

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第5097305号  
(P5097305)

(45) 発行日 平成24年12月12日(2012.12.12)

(24) 登録日 平成24年9月28日(2012.9.28)

(51) Int.Cl.

F 1

**C 2 3 C** 2/06 (2006.01)  
**B 3 2 B** 15/095 (2006.01)  
**C 2 2 C** 18/04 (2006.01)  
**C 2 3 C** 8/16 (2006.01)  
**C 2 3 C** 22/08 (2006.01)

C 2 3 C 2/06  
 B 3 2 B 15/08  
 C 2 2 C 18/04  
 C 2 3 C 8/16  
 C 2 3 C 22/08

T

請求項の数 11 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-134807 (P2012-134807)  
 (22) 出願日 平成24年6月14日(2012.6.14)  
 審査請求日 平成24年7月3日(2012.7.3)  
 (31) 優先権主張番号 特願2012-100437 (P2012-100437)  
 (32) 優先日 平成24年4月25日(2012.4.25)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000004581  
 日新製鋼株式会社  
 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号  
 (74) 代理人 100105050  
 弁理士 鷲田 公一  
 (74) 代理人 100131587  
 弁理士 飯沼 和人  
 (72) 発明者 中野 忠  
 大阪府堺市西区石津西町5番地 日新製鋼  
 株式会社内  
 (72) 発明者 山本 雅也  
 大阪府堺市西区石津西町5番地 日新製鋼  
 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 黒色めっき鋼板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A l : 1.0 ~ 22.0 質量%、M g : 1.3 ~ 10.0 質量%を含み、かつ Z n の黒色酸化物がめっき層中にラメラ状に分布している溶融 A l、M g 含有 Z n めっき層を有し、前記溶融 A l、M g 含有 Z n めっき層表面の明度は、L \* 値で 60 以下である、黒色めっき鋼板。

【請求項 2】

前記 Z n の黒色酸化物は、Z n<sub>2</sub>M g 相に由来する Z n の酸化物である、請求項 1 に記載の黒色めっき鋼板。

【請求項 3】

前記溶融 A l、M g 含有 Z n めっき層の上に無機系皮膜をさらに有する、請求項 1 または請求項 2 に記載の黒色めっき鋼板。

【請求項 4】

前記無機系皮膜は、バルブメタルの酸化物、バルブメタルの酸素酸塩、バルブメタルの水酸化物、バルブメタルのリン酸塩およびバルブメタルのフッ化物からなる群から選ばれる 1 種類または 2 種類以上の化合物を含み、

前記バルブメタルは、T i、Z r、H f、V、N b、T a、W、S i および A l からなる群から選ばれる 1 種類または 2 種類以上の金属である、

請求項 3 に記載の黒色めっき鋼板。

【請求項 5】

10

20

前記溶融 A l、M g 含有 Z n めっき層の上に有機系樹脂皮膜をさらに有する、請求項 1 または請求項 2 に記載の黒色めっき鋼板。

【請求項 6】

前記有機系樹脂皮膜に含まれる有機樹脂は、エーテル系ポリオールおよびエステル系ポリオールからなるポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるウレタン樹脂であり、

前記ポリオール中の前記エーテル系ポリオールの割合は、5 ~ 30 質量%である、

請求項 5 に記載の黒色めっき鋼板。

【請求項 7】

前記有機系樹脂皮膜は、多価フェノールをさらに含む、請求項 6 に記載の黒色めっき鋼板。

【請求項 8】

前記有機系樹脂皮膜は、潤滑剤を含む、請求項 5 ~ 7 のいずれか一項に記載の黒色めっき鋼板。

【請求項 9】

前記有機系樹脂皮膜は、バルブメタルの酸化物、バルブメタルの酸素酸塩、バルブメタルの水酸化物、バルブメタルのリン酸塩およびバルブメタルのフッ化物からなる群から選ばれる 1 種類または 2 種類以上の化合物を含み、

前記バルブメタルは、T i、Z r、H f、V、N b、T a、W、S i および A l からなる群から選ばれる 1 種類または 2 種類以上の金属である、

請求項 5 ~ 8 のいずれか一項に記載の黒色めっき鋼板。

【請求項 10】

前記有機系樹脂皮膜は、ラミネート層または塗布層である、請求項 5 ~ 9 のいずれか一項に記載の黒色めっき鋼板。

【請求項 11】

前記有機系樹脂皮膜は、クリア塗膜である、請求項 5 ~ 10 のいずれか一項に記載の黒色めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、黒色めっき鋼板に関する。

【背景技術】

【0002】

建築物の屋根材や外装材、家電製品、自動車などの分野では、意匠性などの観点から黒色の外観を有する鋼板のニーズが高まっている。鋼板の表面を黒色化する方法としては、鋼板の表面に黒色塗料を塗布して黒色塗膜を形成する方法がある。しかしながら、上記の分野では、耐食性の観点から溶融 Z n めっきや溶融 A l 含有 Z n めっき、溶融 A l、M g 含有 Z n めっきなどのめっきを施しためっき鋼板が使用されることが多く、これらのめっき鋼板の表面は金属光沢のある銀白色の色調を有している。したがって、黒色塗料の塗布により意匠性の高い黒色外観を得るためには、塗膜を厚くして下地色を隠蔽しなければならず、塗装コストが高くなってしまふ。また、このように塗膜を厚くすると、スポット溶接などの抵抗溶接を行うことができなくなってしまうという問題もある。

【0003】

黒色塗膜を形成せずに、めっき鋼板の金属光沢および銀白色の色調を遮蔽する方法としては、めっき層そのものを黒色化する方法が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。特許文献 1 には、溶融 A l 含有 Z n めっき鋼板に高温の水蒸気を 24 時間以上吹き付けて、めっき層表層に薄い黒色皮膜を形成する方法が開示されている。特許文献 1 に記載の黒色めっき鋼板では、黒色化促進元素として M g や C u、B i などをめっき層に含有させている。しかしながら、黒色化促進元素の含有量が 1 % を超えると、Z n の酸化が抑制されるため、黒色化の促進効果が却って減少すると説明されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開昭64-56881号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1に記載の黒色めっき鋼板には、めっき層の全厚さに亘って黒色化するとめっき層が脆化して密着性が低下してしまうため、厚い黒色皮膜を形成できないという問題がある。このため、加工などによりめっき層の表面に傷が付くと、めっき層自体の色である銀白色が露出して表面外観を損ねてしまうため、当該黒色めっき鋼板は強度の加工に耐えないものである。さらに、特許文献1に記載の黒色めっき鋼板には、黒色化処理に長時間を要するという問題もある。

10

【0006】

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、加工後の黒色外観の保持性に優れ、かつ短時間の黒色化処理で製造されうる黒色めっき鋼板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、Al: 1.0 ~ 22.0 質量%、Mg: 1.3 ~ 10.0 質量%を含み、かつZn<sub>2</sub>Mg相がめっき層中に分布している溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を原板として使用し、かつこのめっき鋼板を密閉容器中で水蒸気と接触させることにより、上記課題を解決できることを見出し、さらに検討を加えて本発明を完成させた。

20

【0008】

すなわち、本発明は、以下の黒色めっき鋼板に関する。

[1] Al: 1.0 ~ 22.0 質量%、Mg: 1.3 ~ 10.0 質量%を含み、かつZnの黒色酸化物がめっき層中に分布している溶融Al、Mg含有Znめっき層を有し、前記溶融Al、Mg含有Znめっき層表面の明度は、L\*値で60以下である、黒色めっき鋼板。

[2] 前記Znの黒色酸化物は、前記溶融Al、Mg含有Znめっき層中にラメラ状に分布している、[1]に記載の黒色めっき鋼板。

30

[3] 前記Znの黒色酸化物は、Zn<sub>2</sub>Mg相に由来するZnの酸化物である、[1]または[2]に記載の黒色めっき鋼板。

[4] 前記溶融Al、Mg含有Znめっき層の上に無機系皮膜をさらに有する、[1] ~ [3]のいずれか一項に記載の黒色めっき鋼板。

[5] 前記無機系皮膜は、バルブメタルの酸化物、バルブメタルの酸素酸塩、バルブメタルの水酸化物、バルブメタルのリン酸塩およびバルブメタルのフッ化物からなる群から選ばれる1種類または2種類以上の化合物を含む、[4]に記載の黒色めっき鋼板。

[6] 前記バルブメタルは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、W、SiおよびAlからなる群から選ばれる1種類または2種類以上の金属である、[5]に記載の黒色めっき鋼板。

40

[7] 前記溶融Al、Mg含有Znめっき層の上に有機系樹脂皮膜をさらに有する、[1] ~ [3]のいずれか一項に記載の黒色めっき鋼板。

[8] 前記有機系樹脂皮膜に含まれる有機樹脂は、エーテル系ポリオールおよびエステル系ポリオールからなるポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られるウレタン樹脂であり、前記ポリオール中の前記エーテル系ポリオールの割合は、5 ~ 30 質量%である、[7]に記載の黒色めっき鋼板。

[9] 前記有機系樹脂皮膜は、多価フェノールをさらに含む、[8]に記載の黒色めっき鋼板。

[10] 前記有機系樹脂皮膜は、潤滑剤を含む、[7] ~ [9]のいずれか一項に記載の黒色めっき鋼板。

50

〔 1 1 〕前記有機系樹脂皮膜は、バルブメタルの酸化物、バルブメタルの酸素酸塩、バルブメタルの水酸化物、バルブメタルのリン酸塩およびバルブメタルのフッ化物からなる群から選ばれる 1 種類または 2 種類以上の化合物を含む、〔 7 〕～〔 1 0 〕のいずれか一項に記載の黒色めっき鋼板。

〔 1 2 〕前記バルブメタルは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、W、Si および Al からなる群から選ばれる 1 種類または 2 種類以上の金属である、〔 1 1 〕に記載の黒色めっき鋼板。

〔 1 3 〕前記有機系樹脂皮膜は、ラミネート層または塗布層である、〔 7 〕～〔 1 2 〕のいずれか一項に記載の黒色めっき鋼板。

〔 1 4 〕前記有機系樹脂皮膜は、クリア塗膜である、〔 7 〕～〔 1 3 〕のいずれか一項に記載の黒色めっき鋼板。

10

#### 【発明の効果】

#### 【 0 0 0 9 〕

本発明によれば、意匠性に優れた黒色の外観を有し、かつ加工後の黒色外観の保持性に優れ、かつ短時間の黒色化処理で製造されうる黒色めっき鋼板を提供することができる。本発明により製造される黒色めっき鋼板は、意匠性、黒色外観の保持性、加工性および耐食性に優れているため、例えば建築物の屋根材や外装材、家電製品、自動車などに使用されるめっき鋼板として有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【 0 0 1 0 〕

20

【図 1】図 1 A は、水蒸気処理後の溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板のめっき層の断面を示す光学顕微鏡像である。図 1 B は、図 1 A と同一視野の断面の走査型電子顕微鏡像である。

【図 2】図 2 A は、図 1 A および図 1 B において破線で示される領域の光学顕微鏡像である。図 2 B は、図 1 A および図 1 B において破線で示される領域の走査型電子顕微鏡像である。図 2 C は、図 2 A および図 2 B に示される領域の金属組織を示す模式図である。

【図 3】水蒸気処理前後の溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板のめっき層における元素分布像である。

【図 4】図 4 A は、水蒸気処理前の  $Zn_2Mg$  板の表面から調製した粉体試料の電子スピン共鳴 (ESR) スペクトルである。図 4 B は、水蒸気処理して黒色化した後の  $Zn_2Mg$  板の表面から調製した粉体試料の ESR スペクトルである。

30

【図 5】水蒸気処理前後の溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板のめっき層の XPS 分析の結果を示すグラフである。

【図 6】図 6 A は、開放系で水蒸気処理を行った溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板の表面を示す写真である。図 6 B は、密閉系で水蒸気処理を行った溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板の表面を示す写真である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【 0 0 1 1 〕

##### 1. 黒色めっき鋼板

本発明の黒色めっき鋼板は、基材鋼板と、溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき層（以下「めっき層」ともいう）とを有する。本発明の黒色めっき鋼板は、さらに、めっき層の上に無機系皮膜または有機系樹脂皮膜を有していてもよい。

40

#### 【 0 0 1 2 〕

本発明の黒色めっき鋼板は、1) めっき層中に Zn の黒色酸化物が分布していること、および 2) めっき層表面の明度が  $L^*$  値で 60 以下（好ましくは 40 以下、さらに好ましくは 35 以下）であることを一つの特徴とする。めっき層表面の明度 ( $L^*$  値) は、分光型色差計を用いて、JIS K 5600 に準拠した分光反射測定法で測定される。

