

(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
2025年2月13日(13.02.2025)



(10) 国際公開番号
WO 2025/032900 A1

(51) 国際特許分類:

C22C 38/00 (2006.01) C23C 2/02 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01) C23C 2/06 (2006.01)
C22C 18/00 (2006.01) C23C 2/40 (2006.01)
C22C 18/04 (2006.01) B23K 11/16 (2006.01)
C22C 38/58 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/016974

(22) 国際出願日: 2024年5月7日(07.05.2024)

(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 2023-131214 2023年8月10日(10.08.2023) JP

(71) 出願人: 日本製鉄株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 光延 卓哉 (MITSUNOBU, Takuya); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1

号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 喜連川 直人 (KIREKAWA, Naoto); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 浦中 将明 (URANAKA, Masaaki); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 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).

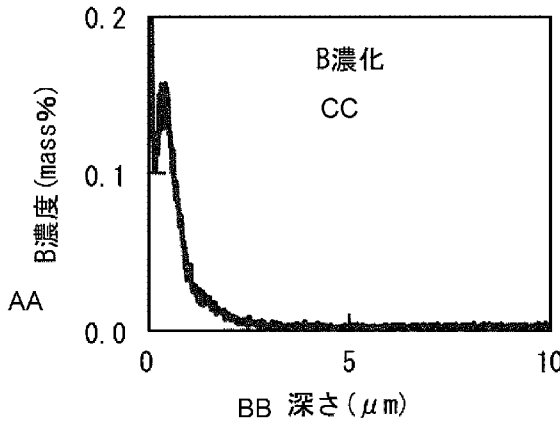
(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番3号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: PLATED STEEL SHEET

(54) 発明の名称: めっき鋼板

図1



AA B concentration (mass%)
BB Depth (μm)
CC B concentrate

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a plated steel sheet having good LME resistance and red rust resistance. A plated steel sheet according to the present invention is provided with a plating layer on one surface or both surfaces of a steel sheet and has a tensile strength of 780 MPa or more. The steel sheet has prescribed chemical components, and the plating layer contains Zn. In a GDS measurement in the thickness direction of the plated steel sheet, the depth at which the light emission intensity Bx at a depth of x (μm) and the light emission intensity B150 at a depth of 150 μm satisfy $Bx/B150 \geq 5.0$ is 0.5 μm or more from the interface between the steel sheet and the plating layer. The thickness of an oxide formed on the surface of the plating layer is 0.5 μm or less. An internal oxide layer having a thickness of 1.0 μm or more exists in the thickness direction of the steel sheet from the interface.



WO 2025/032900 A1

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は耐LME性、耐赤錆性が良好なめっき鋼板を提供することを課題とする。本発明のめっき鋼板は、鋼板の片面又は両面にめっき層を備える引張強さが780MPa以上のめっき鋼板であって、鋼板が所定の化学成分を有し、めっき層がZnを含有するものであり、めっき鋼板の厚さ方向へのGDS測定において、深さx(μm)での発光強度Bx、深さ150μmでの発光強度B150が、 $Bx/B150 \geq 5.0$ を満たす深さが、鋼板とめっき層の界面から0.5μm以上であり、めっき層の表面に形成された酸化物の厚さが0.5μm以下であり、界面から鋼板の厚さ方向に、厚さ1.0μm以上の内部酸化層が存在する。

明 細 書

発明の名称：めっき鋼板

技術分野

[0001] 本発明はめっき鋼板に関する。

背景技術

[0002] 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。

[0003] 特に自動車分野においては、亜鉛系めっきを施した鋼板をスポット溶接して用いることがある。亜鉛系めっきを施した鋼板、特に高強度の鋼板の溶接では、例えば特許文献1に記載されているように、液体金属脆化（LME）割れによる溶接性の低下が問題となる場合がある。LME割れは、溶接時に鋼板の表層部がオーステナイトに変態し、その粒界に侵入した溶融亜鉛が鋼板を脆化させ、さらに溶接時に引張応力が鋼板に加わることによって、生じるものと考えられる。

[0004] なお、特許文献2は、LME割れを抑制して溶接性を改善した鋼板として、鋼板の表層部に、粒径20nm以上のSi酸化物粒子が3000~6000個/mm²の個数密度で、適切な粒径分布で存在する鋼板を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2019/116531号

特許文献2：国際公開第2020/218575号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、耐LME性が良好な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

[0007] めっき鋼板の耐LME向上に関しては種々の検討がされている。これに対

して、本発明では、めっき鋼板を構成する鋼板の表層において、Bを濃化させることが好ましいことを見出した。鋼板の表層でBを濃化させるためには、焼鈍において、鋼板の表面で外部酸化を進行させずに、鋼板の表層で、鋼板の内部に向かって酸化が進行する内部酸化を進行させることが有効であることを見出した。本発明の要旨は以下のとおりである。

[0008] [1] 鋼板、及び前記鋼板の片面又は両面設けられためっき層を備えるめっき鋼板であって、引張強さが780MPa以上であり、前記鋼板の化学成分が、質量%で、C：0.05～0.40%、Si：0.7～3.0%、Mn：0.1～5.0%、sol. Al：0～2.0%、P：0.0300%以下、S：0.0300%以下、N：0.0100%以下、B：0.0005～0.0050%、Ti：0.0010～0.1000%、Nb：0～0.2000%、V：0～0.15%、Cr：0～2.00%、Ni：0～2.00%、Cu：0～2.00%、Mo：0～1.00%、W：0～1.00%、Ca：0～0.1000%、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及び不純物であり、前記めっき層がZnを含有し、前記めっき鋼板の厚さ方向へのGDS測定において、深さx(μm)での発光強度B_x、深さ150μmでの発光強度B₁₅₀が、 $B_x/B_{150} \geq 5.0 \dots (1)$ を満たす深さが、前記鋼板と前記めっき層の界面から0.5μm以上であり、前記めっき層の表面に形成された酸化物の厚さが0.5μm以下であり、前記界面から前記鋼板の厚さ方向に、厚さ1.0μm以上の内部酸化層が存在することを特徴とするめっき鋼板。

[0009] [2] 前記発光強度B_x、前記発光強度B₁₅₀が、 $B_x/B_{150} \geq 5.0$ を満たす深さが、前記鋼板と前記めっき層の界面から2.0μm以上であることを特徴とする前記[1]のめっき鋼板。

[0010] [3] 前記めっき鋼板の厚さ方向へのGDS測定において、前記鋼板と前記めっき層の界面から5.0μmの深さまでの範囲におけるBの発光強度の最大値B_{max}が、 $B_{max}/B_{150} \geq 8 \dots (2)$ を満たすことを特徴と

する前記 [1] 又は [2] のめっき鋼板。

[0011] [4] 前記めっき層が、質量%で、Fe : 0 ~ 3.0%、Al : 0 ~ 30.0%、及びMg : 0 ~ 10.0%を含有し、残部がZn及び不純物であることを特徴とする前記 [1] ~ [3] のいずれかのめっき鋼板。

[0012] [5] 前記めっき層が、質量%で、Al : 10.0 ~ 30.0%、及びMg : 4.5 ~ 10.0%を含有することを特徴とする前記 [4] のめっき鋼板。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、耐LME性が良好なめっき鋼板を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明のめっき鋼板の表層部におけるBの分布の一例を示す図である。
[図2]実施例における耐LME性評価において対象とした割れの位置を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の一実施形態について説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。はじめに、本実施形態において耐LME性を向上させる概略を説明する。

[0016] めっき鋼板をスポット溶接すると、めっきが溶融するとともに、鋼板の表層部が加熱されて鋼板組織がオーステナイトに変態する。その際、オーステナイトの粒界に沿って溶融めっきが鋼板組織内に侵入することで結晶粒界が脆化する。このため鋼板に応力が加わると結晶粒界においてLME割れが生じやすい。特に溶接時に引張応力が鋼板に加わるため、LMEが生じやすいと考えられる。本発明者らは耐LME性を向上させる方法として、B（以下「ホウ素」又は「ボロン」ということもある）を活用する発想に至った。具体的には、表層組織のFe粒界（オーステナイト粒界又はフェライト粒界）にBを偏析させることにより、溶融垂鉛のFe粒界への侵入を抑制し、LMEの発生を抑制する発想に至った。なお、本明細書で表層とは、鋼板の最表面から板厚方向に100µm程度までの範囲をいうものとする。

[0017] 一般的にB含有鋼においては、特にオーステナイト温度域に加熱した場合に、表面近くのB量が減少する脱ボロン現象が知られている。その結果、一般的にB含有鋼において、鋼表層でのBの濃度は鋼板中心部に比べ低下する。本実施形態においては、鋼板を焼鈍する際に鋼板の表層で結晶粒界に進行しやすい内部酸化を鋼板の内部方向に向かって起こす。これにより鋼板の表層内に内部酸化層が形成されるため、特に耐LME性を劣化させるSiを内部酸化層に酸化物として固定することが可能となる。さらに、内部酸化により形成された酸化物が、加熱によって鋼板中から表層に拡散したBを取り込むことで、脱ボロン現象が抑制される。このように、通常のB含有鋼とは逆に、鋼の表層にBが濃化した領域を形成することで、これらが複合された効果により耐LME性が向上する。

[0018] 通常、焼鈍のように鋼板を加熱する場合には、鋼板表面で酸化物（スケール）が形成される外部酸化が生じる。本実施形態は、あらかじめ鋼板の表層にひずみを付与することで材料内部への酸素の拡散を促進し、適切な露点で焼鈍を施すことによって外部酸化を進行させずに、内部酸化を進行させることができるという知見に基づき、上述のような鋼板の表層の組織を実現したものである。

[0019] 以下、本実施形態について、詳細に説明する。

[0020] 《めっき鋼板》

以下、本実施形態のめっき鋼板について詳細に説明する。本実施形態のめっき鋼板は、鋼板、及び前記鋼板の片面又は両面設けられためっき層を備える。

[0021] [引張強さ]

