

明 細 書

発明の名称： Z n 系めっき鋼板

技術分野

[0001] 本発明は Z n 系めっき鋼板に関する。

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 Z n 系めっき鋼板がある。これらの Z n 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、 A l 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 Z n 系めっき鋼板の一例として、特許文献 1 には、溶融 Z n - A l - M g - S i 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、外観美観性にも優れているという特徴がある。

[0004] ところで、従来、 Z n 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。下記特許文献 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。

[0005] ところで、最近では、 A l を含有する Z n 系めっき鋼板に対して、外観の美観性の向上を更に求める要望がある。具体的には、 Z n 系めっき鋼板の表面は、光沢部と白色部とが混在した無彩色系の梨地模様を呈しているが、外観の華やかさを持たせるために、金色の外観を呈するようにしたいとの要望がある。

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、Alを含有するZn系めっき鋼板において、高級感のある金色の外観を示すとともに耐食性を向上させた、Zn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、Zn系めっき層の表面粗さを小さくして金属光沢を持たせた上で、化成処理層に黄色着色剤を含有させることで、人の肉眼において金色に見えるようになることを見出した。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、0.05～60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で少なくとも1層以上のクロメートフリーの化成処理層と、を備え、

前記化成処理層には、樹脂と、黄色着色剤とが含有され、

外観をCIE1976(L*, a*, b*)色空間で評価した場合のb*が2以上60以下、b*/a*が-3以上、3以下であり、JIS Z 8741：1997で規定される60度鏡面光沢G₆₀(60°)が50～200であり、

前記化成処理層の表面と直交する平面において、前記表面から60°の角度から前記表面へ向けて光を入射し、前記表面で反射する光を前記表面から135°の角度で受光した際に得られるL*をL*1とし、前記平面において

、前記表面から 120° の角度から前記表面へ向けて光を入射し、前記表面で反射する光を前記表面から 135° の角度で受光した際に得られる L^* を L^*2 としたとき、前記 L^*1 及び前記 L^*2 が下記の式1を満たすZn系めっき鋼板。

$$10 \geq L^*1 / L^*2 \geq 2 \quad \dots \text{式1}$$

〔2〕 前記黄色着色剤が、アゾ系黄色顔料または鉄酸化物系黄色顔料である、〔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黄色着色剤の含有量が、 $0.1 \sim 10$ 質量%である、〔1〕または〔2〕に記載のZn系めっき鋼板。

〔4〕 前記 L^*1 及び前記 L^*2 が下記の式2を満たす、〔1〕から〔3〕の何れか一項に記載のZn系めっき鋼板。

$$7 \geq L^*1 / L^*2 \geq 4 \quad \dots \text{式2}$$

〔5〕 前記化成処理層に、平均粒径 $5 \sim 200 \text{ nm}$ かつ屈折率 $1.3 \sim 2.5$ の金属酸化物粒子が $1 \sim 20$ 質量%含有されている、〔1〕から〔4〕の何れか一項に記載のZn系めっき鋼板。

〔6〕 前記金属酸化物粒子がシリカ粒子を含む〔5〕に記載のZn系めっき鋼板。

〔7〕 前記化成処理層中における、前記黄色着色剤と前記金属酸化物粒子との混合比が、 $1 \sim 200$ の範囲である、〔5〕または〔6〕に記載のZn系めっき鋼板。

〔8〕 前記Zn系めっき層の表面の算術平均粗さ R_a が $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ である、〔1〕から〔7〕の何れか一項に記載のZn系めっき鋼板。

〔9〕 前記Zn系めっき層の算術平均粗さ R_a が $0.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であり、前記化成処理層の算術平均高さ S_a が $5 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ である、〔1〕から〔8〕の何れか一項に記載のZn系めっき鋼板。

〔10〕 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〕から〔9〕の何れか一項に記載のZn系めっき鋼板。

[11] 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種以上の樹脂からなる、[1]から[10]の何れか一項に記載のZn系めっき鋼板。

[12] 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%超10質量%以下を含有し、残部がZnおよび不純物からなる、[1]から[11]の何れか一項に記載のZn系めっき鋼板。

[13] 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]から[12]の何れか一項に記載のZn系めっき鋼板。

[14] 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]から[13]の何れか一項に記載のZn系めっき鋼板。

[15] 前記めっき表面の任意の5点に対して、それぞれの点を中心とする直径0.5mm範囲のL*を測定した際の、L*の最大値がL*の最小値の1.2倍以上であることを特徴とする[1]から[14]の何れか一項に記載のZn系めっき鋼板。

[16] 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]から[15]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、算術平均面粗さSaを測定する。得られたSa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。

[17] 前記Zn系めっき層の表面に、Co、Fe、Niのいずれか1つを有する、[1]から[16]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、高級感のある金色の外観を示すとともに耐食性を向上させた、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、化成処理層に黄色着色剤を含有させて化成処理層を黄色に着色するとともに、Zn系めっき層の表面粗さを小さくして金属光沢を呈するようにすることで、Zn系めっき層の外観が人の肉眼において金色に見えるようになることを知見した。しかし、黄色が濃すぎると、めっき層表面の金属外観が視認しにくくなって全体として黄色に見えてしまい、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、Zn系めっき層の色の見え方が変化して、金色に見えないことを見出した。そこで更に検討したところ、CIE1976 (L*, a*, b*) 色空間で評価した場合のb*値及びb*/a*と、JIS Z 8741:1997で規定される60度鏡面光沢G₆₀ (60°) とを所定の範囲になるように制御しかつ、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 13.5° の角度で受光した際に得られる L^* を L^*2 としたときの、 L^*1 及び L^*2 が、 $10 \leq L^*1 / L^*2 \leq 2$ (式1) を満たすように制御することで、金色の外観を呈するようになることを見出した。また、 b^* 値及び b^*/a^* と、 60° 鏡面光沢 G_60 (60°) と、 L^*1 と L^*2 の関係を制御することで、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。その結果、金の微粒子や、金色を呈する金属微粒子を化成処理層に含有させる必要がなく、安価に金色の外観を得られるに至った。

