

明 細 書

発明の名称： 溶融めっき鋼材

技術分野

[0001] 本発明は、溶融めっき鋼材に関する。

本願は、2023年4月17日に、日本に出願された特願2023-067060号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 鋼材を長期に使用する場合、鋼材には腐食に耐える何らかの防錆処理を適用することが好ましい。溶融Znめっき法は、鋼材を安価に防錆する手段として、土木・建築・自動車分野など鋼材防錆が求められる様々な分野で使用されている。

[0003] めっき層による防食手段は、めっき層が有する固有の耐食性と、めっき層の厚みとによっておおそ決定する。例えば、特許文献1には、鋼板を溶融めっき浴に連続的に浸漬させる、いわゆる連続式溶融めっき法により、めっき鋼板を製造することが記載されている。その後、めっき鋼板を部品形状となるように加工することにより、部品が製造される。

[0004] また、近年、めっき層に耐食性以外の性能付与のために、Zn合金めっき浴にAl、Mg以外の様々な元素が添加されるようになっている。

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

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2018/139619号

特許文献2：国際公開第2019/230894号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献 1 に開示の $Zn-Al-Mg$ 系めっき層において、めっき層中に添加された Si 、 Sn などの元素は、 Zn 合金中の Mg 、 Al または Zn と結合して、融点の高い金属間化合物を形成しやすい。また、 Si 、 Sn 等は、めっき浴を通過する鋼板の鋼成分とも結びついて、 Fe などと金属間化合物を作り、細かい微粒子（微細ドロソ）となってめっき浴中に浮遊、沈降する。このようなマイクロサイズの金属間化合物は、溶融めっきを行う際に、鋼板に付着して不めっき（めっき層が鋼板上に形成されない部分）を発生させたり、めっき層表面を凹凸させたりして、結果、外観不良の問題が生じていた。

[0008] また、特許文献 1、2 に記載のような従来の $Zn-Al-Mg$ 系めっき層においては、最終的に製造されるめっき層中への元素の添加方法や、めっき層の金属間化合物の形態については十分に検討されておらず、金属間化合物由来のめっき層の剥離（パウダリング現象）や、加工性の低下なども問題があった。

[0009] 本発明の一実施形態が解決しようとする課題は、優れた加工性と耐食性を両立可能な溶融めっき鋼材を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するため、本発明の各態様は以下の構成を採用する。

[1] 本発明の一態様に係る溶融めっき鋼材は、鋼材と、鋼材の表面に配置されためっき層と、を有する溶融めっき鋼材であり、

前記めっき層が、質量%で、

Al : 10.0%超、45.0%未満、

Mg : 4.0%以上、15.0%以下、

Si : 0%以上、2.0%以下、

Sr : 0.03%以上、1.50%以下

を含有し、更に、

S n : 0 % 以上、0 . 7 % 以下、
B i : 0 % 以上、0 . 3 % 以下、
I n : 0 % 以上、0 . 3 % 以下、
C a : 0 % 以上、0 . 6 % 以下、
Y : 0 % 以上、0 . 3 % 以下、
L a : 0 % 以上、0 . 3 % 以下、
C e : 0 % 以上、0 . 3 % 以下、
L i : 0 % 以上、0 . 3 % 以下、
N i : 0 % 以上、1 . 0 % 以下、
C u : 0 % 以上、1 . 0 % 以下、
A g : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、
S b : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、
P b : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、
B : 0 % 以上、0 . 5 % 以下、
P : 0 % 以上、0 . 5 % 以下、
T i : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、
C o : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、
V : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、
N b : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、
M n : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、
Z r : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、
W : 0 % 以上、0 . 2 5 % 以下、
F e : 0 % 以上、5 . 0 % 以下、

残部 Z n 及び不純物を含む化学組成を有し、

前記めっき層は、Z n - S r 系化合物および Z n - S r - S i 系化合物を含有し、

前記めっき層の表面から前記鋼材に向かって、グロー放電発光分析法によって定性分析した場合の元素分布プロファイルにおいて、前記めっき層の厚

みを t とした場合、前記めっき層の表面から $0.05t$ までの Sr の定性分析値の平均値を $Sr(surf)$ 、前記めっき層の表面を起点として $0.05t$ から $0.66t$ までの範囲の定性分析値を $Sr(centre)$ 、前記めっき層の表面を起点として $0.66t$ から t まで範囲の定性分析値を $Sr(deep)$ とした場合、下記式 (1) を満足する。

$$Sr(surf) < Sr(deep) < Sr(centre) \quad \dots (1)$$

[2] 上記 [1] に記載の溶融めっき鋼材は、前記めっき層の前記化学組成において、 $Sr: 0.10\%$ 以上、 1.50% 以下であり、 $Cu-K\alpha$ 線を使用し、X線出力が $50kV$ 及び $300mA$ である条件で測定した、前記めっき層の表面のX線回折パターンのうち、 $Zn-Sr$ 系化合物の回折強度を $I(SrZn_{13})$ とした際、下記式 (2) を満足してもよい。

$$\{I(14.48) + I(32.74^\circ)\} / 2 \times I(12.50^\circ) > 2.0 \quad \dots (2)$$

式 (2) において、 $I(n^\circ)$ は回折角度 n° におけるX線回折強度であり、 n は式 (2) 中に示される回折角度 (2θ) である。

[3] 上記 [1] または [2] に記載の溶融めっき鋼材は、前記めっき層の前記化学組成において、 $Si: 0.05\%$ 以上、 0.5% 以下であり、前記めっき層の厚み方向に沿った断面において、 $Zn-Sr-Si$ 系化合物および $Zn-Al-Sr-Si$ 系化合物を、面積率で $5\% \sim 30\%$ 含有してもよい。

発明の効果

[0011] 本発明の一実施形態によれば、優れた加工性と耐食性を両立可能な溶融めっき鋼材を提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] 本発明の実施形態に係る溶融めっき鋼材のめっき層に対して実施した GDS 分析の結果を示す図であって、元素分布プロファイルの一例を示すグラフである。

[図2] 本発明の実施形態に係るめっき層における、X線回折パターンの一例を

示す。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の一実施形態に係る溶融めっき鋼材について説明する。

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

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

[0014] なお、本明細書でいう「耐食性」とは、めっき層自体の腐食し難い性質を示す。Zn系のめっき層は、鋼材に対して犠牲防食作用を有する。そのため、めっき鋼板の腐食の進行過程においては、まず、鋼材が腐食する前にめっき層が腐食して白錆化し、白錆化しためっき層が消滅し、その後、鋼材が腐食して赤錆が発生する。

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

[0015] まず、Zn-Al-Mg系めっき層内に形成される金属間化合物と、めっき鋼材の加工性との関係について検討を行った。以下、検討結果について説明する。

[0016] 一般的に、めっき層中に共有結合を有する金属間化合物が含まれると、硬質な粒子となるため、めっき層全体の硬度が上昇する。また、金属間化合物は絶縁性にも優れることから、めっき層中に含まれることで、高い耐食性を示すようになる。

[0017] 一方で、めっき層中に金属間化合物が過度に含有されると、めっき層全体が硬質となってしまう。めっき層全体が硬質となると、めっき鋼材を素材として成形加工する際にめっき層が破壊されやすくなり、パウダリングなどのめっき層の剥離が発生する場合がある。

そのため、めっき層中に多量の金属間化合物を含有させることは実用上好ましくない。そこで従来では、所望の水準の硬度および高耐食性を備えつつ、剥離等の発生しない加工性の良好なめっき層が求められていた。

