

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7623614号
(P7623614)

(45)発行日 令和7年1月29日(2025.1.29)

(24)登録日 令和7年1月21日(2025.1.21)

(51)国際特許分類	F I
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 0 1 T
C 2 2 C 38/58 (2006.01)	C 2 2 C 38/58
C 2 2 C 18/00 (2006.01)	C 2 2 C 18/00
C 2 1 D 9/46 (2006.01)	C 2 1 D 9/46 J

請求項の数 2 (全28頁)

(21)出願番号	特願2023-517131(P2023-517131)	(73)特許権者	000006655 日本製鉄株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(86)(22)出願日	令和4年3月14日(2022.3.14)	(74)代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/011417	(74)代理人	100123582 弁理士 三橋 真二
(87)国際公開番号	WO2022/230402	(74)代理人	100187702 弁理士 福地 律生
(87)国際公開日	令和4年11月3日(2022.11.3)	(74)代理人	100162204 弁理士 齋藤 学
審査請求日	令和5年6月23日(2023.6.23)	(74)代理人	100195213 弁理士 木村 健治
(31)優先権主張番号	特願2021-75276(P2021-75276)	(74)代理人	100144417 弁理士 堂垣 泰雄
(32)優先日	令和3年4月27日(2021.4.27)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 合金化溶融亜鉛めっき鋼板

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で、

- C : 0 . 0 5 ~ 0 . 4 0 %、
- S i : 0 . 2 ~ 3 . 0 %、
- M n : 0 . 1 ~ 5 . 0 %、
- s o l . A l : 0 . 4 ~ 1 . 5 0 %、
- P : 0 . 0 3 0 0 % 以下、
- S : 0 . 0 3 0 0 % 以下、
- N : 0 . 0 1 0 0 % 以下、
- B : 0 ~ 0 . 0 1 0 %、
- T i : 0 ~ 0 . 1 5 0 %、
- N b : 0 ~ 0 . 1 5 0 %、
- V : 0 ~ 0 . 1 5 0 %、
- C r : 0 ~ 2 . 0 0 %、
- N i : 0 ~ 2 . 0 0 %、
- C u : 0 ~ 2 . 0 0 %、
- M o : 0 ~ 1 . 0 0 %、
- W : 0 ~ 1 . 0 0 %、
- C a : 0 ~ 0 . 1 0 0 %、

Mg : 0 ~ 0 . 1 0 0 %、

Zr : 0 ~ 0 . 1 0 0 %、

Hf : 0 ~ 0 . 1 0 0 %、及び

REM : 0 ~ 0 . 1 0 0 %を含有し、残部がFe及び不純物からなる成分組成を有する鋼板、及び

前記鋼板の少なくとも一つの面に10 ~ 100 g / m²で付着し、

質量%で、

Fe : 5 . 0 ~ 1 5 . 0 %、及び

Al : 0 . 0 1 ~ 1 . 0 %を含有し、残部がZn及び不純物からなる成分組成を有する、合金化溶融亜鉛めっき層、を含む、合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、

10

前記鋼板の表層に粒界型酸化物を含む内部酸化層を有し、

前記鋼板の表層の断面を観察した場合において、前記鋼板と前記合金化溶融亜鉛めっき層との界面の長さに対する前記界面に投影した前記粒界型酸化物の長さの比率Aが9.0%以上100%以下であり、

前記内部酸化層の平均深さの1/2の深さにおける、前記粒界型酸化物、微細粒状型酸化物及び粗大粒状型酸化物を含まない鋼組成が質量%で、Si 0.6%かつAl 0.05%を満たす表層欠乏層を含む、合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【請求項2】

前記合金化溶融亜鉛めっき層中に粒径0.1 ~ 1.5 μmの酸化物を数密度1 ~ 10個 / (5 μm × 5 μm)で含有する、請求項1に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板に関する。より具体的には、本発明は、高い耐LME性及び耐水素脆化性を有する高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板に関する。

【背景技術】

【0002】

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

30

【0003】

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

【0004】

40

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

【0005】

内部酸化層に関連して、特許文献1及び2には、C、Si、Mn及びAl等を含む素地鋼板上に亜鉛系めっき層を有するめっき鋼板であって、素地鋼板の表層にSi及び/又はMnの酸化物を含む内部酸化層を有する、引張強度が980MPa以上の高強度めっき鋼

50

板が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開2016-130357号公報

【文献】特開2018-193614号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

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

10

【0008】

また、高強度鋼板上にZn系めっき層等を設けためっき鋼板をホットスタンプ成形加工や溶接加工する場合、当該めっき鋼板は高温（例えば900程度）で加工されるため、めっき層中に含まれるZnが溶融した状態で加工され得る。この場合、溶融したZnが鋼中に侵入して鋼板内部に割れを生じることがある。このような現象は液体金属脆化（LME）と呼ばれ、当該LMEに起因して鋼板の疲労特性が低下することが知られている。したがって、LME割れを防止するために、めっき層に含まれるZn等が鋼板中へ侵入することを抑制することが有効である。

20

【0009】

特許文献1及び2では、内部酸化層の平均深さを4 μ m以上に厚く制御し、当該内部酸化層を水素のトラップサイトとして機能させることで、水素の侵入を防ぎ水素脆化を抑制できることが教示されている。しかしながら、上記内部酸化層に存在する酸化物の形態の制御については何ら検討されておらず、耐水素脆化性について改善の余地がある。また、耐LME性の改善についての検討はなされていない。

30

【0010】

本発明は、このような実情に鑑み、高い耐LME性及び耐水素脆化性を有する高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板を提供することを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決するためには、酸化物を鋼板の表層、すなわち鋼板の内部に形成し、さらに、鋼板の表層に存在する酸化物の形態を制御することが重要であることを見出した。より詳細には、本発明者らは、内部酸化層に含まれる酸化物の形態として、金属組織の結晶粒界に存在する粒界型酸化物を多量に形成することで、当該粒界型酸化物を鋼中に侵入した水素の脱出経路として機能させることで、高い耐水素脆化性を得ることができること、さらに内部酸化層の1/2の深さにおける金属組織の組成が低Siで高Alである層状領域（表層欠乏層と称することがある）を形成することで、高いLME性を得ることができることを見出した。

40

【0012】

本発明は、上記知見を基になされたものであり、その主旨は以下のとおりである。

(1)

質量%で、

C : 0.05 ~ 0.40 %、

Si : 0.2 ~ 3.0 %、

Mn : 0.1 ~ 5.0 %、

50

S o l . A l : 0 . 4 ~ 1 . 5 0 %、

P : 0 . 0 3 0 0 % 以下、

S : 0 . 0 3 0 0 % 以下、

N : 0 . 0 1 0 0 % 以下、

B : 0 ~ 0 . 0 1 0 %、

T i : 0 ~ 0 . 1 5 0 %、

N b : 0 ~ 0 . 1 5 0 %、

V : 0 ~ 0 . 1 5 0 %、

C r : 0 ~ 2 . 0 0 %、

N i : 0 ~ 2 . 0 0 %、

C u : 0 ~ 2 . 0 0 %、

M o : 0 ~ 1 . 0 0 %、

W : 0 ~ 1 . 0 0 %、

C a : 0 ~ 0 . 1 0 0 %、

M g : 0 ~ 0 . 1 0 0 %、

Z r : 0 ~ 0 . 1 0 0 %、

H f : 0 ~ 0 . 1 0 0 %、及び

R E M : 0 ~ 0 . 1 0 0 % を含有し、残部が F e 及び不純物からなる成分組成を有する鋼板、及び

前記鋼板の少なくとも一つの面に $10 \sim 100 \text{ g/m}^2$ で付着し、

質量%で、

F e : 5 . 0 ~ 1 5 . 0 %、及び

A l : 0 . 0 1 ~ 1 . 0 % を含有し、残部が Z n 及び不純物からなる成分組成を有する、合金化溶融亜鉛めっき層、を含む、合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、

前記鋼板の表層に粒界型酸化物を含む内部酸化層を有し、

前記鋼板の表層の断面を観察した場合において、前記鋼板と前記合金化溶融亜鉛めっき層との界面の長さに対する前記界面に投影した前記粒界型酸化物の長さの比率 A が 50% 以上 100% 以下であり、

前記内部酸化層の平均深さの $1/2$ の深さにおける、前記粒界型酸化物を含まない鋼組成が質量%で、S i 0.6% かつ A l 0.05% を満たす表層欠乏層を含む、合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(2)

前記比率 A が 90% 以上である、(1) に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

(3)

前記合金化溶融亜鉛めっき層中に粒径 $0.1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ の酸化物を数密度 $1 \sim 10$ 個 / $(5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m})$ で含有する、(1) 又は (2) に記載の合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、鋼板の表層に粒界型酸化物を多量に形成することで当該粒界型酸化物を鋼中に侵入した水素の脱出経路として機能させることが可能となり、その結果、侵入した水素を放出させ、鋼中に蓄積する水素量を低減することができ、耐水素脆化性を大きく向上させることができる。さらに、本発明によれば、内部酸化層の $1/2$ の深さにおける金属組織の組成が低 S i で高 A l である層状領域（「表層欠乏層」と称することがある）を形成することで、A l がホットスタンプ成形加工や溶接加工の際に鋼中に侵入する Z n のトラップサイトとしても機能し、侵入する Z n 量を大きく抑制し、耐 L M E 性をさらに向上させることができる。よって、本発明により、高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、高い耐 L M E 性及び耐水素脆化性を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図 1】外部酸化層を有する鋼板の断面についての概略図を示す。

10

20

30

40

50

【図 2】本実施形態に係る例示の鋼板の断面についての概略図を示す。

【図 3】本実施形態における比率 A の測定を説明するための概略図を示す。

【図 4】本実施形態に係る合金化溶融亜鉛めっき鋼板の例示的な概略図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0015】

<鋼板>

本発明に係る合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、質量%で、

C : 0.05 ~ 0.40 %、

Si : 0.2 ~ 3.0 %、

Mn : 0.1 ~ 5.0 %、

sol. Al : 0.4 ~ 1.50 %、

P : 0.0300 % 以下、

S : 0.0300 % 以下、

N : 0.0100 % 以下、

B : 0 ~ 0.010 %、

Ti : 0 ~ 0.150 %、

Nb : 0 ~ 0.150 %、

V : 0 ~ 0.150 %、

Cr : 0 ~ 2.00 %、

Ni : 0 ~ 2.00 %、

Cu : 0 ~ 2.00 %、

Mo : 0 ~ 1.00 %、

W : 0 ~ 1.00 %、

Ca : 0 ~ 0.100 %、

Mg : 0 ~ 0.100 %、

Zr : 0 ~ 0.100 %、

Hf : 0 ~ 0.100 %、及び

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

前記鋼板の少なくとも一つの面に $10 \sim 100 \text{ g/m}^2$ で付着し、

質量%で、

Fe : 5 ~ 15 %、及び

Al : 0.01 ~ 1 % を含有し、残部が Zn 及び不純物からなる成分組成を有する、合金化溶融亜鉛めっき層、を含む、合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、