[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、 $0.05 \sim 60$ 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 $0.1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ で少なくとも1層以上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、樹脂と、黄色着色剤とが含有されており、外観を CIE 1976 (L^* , a^* , b^*) 色空間で評価した場合の b^* が2以上60以下、 b^*/a^* が -10 以上、 -3 以下であり、JIS Z 8741 : 1997 で規定される 60° 鏡面光沢 G_60 (60°) が $50 \sim 200$ であり、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 13.5° 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 13.5° 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 及び L^*2 が、 $10 \leq L^*1 / L^*2 \leq 2$ (式1) を満たす 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、黄色着色剤が、アゾ系黄色顔料または鉄酸化物系黄色顔料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黄色着色剤の含有量が、 $0.1 \sim 10$ 質量%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、 $L * 1$ 及び $L * 2$ が、 $7 \geq L * 1 / L * 2 \geq 4$ (式2) を満たすことが好ましい。

また、本実施形態のZn系めっき鋼板においては、化成処理層に、平均粒径5～200nmかつ屈折率1.3～2.5の金属酸化物粒子が1～20質量%含有されていることが好ましい。

また、本実施形態のZn系めっき鋼板においては、金属酸化物粒子がシリカ粒子を含むことが好ましい。

また、本実施形態のZn系めっき鋼板においては、黄色着色剤と金属酸化物粒子との混合比が、1～200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、Zn系めっき層の表面の算術平均粗さRaが0.1～2.0μm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、Zn系めっき層の算術平均粗さRaが0.5～2.0μmであり、化成処理層の算術平均高さSaが5nm～100nmであることが好ましい。

[0013] [Zn系めっき鋼板]

以下、本実施形態のZn系めっき鋼板について説明する。

Zn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、Al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Zn系めっき層が形成される。

[0014] [Zn系めっき層]

次に、Zn系めっき層の化学成分について説明する。

Zn系めっき層は、0.05～60質量%のAlと、Znとを含有するZn系めっき層である。また、本実施形態のZn系めっき層は、平均組成で、Al：4～22質量%、Mg：1～10質量%を含有し、残部としてZnおよび不純物を含むものが好ましい。更に好ましくは、平均組成で、Al：4～22質量%、Mg：1質量%超10質量%以下を含有し、残部としてZn

および不純物からなることが好ましい。

- [0015] Alを0.05質量%以上含有することで、Zn系めっき層の耐食性を高めることができ、また、Alの含有量を60質量%以下とすることで、Zn系めっき層に含まれるZn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。また、Al：4～22質量%、Mg：1～10質量%、残部：Zn及び不純物を含有することで、耐食性及び犠牲防食性をより向上させることができる。Zn系めっき層には、40質量%以上のZnが含まれていてもよい。
- [0016] また、Zn系めっき層は、平均組成で、Si：0.001～2質量%を含有していてもよい。更に、Zn系めっき層は、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、0.001～2質量%含有していてもよい。
- [0017] 次に、Zn系めっき層として、Al：4～22質量%、Mg：1質量%超10質量%以下を含有し、残部がZnおよび不純物からなるZn系めっき層の成分限定理由を説明する。
- [0018] Alの含有量は、4～22質量%の範囲である。Al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、金色外観を維持しつつも、耐食性を向上させる効果が担保されやすくなる。耐食性の観点から、好ましくは5～18質量%とする。より好ましくは6～16質量%とする。
- [0019] Mgの含有量は、1質量%超10質量%以下の範囲である。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%超であれば、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、安定してZn系めっき鋼板を製造することが容易となる。耐食性とドロス発生のバランスの観点から、好ましくは、Mgの含有量は1.5～6質量%とす

る。より好ましくは、Mgの含有量は2～5質量%の範囲とする。

[0020] Mgを含有するZn系めっき層は黒変しやすいが、その一方で、黄色着色剤を含有させた化成処理層をめっき層上に配した場合、黒変することで色の深みが出るため、より高級感のある黄金色になるという利点がある。

[0021] Al及びMgの含有量はそれぞれ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。

[0022] 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%以上を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、0.001～1質量%の範囲としてもよく、Siの含有量を0.01～0.8質量%の範囲としてもよい。

[0023] Zn系めっき層中には、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1種又は2種以上を合計で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。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。

[0024] Zn系めっき層の化学成分の残部は、亜鉛及び不純物である。不純物には、亜鉛や他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。

[0025] 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、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。表層塗膜を除去する際は、化成処理層も併せて除去することが好ましい。

[0026] 次に、Zn系めっき層の組織について説明する。以下に説明する組織は、Zn系めっき層が平均組成で、Al：4～22質量%、Mg：1～10質量%、Siを0～2質量%を含有する場合の組織である。

[0027] Al、Mg及びZnを含有するZn系めっき層は、〔Al相〕と、〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕とを含んでいる。〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕の素地中に、〔Al相〕が包含された形態を有している。更に、〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕の素地中に、〔MgZn₂相〕や〔Zn相〕が含まれていてもよい。また、Siを添加した場合には、〔Al／Zn／MgZn₂の三元共晶組織〕の素地中に、〔Mg₂Si相〕が含まれていても良い。

[0028] ここで、〔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）に相当するものである。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相に分離して現れる。また、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。状態図で見る限り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が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〔Al／Z

n / Mg Zn₂の三元共晶組織]と表す。

[0029] また、〔AⅠ相〕とは、前記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AⅠ－Zn－Mgの三元系平衡状態図における高温での「AⅠ」相（Znを固溶するAⅠ固溶体であり、少量のMgを含む）に相当するものである。この高温でのAⅠ相はめっき浴のAⅠやMg濃度に応じて固溶するZn量やMg量が相違する。この高温でのAⅠ相は常温では通常は微細なAⅠ相と微細なZn相に分離するが、常温で見られる島状の形状は高温でのAⅠ相の形骸を留めたものであると見てよい。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が通常分析では明確に区別できないため、この高温でのAⅠ相に由来し且つ形状的にはAⅠ相の形骸を留めている相を本明細書では〔AⅠ相〕と呼ぶ。この〔AⅠ相〕は前記の三元共晶組織を形成しているAⅠ相とは顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

