

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5298114号
(P5298114)

(45) 発行日 平成25年9月25日 (2013.9.25)

(24) 登録日 平成25年6月21日 (2013.6.21)

(51) Int. Cl.	F 1		
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00	3 O 1 T	
C 2 2 C 38/06 (2006.01)	C 2 2 C 38/00	3 O 1 S	
C 2 2 C 38/38 (2006.01)	C 2 2 C 38/06		
C 2 1 D 9/46 (2006.01)	C 2 2 C 38/38		
C 2 1 D 1/26 (2006.01)	C 2 1 D 9/46	H	
請求項の数 6 (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2010-290850 (P2010-290850)	(73) 特許権者	000001199
(22) 出願日	平成22年12月27日 (2010.12.27)		株式会社神戸製鋼所
(62) 分割の表示	特願2004-98520 (P2004-98520) の分割		兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番 4号
原出願日	平成16年3月30日 (2004.3.30)	(74) 代理人	100075409
(65) 公開番号	特開2011-102437 (P2011-102437A)		弁理士 植木 久一
(43) 公開日	平成23年5月26日 (2011.5.26)	(74) 代理人	100129757
審査請求日	平成22年12月28日 (2010.12.28)		弁理士 植木 久彦
		(74) 代理人	100115082
			弁理士 菅河 忠志
		(74) 代理人	100125243
			弁理士 伊藤 浩彰
		(74) 代理人	100125173
			弁理士 竹岡 明美
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 塗膜密着性と加工性に優れた高強度冷延鋼板、及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱間圧延、酸洗、冷間圧延、連続焼鈍の後、酸洗を施すことによって得られる高強度冷延鋼板であって、

質量%で(化学成分について以下同じ)、

C : 1%以下(0%を含まない)、

Si : 0.1~2%、

Al : 0.01~3%、

Si + Al : 1~4%、

Mn : 1~6%

を満たし、残部が鉄および不可避不純物であり、

金属組織が、占積率で(金属組織について以下同じ)、

フェライトとベイナイトの合計量 : 75%以上、

フェライト : 5~80%、

ベイナイト : 5~80%、

残留オーステナイト : 5%以上を満たすと共に、

前記連続焼鈍の後、酸洗を施すことによって得られる前記鋼板表面近傍の断面を、SEMを用いて2000倍で観察したときに、任意の10視野において幅3μm以下で深さ5μm以上のクラックが存在せず、

引張強度が550MPa以上で、かつ引張強度(TS:単位MPa)と伸び(El:単位

%) が下記式 (1) を満たすことを特徴とする塗膜密着性と加工性に優れた高強度冷延鋼板。

$T S \times E 1 \quad 19000 \dots (1)$

【請求項 2】

A 1 : 0 . 2 ~ 3 % を満たすものである請求項 1 に記載の高強度冷延鋼板。

【請求項 3】

S i + A 1 : 1 . 2 ~ 4 % を満たすものである請求項 1 または 2 に記載の高強度冷延鋼板。

【請求項 4】

下記 (a) ~ (d) の工程を行なうことによって、前記クラックを発生させないようにするものである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の高強度冷延鋼板。 10

(a) 熱間圧延の巻き取り温度を 500 以下とし、

(b) 熱間圧延後、液温が 70 ~ 90 で 5 ~ 16 質量%の塩酸に 40 秒間以上浸漬し、

(c) 連続焼鈍時の露点を - 40 以下とし、

(d) 連続焼鈍時の冷却方法として、水を使用しない G J (ガス吹き付けによる冷却) が R Q (水冷ロール抜熱による冷却) を採用するか、ミスト冷却の場合には、鋼板温度が 550 以下である状態から、該ミスト冷却を行う。

【請求項 5】

更に他の元素として、

Cr : 0 . 01 ~ 1 %、 20

Mo : 0 . 01 ~ 1 %、

Ti : 0 . 005 ~ 0 . 1 %、

Nb : 0 . 005 ~ 0 . 1 %、

V : 0 . 0005 ~ 0 . 1 %、

P : 0 . 005 ~ 0 . 1 %、および

B : 0 . 0003 ~ 0 . 01 %

よりなる群から選択される 1 種以上を含有する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の高強度冷延鋼板。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の高強度冷延鋼板を製造する方法であって、 30

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の組成を満足する鋼を用い、下記 (a) ~ (d) の工程を行なうことによって、請求項 1 に記載のクラックを発生させないようにすることを特徴とする高強度冷延鋼板の製造方法。

(a) 熱間圧延の巻き取り温度を 500 以下とし、

(b) 熱間圧延後、液温が 70 ~ 90 で 5 ~ 16 質量%の塩酸に 40 秒間以上浸漬し、

(c) 連続焼鈍時の露点を - 40 以下とし、

(d) 連続焼鈍時の冷却方法として、水を使用しない G J (ガス吹き付けによる冷却) が R Q (水冷ロール抜熱による冷却) を採用するか、ミスト冷却の場合には、鋼板温度が 550 以下である状態から、該ミスト冷却を行う。

【発明の詳細な説明】 40

【技術分野】

【0001】

本発明は、塗膜密着性と加工性に優れた高強度冷延鋼板に関するものであり、殊に、優れた塗膜密着性を有すると共に、引張強度が 550 MPa 以上で優れた加工性を発揮する自動車部品用鋼板等として最適な冷延鋼板 (残留オーステナイト含有鋼板) に関するものである。

【背景技術】

【0002】

自動車の燃費向上や軽量化を背景に鋼材の高強度化が求められており、冷延鋼板の分野でもハイテン化 (高硬度化) が進んでいる。一方、冷延鋼板は部品製造時にプレス成形が 50

施されるため、伸び等の延性を十分確保することが前提となる。高強度化を図るには合金元素の添加が有効であるが、該合金元素量の増加に伴い、延性は低下する傾向にある。

【0003】

しかし上記合金元素の中でも、Siは延性低下の比較的小さい元素であり、延性を確保しつつ高強度化を図るのに有効な元素である。ところがSi含有量が増加すると、化成処理性が劣化して塗装後の塗膜密着性が低下する。そのため化成処理性が重視される場合にはSi含有量の低減を余儀なくされていた。またSi含有量が増加すると、鋼板表面に生成するSi含有粒界酸化物を原因とするクラックが発生し易くなり、これが塗膜密着性を劣化させる要因となっていた。

