

明 細 書

発明の名称：被覆めっき鋼板

技術分野

[0001] 本開示は、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムを含有するめっき層を有するめっき鋼板に保護層を形成させた被覆めっき鋼板に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1には、Al：1.0～10%、Mg：0.2～1.0%、Ni：0.005～0.1%を含有する溶融Zn-Al合金めっき層を有する溶融Zn-Al系合金めっき鋼板の表面に、特定のチタン含有水溶液と、ニッケル化合物又は／及びコバルト化合物、弗素含有化合物と、水性有機樹脂を所定の割合で含有する処理組成物による保護膜を形成したクロムフリー表面処理めっき鋼板が記載されている。特許文献1には、このクロムフリー表面処理めっき鋼板が、耐食性、耐黒変性、塗装密着性、めっき外観性に関して優れると記されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-132952号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本開示の課題は、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムを含有するめっき層と保護層とを備える被覆めっき鋼板の耐黒変性を確保することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本開示の一態様に係る被覆めっき鋼板は、鋼板と、めっき層と、保護層とをこの順に積層して備える。前記めっき層は、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムを含有する。前記めっき層における5nm深さの最外層内での、前記マグネシウムの原子濃度及び前記亜鉛の原子濃度の合計に対する前記アルミニウムの原子濃度の比の平均値は、0.40以上1.50以下である。前

記保護層は、樹脂（A 1）と、ケイ素化合物（B 1）と、リン化合物（C 1）と、コバルト化合物（D 1）とを含有する。前記保護層の総質量に対する、前記保護層中の樹脂（A 1）の質量の比が、0.60以上である。前記保護層の総質量に対する、前記保護層中のケイ素原子のSiO₂換算による質量の比が、0.07以上0.19以下である。前記保護層の総質量に対する、前記保護層中のリン原子の質量の比が、0.011以上0.075以下である。前記保護層の総質量に対する、前記保護層中のコバルト原子の質量の比が、0.0015以上0.0200以下である。

発明の効果

[0006] 本開示の一態様によると、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムを含有するめっき層と保護層とを備え、耐黒変性が確保されうる被覆めっき鋼板を提供できる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、本開示の一実施形態に係るめっき処理装置の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0008] 従来、鋼板の長期耐食性を向上させる等の目的のために鋼板にめっきを施してめっき鋼板を製造することが行われている。めっき鋼板におけるめっき層の代表的な組成としては、例えばアルミニウムが1～75質量%、残りの大半が亜鉛、更にSi、Mg、Ce-Laなど第三成分を微量含有する合金が挙げられる。

[0009] 上記のようなめっき鋼板が建築部材に適用されると、近年では酸性雨の影響により、経時的にめっき層の表面が黒く変色（黒変）しやすくなってしまうことが知られている。

[0010] そこで従来、めっき鋼板の黒変を抑制するための表面処理に関する技術が提案されている。とりわけ、表面処理薬剤については6価クロムを使用しない技術（クロムフリー技術）が開発されている。

[0011] 例えば特許文献1（特開2009-132952号公報）では、Al：1

、0～10%、Mg：0.2～1.0%、Ni：0.005～0.1%を含有する溶融Zn-Al合金めっき層を有する溶融Zn-Al系合金めっき鋼板の表面に、特定のチタン含有水溶液と、ニッケル化合物又は／及びコバルト化合物、弗素含有化合物と、水性有機樹脂を所定の割合で含有する処理組成物による保護膜を形成したクロムフリー表面処理めっき鋼板が挙げられている。ここでは、耐食性、耐黒変性、塗装密着性、めっき外観性に関して優れると記されている。

[0012] しかし、発明者の調査によれば、このような被覆めっき鋼板には、幅広い環境下における耐黒変性が必要とされる。特に、めっき層がアルミニウム、亜鉛及びマグネシウムを含有する場合には、促進試験により評価される耐黒変性のみならず、例えば被覆めっき鋼板が実際に保管される温和な条件下（平常環境下）における耐黒変性も必要とされている。

[0013] そこで、本開示は、鋼板と、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムを含有するめっき層と保護層とを備え、幅広い環境下において、耐黒変性が確保される被覆めっき鋼板を提供する。

[0014] 以下、本開示の実施形態について説明する。下記の実施形態は、本開示の様々な実施形態の一部に過ぎない。また、下記の実施形態は、本開示の目的を達成できれば、設計等に応じて種々の変更が可能である。

[0015] 実施形態に係る被覆めっき鋼板は、鋼板と、めっき層と、保護層とをこの順に積層して備える。めっき層における5nm深さの最外層内でのマグネシウムの原子濃度及び亜鉛の原子濃度の合計に対するアルミニウムの原子濃度の比の平均値は、0.40以上1.50以下である。

ここで、めっき層における5nm深さの最外層とは、めっき層における、保護層との界面から深さ5nmまでの領域を意味する。

[0016] 保護層は、樹脂（A1）、ケイ素化合物（B1）、リン化合物（C1）、及びコバルト化合物（D1）を含有する。保護層の総質量に対する、保護層中の樹脂（A1）の質量の比は、0.60以上である。保護層の総質量に対する、保護層中のケイ素原子のSiO₂換算による質量の比は、0.07以上

0.19以下である。保護層の総質量に対する、保護層中のリン原子の質量の比は、0.011以上0.075以下である。保護層の総質量に対する、保護層中のコバルト原子の質量の比は、0.0015以上0.020以下である。

[0017] このため、実施形態では、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムを含有するめっき層と保護層とを備え、幅広い環境下において、耐黒変性が確保される被覆めっき鋼板を提供できる。

[0018] ここで、幅広い環境下とは、被覆めっき鋼板が実際に屋外で保管される平常環境下から高温・高湿環境下までの環境下を意味する。このような幅広い環境下において、実施形態に係る被覆めっき鋼板は、耐黒変性が確保される。

[0019] 保護層は、めっき層の上に直接重なっていてもよく、保護層とめっき層との間に機能層が介在してもよい。なお、機能層とは、表面改質のための層であり、例えば化成処理層である。また、保護層の上に機能層が重なっていてもよく、重なっていない場合でもよい。ただし、本実施形態では、保護層とめっき層との間に機能層が介在していない場合、及び保護層の上に機能層が重なっていない場合であっても、本実施形態の効果が実現される。

[0020] また、被覆めっき鋼板は、保護層の上に、塗膜層を有していてもよい。

[0021] 被覆めっき鋼板について、より詳しく説明する。

[0022] [鋼板]

鋼板は、薄鋼板又は厚鋼板等であってよい。鋼板は、例えば炭素鋼、合金鋼、ステンレス鋼、ニッケルクロム鋼、ニッケルクロムモリブデン鋼、クロム鋼、クロムモリブデン鋼又はマンガン鋼等の鉄鋼から形成されている。

[0023] [めっき層]

めっき層について説明する。

[0024] 上記の通り、めっき層は、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムを含有する。言い換えれば、めっき層は、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムの合金を含有する。特に、めっき層が、熔融めっき処理により作製される場合

、熔融Zn-Al-Mg系合金を含有しうる。つまり、鋼板とめっき層との間には、めっき処理時に鋼板とめっき浴の成分とが合金化して形成された合金層が介在してもよい。なお、実施形態では、合金層と、めっき層とは別個の層である。

- [0025] めっき層の厚さは、例えば5 μm 以上40 μm 以下であってもよい。
- [0026] 実施形態では、めっき層における特定深さの最外層内での金属の原子濃度組成が特定の範囲内に調整されていることによって、めっき層の密着性及び耐食性が確保されながら、かつ平常環境下におけるめっき層の耐黒変性が高められうる。具体的には、めっき層における5 nm深さの最外層内でのマグネシウムの原子濃度及び亜鉛の原子濃度の合計に対するアルミニウムの原子濃度の比の平均値が、0.40以上1.50以下であることによって、めっき層の密着性及び耐食性が確保されながら、かつ平常環境下におけるめっき層の耐黒変性が高められうる。
- [0027] これについて更に詳しく説明すると、実施形態では、めっき層における5 nm深さの最外層内でのマグネシウムの原子濃度及び亜鉛の原子濃度の合計に対するアルミニウムの原子濃度の比の平均値は0.40以上に調整されている。この場合、めっき層における5 nm深さの最外層内でのマグネシウムの原子濃度及び亜鉛の原子濃度が過度に高くなりすぎないため、平常環境下におけるめっき層の耐黒変性が高められうる。そして、めっき層における5 nm深さの最外層内でのマグネシウムの原子濃度及び亜鉛の原子濃度の合計に対するアルミニウムの原子濃度の比の平均値が1.50以下に調整されている。この場合、アルミニウムの原子濃度が過度に高くなりすぎないため、めっき層と後述の水系表面処理剤に含有されるリン化合物(C2)との反応性が高められうる。そのため、めっき層と保護層に含有されるリン化合物(C1)との結合が強くなる。これにより、めっき層の耐食性及び皮膜密着性が確保されうる。この比の平均値は0.45以上であることが好ましく、0.5以上であることがより好ましく、0.6以上であることが更に好ましい。この比の平均値は1.40以下であることが好ましく、1.20以下であ

ることがより好ましく、1.00以下であることが更に好ましい。

[0028] なお、めっき層における5nm深さの最外層内での金属の原子濃度の比の平均値は、めっき層に対して適宜変更が加えられることによって調整されることが、研究開発の結果から明らかとなった。言い換えれば、発明者は、めっき層の最外層内における各金属の原子濃度、めっき層における金属の組成等にも着目し、それらの数値範囲が適宜調整されることによって、前記の比の平均値が0.4以上1.5以下との特定の数値範囲に調整されうることを見い出した。

[0029] 具体的には、めっき層における5nm深さの最外層内での、アルミニウム、亜鉛、及びマグネシウムの各々の原子濃度の平均値が特定の数値範囲に調整されることにより、前記の比の平均値が0.40以上1.50以下との特定の数値範囲に調整されうることが判明した。なお、めっき層における5nm深さの最外層内での、アルミニウム、亜鉛、及びマグネシウムの各々の原子濃度の平均値が特定の数値範囲に調整された際の前記の比の平均値に対する影響に関しては「めっき層の最外層内における各金属の原子濃度」で詳細に説明する。

[0030] 加えて、めっき層中のアルミニウム、亜鉛、及びマグネシウム等の金属の各々の割合が特定の数値範囲に調整されることにより、前記の比の平均値が0.40以上1.50以下との特定の数値範囲に調整されうることとも判明した。なお、めっき層における亜鉛及びマグネシウムの合計に対するアルミニウムの割合、並びにアルミニウム、亜鉛、及びマグネシウムの各々の割合が特定の数値範囲に調整された際の前記の比の平均値に対する影響に関しては「めっき層全体の組成」で詳細に説明する。

[0031] 更に、発明者は、鋼板にめっき処理を施すことでめっき層を作製する方法、条件を適宜変更することによって、前記の比の平均値が特定の数値範囲に調整される傾向があることも見い出した。具体的には、めっき層を作製する方法に関しては、溶融めっき処理によりめっき層を作製する方法が採用された場合に、前記の比の平均値が0.40以上1.50以下との特定の数

値範囲に調整される傾向があることが判明した。

[0032] これに加えて、発明者は、溶融めっき処理によりめっき層を作製する方法が採用された場合において、めっき浴の温度、めっき浴に浸漬させる際の鋼板の温度、鋼板に付着させためっき金属の冷却条件等が特定の条件を満たすことによって、前記の比の平均値が0.40以上1.50以下との特定の数値範囲に特に調整されうることも見出した。なお、めっき浴の温度、めっき浴に浸漬させる際の鋼板の温度、及び鋼板に付着させためっき金属の冷却条件等が特定の条件を満たした際の前記の比の平均値に対する影響に関しては「めっき層の作製方法」中の「めっき処理の実施条件」で詳細に説明する。

[0033] なお、本開示において、めっき層における5nm深さの最外層内でのアルミニウム、亜鉛及びマグネシウムの各々の原子濃度の平均値は、めっき層中に含まれている主な元素であるアルミニウム、亜鉛及びマグネシウムの合計を全体とし、その合計に対する割合を考慮することによって得られた値である。このようにして得られたアルミニウム、亜鉛及びマグネシウムの各々の元素の平均値に基づき、めっき層における5nm深さの最外層内でのマグネシウムの原子濃度及び亜鉛の原子濃度の合計に対するアルミニウムの原子濃度の比の平均値が算出されている。

[0034] 《めっき層の最外層内における各金属の原子濃度》

上記の通り、めっき層における5nm深さの最外層内でのアルミニウム、亜鉛及びマグネシウムの各々の原子濃度の平均値が特定の数値範囲に調整されていることも好ましい。

[0035] めっき層における5nm深さの最外層内でのアルミニウムの原子濃度の平均値は20原子%以上であることが好ましい。この平均値が20原子%以上である場合、最外層内でのアルミニウムの原子濃度が過度に低くなりすぎないため、前記の比の平均値が適度に高められている。このため、めっき層の耐食性が維持されながら、かつ平常環境下におけるめっき層の耐黒変性がより高まりうる。この平均値は27原子%以上であることがより好ましく、3

0原子%以上であることが更に好ましく、35原子%以上であることが特に好ましい。

[0036] めっき層における5nm深さの最外層内でのアルミニウムの原子濃度の平均値は60原子%以下であることが好ましい。この平均値が60原子%以下である場合、最外層内でのアルミニウムの原子濃度が過度に高くなりすぎないため、前記の比の平均値が適度に低められている。このため、めっき層の耐黒変性の低下が抑制されながら、かつ皮膜密着性及び耐食性がより確保されうる。この平均値は55原子%以下であることがより好ましく、50原子%以下であることが更に好ましい。

[0037] めっき層における5nm深さの最外層内での亜鉛の原子濃度の平均値は1原子%以上であることが好ましい。この平均値が1原子%以上である場合、最外層内での亜鉛の原子濃度が過度に低くなりすぎないため、前記の比の平均値が適度に低められている。このため、めっき層の耐食性及び密着性がより高まりうる。この平均値は2原子%以上であることがより好ましく、2.5原子%以上であることが更に好ましく、5原子%以上であることが特に好ましい。

[0038] めっき層における5nm深さの最外層内での亜鉛の原子濃度の平均値は40原子%以下であることが好ましい。この平均値が40原子%以下である場合、最外層内での亜鉛の原子濃度が過度に高くなりすぎないため、前記の比の平均値が適度に高められている。このため、めっき層の耐黒変性がより高まりうる。この平均値は、10原子%以下が好ましく、8原子%以下であることが更に好ましく、6原子%以下であることが特に好ましい。

[0039] めっき層における5nm深さの最外層内でのマグネシウムの原子濃度の平均値は10原子%以上であることが好ましい。この平均値が10原子%以上である場合、最外層内でのマグネシウムの原子濃度が過度に低くなりすぎないため、前記の比の平均値が適度に低められている。このため、めっき層の耐黒変性が確保されながら、かつめっき層の耐食性及び密着性がより高まりうる。この平均値は、30原子%以上であることがより好ましく、40原子

%以上であることが更に好ましく、45原子%以上であることが特に好ましい。

[0040] めっき層における5nm深さの最外層内でのマグネシウムの原子濃度の平均値は75原子%以下であることが好ましい。この平均値が75原子%以下である場合、最外層内でのマグネシウムの原子濃度が過度に高くなりすぎないため、前記の比の平均値が適度に高められている。このため、平常環境下におけるめっき層の耐黒変性の低下が抑制されながら、かつめっき層と保護層に含有されるリン化合物(C1)との結合が強くなるため、めっき層の皮膜密着性が確保されうる。この平均値は70原子%以下であることがより好ましく、60原子%以下であることが更に好ましく、65原子%以下であることが特に好ましい。

[0041] ここで、上述の通り、めっき層における5nm深さの最外層内でのアルミニウムの原子濃度の平均値は20原子%以上60原子%以下であり、

めっき層における5nm深さの最外層内でのマグネシウムの原子濃度の平均値は10原子%以上75原子%以下であり

めっき層における5nm深さの最外層内での亜鉛の原子濃度の平均値は1原子%以上40原子%以下である、

ことが好ましい。

[0042] また、別の態様では、めっき層における5nm深さの最外層内での、アルミニウムの原子濃度の平均値は20原子%以上60原子%以下であり、マグネシウムの原子濃度の平均値は30原子%以上75原子%以下であり、亜鉛の原子濃度の平均値は1原子%以上10原子%以下である、ことが好ましい。めっき層の最外層内における各金属の原子濃度が、これら範囲であると、最外層に比較的アルミニウムが多く存在し、良好な耐黒変性が得られやすい利点がある。

このめっき層における5nm深さの最外層内での原子濃度において、アルミニウムの原子濃度の平均値の特に好ましい下限値は、25原子%、30原子%、又は35原子%である。

アルミニウムの原子濃度の平均値の特に好ましい上限値は、55原子%、又は50原子%である。

マグネシウムの原子濃度の平均値の下限值は30原子%、35原子%、又は40原子%である。

マグネシウムの原子濃度の平均値の上限値は65原子%、60原子%、55原子%、又は50原子%である。

亜鉛の原子濃度の平均値の下限值は1原子%、1.5原子%又は2原子%である。

亜鉛の原子濃度の平均値の上限値は10原子%、8原子%、又は5原子%である。

[0043] また、別の態様では、めっき層における5nm深さの最外層内での、アルミニウムの原子濃度の平均値は25原子%以上60原子%以下であり、マグネシウムの原子濃度の平均値は10原子%以上60原子%以下であり、亜鉛の原子濃度の平均値は5原子%以上40原子%以下である、ことも好ましい。めっき層の最外層内における各金属の原子濃度が、これら範囲であると、最外層に比較的亜鉛が多く存在し、保護層との密着性が高まり良好な耐食性が得られやすい利点がある。

このめっき層における5nm深さの最外層内での原子濃度において、アルミニウムの原子濃度の平均値の特に好ましい下限値は、30質量%、又は35質量%である。

アルミニウムの原子濃度の平均値特に好ましい上限値は、55質量%、又は50質量%である。

マグネシウムの原子濃度の平均値の特に好ましい下限値は、12質量%、又は17質量%である。

マグネシウムの原子濃度の平均値の特に好ましい上限値は、55質量%、又は50質量%である。

亜鉛の原子濃度の平均値の特に好ましい下限値は、7質量%、又は10質量%である。

亜鉛の原子濃度の平均値の特に好ましい上限値は、38質量%、又は35質量%である。

[0044] なお、上記めっき層における5nm深さの最外層内での、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムの各々の原子濃度の平均値は、X線光電子分光法（XPS）により、測定できる。具体的には、めっき層中のアルミニウム、亜鉛及びマグネシウムの原子濃度は測定によって得られたAl2p、Zn2p3、Mg1sのピーク強度から定量化することにより測定できる。より具体的な測定方法は、後述する実施例で説明する。

