

(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  
2022年11月3日(03.11.2022)



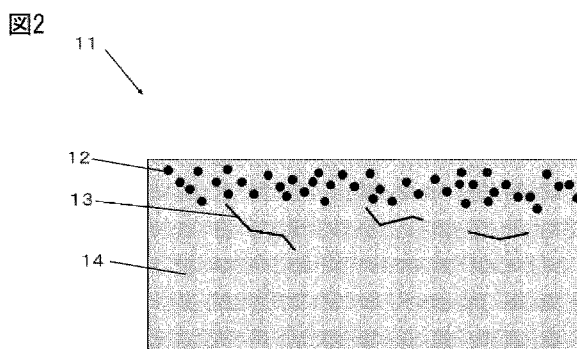
(10) 国際公開番号

WO 2022/230059 A1

- (51) 国際特許分類:  
C21D 9/46 (2006.01) C22C 38/58 (2006.01)  
C22C 38/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/016827
- (22) 国際出願日: 2021年4月27日(27.04.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (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). 松田 敬太郎 (MATSUDA, Keitaro); 〒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). 真木 純 (MAKI, Jun); 〒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). 高橋 武寛 (TAKAHASHI, Takehiro); 〒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). 竹林 浩史 (TAKEBAYASHI, Hiroshi); 〒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: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番1号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

(54) Title: STEEL SHEET AND PLATED STEEL SHEET

(54) 発明の名称: 鋼板及びめっき鋼板



(57) Abstract: Provided are: a steel sheet that contains 0.05-0.40% of C, 0.2-3.0% of Si, and 0.1-5.0% of Mn, that contains a granular oxide at a surface layer of the steel sheet, and in which the average grain size of the granular oxide is at most 300 nm, and the number density of the granular oxide is at least  $4.0/\mu\text{m}^2$ , a Si-Mn depletion layer is included that has a thickness of at least  $3.0\ \mu\text{m}$  from the surface of the steel sheet, and the contained amounts of Si and Mn in the Si-Mn depletion layer excluding oxides at a position 1/2 of the thickness are each less than 10% of the contained amounts of Si and Mn, respectively, at a center portion of the thickness of the steel sheet; and a plated steel sheet using the steel sheet.

(57) 要約: 質量%で、C: 0.05~0.40%、Si: 0.2~3.0%、及びMn: 0.1~5.0%を含有し、鋼板の表層に粒状型酸化物を含み、粒状型酸化物の平均粒径が300nm以下であり、粒状型酸化物の数密度が $4.0\ \text{個}/\mu\text{m}^2$ 以上であり、鋼板の表面から $3.0\ \mu\text{m}$ 以上の厚さを有するSi-Mn欠乏層を含み、厚さの1/2位置における酸化物を含まないSi-Mn欠乏層のSi及びMn含有量がそれぞれ鋼板の板厚中心部におけるSi及びMn含有量の10%未満である鋼板及びそれを用いためっき鋼板が提供される。

WO 2022/230059 A1

HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,  
MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, GH, GM, KE, LR, LS,  
MW, MZ, NA, RW, 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, 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))

## 明 細 書

発明の名称： 鋼板及びめっき鋼板

### 技術分野

[0001] 本発明は、鋼板及びめっき鋼板に関する。より具体的には、本発明は、高いめっき性、耐LME性及び耐水素脆化性を有する高強度鋼板及びめっき鋼板に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、自動車、家電製品、建材等の様々な分野で使用される鋼板について高強度化が進められている。例えば、自動車分野においては、燃費向上のために車体の軽量化を目的として、高強度鋼板の使用が増加している。このような高強度鋼板は、典型的に、鋼の強度を向上させるためにC、Si及びMn等の元素を含有する。

[0003] 高強度鋼板の製造では、一般的に、圧延後に焼鈍処理のような熱処理が行われる。また、高強度鋼板に典型的に含まれる元素のうち易酸化元素であるSiやMnは、上記熱処理時に雰囲気中の酸素と結合し、鋼板の表面近傍に酸化物を含む層を形成することがある。このような層の形態としては、鋼板の外部（表面）にSiやMnを含む酸化物が膜として形成される形態（外部酸化層）と、鋼板の内部（表層）に酸化物が形成される形態（内部酸化層）とが挙げられる。

[0004] 外部酸化層が形成された鋼板の表面上にめっき層（例えばZn系めっき層）を形成する場合、酸化物が膜として鋼板の表面上に存在しているため、鋼成分（例えばFe）とめっき成分（例えばZn）との相互拡散が阻害され、鋼とめっきとの密着性に影響を及ぼし、めっき性が不十分となる（例えば不めっき部が増加する）場合がある。よって、めっき性を向上させる観点からは、外部酸化層が形成された鋼板よりも内部酸化層が形成された鋼板の方が好ましい。

[0005] 内部酸化層に関連して、特許文献1及び2には、C、Si及びMn等を含

む素地鋼板上に亜鉛系めっき層を有するめっき鋼板であって、素地鋼板の表層にS i及び／又はM nの酸化物を含む内部酸化層を有する、引張強度が980MP a以上の高強度めっき鋼板が記載されている。

[0006] また、特許文献3では、鋼中にS i濃度が0.3%以上の高S i含有鋼の場合には、鋼中のS iなどが鋼板表面の加熱によって酸化物として鋼板表層に拡散され、これらの酸化物がめっきの濡れ性を阻害し、めっき密着性を悪くすることから、焼鈍条件を適切に制御した高S i含有鋼の高張力溶融亜鉛めっき鋼板の製造方法が提案されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2016-130357号公報

特許文献2：特開2018-193614号公報

特許文献3：特開平4-202632号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 自動車用部材等に用いられる高強度鋼板は、気温や湿度が大きく変動する大気腐食環境下で使用されることがある。高強度鋼板はこのような大気腐食環境にさらされると、腐食過程で生成される水素が鋼中に侵入することが知られている。鋼中に侵入した水素は、鋼組織のマルテンサイト粒界に偏析し、粒界を脆化させることで鋼板に割れを生じさせ得る。この侵入水素起因で割れが生じる現象は水素脆化割れ（遅れ破壊）と呼ばれ、鋼板の加工時に問題になることが多い。したがって、水素脆化割れを防止するために、腐食環境下で使用される鋼板においては、鋼中に含まれる水素蓄積量を低減することが有効である。

[0009] また、高強度鋼板上にZ n系めっき層等を設けためっき鋼板をホットスタンブ成形加工や溶接加工する場合、当該めっき鋼板は高温（例えば900℃程度）で加工されるため、めっき層中に含まれるZ nが溶融した状態で加工

され得る。この場合、溶融したZnが鋼中に侵入して鋼板内部に割れを生じることがある。このような現象は液体金属脆化(LME)と呼ばれ、当該LMEに起因して鋼板の疲労特性が低下することが知られている。したがって、LME割れを防止するために、めっき層に含まれるZn等が鋼板中へ侵入することを抑制することが有効である。

[0010] 特許文献1及び2では、酸化帯にて、0.9~1.4の空気比又は空燃比で酸化し、次いで、還元帯にて、酸化膜を水素雰囲気中で還元する方法で、内部酸化層の平均深さを4 $\mu$ m以上に厚く制御し、当該内部酸化層を水素のトラップサイトとして機能させることで、水素の侵入を防ぎ水素脆化を抑制できることが教示されている。特許文献3においても同様に、酸化帯にて0.95~1.10の空気比で加熱することが具体的に開示されている。しかしながら、これらの文献のいずれにおいても、内部酸化層に存在する酸化物の形態の制御については何ら検討されておらず、耐水素脆化性について改善の余地がある。また、耐LME性の改善についての検討はなされていない。

[0011] 本発明は、このような実情に鑑み、高いめっき性、耐LME性及び耐水素脆化性を有する高強度鋼板及びめっき鋼板を提供することを課題とするものである。

### 課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決するためには、酸化物を鋼板の表層、すなわち鋼板の内部に形成し、さらに、鋼板の表層に存在する酸化物の形態を制御するとともに、このような酸化物の形成に起因して鋼板の表層に生成されるSi-Mn欠乏層を所定の厚さ及び組成の範囲内に制御することが重要であることを見出した。より詳細には、本発明者らは、内部酸化物を形成することで高いめっき性を確保し、酸化物の形態として金属組織の結晶粒内に存在する粒状型酸化物を微細かつ多量に形成することで、当該粒状型酸化物を腐食環境下で鋼中に侵入し得る水素のトラップサイトとして機能させるだけでなく、ホットスタンプ成形加工や溶接加工の際に鋼中に侵入し得るZnのトラップサイトとして機能させ、かつ、鋼板の表層に所定の厚さ及び組成を

有するSi-Mn欠乏層を形成することにより鋼中の水素拡散を促進させて鋼中からの水素排出性を向上させることで、高いLME性及び耐水素脆化性を得ることができることを見出した。

[0013] 本発明は、上記知見を基になされたものであり、その主旨は以下のとおりである。

(1)

質量%で、

C : 0.05~0.40%、

Si : 0.2~3.0%、

Mn : 0.1~5.0%、

sol. Al : 0~0.4000%未満、

P : 0.0300%以下、

S : 0.0300%以下、

N : 0.0100%以下、

B : 0~0.010%、

Ti : 0~0.150%、

Nb : 0~0.150%、

V : 0~0.150%、

Cr : 0~2.00%、

Ni : 0~2.00%、

Cu : 0~2.00%、

Mo : 0~1.00%、

W : 0~1.00%、

Ca : 0~0.100%、

Mg : 0~0.100%、

Zr : 0~0.100%、

Hf : 0~0.100%、及び

REM : 0~0.100%を含有し、残部がFe及び不純物からなる成分

組成を有する鋼板において、

前記鋼板の表層に粒状型酸化物を含み、

前記粒状型酸化物の平均粒径が300nm以下であり、

前記粒状型酸化物の数密度が4.0個/ $\mu\text{m}^2$ 以上であり、

前記鋼板の表面から3.0 $\mu\text{m}$ 以上の厚さを有するSi-Mn欠乏層を含み、

前記厚さの1/2位置における酸化物を含まない前記Si-Mn欠乏層のSi及びMn含有量がそれぞれ前記鋼板の板厚中心部におけるSi及びMn含有量の10%未満である、鋼板。

(2)

前記粒状型酸化物の平均粒径が200nm以下である、(1)に記載の鋼板。

(3)

前記粒状型酸化物の数密度が10.0個/ $\mu\text{m}^2$ 以上である、(1)又は(2)に記載の鋼板。

(4)

前記鋼板の表層に粒界型酸化物をさらに含む、(1)～(3)のいずれか1項に記載の鋼板。

(5)

前記鋼板の表層の断面を観察した場合において、前記鋼板の表面の長さに対する前記鋼板の表面に投影した粒界型酸化物の長さの比率Aが50%以上である、(4)に記載の鋼板。

(6)

前記比率Aが80%以上である、(5)に記載の鋼板。

(7)

(1)～(6)のいずれか1つに記載の鋼板上にZnを含むめっき層を有する、めっき鋼板。

(8)

前記めっき層がZn-(0.3~1.5)%Alの成分組成を有する、(7)に記載のめっき鋼板。

## 発明の効果

[0014] 本発明によれば、鋼板の表層に微細かつ多量に存在する粒状型酸化物を腐食環境下で侵入する水素のトラップサイトとして機能させることが可能となり、その結果、腐食環境下で侵入する水素量を大きく抑制し、耐水素脆化性を大きく向上させることができる。また、当該粒状型酸化物はホットスタンブ成形加工や溶接加工の際に鋼中に侵入するZnのトラップサイトとしても機能し、侵入するZn量を大きく抑制し、耐LME性を大きく向上させることができる。さらに、本発明によれば、所定の厚さ及び組成を有するSi-Mn欠乏層を含むことで、水素の拡散を促進して鋼中からの水素排出性を向上させることが可能となり、その結果、侵入した水素を放出させ、鋼中に蓄積する水素量を低減することができ、耐水素脆化性を大きく向上させることができる。そして、粒状型酸化物及び任意選択の粒界型酸化物は鋼板の内部に形成されるため、めっき層を形成する場合、鋼成分とめっきの成分との相互拡散が十分になされ、高いめっき性を得ることが可能となる。よって、本発明により、高強度鋼板において、高いめっき性、耐LME性及び耐水素脆化性を得ることが可能となる。

## 図面の簡単な説明

- [0015] [図1]外部酸化層を有する鋼板の断面についての概略図を示す。  
[図2]本発明の1つの実施形態に係る鋼板の断面概略図を示す。  
[図3]図2における鋼板の比率Aの測定を説明するための概略図を示す。  
[図4]本発明の別の実施形態に係る鋼板の断面概略図を示す。  
[図5]図4における鋼板の比率Aの測定を説明するための概略図を示す。

## 発明を実施するための形態

- [0016] <鋼板>  
本発明に係る鋼板は、質量%で、  
C:0.05~0.40%、

Si : 0.2 ~ 3.0%、

Mn : 0.1 ~ 5.0%、

sol. Al : 0 ~ 0.4000%未満、

P : 0.0300%以下、

S : 0.0300%以下、

N : 0.0100%以下、

B : 0 ~ 0.010%、

Ti : 0 ~ 0.150%、

Nb : 0 ~ 0.150%、

V : 0 ~ 0.150%、

Cr : 0 ~ 2.00%、

Ni : 0 ~ 2.00%、

Cu : 0 ~ 2.00%、

Mo : 0 ~ 1.00%、

W : 0 ~ 1.00%、

Ca : 0 ~ 0.100%、

Mg : 0 ~ 0.100%、

Zr : 0 ~ 0.100%、

Hf : 0 ~ 0.100%、及び

REM : 0 ~ 0.100%を含有し、残部がFe及び不純物からなる成分組成を有する鋼板において、

前記鋼板の表層に粒状型酸化物を含み、

前記粒状型酸化物の平均粒径が300nm以下であり、

前記粒状型酸化物の数密度が4.0個/ $\mu\text{m}^2$ 以上であり、

前記鋼板の表面から3.0 $\mu\text{m}$ 以上の厚さを有するSi-Mn欠乏層を含み、

前記厚さの1/2位置における酸化物を含まない前記Si-Mn欠乏層のSi及びMn含有量がそれぞれ前記鋼板の板厚中心部におけるSi及びMn

含有量の10%未満であることを特徴としている。

[0017] 高強度鋼板の製造においては、所定の成分組成に調整した鋼片を圧延（典型的に熱間圧延及び冷間圧延）した後、所望の組織を得る等の目的のために、一般的に焼鈍処理が行われる。この焼鈍処理において、鋼板中の比較的酸化しやすい成分（例えばSi、Mn）が焼鈍雰囲気中の酸素と結合することで、鋼板の表面近傍に酸化物を含む層が形成される。例えば、図1に示される鋼板1のように、母材鋼3の表面上（すなわち母材鋼3の外部）に外部酸化層2が膜状に形成される。外部酸化層2が母材鋼3の表面上に膜状に形成されると、めっき層（例えば亜鉛系めっき層）を形成した場合に、当該外部酸化層2が、めっき成分（例えばZn、Al）と鋼成分（例えばFe）との相互拡散を阻害するため、鋼とめっきとの間の密着性が十分確保できず、めっき層が形成されない不めっき部が生じる場合がある。