【0004】

これまで機械的特性と化成処理性を両立させる技術としては、クラッド材を鋼板表面に被覆し、鋼板表面に低Si濃度層を設けることで化成処理性を高め、内部の高Si濃度層で機械的特性を確保する技術がある(例えば特許文献1)。しかしクラッド構造としなければならないため、製造工程が複雑になりコストアップにつながるという問題点がある。

【0005】

また、化成処理性を阻害するSiが表面に濃化しないよう特殊な合金元素を添加する従来技術もある(例えば特許文献2や特許文献3)。この方法では、NiやCuを添加することで鋼板表層へのSi濃化を抑制し、化成処理性を確保している。しかし該方法では、高価なNiやCuを使用するためコストアップを招くという問題がある。

【0006】

またこれらの方法で用いられている鋼材は、C含有量が0.005%以下と低濃度であり、再結晶温度を規定して集合組織を制御することによって、深絞り性の向上を図ったいわゆるIF鋼板に関するものであるが、この様にC量の非常に少ないIF鋼板で、本発明が意図する様な高強度を達成することは難しい。

【0007】

特許文献4では、NbCを析出させ、これをりん酸亜鉛結晶の核生成サイトとして活用することで化成処理性を確保している。しかしこの技術も、0.02%以下の低C濃度域で集合組織を制御することで深絞り性を確保した技術であり、上記IF鋼に比べると若干C濃度は高いものの、強度不足は否めない。

【0008】

特許文献5では、表層のSiO₂/Mn₂SiO₄比率を規定することで化成処理性を確保した残留オーステナイト含有鋼板が提案されている。この技術では、表層酸化物を制御したりSi/Feの元素比率を制御するため、連続焼鈍後の表面を酸洗またはブラシ処理してSi酸化物を除去するか、またはAc₁変態点以上の温度で露点を-30以上に調整し、Si酸化物の生成量を抑える必要がある。

【0009】

しかし上記酸洗やブラシ処理を行うと、工程数の増大により製造コストの上昇を招く。また露点制御は、連続焼鈍炉内で行われるが、文献に示された実施例を見る限り、該露点を制御したとしても最表層におけるSiO₂/Mn₂SiO₄比率は1.0程度であり、化成処理皮膜結晶の生成を阻害するSiO₂がMn₂SiO₄と同程度生じていることから、化成処理性が十分に改善されているとは言い難い。

【0010】

特許文献6では、XPSで鋼板表面を観察し、酸化物を構成するSiとMnの比(Si/Mn)を1以下に抑えて化成処理性を高める技術が提案されている。

【0011】

Si/Mn比が1以下である鋼として、例えばSi量がほぼゼロの軟鋼やSi量が0.1%以下の鋼板が化成処理性に優れていることは一般に知られている。しかし上述の通り、強度と延性を共に高めるにはSiをある程度含有させる必要があり、Si量を低減してSi/Mn比を1以下にするには限界がある。また適量のSi量を確保しつつMn量を制御してSi/Mn比を1以下にした場合でも、良好な化成処理性を発揮する鋼板が安定し

10

20

30

40

50

て得られるとは限らない。

【0012】

ところで強度と延性の両特性を同時に高め得る鋼板として、組織中に残留オーステナイト(R)を生成させ、加工変形中に R が誘起変態(歪み誘起変態:TRIP)することで延性が向上する残留オーステナイト鋼板が知られており、この残留オーステナイトを室温で安定的に存在させる一般的な方法として、Siを約1~2%含有させる方法と、Siの代わりにAlを約1~2%含有させる方法がある。

【0013】

上記Siを積極的に含有させる方法では、強度と延性を同時に高めることができるが、鋼板表面にSi系酸化皮膜が生成し易いため化成処理性に劣る。一方、Alを積極的に含有させる方法では、化成処理性の比較的良好な鋼板が得られるが、強度や延性は前記Si含有鋼に劣る。また、Alは強化能を有する元素でないため、強度を高めるにはC、Mnなどの強化元素を多量に添加する必要があり、溶接性等が劣化する原因となる。

10

【0014】

また機械的特性を向上させる観点から、SiとAlをどちらも積極的に添加した残留オーステナイト含有鋼板が提案されている(例えば特許文献7)。しかし該鋼板も、多量に添加されたSiに起因して鋼板表面にSi系酸化皮膜が生成し易く、化成処理性に劣るものと考えられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0015】

【特許文献1】特開平5-78752号公報

【特許文献2】特許第2951480号公報

【特許文献3】特許第3266328号公報

【特許文献4】特許第3049147号公報

【特許文献5】特開2003-201538号公報

【特許文献6】特開平4-276060号公報

【特許文献7】特開平5-117761号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0016】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、優れた塗膜密着性を有すると共に、引張強度が550MPa以上で優れた加工性を発揮する冷延鋼板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明に係る高強度冷延鋼板とは、質量%で(化学成分について以下同じ)、C:1%以下(0%を含まない)、Si:0.1~2%、Al:0.01~3%、Si+Al:1~4%、Mn:1~6%、Si/Mn 0.4を満たし、

金属組織が、占積率で(金属組織について以下同じ)、フェライトとベイナイトの合計量:75%以上、フェライト:5~80%、ベイナイト:5~80%、残留オーステナイト:5%以上を満たす複合組織鋼板であって、

40

引張強度が550MPa以上で、かつ引張強度(TS:単位MPa)と伸び(EL:単位%)が上記式(1)を満たすと共に、

(1)鋼板表面(平面視する場合をいう)において、MnとSiの原子比(Mn/Si)が0.5以上である長径0.01 μ m以上5 μ m以下のMn-Si複合酸化物が10個/100 μ m²以上存在し、かつSiを主体とする酸化物の鋼板表面被覆率が10%以下であるところに特徴を有する(以下「本発明鋼板1」ということがある)。

$$TS \times EL \geq 19000 \dots (1)$$

尚、上記Siを主体とする酸化物とは、酸化物を構成する酸素以外の元素のうちSiが

50

原子比で67%超を占めるものをいう。また当該酸化物は、分析の結果、非晶質であると考えられる。

【0018】

Siを主体とする酸化物の鋼板表面被覆率は、後述する実施例で示す通り、抽出レプリカ法で処理したサンプルをTEM (transmission electron microscope) で観察し、EDX (Energy Dispersive X-ray) 分析でSi、O (酸素)、Mn、Feのマッピングおよび定量分析を行い、このデータを用いて画像解析法により求めた。尚、抽出レプリカのTEM観察が煩雑であれば、AES (auger electron spectroscopy) を用いて倍率：2000～5000倍でSi、O、MnおよびFeについて表面マッピングを行い、そのデータを画像解析してもよい。

