

明 細 書

発明の名称： 溶融Zn合金めっき鋼板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、耐黒変性に優れる溶融Zn合金めっき鋼板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 耐食性に優れるめっき鋼板として、基材鋼板の表面に、AlおよびMgを含む溶融Zn合金めっき層が形成された溶融Zn合金めっき鋼板が知られている。溶融Zn合金めっき鋼板のめっき層の組成としては、例えばAl：4.0～15.0質量%、Mg：1.0～4.0質量%、Ti：0.002～0.1質量%、B：0.001～0.045質量%、残部：Znおよび不可避不純物を含むものがある。この溶融Zn合金めっき鋼板は、[Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織]の素地中に[初晶Al]および[Zn単相]が混在した金属組織からなるめっき層を有しており、工業製品として十分な耐食性と表面外観を有している。

[0003] 前述の溶融Zn合金めっき鋼板は、以下の工程により連続的に製造される。まず、炉を通した基材鋼板（鋼帯）をAlおよびMgを含有する溶融Zn合金めっき浴に浸漬した後、例えば、ガスワイピング装置に通すことで、基材鋼板の表面に付着した溶融金属を所定量となるように調整する。次いで、所定量の溶融金属が付着した鋼帯を、エアジェットクーラーおよび気水冷却領域に通すことで、溶融金属を冷却して、溶融Zn合金めっき層が形成される。さらに、溶融Zn合金めっき層が形成された鋼帯をウォータークエンチ帯域に通して、冷却水を接触させることにより、溶融Zn合金めっき鋼板を得る。

[0004] しかしながら、このように製造された溶融Zn合金めっき鋼板は、経時的にめっき層表面の一部が黒変化してしまう場合があった。めっき層表面の黒変化は、早い場合では製造後2～3日後に発生し、製造条件によっては4～

7日後に発生することもあり、溶融Zn合金めっき鋼板の美観を損ねていた。

[0005] このような黒変化を防止する方法として、ウォータークエンチ帯域におけるめっき層表面の温度を調整する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。特許文献1の発明では、ウォータークエンチ帯域で冷却水に接触させる際のめっき層表面の温度を105℃未満にすることで、めっき層表面の黒変化を防止している。また、めっき層表面の温度を105℃未満にする代わりに、めっき浴に易酸化元素（希土類元素、Y、ZrまたはSi）を配合するとともにめっき層表面の温度を105～300℃にすることでも、めっき層表面の黒変化を防止している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2002-226958号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1の発明では、ウォータークエンチ帯域に通す前にめっき層表面を所定の温度まで冷却する必要があったため、溶融Zn合金めっき鋼板の生産が制限される場合があった。たとえば、板厚が厚いめっき鋼板では、めっき鋼板の送り速度を遅くしてめっき鋼板を所定の温度まで冷却する必要があるため、生産性が低下してしまっていた。また、易酸化元素をめっき浴に配合する場合は、易酸化元素がドロスになりやすく、易酸化元素の濃度管理が煩雑であるため、製造工程が煩雑になるという問題があった。

[0008] 本発明の目的は、生産性を低下させることなく、かつ煩雑なめっき浴の成分管理を行うことなく、めっき層表面の黒変化を容易に抑制することができる、溶融Zn合金めっき鋼板の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、溶融Zn合金めっき層を形成した後に接触させる冷却水に

、所定の濃度で所定の多原子イオンを含有させることで、上記課題を解決することができることを見出し、さらに検討を加えて本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明は、以下の溶融Zn合金めっき鋼板の製造方法に関する。

[1] 基材鋼板をAlおよびMgを含む溶融Zn合金めっき浴に浸漬して、前記基材鋼板の表面に溶融Zn合金めっき層を形成する工程と、 V^{5+} を含有する多原子イオン、 Si^{4+} を含有する多原子イオンおよび Cr^{6+} を含有する多原子イオンからなる群から選択される1または2以上の多原子イオンを含有する水溶液を、前記溶融Zn合金めっき層の表面に接触させる工程と、を有し、前記水溶液は、前記多原子イオンを、V、SiおよびCrからなる群から選択される1または2以上の原子換算で、 0.01 g/L 以上含有する、溶融Zn合金めっき鋼板の製造方法。

[2] 前記水溶液を前記溶融Zn合金めっき層の表面に接触させる時の、前記溶融Zn合金めっき層の表面の温度は、 100°C 以上、かつめっき層の凝固点以下である、[1]に記載の溶融Zn合金めっき鋼板の製造方法。

[3] 前記溶融Zn合金めっき層は、Al：1.0～22.0質量%、Mg：0.1～10.0質量%、残部：Znおよび不可避不純物を含む、[1]または[2]に記載の溶融Zn合金めっき鋼板の製造方法。

[4] 前記溶融Zn合金めっき層は、Si：0.001～2.0質量%をさらに含む、[3]に記載の溶融Zn合金めっき鋼板の製造方法。

[5] 前記溶融Zn合金めっき層は、Ti：0.001～0.1質量%をさらに含む、[3]または[4]に記載の溶融Zn合金めっき鋼板の製造方法。

[6] 前記溶融Zn合金めっき層は、B：0.001～0.045質量%をさらに含む、[3]～[5]のいずれか一項に記載の溶融Zn合金めっき鋼板の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、耐黒変性に優れる溶融Zn合金めっき鋼板を、高い生産

性で容易に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1 A, Bは、冷却水溶液を溶融Zn合金めっき層の表面に接触させる方法の例を示す図である。

[図2]図2 A, Bは、冷却水として水を使用し、一時的に水膜を形成させ、溶融Zn合金めっき層を冷却した場合のZnの2p軌道に対応する化学結合エネルギーの強度プロファイルである。

[図3]図3 A, Bは、冷却水として水を使用し、一時的に水膜を形成させ、溶融Zn合金めっき層を冷却した場合のAlの2p軌道に対応する化学結合エネルギーの強度プロファイルである。

[図4]図4 A, Bは、冷却水として水を使用し、一時的に水膜を形成させ、溶融Zn合金めっき層を冷却した場合のMgの2p軌道に対応する化学結合エネルギーの強度プロファイルである。

[図5]冷却水として水を使用し、水膜を形成させることなく、溶融Zn合金めっき層を冷却した場合のZnの2p軌道に対応する化学結合エネルギーの強度プロファイルである。

[図6] V^{5+} を含有する冷却水溶液を使用し、一時的に水膜を形成させ、溶融Zn合金めっき層を冷却した場合のZnの2p軌道に対応する化学結合エネルギーの強度プロファイルである。

[図7]溶融Zn合金めっき鋼板の製造ラインの一部の構成を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の溶融Zn合金めっき鋼板（以下、単に「めっき鋼板」ともいう。）の製造方法は、（１）基材鋼板の表面に溶融Zn合金めっき層（以下、単に「めっき層」ともいう。）を形成する第１工程と、（２）多原子イオンを含む冷却水溶液を溶融Zn合金めっき層の表面に接触させる第２工程と、を有する。本発明の製造方法は、溶融Zn合金めっき層を形成した後に、所定の冷却水溶液をめっき層表面に接触させることで、めっき層の黒変化を抑制

することを特徴の一つとする。

[0014] (1) 第1工程

第1工程では、基材鋼板をAlおよびMgを含む溶融Zn合金めっき浴に浸漬して、基材鋼板の表面に溶融Zn合金めっき層を形成する。

[0015] [基材鋼板]

基材鋼板の種類は、特に限定されない。たとえば、基材鋼板としては、低炭素鋼や中炭素鋼、高炭素鋼、合金鋼などからなる鋼板を使用することができる。良好なプレス成形性が必要とされる場合は、低炭素Ti添加鋼、低炭素Nb添加鋼などからなる深絞り用鋼板が基材鋼板として好ましい。また、P、Si、Mnなどを添加した高強度鋼板を用いてもよい。

[0016] [めっき層の形成]

まず、AlおよびMgを含む溶融Zn合金めっき浴に基材鋼板を浸漬し、ガスワイピングなどを用いることによって、所定量の溶融金属を基材鋼板の表面に付着させる。

[0017] めっき浴の組成は、例えば、めっき浴として、Al：1.0～22.0質量%、Mg：0.1～10.0質量%、残部：Znおよび不可避不純物を含むものを使用することができる。また、めっき浴は、Si：0.001～2.0質量%をさらに含んでもよい。さらに、めっき浴は、Ti：0.001～0.1質量%、B：0.001～0.045質量%をさらに含んでもよい。特許文献1に記載されているように、Siを添加することでめっき層の黒変化を抑制することができるが、本発明の製造方法によりめっき鋼板を製造する場合は、Siを添加しなくてもめっき層の黒変化を抑制することができる。

[0018] 次に、基材鋼板の表面に付着した溶融金属を冷却し、溶融金属を凝固させることで、基材鋼板の表面にめっき浴の成分組成とほぼ同じ組成のめっき層が形成されためっき鋼板を得ることができる。

[0019] 上記組成の溶融Zn合金めっき層は、[Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織]を含む。溶融Zn合金めっき層の断面を観察すると、[Al/Zn/

Zn_2Mg の三元共晶組織]は、 Al 、 Zn 、 Zn_2Mg の各相がラメラ状に細かく分布している。この[$Al/Zn/Zn_2Mg$ の三元共晶組織]がめっき層表面に出現した場合でも、 Al 、 Zn 、 Zn_2Mg の各相が細かく分布している。

[0020] 特に図示しないが、断面観察において、この[$Al/Zn/Zn_2Mg$ の三元共晶組織]が占める面積の割合は、めっき組成によって異なる。 $Zn-Al-Mg$ の三元系においては、 Al が4質量%、 Mg が3質量%、残部が Zn の組成付近が共晶組成である。このため、めっき組成がこの三元共晶組成に近い場合には、[$Al/Zn/Zn_2Mg$ の三元共晶組織]は80%ほどの面積率を示し、めっき層断面において最も広い面積率を示す相となる。しかし、めっき層の組成が三元共晶組成から離れるほど、[$Al/Zn/Zn_2Mg$ の三元共晶組織]の面積率は減少し、[$Al/Zn/Zn_2Mg$ の三元共晶組織]よりも他の相が面積率として最大となることもある。

[0021] 上記組成の溶融 Zn 合金めっき層は、[$Al/Zn/Zn_2Mg$ の三元共晶組織]以外に、めっき組成によって、初晶として Al 相、 Zn 相または Zn_2Mg 相を含んでいたり、めっき組成に Si が含まれるときは Mg_2Si 相を含んでいたりすることがある。

[0022] また、めっき層の表面には、 Al 、 Zn 、 Mg を含む酸化皮膜が形成されている。なお、めっき浴に所定量の Si が含有する場合には、酸化皮膜中に Si が含有されることがある。

[0023] 溶融 Zn 合金めっき層の付着量は、特に限定されない。たとえば、溶融 Zn 合金めっき層の付着量は、 $60 \sim 500 \text{ g/m}^2$ 程度である。

[0024] (2) 第2工程

第2工程では、所定の多原子イオンを含有する水溶液（冷却水溶液）を、溶融 Zn 合金めっき層の表面に接触させる。生産性の観点からは、第2工程は、ウォータークエンチ（水冷）工程として行われることが好ましい。この場合、冷却水溶液を溶融 Zn 合金めっき層の表面に接触させる時の、溶融 Zn 合金めっき層の表面の温度は、 100°C 以上、かつめっき層の凝固点以下

程度である。

[0025] 冷却水溶液に含まれる多原子イオンは、 V^{5+} を含有する多原子イオン、 Si^{4+} を含有する多原子イオンおよび Cr^{6+} を含有する多原子イオンからなる群から選択される。これらの多原子イオンは、めっき層表面の黒変化を抑制することができる。これらの多原子イオンは、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0026] 多原子イオンを含む冷却水溶液を調製する方法は、特に限定されない。たとえば、 V^{5+} を含有する多原子イオンを含む冷却水溶液を調製する場合は、所定の化合物（ V 化合物、 Si 化合物または Cr 化合物；以下「添加剤」ともいう）と、必要に応じて溶解促進剤と、を水（溶媒）に溶解させればよい。好適な V 化合物の例には、アセチルアセトンバナジル、バナジウムアセチルアセトネート、オキシ硫酸バナジウム、五酸化バナジウム、バナジン酸アンモニウムが含まれる。また、好適な Si 化合物の例には、ケイ酸ナトリウムが含まれる。さらに、好適な Cr 化合物の例には、クロム酸アンモニウム、クロム酸カリウムが含まれる。

[0027] 上記 V^{5+} を含有する多原子イオン、 Si^{4+} を含有する多原子イオンまたは Cr^{6+} を含有する多原子イオンの濃度は、 V 、 Si 、 Cr 換算で 0.01 g/L 以上であることが好ましい。2種以上の化合物を組み合わせ使用する場合は、 V 、 Si 、 Cr 換算での合計の濃度が 0.01 g/L 以上であればよい。これらの多原子イオンの濃度が V 、 Si 、 Cr 換算で 0.01 g/L 未満の場合、めっき層表面の黒変化を十分に抑制できないおそれがある。

[0028] また、溶解促進剤を配合する場合、溶解促進剤の配合量は、特に限定されない。たとえば、添加剤100質量部に対して、溶解促進剤90～130質量部を配合すればよい。溶解促進剤の配合量が過少量の場合、添加剤を十分に溶解させることができないことがある。一方、溶解促進剤の配合量が過剰量の場合、効果が飽和してしまい、費用的に不利である。

[0029] 溶解促進剤の例には、2-アミノエタノール、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、エチレンジアミン、2, 2'-イミノジエタノール、1-ア

ミノールプロパノールが含まれる。

[0030] 冷却水溶液を溶融Zn合金めっき層の表面に接触させる方法は、特に限定されない。冷却水溶液を溶融Zn合金めっき層の表面に接触させる方法の例には、スプレー方式、浸漬方式が含まれる。

[0031] 図1は、冷却水溶液を溶融Zn合金めっき層の表面に接触させる方法の例を示す図である。図1Aは、スプレー方式によって冷却水溶液を溶融Zn合金めっき層の表面に接触させる方法の一例を示す図である。図1Bは、浸漬方式によって冷却水溶液を溶融Zn合金めっき層の表面に接触させる方法の一例を示す図である。

[0032] 図1Aに示されるように、スプレー方式に使用される冷却装置100は、複数のスプレーノズル110と、スプレーノズル110より鋼帯Sの送り方向下流側に配置された絞りロール120と、これらを覆う筐体130とを有する。スプレーノズル110は、鋼帯Sの両面に配置されている。鋼帯Sは、筐体130の内部で、めっき層の表面に一時的に水膜が形成されるような量の冷却水がスプレーノズル110から供給されながら冷却される。そして、絞りロール120で冷却水が除去される。

[0033] また、図1Bに示されるように、浸漬方式に使用される冷却装置200は、冷却水が貯留された浸漬槽210と、浸漬槽210の内部に配置された浸漬ロール220と、浸漬ロール220より鋼帯Sの送り方向下流側に配置され、鋼帯Sに付着した余分な冷却水を除去する絞りロール230とを有する。鋼帯Sは、浸漬槽210に投入された後、冷却水と接触しながら、回転する浸漬ロール220によって方向転換して上方へ向かって引き上げられ、絞りロール230で冷却水が除去される。