[0018] これに対して、図2に例示されるように、本発明に係る鋼板11は、図1に示される鋼板1のように母材鋼3の表面上に外部酸化層2を形成するのではなく、母材鋼14の内部に粒状型酸化物12と、任意選択で金属組織の結晶粒界に粒界型酸化物13とが存在している。したがって、鋼板11の表面上にめっき層を形成した場合に、母材鋼14の内部に粒状型酸化物12及び任意選択の粒界型酸化物13を形成した本発明に係る鋼板11は、外部酸化層2を有する鋼板1に比べて、めっき成分と鋼成分との相互拡散が十分に生じ、高いめっき性を得ることが可能となる。よって、本発明者らは、高いめっき性を得る観点から、焼鈍処理時の条件を制御して鋼板の内部に酸化物を形成することが有効であることを見出した。なお、「高いめっき性」という用語は、鋼板について用いられる場合、当該鋼板上にめっき処理を施した際に不めっき部（めっき層が形成されない部分）が少ない（例えば5.0面積%以下）又は全くない状態でめっき層を形成可能であることを示す。また、「高いめっき性」という用語は、めっき鋼板について用いられる場合、不めっき部が極めて少ない（例えば5.0面積%以下）又は全くない状態のめっき鋼板を示す。

[0019] また、大気環境で使用される高強度鋼板、特に自動車用高強度鋼板は、気温や湿度が異なる様々な環境に繰り返し曝されて使用される。このような環境は大気腐食環境と呼ばれ、当該大気腐食環境下では、腐食過程において水素が発生することが知られている。そして、この水素は鋼中の表層領域より深くに侵入して、鋼板組織のマルテンサイト粒界に偏析し、粒界を脆化させることで鋼板に水素脆化割れ（遅れ破壊）を引き起こす。マルテンサイトは硬質組織であるため、水素感受性が高く、水素脆化割れが発生しやすい。このような割れは鋼板の加工時に問題になり得る。したがって、水素脆化割れを防止するために、大気腐食環境下で使用される高強度鋼板においては、鋼中の水素蓄積量、より具体的には鋼板の表層領域より深い位置での水素蓄積量を低減することが有効である。本発明者らは、鋼板の表層に存在する酸化物の形態を制御すること、より具体的には、鋼板の内部における酸化物を所定の範囲の平均粒径及び数密度を有する「粒状型酸化物」にすること、さらにはこのような内部酸化物の形成に起因して周囲のSi及びMn濃度が低下することにより生成するSi-Mn欠乏層を所定の厚さ及び組成の範囲内に制御することで、粒状型酸化物が、鋼板の表層領域において、腐食環境下で侵入する水素のトラップサイトとして機能し、かつSi-Mn欠乏層が侵入した水素の拡散を促進させて鋼中からの水素排出性を向上させ、その結果、水素の侵入抑制だけでなく侵入水素の系外への放出促進により、腐食環境下で使用される鋼板中の水素蓄積量を低減することが可能となることを見出した。なお、「高い耐水素脆化性」という用語は、水素脆化割れを十分に抑制できるように、鋼板及びめっき鋼板中に蓄積される水素量が低減された状態をいう。

[0020] 本発明者らは、酸化物の形態と水素のトラップサイトとしての有効性との間の関係を詳細に分析した結果、図2に示すように、母材鋼14の表層に粒状に分散した粒状型酸化物12を微細かつ多量に互いに離間して存在させること、より具体的には平均粒径が300nm以下でありかつ数密度が4.0個/ $\mu\text{m}^2$ 以上となるように粒状型酸化物を存在させることが有効であること

を見出した。特定の理論に拘束されるわけではないが、鋼板中の酸化物が有する侵入水素に対するトラップ機能は、当該酸化物の表面積と正の相関があると考えられる。すなわち、酸化物が鋼板の表層で微細かつ多量に互いに離散して分散することで、鋼板の表層での酸化物の表面積が増加し、水素のトラップ機能が向上すると考えられる。よって、本発明者らは、高い耐水素侵入性ひいては高い耐水素脆化性を得る観点から、鋼板の製造時、特に焼鈍処理時の条件を制御して、腐食環境下に置かれた際に侵入する水素のトラップサイトとして機能する粒状型酸化物を微細かつ多量に存在させることが重要であることを見出した。なお、鋼板の表層の金属組織は、典型的に、鋼板の内部（例えば板厚の1/8位置又は1/4位置）より軟質な金属組織で構成されるため、鋼板の表層に水素が存在していても水素脆化割れは特に問題とならない。

[0021] また、本発明者らは、図2に示すような粒状型酸化物12などの内部酸化物の形成に起因して周囲のSi及びMn濃度が低下することで生成するSi-Mn欠乏層の形態と水素排出性との間の関係を詳細に分析した結果、当該Si-Mn欠乏層を所定の厚さ及び組成の範囲内、より具体的にはSi-Mn欠乏層の厚さが鋼板の表面から3.0 $\mu$ m以上でありかつ当該厚さの1/2位置における酸化物を含まないSi-Mn欠乏層のSi及びMn含有量がそれぞれ鋼板の板厚中心部におけるSi及びMn含有量の10%未満となるように制御することが有効であることを見出した（以下、これらの値をSi欠乏率及びMn欠乏率ともいう）。特定の理論に拘束されるわけではないが、Si及び/又はMnを多く含む鋼の場合、鋼中に固溶するSi及び/又はMnも同様に多くなるため、これらの固溶Si及び/又はMnが水素の拡散を阻害し、結果として鋼中の水素拡散速度が遅くなると考えられる。図2に示すように、粒状型酸化物12及び任意選択の粒界型酸化物13などの内部酸化物が鋼板の表層に形成されると、鋼中に固溶していたSi及びMnが内部酸化物の形成で消費されることになるため、鋼板の表層には、内部酸化物の形成とともに、周囲のSi及びMn濃度が比較的低下したSi-Mn欠乏

層が生成することになる。したがって、当該S i - M n 欠乏層を比較的厚くすること、具体的には当該S i - M n 欠乏層の厚さを鋼板の表面（鋼板の表面にめっき層が存在する場合には、めっき層と鋼板の界面）から3.0  $\mu$ m以上に制御することで水素の拡散経路を十分に確保しつつ、さらにS i - M n 欠乏層のS i 及びM n 含有量を十分低くすること、具体的にはS i 及びM n 欠乏率がそれぞれ10%未満となるよう制御することで、水素の拡散を阻害する固溶S i 及びM n の量を十分に低減することができるものと考えられる。したがって、厚さ及び組成が上記の範囲内に制御されたS i - M n 欠乏層を含めることで、水素の拡散を促進して鋼中からの水素排出性を顕著に向上させることが可能になると考えられる。よって、上述した粒状型酸化物と当該S i - M n 欠乏層を組み合わせることで、耐水素侵入性と水素排出性の両方を向上させることにより、鋼板全体としての耐水素脆化性を極めて大きく向上させることが可能となる。

[0022] また、水素脆化割れは、上で説明したような高強度鋼板を大気腐食環境下で使用した場合だけでなく、当該高強度鋼板を製造する際の焼鈍処理において焼鈍雰囲気中に存在する水素が母材鋼の表層領域よりも深く侵入することで生じる場合があることも知られている。今回、本発明者らは、上記の粒状型酸化物及びS i - M n 欠乏層の組み合わせが、腐食環境下での使用に対してだけでなく、製造プロセスにおける焼鈍処理時の鋼板中への水素の侵入抑制及び侵入した水素の排出に対しても有効に作用し、結果として鋼板の製造時及び使用時の両方において高い耐水素脆化性を達成できることを見出した。

[0023] 一方、Z nを含むめっき層を鋼板表面上に設けためっき鋼板にホットスタンピング成形加工や溶接加工を行うと、加工時に高温になるため、めっき層に含まれるZ nが溶融する場合がある。Z nが溶融するとその溶融したZ nが鋼中に侵入し、その状態で加工がなされると、鋼板内部に液体金属脆化（LME）割れが発生し、当該LMEに起因して鋼板の疲労特性が低下することがある。本発明者らは、上述した粒状型酸化物が所望の平均粒径及び数密度を

有すると、耐水素脆化性の向上だけでなく、耐LME性の向上にも寄与することも見出した。より詳細には、粒状型酸化物が高温での加工中に鋼中に侵入しようとするZnのトラップサイトとして機能することを見出した。これにより、例えばホットスタンプ成形加工時に鋼中に侵入しようとするZnが鋼板の表層の粒状型酸化物に捉えられ、結晶粒界へのZnの侵入が好適に抑制される。したがって、上述した耐水素侵入性を向上させるためだけでなく、耐LMEを向上させるためには、粒状型酸化物を微細かつ多量に存在させることが重要であることを見出した。なお、本発明に係る鋼板は、このようなめっき鋼板には必ずしも限定されず、めっきを施していない鋼板をも包含するものである。なぜならば、めっきを施していない鋼板であっても、例えば、亜鉛めっき鋼板とスポット溶接を行う際には、当該亜鉛めっき鋼板において溶融した亜鉛がめっきを施していない鋼板中に侵入することでLME割れが発生することがあるためである。

[0024] 以下、本発明に係る鋼板について詳しく説明する。なお、本発明に係る鋼板の板厚は、特に限定されないが、例えば、0.1～3.2mmであってよい。

[0025] [鋼板の成分組成]

本発明に係る鋼板に含まれる成分組成について説明する。元素の含有量に関する「%」は、特に断りがない限り、「質量%」を意味する。成分組成における数値範囲において、「～」を用いて表される数値範囲は、特に指定しない限り、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0026] (C: 0.05～0.40%)

C(炭素)は、鋼の強度を確保する上で重要な元素である。十分な強度を確保し、さらに所望の内部酸化物の形態を得るために、C含有量は0.05%以上とする。C含有量は、好ましくは0.07%以上、より好ましくは0.10%以上、さらに好ましくは0.12%以上である。一方、C含有量が過剰であると、溶接性が低下するおそれがある。したがって、C含有量は0

、40%以下とする。C含有量は、0.38%以下、0.35%以下、0.32%以下又は0.30%以下であってもよい。

[0027] (Si : 0.2~3.0%)

Si (ケイ素) は、鋼の強度を向上させるのに有効な元素である。十分な強度を確保し、さらに所望の酸化物、特に粒状型酸化物を鋼板の内部に十分に生成させるために、Si含有量は0.2%以上とする。Si含有量は、好ましくは0.3%以上、より好ましくは0.5%以上、さらに好ましくは1.0%以上である。一方、Si含有量が過剰であると、外部酸化物が過剰に生成し、ひいては表面性状の劣化を引き起こすおそれがある。さらに、粒状型酸化物の粗大化を招くおそれもある。したがって、Si含有量は3.0%以下とする。Si含有量は、2.8%以下、2.5%以下、2.3%以下又は2.0%以下であってもよい。

[0028] (Mn : 0.1~5.0%)

Mn (マンガン) は、硬質組織を得ることで鋼の強度を向上させるのに有効な元素である。十分な強度を確保し、さらに所望の酸化物、特に粒状型酸化物を鋼板の内部に十分に生成させるために、Mn含有量は0.1%以上とする。Mn含有量は、好ましくは0.5%以上、より好ましくは1.0%以上、さらに好ましくは1.5%以上である。一方、Mn含有量が過剰であると、外部酸化物が過剰に生成したり、Mn偏析によって金属組織が不均一になり、加工性が低下したりするおそれがある。さらに、粒状型酸化物の粗大化を招くおそれもある。したがって、Mn含有量は5.0%以下とする。Mn含有量は、4.5%以下、4.0%以下、3.5%以下又は3.0%以下であってもよい。

[0029] (sol. Al : 0~0.4000%未満)

Al (アルミニウム) は、脱酸元素として作用する元素である。Al含有量は0%でもよいが、十分な脱酸の効果を得るためには、Al含有量は0.0010%以上であることが好ましい。Al含有量は、より好ましくは0.0050%以上、さらに好ましくは0.0100%以上、さらにより好まし

くは0.0150%以上である。一方、Al含有量が過剰であると加工性の低下や表面性状の劣化を引き起こすおそれがある。したがって、Al含有量は0.4000%未満とする。Al含有量は、0.3900%以下、0.3800%以下、0.3700%以下、0.3500%以下、0.3400%以下、0.3300%以下、0.3000%以下又は0.2000%以下であってもよい。Al含有量は、いわゆる酸可溶Alの含有量(sol. Al)を意味する。

[0030] (P: 0.0300%以下)

P(リン)は、一般に鋼に含有される不純物である。Pを過度に含有すると溶接性が低下するおそれがある。したがって、P含有量は0.0300%以下とする。P含有量は、好ましくは0.0200%以下、より好ましくは0.0100%以下、さらに好ましくは0.0050%以下である。P含有量の下限は0%であるが、製造コストの観点から、P含有量は0%超又は0.0001%以上であってもよい。

[0031] (S: 0.0300%以下)

S(硫黄)は、一般に鋼に含有される不純物である。Sを過度に含有すると溶接性が低下し、さらに、MnSの析出量が増加して曲げ性等の加工性が低下するおそれがある。したがって、S含有量は0.0300%以下とする。S含有量は、好ましくは0.0100%以下、より好ましくは0.0050%以下、さらに好ましくは0.0020%以下である。S含有量の下限は0%であるが、脱硫コストの観点から、S含有量は0%超又は0.0001%以上であってもよい。

[0032] (N: 0.0100%以下)

N(窒素)は、一般に鋼に含有される不純物である。Nを過度に含有すると溶接性が低下するおそれがある。したがって、N含有量は0.0100%以下とする。N含有量は、好ましくは0.0080%以下、より好ましくは0.0050%以下、さらに好ましくは0.0030%以下である。N含有量の下限は0%であるが、製造コストの観点からN含有量は0%超又は0.