本実施形態は、高強度の鋼板で発生するLMEを抑制するものである。高強度鋼板は、具体的には780MPa以上の引張強さを有する。引張強さの上限は特に限定されないが、靱性確保の観点から、例えば2000MPa以下であってよい。引張強さの測定は、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

して行う。引張強さは、980MPa以上、1180MPa以上であってもよい。

[0022] [鋼板の化学成分]

以下、本実施形態のめっき鋼板を構成する鋼板の化学成分について説明する。以下、鋼板の化学成分に関する「%」は「質量%」を意味するものとする。また、化学成分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、「～」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。

[0023] (C : 0.05～0.40%)

C (炭素) は、鋼の強度を確保する元素である。本実施形態が対象とする780MPa以上の引張強さを得るため、Cの含有量は0.05%以上とする。溶接性を考慮して、Cの含有量は0.40%以下とする。Cの含有量は、0.08%以上、0.10%以上、又は0.15%以上であってよい。Cの含有量は0.37%以下、0.35%以下、又は0.30%以下であってよい。

[0024] (Si : 0.7～3.0%)

Si (ケイ素) は、内部酸化により、脱ボロン現象を抑止する元素である。また、鋼の耐食性を向上させる元素でもある。これにより、鋼板の表層に、後述するB分布を形成する。この効果を得るために、Siの含有量を0.7%以上とする。Siの含有量が多すぎると、Siは一般的に耐LME性を低下させる元素であるため、後述するB分布の効果が阻害され、耐LME性向上の効果が小さくなる。この点を考慮して、Siの含有量は3.0%以下とする。Siの含有量は、0.8%以上、0.9%以上、又は1.0%以上であってよい。Siの含有量は2.8%以下、2.5%以下、又は2.0%以下であってよい。

[0025] 従来、鋼中にSiを添加することは、耐LME性を低下させることが知られていたが、本発明者らの検討の結果、従来の知見とは反対に、Siを多量に含有させることで、耐LMEが向上することが知見された。これは、後述

するBの含有と製造方法により、表層部にBが濃化し、Fe粒界に偏析して存在するためと考えられる。

[0026] (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。また、Siと同様に、内部酸化により脱ボロン現象を抑止する元素でもある。これらの効果を得るために、Mnの含有量の下限は0.1%とする。また、Mn偏析による加工性の低下を考慮して、Mnの含有量は5.0%以下とする。Mnの含有量は、0.5%以上、1.0%以上、又は1.5%以上であってよい。Mnの含有量は、4.5%以下、4.0%以下、又は3.5%以下であってよい。

[0027] (sol. Al : 0 ~ 2.0%)

Al (アルミニウム) は、鋼中に固溶し、フェライト安定化と脱炭を促す元素であり、これにより耐LME性を向上させることができるので、必要に応じて含有させてよい。sol. Alとは、 Al_2O_3 等の酸化物になっておらず、酸に可溶する酸可溶Alを意味し、Alの分析過程で生じる、ろ紙上の不溶解残渣を控除して測定したAlとして求められる。sol. Alの含有は必須ではなく、sol. Alの含有量の下限は0である。含有の効果を得るために、sol. Alの含有量は、0.1%以上、0.2%以上、又は0.3%以上であってよい。sol. Alの含有量が多すぎると、後述する高露点焼鈍を施しても、外部酸化が進み鋼板の表層に酸化物 (スケール) が形成され、耐LME性が低下する。この点を考慮して、sol. Alの含有量は2.0%以下とする。sol. Alの含有量は1.5%以下、1.2%以下、又は1.0%以下であってよい。

[0028] (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の含有量が0.0300%超では溶接性が低下するおそれがある。したがって、Pの含有量は0.0300%以下とする。Pの含有量は、0.0200%以下、0.0100%以下、又は0.0050%以下であってよい。Pは含有されないこと

が好ましく、Pの含有量の下限は0である。脱燐コストの観点から、Pの含有量は0%超、又は0.0001%以上であってよい。

[0029] (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の含有量が0.0300%超では溶接性が低下し、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の含有量は0.0300%以下とする。Sの含有量は、0.0100%以下、0.0050%以下、又は0.0020%以下であってよい。Sは含有されないことが好ましく、Sの含有量の下限は0である。脱硫コストの観点から、Sの含有量は0%超、又は0.0001%以上であってよい。

[0030] (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の含有量が0.0100%超では溶接性が低下するおそれがある。したがって、Nの含有量は0.0100%以下とする。Nの含有量は0.0080%以下、0.0050%以下、又は0.0030%以下であってよい。Nは含有されないことが好ましく、Nの含有量の下限は0である。製造コストの観点からNの含有量は0%超、又は0.0010%以上であってよい。

[0031] (B : 0.0005~0.0050%)

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。さらに、本実施形態のめっき鋼板においては、鋼板の表層に濃化し、Fe粒界に偏析して存在する。この効果を得るために、Bの含有量は0.0005%以上とする。靱性及び溶接性の観点から、Bの含有量は0.0050%以下とする。Bの含有量は、0.0006%以上、0.0008%以上、又は0.0010%以上であってよい。Bの含有量は、0.0040%以下、0.0030%以下、又は0.0020%以下であってよい。

[0032] 一般的に、鋼表層では脱ボロン現象により、Bの濃度は鋼板中心部に比べ低下する。本実施形態においては、後述する製造方法により、焼鈍工程で鋼

板内部に向かう内部酸化を進行させることにより酸化物でBを取り込み、脱ボロン現象を抑制し、鋼の表層で、後述する濃度分布を形成する。このFe粒界に偏析するBが、LMEを抑制するものと考えられる。

[0033] (Ti : 0.0010~0.1000%)

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。この効果を得るため、Tiの含有量は0.0010%以上とする。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ため、Tiの含有量は0.1000%以下とする。Tiの含有量は、0.0020%以上、0.0030%以上、0.0040%以上、0.0080%以上、0.0110%以上、又は0.0130%以上であってよい。Tiの含有量は、0.0900%以下、0.0800%以下、0.0600%以下、0.0500%以下、又は0.0400%以下であってよい。

[0034] (Nb : 0~0.2000%)

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ため、必要に応じて含有してもよい。必須の元素ではないのでNbの含有量の下限は0である。この効果は微量の含有でも得られるが、含有させる場合のNbの含有量は、0.0001%以上、0.0002%以上、0.0003%以上、0.0004%以上又は0.0010%以上であってよい。靱性を確保する観点から、Nbの含有量は、0.2000%以下とする。Nbの含有量は0.1500%以下、0.1000%以下、0.0600%以下、0.0400%以下、0.0200%以下、0.0100%以下、0.0050%以下、0.0030%以下、又は0.0020%以下であってよい。

[0035] (V : 0~0.15%)

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ため、必要に応じて含有してもよい。必須の元素ではないのでVの含有量の下限は0である。この効果は微量の含有でも得られるが、含有させる場合のVの含有量は、0.001%以上、0.01%以上、0.03%以上、

0.05%以上、又は0.06%以上であってよい。靱性を確保する観点から、Vの含有量は、0.15%以下とする。Vの含有量は、0.14%以下、0.13%以下、0.12%以下、0.11%以下、又は0.10%以下であってよい。

[0036] (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ため、必要に応じて含有してもよい。必須の元素ではないのでCrの含有量の下限は0である。この効果は微量の含有でも得られるが、含有させる場合のCrの含有量は、0.001%以上、0.01%以上、0.05%以上、0.07%以上、又は0.10%以上であってよい。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ため、Crの含有量は2.00%以下とする。Crの含有量は、1.80%以下、1.50%以下、1.20%以下、0.80%以下、0.60%以下、0.50%以下、0.30%以下、又は0.20%以下であってよい。

[0037] (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であるため、必要に応じて含有してもよい。必須の元素ではないのでNiの含有量の下限は0である。この効果は微量の含有でも得られるが、含有させる場合のNiの含有量は、0.001%以上、0.01%以上、0.02%以上、0.03%以上、0.04%以上、又は0.05%以上であってよい。Niの過剰な添加はコストが上昇するため、Niの含有量は2.00%以下とする。Niの含有量は、1.80%以下、1.50%以下、1.20%以下、0.80%以下、0.60%以下、0.50%以下、0.40%以下、0.20%以下、又は0.15%以下であってよい。

[0038] (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であるため、必要に応じて含有してもよい。必須の元素ではないのでCuの含有量の下限は0である。この効果は微量の含有でも得られるが、含有させる場合

のCuの含有量は、0.001%以上、0.01%以上、0.02%以上、0.03%以上、0.05%以上、又は0.07%以上であってよい。靱性低下や鋳造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の含有量は2.00%以下とする。Cuの含有量は1.80%以下、1.50%以下、1.20%以下、1.00%以下、0.80%以下、0.60%以下、0.50%以下、0.30%以下、又は0.20%以下であってよい。

[0039] (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であるため、必要に応じて含有してもよい。必須の元素ではないのでMoの含有量の下限は0である。この効果は微量の含有でも得られるが、含有させる場合のMoの含有量は、0.001%以上、0.01%以上、0.02%以上、0.03%以上、0.05%以上、又は0.06%以上であってよい。靱性の低下を抑制する観点から、Moの含有量は1.00%以下とする。Moの含有量は、0.80%以下、0.60%以下、0.40%以下、0.30%以下、0.20%以下、又は0.15%以下であってよい。

[0040] (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であるため、必要に応じて含有してもよい。必須の元素ではないのでWの含有量の下限は0である。この効果は微量の含有でも得られるが、含有させる場合のWの含有量は、0.001%以上、0.01%以上、0.02%以上、又は0.03%以上であってよい。靱性の低下を抑制する観点から、Wの含有量は1.00%以下とする。Wの含有量は、0.80%以下、0.60%以下、0.40%以下、0.30%以下、0.20%以下、0.15%以下、又は0.10%以下であってよい。

[0041] (Ca : 0~0.1000%)

