の性能を確保するために必要なめっき厚みは少なくとも10μm以上は必要で、より好ましくは20μm以上のめっき厚みが好ましい。またその際に、界面合金層は、めっき層全体の10%未満にすることが必要で、より好ましくは1μm未満にすることが良い。また、めっき層の厚みは、タレ模様などのめっき外観不良の観点から、80μm以下であることがより好ましい。

[0094] なお、ゼンジマー法を採用せざる得ない場合は、35.0%超のAlを含有するめっき浴を使用する場合に許容される。ただし、めっき原板として、Feに溶解しにくく、かつめっき浴とFeとの反応を抑制するようなバリア被膜効果を有するめっき鋼板が必要であり、Ni、もしくはCrプレめっき

層を片面当たり 0.7 g/m^2 以上付着させた鋼板を原板として使用する必要がある。Ni、CrはFe拡散のバリア効果を果たす。ただしこの場合であっても、本実施形態のめっき層に含まれるべきAl-Ca-Si合金層の形成が抑制される傾向にあり、辛うじて、めっき層凝固がFe拡散の影響を最小限に抑制され、適切なめっき凝固が起こる。さらには、水中の耐食性を確保するため、Al-Si-O酸化物が必要であるが、模擬酸性雨での耐食性は確保できるものの、塩水中では耐食性が劣位になる傾向にある。この現象は、たとえめっき層の厚みが好ましい範囲に製造できても、界面合金層の厚みが10%付近か、それ以上の厚みとなるため、所定の性能が発揮できないことに起因すると考えられる。

[0095] 以下、本実施形態の好ましい溶融めっき鋼板の製造方法について説明する。

本実施形態の溶融めっき鋼板の製造方法は、めっき原板を、連続的に溶融めっき浴に浸漬させてから引き上げる、連続式の溶融めっき法によって製造する。ただし、上述のように、本実施形態の製造方法にて使用する溶融めっき浴はAl含有量が高いため、浴温が比較的高くなっており、めっき原板として鋼板をそのまま浸漬させると、めっき浴と地鉄との反応が活発になる。これにより、めっき層に多量のFeが拡散して、Fe-Al合金からなる界面合金層が厚く形成されてしまい、めっき層の密着性が大幅に低下する。よって本実施形態では、めっき原板として、所定量以上のめっき層が形成された亜鉛めっき鋼板またはプレめっき鋼板を用いる。これにより、めっき浴と地鉄との反応が抑制され、界面合金層を薄くすることができるようになる。

[0096] めっき原板として用いる亜鉛めっき鋼板は、片面当たりのめっき付着量が少なくとも 40 g/m^2 以上、好ましくは 100 g/m^2 以上がよい。これはすなわち、めっき層の厚みに換算して、約 $10 \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは、約 $21 \mu\text{m}$ 以上のめっきの厚みを意図するところである。めっき原板のめっき層の製法に制約はなく、溶融めっき法、電気めっき法のいずれの方法でもよい。めっき原板の界面合金層が $1 \mu\text{m}$ 未満であり、めっき層の主体がZn

であることが必要であるが、例えば、めっき層が1%以下のAlを含んでもよい。界面合金層が当初から形成されためっき鋼板を原版に使用すると反応が変化するため、好ましくない。すなわち、めっき原板を製造した時点で形成した界面合金層は、2段めっき後もそのまま界面合金層として残存するため、この合金層は厳しく制限し、1 μm 未満とすることが好ましく、めっき層全体の厚みの10%未満とすることは必須である。

[0097] また、亜鉛めっき鋼板として、めっき層にAl、Mgなど本発明のめっき層に含まれる元素からなるZn-Al-Mg系めっき鋼板を原版にしてもよい。このようなZn-Al-Mg系めっき鋼板であっても、界面合金層の厚みは1 μm 未満である必要がある。なお、一般的に連続溶融めっきラインで製造される溶融亜鉛・亜鉛系合金めっき鋼板においては、界面合金層の厚みが1 μm を超えることは、浸漬時間の関係からほとんどない。そのため、めっき原板として、溶融亜鉛めっき鋼板・亜鉛系合金めっき鋼板を用いることがより好ましい。

[0098] 亜鉛めっき鋼板を溶融めっき浴に浸漬すると、これらの鋼板に備えられていためっき層が溶融めっき浴の金属元素と容易に置き換わり、めっき浴と地鉄との反応を抑制したまま、めっき浴の成分からなるめっき層が形成されるようになる。亜鉛めっき鋼板とは、鋼板の上に亜鉛を主体としためっき層を有するものであり、溶融めっき鋼板の場合はめっき層と鋼板の間に界面合金層を有する。

[0099] また、めっき原板に用いるプレめっき鋼板は、例えば、めっき厚さ30 μm 以下の、Zn、Ni、Cr、Snまたはこれらの元素を組み合わせた合金系等のめっき層が事前にプレめっきされたプレめっき鋼板が挙げられる。プレめっき鋼板を溶融めっき浴に浸漬すると、プレめっき層が溶融めっき浴の金属元素と容易に置き換わり、めっき浴と地鉄との反応を抑制したまま、めっき浴の成分からなるめっき層が形成される。Sn、Ni、Crなどのプレめっき層の構成元素は、めっき浴中のAlやSiと反応してFeの拡散を抑制するバリア層として働く。さらに、めっき浴含有成分による不めっき（め

つき金属が酸化被膜などによってはじいてしまう箇所）を解消させることもできる。

[0100] また、低温めっき層であるS nめっき鋼板や、電気Z n－N iめっき鋼板をめっき原板として用いても問題ない。

[0101] 本実施形態の製造方法では、上記のめっき原板を、熔融めっき浴に浸漬してから引き上げる。めっき層の成分は、建浴するめっき浴の成分によってこれを制御することが可能である。めっき浴の建浴は、純金属を所定量混合することで、例えば不活性雰囲気下の溶解法によって、めっき浴成分の合金を作製する。

[0102] 所定濃度に維持されためっき浴に、めっき原板を浸漬することにより、めっき浴とほぼ同等成分のめっき層が形成する。原板に用いるめっき付着量に応じて浸漬時間を変更してもよい。浸漬時間（秒）は、片面当たりのめっき付着量（ g/m^2 ）の値をMとしたとき、 $M/30$ （秒）以上、 $M/10$ （秒）以下の範囲とすることが好ましい。

[0103] 更に、上記式（C－2）を満たすようにするためには、浸漬時間（秒）を、 $M/15$ （秒）以上、 $M/10$ （秒）以下の範囲とすることが好ましい。

[0104] また、浸漬する際のめっき原板の温度は、めっき浴温に合わせこむために温度上昇させる必要はなく常温（例えば50℃以下）でよいが、Z n系めっきの場合は最大で600℃程度（表面のめっき層が溶けない温度）まで上げて問題はない。

[0105] めっき原板に形成されていた各種のめっき層は、めっき浴に浸漬した直後に、500℃以上のめっき浴に晒されて瞬時に溶解する。一方、めっき鋼板の地鉄は十分に温度が上がらないことから、Feとめっき浴の反応は抑制される傾向にあり、めっき層へのFeの拡散と、Fe起因の金属間化合物の形成は大幅に抑制されることになる。短時間の浸漬によって、Feが拡散する前に、めっき原板のめっき層から熔融めっき層への置換が起こり、そのまま引き上げられる。

[0106] めっき浴からの引き上げ直後のめっき層に、Al－Si－Oの酸化物を形

成する場合は、雰囲気を大気環境下（2000ppmの酸素濃度以上）とする必要がある。また、引き上げ直後に、ワイピングによってめっき厚みを制御することができる。また、一連のめっき凝固反応において、鋼板温度が500℃を超えないように制御することが好ましい。この温度を超えると急激にFeがめっき浴に拡散してしまうためである。

