

(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7月13日(13.07.2023)



(10) 国際公開番号
WO 2023/132237 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 2/06 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01) C22C 38/60 (2006.01)
C22C 18/00 (2006.01) C23C 2/26 (2006.01)
C22C 18/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/047088
- (22) 国際出願日: 2022年12月21日(21.12.2022)
- (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 2022-001155 2022年1月6日(06.01.2022) JP
- (71) 出願人: 日本製鉄株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 光延 卓哉 (MITSUNOBU, Takuya); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 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).

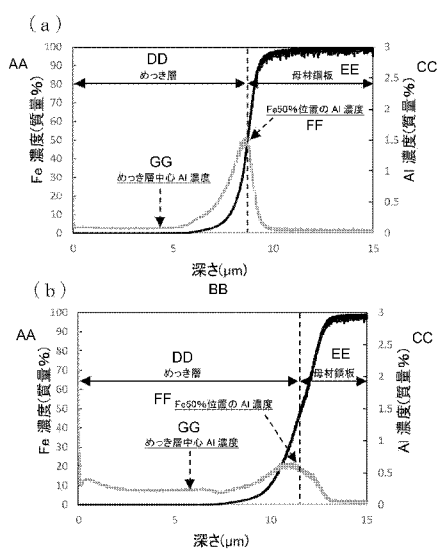
(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目23番1号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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.

(54) Title: PLATED STEEL SHEET

(54) 発明の名称: めっき鋼板

[図1]



AA Fe concentration (% by mass)
 BB Depth (μm)
 CC Al concentration (% by mass)
 DD Plating layer
 EE Base steel sheet
 FF Al concentration at Fe50% position
 GG Al concentration in center of plating layer

(57) Abstract: The present invention provides a plated steel sheet which is provided with a base steel sheet and a plating layer that is formed on the surface of the base steel sheet, and which is characterized in that: the plating layer has a specific chemical composition; and if the plating layer is measured by glow discharge optical emission spectrometry (GDS), the ratio of (Al concentration in center of plating layer)/(Al concentration at position of plating layer, at which Fe concentration is 50% of that of base steel sheet) is 0.10 to 1.50.

(57) 要約: 母材鋼板と、前記母材鋼板の表面に形成されためっき層とを備え、前記めっき層が所定の化学組成を有し、前記めっき層をグロー放電発光分析法(GDS)で測定した場合に、「めっき層中心のAl濃度」/「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のAl濃度」の比が0.10~1.50であることを特徴とするめっき鋼板が提供される。

WO 2023/132237 A1

(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, 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))

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] 自動車等で用いられる鋼板は良好な溶接施工性が求められる。自動車車体の組立及び部品の取付けなどの工程では、主としてスポット溶接が利用されているが、特に亜鉛めっき鋼板同士のスポット溶接又は亜鉛めっき鋼板と非めっき鋼板のスポット溶接においては、液体金属脆化（Liquid Metal Embrittlement：LME）割れを抑制する必要がある。この現象は、溶接入熱により液相化した亜鉛が結晶粒界に沿って鋼板内部に侵入して脆化したところに、溶接により発生する引張応力が作用することで生じる割れである。スポット溶接において、このようなLME割れが生じると、溶接継手の強度が確保できなくなるため、亜鉛めっき鋼板の使用が阻害される場合がある。

[0003] これに関連して、特許文献1では、スポット溶接方法を改良することでこのようなLME割れに対処することが教示されている。より具体的には、特許文献1では、溶接電極間の通電終了後に溶接電極の加圧保持を継続（溶接後保持時間 H_t を延長）し、当該溶接後保持時間 H_t を被溶接部材の総板厚 t の関数として調整することで、電極開放前に溶融した亜鉛系めっきを凝固させ、その結果として溶融した亜鉛系めっきが溶接残留応力の高い箇所の鋼板の結晶粒界に侵入せず、割れを抑制できることが教示されている。

[0004] 特許文献2では、スポット溶接後のスポット溶接部近傍のめっき組織を制御することで割れを抑止することが教示されている。より具体的には、特許文献2では、複数枚の鋼板を重ね合わせた板組を、一对の電極によって挟持しスポット溶接して形成したスポット溶接部を有するスポット溶接部材であって、前記複数枚の鋼板のうち少なくとも1枚は、引張強度780MPa以

上の高強度亜鉛系めっき鋼板であり、且つ、該高強度亜鉛系めっき鋼板のめっき中のAl含有量は0.5質量%以上であり、前記スポット溶接部のコロナボンド端部の外側の熱衝撃領域は、前記高強度亜鉛系めっき鋼板の母材鋼板と前記めっきとの界面に、平均厚さが0.3 μ m以上のFeAl合金層と、該FeAl合金層の上に平均厚さが2.0 μ m以上の亜鉛系めっき層を形成しためっき層を有するスポット溶接部材が記載されている。また、特許文献2では、母材鋼板へのZn侵入を抑制するためには、めっき中のAl含有量を0.5質量%以上とすることで、溶接時の入熱によって鋼板と該鋼板のめっきとの界面に高融点のFeAl合金層を形成することが重要であると教示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2017-047475号公報
特許文献2：国際公開第2020/130079号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 特許文献1及び2では、スポット溶接方法を改良したり、スポット溶接後のスポット溶接部近傍のめっき組織を制御したりといった観点からLME割れの抑制について検討がされている。しかしながら、特許文献1及び2では、スポット溶接前のめっき鋼板におけるめっき組織を改良するという観点からは必ずしも十分な検討はなされていない。したがって、これらの特許文献に記載の発明では、耐LME性の向上に関して依然として改善の余地があった。
- [0007] そこで、本発明は、新規な構成により、スポット溶接時のLME割れの発生を抑制又は低減することができる改善された耐LME性を有するめっき鋼板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、LME割れの発生を抑制又は低減するために、特にめっき鋼板におけるめっき層の組織に着目して検討を行った。その結果、本発明者らは、Alを比較的少ない量で含有するめっき層において、めっき層中心のAl濃度を母材鋼板とめっき層との界面付近のAl濃度に対して所定の範囲内に制御することで、めっき鋼板の耐LME性を顕著に改善することができることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 上記目的を達成し得た本発明は下記のとおりである。

(1) 母材鋼板と、前記母材鋼板の表面に形成されためっき層とを備え、前記めっき層が、質量%で、

Al : 0.10~1.50%、及び

Fe : 0.01~2.00%

を含有し、さらに、

Mg : 0~1.500%、

Si : 0~1.000%、

Ni : 0~1.000%、

Ca : 0~4.000%、

Sb : 0~0.500%、

Pb : 0~0.500%、

Cu : 0~1.000%、

Sn : 0~1.000%、

Ti : 0~1.000%、

Cr : 0~1.000%、

Nb : 0~1.000%、

Zr : 0~1.000%、

Mn : 0~1.000%、

Mo : 0~1.000%、

Ag : 0~1.000%、

Li : 0~1.000%、

L a : 0 ~ 0. 5 0 0 %、
C e : 0 ~ 0. 5 0 0 %、
B : 0 ~ 0. 5 0 0 %、
Y : 0 ~ 0. 5 0 0 %、
P : 0 ~ 0. 5 0 0 %、及び
S r : 0 ~ 0. 5 0 0 %

の少なくとも1種を合計で5. 0 0 0 %以下含有し、

残部がZ n及び不純物からなる化学組成を有し、

前記めっき層をグロー放電発光分析法（GDS）で測定した場合に、「めっき層中心のAl濃度」／「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のAl濃度」の比が0. 1 0 ~ 1. 5 0であることを特徴とする、めっき鋼板。

（2）前記化学組成が、質量%で、Al : 0. 3 0 ~ 1. 5 0 %を含有し、前記めっき層をGDSで測定した場合に、「めっき層中心のAl濃度」／「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のAl濃度」の比が0. 2 0 ~ 1. 5 0であることを特徴とする、上記（1）に記載のめっき鋼板。

（3）前記化学組成が、質量%で、Al : 0. 3 0 ~ 1. 5 0 %を含有し、前記めっき層をGDSで測定した場合に、「めっき層中心のAl濃度」／「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のAl濃度」の比が0. 3 0 ~ 1. 5 0であることを特徴とする、上記（1）に記載のめっき鋼板。

（4）前記めっき層が熔融亜鉛めっき（GI）層であることを特徴とする、上記（1）～（3）のいずれか1項に記載のめっき鋼板。

（5）780MPa以上の引張強さを有することを特徴とする、上記（1）～（4）のいずれか1項に記載のめっき鋼板。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、スポット溶接時のLME割れの発生を抑制又は低減することができる改善された耐LME性を有するめっき鋼板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]めっき鋼板のGDSによる分析結果を示す図であり、(a)は通常の方法で製造したAl含有めっき鋼板のGDSによる分析結果を示し、(b)は本発明の実施形態に係るめっき鋼板のGDSによる分析結果を示している。