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ため、必要に応じて含有してもよい。必須の元素ではないのでCaの含有量の下限は0である。この効果は微量の

含有でも得られるが、含有させる場合のCaの含有量は、0.0001%以上、0.0005%以上、0.0010%以上、0.0020%以上、0.0040%以上、0.0060%以上、又は0.0070%以上であってよい。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ため、Caの含有量は0.1000%以下とする。Caの含有量は、0.0800%以下、0.0600%以下、0.0500%以下、0.0400%以下、0.0300%以下、又は0.0200%以下であってよい。

[0042] (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ため、必要に応じて含有してもよい。必須の元素ではないのでMgの含有量の下限は0である。この効果は微量の含有でも得られるが、含有させる場合のMgの含有量は、0.0001%以上、0.0005%以上、又は0.001%以上であってよい。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ため、Mgの含有量は0.100%以下、0.090%以下、0.080%以下、0.060%以下、0.040%以下、0.030%以下、0.020%以下、0.010%以下、0.005%以下、0.003%以下、又は0.002%以下であってよい。

[0043] (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ため、必要に応じて含有してもよい。必須の元素ではないのでZrの含有量の下限は0である。この効果は微量の含有でも得られるが、含有させる場合のZrの含有量は、0.001%以上、0.003%以上、0.005%以上、0.008%以上、又は0.010%以上であってよい。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ため、Zrの含有量は0.100%以下とする。Zrの含有量は、0.090%以下、0.080%以下、0.060%以下、0.050%以下、0.040%以下、又は0.030%以下であってよい。

[0044] (Hf : 0 ~ 0.10%)

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ため、必要に応じて含有してもよい。必須の元素ではないのでHfの含有量の下限は0である。この効果は微量の含有でも得られるが、含有させる場合のHfの含有量は、0.001%以上、0.002%以上、又は0.005%以上であってよい。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ため、Hfの含有量は0.10%以下、0.08%以下、0.06%以下、0.05%以下、0.04%以下、0.03%以下、又は0.02%以下であってよい。

[0045] (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ため、必要に応じて含有してもよい。必須の元素ではないのでREMの含有量の下限は0である。この効果は微量の含有でも得られるが、含有させる場合のREMの含有量は、0.001%以上、0.002%以上、0.003%以上、又は0.005%以上であってよい。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ため、REMの含有量は0.100%以下とする。REMの含有量は、0.090%以下、0.080%以下、0.060%以下、0.050%以下、0.040%以下、0.030%以下、0.020%以下、0.015%以下、又は0.010%以下であってよい。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。

[0046] (残部)

本実施形態に係る鋼板において、上記化学成分以外の残部は、Fe及び不純物である。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はじめとして、製造工程の種々の要因によって混入する成分であって、本実施形態に係る鋼板の耐LME性に悪影響を与えない、すなわち、本実施形態の鋼板に求められる耐LME性が得られる範囲で

含有されるものを意味する。具体的な元素として、例えば、O（酸素）が挙げられる。不純物として含まれるOの含有量は、例えば、0.0500%以下、0.0300%以下、0.0200%以下、又は0.0100%以下であってよい。ただし、製造コストの観点から、Oの含有量は、0.00001%以上、0.00005%以上、又は0.0001%以上であってよい。

[0047] （化学成分の分析方法）

鋼板の化学成分の分析は、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。Oについては、不活性ガス中融解-赤外線吸収法を用いる。これらの分析は、鋼板から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。

[0048] [めっき層]

本実施形態のめっき鋼板は、上述した鋼板上にめっき層を有する。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。本実施形態のめっき鋼板は、主に自動車分野で用いられるものであり、めっきはZnを含有するZn系めっきであれば、特に限定されない。Zn以外の元素としては、例えば、Fe、Al、Mg、Si、Ni、Sn等、一般的にZnめっきに含有される元素を含有してよい。また、鋼板中に含有される元素が拡散され、めっき中に含有されてもよい。Znの含有量は50%以上としてもよく、55%以上、60%以上であってもよい。

[0049] [めっき層の化学成分]

以下、本実施形態のめっき鋼板に好適なめっきの化学成分の一例について説明する。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化学成分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。

[0050] （Fe：0～3.0%）

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の含有量の下限は0である。また、Feの含有量は、3.0%以下とする。Feの含有量は、2.0%以下、1.0%以下であってもよい。

[0051] 一般に、亜鉛めっき鋼板は、耐食性が求められることが多い。そこで、めっき層にAlや、Mgを含有させることで、めっき鋼板の耐食性を向上させることができる。

[0052] (Al : 0~30.0%)

Alは、Znと共に含まれ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もよい。含有は必須ではなく、Alの含有量の下限は0である。Alを含有させる場合は、ZnとAlとを含むめっき層を形成するために、Alの含有量は0.01%以上であることが好ましい。Alの含有量が多くなりすぎると、耐食性を向上させる効果が飽和するので、Alの含有量は、30.0%以下とする。Alの含有量は、1.0%以上、3.0%以上、5.0%以上、10.0%以上、15.0%以上であってもよい。Alの含有量は、25.0%以下、20.0%以下であってもよい。

[0053] (Mg : 0~10.0%)

Mgは、Zn及びAlと共に含まれ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もよい。含有は必須ではなく、Mgの含有量の下限は0である。Mgを含有させる場合は、ZnとAlとMgとを含むめっき層を形成するために、Mgの含有量は0.01%以上であることが好ましい。Mgの含有量が多すぎると、外観不良、不めっきが発生することがあるので、Mgの含有量は、10.0%以下とする。Mgの含有量は、1.0%以上、2.0%以上、3.0%以上、4.5%以上、5.0%以上であってもよい。Mgの含有量は、8.0%以下、6.0%以下であってもよい。

[0054] 本実施形態のめっき鋼板に好適なめっきの化学成分の一例において、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、原料をはじめとして、製造工程の種々の要因によって混入する成分であって、めっき層に対して意図的に添加した成分ではないものを意味する。例えば、鋼板に含有されるZn、Fe、Al、Mg以外の元素が拡散してめっき層に含まれる場合は、不純物に当たる。本実施形態のめっき鋼板に好適なめっきの化学成分の一例においては、不純物として、上で説明した必須の成分及び任意の成分以外の元素が、本実施形態の効果を妨げない範囲内で微量に含まれていてもよい。

[0055] (化学成分の分析方法)

めっき層の化学成分は、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。

[0056] [めっき層の厚さ]

めっき層の厚さは、例えば3～50 μm 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10～170 g/m^2 であってよい。本実施形態において、めっき層の付着量は、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、めっき層酸洗剥離前後の重量変化から決定される。インヒビターを加えた酸溶液として、例えば、0.06質量%インヒビター（朝日化学工業社製、イビット710K）を加えた10%塩酸溶液を用いてよい。めっき層を除去した後の母材鋼板は水洗、乾燥する。

[0057] めっき層の厚さは、5 μm 以上、7 μm 以上、10 μm 以上であってよい。めっき層の厚さは、45 μm 以下、40 μm 以下、35 μm 以下、30 μm 以下であってよい。めっき層の付着量は、片面当たり、15 g/m^2 以上、20 g/m^2 以上、25 g/m^2 以上、30 g/m^2 以上であってよい。めっき層の付着量は、片面当たり160 g/m^2 以下、140 g/m^2 以下、120 g/m^2 以下、100 g/m^2 以下であってよい。

[0058] [表層のB分布]

本実施形態のめっき鋼板においては、めっき鋼板の厚さ方向へのGDS（高周波グロー放電発光分析）測定において、以下の式（1）を満たす深さが、鋼板とめっき層の界面から0.5μm以上である。

$$[0059] \quad B_x / B_{150} \geq 5.0 \quad \dots (1)$$

[0060] 上記式（1）において、 B_x は、鋼板とめっき層の界面から鋼板の厚み方向に深さ x （μm）離れた点における発光強度を表す。また、 B_{150} は、鋼板とめっき層の界面から鋼板の厚み方向に深さ150μm離れた点における発光強度を表す。なお本実施形態における「厚み方向」とは、鋼板とめっき層の界面に対し垂直な方向をいう。鋼板とめっき層の界面から鋼板の厚み方向に離れた点とは、鋼板厚みの中心方向に向かって離れた点である。

[0061] 上記の式（1）の左辺は、深さ x における B 濃度の、深さ150μmにおける B 濃度に対する比率を示す。すなわち $B_x / B_{150} \geq 5.0$ は、深さ x における B 濃度が深さ150μmにおける B 濃度の5.0倍以上であることを意味する。深さ150μmにおける B 濃度は、鋼板の板厚中心における B 濃度とみなしてよく、 $B_x / B_{150} \geq 5.0$ は、深さ x において B が濃化していることを意味する。式（1）を満たす深さが鋼板とめっき層の界面から0.5μm以上とは、鋼板とめっき層の界面から、鋼板の厚さ方向に0.5μm以上の深さまでの範囲で式（1）を満たすとの意味であり、鋼板の厚さ方向に0.5μm以上の深さまでの範囲で B が濃化していることを意味する。

[0062] 本実施形態における鋼板とめっき層の界面は、以下のようにして定める。まず、GDS測定でめっき鋼板の厚み方向におけるFe含有量を測定する。このFe含有量が最も高い値を鋼板のFe含有量とする。この鋼板のFe含有量の93%のFe含有量となる地点を「鋼板とめっき層の界面」と規定する。

[0063] 上述のように鋼板の表層で B が濃化することによって、表層組織のFe粒界に B が偏析する。これにより、スポット溶接時に熔融亜鉛がFe粒界に侵入することを抑制し、LMEの発生を抑制することができる。

[0064] (GDSの測定方法)

B_x、B₁₅₀は、GDSにより、対象とする鋼板の表面をAr雰囲気にし、電圧をかけてグロープラズマを発生させた状態で、鋼板表面をスパッタリングさせながら深さ方向に分析する方法を用いる。そして、グロープラズマ中で原子が励起されて発せられる元素特有の発光スペクトル波長から、材料に含まれる元素を同定し、同定した元素の発光強度を見積もる。

