

明 細 書

発明の名称：Zn系めっき鋼板

技術分野

[0001] 本発明はZn系めっき鋼板に関する。

本願は、2020年10月20日に日本に出願された特願2020-176149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] 耐食性の良好なめっき鋼板として最も使用されるめっき鋼板にZn系めっき鋼板がある。Zn系めっき鋼板は、自動車、家電、建材分野など種々の製造業において使用されている。その中でも特に、Alを添加しためっきは耐食性が高いため近年使用量が増加している。

[0003] 耐食性を向上させることを目的として開発されたZn系めっき鋼板の一例として、特許文献1には、熔融Zn-Al-Mg-Siめっき鋼板が記載されている。このめっき鋼板は、外観が梨地模様を呈することから、外観美麗性にも優れているという特徴がある。

[0004] ところで、従来、Zn系めっき鋼板に更に高度な防錆機能を付与させるために、6価クロム酸塩等を用いたクロメート処理をめっき後に施すことが広く行われ、更に必要に応じて意匠性、耐汚染性、潤滑性等の高付加価値機能を付与すべく有機樹脂による被覆が行われたりしていた。しかしながら、環境問題の高まりを背景に、クロメート処理の使用を控える動きがある。そこで、クロメート処理を行わずに、樹脂系皮膜の一層処理のみで簡便に高度な防錆機能を付与することを目的として、下記特許文献2に記載の表面処理めっき鋼板がある。

[0005] 上記特許文献2に記載された皮膜を用いることで、耐食性をより向上させることが可能となっている。しかし、Alを含有するZn系めっき鋼板は、長期保管すると、めっき層中に含まれるAlが酸化することによって、めっき表面が部分的または全体的に黒変するという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特許第3 1 7 9 4 4 6号公報

特許文献2：日本国特開2 0 0 6－5 2 4 6 2号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、A lを含有するZ n系めっき鋼板において、めっき表面が部分的または全体的に黒変した場合であっても、黒変を目立たなくして金属外観を維持することが可能であり、かつ、耐食性及び耐候性を向上させた、Z n系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

[0008] 上記課題を解決するため、本発明者らが鋭意検討したところ、化成処理層に顔料を含有させることで、めっき層の表面の黒変箇所を目立ちにくくし、かつ、めっき層表面の金属外観を損なわせなくすることを見出した。本発明は以下の構成を採用する。

[0009] [1] 鋼板と、

前記鋼板の少なくとも片面に配された、0. 0 5～6 0質量%のA l、及びZ nを含有するZ n系めっき層と、

前記Z n系めっき層上に配された、片面当たりの付着量0. 1～1 5 g／m²のクロメートフリーの化成処理層と、が備えられ、

前記化成処理層には、2 0質量%以上の樹脂と、1～2 0質量%の平均粒径5～2 0 0 n mのシリカ粒子と、C u、C oまたはF eの1種または2種以上を含有する顔料と、が含有されており、

外観をC I E 1 9 7 6 (L*, a*, b*)色空間で評価した場合のb*が－3 0以上－2以下であり、J I S Z 8 7 4 1：1 9 9 7で規定される6 0度鏡面光沢G_{60°}が5 0～2 0 0であり、金属外観を示す、Z n系

めっき鋼板。

〔2〕 前記顔料が、銅（ⅠⅠ）フタロシアニン、コバルト（ⅠⅠ）フタロシアニン、硫酸銅、硫酸コバルト、硫酸鉄または酸化鉄のいずれか1種または2種以上である、〔1〕に記載の、Zn系めっき鋼板。

〔3〕 前記化成処理層中における、前記シリカ粒子と前記顔料の混合比を、前記シリカ粒子のSi換算量〔Si〕と、前記顔料のCu換算量〔Cu〕、Co換算量〔Co〕またはFe換算量〔Fe〕とで表した場合に、 $\frac{[Si]}{([Cu] + [Co] + [Fe])}$ が1～200の範囲である、〔1〕または〔2〕に記載の、Zn系めっき鋼板。

〔4〕 前記Zn系めっき層の算術平均粗さRaが0.5～2.0μmであり、前記化成処理層の算術平均高さSaが5nm～100nmである、〔1〕乃至〔3〕の何れか一項に記載の、Zn系めっき鋼板。

〔5〕 前記化成処理層に、更に、Nb化合物、リン酸化合物のいずれか一方または両方が含まれる、〔1〕乃至〔4〕の何れか一項に記載の、Zn系めっき鋼板。

〔6〕 前記化成処理層中の前記樹脂が、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂のうちのいずれか1種以上の樹脂を含む、〔1〕乃至〔5〕の何れか一項に記載の、Zn系めっき鋼板。

〔7〕 前記Zn系めっき層が、平均組成で、Al：4質量%以上22質量%以下、Mg：1質量%以上10質量%以下を含有し、残部がZnおよび不純物からなる、〔1〕乃至〔6〕の何れか一項に記載の、Zn系めっき鋼板。

〔8〕 前記Zn系めっき層が、更に、平均組成で、Si：0.0001～2質量%を含有する、〔1〕乃至〔7〕の何れか一項に記載の、Zn系めっき鋼板。

〔9〕 前記Zn系めっき層が、更に、平均組成で、Ni、Sb、Pbのいずれか1種または2種以上を、合計で0.0001～2質量%含有すること

を特徴とする〔1〕乃至〔8〕の何れか一項に記載のZn系めっき鋼板。

〔10〕 前記Zn系めっき層に、所定の形状となるように配置されたパターン部と、非パターン部とが形成され、

前記パターン部及び前記非パターン部は、それぞれ、下記の決定方法1～5のうちのいずれかによって決定される第1領域、第2領域のうちの1種または2種を含み、

前記パターン部における前記第1領域の面積率と、前記非パターン部における前記第1領域の面積率との差の絶対値が、30%以上である、〔1〕乃至〔9〕の何れか一項に記載の、Zn系めっき鋼板。

〔決定方法1〕

前記Zn系めっき層の表面に0.5mm間隔で仮想格子線を描き、前記仮想格子線によって区画される複数の領域においてそれぞれ、各領域の重心点を中心とする直径0.5mmの円内を測定領域Aとし、各測定領域AにおけるL*値を測定する。得られたL*値の中から任意の50点を選定し、得られたL*値の50点平均を基準L*値としたとき、L*値が基準L*値以上になる領域を第1領域、基準L*値未満となる領域を第2領域とする。

〔決定方法2〕

前記Zn系めっき層の表面に0.5mm間隔で仮想格子線を描き、前記仮想格子線によって区画される複数の領域においてそれぞれ、各領域の重心点を中心とする直径0.5mmの円内を測定領域Aとし、各測定領域AにおけるL*値を測定し、L*値が45以上になる領域を第1領域、L*値が45未満となる領域を第2領域とする。

〔決定方法3〕

前記Zn系めっき層の表面に0.5mm間隔で仮想格子線を描き、前記仮想格子線によって区画される複数の領域においてそれぞれ、算術平均高さSa2を測定する。得られた算術平均高さSa2が1μm以上になる領域を第1領域、1μm未満となる領域を第2領域とする。

〔決定方法4〕

前記Zn系めっき層の表面に1mm間隔または10mm間隔で仮想格子線を描き、前記仮想格子線によって区画される複数の領域にそれぞれX線を入射させるX線回折法により、前記領域毎に、Zn相の(0002)面の回折ピーク強度 I_{0002} と、Zn相の(10-11)面の回折ピーク強度 I_{10-11} とを測定し、これらの強度比(I_{0002}/I_{10-11})を配向率とする。前記配向率が3.5以上の領域を第1領域とし、前記配向率が3.5未満の領域を第2領域とする。

[決定方法5]

前記Zn系めっき層の表面に1mm間隔で仮想格子線を描き、次いで、前記仮想格子線によって区画される複数の領域毎に、各領域の重心点Gを中心とする円Sを描く。前記円Sは、前記円Sの内部に含まれる前記Zn系めっき層の表面境界線の合計長さが10mmとなるように直径Rを設定する。複数の領域の円Sの直径Rのうち最大の直径 R_{max} と最小の直径 R_{min} との平均値を基準直径 R_{ave} とし、直径Rが基準直径 R_{ave} 未満の円Sを有する領域を第1領域とし、直径Rが基準直径 R_{ave} 以上の円Sを有する領域を第2領域とする。

[11] 前記Zn系めっき層の表面に、Co、Fe、Niのいずれか1つまたは2つ以上を有する、[1]乃至[10]の何れか一項に記載の、Zn系めっき鋼板。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、Alを含有するZn系めっき鋼板において、めっき層中に含まれるAlが酸化することによって、めっき表面が部分的または全体的に黒変する場合であっても、黒変を目立たなくして金属外観を維持することができ、かつ、耐食性及び耐候性を向上させた、Zn系めっき鋼板を提供できる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明者らは、化成処理層に顔料を含有させて化成処理層を青色に着色することで、めっき層の表面に生じた黒変部分が目立ちにくくなることを知見

した。しかし、青色が濃すぎると、折角のめっき層表面の金属外観が視認しにくくなる。また、めっき層表面で入射光が反射する場合と、化成処理層の表面で入射光が反射する場合とで、黒変部部分の視認性や、金属外観の視認性が変化することを見出した。そこで更に検討したところ、C I E 1 9 7 6 (L*, a*, b*)色空間で評価した場合のb*値と、J I S Z 8 7 4 1 : 1 9 9 7で規定される60度鏡面光沢G_{60°}とを、所定の範囲になるように制御することで、めっき層表面に生じた黒変部部分を目立ちにくくし、かつ、金属外観が視認できるようになることを見出した。また、b*値及び60度鏡面光沢G_{60°}を制御することで、めっき層の表面に文字等の任意の形状を表した場合であっても、任意の形状が見やすくなることも見出した。

[0012] すなわち、本発明の実施形態のZn系めっき鋼板は、鋼板と、鋼板の少なくとも片面に配された、0.05～60質量%のAl、及びZnを含有するZn系めっき層と、Zn系めっき層上に配された、片面当たりの付着量0.1～15g/m²のクロメートフリーの化成処理層と、が備えられ、化成処理層には、20質量%以上の樹脂と、1～20質量%の平均粒径5～200nmのシリカ粒子と、Cu、CoまたはFeの1種または2種以上を含有する顔料とが含有されており、外観をC I E 1 9 7 6 (L*, a*, b*)色空間で評価した場合のb*が-30以上-2以下であり、J I S Z 8 7 4 1 : 1 9 9 7で規定される60度鏡面光沢G_{60°}が50～200であり、金属外観を示す、Zn系めっき鋼板である。

また、本実施形態のZn系めっき鋼板においては、顔料が、銅(II)フタロシアニン、コバルト(II)フタロシアニン、硫酸銅、硫酸コバルト、硫酸鉄または酸化鉄のいずれか1種または2種以上であることが好ましい。

また、本実施形態のZn系めっき鋼板においては、化成処理層中における、シリカ粒子と顔料の混合比を、シリカ粒子のSi換算量[S_i]と、顔料のCu換算量[C_u]、Co換算量[C_o]またはFe換算量[F_e]とで表した場合に、[S_i] / ([C_u] + [C_o] + [F_e]) が1～200

の範囲であることが好ましい。なお、S i 換算量、C u 換算量、C o 換算量、F e 換算量の各単位は「g/m²」とする。

また、本実施形態のZ n系めっき鋼板においては、Z n系めっき層の算術平均粗さR aが0.5～2.0μmであり、化成処理層の算術平均高さS aが5nm～100nmであることが好ましい。

[0013] [Z n系めっき鋼板]

以下、本実施形態のZ n系めっき鋼板について説明する。

Z n系めっき層の下地となる鋼板は、材質に特に制限はない。材質として、一般鋼などを特に制限はなく用いることができ、A lキルド鋼や一部の高合金鋼も適用することも可能であり、形状にも特に制限はない。鋼板に対して後述する溶融めっき法を適用することで、本実施形態に係るZ n系めっき層が形成される。

[0014] [Z n系めっき層]

次に、Z n系めっき層の化学成分について説明する。

Z n系めっき層は、0.05～60質量%のA lと、Z nとを含有することが好ましく、0.05～60質量%のA lを含有し、残部がZ n及び不純物からなることがより好ましい。A lを0.05質量%以上含有することで、Z n系めっき層の耐食性を高めることができ、また、A lの含有量を60質量%以下とすることで、Z n系めっき層に含まれるZ n量を相対的に多くして、犠牲防食性を確保することが可能になる。Z n系めっき層には、40質量%以上のZ nが含まれていてもよい。

