

明 細 書

発明の名称：Zn－Al－Mg系溶融めっき鋼板

技術分野

[0001] 本発明は、Zn－Al－Mg系溶融めっき鋼板に関する。

本願は、2019年11月29日に、日本に出願された特願2019-216685号及び特願2019-216686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] 溶融亜鉛めっき鋼板に比べて高い耐食性を有するZn－Al－Mg系溶融めっき鋼板は、建材、家電、自動車分野等種々の製造業において広く使用されており、近年、その使用量が増加している。

[0003] ところで、溶融めっき鋼板の溶融めっき層の表面に、文字、模様、デザイン画などを現すことを目的として、溶融めっき層に印刷や塗装などの工程を施すことにより、文字、模様、デザイン画などを溶融めっき層の表面に現す場合がある。

[0004] しかし、溶融めっき層に印刷や塗装などの工程を行うと、文字やデザイン等を施すためのコストや時間が増大する問題がある。更に、印刷や塗装によって文字やデザイン等をめっき層の表面に現す場合は、需要者から高い支持を得ている金属光沢外観が失われるだけでなく、塗膜自体の経時劣化や塗膜の密着性の経時劣化の問題から、耐久性が劣り、時間とともに文字やデザイン等が消失してしまう恐れがある。また、インクをスタンプすることで文字やデザイン等をめっき層の表面に現す場合は、コストや時間は比較的抑えられるものの、インクによって、溶融めっき層の耐食性が低下する懸念がある。更に、溶融めっき層の研削によって意匠等を現す場合は、意匠等の耐久性は優れるものの、研削箇所溶融めっき層の厚みが大幅に減少することから耐食性低下が必然であり、めっき特性の低下が懸念される。

[0005] 下記特許文献に示されるように、Zn－Al－Mg系溶融めっき鋼板に対

する様々な技術開発がなされているが、めっき層の表面に文字やデザイン等を現した場合にその耐久性を向上させる技術は知られていない。

[0006] Zn-Al-Mg系溶融めっき鋼板に関し、Zn-Al-Mg系溶融めっき鋼板にみられる梨地状のめっき外観をより美麗とすることを目的とする従来技術は存在する。

例えば、特許文献1は、キメが細かく、かつ平滑な光沢部が多い梨地状の外観を有するZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板、すなわち、単位面積当たりの白色部の個数が多く、そして、光沢部の面積の割合が大きいという良好な梨地状の外観を有するZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板が記載されている。また、特許文献1においては、好ましくない梨地の状態を、不定形な白色部と円形状の光沢部とが混在して表面に点在した表面外観を呈している状態であることが記載されている。

また、特許文献2には、めっき層の厚さ方向断面において、めっき層と地鉄との界面からめっき表層の間にAl晶が非存在である部分が、該断面の幅方向長さの10%~50%を占めることで、めっき外観を向上させたZn-Al-Mg系めっき鋼板が記載されている。

更に、特許文献3には、めっき鋼板表面の中心線平均粗さRaが0.5~1.5 μ mであり、PPI（1インチ（2.54cm）あたりに含まれる1.27 μ m以上の大きさのピークの数）が150~300であり、Pc（1cmあたりに含まれる0.5 μ m以上の大きさのピークの数）が $Pc \geq PPI / 2.54 + 10$ である成形性に優れた溶融亜鉛めっき鋼板が記載されている。

更にまた、特許文献4は、Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織を微細化させることで、全体的にめっき層の光沢度が増し、外観均一性が向上した高耐食性溶融亜鉛めっき鋼板が記載されている。

しかしながら、めっき層の表面に文字等を現した場合に、その耐久性を向上させ、かつ、耐食性を低下させないようにする技術は、従来から知られていなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特許第5043234号公報
特許文献2：特許第5141899号公報
特許文献3：特許第3600804号公報
特許文献4：国際公開第2013/002358号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、めっき層の表面に文字やデザイン等を現すことができ、それらの耐久性に優れ、また、耐食性にも優れた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

- [0009] 本発明の要旨は以下の通りである。
- [1] 鋼板と、前記鋼板の表面に形成された溶融めっき層と、を備え、
前記溶融めっき層は、
平均組成で、Al：4質量%以上25質量%未満、Mg：0質量%以上10質量%未満を含有し、残部がZnおよび不純物を含み、
金属組織として、〔Al相〕と、〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕とを含み、
前記溶融めっき層は、第一領域と第二領域とを含み、
前記第一領域と前記第二領域とが、下記（a）または（b）のいずれか一方を満たし、
前記第一領域または前記第二領域が、所定の形状となるように配置されていることを特徴とするZn－Al－Mg系溶融めっき鋼板。
- （a）前記第一領域は、前記溶融めっき層の表面における前記〔Al相〕の平均長さが200μm以上の領域であり、前記第二領域は、前記溶融めっき層の表面における前記〔Al相〕の平均長さが200μm未満の領域である

。

(b) 前記第一領域は、前記鋼板と前記溶融めっき層との境界において前記〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕が前記鋼板と対向する長さL_eが、前記境界の長さLに対して0.3超の領域であり、前記第二領域は、前記鋼板と前記溶融めっき層との境界において前記〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕が前記鋼板と対向する長さL_eが、前記境界の長さLに対して0.3以下の領域である。

[2] 前記第一領域と前記第二領域とが、前記(b)である場合において、前記溶融めっき層の表面における前記〔Al相〕の(200)面のX線回折強度I(200)と(111)面のX線回折強度I(111)の比I(200)/I(111)が0.8以上である、[1]に記載のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板。

[3] 前記第一領域または前記第二領域が、直線部、曲線部、図形、数字、記号、模様若しくは文字のいずれか1種またはこれらのうちの2種以上を組合せた形状となるように配置されている、[1]または[2]に記載のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板。

[4] 前記第一領域または前記第二領域が、意図的に形成されたものである、[1]乃至[3]の何れか一項に記載のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板。

[5] 前記溶融めっき層が、更に、平均組成で、Si:0.0001~2質量%を含有する、[1]乃至[4]の何れか一項に記載のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板。

[6] 前記溶融めっき層が、更に、平均組成で、Ni、Ti、Zr、Srのいずれか1種または2種以上を、合計で0.0001~2質量%含有する、[1]乃至[5]の何れか一項に記載のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板。

[7] 前記溶融めっき層が、更に、平均組成で、Sb、Pb、Sn、Ca、Co、Mn、P、B、Bi、Cr、Sc、Y、REM、Hf、Cのいずれ

か1種または2種以上を、合計で0.0001～2質量%含有する、[1]乃至[6]の何れか一項に記載のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板。

[8] 前記溶融めっき層の付着量が前記鋼板両面合計で30～600g/m²である、[1]乃至[7]の何れか一項に記載のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、溶融めっき層の表面に文字やデザイン等を現した場合に、それらの耐久性に優れ、また、耐食性にも優れた溶融めっき鋼板を提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本実施形態の一例であるZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板のAl相の大きさの測定方法を説明する図である。

[図2]No. 1-4の第一領域の走査型電子顕微鏡による観察結果を示す写真である。

[図3]No. 1-4の第二領域の走査型電子顕微鏡による観察結果を示す写真である。

[図4]実施例1のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板の一例を示す写真である。

[図5]No. 2-1の第一領域における走査型電子顕微鏡による断面写真である。

[図6]No. 2-1の第二領域における走査型電子顕微鏡による断面写真である。

[図7]実施例2のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板の溶融めっき層の表面の一例を示す写真であって第二領域によって所定のパターンを現した状態を示す写真である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態について説明する。

なお、本明細書中において、「～」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。

[0013] 本実施形態の $Zn-Al-Mg$ 系溶融めっき鋼板は、鋼板と、鋼板の表面に形成された溶融めっき層とを備え、溶融めっき層は、平均組成で、 $Al: 4 \text{ 質量\%以上} 25 \text{ 質量\%未満}$ 、 $Mg: 0 \text{ 質量\%以上} 10 \text{ 質量\%未満}$ を含有し、残部が Zn および不純物を含み、金属組織として、 $[Al \text{ 相}]$ と、 $[Al/Zn/MgZn_2 \text{ の三元共晶組織}]$ とを含む。溶融めっき層は、第一領域と第二領域とを含み、第一領域と第二領域とが、下記 (a) または (b) のいずれか一方を満たし、第一領域または第二領域が、所定の形状となるように配置されている。

(a) 第一領域は、溶融めっき層の表面における $[Al \text{ 相}]$ の平均長さが $200 \mu m$ 以上の領域であり、第二領域は、溶融めっき層の表面における $[Al \text{ 相}]$ の平均長さが $200 \mu m$ 未満の領域である。

(b) 第一領域は、鋼板と溶融めっき層との境界において $[Al/Zn/MgZn_2 \text{ の三元共晶組織}]$ が鋼板と対向する長さ L_e が、境界の長さ L に対して 0.3 超の領域であり、第二領域は、鋼板と溶融めっき層との境界において $[Al/Zn/MgZn_2 \text{ の三元共晶組織}]$ が鋼板と対向する長さ L_e が、境界の長さ L に対して 0.3 以下の領域である。

[0014] 本実施形態の $Zn-Al-Mg$ 系溶融めっき鋼板は、好ましくは、第一領域または第二領域が、直線部、曲線部、図形、数字、記号、模様若しくは文字のいずれか1種またはこれらのうちの2種以上を組合せた形状となるように配置されている。第一領域または第二領域は、意図的に形成されたものである。