[0045] 《めっき層全体の組成》

上記の通り、実施形態では、めっき層に含まれる金属の組成が適宜調整されていることが好ましい。

[0046] めっき層中のアルミニウムの割合が5.0質量%以上であることが好ましい。この場合、めっき層中のアルミニウムの割合が適度に高められていることにより、めっき層の最外層内でのアルミニウムの原子濃度の平均値が過度に低くなりすぎない。このため、前記の比の平均値が適度に高められている。これにより、めっき層の耐食性が維持されながら、かつ平常環境下におけるめっき層の耐黒変性がより高まりうる。この割合は45.0質量%以上であることによりが好ましく、50.0質量%以上であることが更に好ましい。

[0047] めっき層中のアルミニウムの割合が65.0質量%以下であることが好ましい。この場合、めっき層中のアルミニウムの割合が適度に低められていることにより、めっき層の最外層内でのアルミニウムの原子濃度の平均値が過度に高くなりすぎない。このため、前記の比の平均値が適度に低められている。これにより、めっき層の硬質化が抑制されながら、かつめっき層の密着性及び耐食性がより確保されうる。この割合は60.0質量%以下であることがより好ましく、25.0質量%以下が更に好ましい。

[0048] めっき層中のマグネシウムの割合が0.5質量%以上であることが好ましい。この場合、めっき層中のマグネシウムの割合が適度に高められていることにより、めっき層の最外層内でのマグネシウムの原子濃度の平均値が過度

に低くなりすぎない。このため、前記の比の平均値が適度に低められている。これにより、めっき層の耐黒変性が確保されながら、かつめっき層の耐食性及び密着性がより高まりうる。この割合は1.0質量%以上であることがより好ましく、1.5質量%以上であることが更に好ましい。

[0049] めっき層中のマグネシウムの割合が10.0質量%以下であることが好ましい。この場合、めっき層中のマグネシウムの割合が適度に低められていることにより、めっき層の最外層内でのマグネシウムの原子濃度の平均値が過度に高くなりすぎない。このため、前記の比の平均値が適度に高められている。これにより、めっき層の外観が良好になりながら、かつ平常環境下におけるめっき層の耐黒変性がより高まりうる。この割合は5.0質量%であることが好ましく、3.0質量%以下であることが更に好ましい。

[0050] また、めっき層は、ケイ素を含有していてもよい。めっき層中のケイ素の割合が1.0質量%以上であることが好ましい。この場合、めっき層を溶融めっき処理により作製する際にめっき浴中のアルミニウムと鋼板の成分との合金化が特に抑制される。めっき層中のケイ素の割合が3.0質量%以下であることが好ましい。この場合、めっき層を溶融めっき処理により作製する際にケイ素に起因するドロスの発生を特に抑制できる。

[0051] めっき層がケイ素を含有しない場合、めっき層に対する、めっき層中のアルミニウム、マグネシウム及び亜鉛の合計の割合は95.0質量%以上であることが好ましい。めっき層がケイ素を含有する場合は、めっき層中のアルミニウム、マグネシウム、ケイ素及び亜鉛の合計の割合は95.0質量%以上であることが好ましい。

[0052] めっき層は、更にNi、Ce、Cr、Fe、Ca、Sr、及び希土類等から選ばれる1種以上の元素を含有してもよい。特に、めっき層が、Ni及びCrのうち、1種以上を含有することが好ましい。めっき層がNiを含有する場合、めっき層中のNiの割合は、0質量%を超えて1質量%以下の範囲内であることが好ましい。この割合が0.01質量%以上0.5質量%以下であれば、更に好ましい。めっき層がCrを含有する場合、めっき層中のC

rの割合は、0質量%を超えて1質量%以下の範囲内であることが好ましい。この割合が0.01質量%以上0.5質量%以下であれば、更に好ましい。これらの場合、被覆めっき鋼板は優れた耐食性を有する。

[0053] めっき層が、Ca、Sr、Y、La及びCeのうち、1種類以上を含有することも、好ましい。めっき層がCaを含有する場合、めっき層中のCaの割合は、0質量%を超えて0.5質量%以下の範囲内であることが好ましい。この割合が0.001質量%以上0.1質量%以下であれば、更に好ましい。めっき層がSrを含有する場合、めっき層中のSrの割合は、0質量%を超えて0.5質量%以下の範囲内であることが好ましい。この割合が0.001質量%以上0.1質量%以下であれば、更に好ましい。めっき層がYを含有する場合、めっき層中のYの割合は、0質量%を超えて0.5質量%以下の範囲内であることが好ましい。この割合が0.001質量%以上0.1質量%以下であれば、更に好ましい。めっき層がLaを含有する場合、めっき層中のLaの割合は、0質量%を超えて0.5質量%以下の範囲内であることが好ましい。この割合が0.001質量%以上0.1質量%以下であれば、更に好ましい。めっき層がCeを含有する場合、めっき層中のCeの割合は、0質量%を超えて0.5質量%以下の範囲内であることが好ましい。この割合が0.001質量%以上0.1質量%以下であれば、更に好ましい。

[0054] また、めっき層中のCaの割合は50質量ppm以上400質量ppm以下であることが特に好ましい。めっき層中に含まれるCaの割合が特定の数値範囲に調整されることにより、めっき層の最外層におけるマグネシウムの濃化が抑制され得る。その結果、めっき層における5nm深さの最外層内のマグネシウムの原子濃度及び亜鉛の原子濃度の合計に対するアルミニウムの原子濃度の比の平均値が0.40以上1.50以下との特定の数値範囲内に特に調整され得る。めっき層中のCaの割合は70質量ppm以上であることが好ましく、90質量ppm以上であることが更に好ましい。また、めっき層中のCaの割合は300質量ppm以下であることが好ましく、25

0質量ppm以下であることが更に好ましい。

[0055] もちろん、めっき層は、上記以外の不可避免的に混入する元素を含有してもよい。

[0056] ここで、上述の通り、めっき層中のアルミニウムの割合は5.0質量%以上65.0質量%以下であり、めっき層中のマグネシウムの割合は0.5質量%以上10.0質量%以下であることが好ましい。

[0057] 特に、めっき層中のアルミニウムの割合は45.0質量%以上65.0質量%以下であり、めっき層中のマグネシウムの割合は0.5質量%以上5.0質量%以下であり、めっき層中のCaの割合は50質量ppm以上400質量ppm以下であることが好ましい。めっき層全体の組成が、これら範囲であると、最外層に比較的アルミニウムが多く存在し、良好な耐黒変性が得られやすい点で利点がある。

このめっき層全体の組成において、めっき層中のアルミニウムの割合の特に好ましい下限値は、46.0質量%、48.0質量%、又は50.0質量%である。

めっき層中のアルミニウムの割合の特に好ましい上限値は、63.0質量%、60.0質量%、又は58質量%である。

めっき層中のマグネシウムの割合の特に好ましい下限値は、0.8質量%、1.0質量%、又は1.5質量%である。

めっき層中のマグネシウムの割合の特に好ましい上限値は、4.0質量%、3.5質量%、又は3.0質量%である。

[0058] 特に、めっき層中のアルミニウムの割合が5.0質量%以上25.0質量%以下であり、めっき層中のマグネシウムの割合が1.5質量%以上10.0質量%以下であることも好ましい。めっき層全体の組成が、これら範囲であると、最外層に比較的マグネシウムと亜鉛が多く存在することになり、保護層との密着性が高まり良好な耐食性が得られやすい利点がある。

このめっき層全体の組成において、めっき層中のアルミニウムの割合の特に好ましい下限値は、6.0質量%、9.0質量%、又は10.0質量%で

ある。

めっき層中のアルミニウムの割合の特に好ましい上限値は、24.0質量%、22.0質量%、又は20.0質量%である。

めっき層中のマグネシウムの割合の特に好ましい下限値は、1.8質量%、2.0質量%、又は2.2質量%である。

めっき層中のマグネシウムの割合の特に好ましい上限値は、9.0質量%、8.0質量%、又は7.0質量%である。

[0059] なお、上記のめっき層に含まれる金属の組成に関しても、めっき層における5nm深さの最外層内の金属の原子濃度の比の平均値と同様、めっき処理の方法を工夫する、つまり後述の「めっき層の作製方法」を採用することによって、所望の数値とすることができる。

[0060] また、上記のめっき層に含まれる金属の割合は、上記めっき層中の各原子の割合は、X線光電子分光法(XPS)により、測定できる。具体的には、めっき層中のアルミニウム、亜鉛及びマグネシウムの割合は、測定によって得られたAl2p、Zn2p3、Mg1sのピーク強度から定量化することにより測定できる。より具体的な測定方法は、後述する実施例で説明する。

[0061] 《めっき層に存在するコバルトの化学状態》

めっき層における5nm深さの最外層内での、アルミニウムの原子濃度の平均値は25原子%以上60原子%以下であり、マグネシウムの原子濃度の平均値は10原子%以上60原子%以下であり、亜鉛の原子濃度の平均値は5原子%以上40原子%以下である場合、又はめっき層中のアルミニウムの割合が5.0質量%以上25.0質量%以下であり、めっき層中のマグネシウムの割合が1.5質量%以上10.0質量%以下である場合、めっき層と保護層との界面に存在するコバルトの化学状態の5モル%以上は、金属コバルトであることが好ましい。

このめっき層と保護層との界面に存在する金属コバルトの割合は、更に好ましくは、コバルトは、7モル%以上、10モル%以上、15モル%以上、又は20モル%以上であることが好ましい。

ここで、めっき層と保護層との界面に存在するコバルトの存在量は、 $0.1 \sim 20.0 \text{ mg/m}^2$ が好ましい。

[0062] 上記組成のめっき層は、めっき層中のアルミニウムの割合が低いため、めっき層内の最外層の亜鉛の原子濃度が比較的高まりやすいので、黒変の程度のばらつきが発生する場合がある。そこで、めっき層と保護層との界面に微量のコバルトが金属状態で存在すると、金属コバルトの耐黒変性向上効果と保護層との相乗効果により安定した耐黒変性を得ることができる。そのため、めっき層に、硫酸コバルトの水溶液（例えば、硫酸コバルト・7水和物を水に溶解させ、硫酸にてpHを2.0～3.0程度に調整した水溶液）による浸漬処理を施すことがよい。この処理を施すと、めっき層表面に、金属コバルトが析出する。金属コバルトは保護層を塗布することでイオン化合物や酸化物になるものの、金属コバルトが一部残存することで、耐黒変性を向上させる。

よって、めっき層の組成が上記組成である場合、めっき層と保護層との界面に存在する金属コバルトの割合は、5モル%以上（好ましくは7モル%以上、10モル%以上、15モル%以上、又は20モル%以上）であるがよい。

ただし、金属コバルトの割合が高い場合、めっき層表面での電位差により耐食性が劣化する傾向がある。そのため、65モル%以下が好ましく、特に45モル%以下が好ましい。

[0063] めっき層と保護層との界面に存在する金属コバルトの割合（モル%）の測定方法は、後述する実施例で説明する。

同様に、コバルトの存在量の測定方法も、後述する実施例で説明する。

[0064] <めっき層の作製方法>

めっき層を作製する方法について説明する。

[0065] めっき層を作製する方法としては適宜の方法を採用することができるが、上記の通り、溶融めっき処理による方法が好ましい。溶融めっき処理による方法では、例えば金属を溶融させて調製しためっき浴中に、鋼板を浸漬する

ことによってめっき層が作製される。このように作製されためっき層は、めっき層における特定深さ、具体的には5 nm深さの最外層内での金属の原子濃度組成が特定の数値範囲に調整される傾向がある。そして、そのめっき層は平常環境下において高い耐黒変性を有し、このため、被覆めっき鋼板は、幅広い環境下において、その耐黒変性が確保されうる。

[0066] 《めっき浴の組成》

使用するめっき浴は、構成元素として、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムを含有し、かつ上記のめっき層における5 nm深さの最外層内でのアルミニウム、亜鉛及びマグネシウムの原子濃度を調整することができるものが準備される。すなわち、めっき浴は、構成元素として、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムを含有し、かつそのめっき浴中における構成元素の組成を調整することで、上記の組成を有するめっき層を作製することができる。これにより、めっき層には、平常環境下における、高い耐黒変性が付与される。

[0067] 使用するめっき浴は、構成元素として、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムを含有し、めっき層における5 nm深さの最外層内での、マグネシウムの原子濃度及び亜鉛の原子濃度の合計に対するアルミニウムの原子濃度の比の平均値を特定の数値範囲に調整することができるものが準備される。すなわち、めっき浴は、構成元素として、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムを含み、かつそのめっき浴中における構成元素の組成を調整することで、上記のめっき層における5 nm深さの最外層内での、マグネシウムの原子濃度及び亜鉛の原子濃度の合計に対するアルミニウムの原子濃度の比の平均値が特定の数値範囲内にあるめっき層を形成することができる。これにより、めっき層には、平常環境下における、高い耐黒変性が付与される。

[0068] また、めっき浴は、ケイ素を含有していてもよい。めっき浴は、更にNi、Ce、Cr、Fe、Ca、Sr、及び希土類等から選ばれる1種以上の元素を含有してもよい。特に、めっき浴が、NiとCrのうち、1種以上を含有することが好ましい。めっき浴が、Ca、Sr、Y、La及びCeのうち

、1種類以上を含有することも、好ましい。

[0069] 特に、めっき浴中に存在するCaの割合を特定の範囲内に調整することにより5nm深さの最外層内での金属の原子濃度を調整することができる。具体的には、めっき浴中のCaの割合はめっき浴に対して50質量ppm以上400質量ppm以下であることが好ましい。めっき浴に含まれるCaの割合が上記の特定の数値範囲に調整されることにより、めっき層の最外層におけるマグネシウムの濃化が抑制され得る。その結果、めっき層における5nm深さの最外層内でのマグネシウムの原子濃度及び亜鉛の原子濃度の合計に対するアルミニウムの原子濃度の比の平均値が0.40以上1.50以下との特定の数値範囲内に調整され得る。めっき浴中のCaの割合はめっき浴に対して70質量ppm以上であることが好ましく、90質量ppm以上であることが更に好ましい。また、めっき浴中のCaの割合はめっき浴に対して300質量ppm以下であることが好ましく、250質量ppm以下であることが更に好ましい。

[0070] 《めっき処理の実施条件》

めっき層における特定深さ、具体的には5nm深さの最外層内での金属の原子濃度は、めっき処理の実施条件を適宜調整することによっても達成される。具体的には、図1に示すようなめっき処理装置を用い、適宜調整されためっき処理条件によってめっき処理が施されることにより、その最外層内の金属の原子濃度が所望の数値範囲に調整されためっき層が作製される。

[0071] 図1に示されるめっき処理装置は、鋼板1を連続的に搬送する搬送装置を備える。この搬送装置は、繰出機3、巻取機12、及び複数の搬送ロール15で構成されている。この搬送装置では、長尺な鋼板1のコイル13（第1のコイル13）を繰出機3が保持する。この第1のコイル13が繰出機3で巻き解かれ、鋼板1が搬送ロール15で支えられながら巻取機12まで搬送される。更に、この鋼板1を巻取機12が巻回し、この巻取機12が鋼板1のコイル14（第2のコイル14）を保持する。

[0072] このめっき処理装置では、前記の搬送装置による鋼板1の搬送経路の上流

側から順に、加熱炉4、焼鈍・冷却部5、スナウト6、ポット7、噴射ノズル9、冷却装置10、調質圧延・形状矯正装置11が順次設けられている。加熱炉4は鋼板1を加熱する。この加熱炉4は無酸化炉等で構成される。焼鈍・冷却部5は鋼板1を加熱焼鈍し、それに続いて冷却する。この焼鈍・冷却部5は加熱炉4に連結されており、上流側に焼鈍炉が、下流側に冷却帯（冷却機）がそれぞれ設けられている。この焼鈍・冷却部5内は還元性雰囲気中に保持されている。スナウト6はその内部で鋼板1が搬送される筒状の部材であり、その一端が前記の焼鈍・冷却部5に連結され、他端がポット7内のめっき浴2内に配置される。スナウト6内は焼鈍・冷却部5内と同様に還元性雰囲気に保持される。ポット7はめっき浴2を貯留する容器であり、その内部にはシンクロール8が配置されている。噴射ノズル9は鋼板1に向けてガスを噴射する。噴射ノズル9はポット7の上方に配置される。この噴射ノズル9は、ポット7から引き上げられた鋼板1の両面に向けてガスを噴射できる位置に配置される。冷却装置10は鋼板1に付着しているめっき金属を冷却する。この冷却装置10としては、空冷機、ミスト冷却機等が設けられ、この冷却装置10で鋼板1が冷却される。調質圧延・形状矯正装置11は、めっき層が形成された鋼板1が冷却される。この調質圧延・形状矯正装置11は、鋼板1に対して調質圧延を行うためのスキンプスミル等や、調質圧延後の鋼板1に対して形状矯正を行うためのテンションレベラー等を備える。

[0073] 図1のようなめっき処理装置を用いためっき処理では、まず繰出機3から鋼板1が巻き解かれて連続的に繰り出される。この鋼板1が加熱炉4で加熱された後、還元性雰囲気中の焼鈍・冷却部5に搬送され、焼鈍炉で焼鈍されると同時に鋼板1はスナウト6を通過し、更にポット7に侵入してこのポット7内のめっき浴2中に浸漬される。

[0074] このとき、めっき浴2のアルミニウム濃度が50質量%を超える場合、めっき浴2の温度は550℃以上700℃以下の範囲内であることが好ましい。めっき浴2のアルミニウム濃度が50質量%以下の場合、420℃以上6

0 0℃以下の範囲であることが好ましい。

これらの場合、めっき層における5 nm深さの最外層内でのマグネシウムの原子濃度及び亜鉛の原子濃度の合計に対するアルミニウムの原子濃度の比の平均値が0. 4 0以上1. 5 0以下との特定の数値範囲内に調整される傾向がある。

[0075] めっき浴2のアルミニウム濃度が5 0質量%を超えであり、かつ、めっき浴2の温度が6 7 0℃以下である場合、鋼板1とめっき浴の成分とが合金化して形成された合金層に含まれるA lの割合が適度に低められるため、めっき層の最外層に存在するA lの割合が適度に高められる傾向がある。これによって、前記の比の平均値が適度に高められ、その結果、特定の数値範囲に調整されやすくなる傾向がある。めっき浴2のアルミニウム濃度が5 0質量%を超えであり、かつ、めっき浴2の温度が5 5 0℃以上である場合、鋼板1とめっき浴の成分とが合金化して形成された界面の合金層に含有されるA lの割合が適度に高められるため、めっき層の最外層に存在するA lの割合が適度に低められる傾向がある。これによって、前記の比の平均値が適度に低められ、その結果、特定の数値範囲に調整されやすくなる傾向がある。めっき浴2の温度は、5 7 0℃以上であることがより好ましく、5 8 5℃以上であることが更に好ましい。めっき浴2の温度は6 5 0℃以下であることがより好ましく、6 3 0℃以下であることが更に好ましい。