10

【0019】

上記課題を解決し得た本発明の別の鋼板は、C：1%以下(0%を含まない)、Si：0.1～2%、Al：0.01～3%、Si+Al：1～4%、Mn：1～6%を満たし、

金属組織が、フェライトとベイナイトの合計量：75%以上、フェライト：5～80%、ベイナイト：5～80%、残留オーステナイト：5%以上を満たす複合組織鋼板であって、

引張強度が550MPa以上で、かつ引張強度(TS：単位MPa)と伸び(El：単位%)が上記式(1)を満たすと共に、

(II)SEM (scanning electron microscope) を用いて2000倍で鋼板表面近傍の断面を観察したときに、任意の10視野において幅3μm以下で深さ5μm以上のクラックが存在しないところに特徴を有している(以下「本発明鋼板2」ということがある)。

20

【0020】

尚、上記クラックの幅および深さとは、SEM (日立製作所製 S-4500) を用いて2000倍で鋼板断面の表面近傍を観察したときの、図1(鋼板断面概略図)に示す部分をいうものとする。

【0021】

上記課題を解決し得た本発明の更に別の鋼板は、C：1%以下(0%を含まない)、Si：0.1～2%、Al：0.01～3%、Si+Al：1～4%、Mn：1～6%、Si/Mn 0.4を満たし、

30

金属組織が、フェライトとベイナイトの合計量：75%以上、フェライト：5～80%、ベイナイト：5～80%、残留オーステナイト：5%以上を満たす複合組織鋼板であって、

引張強度が550MPa以上で、かつ引張強度(TS：単位MPa)と伸び(El：単位%)が上記式(1)を満たすと共に、上記要件(I)および(II)を満たすところに特徴を有している(以下「本発明鋼板3」ということがある)。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、優れた塗膜密着性を発揮すると共に、引張強度が550MPa以上で優れた加工性を発揮する自動車用に最適な鋼板を、クラッドを構成したり高価な元素を添加することなく効率良く実現できる。

40

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】鋼板断面におけるクラックを模式的に示した図である。

【図2】実施例における製造工程(一部)を示す図である。

【図3】実施例におけるNo.22(比較例)のTEM観察写真(抽出レプリカ、倍率：15000倍)である。

【図4】実施例におけるNo.22(比較例)の鋼板表面(化成処理後)のSEM観察写真である。

【図5】実施例におけるNo.2(本発明例)のTEM観察写真(抽出レプリカ、倍率：

50

15000倍)である。

【図6】実施例におけるNo.2(本発明例)の鋼板表面(化成処理後)のSEM観察写真である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

塗膜密着性と加工性に優れた引張強度が550MPa以上の鋼板を得るべく検討したところ、特に、優れた塗膜密着性を確保するには、下記要件(I)および/または(II)を満足させればよいことを見出し本発明に想到した。更にこれらの要件を満足させると共に、550MPa以上の引張強度において優れた加工性を確保するための成分組成や製造条件についても検討を行った。

【0025】

(I)鋼板表面(平面視する場合をいう)において、

(i)MnとSiの原子比(Mn/Si)が0.5以上である長径0.01 μ m以上5 μ m以下のMn-Si複合酸化物を10個/100 μ m²以上存在させ、かつ

(ii)Siを主体とする酸化物(酸化物を構成する酸素以外の元素のうちSiが原子比で67%超を占める酸化物)の鋼板表面被覆率を10%以下とする。

(II)SEMを用いて2000倍で鋼板表面近傍の断面を観察したときに、任意の10視野において、幅3 μ m以下で深さ5 μ m以上のクラックが存在しないようにする。

【0026】

以下、まず上記要件(I),(II)を規定した理由について詳述する。

【0027】

<鋼板表面におけるMnとSiの原子比(Mn/Si)が0.5以上である長径0.01~5 μ mのMn-Si複合酸化物:10個/100 μ m²以上>

本発明者らは、塗膜密着性に優れた高強度鋼板を得るべく以前から研究を進めており、Siを比較的多く含む鋼板の化成処理性向上技術について、既に提案している(特願2003-106152号)。この技術は、焼鈍雰囲気を制御することで、化成処理性に悪影響を及ぼす非晶質のSi酸化物を細かく分散させることにより化成処理性の向上を図ったものである。しかしSi濃度の比較的低い領域では、主な酸化物として、非晶質のSi酸化物ではなくMn-Si複合酸化物が生成する。この複合酸化物も、非晶質のSi酸化物と同様に塗膜密着性を低下させると考えられる。そこで、該Mn-Si複合酸化物を化成処理性の向上に積極的に活用することはできないかと考え、その線に沿って研究を進めてきた。

【0028】

その結果、鋼板表層部に形成される鉄系酸化物基地中に、該Mn-Si複合酸化物を微細分散させて、後述する通り、りん酸亜鉛結晶の核生成サイトとして作用する「酸化物界面の電気化学的不均一場」を形成することで、化成処理性を高めることができた。本発明で規定するMn-Si複合酸化物が、りん酸亜鉛結晶の生成核に有効である理由は明確ではないが、次の様に考えられる。

【0029】

化成処理工程において、りん酸亜鉛結晶は、例えば結晶粒界や予め表面調整処理時に鋼板表面に付着させたTiコロイド周辺などに形成される「電気化学的不均一場」に生成し易いことが知られている。そして本発明においても、Mn-Si複合酸化物の周辺に電気化学的不均一場が形成されることで、化成処理時にりん酸亜鉛結晶が付着しやすくなり良好な化成処理性が発揮されるものと考えられる。

【0030】

化成処理後のりん酸亜鉛結晶は、塗膜密着性の観点から数 μ m以下であることが好ましいとされている。よって上述の電気化学的不均一場も、数 μ mオーダーまたはそれ以下であることが望ましいと考えられる。そこでMnとSiの原子比(Mn/Si)が0.5以上である長径0.01 μ m以上5 μ m以下のMn-Si複合酸化物を100 μ m²に10個以上存在させて(平均して10 μ m²に1個以上存在させて)、該複合酸化物粒子の平

10

20

30

40

50

均粒子間隔が数 μm となるようにし、上記サイズの電気化学的不均一場が形成されやすい状態とした。

【0031】

尚、存在する全てのMn-Si複合酸化物において、電気化学的不均一場が有効に形成されるとは限らないので、好ましくは $100\mu\text{m}^2$ あたり50個以上、より好ましくは100個以上、さらに好ましくは150個以上の上記Mn-Si複合酸化物を存在させるのがよい。該Mn-Si複合酸化物としては、例えば Mn_2SiO_4 が挙げられ、鋼中Al含有量が高い場合には、Alを含むMn-Si-Al複合酸化物の形態を取る場合もある。また観察できるMn-Si複合酸化物のサイズは、50nm程度が限界であると思われる。