[0107] 一連の製法は、大気環境下で製造することができる。めっき浴のAl量が35.0%超の場合、窒素雰囲気などの不活性雰囲気でも製造することも可能であるが、この場合はAl-Si-O酸化被膜は形成されない。

[0108] めっき層の冷却については特に制限はなく、N₂ガス、もしくはミストなどの吹き付けによって冷却して凝固すればよい。

[0109] めっき後は、各種化成処理、塗装処理を行ってもよい。めっき表面の凹凸状の模様を利用し、さらにCr、Ni、Auなどのめっき層を付与し、更に塗装して意匠を付与することも可能である。また、さらなる防食性を高めるため、溶接部、加工部などにおいては、補修用タッチアップペイント、溶射処理などを実施してもよい。

[0110] 本実施形態の溶融めっき鋼板には、めっき層上に皮膜を形成してもよい。1層または2層以上の皮膜を形成することができる。めっき層直上の皮膜の種類としては、例えば、クロメート皮膜、りん酸塩皮膜、クロメートフリー皮膜が挙げられる。これら皮膜を形成する、クロメート処理、りん酸塩処理、クロメートフリー処理は既知の方法で行うことができる。

[0111] 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。

[0112] 電解クロメート処理としては、クロム酸、シリカゾル、樹脂（りん酸、アクリル樹脂、ビニルエステル樹脂、酢酸ビニルアクリルエマルション、カルボキシル化スチレンブタジエンラテックス、ジイソプロパノールアミン変性

エポキシ樹脂等)、および硬質シリカを使用する電解クロメート処理を例示することができる。

[0113] リン酸塩処理としては、例えば、リン酸亜鉛処理、リン酸亜鉛カルシウム処理、リン酸マンガン処理を例示することができる。

[0114] 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。

[0115] 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。

[0116] 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。これら有機樹脂は、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。

[0117] なお、本実施形態において、酸性雨水中の耐食性、塩水中の耐食性は、以下のようにして測定し、評価する。酸性雨水中の耐食性および塩水中の耐食性の評価がともに「E」の場合を不合格とし、それ以外を合格とする。

[0118] (酸性雨水中の耐食性)

酸性雨水中の耐食性は、模擬酸性雨耐食性試験により評価する。この試験

は、大気中の酸性雨が流れ込む状況を想定した試験である。模擬酸性雨として、イオン交換水に NaCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 を加え、 NaOH にて pH を調整することにより、 Cl^- : 10 ppm, NO_3^- : 20 ppm, SO_4^{2-} : 40 ppm, pH 5.0 $\pm$ 0.2 に調整された試験水を用意する。60 L の試験水を、一辺 50 cm の立方体形状の容器に入れる。ステンレス製軸 (ϕ 25 mm) の先端に、ジグおよびボルトによってめっき鋼板試験片を取り付ける。試験片は、直径 130 mm の円板とする。円板の中心に穴を設け、この穴にステンレス製軸の先端を嵌め込ませて固定する。試験片を試験水中に浸漬させ、試験片の外周速度が 2.2 m/s となるように試験片を高速で回転させる。試験片とジグが触れる部分はテープシール等で絶縁処理をする。pH の監視は常時行い、pH 5.0 $\pm$ 0.2 の範囲から外れた場合は、希塩酸もしくは NaOH 水溶液で pH 5.0 に戻す。水温は 23 ~ 25 $^{\circ}\text{C}$ の範囲に保つ。250 時間おきに試験液は交換する。1000 時間経過後、試験片を取り出し、30%クロム酸 (VI) 水溶液に 15 分間浸漬して、浸漬前後の重量差を測定し、腐食減量 (g/m^2) を求める。試験片については端面は開放状態とし、中央の穴部分は評価外とする。評価基準は下記の通りとする。

[0119] 腐食減量が $5 \text{ g}/\text{m}^2$ 未満 : 模擬酸性雨中の耐食性「A」

腐食減量が $5 \sim 10 \text{ g}/\text{m}^2$ 未満 : 模擬酸性雨中の耐食性「B」

腐食減量が $10 \sim 20 \text{ g}/\text{m}^2$ 未満 : 模擬酸性雨中の耐食性「C」

腐食減量が $20 \sim 30 \text{ g}/\text{m}^2$ 未満 : 模擬酸性雨中の耐食性「D」

腐食減量が $30 \text{ g}/\text{m}^2$ 以上 : 模擬酸性雨中の耐食性「E」

[0120] (塩水中の耐食性)

塩水中の耐食性は、塩水水溶液における耐食性試験により評価する。この試験は、試験水を 5% NaCl 水溶液とすること以外は、模擬酸性雨耐食性試験と同様にして行う。1000 時間経過後、30%クロム酸 (VI) 水溶液に 15 分間浸漬し、浸漬前後の腐食減量を求める。評価基準は下記の通りとする。

[0121] 腐食減量が 15 g/m^2 未満：塩水中の耐食性「S」

腐食減量が $15 \sim 20 \text{ g/m}^2$ 未満：塩水中の耐食性「A」

腐食減量が $20 \sim 30 \text{ g/m}^2$ 未満：塩水中の耐食性「B」

腐食減量が $30 \sim 40 \text{ g/m}^2$ 未満：塩水中の耐食性「C」

腐食減量が $40 \sim 50 \text{ g/m}^2$ 未満：塩水中の耐食性「D」

腐食減量が 50 g/m^2 以上：塩水中の耐食性「E」

実施例

[0122] 表 2 A～表 5 C に示すめっき鋼板を製造し、性能評価した。

各種、めっき浴の調合には純金属を調合して建浴した。めっき合金の成分は建浴後、Fe 粉を足して、試験中における Fe 濃度の上昇がないようにした。

[0123] 製造条件は、下記表 1 の通りとした。原板のめっきの片面付着量の単位は g/m^2 である。めっき浴前の鋼板の加熱温度は常温～ 800°C とした。常温は 50°C 以下であった。浸漬時間は $2 \sim 15$ 秒とした。

[0124]

[表1]

製法	原板	片面 付着量	製法	めっき浴前	浸漬 時間	めっき浴後
				加熱温度		雰囲気
A	冷延鋼板	—	Sendimir	800	3	大気
A1	100%Ni プレめっき	(1.0g/m ²)	Sendimir	600	3	大気
A2	100%Cr プレめっき	(1.0g/m ²)	Sendimir	600	3	大気
B	冷延鋼板	—	Sendimir	800	3	2000ppm未満
B1	100%Ni プレめっき	(1.0g/m ²)	Sendimir	600	3	2000ppm未満
B2	100%Cr プレめっき	(1.0g/m ²)	Sendimir	600	3	2000ppm未満
C	熔融Zn(99.8%)−0.2%Al	150	2段めっき	常温	15	大気
D	熔融Zn(99.8%)−0.2%Al	150	2段めっき	常温	15	2000ppm未満
E	熔融Zn(99.8%)−0.2%Al	40	2段めっき	常温	3	大気
F	熔融Zn−6%Al−3%Mg	175	2段めっき	常温	6	大気
G	熔融Zn−6%Al−3%Mg	175	2段めっき	常温	6	2000ppm未満
H	熔融Zn−6%Al−3%Mg	40	2段めっき	常温	2	大気
I	電気亜鉛めっき	100	2段めっき	常温	10	大気
J	電気亜鉛めっき	40	2段めっき	常温	2	大気
K	電気Zn−15%Niめっき	100	2段めっき	常温	10	大気
L	電気Sn	100	2段めっき	常温	10	大気