[0076] めっき浴2のアルミニウム濃度が5 0質量%以下であり、かつ、めっき浴2の温度が6 0 0℃以下である場合、鋼板1とめっき浴の成分とが合金化して形成された合金層に含まれるA lの割合が適度に低められるため、めっき層の最外層に存在するA lの割合が適度に高められる傾向がある。これによって、前記の比の平均値が適度に高められ、その結果、特定の数値範囲に調整されやすくなる傾向がある。めっき浴2のアルミニウム濃度が5 0質量%以下であり、かつ、めっき浴2の温度は4 2 0℃以上である場合、鋼板1とめっき浴の成分とが合金化して形成された界面の合金層に含有されるA lの割合が適度に高められるため、めっき層の最外層に存在するA lの割合が適

度に低められる傾向がある。これによって、前記の比の平均値が適度に低められ、その結果、特定の数値範囲に調整されやすくなる傾向がある。めっき浴2の温度は、450℃以上であることがより好ましく、470℃以上であることが更に好ましい。めっき浴2の温度は550℃以下であることがより好ましく、530℃以下であることが更に好ましい。

[0077] そして、鋼板1はポット7内でシンクロール8に支えられることでその搬送方向が上方へ転換され、めっき浴2から引き出される。これにより鋼板1にめっき金属が付着する。

[0078] 次に、この鋼板1の両面に噴射ノズル9からガスが噴射されることで、鋼板1に付着しためっき金属の付着量が調整される。このようなガスの噴射による付着量の調整方法をガスワイピング法という。このめっき金属の付着量は、鋼板1の両面を併せて40g/m²以上200g/m²以下の範囲に調整されることが好ましい。ガスワイピング法において鋼板1へ噴射されるガス（ワイピングガス）の種類として、例えば、大気、窒素、アルゴン、ヘリウム又は水蒸気等が挙げられる。これらのワイピングガスは予備加熱されてから鋼板1へ噴射されてもよい。

[0079] なお、めっき付着量の調整方法は、前述のガスワイピング法に限らず、種々の付着量制御方法を適用することができる。ガスワイピング法以外の付着量制御方法としては、例えばめっき浴2の浴面直上に配置された一対のロール間に鋼板1を通過させるロール絞り法、めっき浴2から引き出された鋼板1に近接して遮蔽版を配置してこの遮蔽版でめっき金属を払拭する方法、鋼板1に付着しているめっき金属に対して電磁力を用いて下方へ移動する力を加える電磁力ワイピング法、又は外的な力を加えず自然重力落下を利用してめっき付着量を調整する方法等が挙げられる。また、これらの調整方法が、2種類以上組み合わせられて、鋼板1のめっき付着量が調整されてもよい。

[0080] 次に、この鋼板1は噴射ノズル9の配置位置よりも更に上方に搬送された後、二つの搬送ロール15に支えられることで下方へ折り返すように搬送される。すなわち、鋼板1は逆U字状の経路を搬送される。この逆U字状の経

路について鋼板 1 が冷却装置 10 で空冷やミスト冷却等により冷却される。
これにより、鋼板 1 の表面上に付着しためっき金属が凝固し、めっき層が形成される。

[0081] なお、めっき層を形成するために、めっき金属を凝固させる際の冷却条件を調整することにより、めっき層における 5 nm 深さの最外層内でのアルミニウム、亜鉛及びマグネシウムの原子濃度が特定の数値範囲に特に調整される。

[0082] めっき金属の凝固を完全に終了させるために、鋼板 1 の表面上が冷却装置 10 により冷却される。このとき、めっき金属（或いはめっき層）の表面温度は、300℃以下になるまで冷却されることが好ましい。なお、めっき金属の表面温度は、例えば、放射温度計等で測定される。

[0083] 冷却装置 10 が、鋼板 1 の冷却速度を制御するために、鋼板 1 の温度をその搬送方向及び板幅方向に沿って調節するための温度制御機能を備えることが好ましい。そして、この冷却装置 10 は、鋼板 1 の搬送方向に沿って、複数に分割されていてもよい。すなわち、噴射ノズル 9 の配置位置よりも更に上方に搬送される経路において鋼板 1 を冷却する一次冷却装置 101 と、一次冷却装置 101 よりも下流側で鋼板 1 を冷却する二次冷却装置 102 とが設けられていてもよい。このように一次冷却装置 101 と、二次冷却装置 102 とが設けられている場合、一次冷却装置 101 で鋼板 1 をめっき金属の表面が 300℃或いはそれ以下の温度になるまで冷却することが好ましい。更に、二次冷却装置 102 で鋼板 1 を調質圧延・形状矯正装置 11 へ導入させる際の温度が 100℃以下となるように冷却することが好ましい。

[0084] また、鋼板 1 が冷却される過程において、鋼板 1 に付着しためっき金属の表面温度が 500℃から 400℃までに低下する間のめっき金属の表面の冷却速度が 10℃/sec 以上 70℃/sec 以下であることが好ましい。この場合、めっき層における 5 nm 深さの最外層内でのマグネシウムの原子濃度及び亜鉛の原子濃度の合計に対するアルミニウムの原子濃度の比の平均値が 0.40 以上 1.50 以下との特定の数値範囲内に調整される傾向がある

。これに関し詳しく説明すると、めっき金属に含まれる亜鉛の凝固域は40℃から500℃までの範囲にあり、このため、上記の冷却速度を10℃/sec以上とすることによって、めっき金属の表面における亜鉛の濃化を抑制することができる。これによって、前記の比の平均値が適度に高められ、前記の比の平均値が特定の数値範囲に調整されやすくなる。この冷却速度は、15℃/sec以上であることがより好ましく、20℃/sec以上であることが更に好ましい。また、冷却速度は、70℃/sec以下であることが好ましく、60℃/sec以下であることがより好ましく、50℃/sec以下であることが更に好ましい。この場合、被覆めっき鋼板の美しい外観が確保され得る。

[0085] 鋼板1がめっき浴2から引き出される際には、非酸化性雰囲気又は低酸化性雰囲気中へ引き出されてもよく、更に、この非酸化性雰囲気又は低酸化性雰囲気中で鋼板1に対してガスワイピング法によるめっき金属の付着量の調整が施されてもよい。

[0086] 冷却後の鋼板1には調質圧延・形状矯正装置11で調質圧延が施された後、形状矯正が施される。調質圧延による圧下率は0.3%以上3.0%以下であることが好ましい。そして、形状矯正による鋼板1の伸び率は3.0%以下であることが好ましい。

[0087] 続いて、鋼板1は巻取機12で巻き取られ、この巻取機12で鋼板1のコイル14が保持される。

[0088] なお、これらの装置については、本開示の課題を解決するために、必要に応じて種々の機能が追加、除去及び置換されることで適宜設計されてもよい。つまり、めっき処理装置及び加熱装置等の構成は、鋼板1の形状等に応じて種々設計が可能である。

[0089] <保護層>

保護層について説明する。

[0090] 保護層は、上述の通り、樹脂(A1)、ケイ素化合物(B1)、リン化合物(C1)、及びコバルト化合物(D1)を含有する。

- [0091] 保護層は、例えば樹脂成分（A 2）、シランカップリング剤（B 2）、リン化合物（C 2）及びコバルト化合物（D 2）を含有する水系表面処理剤から作製されうる。この場合、樹脂成分（A 2）は、例えば保護層中の樹脂（A 1）そのものであり、又は硬化することで樹脂（A 1）となる成分である。また、保護層は、水系表面処理剤中のシランカップリング剤（B 2）、リン化合物（C 2）、及びコバルト化合物（D 2）にそれぞれ由来するケイ素化合物（B 1）、リン化合物（C 1）及びコバルト化合物（D 1）を含有しうる。水系表面処理剤中のリン化合物（C 2）と保護層中のリン化合物（C 1）とは、互いに同一構造の化合物であってもよく、互いに異なる構造の化合物であってもよい。コバルト化合物（D 2）とコバルト化合物（D 1）との関係も、同様である。
- [0092] なお、保護層は、樹脂（A 1）、ケイ素化合物（B 1）、リン化合物（C 1）及びコバルト化合物（D 1）に加えて、更にチタン化合物（E 1）及びバナジウム化合物（F 1）のうち少なくとも一方を含有していてもよい。この場合、保護層は、例えば樹脂成分（A 2）、シランカップリング剤（B 2）、リン化合物（C 2）及びコバルト化合物（D 2）に加えて、更に、チタン化合物（E 2）及びバナジウム化合物（F 2）を含有する水系表面処理剤から作製されうる。また、水系表面処理剤中のチタン化合物（E 2）と保護層中のチタン化合物（E 1）とは、互いに同一構造の化合物であってもよく、互いに異なる構造の化合物であってもよい。バナジウム化合物（F 2）とバナジウム化合物（F 1）との関係も、同様である。
- [0093] 樹脂成分（A 2）は、ポリマー、オリゴマー及びモノマーのいずれを含有してもよい。
- [0094] 樹脂成分（A 2）は、水系であることが好ましく、すなわち水分散性を有すること、エマルションであること、又は水溶性を有することが、好ましい。樹脂成分（A 2）は、特に水分散性を有することが好ましい。この場合、保護層が結露などによる白化を生じにくく、かつ耐水性を有しうる。樹脂成分（A 2）が水分散性を有する場合、樹脂成分（A 2）及び樹脂（A 1）の

各々は表面がアミン変性されたカチオン性樹脂又はカルボキシ変性されたアニオン性樹脂を含有することが好ましい。この場合、水系表面処理剤中で樹脂成分（A 2）とシランカップリング剤（B 2）とが安定して共存しうる。

[0095] 樹脂成分（A 2）の粒子の粒径は、例えば9 nm以上200 nm以下である。粒径が大きいほど、アミン変性又はカルボキシ変性による親水化の悪影響を低減できるが、大きすぎると水系表面処理剤を乾燥させて保護層を作製する過程での皮膜形成が阻害される傾向が生じる。

[0096] 樹脂成分（A 2）は、例えばポリウレタン樹脂、フェノール樹脂及び（メタ）アクリル樹脂よりなる群から選択される少なくとも1種を含有する。この場合、保護層中の樹脂（A 1）がポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、及び（メタ）アクリル樹脂よりなる群から選択される少なくとも1種を含有する。これら樹脂は、適度なめっき層との密着性を有しているため、耐食性を向上しやすくなるため、好ましい。

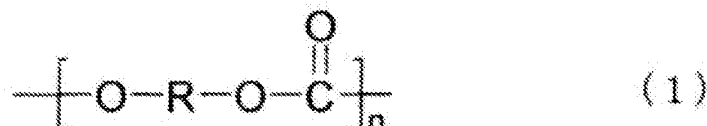
[0097] ここで、水系表面処理剤中の樹脂成分（A 2）及び保護層中の樹脂（A 1）の各々は、カチオン性樹脂であっても、アニオン性樹脂であってもよいが、他の処理液成分との共存した場合の処理液安定性の観点から、カチオン性樹脂が好ましい。

[0098] 以下、好ましいカチオン性樹脂の詳細について説明する。

[0099] 水系表面処理剤中の樹脂成分（A 2）及び保護層中の樹脂（A 1）の各々が、カチオン性ポリウレタン樹脂を含有すると、保護層の加工性と密着性との良好となる。

[0100] カチオン性ポリウレタン樹脂は、例えば下記一般式（1）で示される構造単位を含むポリカーボネート系の水分散性カチオン性ポリウレタン樹脂を含有する。

[0101] [化1]

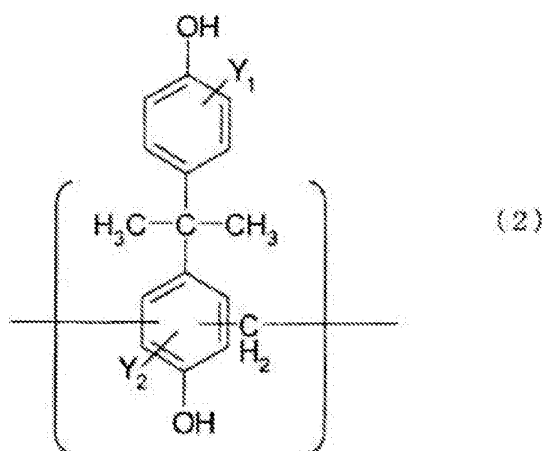


[0102] 式(1)中、Rは炭素数4～9の脂肪族アルキレン基であり、nは分子中の構造単位の数を示す整数である。nは、ポリカーボネート系の水分散性カチオン性ポリウレタン樹脂の原料であるカーボネート系ポリオールの数平均分子量が500～5000の範囲となるのに相当する整数であることが好ましい。

[0103] 水系表面処理剤中の樹脂成分(A2)及び保護層中の樹脂(A1)が、カチオン性フェノール樹脂を含有すると、水系表面処理剤の安定性が向上し、また保護層の上塗り耐水二次密着性が向上する。

[0104] カチオン性フェノール樹脂は、例えば式(2)で示される繰り返し単位を有する。この場合、カチオン性フェノール樹脂における繰り返し単位の平均重合度が2～50であることが好ましい。平均重合度がこの範囲内であると、保護層の耐水性が向上する。なお、式(2)の繰り返し単位の平均重合度は、 $^1\text{H-NMR}$ により積分比から求めることができる。

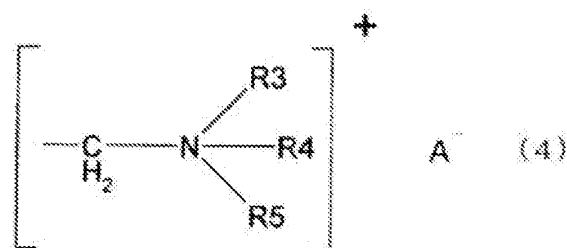
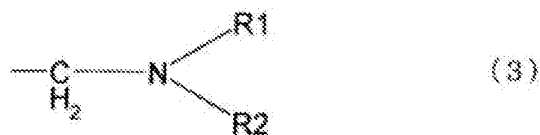
[0105] [化2]



[0106] 式(2)中、 Y_1 、及び Y_2 は、それぞれ独立して水素又は置換基である。置換基は、式(3)又は式(4)で示される。式(2)の繰り返し単位中のベンゼン環1つ当たりの置換基の数は、平均0.2～1.0である。なお、置換基の数は、 $^1\text{H-NMR}$ により積分比から求めることができる。

[0107]

[化3]



[0108] 式(3)及び式(4)の各々における、R1、R2、R3、R4及びR5の各々は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数1～10のヒドロキシアルキル基である。A⁻は水酸化物イオン又はオキソ酸(例えば、硝酸、硫酸、リン酸、炭酸又はカルボン酸等)のイオンである。

[0109] カチオン性(メタ)アクリル樹脂は、例えばカチオン性を有する官能基を有するモノマーを構成単位として含む重合体を含有する。更に言い換えれば、カチオン性(メタ)アクリル樹脂は、カチオン性重合性モノマー(以下、重合性モノマー(M1))及びその他の重合性モノマー(以下、重合性モノマー(M2)ともいう)よりなる群から選択される少なくとも1種を構成単位として含む重合体を含有する。

[0110] 重合性モノマー(M1)は、アミノ基、アルキルアミノ基及び第4級アンモニウム基のうち少なくとも1つを有する。

[0111] 重合性モノマー(M1)は、例えば、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のN,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート；N-メチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-メチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のN-アルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート；及びメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム基を有するカチオン性重合性モノマー等よりなる群から選択され

る少なくとも1種を含有する。

[0112] 上記の通り、アミノ基及びを有するカチオン性重合性モノマーはアルキルアミノ基を有する。例えば、アルキルアミノ基が1級アルキルアミノ基である場合、アルキル基の炭素数は、1以上4以下であることが好ましく、特に1以上2以下であることが好ましい。また、アルキルアミノ基に更にアルキル基が結合する場合、その更に結合するアルキル基の炭素数は1以上6以下であることが好ましく、特に1以上4以下であることが好ましい。

[0113] 重合性モノマー(M2)は、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、i-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート；及びスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル系単量体等よりなる群から選択される少なくとも1種を含有する。また、重合性モノマー(M2)が、アルキル(メタ)アクリレートを含む場合、アルキル(メタ)アクリレートが有するアルキル基の炭素原子の数は1以上18以下であることが好ましい。

[0114] なお、上記のモノマーは重合体を得るに当たり、1種単独で用いられてもよく、2種以上が用いられて重合されても構わない。

[0115] 以下、好ましいアニオン性樹脂の詳細について説明する。

[0116] アニオン性ポリウレタン樹脂としては、有機ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物を反応させて得られる水溶性または水分散性のウレタン樹脂が挙げられる。

なかでも、アニオン性ポリウレタン樹脂としては、自己乳化型ウレタン樹脂が好ましい。

有機ポリイソシアネート化合物としてはフェニルレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；シクロヘキサレンジイソシ

アネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレジイソシエネート等の脂環族ジイソシアネート；が挙げられる。

他方、ポリオール化合物としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリアクリレートポリオール、ポリエステルアミドポリオール、ポリブタジエン系等のポリオレフィンポリオールが挙げられる。

自己乳化型のウレタン樹脂は、カルボン酸含有化合物等の親水成分を分子中に導入することによって作製される。ポリマー骨格に水酸基を導入することでアニオン性ポリウレタン樹脂を得ることができる。

[0117] 水系表面処理剤中の樹脂成分（A 2）及び保護層中の樹脂（A 1）が、アニオン性フェノール樹脂を含有すると、水系表面処理剤の安定性が向上し、また保護層の上塗り耐水二次密着性が向上する。

[0118] アニオン性フェノール樹脂としては、酸性触媒の存在下でフェノール類とアルデヒド類を反応させて得られるノボラック型フェノール樹脂、塩基性触媒の存在下でのフェノール類とアルデヒド類を反応させて得られるレゾール型フェノール樹脂がある。これらは単独にまたは混合して使用してもよい。フェノール樹脂にその他ポリマーとしてアニオン基を有する水溶性ポリマーを使用することで、アニオン性フェノール樹脂を得ることができる。

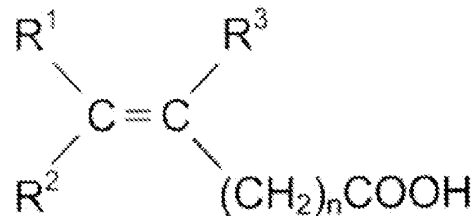
[0119] アニオン性（メタ）アクリル樹脂としては、例えば、アニオン性を有する官能基を有するモノマーを構成単位として含む重合体がある。更に言い換えれば、アニオン性（メタ）アクリル樹脂は、アニオン性重合性モノマー（以下、重合性モノマー（M 3））及びその他の重合性モノマー（以下、重合性モノマー（M 4）ともいう）よりなる群から選択される少なくとも 1 種を構成単位として含む重合体を含有する。

重合性モノマー（M 3）は、カルボキシル基、及びスルホン基のうち少なくとも 1 つを有する。

カルボキシル基含有モノマーの一例としては、以下の式に示される不飽和

カルボン酸、当該不飽和カルボン酸のエステル、当該不飽和カルボン酸の酸無水物などの不飽和カルボン酸類が挙げられる。

[0120] [化4]



