(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
2014 年 11 月 13 日 (13.11.2014)

W 画P O ¦ P C T

(10) 国際公開番号
WO 2014/181728 A1

(51) 国際特許分類：
C22C 38/00 (2006.01) C23C 2/06 (2006.01)
C21D 9/46 (2006.01) C23C 2/28 (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01) C23C 2/40 (2006.01)
C22C 38/58 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2014/061850

(22) 国際出願日： 2014 年 4 月 28 日 (28.04.2014)

(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 2013-098500 2013 年 5 月 8 日 (08.05.2013) JP

(71) 出願人：株式会社神戸製鋼所 (KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBE STEEL, LTD.)) [JP/JP]; 〒 6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目 2 番 4 号 Hyogo (JP).

(72) 発明者：柴田 航佑 (SHIBATA, Kosuke). 村上 俊夫 (MURAKAMI, Toshio). 梶原 桂 (KAJIHARA, Katsura). 池田 宗朗 (IKEDA, Muneaki). 中屋 道治 (NAKAYA, Michiharu).

(74) 代理人：濱田 百合子，外 (HAMADA, Yuriko et al.); 〒 1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 13 号 虎ノ門イーストビルディング 10 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, ML, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: HOT-DIP ZINC-COATED STEEL SHEET OR ALLOYED HOT-DIP ZINC-COATED STEEL SHEET HAVING SUPERIOR STRENGTH-BENDABILITY BALANCE WITH TENSILE STRENGTH OF 1180 MPa OR MORE

(54) 発明の名称：引張強度が 1180 MPa 以上の強度-曲げ性バランスに優れた溶融亜鉛めっき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めっき鋼板

(57) Abstract: This hot-dip zinc-coated steel sheet has a region that satisfies a predetermined chemical composition and contains at least 0.2% by mass of Zn in a solid solution, the region being present 5 μm or more in the depth direction of the matrix from the boundary between the coated layer and the steel plate, the Vickers hardness of a steel plate surface layer portion at 15 μm or more in the depth direction of the matrix from the boundary between the coated layer and the steel plate being 80% or less of that of the matrix center portion, and the structure excluding the martensite and bainite of the steel plate being 5% or less in terms of the area ratio.

(57) 要約：本発明の溶融亜鉛めっき鋼板は、所定の化学成分組成を満足し、0.2質量%以上のZnが固溶している領域が、めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に5μm以上存在し、めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に15μmでの鋼板表層部のビッカース硬さが、母地中央部の80%以下であり、且つ、鋼板のマルテンサイトおよびベイナイトを除く組織が面積率で5%以下である。

WO 2014/181728 A1

明　細　書

発明の名称　：

引張強度が１１８０ＭＰａ以上の強度—曲げ性バランスに優れた溶融亜鉛めっき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めつき鋼板

技術分野

[0001] 本発明は、自動車部品等に用いられる高強度でありながら加工性に優れるという特性を備えた溶融亜鉛めつき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めつき鋼板に関し、より詳しくは、加工性の中でも特に曲げ性に優れた、引張強度が１１８ＯＭＰａ以上の強度—曲げ性バランスに優れた溶融亜鉛めつき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めつき鋼板に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、自動車部品などに用いられる溶融亜鉛めつき鋼板や合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、主に車両軽量化による燃費軽減などを目的として開発されているが、併せて、高い強度、形状の複雑な骨格部品に加工するための優れたプレス成形性も要求されている。

[0003] このため、引張強度（ＴＳ）が１１８ＯＭＰａ以上であって、且つ、曲げ性（限界曲げ半径／板厚：Ｒ／ｔ）が１．５以下、更には、曲げ性が１．０以下であるという強度—曲げ性バランスに優れた溶融亜鉛めつき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めつき鋼板の提供が切望されている。

[0004] このような状況を受け、種々の成分設計や組織制御の考え方に基づき、曲げ性を改善した溶融亜鉛めつき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めつき鋼板が多数提案されているものの、引張強度に加えて曲げ性が上記要望レベルを共に満足する特性を備えた鋼板は、確実には実現できていないのが現状である。

[0005] 例えば、特許文献１として、鋼板の表面から１０斗ｍの深さまでの鋼板表層部を体積分率で７０％超のフェライト相を含有する組織として軟質化した高強度溶融亜鉛めつき鋼板が提案されており、引張強度９８０ＭＰａ以上の鋼板において、Ｖプロック法による曲げ試験で、曲げ性（限界曲げ半径／板

厚 :R／ｔ）０．３以下を確保することができている。しかし、内部組織に軟質なフェライトを多く含むために、引張強度は１１００ＭＰａにすら達することができず、優れた曲げ性を確保することはできているものの、引張強度１１８ＯＭＰａ以上を達成することができていない。また、特許文献１記載の発明には、Ｚｎを鋼板表層部に固溶させて成形性を高めるという技術思想は存在していない。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献１:日本国特開２０１２-１２７０３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記従来の問題を解消せんとしてなされたもので、引張強度が１１８ＯＭＰａ以上であり、且つ、Ｖプロック法による曲げ試験における曲げ性 (限界曲げ半径/ 板厚 :R/ ｔ）が１．５以下という強度ー曲げ性バランスに優れた溶融亜鉛めつき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めつ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

