

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年7月4日(04.07.2024)



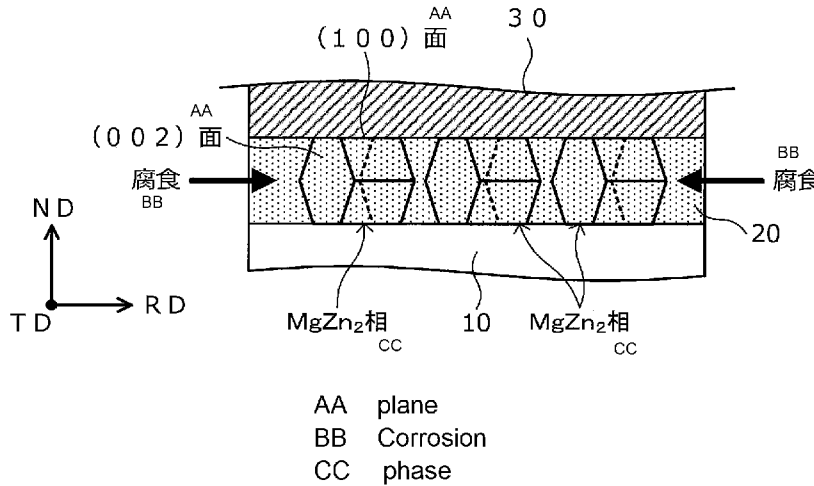
(10) 国際公開番号

WO 2024/143403 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 2/06 (2006.01) C22C 18/04 (2006.01)
C21D 1/26 (2006.01) C23C 2/02 (2006.01)
C21D 1/76 (2006.01) C23C 2/26 (2006.01)
C22C 18/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/046754
- (22) 国際出願日: 2023年12月26日(26.12.2023)
- (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 2022-208666 2022年12月26日(26.12.2022) JP
- (71) 出願人: 日本製鉄株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 光延 卓哉 (MITSUNOBU, Takuya); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番
- 1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 浦中将明 (URANAKA, Masaaki); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 松葉 正寛 (MATSUBA, Masahiro); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 西角 美奈江 (NISHIKADO, Minae); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 萩原 康司, 外 (HAGIWARA, Yasushi et al.); 〒1620065 東京都新宿区住吉町1-2-0 角張ビル 曙国際特許事務所 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: PLATED STEEL SHEET

(54) 発明の名称: めっき鋼板



(57) Abstract: The plated steel sheet according to the present invention has on at least part of the surface of the steel sheet a plating layer having a chemical composition containing, in mass%, Al: 0.50 to 4.50, Mg: 0.50 to less than 3.00%, Fe: 0.01 to 15.00%, selectively containing one or more selected from the group consisting of the following element group A, element group B, element group C, element group D, element group E, element group F, and element group G, and with the remainder being 5.00 mass% or more of Zn and impurities. In measurement results obtained by measuring the plating layer by an x-ray diffraction method, the peak intensity ratio I_{100}/I_{002} of the peak intensity I_{100} corresponding to the (100) plane of the $MgZn_2$ phase and the peak intensity I_{002} corresponding to the (002) plane is 2.50 or more.

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明に係るめっき鋼板は、鋼板の表面の少なくとも一部に、質量%で、Al: 0.50~4.50以下、Mg: 0.50~3.00%未満、Fe: 0.01~15.00%を含有し、選択的に、下記元素群A、元素群B、元素群C、元素群D、元素群E、元素群F、及び、元素群Gからなる群より選択される1種又は2種以上を含有し、残部が、5.00質量%以上のZnと、不純物と、からなる化学組成を有するめっき層を有し、前記めっき層をX線回折法により測定することで得られる測定結果において、MgZn₂相の(100)面に対応するピークの強度I₁₀₀と(002)面に対応するピークの強度I₀₀₂のピーク強度比I₁₀₀/I₀₀₂が、2.50以上である。

明 細 書

発明の名称：めっき鋼板

技術分野

[0001] 本発明は、めっき鋼板に関する。

背景技術

[0002] 亜鉛めっき鋼板は、建築、自動車等の分野において、構造部材の耐食性向上の観点から広く用いられている素材である。この際、予め亜鉛めっきが施されている亜鉛めっき鋼板を、アーク溶接やレーザー溶接等により溶接することで、各種の構造部材を製造する方法が用いられている。

[0003] ここで、亜鉛めっき鋼板を溶接して構造部材を製造する場合に以下の特有な問題がある。溶接金属及び母材の熱影響部で溶融めっきに起因する液体金属脆化割れ（Liquid Metal Embrittlement：LME）や、溶接時のZn燃焼に起因するブローホールの形成に伴う溶接部周囲（溶接熱影響部）の耐食性の低下がある。

[0004] 上記のようなLMEやブローホール形成の問題を解決するために、従来、様々な提案がなされている。例えば以下の特許文献1では、鋼板と、鋼板の表面に配され、Zn-AI-Mg合金層を含むめっき層と、を有し、Zn-AI-Mg合金層の断面において、MnZn₂相の面積分率が45～75%、MgZn₂相及びAI相の合計の面積分率が70%以上、かつ、Zn-AI-MgZn₂三元共晶組織の面積分率が0～5%であり、めっき層が所定の化学組成を有するめっき鋼材が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2018/139620号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ここで、上記特許文献1で提案されているめっき鋼材を用いることで、L

MEやブローホール形成の問題を解決することは可能である。しかしながら、本発明者らが鋭意検討した結果、上記特許文献1で提案されている技術には、未だ改良の余地があり、LMEに関する問題、更には、溶接後における塗膜膨れに関する問題に対して、上記特許文献1とは異なる技術的アプローチを採用することで、更なる改善が望まれる。

[0007] そこで、本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、溶接時におけるLME及び溶接後の塗膜膨れの発生をより一層抑制することが可能な、めっき鋼板を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、本発明者らが溶接時の塗膜膨れについて鋭意検討を行った結果、めっき層の表面組織において、特定の金属組織の配向を制御することで、溶接時におけるLMEの発生を抑制しつつ、溶接時の塗膜膨れを抑制可能であることを知見し、本発明を完成するに至った。

かかる知見に基づき完成された本発明の要旨は、以下の通りである。

[0009] (1) 鋼板の表面の少なくとも一部に、質量%で、

Al : 0.50~4.50以下、

Mg : 0.50~3.00%未満、

Fe : 0.01~15.00%

を含有し、選択的に、下記元素群A、元素群B、元素群C、元素群D、元素群E、元素群F、及び、元素群Gからなる群より選択される1種又は2種以上を含有し、残部が、5.0000質量%以上のZnと、不純物と、からなる化学組成を有するめっき層を有し、

前記めっき層をX線回折法により測定することで得られる測定結果において、MgZn₂相の(100)面に対応するピークの強度 I_{100} と(002)面に対応するピークの強度 I_{002} のピーク強度比 I_{100}/I_{002} が、2.50以上である、めっき鋼板。

[元素群A] : Si : 0%超2.00%以下、及び、Ca : 0%超2.00%以下からなる群より選択される1種又は2種

[元素群B] : Sb : 0%超0.5000%以下、Pb : 0%超0.5000%以下、及び、Sr : 0%超0.5000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[元素群C] : Co : 0%超1.0000%以下、V : 0%超1.0000%以下、Cu : 0%超1.0000%以下、Ti : 0%超1.0000%以下、Cr : 0%超1.0000%以下、Nb : 0%超1.0000%以下、Ni : 0%超1.0000%以下、Mn : 0%超1.0000%以下、及び、Mo : 0%超1.0000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[元素群D] : In : 0%超1.0000%以下、Bi : 0%超1.0000%以下、及び、Sn : 0%超1.0000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[元素群E] : Zr : 0%超1.0000%以下、Ag : 0%超1.0000%以下、及び、Li : 0%超1.0000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[元素群F] : La : 0%超0.5000%以下、Ce : 0%超0.5000%以下、及び、Y : 0%超0.5000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[元素群G] : B : 0%超0.5000%以下

(2) 前記元素群Aを含有する化学組成を有する、上記(1)に記載のめっき鋼板。

(3) 前記元素群Bを含有する化学組成を有する、上記(1)に記載のめっき鋼板。

(4) 前記元素群Cを含有する化学組成を有する、上記(1)に記載のめっき鋼板。

(5) 前記元素群Dを含有する化学組成を有する、上記(1)に記載のめっき鋼板。

(6) 前記元素群Eを含有する化学組成を有する、上記(1)に記載のめっ

き鋼板。

(7) 前記元素群Fを含有する化学組成を有する、上記(1)に記載のめっき鋼板。

(8) 前記元素群Gを含有する化学組成を有する、上記(1)に記載のめっき鋼板。

(9) 前記鋼板は、引張強度が780MPa級以上である、上記(1)～(8)の何れか1つに記載のめっき鋼板。

(10) 前記ピーク強度比 I_{100}/I_{002} が、5.00以上である、上記(1)～(8)の何れか1つに記載のめっき鋼板。

(11) 前記ピーク強度比 I_{100}/I_{002} が、5.00以上である、上記(9)に記載のめっき鋼板。

(12) 前記ピーク強度比 I_{100}/I_{002} が、10.00以上である、上記(10)に記載のめっき鋼板。

(13) 前記ピーク強度比 I_{100}/I_{002} が、10.00以上である、上記(11)に記載のめっき鋼板。

(14) 前記めっき鋼板の深さ方向におけるグロー放電発光分析法により測定することで得られる測定結果において、C濃度が質量%で0.05%以下である深さが10 μ m以上である、上記(1)～(8)の何れか1つに記載のめっき鋼板。

(15) 前記めっき鋼板の深さ方向におけるグロー放電発光分析法により測定することで得られる測定結果において、C濃度が質量%で0.05%以下である深さが10 μ m以上である、上記(9)に記載のめっき鋼板。

(16) 前記めっき鋼板の深さ方向におけるグロー放電発光分析法により測定することで得られる測定結果において、C濃度が質量%で0.05%以下である深さが10 μ m以上である、上記(10)に記載のめっき鋼板。

(17) 前記めっき鋼板の深さ方向におけるグロー放電発光分析法により測定することで得られる測定結果において、C濃度が質量%で0.05%以下である深さが10 μ m以上である、上記(11)に記載のめっき鋼板。

(18) 前記めっき鋼板の深さ方向におけるグロー放電発光分析法により測定することで得られる測定結果において、C濃度が質量%で0.05%以下である深さが10 μ m以上である、上記(12)に記載のめっき鋼板。

(19) 前記めっき鋼板の深さ方向におけるグロー放電発光分析法により測定することで得られる測定結果において、C濃度が質量%で0.05%以下である深さが10 μ m以上である、上記(13)に記載のめっき鋼板。

発明の効果

[0010] 以上説明したように本発明によれば、溶接時におけるLME及び溶接後の塗膜膨れの発生をより一層抑制することが可能な、めっき鋼板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1A]本発明の実施形態に係るめっき鋼板の構成を模式的に示した説明図である。

[図1B]同実施形態に係るめっき鋼板の構成を模式的に示した説明図である。

[図2]同実施形態に係るめっき鋼板が有するめっき層におけるMgZn₂相について説明するための模式図である。

[図3]XRD測定結果におけるピークの強度について説明するための説明図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

[0013] (めっき鋼板について)

まず、図1A及び図1Bを参照しながら、本発明の実施形態に係るめっき鋼板の全体的な構成について説明する。図1A及び図1Bは、本実施形態に係るめっき鋼板の一例を模式的に示した説明図である。

[0014] 図1Aに模式的に示したように、本実施形態に係るめっき鋼板1は、母材

となる鋼板10と、鋼板10の表面の少なくとも一部に位置するめっき層20とを有している。また、かかるめっき層20は、図1Aに示したような鋼板10の片方の表面にだけ存在しているのではなく、図1Bに模式的に示したように、鋼板10の両方の表面上に存在していてもよい。

[0015] <鋼板10について>

本実施形態に係るめっき鋼板1の母材として用いられる鋼板10の寸法、成分、組織、機械的特性は、ある態様によれば、特に限定されるものではない。例えば、めっき鋼板1に求められる機械的強度（例えば、引張強度）等に応じて、各種の鋼板を用いることが可能である。このような鋼板10として、例えば、各種のAlキルド鋼、Ti、Nb等を含有させた極低炭素鋼、極低炭素鋼にP、Si、Mn等の強化元素を更に含有させた高強度鋼、その他各種の成分（Cr、N、Cu、B、Ni、Mg、Ca、V、Co、Zn、As、Y、Zr、Mo、Sn、Sb、Ta、W、Pb、Bi、REM等）を含有した種々の鋼板等を挙げることができる。

