

(43) 国際公開日
2006 年 4 月 6 日 (06.04.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/035527 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 2/06, 2/12, 2/26, 28/00
 (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/006975
 (22) 国際出願日: 2005 年 4 月 4 日 (04.04.2005)
 (25) 国際出願の言語: 日本語
 (26) 国際公開の言語: 日本語
 (30) 優先権データ:
 特願2004-282443 2004 年 9 月 28 日 (28.09.2004) JP
 特願2005-031542 2005 年 2 月 8 日 (08.02.2005) JP
 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 Tokyo (JP).
 (72) 発明者; および
 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 彰 (TAKAHASHI, Akira) [JP/JP]; 〒2991141 千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵所内 Chiba (JP). 木全 芳夫 (KIMATA, Yoshio) [JP/JP]; 〒2991141 千葉県君津市君津 1 番地 新日本製鐵株式会社 君津製鐵

所内 Chiba (JP). 田中 暁 (TANAKA, Satoru) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
 (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

[続葉有]

(54) Title: HIGHLY CORROSION RESISTANT Zn ALLOY PLATED STEEL MATERIAL HAVING HAIRLINE APPEARANCE

(54) 発明の名称: ヘアライン外観を有する高耐食性 Zn 系合金めっき鋼材



(57) Abstract: A highly corrosion resistant zinc alloy plated steel material having a hairline appearance that can find application in the same usages as those of stainless steel material. There is provided a highly corrosion resistant Zn alloy plated steel material with a hairline appearance, having hairlines formed on a surface layer of plating layer of 10 to 600 g/m² plated skin quantity composed of 1 to 60 mass% Al, 0.1 to 10 mass% Mg and the balance of Zn and unavoidable impurities, which hairlines are characterized in that in the direction perpendicular to the hairlines, the surface roughness Ra is in the range of 0.2 to 2.5 μm and the peak count PPI in the range of 50 to 400; along the hairline direction, the surface roughness Ra is in the range of 0.1 to 1.2 μm and the peak count PPI in the range of 1 to 100; the surface roughness Ra in the direction perpendicular to the hairlines is ≥ 1.2 times the surface roughness Ra along the hairline direction; and the PPI in the direction perpendicular to the hairlines is ≥ 2.0 times the PPI along the hairline direction.

(57) 要約: 本発明は、ステンレス鋼材の用途と同じ用途に適用できるヘアライン外観を有する高耐食性亜鉛系合金めっき鋼材を提供するもので、めっき付着量が 10~600 g/m² で、Al: 1~60 質量%、Mg: 0.1~10 質量% 含有し、残部が Zn 及び不可避不純物からなるめっき層の表層に形成されたヘアラインを有し、該ヘアラインは、ヘアラインと直角方向の表面粗さ Ra が 0.2~2.5 μm、ピーク数 PPI が 50~400 で、ヘアライン方向の表面粗さ Ra が 0.1~1.2 μm、ピーク数 PPI が 1~100 で、かつ、ヘアラインと直角方向の表面粗さ Ra はヘアライン方向の表面粗さ Ra の 1.2 倍以上、ヘアラインと直角方向の PPI はヘアライン方向の PPI の 2.0 倍以上であることを特徴とするヘアライン外観を有する高耐食性 Zn 系合金めっき鋼材。

WO 2006/035527 A1



BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

ヘアライン外観を有する高耐食性 Z n 系合金めっき鋼材

技術分野

本発明は、建築物や車両等の内装材や外装材、電気機器の表層材等に使用されるヘアライン外観を有する高耐食性 Z n 系合金めっき鋼材に関するものである。

背景技術

従来のヘアライン外観を有する鋼材としては、ステンレス鋼材が良く知られている。即ち、ステンレス鋼材の表面仕上げの一つとしてヘアライン仕上げ（HL仕上げ）が J I S G 4 3 0 5 および 4 3 0 7 に規定されていて、ヘアライン仕上げは、「適当な粒度の研磨材で連続した磨き目がつくように研磨して仕上げたもの」と定義されている様に、研磨表面が髪の毛の様に長く連続した表面仕上げを意味する。

図 1 は、ヘアライン仕上げの概要を示す図である。通常のヘアライン仕上げ方法は、図 1 に示すように、コンタクトホイール 1 とアイドルロール 2 に掛け渡したエンドレスペーパー研磨ベルト 3 を、コンタクトホイールを回転させることで高速回転させアンコイラー 4 からコイラー 5 に移動するステンレス鋼材 6 表面を研磨ベルトで研磨する加工方法であることは良く知られている（例えば、特開平 1 - 3 0 6 1 6 2 号公報および特公平 7 - 9 6 1 8 3 号公報参照）。ヘアライン仕上げされたステンレス鋼材は耐食性があるとともに、独特の表面模様があるので意匠性が重視される建材の内装材や外装材、電気機器の表層材等に広く使用されている。

しかしながら、ステンレス鋼材は高価であるので、ステンレス鋼材に変わる新たな安価な材料でステンレス鋼材と同様な高耐食性を備えていて、建材や電気機器等に使用するに適したヘアライン外観を有する鋼材が望まれる。

そこで、本発明者は、ステンレス鋼材と同様に耐食性に優れかつ安価な亜鉛めっき鋼材に着目し、これにヘアライン仕上げを施すことについて研究した。

めっき層にヘアライン仕上げを施す従来の技術としては、薄肉軽量なマグネシウム系部材の表面にめっき被覆層を形成し、ヘアライン仕上げによりめっき被覆層表面にヘアライン模様を形成しようとする、めっき被覆層の下地が出てきて耐食性が悪くなり、安定して良質の部材を得られないという問題を解決した技術が提案されている。

すなわち、Mg系部品表面に、乾式めっき法により形成した、Cu、Cu合金、Au、Au合金、Al、Al合金から選ばれるめっき被覆層(1)と、該めっき被覆層(1)の上に、さらに湿式めっき法により形成したCu、Ni、Au、Cr、Zn、Pb、Pt、Rh、Fe、Co、Sn、Cd、Ru、及びそれらの合金から選ばれるめっき被覆層(2)を有するMg系部品表面にヘアライン仕上げを施す技術である(例えば、特開2000-219977号公報参照)。しかしながら、この技術は厚肉のめっき被覆層を2重に設けなければならない、また、乾式めっき法と湿式めっき法を組み合わせる必要があることから、この技術をそのまま亜鉛めっき鋼材に適応させることは困難である。

また、高耐食性Zn系合金めっき鋼板については種々の発明がなされていて、例えば、Zn-Al-Mg系合金めっき鋼板には、質量%で、Al:3~17%、Mg:1~5%、残部Znからなるめ