[0015] また、本実施形態のZ n系めっき層は、平均組成で、A l：4～22質量%、M g：1～10質量%を含有し、残部としてZ nおよび不純物からなるものであってもよい。また、Z n系めっき層は、平均組成で、S i：0.0001～2質量%を含有してもよい。

[0016] 以下、A l：4～22質量%、M g：1～10質量%を含有し、残部がZ nおよび不純物からなるZ n系めっき層の成分限定理由を説明する。

[0017] A lの含有量は、4～22質量%の範囲である。A lは、耐食性を確保す

るために含有させるとよい。Zn系めっき層中のAlの含有量が4質量%以上であれば、耐食性を向上させる効果がより高まる。Alの含有量が22質量%以下であることで、金属外観を維持しつつも、耐食性および耐候性を向上させる効果が担保されやすくなる。

[0018] Mgの含有量は、1～10質量%の範囲である。Mgは、耐食性を向上させるために含有させるとよい。Zn系めっき層中のMgの含有量が1質量%以上であれば、耐食性を向上させる効果がより高まる。Mgの含有量が10質量%以下であることで、めっき浴でのドロス発生が抑制され、ドロスがめっきに付着することによってめっきが正常に形成されない箇所が生じることを抑制でき、耐食性の低下を抑えることができる。

[0019] Mgの含有量は0%であってもよい。すなわち、本実施形態のZn系めっき鋼板のZn系めっき層は、Zn-Al-Mg系溶融めっき層に限定されるものではなく、Zn-Al系溶融めっき層であってもよい。

[0020] また、Zn系めっき層は、Siを0.0001～2質量%の範囲で含有していてもよい。

Siは、Zn系めっき層の密着性を向上させる場合があるので、Siを含有させてもよい。Siを0.0001質量%以上、好ましくは0.001%以上、より好ましくは0.01%以上を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、Siを2質量%を超えて含有させてもめっき密着性を向上させる効果が飽和するため、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、Siの含有量を0.001～1質量%の範囲としてもよく、0.01～0.8質量%の範囲としてもよい。

[0021] Zn系めっき層は、平均組成で、Ni、Sb、Pbの1種又は2種以上を合計で0.0001～2質量%、好ましくは0.001～2質量%を含有していてもよい。これらの元素を含有することで、さらに耐食性を改善することができる。

[0022] Zn系めっき層の化学成分の残部は、亜鉛（Zn）及び不純物である。不

純物には、亜鉛やほかの地金中に不可避免的に含まれるもの、めっき浴中で、鋼が溶解することによって含まれるものがある。

[0023] なお、Zn系めっき層の平均組成は、次のような方法で測定できる。まず、めっきを浸食しない塗膜剥離剤（例えば、三彩化工社製ネオリバーSP-751）により、化成処理層を除去する。化成処理層の上に表層塗膜が存在している場合には、表層塗膜も併せて除去する。その後、インヒビター（例えば、スギムラ化学工業社製ヒビロン）入りの塩酸でZn系めっき層を溶解し、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。

[0024] 更に、Zn系めっき層の表面には、Co、Fe、Niのいずれか1つまたは2つ以上の元素を有することが好ましい。Co、Fe、Niは、Zn系めっき層の形成後に、Co処理、Fe処理、またはNi処理を行うことにより、Zn系めっき層に表面に付着される。これらの元素がZn系めっき層の表面にあることで、耐黒変性を向上できる。Co、FeまたはNiは、化合物の状態でZn系めっき層の表面に存在していることが好ましい。

[0025] [化成処理層]

次に、化成処理層について説明する。本実施形態の化成処理層には、20質量%以上の樹脂と、1～20質量%の平均粒径5～200nmのシリカ粒子と、Cu、CoまたはFeの1種または2種以上を含有する顔料とが含有されている。本実施形態の化成処理層は、樹脂、シリカ粒子、顔料を含有する水性組成物を、鋼板上に形成されたZn系めっき層に塗布し、乾燥させることにより得られる皮膜である。

[0026] [樹脂]

化成処理層に含まれる樹脂は、一般的な樹脂であればよく、例えば、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、水溶性樹脂であってもよく、本来水不溶性でありながらエマルジョンやサスペンションのように水中に微分散された状態になりうる樹脂（水分散性樹脂

）であってもよい。水溶性樹脂のほか、本来水不溶性でありながらエマルジョンやサスペンションのように水中に微分散された状態になりうる樹脂（水分散性樹脂）を含めて樹脂と言う。特に、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂のうちのいずれか1種以上の樹脂を含むことが耐候性に優れるため好ましい。

[0027] ポリオレフィン樹脂としては特に限定されず、例えば、エチレンとメタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸とを高温高压下でラジカル重合したのち、アンモニアやアミン化合物、KOH、NaOH、LiOH等の金属化合物あるいは上記金属化合物を含有するアンモニアやアミン化合物等で中和し、水分散化させて得られるもの等を挙げることができる。

[0028] フッ素樹脂としては特に限定されず、例えば、フルオロオレフィンの単体重合体または共重合体が挙げられる。共重合体の場合は、フルオロオレフィンと、フルオロオレフィン以外の含フッ素単量体および／またはフッ素原子を有しない単量体との共重合体が挙げられる。

[0029] アクリル樹脂としては特に限定されず、例えば、スチレン、アルキル（メタ）アクリレート類、（メタ）アクリル酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類、アルコキシシラン（メタ）アクリレート類等の不飽和単量体を、水溶液中で重合開始剤を用いてラジカル重合することによって得られるものを挙げることができる。上記重合開始剤としては特に限定されず、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスシアノ吉草酸、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等を使用することができる。

[0030] ウレタン樹脂としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1、6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、ビスフェノールヒドロキシプロピルエーテル、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の多価アルコール類とヘキサメチレンジイソシアネート、イソ

ホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物とを反応させ、さらにジアミン等で鎖延長し、水分散化させて得られるもの等を挙げることができる。

[0031] ポリエステル樹脂としては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1、6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、ビスフェノールヒドロキシプロピルエーテル、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の多価アルコール類と、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、無水ハイミック酸等の多塩基酸とを脱水縮合させ、アンモニアやアミン化合物等で中和し、水分散化させて得られるもの等を挙げることができる。

[0032] エポキシ樹脂としては特に限定されず、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水素添加ビスフェノールF型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂をジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン等のアミン化合物と反応させ、有機酸又は無機酸で中和して得られるものや上記エポキシ樹脂の存在下で、高酸価アクリル樹脂をラジカル重合したのち、アンモニアやアミン化合物等で中和し、水分散化させて得られるもの等を挙げることができる。

[0033] フェノール樹脂としては特に限定されず、例えば、フェノール、レゾルシン、クレゾール、ビスフェノールA、パラキシリレンジメチルエーテル等の芳香族類とホルムアルデヒドとを反応触媒の存在下で付加反応させたメチロール化フェノール樹脂等のフェノール樹脂をジエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン等のアミン化合物類と反応させ、有機酸又は無機酸で中和することによって得られるもの等を挙げることができる。

[0034] 樹脂は、化成処理層中に、20質量%以上の割合で含有させる。樹脂の含

有量を20質量%以上にすることで、化成処理層自体が脆くなることなく、Zn系めっき層を安定して被覆することができる。なお、化成処理層には、樹脂、シリカ粒子及び顔料とともに、Nb化合物、リン酸化合物等の樹脂以外の成分を含有させる場合があり、樹脂の含有量は、これらの成分の残部としてよい。

[0035] [シリカ粒子]

シリカ粒子は、化成処理層の耐食性を向上させるために配合する。シリカ粒子としては、平均粒径が5～200nmの範囲のものが好適である。シリカ粒子は、化成処理層中に1～20質量%の割合で含有させる。シリカ粒子の含有量を1質量%以上にすることで、耐食性の向上効果が得られる。また、シリカ粒子の含有量を20質量%以下とすることで、化成処理層自体が脆くならず、Zn系めっき層を安定して被覆できる。平均粒径5nm未満のシリカ粒子は入手自体が困難であり、平均粒径5nm未満のシリカ粒子を含む化成処理層は、事実上、作製・製造が困難であるため、シリカ粒子の平均粒径の下限は5nm以上にする。また、シリカ粒子の平均粒径が200nmを超えると、化成処理層が白濁してZn系めっき層の金属外観が損なわれるおそれがある。シリカ粒子の含有量は、化成処理層の耐食性と強度の両方を維持するという観点から、化成処理層中に3～15質量%含有されることがより好ましい。

[0036] 一般に、シリカ粒子のような無機顔料は粒径が小さいため、一次粒径よりも大きな粒径を持つ二次粒子の形態で化成処理層中に存在する場合がある。この二次粒子（無機顔料が凝集した粒子）の粒径を、以下「二次粒径」と記載する。本実施形態におけるシリカ粒子は、一次粒子及び二次粒子が混在していてもよく、また、一次粒子と二次粒子が混在していたとしても、いずれも平均粒径が5～200nmの範囲であればよい。シリカ粒子の平均粒径は、化成処理層の透過性を高く保つという観点から、5～150nmがより好ましい。

[0037] 化成処理層中のシリカの平均粒径は、以下の方法によって測定する。まず

、本発明の鋼板の圧延方向に垂直な断面を観察できるように、ミクロトーム法により化成処理層の薄膜試料を作製する。得られた薄膜試料の $20\text{ }\mu\text{m} \times t\text{ }\mu\text{m}$ の領域（板幅方向に平行な方向に $20\text{ }\mu\text{m}$ 、板厚方向に膜厚 $t\text{ }\mu\text{m}$ となる領域）において、 200 kV 電界放出型透過電子顕微鏡（F E - T E M）を用いて倍率 10 万倍で少なくとも 5 領域観察する。下記式 1 を用いて、観察領域における全てのシリカ粒子の円相当径を算出し、この円相当径をそれぞれのシリカ粒子の粒径とし、平均することで平均粒径を求める。

[0038] 円相当径 $= 2\sqrt{(S/\pi)}$ … 式 1

ただし、 S はシリカ粒子の面積であり、 π は円周率である。

[0039] 化成処理層中のシリカ粒子の含有量は、以下の方法によって測定する。まず、目的のサンプルとは別に、シリカ粒子の含有量が既知の化成処理層を有する比較サンプルを複数準備し、これらの表面を蛍光 X 線装置によって測定し、得られた S_i の検出強度とシリカ粒子の含有量の関係から検量線を引く。次に、比較サンプルと同じ条件で目的のサンプルを蛍光 X 線装置によって測定し、得られた S_i の検出強度から上記の検量線を用いてシリカ粒子の含有量を求める。

[0040] また、本発明においては、塗料に分散する前の水分散したシリカの状態での平均粒径を化成処理層中でも維持しているため、その値を用いてもよい。

[0041] また、化成処理層の耐食性を向上させるために、シリカ粒子以外に、チタニア粒子、アルミナ粒子、ジルコニア粒子等を含有させてもよい。

[0042] [顔料]

化成処理層には、 Cu 、 Co または Fe を 1 種または 2 種以上含有する顔料が含まれる。顔料は、 Cu 、 Co または Fe を 1 種含んでもよく、 2 種以上含んでもよい。また、化成処理層には、 Cu 、 Co または Fe の 1 種または 2 種以上を含有する 1 種の顔料、又は 2 種以上の顔料が含まれていてもよい。顔料としては、銅（ II ）フタロシアニン、コバルト（ II ）フタロシアニン、硫酸銅、硫酸コバルト、硫酸鉄または酸化鉄を挙げることができる。化成処理層に顔料を含有させることで、化成処理層が青色に着色され、め

つき層表面に現れた黒変部分を目立ちにくくする。この効果を得るためには、化成処理層中の顔料の含有量を、0.1～10質量%の範囲にすることが好ましい。化成処理層中の顔料の含有量を0.1質量%以上とすることで、Zn系めっき層表面の黒変部分を目立たなくさせることができる。また、顔料の含有量を10質量%以下とすることで、Zn系めっき層の金属外観が損なわれなくなる。顔料の含有量は、金属外観の維持という観点から、0.1～5質量%がより好ましく、0.1～3質量%がさらに好ましい。

〔0043〕 化成処理層中の顔料の含有量は、以下の方法によって測定する。まず、本実施形態のZn系めっき鋼板の圧延方向に垂直な断面を観察できるように、ミクロトーム法により化成処理層の薄膜試料を作製する。得られた薄膜試料の $20\mu\text{m} \times t\mu\text{m}$ の領域（板幅方向に平行な方向に $20\mu\text{m}$ 、板厚方向に膜厚 $t\mu\text{m}$ となる領域）において、 200kV 電界放出型透過電子顕微鏡（FE-TEM）を用いて倍率10万倍で少なくとも5領域観察し、エネルギー分散型X線分析装置（EDSまたはEDX）を用いて、元素マッピングを行う。元素マッピング結果から、Cu、CoまたはFeが存在する領域の面積率を求める。ここで、上記と同様の方法によって、顔料の含有量が既知の化成処理層を有する複数の比較サンプルにおける、Cu、CoまたはFeが存在する領域の面積率を求め、顔料の含有量との関係から検量線をあらかじめ準備しておく。当該検量線を用いて、目的のサンプルの顔料の含有量を求める。

