(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7464012号
(P7464012)

(45)発行日　令和6年4月9日(2024.4.9)

(24)登録日　令和6年4月1日(2024.4.1)

(51)国際特許分類

Ｃ２３Ｃ　28/02　(2006.01)	Ｃ２３Ｃ	28/02
Ｃ２３Ｃ　2/06　(2006.01)	Ｃ２３Ｃ	2/06
Ｃ２３Ｃ　2/28　(2006.01)	Ｃ２３Ｃ	2/28
Ｃ２３Ｃ　2/26　(2006.01)	Ｃ２３Ｃ	2/26
Ｃ２２Ｃ　18/04　(2006.01)	Ｃ２２Ｃ	18/04

ＦＩ

請求項の数　8　（全12頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2021-108332(P2021-108332)
(22)出願日　令和3年6月30日(2021.6.30)
(65)公開番号　特開2023-5987(P2023-5987A)
(43)公開日　令和5年1月18日(2023.1.18)
審査請求日　令和5年1月26日(2023.1.26)

(73)特許権者　000001258
ＪＦＥスチール株式会社
東京都千代田区内幸町二丁目２番３号
(74)代理人　100184859
弁理士　磯村 哲朗
(74)代理人　100123386
弁理士　熊坂 晃
(74)代理人　100196667
弁理士　坂井 哲也
(74)代理人　100130834
弁理士　森 和弘
(72)発明者　中原 佳子
東京都千代田区内幸町二丁目２番３号
ＪＦＥスチール株式会社内
(72)発明者　原田 宏紀

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

鋼板の少なくとも一方の表面にＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層を有するＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板であって、

前記Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層の表面に存在するＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相の前記Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層の表面全体に対する面積率が８０％超えであり、

前記Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層の表面に存在するＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相は、Zn_2Mgおよび／または$Zn_{11}Mg_2$を合計で６０質量％以上含み、厚み方向断面において平均厚みが０．１μｍ以上であり、

前記Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層は、Ａｌを０．１～７０質量％含有することを特徴とする、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板。

【請求項２】

前記Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層の表面に存在するＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相は、Ａｌが固溶したZn_2Mgおよび／またはＡｌが固溶した$Zn_{11}Mg_2$を合計で６０質量％以上含み、厚み方向断面において平均厚みが０．５μｍ以上であることを特徴とする、請求項１に記載のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板。

【請求項３】

前記Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層の、地鉄／めっき界面から厚み方向１／２までの下部めっき層中のＡｌ濃度が、めっき層全体のＡｌ濃度の１．５倍以上であることを特徴とする、請求項１または２に記載のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板。

【請求項４】
前記Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層は、さらにＮｉを０．００５～０．１質量％含有することを特徴とする、請求項１～３のいずれかに記載のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板。
【請求項５】
Ａｌを０．１～７０質量％含有するＺｎ－Ａｌ系合金めっき層を有するＺｎ－Ａｌ系合金めっき鋼板の前記Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき層上に、片面当たりの付着量が０．４～１０ｇ／ｍ^{2}であるＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層を形成し、前記Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき層の融点より低い温度、かつ２００℃以上で加熱する熱処理を５分以上行うことを特徴とする、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板の製造方法。
【請求項６】
前記ＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層の付着量は、片面当たり０．５ｇ／ｍ^{2}以上であることを特徴とする、請求項５に記載のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板の製造方法。
【請求項７】
前記Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき層は、Ａｌを０．１～７０質量％、Ｍｇを０～１０質量％含有することを特徴とする、請求項５または６に記載のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板の製造方法。
【請求項８】
前記Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき層は、さらにＮｉを０．００５～０．１質量％含有することを特徴とする、請求項７に記載のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板に関し、特に、自動車、建築、土木、家電等の分野で利用される耐食性に優れたＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板とその製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき鋼板は、Ｚｎめっきに比べ優れた耐食性を有することから、従来より、自動車、建築、土木、家電等の分野で広く利用されてきた。このＺｎ－Ａｌ系合金めっき鋼板としては、めっき層中のＡｌ含有量が０．３０質量％以下の溶融亜鉛めっき鋼板、同Ａｌ含有量が約５質量％の溶融亜鉛－５％アルミニウム合金めっき鋼板、同Ａｌ含有量が約５５質量％の溶融５５％アルミニウム－亜鉛合金めっき鋼板が代表的である。一方で近年、耐食性を向上させる目的でＺｎ－Ａｌ系合金めっきにＭｇが添加されており、種々のＡｌ、Ｍｇ含有量および金属組織を有するＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板が開発されている。
【０００３】
例えば特許文献１には、Ａｌを１．０～１０質量％、Ｍｇを０．２～１．０質量％含有した溶融Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき層が、Ｚｎ－Ａｌ－ＭｇZn_2の３元共晶を、めっき層断面で１０～３０面積％含有する溶融Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき鋼板が開示されている。また特許文献２には、Ａｌを４．０～１０．０重量％、Ｍｇを１．０～４．０重量％含有した溶融Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系めっき層が、Ａｌ／Ｚｎ／Zn_2Mgの三元共晶組織の素地中に、初晶Ａｌ相または初晶Ａｌ相とＺｎ単相が混在した金属組織を有する耐食性に優れた溶融Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系めっき鋼板が開示されている。特許文献３には、Ａｌを３～１５重量％、Ｍｇを４～１０重量％含有した溶融Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇめっき層中に、Zn_2Mg又は／および$Zn_{11}Mg_2$の単相を粒径０．５μｍ以上の大きさで析出させることで、加工部耐食性および塗装端面部の耐食性を向上させたＺｎ－Ａｌ－Ｍｇめっき鋼材が開示されている。また特許文献４には、Ａｌを４～１５質量％、Ｍｇを２～８質量％含有したＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系めっき層中に含有されるＭｇ－Ｚｎ系化合物がめっき層と地鉄との界面からめっき表層方向に柱状に成長して、めっき層表面における露出面積率が１５～６０％

