

明 細 書

発明の名称：Zn－Al－Mg系溶融めっき鋼板

技術分野

[0001] 本発明は、白色に近い外観を備えたZn－Al－Mg系溶融めっき鋼板に関する。

本願は、2022年6月10日に、日本に出願された特願2022-094356号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 耐食性の良好な鋼板として使用されるものに溶融めっき鋼板がある。溶融めっき鋼板の代表例である溶融亜鉛めっき鋼板は、自動車、家電、建材分野など種々の製造業において広く使用されている。また、溶融亜鉛めっき鋼板の耐食性をさらに向上させることを目的として、溶融亜鉛めっき層にAlやMgを含有させた高耐食性溶融亜鉛めっき鋼板が提案されている。例えば、特許文献1～3には、Zn－Al－Mg系溶融めっき鋼板が提案されている。

[0003] ところで、Zn－Al－Mg系溶融めっき鋼板は、溶融めっき層中に、〔Al相〕、〔Zn相〕、〔MgZn₂相〕、〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕、の主に4種類の相及び組織が含まれる。また、Zn、Al、Mgに加えて溶融めっき層にSiが含有される場合は、上記の4種類の相及び組織に加え、〔Mg₂Si相〕を含めた、主に5種類の相及び組織が含まれる。このように、Zn－Al－Mg系溶融めっき鋼板の溶融めっき層には、多様な相および組織が混在しているため、溶融めっき層の表面は、梨地状の外観を呈する。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開平10-226865号公報

特許文献2：日本国特開平10-306357号公報

特許文献3：日本国特開2004-68075号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] Zn-Al-Mg系溶融めっき鋼板は、溶融亜鉛めっき鋼板と同様に、自動車、家電、建材分野など種々な製造業において広く使用されている。近年、めっき鋼板の表面外観に対する需要家の要求が高まっており、Zn-Al-Mg系溶融めっき鋼板に対して、完全に白色ではないものの、より白色に近い外観が求められている。白色に近い外観の場合、めっき層表面における疵付きが目立ちにくくなる利点がある。

[0006] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、従来よりも溶融めっき層表面の外観が白色に近い外観を呈しており、表面疵が目立ちにくく、耐食性にも優れるZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を採用する。

[1] 鋼板と、前記鋼板の表面に形成された溶融めっき層と、を備え、

前記溶融めっき層は、平均組成で、Al：5～22質量%、Mg：1.0～10質量%、を含有し、残部がZnおよび不純物を含み、

前記溶融めっき層の厚みを t として、前記溶融めっき層の表面から $3t/4$ 位置、 $t/2$ 位置または $t/4$ 位置のいずれかの位置において前記表面に平行な5mm四方の断面を露出させた場合に、少なくとも1つの前記断面におけるめっき組織の〔Zn相〕および〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕の合計面積分率 A に対する〔Zn相〕の面積分率 B の比率（ B/A （%））が20%以上である、Zn-Al-Mg系溶融めっき鋼板。

[2] 鋼板と、前記鋼板の表面に形成された溶融めっき層と、を備え、

前記溶融めっき層は、平均組成で、Al：5～22質量%、Mg：1.0～10質量%、を含有し、残部がZnおよび不純物を含み、

さらに下記A群、B群からなる群から選択される1種または2種を含有し

、

前記溶融めっき層の厚みを t として、前記溶融めっき層の表面から $3t/4$ 位置、 $t/2$ 位置または $t/4$ 位置のいずれかの位置において前記表面に平行な 5 mm 四方の断面を露出させた場合に、少なくとも 1 つの前記断面におけるめっき組織の〔Zn 相〕および〔Al/MgZn₂/Zn の三元共晶組織〕の合計面積分率 A に対する〔Zn 相〕の面積分率 B の比率 (B/A (%)) が 20% 以上である、Zn-Al-Mg 系溶融めっき鋼板。

〔A 群〕 Si : 0.0001 ~ 2 質量%

〔B 群〕 Ni、Ti、Zr、Sr、Fe、Sb、Pb、Sn、Ca、Co、Mn、P、B、Bi、Cr、Sc、Y、REM、Hf、C のいずれか 1 種または 2 種以上を、合計で 0.0001 ~ 2 質量%

〔3〕 少なくとも 1 つの前記断面におけるめっき組織の〔Zn 相〕の面積分率が 10% 以上であることを特徴とする〔1〕または〔2〕に記載の Zn-Al-Mg 系溶融めっき鋼板。

〔4〕 少なくとも 1 つの前記断面におけるめっき組織の〔Zn 相〕の平均粒径が、 $2.5 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする〔1〕または〔2〕に記載の Zn-Al-Mg 系溶融めっき鋼板。

〔5〕 少なくとも 1 つの前記断面におけるめっき組織の〔Zn 相〕の平均粒径が、 $2.5 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることを特徴とする〔3〕に記載の Zn-Al-Mg 系溶融めっき鋼板。

〔6〕 前記溶融めっき層が、質量%で、前記 A 群を含有する平均組成を有する〔2〕に記載の Zn-Al-Mg 系溶融めっき鋼板。

〔7〕 前記溶融めっき層が、質量%で、前記 B 群を含有する平均組成を有する〔2〕に記載の Zn-Al-Mg 系溶融めっき鋼板。

発明の効果

〔0008〕 本発明によれば、従来よりも溶融めっき層表面の外観が白色に近い外観を呈しており、表面疵が目立ちにくく、耐食性にも優れる Zn-Al-Mg 系溶融めっき鋼板を提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、本発明の実施形態であるZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板において、溶融めっき層のめっき組織を測定するための露出面を説明する断面模式図。