【0044】 顔料は、化成処理層を青色に着色して、Zn系めっき層の表面の黒変部分を目立ちにくくするが、化成処理層に顔料が含まれると、化成処理層の耐食性が低下する場合がある。そこで、化成処理層の耐食性の低下を防止するために、本実施形態の化成処理層では、シリカ粒子と顔料の混合比を最適化することが好ましい。すなわち、化成処理層中におけるシリカ粒子と顔料との混合比（質量比）を、シリカ粒子のSi換算量[Si]（g/m²）と、顔料のCu換算量[Cu]（g/m²）、Co換算量[Co]（g/m²）またはFe換算量[Fe]（g/m²）とで表した場合に、[Si]／[Cu]、[

Si / Co または Si / Fe が 1 ~ 200 の範囲であることが好ましい。 Si / Cu 、 Si / Co または Si / Fe を 1 以上とすることで、化成処理層に顔料を含む場合であっても、化成処理層の耐食性を向上できる。また、 Si / Cu 、 Si / Co または Si / Fe を 200 以下とすることで、Zn系めっき層の外観の低下を防止できる。 Si / Cu 、 Si / Co または Si / Fe は、外観の低下防止と耐食性の両方を維持するという観点から、10 ~ 150 がより好ましい。また、化成処理層の青色着色をより美麗にするという観点から、 Si / (Cu + Co + Fe) が 1 ~ 200 の範囲であることがより好ましい。

[0045] 化成処理層には、更に、Nb化合物、リン酸化合物のいずれか一方または両方が含まれていてもよい。Nb化合物、リン酸化合物を含有させた場合、Zn系めっき層の耐食性が向上する。

[0046] Nb化合物としては、従来公知のニオブ含有化合物を用いることができ、例えば、酸化ニオブ、ニオブ酸及びその塩、フルオロニオブ酸塩、フルオロオキシニオブ酸塩等を挙げることができる。なかでも、耐食性の向上の点から、酸化ニオブを用いることが好ましい。

[0047] リン酸化合物としては、例えば、オルトリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸等のリン酸類及びそれらの塩；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）等のホスホン酸類及びそれらの塩；フィチン酸等の有機リン酸類及びそれらの塩等を挙げることができる。塩類のカチオン種としては特に制限されず、例えば、Cu、Co、Fe、Mn、Sn、V、Mg、Ba、Al、Ca、Sr、Nb、Y、Ni 及び Zn 等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0048] Nb化合物やリン酸化合物は、合計で、化成処理層中に 0.5 ~ 30 質量%の割合で含有されるとよい。Nb化合物やリン酸化合物の含有量が 0.5

質量%以上であれば耐食性の向上効果が得られ、Nb化合物やリン酸化合物の含有量が30質量%以下であれば化成処理層が脆くならず、Zn系めっき層を安定して被覆できる。

[0049] 化成処理層中のNb化合物やリン酸化合物の含有量は、以下の方法によって測定する。まず、目的のサンプルとは別に、Nb化合物やリン酸化合物の含有量が既知の化成処理層を有する比較サンプルを複数準備し、これらの表面を蛍光X線装置によって測定し、得られたNbやPの検出強度と、Nb化合物やリン酸化合物の含有量の関係から検量線を引く。次に、比較サンプルと同じ条件で目的のサンプルを蛍光X線装置によって測定し、得られたSiの検出強度から上記の検量線を用いてNb化合物やリン酸化合物の含有量を求める。

[0050] 更に、Zn系めっき層の片面当たりに対する化成処理層の付着量は、0.1～15 g/m²である。付着量が0.1 g/m²以上であれば、化成処理層の付着量が十分となり、Zn系めっき層の表面の黒変部分を目立たなくさせることができ、更にZn系めっき層の耐食性を向上できる。また、付着量が15 g/m²以下であれば、化成処理層に顔料が含まれていたとしても、化成処理層表面での光の反射が少なくなり、Zn系めっき層の表面の金属外観を視認できる。更に好ましい付着量は、0.2～2 g/m²である。

[0051] 化成処理層には、更に、シランカップリング剤、架橋性ジルコニウム化合物及び架橋性チタン化合物からなる群から選択される少なくとも1種の架橋剤を含有してもよい。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0052] 上記シランカップリング剤、架橋性ジルコニウム化合物及び架橋性チタン化合物からなる群から選択される少なくとも1種の架橋剤を含有させた場合、Zn系めっき層と化成処理層との密着性が更に向上する。

[0053] 上記シランカップリング剤としては、特に限定されず、例えば、信越化学工業、日本ユニカー、チッソ、東芝シリコン等から販売されている、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルト

リメトキシシラン、 γ -アミノプロピルエトキシシラン、N-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、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、N- β -(アミノエチル) γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。上記シランカップリング剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0054] 上記架橋性ジルコニウム化合物としては、カルボキシル基や水酸基と反応しうる官能基を複数個有するジルコニウム含有化合物であれば特に限定されないが、水又は、有機溶剤に可溶である化合物が好ましく、水溶性のジルコニウム化合物であることがより好ましい。このような化合物としては炭酸ジルコニルアンモニウムを挙げることができる。

[0055] 上記架橋性チタン化合物としては、カルボキシル基や水酸基と反応しうる官能基を複数個有するチタン含有化合物であれば特に限定されないが、ジプロポキシ・ビス(トリエタノールアミナト)チタン、ジプロポキシ・ビス(ジエタノールアミナト)チタン、プロポキシ・トリス(ジエタノールアミナト)チタン、ジブトキシ・ビス(トリエタノールアミナト)チタン、ジブトキシ・ビス(ジエタノールアミナト)チタン、ジプロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタン、ジブトキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタン、ジヒドロキシ・ビス(ラクタト)チタンモノアンモニウム塩、ジヒドロキシ・ビス(ラクタト)チタンジアンモニウム塩、プロパンジオキシチタンビス

(エチルアセトアセテート)、オキシチタンビス(モノアンモニウムオキサレート)、イソプロピルトリ(N-アミドエチル・アミノエチル)チタネート等を挙げることができる。上記架橋剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0056] 上記シランカップリング剤、架橋性ジルコニウム化合物及び架橋性チタン化合物からなる群から選択される少なくとも1種の架橋剤は、樹脂の固形分100質量%に対して0.1～50質量%含有することが好ましい。この架橋剤の含有量が0.1質量%未満の場合、密着性の向上効果が得られない場合があり、この架橋剤の含有量が50質量%を超えると、水性組成物の安定性が低下する場合がある。

[0057] 化成処理層には、更に、アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、そのブロック体、エポキシ化合物及びカルボジイミド化合物からなる群から選択される少なくとも1種の架橋剤を含有してもよい。これらの架橋剤は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0058] 上記アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、そのブロック体、エポキシ化合物及びカルボジイミド化合物からなる群から選択される少なくとも1種の架橋剤を含有させた場合、架橋密度が大きくなり化成処理層のバリア性が向上し、耐食性が更に向上する。

[0059] 上記アミノ樹脂としては特に限定されず、例えば、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、尿素樹脂、グリコールウリル樹脂等を挙げることができる。

[0060] 上記ポリイソシアネート化合物としては特に限定されず、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等を挙げることができる。また、そのブロック化合物は、上記ポリイソシアネート化合物のブロック化合物である。

[0061] 上記エポキシ化合物は、オキシラン環を複数個有する化合物であれば特に限定されず、例えば、アジピン酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジグリシ

ジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、トリメチルプロパンポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールポリグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレンレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレンレングリコールジグリシジルエーテル、2、2-ビス-(4'-グリシジルオキシフェニル)プロパン、トリス(2、3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水素添加ビスフェノールAジグリシジルエーテル等を挙げることができる。

[0062] 上記カルボジイミド化合物としては、例えば、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート等のジイソシアネート化合物の脱二酸化炭素を伴う縮合反応によりイソシアネート末端ポリカルボジイミドを合成した後、更にイソシアネート基との反応性を有する官能基を持つ親水性セグメントを付加した化合物等を挙げることができる。

[0063] 上記アミノ樹脂、ポリイソシアネート化合物、そのブロック体、エポキシ化合物及びカルボジイミド化合物からなる群から選択される少なくとも1種の架橋剤は、樹脂の固形分100質量%に対して0.1～50質量%含有することが好ましい。この架橋剤の含有量が0.1質量%未満の場合、耐食性の向上効果が得られない場合があり、この架橋剤の含有量が50質量%を超えると、化成処理層が脆くなり耐食性が低下する場合がある。

[0064] 化成処理層には、更に、バナジウム化合物、タングステン化合物及びモリブデン化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0065] 上記バナジウム化合物、タングステン化合物及びモリブデン化合物からなる群より選択される少なくとも1種を含有することで化成処理層の耐食性が向上する。

[0066] 上記バナジウム化合物としては特に限定されず、従来公知のバナジウム含

有化合物を用いることができ、例えば、バナジウム酸及びバナジウム酸アンモニウム、バナジウム酸ナトリウム等のバナジウム酸塩、リンバナジウム酸及びリンバナジウム酸アンモニウム等のリンバナジウム酸塩等を挙げることができる。

[0067] 上記タングステン化合物としては特に限定されず、従来公知のタングステン含有化合物を用いることができ、例えば、タングステン酸及びタングステン酸アンモニウム、タングステン酸ナトリウム等のタングステン酸塩、リンタングステン酸及びリンタングステン酸アンモニウム等のリンタングステン酸塩等を挙げることができる。

[0068] 上記モリブデン化合物としては特に限定されず、従来公知のモリブデン含有化合物を用いることができ、例えば、モリブデン酸塩等を用いることができる。上記モリブデン酸塩は、その骨格、縮合度に限定はなく、例えば、オルトモリブデン酸塩、パラモリブデン酸塩、メタモリブデン酸塩等を挙げることができる。また、単塩、複塩等のすべての塩を含み、複塩としてはリン酸モリブデン酸塩等を挙げることができる。

[0069] 上記バナジウム化合物、タングステン化合物及びモリブデン化合物からなる群より選択される少なくとも1種は樹脂の固形分100質量%に対して0.01～20質量%含有することが好ましい。上記バナジウム化合物、タングステン化合物及びモリブデン化合物からなる群より選択される少なくとも1種の含有量が0.01質量%未満の場合、耐食性の向上効果が得られない場合があり、上記バナジウム化合物、タングステン化合物及びモリブデン化合物からなる群より選択される少なくとも1種の含有量が20質量%を超えると、化成処理層が脆くなり耐食性が低下する場合がある。

[0070] 化成処理層には、更に、ポリフェノール化合物を含有してもよい。

[0071] 上記ポリフェノール化合物を含有することで化成処理層の耐食性や後塗装用途等に使用される場合の後塗装皮膜の密着性が向上する。

[0072] 上記ポリフェノール化合物は、ベンゼン環に結合したフェノール性水酸基を2以上有する化合物又はその縮合物である。上記ベンゼン環に結合したフ

エノール性水酸基を2以上有する化合物としては、例えば、没食子酸、ピロガロール、カテコール等を挙げることができる。ベンゼン環に結合したフェノール性水酸基を2以上有する化合物の縮合物としては特に限定されず、例えば、通常タンニン酸と呼ばれる植物界に広く分布するポリフェノール化合物等を挙げることができる。タンニン酸は、広く植物界に分布する多数のフェノール性水酸基を有する複雑な構造の芳香族化合物の総称である。上記タンニン酸は、加水分解性タンニン酸でも縮合型タンニン酸でもよい。上記タンニン酸としては特に限定されず、例えば、ハマメリタンニン、カキタンニン、チャタンニン、五倍子タンニン、没食子タンニン、ミロバランタンニン、ジビジビタンニン、アルガロピラタンニン、パロニアタンニン、カテキンタンニン等を挙げることができる。

[0073] 上記タンニン酸としては、市販のもの、例えば、「タンニン酸エキスA」、「Bタンニン酸」、「Nタンニン酸」、「工用タンニン酸」、「精製タンニン酸」、「Hiタンニン酸」、「Fタンニン酸」、「局タンニン酸」（いずれも大日本製薬株式会社製）、「タンニン酸：AL」（富士化学工業株式会社製）等を使用することもできる。上記ポリフェノール化合物は単独で使用しても良く、2種以上を併用してもよい。