[0016] また、鋼板10の厚みについては、特に限定されるものではなく、めっき鋼板1に求められる機械的強度等に応じて、適宜設定すればよい。

[0017] 別の態様によれば、鋼板10として、引張強度が780MPa級以上である鋼板を用いる。このような鋼板10は、本実施形態に係るめっき層20を形成する母材鋼板として好適である。鋼板10としては、より好ましくは、引張強度が980MPa級以上である鋼板を用いる。

[0018] <めっき層20について>

めっき層20は、図1A及び図1Bに模式的に示したように、鋼板10の表面上に設けられ、鋼板10の表面の全体にわたって設けられることがより好ましい。以下では、まず、かかるめっき層20の化学組成について、詳細に説明する。

[0019] ◇めっき層20の化学組成について

本実施形態に係るめっき層20の化学組成は、ある態様によれば、質量%で、Al：0.50～4.50%以下、Mg：0.50～3.00%未満、

Fe : 0.01~15.00を含有し、残部が、5.0000質量%以上のZnと、不純物と、からなる化学組成を有する。つまり、本実施形態に係るめっき層20の化学組成において、Al、Mg、Feの含有量が上記の範囲内で、かつ、これら含有量の合計が95.0000質量%未満であり、残部は、5.0000質量%以上のZnと、不純物である。

[0020] また、本実施形態に係るめっき層20の化学組成は、別の態様によれば、質量%で、Al : 0.50~4.50%以下、Mg : 0.50~3.00%未満、Fe : 0.01~15.00%を含有し、更に、下記元素群A、元素群B、元素群C、元素群D、元素群E、元素群F、及び、元素群Gからなる群より選択される1種又は2種以上を含有し、残部が、5.0000質量%以上のZn及び不純物からなる化学組成を有する。つまり、本実施形態に係るめっき層20の化学組成において、Al、Mg、Feの含有量が上記の範囲内で、かつ、これらAl、Mg、Fe、元素群A~元素群Gの含有量の合計が95.0000質量%未満であり、残部は、5.0000質量%以上のZnと、不純物である。

[0021] [元素群A] : 0%超Si : 2.00以下、及び、Ca : 0%超2.00%以下からなる群より選択される1種又は2種

[元素群B] : Sb : 0%超0.5000%以下、Pb : 0%超0.5000%以下、及び、Sr : 0%超0.5000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[元素群C] : Cu : 0%超1.0000%以下、Ti : 0%超1.0000%以下、Cr : 0%超1.0000%以下、Nb : 0%超1.0000%以下、Ni : 0%超1.0000%以下、Mn : 0%超1.0000%以下、及び、Mo : 0%超1.0000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[元素群D] : In : 0%超1.0000%以下、Bi : 0%超1.0000%以下、及び、Sn : 0%超1.0000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[元素群E] : Z r : 0%超1. 0000%以下、A g : 0%超1. 0000%以下、及び、L i : 0%超1. 0000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[元素群F] : L a : 0%超0. 5000%以下、C e : 0%超0. 5000%以下、及び、Y : 0%超0. 5000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[元素群G] : B : 0%超0. 5000%以下

[0022] このように、本実施形態に係るめっき層20は、質量%で、A l : 0. 50~4. 50%以下、M g : 0. 50~3. 00%未満、F e : 0. 01~15. 00%を含有し、選択的に、下記元素群A、元素群B、元素群C、元素群D、元素群E、元素群F、及び、元素群Gからなる群より選択される1種又は2種以上を含有し、残部が、5. 0000質量%以上のZ n及び不純物からなる化学組成を有するめっき層である。

[0023] [A l : 0. 50~4. 50質量%以下]

A lは、本実施形態に係るめっき層20の主たる金属組織（Z n-A l-M g系金属組織）を構成するために必要な元素であり、めっき鋼板として、溶接熱影響部となる部位の耐食性、及び、非溶接部となる部位の耐食性を確保するうえで、一定以上含有される。めっき層20におけるA l含有量が0. 50質量%未満である場合には、上記のような溶接熱影響部及び非溶接部となる部位の耐食性を担保することができない。そのため、本実施形態に係るめっき層20において、A l含有量は、0. 50質量%以上である。A l含有量は、好ましくは1. 00質量%以上であり、より好ましくは1. 50質量%以上である。A l含有量が、上記のような範囲となることで、めっき鋼板1の耐食性を担保することが可能となる。

[0024] 一方、めっき層20におけるA l含有量が4. 50質量%超となる場合には、溶接時において、Z n-F e合金相形成が阻害されることで液相Z n-M gと地鉄が接触し、L M Eを十分に抑制することができない。また溶接時において非熱影響部のめっき層中に α 初晶が晶出することで、後述するM g

Zn₂相の柱面配向が阻害され、溶接後の塗膜膨れを十分に抑制することができない。そのため、本実施形態に係るめっき層20において、Al含有量は、4.50質量%以下である。Al含有量は、好ましくは4.00質量%以下であり、より好ましくは3.00質量%以下である。

[0025] [Mg : 0.50~3.00質量%未満]

Mgは、本実施形態に係るめっき層20の主たる金属組織(Zn-Al-Mg系金属組織)を構成するために必要な元素であり、特に、後述するMgZn₂相を形成するために必要な元素である。すなわち、Mgは、めっき鋼板として、溶接熱影響部となる部位の耐食性、及び、非溶接部となる部位の耐食性を確保するうえで、一定以上含有される。そのため、本実施形態に係るめっき層20において、Mg含有量は、0.50質量%以上である。Mg含有量は、好ましくは1.00質量%以上であり、より好ましくは1.50質量%以上である。めっき層20におけるMgが0.50質量%未満となる場合には、非溶接部となる部位の耐食性が十分でなく、また後述するMgZn₂相の柱面配向が十分でない場合がある。Mg含有量が、上記のような範囲となることで、めっき鋼板1の耐食性を担保し、後述するMgZn₂相を形成することが可能となる。

[0026] 一方、めっき層20におけるMg含有量が3.00質量%以上となる場合には、溶接時のめっき層中におけるZnと地鉄の合金化反応が阻害され、液相Zn-Mgと地鉄が接触しLMEを十分に抑制することができない。まためっき層中にMgZn₂相の核生成サイトが過剰に増え、MgZn₂相の配向制御が困難となる。そのため、本実施形態に係るめっき層20において、Mg含有量は、3.00質量%未満である。Mg含有量は、好ましくは2.50質量%以下であり、より好ましくは2.00質量%以下である。Mg含有量が、上記のような範囲となることで、めっき鋼板1の溶接時のLMEを十分に抑制し、後述するMgZn₂相を形成することが可能となる。

[0027] [Fe : 0.01~15.00質量%]

めっき層20には、母材である鋼板10から、鋼板を構成する元素が混入

することがある。特に、溶融めっき法では、鋼板10とめっき層20との間の固液反応による元素の相互拡散によって、鋼板10を構成する元素がめっき層20へ混入し易くなる。このような元素の混入により、めっき層20中には、一定量のFeが含有され、その含有量は、0.01質量%以上となることが一般的である。上記相互拡散が促進されれば、鋼板10とめっき層20との密着性が向上する。鋼板10とめっき層20との密着性の向上という観点からは、めっき層20中のFe含有量は、0.20質量%以上であることが好ましい。

[0028] また、本発明の効果を損なわない範囲内で、めっき層20を製造する際に用いられるめっき浴中に意図的にFeを添加してもよい。ただし、めっき浴中のFe含有量が高まると、めっき浴中にFeとAlの高融点な金属間化合物が形成し、かかる高融点の金属間化合物がドロスとしてめっき層20に付着して外観品位を著しく低下させる傾向があるため、好ましくない。かかる観点から、めっき浴中のFe含有量が調整されることにより、めっき層20中のFe含有量は、15.00質量%以下である。めっき層20中のFe含有量は、より好ましくは10.00質量%以下である。

[0029] めっき層20において、上記Al、Mg、Feの残部は、5.0000質量%以上のZnと、不純物である。Znは、本実施形態に係るめっき層20の主たる金属組織（Zn-Al-Mg系金属組織）を構成するために必要な元素であり、めっき鋼板の耐食性を向上させるために重要な元素である。また、めっき層20が上記Al、Mg、Feを上記の範囲内で含有し、更に、5.0000質量%以上のZnを含有することで、溶接時のLMEを抑制することが可能となる。

[0030] 続いて、本実施形態の別の態様に係るめっき層20の化学組成が選択的に有しうる、元素群A～元素群Eについて、詳細に説明する。

[0031] なお、本実施形態に係るめっき層20において、下記元素群B～元素群Eに属する元素の少なくとも何れかを含有させる場合には、下記元素群B～元素群Eに属する元素の少なくとも何れかを、下記の含有量の範囲内、かつ、

合計含有量が5.0000質量%以下で含有することが好ましい。

[0032] 元素群B～元素群Eに属する元素の合計含有量を5.0000質量%以下とすることで、以下で詳述するような、各元素の添加により発現される効果を、互いに損なうことなく享受することが可能となる。元素群B～元素群Eに属する元素の合計含有量は、好ましくは1.0000質量%以下であり、より好ましくは0.2000質量%以下である。

[0033] ◇元素群A

本実施形態に係るめっき層20の別の態様において、めっき層20が含有しうる元素群Aについて説明する。以下に示す元素群Aの少なくとも何れかの元素は、残部のZnの一部に換えて、めっき層20中に含有されうる元素である。

[元素群A] : Si : 0%超2.00%以下、及び、Ca : 0%超2.00%以下からなる群より選択される1種又は2種

[0034] [Si : 0～2.00質量%]

本実施形態に係るめっき層20においてSiを含有しない場合も考えるため、その含有量の下限は、0質量%である。一方、Siは、めっき層と鋼板の界面に形成するFe-AI系金属間化合物相の過剰な成長を抑制し、めっき層と鋼板の密着性を更に向上させることが可能な元素である。めっき層20中にSiを含有させる場合、Fe-AI系金属間化合物相の過剰な成長を抑制するために、Siの含有量は、0.05質量%以上が好ましく、0.20質量%以上がより好ましい。

[0035] 一方、Siの含有量が2.00質量%を超える場合には、Mgと高融点化の金属間化合物相を過剰に形成し、後述するMgZn₂相の柱面配向が阻害され、塗膜膨れを十分に抑制することができない。このため、めっき層20中にSiを含有させる場合、Siの含有量が2.00質量%以下とする。別の観点では、Siの含有量を2.00質量%以下とすることで、めっき浴の粘性を好適なものとし、操作性を向上させることができる。めっき層20中のSi含有量は、好ましくは0.50質量%以下であり、より好ましくは0.

20質量%以下である。

[0036] [Ca : 0~2.00質量%]

本実施形態に係るめっき層20においてCaを含有しない場合も考えるため、その含有量の下限は、0質量%である。一方、Caは、めっき層20中に含有されると、Al及びZnと金属間化合物相を形成する。更に、めっき層20中にCaと共にSiが含有される場合、CaはSiと金属間化合物を形成する。これらの金属間化合物は、融点が高く、安定な構造であるため、めっき鋼板の溶接時のLMEを更に抑制することが可能となる。めっき層20中にCaを含有させる場合、かかる溶接時のLMEの抑制効果は、Ca含有量を0.01質量%以上とすることで発現される。めっき層20におけるCa含有量は、より好ましくは0.10質量%以上である。

[0037] 一方、めっき層20中のCa含有量が2.00質量%を超える場合には、めっき鋼板の耐食性が低下する可能性がある。かかる観点から、めっき層20中のCa含有量は、2.00質量%以下である。めっき層20中のCa含有量は、好ましくは1.50質量%以下であり、より好ましくは0.50質量%以下である。

[0038] ◇元素群B

続いて、本実施形態に係るめっき層20の別の態様において、めっき層20が含有しうる元素群Bについて説明する。以下に示す元素群Bの少なくとも何れかの元素は、残部のZnの一部に換えて、めっき層20中に含有されうる元素である。

[元素群B] : Sb : 0%超0.5000%以下、Pb : 0%超0.5000%以下、及び、Sr : 0%超0.5000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[0039] [Sb : 0~0.5000質量%]

[Pb : 0~0.5000質量%]

[Sr : 0~0.5000質量%]

本実施形態に係るめっき層20においてSb、Pb、Srを含有しない場

合も考えうるため、これら元素の含有量の下限は、0質量%である。一方、Sb、Pb、Srの少なくとも何れかがめっき層20中に含有されると、めっき層20の表面にスパングルが形成されて、金属光沢の向上を図ることが可能となる。そのため、めっき鋼板の更なる意匠性向上という観点から、Sb、Pb、Srの少なくとも何れかがめっき層20中に含有されることが好ましい。かかる意匠性向上効果は、Sb、Pb、Srの少なくとも何れかの含有量が0.0500質量%以上となった場合に発現される。そのため、Sb、Pb、Srの少なくとも何れかをめっき層20に含有させる場合には、これら元素の含有量は、それぞれ独立に、0.0500質量%以上とされることが好ましい。