[図2]図2は、本発明の実施形態であるZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板において、溶融めっき層のめっき組織を測定するための露出面を説明する斜視図。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明者らは、梨地状の外観を呈する従来のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板のめっき層を詳細に調査した。梨地状の外観は、金属光沢を示す微細な光沢部分と、白色を呈する微細な白色部分とが混在することによって現れている。このうち、白色部分における溶融めっき層の組織を調べたところ、〔Zn相〕と〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕の合計に対する〔Zn相〕の割合が、光沢部分に比べて高くなっていることを見出した。また、溶融めっき層における〔Zn相〕の割合も比較的高いことを見出した。

[0011] そこで、溶融めっき層において、白色部分を多く存在させる一方で光沢部分を少なくすることで全体として白色外観を得るために本発明者らが鋭意検討したところ、溶融めっき層の化学成分を調整するとともに、〔Zn相〕の割合を多くすることにより、溶融めっき層の表面外観が全体として白色を呈するようになることを見出した。特に、溶融めっき層全体において、〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕と〔Zn相〕の合計に対する〔Zn相〕の割合を高くすることが有効であることを見出した。

[0012] 以下、本発明の実施形態であるZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板について説明する。

[0013] 本実施形態のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板は、鋼板と、鋼板の表面に形成された溶融めっき層と、を備え、溶融めっき層は、平均組成で、Al：5～22質量%、Mg：1.0～10質量%、を含有し、残部がZnおよび不純物を含み、溶融めっき層の厚みをtとして、溶融めっき層の表面から

3 t / 4 位置、 t / 2 位置または t / 4 位置のいずれかの位置において溶融めっき層の表面に平行な 5 mm 四方の断面を露出させた場合に、少なくとも 1 つの前記断面におけるめっき組織の〔Zn 相〕および〔Al / Mg Zn₂ / Zn の三元共晶組織〕の合計面積分率 A に対する〔Zn 相〕の面積分率 B の比率（B / A（％））が 20％以上になっている。ここで、「溶融めっき層の表面に平行な 5 mm 四方の断面」とは、溶融めっき層の表面に平行で、かつ、平面視において 5 mm 四方の広さを持つ正方形の露出面を指す。

[0014] 溶融めっき層の下地となる鋼材は、材質に特に制限はない。材質として、一般鋼、Al キルド鋼や一部の高合金鋼に適用することが可能であり、形状にも特に制限はない。また、鋼材には、Ni プレめっきを施してもよい。鋼材に対して後述する溶融めっき法を適用することで、本実施形態に係る溶融めっき層が形成される。

[0015] 次に、溶融めっき層の化学成分について説明する。

本実施形態に係る溶融めっき層は、平均組成で、Al : 5 ~ 22 質量%、Mg : 1.0 ~ 10 質量%を含有し、残部として Zn および不純物を含んでいる。

さらに下記 A 群、B 群からなる群から選択される 1 種または 2 種を含有してもよい。

[A 群] Si : 0.0001 ~ 2 質量%

[B 群] Ni、Ti、Zr、Sr、Fe、Sb、Pb、Sn、Ca、Co、Mn、P、B、Bi、Cr、Sc、Y、REM、Hf、C のいずれか 1 種または 2 種以上を、合計で 0.0001 ~ 2 質量%

[0016] Al の含有量は、平均組成で 5 ~ 22 質量%の範囲である。Al は、耐食性を確保するために必要な元素である。溶融めっき層中の Al の含有量が 5 質量%未満では、耐食性を向上させる効果が不十分である。溶融めっき層中の Al の含有量が 22 質量%を超えると、原因は不明であるが、耐食性が低下する場合がある。耐食性の観点から、溶融めっき層中の Al 含有量の下限は、好ましくは 6 質量%以上、より好ましくは 11 質量%以上である。溶融

めっき層中のAl含有量の上限は、好ましくは20質量%以下、より好ましくは19質量%以下である。

[0017] Mgの含有量は、平均組成で1.0～10質量%の範囲である。Mgは、溶融めっき層の耐食性を向上させるために必要な元素である。溶融めっき層中のMgの含有量が1.0質量%未満では、耐食性を向上させる効果が不十分である溶融めっき層中のMgの含有量が10質量%を超えるとめっき浴でのドロス発生が著しくなり、安定的にめっき鋼材を製造するのが困難となる。耐食性とドロス発生バランスの観点から、溶融めっき層中のMg含有量の下限は、好ましくは1.5質量%以上、より好ましくは2質量%以上である。溶融めっき層中のMg含有量の上限は、好ましくは8質量%以下、より好ましくは6質量%以下の範囲である。

[0018] また、溶融めっき層は、Siを0.0001～2質量%の範囲で含有していてもよい。Siは、溶融めっき層の密着性を向上させるのに有効な元素である。Siを0.0001質量%以上含有させることで密着性を向上させる効果が発現するため、Siを0.0001質量%以上含有させることが好ましい。一方、溶融めっき層中のSi含有量が2質量%を超えるとめっき密着性を向上させる効果が飽和するため、Siの含有量は2質量%以下とする。めっき密着性の観点からは、溶融めっき層中のSi含有量の下限は、より好ましくは0.01質量%以上、さらに好ましくは0.03%以上である。溶融めっき層中のSi含有量の上限は、より好ましくは1質量%以下、さらに好ましくは0.8質量%以下である。

[0019] また、溶融めっき層中には、平均組成で、Ni、Ti、Zr、Sr、Fe、Sb、Pb、Sn、Ca、Co、Mn、P、B、Bi、Cr、Sc、Y、REM、Hf、Cのいずれか1種または2種以上を合計で、0.0001～2質量%含有していてもよい。好ましくは0.001質量%以上、または0.01質量%以上である。また、～2質量%である。これらの元素のいずれか1種もしくは2種以上を含有することで、耐食性をさらに改善することができる。「REM」は、周期律表における原子番号57～71の希土類元素