[0074] 上記ポリフェノール化合物は、樹脂の固形分100質量%に対して0.1～50質量%含有することが好ましい。上記ポリフェノール化合物の含有量が0.1質量%未満の場合、耐食性の向上効果が得られない場合があり、上記ポリフェノール化合物の含有量が50質量%を超えると、水性組成物の安定性が低下する場合がある。

[0075] 化成処理層には、更に、固形潤滑剤を含有してもよい。

[0076] 上記固形潤滑剤を含有することで化成処理層の潤滑性が向上し、プレス成形時の加工性向上、金型や取り扱い等による疵入り防止、成形品やコイル輸送時の摩耗傷防止に対して効果がある。

[0077] 上記固形潤滑剤としては特に制限なく、公知のフッ素系、炭化水素系、脂肪酸アミド系、エステル系、アルコール系、金属石鹼系及び無機系等の潤滑

剤が挙げられる。加工性向上のための潤滑添加物の選択基準としては、添加した潤滑剤が成膜した化成処理層に分散して存在するよりも化成処理層表面に存在するような物質を選択するのが、成型加工物の表面と金型の摩擦を低減させ潤滑効果を最大限発揮させる点から必要である。即ち、潤滑剤が成膜した化成処理層に分散して存在する場合、表面摩擦係数が高く化成処理層が破壊され易く粉状物質が剥離堆積してパウダリング現象と言われる外観不良及び加工性低下を生じる。化成処理層表面に存在するような物質としては、樹脂に相溶せずかつ表面エネルギーの小さいものが選ばれる。

[0078] 中でもポリオレフィンワックスを使用すると表面の動摩擦係数が低下し、加工性が大きく向上し、加工後の耐食性も良好にするためより好ましい。このワックスとしては、パラフィン、マイクロクリスタリンまたはポリエチレン等の炭化水素系のワックスが上げられる。加工時には、素材の変形熱と摩擦熱によって皮膜温度が上昇するため、ワックスの融点は70～160℃がより好ましい。ワックスの融点が70℃未満では加工時に軟化溶解して固体潤滑剤としての優れた特性が発揮されない場合がある。また、ワックスの融点が160℃を超えると、硬い粒子が表面に存在することとなり摩擦特性を低下させるので高度の成形加工性は得られない場合がある。

[0079] これらのワックスの粒子径は、0.1～5 μm がより好ましい。ワックスの粒子径が5 μm を超えるものは固体化したワックスの分布が不均一となったり、化成処理層からの脱落が生じたりする可能性がある。また、ワックスの粒子径が0.1 μm 未満の場合は、加工性が不十分である場合がある。

[0080] 上記固形潤滑剤は樹脂の固形分100質量%に対して0.1～30質量%含有することが好ましい。上記固形潤滑剤の含有量が0.1%未満の場合、加工性向上効果が小さく、上記固形潤滑剤の含有量が30%を超えると、耐食性が低下する場合がある。

[0081] 化成処理層は、樹脂、シリカ粒子、青色有機顔料、Nb化合物、リン酸化合物等の成分を含有する水性組成物を、Zn系めっき層の表面に塗布、乾燥することにより得られる。水性組成物には、造膜性を向上させ、より均一で

平滑な皮膜を形成するために溶剤を用いてもよい。溶剤としては、塗料に一般的に用いられるものであれば、特に限定されず、例えば、レベリングの点から、アルコール系、ケトン系、エステル系、エーテル系の親水性溶剤等を挙げることができる。

[0082] 化成処理層の形成に使用する水性組成物の被覆方法は、水性組成物をZn系めっき層表面に塗布して皮膜を形成するものである。被覆方法は特に限定されず、一般に使用されるロールコート、エアスプレー、エアレススプレー、浸漬等を適宜採用することができる。化成処理層の硬化性を高めるために、あらかじめ被塗物を加熱しておくか、被覆後に被塗物を熱乾燥させることが好ましい。熱乾燥方法としては、熱風、誘導加熱、近赤外、遠赤外等のいずれの方法でもよいし、併用してもよい。被塗物の加熱温度は50～250℃、好ましくは70～220℃である。加熱温度が50℃未満では、水分の蒸発速度が遅く十分な成膜性が得られないため、耐食性が低下する場合がある。一方、加熱温度が250℃を超えると樹脂の熱分解が生じて耐食性が低下し、また黄変等により外観が悪くなる。被覆後に熱乾燥させる場合の乾燥時間は1秒～5分が好ましい。また、樹脂が電子線や紫外線で硬化するものであればこれらの照射による硬化でもよいし、熱乾燥との併用であってもよい。

[0083] また、Zn系めっき層の算術平均粗さRaは0.5～2.0μmであり、化成処理層の算術平均高さSaは5nm～100nmであることが好ましい。Zn系めっき層の算術平均粗さRaが2.0μm以下であることにより、Zn系めっき層の金属外観を高く維持することができる。Raが2.0μmを超えるとZn系めっき層表面に当たる光が乱反射しやすくなり、金属外観が低下しやすくなる。化成処理層の算術平均高さSaは100nm以下であることにより化成処理層の透過性を保つことができる。一方、Saが100nmを超えると化成処理層の表面に当たる光が乱反射しやすくなり、化成処理層の透過性が低下する恐れがある。Zn系めっき層の算術平均粗さRa及び化成処理層の算術平均高さSaがそれぞれ上限以下であることで、Zn系

めっき層の金属外観を維持できる。また、Zn系めっき層の算術平均粗さ R_a 及び化成処理層の算術平均高さ S_a をそれぞれ下限未満にしても金属外観や透過性を保つ効果が飽和するので、それぞれ下限値以上とする。Zn系めっき層の算術平均粗さ R_a は、3Dレーザー顕微鏡（株式会社キーエンス製）によって測定・計算する。20倍の標準レンズを用いて、測定間隔 $50\mu m$ で高さ Z を測定する。測定点数は100点とすることが好ましい。測定点数を100点とし、得られた高さ Z 100点を高さ Z_1 ～高さ Z_{100} を用いて、下記の式2より算術平均粗さ R_a を算出する。 Z_{ave} は高さ Z_{100} 点の平均とする。

$$R_a = 1/100 \times \sum [x=1 \rightarrow 100] (| \text{高さ} Z_x - Z_{ave} |)$$

… 式2

[0084] 化成処理層の算術平均高さ S_a は、以下の方法によって測定・計算する。

Zn系めっき鋼板から所定の大きさに切り出したサンプルの表面を $50nm$ の厚さに金蒸着し、金蒸着したサンプルを樹脂に埋め込み、サンプルの板厚方向の断面が露出するように研磨する。サンプルの断面を走査電子顕微鏡を用いて5000倍の倍率で観察し、断面に垂直な方向から観察した際の金蒸着層の線粗さを算出する。得られた線粗さから面粗差へと変換することで化成処理層の算術平均高さ S_a を求める。金蒸着は化成処理層と樹脂との境界を明確にするために実施するものであり、金蒸着層の厚みは化成処理層と比較して無視できるため、金蒸着層の算術平均高さを化成処理層の表面の算術平均高さ S_a として代替することができる。

[0085] 化成処理層は、他の皮膜等を介さずに、Zn系めっき層の表面に形成されることが好ましい。また、より美しい金属外観を得るためには、化学処理層の上には他の着色皮膜や低透過性の皮膜等が設けられないことが好ましい。

[0086] 化成処理層があっても、めっき層表面の金属外観を反映するという観点からは、本実施形態のZn系めっき鋼板を多角度分光測色計によって測定した際、化成処理層の表面と直交する平面において、化成処理層の表面から 60° の角度から化成処理層の表面へ向けて光を入射し、化成処理層の表面で反

射する光を化成処理層の表面から 135° の角度で受光した際に得られる L^* を L^*_1 とし、上記平面において、化成処理層の表面から 120° の角度から化成処理層の表面へ向けて光を入射し、化成処理層の表面で反射する光を化成処理層の表面から 135° の角度で受光した際に得られる L^* を L^*_2 としたとき、 $L^*_1/L^*_2 \geq 2$ を満たすことが好ましい。この特徴は、化成処理層があっても金属光沢感を有し、その結果金属外観を持つ Zn 系めっき鋼板の固有の性質であることを見出した。このような範囲にした上で、CIE 1976 (L^* , a^* , b^*) 色空間で評価した場合の b^* を後述する範囲に設定することで、黒変を目立たなくさせつつも、より美しい金属外観を維持することができる。 L^*_1/L^*_2 は、3 以上であることがより好ましい。

[0087] [外観]

次に、本実施形態の Zn 系めっき鋼板の外観について説明する。本実施形態の Zn 系めっき鋼板を化成処理層側から見た外観は、CIE 1976 (L^* , a^* , b^*) 色空間で評価した場合の b^* が -30 以上 -2 以下であり、JIS Z 8741:1997 で規定される 60° 鏡面光沢 $G_s(60^\circ)$ が $50 \sim 200$ であり、金属外観を示すものとなる。以下、 b^* 及び 60° 鏡面光沢 $G_s(60^\circ)$ の限定理由を説明する。

[0088] Zn 系めっき層の表面で光が反射するほど光輝度が高くなり、低いと化成処理層での反射が増えることから、所定の b^* でないと、Zn 系めっき層の金属外観が視認できなくなる。そこで、Zn 系めっき層の金属外観が視認できつつも、耐黒変性に優れるためには、所定の 60° 鏡面光沢 $G_s(60^\circ)$ および b^* にするとよいことがわかった。黒変時に b^* 値が増加する方向に変動するためと推察される。

[0089] CIE 1976 (L^* , a^* , b^*) 色空間で評価した場合の b^* が -30 未満になると、Zn 系めっき鋼板表面の青色が濃くなり、Zn 系めっき層の金属外観が視認されなくなる。また、 b^* が -2 を超えると、青色が薄くなってしまい、Zn 系めっき層の表面の黒変部分が目立つようになり、外観が悪化する。従って b^* は -30 以上 -2 以下の範囲とする。 b^* の下限値は、金属

外観の維持の観点から、 -2.2 が好ましく、 -1.5 がより好ましい。 b^* の上
限値は、黒変防止の観点から、 -3.5 が好ましく、 -5 がより好ましい。

[0090] また、本実施形態のZn系めっき鋼板を化成処理層側から見た外観として
は、CIE1976 (L^* , a^* , b^*) 色空間で評価した場合の L^* が85以
下であることが好ましい。 L^* が85以下であることで、金属外観がより美麗
に視認できる効果がある。 L^* は、黒変を目立ちにくくする観点から、80以
下がより好ましく、75以下であることがさらに好ましい。

[0091] また、60度鏡面光沢 G_60 (60°) が50未満になると、Zn系めっき鋼
板の外観が白色に近づき、Zn系めっき層の金属外観が視認されなくなる。
また、60度鏡面光沢 G_60 (60°) が200を超えると、化成処理層の表面
での反射が強くなり、Zn系めっき層の金属外観が視認できにくくなる。こ
こで、本発明における外観とは、Zn系めっき鋼板を、鋼板の少なくとも片
面に配されたZn系めっき層側から見たときの外観を意味する。

[0092] また、本実施形態に係るZn系めっき層の表面には、所定の形状となるよ
うに配置されたパターン部と、非パターン部とが形成されていてもよい。

パターン部は、直線部、曲線部、ドット部、図形、数字、記号、模様若し
くは文字のいずれか1種またはこれらのうちの2種以上を組合せた形状とな
るように配置されていることが好ましい。また、非パターン部は、パターン
部以外の領域である。また、パターン部の形状は、ドット抜けのように一部
が欠けていても、全体として認識できれば許容される。また、非パターン部
は、パターン部の境界を縁取るような形状であってもよい。

[0093] Zn系めっき層表面に、直線部、曲線部、ドット部、図形、数字、記号、
模様若しくは文字のいずれか1種またはこれらのうちの2種以上を組合せた
形状が配置されている場合に、これらの領域をパターン部とし、それ以外の
領域を非パターン部とすることができる。パターン部と非パターン部の境界
は、肉眼で把握することができる。パターン部と非パターン部の境界は、光
学顕微鏡や拡大鏡などによる拡大像から把握してもよい。

[0094] パターン部は、肉眼、拡大鏡下または顕微鏡下でパターン部の存在を判別

可能な程度の大きさに形成されるとよい。また、非パターン部は、Zn系めっき層（Zn系めっき層の表面）の大部分を占める領域であり、非パターン部内にパターン部が配置される場合がある。