[0008] 本発明の引張強度が１１８０ＭＰａ以上の強度—曲げ性バランスに優れた溶融亜鉛めつき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めつき鋼板は、質量％で、Ｃ：０．０５〜０．３０％、Ｓｉ：０．０５〜３．０％、Ｍｎ :０．１〜５．０％、並びにめつき層からの固溶Ｚｎを含有し、残部が鉄および不可避的不純物からなる成分組成を有し、０．２質量％以上のＺｎが固溶している領域が、めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に5斗m以上存在し、めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に１５μｍでの鋼板表層部のピツカース硬さが、鋼板中央部のピツカース硬さの８０％以下であり、且つ、前記鋼板を構成する金属組織のうちマルテンサイトおよびベィナイトを除く組織が面積率で５％以下であることを特徴とする。

[0009] また、本発明の溶融亜鉛めつき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めつき鋼板は、更に、質量％で、Ｍｏ：０．０５～１．０％、Ｃｒ：０．０５～１．０％、Ｃｕ：０．０５～１．０％、Ｎｉ：０．０５～１．０％、Ｂ：０．０００２～０．００５０％の１種または２種以上を含有することが好ましい。

[001 0] また、本発明の溶融亜鉛めつき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めつき鋼板は、更に、質量％で、Ｎｂ：０．０１～０．３％、Ｔｉ：０．０１～０．３％、Ｖ：０．０１～０．３％の１種または２種以上を含有することが好ましい。

[001 1] また、本発明の溶融亜鉛めつき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めつき鋼板は、更に、質量％で、Ｃａ：０．０００５～０．０１％、Ｍｇ：０．０００５～０．０１％、ＲＥＭ：０．０００５～０．０１％の１種または２種以上を含有することが好ましい。

[001 2] また、本発明の溶融亜鉛めつき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めつき鋼板は、めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に１５μｍまでの鋼板表層部に存在するマルテンサイトの平均結晶粒径が、３μｍ以下であることが好ましい。

発明の効果

[001 3] 本発明によると、鋼板表層部にＺｎを固溶させると共に、鋼板表層部を軟質化させ、更に鋼板を構成する金属組織をマルテンサイトおよびベィナイトを主とした組織とすることで、引張強度が１１８０ＭＰａ以上であり、且つ、Ｖプロック法による曲げ試験における曲げ性 (限界曲げ半径／板厚：Ｒ／ｔ）が１．５以下という強度―曲げ性バランスに優れた溶融亜鉛めつき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めつき鋼板を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明者らは、引張強度 (ＴＳ）が１１８ＯＭＰａ以上であるにかかわらず、Ｖプロック法による曲げ試験における曲げ性 (限界曲げ半径/ 板厚：Ｒ／ｔ）が１．５以下という機械的特性を備えた、強度―曲げ性バランスに優れた溶融亜鉛めつき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めつき鋼板を得るために鋭

意検討を行った。

[001 5] その結果、(1)鋼板表層部に溶融亜鉛めつき層の成分であるＺｎを固溶させることで、変形が集中する鋼板表層部の成形性を高め、曲げ性を向上できる。(2)母地が未変態オーステナイトである場合、母地がそれ以外の相である場合と比較して、溶融亜鉛めつき層から母地へのＺｎの固溶速度が顕著に大きい。(3)鋼板表層部のピツカース硬さを、鋼板中央部のピツカース硬さの８０％以下とすることで、曲げ性を改善することができる。という知見を得ることができた。

[001 6] 本発明者らは、以上説明したような知見を基に本発明を完成した。本発明の要件は、質量％で、Ｃ：０．０５～０．３０％、Ｓｉ：０．０５～３．０％、Ｍｎ：０．１～５．０％を含有し、残部が鉄および不可避的不純物からなる成分組成を有し、めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に５μｍ以上の厚みを有する鋼板表層部において０．２質量％以上のＺｎが固溶していると共に、めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に１５斗ｍの位置における鋼板表層部のビッカース硬さが、鋼板中央部のピツカース硬さの８０％以下であり、且つ、前記鋼板を構成する金属組織のうちマルテンサイトおよびベイナイトを除く組織が面積率で５％以下であるが、これら各構成要件を規定した理由は下記に示す通りである。

[001 7] (めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に５μｍ以上の鋼板表層部において０．２質量％以上のＺｎが固溶している)

鋼板の表層部は曲げ変形時に変形が集中し破壊が生じやすい部位であり、この部位の成形性を高めることで曲げ性を大幅に向上させることができる。本発明者らは、Ｚｎを鋼飯に固溶させることで加工硬化能を高め、鋼飯の成形性を高めることができることを見出した。この加工硬化能の上昇は、０．２質量％以上のＺｎが固溶することで発現する。この０．２質量％以上のＺｎが固溶して加工硬化能が上昇した領域が、５μｍ未満の厚さでは鋼板の曲げ性を向上させるのに十分ではない。尚、前記鋼板表層部に質量４．５％以上のＺｎが固溶した場合、Ｆｅとの化合物が生成し曲げ性が劣化するため、