の1種または2種以上である。

[0020] 溶融めっき層の化学成分の残部は、亜鉛及び不純物である。

[0021] なお、溶融めっき層の組成は、次のような方法で測定できる。まず、めっきを浸食しない塗膜剥離剤（例えば、三彩化工社製ネオリバーSP-751）で表層塗膜を除去した後に、インヒビター（例えば、スギムラ化学工業社製ヒピロン）入りの塩酸で溶融めっき層を溶解し、得られた溶液を誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析に供することで求めることができる。

[0022] 次に、溶融めっき層の組織について説明する。本実施形態の溶融めっき層の組織は、例えば、以下のような組織を有していてもよい。

[0023] Al、Mg及びZnを含有する溶融めっき層は、[Al相]、[MgZn₂相] および [Zn相] と、[Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織] とを含んでいる。具体的には、[Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織] の素地中に、[Al相]、[MgZn₂相] および [Zn相] が包含された形態を有している。また、Siを含有させた場合には、[Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織] の素地中に、[Mg₂Si相] が含まれていてもよい。

[0024] [Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織]

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

この高温でのAl''相は、常温では通常は微細なAl相と微細なZn相とに分離して現れる。該三元共晶組織中のZn相は少量のAlを固溶し、場合によってはさらに少量のMgを固溶したZn固溶体である。該三元共晶組織中のMgZn₂相は、Zn-Mgの二元系平衡状態図のZn：約84質量%の付近に存在する金属間化合物相である。

状態図で見るとそれぞれの相にはその他の添加元素を固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。しかしながら、その量は通常

の分析では明確に区別できないため、この3つの相からなる三元共晶組織を本明細書では〔A l / Z n / M g Z n₂の三元共晶組織〕と表す。

[0025] 〔A l 相〕

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

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

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

[0026] 〔Z n 相〕

〔Z n 相〕とは、〔A l / Z n / M g Z n₂の三元共晶組織〕の素地中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、実際には少量のA l や少量のM g を固溶していることがある。状態図で見る限り、この相にはその他の添加元素を固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。

〔Z n 相〕は、円相当直径で2.5 μm以上となる領域であり、〔A l / Z n / M g Z n₂の三元共晶組織〕を形成しているZ n 相とは顕微鏡観察において明瞭に区別できる。〔Z n 相〕の円相当直径は、10 μm以下でもよい。

[0027] 〔M g Z n₂相〕

〔M g Z n₂相〕とは、〔A l / Z n / M g Z n₂の三元共晶組織〕の素地

中に明瞭な境界をもって島状に見える相であり、実際には少量のAlを固溶していることがある。状態図で見ると、この相にはその他の添加元素を固溶していないか、固溶していても極微量であると考えられる。

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

[0028] 〔Mg₂Si相〕

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

[0029] 次に、〔Zn相〕の含有量について説明する。本実施形態では、図1及び図2に示すように、鋼板1上に形成された溶融めっき層2の厚みをtとし、溶融めっき層2の表面2aから3t／4位置、t／2位置またはt／4位置のいずれかの位置において、表面2aに平行でかつ、平面視において5mm四方の広さを持つ正形状の露出面3、4、5が現れるように切り欠いた場合に、これら露出面3～5のうち少なくとも1つにおいて、めっき組織の〔Zn相〕および〔Al／MgZn₂／Znの三元共晶組織〕の合計面積分率Aに対する〔Zn相〕の面積分率Bの比率（B／A（％））が20％以上になる。比率（B／A（％））は、25％以上でもよく、30％以上でもよい。

〔Zn相〕および〔Al／MgZn₂／Znの三元共晶組織〕の合計に対する〔Zn相〕の比率が20％以上であることにより、溶融めっき層の表面において、白色を示す微細な白色部分の占有割合が増加して、溶融めっき層の外観全体が白色を呈するようになる。比率（B／A（％））の上限は特に限定する必要はないが、70％以下でもよく、60％以下でもよく、55％以下でもよい。なお、図1に示す断面模式図は、図2のA-A'面に沿った断面

図である。

[0030] また、露出面3～5のうち少なくとも1つにおいて、めっき組織の〔Zn相〕の面積分率が20%以上であることが好ましい。〔Zn相〕の面積分率は25%以上であってもよく、30%以上であってもよい。〔Zn相〕の面積分率が20%以上であることにより、溶融めっき層の表面において、白色を示す微細な白色部分の占有割合が増加し、溶融めっき層の外観全体がより白色を呈するようになる。〔Zn相〕の面積分率の上限は特に限定する必要はないが、60%以下でもよく、50%以下でもよく、40%以下でもよい。

[0031] 更に、露出面3～5のうち少なくとも1つにおいて、めっき組織の〔Zn相〕の平均粒径が、2.5～10 μ mであることが好ましい。〔Zn相〕の平均粒径が2.5～10 μ mであることにより、表面外観をより白色に近い外観にすることが可能になる。

[0032] また、〔Zn相〕の面積分率を測定した露出面における〔Al相〕の面積分率は、例えば10～80面積%であってもよく、20～65面積%であってもよい。

更に、〔Zn相〕の面積分率を測定した露出面における〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕の面積分率は、例えば10～80面積%であってもよく、20～65面積%であってもよい。