パターン部は、非パターン部内において所定の形状に配置されている。具体的には、パターン部は、非パターン部内において、直線部、曲線部、図形、ドット部、図形、数字、記号、模様若しくは文字のいずれか1種またはこれらのうちの2種以上を組合せた形状となるように配置されている。パターン部の形状を調整することによって、Zn系めっき層の表面に、直線部、曲線部、図形、ドット部、図形、数字、記号、模様若しくは文字のいずれか1種またはこれらのうちの2種以上を組合せた形状が現される。例えば、Zn系めっき層の表面には、パターン部からなる文字列、数字列、記号、マーク、線図、デザイン画あるいはこれらの組合せ等が現される。この形状は、後述する製造方法によって意図的若しくは人工的に形成された形状であり、自然に形成されたものではない。

[0095] このように、パターン部及び非パターン部は、Zn系めっき層の表面に形成された領域であり、また、パターン部及び非パターン部には、それぞれ、第1領域、第2領域のうちの1種または2種が含まれる。

[0096] パターン部及び非パターン部は、それぞれ、下記の決定方法1～5のうちのいずれかによって決定される第1領域、第2領域のうちの1種または2種を含み、パターン部における第1領域の面積率と、非パターン部における第1領域の面積率との差の絶対値が、30%以上である。パターン部における第1領域の面積率と非パターン部における第1領域の面積割合との差が、絶対値で30%以上の場合に、パターン部と非パターン部とを識別できるようになる。この面積割合の差が30%未満では、パターン部における第1領域の面積割合と、非パターン部における第1領域の面積割合との差が小さく、パターン部及び非パターン部の外観が似たような外観になり、パターン部を識別することが困難になる。面積割合の差は、大きければ大きいほどよく、この面積割合の差が40%以上であることがより好ましく、この面積割合の

差が60%以上であることが更に好ましい。

[0097] すなわち、パターン部においては、第1領域及び第2領域のそれぞれの面積割合を求めることができる。そして、第1領域の面積分率が70%を超える場合は、第1領域の面積分率が70%以下である場合に対しパターン部が相対的に白色もしくは白色に近い色に見える。第1領域の面積分率が30%以上70%以下である場合は、パターン部が相対的に梨地状に見える。また、第1領域の面積分率が30%未満である場合、パターン部は相対的に金属光沢があるように見える。このように、パターン部の外観は、第1領域の面積分率に依存する。

[0098] 一方、非パターン部においても、第1領域及び第2領域のそれぞれの面積割合を求めることができる。パターン部と同様、非パターン部の外観は、第1領域の面積分率に依存する。

[0099] そして、パターン部における第1領域の面積割合と、非パターン部における第1領域の面積割合との差が、絶対値で30%以上の場合に、パターン部と非パターン部とを識別できるようになる。この面積割合の差が30%未満では、パターン部における第1領域の面積割合と、非パターン部における第1領域の面積割合との差が小さく、パターン部及び非パターン部の外観が似たような外観になり、パターン部を識別することが困難になる。面積割合の差は、大きければ大きいほどよく、40%以上であることがより好ましく、60%以上であることが更に好ましい。

[0100] [決定方法1]

決定方法1では、Zn系めっき層の表面に0.5mm間隔で仮想格子線を描き、仮想格子線によって区画される複数の領域においてそれぞれ、各領域の重心点を中心とする直径0.5mmの円内を測定領域Aとし、各測定領域AにおけるL*値を測定する。得られたL*値の中から任意の50点を選定し、得られたL*値の50点平均を基準L*値としたとき、L*値が基準L*値以上になる領域を第1領域、基準L*値未満となる領域を第2領域とする。

[0101] [決定方法2]

決定方法2では、Zn系めっき層の表面に0.5mm間隔で仮想格子線を描き、仮想格子線によって区画される複数の領域においてそれぞれ、各領域の重心点を中心とする直径0.5mmの円内を測定領域Aとし、各測定領域AにおけるL*値を測定し、L*値が45以上になる領域を第1領域、L*値が45未満となる領域を第2領域とする。

[0102] [決定方法3]

決定方法3では、Zn系めっき層の表面に0.5mm間隔で仮想格子線を描き、仮想格子線によって区画される複数の領域においてそれぞれ、算術平均高さSa2を測定する。得られた算術平均高さSa2が1μm以上になる領域を第1領域、1μm未満となる領域を第2領域とする。算術平均高さSa2の測定は、3Dレーザー顕微鏡（株式会社キーエンス製）を用いて行う。本実施形態では、20倍の標準レンズを用いて、仮想格子線によって区画される複数の領域においてそれぞれ、測定間隔50μmで領域内の高さZを測定する。格子上に測定した場合は領域内には100点の測定点を得られる。得られた高さZ100点を高さZ1～高さZ100を用いて、下記の式3により算術平均高さSa2を算出する。Zaveは高さZ100点の平均とする。

$$Sa2 = 1/100 \times \sum [x=1 \rightarrow 100] (| \text{高さ} Zx - Zave |)$$

… 式3

[0103] [決定方法4]

決定方法4では、Zn系めっき層の表面に1mm間隔または10mm間隔で仮想格子線を描き、仮想格子線によって区画される複数の領域にそれぞれX線を入射させるX線回折法により、前記領域毎に、Zn相の(0002)面の回折ピーク強度 I_{0002} と、Zn相の(10-11)面の回折ピーク強度 I_{10-11} とを測定し、これらの強度比(I_{0002}/I_{10-11})を配向率とする。配向率が3.5以上の領域を第1領域とし、配向率が3.5未満の領域を第2領域とする。

[0104] [決定方法5]

決定方法5では、Zn系めっき層の表面に1mm間隔で仮想格子線を描き、次いで、仮想格子線によって区画される複数の領域毎に、各領域の重心点Gを中心とする円Sを描く。円Sは、円Sの内部に含まれるZn系めっき層の表面境界線の合計長さが10mmとなるように直径Rを設定する。複数の領域の円Sの直径Rのうち最大の直径 R_{max} と最小の直径 R_{min} との平均値を基準直径 R_{ave} とし、直径Rが基準直径 R_{ave} 未満の円Sを有する領域を第1領域とし、直径Rが基準直径 R_{ave} 以上の円Sを有する領域を第2領域とする。

[0105] 決定方法1または2によって第1領域と第2領域が特定されるパターン部及び非パターン部の形成は、Zn系めっき層の形成後に行う。パターン部及び非パターン部の形成は、60～200℃のZn系めっき層の表面に酸性溶液を付着させることによって行う。より具体的には、酸性溶液を用意し、これを印刷手段によってZn系めっき層の表面に付着させるとよい。印刷手段としては、各種の版を用いた印刷法（グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷、シルク印刷等）、インクジェット法など、一般的な印刷法を適用できる。

[0106] 酸性溶液が付着した箇所では、Zn系めっき層のごく表面が溶解して、Zn系めっき層の表面が、めっきままの状態から変化する。これにより、酸性溶液が付着しなかった箇所との比較で、酸性溶液が付着した箇所の外観が変化する。このようにして、パターン部における第一領域の面積率と、非パターン部における第一領域の面積率との差が大きくなり、パターン部と非パターン部とを識別できるようになると推測される。

[0107] 酸性溶液の付着範囲は、パターン部に対応する領域としてもよく、非パターン部に対応する領域としてもよい。

[0108] 酸性溶液としては、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸を用いることが好ましい。また、酸性溶液における酸の濃度は、0.1～10質量%であることが望ましい。酸性溶液の付着時の鋼板温度は60～200℃、望ましくは50～80℃がよい。酸性溶液の種類や濃度を調整することで、酸性溶液を付着

させた箇所において、Zn系めっき層表面における第1領域、第2領域の面積分率を調整することができるようになる。

[0109] 酸性溶液を付着させる際のZn系めっき層の表面温度が60℃未満では、パターン部または非パターン部の形成に時間を要するため好ましくなく、Zn系めっき層の表面温度が200℃を超えると、酸性溶液がすぐに揮発してしまい、パターン部または非パターン部を形成できなくなるため好ましくない。

[0110] 酸性溶液の付着後は、1～10秒以内に水洗を行う必要がある。

[0111] 次に、決定方法3によって第1領域と第2領域が特定されるパターン部及び非パターン部の形成は、Zn系めっき層の形成後に行う。パターン部及び非パターン部の形成は、部分的に表面粗度を大きくしたロールを、Zn系めっき層の表面に押し付け、ロールの表面形状をZn系めっき層に転写することによって行う。例えば、Zn系めっき層の表面にパターン部を形成するために、ロール表面のうち、パターン部に対応する箇所の粗度を、他の箇所に対して大きくすることで、表面粗さが大きな第1領域を多く含むパターン部を形成可能となる。また、逆に、パターン部に対応する箇所の粗度を、他の箇所に対して小さくしたロールを用いてもよい。ロール表面の粗度（算術平均高さ $Sa2$ （ μm ））は、粗度を高くする箇所における粗度の範囲を0.6～3.0 μm とし、好ましくは1.2～3.0 μm とする。粗度を低くする箇所における粗度の範囲は、0.05～1.0 μm 、好ましくは0.05～0.8 μm とするとよい。Zn系めっき層の表面温度が100～300℃の範囲で転写を行うとよい。また、粗度を高くする箇所における粗度と、粗度を低くする箇所における粗度の差は、算術平均高さ $Sa2$ で0.2 μm 超、好ましくは0.3 μm 以上とする。粗度の差が小さくなると、パターン部及び非パターン部が判別しにくくなる。

[0112] 決定方法4によって特定されるパターン部及び非パターン部の形成は、溶融めっき浴から引き上げた直後の鋼板に対して、非酸化性ガスを溶融状態の金属にガスノズルによって局所的に吹き付けることにより行う。非酸化性ガ

スとしては、窒素やアルゴンを用いるとよい。組成によって最適な温度域は異なるが、熔融金属の温度が（最終凝固温度－5）℃～（最終凝固温度＋5）℃の範囲にあるときに、非酸化性ガスの吹き付けを行うとよい。更に、非酸化性ガスの温度は、最終凝固温度未満とする。

[0113] Zn系めっき層が上記の温度範囲にあるときに非酸化性ガスが吹き付けられた箇所では、熔融金属の冷却速度が増加し、これにより、凝固後のZn系めっき層の配向率が高くなる。一方、非酸化性ガスが吹き付けられなかった箇所では、熔融金属の冷却速度が低下し、これにより、凝固後のZn系めっき層の配向率が低くなる。従って、非酸化性ガスの吹き付け範囲を調整することによって、配向率が高い領域、配向率の低い領域のそれぞれの出現箇所を意図的あるいは任意に調整できるようになる。

[0114] これにより、パターン部及び非パターン部の形状を任意に調整でき、かつ、パターン部及び非パターン部を識別できるようになる。吹き付けるガスの温度が低いほど配向率が高まるため、吹き付けるガスの温度によって配向率を調整可能である。ガス温度は、最終凝固温度未満とすることが好ましく、例えば、ガス温度を25～250℃に調整してもよい。

[0115] 決定方法5によって特定されるパターン部及び非パターン部の形成は、熔融めっき浴から引き上げた直後の鋼板に対して、めっきの最終凝固温度以上の非酸化性ガスを熔融状態の金属にガスノズルによって局所的に吹き付けることにより行う。非酸化性ガスとしては、窒素やアルゴンを用いるとよい。組成によって最適な温度域は異なるが、熔融金属の温度が（最終凝固温度－5）℃～（最終凝固温度＋5）℃の範囲にあるときに、非酸化性ガスの吹き付けを行うとよい。更に、非酸化性ガスの温度は、最終凝固温度以上とすることが好ましい。例えば、Al：11%、Mg：3%のめっき組成においては、熔融金属の温度が330～340℃のときにガス温度が最終凝固温度以上である非酸化性ガスの吹き付けを行うとよい。

[0116] 非酸化性ガスが吹き付けられた周辺では、熔融金属の冷却速度が低下し、これにより、表面に現れる境界または結晶粒界が粗大になる。従って、非酸

化性ガスの吹き付け量と範囲を調整することによって、表面に現れる境界または結晶粒界の大きさを任意に調整できるようになる。

[0117] パターン部における第1領域の面積率と、非パターン部における第1領域の面積率との差の絶対値を30%以上とすることで、パターン部と非パターン部とを識別できるようになる。形成されたパターン部及び非パターン部は、印刷や塗装によって形成されたものではないため、耐久性が高くなっている。また、パターン部及び非パターン部が印刷や塗装によって形成されたものではないため、Zn系めっき層の耐食性への影響もない。よって、本実施形態のZn系めっき鋼板は、耐食性に優れたものとなる。