つき浴を用いためつき鋼板や、これにTi、Bを添加しためつき浴を用いためつき鋼板（例えば、特開平10-306357号公報参照）、或は、Zn-Al-Mg-Si系合金めつき鋼板には、質量%で、Al：5～8%、Mg：1～10%、Si：0.01～2%、必要に応じてFe：1%以下、或はさらに、Sn：0.1～2%を含有させためつき層を有するめつき鋼板が知られている（例えば、特開2001-355053号公報参照）。

発明の開示

本発明は、ヘアライン外観を有するステンレス鋼材の用途と同じ用途に、同様に適用することができるヘアライン外観を有する高耐食性亜鉛系合金めつき鋼材を提供することを目的とする。

本発明者は、ヘアライン外観を有するステンレス鋼材に代わる材料として、ステンレス鋼材よりも安価で同様の耐食性を有する材料である亜鉛めつき鋼材にヘアライン仕上げをすることについて鋭意研究した。その結果、純亜鉛めつき鋼材にヘアライン仕上げを施すと、亜鉛は軟質であるため、形成したヘアラインが潰れ易く、また、ヘアライン仕上げ用研磨ベルトが加工時に目詰まりし易く、このため、良好なヘアラインが得られず、かつヘアライン仕上げが困難であった。さらに、ヘアライン仕上げした亜鉛めつき鋼材は、大気中で亜鉛表面に白サビが生じ、白サビが生じるとヘアライン外観が消失してしまってヘアラインを形成したことの効果がなくなってしまった。

そこで、本発明ではめつき層中に硬質の相を含む高耐食性Zn系合金めつきに着目し、これにヘアライン仕上げを施すと、良好なヘアライン外観を有する高耐食性亜鉛めつき鋼材が得られることを知見して本発明を完成した。

本発明の要旨は、以下のとおりである。

(1) めっき付着量が $10 \sim 600 \text{ g/m}^2$ で、Al を $1 \sim 60$ 質量%、Mg を $0.1 \sim 10$ 質量% 含有し、残部が Zn 及び不可避不純物からなるめっき層の表層に形成されたヘアラインを有し、該ヘアラインは、ヘアラインと直角方向の表面粗さ R_a が $0.2 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 、ピーク数 PPI が $50 \sim 400$ で、ヘアライン方向の表面粗さ R_a が $0.1 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 、ピーク数 PPI が $1 \sim 100$ で、ヘアラインと直角方向の表面粗さ R_a はヘアライン方向の表面粗さ R_a の 1.2 倍以上、ヘアラインと直角方向の PPI はヘアライン方向の PPI の 2.0 倍以上であることを特徴とするヘアライン外観を有する高耐食性 Zn 系合金めっき鋼材。

(2) めっき付着量が $10 \sim 600 \text{ g/m}^2$ で、Al を $1 \sim 60$ 質量%、Mg を $0.1 \sim 10$ 質量% 含有し、残部が Zn 及び不可避的不純物からなるめっき層の表層に形成されたヘアラインを有し、該ヘアラインは、ヘアラインと直角方向のピーク数 PPI が $50 \sim 400$ 、ヘアライン方向のピーク数 PPI が $1 \sim 100$ 、かつ、ヘアラインと直角方向の PPI はヘアライン方向の PPI の 2.0 倍以上であることを特徴とするヘアライン外観を有する高耐食性 Zn 系合金めっき鋼材。

(3) めっき付着量が $10 \sim 600 \text{ g/m}^2$ で、Al を $1 \sim 60$ 質量%、Mg を $0.1 \sim 10$ 質量% 含有し、残部が Zn 及び不可避的不純物からなるめっき層の表層に形成されたヘアラインを有し、該ヘアラインは、ヘアラインと直角方向の表面粗さ R_a が $0.1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 、ピーク数 PPI が $50 \sim 400$ で、ヘアライン方向の表面粗さ R_a が $0.1 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 、ピーク数 PPI が $1 \sim 100$ で、かつ、ヘアラインと直角方向の表面粗さ R_a はヘアライン方向の表面粗さ R_a の 1.2 倍以上、ヘアライン直角方向の PPI は

ヘアライン方向の P P I の 2 . 0 倍以上であることを特徴とするヘアライン外観を有する高耐食性 Z n 系合金めっき鋼材。

(4) めっき層は、さらに、S i を 0 . 0 0 1 ~ 3 質量%含有することを特徴とする (1) 乃至 (3) のいずれかに記載のヘアライン外観を有する高耐食性 Z n 系合金めっき鋼材。

(5) めっき層は、さらに、T i を 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 1 質量%、B を 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 1 質量%の 1 種または 2 種を含有することを特徴とする (1) 乃至 (4) のいずれかに記載のヘアライン外観を有する高耐食性 Z n 系合金めっき鋼材。

(6) めっき層は、Z n と A l の二元共晶が体積率で 1 ~ 8 0 v o l %、Z n と A l と Z n M g 合金の三元共晶が体積率で 1 0 ~ 9 0 v o l %で、両者の合計が 5 0 % 以上であることを特徴とする (1) 乃至 (5) のいずれかに記載のヘアライン外観を有する高耐食性 Z n 系合金めっき鋼材。

(7) めっき層表面に、クロメート処理層を 1 ~ 1 0 0 0 m g / m ² 有することを特徴とする (1) 乃至 (6) のいずれかに記載のヘアライン外観を有する高耐食性 Z n 系合金めっき鋼材。

(8) めっき層表面に、クロムを含有しないクロメートフリー処理層を 1 ~ 2 0 0 m g / m ² 有することを特徴とする (1) 乃至 (6) のいずれかに記載のヘアライン外観を有する高耐食性 Z n 系合金めっき鋼材。

(9) 表面に厚さ 0 . 5 ~ 1 0 0 μ m の透明樹脂皮膜層を有することを特徴とする (1) 乃至 (8) のいずれかに記載のヘアライン外観を有する高耐食性 Z n 系合金めっき鋼材。

(10) めっき層表面とクロムを含有しないクロメートフリー処理層との界面近傍に、C o 、F e 、N i 、P t 、M n の一種または二種以上の金属状態もしくは水酸化物状態の付着物層が 0 . 1 ~

10 mg / m²有し、湿潤環境下での耐黒変性に優れることを特徴とする（１）乃至（９）のいずれかに記載のヘアライン外観を有する高耐食性Zn系合金めっき鋼材。

図面の簡単な説明

図１は、ヘアライン仕上げの概要を示す図である。

図２は、本発明のZn系合金めっき層の組織を示す図であり、（a）は本発明のZn系合金めっき層の顕微鏡写真、（b）はその組織の模式図である。

図３は、ヘアライン仕上げを行った高耐食性Zn系合金めっき鋼材（Zn－11%Al－3Mg－0.2Siめっき、めっき目付け量：90 g / m²）を＃80エメリー研磨した後の表面の断面顕微鏡写真（倍率：1000倍）である。