10

【0032】

<Siを主体とする酸化物の鋼板表面被覆率：10%以下>

りん酸亜鉛結晶の生成核として有効なMn-Si複合酸化物を適量存在させても、化成処理を阻害するその他の物質が存在すれば、優れた化成処理性は発揮されず、結果として塗膜密着性に劣るものとなる。

【0033】

上述した様に、Siを主体とする酸化物（酸化物を構成する酸素以外の元素のうちSiが原子比で67%超を占める酸化物）が鋼板表面に存在すると、当該部位には、りん酸亜鉛結晶が生成せず化成処理性が著しく低下する。そこで、Siを主体とする酸化物の鋼板表面被覆率を10%以下とした。

20

【0034】

尚、本発明者らは、上述の通りSiを主体とする酸化物を細かく分散させて化成処理性を高める技術を提案しているが、Mn-Si複合酸化物の前記作用を活用する本発明においては、Siを主体とする酸化物を極力存在させない方が好ましいことがわかった。よってSiを主体とする酸化物の鋼板表面被覆率は、5%以下に抑えることがより好ましく、最も好ましくは0%である。

【0035】

<SEMを用いて2000倍で鋼板表面近傍の断面を観察したときに、任意の10視野において、幅 $3\mu\text{m}$ 以下で深さ $5\mu\text{m}$ 以上のクラックが存在しないこと>

鋼板表面に鋭利なクラックが存在すると、化成処理時に当該部位にりん酸亜鉛結晶が付着せず、その結果、当該部位の腐食が進行しやすくなり、塗膜密着性が低下すると考えられる。つまり塗膜密着性を高めるには、りん酸亜鉛結晶の付着しない鋭利なクラックを極力抑制することが重要となる。

30

【0036】

本発明者らは、既に、Siと酸素を含む線状化合物（幅 300nm 以下）の存在深さを $10\mu\text{m}$ 以下にすることで塗膜密着性を高める技術を提案している。該技術では、連続焼鈍後に酸洗を施さないことを前提としているが、鋼板にはむしろ連続焼鈍後に酸洗を施す場合の方が多く、その場合には、線状酸化物が除去されてクラックが生じる。

【0037】

クラック深さと線状酸化物の定量的な関係は明確でないが、線状酸化物が、上記の通り酸溶解されるか、又は機械的に脱落してクラックが生じると考えられ、上記線状酸化物が除去されたあとも、酸等によりクラック部分の溶解が進むので、線状酸化物の存在深さよりも該酸化物の除去後に形成されるクラックの方が深いと考えられる。

40

【0038】

そこで本発明では、上記提案済の技術のように線状酸化物の存在深さを規定するよりも、クラックを制御する方が塗膜密着性をより確実に高めることができると考え、制御すべきクラックの形態について調べたところ、クラックの幅が、りん酸亜鉛結晶粒径と同程度かそれ以下であると、該クラックにりん酸亜鉛結晶が付着し難く、また、特に深さが $5\mu\text{m}$ 以上のクラックにはりん酸亜鉛結晶が付着し難いことから、幅 $3\mu\text{m}$ 以下でかつ深さが $5\mu\text{m}$ 以上のクラックを抑制の対象とした。

50

【0039】

そして上記クラックが、SEMを用いて2000倍で鋼板表面近傍の断面を観察したときに、任意の10視野において存在しないことを要件とした。

【0040】

本発明では、上記Mn-Si複合酸化物を効率良く析出させると共に規定するクラックを抑制し、また高強度鋼板としての特性を備えるため化学成分を下記の通り規定した。

【0041】

< Si (質量%) / Mn (質量%) 0.4 >

上述の通り、Siを主体とする酸化物は、化成処理性に悪影響を及ぼすため、該酸化物を細かく分散させるよりも極力抑制する方が好ましい。そこで本発明者らは、鋼中Si含有量(質量%)と鋼中Mn含有量の比率(Si/Mn)を0.4以下とすることで、Siを主体とする酸化物を抑制し、化成処理性を高めることとした。Si/Mnは好ましくは0.3以下である。

10

【0042】

< C : 1%以下(0%を含まない) >

Cは強度確保に必要な元素であり、0.05%以上含有させるのが好ましいが、過剰に存在すると溶接性が低下する。よってC含有量は1%以下に抑える。好ましくは0.23%以下、更に好ましくは0.18%以下である。

【0043】

< Si : 0.1 ~ 2% >

Siは、オーステナイトへのC濃縮を促進させ、室温でオーステナイトを残留させて優れた強度-延性バランスを確保するのに有効な元素である。この様な効果を十分に発揮させるには、Siを0.1%以上、好ましくは0.5%以上含有させる。一方、Si含有量が過剰になると、固溶強化作用が過大となって圧延負荷が増大するため2%以下に抑える。好ましくは1.5%以下である。

20

【0044】

< Al : 0.01 ~ 3% >

Alは、脱酸作用を有する元素であり、Al脱酸を行う場合にAl含有量が0.01%未満だと溶鋼段階で十分な脱酸ができず、余剰の酸素が、MnO、SiO₂等の酸化物系介在物として鋼中に多量に存在し、局部的な加工性の低下を引き起こす可能性がある。またAlは、Siと同様にオーステナイトへのC濃縮を促進させ、室温でオーステナイトを残留させて、優れた強度-延性バランスを確保するのに有効な元素であり、この様な効果を発揮させる観点からも0.01%以上のAlを含有させるのがよい。好ましくは0.2%以上である。一方、Al含有量が過剰になると、残留オーステナイト確保の効果が飽和するだけでなく、鋼の脆化やコストアップを招くので、3%以下(好ましくは2%以下)に抑える。

30

【0045】

< Si + Al : 1 ~ 4% >

残留オーステナイトを十分に確保して優れた加工性を安定的に発揮させるには、SiとAlを合計で1%以上(好ましくは合計で1.2%以上)含有させるのがよい。しかしSiとAlが過剰に存在しても、鋼自体が脆化しやすくなるので合計で4%以下(好ましくは3%以下)に抑える。

40

【0046】

< Mn : 1 ~ 6% >

Mnは強度確保に必要な元素であり、また残留オーステナイトを確保して加工性を高めるのにも有効な元素である。このような効果を発揮させるため1%以上、好ましくは1.3%以上含有させる。しかし過剰になると延性と溶接性が共に劣化するため、6%以下、好ましくは3%以下に抑える。