#### 【 0 0 1 3 〕

##### 〔 基材鋼板 〕

基材鋼板の種類は、特に限定されない。たとえば、基材鋼板としては、低炭素鋼や中炭

50

素鋼、高炭素鋼、合金鋼などからなる鋼板を使用することができる。良好なプレス成形性が必要とされる場合は、低炭素Ti添加鋼、低炭素Nb添加鋼などからなる深絞り用鋼板が基材鋼板として好ましい。また、P、Si、Mnなどを添加した高強度鋼板を用いてもよい。

#### 【0014】

[ 溶融Al、Mg含有Znめっき層 ]

本発明の黒色めっき鋼板の原板としては、Al：1.0～22.0質量%、Mg：1.3～10.0質量%を含み、かつZn<sub>2</sub>Mg相がめっき層中に分布している溶融Al、Mg含有Znめっき層を有する溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板が使用される。より好ましくは、さらにめっき層の金属組織としてAlの単独相を含有する溶融Al、Mg含有Znめっき層を有する溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板が使用される。ここで「Alの単独相」とはZnを固溶したAl<sup>\*</sup>相など共晶組織が形成されていないAl相を意味する。たとえば、Alの単独相は、初晶のAl相である。AlおよびMgは、Zn系めっき鋼板の耐食性を向上させる元素であるが、本発明においては、後述するように黒色化のために必須の元素である。Al含有量またはMg含有量が上記範囲の下限值より小さい場合、十分な耐食性が得られない。一方、上限値より大きい場合は、めっき鋼板製造の際にめっき浴表面に酸化物（ドロス）の発生が過多となり、美しいめっき鋼板が得られない。

#### 【0015】

上記組成の溶融Al、Mg含有Znめっき層は、Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織を含む。ただし、例えば図2のようにめっき層の断面を観察した場合、Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織が断面全体に占める割合は、めっき組成によって異なる。Zn-Al-Mgの三元系においては、Alが4質量%付近、Mgが3質量%付近が共晶組成であるため、めっき組成がこの組成に近い場合にはAl/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織は80%ほどの面積率を示し、めっき断面において最も広い面積を示す相となる。しかし、組成が共晶組成から離れるほど面積率は減少し、Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織よりも他の相が面積率としては最大となることもある。また、めっき組成によっては、溶融Al、Mg含有Znめっき層は、さらに初晶のAl相を含んでいる。たとえば、図2Cは、Al濃度が6.0質量%、Mg濃度が3.0質量%、残部Znのめっき組成を有するめっき層の断面模式図を示している。このめっき層中では、Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織（図中「Zn相」および「Zn<sub>2</sub>Mg相（微細なAl相およびZn相を含む）」と表示）とAlの初晶組織（図中「初晶Al相」と表示）とが混在している。初晶のAl相は、三元共晶を形成しているAl相と、顕微鏡観察において明瞭に区別されうる。めっき組成によっては、めっき層の初晶はAl相ではなく、Zn相であったり、Zn<sub>2</sub>Mg相やMg<sub>2</sub>Si相であったりすることもある。

#### 【0016】

図2Cでは、Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織を形成している各相（Al相、Zn相およびZn<sub>2</sub>Mg相）は、それぞれ不規則な大きさおよび形状をしており、ラメラ状の組織となっている。ここでラメラ状の組織とは、共晶組織を形成する各相が交互に配列した状態をいう。

#### 【0017】

三元共晶組織中のAl相は、Al-Zn-Mgの三元系平衡状態図における高温でのAl<sup>\*</sup>相（Znを固溶するAl固溶体であり、少量のMgを含む）に由来するものである。この高温でのAl<sup>\*</sup>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。これらの微細なAl相および微細なZn相は、Zn<sub>2</sub>Mg相内に分散している（図2Cでは、Zn<sub>2</sub>Mg相内に分布している微細なAl相およびZn相は、図示を省略している）。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Mgを固溶するZn固溶体である。三元共晶組織中のZn<sub>2</sub>Mg相は、Zn-Mgの二元系平衡状態図におけるZnが約84重量%の点付近に存在する金属間化合物相である。図2Cに示されるように、Zn<sub>2</sub>Mg相は、めっき層全体にラメラ状に分布している。なお、本発明の黒色めっき鋼板の溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板のめっき層内に分布しているZn<sub>2</sub>

Mg相は、ここまではAl/Zn/Zn<sub>2</sub>Mg三元共晶組織を形成する相である場合について説明したが、本発明のめっき層組成において、Al/Zn<sub>2</sub>Mg二元共晶組織、またはZn/Zn<sub>2</sub>Mg二元共晶組織を形成する相として現れることもある。これらに由来するZn<sub>2</sub>Mg相であっても、共晶組織を形成するZn<sub>2</sub>Mg相であれば、本発明の効果を奏する。また、めっき層の冷却条件やめっき組成などによっては、めっき層中にZn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>相が存在する場合がある。本発明の黒色めっき鋼板の原板である溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板のめっき層には、このZn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>相が存在していても差し支えない。たとえば、Al/Zn/Zn<sub>2</sub>Mgの三元共晶組織の一部が、Al/Zn/Zn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>の三元共晶組織であっても、本発明の効果を奏する。

【0018】

10

なお、本願明細書では、酸化物と水和酸化物とを総称して酸化物と称する。また、本願明細書において、めっき層中の各成分の含有量の値は、めっき層に含まれる各金属成分の質量をめっき層に含まれる全金属の質量で除したものを百分率で表したものである。すなわち、酸化物に含まれる酸素および水の質量は、めっき層中の成分として含まれない。したがって、水蒸気処理の際に金属成分の溶出が起こらない場合、水蒸気処理の前後においてめっき層中の各成分の含有量の値は変化しない。

【0019】

溶融Al、Mg含有Znめっき層は、例えば、Al：1.0～22.0質量%、Mg：1.3～10.0質量%、残部：Znおよび不可避不純物からなるものを用いることが可能である。また、基材鋼板とめっき層との密着性を向上させるために、基材鋼板とめっき層との界面におけるAl-Fe合金層の成長を抑制できるSiを0.005質量%～2.0質量%の範囲でめっき層に添加してもよい。Siの濃度が2.0質量%を超えると、黒色化を阻害するSi系酸化物がめっき層表面に生成してしまうおそれがある。また、Ti、B、Ti-B合金、Ti含有化合物またはB含有化合物をめっき層に添加してもよい。これらの化合物の添加量は、Tiが0.001質量%～0.1質量%の範囲内となるように、Bが0.0005質量%～0.045質量%の範囲内となるように設定することが好ましい。TiまたはBを過剰量添加すると、めっき層に析出物を成長させるおそれがある。なお、めっき層中へのTi、B、Ti-B合金、Ti含有化合物またはB含有化合物の添加は、水蒸気処理による黒色化にほとんど影響を与えない。

20

【0020】

30

めっき層の厚みは、特に限定されないが、3～100μmの範囲内が好ましい。めっき層の厚みが3μm未満の場合、取り扱い時に基材鋼板に到達するキズが入りやすくなるため、黒色外観の保持性および耐食性が低下するおそれがある。一方、めっき層の厚みが100μm超の場合、圧縮を受けた際のめっき層と基材鋼板の延性が異なるため、加工部においてめっき層と基材鋼板とが剥離してしまうおそれがある。

【0021】

〔黒色酸化物〕

本発明の黒色めっき鋼板は、そのめっき層中に分布しているZnの黒色酸化物を含有する(図1A、図2Aおよび図3参照)。ここで、めっき層中とは、めっき層表面とめっき層内部の両方を含む。

40

【0022】

図1Aは、本発明の黒色めっき鋼板のめっき層の断面を示す光学顕微鏡像である。図1Bは、図1Aと同一視野の断面の走査型電子顕微鏡像である。図2Aは、図1Aおよび図1Bにおいて破線で示される領域の光学顕微鏡像である。図2Bは、図1Aおよび図1Bにおいて破線で示される領域の走査型電子顕微鏡像である。図2Cは、図2Aおよび図2Bに示される領域の金属組織を示す模式図である。図2Cでは、説明の便宜上、金属が酸化した領域についても、酸化前と同じ区分(Zn相およびZn<sub>2</sub>Mg相ならびに初晶Al相)で図示している。

【0023】

これらの図に示されるように、本発明の黒色めっき鋼板では、Zn<sub>2</sub>Mg相に由来する

50

Znの黑色酸化物がラメラ状に分布している（初晶Al相に由来するAlの黑色酸化物については後述する）。Znの黑色酸化物が生成する機構は、以下のように考えられる。

【0024】

上述の溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を密閉容器中で水蒸気に接触させると、まずめっき層表面の酸化皮膜が $H_2O$ と反応して水和酸化物に変化するとともに、この酸化物層を通過した $H_2O$ がめっき層中の金属と反応する。このとき、三元共晶組織を構成する $Zn_2Mg$ 相に含まれるZnが優先的に酸化する。時間の経過とともに、 $Zn_2Mg$ 相に含まれるZnの酸化はめっき層の深さ方向に進行する。水蒸気雰囲気中で酸素ポテンシャルが低下しているため、Zn酸化物の近傍に存在する、酸素との反応性の高いMgは、Zn酸化物から酸素を奪ってMg酸化物となる。このため、Zn酸化物は、非化学量論組成で酸素欠乏型の酸化物（例えば、 $ZnO_{1-x}$ ）に変化するものと考えられる。このように酸素欠乏型の酸化物が生成すると、その欠陥準位に光がトラップされるため、酸化物が黒色外観を呈することになる。したがって、本発明の黒色めっき鋼板では、特許文献1の黒色めっき鋼板とは異なり、めっき層中のMgの含有量が多いほど黒色化が促進される。一方、Zn相に含まれるZnは、酸化反応の進行が遅く、その大部分が金属のまま残存する。結果として、本発明により得られる黒色めっき鋼板のめっき層は、 $Zn_2Mg$ 相に由来するZnの黑色酸化物がラメラ状に分布する金属組織となる。なお、めっきの組成やめっき層の冷却条件などによっては、めっき層中に $Zn_{11}Mg_2$ 相も存在する場合がある。この場合は、 $Zn_{11}Mg_2$ 相に含まれるZnも酸化し、周囲に存在するMgから酸素を奪われて、黒色の色調を呈する酸素欠乏型のZn酸化物となる。

【0025】

また、めっき層中にAlの初晶が存在する場合は、より短時間でめっき層内部にZnの黑色酸化物が進行する。Alは、ZnおよびMgと比較して $H_2O$ との反応性が高い。したがって、金属Alは、高温の水蒸気と接触すると、速やかに酸化物となる。初晶Al相に含まれるAlが速やかに酸化した後は、その下側に位置する $Zn_2Mg$ 相に含まれるZnの酸化がめっき層の深さ方向に進行する。このように初晶Al相などのAlの単独相は、めっき層内部のZnの酸化を促進するための「パス」となる。結果として、めっき層中に初晶Al相などのAlの単独相が存在する場合は、より短時間でめっき層内部にZnの黑色酸化物が形成される。同様に三元共晶中のAlもZnの酸化を促進させる「パス」となっているものと推測される。図2Aを参照すると、初晶Al相が存在する領域と存在しない領域とでは、Znの黑色酸化物が存在する深さが異なっていることがわかる。また、図2Aでもわかるように初晶Alも、初晶Alの中に固溶していたZnが酸化されて、周囲のAlに酸素を取られて $ZnO_{1-x}$ となることによって黒色化した様相を呈する。

【0026】

特許文献1に記載の黒色めっき鋼板では、 $ZnO_{1-x}$ の針状結晶の生成により、めっき層表面のみを黒色化している。これに対し、本発明の黒色めっき鋼板では、前述の反応機構を考えると、めっき層表面においては層状の黑色酸化物皮膜が形成され、めっき層内部ではZnの黑色酸化物が分布している。したがって、本発明の黒色めっき鋼板では、加工によりめっき層に傷がついても、黒色外観が保持されることになる。めっき層内部の酸化物が黒色を呈することは、めっき層の断面を光学顕微鏡で観察したり（図1Aおよび図2A参照）、飽和 $HgCl_2$ 溶液を用いてめっき層中の金属Zn、AlおよびMgをアマルガム化して除去し、酸化物のみを回収したりすることにより確認できる。なお、めっき層中の黑色酸化物は、その内部まで黒色化していてもよいし、その表面だけが黒色化していてもよい。

【0027】

図4Aは、水蒸気処理前の $Zn_2Mg$ 板の表面から調製した粉体試料の電子スピン共鳴（ESR）スペクトルである。図4Bは、水蒸気処理後の $Zn_2Mg$ 板の表面から調製した粉体試料のESRスペクトルである。水蒸気処理後の $Zn_2Mg$ 板は、黒色外観を呈している。

