

(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
2023年8月31日(31.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/162573 A1

(51) 国際特許分類:

C21D 9/46 (2006.01) C23C 2/02 (2006.01)
C22C 18/04 (2006.01) C23C 2/06 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) C23C 2/40 (2006.01)
C22C 38/60 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/002565

(22) 国際出願日: 2023年1月27日(27.01.2023)

(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 2022-027919 2022年2月25日(25.02.2022) 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: 常見 祐介 (TSUNEMI Yusuke);
〒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).

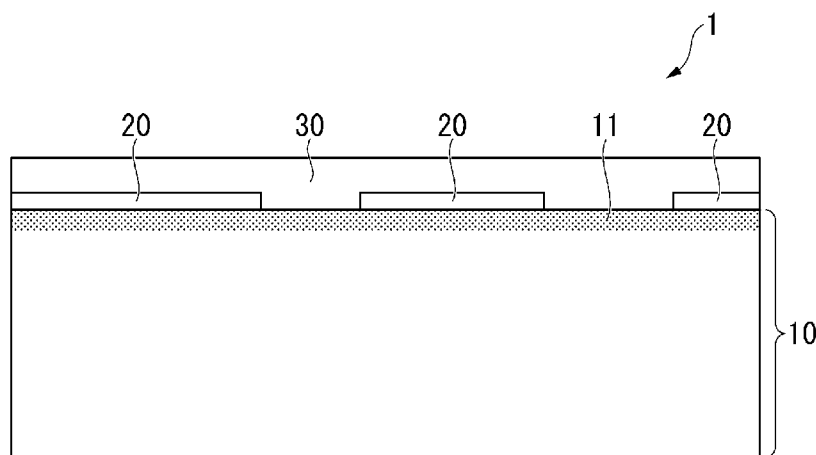
(74) 代理人: 松沼 泰史, 外 (MATSUNUMA Yasushi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(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, 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, 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,

(54) Title: GALVANIZED STEEL SHEET AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 亜鉛めっき鋼板およびその製造方法



(57) Abstract: This galvanized steel sheet comprises a base steel sheet having a specified chemical composition, an Fe-Al alloy layer formed on at least a portion of the base steel sheet, and a zinc plating layer formed on the surface of the base steel sheet or the Fe-Al alloy layer, in which the base steel sheet has an internal oxide layer lying between the surface of the base steel sheet and a depth of 0.2 μm or more when observed in the thickness direction, the Fe-Al alloy layer has an average thickness of 1 nm or more and less than 100 nm, the tensile strength is 980 MPa to 2000 MPa inclusive, and, in a cross section in the thickness direction, the ratio of coating of a grain boundary with an oxide is 60% or more in the internal oxide layer and the ratio of coating of the aforementioned surface of the base steel sheet with the Fe-Al alloy layer is 40% or more.

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：この亜鉛めっき鋼板は、所定の化学組成を有する母材鋼板と、前記母材鋼板の表面の少なくとも一部に形成された Fe - Al 合金層と、前記母材鋼板または前記 Fe - Al 合金層の表面に形成された亜鉛めっき層と、を備え、前記母材鋼板が、前記母材鋼板の表面から板厚方向に $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以上の内部酸化層を有し、前記 Fe - Al 合金層の平均厚さが 1 nm 以上、 100 nm 未満であり、厚さ方向の断面において、前記内部酸化層では、酸化物による粒界被覆率が 60% 以上であり、かつ前記 Fe - Al 合金層による、前記母材鋼板の前記表面の被覆率が、 40% 以上であり、引張強さが 980 MPa 以上、 2000 MPa 以下である。

明 細 書

発明の名称：亜鉛めっき鋼板およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は亜鉛めっき鋼板およびその製造方法に関する。

本願は、2022年02月25日に、日本に出願された特願2022-027919号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 自動車を軽量化して燃費を高め、炭酸ガスの排出量を低減するとともに、搭乗者の安全性を確保するため、自動車用鋼板として高強度鋼板が使用されている。近年、車体および部品の耐食性を十分に確保するため、自動車用鋼板として、高強度溶融亜鉛めっき鋼板に加えて、高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板も使用されている（例えば、特許文献1を参照）。

[0003] また、自動車用部品に供する高強度鋼板には、強度だけでなく、例えば均一伸びなどの部品成形のために必要な特性（成形性、伸びや耐曲げ性など）が、要求される。強度と成形性とはトレードオフの関係にあるが、これらを両立する手段として、残留オーステナイトの変態誘起塑性を利用した高強度鋼板であるTRIP（Transformation Induced Plasticity）鋼板や、軟質相と硬質相とを有するDP鋼板などが知られている。

[0004] しかしながら、車体および／または部品の組立てのため、亜鉛めっき鋼板（溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板または合金化溶融亜鉛めっき鋼板）同士をスポット溶接したり、冷延鋼板と亜鉛めっき鋼板とをスポット溶接したりすると、スポット溶接部において、溶融金属脆化（Liquid Metal Embrittlement：LME）割れと呼ばれる割れが発生することがある。LME割れは、スポット溶接時に発生する熱で亜鉛めっき層の亜鉛が溶融し、溶接部の鋼板組織の結晶粒界に溶融亜鉛が侵入し、その状態に引張応力が作用することで生じる割れである。

このLME割れは、TRIP鋼板やDP鋼板などの高合金で生じやすい。特に、高強度TRIP鋼板（変態誘起塑性鋼板）をスポット溶接した際に、顕著に発生する。高強度TRIP鋼板とは、通常の高強度鋼板よりもC、Si、Mn濃度が高く、残留オーステナイトを含むことにより、優れたエネルギー吸収能およびプレス成形性を有する鋼板のことである。

そのため、自動車用部品への適用が想定される亜鉛めっき鋼板には、耐LME性が高いことが求められる。

[0005] また、自動車用部品に高強度鋼板を適用することで、鋼板の板厚を薄くし、耐衝突性能を維持したまま、自動車を軽量化することが出来る。しかしながら、鋼板の板厚が薄くなることで、曲げ疲労強度が低下するという課題がある。

[0006] このような課題に対し、例えば、特許文献2には、前記母材の表面から5.0 μm 以上の深さまで、結晶粒界の少なくとも一部が酸化物に被覆された内部酸化層を有し、かつ、前記母材の表面から5.0 μm の深さまでの領域において、前記酸化物の粒界被覆率が60%以上である、耐熔融金属脆化割れ性に優れた鋼板、熔融亜鉛めっき鋼板および合金化熔融亜鉛めっき鋼板が開示されている。

特許文献2では、内部酸化が生じている層を所定の深さまで存在させるとともに、酸化物による結晶粒界の被覆率を高めることで、LMEの発生を抑制すると開示されている。

[0007] しかしながら、特許文献2では、曲げ疲労強度、耐曲げ性については考慮されていない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第2018/043453号

特許文献2：日本国特許第6388099号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上述の通り、従来、高強度かつ、十分な耐曲げ性を有し、耐LME性、曲げ疲労強度に優れる亜鉛めっき鋼板については提供されていなかった。そのため、本発明は、高強度でかつ、耐曲げ性を低下させずに、耐LME性及び曲げ疲労強度に優れる亜鉛めっき鋼板を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記の課題に鑑み、高強度亜鉛めっき鋼板において、耐LME性、曲げ疲労強度を高める手法について検討を行った。

本発明者らの検討の結果、亜鉛めっき鋼板において、母材鋼板と亜鉛めっき層との間に、所定の厚みのFe-AI合金層を設けることで、耐曲げ性を低下させずに耐LME性を向上させることができることが分かった。

また、母材鋼板の表面に、所定の内部酸化層を形成することで、曲げ疲労強度が向上することが分かった。

さらに、このようなFe-AI合金層、内部酸化層の形成には、焼鈍工程及びめっき工程の制御が有効であることが分かった。

[0011] 本発明は上記の知見に鑑みてなされた。本発明の要旨は以下の通りである。

[1] 本発明の一態様に係る亜鉛めっき鋼板は、母材鋼板と、前記母材鋼板の表面の少なくとも一部に形成されたFe-AI合金層と、前記母材鋼板または前記Fe-AI合金層の表面に形成された亜鉛めっき層と、を備え、前記母材鋼板が、質量%で、C:0.10~0.40%、Si:0.10~3.00%、Mn:1.00~5.00%、sol. Al:0.001~1.500%、P:0.0010~0.0300%、S:0.0200%以下、N:0.0100%以下、O:0.0100%以下、Ti:0~0.200%、B:0~0.0100%、Cr:0~1.000%、Mo:0~1.000%、Ni:0~1.000%、Cu:0~1.000%、Sn:0~0.500%、Nb:0~0.200%、V:0~0.500%、W:0~0.500%、Ca:0~0.0100%、Mg:0~0.0100%、Bi

: 0~0.0100%、Sb: 0~0.1000%、Zr: 0~0.0100%、REM: 0~0.1000%、及び残部: Fe及び不純物、からなる化学組成を有し、前記母材鋼板が、前記母材鋼板の表面から板厚方向に0.2μm以上の内部酸化層を有し、前記Fe-Al合金層の平均厚さが1nm以上、100nm未満であり、厚さ方向の断面において、前記内部酸化層では、酸化物による粒界被覆率が60%以上であり、かつ前記Fe-Al合金層による、前記母材鋼板の前記表面の被覆率が、40%以上であり、引張強さが980MPa以上、2000MPa以下である。

[2] [1]に記載の亜鉛めっき鋼板は、前記母材鋼板の、前記化学組成が、質量%で、Ti: 0.005~0.200%、B: 0.0005~0.0100%、Cr: 0.001~1.000%、Mo: 0.001~1.000%、Ni: 0.001~1.000%、Cu: 0.001~1.000%、Sn: 0.001~0.500%、Nb: 0.001~0.200%、V: 0.001~0.500%、W: 0.001~0.500%、Ca: 0.0001~0.0100%、Mg: 0.0001~0.0100%、Bi: 0.0001~0.0100%、Sb: 0.0001~0.1000%、Zr: 0.0001~0.0100%、及びREM: 0.0001~0.1000%、からなる群から選択される1種以上を含有してもよい。

[3] 本発明の別の態様に係る亜鉛めっき鋼板の製造方法は、質量%で、C: 0.10~0.40%、Si: 0.10~3.00%、Mn: 1.00~5.00%、sol. Al: 0.001~1.500%、P: 0.0010~0.0300%、S: 0.0200%以下、N: 0.0100%以下、O: 0.0100%以下、Ti: 0~0.200%、B: 0~0.0100%、Cr: 0~1.000%、Mo: 0~1.000%、Ni: 0~1.000%、Cu: 0~1.000%、Sn: 0~0.500%、Nb: 0~0.200%、V: 0~0.500%、W: 0~0.500%、Ca: 0~0.0100%、Mg: 0~0.0100%、Bi: 0~0.0100%、Sb: 0~0.1000%、Zr: 0~0.0100%、REM: 0~0.10