[0034] 本発明の製造方法により、溶融Zn合金めっき鋼板のめっき層表面の一部が経時的に黒変化してしまう不具合を抑制できる理由は定かではない。以下、溶融Zn合金めっき層における黒変化発生の推察されるメカニズムを説明した後に、本発明の製造方法による黒変化抑制の推察されるメカニズムを説明する。しかしながら、黒変化抑制のメカニズムは、これらの仮説に限定さ

れるものではない。

[0035] (黒変化発生のメカニズム)

まず、めっき層表面の黒変化の発生および黒変化の抑制の推察されるメカニズムに至るまでの過程を説明する。本発明者らは、基材鋼板の表面に、Al : 6 質量%、Mg : 3 質量%、Si : 0.024 質量%、Ti : 0.05 質量%、B : 0.003 質量%およびZn : 残部のめっき組成の溶融Zn合金めっき層を形成し、次いでスプレー方式のウォータークエンチ帯域により冷却水（工場内用水；pH 7.6、20℃）による水膜を一時的に形成させることで、溶融Zn合金めっき鋼板を作製した。なお、「一時的に水膜が形成される」とは、目視で1秒以上、溶融Zn合金めっき鋼板の表面に接触している水膜が観察される状態をいう。このとき、冷却水により水膜が形成される直前の溶融Zn合金めっき鋼板の表面温度は、160℃程度と推測された。

[0036] 作製した溶融Zn合金めっき鋼板を室内（室温20℃、相対湿度60%）で1週間保管した。そして、1週間保管後の溶融Zn合金めっき鋼板の表面を目視により観察したところ、溶融Zn合金めっき鋼板の表面には、周囲と比較して光沢がない暗部（黒変部）が観察された。

[0037] また、作製直後の溶融Zn合金めっき鋼板における無作為に選択した30箇所部位について、XPS分析法（X-ray Photoelectron Spectroscopy）により、Zn、AlおよびMgの化学結合状態を分析した。その後、分析を行った溶融Zn合金めっき鋼板を室内（室温20℃、相対湿度60%）で1週間保管した。そして、1週間保管後の溶融Zn合金めっき鋼板の表面を目視により観察したところ、溶融Zn合金めっき鋼板の一部において暗部（黒変部）の形成が観察された。そこで、暗部（黒変部）が形成された部位と、暗部の形成が認められなかった部位（通常部）に関して、溶融Zn合金めっき鋼板作製直後のXPS分析結果の比較を行った。

[0038] 図2～図4は、通常部と黒変部に関して、作製直後の溶融Zn合金めっき鋼板におけるXPS分析の結果を示すグラフである。図2Aは、通常部のZ

nの2p軌道に対応する化学結合エネルギーの強度プロファイルである。図2Bは、黒変部のZnの2p軌道に対応する化学結合エネルギーの強度プロファイルである。図3Aは、通常部のAlの2p軌道に対応する化学結合エネルギーの強度プロファイルである。図3Bは、黒変部のAlの2p軌道に対応する化学結合エネルギーの強度プロファイルである。図4Aは、通常部のMgの2p軌道に対応する化学結合エネルギーの強度プロファイルである。図4Bは、黒変部のMgの2p軌道に対応する化学結合エネルギーの強度プロファイルである。

[0039] 図2Aに示されるように、通常部におけるZnの分析では、金属Znに由来する約1020eVのピークと、金属Znに由来するピークより強度の弱い、Zn(OH)₂に由来する約1022eVのピークとが観察された。この分析結果から、通常部において、Znは、金属Znとして存在するだけでなく水酸化物(Zn(OH)₂)としても存在することがわかる。なお、ZnとZn(OH)₂の強度比から、通常部では、ZnがZn(OH)₂より多く存在していることがわかる。

[0040] 一方、図2Bに示されるように、黒変部におけるZnの分析でも、金属Znに由来する約1020eVのピークと、金属Znに由来するピークより強度の強い、Zn(OH)₂に由来する約1022eVのピークとが観察された。この分析結果から、黒変部において、Znは、通常部と同様に、金属Znとして存在するだけでなく水酸化物(Zn(OH)₂)としても存在することがわかる。なお、ZnとZn(OH)₂の強度比から、黒変部では、Zn(OH)₂がZnより多く存在していることがわかる。

[0041] 図3Aおよび図3Bに示されるように、通常部および黒変部におけるAlの分析では、金属Alに由来する約72eVのピークと、金属Alに由来するピークより強度の弱い、Al₂O₃に由来する約74eVのピークとがそれぞれ観察された。この分析結果から、通常部および黒変部において、Alは、金属Alおよび酸化物(Al₂O₃)として存在することがわかる。なお、通常部および黒変部のいずれの場合であっても、Al₂O₃がAlよりも多く

、通常部および黒変部で存在比率に大きな変化はなかった。

[0042] 図4 Aおよび図4 Bに示されるように、通常部および黒変部におけるMgの分析では、金属Mg、Mg(OH)₂およびMgOに由来する約49～50 eVのピークが観察された。この分析結果から、通常部および黒変部において、Mgは、金属Mg、酸化物(MgO)および水酸化物(Mg(OH)₂)として存在することがわかる。なお、通常部および黒変部における金属Mg、Mg(OH)₂およびMgOの存在比率に大きな変化はなかった。

[0043] これらの結果より、黒変部の形成にはZnの結合状態が影響を及ぼしており、Zn(OH)₂の存在比率の増加に起因して黒変部が形成される可能性が示唆された。

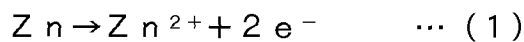
[0044] 次に、本発明者らは、気水冷却装置により工場内用水(冷却水)を溶融Zn合金めっき層の表面に、水膜を形成させることなく接触させて、溶融Zn合金めっき鋼板を作製した。作製した溶融Zn合金めっき鋼板を室内(室温20℃、相対湿度60%)で1週間保管した。そして、1週間保管した溶融Zn合金めっき鋼板の表面を目視により観察したところ、溶融Zn合金めっき鋼板の表面光沢は均一であり、暗部(黒変部)の形成は認められなかった。また、めっき層表面の光沢の程度は、一時的に水膜を形成して作製した溶融Zn合金めっき鋼板における通常部とほぼ同等であった。

[0045] 次に、水膜を形成させることなく作製した直後の溶融Zn合金めっき鋼板を、XPS分析にて分析した。図5は、Znの2p軌道に対応する化学結合エネルギーの強度プロファイルである。なお、AlおよびMgの強度プロファイルは、省略する。図5に示されるように、水膜を形成させることなく、冷却水を接触させた場合でも、金属Znに由来する約1020 eVのピークと、Zn(OH)₂に由来する1022 eVのピークとが観察された。また、ZnおよびZn(OH)₂の強度比から、ZnがZn(OH)₂より多く存在していることがわかった。このことから、冷却水が接触した場合でも、水膜の形成が起こらない場合、Zn(OH)₂の生成は促進されないものと推定された。

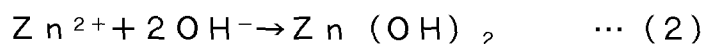
[0046] これらの結果より、 $Zn(OH)_2$ の生成には、冷却工程における水膜の形成が影響を及ぼしていることが示唆された。水膜が形成されない場合には、 $Zn(OH)_2$ が生成されにくいため、黒変化が抑制されると推察される。

[0047] 上述したように、本発明者らは、溶融Zn合金めっき鋼板のめっき層の黒変化について、1) 製造条件（例えば、ウォータークエンチの条件）によってめっき層の表面に $Zn(OH)_2$ が生成されることがあること、および2) めっき層の表面のなかでも、 $Zn(OH)_2$ が生成された領域で黒変化が生じやすいこと、を見出した。そこで、本発明者らは、めっき層の黒変化の機構について、以下のように推察した。

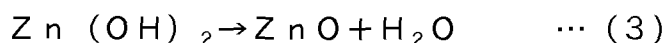
[0048] まず、高温（例えば160℃程度）のめっき層表面に冷却水が接触すると、めっき層表面の酸化皮膜またはめっき層のZn相から、Znが部分的に溶出する。



[0049] Zn^{2+} は、冷却水中の OH^- と結合してめっき層表面で $Zn(OH)_2$ となる。



[0050] そして、時間を経るとともに、めっき層表面の $Zn(OH)_2$ の一部は、脱水反応により ZnO となる。



[0051] 次いで、 ZnO の一部は、めっき層のAlやMgによってOが奪われて、 ZnO_{1-x} となる。この ZnO_{1-x} が色中心となって、目視では黒色を呈する。

[0052] （黒変化抑制のメカニズム）

次いで、本発明者らは、工場内用水の代わりに、 V^{5+} を含有する多原子イオンを1.0g/Lの濃度で含有させた冷却水溶液を使用し、スプレー方式のウォータークエンチ帯域によりめっき層の表面に、一時的に水膜を形成させ、溶融Zn合金めっき鋼板を作製した。このとき、冷却水溶液に接触する直前の溶融Zn合金めっき鋼板の表面温度は、160℃程度と推定された。

[0053] 作製した溶融Zn合金めっき鋼板を室内（室温20℃、相対湿度60％）で1週間保管した。1週間保管したあとの溶融Zn合金めっき鋼板を目視により観察したところ、溶融Zn合金めっき鋼板の表面光沢は、ほぼ均一であり、暗部（黒変部）の形成は認められなかった。また、鋼板の光沢の程度は、工場内用水を用いて水膜を一時的に形成させて作製した溶融Zn合金めっき鋼板における通常部とほぼ同等であった。

[0054] 次に、 V^{5+} を含有する冷却水溶液を用いて、一時的に水膜を形成させて作製した直後の溶融Zn合金めっき鋼板を、XPS分析にて分析した。図6は、 V^{5+} を含有する冷却水溶液を使用した場合の通常部のZnの2p軌道に対応する化学結合エネルギーの強度プロファイルである。なお、AlおよびMgの強度プロファイルは、省略する。図6に示されるように、 V^{5+} を含有する冷却水溶液を使用した場合でも、金属Znに由来する約1020eVのピークと、 $Zn(OH)_2$ に由来する約1022eVのピークとが観察された。また、Znと $Zn(OH)_2$ との強度比から、Znが $Zn(OH)_2$ より多く存在していることがわかった。このことから、 V^{5+} を含有する冷却水溶液を使用した場合には、一時的な水膜が形成された場合であっても、 $Zn(OH)_2$ の生成は促進されないものと推定された。

[0055] 冷却水として V^{5+} 、 Si^{4+} または Cr^{6+} を含有する多原子イオンを含有する水溶液を用いた場合に考えられる黒変化抑制のメカニズムについて、 V^{5+} を例に挙げて説明する。たとえば、 V^{5+} を含有する多原子イオンを含む冷却水溶液を用いた場合、 V^{5+} が還元されて、めっき層表面の酸化皮膜と冷却水溶液との間に緻密な不動態皮膜を形成する。これにより、酸化皮膜からZnが冷却水溶液へ溶出することが抑制される。よって、 $Zn(OH)_2$ の生成が抑えられ、結果的にめっき層の黒変化が抑制される。

[0056] 前述した本発明の溶融Zn合金めっき鋼板の製造方法は、例えば、以下のような製造ラインで実施されうる。

[0057] 図7は、溶融Zn合金めっき鋼板の製造ライン300の一部の模式図である。製造ライン300は、基材鋼板（鋼帯）の表面にめっき層を形成して、

溶融Zn合金めっき鋼板を連続的に製造することができる。また、製造ライン300は、必要に応じてめっき層の表面に化成処理皮膜をさらに形成して、化成処理めっき鋼板を連続的に製造することもできる。

[0058] 図7に示されるように、製造ライン300は、炉310、めっき浴320、エアジェットクーラー340、気水冷却帯域350、ウォータークエンチ帯域360、スキンスミル370およびテンションラベラー380を有する。

[0059] 図外の繰り出しリールから繰り出された鋼帯Sは、所定の工程を経て炉310内で加熱される。加熱された鋼帯Sをめっき浴320に浸漬することで、溶融金属が鋼帯Sの表裏面に付着する。次いで、ワイピングノズル330を有するワイピング装置により過剰な溶融金属を取り除いて、所定量の溶融金属を鋼帯Sの表面に付着させる。

[0060] 所定量の溶融金属が付着した鋼帯Sは、エアジェットクーラー340や気水冷却帯域350により溶融金属の凝固点以下まで冷却される。エアジェットクーラー340は、気体の吹き付けによる鋼帯Sの冷却を目的とした設備である。また、気水冷却帯域350は、霧状にした流体（例えば、冷却水）および気体の吹き付けによる鋼帯Sの冷却を目的とした設備である。これにより、溶融金属が凝固し、溶融Zn合金めっき層が鋼帯Sの表面に形成される。なお、気水冷却帯域350によって鋼帯Sが冷却されるときに、めっき層の表面に水膜が形成されることはない。冷却後の温度は、特に限定されず、例えば100～250℃である。

[0061] 所定の温度まで冷却された溶融Zn合金めっき鋼板は、ウォータークエンチ帯域360でさらに冷却される。ウォータークエンチ帯域360は、気水冷却帯域350と比較して大量の冷却水の接触による鋼帯Sの冷却を目的とした設備であり、めっき層の表面に一時的に水膜が形成される量の水を供給する。たとえば、ウォータークエンチ帯域360には、フラットスプレーノズルを鋼帯Sの幅方向に150mm間隔で10本配置したヘッダーが、基材鋼板Sの送り方向に7列配置されている。ウォータークエンチ帯域360で

は、 V^{5+} を含有する多原子イオン、 Si^{4+} を含有する多原子イオンおよび Cr^{6+} を含有する多原子イオンからなる群から選択される1または2以上の多原子イオンを原子換算の合計量で 0.01 g/L 以上含有する水溶液が冷却水溶液として使用される。鋼帯Sは、このウォータークエンチ帯域360の中で、めっき層の表面に一時的に水膜が形成されるような量の冷却水が供給されながら、冷却される。たとえば、冷却水溶液の水温は 20°C 程度であり、水圧は 2.5 kgf/cm^2 程度であり、水量は $150\text{ m}^3/\text{h}$ 程度である。なお、「一時的に水膜が形成される」とは、目視で約1秒以上、溶融Zn合金めっき鋼板と接触している水滴が観察される状態をいう。

[0062] 水冷された溶融Zn合金めっき鋼板は、スキンスミル370で調質圧延され、テンションレベラー380で平坦に矯正された後、テンションリール390に巻き取られる。

[0063] めっき層の表面にさらに化成処理皮膜を形成する場合は、テンションレベラー380で矯正された溶融Zn合金めっき鋼板の表面に、ロールコーター400で所定の化成処理液を塗布する。化成処理を施された溶融Zn合金めっき鋼板は、乾燥帯域410およびエア冷却帯域420で乾燥および冷却された後、テンションリール390に巻き取られる。

[0064] 以上のように、本発明の溶融Zn合金めっき鋼板の製造方法は、所定の多原子イオンを含有する水溶液を溶融Zn合金めっき層の表面に接触させるだけで、耐黒変性に優れる溶融Zn合金めっき鋼板を、高い生産性で容易に製造することができる。