【0028】

図4Aを参照すると $Zn_2Mg$ からのESRスペクトルは観察されないが、図4Bを参照すると、6つの大きなピークが見られる。ピークの位置から、水蒸気処理後の $Zn_2Mg$ には、核スピン5/2の対電子が存在することがわかる。核スピン5/2の対電子の存在は欠陥を有する結晶構造が存在することを意味する。図4Bに示される結果から、水蒸気処理後の黒色外観を呈する $Zn_2Mg$ 板は、酸素欠乏型の酸化物を含んでいることがわかる。また、本発明のように、 $Zn_2Mg$ を含むめっき層を水蒸気処理した場合も、酸素欠乏型の $Zn$ 酸化物が生成され、黒色化されることが示唆される。

#### 【0029】

図5は、水蒸気処理前後の溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板のめっき層のX線光電子分光(XPS)分析の結果を示すグラフである。水蒸気処理前後のめっき層を傾斜切削してめっき層の断面を露出させ、めっき層のほぼ中央部の直径10 $\mu m$ の領域におけるZn、Al、Mgの結合状態を調べた。その結果、図5に示されるように、水蒸気処理によって、各元素について酸化物(酸化物および水和酸化物)が生成していることが確認された。

#### 【0030】

[無機系皮膜および有機系樹脂皮膜]

本発明の黒色めっき鋼板のめっき層の表面には、無機系皮膜または有機系樹脂皮膜が形成されていてもよい。無機系皮膜および有機系樹脂皮膜は、黒色めっき鋼板の耐食性や耐カジリ性(黒色外観の保持性)などを向上させる。

#### 【0031】

(無機系皮膜)

無機系皮膜は、バルブメタルの酸化物、バルブメタルの酸素酸塩、バルブメタルの水酸化物、バルブメタルのリン酸塩およびバルブメタルのフッ化物からなる群から選ばれる1種類または2種類以上の化合物(以下「バルブメタル化合物」ともいう)を含むものが好ましい。バルブメタル化合物を含ませることで、環境負荷を小さくしつつ、優れたバリア作用を付与することができる。バルブメタルとは、その酸化物が高い絶縁抵抗を示す金属をいう。バルブメタルとしては、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、W、SiおよびAlからなる群から選ばれる1種類または2種類以上の金属が挙げられる。バルブメタル化合物としては公知のものを用いてよい。

#### 【0032】

また、バルブメタルの可溶性フッ化物を無機系皮膜に含ませることで、自己修復作用を付与することができる。バルブメタルのフッ化物は、雰囲気中の水分に溶解した後、皮膜欠陥部から露出しているめっき鋼板の表面に難溶性の酸化物または水酸化物となって再析出し、皮膜欠陥部を埋める。無機系皮膜にバルブメタルの可溶性フッ化物を含ませるには、無機系塗料にバルブメタルの可溶性フッ化物を添加してもよいし、バルブメタル化合物とは別に $(NH_4)F$ などの可溶性フッ化物を添加してもよい。

#### 【0033】

無機系皮膜は、さらに可溶性または難溶性の金属リン酸塩または複合リン酸塩を含んでもよい。可溶性のリン酸塩は、無機系皮膜から皮膜欠陥部に溶出し、めっき鋼板の金属と反応して不溶性リン酸塩となることで、バルブメタルの可溶性フッ化物による自己修復作用を補完する。また、難溶性のリン酸塩は、無機系皮膜中に分散して皮膜強度を向上させる。可溶性の金属リン酸塩または複合リン酸塩に含まれる金属の例には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Mnが含まれる。難溶性の金属リン酸塩または複合リン酸塩に含まれる金属の例には、Al、Ti、Zr、Hf、Znが含まれる。

#### 【0034】

(有機系樹脂皮膜)

有機系樹脂皮膜を構成する有機樹脂は、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、フッ素系樹脂、またはこれらの樹脂の組み合わせ、あるいはこれらの樹脂の共重合体または変性物などである。これらの柔軟性のある有機樹脂を用いることで、黒色めっき鋼板を成形加工する際にクラ



ックの発生を抑制することができ、耐食性を向上させることができる。また、有機系樹脂皮膜にバルブメタル化合物を含ませる場合に、バルブメタル化合物を有機系樹脂皮膜（有機樹脂マトリックス）中に分散させることができる（後述）。

【0035】

有機系樹脂皮膜は、潤滑剤を含むものが好ましい。潤滑剤を含ませることで、プレス加工などの加工の際、金型とめっき鋼板表面の摩擦を軽減でき、めっき鋼板表面のカジリを抑制することができる（耐カジリ性の向上）。潤滑剤の種類は、特に限定されず、公知のものから選択すればよい。潤滑剤の例には、フッ素系やポリエチレン系、スチレン系などの有機ワックス、二硫化モリブデンやタルクなどの無機潤滑剤が含まれる。

【0036】

有機系樹脂皮膜は、無機系皮膜と同様に、前述のバルブメタル化合物を含むものが好ましい。バルブメタル化合物を含ませることで、環境負荷を小さくしつつ、優れたバリア作用を付与することができる。

【0037】

また、有機系樹脂皮膜は、無機系皮膜と同様に、さらに可溶性または難溶性の金属リン酸塩または複合リン酸塩を含んでいてもよい。可溶性のリン酸塩は、有機系樹脂皮膜から皮膜欠陥部に溶出し、めっき鋼板の金属と反応して不溶性リン酸塩となることで、バルブメタルの可溶性フッ化物による自己修復作用を補完する。また、難溶性のリン酸塩は、有機系樹脂皮膜中に分散して皮膜強度を向上させる。

【0038】

有機系樹脂皮膜がバルブメタル化合物やリン酸塩を含む場合、通常は、めっき鋼板と有機系樹脂皮膜との間に界面反応層が形成される。界面反応層は、有機系塗料に含まれるフッ化物またはリン酸塩とめっき鋼板に含まれる金属またはバルブメタルとの反応生成物であるフッ化亜鉛、リン酸亜鉛、バルブメタルのフッ化物、リン酸塩などからなる緻密層である。界面反応層は、優れた環境遮蔽能を有し、雰囲気中の腐食性成分がめっき鋼板に到達することを妨げる。一方、有機系樹脂皮膜では、バルブメタルの酸化物、バルブメタルの水酸化物、バルブメタルのフッ化物、リン酸塩などの粒子が有機樹脂マトリックス中に分散している。バルブメタルの酸化物などの粒子は、有機樹脂マトリックス中に三次元的に分散しているため、有機樹脂マトリックスを浸透してきた水分などの腐食性成分を捕捉することができる。その結果、有機系樹脂皮膜は、界面反応層に到達する腐食性成分を大幅に減少することができる。これら有機系樹脂皮膜および界面反応層により、優れた防食効果が発揮される。

【0039】

たとえば、有機系樹脂皮膜は、柔軟性に優れるウレタン系樹脂を含むウレタン系樹脂皮膜である。ウレタン系樹脂皮膜を構成するウレタン系樹脂は、ポリオールとポリイソシアネートを反応させることで得られるが、ウレタン系樹脂皮膜を形成した後に、黒色の色調を付与するために水蒸気処理を行う場合、ポリオールは、エーテル系ポリオール（エーテル結合を含むポリオール）およびエステル系ポリオール（エステル結合を含むポリオール）を所定の割合で組み合わせて使用することが好ましい。

【0040】

ポリオールとしてエステル系ポリオールのみを使用してウレタン系樹脂皮膜を形成した場合、ウレタン系樹脂中のエステル結合が水蒸気によって加水分解されてしまうため、耐食性を十分に向上させることができない。一方、ポリオールとしてエーテル系ポリオールのみを使用してウレタン系樹脂皮膜を形成した場合、めっき鋼板との密着性が十分ではなく、耐食性を十分に向上させることができない。これに対し、本発明者らは、エーテル系ポリオールおよびエステル系ポリオールを所定の割合で組み合わせて使用することで、両者の長所を活かし、かつ短所を補い合わせて、めっき鋼板の耐食性を顕著に向上させることを見出した。これによれば、ウレタン系樹脂皮膜を形成した後に、黒色の色調を付与するために水蒸気処理を行っても（後述）、ウレタン系樹脂皮膜による耐食性の向上効果を維持することができる。すなわち、黒色の色調を有し、かつ耐食性に優れた黒色めっき

10

20

30

40

50

鋼板を製造することができる。

【0041】

エーテル系ポリオールの種類は、特に限定されず、公知のものから適宜選択すればよい。エーテル系ポリオールの例には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンのエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイド付加物のような直鎖状ポリアルキレンポリオールなどが含まれる。

【0042】

エステル系ポリオールの種類も、特に限定されず、公知のものから適宜選択すればよい。たとえば、エステル系ポリオールとしては、二塩基酸および低分子ポリオールを反応させて得られる、分子鎖中にヒドロキシ基を有する線状ポリエステルを使用できる。二塩基酸の例には、アジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テレフタル酸、ジメチルテレフタレート、イタコン酸、フマル酸、無水マレイン酸、または前記各酸のエステル類が含まれる。

【0043】

エーテル系ポリオールおよびエステル系ポリオールからなるポリオール中におけるエーテル系ポリオールの割合は、5～30質量%の範囲内であることが好ましい。エーテル系ポリオールの割合が5質量%未満である場合、エステル系ポリオールの比率が過剰に増加するため、ウレタン系樹脂皮膜が加水分解されやすくなり、耐食性を十分に向上させることができないおそれがある。一方、エーテル系ポリオールの割合が30質量%超である場合、エーテル系ポリオールの比率が過剰に増加するため、めっき鋼板との密着性が低下し、耐食性を十分に向上させることができないおそれがある。

【0044】

ポリイソシアネートの種類は、特に限定されず、公知のものから適宜選択すればよい。たとえば、ポリイソシアネートとして、芳香族環を有するポリイソシアネート化合物を使用することができる。芳香族環を有するポリイソシアネート化合物の例には、ヘキサメチレンジイソシアネート、o-、m-またはp-フェレンジイソシアネート、2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、芳香族環が水素添加された2,4-または2,6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェレンジイソシアネート、','-ジイソシアネート-1,4-ジメチルベンゼン、','-ジイソシアネート-1,3-ジメチルベンゼンなどが含まれる。これらは、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0045】

上記のウレタン系樹脂皮膜は、多価フェノールをさらに含んでいることが好ましい。ウレタン系樹脂皮膜が多価フェノールを含む場合、めっき鋼板とウレタン系樹脂皮膜との界面に、これらを強固に密着させる多価フェノールの濃化層が形成される。したがって、ウレタン系樹脂皮膜に多価フェノールを配合することで、ウレタン系樹脂皮膜の耐食性をさらに向上させることができる。

【0046】

多価フェノールの種類は、特に限定されず、公知のものから適宜選択すればよい。多価フェノールの例には、タンニン酸、没食子酸、ハイドロキノン、カテコール、フロログルシノールが含まれる。また、ウレタン系樹脂皮膜中の多価フェノールの配合量は、0.2～30質量%の範囲内が好ましい。多価フェノールの配合量が0.2質量%未満である場合、多価フェノールの効果を十分に発揮させることができない。一方、多価フェノールの配合量が30質量%超である場合、塗料の安定性が低下するおそれがある。

【0047】

有機系樹脂皮膜は、塗布層であってもよいし、ラミネート層であってもよい。また、有機系樹脂皮膜は、黒色めっき鋼板の黒色外観を生かす観点からは、クリア塗膜であることが好ましい。

【0048】

本発明の黒色めっき鋼板では、黒色の色調を付与する黒色酸化物が、めっき層の表面だけでなく内部にも存在する。したがって、本発明の黒色めっき鋼板は、めっき層の表面が削れても黒色の外観を維持することができ、黒色外観の保持性に優れている。

【0049】

また、本発明の黒色めっき鋼板では、黒色の色調を付与する黒色酸化物が、1つの皮膜を形成することなくめっき層中に分散している。したがって、本発明の黒色めっき鋼板は、めっき層の密着性が低下することではなく、加工性に優れている。もちろん、本発明の黒色めっき鋼板は、通常の溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板と同様の優れた耐食性も有している。

【0050】

また、本発明の黒色めっき鋼板は、塗膜を形成していないため、通常の溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板と同様にスポット溶接をすることも可能である。

【0051】

本発明の黒色めっき鋼板の製造方法は特に限定されないが、本発明の黒色めっき鋼板は例えば以下の方法により製造されうる。

【0052】

## 2. 黒色めっき鋼板の製造方法

本発明の黒色めっき鋼板の製造方法は、1) 溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を準備する第1のステップと、2) 溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を密閉容器中で水蒸気に接触させる第2のステップとを有する。さらに、任意のステップとして、第2のステップの前または後に3) 溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板の表面に無機系皮膜または有機系樹脂皮膜を形成するステップを有していてもよい。