[0018] ここで、めっき層の硬度、耐食性を向上させるために、めっき層中にCaを含有させる技術がある。Caをめっき層中に多量に含有すると、めっき層中のZn、Alなどと金属間化合物が形成される。このCa含有金属間化合物の融点は、Zn-Al-Mg系溶融めっきの凝固プロセスにおいて非常に高い。そのため、めっき層中のCaは、めっき浴から鋼材を引き上げた後の初期の段階で大きなCa含有金属間化合物となり、めっき層中で成長する。

[0019] 通常の溶融めっきプロセスでは、めっき層の表面は外気による冷却を大きく受けるため、めっき層の凝固は表面から進行する。Caを含有する浴においても同様のメカニズムによって、めっき層の表面もしくは界面などの自由エネルギーが低く安定した部分からCa含有金属間化合物の析出が開始される。その結果、Ca含有金属間化合物は、特にめっき層表面で集積しやすく、これらが粗大に成長してCa含有金属間化合物が層状に連なる場合がある。

[0020] Ca含有金属間化合物が層状に連なっためっき層の場合、成形加工時にCa含有金属間化合物が脆性破壊し、めっき層表面からめっき層が剥離してしまう、いわゆる「パウダリング現象」が発生するおそれがある。したがって、Caを高濃度に含有するめっき層では、硬度、加工性および耐食性をともに向上させることは困難であった。

[0021] そこで、本発明者らが、Caと同様の効果を生み出す元素について検討したところ、Srが有効であることを知見した。具体的に、Srは、Zn、Al、Si等と共有結合を形成し、耐食性と硬度に優れるSr系金属間化合物を形成することが判明した。

[0022] [溶融めっき鋼材]

以下、本実施形態に係る溶融めっき鋼材について詳細に説明する。

本実施形態の溶融めっき鋼材は、鋼材と、鋼材の表面に配置されためっき

層と、を有する。

めっき層の平均化学組成は、質量%で、

A l : 10.0%超、45.0%未満、

M g : 4.0%以上、15.0%以下、

S i : 0%以上、2.0%以下、

S r : 0.03%以上、1.50%以下

を含有し、更に、

S n : 0%以上、0.7%以下、

B i : 0%以上、0.3%以下、

I n : 0%以上、0.3%以下、

C a : 0%以上、0.6%以下、

Y : 0%以上、0.3%以下、

L a : 0%以上、0.3%以下、

C e : 0%以上、0.3%以下、

L i : 0%以上、0.3%以下、

N i : 0%以上、1.0%以下、

C u : 0%以上、1.0%以下、

A g : 0%以上、0.25%以下、

S b : 0%以上、0.25%以下、

P b : 0%以上、0.25%以下、

B : 0%以上、0.5%以下、

P : 0%以上、0.5%以下、

T i : 0%以上、0.25%以下、

C o : 0%以上、0.25%以下、

V : 0%以上、0.25%以下、

N b : 0%以上、0.25%以下、

M n : 0%以上、0.25%以下、

Z r : 0%以上、0.25%以下、

W : 0%以上、0.25%以下、

Fe : 0%以上、5.0%以下、

残部Zn及び不純物を含む。

[0023] 本実施形態の溶融めっき鋼材におけるめっき層は、Zn-Sr系化合物、Zn-Sr-Si系化合物を含有する。また、めっき層の表面から鋼材に向かって、グロー放電発光分析法によって定性分析した場合の元素分布プロファイルにおいて、めっき層の厚みを t とした場合、めっき層の表面から $0.05t$ までのSrの定性分析値の平均値を $Sr(surf)$ 、めっき層の表面を起点として $0.05t$ から $0.66t$ までの範囲の定性分析値を $Sr(centre)$ 、めっき層の表面を起点として $0.66t$ から t まで範囲の定性分析値を $Sr(deep)$ とした場合、下記式(1)を満足する。

[0024] $Sr(surf) < Sr(deep) < Sr(centre) \dots (1)$

[0025] (鋼材)

まず、めっきの対象となる鋼材(原板)について説明する。

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

[0026] 鋼材の材質は、特に制限されない。鋼材は、例えば、一般鋼、各種金属が薄くめっきされたプレめっき鋼、Alキルド鋼、極低炭素鋼、高炭素鋼、各種高張力鋼、一部の高合金鋼(Ni、Cr等の耐食性強化元素含有鋼等)、ボルト用鋼、橋梁ケーブル用鋼線材などの各種の鋼板が適用可能である。より具体的には、鋼材は、例えばJIS G 3131(2018)に定められる熱延鋼板、JIS G 3141(2017)に定められる冷延鋼板、いわゆるSS材に対応する一般構造用圧延鋼材に含まれるもの、JIS G 3193(2019)に示される熱延鋼板に含まれるいわゆる一般鋼、J

I S H 8 6 4 1 (2 0 2 1) 、 J I S G 3 3 0 2 (2 0 1 9) 、 3 3 0 3 (2 0 1 7) 、 3 3 1 3 (2 0 1 7) 、 3 3 1 4 (2 0 1 9) 、 3 3 1 5 (2 0 1 7) 、 3 3 1 7 (2 0 1 9) 、 および 3 3 2 1 (2 0 1 9) などに記載される、各種金属が薄くめっきされたプレめっき鋼、J I S G 3 1 3 6 (2 0 1 2) に記載される建築構造用圧延鋼材、J I S G 3 1 2 6 (2 0 1 5) に記載される A I キルド鋼、極低炭素鋼、高炭素鋼、J I S G 3 1 1 3 (2 0 1 8) 、 3 1 3 4 (2 0 1 8) 、 および 3 1 3 5 (2 0 1 8) に記載される各種高張力鋼、一部の高合金鋼 (N i 、 C r 等の耐食性強化元素含有鋼等) が適用可能である。

[0027] また、鋼材の製造工程としては、高炉または電炉による製鉄・製鋼工程、熱間圧延工程、酸洗工程、冷間圧延工程、熱処理工程などの一般的な工程が挙げられる。

[0028] (めっき層)

次に、鋼材上に設けられるめっき層について説明する。

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

[0029] 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。

[0030] また、めっき層には、A l - F e 系界面合金層 (ただし厚みは 5 μ m 未満) を含んでもよい。A l - F e 系界面合金層は、鋼材と Z n - A l - M g 系合金層との間にある界面合金層であり、鋼材の表面に接している。つまり、本実施形態のめっき層は、Z n - A l - M g 系合金層から構成される単層構造であってもよく、Z n - A l - M g 系合金層と、Z n - A l - M g 系合金層と鋼材との間に配置された A l - F e 系界面合金層とからなる積層構造で

あってもよい。単層構造である場合、鋼材上のめっき層は、Zn-Al-Mg系合金からなる1層で構成される。つまり、本実施形態のめっき層は、例えば、Alめっき層とZnめっき層とが積層されたような複層構造は含まない。また、本実施形態のめっき層が積層構造の場合、Zn-Al-Mg系合金層は、めっき層の表面を構成する層とすることがよい。

[0031] Al-Fe系界面合金層は、耐食性に対して大きな影響は及ぼさないが、溶融めっき鋼材の加工時におけるめっき層の密着性と、加工性（亀裂の有無）に影響を及ぼす。特に、Al-Fe系界面合金層は、加工時のめっき層の剥落の度合いを示す耐パウダリング性に影響する場合がある。通常、Al-Fe系界面合金層の厚みが薄い方が、加工時のめっき層の亀裂発生起点を少なくして耐パウダリング性をより改善できる。このため、部材等として使用する際に高い加工が付与される可能性のある溶融めっき鋼材においては、Al-Fe系界面合金層の厚みは極力薄いことが好ましい。具体的には、Al-Fe系界面合金層を構成する金属間化合物の厚みは5 μm 未満とする。この厚みは、2 μm 以下とすることが好ましく、より好ましくは1 μm 以下、さらに好ましくは0.5 μm 以下である。0.3 μm 以下であってもよい。これにより、加工時における亀裂の発生を抑制して耐パウダリング性をより改善できる。さらには、めっき層の厚みに対するAl-Fe系界面合金層の厚みの割合は、平均で10%未満、より好ましくは、5%未満である。