0.010%以上であってもよい。

[0033] 本発明に係る鋼板の基本成分組成は上記のとおりである。さらに当該鋼板は、必要に応じて、以下の任意元素を含有していてもよい。これらの元素の含有は必須ではなく、これらの元素の含有量の下限は0%である。

[0034] (B : 0~0.010%)

B (ホウ素) は、焼入れ性を高めて強度の向上に寄与し、また粒界に偏析して粒界を強化して靱性を向上させる元素である。B含有量は0%であってもよいが、上記効果を得るため、必要に応じて含有していてもよい。B含有量は、0.0001%以上、0.0005%以上又は0.001%以上であってもよい。一方、十分な靱性及び溶接性を確保する観点から、B含有量は0.010%以下であることが好ましく、0.008%以下又は0.006%以下であってもよい。

[0035] (Ti : 0~0.150%)

Ti (チタン) は、TiCとして鋼の冷却中に析出し、強度の向上に寄与する元素である。Ti含有量は0%であってもよいが、上記効果を得るため、必要に応じて含有していてもよい。Ti含有量は、0.001%以上、0.003%以上、0.005%以上又は0.010%以上であってもよい。一方、Tiを過剰に含有すると粗大なTiNが生成して靱性が損なわれるおそれがある。このため、Ti含有量は0.150%以下であることが好ましく、0.100%以下又は0.050%以下であってもよい。

[0036] (Nb : 0~0.150%)

Nb (ニオブ) は焼入れ性の向上を通じて強度の向上に寄与する元素である。Nb含有量は0%であってもよいが、上記効果を得るため、必要に応じて含有していてもよい。Nb含有量は、0.001%以上、0.005%以上、0.010%以上又は0.015%以上であってもよい。一方、十分な靱性及び溶接性を確保する観点から、Nb含有量は、0.150%以下であることが好ましく、0.100%以下又は0.060%以下であってもよい。

[0037] (V : 0~0.150%)

V (バナジウム) は焼入れ性の向上を通じて強度の向上に寄与する元素である。V含有量は0%であってよいが、上記効果を得るため、必要に応じて含有していてもよい。V含有量は、0.001%以上、0.010%以上、0.020%以上又は0.030%以上であってもよい。一方、十分な靱性及び溶接性を確保する観点から、V含有量は、0.150%以下であることが好ましく、0.100%以下又は0.060%以下であってもよい。

[0038] (Cr: 0~2.00%)

Cr (クロム) は、鋼の焼入れ性を高めて、鋼の強度を高めるのに有効である。Cr含有量は0%であってよいが、上記効果を得るため、必要に応じて含有していてもよい。Cr含有量は、0.01%以上、0.10%以上、0.20%以上、0.50%以上又は0.80%以上であってもよい。一方、Crを過剰に含有するとCr炭化物が多量に形成し、逆に焼入れ性が損なわれるおそれがある。このため、Cr含有量は2.00%以下であることが好ましく、1.80%以下又は1.50%以下であってもよい。

[0039] (Ni: 0~2.00%)

Ni (ニッケル) は、鋼の焼入れ性を高めて、鋼の強度を高めるのに有効な元素である。Ni含有量は0%であってよいが、上記効果を得るため、必要に応じて含有していてもよい。Ni含有量は、0.01%以上、0.10%以上、0.20%以上、0.50%以上又は0.80%以上であってもよい。一方、Niの過剰な添加はコストの上昇を招く。このため、Ni含有量は2.00%以下であることが好ましく、1.80%以下又は1.50%以下であってもよい。

[0040] (Cu: 0~2.00%)

Cu (銅) は、鋼の焼入れ性を高めて、鋼の強度を高めるのに有効な元素である。Cu含有量は0%であってよいが、上記効果を得るため、必要に応じて含有していてもよい。Cu含有量は、0.001%以上、0.005%以上又は0.01%以上であってもよい。一方、靱性低下や casting 後のスラブの割れや溶接性の低下を抑制する観点から、Cu含有量は2.00%以下で

あることが好ましく、1.80%以下、1.50%以下又は1.00%以下であってもよい。

[0041] (Mo : 0~1.00%)

Mo (モリブデン) は、鋼の焼入れ性を高めて、鋼の強度を高めるのに有効な元素である。Mo含有量は0%であってよいが、上記効果を得るため、必要に応じて含有していてもよい。Mo含有量は、0.01%以上、0.10%以上、0.20%以上又は0.30%以上であってもよい。一方、靱性と溶接性の低下を抑制する観点から、Mo含有量は1.00%以下であることが好ましく、0.90%以下又は0.80%以下であってもよい。

[0042] (W : 0~1.00%)

W (タングステン) は、鋼の焼入れ性を高めて、鋼の強度を高めるのに有効な元素である。W含有量は0%であってよいが、上記効果を得るため、必要に応じて含有していてもよい。W含有量は、0.001%以上、0.005%以上又は0.01%以上であってもよい。一方、靱性と溶接性の低下を抑制する観点から、W含有量は1.00%以下であることが好ましく、0.90%以下、0.80%以下、0.50%以下又は0.10%以下であってもよい。

[0043] (Ca : 0~0.100%)

Ca (カルシウム) は、介在物制御、特に介在物の微細分散化に寄与し、靱性を高める作用を有する元素である。Ca含有量は0%であってよいが、上記効果を得るため、必要に応じて含有していてもよい。Ca含有量は、0.0001%以上、0.0005%以上又は0.001%以上であってもよい。一方、Caを過剰に含有すると表面性状の劣化が顕在化する場合がある。このため、Ca含有量は0.100%以下であることが好ましく、0.080%以下、0.050%以下、0.010%以下又は0.005%以下であってもよい。

[0044] (Mg : 0~0.100%)

Mg (マグネシウム) は、介在物制御、特に介在物の微細分散化に寄与し

、靱性を高める作用を有する元素である。Mg含有量は0%であってよいが、上記効果を得るため、必要に応じて含有していてもよい。Mg含有量は、0.0001%以上、0.0005%以上又は0.001%以上であってもよい。一方、Mgを過剰に含有すると表面性状の劣化が顕在化する場合がある。このため、Mg含有量は0.100%以下であることが好ましく、0.090%以下、0.080%以下、0.050%以下又は0.010%以下であってもよい。

[0045] (Zr: 0~0.100%)

Zr (ジルコニウム) は、介在物制御、特に介在物の微細分散化に寄与し、靱性を高める作用を有する元素である。Zr含有量は0%であってよいが、上記効果を得るため、必要に応じて含有していてもよい。Zr含有量は、0.001%以上、0.005%以上又は0.010%以上であってもよい。一方、Zrを過剰に含有すると表面性状の劣化が顕在化する場合がある。このため、Zr含有量は0.100%以下であることが好ましく、0.050%以下、0.040%以下又は0.030%以下であってもよい。

[0046] (Hf: 0~0.100%)

Hf (ハフニウム) は、介在物制御、特に介在物の微細分散化に寄与し、靱性を高める作用を有する元素である。Hf含有量は0%であってよいが、上記効果を得るため、必要に応じて含有していてもよい。Hf含有量は、0.0001%以上、0.0005%以上又は0.001%以上であってもよい。一方、Hfを過剰に含有すると表面性状の劣化が顕在化する場合がある。このため、Hf含有量は0.100%以下であることが好ましく、0.050%以下、0.030%以下又は0.010%以下であってもよい。

[0047] (REM: 0~0.100%)

REM (希土類元素) は、介在物制御、特に介在物の微細分散化に寄与し、靱性を高める作用を有する元素である。REM含有量は0%であってよいが、上記効果を得るため、必要に応じて含有していてもよい。REM含有量は、0.0001%以上、0.0005%以上又は0.001%以上であっ

てもよい。一方、REMを過剰に含有すると表面性状の劣化が顕在化する場合がある。このため、REM含有量は0.100%以下であることが好ましく、0.050%以下、0.030%以下又は0.010%以下であってもよい。なお、REMとは、Rare Earth Metalの略であり、ランタノイド系列に属する元素をいう。REMは通常ミッシュメタルとして添加される。

[0048] 本発明に係る鋼板において、上記成分組成以外の残部は、Fe及び不純物からなる。ここで、不純物とは、鋼板を工業的に製造する際に、鉱石やスクラップ等のような原料を始めとして、製造工程の種々の要因によって混入する成分等である。

[0049] 本発明において、鋼板の成分組成の分析は、当業者に公知の元素分析法を用いればよく、例えば、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS法）により行われる。ただし、C及びSについては燃焼-赤外線吸収法を用い、Nについては不活性ガス融解-熱伝導度法を用いて測定するとよい。これらの分析は、鋼板をJIS G0417:1999に準拠した方法で採取したサンプルで行えばよい。

[0050] [表層]

本発明において、鋼板の「表層」とは、鋼板の表面（めっき鋼板の場合は鋼板とめっき層の界面）から板厚方向に所定の深さまでの領域を意味し、「所定の深さ」は典型的には50 $\mu$ m以下である。

[0051] 図2に例示されるように、本発明に係る鋼板11においては、鋼板11の表層に粒状型酸化物12を含む。好ましくは、粒状型酸化物12が鋼板11の表層のみに存在する。この粒状型酸化物12が母材鋼14の内部に存在する（すなわち内部酸化物として存在する）ことにより、図1に示される母材鋼3の表面上に外部酸化層2が存在する場合に比べ、鋼板11が高いめっき性を有することが可能となる。これは、内部酸化物の形成に関連して、めっき（例えばZn系めっき）を鋼板の表面上に形成する際にめっき成分と鋼成分との相互拡散を阻害する外部酸化層が存在しないか又は十分に薄い厚さで

しか存在しないために、めっき成分と鋼成分との相互拡散が十分になされた結果と考えられる。したがって、鋼板の表層、すなわち鋼板の内部に粒状型酸化物を含む本発明に係る鋼板及びめっき鋼板は、高いめっき性を有する。

[0052] また、図2に例示されるように、本発明に係る鋼板11においては、鋼板11の表層には、上記粒状型酸化物12に加えて、任意選択で粒界型酸化物13を含んでいてもよい。この粒界型酸化物13は、粒状型酸化物12と同様に母材鋼14の内部に存在するため、粒状型酸化物12及び粒界型酸化物13の両方を含む鋼板及びめっき鋼板もまた、高いめっき性を有する。

[0053] [粒状型酸化物]

本発明において、「粒状型酸化物」とは、鋼の結晶粒内又は結晶粒界上に粒状に分散した酸化物をいう。また、「粒状」とは、鋼マトリクス内で互いに離間して存在していることをいい、例えば、1.0～5.0のアスペクト比（粒状型酸化物を横断する最大線分長さ（長径）／長径と垂直な酸化物を横断する最大線分長さ（短径））を有することをいう。「粒状に分散」とは、酸化物の各粒子の位置が特定の規則に沿って（例えば直線状に）配置されておらず、ランダムに配置されていることをいう。実際には、粒状型酸化物は鋼板の表層において、典型的に球状又は略球状に三次元的に存在しているため、鋼板の表層の断面を観察した場合は、当該粒状型酸化物は典型的に円状又は略円状に観察される。図2においては、例として、円状に見える粒状型酸化物12を示している。

[0054] （平均粒径）

本発明において、粒状型酸化物の平均粒径は300nm以下である。平均粒径をこのような範囲に制御することで、鋼板の表層に粒状型酸化物を微細に分散させることができ、粒状型酸化物が腐食環境下及び／又は製造プロセスにおける焼鈍処理時の水素侵入を抑制する水素のトラップサイトとして良好に機能し、さらに、鋼板上にめっき層が形成されためっき鋼板をホットスタンプ成形加工や溶接加工した際に侵入し得るZnのトラップサイトとして良好に機能する。一方、平均粒径が大きすぎると粒状型酸化物が水素のトラ

ップサイト及び／又はZnのトラップサイトとして十分に機能せず、良好な耐水素脆化性及び／又は耐LME性を得られないおそれがある。粒状型酸化物の平均粒径は、好ましくは250nm以下、より好ましくは200nm以下、さらに好ましくは150nm以下である。粒状型酸化物は微細であるほど好ましいため、粒状型酸化物の平均粒径は、下限は特に限定されないが、例えば5nm以上、10nm以上又は50nm以上であってもよい。

[0055] (数密度)

本発明において、粒状型酸化物の数密度は4.0個/ $\mu\text{m}^2$ 以上である。数密度をこのような範囲に制御することで、鋼板の表層に粒状型酸化物を多量に分散させることができ、粒状型酸化物が腐食環境下及び／又は製造プロセスにおける焼鈍処理時の水素侵入を抑制する水素のトラップサイトとして良好に機能し、さらに、鋼板上にめっき層が形成されためっき鋼板をホットスタンプ成形加工や溶接加工した際に侵入し得るZnのトラップサイトとして良好に機能する。一方、数密度が4.0個/ $\mu\text{m}^2$ 未満であると、水素のトラップサイト及び／又はZnのトラップサイトとしての数密度が十分でなく、粒状型酸化物が水素のトラップサイト及び／又はZnのトラップサイトとして十分に機能せず、良好な耐水素脆化性及び／又は耐LME性を得られないおそれがある。粒状型酸化物の数密度は、好ましくは6.0個/ $\mu\text{m}^2$ 以上、より好ましくは8.0個/ $\mu\text{m}^2$ 以上、さらに好ましくは10.0個/ $\mu\text{m}^2$ 以上である。粒状型酸化物は多量に存在するほど好ましいため、粒状型酸化物の数密度は、上限は特に限定されないが、例えば100.0個/ $\mu\text{m}^2$ 以下であってもよい。

[0056] 粒状型酸化物の平均粒径及び数密度は走査型電子顕微鏡(SEM)で測定される。具体的な測定は、以下のとおりである。鋼板の表層の断面をSEMにより観察し、粒状型酸化物を含むSEM画像を得る。当該SEM画像から観察領域として、後述する粒状型酸化物を含まない1.0 $\mu\text{m}$ (深さ方向) $\times$ 1.0 $\mu\text{m}$ (幅方向)の領域を合計10箇所選択する。各領域の観察位置としては、深さ方向(鋼板の表面と垂直な方向)については、鋼板表面から