[0121] 式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 の各々は、水素原子、アルキル基、カルボキシル基又はエステル基である。 n は0～20の整数の範囲内である

不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル、5-ヘキセン酸、5-ヘプテン酸、オレイン酸などが挙げられる。

[0122] スルホン基含有モノマーとしては、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリロイルオキシブタンスルホン酸、アリルオキシベンゼンスルホン酸、メタリルオキシベンゼンスルホン酸などが挙げられる。

なお、上記のモノマーは重合体を得るに当たり、1種単独で用いられてもよく、2種以上が用いられて重合されても構わない。

[0123] 水系表面処理剤中の樹脂成分(A2)及び保護層中の樹脂(A1)の各々は、カチオン性樹脂又はアニオン性樹脂と共に、ノニオン性樹脂を併用してもよい。ノニオン性樹脂を併用すると、他の処理液成分と共存した場合に処理液安定性が良好となる。

ただし、ノニオン性樹脂の含有量は、水系表面処理剤中の樹脂成分(A2)又は保護層中の樹脂(A1)に対して50質量%以下であることがよい。

ノニオン性樹脂としては、ノニオン性ウレタン樹脂、ノニオン性フェール樹脂、ノニオン性アクリル樹脂、ノニオン性エポキシ樹脂などが挙げられる。

[0124] 水系表面処理剤は、樹脂成分（A 2）がカチオン性樹脂を含む場合、カチオン性樹脂成分の対アニオンを含有することが好ましい。対アニオンは、水系表面処理剤を乾燥させることで保護層を作製する過程で揮発することが好ましい。その場合、保護層を作製する過程で樹脂成分（A 2）に含有されるアミン変性されたカチオン性樹脂におけるアミンが電荷を失い、樹脂成分（A 2）の粒子が疎水化して凝集しやすくなる。

[0125] 具体的には対アニオンは、ギ酸イオンと酢酸イオンとのうち少なくとも一方を含むことが好ましい。この場合、水系表面処理剤を乾燥させて保護層を作製する過程で、対アニオンが揮発すると、水系表面処理剤のpHが上昇することで、シランカップリング剤（B 2）の加水分解によるシラノール化が促進され、シランカップリング剤（B 2）のゲル化及び縮合が進行する。更に、カチオン性樹脂成分の側鎖とシランカップリング剤（B 2）との反応、及びシラノールとめっき層表面との反応が促進され、カチオン性樹脂成分・シロキサン・メタロキサン結合によるネットワークが形成されうる。そのため、保護層の密着性、耐食性及び耐溶剤性が向上しうる。

[0126] 水系表面処理剤は、樹脂成分（A 2）がアニオン性樹脂成分である場合、アニオン性樹脂成分の対カチオンを含有することが好ましい。対カチオンは、水系表面処理剤を乾燥させることで保護層を作製する過程で揮発することが好ましい。その場合、保護層を作製する過程でアニオン性樹脂成分に含有されるカルボキシ変性されたアニオン性樹脂におけるカルボキシ基が電荷を失い、アニオン性樹脂成分の粒子が疎水化して凝集しやすくなる。

[0127] 具体的には対カチオンは、アンモニウムイオンと炭酸イオンとの少なくとも一方を含むことが好ましい。この場合、水系表面処理剤を乾燥させて保護層を作製する過程で、対カチオンが揮発すると、水系表面処理剤のpHが低下することでシランカップリング剤の加水分解によるシラノール化が促進され、シランカップリング剤のゲル化及び縮合が進行する。更に、アニオン性樹脂成分の側鎖とシランカップリング剤との反応、およびシラノールとめっき層表面との反応が促進され、アニオン性樹脂成分・シロキサン・メタシロキ

サン結合によるネットワークが形成されうる。そのため、保護層の密着性、耐食性及び耐溶剤性が向上しうる。

- [0128] シランカップリング剤（B 2）は、水系表面処理剤を乾燥させて保護層を作製する過程で、加水分解と縮合を経てシロキサン結合による三次元架橋を有するシロキサン化合物を形成する。これにより、保護層が、シランカップリング剤（B 2）に由来するケイ素化合物（B 1）であるシロキサン化合物を含有しうる。シロキサン化合物は、保護層の耐食性、密着性及び耐溶剤性を向上しうる。
- [0129] シランカップリング剤（B 2）は、例えば2以上、好ましくは3以上のアルコキシ基を有するアルコキシシランと、その部分加水分解物とのうち、少なくとも一方を含有する。
- [0130] シランカップリング剤（B 2）のアルコキシ基は、水系表面処理剤中で加水分解によりシラノール（ -Si-OH ）となりうる。シラノールの分散安定性はpH 6.5以下で得られる。処理剤のpHが6.5を超えると、ゲル化により水系表面処理剤の保存安定性が低下しうる。
- [0131] シランカップリング剤（B 2）は、例えば、N-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-（3,4エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、及び3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等よりなる群から選択される少なくとも1種を含有する。シランカップリング剤（B 2）は、市販品を含有しうる。
- [0132] シランカップリング剤（B 2）は、樹脂成分（A 2）との反応性を有する官能基を有することが好ましい。この場合のシランカップリング剤（B 2）と樹脂成分（A 2）との反応の種類は、重合反応、縮合反応、又は付加反応等でよく、特に制限されない。シランカップリング剤（B 2）が3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラ

ン及び3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等よりなる群から選択される少なくとも1種を含有することが好ましく、3-アミノプロピルトリエトキシシランと3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとのうち少なくとも一方を含有することが特に好ましい。

[0133] 保護層中のリン化合物（C 1）が、めっき層に含有される金属成分と反応することにより、めっき層と保護層との界面に、リン化合物（C 1）とめっき層に含有される金属成分との反応物からなる層が形成される。これによって、被覆めっき鋼板の耐食性及び皮膜密着性が高まりうる。

[0134] 保護層中のリン化合物（C 1）及び水系表面処理剤中のリン化合物（C 2）の各々は、例えばリン酸成分を含有する。リン酸成分は、例えばリン酸等の無機リン酸、並びにリン酸アンモニウム、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム等の無機リン酸化合物等よりなる群から選択される少なくとも1種を含有する。リン酸成分は、無機リン酸化合物と無機リン酸とのうち少なくとも一方を含有することが好ましく、リン酸を含有することがより好ましい。

[0135] 保護層中のコバルト化合物（D 1）は、被覆めっき鋼板の変色を抑制でき、特に黒変を効果的に抑制できる。特に、保護層中のコバルト化合物（D 1）は、高温・高湿条件下における、被覆めっき鋼板の耐食性を高めることができる。

[0136] 水系表面処理剤中のコバルト化合物（D 2）及び保護層中のコバルト化合物（D 1）の各々は、例えばコバルトの硫酸塩、コバルトの塩酸塩、コバルトの炭酸塩、コバルトのリン酸塩、コバルトの酢酸塩、及びコバルトの硝酸塩等よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する。より具体的には、コバルト化合物（D 2）及びコバルト化合物（D 1）の各々は、例えば硝酸コバルト（I I）、硫酸コバルト（I I）、塩化コバルト（I I）、炭酸コバルト（I I）、リン酸コバルト（I I）、コバルトアセチルアセトナート、エチレンジアミン四酢酸コバルト、酢酸コバルト（I I）、シュウ酸コバルト（I I）、シュウ酸コバルト（I I I）、酸化コバルト（I I I）、及

び酸化コバルト（ⅠⅤ）等よりなる群から選択される少なくとも1種を含有する。

[0137] コバルト化合物（D2）及びコバルト化合物（D1）の各々は、特にコバルトの硫酸塩、コバルトの塩酸塩、及びコバルトの硝酸塩よりなる群から選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。コバルト化合物（D2）及びコバルト化合物（D1）の各々が硝酸コバルト（ⅠⅠ）を含有すれば、更に好ましい。

[0138] 保護層中のチタン化合物（E1）は、保護層の耐食性を高めうる。水系表面処理剤は、チタン化合物（E2）として、例えばチタンのキレート化合物、チタンフッ化水素酸及びチタンフッ化アンモニウム等よりなる群から選択される少なくとも1種を含有する。

[0139] チタン化合物（E2）は、チタンのキレート化合物を含有することが好ましい。この場合、チタン化合物（E2）から遊離するフッ素に起因する保護層の結露等による白化を抑制しうる。

[0140] 保護層中のバナジウム化合物（F1）は、保護層の耐食性を高めうる。バナジウム化合物（F1）は、例えばバナジウムの酸化物又はアセチルアセトン錯体である。

[0141] 水系表面処理剤は、バナジウム化合物（F2）として、例えば強電解質が含まれない五酸化バナジウム、メタバナジン酸及びその塩（例えば、メタバナジン酸アンモニウム）、三酸化バナジウム、二酸化バナジウム、バナジウムオキシアセチルアセトナト、バナジウムアセチルアセトナト等、並びに揮発性酸との塩である酢酸バナジウム等よりなる群から選択される少なくとも1種を含有する。特にバナジウム化合物（F2）がバナジウムアセチルアセトナト及びバナジウムオキシアセチルアセトナト等のバナジウムのアセチルアセトン錯体を含有すると、保護層の耐食性がより向上しうる。

[0142] 水系表面処理剤は、酢酸成分（G）を更に含有してもよい。酢酸成分（G）とは、酢酸と酢酸塩とのうち少なくとも一方からなる成分である。酢酸成分（G）は、水系表面処理剤の保存安定性を高めうる。これは、酢酸成分（

G) の pH 緩衝作用により、水系表面処理剤の pH が 3.5 ~ 4.0 程度に安定し、水系表面処理剤中のシランカップリング剤 (B2) の縮合反応の進行が抑制されうると推察される。発明者らの検討によると、水系表面処理剤の pH が 3.5 ~ 4.0 付近で、シランカップリング剤 (B2) の縮合反応の進行が最も遅くなる。

- [0143] 酢酸成分 (G) としては、例えば、酢酸、酢酸アンモニウム、酢酸カリウム、及び酢酸ナトリウム等よりなる群から選択される少なくとも 1 種を含有する。酢酸成分 (G) が酢酸を含有することが好ましい。この場合、酢酸の沸点は 118℃ であって、緩衝作用を有する有機酸としては低く、そのため水系表面処理剤を乾燥させて保護層を作製する際に酢酸が残留しにくい。
- [0144] 水系表面処理剤は、オレフィン系ワックス (H) を含有してもよい。この場合、被覆めっき鋼板をコイル状に巻いた場合の巻きゆるみによる変形が生じにくく、かつ被覆めっき鋼板を積み重ねた場合に荷崩れが起こりにくい。
- [0145] オレフィン系ワックス (H) は、シランカップリング剤 (I) により表面修飾されていることが好ましい。その場合、オレフィン系ワックス (H) が保護層中に良好に分散しうる。オレフィン系ワックス (H) は、例えばポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、及び酸化ポリプロピレンワックス等よりなる群から選択される少なくとも 1 種を含有する。シランカップリング剤 (I) で表面修飾されたオレフィン系ワックス (H) としては、酸性処理液中で安定なカルボキシル基を有するポリエチレンワックスエマルジョンにエポキシ基を含有するシランカップリング剤 (例えば、グリシジルプロピルトリメトキシシラン) を直接混合して得られる表面修飾オレフィン系ワックスが挙げられる。オレフィン系ワックス (H) の質量に対する、シランカップリング剤 (I) の質量の比は 0.025 ~ 0.035 であることが好ましい。また、シランカップリング剤 (I) の添加量はワックスディスパーションの酸価と等モル以上であることが好ましい。
- [0146] オレフィン系ワックス (H) の平均粒径は、0.05 μm 以上 0.15 μm 以下であることが好ましい。ワックス粒径が 0.15 μm 以下であれば、

皮膜表面に存在するワックスの体積が減少し取り扱い性が向上し、0.05 μm 以上であれば、加工性が向上すると共にワックス凝集による処理剤の安定性への悪影響も小さい。なお、オレフィン系ワックス(H)の平均粒径としては、レーザー回折・散乱法により測定した値を用いることとする。

[0147] 水系表面処理剤は、水系溶媒を含有しうる。水系溶媒は、水であり、又は水と水溶性有機溶媒とからなる混合溶媒である。水溶性有機溶媒は、例えばアルコールである。水系溶媒全体に対する水溶性有機溶媒の割合は30質量%以下であることが好ましい。

[0148] 水系表面処理剤は、レベリング剤及び消泡剤等の適宜の添加剤を含有してもよい。

[0149] 水系表面処理剤は、コロイダルシリカを含有しないことが好ましい。この場合、シランカップリング剤(B2)とコロイダルシリカとの反応による水系表面処理剤の安定性低下を防止できる。

[0150] 水系表面処理剤は、塩基性アルカリケイ酸塩を含有しないことが好ましい。この場合、水系表面処理剤の良好な安定性が維持されうる。

[0151] 水系表面処理剤及び保護層は、クロム及びクロム化合物のうち少なくとも一方を含有してもよいが、クロム及びクロム化合物をいずれも含有しないことが好ましい。水系表面処理剤がクロム及びクロム化合物のうち少なくとも一方を含有する場合には、不可避的不純物としてのみ含有することが好ましい。

[0152] 保護層及び水系表面処理剤中の成分の配合割合について説明する。なお、下記における水系表面処理剤の固形分とは、水系表面処理剤の成分のうち、保護層を作製する過程で揮発する成分、具体的には溶媒及び揮発性の酸等、を除いた成分の合計である。

[0153] 樹脂(A1)の保護層に対する質量比、及び樹脂成分(A2)の水系表面処理剤の固形分に対する質量比の各々は0.60以上である。この場合、保護層による耐食性の向上と平常環境下における耐黒変性の向上との作用が得られる。この質量比は0.65以上であれば好ましく、0.70以上であれ

ばより好ましい。樹脂（A 1）の保護層に対する質量比、及び樹脂成分（A 2）に対する水系表面処理剤の固形分に対する質量比の各々は、例えば0.85以下である。この場合、保護層による耐食性の向上と耐黒変性の向上との作用が飽和しなくなりうる。

[0154] 保護層の総質量に対する、保護層中のケイ素原子（Si）の SiO_2 換算による質量の比が0.07以上0.19以下である。つまり、ケイ素化合物（B 1）の保護層に対する SiO_2 換算による質量比、及びシランカップリング剤（B 2）の水系表面処理剤の固形分に対する SiO_2 換算による質量比の各々は、0.07以上0.19以下であることが好ましい。この場合、保護層による耐食性の向上と耐黒変性の向上との作用が得られる。保護層の総質量に対する、保護層中のケイ素原子の SiO_2 換算による質量比は、0.1以上であれば好ましく、0.12以上であればより好ましい。この質量比0.18以下であれば好ましく、0.16以下であればより好ましい。

[0155] 保護層の総質量に対する、保護層中のリン原子（P）の質量比が、0.011以上0.075以下である。つまり、リン化合物（C 1）の保護層に対するP換算による質量比、及びリン化合物（C 2）の水系表面処理剤の固形分に対するP換算による質量比の各々は、0.011以上0.075以下であることが好ましい。この質量比が0.011以上であると水系表面処理剤がより高い安定性を有しうる。この質量比が0.075以下であると、過剰添加による耐水性の低下を抑制しうるこの質量比は、0.015以上であれば好ましく、0.025以上であればより好ましい。この質量比は、0.070以下であればより好ましい。

[0156] 保護層の総質量に対する、保護層中のコバルト原子（Co）の質量の比が、0.0015以上0.0200以下である。つまり、コバルト化合物（D 1）の保護層に対するCo換算による質量比、及びコバルト化合物（D 2）の水系表面処理剤の固形分に対するCo換算による質量比の各々は、0.0015以上0.0200以下であることが好ましい。保護層の総質量に対する、保護層中のコバルト原子（Co）の質量比が、0.0015以上であれ

ば高温高湿条件下における耐黒変性がより向上し、0.02以下であれば保護層の密着性がより向上しうる。この質量比が0.0030以上であれば好ましく、0.0050以上であればより好ましい。この質量比が0.0150以下であれば好ましく、0.0100以下であればより好ましい。

[0157] 保護層の総質量に対する、保護層中のチタン原子 (Ti) の質量比が、例えば0.005以上0.0240以下である。つまり、チタン化合物 (E1) の保護層に対するTi換算による質量比、及びチタン化合物 (E2) の水系表面処理剤の固形分に対するTi換算による質量比の各々は、例えば0.0050以上0.0240以下である。この質量比が0.0050以上であれば耐食性がより向上し、0.0240以下であれば保護層の密着性がより向上しうる。この質量比が0.0070以上であってもよい。この質量比が0.0230以下であってもよい。

[0158] 保護層の総質量に対する、保護層中のバナジウム原子 (V) の質量比が、例えば0.0003以上0.0090以下である。つまり、バナジウム化合物 (F1) の保護層に対するV換算による質量比、及びバナジウム化合物 (F2) の水系表面処理剤の固形分に対するV換算による質量比の各々は、例えば0.0030以上0.0090以下である。この質量比が0.0030以上であれば耐食性がより向上し、0.0090以下であれば保護層の密着性がより向上しうる。質量比が0.004以上であってもよい。

[0159] ここで、保護層中の、コバルトの原子濃度とケイ素の原子濃度との原子濃度比について説明する。

保護層中の、コバルトの原子濃度とケイ素の原子濃度との原子濃度比 (コバルトの原子濃度/ケイ素の原子濃度) は、0.01以上0.38以下であることが好ましい。

ここで、「コバルトの原子濃度とケイ素の原子濃度との原子濃度比」を「Co/Si比」とも称する。

保護層中のCo/Si比が0.01以上であると、Coの効果により黒変を抑制できるなるため、好ましい。保護層中のCo/Si比は、0.10以

上がより好ましい。

保護層中のCo/Si比が0.38以下であると、耐食性が十分に確保できるため、好ましい。保護層中のCo/Si比は、0.20以下がより好ましい。

[0160] 保護層中のCo/Si比は、保護層を形成するための水系表面処理液中の、ケイ素化合物(B1)とコバルト化合物(D1)との量比により調整できる。

保護層中のCo/Si比の測定方法は、後述する実施例で説明する。

[0161] めっき層に含むMgZn₂相と接する保護層の領域内における、めっき層と保護層との界面から深さ10nmの位置でのコバルトの原子濃度とケイ素の原子濃度との原子濃度比(コバルトの原子濃度/ケイ素の原子濃度)は、めっき層と保護層との界面から深さ60nmの位置でのコバルトの原子濃度とケイ素の原子濃度との原子濃度比(コバルトの原子濃度/ケイ素の原子濃度)の1.15倍以上2.50倍以下であることが好ましい。

ここで、「めっき層に含むMgZn₂相と接する保護層の領域内における、めっき層と保護層との界面から深さ60nmの位置でのコバルトの原子濃度とケイ素の原子濃度との原子濃度比に対する、めっき層と保護層との界面から深さ10nmの位置でのコバルトの原子濃度とケイ素の原子濃度との原子濃度比の倍率を、「MgZn₂相上の保護層のCo濃化倍率」とも称する。