実施例

[0065] (実験1)

実験1では、多原子イオンを含まない冷却水を用いて溶融Zn合金めっき鋼板を冷却した場合における、溶融Zn合金めっき層の耐黒変性について調べた。

[0066] 1. 溶融Zn合金めっき鋼板の製造

図7に示される製造ライン300を用いて、溶融Zn合金めっき鋼板を製

造した。基材鋼板（鋼帯）Sとして、板厚2.3mmの熱延鋼帯を準備した。表1に示すめっき浴組成およびめっき条件で基材鋼板にめっきを施して、めっき層の組成が互いに異なる8種類の溶融Zn合金めっき鋼板を製造した。なお、めっき浴の組成とめっき層の組成はほぼ同一である。特に図示しないが、めっき層の断面観察では、いずれの溶融Zn合金めっき鋼板にも[A₁/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織]が確認された。

[表1] [0067]

めっき No.	めっき浴組成（残部Zn） （質量％）				めっき条件		
	Al	Mg	Si	Ti	B	浴温 （℃）	付着量 （g/m ² ）
1	1.5	1.5	—	—	—	430	90
2	2.5	3.0	—	—	—	430	90
3	2.5	3.0	0.040	—	—	430	90
4	6.0	3.0	—	0.050	0.003	430	90
5	6.0	3.0	0.020	0.050	0.003	430	90
6	11.0	3.0	—	—	—	450	90
7	11.0	3.0	0.200	—	—	450	90
8	18.0	8.0	—	—	—	470	90

[0068] 溶融Zn合金めっき鋼板を製造する際に、エアジェットクーラー340および気水冷却帯域350における冷却条件を変化させて、ウオーターエッジ帯域360に通ず直前の鋼板（めっき層表面）の温度を100℃、120℃、160℃、200℃または250℃となるように調整した。ウオーターエッジ帯域360におけるスプレー装置は、フラットスプレーノズルを幅方向に150mm間隔で10本配置したヘッダーを、基材鋼板Sの送り方向に7列配置したものを使用した。ウオーターエッジ帯域360における冷却条件は、冷却水：水（pH7.6、水温20℃）、水压：2.5kgf/cm²、水量：150m³/hとした。

[0069] 2. 溶融Zn合金めっき鋼板の評価

(1) 光沢劣化促進処理

製造した各溶融Zn合金めっき鋼板から試験片を切り出した。各試験片を恒温恒湿機（LHU-113；エスベック株式会社）内に置き、表2に示される各条件で光沢劣化の促進処理を行った。No.2の試験条件は、No.

1 より処理時間が長いため、N o. 1 よりも厳しい試験条件である。

[表2] [0070]

光沢劣化促進条件N o.	温度 (℃)	相対湿度 (%)	処理時間 (h)
1	6 0	9 0	2 0
2	6 0	9 0	4 0

(2) 黒変化度の測定

各溶融 Z n 合金めっき鋼板について、光沢劣化促進処理の前後におけるめつき層表面の明度 (L * 値) を測定した。めつき層表面の明度 (L * 値) は、分光型色差計 (T C - 1 8 0 0 ; 有限会社東京電色) を用いて、J I S K 5 6 0 0 に準拠した分光反射測定法で測定した。測定条件を以下に示す。

光学条件 : d / 8 ° 法 (ダブルビーム光学系)

視野 : 2 度視野

測定方法 : 反射光測定

標準光 : C

表色系 : C I E L A B

測定波長 : 3 8 0 ~ 7 8 0 n m

測定波長間隔 : 5 n m

分光器 : 回折格子 1 2 0 0 / m m

照明 : ハロゲンランプ (電圧 1 2 V 、電力 5 0 W 、定格寿命 2 0 0 0 時間

)

測定面積 : 7 . 2 5 m ϕ

検出素子 : 光電子増倍管 (R 9 2 8 ; 浜松ホトニクス株式会社)

反射率 : 0 - 1 5 0 %

測定温度 : 2 3 ℃

標準板 : 白色

[0071] 各めっき鋼板について、光沢劣化促進処理の前後の L * 値の差 (Δ L *) が 0 . 5 未満の場合は「○」、0 . 5 以上であって 3 未満の場合は「△」、3 以上の場合は「×」と評価した。なお、評価が「○」のめっき鋼板は、耐黒変性を有すると判断することができる。

[0072] (3) 評価結果

各めっき鋼板について、光沢劣化促進条件およびウオーターエッチ帯域 360°で冷却する直前の鋼板（めっき層表面）の温度と、黒変化度の評価結果との関係を表3に示す。

[0073] [表3]

試験片 N.○	めっき N.○	光沢劣化 促進条件 N.○	ウオーターエッチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度 (°C)					備考
			100	120	160	200	250	
A-1	1	1	○	△	×	×	×	比較例
A-2	2	1	○	△	×	×	×	比較例
A-3	3	1	○	○	○	○	○	比較例
A-4	4	1	○	△	×	×	×	比較例
A-5	5	1	○	○	○	○	○	比較例
A-6	6	1	○	△	×	×	×	比較例
A-7	7	1	○	○	○	○	○	比較例
A-8	8	1	○	△	×	×	×	比較例
B-1	1	2	×	×	×	×	×	比較例
B-2	2	2	×	×	×	×	×	比較例
B-3	3	2	○	○	△	×	×	比較例
B-4	4	2	×	×	×	×	×	比較例
B-5	5	2	○	△	×	×	×	比較例
B-6	6	2	×	×	×	×	×	比較例
B-7	7	2	○	○	△	×	×	比較例
B-8	8	2	×	×	×	×	×	比較例

[0074] N.○、1の条件で光沢劣化促進処理を行った場合、S！を含有するめっき層を形成した試験片（めっきN.○、3、5、7）では、ウオーターエッチ帯域360°で冷却する直前の鋼板温度が250°Cであっても耐黒変性は良好であった。一方、S！を含有しないめっき層を形成した試験片（めっきN.○、1、2、4、6、8）では、ウオーターエッチ帯域360°で冷却する直前の鋼板温度が120°C以上ときに黒変化が生じた。

[0075] 一方、N.○、2の条件で光沢劣化促進処理を行った場合、S！を含有するめっき層を形成した試験片でも、ウオーターエッチ帯域360°で冷却する直前の鋼板温度が120°C以上ときに黒変化が生じた。また、S！を含有しないめっき層を形成した試験片では、ウオーターエッチ帯域360°で冷却する直前の鋼板温度が100°Cでも黒変化が生じた。

[0076] 以上の結果から、めっき層にS！を含有しない場合は、ウオーターエッチ

チ帯域 360 で冷却する直前の鋼板温度を十分に低下させなければ、黒変化を防止できないことがわかる。また、過酷な条件下においては、めっき層に Si を含有しても、ウォータークエンチ帯域 360 で冷却する直前の鋼板温度を十分に低下させなければ、黒変化を完全に防止できないことがわかる。

[0077] (実験 2)

実験 2 では、多原子イオンを含む冷却水溶液を用いて溶融 Zn 合金めっき鋼板を冷却した場合における、溶融 Zn 合金めっき層の耐黒変性について調べた。本実験では、No. 1 の条件で光沢劣化促進処理した場合の耐黒変性について調べた。

[0078] 1. 溶融 Zn 合金めっき鋼板の製造

実験 1 と同様に、表 1 に示すめっき浴組成およびめっき条件で基材鋼板にめっきを施して、めっき層の組成が互いに異なる 8 種類の溶融 Zn 合金めっき鋼板を製造した。

[0079] 溶融 Zn 合金めっき鋼板を製造する際に、エアジェットクーラー 340 における冷却条件を変化させて、ウォータークエンチ帯域 360 に通す直前の鋼板（めっき層表面）の温度を 100℃、120℃、160℃、200℃または 250℃となるように調整した。ウォータークエンチ帯域 360 では、表 4 に示されるいずれかの水溶液を冷却水溶液として使用した。各冷却水溶液は、pH 7.6 の水に表 4 に示される添加剤、必要に応じて溶解促進剤を所定の比率で溶解させた後、水温を 20℃に調整することで調製した。ウォータークエンチ帯域 360 から供給した各冷却水溶液の条件は、水圧：2.5 kgf/cm²、水量：150 m³/h とした。なお、各水溶液における多原子イオンの濃度は、イオン種として示した原子換算で、表 5 に示す 5 種類を準備した。

[0080]

[表4]

冷却水溶液 No.	添加物	溶解促進剤	添加量比 (溶解促進剤/添加物)	イオン種
1	硫酸マグネシウム	—	—	Mg ²⁺
2	塩化アルミニウム	—	—	Al ³⁺
3	ケイ酸ナトリウム	—	—	Si ⁴⁺
4	ギ酸カルシウム	—	—	Ca ²⁺
5	グルコン酸カルシウム	—	—	Ca ²⁺
6	酢酸カルシウム	—	—	Ca ²⁺
7	乳酸カルシウム	—	—	Ca ²⁺
8	バナジウムアセチルアセトネート	—	—	V ³⁺
9	アセチルアセトンバナジル	—	—	V ⁴⁺
10	オキシ硫酸バナジウム	—	—	V ⁴⁺
11	五酸化バナジウム	2-アミノエタノール	1. 2	V ⁵⁺
12	五酸化バナジウム	テトラエチルアンモニウム ヒドロキシド	1. 3	V ⁵⁺
13	五酸化バナジウム	2, 2'-イミノジエタノール	1. 2	V ⁵⁺
14	バナジウムアセチルアセトネート	エチレンジアミン	1. 0	V ⁵⁺
15	アセチルアセトンバナジル	エチレンジアミン	1. 1	V ⁵⁺
16	オキシ硫酸バナジウム	2-アミノエタノール	1. 2	V ⁵⁺
17	クロム酸アンモニウム	—	—	Cr ⁶⁺
18	クロム酸カリウム	—	—	Cr ⁶⁺
19	硝酸クロム	—	—	Cr ³⁺
20	硫酸クロム	—	—	Cr ³⁺
21	硫酸マンガン	—	—	Mn ²⁺
22	過マンガン酸カリウム	—	—	Mn ⁷⁺
23	塩化鉄	—	—	Fe ³⁺
24	硫酸コバルト	—	—	Co ²⁺
25	硝酸ニッケル	—	—	Ni ²⁺
26	塩化銅	—	—	Cu ²⁺
27	過酸化亜鉛	—	—	Zn ²⁺
28	酸化亜鉛	—	—	Zn ²⁺
29	フッ化亜鉛	—	—	Zn ²⁺
30	硫酸ジルコニウム	—	—	Zr ⁴⁺
31	炭酸ジルコニウム アンモニウム	—	—	Zr ⁴⁺

[0081] [表5]

記号	多原子イオンの濃度 (g/L)
a	0. 001
b	0. 01
c	0. 1
d	1. 0
e	10. 0

[0082] 2. 溶融Zn合金めっき鋼板の評価

(1) 光沢劣化促進処理および黒変化度の測定

各溶融Zn合金めっき鋼板に対して、表2に示したNo. 1の条件で光沢劣化促進処理を行った。また、各溶融Zn合金めっき鋼板について、実験1と同様の手順で、光沢劣化促進処理の前後におけるめっき層表面の明度（L*値）を測定した。

[0083] 評価を行った溶融Zn合金めっき鋼板のめっきNo. と、使用した冷却水溶液の添加物の濃度との関係を表6に示す。なお、表6に示した番号の表にそれぞれの結果を示す。

[0084] [表6]

めっきNo.	多原子イオンの濃度（原子換算；g/L）				
	0.001	0.01	0.1	1.0	10
1	—	表7	—	—	—
2	—	表8	—	—	—
3	—	表9	—	—	—
4	表10	表11	表12	表13	表14
5	—	表15	—	—	—
6	—	表16	—	—	—
7	—	表17	—	—	—
8	—	表18	—	—	—

[0085] (2) 評価結果

各めっき鋼板について、使用した冷却水溶液の種類およびウォータークエンチ帯域360で冷却する直前の鋼板（めっき層表面）の温度と、黒変化度の評価結果との関係を表7～表18に示す。

[0086] なお、各表に登場する「試験片No.」は、実験内容がわかるように、以下の規則により規定されている。すなわち、試験片No. は、「（光沢劣化促進条件No.；表2参照）－（めっきNo.；表1参照）－（冷却水溶液No. および多原子イオンの濃度記号；表4および表5参照）」とした。

[0087]

[表7]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
1-1-1b	1	○	○	△	×	×	比較例
1-1-2b	2	○	△	×	×	×	比較例
1-1-3b	3	○	○	○	○	○	実施例
1-1-4b	4	○	○	△	×	×	比較例
1-1-5b	5	○	○	△	×	×	比較例
1-1-6b	6	○	○	△	×	×	比較例
1-1-7b	7	○	○	△	×	×	比較例
1-1-8b	8	○	△	×	×	×	比較例
1-1-9b	9	○	△	×	×	×	比較例
1-1-10b	10	○	△	×	×	×	比較例
1-1-11b	11	○	○	○	○	○	実施例
1-1-12b	12	○	○	○	○	○	実施例
1-1-13b	13	○	○	○	○	○	実施例
1-1-14b	14	○	○	○	○	○	実施例
1-1-15b	15	○	○	○	○	○	実施例
1-1-16b	16	○	○	○	○	○	実施例
1-1-17b	17	○	○	○	○	○	実施例
1-1-18b	18	○	○	○	○	○	実施例
1-1-19b	19	○	△	×	×	×	比較例
1-1-20b	20	○	△	×	×	×	比較例
1-1-21b	21	○	○	△	×	×	比較例
1-1-22b	22	○	△	×	×	×	比較例
1-1-23b	23	○	△	×	×	×	比較例
1-1-24b	24	○	△	×	×	×	比較例
1-1-25b	25	○	△	×	×	×	比較例
1-1-26b	26	○	△	×	×	×	比較例
1-1-27b	27	○	○	△	×	×	比較例
1-1-28b	28	○	○	△	×	×	比較例
1-1-29b	29	○	○	△	×	×	比較例
1-1-30b	30	○	△	×	×	×	比較例
1-1-31b	31	○	△	×	×	×	比較例

[0088]

[表8]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
1-2-1b	1	○	○	△	×	×	比較例
1-2-2b	2	○	△	×	×	×	比較例
1-2-3b	3	○	○	○	○	○	実施例
1-2-4b	4	○	○	△	×	×	比較例
1-2-5b	5	○	○	△	×	×	比較例
1-2-6b	6	○	○	△	×	×	比較例
1-2-7b	7	○	○	△	×	×	比較例
1-2-8b	8	○	△	×	×	×	比較例
1-2-9b	9	○	△	×	×	×	比較例
1-2-10b	10	○	△	×	×	×	比較例
1-2-11b	11	○	○	○	○	○	実施例
1-2-12b	12	○	○	○	○	○	実施例
1-2-13b	13	○	○	○	○	○	実施例
1-2-14b	14	○	○	○	○	○	実施例
1-2-15b	15	○	○	○	○	○	実施例
1-2-16b	16	○	○	○	○	○	実施例
1-2-17b	17	○	○	○	○	○	実施例
1-2-18b	18	○	○	○	○	○	実施例
1-2-19b	19	○	△	×	×	×	比較例
1-2-20b	20	○	△	×	×	×	比較例
1-2-21b	21	○	○	△	×	×	比較例
1-2-22b	22	○	△	×	×	×	比較例
1-2-23b	23	○	△	×	×	×	比較例
1-2-24b	24	○	△	×	×	×	比較例
1-2-25b	25	○	△	×	×	×	比較例
1-2-26b	26	○	△	×	×	×	比較例
1-2-27b	27	○	○	△	×	×	比較例
1-2-28b	28	○	○	△	×	×	比較例
1-2-29b	29	○	○	△	×	×	比較例
1-2-30b	30	○	△	×	×	×	比較例
1-2-31b	31	○	△	×	×	×	比較例