【0053】

### [第1のステップ]

第1のステップでは、前述の溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を準備する。

【0054】

溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板は、例えばAlが1.0~22.0質量%、Mgが1.3~10.0質量%、残部が実質的にZnの合金めっき浴を用いた溶融めっき法で製造されうる。このようにすることで、Al: 1.0~22.0質量%、Mg: 1.3~10.0質量%、残部: Znおよび不可避不純物からなり、かつZn<sub>2</sub>Mg相がめっき層中に分布しているめっき層を形成することができる。また、合金めっき浴には、Si、Ti、B、Ti-B合金、Ti含有化合物、B含有化合物を添加してもよい。たとえば、めっき浴温を430とし、めっき後の冷却は空冷方式とし、めっき浴温からめっき層凝固までの平均冷却速度を11/秒とすることで、溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を製造することができる。

【0055】

### [第2のステップ]

第2のステップでは、第1のステップで準備しためっき鋼板を密閉容器中で水蒸気に接触させて、めっき層を黒色化する。この工程により、めっき層表面の明度(L\*値)を60以下(好ましくは40以下、さらに好ましくは35以下)にまで低下させることができる。めっき層表面の明度(L\*値)は、分光型色差計を用いて測定される。

【0056】

第2のステップにおいて、水蒸気処理を行う際に雰囲気中に酸素が存在すると、めっき層を十分に黒色化することができない。これは、酸素を多く含む雰囲気中で水蒸気処理をした場合、黒色を呈するZnの酸素欠乏型の酸化物の形成よりも、表層における灰色を呈する塩基性炭酸亜鉛アルミニウムの形成が優先されるためと推察される。したがって、第2のステップでは、雰囲気中の酸素濃度(酸素分圧)を下げて水蒸気処理を行う必要がある。具体的には、水蒸気処理中の酸素濃度は、13%以下であることが好ましい。雰囲気中の酸素濃度を下げる方法は、特に限定されない。たとえば、水蒸気の濃度(相対湿度)を上げてよいし、容器内の空気を不活性ガスで置換してもよいし、容器内の空気を真空が

10

20

30

40

50

ンプなどで除去してもよい。いずれの場合であっても、水蒸気処理は密閉容器内で行うことが必要である。

#### 【0057】

特許文献1に記載の黒色めっき鋼板の製造方法では、めっき鋼板の表面に高温の水蒸気を吹きつけていることから、酸素濃度を調整できない開放系で水蒸気処理を行っていると考えられる。しかしながら、第1のステップで準備した溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板に対して酸素濃度を調整できない開放系で水蒸気処理を行っても、めっき層を十分に黒色化することはできない。図6は、Al濃度が6.0質量%、Mg濃度が3.0質量%、残部Znのめっき組成を有する溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板に対して、水蒸気処理を行った結果を示す写真である。図6Aは、開放系（酸素濃度13%超）において98 10  
の水蒸気を60時間吹き付けた後の溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を示す写真である（ $L^*$ 値：62）。図6Bは、密閉系（酸素濃度13%以下）において140の水蒸気を4時間接触させた後の溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を示す写真である（ $L^*$ 値：32）。これらの写真から、溶融Al、Mg含有Znめっき層を十分に黒色化するためには、酸素濃度を調整できる密閉系で水蒸気処理を行う必要があることがわかる。

#### 【0058】

##### （処理温度）

水蒸気処理の温度は、50 以上かつ350 以下の範囲内が好ましい。水蒸気処理の温度が50 未満の場合、黒色化速度が遅く、生産性が低下してしまう。また、密閉容器の中で水を100 以上に加熱すると、容器内の圧力が1気圧以上となり、雰囲気中の酸素濃度を容易に下げることができるため、水蒸気処理の温度は100 以上であることがより好ましい。一方、水蒸気処理の温度が350 超の場合、黒色化速度が非常に速くなり、制御することが困難となる。また、処理装置が大型になってしまうだけでなく、昇温および降温に要する時間を含む合計処理時間も長くなってしまい、実用的でない。したがって、雰囲気中の酸素の除去および黒色化速度の制御の観点から、水蒸気処理の温度は、105 以上かつ200 以下の範囲内が特に好ましい。 20

#### 【0059】

水蒸気処理の温度を100 未満に下げたい場合、容器内の圧力を大気圧以上として酸素の混入を抑制するため、不活性ガスを容器内に入れてもよい。不活性ガスの種類は、黒色化反応に無関係なものであれば特に限定されない。不活性ガスの例には、Ar、N<sub>2</sub>、He、Ne、Kr、Xeなどが含まれる。これらの中では、安価に入手可能なAr、N<sub>2</sub>、Heが好ましい。また、真空ポンプなどで容器内の空気を除去してから水蒸気処理を行ってもよい。 30

#### 【0060】

##### （相対湿度）

水蒸気処理中の水蒸気の相対湿度は、30%以上かつ100%以下の範囲内が好ましく、30%以上かつ100%未満の範囲内がより好ましい。水蒸気の相対湿度が30%未満の場合、黒色化速度が遅く、生産性が低下してしまう。また、水蒸気の相対湿度が100%の場合、めっき鋼板の表面に結露水が付着して外観不良が生じやすくなるおそれがある。 40

#### 【0061】

水蒸気処理の処理時間は、水蒸気処理の条件（温度や相対湿度、圧力など）やめっき層中のAlおよびMgの量、必要とする明度などに応じて適宜設定されうる。

#### 【0062】

##### （事前加熱）

また、水蒸気処理を行う前にめっき鋼板を加熱してめっき層中のZn<sub>2</sub>MgをZn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>とすれば、めっき層が黒色外観になるまでの水蒸気処理の時間を短縮することができる。このときのめっき鋼板の加熱温度は、150～350 の範囲内が好ましい。加熱温度が150 未満の場合、事前加熱によりZn<sub>2</sub>MgをZn<sub>11</sub>Mg<sub>2</sub>とするまでの処理時間が長くなるため、水蒸気処理の時間を短縮するメリットが得られない。一方、加熱 50

温度が350℃超の場合、短時間で $Zn_2Mg$ を $Zn_{11}Mg_2$ に変化させることができるが、さらに反応が進むとめっき層の状態変化が進行して各相が分離した耐食性に劣るめっき層となってしまうおそれがあるため、事前加熱の制御が困難である。事前加熱の処理時間は、処理温度やめっき層中のAlおよびMgの量などに応じて適宜設定すればよい。通常は、250℃で2時間程度加熱すればよい。

#### 【0063】

水蒸気処理は、コイル状に巻かれためっき鋼板、成形加工前の平板状のめっき鋼板、成形加工や溶接などを行った後のめっき鋼板のいずれに対してもよい。

#### 【0064】

[任意のステップ]

第2のステップの前または後に任意に行われる任意のステップでは、溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板の表面に無機系皮膜または有機系樹脂皮膜を形成する。

#### 【0065】

無機系皮膜は、公知の方法で形成されうる。たとえば、バルブメタル化合物などを含む無機系塗料を、水蒸気に接触させる前または接触させた後の溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板の表面に塗布し、水洗せずに乾燥させればよい。塗布方法の例には、ロールコート法、スピンコート法、スプレー法などが含まれる。無機系塗料にバルブメタル化合物を添加する場合は、無機系塗料中においてバルブメタル化合物が安定して存在できるように、キレート作用のある有機酸を無機系塗料に添加してもよい。有機酸の例には、タンニン酸、酒石酸、クエン酸、シュウ酸、マロン酸、乳酸および酢酸が含まれる。

#### 【0066】

有機系樹脂皮膜も、公知の方法で形成されうる。たとえば、有機系樹脂皮膜が塗布層である場合は、有機樹脂やバルブメタル化合物などを含む有機系塗料を、水蒸気に接触させる前または接触させた後の溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板の表面に塗布し、水洗せずに乾燥させればよい。塗布方法の例には、ロールコート法、スピンコート法、スプレー法などが含まれる。有機系塗料にバルブメタル化合物を添加する場合は、有機系塗料中においてバルブメタル化合物が安定して存在できるように、キレート作用のある有機酸を有機系塗料に添加してもよい。有機樹脂やバルブメタル化合物、フッ化物、リン酸塩などを含む有機系塗料をめっき鋼板の表面に塗布した場合、フッ素イオンやリン酸イオンなどの無機陰イオンとめっき鋼板に含まれる金属またはバルブメタルとの反応生成物からなる皮膜（界面反応層）がめっき鋼板の表面に優先的にかつ緻密に形成され、その上にバルブメタルの酸化物、バルブメタルの水酸化物、バルブメタルのフッ化物、リン酸塩などの粒子が分散した有機系樹脂皮膜が形成される。一方、有機系樹脂皮膜がラミネート層である場合は、めっき鋼板の表面にバルブメタル化合物などを含む有機樹脂フィルムを積層すればよい。

#### 【0067】

溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板を水蒸気に接触させる前に、溶融Al、Mg含有Znめっき鋼板の表面に有機系樹脂皮膜を形成する場合、有機系樹脂皮膜は、前述のウレタン系樹脂皮膜であることが好ましい。ポリオールとして、エーテル系ポリオールおよびエステル系ポリオールを所定の割合で組み合わせて使用したウレタン系樹脂皮膜は、水蒸気処理を行っても耐食性の向上効果を維持することができる。したがって、任意のステップの後に第2のステップを行っても、黒色の色調を有し、かつ耐食性に優れた黒色めっき鋼板を製造することができる。

#### 【0068】

以上の手順により、めっき層を黒色化して、黒色外観の保持性および加工性に優れる黒色めっき鋼板を製造することができる。

#### 【0069】

本発明の製造方法は、水蒸気を用いて黒色化するため、環境に負荷をかけずに黒色めっき鋼板を製造することができる。

#### 【実施例】

## 【 0 0 7 0 】

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

## 【 0 0 7 1 】

## [ 実施例 1 ]

板厚 1.2 mm の S P C C を基材として、めっき層の厚みが 3 ~ 1 0 0  $\mu$  m の溶融 A l 、 M g 含有 Z n めっき鋼板を作製した。このとき、めっき浴の組成 ( Z n 、 A l および M g の濃度 ) を変化させて、めっき層の組成およびめっき層の厚みがそれぞれ異なる 2 0 種類のめっき鋼板を作製した。作製した 2 0 種類のめっき鋼板のめっき浴の組成とめっき層の厚みを表 1 に示す。なお、めっき浴の組成とめっき層の組成は同一である。

10

## 【 0 0 7 2 】

## 【 表 1 】

めっき鋼板No.	めっき浴の組成 (質量%)		めっき層の厚み ( $\mu$ m)
	Al	Mg	
1	1.0	3.0	15
2	6.0	3.0	15
3	11.0	3.0	15
4	22.0	3.0	15
5	6.0	1.3	15
6	6.0	10.0	15
7	1.8	1.9	15
8	3.7	3.1	15
9	2.3	2.2	15
10	4.0	3.3	15
11	6.0	3.0	18
12	6.0	3.0	3
13	6.0	3.0	6
14	6.0	3.0	10
15	6.0	3.0	30
16	6.0	3.0	100
17	0.5	3.0	15
18	30.0	3.0	15
19	6.0	1.1	15
20	6.0	15.0	15

20

30

## 【 0 0 7 3 】

N o . 1 ~ N o . 1 6 のめっき鋼板について、めっき層の断面を走査型電子顕微鏡による観察と、X線回折による相の同定を行ったところ、いずれのめっき組織にも、A l / Z n / Z n <sub>2</sub> M g の三元共晶組織が認められた。また、N o . 2 ~ 5 のめっき組織には、A l 初晶が認められた。N o . 1 および N o . 7 ~ 9 のめっき鋼板における初晶は Z n であり、N o . 6 のめっき鋼板における初晶は Z n <sub>2</sub> M g であった。N o . 1 0 のめっき鋼板では、A l / Z n / Z n <sub>2</sub> M g 三元共晶組織だけが見られた。一方、N o . 1 7 のめっき鋼板では、A l / Z n / Z n <sub>2</sub> M g の三元共晶、初晶 Z n および Z n / Z n <sub>2</sub> M g の二元共晶組織が見られた。N o . 1 8 ~ 2 0 のめっき鋼板では、それぞれ A l / Z n / Z n <sub>2</sub> M g の三元共晶組織が認められた。初晶は、N o . 1 8 と N o . 1 9 が A l , N o . 2 0 は Z n <sub>2</sub> M g 相であった。