前記鋼板の表層に粒界型酸化物を含む内部酸化層を有し、

前記鋼板の表層の断面を観察した場合において、前記鋼板と前記合金化溶融亜鉛めっき層との界面の長さに対する前記界面に投影した前記粒界型酸化物の長さの比率 A が 50 % 以上 100 % 以下であり、

前記内部酸化層の平均深さの 1/2 の深さにおける、前記粒界型酸化物を含まない鋼組成が質量%で、Si 0.6 % かつ Al 0.05 % を満たす表層欠乏層を含むことを特徴としている。

【0016】

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、鋼板に、溶融亜鉛めっきを施した後、合金化処理して得ることができる。まず、合金化溶融亜鉛めっき鋼板に用いられることのある、鋼板、特に高強度鋼板について、説明する。鋼板、特に高強度鋼板の製造においては、所定の成分組成に調整した鋼片を圧延（典型的に熱間圧延及び冷間圧延）した後、所望の組織を得る等の目的のために、一般的に焼鈍処理が行われる。この焼鈍処理において、鋼板中の比較的酸化しやすい成分（例えば Si、Mn、Al）が焼鈍雰囲気中の酸素と結合することで、鋼板の表面近傍に酸化物を含む層が形成される。例えば、図 1 に示される鋼板 1 のように、母材鋼 3 の表面上（すなわち母材鋼 3 の外部）に外部酸化層 2 が膜状に形成される。外

10

20

30

40

50

部酸化層 2 が母材鋼 3 の表面上に膜状に形成されると、めっき層（例えば亜鉛系めっき層）を形成した場合に、当該外部酸化層 2 が、めっき成分（例えば Zn、Al）と鋼成分（例えば Fe）との相互拡散を阻害するため、鋼とめっきとの間の密着性が十分確保できず、めっき層が形成されない不めっき部が生じる場合がある。

【0017】

これに対して、図 2 に例示されるように、本発明に係る合金化溶融亜鉛めっき鋼板に含まれる鋼板 11 は、好ましくは、図 1 に示される鋼板 1 のように母材鋼 3 の表面上に外部酸化層 2 を形成するのではなく、母材鋼 14 の内部に微細粒状型酸化物 12、粗大粒状型酸化物 15 及び粒界型酸化物 13 が存在している。したがって、鋼板 11 の表面上にめっき層を形成した場合に、母材鋼 14 の内部に酸化物 12、粗大粒状型酸化物 15 及び粒界型酸化物 13 を形成した本実施態様に係る鋼板 11 は、図 1 のような外部酸化層 2 を有する鋼板 1 に比べて、めっき成分と鋼成分との相互拡散が十分に生じ、高いめっき性を得ることが可能となる。よって、本発明者らは、高いめっき性を得る観点から、焼鈍処理時の条件を制御して鋼板の内部に酸化物を形成することが有効であることを見出した。なお、「高いめっき性」という用語は、鋼板について用いられる場合、当該鋼板上にめっき処理を施した際に不めっき部（めっき層が形成されない部分）が少ない（例えば 5.0 面積% 以下）又は全くない状態でめっき層を形成可能であることを示す。また、「高いめっき性」という用語は、めっき鋼板について用いられる場合、不めっき部が極めて少ない（例えば 5.0 面積% 以下）又は全くない状態のめっき鋼板を示す。上記のめっき性の観点から、本実施態様に係る鋼板 11 は、外部酸化層は少ないほど好ましいが、高いめっき性を得られる範囲であれば、外部酸化層を有してもよい。

【0018】

また、大気環境で使用される高強度鋼板、特に自動車用高強度鋼板は、気温や湿度が異なる様々な環境に繰り返し曝されて使用される。このような環境は大気腐食環境と呼ばれ、当該大気腐食環境下では、腐食過程において水素が発生することが知られている。そして、この水素は鋼中の表層領域より深くに侵入して、鋼板組織のマルテンサイト粒界に偏析し、粒界を脆化させることで鋼板に水素脆化割れ（遅れ破壊）を引き起こす。マルテンサイトは硬質組織であるため、水素感受性が高く、水素脆化割れが発生しやすい。このような割れは鋼板の加工時に問題になり得る。したがって、水素脆化割れを防止するために、大気腐食環境下で使用される高強度鋼板においては、鋼中の水素蓄積量、より具体的には鋼板の表層領域より深い位置での水素蓄積量を低減することが有効である。本発明者らは、鋼板の表層に存在する酸化物の形態を制御することで、より具体的には、酸化物として所定の範囲の粒径及び数密度を有する「微細粒状型酸化物」を存在させることで、当該微細粒状型酸化物が、鋼板の表層領域において、腐食環境下で侵入する水素のトラップサイトとして機能し、腐食環境下で使用される鋼板中の水素蓄積量を低減することが可能であること、加えて酸化物として所定の範囲の粒径及び数密度を有する「粗大粒状型酸化物」も存在させることで、当該粗大粒状型酸化物が、鋼板の表層領域において、腐食環境下で侵入する水素のトラップサイトとして機能し、腐食環境下で使用される鋼板中の水素蓄積量をさらに低減することが可能であること、さらに所定の比率で存在する「粒界型酸化物」とを併存させることで、粒界型酸化物が侵入した水素の脱出経路として機能することで、水素の侵入抑制だけでなく侵入水素の系外への放出促進により、腐食環境下で使用される鋼板中の水素蓄積量を低減することが可能であることを見出した。なお、「高い耐水素脆化性」という用語は、水素脆化割れを十分に抑制できるように、鋼板及びめっき鋼板中に蓄積される水素量が低減された状態をいう。

【0019】

本発明者らは、酸化物の形態と水素のトラップサイトとしての有効性との間の関係を詳細に分析した結果、図 2 に示すように、母材鋼 14 の表層に粒状に分散した微細粒状型酸化物 12 を多量に互いに離間して存在させることが有効であることを見出した。加えて、母材鋼 14 の表層に粒状に分散した粗大粒状型酸化物 15 を多量に互いに離間して存在させることがより有効であることを見出した。特定の理論に拘束されるわけではないが、鋼

10

20

30

40

50

板中の酸化物が有する侵入水素に対するトラップ機能は、当該酸化物の表面積と正の相関があると考えられる。すなわち、微細な酸化物が鋼板の表層で多量に互いに離散して分散することで、鋼板の表層での酸化物の表面積が増加し、水素のトラップ機能が向上すると考えられる。さらに、水素が過剰に侵入して、微細な酸化物がトラップできなかった場合に、粗大な酸化物は相対的に容量が大きくトラップできる水素量も多いので、過剰に侵入した水素もトラップすることができ、水素のトラップ機能がさらに向上すると考えられる。よって、本発明者らは、高い耐水素脆化性を得る観点から、鋼板の製造時、特に焼鈍処理時の条件を制御して、腐食環境下に置かれた際に侵入する水素のトラップサイトとして機能する微細粒状型酸化物及び粗大粒状型酸化物を多量に存在させることが重要であることを見出した。これらの母材鋼の表層に存在する微細粒状型酸化物及び粗大粒状型酸化物の少なくとも一部は、母材鋼の表面に溶融亜鉛めっき層を施し合金化処理した場合に、合金化溶融亜鉛めっき層に残存し、水素のトラップサイトとして機能することができることを見出した。なお、鋼板の表層の金属組織は、典型的に、鋼板の内部（例えば板厚の1/8位置又は1/4位置）より軟質な金属組織で構成されるため、鋼板の表層に水素が存在していても水素脆化割れは特に問題とならない。また、合金化溶融亜鉛めっき層も、典型的に、鋼板の内部（例えば板厚の1/8位置又は1/4位置）より軟質な金属組織で構成されるため、合金化溶融亜鉛めっき層に水素が存在していても水素脆化割れは特に問題とならない。

10

【0020】

また、本発明者らは、酸化物の形態と水素の脱出経路としての有効性との間の関係を詳細に分析した結果、図2に示すように、母材鋼14の表層に結晶粒界に存在する粒界型酸化物13を多量に存在させることが有効であることを見出した。粒界型酸化物13が多量に存在することで、鋼中の水素の系外への経路が確保され、効率的に鋼中に侵入した水素を結晶粒界に沿って系外へ放出させることが可能となることを見出した。また、この粒界型酸化物が鋼板のより深い位置まで存在していると、鋼板の内部からより多くの水素を系外へ放出でき、鋼板中の水素蓄積量をさらに低減することができることも見出した。よって、上述した粒状型酸化物と当該粒界型酸化物を併存させることで、耐水素脆化性を極めて大きく向上させることが可能となる。この母材鋼の表層に存在する粒界型酸化物の少なくとも一部は、母材鋼の表面に溶融亜鉛めっき層を施し合金化処理した場合でも、合金化溶融亜鉛めっき層より下方の母材鋼に残存し、水素の脱出経路として機能することができることを見出した。

20

30

【0021】

一方、Znを含むめっき層を鋼板表面上に設けためっき鋼板にホットスタンプ成形加工や溶接加工を行うと、加工時に高温になるため、めっき層に含まれるZnが溶融する場合がある。Znが溶融するとその溶融したZnが鋼中に侵入し、その状態で加工がなされると、鋼板内部に液体金属脆化(LME)割れが発生し、当該LMEに起因して鋼板の疲労特性が低下することがある。本発明者らは、上述した微細粒状型酸化物及び粗大粒状型酸化物が所望の数密度を有すると、耐水素脆化性の向上だけでなく、耐LME性の向上にも寄与することも発見した。より詳細には、微細粒状型酸化物及び粗大粒状型酸化物が高温での加工中に鋼中に侵入しようとするZnのトラップサイトとして機能することを見出した。これにより、例えばホットスタンプ成形加工時に鋼中に侵入しようとするZnが鋼板の表層の微細粒状型酸化物及び粗大粒状型酸化物に捉えられ、結晶粒界へのZnの侵入が好適に抑制される。したがって、上述した耐水素侵入性を向上させるためだけでなく、耐LME性を向上させるためには、微細粒状型酸化物及び粗大粒状型酸化物を多量に存在させることが重要であることを見出した。これらの母材鋼の表層に存在する微細粒状型酸化物及び粗大粒状型酸化物の少なくとも一部は、母材鋼の表面に溶融亜鉛めっき層を施し合金化処理した場合に、合金化溶融亜鉛めっき層に残存し、高温での加工中に鋼中に侵入しようとするZnのトラップサイトとして機能することができることを見出した。

