

明 細 書

発明の名称：めっき鋼材

技術分野

[0001] 本発明は、めっき鋼材に関する。本願は、2020年11月18日に、日本に出願された特願2020-191503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] 鋼構造物は、比較的低コストで強度を確保できるため、様々な分野で使用されている。鋼構造物は、板、棒、線などの様々な素材を、加工、溶接などによって組み合わせることで構成される。素材同士の溶接は、様々な溶接方式、例えば、アーク溶接、スポット溶接、レーザー溶接などが適用される。これらの中でも、スポット溶接が注目されている。その理由は、スポット溶接には、溶化剤が不要、溶接速度が速い、スラグ・ヒュームが少ない、省人化・作業員の熟練度に左右されにくい、ピンポイントで溶接可能であるため溶接部周囲の熱影響が少ない、異種材料との接合も可能、といった特徴を持つためである。ただし、スポット溶接を施工する際には、溶接対象材の性質、溶接対象材毎の適正電流値、電極の選定などを検討する必要がある。

[0003] また、鋼構造物の多くは一定の耐食性が求められるため、多くの鋼構造物に対してめっき処理がされている。めっき処理された鋼構造物を得るには2通りの方法がある。その1つは、鋼板等を成形、溶接等することにより鋼構造物としてから、鋼構造物をめっき浴に浸漬する方法である。以下、この方法を説明の便宜のために浸漬めっき法と呼ぶ。別の方法として、予め表面にめっき層が形成されためっき鋼板を成形、溶接等することにより、鋼構造物を製造する方法がある。以下、この方法を説明の便宜のためにプレめっき法と呼ぶ。前者の浸漬めっき法では、成形後の熱歪の発生や、めっき凝固時の外観不良の発生や、鋼構造物をそのままめっき浴に浸漬するために設備が大がかりとなってコスト増になる場合がある。そのため、鋼構造物の製造をオ

ートメーション化できる多くの場合は、後者のプレめっき方法が採用されることが多くなっている。

[0004] プレめっき法では、溶接手段としてスポット溶接が利用されることが多いが、めっき鋼板のめっき層は、スポット溶接を困難にすることがある。1つ目の理由として、めっき層は母材の鋼板に比べて薄く、スポット溶接時に容易に溶解するため、特に厚みが $10\mu\text{m}$ を超えるめっき層を備えためっき鋼板の場合には、溶接時のめっき層の溶解に対処する必要があり、スポット溶接が難しくなる。2つ目の理由として、めっき層が厚くなると電気伝導・熱伝導が不安定となって電流が安定せず、適切な溶接ナゲット径が得られない場合がある。すなわち、適正電流範囲の幅が小さくなる。3つ目の理由のとして溶接時に溶接電極がめっき層に接触した際に、めっき層に含まれるZnやAlといった金属が、溶接電極の主成分であるCuと反応し、溶接電極を損耗させる場合がある。これらの理由により、めっき鋼板のスポット溶接は難しい。

[0005] 従って、例えば自動車分野などでは、合金化Znめっき鋼板、溶融Znめっき鋼板など、比較的性質のバラつきが少なく、また、板厚が比較的小さなめっき鋼板にはスポット溶接が使用されるが、それ以外のめっき材料に対してスポット溶接を行う場合は、溶接条件の設定が難しい。このため、例えば、特許文献1、特許文献2に示すような合金系のめっき鋼板をスポット溶接する場合は、限定的な用途でしか使用されなかった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特開平10-226865号公報

特許文献2：国際公開第2000/71773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、スポット溶接時における

連続打点性に優れ、スポット溶接時の適正電流範囲を広くすることができ、また、溶接部周囲の耐食性に優れためっき鋼材を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するため、本発明では、以下の構成を採用する。

[1] 鋼材と、前記鋼材の表面に備えられためっき層と、を有するめっき鋼材であって、

前記めっき層の平均化学組成が、質量%で、

Al : 4.0%超、15.0%未満、

Mg : 3.2%超、12.5%未満、

Sn : 0%以上3.00%未満、

Bi : 0%以上1.00%未満、

In : 0%以上1.00%未満、

Ca : 0%以上2.00%未満、

Y : 0%以上0.50%未満、

La : 0%以上0.50%未満、

Ce : 0%以上0.50%未満、

Sr : 0%以上0.50%未満、

Si : 0%以上2.50%未満、

B : 0%以上0.50%未満、

P : 0%以上0.50%未満、

Cr : 0%以上0.25%未満、

Ti : 0%以上0.25%未満、

Ni : 0%以上1.0%未満、

Co : 0%以上0.25%未満、

V : 0%以上0.25%未満、

Nb : 0%以上0.25%未満、

Cu : 0%以上0.40%未満、

Mn : 0%以上0.25%未満、

Fe : 0%以上5.00%未満、

Sb : 0%以上0.5%未満、

Pb : 0%以上0.5%未満、

残部 : 50.00%超のZn及び不純物からなり、

質量%で、Mg含有量を%Mgとし、Al含有量を%Alとした場合の%Mg/%Alが0.80以上であり、

前記めっき層の厚み方向の垂直断面の合計25000 μm^2 の視野における金属組織が、

10～40面積%のMgZn₂相と、

10～30面積%の、Zn含有率が10%以上のAl-Zn相と、

0～15面積%の、Zn含有率が10%未満のAl相と、

25面積%以上のAl/MgZn₂/Znの三元共晶組織と、を含むことを特徴とするめっき鋼材。

[2] 前記めっき層の平均化学組成のうち、Ca、Y、La、Ce、Srのうちの少なくとも1種または2種以上が、0.01質量%以上である、[1]に記載のめっき鋼材。

[3] 前記めっき層の厚み方向の垂直断面の合計25000 μm^2 の視野における前記金属組織の前記MgZn₂相のうち、円相当直径の大きいものの上位80%のMgZn₂相の平均円相当直径が30 μm 以上である、[1]または[2]に記載のめっき鋼材。

発明の効果

[0009] 本発明の上記態様によれば、スポット溶接時における連続打点性に優れ、スポット溶接時の適正電流範囲を広くすることができ、また、溶接部周囲の耐食性に優れためっき鋼材を提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1] 図1は、試験No. 6（実施例）のめっき層の垂直断面組織のSEM反射電子像を示す写真である。

[図2]図2は、図1の拡大写真である。

[図3]図3は、試験No. 21（実施例）のめっき層の垂直断面組織のSEM反射電子像を示す写真である。

発明を実施するための形態

[0011] 前述のとおり、Zn-Al-Mg系のめっき層は、Zn合金系のめっき層であり、一般に難溶接材料である。一方で、Zn-Al-Mg系のめっき層は、通常のZnめっき層よりも耐食性が高い。従って、Zn-Al-Mg系のめっき層を備えためっき鋼材は、めっき層のスポット溶接性を改善できれば、鋼構造物の材料として有望なめっき鋼材となる。

[0012] 本発明者は、めっき鋼材の溶接性と耐食性を向上させるべく鋭意検討したところ、めっき層中に塊状に存在する平均結晶粒径が $1\mu\text{m}$ 以上のAl相（Zn濃度が10%未満のもの）が、スポット溶接性を不安定にする要因であることをつきとめた。Zn濃度が10%未満のAl相が多量に生成すると、溶接時の適正電流範囲を狭くする。逆に、このAl相を減少させることで、適正電流範囲が広くなり溶接しやすいめっき層になることが判明した。さらにめっき層中にMg、Caなどの元素を適切に含有させることで、適正電流値がより広くなることを見出した。また、Mg、Caを適量含有させることで、これらの元素がスポット溶接時にCu電極表面にCa-Mg系等の酸化皮膜を形成させ、この酸化皮膜がCu電極とめっき層中のAlとの反応を阻害して、電極の寿命を向上させることを見出した。

[0013] また、本発明に係るめっき鋼材は、特に耐食性に優れる。これは、めっき層中に多くの体積分率を占めるMgZn₂相の平均結晶粒径を大きくすることで、溶接時にCu電極と反応しにくくなり、これによりめっき層自体が溶解しにくくなり、めっき層の溶接部周囲の損傷を最小限にすることで、めっき層の残存量を多くすることができ、これにより、溶接部の耐食性が向上するためである。そして、本発明に係るめっき鋼材をスポット溶接することにより製造される鋼構造物は、耐食性に優れたものとなる。

[0014] 以下、本発明の実施形態であるめっき鋼材について説明する。

本実施形態のめっき鋼材は、鋼材と、鋼材の表面に備えられためっき層と、を有するめっき鋼材であって、めっき層の平均化学組成が、質量%で、Al : 4.0%超、15.0%未満、Mg : 3.2%超、12.5%未満、Sn : 0%以上3.00%未満、Bi : 0%以上1.00%未満、In : 0%以上1.00%未満、Ca : 0%以上2.00%未満、Y : 0%以上0.50%未満、La : 0%以上0.50%未満、Ce : 0%以上0.50%未満、Sr : 0%以上0.50%未満、Si : 0%以上2.50%未満、B : 0%以上0.50%未満、P : 0%以上0.50%未満、Cr : 0%以上0.25%未満、Ti : 0%以上0.25%未満、Ni : 0%以上1.0%未満、Co : 0%以上0.25%未満、V : 0%以上0.25%未満、Nb : 0%以上0.25%未満、Cu : 0%以上0.40%未満、Mn : 0%以上0.25%未満、Fe : 0%以上5.00%未満、Sb : 0%以上0.5%未満、Pb : 0%以上0.5%未満、残部 : 50.00%超のZn及び不純物からなる。また、本実施形態のめっき鋼材は、Mg含有量を%Mgとし、Al含有量を%Alとした場合の%Mg/%Alが0.80以上である。そして、本実施形態のめっき鋼材は、めっき層の厚み方向の垂直断面の合計25000 μm^2 の視野における金属組織が、10~40面積%のMgZn₂相と、10~30面積%の、Zn含有率が10%以上のAl-Zn相と、0~15面積%の、Zn含有率が10%未満のAl相と、25面積%以上の〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕と、を含むめっき鋼材である。

また、本実施形態のめっき鋼材のめっき層の平均化学組成のうち、Ca、Y、La、Ce、Srのうちの少なくとも1種または2種以上が、0.01質量%以上であることが好ましい。

更に、めっき層の厚み方向の垂直断面の合計25000 μm^2 の視野における金属組織のMgZn₂相のうち、円相当直径の大きいものの上位80%のMgZn₂相の平均円相当直径が30 μm 以上であることが好ましい。

[0015] 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值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、これら数値を下限值または上限値として含まない範囲を意味する。

[0016] 「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。

[0017] 適正電流範囲とは、溶接用語であり、例えば、めっき鋼板母材の厚みを t mmとしたとき、スポット溶接が施された二枚の重ね鋼板の中央部に形成されるナゲットの径が、 $4 \times \sqrt{t}$ となる電流値と、チリ発生するまでの電流値との差である。適正電流範囲が大きいほど、溶接しやすい材料と評価され、狭いものほど、適切なサイズのナゲットが形成しないため、溶接しにくい材料であると評価される。いわゆるウェルドローブ曲線から判断するものである。

[0018] スポット溶接における連続打点性とは、電極を交換することなく、適正電流範囲の中央値を溶接電流とする溶接を連続して行った場合に、所定のナゲット径が得られなくなった溶接回数が多いほど、連続打点性に優れるとする。連続打点性に優れるめっき鋼材は、製造コスト的に有利になる。