[0040] 一方、Sb、Pb、Srの含有量の何れかが0.5000質量%を超えるようなめっき層20を形成する場合には、めっき層20を形成するために用いるめっき浴中のドロス生成量が多くなり、めっき性状の良好なめっき鋼板を製造できない。そのため、めっき層20中のSb、Pb、Srの含有量は、それぞれ独立に、0.5000質量%以下である。Sb、Pb、Srの含有量は、それぞれ独立に、好ましくは0.2000質量%以下である。

[0041] ◇元素群C

続いて、本実施形態に係るめっき層20の別の態様において、めっき層20が含有しうる元素群Cについて説明する。以下に示す元素群Cの少なくとも何れかの元素は、残部のZnの一部に換えて、めっき層20中に含有されうる元素である。

[元素群C] : Co : 0%超1.0000%以下、V : 0%超1.0000%以下、Cu : 0%超1.0000%以下、Ti : 0%超1.0000%以下、Cr : 0%超1.0000%以下、Nb : 0%超1.0000%以下、Ni : 0%超1.0000%以下、Mn : 0%超1.0000%以下、及び、Mo : 0%超1.0000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[0042] [Co : 0~1.0000質量%]

[V : 0~1.0000質量%]

[Cu : 0~1.0000質量%]

[Ti : 0~1.0000質量%]

[Cr : 0~1.0000質量%]

[Nb : 0~1.0000質量%]

[Ni : 0~1.0000質量%]

[Mn : 0~1.0000質量%]

本実施形態に係るめっき層20においてCo、V、Cu、Ti、Cr、Nb、Ni、Mnを含有しない場合も考えるため、これら元素の含有量の下限は、0質量%である。一方、Co、V、Cu、Ti、Cr、Nb、Ni、Mnの少なくとも何れかがめっき層20中に含有されると、かかるめっき鋼板を溶接した際に、これら元素が、溶接によって生成されるFe-Al系金属組織に取り込まれ、形成される溶接部の耐食性を更に向上させることが可能となる。かかる溶接部耐食性の向上効果は、めっき層20中のCo、V、Cu、Ti、Cr、Nb、Ni、Mnの少なくとも何れかの含有量が0.0050質量%以上となった場合に発現される。そのため、Co、V、Cu、Ti、Cr、Nb、Ni、Mnの少なくとも何れかをめっき層20中に含有させる場合には、これら元素の含有量は、それぞれ独立に、0.0050質量%以上とされることが好ましい。

[0043] 一方、Co、V、Cu、Ti、Cr、Nb、Ni、Mnの含有量の何れかが1.0000質量%を超えるようなめっき層20を形成する場合には、めっき層20を形成するためのめっき浴中でこれら元素が様々な金属間化合物を形成し、めっき浴の粘性の上昇を招いて、めっき性状の良好なめっき鋼板を製造できない。よって、めっき層20中のCo、V、Cu、Ti、Cr、Nb、Ni、Mnの含有量は、それぞれ独立に、1.0000質量%以下とされる。Co、V、Cu、Ti、Cr、Nb、Ni、Mnの含有量は、それぞれ独立に、好ましくは0.2000質量%以下である。

[0044] [Mo : 0~1.0000質量%]

本実施形態に係るめっき層20においてMoを含有しない場合も考えるため、その含有量の下限は、0質量%である。一方、Moがめっき層20中に含有されると、耐食性を更に向上させることが可能となる。かかる耐食性の向上効果は、Moの含有量が0.0100質量%以上となった場合に発現される。そのため、Moを含有させる場合には、その含有量は、0.0100質量%以上とすることが好ましい。

[0045] 一方、Moの含有量が1.00質量%を超えるようなめっき層20を形成する場合には、用いるめっき浴中に多量のドロスが発生する原因となるため、好ましくない。そのため、Moの含有量は、1.0000質量%以下である。Moの含有量は、好ましくは0.0500質量%以下である。

[0046] ◇元素群D

続いて、本実施形態に係るめっき層20の別の態様において、めっき層20が含有しうる元素群Dについて説明する。以下に示す元素群Dの元素は、残部のZnの一部に換えて、めっき層20中に含有されうる元素である。

[元素群D] : In : 0%超1.0000%以下、Bi : 0%超1.0000%以下、及び、Sn : 0%超1.0000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[0047] [In : 0~1.0000質量%]

[Bi : 0~1.0000質量%]

[Sn : 0~1.0000質量%]

本実施形態に係るめっき層20においてIn、Bi、Snを含有しない場合も考えるため、その含有量の下限は、0質量%である。In、Bi、Snを含むめっき層20が腐食環境に置かれた場合に、Mg溶出速度を上昇させる元素である。Mgの溶出速度が上昇すると、鋼板10が露出した部分にMgイオンが供給され、耐食性が更に向上する。かかる観点から、In、Bi、Snを含有させる場合は、その含有量を0.00500質量%以上とすることが好ましい。

[0048] 一方で、過剰なIn、Bi、Sn添加は、Mg溶出速度を過剰に促進し、

めっき鋼板の耐食性が低下する可能性がある。かかるMg溶出速度の上昇は、In、Bi、Snの含有量の何れかが1.0000質量%を超えると顕著となるため、In、Bi、Snの含有量は、1.0000質量%以下である。In、Bi、Snの含有量は、好ましくは0.2000質量%以下である。

[0049] ◇元素群E

続いて、本実施形態に係るめっき層20の別の態様において、めっき層20が含有しうる元素群Eについて説明する。以下に示す元素群Eの少なくとも何れかの元素は、残部のZnの一部に換えて、めっき層20中に含有される元素である。

[元素群E] : Zr : 0%超1.0000%以下、Ag : 0%超1.0000%以下、及び、Li : 0%超1.0000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[0050] [Zr : 0~1.0000質量%]

[Ag : 0~1.0000質量%]

[Li : 0~1.0000質量%]

本実施形態に係るめっき層20においてZr、Ag、Liを含有しない場合も考えうるため、これら元素の含有量の下限は、0質量%である。一方、Zr、Ag、Liの少なくとも何れかがめっき層20中に含有されると、めっき操作性を更に向上させることが可能となる。かかるめっき操作性の向上効果は、めっき層20中のZr、Ag、Liの少なくとも何れかの含有量が0.0100質量%以上となった場合に発現される。そのため、Zr、Ag、Liのすくなくとも何れかを含有させる場合には、これら元素の含有量は、それぞれ独立に、0.0100質量%以上とされることが好ましい。

[0051] 一方、Zr、Ag、Liの含有量の何れかが1.0000質量%を超えるようなめっき層20を形成する場合には、めっき層20の形成に用いるめっき浴中に多量のドロスが発生しやすい。そのため、Zr、Ag、Liのすくなくとも何れかの含有量は、それぞれ独立に、1.0000質量%以下であ

る。Zr、Ag、Liのすくなくとも何れかの含有量は、それぞれ独立に、好ましくは0.1000質量%以下である。

[0052] ◇元素群F

続いて、本実施形態に係るめっき層20の別の態様において、めっき層20が含有しうる元素群Fについて説明する。以下に示す元素群Fの少なくとも何れかの元素は、残部のZnの一部に換えて、めっき層20中に含有される元素である。

[元素群F] : La : 0%超0.5000%以下、Ce : 0%超0.5000%以下、及び、Y : 0%超0.5000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[0053] [La : 0~0.5000質量%]

[Ce : 0~0.5000質量%]

[Y : 0~0.5000質量%]

本実施形態に係るめっき層20においてLa、Ce、Yを含有しない場合も考えうるため、これら元素の含有量の下限は、0質量%である。一方、La、Ce、Yは、Caとほぼ同等の効果を発現する元素であり、溶接時のブローホール形成をより抑制する。これは、各元素の原子半径がCaの原子半径と近いことに起因する。これらの元素がめっき層20中に含有されると、Ca位置に置換する。そのため、これらの元素は、EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) においてCaと同位置に検出される。また、これらの元素がめっき鋼板の溶接後に酸化物となった場合においても、これら元素の酸化物はCaOと同位置で検出される。

[0054] かかる溶接時のブローホール形成の抑制効果は、これら元素の含有量を、それぞれ独立に、0.0100質量%以上とすることで発現される。そのため、Zr、Ag、Liのすくなくとも何れかを含有させる場合には、これら元素の含有量は、それぞれ独立に、0.0100質量%以上とされることが好ましい。めっき層20中におけるLa、Ce、Yの含有量は、それぞれ独

立に、より好ましくは0.0500質量%以上である。

[0055] 一方、めっき層20を製造するためのめっき浴中において、La、Ce、Y含有量が多すぎる場合、めっき浴の粘性が必要以上に増加してめっき操作性が低下する可能性がある。そのため、めっき操作性の観点からめっき浴中のLa、Ce、Y含有量が調整されることにより、La、Ce、Yの含有量は、それぞれ独立に、0.5000質量%以下となる。La、Ce、Yの含有量は、それぞれ独立に、好ましくは0.1000質量%以下である。

[0056] ◇元素群G

続いて、本実施形態に係るめっき層20の別の態様において、めっき層20が含有しうる元素群Gについて説明する。以下に示す元素群Gの元素は、残部のZnの一部に換えて、めっき層20中に含有されうる元素である。

[元素群G] : B : 0%超0.5000%以下

[0057] [B : 0~0.5000質量%]

本実施形態に係るめっき層20においてBを含有しない場合も考えるため、その含有量の下限は、0質量%である。一方、Bは、めっき層20中に含有されると、LMEをより抑制する効果がある。これは、Bがめっき層20中に含有されると、Zn、Al、Mg、Caの少なくとも何れかと化合して、様々な金属間化合物を形成するためと推察される。また、めっき層20中にBが存在することで、Bはめっき層20から鋼板10へと拡散し、粒界強化によって鋼板10のLMEをより抑制する効果があると考えられる。更に、Bに関して形成される各種の金属間化合物は、融点が極めて高いために、溶接時におけるZn燃焼の抑制にも作用していると推察される。これらの改善効果は、Bを0.05質量%以上含有させることで発現される。そのため、Bを含有させる場合には、Bの含有量は、好ましくは0.0500質量%以上である。

[0058] 一方、めっき層20中にBを含有させるために、めっき浴中に過剰にBを含有させると、めっき融点の急激な上昇を引き起こしてめっき操作性が低下し、めっき性状に優れるめっき鋼板を製造することができない。かかるめっ

き操作性の低下は、Bの含有量が0.5000質量%を超える場合に顕著となるため、Bの含有量は0.5000質量%以下である。Bの含有量は、好ましくは0.1000質量%以下である。

[0059] [化学成分の計測方法]

上記のめっき層20の化学成分は、ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) 又はICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) を使用して、計測することが可能である。なお、0.1質量%単位までの化学成分の分析を行う場合には、ICP-AESを用いることとし、0.1質量%未満の微量な化学成分の分析を行う場合には、ICP-MSを用いることとする。めっき鋼板を、インヒビターを加えた10% HCl水溶液に対して1分程度浸漬し、めっき層部分を剥離し、このめっき層を溶解した溶液を準備する。得られた溶液を、ICP-AES又はICP-MSによって分析して、めっき層の全体平均としての化学成分を得ることができる。

[0060] ◇めっき層20の付着量について

以上説明したようなめっき層20の付着量については、特に規定するものではないが、例えば、鋼板の片面当たり、15~250 g/m²程度であることが好ましい。めっき層20の付着量が上記のような範囲内となることで、本実施形態に係るめっき鋼板1は、十分な耐食性を示すことが可能となる。かかる付着量を有するめっき層20の厚みは、概ね5~40 μm程度となる。

[0061] なお、かかるめっき層20の付着量は、以下のように測定される。まず、めっき鋼板から、平面視において30 mm×30 mmの大きさにサンプルを切り出し、予めそのサンプルの質量を測定しておく。なお、サンプルを切り出す際には、厚み方向は全て切り出すようにする。このサンプルの一方の面にはテープシール貼り、当該一方の面側のめっき層は次工程で溶解しないようにする。その上で、インヒビター添加した10% HCl水溶液にかかるサ

ンプルを浸漬してめっき層を酸洗剥離し、酸洗後のサンプルの質量を測定する。酸洗前後のサンプルの質量変化から、片面当たりのめっき層20の付着量を決定することが可能である。