[0030] また、〔Zn相〕とは、前記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AⅠさらには少量のMgを固溶していることもある。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。この〔Zn相〕は前記の三元共晶組織を形成しているZn相とは顕微鏡観察において明瞭に区別できる。本発明のZn系めっき層には、製造条件により〔Zn相〕が含まれる場合も有るが、実験では加工部耐食性向上に与える影響はほとんど見られなかったため、めっき層に〔Zn相〕が含まれても特に問題はない。

[0031] また、〔Mg Zn₂相〕とは、前記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AⅠを固溶していることもある。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。この〔Mg Zn₂相〕は前記の三元共晶組織を形成しているMg Zn₂相とは顕微鏡観察において明瞭に区別できる。本発明のZn系めっき層には、製造条件により〔Mg Zn₂相〕が含まれ

ない場合も有るが、ほとんどの製造条件ではZn系めっき層中に含まれる。

[0032] また、 $[Mg_2Si]$ 相とは、Siを添加した場合のZn系めっき層の凝固組織中に明瞭な境界をもって島状に見える相である。状態図で見る限り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。この $[Mg_2Si]$ 相はZn系めっき層中では顕微鏡観察において明瞭に区別できる。

[0033] 更に、Zn系めっき層の表面には、Co、Fe、Niのいずれか1つ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。

[0034] また、Zn系めっき層の表面の算術平均粗さRaは0.1～2.0 μm であることが好ましい。また、算術平均粗さRaは0.5～2.0 μm であってもよい。Raが2.0 μm 以下であれば、Zn系めっき層の金属光沢が向上してより綺麗な金色を呈するようになる。また、Raを0.1 μm 未満にしても効果が飽和するので、下限は0.1 μm 以上としてもよい。Zn系めっき層の算術平均粗さRa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 μm 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Z100点を高さZ1～高さZ100を用いて、下記の式3より算術平均粗さRaを算出する。Zaveは高さZ100点の平均とする。

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

… 式3

[0035] [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、樹脂と、黄色着色剤とが含有されている。本実施形態の化成処理層は、樹脂及び黄色着色剤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。

[0036] (樹脂)

化成処理層に含まれる樹脂は、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種以上の樹脂からなることが好ましい。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。

[0037] 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。

[0038] 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独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。

[0039] 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。

[0040] 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、イソホレ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。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 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。

[0044] 樹脂は、化成処理層中に、20質量%以上の割合で含有させることが好ましい。樹脂の含有量を20質量%以上にするすることで、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、樹脂及び黄色着色剤とともに、シリカ粒子、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。また、樹脂の含有量を99.9質量%以下とすることで、耐食性が担保されるという利点がある。

[0045] (黄色着色剤)

化成処理層には、黄色着色剤が含まれる。化成処理層に黄色着色剤を含有させることで、化成処理層が黄色に着色され、Zn系めっき層の金属光沢と相まって、Zn系めっき層の外観が金色を呈するようになる。この効果を得るためには、化成処理層中の黄色着色剤の含有量を、0.1～10質量%の範囲にすることが好ましい。化成処理層中の黄色着色剤の含有量を0.1質量%以上とすることで、Zn系めっき層の外観を金色にすることができる。また、黄色着色剤の含有量を10質量%以下とすることで、Zn系めっき層の金属光沢が遮蔽されず、金色を呈することができるようになる。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。

[0046] 黄色着色剤としては、黄色顔料が好ましい。黄色顔料は黄色染料に比較して耐候性に優れる。また、化成処理層を形成する際に、化成処理層を水冷する場合があるが、黄色染料は化成処理層から冷却水に溶出する恐れがあるので、溶出のおそれがない黄色顔料が好ましい。黄色顔料としては、鉄酸化物系黄色顔料またはアゾ系黄色顔料が好ましい。これらの顔料は、耐候性により優れているため好ましい。

[0047] 黄色顔料としては、一般的に知られている公知のものが使用でき、例えば鉄酸化物系黄色顔料などが挙げられる。鉄酸化物系黄色顔料としては、P i

g m e n t Y e l l o w 4 2 等、一般的に知られている公知のものが使用でき、例えばランクセス株式会社、フェロコーポレーション社、大日精化工業株式会社などから販売されている酸化鉄顔料を使用することができる。また、黄色着色剤として黄鉛等を用いてもよい。また、アゾ系黄色顔料として、アセト酢酸アリリド系モノアゾ顔料、アセト酢酸アリリド系ジスアゾ顔料、縮合アゾ顔料、ベンズイミダゾロン系モノアゾ顔料などを用いてもよい。

[0048] 化成処理層中の顔料が鉄酸化物系黄色顔料であった場合、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、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、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。

[0049] （金属酸化物粒子）

ここで、黄色着色剤は、化成処理層を黄色に着色して、Zn系めっき層の外観が金色に呈するようにするが、化成処理層に黄色着色剤が含まれると、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、金属酸化物粒子を含有させてもよい。金属酸化物粒子としては、平均粒径が $5\sim 200\text{nm}$ の範囲のものが好適である。平均粒径 5nm 未満の金属酸化物粒子は入手自体が困難であり、平均粒径 5nm 未満の金属酸化物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、金属酸化物粒径の平均粒径の下限は 5

nm以上とする。また、金属酸化物粒子の平均粒径が200nm以下であることで、化成処理層が白濁せず、Zn系めっき層の金属外観が損なわれることがない。適切な平均粒径の金属酸化物粒子を含有させることで、化成処理層内において光が若干乱反射するため、めっき表面についた微小な疵が目立たなくなるなどの効果によって光反射のばらつきを抑制でき、黄金色に高級感を持たせることができる。そのため、金属酸化物粒子の平均粒径は、5～50nmがより好ましい。