[0125] 製法A、A1、A2：めっき原板は、冷延鋼板、Niプレめっき鋼板又はCrプレめっき鋼板とした。プレめっき鋼板の界面合金層の厚みは1μm未満であった。製造方法として、CGLゼンジマー法を使用した。すなわち、めっき浴への浸漬前に、めっき原板をH₂5%の窒素雰囲気（酸素濃度20ppm以下、露点−40℃）で所定加熱温度で60秒加熱して、表面還元した。その後、めっき浴温まで鋼板をN₂ガスで冷却し、めっき浴に浸漬した。引き上げ後、ワイピングで片面当たりの厚みが20μmになるように調整し、大気中で平均冷却速度10℃/秒で冷却した。なお、めっき付着量は、製法B〜Lについても片面当たり厚さ20μmとした。

[0126] 製法B、B1、B2：これらの製法は、めっき浴への浸漬までは上記製法A

・ A 1 ・ A 2 と同じであった。めっき浴から引き上げ後は、シーリングボックスで鋼板を覆い、酸素濃度を 2 0 0 0 p p m 未満の窒素雰囲気中で冷却した。

[0127] 製法 C、D、E：めっき原板として、C G L ゼンジマー法で作製された熔融 Z n めっき鋼板を使用した。詳細は表 1 に記載の通りである。熔融 Z n めっき鋼板の界面合金層の厚みは 1 μ m 未満であり、めっき層全体の 1 0 % 未満の厚さであった。めっき原板は加熱しないままめっき浴に浸漬した。浸漬前後でめっき浴温が変化しないようにめっき浴を維持した。引き上げ後の処理については、製法 C、E は製法 A ~ A 2 と同様とし、製法 D は製法 B ~ B 2 と同様とした。

[0128] 製法 F、G、H：めっき原板として、C G L ゼンジマー法で作製された熔融 Z n - A l - M g 合金めっき鋼板を使用した。詳細は表 1 に記載の通りであった。熔融 Z n - A l - M g 合金めっき鋼板の界面合金層の厚みは 1 μ m 未満であり、めっき層全体の 1 0 % 未満の厚さであった。めっき工程は、表 1 に記載の通りであった。

[0129] 製法 I、J、K、L：めっき原板として、表 1 に記載のめっき鋼板を用いた。これらのめっき鋼板の界面合金層の厚みは 1 μ m 未満であり、めっき層全体の 1 0 % 未満の厚さであった。めっき工程は、表 1 に記載の通りであった。

[0130] めっき浴温度は、A l 量が 3 5 . 0 % 未満のめっき浴は 5 5 0 $^{\circ}$ C とし、A l 量が 3 5 . 0 % 以上のめっき浴は 6 0 0 $^{\circ}$ C とした。

[0131] X 線の強度は、以下のように測定した。

めっき後の熔融めっき鋼板を 2 0 m m 角の大きさに切断し、高角 X 線回折装置 R i g a k u 社製（型番 R I N T - T T R I I I）を用い、X 線出力 5 0 k V、3 0 0 m A、銅（C u）ターゲット、ゴニオメーター T T R（水平ゴニオメーター）、K β フィルターのスリット幅 0 . 0 5 m m、長手制限スリット幅 2 m m、受光スリット幅 8 m m、受光スリット 2 開放とし、測定条件としてスキンスピード 5 d e g . / m i n、ステップ幅 0 . 0 1 d e

g、スキャン軸 2θ ($5 \sim 90^\circ$) として測定を実施し、各角度での cps 強度を得た。

[0132] 模擬酸性雨水中、塩水中での耐食性は、以下のようにして測定し、評価した。結果を表に示す。

[0133] (酸性雨水中の耐食性)

酸性雨水中の耐食性は、模擬酸性雨耐食性試験により評価した。この試験は、大気中の酸性雨が流れ込む状況を想定した試験である。模擬酸性雨として、イオン交換水に NaCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 を加え、 NaOH にて pH を調整することにより、 Cl^- : 10 ppm, NO_3^- : 20 ppm, SO_4^{2-} : 40 ppm, pH 5.0 $\pm$ 0.2 に調整された試験水を用意した。60 L の試験水を、一辺 50 cm の立方体形状の容器に入れた。ステンレス製軸 ($\phi 25 \text{ mm}$) の先端に、ジグおよびボルトによってめっき鋼板試験片を取り付けた。試験片は、直径 130 mm の円板とした。円板の中心に穴を設け、この穴にステンレス軸の先端を嵌め込ませて固定した。試験片を試験水中に浸漬させ、試験片の外周速度が 2.2 m/s となるように試験片を高速で回転させた。試験片とジグが触れる部分はテープシール等で絶縁処理をした。pH の監視は常時行い、pH 5.0 $\pm$ 0.2 の範囲から外れた場合は、希塩酸もしくは NaOH 水溶液で pH 5.0 に戻した。水温は 23 $\sim$ 25 $^\circ\text{C}$ の範囲に保った。250 時間おきに試験液は交換した。1000 時間経過後、試験片を取り出し、30% クロム酸 (VI) 水溶液に 15 分間浸漬して、浸漬前後の重量差を測定し、腐食減量 (g/m^2) を求めた。試験片については端面は開放状態とし、中央の穴部分は評価外とした。評価基準は下記の通りとした。「E」を不合格とした。

[0134] 腐食減量が $5 \text{ g}/\text{m}^2$ 未満: 模擬酸性雨中の耐食性「A」

腐食減量が $5 \sim 10 \text{ g}/\text{m}^2$ 未満: 模擬酸性雨中の耐食性「B」

腐食減量が $10 \sim 20 \text{ g}/\text{m}^2$ 未満: 模擬酸性雨中の耐食性「C」

腐食減量が $20 \sim 30 \text{ g}/\text{m}^2$ 未満: 模擬酸性雨中の耐食性「D」

腐食減量が $30 \text{ g}/\text{m}^2$ 以上: 模擬酸性雨中の耐食性「E」

[0135] (塩水中の耐食性)

塩水中の耐食性は、塩水水溶液における耐食性試験により評価した。この試験は、試験水を5%NaCl水溶液とすること以外は、模擬酸性雨耐食性試験と同様にして行った。1000時間経過後、30%クロム酸(VI)水溶液に15分間浸漬し、浸漬前後の腐食減量を求めた。評価基準は下記の通りとした。「E」を不合格とした。

[0136] 腐食減量が15g/m²未満：塩水中の耐食性「S」腐食減量が15～20g/m²未満：塩水中の耐食性「A」腐食減量が20～30g/m²未満：塩水中の耐食性「B」腐食減量が30～40g/m²未満：塩水中の耐食性「C」腐食減量が40～50g/m²未満：塩水中の耐食性「D」腐食減量が50g/m²以上：塩水中の耐食性「E」[0137] No. 1及び44は、Al含有量が本発明範囲から外れたため、I₁が発明範囲から外れてしまい、水中での耐食性が低下した。[0138] No. 54、66、69、73は、Si含有量が本発明範囲から外れたため、I₁が発明範囲から外れてしまい、水中での耐食性が低下した。[0139] No. 5～11、14、28～32、35、115～119、122は、製造条件が好ましい範囲から外れたことにより、I₁又はI₂が発明範囲から外れ、水中での耐食性が低下した。[0140] No. 45及び50は、Mg含有量が本発明範囲から外れたため、I₁が発明範囲から外れてしまい、水中での耐食性が低下した。[0141] No. 51～53は、元素群Aの元素が本発明範囲から外れたため、I₁が発明範囲から外れてしまい、水中での耐食性が低下した。[0142] No. 55、56、58、60、62、64、65は、元素群Bの元素が本発明範囲から外れたため、I₁が発明範囲から外れてしまい、水中での耐食性が低下した。[0143] No. 77、79、81、83、85、87、89、91、93、95は、元素群Cの元素が本発明範囲から外れたため、I₁が発明範囲から外れてし