更にまた、〔Zn相〕の面積分率を測定した露出面における〔MgZn₂相〕の面積分率は、例えば0～60面積%であってもよく、10～40面積%であってもよい。

更にまた、〔Zn相〕の面積分率を測定した露出面における〔Mg₂Si相〕の面積分率は、例えば0～5面積%であってもよく、0～1面積%であってもよい。

[0033] 溶融めっき層2の表面2aから3t/4位置、t/2位置またはt/4位置のいずれかの位置において表面に平行な5mm四方の露出面3、4、5を露出させる際には、研削やアルゴンスパッタ等の手段により、溶融めっき層

を削り取る。また、露出面は鏡面とすることが望ましく、例えば露出面の最大高さ R_z を $0.2 \mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。観察対象とする露出面は、溶融めっき層表面から $3t/4$ 位置、 $t/2$ 位置または $t/4$ 位置のいずれかの深さの露出面であってもよい。 $t/2$ 位置の露出面を選択することが好ましい。 $t/2$ 位置の露出面において、 B/A 比率または〔Zn相〕の面積分率が本発明範囲を満足するならば、他の位置においても〔Zn相〕の B/A 比率または面積分率が本発明範囲を満足する可能性が高い。より好ましくは、溶融めっき層表面から $3t/4$ 位置、 $t/2$ 位置または $t/4$ 位置のいずれか2つの深さの露出面において、〔Zn相〕の B/A 比率または〔Zn相〕の面積分率が本発明範囲を満足するとよい。更に好ましくは、溶融めっき層表面から $3t/4$ 位置、 $t/2$ 位置または $t/4$ 位置の全ての深さの露出面において、〔Zn相〕の B/A 比率または〔Zn相〕の面積分率が本発明範囲を満足するとよい。

[0034] $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ のサイズの露出面に対して、走査型電子顕微鏡 (SEM) の二次電子像によりめっき組織を観察して、〔Zn相〕および〔Al/Mg Zn₂/Znの三元共晶組織〕を特定する。各相および組織を特定する際は、SEMに付属するエネルギー分散型X線元素分析装置による元素分析を併用し、Zn、AlおよびMgの分布を確認しつつ特定する。すなわち、Zn、AlおよびMgのうち、Znが主として検出される領域をZn相とし、Alが主として検出される領域をAl相とし、ZnとMgが主として検出される領域をMg Zn₂相とする。検出された各相の分布から、上述の方法に従って、〔Al相〕、〔Mg Zn₂相〕および〔Zn相〕と、〔Al/Zn/Mg Zn₂の三元共晶組織〕に分類する。そして、露出面における〔Zn相〕の面積分率を求め、更に、〔Zn相〕および〔Al/Mg Zn₂/Znの三元共晶組織〕の合計面積分率Aに対する〔Zn相〕の面積分率Bの比率 (B/A (%)) を求める。

[0035] また、露出面3～5において、めっき組織の〔Zn相〕の平均粒径を計測する。平均粒径は、平均円相当径とする。各露出面3～5における〔Zn相

〕の数を計数するとともに各露出面3～5における〔Zn相〕の合計面積を求める。次いで、〔Zn相〕の合計面積を個数で除することで、〔Zn相〕一つ当たりの面積を求め、この面積から平均円相当径を求める。

[0036] 次に、本実施形態のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板の製造方法について説明する。

本実施形態のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板を製造する場合、溶融めっき層の表面から3t/4位置、t/2位置またはt/4位置のいずれかの位置における表面に平行な露出面での〔Zn相〕の面積分率が少なくなるように、溶融めっき層の組織を制御する必要がある。

[0037] Zn-Al-Mg系溶融めっき鋼板を溶融めっき法により製造するには、化学成分を調整した溶融めっき浴に鋼板を浸漬させることにより、溶融金属を鋼板表面に付着させる。次いで、鋼板をめっき浴から引き上げ、ガスワイピングにより付着量を制御した後に、溶融金属を凝固させる。凝固時には、組成にもよるが、最初に、〔Al相〕が形成され、その後、溶融金属の温度低下に伴い、〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕が形成される。また、〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕の素地中に、〔MgZn₂相〕および〔Zn相〕が形成される。さらに、溶融めっき層中にSiが含有される場合は、〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕の素地中に〔Mg₂Si相〕が形成される。

[0038] 粗大な〔Zn相〕が形成する場合は、溶融めっき層中の〔Al相〕や〔MgZn₂相〕の比率が相対的に増加し、これらの相がめっき表面へ露出するため、溶融めっき層表面の外観が白色に近い外観を呈することがわかった。〔Zn相〕の形成は、Znの核生成点の数に影響を受けるものと推測される。すなわち、Znの核生成点が少ない場合、最終凝固直前における液相中のZnは〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕中の微細なZn相としては晶出されず、粗大な〔Zn〕相として晶出することを本発明者らが知見するに至った。Znの核生成点を少なくする手段としては、原板である鋼板の表面清浄度を高め、Znの核生成点となりうる物質を極力低減させることが考え