Ｚｎの固溶量は、好ましくは４．５質量％以下とする。また、めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に５μｍ以上の鋼板表層部としており、この要件では鋼板表層部の具体的厚みは規定しないが、実際めつき層から０．２質量％以上のＺｎが固溶するのは、母地深さ方向に２００斗ｍ程度が上限である。

[001 8] （めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に１５μｍでの鋼板表層部のビッカース硬さが、母地中央部のピツカース硬さの８０％以下）

未変態オーステナィトにＺｎが固溶するとベィナイト変態が促進されるため、溶融亜鉛めつき層からのＺｎが固溶した鋼板表層部のみに、鋼板中央部と比べると軟質な相を生成させることができる。この鋼板表層部に形成された軟質相は成形性に富むため、鋼材の曲げ性を向上させることができる。具体的には、めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に１５μｍでの鋼板表層部のピツカース硬さを、鋼板中央部のピツカース硬さの８０％以下とすることで、前記したような効果を達成することができる。

[001 9] （鋼板を構成する金属組織のうちマルテンサイトおよびベィナイトを除く組織が面積率で５％以下）

鋼板が、引張強度（ＴＳ）が１１８ＯＭＰａ以上という特性を備えるためには、その鋼板を構成する金属組織にマルテンサイトを含む必要がある。一方で、残部がベイナイト以外の軟質な相である場合、マルテンサイトとの硬度差が大きく曲げ試験時に相界面で破壊が生じるため、十分な曲げ性を得ることができない。また、引張強度が不足する場合がある。そのため、マルテンサイトおよびベィナイトを除く組織が、面積率で５％以下であることを要件とする。

[0020] 本発明の鋼板は、更に以下の要件を満足することが好ましい。

[0021] （めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に１５μｍまでの鋼板表層部に存在するマルテンサイトの平均結晶粒径が３斗ｍ以下）

鋼板表層部に、粗大なマルテンサイトが存在すると曲げ変形時に粗大なマルテンサイトの周辺で微小な亀裂が発生し、その結果、曲げ性を劣化させる

ことがある。そのため、マルテンサイトの平均結晶粒径は小さくすることが好ましい。このマルテンサイトの平均結晶粒径は3μm以下とすることで曲げ性を高めることができる。

[0022] (化学成分組成)

次に、本発明の鋼板における化学成分組成について説明する。本発明の鋼板は、先に説明した金属組織等に関する要件が適切であっても、化学成分(元素)の含有量が適正範囲内になければ、前記した作用効果を奏することができない。従って、本発明の鋼板では、夫々の化学成分の含有量が、以下に説明する範囲内にあることも併せて要件とする。尚、下記の化学成分の含有量(%)は全て質量%を示す。

[0023] C:0.05~0.30%

Cは、鋼板の強度に大きく影響する重要な元素である。その含有量が0.05%未満では、引張強度:1180MPa以上を確保することができなくなる。また、Cの含有量が多いほど焼入れ性が向上し、めっき浴浸漬時の未変態オーステナイト分率が増加するため、鋼板表層部に多くのZnを固溶させることができる。その結果、鋼板の成形性が向上し、曲げ性を高めることができる。好ましいCの含有量は0.1%以上である。一方、Cの含有量が0.30%を超えると、溶接性が確保できなくなることから、Cの含有量は0.30%を上限とする。

[0024] Si:0.05~3.0%

Siは、鋼板製造過程で生成する炭化物粒子の粗大化を抑制する作用を有し、曲げ性の向上に寄与すると共に、固溶強化元素として鋼板の降伏強度の上昇にも寄与する有用な元素である。また、3.0%を超えると鋼板の溶接性が著しく低下するため、Siの含有量は0.05~3.0%とする。好ましくは2.5%以下である。

[0025] Mn:0.1~5.0%

Mnは、Siと同様に、焼戻し時におけるセメンタイトの粗大化を抑制する作用を有し、曲げ性の向上に寄与すると共に、固溶強化元素として鋼板の

降伏強度の上昇にも寄与する有用な元素である。また、焼入れ性を高めることで、Ｃと同様に表面に軟質な層を形成させることができ、曲げ性を高めることができる。Ｍｎの含有量が０．１％未満ではそれらの作用が十分に発揮されない。一方、Ｍｎの含有量が５．０％を超えると鋳造性の劣化を引き起こす。従って、Ｍｎ含有量は０．１～５．０％とする。好ましくは０．５～３．５％、より好ましくは１．２～２．２％である。

[0026] 以上が本発明で規定する必須の含有元素であって、残部は鉄および不可避的不純物である。不可避不純物としてはＰ、Ｓ、Ｎ、ＡＩ等を例示することができる。また、本発明の作用を損なわない範囲で、以下の許容成分を添加することができる。