まい、水中での耐食性が低下した。

[0144] No. 97は、Feが本発明範囲から外れたため、 I_1 が発明範囲から外れてしまい、水中での耐食性が低下した。

[0145] No. 99, 101, 103, 105, 107, 109, 111, 128, 130, 132, 135は、元素群Dの元素が本発明範囲から外れたため、 I_1 が発明範囲から外れてしまい、水中での耐食性が低下した。

[0146] No. 137は $S_i \leq S_n$ を満たさないため、 I_1 が発明範囲から外れてしまい、水中での耐食性が低下した。

No. 139は S_i / Ca が本発明範囲から外れたため、 I_1 が発明範囲から外れてしまい、水中での耐食性が低下した。

[0147] 一方、上記以外の溶融めっき鋼板は、水中での耐食性に優れていた。

[0148]

[表2A]

No.	区分	めっき 製法	化学成分(質量%)残部:Zn及び不純物										
			Al	Mg	添加元素群A				添加元素群B				
					Sn	Bi	In	ΣA	Ca	Y	La	Ce	ΣB
1	比較例	C	30.0	9	0	0	0	0	0.2	0	0	0	0.2
2	実施例	C	30.2	9	0	0	0	0	0.2	0	0	0	0.2
3	実施例	C	31	14	0.1	0	0	0.1	0.2	0.1	0	0	0.3
4	実施例	C	33	15.0	0.15	0	0	0.15	0.2	0.1	0.1	0	0.4
5	比較例	A	33	15.0	0.15	0	0	0.15	0.2	0.1	0.1	0	0.4
6	比較例	A1	33	15.0	0.15	0	0	0.15	0.2	0.1	0.1	0	0.4
7	比較例	A2	33	15.0	0.15	0	0	0.15	0.2	0.1	0.1	0	0.4
8	比較例	B	33	15.0	0.15	0	0	0.15	0.2	0.1	0.1	0	0.4
9	比較例	B1	33	15.0	0.15	0	0	0.15	0.2	0.1	0.1	0	0.4
10	比較例	B2	33	15.0	0.15	0	0	0.15	0.2	0.1	0.1	0	0.4
11	比較例	D	33	15.0	0.15	0	0	0.15	0.2	0.1	0.1	0	0.4
12	実施例	E	33	15.0	0.15	0	0	0.15	0.2	0.1	0.1	0	0.4
13	実施例	F	33	15.0	0.15	0	0	0.15	0.2	0.1	0.1	0	0.4
14	比較例	G	33	15.0	0.15	0	0	0.15	0.2	0.1	0.1	0	0.4
15	実施例	H	33	15.0	0.15	0	0	0.15	0.2	0.1	0.1	0	0.4
16	実施例	I	33	15.0	0.15	0	0	0.15	0.2	0.1	0.1	0	0.4
17	実施例	J	33	15.0	0.15	0	0	0.15	0.2	0.1	0.1	0	0.4
18	実施例	K	33	15.0	0.15	0	0	0.15	0.2	0.1	0.1	0	0.4
19	実施例	L	33	15.0	0.15	0	0	0.15	0.2	0.1	0.1	0	0.4
20	実施例	C	35.0	7.5	0.2	0	0	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.5
21	実施例	C	37	7.5	0.2	0	0	0.2	0.2	0	0.1	0.2	0.5
22	実施例	C	39	7.5	0.35	0	0	0.35	0.3	0	0.2	0	0.5
23	実施例	C	41	7.5	0.5	0	0	0.5	0.3	0	0	0.2	0.5
24	実施例	C	43	13	0.70	0	0	0.70	0.3	0.1	0	0.1	0.5
25	実施例	C	45	7.5	0	0.1	0	0.1	0.4	0	0	0	0.4
26	実施例	A2	45	7.5	0	0.1	0	0.1	0.4	0	0	0	0.4
27	実施例	A1	45	7.5	0	0.1	0	0.1	0.4	0	0	0	0.4
28	比較例	A	45	7.5	0	0.1	0	0.1	0.4	0	0	0	0.4
29	比較例	B	45	7.5	0	0.1	0	0.1	0.4	0	0	0	0.4
30	比較例	B1	45	7.5	0	0.1	0	0.1	0.4	0	0	0	0.4
31	比較例	B2	45	7.5	0	0.1	0	0.1	0.4	0	0	0	0.4
32	比較例	D	45	7.5	0	0.1	0	0.1	0.4	0	0	0	0.4
33	実施例	E	45	7.5	0	0.1	0	0.1	0.4	0	0	0	0.4
34	実施例	F	45	7.5	0	0.1	0	0.1	0.4	0	0	0	0.4
35	比較例	G	45	7.5	0	0.1	0	0.1	0.4	0	0	0	0.4
36	実施例	H	45	7.5	0	0.1	0	0.1	0.4	0	0	0	0.4
37	実施例	I	45	7.5	0	0.1	0	0.1	0.4	0	0	0	0.4
38	実施例	J	45	7.5	0	0.1	0	0.1	0.4	0	0	0	0.4
39	実施例	K	45	7.5	0	0.1	0	0.1	0.4	0	0	0	0.4
40	実施例	L	45	7.5	0	0.1	0	0.1	0.4	0	0	0	0.4
41	実施例	C	47	7.5	0	0	0.1	0.1	0.4	0	0	0	0.4
42	実施例	C	49	7.5	0.1	0.1	0	0.2	0.4	0	0	0	0.4
43	実施例	C	50.0	15.0	0	0.1	0.1	0.2	0.5	0	0	0	0.5
44	比較例	C	50.2	7.5	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0.3
45	比較例	C	32	5.0	0	0	0	0	0.2	0	0	0	0.2
46	実施例	C	32	9	0.1	0	0.1	0.2	0.2	0	0	0	0.2
47	実施例	C	32	11	0.1	0.1	0.1	0.3	0.2	0	0	0	0.2
48	実施例	C	32	13	0	0.2	0	0.2	0.2	0	0	0	0.2
49	実施例	C	32	15.0	0	0.30	0	0.3	0.2	0	0	0	0.2

下線部は本発明の範囲外または好ましい製造条件の範囲外であることを示す。

[0149]

[表2B]