[0032] Al-Fe系界面合金層は、鋼材の表面、具体的には、鋼材とZn-Al-Mg系合金層との間に形成される。Al-Fe系界面合金層は、組織として Al_5Fe_2 相が主相である層である。Al-Fe系界面合金層は、地鉄（鋼板）及びめっき浴の相互の原子拡散によって形成される。製法として連続式の溶融めっき法を用いた場合、Al元素を含有するめっき層では、Al-Fe系界面合金層が形成され易い。本実施形態ではめっき浴中に一定濃度以上のAlが含有されることから、Al-Fe系界面合金層には Al_5Fe_2 相が最も多く形成される。しかし、原子拡散には時間を要するため、Al-Fe系界面合金層におけるFe濃度は均一ではなく、地鉄に近い部分ではFe

濃度が高くなる場合もある。そのため、 $\text{Al}-\text{Fe}$ 系界面合金層は、部分的には、 AlFe 相、 Al_3Fe 相、 Al_5Fe_2 相などが少量含まれる場合もある。また、めっき浴中に Zn も一定濃度含まれることから、 $\text{Al}-\text{Fe}$ 系界面合金層には、 Zn も少量含有される場合がある。また $\text{Al}-\text{Fe}$ 系界面合金層には、界面に集積しやすい Si も少量含有される場合がある。

[0033] 本実施形態では、めっき層中に Si が含有される。 Si の一部は、 $\text{Al}-\text{Fe}$ 系界面合金層中に取り込まれて、 $\text{Al}-\text{Fe}-\text{Si}$ 金属間化合物相となる。同定される金属間化合物相としては、 AlFeSi 相がある。 AlFeSi 相の異性体として、 α 相、 β 相、 $q1$ 相、 $q2$ 相等が存在する。そのため、 $\text{Al}-\text{Fe}$ 系界面合金層では、これら AlFeSi 相等が検出されることがある。これら AlFeSi 相等を含む $\text{Al}-\text{Fe}$ 系界面合金層を $\text{Al}-\text{Fe}-\text{Si}$ 合金層とも称する。

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

[0035] 本実施形態のめっき層においては、 $\text{Al}-\text{Fe}$ 系界面合金層の厚みは、めっき層の全体厚みに対して10%以下であることが好ましい。このように $\text{Al}-\text{Fe}$ 系界面合金層の厚みがめっき層全体に対して十分に小さい場合は、めっき層の Fe 濃度は5%以内であることが多い。従って、めっき層の平均化学組成は、おおむね、 $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ 系合金層の成分とほぼ同じである。さらには、めっき原材の痕跡も、めっき層の化学成分として残存しにくい。従って、めっき層の平均化学組成と、製造に使用しためっき浴の成分とは、ほぼ同等である。

[0036] Al : 10.0%超、45.0%未満

Al は、めっき層の主体を構成する元素である。 Al 含有量が10.0%

以下では、十分なZn-AI相量を確保できない場合がある。そのためAI含有量は10.0%超である。一方、AI含有量が45.0%以上になると、めっき層においてAI-Zn(α)相が主体となって、AI-Zn(β)相が形成しなくなる。そのため、AI含有量の上限は45.0%未満である。AI含有量の下限は、好ましくは15.0%以上である。またAI含有量の上限は、好ましくは30.0%以下、より好ましくは25.0%以下である。

[0037] Mg : 4.0%以上、15.0%以下

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

[0038] Si : 0%以上、2.0%以下

Siは、AI-Fe反応を抑制し、これにより、AI-Fe系界面合金層の形成を抑制する。また、Siは、AI-Fe系界面合金層の一部に取り込まれて、AI-Fe-Si化合物を形成する。なお、本実施形態において、Siは含有されなくてもよい。しかし、Siが含有されない場合は、AI-Fe反応が活発となり、AI-Fe合金層の厚みが厚くなって加工時にパウダリングが発生し、耐食性を損なうおそれがある。一方、Si含有量が0.01%以上であると、界面合金層の厚みの成長速度が遅くなる。ただし、Si含有量が2.0%超であると、Mgと結合してMg₂Siなる組成の金属間化合物が多量に形成し、めっき浴の粘性が極めて高くなって鋼材のめっき浴からの引き上げ時に鋼材に熔融金属の付着量が低減し、めっき層の厚みが極端に薄くなる。また、めっき外観が大幅に悪化する。このため、Si含有量

の上限を2.0%以下とする。好ましい範囲は、0.05~0.50%、より好ましくは0.10~0.40%、さらに好ましくは0.20~0.30%である。Si含有量が1.50%以下であれば、ほとんど Mg_2Si が形成しない。

[0039] Sr : 0.03%以上、1.50%

SrはCaと同様の効果を生み出す元素である。Srは、Zn、Al、Si等と共有結合を形成し、耐食性と硬度に優れる金属間化合物を形成する。Sr含有量が0.03%未満の場合、金属間化合物の形成量が不十分となるため、耐食性と硬度の向上効果を十分に得られない。一方、Sr含有量が1.50%を超える場合、めっき層中にSr系金属間化合物が過度に生成してしまい、めっき層全体が硬質となってしまう。その結果、めっき鋼材を素材として成形加工する際、めっき層が破壊されやすく、パウダリングなどのめっき層の剥離が発生する場合がある。そのため、Sr含有量は0.03%以上、1.50%以下とする。

[0040] Sn : 0%以上、0.7%以下

Bi : 0%以上、0.3%以下

In : 0%以上、0.3%以下

Sn、Bi及びInの合計量 ΣX : 0%以上、0.7%以下

Sn、Bi、Inの各元素は、めっき層に含有されることによってめっき層の軟化を促す元素である。Sn、Bi、Inは、任意に含有できる元素であるので、それぞれの含有量を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。これらの元素は $MgZn_2$ 相より軟質で、加工性もよく、めっき層中に含まれることで加工性の向上が明瞭に確認できる元素である。また、これら元素は非常に卑な電気化学的性質を示すため、高い犠牲防食効果を有する。Sn、Bi、Inの少なくとも1種以上を上記範囲内で含有させることで、加工部耐食性向上効果が得られる。

[0041] Ca : 0%以上、0.6%以下

Y : 0%以上、0.3%以下
La : 0%以上、0.3%以下
Ce : 0%以上、0.3%以下
Li : 0%以上、0.3%以下
Ni : 0%以上、1.0%以下
Cu : 0%以上、1.0%以下
Ag : 0%以上、0.25%以下
Sb : 0%以上、0.25%以下
Pb : 0%以上、0.25%以下
B : 0%以上、0.5%以下
P : 0%以上、0.5%以下
Ti : 0%以上、0.25%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
Mn : 0%以上、0.25%以下
Zr : 0%以上、0.25%以下
W : 0%以上、0.25%以下

Ca、Y、La、Ce、Sr、Li、Ni、Cr、Mo、Sb、Pb、B、P、Ti、Co、V、Nb、Mn、Zr、Wはいずれも、Si、Zn、Alなどと金属間化合物を形成する。ただし、これらの元素の含有量が上記範囲内の場合には、めっき層の初期腐食に影響することはない。一方で、これら元素を過剰に含有すると、めっき層に電位差が生じ、初期白錆が多く発生する場合があるため、含有する場合には、上記範囲内とするとよい。

[0042] Fe : 0%以上、5.0%以下

本実施形態の溶融めっき鋼材は、連続式の溶融めっき法により製造されるため、製造時にめっき原材からめっき層にFeが拡散する場合がある。前述の通り、本実施形態では、めっき層のAl濃度が高く、Al-Fe系界面合