である、乾湿繰り返し環境下での耐食性に優れたＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系めっき鋼板が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【文献】特開２００８－１３８２８５号公報

【文献】特開平１０－３０６３５７号公報

【文献】特開２００１－２００５０号公報

【文献】特開２０１０－１００８９７号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

このように、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板は、ＺｎとＭｇの金属間化合物であるZn_2Mgや$Zn_{11}Mg_2$が生成するため、優れた耐食性を示す。さらに特許文献３、４のように、Zn_2Mgあるいは$Zn_{11}Mg_2$が三元共晶中に微細に分布して存在するのではなく、ある程度の大きさの単相でめっき層中に存在した方が、ＭｇによるＺｎの腐食遅延効果が大きくなり、優れた耐食性を示すと考えられている。

【０００６】

しかし、特許文献３および４に記載されている従来技術では、以下のような課題があることが分かった。

【０００７】

特許文献３に記載のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇめっき鋼材の製造方法では、めっき層中のＺｎ－Ｍｇ合金単相の存在位置は制御できないため、めっき層表面でのＺｎ－Ｍｇ合金単相の露出面積が少ない場合がある。この場合、腐食初期からＭｇによるＺｎの腐食遅延効果が十分に得られず、耐食性が劣ることになる。

【０００８】

一方、特許文献４に記載のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系めっき鋼板では、めっき層中に含有されるＭｇ－Ｚｎ系化合物を、めっき層と地鉄との界面からめっき層の表面方向に柱状に形成させている。このＭｇ－Ｚｎ系化合物は周囲よりも優先腐食するため、Ｍｇ－Ｚｎ系化合物が存在する領域では、早期に地鉄の腐食が進行し、赤錆が発生する。

【０００９】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、Ｚｎ－Ｍｇ金属間化合物の存在形態を制御することで長期耐食性すなわち耐赤錆性に優れたＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板およびその製造方法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】

【００１０】

本発明者らは、上記課題を達成するために、鋭意研究を行い、以下の知見を得た。

（１）Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板のめっき層の表面において、めっき層の表面全体に対するＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相の面積率が８０％を超えると、優れた耐食性を示す。

（２）Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層の表面に存在するＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相の厚み方向断面における平均厚みが０．５μｍ以上であれば、耐食性はさらに向上する。

（３）Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層の表面に存在するＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相中にＡｌを固溶させることで、耐食性はさらに向上する。

（４）Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層の地鉄／めっき界面から厚み方向１／２までの下部めっき層中のＡｌ濃度がめっき層全体のＡｌ濃度の１．５倍以上であると、耐食性がさらに向上する。

（５）Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層の表面にＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相を、めっき層表面全体に対する面積率で８０％を超えて存在させる方法として、Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき鋼板のめっき層上にＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層を形成し、熱処理を行う方法が好ましい。

（６）Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき層の表面に、０．５ｇ／m^2以上のＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ

層を形成し、前記Ｚｎ－Ａｌ系めっき層の融点より低い温度で熱処理を施すと、めっき層の表面にＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相を、めっき層の表面全体に対する面積率で８０％を超えて存在させやすくなり、好ましい。

【００１１】

本発明の要旨は、以下の構成から成る。

［１］鋼板の少なくとも一方の表面にＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層を有するＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板であって、

前記Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層の表面に存在するＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相の前記Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層の表面全体に対する面積率が８０％超えであることを特徴とする、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板。

［２］前記Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層の表面に存在するＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相は、Ａｌが固溶したZn_2Mgおよび／またはAlが固溶した$Zn_{11}Mg_2$を主成分とし、厚み方向断面において平均厚みが０．５μｍ以上であることを特徴とする、［１］に記載のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板。

［３］前記Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層の、地鉄／めっき界面から厚み方向１／２までの下部めっき層中のＡｌ濃度が、めっき層全体のＡｌ濃度の１．５倍以上であることを特徴とする、請求項１または２に記載のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板。

［４］前記Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層は、Ａｌを０．１～７０質量％含有することを特徴とする、［１］～［３］のいずれかに記載のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板。

［５］前記Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層は、さらにＮｉを０．００５～０．１質量％含有することを特徴とする、［４］に記載のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板。

［６］Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき層を有するＺｎ－Ａｌ系合金めっき鋼板の前記Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき層上に、ＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層を形成し、前記Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき層の融点より低い温度で加熱する熱処理を行うことを特徴とする、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板の製造方法。

［７］前記ＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層の付着量は、片面当たり０．５ｇ／m^2以上であることを特徴とする、［６］に記載のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板の製造方法。