00%、及び残部：Fe及び不純物からなる化学組成を有する鋼板を、700～1000℃の焼鈍温度で1秒以上保持して焼鈍する焼鈍工程と、前記焼鈍工程後の前記鋼板の表面に亜鉛めっき層を形成する、めっき工程と、を有し、前記焼鈍工程では、前記焼鈍温度までの加熱過程において、400～650℃の第一温度域での平均加熱速度を2.0℃/秒以上とし、650℃～前記焼鈍温度までの第二温度域での平均加熱速度を0.5～5.0℃/秒とし、前記第二温度域において、雰囲気中の $(P(H_2O)/P(H_2))$ を0.05～2.00とし、前記めっき工程では、0.5℃/秒以上の平均冷却速度で440～550℃まで冷却し、前記鋼板を、Znを主体とし有効Al量が0.050～0.250質量%である、めっき浴に浸漬し、めっき浴から引き上げた後、400℃に達するまでの時間が10秒以内となるように冷却し、引き続いて400℃～350℃の平均冷却速度が1.0℃/秒以上、5.0℃/秒以下となるように350℃以下まで冷却する。

発明の効果

[0012] 本発明の上記態様によれば、高強度でかつ、十分な耐曲げ性を有し、耐LME性及び曲げ疲労強度に優れる亜鉛めっき鋼板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本実施形態に係る鋼板の断面の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の一実施形態に係る亜鉛めっき鋼板（単に本実施形態に係る鋼板という場合がある）及びその製造方法について説明する。

図1は、本実施形態に係る鋼板の断面の一例を示す模式図である。本実施形態に係る鋼板1は、所定の化学組成を有する母材鋼板10と、母材鋼板10の表面の少なくとも一部に形成されたFe-Al合金層20と、母材鋼板10またはFe-Al合金層20の表面に形成された亜鉛めっき層30と、を備える。また、母材鋼板10は、Fe-Al合金層20または亜鉛めっき層30との界面側の表層部に、内部酸化層11を有する。

Fe-Al合金層20が、母材鋼板10の一部にのみ形成されている場合

、母材鋼板 10 の表面に Fe-AI 合金層 20 が形成されている部分では、Fe-AI 合金層の上に亜鉛めっき層 30 が形成され、Fe-AI 合金層 20 が形成されていない部分では、母材鋼板 10 の上に、亜鉛めっき層 30 が形成される。

Fe-AI 合金層、亜鉛めっき層は、図 1 では片面にのみ形成されているが、同様に他の面にも形成されていてもよい。

以下、本実施形態に係る鋼板の各構成について説明する。

説明において、「～」を挟んで示される範囲は、原則としてその両端の値を下限値及び上限値として範囲に含む。ただし、「超」「未満」と示される数値については、範囲に含まない。

[0015] 「母材鋼板」

まず、本実施形態に係る鋼板 1 が備える母材鋼板 10 について説明する。

[0016] <化学組成>

本実施形態に係る鋼板 1 が備える母材鋼板 10 は、以下の元素を含む。本実施形態において、各元素の含有量の％は質量％を意味する。

[0017] C : 0.10～0.40％

C（炭素）は、鋼板の高強度化のために必須の元素である。C 含有量が 0.10％未満では十分な引張強さを得ることができない。そのため、C 含有量を 0.10％以上とする。C 含有量は、好ましくは 0.12％以上である。また、C は、残留オーステナイトの形成に寄与する元素でもある。残留オーステナイトは、TRIP 効果によって、伸びの向上に寄与する。この効果を得る場合、C 含有量を 0.16％以上とすることが好ましい。

一方、C 含有量が 0.40％を超えると溶接性が著しく低下する。そのため、C 含有量は 0.40％以下とする。プレス成形性および溶接性の劣化を抑制する観点から、C 含有量は好ましくは 0.30％以下である。

[0018] Si : 0.10～3.00％

Si（ケイ素）は固溶強化元素であり、鋼板の高強度化に有効な元素である。また、Si は残留オーステナイトの形成に寄与する元素でもある。これ

らの効果を得るため、S i 含有量を0.10%以上とする。S i 含有量は好ましくは0.30%以上である。

一方、S i を過度に含有させると鋼板の化成処理性および溶融亜鉛めっきとの濡れ性が著しく劣化する。そのため、S i 含有量を3.00%以下とする。S i 含有量は、好ましくは2.00%以下である。

[0019] Mn : 1.00~5.00%

Mn (マンガン) は強力なオーステナイト安定化元素であり、鋼板の焼入性向上に有効な元素である。この効果を得るため、Mn 含有量を1.00%以上とする。Mn 含有量は、好ましくは1.50%以上である。

一方、Mn を過度に含有させると溶接性および低温靱性が劣化する。そのため、Mn 含有量を5.00%以下とする。溶接性および低温靱性の劣化を抑制する観点から、Mn 含有量は、好ましくは3.20%以下である。

[0020] sol. Al : 0.001~1.500%

Al (アルミニウム) は、鋼の脱酸作用を有する元素である。また、Al は、残留オーステナイトの形成に寄与する元素でもある。これらの効果を得るため、sol. Al 含有量を0.001%以上とする。sol. Al 含有量は、好ましくは0.005%以上である。

一方、Al を過剰に含有させても効果が飽和してコスト上昇を招くばかりか、鋼の変態温度が上昇して、熱間圧延時の負荷が増大する。そのため、sol. Al 含有量は1.500%以下とする。sol. Al 含有量は、好ましくは1.000%以下である。

[0021] P : 0.0010~0.0300%

P (リン) は固溶強化元素であり、鋼板の高強度化に有効な元素である。この効果を得るため、P 含有量を0.0010%以上とする。P 含有量は、好ましくは0.0050%以上である。

一方、P 含有量が0.0300%を超えると、結晶粒界へのPの偏析により鋼板が脆化する。また、溶接性、靱性が劣化する。そのため、P 含有量を0.0300%以下とする。P 含有量は、好ましくは0.0200%以下で

ある。

[0022] S : 0.0200%以下

S（硫黄）は、熱間脆性の原因となる元素であり、また、溶接性および耐食性を阻害する元素である。S含有量が0.0200%を超えると、熱間加工性、溶接性および耐食性が著しく低下するので、S含有量を0.0200%以下とする。S含有量は好ましくは0.0100%以下である。

S含有量は低い方が好ましく、0%でもよいが、S含有量を0.0001%未満にするためには、製造コストが大幅に上昇する。そのため、S含有量は、0.0001%以上としてもよい。S含有量は0.0010%以上としてもよい。

[0023] N : 0.0100%以下

N（窒素）は鋼中に粗大な窒化物を形成して耐曲げ性および穴広げ性を劣化させる元素である。N含有量が0.0100%を超えると、上記の劣化が著しくなるので、N含有量を0.0100%以下とする。N含有量は、好ましくは0.0050%以下である。

N含有量は少ない方が好ましく、0%でもよいが、N含有量を極度に低減させるには、脱Nコストが高くなるため、経済性の観点からN含有量を0.0005%以上としてもよい。

[0024] O : 0.0100%以下

O（酸素）は鋼中に粗大な酸化物を形成して耐曲げ性および穴広げ性を劣化させる元素である。O含有量が0.0100%を超えると、上記特性劣化が著しくなるので、O含有量を0.0100%以下とする。O含有量は、好ましくは0.0070%以下である。

O含有量は少ない方が好ましく、0%でもよいが、製造コストの観点からO含有量を0.0001%以上としてもよい。O含有量を0.0010%以上としてもよい。

[0025] 本実施形態に係る鋼板は、上記の元素を含有し、残部がFe及び不純物であってもよい。しかしながら、各種特性の向上を目的として、さらに、以下

に示すTi、B、Cr、Mo、Ni、Cu、Sn、Nb、V、W、Ca、Mg、Bi、Sb、ZrおよびREMから選択される1種以上の元素（任意元素）を含有してもよい。任意元素は含有しなくてもよいので、下限は0%である。

[0026] Ti : 0~0.200%

Ti（チタン）は鋼中でTiNとしてNを固定することで、焼入性低下因子となるBNの形成を抑制する元素である。また、Tiは、加熱時のオーステナイト粒径を微細化し靱性を向上させる元素である。この効果を得る場合、Ti含有量を0.005%以上とすることが好ましい。Ti含有量は0.010%以上とすることがより好ましい。

一方、Ti含有量が過剰になると鋼板の延性が低下する。したがって、含有させる場合、Ti含有量は0.200%以下とする。Ti含有量は0.050%以下とすることが好ましい。

[0027] B : 0~0.0100%

B（ホウ素）は、溶接時に、オーステナイト粒界に偏析して、結晶粒界を強化し、耐溶融金属脆化割れ性（耐LME性）の向上に寄与する元素である。この効果を得る場合、B含有量を0.0005%以上とすることが好ましい。B含有量は、0.0008%以上とすることがより好ましい。

一方、B含有量が0.0100%を超えると、炭化物および窒化物が生成し、上記の効果が飽和するとともに、熱間加工性が低下する。そのため、B含有量は0.0100%以下とする。B含有量は、好ましくは0.0050%以下である。

[0028] Cr : 0~1.000%

Mo : 0~1.000%

Ni : 0~1.000%

Cu : 0~1.000%

Sn : 0~0.500%

Cr（クロム）、Mo（モリブデン）、Ni（ニッケル）、Cu（銅）、

Sn（スズ）はいずれも鋼板の高強度化に有効な元素である。上記の効果を
得るためには、Cr、Mo、Ni、CuおよびSnから選択される1種以上
を、それぞれ、0.001%以上含有させることが好ましく、0.010%
以上含有させることがより好ましく、0.050%以上含有させることがさ
らに好ましい。

一方、これらの元素を過度に含有させると効果が飽和し、コストが上昇す
る。したがって、含有させる場合、Cr、Mo、NiおよびCuの含有量を
いずれも1.000%以下とし、Sn含有量を0.500%以下とする。Cr
、Mo、NiおよびCuの含有量はいずれも0.600%以下とすることが好ま
しく、Sn含有量は0.300%以下とすることが好ましい。

[0029] Nb : 0~0.200%

V : 0~0.500%

W : 0~0.500%

Nb（ニオブ）、V（バナジウム）およびW（タングステン）は炭化物形
成元素であり、鋼板の高強度化に有効な元素である。上記の効果を
得るためには、Nb、VおよびWから選択される1種以上を、それぞれ、0.001
%以上含有させることが好ましく、0.005%以上含有させることがより
好ましく、0.010%以上含有させることがさらに好ましい。

一方、これらの元素を過度に含有させても効果が飽和し、コストが上昇す
る。したがって、含有させる場合、Nb含有量を0.200%以下とし、V
含有量およびW含有量をいずれも0.500%以下とする。Nb含有量は0
.100%以下とすることが好ましく、V含有量およびW含有量はいずれも
0.300%以下とすることが好ましい。

[0030] Ca : 0~0.0100%

Mg : 0~0.0100%

Bi : 0~0.0100%

Sb : 0~0.1000%

Zr : 0~0.0100%

REM : 0 ~ 0.1000%

Ca (カルシウム)、Mg (マグネシウム)、Sb (アンチモン)、Zr (ジルコニウム)、REM (希土類元素) は鋼中介在物の微細分散化に寄与する元素であり、Bi (ビスマス) は鋼中におけるMn、Si等の置換型合金元素のミクロ偏析を軽減する元素である。これらの元素は、それぞれ、鋼板の耐曲げ性向上に寄与する。そのため必要に応じて含有させてもよい。