【0047】

本発明で規定する含有元素は上記の通りであり、残部成分は実質的にFeであるが、鋼

50

中に、原料、資材、製造設備等の状況によって持ち込まれる元素として0.01%以下のN(窒素)、0.01%以下のO(酸素)等の不可避不純物が含まれることが許容されるのは勿論のこと、前記本発明の作用に悪影響を与えない範囲で、更に他の元素としてCr、Mo、Ti、Nb、V、P、Bを積極的に含有させることも可能である。

【0048】

即ちCr、Mo、Ti、Nb、V、P、Bは、鋼板の強度を高める観点から添加してもよく、それぞれCr：0.01%以上、Mo：0.01%以上、Ti：0.005%以上、Nb：0.005%以上、V：0.0005%以上、P：0.005%以上、B：0.0003%以上含有させてもよいが、過剰に添加すると加工性の低下を招くため、Cr、Moはそれぞれ1%以下、Ti、Nb、P、Vはそれぞれ0.1%以下、Bは0.01%以下に抑えることが好ましい。

10

【0049】

本発明は、鋼板の母相組織がフェライトとベイナイトであり、かつ該組織中に残留オーステナイト(R)が存在し、加工変形中に該 R が誘起変態(歪み誘起変態：TRIP)することで、優れた延性を示す所謂TRIP鋼板を対象とするものである。

【0050】

フェライトとベイナイトの合計量は75%以上であり、好ましくは80%以上であるが、その上限は、後記する残留オーステナイト量とのバランスによって制御され、所望の高い加工性が得られる様、適切に調整することが推奨される。尚、本発明における「フェライト」とは、ポリゴナルフェライト、即ち、転位密度の少ないフェライトを意味する。上記母相組織のうち、フェライトは延性確保に寄与する組織であり、またベイナイトは強度確保に寄与する組織であり、強度と延性の観点からこれらを適切な面積比率に保つ必要があり、いずれかが多過ぎても少な過ぎても好ましくない。よって、フェライトおよびベイナイトはそれぞれ5~80%の範囲内とする。好ましくはフェライトを30%以上とするのがよく、またベイナイトの上限を50%とすることが好ましい。

20

【0051】

また上述の通り、本発明の鋼板は、優れた延性を発揮させるべく残留オーステナイトを5%以上、好ましくは7%以上含むものである。一方、残留オーステナイトが過剰に存在すると、遅れ破壊などに代表される水素脆性に対する感受性が高くなるので、25%以下に抑えるのが好ましい。

30

【0052】

上記組織のみ(即ち、フェライト、ベイナイトおよび残留オーステナイト)からなるものの他、本発明の製造過程で必然的に残存し得るマルテンサイトが、本発明の作用を損なわない範囲で含まれる場合もある。しかし、該マルテンサイトは占積率で5%以下に抑えるのがよい。

【0053】

本発明の鋼板は、前記基本成分を満たす鋼板であって、前記金属組織を有し、かつ特性として、

- ・引張強度が550MPa以上(特に、590MPa以上)でかつ、
- ・引張強度(TS：単位MPa)と伸び(El：単位%)が下記式(1)を満足する。下記式(1)の右辺が特に21000以上であるものは、強度と加工性のバランスに優れており好ましい。

40

$$TS \times El \quad 19000 \quad \dots (1)$$

化成処理性を高めるべく、上記要件(1)として規定する通り鋼板表面に析出する酸化物の形態を制御するには、成分組成を満足させる他、製造工程において、熱間圧延後に、液温が70~90℃で5~16質量%の塩酸に40秒間以上(好ましくは60秒間以上)浸漬し、かつ連続焼鈍時の露点を-40℃以下(好ましくは-45℃以下)に抑えることが有効である。尚、塩酸への浸漬時間は、塩酸浴が複数設置され、断続的に浸漬する場合には、浸漬時間の合計が40秒間以上であればよい。

【0054】

50

また上記要件(II)として規定する通り、クラックを発生させないようにするには、成分組成を満足させる他、製造工程において、熱間圧延の巻き取り温度を500以下(好ましくは480以下)とし、かつ熱間圧延後、液温が70~90で5~16質量%の塩酸に40秒間以上(好ましくは60秒間以上)浸漬し、かつ連続焼鈍時の露点を-40以下(好ましくは-45以下)とし、更に連続焼鈍時の冷却方法として、水を使用しないGJ(ガス吹き付けによる冷却)かRQ(水冷ロール抜熱による冷却)を採用するか、ミスト冷却の場合には、鋼板温度が550以下(好ましくは450以下)である状態から、該ミスト冷却を行うようにすることが有効である。

【0055】

本発明は、その他の製造条件まで規定するものでなく、通常行われている通り、溶製後に鑄造し熱間圧延を行えばよい。また後述する実施例では連続焼鈍後に酸洗を行っているが、該酸洗の有無も問わない。また、焼鈍後の鋼材あるいは焼鈍後に酸洗した鋼材に、微量のNiフラッシュめっきを行えば、化成処理皮膜を微細にする効果があり有効である。

【実施例】

【0056】

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、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0057】

表1に示す化学成分組成の鋼材を溶製し、鑄造して得られたスラブを用いて熱間圧延を行いその後酸洗を行った。製造条件を表2に示す。尚、酸洗は、温度が70~90で濃度が10~16質量%の塩酸水溶液を用いて行った。その後、冷間圧延を行い、1.4mm厚の鋼板を得た。そして図2に示す方法で得られた鋼板に連続焼鈍を施した。連続焼鈍における均熱・徐冷後の冷却は、汽水(ミスト)冷却、ガス吹き付けによる冷却(GJ)、水冷ロール抜熱による冷却(RQ)のいずれかの方法で行い、上記冷却後には図2に示す通り焼き戻しを行った。尚、汽水(ミスト)冷却の場合は、焼き戻し後に、液温:50で濃度:5質量%の塩酸に5秒間浸漬(酸洗)した。表2の加熱温度、徐冷終点温度、焼き戻し温度は図2に示す箇所での温度を示している。また露点は連続焼鈍炉の雰囲気露点である。

【0058】

得られた鋼板の金属組織を次の様にして調べた。即ち、鋼板をレベラー腐食し、光学顕微鏡(倍率1000倍)観察により組織を同定した後、光学顕微鏡写真(倍率1000倍)におけるフェライトの面積率を算出した。残留オーステナイトの面積率はXRD(X線回折分析装置)で求めた。またベイナイトの面積率は、前記フェライトおよび残留オーステナイトの残部(マルテンサイトやその他の組織を含む)として求めた。