[0015] ここで、 $[Al \text{ 相}]$ とは、 $[Al/Zn/MgZn_2 \text{ の三元共晶組織}]$ の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、これは例えば $Al-Zn-Mg$ の三元系平衡状態図における高温での「 Al 」相 (Zn を固溶する Al 固溶体であり、少量の Mg を含む) に相当し、三元共晶組織中の Al とは区別される。以下、本実施形態では、 $[Al \text{ 相}]$ と表記する。

[0016] <鋼板>

溶融めっき層の下地として用いる鋼板の材質は、特に制限されない。詳細は後述するが、鋼板としては、一般鋼などを用いることができ、A I キルド鋼や一部の高合金鋼を用いることも可能である。また、鋼板の形状も特に制限されない。鋼板に対して後述する溶融めっき法を適用することで、本実施形態に係る溶融めっき層が形成される。

[0017] <溶融めっき層>

(化学成分)

次に、溶融めっき層の化学成分について説明する。

溶融めっき層は、平均組成で、A I : 4 質量%以上 2 5 質量%未満、M g : 0 質量%以上 1 0 質量%未満を含有し、残部として Z n および不純物を含む。溶融めっき層は、好ましくは、平均組成で、A I : 4 ~ 2 2 質量%、M g : 1 ~ 1 0 質量%を含有し、残部として Z n および不純物からなる。

溶融めっき層は、平均組成で、S i : 0 . 0 0 0 1 ~ 2 質量%を含有してもよい。溶融めっき層は、平均組成で、N i 、T i 、Z r 、S r のいずれか 1 種または 2 種以上を合計で、0 . 0 0 0 1 ~ 2 質量%含有してもよい。溶融めっき層は、平均組成で、S b 、P b 、S n 、C a 、C o 、M n 、P 、B 、B i 、C r 、S c 、Y 、R E M 、H f のいずれか 1 種または 2 種以上を合計で、0 . 0 0 0 1 ~ 2 質量%を含有してもよい。

[0018] [A I : 4 質量%以上 2 5 質量%未満]

溶融めっき層における A I の含有量は、平均組成で 4 質量%以上 2 5 質量%未満であり、好ましくは 4 . 0 質量%以上 2 5 . 0 質量%未満である。A I は、耐食性を確保するために必要な元素である。溶融めっき層中の A I の含有量が 4 質量%未満では、耐食性を向上させる効果が不十分であるため、また、[A I 相] が十分に形成されなくなるため意匠性の確保にも好ましくなく、2 5 質量%以上になると [A I 相] が過剰に形成されるため意匠性の確保に好ましくない。溶融めっき層における A I の含有量は、耐食性の観点から、5 ~ 2 2 質量%であってもよく、5 . 0 ~ 2 2 . 0 質量%であってもよく、5 ~ 1 8 質量%であってもよく、5 . 0 ~ 1 8 . 0 質量%であってもよく、

よく、6～16質量%であってもよい。6.0～16.0質量%であってもよい。

[0019] [Mg : 0質量%以上10質量%未満]

溶融めっき層におけるMgの含有量は、平均組成で0質量%以上10質量%未満であり、平均組成で0質量%以上10.0質量%未満であってもよい。好ましくは1質量%以上10質量%未満であり、好ましくは1質量%以上10.0質量%未満であってもよい。Mgは、耐食性を向上させるために添加してもよい。溶融めっき層中のMgの含有量が1質量%以上になると、耐食性を向上させる効果がより十分となるので好ましい。また、Mgが10質量%以上になるとMg化合物が晶出するため意匠性の確保に好ましくなく、また、めっき浴でのドロス発生が著しくなり、安定的に溶融めっき鋼板を製造するのが困難となるため好ましくない。耐食性とドロス発生抑制とのバランスの観点から、溶融めっき層におけるMgの含有量は、1.5～6質量%としてもよく、1.5～6.0質量%としてもよく、2～5質量%としてもよく、2.0～5.0質量%としてもよい。

[0020] 溶融めっき層は、Siを0.0001～2質量%の範囲で含有してもよく、好ましくは0.0001～2.000質量%としてもよい。Siは、溶融めっき層の密着性を向上させるのに有効な元素である。

Siを溶融めっき層に0.0001質量%以上含有させることで密着性を向上させる効果が発現するため、Siを0.0001質量%以上含有させることが好ましい。

一方、2質量%を超えて含有させてもめっき密着性を向上させる効果が飽和するため、溶融めっき層にSiを含有させる場合であっても、Siの含有量は2質量%以下とする。

めっき密着性の観点からは、溶融めっき層におけるSiの含有量は0.0010～1質量%としてもよく、0.0010～1.000質量%としてもよく、0.0100～0.8質量%としてもよく、0.0100～0.800質量%としてもよい。

[0021] 溶融めっき層中には、平均組成で、Ni、Ti、Zr、Srのいずれか1種または2種以上を合計で、0.0001～2質量%含有してもよく、好ましくは0.0001～2.00質量%含有してもよい。これらの元素を含む金属間化合物は、〔Al相〕の晶出核として作用し、〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕をより微細、均一にして、溶融めっき層の外観や平滑性を向上させる。溶融めっき層におけるこれらの元素の含有量が0.0001質量%未満では、凝固組織を微細均一にする効果が不十分になるため好ましくない。また、溶融めっき層におけるこれらの元素の含有量が2質量%を超えると、〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕を微細化させる効果が飽和し、かつ、溶融めっき層の表面粗度が大きくなり外観が悪くなるため、好ましくない。

特に溶融めっき層の外観向上を目的として上述の元素を添加する場合、上述の元素の含有量は0.001～0.5質量%が好ましく、0.001～0.50質量%が好ましく、0.001～0.05質量%がより好ましく、さらに好ましくは0.002～0.01質量%である。

[0022] 溶融めっき層中には、平均組成で、Sb、Pb、Sn、Ca、Co、Mn、P、B、Bi、Cr、Sc、Y、REM、Hfの1種又は2種以上を合計で0.0001～2質量%を含有してもよく、好ましくは0.0001～2.00質量%含有してもよい。溶融めっき層がこれらの元素を含有することで、さらに耐食性を改善することができる。

なお、REMは、周期律表における原子番号57～71の希土類元素の1種または2種以上を指す。

[0023] 溶融めっき層の化学成分の残部は、亜鉛及び不純物である。不純物には、亜鉛ほかの地金中に不可避免的に含まれるもの、めっき浴中で、鋼が溶解することによって含まれるものがある。また、めっきを溶解する際にめっき層と鋼の界面に生成する合金層由来のFeが測定されることもある。

[0024] なお、溶融めっき層の平均組成は、次のような方法で測定できる。まず、めっきを浸食しない塗膜剥離剤（例えば、三彩化工社製ネオリバーSP-7

51)で表層塗膜を除去した後に、インヒビター（例えば、スギムラ化学工業社製ヒビロン）入りの塩酸で溶融めっき層を溶解し、得られた溶液を誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析に供することで求めることができる。塩酸の濃度は例えば、10質量%でよい。また、表層塗膜を有しない場合は、表層塗膜の除去作業を省略できる。

[0025] （金属組織）

次に、溶融めっき層の金属組織について説明する。本実施形態に係る溶融めっき層は、金属組織として〔Al相〕と、〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕とを含んでいる。

具体的には、本実施形態に係る溶融めっき層は、〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕の素地中に、〔Al相〕が包含された形態を有している。

更に、〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕の素地中に、〔MgZn₂相〕や〔Zn相〕が含まれていてもよい。

また、Siを添加した場合には、〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕の素地中に、〔Mg₂Si相〕が含まれていてもよい。

[0026] 〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕

ここで、〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕とは、Al相と、Zn相と金属間化合物MgZn₂相との三元共晶組織であり、〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕を形成しているAl相は例えばAl-Zn-Mgの三元系平衡状態図における高温での「Al''相」（Znを固溶するAl固溶体であり、少量のMgを含む）に相当する。

この高温でのAl''相は、常温では通常は微細なAl相と微細なZn相とに分離して現れる。〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕中のZn相は少量のAlを固溶し、場合によってはさらに少量のMgを固溶したZn固溶体である。〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕中のMgZn₂相は、Zn-Mgの二元系平衡状態図のZn：約84質量%の付近に存在する金属間化合物相である。

状態図で見る限りそれぞれの相にはその他の添加元素を固溶していないか

、固溶していても極微量であると考えられる。しかしながら、その量は通常の分析では明確に区別できないため、この3つの相からなる三元共晶組織を本明細書では〔A l / Z n / M g Z n₂の三元共晶組織〕と表す。

[0027] 本実施形態では、後述するように、鋼板と溶融めっき層との境界において〔A l / Z n / M g Z n₂の三元共晶組織〕が鋼板と対向する長さL_eを、第一領域では境界の長さLに対して0.3超となる領域とし、第二領域では境界の長さLに対して0.3以下となる領域としてもよい。

[0028] 〔A l 相〕

〔A l 相〕とは、〔A l / Z n / M g Z n₂の三元共晶組織〕の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、これは例えばA l - Z n - M g の三元系平衡状態図における高温での「A l」相（Z nを固溶するA l 固溶体であり、少量のM gを含む）に相当する。この高温でのA l 相は、めっき浴のA l やM g 濃度に応じて、固溶するZ n 量やM g 量が相違する。この高温でのA l 相は、常温では通常は微細なA l 相と微細なZ n 相とに分離するが、常温で見られる島状の形状は高温でのA l 相の形状に起因すると考えられる。