なお、保護層中にコバルトを含まない場合は濃化倍率はなしとなる。

また、「めっき層に含むMgZn₂相と接する保護層の領域内」とは、保護層がMgZn₂相と接する部分から、保護層の厚さ方向と平行に入った保護層の一部を意味する。つまり、当該領域内とは、保護層の厚さ方向から見て、保護層に接するMgZn₂相と重なる保護層の領域を意味する。

[0162] コバルトは、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムを含有するめっき層の耐黒変性向上に効果がある。しかし、保護層中にコバルトを過剰に含むと、耐食性が劣化してしまう。アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムを含有するめっき層の黒変メカニズムは、酸素欠損ZnO(ZnO_{1-δ}; 黒色)のめっき

層の最外層での形成が原因と言われている。発明者らは、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムを含有するめっき層の黒変メカニズムを詳細に検討したところ、次の知見を得た。

アルミニウム、亜鉛およびマグネシウムを含有するめっき層は、 $MgZn_2$ 相、 Zn 相、 Al 相などの各相を含む。めっき層が $MgZn_2$ 相を含む場合、 $MgZn_2$ 相の少なくとも一部はめっき層の表面に露出しており、保護層と接している。そして、めっき層中では $MgZn_2$ 相が最も黒変しやすいことが分かった。そこで、 $MgZn_2$ 相と接する保護層の領域内に、コバルトを濃化させることで、耐食性を劣化させず、 $MgZn_2$ 相の黒変が抑制され、効果的に耐黒変性を向上させることができる。

[0163] よって、 $MgZn_2$ 相上の保護層の Co 濃化倍率を1.15倍以上2.50倍以下とすることが好ましい。 $MgZn_2$ 相上の保護層の Co 濃化倍率は、1.20倍以上2.00倍以下がより好ましく、1.20倍以上1.50倍以下が更に好ましい。

つまり、 $MgZn_2$ 相上の保護層の Co 濃化倍率の好ましい下限値は、1.20倍がより好ましい。

$MgZn_2$ 相上の保護層の Co 濃化倍率の好ましい上限値は、2.00倍がより好ましく、1.50倍が更に好ましい。

[0164] $MgZn_2$ 相上の保護層の Co 濃化倍率を上記範囲にするためには、保護層を形成するとき、水系表面処理剤をめっき層上に塗布してから、塗布膜の焼付乾燥までの時間（処理液保持時間）を一定時間以上確保することがよい。それにより、水系表面処理剤が液状態でめっき層と接触する時間を長くする。

コバルトは電位的に貴な金属であるため、めっき層中の電位的に卑な相である $MgZn_2$ 相上に、コバルトイオンを濃化させることができる。そのため、 $MgZn_2$ 相上の保護層の Co 濃化倍率を高めることができる。

なお、通常は、水系表面処理剤の塗布後に直ぐに、塗布膜の焼付乾燥がなされるため、保護層のコバルトを $MgZn_2$ 相上に濃化させることができない。

。

- [0165] Mg Zn₂相上の保護層のCo濃化倍率の測定方法は、後述する実施例で説明する。
- [0166] 水系表面処理剤の成分を混合することで、水系表面処理剤を調製できる。
- [0167] 鋼板とめっき層とを備えるめっき鋼板におけるめっき層の上に、水系表面処理剤から保護層を作製することで、被覆めっき鋼板を製造できる。
- [0168] 保護層を作製する前に、めっき鋼板におけるめっき層の表面に圧縮圧力をかける処理を施すことが好ましい。この処理としては、例えばスキンパスミル又はテンションレベラー等を用いてめっき層の表面に圧縮圧力をかける処理が挙げられる。
- [0169] めっき層上に保護層を作製する前に、めっき層の表面に対する下地処理として、純水や各種有機溶剤液による洗浄や、酸及び各種エッチング剤等を任意に含む水溶液や各種有機溶剤液による洗浄などが施されてもよい。このようにめっき層の表面が洗浄されると、めっき層の表層にMg系酸化膜が少量存在したり、めっき層の表面に無機系及び有機系の汚れ等が付着していたりしても、これらのMg系酸化膜や汚れ等がめっき層から除去され、これによりめっき層と保護層との密着性が改善され得る。
- [0170] めっき鋼板におけるめっき層の表面上に、水系表面処理剤を塗布してから、乾燥させることで、保護層を作製できる。これにより被覆めっき鋼板を製造できる。
- [0171] 水系表面処理剤を塗布する方法は、例えば浸漬法、噴霧法、又はロール塗布法等であるが、これらに制限されない。
- [0172] 水系表面処理剤を乾燥させるための加熱温度は、水系表面処理材中の揮発性成分（例えば溶媒及び揮発性の酸等）が揮発するように選択される。めっき鋼板の最高到達板温（PMT）が60～150℃の範囲内となるように、水系表面処理剤を加熱して乾燥させることが好ましい。水系表面処理剤の乾燥は、熱風乾燥又は炉内乾燥により行うことができる。
- [0173] 保護層の付着量は、例えば100mg/m²以上である。保護層の上に塗装

を施さない場合には、保護層の付着量は 300 mg/m^2 以上であることが好ましい。また、保護層の付着量は、例えば 3000 mg/m^2 以下である。被覆めっき鋼板にスポット溶接を施す場合は、保護層の付着量は 1500 mg/m^2 以下であることが好ましい。また、保護層の厚みは、例えば $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

[0174] [塗膜層]

実施形態に係る被覆めっき鋼板は、塗膜層を備えてもよい。つまり、被覆めっき鋼板は、保護層を覆う塗膜層を更に備えてもよい。この塗膜層は、塗料、水系表面処理剤又はフィルム等により形成されうるが、塗料のみ或いはフィルムのみから形成されてもよく、塗料から形成される層と、フィルムから形成される層とが組み合わされて積層されることで形成されてもよい。すなわち、被覆めっき鋼板は、少なくとも1層以上の塗膜層を有していてもよい。そして、このような塗膜層の厚みは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましい。この場合、被覆めっき鋼板の耐食性が良好となる。また、塗膜層の厚みは、経済性の観点から、 2.0 mm 以下が好ましい。

[0175] また、塗料及びフィルム等から形成される塗膜層は、適宜の方法で形成されうる。

[0176] 塗料から塗膜層が形成される場合、塗料としては、例えばポリエステル樹脂系塗料、エポキシ樹脂系塗料、アクリル樹脂系塗料、フッ素樹脂系塗料、シリコン樹脂系塗料、アミノ樹脂系塗料、ウレタン樹脂系塗料、塩化ビニル樹脂系塗料、又はこれらの塗料を複合化した複合塗料等が使用される。

[0177] 塗料の塗装法としては、ロールコート法、カーテンコート法、スプレー法、浸漬法、電解処理法、又はエアナイフ法等の適宜の方法が採用されうる。塗料の塗布後、常温乾燥若しくは加熱装置による乾燥又は焼付け等が施されることで、塗膜層が形成される。また、エネルギー線硬化性の塗料が使用される場合には、塗装後の塗料に対して、赤外線類、紫外線類又は電子線類等のエネルギー線を照射することにより塗料を硬化することによって、塗膜層が形成されてもよい。なお、塗料の乾燥時の温度及び乾燥時間は、使用さ

れる塗料の種類等に応じて適宜決定される。塗膜層は、連続状又は非連続状の塗膜となる。

[0178] 塗料を用いて塗膜層が形成される場合において、保護層の上に、下塗り塗膜層と、上塗り塗膜層とが形成されてもよい。下塗り塗膜層を形成する場合、例えばエポキシ樹脂系塗料が用いられる。また、上塗り塗膜層を形成する場合、例えばポリエステル系塗料が用いられる。このような上塗り塗膜層と、下塗り塗膜層とを有する被覆めっき鋼板は、屋外用の建材として好適に使用することができる。このとき、下塗り保護層の厚みは、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、上塗り保護層は $5.0\ \mu\text{m}$ 以上 $50.0\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0179] フィルムから塗膜層が形成される場合、フィルムとしては、例えば、塩化ビニル系フィルム、ポリエステル樹脂系フィルム、アクリル樹脂系フィルム、フッ素樹脂系フィルム、これらの樹脂を複合した複合フィルム又はこれらのフィルムを積層した積層フィルム等が挙げられる。このようなフィルムが、保護層等の上に、例えば熱融着されたり接着剤によって接着されたりすることで、塗膜層が形成される。

[0180] また、塗膜層がフィルムから形成される場合、その厚みは、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \text{mm}$ 以下であることが好ましい。このような塗膜層を有する被覆めっき鋼板は、屋外建材の用途に好適に使用することができる。

[0181] 塗膜層が、クリア塗料から作製されていてもよい。この場合、塗膜層を通してめっき層が外部から視認され、かつめっき層の耐黒変性が高まりうるため、被覆めっき鋼板の外観悪化が抑制されうる。

[0182] 実施形態に係る被覆めっき鋼板は、塗膜層を備えず、被覆めっき鋼板の最外層が保護層であってもよい。この場合も、めっき層の耐黒変性が高まりうるため、被覆めっき鋼板の外観悪化が抑制されうる。

実施例

[0183] 以下、本実施形態の具体的な実施例を提示する。なお、本実施形態は下記の実施例のみに制限されない。

[0184] 1. めっき鋼板の準備

厚み0.8 mm、幅1000 mmの長尺の鋼板1（低炭素アルミニウムキルド鋼）を用いた。この鋼板1に対し、図1に示すめっき処理装置を用いて、めっき処理を施した。

[0185] また、めっき処理を行った時の浴温度を表1～表4に示した。

[0186] 鋼板1のめっき浴2への侵入時の温度は530℃とした。値を表1～表4に示した。

[0187] 鋼板1をめっき浴2から引き出す際には空気雰囲気中に引き出した。更に、空気雰囲気中に引き出した鋼板1に対して、空気雰囲気中でガスワイピングを施した。

[0188] 冷却装置10では、鋼板1をめっき金属の表面温度が300℃になるまで冷却した。また、めっき金属の500℃から400℃に達するまでの冷却速度を表1～表4に示した。

[0189] 2-1. めっき層における5 nm深さの最外層内での金属の原子濃度

表1～表4に記載しためっき鋼板について、めっき層における5 nm深さまでのアルミニウム、亜鉛及びマグネシウムの原子濃度の平均値を、X線光電子分光法により測定した。測定に際し、アルバックファイ製の型番VersaProbe IIIを用いた。なお、測定は下記の条件に従って行った。

[0190] <測定条件>

X線源：mono-Al K α (h ν : 1486.6 eV)

X線径：約200 μ m ϕ

取り込み角度45°

スパッタ条件：Ar+

加速電圧1 kV

スパッタ速度：2 nm/min

[0191] そして、めっき層における5 nm深さまでの、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムの各々の原子濃度の平均値を、以下のようにして算出した。

まず、次の通り、めっき鋼板から試料を得る。対象のめっき鋼板を20 m

m×20mmとなるように切断し、分析試料を準備した。なお、測定対象が被覆めっき鋼板の場合、被覆めっき鋼板から、深さ方向にスパッタして保護層を除去し、めっき層の最外層の分析を実施する。

得られた試料のめっき層の表面から深さ5nmまでの領域をスパッタしながら、当該領域における各金属の原子濃度を測定する。そして、めっき層における5nm深さの最外層内での、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムの各々の原子濃度を測定した。

この操作を、めっき鋼板から任意に採取した3つの試料について実施する。そして、得られためっき層における5nm深さの最外層内での、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムの各々の原子濃度の合計値を算術平均する。その算術平均値を、めっき層における5nm深さの最外層内での、各金属の原子濃度の平均値として、表1～表4に示した。なお、単位は原子百分率（原子%）である。

[0192] また、マグネシウムの原子濃度及び亜鉛の原子濃度の合計に対するアルミニウムの原子濃度の比の平均値は、上記得られた各金属の原子濃度の平均値から算出した。得られた値を表1～4に示した。

[0193] なお、上記測定において、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムの各々の原子濃度は、Al 2p、Zn 2p₃及びMg 1sのそれぞれのピーク強度を確認することによって得られたものである。

[0194] 2-2. めっき層中の金属の割合

表1～表4に記載しためっき鋼板について、めっき層中の、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムの割合を、高周波誘導結合プラズマ発光分析法（ICP）にて測定した。具体的にはめっき鋼板から50mm×50mmのサイズにサンプルを切り出し、端面と裏面を補修塗料でシールして、めっき成分測定用サンプルを作製した。サンプルの表面のめっき層を酸性溶液に溶かし保護皮膜ごと剥離した。剥離した溶液を100mLに定容後、ICP質量分析法（使用したICP分析装置：アジレントテクノロジー製 Agilent 8900型）にて、溶液中に含まれるアルミニウム、マグネシウム、亜鉛

の絶対量を測定した。各金属の絶対量から、各金属の割合を求めた。

[0195] [表1]

めっき基板No.			No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
元素含有量	Zn	質量%	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	Al	質量%	54.5	53.2	55.1	52.4	56.4	56.8	55.2	53.6	53.1	50.2
	Mg	質量%	2.2	2.2	2.3	2.2	2.1	2.4	2.1	2.5	2.1	2.1
	Si	質量%	1.6	1.8	1.6	1.7	1.5	1.7	1.5	1.4	1.5	1.8
	Cr	質量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0	0	0.1
	Ca	ppm	145	70	285	39	310	92	130	192	235	201
	Sr	ppm	10	8	10	6	11	6	5	6	6	7
めっき浴温度		℃	600	600	600	600	600	600	600	600	600	545
銅板のめっき浴への侵入時の温度		℃	530	530	530	530	530	530	530	530	530	530
500℃から400℃に到達するまでの冷却速度		℃/min	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
めっき層における5nm深さの最外層の原子濃度	Zn	原子%	3.1	4.1	3.9	2.2	5.9	5.5	4.3	3.6	2.8	3.5
	Al	原子%	46	29.7	59.3	26.8	61.3	34.3	38.1	50.8	56.5	60.5
	Mg	原子%	50.9	66.2	36.8	71	32.8	60.2	57.6	45.6	40.7	36
	Al/(Zn+Mg)	—	0.85	0.42	1.46	0.37	1.58	0.52	0.62	1.03	1.30	1.53

[0196] [表2]

めっき基板No.			No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18	No.19	No.20
元素含有量	Zn	質量%	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	Al	質量%	49.7	49.9	54.5	54.9	56.3	55.1	54.1	54.4	55.2	40.2
	Mg	質量%	2.2	2.4	2.4	2.3	2.4	2.3	2.4	2.2	2	2.2
	Si	質量%	1.3	1.6	1.9	1.6	1.5	1.6	1.6	1.4	1.8	1.5
	Cr	質量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Ca	ppm	202	206	92	97	89	94	93	92	89	88
	Sr	ppm	7	6	5	9	6	10	7	8	11	9
めっき浴温度		℃	575	590	625	650	680	600	600	600	600	600
銅板のめっき浴への侵入時の温度		℃	530	530	530	530	530	530	530	530	530	530
500℃から400℃に到達するまでの冷却速度		℃/min	20	20	20	20	20	5	10	30	50	20
めっき層における5nm深さの最外層の原子濃度	Zn	原子%	5.6	4.5	4.5	3.8	2.9	12.3	8.3	2.2	1.2	6.2
	Al	原子%	55.2	54.6	34.6	32.9	26.1	24.5	31.6	34.5	34.6	21.5
	Mg	原子%	39.2	40.9	60.9	63.3	71	63.2	60.1	63.3	64.2	72.3
	Al/(Zn+Mg)	—	1.23	1.20	0.53	0.49	0.38	0.32	0.46	0.53	0.53	0.27

[0197] [表3]

めっき基板No.			No.21	No.22	No.23	No.24	No.25	No.26	No.27	No.28	No.29	No.30
元素含有量	Zn	質量%	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	Al	質量%	46.2	51.2	58.2	66.2	55.2	53.1	53.4	54.1	53.3	53.2
	Mg	質量%	2.6	2.4	2.4	2.1	0	0.4	1.5	2.7	3.6	5.2
	Si	質量%	1.4	1.7	1.4	1.7	1.9	1.6	1.6	1.6	1.7	1.8
	Cr	質量%	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Ca	ppm	92	92	196	199	0	192	201	202	93	94
	Sr	ppm	6	8	9	8	0	9	6	3	9	9
めっき浴温度		℃	600	600	630	630	600	600	600	600	600	600
銅板のめっき浴への侵入時の温度		℃	530	530	530	530	530	530	530	530	530	530
500℃から400℃に到達するまでの冷却速度		℃/min	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
めっき層における5nm深さの最外層の原子濃度	Zn	原子%	7.8	4.1	3.3	1.1	9.9	6.8	5.8	4.5	3.3	2.1
	Al	原子%	27.8	30.4	58.5	64.1	90.1	66.6	57.1	54.9	31.6	26.7
	Mg	原子%	64.4	65.5	38.2	30.1	0	26.6	37.1	40.6	65.1	71.2
	Al/(Zn+Mg)	—	0.39	0.44	1.41	2.85	9.33	1.99	1.33	1.22	0.46	0.36

[0198] [表4]

めっき銅板No			No.31	No.32	No.33	No.34	No.35	No.36	No.37
含有元素	Zn	質量%	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部
	Al	質量%	38.2	24.5	19.2	10.9	11.0	6.2	5.0
	Mg	質量%	5.1	2.2	6.0	5.0	3.1	3.0	0.1
	Si	質量%	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1
	Ca	ppm	856	749	810	812	546	542	548
めっき浴温			℃	600	580	540	500	500	450
銅板のめっき浴への侵入時の温度			℃	530	530	530	530	530	530
500℃から400℃に到達するまでの冷却速度			℃/min	20	20	20	20	20	20
めっき層における5nm深さの最外層の原子濃度	Zn	原子%	26.3	32.1	30.0	39.2	8.4	15.2	77.2
	Al	原子%	55.2	50.7	47.5	43.2	44.1	32.1	20.5
	Mg	原子%	18.5	17.2	22.5	17.6	47.5	52.7	2.3
	Al/(Zn+Mg)	—	1.23	1.03	0.90	0.76	0.79	0.47	0.26

[0199] 3. 水系表面処理剤

表5～表8に記載した組成となるように、水系表面処理剤の調製を行った。また、水系表面処理剤の調製に用いた原料を以下に記載する。なお、水系表面処理剤により形成した保護層の組成は、水系表面処理剤の固形分の組成と一致していた。

ーカチオン性ウレタン樹脂：ポリカーボネート系カチオン性ポリウレタン樹脂。第一工業製薬株式会社製。品名スーパーフレックス650。

ーカチオン性フェノール樹脂：式（2）の繰り返し単位を有し、繰り返し単位の平均重合度が5であり、式（2）中のY₁がーCH₂N（CH₃）₂、Y₂がH、ベンゼン環1つ当たりの置換基の数が0.5である、カチオン性フェノール樹脂。