られる。

以下、製造方法の詳細を説明する。

- [0039] 熱間圧延鋼板を製造し、必要に応じて熱延板焼鈍を行う。酸洗後、必要に応じて冷間圧延を行い、冷延板とする。熱延板または冷延板を脱脂、水洗した後、焼鈍し、焼鈍後の熱延板または冷延板を溶融めっき浴に浸漬させて溶融めっき層を形成する。
- [0040] ここで、焼鈍するまでに、表面清浄度を高めるために、鋼板にアルカリ電解洗浄を行い、純水で水洗後、不活性雰囲気の下で乾燥して鋼板表面から水分を除き、焼鈍工程へと移行する。
- [0041] アルカリ電解洗浄に用いる洗浄液としては、例えば水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムを含むアルカリ性の洗浄液が好ましい。アルカリ電解洗浄の手順としては、洗浄液中に鋼板を浸漬して浸漬洗浄した後、洗浄液中にて鋼板を電解洗浄する。電解洗浄は、交番電解洗浄が好ましい。次いで、純水を鋼板表面にスプレーすることで、付着した洗浄液を洗い流す。スプレー水洗は、鋼板の進行方向に沿って複数基のスプレーノズルを配置し、各ノズルから純水を噴射させてもよい。純水としては、電気抵抗率が $1\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 以上の水がよい。
- [0042] また、アルカリ電解洗浄後の焼鈍は、アルカリ電解洗浄の終了時から 10 秒以内に実施するとよい。アルカリ電解洗浄の終了時は、アルカリ電解洗浄の最後の純水によるスプレー水洗の抽出時とすることが好ましい。焼鈍条件は特に限定はない。
- [0043] 更に、スプレー水洗の抽出後から焼鈍を行うまでの間、不活性雰囲気中にて乾燥を行うことによって鋼板表面に付着した水分を極力除去することが、空気中の微細な浮遊粒子の付着を抑制できる点で好ましい。乾燥は、不活性ガスの吹き付けによる水分の吹き飛ばしと、その後の蒸発により実施できる。
- [0044] アルカリ電解洗浄によって鋼板表面に付着した有機系の汚れを除去し、更に純水による最終のスプレー水洗終了後から 10 秒以内に焼鈍を行うことで

、空気中の微細な浮遊粒子が冷延板上に固着することを防止することができる。焼鈍開始時間が最終のスプレー水洗時から10秒を超えると、鋼板の表面清浄度が低下する場合がある。

[0045] 次に、鋼板を、熔融めっき浴に浸漬させる。熔融めっき浴は、Al : 5 ~ 22 質量%、Mg : 1.0 ~ 10 質量%を含有し、残部としてZnおよび不純物を含むことが好ましい。また、熔融めっき浴は、Si : 0.0001 ~ 2 質量%を含有してもよい。更に、熔融めっき浴は、Ni、Ti、Zr、Sr、Fe、Sb、Pb、Sn、Ca、Co、Mn、P、B、Bi、Cr、Sc、Y、REM、Hf、Cのいずれか1種または2種以上を合計で、0.0001 ~ 2 質量%を含有してもよい。

[0046] 熔融めっき浴の温度は、400 ~ 500℃の範囲が好ましい。熔融めっき浴の温度がこの範囲であれば、所望の熔融めっき層を形成できる。

また、熔融めっき層の付着量は、熔融めっき浴から引き上げられた鋼板に対してガスワイピング等の手段で調整すればよい。熔融めっき層の付着量は、鋼板両面の合計の付着量が30 ~ 600 g/m²の範囲になるように調整することが好ましい。付着量が30 g/m²未満の場合、Zn-Al-Mg系熔融めっき鋼板の耐食性が低下するので好ましくない。付着量が600 g/m²超の場合、鋼板に付着した熔融金属の垂れが発生して、熔融めっき層の表面を平滑にすることができなくなるため好ましくない。

[0047] 熔融めっき層の付着量を調整した後、鋼板を冷却する。鋼板に付着した熔融金属の冷却は、熔融めっき浴から鋼板を引き上げた後に開始される。熔融めっき浴の組成にもよるが、例えば、430℃付近から〔Al相〕が晶出し始める。次いで、370℃付近から〔MgZn₂〕が晶出し始め、340℃付近から〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕が晶出し、更に〔Zn相〕が晶出して、凝固が完了する。

[0048] このとき、鋼板の表面においては、Znの核生成点が少なくなっているため、共晶組織としてのZnまたはMgZn₂が晶出されにくくなり、〔Al/Zn/MgZn₂の三元共晶組織〕が少なくなり、他方、液相中のZnが増加

して、〔Zn相〕が多く形成される。

- [0049] 溶融めっき層の表面に化成処理層を形成する場合には、溶融めっき層を形成した後の溶融めっき鋼板に対して、化成処理を行う。化成処理の種類は特に限定されず、公知の化成処理を用いることができる。

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

- [0050] 以上説明したように、本実施形態によれば、従来よりも溶融めっき層表面の金属光沢性を高めることができる。

実施例

- [0051] 次に、本発明の実施例を説明する。冷間圧延後の鋼板にアルカリ電解洗浄を行った後、表1Aおよび表1Bに示す時間の経過後に、冷延板焼鈍を行った。

- [0052] アルカリ電解洗浄に用いる洗浄液としては、水酸化ナトリウムを含むアルカリ性の洗浄液とした。アルカリ電解洗浄の手順としては、洗浄液中に鋼板を浸漬して浸漬洗浄した後、洗浄液中にて鋼板を電解洗浄した。電解洗浄は、交番電解洗浄とした。次いで、純水にてスプレー水洗することで、付着した洗浄液を洗い流した。純水としては、電気抵抗率が $1\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の水とした。その後、不活性雰囲気中にて乾燥しつつ、最終のスプレー水洗から表1Aおよび表1Bに示す時間の経過後に、冷延板焼鈍を行った。焼鈍条件は、均熱温度 800°C 、均熱時間は1分とした。

- [0053] 次いで、冷延板焼鈍後の鋼板を、溶融めっき浴に浸漬してから引き上げた。その後、付着量をガスワイピングによって調整し、さらに冷却を行った。なお、No. 66では、アルカリ電解洗浄を行わずに超純水によるスプレー水洗および乾燥を行い、No. 67では、スプレー水洗から15秒後に焼鈍を開始した。このようにして、表1A～表2Bに示すNo. 1～67の溶融めっき鋼板を製造した。