[0065] 深さ方向のデータは、スパッタ時間から見積もることができる。具体的には、予め標準サンプルを用いてスパッタ時間とスパッタ深さとの関係を求めておくことで、スパッタ時間をスパッタ深さに変換できる。したがって、スパッタ時間から変換したスパッタ深さを、材料の表面からの深さと定義できる。スパッタ時間は、少なくともスパッタ深さが150 μmを上回るように設定する。

[0066] GDS測定は板厚方向に5回行い、これらの平均値をB濃度とする。測定条件は、以下のとおりとする。x (μm) 深さ、150 μm深さに相当するB濃度がそれぞれB_x、B₁₅₀である。

[0067] 装置：高周波グロー放電発光分析装置（LECOジャパン合同会社製、型番「GDS850A」

Arガス圧力：0.3 MPa

アノード径：4 mm φ

RF出力：30 W

計測時間：200～1500秒

[0068] LMEの発生を抑制する効果を得るために、 $B_x / B_{150} \geq 5.0$ を満たす深さは、0.5 μm以上とする。耐LME性の観点からは、 B_x / B_{150} は大きい方が好ましく、1.0 μm以上、1.2 μm以上、1.4 μm以上、1.6 μm以上、1.8 μm以上、又は2.0 μm以上であってよい。 B_x / B_{150} は深さxにおけるB濃度の、深さ150 μmにおけるB濃度に対する比率あるから、 $B_x / B_{150} \geq 5.0$ を満たす深さは、150 μm未満である。 $B_x / B_{150} \geq 5.0$ を満たす深さが深くても耐LME

性は低下しないが、 $Bx/B150 \geq 5.0$ を満たす深さは、 $100.0 \mu m$ 以下、 $50.0 \mu m$ 以下、 $30.0 \mu m$ 以下、 $20.0 \mu m$ 以下、又は $10.0 \mu m$ 以下であってもよい。

[0069] 本実施形態のめっき鋼板においては、このように鋼の表層で濃化したBがFe粒界に偏析し、Znの侵入を抑止することにより、LMEを抑制するものと考えられる。このような表層のB分布は、前述の化学成分を有する溶鋼から、後述の製造方法によってめっき鋼板を製造することにより得ることができる。

[0070] 図1に本実施形態のめっき鋼板の表層における、GDS測定により得られたBの分布の一例を示す。図1を参照すると、表面から深さ約 $2 \mu m$ の位置から表面（深さ $0 \mu m$ の位置）にかけて、急激にB濃度が上昇していることが確認できる。

[0071] [酸化物厚さ]

本実施形態のめっき鋼板においては、めっき層の表面に形成された酸化物厚さが $0.5 \mu m$ 以下である。めっき層の表面に $0.5 \mu m$ 超の分厚い酸化物が形成すると、塗装欠陥の原因となる。また、塗装後耐食性が低下するため、赤錆が生じやすくなる。めっき層の表面の酸化物厚さを $0.5 \mu m$ 以下とするためには、めっき鋼板製造後、大気炉などでの加熱処理は避ける必要がある。

[0072] めっき層の表面の酸化物厚さの測定は、断面SEM観察により行う。具体的には、EDSでOが20%以上含有される個所を酸化物と定義して、酸化物の厚さを測定する。測定視野は横 $80 \mu m$ ×縦 $50 \mu m$ とし、視野中の最も厚い部分の酸化物厚さを測定する。同様の測定を5視野に対して実施し、各視野の最大酸化物厚さの平均を表面酸化物厚さとする。めっき層の表面の酸化物厚さは薄いほど好ましく、 $0.4 \mu m$ 以下、 $0.3 \mu m$ 以下、 $0.2 \mu m$ 以下、 $0.1 \mu m$ 以下であってもよい。

[0073] [内部酸化層厚さ]

本実施形態のめっき鋼板においては、鋼板とめっき層の界面から鋼板の厚

さ方向に、厚さ1.0 μm 以上の内部酸化層が存在する。SiやMnが内部酸化物として析出することにより、鋼板表層に固溶するSi、Mn濃度が低下する。特に、SiはLMEを促進し耐LME性を低下させる元素なので、内部酸化により鋼板表層の固溶Si濃度が低下すると、耐LME性が向上する。内部酸化層の厚さは、2.0 μm 以上、3.0 μm 以上、4.0 μm 以上、5.0 μm 以上、6.0 μm 以上、7.0 μm 以上であってよい。内部酸化層の厚さは、100.0 μm 以下、50.0 μm 以下、40.0 μm 以下、30.0 μm 以下、25.0 μm 以下であってよい。

[0074] 内部酸化層の厚さは、断面SEM観察により行う。具体的には、めっき層直下の鋼板表層において、EDSでOが20%以上含有される析出物を内部酸化物と定義して、酸化層の厚さを測定する。測定視野サイズは横80 μm ×縦50 μm とし、視野中の最も厚い内部酸化層厚さを測定する。同様の測定を5視野に対して実施し、各視野の最大の内部酸化層厚さの平均を内部酸化層厚さとする。

[0075] <5.0 μm 深さまでの範囲におけるB濃化>

本実施形態のめっき鋼板においては、上述のGDS測定において、以下の式(2)を満たすことが好ましい。

[0076] $B_{\text{max}} / B_{150} \geq 8$... (2)

[0077] 上記式(2)において、 B_{max} は、鋼板とめっき層の界面から5.0 μm の深さまでの範囲におけるBの発光強度の最大値を表す。

[0078] 式(2)の左辺は、鋼板とめっき層の界面から5.0 μm の深さまでの範囲におけるBの発光強度の最大値の、深さ150 μm におけるB濃度に対する比率を示す。すなわち $B_{\text{max}} / B_{150} \geq 8$ は、鋼板とめっき層の界面から5.0 μm の深さまでの範囲において、最もBが濃化した位置におけるB濃度が、深さ150 μm におけるB濃度の8倍以上であることを意味する。深さ150 μm におけるB濃度は、鋼板のB濃度とみなしてよく、 $B_{\text{max}} / B_{150} \geq 8$ は、鋼板とめっき層の界面から5.0 μm の深さまで、すなわち、界面の近傍において、Bの濃化が大きいことを意味する。

[0079] B_{max}/B_{150} は耐LME性の観点からは大きい方が好ましく、10以上が好ましく、12以上、14以上、16以上がより好ましい。

[0080] 式(2)を満たすことは、本実施形態のめっき鋼板において必須ではなく、式(2)を満たさなくても、式(1)を満たせば、良好な耐LME性を得ることができる。式(2)を満たすような表層のB分布とすることで、鋼の表層でより大きく濃化したBがFe粒界に偏析し、熔融亜鉛が侵入することを抑止できるので、LMEを抑制の効果を、より大きく得ることができる。

[0081] [板厚]

本実施形態のめっき鋼板の板厚は、特に限定されない。例えば、0.6～3.2mmとすることができる。板厚は、0.8mm以上、又は1.0mm以上であってよい。板厚は、3.0mm以下、2.8mm以下、2.6mm以下、2.5mm以下、2.4mm以下、2.2mm以下、2.0mm以下、又は1.8mm以下であってよい。

[0082] 《めっき鋼板の製造方法》

次に、本実施形態のめっき鋼板の製造方法について説明する。

[0083] 本実施形態に係るめっき鋼板は、化学成分を調整した溶鋼を鑄造して鋼片を形成する鑄造工程、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、巻取後の熱延鋼板を酸洗する酸洗工程、酸洗後の熱延鋼板を冷間圧延して冷延鋼板を得る冷延工程、及び冷延鋼板を焼鈍する焼鈍工程、焼鈍後の鋼板にめっきを施すめっき処理工程を備える製造方法によって得ることができる。代替的に、熱延工程後に熱延鋼板を巻取らず、酸洗してそのまま冷延を行ってもよい。

[0084] [鑄造工程]

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。

[0085] [熱延工程]

鑄造により得られ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、仕上圧延の終了温度は900～1050℃、仕上圧延の圧下率は10～50%であってよい。

[0086] [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。巻取る前又は巻取った後に巻戻して、熱延鋼板に所定の熱処理を与えてもよい。代替的に、巻取は行わずに熱延工程後に熱延鋼板を酸洗して後述する冷延を行うこともできる。

[0087] [酸洗工程]

熱間圧延後の鋼板に酸洗を施す。本実施形態のめっき鋼板の製造方法においては、後の焼鈍工程において鋼板の表層にBを濃化させる目的で、酸洗後の鋼板表面の凹凸を制御する。具体的には、凹凸が、JIS B0601:2013で定義される算術平均高さであるRaで1.5μm以上とする。この条件は、鋼板表面に、ある程度の凹凸が存在することを意味する。凹凸が小さいと、鋼板の表層に付与されるひずみが小さくなるので、後述する高露点での焼鈍によって、鋼板の表層へのBの濃化が進行しなくなる。

[0088] 凹凸のRaは大きいほど好ましく、2.0μm以上が好ましく、2.5μm以上、3.0μm以上、3.5μm以上がより好ましい。

[0089] 酸洗後の鋼板表面の凹凸は、JIS B0601:2013に準拠して、表層部側の表面においてランダムに10か所を選び、それぞれの箇所において表面プロファイルを接触式表面粗さ計によって測定し、それらの箇所における表面粗さを算術平均した算術平均粗さRaとして求められる。酸洗後の鋼板表面の凹凸は常に測定する必要はなく、所望の凹凸が形成される酸洗条件が定まった後は、凹凸の測定は省略してもよい。

[0090] 鋼板の表面の粗さは酸洗条件によって変化するので、上記の凹凸が得られるように適宜調整すればよい。例えば、20～95℃の温度の1～10質量%の塩酸溶液を用いて、30～200秒未満の酸洗時間で酸洗を行えばよい。