40

## 【 0 0 7 4 】

50

作製しためっき鋼板を高温高圧湿熱処理装置（株式会社日阪製作所）内に置き、表 2 に示す条件でめっき層を水蒸気に接触させた。

【 0 0 7 5 】

図 1 A は、水蒸気処理後の実施例 2 1 のめっき鋼板のめっき層の断面を示す光学顕微鏡像である。図 1 B は、図 1 A と同一視野の断面の走査型電子顕微鏡像である。図 2 A は、図 1 A および図 1 B において破線で示される領域の光学顕微鏡像である。図 2 B は、図 1 A および図 1 B において破線で示される領域の走査型電子顕微鏡像である。図 2 C は、図 2 A および図 2 B に示される領域の金属組織を示す模式図である。図 2 C では、説明の便宜上、金属が酸化した領域についても、酸化前と同じ区分（Zn 相および  $Zn_2Mg$  相ならびに初晶 A1 相）で図示している。これらの写真から、ラメラ状に分布している  $Zn_2Mg$  相が黒色化していることがわかる。その他の実施例のめっき鋼板（実施例 1 ~ 2 0 , 2 2 ~ 2 3 ）のめっき層においても、ラメラ状に分布している  $Zn_2Mg$  相がめっき層の内部においても黒色化しているのが観察された。

【 0 0 7 6 】

なお、図 1 A において黒色化部の深さは約  $8\mu m$  であり、めっき層の深層まで黒色化していることが確認された。他の実施例のめっき鋼板においても深層まで黒色化していた。また、黒色化しためっき鋼板の加工後の密着性を調査するため、水蒸気処理後の各めっき鋼板（実施例 1 ~ 2 3 ）について 1 8 0 度曲げ加工試験も行った。1 8 0 度曲げ加工試験は、各めっき鋼板から切り出した試験片を 1 8 0 度曲げ（3 t）し、曲げ部についてセロハンテープ剥離試験を行うことで行った。その結果、実施例 1 ~ 2 3 においていずれも剥離は認められなかった。したがって、本発明の黒色めっき鋼板は、加工に対しても密着性が良好であることが実証された。また、比較例の 1 ~ 4 においてもめっき層中に分散している  $Zn_2Mg$  層が黒色化していることが確認された。

【 0 0 7 7 】

図 3 は、水蒸気処理前後の実施例 2 0 のめっき鋼板（No. 1 3 のめっき鋼板）の電子線マイクロアナライザ（EPMA）による元素分布分析の結果を示す元素分布像である。上段は、水蒸気処理前の No. 1 3 のめっき鋼板の断面を示し、下段は、水蒸気処理後の実施例 2 0 のめっき鋼板の断面を示している。なお、写真の視野は水蒸気処理前後で異なっている。「SEI」は二次電子像、「Zn」は Zn の分布像、「Al」は Al の分布像、「Mg」は Mg の分布像、「O」は O の分布像を示している。この結果から、水蒸気処理により、主として初晶 A1 相に含まれる Zn および  $Zn_2Mg$  相に含まれる Zn が酸化されていることがわかる。その他の実施例のめっき鋼板（実施例 1 ~ 1 9 , 2 1 ~ 2 3 ）においても、 $Zn_2Mg$  相に含まれる Zn および初晶 A1 相に含まれる Zn が酸化されていた。一方、比較例 1 ~ 4 においても、水蒸気処理後に O（酸素）が分布しており、水蒸気処理前の初晶 A1 相に含まれる Zn と、 $Zn_2Mg$  相に含まれる Zn が酸化していることが確認された。

【 0 0 7 8 】

水蒸気処理後の各めっき鋼板（実施例 1 ~ 2 3 、比較例 1 ~ 4 ）について、めっき層表面の明度（ $L^*$  値）を分光型色差計（TC - 1 8 0 0 ; 有限会社東京電色）を用いて、JIS K 5 6 0 0 に準拠した分光反射測定法で測定した。測定条件を以下に示す。

光学条件：d / 8 ° 法（ダブルビーム光学系）

視野：2 度視野

測定方法：反射光測定

標準光：C

表色系：CIE L A B

測定波長：3 8 0 ~ 7 8 0 nm

測定波長間隔：5 nm

分光器：回折格子 1 2 0 0 / mm

照明：ハロゲンランプ（電圧 1 2 V、電力 5 0 W、定格寿命 2 0 0 0 時間）

測定面積：7 . 2 5 mm

検出素子：光電子増倍管（R 9 2 8；浜松ホトニクス株式会社）

反射率：0 - 1 5 0 %

測定温度：2 3

標準板：白色

【0 0 7 9】

水蒸気処理後の各めっき鋼板（実施例 1 ～ 2 3、比較例 1 ～ 4）について、 $L^*$  値が 3 5 以下の場合は「」、3 5 超かつ 4 0 以下の場合は「」、4 0 超かつ 6 0 以下の場合は「」、6 0 超の場合は「×」と評価した。

【0 0 8 0】

水蒸気処理後の各めっき鋼板（実施例 1 ～ 2 3、比較例 1 ～ 4）について、耐食性を評価した。耐食性は、各めっき鋼板から切り出した試験片（幅 7 0 mm × 長さ 1 5 0 mm）の端面にシールを施した後、塩水噴霧工程、乾燥工程および湿潤工程を 1 サイクル（8 時間）とし、赤錆の発生面積率が 5 % までのサイクル数で評価した。塩水噴霧工程は、3 5 の 5 % NaCl 水溶液を試験片に 2 時間噴霧することで行った。乾燥工程は、気温 6 0、相対湿度 3 0 % の環境下で、4 時間放置することで行った。湿潤工程は、気温 5 0、相対湿度 9 5 % の環境下で、2 時間放置することで行った。赤錆の発生面積率が 5 % に達するまでのサイクル数が 1 2 0 サイクル超の場合は「」、7 0 サイクル超かつ 1 2 0 サイクル以下の場合は「」、7 0 サイクル以下の場合は「×」と評価した。

【0 0 8 1】

水蒸気処理後の各めっき鋼板のめっき層表面の明度および耐食性試験の結果を表 2 に示す。

【0 0 8 2】

10

20



【表 2】

	めっき鋼板 (表1 参照)	水蒸気と接触させる条件				黒色度	耐食性
		温度 (℃)	相対湿度 (%)	酸素濃度 (%)	処理時間 (時間)	明度 (L*値)	サイクル数 (回)
実施例 1	1	120	85	3	20	34 (◎)	110(○)
実施例 2	2	120	85	3	20	33 (◎)	120<(◎)
実施例 3	3	120	85	3	20	31 (◎)	120<(◎)
実施例 4	4	120	85	3	20	30 (◎)	120<(◎)
実施例 5	5	120	85	3	20	32 (◎)	85(○)
実施例 6	6	120	85	3	20	33 (◎)	120<(◎)
実施例 7	7	120	85	3	20	35 (◎)	90(○)
実施例 8	8	120	85	3	20	32 (◎)	120<(◎)
実施例 9	9	120	85	3	20	33 (◎)	90(○)
実施例 10	10	120	85	3	20	31 (◎)	120<(◎)
実施例 11	11	105	98	0.4	20	42 (△)	120<(◎)
実施例 12	11	105	35	13	115	55 (△)	120<(◎)
実施例 13	11	130	95	1	8	38 (○)	120<(◎)
実施例 14	11	145	85	3	8	31 (◎)	120<(◎)
実施例 15	11	190	70	6	1	29 (◎)	120<(◎)
実施例 16	11	210	90	2	0.5	32 (◎)	120<(◎)
実施例 17	11	260	100	0.05	0.2	31 (◎)	120<(◎)
実施例 18	11	340	100	0.05	0.1	28 (◎)	120<(◎)
実施例 19	12	120	85	3	20	31 (◎)	73(○)
実施例 20	13	120	85	3	20	32 (◎)	120<(◎)
実施例 21	14	120	85	3	20	32 (◎)	120<(◎)
実施例 22	15	120	85	3	20	33 (◎)	120<(◎)
実施例 23	16	120	85	3	20	34 (◎)	120<(◎)
比較例 1	17	120	85	3	20	38 (○)	68(×)
比較例 2	18	120	85	3	20	31 (◎)	120<(◎)
比較例 3	19	120	85	3	20	33 (◎)	48(×)
比較例 4	20	120	85	3	20	31 (◎)	120<(◎)

## 【0083】

表 2 に示されるように、比較例 1 および 3 のめっき鋼板は、めっき層中の Al または Mg の含有量が適正範囲外であるため、めっき層の耐食性が低下してしまった。また、比較例 2 および 4 のめっき鋼板は、めっき鋼板製造の際、浴表面の酸化物（ドロス）の発生量が多くなり、めっき層表面にドロスが付着するため、美しいめっきが得られなかった。

## 【0084】

以上のことから、本発明の黒色めっき鋼板は、良好な黒色度を有し、耐食性および加工後の黒色外観の保持性に優れていることがわかる。

## 【0085】

## [ 実施例 2 ]

板厚 1.2 mm の S P C C を基材として、めっき層の厚みが 10 μm の溶融 Al、Mg 含有 Zn めっき鋼板を作製した。このとき、めっき浴の組成（Zn、Al、Mg、Si、Ti および B の濃度）を変化させて、めっき層の組成がそれぞれ異なる 35 種類のめっき鋼板を作製した。作製した 35 種類のめっき鋼板のめっき浴の組成とめっき層の厚みを表 3 に示す。なお、めっき浴の組成とめっき層の組成は同一である。

## 【0086】

【表 3】

めっき鋼板 No.	めっき浴の組成 (質量%)					めっき層の厚み ( $\mu\text{m}$ )
	Al	Mg	Si	Ti	B	
21	6.0	3.0	0.005	—	—	10
22	6.0	3.0	0.020	—	—	
23	6.0	3.0	0.200	—	—	
24	6.0	3.0	2.000	—	—	
25	6.0	3.0	—	0.001	—	
26	6.0	3.0	—	0.002	—	
27	6.0	3.0	—	0.100	—	
28	6.0	3.0	—	—	0.0005	
29	6.0	3.0	—	—	0.045	
30	6.0	3.0	—	0.001	0.0005	
31	6.0	3.0	—	0.001	0.045	20
32	6.0	3.0	—	0.100	0.0005	
33	6.0	3.0	—	0.100	0.045	
34	6.0	3.0	—	0.002	0.0005	
35	6.0	3.0	0.020	0.020	—	
36	6.0	3.0	0.020	0.020	0.0005	
37	11.0	3.0	0.005	—	—	
38	11.0	3.0	0.020	—	—	
39	11.0	3.0	0.200	—	—	
40	11.0	3.0	2.000	—	—	30
41	11.0	3.0	—	0.001	—	
42	11.0	3.0	—	0.002	—	
43	11.0	3.0	—	0.100	—	
44	11.0	3.0	—	—	0.0005	
45	11.0	3.0	—	—	0.045	
46	11.0	3.0	—	0.001	0.0005	
47	11.0	3.0	—	0.001	0.045	
48	11.0	3.0	—	0.100	0.0005	
49	11.0	3.0	—	0.100	0.045	40
50	11.0	3.0	—	0.002	0.0005	
51	11.0	3.0	0.200	0.002	—	
52	11.0	3.0	0.200	0.002	0.0005	
53	1.8	1.9	0.006	0.002	—	
54	2.3	2.3	0.005	—	—	
55	3.8	3.2	0.005	—	—	

## 【0087】

作製しためっき鋼板を高温高圧湿熱処理装置内に置き、表4に示す条件でめっき層を水蒸気に接触させた。

## 【0088】

水蒸気処理後の各めっき鋼板（実施例24～58）について、めっき層の断面を光学顕微鏡で観察したところ、めっき層中に分布している $\text{Zn}_2\text{Mg}$ 相がめっき層の内部においても黒色化しているのが観察された。

## 【0089】

水蒸気処理後の各めっき鋼板（実施例24～58）について、めっき層表面の明度（ $L^*$ 値）を分光型色差計を用いて測定した。また、水蒸気処理後の各めっき鋼板（実施例2

10

20

30

40

50

4～58)について、耐食性試験も行った。明度の測定および耐食性試験は実施例1と同様の方法で行った。水蒸気処理後の各めっき鋼板のめっき層表面の明度および耐食性試験の結果を表4に示す。