[0054] 得られた溶融めっき鋼板に対して、図1および図2に示したように、溶融めっき層の表面から $t/4$ 位置、 $t/2$ 位置および $3t/4$ 位置において表面に平行な5mm四方の露出面を形成した。露出面は、研削によって溶融めっき層を削り取ったのちに鏡面研磨を行うことで形成した。

[0055] 5mm×5mmのサイズの露出面に対して、走査型電子顕微鏡（SEM）の二次電子像によりめっき組織を観察して、〔Zn相〕および〔Al/Mg Zn₂/Znの三元共晶組織〕を特定した。各相および組織を特定する際は、SEMに付属するエネルギー分散型X線元素分析装置による元素分析を併用し、Zn、AlおよびMgの分布を確認しつつ特定した。そして、各露出面における〔Zn相〕の面積分率を求め、更に、〔Zn相〕および〔Al/Mg Zn₂/Znの三元共晶組織〕の合計面積分率Aに対する〔Zn相〕の面積分率Bの比率（ B/A （%））を求めた。〔Zn相〕は、円相当直径で2.5μm以上となる領域のものを〔Zn相〕として計測した。これにより、〔Al/Mg Zn₂/Znの三元共晶組織〕中のZn相と〔Zn相〕とを区別した。

結果を表2A及び表2Bに示す。

また、No. 1～61の〔Zn相〕の面積分率を測定した露出面において、〔Al相〕の面積分率は30～80面積%の範囲であった。また、同じ露出面において、〔Al/Mg Zn₂/Znの三元共晶組織〕の面積分率は10～75面積%の範囲であった。また、同じ露出面において、〔Mg Zn₂相〕の面積分率は0～60面積%の範囲であった。また、同じ露出面において、〔Mg₂Si相〕の面積分率は0～5面積%の範囲であった。

[0056] また、得られた溶融めっき鋼板の溶融めっき層の表面を観察し、下記の判定基準に基づいて目視評価を行った。AおよびBを合格とした。結果を表2A及び表2Bに示す。

[0057] A：0.5m先からでも取扱疵が観察されない。

B：0.5m先からは取扱疵が観察されるが、2m先からは取扱疵が観察されない。

C : 2 m先からも取扱疵が観察される。

[0058] 溶融めっき鋼板の耐食性は、CCT試験後の腐食減量で評価した。めっき鋼板を150×70mmに切断し、JASO-M609に準拠したCCTを用いて、CCT30サイクル後の腐食減量を調査した。評価は、腐食減量30g/m²未満をF、腐食減量30g/m²以上50g/m²未満をG、腐食減量50g/m²以上をPとし、F及びGを合格とした。

[0059]

[表1A]

No.	製造方法		溶融めっき層				
	アルカリ 電解洗浄	洗浄終了後から 焼鈍開始までの 所要時間(秒)	平均組成(質量%) 残部:Znおよび不純物				めっき付着量 (両面合計) (g/m ²)
			Al	Mg	Si	その他	
1	○	3	5	3.0	-	-	40
2	○	5	6	3.0	0.2	-	280
3	○	3	11	3.0	0.2	-	300
4	○	4	19	6.0	0.2	-	280
5	○	10	22	6.0	0.2	-	30
6	○	2	11	1.0	0.2	-	280
7	○	4	11	1.5	0.2	-	310
8	○	3	11	2.0	0.2	-	280
9	○	2	11	6.0	0.2	-	320
10	○	1	11	8.0	0.2	-	290
11	○	6	11	10	0.2	-	290
12	○	6	11	3.0	0.0001	-	320
13	○	8	11	3.0	0.01	-	280
14	○	8	11	3.0	0.03	-	300
15	○	3	11	3.0	0.08	-	280
16	○	4	11	3.0	1	-	320
17	○	7	11	3.0	2	-	600
18	○	2	11	3.0	0.2	Ti0.01%	300
19	○	8	11	3.0	0.2	Ni0.01%	310
20	○	7	11	3.0	0.2	Zr0.01%	310
21	○	4	11	3.0	0.2	Ni0.01%	310
22	○	8	11	3.0	0.2	Sr0.01%	280
23	○	9	11	3.0	0.2	Fe0.01%	320
24	○	9	11	3.0	0.2	Sb0.01%	280
25	○	5	11	3.0	0.2	Pb0.01%	300
26	○	6	11	3.0	0.2	Sn0.01%	280
27	○	6	11	3.0	0.2	Ca0.01%	300
28	○	4	11	3.0	0.2	Co0.01%	300
29	○	8	11	3.0	0.2	Mn0.01%	290
30	○	3	11	3.0	0.2	P0.01%	310
31	○	8	11	3.0	0.2	B0.01%	300
32	○	5	11	3.0	0.2	Bi0.01%	320
33	○	6	11	3.0	0.2	Cr0.01%	320

[0060]

[表1B]