発明を実施するための最良の形態

以下本発明を詳細に説明する。

ヘアライン外観を有する鋼材としては、ヘアライン仕上げを施したステンレス鋼材があるが、ステンレス鋼材は高価である。そこで、本発明者らは、ステンレス鋼材と同様に高耐食性を備えている亜鉛系めっき鋼材に着目し、亜鉛系めっき鋼材にヘアライン仕上げをすることについて研究した。

純亜鉛めっき鋼材にヘアライン仕上げを施すと、ヘアラインの山部がダレたりヘアラインが潰れたりして良好な外観を有するヘアラインが得られず、地金が露出した部分もあった。また、ヘアライン仕上げ用研磨ベルトが目詰まりするという問題も発生し、更に、ヘアライン仕上げ後に大気中に放置すると白サビが発生し、ヘアライン外観が消失してしまうという問題もあった。

このように良好なヘアラインが得られないのは、亜鉛めっき層が硬度約 50HV 程度で軟質であることに起因しているものと考えられる。そこで、硬質相を含有している亜鉛合金系めっき層に着目し、これにヘアライン仕上げを実施したところ、外観に優れた良好なヘアラインを得ることができた。そして、硬質層を含有している亜鉛合金系めっき層としては、Al、Mg を含有する亜鉛合金系めっき層であって、Zn と Al の二元共晶および Zn と Al と ZnMg 合金との三元共晶の硬質層とを含有するめっき層が適していることが分かった。めっき層の成分は、質量%で、Al : 1.0 ~ 60%、Mg : 0.1 ~ 10%、残部 Zn 及び不可避免的不純物からなるめっき層であって、耐食性向上の目的で Si : 0.001 ~ 3.0%、外観性向上の目的で Ti : 0.0001 ~ 0.1%、B : 0.0001 ~ 0.1% の 1 種または 2 種を必要に応じて選択し含有させても良い。

亜鉛合金系めっき層の成分を限定した理由について説明する。

Al は、めっき層中で硬質相の Zn / Al の二元共晶及び Zn / Al / Zn₂Mg の三元共晶を形成すると共に、めっき層の耐食性を改善し、かつ、めっき浴中のドロス発生を抑制する作用がある。Al が 1.0% 未満であると硬質相となる二元共晶及び三元共晶の体積占有率が不足し、ヘアライン仕上げで外観の優れた良好なヘアラインが得られず、また、めっき鋼材の耐食性が劣ることとなる。一方、Al が 60% を超えるとめっき表面にひけ状の凹凸が発生し、外観が均一なめっき層とすることができないと共に、耐食性改善効果が飽和すると同時に素地鉄に対する犠牲防食作用が消失し、疵部の耐食性が悪化する。したがって、Al 含有量を 1.0 ~ 60% とした。

Mg は、三元共晶を形成させるに必要な成分であると共に、めっ

き表面に腐食生成物を形成してめっき鋼材の耐食性を向上させる効果がある。Mgが、0.1%未満では三元共晶の体積占有率が不足し、ヘアライン仕上げで外観に優れた良好なヘアラインが得られず、かつ、耐食性を向上させるに必要な腐食生成物を形成させることができない。一方、Mgが10%を超えると、めっき浴が大気接触により酸化が進行して黒色酸化物（ドロス）を生じめっき処理が困難になると共に、耐食性改善効果が飽和する。したがって、Mg含有量を0.1～10%とした。

Siは、耐食性向上、めっき密着性向上のために必要に応じて添加する。添加量が0.001%未満ではこれらの効果が得られず、3.0%超ではこれらの効果が飽和し、かえってドロス生成が増加することとなるので、Si添加量は0.001～3.0%とした。

Tiは、初晶Al相の析出核を生成し、組織を微細化し、外観を向上させるために必要に応じて添加する成分であり、0.0001%以上の添加が必要である。しかし、0.1%を超えて添加するとめっき浴中での溶解度以上となり、Ti-Al系析出物が成長し、めっき層の表面に凹凸が生じ、外観品位が悪化するので、Tiは0.0001～0.1%とした。

Bは、Tiと同様にめっき外観を改善する効果があるが、0.0001%未満ではその効果が得られず、0.1%を超えるとその効果が飽和するので、Bは0.0001～0.1%とした。

めっき付着量は、 10 g/m^2 以下では耐食性に劣る事から下限とし、 600 g/m^2 以上では、めっき層の均一付着性が悪化してタレ外観となり好ましくない、また、折り曲げ加工等によるめっき層の割れが生じやすくなる。従って、 600 g/m^2 を上限とした。

図2（a）は本発明のZn系合金めっき層の組織の顕微鏡写真、

図 2 (b) はその組織の模式図である。

図 2 (b) に示すように、例えば $Zn - 11\% Al - 3\% Mg - 0.2\% Si$ からなる高耐食性 Zn 系合金めっき層の断面組織は、 $[Zn / Al / Zn_2Mg]$ の三元共晶相 7 の組織中に $[Zn / Al]$ の二元共晶相 8 が混在していて、さらに $[Zn_2Mg \text{ 単相}]$ 9 が島状に存在している組織となっている。

この三元共晶の相は、軟質な Zn および Al の相と硬質な Zn_2Mg が複合・分散された構造からなり、組織全体としては、粘りと硬さを兼ね備えた特性を示す。このような相が表面にも存在しているめっき鋼材にヘアライン仕上げを施すと、めっき表面は、研磨ベルトによってめっき表面から容易に剥離され、ヘアラインの山にダレを生じることなく美しいヘアラインとなり、また、研磨ベルトに目詰まりを生じさせることなく、外観に優れた良好なヘアラインが得られる。

図 3 は、ヘアライン仕上げを行った高耐食性 Zn 系合金めっき鋼材 ($Zn - 11\% Al - 3\% Mg - 0.2\% Si$ めっき、めっき目付け量: 90 g/m^2) を #80 エメリー研磨した後の表面の断面顕微鏡写真 (倍率: 1000 倍) である。図 3 に示されるようにヘアラインの溝にダレを生じることなく良好な外観を有している。

高耐食性 Zn 系合金めっき鋼材にヘアライン仕上げを施して外観に優れたヘアラインを得るためには、めっき層の組織として、 $[Zn / Al]$ 二元共晶相が体積占有率で $1 \sim 80 \text{ vol}\%$ 、 $[Zn / Al / Zn_2Mg]$ 三元共晶相が体積占有率で $10 \sim 90 \text{ vol}\%$ 存在し、残部 Zn 、 Zn_2Mg 合金、 Mg_2Si 、 $TiAl_3$ 等からなる組織であることが好ましい。 $[Zn / Al]$ 二元共晶相は、三元共晶相と比較すると軟質であるが、 Zn 及び Al 単相相と比較すれば硬質である。従って、体積占有率は小さいほどヘアライン処理