【0090】

【表4】

	めっき鋼板 (表3参照)	水蒸気と接触させる条件				黒色度	耐食性
		温度 (℃)	相対湿度 (%)	酸素濃度 (%)	処理時間 (時間)	明度 (L*値)	サイクル数 (回)
実施例24	21	110	80	4	28	32 (◎)	120<(◎)
実施例25	22	110	80	4	28	32 (◎)	120<(◎)
実施例26	23	110	80	4	28	32 (◎)	120<(◎)
実施例27	24	110	80	4	28	32 (◎)	120<(◎)
実施例28	25	110	80	4	28	32 (◎)	120<(◎)
実施例29	26	110	80	4	28	32 (◎)	120<(◎)
実施例30	27	110	80	4	28	32 (◎)	120<(◎)
実施例31	28	110	80	4	28	32 (◎)	120<(◎)
実施例32	29	110	80	4	28	32 (◎)	120<(◎)
実施例33	30	110	80	4	28	32 (◎)	120<(◎)
実施例34	31	110	80	4	28	32 (◎)	120<(◎)
実施例35	32	110	80	4	28	32 (◎)	120<(◎)
実施例36	33	110	80	4	28	32 (◎)	120<(◎)
実施例37	34	110	80	4	28	32 (◎)	120<(◎)
実施例38	35	110	80	4	28	32 (◎)	120<(◎)
実施例39	36	110	80	4	28	32 (◎)	120<(◎)
実施例40	37	110	85	3	28	30 (◎)	120<(◎)
実施例41	38	110	85	3	28	30 (◎)	120<(◎)
実施例42	39	110	85	3	28	30 (◎)	120<(◎)
実施例43	40	110	85	3	28	30 (◎)	120<(◎)
実施例44	41	110	85	3	28	30 (◎)	120<(◎)
実施例45	42	110	85	3	28	30 (◎)	120<(◎)
実施例46	43	110	85	3	28	30 (◎)	120<(◎)
実施例47	44	110	85	3	28	30 (◎)	120<(◎)
実施例48	45	110	85	3	28	30 (◎)	120<(◎)
実施例49	46	110	85	3	28	30 (◎)	120<(◎)
実施例50	47	110	85	3	28	30 (◎)	120<(◎)
実施例51	48	110	85	3	28	30 (◎)	120<(◎)
実施例52	49	110	85	3	28	30 (◎)	120<(◎)
実施例53	50	110	85	3	28	30 (◎)	120<(◎)
実施例54	51	110	85	3	28	30 (◎)	120<(◎)
実施例55	52	110	85	3	28	30 (◎)	120<(◎)
実施例56	53	110	80	4	28	36 (○)	74(○)
実施例57	54	110	80	4	28	35 (◎)	78(○)
実施例58	55	110	80	4	28	34 (◎)	120<(◎)

【0091】

表4に示されるように、実施例24～58のめっき鋼板は、十分に黒色化しており、かつめっき層の耐食性が良好な結果であった。また、水蒸気処理後の各めっき鋼板（実施例24～58）について180度曲げ加工試験も行った。180度曲げ加工試験は、各めっき鋼板から切り出した試験片を180度曲げ（3t）し、曲げ部についてセロハンテープ剥離試験を行うことで行った。その結果、実施例24～58においていずれも剥離は認められなかった。

【0092】

10

20

30

40

以上のことから、本発明の黒色めっき鋼板は、良好な黒色度を有し、耐食性および加工後の黒色外観の保持性に優れていることがわかる。

【 0 0 9 3 】

〔 実施例 3 〕

表 3 の No. 36 または No. 52 のめっき鋼板に、表 5 に示す無機系化成処理液を塗布し、水洗することなく電気オープンに入れて、到達板温が 120 となる条件で加熱乾燥して、めっき鋼板の表面に無機系皮膜を形成した。

【 0 0 9 4 】

【表 5】

処理液 No.	バルブメタル化合物		リン酸塩		有機酸	
	種類	濃度 (g/L)	種類	濃度 (g/L)	種類	濃度 (g/L)
1	H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Ti:2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:10	—	—
2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Ti:6	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:10	—	—
3	H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Ti:8	—	—	タンニン酸	10
4	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	V:5	—	—	—	—
5	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ZrO(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	V:5 Zr:6	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:10	—	—
6	H <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	Zr:6	—	—	—	—
7	Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Zr:6	—	—	—	—
8	HfF <sub>4</sub>	Hf:1	—	—	—	—
9	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Si:2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:10	—	—
10	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ・9H <sub>2</sub> O	Al:1	—	—	—	—
11	(NH <sub>4</sub> ) <sub>10</sub> W <sub>12</sub> O <sub>41</sub>	W:3	—	—	—	—
12	ニオブ酸ゾル	Nb:2	—	—	酒石酸	10
13	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ・nH <sub>2</sub> O	Ta:1	—	—	—	—
14	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ・2H <sub>2</sub> O	V:5 Zr:6	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:10	—	—
15	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ・2H <sub>2</sub> O	Zr:10	—	—	—	—

【 0 0 9 5 】

無機系皮膜を形成しためっき鋼板を高温高圧湿熱処理装置内に置き、表 6 および表 7 に示す条件でめっき層を水蒸気に接触させた。

【 0 0 9 6 】

水蒸気処理後の各めっき鋼板（実施例 59～90）について、めっき層の断面を光学顕微鏡で観察したところ、主に三元共晶組織の中でラメラ状に分布している Z n<sub>2</sub> M g 相が黒色化しているのが確認された。また一部晶出している Z n<sub>2</sub> M g 相や A l / Z n<sub>2</sub> M g 二元共晶の Z n<sub>2</sub> M g 相も黒色化しているのが確認された。

【 0 0 9 7 】

水蒸気処理後の各めっき鋼板（実施例 59～90）について、めっき層表面の明度（L\* 値）を分光型色差計を用いて実施例 1 と同様の方法で測定した。また、水蒸気処理後の各めっき鋼板（実施例 59～90）について、耐食性試験も行った。耐食性試験は、J I S Z 2 3 7 1 に準拠して 3.5 の N a C l 水溶液を試験片に 12 時間噴霧することで行った。噴霧後の白錆発生面積率が 0 % の場合は「 」、0 % 超かつ 5 % 未満の場合は「 」、5 % 以上かつ 10 % 未満の場合は「 」、10 % 以上の場合は「 × 」と評価した。

【 0 0 9 8 】

水蒸気処理後の各めっき鋼板のめっき層表面の明度、および耐食性試験の結果を表 6 および表 7 に示す。

【 0 0 9 9 】

【表 6】

	めっき鋼板 (表 3 参照)	無機系処理		水蒸気と接触させる条件			黒色度 明度 (L*値)	耐食性 白錆発生面積率 (%)
		処理液 No. (表 5 参照)	バルブメタル の付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	温度 (℃)	相対湿度 (%)	酸素濃度 (%)		
実施例 5 9	36	1	Ti:60	110	80	4	34 (◎)	0 (◎)
実施例 6 0		2	Ti:70				34 (◎)	0 (◎)
実施例 6 1		3	Ti:80				34 (◎)	0 (◎)
実施例 6 2		4	V:50				35 (◎)	0 (◎)
実施例 6 3		5	V:50				34 (◎)	0 (◎)
実施例 6 4		6	Zr:100				35 (◎)	0 (◎)
実施例 6 5		7	Zr:60				36 (○)	0 (◎)
実施例 6 6		8	Hf:100				34 (◎)	0 (◎)
実施例 6 7		9	Si:200				35 (◎)	0 (◎)
実施例 6 8		10	Al:150				36 (○)	0 (◎)
実施例 6 9		11	W:90				34 (◎)	0 (◎)
実施例 7 0		12	Nb:80				35 (◎)	0 (◎)
実施例 7 1		13	Ta:70				34 (◎)	0 (◎)
実施例 7 2		14	V:60				35 (◎)	0 (◎)
実施例 7 3		15	Zr:100				36 (○)	0 (◎)
実施例 7 4	なし						32 (◎)	70 (×)

【 0 1 0 0 】

10

20

30

40

【表 7】

	めっき鋼板 (表 3 参照)	無機系処理		水蒸気と接触させる条件			黒色度 明度 (L*値)	耐食性 白錆発生面積率 (%)
		処理液 No. (表 5 参照)	バルブメタル の付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	温度 (℃)	相対湿度 (%)	酸素濃度 (%)		
実施例 75	52	1	Ti:60	110	80	4	33 (◎)	0 (◎)
実施例 76		2	Ti:70				35 (◎)	0 (◎)
実施例 77		3	Ti:80				35 (◎)	0 (◎)
実施例 78		4	V:50				34 (◎)	0 (◎)
実施例 79		5	V:50				33 (◎)	0 (◎)
実施例 80		6	Zr:100				36 (○)	0 (◎)
実施例 81		7	Zr:60				35 (◎)	0 (◎)
実施例 82		8	Hf:100				36 (○)	0 (◎)
実施例 83		9	Si:200				37 (○)	0 (◎)
実施例 84		10	Al:150				35 (◎)	0 (◎)
実施例 85		11	W:90				35 (◎)	0 (◎)
実施例 86		12	Nb:80				34 (◎)	0 (◎)
実施例 87		13	Ta:70				35 (◎)	0 (◎)
実施例 88		14	V:60				34 (◎)	0 (◎)
実施例 89		15	Zr:100				33 (◎)	0 (◎)
実施例 90	なし						31 (◎)	73 (×)

## 【0101】

表 6 および表 7 から、無機系皮膜を形成することで、黒色めっき鋼板の耐食性をより向上させうるということがわかる。また、水蒸気処理後の各めっき鋼板（実施例 59～90）について 180 度曲げ加工試験も行った。180 度曲げ加工試験は、各めっき鋼板から切り出

10

20

30

40

50

した試験片を180度曲げ(3t)し、曲げ部についてセロハンテープ剥離試験を行うことで行った。その結果、実施例59～90においていずれも剥離は認められなかった。

【0102】

[実施例4]

表4の実施例39の黒色めっき鋼板(L\*値:32)および実施例55の黒色めっき鋼板(L\*値:30)に、表8に示す有機系化成処理液を塗布し、水洗することなく電気オーブンに入れて、到達板温が160 となる条件で加熱乾燥して、黒色めっき鋼板の表面に有機系樹脂皮膜を形成した。ウレタン樹脂は、APX-601(DIC株式会社)を使用した。エポキシ樹脂は、EM-0718(株式会社ADEKA)を使用した。アクリル樹脂は、SFC-55(DIC株式会社)を使用した。

10

【0103】

【 表 8 】

処理液No.	有機樹脂		潤滑剤	バルブメタル化合物		リン酸塩		有機酸	
	種類	濃度 (g/L)		濃度 (g/L)	種類	濃度 (g/L)	種類	濃度 (g/L)	種類
1	ウレタン樹脂	100	—	—	—	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	—	—
2	エポキシ樹脂	100	—	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	—	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	—	—
3	ウレタン樹脂	100	—	H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	—	—	—	—	—
4	アクリル樹脂	100	—	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	—	—	—	—	—
5	ウレタン樹脂	100	—	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	—	—
6	ウレタン樹脂	100	5	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	—	—
7	ポリオレフィン樹脂	100	—	Zr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	—	—	—
8	アクリル樹脂	100	—	HfF <sub>4</sub>	—	—	—	—	—
9	ウレタン樹脂	100	—	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	—	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	—	—
10	フッ素樹脂	100	—	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—
11	ポリエステル樹脂	100	—	—	—	—	—	タンニン酸	10
12	ウレタン樹脂	100	—	ニオブ酸ゾル	—	—	—	—	—
13	ウレタン樹脂	100	—	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—
14	アクリル樹脂	100	—	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	—	—
15	ウレタン樹脂	100	—	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—

潤滑剤：ポリエチレン系ワックス（平均粒子径：1.0 μm）



有機系樹脂皮膜を形成した各めっき鋼板（実施例 9 1 ～ 1 2 2）について、耐食性試験および耐カジリ性試験を行った。耐食性試験は、J I S Z 2 3 7 1 に準拠して実施例 3 と同様の方法で行った。耐カジリ性試験は、3 0 m m × 2 5 0 m m の試験片に対してドロ－ビード試験（ビード高さ：4 m m、加圧力：3 . 0 k N）を行い、試験後の摺動面を目視観察することで行った。摺動面における傷の発生面積率が 0 %（傷なし）の場合は「」、0 % 超かつ 5 % 未満の場合は「」、5 % 以上かつ 1 0 % 未満の場合は「」、1 0 % 以上の場合は「×」と評価した。

