

明 細 書

発明の名称： 溶融Zn合金めっき鋼板

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、 $[Al/Zn/Zn_2Mg]$ 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が黒変化してしまう場合があった。黒変化が進行した溶融Zn合金めっき鋼板は、金属光沢を失った黒灰色の外観となり美観を損ねるため、黒変化の抑制手法が求められていた。

[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、熔融 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製造されうる、耐黒変性に優れる熔融 Zn 合金めっき鋼板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、めっき層表面にめっき層の構成成分とバナジウムを含む複合酸化皮膜を形成し、さらに複合酸化皮膜に含まれる Zn の水酸化物の比率を低減させることで、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合金めっき鋼板に関する。

[0011] [1] 鋼板と、前記鋼板の表面に配置された溶融Zn合金めっき層と、前記溶融Zn合金めっき層表面に配置された複合酸化皮膜と、を有し、前記複合酸化皮膜は、前記溶融Zn合金めっき層の構成成分とバナジウムとを含み、かつ全面において以下の式(1)を満たす、溶融Zn合金めっき鋼板。

[数1]

$$\frac{S[\text{Hydroxide}]}{S[\text{Hydroxide}] + S[\text{Oxide}]} \times 100 \leq 40 \quad \dots (1)$$

[式(1)において、S[Oxide]は、前記複合酸化皮膜の表面のXPS分析の強度プロファイルにおいて、Znの酸化物に由来する約1022eVを中心とするピークが示す面積である。S[Hydroxide]は、前記複合酸化皮膜の表面のXPS分析の強度プロファイルにおいて、Znの水酸化物に由来する約1023eVを中心とするピークが示す面積である。

]

[2] 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]に記載の溶融Zn合金めっき鋼板。

[3] 前記溶融Zn合金めっき層は、Si：0.001～2.0質量%、Ti：0.001～0.1質量%、B：0.001～0.045質量%からなる群から選ばれる1種以上をさらに含む、[2]に記載の溶融Zn合金めっき鋼板。

[4] 前記複合酸化皮膜に含まれるバナジウムの付着量は、0.01～10.0mg/m²の範囲内である、[1]～[3]のいずれか一項に記載の溶融Zn合金めっき鋼板。

発明の効果

[0012] 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

[0013] [図1]図1 A～Dは、複合酸化皮膜表面における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2]図2 A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2 B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。

[図3]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

[0014] (本発明に係る溶融Zn合金めっき鋼板)

本発明に係る溶融Zn合金めっき鋼板は、基材鋼板と、溶融Zn合金めっき層と、複合酸化皮膜とを有する。本発明に係る溶融Zn合金めっき鋼板は、所定の複合酸化皮膜を有するため、耐黒変性に優れている。

[0015] 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] 溶融Zn合金めっき層は、基材鋼板の表面に配置されている。溶融Zn合金めっき層の組成は、目的に応じて適宜選択される。たとえば、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。また、めっき層は、Si：0.001～2.0質量%、Ti：0.001～0.1質量%、B：0.001～0.045質量%からなる群から選ばれる1種以上をさらに含んでもよい。溶融Zn合金めっきの例には、溶融Zn-0.18質量%Al-0.09質量%Sb合金めっき、溶融Zn-0.18質量%Al-0.06質量%Sb合金めっき、溶融Zn-0.18質量%Al合金めっき、溶融Zn-1質量%Al-1質量%Mg

合金めっき、溶融Zn－1.5質量%A l－1.5質量%Mg合金めっき、溶融Zn－2.5質量%A l－3質量%Mg合金めっき、溶融Zn－2.5質量%A l－3質量%Mg－0.4質量%Si合金めっき、溶融Zn－3.5質量%A l－3質量%Mg合金めっき、溶融Zn－4質量%A l－0.75質量%Mg合金めっき、溶融Zn－6質量%A l－3質量%Mg－0.05質量%Ti－0.003質量%B合金めっき、溶融Zn－6質量%A l－3質量%Mg－0.02質量%Si－0.05質量%Ti－0.003質量%B合金めっき、溶融Zn－11質量%A l－3質量%Mg合金めっき、溶融Zn－11質量%A l－3質量%Mg－0.2質量%Si合金めっき、溶融Zn－55質量%A l－1.6質量%Si合金めっき、などが含まれる。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、本発明に係る溶融Zn合金めっき鋼板は、めっき層に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。