40

【0022】

また、微細粒状型酸化物、粗大粒状型酸化物及び粒界型酸化物は、鋼板中の比較的酸化

50

しやすい成分（例えばSi、Mn、Al）が酸化して形成されたものであるので、当該酸化物の周囲の鋼（言い換えると金属組織）の組成は、それらの酸化しやすい成分元素が元の鋼板の母材に比べて欠乏している。この、鋼組成の元素が元の鋼板母材に比べて欠乏した領域を「欠乏領域」とも称する。層状の「欠乏領域」は「欠乏層」とも称し、さらに鋼板の表層に存在するものを「表層欠乏層」とも称する。欠乏領域において、酸化しやすい元素のうち、Siは相対的に酸化しやすく、Alは相対的に酸化しにくいので、Siを低濃度でAlを高濃度で存在させることができる。本発明者らは、そのような鋼の組成が低Siかつ高Alである欠乏領域が所望の範囲に存在すると、耐LME性の向上にも寄与することも発見した。より詳細には、Znトラップサイトとして機能する粒状型酸化物及び粗大粒状型酸化物に加えて、当該粒状型酸化物及び粒界型酸化物の周囲の鋼の組成中にAlが存在することにより、当該Alが高温での加工中に鋼中に侵入しようとするZnのトラップサイトとして機能すること、また、鋼組成中のSiが高濃度であるほどLME割れを生じやすく、できるだけSiを低濃度とすることでLMEが抑制できることも見出した。これにより、例えばホットスタンプ成形加工時に鋼中に侵入しようとするZnが鋼の組成中のAlに捉えられ、結晶粒界へのZnの侵入が好適に抑制され、また、LMEを生じやすいSiが低濃度であるのでLMEが生じにくい。したがって、耐LME性を向上させるためには、Siが低濃度でAlが高濃度で存在する欠乏領域を存在させることが重要であることを見出した。この鋼の組成が低Siかつ高Alである欠乏領域の少なくとも一部は、母材鋼の表面に熔融亜鉛めっき層を施し合金化処理した場合でも、合金化熔融亜鉛めっき層より下方の母材鋼に残存し、当該欠乏領域にAlが高濃度で存在することにより、当該Alが高温での加工中に鋼中に侵入しようとするZnのトラップサイトとして機能すること、また、当該欠乏領域でSiが低濃度で存在することによりLMEが抑制できることを見出した。

10

20

【0023】

Siが低濃度でAlが高濃度で存在する欠乏領域は、微細粒状型酸化物、粗大粒状型酸化物及び前記粒界型酸化物が分布する領域と重複し得るものであり、すなわち、図1の母材鋼3の表面上の外部酸化層2のように形成されるのではなく、母材鋼の内部に形成することができる。したがって、鋼板の表面上にめっき層を形成した場合に、母材鋼の内部に欠乏領域、より詳しくは表層欠乏層を形成した本発明に係る合金化熔融亜鉛めっき鋼板は、図1のような外部酸化層2を有する鋼板1に比べて、めっき成分と鋼成分との相互拡散が十分に生じ、高いめっき性を得ることが可能となる。

30

【0024】

以下、本実施形態に係る鋼板について詳しく説明する。なお、本実施形態に係る鋼板の板厚は、特に限定されないが、例えば、0.1～3.2mmであればよい。

【0025】

[鋼板の成分組成]

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

40

【0026】

(C: 0.05～0.40%)

C(炭素)は、鋼の強度を確保する上で重要な元素である。C含有量が不足すると、十分な強度を確保することができないおそれがある。さらに、C含有量の不足により所望の内部酸化物、および/または表層欠乏層の形態が得られない場合がある。したがって、C含有量は0.05%以上、好ましくは0.07%以上、より好ましくは0.10%以上、さらに好ましくは0.12%以上である。一方、C含有量が過剰であると、溶接性が低下するおそれがある。したがって、C含有量は0.40%以下、好ましくは0.35%以下、より好ましくは0.30%以下である。

【0027】

50

(Si : 0 . 2 ~ 3 . 0 %)

Si (ケイ素)は、鋼の強度を向上させるのに有効な元素である。Si含有量が不足すると、十分な強度を確保することができないおそれがある。さらに、所望の酸化物、特に微細粒状型酸化物、粗大粒状型酸化物、粒界型酸化物、および/または表層欠乏層が鋼板の内部に十分に生成されないおそれがある。したがって、Si含有量は0.2%以上、好ましくは0.3%以上、より好ましくは0.5%以上、さらに好ましくは1.0%以上である。一方、Si含有量が過剰であると、表面性状の劣化を引き起こすおそれがある。さらに、粒状型酸化物の粗大化を招くおそれがある。したがって、Si含有量は3.0%以下、好ましくは2.5%以下、より好ましくは2.0%以下である。

【0028】

(Mn : 0 . 1 ~ 5 . 0 %)

Mn (マンガン)は、硬質組織を得ることで鋼の強度を向上させるのに有効な元素である。Mn含有量が不足すると、十分な強度を確保することができないおそれがある。さらに、所望の酸化物、特に微細粒状型酸化物、粗大粒状型酸化物、粒界型酸化物、および/または表層欠乏層が鋼板の内部に十分に生成されないおそれがある。したがって、Mn含有量は0.1%以上、好ましくは0.5%以上、より好ましくは1.0%以上、さらに好ましくは1.5%以上である。一方、Mn含有量が過剰であると、Mn偏析によって金属組織が不均一になり、加工性が低下するおそれがある。さらに、粒状型酸化物の粗大化を招くおそれがある。したがって、Mn含有量は5.0%以下、好ましくは4.5%以下、より好ましくは4.0%以下、さらにより好ましくは3.5%以下である。

【0029】

(sol . Al : 0 . 4 ~ 1 . 5 0 %)

Al (アルミニウム)は、脱酸元素として作用する元素である。Al含有量が不足すると、十分な脱酸の効果を確保することができないおそれがある。さらに、所望の酸化物、特に微細粒状型酸化物、粗大粒状型酸化物、粒界型酸化物および/または表層欠乏層が鋼板の内部に十分に生成されないおそれがある。Al含有量は0.4%以上でもよいが、十分な所望の効果、微細粒状型酸化物、粗大粒状型酸化物、粒界型酸化物および表層欠乏層を得るためには、Al含有量は0.5%以上、好ましくは0.6%以上、より好ましくは0.7%以上であるとよい。一方、Al含有量が過剰であると加工性の低下や表面性状の劣化を引き起こすおそれがある。さらに、粒状型酸化物の粗大化を招くおそれがある。したがって、Al含有量は1.50%以下、好ましくは1.20%以下、より好ましくは0.80%以下である。Al含有量は、いわゆる酸可溶Alの含有量(sol. Al)を意味する。

【0030】

(P : 0 . 0 3 0 0 % 以下)

P (リン)は、一般に鋼に含有される不純物である。P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含有量は0.0300%以下、好ましくは0.0200%以下、より好ましくは0.0100%以下、さらに好ましくは0.0050%以下である。P含有量の下限は特に限定されないが、製造コストの観点から、P含有量は0%超又は0.0001%以上であってもよい。

【0031】

(S : 0 . 0 3 0 0 % 以下)

S (硫黄)は、一般に鋼に含有される不純物である。S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含有量は0.0300%以下、好ましくは0.0100%以下、より好ましくは0.0050%以下、さらに好ましくは0.0020%以下である。S含有量の下限は特に限定されないが、脱硫コストの観点から、S含有量は0%超又は0.0001%以上であってもよい。

【0032】

(N : 0 . 0 1 0 0 % 以下)

10

20

30

40

50

N (窒素) は、一般に鋼に含有される不純物である。N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含有量は0.0100%以下、好ましくは0.0080%以下、より好ましくは0.0050%以下、さらに好ましくは0.0030%以下である。N含有量の下限は特に限定されないが、製造コストの観点からN含有量は0%超又は0.0010%以上であってもよい。

【0033】

(B: 0 ~ 0.010%)

B (ホウ素) は、焼入れ性を高めて強度の向上に寄与し、また粒界に偏析して粒界を強化して靱性を向上させる元素であるため、必要に応じて含有していてもよい。したがって、B含有量は0%以上、好ましくは0.001%以上、より好ましくは0.002%以上、さらに好ましくは0.003%以上である。一方、十分な靱性及び溶接性を確保する観点から、B含有量は0.010%以下、好ましくは0.008%以下、より好ましくは0.006%以下である。

10

【0034】

(Ti: 0 ~ 0.150%)

Ti (チタン) は、TiCとして鋼の冷却中に析出し、強度の向上に寄与する元素であるため、必要に応じて含有していてもよい。したがって、Ti含有量は0%以上、好ましくは0.001%以上、より好ましくは0.003%以上、さらに好ましくは0.005%以上、さらにより好ましくは0.010%以上である。一方、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含有量は0.150%以下、好ましくは0.100%以下、より好ましくは0.050%以下である。

20

【0035】

(Nb: 0 ~ 0.150%)

Nb (ニオブ) は焼入れ性の向上を通じて強度の向上に寄与する元素であるため、必要に応じて含有していてもよい。したがって、Nb含有量は0%以上、好ましくは0.010%以上、より好ましくは0.020%以上、さらに好ましくは0.030%以上である。一方、十分な靱性及び溶接性を確保する観点から、Nb含有量は、0.150%以下、好ましくは0.100%以下、より好ましくは0.060%以下である。

【0036】

(V: 0 ~ 0.150%)

V (バナジウム) は焼入れ性の向上を通じて強度の向上に寄与する元素であるため、必要に応じて含有していてもよい。したがって、V含有量は0%以上、好ましくは0.010%以上、より好ましくは0.020%以上、さらに好ましくは0.030%以上である。一方、十分な靱性及び溶接性を確保する観点から、V含有量は、0.150%以下、好ましくは0.100%以下、より好ましくは0.060%以下である。

30

【0037】

(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いてもよい。したがって、Cr含有量は0%以上、好ましくは0.10%以上、より好ましくは0.20%以上、さらに好ましくは0.50%以上、さらにより好ましくは0.80%以上である。一方、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含有量は2.00%以下、好ましくは1.80%以下、より好ましくは1.50%以下である。

40

【0038】

(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いてもよい。したがって、Ni含有量は0%以上、好ましくは0.10%以上、より好ましくは0.20%以上、さらに好ましくは0.50%以上、さらにより好ましくは0.80%以上である。一方、Niの過剰な添加はコストの上昇を招くため、Ni含有量は2.00%以下、好ましくは1.80%以下、より好ましくは1.50

50

%以下である。

【0039】

(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いてもよい。したがって、Cu含有量は0%以上、好ましくは0.10%以上、より好ましくは0.20%以上、さらに好ましくは0.50%以上、さらにより好ましくは0.80%以上である。一方、韌性低下や鑄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含有量は2.00%以下、好ましくは1.80%以下、より好ましくは1.50%以下である。

【0040】

(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いてもよい。したがって、Mo含有量は0%以上、好ましくは0.10%以上、より好ましくは0.20%以上、さらに好ましくは0.30%以上である。一方、韌性と溶接性の低下を抑制する観点から、Mo含有量は1.00%以下、好ましくは0.90%以下、より好ましくは0.80%以下である。

【0041】

(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いてもよい。したがって、W含有量は0%以上、好ましくは0.10%以上、より好ましくは0.20%以上、さらに好ましくは0.30%以上である。一方、韌性と溶接性の低下を抑制する観点から、W含有量は1.00%以下、好ましくは0.90%以下、より好ましくは0.80%以下である。

【0042】

(Ca: 0 ~ 0.100%)