［８］前記Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき層は、Ａｌを０．１～７０質量％、Ｍｇを０～１０質量％含有することを特徴とする、［６］または［７］に記載のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板の製造方法。

［９］前記Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき層は、さらにＮｉを０．００５～０．１質量％含有することを特徴とする、［８］に記載のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板の製造方法。

【発明の効果】

【００１２】

本発明によれば、長期耐食性すなわち耐赤錆性に優れたＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板を提供することができる。本発明のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板は、自動車用途、家電用途、建材用途など、様々な用途に好適である。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

以下、本発明の実施形態について説明する。なお、以下の説明は、本発明の好適な一実施態様を示すものであり、本発明は、以下の説明によって何ら限定されるものではない。

【００１４】

本発明のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板は、少なくとも一方の表面にＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層を有する。本発明におけるＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層の付着量は、優れた耐食性を得るために、片面あたり１０ｇ／m^2以上が好ましい。より好ましくは６０ｇ／m^2以上である。

【００１５】

本発明におけるＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層は、Ｚｎ、Ａｌ、Ｍｇおよび不可避的不純物からなり、さらにめっき層の表面において、Ｚｎ－Ｍｇ金属間化合物相が、めっき層の表面全体に対する面積率で８０％を超えて存在していることを特徴とする。以下、そ

の限定理由について説明する。

【００１６】

Ｚｎ－Ｍｇ金属間化合物は電気化学的に活性な金属であるＺｎとＭｇの合金であり、腐食環境下においては優先的に溶解反応が生じる。溶出したＭｇイオンは主に保護性の高い腐食生成物である塩基性塩化亜鉛中に取り込まれる。その結果、塩基性塩化亜鉛は安定化され、その後の腐食の進行を抑制する効果を発揮する。さらに溶出したＭｇは腐食環境下において、Ｍｇ（ＯＨ）$_2$とＭｇイオンとして存在し、これらの共存により、酸、アルカリいずれに対してもｐＨ緩衝効果を示すという作用を有するため、腐食はより遅延される。

【００１７】

本発明者らは、Ｚｎ－Ｍｇ金属間化合物相の、めっき層の表面全体に対する面積率が８０％超えであると、耐食性が著しく向上することを見出した。なお、ここでの耐食性とは、めっき鋼板の端面を除く平面部における耐食性のことを言う。ここでは、Ｚｎ－Ｍｇ金属間化合物相とは、Ｚｎ$_2$ＭｇおよびまたはＺｎ$_{11}$Ｍｇ$_2$を主成分とし、さらにはＺｎＭｇや、Ｚｎ$_3$Ｍｇ$_2$、Ｍｇ$_{32}$（ＡｌＺｎ）$_{49}$などのＡｌや不可避成分を含有する金属間化合物も含むものとする。なお、主成分とは、Ｚｎ－Ｍｇ金属間化合物相中のＺｎ$_2$Ｍｇおよびまたはは$Zn_{11}Mg_2$の含有量が、合計で６０質量％以上であることを意味する。また、Ｚｎ／Ａｌ／Ｚｎ$_2$Ｍｇ三元共晶組織やＺｎ／Ａｌ二元共晶組織の中に含まれる微細なＺｎ－Ｍｇ金属間化合物は除くものとする。Ｚｎ－Ｍｇ金属間化合物相の、めっき層の表面全体に対する面積率が８０％超えであると、前述のＭｇイオンによる塩基性塩化亜鉛の安定化効果やｐＨ緩衝効果が、腐食初期からめっき層のほぼ全面において発揮されるため、腐食はめっき鋼板のほぼ全面で均一に抑制される。以上の効果により、本発明のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板においては、めっき層の表面全体に対するＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相の面積率は８０％超えとする。より好ましくは９０％以上である。

【００１８】

また本発明者らは、めっき層の表面に存在するＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相が、めっき層の厚み方向断面における平均厚みが０．５μｍ以上であり、さらにＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相が、Ａｌが固溶したＺｎ$_2$ＭｇおよびまたはＡｌが固溶した$Zn_{11}Mg_2$を主成分としているとより優れた耐食性を得られることを見出した。Ｚｎ－Ｍｇ金属間化合物相は、後述するが、めっき層上にＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層を形成し、熱処理を行うことで、めっき層中のＺｎとめっき層上に形成したＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層中のＭｇを相互拡散させて形成することができ、その場合、熱力学的安定性の高いＺｎ$_2$ＭｇおよびＺｎ$_{11}$Ｍｇ$_2$が主に生成する。ＺｎＭｇ合金やＺｎ$_3$Ｍｇ$_2$合金に比べ、Ｚｎ$_2$ＭｇおよびＺｎ$_{11}$Ｍｇ$_2$合金の方が高い耐食性を有することからも、これらの相を主成分とするのが好ましい。

【００１９】

Ｚｎ－Ｍｇ金属間化合物相のめっき層の厚み方向断面における平均厚みが０．５μｍ以上であれば、前述のＭｇイオンによる塩基性塩化亜鉛の安定化効果やｐＨ緩衝効果が持続される期間が長くなり、腐食がより遅延されるため、優れた耐食性を示すことができる。好ましくは３．０μｍ以上、より好ましくは６．０μｍ以上である。