金層が形成される場合があるが、その厚みは薄い。その結果として、めっき層中にFeが最大5.0%まで含有することがあるが、Fe濃度が5.0%以下に制限されていれば、めっき層中の亀裂の発生頻度等に影響はない。よって、Fe含有量は0~5.0%とする。Fe含有量は0%超でもよい。

[0043] 残部：Zn及び不純物

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

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

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

[0046] 次に、めっき層に含有される金属間化合物について説明する。

本実施形態に係るめっき層は、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。また、本実施形態のめっき層には、Sr含有金属間化合物が含有される。更に、本実施形態のめっき層には、その他の金属間化合物が含有される場合がある。

[0047] MgZn₂相

MgZn₂相は、めっき層の高耐食化を図るために意図的にめっき層中に含有させる相である。MgZn₂相が一定量めっき層内に含有されることで、水

濡れ環境での耐食性をより向上することができる。

[0048] Zn相 (Al-Zn相、Zn-Al相)

Zn相は、主に三元共晶組織 (Zn/Al/MgZn₂三元共晶組織) として存在する。また、めっき層が多量のAlが含有する場合、Zn相は、AlとZnとが互いに固体状態で混ざり合ってAl-Zn相となることで、Al相内に固溶する場合もある。一方で、Zn相内にAlが固溶してZn-Al相 (相中のAl濃度は20%程度まで) となる場合もある。Zn、Alから構成される相は極めて加工性に富む。

[0049] Al相

Al相は、めっき層中にAl初晶として塊状に存在する。Al相は、めっき層の凝固過程において様々な元素、特にZnをその相内に固溶する。本実施形態のめっき層は高いAl含有量を有するため、Al相は、凝固過程においてZnなどの元素を過飽和に含有するようになる。Al相は、凝固過程において、めっき層中で樹状に広がるデンドライト組織を形成し、めっき層の骨格を形成する。Al相は、軟質で加工性に富むため、発生した亀裂の進展を妨害し、致命的なめっき層の欠陥を減らす役割をする。

[0050] Sr含有金属間化合物

本実施形態に係るめっき層には、Zn-Sr系化合物、Zn-Sr-Si系化合物、およびZn-Al-Sr-Si系化合物に例示されるSr含有金属間化合物が含まれる。これらは、めっき層にSrが含有されることによりめっき層中に形成される。

[0051] めっき層中に形成される金属間化合物は、一般的に、個々の原子が複雑に結合することから、耐食性および硬度を上昇させる作用を有する。一方、その含有量が多すぎると塑性変形能が失われる場合がある。特に、めっき表面及び界面に、連続的に層状に金属化合物が形成されると、曲げ加工時に凝集剥離し、腐食時には腐食速度差から表面剥離および／または界面剥離を引き起こす場合がある。従って、表面および界面付近への金属間化合物の集積を減らすことが必要である。

[0052] ここで、めっき層の耐食性および硬度を向上させるのに有効な元素として Ca が知られているが、上記のとおり、 Ca 含有金属間化合物は層状に形成しやすい化合物であり、特に、界面に集積しやすい。これは $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Mg}$ 系めっき層中に過度に Ca が含有された際に形成される CaZn_4 を基準とした金属間化合物が形成されやすいことに起因する。これに対し、 Sr は Ca とほぼ同様の作用を有するが、 $\text{Zn}-\text{Sr}$ 系化合物は SrZn_{13} を基準とした金属間化合物であり、 Ca 含有金属間化合物と比較すると界面に集積しにくい傾向がある。

また、金属間化合物がめっき層の中心部に集積するほど、加工性が向上するため、厳しい加工条件であっても、パウダリングが起きない。特に、後述する各式を満たすように Sr 含有金属間化合物を含有させることで、さらにめっき層の硬度を上昇させて耐疵付き性を向上させると共に、平面部耐食性が向上し、めっき鋼材として硬質で、かつ良好な加工性および耐食性を確保できる。

[0053] このように、めっき層の中心部に Sr 含有金属間化合物を含有させることにより、より効率的にパウダリング現象を回避でき、加工性および耐食性をともに向上させることができる。

[0054] また、上記のような効果をより享受するためには、 $\text{Zn}-\text{Sr}-\text{Si}$ 系化合物、および $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Sr}-\text{Si}$ 系化合物を、面積率で 5～30% 含有することが好ましい。

Si がめっき層中に過剰に含有されると Mg_2Si を形成する。しかし、 Mg_2Si は犠牲防食性が強く、平面部の耐食性を向上させるためには好ましくない化合物である。一方、 $\text{Zn}-\text{Sr}-\text{Si}$ 系化合物、および $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Sr}-\text{Si}$ 系化合物は、 Zn よりわずかに卑な電位を示し、過度な犠牲防食性を示さず、 Zn に対して徐々に腐食する。つまり、複雑な金属元素の結合を有する $\text{Zn}-\text{Sr}-\text{Si}$ 系化合物、および $\text{Zn}-\text{Al}-\text{Sr}-\text{Si}$ 系化合物は、腐食速度の小さい性質を有しながら、電位としても適切な値を示し、かつ Si を固溶することでその結合がさらに強化されているため、 $\text{Zn}-\text{S}$

r-Si系化合物、およびZn-Al-Sr-Si系化合物を含有することで耐食性を極めて上昇させることができる。すなわち、Zn-Sr-Si系化合物、およびZn-Al-Sr-Si系化合物の面積分率を適切に制御することで耐食性が大幅に向上する。Zn-Sr-Si系化合物、およびZn-Al-Sr-Si系化合物の面積分率は大きいほど好ましい。ただし、めっき層中に含有できるSr量の上限値から、実質的に、Zn-Sr-Si系化合物、およびZn-Al-Sr-Si系化合物の面積分率は合計で30%以下である。

[0055] これらの金属間化合物は、電子線マイクロアナライザー（EPMA）を用いて測定できる。具体的には、まず分析倍率1000倍で、めっき層の厚み方向に沿った断面のEPMA分析を行い、Zn、Sr、Siが同一箇所に検出される組織を全て特定する。そして、市販の画像編集ソフト「フォトショップ（登録商標）」を用い、上記で特定した組織を各々囲み、囲んだ範囲内のp×（ピクセル）数を算出し、各組織のp×数を合計することで視野内の金属間化合物の合計p×数を求める。その後、得られた合計p×数を面積に変換することで、金属間化合物の面積分率を算出する。なお、本実施形態では、上記同様の操作を20視野で実施する。すなわち、めっき層の断面において異なる視野をランダムに20視野選択し、各視野において上記手法によって金属間化合物の面積率を求め、その平均値をめっき層中における金属化合物の面積率とする。

[0056] 次に、本実施形態に係るめっき層におけるSr含有金属間化合物の確認方法について説明する。

[0057] めっき層の内部の深さ方向の成分分析方法には、グロー放電発光分光分析装置を用いたグロー放電発光分析法（GDS）使用するとよい。本実施形態では、グロー放電発光分光分析装置としてLECOジャパン850Aを使用するが、測定装置はこれに限定されるものではない。また、深さ方向の分析を行う場合は、Arスパッタを行いつつ分析することが好ましく、その分析条件は、アルゴン圧：0.27MPa、出力電力：30W、出力電圧：10

00V、放電領域：直径4mmの円形の領域内、とする。

GDSによる成分分析は、めっき層の表面から深さ方向に向けて、Fe濃度が100%（地鉄に到達する）になるまで実施する。したがって、GDSによる深さ方向分析の分析範囲は、めっき表面から、Zn-Al-Mgめっき層、Al-Fe合金層及び鋼材の一部まで達する範囲となる。GDS分析後は、東京精密株式会社製のsurfcom130Aを使用して断面のスパッタ深さを測定する。GDSによる成分分析によって、めっき層の深さ方向の元素分布プロファイルが得られる。元素分布プロファイルでは、検出された元素の全量を100%とした場合に、各元素の深さ方向の含有量の分布が示される。