Ca(カルシウム)は、介在物制御、特に介在物の微細分散化に寄与し、韌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いてもよい。したがって、Ca含有量は0%以上、好ましくは0.001%以上、より好ましくは0.005%以上、さらに好ましくは0.010%以上、さらにより好ましくは0.020%以上である。一方、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含有量は0.100%以下、好ましくは0.080%以下、より好ましくは0.050%以下である。

【0043】

(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、韌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いてもよい。したがって、Mg含有量は0%以上、好ましくは0.001%以上、より好ましくは0.003%以上、さらに好ましくは0.010%以上である。一方、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含有量は0.100%以下、好ましくは0.090%以下、より好ましくは0.080%以下である。

【0044】

(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、韌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いてもよい。したがって、Zr含有量は0%以上、好ましくは0.001%以上、より好ましくは0.005%以上、さらに好ましくは0.010%以上である。一方、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含有量は0.100%以下、好ましくは0.050%以下、より好ましくは0.030%以下である。

【0045】

(Hf: 0 ~ 0.100%)

Hf(ハフニウム)は、介在物制御、特に介在物の微細分散化に寄与し、韌性を高める

10

20

30

40

50

作用を有する元素であるため、必要に応じて含有していてもよい。したがって、Hf含有量は0%以上、好ましくは0.001%以上、より好ましくは0.005%以上、さらに好ましくは0.010%以上である。一方、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含有量は0.100%以下、好ましくは0.050%以下、より好ましくは0.030%以下である。

【0046】

(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いてもよい。したがって、REM含有量は0%以上、好ましくは0.001%以上、より好ましくは0.005%以上、さらに好ましくは0.010%以上である。一方、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含有量は0.100%以下、好ましくは0.050%以下、より好ましくは0.030%以下である。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。

10

【0047】

本実施形態に係る鋼板において、上記成分組成以外の残部は、Fe及び不純物からなる。ここで、不純物とは、鋼板を工業的に製造する際に、鉍石やスクラップ等のような原料を始めとして、製造工程の種々の要因によって混入する成分であって、本実施形態に係る鋼板の特性に悪影響を与えない範囲で含有することが許容されるものを意味する。

20

【0048】

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

【0049】

[表層]

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

30

【0050】

図2に例示されるように、好ましくは、本実施形態に係る鋼板11においては、鋼板11の表層に微細酸化物12、粗大粒状型酸化物15及び粒界型酸化物13を含む。より好ましくは、微細粒状型酸化物12、粗大粒状型酸化物15及び粒界型酸化物13が鋼板11の表層のみに存在する。この微細粒状型酸化物12、粗大粒状型酸化物15及び粒界型酸化物13が母材鋼14の内部に存在する(すなわち内部酸化物として存在する)ことにより、図1に示される母材鋼3の表面上に外部酸化層2が存在する場合に比べ、鋼板11が高いめっき性を有することが可能となる。これは、めっき(例えばZn系めっき)を鋼板の表面上に形成する際にめっき成分と鋼成分との相互拡散を阻害し得る酸化物が、鋼板の外部ではなく内部に生成されるために起こると考えられる。したがって、鋼板の表層、すなわち鋼板の内部に粒状型酸化物及び粒界型酸化物を含む本実施形態に係る鋼板及びめっき鋼板は、高いめっき性を有する。

40

【0051】

また、図2に図示されないが、本実施形態に係る鋼板11においては、鋼板11の表層には、上記微細粒状型酸化物12、粗大粒状型酸化物15及び粒界型酸化物13に加えて、表層欠乏層を含む。この表層欠乏層は、微細粒状型酸化物12、粗大粒状型酸化物15及び粒界型酸化物13の形成にともなって、それらの周囲の鋼組成の元素が元の鋼板母材に較べて欠乏した領域であり、微細粒状型酸化物12、粗大粒状型酸化物15及び粒界型酸化物13の分布する領域と重複するように存在する。すなわち、表層欠乏層は、微細粒

50

状型酸化物 1 2、粗大粒状型酸化物 1 5 及び粒界型酸化物 1 3 と同様に母材鋼 1 4 の内部に存在するため、微細粒状型酸化物 1 2、粗大粒状型酸化物 1 5、粒界型酸化物 1 3 及び表層欠乏層を含む鋼板及びめっき鋼板もまた、高いめっき性を有する。

【 0 0 5 2 】

〔 微細粒状型酸化物及び粗大粒状型酸化物 〕

本実施形態において、「粒状型酸化物」とは、鋼の結晶粒内又は結晶粒界上に粒状に分散した酸化物をいう。また、「粒状」とは、鋼マトリクス内で互いに離間して存在していることをいい、例えば、1 . 0 ~ 5 . 0 のアスペクト比（粒状型酸化物を横断する最大線分長さ（長径）/ 長径と垂直な酸化物を横断する最大線分長さ（短径））を有することをいう。「粒状に分散」とは、酸化物の各粒子の位置が特定の規則に沿って（例えば直線状に）配置されておらず、ランダムに配置されていることをいう。実際には、粒状型酸化物は鋼板の表層において、典型的に球状又は略球状に三次元的に存在しているため、鋼板の表層の断面を観察した場合は、当該粒状型酸化物は典型的に円状又は略円状に観察される。図 2 においては、例として、略円状に見える微細粒状型酸化物 1 2 及び粗大粒状型酸化物 1 5 を示している。図 2 において、鋼板 1 1 の典型的な例として、粗大粒状型酸化物 1 5 は微細粒状型酸化物 1 2 の下部に示されている。これは、鋼板の内部ほど粒状酸化物の粒径が大きく成長しやすいためと考えられる。鋼板表面近傍では、雰囲気中から鋼板内部に拡散する酸素の拡散速度が速いため、粒状酸化物が粗大化しにくく、鋼板表面から鋼板内部方向に遠位になるにつれて酸素の拡散が遅いため粒状酸化物が粗大化しやすくなる

10

20

【 0 0 5 3 】

（ 粒径 ）

本実施形態において、好ましくは、粒状型酸化物の粒径は 2 0 n m 以上 6 0 0 n m 以下である。この範囲内で「微細」粒状型酸化物の粒径は 2 0 n m 以上 1 0 0 n m 以下であり、「粗大」粒状型酸化物の粒径は 1 5 0 n m 以上 6 0 0 n m 以下である。微細粒状型酸化物の粒径の上限（1 0 0 n m）とし、粗大粒状型酸化物の粒径の下限（1 5 0 n m）とするのは、測定精度の観点から、微細粒状型酸化物と粗大粒状型酸化物の判定が困難になる場合を回避するためである。粒径をこのような範囲に制御することで、鋼板の表層に微細粒状型酸化物及び粗大粒状型酸化物を分散させることができ、微細粒状型酸化物及び粗大粒状型酸化物が腐食環境下での水素侵入を抑制する水素のトラップサイトとして良好に機能し、さらに、鋼板上にめっき層が形成されためっき鋼板をホットスタンプ成形加工や溶接加工した際に侵入し得る Z n のトラップサイトとして良好に機能する。一方、粒径が 6 0 0 n m 超となると粒状型酸化物の数が低下することがあり、所望の数密度が得られないおそれがある。粒状型酸化物の粒径は、下限は 2 0 n m 以上である。粒状型酸化物は微細であるほど、比表面積が高くなり、トラップサイトとしての反応性が向上するものの、一粒子あたりがトラップできる水素及び / 又は Z n の量が低下し、十分に水素及び / 又は Z n をトラップできず、水素のトラップサイト及び / 又は Z n のトラップサイトとして十分に機能しないおそれがある。

30

【 0 0 5 4 】

（ 微細粒状型酸化物の数密度 ）

本実施形態において、好ましくは、微細粒状型酸化物の数密度は 4 . 0 個 / μm^2 以上である。数密度をこのような範囲に制御することで、鋼板の表層に微細粒状型酸化物を多量に分散させることができ、微細粒状型酸化物が腐食環境下での水素侵入を抑制する水素のトラップサイトとして良好に機能し、さらに、鋼板上にめっき層が形成されためっき鋼板をホットスタンプ成形加工や溶接加工した際に侵入し得る Z n のトラップサイトとして良好に機能する。一方、数密度が 4 . 0 個 / μm^2 未満であると、水素のトラップサイト及び / 又は Z n のトラップサイトとしての数密度が十分でなく、微細粒状型酸化物が水素のトラップサイト及び / 又は Z n のトラップサイトとして十分に機能せず、良好な耐水素脆化性及び / 又は耐 L M E 性を得られないおそれがある。相対的に、外部酸化が促進され、良

40

50

好なめっき性を得られないおそれもある。微細粒状型酸化物の数密度は、好ましくは6.0個/ μm^2 以上、より好ましくは8.0個/ μm^2 以上、さらに好ましくは10.0個/ μm^2 以上である。微細粒状型酸化物は水素のトラップサイト及び/又はZnのトラップサイトとして機能する観点からは多量に存在するほど好ましいが、粒状型酸化物がLME割れの起点になることがあり、100個/ μm^2 超では耐LME性、疲労特性が低下するおそれがあるため、微細粒状型酸化物の数密度は、100個/ μm^2 以下、90個/ μm^2 以下、80個/ μm^2 以下、70個/ μm^2 以下、60個/ μm^2 以下、50個/ μm^2 以下、40個/ μm^2 以下、30個/ μm^2 以下、25個/ μm^2 以下、20個/ μm^2 以下であってもよい。

【0055】

微細粒状型酸化物の粒径及び数密度は走査型電子顕微鏡(SEM)で測定される。具体的な測定は、以下のとおりである。鋼板の表層の断面をSEMにより観察し、微細粒状型酸化物を含むSEM画像を得る。当該SEM画像から観察領域として、1.0 μm (深さ方向) \times 1.0 μm (幅方向)の領域を合計10箇所選択する。各領域の観察位置としては、深さ方向(鋼板の表面と垂直な方向)については、鋼板表面から1.5 μm までの領域のうちの1.0 μm とし、幅方向(鋼板の表面と平行な方向)については、上記SEM画像の任意の位置の1.0 μm とする。次いで、上記のように選択した各領域のSEM画像を抽出し、酸化物部分と鋼部分とを分けるために二値化し、各二値化像から粒状型酸化物部分の面積を算出し、当該面積と等しい面積を有する円の直径、すなわち円相当直径として当該粒状型酸化物の粒径(nm)を求め、粒径が20nm以上100nm以下の範囲のものを微細粒状型酸化物とする。さらに各二値化像内の微細粒状型酸化物の個数を数える。こうして求めた10箇所の領域の合計の微細粒状型酸化物の個数の平均値を、微細粒状型酸化物の数密度(個/ μm^2)とする。なお、粒状型酸化物の一部のみが観察領域で観察される場合、すなわち、粒状型酸化物の輪郭全てが観察領域内に無い場合は、個数として計上しない。

【0056】

(粗大粒状型酸化物の数密度)