【 0 1 0 5 】

各めっき鋼板の耐食性試験の結果および耐カジリ性試験の結果を表 9 に示す。

【 0 1 0 6 】

10

【表 9】

	黒色めっき 鋼板 (表 4 参照)	有機系処理		耐食性	耐カジリ性
		処理液No. (表 8 参照)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	白錆発生 面積率 (%)	傷発生 面積率 (%)
実施例 9 1	実施例 3 9	1	2	0 (○)	3 (○)
実施例 9 2		2	2	0 (○)	9 (△)
実施例 9 3		3	2	0 (○)	3 (○)
実施例 9 4		4	2	0 (○)	6 (△)
実施例 9 5		5	2	0 (○)	3 (○)
実施例 9 6		6	2	0 (○)	0 (○)
実施例 9 7		7	2	0 (○)	5 (△)
実施例 9 8		8	2	0 (○)	6 (△)
実施例 9 9		9	2	0 (○)	3 (○)
実施例 1 0 0		10	2	0 (○)	2 (○)
実施例 1 0 1		11	2	0 (○)	5 (△)
実施例 1 0 2		12	2	0 (○)	3 (○)
実施例 1 0 3		13	2	0 (○)	3 (○)
実施例 1 0 4		14	2	0 (○)	6 (△)
実施例 1 0 5		15	2	0 (○)	3 (○)
実施例 1 0 6		なし		70 (×)	90 (×)
実施例 1 0 7	実施例 5 5	1	2	0 (○)	2 (○)
実施例 1 0 8		2	2	0 (○)	8 (△)
実施例 1 0 9		3	2	0 (○)	4 (○)
実施例 1 1 0		4	2	0 (○)	7 (△)
実施例 1 1 1		5	2	0 (○)	4 (○)
実施例 1 1 2		6	2	0 (○)	0 (○)
実施例 1 1 3		7	2	0 (○)	6 (△)
実施例 1 1 4		8	2	0 (○)	7 (△)
実施例 1 1 5		9	2	0 (○)	4 (○)
実施例 1 1 6		10	2	0 (○)	3 (○)
実施例 1 1 7		11	2	0 (○)	6 (△)
実施例 1 1 8		12	2	0 (○)	2 (○)
実施例 1 1 9		13	2	0 (○)	4 (○)
実施例 1 2 0		14	2	0 (○)	7 (△)
実施例 1 2 1		15	2	0 (○)	2 (○)
実施例 1 2 2		なし		75 (×)	85 (×)

20

30

40

【 0 1 0 7 】

表 9 から、有機系樹脂皮膜を形成することで、黒色めっき鋼板の耐食性および耐カジリ性をより向上させうることがわかる。

50

## 【 0 1 0 8 】

## [ 実施例 5 ]

表 3 の N o . 3 6 または N o . 5 2 のめっき鋼板に、表 1 0 に示す有機系化成処理液を塗布し、水洗することなく電気オープンに入れて、到達板温が 1 6 0 となる条件で加熱乾燥して、めっき鋼板の表面に有機系樹脂皮膜（ウレタン系樹脂皮膜）を形成した。エーテル系ポリオールは、ポリプロピレングリコールを使用した。エステル系ポリオールは、アジピン酸を使用した。ポリイソシアネートは、水添トリレンジイソシアネートを使用した。

## 【 0 1 0 9 】

【 表 1 0 】

処理液No.	ウレタン系樹脂			バルブメタル化合物		リン酸塩		多価フェノール	
	ポリオール割合 (質量%)		濃度 (g/L)	種類	濃度 (g/L)	種類	濃度 (g/L)	種類	濃度 (g/L)
	エーテル系 (ポリプロピレン グリコール)	エステル系 (アジピン酸)							
16	5	95	100	—	—	—	—	—	—
17	5	95	100	H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub>	Ti:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	—	—
18	5	95	100	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	V:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	—	—
19	5	95	100	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Zr:1	—	—	—	—
20	5	95	100	HfF <sub>4</sub>	Hf:1	—	—	—	—
21	5	95	100	H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	Si:1	—	—	—	—
22	5	95	100	ニオブ酸ゾル	Nb:1	—	—	—	—
23	5	95	100	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	Al:1	—	—	—	—
24	5	95	100	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ·nH <sub>2</sub> O	Ta:1	—	—	—	—
25	5	95	100	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	—	—
26	5	95	100	—	—	—	—	タンニン酸	10
27	30	70	100	—	—	—	—	—	—
28	30	70	100	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	V:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	—	—
29	30	70	100	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	—	—
30	30	70	180	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Zr:1	—	—	—	—
31	30	70	100	—	—	—	—	タンニン酸	10
32	0	100	100	—	—	—	—	—	—
33	0	100	100	(NH <sub>4</sub> )VO <sub>3</sub>	V:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	—	—
34	0	100	100	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V:1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	P:1	—	—
35	0	100	100	ZrO(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	Zr:1	—	—	—	—
36	0	100	100	—	—	—	—	タンニン酸	10
37	2	98	100	—	—	—	—	—	—
38	35	65	100	—	—	—	—	—	—
39	2	98	100	—	—	—	—	タンニン酸	10
40	35	65	100	—	—	—	—	タンニン酸	10

【 0 1 1 0 】

10

20

30

40

50

有機系樹脂皮膜を形成しためっき鋼板を高温高圧湿熱処理装置内に置き、表 1 1 および表 1 2 に示す条件でめっき層を水蒸気に接触させた。

【 0 1 1 1 】

水蒸気処理後の各めっき鋼板（実施例 1 2 3 ～ 1 7 2 ）について、めっき層の断面を光学顕微鏡で観察したところ、主に三元共晶中のラメラ状に分布している  $Zn_2Mg$  相が、また、一部晶出している  $Zn_2Mg$  相および  $Al / Zn_2Mg$  の  $Zn_2Mg$  相が黒色化しているのが観察された。

【 0 1 1 2 】

水蒸気処理後の各めっき鋼板（実施例 1 2 3 ～ 1 7 2 ）について、めっき層表面の明度の測定および耐食性試験を行った。めっき層表面の明度の測定は、実施例 1 と同様の方法により行った。耐食性試験は、実施例 3 と同様の方法により行った。

10

【 0 1 1 3 】

水蒸気処理後の各めっき鋼板のめっき層表面の明度および耐食性試験の結果を表 1 1 および表 1 2 に示す。

【 0 1 1 4 】

【 表 1 1 】

	めっき鋼板 (表 3 参照)	有機系処理		水蒸気と接触させる条件			黒色度 明度 (L*値)	耐食性 白錆発生面積率 (%)
		処理液No. (表 1 0 参照)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	相対湿度 (%)	酸素濃度 (%)		
実施例 1 2 3	36	16	2	110	90	4	31 (◎)	9 (△)
実施例 1 2 4		17	2				32 (◎)	4 (○)
実施例 1 2 5		18	2				32 (◎)	3 (○)
実施例 1 2 6		19	2				31 (◎)	4 (○)
実施例 1 2 7		20	2				32 (◎)	4 (○)
実施例 1 2 8		21	2				32 (◎)	4 (○)
実施例 1 2 9		22	2				31 (◎)	3 (○)
実施例 1 3 0		23	2				31 (◎)	4 (○)
実施例 1 3 1		24	2				33 (◎)	4 (○)
実施例 1 3 2		25	2				32 (◎)	3 (○)
実施例 1 3 3		26	2				33 (◎)	0 (◎)
実施例 1 3 4		27	2				31 (◎)	9 (△)
実施例 1 3 5		28	2				31 (◎)	3 (○)
実施例 1 3 6		29	2				31 (◎)	3 (○)
実施例 1 3 7		30	2				30 (◎)	3 (○)
実施例 1 3 8		31	2				30 (◎)	0 (◎)
実施例 1 3 9		32	2				33 (◎)	20 (×)
実施例 1 4 0		33	2				32 (◎)	15 (×)
実施例 1 4 1		34	2				33 (◎)	14 (×)
実施例 1 4 2		35	2				31 (◎)	15 (×)
実施例 1 4 3		36	2				31 (◎)	13 (×)
実施例 1 4 4		37	2				33 (◎)	15 (×)
実施例 1 4 5		38	2				32 (◎)	15 (×)
実施例 1 4 6		39	2				33 (◎)	10 (×)
実施例 1 4 7		40	2				31 (◎)	10 (×)

【 0 1 1 5 】

10

20

30

40

【表 1 2】

	めっき鋼板 (表 3 参照)	有機系処理		水蒸気と接触させる条件			黒色度 明度 (L*値)	耐食性 白錆発生面積率 (%)
		処理液 No. (表 1 0 参照)	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	相対湿度 (%)	酸素濃度 (%)		
実施例 1 4 8	52	16	2	110	90	4	32 (◎)	8 (△)
実施例 1 4 9		17	2				31 (◎)	4 (○)
実施例 1 5 0		18	2				33 (◎)	4 (○)
実施例 1 5 1		19	2				32 (◎)	3 (○)
実施例 1 5 2		20	2				33 (◎)	3 (○)
実施例 1 5 3		21	2				30 (◎)	3 (○)
実施例 1 5 4		22	2				32 (◎)	4 (○)
実施例 1 5 5		23	2				33 (◎)	3 (○)
実施例 1 5 6		24	2				32 (◎)	3 (○)
実施例 1 5 7		25	2				31 (◎)	4 (○)
実施例 1 5 8		26	2				30 (◎)	0 (◎)
実施例 1 5 9		27	2				32 (◎)	8 (△)
実施例 1 6 0		28	2				33 (◎)	4 (○)
実施例 1 6 1		29	2				32 (◎)	4 (○)
実施例 1 6 2		30	2				31 (◎)	4 (○)
実施例 1 6 3		31	2				32 (◎)	0 (◎)
実施例 1 6 4		32	2				31 (◎)	25 (×)
実施例 1 6 5		33	2				33 (◎)	17 (×)
実施例 1 6 6		34	2				32 (◎)	15 (×)
実施例 1 6 7		35	2				30 (◎)	14 (×)
実施例 1 6 8		36	2				32 (◎)	12 (×)
実施例 1 6 9		37	2				32 (◎)	17 (×)
実施例 1 7 0		38	2				33 (◎)	14 (×)
実施例 1 7 1		39	2				31 (◎)	11 (×)
実施例 1 7 2		40	2				33 (◎)	13 (×)

10

20

30

40

【0 1 1 6】

本実施例では、溶融 A 1、M g 含有 Z n めっき鋼板に有機系樹脂皮膜を形成した後に、有機系樹脂皮膜を形成しためっき鋼板を水蒸気に接触させて黒色化した。この場合、有機系樹脂皮膜を形成しても耐食性を十分に向上させることができないことがある（実施例 1 3 9 ~ 1 4 7 および 1 6 4 ~ 1 7 2 参照）。なお、本発明の無機系皮膜や有機系皮膜をめ

50

き層の上に形成しても、黒色化は抑制されない。これに対し、エーテル系ポリオール割合が5～30%となるようにエーテル系ポリオールとエステル系ポリオールを組み合わせ、ウレタン系樹脂皮膜を形成した実施例123～138および148～163の黒色めっき鋼板は、耐食性が十分に向上していた。また、ウレタン系樹脂皮膜に有機酸を添加することで、バルブメタル化合物またはリン酸塩を添加した場合よりも、さらに耐食性を向上させることがわかる(実施例133、138、158および163参照)。また、水蒸気処理後の各めっき鋼板(実施例123～172)について180度曲げ加工試験も行った。180度曲げ加工試験は、各めっき鋼板から切り出した試験片を180度曲げ(3t)し、曲げ部についてセロハンテープ剥離試験を行うことで行った。その結果、実施例123～172においていずれも剥離は認められなかった。

10

【0117】

[実施例6]

表4の実施例39の黒色めっき鋼板(L\*値:32)および実施例55の黒色めっき鋼板(L\*値:30)に、表5に示す無機系化成処理液を塗布し、水洗することなく電気オーブンに入れて、到達板温が140℃となる条件で加熱乾燥して、黒色めっき鋼板の表面に無機系樹脂皮膜を形成した。

【0118】

無機系樹脂皮膜を形成した各めっき鋼板(実施例173～204)について、耐食性試験を行った。耐食性試験は、JIS Z 2371に準拠して実施例3と同様の方法で行った。各めっき鋼板の耐食性試験の結果を表13に示す。