[0027] Ｍｏ：０．０５～１．０％、Ｃｒ：０．０５～１．０％、Ｃｕ：０．０５～１．０％、Ｎｉ：０．０５～１．０％、Ｂ：０．０００２～０．００５０％の１種または２種以上

これらの元素は、焼入れ性を高め、めっき浴浸漬時の未変態オーステナイト分率を高めることで、鋼板表層部に多くのＺｎを固溶させ、鋼材の成形性を高めることができる。各元素とも、上記した各下限値未満の含有量ではそれらの作用を有効に発揮することができず、一方、各上限値を超えると、それらの作用が飽和してしまう。

[0028] Ｎｂ：０．０１～０．３％、Ｔｉ：０．０１～０．３％、Ｖ：０．０１～０．３％の１種または２種以上

これらの元素は、成形性を劣化させずに強度を改善するのに有用な元素である。各元素とも、０．０１％未満の添加では上記のような作用を有効に発揮しえず、一方、添加量が多すぎると粗大な炭化物生成により成形性が劣化する。

[0029] Ｃａ：０．０００５～０．０１％、Ｍｇ：０．０００５～０．０１％、ＲＥＭ：０．０００５～０．０１％の１種または２種以上

これらの元素は、介在物を微細化し、破壊の起点を減少させることによつて成形性を向上させるのに有用な元素である。各元素とも、０．０００５％

未満の添加では上記のような作用を有効に発揮しえず、一方、各元素とも0．０１％を超える添加では逆に介在物が粗大化し、成形性が低下する。

[0030] (製造条件)

上記した要件を満足する本発明の鋼板を製造するためには、以下の製造要件を満足するようにして、鋼板を製造することが好ましい。

[0031] 本発明の鋼板を製造する際の特徴は、スラブの熱間圧延、冷間圧延後の熱処理にある。そのため、熱間圧延、冷間圧延までの製造方法に関しては、従来公知の製造方法を採用することができる。以下、製造上の特徴について説明する。

[0032] ・鋼板をＡｃ３点+５０℃以上９３０℃以下に加熱後に３０ｓ以上１２００ｓ以下保持

めっき浴浸漬時における鋼板の未変態ォーステナイト分率を高めることは、本発明の表層部にＺｎを固溶させた鋼板を製造するために重要な要件である。未変態オーステナイト分率を高めるためには、焼鈍時にオーステナイトを生成させる必要がある。また、めっき浴浸漬時の組織を未変態オーステナイトとするためには、オーステナイト粒径を粗大化させ、冷却時の変態を抑制することが有効である。更に、鋼板の強度を高めるためには最終組織をマルテンサイトおよびベィナイトとする必要があり、焼鈍によリオーステナイト単相とする必要がある。そのため焼鈍加熱温度はＡｃ３点+５０℃以上とする。

[0033] 尚、Ａｃ３点は、鋼板の化学成分から、レスリー著、 鉄鋼材料科学」、幸田成靖訳、丸善株式会社、１９８５年、ｐ．２７３に記載の下記式 (1)：

Ａｃ３ (℃) = ９１０ - ２０３$\sqrt{}$[Ｃ] - １５．２[Ｎｉ] + ４４．７[Ｓｉ] + １０４[Ｖ] + ３１．５[Ｍｏ] - (３０[Ｍｎ] + １１[Ｃｒ] + ２０[Ｃｕ] - ７００[Ｐ] - ４００[Ａｌ] - ４００[Ｔｉ]) ・・・(１)

を用いて求めることができる。

ここで、上記式（1）中の［元素記号］は、各元素の含有量（質量％）を表す。

[0034] また、焼鈍加熱温度が９３０℃を超える場合、オーステナイト粒径が過度に粗大化し、曲げ性が劣化することがある。そのため焼鈍加熱温度の範囲は、Ａｃ３点＋５０℃以上９３０℃以下とする。尚、Ａｃ３点＋５０℃以上９３０℃以下で保持する時間が、３０ｓ未満の場合はオーステナイト変態が十分に進行しないために、未変態オーステナイト分率が十分に得られず、またフェライトが最終組織に残存するために引張強度が不足する。１２００ｓを超える場合は熱処理コストが増大し、生産性が著しく悪化する。そのため、保持時間は３０ｓ以上１２００ｓ以下とする。

[0035] －４５０℃以上５５０℃以下まで１５℃／ｓ以上の平均冷却速度で急冷

冷却の工程では、焼鈍時に生成したオーステナイトを、冷却中にフェライトやベイナイト、マルテンサイトに変態させることなく、未変態オーステナイトとすることが重要である。冷却停止温度を４５０℃以上とすれば、マルテンサイト変態を抑制することができる。また、冷却停止温度が５５０℃を超える場合、めっき処理後の表面性状が悪化する。一方、冷却速度が１５℃／ｓ未満の場合、冷却中にフェライト変態またはベィナイト変態が進行するために引張強度の低下を招くばかりでなく、未変態オーステナイトが著しく減少する。また、フェライトが生成した場合、曲げ変形時にマルテンサイト／フェライト界面で破壊が生じ、曲げ性が劣化する。好ましい冷却速度は３０℃／ｓ以上である。