状態図で見る限りこの相にはその他の添加元素を固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。しかしながら、通常の分析では明確に区別できないため、この高温でのA l 相に由来し且つ形状的にはA l 相の形状に起因する相を本明細書では〔A l 相〕と呼ぶ。

〔A l 相〕は〔A l / Z n / M g Z n₂の三元共晶組織〕を形成しているA l 相とは顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

本実施形態では、後述するように、第一領域及び第二領域が上記（a）を満足する場合は、〔A l 相〕の平均の長さを、第一領域では200 μm以上とし、第二領域では200 μm未満としてもよい。

[0029] 〔Z n 相〕

〔Z n 相〕とは、〔A l / Z n / M g Z n₂の三元共晶組織〕の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、実際には少量のA l や少量のM g

を固溶していることがある。状態図で見える限り、この相にはその他の添加元素を固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。

〔Zn相〕は、〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕を形成しているZn相とは顕微鏡観察において明瞭に区別できる。本実施形態に係る溶融めっき層には、製造条件により〔Zn相〕が含まれる場合があるが、〔Zn相〕に起因する耐食性への影響はほとんど見られなかった。そのため、溶融めっき層に〔Zn相〕が含まれても、特に問題は無い。

[0030] 〔MgZn₂相〕

〔MgZn₂相〕とは、〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、実際には少量のAlを固溶していることがある。状態図で見える限り、この相にはその他の添加元素を固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。

〔MgZn₂相〕と〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕を形成しているMgZn₂相とは、顕微鏡観察において明瞭に区別できる。本実施形態に係る溶融めっき層には、製造条件により〔MgZn₂相〕が含まれない場合もあるが、ほとんどの製造条件では溶融めっき層中に含まれる。

[0031] 〔Mg₂Si相〕

〔Mg₂Si相〕とは、Siを添加しためっき層の凝固組織中に、明瞭な境界を持って島状に見える相である。状態図で見える限り、〔Mg₂Si相〕にはZn、Al、その他の添加元素は固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。〔Mg₂Si相〕は、溶融めっき層中では顕微鏡観察において明瞭に他の相と区別できる。

[0032] 本実施形態の溶融めっき層は、鋼板がめっき浴に浸漬された後に引き上げられ、その後、鋼板表面に付着した溶融金属が凝固することにより形成される。このとき、最初に、〔Al相〕が形成され、その後、溶融金属の温度低下に伴い、〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕が形成される。

溶融めっき層の化学成分（つまり、めっき浴の化学成分）によっては、〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕の素地中に、〔Mg₂Si相〕、〔

MgZn₂相] または [Zn相] が形成される場合もある。

[0033] (第一領域及び第二領域)

次に、溶融めっき層の第一領域及び第二領域について説明する。本実施形態に係る溶融めっき層（溶融めっき層の表面）には、第一領域と第二領域とが存在する。後述するが、第一領域と第二領域は、肉眼、拡大鏡下または顕微鏡下で識別可能になっている。

[0034] 第一領域が直線部、曲線部等を現すものであってもよく、また、第二領域が直線部、曲線部等を現すものであってもよい。第一領域が直線部、曲線部等を現すものである場合は、第一領域が所定の形状となるように配置され、それ以外の領域を第二領域とすることができる。また、第二領域が直線部、曲線部等を現すものである場合は、第二領域が所定の形状となるように配置され、それ以外の領域を第一領域とすることができる。

第一領域と第二領域の境界は、肉眼、拡大鏡下または顕微鏡下で把握することができる。

[0035] 第一領域が所定の形状となるように配置される場合の第一領域は、肉眼、拡大鏡下または顕微鏡下で第一領域の存在を判別可能な程度の大きさに形成されるとよい。この場合の第二領域は、溶融めっき層（溶融めっき層の表面）において第一領域以外の部分を占める領域となり、溶融めっき層の大部分を占めてもよい。また、第二領域内に第一領域が配置されてもよい。具体的には、第一領域は、第二領域内において、直線部、曲線部、図形、数字、記号、模様及び文字のいずれか1種またはこれらのうちの2種以上を組合せた形状となるように配置されていてもよい。第一領域の形状を調整することによって、溶融めっき層の表面に、直線部、曲線部、図形、数字、記号、模様及び文字のいずれか1種またはこれらのうちの2種以上を組合せた形状が現される。この形状は人工的に形成された形状であり、自然に形成されたものではない。

[0036] 一方、第二領域が所定の形状となるように配置される場合の第二領域は、肉眼、拡大鏡下または顕微鏡下で第二領域の存在を判別可能な程度の大きさ

に形成されるとよい。この場合の第一領域は、溶融めっき層（溶融めっき層の表面）において第二領域以外の部分を占める領域となり、溶融めっき層の大部分を占めてもよい。また、第一領域内に第二領域が配置されてもよい。具体的には、第二領域は、第一領域内において、直線部、曲線部、図形、数字、記号、模様及び文字のいずれか1種またはこれらのうちの2種以上を組合せた形状となるように配置されていてもよい。第二領域の形状を調整することによって、溶融めっき層の表面に、直線部、曲線部、図形、数字、記号、模様及び文字のいずれか1種またはこれらのうちの2種以上を組合せた形状が現される。この形状は人工的に形成された形状であり、自然に形成されたものではない。

[0037] 第一領域と第二領域は、肉眼に限らず、拡大鏡下または顕微鏡下で識別可能であってもよい。具体的には、第一領域または第二領域で構成される直線部等の形状は、50倍以下の視野で識別可能であればよい。50倍以下の視野であれば、第一領域または第二領域で構成される所定の形状は、その表面状態の違いにより、識別可能である。

第一領域または第二領域は、好ましくは20倍以下、さらに好ましくは10倍以下、より好ましくは5倍以下で識別可能である。

[0038] 第一領域及び第二領域は、下記（a）または（b）のいずれか一方を満たす。

（a）第一領域は、溶融めっき層の表面における〔Al相〕の平均長さが200 μ m以上の領域であり、第二領域は、溶融めっき層の表面における〔Al相〕の平均長さが200 μ m未満の領域である。

（b）第一領域は、鋼板と溶融めっき層との境界において〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕が鋼板と対向する長さL_eが、境界の長さLに対して0.3超の領域であり、第二領域は、鋼板と溶融めっき層との境界において〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕が鋼板と対向する長さL_eが、境界の長さLに対して0.3以下の領域である。

以下、上記（a）の場合と（b）の場合について順次説明する。

[0039] (第一領域及び第二領域が上記(a)を満足する場合)

上記(a)を満足する場合の第一領域は、平均長さが長いAⅠ相に起因する金属光沢が観察される。そのため、第二領域に比べて、光沢が線状に認識できる。一方の、第二領域は、平均長さが短いAⅠ相に起因して、第一領域に比べて、金属光沢が点状に認識される。このため、第一領域と第二領域は、肉眼、拡大鏡下または顕微鏡下で識別可能になる。

[0040] 溶融めっき層には、少なくとも〔AⅠ相〕及び〔AⅠ／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕が存在する。溶融めっき層では、〔AⅠ／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕の素地中に、〔AⅠ相〕が包含された形態を有する。そして、〔AⅠ相〕は、溶融めっき層の凝固時に比較的早期に析出するものであり、その際の〔AⅠ相〕の形態は樹枝晶状となる。

[0041] 上記(a)を満足する場合、第一領域に存在する〔AⅠ相〕の平均長さは、200μm以上である。

〔AⅠ相〕の平均長さが200μm以上になると、溶融めっき層表面に〔AⅠ相〕の比較的大きな樹枝晶が露出するようになり、周囲に存在する〔AⅠ／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕などに比べて金属光沢である〔AⅠ相〕が長く、また凹凸の明確になることから、全体として線状に視認できるようになる。

[0042] 一方、第二領域に存在する〔AⅠ相〕の平均長さは、200μm未満である。〔AⅠ相〕の平均長さが200μm未満になると、溶融めっき層表面に〔AⅠ相〕の比較的小きな樹枝晶が露出するようになり、周囲に存在する〔AⅠ／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕などに比べて金属光沢である〔AⅠ相〕が短く、また凹凸が不明瞭になることから、全体として点状に視認できるようになる。第二領域は、好ましくは〔AⅠ相〕の平均長さが180μm以下の領域であり、より好ましくは〔AⅠ相〕の平均長さが150μm未満の領域である。第一領域における〔AⅠ相〕の平均長さと、第二領域における〔AⅠ相〕の平均長さの差が大きくなるほど、第一領域及び第二領域を相対的に識別しやすくなるため好ましい。