[0019] まず、めっきの対象となる鋼材について説明する。

鋼材の形状には、特に制限はない、鋼材は、鋼板の他、鋼管、土木・建築材（柵渠、コルゲートパイプ、排水溝蓋、飛砂防止板、ボルト、金網、ガードレール、止水壁等）、プレハブ・住宅壁・屋根材、家電部材（エアコンの室外機の筐体等）、自動車外板、部品（足回り部材等）など、溶接に供され成形された鋼構造物の素材として利用可能なものであればよい。

[0020] 鋼材の材質には、特に制限はない。鋼材は、例えば、一般鋼、Niプレめっき鋼、Alキルド鋼、極低炭素鋼、高炭素鋼、各種高張力鋼、一部の高合金鋼（Ni、Cr等の強化元素含有鋼等）などの各種の鋼材が適用可能であ

る。また、鋼材は、鋼材の製造方法、鋼板の製造方法（熱間圧延方法、酸洗方法、冷延方法等）等の条件についても、特に制限されるものではない。更に、鋼材は、Zn、Ni、Sn、またはこれらの合金系等の1 μ m未満の金属膜または合金膜が形成された鋼材を使用してもよい。

[0021] 次に、めっき層について説明する。本実施形態に係るめっき層は、Zn-Al-Mg系合金層を含む。また、めっき層には、Al-Fe合金層を含んでもよい。ZnにAl、Mgなどの合金元素が加わったZn-Al-Mg系合金層は通常のZnめっき層に対して耐食性が改善する。例えば、通常のZnめっき層の半分程度の厚みであっても、Zn-Al-Mg系合金層は、Znめっき層と同等の耐食性を有する。従って、本実施形態のめっき層も、Znめっき層と同等以上の耐食性を備えている。

[0022] 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。

[0023] Al-Fe合金層は、鋼材とZn-Al-Mg合金層との間にある界面合金層である。

[0024] つまり、本実施形態に係るめっき層は、Zn-Al-Mg合金層の単層構造であってもよく、Zn-Al-Mg合金層とAl-Fe合金層とを含む積層構造であってもよい。積層構造の場合、Zn-Al-Mg合金層は、めっき層の表面を構成する層とすることがよい。ただし、めっき層の最表面には、めっき層構成元素の酸化被膜が1 μ m未満程度の厚みで形成しているが、めっき層全体の厚さに対して薄いため、めっき層の主体からは無視されることが多い。

[0025] めっき層の全体の厚みは、5～70 μ mとすることが好ましい。一般に、めっき層の厚みは、スポット溶接において溶接性を左右する項目であり、通常20 μ m以上のめっき層は溶接には不適である。しかし、本実施形態のめっき鋼材は、スポット溶接時の適正電流範囲を広くできるため、めっき層の厚みが最大で70 μ mであっても溶接可能である。よって、めっき層の厚みは70 μ m以下とすることが好ましい。また、めっき層の厚みが5 μ m未満

になると、耐食性が低下するので、めっき層は $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上がよい。

[0026] めっき層にAl—Fe合金層が含まれる場合のAl—Fe合金層の厚みは、数 10 nm ～ $5\text{ }\mu\text{m}$ 前後であり、これは、上層のZn—Al—Mg合金層の厚みの $1/10$ 程度の厚み未満である。Al—Fe合金層は、鋼材とZn—Al—Mg系合金層とを結合してめっき層の耐剥離性を向上させる。界面合金層（Al—Fe合金層）の厚みは、めっき鋼材の製造時のめっき浴温や、めっき浴浸漬時間によって如何様にも厚みを制御することが可能である。通常、Al—Fe合金層は上層のZn—Al—Mg系合金層と比較して融点が高いため、溶接性全体に与える影響は小さく、この程度の厚みを有するAl—Fe合金層を形成することは何ら問題がない。

[0027] なお、めっき層全体の厚みは、めっき条件に左右されるため、めっき層全体の厚みは $5\sim70\text{ }\mu\text{m}$ の範囲に限定されるものではない。めっき層全体の厚みは、通常の熔融めっき法ではめっき浴の粘性および比重が影響する。そして鋼材（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、めっき層全体の厚みが調整される。

[0028] Al—Fe合金層は、鋼材表面（具体的には、鋼材とZn—Al—Mg合金層との間）に形成されており、組織として Al_5Fe 相が主相の層である。Al—Fe合金層は、地鉄（鋼材）およびめっき浴の相互の原子拡散によって形成する。製法として熔融めっき法を用いた場合、Al元素を含有するめっき層では、Al—Fe合金層が形成され易い。めっき浴中に一定濃度以上のAlが含有されることから、 Al_5Fe 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も少量含有される。

[0029] めっき層中にSiを含有する場合、Siは、特にAl—Fe合金層中に取り込まれ易く、Al—Fe—Si金属間化合物相となることがある。同定さ

れる金属間化合物相としては、 $AlFeSi$ 相があり、異性体として、 α 、 β 、 $q1$ 、 $q2-AlFeSi$ 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。

[0030] 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。

[0031] 通常、溶融めっき法において、 $Zn-Al-Mg$ 合金層の化学組成は、めっき層の形成反応がめっき浴内で完了することがほとんどであるため、ほぼめっき浴と同等になる。また、溶融めっき法において、 $Al-Fe$ 合金層は、めっき浴浸漬直後、瞬時に形成し成長する。そして、 $Al-Fe$ 合金層は、めっき浴内で形成反応が完了しており、その厚みも、 $Zn-Al-Mg$ 合金層に対して十分に小さいことが多い。したがって、めっき後、加熱合金化処理等、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。

[0032] 以下、めっき層に含まれる元素について説明する。めっき層の元素選定は、めっき浴の融点、すなわち、溶融しやすさを決定し、めっきそのものの耐食性も決定する。また、個々の元素が有する、性質がスポット溶接性に関する電気伝導度、熱伝導度を決定し、これらの元素の配合によって、およそ適正電流範囲が確定するため、溶接性を決定するためには、元素選定とその組成濃度の範囲を十分に吟味する必要がある。

[0033] Zn : 50.00%超

Zn は、低融点の金属であり、鋼材上にめっき層の主相となって存在する。めっき層を有しない鋼材に比べてめっき鋼材の溶接性が悪化する理由は、 Zn が電極と反応し、電極とめっき層との通電状態に変化を与えるためであ

る。通常、スポット溶接の電極には銅製の電極が用いられることが多いが、Znと銅(Cu)が高熱にさらされると反応が起きる。この反応性は、CuとAlとの場合と比較すると小さい。これは、Al-Cuが共晶組成を形成することに関連していると推測される。その一方で、Znは、耐食性を確保し、鋼材に対する犠牲防食作用を得るために必要な元素である。Zn含有量が50.00%以下であると、Zn-Al-Mg合金層の金属組織の主体がAl相となり、犠牲防食性を発現するZn相が不足する。よって、Zn含有量は50.00%超とする。より好ましくは、65.00%以上、または70.00%以上とする。なお、Zn含有量の上限は、Znを除く元素及び不純物以外の残部となる量である。

[0034] Al: 4.0%超15.0%未満

Alは、Znと同様に、めっき層の主体を構成する元素である。Alは、犠牲防食作用は小さいものの、めっき層にAlを含有することで平面部耐食性が向上する。また、Alが存在しないと、Mgをめっき浴中で安定的に保持することができないため、製造上不可欠な元素としてめっき浴に添加される。

[0035] めっき層中に含有されるAlは、スポット溶接時に銅電極と反応する。反応物はAl-Cu系の金属間化合物となって、伝導性を悪化させ、電極寿命を悪化させる。本実施形態では、Alの影響を最小限にするための手段として、めっき層の金属組織中のAl相にZnを比較的多く固溶させてAl-Zn相とすること、また、MgZn₂相の結晶粒径を大きくすることで銅電極との反応性を下げることを実現している。詳細は後述する。

[0036] Alの含有量を4.0%超とするのは、後述するMgを多量に含有するために必要であり、または、耐食性のある程度確保するためである。Alの含有量がこの含有量以下であると、めっき浴としての建浴が難しく、また、スポット溶接後の耐食性を確保することが難しくなる。また、Alの含有量を15.0%未満とするのは、これ以上の含有量になると、めっき層中にAl相の濃度が高くなって、電気伝導度や熱伝導度が上昇し、さらにはAl₂O₃

がめっき層の表面に形成しやすくなるためである。 Al_2O_3 がめっき層の表面に形成されることでスポット溶接時に電極との反応性が活発になり、電流値が不安定になって適正電流範囲が狭くなるおそれがある。このため、スポット溶接時の電極との反応を考慮して、その上限を15.0%未満とする。より好ましいAl含有量は5.0%以上15.0%未満であり、5.0%超10.0%以下でもよく、6.0%以上8.0%以下でもよい。

[0037] Mg : 3.2%超12.5%未満

Mgは、犠牲防食効果があり、めっき層の耐食性を高める元素である。Mgが一定以上含有されることで、めっき層中に $MgZn_2$ 相が形成する。めっき層中のMg含有量が高い程、 $MgZn_2$ 相がより多く形成される。 $MgZn_2$ 相の融点は、Zn相の融点よりも高温であり、めっき層中に $MgZn_2$ 相が多量に含まれるとZnと電極との反応性が乏しくなる。すなわち、Mgに結合されたZnは融点が上がるため、その分、電極との反応性が低くなる。これによって電極の長寿命化を達成しうる。また、Mgは酸化しやすいため、スポット溶接時に僅かに熔融したMgは直ちに酸化して一定の厚みの MgO 酸化物を形成する。このような酸化の傾向は、Al、Znよりも大きい。従って、適量のMgを含有するめっき層に対してスポット溶接を数打点実施すると、電極の表面は薄い酸化被膜に覆われ、常にめっき層表面と電極との間の状態が安定し、電流値が安定する。また、この酸化被膜は、電極とめっき層との反応性の溶着・反応の障壁となり、銅電極の寿命を大幅に向上させることができる。

[0038] Mgの含有量を3.2%超とするのは、めっき層中のZnを溶接時に不活性にするのに必要なためである。Mgの含有量が3.2%以下ではZnと銅電極との反応性が活発となり、適正電流値が狭くなる。一方、Mgの含有量が過剰になると、めっき層の製造が困難となることから、その上限は12.5%未満である。より好ましいMg含有量は5.0%超12.5%未満であり、5.0%超10.0%以下でもよく、5.0%以上8.0%以下でもよい。また、Mgの含有量は、6.0%以上が好ましい。Mgの含有量が6.