[0017] 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、めっき層の付着量は、60～500g/m²程度である。

[0018] 複合酸化皮膜は、溶融Zn合金めっき層の表面に配置されており、好ましくは全面に配置されている。複合酸化皮膜は、主として、溶融Zn合金めっき層の構成成分（例えば、ZnやAl，Mgなど）とバナジウムとからなる。複合酸化皮膜は、その全面において以下の式（2）を満たしている。

[数2]

$$\frac{S[\text{Hydroxide}]}{S[\text{Hydroxide}] + S[\text{Oxide}]} \times 100 \leq 40 \quad \dots (2)$$

〔式（2）において、S[Oxide]は、複合酸化皮膜の表面のXPS分析の強度プロファイルにおいて、Znの酸化物に由来する約1022eVを中心とするピークが示す面積である。S[Hydroxide]は、複合酸化皮膜の表面のXPS分析の強度プロファイルにおいて、Znの水酸化物に由来する約1023eVを中心とするピークが示す面積である。〕

[0019] 上記式（2）は、XPS分析で測定される強度プロファイルにおける、Z

nの酸化物に由来する約1022 eVを中心とするピークの面積およびZnの水酸化物に由来する約1023 eVを中心とするピークの面積の合計に対する、Znの水酸化物に由来する約1023 eVを中心とするピークの面積の割合（以下「水酸化物比率」という）が、40%以下であることを示している。

[0020] 図1は、熔融Zn合金めっき鋼板の複合酸化皮膜表面における、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1Aは、Zn水酸化物の比率が約80%である強度プロファイルであり、図1Bは、Zn水酸化物の比率が約40%である強度プロファイルであり、図1Cは、Zn水酸化物の比率が約15%である強度プロファイルであり、図1Dは、Zn水酸化物の比率が約10%である強度プロファイルである。点線はベースラインであり、破線はZn酸化物に由来する強度プロファイル（約1022 eVを中心とするピーク）であり、一点鎖線はZn水酸化物に由来する強度プロファイル（約1023 eVを中心とするピーク）である。本発明に係る熔融Zn合金めっき鋼板では、めっき層表面の全面において、図1B～Dに示されるようにZn水酸化物の比率が40%以下となる。

[0021] 本発明に係る熔融Zn合金めっき鋼板の複合酸化皮膜表面のXPS分析は、XPS分析装置（AXIS Nova ; Kratos Group PLC.）を用いて行われる。また、Zn酸化物に由来する約1022 eVを中心とするピークの面積およびZn水酸化物に由来する約1023 eVを中心とするピークの面積は、上記XPS分析装置に付属のソフトウェア（Vision 2）を用いて算出される。

[0022] なお、Zn酸化物に由来するピーク位置は、正確には1021.6 eVであり、Zn水酸化物に由来するピーク位置は、正確には1023.3 eVであるが、これらの値は、XPS分析の特性や、試料の汚れ、試料の帯電などにより変化することがある。しかしながら、当業者であれば、Zn酸化物に由来するピークおよびZn水酸化物に由来するピークを識別することは可能である。

[0023] 複合酸化皮膜に含まれるバナジウムの付着量は、特に限定されないが、0.

0.1～10.0 mg/m²の範囲内であることが好ましい。バナジウムの付着量を0.01 mg/m²以上とすることで、耐黒変性をより向上させることができる。また、バナジウムの付着量を10.0 mg/m²以下とすることで、化成処理を行う場合に化成処理液との反応性を向上させることができるようになる。複合酸化皮膜に含まれるバナジウムの付着量は、ICP発光分析装置を用いて測定されうる。

[0024] (本発明に係る溶融Zn合金めっき鋼板の製造方法)

本発明に係る溶融Zn合金めっき鋼板の製造方法は、特に限定されない。たとえば、本発明に係る溶融Zn合金めっき鋼板は、(1) 基材鋼板の表面に溶融Zn合金めっき層（以下「めっき層」ともいう）を形成する第1工程と、(2) 所定の水溶液をめっき層の表面に接触させて、めっき層の形成により昇温した基材鋼板およびめっき層を冷却するとともに、複合酸化皮膜を形成する第2工程と、により製造されうる。以下、各工程について説明する。

[0025] (1) 第1工程

第1工程では、基材鋼板を溶融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。

[0026] まず、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。前述のとおり、基材鋼板の種類は、特に限定されない。また、めっき浴の組成は、形成する溶融Zn合金めっき層の組成に応じて適宜選択される。