- [0043] 第一領域は、溶融めっき層の凝固時の初期に、〔AⅠ相〕が比較的低い個数密度で生成し、〔AⅠ相〕自体が粗大化することによって形成されるものと推測される。また、第二領域は、溶融めっき層の凝固時の初期に、〔AⅠ相〕が比較的高い個数密度で生成し、〔AⅠ相〕自体が粗大化せず微細のままになることによって形成されるものと推測される。
- [0044] 〔AⅠ相〕の大きさを制御するためには、溶融めっき層の凝固時に、溶融金属の冷却速度を制御すればよい。具体的には、〔AⅠ相〕を粗大化させる場合は凝固時の冷却速度を遅くし、〔AⅠ相〕を微細化させる場合は凝固時の冷却速度を速くするとよい。鋼板を溶融めっき浴に浸漬してから引き上げる際に、鋼板表面において溶融金属の冷却速度を部分的に速くするか、または遅くすることにより、直線部、曲線部、図形、数字、記号、模様及び文字のいずれか1種またはこれらのうちの2種以上を組合せた形状を、後述する製造方法によって意図的若しくは人工的に現せるようになる。
- [0045] 〔AⅠ相〕の平均の長さは、次のような方法で測定する。まず、溶融めっき層の表面のうち、第一領域及び第二領域のそれぞれにおいて、任意の3視野の領域を走査型電子顕微鏡の反射電子像で撮影する。各領域のサイズは、 $500\mu\text{m} \times 360\mu\text{m}$ の矩形の領域とする。撮影された写真において、樹枝状のAⅠ相を確認する。樹枝状のAⅠ相は、概ね、図1に示すように、主軸部と、主軸部から伸びた二次アーム部とを有する形状となっている。写真内のAⅠ相について、長手方向の長さAを測定する。3視野において全てのAⅠ相の長さAを求め、その平均値を第一領域または第二領域におけるAⅠ相の平均長さとする。なお、樹枝状のAⅠ相は、凝固核から放射状に成長することが多いが、同一平面に配列するとは限らず、表面から観察する場合はその一部、例えば、二次アーム先端のみが観察される、または、主軸部のみが観察される場合がある。そのようなAⅠ相は、計測の対象から排除することとする。一方で、主軸と二次アームの間に別の相がかぶさり、つながっていないように観察できるものは対象とする。
- [0046] (第一領域及び第二領域が上記(b)を満足する場合)

上記（b）を満足する場合の第一領域は、その表面の金属光沢が低く、第二領域に比べて相対的に白色若しくは灰色を示す領域である。一方の第二領域は、その表面の金属光沢が第一領域に比べて相対的に高い領域である。このため、第一領域と第二領域は、肉眼、拡大鏡下または顕微鏡下で識別可能になる。

[0047] 溶融めっき層には、少なくとも〔Al相〕及び〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕が存在する。溶融めっき層では、〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕の素地中に、〔Al相〕が包含された形態を有する。そして、〔Al相〕は、溶融めっき層の凝固時に比較的早期に析出するものであり、その際の〔Al相〕の形態は樹枝晶状となる。

[0048] 上記（b）を満足する場合、第一領域は、鋼板と溶融めっき層との境界において〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕が鋼板と対向する長さL_eが、境界の長さLに対して0.3超、好ましくは0.30超の領域である。これにより、第一領域における溶融めっき層の厚み方向の鋼板側では、〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕が比較的多く存在し、〔Al相〕やその他の相または組織は比較的少なくなる。これにより、溶融めっき層の厚み方向の表面側では樹枝晶状の〔Al相〕が比較的多く存在するようになる。このため、第一領域の表面は、表面粗さR_aが比較的大きくなり、第一領域に入射した光が拡散反射し、第二領域に比べて相対的に白色乃至灰色を呈するようになると推測される。

[0049] 第一領域は、鋼板と溶融めっき層との境界において〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕が鋼板と対向する長さL_eが境界長さLに対して、好ましくは0.30超である。すなわち、第一領域におけるL_e／Lは好ましくは0.30超である。

[0050] 一方、第二領域は、鋼板と溶融めっき層との境界において〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕が鋼板と対向する長さL_eが、境界の長さLに対して0.3以下、より好ましくは0.30以下の領域である。これにより、第二領域における溶融めっき層の厚み方向の鋼板側では、〔Al／Zn／M

g Zn₂の三元共晶組織]が比較的少なく存在し、[A I相]やその他の相または組織は比較的多くなる。これにより、溶融めっき層の厚み方向の表面側では樹枝晶状の[A I相]が比較的少なく存在するようになる。このため、第二領域の表面は、表面粗さR_aが比較的小さくなり、第二領域は第一領域に比べて相対的に金属光沢を呈すると推測される。

[0051] 第二領域は、鋼板と溶融めっき層との境界において[A I / Zn / Mg Zn₂の三元共晶組織]が鋼板と対向する長さL_eが境界長さLに対して、好ましくは0.30以下の領域であり、より好ましくは0.15以下の領域であり、さらに好ましくは0.1以下の領域であり、特に好ましくは0.10以下である。第一領域におけるL_e/Lと、第二領域におけるL_e/Lとの差が大きくなるほど、第一領域及び第二領域を相対的に識別しやすくなるため好ましい。

[0052] 溶融めっき層の凝固時に生成する[A I相]は、通常は溶融めっき層の厚み方向全体に析出する。しかし、鋼板と溶融めっき層との境界において[A I / Zn / Mg Zn₂の三元共晶組織]が鋼板と対向する長さL_eを意図的若しくは人工的に制御することにより、溶融めっき層の表面における[A I相]の存在割合を制御できる。そして、[A I相]は、樹枝晶の形態を有するため、溶融めっき層の表面における[A I相]の存在割合が多くなると、溶融めっき層の表面粗さが大きくなり、一方、溶融めっき層の表面における[A I相]の存在割合が小さくなると、溶融めっき層の表面粗さが小さくなる。このように、鋼板と溶融めっき層との境界において[A I / Zn / Mg Zn₂の三元共晶組織]が鋼板と対向する長さL_eを制御することにより、溶融めっき層の表面において、第一領域及び第二領域を形成できる。

[0053] 鋼板と溶融めっき層との境界に、FeおよびZnを含む界面合金層が形成されている場合は、界面合金層を介して[A I / Zn / Mg Zn₂の三元共晶組織]が鋼板と対向する長さL_eを、上記の範囲にすればよい。ただし、界面合金層は、溶融めっき層の厚みと比較して非常に薄いため、以下に説明するように、顕微鏡によって長さL_eを計測する際に、計測時の拡大倍率にも

よるが、界面合金層を確認できず、鋼板と溶融めっき層との間の界面を確認できる場合がある。

この場合の第一領域は、鋼板と溶融めっき層との界面において〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕が鋼板と対向する長さL_eが、界面の長さLに対して0.3超の領域とすればよい。また、第二領域は、鋼板と溶融めっき層との界面において〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕が鋼板と対向する長さL_eが、界面の長さLに対して0.3以下の領域とすればよい。

[0054] 鋼板と溶融めっき層との境界（界面）における、境界（界面）の長さLに対する〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕が鋼板と対向する長さL_eの割合は、次のような方法で測定することができる。まず、Zn-Al-Mg系溶融めっき鋼板の板厚方向の断面を露出させる。断面は、第一領域及び第二領域についてそれぞれ5箇所ずつとする。それぞれの断面を走査型電子顕微鏡で撮影する。各断面において、鋼板と溶融めっき層との境界（界面）のうち、150μmの長さの領域を任意に選択する。この長さを境界長さL（界面長さL）とする。そして、選択した境界（界面）長さの範囲において〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕を確認し、鋼板と溶融めっき層との境界（界面）における全ての〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕の合計の長さL_eを測定し、L_e/Lを求める。第一領域及び第二領域のそれぞれ5カ所の断面においてL_e/Lを求め、その平均を、鋼板と溶融めっき層との境界（界面）における、境界（界面）の長さLに対する〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕が鋼板と対向する長さL_eの割合とする。

[0055] 溶融めっき層の凝固時に生成する〔Al相〕は、通常は溶融めっき層の厚み方向全体に析出する。しかし、予め鋼板表面に凝固核となる物質を配置すると、凝固核が配置された領域では、鋼板表面に付着した溶融金属が凝固する際に、鋼板表面の凝固核を核にして、多数の〔Al相〕が析出する。生成した〔Al相〕は、比較的鋼板に近い側に偏析する。

また、凝固核が配置された領域では、〔Al相〕が比較的高密度に生成するため、〔Al相〕自体が粗大化せず、微細なままとなる。このため、凝固

核が配置された領域では〔A l 相〕が溶融めっき層の表面側まで成長せず、鋼板と溶融めっき層の境界（界面）近傍に〔A l 相〕が多く析出する。これにより、凝固核が配置された領域における〔A l / Z n / M g Z n₂の三元共晶組織〕は、析出量が少なくなり、境界（界面）の長さL に対する〔A l / Z n / M g Z n₂の三元共晶組織〕が鋼板と対向する長さL_eの割合が小さくなる。

[0056] 上記（b）の場合、鋼板表面において凝固核が存在する領域が、溶融めっき層の第二領域になり、凝固核が存在しない領域が、溶融めっき層の第一領域になる。また、第二領域は上述のようなメカニズムで形成されるため、第二領域の鋼板と溶融めっき層との境界（界面）には凝固核が存在する場合がある。より具体的には、第二領域の鋼板と溶融めっき層との境界（界面）に、炭素（C）、ニッケル（N i）、カルシウム（C a）、ホウ素（B）、リン（P）、チタン（T i）、マンガン（M n）、鉄（F e）、コバルト（C o）、ジルコニウム（Z r）、モリブデン（M o）、タングステン（W）からなる群から選択される元素のいずれか1種又は2種以上、もしくは上述の元素のいずれか1種又は2種以上を含む化合物が存在する場合がある。

[0057] 鋼板と溶融めっき層との境界（界面）における上述の元素又は化合物の存在を確認するには、グロー放電発光分光分析装置（G D S）を用いて、スパッタリングで試料を掘り進みながら第二領域の鋼板と溶融めっき層との境界において元素分析を行うことで確認することができる。

[0058] 以上のように、鋼板を溶融めっき浴に浸漬する前に、鋼板表面に、直線部、曲線部、図形、数字、記号及び文字のいずれか1種またはこれらのうちの2種以上を組合せた形状で凝固核を配置することにより、溶融めっき層にこれらの形状を有する第二領域を形成することができる。