[0058] 本実施形態では、めっき層の表面から鋼材に向けてGDSによって定性分析した場合の元素分布プロファイルにおいて、めっき層の厚みを t とした場合、めっき層の表面から $0.05t$ までのSrの定性分析値の平均値を $Sr(surf)$ 、めっき層の表面を起点として $0.05t \sim 0.66t$ の範囲の定性分析値を $Sr(centre)$ 、めっき層の表面を起点として $0.66t$ 超、 t の範囲の定性分析値を $Sr(deep)$ とした場合、下記式(1)を満足する。

[0059] $Sr(surf) < Sr(deep) < Sr(centre) \dots (1)$

[0060] 上記(1)を満足するように、Sr系金属間化合物をめっき層の中心部に集積させることで、加工性を向上させることができ、厳しい加工条件であっても、パウダリングを回避できる。つまり、式(1)を満足させることで、めっき層の硬度を上昇させて耐疵付き性を向上させると共に、平面部耐食性が向上し、めっき鋼材として硬質で、かつ良好な加工性および耐食性を確保できる。

[0061] なお、本実施形態では、めっき層の表面から鋼材に向けてGDS法によって定性分析した場合の元素分布プロファイルにおいて、Feの最大強度に対して5%相当のFe強度が検出される深さ位置を「界面」と定義し、この界面までの領域を「めっき層」とする。

[0062] 図1には、本実施形態に係るめっき層における、GDSによる深さ方向分析結果の一例を示す。図1に示すグラフは、元素分布プロファイルである。めっき層と鋼材との境界は、Feが最大強度の5%を超えた位置とし、その位置よりも深い領域は地鉄（鋼材）と判断する。例えば、図1に示すような分析結果の場合、Feの最大強度が1.5cpsであるため、その5%の強度の位置、つまりFeの強度が0.075cpsの位置をめっき層と鋼材との境界とする。

[0063] なお、めっき層におけるSr含有金属間化合物の適切な分布の実現のためには、製造条件を適切に制御することが有効である。好適な製造法については、後述する。

[0064] 次にSr含有金属間化合物のX線回折による指標について説明する。

[0065] 本実施形態のめっき層は、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線回折パターンのうち、Zn-Sr系化合物の回折強度を $I(SrZn_{13})$ とした際、下記式(2)を満足する。

[0066] $\{I(14.48^\circ) + I(32.74^\circ)\} / 2 \times I(12.50^\circ) > 2.0 \dots (2)$

ただし、式(2)において、 $I(n^\circ)$ は回折角度 n° におけるX線回折強度であり、 n は式(2)中に示される回折角度(2θ)である。

[0067] 図2には、本実施形態に係るめっき層における、X線回折パターンの一例を示す。図2に示すように、Sr含有金属間化合物からなるZn-Sr系化合物のピークは、 14.48° 付近と、 32.74° 付近に現れる。バックグラウンドの強度を $I(12.50^\circ)$ とした場合、上記式(2)を満たすことで、耐食性と硬度に優れる金属間化合物がめっき層中に形成される。その結果、めっき表面、及び界面の塑性変形能を維持しつつ、高い硬度と耐食性を発現することができる。

[0068] [溶融めっき鋼材の製造方法]

次に、本実施形態の溶融めっき鋼材の製造方法について説明する。

上述したようなめっき層を形成する方法としては、単純には、Zn-Al-Mg系めっき浴に直接Srを添加してめっきすることが考えられる。しかし、この方法では、めっき層の中心部ではなく表面およびその付近にSr系金属間化合物が形成されることが懸念される。そのため、本実施形態の溶融めっき鋼材を製造するための好適な製法の一例として、めっき原板上に設けたプレめっき層からSrをめっき層に供給する方法を例に挙げて、以下説明する。なお、本明細書では、このように、めっき原板に対して予め所定のプレめっき層を形成してからZn-Al-Mg系溶融めっきを順に施す方法を「2段めっき法」と称する。

- [0069] まず、冷延・熱延鋼板などのめっき原板にあらかじめAl-Srプレめっき層を形成する。プレめっき手段は溶融めっき、電気めっき、置換めっきでもよく、蒸着等であってもよい。さらに、これらのプレめっき層が加熱されて合金化されていてもよい。
- [0070] なお、原板上へのプレめっきを溶融めっきで行う場合は、Al-0.3% Sr浴、Al-5% Sr浴など、通常のアルミめっきを形成する条件にSrを添加する方法で実行すればよく、特に制約はない。
- [0071] 次いで、めっき原板を450～600℃好ましくは、後述するめっき浴の温度と同程度の温度に加熱する。この加熱は原板の焼きなましを兼ねてもよい（以降、この加熱を事前焼鈍と称する場合がある）。後述するめっき浴浸漬の前の鋼板を加熱することによって、めっき浴の温度変動を小さくすることができる。
- [0072] プレめっき層が形成され加熱された原板をめっき浴に浸漬させ、その後、引き上げる。めっき浴の温度は、450℃～600℃が好ましい。めっき浴の温度が低すぎると、プレめっき層と溶融めっき浴との反応が進まず、Srをめっき浴に十分に供給できない。また、めっき浴の温度が低すぎると得られるめっき鋼材のめっき密着性が劣る。そのため、浴温は450℃以上が好ましい。より好ましくは470℃以上、さらに好ましくは500℃以上、さらにより好ましくは550℃以上である。一方、めっき浴の温度が高すぎる

と、めっき浴中のZnの蒸発が顕著となり、実用上、安定した操業が難しい。そのため、浴温は600℃以下が好ましい。より好ましくは580℃以下である。

さらに、本実施形態では、めっき原板を引き上げる際に温度制御することが好ましい。つまり、浸漬後に適切な温度制御および冷却制御を行うことで、めっき層中にSrが含有され、所望のSr系金属間化合物を形成できる。

[0073] Sr系金属間化合物は固溶しやすい元素である。これは、めっき層中にMgが含有されるためである。

[0074] また、Zn-Sr-Si系化合物およびZn-Al-Sr-Si系化合物を十分に形成させるためには、450～350℃の温度範囲の平均冷却速度を10℃/秒以下とすることが好ましい。450～350℃の温度範囲の平均冷却速度が10℃/秒超の場合は、Sr、Siがめっき層の厚み方向に均一に分散してしまい、所望のめっき層が得られない場合がある。

[0075] 350℃未満の温度域における冷却条件は、金属間化合物の形成などに影響を与えないので、特に限定されない。

[0076] このように、めっき原板を浴から引き上げた後の冷却速度を適切に制御することで、Sr系金属間化合物のめっき層表面及び界面への形成を抑制し、めっき層中心部付近にSr系金属間化合物を適度に分散できる。その結果、めっき表面、及び界面の塑性変形能を維持しつつ、高いめっき硬度、加工性および耐食性を発現できる。

[0077] また、めっき基板として、Al-Srプレめっき層が形成された鋼板を使用すると、めっき浴とAl-Sr系の金属間化合物が適度な反応性を有することから、550℃前後のZn-Al-Mg系めっき浴において、浸漬と同時に、直ぐにAl-Srプレめっき層の痕跡が消え、浸漬しためっき浴とAl-Sr系の金属間化合物とを容易になじませることができる。その結果、本実施形態の所望のめっき層を形成させることができる。

[0078] 次に、溶融めっき鋼材の性能評価方法について述べる。

[0079] (曲げ加工性)