0%以上であれば、耐食性をより向上することができる。

[0039] $[Mg] / [Al] \geq 0.80$

質量%で、Mg含有量を[Mg]（または%Mg）とし、Al含有量を[Al]（または%Al）とした場合、Alの含有量とMgの含有量との比である $[Mg] / [Al]$ （または%Mg/%Al）には、適切な割合がある。

$[Mg] / [Al] \geq 0.80$ を満たす場合、製造時に、めっき層の凝固組織としてAl相が析出しにくくなる傾向にある。 $[Mg] / [Al]$ が0.80未満であると、Al相がめっき層中に析出し、電極との反応性が大きくなり適正電流値が小さくなる。よって、 $[Mg] / [Al]$ は0.80以上とする。ここで、 $[Mg] / [Al]$ における[Mg]及び[Al]は、めっき層におけるそれぞれの元素の平均組成（質量%）である。 $[Mg] / [Al]$ は1.00以上でもよく、1.10以上でもよい。

[0040] 元素群A

Sn : 0%以上3.00%未満

Bi : 0%以上1.00%未満

In : 0%以上1.00%未満

めっき層には、元素群Aの元素を含有させてもよい。元素群AであるSn、Bi及びInのスポット溶接時の効果は大きくない。一方で、これらの元素は、スポット溶接部周囲の耐食性を向上させる働きがある。ただし、これらの元素は、ZnよりもMgの結合が強い傾向にあり、含有するMgの効果が小さくなるため、これらの元素の含有量には上限が存在する。上限を超えるとドロス等の付着が多くなり、溶接性もすべて悪化の傾向にある。従って、Snは0%以上3.00%未満、より好ましくは0.01%以上3.00%未満とする。Snは2.50%以下であってもよい。Biは0%以上1.00%未満、より好ましくは0.01%以上1.00%未満とする。Biは0.80%以下であってもよい。Inは0%以上1.00%未満、より好ましくは0.01%以上1.00%未満とする。Inは、0.80%以下であってもよい。

[0041] 元素群B

Ca : 0%以上2.00%未満

Y : 0%以上0.50%未満

La : 0%以上0.50%未満

Ce : 0%以上0.50%未満

Sr : 0%以上0.50%未満

めっき層には、元素群Bの元素を含有させてもよい。元素群BであるCa、Y、La、Ce、Srは、スポット溶接の性能に最も寄与する元素である。Caは大気中で最も酸化しやすい元素である。Mgと同様に、少量溶融したCaは直ちに酸化被膜を形成し、銅電極表面を覆う。そのため、Caは、めっき層中の反応するZn相、Al相の障壁となる作用などの効果があり、適正電流範囲が広がる傾向にある。

Y、La、Ce、Srも、Caと同様に大気中で酸化する効果がある。このような効果を好適に発揮させるためには、より好ましくは、これらの元素の含有量を0%超、より好ましくは0.01%以上とする。特に、Caを0.01%以上含有する場合、Al-Ca-Si系もしくはCa-Al-Zn系の化合物が形成しやすくなる。これらの化合物は、めっき層の凝固時の結晶核になり、MgZn₂相の成長の起点となって、粗大なMgZn₂相の形成を促進する。Y、La、Ce、Srでも同様の化合物（Ca置換体）をつくり同じ効果がある。ただし、それぞれの元素の含有量には上限があり、含有量の上限を超えると、めっき浴の建浴が困難となる傾向にある。また、ドロス等の付着が多くなり、溶接性も悪化する傾向にある。よって、Caは0%以上2.00%未満、好ましくは0%超2.00%未満、より好ましくは0.01%以上2.00%未満とする。Ca含有量は、1.00%未満が好ましい。Ca含有量はさらに好ましくは0.95%以下である。また、Y、La、Ce、Srはそれぞれ、0%以上0.50%未満、好ましくは0%超0.50%未満、より好ましくは0.01%以上0.50%未満とする。Y、La、Ce、Srはそれぞれ0.40%以下であってもよい。

[0042] 元素群C

Si : 0%以上2.50%未満

B : 0%以上0.50%未満

P : 0%以上0.50%未満

めっき層には、元素群Cの元素を含有させてもよい。元素群CであるSi、B及びPは、半金属に属する元素である。これらの元素も一般的には、めっき層中にZn、Alを含む金属間化合物を形成する。その結果、めっき層が溶融しにくくなって、電極とのめっき層の反応性が低くなる。すなわち適正電流範囲が広がる傾向にある。ただし、これらの元素には、Mg、Caのような電極表面に皮膜を形成する効果はない。それぞれの元素の含有量には上限があり、含有量の上限を超えると、ドロス等の付着が多くなり、溶接性もすべて悪化する傾向にある。よって、Siは0%以上2.50%未満、好ましくは0.01%以上2.50%未満とする。Siは、2.00%以下であってもよい。BおよびPは、好ましくはそれぞれ0%以上0.50%未満とする。より好ましくは、BおよびPは、それぞれ0.01%以上0.50%未満とする。BおよびPは、それぞれ0.40%以下であってもよい。

[0043] 元素群D

Cr : 0%以上0.25%未満

Ti : 0%以上0.25%未満

Ni : 0%以上1.0%未満

Co : 0%以上0.25%未満

V : 0%以上0.25%未満

Nb : 0%以上0.25%未満

Cu : 0%以上0.40%未満

Mn : 0%以上0.25%未満

Fe : 0%以上5.00%未満

めっき層には、元素群Dの元素を含有させてもよい。元素群DであるCr、Ti、Ni、Co、V、Nb、Cu、Mn及びFeは金属元素であり、こ

これらの元素がめっき層中に取り込まれることで、置換固溶体や新たな高融点の金属間化合物を作る。これにより、めっき層が溶融しにくくなって銅電極とのめっき層の反応性が低くなる。つまり適正電流範囲が広がる傾向にある。ただし、これらの元素は、Mg、Caのような電極表面に皮膜を形成する効果はなく、MgおよびCaと比べるとスポット溶接性の改善効果は小さい。特に元素群Bのうち少なくとも1種以上の元素が存在する場合は、明瞭な効果が確認できない。その一方で、元素群B、元素群C及び元素群Dが併用されると、スポット溶接時の適正電流範囲が更に拡大する。それぞれの元素の含有量には上限があり、含有量の上限を超えると、ドロス等の付着が多くなり、溶接性もすべて悪化する傾向にある。従って、Cr、Ti、Co、V、Nb、Mnはそれぞれ、0%以上0.25%未満、好ましくは0.01%以上0.25%未満とする。Cr、Ti、Co、V、Nb、Mnはそれぞれ0.23%以下であってもよい。Niは、0%以上1.0%未満、好ましくは0%超1.0%未満とする。Niは、0.01%以上であってもよい。Niは0.8%以下であってもよい。Cuは、0%以上0.40%未満、好ましくは0%超0.40%未満とする。Cuは、0.01%以上であってもよい。Cuは、0.35%以下であってもよい。また、Feは、不可避免的にめっき層中に含有される場合がある。めっき製造時に地鉄からめっき層中に拡散する場合があるためである。よって、Feの含有量は0%以上5.00%未満であり、0%超5.00%未満であってもよい。Feは0.01%以上であってもよい。Feは、4.50%以下であってもよい。

[0044] 元素群E

Sb : 0%以上0.5%未満

Pb : 0%以上0.5%未満

めっき層には、元素群Eの元素を含有させてもよい。元素群EであるSb及びPbは、Znと性質の似通った元素である。従って、これらの元素が含有されることにより、スポット溶接性において特別な効果が発揮されることはほとんどない。しかし、これらの元素には、めっきの外観にスパングル模

様が形成しやすくなるなどの効果がある。ただし、過剰に含有させると、スポット溶接後の耐食性が低下する場合がある。従って、S b及びP bはそれぞれ、0%以上0.5%未満とし、好ましくは0.01%以上0.5%未満とする。S bおよびP bは、それぞれ0.40%以下であってもよい。

[0045] 残部：50.00%超のZ n及び不純物

残部のうち、Z nについては上述の通りである。また、めっき層中の不純物は、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、F e以外の成分も微量混入することがある。

[0046] 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溶液を得る。次に、得られた酸溶液をI C P発光分光分析法またはI C P－M S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。

[0047] 次にめっき層の組織形態について説明する。

めっき層中に含有される相の占める割合及びその大きさは、めっき層のスポット溶接性に大きく影響を与える。同じ成分組成のめっき層であっても、製法によってその金属組織中に含まれる相または組織が変化し、性質が異なるものとなる。めっき層の金属組織の確認は、エネルギー分散型X線分析装置付きの走査型電子顕微鏡（S E M－E D S）によって容易に確認することが可能である。鏡面仕上げされた、めっき層の任意の垂直断面（厚み方向）において、例えば反射電子像を得ることで、めっき層のおよその金属組織の状態を確認できる。本実施形態のめっき層の厚みは、5～70 μm 程度であるから、S E Mでは、500～5000倍の視野でその金属組織を確認することが好ましい。例えば、厚み25 μm のめっき層を2000倍の倍率で確認した場合、一視野当り25 μm （めっき厚み）×40 μm （S E M視野幅

) = $1000\ \mu\text{m}^2$ の領域のめっき層の断面を確認することができる。本実施形態の場合、めっき層に対するSEMの視野は局所的な視野を観察する可能性があるため、めっき層の平均情報を得るために、任意の断面から25点の視野を選んで平均情報とすればよい。すなわち、合計で $25000\ \mu\text{m}^2$ の視野における金属組織を観察して、めっき層の金属組織を構成する相または組織の面積率やサイズを決定すればよい。

[0048] SEMによる反射電子像は、めっき層に含まれる相または組織が簡単に判別できる点で好ましい。Alのような原子番号の小さな元素は、黒く造影され、Znのように原子番号が大きい元素は、白く撮影されるため、これらの組織の割合を簡単に読み取ることができる。

[0049] 各々の相の確認には、EDS分析において、ピンポイントで相の組成を確認し、ほぼ同等の成分相を元素マッピングなどから読み取って相を特定すれば良い。EDS分析が使用できるものは、元素マッピングをすることで、ほぼ同じ組成の相を判別することができる。ほぼ同じ組成の相を特定できれば、観察視野におけるその結晶相の面積を知ることが可能である。面積を把握すれば、計算によって円相当直径を求めることで、平均結晶粒径を算出することができる。円相当直径は、面積に相当する真円の直径をいう。

また、観察視野における各相の面積割合を求めることができる。特定の相のめっき層に占める面積率が、当該相のめっき層中の体積率に相当するものとなる。

[0050] 以下、めっき層に含まれる相及び組織について説明する。図1、図2及び図3には、本発明における代表的なめっき層の金属組織の写真を示す。

[0051] 本実施形態のめっき層は、その金属組織をSEMによって合計 $25000\ \mu\text{m}^2$ の視野を観察した場合に、10～40面積%の MgZn_2 相と、10～30面積%の、Zn含有率が10%以上のAl-Zn相と、0～15面積%の、Zn含有率が10%未満のAl相と、25面積%以上のAl相、 MgZn_2 相及びZn相からなる共晶組織〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕と、を含んでいる。以上の相及び組織がめっき層の主相を構成し、めっき

層の面積分率で90%以上を占める。

[0052] MgZn₂相

本実施形態に係るMgZn₂相は、めっき層中で、Mgが16mass% (±5%)、Znが84 (±5%)となる領域である。MgZn₂相は、SEM反射電子像でAlとZnの中間色の灰色で撮影される場合が多い。SEM反射電子像において、MgZn₂相は、Al-Zn相、Al相、[Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織]等から明瞭に区別できる。図1または図2において、符号3で示される相である。

[0053] 本実施形態におけるめっき層の成分組成においては、塊状のMgZn₂相が多くなる。MgZn₂相が多量に存在することで、スポット溶接時の適正電流範囲が大きくなる傾向にある。MgZn₂相が多量に存在することで、[Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織]に含まれるZn相の割合を相対的に減少させ、めっき層とスポット溶接機の電極との反応性を小さくすることができる。また、スポット溶接時に、MgZn₂相のうちの少量が溶解し、Mgが大気中で酸化して、銅電極表面でMg系酸化物皮膜を形成する。この皮膜は、電極の最初の10打点以内で形成し、その後の適正電流値も安定化し、電極の反応が進みにくくなる。