性は向上する。90 vol %以上では、めっき層全体が軟質化し、ヘアライン性が劣り、1 vol %以下にすることは工学的に困難である。三元共晶の体積比率が小さくなると、めっき層の硬度と粘りの特性が減少し、ヘアライン処理時の外観が悪化し、かすによる研磨材の目詰まりが生じやすくなる。従って、三元共晶の体積占有率の下限は10 vol %とした。一方、上限は、めっき層の凝固の過程でAl相やZn₂Mg相が生じやすく、90 vol %が工学的な製造においての上限であった。又、両者をあわせた共晶相の体積占有率が低下すると、めっき層全体の硬度、粘りが低下し、ヘアライン外観が不良となるため、50 %以上とした。

ヘアライン仕上げを行うに適しためっき層の厚さは、めっき付着量が10～600 g/m²、好ましくは100～500 g/m²の範囲内である。めっき付着量が10 g/m²未満であるとめっき層が薄いため、耐食性が不足すると共に、ヘアライン仕上げで鋼材素地が露出してしまうことになる。めっき付着量が600 g/m²を超えるとめっき層が厚くなり過ぎて外観の均一なめっき層とすることができないばかりでなく、めっき層が剥離し易くなりコストの面からも好ましくない。したがって、めっき付着量を10～600 g/m²とした。

めっき鋼材に形成した外観に優れたヘアライン形状としては、ヘアラインと直角方向の（C方向）の表面粗さが、表面粗さR_a：0.2～2.5 μm、好ましくは1.2～1.8 μmでピーク数PPI：50～400であってヘアライン方向（L方向）の表面粗さがR_a：0.1～1.2 μm、好ましくは0.5～1.0 μmでピーク数PPIが1～100、かつヘアライン直角方向（C方向）のR_aは、ヘアライン方向の（L方向）のR_aの1.2倍以上（C方向R_a/L方向R_a ≥ 1.2）で、そしてヘアライン直角方向（C方

向) の P P I は、ヘアライン方向 (L 方向) の P P I の 2 倍以上 (C 方向 P P I / L 方向 P P I ≥ 2) とすることが好ましい。

これらで規定する C 方向及び L 方向の表面粗度 R a 、ピーク数 P P I およびそれらの比の数値の下限未満であると、ヘアラインが目立たなくなり、ヘアライン仕上げをしたことが無駄になる。また、逆に、C 方向及び L 方向の表面粗度 R a 、ピーク数 P P I の数値の上限をこえると、ヘアラインが粗くなり過ぎて、美しいヘアラインとならずヘアラインとしての意匠性が損なわれて商品価値が無くなる。

従って、本発明ではヘアラインの形状を上記の通り表面粗度、ピーク数、及びそれらの比によって規定した。なお、表面粗度 R a は、J I S B 0 6 0 (1 9 9 7) に規定されている測定法に従って、基準長さ 0 . 8 m m を採用して測定した。また、ピーク数 P P I (P e a k s P e r I n c h) は S A E J 9 1 1 - 1 9 8 6 の規定に従い測定長さは 1 i n c h 、正負の基準レベル間の幅 2 H を 5 0 μ i n c h として測定した。

本発明で規定する表面粗度、ピーク数、及びそれらの比の要件を満たすヘアラインを形成するためには、# 6 0 ~ # 3 2 0 程度のベルトサンダー (研磨ベルト) を用いてヘアライン仕上げを行うことが好ましい。

ヘアライン仕上げを行った後に、めっき層にクロメート処理、或いはクロメートフリー処理を施して一次防錆処理を行うことが好ましい。

亜鉛めっき鋼材は白錆が発生し易いので、これを防止する目的で、めっき層にヘアライン仕上げを行った後に、クロメート処理、或いはクロメートフリー処理により防錆被膜層を形成する一次防錆処理を行う。

クロメート処理の場合には公知のクロメート処理、例えばクロム酸と反応促進剤とを主成分として含有するクロメート処理液によるクロメート処理を適用することができ、クロメート付着量を $1 \sim 200 \text{ mg/m}^2$ とする。

クロメート付着量が 1 mg/m^2 未満であると十分な防錆効果が得られず、また 200 mg/m^2 を超えるとヘアライン仕上げが目立たなくなるばかりでなく、防錆効果が飽和してしまい経済的にコスト高となる。

また、クロメート処理と同様に公知のクロメートフリー処理（ノンクロメート処理）でも一次防錆処理を行うことができる。

クロメートフリー処理（ノンクロメート処理）は、環境上有害な六価クロムを処理液中に含有していなく、例えば Zr 、 Ti の塩などを含む処理液、シランカップリング剤を含む処理液などがあり、公知のクロメートフリー処理液を用いるクロメートフリー処理が適用できる。これらのクロメートフリー処理では、 Ti 、 Zr 、 P 、 Ce 、 Si 、 Al 、 Li 等を主成分とするクロムを含有しないクロメートフリー処理層が形成され、付着量を $1 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ とすることが好ましい。

クロメートフリー処理の付着量が 1 mg/m^2 未満であると十分な防錆効果が得られず、また 1000 mg/m^2 を超えるとヘアライン仕上げが目立たなくなるばかりでなく防錆効果が飽和してしまい経済的にコスト高となる。

また、亜鉛めっき鋼材にヘアライン仕上げを施して、大気中に放置すると、めっき表面が酸化して黒く変色する。黒く変色（黒変）すると、ヘアライン仕上げが目立たなくなってヘアラインの外観を損ねる。また、亜鉛めっき層は、硬質の物と衝突したりすると疵がつき易い。このため、ヘアライン仕上げを施しためっき表面に、透

明樹脂被膜層を $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ の厚さで形成させれば、耐黒変性や耐疵付性を改善することができる。透明樹脂被膜層は従来公知の有機クリアー塗料を用い、従来公知の塗装方法で形成することができる。このような有機クリアー塗料としては、具体的には、アクリル系焼付けクリアー塗料、ウレタン系クリアー塗料、エポキシ系クリアー塗料、ポリエステル系クリアー塗料、メラミンアルキッド系クリアー塗料などが挙げられる。中でも、ポリエステル系及びアクリル系焼付けクリアー塗料が好ましく用いられる。

有機クリアー塗料の塗装方法としては、具体的には、ロールコーター法、カーテンコーター法、スプレーガン法、静電法などの方法が挙げられる。これらの中では、ロールコーター法、カーテンコーター法が好ましい。