発明を実施するための形態

[0012] <めっき鋼板>

本発明の実施形態に係るめっき鋼板は、母材鋼板と、前記母材鋼板の表面に形成されためっき層とを備え、

前記めっき層が、質量%で、

Al : 0.10~1.50%、及び

Fe : 0.01~2.00%

を含有し、さらに、

Mg : 0~1.500%、

Si : 0~1.000%、

Ni : 0~1.000%、

Ca : 0~4.000%、

Sb : 0~0.500%、

Pb : 0~0.500%、

Cu : 0~1.000%、

Sn : 0~1.000%、

Ti : 0~1.000%、

Cr : 0~1.000%、

Nb : 0~1.000%、

Zr : 0~1.000%、

Mn : 0~1.000%、

Mo : 0~1.000%、

Ag : 0~1.000%、

Li : 0~1.000%、

L a : 0 ~ 0. 5 0 0 %、
C e : 0 ~ 0. 5 0 0 %、
B : 0 ~ 0. 5 0 0 %、
Y : 0 ~ 0. 5 0 0 %、
P : 0 ~ 0. 5 0 0 %、及び
S r : 0 ~ 0. 5 0 0 %

の少なくとも1種を合計で5. 0 0 0 %以下含有し、

残部がZ n及び不純物からなる化学組成を有し、

前記めっき層をグロー放電発光分析法（GDS）で測定した場合に、「めっき層中心のA l濃度」／「F e濃度が母材鋼板の5 0 %となるめっき層位置のA l濃度」の比が0. 1 0 ~ 1. 5 0であることを特徴としている。

[0013] 先に述べたとおり、亜鉛めっき鋼板同士のスポット溶接又は亜鉛めっき鋼板と非めっき鋼板のスポット溶接においては、LME割れを抑制する必要がある。例えば、亜鉛めっき鋼板を少なくとも1枚以上含む2枚以上の鋼板を重ねてスポット溶接して継手を作製する際、溶接金属（ナゲット）の外側に形成される圧接部の内部若しくはそのすぐ外側又は電極側の表面でLME割れが発生する場合がある。LME割れは、スポット溶接の際に溶接入熱により液相化した亜鉛が結晶粒界に沿って鋼板内部に侵入して脆化したところに、溶接により発生する引張応力、例えば電極による加圧力や溶接部の膨張収縮、電極解放時のスプリングバックなど多くの要因によって発生する引張応力が鋼板に作用することで生じる。そこで、本発明者らは、このような鋼板内部への亜鉛の侵入を抑制又は低減すべく、めっき鋼板におけるめっき層の組織に着目し、当該めっき層の組織をより適切なものとする観点から検討を行った。

[0014] まず、本発明者らは、亜鉛（Z n）を主体とするめっき層においてアルミニウム（A l）を比較的少ない量すなわち0. 1 0 ~ 1. 5 0質量%の量で添加することが鋼板内部へのZ nの侵入を抑制又は低減する観点から有効であることを見出した。A lの添加量が多くなると、Z n - A l共晶組成にめ

つき層の組成が近づくため、めっき層の融点が低下する。このため、Alの過剰な添加は、溶融Znの鋼板内部への侵入を抑制又は低減して耐LME性を向上させるという観点からは不利に作用する可能性が高く、特に1.50質量%を大きく超えてAlを添加した場合には、Alの過剰な添加に基づくマイナスの効果が顕著となり、Al添加によるLME割れの抑制効果を十分に発揮することができなくなるものと考えられる。加えて、本発明者らは、めっき層中のAl濃度分布を、めっき層中心のAl濃度が母材鋼板とめっき層との界面付近のAl濃度、より具体的にはFe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のAl濃度に対して0.10~1.50の比率となるように制御することで、めっき鋼板の耐LME性を顕著に改善することができることを見出した。以下、図面を参照してより詳しく説明する。

[0015] 図1は、めっき鋼板のGDSによる分析結果を示す図であり、図1(a)は通常の方法で製造したAl含有めっき鋼板のGDSによる分析結果を示し、図1(b)は本発明の実施形態に係るめっき鋼板のGDSによる分析結果を示している。まず、図1(a)を参照すると、通常の方法でZnを主体とするめっき層にAlを0.20%含有させたAl含有めっき鋼板では、めっき表面に相当する深さ位置0 μ mからの深さが深くなるにつれて、Al濃度が次第に上昇し、母材鋼板とめっき層との界面付近、すなわちFe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置付近においてAl濃度が比較的高いピークを有することがわかる。このAl濃度のピークは、母材鋼板とめっき層との界面においてFeとAlの合金を含むFe-Alバリア層が形成されていることを示唆するものである。Al濃度のピークが比較的高いことから明らかなように、通常の方法で製造したAl含有めっき鋼板では、めっき層中のより多くのAlがFe-Alバリア層の形成に消費されて比較的厚いFe-Alバリア層が形成されている。それゆえ、図1(a)では、母材鋼板とめっき層との界面付近からめっき表面側に進むにつれてAl濃度が大きく減少し、その後ほぼ一定の非常に低い値となり、Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置とめっき表面との中間位置に相当するめっき層中心にお

いてA I濃度が約0.1%程度の低い値を示していることがわかる。

[0016] これとは対照的に、図1(b)を参照すると、同様のA I含有量を有するめっき層を備えた本発明の実施形態に係るめっき鋼板では、母材鋼板とめっき層との界面付近のA I濃度が図1(a)の場合と比較して非常に低いことがわかる。したがって、本発明の実施形態に係るめっき鋼板では、図1(a)の場合と比較して薄いFe-A Iバリア層が形成されている。これに関連して、図1(b)では、母材鋼板とめっき層との界面付近からめっき表面側に進んでも、めっき層中のA I濃度は大きく減少することなく、比較的緩やかに減少し、その後ほぼ一定の値となり、めっき層中心においてA I濃度が約0.2%を超え、図1(a)の場合と比較して約2倍以上の非常に高い値を示していることがわかる。図1(a)及び(b)のGDSによる分析結果から、本発明の実施形態に係るめっき鋼板では、めっき層中のA Iの多くはFe-A Iバリア層の形成に消費されることなく、当該Fe-A Iバリア層以外のめっき層中にA I相として、例えば固溶状態において存在していると考えられる。本発明者らは、これらのめっき鋼板のGDSによる分析結果と、図1(b)のめっき鋼板が図1(a)のめっき鋼板に比べて高い耐LME性を実験的に示した事実とから、Fe-A Iバリア層以外のめっき層中に存在するA I相が熔融Znの鋼板内部への侵入を抑制又は低減する上で非常に重要な役割を果たすものと考えてさらに検討を行った。その結果、本発明者らは、A I全体の添加量を1.50質量%以下の比較的低い量に制御してめっき層における融点の低下に基づく耐LME性の劣化を抑制しつつ、めっき層をGDSで測定した場合の「めっき層中心のA I濃度」/「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のA I濃度」の比を0.10~1.50の範囲内に制御することで、めっき層にA Iを添加したことによる効果を十分に発揮して熔融Znの鋼板内部への侵入を抑制又は低減し、これに関連してめっき鋼板の耐LME性を顕著に向上させることができることを見出した。

[0017] 何ら特定の理論に束縛されることを意図するものではないが、本発明の実

施形態に係るめっき鋼板においては、めっき層中のAlが以下のように作用して、スポット溶接の際に溶接入熱により液相化したZnが結晶粒界に沿って鋼板内部に侵入するのを抑制又は低減しているものと考えられる。より詳しく説明すると、まず、めっき鋼板において母材鋼板とめっき層との界面に形成されるFe-Alバリア層は比較的脆いため、スポット溶接の際に電極による加圧力等に起因して鋼板に負荷される応力によって比較的容易に破断するものと考えられる。スポット溶接の際に溶融したZnは、このようなFe-Alバリア層の破断によって母材鋼板と直接的に接触することになるため、溶融したZnが結晶粒界に沿って鋼板内部に侵入するリスクが高まる。しかしながら、本発明の実施形態に係るめっき鋼板によれば、めっき層中のFe-Alバリア層以外の部分において比較的多く存在するAlがFe-Alバリア層の破断によってZnとともに母材鋼板と直接的に接触することになる。この場合、スポット溶接時の入熱によりめっき層中のAlが母材鋼板中のFeと反応して、新たにFe-Alバリア層を形成し、結果として破断したFe-Alバリア層が補修されることになると考えられる。すなわち、Fe-Alバリア層以外のめっき層中にAlが多く存在することで、スポット溶接時にZnがFe-Alバリア層の破断等によって母材鋼板と直接的に接触することになっても、すぐ近くに存在するAlによって直ちに破断部に新たなFe-Alバリア層が形成されることになる。このため、本発明の実施形態に係るめっき鋼板によれば、スポット溶接時における溶融Znの鋼板内部への侵入を顕著に抑制又は低減することができるので、めっき鋼板におけるLME割れの発生を確実に抑制又は低減することが可能になるものと考えられる。従来、Zn系めっき層にAlを添加しためっき鋼板は知られているものの、めっき層の融点の低下を考慮してめっき層全体のAl量を比較的強く抑えつつ、一方でFe-Alバリア層以外のめっき層中のAl量を増加させることによってスポット溶接時における溶融Znの鋼板内部への侵入を抑制又は低減することができるという事実は従来知られておらず、今回、本発明者らによって初めて明らかにされたことである。