[0089]

[表9]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
1-3-1b	1	○	○	○	○	○	比較例
1-3-2b	2	○	○	○	○	○	比較例
1-3-3b	3	○	○	○	○	○	実施例
1-3-4b	4	○	○	○	○	○	比較例
1-3-5b	5	○	○	○	○	○	比較例
1-3-6b	6	○	○	○	○	○	比較例
1-3-7b	7	○	○	○	○	○	比較例
1-3-8b	8	○	○	○	○	○	比較例
1-3-9b	9	○	○	○	○	○	比較例
1-3-10b	10	○	○	○	○	○	比較例
1-3-11b	11	○	○	○	○	○	実施例
1-3-12b	12	○	○	○	○	○	実施例
1-3-13b	13	○	○	○	○	○	実施例
1-3-14b	14	○	○	○	○	○	実施例
1-3-15b	15	○	○	○	○	○	実施例
1-3-16b	16	○	○	○	○	○	実施例
1-3-17b	17	○	○	○	○	○	実施例
1-3-18b	18	○	○	○	○	○	実施例
1-3-19b	19	○	○	○	○	○	比較例
1-3-20b	20	○	○	○	○	○	比較例
1-3-21b	21	○	○	○	○	○	比較例
1-3-22b	22	○	○	○	○	○	比較例
1-3-23b	23	○	○	○	○	○	比較例
1-3-24b	24	○	○	○	○	○	比較例
1-3-25b	25	○	○	○	○	○	比較例
1-3-26b	26	○	○	○	○	○	比較例
1-3-27b	27	○	○	○	○	○	比較例
1-3-28b	28	○	○	○	○	○	比較例
1-3-29b	29	○	○	○	○	○	比較例
1-3-30b	30	○	○	○	○	○	比較例
1-3-31b	31	○	○	○	○	○	比較例

[0090]

[表10]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
1-4-1a	1	○	△	×	×	×	比較例
1-4-2a	2	○	△	×	×	×	比較例
1-4-3a	3	○	△	×	×	×	比較例
1-4-4a	4	○	△	×	×	×	比較例
1-4-5a	5	○	△	×	×	×	比較例
1-4-6a	6	○	△	×	×	×	比較例
1-4-7a	7	○	△	×	×	×	比較例
1-4-8a	8	○	△	×	×	×	比較例
1-4-9a	9	○	△	×	×	×	比較例
1-4-10a	10	○	△	×	×	×	比較例
1-4-11a	11	○	△	×	×	×	比較例
1-4-12a	12	○	△	×	×	×	比較例
1-4-13a	13	○	△	×	×	×	比較例
1-4-14a	14	○	△	×	×	×	比較例
1-4-15a	15	○	△	×	×	×	比較例
1-4-16a	16	○	△	×	×	×	比較例
1-4-17a	17	○	△	×	×	×	比較例
1-4-18a	18	○	△	×	×	×	比較例
1-4-19a	19	○	△	×	×	×	比較例
1-4-20a	20	○	△	×	×	×	比較例
1-4-21a	21	○	△	×	×	×	比較例
1-4-22a	22	○	△	×	×	×	比較例
1-4-23a	23	○	△	×	×	×	比較例
1-4-24a	24	○	△	×	×	×	比較例
1-4-25a	25	○	△	×	×	×	比較例
1-4-26a	26	○	△	×	×	×	比較例
1-4-27a	27	○	△	×	×	×	比較例
1-4-28a	28	○	△	×	×	×	比較例
1-4-29a	29	○	△	×	×	×	比較例
1-4-30a	30	○	△	×	×	×	比較例
1-4-31a	31	○	△	×	×	×	比較例

[0091]

[表11]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウオータークエッチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		1 0 0	1 2 0	1 6 0	2 0 0	2 5 0	
1-4-1b	1	○	○	△	x	x	比較例
1-4-2b	2	○	△	x	x	x	比較例
1-4-3b	3	○	○	○	○	○	実施例
1-4-4b	4	○	○	△	x	x	比較例
1-4-5b	5	○	○	△	x	x	比較例
1-4-6b	6	○	○	△	x	x	比較例
1-4-7b	7	○	○	△	x	x	比較例
1-4-8b	8	○	△	x	x	x	比較例
1-4-9b	9	○	△	x	x	x	比較例
1-4-10b	1 0	○	△	x	x	x	比較例
1-4-11b	1 1	○	○	○	○	○	実施例
1-4-12b	1 2	○	○	○	○	○	実施例
1-4-13b	1 3	○	○	○	○	○	実施例
1-4-14b	1 4	○	○	○	○	○	実施例
1-4-15b	1 5	○	○	○	○	○	実施例
1-4-16b	1 6	○	○	○	○	○	実施例
1-4-17b	1 7	○	○	○	○	○	実施例
1-4-18b	1 8	○	○	○	○	○	実施例
1-4-19b	1 9	○	△	x	x	x	比較例
1-4-20b	2 0	○	△	x	x	x	比較例
1-4-21b	2 1	○	○	△	x	x	比較例
1-4-22b	2 2	○	△	x	x	x	比較例
1-4-23b	2 3	○	△	x	x	x	比較例
1-4-24b	2 4	○	△	x	x	x	比較例
1-4-25b	2 5	○	△	x	x	x	比較例
1-4-26b	2 6	○	△	x	x	x	比較例
1-4-27b	2 7	○	○	△	x	x	比較例
1-4-28b	2 8	○	○	△	x	x	比較例
1-4-29b	2 9	○	○	△	x	x	比較例
1-4-30b	3 0	○	△	x	x	x	比較例
1-4-31b	3 1	○	△	x	x	x	比較例

[0092]

[表12]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウオータークーエント帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
1-4-1c	1	○	○	△	×	×	比較例
1-4-2c	2	○	△	×	×	×	比較例
1-4-3c	3	○	○	○	○	○	実施例
1-4-4c	4	○	○	△	×	×	比較例
1-4-5c	5	○	○	△	×	×	比較例
1-4-6c	6	○	○	△	×	×	比較例
1-4-7c	7	○	○	△	×	×	比較例
1-4-8c	8	○	△	×	×	×	比較例
1-4-9c	9	○	△	×	×	×	比較例
1-4-10c	10	○	△	×	×	×	比較例
1-4-11c	11	○	○	○	○	○	実施例
1-4-12c	12	○	○	○	○	○	実施例
1-4-13c	13	○	○	○	○	○	実施例
1-4-14c	14	○	○	○	○	○	実施例
1-4-15c	15	○	○	○	○	○	実施例
1-4-16c	16	○	○	○	○	○	実施例
1-4-17c	17	○	○	○	○	○	実施例
1-4-18c	18	○	○	○	○	○	実施例
1-4-19c	19	○	△	×	×	×	比較例
1-4-20c	20	○	△	×	×	×	比較例
1-4-21c	21	○	○	△	×	×	比較例
1-4-22c	22	○	△	×	×	×	比較例
1-4-23c	23	○	△	×	×	×	比較例
1-4-24c	24	○	△	×	×	×	比較例
1-4-25c	25	○	△	×	×	×	比較例
1-4-26c	26	○	△	×	×	×	比較例
1-4-27c	27	○	○	△	×	×	比較例
1-4-28c	28	○	○	△	×	×	比較例
1-4-29c	29	○	○	△	×	×	比較例
1-4-30c	30	○	△	×	×	×	比較例
1-4-31c	31	○	△	×	×	×	比較例

[0093]

[表13]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウオータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度 (°C)					備考
		1 0 0	1 2 0	1 6 0	2 0 0	2 5 0	
1-4-1d	1	○	○	△	×	×	比較例
1-4-2d	2	○	△	×	×	×	比較例
1-4-3d	3	○	○	○	○	○	実施例
1-4-4d	4	○	○	△	×	×	比較例
1-4-5d	5	○	○	△	×	×	比較例
1-4-6d	6	○	○	△	×	×	比較例
1-4-7d	7	○	○	△	×	×	比較例
1-4-8d	8	○	△	×	×	×	比較例
1-4-9d	9	○	△	×	×	×	比較例
1-4-10d	10	○	△	×	×	×	比較例
1-4-11d	11	○	○	○	○	○	実施例
1-4-12d	12	○	○	○	○	○	実施例
1-4-13d	13	○	○	○	○	○	実施例
1-4-14d	14	○	○	○	○	○	実施例
1-4-15d	15	○	○	○	○	○	実施例
1-4-16d	16	○	○	○	○	○	実施例
1-4-17d	17	○	○	○	○	○	実施例
1-4-18d	18	○	○	○	○	○	実施例
1-4-19d	19	○	△	×	×	×	比較例
1-4-20d	20	○	△	×	×	×	比較例
1-4-21d	21	○	△	△	×	×	比較例
1-4-22d	22	○	△	×	×	×	比較例
1-4-23d	23	○	△	×	×	×	比較例
1-4-24d	24	○	△	×	×	×	比較例
1-4-25d	25	○	△	×	×	×	比較例
1-4-26d	26	○	△	×	×	×	比較例
1-4-27d	27	○	○	△	×	×	比較例
1-4-28d	28	○	○	△	×	×	比較例
1-4-29d	29	○	○	△	×	×	比較例
1-4-30d	30	○	△	×	×	×	比較例
1-4-31d	31	○	△	×	×	×	比較例

[0094]

[表14]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウオーターエッチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度 (°C)				備考
		100	120	160	200	250
1-4-1e	1	○	○	△	x	比較例
1-4-2e	2	○	△	x	x	比較例
1-4-3e	3	○	○	○	○	実施例
1-4-4e	4	○	○	△	x	比較例
1-4-5e	5	○	○	△	x	比較例
1-4-6e	6	○	○	△	x	比較例
1-4-7e	7	○	○	△	x	比較例
1-4-8e	8	○	△	x	x	比較例
1-4-9e	9	○	△	x	x	比較例
1-4-10e	10	○	△	x	x	比較例
1-4-11e	11	○	○	○	○	実施例
1-4-12e	12	○	○	○	○	実施例
1-4-13e	13	○	○	○	○	実施例
1-4-14e	14	○	○	○	○	実施例
1-4-15e	15	○	○	○	○	実施例
1-4-16e	16	○	○	○	○	実施例
1-4-17e	17	○	○	○	○	実施例
1-4-18e	18	○	○	○	○	実施例
1-4-19e	19	○	△	x	x	比較例
1-4-20e	20	○	△	x	x	比較例
1-4-21e	21	○	△	△	x	比較例
1-4-22e	22	○	△	x	x	比較例
1-4-23e	23	○	△	x	x	比較例
1-4-24e	24	○	△	x	x	比較例
1-4-25e	25	○	△	x	x	比較例
1-4-26e	26	○	△	x	x	比較例
1-4-27e	27	○	○	△	x	比較例
1-4-28e	28	○	○	△	x	比較例
1-4-29e	29	○	○	△	x	比較例
1-4-30e	30	○	△	x	x	比較例
1-4-31e	31	○	△	x	x	比較例

[0095]

[表15]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
1-5-1b	1	○	○	○	○	○	比較例
1-5-2b	2	○	○	○	○	○	比較例
1-5-3b	3	○	○	○	○	○	実施例
1-5-4b	4	○	○	○	○	○	比較例
1-5-5b	5	○	○	○	○	○	比較例
1-5-6b	6	○	○	○	○	○	比較例
1-5-7b	7	○	○	○	○	○	比較例
1-5-8b	8	○	○	○	○	○	比較例
1-5-9b	9	○	○	○	○	○	比較例
1-5-10b	10	○	○	○	○	○	比較例
1-5-11b	11	○	○	○	○	○	実施例
1-5-12b	12	○	○	○	○	○	実施例
1-5-13b	13	○	○	○	○	○	実施例
1-5-14b	14	○	○	○	○	○	実施例
1-5-15b	15	○	○	○	○	○	実施例
1-5-16b	16	○	○	○	○	○	実施例
1-5-17b	17	○	○	○	○	○	実施例
1-5-18b	18	○	○	○	○	○	実施例
1-5-19b	19	○	○	○	○	○	比較例
1-5-20b	20	○	○	○	○	○	比較例
1-5-21b	21	○	○	○	○	○	比較例
1-5-22b	22	○	○	○	○	○	比較例
1-5-23b	23	○	○	○	○	○	比較例
1-5-24b	24	○	○	○	○	○	比較例
1-5-25b	25	○	○	○	○	○	比較例
1-5-26b	26	○	○	○	○	○	比較例
1-5-27b	27	○	○	○	○	○	比較例
1-5-28b	28	○	○	○	○	○	比較例
1-5-29b	29	○	○	○	○	○	比較例
1-5-30b	30	○	○	○	○	○	比較例
1-5-31b	31	○	○	○	○	○	比較例

[0096]

[表16]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
1-6-1b	1	○	○	△	×	×	比較例
1-6-2b	2	○	△	×	×	×	比較例
1-6-3b	3	○	○	○	○	○	実施例
1-6-4b	4	○	○	△	×	×	比較例
1-6-5b	5	○	○	△	×	×	比較例
1-6-6b	6	○	○	△	×	×	比較例
1-6-7b	7	○	○	△	×	×	比較例
1-6-8b	8	○	△	×	×	×	比較例
1-6-9b	9	○	△	×	×	×	比較例
1-6-10b	10	○	△	×	×	×	比較例
1-6-11b	11	○	○	○	○	○	実施例
1-6-12b	12	○	○	○	○	○	実施例
1-6-13b	13	○	○	○	○	○	実施例
1-6-14b	14	○	○	○	○	○	実施例
1-6-15b	15	○	○	○	○	○	実施例
1-6-16b	16	○	○	○	○	○	実施例
1-6-17b	17	○	○	○	○	○	実施例
1-6-18b	18	○	○	○	○	○	実施例
1-6-19b	19	○	△	×	×	×	比較例
1-6-20b	20	○	△	×	×	×	比較例
1-6-21b	21	○	△	△	×	×	比較例
1-6-22b	22	○	△	×	×	×	比較例
1-6-23b	23	○	△	×	×	×	比較例
1-6-24b	24	○	△	×	×	×	比較例
1-6-25b	25	○	△	×	×	×	比較例
1-6-26b	26	○	△	×	×	×	比較例
1-6-27b	27	○	○	△	×	×	比較例
1-6-28b	28	○	○	△	×	×	比較例
1-6-29b	29	○	○	△	×	×	比較例
1-6-30b	30	○	△	×	×	×	比較例
1-6-31b	31	○	△	×	×	×	比較例

[0097]