また、好ましくは、粗大粒状型酸化物の数密度は4.0個/25 μm^2 以上である。数密度をこのような範囲に制御することで、鋼板の表層に粗大細粒状型酸化物を多量に分散させることができ、粗大粒状型酸化物が腐食環境下での水素侵入を抑制する水素のトラップサイトとして良好に機能し、さらに、鋼板上にめっき層が形成されたためめっき鋼板をホットスタンプ成形加工や溶接加工した際に侵入し得るZnのトラップサイトとして良好に機能する。一方、数密度が4.0個/25 μm^2 未満であると、水素のトラップサイト及び/又はZnのトラップサイトとしての数密度が十分でなく、粗大粒状型酸化物が水素のトラップサイト及び/又はZnのトラップサイトとして十分に機能せず、良好な耐水素脆化性及び/又は耐LME性を得られないおそれがある。相対的に、外部酸化が促進され、好なめっき性を得られないおそれもある。粗大粒状型酸化物の数密度は、好ましくは6.0個/25 μm^2 以上、より好ましくは8.0個/25 μm^2 以上、さらに好ましくは10.0個/25 μm^2 以上である。粗大粒状型酸化物は水素のトラップサイト及び/又はZnのトラップサイトとして機能する観点からは多量に存在するほど好ましいが、粗大粒状型酸化物がLME割れの起点になることがあり、50個/25 μm^2 超では耐LME性、疲労特性が低下するおそれがあるため、粗大粒状型酸化物の数密度は、50個/25 μm^2 以下、40個/25 μm^2 以下、30個/25 μm^2 以下、25個/25 μm^2 以下、20個/25 μm^2 以下であってもよい。

【0057】

粗大粒状型酸化物の粒径及び数密度は走査型電子顕微鏡(SEM)で測定される。具体的な測定は、以下のとおりである。鋼板の表層の断面をSEMにより観察し、粗大粒状型酸化物を含むSEM画像を得る。当該SEM画像から観察領域として、5.0 μm (深さ方向) \times 5.0 μm (幅方向)の領域を合計10箇所選択する。各領域の観察位置としては、深さ方向(鋼板の表面と垂直な方向)については、鋼板表面から8.0 μm までの領域

のうちの $5.0 \mu\text{m}$ とし、幅方向（鋼板の表面と平行な方向）については、上記 SEM 画像の任意の位置の $5.0 \mu\text{m}$ とする。次いで、上記のように選択した各領域の SEM 画像を抽出し、酸化物部分と鋼部分とを分けるために二値化し、各二値化像から粒状型酸化物部分の面積を算出し、当該面積と等しい面積を有する円の直径、すなわち円相当直径として当該粒状型酸化物の粒径（nm）を求め、粒径が 150 nm 以上 600 nm 以下の範囲のものを粗大粒状型酸化物とする。さらに各二値化像内の粗大粒状型酸化物の個数を数える。こうして求めた 10 箇所領域の合計の粗大粒状型酸化物の個数の平均値を、微細粒状型酸化物の数密度（個 / $25 \mu\text{m}^2$ ）とする。なお、粒状型酸化物の一部のみが観察領域で観察される場合、すなわち、粒状型酸化物の輪郭全てが観察領域内に無い場合は、個数として計上しない。

10

【0058】

〔粒界型酸化物〕

本実施形態において、「粒界型酸化物」とは、鋼の結晶粒界に沿って存在する酸化物をいい、鋼の結晶粒内に存在する酸化物は含まない。実際には、粒界型酸化物は鋼板の表層において結晶粒界に沿うように面状に存在しているため、鋼板の表層の断面を観察した場合、当該粒界型酸化物は線状に観察される。図 2 及び図 3 において、例として、線状に見える粒界型酸化物 13 を示している。また、図 2 及び図 3 において、鋼板 11 の典型的な例として、粒界型酸化物 13 は微細粒状型酸化物 12 及び粗大粒状型酸化物 15 の下部に示されているが、粒界型酸化物 13 は母材鋼 14 の表面付近に形成される場合もある。

【0059】

（比率 A）

本実施形態において、「比率 A」とは、図 3 に示されるように、鋼板 11 の表層の断面を観察した場合の、観察画像における「鋼板の表面の長さ： L_0 」に対する「鋼板の表面に投影した粒界型酸化物の長さ： $L (= L_1 + L_2 + L_3 + L_4)$ 」の比をいう。本実施形態において、比率 A は 50% 以上 100% 以下である。比率 A をこのような範囲に制御することで、鋼板の表層に粒界型酸化物 13 を多量に存在させることができ、粒界型酸化物 13 が鋼中に侵入した水素の脱出経路として良好に機能する。一方、比率 A が 50% 未満であると、水素の脱出経路としての粒界型酸化物 13 が十分量存在せず、鋼中の水素蓄積量を十分に低減できず、良好な耐水素脆化性を得られないおそれがある。相対的に、外部酸化が促進され、良好なめっき性を得られないおそれもある。比率 A は、好ましくは 60% 以上、より好ましくは 70% 以上、さらに好ましくは 80% 以上、よりさらに好ましくは 90% 以上、最も好ましくは 100% である。

20

30

【0060】

比率 A は、図 3 に示すように、鋼板 11 の表層を断面観察することで決定される。具体的な測定方法は、以下のとおりである。鋼板 11 の表層の断面を SEM により観察する。観察位置は無作為に選択した箇所とする。観察した SEM 画像から表面の長さ L_0 （すなわち SEM 画像の幅）を測定する。長さ L_0 は $100 \mu\text{m}$ 以上（例えば、 $100 \mu\text{m}$ 、 $150 \mu\text{m}$ 又は $200 \mu\text{m}$ ）とし、測定する深さは鋼板の表面から $50 \mu\text{m}$ までの領域とする。次いで、当該 SEM 画像から粒界型酸化物 13 の位置を特定し、特定した粒界型酸化物 13 を鋼板 11 の表面上（めっき鋼板の場合は鋼板 11 とめっき層の界面上）に投影し、視野内の粒界型酸化物 13 の長さ $L (= L_1 + L_2 + L_3 + L_4)$ を求める。このようにして求めた L_0 及び L に基づいて、本実施形態における比率 A（%） $= 100 \times L / L_0$ を求める。なお、図 3 は、説明のために微細粒状型酸化物 12 及び粗大粒状型酸化物 15 を省略した図であることに留意されたい。

40

【0061】

〔深さ D〕

本実施形態において、「深さ D」とは、図 3 に示されるように、鋼板 11 の表面（めっき鋼板の場合は鋼板とめっき層の界面）から鋼板 11 の板厚方向（鋼板の表面に垂直な方向）に進んだ場合における、鋼板 11 の表面から粒界型酸化物 13 が存在する最も遠い位置までの距離をいう。上述したように、粒界型酸化物は鋼板中に侵入した水素の脱出経路

50

として機能することができる。したがって、当該粒界型酸化物の深さDが大きいと、より鋼板の深い位置から水素を系外に放出できるため、上記機能がより好適に発揮される。本実施形態に係る鋼板において、粒界型酸化物の深さDは、 $3.0\ \mu\text{m}$ 以上であると好ましく、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以上であるとより好ましく、 $7.0\ \mu\text{m}$ 以上であるとさらに好ましい。深さDの上限は特に限定されないが、深さDは実質的に $50.0\ \mu\text{m}$ 以下である。深さDは、上述の比率Aを測定したSEM画像（表面の長さ L_0 ）と同一の画像から求めればよい。

【0062】

本実施態様に係る合金化溶融亜鉛めっき鋼板17は、典型的には、上述の本実施態様に係る鋼板11に溶融亜鉛めっきを施した後、合金化処理して得られ、例示的に図4の模式図で示される。図示されるとおり、本実施形態に係る鋼板11に含まれる粒界型酸化物13の少なくとも一部は、鋼板の表面に溶融亜鉛めっき層を施し合金化処理した後も、合金化溶融亜鉛めっき層16より下方の母材鋼14に残存する。当該合金化溶融亜鉛めっき層16より下方の母材鋼14に残存する粒界型酸化物13は、本実施形態に係る鋼板に含まれていた粒界型酸化物13に由来するものであり、当該合金化溶融亜鉛めっき鋼板17の断面を観察した場合において、当該母材鋼14と当該合金化溶融亜鉛めっき層16との界面の長さに対する当該界面に投影した当該粒界型酸化物13の長さの比率Aが50%以上100%以下である。ここでの「比率A」は、本実施形態に係る鋼板11に含まれている粒界型酸化物の「比率A」の測定と同様の手法によって行なわれる。合金化溶融亜鉛めっき層16より下方の母材鋼14に残存する粒界型酸化物13の比率Aをこのような範囲に制御することで、母材鋼14の表層に粒界型酸化物13を多量に残存させることができ、粒界型酸化物13が鋼中に侵入した水素の脱出経路として良好に機能する。一方、比率Aが50%未満であると、水素の脱出経路としての粒界型酸化物13が十分量残存せず、鋼中の水素蓄積量を十分に低減できず、良好な耐水素脆化性を得られないおそれがある。比率Aは、好ましくは60%以上、より好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上、よりさらに好ましくは90%以上、最も好ましくは100%である。

【0063】

（内部酸化層の深さ）

本実施形態に係る鋼板において、内部酸化層は、鋼板の内部に形成される層であって、微細粒状型酸化物12、粗大粒状型酸化物15及び粒界型酸化物13を含む。したがって、「内部酸化層」とは、鋼板の表面から、微細粒状型酸化物12、粗大粒状型酸化物15及び粒界型酸化物13のいずれかが存在する最も遠い位置までの領域が連なったものである。よって、「内部酸化層の深さ」とは、図2において「 R_n 」として示されるように、鋼板11の表面（めっき鋼板の場合は鋼板とめっき層の界面）から鋼板11の板厚方向（鋼板の表面に垂直な方向）に進んだ場合における、鋼板11の表面から微細粒状型酸化物12、粗大粒状型酸化物15及び粒界型酸化物13のいずれかが存在する最も遠い位置までの距離をいう。ただし、実際の鋼板の表面は凹凸があり、鋼板表面のどの場所（点）を選ぶかによって鋼板表面から最も遠い微細粒状型酸化物12、粗大粒状型酸化物15及び粒界型酸化物13の位置も変動するので、10箇所の観測領域を選択し、その10箇所を測定した結果の平均値を、「内部酸化層の平均深さ」（「R」と称することもある）とする。図2では、例として、粒界型酸化物13が最も深い位置に存在する場合は示されている。上述したように、微細粒状型酸化物12及び粗大粒状型酸化物15は、電着塗装時に侵入する水素をトラップサイトとして機能し、粒界型酸化物13は鋼板中に侵入した水素の脱出経路として機能することができる。したがって、内部酸化層の平均深さRが大きいくほど、より多くの水素を鋼板の表層領域でトラップし、より多くの水素を系外へ排出することが可能となる。本実施形態に係る鋼板においては、内部酸化層の平均深さRの下限は特に限定されないが、浅すぎると微細粒状型酸化物、粗大粒状型酸化物15及び粒界型酸化物13が十分に分散することができないことがあるので、好ましくは $8\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $10\ \mu\text{m}$ 以上であるとより好ましく、 $15\ \mu\text{m}$ 以上であるとより好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以上であるとさらに好ましい。平均深さRの上限は特に限定されないが、実質的に $100\ \mu\text{m}$ 以下である。