【００２０】

さらに、めっき層の表面に存在しているＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相中にＡｌが固溶していると、Ｚｎ－Ｍｇ金属間化合物相の腐食の進行に伴い、Ａｌが表面に露出した際に、表面に緻密で難溶性の不動態皮膜が生成し、バリア効果を発現するために、耐食性がさらに向上する。なおＡｌ固溶量の上限は固溶限によって決まる。Ａｌの固溶量が固溶限を超えると、Ａｌを主成分とした合金相が形成され、Ｚｎ－Ｍｇ金属間化合物相のめっき層の表面での面積率が低下してしまう。また上述の効果を得るために、Ｚｎ－Ｍｇ金属間化合物相中のＡｌの固溶量は０．１質量％以上が好ましい。

【００２１】

また本発明者らは、めっき層において、地鉄／めっき界面（鋼板とめっき層との界面）からめっき層の厚み方向１／２までの下部めっき層中のＡｌ含有量が、めっき層全体のＡｌ濃度の１．５倍以上であると、耐食性がさらに向上することを見出した。これは、めっ

き層の表面に存在するＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相がすべて腐食した後でも、めっき下部のＡｌ濃度が高いと、緻密で強固なＡｌの不動態皮膜によるバリア効果が持続的に発揮されるためである。

【００２２】

上記のように、めっき層の表面に存在しているＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相は、後述するが、Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき層を有するＺｎ－Ａｌ系合金めっき鋼板のめっき層上に、ＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層を形成し、熱処理を行うことで、前記Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき層中のＺｎと前記ＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層中のＭｇを相互拡散させて形成することができる。一般にはＺｎはＭｇに比べて融点が低く、原子半径も小さいため、ＺｎがＭｇ中に拡散する速度の方が、ＭｇがＺｎ中に拡散する速度よりも速いため、Ｚｎ比率の低いZn_2Mgが生成した後にＺｎ比率の高い$Zn_{11}Mg_2$が生成する。Ｍｇ付着量が少ない場合には、ＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層がほぼ全て$Zn_{11}Mg_2$にまで拡散変態するが、Ｍｇ付着量が増加するほど、拡散層の厚みが増加し、$Zn_{11}Mg_2$にまで完全に拡散変態するのに要する時間は長くなる。そのため、加熱時間が同じ場合で比較すると、Ｍｇ付着量が多いほど、ＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層中でのZn_2Mgの比率が増加する。また、Ｍｇ付着量が同じ場合、加熱温度が低く、熱処理時間が短いほど、ＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層中へのＺｎ拡散量が少なくなるため、ＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層中のZn_2Mgの比率が増加する。反対に、加熱温度が高く、熱処理時間が長いほど、ＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層中へのＺｎ拡散量が多くなるため、ＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層中の$Zn_{11}Mg_2$の比率が増加する。したがって、形成されたＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相は、めっき層側に$Zn_{11}Mg_2$が存在し、表面側にZn_2Mgが存在する構成となる。また、熱処理時には、めっき層中のＡｌはめっき層下部に濃縮する。このとき、加熱温度が高く、熱処理時間が長いほどＡｌの濃縮度は高くなる。

【００２３】

また本発明のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板のめっき層中のＡｌ含有量は０．１～７０質量％とすることが好ましい。Ａｌ含有量が０．１質量％以上ではＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相中にＡｌが固溶するため、耐食性がさらに向上する。より好ましくは２．５質量％以上とする。一方で、Ａｌ含有量が７０質量％を超えると、めっき層中のＺｎの地鉄に対する犠牲防食作用が低下するため、赤錆が発生しやすくなり、耐食性が低下する恐れがある。より好ましくは６０質量％以下である。

【００２４】

また本発明のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板のめっき層中には、耐黒変性を向上させる目的でＮｉを含有してもよい。Ｎｉを含有する場合は、めっき層中のＮｉ含有量は０．００５～０．１質量％とすることが好ましい。Ｎｉ含有量が０．００５質量％未満では、優れた耐黒変性が得られない。一方で、Ｎｉ含有量が０．１質量％を超えると、後述するが、ＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層を形成する前のＺｎ－Ａｌ系合金めっき層を形成する際に、めっき浴にＮｉを含有するＡｌ系ドロスが発生し、ドロス付着により、めっき外観が損なわれる恐れがあるので好ましくない。

【００２５】

本発明のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板は、Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき層を有するＺｎ－Ａｌ系合金めっき鋼板の前記Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき層上に、ＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層を形成し、さらに前記Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき層の融点より低い温度で熱処理を施すことにより製造される。

【００２６】

本発明の鋼板に関しては特に限定されず、冷延鋼板や熱延鋼板を用いることができる。

【００２７】

ＭｇまたＭｇ－Ｚｎ層を形成する前のＺｎ－Ａｌ系合金めっき鋼板のめっき層は、Ａｌ：０．１～７０質量％、Ｍｇ：０～１０質量％を含有することが好ましい。また、前記成分以外の残部がＺｎおよび不可避的不純物からなることが好ましい。Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき鋼板のめっき層は、Ｚｎ相、Ｚｎ／Ａｌ共晶を含有する。また、Ｚｎ－Ａｌ系合金め