[0050] 金属酸化物粒子は、化成処理層内での光の乱反射を適切に制御するという理由から、屈折率が1.3～2.5であることが好ましい。屈折率は、化成処理層から金属酸化物粒子を単離し、市販の屈折率測定装置を用いて測定する。

[0051] 金属酸化物粒子は、化成処理層中に1～20質量%の割合で含有させることが好ましい。金属酸化物粒子の含有量を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、金属酸化物粒子の含有量を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。金属酸化物粒子の含有量は、光の乱反射を適切に制御するという観点から、化成処理層中に3～7質量%含有されることがより好ましい。

[0052] 一般に、金属酸化物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金属酸化物粒子は、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、平均粒径が5～200nmの範囲であればよい。

[0053] 化成処理層中の金属酸化物粒子の平均粒径は、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20μm×tμmの領域（板幅方向に平行な方向に20μm、板厚方向に膜厚tμmとなる領域）において、200kV電界放出型透過電子顕微鏡（FE

ーTEM)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4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金属酸化物粒子の粒径とし、平均することで平均粒径を求める。

[0054] 円相当径 = $2\sqrt{S/\pi}$ … 式4

ただし、Sは金属酸化物粒子の面積であり、 π は円周率である。

[0055] 化成処理層中の金属酸化物粒子の含有量は、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、金属酸化物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、得られた金属元素の検出強度と金属酸化物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、得られた金属元素の検出強度から上記の検量線を用いて金属酸化物粒子の含有量を求める。

[0056] また、本発明においては、塗料に分散する前の水分散した金属酸化物粒子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、平均粒径としてその値を用いてもよい。

[0057] 金属酸化物粒子と黄色着色剤の混合比は、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金属酸化物粒子と黄色着色剤の混合比（質量比（金属酸化物粒子／黄色着色剤））を、1～200の範囲とすることが好ましい。混合比を1以上とすることで、化成処理層に黄色着色剤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、混合比を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。

[0058] 金属酸化物粒子は、耐食性と高級感のある黄金色外観のバランスを確保するという観点から、シリカ粒子を含むことがより好ましい。また、金属酸化物粒子としては、シリカ粒子と同様の効果を有する、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。

[0059] 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。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 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系めっき層の外観を金色にすることができ、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、化成処理層に黄色着色剤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光沢が遮蔽されず、Zn系めっき層の外観を金色にすることができる。更に好ましい付着量は、0.2～2 g/m²である。また、上記付着量に対応して、化成処理層の厚さは、0.07～15 μmであることがより好ましい。

- [0064] 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。
- [0065] 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。
- [0066] 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、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。
- [0067] 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。

- [0068] 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）、オキソチタンビス（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。
- [0069] 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。
- [0070] 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。
- [0071] 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、耐食性を更に向上させる。
- [0072] 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。

[0073] 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、そのブロック化物は、上記ポリイソシアネート化合物のブロック化物である。

[0074] 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。

[0075] 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。

[0076] 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。0.1質量%未満の場合、含有量が少なく耐食性の向上効

果が得られない場合があり、50質量%を超える量では化成処理層が脆くなり耐食性が低下する場合がある。

- [0077] 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。
- [0078] 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。
- [0079] 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。
- [0080] 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。
- [0081] 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。
- [0082] 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。

- [0083] 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。
- [0084] 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。
- [0085] 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ェノール性水酸基を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、バロニアタンニン、カテキンタンニン等を挙げることができる。
- [0086] 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。
- [0087] 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。

[0088] 化成処理層には、更に、固形潤滑剤を含有してもよい。

[0089] 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。

[0090] 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、金属石鹸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。

[0091] 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。

[0092] 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。なお、熱乾燥の場合は、生産性の観点から連続ラインで製造する場合は水冷することが好ましい。

[0093] 化成処理層の算術平均高さ S_a は5nm～100nmであることが好ましい。化成処理層の算術平均高さ S_a 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、 S_a が100nmを超えると、化成処理層の透過性が低下する恐れがある。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。

[0094] [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系めっき鋼板の外観は、CIE1976 (L^* , a^* , b^*) 色空間で評価した場合の b^* が2以上60以下、 b^*/a^* が-3以上、3以下であり、JIS Z 8741:1997で規定される60度鏡面光沢 G_60 (60°) が50～200である。また、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 及び L^*2 が、下記の式 1 を満たす。

$$10 \leq L^*1 / L^*2 \leq 2 \quad \dots \text{式 1}$$

以下、これらの限定理由を説明する。

[0095] 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^* 及び b^*/a^* でないと、Zn系めっき層の金属光沢が視認できず、Zn系めっき層の外観が金色を呈さなくなる。そこで、金属光沢を示すZn系めっき層と、黄色着色剤によって黄色に着色された化成処理層との相乗効果を得るためには、 b^* 及び b^*/a^* と、60度鏡面光沢 G_60 (60°) とを所定の範囲としかつ、 L^*1 及び L^*2 が、 $10 \leq L^*1 / L^*2 \leq 2$ (式 1) を満たすようにする必要があることが判明した。

[0096] CIE 1976 (L^* , a^* , b^*) 色空間で評価した場合の b^* が 2 未満になると、色がほぼなくなり金色を呈さなくなる。また、 b^* が 60 を超えると、濃色となり、金属外観が十分認識されなくなり金色を呈さなくなる。従って b^* は 2 以上 60 以下の範囲とする。 b^* の下限値は、金色の維持の観点から、3.5 が好ましく、5 がより好ましい。 b^* の上限値は、金属外観の維持の観点から、40 が好ましく、30 がより好ましい。

[0097] CIE 1976 (L^* , a^* , b^*) 色空間で評価した場合の b^*/a^* が -3 未満になると、黄赤色が濃くなることから金色を呈さなくなる。また、 b^*/a^* が 3 を超えると、緑色が濃くなり金色を呈さなくなる。従って b^*/a^* は -3 以上 3 以下の範囲とする。