No.	製造方法		溶融めっき層				
	アルカリ 電解洗浄	洗浄終了後から 焼鈍開始までの 所要時間(秒)	平均組成(質量%) 残部:Znおよび不純物				めっき付着量 (両面合計) (g/m ²)
			Al	Mg	Si	その他	
34	○	8	11	3.0	0.2	Sc0.01%	290
35	○	6	11	3.0	0.2	Y0.01%	310
36	○	3	11	3.0	0.2	REM0.01%	280
37	○	6	11	3.0	0.2	Hf0.01%	280
38	○	1	11	3.0	0.2	C0.01%	320
39	○	4	11	3.0	0.2	—	280
40	○	8	11	3.0	—	Ti0.01%	290
41	○	9	11	3.0	—	Ni0.01%	310
42	○	4	11	3.0	—	Zr0.01%	280
43	○	8	11	3.0	—	Ni0.01%	310
44	○	7	11	3.0	—	Sr0.01%	280
45	○	9	11	3.0	—	Fe0.01%	320
46	○	6	11	3.0	—	Sb0.01%	310
47	○	5	11	3.0	—	Pb0.01%	310
48	○	9	11	3.0	—	Sn0.01%	320
49	○	3	11	3.0	—	Ca0.01%	320
50	○	7	11	3.0	—	Co0.01%	300
51	○	5	11	3.0	—	Mn0.01%	300
52	○	4	11	3.0	—	P0.01%	310
53	○	9	11	3.0	—	B0.01%	280
54	○	5	11	3.0	—	Bi0.01%	280
55	○	3	11	3.0	—	Cr0.01%	280
56	○	6	11	3.0	—	Sc0.01%	280
57	○	5	11	3.0	—	Y0.01%	320
58	○	6	11	3.0	—	REM0.01%	320
59	○	5	11	3.0	—	Hf0.01%	300
60	○	5	11	3.0	—	C0.01%	310
61	○	6	11	3.0	—	Ti0.01% +Ca0.01%	300
62	○	7	<u>4</u>	3.0	0.2	—	280
63	○	2	<u>23</u>	3.0	0.2	—	290
64	○	4	11	<u>0.5</u>	0.2	—	320
65	○	7	11	<u>11</u>	0.2	—	280
66	<u>×</u>	9	8	3.0	0.2	—	300
67	○	<u>15</u>	7	3.0	0.2	—	280

下線部は本発明の範囲外または好ましい製造条件の範囲外であることを示す。

[0061]

[表2A]

No.	溶融めっき層						評価		備考
	t／4位置		t／2位置		3t／4位置		目視 評価	耐食性	
	〔Zn相〕 (面積%)	B／A (%)	〔Zn相〕 (面積%)	B／A (%)	〔Zn相〕 (面積%)	B／A (%)			
1	30	40	35	40	30	40	A	G	発明例
2	35	50	40	55	35	55	A	F	
3	25	50	30	55	25	50	A	F	
4	20	40	20	45	25	40	A	F	
5	20	45	20	40	25	40	A	G	
6	30	40	25	35	30	40	A	G	
7	25	40	20	40	25	40	A	F	
8	20	45	25	45	25	40	A	F	
9	20	40	20	35	20	35	A	F	
10	20	30	25	35	20	30	A	F	
11	20	35	20	35	20	40	A	G	
12	20	35	20	40	25	45	A	F	
13	25	40	25	40	20	35	A	F	
14	20	35	25	40	20	40	A	F	
15	20	30	20	30	20	35	A	F	
16	20	45	30	50	25	45	A	F	
17	25	50	20	55	30	50	A	F	
18	30	50	25	45	25	50	A	F	
19	25	40	25	40	25	45	A	F	
20	20	30	25	35	20	30	A	F	
21	25	40	20	35	20	35	A	F	
22	25	45	30	50	20	45	A	F	
23	25	45	25	45	25	40	A	F	
24	25	45	25	40	25	40	A	F	
25	25	40	25	40	25	45	A	F	
26	20	35	20	35	20	30	A	F	
27	20	40	20	40	20	35	A	F	
28	20	35	20	35	20	35	A	F	
29	20	35	20	35	25	40	A	F	
30	20	45	30	50	20	50	A	F	
31	25	45	20	40	20	40	A	F	
32	20	30	20	25	20	25	A	F	
33	20	35	20	35	20	35	A	F	

[0062]

[表2B]

No.	溶融めっき層						評価		備考
	t／4位置		t／2位置		3t／4位置		目視 評価	耐食性	
	〔Zn相〕 (面積%)	B／A (%)	〔Zn相〕 (面積%)	B／A (%)	〔Zn相〕 (面積%)	B／A (%)			
34	25	40	20	40	20	35	A	F	発明例
35	20	35	20	35	25	40	A	F	
36	25	45	20	40	25	40	A	F	
37	20	30	20	30	20	35	A	F	
38	20	40	25	45	25	45	A	F	
39	20	25	20	25	20	25	B	F	
40	30	40	20	35	30	45	A	F	
41	30	45	25	50	30	40	A	F	
42	25	40	25	40	30	30	A	F	
43	20	45	20	40	30	35	A	F	
44	30	45	25	45	20	40	A	F	
45	25	35	20	40	25	40	A	F	
46	30	30	20	40	25	35	A	F	
47	20	35	20	35	30	40	A	F	
48	30	45	30	35	25	45	A	F	
49	25	40	20	35	20	45	A	F	
50	30	35	20	35	20	40	A	F	
51	20	45	20	45	20	45	A	F	
52	25	40	25	30	20	40	A	F	
53	25	30	30	35	25	30	A	F	
54	20	45	25	40	30	45	A	F	
55	30	45	30	40	30	40	A	F	
56	30	40	20	35	25	40	A	F	
57	20	35	20	40	20	40	A	F	
58	30	35	30	30	25	40	A	F	
59	20	40	30	45	25	50	A	F	
60	30	30	20	30	30	40	A	F	
61	25	35	30	35	25	40	A	F	
62	15	<u>15</u>	10	<u>10</u>	10	<u>10</u>	C	P	比較例
63	5	15	5	15	5	20	B	P	
64	5	<u>10</u>	0	<u>5</u>	5	<u>10</u>	C	P	
65	10	25	5	20	10	25	B	P	
66	0	<u>5</u>	0	<u>0</u>	0	<u>5</u>	C	F	
67	5	<u>10</u>	10	<u>15</u>	5	<u>10</u>	C	F	