[0018] 以下、本発明の実施形態に係るめっき鋼板についてより詳しく説明する。
以下の説明において、各元素の含有量の単位である「%」は、特に断りがな
い限り「質量%」を意味するものである。また、本明細書において、数値範
囲を示す「～」とは、特に断りが無い場合、その前後に記載される数値を下
限值及び上限値として含む意味で使用される。

[0019] [めっき層]

本発明の実施形態によれば、めっき層は母材鋼板の表面に形成され、例え
ば母材鋼板の少なくとも一方、好ましくは両方の表面に形成される。めっき
層は下記の化学組成を有する。

[0020] [Al : 0.10～1.50%]

Alは、溶融したZnが結晶粒界に沿って鋼板内部に侵入するのを抑制す
るのに有効な元素である。このような効果を十分に得るために、Al含有量
は0.10%以上とする。Al含有量は0.12%以上、0.15%以上、
0.18%以上、0.20%以上、0.25%以上、0.30%以上、0.
35%以上、0.40%以上、0.60%超、0.62%以上、0.65%
以上又は0.70%以上であってもよい。一方で、Alを過度に含有すると
、Zn-Al共晶組成にめっき層の組成が近づくため、めっき層の融点が低
下する。このため、スポット溶接の際にめっき層中のZnが溶融しやすくな
り、LME割れを促進させてしまう場合がある。したがって、Al含有量は
1.50%以下とする。Al含有量は1.45%以下、1.40%以下、1
.30%以下、1.20%以下、1.10%以下、1.00%以下、0.9
0%以下又は0.80%以下であってもよい。

[0021] [Fe : 0.01～2.00%]

Feは、例えば、母材鋼板からめっき浴中に溶け出したり、めっき処理の
際にAlと反応して母材鋼板とめっき層との界面にFe-Alバリア層を形
成したりして、めっき層中に不可避免的に含まれる元素である。このため、本
発明の実施形態に係るめっき鋼板では、めっき層中のFe含有量は0.01
%以上となる。Fe含有量は0.05%以上、0.10%以上、0.15%

以上、0.20%以上、0.25%以上、0.30%以上、0.40%以上又は0.50%以上であってもよい。一方で、めっき層中のFe含有量が高すぎると、めっき層中のAlがFeと化合したり、あるいはFe-Alバリア層の形成に多くのAlが消費されたりし、その結果として、Al添加によるLME割れの抑制効果を十分に発揮することができなくなる場合がある。したがって、Fe含有量は2.00%以下とする。Fe含有量は1.80%以下、1.60%以下、1.50%以下、1.30%以下、1.20%以下、1.00%以下、0.90%以下、0.80%以下、0.70%以下又は0.60%以下であってもよい。

[0022] めっき層の基本化学組成は上記のとおりである。さらに、めっき層は、任意選択で、Mg：0～1.500%、Si：0～1.000%、Ni：0～1.000%、Ca：0～4.000%、Sb：0～0.500%、Pb：0～0.500%、Cu：0～1.000%、Sn：0～1.000%、Ti：0～1.000%、Cr：0～1.000%、Nb：0～1.000%、Zr：0～1.000%、Mn：0～1.000%、Mo：0～1.000%、Ag：0～1.000%、Li：0～1.000%、La：0～0.500%、Ce：0～0.500%、B：0～0.500%、Y：0～0.500%、P：0～0.500%、及びSr：0～0.500%の少なくとも1種を含有してもよい。これらの任意選択元素は、めっき層を構成する上記基本成分、とりわけAlの作用及び機能を十分に発揮させる観点から、合計で5.000%以下とする。任意選択元素は、合計で4.500%以下、4.000%以下、3.500%以下、3.000%以下、2.500%以下、2.000%以下、1.500%以下又は1.000%以下であってもよい。以下、これらの任意選択元素について詳しく説明する。

[0023] [Mg：0～1.500%]

Mgは、めっき層の耐食性を向上させるのに有効な元素である。Mg含有量は0%であってもよいが、このような効果を得るためには、Mg含有量は0.001%以上であることが好ましい。Mg含有量は0.010%以上、

0.050%以上又は0.100%以上であってもよい。一方で、Mgを過度に含有すると、めっき層中に脆性な化合物であるMgZn系化合物が多く生成する場合があります、加工性低下の原因となり得る。したがって、Mg含有量は1.500%以下であることが好ましい。Mg含有量は1.200%以下、1.000%以下、0.800%以下、0.500%以下、0.240%以下、0.220%以下又は0.200%以下であってもよい。

[0024] [Si : 0~1.000%]

Siは、めっき層の耐食性を向上させるのに有効な元素である。Si含有量は0%であってもよいが、必要に応じて、Siは0.0001%以上又は0.001%以上の量でめっき層中に含有されていてもよい。一方で、Siを過度に含有すると、めっき層のめっき密着性が低下する場合がある。したがって、Si含有量は1.000%以下であることが好ましい。Si含有量は0.800%以下、0.500%以下、0.100%以下又は0.050%以下であってもよい。

[0025] [Ni : 0~1.000%]

Niは、めっき層の耐食性を向上させるのに有効な元素である。Ni含有量は0%であってもよいが、このような効果を得るためには、Ni含有量は0.001%以上であることが好ましい。Ni含有量は0.005%以上、0.010%以上又は0.020%以上であってもよい。一方で、Niを過度に含有すると、金属間化合物が多く形成し、耐食性を低下させる場合がある。したがって、Ni含有量は1.000%以下であることが好ましい。Ni含有量は0.800%以下、0.600%以下又は0.400%以下であってもよい。

[0026] [Ca : 0~4.000%]

Caは、めっき浴の濡れ性を確保するのに有効な元素である。Ca含有量は0%であってもよいが、このような効果を得るためには、Ca含有量は0.001%以上であることが好ましい。Ca含有量は0.010%以上、0.100%以上又は1.000%以上であってもよい。一方で、Caを過度

に含有すると、めっき層中に硬い金属間化合物を多量に形成して、めっき層が脆くなり、鋼板との密着性を低下させる場合がある。したがって、Ca含有量は4.000%以下であることが好ましい。Ca含有量は3.000%以下、2.000%以下又は1.500%以下であってもよい。

[0027] [Sb:0~0.500%、Pb:0~0.500%、Cu:0~1.000%、Sn:0~1.000%、Ti:0~1.000%、Cr:0~1.000%、Nb:0~1.000%、Zr:0~1.000%、Mn:0~1.000%、Mo:0~1.000%、Ag:0~1.000%、Li:0~1.000%、La:0~0.500%、Ce:0~0.500%、B:0~0.500%、Y:0~0.500%、P:0~0.500%及びSr:0~0.500%]

Sb、Pb、Cu、Sn、Ti、Cr、Nb、Zr、Mn、Mo、Ag、Li、La、Ce、B、Y、P及びSrは、めっき層中に含まれなくてもよいが、0.0001%以上又は0.001%以上の量においてめっき層中に存在し得る。これらの元素は、所定の含有量の範囲内であれば、めっき鋼板としての性能に悪影響は及ぼさない。しかしながら、各元素の含有量が過剰な場合には耐食性を低下させる場合がある。したがって、Sb、Pb、La、Ce、B、Y、P及びSrの含有量は0.500%以下であることが好ましく、例えば0.300%以下、0.100%以下又は0.050%以下であってもよい。同様に、Cu、Sn、Ti、Cr、Nb、Zr、Mn、Mo、Ag及びLiの含有量は1.000%以下であることが好ましく、例えば0.800%以下、0.500%以下又は0.100%以下であってもよい。

[0028] めっき層において、上記の元素以外の残部はZn及び不純物からなる。めっき層における不純物とは、めっき層を製造する際に、原料を始めとして、製造工程の種々の要因によって混入する成分等である。