1.  $5\ \mu\text{m}$ までの領域のうちの1.  $0\ \mu\text{m}$ とし、幅方向（鋼板の表面と平行な方向）については、上記SEM画像の任意の位置の1.  $0\ \mu\text{m}$ とする。次いで、上記のように選択した各領域のSEM画像を抽出し、酸化物部分と鋼部分とを分けるために二値化し、各二値化像から粒状型酸化物部分の総面積を算出し、さらに各二値化像内の粒状型酸化物の個数を数える。こうして求めた10箇所の領域の合計の粒状型酸化物の総面積と個数から、円相当直径として粒状型酸化物の平均粒径（nm）を求める。また、粒状型酸化物の数密度（個/ $\mu\text{m}^2$ ）は、各二値化像から数えられた粒状型酸化物の個数の平均値に等しい。なお、粒状型酸化物の一部のみが観察領域で観察される場合、すなわち、粒状型酸化物の輪郭全てが観察領域内に無い場合は、個数として計上しない。また、測定精度の観点から、粒状型酸化物の個数として計上する下限は5.  $0\ \text{nm}$ 以上とする。

[0057] [粒界型酸化物]

本発明に係る鋼板は、当該鋼板の表層に粒界型酸化物をさらに含んでいてもよい。本発明において、「粒界型酸化物」とは、鋼の結晶粒界に沿って存在する酸化物をいい、鋼の結晶粒内に存在する酸化物は含まない。実際には、粒界型酸化物は鋼板の表層において結晶粒界に沿うように面状に存在しているため、鋼板の表層の断面を観察した場合、当該粒界型酸化物は線状に観察される。図2及び図3において、例として、線状に見える粒界型酸化物13を示している。また、図2及び図3において、鋼板11の典型的な例として、粒界型酸化物13は粒状型酸化物12の下部に示されているが、粒界型酸化物13は母材鋼14の表面付近に形成される場合もある。

[0058] （比率A）

鋼板の表層の断面を観察した場合において、当該鋼板の表面の長さに対する当該鋼板の表面に投影した粒界型酸化物の長さの比率Aは、0～100%の任意の値であってよい。本発明において、「比率A」とは、図3及び5に示されるように、鋼板11の表層の断面を観察した場合の、観察画像における「鋼板の表面の長さ： $L_0$ 」に対する「鋼板の表面に投影した粒界型酸化物

の長さ： $L (= L_1 + L_2 + L_3 + L_4)$ 」の比をいう。本発明の1つの実施形態では、比率Aは0%以上50%未満である。本発明に係る鋼板では、鋼板の表層に粒界型酸化物を含まなくてもよい。比率Aは0%であってもよい。比率Aは、例えば、1%以上、3%以上又は5%以上であってもよい。粒界型酸化物が比較的多く生成する製造条件では、粒状型酸化物の平均粒径がより大きくなる傾向がある。したがって、粒状型酸化物の平均粒径を微細化する観点からは、比率Aは、例えば図2及び3に示すように50%未満であることが好ましく、40%以下、30%以下、20%以下、10%以下、又は0%であってもよい。本発明の別の実施形態では、比率Aは50%以上である。比率Aをこのような範囲に制御することで、鋼板の表層に粒界型酸化物を多量に存在させることができ、当該粒界型酸化物を鋼中に侵入した水素の脱出経路として良好に機能させることができる。このため、Si-Mn欠乏層に加えて、粒界型酸化物を比較的多く存在させることで、本発明に係る鋼板の水素排出性をさらに向上させることが可能となる。したがって、鋼板の水素排出性をより向上させる観点からは、比率Aは、例えば図4及び5に示すように50%以上であることが好ましく、60%以上、70%以上、80%以上、90%以上、又は100%であってもよい。

[0059] 比率Aは、図3及び5に示すように、鋼板11の表層を断面観察することで決定される。具体的な測定方法は、以下のとおりである。鋼板11の表層の断面をSEMにより観察する。観察位置は無作為に選択した箇所とする。観察したSEM画像から表面の長さ $L_0$ （すなわちSEM画像の幅）を測定する。長さ $L_0$ は100 $\mu\text{m}$ 以上（例えば、100 $\mu\text{m}$ 、150 $\mu\text{m}$ 又は200 $\mu\text{m}$ ）とし、測定する深さは鋼板の表面から50 $\mu\text{m}$ までの領域とする。次いで、当該SEM画像から粒界型酸化物13の位置を特定し、特定した粒界型酸化物13を鋼板11の表面上（めっき鋼板の場合は鋼板11とめっき層の界面上）に投影し、視野内の粒界型酸化物13の長さ $L (= L_1 + L_2 + L_3 + L_4)$ を求める。このようにして求めた $L_0$ 及び $L$ に基づいて、本発明における比率A (%) =  $100 \times L / L_0$ を求める。なお、図3及び5は、説明のため

に粒状型酸化物12を省略した図であることに留意されたい。

[0060] [酸化物の成分組成]

本発明において、粒状型酸化物及び任意選択の粒界型酸化物（以下、単に酸化物ともいう）は、酸素に加え、上述した鋼板中に含まれる元素のうち1種又は2種以上を含むものであって、典型的に、Si、O及びFeを含み、場合によりさらにMnを含む成分組成を有する。より具体的には、酸化物は、典型的にSi：5～25%、Mn：0～10%、O：40～65%、及びFe：10～30%を含む。当該酸化物は、これらの元素以外にも上述した鋼板に含まれ得る元素（例えばCrなど）を含んでもよい。

[0061] [Si-Mn欠乏層]

本発明に係る鋼板は、当該鋼板の表面から3.0 $\mu$ m以上の厚さを有するSi-Mn欠乏層を含み、当該厚さの1/2位置における酸化物を含まないSi-Mn欠乏層のSi及びMn含有量がそれぞれ鋼板の板厚中心部におけるSi及びMn含有量の10%未満である。粒状型酸化物及び任意選択の粒界型酸化物の形成に起因して鋼板の表層に生成されるSi-Mn欠乏層を3.0 $\mu$ m以上の厚さとし、当該Si-Mn欠乏層のSi及びMn欠乏率をそれぞれ10%未満に制御することで、水素の拡散を阻害する固溶Si及びMnの量を十分に低減することができ、その結果として水素の拡散を促進して鋼中からの水素排出性を顕著に向上させることが可能となる。Si-Mn欠乏層の厚さを大きくすることで鋼中からの水素の拡散をより促進させることができるため、Si-Mn欠乏層の厚さは、好ましくは4.0 $\mu$ m以上、より好ましくは5.0 $\mu$ m以上、最も好ましくは7.0 $\mu$ m以上である。Si-Mn欠乏層の厚さの上限は特に限定されないが、例えばSi-Mn欠乏層の厚さは50.0 $\mu$ m以下であってよい。

[0062] 同様に、Si-Mn欠乏層のSi及びMn欠乏率をより小さくすることで鋼中の固溶Si及びMnの量をさらに低減することができる。このため、Si-Mn欠乏層のSi欠乏率は、好ましくは8%以下、より好ましくは6%以下、最も好ましくは4%以下である。Si欠乏率の下限値は、特に限定さ

れないが0%であってもよい。同様に、Si-Mn欠乏層のMn欠乏率は、好ましくは8%以下、より好ましくは6%以下、最も好ましくは4%以下である。Mn欠乏率の下限値は、特に限定されないが0%であってもよい。本発明において、「酸化物を含まない」との表現は、上記の粒状型酸化物及び粒界型酸化物だけでなく、他のいかなる酸化物も含まないことを意味するものであり、このような酸化物を含まない領域はSEMによる断面観察及びエネルギー分散型X線分光器(EDS)により特定することが可能である。また、本発明に係るSi-Mn欠乏層は、粒状型酸化物等の内部酸化物を単に形成しただけでは所望の厚さ及び組成の範囲に制御することはできず、後で詳しく説明するように、製造プロセスにおいて内部酸化の進行を適切に制御することが重要となる。

[0063] Si-Mn欠乏層の厚さは、図5中のDで示されるように、鋼板11の表面(めっき鋼板の場合は鋼板とめっき層の界面)から鋼板11の板厚方向(鋼板の表面に垂直な方向)に進んだ場合における鋼板11の表面から内部酸化物(図5では粒界型酸化物13)が存在する最も遠い位置までの距離をいう。粒界型酸化物が存在しない場合には、Si-Mn欠乏層の厚さは、鋼板の表面(めっき鋼板の場合は鋼板とめっき層の界面)から鋼板の板厚方向(鋼板の表面に垂直な方向)に進んだ場合における鋼板の表面から粒状型酸化物が存在する最も遠い位置までの距離をいう。Si-Mn欠乏層の厚さは、上述の比率Aを測定したSEM画像(表面の長さ $L_0$ )と同一の画像から求めればよい。また、Si-Mn欠乏層の厚さの1/2位置における酸化物を含まない領域のSi及びMn含有量は、上記SEM画像から決定されたSi-Mn欠乏層の厚さの1/2位置において無作為に選択された酸化物を含まない10箇所の点をエネルギー分散型X線分光器付き透過型電子顕微鏡(TEM-EDS)を用いて分析し、得られたSi及びMn濃度の測定値を算術平均することによって決定される。また、鋼板の板厚中心部におけるSi及びMn含有量は、当該板厚中心部の断面をSEMで観察し、そのSEM画像から板厚中心部において無作為に選択された10箇所の点をエネルギー分散型

X線分光器付き透過型電子顕微鏡（TEM-EDS）を用いて分析し、得られたSi及びMn濃度の測定値を算術平均することによって決定される。最後に、Si-Mn欠乏層の厚さの1/2位置におけるSi及びMn含有量をそれぞれ鋼板の板厚中心部におけるSi及びMn含有量で除したものを百分率で表現した値がSi及びMn欠乏率として決定される。

[0064] <めっき鋼板>

本発明に係るめっき鋼板は、上述した本発明に係る鋼板上にZnを含むめっき層を有する。このめっき層は鋼板の片面に形成されていても、両面に形成されていてもよい。Znを含むめっき層としては、例えば、熔融亜鉛めっき層、合金化熔融亜鉛めっき層、電気亜鉛めっき層、電気合金亜鉛めっき層などが挙げられる。より具体的には、めっき種としては、例えば、Zn-0.2%Al(GI)、Zn-(0.3~1.5)%Al、Zn-4.5%Al、Zn-0.09%Al-10%Fe(GA)、Zn-1.5%Al-1.5%Mg、Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si、Zn-11%Ni、又はZn-15%Mgなどを用いることができる。

[0065] [めっき層の成分組成]

本発明におけるZnを含むめっき層に含まれる成分組成について説明する。元素の含有量に関する「%」は、特に断りがない限り、「質量%」を意味する。めっき層についての成分組成における数値範囲において、「~」を用いて表される数値範囲は、特に指定しない限り、「~」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

[0066] (Al: 0~60.0%)

Alは、Znと共に含まれるか又は合金化することでめっき層の耐食性を向上させる元素であるため、必要に応じて含有していてもよい。したがって、Al含有量は0%であってもよい。ZnとAlとを含むめっき層を形成するために、Al含有量は0.01%以上であることが好ましく、例えば、0.1%以上、0.5%以上、1.0%以上、又は3.0%以上であってもよい。一方、Alを過度に含有しても耐食性を向上させる効果が飽和するため、

Al含有量は、60.0%以下であることが好ましく、例えば、55.0%以下、50.0%以下、40.0%以下、30.0%以下、20.0%以下、10.0%以下、又は5.0%以下であってよい。なお、耐LME性向上の観点から、Al含有量は0.4~1.5%が好ましい。

[0067] (Mg : 0~15.0%)

Mgは、Zn及びAlと共に含まれるか又は合金化することでめっき層の耐食性を向上させる元素であるため、必要に応じて含有していてもよい。したがって、Mg含有量は0%であってよい。ZnとAlとMgとを含むめっき層を形成するために、Mg含有量は0.01%以上であることが好ましく、例えば、0.1%以上、0.5%以上、1.0%以上、又は3.0%以上であってよい。一方、Mgを過度に含有すると、めっき浴中にMgが溶解しきれずに酸化物として浮遊し、このめっき浴で亜鉛めっきするとめっき表層に酸化物が付着して外観不良を起こし、あるいは、不めっき部が発生するおそれがある。このため、Mg含有量は、15.0%以下であることが好ましく、例えば、10.0%以下、5.0%以下であってよい。

[0068] (Fe : 0~15.0%)

Feは、鋼板上にZnを含むめっき層を形成した後にめっき鋼板を熱処理した場合に鋼板から拡散することでめっき層中に含まれ得る。したがって、熱処理がされていない状態においては、Feはめっき層中に含まれないため、Fe含有量は0%であってよい。また、Fe含有量は、1.0%以上、2.0%以上、3.0%以上、4.0%以上又は5.0%以上であってよい。一方、Fe含有量は、15.0%以下であることが好ましく、例えば、12.0%以下、10.0%以下、8.0%以下又は6.0%以下であってよい。

[0069] (Si : 0~3.0%)

Siは、Znを含むめっき層、特にZn-Al-Mgめっき層に含まれるとさらに耐食性を向上させる元素であるため、必要に応じて含有していてもよい。したがって、Si含有量は0%であってよい。耐食性向上の観点か

ら、Si含有量は、例えば、0.005%以上、0.01%以上、0.05%以上、0.1%以上又は0.5%以上であってもよい。また、Si含有量は、3.0%以下、2.5%以下、2.0%以下、1.5%以下又は1.2%以下であってもよい。

[0070] めっき層の基本の成分組成は上記のとおりである。さらに、めっき層は、任意選択で、Sb：0～0.50%、Pb：0～0.50%、Cu：0～1.00%、Sn：0～1.00%、Ti：0～1.00%、Sr：0～0.50%、Cr：0～1.00%、Ni：0～1.00%、及びMn：0～1.00%のうち1種又は2種以上を含有してもよい。特に限定されないが、めっき層を構成する上記基本成分の作用及び機能を十分に発揮させる観点から、これらの任意添加元素の合計含有量は5.00%以下とすることが好ましく、2.00%以下とすることがより好ましい。

[0071] めっき層において上記成分以外の残部はZn及び不純物からなる。めっき層における不純物とは、めっき層を製造する際に、原料を始めとして、製造工程の種々の要因によって混入する成分等である。めっき層においては、不純物として、上で説明した基本成分及び任意添加成分以外の元素が、本発明の効果を妨げない範囲内で微量に含まれていてもよい。

[0072] めっき層の成分組成は、鋼板の腐食を抑制するインヒビターを加えた酸溶液にめっき層を溶解し、得られた溶液をICP（高周波誘導結合プラズマ）発光分光法によって測定することにより決定することができる。