[0036] ・急冷終了から３０ｓ以内に溶融亜鉛めつき浴へ浸漬

冷却停止後、長時間保持すると、ベイナイト変態またはマルテンサイト変態が進行するために、めっき浴浸漬時の未変態オーステナイトが減少する。そのため、急冷終了から３０ｓ以内に溶融亜鉛めつき浴へ浸漬することが必要となる。好ましくは１５ｓ以内、より好ましくは１０ｓ以内である。

[0037] ・５３０℃以上５７０℃以下で１０ｓ以上６０ｓ以下の合金化処理

本発明の鋼板を製造するにあたり、合金化処理は必ずしも必要ではないが

、上記した条件で合金化処理を行うことで、更に曲げ性を高めることができる。本発明では、鋼飯表層部にＺｎを固溶させることで鋼板表層部のベイナイト変態を促進し、曲げ性を高めている。一般に合金化処理は、４５０℃以上６００℃以下で６０ｓ以下の時間で行われるが、特に５３０℃以上５７０℃以下で１０ｓ以上の保持を行うことで、Ｚｎが固溶した鋼板表層部においてベイナィト変態を大きく進行させることができ、結果としてマルテンサイトの微細化を達成することができる。合金化処理温度が５３０℃未満では拡散速度が十分でなく、一方、５７０℃を超えると変態の駆動力が不足するため、前記温度範囲外ではＺｎが固溶した鋼板表層部においてもベイナイト変態は十分に進行せず、マルテンサイトが微細化しない。処理時間が、１Ｏｓ未満では鋼板表層部でのベイナイト変態がマルテンサイトの微細化に十分ではなく、６０ｓを超えると鋼板内部でも過度にベイナイト変態が進行し引張強度が低下する。

[0038] ・室温まで１０℃／ｓ以上３０℃／ｓ以下の平均冷却速度で冷却

平均冷却速度が１０℃／ｓ未満であると、軟質なベイナイトまたはフェライトが過度に生成し、引張強度１１８ＯＭＰａ以上を満足できない。また、平均冷却速度が３０℃／ｓを超えると、Ｚｎが固溶した鋼板表層部においても過度にマルテンサイトが生成し、鋼板表層部を十分に軟質化することができない。

実施例

[0039] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、本発明の趣旨に適合し得る範囲で適宜変更を加えて実施することも可能であり、それらは何れも本発明の技術的範囲に含まれる。

[0040] 表１に示すＡ～Ｋの各成分組成を有する鋼を溶製し、厚さ１２０ｍｍのインゴットを作製し、このインゴットを用いて熱間圧延を行い、厚さ２．８ｍｍとした。これを酸洗した後、厚さ１．４ｍｍになるまで冷間圧延して供試材とし、表２に示す各条件で供試材に熱処理およびめっき処理を施した。

[0041] 得られた各鋼板 (供試材) を用いて、めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に5μm以上の鋼板表層部におけるZnの固溶量 (鋼板のZnの固溶量)、めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に15μmでの鋼板表層部と、鋼板中央部における夫々のピツカース硬さ (ピツカース硬さ)、マルテンサィト十ベィナイトと、その他の相の夫々の面積率 (各相の面積率)、めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に15μmまでの鋼板表層部に存在するマルテンサイトの平均結晶粒径 (鋼板表層部のマルテンサイトの平均結晶粒径) を測定により求めた。また、引張強度 (TS)、限界曲げ半径 (R) についても測定した。これらの測定方法については以下に示す。

[0042] (鋼板のZnの固溶量)

まず、供試材となる各鋼板を鏡面研磨した。続いて、EPMA (電子線マイクロアナライザ) により、めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に5μmの鋼板表層部におけるZnの固溶量、鋼板中央部 (板厚中央部) におけるZnの固溶量を、夫々10点毎に測定し平均値を求めた。尚、参照データとしては純Znを用いた。めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に5斗mの鋼板表層部におけるZnの固溶量の平均値から、母地中央部 (板厚中央部) におけるZnの固溶量の平均値を差し引いた値が、めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に5μm以上の鋼板表層部におけるZnの固溶量であると判断した。

[0043] (ピツカース硬さ)

まず、供試材となる各鋼板を鏡面研磨し、荷重25g (試験力 :0.245N) のピツカース試験機により、めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に15μmでの鋼板表層部と、鋼板中央部 (板厚1/2部) における夫々の部位において、5点測定を行って平均値を算出し、前記夫々の部位でのビッカース硬さを求めた。

[0044] (各相の面積率)