上記の効果を得るためには、Ca、Mg、Bi、Sb、ZrおよびREMから選択される1種以上を、それぞれ、0.0001%以上含有させることが好ましく、0.0010%以上含有させることがより好ましい。

一方、これらの元素を過度に含有させると延性が劣化する。したがって、Ca含有量、Mg含有量、Bi含有量、およびZr含有量をいずれも0.0100%以下とする。また、Sb含有量およびREMの含有量を0.1000%以下とする。Ca含有量、Mg含有量、Bi含有量、Zr含有量はいずれも0.0080%以下とすることが好ましく、0.0060%以下とすることがより好ましい。Sb含有量およびREM含有量は、0.0800%以下が好ましく、0.0600%以下がより好ましく、0.0200%以下がさらに好ましい。

ここで、REMはSc、Yおよびランタノイドの合計17元素を指し、REM含有量はこれらの元素の合計含有量を意味する。ランタノイドは、工業的には、ミッシュメタルの形で添加される。

[0031] 本実施形態に係る鋼板の母材鋼板の化学組成は、以下の方法で求めることができる。

母材鋼板の化学組成は、一般的な化学組成によって測定すればよい。例えば、ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) を用いて測定すればよい。sol. Alは、試料を酸で加熱分解した後の濾液を用いてICP-AESによって測定すればよい。また、CおよびSは燃焼-赤外線吸収法を用い、Nは不活性ガス融解-熱伝導度法を用い、Oは不活性

ガス融解—非分散型赤外線吸収法を用いて測定すればよい。鋼板が表面にめっき層を備える場合は、機械研削によりめっき層を除去してから化学組成の分析を行えばよい。

[0032] 上述の通り、本実施形態に係る鋼板の母材鋼板の化学組成は、C、Si、Mn、sol、Al、P、S、O、Nを含有し、残部がFe及び不純物からなる、または、C、Si、Mn、sol、Al、P、S、O、Nを含有し、Ti、B、Cr、Mo、Ni、Cu、Sn、Nb、V、W、Ca、Mg、Bi、Sb、ZrおよびREMから選択される1種以上の元素をさらに含有し、残部がFe及び不純物からなる。不純物とは、原料や製造過程で混入する元素である。不純物は合計で0.5%以下であることが好ましく、0.1%以下であることがより好ましい。

[0033] <金属組織（ミクロ組織）>

本実施形態に係る鋼板の母材鋼板は、金属組織については限定されないが、980MPa以上の引張強さを得る場合、母材鋼板の表面から板厚方向に板厚の1/4の位置を中心とする表面から板厚の1/8～3/8の範囲である、1/4厚さ位置の金属組織において、フレッシュマルテンサイト及び焼き戻しマルテンサイトの合計体積率が40%以上であることが好ましい。より好ましくは、50%超、さらに好ましくは55%以上である。さらに高い引張強さを得たい場合、フレッシュマルテンサイト及び焼き戻しマルテンサイトの合計体積率は80%以上が好ましい。

フレッシュマルテンサイト、焼き戻しマルテンサイト以外は、例えば、フェライト、ベイナイト、パーライト、セメンタイト、残留オーステナイトの1種以上である。

[0034] 1/4厚さ位置での金属組織に含まれるフェライト、ベイナイト、マルテンサイト（焼き戻しマルテンサイト及びフレッシュマルテンサイト）、パーライト、セメンタイト、残留オーステナイトの体積率は、以下に示す方法を用いて測定できる。

鋼板の圧延方向及び板厚方向に平行な断面を観察面として試料を採取し、

観察面を研磨してナイタールエッチングする。

次いで、1/4厚さ位置の組織の観察の場合には、表面から1/4厚の位置を中心とした1/8厚～3/8厚の範囲において、倍率：5000倍で、1視野を250 μm^2 以上として、合計5視野を、電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM：Field Emission Scanning Electron Microscope）で観察する。そして、フェライト、ベイナイト、焼戻しマルテンサイト、フレッシュマルテンサイト、パーライト、セメンタイト、残留オーステナイトの面積率をそれぞれ測定し、それを以て体積率と見なす。

ここで、各相の同定に関し、粒内に下部組織を有し、かつ、炭化物が複数のバリエーションを持って析出している領域を焼戻しマルテンサイトと判断する。また、セメンタイトがラメラ状に析出している領域をパーライトまたはセメンタイトと判断する。輝度が小さく、かつ下部組織が認められない領域をフェライトと判断する。輝度が大きく、かつ下部組織がエッチングにより現出されていない領域をフレッシュマルテンサイトまたは残留オーステナイトと判断する。残部をベイナイトと判断する。各々の体積率を、ポイントカウンティング法によって算出することで、各組織の体積率とする。

フレッシュマルテンサイトの体積率については、フレッシュマルテンサイトまたは残留オーステナイトである体積率から、後述するEBSD法により求めた残留オーステナイトの体積率を引くことにより、求めることができる。

[0035] 本実施形態に係る鋼板において、1/4厚さ位置の残留オーステナイトの体積率は、EBSD法（電子線後方散乱回折法）により高分解能結晶構造解析を行うことにより評価する。具体的には、鋼板の圧延方向及び板厚方向に平行な断面を観察面として試料を採取し、観察面を研磨して鏡面に仕上げる。更に、表層の加工層を除去するために電解研磨またはコロイダルシリカを用いた機械研磨を行う。

次いで、鋼板の1/4厚さ位置において、倍率：5000倍、1視野のサ

イズを $250\mu\text{m}^2$ 以上として、5視野をEBSD法による結晶構造解析を行う。また、評点間距離 (step) は $0.01\sim0.20\mu\text{m}$ とする。

EBSD法により得られたデータを、TSL社製の「OIM Analysis 6.0」を用いて解析する。それぞれの位置の観察結果から、FCC鉄と判断される領域を残留オーステナイトと判断し、 $1/4$ 厚さ位置のそれぞれの残留オーステナイトの体積率を算出する。

[0036] <内部酸化層>

本実施形態に係る鋼板1が備える母材鋼板10は、板厚方向に表面 (Fe-A合金層20との界面、または、Fe-A合金層20が形成されていない部分については亜鉛めっき層30との界面) から $0.2\mu\text{m}$ 以上の内部酸化層を有する (内部酸化層の厚さが $0.2\mu\text{m}$ 以上である)。本実施形態において、内部酸化層とは、母材の結晶粒界の少なくとも一部がSi、Mn等の易酸化性元素の酸化物によって被覆された (断面観察の際、結晶粒界上に酸化物が観察される) 層のことである。

また、本実施形態に係る鋼板1が備える母材鋼板10では、内部酸化層11における、酸化物の粒界被覆率が60%以上である。粒界被覆率は、内部酸化層11における結晶粒界の全長に対する、酸化物によって被覆された結晶粒界の長さの割合 (%) である。

結晶粒界が酸化物によって被覆されることで、転位運動の障害となり、疲労強度が向上する。

内部酸化層11の厚さが $0.2\mu\text{m}$ 未満であるか、または粒界被覆率が60%未満であると、疲労強度の向上効果が十分に得られない。

内部酸化層11の厚さは特に上限を設けないが、 $3.0\mu\text{m}$ を超える場合、疲労強度向上の効果は飽和する上、変形能が低下し、曲げ性が低下する場合があるので、内部酸化層11の厚さは $3.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0037] また、Si、Mn等の易酸化性元素が酸化物として結晶粒界に存在すると、母材の表面への酸化物の濃化が抑制される。母材表面に形成された酸化物

は、溶融めっき金属の濡れ性を低下させ、不めっきの原因ともなる。そのため、内部酸化層を形成することにより、不めっきの発生を防止し、めっき性を向上させることができる。

本実施形態に係る鋼板において、内部酸化層 11 では、酸化物を主に粒界上に形成させるので、酸化物は網目状に存在することが多い。

[0038] 内部酸化層の厚さ（存在する深さ）および粒界被覆率は以下の方法により求める。

板厚方向の断面の組織を観察できるように、鋼板からミクロ組織観察用のサンプルを採取する。

採取したサンプルにおいて、圧延方向及び板厚方向に対して平行な面に、エメリー紙による湿式研磨を施し、さらに、平均径が $1\ \mu\text{m}$ のダイヤモンド砥粒を用いたバフ研磨を実施して、観察面を鏡面に仕上げる。

続いて、前述の機械研磨によって研磨面に導入された歪を除去するために、アルコールを溶剤とする懸濁液を用いてコロイダルシリカ研磨を施す。

コロイダルシリカ研磨では、研磨時に荷重の負荷が高まると、歪がさらに導入されることもあるため、研磨時には荷重を抑える。このため、例えば、コロイダルシリカによる研磨では、BUEHLER社製のバイブロメット2を用いて、出力40%の設定にて1時間の自動研磨を施してもよい。

ただし、機械研磨によって導入された歪を除去する過程で、電解研磨または化学エッチング等を適用すると、酸化物が溶けるため、粒界上に存在する酸化物の実態を観察では捉えることができなくなる。また、水を溶剤とする研磨を施す場合も同様の注意が必要である。水溶性の酸化物は水を溶剤とする研磨の途中で溶解し、粒界上の内部酸化物が観察できなくなる。このため、研磨の仕上げ工程では、上記の手順を含まない工程を採用する。

[0039] 上記の手順で調整したサンプルの観察面の表層部をSEMおよびSEM-EBSDにより観察する。観察の倍率は1000～9000倍のうち、ミクロ組織中のフェライトの結晶粒数が10個以上含まれる倍率を選択し、例えば3000倍とする。

まず、SEMにおける反射電子像で粒界に存在する酸化物を確認する。反射電子像では、原子番号（または質量）によって色調が変化するため、酸化物と鉄鋼組織とを容易に区別することができる。

反射電子像の組織観察において、例えば、原子番号（または質量）が小さい状態を“黒い色調”で表示するように設定した場合、鉄に対して質量が小さい酸化物は黒い色調で観察画像中に表示されるようになる。この観察条件で、5視野の鋼板表層部の組織を撮影し、内部酸化物の存在状態を確認する。観察された内部酸化層の最大深さを内部酸化層の厚さとする。

[0040] 続いて、上記のSEM－反射電子像によって観察した視野と同じ位置において、SEM－EBSDによりB. C. C.－鉄の結晶方位データを取得する。測定の倍率は1000～9000倍のうち任意の倍率を選択し、例えば前述のSEM－反射電子像の観察と同じ倍率としてもよい。また、測定の間隔（STEP）は0.01～0.1 μm とし、0.05 μm を選択してもよい。

この測定条件で得られたB. C. C.－鉄の結晶方位MAPデータにおいて、信頼値（C I値）が0.1未満の領域を除き、結晶方位差が15°以上である境界を結晶粒界とする。C I値とは、解析ソフトにおいて示される結晶方位決定の信頼性の指標となる数値であり、一般的にその値が0.1未満であると信頼性が低いとされる。

フェライトの結晶粒界に酸化物が存在する場合はB. C. C.－鉄の結晶方位データが得られないため、隣接する結晶粒との間にC I値が0.1未満の領域が多く存在するようになる。この場合、結晶粒界を明瞭には確認できないものの、隣接するフェライトの結晶粒の方位差が15°以上である境界では、C I値が0.1未満の領域の中心を通るように結晶粒界をMAP上に描く。