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

[0063] No. 1～No. 61の溶融めっき鋼板は、溶融めっき層の化学成分が本発明の範囲であり、アルカリ電解洗浄、純水によるスプレー水洗および乾燥並びに焼鈍してから溶融めっきを行ったため、鋼板表面におけるZnの各生

成サイトが少なくなり、溶融めっき層の表面から3 t / 4 位置、t / 2 位置またはt / 4 位置にて5 mm四方の露出面を形成した場合に、少なくとも1つの露出面におけるめっき組織の比率(B / A (%))が20%以上となった。このため、溶融めっき層の外観が白色の外観となり、疵が目立ちにくくなった。また、耐食性も良好であった。また、No. 1 ~ No. 61では、3 t / 4 位置、t / 2 位置およびt / 4 位置の各露出面において、[Zn相]の平均粒径が2.5 ~ 10 μ mの範囲であった。

[0064] No. 62の溶融めっき鋼板は、溶融めっき層のAl含有量が少なかったため、3 t / 4 位置、t / 2 位置およびt / 4 位置の各露出面において比率(B / A (%))が20%未満になり、疵が目立ちやすくなった。また、溶融めっき層のAl含有量が少なかったため、耐食性が低下した。

No. 63の溶融めっき鋼板は、溶融めっき層のAl含有量が過剰であったため、耐食性が低下した。

No. 64の溶融めっき鋼板は、溶融めっき層のMg含有量が少なかったため、3 t / 4 位置、t / 2 位置およびt / 4 位置の各露出面において比率(B / A (%))が20%未満になり、疵が目立ちやすくなった。また、溶融めっき層のMg含有量が少なかったため、耐食性が低下した。

No. 65の溶融めっき鋼板は、溶融めっき層のMg含有量が過剰であったため、耐食性が低下した。

[0065] No. 66の溶融めっき鋼板は、アルカリ電解洗浄を行わず、純水によるスプレー水洗および乾燥のみを行ったため、アルカリ電解洗浄およびスプレー水洗の相乗効果が得られず、Znの核生成サイトが増大し、溶融めっき層の表面から3 t / 4 位置、t / 2 位置またはt / 4 位置において比率(B / A (%))が20%未満になり、疵が目立ちやすくなった。

[0066] No. 67の溶融めっき鋼板は、スプレー水洗から15秒後に焼鈍を開始したため、Znの核生成サイトが増大し、溶融めっき層の表面から3 t / 4 位置、t / 2 位置またはt / 4 位置において比率(B / A (%))が20%未満になり、疵が目立ちやすくなった。

産業上の利用可能性

[0067] 本開示のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板は、溶融めっき層表面の外観が白色に近い外観を呈しており、表面疵が目立ちにくく、耐食性にも優れるので、産業上の利用可能性が高い。

符号の説明

[0068] 1…鋼板、2…溶融めっき層、2a…溶融めっき層の表面、3…t／4位置における断面（露出面）、4…t／2位置における断面（露出面）、5…3t／4位置における断面（露出面）。

請求の範囲

- [請求項1] 鋼板と、前記鋼板の表面に形成された溶融めっき層と、を備え、
前記溶融めっき層は、平均組成で、Al : 5～22質量%、Mg :
1. 0～10質量%、を含有し、残部がZnおよび不純物を含み、
前記溶融めっき層の厚みを t として、前記溶融めっき層の表面から
 $3t/4$ 位置、 $t/2$ 位置または $t/4$ 位置のいずれかの位置において前記表面に平行な5mm四方の断面を露出させた場合に、少なくとも1つの前記断面におけるめっき組織の〔Zn相〕および〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕の合計面積分率 A に対する〔Zn相〕の面積分率 B の比率(B/A (%))が20%以上である、Zn-Al-Mg系溶融めっき鋼板。
- [請求項2] 鋼板と、前記鋼板の表面に形成された溶融めっき層と、を備え、
前記溶融めっき層は、平均組成で、Al : 5～22質量%、Mg :
1. 0～10質量%、を含有し、残部がZnおよび不純物を含み、
さらに下記A群、B群からなる群から選択される1種または2種を含有し、
前記溶融めっき層の厚みを t として、前記溶融めっき層の表面から
 $3t/4$ 位置、 $t/2$ 位置または $t/4$ 位置のいずれかの位置において前記表面に平行な5mm四方の断面を露出させた場合に、少なくとも1つの前記断面におけるめっき組織の〔Zn相〕および〔Al/MgZn₂/Znの三元共晶組織〕の合計面積分率 A に対する〔Zn相〕の面積分率 B の比率(B/A (%))が20%以上である、Zn-Al-Mg系溶融めっき鋼板。
[A群] Si : 0.0001～2質量%
[B群] Ni、Ti、Zr、Sr、Fe、Sb、Pb、Sn、Ca、Co、Mn、P、B、Bi、Cr、Sc、Y、REM、Hf、Cのいずれか1種または2種以上を、合計で0.0001～2質量%
- [請求項3] 少なくとも1つの前記断面におけるめっき組織の〔Zn相〕の面積

分率が10%以上であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板。

[請求項4] 少なくとも1つの前記断面におけるめっき組織の〔Zn相〕の平均粒径が、2.5～10 μ mであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板。

[請求項5] 少なくとも1つの前記断面におけるめっき組織の〔Zn相〕の平均粒径が、2.5～10 μ mであることを特徴とする請求項3に記載のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板。

[請求項6] 前記溶融めっき層が、質量%で、前記A群を含有する平均組成を有する請求項2に記載のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板。

[請求項7] 前記溶融めっき層が、質量%で、前記B群を含有する平均組成を有する請求項2に記載のZn-Al-Mg系溶融めっき鋼板。