[0029] めっき層の化学組成は、母材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。

[0030] めっき層としては、上記の化学組成を有する任意のめっき層であってよく特に限定されないが、例えば溶融亜鉛めっき (G I) 層であることが好ましい。例えば、合金化熱処理を施した場合には、めっき層中の F e 含有量が高くなり、最終的なめっき層において所望の化学組成及び「めっき層中心の A l 濃度」 / 「F e 濃度が母材鋼板の 5 0 % となるめっき層位置の A l 濃度」の比を得ることができない場合がある。また、めっき層の厚さは、例えば 3 ~ 5 0 μ m であってよい。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 1 0 ~ 1 7 0 g / m² であってよい。めっき層の付着量は、片面当たり 4 5 g / m² 以上又は 5 0 g / m² 以上であってよい。同様に、めっき層の付着量は、片面当たり 7 5 g / m² 以下又は 7 0 g / m² 以下であってよい。めっき層の付着量は、母材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、酸洗前後の重量変化から決定される。

[0031] [「めっき層中心の A l 濃度」 / 「F e 濃度が母材鋼板の 5 0 % となるめっき層位置の A l 濃度」の比 : 0. 1 0 ~ 1. 5 0]

本発明の実施形態では、めっき層をグロー放電発光分析法 (G D S) で測定した場合に、「めっき層中心の A l 濃度」 / 「F e 濃度が母材鋼板の 5 0 % となるめっき層位置の A l 濃度」の比は 0. 1 0 ~ 1. 5 0 である。G D S で測定した場合の「めっき層中心の A l 濃度」と「F e 濃度が母材鋼板の 5 0 % となるめっき層位置の A l 濃度」の比をこのような範囲内に制御することで、めっき層に A l を添加したことによる効果を十分に発揮して溶融 Z n の鋼板内部への侵入を抑制又は低減することができ、その結果としてめっき鋼板の耐 L M E 性を顕著に向上させることが可能となる。耐 L M E 性を向上させる観点からは、「めっき層中心の A l 濃度」 / 「F e 濃度が母材鋼板の 5 0 % となるめっき層位置の A l 濃度」の比は高いほどよく、好ましくは 0. 1 5 以上、より好ましくは 0. 2 0 以上、最も好ましくは 0. 3 0 以上であり、例えば 0. 4 0 以上、0. 4 2 以上、0. 4 5 以上、0. 5 0 以上、0. 5 5 以上又は 0. 6 0 以上であってよい。この比は、めっき層全体

のA I含有量を増加させつつ、後で詳しく説明するめっき鋼板の製造方法を適用することで増加させることが可能である。例えば、この比を0.20以上又は0.30以上とするためには、めっき層全体のA I含有量は0.30%以上とすることが好ましい。一方で、「めっき層中心のA I濃度」/「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のA I濃度」の比が高くなりすぎると、それに関連するめっき層全体のA I含有量の増加に伴い、めっき層の融点が低下する場合がある。このため、スポット溶接の際にめっき層中のZnが溶融しやすくなり、LME割れを促進させてしまうおそれがある。したがって、本発明の実施形態においては、「めっき層中心のA I濃度」/「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のA I濃度」の比は1.50以下とし、例えば1.40以下、1.30以下、1.20以下、1.10以下又は1.00以下であってもよい。

[0032] [「めっき層中心のA I濃度」/「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のA I濃度」の比の測定方法]

「めっき層中心のA I濃度」/「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のA I濃度」の比は、以下のようにして決定される。まず、めっき鋼板から50mm×50mmのサイズに切断しためっき鋼板試料を得、次いで当該めっき鋼板試料をグロー放電発光分析(GDS)測定することにより、めっき層の表面から深さ方向100μmまでのA I濃度分布を得る。次に、GDS測定にてFe強度が母材鋼板のFe強度(試料のめっき層の表面から深さ100μm位置でのFe強度)の50%となる深さ位置でのA I濃度を「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のA I濃度」として決定し、この深さ位置から表面までの距離をめっき層の厚さと定義する。当該めっき層の厚さの1/2位置におけるGDSによるA I濃度を「めっき層中心のA I濃度」として決定し、最終的に「めっき層中心のA I濃度」/「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のA I濃度」の比を決定する。

[0033] [母材鋼板]

本発明の実施形態において、上記のめっき層を形成するための母材鋼板は、特に限定されず任意の適切な材料であってよい。例えば、母材鋼板は、めっき鋼板の引張強さが780MPa以上となるような化学組成を有する材料であってよい。一般に、LME割れは、比較的高い強度を有する鋼板をスポット溶接した場合にその発生が顕著となり、鋼板を高強度化するほどLME割れの感受性が高まる傾向にあることが知られている。したがって、本発明の実施形態に係るめっき鋼板が780MPa以上の高い引張強さを有する場合には、同じ引張強さを有する従来のめっき鋼板の場合と比較して、LME割れの抑制効果が特に顕著なものとなる。

[0034] [母材鋼板の好ましい化学組成]

本発明は、上記のとおり、スポット溶接時のLME割れの発生を抑制又は低減することができる改善された耐LME性を有するめっき鋼板を提供することを目的とするものであって、所定の化学組成を有し、GDSで測定した場合に、「めっき層中心のAl濃度」/「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のAl濃度」の比が0.10~1.50であるめっき層を母材鋼板の表面に形成することによって当該目的を達成するものである。したがって、母材鋼板の化学組成自体は、本発明の目的を達成する上で必須の技術的特徴でないことは明らかである。以下、本発明の実施形態に係るめっき鋼板において使用される母材鋼板の好ましい化学組成について詳しく説明するが、これらの説明は、スポット溶接した場合にLMEの発生が顕著となる780MPa以上の引張強さを有するめっき鋼板であって、すなわち、本発明に係るLME割れの抑制効果が特に顕著なめっき鋼板に関する母材鋼板の好ましい化学組成の単なる例示を意図するものであり、本発明をこのような特定の化学組成を有する母材鋼板を使用したものに限定することを意図するものではない。

[0035] 本発明の実施形態において、例えば、母材鋼板は、質量%で、

C : 0.01~0.50%、

Si : 0.01~3.50%、

Mn : 0.10~5.00%、
P : 0.100%以下、
S : 0.0300%以下、
N : 0.0100%以下、
O : 0~0.020%、
Al : 0~1.000%、
B : 0~0.010%、
Nb : 0~0.150%、
Ti : 0~0.20%、
Mo : 0~3.00%、
Cr : 0~2.00%、
V : 0~1.00%、
Ni : 0~2.00%、
W : 0~1.00%、
Ta : 0~0.10%、
Co : 0~3.00%、
Sn : 0~1.00%、
Sb : 0~0.50%、
Cu : 0~2.00%、
As : 0~0.050%、
Mg : 0~0.100%、
Ca : 0~0.100%、
Zr : 0~0.100%、
Hf : 0~0.100%、
REM : 0~0.10、並びに
残部 : Fe 及び不純物

からなる化学組成を有することが好ましい。以下、各元素についてより詳しく説明する。

[0036] [C : 0.01~0.50%]

Cは、安価に引張強さを増加させる元素であり、鋼の強度を制御するために重要な元素である。このような効果を十分に得るために、C含有量は0.01%以上とすることが好ましい。C含有量は0.05%以上、0.08%以上、0.09%以上、0.10%以上又は0.15%以上であってもよい。一方で、Cを過度に含有すると、伸びの低下を招く場合がある。このため、C含有量は0.50%以下とすることが好ましい。C含有量は0.40%以下、0.35%以下又は0.30%以下であってもよい。

[0037] [Si : 0.01~3.50%]

Siは、脱酸剤として作用し、冷延板焼鈍中の冷却過程における炭化物の析出を抑制する元素である。このような効果を十分に得るために、Si含有量は0.01%以上とすることが好ましい。Si含有量は0.05%以上、0.08%以上、0.10%以上、0.30%以上又は0.80%以上であってもよい。一方で、Siを過度に含有すると、鋼強度の増加とともに伸びの低下を招く場合がある。このため、Si含有量は3.50%以下とすることが好ましい。Si含有量は2.50%以下、2.00%以下又は1.50%以下であってもよい。

[0038] [Mn : 0.10~5.00%]

Mnは、鋼のフェライト変態に影響を与える元素であり、強度上昇に有効な元素である。このような効果を十分に得るために、Mn含有量は0.10%以上とすることが好ましい。Mn含有量は0.50%以上、0.60%以上、0.80%以上、1.00%以上又は1.50%以上であってもよい。一方で、Mnを過度に含有すると、鋼強度の増加とともに伸びの低下を招く場合がある。このため、Mn含有量は5.00%以下とすることが好ましい。Mn含有量は4.00%以下、3.00%以下又は2.50%以下であってもよい。

[0039] [P : 0.100%以下]