[0041] 以上の手順で得られたフェライトの結晶粒界MAPにおいて、表面から上記で得られた内部酸化層の最大深さまでの範囲の、酸化物によって被覆された結晶粒界の長さ（以下、「酸化物被覆長さ」と記載する。）を測定する。

続いて、酸化物で被覆されていない結晶粒界の長さ（以下、「酸化物非被覆長さ」と記載する。）を測定する。そして、得られた酸化物被覆長さを全ての結晶粒界の長さで除することによって、粒界被覆率（％）を算出する。

[0042] 「Fe-AI合金層」

本実施形態に係る鋼板1では、母材鋼板10の表面に、平均厚さが1nm以上のFe-AI合金層20が、40%以上の被覆率で形成されている。Fe-AI合金層20は、母材鋼板10と、亜鉛めっき層30との間に形成されている。

LME割れは溶接中に溶融した亜鉛が粒界に侵入することで起こる。そのため、めっき層と母材の界面にFe-AI合金層が存在すると、亜鉛侵入のバリアとなり、耐LME性が改善する。

厚さ方向（母材鋼板の板厚方向）の断面でみたとき、Fe-AI合金層の平均厚さが1nm未満である、または、被覆率が40%未満である場合には、十分なバリア性が確保できず、耐LME性を十分に向上させることができない。そのため、Fe-AI合金層の平均厚さは1nm以上とし、被覆率は、40%以上とする。Fe-AI合金層の平均厚さは好ましくは5nm以上、より好ましくは10nm以上、さらに好ましくは20nm以上である。また、Fe-AI合金層の被覆率は、好ましくは50%以上であり、より好ましくは60%以上である。

一方、Fe-AI合金層の平均厚さが100nm以上となると、耐曲げ性が低下する。そのため、Fe-AI合金層の平均厚さは100nm未満とする。

また、被覆率の上限を限定する必要はないが、100%とするためには、コストが著しく高くなるので、被覆率を100%未満、または、98%以下としてもよい。

ここで、被覆率は、厚さ方向の断面でみたとき、母材鋼板の表面の長さに占める、Fe-AI合金層と母材鋼板との界面の長さの割合（％）である。

[0043] Fe-AI合金層の平均厚さ、及び、被覆率は、以下の方法で求める。

鋼板の圧延方向及び板厚方向に平行な断面が観察面となるように試料を採取する。この試料を、F E - S E Mを用いて、母材鋼板の表面近傍を5 0 0 0 0 0 0 0 倍の倍率で、1 . 5 μm^2 以上／1 視野の範囲について撮影する。

F e - A l 合金層は母相とめっき層の界面で反射電子像にて黒色に観察されるので、目視によりF e - A l 合金層を判断し、その厚みを測定する。

撮影は5 箇所／1 視野を5 視野について行い、5 視野（2 5 箇所）におけるF e - A l 合金層の厚さの平均値を、本実施形態に係る鋼板のF e - A l 合金層の平均厚さとする。

また、観察視野内における母材鋼板の表面の長さにおける、母材鋼板とF e - A l 合金層との界面の長さを測定し、被覆率を求める。測定は5 視野について行い、各視野の被覆率の平均を、本実施形態に係る鋼板の被覆率とする。

[0044] 「めっき層」

本実施形態に係る鋼板1 は、母材鋼板1 0（F e - A l 合金層がない部分）及び／またはF e - A l 合金層2 0（母材鋼板上にF e - A l 合金層がある部分）の表面に、亜鉛めっき層3 0を有する。亜鉛めっき層は、例えば溶融亜鉛めっき層である。本実施形態において、亜鉛めっき層は、Z nを8 0 質量％以上含むめっき層を意味する。表面に溶融亜鉛めっき層が存在することで、耐食性が向上する。

亜鉛めっき層の付着量について、特に制限は設けない。しかしながら、付着量が多すぎると溶接時の溶融亜鉛量が増加する。そのため、L M Eの発生をより効果的に抑制する点から、付着量を1 0 0 g / m^2 以下とするのが好ましく、8 0 g / m^2 以下とするのがより好ましい。

一方、耐食性を向上させる点で、付着量は、1 0 g / m^2 以上であることが好ましい。

[0045] 亜鉛めっき層の化学組成は限定されないが、例えば、質量％で、A l : 0 . 1 ~ 2 . 0 %、F e : 5 . 0 %以下を含み、残部がZ n及び不純物からなることが好ましい。不純物は合計で0 . 1 質量％以下であることが好ましい

。

[0046] 亜鉛めっき層の付着量、化学組成は、以下の方法で求める。

インヒビター入りの塩酸を用いてめっき層を溶融し、溶融前後の重量を比較することで、付着量を求める。また、溶融して得られたその溶液を ICP で定量分析することにより、めっき層の化学組成を測定する。

[0047] 「機械的特性」

本実施形態に係る鋼板を自動車用鋼板として使用する場合には、高い強度を有することが望まれる。自動車の軽量化への寄与を考え、引張強さは 980 MPa 以上とする。引張強さは、1050 MPa 以上であるのが好ましく、1100 MPa 以上であるのがより好ましい。

一方、引張強さが 2000 MPa を超えると、溶接時の残留応力が高まるため、粒界上の内部酸化層が割れるようになり、LME 割れの抑制の効果は顕著に低下する。このため、引張強さは 2000 MPa 以下とする。

[0048] 「製造方法」

本実施形態に係る鋼板は、製造方法に関わらず、上記の特徴を有していればその効果は得られる。しかしながら、以下に説明する製造条件であれば、安定して製造できるので好ましい。

[0049] すなわち、本実施形態に係る鋼板は、母材鋼板となる鋼板（熱延鋼板または冷延鋼板）に対して、所定の条件で焼鈍及びめっきを施すことにより製造することができる。

焼鈍工程に供する鋼板の製造条件については、制限されない。例えば、上述した化学組成を有する溶鋼を、通常の場合で鑄造して鋼片とした後、通常の場合で熱間圧延を施すことにより、熱延鋼板を製造することができる。また、上記の熱延鋼板に、通常の場合で冷間圧延を施すことにより、冷延鋼板を製造することができる。

[0050] <焼鈍工程>

焼鈍工程は、所定の化学組成（得たい本実施形態に係る鋼板と同じ化学組成）を有する鋼板を 700～1000℃の焼鈍温度（最高加熱温度）まで加

熱する加熱過程と、加熱した鋼板を焼鈍温度で1秒以上保持する保持過程とを含む。

生産性の観点では、鋼板を連続焼鈍ラインに通板させることで焼鈍を行うことが好ましい。

焼鈍温度が700℃未満ではオーステナイトの量が不十分となり、その後の冷却中の相変態で十分な量の硬質組織を確保できず、十分な引張強さが得られない。そのため、焼鈍温度は700℃以上とする。焼鈍温度は、好ましくは720℃以上である。

一方、焼鈍温度が1000℃を超えると、オーステナイトの粒径が粗大となり、冷却中に変態が進みにくくなり、成形性の向上に寄与する軟質組織を十分に得ることが困難となる。そのため、焼鈍温度を1000℃以下とする。焼鈍温度は、好ましくは900℃以下である。

[0051] (加熱過程)

加熱過程では、鋼板を焼鈍温度（最高加熱温度：700～1000℃）に加熱する。

焼鈍工程での焼鈍温度までの加熱過程では、400～650℃の第一温度域での平均加熱速度を2.0℃/秒以上とし、650℃～前記焼鈍温度までの第二温度域での平均加熱速度を0.5～5.0℃/秒とし、前記第二温度域において、雰囲気中の $(P(H_2O)/P(H_2))$ を0.05～2.00とする。

[0052] 400～650℃の第一温度域では、加熱の際、主に転位の回復が起こる。この温度域の平均加熱速度を2.0℃/秒以上とすることで、転位の回復を抑制し、再結晶の核となる転位を多く残すことができる。その場合、650℃以上の温度域で起こる再結晶を、多くの場所で起こすことができる。

第一温度域の平均加熱速度の上限は限定されないが、コストの点で平均加熱速度は20.0℃/秒以下が好ましい。

[0053] 650℃～焼鈍温度の第二温度域は、再結晶が起こる温度域であり、雰囲気を制御することで、内部酸化層が形成される温度域である。

この温度域の平均加熱速度が $5.0^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ を超える場合、表層部に酸化物が形成する前に鋼板の再結晶が進行し、粗大なフェライト粒が生成する。この場合、粒界を酸化物が被覆した内部酸化層が形成されない。

一方、平均加熱速度が $0.5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満の場合、過度に脱炭反応が進行し、鋼板の引張強さが低下するおそれがある。

また、第二温度域での加熱の際は、炉内の雰囲気の水蒸気分圧 $P(\text{H}_2\text{O})$ と水素分圧 $P(\text{H}_2)$ の比である $(P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2))$ について、 $(P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2))$ が 0.05 未満では、十分な内部酸化層を確保することが出来ない。そのため、 $(P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2))$ を 0.05 以上とする。 $(P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2))$ は好ましくは 0.07 以上、より好ましくは 0.10 以上である。

一方、 $(P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2))$ が 2.00 を超えると、脱炭が過度に進行し、脱炭層の厚みが大きくなり、鋼板の引張強さが低下する。そのため、 $(P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2))$ は 2.00 以下とする。 $(P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2))$ は、好ましくは 1.50 以下、より好ましくは 1.20 以下である。

第二温度域での平均加熱速度、雰囲気を制御することで、多くの再結晶核から再結晶を開始させ、同時に粒界に内部酸化物を生じさせることで、粒成長を阻害し、同時に酸化物の粒界被覆率を 60% 以上とする。

[0054] また、転位の回復、再結晶、粒成長をコントロールし、効率的に粒界に内部酸化物を生じさせるには、第一温度域での平均加熱速度が第二温度域での平均加熱速度よりも速いことが好ましく、第一温度域での平均加熱速度が第二温度域での平均加熱速度より $2.0^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上速いことがより好ましい。

[0055] (保持過程)

上述の要領で焼鈍温度まで加熱した後、鋼板を所定の最高加熱温度において、 1 秒以上保持する。保持時間が 1 秒未満であると、十分にオーステナイト化しない。この場合、その後の冷却中の相変態で十分な量の硬質組織を確保できず、十分な引張強さが得られない。

保持時間の上限については特に制限は設けない。しかしながら、保持時間が長すぎると鋼板の製造性を阻害するため、1000秒を保持時間の上限値とするのが好ましい。

[0056] <めっき工程>

めっき工程では、焼鈍工程後の鋼板を、焼鈍温度から、0.5℃/秒以上の平均冷却速度で440～550℃まで冷却し、前記鋼板を、Znを主体とし有効Al量が0.050～0.250質量%である、めっき浴に浸漬し、めっき浴から引き上げた後、400℃に達するまでの時間が10秒以内となるように冷却し、引き続いて400～350℃の平均冷却速度が1.0℃/秒以上5.0℃/秒以下となるように350℃以下まで冷却する。これにより、鋼板の表面に亜鉛めっき層を形成するとともに、鋼板とめっき層との界面の少なくとも一部にFe-Al合金層を形成する。