[0073] めっき層の厚さは、例えば3～50 $\mu$ mであってよい。また、めっき層の付着量は、特に限定されないが、例えば、片面当たり10～170g/m<sup>2</sup>であってよい。本発明において、めっき層の付着量は、地鉄の腐食を抑制するインヒビターを加えた酸溶液にめっき層を溶解し、酸洗前後の重量変化から決定される。

[0074] [引張強度]

本発明に係る鋼板及びめっき鋼板は、高強度を有していることが好ましく、具体的には440MPa以上の引張強度を有することが好ましい。例えば

、引張強度は500MPa以上、600MPa以上、700MPa以上、又は800MPa以上であってもよい。引張強度の上限は特に限定されないが、韌性確保の観点から例えば2000MPa以下であればよい。引張強度の測定は、圧延方向に直角な方向を長手方向とするJIS5号引張試験片を採取し、JIS Z 2241(2011)に準拠して行えばよい。

[0075] 本発明に係る鋼板及びめっき鋼板は、高強度であり、高いめっき性、耐LME性及び耐水素脆化性を有するため、自動車、家電製品、建材等の広い分野において好適に使用することができるが、特に自動車分野で使用されるのが好ましい。自動車用に用いられる鋼板は、通常、めっき処理（典型的にZn系めっき処理）が行われるため、本発明に係る鋼板を自動車用鋼板として使用した場合に、高いめっき性を有するという本発明の効果が好適に発揮される。また、自動車用に用いられる鋼板及びめっき鋼板はホットスタンプ成形することが多く、その場合に水素脆化割れやLME割れが顕著に問題になり得る。そのため、本発明に係る鋼板及びめっき鋼板を自動車用鋼板として使用した場合に、高い耐水素脆化性及び耐LME性を有するという本発明の効果が好適に発揮される。

[0076] <鋼板の製造方法>

以下で、本発明に係る鋼板の好ましい製造方法について説明する。以下の説明は、本発明に係る鋼板を製造するための特徴的な方法の例示を意図するものであって、当該鋼板を以下に説明するような製造方法によって製造されるものに限定することを意図するものではない。

[0077] 本発明に係る鋼板は、例えば、成分組成を調整した溶鋼を鋳造して鋼片を形成する鋳造工程、鋼片を熱間圧延して熱延鋼板を得る熱延工程、熱延鋼板を巻取る巻取工程、巻取った熱延鋼板を冷間圧延して冷延鋼板を得る冷延工程、冷延鋼板の表面に転位を導入する研削工程、及び研削した冷延鋼板を焼鈍する焼鈍工程を行うことで得ることができる。代替的に、熱延工程後に巻き取らず、酸洗してそのまま冷延工程を行ってもよい。

[0078] [鋳造工程]

鑄造工程の条件は特に限定されない。例えば、高炉や電炉等による溶製に引き続き、各種の二次製錬を行い、次いで、通常連続鑄造、インゴット法による鑄造などの方法で鑄造すればよい。

[0079] [熱延工程]

上記のように鑄造した鋼片を熱間圧延して熱延鋼板を得ることができる。熱延工程は、鑄造した鋼片を直接又は一旦冷却した後に再加熱して熱間圧延することにより行われる。再加熱を行う場合には、鋼片の加熱温度は、例えば1100℃～1250℃であればよい。熱延工程においては、通常、粗圧延と仕上圧延とが行われる。各圧延の温度や圧下率は、所望の金属組織や板厚に応じて適宜変更すればよい。例えば仕上げ圧延の終了温度を900～1050℃、仕上圧延の圧下率を10～50%としてもよい。

[0080] [巻取工程]

熱延鋼板は所定の温度で巻取ることができる。巻取温度は、所望の金属組織等に応じて適宜変更すればよく、例えば500～800℃であればよい。巻取前又は巻取った後に巻き戻して、熱延鋼板に所定の熱処理を与えてもよい。代替的に、巻取工程は行わずに熱延工程後に酸洗して後述する冷延工程を行うこともできる。

[0081] [冷延工程]

熱延鋼板に酸洗等を行った後、熱延鋼板を冷間圧延して冷延鋼板を得ることができる。冷間圧延の圧下率は、所望の金属組織や板厚に応じて適宜変更すればよく、例えば20～80%であればよい。冷延工程後は、例えば空冷して室温まで冷却すればよい。

[0082] [研削工程]

最終的に得られる鋼板の表層において粒状型酸化物を微細かつ多量に、さらに任意選択の粒界型酸化物を所望の量で得るとともに、所望の厚さ及び組成を有するSi-Mn欠乏層を形成させるためには、冷延鋼板を焼鈍する前に研削工程を行うことが有効である。当該研削工程により、冷延鋼板の表面に多量の転位を導入することができる。酸素等の拡散は粒内よりも粒界の方

が速いため、冷延鋼板の表面に多量の転位を導入することで粒界の場合と同様に多くのパスを形成することができる。このため、焼鈍時に酸素がこれらの転位に沿って鋼の内部まで拡散（侵入）しやすくなり、またS i及びM nの拡散速度も向上するため、結果として酸素が鋼の内部のS i及び／又はM nと結び付いて粒状型酸化物、さらには任意選択の粒界型酸化物を形成するのを促進することが可能となる。また、これらの内部酸化物の形成促進に伴い、周囲のS i及びM n濃度の低下も促進されるため、所望の厚さ及び組成を有するS i－M n欠乏層の形成も促進させることができる。研削工程は、特に限定されないが、例えば、重研削ブラシを用いて研削量10～200g/m<sup>2</sup>の条件下で冷延鋼板の表面を研削することにより実施することができる。重研削ブラシによる研削量は、当業者に公知の任意の適切な方法によって調整することができ、特に限定されないが、例えば、重研削ブラシの本数、回転数、ブラシ圧下量、及び使用する塗布液などを適切に選択することによって調整することができる。このような研削工程を実施することで、後述する焼鈍工程において所望の粒状型酸化物及び任意選択の粒界型酸化物を形成するとともに、所望の厚さ及び組成すなわち3.0μm以上の厚さを有しかつS i及びM n欠乏率がそれぞれ10%未満となるS i－M n欠乏層を確実にかつ効率的に鋼板の表層に形成することが可能となる。

[0083] [焼鈍工程]

上記研削工程を行った冷延鋼板に焼鈍を行う。焼鈍は、冷延鋼板に対して圧延方向に張力をかけた状態で行うのが好ましい。とりわけ、焼鈍温度が500℃以上の領域では、それ以外の領域に比べて張力を高くして焼鈍を行なうことが好ましく、具体的には焼鈍温度が500℃以上の領域では、冷延鋼板に対して圧延方向に3～150MPa、特に15～150MPaの張力をかけた状態で焼鈍を行うのが好ましい。焼鈍時に張力をかけると冷延鋼板の表面に多量の転位をより効果的に導入することが可能となる。したがって、焼鈍時に酸素がこれらの転位に沿って鋼の内部まで拡散（侵入）しやすくなり、またS i及びM nの拡散速度も向上するため、鋼板の内部に酸化物が生

成されやすくなる。その結果、粒状型酸化物の数密度の増加及び平均粒径の微細化、所望の比率の粒界型酸化物の形成、並びに所望の厚さ及び組成を有するSi-Mn欠乏層の形成にとって有利となる。

[0084] 焼鈍工程の保持温度は700～870℃であることが好ましい。粒状型酸化物を微細かつ多量に生成させつつ、比率Aが50%未満となる範囲内に粒界型酸化物の生成を抑える観点からは、焼鈍工程の保持温度は700～780℃であることが好ましく、720～760℃であることがより好ましい。焼鈍工程の保持温度が700℃未満であると、粒状型酸化物が十分に生成されないおそれがあり、耐水素侵入性が不十分になる場合がある。一方で、粒状型酸化物を微細かつ多量に、そして比率Aが50%以上となるように粒界型酸化物を多量に生成させる観点からは、焼鈍工程の保持温度は780℃超～870℃であることが好ましく、800～850℃であることがより好ましい。一方、焼鈍工程の保持温度が870℃超であると、粒状型酸化物が十分に生成されないおそれがあり、耐水素侵入性ひいては耐水素脆化性が不十分となり、さらに耐LME性が不十分になる場合がある。さらに、焼鈍工程の保持温度が900℃超であると、鋼板表面に外部酸化層が生成し、めっき性が不十分になるおそれがある。上記保持温度までの昇温速度は、特に限定されないが1～10℃/秒で行えばよい。また、昇温は、1～10℃/秒の第1昇温速度と、当該第1昇温速度とは異なる1～10℃/秒の第2昇温速度とにより、2段階で行ってもよい。

[0085] 上記焼保持温度での保持時間は、50秒超～150秒であることが好ましく、80～120秒であることがより好ましい。保持時間が50秒以下であると、粒状型酸化物及び任意選択の粒界型酸化物が十分に生成されないおそれがあり、耐水素脆化性及び耐LME性が不十分になる場合がある。一方、保持時間が150秒超であると、粒状型酸化物が粗大化するおそれがあり、耐水素脆化性及び耐LME性が不十分になる場合がある。

[0086] 焼鈍工程における雰囲気露点は、粒状型酸化物を微細かつ多量に生成させる観点から、好ましくは-20～10℃であり、より好ましくは-10～

5℃である。露点が低すぎると、鋼板の表面上に外部酸化層が形成され、内部酸化物が十分に形成されないおそれがあり、めっき性、耐水素脆化性及び耐LME性が不十分になる場合がある。一方、露点を高くすることで粒界型酸化物の形成を促進させることができるが、露点が高すぎると、鋼板表面に外部酸化物としてFe酸化物が生成し、めっき性が不十分になる場合があり、また粒状型酸化物が粗大化して耐水素脆化性及び／又は耐LME性が不十分になる場合がある。また、焼鈍工程における雰囲気は、還元雰囲気、より具体的には窒素及び水素を含む還元雰囲気、例えば水素1～10%の還元雰囲気（例えば、水素4%及び窒素バランス）であってよい。

[0087] さらに、焼鈍工程を行う際の鋼板の内部酸化層（典型的に粒界型酸化物を含む）を除去しておくことが有効である。上述した圧延工程、特に熱延工程の間に鋼板の表層に内部酸化層が形成される場合がある。そのような圧延工程で形成された内部酸化層は、焼鈍工程において粒状型酸化物を形成するのを阻害するおそれがあるため、当該内部酸化層は酸洗処理等により焼鈍前に除去しておくことが好ましい。より具体的には、焼鈍工程を行う際の冷延鋼板の内部酸化層の深さは、0.5μm以下、好ましくは0.3μm以下、より好ましくは0.2μm以下、さらに好ましくは0.1μm以下にしておくといよい。

[0088] 上述した各工程を行うことにより、鋼板の表層に粒状型酸化物が十分に微細かつ多量に含まれ、所望の厚さ及び組成を有するSi-Mn欠乏層を含む鋼板を得ることができる。

[0089] なお、焼鈍工程の前段階として酸化帯にて、0.9～1.4の空気比又は空燃比で酸化し、次いで還元する工程を設けた場合には、酸化工程で粒状型酸化物が平均粒径300nmを超えて過剰に成長するため、当該粒状型酸化物が水素のトラップサイト及び／又はZnのトラップサイトとして十分に機能せず、良好な耐水素脆化性及び／又は耐LME性を得ることが困難となる。

[0090] <めっき鋼板の製造方法>

以下で、本発明に係るめっき鋼板の好ましい製造方法について説明する。  
以下の説明は、本発明に係るめっき鋼板を製造するための特徴的な方法の例示を意図するものであって、当該めっき鋼板を以下に説明するような製造方法によって製造されるものに限定することを意図するものではない。

[0091] 本発明に係るめっき鋼板は、上述のように製造した鋼板上にZnを含むめっき層を形成するめっき処理工程を行うことで得ることができる。

[0092] [めっき処理工程]

めっき処理工程は、当業者に公知の方法に従って行えばよい。めっき処理工程は、例えば、溶融めっきにより行ってもよく、電気めっきにより行ってもよい。好ましくは、めっき処理工程は溶融めっきにより行われる。めっき処理工程の条件は、所望のめっき層の成分組成、厚さ及び付着量等を考慮して適宜設定すればよい。めっき処理の後、合金化処理を行ってもよい。典型的には、めっき処理工程の条件は、Al：0～60.0%、Mg：0～15.0%、Fe：0～15%、及びSi：0～3%を含み、残部がZn及び不純物からなるめっき層を形成するように設定するとよい。より具体的には、めっき処理工程の条件は、例えば、Zn-0.2%Al(GI)、Zn-0.09%Al(GA)、Zn-1.5%Al-1.5%Mg、又はZn-1.1%Al-3%Mg-0.2%Siを形成するように適宜設定すればよい。

### 実施例

[0093] 以下、実施例によって本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0094] 以下の実施例では、例Xにおいて粒界型酸化物に関する比率Aが0%以上50%未満の鋼板を製造し、例Yにおいて粒界型酸化物に関する比率Aが50%以上の鋼板を製造し、それぞれの例において製造された鋼板のめっき性、耐水素脆化性及び耐LME性について調べた。

[0095] (例X)

(鋼板試料の作製)

成分組成を調整した溶鋼を鑄造して鋼片を形成し、鋼片を熱間圧延し、酸

洗した後に冷間圧延して冷延鋼板を得た。次いで、室温まで空冷し、冷延鋼板に酸洗処理を施して圧延により形成された内部酸化層を表1に記載の焼鈍前の内部酸化層深さ ( $\mu\text{m}$ ) まで除去した。次いで、各冷延鋼板から J I S G 0 4 1 7 : 1 9 9 9 に準拠した方法でサンプルを採取し、鋼板の成分組成を I C P - M S 法等により分析した。測定した鋼板の成分組成を表1に示す。使用した鋼板の板厚は全て 1.6 mm であった。