耐黒変性の向上には、クロメートもしくはクロメートフリー処理層との界面近傍に Co 、 Fe 、 Ni 、 Pt 、 Mn の一種または二種以上の金属状態もしくは水酸化物状態の付着物層を付与させると良い。この付着物層は、付着量が $0.1 \sim 10 \text{ mg/m}^2$ が良、望ましくは、 $0.5 \sim 3.0 \text{ mg/m}^2$ が良い。この処理により、湿潤環境下での耐黒変性が大幅に向上する。付着量が 0.1 mg/m^2 以下では耐黒変性の効果が十分ではなく、 10 mg/m^2 以上では、耐食性の悪化が生じ望ましくない。この処理層の付与方法は、特に限定されるものではないが、一例として当該塩水溶液の浸漬法やスプレー法、真空蒸着法、等がある。浸漬法は、ヘアライン処理しためっき鋼板を、 $0.1 \sim 10 \text{ g/L}$ の当該金属塩水溶液に $0.5 \sim 10$ 秒浸漬後水洗がある。

実施例

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に説明する。

板厚が 0.8 mm 及び 1.6 mm である2種類の板厚の低炭素鋼

板をめっき原板として用いた。

めっきは無酸化炉タイプの連続熔融亜鉛めっきラインにて加熱、焼鈍、めっきを行った。焼鈍雰囲気は、10%水素、残90%窒素ガス雰囲気を囲い、露点を-30℃とした。焼鈍温度は730℃、焼鈍時間は3分である。めっき浴組成は、質量%で、Al:11.0%, Mg:3.0%, Si:0.2%, 残部Zn及び不可避免的不純物からなり、めっき浴温は450℃であった。めっき付着量は通常の窒素ガスワイピング法により付着量を調整した。

めっき後、番手の異なるベルトサンダー（サイズ100mm×915mm）を用いて、ベルト速度約3.5/秒、研磨時間3～4秒の条件でヘアライン仕上げを行った。その後表面粗度（Ra）及びピーク数（PPI）を調べた。

その結果を表1に示す。

表1に示すように、No. 1, 2及び5は、本発明で規定する表面粗度（Ra）、ピーク数（PPI）及びそれらの比の条件を満たしていて、綺麗なヘアライン外観を有する高耐食性めっき鋼材となっていた。

これに対して、#80番のビーズブラスト処理を行ったNo. 3は、表面に均一の微細凹凸が形成されていたが、L方向の表面粗度及びピーク数が小さく、かつ、表面粗度、ピーク数の比も小さくて本発明で規定する要件を満たしていなく、ビーズブラスト処理とヘアライン仕上げとは明確に異なっていた。

No. 4は、ヘアライン仕上げを行ったが、ベルトサンダーが#600番と粗さが細かすぎて、本発明で規定するヘアラインの要件を満たしておらず、外観でヘアラインを明確に観察できなかった。

また、No. 6及びNo. 7は、ヘアライン仕上げを行わなかった場合であるが、この場合はC方向の表面粗度及びピーク数が小さ

く、かつそれらの比も小さかった。この場合も当然ヘアラインは観察されなかった。

以上の試験結果から、本発明で規定する要件を満たすヘアライン仕上げをめっき鋼板のみが、奇麗なヘアライン外観を有するめっき鋼板となっていた。

次に、めっき層の組成を種々変化させためっき鋼板を作成し、めっき後、番手#80のベルトサンダー（サイズ100mm×915mm）を用いて、ベルト速度約3.5/秒、研磨時間3～4秒の条件でヘアライン仕上げを行った。その際の、ヘアライン外観、かすの付着状況を調査した。

その結果を表2に示す。No. 1～17は、本発明で規定するめっき組成を有し、ヘアライン外観、サンダーのかすつまり、耐食性のいずれにおいても良好な結果であった。一方、No. 18～20は本発明の規定する組成以外のめっきであり、表面粗さの値は本発明の規定する値を満足するものの、ヘアラインの外観が明確に観察できず、かすの発生や耐食性が不良であった。ヘアラインの外観が明確に観察できなかった理由は、かすの発生や研磨疵のだれ等があるためと考えられる。

さらに、めっき層中の共晶相の体積占有率を変化させためっきを作成し、その性能を調査した。結果を表3に示す。No. 1～5は、本発明で規定する相構造を有し、ヘアライン外観、サンダーのかすつまり、耐食性のいずれにおいても良好な結果であった。一方、No. 6, 7は、本発明の規定する相構造以外のめっきであり、ヘアラインの外観が劣り、かすの発生が不良であった。

さらに、Zn-11Al-3Mg-0.2Siの組成を有するめっき鋼板を用いて、クロメート処理、クロメートフリー処理、クリア塗装処理、耐黒変処理を行った。クロメート処理は、クロム酸1

0.0 g / l 溶液を塗布した後 60℃の熱風炉で 30 秒間乾燥させた。クロメートフリー処理は、炭酸ジルコニウムアンモニウム、硝酸コバルト、シリカ、リン酸アンモニウムからなる薬剤を塗布した後 60℃の熱風炉で 30 秒間乾燥させた。さらに、メラミンアルキッド系クリア塗料（溶剤系）、アクリル系クリア塗料（水分散系）を塗布し 220℃（メラミンアルキッド系）および 150℃（アクリル系）の板温まで加熱した。耐黒変処理は、1 g / l の硫酸 Ni 水溶液に 3 秒間浸漬し、その後水洗乾燥後、上記クロメートフリー処理とメラミンアルキッド系クリア塗装を施した。平面部耐食性の評価は、JIS Z 2331 の塩水噴霧試験 240 時間後の白錆発生量で、○：白錆発生 1 % 以下、×：10 % 以上で判断した。クロスカット部は、塩水噴霧試験 1000 時間後のブリストー巾で評価し、○：2 mm 未満、×：2 mm 以上で判断した。耐黒変性の評価は、処理鋼材を 60℃、相対湿度 85 % の高温高湿槽に 7 日間静置し、静置前後の色差 δE 値で評価した。色差 δE の測定は JIS Z 8722 に従った。 δE が 1 以下は、黒変が無く良好（○）、1 から 2 は僅かに認められやや良好（△）、2 より大きい場合は黒変が認められて不良（×）とした。

No. 1 ~ 46 は本発明で規定する耐黒変処理、前処理、塗装要件を満足しており、平面部、クロスカット部共に耐食性が良好であった。さらに、耐黒変処理を施した No. 23、46 は耐黒変性も優れていた。一方、No. 47 ~ 49 は、本発明の要件から外れており、耐食性が不良であった。