[0057] 440～550℃までの平均冷却速度が0.5℃/秒未満では、母材鋼板において硬質組織が形成されず、強度が低下する。

また、冷却停止温度（めっき浴に浸漬する際の鋼板温度）が440℃未満であると、めっき温度を維持するため、めっき浴に多量の熱量を与える必要が生じ、製造コストが上昇する。

一方、鋼板がめっき浴に浸漬する際の鋼板温度が550℃を超えると、めっき浴温度を維持するために、めっき浴から多量の熱量を抜熱する設備が必要となり、製造コストが上昇する。

[0058] 鋼板を浸漬するめっき浴の組成は、Znを主体（例えば80質量%以上）とし、有効Al量（めっき浴中の全Al量から全Fe量を引いた値）が0.050～0.250質量%であれば、限定されず、必要に応じてその他の元素、例えばAg、B、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cs、Cu、Ge、Hf、I、K、La、Li、Mg、Mn、Mo、Na、Nb、Ni、Pb、Rb、S、Si、Sn、Sr、Ta、Ti、V、W、ZrおよびREMから選択される1種以上を含んでいてもよい。

めっき浴中の有効Al量が0.050質量%未満であると、Fe-Al合

金層の形成が不十分となる。また、めっき層中へのFeの侵入が過度に進み、めっき密着性が低下するおそれがある。めっき浴中の有効Al量は、好ましくは0.065質量%以上である。

一方、めっき浴中の有効Al量が0.250質量%を超えると、鋼板とめっき層との境界に、Fe原子およびZn原子の移動を阻害するAl系酸化物が生成し、めっき密着性が低下するおそれがある。めっき浴中の有効Al量は、好ましくは0.180質量%以下である。

めっき浴温度は、限定されないが、450～490℃であることが好ましい。めっき浴温度が450℃未満であると、めっき浴の粘度が過度に上昇し、めっき層の厚さの制御が困難となり、溶融亜鉛めっき鋼板の外観が損なわれるおそれがある。めっき浴温度は好ましくは455℃以上である。

一方、めっき浴温度が490℃を超えると、多量のヒュームが発生し、安全なめっき操作が困難となるおそれがある。めっき浴温度は、好ましくは480℃以下である。

[0059] 鋼板をめっき浴から引き上げた後は、N₂ガス等によるワイピング等で付着量を調整しつつ、400℃に達するまでの時間が10秒以内となるように冷却し、その後、400～350℃の平均冷却速度が1.0℃/秒以上5.0℃/秒以下となるように、350℃以下まで冷却する。

めっき層は主に400℃以上で母相との合金化が進む。そのため、めっき浴から引き上げてから400℃に達するまでの時間が10秒以内となるように（10秒以内に400℃に達するように）冷却することで、めっき層が過度に合金化することを防ぐことができる。400℃までの時間が10秒超であると、Fe-Al合金層ではなく、Fe-Zn合金層が形成され、所定のFe-Al合金層が得られない。

その後、400～350℃である時間が10.0秒以上となるように400～350℃の平均冷却速度を5.0℃/秒以下とすることで、めっき層と母相の界面にFe-Al合金層を形成し、その被覆率を40%以上とすることができる。

一方で、 $400 \sim 350^{\circ}\text{C}$ である時間が、 50.0 秒超であると、Fe-AI合金層の厚みが 100 nm 以上となる。そのため、 $400 \sim 350^{\circ}\text{C}$ の平均冷却速度は、 $1.0^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上とする。

また、めっき浴温度を 450°C 超とし、 400°C に達するまでの時間が 10 秒以内（すなわち、 400°C までの平均冷却速度が $5.0^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 超）、その後 $400 \sim 350^{\circ}\text{C}$ の平均冷却速度を $5.0^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下となるように、 400°C までの平均冷却速度が $400 \sim 350^{\circ}\text{C}$ の平均冷却速度よりも大きいことが好ましい。このように二段階の冷却を行うことで、適度に亜鉛めっき層と母材鋼板との界面にFe-AI合金層が形成される。亜鉛めっき層と母材鋼板との界面に形成されたFe-AI合金層は、鋼板表層部の粒界にある内部酸化物を取り込み一体化する。このため母材鋼板からFe-AI合金層が剥離しにくく、より高い曲げ疲労強度を得ることができるという効果が得られる。 400°C までの平均冷却速度は $6.0^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上であることがより好ましい。

[0060] <スキンプス圧延工程>

本実施形態に係る鋼板の製造方法では、めっき工程後の鋼板に対し、形状調整等を目的として、スキンプス圧延を行ってもよい。スキンプス圧延を行う場合、圧延率を 0.5% 以下とすることが好ましい。

実施例

[0061] 表1-1～表1-4に記載の化学組成を有するスラブを、熱間圧延し、巻き取って、板厚が 3.0 mm の熱延鋼板を得た。この熱延鋼板に対し、冷間圧延を行い、板厚が 1.6 mm の冷延鋼板を得た。

この冷延鋼板に対し、表2-1、表2-2に示す条件で、焼鈍温度まで加熱し、保持した。

保持後、表2-1、表2-2に示すように、 $440 \sim 550^{\circ}\text{C}$ まで冷却した後、めっき浴に浸漬し、亜鉛めっき層を形成した。

めっき浴浸漬後、 400°C までの冷却時間、平均冷却速度が、表2-1、表2-2の値となるように冷却した。その後、冷却を切替え、 $400 \sim 35$

0℃の平均冷却速度が表2-1、表2-2の値となるように、350℃以下まで冷却した。

その後、表2-1、表2-2に示す条件でスキンプス圧延を行った。

[0062]

[表1-1]

No.	化学組成(単位:質量%、残部:Fe及び不純物)											
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	O	Ti	B	Cr	Mo
A	0.30	2.56	2.52	0.0152	0.0016	0.384	0.0007	0.0050	—	—	—	—
B	0.38	1.10	1.54	0.0066	0.0019	0.365	0.0073	0.0017	—	—	—	—
C	0.32	0.35	2.18	0.0025	0.0013	0.795	0.0006	0.0007	—	—	—	—
D	0.22	0.81	2.31	0.0083	0.0020	0.021	0.0046	0.0010	0.022	0.0023	—	—
E	0.34	0.65	4.34	0.0048	0.0039	0.744	0.0014	0.0009	—	—	—	—
F	0.18	2.13	3.37	0.0029	0.0153	0.088	0.0012	0.0064	0.021	—	0.793	0.097
G	0.36	2.16	3.40	0.0024	0.0020	1.060	0.0010	0.0078	—	—	0.042	—
H	0.35	2.32	1.19	0.0066	0.0018	0.635	0.0050	0.0010	0.051	0.0019	—	—
I	0.19	0.71	2.47	0.0124	0.0023	1.278	0.0040	0.0031	—	—	—	—
J	0.23	2.16	1.72	0.0134	0.0017	0.905	0.0014	0.0005	—	—	0.056	—
K	0.12	1.24	4.79	0.0153	0.0060	1.185	0.0011	0.0009	—	0.0005	—	—
L	0.35	1.29	2.27	0.0038	0.0017	0.214	0.0009	0.0006	—	0.0015	0.154	—
M	0.36	1.58	2.78	0.0026	0.0016	0.890	0.0007	0.0005	—	—	—	—
N	0.16	1.63	4.40	0.0027	0.0021	0.211	0.0009	0.0007	0.128	0.0023	—	—
O	0.21	2.47	4.64	0.0033	0.0021	0.583	0.0009	0.0011	—	—	—	—
P	0.37	2.68	1.88	0.0026	0.0167	0.156	0.0008	0.0007	—	—	—	—
Q	0.16	0.74	3.99	0.0033	0.0021	1.074	0.0007	0.0012	0.009	0.0012	0.076	—
R	0.24	2.69	3.10	0.0026	0.0023	0.320	0.0007	0.0011	0.015	—	—	0.068
S	0.18	1.57	4.56	0.0024	0.0013	1.403	0.0009	0.0023	—	—	0.085	—
T	0.34	2.67	3.42	0.0049	0.0017	0.875	0.0010	0.0010	0.016	—	—	0.039
U	0.23	1.24	3.64	0.0196	0.0030	0.688	0.0013	0.0018	—	0.0010	—	0.769

[表1-2]

No.	化学組成 (単位: 質量%, 残部: Fe及び不純物)											
	C	Si	Mn	P	S	Al	N	O	Ti	B	Cr	Mo
V	0.26	0.33	3.79	0.0235	0.0028	0.839	0.0045	0.0033	0.008	—	—	0.090
W	0.29	1.54	3.67	0.0030	0.0159	0.104	0.0077	0.0078	—	0.0009	—	—
X	0.30	2.37	1.51	0.0028	0.0009	0.456	0.0008	0.0055	0.031	0.0056	0.083	—
Y	0.20	2.06	4.53	0.0028	0.0021	0.747	0.0009	0.0011	0.100	—	—	0.122
Z	0.37	0.74	2.10	0.0221	0.0015	0.688	0.0012	0.0007	0.013	0.0009	—	0.111
AA	0.31	2.90	2.30	0.0075	0.0170	0.752	0.0009	0.0010	—	—	—	—
AB	0.28	1.01	3.91	0.0037	0.0061	0.650	0.0015	0.0076	—	—	—	—
AC	0.22	1.64	1.80	0.0038	0.0028	0.646	0.0018	0.0076	—	0.0021	0.049	—
AD	0.24	2.68	3.79	0.0134	0.0020	0.256	0.0008	0.0007	—	—	0.589	0.167
AE	0.15	1.26	1.65	0.0112	0.0101	1.105	0.0008	0.0011	—	0.0012	0.059	—
AF	<u>0.09</u>	0.84	4.53	0.0037	0.0010	0.786	0.0005	0.0010	—	—	—	—
AG	<u>0.41</u>	0.94	3.81	0.0027	0.0022	0.558	0.0005	0.0013	—	—	—	—
AH	0.20	<u>0.07</u>	3.93	0.0153	0.0137	1.411	0.0052	0.0008	0.167	0.0073	0.102	—
AI	0.14	1.04	<u>0.91</u>	0.0228	0.0169	1.204	0.0082	0.0013	—	0.0006	—	—
AJ	0.17	1.38	<u>5.11</u>	0.0037	0.0010	1.329	0.0079	0.0009	0.021	—	—	0.066
AK	0.27	0.48	2.00	<u>0.0311</u>	0.0020	0.947	0.0007	0.0074	—	—	—	—
AL	0.15	2.68	1.42	<u>0.0029</u>	<u>0.0206</u>	0.586	0.0009	0.0015	—	—	—	—
AM	0.23	0.35	2.87	0.0078	0.0017	<u>1.553</u>	0.0006	0.0087	0.022	0.0078	0.047	—
AN	0.20	1.36	1.85	0.0067	0.0024	0.574	<u>0.0103</u>	0.0011	—	—	—	—
AO	0.12	2.72	4.33	0.0028	0.0019	0.253	0.0076	<u>0.0103</u>	—	—	0.085	0.041

[表1-3]