[0098] 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系めっき層の金属光沢が損なわれ、Zn系めっき層の外観が金色を呈さなくなる。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

の外観が黄色を呈するようになり、金色を呈さなくなる。

- [0099] また、 L^*1 / L^*2 が 10 以下であることで、黄金色の発色が良くなる効果がある。 L^*1 / L^*2 が 2 以上であることで、金属外観を維持する効果がある。 L^*1 / L^*2 の下限値は、より美しい金属外観の維持という観点から、4 がより好ましい。 L^*1 / L^*2 の上限値は、高級感のある黄金色を発色させる観点から、7 がより好ましい。
- [0100] また、本実施形態の Zn 系めっき鋼板の外観は、化成処理層を含む表層塗膜を除いためっき表面の任意の 5 点に対して、それぞれの点を中心とする直径 0.5 mm 範囲の L^* を測定した際の、 L^* の最大値 (L^*_{max}) が L^* の最小値の (L^*_{min}) 1.2 倍以上であることが好ましい。
- [0101] L^* の最大値 (L^*_{max}) が L^* の最小値の (L^*_{min}) 1.2 倍以上であることで、黄金色に局所的な揺らぎが生じるため、結果として深みのある高級感を生み出す効果がある。
- [0102] 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、化成処理層を含む表層塗膜を除去しためっき表面に対し、任意に選択した 5 点について、微小面分光色差計（日本電色工業株式会社製、VSS 7700）を用いて各点での L^* を測定する。測定した L^* のうちで、最大のものを L^*_{max} とし、最小のものを L^*_{min} とする。
- [0103] 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。
- [0104] 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。

[0105] 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。

[0106] 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。

[0107] 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。

[0108] 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。

[0109] 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。

[0110] 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。

[0111] [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0.5 mm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。

[0112] [決定方法2]

決定方法2では、Zn系めっき層の表面に0.5 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おいてそれぞれ、各領域の重心点を中心とする直径0.5 mm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。

[0113] [決定方法3]

決定方法3では、Zn系めっき層の表面に0.5 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おいてそれぞれ、算術平均面粗さSaを測定する。得られたSaが1 μm以上になる領域を第1領域、1 μm未満となる領域を第2領域とする。算術平均面粗さSa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50 μm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5により算術平均面粗さSaを算出する。Zaveは高さZ100点の平均とする。

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

… 式5

[0114] [決定方法4]

決定方法4では、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領域とする。

[0115] [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。

[0116] 決定方法1または2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、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。

[0117] 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。

[0118] 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。

[0119] 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。

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 次に、決定方法3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、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（算術平均面粗さ、 S_a （ 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。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、算術平均面粗さ S_a 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。

- [0123] 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、溶融金属の温度が（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。
- [0124] 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、溶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、溶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。
- [0125] 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。
- [0126] 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、溶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、溶融金属の温度が（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、溶融金属の温度が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。

[0127] 非酸化性ガスが吹き付けられた周辺では、溶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。

[0128] 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。

[0129] 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。

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、黄色着色剤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

[0130] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

[0131] まず、厚さ 1 mm の冷延鋼板を準備し、これを各組成のめっき浴に浸漬し、 N_2 ワイピングでめっき付着量を片面 80 g/m^2 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。

[0132] 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 のいずれかの所定の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。

[0133] <パターン 1>

一辺が 50 mm 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。酸性溶液付着時の熔融めっき鋼板の Zn 系めっき層の表面温度は $60 \sim 200^\circ\text{C}$ 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 0.5 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おいてそれぞれ、各領域の重心点を中心とする直径 0.5 mm 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 59 とした。

[0134] <パターン 2>

Zn 系めっき層の表面温度を $100 \sim 300^\circ\text{C}$ にした状態で、一辺が 50 mm 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 0.5 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おいてそれぞれ、算術平均面粗さ S_a を測定した。得られた S_a が $1 \mu\text{m}$ 以上になる領域を第 1 領域、 $1 \mu\text{m}$ 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60とした。

[0135] <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50mm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領域とした。このZn系めっき鋼板を実施例61とした。

[0136] <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50mm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10mm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 6 2 とした。

[0137] 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 3 A 及び表 3 B に示す。

[0138] 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、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）、金属酸化物粒子、酸化ニオブ、リン酸ナトリウム、黄色着色剤（アゾ系黄色顔料、鉄酸化物系黄色顔料）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。なお、金属酸化物粒子として、シリカ (SiO_2)、チタニア (TiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、ジルコニア (ZrO_2) を用いた。また、表 2 に、黄色着色剤の詳細を示す。表 4 A ～表 5 B に、化成処理層の組成等を示す。表 5 A 及び表 5 B の「酸化 Nb 」の欄において、酸化ニオブを含有させた場合を「○」とし、含有させなかった場合を「×」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「○」とし、含有させなかった場合を「×」とした。

[0139] (60° 鏡面光沢 $G_s(60^\circ)$)

光沢計を用い、 $JIS\ Z\ 8741$ 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 $50 \sim 200\%$ の場合を「A」とし、 50% 未満の場合を「B」とした。結果を表 6 A 及び表 6 B に示す。

[0140] (b^* 値、 b^*/a^*)

分光色差計（日本電色工業株式会社製 SE6000）を用い、化成処理層を形成したZnめっき層の表面を測定した。 b^* が2以上60以下の場合を「A」とし2未満もしくは60超の場合を「B」とした。更に、 b^*/a^* が-3以上、3以下の場合を「A」とし、-10未満もしくは-3超の場合を「B」とした。結果を表6A及び表6Bに示す。

(L^*1/L^*2)

L^*1/L^*2 が4以上7以下の場合を「A」とし、2以上4未満または7超10以下の場合を「B」、2未満または10超の場合を「C」とした。

[0141] (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24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6A及び表6Bに示す。

[0142] 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

[0143] (金色外観)

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、金色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3以上を合格とした。結果を表6A及び表6Bに示す。