【0064】

深さRは、図2に示すように、鋼板11の表層を断面観察することで決定される。具体的な測定方法は、以下のとおりである。鋼板11の表層の断面をSEMにより観察する。観察位置は無作為に選択した10箇所とする。観察したSEM画像から表面の長さ L_0 （すなわちSEM画像の幅）を測定する。長さ L_0 は100 μm 以上（例えば、100 μm 、150 μm 又は200 μm ）とし、測定する深さは鋼板の表面から100 μm までの領域とする。次いで、当該SEM画像から微細粒状型酸化物12、粗大粒状型酸化物15及び粒界型酸化物13の位置を特定し、特定した微細粒状型酸化物12、粗大粒状型酸化物15及び粒界型酸化物13の中から、鋼板の表面から最も遠い位置に存在する微細粒状型酸化物12、粗大粒状型酸化物15及び粒界型酸化物13のいずれかを選出し、鋼板11の表面から微細粒状型酸化物12、粗大粒状型酸化物15及び粒界型酸化物13のいずれかが存在する最も遠い位置までの距離を、深さ R_n として求める。10箇所測定した R_n の平均値を、「内部酸化層の平均深さ」（「R」と称することもある）として求める。

10

【0065】

〔酸化物の成分組成〕

本実施形態において、粒状型酸化物及び粒界型酸化物（以下、単に酸化物ともいう）は、酸素に加え、上述した鋼板中に含まれる元素のうち1種又は2種以上を含むものであって、典型的に、Si、O及びFeを含み、場合によりさらにMnやAlを含む成分組成を有する。当該酸化物は、これらの元素以外にも上述した鋼板に含まれ得る元素（例えばCrなど）を含んでもよい。

20

【0066】

〔表層欠乏層〕

本実施形態において、微細粒状型酸化物、粗大粒状型酸化物及び粒界型酸化物は、鋼板中の比較的酸化しやすい成分（例えばSi、Mn、Al）が酸化して形成されたものである。当該酸化物の周囲の鋼（言い換えると金属組織）の組成は、それらの酸化しやすい成分元素が元の鋼板の母材に比べて欠乏している。この、鋼組成の元素が元の鋼板母材に比べて欠乏した領域を「欠乏領域」とも称する。層状の「欠乏領域」は「欠乏層」とも称し、さらに鋼板の表層に存在するものを「表層欠乏層」とも称する。欠乏領域において、酸化しやすい元素のうち、Siは相対的に酸化しやすく、Alは相対的に酸化しにくいので、Siを低濃度でAlを高濃度で存在させることができる。鋼の組成が低Siかつ高Alである欠乏領域が所望の範囲に存在すると、耐LME性の向上にも寄与する。この理由として、特定の理論に拘束されることを望むものではないが、Znトラップサイトとして機能する粒状型酸化物に加えて、当該粒状型酸化物及び粒界型酸化物の周囲の鋼の組成中にAlが存在することにより、当該Alが高温での加工中に鋼中に侵入しようとするZnのトラップサイトとして機能すること、また、鋼組成中のSiは高濃度であるほどLME割れを生じやすいのでできるだけSiを低濃度とすることでLMEが抑制できること、が考えられる。これにより、ホットスタンプ成形加工や溶接加工の際に、鋼中に侵入しようとするZnが鋼の組成中のAlに捉えられ、結晶粒界へのZnの侵入が好適に抑制され、また、LMEを生じやすいSiが低濃度であるのでLMEが生じにくく、耐LME性を向上することができる。

30

40

【0067】

本実施形態において、低Siかつ高Alである表層欠乏層は、内部酸化層の平均深さの1/2の深さにおける、微細粒状型酸化物、粗大粒状型酸化物及び粒界型酸化物を含まない鋼（言い換えると金属組織）の組成が質量%で、Si 0.6%かつAl 0.05%を満たす。Siは、0.6%超であると、LME割れを生じやすくなる。したがって、Si 0.6%である。Siの下限は特に限定されるものではなく、0%以上であってもよい。また、Alは、高温での加工中に鋼中に侵入しようとするZnのトラップサイトとして機能する。Alが0.05%未満であると、Znのトラップサイトとして十分に機能することができないおそれがある。したがって、Al 0.05%とする。Alは多いほど、トラップサイトとしての機能が高くなり好ましいが、Al濃度が高すぎても、その効果は

50

飽和するので、Al の上限を 1.2% 以下または 1.0% 以下としてもよい。また、当該 Si および Al の濃度は、内部酸化層の微細粒状型酸化物、粗大粒状型酸化物及び粒界型酸化物を含まない鋼組成での元素濃度であり、内部酸化層の平均深さ R の 1/2 の深さにおいて測定される元素濃度である。内部酸化層の平均深さの基点は、鋼板表面（めっき鋼板の場合は鋼板とめっき層の界面）であるが、これらが凹凸を有する場合は、内部酸化層の平均深さを求めた 10 箇所表面または界面の平均ラインを基点とする。ここでの元素濃度測定は、EDS (Energy Dispersed Spectroscopy: エネルギー分散型分光法) によって行なう。

【0068】

表層欠乏層は、微細粒状型酸化物、粗大粒状型酸化物及び粒界型酸化物が分布する領域と重複し得るものであり、鋼板表層に在るものであり、すなわち母材鋼の内部に形成される。したがって、鋼板の表面上にめっき層を形成した場合に、母材鋼の内部に欠乏領域、より詳しくは表層欠乏層を形成した本発明に係る鋼板は、外部酸化層を有する鋼板に比べて、めっき成分と鋼成分との相互拡散が十分に生じ、高いめっき性を得ることが可能となる。

10

【0069】

本実施態様に係る合金化溶融亜鉛めっき層 16 は、典型的には、上述の本実施態様に係る鋼板 11 に溶融亜鉛めっきを施した後、合金化処理して得られ、例示的に図 4 の模式図で示される。図示はされないが、本実施形態に係る表層欠乏層の少なくとも一部は、母材鋼 14 の表面に溶融亜鉛めっき層を施し合金化処理した後も、合金化溶融亜鉛めっき層 16 より下方の母材鋼 14 に残存する。当該欠乏領域に Al が高濃度で存在することにより、当該 Al が高温での加工中に鋼中に侵入しようとする Zn のトラップサイトとして機能すること、また、当該欠乏領域で Si が低濃度で存在することにより LME が抑制できる。当該合金化溶融亜鉛めっき層 16 より下方の母材鋼 14 に残存する表層欠乏層は、本実施形態に係る鋼板 11 に含まれていた表層欠乏層に由来するものであり、内部酸化層の平均深さの 1/2 の深さにおける、酸化物、特に粒界型酸化物を含まない鋼（言い換えると金属組織）の組成が質量%で、Si 0.6% かつ Al 0.05% を満たす。Si は、0.6% 超であると、LME 割れを生じやすくなる。したがって、Si 0.6% である。Si の下限は特に限定されるものではなく、0% 以上であってもよい。また、Al は、高温での加工中に鋼中に侵入しようとする Zn のトラップサイトとして機能する。Al が 0.05% 未満であると、Zn のトラップサイトとして十分に機能することができないおそれがある。したがって、Al 0.05% とする。Al は多いほど、トラップサイトとしての機能が高くなり好ましいが、Al 濃度が高すぎても、その効果は飽和するので、Al の上限を 1.2% 以下または 1.0% 以下としてもよい。ここでの、内部酸化層の平均深さ、及び元素濃度測定は、本実施形態に係る鋼板 11 に含まれている表層欠乏層の測定と同様の手法によって行なわれる。

20

30

【0070】

<合金化溶融亜鉛めっき鋼板>

本発明に係る合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、上述した本実施形態に係る鋼板上に Zn を含む合金化溶融亜鉛めっき層を有する。この合金化溶融亜鉛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。

40

【0071】

[合金化溶融亜鉛めっき層の成分組成]

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

【0072】

(Al: 0.01 ~ 1.0%)

50

Alは、Znと共に含まれる又は合金化することでめっき層の耐食性を向上させる元素である。本実施態様に係る鋼板の組成に所定の含有量のAlが含まれているため、本実施態様に係る合金化溶融亜鉛めっき層は0.01%以上のAlを含有する。所望する耐食性に応じて、Al含有量は0.01%以上であってもよく、例えば、0.1%以上、0.13%以上であってもよい。一方、Alを過剰に添加すると、Zn-Fe合金化反応を阻害して合金化熱処理が困難になりコスト増につながることもあるので、Al含有量の上限を1.0%とする。また、安定して合金化する観点から、Al含有量を0.2%以下、好ましくは0.15%以下としてもよい。所望の特性を得るために、めっき浴中のAl濃度を調整してもよい。

【0073】

(Fe: 5.0 ~ 15.0%)

Feは、鋼板上にZnを含むめっき層を形成した後にめっき鋼板を熱処理した場合に鋼板から拡散することでめっき層中に含まれ得る。したがって、本実施態様に係る合金化溶融亜鉛めっき層では、合金化のための熱処理がされ、Fe含有量は5.0%以上である。合金化の程度に応じて、Fe含有量は、6.0%以上、7.0%以上、8.0%以上、9.0%以上又は10.0%以上であってもよい。一方、めっき鋼板の摺動性の観点から、Fe含有量は、15.0%以下であり、12.0%以下、10.0%以下、8.0%以下又は6.0%以下であってもよい。

【0074】

(Mg: 0 ~ 15.0%)

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

【0075】

(Si: 0 ~ 3.0%)

Siは、Znを含むめっき層、特にZn-Al-Mgめっき層に含まれるとさらに耐食性を向上させる元素であるため、必要に応じて含有していてもよい。したがって、Si含有量は0%であってもよい。耐食性向上の観点から、Si含有量は、例えば、0.005%以上、0.01%以上、0.05%以上、0.1%以上又は0.5%以上であってもよい。また、Si含有量は、3.0%以下、2.5%以下、2.0%以下、1.5%以下又は1.2%以下であってもよい。

【0076】

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

【0077】

合金化溶融亜鉛めっき層において上記成分以外の残部はZn及び不純物からなる。合金化溶融亜鉛めっき層における不純物とは、合金化溶融亜鉛めっき層を製造する際に、原料を始めとして、製造工程の種々の要因によって混入する成分であって、合金化溶融亜鉛め

10

20

30

40

50

つ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。合金化溶融亜鉛めっき層においては、不純物として、上で説明した基本成分及び任意添加成分以外の元素が、本発明の効果を妨げない範囲内で微量に含まれていてもよい。