[0062] ◇めっき層20の金属組織について

続いて、以上説明したような化学組成を有するめっき層20の金属組織について、説明する。

本実施形態に係るめっき層20は、上記のような化学組成を有し、また、以下で詳述するような製造方法を経て形成されることで、 η Zn相、 α 相、 τ 相、 $MgZn_2$ 相、 Mg_2Zn_3 相、 $MgZn$ 相等の金属相や金属間化合物相（金属組織）を含有している。また、めっき層20が更に含有しうる元素によっては、上記のような金属組織に加えて、 $Al-Si-Ca$ 相、 $Al-Si-Ca-Fe$ 相、 Mg_2Si 相、 Mg_2Sn 相等の金属組織を含有しうる。本実施形態に係るめっき層20は、上記のような金属組織を有することで、LMEの発生を抑制し、耐食性にも優れるという性質を示すようになる。

[0063] ここで、本実施形態に係るめっき層20がどのような金属組織を有しているかについては、めっき層20の表面を、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope: SEM）により観察することで特定可能である。すなわち、めっき層20の凝固組織をSEMにより観察し、観察視野において、SEM-EPMA（Electron Probe Micro Analyzer: 電子プローブマイクロアナライザ）による点分析結果と、反射電子像における結晶相の形態から、どのような金属組織を有しているかを特定することができる。この際、SEM観察前に、例えば研磨等の前処理は行わなくてよいが、化成処理皮膜等が付与されている場合は、化成処理皮膜などを除去するために研磨等を実施してもよい。研磨する場合はめっき層の厚みが80%以上残るよう研磨し、表面は鏡面仕上げ状態にしてからSEM観察し、表面組織とする。

[0064] より詳細には、分析装置として例えば日本電子株式会社製JXA-8500を使用し、観察位置は任意の5カ所とし、1カ所あたりの観察する領域の

大きさは、 $40\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ とする。かかる範囲を、加速電圧：15.0 kV、照射電流： $5.0 \times 10^{-7}\text{A}$ 、照射時間：50ミリ秒として、倍率4000倍で観察する。かかる条件で、着目する範囲の反射電子像を取得した後、反射電子像のコントラストを用いて、各金属組織の点分析を実施する。

[0065] 本発明者らは、溶接時に生じる溶接部の塗膜膨れについて検討するにあたって、上記のような金属組織のうち、 MgZn_2 相に着目した。

[0066] MgZn_2 相は、本実施形態に係るめっき層20中に形成されるMgとZnの金属間化合物の相である。 MgZn_2 相は、耐食性及び溶接性を向上させる相として含有される。すなわち、 MgZn_2 相はZn相と比較して絶縁性が高く、耐食性が高い。また、Zn相と比較して腐食電位が低く犠牲防食性に優れ、溶接部周囲の耐食性を向上させる。また溶接後の腐食生成物を密化させ、赤錆を抑制する。また、溶接時においてめっき層20の燃焼を抑制する。本実施形態に係るめっき層20では、さらに、 MgZn_2 相の結晶方位の配向を制御して柱面配向とし、塗膜膨れを抑制する。

[0067] 本実施形態に係るめっき層20の MgZn_2 相の柱面配向について、図2を用いて説明する。図2は、本実施形態に係る MgZn_2 相の柱面配向の概要と、めっき鋼板1において生じ得る塗膜膨れの概要を示す模式図である。

[0068] まず、本実施形態に係るめっき層20における MgZn_2 相の結晶構造について説明する。 MgZn_2 相は六方晶系の結晶構造を有し、四角柱構造の単位胞が3つ集まることで、図2に示すような六角柱構造を形成する。図2に示す六角柱構造において、六角形で示す面が MgZn_2 相の(002)面であり、 MgZn_2 相の(002)面に直交する柱面の一つが、 MgZn_2 相の(100)面である。なお、図2に示す MgZn_2 相の大きさは、便宜上のものであり、このような大きさの単結晶を形成していることを意味するものではない。

[0069] 次に、本実施形態に係るめっき層20における MgZn_2 相の柱面配向について説明する。本実施形態に係るめっき層20において、 MgZn_2 相の(100)面は、X線回折法(X-ray diffraction: XRD)

において極点測定を行った際に、RD (Rolling Direction : 圧延方向) 軸、及び、TD (Transversal Direction : 圧延方向に対して直交する方向、幅方向) 軸で規定される材料座標系において、RD-TD平面の法線方向のND (Normal Direction) 軸に対して垂直な面となるように (すなわち、RD-TD平面と平行な面となるように) 配向される。

[0070] ここで、 $MgZn_2$ 相の(100)面は $MgZn_2$ 相の(002)面に対して垂直な結晶面である。したがって、 $MgZn_2$ 相の(100)面がND軸に対して垂直な面となるように配向されることで、 $MgZn_2$ 相の(002)面は、ND軸に対して平行な面となるように (すなわち、RD-TD平面に対して垂直な面となるように) 配向される。なお、 $MgZn_2$ 相の(002)面はND軸に対して平行であればよく、RD-TD平面上の向き (RD軸又はTD軸に対する向き) は特に限定されない。

[0071] 次に、塗膜膨れについて説明する。本実施形態に係るめっき鋼板1は、溶接後、めっき層20の上に塗装が施され、塗膜30が形成される。熱影響部における塗膜30の下では、めっき層20の腐食 (すなわち塗膜下腐食) が発生する場合がある。図2の太線矢印 (腐食) に示すように、塗膜下腐食は、ND軸に対して垂直方向に進行する。かかる塗膜下腐食の進行によりめっき層20の厚みが増加し、めっき層20の上に形成した塗膜30の厚みが増加することで塗膜膨れが生じる。

[0072] 本発明者らが塗膜下腐食について検証を行ったところ、塗膜下腐食が $MgZn_2$ 相中を進行する場合、 $MgZn_2$ 相の(002)面に対して垂直となる方向に対しては、 $MgZn_2$ 相の他の結晶面に対して垂直となる方向よりも、塗膜下腐食の進行が抑制されることを新たに見出した。これは、(002)面が $MgZn_2$ の結晶の稠密面であるためと考えられる。

[0073] 本発明者らは上記知見に基づき、塗膜下腐食の進行方向に対して $MgZn_2$ 相の(002)面が垂直となるように配向させることで、塗膜下腐食の進行を抑制し、塗膜膨れを抑制できるのではないかとこの着想を得た。なお、塗膜

下腐食はRD-TD平面内を任意の方向に進行するが、 $MgZn_2$ 相の(002)面は、RD-TD平面上の向きについてはランダムに配向している。したがって、任意の塗膜下腐食の進行方向に対して、その(002)面が垂直であるような $MgZn_2$ 相が、めっき層20中には含まれる。このように、塗膜下腐食の進行方向に対して $MgZn_2$ 相の(002)面が垂直となるように $MgZn_2$ 相を配向させることを、本明細書において柱面配向と称する。

[0074] 本実施形態に係るめっき層20において、 $MgZn_2$ 相の柱面配向の成否は、XRDを用いて、以下のような条件を満足しているか否かに基づき判断することができる。すなわち、本実施形態に係るめっき層20の表面を、市販の広角X線回折装置により測定したときに、得られる測定結果において、 $MgZn_2$ 相の(002)面に対応するピークの強度 I_{002} に対する、 $MgZn_2$ 相の(100)面に対応するピークの強度 I_{100} のピーク強度比 I_{100}/I_{002} が、2.50以上であるときに、図2に示したような(002)面の柱面配向が実現されていると判断することができる。

[0075] ◇市販の広角X線回折装置（例えば、株式会社リガク製 RINT1500等）

- ・ X線源：Cu管球
- ・ 電圧：40kV
- ・ 電流：150mA
- ・ アタッチメント：サンプルチェンジャー試料台
- ・ フィルタ：なし
- ・ モノクロメータ：使用

[0076] より詳細には、着目するめっき層20の表面について、研磨等の前処理をすることなく、上記のようなXRDにより観察する。この際、めっき層20の表面の任意の位置を観察し、上記ピーク強度比 I_{100}/I_{002} を算出する。このような測定・算出処理を、めっき層20の表面の任意の5箇所を実施し、得られた5つのピーク強度比 I_{100}/I_{002} の平均値を、本実施形態に係るめっき層20におけるピーク強度比 I_{100}/I_{002} とする。

- [0077] なお、上記のような測定条件に即して測定されるXRDスペクトルにおいて、(100)面に対応するピークは、 $2\theta = 19.67 \pm 0.4^\circ$ に観測されるピークであり、(002)面に対応するピークは、 $2\theta = 20.79 \pm 0.4^\circ$ に観測されるピークである。また、かかる範囲内に2本以上のピークが観測された場合には、基準位置により近い位置に存在するものを、対応するピークとして採用するものとする。
- [0078] また、各面方向に帰属するピークの強度は、図3に模式的に示したようなXRDスペクトルにおいて、着目するピークのベースラインを考慮した上で、着目するピークの強度 I_p からベースラインの強度 I_b を減じたもの（すなわち、「 $I_p - I_b$ 」）とする。
- [0079] ピーク強度比 I_{100}/I_{002} が、2.50未満であるときには、 $MgZn_2$ 相の配向状態が、図2に示したような柱面配向の状態となっておらず、熱影響部における塗膜下腐食の進行による塗膜膨れを十分に抑制することはできない。ピーク強度比 I_{100}/I_{002} は、好ましくは5.00以上であり、より好ましくは10.00以上である。
- [0080] 一方、ピーク強度比 I_{100}/I_{002} の上限は、特に限定されるものではなく、高ければ高いほど、より好ましい配向状態となっていることが理解されるが、その上限は、実質的には30程度である。
- [0081] なお、 $MgZn_2$ 相の配向制御がなされずに、 $MgZn_2$ 相が母相中にランダムに存在している場合には、上記のピーク強度比 I_{100}/I_{002} は理論上、 1.75 ± 0.02 という値を示す。
- [0082] ◇めっき鋼板の引張強度について
本実施形態に係るめっき鋼板1の引張強度は、母材として用いた鋼板10の引張強度に依存する。したがって、ある態様によれば、本実施形態に係るめっき鋼板1の引張強度は、780MPa以上であり、別の態様によれば、980MPa以上である。めっき鋼板1の引張強度は、公知の方法で測定することができる。一例として、引張強度を測定したいめっき鋼板1からJIS Z 2201(2011)に規定されている試験片のうち、部材から採

取可能な大きさの試験片を作成し、当該試験片につき J I S Z 2241 (2011) に規定されている方法で引張強度を測定する。

[0083] ◇めっき鋼板表面の炭素 (C) 濃度について

本実施形態に係るめっき鋼板 1 において、めっき層 20 の表面を起点として深さ方向にグロー放電発光分析法 (GDS : Glow Discharge Optical Emission Spectrometry) により測定し、Zn、Fe、C の分布に関する深さプロファイルを測定する。

[0084] なお、かかる GDS による測定は、市販のグロー放電発光分析装置を用いて、以下の条件で実施することが可能である。

[0085] ◇市販のグロー放電発光分析装置 (例えば、LECO ジャパン合同会社製 (型番 GDS850A) 等)

Ar ガス圧力 : 0.27 MPa

アノード径 : 4 mm Φ

RF (高周波) 出力 : 30 W

[0086] 得られた測定結果において、まず、めっき層 20 と鋼板 10 との界面となる位置を規定する。より詳細には、得られた Zn と Fe の分布に関する深さプロファイルにおいて、Zn の強度を示す曲線と Fe の強度を示す曲線とが交差する深さを、めっき層 20 と鋼板 10 との界面とする。次に、C の分布に関する深さプロファイルにおいて、上記界面を起点として、C 濃度の推移を確認する。すなわち、以下で着目する C 濃度は、めっき層 20 と鋼板 10 との界面に隣接する鋼板 10 の部分における C 濃度であると言える。

[0087] 本実施形態に係るめっき鋼板 1 は、ある態様によれば、上記界面を起点として C 濃度が質量%で 0.05% 以下である深さが 10 μ m 以上である。C 濃度が質量%で 0.05% 以下である深さが 10 μ m 以上であることにより、めっき鋼板 1 の溶接時の LME を更に抑制することが可能となる。鋼中の C は、LME を助長する元素であるため、LME 割れが発生する起点となる。そのため、鋼表層の C 濃度を低下させることで、溶接時の LME を更に抑制し、耐 LME 性を向上させることが可能となる。C 濃度が質量%で 0.0

5%以下である深さは、好ましくは15 μ m以上である。一方で、C濃度が質量%で0.05%以下である深さの上限は、特に限定されない。

[0088] ここで、鋼板10の表層部分のC濃度は、鋼板10に施される脱炭焼鈍の条件を制御することで所望の値とされる。かかる脱炭焼鈍は、めっき鋼板の製造時に必要に応じて実施される。

[0089] 以上、図1A~図3を参照しながら、本実施形態に係るめっき鋼板1について、詳細に説明した。以上説明したような本実施形態に係るめっき鋼板1は、例えば、自動車の足回り部品の素材として、好適に用いることが可能である。