[0059] また、鋼板を溶融めっき浴に浸漬する前に、鋼板表面に、直線部、曲線部、図形、数字、記号及び文字のいずれか1種またはこれらのうちの2種以上を組合せた形状を除く領域に、凝固核を配置することにより、溶融めっき層にこれらの形状を有する第一領域を形成することができる。

[0060] また、上記（b）の場合では、更に、溶融めっき層の表面におけるAⅠ相の（200）面のX線回折強度 $I(200)$ と（111）面のX線回折強度 $I(111)$ の比 $I(200)/I(111)$ が0.8以上であることが好ましく、0.80以上がより好ましい。第一領域、第二領域によらず、比 $I(200)/I(111)$ が0.8以上であるとよく、より好ましくは0.80以上がよい。

[0061] 比 $I(200)/I(111)$ が高くなると、〔AⅠ相〕のうち、（200）面が溶融めっき層の表面と平行になる〔AⅠ相〕が多くなり、（111）面が溶融めっき層の表面と平行になる〔AⅠ相〕が少なくなる。これにより、溶融めっき層の表面から見た場合に、十字状に見える樹枝晶が多く、六角形状に見える樹枝晶が少なくなる。溶融めっき層が溶融状態から凝固する過程において、初晶として析出する〔AⅠ相〕がめっき表面側から見て結晶核から十字状に樹枝晶が成長するようになると、枝と枝とのなす角度が広くなり、めっき表面に垂直な方向に融液の流路ができやすくなり、めっき表面の〔AⅠ相〕が、最後に凝固する〔AⅠ/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕に覆われやすくなる。これにより、比 $I(200)/I(111)$ が高くなると、その表面が、金属光沢に見えるようになる。これにより、溶融めっき層の外観全体を向上することができる。また、第一領域では、板厚方向の境界（界面）付近側に〔AⅠ/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕が多く存在し、そのため表面付近には〔AⅠ相〕が多く存在する傾向にある。一方、第二領域はその逆となる。表面に〔AⅠ相〕が多く存在する箇所では、上記理由によって金属光沢がよりいっそう強調されるため、第一領域と第二領域とをより鮮明に識別できるようになる。

[0062] 溶融めっき層の表面における比 $I(200)/I(111)$ は、めっき層形成後の冷却速度を調整することによって、制御することができる。

[0063] <化成処理皮膜層及び塗膜層>

本実施形態に係るZn-AⅠ-Mg系溶融めっき鋼板は、溶融めっき層の表面に化成処理皮膜層や塗膜層を有してもよい。ここで、化成処理皮膜層や

塗膜層の種類は特に限定されず、公知の化成処理皮膜層や塗膜層を用いることができる。

[0064] [Zn-Al-Mg系溶融めっき鋼板の製造方法]

以下、本実施形態のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板の製造方法を説明する。以下の説明では、第一領域及び第二領域が上記(a)または(b)を満足する場合について順次説明する。

[0065] (第一領域及び第二領域が上記(a)を満足する場合の製造方法)

第一領域及び第二領域が上記(a)を満足する場合の製造方法では、まず、熱間圧延鋼板を製造し、必要に応じて熱延板焼鈍を行う。酸洗後、冷間圧延を行い、冷延板とする。冷延板を脱脂、水洗した後、焼鈍(冷延板焼鈍)し、焼鈍後の冷延板を溶融めっき浴に浸漬させて溶融めっき層を形成する。溶融めっきは、鋼板を溶融めっき浴に連続通板させる連続式溶融めっき法でもよく、鋼板を所定の形状に加工した鋼材または鋼板自体を、溶融めっき浴に浸漬してから引き上げるとぶ付け式めっき法でもよい。

[0066] 溶融めっき浴は、Al:4質量%以上25質量%未満、Mg:0質量%以上10質量%未満を含有し、残部としてZnおよび不純物を含むことが好ましい。また、溶融めっき浴は、Al:4~22質量%、Mg:1~10質量%を含有し、残部がZnおよび不純物を含むものでもよい。更に、溶融めっき浴は、Si:0.0001~2質量%を含有してもよい。更にまた、溶融めっき浴は、Ni、Ti、Zr、Sr、Sb、Pb、Sn、Ca、Co、Mn、P、B、Bi、Cr、Sc、Y、REM、Hfのいずれか1種または2種以上を、合計で0.001~2質量%含有してもよい。なお、本実施形態の溶融めっき層の平均組成は、溶融めっき浴の組成とほぼ同じである。

[0067] 溶融めっき浴の温度は、組成によって異なるが、例えば、400~500℃の範囲が好ましい。溶融めっき浴の温度がこの範囲であれば、所望の溶融めっき層を形成できるためである。

また、溶融めっき層の付着量は、溶融めっき浴から引き上げられた鋼板に対してガスワイピング等の手段で調整すればよい。溶融めっき層の付着量は

、鋼板両面の合計の付着量が $30 \sim 600 \text{ g/m}^2$ の範囲になるように調整することが好ましい。付着量が 30 g/m^2 未満の場合、溶融めっき鋼板の耐食性が低下するので好ましくない。付着量が 600 g/m^2 超の場合、鋼板に付着した溶融金属の垂れが発生して、溶融めっき層の表面を平滑にすることができなくなるため好ましくない。

[0068] 上記（a）を満足する第一領域及び第二領域を形成するためには、溶融めっき層の付着量を調整した後、鋼板全体を冷却しつつ、溶融状態の金属に対して非酸化性ガスをガスノズルによって局所的に吹き付ける。非酸化性ガスとしては窒素やアルゴンなどの非酸化性ガスを用いるとよい。

[0069] 第一領域を所定の形状になるようにするためには、第二領域の形成のために溶融めっき層のほぼ全体に対して浴温から 345°C までの間の平均冷却速度を $10^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上で冷却する。また、第一領域の形成のために溶融めっき層の一部に対して浴温から 345°C までの間の平均冷却速度を、第二領域よりも遅い速度である $8^\circ\text{C}/\text{秒}$ 未満で冷却する。

[0070] より好ましくは、第二領域の形成のために溶融めっき層のほぼ全体に対して送風冷却またはミスト冷却を行って浴温から 345°C までの間の平均冷却速度を $15^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上にしつつ、第一領域の形成のために溶融めっき層の一部に対して冷却せずに放冷（放置）するか、もしくは比較的高温の非酸化性ガスを吹き付けることで、浴温から 345°C までの間の平均冷却速度を $5^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以下とする。この場合の非酸化性ガスの温度は、例えば、 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ の範囲とするとよい。ただし、上記の平均冷却速度を満足できるならば、非酸化性ガスの温度は限定する必要はない。

[0071] また、第二領域を所定の形状になるようにするためには、第一領域の形成のために溶融めっき層のほぼ全体に対して浴温から 345°C までの間の平均冷却速度を $8^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以下で冷却する。また、第二領域の形成のために溶融めっき層の一部に対して浴温から 345°C までの間の平均冷却速度を、第一領域よりも速い速度である $10^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上で冷却する。

[0072] より好ましくは、第一領域の形成のために溶融めっき層のほぼ全体を放冷

して浴温から345℃までの間の平均冷却速度を5℃/秒以下にしつつ、第二領域の形成のために溶融めっき層の一部に対して比較的低温の非酸化性ガスを吹き付けることで、浴温から345℃までの間の平均冷却速度を15℃/秒以上とする。第一領域の冷却は、冷却速度を低下させるために、50～150℃の雰囲気中に行ってもよい。また、第二領域を冷却する際の非酸化性ガスの温度は、例えば、10～30℃の範囲としてもよく、水滴を含むミストガスとしてもよい。ただし、上記の平均冷却速度を満足できるならば、第一領域の冷却時の雰囲気温度や非酸化性ガスの温度は、限定する必要はない。

[0073] (第一領域及び第二領域が上記(b)を満足する場合の製造方法)

第一領域及び第二領域が上記(b)を満足する場合の製造方法では、鋼板に凝固核を所定のパターンになるように配置し、次いで鋼板を溶融めっき浴に浸漬させてから引き上げ、次いで冷却して溶融めっき層を凝固させることによってZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板を製造する。

[0074] まず、熱間圧延鋼板を製造し、必要に応じて熱延板焼鈍を行う。酸洗後、冷間圧延を行い、冷延板とする。冷延板を脱脂、水洗した後、焼鈍(冷延板焼鈍)し、焼鈍後の冷延板を溶融めっき浴に浸漬させて溶融めっき層を形成する。

[0075] ここで、冷間圧延から溶融めっき浴に浸漬させるまでの間において、鋼板表面に凝固核を付着させて、直線部、曲線部、図形、数字、記号及び文字のいずれか1種またはこれらのうちの2種以上を組合せた形状のパターン部を形成する。凝固核の付着は、冷間圧延と冷延板焼鈍との間、冷延板焼鈍と溶融めっき浴への浸漬との間、または、冷延板焼鈍の最終焼鈍の直前のいずれかの段階で実施するとよい。

[0076] 凝固核を形成する成分(以下、凝固核形成成分と呼称する場合がある)としては、めっき層が凝固する過程において、凝固核を形成する成分であれば特に限定されない。凝固核形成成分としては、例えば、炭素(C)、ニッケル(Ni)、カルシウム(Ca)、ホウ素(B)、リン(P)、チタン(Ti)

i)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ジルコニウム(Zr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)からなる群から選択される元素のいずれか1種又は2種以上、もしくは上述の元素のいずれか1種又は2種以上を含む化合物等が挙げられる。上記成分は、1または2以上を組み合わせて用いてもよい。鋼板表面に凝固核を付着させる方法の例としては、凝固核形成成分そのものの他、合金箔や樹脂、界面活性剤、インキ、油等に凝固核形成成分を含有させて鋼板表面に付着させる方法が挙げられる。これらの凝固核形成成分は、固体そのものであってもよいし、水や有機溶剤に溶解または分散していてもよい。或いは、顔料または染料としてインキに含まれていてもよい。