各相の面積率については、供試材となる各鋼板を鏡面研磨し、その表面を3%ナイタール液で腐食して金属組織を顕出させた後、光学顕微鏡を用いて

板厚１／２部の組織を観察し、白く観察される領域の内、ラス状部分をマルテンサイトまたはベイナイト、ポリゴナルな部分をフェライトとし、茶褐色にみえる領域をマルテンサイトとして定義した。尚、残留オーステナイトもマルテンサイトとの混成組織として存在する可能性があるが、本発明において生成すると考えられる残留オーステナイトは極少量であり、特性に影響しないと考えられることから、マルテンサイトと区別していない。これらの結果から、マルテンサイト十ベイナイトの面積率、その他の相の面積率を求めた。

[0045] （鋼板表層部のマルテンサイトの平均結晶粒径）

めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に１５μｍまでの鋼板表層部に存在するマルテンサイトの平均結晶粒径については、供試材となる各鋼板を鏡面研磨し、その表面をナイタール液で腐食して金属組織を顕出させた後、めつき層と鋼板の界面から母地深さ方向に１５μｍまでの鋼板表層部を、概略４ＯμｍＸ１５斗m領域１視野について倍率２０００倍の走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）像を観察し、灰色に観察される部分をマルテンサイトと定義して、ＪＩＳ　Ｇ　０５５１に記載の方法で、マルテンサイトの結晶粒度を測定し、粒度番号から平均結晶粒径を算出した。

[0046] （引張強度）

供試材となる各鋼板を用い、圧延方向と直角方向に長軸をとつて」ＩＳＺ　２２０１に記載の５号試験片を作製し、ＪＩＳ　Ｚ　２２４１に従って測定を行うことで引張強度　(ＴＳ）を求めた。

[0047] （限界曲げ半径）

供試材となる各鋼板を用い、圧延方向と直角方向に長軸をとつて幅３０ｍｍＸ長さ３５ｍｍの試験片を作成し、ＪＩＳ　Ｚ　２２４８に準拠したＶプロック法で曲げ試験を行い、その時の曲げ半径を0〜５ｍｍまで種々変化させ、材料が破断せずに曲げ加工ができる最小の曲げ半径を求め、これを限界曲げ半径　(R）とした。本実施例では、得られた限界曲げ半径　(R）と鋼板の板厚　(t）からＲ／ｔを算出した。

[0048] 測定結果を表３に示す。本実施例では、引張強度（ＴＳ）が１１８０ＭＰａ以上であり、且つ、限界曲げ半径（R）と鋼板の板厚（ｔ）から求めたＲ／ｔが１．５以下のものを、○で合格、引張強度（ＴＳ）が１１８０ＭＰａ以上であり、且つ、限界曲げ半径（R）と鋼板の板厚（ｔ）から求めたＲ／ｔが１．０以下のものを、◎で合格とし、強度―曲げ性バランスに優れた溶融亜鉛めつき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めつき鋼板であると判定した。＿方、引張強度（ＴＳ）が１１８０ＭＰａ未満、および/ または、限界曲げ半径（R）と鋼板の板厚（ｔ）から求めたＲ／ｔが１．５超のものを、Ｘで不合格と判定した。尚、表 !〜3 の各項目に下線を付したものは、本発明の要件、推奨する製造条件、特性等を満足していないことを示す。

[0049]

[表 1]

表1

鋼種	化学成分(質量%)																Ac3(℃)
	C	Si	Mn	P	S	Al	Mo	Cr	Cu	Ni	Nb	Ti	V	B	N	その他	
A	0.150	0.10	2.00	0.010	0.002	0.045	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0020	-	801
B	0.010	0.10	2.50	0.010	0.002	0.045	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0020	-	844
C	0.150	1.50	2.00	0.010	0.002	0.045	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0020	-	863
D	0.150	0.10	2.00	0.010	0.002	0.045	0.200	-	-	-	-	0.025	-	0.003	0.0020	-	817
E	0.150	0.10	2.00	0.010	0.002	0.045	-	0.250	-	-	-	0.025	-	0.003	0.0020	-	808
F	0.150	0.10	2.00	0.010	0.002	0.045	-	-	0.100	-	-	-	-	0.003	0.0020	-	799
G	0.150	0.10	2.00	0.010	0.002	0.045	-	-	-	0.250	-	-	-	0.003	0.0020	-	797
H	0.150	0.10	2.00	0.010	0.002	0.045	-	-	-	-	0.050	-	-	-	0.0020	-	801
I	0.150	0.10	2.00	0.010	0.002	0.045	-	-	-	-	-	0.050	-	-	0.0020	-	821
J	0.150	0.10	2.00	0.010	0.002	0.045	-	-	-	-	-	-	0.100	-	0.0020	-	811
K	0.150	0.10	2.00	0.010	0.002	0.045	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0020	Ca:0.004 Mg:0.005 REM:0.003	801

[0050]

[表2]