【0059】

また得られた鋼板を用いて、機械的特性および塗膜密着性を評価した。機械的特性は、JIS5号試験片を採取して測定し、引張強度(TS)、E1(全伸び)および降伏点(YP)を求め、引張強度(TS)が550MPa以上で、かつ引張強度と伸びの積(TS×E1)が19000以上の場合を、機械的特性に優れていると評価した。

【0060】

塗膜密着性として、化成処理性とクラックの有無を調べた。化成処理性は、鋼板表面の酸化物の状態を下記の様にして調べ、かつ下記条件で化成処理を行って化成処理後の鋼板表面を1000倍でSEM観察し、10視野のりん酸亜鉛結晶の付着状態を調べた。そして10視野全てにおいてりん酸亜鉛結晶が均一に付着している場合を「○」、りん酸亜鉛結晶の付着していない部分が1視野でも存在する場合を「×」と評価した。その結果を表3に示す。

・化成処理液:日本パーライジング社製 パルボンド L 3020

・化成処理工程:脱脂 水洗 表面調整 化成処理

Mn-Si酸化物の個数は、鋼材表面の抽出レプリカ膜を作製し、これを15000倍

10

20

30

40

50

でTEM観察し(日立製作所製 H - 800)、任意の20視野の平均個数(100 μ m²あたり)を調べた。

【0061】

Siを主体とする酸化物の鋼板表面被覆率は、抽出レプリカ法で処理したサンプルをTEMで観察し、画像解析法で被覆率を求めた。尚、抽出レプリカ法は、下記(a)~(d)の手順に添って行った。

(a) 鋼材の表面にカーボン蒸着させる。

(b) サンプル平面上に2~3mm角の碁盤目状の切れ目を入れる。

(c) 10%アセチルアセトン - 90%メタノールエッチング液で腐食させてカーボンを浮上させる。

(d) アルコール中に保存して観察に用いる。

【0062】

この様に処理したサンプルを用いてTEMにて、倍率15000倍で10視野分の写真(13cm \times 11cm)を撮影し、Siを主体とする酸化物(酸化物を構成する酸素以外の元素のうちSiが原子比で67%を超えるもの)の面積を測定し、Siを主体とする酸化物の被覆率を求めた。

【0063】

またクラックの有無は、SEM(日立製作所製 S - 4500)を用いて2000倍で、鋼板断面の表面近傍における任意の10視野(1視野: 13cm \times 11cm)を観察して調べた。

【0064】

10

20

【表 1】

鋼種 No.	成分組成 (mass%)													Si/Mn	Si+Al	
	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Mo	Ti	Nb	V	B (ppm)	N (ppm)			O (ppm)
1	0.17	0.52	2.24	0.002	0.011	1.12	—	—	—	—	—	—	17	25	0.232	1.640
2	0.11	0.37	1.79	0.014	0.008	1.25	—	—	—	—	—	—	33	18	0.207	1.620
3	0.15	1.17	3.01	0.004	0.003	0.82	—	—	—	—	—	—	21	31	0.389	1.990
4	0.22	0.33	1.78	0.009	0.001	2.03	—	—	—	—	—	—	8	17	0.185	2.360
5	0.31	0.26	1.69	0.006	0.004	0.94	—	—	—	—	—	—	15	42	0.154	1.200
6	0.16	0.73	2.49	0.001	0.003	1.78	—	—	—	—	—	—	29	21	0.293	2.510
7	0.18	0.98	2.55	0.018	0.007	0.07	—	—	—	—	—	—	23	29	0.384	1.050
8	0.12	0.45	2.04	0.001	0.003	0.99	0.33	—	—	—	—	—	15	11	0.221	1.440
9	0.09	0.12	1.88	0.005	0.001	1.67	—	0.18	—	—	—	—	26	22	0.064	1.790
10	0.14	0.88	2.34	0.034	0.005	1.38	—	—	0.022	—	—	—	11	9	0.376	2.260
11	0.15	0.59	2.03	0.009	0.002	1.17	—	—	—	0.026	—	—	19	13	0.291	1.760
12	0.15	0.58	1.99	0.007	0.004	1.21	—	—	—	—	0.012	—	20	22	0.291	1.790
13	0.14	0.62	2.08	0.011	0.002	1.09	—	—	—	—	—	14	31	0.298	1.710	
14	0.28	0.46	1.77	0.005	0.003	1.32	0.08	—	0.009	—	—	—	24	29	0.260	1.780
15	0.20	0.29	1.93	0.013	0.001	1.55	—	0.06	—	—	—	6	37	0.150	1.840	
16	0.24	0.91	2.37	0.024	0.006	0.18	0.16	—	—	0.007	—	—	29	19	0.384	1.090
17	0.15	0.05	2.02	0.008	0.004	1.15	—	—	0.005	—	—	9	17	0.025	1.200	
18	0.14	2.16	1.81	0.006	0.006	0.51	—	—	—	—	—	—	8	16	1.193	2.670
19	0.16	0.56	0.88	0.006	0.003	1.39	0.08	0.09	—	—	0.005	—	31	26	0.636	1.950
20	0.16	0.49	1.92	0.008	0.005	0.33	—	0.05	—	0.011	—	—	20	21	0.255	0.820
21	0.11	1.37	1.71	0.012	0.005	0.04	—	—	0.009	—	—	—	33	26	0.801	1.410
22	0.17	1.75	1.92	0.008	0.001	0.06	—	—	0.012	—	—	—	29	30	0.911	1.810