[0077] 凝固核を鋼板表面に付着させる方法として、例えば、凝固核形成成分を含む材料を鋼板表面に転写する、塗布する、吹き付ける等の方法を例示できる。例えば、ホットスタンプやコールドスタンプ等を用いた箔転写法、各種の版を用いた印刷法（グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、シルク印刷等）、インクジェット法、インクリボン等を用いた熱転写法など、一般的な印刷法を用いることができる。

[0078] 合金箔を用いた転写方法の一例として、凝固核形成成分を含有する合金箔を鋼板表面に接着させつつ、加熱されたシリコンロールを合金箔に押し付けて鋼板表面に転写させる方法が挙げられる。

[0079] 版を用いた印刷方法の一例として、印刷パターンを周面に形成したゴムロールまたはゴムスタンプに、凝固核となる成分を含有するインキまたは界面活性剤を付着させつつ、ゴムロールまたはゴムスタンプを鋼板表面に押し付けてインキまたは界面活性剤を転写させる方法が挙げられる。この方法であれば、連続して通板する鋼板に対して、効率よく凝固核形成成分を鋼板表面に付着させることができる。

[0080] 凝固核の付着量は、例えば、 50 mg/m^2 以上 5000 mg/m^2 以下の範囲が好ましい。付着量が 50 mg/m^2 未満の場合には、第一領域が肉眼、拡大鏡下または顕微鏡下で識別可能な程度に形成されなくなる可能性がある

ため好ましくない。一方、付着量が 5000 mg/m^2 超の場合には、溶融めっき層の密着性が低下するおそれがあるため好ましくない。

[0081] 次に、凝固核からなるパターン部が形成された鋼板を、溶融めっき浴に浸漬させる。溶融めっきは、鋼板を溶融めっき浴に連続通板させる連続式溶融めっき法でもよく、鋼板を所定の形状に加工した鋼材または鋼板自体を、溶融めっき浴に浸漬してから引き上げるとぶ付け式めっき法でもよい。

[0082] 溶融めっき浴の組成、溶融めっき浴の温度、溶融めっき層の付着量及び付着量の制御方法は、第一領域及び第二領域が上記（a）を満足する場合の製造方法と同様でよい。

[0083] 第一領域及び第二領域が上記（b）を満足する場合の製造方法では、溶融めっき層の付着量を調整した後、なお溶融状態であるようにワイピング時の温度を調整する必要がある。さらに、ワイピング通過後、めっき中にAⅠ相の微細結晶を多く生成させるため急速冷却が必要となる。一方で凝固の方向をそろえるためには、一定時間凝固状態を保たなくてはならない。そこで、ワイピング通過後、1秒以内に、凝固が開始する温度（液相線温度）より低く、めっきが完全に凝固する温度（固相線温度）以上の温度まで冷却する。微細結晶を十分に析出させるためには液相線温度より 20°C 以上低い温度まで1秒以内に冷却することが望ましい。

[0084] また、AⅠが優先的に析出することも求められるので、固相線の上に存在するAⅠに加えて MgZn_2 相が析出する温度（ MgZn_2 相析出温度線とする）よりも高い温度で急速冷却を止めることがより望ましい。（ MgZn_2 相析出温度 $+5^{\circ}\text{C}$ ）以上の温度まで冷却することで、AⅠの微細結晶のみが生成し、AⅠの結晶方位揃いやすくなる。その後は結晶成長させるため平均冷却速度 10°C/秒 未満の徐冷で 300°C 以下まで冷却する。

[0085] 溶融めっき層の形成後、溶融めっき層の表面に化成処理層を形成する場合には、溶融めっき層を形成した後の溶融めっき鋼板に対して、化成処理を行う。化成処理の種類は特に限定されず、公知の化成処理を用いることができる。

また、溶融めっき層の表面や化成処理層の表面に塗膜層を形成する場合には、溶融めっき層を形成した後、又は、化成処理層を形成した後の溶融めっき鋼板に対して、塗装処理を行う。塗装処理の種類は特に限定されず、公知の塗装処理を用いることができる。

[0086] 以上説明したように、本実施形態のZn-AI-Mg系溶融めっき鋼板は、溶融めっき層に第一領域と第二領域とが含まれ、第一領域と第二領域とが、下記(a)または(b)のいずれか一方を満たすことで、第一領域と第二領域とを識別できるようになる。第一領域及び第二領域は、印刷や塗装によって形成されたものではないため、耐久性が高くなっている。また、第一領域及び第二領域が印刷や塗装によって形成されたものではないため、溶融めっき層の耐食性への影響もない。更に、第一領域及び第二領域は、溶融めっき層の表面を研削等によって形成したものではない。従って、本実施形態の溶融めっき鋼板は、耐食性に優れたものとなる。

[0087] また、本実施形態によれば、所定の形状に成形した第一領域または第二領域の耐久性が高く、耐食性等の好適なめっき特性を有するZn-AI-Mg系溶融めっき鋼板を提供できる。特に、第一領域または第二領域を意図的若しくは人工的な形状にすることができ、直線部、曲線部、ドット部、図形、数字、記号、模様若しくは文字のいずれか1種またはこれらのうちの2種以上を組合せた形状となるように第一領域または第二領域を配置できる。

[0088] そして、本実施形態のZn-AI-Mg系溶融めっき鋼板では、溶融めっき層の表面に、印刷や塗装を行うことなく、様々な意匠、商標、その他の識別マークを表すことができ、鋼板の出所の識別性やデザイン性等を高めることができる。また、第一領域または第二領域によって、工程管理や在庫管理などに必要な情報や需要者が求める任意の情報を、Zn-AI-Mg系溶融めっき鋼板に付与することもできる。これにより、Zn-AI-Mg系溶融めっき鋼板の生産性の向上にも寄与することができる。

実施例

[0089] 次に、本発明の実施例を説明する。

[0090] (実施例 1)

鋼板を脱脂、水洗した後に、還元焼鈍、めっき浴浸漬、付着量制御、冷却を行うことで、表 2 A 及び表 2 B に示す No. 1-1 ~ 1-21 の熔融めっき鋼板を製造した。付着量制御後の冷却は、めっき浴から鋼板を引き上げてからガスワイピングによって付着量を調整したのちに、鋼板全体を冷却しつつ、熔融状態の金属に対して窒素ガスをガスノズルによって局所的に吹き付けた。その後、冷却して熔融金属を完全に凝固させた。窒素ガスの吹き付け範囲は、50 mm 間隔の格子状パターンとなるように制御した。表 1 に冷却条件を示す。表 1 に示す平均冷却速度は、いずれも、浴温から 345℃までの間の平均冷却速度である。

[0091] 冷却条件 A ~ C によって第二領域で格子状パターンを表現させ、冷却条件 D によって第一領域で格子状パターンを表現させた。また、冷却条件 E、F は、比較例のパターンとした。

[0092] 冷却条件 A は、鋼板全体を 120℃の雰囲気中で徐冷しつつ、非酸化性ガスとして 30℃の窒素ガスを吹き付けた。

冷却条件 B は、鋼板全体を放冷しつつ、非酸化性ガスとして 20℃の窒素ガスを吹き付けた。

冷却条件 C は、鋼板全体を放冷しつつ、非酸化性ガスとしてミストを含む窒素ガスを吹き付けた。

冷却条件 D は、鋼板全体を、ミストを含む窒素ガスで冷却しつつ、非酸化性ガスとして 250℃の窒素ガスを吹き付けた。

また、冷却条件 E は、鋼板全体を 30℃の窒素ガス中で放冷しつつ、非酸化性ガスとして 30℃の窒素ガスを吹き付けた。冷却条件 F は、鋼板全体を放冷した。

[0093]

[表1]

冷却条件 パターン	第一領域		第二領域		備考
	平均冷却速度 (°C/秒)	冷却ガス温度 (°C)	平均冷却速度 (°C/秒)	冷却ガス温度 (°C)	
A	8	120	12	30	格子状パターンは第二領域
B	5	放冷	15	20	格子状パターンは第二領域
C	5	放冷	30	ミスト	格子状パターンは第二領域
D	3	250	30	ミスト	格子状パターンは第一領域
E	12	30	12	30	比較条件
F	5	放冷	5	放冷	比較条件

[0094]

[表2A]

No.	製造条件	熔融めっき層				
		平均組成(質量%)		残部:Znおよび不純物		めっき付着量 (g/m ²)
		Al	Mg	Si	その他	
1-1	冷却パターンA	11.0	3.0	—	—	135
1-2	冷却パターンB	11.0	3.0	—	—	135
1-3	冷却パターンC	11.0	3.0	—	—	135
1-4	冷却パターンB	11.0	3.4	0.200	—	135
1-5	冷却パターンC	11.0	3.4	0.200	—	135
1-6	冷却パターンB	11.0	3.4	0.500	—	135
1-7	冷却パターンC	11.0	3.4	0.500	—	135
1-8	冷却パターンB	11.0	3.4	0.200	Ti=0.1	135
1-9	冷却パターンB	11.0	3.4	0.200	Ni=0.2	135
1-10	冷却パターンB	11.0	3.4	0.200	Sn=0.1	135
1-11	冷却パターンB	11.0	3.4	0.200	Sr=0.05	135
1-12	冷却パターンB	6.0	3.4	0.200	—	135
1-13	冷却パターンB	8.0	3.4	0.200	—	135
1-14	冷却パターンB	15.0	3.4	0.200	—	135
1-15	冷却パターンB	25.0	3.4	1.000	Cr=0.05	135
1-16	冷却パターンB	11.0	1.0	0.200	—	135
1-17	冷却パターンB	12.0	5.0	1.200	—	135
1-18	冷却パターンB	11.0	8.0	0.200	—	135
1-19	冷却パターンD	11.0	3.4	0.200	—	135
1-20	冷却パターンE	11.0	3.4	0.200	—	135
1-21	冷却パターンF	11.0	3.4	0.200	—	135
1-22	めっき後印刷 (めっき後の冷却はパターンE)	11.0	3.4	0.200	—	135
1-23	めっき後研削 (めっき後の冷却はパターンF)	11.0	3.4	0.200	—	135