No.	区分	めっき 製法	化学成分(質量%)残部:Zn及び不純物										
			Al	Mg	添加元素群A				添加元素群B				
					Sn	Bi	In	Σ A	Ca	Y	La	Ce	Σ B
50	比較例	C	32	15.2	0	0	0	0	0.2	0	0	0	0.2
51	比較例	C	34	14	0.75	0	0	0.75	0.2	0	0	0	0.2
52	比較例	C	34	10	0	0.35	0	0.35	0.2	0	0	0	0.2
53	比較例	C	34	10	0	0	0.35	0.35	0.2	0	0	0	0.2
54	比較例	C	34	10	0.4	0.2	0.15	0.75	0.3	0	0	0	0.3
55	比較例	C	34	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0
56	比較例	C	34	10	0	0	0	0	0	0.1	0.1	0.1	0.3
57	実施例	C	34	12	0.1	0	0	0.1	0.60	0	0	0	0.60
58	比較例	C	34	12	0.1	0	0	0.1	0.65	0	0	0	0.65
59	実施例	C	34	10	0	0	0	0	0.3	0.30	0	0	0.60
60	比較例	C	34	10	0	0	0	0	0.3	0.32	0	0	0.62
61	実施例	C	34	10	0	0	0	0	0.3	0	0.30	0	0.60
62	比較例	C	34	10	0	0	0	0	0.3	0	0.32	0	0.62
63	実施例	C	34	10	0	0	0	0	0.3	0	0	0.30	0.60
64	比較例	C	34	8	0	0	0	0	0.3	0	0	0.32	0.62
65	比較例	C	34	8	0	0	0	0	0.4	0.1	0.1	0.02	0.62
66	比較例	C	34	9.5	0	0	0	0	0.4	0	0	0	0.4
67	実施例	C	34.5	9.5	0.1	0	0	0.1	0.3	0	0	0	0.3
68	実施例	C	34.5	13.5	0.1	0	0	0.1	0.3	0	0	0	0.3
69	比較例	C	34.5	15.0	0.1	0	0	0.1	0.3	0	0	0	0.3
70	実施例	C	34.5	10.5	0.1	0	0	0.1	0.3	0	0	0	0.3
71	実施例	C	35.5	5.05	0	0	0	0	0.03	0	0	0	0.03
72	実施例	C	36	14.5	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0.3
73	比較例	C	36	14.5	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0.3
74	実施例	C	36	13.5	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0.3
75	実施例	C	38	10	0.08	0	0	0.08	0.2	0	0	0	0.2
76	実施例	C	38	6.5	0.05	0	0	0.05	0.1	0	0	0	0.1
77	比較例	C	38	6.5	0.03	0	0	0.03	0.3	0	0	0	0.3
78	実施例	C	38	6.5	0.03	0	0	0.03	0.3	0	0	0	0.3
79	比較例	C	38	6.5	0.03	0	0	0.03	0.3	0	0	0	0.3
80	実施例	C	38	6.5	0.03	0	0	0.03	0.3	0	0	0	0.3
81	比較例	C	38	6.5	0.03	0	0	0.03	0.3	0	0	0	0.3
82	実施例	C	38	6.5	0.03	0	0	0.03	0.3	0	0	0	0.3
83	比較例	C	38	6.5	0.03	0	0	0.03	0.3	0	0	0	0.3
84	実施例	C	38	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
85	比較例	C	38	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
86	実施例	C	38	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
87	比較例	C	38	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
88	実施例	C	38	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
89	比較例	C	38	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
90	実施例	C	38	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
91	比較例	C	38	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
92	実施例	C	38	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
93	比較例	C	38	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
94	実施例	C	38	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
95	比較例	C	38	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
96	実施例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
97	比較例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
98	実施例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
99	比較例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3

下線部は本発明の範囲外または好ましい製造条件の範囲外であることを示す。

[0150]

[表2C]

No.	区分	めっき 製法	化学成分(質量%) 残部:Zn及び不純物										
			Al	Mg	添加元素群A				添加元素群B				
					Sn	Bi	In	Σ A	Ca	Y	La	Ce	Σ B
100	実施例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
101	比較例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
102	実施例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
103	比較例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
104	実施例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
105	比較例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
106	実施例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
107	比較例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
108	実施例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
109	比較例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
110	実施例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
111	比較例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
112	実施例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
113	実施例	A2	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
114	実施例	A1	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
115	比較例	A	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
116	比較例	B	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
117	比較例	B1	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
118	比較例	B2	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
119	比較例	D	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
120	実施例	E	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
121	実施例	F	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
122	比較例	G	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
123	実施例	H	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
124	実施例	I	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
125	実施例	J	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
126	実施例	K	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
127	実施例	L	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
128	比較例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
129	実施例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
130	比較例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
131	実施例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
132	比較例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
133	実施例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
134	実施例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
135	比較例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
136	実施例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
137	比較例	C	40	6.5	0.13	0	0	0.13	0.1	0	0	0	0.1
138	実施例	C	40	6.5	0.1	0	0	0.1	0.1	0	0	0	0.1
139	比較例	C	40	6.5	0.05	0	0	0.05	0.3	0	0	0	0.3
140	実施例	C	38	6.5	0.05	0	0	0.05	0.08	0	0	0	0.08

下線部は本発明の範囲外または好ましい製造条件の範囲外であることを示す。

[0151]

[表3A]

No.	区分	化学成分(質量%) 残部: Zn及び不純物										
		Si	元素群C								ΣC	Fe
			Cr	Ti	Ni	Co	V	Nb	Cu	Mn		
1	比較例	0.52	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
2	実施例	0.52	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0.1	0.1
3	実施例	0.75	0	0.1	0	0	0	0	0	0	0.1	0.05
4	実施例	1.0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0.5	0.1
5	比較例	1.0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0.5	6.0
6	比較例	1.0	0	0	0.7	0	0	0	0	0	0.7	4.3
7	比較例	1.0	0.5	0	0.5	0	0	0	0	0	1.00	4.6
8	比較例	1.0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0.5	6.0
9	比較例	1.0	0	0	0.7	0	0	0	0	0	0.7	4.3
10	比較例	1.0	0.5	0	0.5	0	0	0	0	0	1.00	4.5
11	比較例	1.0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0.5	0.1
12	実施例	1.0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0.5	0.1
13	実施例	1.0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0.5	0.1
14	比較例	1.0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0.5	0.1
15	実施例	1.0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0.5	0.1
16	実施例	1.0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0.5	0.1
17	実施例	1.0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0.5	0.1
18	実施例	1.0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0.5	0.1
19	実施例	1.0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0.5	0.1
20	実施例	0.2	0	0	0	0.10	0	0	0	0	0.10	0.1
21	実施例	0.3	0	0	0	0	0.10	0	0	0	0.10	0.1
22	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0.10	0	0	0.10	0.1
23	実施例	0.5	0	0	0	0	0	0	0.10	0	0.10	0.1
24	実施例	0.75	0	0	0	0	0	0	0	0.10	0.10	0.1
25	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
26	実施例	0.4	0.25	0	0	0	0	0	0	0	0.25	4.9
27	実施例	0.4	0	0	0.7	0	0	0	0	0	0.7	4.3
28	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4.6
29	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6.0
30	比較例	0.4	0	0	0.7	0	0	0	0	0	0.7	4.3
31	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4.5
32	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
33	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
34	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
35	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
36	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
37	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
38	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
39	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
40	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
41	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
42	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
43	実施例	1.0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
44	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
45	比較例	0.2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
46	実施例	0.55	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
47	実施例	0.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
48	実施例	0.7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
49	実施例	0.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

[0152]

[表3B]