[0027] 次に、基材鋼板の表面に付着した溶融金属を100℃以上、かつめっき層の凝固点以下まで冷却し、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。

[0028] (2) 第2工程

第2工程では、所定の冷却水溶液を溶融Zn合金めっき層の表面に接触させて、溶融Zn合金めっき層の形成により昇温した基材鋼板およびめっき層

を冷却する。この工程により、めっき層の表面に複合酸化皮膜が形成される。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℃以上、かつめっき層の凝固点以下程度である。

[0029] 冷却水溶液は、バナジウム化合物を含む水溶液である。冷却水溶液におけるバナジウム化合物の濃度は、V元素換算で0.01g/L以上であることが好ましい。バナジウム化合物の濃度がV元素換算で0.01g/L未満の場合、複合酸化皮膜表面の黒変化を十分に抑制できないおそれがある。

[0030] バナジウム化合物を含む水溶液（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、バナジウム化合物と、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。好適なバナジウム化合物の例には、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。これらのバナジウム化合物は、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。

[0031] 溶解促進剤も添加する場合、溶解促進剤の添加量は、特に限定されない。たとえば、バナジウム化合物100質量部に対して、溶解促進剤90～130質量部を添加すればよい。溶解促進剤の添加量が過少量の場合、バナジウム化合物を十分に溶解させることができないことがある。一方、溶解促進剤の添加量が過剰量の場合、効果が飽和してしまい、費用的に不利である。

[0032] 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-2-プロパノールが含まれる。

[0033] 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。

[0034] 図2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 A 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 2 B 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。

[0035] 図 2 A に示されるように、スプレー方式の冷却装置 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に冷却水溶液がスプレーノズル 110 から供給されることで冷却される。そして、絞りロール 120 で冷却水溶液が除去される。このとき、絞りロール 120 の開度をコントロールすることにより、複合酸化皮膜に含まれるバナジウムの付着量を調整することができる。

[0036] また、図 2 B に示されるように、浸漬方式の冷却装置 200 は、冷却水溶液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溶液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、冷却水溶液と接触することで冷却される。この後、鋼帯 S は、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る。そして、絞りロール 230 で冷却水溶液が除去される。このとき、絞りロール 230 の開度をコントロールすることにより、複合酸化皮膜に含まれるバナジウムの付着量を調整することができる。

[0037] 以上の手順により、本発明に係る溶融 Zn 合金めっき鋼板を製造することができる。

[0038] なお、上記の製造方法では、ウォータークエンチ工程においてバナジウム化合物を含む水溶液を接触させることで複合酸化皮膜を形成したが、溶融 Zn 合金めっき鋼板を冷却した後にバナジウム化合物を含む水溶液を塗布し、

乾燥させること（後処理法）でも複合酸化皮膜を形成できるようにも考えられる。そこで、本発明者らは、溶融Zn合金めっき鋼板を一般的な工業用水で常温まで冷却した後に、バナジウム化合物を含む水溶液（上記の製造方法で使用するものと同一の水溶液）を塗布し、乾燥させることで複合酸化皮膜を形成することを試みた。このように後処理法を行った場合も、めっき層の表面にめっき層の構成成分とバナジウムとを含む複合酸化皮膜を形成することはできたが、複合酸化皮膜におけるZnの水酸化物比率が40%を超えていた。また、このように製造された溶融Zn合金めっき鋼板は、複合酸化皮膜を有しない溶融Zn合金めっき鋼板と比較しても、耐黒変性に顕著な違いは見られなかった。

[0039] 本発明に係る溶融Zn合金めっき鋼板が、複合酸化皮膜を有しない溶融Zn合金めっき鋼板に比べて耐黒変性に優れる理由は定かではない。上記のとおり、後処理法で製造された溶融Zn合金めっき鋼板では、本発明に係る溶融Zn合金めっき鋼板とは異なり、複合酸化皮膜におけるZnの水酸化物比率が40%を超えている。また、本発明に係る溶融Zn合金めっき鋼板と、後処理法で製造された溶融Zn合金めっき鋼板とでは、耐黒変性に顕著な差があった。これらのことから、本発明に係る溶融Zn合金めっき鋼板と、後処理法で製造された溶融Zn合金めっき鋼板とでは、複合酸化皮膜に含まれるZn安定性に差異があり、本発明に係る溶融Zn合金めっき鋼板の複合酸化皮膜に含まれるZnの方が、黒変化の原因となる酸素欠乏型酸化亜鉛に変化しにくいため、本発明に係る溶融Zn合金めっき鋼板は耐黒変性に優れると考えられる。