Pは、粒界に偏析して鋼の脆化を促す元素である。P含有量は少ないほど

好ましいため、理想的には0%である。しかしながら、P含有量の過度な低減はコストの大幅な増加を招く場合がある。このため、P含有量は0.0001%以上としてもよく、0.001%以上又は0.005%以上であってもよい。一方で、Pを過度に含有すると、上記のとおり粒界偏析により鋼の脆化を招く場合がある。したがって、P含有量は0.100%以下とすることが好ましい。P含有量は0.050%以下、0.030%以下又は0.010%以下であってもよい。

[0040] [S : 0.0300%以下]

Sは、鋼中でMnS等の非金属介在物を生成し、鋼材部品の延性の低下を招く元素である。S含有量は少ないほど好ましいため、理想的には0%である。しかしながら、S含有量の過度な低減はコストの大幅な増加を招く場合がある。このため、S含有量は0.0001%以上としてもよく、0.0002%以上、0.0010%以上又は0.0050%以上であってもよい。一方で、Sを過度に含有すると、冷間成形時に非金属介在物を起点とした割れの発生を招く場合がある。したがって、S含有量は0.0300%以下とすることが好ましい。S含有量は0.0200%以下、0.0150%以下又は0.0100%以下であってもよい。

[0041] [N : 0.0100%以下]

Nは、鋼板中で粗大な窒化物を形成し、鋼板の加工性を低下させる元素である。N含有量は少ないほど好ましいため、理想的には0%である。しかしながら、N含有量の過度な低減は製造コストの大幅な増加を招く場合がある。このため、N含有量は0.0001%以上としてもよく、0.0005%以上又は0.0010%以上であってもよい。一方で、Nを過度に含有すると、上記のとおり粗大な窒化物を形成して鋼板の加工性を低下させる場合がある。したがって、N含有量は0.0100%以下とすることが好ましい。N含有量は0.0080%以下又は0.0050%以下であってもよい。

[0042] 母材鋼板の好ましい基本化学組成は上記のとおりである。さらに、母材鋼板は、必要に応じて、残部のFeの一部に代えて、O : 0~0.020%、

Al : 0~1.000%、B : 0~0.010%、Nb : 0~0.150%、Ti : 0~0.20%、Mo : 0~3.00%、Cr : 0~2.00%、V : 0~1.00%、Ni : 0~2.00%、W : 0~1.00%、Ta : 0~0.10%、Co : 0~3.00%、Sn : 0~1.00%、Sb : 0~0.50%、Cu : 0~2.00%、As : 0~0.050%、Mg : 0~0.100%、Ca : 0~0.100%、Zr : 0~0.100%、Hf : 0~0.100%、及びREM : 0~0.100%からなる群より選択される1種又は2種以上を含有してもよい。各元素は0.0001%以上、0.0005%以上又は0.001%以上であってもよい。

[0043] 母材鋼板において、上記の元素以外の残部はFe及び不純物からなる。母材鋼板における不純物とは、母材鋼板を工業的に製造する際に、鉱石やスクラップ等のような原料を始めとして、製造工程の種々の要因によって混入する成分等である。

[0044] 母材鋼板の化学組成は、一般的な分析方法によって測定すればよい。例えば、母材鋼板の化学組成は、まず機械研削によりめっき層を除去し、次いで誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES：Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry）を用いて測定すればよい。C及び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。

[0045] [母材鋼板の板厚]

母材鋼板の板厚は、特に限定されないが、例えば0.2mm以上であり、0.3mm以上、0.6mm以上、1.0mm以上又は2.0mm以上であってもよい。同様に、母材鋼板の板厚は、例えば6.0mm以下であり、5.0mm以下、4.0mm以下、3.0mm以下又は2.5mm以下であってもよい。

[0046] [めっき鋼板の機械特性]

本発明の実施形態に係るめっき鋼板は、任意の適切な引張強さを有するこ

とができ、特に限定されないが、例えば780MPa以上の引張強さを有することが好ましい。上記のとおり、LME割れは、比較的高い強度を有する鋼板をスポット溶接した場合にその発生が顕著となる。このため、本発明の実施形態に係るめっき鋼板が780MPa以上の高い引張強さを有する場合には、同じ引張強さを有する従来のめっき鋼板の場合と比較して、LME割れの抑制効果が特に顕著なものとなる。例えば、本発明の実施形態においては、めっき鋼板の引張強さは980MPa以上、1080MPa以上又は1180MPa以上であってもよい。上限は特に限定されないが、例えば、めっき鋼板の引張強さは2300MPa以下、2000MPa以下、1800MPa以下又は1500MPa以下であってもよい。引張強さは、試験片の長手方向がめっき鋼板の圧延直角方向と平行になる向きからJIS5号試験片を採取し、JIS Z 2241:2011に準拠して引張試験を行うことで測定される。

[0047] <めっき鋼板の製造方法>

次に、本発明の実施形態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、本発明の実施形態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。

[0048] 本発明に係るめっき鋼板は、例えば、化学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、巻取った熱延鋼板を冷間圧延して冷延鋼板を得る冷延工程、前処理工程、前処理した冷延鋼板を焼鈍する焼鈍工程、及び得られた母材鋼板にめっき層を形成するめっき工程を行うことで製造することができる。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。以下、各工程について詳しく説明する。

[0049] [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 casting、インゴット法による casting などの方法で casting すればよい。

[0050] [熱延工程]

casting 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、casting 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℃であってよい。熱延工程においては、通常、粗圧延と仕上げ圧延とが行われる。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決定することができる。例えば仕上げ圧延の終了温度は 900～1050℃であってよく、仕上げ圧延の圧下率は 10～50%であってよい。

[0051] [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決定することができ、例えば 500～800℃であってよい。巻取前又は巻取った後に巻き戻して、熱延鋼板に所定の熱処理を与えてもよい。代替的に、巻取工程は行わずに熱延工程後に酸洗して後述する冷延工程を行うこともできる。

[0052] [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決定することができ、例えば 20～80%であってよい。冷延工程後は、例えば空冷して室温まで冷却してもよい。

[0053] [前処理工程]

次に、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。このような前処理工程としては、脱脂処理及び任意選択の研削処理を含むことができる。脱脂処理は、例えば pH 8.0 以上の溶液中で冷延鋼板を通電すること（電解処理）を含むものであってよい。通電の際の電流密度は 1.0～8.0 A/dm²であってよく、通電時間は 5～10 秒間であってよい。一方、任意選択の研削処理は、重研削ブラシを用いて実施することが好ま

しい。重研削ブラシを用いた研削により冷延鋼板の表面に歪みを導入することで、焼鈍工程後のめっき工程の際にFe-AIバリア層の核生成が促進され、Fe-AIバリア層を緻密化することができ、これに関連してFe-AIバリア層の成長速度が遅くなるため、厚さを薄くすることができる。その結果として、Fe-AIバリア層の形成に消費されるAI量を低減することができる。したがって、Fe-AIバリア層以外のめっき層中のAI量を増加させることができるので、最終的に得られるめっき鋼板において、「めっき層中心のAI濃度」/「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のAI濃度」の比を高めることができ、より高い耐LME性を達成することが可能となる。研削処理は、特に限定されないが、例えば、重研削ブラシを用いて研削量10~200g/m²の条件下で冷延鋼板の表面を研削することにより実施することができる。重研削ブラシによる研削量は、当業者に公知の任意の適切な方法によって調整することができ、特に限定されないが、例えば、重研削ブラシの本数、回転数、ブラシ圧下量、及び使用する塗布液などを適切に選択することによって調整することができる。

[0054] [焼鈍工程]

前処理工程を行った冷延鋼板に焼鈍を行う。焼鈍工程の保持温度は700~900℃であることが好ましい。焼鈍工程の保持温度が900℃超であると、鋼板表面に外部酸化層が生成し、めっき性が低下するおそれがある。上記保持温度までの昇温速度は、特に限定されないが1~10℃/秒であってよい。上記保持温度での保持時間は、10~300秒であることが好ましく、80~120秒であることがより好ましい。保持時間が300秒超であると、外部酸化物が過剰に成長し、めっき性が低下するおそれがある。焼鈍工程における雰囲気露点は、好ましくは-20~10℃であり、より好ましくは-10~5℃である。露点が低すぎると、鋼板の表面上に外部酸化層が形成され、めっき性が低下する場合がある。一方で、露点が高すぎても、同様に鋼板表面に外部酸化物としてFe酸化物が生成し、めっき性が低下する場合がある。また、焼鈍工程における雰囲気は、還元雰囲気、より具体的に

は窒素及び水素を含む還元雰囲気、例えば水素1～10%の還元雰囲気（例えば、水素4%及び窒素バランス）であってよい。

[0055] [めっき工程]