[0118] パターン部が形成されたZn系めっき層においては、パターン部の耐久性が高く、耐食性等の好適なめっき特性を有するZn系めっき鋼板を提供できる。パターン部は、意図的若しくは人工的な形状にすることができるので、直線部、曲線部、ドット部、図形、数字、記号、模様若しくは文字のいずれか1種またはこれらのうちの2種以上を組合せた形状となるようにパターン部を配置できる。これにより、Zn系めっき層の表面に、印刷や塗装を行うことなく、様々な意匠、商標、その他の識別マークを表すことができ、鋼板の出所の識別性やデザイン性等を高めることができる。また、パターン部によって、工程管理や在庫管理などに必要な情報や需要者が求める任意の情報を、溶融めっき鋼板に付与することもできる。これにより、Zn系めっき鋼板の生産性の向上にも寄与することができる。

[0119] そして、本実施形態のZn系めっき鋼板によれば、パターン部を形成したZn系めっき層の上に、顔料を含有する化成処理層を形成するので、パターン部の視認性をより向上させることができる。

実施例

[0120] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

[0121] まず、厚さ1mmの冷延鋼板を準備し、これを各組成のめっき浴に浸漬し、N₂ワイピングでめっき付着量を片面80g/m²に調整した。得られたZn系めっき鋼板のめっき組成を表1に示す。

[0122] また、Zn系めっき層にパターン部を形成する場合は、さらに下記の方法でパターンを施した。パターン部及び非パターン部は、それぞれ、決定方法1～5のいずれか方法によって定めた第1領域、第2領域のうちの1種または2種を含み、パターン部における第1領域の面積率と、非パターン部における第1領域の面積率との差の絶対値が、40%であった。

[0123] <パターン1>

一辺が50mmの正方形パターンの凸部または凹部を有するゴム版に、塩酸溶液を付着させ、このゴム版をZn系めっき層の表面に押し付けることで、酸性溶液を鋼板に付着させ、正方形形状のパターン部を形成した。酸性溶液付着時の溶融めっき鋼板のZn系めっき層の表面温度は60～200℃の範囲とした。また、正方形形状のパターン部以外の箇所を非パターン部とした。そして、決定方法2に基づき、Zn系めっき層の表面に0.5mm間隔で仮想格子線を描き、仮想格子線によって区画される複数の領域においてそれぞれ、各領域の重心点を中心とする直径0.5mmの円内を測定領域Aとし、各測定領域AにおけるL*値を測定し、L*値が45以上になる領域を第1領域、L*値が45未満となる領域を第2領域とした。このZn系めっき鋼板を実施例70とした。

[0124] <パターン2>

Zn系めっき層の表面温度を100～300℃にした状態で、一辺が50mmの正方形パターンを有するロールを、Zn系めっき層の表面に押し付けることでパターン部を形成した。正方形パターンの箇所をパターン部とし、正方形パターン以外の箇所を非パターン部とした。決定方法3に基づき、Zn系めっき層の表面に0.5mm間隔で仮想格子線を描き、仮想格子線によって区画される複数の領域においてそれぞれ、算術平均高さSa2を測定した。得られた算術平均高さSa2が1μm以上になる領域を第1領域、1μm未満となる領域を第2領域とした。このZn系めっき鋼板を実施例71とした。

[0125] <パターン3>

めっき浴から鋼板を引き上げた際に、熔融金属の温度が（最終凝固温度－5）℃～（最終凝固温度＋5）℃の範囲にあるときに、鋼板表面の熔融金属に、非酸化性ガスの一種である窒素ガスをガスノズルによって吹き付けた。ガス温度は、最終凝固温度未満であった。その後、冷却して熔融金属を完全に凝固させた。窒素ガスの吹き付け範囲は、一辺が50 mmの正方形パターンとなるように制御した。正方形パターンの箇所をパターン部とし、正方形パターン以外の箇所を非パターン部とした。決定方法4に基づき、Zn系めっき層の表面に1 mm間隔または10 mm間隔で仮想格子線を描き、仮想格子線によって区画される複数の領域にそれぞれX線を入射させるX線回折法により、前記領域毎に、Zn相の（0002）面の回折ピーク強度 I_{0002} と、Zn相の（10-11）面の回折ピーク強度 I_{10-11} とを測定し、これらの強度比（ I_{0002}/I_{10-11} ）を配向率とする。配向率が3.5以上の領域を第1領域とし、配向率が3.5未満の領域を第2領域とした。このZn系めっき鋼板を実施例72とした。

[0126] <パターン4>

めっき浴から鋼板を引き上げた際に、熔融金属の温度が（最終凝固温度－5）℃～（最終凝固温度＋5）℃の範囲にあるときに、鋼板表面の熔融金属に、非酸化性ガスの一種である窒素ガスを加熱した状態でガスノズルから吹き付けた。窒素ガスの吹き付け条件は表1に示す通りとした。最終凝固温度以上であった。その後、冷却して熔融金属を完全に凝固させた。窒素ガスの吹き付け範囲は、一辺が50 mmの正方形パターンとなるように制御した。正方形パターンの箇所をパターン部とし、正方形パターン以外の箇所を非パターン部とした。そして、決定方法5に基づき、Zn系めっき層の表面に1 mm間隔で仮想格子線を描き、次いで、仮想格子線によって区画される複数の領域毎に、各領域の重心点Gを中心とする円Sを描いた。円Sは、円Sの内部に含まれるZn系めっき層の表面境界線の合計長さが10 mmとなるように直径Rを設定した。複数の領域の円Sの直径Rのうち最大の直径 R_{max} と最小の直径 R_{min} との平均値を基準直径 R_{ave} とし、直径Rが基準

直径 R_{ave} 未満の円 S を有する領域を第 1 領域とし、直径 R が基準直径 R_{ave} 以上の円 S を有する領域を第 2 領域とした。この Zn 系めっき鋼板を実施例 73 および 74 とした。

[0127] その次に、必要に応じて、 Zn 系めっき鋼板を硫酸 Co 液もしくは硫酸 Fe 液もしくは硫酸 Ni 液に浸漬することで、 Zn 系めっき層の表面に Co 、 Fe または Ni を $1\text{ mg}/\text{m}^2$ 析出させた。 Zn めっき層の構成を表 3A 及び表 3B に示す。

[0128] Zn 系めっき層の算術平均粗さ R_a の測定は、3D レーザ顕微鏡（株式会社キーエンス製）を用いて行った。本実施例では、20 倍の標準レンズを用いて、仮想格子線によって区画される複数の領域においてそれぞれ、測定間隔 $50\text{ }\mu\text{m}$ で領域内の高さ Z を測定した。格子上に測定し、領域内には 1000 点の測定点を得た。得られた高さ Z 1000 点を高さ $Z_1 \sim$ 高さ Z_{1000} として、上述した式 2 を用いて算術平均粗さ R_a を算出した。 Z_{ave} は高さ Z 1000 点の平均とした。

[0129] 次に、製造した Zn 系めっき鋼板の Zn 系めっき層の表面に、各種水性樹脂（ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂）、シリカ粒子、酸化ニオブ、リン酸ナトリウム、各種顔料（硫酸銅、硫酸コバルト、硫酸鉄、 Cu フタロシアニン（銅（II）フタロシアニン）、 Co フタロシアニン（コバルト（II）フタロシアニン）、酸化鉄、カーボンブラック、キナクリドンレッド、ビスマスバナジウム、酸化チタン）を含有した水性組成物をバーコーターで乾燥付着量 $1.5\text{ g}/\text{m}^2$ になるように塗布し、熱風乾燥炉で到達板温 150°C で乾燥させた後、水冷することにより、クロメートフリーの化成処理層を形成した。酸化ニオブおよびリン酸ナトリウムの含有量はそれぞれ 5% とした。表 2A に、顔料の詳細を示す。また、表 2B に、シリカ粒子の詳細を示す。

[0130] 表 4A～表 5B に、化成処理層の組成等を示す。表 4A 及び表 4B の「20%以上」の欄において、化成処理層中の樹脂量が 20% 以上の場合は「○

(good)」とし、20%未満の場合は「×(bad)」とした。また、表5A及び表5Bの「酸化Nb」の欄において、酸化ニオブを含有させた場合を「O(good)」とし、含有させなかった場合を「×(bad)」とした。また、「リン酸Na」の欄において、リン酸ナトリウムを含有させた場合を「O(good)」とし、含有させなかった場合を「×(bad)」とした。また、比較例5及び6については、乾燥温度を50～250℃の範囲外とするか、乾燥時間を1秒～5分の範囲外とした。

[0131] (化成処理層の算術平均高さ)

化成処理層の算術平均高さ S_a は、以下の方法によって得た。Zn系めっき鋼板から所定の大きさに切り出したサンプルの表面を50nmの厚さに金蒸着し、金蒸着したサンプルを樹脂に埋め込み、サンプルの板厚方向の断面が露出するように研磨した。サンプルの断面を走査電子顕微鏡を用いて5000倍の倍率で観察し、断面に垂直な方向から観察した際の金蒸着層の粗さを算出することで化成処理層の算術平均高さ S_a を求めた。金蒸着は化成処理層と樹脂との境界を明確にするために実施した。金蒸着層の厚みは化成処理層と比較して無視できるため、金蒸着層の算術平均高さを化成処理層の表面の算術平均高さ S_a として代替した。

[0132] (60度鏡面光沢Gs(60°))

光沢計(スガ試験機社製UGV-6P)を用い、JIS Z 8741に規定される方法に基づいてZnめっき層の表面の60°光沢度(%)を測定した。光沢度が50～200%の場合を「A」とし、50%未満の場合を「B」とした。結果を表5A及び表5Bに示す。

[0133] (b*値)

分光色差計(日本電色工業株式会社製 SE6000)を用い、Znめっき層の表面を測定し、b*が-15以上-5以下の場合を「AAA」とし、b*が-22以上かつ-3.5以下(-15以上-5以下を除く)の場合を「AA」とし、b*が-30以上かつ-2以下(-22以上-3.5以下を除く)の場合を「A」とし、-2超もしくは-30未満の場合を「B」とした。結

果を表5 A及び表5 Bに示す。

[0134] (L*値)

分光色差計(日本電色工業株式会社製 SE6000)を用いて、L*を測定した。L*が75以下の場合を「AAA」とし、L*が75超80以下の場合を「AA」とし、L*が80超85以下の場合を「A」とし、L*が85超の場合を「B」とした。結果を表5 A及び表5 Bに示す。

[0135] (金属光沢感)

多角度分光測色計(X-rite社製MA T12)を用いて、金属光沢感を評価した。化成処理層の表面と直交する平面において、化成処理層の表面から60°の角度から化成処理層の表面へ向けて光を入射し、化成処理層の表面で反射する光を化成処理層の表面から135°の角度で受光した際に得られるL*をL*₁とし、上記平面において、化成処理層の表面から120°の角度から化成処理層の表面へ向けて光を入射し、化成処理層の表面で反射する光を化成処理層の表面から135°の角度で受光した際に得られるL*をL*₂としたとき、L*₁/L*₂が3以上を「AA」とし、L*₁/L*₂が2以上3未満を「A」とし、L*₁/L*₂が2未満を「B」とした。結果を表5 A及び表5 Bに示す。

[0136] (耐黒変性)

Zn系めっき鋼板を70℃80%RHの高温高湿下で12日間静置したときの試験前後のZnめっき層表面の色の变化から耐黒変性を、色差ΔE*a*bによって評価した。色差は、L*a*b*表色系でのクロマティックネス指数をa*及びb*、明度指数をL*としたとき、下記式4で表される。

[0137]
$$\Delta E^*a b = \sqrt{(\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 + (\Delta L^*)^2} \quad \cdots \text{式4}$$

[0138] ただし、上記式においてΔa*は試験前のZn系めっき層のa*と試験後のZn系めっき層のa*との差分であり、Δb*は試験前のZn系めっき層のb*と試験後のZn系めっき層のb*との差分であり、ΔL*は試験前のZn系めっき層のL*と試験後のZn系めっき層のL*との差分である。評価は以下に示す評点づけで判定し、評点4または3を合格とした。結果を表6 A及び表

6 Bに示す。

[0139] 4 : $\Delta E^* a b \leq 5$

3 : $5 < \Delta E^* a b \leq 10$

2 : $10 < \Delta E^* a b \leq 15$

1 : $\Delta E^* > 15$

[0140] (耐食性)

Zn系めっき鋼板に対して、塩水噴霧試験(JIS Z 2371:2015)試験を行った。エリクセン加工を施した部分の試験時間120時間後の白錆発生状況を観察し、以下に示す評点づけで判定した。評点は3以上を合格とした。結果を表6 A及び表6 Bに示す。