[0095]

[表2B]

No.	溶融めっき層			評価			備考
	第一領域	第二領域	格子状 パターンの 形成範囲	識別性		耐食性	
	Al相の長さ (μm)	Al相の長さ (μm)		初期状態	経時状態		
1-1	300	195	第二領域	A	A	A	発明例
1-2	350	180	第二領域	A	A	A	発明例
1-3	350	150	第二領域	A	A	A	発明例
1-4	350	180	第二領域	A	A	A	発明例
1-5	350	150	第二領域	A	A	A	発明例
1-6	350	180	第二領域	A	A	A	発明例
1-7	350	150	第二領域	A	A	A	発明例
1-8	350	180	第二領域	A	A	A	発明例
1-9	350	180	第二領域	A	A	A	発明例
1-10	350	180	第二領域	A	A	A	発明例
1-11	350	180	第二領域	A	A	A	発明例
1-12	350	180	第二領域	B	B	B	発明例
1-13	350	180	第二領域	A	A	A	発明例
1-14	350	180	第二領域	A	A	A	発明例
1-15	350	180	第二領域	B	B	A	発明例
1-16	350	180	第二領域	A	A	B	発明例
1-17	350	180	第二領域	A	A	A	発明例
1-18	350	180	第二領域	B	B	A	発明例
1-19	400	150	第一領域	A	A	A	発明例
1-20	200	<u>200</u>	<u>確認されず</u>	D	D	A	比較例
1-21	350	<u>350</u>	<u>確認されず</u>	D	D	A	比較例
1-22	—	—	印刷箇所	A	D	B	比較例
1-23	—	—	研削箇所	B	C	D	比較例

下線は、本発明の範囲外であることを示す。

[0096] また、上記と同様にしてZn—Al—Mg系溶融めっき鋼板を製造した。
その後、溶融めっき層の表面に、インクジェット法により、50mm間隔の
格子状パターンを印刷した。この結果をNo. 1-22として表2A及び表
2Bに示す。

[0097] 更に、上記と同様にしてZn—Al—Mg系溶融めっき鋼板を製造した。
その後、溶融めっき層の表面を研削して、50mm間隔の格子状パターンを
形成した。この結果をNo. 1-23として表2A及び表2Bに示す。

[0098] 得られた溶融めっき鋼板について、第一領域及び第二領域におけるAⅠ相の平均長さを求めた。まず、第一領域及び第二領域の境界は、溶融めっき層の表面を肉眼で観察することにより特定した。境界の判別が難しい例では、窒素ガスの吹き付け範囲が第一領域または第二領域であるとした。

[0099] 「AⅠ相」の平均の長さは、次のような方法で測定した。まず、溶融めっき層の表面のうち、第一領域及び第二領域のそれぞれにおいて、任意の3視野の領域を走査型電子顕微鏡の反射電子像で撮影した。各領域のサイズは、 $500\mu\text{m} \times 360\mu\text{m}$ の矩形の領域とした。撮影された写真において、樹枝状の「AⅠ相」を確認した。樹枝状の「AⅠ相」は、概ね、図1に示すように、主軸部と、主軸部から伸びた一次アーム部とを有する形状となっていた。写真内の「AⅠ相」について、長手方向の長さAを測定した。3視野において全ての「AⅠ相」の長さAを求め、その平均値を第一領域または第二領域における「AⅠ相」の平均長さとした。なお、樹枝状の「AⅠ相」は、凝固核から放射状に成長することが多いが、同一平面に配列するとは限らず、表面から観察する場合はその一部、例えば、アーム先端のみが観察される、または、主軸部のみが観察される場合がある。そのような「AⅠ相」は、計測の対象から排除した。一方で、主軸とアームの間に別の相がかぶさり、つながっていないように観察できるものは測定対象とした。

[0100] 「識別性」

格子状のパターンを施した試験板の、製造した直後の初期状態のものと、6ヶ月間屋外暴露した経時状態のものを対象に、下記の判定基準に基づいて目視評価した。初期状態、経時状態とも、A～Cを合格とした。

[0101] A：5 m先からでも格子状パターンを視認できる。

B：5 m先からは格子状パターンを視認できないが、3 m先からの視認性は高い。

C：3 m先からは格子状パターンを視認できないが、1 m先からの視認性は高い。

D：1 m先から格子状パターンを視認できない。

[0102] 〔耐食性〕

試験板を150×70mmに切断し、JASO-M609に準拠した腐食促進試験CCTを30サイクル試験した後、錆発生状況を調査し、下記の判定基準に基づいて評価した。A～Cを合格とした。

A：錆発生がなく、格子状パターンとそれ以外の領域がともに美しい意匠外観を維持している。

B：錆発生はないが、格子状パターンとそれ以外の領域にごくわずかな意匠外観変化が認められる。

C：意匠外観がやや損なわれているが、格子状パターンとそれ以外の領域が目視で区別できる。

D：格子状パターンとそれ以外の領域の外観品位が著しく低下しており、目視で区別できない。

[0103] 表2A及び表2Bに示すように、No. 1-1～No. 1-19の本発明例のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板は、識別性及び耐食性の両方に優れていた。図2に、No. 1-4の第一領域の走査型電子顕微鏡による観察結果を示し、図3に、No. 1-4の第二領域における走査型電子顕微鏡による観察結果を示す。図2に示す第一領域における〔Al相〕は、図3に示す第二領域における〔Al相〕に比べて、〔Al相〕の平均長さが大きくなっており、それぞれ異なった外観を呈しており、第一領域及び第二領域が識別可能であることがわかる。

[0104] No. 1-20及びNo. 1-21は、冷却条件が適切でなかったため、格子状パターンが確認されなかった。

[0105] また、インクジェット法で格子状のパターンを印刷したNo. 1-22は、6ヶ月間の屋外暴露によってパターンが薄くなり、識別性が低下した。

また、研削によって格子状のパターンを形成したNo. 1-23は、研削した箇所のめっき層の厚みが低下し、研削箇所での耐食性が低下した。

[0106] なお、No. 1-1～No. 1-23のめっき層には、〔Al相〕と、〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕とを含んでいた。

[0107] 図4には、Zn-Al-Mg系溶融めっき層に窒素ガスの吹き付けることにより、文字列（アルファベット）を表した溶融めっき鋼板の表面を示す。

本発明によれば、溶融めっき鋼板の表面に、文字やマークを意図的に表すことができるようになる。

[0108]（実施例2）

冷間圧延後の鋼板を脱脂、水洗した。次いで、50mm間隔の格子状パターンが転写された形状をもつゴム版に、表3に示す凝固核形成成分（CまたはNiの微粒子）を含むインキを付着させた。このゴム版を水洗後の鋼板に押し付けることで、インキを鋼板表面に付着させた。その後、鋼板に対して冷延板焼鈍を行った。冷延板焼鈍後の鋼板を溶融めっき浴に浸漬してから引き上げた。その後、付着量をガスワイピングによって調整し、さらに冷却を行った。付着量制御後の冷却は、ガスワイピングを通過してから1秒後の溶融めっき層の温度が表4に示す温度になる冷却条件で冷却し、その後、放冷した。このようにして、表5A及び表5Bに示すNo. 2-1～No. 2-20のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板を製造した。表4の鋼板温度は、いずれも、凝固が開始する温度（液相線温度）以下で、めっきが完全に凝固する温度（固相線温度）以上であり、望ましくは（MgZn₂の析出が始まる温度+5）℃以上、（液相線温度-20）℃未満の範囲であった。

[0109] また、凝固核を付着させなかった鋼板に対して、溶融めっき浴によるめっき処理を行ったこと以外は上記と同様にして、Zn-Al-Mg系溶融めっき鋼板を製造した。これをNo. 2-21として、表5A及び表5Bに示す。

[0110] また、凝固核を付着させなかった鋼板に対して、溶融めっき浴によるめっき処理を行ったこと以外は上記と同様にして、Zn-Al-Mg系溶融めっき鋼板を製造した。この鋼板の溶融めっき層の表面に、インクジェット法により、50mm間隔の格子状パターンを印刷した。このようにして、No. 2-22のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板を製造した。

[0111] また、凝固核を付着させなかった鋼板に対して、溶融めっき浴によるめっ

き処理を行ったこと以外は上記と同様にして、Zn-Al-Mg系溶融めっき鋼板を製造した。その後、溶融めっき層の表面を研削して、50mm間隔の格子状パターンを形成した。このようにして、No. 2-23のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板を製造した。