[0096] 次いで、各冷延鋼板について、NaOH水溶液を塗布した後、重研削ブラシを用いて  $10 \sim 200 \text{ g} / \text{m}^2$  の研削量にて冷延鋼板の表面を研削した（試料No. 135は研削無し）。その後、表1に示す露点、保持温度及び保持時間（主に保持温度  $700 \sim 780^\circ\text{C}$  及び保持時間 50 秒超  $\sim 150$  秒）により焼鈍処理（焼鈍雰囲気：水素4%及び窒素バランス）を行い、各鋼板試料を作製した。全ての鋼板試料において、焼鈍時の昇温速度は、 $500^\circ\text{C}$  までは  $6.0^\circ\text{C} / \text{秒}$  とし、 $500^\circ\text{C}$  から保持温度までは  $2.0^\circ\text{C} / \text{秒}$  とした。上記焼鈍処理において、冷延鋼板に対して圧延方向に 1 MPa 以上の張力をかけた状態で焼鈍処理を行い、焼鈍温度が  $500^\circ\text{C}$  以上の領域でそれ以外の領域に比べて圧延方向により高い張力、具体的には  $3 \sim 150 \text{ MPa}$  の張力をかけた状態で焼鈍を行った（試料No. 134はこのような張力の適用無し）。重研削ブラシによる研削の有無、及び焼鈍処理の条件（焼鈍温度  $500^\circ\text{C}$  以上の領域での  $3 \sim 150 \text{ MPa}$  の張力適用の有無、露点 ( $^\circ\text{C}$ )、保持温度 ( $^\circ\text{C}$ )、及び保持時間 (秒)) を表1に示す。なお、各鋼板試料について、圧延方向に直角な方向を長手方向とする J I S 5 号引張試験片を採取し、引張試験を J I S Z 2 2 4 1 (2 0 1 1) に準拠して行った結果、No. 116 及び 118 については、引張強度が  $440 \text{ MPa}$  未満であり、それ以外については  $440 \text{ MPa}$  以上であった。

[0097] （鋼板試料の表層の分析）

上記のように作成した各鋼板試料を  $25 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$  に切断し、切断後の試料を樹脂に埋め込み鏡面研磨を施し、各鋼板試料の断面について、 $1.0 \mu\text{m} \times 1.0 \mu\text{m}$  の領域を SEM で 10 箇所観察した。観察位置としては

、深さ方向（鋼板の表面と垂直な方向）については、鋼板表面から0.2～1.2  $\mu\text{m}$ までの1.0  $\mu\text{m}$ とし、幅方向（鋼板の表面と垂直な方向）については、上記SEM画像の任意の位置の1.0  $\mu\text{m}$ とした。なお、上記各領域として、粒界型酸化物が含まれない領域を選択した。次いで、得られた各鋼板試料についての各領域のSEM画像を二値化し、二値化像から粒状型酸化物部分の面積を算出し、さらにSEM画像内の粒状型酸化物の個数を数えた。こうして求めた10個の二値化像における粒状型酸化物の面積と個数から、円相当直径として粒状型酸化物の平均粒径及び数密度を求めた。各鋼板試料についての粒状型酸化物の平均粒径（nm）及び数密度（個/ $\mu\text{m}^2$ ）を表1に示す。なお、表1において、SEM画像内に粒状型酸化物が存在しない場合（数密度＝0の場合）は、平均粒径は「－」と記載した。

[0098] また、上記埋め込み試料の断面観察から各鋼板試料についての比率Aを測定した。具体的には、150  $\mu\text{m}$ 幅（＝ $L_0$ ）のSEM画像において、粒界型酸化物の位置を特定し、特定した粒界型酸化物を鋼板の表面上に投影し、視野内の粒界型酸化物の長さLを求めた。このようにして求めた $L_0$ 及びLに基づいて、比率A（％）＝ $100 \times L / L_0$ を求めた。各鋼板試料についての粒状型酸化物の比率A（％）を表1に示す。

[0099] Si-Mn欠乏層の厚さは、比率Aを測定したSEM画像において、鋼板の表面から鋼板の板厚方向（鋼板の表面に垂直な方向）に進んだ場合における鋼板の表面から粒界型酸化物（粒界型酸化物が存在しない場合には粒状型酸化物）が存在する最も遠い位置までの距離を測定することにより決定した。また、Si-Mn欠乏層の厚さの1/2位置における酸化物を含まない領域のSi及びMn含有量は、上記SEM画像から決定されたSi-Mn欠乏層の厚さの1/2位置において無作為に選択された酸化物を含まない10箇所をTEM-EDSを用いて分析し、得られたSi及びMn濃度の測定値を算術平均することによって決定した。また、鋼板の板厚中心部におけるSi及びMn含有量は、当該板厚中心部の断面をSEMで観察し、そのSEM画像から板厚中心部において無作為に選択された10箇所の点をTEM-

E D Sを用いて分析し、得られたS i及びM n濃度の測定値を算術平均することによって決定した。最後に、S i－M n欠乏層の厚さの1／2位置におけるS i及びM n含有量をそれぞれ鋼板の板厚中心部におけるS i及びM n含有量で除したものを百分率で表現した値をS i及びM n欠乏率として決定した。また、各鋼板試料について、粒状型酸化物及び粒界型酸化物の成分組成を分析したところ、いずれの酸化物もS i、O及びF eを含み、多くの酸化物でさらにM nを含み、それゆえいずれの酸化物の成分組成もS i：5～25%、M n：0～10%、O：40～65%、及びF e：10～30%を含むものであった。

[0100] (めっき鋼板試料の作製)

各鋼板試料を100mm×200mmのサイズに切断した後、表1に示すめっき種を形成するためのめっき処理を行うことによりめっき鋼板試料を作製した。表1において、めっき種Aは「合金化溶融亜鉛めっき鋼板(GA)」、めっき種Bは「溶融Zn－0.2%Aめっき鋼板(GI)」、めっき種Cは「溶融Zn－(0.3～1.5)%Aめっき鋼板(AI量を表中に記載)」を意味する。溶融亜鉛めっき工程では、切断した試料を440℃の溶融亜鉛めっき浴に3秒間浸漬した。浸漬後、100mm/秒で引き抜き、N<sub>2</sub>ワイピングガスによりめっき付着量を50g/m<sup>2</sup>に制御した。めっき種Aについては、その後460℃で合金化処理を行った。

[0101] (めっき層の成分組成分析)

めっき層の成分組成は、30mm×30mmに切断したサンプルをインヒビター(朝日化学工業製イビット)入りの10%HC l水溶液に浸漬し、めっき層を酸洗剥離した後、水溶液中に溶解しためっき成分をICP発光分光法によって測定することにより決定した。

[0102] (めっき性評価)

各めっき鋼板試料について、鋼板の表面の不めっき部の面積率を測定することでめっき性の評価を行った。具体的には、めっき層を形成した各めっき鋼板試料の表面の1mm×1mmの領域を光学顕微鏡で観察し、観察した画

像からめっき層が形成された部分（めっき部）とめっき層が形成されなかった部分（不めっき部）とを判別し、不めっき部の面積率（不めっき部の面積／観察した画像の面積）を算出し、以下の基準によりめっき性を評価し、その結果を表1に示す。Aが合格、Bが不合格である。

評価A：5.0%以下

評価B：5.0%超

[0103] （耐LME性評価）

100×100mmの各めっき鋼板試料をスポット溶接に供した。50mm×100mmのサイズに切断したものを2枚準備し、その2枚のZn系めっき鋼板試料に対して、ドームラジラス型の先端直径8mmの溶接電極を用いて、打角7°、加圧力3.0kN、通電時間0.5秒、通電電流7kAにてスポット溶接を行うことで、溶接部材を得た。溶接部を断面研磨した後、光学顕微鏡で観察し、溶接部の断面に生じたLME割れの長さを測定し、以下のように評価した。その結果を表1に示す。AAA、AA及びAが合格、Bが不合格である。

評価AAA：LME亀裂長さ0μm超～150μm

評価AA：LME亀裂長さ150μm超～300μm

評価A：LME亀裂長さ300μm超～500μm

評価B：LME亀裂長さ500μm超

[0104] （耐水素脆化性の評価）

50mm×100mmの各めっき鋼板試料に、リン酸亜鉛系化成処理液（サーフダインSD5350系：日本ペイント・インダストリアルコーティング社製）を用いたリン酸亜鉛処理を行い、その後、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ティング社製）を20μm形成し、150℃の焼付温度で20分間焼き付け、めっき鋼板試料上に塗膜を形成した。次いで、JASO（M609-91）に従った複合サイクル腐食試験に供して、120サイクル経過後の拡散水素量を昇温脱離法により測定した。具体的には、ガスクロマトグラフィを備えた加熱炉中でめ

っき鋼板試料を400℃まで加熱し、250℃まで下がるまでに放出した水素量の総和を測定した。測定した拡散性水素量に基づき、以下の基準により、耐水素脆化性（試料中の水素蓄積量）を評価し、その結果を表1に示す。

AA及びAが合格、Bが不合格である。

評価AA : 0.3 ppm未満

評価A : 0.5~0.3 ppm以下

評価B : 0.5 ppm超

[0105]

[表1]

No.	区分	成分組成(質量%)										炭素の 内酸化層深さ (μm)	初期 (摩研削 ブラシ)	機械条件			内部酸化物の形態				Si-Mn欠乏層			性能					
		Fe	C	Si	Mn	Al	P	S	N	その他	露点 (°C)			保持温度 (°C)	保持時間 (秒)	平均粒径 (nm)	粗密度 (個/μm <sup>2</sup> )	粗界面 比率A (%)	厚さ (μm)	Si	Mn	欠乏率(%)	めっき性	耐水素 脆化性	耐IME性				
101	比較例	残	0.05	1.6	2.0	0.0201	0.0090	0.0013	0.0024							0	750	55	-	0	22	4.4	22	31		A	A	B	B
102	実施例	残	0.05	1.1	2.0	0.0152	0.0050	0.0150	0.0039	REM:0.004						0	750	55	150	4.2	0	3.8	2	3		A	A	A	A
103	実施例	残	0.05	2.0	2.0	0.1255	0.0120	0.0012	0.0021							0	720	55	100	5.9	0	3.5	3	4		A	A	A	A
104	実施例	残	0.10	0.5	2.0	0.0122	0.0083	0.0025	0.0031	Hf:0.003						0	730	55	120	5.3	0	3.3	2	3		C:1.5	A	A	AAA
105	実施例	残	0.10	1.5	2.0	0.0240	0.0120	0.0024	0.0024							0	700	55	70	6.5	0	3.2	1	2		A	A	A	A
106	実施例	残	0.20	0.5	2.0	0.0212	0.0155	0.0020	0.0025	Mg:0.004						0	700	55	50	4.7	0	3	3	3		C:1.2	A	A	AAA
107	実施例	残	0.20	1.0	2.0	0.0150	0.0152	0.0029	0.0011	Zr:0.040						0	760	55	150	10.8	30	3	3	4		B	A	A	AA
108	実施例	残	0.20	1.8	2.2	0.0170	0.0244	0.0019	0.0021	B:0.001						0	740	55	120	13.6	0	3.4	2	3		C:0.3	A	A	AAA
109	比較例	残	0.20	1.6	2.0	0.0200	0.0101	0.0017	0.0013							-40	740	55	-	0	0	-	-	-	-	A	B	B	B
110	比較例	残	0.20	1.6	2.0	0.0320	0.0131	0.0015	0.0025							20	740	55	340	0.9	41	7.5	55	76		A	B	B	B
111	比較例	残	0.20	1.6	2.0	0.0040	0.0110	0.0025	0.0012							0	880	55	210	1.5	98	9.5	4	3		A	A	B	B
112	比較例	残	0.20	1.6	2.0	0.0070	0.0084	0.0026	0.0014							0	650	55	35	2.2	0	0.2	80	88		A	A	B	B
113	比較例	残	0.20	1.6	2.0	0.0253	0.0030	0.0017	0.0016							0	740	5	-	0	0	1.2	7	7		A	A	B	B
114	比較例	残	0.20	1.6	2.0	0.0210	0.0074	0.0013	0.0018							0	740	350	480	0.4	97	6.6	5	22		A	A	B	B
115	比較例	残	0.20	4.5	2.0	0.0014	0.0147	0.0023	0.0020							0	740	55	510	0.8	0	5.6	9	12		A	B	B	B
116	比較例	残	0.20	0	2.0	0.0015	0.0090	0.0024	0.0021							0	740	55	-	0	0	5.5	-	8		A	A	B	B
117	比較例	残	0.20	1.6	6.0	0.1002	0.0160	0.0011	0.0021							0	740	55	360	1.5	12	5.4	6	11		A	B	B	B
118	比較例	残	0.20	1.8	0	0.0299	0.0084	0.0010	0.0023							0	740	55	-	0	0	-	-	-	-	A	A	B	B
119	比較例	残	0.40	1.6	2.0	0.0501	0.0250	0.0016	0.0020							0	740	55	-	0	45	4.1	89	90		A	A	B	B
120	実施例	残	0.20	3.0	2.0	0.0239	0.0040	0.0012	0.0018	Ni:0.90						0	740	55	150	13.6	0	5.9	2	2		A	A	A	AA
121	実施例	残	0.20	1.8	5.0	0.0209	0.0120	0.0025	0.0019	Cr:1.00						0	740	55	80	12.9	0	5.4	3	1		A	A	A	AA
122	実施例	残	0.20	1.0	2.3	0.0360	0.0090	0.0013	0.0017							0	740	55	140	11.2	0	5.6	2	2		C:0.8	A	A	AAA
123	実施例	残	0.20	1.8	2.0	0.0380	0.0086	0.0025	0.0012							0	740	55	120	14.5	0	5.2	3	3		A	A	A	AA
124	実施例	残	0.25	1.5	2.3	0.0402	0.0160	0.0024	0.0025	Ti:0.030						0	740	55	150	16.2	0	5.6	4	2		A	A	A	AA
125	実施例	残	0.25	1.5	2.0	0.0420	0.0108	0.0021	0.0021	V:0.050						0	740	55	130	10.1	0	5.1	1	3		B	A	A	AA
126	実施例	残	0.30	1.5	2.3	0.0230	0.0132	0.0023	0.0020							0	740	55	140	15.0	0	5	2	1		C:0.4	A	A	AAA
127	実施例	残	0.30	1.8	0.3	0.0390	0.0081	0.0022	0.0018	Nb:0.020						0	740	55	150	10.6	0	5.6	3	3		A	A	A	AA
128	実施例	残	0.35	1.8	3.0	0.0384	0.0043	0.0024	0.0016	Cu:0.01						0	780	55	150	11.3	48	5.4	3	2		C:0.6	A	A	AAA
129	実施例	残	0.35	1.8	2.0	0.0280	0.0088	0.0020	0.0034							0	740	55	140	14.0	0	6.1	4	3		A	A	A	AA
130	実施例	残	0.40	1.8	2.0	0.0265	0.0070	0.0022	0.0011	Mo:0.40						0	740	55	100	15.9	0	4.5	3	2		A	A	A	AA
131	実施例	残	0.40	1.8	2.0	0.0161	0.0120	0.0017	0.0010	W:0.02						0	740	55	120	13.9	0	4.6	4	3		A	A	A	AA
132	実施例	残	0.40	1.8	2.0	0.0170	0.0142	0.0015	0.0009	Ce:0.001						0	740	55	140	12.0	0	4.3	5	4		A	A	A	AA
133	実施例	残	0.40	1.8	2.0	0.0280	0.0082	0.0011	0.0014							0	740	55	150	13.2	0	4.9	4	3		A	A	A	AA
134	比較例	残	0.40	1.6	2.0	0.0341	0.0085	0.0017	0.0017							0	740	100	150	0.2	0	8	34	53		A	A	B	B
135	比較例	残	0.20	1.0	2.3	0.0310	0.0110	0.0021	0.0022							0	740	55	170	0.1	0	1.8	44	54		A	A	B	B