[0141] 4 : 白錆発生5 %未満

3 : 白錆発生5 %以上10 %未満

2 : 白錆発生10 %以上30 %未満

1 : 白錆発生30 %以上

[0142] (金属外観)

Zn系めっき鋼板のZnめっき層の表面を5人のパネラーに見せたとき、めっきの金属外観の見え方で判定した。評価は以下に示す評点づけで判定し、評点4または3を合格とした。結果を表6 A及び表6 Bに示す。

[0143] 4 : 5人中4人以上がめっきの金属外観を視認できた。

3 : 5人中3人がめっきの金属外観を視認できた。

2 : 5人中2人がめっきの金属外観を視認できた。

1 : 5人中1人以下がめっきの金属外観を視認できた。

[0144] (耐候性)

Zn系めっき鋼板のZnめっき層の表面をサンシャインウェザーメーター試験機で500時間試験したのち、初期と試験後の膜厚の比率から化成処理層の評価は以下に示す評点づけで判定し、評点4または3を合格とした。結果を表6 A及び表6 Bに示す。

[0145] 4 : 化成処理層の残存率が90 %以上

3 : 化成処理層の残存率が50～90%未満

2 : 化成処理層の残存率が30～50%未満

1 : 化成処理層の残存率が30%未満

[0146] [表1]

	めっき層の平均組成(質量%) 残部Zn及び不純物					
	Al	Mg	Si	Sb	Pb	Ni
めっき層1	0.05	—	—	—	—	—
めっき層2	6	—	—	—	—	—
めっき層3	11	—	—	—	—	—
めっき層4	20	—	—	—	—	—
めっき層5	55	—	—	—	—	—
めっき層6	60	—	—	—	—	—
めっき層7	3	3	—	—	—	—
めっき層8	4	3	—	—	—	—
めっき層9	6	3	—	—	—	—
めっき層10	11	3	—	—	—	—
めっき層11	22	3	—	—	—	—
めっき層12	23	3	—	—	—	—
めっき層13	11	1	—	—	—	—
めっき層14	11	5	—	—	—	—
めっき層15	11	10	—	—	—	—
めっき層16	11	11	—	—	—	—
めっき層17	11	3	0.01	—	—	—
めっき層18	11	3	0.2	—	—	—
めっき層19	11	3	1	—	—	—
めっき層20	11	3	2	—	—	—
めっき層21	6	3	0.01	—	—	—
めっき層22	6	3	0.1	—	—	—
めっき層23	6	3	1	—	—	—
めっき層24	6	3	2	—	—	—
めっき層25	0.1	—	—	0.08	—	—
めっき層26	0.1	—	—	—	0.08	—
めっき層27	0.1	—	—	—	—	0.08
めっき層28	11	3	0.0001	—	—	—
めっき層29	11	3	—	0.0001	—	—
めっき層30	11	3	—	2	—	—
めっき層31	11	3	—	—	0.0001	—
めっき層32	11	3	—	—	2	—
めっき層33	11	3	—	—	—	0.0001
めっき層34	11	3	—	—	—	2

[0147] [表2A]

顔料	詳細
Cuフタロシアニン	大日精化学工業(株)製 AFブルー E-2B
Coフタロシアニン	大日精化学工業(株)製 PB-75
酸化鉄	関東化学(株)製 試薬
硫酸銅	関東化学(株)製 試薬
硫酸コバルト	関東化学(株)製 試薬
硫酸鉄	関東化学(株)製 試薬

[0148] [表2B]

	詳細	平均粒径 (nm)
シリカ	日産化学(株)製 ST-X5	5
シリカ	日産化学(株)製 ST-S	9
シリカ	日産化学(株)製 ST-30L	45
シリカ	日産化学(株)製 MP-1040	100
シリカ	日産化学(株)製 MP-2040	200
シリカ	日産化学(株)製 MP-4540M	450

[0149]

[表3A]

	Zn系めっき層			
	めっき層 種類	パターン	めっき層 表面の金属	算術平均粗さ Ra (μm)
実施例1	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例2	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例3	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例4	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例5	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例6	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例7	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例8	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例9	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例10	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例11	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例12	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例13	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例14	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例15	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例16	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例17	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例18	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例19	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例20	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例21	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例22	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例23	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例24	めっき層18	なし	Co	0.5
実施例25	めっき層18	なし	Co	2
実施例26	めっき層18	なし	Co	2.5
実施例27	めっき層18	なし	なし	0.8
実施例28	めっき層18	なし	Fe	0.8
実施例29	めっき層18	なし	Ni	0.8
実施例30	めっき層1	なし	Co	0.8
実施例31	めっき層2	なし	Co	0.8
実施例32	めっき層3	なし	Co	0.8
実施例33	めっき層4	なし	Co	0.8
実施例34	めっき層5	なし	Co	0.8
実施例35	めっき層6	なし	Co	0.8
実施例36	めっき層7	なし	Co	0.8
実施例37	めっき層8	なし	Co	0.8
実施例38	めっき層9	なし	Co	0.8
実施例39	めっき層10	なし	Co	0.8
実施例40	めっき層11	なし	Co	0.8
実施例41	めっき層12	なし	Co	0.8
実施例42	めっき層13	なし	Co	0.8

[0150]

[表3B]

	Zn系めっき層			
	めっき層 種類	パターン	めっき層 表面の金属	算術平均粗さ Ra (μm)
実施例43	めっき層14	なし	Co	0.8
実施例44	めっき層15	なし	Co	0.8
実施例45	めっき層16	なし	Co	0.8
実施例46	めっき層17	なし	Co	0.8
実施例47	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例48	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例49	めっき層20	なし	Co	0.8
実施例50	めっき層21	なし	Co	0.8
実施例51	めっき層22	なし	Co	0.8
実施例52	めっき層23	なし	Co	0.8
実施例53	めっき層24	なし	Co	0.8
実施例54	めっき層25	なし	Co	0.8
実施例55	めっき層26	なし	Co	0.8
実施例56	めっき層27	なし	Co	0.8
実施例57	めっき層28	なし	Co	0.8
実施例58	めっき層29	なし	Co	0.8
実施例59	めっき層30	なし	Co	0.8
実施例60	めっき層31	なし	Co	0.8
実施例61	めっき層32	なし	Co	0.8
実施例62	めっき層33	なし	Co	0.8
実施例63	めっき層34	なし	Co	0.8
実施例64	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例65	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例66	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例67	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例68	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例69	めっき層18	なし	Co	0.8
実施例70	めっき層18	パターン1	Co	0.8
実施例71	めっき層18	パターン2	Co	0.8
実施例72	めっき層18	パターン3	Co	0.8
実施例73	めっき層18	パターン4	Co	0.8
実施例74	めっき層18	パターン4	Co	0.8
比較例1	めっき層18	なし	Co	0.8
比較例2	めっき層18	なし	Co	0.8
比較例3	めっき層18	なし	Co	0.8
比較例4	めっき層18	なし	Co	0.8
比較例5	めっき層18	なし	Co	0.8
比較例6	めっき層18	なし	Co	0.8
比較例7	めっき層18	なし	Co	0.8
比較例8	めっき層18	なし	Co	0.8
比較例9	めっき層18	なし	Co	0.8
比較例10	めっき層18	なし	Co	0.8
比較例11	めっき層18	なし	Co	0.8

[0151]

[表4A]

	化成処理層						
	樹脂種	20%以上	シリカ 平均粒径 (nm)	シリカ粒子 質量 %	顔料	顔料 (質量%)	[Si]/[Cu] or [Si]/[Co] or [Si]/[Fe]
実施例1	ウレタン樹脂	○	9	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例2	ウレタン樹脂	○	100	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例3	ウレタン樹脂	○	200	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例4	ウレタン樹脂	○	45	1	Cuフタロシアニン	0.8	5
実施例5	ウレタン樹脂	○	45	20	Cuフタロシアニン	0.4	200
実施例6	ウレタン樹脂	○	45	5	Coフタロシアニン	4.5	5
実施例7	ウレタン樹脂	○	45	5	酸化鉄	0.7	5
実施例8	ウレタン樹脂	○	45	1	Cuフタロシアニン	9.1	0.5
実施例9	ウレタン樹脂	○	45	1	Cuフタロシアニン	4.2	1
実施例10	ウレタン樹脂	○	45	20	Cuフタロシアニン	4.2	20
実施例11	ウレタン樹脂	○	45	20	Cuフタロシアニン	0.3	300
実施例12	ポリエステル樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例13	エポキシ樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例14	フェノール樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例15	ポリオレフィン樹脂 (粒径0.1μm)	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例16	フッ素樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例17	アクリル樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例18	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例19	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例20	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例21	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例22	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例23	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例24	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例25	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例26	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例27	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例28	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例29	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例30	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例31	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例32	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例33	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例34	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例35	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例36	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例37	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例38	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例39	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例40	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例41	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例42	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例43	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5

[0152]

[表4B]

	化成処理層						
	樹脂種	20%以上	シリカ 平均粒径 (nm)	シリカ粒子 質量 %	顔料	顔料 (質量%)	[Si]/[Cu] or [Si]/[Co] or [Si]/[Fe]
実施例44	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例45	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例46	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例47	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例48	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例49	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例50	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例51	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例52	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例53	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例54	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例55	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例56	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例57	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例58	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例59	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例60	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例61	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例62	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例63	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例64	ウレタン樹脂	○	45	5	硫酸銅	1.2	5
実施例65	ウレタン樹脂	○	45	5	硫酸コバルト	1.1	5
実施例66	ウレタン樹脂	○	45	5	硫酸鉄	1.3	5
実施例67	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例68	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例69	ウレタン樹脂	○	5	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例70	ウレタン樹脂	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
実施例71	ウレタン樹脂	○	45	1	Cuフタロシアニン	0.8	5
実施例72	ウレタン樹脂	○	45	1	Cuフタロシアニン	0.8	5
実施例73	ウレタン樹脂	○	45	1	Cuフタロシアニン	0.8	5
実施例74	ウレタン樹脂	○	45	1	Cuフタロシアニン	11	250
比較例1	なし	×	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
比較例2	ウレタン樹脂	○	なし	0	Cuフタロシアニン	4.2	—
比較例3	ウレタン樹脂	○	45	30	Cuフタロシアニン	0.4	300
比較例4	ウレタン樹脂	○	45	5	なし	—	—
比較例5	ウレタン樹脂	○	45	5	硫酸銅	1.2	5
比較例6	ポリオレフィン樹脂 (粒径0.8μm)	○	45	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
比較例7	ウレタン樹脂	○	450	5	Cuフタロシアニン	4.2	5
比較例8	ウレタン樹脂	○	45	5	カーボンブラック	4.2	—
比較例9	ウレタン樹脂	○	45	5	キナクリドンレッド	4.2	—
比較例10	ウレタン樹脂	○	45	5	ビスマスバナジウム	4.2	—
比較例11	ウレタン樹脂	○	45	5	酸化チタン	4.2	—

下線部は、本発明の範囲外であることを示す。

[0153]

[表5A]

	化成処理層							
	酸化 Nb	リン酸 Na	算術平均高さ Sa (nm)	化成処理層の 付着量 (g/m ²)	b*	L*	金属 光沢感	60度鏡面光沢 Gs (60°)
実施例1	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例2	○	○	10	1.5	AAA	AA	AA	A
実施例3	○	○	10	1.5	AAA	A	A	A
実施例4	○	○	10	1.5	AA	AAA	AA	A
実施例5	○	○	10	1.5	AA	AA	A	A
実施例6	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例7	○	○	10	1.5	AA	AAA	AA	A
実施例8	○	○	10	1.5	AA	AAA	AA	A
実施例9	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例10	○	○	10	1.5	AAA	AA	AA	A
実施例11	○	○	10	1.5	AAA	AA	AA	A
実施例12	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例13	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例14	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例15	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例16	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例17	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例18	なし	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例19	○	なし	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例20	なし	なし	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例21	○	○	5	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例22	○	○	20	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例23	○	○	25	1.5	AAA	AAA	A	A
実施例24	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例25	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例26	○	○	10	1.5	AAA	AA	AA	A
実施例27	○	○	10	1.5	AA	AAA	AA	A
実施例28	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例29	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例30	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例31	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例32	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例33	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例34	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例35	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例36	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例37	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例38	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例39	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例40	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例41	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例42	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例43	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A

[0154]

[表5B]