ーカチオン性アクリル樹脂：株式会社村山化学研究所製 品名 ACE-6。

ーアニオン性のウレタン樹脂：ADEKA製 HUX-380。

ーノニオン性のウレタン樹脂：ADEKA製 HUX830。

ーノニオン性エポキシ樹脂：ADEKA製 EM-0465。

ーノニオン性のフェノール樹脂：DIC製 TD-4305 固形分40質量%。

ーアニオン性のアクリル樹脂：（株）村山化学研究所製 サンアクリルNo60 固形分量32質量%

- ーシランカップリング剤# 1 : 3-アミノプロピルトリエトキシシラン。
- ーシランカップリング剤# 2 : 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン。
- ーリン化合物 : リン酸。
- ーコバルト化合物 : 硝酸コバルト (I I) 六水和物。
- ーチタン化合物 : チタンジイソプロポキシビスアセチルアセトナト
- ーバナジウム化合物 : バナジウムアセチルアセトナト

[0200] [表5]

処理剤No.			No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9
組成 (固形分に対する質量比)	カチオン性樹脂	カチオン性ウレタン樹脂	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
		カチオン性フェノール樹脂	0.02		0.02		0.02	0.02	0.03	0.02	0.02
		カチオン性樹脂アクリル樹脂	0.55	0.47	0.55	0.51	0.58	0.45	0.56	0.45	0.52
		カチオン性樹脂合計	0.72	0.62	0.72	0.66	0.75	0.62	0.74	0.62	0.69
	シランカップリング剤	シランカップリング剤# 1 (SiO2換算量)	0.09	0.1	0.06	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
		シランカップリング剤# 2 (SiO2換算量)	0.03	0.05	0.02	0.08	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
		シランカップリング剤合計	0.12	0.15	0.08	0.17	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
	リン化合物 (P換算量)		0.040	0.060	0.040	0.040	0.020	0.070	0.040	0.050	0.040
	コバルト化合物 (Co換算量)		0.0050	0.0030	0.0120	0.0080	0.0120	0.0050	0.0018	0.0180	0.0080
	チタン化合物 (Ti換算量)										0.01
	バナジウム化合物 (V換算量)										0.003

[0201] [表6]

処理剤No.			No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16
組成 (固形分に対する質量比)	カチオン性樹脂	カチオン性ウレタン樹脂	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
		カチオン性フェノール樹脂	0.02		0.02	0.02	0.02	0.03	0.02
		カチオン性樹脂アクリル樹脂	0.4	0.53	0.45	0.57	0.48	0.51	0.48
		カチオン性樹脂合計	0.57	0.70	0.62	0.74	0.65	0.69	0.65
	シランカップリング剤	シランカップリング剤# 1 (SiO2換算量)	0.09	0.06	0.15	0.09	0.06	0.09	0.09
		シランカップリング剤# 2 (SiO2換算量)	0.06		0.06	0.08	0.03	0.03	0.03
		シランカップリング剤合計	0.15	0.06	0.21	0.17	0.09	0.12	0.12
	リン化合物 (P換算量)		0.070	0.060	0.040	0.038	0.080	0.060	0.040
	コバルト化合物 (Co換算量)		0.0100	0.0100	0.0100	0.0100	0.0030	0.0013	0.0200
	チタン化合物 (Ti換算量)								
	バナジウム化合物 (V換算量)								

[0202] [表7]

処理剤No.			No.17	No.18	No.19	No.20	No.21	No.22	No.23	No.24	No.25	No.26	No.27	No.28	No.29
組成 (固形分に対する質量比)	樹脂	カチオン性ウレタン樹脂												0.15	0.15
		カチオン性フェノール樹脂												0.09	0.03
		カチオン性アクリル樹脂												0.4	0.45
		アニオン性ウレタン樹脂				0.30				0.02				0.12	
		アニオン性ウレタン樹脂		0.15		0.20		0.32		0.15	0.21			0.16	
		アニオン性エポキシ樹脂	0.12		0.01			0.10	0.15			0.10			
		アニオン性フェノール樹脂	0.12	0.08	0.12		0.08						0.12		
		アニオン性アクリル樹脂	0.52	0.28	0.55	0.45	0.45	0.35	0.48	0.46	0.55	0.45	0.28		
		樹脂合計	0.78	0.61	0.68	0.65	0.73	0.77	0.63	0.63	0.76	0.57	0.65	0.64	0.63
	シランカップリング剤	シランカップリング剤# 1 (SiO2換算量)	0.08	0.08	0.08	0.09	0.08	0.05	0.06	0.03	0.06	0.09	0.05	0.08	0.05
		シランカップリング剤# 2 (SiO2換算量)	0.07	0.04		0.09	0.02	0.03	0.06	0.12	0.05	0.09	0.03	0.04	0.04
		シランカップリング剤合計	0.15	0.12	0.08	0.18	0.10	0.08	0.12	0.15	0.11	0.18	0.09	0.12	0.09
	リン化合物 (P換算量)		0.050	0.050	0.050	0.060	0.012	0.074	0.050	0.015	0.050	0.050	0.012	0.015	0.022
	コバルト化合物 (Co換算量)		0.0080	0.0100	0.0100	0.0100	0.0180	0.0050	0.0050	0.0180	0.0120	0.0050	0.0180	0.0020	0.0180
	チタン化合物 (Ti換算量)										0.01				
	バナジウム化合物 (V換算量)										0.005				
	樹脂	カチオン性ウレタン樹脂												0.15	0.15
		カチオン性フェノール樹脂												0.09	0.03
		カチオン性アクリル樹脂												0.4	0.45
		アニオン性ウレタン樹脂				0.30				0.02				0.12	
		アニオン性ウレタン樹脂		0.15		0.20		0.32		0.15	0.21			0.16	
		アニオン性エポキシ樹脂	0.12		0.01			0.10	0.15			0.10			
		アニオン性フェノール樹脂	0.12	0.08	0.12		0.08						0.12		
		アニオン性アクリル樹脂	0.52	0.28	0.55	0.45	0.45	0.35	0.48	0.46	0.55	0.45	0.28		
		樹脂合計	0.78	0.61	0.68	0.65	0.73	0.77	0.63	0.63	0.76	0.57	0.65	0.64	0.63
	シランカップリング剤	シランカップリング剤# 1 (SiO2換算量)	0.08	0.08	0.08	0.09	0.08	0.05	0.06	0.03	0.06	0.09	0.05	0.08	0.05
		シランカップリング剤# 2 (SiO2換算量)	0.07	0.04		0.09	0.02	0.03	0.06	0.12	0.05	0.09	0.03	0.04	0.04
		シランカップリング剤合計	0.15	0.12	0.08	0.18	0.10	0.08	0.12	0.15	0.11	0.18	0.09	0.12	0.09
	リン化合物 (P換算量)		0.050	0.050	0.050	0.060	0.012	0.074	0.050	0.015	0.050	0.050	0.012	0.015	0.022
	コバルト化合物 (Co換算量)		0.0080	0.0100	0.0100	0.0100	0.0180	0.0050	0.0050	0.0180	0.0120	0.0050	0.0180	0.0020	0.0180
	チタン化合物 (Ti換算量)										0.01				
	バナジウム化合物 (V換算量)										0.005				

[0203] [表8]

処理前No			No.30	No.31	No.32	No.33	No.34	No.35	No.36	No.37	No.38
組成 (固形分に対する質量比)	樹脂	カチオン性フレタン樹脂									0.15
		カチオン性フェノール樹脂									0.02
		カチオン性アクリル樹脂									0.52
		アニオン性フレタン樹脂			0.12		0.15				
		アニオン性ウレタン樹脂	0.10			0.18		0.23	0.15		
		アニオン性エポキシ樹脂		0.20			0.10	0.10		0.12	
		アニオン性フェノール樹脂	0.25	0.12	0.15	0.13			0.13	0.15	
		アニオン性アクリル樹脂	0.25	0.32	0.38	0.42	0.46	0.35	0.41	0.35	
		樹脂合計	0.58	0.64	0.65	0.73	0.71	0.68	0.69	0.62	0.69
	シリコンカップリング剤	シリコンカップリング剤# 1 (SiO2換算量)	0.08	0.06	0.12	0.05	0.06	0.09	0.12	0.03	0.04
		シリコンカップリング剤# 2 (SiO2換算量)	0.08		0.08	0.06	0.07	0.06	0.02	0.12	0.04
		シリコンカップリング剤合計	0.16	0.06	0.20	0.11	0.13	0.15	0.14	0.15	0.08
		リン化合物 (P換算量)	0.065	0.055	0.043	0.019	0.077	0.051	0.021	0.050	0.039
	コバルト化合物 (Co換算量)		0.0090	0.0120	0.0150	0.0090	0.0080	0.0010	0.0220	0.0030	0.0000
	チタン化合物 (Ti換算量)										
	バネジウム化合物 (V換算量)										

[0204] 4. 被覆めっき鋼板の製造

めっき鋼板におけるめっき層を、浴温55℃にしたpH12のアルカリ脱脂液（FC-4336L（日本パーカライジング（株）製））中に60秒間浸漬させたのち、純水で水洗、温風を当てて乾燥した。

[0205] このめっき鋼板のめっき層上に水系表面処理剤をバーコーターにより塗布してから、熱風乾燥炉で、表9～表21に示す加熱条件で加熱することで、表9～表21に示す付着量の保護層を作製した。

[0206] ただし、表21中、「Co処理」の項目の欄に、「有り」と表記された例では、保護層作製前に、めっき鋼板のめっき層に対して下記浸漬処理を実施した。

ー浸漬処理ー

硫酸コバルト・7水和物を2.5g/Lの濃度で溶解させ、硫酸にてpHを2.4に調整した、硫酸コバルトの水溶液を準備した。次に、硫酸コバルトの水溶液に、めっき鋼板を4秒浸漬後、水洗及び温風乾燥した。

[0207] 6. 被覆めっき鋼板の各種測定

6-1. 保護層の総質量に対する、保護層中の各原子の質量比

保護層の総質量に対する、保護層中の各原子の質量比は、処理剤中の固形分に対する各原子の質量比が相当する。

ただし、被覆めっき鋼板から、保護層中の各原子の質量比を測定する方法は、次の通りである。

集束イオンビーム装置を用いたクライオFIB (Focused Ion Beam) - μ サンプリング法により、被覆めっき鋼板を加工し、保護層の厚み方向に沿った断面を測定面とする試料を得る。集束イオンビーム装置は、日立ハイテクノロジーズ製「NB5000」を使用する。

走査透過型電子顕微鏡 (STEM) により、被覆めっき鋼板の表面に沿った幅 $15\text{ }\mu\text{m}$ を観察範囲に設定し、試料の測定面を、観察する。

観察範囲において、保護層の厚さ $2/1$ の中心とし、短辺が被覆めっき鋼板の板厚方向に沿った形状で、短辺 100 nm $\times$ 長辺 500 nm の矩形範囲に対して、エネルギー分散型X線分光装置 (EDS) による元素分析を実施し、各原子濃度を算出する。この操作を、被覆めっき鋼板の表面に沿った方向で 300 nm 以上離れた任意の5箇所で行い、各原子濃度 (原子%) の算術平均を求める。

分析元素は、酸素を含めず、C、Si、P、及びCoに加え、EDSによる元素分析で0.1原子%以上含有する元素とした。

そして、C濃度 (原子%) の算術平均値から、質量換算し、分析元素に対するCの質量比を、保護層の総質量に対する、保護層中の樹脂 (A1) の質量の比とする。

Si濃度 (原子%) の算術平均値から、 SiO_2 での質量換算し、分析元素に対するCの質量比を、保護層の総質量に対する、保護層中のケイ素原子の SiO_2 換算による質量の比とする。

P濃度 (原子%) 又はCo濃度 (原子%) の算術平均値から、質量換算し、分析元素に対するP又はCoの質量比を、各々、保護層の総質量に対する、保護層中のリン原子又はコバルト原子の質量の比とする。

[0208] なお、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) による観察条件、及びエネルギー分散型X線分光装置 (EDS) による元素分析条件は、次の通りとする。

[0209] ー走査透過型電子顕微鏡 (STEM) による観察条件ー

装置 : 日本電子 (株) 製「球面収差補正透過電子顕微鏡 (Cs-TEM)
: NEOARM」

倍率：10万倍

・加速電圧：200keV

・その他条件：STEM観察にはクライオホルダー使用して、 -160°C で観察を実施した。

[0210] エネルギー分散型X線分光装置（EDS）による元素分析条件－

装置：日本電子（株）製「JED-2300T」

・加速電圧：200keV

・その他条件：分析時にはクライオホルダー使用して、 -160°C で観察を実施した。

[0211] 6－2．保護層中のCo/Si比

保護層中のCo/Si比「コバルトの原子濃度とケイ素の原子濃度との原子濃度比」は、処理剤中の固形分に対する、コバルト原子の質量比及びケイ素原子の質量比の比が相当する。

ただし、被覆めっき鋼板から、保護層中の各原子の質量比を測定する方法は、上記、保護層の総質量に対する、保護層中の各原子の質量比と同様にし、コバルト原子の質量比及びケイ素原子の質量比を求めて、保護層中のCo/Si比を算出する。

[0212] 6－3．MgZn₂相上の保護層のCo濃化倍率

MgZn₂相上の保護層のCo濃化倍率「めっき層に含むMgZn₂相と接する保護層の領域内における、めっき層と保護層との界面から深さ10nmの位置でのコバルトの原子濃度とケイ素の原子濃度との原子濃度比（コバルトの原子濃度/ケイ素の原子濃度）は、めっき層と保護層との界面から深さ60nmの位置でのコバルトの原子濃度とケイ素の原子濃度との原子濃度比（コバルトの原子濃度/ケイ素の原子濃度）」は、次の通り測定した。

[0213] 集束イオンビーム装置を用いたクライオFIB（Focused Ion Beam）－ μ サンプリング法により、被覆めっき鋼板を加工し、保護層の厚み方向に沿った断面を測定面とする試料を得る。集束イオンビーム装置は、日立ハイテクノロジーズ製「NB5000」を使用した。

走査透過型電子顕微鏡（STEM）により、被覆めっき鋼板の表面に沿った幅 $15\ \mu\text{m}$ を観察範囲に設定し、試料の測定面を、観察した。

観察範囲において、エネルギー分散型X線分光装置（EDS）による元素分析および子回折解析により、保護層と接するめっき層中の相を同定し、 MgZn_2 相を特定した。

長辺が保護層と MgZn_2 相との界面に接し、短辺 $10\ \text{nm} \times$ 長辺 $50\ \text{nm}$ の矩形範囲に対して、エネルギー分散型X線分光装置（EDS）による元素分析を実施し、コバルト原子の原子濃度 A 及び Si 原子の原子濃度 A を算出した。そして、コバルト原子の原子濃度 A 及び Si 原子の原子濃度 A から、コバルト原子の原子濃度 A 及び Si 原子の原子濃度 A の原子濃度比 A を算出した。

被覆めっき鋼板に板厚方向に、 MgZn_2 相と保護層との界面から $60\ \text{nm}$ 離れた位置を中心とし、短辺が被覆めっき鋼板の板厚方向に沿った形状で、短辺 $10\ \text{nm} \times$ 長辺 $50\ \text{nm}$ の矩形範囲に対して、エネルギー分散型X線分光装置（EDS）による元素分析を実施し、コバルト原子の原子濃度 B 及び Si 原子の原子濃度 B を算出した。そして、コバルト原子の原子濃度 B 及び Si 原子の原子濃度 B から、コバルト原子の原子濃度 B 及び Si 原子の原子濃度 B の原子濃度比 B を算出した。

この操作を、被覆めっき鋼板の表面に沿った方向で $300\ \mu\text{m}$ 以上離れた任意の5つの試料の各2か所の計10か所に対して実施し、原子濃度比 A 及び原子濃度比 B の算術平均値を求めた。

得られた算術平均値から、 MgZn_2 相上の保護層の Co 濃化倍率を求めた。

[0214] なお、走査透過型電子顕微鏡（STEM）による観察条件、及びエネルギー分散型X線分光装置（EDS）による元素分析条件は、保護層中の各原子の質量比の測定と同じ条件である。

[0215] 6-4. めっき層と保護層との界面に存在する金属コバルトの割合（モル%）

めっき層と保護層との界面に存在する金属コバルトの割合は、X線吸収微細構造（XAFS: X-ray Absorption Fine Structure）分析（以下、XAFS分析）によりXAFSスペクトルを得て、XAFSスペクトルのフィッティング処理を行うことで求めた。具体的には、次の通りである。

被覆めっき鋼板から、大きさ15mm×15mmで、めっき層を含む試料を切り出して、採取した。

採取した試料のめっき層に対して、XAFS分析を行い、XAFSスペクトルを得た。XAFS分析の測定条件は以下の通りとした。

- ・測定方法：蛍光法
- ・測定吸収端：CoのK吸収端
- ・測定雰囲気：大気中
- ・測定温度：室温
- ・検出器：I：7素子SDD（透過法：電離箱）、I₀：電離箱
- ・エネルギー範囲：7700eV～7780eV（step：0.2eV）

[0216] 一方、ペレット状の下記Coの標準試料に対して、XAFS分析を行い、XAFSスペクトルを得た。ただし、XAFS分析の測定条件のうち、測定方法を蛍光法から透過法に変更して分析を実施した。

—Coの標準試料—

- ・Co：高純度化学製
- ・CoO：高純度化学製
- ・Co₃O₄：高純度化学製
- ・CoO（OH）：高純度化学製
- ・Co（OH）：高純度化学製
- ・CoCO₃：高純度化学製

[0217] 得られたXAFSスペクトルについて、Athena（解析ソフト）を用いて、各Coの標準試料のスペクトルの線形結合でフィッティング解析（Linear Combination Fitting: LCF解析）する

ことで、化合物の同定を行う。試料から得られたXAFSスペクトルを各C
oの標準試料のスペクトルの線形結合でフィッティングを行い、コバルトの
化学状態を定量し、金属コバルトの割合（モル％）を求めた。

この操作を、5つの試料で実施し、金属コバルトの割合（モル％）を算術
平均した。

[0218] 6－5. めっき層と保護層との界面に存在するコバルトの存在量（m g
／m²）

めっき層と保護層との界面に存在するコバルトの存在量は、次の通り測定
した。

めっき層と保護層の界面のコバルトの存在量を高周波誘導結合プラズマ質
量分析法（ICP－MS）にて測定した。具体的には保護層を被覆しためっ
き鋼板から50mm×50mmのサイズにサンプルを切り出し、端面と裏面
を補修塗料でシールして、コバルト測定用サンプルを作製した。サンプルの
表面のめっき層を酸性溶液に溶かし保護皮膜ごと剥離した。剥離した溶液を
100mLに定容後、ICP質量分析法（使用したICP分析装置：アジレ
ントテクノロジー製 Agilent 8900型）にて、溶液中に含まれる
コバルトの絶対量を測定した。