No.	区分	化学成分(質量%) 残部: Zn及び不純物										
		Si	元素群C									Fe
			Cr	Ti	Ni	Co	V	Nb	Cu	Mn	ΣC	
50	比較例	0.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03
51	比較例	0.8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
52	比較例	0.55	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.15
53	比較例	0.55	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
54	比較例	0.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
55	比較例	0.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
56	比較例	0.50	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2
57	実施例	0.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22
58	比較例	0.65	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.13
59	実施例	0.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.05
60	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03
61	実施例	0.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.07
62	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.18
63	実施例	0.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
64	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
65	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03
66	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
67	実施例	0.52	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.15
68	実施例	0.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
69	比較例	1.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
70	実施例	0.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
71	実施例	0.03	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.23
72	実施例	0.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
73	比較例	1.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
74	実施例	0.9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
75	実施例	0.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03
76	実施例	0.4	0.25	0	0	0	0	0	0	0	0.25	0.1
77	比較例	0.4	0.30	0	0	0	0	0	0	0	0.30	0.15
78	実施例	0.4	0	0.25	0	0	0	0	0	0	0.25	0.1
79	比較例	0.4	0	0.30	0	0	0	0	0	0	0.30	0.1
80	実施例	0.4	0	0	1.0	0	0	0	0	0	1.00	0.2
81	比較例	0.4	0	0	1.1	0	0	0	0	0	1.10	0.04
82	実施例	0.4	0	0	0	0.25	0	0	0	0	0.25	0.03
83	比較例	0.4	0	0	0	0.30	0	0	0	0	0.30	0.13
84	実施例	0.4	0	0	0	0	0.25	0	0	0	0.25	0.2
85	比較例	0.4	0	0	0	0	0.30	0	0	0	0.30	0.13
86	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0.25	0	0	0.25	0.08
87	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0.30	0	0	0.30	0.11
88	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0.25	0	0.25	0.04
89	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0.30	0	0.30	0.05
90	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0.25	0.25	0.03
91	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0.30	0.30	0.02
92	実施例	0.4	0.10	0.10	0.8	0	0	0	0	0	1.00	0.01
93	比較例	0.4	0.25	0	0.8	0	0	0	0	0	1.05	0.03
94	実施例	0.4	0	0	0	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	1.00	0.03
95	比較例	0.4	0	0	0.1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	1.10	0.05
96	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.0
97	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5.2
98	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03
99	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.08

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

[0153]

[表3C]

No.	区分	化学成分(質量%) 残部: Zn及び不純物										
		Si	元素群C									Fe
			Cr	Ti	Ni	Co	V	Nb	Cu	Mn	ΣC	
100	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.08
101	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03
102	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.06
103	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.05
104	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.18
105	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.13
106	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.11
107	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.08
108	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.08
109	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.08
110	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.08
111	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.08
112	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.08
113	実施例	0.4	0.25	0	0	0	0	0	0	0	0.25	4.9
114	実施例	0.4	0	0	0.7	0	0	0	0	0	0.7	4.3
115	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4.6
116	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6.0
117	比較例	0.4	0	0	0.7	0	0	0	0	0	0.7	4.3
118	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	4.5
119	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
120	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
121	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
122	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
123	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
124	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
125	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
126	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
127	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1
128	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.13
129	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22
130	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.18
131	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.13
132	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.22
133	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.21
134	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.19
135	比較例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.18
136	実施例	0.4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.13
137	比較例	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.12
138	実施例	0.1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.11
139	比較例	0.25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.08
140	実施例	0.35	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.11

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

[0154]

[表4A]

No.	区分	化学成分(質量%) 残部: Zn及び不純物												式1	式2	式3
		元素群D														
		Sr	Sb	Pb	B	Li	Zr	Mo	W	Ag	P	ΣD				
1	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.52	17.3	2.6	
2	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.52	17.3	2.6	
3	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.65	18.7	3.8	
4	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.85	15.0	5.0	
5	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.85	15.0	5.0	
6	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.85	15.0	5.0	
7	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.85	15.0	5.0	
8	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.85	15.0	5.0	
9	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.85	15.0	5.0	
10	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.85	15.0	5.0	
11	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.85	15.0	5.0	
12	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.85	15.0	5.0	
13	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.85	15.0	5.0	
14	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.85	15.0	5.0	
15	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.85	15.0	5.0	
16	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.85	15.0	5.0	
17	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.85	15.0	5.0	
18	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.85	15.0	5.0	
19	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.85	15.0	5.0	
20	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	37.5	1.0	
21	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	25.0	1.5	
22	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.05	18.8	1.3	
23	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15.0	1.7	
24	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.05	17.3	2.5	
25	実施例	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.4	18.8	1.0	
26	実施例	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.4	18.8	1.0	
27	実施例	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.4	18.8	1.0	
28	比較例	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.4	18.8	1.0	
29	比較例	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.4	18.8	1.0	
30	比較例	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.4	18.8	1.0	
31	比較例	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.4	18.8	1.0	
32	比較例	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.4	18.8	1.0	
33	実施例	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.4	18.8	1.0	
34	実施例	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.4	18.8	1.0	
35	比較例	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.4	18.8	1.0	
36	実施例	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.4	18.8	1.0	
37	実施例	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.4	18.8	1.0	
38	実施例	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.4	18.8	1.0	
39	実施例	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.4	18.8	1.0	
40	実施例	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.4	18.8	1.0	
41	実施例	0	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.4	18.8	1.0	
42	実施例	0	0	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.3	18.8	1.0	
43	実施例	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0	0	0.3	1	15.0	2.0	
44	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.4	18.8	1.3	
45	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	25.0	1.0	
46	実施例	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0	0.3	0.45	16.4	2.75	
47	実施例	0	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0	0.3	0.6	15.7	3.5	
48	実施例	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0	0	0.3	0.7	18.6	3.5	
49	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0	0.3	0.8	18.8	4.0	

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

[0155]

[表4B]

No.	区分	化学成分(質量%) 残部: Zn及び不純物											式1	式2	式3
		元素群D													
		Sr	Sb	Pb	B	Li	Zr	Mo	W	Ag	P	ΣD			
50	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8	19.0	4.0
51	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.05	17.5	4.0
52	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.55	18.2	2.75
53	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.55	18.2	2.75
54	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.1	20.0	1.7
55	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	20.0	—
56	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	20.0	—
57	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0	0.3	0.5	20.0	1.0
58	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.55	18.5	1.0
59	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	0.3	0.6	16.7	2.0
60	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.4	25.0	1.3
61	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6	16.7	2.0
62	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.4	25.0	1.3
63	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6	16.7	2.0
64	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.4	20.0	1.3
65	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.4	20.0	1.0
66	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.4	23.8	1.0
67	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.42	18.3	1.7
68	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.8	15.0	3.0
69	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	13.6	3.7
70	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	17.5	2.0
71	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03	168.3	1.0
72	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.9	16.1	3.0
73	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.1	13.2	3.7
74	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.9	15.0	3.0
75	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.52	16.7	3.0
76	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.35	16.3	4.0
77	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.37	16.3	1.3
78	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.37	16.3	1.3
79	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.37	16.3	1.3
80	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.37	16.3	1.3
81	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.37	16.3	1.3
82	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.37	16.3	1.3
83	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.37	16.3	1.3
84	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.35	16.3	1.3
85	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.35	16.3	1.3
86	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.35	16.3	1.3
87	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.35	16.3	1.3
88	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.35	16.3	1.3
89	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.35	16.3	1.3
90	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.35	16.3	1.3
91	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.35	16.3	1.3
92	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.35	16.3	1.3
93	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.35	16.3	1.3
94	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.35	16.3	1.3
95	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.35	16.3	1.3
96	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.35	16.3	1.3
97	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.35	16.3	1.3
98	実施例	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
99	比較例	0.6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.6	0.35	16.3	1.3

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

[0156]

[表4C]