[0090] なお、本実施形態に係るめっき鋼板1は、上記のめっき層20上に、更に1層又は2層以上の各種の皮膜を有していてもよい。このような皮膜として、例えば、クロメート皮膜、リン酸塩皮膜、クロメートフリー皮膜、有機樹脂皮膜等が挙げられる。

[0091] (めっき鋼板の製造方法について)

次に、以上説明したようなめっき鋼板1の製造方法の一例を説明する。本実施形態に係るめっき鋼板1は、上記のような鋼板10を母材として、かかる鋼板10の表面に対して、重研削の工程によりひずみを付与した後に、ひずみの付与された表面に対してめっき層20を形成することで製造される。

[0092] 重研削の工程では、鋼板10の表面を重研削ブラシにより研削して、表面にひずみを付与することで、鋼板10の表面に、MgZn₂相を柱面配向となるように成長させるための核生成サイトが形成される。その後、鋼板10の表面に形成されためっき層20に対して、特定の熱処理を施すことで、MgZn₂相が柱面配向となるように成長していくようになる。また、表面にひずみを付与することで、めっき鋼板1の溶接時に、Zn-Fe合金化が促進され、LMEを更に抑制することが可能となる。

[0093] めっき層20の形成には、溶融めっき法その他、溶射法、コールドスプレー法、スパッタリング法、蒸着法、電気めっき法等を適用できる。ただし、自動車等で一般的に使われる程度の厚さのめっき層を形成するには、溶融めっ

き法がコスト面で最も好ましい。

- [0094] その後、得られためっき鋼板（めっき層 20 を有する鋼板 10）に対して、以下で説明するような特定の熱処理工程を施すことで、本実施形態に係るめっき鋼板 1 を製造することができる。
- [0095] 以下では、熔融めっき法を用いて、本実施形態に係るめっき鋼板 1 を得る製造方法の一例について、詳細に説明する。
- [0096] かかるめっき鋼板 1 の製造工程では、まず、母材として用いる鋼板 10 を、ゼンジミア法により圧延して所望の板厚とした後、コイル状に巻き取って、熔融めっきラインに設置する。
- [0097] 熔融めっきラインでは、鋼板 10 をコイルから繰り出しながら連続的に通板させる。通板の際、所定位置に設けられた重研削ブラシにより、鋼板の表面にひずみが付与されるようにする。その後、ライン上に設けられた焼鈍設備により、鋼板を、例えば、酸素濃度が 20 ppm 以下の酸化が生じづらい環境下、 $N_2 - (1 \sim 10) \% H_2$ ガス、露点 $-60 \sim -10^\circ C$ の雰囲気にて、 $700 \sim 900^\circ C$ で 0 sec 超 300 sec 以下加熱還元処理した後、後段のめっき浴の浴温 $+20^\circ C$ 前後まで N_2 ガスで空冷して、めっき浴に浸漬させる。なお、上記の流れでは、鋼板に対して焼鈍前にひずみを付与しているが、付与したひずみの少なくとも一部が焼鈍によって開放された場合であっても、焼鈍中に鋼表層で生じる再結晶が促進されることで Fe 粒径が微細化して、後段のめっき工程におけるめっき層の凝固時の核生成サイトとして機能するようになる。
- [0098] 加熱還元処理の工程では、鋼板 10 の表面の脱炭を行ってもよい。脱炭を行う場合は、加熱還元処理の工程における $N_2 - (1 \sim 10) \% H_2$ 雰囲気ガス中の露点を、 $-10 \sim -10^\circ C$ とする。このような脱炭を含む製造方法によると、製造されるめっき鋼板 1 の深さ方向における GDS による測定結果において、C 濃度が質量%で 0.05% 以下である深さを $10 \mu m$ 以上とすることができる。脱炭を行わない場合は、加熱還元処理の工程における $N_2 - (1 \sim 10) \% H_2$ 雰囲気ガス中の露点を、 $-30 \sim -70^\circ C$ としてもよい。

- [0099] ここで、めっき浴中には、前述のような化学成分を有する、熔融状態にあるめっき合金を準備しておく。めっき浴の浴温は、めっき合金の融点以上（例えば、460～660℃程度）としておく。この際、かかるめっき浴の浴温は、上記のようなめっき合金の融点に着目するとともに、以下で説明するような「MgZn₂相が核生成する理論的な温度」（以下、理論温度ともいう。）に基づき、かかる理論温度以上の値（例えば、理論温度+40℃程度）に決定することが好ましい。
- [0100] めっき合金の材料作製の際は、合金材料として純金属（純度99%以上）を用いて調合することが好ましい。まず、上記のようなめっき層の組成となるように合金金属の所定量を混合して、真空又は不活性ガス置換状態で高周波誘導炉やアーク炉などを使用して、完全に溶解させて合金とする。更に、所定の成分（上記めっき層の組成）で混合された当該合金を大気中で溶解して、得られた熔融物をめっき浴として利用する。
- [0101] なお、以上述べたようなめっき合金の作製には、特に純金属を使用する制約はなく、既存のZn合金、Mg合金、Al合金を溶解して使用してもよい。この際、不純物が少ない所定の組成合金さえ用いれば、問題はない。
- [0102] 鋼板を、上記のようなめっき浴中に浸漬させた後、所定の引上速度で引き上げる。この際に、形成されるめっき層20が所望の厚みとなるように、例えばN₂ワイピングガスによりめっき付着量を制御する。ここで、浴温以外の条件については、一般的なめっき操業条件を適用すればよく、特別な設備や条件は要しない。
- [0103] 続いて、表面に対して重研削ブラシによりひずみが付与された鋼板上に位置する熔融状態にあるめっき合金に対して、以下のような第1冷却工程及び第2冷却工程を実施して、熔融状態にあるめっき合金をめっき層20とするとともに、MgZn₂相を柱面配向となるように成長させる。以下、第1冷却工程及び第2冷却工程について、詳細に説明する。
- [0104] 第1冷却工程は、めっき合金の温度が、浴温～「MgZn₂相が核生成する理論的な温度」（理論温度）の範囲内である際に実施される冷却工程である

。かかる第1冷却工程では、上記のような温度範囲内にあるめっき鋼板に対し、露点 -20°C 以下の雰囲気下において、冷却媒体を、 $3000\text{L}/\text{m}^2/\text{min}$ 以下の流量で吹き付けることで、平均冷却速度 $15^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上で急冷する。なお、めっき工程において溶融めっき法を採用した場合、かかる第1冷却工程は、鋼板がめっき浴から出た直後から実施される。これにより、鋼板の表面に形成された核生成サイトにおいて、 MgZn_2 相が核生成するようになる。第1冷却工程における浴温～理論温度はめっき層表面に粗な酸化物が形成しやすい。かかる高温域での酸化を防ぐために、露点を -20°C 以下及び比較的大きい冷却速度として冷却する。また、かかる冷却速度において、冷却媒体の流量が過剰の場合、めっき層と地鉄の界面ではなく、めっき層の表面が核生成サイトとなる。この場合、続く第2冷却工程の冷却を施しても MgZn_2 相の配向制御が困難となる。そのため、冷却媒体の流量を $3000\text{L}/\text{m}^2/\text{min}$ 以下とする。

[0105] ここで、上記の「 MgZn_2 相が核生成する理論的な温度」（理論温度）は、 $\text{Mg}-\text{Al}-\text{Zn}$ 3元系に関する、CALPHAD法による計算状態図から決定することができる。

[0106] 第1冷却工程における冷却媒体の流量は、 $1500\text{L}/\text{m}^2/\text{min}$ 以下であることが好ましく、 $1000\text{L}/\text{m}^2/\text{min}$ 以下であることがより好ましい。また、平均冷却速度は、 $25^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以上であることが好ましい。なお、冷却媒体の流量の下限値は、特に規定するものではないが、例えば $5\text{L}/\text{m}^2/\text{min}$ 程度が実質的な下限となる。また、平均冷却速度の上限値についても、特に規定するものではないが、例えば $90^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 程度が実質的な上限となる。

[0107] その後、めっき合金（めっき層）の温度が「 MgZn_2 相が核生成する理論的な温度」（理論温度） $\sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲内である際に、露点 0°C 以上の雰囲気下において、第2冷却工程を実施する。この第2冷却工程は、上記のような温度範囲内にあるめっき鋼板に対し、冷却媒体を、 $5000\text{L}/\text{m}^2/\text{min}$ 以下の流量で吹き付けることで、平均冷却速度 $5^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 以下で徐冷

する。これにより、核生成した $MgZn_2$ 相を柱面配向となるように成長させる。第2冷却工程における理論温度以下では、低温域で密な酸化物を形成させる観点から、露点を $0^{\circ}C$ 以上とし、比較的小さい冷速で徐冷する。

[0108] 第2冷却工程における冷却媒体の流量は、 $3000L/m^2/min$ 以下であることが好ましく、 $2000L/m^2/min$ 以下であることがより好ましい。また、平均冷却速度は、 $3^{\circ}C/sec$ 以下であることが好ましく、 $1^{\circ}C/sec$ 以下であることがより好ましい。なお、冷却媒体の流量の下限値は、特に規定するものではないが、例えば $500L/m^2/min$ 程度が実質的な下限となる。

[0109] なお、第1冷却工程から第2冷却工程への平均冷却速度及び露点の切り替えについては、露点制御のために吹き付ける雰囲気ガスの配管システムを2系統以上設けておくことで、スムーズな切り替えが可能となるため、好ましい。また、理論温度を境に、平均冷却速度と露点の双方を同時に切り替えるのが困難な場合には、平均冷却速度については理論温度を境に切り替えを行うとともに、露点制御のための雰囲気ガスについては（理論温度 ± 10 ） $^{\circ}C$ の範囲内で切り替えるようにしてもよい。

[0110] 上記のように、鋼板の表面に対して重研削ブラシによりひずみを付与した状態でめっき層を形成し、更に、かかるめっき層を、冷却媒体の流量や露点を制御しながら、浴温～理論温度の温度範囲では急冷し、理論温度～ $300^{\circ}C$ の温度範囲では徐冷するという、2段階の冷却工程に供することで、めっき層20中の $MgZn_2$ 相を柱面配向となるように成長させることができる。

[0111] なお、 $300^{\circ}C$ ～室温までの冷却状態については、特に規定するものではなく、各種の方法で室温まで冷却すればよい。

[0112] ここで、第1冷却工程を終了してから第2冷却工程を開始するまでの間隔は、3秒以内とすることが好ましく、第1冷却工程を終了した後、直ちに第2冷却工程を開始することが好ましい。第1冷却工程を終了してから第2冷却工程を開始するまでの間隔が3秒を超える場合には、意図しない冷却過程が生じ、所望の配向制御を実現することができない。

- [0113] なお、たとえ鋼板の表面にひずみが適切に付与されていたとしても、上記のような第1冷却工程又は第2冷却工程の何れか一方を実施しない場合には、所望の配向制御を実現することはできない。鋼板の表面にひずみを適切に付与した上で、更に、上記のような第1冷却工程及び第2冷却工程の双方を施すことで、図2に例示したように配向方向が制御された、本実施形態に係るめっき層20を実現することができる。
- [0114] また、上記の第2冷却工程の後に、一般的に合金化溶融亜鉛めっき鋼板の製造で施されることが多い合金化熱処理工程（例えば、到達板温480～550℃程度の加熱を伴う熱処理工程）を施した場合、第1冷却工程及び第2冷却工程により制御したMgZn₂相の柱面配向が崩れる結果、本実施形態で着目するような塗膜膨れの抑制効果を得ることができない。かかる観点から、第2冷却工程後の熱処理工程は、実施しないことが重要である。
- [0115] ここで、上記のような冷却処理においては、例えばN₂ガス冷却等といった一般的に知られた方法を適用できる。また、冷却ガスには、N₂ガス以外にも、Heガス、水素ガスなど抜熱効果の高いガスを使用しても良い。
- [0116] なお、めっき層の温度の実測方法としては、例えば、接触式の熱電対（K-type）を用いればよい。接触式の熱電対を母材となる鋼板に取り付けることで、めっき層全体の平均温度を常にモニタリングできる。また、機械的に、各種速度や厚みの制御を行い、鋼板の予熱温度やめっき浴の温度等といった各種操業条件を統一すれば、かかる製造条件におけるその時点でのめっき層全体の温度を、ほぼ正確にモニタリングすることが可能となる。これにより、第1冷却工程及び第2冷却工程での冷却処理を、精密に制御することが可能となる。なお、接触式ほど、正確ではないが、めっき層の表面温度は、非接触式の放射温度計によって測定してもよい。
- [0117] また、熱伝導解析を行うシミュレーションによって、めっき層の表面温度とめっき層全体の平均温度との関係を求めておいてもよい。具体的には、鋼板の予熱温度やめっき浴の温度、めっき浴からの鋼板の引き上げ速度、鋼板の板厚、めっき層の層厚、めっき層と製造設備との熱交換熱量、めっき層の