[表17]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		1 0 0	1 2 0	1 6 0	2 0 0	2 5 0	
1-7-1b	1	○	○	○	○	○	比較例
1-7-2b	2	○	○	○	○	○	比較例
1-7-3b	3	○	○	○	○	○	実施例
1-7-4b	4	○	○	○	○	○	比較例
1-7-5b	5	○	○	○	○	○	比較例
1-7-6b	6	○	○	○	○	○	比較例
1-7-7b	7	○	○	○	○	○	比較例
1-7-8b	8	○	○	○	○	○	比較例
1-7-9b	9	○	○	○	○	○	比較例
1-7-10b	1 0	○	○	○	○	○	比較例
1-7-11b	1 1	○	○	○	○	○	実施例
1-7-12b	1 2	○	○	○	○	○	実施例
1-7-13b	1 3	○	○	○	○	○	実施例
1-7-14b	1 4	○	○	○	○	○	実施例
1-7-15b	1 5	○	○	○	○	○	実施例
1-7-16b	1 6	○	○	○	○	○	実施例
1-7-17b	1 7	○	○	○	○	○	実施例
1-7-18b	1 8	○	○	○	○	○	実施例
1-7-19b	1 9	○	○	○	○	○	比較例
1-7-20b	2 0	○	○	○	○	○	比較例
1-7-21b	2 1	○	○	○	○	○	比較例
1-7-22b	2 2	○	○	○	○	○	比較例
1-7-23b	2 3	○	○	○	○	○	比較例
1-7-24b	2 4	○	○	○	○	○	比較例
1-7-25b	2 5	○	○	○	○	○	比較例
1-7-26b	2 6	○	○	○	○	○	比較例
1-7-27b	2 7	○	○	○	○	○	比較例
1-7-28b	2 8	○	○	○	○	○	比較例
1-7-29b	2 9	○	○	○	○	○	比較例
1-7-30b	3 0	○	○	○	○	○	比較例
1-7-31b	3 1	○	○	○	○	○	比較例

[0098]

[表18]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
1-8-1b	1	○	○	△	×	×	比較例
1-8-2b	2	○	△	×	×	×	比較例
1-8-3b	3	○	○	○	○	○	実施例
1-8-4b	4	○	○	△	×	×	比較例
1-8-5b	5	○	○	△	×	×	比較例
1-8-6b	6	○	○	△	×	×	比較例
1-8-7b	7	○	○	△	×	×	比較例
1-8-8b	8	○	△	×	×	×	比較例
1-8-9b	9	○	△	×	×	×	比較例
1-8-10b	10	○	△	×	×	×	比較例
1-8-11b	11	○	○	○	○	○	実施例
1-8-12b	12	○	○	○	○	○	実施例
1-8-13b	13	○	○	○	○	○	実施例
1-8-14b	14	○	○	○	○	○	実施例
1-8-15b	15	○	○	○	○	○	実施例
1-8-16b	16	○	○	○	○	○	実施例
1-8-17b	17	○	○	○	○	○	実施例
1-8-18b	18	○	○	○	○	○	実施例
1-8-19b	19	○	△	×	×	×	比較例
1-8-20b	20	○	△	×	×	×	比較例
1-8-21b	21	○	△	△	×	×	比較例
1-8-22b	22	○	△	×	×	×	比較例
1-8-23b	23	○	△	×	×	×	比較例
1-8-24b	24	○	△	×	×	×	比較例
1-8-25b	25	○	△	×	×	×	比較例
1-8-26b	26	○	△	×	×	×	比較例
1-8-27b	27	○	○	△	×	×	比較例
1-8-28b	28	○	○	△	×	×	比較例
1-8-29b	29	○	○	△	×	×	比較例
1-8-30b	30	○	△	×	×	×	比較例
1-8-31b	31	○	△	×	×	×	比較例

[0099] 表7, 表8, 表11~表14、表16および表18に示されるように、めっき層中のAlおよびMgが所定の濃度の範囲内であって、Siを含有しないめっき層を形成した試験片では、 V^{5+} 、 Si^{4+} または Cr^{6+} を含有する多原子イオンを含み、かつ多原子イオンの濃度が原子換算で 0.01 g/L 以上の水溶液を用いて冷却していれば、ウォータークエンチ帯域360で冷却

する直前の鋼板温度に関わらず、耐黒変性が良好であった。

[0100] また、表 10 に示されるように、めっき層中の Al および Mg が所定の濃度の範囲内であり、かつ Si を含有しないめっき層を有し、 V^{5+} 、 Si^{4+} または Cr^{6+} を含有する多原子イオンを含む水溶液を用いる場合であっても、多原子イオンの濃度が原子換算で 0.001 g/L の場合は、黒変化を十分に抑制することができなかった。

[0101] 表 9、表 15 および表 17 に示されるように、めっき層中の Al および Mg が所定の濃度の範囲内であって、Si を含有するめっき層を形成した試験片では、添加物の有無およびウォータークエンチ帯域 360 で冷却する直前の鋼板温度に関わらず、耐黒変性が良好であった。

[0102] 以上の結果から、 V^{5+} 、 Si^{4+} または Cr^{6+} を含有する多原子イオンを含み、かつ多原子イオンの濃度が原子換算で 0.01 g/L 以上の水溶液を用いて冷却することで、ウォータークエンチ帯域 360 で冷却する直前の鋼板温度に関わらず、黒変化を十分に抑制できることがわかる。

[0103] 表 10～表 14 に示されるように、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、または Zn^{2+} を含有する多原子イオンを含む水溶液を用いて冷却した試験片では、多原子イオンの濃度が原子換算で 0.01 g/L 以上であれば、耐黒変性がある程度良好であった。

[0104] (実験 3)

実験 3 では、実験 2 で製造した各溶融 Zn 合金めっき鋼板を、表 2 の No. 2 の条件で光沢劣化促進処理した場合の耐黒変性について調べ、実験 1 と同様に評価した。

[0105] 評価を行った溶融 Zn 合金めっき鋼板のめっき No. と、使用した冷却水溶液の添加物の濃度との関係を表 19 に示す。なお、表 19 に示した番号の表にそれぞれの結果を示す。

[0106]

[表19]

めっきNo.	多原子イオンの濃度（原子換算；g／L）				
	0. 001	0. 01	0. 1	1. 0	10
1	—	表 20	—	—	—
2	—	表 21	—	—	—
3	—	表 22	—	—	—
4	表 23	表 24	表 25	表 26	表 27
5	—	表 28	—	—	—
6	—	表 29	—	—	—
7	表 30	表 31	—	—	—
8	—	表 32	—	—	—

[0107] 各めっき鋼板について、使用した冷却水溶液の種類およびウォータークー
ンチ帯域360で冷却する直前の鋼板（めっき層表面）の温度と、黒変化度
の評価結果との関係を、表20～表32に示す。

[0108]

[表20]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
2-1-1b	1	x	x	x	x	x	比較例
2-1-2b	2	x	x	x	x	x	比較例
2-1-3b	3	○	○	○	○	○	実施例
2-1-4b	4	x	x	x	x	x	比較例
2-1-5b	5	x	x	x	x	x	比較例
2-1-6b	6	x	x	x	x	x	比較例
2-1-7b	7	x	x	x	x	x	比較例
2-1-8b	8	x	x	x	x	x	比較例
2-1-9b	9	x	x	x	x	x	比較例
2-1-10b	10	x	x	x	x	x	比較例
2-1-11b	11	○	○	○	○	○	実施例
2-1-12b	12	○	○	○	○	○	実施例
2-1-13b	13	○	○	○	○	○	実施例
2-1-14b	14	○	○	○	○	○	実施例
2-1-15b	15	○	○	○	○	○	実施例
2-1-16b	16	○	○	○	○	○	実施例
2-1-17b	17	○	○	○	○	○	実施例
2-1-18b	18	○	○	○	○	○	実施例
2-1-19b	19	x	x	x	x	x	比較例
2-1-20b	20	x	x	x	x	x	比較例
2-1-21b	21	x	x	x	x	x	比較例
2-1-22b	22	x	x	x	x	x	比較例
2-1-23b	23	x	x	x	x	x	比較例
2-1-24b	24	x	x	x	x	x	比較例
2-1-25b	25	x	x	x	x	x	比較例
2-1-26b	26	x	x	x	x	x	比較例
2-1-27b	27	x	x	x	x	x	比較例
2-1-28b	28	x	x	x	x	x	比較例
2-1-29b	29	x	x	x	x	x	比較例
2-1-30b	30	x	x	x	x	x	比較例
2-1-31b	31	x	x	x	x	x	比較例

[0109]

[表21]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
2-2-1b	1	x	x	x	x	x	比較例
2-2-2b	2	x	x	x	x	x	比較例
2-2-3b	3	○	○	○	○	○	実施例
2-2-4b	4	x	x	x	x	x	比較例
2-2-5b	5	x	x	x	x	x	比較例
2-2-6b	6	x	x	x	x	x	比較例
2-2-7b	7	x	x	x	x	x	比較例
2-2-8b	8	x	x	x	x	x	比較例
2-2-9b	9	x	x	x	x	x	比較例
2-2-10b	10	x	x	x	x	x	比較例
2-2-11b	11	○	○	○	○	○	実施例
2-2-12b	12	○	○	○	○	○	実施例
2-2-13b	13	○	○	○	○	○	実施例
2-2-14b	14	○	○	○	○	○	実施例
2-2-15b	15	○	○	○	○	○	実施例
2-2-16b	16	○	○	○	○	○	実施例
2-2-17b	17	○	○	○	○	○	実施例
2-2-18b	18	○	○	○	○	○	実施例
2-2-19b	19	x	x	x	x	x	比較例
2-2-20b	20	x	x	x	x	x	比較例
2-2-21b	21	x	x	x	x	x	比較例
2-2-22b	22	x	x	x	x	x	比較例
2-2-23b	23	x	x	x	x	x	比較例
2-2-24b	24	x	x	x	x	x	比較例
2-2-25b	25	x	x	x	x	x	比較例
2-2-26b	26	x	x	x	x	x	比較例
2-2-27b	27	x	x	x	x	x	比較例
2-2-28b	28	x	x	x	x	x	比較例
2-2-29b	29	x	x	x	x	x	比較例
2-2-30b	30	x	x	x	x	x	比較例
2-2-31b	31	x	x	x	x	x	比較例

[0110]

[表22]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		1 0 0	1 2 0	1 6 0	2 0 0	2 5 0	
2-3-1b	1	○	○	○	△	×	比較例
2-3-2b	2	○	○	△	×	×	比較例
2-3-3b	3	○	○	○	○	○	実施例
2-3-4b	4	○	○	○	△	×	比較例
2-3-5b	5	○	○	○	△	×	比較例
2-3-6b	6	○	○	○	△	×	比較例
2-3-7b	7	○	○	○	△	×	比較例
2-3-8b	8	○	○	△	×	×	比較例
2-3-9b	9	○	○	△	×	×	比較例
2-3-10b	1 0	○	○	△	×	×	比較例
2-3-11b	1 1	○	○	○	○	○	実施例
2-3-12b	1 2	○	○	○	○	○	実施例
2-3-13b	1 3	○	○	○	○	○	実施例
2-3-14b	1 4	○	○	○	○	○	実施例
2-3-15b	1 5	○	○	○	○	○	実施例
2-3-16b	1 6	○	○	○	○	○	実施例
2-3-17b	1 7	○	○	○	○	○	実施例
2-3-18b	1 8	○	○	○	○	○	実施例
2-3-19b	1 9	○	○	△	×	×	比較例
2-3-20b	2 0	○	○	△	×	×	比較例
2-3-21b	2 1	○	○	△	△	×	比較例
2-3-22b	2 2	○	○	△	×	×	比較例
2-3-23b	2 3	○	○	△	×	×	比較例
2-3-24b	2 4	○	○	△	×	×	比較例
2-3-25b	2 5	○	○	△	×	×	比較例
2-3-26b	2 6	○	○	△	×	×	比較例
2-3-27b	2 7	○	○	○	△	×	比較例
2-3-28b	2 8	○	○	○	△	×	比較例
2-3-29b	2 9	○	○	○	△	×	比較例
2-3-30b	3 0	○	○	△	×	×	比較例
2-3-31b	3 1	○	○	△	×	×	比較例

[0111]

[表23]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
2-4-1a	1	x	x	x	x	x	比較例
2-4-2a	2	x	x	x	x	x	比較例
2-4-3a	3	x	x	x	x	x	比較例
2-4-4a	4	x	x	x	x	x	比較例
2-4-5a	5	x	x	x	x	x	比較例
2-4-6a	6	x	x	x	x	x	比較例
2-4-7a	7	x	x	x	x	x	比較例
2-4-8a	8	x	x	x	x	x	比較例
2-4-9a	9	x	x	x	x	x	比較例
2-4-10a	10	x	x	x	x	x	比較例
2-4-11a	11	x	x	x	x	x	比較例
2-4-12a	12	x	x	x	x	x	比較例
2-4-13a	13	x	x	x	x	x	比較例
2-4-14a	14	x	x	x	x	x	比較例
2-4-15a	15	x	x	x	x	x	比較例
2-4-16a	16	x	x	x	x	x	比較例
2-4-17a	17	x	x	x	x	x	比較例
2-4-18a	18	x	x	x	x	x	比較例
2-4-19a	19	x	x	x	x	x	比較例
2-4-20a	20	x	x	x	x	x	比較例
2-4-21a	21	x	x	x	x	x	比較例
2-4-22a	22	x	x	x	x	x	比較例
2-4-23a	23	x	x	x	x	x	比較例
2-4-24a	24	x	x	x	x	x	比較例
2-4-25a	25	x	x	x	x	x	比較例
2-4-26a	26	x	x	x	x	x	比較例
2-4-27a	27	x	x	x	x	x	比較例
2-4-28a	28	x	x	x	x	x	比較例
2-4-29a	29	x	x	x	x	x	比較例
2-4-30a	30	x	x	x	x	x	比較例
2-4-31a	31	x	x	x	x	x	比較例

[0112]

[表24]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
2-4-1b	1	×	×	×	×	×	比較例
2-4-2b	2	×	×	×	×	×	比較例
2-4-3b	3	○	○	○	○	○	実施例
2-4-4b	4	×	×	×	×	×	比較例
2-4-5b	5	×	×	×	×	×	比較例
2-4-6b	6	×	×	×	×	×	比較例
2-4-7b	7	×	×	×	×	×	比較例
2-4-8b	8	×	×	×	×	×	比較例
2-4-9b	9	×	×	×	×	×	比較例
2-4-10b	10	×	×	×	×	×	比較例
2-4-11b	11	○	○	○	○	○	実施例
2-4-12b	12	○	○	○	○	○	実施例
2-4-13b	13	○	○	○	○	○	実施例
2-4-14b	14	○	○	○	○	○	実施例
2-4-15b	15	○	○	○	○	○	実施例
2-4-16b	16	○	○	○	○	○	実施例
2-4-17b	17	○	○	○	○	○	実施例
2-4-18b	18	○	○	○	○	○	実施例
2-4-19b	19	×	×	×	×	×	比較例
2-4-20b	20	×	×	×	×	×	比較例
2-4-21b	21	×	×	×	×	×	比較例
2-4-22b	22	×	×	×	×	×	比較例
2-4-23b	23	×	×	×	×	×	比較例
2-4-24b	24	×	×	×	×	×	比較例
2-4-25b	25	×	×	×	×	×	比較例
2-4-26b	26	×	×	×	×	×	比較例
2-4-27b	27	×	×	×	×	×	比較例
2-4-28b	28	×	×	×	×	×	比較例
2-4-29b	29	×	×	×	×	×	比較例
2-4-30b	30	×	×	×	×	×	比較例
2-4-31b	31	×	×	×	×	×	比較例