[0040] （製造ライン）

本発明に係る溶融Zn合金めっき鋼板は、例えば、以下のような製造ラインで製造されうる。

[0041] 図3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）の表面にめっき層および複合酸化皮膜を形成して、本発明に係る溶融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、必要に応じて複合酸化皮膜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。

[0042] 図3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npasミル370およびテンションレベラー380を有する。

[0043] 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の両面に付着する。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。

[0044] 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。

[0045] 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、バナジウム化合物の水溶液が冷却水溶液として使用される。鋼帯Sは、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溶液を供給されながら、冷却される。たとえば、冷却水溶液の水温は20℃程度であり、水圧は2.5 kgf/cm²程度であり、水量は150 m³/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、熔融Zn合金めっき鋼板と接触している水膜が観察される状態をいう。ウォータークエンチ帯域360においてバナジウム化合物の水溶液を用いて冷却されることで、めっき層の表面にはめっき層の構成成分とバナジウムを含み、Zn水酸化物の比率が40%以上の複合酸化皮膜が形成される。

[0046] 水冷された熔融Zn合金めっき鋼板は、スキnpas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。

[0047] 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で矯正された熔融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熔融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。

[0048] 以上のように、本発明に係る熔融Zn合金めっき鋼板は、耐黒変性に優れており、かつ高い生産性で容易に製造されうる。

[0049] 以下、本発明について実施例を参照して詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されない。

実施例

[0050] (実験1)

実験1では、金属化合物を含む冷却水を用いてめっき後の熔融Zn合金めっき鋼板を冷却した場合における、熔融Zn合金めっき鋼板の耐黒変性について調べた。

[0051] 1. 熔融Zn合金めっき鋼板の製造

図3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14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。

[0052] [表1]

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	Sb	浴温 (℃)	付着量 (g/m ²)	通板速度 (m/min)
1	0.18	—	—	—	—	0.09	430	90	80
2	0.18	—	—	—	—	0.06	430	90	80
3	0.18	—	—	—	—	—	430	90	80
4	1	1	—	—	—	—	430	90	80
5	1.5	1.5	—	—	—	—	430	90	80
6	2.5	3	—	—	—	—	430	90	80
7	2.5	3	0.4	—	—	—	430	90	80
8	3.5	3	—	—	—	—	430	90	80
9	4	0.75	—	—	—	—	430	90	80
10	6	3	—	0.05	0.003	—	430	90	80
11	6	3	0.02	0.05	0.003	—	430	90	80
12	11	3	—	—	—	—	450	90	80
13	11	3	0.2	—	—	—	450	90	80
14	55	—	1.6	—	—	—	600	90	80

[0053] 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200℃となるように調整した。ウォータークエンチ帯域360では、複合酸化皮膜を形成するために、表2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、pH7.6の水に表2に示される金属化合物と、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。各冷却水溶液における金属化合物の濃度は、いずれも金属元素換算で250mg/Lである。ウォータークエンチ帯域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：2.5kgf/cm²、水量：

150 m³/hとした。

[0054] また、比較例として、ウォータークエンチ帯域360では表2に示されるいずれかの水溶液を使用する代わりに金属化合物を含まない水を使用し、その後ロールコート方式またはスプレーリンガー方式により表2に示されるいずれかの水溶液を塗布し、乾燥させて、複合酸化皮膜を形成した（後処理法）。

[0055]

[表2]

区分	冷却水 No.	金属化合物 (A)		溶解促進剤 (B)	
		名称	添加量 (mg/L)	名称	添加量比 (B/A)
実施例	1	バナジウムアセチルアセトネート	1709	テトラエチルアモニウム ヒドロキシド	1.1
	2	バナジルアセチルアセトネート	1301	エチレンジアミン	1.3
	3	メタバナジソ酸アモニウム	574	—	—
	4	メタバナジソ酸ソーダ	598	—	—
	5	四酸化二バナジウム	407	2, 2'-イミノジエタノール	0.9
	6	五酸化バナジウム	446	1-アミノ-2-プロパノール	1.1
	7	クロム酸アモニウム	606	—	—
	8	クロム酸カリウム	467	—	—
	9	ケイ酸ナトリウム	1087	—	—