表1

[0106] 試料No. 102~108及び120~133は、鋼の成分組成、粒状型酸化物の平均粒径及び数密度、並びにSi-Mn欠乏層の厚さ及び組成が適切であったため、高いめっき性、耐水素脆化性及び耐LME性を有していた。一方、試料No. 101及び119は、焼鈍前の内部酸化層深さが厚く、所望の粒状型酸化物を形成できず、また所望のSi-Mn欠乏層も形成されなかったため、高い耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 109は焼鈍時の露点が低く、内部酸化物ではなく外部酸化層が形成され、高いめっき性、耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 110は焼鈍時の露点が高く、外部酸化層が生成し、また粒状型酸化物を微細化できず、高いめっき性、耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 111は焼鈍時の保持温度が高く、粒界型酸化物の生成が促進され粒状型酸化物を微細化できず、高い耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 112は焼鈍時の保持温度が低く、十分に内部酸化物が形成されず、また所望のSi-Mn欠乏層も形成されなかったため、高い耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 113は、焼鈍時の保持時間が短く、十分に内部酸化物が形成されず、また所望のSi-Mn欠乏層も形成されなかったため、高い耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 114は、焼鈍時の保持時間が長く、粒界型酸化物の生成が促進され粒状型酸化物を微細化できず、高い耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 115及び117はそれぞれSi量及びMn量が過剰であり、外部酸化物が成長し、さらに粒状型酸化物が粗大化し、また所望のSi-Mn欠乏層も形成されなかったため、高いめっき性、耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 116及び118はそれぞれSi量及びMn量が0（ゼロ）であり、内部型酸化層が形成されず、また所望のSi-Mn欠乏層も形成されなかったため、高い耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 134は焼鈍時に所定の張力を適用しなかったため、十分に内部酸化物が形成されず、また所望のSi-Mn欠乏層も形成されなかった。その結果として高い耐水素脆化

性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 135は焼鈍前の研削を行わなかったため、十分に内部酸化物が形成されず、また所望のSi-Mn欠乏層も形成されなかった。その結果として高い耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。

[0107] (例Y)

(鋼板試料の作製)

焼鈍処理における保持温度を主に780℃超～870℃としたこと以外は、例Xの場合と同様にして、表2に示す製造条件下で鋼板試料を作製した。なお、各鋼板試料について、圧延方向に直角な方向を長手方向とするJIS 5号引張試験片を採取し、引張試験をJIS Z 2241(2011)に準拠して行った結果、No. 201、216及び218については、引張強度が440MPa未満であり、それ以外については440MPa以上であった。

[0108] (めっき鋼板試料の作製)

各鋼板試料を100mm×200mmのサイズに切断した後、表2に示すめっき種を形成するためのめっき処理を行うことによりめっき鋼板試料を作製した。表2において、めっき種Aは「合金化溶融亜鉛めっき鋼板(GA)」、めっき種B「溶融Zn-0.2%Aめっき鋼板(GI)」、めっき種Cは「溶融Zn-(0.3~1.5)%Aめっき鋼板(A量を表中に記載)」を意味する。溶融亜鉛めっき工程では、切断した試料を440℃の溶融亜鉛めっき浴に3秒間浸漬した。浸漬後、100mm/秒で引き抜き、N<sub>2</sub>ワイピングガスによりめっき付着量を50g/m<sup>2</sup>に制御した。めっき種Aについては、その後460℃で合金化処理を行った。

[0109] 鋼板試料の表層の分析、めっき層の成分組成分析、めっき性評価、耐LME性評価、及び耐水素脆化性の評価は、例Xに関連して上で説明したとおりである。

[0110]

[表2]

No.	区分	成分組成 (質量%)										焼純前の 内部酸化層深さ ( $\mu\text{m}$ )	研削 (磨削剤 フラス)	焼純条件			内部酸化物の形態				Si-Mn欠乏層			性能								
		Fe	C	Si	Mn	Al	P	S	N	その他	強度			靱点 ( $^{\circ}\text{C}$ )	保持温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	保持時間 (秒)	平均粒径 (nm)	粒状型 数密度 (個/ $\mu\text{m}^2$ )	粒状型 比率 A (%)	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	Si	Mn	欠乏率 (%)	めっき性	耐水素 脆化性	耐LME性						
201	比較例	炭	0.03	1.8	2.0	0.0201	0.0090	0.0013	0.0024					0.3	有り	0	840	120	210	210	0	0.5	20	25	A	A	A	B	B			
202	実施例	炭	0.05	1.2	2.0	0.0133	0.0056	0.0146	0.0036					0.2	有り	0	840	80	250	4.2	89	6.5	3	4	A	A	A	A	A			
203	実施例	炭	0.10	2.1	2.0	0.1234	0.0118	0.0012	0.0023	REM:0.002				0.1	有り	0	840	80	210	6.1	88	6.7	5	6	A	A	A	A	A			
204	実施例	炭	0.10	0.6	2.0	0.0117	0.0081	0.0025	0.0031	Hf:0.002				0.2	有り	0	800	80	240	5.0	85	6.9	7	2	A	A	A	A	A			
205	実施例	炭	0.10	1.5	2.2	0.0240	0.0109	0.0024	0.0024	B:0.001				0.2	有り	0	840	80	170	5.4	84	6.3	2	5	B	A	A	A	A			
206	実施例	炭	0.20	0.5	2.0	0.0212	0.0137	0.0017	0.0024	Mg:0.003				0.1	有り	0	840	80	150	4.1	86	7.7	5	7	A	A	A	A	A			
207	実施例	炭	0.20	1.8	2.0	0.0150	0.0152	0.0029	0.0011	Zr:0.035				0.2	有り	0	820	120	250	10.2	100	6.5	2	3	B	A	A	A	A			
208	実施例	炭	0.20	1.8	2.0	0.0160	0.0209	0.0019	0.0019					0.1	有り	0	840	120	230	14.1	95	6.3	2	3	C:0.3	A	A	A	AA			
209	比較例	炭	0.20	1.8	2.0	0.0199	0.0107	0.0014	0.0013					0.1	有り	-40	840	120	-	0	0	-	-	-	A	B	B	B	B			
210	比較例	炭	0.20	1.8	2.0	0.0311	0.0130	0.0013	0.0022					0.1	有り	20	840	120	310	1.1	38	8.1	65	70	A	B	B	B	B			
211	比較例	炭	0.20	1.8	2.0	0.0032	0.0105	0.0023	0.0011					0.3	有り	0	980	120	290	1.0	5	10.5	20	23	A	B	B	B	B			
212	比較例	炭	0.20	1.8	2.0	0.0066	0.0084	0.0026	0.0011					0.1	有り	無し	0	700	120	220	10.6	0	1.00	4	9	A	A	B	A	A		
213	比較例	炭	0.20	1.8	2.0	0.0253	0.0023	0.0018	0.0017					0.3	有り	有り	0	840	35	-	0	52	3.1	12	18	A	A	B	B	B		
214	比較例	炭	0.20	1.8	2.0	0.0235	0.0076	0.0015	0.0019					0.3	有り	有り	0	840	350	380	4.4	97	14.8	8	24	A	A	B	B	B		
215	比較例	炭	0.20	4.4	2.0	0.0017	0.0143	0.0027	0.0016					0.1	有り	有り	0	840	120	510	1.5	0	1.5	80	76	A	B	B	B	B		
216	比較例	炭	0.20	0	2.0	0.0015	0.0090	0.0022	0.0022					0.1	有り	有り	0	840	120	370	1.2	10	7.1	76	65	A	B	B	B	B		
217	比較例	炭	0.20	1.7	5.0	0.0312	0.0084	0.0010	0.0023					0.1	有り	有り	0	840	120	-	0	0	-	-	-	A	A	B	B	B		
218	比較例	炭	0.20	1.7	0	0.0312	0.0084	0.0010	0.0023					2.5	有り	有り	0	840	120	-	0	39	4	96	95	A	A	B	B	B		
219	比較例	炭	0.40	1.5	2.0	0.0501	0.0233	0.0013	0.0020					0.2	有り	有り	0	840	120	-	0	13.1	100	5.5	2	2	A	A	AA	A	AA	
220	実施例	炭	0.20	2.5	2.5	0.0255	0.0034	0.0010	0.0022	Cr:1.00				0.2	有り	有り	0	840	120	160	13.1	100	5.5	2	2	A	A	AA	A	AA		
221	実施例	炭	0.20	3.0	2.3	0.0221	0.0110	0.0027	0.0013	Cu:0.01				0.2	有り	有り	0	840	120	200	12.9	93	4.2	3	1	C:0.8	A	A	AA	A	AA	
222	実施例	炭	0.20	1.0	5.0	0.0311	0.0089	0.0044	0.0017	Ti:0.030				0.1	有り	有り	0	840	120	150	11.0	91	9.2	2	3	C:1.5	A	AA	AA	AA	AA	
223	実施例	炭	0.20	1.8	2.0	0.0334	0.0099	0.0021	0.0012	Ni:0.90				0.1	有り	有り	0	840	120	130	15.2	95	7.2	3	2	A	A	AA	A	AA	A	
224	実施例	炭	0.25	1.8	2.0	0.0401	0.0099	0.0024	0.0012					0.1	有り	有り	0	860	120	170	16.3	90	7.5	2	1	A	A	AA	A	AA	A	
225	実施例	炭	0.25	1.8	2.0	0.0224	0.0100	0.0021	0.0012	Nb:0.017				0.1	有り	有り	0	840	120	190	10.7	82	7.4	3	2	A	A	AA	A	AA	A	
226	実施例	炭	0.30	1.8	2.0	0.0222	0.0131	0.0021	0.0021	V:0.046				0.1	有り	有り	0	840	80	150	14.8	89	7.1	7	6	A	A	AA	A	AA	A	
227	実施例	炭	0.30	1.5	0.3	0.0267	0.0111	0.0021	0.0024					0.1	有り	有り	0	840	80	220	10.0	95	5.5	9	7	C:0.6	A	A	AA	A	AA	AA
228	実施例	炭	0.35	1.5	3.0	0.0312	0.0109	0.0021	0.0022	Mo:0.08				0.2	有り	有り	0	840	80	160	11.4	96	8.5	5	8	C:0.9	A	AA	AA	AA	AA	AA
229	実施例	炭	0.35	1.5	2.0	0.0367	0.0099	0.0015	0.0021	W:0.01				0.1	有り	有り	0	840	55	170	13.6	66	7.4	6	3	A	A	AA	A	AA	A	
230	実施例	炭	0.40	1.5	2.0	0.3999	0.0076	0.0014	0.0015					0.4	有り	有り	0	800	80	180	14.8	80	7	7	2	A	A	AA	A	AA	A	
231	実施例	炭	0.40	1.5	2.0	0.0242	0.0113	0.0018	0.0011					0.1	有り	有り	0	840	80	200	14.5	89	7.6	3	4	A	A	AA	A	AA	A	
232	実施例	炭	0.40	1.5	2.0	0.0173	0.0142	0.0016	0.0017					0.1	有り	有り	0	860	80	250	11.9	88	7.1	4	6	A	A	A	A	A	A	
233	実施例	炭	0.40	1.5	2.0	0.0288	0.0082	0.0014	0.0017	Ca:0.001				0.1	有り	有り	0	840	80	240	13.4	85	7.9	5	7	A	A	A	A	A	A	
234	比較例	炭	0.40	1.6	2.0	0.0332	0.0111	0.0021	0.0016					0.1	有り	無し	0	840	360	360	4.1	100	12.1	45	38	A	A	B	B	B	B	
235	比較例	炭	0.20	1.0	2.3	0.0326	0.0114	0.0023	0.0023					0.2	有り	有り	0	840	80	220	0.4	0	2	95	98	A	A	B	B	B	B	

表2

[0111] 試料No. 202~208及び220~233は、鋼板の成分組成、粒状型酸化物の平均粒径及び数密度、並びにSi-Mn欠乏層の厚さ及び組成が適切であったため、高いめっき性、耐LME性及び耐水素脆化性を有していた。試料No. 201は、C量が不足し、十分な強度を得られないだけでなく、所望の粒状型酸化物が形成されず、また所望のSi-Mn欠乏層も形成されなかったため、高い耐水素脆化性及び耐LME性が得られなかった。試料No. 209は焼鈍時の露点が低く、内部酸化物ではなく外部酸化層が形成され、高いめっき性、耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 210は焼鈍時の露点が高く、外部酸化層が生成し、また粒状型酸化物を微細化できず、高いめっき性、耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 211は焼鈍時の保持温度が高く、外部酸化物が生成し、粒状型酸化物が十分生成されず、また所望のSi-Mn欠乏層も形成されなかったため、高いめっき性、耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 212は焼鈍時に所定の張力を適用しなかったため、所望のSi-Mn欠乏層が形成されず、高い耐水素脆化性を得られなかった。試料No. 213は、焼鈍時の保持時間が短く、十分に内部酸化物が形成されず、また所望のSi-Mn欠乏層も形成されなかったため、高い耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 214及び234は、焼鈍時の保持時間が長く、粒状型酸化物を微細化できず、また所望のSi-Mn欠乏層も形成されなかったため、高い耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 215及び217はそれぞれSi量及びMn量が過剰であり、外部酸化物が成長し、さらに粒状型酸化物が粗大化し、また所望のSi-Mn欠乏層も形成されなかったため、高いめっき性、耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 216及び218はそれぞれSi量及びMn量が0（ゼロ）であり、内部型酸化層が形成されず、また所望のSi-Mn欠乏層も形成されなかったため、高い耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 219は、焼鈍前の内部酸化層深さが厚く、焼鈍後に所望の内部酸化物を形成できず、また所望のSi-Mn欠乏層も

形成されなかったため、高い耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 235は焼鈍前の研削を行わなかったため、十分に内部酸化物が形成されず、また所望のSi-Mn欠乏層も形成されなかった。その結果として高い耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。