本実施形態のめっき鋼材の曲げ加工性については、 $0\text{ R} \sim 5\text{ R} - 60\text{ 度}$ — V 曲げ後、曲げ戻した際のパウダリング量（剥離量）を測定することで評価できる。

[0080] 具体的には、 $2\text{ R} - 60\text{ 度}$ — V 字金型プレスで成形した後、さらに平板金型で平板に曲げ戻し加工する。 V 字加工後、谷部だった場所に、巾 24 mm のセロハンテープを押し当てて引き離し、セロハンテープの長さ 90 mm の部分を目視で判断する。

評価基準は以下の通りである。

[0081] <評価基準>

A：剥離部分が発生せず。

B：剥離部分が点上に部分的に剥離（加工部面積に対して 5% 未満）。

C：剥離部分が線上に剥離した部分がある（加工部面積に対して $5 \sim 10\%$ 未満）。

D：剥離部分が線上に剥離した部分がある（加工部面積に対して $10 \sim 20\%$ 未満）。

E：剥離部分がほぼ剥離（加工部面積に対して 20% 以上）。

[0082] （耐食性）

厚さ 2.3 mm の平面部試験片を作成し、JASOの腐食減量を 120 サイクルで測定する。

評価基準は以下の通りとする。

[0083] <評価基準>

E：腐食減量が 25 g/m^2 以上である場合。

D：腐食減量が 20 g/m^2 以上である場合。

C：腐食減量が 15 g/m^2 以上である場合。

B：腐食減量が 10 g/m^2 以上である場合。

A：腐食減量が 5 g/m^2 以上である場合。

S：腐食減量が 5 g/m^2 未満である場合。

[0084] （硬さ）

めっき層の耐疵つき性の評価指標として、ビッカース試験による硬さを採用する。具体的には、めっき層表面のビッカース硬さを荷重 10 g f で測定する。ビッカース硬さは、めっき層の 10 点の平均硬さとする。

- [0085] めっき層の形成後は、各種化成処理や塗装処理を行ってもよい。
- [0086] 本実施形態の溶融めっき鋼材には、めっき層上に皮膜を形成してもよい。皮膜は、1 層または 2 層以上を形成することができる。めっき層直上の皮膜の種類としては、例えば、クロメート皮膜、りん酸塩皮膜、クロメートフリー皮膜が挙げられる。これら皮膜の形成は、クロメート処理、りん酸塩処理、クロメートフリー処理などの既知の方法で行うことができる。
- [0087] 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。
- [0088] 電解クロメート処理としては、クロム酸、シリカゾル、樹脂（りん酸、アクリル樹脂、ビニルエステル樹脂、酢酸ビニルアクリルエマルション、カルボキシル化スチレンブタジエンラテックス、ジイソプロパノールアミン変性エポキシ樹脂等）、及び硬質シリカを使用する電解クロメート処理を例示することができる。
- [0089] りん酸塩処理としては、例えば、りん酸亜鉛処理、りん酸亜鉛カルシウム処理、りん酸マンガン処理を例示することができる。
- [0090] 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。
- [0091] 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。

[0092] このような有機樹脂としては、1種又は2種以上の有機樹脂（変性していないもの）を混合して用いてもよいし、少なくとも1種の有機樹脂の存在下で、少なくとも1種のその他の有機樹脂を変性することによって得られる有機樹脂を1種又は2種以上混合して用いてもよい。また有機樹脂皮膜中には任意の着色顔料や防錆顔料を含んでもよい。水に溶解又は分散することで水系化したものも使用することができる。

実施例

[0093] 次に、本発明の実施例について説明するが、実施例での条件は、本発明の実施可能性及び効果を確認するために採用した一条件例であり、本発明は、この一条件例に限定されるものではない。本発明は、本発明の要旨を逸脱せず、本発明の目的を達成する限りにおいて、種々の条件を採用し得るものである。

[0094] まず、めっき原板として、100mm×200mm、板厚0.8mmの冷延鋼板（SPCC）を用意した。この冷延鋼板に対し、まず、下記に示すAl-Sr系めっき浴を用いて、表1Aおよび1Bに記載のようなAl-Srプレめっき層を鋼板表面に形成した。なお、表1Aおよび1B中の「製法」欄の「2段」とは、前述の2段めっき法を適用したことを示す。表1Aおよび1B中の「ゼンジマー」とは、プレめっきを施さない方法を適用したことを示す。表1Aおよび1Bの「プレめっき層」欄の「組成」の項目における「SPCC」とは、プレめっき層がないこと（したがって、原板の冷延鋼板（SPCC）が現れていること）を示す。

[0095] Al-Sr系めっき浴：Sr：0.3～10mass%、浴温：650℃

。

[0096] めっき原板にAl-Srプレめっき層を形成した後、550℃にてめっき原板を0.5～3.0分加熱して事前焼鈍を行った。

[0097] 得られためっき基材に対し、溶融めっきシミュレーターにて、溶融めっきを実施した。

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

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

引き上げ直後、N₂ワイピングガスにてめっき厚が40μmになるように調整し、その後、無酸素・窒素置換雰囲気です流量制御したN₂ガスを吹き付けて表1に示す平均冷却速度で冷却した。

以上の工程により、めっき鋼板を得た。

[0098] 次に、各種めっき鋼板から、評価用サンプルを切り出した。GDS分析およびSEM観察用のサンプルは熱電対の位置の反対側において30mm角位置を切り出した。腐食用サンプルは、100×50mmをめっき鋼板中央部より採取した。

[0099] 切り出した各種サンプルの評価として、曲げ加工試験、ビッカース硬さ測定、腐食試験SSTを実施した。なお、めっき層の組成のうち、Feの組成は表には記載しないが、いずれも0～5%の範囲内であった。

評価結果、めっき層の組成、GDS分析結果、X線回折（XRD）結果、Zn-Sr-Si系化合物およびZn-Al-Sr-Si系化合物の面積率等について、表2Aおよび2Bに示す。なお、各表中の下線は、本発明の範囲外であること、好ましい製造条件を外れること又は特性値が好ましくない

ことを示す。

比較例である No. 49 では、めっき浴の温度が低かったため、Al-Sr プレめっき層とめっき浴との反応が十分に進まなかった。その結果、原板とめっき層との間に Al-Sr プレめっき層が残存してしまい、好適な溶融めっき鋼材を得ることができなかった。なお、No. 49 のめっき鋼材はめっき密着性が劣化してしまったため、GDS 分析結果、X線回折 (XRD) ならびに各性能を健全に評価できなかった (表中では「-」表記)。

[0100]

[表1A]