(1) 複合酸化皮膜表面のZn(OH)₂比率の測定

各溶融Zn合金めっき鋼板について、XPS分析装置 (AXIS Nova ; Kratos Group PLC.) を用いて、複合酸化皮膜表面のZn水酸化物の比率を測定した。Zn水酸化物の比率は、XPS分析装置に付属のソフトウェア (Vision 2) を用いて算出した。

[0057] (2) 複合酸化皮膜表面のV付着量の測定

各溶融Zn合金めっき鋼板について、ICP発光分析装置 (ICPS-8100 ; 株式会社島津製作所) を用いて、複合酸化皮膜表面のバナジウムの付着量を測定した。

[0058] (3) 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 ; エスペック株式会社) 内に置き、温度70℃、相対湿度90%で光沢劣化の促進処理を72時間行った。

[0059] (4) 黒変化度の測定

各溶融Zn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っき層表面の明度 (L*値) を測定した。めっき層表面の明度 (L*値) は、分光型色差計 (TC-1800 ; 有限会社東京電色) を用いて、JIS K 5600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 : CIE LAB

測定波長 : 380 ~ 780 nm

測定波長間隔 : 5 nm

分光器 : 回折格子 1200 / mm

照明 : ハロゲンランプ (電圧12V、電力50W、定格寿命2000時間)

測定面積：7.25 mm ϕ

検出素子：光電子増倍管（R928；浜松ホトニクス株式会社）

反射率：0－150%

測定温度：23℃

標準板：白色

[0060] 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（ ΔL^* ）が1未満の場合は「◎」、1以上であって3未満の場合は「○」、3以上であって7未満の場合は「△」、7以上の場合は「×」と評価した。なお、評価が「◎」または「○」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。

[0061] （4）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複合酸化皮膜の形成方法（ウォータークエンチ方式（WQ）、ロールコート方式（RC）またはスプレーリンガー方式（SP））と、Zn水酸化物の比率、V付着量および黒変化度の評価結果との関係を、表3～表6に示す。

[0062]

[表3]

区分	試験片 No.	めっき No.	冷却水 No.	処理方法	水酸化物比率 (%)	V付着量 (mg/m ²)	黒変 試験結果
実施例	1	11	1	WQ	7	0.004	○
実施例	2	11	2	WQ	11	0.004	○
実施例	3	11	3	WQ	7	0.005	○
実施例	4	11	4	WQ	13	0.004	○
実施例	5	11	5	WQ	7	0.005	○
実施例	6	11	6	WQ	25	0.005	○
実施例	7	11	1	WQ	6	0.010	◎
実施例	8	11	2	WQ	11	0.017	◎
実施例	9	11	3	WQ	16	0.013	◎
実施例	10	11	4	WQ	19	0.022	◎
実施例	11	11	5	WQ	23	0.029	◎
実施例	12	11	6	WQ	24	0.027	◎
実施例	13	11	1	WQ	8	0.13	◎
実施例	14	11	2	WQ	18	0.18	◎
実施例	15	11	3	WQ	21	0.17	◎
実施例	16	11	4	WQ	14	0.12	◎
実施例	17	11	5	WQ	25	0.16	◎
実施例	18	11	6	WQ	18	0.18	◎
実施例	19	11	1	WQ	22	1.02	◎
実施例	20	11	2	WQ	7	1.01	◎
実施例	21	11	3	WQ	23	0.96	◎
実施例	22	11	4	WQ	7	0.96	◎
実施例	23	11	5	WQ	5	0.98	◎
実施例	24	11	6	WQ	19	1.01	◎
実施例	25	11	1	WQ	20	7.95	◎
実施例	26	11	2	WQ	16	7.98	◎
実施例	27	11	3	WQ	6	8.02	◎
実施例	28	11	4	WQ	21	8.05	◎
実施例	29	11	5	WQ	6	8.01	◎
実施例	30	11	6	WQ	18	8.04	◎

[0063]

[表4]