[0054] めっき層におけるMgZn₂相の面積率は、10%以上である。めっき層におけるMg含有量の上昇と共に、MgZn₂相の体積率が増加してスポット溶接性が改善する。より好ましくは15%以上、20%以上または30%以上であるとよい。MgZn₂相の面積率の上限は40%以下とする。めっき層の平均化学組成の範囲では、MgZn₂相の面積率を40%超にすることは困難である。なお、本実施形態においては、[Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織]に含まれるMgZn₂は、MgZn₂相の面積率に含めない。

[0055] めっき層中のMgZn₂相をより大きく成長させることで、めっき層のスポット溶接性のうち、連続打点性をさらに改善することができる。また、スポット溶接後も、耐食性に優れた相が残存することから、耐食性も向上する。MgZn₂相を成長させるためには、元素群Bから選ばれる1種以上の元素が

含有されることが好ましく、 $MgZn_2$ 相の成長効果は元素群Bの少なくとも1種または2種以上の元素の含有量が0.01%以上から確認できる。細かい粒径の $MgZn_2$ 相よりも、大きい粒径の $MgZn_2$ 相の方がスポット溶接の入熱で溶解しにくく電極と反応しにくいため好ましい。

[0056] めっき層の電子顕微鏡観察視野で合計 $25000\mu m^2$ 観察した際、塊状の $MgZn_2$ 相の平均円相当直径とした結晶粒径サイズの上位80%の平均結晶粒が $30\mu m$ 以上であると、めっき層中の細かく存在している $MgZn_2$ 相や、 $[Al/MgZn_2/Zn]$ の三元共晶組織内に存在している $MgZn_2$ 相が、集合、もしくは減少する傾向にある。これによって、スポット溶接性が改善する。また、スポット溶接後に、多くのめっき層が溶接部の周囲に残存するので、溶接部周囲の耐食性も改善する。すなわち、 $MgZn_2$ 相の面積率が高く、平均結晶粒径が大きく、さらに元素群Aのような元素が併用されると、スポット溶接部周囲の耐食性が著しく向上する。なお、上記の80%とは、計数した $MgZn_2$ 相の全数に対する個数割合である。すなわち、計測した $MgZn_2$ 相の数がN個とする場合、結晶粒径が大きい順に上位 $0.8 \times N$ 個(80%)の $MgZn_2$ 相の平均円相当径が $30\mu m$ 以上であればよい。

[0057] Al相

本実施形態におけるAl相は、めっき層において、Al含有率が90質量%以上、好ましくは90質量%超の領域である。図3の符号4に示す領域がAl相である。このAl相には、Znが含まれてもよいが、Zn含有率は10%未満である。Al相は、SEM反射電子像において他の相や組織とは明瞭に区別できる。すなわち、Al相は、SEM反射電子像において最も黒く示される場合が多い。本実施形態においてAl相は、任意の断面において、塊状、もしくは、円形・扁平形など樹状の断面として現れる場合など様々な形態をとる。Al相は、図3において、符号4で示される相である。なお、本実施形態においては、 $[Al/MgZn_2/Zn]$ の三元共晶組織に含まれるAlは、Al相の面積率に含めない。

[0058] Al相は、スポット溶接性を低下させる。Al相がめっき層表面に現れる

と、 Al_2O_3 などの薄膜の絶縁性の皮膜を形成し、適正電流範囲を小さくするほか、銅電極とも反応し、電極との間で $\text{Al}-\text{Cu}$ 系金属間化合物を形成して電極寿命を大幅に低下させて連続打点性を低下させる。 Al 相の面積率を15%以下にすると、スポット溶接において電極寿命が長くなる傾向になるので、 Al 相は15面積%以下とする。好ましくは、10面積%以下がよく、より好ましくは5面積%以下がよく、さらに好ましくは0面積%とすることがよい。

なお、 Al 相を減少させるのみでは連続打点性の向上効果が小さいため、 Al 相を15面積%以下にするとともに、 MgZn_2 相の面積割合を10面積%以上とすることが好ましい。

[0059] $\text{Al}-\text{Zn}$ 相

本実施形態における $\text{Al}-\text{Zn}$ 相は、10質量%以上の Zn と、 Al とを含む相である。 $\text{Al}-\text{Zn}$ 相は、粒径 $1\mu\text{m}$ 程度の微細な Zn 相（以下、微細 Zn 相という）と、粒径 $1\mu\text{m}$ 未満の微細な Al 相（以下、微細 Al 相という）との集合体であり、図1または図2において、符号2で示される相である。熔融状態のめっき層において、 Al は、室温時の結晶構造とは異なる構造を持つようになって、 Zn 相を多く固溶することが可能となり、50%程度の Zn 相を含有する高温安定相として存在する。一方、室温では、この高温安定相において Zn 相の含有量が極端に減少し、 Al と Zn が平衡分離して微細 Al 相および微細 Zn 相を含む $\text{Al}-\text{Zn}$ 相として存在するようになる。すなわち、 $\text{Al}-\text{Zn}$ 相は、微細 Zn 相が10～80質量%の割合で含有される相である。この $\text{Al}-\text{Zn}$ 相は、めっき層に含まれる Al 相や Zn 相とも性質が異なるため、反射電子SEM像や、広角X線回折上で区別される。広角X線回折上では、例えば、 $\text{Al}_{0.403}\text{Zn}_{0.597}$ （JCODF # 00-052-0856）や、 $\text{Al}_{0.71}\text{Zn}_{0.29}$ （PDF # 00-019-0057）などとして固有の回折ピークを有するとされる。従って、本実施形態では、 Al 成分が90～20質量%であり、 Zn 成分が10～80質量%である相を $\text{Al}-\text{Zn}$ 相とする。 $\text{Al}-\text{Zn}$ 相の領域を閉空間で囲むこと

で、 $\text{Al}-\text{Zn}$ 相の結晶サイズも定義することが可能である。

[0060] Al 相は、溶接電極に対して極めて反応性が高く、溶接性を著しく不安定にする。一方、 $\text{Al}-\text{Zn}$ 相に微細 Al 相として微細 Zn 相とともに含まれることで、 Al_2O_3 酸化被膜など溶接性に悪影響を与える薄い皮膜がめっき層表面に形成されなくなり、溶接性が結果として改善する。

[0061] 本実施形態においては、めっき層に Al が一定濃度以上含有されるため、製造条件によっては、 $10\sim30\%$ 以上の Al 相が形成するが、製法を厳選することで、塊状や樹状の Al 相の形成を抑制し、 $\text{Al}-\text{Zn}$ 相として存在させることが可能である。すなわち、 $\text{Al}-\text{Zn}$ 相が増えるほど、 Al 相を減少させることができる。また、 $\text{Al}-\text{Zn}$ 相は Al 相と比較しても銅電極などとも反応しにくく、また適正電流範囲を広げる傾向にある。したがって、 Al 相としてめっき層中に存在させるよりも、できる限り、 Al 相中に Zn を取り込ませて、 $\text{Al}-\text{Zn}$ 相としたほうが、溶接性の観点からは都合がよい。

[0062] めっき層における $\text{Al}-\text{Zn}$ 相の面積率は、 $10\sim30$ 面積%の範囲とする。 $\text{Al}-\text{Zn}$ 相の面積率が 10 面積%未満になると、 Zn が 10 質量%未満の Al 相の面積率が相対的に増加し、スポット溶接時の連続打点性が低下し、適正電流範囲が狭くなる。一方、めっき層の平均化学組成の範囲では、 $\text{Al}-\text{Zn}$ 相の面積率を 30% 超にすることは困難であるので、 $\text{Al}-\text{Zn}$ 相の面積率の上限を 30 面積%以下とする。

[0063] $[\text{Al}/\text{MgZn}_2/\text{Zn}]$ の三元共晶組織

$[\text{Al}/\text{MgZn}_2/\text{Zn}]$ の三元共晶組織は、 Al 相、 MgZn_2 相及び Zn 相からなる共晶組織であり、反射電子SEM像において、めっき層の主相として含まれる MgZn_2 相や、上記の Al 相とは明瞭に区別される。 $[\text{Al}/\text{MgZn}_2/\text{Zn}]$ の三元共晶組織は、図1及び図2において、符号1で示される組織である。

[0064] $[\text{Al}/\text{MgZn}_2/\text{Zn}]$ の三元共晶組織には Zn 相が含まれる。この Zn 相は、 Zn 濃度が 95 質量%以上の領域である。 $[\text{Al}/\text{MgZn}_2/\text{Zn}]$

の三元共晶組織] 中のZn相は、SEM反射電子像では最も白く撮影される場合が多い。本実施形態の成分組成においては、共晶反応により〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕が形成され、Zn相の多くはこの共晶反応で凝固するため、共晶組織内に存在する。Zn相は、Al相と比較すると、その影響度合いは小さいものの、スポット溶接時に銅電極と反応し、連続打点寿命に悪影響を及ぼす。

[0065] その一方で、〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕の面積率が25面積%未満になると、面積率の減少に伴ってZn相が少なくなり、めっき層の犠牲防食性が低下し、耐食性が維持できなくなる。従って、〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕の面積率は25面積%以上とすることが必要である。すなわち、Zn相を含む〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕をある程度存在させることで、犠牲防食性を確保して溶接部周囲の耐食性を向上させる。また、めっき層中のAlをなるべく〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕に取り込ませて、〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕に含まれないAl相の面積率を低下させて連続打点性を向上させる。〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕の面積率の上限に特に制限はないが、80面積%以下としてもよく、75面積%以下としてもよく、70面積%以下としてもよく、65面積%以下としてもよい。

[0066] 本実施形態のめっき層において、準結晶相の面積率は4%以下であることが好ましい。ここで、準結晶相は、Mg含有量、Zn含有量、およびAl含有量が、原子%で、 $0.5 \leq \text{Mg} / (\text{Zn} + \text{Al}) \leq 0.83$ を満足する相として定義される。すなわち、Mg原子と、Zn原子及びAl原子の合計との比であるMg : (Zn + Al) が、3 : 6 ~ 5 : 6となる準結晶相として定義される。理論比としては、Mg : (Zn + Al) が4 : 6であると考えられる。準結晶相の化学成分は、TEM-EDX (Transmission Electron Microscope—Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) による定量分析や、EPMA (Electron Probe Micro-Analyzer) マッピングによる定量分析で算出することが好ましい。なお、準結晶を金属間化合物のように正確な化学式で

定義することは容易でない。準結晶相は、結晶の単位格子のように繰り返しの格子単位を定義することができず、さらには、Zn、Mgの原子位置を特定するのも困難なためである。

[0067] 準結晶相は、1982年にダニエル・シュヒトマン氏によって初めて発見された結晶構造であり、正20面体 (icosahedron) の原子配列を有している。この結晶構造は、通常の金属、合金では得られない特異な回転対称性、例えば5回対称性を有する非周期的な結晶構造で、3次元ペンローズパターンに代表される非周期的な構造と等価な結晶構造として知られている。この金属物質を同定するためには、通常、TEM観察による電子線観察によって、相から、正20面体構造に起因する放射状の正10角形の電子線回折像を得ることで確認される。