No.	区分	化学成分(質量%) 残部: Zn及び不純物											式1	式2	式3
		元素群D													
		Sr	Sb	Pb	B	Li	Zr	Mo	W	Ag	P	ΣD	Si-Sn	Mg/Si	Si/Ca
100	実施例	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
101	比較例	0	<u>0.6</u>	0	0	0	0	0	0	0	0	<u>0.6</u>	0.35	16.3	1.3
102	実施例	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
103	比較例	0	0	<u>0.6</u>	0	0	0	0	0	0	0	<u>0.6</u>	0.35	16.3	1.3
104	実施例	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
105	比較例	0	0	0	<u>0.6</u>	0	0	0	0	0	0	<u>0.6</u>	0.35	16.3	1.3
106	実施例	0	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
107	比較例	0	0	0	0	<u>0.6</u>	0	0	0	0	0	<u>0.6</u>	0.35	16.3	1.3
108	実施例	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
109	比較例	0	0	0	0	0	<u>0.6</u>	0	0	0	0	<u>0.6</u>	0.35	16.3	1.3
110	実施例	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
111	比較例	0	0	0	0	0	0	<u>0.6</u>	0	0	0	<u>0.6</u>	0.35	16.3	1.3
112	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
113	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
114	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
115	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
116	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
117	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
118	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
119	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
120	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
121	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
122	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
123	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
124	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
125	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
126	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
127	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
128	比較例	0	0	0	0	0	0	0	<u>0.6</u>	0	0	<u>0.6</u>	0.35	16.3	1.3
129	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	0.5	0.35	16.3	1.3
130	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	<u>0.6</u>	0	<u>0.6</u>	0.35	16.3	1.3
131	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0.5	0.35	16.3	1.3
132	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	<u>0.6</u>	<u>0.6</u>	0.35	16.3	1.3
133	実施例	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0	0	0	0.5	0.35	16.3	1.3
134	実施例	0	0	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.5	0.35	16.3	1.3
135	比較例	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0	0	0.1	<u>0.6</u>	0.35	16.3	1.3
136	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.35	16.3	1.3
137	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	<u>-0.03</u>	65.0	1.0
138	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	65.0	1.0
139	比較例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	26.0	<u>0.8</u>
140	実施例	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.3	18.6	4.4

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

[0157]

[表5A]

No.	区分	数式指標			水中耐食性	
		I1	I2	I3	模擬酸性雨	塩水
1	比較例	<u>0.18</u>	1.05	0.3	E	E
2	実施例	<u>0.10</u>	4	0.02	B	B
3	実施例	0.09	3	0.02	B	B
4	実施例	0.07	7	0.02	B	B
5	比較例	<u>0.15</u>	<u>1.04</u>	0.4	E	E
6	比較例	<u>0.19</u>	<u>1.04</u>	0.3	E	E
7	比較例	<u>0.19</u>	<u>1.04</u>	0.3	E	E
8	比較例	<u>0.19</u>	<u>1.01</u>	0.3	E	E
9	比較例	<u>0.19</u>	<u>1.01</u>	0.4	E	E
10	比較例	<u>0.19</u>	<u>1.01</u>	0.3	E	E
11	比較例	<u>0.19</u>	<u>1.01</u>	0.1	E	E
12	実施例	0.07	6	0.01	B	B
13	実施例	0.10	7	0.2	C	C
14	比較例	<u>0.18</u>	<u>1.01</u>	0.2	E	E
15	実施例	0.10	3	0.2	C	C
16	実施例	0.05	7	0.01	B	B
17	実施例	0.10	3	0.2	C	C
18	実施例	0.05	7	0.01	B	B
19	実施例	0.07	8	0.01	B	B
20	実施例	0.09	1.08	0.03	B	S
21	実施例	0.05	1.08	0.02	B	S
22	実施例	0.01	3	0.03	A	A
23	実施例	0.01	4	0.02	A	A
24	実施例	0.01	5	0.03	A	A
25	実施例	0.01	2	0.03	B	A
26	実施例	0.10	1.05	0.3	D	D
27	実施例	0.10	1.08	0.3	D	D
28	比較例	<u>0.15</u>	1.05	0.3	E	E
29	比較例	<u>0.13</u>	<u>1.01</u>	0.2	E	E
30	比較例	<u>0.13</u>	<u>1.01</u>	0.2	E	E
31	比較例	0.01	<u>1.01</u>	0.2	E	E
32	比較例	0.10	<u>1.01</u>	0.2	E	E
33	実施例	0.01	2	0.01	C	A
34	実施例	0.10	2	0.2	D	B
35	比較例	0.10	<u>1.01</u>	0.2	E	E
36	実施例	0.10	2	0.2	D	B
37	実施例	0.01	3	0.01	B	A
38	実施例	0.10	2	0.2	D	B
39	実施例	0.01	3	0.01	B	A
40	実施例	0.01	2	0.01	C	A
41	実施例	0.01	2	0.02	B	A
42	実施例	0.01	2	0.02	B	A
43	実施例	0.01	8	0.02	A	A
44	比較例	<u>0.11</u>	1.05	0.2	E	E
45	比較例	<u>0.11</u>	1.05	0.2	E	E
46	実施例	0.08	3	0.02	B	A
47	実施例	0.08	4	0.02	B	B
48	実施例	0.08	4	0.02	B	B
49	実施例	0.08	3	0.02	B	B

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

[0158]

[表5B]

No.	区分	数式指標			水中耐食性	
		I1	I2	I3	模擬酸性雨	塩水
50	比較例	<u>0.12</u>	7	0.2	E	E
51	比較例	<u>0.12</u>	1.05	0.2	E	E
52	比較例	<u>0.13</u>	6	0.2	E	E
53	比較例	<u>0.13</u>	1.05	0.2	E	E
54	比較例	<u>0.13</u>	3	0.2	E	E
55	比較例	<u>0.13</u>	1.06	0.2	E	E
56	比較例	<u>0.13</u>	3	0.2	E	E
57	実施例	0.08	3	0.03	B	S
58	比較例	<u>0.11</u>	4	0.2	E	E
59	実施例	0.08	2	0.03	C	A
60	比較例	<u>0.11</u>	2	0.2	E	E
61	実施例	0.08	2	0.03	D	A
62	比較例	<u>0.11</u>	3	0.2	E	E
63	実施例	0.08	2	0.03	D	A
64	比較例	<u>0.11</u>	1.05	0.2	E	E
65	比較例	<u>0.12</u>	1.06	0.2	E	E
66	比較例	<u>0.12</u>	1.05	0.2	E	E
67	実施例	0.08	7	0.03	C	B
68	実施例	0.08	7	0.03	C	B
69	比較例	<u>0.13</u>	1.05	0.2	E	E
70	実施例	0.08	6	0.02	C	B
71	実施例	0.05	1.05	0.02	C	A
72	実施例	0.05	17	0.02	B	B
73	比較例	<u>0.11</u>	1.05	0.2	E	E
74	実施例	0.05	17	0.02	B	B
75	実施例	0.04	10	0.03	B	A
76	実施例	0.04	5	0.02	A	A
77	比較例	<u>0.11</u>	1.05	0.2	E	E
78	実施例	0.03	3	0.03	A	A
79	比較例	<u>0.11</u>	3	0.2	E	E
80	実施例	0.07	3	0.03	A	A
81	比較例	<u>0.12</u>	4	0.2	E	E
82	実施例	0.03	3	0.03	A	A
83	比較例	<u>0.13</u>	1.06	0.2	E	E
84	実施例	0.03	4	0.03	A	A
85	比較例	<u>0.11</u>	2	0.2	E	E
86	実施例	0.04	2	0.03	B	A
87	比較例	<u>0.12</u>	3	0.2	E	E
88	実施例	0.04	3	0.03	A	A
89	比較例	<u>0.13</u>	1.05	0.2	E	E
90	実施例	0.04	1.1	0.03	B	B
91	比較例	<u>0.15</u>	3	0.2	E	E
92	実施例	0.04	2.5	0.03	B	B
93	比較例	<u>0.15</u>	2	0.2	E	E
94	実施例	0.04	3	0.03	A	B
95	比較例	<u>0.11</u>	1.5	0.2	E	E
96	実施例	0.02	3	0.03	B	B
97	比較例	<u>0.12</u>	1.06	0.2	E	E
98	実施例	0.02	3	0.03	A	B
99	比較例	<u>0.12</u>	3	0.2	E	E

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

[0159]

[表5C]