[0091] 酸洗後の鋼板表面がこのような凹凸を備え、後の冷延工程でこの凹凸を圧延して鋼の表層にひずみを付与することによって、その後の焼鈍工程で鋼板の表層のBの濃化が促進される。

[0092] [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。冷延工程では、上述の酸洗工程で付与した凹凸を圧延して押しつぶすことによって、鋼板の表層にひずみを付与する。そのため、冷間圧延に用いるロールは、表面の粗さが小さいものが好ましく、ロールの表面粗さは、Raで1.0μm以下が好ましい。ロールの表面粗さは、Raで0.8μm以下、0.6μm以下、0.5μm以下であってよい。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。

[0093] 冷延工程で熱延鋼板の表面の凹凸が圧延されることにより鋼板の表層にひずみが付与され、それによって、その後の焼鈍工程で鋼板の表層のBの濃化が促進される。

[0094] [焼鈍工程]

冷延工程の後、得られた冷延鋼板に、以下の高露点焼鈍を施す。本実施形態のめっき鋼板の製造方法においては、焼鈍工程で、鋼板の表面で外部酸化を進行させずに、鋼板の表層で、鋼板の内部に向かって酸化が進行する、内部酸化を進行させる。

[0095] 本実施形態の焼鈍工程においては、上述の工程により表層にひずみが付与された鋼板を、高露点で保持する。特に、本実施形態のめっき鋼板に製造方法における焼鈍工程においては、保持温度までの昇温の前半と後半で雰囲気

の露点を変更する。具体的には、室温から制御温度までの露点と、制御温度から保持時間までの露点を異なるものとする。ここで、「制御温度」は、露点を変更する温度を意味するものとする。保持温度までの昇温速度は、特に限定されない。昇温速度は、例えば、 $1\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ であってよい。昇温速度が $1^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 未満であると、制御温度まで昇温するのに時間がかかりすぎ、めっき層の表面の酸化物が厚くなるおそれがある。一方、昇温速度が $10^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 超であると、内部酸化が十分に進行せず、鋼板表層に付与したひずみが十分開放されずB濃化が不十分になるおそれがある。これらの観点から、昇温速度は、 $2^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上、 $3^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上、 $4^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以上であってよい。昇温速度は、 $9^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下、 $8^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下、 $7^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 以下であってよい。

[0096] 制御温度は $450\sim 550^{\circ}\text{C}$ とする。室温から制御温度まで昇温するまでの間においては、焼鈍雰囲気中の露点を -40°C 以上、 -20°C 以下とする。制御温度から保持温度までの間においては、焼鈍雰囲気中の露点を -20°C 超、 20°C 以下とする。

[0097] 制御温度が 450°C 未満であると、低温で露点が高くなるため、低温で内部酸化が進行し、鋼板表層に付与したひずみが開放され、制御温度から保持温度までの間に、Bの濃化が促進されなくなる。制御温度が 550°C 超であると、高温で内部酸化が進行するよりも前に鋼板表層に付与したひずみが開放されるため、Bの濃化が促進されなくなる。

[0098] 室温から制御温度まで昇温するまでの間の露点が -40°C 未満であると、SiやMnが外部酸化し、制御温度から保持温度までの間の内部酸化が進行しなくなるおそれがある。室温から制御温度まで昇温するまでの間の露点が -20°C 超であると、低温で内部酸化が進行するため、鋼板の表層に付与したひずみが開放される。その結果、制御温度から保持温度までの間にBの濃化が促進されなくなるおそれがある。

[0099] 同様に、制御温度から保持温度までの間の露点が -20°C 以下であると、脱ボロン現象を抑制するための内部酸化が十分に進行しなくなるおそれがある。制御温度から保持温度までの間の露点が 20°C 超であると、外部酸化が

進行し、脱ボロン現象を抑制するための内部酸化が十分に進行しなくなるおそれがある。

[0100] さらに、制御温度から保持温度までの間の露点は、室温から制御温度まで昇温するまでの間の露点よりも、 10°C 以上高くする。これにより、内部酸化を進行させ、Bの濃化を促進することができる。

[0101] Bの濃化を好適に行う観点から、制御温度は 460°C 以上、 470°C 以上、 480°C 以上であってよい。制御温度は 540°C 以下、 530°C 以下、 520°C 以下であってよい。内部酸化とBの濃化を好適に行う観点から、室温から制御温度まで昇温するまでの間の露点は、 -38°C 以上、 -37°C 以上、 -35°C 以上であってよい。室温から制御温度まで昇温するまでの間の露点は、 18°C 以下、 17°C 以下、 15°C 以下であってよい。制御温度から保持温度までの露点は、 -18°C 以上、 -17°C 以上、 -15°C 以上であってよい。制御温度から保持温度までの露点は、 18°C 以下、 17°C 以下、 15°C 以下であってよい。

[0102] 保持温度は、内部酸化を進行し、Bの濃化を促進するために、 $760\sim 900^{\circ}\text{C}$ とする。また、保持温度での保持時間は、 $0\sim 360$ 秒間とする。保持温度は 770°C 以上、 780°C 以上、 790°C 以上であってよい。保持温度は 890°C 以下、 880°C 以下、 870°C 以下であってよい。保持時間は、 10 秒以上、 30 秒以上、 50 秒以上、 60 秒以上であってよい。保持時間は、 330 秒以下、 300 秒以下、 270 秒以下、 240 秒以下、 200 秒以下であってよい。

[0103] 焼鈍における雰囲気は非酸化性雰囲気が好ましく、例えば、 $\text{N}_2-1\sim 10\text{ vol}\% \text{H}_2$ 、 $\text{N}_2-2\sim 4\text{ vol}\% \text{H}_2$ とすることができる。雰囲気の酸素濃度は 50 ppm 以下が好ましく、 30 ppm 以下、 20 ppm 以下、 10 ppm 以下であってよい。このような条件とすることで、めっき表面の酸化を抑制しつつ、内部酸化を進行させることができる。

[0104] 上述の方法により鋼板の表層にひずみが付与された状態で、焼鈍工程において制御温度以上において露点を上昇させることによって、鋼板の表層で内

部酸化が急激に進行し、鋼板の内部に形成された酸化物にBが取り込まれることによって鋼板の表層においてBが濃化し、Fe粒界にBが偏析し、前述したような表層のBの濃度分布が得られる。

[0105] 焼鈍は、1～20MPaの張力をかけた状態で行う。焼鈍時に張力をかけると鋼板にひずみをより大きく導入することが可能となり、表層のB濃化が促進される。

[0106] [めっき処理工程]

本実施形態に係るめっき鋼板は、上述のように製造した鋼板上にめっき層を形成するめっき処理によって得ることができる。

[0107] めっき処理は、当業者に公知の方法に従って行えばよい。めっき処理は、例えば、溶融めっき法により行ってもよく、電気めっき法、蒸着めっき法、溶射、コールドスプレー法により行ってもよい。好ましくは、めっき処理は溶融めっき法により行われる。めっき処理の条件は、所望のめっき層の化学成分、厚さ及び付着量等を考慮して適宜設定すればよい。

[0108] 本実施形態に係るめっき鋼板は、高強度であり、高い耐LME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。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めっき鋼板は、スポット溶接されることが多く、その場合にLME割れが顕著に問題になり得る。そのため、本実施形態に係る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LME性を有するという本実施形態の効果が好適に発揮される。

実施例

[0109] 以下、実施例によって本発明をより詳細に説明する。本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0110] <実施例No. 1>

溶鋼を高炉で溶製し、連続鋳造で鋳造して表1のNo. 1に記載の化学成分を有する鋼片を得た。得られた鋼片を1200℃に加熱し、仕上圧延の終了温度を950℃、仕上圧延の圧下率を30%として熱間圧延を施し、熱延

鋼板を得た。得られた熱延鋼板を巻取温度 650℃で巻取った。

[0111] 巻取後の鋼板に対して、40℃の5質量%の塩酸溶液を用いて、40秒間の酸洗を施した。酸洗を施した後、圧下率50%で冷間圧延を施し、冷延鋼板を得た。冷延鋼板の板厚は1.6mmとした。

[0112] その後、保持温度800℃、保持時間0秒として、酸素濃度20ppm以下の炉内においてN₂-4vol%H₂ガス雰囲気中で焼鈍処理を行い、鋼板試料を作製した。焼鈍時の昇温速度は、5.0℃/秒とした。焼鈍雰囲気の露点は、制御温度を500℃とし、室温から制御温度までの間は-20℃、制御温度から保持温度までは-10℃とした。また、焼鈍処理は、15MPaの張力をかけた状態で行った。なお、保持時間0秒とは、800℃まで昇温した後、直ちに降温を開始したことを意味する。

[0113] さらに、焼鈍後の鋼板を450℃の溶融亜鉛めっき浴（Zn-0.2%Al）に3秒間浸漬した後、100mm/秒で引き抜き、N₂ワイピングガスによりめっき付着量を50g/m²に制御し、両面にめっき層を備えるめっき鋼板を得た。

[0114] <実施例No. 2~23、比較例No. 24~34>

化学成分を表1に記載のもの、焼鈍処理条件、めっき条件を表2に記載したものとした他は実施例1と同様の条件で、めっき鋼板を作製した。なお、表2中のめっき種は、「a」はZn-0.2%Al、「b」はZn-1.5%Al-1.5%Mn、「c」はZn-22%Al-8%Mgを意味する。No. 34では、めっき後、大気炉で、900℃、10秒間の加熱処理を施した。

[0115] （酸洗後の凹凸）

めっき鋼板を製造する際に、酸洗後の熱延鋼板に対して、表面の凹凸を測定した。表面の凹凸は、JIS B 0601:2013に準拠して、表層部側の表面においてランダムに10か所を選び、それぞれの箇所において表面プロファイルを接触式表面粗さ計によって測定し、それらの箇所における表面粗さを算術平均した算術平均粗さRaとして求めた。熱延鋼板の表面の

凹凸を表2に示す。

[0116] [表1]