[0068] 次に、めっき層の準結晶相の面積率の測定方法について説明する。めっき層のSEM反射電子像を撮影する。別途透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察によって得られた実験結果から、SEM反射電子像における準結晶相を特定する。所定の視野において、成分マッピング像を把握し、めっき層中における準結晶相と同じ成分組成場所を特定し、画像処理によって、めっき層における準結晶相を特定する。画像解析装置によって、準結晶相領域を範囲選択された画像を用意し、めっき層中に占める準結晶相の割合を測定することができる。

[0069] 以上の相及び組織がめっき層の主相を構成し、これらがめっき層の面積分率で90%以上を占める。一方、Zn、Mg及びAl以外の元素がめっき層に含有されることで他の金属相が形成される。例えば、Siは、Mg₂Si相などを形成させ、Caは、Al-Zn-Ca相などを形成させる。残部組織の代表的な構成物として、Mg₂Si相、AlZnCa相、AlCaSi相などが含まれる。これらの中には、溶接性や耐食性向上に効果があるものの、その影響は顕著ではない。めっき層の組成から、これらは合計で、10面積%超とすることは困難であることから、10面積%以下であればよい。

[0070] 次に、本実施形態のめっき鋼材を溶融めっき法により製造する場合につい

て説明する。本実施形態のめっき鋼材は、浸漬式のめっき法（バッチ式）、連続式のめっき法の何れでも製造可能である。

- [0071] めっきの対象となる鋼材の大きさ、形状、表面形態などは特に制約はない。通常の鋼材、高張力鋼、ステンレス鋼等でも鋼材であれば、適用可能である。一般構造用鋼の鋼帯が最も好ましい。事前に、ショットブラスト、研削ブラシなどによる表面仕上げを行ってもよく、表面にNi、Fe、Zn、Sn、めっきなどの 3 g/m^2 以下の金属膜または合金膜を付着させた上で、めっきをしても問題はない。また、鋼材の事前処理として、脱脂、酸洗にて鋼材を十分に洗浄することが好ましい。
- [0072] H_2 等の還元性ガスにより鋼材表面を十分に加熱・還元した後、所定成分に調合されためっき浴に、鋼材を浸漬させる。高張力鋼等は、焼鈍時の雰囲気を加湿し、内部酸化法などを利用して高Si、Mn鋼などにめっき密着性を確保することも一般的に行われ、このような処理をすることでめっき、外観不良の少ないめっき鋼材を通常一般鋼材と同様にめっきすることができる。このような鋼材は、地鉄側に、結晶粒系の細かい鋼材表面や、内部酸化被膜層が観察されるが、本発明の性能に影響を与えるものではない。
- [0073] めっき層の成分は、溶融めっき法の場合、建浴するめっき浴の成分によってこれを制御することが可能である。めっき浴の建浴は、純金属を所定量混合することで、例えば不活性雰囲気下の溶解法によって、めっき浴成分の合金を作製する。
- [0074] 所定濃度に維持されためっき浴に、表面が還元された鋼材を浸漬することにより、めっき浴とほぼ同等成分のめっき層が形成する。浸漬時間の長時間化や、凝固完了までに長時間かかる場合は、界面合金層の形成が活発になるため、Fe濃度が高くなる場合もあるが、 500°C 未満では、めっき層との反応が急速に遅くなるため、めっき層中に含有されるFe濃度は通常、5.00%未満に収まる。
- [0075] 溶融めっき層の形成のため、めっき浴を $500^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ に保温することが好ましい。めっき浴の温度が 500°C 未満の場合、合金層の形成が不十

分となり、加工時におけるめっき密着性が不足となることがある。そのため、めっき浴の温度は500℃以上とする。そして、還元された鋼材を数秒間浸漬することが好ましい。還元された鋼材表面では、Feがめっき浴に拡散し、めっき浴と反応して、界面合金層（主にAl-Fe系の金属間化合物層）がめっき層と鋼材界面に形成する場合がある。界面合金層が形成される場合は、界面合金層の下方の鋼材と上方のめっき層とが金属化学的により強固に結合される。

[0076] めっき浴に鋼材を所定時間浸漬後、鋼材をめっき浴から引き上げ、表面に付着した金属が溶融状態にあるときにN₂ワイピングを行うことにより、めっき層を所定の厚みに調整する。めっき層の厚みは、3～80μmに調整することが好ましい。めっき層の付着量に換算すると、10～500g/m²（片面）となる。また、めっき層の厚みは、5～70μmに調整してもよい。付着量に換算すると、約20～400g/m²（片面）となる。

[0077] めっき層の付着量の調整後に、付着した溶融金属を凝固させる。めっき凝固時の冷却手段は、窒素、空気または水素・ヘリウム混合ガスの吹付によって行ってもよく、ミスト冷却でもよく、水没でもよい。好ましくは、ミスト冷却が好ましく、窒素中に水を含ませたミスト冷却が好ましい。冷却速度は、水の含有割合によって調整するとよい。

[0078] 本実施形態では、通常の操業条件のめっき凝固条件、例えば、操業条件：めっき浴温から150℃の間を平均冷却速度5～20℃/秒で冷却した場合、組織制御ができていない場合があることから、所定の性能を満たさない場合がある。そこで、以下に、本実施形態のめっき層を得ることを可能とする冷却工程を説明する。

[0079] 浴温～380℃間の平均冷却速度

浴温～380℃間は、MgZn₂相の形成範囲とされている。この温度域において、めっき層の凝固が徐々に開始する。本実施形態におけるめっき層の平均組成の場合、溶融めっき層から最初に凝固する核は、微量の金属間化合物相を除き、MgZn₂相であり、これが通常は初晶となる。380℃近傍ま

ではMgZn₂相が主相となる、他の相であるAl-Zn相、Al相、Zn相は、いずれもほとんど形成しない。一方で、冷却速度が大きく、非平衡的に凝固が進むと本発明に係るめっき組成であっても、Zn含有率が10質量%未満のAl相が少量形成する。特にめっき層のAl含有率が高い場合にAl相が形成する傾向があり、Al相が過剰になると溶接性を損なうのは上記の通りである。

[0080] 10℃/秒以上の平均冷却速度で冷却するとAl相が発生し、めっき層の溶接性が劣化する。一方、10℃/秒未満、より好ましくは、5℃/秒未満の平均冷却速度で380℃まで冷却した場合は、めっき凝固は平衡凝固に近づき、Al相は発生しなくなる。この間の平均冷却速度が10℃/秒以上とすると、MgZn₂相が成長せずに、三元共晶組織に含有されるMgZn₂相の割合が多くなって、スポット溶接性が悪くなる。

[0081] スポット溶接性を向上させるためには上述の通り、MgZn₂相は成長させたほうが好ましく、浴温～380℃間の平均冷却速度をできる限り小さくする。

[0082] 400～380℃間の保持時間

また、めっき層の温度が400～380℃間の保持時間を10秒以上とすると、めっき層中のMgZn₂相が粗大になるので、400℃から380℃に低下するまでの時間を10秒以上とすることが望ましい。

[0083] また、前記400～380℃間の冷却中に、直径0.5μm以下のZnOやAl₂O₃等の微粒子を含んだ高温ガスを吹き付け、MgZn₂の凝固核サイトを形成することにより、MgZn₂相の成長を促進することができる。これによって、MgZn₂相のうち、円相当直径の大きいものの上位80%のMgZn₂相の平均円相当直径を30μm以上とすることができる。

[0084] 380℃～300℃間の平均冷却速度

380℃～300℃間では、液相からのAl/MgZn₂/Znの三元共晶反応が起こり、液相がなくなってめっき層が完全凝固する。めっき層のAl含有量に応じて、380℃～300℃間の平均冷却速度を次のように規制す

る。

[0085] (めっき層のAl含有率が8%以下の場合)

めっき層のAl含有率が8%以下の場合、Al相は析出しづらい傾向がある。380℃～300℃間の温度域では、Zn相からAlが放出されて、高温安定相としてのAl-Zn相の占める体積分率が大きくなり、Zn-Al-MgZn₂相の三元共晶の体積率が減少する。従って、耐食性をより高めるためには、380℃～300℃間の温度域の平均冷却速度を高くするとよく、具体的には20℃/秒超にすることが望ましい。冷却速度が20℃/秒以下であると、Zn-Al-MgZn₂相の三元共晶の体積率が減少してしまう。

[0086] (めっき層のAl含有率が8%超の場合)

めっき層のAl含有率が8%超の場合には、Al相が析出しやすい傾向がある。380℃～300℃間の温度域では、Al相は、高温安定相であるAl-Zn相に変化する、すなわち、析出したAl相に、[Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織]として形成したZn相が、再度、最大限Alに取り込まれる。このため、380℃～300℃間の温度域にできる限り長時間放置した方がよく、Zn含有率が10質量%未満のAl相の体積分率を15%以下とするためには、少なくとも平均冷却速度を20℃/秒以下とする必要がある。より好ましくは、平均冷却速度を5℃/秒以下、さらに好ましくは、380℃～300℃間の温度域に20秒以上放置(平均冷却速度4℃/秒以下)するのがよい。

[0087] 300℃～150℃間の平均冷却速度

300℃～150℃間の温度域では、Al-Zn相に取り込まれた微細Zn相が急激にAl-Zn相から吐き出されるおそれがある。温度が高いほど原子移動が盛んなことから、この温度域を速やかに冷却した方が好ましい。300～150℃間の冷却速度が20℃/秒以下となると、Al-Zn相が微細Al相と微細Zn相とに分離する。特にAl濃度が高いほうがその傾向が強くなる。微細Al相から塊状や樹状のAl相の発生を抑制して、Zn含

有率が10質量%未満のA1相の体積分率を15%以下にするためには、300℃～150℃間の平均冷却速度を10℃/秒以上とする必要がある。より好ましくは20℃/秒超とし、更に好ましくは50℃/秒超とする。

[0088] 150℃未満の温度域

凝固過程において150℃未満の温度域の冷却速度は、めっき層内の構成相に影響を与えないので、冷却条件を限定する必要はなく、自然放冷でもよい。

[0089] めっき層の冷却後は、各種化成処理や塗装処理を行ってもよい。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。

[0090] 本実施形態のめっき鋼材には、めっき層上に皮膜を形成してもよい。皮膜は、1層または2層以上を形成することができる。めっき層直上の皮膜の種類としては、例えば、クロメート皮膜、りん酸塩皮膜、クロメートフリー皮膜が挙げられる。これら皮膜を形成するためのクロメート処理、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。ただし、クロメート処理の多くは、めっき層表面で溶接性を悪化させる場合があるため、十分にめっき層中の溶接性改善効果を引き出すためにはその厚みは、1 μ m未満にしておくことが好ましい。

[0091] 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。

[0092] 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。

- [0093] 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。
- [0094] 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。
- [0095] 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。
- [0096] 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。
- [0097] 次に、めっき鋼材のスポット溶接性の評価方法及びスポット溶接部周囲の耐食性の評価方法について説明する。
- [0098] <適正電流範囲の評価>
- スポット溶接の溶接電流の適正電流範囲の評価は、複数の試験片を用意して実施する。試験片としては、板厚0.8mmの軟鋼板を鋼材とするめっき鋼材とすることが、めっき層自体の溶接性評価が容易になる点で好ましい。めっき層の表面に化成処理被膜が形成されている場合は、サンドペーパーな