表2

No.	鋼種	熱処理条件								
		焼鈍加熱温度(℃)	保持時間(s)	冷却速度(℃/s)	冷却停止温度(℃)	保持時間(s)	合金化処理	合金化処理温度	合金化処理時間	冷却速度
1	A	860	90	30	500	25	有	580	20	25
2	A	860	90	30	500	10	無	-	-	25
3	A	860	90	30	500	10	有	540	20	25
4	A	810	90	30	500	10	有	580	20	25
5	A	860	15	30	500	10	有	580	20	25
6	A	860	90	5	500	10	有	580	20	25
7	A	860	90	30	400	10	有	540	20	25
8	A	860	90	30	500	50	有	580	20	25
9	A	860	90	30	500	10	有	580	20	50
10	A	860	90	30	500	10	有	580	20	5
11	B	860	90	30	500	10	有	580	20	25
12	C	915	90	30	500	25	有	580	20	25
13	D	870	90	30	500	10	有	580	20	25
14	D	870	90	30	500	25	無	-	-	25
15	E	860	90	30	500	10	有	540	20	25
16	F	860	90	30	500	10	有	580	20	25
17	G	860	90	30	500	25	有	580	20	25
18	H	860	90	30	500	10	有	580	20	25
19	I	890	90	30	500	10	有	540	20	25
20	J	890	90	30	500	10	有	580	20	25
21	K	860	90	30	500	10	有	540	20	25

[0051]

[表3]

表3

No.	鋼種	組織				機械的特性					判定
		面積率(%)		表層部Zn固溶量(%)	M粒径	表層部硬さ(Hv)	中央部硬さ(Hv)	表層部硬さ/中央部硬さ	TS(MPa)	R/t	
		M+B	その他								
1	A	100	0	0.38	4.1	264	391	0.68	1284	1.5	○
2	A	100	0	0.24	4.5	298	412	0.72	1355	1.5	○
3	A	100	0	0.35	2.2	265	397	0.67	1302	1.0	◎
4	A	73	27	0.18	-	285	315	0.90	1028	1.5	×
5	A	82	18	0.23	-	307	351	0.87	1148	2.0	×
6	A	91	9	0.14	-	308	346	0.89	1145	2.0	×
7	A	100	0	0.15	3.8	335	351	0.95	1155	2.0	×
8	A	100	0	0.07	3.5	307	320	0.96	1044	2.0	×
9	A	100	0	0.44	4.1	411	420	0.98	1375	2.5	×
10	A	79	21	0.42	-	257	265	0.97	880	0.8	×
11	B	35	65	0.05	-	180	186	0.97	615	0.5	×
12	C	100	0	0.35	5.4	308	425	0.72	1398	1.2	○
13	D	100	0	0.43	3.8	294	405	0.73	1343	1.2	○
14	D	100	0	0.27	4.1	295	415	0.71	1375	1.2	○
15	E	100	0	0.44	2.5	277	411	0.67	1345	0.8	◎
16	F	100	0	0.38	3.5	285	391	0.73	1301	1.2	○
17	G	100	0	0.35	3.5	297	404	0.74	1336	1.2	○
18	H	100	0	0.33	3.6	297	399	0.74	1313	1.2	○
19	I	100	0	0.37	2.4	278	409	0.68	1345	0.8	◎
20	J	100	0	0.35	4.2	303	412	0.74	1333	1.2	○
21	K	100	0	0.34	2.3	265	395	0.67	1298	0.8	◎

[0052] Ｎｏ．１～３，１２～２１は、全て本発明の要件を満足する発明例であり、引張強度（ＴＳ）が１１８０ＭＰａ以上であり、且つ限界曲げ半径（Ｒ）と鋼板の板厚（ｔ）から求めたＲ／ｔが１．５以下で○、或いは、引張強度（ＴＳ）が１１８０ＭＰａ以上であり、且つ限界曲げ半径（Ｒ）と鋼板の板

厚 (t) から求めたR／tが1．0以下で◎、という結果を得ることができた。これらは全て強度—曲げ性バランスに優れた溶融亜鉛めつき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めつき鋼板であるということができる。

[0053] これらの中でも、No．3、15、19、21は、めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に15斗mまでの鋼板表層部に存在するマルテンサイトの平均結晶粒径が3μm以下という要件も満足しており、引張強度 (TS) が1180MPa以上であり、且つ限界曲げ半径 (R) と鋼板の板厚 (t) から求めたR／tが1．0以下で◎という特に優れた結果を得ることができた。

[0054] これに対し、No．4〜11は、本発明の要件のうちいずれかの要件を満足しない比較例であり、引張強度 (TS) が1180MPa未満、および/または、限界曲げ半径 (R) と鋼板の板厚 (t) から求めたR／tが1．5超でありXという結果であつた。

[0055] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2013年5月8日出願の日本特許出願 (特願2013-098500)、2014年3月5日出願の日本特許出願 (特願2014-043020) に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0056] 本発明の溶融亜鉛めつき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めつき鋼板は、強度—曲げ性バランスに優れ、自動車部品等に有用である。

請求の範囲

[請求項1] 鋼板の表面に、亜鉛または亜鉛合金からなるめっき層を形成した溶融亜鉛めっき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めっき鋼板において、

質量％で、Ｃ：０．０５～０．３０％、Ｓｉ：０．０５～３．０％、Ｍｎ：０．１～５．０％、並びにめっき層からの固溶Ｚｎを含有し、残部が鉄および不可避的不純物からなる成分組成を有し、