20

【0119】

【表 13】

	黒色めっき 鋼板 (表 4 参照)	無機系処理		耐食性
		処理液No. (表 8 参照)	バルブメタル の付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	白錆発生 面積率 (%)
実施例 173	実施例 39	1	Ti : 20	0 (◎)
実施例 174		2	Ti : 10	0 (◎)
実施例 175		3	Ti : 30	0 (◎)
実施例 176		4	V : 40	0 (◎)
実施例 177		5	V : 25	0 (◎)
実施例 178		6	Zr : 15	0 (◎)
実施例 179		7	Zr : 80	0 (◎)
実施例 180		8	Hf : 70	0 (◎)
実施例 181		9	Si : 100	0 (◎)
実施例 182		10	Al : 120	0 (◎)
実施例 183		11	W : 60	0 (◎)
実施例 184		12	Nb : 85	0 (◎)
実施例 185		13	Ta : 50	0 (◎)
実施例 186		14	V : 30	0 (◎)
実施例 187		15	Zr : 45	0 (◎)
実施例 188		なし		74 (×)
実施例 189	実施例 55	1	Ti : 20	0 (◎)
実施例 190		2	Ti : 10	0 (◎)
実施例 191		3	Ti : 30	0 (◎)
実施例 192		4	V : 40	0 (◎)
実施例 193		5	V : 25	0 (◎)
実施例 194		6	Zr : 15	0 (◎)
実施例 195		7	Zr : 80	0 (◎)
実施例 196		8	Hf : 70	0 (◎)
実施例 197		9	Si : 100	0 (◎)
実施例 198		10	Al : 120	0 (◎)
実施例 199		11	W : 60	0 (◎)
実施例 200		12	Nb : 85	0 (◎)
実施例 201		13	Ta : 50	0 (◎)
実施例 202		14	V : 30	0 (◎)
実施例 203		15	Zr : 45	0 (◎)
実施例 204		なし		76 (×)

## 【0120】

表 13 から、無機系樹脂皮膜を形成することで、黒色めっき鋼板の耐食性をより向上させうることがわかる。

## 【0121】

また、水蒸気処理後の各めっき鋼板（実施例 173～204）について 180 度曲げ加工試験も行った。180 度曲げ加工試験は、各めっき鋼板から切り出した試験片を 180 度曲げ（3 t）し、曲げ部についてセロハンテープ剥離試験を行うことで行った。その結果、実施例 173～204 においていずれも剥離は認められなかった。

## 【産業上の利用可能性】



## 【 0 1 2 2 】

本発明の黒色めっき鋼板は、意匠性、黒色外観の保持性および加工性に優れているため、例えば建築物の屋根材や外装材、家電製品、自動車などに使用されるめっき鋼板として有用である。

## 【要約】

【課題】黒色外観の保持性および加工性に優れる黒色めっき鋼板を提供すること。

【解決手段】黒色めっき鋼板は、A l : 1 . 0 ~ 2 2 . 0 質量%、M g : 1 . 3 ~ 1 0 . 0 質量%を含み、かつZ nの黒色酸化物がめっき層中に分布している溶融A l、M g含有Z nめっき層を有する。溶融A l、M g含有Z nめっき層表面の明度は、 $L^*$ 値で60以下である。

## 【選択図】図1

10

## 【図4】

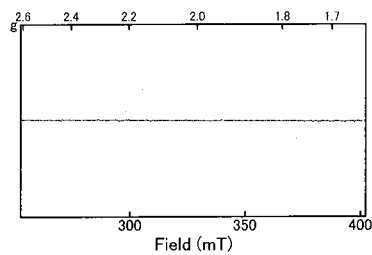


図4A

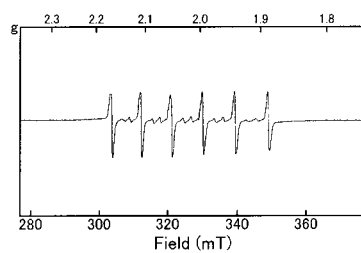
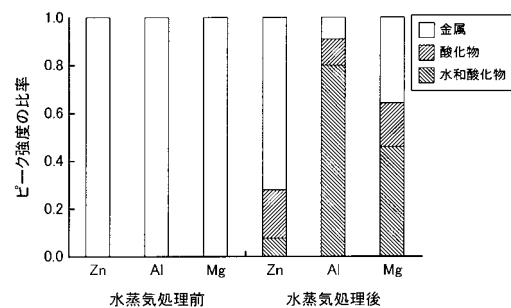


図4B

## 【図5】



【図 1】



図1A

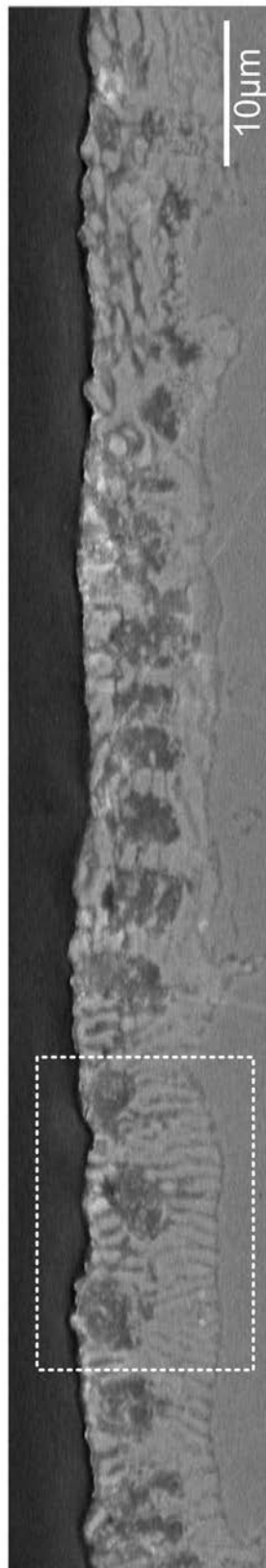


図1B

【図2】

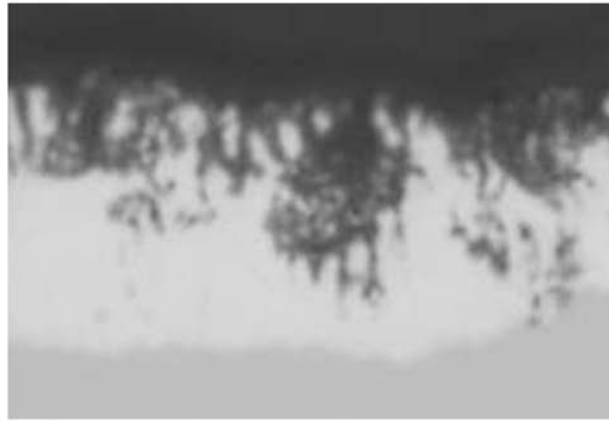


図2A

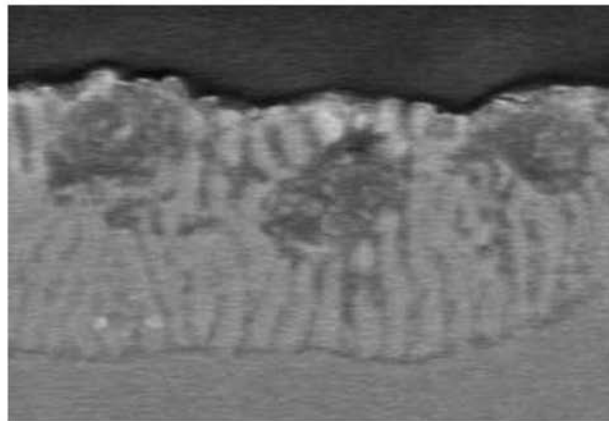


図2B

$\text{Zn}_2\text{Mg}$ 相(微細なAl相およびZn相を含む)

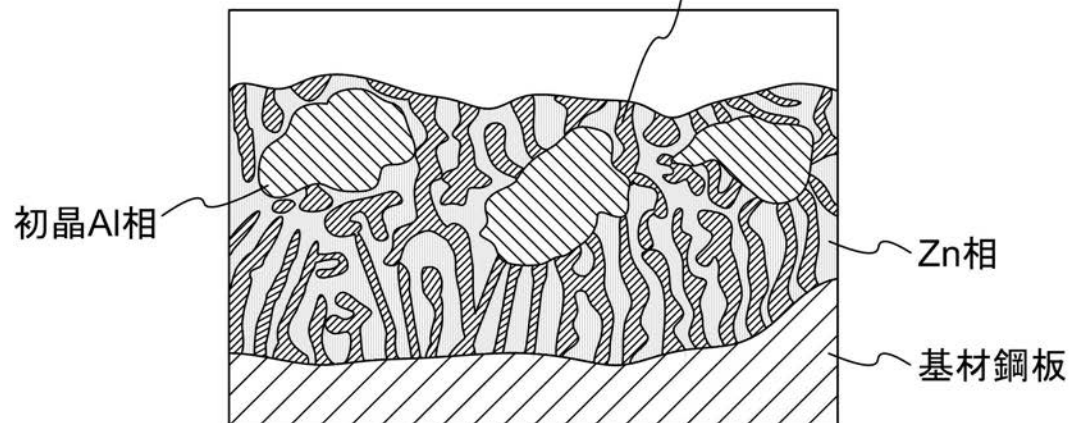
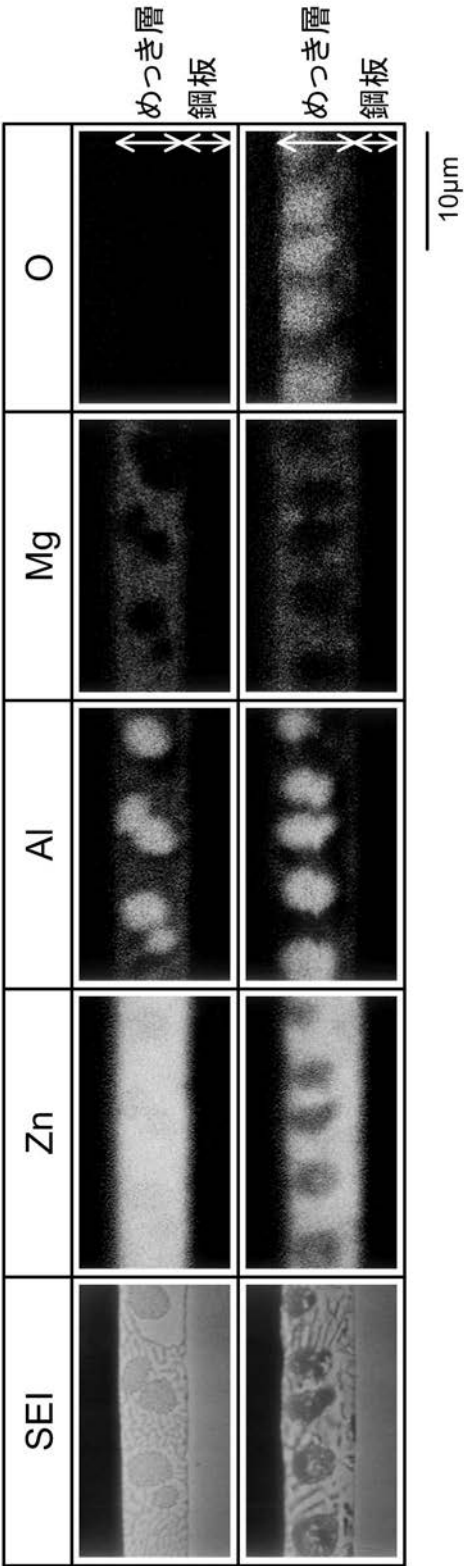


図2C

【 図 3 】



【図 6】

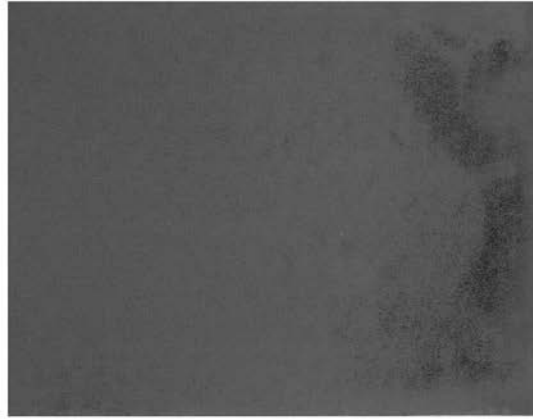


図6A



図6B

---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 2 3 C	22/34	(2006.01)	C 2 3 C 22/34
C 2 3 C	22/36	(2006.01)	C 2 3 C 22/36
C 2 3 C	22/40	(2006.01)	C 2 3 C 22/40
C 2 3 C	22/42	(2006.01)	C 2 3 C 22/42
C 2 3 C	22/44	(2006.01)	C 2 3 C 22/44
C 2 3 C	28/00	(2006.01)	C 2 3 C 28/00 C

(72)発明者 武津 博文  
 大阪府堺市西区石津西町 5 番地 日新製鋼株式会社内

審査官 祢屋 健太郎

(56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 0 8 2 5 1 1 ( J P , A )  
 特開昭 6 4 - 0 5 6 8 8 1 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 1 - 2 7 9 4 1 4 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 8 - 2 6 1 0 2 4 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 4 - 2 5 6 8 3 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
 C 2 3 C 2 / 0 0 - 2 / 4 0