表 1

No.	条件	Ra (μm)		PPI	Raの比 C/L	PPIの比 C/L	評価
1	0.8t HL#150	L	0.65	48.2	2.47	7.10	○
		C	1.61	342.4			
2	0.8t HL#80	L	0.65	57.0	2.14	3.76	○
		C	1.39	214.6			
3	0.8t ビーズブラスト #80	L	1.36	245.8	1.04	6.94	×
		C	1.42	232.0			
4	1.6t HL#600	L	0.08	1.8	1.88	25.0	△
		C	0.15	45			
5	1.6t HL#150	L	0.73	55.0	2.21	5.72	○
		C	1.61	315.2			
6	0.8t 研磨なし	L	0.93	70.0	0.71	1.21	×
		C	0.66	85.8			
7	1.6t 研磨なし	L	0.56	79.2	0.98	0.92	×
		C	79.2	72.8			

(注) ○：美しいヘアラインが観察される。

△：ヘアラインが明確に観察できない。

×：ヘアラインが存在しない。

表 2

No.	めっき組成	Ra (μm)	PPI	Raの比 C/L	PPIの比 C/L	ヘアライン外観評価	サンダーのかすみ評価	耐食性 SST240時間後の外観	備考
1	Zn-1%Al-0.1%Mg	L 0.40 C 1.30	50 160	3.25	3.20	○	○	○	本発明材
2	Zn-1%Al-1%Mg	L 0.42 C 1.45	53 165	3.45	3.11	○	○	○	本発明材
3	Zn-6%Al-1%Mg	L 0.51 C 1.44	33 175	2.82	5.30	○	○	○	本発明材
4	Zn-6%Al-3%Mg	L 0.36 C 1.76	45 184	4.89	4.09	○	○	○	本発明材
5	Zn-6%Al-10%Mg	L 0.66 C 1.89	56 190	2.86	3.39	○	○	○	本発明材
6	Zn-11%Al-0.1%Mg	L 0.46 C 1.48	52 169	3.22	3.25	○	○	○	本発明材
7	Zn-11%Al-2%Mg	L 0.64 C 1.65	49 345	2.58	7.04	○	○	○	本発明材
8	Zn-11%Al-3%Mg	L 0.61 C 1.72	63 355	2.82	5.63	○	○	○	本発明材
9	Zn-11%Al-5%Mg	L 0.59 C 1.88	69 326	3.19	4.72	○	○	○	本発明材
10	Zn-11%Al-10%Mg	L 0.72 C 1.99	71 289	2.76	4.07	○	○	○	本発明材
11	Zn-11%Al-3%Mg-0.0001%Ti	L 0.71 C 1.86	56 297	2.62	5.30	○	○	○	本発明材
12	Zn-11%Al-3%Mg-0.01%Ti	L 0.79 C 1.96	63 284	2.48	4.51	○	○	○	本発明材
13	Zn-11%Al-3%Mg-0.1%Ti	L 0.72 C 1.85	45 366	2.57	8.13	○	○	○	本発明材
14	Zn-11%Al-3%Mg-0.0001%B	L 0.56 C 1.99	88 386	3.55	4.39	○	○	○	本発明材
15	Zn-11%Al-3%Mg-0.01%B	L 0.54 C 1.85	56 341	3.43	6.09	○	○	○	本発明材
16	Zn-11%Al-3%Mg-0.1%B	L 0.55 C 1.79	39 326	3.25	8.36	○	○	○	本発明材
17	Zn-11%Al-3%Mg-0.01%Ti-0.01%B	L 0.10 C 2.25	45 366	22.50	8.13	○	○	○	本発明材
18	Zn-0.5%Al	L 0.45 C 0.98	56 101	2.18	1.80	△	×	×	比較材
19	Zn-0.5%Al-0.5%Mg	L 0.39 C 1.11	51 97	2.85	1.90	△	×	×	比較材
20	Zn-65%Al-11%Mg	L 1.35 C 2.61	120 216	1.93	1.80	△	○	×	比較材

○：美麗なヘアラインが観察できる
△：ヘアラインが明確に観察できない
×：ヘアラインが存在しない

○：かすみはサンダーに付着しない
×：かすみはサンダーに付着し、研削能が低下する

○：白錆の発生は軽微で外観変化が小さい
×：白錆が顕著で外観変化が大きい

表 3

No.	めっき組成	Zn/Al二元共晶体積占有率 vol%	Zn/Al/Zn ₂ Mg三元共晶体積占有率 vol%	両者の相の合計	ヘアライン外観評価	サンダーのかすつまり評価	備考
1	Zn-5Al-3Mg	1	49	50	○	○	本発明材
2	Zn-7Al-3Mg	10	45	55	○	○	本発明材
3	Zn-45Al-2Mg	68	25	93	○	○	本発明材
4	Zn-55Al-1.5Mg	80	13	93	○	○	本発明材
5	Zn-11Al-3.3Mg	35	56	91	○	○	本発明材
6	Zn-6Al-0.05Mg	25	1	26	×	×	比較材
7	Zn-0.5Al	0	0	0	×	×	比較材

○：美麗なヘアライン

△：ヘアラインが明確に観察できる

× ○：かすはサンダーに付着しない |

△：ヘアラインが明確に観察できない × | かすはサンダーに付着し、研削能が低下する |

× ヘアラインが存在しない |

19

表 4

No.	めっき組成	耐黒変処理	前処理	付着量 mg/m ²	塗装種	膜厚 μm
1	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	10		
2	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	20		
3	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	50		
4	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	200		
5	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	10	メラミンアルキッド	0.5
6	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	10	メラミンアルキッド	2
7	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	10	メラミンアルキッド	3
8	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	10	メラミンアルキッド	5
9	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	10	メラミンアルキッド	25
10	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	10	メラミンアルキッド	100
11	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	10	ポリエステル	0.5
12	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	10	ポリエステル	2
13	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	10	ポリエステル	3
14	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	10	ポリエステル	5
15	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	10	ポリエステル	25
16	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	10	ポリエステル	100
17	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	10	アクリル	0.5
18	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	10	アクリル	2
19	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	10	アクリル	3
20	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	10	アクリル	5
21	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	10	アクリル	25
22	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	10	アクリル	100
23	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	有り	クロメート	10	アクリル	100
24	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	10		
25	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	20		
26	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	50		
27	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	1000		
28	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	10	メラミンアルキッド	0.5
29	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	10	メラミンアルキッド	2
30	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	10	メラミンアルキッド	3
31	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	10	メラミンアルキッド	5
32	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	10	メラミンアルキッド	25
33	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	10	メラミンアルキッド	100
34	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	10	ポリエステル	0.5
35	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	10	ポリエステル	2
36	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	10	ポリエステル	3
37	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	10	ポリエステル	5
38	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	10	ポリエステル	25
39	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	10	ポリエステル	100
40	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	10	アクリル	0.5
41	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	10	アクリル	2
42	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	10	アクリル	3
43	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	10	アクリル	5
44	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	10	アクリル	25
45	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメートフリー	10	アクリル	100
46	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	有り	クロメートフリー	10	アクリル	100
47	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	なし		なし	
48	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	0.5	なし	
49	Zn-11Al-3Mg-0.2Si	なし	クロメート	10	アクリル	0.4