No.	化学組成 (単位:質量%、残部:Fe及び不純物)											
	Ni	Cu	Sn	Nb	V	W	Ca	Mg	Bi	Sb	Zr	REM
A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
F	-	0.040	-	-	-	0.107	-	0.0078	0.0019	-	-	-
G	-	0.055	0.048	0.033	-	-	-	0.0061	0.0028	0.0165	-	-
H	-	-	-	0.054	-	-	0.0010	0.0010	0.0076	0.0046	-	-
I	0.095	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0009	-
J	-	-	-	-	-	-	-	0.0010	-	0.0084	-	0.0077
K	0.801	-	-	-	0.028	0.026	0.0077	-	0.0010	0.0080	-	0.0233
L	-	0.098	0.040	-	0.042	-	-	-	-	0.0134	-	0.0120
M	-	-	0.041	-	0.136	-	0.0010	-	-	-	0.0014	-
N	-	-	-	0.084	-	-	0.0080	0.0012	0.0045	0.0071	-	-
O	-	0.813	-	0.103	-	-	-	0.0010	0.0060	0.0086	-	0.0100
P	-	0.200	-	-	0.047	-	-	-	-	0.0190	-	-
Q	0.097	0.068	-	-	-	0.034	-	-	-	-	-	-
R	-	-	-	-	-	0.052	0.0012	-	0.0012	0.0820	-	-
S	0.794	-	-	-	-	-	0.0006	0.0005	-	-	-	-
T	-	-	-	-	-	0.334	0.0035	-	0.0008	0.0085	-	-
U	0.377	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[表1-4]

No.	化学組成 (単位: 質量%, 残部: Fe及び不純物)													REM
	Ni	Cu	Sn	Nb	V	W	Ca	Mg	Bi	Sb	Zr			
V	0.819	0.584	-	-	0.031	0.241	-	-	-	-	-	-	-	-
W	-	-	0.261	-	-	-	-	0.0008	0.0006	0.0201	-	-	-	-
X	-	-	0.045	-	-	0.023	-	0.0074	0.0079	-	0.0007	0.0059	-	0.0059
Y	-	0.058	0.309	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Z	-	-	-	0.166	0.051	-	0.0011	-	0.0005	0.0458	0.0013	-	-	-
AA	-	-	-	0.132	-	-	0.0014	-	-	0.0672	0.0006	0.0134	-	0.0134
AB	-	-	0.124	-	0.042	0.056	-	-	0.0057	-	0.0077	0.0057	-	0.0057
AC	0.078	-	-	-	0.423	0.030	0.0010	-	0.0016	0.0097	-	0.0706	-	0.0706
AD	0.477	-	0.040	-	-	-	0.0007	-	-	-	0.0008	-	-	-
AE	0.794	0.108	-	-	-	0.073	0.0082	0.0052	0.0023	-	0.0007	-	-	-
AF	-	-	-	0.019	-	-	0.0009	-	-	0.0229	0.0005	-	-	-
AG	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AH	0.119	0.795	-	-	-	0.377	-	-	-	-	-	-	-	-
AI	0.830	-	-	-	0.033	0.168	0.0018	-	0.0010	0.0321	-	0.0228	-	0.0228
AJ	-	-	-	-	-	0.047	0.0023	-	0.0008	0.0753	-	-	-	-
AK	-	-	-	0.016	-	-	-	-	-	-	-	0.0677	-	0.0677
AL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
AM	-	-	-	0.009	-	-	0.0010	-	-	-	-	0.0058	-	0.0058
AN	-	-	-	0.010	-	-	-	-	-	-	-	0.0114	-	0.0114
A0	0.069	-	0.415	-	-	-	0.0016	-	-	-	0.0048	-	-	-

[表2-1]

No.	成分 No.	焼鈍工程						めっき工程					スキンプラス 圧延工程	
		第一 温度域の 平均加熱 速度 (°C/s)	第二 温度域の 平均加熱 速度 (°C/s)	第二 温度域の 温度 (°C)	焼鈍 温度 (°C)	保持 時間 (sec)	平均 冷却 速度 (°C/s)	めっき浴 濃清前の 冷却停止 温度 (°C)	めっき浴 有効Al量 (質量%)	めっき浴 温度 (°C)	めっき浴 濃清後 400°Cまでの 冷却時間 (s)	400°C までの 平均冷却 速度 (°C/s)		400~ 350°Cの 平均冷却 速度 (°C/s)
1	A	12.3	3.2	0.89	847	143	3.3	503	0.073	478	3.8	20.3	1.8	0.3
2	A	1.6	3.1	1.08	883	163	0.5	540	0.170	480	4.0	20.1	1.5	0.3
3	A	10.2	0.3	0.52	784	61	13.3	493	0.105	455	2.4	22.4	4.2	0.3
4	A	7.3	7.1	0.40	779	94	64.1	539	0.079	465	4.0	16.2	1.3	0.3
5	A	16.5	0.5	0.02	780	5	3.2	524	0.145	452	5.2	9.8	3.4	0.3
6	A	14.8	0.8	2.31	753	16	35.2	517	0.168	455	2.8	20.0	1.9	0.3
7	A	15.8	1.8	0.73	683	193	12.4	499	0.102	480	4.0	19.9	4.6	0.3
8	A	10.7	2.8	0.92	729	39	11.0	534	0.168	467	7.4	9.2	1.9	0.3
9	A	6.0	3.0	0.27	754	0	0.6	539	0.175	481	2.5	32.0	2.4	0.3
10	A	5.1	4.9	0.68	805	80	0.3	546	0.152	479	5.1	15.4	2.4	0.3
11	A	13.8	2.9	1.50	808	131	2.9	440	0.057	453	4.8	11.2	3.1	0.3
12	A	6.9	0.8	0.52	812	35	1.3	472	0.214	463	6.1	10.4	3.2	0.3
13	A	18.3	2.3	1.37	836	134	0.5	522	0.153	482	13.4	6.1	3.8	0.3
14	A	8.2	2.6	1.70	751	170	61.2	449	0.092	480	32.1	2.5	1.9	0.3
15	A	9.6	3.8	1.92	773	173	26.7	505	0.080	467	9.7	6.9	0.5	0.3
16	A	13.7	4.6	0.82	877	149	67.9	462	0.094	469	9.1	7.6	0.7	0.3
17	B	13.6	2.8	1.08	812	192	26.5	455	0.112	454	3.0	18.0	1.7	0.3
18	C	10.2	1.1	1.68	776	7	62.7	537	0.121	460	3.0	20.2	1.9	0.3
19	D	3.2	2.0	0.33	755	193	66.2	535	0.151	470	5.1	13.8	1.1	0.3
20	E	18.8	3.6	1.26	808	144	12.4	538	0.123	463	3.9	16.3	1.0	0.3
21	F	7.0	5.0	1.58	776	30	52.0	458	0.112	481	8.5	9.5	1.2	0.3
22	G	9.6	0.8	1.72	892	40	1.6	505	0.146	460	6.1	9.9	1.4	0.3
23	H	4.5	0.8	2.00	839	27	0.5	473	0.117	482	9.4	8.8	2.2	0.3
24	I	8.9	0.7	0.67	888	184	0.5	445	0.141	462	4.3	14.2	3.1	0.3
25	J	2.5	3.5	0.17	795	42	26.3	510	0.167	456	6.2	9.2	2.6	0.3
26	K	14.2	2.1	1.83	750	88	78.6	486	0.075	470	2.9	24.3	2.4	0.3
27	L	16.4	4.4	0.10	790	18	1.8	473	0.070	473	2.8	26.1	4.7	0.3
28	M	6.6	2.9	1.99	863	87	13.1	517	0.111	482	4.8	17.2	1.2	0.3

[0067]

[表2-2]

No.	成分 No.	焼鈍工程					めっき工程					スキンパス 圧延工程		
		第一 温度域の 平均加熱 速度 (°C/s)	第二 温度域の 平均加熱 速度 (°C/s)	第二 温度域の 温度 (°C)	焼鈍 温度 (°C)	保持 時間 (sec)	平均 冷却 速度 (°C/s)	めっき浴 浸漬前の 冷却停止 温度 (°C)	めっき浴 有効Al量 (質量%)	めっき浴 温度 (°C)	めっき浴 浸漬後 400°Cまでの 冷却時間 (s)		400°C までの 平均冷却 速度 (°C/s)	400~ 350°Cの 平均冷却 速度 (°C/s)
29	N	17.6	2.3	1.18	865	178	96.6	520	0.163	466	4.2	15.7	4.7	0.3
30	O	14.2	2.2	1.86	776	138	10.1	456	0.139	467	3.1	21.4	1.3	0.3
31	P	2.7	2.4	0.85	757	44	13.8	444	0.156	483	3.7	22.5	2.3	0.3
32	Q	5.9	3.7	0.37	785	90	65.6	532	0.100	462	9.7	6.4	2.1	0.3
33	R	16.7	2.4	1.93	820	44	11.8	523	0.069	480	7.4	10.9	1.2	0.3
34	S	12.0	1.3	0.21	856	153	0.6	516	0.076	458	7.1	8.2	3.9	0.3
35	T	7.2	3.7	1.15	838	152	94.6	469	0.072	476	6.9	11.0	2.9	0.3
36	U	2.6	4.9	1.61	816	186	5.8	492	0.172	484	8.1	10.3	2.0	0.3
37	V	16.0	4.4	1.10	794	49	66.5	529	0.080	475	3.8	19.7	2.0	0.3
38	W	14.8	1.5	1.37	799	37	3.7	473	0.067	478	4.0	19.2	3.1	0.3
39	X	19.8	2.1	1.42	844	104	8.1	550	0.145	468	9.7	7.0	3.6	0.3
40	Y	10.8	4.7	1.66	864	134	71.1	531	0.107	453	8.6	6.1	3.4	0.3
41	Z	19.7	1.0	0.44	849	138	36.7	495	0.177	459	4.8	12.3	1.1	0.3
42	AA	13.9	3.3	1.08	818	154	1.5	495	0.101	456	8.8	6.3	3.6	0.3
43	AB	8.0	2.6	1.34	852	168	6.4	531	0.125	465	7.9	8.3	2.2	0.3
44	AC	13.1	3.9	1.59	763	115	66.6	489	0.106	457	2.4	23.4	3.4	0.3
45	AD	2.4	3.3	0.66	807	37	2.9	520	0.106	471	7.9	9.0	1.8	0.3
46	AE	4.2	2.2	0.54	853	56	83.3	500	0.114	486	7.4	11.5	2.2	0.3
47	AE	6.0	1.7	0.25	801	26	25.5	472	0.112	476	9.2	8.3	4.5	0.3
48	AG	17.6	2.8	1.34	845	171	0.6	458	0.176	455	8.4	6.5	1.8	0.3
49	AH	18.9	3.8	1.88	778	83	0.5	502	0.149	486	9.6	8.9	2.8	0.3
50	AI	5.7	3.0	1.62	837	14	3.0	483	0.121	463	7.0	9.0	1.2	0.3
51	AJ	7.2	2.9	0.62	775	115	62.8	493	0.094	453	6.9	7.7	3.7	0.3
52	AK	13.6	1.0	0.70	777	83	5.1	515	0.133	464	3.4	19.0	4.4	0.3
53	AL	16.9	2.8	1.55	894	166	1.5	491	0.113	474	7.9	9.3	4.7	0.3
54	AM	12.8	1.0	1.76	773	42	1.8	479	0.069	483	4.9	17.1	3.0	0.3
55	AN	5.9	1.4	1.06	793	27	2.2	540	0.138	455	6.2	8.9	4.5	0.3
56	AO	12.1	1.6	0.88	886	117	78.7	539	0.117	488	8.0	11.0	1.7	0.3