放熱量等といった各種の製造条件に基づいて、めっき層の表面温度及びめっき層全体の平均温度を求める。その後、得られた結果を利用して、めっき層の表面温度とめっき層全体の平均温度との関係を求めればよい。これにより、めっき鋼板の製造時にめっき層の表面温度を実測することで、その製造条件におけるその時点でのめっき層全体の平均温度を推定することが可能となる。その結果、第1冷却工程及び第2冷却工程での冷却処理を、精密に制御することが可能となる。

[0118] 以上、本実施形態に係るめっき鋼板の製造方法の一例について、具体的に説明した。

[0119] なお、本実施形態に係るめっき鋼板の製造方法では、上記の第2冷却工程の後に、更に1層又は2層以上の各種の皮膜を形成する処理を実施してもよい。このような処理として、例えば、クロメート処理、リン酸塩処理、クロメートフリー処理、有機樹脂皮膜形成処理等が挙げられる。

[0120] クロメート処理には、電解によってクロメート皮膜を形成する電解クロメート処理、素材との反応を利用して皮膜を形成させ、その後余分な処理液を洗い流す反応型クロメート処理、処理液を塗布して水洗することなく乾燥させて皮膜を形成する塗布型クロメート処理等があり、いずれのクロメート処理を採用してもよい。

[0121] 電解クロメート処理としては、例えば、クロム酸、シリカゾル、樹脂（リン酸樹脂、アクリル樹脂、ビニルエステル樹脂、酢酸ビニルアクリルエマルション、カルボキシル化スチレンブタジエンラテックス、ジイソプロパノールアミン変性エポキシ樹脂等）、及び、硬質シリカを使用する電解クロメート処理を例示することができる。

[0122] リン酸塩処理としては、例えば、リン酸亜鉛処理、リン酸亜鉛カルシウム処理、リン酸マンガン処理等を例示することができる。

[0123] クロメートフリー処理は、特に、環境に負荷を与えることがないために、好適である。かかるクロメートフリー処理には、電解によってクロメートフリー皮膜を形成する電解クロメートフリー処理、素材との反応を利用して皮

膜を形成させ、その後余分な処理液を洗い流す反応型クロメートフリー処理、処理液を塗布して水洗することなく乾燥させて皮膜を形成する塗布型クロメートフリー処理等があり、いずれのクロメートフリー処理を採用してもよい。

[0124] また、有機樹脂皮膜形成処理に用いる有機樹脂は、特定の樹脂に限定されるものではなく、例えば、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、これら樹脂の変性体等、各種の樹脂を用いることが可能である。ここで、変性体とは、これら樹脂の構造中に含まれる反応性官能基に対し、かかる官能基と反応しうる官能基を構造中に含む他の化合物（例えば、モノマーや架橋剤等）を反応させた樹脂のことをいう。

[0125] 有機樹脂として、上記のようなもの1種を単独で用いてもよいし、2種以上の有機樹脂（変性していないもの）を混合して用いてもよい。また、少なくとも1種の有機樹脂の存在下で、少なくとも1種のその他の有機樹脂を変性することによって得られる有機樹脂を、1種又は2種以上混合して用いてもよい。また、水に溶解又は分散することで、水系化した有機樹脂を用いてもよい。更に、かかる有機樹脂皮膜中には、各種の着色顔料や防錆顔料を含有させてもよい。

実施例

[0126] 以下、実施例及び比較例を示しながら、本発明に係るめっき鋼板について、具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は、本発明に係るめっき鋼板の一例に過ぎず、本発明に係るめっき鋼板が下記に示す例に限定されるものではない。

[0127] 以下に示す実施例及び比較例では、母材となる鋼板として、足回り用鋼板として用いられる3種類の鋼板を用いた。3種類の鋼板は、引張強度440MPa級の軟鋼の組成を有する鋼板、引張強度780MPa級のハイテン材の組成を有する鋼板、及び、引張強度980MPa級のハイテン材の組成を有する鋼板の何れか（いずれも日本製鉄株式会社製）である。熱延鋼板の板

厚はいずれも3.2mmとした。かかる熱延鋼板を用いて、各熱延鋼板について試験片を複数作製した。

[0128] 準備した試験片に対して、以下の2種類の重研削ブラシを用いて、試験片の表面にひずみを付与した。なお、研削する際には、鋼板表面に対し、1.0~5.0%のNaOH水溶液を塗布しておいた。ブラシ圧下量を0.5~10.0mmの範囲内で、ブラシ回転数を100~1000rpmの範囲内で適宜調整することで、表面に付与されるひずみ量を制御した。なお、以下に示す2種類の重研削ブラシのうちブラシ種Aの方が、より研削力の強いブラシである。なお、比較のために、このような重研削を施さなかった試験片も準備した。

[0129] ブラシ種 A：株式会社ホタニ製 D-100

ブラシ種 B：株式会社ホタニ製 M-33

[0130] 以下の表1に示すような組成のめっき層を実現するためのめっき浴をそれぞれ準備し、自社製のバッチ式の溶融めっき試験装置にそれぞれ設置して、上記試験片にめっきを施した。ここで、試験片の中心部にスポット溶接した熱電対を用いて、試験片の温度を測定した。また、めっき浴に浸漬させる試験片に対して、めっき浴浸漬前に、酸素濃度20ppm以下の炉内において、 $N_2-4\%H_2$ ガス雰囲気にて、840℃でめっき原板表面を加熱還元処理した。加熱還元処理後は試験片を N_2 ガスで空冷し、試験片の温度が浴温+20℃に到達した後に、溶融めっき試験装置のめっき浴に試験片を約3秒浸漬した。

[0131] 加熱還元処理の際に、 $N_2-4\%H_2$ 雰囲気ガス中の露点を、0℃とし、脱炭を行った。また、比較のために、 $N_2-4\%H_2$ 雰囲気ガス中の露点を、-40℃とし、脱炭を行わなかった試験片も準備した。脱炭を行った試験片では、製造されるめっき鋼板1の深さ方向におけるGDSによる測定結果において、C濃度が質量%で0.05%以下である深さが10μm以上となった。脱炭を行わなかった試験片では、C濃度が質量%で0.05%以下である深さが0μm、すなわち、試験片の表面のC濃度が0.05%超となった。

各試験片におけるC濃度が質量%で0.05%以下である深さ（C0.05%以下深さ）を以下の表1に示す。

[0132] めっき浴浸漬後、引上速度20~200mm/secで試験片を上げた。引上げ時、N₂ワイピングガスにより、所望のめっき付着量となるように制御した。以下の実施例及び比較例では、試験片の片面あたりの乾燥後のめっき層の付着量が40~120g/m²となるように、めっき付着量を制御した。めっき浴から試験片を上げた後、以下の表1に示す条件で、めっき浴温から室温まで試験片を冷却した。以下に示す実施例及び比較例では、第1冷却工程の終了後、第2冷却工程を直ちに開始した（すなわち、第1冷却工程終了後から、第2冷却工程開始までの間隔は、0.2秒以下にした）。第1冷却工程と第2冷却工程との切り替えに係る切替温度は、比較例31、32を除く実施例及び比較例において、それぞれの理論温度とした。また、比較例31、32については理論温度と異なる温度を切替温度とした。

[0133] ここで、上記のようにめっきした試験片から30mm×30mmの大きさにめっき鋼板を切り出し、インヒビター添加した10%HCl水溶液に当該めっき鋼板を浸漬してめっき層を酸洗剥離した後、水溶液中に溶出した元素をICP分析することでめっき層の組成を測定した。

[0134] また、得られためっき層について、先だって説明した方法に即して、XRD測定によりピーク強度比I₁₀₀/I₀₀₂を算出した。

[0135] <溶接時の塗膜膨れの評価>

得られた試験片から、150mm×50mmの大きさに切り出したものを第1鋼板とし、150mm×30mmの大きさに切り出したものを第2鋼板とした。これら鋼板の長辺側を重ね合わせて、アーク溶接、又は、レーザー溶接により溶接した（重ね隈肉溶接）。

[0136] ここで、アーク溶接における溶接条件は、以下の通りである。

溶接電流：250A、溶接電圧：26.4V、溶接速度：100cm/min

溶接ガス：20%CO₂+Ar、ガス流量：20L/min

溶接ワイヤー：YGW16 日鉄溶接工業株式会社製 $\phi 1.2\text{ mm}$

(C：0.1質量%、Si：0.80質量%、Mn：1.5質量%、P：0.015質量%、S：0.008質量%、Cu：0.36質量%)

溶接トーチの傾斜角： 45°

重ね代：10 mm

鋼板サイズ：上板側（第1鋼板） $150 \times 50\text{ mm}$ 、下板側（第2鋼板） $150 \times 30\text{ mm}$

板隙：0 mm

[0137] また、レーザー溶接における溶接条件は、以下の通りである。

出力：7 kW、溶接速度： 400 cm/min 、前進・後進角： 0°

鋼板サイズ：上板側（第1鋼板） $150 \times 50\text{ mm}$ 、下板側（第2鋼板） $150 \times 30\text{ mm}$

重ね代：50 mm

板隙：0 mm

[0138] 上記のようにして得られた溶接継手に対して、自動車用リン酸化処理（Znリン酸処理、SD5350システム：日本ペイント・インダストリアルコーディング社製規格）、及び、電着塗装（PN110パワーニクスグレー：日本ペイント・インダストリアルコーディング社製規格）を施した。この際、電着膜厚は $20\text{ }\mu\text{ m}$ とした。電着塗装後のサンプルをJASO（M609-91）に従った複合サイクル腐食試験（240サイクル）に供して、リード止端部における塗膜膨れ幅を評価した。評価基準は、以下の通りである。

[0139] <<評価基準>>

評点「AAA」：塗膜膨れ幅が、1.8 mm以下

「AA」：塗膜膨れ幅が、1.8 mm超3.0 mm以下

「A」：塗膜膨れ幅が、3.0 mm超4.0 mm以下

「B」：塗膜膨れ幅が、5.0 mm超

[0140] なお、上記の「止端」とは、JIS Z3001（2018）で規定され

る位置であり、母材の表面と溶接ビードの表面とが交わる点に対応する。本例では、めっき鋼板におけるめっき層の表面と、溶接ビード部の表面とが交わる点が、この「止端」に対応する。

[0141] また、上記のような塗膜膨れ幅が、4.0mm以下であれば、着目する試験片について、良好な塗装後耐食性を有していると評価することができる。

[0142] <耐LME性の評価>

得られた試験片の耐LME性については、熱間引張試験により評価を行った。より詳細には、得られた試験片と、めっきを施していない鋼板と、の双方について、昇温速度100℃/secで900℃まで昇温し、900℃で1秒保持した後、750℃まで冷却し、750℃でストローク速度10mm/secで引張試験を実施した。これにより、めっきを施していない鋼板と、試験片の双方とで、応力-ストローク曲線を取得した。その後、得られた応力-ストローク曲線から、それぞれ、応力×ストローク値（応力-ストローク曲線の面積）を算出し、評価値（%）= {（試験片の応力×ストローク値）/（めっきを施していない鋼板の応力×ストローク値）×100} について、以下の評価基準に基づき、評価を行った。

《評価基準》

評点「AA」：評価値95%以上

「A」：評価値85%以上95%未満

「B」：評価値85%未満

[0143] 得られた結果を、以下の表1にまとめて示した。

[0144]

[表1]