【 0 0 6 5 】

10

20

30

40

【表 2】

実験 No.	鋼種 No.	製造条件						
		巻取 温度 (°C)	酸洗 時間 (秒)	加熱 温度 (°C)	徐冷終 点温度 (°C)	冷却 方法	焼戻 温度 (°C)	露点 (°C)
1	1	450	60	850	630	GJ	400	-45
2	2	450	60	850	630	GJ	400	-45
3	3	450	60	850	630	GJ	400	-45
4	4	450	60	850	630	GJ	400	-45
5	5	450	60	850	630	GJ	400	-45
6	6	450	60	850	630	GJ	400	-45
7	7	450	60	850	630	GJ	400	-45
8	8	500	40	850	630	RQ	420	-50
9	9	500	40	850	630	RQ	420	-50
10	10	500	40	850	630	RQ	420	-50
11	11	500	40	850	630	RQ	420	-50
12	12	500	40	850	630	RQ	420	-50
13	13	500	40	850	630	RQ	420	-50
14	14	500	40	850	630	RQ	420	-50
15	15	500	40	850	630	RQ	420	-50
16	16	500	40	850	630	RQ	420	-50
17	17	480	50	870	630	GJ	400	-40
18	18	480	50	870	630	GJ	400	-40
19	19	480	50	870	630	GJ	400	-40
20	20	480	50	870	630	GJ	400	-40
21	21	480	50	870	630	GJ	400	-40
22	22	480	50	870	630	GJ	400	-40
23	2	500	50	870	650	RQ	420	-50
24	2	500	50	870	650	ミス	420	-50
25	2	500	50	870	650	GJ	420	-50
26	1	500	40	870	500	RQ	420	-50
27	1	700	40	870	500	RQ	420	-50
28	1	500	5	870	500	RQ	420	-50
29	1	500	40	870	500	RQ	420	-10
30	8	700	60	870	500	ミス	420	-50
31	8	600	60	870	500	ミス	420	-50
32	8	500	60	870	500	ミス	420	-50
33	8	400	60	870	580	ミス	420	-50

【 0 0 6 6 】

10

20

30

【表 3】

実験 No.	金属組織			機械的特性				表面酸化物		塗膜密着性	
	F (面積%)	B (面積%)	γ (面積%)	YP (MPa)	TS (MPa)	EI (%)	TS×EI (MPa・%)	Mn-Si ^{※1} 酸化物 (個)	Si主体 ^{※2} 酸化物 (%)	化成 処理性	クラック
1	60	28	12	488	841	28	23548	25	0	○	なし
2	73	17	10	401	617	38	23446	18	0	○	なし
3	51	43	6	569	992	21	20832	38	5	○	なし
4	69	24	7	421	633	34	21522	20	0	○	なし
5	64	23	13	472	796	32	25472	16	0	○	なし
6	49	41	10	581	993	23	22839	28	3	○	なし
7	47	46	7	528	1002	21	21042	35	5	○	なし
8	62	28	10	438	815	27	22005	27	0	○	なし
9	70	22	8	414	641	35	22435	13	0	○	なし
10	59	30	11	459	845	26	21970	32	4	○	なし
11	65	23	12	428	803	27	21681	25	3	○	なし
12	66	21	13	470	793	28	22204	30	2	○	なし
13	65	25	10	455	806	25	20150	28	3	○	なし
14	62	23	15	472	826	30	24780	21	0	○	なし
15	65	22	13	430	786	27	21222	15	0	○	なし
16	55	35	10	501	915	24	21960	35	5	○	なし
17	69	29	2	415	659	27	17793	11	0	○	なし
18	58	29	13	516	852	29	24708	5	85	×	あり
19	82	20	<1	487	557	28	15596	4	33	×	なし
20	65	31	4	451	784	23	18032	21	0	○	なし
21	75	18	7	396	625	36	22500	7	45	×	なし
22	55	32	13	438	816	28	22848	8	60	×	なし
23	73	16	11	402	609	38	23142	20	0	○	なし
24	71	18	11	396	611	39	23829	8	13	×	あり
25	73	17	10	409	603	36	21708	21	0	○	なし
26	62	24	14	496	819	29	23751	27	0	○	なし
27	62	25	13	490	821	27	22167	6	15	×	あり
28	64	23	13	493	816	28	22848	8	12	×	あり
29	61	27	12	487	824	27	22248	5	18	×	あり
30	64	26	10	411	786	28	22008	8	12	×	あり
31	62	29	9	419	805	27	21735	25	3	○	あり
32	64	26	10	426	821	27	22167	25	0	○	なし
33	60	28	12	440	807	29	23403	23	4	○	あり

※1: MnとSiの原子比(Mn/Si)が0.5以上で長径0.01~5 μ mのMn-Si複合酸化物の100 μ m²あたりの個数

※2: Siを主体とする酸化物の鋼板表面被覆率

【0067】

表1~3から、以下の様に考察できる(尚、下記No.は実験No.を示す)。即ちNo.31、33は、本発明鋼板1としての規定要件を満たしているため化成処理性に優れており、塗膜密着性に優れている。該実施例において、クラックを抑制してより優れた塗膜密着性を確保するには、製造条件として特に巻取温度や徐冷終了温度を制御するのがよいことがわかる。

【0068】

No.21、22は、本発明鋼板2として規定する要件を満たしているため、クラックが発生しておらず、塗膜密着性に優れた鋼板が得られている。該実施例において、化成処理性を確保して塗膜密着性をより高めるには、成分組成を制御して鋼板表面に析出する酸化物の形態を規定の通りにするのがよい。

【0069】

またNo.1~16、23、25、26、32は、本発明鋼板3で規定する要件(即ち、本発明鋼板1および本発明鋼板2で規定する要件)を満足しているため、優れた化成処理性を確保でき、かつクラックの発生が抑制されて優れた塗膜密着性を発揮する。

【0070】

10

20

30

40

50

これらに対し、No. 17~20, 24, 27~30は、本発明鋼板1~3の要件をいずれも満たしておらず、塗膜密着性に優れていないか、強度-延性バランスに優れておらず、高強度でかつ優れた加工性を発揮するものが得られていない。

【0071】

No. 17~20は、本発明で規定する成分組成を満足しないため、機械的特性に劣るか塗膜密着性に劣る結果となった。即ち、No. 17はSi量が少なく、No. 20はSiとAlの合計量が少ないため、いずれも残留オーステナイトを十分に確保できず、強度-延性バランスに劣るものとなった。またNo. 18は、Si量が過剰であり、Si/Mn比も上限を超えているため、規定する鋼板表面とならず、塗膜密着性に劣る結果となった。

10

【0072】

No. 19はMn量が少ないため、残留オーステナイトを十分に確保できず、強度-延性バランスに劣っており、また規定するMn-Si複合酸化物を確保できず、化成処理性にも劣る結果となった。

【0073】

No. 24、27~30は、推奨する条件で製造せず、本発明で規定する酸化物の形態でないため化成処理性に劣っており、またクラックも発生して塗膜密着性に劣っている。

【0074】

即ち、No. 24は、徐冷終点温度が比較的高い状態からミスト冷却を行っており、この様に高温で水蒸気雰囲気曝露することで、表面と粒界のどちらにもSi主体の酸化物が多量に生成したため化成処理性に劣る結果となった。また、その後の酸洗工程で上記酸化物が溶解してクラックが発生したため塗膜密着性に著しく劣るものとなった。