	化成処理層							
	酸化 Nb	リン酸 Na	算術平均粗さ Sa (nm)	化成処理層の 付着量 (g/m ²)	b *	L *	透明性	60度鏡面光沢 Gs (60°)
実施例44	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例45	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例46	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例47	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例48	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例49	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例50	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例51	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例52	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例53	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例54	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例55	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例56	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例57	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例58	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例59	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例60	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例61	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例62	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例63	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例64	○	○	10	1.5	AA	AAA	AA	A
実施例65	○	○	10	1.5	AA	AAA	AA	A
実施例66	○	○	10	1.5	AA	AAA	AA	A
実施例67	○	○	5	0.1	AAA	AAA	AA	A
実施例68	○	○	5	15	AAA	AA	A	A
実施例69	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例70	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例71	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例72	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例73	○	○	10	1.5	AAA	AAA	AA	A
実施例74	○	○	10	1.5	A	A	A	A
比較例1	○	○	10	1.5	AAA	AA	AA	A
比較例2	○	○	10	1.5	AAA	AA	AA	A
比較例3	○	○	10	1.5	AA	B	B	A
比較例4	○	○	10	1.5	B	AA	A	A
比較例5	○	○	10	1.5	B	AAA	AA	A
比較例6	○	○	50	1.5	AAA	A	B	B
比較例7	○	○	10	1.5	AAA	AAA	B	A
比較例8	○	○	10	1.5	B	B	A	A
比較例9	○	○	10	1.5	B	A	A	A
比較例10	○	○	10	1.5	B	A	A	A
比較例11	○	○	10	1.5	B	A	A	A

下線部は、本発明の範囲外であることを示す。

[0155]

[表6A]

	耐黒変性	耐食性	金属外観	耐候性
実施例1	4	4	4	3
実施例2	4	4	4	3
実施例3	4	4	4	3
実施例4	4	4	4	3
実施例5	4	4	4	3
実施例6	4	4	4	3
実施例7	4	4	4	3
実施例8	4	3	4	3
実施例9	4	4	4	3
実施例10	4	4	4	3
実施例11	4	4	3	3
実施例12	4	4	4	3
実施例13	4	4	4	3
実施例14	4	4	4	4
実施例15	4	4	4	4
実施例16	4	4	4	4
実施例17	4	4	4	4
実施例18	4	3	4	3
実施例19	4	3	4	3
実施例20	4	3	4	3
実施例21	4	4	4	3
実施例22	4	4	4	3
実施例23	4	4	3	3
実施例24	4	4	4	3
実施例25	4	4	4	3
実施例26	4	4	3	3
実施例27	3	4	4	3
実施例28	4	4	4	3
実施例29	4	4	4	3
実施例30	4	3	4	3
実施例31	4	3	4	3
実施例32	4	3	4	3
実施例33	4	3	4	3
実施例34	4	3	4	3
実施例35	4	3	4	3
実施例36	4	3	4	3
実施例37	4	4	4	3
実施例38	4	4	4	3
実施例39	4	4	4	3
実施例40	4	4	4	3
実施例41	4	3	4	3
実施例42	4	4	4	3
実施例43	4	4	4	3

[0156]

[表6B]

	耐黒変性	耐食性	金属外観	耐候性
実施例44	4	4	4	3
実施例45	4	3	4	3
実施例46	4	4	4	3
実施例47	4	4	4	3
実施例48	4	4	4	3
実施例49	4	4	4	3
実施例50	4	4	4	3
実施例51	4	4	4	3
実施例52	4	4	4	3
実施例53	4	4	4	3
実施例54	4	3	4	3
実施例55	4	3	4	3
実施例56	4	3	4	3
実施例57	4	4	4	3
実施例58	4	4	4	3
実施例59	4	4	4	3
実施例60	4	4	4	3
実施例61	4	4	4	3
実施例62	4	4	4	3
実施例63	4	4	4	3
実施例64	3	4	4	3
実施例65	3	4	4	3
実施例66	3	4	4	3
実施例67	4	4	4	3
実施例68	4	4	4	3
実施例69	4	4	4	3
実施例70	4	4	4	3
実施例71	4	4	4	3
実施例72	4	4	4	3
実施例73	4	4	4	3
実施例74	3	4	3	3
比較例1	化成皮膜が脆く評価不可			
比較例2	4	1	4	3
比較例3	化成皮膜が脆く評価不可			
比較例4	1	4	4	3
比較例5	3	4	1	3
比較例6	3	4	1	4
比較例7	4	4	1	3
比較例8	1	3	3	3
比較例9	1	4	3	3
比較例10	1	3	3	3
比較例11	1	4	3	3

[0157] 表1～表6Bに示す通り、実施例1～74のZn系めっき鋼板は、いずれも、本発明の範囲を満足する化成処理層を備えており、耐黒変性、耐食性、金属外観、耐候性が良好であった。

また、化成処理層に含まれる樹脂として、フェノール樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂またはアクリル樹脂を用いた実施例14～16のZn系めっき鋼板は、特に、耐候性に優れていた。

更に、めっき層にパターン部を形成した実施例70～74については、耐黒変性、耐食性、金属外観、耐候性が良好であり、かつ、パターン部の視認性が大幅に向上した。

[0158] 一方、表1～表6Bに示す通り、比較例1は、化成処理層に樹脂が含まれていなかったため、化成処理層自体が非常に脆くなり、各種の評価試験を実施出来なかった。

比較例2は、シリカ粒子を含有しなかったため、耐食性が低下した。

比較例3は、シリカ粒子の含有率が30%と高かったため、化成処理層自体が非常に脆くなり、各種の評価試験を実施出来なかった。

比較例4は、化成処理層に顔料が含有されなかったため、耐黒変性が低下した。

比較例5は、化成処理層形成時の乾燥条件が好ましい範囲から外れたため、化成処理層の b^* が $-30 \sim -2$ の範囲から外れたため、金属外観性が不十分であった。

比較例6は、化成処理層形成時の乾燥条件が好ましい範囲から外れたため、化成処理層の表面における60度鏡面光沢 G_{60} (60°) が $50 \sim 200$ の範囲から外れたため、金属外観性が不十分であった。

比較例7は、シリカ粒子の径が 450 nm であったため、金属外観性が不十分であった。

比較例8～11は、Cu、CoまたはFeを含有する顔料を含まず、耐黒変性が不十分であった。

産業上の利用可能性

[0159] 本発明によれば、Alを含有するZn系めっき鋼板において、めっき層中に含まれるAlが酸化することによって、めっき表面が部分的または全体的に黒変した場合であっても、黒変を目立たなくして金属外観を維持すること

ができかつ、耐食性及び耐候性を向上させた、Zn系めっき鋼板を提供できるため、本発明は産業上の利用可能性が高い。

請求の範囲

- [請求項1] 鋼板と、
前記鋼板の少なくとも片面に配された、0.05～60質量%のAl、及びZnを含有するZn系めっき層と、
前記Zn系めっき層上に配された、片面当たりの付着量0.1～15g/m²のクロメートフリーの化成処理層と、が備えられ、
前記化成処理層には、20質量%以上の樹脂と、1～20質量%の平均粒径5～200nmのシリカ粒子と、Cu、CoまたはFeの1種または2種以上を含有する顔料と、が含有されており、
外観をCIE1976 (L*, a*, b*)色空間で評価した場合のb*が-30以上-2以下であり、JIS Z 8741:1997で規定される60度鏡面光沢G_s (60°)が50～200であり、金属外観を示す、Zn系めっき鋼板。
- [請求項2] 前記顔料が、銅(II)フタロシアニン、コバルト(II)フタロシアニン、硫酸銅、硫酸コバルト、硫酸鉄または酸化鉄のいずれか1種または2種以上である、請求項1に記載の、Zn系めっき鋼板。
- [請求項3] 前記化成処理層中における、前記シリカ粒子と前記顔料の混合比を、前記シリカ粒子のSi換算量[S_i]と、前記顔料のCu換算量[Cu]、Co換算量[Co]またはFe換算量[Fe]とで表した場合に、[S_i] / ([Cu] + [Co] + [Fe])が1～200の範囲である、請求項1または請求項2に記載の、Zn系めっき鋼板。
- [請求項4] 前記Zn系めっき層の算術平均粗さR_aが0.5～2.0μmであり、前記化成処理層の算術平均高さS_aが5nm～100nmである、請求項1乃至請求項3の何れか一項に記載の、Zn系めっき鋼板。
- [請求項5] 前記化成処理層に、更に、Nb化合物、リン酸化合物のいずれか一方または両方が含まれる、請求項1乃至請求項4の何れか一項に記載の、Zn系めっき鋼板。
- [請求項6] 前記化成処理層中の前記樹脂が、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂

、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂のうちのいずれか1種以上の樹脂を含む、請求項1乃至請求項5の何れか一項に記載の、Zn系めっき鋼板。

[請求項7] 前記Zn系めっき層が、平均組成で、Al：4質量%以上22質量%以下、Mg：1質量%以上10質量%以下を含有し、残部がZnおよび不純物からなる、請求項1乃至請求項6の何れか一項に記載の、Zn系めっき鋼板。

[請求項8] 前記Zn系めっき層が、更に、平均組成で、Si：0.0001～2質量%を含有する、請求項1乃至請求項7の何れか一項に記載の、Zn系めっき鋼板。

[請求項9] 前記Zn系めっき層が、更に、平均組成で、Ni、Sb、Pbのいずれか1種または2種以上を、合計で0.0001～2質量%含有することを特徴とする請求項1乃至請求項8の何れか一項に記載の、Zn系めっき鋼板。

[請求項10] 前記Zn系めっき層に、所定の形状となるように配置されたパターン部と、非パターン部とが形成され、

前記パターン部及び前記非パターン部は、それぞれ、下記の決定方法1～5のうちのいずれかによって決定される第1領域、第2領域のうちの1種または2種を含み、

前記パターン部における前記第1領域の面積率と、前記非パターン部における前記第1領域の面積率との差の絶対値が、30%以上である、請求項1乃至請求項9の何れか一項に記載の、Zn系めっき鋼板。

[決定方法1]

前記Zn系めっき層の表面に0.5mm間隔で仮想格子線を描き、前記仮想格子線によって区画される複数の領域においてそれぞれ、各領域の重心点を中心とする直径0.5mmの円内を測定領域Aとし、各測定領域AにおけるL*値を測定する。得られたL*値の中から任

意の50点を選定し、得られた L^* 値の50点平均を基準 L^* 値としたとき、 L^* 値が基準 L^* 値以上になる領域を第1領域、基準 L^* 値未満となる領域を第2領域とする。

〔決定方法2〕

前記Zn系めっき層の表面に0.5mm間隔で仮想格子線を描き、前記仮想格子線によって区画される複数の領域においてそれぞれ、各領域の重心点を中心とする直径0.5mmの円内を測定領域Aとし、各測定領域Aにおける L^* 値を測定し、 L^* 値が4.5以上になる領域を第1領域、 L^* 値が4.5未満となる領域を第2領域とする。

〔決定方法3〕

前記Zn系めっき層の表面に0.5mm間隔で仮想格子線を描き、前記仮想格子線によって区画される複数の領域においてそれぞれ、算術平均高さ S_a2 を測定する。得られた算術平均高さ S_a2 が $1\mu m$ 以上になる領域を第1領域、 $1\mu m$ 未満となる領域を第2領域とする。

〔決定方法4〕

前記Zn系めっき層の表面に1mm間隔または10mm間隔で仮想格子線を描き、前記仮想格子線によって区画される複数の領域にそれぞれX線を入射させるX線回折法により、前記領域毎に、Zn相の(0002)面の回折ピーク強度 I_{0002} と、Zn相の(10-11)面の回折ピーク強度 I_{10-11} とを測定し、これらの強度比(I_{0002}/I_{10-11})を配向率とする。前記配向率が3.5以上の領域を第1領域とし、前記配向率が3.5未満の領域を第2領域とする。

〔決定方法5〕

前記Zn系めっき層の表面に1mm間隔で仮想格子線を描き、次いで、前記仮想格子線によって区画される複数の領域毎に、各領域の重心点Gを中心とする円Sを描く。前記円Sは、前記円Sの内部に含まれる前記Zn系めっき層の表面境界線の合計長さが10mmとなるよ

うに直径 R を設定する。複数の領域の円 S の直径 R のうち最大の直径 $R_{\max}$ と最小の直径 $R_{\min}$ との平均値を基準直径 R_{ave} とし、直径 R が基準直径 R_{ave} 未満の円 S を有する領域を第 1 領域とし、直径 R が基準直径 R_{ave} 以上の円 S を有する領域を第 2 領域とする。

[請求項11] 前記 Zn 系めっき層の表面に、 Co 、 Fe 、 Ni のいずれか 1 つまたは 2 つ以上を有する、請求項 1 乃至請求項 10 の何れか一項に記載の、 Zn 系めっき鋼板。