化学成分 (質量%) 残部: Fe及び不純物

No.	区分	C	Si	Mn	sol.Al	P	S	N	B	Ti	Mb	その他
1	実施例	0.05	0.7	2.0	0.0	0.0001	0.0006	0.0003	0.0009	0.0021	0.0002	
2	実施例	0.10	0.7	2.0	0.0	0.0080	0.0005	0.0003	0.0009	0.0021	0.0002	Hf:0.01
3	実施例	0.10	1.0	2.0	0.5	0.0080	0.0007	0.0002	0.0007	0.0200	0.0007	
4	実施例	0.10	1.0	2.0	1.0	0.0070	0.0003	0.0007	0.0005	0.0109	0.0001	
5	実施例	0.10	1.0	2.2	0.5	0.0020	0.0007	0.0002	0.0005	0.0202	0.0009	
6	実施例	0.20	1.0	2.0	0.5	0.0100	0.0004	0.0001	0.0005	0.0291	0.0003	Mg:0.001
7	実施例	0.20	1.0	2.0	0.7	0.0020	0.0001	0.0009	0.0007	0.0010	0.0007	Zr:0.015
8	実施例	0.20	1.0	2.2	0.8	0.0008	0.0004	0.0006	0.0020	0.0180	0.0000	
9	実施例	0.20	1.0	2.5	0.7	0.0017	0.0006	0.0003	0.0020	0.0190	0.0006	Cr:0.10
10	実施例	0.20	1.0	2.3	1.0	0.0011	0.0009	0.0004	0.0008	0.0174	0.0008	Cu:0.10
11	実施例	0.20	1.0	2.3	0.5	0.0031	0.0007	0.0005	0.0009	0.0184	0.0007	
12	実施例	0.20	1.0	2.2	1.0	0.0065	0.0010	0.0002	0.0020	0.0210	0.0007	Ni:0.08
13	実施例	0.25	1.0	2.2	0.5	0.0012	0.0002	0.0002	0.0008	0.0212	0.0009	
14	実施例	0.25	1.0	2.2	0.5	0.0012	0.0002	0.0002	0.0008	0.0211	0.0009	
15	実施例	0.25	1.0	2.2	1.0	0.0040	0.0005	0.0003	0.0008	0.0210	0.0005	V:0.09
16	実施例	0.30	1.0	5.0	1.0	0.0099	0.0002	0.0005	0.0008	0.0200	0.0007	
17	実施例	0.30	3.0	0.3	0.0	0.0110	0.0007	0.0009	0.0019	0.0190	0.0002	
18	実施例	0.35	1.0	3.0	1.5	0.0092	0.0003	0.0007	0.0010	0.0200	0.0002	Mo:0.09
19	実施例	0.35	1.0	2.2	1.0	0.0091	0.0002	0.0005	0.0006	0.0220	0.0010	REW:0.008
20	実施例	0.40	0.7	2.2	2.0	0.0045	0.0004	0.0007	0.0008	0.0220	0.0002	
21	実施例	0.40	1.0	2.2	1.0	0.0035	0.0004	0.0005	0.0007	0.0220	0.0001	W:0.05
22	実施例	0.40	1.0	2.2	1.0	0.0082	0.0005	0.0008	0.0020	0.0220	0.0003	
23	実施例	0.40	1.0	2.2	1.0	0.0080	0.0005	0.0002	0.0018	0.0220	0.0005	Ca:0.0100
24	比較例	0.20	0.5	2.0	0.0	0.0100	0.0008	0.0007	0.0008	0.0012	0.0005	
25	比較例	0.20	3.1	2.0	0.0	0.0100	0.0007	0.0004	0.0007	0.0020	0.0005	
26	比較例	0.20	1.0	2.0	0.0	0.0100	0.0005	0.0003	0.0006	0.0014	0.0005	
27	比較例	0.20	1.0	2.0	0.0	0.0100	0.0008	0.0004	0.0005	0.0019	0.0005	
28	比較例	0.20	1.0	2.0	0.0	0.0100	0.0005	0.0003	0.0006	0.0015	0.0005	
29	比較例	0.20	1.0	2.0	0.0	0.0100	0.0008	0.0004	0.0005	0.0010	0.0005	
30	比較例	0.20	1.0	2.0	0.0	0.0100	0.0008	0.0004	0.0005	0.0012	0.0005	
31	比較例	0.20	1.0	2.0	0.0	0.0100	0.0008	0.0004	0.0005	0.0019	0.0005	
32	比較例	0.20	1.0	2.0	0.0	0.0100	0.0007	0.0003	0.0006	0.0022	0.0005	
33	比較例	0.20	1.0	2.0	0.0	0.0100	0.0010	0.0001	0.0008	0.0012	0.0005	
34	比較例	0.20	1.0	2.0	0.0	0.0088	0.0004	0.0005	0.0007	0.0011	0.0006	

※下線は本発明の範囲外であることを示す

[0117]

[表2]

表 2

No.	区分	酸洗後凹凸 Ra (μm)	焼鈍条件					めっき種	めっき後の 大気炉加熱
			制御温度 (°C)	室温~ 制御温度 の露点 (°C)	制御温度~ 保持温度 の露点 (°C)	保持温度 (°C)	保持時間 (秒)		
1	実施例	1.5	500	-20	-10	800	0	a	無
2	実施例	2.5	500	-40	-19	800	30	a	無
3	実施例	1.5	450	-20	-10	800	20	a	無
4	実施例	1.5	500	-20	0	820	30	b	無
5	実施例	2.5	500	-20	0	840	30	b	無
6	実施例	1.7	550	-20	0	860	40	b	無
7	実施例	2.6	500	-20	0	860	100	b	無
8	実施例	2.6	500	-20	0	860	100	b	無
9	実施例	2.9	500	-20	0	860	100	b	無
10	実施例	3.5	500	-20	0	860	100	c	無
11	実施例	3.2	500	-20	0	860	100	b	無
12	実施例	2.5	500	-20	0	860	100	b	無
13	実施例	2.4	500	-20	0	860	100	b	無
14	実施例	1.5	500	-20	-10	800	0	c	無
15	実施例	3.5	500	-20	0	860	100	b	無
16	実施例	3.2	500	-20	0	860	100	b	無
17	実施例	3.0	500	-20	0	860	100	b	無
18	実施例	3.8	500	-20	0	860	360	c	無
19	実施例	2.9	500	-20	0	860	100	c	無
20	実施例	2.6	500	-20	0	860	100	c	無
21	実施例	2.5	500	-20	0	900	100	c	無
22	実施例	3.1	500	-20	0	860	100	b	無
23	実施例	2.7	500	-20	0	860	100	b	無
24	比較例	1.5	500	-30	-10	800	30	a	無
25	比較例	1.5	500	-30	-10	800	30	a	無
26	比較例	1.5	500	-60	-10	800	30	a	無
27	比較例	1.5	500	0	0	800	30	a	無
28	比較例	1.5	500	-30	-25	800	30	a	無
29	比較例	1.5	500	-30	22	800	30	a	無
30	比較例	1.5	430	-30	-10	800	30	a	無
31	比較例	1.5	570	-30	-10	800	30	a	無
32	比較例	1.5	500	-30	-10	710	30	a	無
33	比較例	1.2	500	-30	-10	800	30	a	無
34	比較例	1.5	500	-30	-10	800	30	c	900°C×10s

※下線は本発明の製造条件の範囲外であることを示す

[0118] 《評価結果》

得られためっき鋼板に対して、以下のとおり評価を行った。

[0119] (鋼表層のB分布)

めっき鋼板の鋼表層のB分布について、以下のとおり評価した。

[0120] 各めっき鋼板から50mm×50mmのサイズに切断した試料を用いて、GDSを行った。GDS測定は板厚方向に5回行い、これらの平均値をB濃度とした。測定条件は、以下のとおりとした。x(μm)深さ、150μm深さに相当するB濃度がそれぞれBx、B150である。

[0121] 装置：高周波グロー放電発光分析装置（LECOジャパン合同会社製、型番「GDS850A」

Arガス圧力：0.3MPa

アノード径：4mmφ

RF出力：30W

計測時間：200～1500秒

[0122] 求められた B_x から、式（1）： $B_x / B_{150} \geq 5.0$ を満たす深さ、及び式（2）の左辺： B_{max} / B_{150} の値を求めた。

[0123] （表面酸化物厚さ）

断面SEM観察により、EDSでOが20%以上含有される個所を酸化物と定義して、酸化物の厚さを測定した。測定視野は横80 μ m×縦50 μ mとし、視野中の最も厚い部分の酸化物厚さを測定した。同様の測定を5視野に対して実施し、各視野の最大酸化物厚さの平均を表面酸化物厚さとし、表3に示した。表3中の「<0.5」は、酸化物厚さが0.5 μ mよりも薄かったことを示す。

[0124] （内部酸化層厚さ）

断面SEM観察により、めっき層直下の鋼板表層において、EDSでOが20%以上含有される析出物を内部酸化物と定義して、酸化層の厚さを測定した。測定視野サイズは横80 μ m×縦50 μ mとし、視野中の最も厚い内部酸化層厚さを測定した。同様の測定を5視野に対して実施し、各視野の最大の内部酸化層厚さの平均を内部酸化層厚さとし、表3に示した。

[0125] （引張強さ）

各めっき鋼板について、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、引張試験をJIS Z 2241：2011に準拠して行い、引張強さを求め、以下のように評価した。本実施例では、評価A以上であれば、耐LME性に優れていると判断した。

[0126] 評価AAA：1180MPa以上

評価AA：980MPa以上、1180MPa未満

評価A : 780MPa以上、980MPa未満

評価B : 780MPa未満

[0127] (耐LME性)

各めっき鋼板から50mm×100mmのサイズに切断した試料を2枚採取し、これら2枚の試料に対して、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5°、加圧力5.0kN、通電時間1.2秒、及び通電電流12kAにてスポット溶接を行い、溶接継手を製造した。