[0068] 得られた亜鉛めっき鋼板（溶融亜鉛めっき鋼板）に対し、上述の方法で、

母材鋼板を観察し、内部酸化層の厚み、内部酸化層の粒界被覆率、1/4厚さ位置での組織を観察した。結果を表3-1、表3-2に示す。

また、表には示さないが、亜鉛めっき層の付着量は10~80 g/m²であった。

[0069] また、得られた亜鉛めっき鋼板に対し、上述の方法で、Fe-A1合金層の厚み、Fe-A1合金層の被覆率を測定した。結果を表3-1、表3-2に示す。

[0070] また、得られた亜鉛めっき鋼板に対し、引張強さ(TS)、耐LME性、曲げ疲労強度、耐曲げ性を、以下の要領で評価した。

[0071] <引張強さ>

亜鉛めっき鋼板の圧延方向および厚さ方向（母材鋼板の圧延方向および板厚方向）に直角な方向（幅方向）からJIS 5号引張試験片を採取し、JIS Z 2241:2011に準拠して引張試験を行い、引張強さ(TS)を測定した。

引張強さが980 MPa以上であれば高強度であると判断した。

[0072] <耐LME性>

亜鉛めっき鋼板から、30 mm×30 mmのサイズの評価材を採取し、この評価材を2枚重ね合わせ、下記の条件にて通電して、スポット溶接試験を実施した。

電極：φ8，R40

加圧力：4.5 kN

電極の傾斜角：4°

アップスロープ：0.02秒

通電時間：0.4秒

通電後保持時間：0.3秒

電流はナゲット径が5 mmとなるように設定した。

スポット溶接後の評価材の断面を、SEMを用いて観察し、割れの長さで以下のように評価した。

割れの長さが $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下 : OK (耐 LME 性に優れる)

割れの長さが $80\text{ }\mu\text{m}$ 超 : NG

[0073] <耐曲げ性>

VDA 238-100 に従って、曲げ試験を実施し、その際の曲げ角 ($^{\circ}$) によって以下のように評価した。試験片は、曲げ稜線が圧延方向と平行となる方向に採取した。

曲げ角 $> 110 - TS \times 0.03 : Ex$ (耐曲げ性に特に優れる)

曲げ角 $> 110 - TS \times 0.04 : OK$ (耐曲げ性に優れる)

曲げ角 $\leq 110 - TS \times 0.04 : NG$

[0074] <曲げ疲労強度>

JIS Z 2275 : 1978 に従って、平面曲げ疲労試験を実施した。試験片は幅 30 mm 、 $R40\text{ mm}$ の 1 号試験片とした。

試験の結果、繰返し数 10^6 回の疲労強度によって、以下のように評価した。

10^6 回の疲労強度 $> 0.35 \times TS : Ex$ (曲げ疲労強度に特に優れる)

10^6 回の疲労強度 $> 0.30 \times TS : OK$ (曲げ疲労強度に優れる)

10^6 回の疲労強度 $\leq 0.30 \times TS : NG$

[0075]

[表3-1]

No.	母材鋼板			Fe-Al 合金層		特性				備考
	内部酸化層の厚さ(μm)	酸化物の粒界被覆率(%)	1/4厚さ位置でのフレッシュマルテンサイト、焼き戻しマルテンサイトの合計体積率(%)	厚さ(nm)	鋼板表面の被覆率(%)	TS(MPa)	耐LME性	曲げ疲労強度	耐曲げ性	
1	5.4	71	96	30	53	1506	OK	Ex	Ex	発明例
2	<u>0.1</u>	<u>37</u>	90	37	54	1398	NG	NG	OK	比較例
3	3.1	66	58	15	46	<u>947</u>	OK	OK	Ex	比較例
4	1.5	<u>18</u>	95	34	57	1490	OK	NG	OK	比較例
5	<u>0.0</u>	<u>0</u>	96	22	47	1485	NG	NG	OK	比較例
6	18.6	92	48	22	45	<u>963</u>	OK	OK	Ex	比較例
7	6.1	73	59	18	45	<u>894</u>	OK	OK	Ex	比較例
8	5.6	69	58	40	69	1025	OK	Ex	Ex	発明例
9	0.9	64	47	19	47	<u>749</u>	OK	OK	OK	比較例
10	1.8	69	58	28	53	<u>841</u>	OK	Ex	OK	比較例
11	10.8	82	97	23	51	1549	OK	Ex	Ex	発明例
12	2.0	66	88	28	48	1496	OK	OK	OK	発明例
13	11.7	82	83	5	<u>25</u>	1093	NG	OK	Ex	比較例
14	7.7	72	94	<u>0</u>	<u>0</u>	1553	NG	OK	Ex	比較例
15	8.6	82	95	<u>134</u>	94	1516	OK	Ex	NG	比較例
16	5.7	75	98	<u>167</u>	94	1580	OK	Ex	NG	比較例
17	7.1	75	97	27	52	1660	OK	Ex	Ex	発明例
18	9.6	78	98	26	46	1478	OK	OK	Ex	発明例
19	0.8	64	80	54	65	1332	OK	Ex	OK	発明例
20	11.2	81	98	42	58	1556	OK	Ex	Ex	発明例
21	5.6	70	90	65	83	1378	OK	Ex	Ex	発明例
22	7.7	81	97	53	72	1554	OK	Ex	Ex	発明例
23	5.0	71	83	46	71	1659	OK	Ex	Ex	発明例
24	3.0	67	78	23	48	1128	OK	OK	Ex	発明例
25	0.4	64	83	29	56	1622	OK	Ex	OK	発明例
26	13.0	82	77	19	48	1269	OK	OK	Ex	発明例
27	1.1	66	90	15	48	1350	OK	OK	OK	発明例
28	6.5	76	96	49	62	1663	OK	Ex	Ex	発明例

[0076]

[表3-2]

No.	母材鋼板			Fe-Al 合金層		特性				備考
	内部酸化層の厚さ(μm)	酸化物の粒界被覆率(%)	1/4厚さ位置でのフレッシュマルテンサイト、焼き戻しマルテンサイトの合計体積率(%)	厚さ(nm)	鋼板表面の被覆率(%)	TS(MPa)	耐LME性	曲げ疲労強度	耐曲げ性	
29	11.3	81	73	19	47	1305	OK	OK	Ex	発明例
30	12.4	88	99	33	52	1352	OK	Ex	Ex	発明例
31	1.4	65	87	26	47	1593	OK	OK	OK	発明例
32	1.3	68	77	55	63	1292	OK	Ex	OK	発明例
33	16.1	85	99	64	81	1418	OK	Ex	Ex	発明例
34	1.3	68	98	29	54	1342	OK	Ex	OK	発明例
35	4.0	74	97	31	53	1639	OK	Ex	Ex	発明例
36	2.3	67	96	50	69	1378	OK	Ex	OK	発明例
37	8.9	81	84	28	54	1459	OK	Ex	Ex	発明例
38	10.6	84	99	23	46	1546	OK	OK	Ex	発明例
39	12.9	85	92	33	59	1606	OK	Ex	Ex	発明例
40	9.9	77	68	30	57	1307	OK	Ex	Ex	発明例
41	4.2	74	92	48	70	1703	OK	Ex	Ex	発明例
42	7.3	77	88	35	57	1676	OK	Ex	Ex	発明例
43	5.4	72	93	45	64	1488	OK	Ex	Ex	発明例
44	9.7	83	95	17	44	1522	OK	OK	Ex	発明例
45	1.0	64	89	53	71	1465	OK	Ex	OK	発明例
46	1.2	65	98	36	61	1482	OK	Ex	OK	発明例
47	0.9	66	46	27	53	849	OK	Ex	OK	比較例
48	12.2	80	91	51	62	1611	NG	Ex	Ex	比較例
49	0.1	20	91	44	59	1084	NG	NG	OK	比較例
50	5.0	73	70	61	73	934	OK	Ex	Ex	比較例
51	2.4	72	95	27	52	1376	NG	Ex	OK	比較例
52	5.3	71	94	16	49	1631	NG	NG	NG	比較例
53	12.7	83	77	23	47	1778	NG	OK	NG	比較例
54	11.8	84	92	27	47	942	OK	OK	Ex	比較例
55	3.2	69	91	23	47	1450	OK	OK	NG	比較例
56	5.3	76	78	50	72	1216	OK	Ex	NG	比較例

[0077] 表1-1～3-2から分かるように、化学組成、製造方法が本発明範囲に

あるNo. 1、8、11、12、17～46では、好ましいFe-Al合金層、内部酸化層が形成されており、引張強さ、耐LME性、曲げ疲労強度、耐曲げ性の全てに優れていた。

一方、化学組成が本発明範囲を外れた、No. 47～56では、引張強さ、耐LME性、曲げ疲労強度、耐曲げ性の少なくとも1つが劣っていた。

また、化学組成が本発明範囲内であっても、製造方法が本発明範囲を外れたNo. 2～7、9、10、13～16では、引張強さが低い、または内部酸化層、Fe-Al合金層が好ましい状態で形成されなかったことで、耐LME性、曲げ疲労強度、耐曲げ性のいずれか1つ以上が劣っていた。

符号の説明

- [0078]
- | | |
|----|-------------|
| 1 | 鋼板（亜鉛めっき鋼板） |
| 10 | 母材鋼板 |
| 11 | 内部酸化層 |
| 20 | Fe-Al合金層 |
| 30 | 亜鉛めっき層 |

産業上の利用可能性

- [0079] 本発明によれば、高強度でかつ、十分な耐曲げ性を有し、耐LME性及び曲げ疲労強度に優れる亜鉛めっき鋼板を提供することができる。このような鋼板は、高強度自動車用鋼板として有用である。

請求の範囲

[請求項1]

母材鋼板と、
前記母材鋼板の表面の少なくとも一部に形成された F e - A l 合金層と、
前記母材鋼板または前記 F e - A l 合金層の表面に形成された亜鉛めっき層と、
を備え、
前記母材鋼板が、質量%で、
C : 0.10 ~ 0.40%、
S i : 0.10 ~ 3.00%、
M n : 1.00 ~ 5.00%、
s o l . A l : 0.001 ~ 1.500%、
P : 0.0010 ~ 0.0300%、
S : 0.0200%以下、
N : 0.0100%以下、
O : 0.0100%以下、
T i : 0 ~ 0.200%、
B : 0 ~ 0.0100%、
C r : 0 ~ 1.000%、
M o : 0 ~ 1.000%、
N i : 0 ~ 1.000%、
C u : 0 ~ 1.000%、
S n : 0 ~ 0.500%、
N b : 0 ~ 0.200%、
V : 0 ~ 0.500%、
W : 0 ~ 0.500%、
C a : 0 ~ 0.0100%、
M g : 0 ~ 0.0100%、