[0219] [表9]

		実施例										比較例					
被覆めっき鋼板の構成	めっき鋼板	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1
	水系表面処理剤	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16
	腐食処理温度（℃）	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	加熱条件																
	加熱時間（秒）	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	処理液滞留時間（秒）	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	保護層付着量（mg/m ² ）	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
評価	保護層中のCo/S比	0.16	0.18	0.31	0.17	0.24	0.16	0.17	0.31	0.20	0.28	0.34	0.37	0.18	0.35	0.09	0.36
	Mg/Zn層上の保護層のCo溶出効率	1.12	1.02	0.92	0.89	0.82	1.02	0.96	0.78	1.03	0.79	1.01	0.74	0.77	0.71	0.66	1.04
	耐黒腐性（40℃95%RH）	5	5	5	5	5	4	4	5	5	4	4	4	5	5	2	5
	耐黒腐性（20℃60%RH）	5	4	5	4	5	5	5	5	5	3	5	3	5	4	4	4
	耐食性	4	3	4	4	4	4	4	4	4	2	3	2	4	4	3	4
	耐食性（SST）	4	3	3	3	3	4	5	3	5	3	2	4	3	4	4	2
	密着性	5	4	3	5	4	3	5	3	4	5	1	4	2	2	5	2

[0220]

[表10]

		実施例			比較例			実施例
被覆めっき鋼板の構成	めっき鋼板	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.7	No.28
	水系表面処理剤	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1	No.1
	加熱条件	最高到達温度 (℃)		90	90	90	90	90
		加熱時間		5	5	5	5	5
		処理液保持時間(秒)		2	2	2	2	2
	保護層付着量 (mg/m ²)		2	2	2	2	2	2
	保護層中のCo/Si比		0.16	0.12	0.21	0.15	0.16	0.17
評価	Mg/Zn相上の保護層のCo溶化倍率		1.11	0.98	0.99	1.00	1.10	0.88
	耐黒腐性 (40℃95%RH)		5	4	5	4	5	5
	耐黒腐性 (20℃60%RH)		5	4	5	3	5	4
	耐水性		4	4	4	2	3	4
	耐食性 (SST)		4	4	5	3	4	4
	密着性		5	5	3	4	2	5

[0221] [表11]

		実施例								比較例							
被覆めっき鋼板の構成	めっき鋼板	No.2	No.2	No.2	No.2	No.2	No.2	No.2	No.2	No.2	No.2	No.2	No.2	No.2	No.2	No.2	No.2
	水系表面処理剤	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.18
	加熱条件	最高到達温度 (℃)		90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
		加熱時間		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		処理液保持時間(秒)		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	保護層付着量 (mg/m ²)		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	保護層中のCo/Si比		0.19	0.30	0.16	0.25	0.17	0.06	0.32	0.21	0.19	0.32	0.15	0.16	0.16	0.05	0.36
評価	Mg/Zn相上の保護層のCo溶化倍率		0.98	1.02	1.10	0.89	0.92	0.93	0.92	0.88	1.10	1.05	1.06	1.05	0.98	0.99	1.03
	耐黒腐性 (40℃95%RH)		4	4	5	4	4	4	5	5	3	4	5	5	5	2	5
	耐黒腐性 (20℃60%RH)		4	4	4	4	4	4	4	5	3	4	3	5	3	4	5
	耐水性		3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	2	4	3	3	4
	耐食性 (SST)		3	3	3	3	4	5	3	4	3	2	3	2	4	4	2
	密着性		4	4	5	4	4	5	4	4	5	2	5	2	2	5	2

[0222] [表12]

		実施例								比較例							
被覆めっき鋼板の構成	めっき鋼板	No.3	No.3	No.3	No.3	No.3	No.3	No.3	No.3	No.3	No.3	No.3	No.3	No.3	No.3	No.3	No.3
	水系表面処理剤	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.18
	加熱条件	最高到達温度 (℃)		90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
		加熱時間		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		処理液保持時間(秒)		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	保護層付着量 (mg/m ²)		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	保護層中のCo/Si比		0.21	0.22	0.19	0.24	0.16	0.08	0.32	0.21	0.22	0.36	0.19	0.18	0.18	0.04	0.36
評価	Mg/Zn相上の保護層のCo溶化倍率		0.96	1.02	1.05	0.85	0.92	0.99	1.02	1.04	0.97	1.10	1.04	1.06	0.89	0.84	0.87
	耐黒腐性 (40℃95%RH)		5	5	5	5	4	4	5	5	3	3	4	4	4	2	4
	耐黒腐性 (20℃60%RH)		4	5	4	5	5	5	5	5	3	5	3	5	4	4	4
	耐水性		3	4	4	4	4	4	4	4	2	3	2	3	3	3	2
	耐食性 (SST)		3	3	3	3	4	5	3	5	3	2	4	3	3	3	2
	密着性		4	3	4	3	3	4	3	3	3	1	4	1	1	4	1

[0223] [表13]

		実施例								比較例							
被覆めっき鋼板の構成	めっき鋼板	No.4	No.4	No.4	No.4	No.4	No.4	No.4	No.4	No.4	No.4	No.4	No.4	No.4	No.4	No.4	No.4
	水系表面処理剤	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.18
	加熱条件	最高到達温度 (℃)		90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
		加熱時間		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		処理液保持時間(秒)		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	保護層付着量 (mg/m ²)		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	保護層中のCo/Si比		0.15	0.29	0.16	0.22	0.16	0.06	0.31	0.20	0.21	0.34	0.19	0.17	0.14	0.02	0.35
評価	Mg/Zn相上の保護層のCo溶化倍率		0.79	1.01	0.78	0.79	0.82	0.76	1.04	1.02	0.89	0.92	1.12	1.03	0.96	0.87	1.12
	耐黒腐性 (40℃95%RH)		3	3	3	3	3	2	4	3	3	3	3	3	3	1	4
	耐黒腐性 (20℃60%RH)		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	耐水性		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	耐食性 (SST)		3	3	3	3	4	5	3	4	3	2	3	2	4	4	2
	密着性		5	4	5	4	5	5	4	4	5	3	5	3	3	5	3

[0224]

[表14]

		試験結果															
		No.1	No.3	No.5	No.5	No.5	No.5	No.5	No.5	No.5	No.5	No.5	No.5	No.5	No.5	No.5	
		No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	
被覆めっき 鋼板の構成	めっき鋼板																
	水素吸収耐性試験																
	加熱条件	最高到達板温 (℃)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
		加熱時間	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		延焼保持時間(秒)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	炭素層付着量 (mg/m ²)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	炭素層中のCo/Si比	0.21	0.34	0.19	0.26	0.17	0.06	0.31	0.21	0.22	0.34	0.16	0.19	0.18	0.05	0.34	
	MgZn系上の保護層中のCo濃化倍率	1.02	0.92	0.89	0.82	1.02	0.99	0.78	1.03	0.81	1.01	0.86	0.79	0.99	1.04	1.02	
評価	耐腐食性 (40℃95%RH)	5	5	5	5	4	4	5	5	5	3	3	4	4	2	4	
	耐腐食性 (20℃60%RH)	4	5	4	5	5	5	5	5	4	5	4	5	4	4	4	
	耐酸性	3	4	4	4	4	4	4	4	3	3	3	3	3	3	3	
	耐食性 (SS下)	3	3	3	3	4	5	2	5	3	2	4	3	3	3	2	
	耐腐食性	2	2	2	2	1	2	1	2	2	1	2	1	1	2	1	

[0225] [表15]

試験項目		試験例																	
試験項目	めっき試験	No.31	No.32	No.33	No.34	No.35	No.36	No.35	No.36	No.36	No.31	No.32	No.31	No.32	No.31	No.32	No.31	No.32	
	水素発生量(μmol)	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.28	No.31	No.32	No.29	No.1	No.2	No.7	No.28	No.31
	最高到達温度(℃)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	加熱時間	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	処理液保持時間(h)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	保護層付着量(mg/m ²)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
評価	保護層中のCo/Si比	0.16	0.18	0.31	0.17	0.24	0.16	0.06	0.31	0.20	0.1	0.39	0.16	0.18	0.07	0.02	0.31		
	MgZn ₂ 層上の保護層のCo覆着効率	0.91	0.99	1.05	0.95	1.02	0.91	0.78	1.10	1.08	0.75	1.11	1.83	1.98	1.48	1.80	2.40		
	耐腐食性 (40℃95%RH)	5	4	4	4	4	4	5	4	4	4	5	5	5	5	5	5		
	耐腐食性 (20℃60%RH)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5	5	5	5		
	耐塩性	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4		
	耐酸性 (SSr)	3	3	3	3	3	3	4	4	3	3	3	5	5	5	5	5		
	密着性	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4		

[0226] [表16]

	被覆めっき鋼板		比較例								
被覆めっき 鋼板の構成	めっき鋼板		No.37	No.31	No.32	No.33	No.34	No.35	No.36	No.36	No.32
	水系表面処理剤		No.1	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.18
	加熱条件	最高到達板温(℃)	90	90	90	90	90	90	90	90	90
		加熱時間	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		処理液保持時間(s)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	保護層付着量(mg/m ²)		2	2	2	2	2	2	2	2	2
	保護層中のCo/Si比		0.16	0.20	0.34	0.17	0.18	0.15	0.03	0.36	0.00
	MgZn ₂ 相上の保護層のCo濃化倍率		0.91	1.08	0.99	0.95	1.03	0.86	0.71	1.12	—
評価	耐黒変性 (40℃95%RH)		3	4	3	4	4	3	1	4	1
	耐黒変性 (20℃60%RH)		2	3	3	3	4	4	2	4	1
	耐候性		1	2	2	2	3	3	2	3	2
	耐食性 (SST)		3	3	2	3	2	3	4	1	3
	密着性		3	3	3	3	2	3	3	3	3

[0227] [表17]

被覆めつ窓鋼板		要調査															
めつ窓種類		No.31	No.32	No.33	No.34	No.35	No.36	No.35	No.36	No.36	No.31	No.32	No.31	No.35	No.36	No.35	
水系表面乾燥率		No.17	No.18	No.19	No.20	No.21	No.22	No.23	No.24	No.25	No.26	No.27	No.17	No.21	No.22	No.23	
被覆めつ窓 鋼板の積合	最高到達温度(℃)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	
	加熱条件	加熱時間	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
		処理液保持時間(s)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	4	4	4	4
		保護膜厚さ(mm)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		保護層中のCa/S比	0.18	0.22	0.28	0.18	0.36	0.19	0.03	0.28	0.26	0.03	0.40	0.18	0.36	0.19	0.05
		Mg/Zn:相上の保護層のCa濃化比率	0.99	1.02	1.10	1.01	0.98	1.05	0.80	1.12	1.11	0.75	1.03	1.98	2.35	2.11	1.61
評価	耐熱変性 (40℃95%RH)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5	5	
	耐熱変性 (20℃60%RH)	5	4	4	5	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5	5	
	耐水性	4	3	3	3	3	3	3	4	3	3	3	4	4	4	4	4
	耐食性 (SST)	3	3	3	4	3	5	4	3	5	4	3	4	4	5	5	5
	密着性	3	3	3	3	3	4	4	3	3	3	3	4	3	4	3	3

[0228] [表18]

被覆めっき鋼板			比較例							
被覆めっき鋼板の構成	めっき鋼板		No.37	No.31	No.32	No.33	No.34	No.35	No.36	No.32
	水系表面処理剤		No.17	No.30	No.31	No.32	No.33	No.34	No.35	No.37
	加熱条件	最高到達板温(℃)	90	90	90	90	90	90	90	90
		加熱時間	5	5	5	5	5	5	5	5
		処理液保持時間(s)	2	2	2	2	2	2	2	2
		保護層付着量(mg/m ²)	2	2	2	2	2	2	2	2
	保護層中のCo/Si比		0.18	0.18	0.39	0.21	0.22	0.19	0.02	0.32
	MgZn ₂ 相上の保護層のCo濃化倍率		0.99	1.01	1.10	1.14	1.18	1.05	0.68	1.10
評価	耐黒変性 (40℃95%RH)		1	4	4	3	4	4	2	4
	耐黒変性 (20℃60%RH)		2	3	3	3	3	4	2	5
	耐候性		1	2	2	2	2	3	2	3
	耐食性 (SST)		3	2	2	4	2	1	3	2
	密着性		3	3	3	3	3	3	3	3

[0229] [表19]

被覆めっき鋼板			発明例													
被覆めっき鋼板の構成	めっき鋼板		No6	No8	No9	No11	No12	No13	No14	No17	No18	No19	No22	No6	No17	No18
	水系表面処理剤		No17	No18	No19	No20	No21	No22	No23	No24	No25	No26	No27	No17	No24	No25
	加熱条件	最高到達板温(℃)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
		加熱時間	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		処理液保持時間(s)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	4	4	4
		保護層付着量(mg/m ²)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	保護層中のCo/Si比		0.18	0.22	0.28	0.18	0.32	0.19	0.05	0.28	0.26	0.02	0.40	0.18	0.28	0.26
	MgZn ₂ 相上の保護層のCo濃化倍率		0.99	1.19	1.00	1.01	1.00	1.05	0.80	0.99	1.02	0.75	1.12	1.98	2.10	2.30
評価	耐黒変性 (40℃95%RH)		5	4	4	4	4	4	4	5	4	4	5	5	5	5
	耐黒変性 (20℃60%RH)		5	4	4	5	4	4	4	4	4	4	4	5	5	5
	耐候性		4	3	3	3	3	3	3	2	3	3	4	4	4	4
	耐食性 (SST)		3	3	3	4	3	4	4	3	5	4	3	5	4	5
	密着性		3	3	3	3	3	4	4	3	3	3	3	4	4	3

[0230] [表20]

被覆めっき鋼板			比較例								発明例			
被覆めっき鋼板の構成	めっき鋼板		No8	No19	No22	No23	No27	No6	No6	No1	No1	No1	No1	No1
	水系表面処理剤		No17	No30	No31	No32	No33	No34	No35	No36	No37	No2	No4	No5
	加熱条件	最高到達板温(℃)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
		加熱時間	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		処理液保持時間(s)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	4	4	4
		保護層付着量(mg/m ²)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	保護層中のCo/Si比		0.18	0.18	0.39	0.21	0.22	0.19	0.02	0.32	0.00	0.18	0.17	0.24
	MgZn ₂ 相上の保護層のCo濃化倍率		0.99	1.01	1.02	1.14	1.18	1.05	0.64	1.05	—	1.98	1.90	2.40
評価	耐黒変性 (40℃95%RH)		4	4	4	3	4	4	2	4	2	5	5	5
	耐黒変性 (20℃60%RH)		5	3	3	3	3	4	3	5	2	5	5	5
	耐候性		3	2	2	2	2	3	2	3	3	4	4	4
	耐食性 (SST)		3	1	2	4	2	1	3	2	3	3	5	4
	密着性		2	3	3	3	3	3	3	3	3	4	5	3

[0231]

[表21]

被覆めっき鋼板		試験箇所															
被覆めっき鋼板の構成	めっき鋼板	No.33	No.35	No.36	No.32	No.6	No.9	No.1	No.1	No.33	No.35	No.36	No.32	No.6	No.9	No.1	No.1
	水系表面処理剤	No.6	No.3	No.5	No.24	No.18	No.17	No.7	No.2	No.6	No.3	No.5	No.24	No.18	No.17	No.7	No.2
	加熱処理温度(℃)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	加熱時間	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	処理後保持時間(s)	2	2	2	2	4	2	2	4	2	2	2	2	4	2	2	4
	Co処理	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
	保護層付着量(mg/m ²)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	保護層中のCo/5比率	0.17	0.32	0.23	0.29	0.25	0.21	0.68	0.19	0.20	0.32	0.26	0.27	0.25	0.19	0.07	0.23
	MgZn ₂ 層上の保護層のCo濃化比率	0.93	1.10	1.05	0.66	1.55	1.02	0.98	1.99	0.91	1.02	1.02	1.12	1.19	0.99	1.03	2.10
	めっき層と保護層との界面に存在する金属Coの割合(モル%)	0	0	0	0	0	0	0	0	6	25	19	43	35	30	25	34
評価	めっき層と保護層との界面に存在するCoの存在量(mg/m ²)	0	0	0	0	0	0	0	0	3.5	1.9	2.4	2.2	0.9	3.2	1.3	2.5
	耐黒変性 (40℃95%RH)	4	4	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	耐黒変性 (20℃60%RH)	4	4	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	耐塩性	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	耐食性 (SST)	3	3	3	3	3	3	5	3	3	3	3	3	3	5	3	4
評価	耐食性	3	3	3	3	3	3	5	4	3	3	3	3	3	3	5	4

[0232] 6. 評価試験

(1) 耐黒変性 (4 0℃ 9 5 % R H)

被覆めっき鋼板 (以下「処理板」ともいう) の保護層の表面に純水を 0. 1 c c (1 0 0 μ l) 滴下し、この保護層に別の処理板の保護層を重ね合わせ、重ねた処理板に均一に荷重がかかるように 6 k g の重りを載せた。重りを載せた状態で、重ねた処理板を 4 0℃、相対湿度 9 5 % の恒温恒湿槽に 1 2 0 時間静置後、純水を滴下した部分の変色状況を目視し、以下の評価基準に従って評価した。評価結果を表 9 ～表 2 1 に示す。なお、4 以上を良好とし、3 以下の場合、実用的ではないと判断した。

- 5 : 変色なし
- 4 : 極僅かに変色が認められる
- 3 : 僅かな変色が認められる
- 2 : 明確な変色が認められる
- 1 : 明確な黒変又は変色が認められ、かつ、ムラを生じている。

[0233] (2) 耐黒変性 (2 0℃ 6 0 % R H)

恒温恒湿槽の温度を 2 0℃、相対湿度を 6 0 % に変更したこと以外は、上記の「(1) 耐黒変性 (4 0℃)」と同じ試験を実施した。純水を滴下した部分の変色状況を目視し、以下の評価基準に従って評価した。評価結果を表 9 ～表 2 1 に示す。なお、4 以上を良好とし、3 以下の場合、実用的ではないと判断した。

- 5 : 変色なし
- 4 : 極僅かに変色が認められる
- 3 : 僅かな変色が認められる
- 2 : 明確な変色が認められる
- 1 : 明確な黒変又は変色が認められ、かつ、ムラを生じている。

[0234] (3) 耐候性

秋（9月ごろ）から春（3月ごろ）にかけて処理板の24週間屋外曝露試験を行い、試験前後の、処理板における保護層表面の色差を色差計（Color Meter ZE2000 日本電色工業株式会社製）を用いて測定した。測定結果から、試験前後でのL値の差及びb値の差を求め、以下の評価基準に従って評価した。評価結果を表9～表21に示す。なお、表6～11の評価結果については、L値の差とb値の差のいずれか低い点数を優先して示す。また、評価結果が3以上の判定であれば実用レベルであると判断した。