表 4 (つづき)

No.	耐食性		黒変	備考
	平面部	クロスカット部		
1	○	○	△	本発明材
2	○	○	△	本発明材
3	○	○	△	本発明材
4	○	○	△	本発明材
5	○	○	△	本発明材
6	○	○	△	本発明材
7	○	○	△	本発明材
8	○	○	△	本発明材
9	○	○	△	本発明材
10	○	○	△	本発明材
11	○	○	△	本発明材
12	○	○	△	本発明材
13	○	○	△	本発明材
14	○	○	△	本発明材
15	○	○	△	本発明材
16	○	○	△	本発明材
17	○	○	△	本発明材
18	○	○	△	本発明材
19	○	○	△	本発明材
20	○	○	△	本発明材
21	○	○	△	本発明材
22	○	○	△	本発明材
23	○	○	○	本発明材
24	○	○	△	本発明材
25	○	○	△	本発明材
26	○	○	△	本発明材
27	○	○	△	本発明材
28	○	○	△	本発明材
29	○	○	△	本発明材
30	○	○	△	本発明材
31	○	○	△	本発明材
32	○	○	△	本発明材
33	○	○	△	本発明材
34	○	○	△	本発明材
35	○	○	△	本発明材
36	○	○	△	本発明材
37	○	○	△	本発明材
38	○	○	△	本発明材
39	○	○	△	本発明材
40	○	○	△	本発明材
41	○	○	△	本発明材
42	○	○	△	本発明材
43	○	○	△	本発明材
44	○	○	△	本発明材
45	○	○	△	本発明材
46	○	○	○	本発明材
47	×		×	比較材
48	×		×	比較材
49	○	×	△	比較材

○：白錆発生1%以下 ○：ブリスター2mm未満 ○： ΔE 1より小
×：白錆発生10%以上 ×：ブリスター2mm以上 Δ ： ΔE = 1から2
×： ΔE 2より大

産業上の利用可能性

本発明のヘアライン外観を有する高耐食性亜鉛めっき鋼材は、良好なヘアライン外観を備えていて、耐食性にも優れているから、従来のヘアライン外観を有するステンレス鋼材の用途と同様な用途に適用することが可能である。しかも、高価なステンレス鋼材よりも安価な値段で供給することが可能となる。

請 求 の 範 囲

1. めっき付着量が $10 \sim 600 \text{ g/m}^2$ で、Al を $1 \sim 60$ 質量%、Mg を $0.1 \sim 10$ 質量% 含有し、残部が Zn 及び不可避免的不純物からなるめっき層の表層に形成されたヘアラインを有し、該ヘアラインは、ヘアラインと直角方向の表面粗さ R_a が $0.2 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 、ヘアライン方向の表面粗さ R_a が $0.1 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 、かつ、ヘアラインと直角方向の表面粗さ R_a はヘアライン方向の表面粗さ R_a の 1.2 倍以上であることを特徴とするヘアライン外観を有する高耐食性 Zn 系合金めっき鋼材。

2. めっき付着量が $10 \sim 600 \text{ g/m}^2$ で、Al を $1 \sim 60$ 質量%、Mg を $0.1 \sim 10$ 質量% 含有し、残部が Zn 及び不可避免的不純物からなるめっき層の表層に形成されたヘアラインを有し、該ヘアラインは、ヘアラインと直角方向のピーク数 PPI が $50 \sim 400$ 、ヘアライン方向のピーク数 PPI が $1 \sim 100$ 、かつ、ヘアラインと直角方向の PPI はヘアライン方向の PPI の 2.0 倍以上であることを特徴とするヘアライン外観を有する高耐食性 Zn 系合金めっき鋼材。

3. めっき付着量が $10 \sim 600 \text{ g/m}^2$ で、Al を $1 \sim 60$ 質量%、Mg を $0.1 \sim 10$ 質量% 含有し、残部が Zn 及び不可避免的不純物からなるめっき層の表層に形成されたヘアラインを有し、該ヘアラインは、ヘアラインと直角方向の表面粗さ R_a が $0.1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 、ピーク数 PPI が $50 \sim 400$ で、ヘアライン方向の表面粗さ R_a が $0.1 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 、ピーク数 PPI が $1 \sim 100$ で、かつ、ヘアラインと直角方向の表面粗さ R_a はヘアライン方向の表面粗さ R_a の 1.2 倍以上、ヘアライン直角方向の PPI はヘアライン方向の PPI の 2.0 倍以上であることを特徴とするヘアラ

イン外観を有する高耐食性Zn系合金めっき鋼材。

4. めっき層は、さらに、Siを0.001～3質量%含有することを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のヘアライン外観を有する高耐食性Zn系合金めっき鋼材。

5. めっき層は、さらに、Tiを0.0001～0.1質量%、Bを0.0001～0.1質量%の1種または2種を含有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のヘアライン外観を有する高耐食性Zn系合金めっき鋼材。

6. めっき層は、ZnとAlの二元共晶が体積率で1～80vol%、ZnとAlとZnMg合金の三元共晶が体積率で10～90vol%で、両者の合計が50%以上であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のヘアライン外観を有する高耐食性Zn系合金めっき鋼材。

7. めっき層表面に、クロメート処理層を1～1000mg/m²有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のヘアライン外観を有する高耐食性Zn系合金めっき鋼材。

8. めっき層表面に、クロムを含有しないクロメートフリー処理層を1～200mg/m²有することを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のヘアライン外観を有する高耐食性Zn系合金めっき鋼材。

9. 表面に厚さ0.5～100μmの透明樹脂皮膜層を有することを特徴とする請求項1乃至8のいずれかに記載のヘアライン外観を有する高耐食性Zn系合金めっき鋼材。

10. めっき層表面とクロムを含有しないクロメートフリー処理層との界面近傍に、Co、Fe、Ni、Pt、Mnの一種または二種以上の金属状態もしくは水酸化物状態の付着物層が0.1～10mg/m²有し、湿潤環境下での耐黒変性に優れることを特徴とす

る請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載のヘアライン外観を有する高耐食性 Zn 系合金めっき鋼材。