20

【0075】

No. 27、30は、巻取温度が比較的高いため熱延でのSi表面濃化が助長され、No. 28は、酸洗時間が短いため濃化Si層の除去が不足し、またNo. 29は露点が高いため焼鈍段階でSiの表面濃化が促進されて、いずれもSi主体の酸化物が多量に存在し、また粒界にもSi酸化物が生成して酸洗後にクラックが発生し、塗膜密着性に劣る結果となった。

【0076】

参考までに、本実施例で得られた鋼板の抽出レプリカをTEM観察した顕微鏡写真、及び化成処理後の鋼板表面のSEM観察写真を示す。図3は、比較例であるNo. 22の鋼板表面におけるTEM観察写真であるが、この図3から、鋼板表層領域がSiを主体とする酸化物層で覆われていることがわかる。

30

【0077】

また図4は、上記鋼板を化成処理した後の表面をSEMで観察した顕微鏡写真である。該図4から、No. 22ではりん酸亜鉛結晶は小さいが隙間が大きいことがわかる。

【0078】

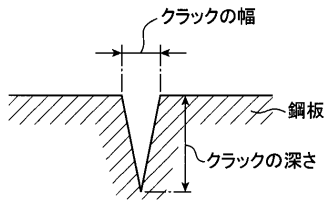
これに対し図5は、本発明例であるNo. 2の鋼板表面におけるTEM観察写真であるが、鋼板表層領域に上記No. 22の様な層は形成されておらず、代わりに粒状物が微細に分散している。つまり、図5から、No. 2の鋼板表層領域には、化成処理性を低下させるSi主体の酸化物はほとんどなく、化成処理性の向上に有効なMn-Si複合酸化物が多数存在していることを確認できる。

40

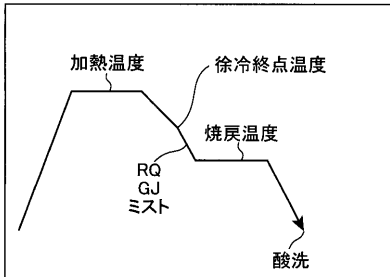
【0079】

図6は、上記鋼板を化成処理した後の表面をSEMで観察した顕微鏡写真であるが、該図6から、No. 2ではりん酸亜鉛結晶が小さく隙間がないことがわかる。

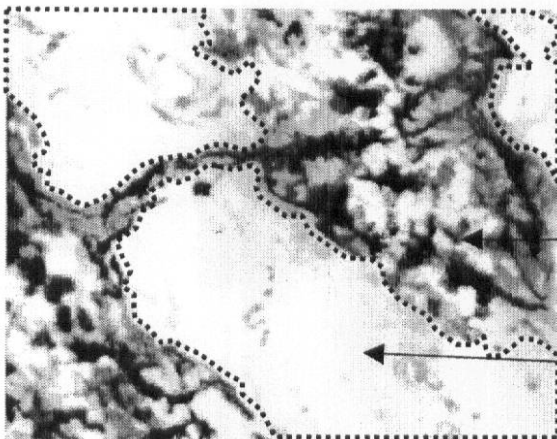
【図1】



【図2】



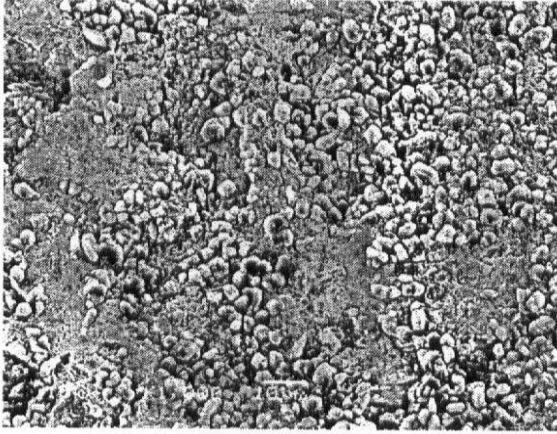
【図3】



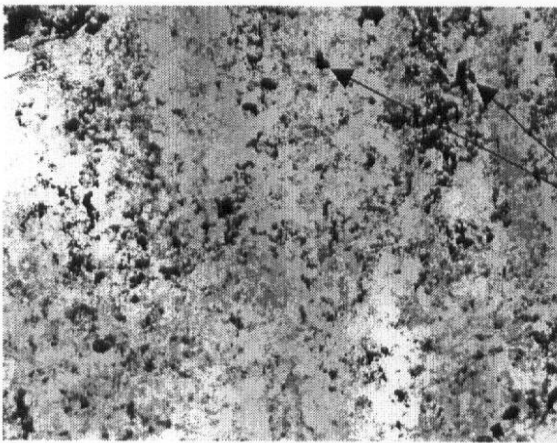
SiMn複合酸化物

Si主体とする酸化物

【 図 4 】

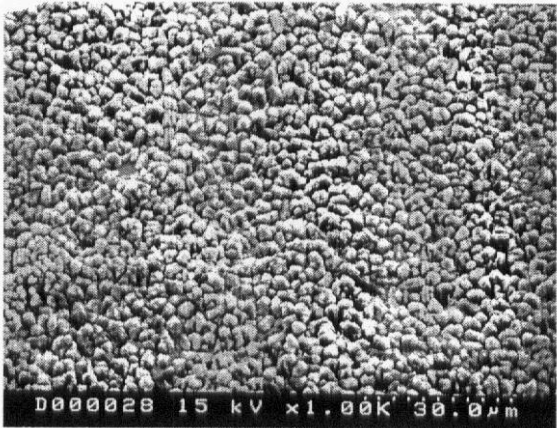


【 図 5 】



SiMn複合酸化物

【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 2 1 D	1/74	(2006.01)	C 2 1 D	1/26	E
B 2 1 B	3/00	(2006.01)	C 2 1 D	1/74	H
			C 2 2 C	38/00	3 0 2 A
			C 2 1 D	9/46	P
			B 2 1 B	3/00	A

- (72)発明者 大宮 良信
兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神戸製鋼所 加古川製鉄所内
- (72)発明者 上妻 伸二
兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神戸製鋼所 加古川製鉄所内
- (72)発明者 嘉村 学
兵庫県加古川市金沢町1番地 株式会社神戸製鋼所 加古川製鉄所内
- (72)発明者 橋本 郁郎
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内
- (72)発明者 野村 正裕
兵庫県神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

審査官 本多 仁

- (56)参考文献 特開平11-193439(JP,A)
特開2001-107185(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 2 2 C 3 8 / 0 0 - 3 8 / 6 0
C 2 1 D 9 / 4 6 - 9 / 4 8