		製造方法													
No.	区分	製法	浴温 (°C)	平均冷却速度(°C/秒)	プレめっき層				めっき浴成分 (mass%) :残部Zn						
					450-350°C間	組成	付着量 (g/m ²)	Al	Mg	Ca	Sr	Si	その他	区分	
1	比較例	ゼンジマー	550	15		SPCC	-	11.0	5.0	0	0.02	0			比較例
2	比較例	2段	550	5		Al-0.3%Sr	14	4.7	5.4	0	0	0			比較例
3	比較例	ゼンジマー	550	15		SPCC	-	11.0	5.0	0	0.03	0			比較例
4	実施例	2段	550	5		Al-0.48%Sr	13	5.4	5.3	0	0	0.0			実施例
5	実施例	2段	550	5		Al-0.48%Sr	13	5.4	5.3	0	0	0.0			実施例
6	実施例	2段	550	6		Al-0.48%Sr	13	5.4	5.3	0	0	0.0			実施例
7	実施例	2段	550	5		Al-1.5%Sr	14	4.7	5.4	0	0	0	La,Ce=0.05		実施例
8	実施例	2段	550	10		Al-1.5%Sr	14	4.7	5.4	0	0	0	La,Ce=0.05		実施例
9	実施例	2段	550	10		Al-1.5%Sr	14	4.7	5.4	0	0	0	La,Ce=0.05		実施例
10	実施例	2段	550	10		Al-1.5%Sr	14	4.7	5.4	0	0	0	La,Ce=0.05		実施例
11	実施例	2段	550	5		Al-1.5%Sr	14	4.7	5.4	0	0	0	Y=0.05		実施例
12	実施例	2段	550	10		Al-1.5%Sr	14	4.7	5.4	0	0	0	Y=0.05		実施例
13	実施例	2段	550	10		Al-1.5%Sr	14	4.7	5.4	0	0	0	Y=0.05		実施例
14	実施例	2段	550	10		Al-1.5%Sr	14	4.7	5.4	0	0	0	Y=0.05		実施例
15	比較例	ゼンジマー	550	15		SPCC	-	11.0	5.0	0	0.3	0			比較例
16	実施例	2段	550	4		Al-5%Sr	13	5.6	5.3	0	0	0			実施例
17	実施例	2段	550	4		Al-5%Sr	13	5.6	5.3	0	0	0			実施例
18	実施例	2段	550	10		Al-5%Sr	13	5.6	5.3	0	0	0			実施例
19	実施例	2段	550	10		Al-5%Sr	13	5.6	5.3	0	0	0			実施例
20	実施例	2段	550	4		Al-5%Sr	18	10.2	6.8	0.2	0	0.1	Sn=0.1		実施例
21	実施例	2段	550	4		Al-3%Sr	30	3.7	7.3	0.2	0.23	0.1	Sn=0.1		実施例
22	実施例	2段	550	4		Al-5%Sr	34	0.5	10.3	0.2	0.40	0.1	Sn=0.1		実施例
23	実施例	2段	550	4		Al-5%Sr	9	21.0	8.6	0.2	0	0.1	Sn=0.1		実施例
24	実施例	2段	550	4		Al-5%Sr	9	21.0	8.6	0.2	0	0.1	Sn=0.1		実施例
25	実施例	2段	550	4		Al-5%Sr	16	18.2	8.9	0.4	0	0.1	Sn=0.1		実施例

[0101]

[表1B]

		製造方法											
No.	区分	製法	浴温 (°C)	平均冷却速度(°C/秒)	プレめっき層			めっき浴成分 (mass%)・残部Zn					区分
					組成	付着量 (g/m ²)	Al	Mg	Ca	Sr	Si	その他	
26	実施例	2段	550	4	Al-5%Sr	31	10.7	9.7	0.5	0	0.1	Ni=0.1	実施例
27	実施例	2段	550	4	Al-10%Sr	23	15.3	9.3	0.5	0	0.1	Cr=0.1	実施例
28	実施例	2段	550	4	Al-10%Sr	23	14.3	9.3	0.5	0.77	0.1	Mo=0.1	実施例
29	実施例	2段	550	4	Al-5%Sr	20	18.9	11.2	0.4	0.33	0.1	Cu=0.1	実施例
30	実施例	2段	550	4	Al-5%Sr	13	5.6	5.3	0	0	0.1	Ti=0.05	実施例
31	実施例	2段	550	4	Al-5%Sr	13	5.6	5.3	0	0	0.1	W=0.05	実施例
32	実施例	2段	550	4	Al-5%Sr	13	5.6	5.3	0	0	0.3	Co=0.05	実施例
33	実施例	2段	550	4	Al-5%Sr	13	5.6	5.3	0	0	0.5	V=0.05	実施例
34	実施例	2段	550	4	Al-5%Sr	13	5.6	5.3	0	0	0.5	V=0.05	実施例
35	実施例	2段	550	4	Al-5%Sr	13	5.6	5.3	0	0	0.5	V=0.05	実施例
36	実施例	2段	550	10	Al-5%Sr	13	5.6	5.3	0	0	0.5	V=0.05	実施例
37	実施例	2段	550	4	Al-5%Sr	13	5.6	5.3	0	0	0.8		実施例
38	実施例	2段	550	4	Al-5%Sr	11	13.9	4.9	0	0	0.1		実施例
39	実施例	2段	550	4	Al-5%Sr	11	13.9	4.9	0	0	0.3	Sb=0.05	実施例
40	実施例	2段	550	4	Al-5%Sr	11	13.9	4.9	0	0	0.5		実施例
41	実施例	2段	550	4	Al-5%Sr	11	13.9	4.8	0	0	0.8		実施例
42	実施例	2段	550	4	Al-3%Sr	17	19.3	4.7	0	0	0.1		実施例
43	実施例	2段	550	4	Al-3%Sr	17	19.2	4.7	0	0	0.3		実施例
44	実施例	2段	550	4	Al-3%Sr	17	19.2	4.7	0	0	0.5		実施例
45	実施例	2段	550	4	Al-3%Sr	17	19.1	4.7	0	0	1.1		実施例
46	実施例	2段	550	4	Al-3%Sr	17	19.1	4.7	0	0	1.1		実施例
47	実施例	2段	550	4	Al-3%Sr	17	19.1	4.7	0	0	1.1		実施例
48	実施例	2段	550	10	Al-3%Sr	17	19.1	4.7	0	0	0.1		実施例
49	比較例	2段	400	4	Al-5%Sr	13	5.6	5.3	0	0	0		比較例

[0102]

[表2A]

No.	めっき層						GDS (Intensity cps)			XRD		性能			区分		
	化学組成(mass%)・残部Zn						面積 分率 (%)			硬さ (Hv)			曲げ 加工性			平面 耐食性	
	Al	Mg	Ca	Sr	Si	その他											
1	11.0	5.0	0	0.02	0		0.04	0.03	0.02	1.1	1	270	E	E	比較例		
2	11.0	5.4	0	0.02	0		0.01	0.01	0.04	1.2	1	270	E	E	比較例		
3	11.0	5.0	0	0.03	0		0.05	0.04	0.03	1.2	1	275	E	E	比較例		
4	11.0	5.3	0	0.03	0		0.028	0.032	0.029	1.5	4	300	D	D	実施例		
5	11.0	5.3	0	0.03	0		0.028	0.032	0.029	1.5	4	300	D	D	実施例		
6	11.0	5.3	0	0.03	0		0.028	0.031	0.029	1.5	2	300	D	D	実施例		
7	11.0	5.4	0	0.1	0	La,Ce=0.05	0.11	0.14	0.12	2.0	5	300	B	B	実施例		
8	11.0	5.4	0	0.1	0	La,Ce=0.05	0.11	0.14	0.12	1.8	5	300	C	B	実施例		
9	11.0	5.4	0	0.1	0	La,Ce=0.05	0.11	0.14	0.12	2.0	3	300	B	C	実施例		
10	11.0	5.4	0	0.1	0	La,Ce=0.05	0.11	0.14	0.12	1.8	3	310	C	C	実施例		
11	11.0	5.4	0	0.2	0	Y=0.05	0.1	0.14	0.12	2.0	5	300	A	A	実施例		
12	11.0	5.4	0	0.2	0	Y=0.05	0.1	0.14	0.12	1.8	5	305	B	A	実施例		
13	11.0	5.4	0	0.2	0	Y=0.05	0.1	0.14	0.12	2.0	3	300	A	B	実施例		
14	11.0	5.4	0	0.2	0	Y=0.05	0.1	0.14	0.12	1.8	3	305	B	B	実施例		
15	11.0	5.0	0	0.3	0		0.4	0.2	0.1	2.3	4	290	C	D	比較例		
16	11.0	5.3	0	0.3	0		0.1	0.4	0.3	2.5	10	305	A	B	実施例		
17	11.0	5.3	0	0.3	0		0.1	0.4	0.3	1.9	10	310	B	B	実施例		
18	11.0	5.3	0	0.3	0		0.25	0.39	0.35	2.5	4	305	A	B	実施例		
19	11.0	5.3	0	0.3	0		0.25	0.39	0.35	1.9	4	310	B	B	実施例		
20	20.0	6.8	0.2	0.5	0.1	Sn=0.1	0.25	0.39	0.35	2.6	20	310	A	S	実施例		
21	20.0	7.3	0.2	0.5	0.1	Sn=0.1	0.25	0.39	0.35	3.0	15	305	A	S	実施例		
22	20.0	10.3	0.2	1	0.1	Sn=0.1	0.25	0.39	0.35	2.9	30	305	A	S	実施例		
23	30.0	8.6	0.2	0.3	0	Sn=0.1	0.2	0.3	0.25	3.0	13	310	A	A	実施例		
24	30.0	8.6	0.2	0.3	0	Sn=0.1	0.2	0.3	0.25	3.1	3	305	A	B	実施例		
25	30.0	8.9	0.4	0.5	0.1	Sn=0.1	0.3	0.6	0.4	2.6	20	305	A	S	実施例		