[0144] 5：5人中4人以上が金色と認識でき、さらに光反射のばらつきが無くかつ、高級感があると感じた。

4：5人中4人以上が金色と認識でき、さらに光反射のばらつきが無いと感じた。

3：5人中3人が金色と認識できた。

2：5人中2人が金色と認識できた。

1 : 5 人中 1 人以下が金色と認識できた。

[0145] 表 1 ～表 6 B に示す通り、実施例 1 ～ 7 1 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、耐食性及び金色外観が良好であった。

また、めっき層にパターン部を形成した実施例 5 9 ～ 6 2 については、耐食性及び金色外観が良好であるとともに、パターン部の視認性が大幅に向上した。更に、一部の実施例について化成処理層の付着量を $0.1 \sim 15.0 \text{ g/m}^2$ の範囲にしたが、結果は良好であった。

[0146] 一方、表 1 ～表 6 B 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、化成処理層に黄色着色剤が含有されなかったため、 b^* 値及び b^*/a^* が本発明範囲から外れ、金色外観が不十分であった。

比較例 3、4 及び 5 は、化成処理層にそれぞれ、Cu フタロシアニン、Co フタロシアニン、キナクリドンが含有され、これらは本発明に係る黄色着色剤ではなく、すなわち比較例 3 ～ 5 には黄色着色剤が含有されなかったため、 b^* 値及び b^*/a^* の少なくとも 1 つが本発明範囲から外れ、金色外観が不十分であった。

比較例 6 及び 7 では、化成処理層の付着量が $0.1 \sim 15.0 \text{ g/m}^2$ の範囲外であったため、 b^* 値又は 60 度鏡面光沢 $G_s (60^\circ)$ が本発明範囲から外れ、また L^*1/L^*2 が本発明範囲から外れ、金色外観が不十分であった。

[0147]

[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	0.0001	—	—	—
めっき層18	11	3	0.01	—	—	—
めっき層19	11	3	0.2	—	—	—
めっき層20	11	3	1	—	—	—
めっき層21	11	3	2	—	—	—
めっき層22	6	3	0.01	—	—	—
めっき層23	6	3	0.1	—	—	—
めっき層24	6	3	1	—	—	—
めっき層25	6	3	2	—	—	—
めっき層26	0.1	—	—	0.08	—	—
めっき層27	0.1	—	—	—	0.08	—
めっき層28	0.1	—	—	—	—	0.08

[0148] [表2]

	詳細
縮合アゾ顔料	大日精化工業(株)製 AFイエローE-12
酸化鉄	大日精化工業(株)製 NAF502
黄鉛	関東化学(株)製 試薬
Cuフタロシアニン	大日精化工業(株)製 NAF1052
Coフタロシアニン	大日精化工業(株)製
キナクリドン	大日精化工業(株)製 NAF1032

[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19	なし	Co	0.8
実施例2	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例3	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例4	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例5	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例6	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例7	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例8	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例9	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例10	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例11	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例12	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例13	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例14	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例15	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例16	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例17	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例18	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例19	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例20	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例21	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例22	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例23	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例24	めっき層19	なし	Co	0.5
実施例25	めっき層19	なし	Co	2
実施例26	めっき層19	なし	Co	2.5
実施例27	めっき層19	なし	なし	0.8
実施例28	めっき層19	なし	Fe	0.8
実施例29	めっき層19	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

[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
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19	なし	Co	0.8
実施例59	めっき層19	パターン1	Co	0.8
実施例60	めっき層19	パターン2	Co	0.8
実施例61	めっき層19	パターン3	Co	0.8
実施例62	めっき層19	パターン4	Co	0.8
実施例63	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例64	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例65	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例66	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例67	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例68	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例69	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例70	めっき層19	なし	Co	0.8
実施例71	めっき層19	なし	Co	0.8
比較例1	めっき層19	なし	Co	0.8
比較例2	めっき層19	なし	Co	0.8
比較例3	めっき層19	なし	Co	0.8
比較例4	めっき層19	なし	Co	0.8
比較例5	めっき層19	なし	Co	0.8
比較例6	めっき層19	なし	Co	0.8
比較例7	めっき層19	なし	Co	0.8

[0151]

[表4A]

	化成処理層								
	樹脂種	樹脂含有量	金属酸化物 粒子 種類	金属酸化物 粒子 屈折率	金属酸化物 粒子 平均粒径 (nm)	金属酸化物 粒子 (質量%)	黄色着色剤	黄色着色剤の 含有量 (質量%)	金属酸化物 粒子/黄色 着色剤
実施例1	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	12	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例2	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	100	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例3	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	200	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例4	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	1	縮合アゾ顔料	0.2	5
実施例5	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	20	縮合アゾ顔料	0.1	200
実施例6	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例7	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	酸化鉄	1	5
実施例8	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	10	0.5
実施例9	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	5	1
実施例10	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	20	縮合アゾ顔料	1	20
実施例11	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	20	縮合アゾ顔料	0.0667	300
実施例12	ポリエステル樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例13	エポキシ樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例14	フェノール樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例15	ポリオレフィン樹脂 (粒径0.1μm)	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例16	フッ素樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例17	アクリル樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例18	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例19	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例20	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例21	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例22	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例23	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例24	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例25	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例26	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5

[0152]

[表4B]

	化成処理層								
	樹脂種	樹脂含有量	金属酸化物 粒子 種類	金属酸化物 粒子 屈折率	金属酸化物 粒子 平均粒径 (nm)	金属酸化物 粒子 (質量%)	黄色着色剤	黄色着色剤の 含有量 (質量%)	金属酸化物 粒子/黄色 着色剤
実施例27	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例28	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例29	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例30	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例31	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例32	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例33	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例34	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例35	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例36	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例37	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例38	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例39	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例40	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例41	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例42	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例43	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例44	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例45	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例46	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例47	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例48	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例49	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例50	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例51	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例52	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5

[0153]

[表4C]