どで溶接予定箇所を研磨して化成処理被膜を剥離する。各サンプルにおけるめっき層の付着量若しくは厚みは一定であることが好ましく、めっき層の厚みが $20\mu\text{m}$ 前後の場合が最もスポット溶接性の差がつきやすい傾向があるので、めっき層の厚みは $20\mu\text{m}$ とする。試料は、鋼板の両面にめっき層が形成されているものを用いる。試料として、 $30\times 50\text{mm}$ のサイズの試験片をめっき鋼材から切り出す。

[0099] 次に、スポット溶接機にて、推奨となる溶接条件の探索を行う。電極材質はCu-Cr系合金とする。電極の形状はドーム型とする。溶接時間、加圧力、冷却能力、 $Sq. time$ 、 $Up. time$ 、 $Down. time$ 等を調整して、それぞれの試料で、調整し、スポット溶接が可能となる溶接基本条件を探す。溶接基本条件は、可能な限りめっき鋼板が変わっても、一定となる溶接条件を探索することが好ましい。溶接基本条件が見つかったら、最初に電極表面状態を一定にするため、10打点の仮うちを実施してから、溶接電流値を低い側から、高い側へ変動させながら溶接を実施する。電流値は0.1kA刻みで上昇させていくことが好ましい。各溶接電流にてスポット溶接後、重ね合わせ試験片を樹脂埋め込みして、スポット溶接部中央のナゲット径を測定する。規定値、 $4\times\sqrt{t}$ (t =使用しためっき鋼板の板厚)のナゲット径を満たす電流値を適正電流範囲の下限值とする。また、チリ発生が起きた電流値を適正電流範囲の上限値とする。上限値と下限値との差が適正電流範囲である。適正電流範囲が大きいためめっき鋼板ほど、スポット溶接が実施しやすく、逆に狭いものはスポット溶接が難しい。

[0100] <連続打点性の評価>

スポット溶接電極の寿命もめっき鋼材に左右される。すなわち、適正電流範囲内の電流値で、電極表面を交換することなく、数多くのスポット溶接が可能であれば、製造コスト、製造時間を短縮でき、より好ましいめっき鋼材と言える。具体的には、適正電流範囲の中央値を溶接電流とし、連続的にスポット溶接を行う。スポット溶接を繰り返し行くと、めっき層の表面の金属元素であるCa、Mg、Al、Zn等が電極と反応して電極形状が変化して

いく。電極形状はスポット溶接時に感圧紙などで簡易的に計測することができる。スポット溶接の回数の増加に伴いスポット溶接のナゲット径が徐々に減少する。ナゲット径が $2 \times \sqrt{t}$ 未満（ t は鋼材の板厚）になる場合が3回連続で続いた場合の打点数を連続打点回数とする。この値が大きいもの程、電極の損耗が少なく、連続打点性に優れためっき鋼材といえる。

[0101] <スポット溶接部周囲の耐食性>

70×150 mmのサイズと、30×75 mmのサイズの2枚のめっき鋼板を作製し、それぞれの中央部を重ね合わせ、中央部から20 mm離れた位置において2つのスポット溶接部を形成する。ナゲット径は $4 \sqrt{t}$ 以上（ T は鋼材の板厚）になるように調整する。このようにして、重ね合わせ試験片を作製する。70×150 mmのサイズのめっき鋼板の端面部分のみエポキシ系樹脂塗料による補修処理を実施し、そのまま腐食試験機に投入する。腐食試験機内で所定時間経過後、重ね合わせ部分が最も腐食が進行しやすいため、割って赤錆発生状況を確認していく。赤錆発生までの期間が長いものほど、溶接部周囲の耐食性が高く、スポット溶接材料として適していると判断する。

実施例

[0102] 表1 A～表4 Bに示すように、めっき鋼材を製造し、性能を評価した。表4 Aおよび表4 Bに示された $MgZn_2$ の面積、 $Al-Zn$ 相の面積、 Al 相の面積および準結晶相の面積、および残部の面積は、上記の測定方法で評価した。また、表4 Aおよび表4 Bに示された平均円相当直径は、「めっき層の厚み方向の垂直断面の合計 $25000 \mu m^2$ の視野における金属組織の $MgZn_2$ 相のうち、円相当直径の大きいものの上位80%の $MgZn_2$ 相の平均円相当直径を意味する。またこの平均円相当径の測定方法は、上記に記載の方法で行った。なお、 $MgZn_2$ 相の円相当径は、 $MgZn_2$ 相の面積に相当する真円の直径とする。

[0103] 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。め

めっき浴の成分は、めっき浴を凝固させた金属片を酸に溶解し、溶液をICPにて、成分分析を実施した。まためっき鋼板の成分は、インヒビターを添加した塩酸で剥離して、めっき剥離後の成分分析を実施して成分を確認した。Fe成分を除き、ほとんどが、めっき浴成分値と(±0.5%)で一致した。

- [0104] めっき鋼材の原板は、厚さ0.8mmの冷延鋼板から180mm×100mmのサイズで切り出したものとした。いずれもSS400(一般鋼)であった。バッチ式熔融めっきシミュレーター(レスカ社製)を使用し、鋼板の一部にK熱電対を取り付け、H₂を5%含むN₂の還元雰囲気中で、800℃で焼鈍して鋼板表面を十分に還元してから、めっき浴に3秒間浸漬し、その後、引き揚げ、N₂ガスワイピングでめっき厚みを20μm(±1μm)になるようにした。表裏のめっき厚みは同一であった。めっき浴から引き揚げた後、下記A～Iの各種冷却条件でめっき鋼材を製造した。また、C～Hの冷却パターンに関して、冷却途中の400～380℃間にφ0.5μmのAl₂O₃を含んだ高温ガスを吹き付けた条件を、それぞれC#～H#とした。
- [0105] 条件A(比較条件): めっき浴から鋼材を引き上げ後、浴温～150℃間の平均冷却速度を常時5℃/秒以下とした。
- [0106] 条件B(比較条件): めっき浴から鋼材を引き上げ後、浴温～150℃間の平均冷却速度を常時20℃/秒以上とした。
- [0107] 条件C: めっき浴から鋼板を引き上げ後、浴温～380℃間の平均冷却速度を10℃/秒未満とし、400～380℃間は10秒以上で通過し、380～300℃間は平均冷却速度5℃/秒未満で冷却し、300～150℃間は平均冷却速度10℃/秒以上で冷却した。
- [0108] 条件D: めっき浴から鋼板を引き上げ後、浴温～380℃間の平均冷却速度を10℃/秒未満とし、400～380℃間は10秒未満で通過し、380～300℃間は平均冷却速度5℃/秒超え、20℃/秒以下で冷却し、300～150℃間は平均冷却速度10℃/秒以上で冷却した。
- [0109] 条件E(比較条件): めっき浴から鋼板を引き上げ後、浴温～380℃間の

平均冷却速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満とし、 $400\sim 380^{\circ}\text{C}$ 間は 10 秒以上で通過し、 $380\sim 300^{\circ}\text{C}$ 間は平均冷却速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ を超え、 $50^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満で冷却し、 $300\sim 150^{\circ}\text{C}$ 間は平均冷却速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上で冷却した。

[0110] 条件F：めっき浴から鋼板を引き上げ後、浴温 $\sim 380^{\circ}\text{C}$ 間の平均冷却速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満とし、 $400\sim 380^{\circ}\text{C}$ 間は 10 秒未満で通過し、 $380\sim 300^{\circ}\text{C}$ 間は平均冷却速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ を超え、 $50^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満で冷却し、 $300\sim 150^{\circ}\text{C}$ 間は平均冷却速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上で冷却した。

[0111] 条件G：めっき浴から鋼板を引き上げ後、浴温 $\sim 380^{\circ}\text{C}$ 間の平均冷却速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満とし、 $400\sim 380^{\circ}\text{C}$ 間は 10 秒以上で通過し、 $380\sim 300^{\circ}\text{C}$ 間は平均冷却速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ を超え、 $20^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下で冷却し、 $300\sim 150^{\circ}\text{C}$ 間は平均冷却速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上で冷却した。

[0112] 条件H：めっき浴から鋼板を引き上げ後、浴温 $\sim 380^{\circ}\text{C}$ 間の平均冷却速度を $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満とし、 $400\sim 380^{\circ}\text{C}$ 間は 10 秒以上で通過し、 $380\sim 300^{\circ}\text{C}$ 間は平均冷却速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満で冷却し、 $300\sim 150^{\circ}\text{C}$ 間は平均冷却速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上で冷却した。

[0113] 条件I：めっき浴から鋼板を引き上げ後、浴温 $\sim 350^{\circ}\text{C}$ 間の平均冷却速度を $5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満とし、 $400\sim 380^{\circ}\text{C}$ 間は 10 秒未満で通過し、 $350\sim 250^{\circ}\text{C}$ 間は平均冷却速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上で冷却し、 $250\sim 150^{\circ}\text{C}$ 間は平均冷却速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上で冷却した。

[0114] それぞれの製造しためっき鋼板からスポット溶接評価用のサンプルと、スポット溶接後腐食試験用サンプルとを切り出した。

[0115] (スポット溶接条件)

サーボ加圧式の定置式スポット溶接機(エア加圧式)を使用した。電源は単相交流タイプであった。電源の周波数は 50Hz であった。電極には、ドーム型クロム銅 40R ($\phi 6\text{mm}$)を使用した。加圧力は 250kg 、スクイズタイム 30 サイクル、アップスロープ 10 サイクル、通電時間 10 サイクル、保持時間 10 サイクル、冷却水流量 15 リットル/分を基本条件とした。必要に応じて、それぞれのサイクル数を ± 10 サイクルで設定変更した。

。必要0. 2 k A刻みでウェルドローブ曲線を描いた。事前に仮うちを10 k Aで10点実行した。

[0116] 2枚重ね合わせのスポット溶接試験片を作製し、樹脂埋め込みして、 $4 \times \sqrt{t} = 3.58$ 以上のナゲット径ができてから、チリ発生までの電流値の幅を適正電流範囲とした。

[0117] 適正電流範囲の評価は下記の通りとした。「B」を不合格とし、「A」～「S」を合格とした。

[0118] 1. 2 k A未満のもの：「B」
2～1. 5 k A未満のもの：「A」
5～1. 7 k A未満のもの：「A A」
7～1. 9 k A未満のもの：「A A A」
9 k A以上のもの：「S」

[0119] (スポット溶接連続打点性)

適正電流範囲の中央値を採用し、ナゲット径が $2\sqrt{t}$ を下回るまで実施した。 $2 \times \sqrt{t}$ 未満のナゲット径を下回る場合が3回連続で続いた場合の打点数を連続打点回数とした。50点おきに、重ね板の樹脂埋め込みをして、ナゲット径を確認した。

連続打点性の評価は、打点数に応じて以下の通りとした。「B」を不合格とし、「A」～「S」を合格とした。

[0120] 150点未満：「B」
150～250点未満：「A」
250～500点未満：「A A」
500～750点未満：「A A A」
750点以上：「S」

[0121] (スポット溶接部周囲耐食性評価)

70×150 mm、30×75 mmのめっき鋼板2枚を作製し、中央部分で重ね合わせ、中央からの距離、20 mmでスポット溶接を2打点（ナゲット径は $4\sqrt{t}$ 以上）で重ね合わせ試験片を作製した。複合サイクル腐食試験