No	区分	銅板		めっき層組成 (mass%)							溶温 (°C)	種研削	製造条件						めっき層		評価
		強度 (MPa)	0.05%以下深さ (μm)	Zn	Al	Mg	Si	Fe	他組成	種類			切替温度 (°C)	浴温・理論速度 (°C/s)	冷却速度 (°C/s)	流量 (L/m ² /min)	理論速度~300°C (L/m ² /min)	流量	Mg/Zn ₂ 相配向性 I ₁₀₀ /I ₀₀₂	LME	
1	実施例	440	<10 μm	98.9900	0.50	0.50	0.00	0.01	0.0000	-	460	A	420	15	3000	5	5000	2.50	AAA	A	
2	実施例	440	<10 μm	98.1700	0.80	0.90	0.10	0.02	0.0100	Co	440	B	400	15	3000	3	5000	5.00	AAA	AA	
3	実施例	780	0	98.1300	0.80	0.90	0.12	0.05	0.0000	-	440	B	400	15	3000	3	5000	7.00	AA	AA	
4	実施例	780	0	97.8880	1.00	1.00	0.10	0.01	0.0020	V	430	B	390	15	1000	3	5000	11.00	AAA	AAA	
5	実施例	780	<10 μm	97.8300	1.00	1.00	0.10	0.02	0.0500	Ca	430	B	390	15	1000	3	5000	12.00	AAA	AAA	
6	実施例	980	<10 μm	97.4800	1.20	1.20	0.10	0.01	0.0100	Ti	430	B	390	15	1000	3	5000	14.00	AAA	AAA	
7	実施例	980	<10 μm	96.8400	1.50	1.50	0.10	0.05	0.0100	Zr	430	B	390	15	1000	3	5000	19.00	AAA	AAA	
8	実施例	980	<10 μm	96.7990	1.50	1.50	0.10	0.10	0.0010	Ni	430	B	390	15	1000	3	5000	20.00	AAA	AAA	
9	実施例	980	<10 μm	96.7700	1.50	1.50	0.10	0.12	0.0100	Sn	430	B	390	15	1000	3	5000	22.00	AAA	AAA	
10	実施例	980	<10 μm	96.7990	1.50	1.50	0.10	0.10	0.0010	Nb	430	B	390	15	1000	3	5000	21.00	AAA	AAA	
11	実施例	980	<10 μm	96.7500	1.50	1.50	0.10	0.15	0.0000	-	430	B	390	15	1000	3	5000	19.00	AAA	AAA	
12	実施例	980	<10 μm	96.2500	2.00	1.50	0.10	0.13	0.0200	Sb	420	B	380	15	1000	3	5000	18.00	AAA	AAA	
13	実施例	980	<10 μm	96.2500	2.00	1.50	0.10	0.12	0.0300	Pb	420	B	380	15	1000	3	5000	22.00	AAA	AAA	
14	実施例	980	<10 μm	96.2800	2.00	1.50	0.10	0.11	0.0100	Mo	420	B	380	15	1000	3	5000	21.00	AAA	AAA	
15	実施例	980	<10 μm	96.5280	2.20	1.00	0.10	0.17	0.0020	Cu	430	B	390	15	1000	3	5000	24.00	AAA	AAA	
16	実施例	980	<10 μm	96.2590	2.50	1.00	0.10	0.14	0.0010	Cr	425	A	385	15	1000	3	5000	9.00	AAA	AA	
17	実施例	980	<10 μm	96.0580	2.50	1.20	0.10	0.14	0.0020	La	420	B	380	15	1000	3	5000	22.00	AAA	AAA	
18	実施例	980	<10 μm	95.2480	3.00	1.50	0.10	0.15	0.0020	Ce	415	B	375	15	1000	3	5000	21.00	AAA	AAA	
19	実施例	980	<10 μm	95.3890	3.00	1.40	0.10	0.11	0.0010	B	415	B	375	15	1000	3	5000	19.00	AAA	AAA	
20	実施例	980	<10 μm	94.7797	3.60	1.40	0.10	0.12	0.0003	In	420	B	380	15	1000	3	5000	17.00	AAA	AAA	
21	実施例	980	<10 μm	94.6670	4.00	1.10	0.10	0.13	0.0030	Bi	420	A	380	15	1000	3	5000	18.00	AA	AAA	
22	実施例	980	0	92.8799	4.00	2.90	0.10	0.12	0.0001	Ag	420	A	380	15	1000	3	5000	15.00	A	AAA	
23	実施例	980	<10 μm	94.0440	4.50	1.20	0.10	0.15	0.0060	Y	420	B	380	15	1000	3	5000	14.00	AA	AAA	
24	実施例	980	<10 μm	94.7740	4.50	0.50	0.10	0.12	0.0060	Y	420	B	380	15	1000	3	5000	13.00	AA	AAA	
25	実施例	980	0	96.0300	2.50	1.20	0.10	0.15	0.0200	Mn	420	B	380	15	1000	3	5000	21.00	AAA	AAA	
26	実施例	980	0	96.2400	2.50	1.00	0.10	0.15	0.0100	Sr	420	B	380	15	1000	3	5000	22.00	AAA	AAA	
27	実施例	980	0	96.0590	5.00	1.20	0.10	0.14	0.0010	Li	420	B	380	15	1000	3	5000	20.00	AAA	AAA	
28	比較例	780	0	93.8000	0	1.10	0.00	0.10	0.0000	-	420	A	380	15	1000	5	5000	1.90	B	B	
29	比較例	780	0	98.1000	1.20	0.40	0.00	0.30	0.0000	-	420	A	380	15	1000	5	5000	1.80	A	B	
30	比較例	780	0	95.8000	1.00	3.00	0.00	0.20	0.0000	-	420	A	380	15	1000	5	5000	1.30	B	B	
31	比較例	780	0	97.7000	1.00	1.10	0.00	0.20	0.0000	-	420	A	420	5	1000	5	5000	1.00	A	B	
32	比較例	780	0	97.8000	1.10	1.00	0.00	0.10	0.0000	-	420	A	420	15	1000	15	5000	1.20	A	B	
33	比較例	780	0	97.8000	1.00	1.00	0.00	0.20	0.0000	-	420	A	380	15	4000	5	5000	1.20	A	B	
34	比較例	780	0	97.7000	1.10	1.00	0.00	0.20	0.0000	-	420	A	380	15	1000	15	5000	0.80	A	B	
35	比較例	780	0	97.5000	1.10	1.10	0.00	0.30	0.0000	-	420	A	380	15	1000	5	6000	0.70	A	B	
36	比較例	780	0	97.9000	1.00	1.00	0.00	0.10	0.0000	-	420	-	380	15	1000	5	5000	1.10	B	B	

[0145] 上記表1から明らかなように、本発明の実施例に該当する例では、LME

及び塗膜膨れを抑制できているのに対し、本発明の比較例に該当する例では、LME又は塗膜膨れの少なくとも何れかにおいて、十分な性能を発現できていないことがわかる。

- [0146] 例えば、めっき層のAl含有量が本発明の範囲外であったNo. 28は、Al含有量が過剰なために、溶接時のめっき層中のZnと地鉄の合金化反応が阻害され、液相のZn-Mgと地鉄が接触し、LMEを抑制することができなかった。また、Al含有量が過剰なために、非熱影響部のめっき層中に α 初晶晶出したためにMgZn₂相の柱面配向が阻害され、塗膜膨れを抑制することができなかった。
- [0147] めっき層のMg含有量が本発明の範囲外であったNo. 29は、Mg含有量が不足しているためにめっき層の耐食性が不足し、MgZn₂相の柱面配向が十分でなく、塗膜膨れを抑制することができなかった。
- [0148] めっき層のMg含有量が本発明の範囲外であったNo. 30は、Mg含有量が過剰なために、溶接時のめっき層中のZnと地鉄の合金化反応が阻害され、液相のZn-Mgと地鉄が接触し、LMEを抑制することができなかった。また、Mg含有量が過剰なために、めっき層中MgZn₂相の核生成サイトが過剰に増え、MgZn₂相の柱面配向が十分でなく、塗膜膨れを抑制することができなかった。
- [0149] まためっき鋼板の製造条件において、切替温度が理論温度とは異なる温度であり、第1冷却工程の冷却速度が本開示の製造条件の範囲外であったNo. 31は、MgZn₂相の柱面配向が十分でないために、溶接時にめっき層の燃焼を抑制することができず、塗膜膨れを抑制することができなかった。
- [0150] 切替温度が理論温度とは異なる温度であり、第2冷却工程の冷却速度が本開示の製造条件の範囲外であったNo. 32は、MgZn₂相の柱面配向が十分でないために、溶接時にめっき層の燃焼を抑制することができず、塗膜膨れを抑制することができなかった。
- [0151] 第1冷却工程の冷媒の流量が本開示の製造条件の範囲外であったNo. 33は、MgZn₂相の柱面配向が十分でないために、溶接時にめっき層の燃焼

を抑制することができず、塗膜膨れを抑制することができなかった。

[0152] 第2冷却工程の冷却速度が本開示の製造条件の範囲外であったNo. 34は、MgZn₂相の柱面配向が十分でないために、溶接時にめっき層の燃焼を抑制することができず、塗膜膨れを抑制することができなかった。

[0153] 第2冷却工程の冷媒の流量が本開示の製造条件の範囲外であったNo. 35は、MgZn₂相の柱面配向が十分でないために、溶接時にめっき層の燃焼を抑制することができず、塗膜膨れを抑制することができなかった。

[0154] 本開示の重研削を実施しなかったNo. 36は、めっき層中の合金化挙動を制御できずη相が形成されたために、MgZn₂相の柱面配向が十分でなく、溶接時にめっき層の燃焼を抑制することができず、塗膜膨れを抑制することができなかった。

[0155] 以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例又は修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

[0156] 今回開示された実施形態は、全ての点で例示であって制限的なものではない。上記の実施形態は、添付の特許請求の範囲、後述するような本発明の技術的範囲に属する構成及びその主旨を逸脱することなく、様々な形態で省略、置換、変更されてもよい。例えば、上記実施形態の構成要件は、その効果を損なわない範囲内で、任意に組み合わせることが可能である。また、当該任意の組み合わせからは、組み合わせにかかるそれぞれの構成要件についての作用及び効果が当然に得られるとともに、本明細書の記載から当業者には明らかな他の作用及び他の効果が得られる。

[0157] また、本明細書に記載された効果は、あくまで説明的又は例示的なものであって、限定的ではない。つまり、本発明に係る技術は、上記の効果とともに、又は、上記の効果に代えて、本明細書の記載から当業者には明らかな他

の効果を奏しうる。

[0158] なお、以下のような構成も、本発明の技術的範囲に属する。

(1) 鋼板の表面の少なくとも一部に、質量%で、

Al : 0.50~4.50以下、

Mg : 0.50~3.00%未満、

Fe : 0.01~15.00%

を含有し、選択的に、下記元素群A、元素群B、元素群C、元素群D、元素群E、元素群F、及び、元素群Gからなる群より選択される1種又は2種以上を含有し、残部が、5.0000質量%以上のZnと、不純物と、からなる化学組成を有するめっき層を有し、

前記めっき層をX線回折法により測定することで得られる測定結果において、MgZn₂相の(100)面に対応するピークの強度 I_{100} と(002)面に対応するピークの強度 I_{002} のピーク強度比 I_{100}/I_{002} が、2.50以上である、めっき鋼板。

[元素群A] : Si : 0%超2.00%以下、及び、Ca : 0%超2.00%以下からなる群より選択される1種又は2種

[元素群B] : Sb : 0%超0.5000%以下、Pb : 0%超0.5000%以下、及び、Sr : 0%超0.5000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[元素群C] : Co : 0%超1.0000%以下、V : 0%超1.0000%以下、Cu : 0%超1.0000%以下、Ti : 0%超1.0000%以下、Cr : 0%超1.0000%以下、Nb : 0%超1.0000%以下、Ni : 0%超1.0000%以下、Mn : 0%超1.0000%以下、及び、Mo : 0%超1.0000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[元素群D] : In : 0%超1.0000%以下、Bi : 0%超1.0000%以下、及び、Sn : 0%超1.0000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[元素群E] : Zr : 0%超1.0000%以下、Ag : 0%超1.0000%以下、及び、Li : 0%超1.0000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[元素群F] : La : 0%超0.5000%以下、Ce : 0%超0.5000%以下、及び、Y : 0%超0.5000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[元素群G] : B : 0%超0.5000%以下

(2) 前記元素群Aを含有する化学組成を有する、上記(1)に記載のめっき鋼板。

(3) 前記元素群Bを含有する化学組成を有する、上記(1)又は(2)に記載のめっき鋼板。

(4) 前記元素群Cを含有する化学組成を有する、上記(1)～(3)の何れか1つに記載のめっき鋼板。

(5) 前記元素群Dを含有する化学組成を有する、上記(1)～(4)の何れか1つに記載のめっき鋼板。

(6) 前記元素群Eを含有する化学組成を有する、上記(1)～(5)の何れか1つに記載のめっき鋼板。

(7) 前記元素群Fを含有する化学組成を有する、上記(1)～(6)の何れか1つに記載のめっき鋼板。

(8) 前記元素群Gを含有する化学組成を有する、上記(1)～(7)の何れか1つに記載のめっき鋼板。

(9) 前記鋼板は、引張強度が780MPa級以上である、上記(1)～(8)の何れか1つに記載のめっき鋼板。

(10) 前記ピーク強度比 I_{100}/I_{002} が、5.00以上である、上記(1)～(9)の何れか1つに記載のめっき鋼板。

(11) 前記ピーク強度比 I_{100}/I_{002} が、10.00以上である、上記(10)に記載のめっき鋼板。

(12) 前記めっき鋼板の深さ方向におけるグロー放電発光分析法により測

定することで得られる測定結果において、C濃度が質量%で0.05%以下である深さが10 μ m以上である、上記(1)～(11)の何れか一つに記載のめっき鋼板。

符号の説明

[0159]	1	めっき鋼板
	10	鋼板
	20	めっき層

請求の範囲

[請求項1]

鋼板の表面の少なくとも一部に、質量%で、

Al : 0.50~4.50以下、

Mg : 0.50~3.00%未満、

Fe : 0.01~15.00%

を含有し、選択的に、下記元素群A、元素群B、元素群C、元素群D、元素群E、元素群F、及び、元素群Gからなる群より選択される1種又は2種以上を含有し、残部が、5.0000質量%以上のZnと、不純物と、からなる化学組成を有するめっき層を有し、

前記めっき層をX線回折法により測定することで得られる測定結果において、MgZn₂相の(100)面に対応するピークの強度 I_{100} と(002)面に対応するピークの強度 I_{002} のピーク強度比 I_{100}/I_{002} が、2.50以上である、めっき鋼板。

[元素群A] : Si : 0%超2.00%以下、及び、Ca : 0%超2.00%以下からなる群より選択される1種又は2種

[元素群B] : Sb : 0%超0.5000%以下、Pb : 0%超0.5000%以下、及び、Sr : 0%超0.5000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[元素群C] : Co : 0%超1.0000%以下、V : 0%超1.0000%以下、Cu : 0%超1.0000%以下、Ti : 0%超1.0000%以下、Cr : 0%超1.0000%以下、Nb : 0%超1.0000%以下、Ni : 0%超1.0000%以下、Mn : 0%超1.0000%以下、及び、Mo : 0%超1.0000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[元素群D] : In : 0%超1.0000%以下、Bi : 0%超1.0000%以下、及び、Sn : 0%超1.0000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[元素群E] : Zr : 0%超1.0000%以下、Ag : 0%超1.