次に、めっき工程において、冷延鋼板（母材鋼板）の少なくとも一方、好ましくは両方の表面に、上で説明した化学組成及び組織を有するめっき層が形成される。より具体的には、めっき工程は、例えば、めっき層の化学組成が上で説明した範囲内となるように成分調整しためっき浴を用いて溶融めっきにより行われる。めっき工程では、まず、鋼板をめっき浴に浸漬してから冷却開始までの時間を6秒以下に制御すること、次いで浴温（例えば420～480℃）から370℃までの平均冷却速度を20℃/秒以上に制御することが極めて重要である。これらの要件を満足させることで、Fe-A1バリア層を薄くして、当該Fe-A1バリア層の形成に消費されるA1量を低減することができ、Fe-A1バリア層以外のめっき層中に存在するA1量を十分に確保することが可能となる。その結果として、最終的に得られるめっき鋼板において、「めっき層中心のA1濃度」/「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のA1濃度」の比を0.10以上とすることができ、めっき鋼板の耐LME性を確実に向上させることが可能となる。一方で、これらの要件のうち一方でも満足しないと、すなわちめっき浴への鋼板の浸漬開始から冷却開始までの時間が6秒を超えるか及び/又は浴温から370℃までの平均冷却速度が20℃/秒未満になると、Fe-A1バリア層の形成に多くのA1が消費されてしまい、Fe-A1バリア層以外のめっき層中のA1量が低下してしまう。その結果として、最終的に得られるめっき鋼板において、所望の「めっき層中心のA1濃度」/「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のA1濃度」の比を得ることができなくなり、めっき鋼板の耐LME性が低下してしまう。

[0056] めっき鋼板の耐LME性をより向上させる観点からは、めっき浴への鋼板の浸漬開始から冷却開始までの時間はより短く、浴温から370℃までの平均冷却速度はより速いことが好ましい。例えば、めっき層全体のA1含有量

を0.30%以上とするとともに、めっき浴への鋼板の浸漬開始から冷却開始までの時間を4秒以下及び浴温から370℃までの平均冷却速度を40℃/秒以上とすることで、めっき鋼板の耐LME性をより向上させることが可能である。先に説明した前処理工程として重研削ブラシによる研削処理を実施する場合には、めっき浴への鋼板の浸漬開始から冷却開始までの時間が6秒以下及び浴温から370℃までの平均冷却速度を20℃/秒以上の条件であっても、めっき層全体のAl含有量が0.30%以上の条件と組み合わせることにより、同様のより高い耐LME性を達成することができる。あるいはまた、めっき層全体のAl含有量を0.30%以上とするとともに、先に説明した前処理工程として重研削ブラシによる研削処理を実施し、さらにめっき浴への鋼板の浸漬開始から冷却開始までの時間を4秒以下及び浴温から370℃までの平均冷却速度を40℃/秒以上とすることで、めっき鋼板の耐LME性をより顕著に向上させることが可能である。めっき浴への鋼板の浸漬開始から冷却開始までの時間の下限は特に限定されないが、例えばめっき浴への鋼板の浸漬開始から冷却開始までの時間は2秒以上であってもよい。同様に浴温から370℃までの平均冷却速度の上限は特に限定されないが、例えば浴温から370℃までの平均冷却速度は80℃/秒以下であってもよい。めっき工程の他の条件は、めっき層の厚さ及び付着量等を考慮して適宜設定すればよい。例えば、冷延鋼板をめっき浴に浸漬した後、これを引き上げ、ガスワイピング法により直ちにN₂ガス又は空気を吹き付け、その後冷却するようにすることでめっき層の付着量を所定の範囲内、例えば、片面当たり10～170g/m²の範囲内に調整することができる。

[0057] 本製造方法によって製造されためっき鋼板は、「めっき層中心のAl濃度」/「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のAl濃度」の比が0.10～1.50の範囲内に制御されるため、めっき層にAlを添加したことによる効果を十分に発揮してスポット溶接の際の溶融Znの鋼板内部への侵入を抑制又は低減し、これに関連してめっき鋼板の耐LME性を顕著に向上させることが可能となる。したがって、このようなめっき鋼板によれば

、同様の化学組成を有するめっき層、より具体的には同様のAl含有量を有するZn系めっき層を備えた従来のめっき鋼板と比較して、より優れた耐LME性を実現することが可能となり、特に自動車用めっき鋼板としての使用において衝突安全性の向上と長寿命化を通して、産業の発展に貢献することができる。

[0058] 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。

実施例

[0059] 以下の実施例では、本発明の実施形態に係るめっき鋼板を種々の条件下で製造し、製造されためっき鋼板の耐LME性について調べた。

[0060] まず、質量%で、C：0.15%、Si：1.00%、Mn：2.60%、P：0.010%、S：0.0020%、N：0.0100%、Al：0.020並びに残部：Fe及び不純物からなる化学組成を有する溶鋼を連続鋳造法にて鋳造して鋼片を形成し、当該鋼片を一旦冷却した後、1200℃に再加熱して熱間圧延し、次いで600℃で巻き取った。熱間圧延は、粗圧延と仕上げ圧延を行うことにより実施し、仕上げ圧延の終了温度は950℃、仕上げ圧延の圧下率は30%であった。次に、得られた熱延鋼板に酸洗を施し、次いで圧下率50%で冷間圧延して、1.6mmの板厚を有する冷延鋼板を得た。次に、得られた冷延鋼板について、pH9.2の溶液中で5.0A/dm²の電流密度で8秒間通電する前処理を行い、次いで、必要に応じて、冷延鋼板に2.0%のNaOH水溶液を塗布した後、重研削ブラシ（ホタニ社製D-100）を用いて10~200g/m²の研削量、ブラシ圧下量2.0mm及び回転数600rpmにて冷延鋼板の表面を研削し、当該冷延鋼板の表面に歪みを導入した。各冷延鋼板に関する重研削ブラシによる研削の有無は表1に示すとおりである。

[0061] 次に、各冷延鋼板を100mm×200mmのサイズに切断し、次いで露点0℃、保持温度870℃及び保持時間100秒の条件下で焼鈍処理（焼鈍雰囲気：水素4%及び窒素バランス）を行った。全ての鋼板試料において、

焼鈍時の昇温速度は $5^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ とした。次に、切断した鋼板試料を所定の浴組成を有する熔融亜鉛めっき浴を用いて、表1に示す浴温、めっき浴浸漬から冷却開始までの時間、及び浴温 $\sim 370^{\circ}\text{C}$ の平均冷却速度の条件下でめっき処理を行うことにより、鋼板試料の両方の表面にめっき層が形成されためっき鋼板試料を得た。めっき付着量は、めっき浴への浸漬後、鋼板試料を引き上げ、冷却開始前に N_2 ガスワイピングにより片面当たり $50\text{ g}/\text{m}^2$ に調整した。比較例28及び29では、熔融亜鉛めっき処理後にそれぞれ $520^{\circ}\text{C}\times 10$ 秒及び $570^{\circ}\text{C}\times 30$ 秒の合金化熱処理を行った。

[0062] [めっき層の化学組成分析]

めっき層の化学組成は、 $30\text{ mm}\times 30\text{ mm}$ に切断したサンプルをインヒビター（朝日化学工業製イビット）入りの $10\% \text{ HCl}$ 水溶液に浸漬し、めっき層を酸洗剥離した後、水溶液中に溶解しためっき成分をICP発光分光法によって測定することにより決定した。その結果を表1に示す。

[0063] [めっき鋼板の引張強さ]

引張強さは、試験片の長手方向がめっき鋼板試料の圧延直角方向と平行になる向きからJIS5号試験片を採取し、JIS Z 2241:2011に準拠して引張試験を行うことで測定した。その結果、全てのめっき鋼板試料において引張強さは 780 MPa 以上であった。

[0064] [めっき層中のAl濃度分布の測定]

まず、めっき鋼板試料を $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ のサイズに切断し、次いで切断しためっき鋼板試料をGDS測定することにより、めっき層の表面から深さ方向 $100\text{ }\mu\text{m}$ までのAl濃度分布を得た。次に、GDS測定にてFe強度が母材鋼板のFe強度（試料のめっき層の表面から深さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 位置でのFe強度）の 50% となる深さ位置でのAl濃度を「Fe濃度が母材鋼板の 50% となるめっき層位置のAl濃度」として決定し、この深さ位置から表面までの距離をめっき層の厚さと定義した。当該めっき層の厚さの $1/2$ 位置におけるGDSによるAl濃度を「めっき層中心のAl濃度」として決定し、最終的に「めっき層中心のAl濃度」/「Fe濃度が母材鋼板の 50

%となるめっき層位置のA「濃度」の比を決定した。

[0065] [スポット溶接による耐LME性の評価]