っき鋼板のめっき層がＭｇを含む場合、該めっき層は、Ｚｎ相、Ｚｎ／Ａｌ共晶、Ｚｎ／Ａｌ／$Ｚｎ_2Ｍｇ$三元共晶を含有する。

【００２８】

ＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層を形成する前のＺｎ－Ａｌ系合金めっき鋼板のめっき層中のＡｌ含有量は０．１～７０質量％であることが好ましい。より好ましくは２．５質量％以上とする。Ａｌ含有量の上下限の設定理由については上述の通りである。さらに、Ａｌが７０質量％を超えると、めっき浴中にＡｌを主成分としたトップドロスが発生しやすくなり、めっき外観を損なうという問題も生じるため、上限は７０％が好ましい。

【００２９】

上記Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき鋼板のめっき層は、Ｍｇを含有してもよい。この場合、Ｍｇ含有量の上限は、１０質量％とすることが好ましい。１０質量％を超えると、ドロスの発生が顕著となり、めっき外観が劣化するため、１０質量％を上限とすることが好ましい。

【００３０】

上記Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき鋼板のめっき層はさらにＮｉを含有してもよい。この場合、Ｎｉ含有量は０．００５～０．１質量％とすることが好ましい。Ｎｉ含有量の上下限の設定理由は上述の通りである。

【００３１】

本発明において、Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき層上にＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層を形成するにあたり、形成方法は、真空蒸着法、熱蒸発法、電磁浮揚誘導加熱蒸発法、スパッタリング法、電子ビーム蒸発法、イオンプレーティング法、または電磁浮揚物理気相蒸着法などいずれの方法をも選択できる。

【００３２】

本発明ではＺｎ－Ａｌ系合金めっき層上にＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層を形成する場合、Ｍｇまたはは$Ｍｇ－Ｚｎ$層の片面当たりの付着量は、０．５$ｇ／ｍ^2$以上が好ましい。Ｍｇまたはは$Ｍｇ－Ｚｎ$層の付着量は片面当たり０．５～１０$ｇ／ｍ^2$であるのが好ましい。前記付着量が０．５$ｇ／ｍ^2$以上であればめっき層表面にＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相を、表面面積率８０％超えで存在させやすくなる。前記付着量は、好ましくは２$ｇ／ｍ^2$以上、より好ましくは４$ｇ／ｍ^2$以上である。また、Ｍｇ－Ｚｎ層中のＭｇ含有量は１０質量％以上であることが好ましい。また、Ｍｇ－Ｚｎ層中のＭｇ付着量が片面当たり０．５$ｇ／ｍ^2$以上となるようにＭｇ－Ｚｎ層を形成することが好ましい。

【００３３】

本発明のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板はＺｎ－Ａｌ系合金めっき鋼板にＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層を形成した後、前記Ｚｎ－Ａｌ系めっき層の融点より低い温度で加熱する熱処理を行う。ここでの融点とは、加熱した際に液相が出現する温度のことを言う。めっき層の融点より低い温度で熱処理を施すと、めっき層中のＺｎ相又はＺｎ／Ａｌ共晶中のＺｎとめっき層上に形成したＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層中のＭｇとの相互拡散による固相変態が起こり、めっき層の表面においてＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相が形成される。また、めっき層の融点より低い温度で熱処理を行うことにより、前記Ｚｎ－Ｍｇ金属間化合物相中にＡｌが固溶され、より高い耐食性を有するＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板を得ることができる。

【００３４】

めっき層の融点以上の温度で加熱した場合は、液相が出現し、Ｚｎ－Ｍｇ金属間化合物相がめっき層内部に形成してしまうため、Ｚｎ－Ｍｇ金属間化合物相のめっき層の表面全体に対する面積率が８０％超えとなる構造が得られなくなる。このため、熱処理温度はめっき層の融点より低い温度とする。一般にはＡｌ：０．１～１５質量％、Ｍｇ：０．５～１０質量％の組成のＺｎ－Ａｌ系合金めっき層の融点は３４０℃～４２０℃である。また、Ａｌ：５０～７０質量％、Ｍｇ：０～０．５質量％の組成のＺｎ－Ａｌ系合金めっき層の融点は５５０～６００℃である。一方で熱処理温度が２４０℃よりも低いと、ＺｎとＭｇの拡散が不十分、かつ長時間の熱処理を要してしまうため、熱処理温度は２４０℃以上とすることが好ましい。より好ましくは２８０℃以上、さらに好ましくは３００℃以上で