[0112] 得られた溶融めっき鋼板について、第一領域及び第二領域における、鋼板と溶融めっき層との境界において境界の長さ L に対する三元共晶組織が鋼板と対向する長さ L_e の比を求めた。まず、第一領域及び第二領域の境界は、溶融めっき層の表面を肉眼で観察することにより特定した。境界の判別が難しい例では、凝固核の付着範囲が第二領域であるとした。

[0113] 鋼板と溶融めっき層との境界における、境界の長さ L に対する三元共晶組織が鋼板と対向する長さ L_e の割合は、次のような方法で測定した。まず、Zn-Al-Mg系溶融めっき鋼板の板厚方向の断面を露出させた。断面は、第一領域及び第二領域についてそれぞれ5箇所ずつとした。それぞれの断面を走査型電子顕微鏡で撮影した。各断面において、鋼板と溶融めっき層との境界のうち、150 μ mの長さの領域を任意に選択した。この長さを境界長さ L とした。そして、選択した境界長さの範囲において〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕を確認し、鋼板と溶融めっき層との境界における全ての〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕の合計の長さ L_e を測定し、 L_e/L を求める。第一領域及び第二領域のそれぞれ5カ所の断面において L_e/L を求め、その平均を、鋼板と溶融めっき層との境界における、境界の長さ L に対する〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕が鋼板と対向する長さ L_e の割合とした。

[0114] また、溶融めっき層の表面の任意の位置において、Al相の(200)面のX線回折強度 $I(200)$ と(111)面のX線回折強度 $I(111)$ の比 $I(200)/I(111)$ を求めた。CuK α 1線を使用したX線回折法により、溶融めっき層の表面において、Al相の(200)面のX線回折強度 $I(200)$ と(111)面のX線回折強度 $I(111)$ とを測定し、その比 $I(200)/I(111)$ を求めた。Al相の(200)面のピー

ク強度は、 2θ 範囲で 44.74° に現れる Al の (200) 面回折ピークの強度とした。Al 相の (111) 面のピーク強度は、 2θ 範囲で 38.47° の範囲に現れる Al の (111) 面回折ピークの強度とした。X線回折測定は、微小領域測定用の X線回折装置を用いた。ステップは 0.02° 、走査速度は $5^\circ/\text{min}$ とし、検出器は高速半導体 2 次元検出器を用いた。X線光源から出射される X線は、ポリキャピラリによって集光した。集光後の X線の照射範囲は、直径 1 mm の円形とした。

[0115] [識別性]

格子状のパターンを施した試験板の、製造した直後の初期状態のものと、6 ヶ月間屋外暴露した経時状態のものを対象に、下記の判定基準に基づいて目視評価した。初期状態、経時状態とも、A～C を合格とした。

[0116] A : 8 m 先からでも格子状パターンを視認できる。

B : 8 m 先からは格子状パターンを視認できないが、4 m 先からの視認性は高い。

C : 4 m 先からは格子状パターンを視認できないが、1 m 先からの視認性は高い。

D : 1 m 先から格子状パターンを視認できない。

[0117] [耐食性]

試験板を $150 \times 70 \text{ mm}$ に切断し、JASO-M609 に準拠した腐食促進試験 CCT を 30 サイクル試験した後、錆発生状況を調査し、下記の判定基準に基づいて評価した。A～C を合格とした。

A : 錆発生がなく、格子状パターンとそれ以外の領域がともに美しい意匠外観を維持している。

B : 錆発生はないが、格子状パターンとそれ以外の領域にごくわずかな意匠外観変化が認められる。

C : 意匠外観がやや損なわれているが、格子状パターンとそれ以外の領域が目視で区別できる。

D : 格子状パターンとそれ以外の領域の外観品位が著しく低下しており、目

視で区別できない。

[0118] [表3]

処理方法	凝固核元素
1	C
2	Ni
3	無し

[0119] [表4]

冷却条件 パターン	浴温 (°C)	ワイピング通過 1秒後の鋼板温度 (°C)
A	435	400
B	435	385
C	400	350
D	480	440
E	515	480
F	435	420
G	435	350

[0120]

[表5A]

No.	製造方法		熔融めっき層				
	凝固核 付与	冷却方法	平均組成(質量%)		残部:Znおよび不純物		めっき付着量 (g/m ²)
			Al	Mg	Si	その他	
2-1	1	冷却A	11.0	3.0	0.000	—	135
2-2	1	冷却B	11.0	3.0	0.000	—	135
2-3	1	冷却F	11.0	3.0	0.000	—	135
2-4	1	冷却A	11.0	3.4	0.200	—	135
2-5	1	冷却B	11.0	3.4	0.200	—	135
2-6	1	冷却A	11.0	3.4	0.500	—	135
2-7	2	冷却A	11.0	3.4	0.500	—	135
2-8	1	冷却A	11.0	3.4	0.200	Ti=0.1	135
2-9	1	冷却B	11.0	3.4	0.200	Ti=0.1	135
2-10	1	冷却B	11.0	3.4	0.200	Ni=0.2	135
2-11	1	冷却B	11.0	3.4	0.200	Sn=0.1	135
2-12	1	冷却B	11.0	3.4	0.200	Sr=0.05	135
2-13	1	冷却C	6.0	3.4	0.200	—	135
2-14	1	冷却A	9.0	3.4	0.200	—	135
2-15	1	冷却D	15.0	3.4	0.200	—	135
2-16	1	冷却E	22.0	3.4	1.000	Cr=0.05	135
2-17	1	冷却A	11.0	1.0	0.200	—	135
2-18	1	冷却A	11.0	5.0	1.200	—	135
2-19	1	冷却A	11.0	8.0	0.200	—	135
2-20	1	冷却A	11.0	3.4	0.200	—	135
2-21	<u>3</u>	冷却A	11.0	3.4	0.200	—	135
2-22	<u>3</u>	めっき後印刷 (めっき時の冷却A)	11.0	3.4	0.200	—	135
2-23	<u>3</u>	めっき後研削 (めっき時の冷却A)	11.0	3.4	0.200	—	135

下線は、好ましい製造条件から外れることを意味する。

[0121]

[表5B]

No.	めっき組織			評価			備考
	第一領域	第二領域	表面XRD	識別性		耐食性	
				初期状態	経時状態		
2-1	0.55	0.13	1.85	A	A	A	発明例
2-2	0.65	0.08	2.35	A	A	A	発明例
2-3	0.72	0.12	0.62	B	B	A	発明例
2-4	0.64	0.05	1.80	A	A	A	発明例
2-5	0.61	0.07	2.45	A	A	A	発明例
2-6	0.58	0.09	1.90	A	A	A	発明例
2-7	0.45	0.18	1.85	A	A	A	発明例
2-8	0.60	0.10	1.88	A	A	A	発明例
2-9	0.64	0.08	2.17	A	A	A	発明例
2-10	0.59	0.10	2.05	A	A	A	発明例
2-11	0.67	0.11	2.03	A	A	A	発明例
2-12	0.61	0.15	2.10	A	A	A	発明例
2-13	0.53	0.17	0.90	B	B	B	発明例
2-14	0.48	0.09	1.30	A	A	A	発明例
2-15	0.63	0.07	2.50	A	A	A	発明例
2-16	0.57	0.12	2.60	B	B	A	発明例
2-17	0.54	0.15	1.80	A	A	B	発明例
2-18	0.62	0.10	1.83	A	A	A	発明例
2-19	0.71	0.13	1.90	B	B	A	発明例
2-20	0.60	0.11	1.79	A	A	A	発明例
2-21	0.64	＝	1.87	D	D	A	比較例
2-22	0.55	＝	1.75	A	D	B	比較例
2-23	0.58	＝	1.81	B	C	D	比較例

下線は、本発明の範囲外であることを意味する。

[0122] 表5A及び表5Bに示すように、No. 2-1～No. 2-20の本発明例のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板は、識別性及び耐食性の両方に優れていた。図5に、No. 2-1の第一領域の走査型電子顕微鏡による断面観察結果を示し、図6に、No. 2-1の第二領域の走査型電子顕微鏡による断面観察結果を示す。第一領域と第二領域は異なった外観を呈しており、識別が可能であることがわかる。

[0123] No. 2-21は、凝固核を付着しなかったため、第二領域が形成されず、格子状パターンが形成されなかった。

[0124] また、インクジェット法で格子状のパターンを印刷したNo. 2-22は、6ヶ月間の屋外暴露によってパターンが薄くなり、意匠性が低下した。また、凝固核を付着しなかったため、第二領域が形成されなかった。

更に、研削によって格子状のパターンを形成したNo. 2-23は、研削した箇所のめっき層の厚みが低下し、研削箇所での耐食性が低下した。また、凝固核を付着しなかったため、第二領域が形成されなかった。

[0125] なお、No. 2-1～No. 2-23の溶融めっき層には、〔Al相〕と、〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕とを含んでいた。

[0126] 図7には、Zn-Al-Mg系溶融めっき層に第二領域によって文字列（アルファベット）を表した溶融めっき鋼板の表面を示す。

本発明によれば、溶融めっき鋼板の表面に、文字やマークを意図的に表示することができるようになる。

産業上の利用可能性

[0127] 本発明によれば、Zn-Al-Mg系溶融めっき層の表面に、印刷や塗装を行うことなく、様々な意匠、商標、その他の識別マークを表示することができる。また、第一領域または第二領域によって、工程管理や在庫管理などに必要な情報や需要者が求める任意の情報を、Zn-Al-Mg系溶融めっき鋼板に付与することもできる。これにより、Zn-Al-Mg系溶融めっき鋼板の生産性の向上にも寄与することができる。従って、産業上の利用可能性を十分に備えている。