[0113]

[表25]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
2-4-1c	1	x	x	x	x	x	比較例
2-4-2c	2	x	x	x	x	x	比較例
2-4-3c	3	○	○	○	○	○	実施例
2-4-4c	4	x	x	x	x	x	比較例
2-4-5c	5	x	x	x	x	x	比較例
2-4-6c	6	x	x	x	x	x	比較例
2-4-7c	7	x	x	x	x	x	比較例
2-4-8c	8	x	x	x	x	x	比較例
2-4-9c	9	x	x	x	x	x	比較例
2-4-10c	10	x	x	x	x	x	比較例
2-4-11c	11	○	○	○	○	○	実施例
2-4-12c	12	○	○	○	○	○	実施例
2-4-13c	13	○	○	○	○	○	実施例
2-4-14c	14	○	○	○	○	○	実施例
2-4-15c	15	○	○	○	○	○	実施例
2-4-16c	16	○	○	○	○	○	実施例
2-4-17c	17	○	○	○	○	○	実施例
2-4-18c	18	○	○	○	○	○	実施例
2-4-19c	19	x	x	x	x	x	比較例
2-4-20c	20	x	x	x	x	x	比較例
2-4-21c	21	x	x	x	x	x	比較例
2-4-22c	22	x	x	x	x	x	比較例
2-4-23c	23	x	x	x	x	x	比較例
2-4-24c	24	x	x	x	x	x	比較例
2-4-25c	25	x	x	x	x	x	比較例
2-4-26c	26	x	x	x	x	x	比較例
2-4-27c	27	x	x	x	x	x	比較例
2-4-28c	28	x	x	x	x	x	比較例
2-4-29c	29	x	x	x	x	x	比較例
2-4-30c	30	x	x	x	x	x	比較例
2-4-31c	31	x	x	x	x	x	比較例

[0114]

[表26]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度 (°C)					備考
		1 0 0	1 2 0	1 6 0	2 0 0	2 5 0	
2-4-1d	1	×	×	×	×	×	比較例
2-4-2d	2	×	×	×	×	×	比較例
2-4-3d	3	○	○	○	○	○	実施例
2-4-4d	4	×	×	×	×	×	比較例
2-4-5d	5	×	×	×	×	×	比較例
2-4-6d	6	×	×	×	×	×	比較例
2-4-7d	7	×	×	×	×	×	比較例
2-4-8d	8	×	×	×	×	×	比較例
2-4-9d	9	×	×	×	×	×	比較例
2-4-10d	1 0	×	×	×	×	×	比較例
2-4-11d	1 1	○	○	○	○	○	実施例
2-4-12d	1 2	○	○	○	○	○	実施例
2-4-13d	1 3	○	○	○	○	○	実施例
2-4-14d	1 4	○	○	○	○	○	実施例
2-4-15d	1 5	○	○	○	○	○	実施例
2-4-16d	1 6	○	○	○	○	○	実施例
2-4-17d	1 7	○	○	○	○	○	実施例
2-4-18d	1 8	○	○	○	○	○	実施例
2-4-19d	1 9	×	×	×	×	×	比較例
2-4-20d	2 0	×	×	×	×	×	比較例
2-4-21d	2 1	×	×	×	×	×	比較例
2-4-22d	2 2	×	×	×	×	×	比較例
2-4-23d	2 3	×	×	×	×	×	比較例
2-4-24d	2 4	×	×	×	×	×	比較例
2-4-25d	2 5	×	×	×	×	×	比較例
2-4-26d	2 6	×	×	×	×	×	比較例
2-4-27d	2 7	×	×	×	×	×	比較例
2-4-28d	2 8	×	×	×	×	×	比較例
2-4-29d	2 9	×	×	×	×	×	比較例
2-4-30d	3 0	×	×	×	×	×	比較例
2-4-31d	3 1	×	×	×	×	×	比較例

[0115]

[表27]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
2-4-1e	1	x	x	x	x	x	比較例
2-4-2e	2	x	x	x	x	x	比較例
2-4-3e	3	○	○	○	○	○	実施例
2-4-4e	4	x	x	x	x	x	比較例
2-4-5e	5	x	x	x	x	x	比較例
2-4-6e	6	x	x	x	x	x	比較例
2-4-7e	7	x	x	x	x	x	比較例
2-4-8e	8	x	x	x	x	x	比較例
2-4-9e	9	x	x	x	x	x	比較例
2-4-10e	10	x	x	x	x	x	比較例
2-4-11e	11	○	○	○	○	○	実施例
2-4-12e	12	○	○	○	○	○	実施例
2-4-13e	13	○	○	○	○	○	実施例
2-4-14e	14	○	○	○	○	○	実施例
2-4-15e	15	○	○	○	○	○	実施例
2-4-16e	16	○	○	○	○	○	実施例
2-4-17e	17	○	○	○	○	○	実施例
2-4-18e	18	○	○	○	○	○	実施例
2-4-19e	19	x	x	x	x	x	比較例
2-4-20e	20	x	x	x	x	x	比較例
2-4-21e	21	x	x	x	x	x	比較例
2-4-22e	22	x	x	x	x	x	比較例
2-4-23e	23	x	x	x	x	x	比較例
2-4-24e	24	x	x	x	x	x	比較例
2-4-25e	25	x	x	x	x	x	比較例
2-4-26e	26	x	x	x	x	x	比較例
2-4-27e	27	x	x	x	x	x	比較例
2-4-28e	28	x	x	x	x	x	比較例
2-4-29e	29	x	x	x	x	x	比較例
2-4-30e	30	x	x	x	x	x	比較例
2-4-31e	31	x	x	x	x	x	比較例

[0116]

[表28]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度 (°C)					備考
		1 0 0	1 2 0	1 6 0	2 0 0	2 5 0	
2-5-1b	1	○	○	△	×	×	比較例
2-5-2b	2	○	△	×	×	×	比較例
2-5-3b	3	○	○	○	○	○	実施例
2-5-4b	4	○	○	△	×	×	比較例
2-5-5b	5	○	○	△	×	×	比較例
2-5-6b	6	○	○	△	×	×	比較例
2-5-7b	7	○	○	△	×	×	比較例
2-5-8b	8	○	△	×	×	×	比較例
2-5-9b	9	○	△	×	×	×	比較例
2-5-10b	1 0	○	△	×	×	×	比較例
2-5-11b	1 1	○	○	○	○	○	実施例
2-5-12b	1 2	○	○	○	○	○	実施例
2-5-13b	1 3	○	○	○	○	○	実施例
2-5-14b	1 4	○	○	○	○	○	実施例
2-5-15b	1 5	○	○	○	○	○	実施例
2-5-16b	1 6	○	○	○	○	○	実施例
2-5-17b	1 7	○	○	○	○	○	実施例
2-5-18b	1 8	○	○	○	○	○	実施例
2-5-19b	1 9	○	△	×	×	×	比較例
2-5-20b	2 0	○	△	×	×	×	比較例
2-5-21b	2 1	○	△	△	×	×	比較例
2-5-22b	2 2	○	△	×	×	×	比較例
2-5-23b	2 3	○	△	×	×	×	比較例
2-5-24b	2 4	○	△	×	×	×	比較例
2-5-25b	2 5	○	△	×	×	×	比較例
2-5-26b	2 6	○	△	×	×	×	比較例
2-5-27b	2 7	○	○	△	×	×	比較例
2-5-28b	2 8	○	○	△	×	×	比較例
2-5-29b	2 9	○	○	△	×	×	比較例
2-5-30b	3 0	○	△	×	×	×	比較例
2-5-31b	3 1	○	△	×	×	×	比較例

[0117]

[表29]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
2-6-1b	1	×	×	×	×	×	比較例
2-6-2b	2	×	×	×	×	×	比較例
2-6-3b	3	○	○	○	○	○	実施例
2-6-4b	4	×	×	×	×	×	比較例
2-6-5b	5	×	×	×	×	×	比較例
2-6-6b	6	×	×	×	×	×	比較例
2-6-7b	7	×	×	×	×	×	比較例
2-6-8b	8	×	×	×	×	×	比較例
2-6-9b	9	×	×	×	×	×	比較例
2-6-10b	10	×	×	×	×	×	比較例
2-6-11b	11	○	○	○	○	○	実施例
2-6-12b	12	○	○	○	○	○	実施例
2-6-13b	13	○	○	○	○	○	実施例
2-6-14b	14	○	○	○	○	○	実施例
2-6-15b	15	○	○	○	○	○	実施例
2-6-16b	16	○	○	○	○	○	実施例
2-6-17b	17	○	○	○	○	○	実施例
2-6-18b	18	○	○	○	○	○	実施例
2-6-19b	19	×	×	×	×	×	比較例
2-6-20b	20	×	×	×	×	×	比較例
2-6-21b	21	×	×	×	×	×	比較例
2-6-22b	22	×	×	×	×	×	比較例
2-6-23b	23	×	×	×	×	×	比較例
2-6-24b	24	×	×	×	×	×	比較例
2-6-25b	25	×	×	×	×	×	比較例
2-6-26b	26	×	×	×	×	×	比較例
2-6-27b	27	×	×	×	×	×	比較例
2-6-28b	28	×	×	×	×	×	比較例
2-6-29b	29	×	×	×	×	×	比較例
2-6-30b	30	×	×	×	×	×	比較例
2-6-31b	31	×	×	×	×	×	比較例

[0118]

[表30]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウオータークーエント帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
2-7-1a	1	○	○	△	×	×	比較例
2-7-2a	2	○	○	△	×	×	比較例
2-7-3a	3	○	○	△	×	×	比較例
2-7-4a	4	○	○	△	×	×	比較例
2-7-5a	5	○	○	△	×	×	比較例
2-7-6a	6	○	○	△	×	×	比較例
2-7-7a	7	○	○	△	×	×	比較例
2-7-8a	8	○	○	△	×	×	比較例
2-7-9a	9	○	○	△	×	×	比較例
2-7-10a	10	○	○	△	×	×	比較例
2-7-11a	11	○	○	△	×	×	比較例
2-7-12a	12	○	○	△	×	×	比較例
2-7-13a	13	○	○	△	×	×	比較例
2-7-14a	14	○	○	△	×	×	比較例
2-7-15a	15	○	○	△	×	×	比較例
2-7-16a	16	○	○	△	×	×	比較例
2-7-17a	17	○	○	△	×	×	比較例
2-7-18a	18	○	○	△	×	×	比較例
2-7-19a	19	○	○	△	×	×	比較例
2-7-20a	20	○	○	△	×	×	比較例
2-7-21a	21	○	○	△	×	×	比較例
2-7-22a	22	○	○	△	×	×	比較例
2-7-23a	23	○	○	△	×	×	比較例
2-7-24a	24	○	○	△	×	×	比較例
2-7-25a	25	○	○	△	×	×	比較例
2-7-26a	26	○	○	△	×	×	比較例
2-7-27a	27	○	○	△	×	×	比較例
2-7-28a	28	○	○	△	×	×	比較例
2-7-29a	29	○	○	△	×	×	比較例
2-7-30a	30	○	○	△	×	×	比較例
2-7-31a	31	○	○	△	×	×	比較例

[0119]

[表31]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度 (°C)					備考
		100	120	160	200	250	
2-7-1b	1	○	○	○	△	×	比較例
2-7-2b	2	○	○	△	×	×	比較例
2-7-3b	3	○	○	○	○	○	実施例
2-7-4b	4	○	○	○	△	×	比較例
2-7-5b	5	○	○	○	△	×	比較例
2-7-6b	6	○	○	○	△	×	比較例
2-7-7b	7	○	○	○	△	×	比較例
2-7-8b	8	○	○	△	×	×	比較例
2-7-9b	9	○	○	△	×	×	比較例
2-7-10b	10	○	○	△	×	×	比較例
2-7-11b	11	○	○	○	○	○	実施例
2-7-12b	12	○	○	○	○	○	実施例
2-7-13b	13	○	○	○	○	○	実施例
2-7-14b	14	○	○	○	○	○	実施例
2-7-15b	15	○	○	○	○	○	実施例
2-7-16b	16	○	○	○	○	○	実施例
2-7-17b	17	○	○	○	○	○	実施例
2-7-18b	18	○	○	○	○	○	実施例
2-7-19b	19	○	○	△	×	×	比較例
2-7-20b	20	○	○	△	×	×	比較例
2-7-21b	21	○	○	△	△	×	比較例
2-7-22b	22	○	○	△	×	×	比較例
2-7-23b	23	○	○	△	×	×	比較例
2-7-24b	24	○	○	△	×	×	比較例
2-7-25b	25	○	○	△	×	×	比較例
2-7-26b	26	○	○	△	×	×	比較例
2-7-27b	27	○	○	○	△	×	比較例
2-7-28b	28	○	○	○	△	×	比較例
2-7-29b	29	○	○	○	△	×	比較例
2-7-30b	30	○	○	△	×	×	比較例
2-7-31b	31	○	○	△	×	×	比較例

[0120]

[表32]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
2-8-1b	1	x	x	x	x	x	比較例
2-8-2b	2	x	x	x	x	x	比較例
2-8-3b	3	○	○	○	○	○	実施例
2-8-4b	4	x	x	x	x	x	比較例
2-8-5b	5	x	x	x	x	x	比較例
2-8-6b	6	x	x	x	x	x	比較例
2-8-7b	7	x	x	x	x	x	比較例
2-8-8b	8	x	x	x	x	x	比較例
2-8-9b	9	x	x	x	x	x	比較例
2-8-10b	10	x	x	x	x	x	比較例
2-8-11b	11	○	○	○	○	○	実施例
2-8-12b	12	○	○	○	○	○	実施例
2-8-13b	13	○	○	○	○	○	実施例
2-8-14b	14	○	○	○	○	○	実施例
2-8-15b	15	○	○	○	○	○	実施例
2-8-16b	16	○	○	○	○	○	実施例
2-8-17b	17	○	○	○	○	○	実施例
2-8-18b	18	○	○	○	○	○	実施例
2-8-19b	19	x	x	x	x	x	比較例
2-8-20b	20	x	x	x	x	x	比較例
2-8-21b	21	x	x	x	x	x	比較例
2-8-22b	22	x	x	x	x	x	比較例
2-8-23b	23	x	x	x	x	x	比較例
2-8-24b	24	x	x	x	x	x	比較例
2-8-25b	25	x	x	x	x	x	比較例
2-8-26b	26	x	x	x	x	x	比較例
2-8-27b	27	x	x	x	x	x	比較例
2-8-28b	28	x	x	x	x	x	比較例
2-8-29b	29	x	x	x	x	x	比較例
2-8-30b	30	x	x	x	x	x	比較例
2-8-31b	31	x	x	x	x	x	比較例