	化成処理層								
	樹脂種	樹脂含有量	金属酸化物 粒子 種類	金属酸化物 粒子 屈折率	金属酸化物 粒子 平均粒径 (nm)	金属酸化物 粒子 (質量%)	黄色着色剤	黄色着色剤の 含有量 (質量%)	金属酸化物 粒子/黄色 着色剤
実施例53	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例54	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例55	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例56	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例57	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例58	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	黄鉛	1	5
実施例59	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例60	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	1	縮合アゾ顔料	0.2	5
実施例61	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	1	縮合アゾ顔料	0.2	5
実施例62	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	1	縮合アゾ顔料	0.2	5
実施例63	ウレタン樹脂	60%	無し	-	-	-	縮合アゾ顔料	0.2	-
実施例64	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	450	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例65	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	12	縮合アゾ顔料	12	1
実施例66	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.55	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例67	ウレタン樹脂	60%	チタニア	2.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例68	ウレタン樹脂	60%	アルミナ	1.6	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例69	ウレタン樹脂	60%	ジルコニア	2.0	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
実施例70	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	10	縮合アゾ顔料	10	1
実施例71	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
比較例1	なし	-	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
比較例2	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	なし	-	-
比較例3	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	0,0,4,トロンアミン	1	5
比較例4	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	0,0,4,トロンアミン	1	5
比較例5	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	キナクリドン	1	5
比較例6	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5
比較例7	ウレタン樹脂	60%	シリカ	1.4	45	5	縮合アゾ顔料	1	5

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

[0154]

[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)
実施例1	○	○	10	1.5
実施例2	○	○	10	1.5
実施例3	○	○	10	1.5
実施例4	○	○	10	1.5
実施例5	○	○	10	1.5
実施例6	○	○	10	1.5
実施例7	○	○	10	1.5
実施例8	○	○	10	1.5
実施例9	○	○	10	1.5
実施例10	○	○	10	1.5
実施例11	○	○	10	1.5
実施例12	○	○	10	1.5
実施例13	○	○	10	1.5
実施例14	○	○	10	1.5
実施例15	○	○	10	1.5
実施例16	○	○	10	1.5
実施例17	○	○	10	1.5
実施例18	なし	○	10	1.5
実施例19	○	なし	10	1.5
実施例20	なし	なし	10	1.5
実施例21	○	○	5	1.5
実施例22	○	○	20	1.5
実施例23	○	○	25	1.5
実施例24	○	○	10	1.5
実施例25	○	○	10	1.5
実施例26	○	○	10	1.5
実施例27	○	○	10	1.5
実施例28	○	○	10	1.5
実施例29	○	○	10	1.5
実施例30	○	○	10	1.5
実施例31	○	○	10	1.5
実施例32	○	○	10	1.5
実施例33	○	○	10	1.5
実施例34	○	○	10	1.5
実施例35	○	○	10	1.5
実施例36	○	○	10	1.5
実施例37	○	○	10	1.5
実施例38	○	○	10	1.5
実施例39	○	○	10	1.5

[0155]

[表5B]

	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)
実施例40	○	○	10	1.5
実施例41	○	○	10	1.5
実施例42	○	○	10	1.5
実施例43	○	○	10	1.5
実施例44	○	○	10	1.5
実施例45	○	○	10	1.5
実施例46	○	○	10	1.5
実施例47	○	○	10	1.5
実施例48	○	○	10	1.5
実施例49	○	○	10	1.5
実施例50	○	○	10	1.5
実施例51	○	○	10	1.5
実施例52	○	○	10	1.5
実施例53	○	○	10	1.5
実施例54	○	○	10	1.5
実施例55	○	○	10	1.5
実施例56	○	○	10	1.5
実施例57	○	○	10	1.5
実施例58	○	○	10	1.5
実施例59	○	○	10	1.5
実施例60	○	○	10	1.5
実施例61	○	○	10	1.5
実施例62	○	○	10	1.5
実施例63	○	○	10	1.5
実施例64	○	○	10	1.5
実施例65	○	○	10	1.5
実施例66	○	○	10	1.5
実施例67	○	○	10	1.5
実施例68	○	○	10	1.5
実施例69	○	○	10	1.5
実施例70	○	○	10	0.1
実施例71	○	○	10	15.0
比較例1	○	○	10	1.5
比較例2	○	○	10	1.5
比較例3	○	○	10	1.5
比較例4	○	○	10	1.5
比較例5	○	○	10	1.5
比較例6	○	○	10	<u>16.0</u>
比較例7	○	○	10	<u>0.05</u>

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

[0156]

[表6A]

					評価	
	b *	b * /a *	60度鏡面光沢 Gs (60°)	L *1/L *2	耐食性	金色外観
実施例1	A	A	A	A	4	5
実施例2	A	A	A	A	4	4
実施例3	A	A	A	A	4	4
実施例4	A	A	A	A	4	5
実施例5	A	A	A	A	4	5
実施例6	A	A	A	A	4	5
実施例7	A	A	A	A	4	5
実施例8	A	A	A	A	3	4
実施例9	A	A	A	A	4	5
実施例10	A	A	A	A	4	5
実施例11	A	A	A	B	4	3
実施例12	A	A	A	A	4	5
実施例13	A	A	A	A	4	5
実施例14	A	A	A	A	4	5
実施例15	A	A	A	A	4	5
実施例16	A	A	A	A	4	5
実施例17	A	A	A	A	4	5
実施例18	A	A	A	A	3	5
実施例19	A	A	A	A	3	5
実施例20	A	A	A	A	3	5
実施例21	A	A	A	A	4	5
実施例22	A	A	A	A	4	5
実施例23	A	A	A	B	4	3
実施例24	A	A	A	A	4	5
実施例25	A	A	A	A	4	5
実施例26	A	A	A	B	4	3
実施例27	A	A	A	A	4	5
実施例28	A	A	A	A	4	5
実施例29	A	A	A	A	4	5
実施例30	A	A	A	A	3	5
実施例31	A	A	A	A	3	5
実施例32	A	A	A	A	3	5
実施例33	A	A	A	A	3	5
実施例34	A	A	A	A	3	5
実施例35	A	A	A	A	3	5
実施例36	A	A	A	A	3	5
実施例37	A	A	A	A	4	5
実施例38	A	A	A	A	4	5
実施例39	A	A	A	A	4	5