100×100mmのサイズのめっき鋼板試料をスポット溶接に供した。50mm×100mmのサイズに切断したものを2枚準備し、これら2枚のめっき鋼板試料に対して、ドームラジラス型の先端直径8mmの溶接電極を用いて、打角5°、加圧力4.0kN、通電時間0.5秒、及び通電電流9kAにてスポット溶接を行うことで、溶接継手を作製した。次に、作製した溶接継手の溶接部を断面研磨した後、光学顕微鏡で観察し、溶接部の断面に生じたLME割れの長さを測定し、以下のようにして耐LME性を評価した。

AAA : LME割れなし、

AA : LME割れ長さ0μm超～100μm、

A : LME割れ長さ100μm超～500μm、

B : LME割れ長さ500μm超

[0066] 耐LME性の評価がAAA、AA及びAの場合を、改善された耐LME性を有するめっき鋼板として評価した。その結果を下表1に示す。

[0067]

[表1]

No.	区分	めっき層の化学組成 (質量%)					製造条件				めっき層中心Al濃度 / Fe50%めっき層位のAl濃度	耐LME性	
		Zn	Al	Fe	その他 (質量%)		研削 (重研削 プラス)	浴温	合金化 熱処理	めっき浴浸漬から冷却開始までの時間 (秒)			浴温~370℃の 平均冷却速度 (°C/秒)
					元素	質量%							
1	実施例	残	0.10	0.30	B	0.001	無	450	無	6	20	0.15	A
2	実施例	残	0.20	0.40	Mg	0.200	無	450	無	6	20	0.19	A
3	実施例	残	0.25	0.40	Y	0.001	無	440	無	6	20	0.19	A
4	実施例	残	0.35	0.30	Si	0.0001	無	440	無	4	40	0.22	AA
5	実施例	残	0.45	0.30	Pb	0.0002	無	440	無	4	40	0.24	AA
6	実施例	残	0.50	0.20	Ni	0.001	有	440	無	4	40	0.32	AAA
7	実施例	残	0.50	0.30	Sb	0.001	有	440	無	4	40	0.31	AAA
8	実施例	残	0.50	0.30			有	440	無	4	40	0.31	AAA
9	実施例	残	0.50	0.30	Ti	0.010	有	440	無	4	40	0.31	AAA
10	実施例	残	0.55	0.50	Ca	0.002	有	440	無	4	40	0.30	AAA
11	実施例	残	0.55	0.70	Ce	0.0001	有	440	無	4	40	0.35	AAA
12	実施例	残	0.60	0.40	Pb	0.002	有	440	無	6	20	0.28	AA
13	実施例	残	0.60	0.50	Sn	0.001	有	440	無	4	40	0.31	AAA
14	実施例	残	0.60	0.50	Nb	0.002	有	440	無	4	40	0.31	AAA
15	実施例	残	0.60	0.50	P	0.0001	有	440	無	4	40	0.31	AAA
16	実施例	残	0.60	0.40	Cu	0.0001	有	440	無	4	40	0.35	AAA
17	実施例	残	0.80	0.50	Mn	0.010	有	440	無	4	40	0.49	AAA
18	実施例	残	0.90	0.20	Cr	0.001	有	430	無	4	40	0.55	AAA
19	実施例	残	1.30	0.10			有	430	無	6	20	0.29	AA
20	実施例	残	1.00	0.40	Zr	0.002	有	430	無	4	40	0.60	AAA
21	実施例	残	1.10	0.20	Ag	0.0001	有	430	無	4	40	0.75	AAA
22	実施例	残	1.20	0.50	Mo	0.001	有	430	無	4	40	0.89	AAA
23	実施例	残	1.30	0.40	Sr	0.010	有	430	無	4	40	1.12	AAA
24	実施例	残	1.40	0.50	Li	0.001	有	430	無	4	40	1.40	AAA
25	実施例	残	1.50	0.60	La	0.002	有	430	無	4	40	1.50	AAA
26	比較例	残	0.05	0.70			無	450	無	6	20	0.05	B
27	比較例	残	1.60	0.50			無	450	無	6	20	1.60	B
28	比較例	残	0.30	2.40			無	450	A	6	20	0	B
29	比較例	残	0.50	10.00			無	450	B	6	20	0	B
30	比較例	残	0.30	0.20			無	450	無	8	20	0.01	B
31	比較例	残	0.40	0.50			無	450	無	6	10	0.02	B

下線は本発明の範囲外であるか又は製造条件が好ましい範囲から外れていることを示す。

[0068] 表1を参照すると、比較例26では、めっき層全体のAl含有量が低かつ

たために、Al添加によるLME割れの抑制効果を十分に発揮することができず、耐LME性が低下した。比較例27では、めっき層全体のAl含有量が高かったために、めっき層の融点が低下したものと考えられる。その結果として、スポット溶接の際にめっき層中のZnが溶融しやすくなり、耐LME性が低下した。比較例28及び29では、合金化熱処理によりめっき層中のFe含有量が高くなり、所望のめっき化学組成及び「めっき層中心のAl濃度」／「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のAl濃度」の比を得ることができず、耐LME性が低下した。比較例30では、めっき浴浸漬から冷却開始までの時間が長かったために、Fe-Alバリア層の形成に多くのAlが消費されてしまい、Fe-Alバリア層以外のめっき層中のAl量が低下してしまったと考えられる。その結果として、所望の「めっき層中心のAl濃度」／「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のAl濃度」の比を得ることができず、耐LME性が低下した。比較例31では、浴温～370℃の平均冷却速度が遅かったために、Fe-Alバリア層の形成に多くのAlが消費されてしまい、Fe-Alバリア層以外のめっき層中のAl量が低下してしまったと考えられる。その結果として、所望の「めっき層中心のAl濃度」／「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のAl濃度」の比を得ることができず、耐LME性が低下した。

[0069] これとは対照的に、全ての実施例に係るめっき鋼板において所定のめっき化学組成を有し、「めっき層中心のAl濃度」／「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のAl濃度」の比を0.10～1.50の範囲内に制御することで、めっき層にAlを添加したことによる効果を十分に発揮してLME割れを確実に抑制又は低減することができた。とりわけ、めっき層全体のAl含有量を0.30%以上とするとともに、めっき浴への鋼板の浸漬開始から冷却開始までの時間を4秒及び浴温から370℃までの平均冷却速度を40℃/秒とした実施例4及び5（重研削ブラシによる研削なし）並びにめっき層全体のAl含有量を0.30%以上とするとともに、焼鈍工程の前処理として重研削ブラシによる研削を実施した実施例12及び19（た

だしめっき浴への鋼板の浸漬開始から冷却開始までの時間は6秒及び浴温から370℃までの平均冷却速度は20℃/秒)では、「めっき層中心のA1濃度」/「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のA1濃度」の比が0.20以上となり、その結果として耐LME性の評価もAAとなり、さらにめっき鋼板の耐LME性が向上した。加えて、めっき層全体のA1含有量を0.30%以上とするとともに、焼鈍工程の前処理として重研削ブラシによる研削を実施し、さらにめっき浴への鋼板の浸漬開始から冷却開始までの時間を4秒及び浴温から370℃までの平均冷却速度を40℃/秒とした実施例6~11、13~18及び20~25では、「めっき層中心のA1濃度」/「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のA1濃度」の比が0.30以上となり、その結果として耐LME性の評価もAAAとなり、めっき鋼板の耐LME性がより一層向上した。

請求の範囲

- [請求項1] 母材鋼板と、前記母材鋼板の表面に形成されためっき層とを備え、
前記めっき層が、質量%で、
Al : 0.10~1.50%、及び
Fe : 0.01~2.00%
を含有し、さらに、
Mg : 0~1.500%、
Si : 0~1.000%、
Ni : 0~1.000%、
Ca : 0~4.000%、
Sb : 0~0.500%、
Pb : 0~0.500%、
Cu : 0~1.000%、
Sn : 0~1.000%、
Ti : 0~1.000%、
Cr : 0~1.000%、
Nb : 0~1.000%、
Zr : 0~1.000%、
Mn : 0~1.000%、
Mo : 0~1.000%、
Ag : 0~1.000%、
Li : 0~1.000%、
La : 0~0.500%、
Ce : 0~0.500%、
B : 0~0.500%、
Y : 0~0.500%、
P : 0~0.500%、及び
Sr : 0~0.500%

の少なくとも1種を合計で5.000%以下含有し、

残部がZn及び不純物からなる化学組成を有し、

前記めっき層をグロー放電発光分析法(GDS)で測定した場合に、「めっき層中心のAl濃度」/「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のAl濃度」の比が0.10~1.50であることを特徴とする、めっき鋼板。

[請求項2] 前記化学組成が、質量%で、Al:0.30~1.50%を含有し、前記めっき層をGDSで測定した場合に、「めっき層中心のAl濃度」/「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のAl濃度」の比が0.20~1.50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] 前記化学組成が、質量%で、Al:0.30~1.50%を含有し、前記めっき層をGDSで測定した場合に、「めっき層中心のAl濃度」/「Fe濃度が母材鋼板の50%となるめっき層位置のAl濃度」の比が0.30~1.50であることを特徴とする、請求項1に記載のめっき鋼板。