[0121] 表20、表21、表24～表27、表29および表32に示されるように、めっき層中のAlおよびMgが所定の濃度の範囲内であって、Siを含有しないめっき層を形成した試験片において、 V^{5+} 、 Si^{4+} または Cr^{6+} を含有する多原子イオンを含み、かつ多原子イオンの濃度が原子換算で0.01g/L以上の水溶液を用いて冷却していれば、ウォータークエンチ帯域36

0で冷却する直前の鋼板温度に関わらず、耐黒変性が良好であった。

[0122] 一方、表23に示されるように、めっき層中のAlおよびMgが所定の濃度の範囲内であって、Siを含有しないめっき層を形成した試験片において、冷却水溶液が V^{5+} 、 Si^{4+} または Cr^{6+} を含有する多原子イオンを含んでも、多原子イオンの濃度が原子換算で0.001g/L以上の水溶液を用いて冷却した場合には、耐黒変性が不良であった。

[0123] 表22、表28、表30および表31に示されるように、めっき層中のAlおよびMgが所定の濃度の範囲内であって、Siを含有するめっき層を形成した試験片において、 V^{5+} 、 Si^{4+} または Cr^{6+} を含有する多原子イオンを含み、かつ多原子イオンの濃度が原子換算で0.01g/L以上の水溶液を用いて冷却していれば、ウォータークエンチ帯域360で冷却する直前の鋼板温度に関わらず、耐黒変性が良好であった。このとき、冷却水溶液が V^{5+} 、 Si^{4+} または Cr^{6+} のいずれも含有しない場合には、耐黒変性が改善されなかった。

[0124] 前述の通り、実験2は、No. 1の条件で光沢劣化促進処理している。この場合、めっき層中のAlおよびMgが所定の濃度の範囲内であって、かつめっき層がSiを含有していれば、ウォータークエンチ帯域360で冷却する直前の鋼板温度に関わらず耐黒変性は良好であった。一方、実験3は、No. 1より過酷なNo. 2の条件で光沢劣化促進処理している。実験3では、めっき層にSiを含有していても、冷却水溶液に V^{5+} 、 Si^{4+} または Cr^{6+} を含有する多原子イオンを含む冷却水溶液を用い、かつ多原子イオンの濃度が原子換算で0.01g/L以上の条件で冷却しなければ、ウォータークエンチ帯域360で冷却する直前の鋼板温度に関わらず耐黒変を抑制することはできないことが明らかになった。すなわち、本発明の溶融Zn合金めっき鋼板の製造方法は、めっき層中のAlおよびMgが所定の濃度の範囲内であって、冷却水溶液に V^{5+} 、 Si^{4+} または Cr^{6+} を含有する多原子イオンを含む冷却水溶液を用い、かつ多原子イオンの濃度が原子換算で0.01g/L以上の条件で冷却すれば、めっき層へのSiの含有または非含有に関わらず

、またウォータークエンチ帯域360で冷却する直前の鋼板温度に関わらず耐黒変性を抑制することが可能な製造方法である。

[0125] (実験4)

実験4では、表1に示すめっき浴組成(No. 1~7)およびめっき条件で基材鋼板にめっき層を形成して、めっき層の組成が互いに異なる7種類の溶融Zn合金めっき鋼板を製造した。溶融Zn合金めっき鋼板を製造する際には、ウォータークエンチ帯域360において、表4に示される1種類の V^{5+} 、 Si^{4+} または Cr^{6+} を含有する多原子イオンを含む冷却水溶液を使用して冷却した。さらに、各試験片に、下記の化成処理条件A~Cの条件で化成処理を施した。続いて、実験3と同様に表2のNo. 2の条件で光沢劣化促進処理した場合の耐黒変性について調べ、黒変化度を評価した。

[0126] 化成処理条件Aでは、化成処理液として、ジクロム3387N(クロム濃度10g/L、日本パーカライズング株式会社)を使用した。化成処理液をスプレーリンガーロール方式で、クロム付着量が10mg/m²となるように塗布した。

[0127] 化成処理条件Bでは、化成処理液として、リン酸マグネシウム50g/L、フッ化チタンカリウム10g/L、有機酸3g/Lを含む水溶液を使用した。化成処理液をロールコート方式で、金属成分付着量が50mg/m²となるように塗布した。

[0128] 化成処理条件Cでは、化成処理液として、ウレタン樹脂20g/L、リン酸二水素アンモニウム3g/L、五酸化バナジウム1g/Lを含む水溶液を使用した。化成処理液をロールコート方式で、乾燥膜厚が2μmとなるように塗布した。

[0129] 各めっき鋼板について、使用した冷却水溶液の種類およびウォータークエンチ帯域360で冷却する直前の鋼板(めっき層表面)の温度と、黒変化度の評価結果との関係を、表33に示す。なお、表33に登場する「試験片No.」は、実験内容がわかるように、以下の規則により規定した。すなわち、試験片No. は、「(めっきNo. ; 表1参照) - (冷却水溶液No. お

よび多原子イオンの濃度記号；表4および表5参照）」とした。

[0130] [表33]

試験No.	試験片 No.	化成処理 条件	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
			100	120	160	200	250	
1	2-3b	A	○	○	○	○	○	実施例
		B	○	○	○	○	○	実施例
		C	○	○	○	○	○	実施例
2	1-12a	A	x	x	x	x	x	比較例
		B	x	x	x	x	x	比較例
		C	x	x	x	x	x	比較例
3	6-17b	A	○	○	○	○	○	実施例
		B	○	○	○	○	○	実施例
		C	○	○	○	○	○	実施例
4	4-16e	A	○	○	○	○	○	実施例
		B	○	○	○	○	○	実施例
		C	○	○	○	○	○	実施例
5	4-11b	A	○	○	○	○	○	実施例
		B	○	○	○	○	○	実施例
		C	○	○	○	○	○	実施例
6	7-18a	A	○	○	△	x	x	比較例
		B	○	○	△	x	x	比較例
		C	○	○	△	x	x	比較例
7	3-3b	A	○	○	○	○	○	実施例
		B	○	○	○	○	○	実施例
		C	○	○	○	○	○	実施例
8	1-24b	A	x	x	x	x	x	比較例
		B	x	x	x	x	x	比較例
		C	x	x	x	x	x	比較例
9	5-31b	A	○	△	x	x	x	比較例
		B	○	△	x	x	x	比較例
		C	○	△	x	x	x	比較例

[0131] 表33の試験No. 1～5に示されるように、めっき層にAlおよびMgを含み、Siを含有しないめっき層を形成した試験片に各化成処理を施した場合であっても、多原子イオンの濃度が原子換算で0.01g/L以上の水溶液を用いて冷却すれば、耐黒変性が良好であった。

[0132] また、試験No. 6, 7に示されるように、めっき層中にAlおよびMgを含み、Siを含有するめっき層を形成した試験片に各化成処理を施した場合であっても、多原子イオンの濃度が原子換算で0.01g/L以上の水溶

液を用いて冷却すれば、耐黒変性が良好であった。

[0133] また、試験No. 8に示されるように、めっき層中にAlおよびMgを含み、Siを含有しないめっき層を形成した試験片に各化成処理を施した場合であっても、冷却水溶液が V^{5+} 、 Si^{4+} または Cr^{6+} のいずれも含有しない冷却水溶液では、黒変化を抑制できなかった。

[0134] また、試験No. 9に示されるように、めっき層中のAlおよびMgが所定の濃度の範囲内であって、Siを含有するめっき層を形成した試験片に各化成処理を施した場合であっても、冷却水溶液が V^{5+} 、 Si^{4+} または Cr^{6+} のいずれも含有しない冷却水溶液では、黒変化を抑制できなかった。

[0135] 以上のように、本発明の製造方法により得られる溶融Zn合金めっき鋼板は、化成処理の種類によらず耐黒変性は良好であった。

[0136] (実験5)

実験5では、基材鋼板(鋼帯S)として、板厚2.3mmの熱延鋼板に、表34に示すめっき浴組成(No. 9, 10)およびめっき条件でめっき層を形成して、めっき層の組成が互いに異なる2種類の溶融Zn合金めっき鋼板を製造した。溶融Zn合金めっき鋼板を製造する際には、実験1(段落0068参照)および実験2(段落0079参照)と同じ冷却方法を適用した。続いて、実験1と同様に表2のNo. 1およびNo. 2の条件で光沢劣化促進処理した場合の耐黒変性について調べ、黒変化度を評価した。また、めっき層の断面観察では、いずれの溶融Zn合金めっき鋼板にも[Al/Zn/Zn₂Mgの三元共晶組織]が確認された。

[0137] [表34]

めっき No.	めっき浴組成(残部Zn) (質量%)					めっき条件		
	Al	Mg	Si	Ti	B	浴温 (°C)	付着量 (g/m ²)	通板速度 (m/min)
9	6.0	3.0	—	0.008	—	430	90	80
10	11.0	3.0	0.200	0.080	—	450	90	80

[0138] まず、実験1と同様な条件で冷却した溶融Zn合金めっき鋼板の黒変化度の評価結果を表35に示す。

[0139] [表35]

試験片 No.	めっき No.	光沢劣化 促進条件 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
			100	120	160	200	250	
A-9	9	1	○	△	×	×	×	比較例
A-10	10	1	○	○	○	○	○	比較例
B-9	9	2	×	×	×	×	×	比較例
B-10	10	2	○	○	△	×	×	比較例

[0140] 表35に示されるように、めっき層にSiを含有しないめっき層を形成した試験片（試験片No. A-9）は、ウォータークエンチ帯域360で冷却する直前の鋼板表面温度を100℃まで低下させていなければ、No. 1の条件で光沢劣化促進処理を実施すると黒変化を生じた。また、No. 2の条件で光沢劣化促進試験を実施した試験片（試験片No. B-9）は、100℃まで鋼板表面温度を低下させていても黒変化を生じた。

[0141] 一方、めっき層にSiを含有するめっき層を形成した試験片（試験片No. A-10）は、ウォータークエンチ帯域360で冷却する直前の鋼板表面温度が250℃であっても、No. 1の条件で光沢劣化促進処理を実施すれば、黒変化せずに耐黒変化性は良好であった。しかし、No. 2の条件で光沢劣化促進試験を実施した試験片（試験片No. B-10）は、ウォータークエンチ帯域360で冷却する直前の鋼板表面温度を120℃まで低下させておかなければ、黒変化が生じた。

[0142] （実験6）

次に、実験5で製造した2種類の溶融Zn合金めっき鋼板を、実験2と同様な条件で冷却し、No. 1の光沢劣化促進条件処理をした場合の耐黒変性について調べ、実験1と同様に評価した。

[0143] 評価を行った溶融Zn合金めっき鋼板のめっきNo. と、使用した冷却水溶液の添加物の濃度との関係を表36に示す。なお、表36に示した番号の表にそれぞれの結果を示す。

[0144]

[表36]

めっきNo.	多原子イオンの濃度（原子換算； g / L）				
	0. 001	0. 01	0. 1	1. 0	10
9	表37	表38	—	—	—
10	—	表39	—	—	—

[0145] 各めっき鋼板について、使用した冷却水溶液の種類およびウォータークー
ンチ帯域360で冷却する直前の鋼板（めっき層表面）の温度と、黒変化度
の評価結果との関係を、表37～39に示す。

[0146]

[表37]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
1-9-1a	1	○	△	×	×	×	比較例
1-9-2a	2	○	△	×	×	×	比較例
1-9-3a	3	○	△	×	×	×	比較例
1-9-4a	4	○	△	×	×	×	比較例
1-9-5a	5	○	△	×	×	×	比較例
1-9-6a	6	○	△	×	×	×	比較例
1-9-7a	7	○	△	×	×	×	比較例
1-9-8a	8	○	△	×	×	×	比較例
1-9-9a	9	○	△	×	×	×	比較例
1-9-10a	10	○	△	×	×	×	比較例
1-9-11a	11	○	△	×	×	×	比較例
1-9-12a	12	○	△	×	×	×	比較例
1-9-13a	13	○	△	×	×	×	比較例
1-9-14a	14	○	△	×	×	×	比較例
1-9-15a	15	○	△	×	×	×	比較例
1-9-16a	16	○	△	×	×	×	比較例
1-9-17a	17	○	△	×	×	×	比較例
1-9-18a	18	○	△	×	×	×	比較例
1-9-19a	19	○	△	×	×	×	比較例
1-9-20a	20	○	△	×	×	×	比較例
1-9-21a	21	○	△	×	×	×	比較例
1-9-22a	22	○	△	×	×	×	比較例
1-9-23a	23	○	△	×	×	×	比較例
1-9-24a	24	○	△	×	×	×	比較例
1-9-25a	25	○	△	×	×	×	比較例
1-9-26a	26	○	△	×	×	×	比較例
1-9-27a	27	○	△	×	×	×	比較例
1-9-28a	28	○	△	×	×	×	比較例
1-9-29a	29	○	△	×	×	×	比較例
1-9-30a	30	○	△	×	×	×	比較例
1-9-31a	31	○	△	×	×	×	比較例

[0147]

[表38]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウオータークーエッチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		1 0 0	1 2 0	1 6 0	2 0 0	2 5 0	
1-9-1b	1	○	○	△	×	×	比較例
1-9-2b	2	○	△	×	×	×	比較例
1-9-3b	3	○	○	○	○	○	実施例
1-9-4b	4	○	○	△	×	×	比較例
1-9-5b	5	○	○	△	×	×	比較例
1-9-6b	6	○	○	△	×	×	比較例
1-9-7b	7	○	○	△	×	×	比較例
1-9-8b	8	○	△	×	×	×	比較例
1-9-9b	9	○	△	×	×	×	比較例
1-9-10b	1 0	○	△	×	×	×	比較例
1-9-11b	1 1	○	○	○	○	○	実施例
1-9-12b	1 2	○	○	○	○	○	実施例
1-9-13b	1 3	○	○	○	○	○	実施例
1-9-14b	1 4	○	○	○	○	○	実施例
1-9-15b	1 5	○	○	○	○	○	実施例
1-9-16b	1 6	○	○	○	○	○	実施例
1-9-17b	1 7	○	○	○	○	○	実施例
1-9-18b	1 8	○	○	○	○	○	実施例
1-9-19b	1 9	○	△	×	×	×	比較例
1-9-20b	2 0	○	△	×	×	×	比較例
1-9-21b	2 1	○	○	△	×	×	比較例
1-9-22b	2 2	○	△	×	×	×	比較例
1-9-23b	2 3	○	△	×	×	×	比較例
1-9-24b	2 4	○	△	×	×	×	比較例
1-9-25b	2 5	○	△	×	×	×	比較例
1-9-26b	2 6	○	△	×	×	×	比較例
1-9-27b	2 7	○	○	△	×	×	比較例
1-9-28b	2 8	○	○	△	×	×	比較例
1-9-29b	2 9	○	○	△	×	×	比較例
1-9-30b	3 0	○	△	×	×	×	比較例
1-9-31b	3 1	○	△	×	×	×	比較例

[0148]

[表39]