機に投入し、JASO、M609-91に準拠した腐食試験に供した。150サイクルから、30サイクルおきに重ね合わせ部を剥離して、赤錆発生状況（1%以上の赤錆面積率で赤錆発生）を確認した。耐食性の評価は下記の通りとした。「B」を不合格とし、「A」～「S」を合格とした。

[0122] 150サイクル未満で赤錆発生が見られたもの：「B」

150、180サイクルで赤錆発生したもの：「A」

210、240サイクルで赤錆発生したもの：「AA」

270、300サイクルで赤錆発生したもの：「AAA」

300サイクルで赤錆発生しなかったもの：「S」

[0123] 20×70mmのめっき鋼板を作成し、0t180°曲げを施し、供試材を作成した。供試材の曲げ部にセロハンテープを張り付けた後、引き剥がして、めっきの密着性を確認した。具体的には、曲げ部に張り付けたセロハンテープ面積に対する、引き剥がし後のセロハンテープに張り付いて剥離しためっき面積の割合を算出した。

密着性の評価は、以下のようにした。「B」を不合格とし、「A」～「S」を合格とした。

剥離しためっき面積が3%を超えるもの：「B」

剥離しためっき面積が1～3%のもの：「A」

剥離しためっき面積が1%未満のもの：「S」

[0124] 表1A～表5Bに示すように、No. 2～8、11～15、18、19、21～26、29、30、32、34、35、37～39、41、42、45、47、50、52～54は、いずれも、めっき層の化学成分及び金属組織が本発明の範囲内であり、スポット溶接の適正電流範囲、連続打点性、耐食性がいずれも良好であった。

[0125] 表1A～表5Bに示すように、No. 1、27、28、31、33、36、40、43、44、46、48、49、51は、めっき層の化学成分が発明範囲から外れたため、またはめっき層の化学成分が発明範囲から外れるとともに製造条件が好ましい範囲から外れたため、スポット溶接の適正電流範

囲、連続打点性、耐食性がいずれも悪化した。

[0126] 表 1 A～表 5 Bに示すように、No. 9、10、16、17、20、55、56、57、58は、製造条件が好ましい範囲から外れたため、めっき層の組織が発明範囲を外れ、スポット溶接の適正電流範囲、連続打点性、耐食性がいずれも悪化した。

[0127]

[表1A]

No.	区分	浴温 (°C)	製法 区分	めっき層 (化学成分の残部は不純物)		
				主要元素(質量%)		
				Zn	Al	Mg
1	比較例	500	E	91.29	<u>4.0</u>	4.1
2	実施例	500	E	90.98	4.2	4.2
3	実施例	500	E#	87.01	6.0	6.0
4	実施例	500	E#	86.73	6.0	6.0
5	実施例	500	E	87.00	6.0	6.0
6	実施例	500	E	86.05	6.5	6.0
7	実施例	500	E#	84.44	6.5	6.5
8	実施例	500	E#	82.70	7.0	8.0
9	比較例	500	<u>A</u>	83.10	7.0	8.0
10	比較例	500	<u>B</u>	83.10	7.0	8.0
11	実施例	500	E#	83.10	7.0	8.0
12	実施例	500	E#	83.10	7.0	8.0
13	実施例	500	E#	83.10	7.0	8.0
14	実施例	500	E#	81.50	8.0	9.0
15	実施例	500	C#	79.40	9.0	9.5
16	比較例	500	<u>A</u>	79.90	9.0	9.5
17	比較例	500	<u>B</u>	79.90	9.0	9.5
18	実施例	500	C	79.90	9.0	9.5
19	実施例	500	C#	79.90	9.0	9.5
20	比較例	500	<u>E#</u>	80.90	9.0	8.0
21	実施例	500	G#	77.25	10.0	10.0
22	実施例	510	C#	77.40	11.0	9.0
23	実施例	520	C#	74.70	12.0	11.0
24	実施例	550	H#	71.90	13.0	12.0
25	実施例	550	C#	70.70	14.0	11.5
26	実施例	550	C#	66.44	14.5	12.3
27	比較例	550	<u>F</u>	71.55	<u>15.0</u>	9.0
28	比較例	500	G	92.85	<u>3.5</u>	<u>3.0</u>
29	実施例	500	E	82.89	8.0	6.5

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。

[0128]

[表1B]

No.	区分	浴温 (°C)	製法 区分	めっき層 (化学成分の残部は不純物) 主要元素(質量%)		
				Zn	Al	Mg
30	実施例	500	C	76.85	10.0	9.0
31	比較例	520	C	72.55	12.5	10.0
32	実施例	500	E#	84.70	7.0	6.0
33	比較例	500	<u>G#</u>	85.10	7.0	6.0
34	実施例	500	E	86.10	7.0	6.0
35	実施例	500	E	83.45	8.0	6.5
36	比較例	500	E	83.50	8.0	6.5
37	実施例	500	E	84.40	8.0	6.5
38	実施例	550	C#	70.20	14.0	12.0
39	実施例	550	C#	69.40	14.0	12.0
40	比較例	550	D	71.40	14.0	12.0
41	実施例	510	C	78.40	11.0	9.0
42	実施例	510	C#	78.10	11.0	9.0
43	比較例	510	D#	78.20	11.0	9.0
44	比較例	550	H#	68.85	14.5	12.0
45	実施例	500	C#	81.20	9.0	8.0
46	比較例	500	H	81.40	9.0	8.0
47	実施例	500	C	81.50	9.0	8.0
48	比較例	500	C	81.40	9.0	8.0
49	比較例	500	<u>C</u>	85.00	8.0	6.0
50	実施例	500	E#	85.67	7.0	6.0
51	比較例	550	G	66.35	14.5	<u>12.5</u>
52	実施例	500	G	83.15	8.5	7.0
53	実施例	500	H	83.09	8.5	7.0
54	実施例	500	E#	83.25	7.0	8.0
55	比較例	<u>450</u>	<u>A</u>	89.10	5.0	5.0
56	比較例	<u>450</u>	<u>E</u>	78.40	10.0	10.0
57	比較例	500	<u>I</u>	83.90	7.0	8.0
58	比較例	500	<u>I</u>	81.80	9.0	8.0

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。

[0129]

[表2A]

No.	めっき層(化学成分の残部は不純物)										
	元素群A(質量%)			元素群B(質量%)					元素群C(質量%)		
	Sn	Bi	In	Ca	Y	La	Ce	Sr	Si	B	P
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0.01	0.01	0	0.01	0	0	0	0	0.01	0	0
4	0.05	0.05	0.05	0.10	0	0	0	0	0.10	0	0
5	0.05	0	0.05	0.10	0	0	0	0	0	0	0
6	0.10	0	0	0.10	0	0	0	0	0.20	0	0
7	0.20	0	0	0.20	0	0	0	0	0.30	0	0
8	0.40	0	0	0.40	0	0	0	0	0.40	0	0
9	0.50	0	0	0.30	0	0	0	0	0.20	0	0
10	0.50	0	0	0.30	0	0	0	0	0.20	0	0
11	0.50	0	0	0.30	0	0	0	0	0.20	0	0
12	0.50	0	0	0.30	0	0	0	0	0.20	0	0
13	0.50	0	0	0.30	0	0	0	0	0.20	0	0
14	0	0	0	0.50	0	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0.20	0	0	0	0	0.50	0	0
16	0	0	0	0.20	0	0	0	0	0.30	0	0
17	0	0	0	0.20	0	0	0	0	0.30	0	0
18	0	0	0	0.20	0	0	0	0	0.30	0	0
19	0	0	0	0.20	0	0	0	0	0.30	0	0
20	0.50	0	0	0.20	0	0	0	0	0.30	0	0
21	0	0	0	0.60	0	0	0	0	0.60	0	0
22	0.50	0	0	0.20	0	0	0	0	0.20	0	0
23	0.10	0	0	0.30	0	0	0	0	0.05	0	0
24	0	0	0	1.00	0	0	0	0	0.30	0	0
25	0	0	0	1.50	0	0	0	0	0.50	0	0
26	1.00	0	0	1.80	0	0	0	0	2.30	0	0
27	2.00	0	0	0.50	0	0	0	0	0.20	0	0
28	0	0	0	0.10	0	0	0	0	0	0	0
29	1.50	0	0	0	0.01	0	0	0	0	0	0

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。

[0130]

[表2B]

No.	めっき層(化学成分の残部は不純物)										
	元素群A(質量%)			元素群B(質量%)					元素群C(質量%)		
	Sn	Bi	In	Ca	Y	La	Ce	Sr	Si	B	P
30	2.50	0	0	0	0.20	0	0	0	0	0	0
31	<u>3.00</u>	0	0	0.50	0	0	0	0	0	0	0
32	0	0.80	0	0	0.40	0	0	0	0	0	0
33	0	<u>1.00</u>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
34	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
35	0	0	0.80	0	0	0.01	0.01	0	0	0	0
36	0	0	<u>1.00</u>	0	0	0	0	0	0	0	0
37	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
38	0	0	0	0.20	0	0.20	0.20	0	1.50	0	0
39	0	0	0	0	0	0.40	0.40	0	2.00	0	0
40	0	0	0	0	0	<u>0.50</u>	<u>0.50</u>	0	0	0	0
41	0	0	0	0	0	0	0	0.20	0	0	0
42	0	0	0	0	0	0	0	0.40	0	0	0
43	0	0	0	0	0	0	0	<u>0.50</u>	0	0	0
44	0	0	0	0.50	0	0	0	0	<u>2.50</u>	0	0
45	0	0	0	0.30	0	0	0	0	0	0.40	0
46	0	0	0	0	0	0	0	0	0	<u>0.50</u>	0
47	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.40
48	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	<u>0.50</u>
49	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
50	0	0	0	0.20	0	0	0	0	0.20	0.01	0
51	1.00	0	0	<u>2.00</u>	0	0	0	0	2.00	0	0
52	0	0	0	0.10	0	0	0	0	0.10	0	0
53	0	0	0	0.10	0	0	0	0	0.10	0.01	0
54	0.50	0	0	0.20	0	0	0	0	0.10	0	0
55	0.10	0	0	0.10	0	0	0	0	0	0	0
56	0	0	0	0.40	0	0	0	0	0	0	0
57	0	0	0	0	0	0	0	0	0.20	0	0
58	0	0	0	0.10	0	0	0	0	0	0	0

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。

[0131]

[表3A]