区分	試験片 No.	めっき No.	冷却水 No.	処理方法	水酸化物比率 (%)	V付着量 (mg/m ²)	黒変 試験結果
実施例	31	11	1	WQ	13	15.04	◎
実施例	32	11	2	WQ	8	14.97	◎
実施例	33	11	3	WQ	17	14.98	◎
実施例	34	11	4	WQ	5	14.99	◎
実施例	35	11	5	WQ	14	14.97	◎
実施例	36	11	6	WQ	17	14.96	◎
比較例	37	11	7	WQ	19	0	△
比較例	38	11	8	WQ	9	0	△
比較例	39	11	9	WQ	24	0	×
比較例	40	11	1	RC	76	1.03	×
比較例	41	11	2	RC	76	0.96	×
比較例	42	11	3	RC	65	0.99	×
比較例	43	11	4	RC	71	7.96	×
比較例	44	11	5	RC	83	7.96	×
比較例	45	11	6	RC	76	8.01	×
比較例	46	11	1	SP	76	1.06	×
比較例	47	11	2	SP	76	1.05	×
比較例	48	11	3	SP	65	1.01	×
比較例	49	11	4	SP	71	8.03	×
比較例	50	11	5	SP	83	8.03	×
比較例	51	11	6	SP	76	8.03	×

[0064]

[表5]

区分	試験片 No.	めっき No.	冷却水 No.	処理方法	水酸化物比率 (%)	V 付着量 (mg/m ²)	黒変 試験結果
実施例	52	9	1	WQ	11	0.005	○
実施例	53	14	2	WQ	12	0.004	○
実施例	54	2	3	WQ	7	0.007	○
実施例	55	10	4	WQ	12	0.005	○
実施例	56	1	5	WQ	15	0.003	○
実施例	57	12	6	WQ	22	0.005	○
実施例	58	5	1	WQ	14	0.024	◎
実施例	59	8	2	WQ	8	0.019	◎
実施例	60	13	3	WQ	11	0.022	◎
実施例	61	3	4	WQ	14	0.017	◎
実施例	62	10	5	WQ	8	0.021	◎
実施例	63	4	6	WQ	24	0.023	◎
実施例	64	13	1	WQ	20	0.221	◎
実施例	65	7	2	WQ	21	0.239	◎
実施例	66	12	3	WQ	6	0.217	◎
実施例	67	9	4	WQ	5	0.224	◎
実施例	68	7	5	WQ	16	0.189	◎
実施例	69	5	6	WQ	12	0.240	◎
実施例	70	12	1	WQ	15	1.08	◎
実施例	71	9	2	WQ	6	1.05	◎
実施例	72	4	3	WQ	9	0.98	◎
実施例	73	1	4	WQ	14	0.97	◎
実施例	74	14	5	WQ	8	0.95	◎
実施例	75	3	6	WQ	10	1.04	◎
実施例	76	10	1	WQ	10	7.85	◎
実施例	77	8	2	WQ	6	7.81	◎
実施例	78	13	3	WQ	19	8.19	◎
実施例	79	10	4	WQ	22	7.81	◎
実施例	80	6	5	WQ	8	8.12	◎
実施例	81	12	6	WQ	15	8.09	◎

[0065]

[表6]

区分	試験片 No.	めっき No.	冷却水 No.	処理方法	水酸化物比率 (%)	V 付着量 (mg/m ²)	黒変 試験結果
実施例	82	5	1	WQ	24	15.16	◎
実施例	83	9	2	WQ	24	15.01	◎
実施例	84	1	3	WQ	18	15.08	◎
実施例	85	2	4	WQ	6	14.96	◎
実施例	86	13	5	WQ	12	15.05	◎
実施例	87	6	6	WQ	11	15.04	◎
比較例	88	13	7	WQ	20	0	△
比較例	89	12	8	WQ	5	0	△
比較例	90	10	9	WQ	12	0	×
比較例	91	9	1	RC	72	1.02	×
比較例	92	14	2	RC	70	0.96	×
比較例	93	12	3	RC	88	0.91	×
比較例	94	8	4	RC	74	0.97	×
比較例	95	9	5	RC	67	0.91	×
比較例	96	5	6	RC	65	1.08	×
比較例	97	9	1	SP	72	0.99	×
比較例	98	14	2	SP	70	0.96	×
比較例	99	12	3	SP	88	0.83	×
比較例	100	8	4	SP	74	0.88	×
比較例	101	9	5	SP	67	0.81	×
比較例	102	5	6	SP	65	1.07	×