試験片 No.	冷却水 溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
1-10-1b	1	○	○	○	○	○	比較例
1-10-2b	2	○	○	○	○	○	比較例
1-10-3b	3	○	○	○	○	○	実施例
1-10-4b	4	○	○	○	○	○	比較例
1-10-5b	5	○	○	○	○	○	比較例
1-10-6b	6	○	○	○	○	○	比較例
1-10-7b	7	○	○	○	○	○	比較例
1-10-8b	8	○	○	○	○	○	比較例
1-10-9b	9	○	○	○	○	○	比較例
1-10-10b	10	○	○	○	○	○	比較例
1-10-11b	11	○	○	○	○	○	実施例
1-10-12b	12	○	○	○	○	○	実施例
1-10-13b	13	○	○	○	○	○	実施例
1-10-14b	14	○	○	○	○	○	実施例
1-10-15b	15	○	○	○	○	○	実施例
1-10-16b	16	○	○	○	○	○	実施例
1-10-17b	17	○	○	○	○	○	実施例
1-10-18b	18	○	○	○	○	○	実施例
1-10-19b	19	○	○	○	○	○	比較例
1-10-20b	20	○	○	○	○	○	比較例
1-10-21b	21	○	○	○	○	○	比較例
1-10-22b	22	○	○	○	○	○	比較例
1-10-23b	23	○	○	○	○	○	比較例
1-10-24b	24	○	○	○	○	○	比較例
1-10-25b	25	○	○	○	○	○	比較例
1-10-26b	26	○	○	○	○	○	比較例
1-10-27b	27	○	○	○	○	○	比較例
1-10-28b	28	○	○	○	○	○	比較例
1-10-29b	29	○	○	○	○	○	比較例
1-10-30b	30	○	○	○	○	○	比較例
1-10-31b	31	○	○	○	○	○	比較例

[0149] 表37に示されるように、 V^{5+} 、 Si^{4+} または Cr^{6+} を含有する多原子イオンを、原子換算で0.001g/L含む冷却水溶液を用いて冷却した試験片では、黒変化を抑制できなかった。

[0150] また、表38に示されるように、 V^{5+} 、 Si^{4+} または Cr^{6+} を含有する多原子イオンの濃度が原子換算で0.01g/L含む冷却水溶液を用いて冷却

すれば、ウォータークエンチ帯域 360 で冷却する直前のめっき鋼板表面温度に関わらず、耐黒変性が良好であった。

[0151] 一方、表 39 に示されるように、めっき層中の Al および Mg が所定の濃度範囲内であり、かつ Si を含有するめっき層を有し、 V^{5+} 、 Si^{4+} または Cr^{6+} を含有する多原子イオンを、原子換算で 0.01 g/L 含む冷却水溶液を用いて冷却した試験片では、ウォータークエンチ帯域 360 で冷却する直前のめっき鋼板表面温度に関わらず、耐黒変性が良好であった。

[0152] (実験 7)

次に、実験 6 と同様に 2 種類の溶融 Zn 合金めっき鋼板を製造し、実験 3 と同様に No. 2 の光沢劣化促進条件処理をした場合の耐黒変性について調べ、実験 1 と同様に評価した。

[0153] 評価を行った溶融 Zn 合金めっき鋼板のめっき No. と、使用した冷却水溶液の添加物の濃度との関係を表 40 に示す。なお、表 40 に示した番号の表にそれぞれの結果を示す。

[0154] [表 40]

めっき No.	多原子イオンの濃度 (原子換算: g/L)				
	0.001	0.01	0.1	1.0	10
9	表 41	表 42	—	—	—
10	表 43	表 44	—	—	—

[0155]

[表41]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
2-9-1a	1	×	×	×	×	×	比較例
2-9-2a	2	×	×	×	×	×	比較例
2-9-3a	3	×	×	×	×	×	比較例
2-9-4a	4	×	×	×	×	×	比較例
2-9-5a	5	×	×	×	×	×	比較例
2-9-6a	6	×	×	×	×	×	比較例
2-9-7a	7	×	×	×	×	×	比較例
2-9-8a	8	×	×	×	×	×	比較例
2-9-9a	9	×	×	×	×	×	比較例
2-9-10a	10	×	×	×	×	×	比較例
2-9-11a	11	×	×	×	×	×	比較例
2-9-12a	12	×	×	×	×	×	比較例
2-9-13a	13	×	×	×	×	×	比較例
2-9-14a	14	×	×	×	×	×	比較例
2-9-15a	15	×	×	×	×	×	比較例
2-9-16a	16	×	×	×	×	×	比較例
2-9-17a	17	×	×	×	×	×	比較例
2-9-18a	18	×	×	×	×	×	比較例
2-9-19a	19	×	×	×	×	×	比較例
2-9-20a	20	×	×	×	×	×	比較例
2-9-21a	21	×	×	×	×	×	比較例
2-9-22a	22	×	×	×	×	×	比較例
2-9-23a	23	×	×	×	×	×	比較例
2-9-24a	24	×	×	×	×	×	比較例
2-9-25a	25	×	×	×	×	×	比較例
2-9-26a	26	×	×	×	×	×	比較例
2-9-27a	27	×	×	×	×	×	比較例
2-9-28a	28	×	×	×	×	×	比較例
2-9-29a	29	×	×	×	×	×	比較例
2-9-30a	30	×	×	×	×	×	比較例
2-9-31a	31	×	×	×	×	×	比較例

[0156]

[表42]

試験片 No.	冷却水溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
2-9-1b	1	x	x	x	x	x	比較例
2-9-2b	2	x	x	x	x	x	比較例
2-9-3b	3	○	○	○	○	○	実施例
2-9-4b	4	x	x	x	x	x	比較例
2-9-5b	5	x	x	x	x	x	比較例
2-9-6b	6	x	x	x	x	x	比較例
2-9-7b	7	x	x	x	x	x	比較例
2-9-8b	8	x	x	x	x	x	比較例
2-9-9b	9	x	x	x	x	x	比較例
2-9-10b	10	x	x	x	x	x	比較例
2-9-11b	11	○	○	○	○	○	実施例
2-9-12b	12	○	○	○	○	○	実施例
2-9-13b	13	○	○	○	○	○	実施例
2-9-14b	14	○	○	○	○	○	実施例
2-9-15b	15	○	○	○	○	○	実施例
2-9-16b	16	○	○	○	○	○	実施例
2-9-17b	17	○	○	○	○	○	実施例
2-9-18b	18	○	○	○	○	○	実施例
2-9-19b	19	x	x	x	x	x	比較例
2-9-20b	20	x	x	x	x	x	比較例
2-9-21b	21	x	x	x	x	x	比較例
2-9-22b	22	x	x	x	x	x	比較例
2-9-23b	23	x	x	x	x	x	比較例
2-9-24b	24	x	x	x	x	x	比較例
2-9-25b	25	x	x	x	x	x	比較例
2-9-26b	26	x	x	x	x	x	比較例
2-9-27b	27	x	x	x	x	x	比較例
2-9-28b	28	x	x	x	x	x	比較例
2-9-29b	29	x	x	x	x	x	比較例
2-9-30b	30	x	x	x	x	x	比較例
2-9-31b	31	x	x	x	x	x	比較例

[0157]

[表43]

試験片 No.	冷却水 溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
2-10-1a	1	○	○	△	×	×	比較例
2-10-2a	2	○	○	△	×	×	比較例
2-10-3a	3	○	○	△	×	×	比較例
2-10-4a	4	○	○	△	×	×	比較例
2-10-5a	5	○	○	△	×	×	比較例
2-10-6a	6	○	○	△	×	×	比較例
2-10-7a	7	○	○	△	×	×	比較例
2-10-8a	8	○	○	△	×	×	比較例
2-10-9a	9	○	○	△	×	×	比較例
2-10-10a	10	○	○	△	×	×	比較例
2-10-11a	11	○	○	△	×	×	比較例
2-10-12a	12	○	○	△	×	×	比較例
2-10-13a	13	○	○	△	×	×	比較例
2-10-14a	14	○	○	△	×	×	比較例
2-10-15a	15	○	○	△	×	×	比較例
2-10-16a	16	○	○	△	×	×	比較例
2-10-17a	17	○	○	△	×	×	比較例
2-10-18a	18	○	○	△	×	×	比較例
2-10-19a	19	○	○	△	×	×	比較例
2-10-20a	20	○	○	△	×	×	比較例
2-10-21a	21	○	○	△	×	×	比較例
2-10-22a	22	○	○	△	×	×	比較例
2-10-23a	23	○	○	△	×	×	比較例
2-10-24a	24	○	○	△	×	×	比較例
2-10-25a	25	○	○	△	×	×	比較例
2-10-26a	26	○	○	△	×	×	比較例
2-10-27a	27	○	○	△	×	×	比較例
2-10-28a	28	○	○	△	×	×	比較例
2-10-29a	29	○	○	△	×	×	比較例
2-10-30a	30	○	○	△	×	×	比較例
2-10-31a	31	○	○	△	×	×	比較例

[0158]

[表44]

試験片 No.	冷却水 溶液 No.	ウォータークエンチ帯域で冷却する 直前のめっき鋼板表面温度(°C)					備考
		100	120	160	200	250	
2-10-1b	1	○	○	○	△	×	比較例
2-10-2b	2	○	○	△	×	×	比較例
2-10-3b	3	○	○	○	○	○	実施例
2-10-4b	4	○	○	○	△	×	比較例
2-10-5b	5	○	○	○	△	×	比較例
2-10-6b	6	○	○	○	△	×	比較例
2-10-7b	7	○	○	○	△	×	比較例
2-10-8b	8	○	○	△	×	×	比較例
2-10-9b	9	○	○	△	×	×	比較例
2-10-10b	10	○	○	△	×	×	比較例
2-10-11b	11	○	○	○	○	○	実施例
2-10-12b	12	○	○	○	○	○	実施例
2-10-13b	13	○	○	○	○	○	実施例
2-10-14b	14	○	○	○	○	○	実施例
2-10-15b	15	○	○	○	○	○	実施例
2-10-16b	16	○	○	○	○	○	実施例
2-10-17b	17	○	○	○	○	○	実施例
2-10-18b	18	○	○	○	○	○	実施例
2-10-19b	19	○	○	△	×	×	比較例
2-10-20b	20	○	○	△	×	×	比較例
2-10-21b	21	○	○	△	△	×	比較例
2-10-22b	22	○	○	△	×	×	比較例
2-10-23b	23	○	○	△	×	×	比較例
2-10-24b	24	○	○	△	×	×	比較例
2-10-25b	25	○	○	△	×	×	比較例
2-10-26b	26	○	○	△	×	×	比較例
2-10-27b	27	○	○	○	△	×	比較例
2-10-28b	28	○	○	○	△	×	比較例
2-10-29b	29	○	○	○	△	×	比較例
2-10-30b	30	○	○	△	×	×	比較例
2-10-31b	31	○	○	△	×	×	比較例

[0159] 表41および表43に示されるように、めっき層中のAlおよびMgが所定の濃度範囲内であり、かつ V^{5+} 、 Si^{4+} または Cr^{6+} を含有する多原子イオンを含む冷却水溶液を用いて冷却しても、多原子イオンの濃度が原子換算で0.001g/L未満では耐黒変性が改善されなかった。

[0160] また、表42に示されるように、めっき層中のAlおよびMgが所定の濃度範囲内であり、かつTiを含有するめっき層を有する試験片では、 V^{5+} 、

Si^{4+} または Cr^{6+} を含有する多原子イオンを含む冷却水溶液を用い、かつ多原子イオンの濃度が原子換算で 0.01 g/L であれば、ウォータークエンチ帯域360で冷却する直前のめっき鋼板表面温度に関わらず、耐黒変性は良好だった。

- [0161] また、表44に示されるように、めっき層中のAlおよびMgが所定の濃度範囲内であり、かつ、SiおよびTiを含有するめっき層を有する試験片では、 V^{5+} 、 Si^{4+} または Cr^{6+} を含有する多原子イオンを含む冷却水溶液を用い、かつ多原子イオンの濃度が原子換算で 0.01 g/L であれば、ウォータークエンチ帯域360で冷却する直前のめっき鋼板表面温度に関わらず、耐黒変性は良好だった。なお、表42および表44において、 V^{5+} 、 Si^{4+} または Cr^{6+} のいずれも含有しない冷却水溶液を用いた試験片では、耐黒変性が改善されなかった。

産業上の利用可能性

- [0162] 本発明の製造方法により得られる溶融Zn合金めっき鋼板は、耐黒変性に優れているため、例えば建築物の屋根材や外装材、家電製品、自動車などに使用されるめっき鋼板として有用である。

- [0163] 本出願は、2012年11月27日出願の特願2012-258582および2013年2月4日出願の特願2013-019275に基づく優先権を主張する。当該出願明細書および図面に記載された内容は、すべて本願明細書に援用される。

符号の説明

- [0164] 100, 200 冷却装置
110 スプレーノズル
120, 230 絞りロール
130 筐体
210 浸漬槽
220 浸漬ロール
300 製造ライン

- 3 1 0 炉
- 3 2 0 めっき浴
- 3 3 0 ワイピングノズル
- 3 4 0 エアジェットクーラー
- 3 5 0 気水冷却帯域
- 3 6 0 ウォータークエンチ帯域
- 3 7 0 スキンパスミル
- 3 8 0 テンションレベラー
- 3 9 0 テンションリール
- 4 0 0 ロールコーター
- 4 1 0 乾燥帯域
- 4 2 0 エア冷却帯域
- S 鋼帯

請求の範囲

- [請求項1] 基材鋼板を Al および Mg を含む溶融 Zn 合金めっき浴に浸漬して、前記基材鋼板の表面に溶融 Zn 合金めっき層を形成する工程と、
V⁵⁺を含有する多原子イオン、Si⁴⁺を含有する多原子イオンおよび Cr⁶⁺を含有する多原子イオンからなる群から選択される 1 または 2 以上の多原子イオンを含有する水溶液を、前記溶融 Zn 合金めっき層の表面に接触させる工程と、を有し、
前記水溶液は、前記多原子イオンを、V、Si および Cr からなる群から選択される 1 または 2 以上の原子換算で、0.01 g/L 以上含有する、
溶融 Zn 合金めっき鋼板の製造方法。
- [請求項2] 前記水溶液を前記溶融 Zn 合金めっき層の表面に接触させる時の、前記溶融 Zn 合金めっき層の表面の温度は、100℃以上、かつめっき層の凝固点以下である、請求項1に記載の溶融 Zn 合金めっき鋼板の製造方法。
- [請求項3] 前記溶融 Zn 合金めっき層は、Al : 1.0～22.0 質量%、Mg : 0.1～10.0 質量%、残部 : Zn および不可避不純物を含む、請求項1に記載の溶融 Zn 合金めっき鋼板の製造方法。
- [請求項4] 前記溶融 Zn 合金めっき層は、Si : 0.001～2.0 質量%をさらに含む、請求項3に記載の溶融 Zn 合金めっき鋼板の製造方法。
- [請求項5] 前記溶融 Zn 合金めっき層は、Ti : 0.001～0.1 質量%をさらに含む、請求項3または請求項4に記載の溶融 Zn 合金めっき鋼板の製造方法。
- [請求項6] 前記溶融 Zn 合金めっき層は、B : 0.001～0.045 質量%をさらに含む、請求項5に記載の溶融 Zn 合金めっき鋼板の製造方法。