[0235] L値の差

- 4 : 0以上2未満。
- 3 : 2以上4未満。
- 2 : 4以上7未満。
- 1 : 7以上。

[0236] b値の差

- 4 : 0以上1未満。
- 3 : 1以上4未満。
- 2 : 4以上7未満。
- 1 : 7以上。

[0237] (4) 耐食性（SST）

塩水噴霧試験法JIS-Z-2371に基づき処理板の保護層に対して中性塩水噴霧を240時間行った後、処理板における白錆が発生した面積の割合（%）を目視により求め、以下の評価基準に従って評価した。評価結果を表9～表21に示す。なお、評価結果が3以上の判定であれば実用レベルで

ある。

5 : 白錆発生面積 1 %未満。

4 : 白錆発生面積 1 %以上 3 %未満。

3 : 白錆発生面積 3 %以上 10 %未満。

2 : 白錆発生面積 10 %以上 30 %未満。

1 : 白錆発生面積 30 %以上。

[0238] (5) 密着性

試験板を沸騰水に 2 時間浸漬し、24 時間放置後、1 mm 角 100 個の基盤目をカッターで切り入れた。その後セロハンテープによる剥離テストを行い、以下の基準に従って評価した。評価結果を表 9～表 21 に示す。評価結果が 3 以上の判定であれば実用レベルである

5 : 剥離個数 0

4 : 剥離個数 1 以上 10 未満。

3 : 剥離個数 10 以上 30 %未満。

2 : 剥離個数 30 以上 70 未満。

1 : 剥離個数 70 以上。

[0239] 7. 態様 A

上述の実施形態から明らかなように、本開示は、下記の態様 A を含む。

本開示の第 1 の態様 A における、被覆めっき鋼板は、

鋼板と、めっき層と、保護層とをこの順に積層して備え、

前記めっき層は、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムを含有し、

前記めっき層における 5 nm 深さの最外層内での、前記マグネシウムの原子濃度及び前記亜鉛の原子濃度の合計に対する前記アルミニウムの原子濃度の比の平均値は、0.40 以上 1.50 以下であり、

前記保護層は、樹脂 (A1) と、ケイ素化合物 (B1) と、リン化合物 (C1) と、コバルト化合物 (D1) とを含有し、

前記保護層の総質量に対する、前記保護層中の樹脂 (A1) の質量の比が、0.60 以上であり、

前記保護層の総質量に対する、前記保護層中のケイ素原子の SiO_2 換算による質量の比が、 0.07 以上 0.19 以下であり、

前記保護層の総質量に対する、前記保護層中のリン原子の質量の比が、 0.011 以上 0.075 以下であり、

前記保護層の総質量に対する、前記保護層中のコバルト原子の質量の比が、 0.0015 以上 0.0200 以下である。

[0240] 本開示の第1の態様Aによれば、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムを含有するめっき層と保護層とを備え、耐黒変性が確保されうる被覆めっき鋼板を提供できる。

[0241] 本開示の第2の態様Aにおける、被覆めっき鋼板は、第1の態様Aにおいて、前記樹脂(A1)が、カチオン性樹脂である。

[0242] 本開示の第2の態様Aによれば、より耐黒変性が確保されうる。

[0243] 本開示の第3の態様Aにおける、被覆めっき鋼板は、第1又は第2の態様Aにおいて、前記樹脂(A1)が、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、及び(メタ)アクリル樹脂よりなる群から選択される少なくとも1種を含有する。

[0244] 本開示の第3の態様Aによれば、加工した際の保護層の割れを抑制することができる。

[0245] 本開示の第4の態様Aにおける、被覆めっき鋼板は、第1～第3のいずれかの態様Aにおいて、前記保護層中の、コバルトの原子濃度とケイ素の原子濃度との原子濃度比(コバルトの原子濃度/ケイ素の原子濃度)は 0.01 以上 0.38 以下である。

[0246] 本開示の第4の態様Aによれば、より耐黒変性が確保されうる。

[0247] 本開示の第5の態様Aにおける、被覆めっき鋼板は、第1～第4のいずれかの態様Aにおいて、

前記めっき層は MgZn_2 相を含み、

前記 MgZn_2 相の少なくとも一部は前記保護層と接しており、

前記 MgZn_2 相と接する前記保護層の領域内における、前記めっき層と前記保護層との界面から深さ 10nm の位置でのコバルトの原子濃度とケイ素

の原子濃度との原子濃度比（コバルトの原子濃度／ケイ素の原子濃度）は、前記めっき層と前記保護層との界面から深さ 60 nm の位置でのコバルトの原子濃度とケイ素の原子濃度との原子濃度比（コバルトの原子濃度／ケイ素の原子濃度）の 1.15 倍以上 2.50 倍以下である。

[0248] 本開示の第 5 の態様 A によれば、より耐黒変性が確保されうる。

[0249] 本開示の第 6 の態様 A における、被覆めっき鋼板は、第 1 ～ 第 5 のいずれかの態様 A において、

前記めっき層における 5 nm 深さの最外層内での前記アルミニウムの原子濃度の平均値は 20 原子%以上 60 原子%以下であり、

前記めっき層における 5 nm 深さの最外層内での前記マグネシウムの原子濃度の平均値は 10 原子%以上 75 原子%以下であり

前記めっき層における 5 nm 深さの最外層内での前記亜鉛の原子濃度の平均値は 1 原子%以上 40 原子%以下である。

本開示の第 7 の態様 A における、被覆めっき鋼板は、第 1 ～ 第 5 のいずれかの態様 A において、

前記めっき層における 5 nm 深さの最外層内での前記アルミニウムの原子濃度の平均値は 20 原子%以上 60 原子%以下であり、

前記めっき層における 5 nm 深さの最外層内での前記マグネシウムの原子濃度の平均値は 30 原子%以上 75 原子%以下であり、

前記めっき層における 5 nm 深さの最外層内での前記亜鉛の原子濃度の平均値は 1 原子%以上 10 原子%以下である。

本開示の第 8 の態様 A における、被覆めっき鋼板は、第 1 ～ 第 5 のいずれかの態様 A において、

前記めっき層における 5 nm 深さの最外層内での前記アルミニウムの原子濃度の平均値は 25 原子%以上 60 原子%以下であり、

前記めっき層における 5 nm 深さの最外層内での前記マグネシウムの原子濃度の平均値は 10 原子%以上 60 原子%以下であり、

前記めっき層における 5 nm 深さの最外層内での前記亜鉛の原子濃度の平

均値は5原子%以上40原子%以下である。

[0250] 本開示の第6～第8の態様Aによれば、アルミニウムの原子濃度により、めっき層の耐食性が維持されながら、かつ平常環境下におけるめっき層の耐黒変性がより高まりうる。また、めっき層の耐黒変性の低下が抑制されながら、かつ皮膜密着性及び耐食性がより確保されうる。

本開示の第6～第8の態様Aによれば、マグネシウムの原子濃度により、めっき層の耐黒変性が確保されながら、かつめっき層の耐食性及び密着性がより高まりうる。また、平常環境下におけるめっき層の耐黒変性の低下が抑制されながら、かつめっき層と保護層に含有されるリン化合物(C1)との結合が強くなるため、めっき層の耐食性及び皮膜密着性が確保されうる。

本開示の第6～第8の態様Aによれば、亜鉛の原子濃度の平均値により、めっき層の耐食性及び密着性がより高まりうる。また、めっき層の耐黒変性の低下が抑制されながら、かつ皮膜密着性及び耐食性がより確保されうる。また、めっき層の耐黒変性がより高まりうる。

[0251] 本開示の第9の態様Aにおける、被覆めっき鋼板は、第1～第8のいずれか一の態様Aにおいて、

前記めっき層中の前記アルミニウムの割合が5.0質量%以上65.0質量%以下であり、

前記めっき層中の前記マグネシウムの割合が0.5質量%以上10.0質量%以下である。

本開示の第10の態様Aにおける、被覆めっき鋼板は、第1～第8のいずれか一の態様Aにおいて、

前記めっき層中の前記アルミニウムの割合が45.0質量%以上65.0質量%以下であり、

前記めっき層中の前記マグネシウムの割合が0.5質量%以上5.0質量%以下であり、

前記めっき層中のCaの割合は50質量ppm以上400質量ppm以下である。

本開示の第 11 の態様 A における、被覆めっき鋼板は、第 1 ～第 8 のいずれか一の態様 A において、

前記めっき層中の前記アルミニウムの割合が 5.0 質量%以上 25.0 質量%以下であり、

前記めっき層中の前記マグネシウムの割合が 1.5 質量%以上 10.0 質量%以下である。

[0252] 本開示の第 9 ～第 11 の態様 A によれば、アルミニウムの割合により、めっき層の耐食性が維持されながら、かつ平常環境下におけるめっき層の耐黒変性がより高まりうる。また、めっき層の硬質化が抑制されながら、かつめっき層の密着性及び耐食性がより確保されうる。

本開示の第 9 ～第 11 の態様 A によれば、マグネシウムの割合により、めっき層の耐黒変性が確保されながら、かつめっき層の耐食性及び密着性がより高まりうる。また、めっき層の外観が良好になりながら、かつ平常環境下におけるめっき層の耐黒変性がより高まりうる。

本開示の第 10 の態様 A によれば、めっき層中に含まれる Ca の割合が特定の数値範囲に調整されることにより、めっき層の最外層における Mg の濃化が抑制され得る。その結果、めっき層における 5 nm 深さの最外層内でのマグネシウムの原子濃度及び亜鉛の原子濃度の合計に対するアルミニウムの原子濃度の比の平均値が 0.40 以上 1.50 以下との特定の数値範囲内に特に調整され得る。

[0253] 本開示の第 12 の態様 A における、被覆めっき鋼板は、第 8 又は第 11 の態様 A において、前記めっき層に存在するコバルトの化学状態の 5 モル%以上が金属コバルトである。

[0254] 本開示の第 12 の態様 A によれば、より耐黒変性が確保されうる。

[0255] 8. 態様 B

上述の実施形態から明らかなように、本開示は、更に下記の態様 B を含む。

[0256] 本開示の第 1 の態様 B における、被覆めっき鋼板は、鋼板と、めっき層と

、保護層とをこの順に積層して備える。めっき層は、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムを含有する。めっき層における5 nm深さの最外層内での、マグネシウムの原子濃度及び亜鉛の原子濃度の合計に対するアルミニウムの原子濃度の比の平均値は、0.4以上1.5以下である。保護層は、カチオン性樹脂(A1)と、ケイ素化合物(B1)と、リン化合物(C1)と、コバルト化合物(D1)とを含有する。保護層の総質量に対する、保護層中のカチオン性樹脂(A1)の質量の比が、0.6以上である。保護層の総質量に対する、保護層中のケイ素原子のSiO₂換算による質量の比が、0.07以上0.19以下である。保護層の総質量に対する、保護層中のリン原子の質量の比が、0.015以上0.075以下である。保護層の総質量に対する、保護層中のコバルト原子の質量の比が、0.0015以上0.020以下である。

[0257] 第1の態様Bによれば、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムを含有するめっき層と保護層とを備え、耐黒変性が確保されうる被覆めっき鋼板を提供できる。

[0258] 本開示の第2の態様Bにおける、被覆めっき鋼板は、第1の態様Bにおいて、めっき層における5 nm深さの最外層内でのアルミニウムの原子濃度の平均値は20原子%以上60原子%以下である。

[0259] 第2の態様Bによれば、めっき層の耐食性が維持されながら、かつ平常環境下におけるめっき層の耐黒変性がより高まりうる。また、めっき層の耐黒変性の低下が抑制されながら、かつ皮膜密着性及び耐食性がより確保されうる。

[0260] 本開示の第3の態様Bにおける、被覆めっき鋼板は、第1又は第2の態様Bにおいて、めっき層における5 nm深さの最外層内での亜鉛の原子濃度の平均値は1原子%以上10原子%以下である。

[0261] 第3の態様Bによれば、めっき層の耐食性及び密着性がより高まりうる。また、めっき層の耐黒変性の低下が抑制されながら、かつ皮膜密着性及び耐食性がより確保されうる。また、めっき層の耐黒変性がより高まりうる。

- [0262] 本開示の第4の態様Bにおける、被覆めっき鋼板は、第1から第3のいずれか一の態様Bにおいて、めっき層における5 nm深さの最外層内でのマグネシウムの原子濃度の平均値は30原子%以上75原子%以下である。
- [0263] 第4の態様Bによれば、めっき層の耐黒変性が確保されながら、かつめっき層の耐食性及び密着性がより高まりうる。また、平常環境下におけるめっき層の耐黒変性の低下が抑制されながら、かつめっき層と保護層に含有されるリン化合物(C1)との結合が強くなるため、めっき層の耐食性及び皮膜密着性が確保されうる。
- [0264] 本開示の第5の態様Bにおける、被覆めっき鋼板は、第1から第4のいずれか一の態様Bにおいて、めっき層中のアルミニウムの割合が45.0質量%以上65.0質量%以下である。
- [0265] 第5の態様Bによれば、めっき層の耐食性が維持されながら、かつ平常環境下におけるめっき層の耐黒変性がより高まりうる。また、めっき層の硬質化が抑制されながら、かつめっき層の密着性及び耐食性がより確保されうる。
- [0266] 本開示の第6の態様Bにおける、被覆めっき鋼板は、第1から第5のいずれか一の態様Bにおいて、めっき層中のマグネシウムの割合が0.5質量%以上5.0質量%以下である。
- [0267] 第6の態様Bによれば、めっき層の耐黒変性が確保されながら、かつめっき層の耐食性及び密着性がより高まりうる。また、めっき層の外観が良好になりながら、かつ平常環境下におけるめっき層の耐黒変性がより高まりうる。
- [0268] 本開示の第7の態様Bにおける、被覆めっき鋼板は、第1から第6のいずれか一の態様Bにおいて、めっき層中のCaの割合は50質量ppm以上400質量ppm以下である。
- [0269] 第7の態様Bによれば、めっき層に含まれるCaの割合が特定の数値範囲に調整されることにより、めっき層の最外層におけるMgの濃化が抑制され得る。その結果、めっき層における5 nm深さの最外層内でのマグネシウ

ムの原子濃度及び亜鉛の原子濃度の合計に対するアルミニウムの原子濃度の比の平均値が0.4以上1.5以下との特定の数値範囲内に特に調整され得る。

[0270] なお、日本国特許出願第2023-102000号の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 鋼板と、めっき層と、保護層とをこの順に積層して備え、
前記めっき層は、アルミニウム、亜鉛及びマグネシウムを含有し、
前記めっき層における5 nm深さの最外層内での、前記マグネシウムの原子濃度及び前記亜鉛の原子濃度の合計に対する前記アルミニウムの原子濃度の比の平均値は、0.40以上1.50以下であり、
前記保護層は、樹脂(A1)と、ケイ素化合物(B1)と、リン化合物(C1)と、コバルト化合物(D1)とを含有し、
前記保護層の総質量に対する、前記保護層中の樹脂(A1)の質量の比が、0.60以上であり、
前記保護層の総質量に対する、前記保護層中のケイ素原子のSiO₂換算による質量の比が、0.07以上0.19以下であり、
前記保護層の総質量に対する、前記保護層中のリン原子の質量の比が、0.011以上0.075以下であり、
前記保護層の総質量に対する、前記保護層中のコバルト原子の質量の比が、0.0015以上0.0200以下である、
被覆めっき鋼板。
- [請求項2] 前記樹脂(A1)が、カチオン性樹脂である、
請求項1に記載の被覆めっき鋼板。
- [請求項3] 前記樹脂(A1)が、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、及び(メタ)アクリル樹脂よりなる群から選択される少なくとも1種を含有する、
請求項1に記載の被覆めっき鋼板。
- [請求項4] 前記保護層中の、コバルトの原子濃度とケイ素の原子濃度との原子濃度比(コバルトの原子濃度/ケイ素の原子濃度)は0.01以上0.38以下である、
請求項1に記載の被覆めっき鋼板。
- [請求項5] 前記めっき層はMgZn₂相を含み、

前記MgZn₂相の少なくとも一部は前記保護層と接しており、
前記MgZn₂相と接する前記保護層の領域内における、前記めっき層と前記保護層との界面から深さ10nmの位置でのコバルトの原子濃度とケイ素の原子濃度との原子濃度比（コバルトの原子濃度／ケイ素の原子濃度）は、前記めっき層と前記保護層との界面から深さ60nmの位置でのコバルトの原子濃度とケイ素の原子濃度との原子濃度比（コバルトの原子濃度／ケイ素の原子濃度）の1.15倍以上2.50倍以下である、

請求項1に記載の被覆めっき鋼板。

[請求項6]

前記めっき層における5nm深さの最外層内での前記アルミニウムの原子濃度の平均値は20原子%以上60原子%以下であり、

前記めっき層における5nm深さの最外層内での前記マグネシウムの原子濃度の平均値は10原子%以上75原子%以下であり

前記めっき層における5nm深さの最外層内での前記亜鉛の原子濃度の平均値は1原子%以上40原子%以下である、

請求項1に記載の被覆めっき鋼板。

[請求項7]

前記めっき層における5nm深さの最外層内での前記アルミニウムの原子濃度の平均値は20原子%以上60原子%以下であり、

前記めっき層における5nm深さの最外層内での前記マグネシウムの原子濃度の平均値は30原子%以上75原子%以下であり、

前記めっき層における5nm深さの最外層内での前記亜鉛の原子濃度の平均値は1原子%以上10原子%以下である、

請求項1に記載の被覆めっき鋼板。

[請求項8]

前記めっき層における5nm深さの最外層内での前記アルミニウムの原子濃度の平均値は25原子%以上60原子%以下であり、

前記めっき層における5nm深さの最外層内での前記マグネシウムの原子濃度の平均値は10原子%以上60原子%以下であり、

前記めっき層における5nm深さの最外層内での前記亜鉛の原子濃

度の平均値は5原子%以上40原子%以下である、

請求項1に記載の被覆めっき鋼板。

[請求項9] 前記めっき層中の前記アルミニウムの割合が5.0質量%以上65.0質量%以下であり、

前記めっき層中の前記マグネシウムの割合が0.5質量%以上10.0質量%以下である、

請求項1に記載の被覆めっき鋼板。

[請求項10] 前記めっき層中の前記アルミニウムの割合が45.0質量%以上65.0質量%以下であり、

前記めっき層中の前記マグネシウムの割合が0.5質量%以上5.0質量%以下であり、

前記めっき層中のCaの割合は50質量ppm以上400質量ppm以下である、

請求項1に記載の被覆めっき鋼板。

[請求項11] 前記めっき層中の前記アルミニウムの割合が5.0質量%以上25.0質量%以下であり、

前記めっき層中の前記マグネシウムの割合が1.5質量%以上10.0質量%以下である、

請求項1に記載の被覆めっき鋼板。

[請求項12] 前記めっき層と前記保護層との界面に存在するコバルトの化学状態の5モル%以上が金属コバルトである、

請求項8又は請求項11に記載の被覆めっき鋼板。