[0128] 図2を参照して、耐LME性の評価について説明する。耐LME性は2枚の鋼板1を重ね合わせてスポット溶接を行い形成された溶接部2の肩部に生じたLME亀裂(肩部の割れ11)の長さで評価した。肩部とは、スポット溶接により生じたくぼみの淵の傾斜部分をいう。肩部の割れ11の長さにより、評価は以下のとおりとした。本実施例では、評価A以上であれば、耐LME性に優れていると判断した。

[0129] 評価AAA : 0μm

評価AA : 0μm超、50μm未満

評価A : 50μm以上、160μm未満

評価B : 160μm以上

[0130] (耐赤錆性評価)

めっき鋼板の耐食性の評価として、耐赤錆性評価を行った。各めっき鋼板から、75mm×100mmのサイズに切断した試料を採取し、試料の端面及び裏面をテープシールで保護した。その後、めっき層に達するクロスカット疵を形成し、35℃に保持された5%NaClの塩水噴霧試験を、JIS Z 2371:2015に準拠して実施した。試験を2000時間まで実施し、試験後の赤錆発生時間を求めた。赤錆発生時間に応じて、以下のように評価した。本実施例では、評価A以上であれば、耐赤錆性に優れていると判断した。

[0131] 評価AAA : 赤錆発生時間が2000時間以上

評価AA : 赤錆発生時間が1000時間以上2000時間未満

評価A : 赤錆発生時間が240時間以上1000時間未満

評価B : 赤錆発生時間が240時間未満

[0132] 各評価の結果を表3に示す。

[0133] [表3]

表3

No.	区分	鋼表層日分布		表面酸化層厚さ(μm)	内部酸化層厚さ(μm)	性能		
		式(1)を満たす深さ(μm)	式(2)の左辺			引張強さ	耐LME性	耐赤錆性
1	実施例	0.5	3	<0.5	1.0	A	A	A
2	実施例	1.6	2	<0.5	2.2	AA	AA	A
3	実施例	1.2	4	<0.5	2.0	A	A	A
4	実施例	1.5	5	<0.5	3.3	AA	AA	AA
5	実施例	1.8	6	<0.5	1.8	AA	AAA	AA
6	実施例	1.9	8	<0.5	4.2	AA	AAA	AA
7	実施例	2.2	10	<0.5	4.5	AA	AAA	AA
8	実施例	2.3	12	<0.5	5.5	AA	AAA	AA
9	実施例	2.4	12	<0.5	4.6	AA	AAA	AA
10	実施例	2.6	11	<0.5	5.2	AA	AAA	AAA
11	実施例	3.5	12	<0.5	6.3	AA	AAA	AA
12	実施例	2.4	12	<0.5	5.7	AA	AAA	AA
13	実施例	2.2	11	<0.5	6.3	AAA	AAA	AA
14	実施例	0.5	3	<0.5	2.0	A	AAA	AAA
15	実施例	3.1	11	<0.5	6.0	AAA	AAA	AA
16	実施例	3.0	12	<0.5	7.1	AAA	AAA	AA
17	実施例	3.0	11	<0.5	6.3	AA	AAA	AA
18	実施例	6.3	20	<0.5	21.8	AAA	AAA	AAA
19	実施例	2.5	15	<0.5	5.8	AAA	AAA	AAA
20	実施例	2.3	12	<0.5	7.1	AAA	AAA	AAA
21	実施例	3.4	18	<0.5	7.8	AAA	AAA	AAA
22	実施例	3.2	12	<0.5	7.7	AAA	AAA	AA
23	実施例	2.8	15	<0.5	7.9	AAA	AAA	AA
24	比較例	0.0	0	<0.5	0.8	AA	B	A
25	比較例	0.6	2	<0.5	2.7	AA	B	A
26	比較例	0.0	0	<0.5	0.7	AA	B	-
27	比較例	0.3	1	<0.5	3.1	AA	B	A
28	比較例	0.3	1	<0.5	0.6	AA	B	A
29	比較例	0.2	1	<0.5	0.2	AA	B	A
30	比較例	0.2	1	<0.5	2.5	AA	B	A
31	比較例	0.4	1	<0.5	3.0	AA	B	A
32	比較例	0.2	1	<0.5	0.3	AA	B	A
33	比較例	0.4	2	<0.5	3.0	AA	B	A
34	比較例	0.5	2	3	3.0	AA	A	B

*下線は本発明の範囲外であること、又は所望の特性が得られなかったことを示す。

[0134] No. 1~23は発明例であり、優れた耐LME性、耐赤錆性を有することが確認できた。

- [0135] No. 24は、Siの含有量が低く、内部酸化を十分に発生させることができず、脱ボロン現象が抑止できなかった。そのため、内部酸化層が薄くなり、鋼板の表層にBが濃化せず、 $B_x/B_{150} \geq 5.0$ を満たさなかった。その結果、耐赤錆性には優れていたものの、耐LME性に劣った。
- [0136] No. 25は、Siの含有量が高い。そのため、表層にBは濃化したものの、Siによる耐LME低下の効果が大きくなった。その結果、耐赤錆性には優れていたものの、耐LME性に劣った。
- [0137] No. 26は、焼鈍工程における昇温前半の露点が低くSiやMnが外部酸化し、昇温後半で内部酸化できなかった。そのため、内部酸化層が薄くなり、鋼板の表層にBが濃化せず、 $B_x/B_{150} \geq 5.0$ を満たさなかった。その結果、耐LME性に劣った。また、不めっきが生じた。不めっきが生じたため、耐赤錆性の評価は行わなかった。
- [0138] No. 27は、焼鈍工程における昇温前半の露点が高く、低温で内部酸化が進行し、鋼板表層に付与したひずみが開放され、昇温後半で、Bの濃化が促進されなかった。そのため、鋼板の表層にBが濃化せず、 $B_x/B_{150} \geq 5.0$ を満たさなかった。その結果、耐赤錆性には優れていたものの、耐LME性に劣った。
- [0139] No. 28は、焼鈍工程における昇温後半の露点が低く、脱ボロン現象を抑制するために十分な内部酸化が生じなかった。そのため、内部酸化層が薄くなり鋼板の表層にBが濃化せず、 $B_x/B_{150} \geq 5.0$ を満たさなかった。その結果、耐赤錆性には優れていたものの、耐LME性に劣った。
- [0140] No. 29は、焼鈍工程における昇温後半の露点が高く、外部酸化が進行したため、脱ボロン現象を抑制するために十分な内部酸化が生じなかった。そのため、内部酸化層が薄くなり、鋼板の表層にBが濃化せず、 $B_x/B_{150} \geq 5.0$ を満たさなかった。その結果、耐赤錆性には優れていたものの、耐LME性に劣った。
- [0141] No. 30は、焼鈍工程における制御温度が低く、低温で露点が上がるため、低温で内部酸化が進行し、鋼板表層に付与したひずみが開放され、昇温

後半で、Bの濃化が促進されなかった。そのため、鋼板の表層にBが濃化せず、 $B \times / B 150 \geq 5.0$ を満たさなかった。その結果、耐赤錆性には優れていたものの、耐LME性に劣った。

[0142] No. 31は、焼鈍工程における制御温度が高く、高温で内部酸化が進行するよりも前に鋼板表層に付与したひずみが開放され、Bの濃化が促進されなかった。そのため、鋼板の表層にBが濃化せず、 $B \times / B 150 \geq 5.0$ を満たさなかった。その結果、耐赤錆性には優れていたものの、耐LME性に劣った。

[0143] No. 32は、焼鈍工程における保持温度が低く、内部酸化が進行しなかった。そのため、内部酸化層が薄くなり、鋼板の表層にBが濃化せず、 $B \times / B 150 \geq 5.0$ を満たさなかった。その結果、耐赤錆性には優れていたものの、耐LME性に劣った。

[0144] No. 33は、酸洗後の鋼板表面の凹凸が小さい。そのため、表層に十分なひずみが付与されず、高露点焼鈍によっても鋼板の表層にBが濃化せず、 $B \times / B 150 \geq 5.0$ を満たさなかった。その結果、耐赤錆性には優れていたものの、耐LME性に劣った。

[0145] No. 34は、めっき後、大気炉で、900℃、10秒間の加熱処理を施した。そのため、めっきの表面に厚い酸化物が形成され、耐赤錆性に劣った。

産業上の利用可能性

[0146] 本発明によれば、高い耐LME性及び耐赤錆性を有するめっき鋼板を提供することが可能となり、当該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る。したがって、本発明は産業上の利用可能性が極めて高い発明である。

符号の説明

- [0147] 1 鋼板
2 溶接部
11 肩部の割れ

請求の範囲

[請求項1]

鋼板、及び

前記鋼板の片面又は両面設けられためっき層
を備えるめっき鋼板であって、

引張強さが780MPa以上であり、

前記鋼板の化学成分が、質量%で、

C : 0.05~0.40%、

Si : 0.7~3.0%、

Mn : 0.1~5.0%、

sol. Al : 0~2.0%、

P : 0.0300%以下、

S : 0.0300%以下、

N : 0.0100%以下、

B : 0.0005~0.0050%、

Ti : 0.0010~0.1000%、

Nb : 0~0.2000%、

V : 0~0.15%、

Cr : 0~2.00%、

Ni : 0~2.00%、

Cu : 0~2.00%、

Mo : 0~1.00%、

W : 0~1.00%、

Ca : 0~0.1000%、

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及び不純物であり、

前記めっき層がZnを含有し、

前記めっき鋼板の厚さ方向へのGDS測定において、深さ x (μm)での発光強度 B_x 、深さ $150\mu\text{m}$ での発光強度 B_{150} が、

$$B_x / B_{150} \geq 5.0 \quad \dots (1)$$

を満たす深さが、前記鋼板と前記めっき層の界面から $0.5\mu\text{m}$ 以上であり、

前記めっき層の表面に形成された酸化物の厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以下であり、

前記界面から前記鋼板の厚さ方向に、厚さ $1.0\mu\text{m}$ 以上の内部酸化層が存在する

ことを特徴とするめっき鋼板。

[請求項2] 前記発光強度 B_x 、前記発光強度 B_{150} が、 $B_x / B_{150} \geq 5.0$ を満たす深さが、前記鋼板と前記めっき層の界面から $2.0\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載のめっき鋼板。