ある。
【００３５】
熱処理における加熱方法は、特に限定されないが加熱炉を用いるのが好ましい。また、熱処理時間に関しても特に限定されないが、板温が目標温度に到達し、目標温度で保持する時間も考慮すると、炉に投入してから取り出すまでの時間は１０分以上とするのが好ましい。また、めっき層中のＭｇ、Ａｌの酸化を抑制するために、N_2、Ａｒ等の不活性ガス雰囲気下で加熱してもよい。
加熱後の冷却についても、特に限定されず、空冷、金型による冷却、ガス冷却、ミスト冷却などいずれの方法も選択できる。
【実施例】
【００３６】
以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。下記の実施例は本発明を限定するものではなく、本発明の要旨構成の範囲内で適宜変更することは、本発明の範囲に含まれるものとする。
【００３７】
鋼板表面に表１に示す組成および付着量となるように溶融Ｚｎ－Ａｌ系合金めっき層（ただし、Ｎｏ．１２は、Ａｌを含有しない溶融Ｚｎ系合金めっき層）を形成した。上記めっき層上に、真空蒸着法によって表１に示す量のＭｇまたはＭｇ－Ｚｎ層を形成し、加熱炉を用いて表１に示す所定の温度および時間で熱処理を施すことで、Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板を作製した（ただし、Ｎｏ．１２は、Ａｌを含有しないＺｎ－Ｍｇ系合金めっき鋼板）。
【００３８】
作製しためっき鋼板の任意の位置から２０ｍｍｘ２０ｍｍのサイズで１０サンプルを採取し、薄膜Ｘ線回折法でＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相を同定した。次に、各サンプル表面について、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用い、加速電圧１５ｋＶで、１２５μｍｘ９５μｍの視野の反射電子像（ＢＳＥ像）を取得するとともに、同エリアについてＳＥＭ－ＥＤＸ面分析を行い、ＢＳＥ像内のＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相を識別した。次に、画像解析ソフトを用いて、Ｚｎ／Ａｌ／Zn_2Mg三元共晶中のZn_2Mgを除く、Ｚｎ－Ｍｇ金属間化合物の面積率（めっき層の表面全体に対する面積率）を算出し、３視野×１０サンプルの平均値をＺｎ－Ｍｇ金属間化合物の面積率とした。
【００３９】
続いて、表面観察した１０サンプルについて、樹脂断面埋め込み研磨を行い、加速電圧１５ｋＶで、幅５０μｍのＢＳＥ像を取得するとともに、同エリアについてＳＥＭ－ＥＤＸ面分析を行い、ＢＳＥ像内のＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相を識別し、Ｚｎ－Ｍｇ金属間化合物相の厚み（めっき層の厚み方向断面における厚み）を１０点測り、３視野×１０サンプルの平均値をＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相の厚みとした。
【００４０】
またＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相中のＡｌ固溶量は、上記断面ＢＳＥ像の１視野内のＺｎ－Ｍｇ金属間化合物相の内、任意の３０μｍ幅の領域に対し、ＳＥＭ－ＥＤＸ面分析よりＡｌ濃度を求め、３視野×１０サンプルのＡｌ濃度の平均値をＡｌ固溶量とした。めっき層全体のＡｌ濃度に対する地鉄／めっき界面から厚み方向１／２までの下部めっき層中のＡｌ濃度の比率は、以下のように算出した。
【００４１】
まず、上記断面ＢＳＥ像の１視野内で、およそ１０μｍの間隔で１２箇所について地鉄／めっき界面と表層（表面）を結ぶ垂線を引き、それぞれの垂線の中点を線で結ぶ。この線より下のめっき層を下部めっき層と定義する。めっき層の内、任意の場所において、３０μｍ幅で下部めっき層およびめっき層全体についてそれぞれＳＥＭ－ＥＤＸ面分析を行い、下部めっき層とめっき層のＡｌ濃度を求め、めっき層全体のＡｌ濃度に対する下部めっき層中のＡｌ濃度の比率を算出した。前記処理を３視野×１０サンプル行い、その平均値を下部Ａｌ濃縮度（めっき層全体のＡｌ濃度に対する、地鉄／めっき界面から厚み方向

１／２までの下部めっき層中のＡｌ濃度の比）とした。
【００４２】
（１）耐食性
作製しためっき鋼板から１５０ｍｍ×５０ｍｍサイズのサンプルを切り出し、端面および裏面をテープシールしたのち、ＪＩＳ　Ｚ　２３７１規格に従って塩水噴霧試験を行い、表面に赤錆が発生した時間を以下の判定基準で評価した。
＜判定基準＞
◎：赤錆発生時間４０００時間以上
〇：赤錆発生時間３５００時間以上４０００時間未満
〇-：赤錆発生時間３０００時間以上３５００時間未満
〇=：赤錆発生時間２５００時間以上３０００時間未満
△：赤錆発生時間２０００時間以上２５００時間未満
×：赤錆発生時間２０００時間未満
【００４３】
（２）耐黒変性
作製しためっき鋼板から切り出した５０ｍｍ×５０ｍｍサイズのサンプルを温度：８０℃、相対湿度：９８％の雰囲気に制御した恒温恒湿槽に２４時間静置する試験を行った際の明度（Ｌ値）の変化（ΔＬ＝試験後のＬ値－試験前のＬ値）と、目視による外観観察により、以下の判定基準で評価した。Ｌ値は、日本電色工業（株）製のＳＲ２０００を使用し、ＳＣＩモード（正反射光を含む）で測定した。
＜判定基準＞
〇：－１０＜ΔＬ、かつ、ムラが無い均一な外観
〇-：－１４＜ΔＬ≦－１０、かつ、ムラが無い均一な外観
△：－１４＜ΔＬ≦－１０、かつ、軽微なムラのある外観
×：ΔＬ≦－１４、または、顕著にムラのある外観
【００４４】
（３）外観
作製しためっき鋼板から切り出した２３０ｍｍ×３５０ｍｍサイズのサンプルに対し、目視により、不めっき、めっき剥離、ヤケ、亀裂などの欠陥部の数をカウントし、以下の判定基準で評価した。
＜判定基準＞
〇：欠陥部なし
〇-：欠陥部１～２か所
△：欠陥部３～１０か所
×：欠陥部１１か所以上
【００４５】