【0078】

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

【0079】

図4に例示的に示される、本実施態様に係る合金化溶融亜鉛めっき層16は、典型的には、上述の本実施態様に係る鋼板11に溶融亜鉛めっきを施した後、合金化処理して得られる。そのため、図示されていないが、合金化溶融亜鉛めっき層16には、鋼板11の表層に存在した微細粒状型酸化物12及び粗大粒状型酸化物15の少なくとも一部が残存し、水素のトラップサイトとして機能することができる。好ましくは、合金化溶融亜鉛めっき層16に、粒径0.1~1.5µmの酸化物を数密度1~10個/(5µm×5µm)で含有する。当該酸化物の粒径が0.1µm未満である場合、及び/または数密度1個/(5µm×5µm)未満である場合、十分に水素のトラップサイトとして機能することができないおそれがある。当該酸化物の粒径が1.5µm超である場合、及び/または数密度10個/(5µm×5µm)超である場合、合金化溶融亜鉛めっき層の均質性を低下させるおそれがある。酸化物の粒径および数密度は、本実施態様に係る鋼板の微細粒状型酸化物及び/又は粗大粒状型酸化物の測定と同様の手法により測定する。

【0080】

めっき層の厚さは、例えば3~50µmであってよい。また、めっき層の付着量は、片面当たり10~100g/m²である。本発明において、めっき層の付着量は、地鉄の腐食を抑制するインヒビターを加えた酸溶液にめっき層を溶解し、めっき溶解前後の重量変化から決定される。

【0081】

[引張強度]

本発明に係る溶融亜鉛めっき鋼板は、高強度を有していることが好ましく、具体的には440MPa以上の引張強度を有することが好ましい。例えば、引張強度は500MPa以上、600MPa以上、700MPa以上、又は800MPa以上であってもよい。引張強度の上限は特に限定されないが、靱性確保の観点から例えば2000MPa以下であればよい。引張強度の測定は、圧延方向に直角な方向を長手方向とするJIS5号引張試験片を採取し、JIS Z 2241(2011)に準拠して行えばよい。

【0082】

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

【0083】

<鋼板の製造方法>

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

【0084】

本発明に係る鋼板は、例えば、成分組成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、巻取っ

10

20

30

40

50

た熱延鋼板を冷間圧延して冷延鋼板を得る冷延工程、冷延鋼板に対してブラシ研削処理する前処理工程、及び前処理した冷延鋼板を焼鈍する焼鈍工程を行うことで得ることができる。代替的に、熱延工程後に巻き取らず、酸洗してそのまま冷延工程を行ってもよい。

【 0 0 8 5 】

[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、通常の連続鑄造、インゴット法による鑄造などの方法で鑄造すればよい。

【 0 0 8 6 】

[熱延工程]

上記のように鑄造した鋼片を熱間圧延して熱延鋼板を得ることができる。熱延工程は、鑄造した鋼片を直接又は一旦冷却した後に再加熱して熱間圧延することにより行われる。再加熱を行う場合には、鋼片の加熱温度は、例えば 1 1 0 0 ~ 1 2 5 0 であればよい。熱延工程においては、通常、粗圧延と仕上圧延とが行われる。各圧延の温度や圧下率は、所望の金属組織や板厚に応じて適宜変更すればよい。例えば仕上げ圧延の終了温度を 9 0 0 ~ 1 0 5 0 、仕上圧延の圧下率を 1 0 ~ 5 0 % としてもよい。

【 0 0 8 7 】

[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 5 0 0 ~ 8 0 0 であればよい。巻取の前又は巻取った後に巻き戻して、熱延鋼板に所定の熱処理を与えてもよい。代替的に、巻取工程は行わずに熱延工程後に酸洗して後述する冷延工程を行うこともできる。

【 0 0 8 8 】

[冷延工程]

熱延鋼板に酸洗等を行った後、熱延鋼板を冷間圧延して冷延鋼板を得ることができる。冷間圧延の圧下率は、所望の金属組織や板厚に応じて適宜変更すればよく、例えば 2 0 ~ 8 0 % 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。

【 0 0 8 9 】

[前処理工程]

最終的に得られる鋼板の表層において微細粒状型酸化物、粗大粒状型酸化物及び粒界型酸化物を多量に、さらに表層欠乏層を得るためには、冷延鋼板を焼鈍する前に所定の前処理工程を行うことが有効である。当該前処理工程は、冷延鋼板の表面に多量の転位を導入するものである。酸素等の拡散は粒内よりも粒界の方が速いため、冷延鋼板の表面に多量の転位を導入することで粒界の場合と同様に多くのパスを形成することができる。このため、焼鈍時に酸素がこれらの転位に沿って鋼の内部まで拡散（侵入）しやすくなり、また Si 及び Al の拡散速度も向上するため、結果として酸素が鋼の内部の Si 及び / 又は Al と結び付いて微細粒状型酸化物、粗大粒状型酸化物及び粒界型酸化物を形成するのを促進することが可能となる。また、このような内部酸化物の形成促進に伴い、周囲の Si 及び Al 濃度の低下も促進されるため、所望の組成を有する表層欠乏層の形成も促進させることができる。よって、このような前処理工程を行った場合は、後述する焼鈍工程において所望の微細粒状型酸化物、粗大粒状型酸化物、粒界型酸化物及び表層欠乏層を生成しやすい。当該前処理工程は、重研削ブラシで冷延鋼板表面を研削すること（ブラシ研削処理）を含む。重研削ブラシとして、ホタニ社製 D - 1 0 0 を用いてもよい。研削する際に鋼板表面に NaOH 1 . 0 ~ 5 . 0 % 水溶液を塗布するとよい。ブラシ圧下量 0 . 5 ~ 1 0 . 0 mm、より好ましくは 5 . 0 ~ 1 0 . 0 mm、回転数 1 0 0 ~ 1 0 0 0 r p m であるとよい。このような塗布液条件、ブラシ圧下量、回転数に制御してブラシ研削処理を行うことで、後述する焼鈍工程において、微細粒状型酸化物、粗大粒状型酸化物、粒界型酸化物及び表層欠乏層を効率的に鋼板の表層に形成することができる。

【 0 0 9 0 】

[焼鈍工程]

上記前処理工程を行った冷延鋼板に焼鈍を行う。焼鈍は、例えば0.1～30.0MPaの張力をかけた状態で行うのが好ましい。焼鈍時に張力をかけると鋼板に歪みをより効果的に導入することが可能となり、歪みによって鋼板の金属組織の転位が促進され、その転位に沿って酸素が鋼の内部に侵入しやすくなることで、鋼板の内部に酸化物が生成されやすくなる。その結果、粒状型酸化物の数密度の増加、粒界型酸化物の比率の増加並びに表層欠乏層の形成に有利となる。

【0091】

粒状型酸化物を所望のサイズでかつ多量に、そして粒界型酸化物を多量に生成させる観点から、焼鈍工程の保持温度は750～900であるとよく、好ましくは830～880である。焼鈍工程の保持温度が750未満であると、粒界型酸化物が十分多量に生成されないおそれがあり、耐水素脆化性が不十分になる場合がある。一方、焼鈍工程の保持温度が900超であると、粒状型酸化物が粗大化するおそれがあり、所望の粒状型酸化物、粒界型酸化物及び/又は表層欠乏層が得られない場合があり、耐水素脆化性及び/又は耐LME性が不十分になる場合がある。上記保持温度までの昇温速度は、特に限定されないが1～10/秒で行えばよい。また、昇温は、1～10/秒の第1昇温速度と、当該第1昇温速度とは異なる1～10/秒の第2昇温速度とにより、2段階で行ってもよい。

10

【0092】

上記焼鈍工程の保持温度での保持時間は、50～300秒間であるとよく、好ましくは150～250秒間である。保持時間が50秒間未満であると、粒状型酸化物及び/又は粒界型酸化物が十分多量に生成されないおそれがあり、耐LME性及び/又は耐水素脆化性が不十分になる場合がある。一方、保持時間が300秒間超であると、外部酸化が進み、内部酸化が進まないおそれがあり、めっき性、耐水素脆化性及び/又は耐LME性が不十分になる場合がある。

20

【0093】

焼鈍工程の昇温中及び保持(等温)中に、所望の微細粒状型酸化物、粗大粒状型酸化物、粒界型酸化物、及び表層欠乏層を生成させる観点から、加湿を行なう。その露点は、露点-20～10であるとよく、好ましくは-10～5であり、1～15vol% H₂である。露点が低すぎると、鋼板の表面上に外部酸化層が形成され、内部酸化層が十分に形成されないおそれがあり、めっき性、耐水素脆化性及び耐LME性が不十分になる場合がある。一方、露点が高すぎると、粒状型酸化物が粗大化するおそれがあり、所望の粒状型酸化物、粒界型酸化物、及び/又は表層欠乏層が得られないことがある。

30

【0094】

昇温中に加湿を開始する温度は600未満であるとよい。600超で加湿を開始すると、保持温度に到達するまでに内部酸化層及び/又は表層欠乏層が十分に形成されないおそれがある。

【0095】

さらに、焼鈍工程を行う際、特にブラシ研削処理前に鋼板の内部酸化層を除去しておくことが有効である。上述した圧延工程、特に熱延工程の間に鋼板の表層に内部酸化層が形成される場合がある。そのような圧延工程で形成された内部酸化層は、焼鈍工程において微細粒状型酸化物、粗大粒状型酸化物、粒界型酸化物及び/又は表層欠乏層を形成するのを阻害することや外部酸化層の形成を促進するおそれがあるため、当該内部酸化層は酸洗処理等により焼鈍前に除去しておくことが好ましい。より具体的には、焼鈍工程を行う際の冷延鋼板の内部酸化層の深さは、0.5µm以下、好ましくは0.3µm以下、より好ましくは0.2µm以下、さらに好ましくは0.1µm以下にしておくことよい。

40

【0096】

上述した各工程を行うことにより、鋼板の表層に粒状型酸化物及び粒界型酸化物が十分に多量に含まれ、表層欠乏層が生成された鋼板を得ることができる。

【0097】

<めっき鋼板の製造方法>

50

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

【0098】

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

【0099】

[めっき処理工程]

めっき処理工程は、当業者に公知の方法に従って行えばよい。めっき処理工程は、例えば、溶融めっきにより行ってもよく、電気めっきにより行ってもよい。好ましくは、めっき処理工程は溶融めっきにより行われる。めっき処理工程の条件は、所望のめっき層の成分組成、厚さ及び付着量等を考慮して適宜設定すればよい。

10

【0100】

[合金化処理工程]

めっき処理の後、合金化処理を行う。合金化処理工程は、当業者に公知の方法に従って行えばよい。めっきを合金化するのに必要な温度に加熱することにより合金化処理が施される。典型的には、めっき付着量によっても異なるが、例えば、合金化処理は、480以上580以下の温度域で1秒以上50秒以下の時間にわたって加熱することにより行われる。

20

【実施例】

【0101】

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

【0102】

例1：合金化溶融亜鉛めっき鋼板の実施例、比較例について
(鋼板試料の作製)

成分組成を調整した溶鋼を鋳造して鋼片を形成し、鋼片を熱間圧延し、酸洗した後に冷間圧延して冷延鋼板を得た。次いで、室温まで空冷し、冷延鋼板に酸洗処理を施して圧延により形成された内部酸化層を表1に記載の焼鈍前の内部酸化層深さ(μm)まで除去した。次いで、各冷延鋼板からJIS G0417:1999に準拠した方法でサンプルを採取し、鋼板の成分組成をICP-MS法等により分析した。測定した鋼板の成分組成を表1に示す。使用した鋼板の板厚は全て1.6mmであった。