Fig. 1

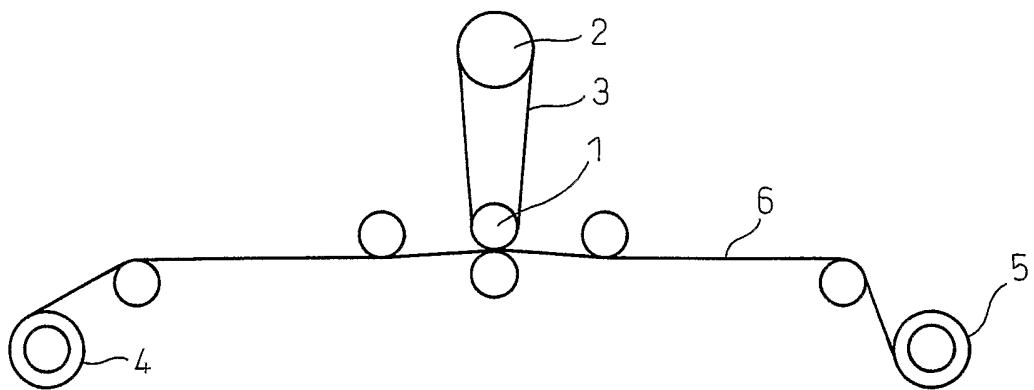


Fig.2(a)



Fig.2(b)

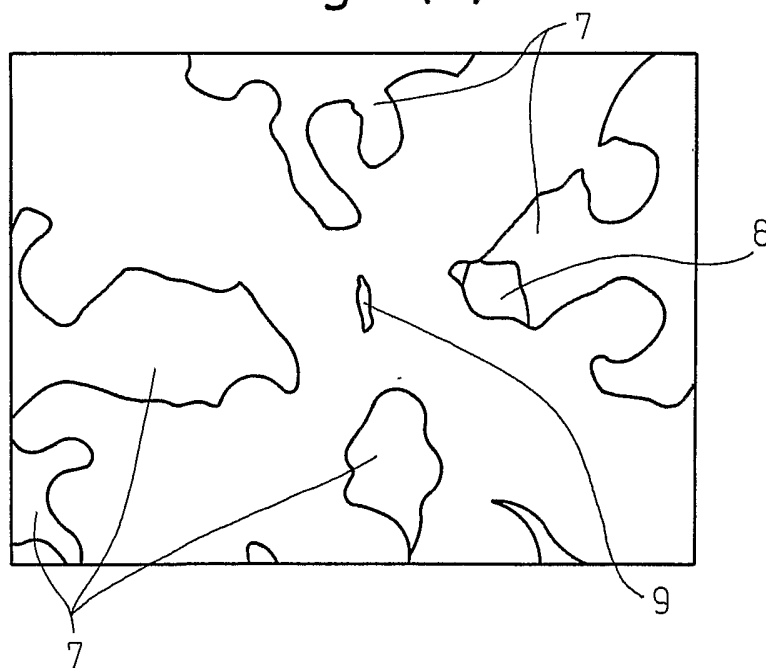
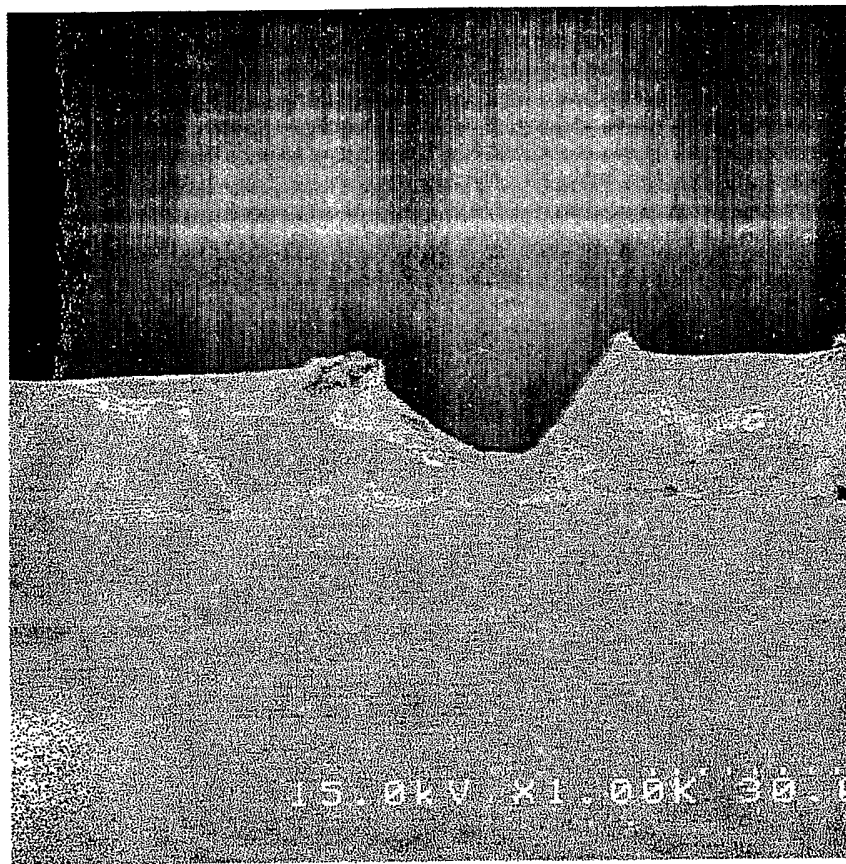


Fig.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006975

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C23C2/06, 2/12, 2/26, 28/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C23C2/06, 2/12, 2/26, 28/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 1998/026103 A1 (Nisshin Steel Co., Ltd.), 18 June, 1998 (18.06.98), Claims & JP 10-226865 A & JP 10-306357 A & JP 11-50224 A & JP 11-140615 A & EP 905270 A2 & US 6235410 B1 & US 6379820 B1 & KR 99082512 A & TW 363088 A & NZ 331311 A & AU 9854116 A & CN 1211286 A	1-10
A	JP 2000-279880 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 10 October, 2000 (10.10.00), Claims (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 April, 2005 (28.04.05)Date of mailing of the international search report
17 May, 2005 (17.05.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/006975

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-355053 A (Nippon Steel Corp.), 25 December, 2001 (25.12.01), Claims (Family: none)	4-10
A	JP 2004-263252 A (JFE Suchiru Kabushiki Kaisha), 24 September, 2004 (24.09.04), Claims (Family: none)	8-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C23C2/06, 2/12, 2/26, 28/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C23C2/06, 2/12, 2/26, 28/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 1998/026103 A1 (日新製鋼株式会社) 1998.06.18, 請求の範囲 & JP 10-226865 A & JP 10-306357 A & JP 11-50224 A & JP 11-140615 A & EP 905270 A2 & US 6235410 B1 & US 6379820 B1 & KR 99082512 A & TW 363088 A & NZ 331311 A & AU 9854116 A & CN 1211286 A	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28.04.2005

国際調査報告の発送日

17.05.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 要

4E

3134

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2000-279880 A (日新製鋼株式会社) 2000. 10. 10, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 2001-355053 A (新日本製鐵株式会社) 2001. 12. 25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	4-10
A	J P 2004-263252 A (JFEスチール株式会社) 2 004. 9. 24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	8-10