【表１】

No	Zn-Al系合金めっき鋼板のめっき層					Mgもしくは Mg-Zn層の形成条件			熱処理条件		Zn-Al-Mg系合金めっき鋼板のめっき層（熱処理後めっき）							耐食性	耐黒変性	めっき層の表面外観	備考
	Al含有量 質量%	Mg含有量 質量%	Ni含有量 質量%	付着量 g/m²	融点 ℃	層の構成	層の付着量 g/m²	層中のMg含有量 質量%	温度 ℃	時間 分	Mg-Zn金属間化合物の種類	Mg-Zn金属間化合物表面積率 %	Mg-Zn金属間化合物 平均厚み μm	Al固溶量 質量%	下部Al濃縮度	付着量 g/m²	Al含有量 質量%	Ni含有量 質量%			
1	1.0	0.5	0.01	90	340	–	–	–	250	20	–	0	0.0	0.0	1.1	90	1.0	0.01	×	○	○	比較例
2	1.0	3.0	0.01	90	340	–	–	–	300	20	Mg_2Zn_{11}	35	0.2	0.0	1.2	90	1.0	0.01	×	○	○	比較例
3	1.0	5.0	0.01	90	340	–	–	–	300	20	Mg_2Zn_{11}	68	0.2	0.0	1.1	90	1.0	0.01	×	○	○	比較例
4	1.0	0.5	0.01	90	340	Mg	0.4	100	250	20	Mg_2Zn_{11}	81	0.2	0.0	1.0	90.4	1.0	0.01	○=	○	○	実施例
5	1.0	0.5	0.01	90	340	Mg	0.6	100	300	20	Mg_2Zn_{11}	92	0.1	0.0	1.1	90.6	1.0	0.01	○–	○	○	実施例
6	1.0	0.5	0.1	90	340	Mg	1.4	100	250	20	Mg_2Zn_{11}	89	0.5	0.1	1.2	91.4	1.0	0.1	○–	○	○	実施例
7	1.0	0.5	0.1	90	340	Mg	2.0	100	250	20	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}	91	3.4	1.2	1.3	92	1.0	0.1	○	○	○	実施例
8	5.0	0.5	0.01	90	340	Mg	2.0	100	300	20	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}	93	3.0	1.3	1.4	92	5.0	0.01	○	○	○	実施例
9	5.0	0.5	0.1	90	340	Mg	2.0	100	330	20	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}	92	3.5	2.1	1.4	92	5.0	0.1	○	○	○	実施例
10	5.0	0.5	0.1	90	340	Mg	3.0	100	300	20	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}	90	5.6	1.8	1.5	93	5.0	0.1	◎	○	○	実施例
11	5.0	0.5	0.1	90	340	Mg	4.0	100	330	20	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}	95	6.8	2.0	2.0	94	5.0	0.1	◎	○	○	実施例
12	0.0	0.5	0.005	90	340	Mg	4.0	100	300	20	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}	93	6.7	0.0	0.0	94	0.0	0.005	△	○	○	比較例
13	0.1	0.5	0.01	90	340	Mg	4.0	100	300	20	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}	91	7.0	0.05	1.3	94	0.1	0.01	○	○	○	実施例
14	2.0	0.5	0.01	90	340	Mg	4.0	100	300	20	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}	90	6.8	0.2	1.5	94	2.0	0.01	◎	○	○	実施例
15	3.0	0.5	0.01	90	340	Mg	4.0	100	300	10	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}	94	6.2	0.3	1.9	94	3.0	0.01	◎	○	○	実施例
16	15	0.5	0.01	90	420	Mg	4.0	100	300	20	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}	82	6.5	1.1	1.8	94	15.0	0.01	◎	○	○	実施例
17	55	0	0.005	90	570	Mg-Zn	1.0	30	300	20	Mg_2Zn_{11}	84	0.4	1.5	1.1	91	55.0	0.005	○–	○	○	実施例
18	55	0	0.01	90	570	Mg	1.0	100	300	20	Mg_2Zn_{11}	93	0.7	2.0	1.2	91	55.0	0.01	○	○	○	実施例
19	60	0.5	0.01	90	590	Mg	4.0	100	300	10	$MgZn_2$	92	5.6	1.9	1.6	94	60.0	0.01	◎	○	○	実施例
20	70	0.5	0.01	90	600	Mg	4.0	100	300	20	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}	81	3.6	1.8	1.3	94	70.0	0.01	○–	○	○–	実施例
21	5.0	0	0	90	340	Mg	4.0	100	300	20	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}	90	6.2	0.6	2.1	94	5.0	0	◎	○	○	実施例
22	5.0	3.0	0.01	90	350	Mg	4.0	100	300	20	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}	92	6.9	0.7	2.2	94	5.0	0.01	◎	○	○	実施例
23	5.0	10	0.01	90	350	Mg	4.0	100	300	20	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}	93	4.8	0.6	1.8	94	5.0	0.01	◎	○	○	実施例
24	5.0	12	0.01	90	350	Mg	4.0	100	300	20	Mg_2Zn_{11}	82	6.1	1.0	1.7	94	5.0	0.01	◎	○	○–	実施例
25	5.0	0.5	0.01	90	340	Mg	4.0	100	250	20	$MgZn_2MgZn$	81	1.0	0.9	1.3	94	5.0	0.01	○–	○	○	実施例
26	5.0	0.5	0.01	90	340	Mg	4.0	100	280	20	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}, $MgZn$	86	3.2	0.6	1.5	94	5.0	0.01	○	○	○	実施例
27	5.0	0.5	0.01	90	340	Mg	4.0	100	330	20	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}	92	6.6	0.9	2.2	94	5.0	0.01	◎	○	○	実施例
28	5.0	0.5	0.01	90	340	Mg	4.0	100	360	20	$MgZn_2$	18	0.1	0.0	1.1	94	5.0	0.01	×	○	○	比較例
29	5.0	10	0.01	10	350	Mg	10	100	390	20	$MgZn_2$	45	0.1	0.0	0.9	94	5.0	0.01	×	○	○	比較例
30	5.0	10	0.01	90	350	Mg	10	100	300	20	Mg_2Zn_{11}	81	1.5	0.6	3.2	20	5.0	0.01	○=	○	○	実施例
31	5.0	3.0	0.01	60	340	Mg	2.0	100	300	20	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}	84	3.8	0.5	2.5	62	5.0	0.01	○	○	○	実施例
32	5.0	0	0.01	120	340	Mg	2.0	100	300	20	Mg_2Zn_{11}	94	3.5	0.9	1.7	122	5.0	0.01	◎	○	○	実施例
33	5.0	5.0	0.01	90	340	Mg-Zn	0.5	30	300	20	Mg_2Zn_{11}	81	0.3	0.8	1.2	90.5	5.0	0.01	○–	○	○	実施例
34	5.0	5.0	0.01	90	340	Mg-Zn	2.0	30	300	20	Mg_2Zn_{11}	88	3.5	1.1	1.4	92	5.0	0.01	○–	○	○	実施例
35	5.0	5.0	0.01	90	340	Mg-Zn	4.0	30	300	20	Mg_2Zn_{11}	90	6.1	1.3	1.6	94	5.0	0.01	◎	○	○	実施例
36	11	3.0	0	120	420	Mg	2.0	100	300	20	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}	83	3.3	1.2	1.5	122	11.0	0	◎	○	○	実施例
37	6.0	3.0	0	120	340	Mg	6.0	100	300	20	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}	95	8.2	0.8	1.8	126	6.0	0	◎	○	○	実施例
38	75	0.5	0.01	90	600	Mg	4.0	100	300	20	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}	70	4.2	2.00	1.8	94	75.0	0.01	△	○	△	比較例
39	5.0	0.5	0.2	90	340	Mg	3.0	100	300	20	$MgZn_2$, Mg_2Zn_{11}	91	5.2	1.4	1.6	93	5.0	0.2	◎	○	○–	実施例
40	5.0	10	0.01	8	350	Mg	1.0	100	300	20	Mg_2Zn_{11}	82	0.1	0.3	3.4	9	5.0	0.01	○=	○	○	実施例
41	5.0	5.0	0.01	90	340	Mg-Zn	1.0	5	300	20	Mg_2Zn_{11}	85	0.4	1.3	1.6	91	5.0	0.01	○–	○	○	実施例
42	5.0	0.5	0.01	90	340	Mg	0.5	100	200	20	$MgZn_2MgZn$	81	0.3	0	1.2	90.5	5.0	0.01	○=	○	○	実施例
43	5.0	0.5	0.01	90	340	Mg	0.5	100	300	5	$MgZn_2MgZn$	83	0.2	0	1.1	91	5.0	0.01	○=	○	○	実施例