[0103]

[表2B]

No.	めっき層							GDS (Intensity cps)			XRD		性能			区分
	化学組成(mass%):残部Zn							面積 分率 (%)			硬さ (Hv)			曲げ 加工性 耐食性		
	Al	Mg	Ca	Sr	Si	その他	Sr (surf)									
26	30.0	9.7	0.5	1	0.1	Ni=0.1		0.28	0.6	0.45	2.7	20	320	A	S	実施例
27	30.0	9.3	0.5	1.5	0.1	Cr=0.1		0.3	0.61	0.52	2.7	20	305	A	S	実施例
28	30.0	9.3	0.5	1.5	0.1	Mo=0.1		0.25	0.63	0.5	2.6	20	305	A	S	実施例
29	35.0	11.2	0.4	0.7	0.1	Cu=0.1		0.23	0.6	0.5	2.7	20	310	A	S	実施例
30	11.0	5.3	0	0.3	0.08	Ti=0.05		0.15	0.32	0.25	2.8	10	305	A	B	実施例
31	11.0	5.3	0	0.4	0.1	W=0.05		0.1	0.4	0.35	2.9	15	305	A	S	実施例
32	11.0	5.3	0	0.4	0.3	Co=0.05		0.22	0.35	0.3	2.6	15	320	A	S	実施例
33	11.0	5.3	0	0.4	0.5	V=0.05		0.26	0.35	0.32	2.5	15	305	A	S	実施例
34	11.0	5.3	0	0.4	0.5	V=0.05		0.26	0.35	0.32	1.9	15	310	B	S	実施例
35	11.0	5.3	0	0.4	0.5	V=0.05		0.26	0.35	0.32	2.6	4	305	A	B	実施例
36	11.0	5.3	0	0.4	0.5	V=0.05		0.26	0.35	0.32	2.8	4	305	A	B	実施例
37	11.0	5.3	0	0.4	0.7			0.21	0.35	0.32	2.9	16	320	A	S	実施例
38	20.0	4.9	0	0.4	0.1			0.18	0.37	0.33	3.0	17	305	A	S	実施例
39	20.0	4.9	0	0.4	0.3	Sb=0.05		0.25	0.38	0.3	3.1	19	310	A	S	実施例
40	20.0	4.9	0	0.4	0.5			0.24	0.36	0.29	2.7	29	305	A	S	実施例
41	20.0	4.8	0	0.4	0.7			0.23	0.35	0.3	2.9	18	305	A	S	実施例
42	30.0	4.7	0	0.4	0.1			0.23	0.33	0.3	2.7	16	320	A	S	実施例
43	30.0	4.7	0	0.4	0.3			0.22	0.35	0.3	2.7	16	305	A	S	実施例
44	30.0	4.7	0	0.4	0.5			0.25	0.37	0.3	2.8	15	310	A	S	実施例
45	30.0	4.7	0	0.4	1			0.22	0.36	0.31	1.9	16	305	B	S	実施例
46	30.0	4.7	0	0.4	1			0.22	0.36	0.31	2.7	15	305	A	S	実施例
47	30.0	4.7	0	0.4	1			0.22	0.36	0.31	1.9	3	320	B	B	実施例
48	30.0	4.7	0	0.4	1			0.22	0.36	0.31	2.7	4	305	A	B	実施例
49	11.0	5.3	0	0.3	0			—	—	—	—	—	—	—	—	比較例

産業上の利用可能性

[0104] 本発明の上記態様によれば、めっき硬さ、耐食性、加工性に優れた溶融めっき鋼材が得られる。したがって、得られる溶融めっき鋼材は、自動車分野、建材分野など好適に適用できるため、産業上の利用可能性が高い。

請求の範囲

[請求項1]

鋼材と、

前記鋼材の表面に配置されためっき層と、

を有する溶融めっき鋼材であり、

前記めっき層が、質量%で、

Al : 10.0%超、45.0%未満、

Mg : 4.0%以上、15.0%以下、

Si : 0%以上、2.0%以下、

Sr : 0.03%以上、1.50%以下

を含有し、更に、

Sn : 0%以上、0.7%以下、

Bi : 0%以上、0.3%以下、

In : 0%以上、0.3%以下、

Ca : 0%以上、0.6%以下、

Y : 0%以上、0.3%以下、

La : 0%以上、0.3%以下、

Ce : 0%以上、0.3%以下、

Li : 0%以上、0.3%以下、

Ni : 0%以上、1.0%以下、

Cu : 0%以上、1.0%以下、

Ag : 0%以上、0.25%以下、

Sb : 0%以上、0.25%以下、

Pb : 0%以上、0.25%以下、

B : 0%以上、0.5%以下、

P : 0%以上、0.5%以下、

Ti : 0%以上、0.25%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、

Mn : 0%以上、0.25%以下、

Zr : 0%以上、0.25%以下、

W : 0%以上、0.25%以下、

Fe : 0%以上、5.0%以下、

残部Zn及び不純物を含む化学組成を有し、

前記めっき層は、Zn-Sr系化合物およびZn-Sr-Si系化合物を含有し、

前記めっき層の表面から前記鋼材に向かって、グロー放電発光分析法によって定性分析した場合の元素分布プロファイルにおいて、前記めっき層の厚みを t とした場合、前記めっき層の表面から $0.05t$ までのSrの定性分析値の平均値を $Sr(surf)$ 、前記めっき層の表面を起点として $0.05t$ から $0.66t$ までの範囲の定性分析値を $Sr(centre)$ 、前記めっき層の表面を起点として $0.66t$ から t まで範囲の定性分析値を $Sr(deep)$ とした場合、下記式(1)を満足する、溶融めっき鋼材。

$$Sr(surf) < Sr(deep) < Sr(centre) \quad \dots (1)$$

[請求項2]

前記めっき層の前記化学組成において、

Sr : 0.10%以上、1.50%以下

であり、

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、前記めっき層の表面のX線回折パターンのうち、Zn-Sr系化合物の回折強度を $I(SrZn_{13})$ とした際、下記式(2)を満足する、請求項1に記載の溶融めっき鋼材。

$$\{I(14.48^\circ) + I(32.74^\circ)\} / 2 \times I(12.50^\circ) > 2.0 \quad \dots (2)$$

式(2)において、 $I(n^\circ)$ は回折角度 n° におけるX線回折強

度であり、 n は式(2)中に示される回折角度(2θ)である。

[請求項3]

前記めっき層の前記化学組成において、

Si : 0.05%以上、0.5%以下

であり、

前記めっき層の厚み方向に沿った断面において、前記Zn-Sr-Si系化合物およびZn-Al-Sr-Si系化合物を、面積率で5%～30%含有する、請求項1または2に記載の溶融めっき鋼材。