０．２質量％以上のＺｎが固溶している領域が、めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に５μｍ以上存在し、

めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に１５μｍでの鋼板表層部のピツカース硬さが、鋼板中央部のピツカース硬さの８０％以下であり、

且つ、前記鋼板を構成する金属組織のうちマルテンサイトおよびベイナイトを除く組織が面積率で５％以下であることを特徴とする引張強度が１１８０ＭＰａ以上の強度―曲げ性バランスに優れた溶融亜鉛めっき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

[請求項2] 更に、下記（ａ）～（ｃ）の少なくとも１つを含むことを特徴とする請求項１記載の強度－曲げ性バランスに優れた溶融亜鉛めっき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

（ａ）質量％で、Ｍｏ：０．０５～１．０％、Ｃｒ：０．０５～１．０％、Ｃｕ：０．０５～１．０％、Ｎｉ：０．０５～１．０％、Ｂ：０．０００２～０．００５０％の１種または２種以上

（ｂ）質量％で、Ｎｂ：０．０１～０．３％、Ｔｉ：０．０１～０．３％、Ｖ：０．０１～０．３％の１種または２種以上

（ｃ）質量％で、Ｃａ：０．０００５～０．０１％、Ｍｇ：０．０００５～０．０１％、ＲＥＭ：０．０００５～０．０１％の１種または２種以上

[請求項3] めっき層と鋼板の界面から母地深さ方向に１５μｍまでの鋼板表層部に存在するマルテンサイトの平均結晶粒径が、３μｍ以下である請

求項１または２記載の強度―曲げ性バランスに優れた溶融亜鉛めっき鋼板もしくは合金化溶融亜鉛めっき鋼板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT / JP2 014/ 061850

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C22C38/0 0(2006.01)i, C21D9/ 46(2006.01)i, C22C38 / 04(2006.01)i, C22C38/58 (2006.01)i, C23C2/0 6(2006.01)i, C23C2/28 (2006.01)i, C23C2/ 40(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C22C38/00, C21D9/46, C22C38/04, C22C38/58, C23C2/06, C23C2/28, C23C2/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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 2011-246746 A (Kobe Steel, Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), entire text; all drawings & US 2011/0287280 A1 & GB 2483953 A & CN 102260821 A & KR 10-2011-0128744 A	1-3
A	JP 2011-214101 A (Kobe Steel, Ltd.), 27 October 2011 (27.10.2011), entire text; all drawings & US 2013/0017411 A1 & GB 2499689 A & WO 2011/125738 A1 & CN 102844454 A & KR 10-2012-0126116 A	1-3

[×] Further documents are listed in the continuation of Box C. [ ] See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01 July, 2014 (01.07.14)	15 July, 2014 (15.07.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT / JP2 014/ 061850

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-157583 A (Kobe Steel, Ltd.), 18 August 2011 (18.08.2011), entire text; all drawings & US 2011/0186189 A1 & GB 2477419 A & CN 102140608 A & KR 10-2011-0089077 A	1-3
A	JP 2008-24972 A (Nippon Steel Corp.), 07 February 2008 (07.02.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-3
A	JP 6-306533 A (Nippon Steel Corp.), 01 November 1994 (01.11.1994), entire text; all drawings (Family: none)	1-3

国際調査報告

国際出願番号 PCT／JP2014／061850

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C22C38/00 (2006.01)i, C21D9/46 (2006.01)i, C22C38/04 (2006.01)i, C22C38/58 (2006.01)i, C23C2/06 (2006.01)i, C23C2/28 (2006.01)i, C23C2/40 (2006.01)n

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））

Int.Cl. C22C38/00, C21D9/46, C22C38/04, C22C38/58, C23C2/06, C23C2/28, 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－
日本国公開実用新案公報	1971－2
日本国実用新案登録公報	1996－
日本国登録実用新案公報	1994－2

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 2011-246746 A (株式会社神戸製鋼所) 2011.12.08, 全文,全図 & US 2011/0287280 A1 & GB 2483953 A & CN 102260821 A & KR 10-2011-0128744 A	1-3
A	JP 2011-214101 A (株式会社神戸製鋼所) 2011.10.27, 全文,全図 & US 2013/0017411 A1 & GB 2499689 A & WO 2011/125738 A1 & CN 102844454 A & KR 10-2012-0126116 A	1-3

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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矛盾するものではなく、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 01.07.2014	国際調査報告の発送日 15.07.2014
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100－8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 鈴木 葉子 4K 3557 電話番号 03－3581－1101 内線 3435

Ｃ（続き）．　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 2011-157583 A (株式会社神戸製鋼所) 2011. 08. 18, 全文,全図 & US 2011/0186189 A1 & GB 2477419 A & CN 102140608 A & KR 10-2011-0089077 A	1-3
A	JP 2008-24972 A (新日本製鐵株式会社) 2008. 02. 07, 全文,全図 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 6-306533 A (新日本製鐵株式会社) 1994. 11. 01, 全文,全図 (ファミリーなし)	1-3