30

【0103】

次いで、一部の冷延鋼板について、NaOH 2.0%水溶液を塗布し、重研削ブラシ(ホタニ社製D-100)を用いて、ブラシ圧下量2.0mm、回転数600rpmで、ブラシ研削する前処理を行い、その後、表1に示す露点、保持温度及び保持時間により焼鈍処理を行い、各鋼板試料を作製した。全ての鋼板試料において、焼鈍時の昇温速度は、500までは6.0/秒とし、500から保持温度までは2.0/秒とした。上記焼鈍処理において、一部の冷延鋼板については30.0MPaの張力をかけた状態で焼鈍処理を行い、その他の冷延鋼板については張力をかけずに焼鈍処理を行った。前処理の有無、及び焼鈍処理の条件(張力有無、加湿帯、露点()、水素濃度(vol%)、昇温工程における加湿開始温度()、保持温度()、及び保持時間(秒))を表1に示す。なお、各鋼板試料について、圧延方向に直角な方向を長手方向とするJIS5号引張試験片を採取し、引張試験をJIS Z 2241(2011)に準拠して行った結果、いずれも440MPa以上であった。

40

【0104】

(合金化溶融亜鉛めっき鋼板試料の作製)

上記の各鋼板試料を100mm×200mmのサイズに切断した後、めっき処理を行うことにより、めっき鋼板試料を作製した。表1において、めっき種は「GA(合金化溶融

50

亜鉛めっき鋼板)」である。溶融亜鉛めっき工程では、切断した試料を440の溶融亜鉛めっき浴に3秒間浸漬した。浸漬後、100mm/秒で引き抜き、N₂ワイピングガスによりめっき付着量を50g/m²に制御した。その後500で1秒以上50秒以下の時間、典型的には20秒程度、にわたって加熱することにより合金化処理を行って、合金化溶融亜鉛めっき鋼板試料を得た。合金化溶融亜鉛めっき層の成分組成をICP-MS法等により分析し、Fe:5.0~15.0%、及びAl:0.01~1.0%を含有し、残部がZn及び不純物からなる成分組成であることを確認した。

【0105】

(合金化溶融亜鉛めっき鋼板試料の表層の分析：粒界型酸化物の比率A)

上記のように作成した各合金化溶融亜鉛めっき鋼板試料を25mm×15mmに切断し、切断後の試料を樹脂に埋め込み鏡面研磨を施し、埋め込み試料を作製した。この埋め込み試料の断面観察から各鋼板試料について、粒界型酸化物の比率Aを測定した。具体的には、150μm幅(=L₀)のSEM画像において、粒界型酸化物の位置を特定し、特定した粒界型酸化物を鋼板母材とめっき層との界面上に投影し、視野内の粒界型酸化物の長さLを求めた。このようにして求めたL₀及びLに基づいて、比率A(%)=100×L/L₀を求めた。各鋼板試料についての粒状型酸化物の比率A(%)を表1に示す。また、同様のSEM画像から、特定した粒界型酸化物の深さDを測定した。

10

【0106】

(合金化溶融亜鉛めっき鋼板試料の表層の分析：めっき層内部の酸化物の数密度)

上記埋め込み試料の断面観察から、各鋼板試料の断面について、5.0μm×5.0μmの領域をSEMで10箇所観察した。観察位置としては、深さ方向(鋼板母材とめっき層との界面に垂直な方向)については、めっき層の表面から前記界面までの5.0μmとし、幅方向(鋼板の表面と平行な方向)については、上記SEM画像の任意の位置の5.0μmとした。得られた各鋼板試料についての各領域のSEM画像を二値化し、二値化像から酸化物部分の面積を算出し、当該面積と等しい面積を有する円の直径、すなわち円相当直径として当該酸化物の粒径(μm)を求め、0.1~1.5μmの粒径範囲内の酸化物の個数を数えた。こうして求めた10箇所の二値化像における酸化物の個数の平均値を、微細粒状型酸化物の数密度とした。各鋼板試料についての酸化物の数密度が1~10個/5×5μm²の場合を「○」とし、それ以外の場合を「×」として表1に示す。

20

【0107】

(合金化溶融亜鉛めっき鋼板試料の表層の分析：表層欠乏層)

各鋼板試料について、表層欠乏層を評価するために、TEM-EDSを用いて鋼板の断面SEM像から算出した内部酸化層の平均深さの1/2の深さにおいて、酸化物を含まない鋼組織の成分を分析した。Si 0.6%かつAl 0.05%を満たす場合を「○」、Si 0.6%かつAl 0.05%を満たさない場合は「×」とした。

30

【0108】

(耐LME性評価)

耐LME性は熱間引張試験で評価した。各鋼板試料を130mm×30mm×1.6mmに切断した短冊状試験片を用い、

昇温速度100/sで800まで加熱した直後に800にて引張速度10mm/sで破断するまで熱間引張試験し、引張強度を測定した。

40

めっきサンプルの引張強度とめっき層が無いサンプルの引張強度を比べて、下記の通り評価した。

A: めっきサンプルの引張強度/めっき層が無いサンプルの引張強度 85%

B: めっきサンプルの引張強度/めっき層が無いサンプルの引張強度 < 85%

【0109】

(耐水素脆化性の評価)

50mm×100mmの各めっき鋼板試料に、リン酸亜鉛系化成処理液(サーフダインSD5350系:日本ペイント・インダストリアルコーティング社製)を用いたリン酸亜鉛処理を行い、その後、電着塗装(PN110パワーニクスグレー:日本ペイント・イン

50

【 0 1 1 1 】

本例では、引張強度が440MPa以上であり、耐水素脆化性の評価がAAまたはAであり、及び耐LME性の評価がAである場合を、高い耐水素脆化性及び耐LME性を有する高強度鋼めっき鋼板として評価した。試料No. 2～8及び23～36については、鋼板の成分組成、粒界型酸化物の比率A並びに表層欠乏層が本発明の範囲を満たしていたため、高い耐LME性及び耐水素脆化性を有していた。試料No. 1は、C量が不足し、十分な強度を得られないだけでなく、所望の粒界型酸化物及び表層欠乏層を得られなかったため、高い耐水素脆化性及び耐LME性が得られなかった。試料No. 9は焼鈍時の露点が低く、十分に内部酸化層が形成されず、外部酸化層が形成され、高い耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 10は焼鈍時の露点が高く、粒状型酸化物が粗大化し、外部酸化層が形成され、所望の粒界型酸化物が得られず、高い耐水素脆化性を得られなかった。試料No. 11は焼鈍時の保持温度が高く、粒状型酸化物が粗大化し、所望の粒界型酸化物が得られず、高い耐水素脆化性を得られなかった。試料No. 12は焼鈍時の保持温度が低く、十分に粒界型酸化層が形成されず、高い耐水素脆化性を得られなかった。試料No. 13は焼鈍時の保持時間が短く、十分に粒界型酸化層が形成されず、高い耐水素脆化性を得られなかった。試料No. 14は焼鈍時の保持時間が長く、十分に内部酸化層が形成されず、外部酸化層が形成され、高い耐水素脆化性を得られなかった。試料No. 15及び17はそれぞれSi量及びMn量が過剰であり、十分に内部酸化層が形成されず、外部酸化層が形成され、高い耐水素脆化性を得られなかった。試料No. 16及び18はそれぞれSi量及びMn量が不足し、十分に内部型酸化層が形成されず、高い耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 19はAl量が過剰であり、十分に内部酸化層が形成されず、外部酸化層が形成され、高い耐水素脆化性を得られなかった。試料No. 20はAl量が不足し、十分に表層欠乏層および内部酸化層が形成されず、高い耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。試料No. 21は、焼鈍昇温時にのみ加湿し、加湿時間が短くなり、十分に粒界型酸化層が形成されず、高い耐水素脆化性を得られなかった。試料No. 22は、焼鈍前の内部酸化層深さが厚く、焼鈍後に十分に内部酸化層が形成されず、外部酸化層が形成され、高い耐水素脆化性を得られなかった。試料No. 27は焼鈍時に鋼板に張力をかけなかったため、十分に内部酸化層が形成されず、高い耐水素脆化性を得られなかった。試料No. 38は焼鈍前のブラシ研削処理を行わなかったため、十分に内部酸化層が形成されず、高い耐水素脆化性を得られなかった。試料No. 39は加湿開始温度が600以上であり、十分に内部酸化層が形成されず、高い耐水素脆化性及び耐LME性を得られなかった。

10

20

30

【 0 1 1 2 】

発明例では、めっき層下方の母材鋼に粒界型酸化層が所定の比率で確認され、EDSによって所定の表層欠乏層が得られていることも確認された。そのため、高い耐水素脆化性及び耐LME性が得られた。一方、比較例では、母材鋼の表面近傍に粒界型酸化物を含む内部酸化層及び/または表層欠乏層が適切に形成されていない。そのため、多量の水素が侵入すること、耐LME性が劣っていること、の少なくとも一つが確認された。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 1 3 】

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

40

【 符号の説明 】

【 0 1 1 4 】

- 1 鋼板
- 2 外部酸化層
- 3 母材鋼

50

- 1 1 鋼板
- 1 2 微細粒状型酸化物
- 1 3 粒界型酸化物
- 1 4 母材鋼
- 1 5 粗大粒状型酸化物
- 1 6 合金化溶融亜鉛めっき層
- 1 7 合金化溶融亜鉛めっき鋼板

【図面】

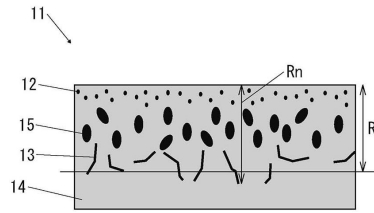
【図 1】

図1



【図 2】

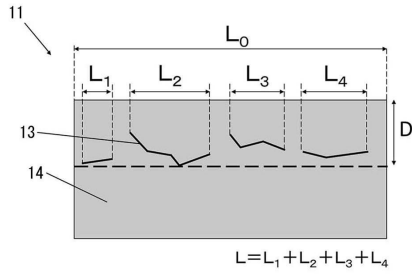
図2



10

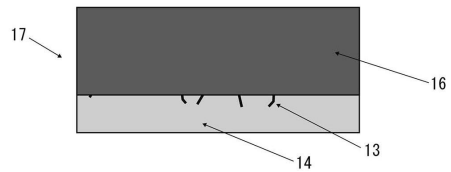
【図 3】

図3



【図 4】

図4



20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 松田 敬太郎
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
- (72)発明者 光延 卓哉
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
- (72)発明者 浦中 将明
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
- (72)発明者 真木 純
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
- (72)発明者 竹林 浩史
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
- 審査官 鈴木 葉子
- (56)参考文献 特開2013-087313(JP, A)
国際公開第2019/116531(WO, A1)
特許第4741376(JP, B2)
国際公開第2016/111275(WO, A1)
国際公開第2013/047836(WO, A1)
米国特許出願公開第2020/0140971(US, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C22C 38/00 - 38/60
C21D 8/00 - 8/10
C21D 9/46 - 9/48