下線は、本発明の範囲外であることを示す。

【００４６】

Ｚｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき層の表面において、Ｚｎ－Ｍｇ金属間化合物相が表面面積率８０％超えで存在していると、優れた耐食性を示す。さらに、Ｚｎ－Ｍｇ金属間化合物相が厚み方向断面において、平均厚み０．５μｍ以上であり、さらにＡｌを固溶していると、耐食性はさらに向上する。また、地鉄／めっき界面から厚み断面方向１／２までの下部めっき層中のＡｌ濃度がめっき層全体のＡｌ濃度の１．５倍以上であると、耐食性がさらに向上する。

【産業上の利用可能性】

【００４７】

本発明のＺｎ－Ａｌ－Ｍｇ系合金めっき鋼板は、耐食性に優れ、自動車、電機、建材など幅広い分野に適用可能である。

フロントページの続き

(51)国際特許分類　　ＦＩ
Ｃ２２Ｃ　21/10　(2006.01)　　Ｃ２２Ｃ　21/10

東京都千代田区内幸町二丁目２番３号　ＪＦＥスチール株式会社内
(72)発明者　岡井　和久
東京都千代田区内幸町二丁目２番３号　ＪＦＥスチール株式会社内

審査官　菅原　愛

(56)参考文献　特表２０１２－５２８２４７（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０２０／１３０６４０（WO，Ａ１）
特表２０２０－５０９２１８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０１７８５５（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１３９７５５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２３Ｃ　２８／０２
Ｃ２３Ｃ　２／０６
Ｃ２３Ｃ　２／２８
Ｃ２３Ｃ　２／２６
Ｃ２２Ｃ　１８／０４
Ｃ２２Ｃ　２１／１０