B i : 0 ~ 0 . 0 1 0 0 %、
S b : 0 ~ 0 . 1 0 0 0 %、
Z r : 0 ~ 0 . 0 1 0 0 %、
R E M : 0 ~ 0 . 1 0 0 0 %、及び
残部 : F e 及び不純物、
からなる化学組成を有し、
前記母材鋼板が、前記母材鋼板の表面から板厚方向に 0 . 2 μ m 以上の内部酸化層を有し、
前記 F e - A l 合金層の平均厚さが 1 n m 以上、1 0 0 n m 未満であり、
厚さ方向の断面において、
前記内部酸化層では、酸化物による粒界被覆率が 6 0 % 以上であり、かつ
前記 F e - A l 合金層による、前記母材鋼板の前記表面の被覆率が、4 0 % 以上であり、
引張強さが 9 8 0 M P a 以上、2 0 0 0 M P a 以下である、
亜鉛めっき鋼板。

[請求項2]

前記母材鋼板の、前記化学組成が、質量%で、
T i : 0 . 0 0 5 ~ 0 . 2 0 0 %、
B : 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 1 0 0 %、
C r : 0 . 0 0 1 ~ 1 . 0 0 0 %、
M o : 0 . 0 0 1 ~ 1 . 0 0 0 %、
N i : 0 . 0 0 1 ~ 1 . 0 0 0 %、
C u : 0 . 0 0 1 ~ 1 . 0 0 0 %、
S n : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 0 0 %、
N b : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 2 0 0 %、
V : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 0 0 %、
W : 0 . 0 0 1 ~ 0 . 5 0 0 %、

C a : 0.0001~0.0100%、
M g : 0.0001~0.0100%、
B i : 0.0001~0.0100%、
S b : 0.0001~0.1000%、
Z r : 0.0001~0.0100%、及び
R E M : 0.0001~0.1000%、

からなる群から選択される1種以上を含有する、
請求項1に記載の亜鉛めっき鋼板。

[請求項3]

質量%で、C : 0.10~0.40%、S i : 0.10~3.00%、M n : 1.00~5.00%、s o l . A l : 0.001~1.500%、P : 0.0010~0.0300%、S : 0.0200%以下、N : 0.0100%以下、O : 0.0100%以下、T i : 0~0.200%、B : 0~0.0100%、C r : 0~1.000%、M o : 0~1.000%、N i : 0~1.000%、C u : 0~1.000%、S n : 0~0.500%、N b : 0~0.200%、V : 0~0.500%、W : 0~0.500%、C a : 0~0.0100%、M g : 0~0.0100%、B i : 0~0.0100%、S b : 0~0.1000%、Z r : 0~0.0100%、R E M : 0~0.1000%、及び残部：F e 及び不純物からなる化学組成を有する鋼板を、700~1000℃の焼鈍温度で1秒以上保持して焼鈍する焼鈍工程と、

前記焼鈍工程後の前記鋼板の表面に亜鉛めっき層を形成する、めっき工程と、
を有し、

前記焼鈍工程では、

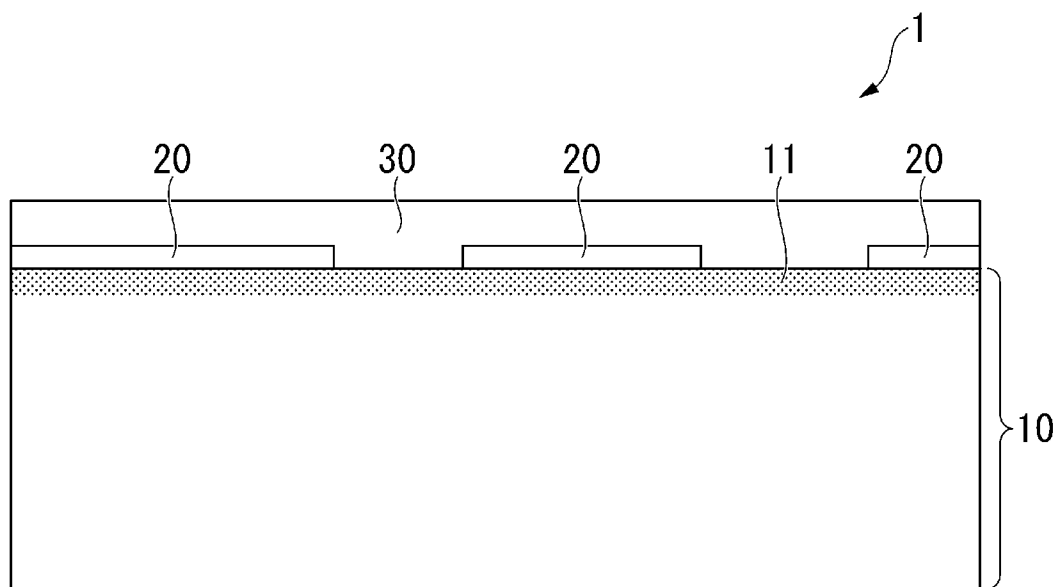
前記焼鈍温度までの加熱過程において、400~650℃の第一温度域での平均加熱速度を2.0℃/秒以上とし、650℃~前記焼鈍温度までの第二温度域での平均加熱速度を0.5~5.0℃/秒と

し、前記第二温度域において、雰囲気中の $(P(H_2O)/P(H_2))$ を $0.05 \sim 2.00$ とし、

前記めっき工程では、 $0.5^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上の平均冷却速度で $440 \sim 550^\circ\text{C}$ まで冷却し、前記鋼板を、Znを主体とし有効Al量が $0.050 \sim 0.250$ 質量%である、めっき浴に浸漬し、めっき浴から引き上げた後、 400°C に達するまでの時間が 10 秒以内となるように冷却し、引き続いて $400^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$ の平均冷却速度が $1.0^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以上、 $5.0^\circ\text{C}/\text{秒}$ 以下となるように 350°C 以下まで冷却する、

亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/002565

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C21D 9/46</i> (2006.01)i; <i>C22C 18/04</i> (2006.01)i; <i>C22C 38/00</i> (2006.01)i; <i>C22C 38/60</i> (2006.01)i; <i>C23C 2/02</i> (2006.01)i; <i>C23C 2/06</i> (2006.01)i; <i>C23C 2/40</i> (2006.01)i FI: C22C38/00 301T; C22C38/60; C21D9/46 J; C23C2/06; C23C2/40; C23C2/02; C22C18/04 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; C22C18/04; C22C38/00-C22C38/60; C23C2/02; C23C2/06; C23C2/40 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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/116531 A1 (NIPPON STEEL CORP) 20 June 2019 (2019-06-20) entire text, all drawings</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/213686 A1 (NIPPON STEEL CORP) 22 October 2020 (2020-10-22) entire text, all drawings</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013/047821 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 04 April 2013 (2013-04-04) entire text</td> <td>1-3</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2021/224662 A1 (ARCELORMITTAL) 11 November 2021 (2021-11-11) entire text, all drawings</td> <td>1-3</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	WO 2019/116531 A1 (NIPPON STEEL CORP) 20 June 2019 (2019-06-20) entire text, all drawings	1-3	A	WO 2020/213686 A1 (NIPPON STEEL CORP) 22 October 2020 (2020-10-22) entire text, all drawings	1-3	A	WO 2013/047821 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 04 April 2013 (2013-04-04) entire text	1-3	A	WO 2021/224662 A1 (ARCELORMITTAL) 11 November 2021 (2021-11-11) entire text, all drawings	1-3
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
A	WO 2019/116531 A1 (NIPPON STEEL CORP) 20 June 2019 (2019-06-20) entire text, all drawings	1-3															
A	WO 2020/213686 A1 (NIPPON STEEL CORP) 22 October 2020 (2020-10-22) entire text, all drawings	1-3															
A	WO 2013/047821 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 04 April 2013 (2013-04-04) entire text	1-3															
A	WO 2021/224662 A1 (ARCELORMITTAL) 11 November 2021 (2021-11-11) entire text, all drawings	1-3															
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																	
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family																	
Date of the actual completion of the international search 06 April 2023		Date of mailing of the international search report 18 April 2023															
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/JP2023/002565

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2019/116531	A1	20 June 2019	US	2020/0325554	A1
				entire text, all drawings		
				EP	3725904	A1
				KR	10-2020-0092351	A
				CN	111492075	A
				CA	3085282	A1
				BR	112020008427	A2
				RU	2020123267	A
				MX	2020005828	A
WO	2020/213686	A1	22 October 2020	US	2022/0145425	A1
				entire text, all drawings		
				EP	3957764	A1
				CN	113557318	A
				KR	10-2021-0123384	A
WO	2013/047821	A1	04 April 2013	US	2014/0234660	A1
				entire text		
				EP	2762582	A1
				CA	2850340	A1
				TW	201329251	A
				CN	103842541	A
				KR	10-2014-0052072	A
				MX	2014003718	A
				RU	2014117645	A
				BR	112014007498	A2
				ZA	201402352	B
				PL	2762582	T3
				ES	2725803	T3
WO	2021/224662	A1	11 November 2021	EP	4146835	A1
				entire text, all drawings		
				KR	10-2022-0156089	A
				CN	115516117	A
				CA	3180099	A1
				BR	112022021048	A2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C21D 9/46(2006.01)i; C22C 18/04(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; C22C 38/60(2006.01)i; C23C 2/02(2006.01)i; C23C 2/06(2006.01)i; C23C 2/40(2006.01)i FI: C22C38/00 301T; C22C38/60; C21D9/46 J; C23C2/06; C23C2/40; C23C2/02; C22C18/04		
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; C22C18/04; C22C38/00-C22C38/60; C23C2/02; C23C2/06; C23C2/40 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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	WO 2019/116531 A1（日本製鉄株式会社）20.06.2019（2019-06-20） 全文, 全図	1-3
A	WO 2020/213686 A1（日本製鉄株式会社）22.10.2020（2020-10-22） 全文, 全図	1-3
A	WO 2013/047821 A1（新日鐵住金株式会社）04.04.2013（2013-04-04） 全文	1-3
A	WO 2021/224662 A1（ARCELORMITTAL）11.11.2021（2021-11-11） 全文, 全図	1-3
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 06.04.2023		国際調査報告の発送日 18.04.2023
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

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/JP2023/002565

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/116531	A1	20.06.2019	US	2020/0325554	A1	
				全文, 全図			
				EP	3725904	A1	
				KR	10-2020-0092351	A	
				CN	111492075	A	
				CA	3085282	A1	
				BR	112020008427	A2	
				RU	2020123267	A	
				MX	2020005828	A	
WO	2020/213686	A1	22.10.2020	US	2022/0145425	A1	
				全文, 全図			
				EP	3957764	A1	
				CN	113557318	A	
				KR	10-2021-0123384	A	
WO	2013/047821	A1	04.04.2013	US	2014/0234660	A1	
				全文			
				EP	2762582	A1	
				CA	2850340	A1	
				TW	201329251	A	
				CN	103842541	A	
				KR	10-2014-0052072	A	
				MX	2014003718	A	
				RU	2014117645	A	
				BR	112014007498	A2	
				ZA	201402352	B	
				PL	2762582	T3	
				ES	2725803	T3	
WO	2021/224662	A1	11.11.2021	EP	4146835	A1	
				全文, 全図			
				KR	10-2022-0156089	A	
				CN	115516117	A	
				CA	3180099	A1	
				BR	112022021048	A2	