[0157]

[表6B]

					評価	
	b *	b */a *	60度鏡面光沢 Gs (60°)	L *1/L *2	耐食性	金色外観
実施例40	A	A	A	A	4	5
実施例41	A	A	A	A	3	5
実施例42	A	A	A	A	4	5
実施例43	A	A	A	A	4	5
実施例44	A	A	A	A	4	5
実施例45	A	A	A	A	3	5
実施例46	A	A	A	A	4	5
実施例47	A	A	A	A	4	5
実施例48	A	A	A	A	4	5
実施例49	A	A	A	A	4	5
実施例50	A	A	A	A	4	5
実施例51	A	A	A	A	4	5
実施例52	A	A	A	A	4	5
実施例53	A	A	A	A	4	5
実施例54	A	A	A	A	4	5
実施例55	A	A	A	A	3	5
実施例56	A	A	A	A	3	5
実施例57	A	A	A	A	3	5
実施例58	A	A	A	A	4	3
実施例59	A	A	A	A	4	5
実施例60	A	A	A	A	4	5
実施例61	A	A	A	A	4	5
実施例62	A	A	A	A	4	5
実施例63	A	A	A	B	3	3
実施例64	A	A	A	A	4	3
実施例65	A	A	A	B	4	3
実施例66	A	A	A	A	4	5
実施例67	A	A	A	A	4	5
実施例68	A	A	A	A	4	5
実施例69	A	A	A	A	4	5
実施例70	A	A	A	B	3	3
実施例71	A	A	A	B	4	3
比較例1	A	A	A	C	化成処理層もろく評価不可	
比較例2	B	B	A	A	4	1
比較例3	B	B	A	A	4	1
比較例4	B	B	A	A	4	1
比較例5	B	B	A	A	4	1
比較例6	A	A	B	C	4	1
比較例7	B	A	A	C	1	2

下線部は本発明の範囲外であることを示す。

産業上の利用可能性

[0158] 本発明によれば、A I を含有するZ n系めっき鋼板において、高級感のあ

る金色の外観を示すとともに耐食性を向上させた、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で少なくとも1層以上のクロメートフリーの化成処理層と、を備え、

前記化成処理層には、樹脂と、黄色着色剤とが含有され、

外観をCIE1976(L*, a*, b*)色空間で評価した場合のb*が2以上60以下、b*/a*が-3以上、3以下であり、JIS Z 8741:1997で規定される60度鏡面光沢G₆₀(60°)が50～200であり、

前記化成処理層の表面と直交する平面において、前記表面から60°の角度から前記表面へ向けて光を入射し、前記表面で反射する光を前記表面から135°の角度で受光した際に得られるL*をL*1とし、前記平面において、前記表面から120°の角度から前記表面へ向けて光を入射し、前記表面で反射する光を前記表面から135°の角度で受光した際に得られるL*をL*2としたとき、前記L*1及び前記L*2が下記の式1を満たす

ことを特徴とするZn系めっき鋼板。

$$10 \leq L^*1 / L^*2 \leq 2 \quad \dots \text{式1}$$

[請求項2]

前記黄色着色剤が、アゾ系黄色顔料または鉄酸化物系黄色顔料である

ことを特徴とする請求項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黄色着色剤の含有量が、0.1～10質量%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系めっき鋼板。

- [請求項4] 前記 L^*1 及び前記 L^*2 が下記の式2を満たすことを特徴とする請求項1から3の何れか一項に記載のZn系めっき鋼板。
- $$7 \geq L^*1 / L^*2 \geq 4 \quad \dots \text{式2}$$
- [請求項5] 前記化成処理層に、平均粒径5～200nmかつ屈折率1.3～2.5の金属酸化物粒子が1～20質量%含有されていることを特徴とする請求項1から4の何れか一項に記載のZn系めっき鋼板。
- [請求項6] 前記金属酸化物粒子がシリカ粒子を含むことを特徴とする請求項5に記載のZn系めっき鋼板。
- [請求項7] 前記化成処理層中における、前記黄色着色剤と前記金属酸化物粒子との混合比が、1～200の範囲であることを特徴とする請求項5または6に記載のZn系めっき鋼板。
- [請求項8] 前記Zn系めっき層の表面の算術平均粗さRaが0.1～2.0μmであることを特徴とする請求項1から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であることを特徴とする請求項1から8の何れか一項に記載のZn系めっき鋼板。
- [請求項10] 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ことを特徴とする請求項1から9の何れか一項に記載のZn系めっき鋼板。
- [請求項11] 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種以上の樹脂からなる

ことを特徴とする請求項 1 から 10 の何れか一項に記載の Zn 系めっき鋼板。

[請求項12] 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%超 10 質量%以下を含有し、残部が Zn および不純物からなる

ことを特徴とする請求項 1 から 11 の何れか一項に記載の Zn 系めっき鋼板。

[請求項13] 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

ことを特徴とする請求項 1 から 12 の何れか一項に記載の Zn 系めっき鋼板。

[請求項14] 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 から 13 の何れか一項に記載の Zn 系めっき鋼板。

[請求項15] 前記めっき表面の任意の 5 点に対して、それぞれの点を中心とする直径 0.5 mm 範囲の L^* を測定した際の、 L^* の最大値が L^* の最小値の 1.2 倍以上である

ことを特徴とする請求項 1 から 14 の何れか一項に記載の Zn 系めっき鋼板。

[請求項16] 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

ことを特徴とする請求項1から15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、算術平均面粗さSaを測定する。得られたSa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}

$\angle l_{10-11}$) 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 1 mm 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 10 mm 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 17]

前記 Zn 系めっき層の表面に、Co、Fe、Ni のいずれか 1 つを有する

ことを特徴とする請求項 1 から 16 の何れか一項に記載の Zn 系めっき鋼板。