### 産業上の利用可能性

[0112] 本発明によれば、高いめっき性、耐LME性及び耐水素脆化性を有する高強度鋼板及びめっき鋼板を提供することが可能となり、当該鋼板及びめっき鋼板は自動車、家電製品、建材等の用途、特に自動車用に好適に用いることができ、自動車用鋼板及び自動車用めっき鋼板として高い衝突安全性、長寿命化が期待される。したがって、本発明は産業上の価値が極めて高い発明といえるものである。

### 符号の説明

- [0113]
- 1 鋼板
  - 2 外部酸化層
  - 3 母材鋼
  - 11 鋼板
  - 12 粒状型酸化物
  - 13 粒界型酸化物
  - 14 母材鋼

## 請求の範囲

[請求項1]

質量%で、

C : 0.05 ~ 0.40%、

Si : 0.2 ~ 3.0%、

Mn : 0.1 ~ 5.0%、

sol. Al : 0 ~ 0.4000%未満、

P : 0.0300%以下、

S : 0.0300%以下、

N : 0.0100%以下、

B : 0 ~ 0.010%、

Ti : 0 ~ 0.150%、

Nb : 0 ~ 0.150%、

V : 0 ~ 0.150%、

Cr : 0 ~ 2.00%、

Ni : 0 ~ 2.00%、

Cu : 0 ~ 2.00%、

Mo : 0 ~ 1.00%、

W : 0 ~ 1.00%、

Ca : 0 ~ 0.100%、

Mg : 0 ~ 0.100%、

Zr : 0 ~ 0.100%、

Hf : 0 ~ 0.100%、及び

REM : 0 ~ 0.100%を含有し、残部がFe及び不純物からなる成分組成を有する鋼板において、

前記鋼板の表層に粒状型酸化物を含み、

前記粒状型酸化物の平均粒径が300nm以下であり、

前記粒状型酸化物の数密度が4.0個/ $\mu\text{m}^2$ 以上であり、前記鋼板の表面から3.0 $\mu\text{m}$ 以上の厚さを有するSi-Mn欠乏

層を含み、

前記厚さの  $1/2$  位置における酸化物を含まない前記 Si-Mn 欠乏層の Si 及び Mn 含有量がそれぞれ前記鋼板の板厚中心部における Si 及び Mn 含有量の 10% 未満である、鋼板。

[請求項2] 前記粒状型酸化物の平均粒径が  $200\text{ nm}$  以下である、請求項 1 に記載の鋼板。

[請求項3] 前記粒状型酸化物の数密度が  $10.0\text{ 個}/\mu\text{ m}^2$  以上である、請求項 1 又は 2 に記載の鋼板。

[請求項4] 前記鋼板の表層に粒界型酸化物をさらに含む、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の鋼板。

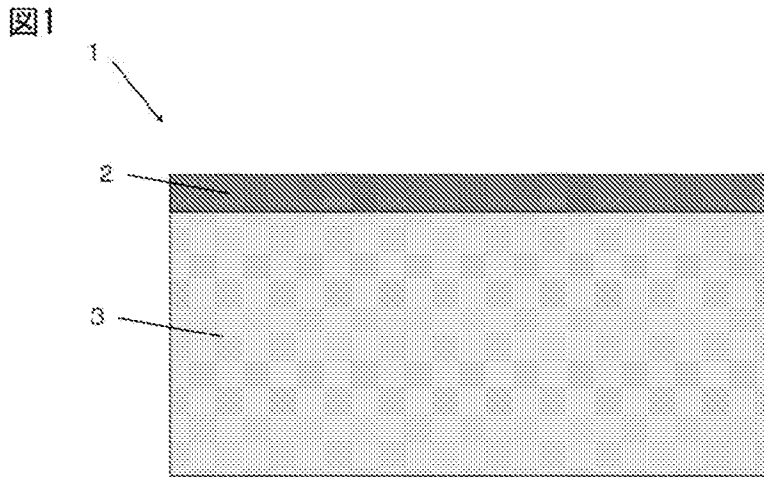
[請求項5] 前記鋼板の表層の断面を観察した場合において、前記鋼板の表面の長さに対する前記鋼板の表面に投影した粒界型酸化物の長さの比率 A が 50% 以上である、請求項 4 に記載の鋼板。

[請求項6] 前記比率 A が 80% 以上である、請求項 5 に記載の鋼板。

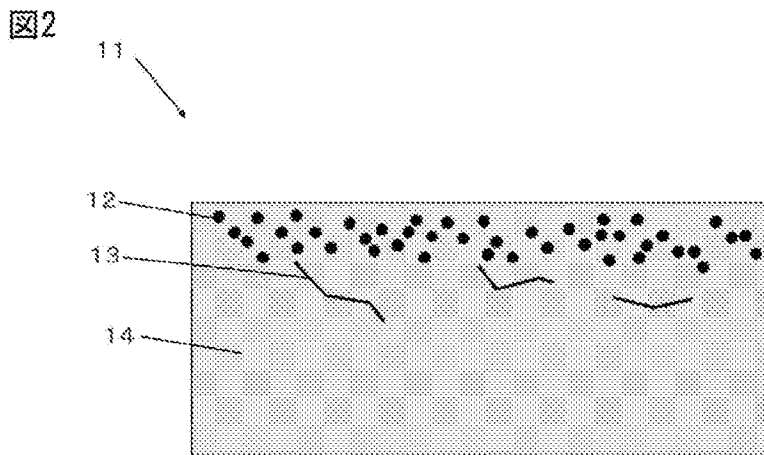
[請求項7] 請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の鋼板上に Zn を含むめっき層を有する、めっき鋼板。

[請求項8] 前記めっき層が Zn-(0.3～1.5)%Al の成分組成を有する、請求項 7 に記載のめっき鋼板。

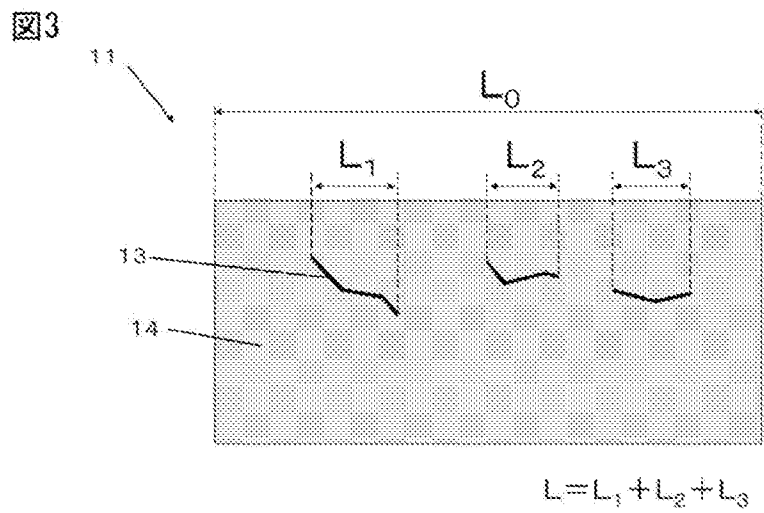
[図1]



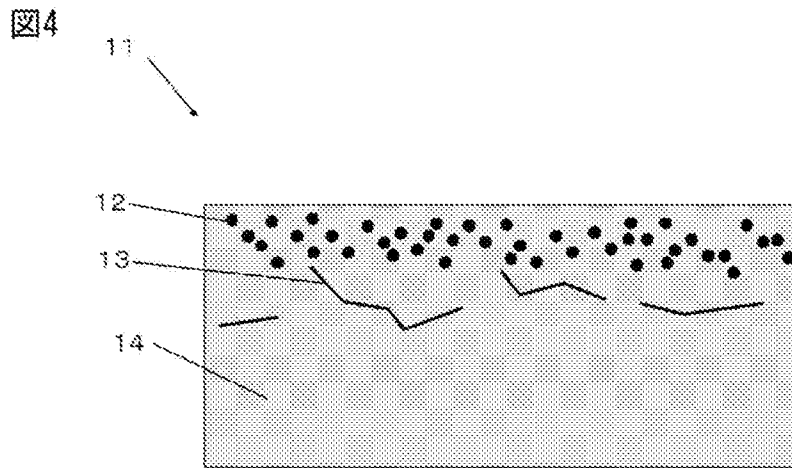
[図2]



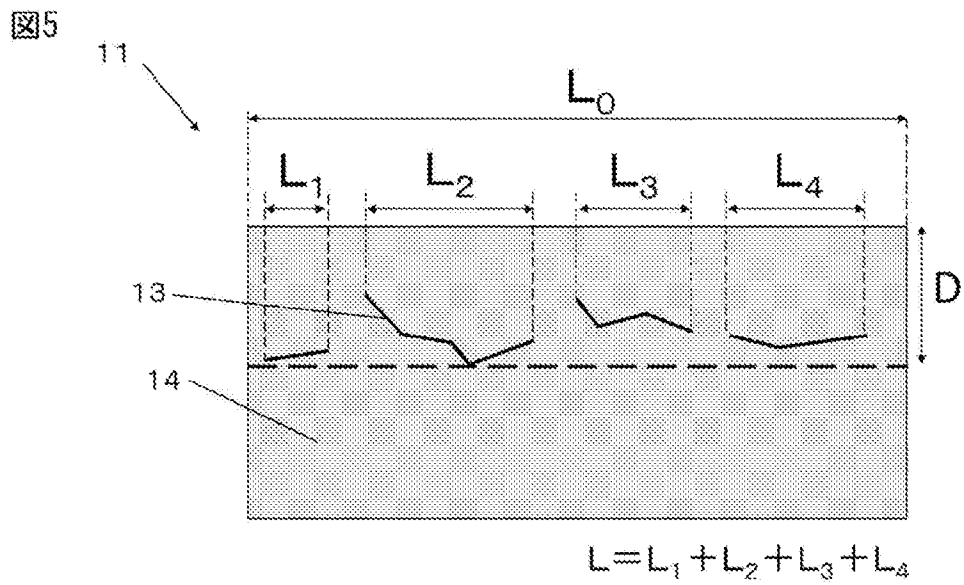
[図3]



[図4]



[図5]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/JP2021/016827
--

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 C21D 9/46(2006.01)n; C22C 38/00(2006.01)i; C22C 38/58(2006.01)i  
 FI: C22C38/00 301T; C22C38/58; C21D9/46 J  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C21D8/02; C21D9/46; C22C38/00-C22C38/60

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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.
X Y A	JP 2013-60630 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP) 04 April 2013 (2013-04-04) claims, paragraphs [0001], [0083]-[0109], [0113], tables 1-4, fig. 2	1-4 7-8 5-6
Y A	JP 2016-130356 A (KOBE STEEL LTD) 21 July 2016 (2016-07-21) paragraph [0002]	7-8 1-6
Y A	JP 2007-211279 A (NIPPON STEEL CORP) 23 August 2007 (2007-08-23) paragraph [0069]	8 1-7
A	WO 2019/116531 A1 (NIPPON STEEL CORP) 20 June 2019 (2019-06-20) entire text, all drawings	1-8
A	WO 2013/047760 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 04 April 2013 (2013-04-04) entire text	1-8

<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
--	--

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
--	--

Date of the actual completion of the international search 01 July 2021 (01.07.2021)	Date of mailing of the international search report 20 July 2021 (20.07.2021)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2021/016827

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103290308 A (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) 11 September 2013 (2013-09-11) entire text, all drawings	1-8

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/016827

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2013-60630 A JP 2016-130356 A	04 Apr. 2013 21 Jul. 2016	(Family: none) US 2017/0369965 A1 paragraph [0002] CN 107109573 A KR 10-2017-0096207 A MX 2017009016 A	
JP 2007-211279 A WO 2019/116531 A1	23 Aug. 2007 20 Jun. 2019	(Family: none) US 2020/0325554 A1 entire text, all drawings EP 3725904 A1 CA 3085282 A1 CN 111492075 A KR 10-2020-0092351 A BR 112020008427 A2	
WO 2013/047760 A1	04 Apr. 2013	US 2014/0234659 A1 entire text EP 2762583 A1 TW 201331383 A CA 2850462 A1 CN 103842543 A KR 10-2014-0052070 A MX 2014003793 A RU 2014117668 A BR 112014007483 A2 ZA 201402351 B ES 2706996 T3 PL 2762583 T3	
CN 103290308 A	11 Sep. 2013	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C21D 9/46(2006.01)n; C22C 38/00(2006.01)i; C22C 38/58(2006.01)i FI: C22C38/00 301T; C22C38/58; C21D9/46 J		
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）） C21D8/02; C21D9/46; C22C38/00-C22C38/60 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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
X	JP 2013-60630 A（新日鐵住金株式会社）04.04.2013（2013-04-04） 特許請求の範囲,0001,0083-0109,0113,表1-表4,図2	1-4
Y		7-8
A		5-6
Y	JP 2016-130356 A（株式会社神戸製鋼所）21.07.2016（2016-07-21） 0002	7-8
A		1-6
Y	JP 2007-211279 A（新日本製鐵株式会社）23.08.2007（2007-08-23） 0069	8
A		1-7
A	WO 2019/116531 A1（日本製鐵株式会社）20.06.2019（2019-06-20） 全文,全図	1-8
A	WO 2013/047760 A1（新日鐵住金株式会社）04.04.2013（2013-04-04） 全文	1-8
<input checked="" 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	“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	
“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		
“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		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
01.07.2021	20.07.2021	
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）  鈴木 葉子 4K 3557  電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

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	CN 103290308 A (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) 11.09.2013 (2013 - 09 - 11) 全文, 全図	1-8

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/JP2021/016827

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2013-60630 A	04.04.2013	(ファミリーなし)	
JP 2016-130356 A	21.07.2016	US 2017/0369965 A1 0002 CN 107109573 A KR 10-2017-0096207 A MX 2017009016 A	
JP 2007-211279 A	23.08.2007	(ファミリーなし)	
WO 2019/116531 A1	20.06.2019	US 2020/0325554 A1 全文,全図 EP 3725904 A1 CA 3085282 A1 CN 111492075 A KR 10-2020-0092351 A BR 112020008427 A2	
WO 2013/047760 A1	04.04.2013	US 2014/0234659 A1 全文 EP 2762583 A1 TW 201331383 A CA 2850462 A1 CN 103842543 A KR 10-2014-0052070 A MX 2014003793 A RU 2014117668 A BR 112014007483 A2 ZA 201402351 B ES 2706996 T3 PL 2762583 T3	
CN 103290308 A	11.09.2013	(ファミリーなし)	