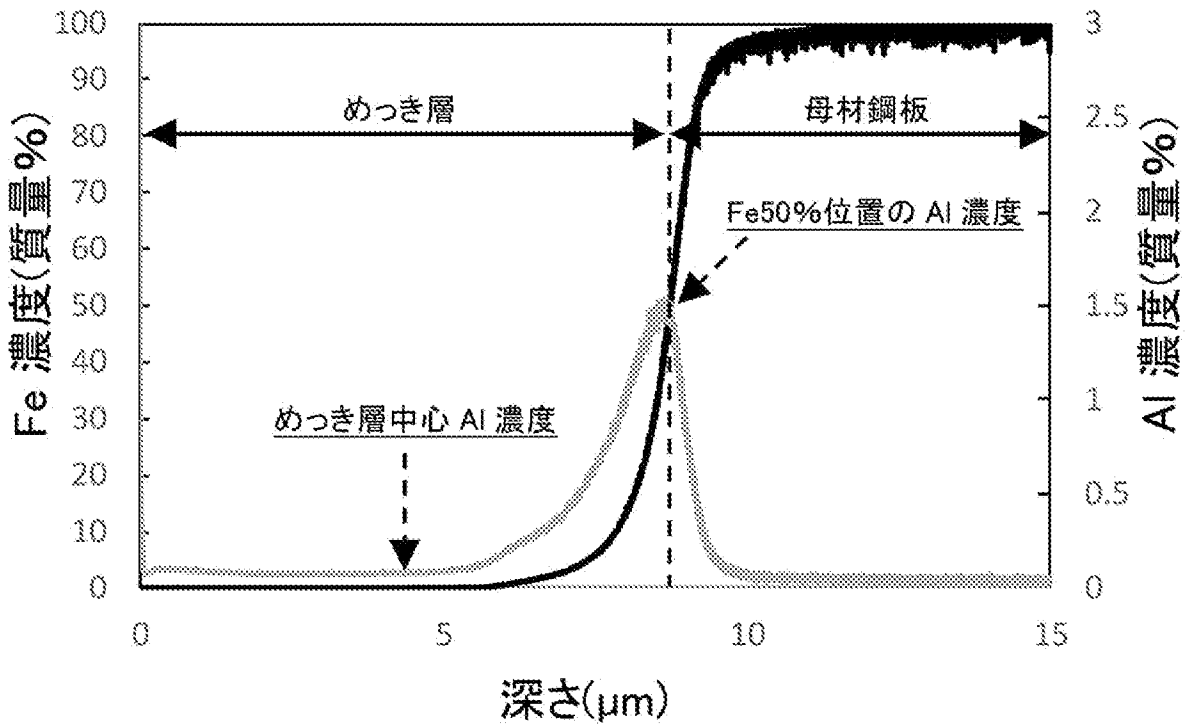
[請求項4] 前記めっき層が溶融亜鉛めっき(GI)層であることを特徴とする、請求項1~3のいずれか1項に記載のめっき鋼板。

[請求項5] 780MPa以上の引張強さを有することを特徴とする、請求項1~4のいずれか1項に記載のめっき鋼板。

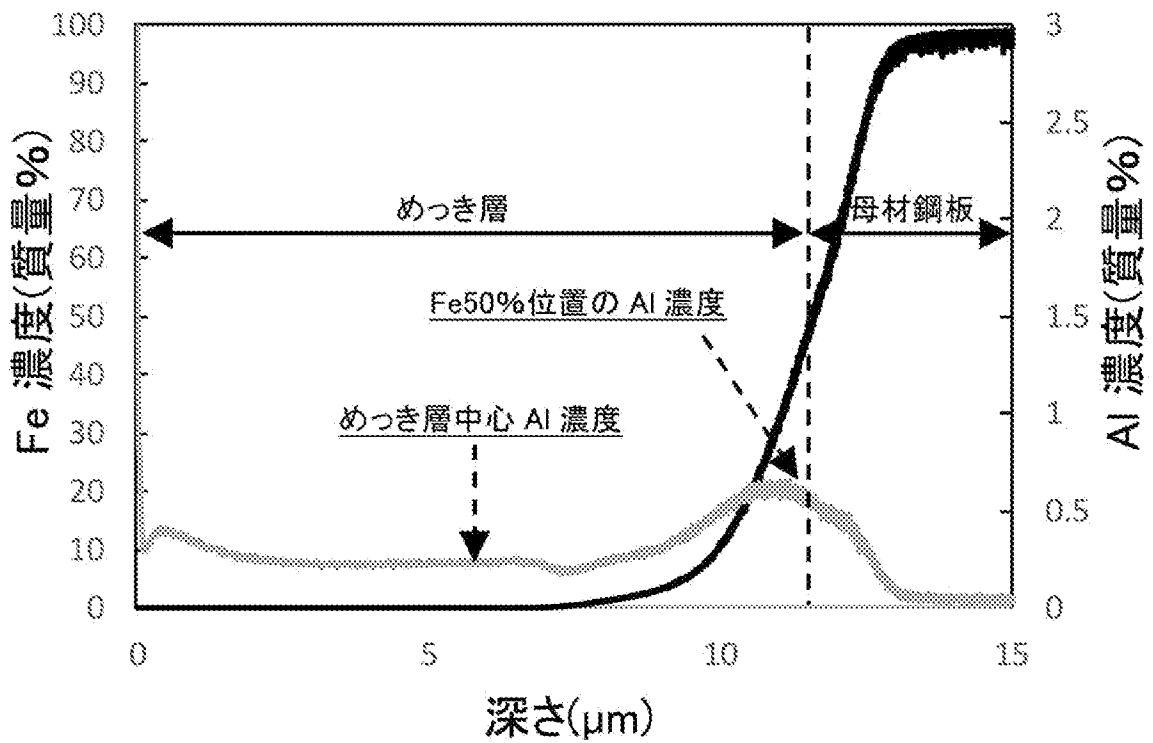
[図1]

図1

(a)



(b)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/047088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C23C 2/06</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 38/00</i>(2006.01)i; <i>C22C 38/60</i>(2006.01)i; <i>C23C 2/26</i>(2006.01)i FI: C23C2/06; C21D9/46 J; C22C18/00; C22C18/04; C22C38/00 301T; C22C38/60; C23C2/26</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C2/00-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		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2020-503442 A (POSCO CO., LTD.) 30 January 2020 (2020-01-30)	1-5
A	JP 2018-178137 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP.) 15 November 2018 (2018-11-15)	1-5
A	JP 2001-247951 A (KAWASAKI STEEL CORP.) 14 September 2001 (2001-09-14)	1-5
A	JP 2-61046 A (KAWASAKI STEEL CORP.) 01 March 1990 (1990-03-01)	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>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 06 March 2023		Date of mailing of the international search report 20 March 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/JP2022/047088

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-503442 A	30 January 2020	US 2020/0017946 A1	
		WO 2018/117714 A1	
		EP 3561135 A1	
		KR 10-1819393 B1	
		CN 110100036 A	
JP 2018-178137 A	15 November 2018	(Family: none)	
JP 2001-247951 A	14 September 2001	(Family: none)	
JP 2-61046 A	01 March 1990	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 2/06(2006.01)i; C21D 9/46(2006.01)i; C22C 18/00(2006.01)i; C22C 18/04(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; C22C 38/60(2006.01)i; C23C 2/26(2006.01)i FI: C23C2/06; C21D9/46 J; C22C18/00; C22C18/04; C22C38/00 301T; C22C38/60; C23C2/26		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C23C2/00-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	JP 2020-503442 A (ポスコ) 30.01.2020 (2020 - 01 - 30)	1-5
A	JP 2018-178137 A (新日鐵住金株式会社) 15.11.2018 (2018 - 11 - 15)	1-5
A	JP 2001-247951 A (川崎製鉄株式会社) 14.09.2001 (2001 - 09 - 14)	1-5
A	JP 2-61046 A (川崎製鉄株式会社) 01.03.1990 (1990 - 03 - 01)	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	06.03.2023	国際調査報告の発送日 20.03.2023
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） 酒井 英夫 4E 9631 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	

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/JP2022/047088

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2020-503442	A	30.01.2020	US	2020/0017946	A1	
				WO	2018/117714	A1	
				EP	3561135	A1	
				KR	10-1819393	B1	
				CN	110100036	A	
JP	2018-178137	A	15.11.2018	(ファミリーなし)			
JP	2001-247951	A	14.09.2001	(ファミリーなし)			
JP	2-61046	A	01.03.1990	(ファミリーなし)			