0.000%以下、及び、Li：0%超1.0000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[元素群F]：La：0%超0.5000%以下、Ce：0%超0.5000%以下、及び、Y：0%超0.5000%以下からなる群より選択される1種又は2種以上

[元素群G]：B：0%超0.5000%以下

[請求項2] 前記元素群Aを含有する化学組成を有する、請求項1に記載のめっき鋼板。

[請求項3] 前記元素群Bを含有する化学組成を有する、請求項1に記載のめっき鋼板。

[請求項4] 前記元素群Cを含有する化学組成を有する、請求項1に記載のめっき鋼板。

[請求項5] 前記元素群Dを含有する化学組成を有する、請求項1に記載のめっき鋼板。

[請求項6] 前記元素群Eを含有する化学組成を有する、請求項1に記載のめっき鋼板。

[請求項7] 前記元素群Fを含有する化学組成を有する、請求項1に記載のめっき鋼板。

[請求項8] 前記元素群Gを含有する化学組成を有する、請求項1に記載のめっき鋼板。

[請求項9] 前記鋼板は、引張強度が780MPa級以上である、請求項1～8の何れか1項に記載のめっき鋼板。

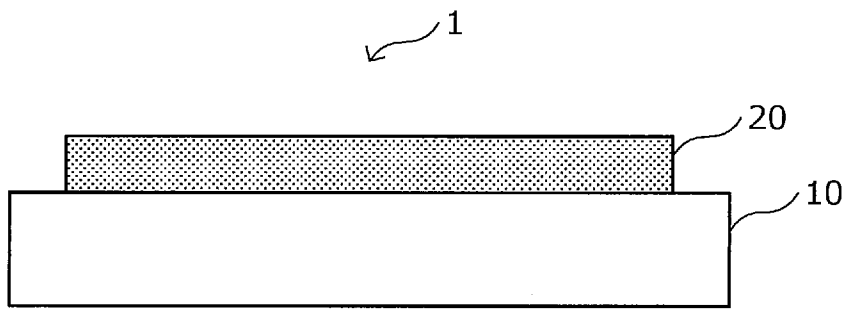
[請求項10] 前記ピーク強度比 I_{100}/I_{002} が、5.00以上である、請求項1～8の何れか1項に記載のめっき鋼板。

[請求項11] 前記ピーク強度比 I_{100}/I_{002} が、5.00以上である、請求項9に記載のめっき鋼板。

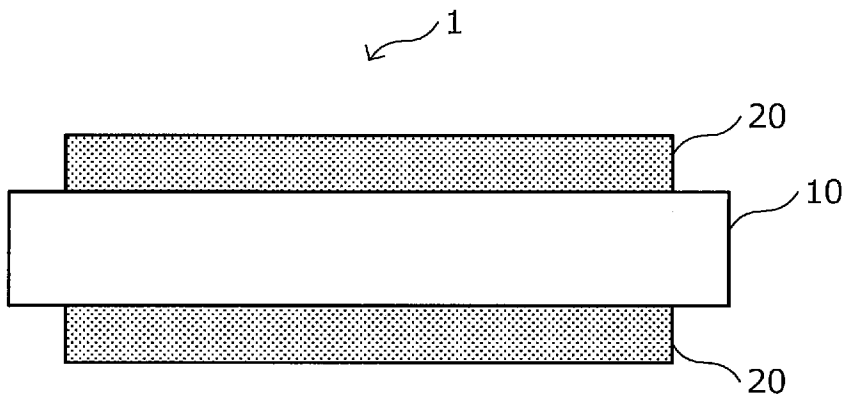
[請求項12] 前記ピーク強度比 I_{100}/I_{002} が、10.00以上である、請求項10に記載のめっき鋼板。

- [請求項13] 前記ピーク強度比 I_{100}/I_{002} が、10.00以上である、請求項11に記載のめっき鋼板。
- [請求項14] 前記めっき鋼板の深さ方向におけるグロー放電発光分析法により測定することで得られる測定結果において、C濃度が質量%で0.05%以下である深さが10 μ m以上である、請求項1～8の何れか1項に記載のめっき鋼板。
- [請求項15] 前記めっき鋼板の深さ方向におけるグロー放電発光分析法により測定することで得られる測定結果において、C濃度が質量%で0.05%以下である深さが10 μ m以上である、請求項9に記載のめっき鋼板。
- [請求項16] 前記めっき鋼板の深さ方向におけるグロー放電発光分析法により測定することで得られる測定結果において、C濃度が質量%で0.05%以下である深さが10 μ m以上である、請求項10に記載のめっき鋼板。
- [請求項17] 前記めっき鋼板の深さ方向におけるグロー放電発光分析法により測定することで得られる測定結果において、C濃度が質量%で0.05%以下である深さが10 μ m以上である、請求項11に記載のめっき鋼板。
- [請求項18] 前記めっき鋼板の深さ方向におけるグロー放電発光分析法により測定することで得られる測定結果において、C濃度が質量%で0.05%以下である深さが10 μ m以上である、請求項12に記載のめっき鋼板。
- [請求項19] 前記めっき鋼板の深さ方向におけるグロー放電発光分析法により測定することで得られる測定結果において、C濃度が質量%で0.05%以下である深さが10 μ m以上である、請求項13に記載のめっき鋼板。

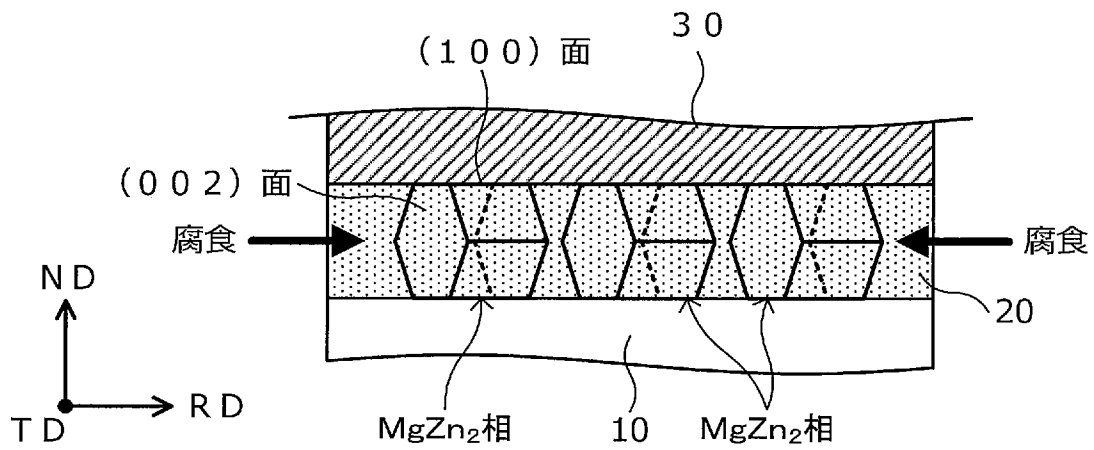
[図1A]



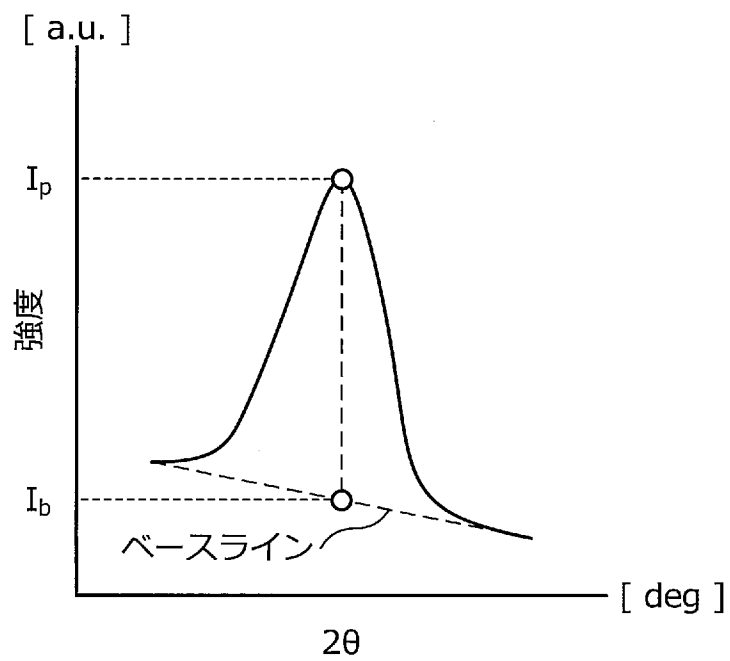
[図1B]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046754

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C23C 2/06</i>(2006.01)i; <i>C21D 1/26</i>(2006.01)i; <i>C21D 1/76</i>(2006.01)i; <i>C22C 18/00</i>(2006.01)i; <i>C22C 18/04</i>(2006.01)i; <i>C23C 2/02</i>(2006.01)i; <i>C23C 2/26</i>(2006.01)i FI: C23C2/06; C22C18/00; C22C18/04; C23C2/02; C23C2/26; C21D1/26 N; C21D1/76 E</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C2/06; C21D1/26; C21D1/76; C22C18/00; C22C18/04; C23C2/02; C23C2/26		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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	US 2022/0341017 A1 (POSCO) 27 October 2022 (2022-10-27) fig. 4, paragraph [0030], table 2	1-19
A	WO 2020/213686 A1 (NIPPON STEEL CORPORATION) 22 October 2020 (2020-10-22) example 1	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 06 March 2024		Date of mailing of the international search report 19 March 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2023/046754

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US 2022/0341017 A1	27 October 2022	JP 2023-500997 A WO 2021/060879 A1 EP 4036270 A1 KR 10-2021-0035722 A CN 114466948 A	

WO 2020/213686 A1	22 October 2020	US 2022/0145425 A1 example 1 EP 3957764 A1 CN 113557318 A KR 10-2021-0123384 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 2/06(2006.01)i; C21D 1/26(2006.01)i; C21D 1/76(2006.01)i; C22C 18/00(2006.01)i; C22C 18/04(2006.01)i; C23C 2/02(2006.01)i; C23C 2/26(2006.01)i FI: C23C2/06; C22C18/00; C22C18/04; C23C2/02; C23C2/26; C21D1/26 N; C21D1/76 E		
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）） C23C2/06; C21D1/26; C21D1/76; C22C18/00; C22C18/04; C23C2/02; C23C2/26 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 - 2024年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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 請求項の番号
A	US 2022/0341017 A1 (POSCO) 27.10.2022 (2022 - 10 - 27) FIG.4、[0030]、TABLE 2	1-19
A	WO 2020/213686 A1 (日本製鉄株式会社) 22.10.2020 (2020 - 10 - 22) 実施例 1	1-19
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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	06.03.2024	国際調査報告の発送日 19.03.2024
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 神田 和輝 4E 3439 電話番号 03-3581-1101 内線 3471	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/046754

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	2022/0341017	A1	27.10.2022	JP	2023-500997	A	
				WO	2021/060879	A1	
				EP	4036270	A1	
				KR	10-2021-0035722	A	
				CN	114466948	A	

WO	2020/213686	A1	22.10.2020	US	2022/0145425	A1	
				Example 1			
				EP	3957764	A1	
				CN	113557318	A	
				KR	10-2021-0123384	A	