[請求項3] 前記めっき鋼板の厚さ方向へのGDS測定において、前記鋼板と前記めっき層の界面から $5.0\mu\text{m}$ の深さまでの範囲における B の発光強度の最大値 B_{max} が、

$$B_{max} / B_{150} \geq 8 \quad \dots (2)$$

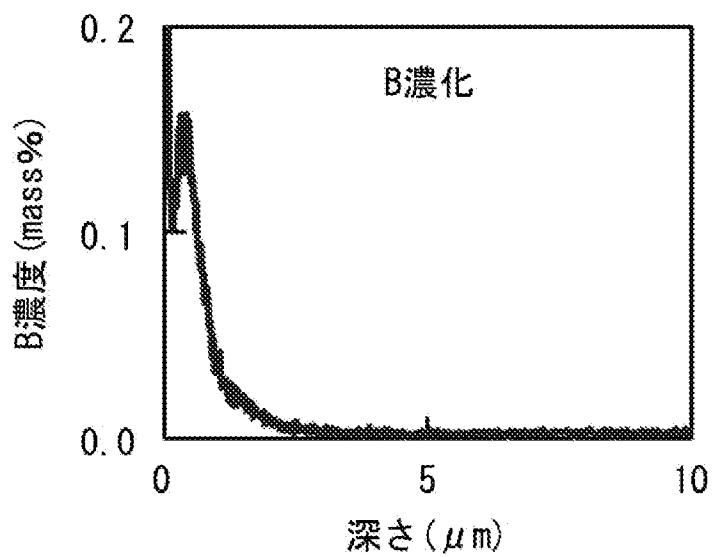
を満たすことを特徴とする請求項1に記載のめっき鋼板。

[請求項4] 前記めっき層が、質量%で、Fe： $0\sim 3.0\%$ 、Al： $0\sim 30.0\%$ 、及びMg： $0\sim 10.0\%$ を含有し、残部がZn及び不純物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のめっき鋼板。

[請求項5] 前記めっき層が、質量%で、Al： $10.0\sim 30.0\%$ 、及びMg： $4.5\sim 10.0\%$ を含有することを特徴とする請求項4に記載のめっき鋼板。

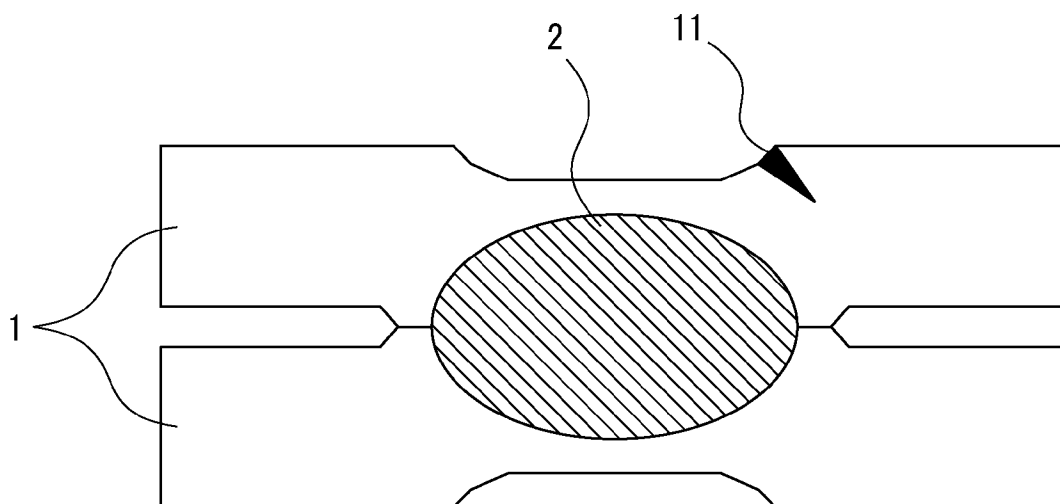
[図1]

図1



[図2]

図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/016974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C22C 38/00</i>(2006.01)i; <i>C21D 9/46</i>(2006.01)i; <i>C22C 18/00</i>(2006.01)i; <i>C22C 18/04</i>(2006.01)i; <i>C22C 38/58</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; <i>B23K 11/16</i>(2006.01)n FI: C22C38/00 301T; C22C38/58; C21D9/46 J; C23C2/02; C23C2/06; C23C2/40; C22C18/00; C22C18/04; B23K11/16 311</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22C38/00-38/60; C21D9/46-9/48; C23C2/00-2/40; C22C18/00-18/04; B23K11/16		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-504196 A (POSCO) 14 February 2019 (2019-02-14) claims, paragraphs [0023]-[0024], [0044]	1-5
A	JP 2011-231346 A (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 17 November 2011 (2011-11-17) claims, paragraphs [0001]-[0008]	1-5
A	WO 2014/157155 A1 (NISSHIN STEEL CO., LTD.) 02 October 2014 (2014-10-02) claims, paragraphs [0006]-[0011]	1-5
A	WO 2023/132350 A1 (NIPPON STEEL CORPORATION) 13 July 2023 (2023-07-13) claims	1-5
P, A	WO 2024/053669 A1 (NIPPON STEEL CORPORATION) 14 March 2024 (2024-03-14) claims	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 11 July 2024		Date of mailing of the international search report 23 July 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/016974

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-504196	A	14 February 2019	EP 3392363 A1 claims, paragraphs [0022]- [0023], [0043]	
				US 2018/0371570 A1	
				WO 2017/105064 A1	
				CN 108431273 A	
JP	2011-231346	A	17 November 2011	(Family: none)	
WO	2014/157155	A1	02 October 2014	EP 2980259 A1 claims, paragraphs [0006]- [0012]	
				US 2016/0024632 A1	
				CN 105051238 A	
				JP 2014-208902 A	
WO	2023/132350	A1	13 July 2023	(Family: none)	
WO	2024/053669	A1	14 March 2024	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C22C 38/00(2006.01)i; C21D 9/46(2006.01)i; C22C 18/00(2006.01)i; C22C 18/04(2006.01)i; C22C 38/58(2006.01)i; C23C 2/02(2006.01)i; C23C 2/06(2006.01)i; C23C 2/40(2006.01)i; B23K 11/16(2006.01)n FI: C22C38/00 301T; C22C38/58; C21D9/46 J; C23C2/02; C23C2/06; C23C2/40; C22C18/00; C22C18/04; B23K11/16 311</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C22C38/00-38/60; C21D9/46-9/48; C23C2/00-2/40; C22C18/00-18/04; B23K11/16</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2024年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2024年	日本国実用新案登録公報	1996-2024年	日本国登録実用新案公報	1994-2024年										
日本国実用新案公報	1922-1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971-2024年																			
日本国実用新案登録公報	1996-2024年																			
日本国登録実用新案公報	1994-2024年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019-504196 A (ポスコ) 14.02.2019 (2019-02-14) 特許請求の範囲, [0023] - [0024, [0044]</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-231346 A (日新製鋼株式会社) 17.11.2011 (2011-11-17) 特許請求の範囲, [0001] - [0008]</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2014/157155 A1 (日新製鋼株式会社) 02.10.2014 (2014-10-02) 請求の範囲, [0006] - [0011]</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2023/132350 A1 (日本製鉄株式会社) 13.07.2023 (2023-07-13) 請求の範囲</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>WO 2024/053669 A1 (日本製鉄株式会社) 14.03.2024 (2024-03-14) 請求の範囲</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献</p>			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	JP 2019-504196 A (ポスコ) 14.02.2019 (2019-02-14) 特許請求の範囲, [0023] - [0024, [0044]	1-5	A	JP 2011-231346 A (日新製鋼株式会社) 17.11.2011 (2011-11-17) 特許請求の範囲, [0001] - [0008]	1-5	A	WO 2014/157155 A1 (日新製鋼株式会社) 02.10.2014 (2014-10-02) 請求の範囲, [0006] - [0011]	1-5	A	WO 2023/132350 A1 (日本製鉄株式会社) 13.07.2023 (2023-07-13) 請求の範囲	1-5	P, A	WO 2024/053669 A1 (日本製鉄株式会社) 14.03.2024 (2024-03-14) 請求の範囲	1-5
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	JP 2019-504196 A (ポスコ) 14.02.2019 (2019-02-14) 特許請求の範囲, [0023] - [0024, [0044]	1-5																		
A	JP 2011-231346 A (日新製鋼株式会社) 17.11.2011 (2011-11-17) 特許請求の範囲, [0001] - [0008]	1-5																		
A	WO 2014/157155 A1 (日新製鋼株式会社) 02.10.2014 (2014-10-02) 請求の範囲, [0006] - [0011]	1-5																		
A	WO 2023/132350 A1 (日本製鉄株式会社) 13.07.2023 (2023-07-13) 請求の範囲	1-5																		
P, A	WO 2024/053669 A1 (日本製鉄株式会社) 14.03.2024 (2024-03-14) 請求の範囲	1-5																		
<p>国際調査を完了した日</p> <p>11.07.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>23.07.2024</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>鈴木 毅 4K 9154</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3435</p>																			

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/JP2024/016974

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-504196 A	14.02.2019	EP 3392363 A1 Claims, [0022]-[0023], [0043] US 2018/0371570 A1 WO 2017/105064 A1 CN 108431273 A	
JP 2011-231346 A	17.11.2011	(ファミリーなし)	
WO 2014/157155 A1	02.10.2014	EP 2980259 A1 Claims, [0006]-[0012] US 2016/0024632 A1 CN 105051238 A JP 2014-208902 A	
WO 2023/132350 A1	13.07.2023	(ファミリーなし)	
WO 2024/053669 A1	14.03.2024	(ファミリーなし)	