[0066] 表3～表6に示されるように、ウォータークエンチ帯域360においてバナジウムを含む水溶液を用いて冷却した場合は、バナジウムを含み、かつその表面のZn水酸化物の比率が40%以下の複合酸化皮膜が形成され、耐黒変性が良好であった。一方、ウォータークエンチ帯域360においてバナジウムを含まない水溶液を用いて冷却した場合は、バナジウムを含まない複合酸化皮膜が形成され、黒変化を十分に抑制することができなかった。また、ロールコート方式またはスプレーリンガー方式でバナジウムを含む水溶液を塗布した場合は、その表面のZn水酸化物の比率が40%超の複合酸化皮膜が形成され、黒変化を十分に抑制することができなかった。

[0067] また、No.1～6, 52～57の試験片の耐黒変性と、No.7～36, 58～87の試験片の耐黒変性とを比較すると、複合酸化皮膜に含まれるバナジウムの付着量が0.01mg/m²以上の場合に、耐黒変性が特に優れることがわかる。

[0068] 以上の結果から、ウォータークエンチ帯域360においてバナジウムを含む水溶液を用いて冷却することで、バナジウムを含み、かつその表面のZn

水酸化物の比率が40%以下の複合酸化皮膜が形成されること、およびそのような複合酸化皮膜が形成されためっき鋼板は、耐黒変性に優れることがわかる。

[0069] (実験2)

実験2では、実験1で製造した90種類の溶融Zn合金めっき鋼板に、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1と同様に光沢劣化促進処理した場合の耐黒変性について測定した。また、化成処理後の外観も評価した。

[0070] 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、日本パーカライジング株式会社）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。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 化成処理後の各めっき鋼板の外観の評価は、化成処理皮膜が白濁していない場合は「○」、化成処理皮膜が白濁している場合は「×」と評価した。

[0074] 各めっき鋼板について、化成処理原板の種類および化成処理の種類と、黒変化度の評価結果および外観との関係を、表7～表10に示す。

[0075]

[表7]

区分	試験片 No.	化成処理	化成処理原板 (試験片 No.)	黒変 試験結果	外観
実施例	103	A	1	○	○
実施例	104	B	2	○	○
実施例	105	C	3	○	○
実施例	106	A	4	○	○
実施例	107	B	5	○	○
実施例	108	C	6	○	○
実施例	109	A	7	◎	○
実施例	110	B	8	◎	○
実施例	111	C	9	◎	○
実施例	112	A	10	◎	○
実施例	113	B	11	◎	○
実施例	114	C	12	◎	○
実施例	115	A	13	◎	○
実施例	116	B	14	◎	○
実施例	117	C	15	◎	○
実施例	118	A	16	◎	○
実施例	119	B	17	◎	○
実施例	120	C	18	◎	○
実施例	121	A	19	◎	○
実施例	122	B	20	◎	○
実施例	123	C	21	◎	○
実施例	124	A	22	◎	○
実施例	125	B	23	◎	○
実施例	126	C	24	◎	○
実施例	127	A	25	◎	○
実施例	128	B	26	◎	○
実施例	129	C	27	◎	○
実施例	130	A	28	◎	○
実施例	131	B	29	◎	○
実施例	132	C	30	◎	○

[0076]

[表8]

区分	試験片 No.	化成処理	化成処理原板 (試験片 No.)	黒変 試験結果	外観
実施例	133	A	31	◎	×
実施例	134	B	32	◎	×
実施例	135	C	33	◎	×
実施例	136	A	34	◎	×
実施例	137	B	35	◎	×
実施例	138	C	36	◎	×
比較例	139	A	37	×	○
比較例	140	B	38	×	○
比較例	141	C	39	×	○
比較例	142	A	40	×	○
比較例	143	B	41	×	○
比較例	144	C	42	×	○
比較例	145	A	43	×	○
比較例	146	B	44	×	○
比較例	147	C	45	×	○
比較例	148	A	46	×	○
比較例	149	B	47	×	○
比較例	150	C	48	×	○
比較例	151	A	49	×	○
比較例	152	B	50	×	○
比較例	153	C	51	×	○

[0077]

[表9]