No.	区分	数式指標			水中耐食性	
		I1	I2	I3	模擬酸性雨	塩水
100	実施例	0.02	3	0.03	A	B
101	比較例	0.12	1.06	0.2	E	E
102	実施例	0.02	4	0.03	A	B
103	比較例	0.11	1.05	0.2	E	E
104	実施例	0.02	4	0.02	A	B
105	比較例	0.11	1.06	0.2	E	E
106	実施例	0.02	3	0.02	A	B
107	比較例	0.12	1.06	0.2	E	E
108	実施例	0.02	3	0.02	A	B
109	比較例	0.12	1.06	0.2	E	E
110	実施例	0.01	3	0.02	A	B
111	比較例	0.12	8	0.2	E	E
112	実施例	0.02	3	0.02	A	B
113	実施例	0.02	5	0.2	D	D
114	実施例	0.02	6	0.2	D	D
115	比較例	0.11	1.05	0.2	E	E
116	比較例	0.11	1.01	0.2	E	E
117	比較例	0.11	1.01	0.2	E	E
118	比較例	0.11	1.01	0.2	E	E
119	比較例	0.11	1.01	0.3	E	E
120	実施例	0.02	3	0.01	A	B
121	実施例	0.02	3	0.02	A	B
122	比較例	0.11	1.01	0.3	E	E
123	実施例	0.02	3	0.02	A	B
124	実施例	0.02	4	0.01	A	B
125	実施例	0.02	3	0.02	A	B
126	実施例	0.02	2.5	0.01	B	B
127	実施例	0.02	2.5	0.01	B	B
128	比較例	0.11	1.05	0.3	E	E
129	実施例	0.02	3	0.02	A	B
130	比較例	0.11	1.07	0.3	E	E
131	実施例	0.02	3	0.02	A	B
132	比較例	0.11	1.07	0.3	E	E
133	実施例	0.02	3	0.02	A	B
134	実施例	0.02	4	0.02	A	B
135	比較例	0.11	1.05	0.3	E	E
136	実施例	0.02	2.5	0.02	C	B
137	比較例	0.11	1.07	0.3	E	E
138	実施例	0.02	1.3	0.02	C	A
139	比較例	0.11	1.05	0.3	E	E
140	実施例	0.04	4	0.02	B	B

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

産業上の利用可能性

[0160] 本発明によれば、水中（模擬酸性雨中もしくは海水のような塩水）や水濡れが起こり得る常時水濡れ環境下において高い耐食性を示すことが可能な溶融めっき鋼板を提供できるため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

請求の範囲

- [請求項1] 鋼板表面に、めっき層を有する溶融めっき鋼板であって、
前記めっき層の平均化学組成が、質量%で、
Al : 30.0%超、50.0%以下、
Mg : 5.0%超、15.0%以下、
Sn : 0%以上、0.70%以下、
Bi : 0%以上、0.30%以下、
In : 0%以上、0.30%以下、
Ca : 0.03%以上、0.60%以下、
Y : 0%以上、0.30%以下、
La : 0%以上、0.30%以下、
Ce : 0%以上、0.30%以下、
Si : Alが30.0%超35.0%未満の場合に0.5%超、1.0%以下、Alが35.0%以上50.0%以下の場合に0.03%以上、1.0%以下、
Cr : 0%以上、0.25%以下、
Ti : 0%以上、0.25%以下、
Ni : 0%以上、1.0%以下、
Co : 0%以上、0.25%以下、
V : 0%以上、0.25%以下、
Nb : 0%以上、0.25%以下、
Cu : 0%以上、0.25%以下、
Mn : 0%以上、0.25%以下、
Fe : 0%以上、5.0%以下、
Sr : 0%以上、0.5%以下、
Sb : 0%以上、0.5%以下、
Pb : 0%以上、0.5%以下、
B : 0%以上、0.5%以下、

L i : 0 % 以上、0 . 5 % 以下、

Z r : 0 % 以上、0 . 5 % 以下、

M o : 0 % 以上、0 . 5 % 以下、

W : 0 % 以上、0 . 5 % 以下、

A g : 0 % 以上、0 . 5 % 以下、

P : 0 % 以上、0 . 5 % 以下、

残部が Z n でおよび不純物からなり、

S n、B i および I n の合計量 ΣA が 0 % 以上、0 . 7 0 % 以下であり、

C a、Y、L a および C e の合計量 ΣB が 0 . 0 3 % 以上、0 . 6 0 % 以下であり、C r、T i、N i、C o、V、N b、C u および M n の合計量 ΣC が 0 % 以上、1 . 0 0 % 以下であり、

S r、S b、P b、B、L i、Z r、M o、W、A g および P の合計量 ΣD が 0 % 以上、0 . 5 % 以下であり、

下記式 (1) ~ (3) を満たし、

C u - K α 線を使用し、X 線出力が 5 0 k V 及び 3 0 0 m A である条件で測定した、前記めっき層表面の X 線回折パターンにおいて、Z n、A l 及び M g Z n₂ の X 線回折ピークから求められる I_1 を式 (A - 1) で定義した場合に、式 (A - 2) を満足し、

A l₂O₃ S i の X 線回折ピークから求められる I_2 を式 (B - 1) で定義した場合に、式 (B - 2) を満足する、溶融めっき鋼板。

$$S n \leq S i \quad \cdots (1)$$

$$1.5 \leq M g / S i \quad \cdots (2)$$

$$1.0 \leq S i / C a \leq 5.0 \quad \cdots (3)$$

[数1]

$$I_1 = \frac{\text{Imax}(36.00 \sim 36.60^\circ)}{\text{Imax}(36.00 \sim 36.60^\circ) + \text{Imax}(38.00 \sim 39.00^\circ) + \text{Imax}(19.20 \sim 20.00^\circ)} \cdots (A-1)$$

$$I_1 \leq 0.10 \cdots (A-2)$$

$$I_2 = \frac{\text{Imax}(15.60 \sim 16.60^\circ)}{I(15.60^\circ) + 0.58 \{ |I(15.60^\circ) - I(16.60^\circ)| \}} \cdots (B-1)$$

$$1.05 \leq I_2 \cdots (B-2)$$

ただし、式(1)～(3)において、 S_n 、 S_i 、 Mg 、 Ca は前記めっき層における各元素の含有量(質量%)であり、式(A-1)及び式(B-1)における $\text{Imax}(k \sim m^\circ)$ は回折角度 $k \sim m^\circ$ の間におけるX線回折強度の最大値であり、 $\text{Imax}(n^\circ)$ は回折角度 n° におけるX線回折強度であり、 k 、 m 、 n はそれぞれ式(A-1)及び式(B-1)中に示される回折角度である。

[請求項2]

$Cu-K\alpha$ 線を使用し、X線出力が50kV及び300mAである条件で測定した、前記めっき層表面のX線回折パターンにおいて、 $MgZn_2$ のX線回折ピークから求められる I_3 を式(C-1)で定義した場合に、式(C-2)を満足する、請求項1に記載の溶融めっき鋼板。

[数2]

$$I_3 = \frac{\text{Imax}(28.52 \sim 28.92^\circ)}{\{ \text{Imax}(19.20 \sim 20.00^\circ) + \text{Imax}(20.58 \sim 20.98^\circ) + \text{Imax}(22.06 \sim 22.46^\circ) + \text{Imax}(28.52 \sim 28.92^\circ) \}} \cdots (C-1)$$

$$I_3 \leq 0.03 \cdots (C-2)$$

ただし、式(C-1)における $\text{Imax}(k \sim m^\circ)$ は回折角度 $k \sim m^\circ$ の間におけるX線回折強度の最大値であり、 k 、 m はそれぞれ式(C-1)中に示される回折角度である。