No.	めっき層(化学成分の残部は不純物)											
	元素群D(質量%)									元素群E(質量%)		Mg/Al
	Cr	Ti	Ni	Co	V	Nb	Cu	Mn	Fe	Sb	Pb	
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0.60	0.01	0	1.03
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0.62	0	0	1.00
3	0.05	0	0.1	0	0	0	0	0	0.80	0	0	1.00
4	0	0	0.1	0	0	0	0	0	0.80	0.02	0	1.00
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0.80	0	0	1.00
6	0.10	0	0.1	0	0	0	0	0	0.85	0	0	0.92
7	0.20	0	0.8	0	0	0	0	0	0.85	0	0.01	1.00
8	0	0	0.2	0	0	0	0	0	0.90	0	0	1.14
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0.90	0	0	1.14
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0.90	0	0	1.14
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0.90	0	0	1.14
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0.90	0	0	1.14
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0.90	0	0	1.14
14	0	0	0	0	0	0	0	0	1.00	0	0	1.13
15	0	0	0	0	0	0	0.10	0	1.10	0	0.20	1.06
16	0	0	0	0	0	0	0	0	1.10	0	0	1.06
17	0	0	0	0	0	0	0	0	1.10	0	0	1.06
18	0	0	0	0	0	0	0	0	1.10	0	0	1.06
19	0	0	0	0	0	0	0	0	1.10	0	0	1.06
20	0	0	0	0	0	0	0	0	1.10	0	0	0.89
21	0	0	0	0	0	0	0.35	0	1.20	0	0	1.00
22	0	0	0	0	0	0	0	0	1.30	0.40	0	0.82
23	0	0	0	0	0	0	0.05	0	1.40	0	0.40	0.92
24	0	0	0	0.10	0	0	0	0	1.50	0.20	0	0.92
25	0	0	0	0.20	0	0	0	0	1.60	0	0	0.82
26	0	0.01	0	0	0	0	0	0	1.65	0	0	0.85
27	0	0.05	0	0	0	0	0	0	1.70	0	0	<u>0.60</u>
28	0	0	0	0	0	0	0	0	0.55	0	0	0.86
29	0	0	0	0	0	0	0	0.10	1.00	0	0	0.81

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。

[0132]

[表3B]

No.	めっき層(化学成分の残部は不純物)											
	元素群D(質量%)									元素群E(質量%)		Mg/Al
	Cr	Ti	Ni	Co	V	Nb	Cu	Mn	Fe	Sb	Pb	
30	0	0	0	0	0	0	0	0.20	1.20	0.05	0	0.90
31	0	0	0	0	0	0	0	0	1.45	0	0	0.80
32	0	0.20	0	0	0	0	0	0	0.90	0	0	0.86
33	0	0	0	0	0	0	0	0	0.90	0	0	0.86
34	0	0	0	0	0	0	0	0	0.90	0	0	0.86
35	0	0.23	0	0	0	0	0	0	1.00	0	0	0.81
36	0	0	0	0	0	0	0	0	1.00	0	0	0.81
37	0	0	0	0	0	0.10	0	0	1.00	0	0	0.81
38	0	0	0	0	0.10	0	0	0	1.60	0	0	0.86
39	0	0	0	0	0.20	0	0	0	1.60	0	0	0.86
40	0	0	0	0	0	0	0	0	1.60	0	0	0.86
41	0	0	0	0	0	0.10	0	0	1.30	0	0	0.82
42	0	0	0	0	0	0.20	0	0	1.30	0	0	0.82
43	0	0	0	0	0	0	0	0	1.30	0	0	0.82
44	0	0	0	0	0	0	0	0	1.65	0	0	0.83
45	0	0	0	0	0	0	0	0	1.10	0	0	0.89
46	0	0	0	0	0	0	0	0	1.10	0	0	0.89
47	0	0	0	0	0	0	0	0	1.10	0	0	0.89
48	0	0	0	0	0	0	0	0	1.10	0	0	0.89
49	0	0	0	0	0	0	0	0	1.00	0	0	0.75
50	0	0.02	0	0	0	0	0	0	0.90	0	0	0.86
51	0	0	0	0	0	0	0	0	1.65	0	0	0.86
52	0.05	0	0	0	0	0	0	0	1.05	0	0.05	0.82
53	0	0	0	0	0	0	0	0.10	1.05	0.05	0	0.82
54	0	0	0	0	0	0	0.05	0	0.90	0	0	1.14
55	0	0	0	0	0	0	0	0	0.70	0	0	1.00
56	0	0	0	0	0	0	0	0	1.20	0	0	1.00
57	0	0	0	0	0	0	0	0	0.90	0	0	1.14
58	0	0	0	0	0	0	0	0	1.10	0	0	0.89

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。

[0133]

[表4A]

No.	めっき層						
	組織						
	MgZn ₂		Al		準結晶 (面積%)	3元共晶 (面積%)	残部 (面積%)
	面積 %	平均円相当直径 (μ m)	Al-Zn相 (面積%)	Al相 (面積%)			
1	10	5	10	0	0	75	5
2	20	5	10	0	0	65	5
3	25	30	10	0	0	60	5
4	25	30	10	0	0	60	5
5	25	10	10	0	0	60	5
6	25	10	10	0	0	60	5
7	25	30	10	0	0	60	5
8	35	40	15	0	1	45	4
9	35	25	<u>0</u>	<u>20</u>	1	40	4
10	<u>5</u>	10	20	0	1	70	4
11	30	30	10	0	1	55	4
12	35	40	15	0	1	45	4
13	35	40	10	0	1	50	4
14	40	50	20	5	1	30	4
15	40	40	20	0	2	35	3
16	40	25	<u>0</u>	<u>20</u>	2	35	3
17	<u>5</u>	10	15	5	2	70	3
18	30	10	20	5	2	40	3
19	40	40	15	5	2	35	3
20	40	40	<u>0</u>	<u>20</u>	1	35	4
21	35	40	25	5	2	30	3
22	35	30	20	10	1	30	4
23	40	30	15	10	2	30	3
24	40	50	15	10	3	30	2
25	40	50	15	10	3	30	2
26	40	50	15	10	3	30	2
27	35	25	10	<u>20</u>	3	30	2
28	<u>5</u>	10	10	0	0	80	5
29	15	10	15	0	0	65	5

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。

[0134]

[表4B]

No.	めっき層						
	組織						
	MgZn ₂		Al		準結晶 (面積%)	3元共晶 (面積%)	残部 (面積%)
	面積 %	平均円相当直径 (μ m)	Al-Zn相 (面積%)	Al相 (面積%)			
30	35	20	25	5	2	30	3
31	35	25	20	10	2	30	3
32	25	40	10	0	0	60	5
33	25	40	<u>40</u>	0	0	30	5
34	25	5	15	0	0	55	5
35	15	10	20	0	0	60	5
36	15	5	20	0	0	60	5
37	15	5	20	0	0	60	5
38	40	50	15	10	3	30	2
39	40	50	15	10	3	30	2
40	40	10	15	15	3	25	2
41	30	20	20	10	2	35	3
42	30	40	20	10	2	35	3
43	30	50	20	10	2	35	3
44	40	50	15	15	3	25	2
45	35	40	20	0	1	40	4
46	35	5	20	5	1	35	4
47	35	5	20	5	1	35	4
48	35	5	20	5	1	35	4
49	20	5	<u>40</u>	0	0	35	5
50	25	30	10	0	0	60	5
51	<u>44</u>	25	15	15	5	<u>20</u>	1
52	25	10	10	10	0	50	5
53	25	10	10	10	0	50	5
54	35	30	20	0	1	40	4
55	<u>5</u>	10	10	15	1	65	4
56	35	20	5	<u>20</u>	2	35	3
57	40	10	30	0	2	25	3
58	25	20	5	<u>20</u>	2	45	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。

[0135]

[表5A]

No.	性能			
	スポット溶接性		耐食性	密着性
	適正電流 範囲	連続 打点性		
1	B	B	B	A
2	A	AAA	A	A
3	S	AAA	AA	S
4	S	AAA	AA	S
5	AA	AAA	AA	A
6	S	AAA	AA	S
7	S	AA	AA	S
8	S	S	S	S
9	B	B	B	S
10	B	B	B	S
11	S	AAA	AAA	S
12	AAA	S	S	S
13	AAA	S	S	S
14	AA	S	AAA	S
15	S	S	AAA	S
16	B	B	B	S
17	B	B	B	S
18	AAA	AAA	AA	S
19	AAA	S	AAA	S
20	B	B	B	S
21	S	S	AA	S
22	AAA	AAA	S	S
23	S	AAA	S	S
24	S	AAA	AA	S
25	S	AAA	AA	S
26	S	AAA	AAA	S
27	B	B	B	S
28	B	B	B	S
29	AA	AA	AA	S

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。

[0136]

[表5B]

No.	性能			
	スポット溶接性		耐食性	密着性
	適正電流 範囲	連続 打点性		
30	AA	AAA	AAA	S
31	B	B	B	S
32	AA	S	AAA	A
33	B	B	B	A
34	AA	AAA	A	A
35	AA	A	AA	S
36	B	B	B	S
37	AA	A	A	S
38	S	AAA	AAA	S
39	S	AAA	AAA	S
40	B	B	B	S
41	AA	AA	AA	S
42	AA	AA	AAA	S
43	B	B	B	S
44	B	B	B	S
45	AAA	S	AAA	S
46	B	B	B	S
47	AA	AAA	AA	S
48	B	B	B	S
49	B	B	B	S
50	S	AAA	A	S
51	B	B	B	S
52	AAA	AA	A	S
53	AAA	AA	A	S
54	AAA	S	S	S
55	B	B	B	B
56	B	B	B	B
57	B	B	B	S
58	B	B	B	A

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。

符号の説明

[0137] 1…〔Al／MgZn₂／Znの三元共晶組織〕

2…Al－Zn相

3...Mg Zn₂相

4...Al相

請求の範囲

[請求項1] 鋼材と、前記鋼材の表面に備えられためっき層と、を有するめっき鋼材であって、

前記めっき層の平均化学組成が、質量%で、

Al : 4.0%超、15.0%未満、

Mg : 3.2%超、12.5%未満、

Sn : 0%以上3.00%未満、

Bi : 0%以上1.00%未満、

In : 0%以上1.00%未満、

Ca : 0%以上2.00%未満、

Y : 0%以上0.50%未満、

La : 0%以上0.50%未満、

Ce : 0%以上0.50%未満、

Sr : 0%以上0.50%未満、

Si : 0%以上2.50%未満、

B : 0%以上0.50%未満、

P : 0%以上0.50%未満

Cr : 0%以上0.25%未満、

Ti : 0%以上0.25%未満、

Ni : 0%以上1.0%未満、

Co : 0%以上0.25%未満、

V : 0%以上0.25%未満、

Nb : 0%以上0.25%未満、

Cu : 0%以上0.40%未満、

Mn : 0%以上0.25%未満、

Fe : 0%以上5.00%未満、

Sb : 0%以上0.5%未満、

Pb : 0%以上0.5%未満を含有し、

残部：50.00%超のZn及び不純物からなり、

質量%で、Mg含有量を%Mgとし、Al含有量を%Alとした場合の%Mg/%Alが0.80以上であり、

前記めっき層の厚み方向の垂直断面の合計25000 μm^2 の視野における金属組織が、

10～40面積%のMgZn₂相と、

10～30面積%の、Zn含有率が10%以上のAl-Zn相と、

0～15面積%の、Zn含有率が10%未満のAl相と、

25面積%以上のAl/MgZn₂/Znの三元共晶組織と、を含むことを特徴とするめっき鋼材。

[請求項2] 前記めっき層の平均化学組成のうち、Ca、Y、La、Ce、Srのうちの少なくとも1種または2種以上が、0.01質量%以上である、請求項1に記載のめっき鋼材。

[請求項3] 前記めっき層の厚み方向の垂直断面の合計25000 μm^2 の視野における前記金属組織の前記MgZn₂相のうち、円相当直径の大きいものの上位80%のMgZn₂相の平均円相当直径が30 μm 以上である、請求項1または請求項2に記載のめっき鋼材。