区分	試験片 No.	化成処理	化成処理原板 (試験片 No.)	黒変 試験結果	外観
実施例	154	A	52	○	○
実施例	155	B	53	○	○
実施例	156	C	54	○	○
実施例	157	A	55	○	○
実施例	158	B	56	○	○
実施例	159	C	57	○	○
実施例	160	A	58	◎	○
実施例	161	B	59	◎	○
実施例	162	C	60	◎	○
実施例	163	A	61	◎	○
実施例	164	B	62	◎	○
実施例	165	C	63	◎	○
実施例	166	A	64	◎	○
実施例	167	B	65	◎	○
実施例	168	C	66	◎	○
実施例	169	A	67	◎	○
実施例	170	B	68	◎	○
実施例	171	C	69	◎	○
実施例	172	A	70	◎	○
実施例	173	B	71	◎	○
実施例	174	C	72	◎	○
実施例	175	A	73	◎	○
実施例	176	B	74	◎	○
実施例	177	C	75	◎	○
実施例	178	A	76	◎	○
実施例	179	B	77	◎	○
実施例	180	C	78	◎	○
実施例	181	A	79	◎	○
実施例	182	B	80	◎	○
実施例	183	C	81	◎	○

[0078]

[表10]

区分	試験片 No.	化成処理	化成処理原板 (試験片 No.)	黒変 試験結果	外観
実施例	184	A	82	◎	×
実施例	185	B	83	◎	×
実施例	186	C	84	◎	×
実施例	187	A	85	◎	×
実施例	188	B	86	◎	×
実施例	189	C	87	◎	×
実施例	190	A	88	×	○
実施例	191	B	89	×	○
比較例	192	C	90	×	○
比較例	193	A	91	×	○
比較例	194	B	92	×	○
比較例	195	C	93	×	○
比較例	196	A	94	×	○
比較例	197	B	95	×	○
比較例	198	C	96	×	○
比較例	199	A	97	×	○
比較例	200	B	98	×	○
比較例	201	C	99	×	○
比較例	202	A	100	×	○
比較例	203	B	101	×	○
比較例	204	C	102	×	○

[0079] 表7～表10に示されるように、バナジウムを含み、かつその表面のZn水酸化物の比率が40%以下の複合酸化皮膜が形成されためっき鋼板は、化成処理皮膜を形成しても耐黒変性が良好であった。一方、複合酸化皮膜に含まれるバナジウムの付着量が 10.0 mg/m^2 超の場合（No. 31～36, 82～87の試験片）、化成処理液とめっき層表面（複合酸化皮膜）との反応性が悪化し、化成処理皮膜が白濁してしまった。

[0080] 以上の結果から、化成処理をする場合は、複合酸化皮膜に含まれるバナジウムの付着量を 10.0 mg/m^2 以下にすることが好ましいことがわかる。

[0081] 本出願は、2013年12月3日出願の特願2013-250139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。

産業上の利用可能性

[0082] 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。

符号の説明

- [0083] 1 0 0, 2 0 0 冷却装置
- 1 1 0 スプレーノズル
- 1 2 0, 2 3 0 絞りロール
- 1 3 0 筐体
- 2 1 0 浸漬槽
- 2 2 0 浸漬ロール
- 3 0 0 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] 鋼板と、
 前記鋼板の表面に配置された溶融Zn合金めっき層と、
 前記溶融Zn合金めっき層表面に配置された複合酸化皮膜と、を有し、
 前記複合酸化皮膜は、前記溶融Zn合金めっき層の構成成分とバナジウムとを含み、かつ全面において以下の式（1）を満たす、
 溶融Zn合金めっき鋼板。

[数1]

$$\frac{S[\text{Hydroxide}]}{S[\text{Hydroxide}] + S[\text{Oxide}]} \times 100 \leq 40 \quad \dots (1)$$

[式（1）において、S [O x i d e] は、前記複合酸化皮膜の表面のXPS分析の強度プロファイルにおいて、Znの酸化物に由来する約1022eVを中心とするピークが示す面積である。S [H y d r o x i d e] は、前記複合酸化皮膜の表面のXPS分析の強度プロファイルにおいて、Znの水酸化物に由来する約1023eVを中心とするピークが示す面積である。]

- [請求項2] 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。
- [請求項3] 前記溶融Zn合金めっき層は、Si：0.001～2.0質量%、Ti：0.001～0.1質量%、B：0.001～0.045質量%からなる群から選ばれる1種以上をさらに含む、請求項2に記載の溶融Zn合金めっき鋼板。
- [請求項4] 前記複合酸化皮膜に含まれるバナジウムの付着量は、0.01～10.0mg/m²の範囲内である、請求項1～3のいずれか一項に記載の溶融Zn合金めっき鋼板。