

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02020/080553

発行日 令和3年2月15日(2021.2.15)

(43) 国際公開日 令和2年4月23日(2020.4.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00 3 0 1 W	4 K 0 3 7
C 2 2 C 38/58 (2006.01)	C 2 2 C 38/58	
C 2 1 D 9/46 (2006.01)	C 2 1 D 9/46 T	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 36 頁)

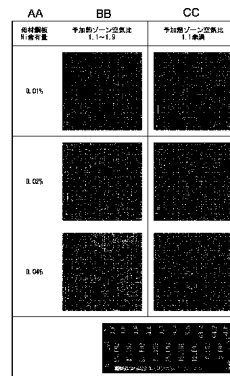
出願番号 特願2020-542670 (P2020-542670)	(71) 出願人 000006655 日本製鉄株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2019/041314	
(22) 国際出願日 令和1年10月21日(2019.10.21)	
(31) 優先権主張番号 特願2018-197935 (P2018-197935)	(74) 代理人 100106909 弁理士 棚井 澄雄
(32) 優先日 平成30年10月19日(2018.10.19)	(74) 代理人 100175802 弁理士 寺本 光生
(33) 優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	(74) 代理人 100134359 弁理士 勝俣 智夫
	(74) 代理人 100188592 弁理士 山口 洋
	(72) 発明者 横井 龍雄 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱延鋼板およびその製造方法

(57) 【要約】

この熱延鋼板は、所定の化学組成を有し、厚さを t としたとき、表面から $t/4$ の位置における金属組織が、焼き戻しマルテンサイト及び下部ベイナイトのいずれか一方あるいは両方を、体積率の合計で90%以上含有し、引張強さが980MPa以上であり、前記表面における平均Ni濃度が7.0%以上である。



AA Ni content in matrix steel sheet
BB Air ratio in preheating zone: 1.1 to 1.9
CC Air ratio in preheating zone: less than 1.1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

板厚方向全体の平均値で表される化学組成が、質量%で、

C : 0.050%以上、0.200%以下、

Si : 0.05%以上、3.00%以下、

Mn : 1.00%以上、4.00%以下、

Al : 0.001%以上、2.000%以下、

N : 0.0005%以上、0.1000%以下、

Ni : 0.02%以上、2.00%以下、

Nb : 0%以上、0.300%以下、

Ti : 0%以上、0.300%以下、

Cu : 0%以上、2.00%以下、

Mo : 0%以上、1.000%以下、

V : 0%以上、0.300%以下、

Cr : 0%以上、2.00%以下、

Mg : 0%以上、0.0100%以下、

Ca : 0%以上、0.0100%以下、

REM : 0%以上、0.1000%以下、

B : 0%以上、0.0100%以下、

Zr、Co、Zn、およびWのうち1種または2種以上：合計で0~1.000%、

Sn : 0~0.050%、

P : 0.100%以下、

S : 0.0300%以下、

O : 0.0100%以下を含有し、

残部がFeおよび不純物からなり、かつ、下記式(1)を満たし、

下記(2)で示されるPCMが0.20以上であり、かつ、下記(3)で示されるMsが400以上であり、

厚さをtとしたとき、表面からt/4の位置における金属組織が、焼き戻しマルテンサイト及び下部ベイナイトのいずれか一方あるいは両方を、体積率の合計で90%以上含有し、

引張強さが980MPa以上であり、

前記表面における平均Ni濃度が7.0%以上である

ことを特徴とする熱延鋼板。

$0.05\% \text{ Si} + \text{Al} \leq 2.50\% \quad \cdot \cdot \cdot \text{式(1)}$

$\text{PCM} = \text{C} + \text{Si} / 30 + \text{Mn} / 20 + \text{Cu} / 20 + \text{Ni} / 60 + \text{Mo} / 15 + \text{Cr} / 20 + \text{V} / 10 + 5 \times \text{B} \quad \cdot \cdot \cdot \text{式(2)}$

$\text{Ms} = 561 - 474 \times \text{C} - 33 \times \text{Mn} - 17 \times \text{Ni} - 17 \times \text{Cr} - 21 \times \text{Mo} \quad \cdot \cdot \cdot \text{式(3)}$

上記式中に示す元素は前記熱延鋼板中に含有されている元素の質量%である。

【請求項 2】

前記化学組成が、質量%で、

Ni : 0.02%以上、0.05%以下

を含有することを特徴とする請求項1に記載の熱延鋼板。

【請求項 3】

前記焼き戻しマルテンサイトおよび前記下部ベイナイト中に存在する鉄系炭化物の平均個数密度が 1.0×10^6 個/mm²以上である

ことを特徴とする請求項1または2に記載の熱延鋼板。

【請求項 4】

前記熱延鋼板に内部酸化層が存在し、前記内部酸化層の平均深さが前記熱延鋼板の前記表面から5.0μm以上、20.0μm以下である

10

20

30

40

50

ことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の熱延鋼板。

【請求項 5】

前記熱延鋼板の前記表面の算術平均粗さ R_a の標準偏差が $10.0 \mu m$ 以上、 $50.0 \mu m$ 以下である

ことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱延鋼板。

【請求項 6】

前記化学組成が、質量%で、

B : 0.0001% 以上 0.0100% 以下、

Ti : 0.015% 以上 0.300% 以下、

のうち 1 種または 2 種を含有する

10

ことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の熱延鋼板。

【請求項 7】

前記化学組成が、質量%で、

Nb : 0.005% 以上、 0.300% 以下、

Cu : 0.010% 以上、 2.00% 以下、

Mo : 0.010% 以上、 1.000% 以下、

V : 0.010% 以上、 0.300% 以下、

Cr : 0.01% 以上、 2.00% 以下、

のうち 1 種または 2 種以上を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の熱延鋼板。

20

【請求項 8】

前記化学組成が、質量%で、

Mg : 0.0005% 以上、 0.0100% 以下、

Ca : 0.0005% 以上、 0.0100% 以下、

REM : 0.0005% 以上、 0.1000% 以下、

のうち 1 種または 2 種以上を含有する

ことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の熱延鋼板。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の化学組成を有する溶鋼を鑄造して鋼片を得る鑄造工程と、

前記鋼片を、少なくとも予加熱ゾーン、加熱ゾーン及び均熱ゾーンを有する、蓄熱式バーナーを備えた加熱炉で加熱する加熱工程と、

30

加熱された前記鋼片に、仕上げ圧延温度が 850 以上になるように熱間圧延を行って熱延鋼板を得る熱延工程と、

前記仕上げ圧延温度から下記式 (4) で計算される M_s 点温度までの平均冷却速度が 50 / 秒以上となるように、前記 M_s 点温度以下の温度域まで前記熱延鋼板を一次冷却する一次冷却工程と、

前記熱延鋼板を 350 未満の温度で巻き取る巻き取り工程と、
を有し、

前記加熱工程において、前記予加熱ゾーンでの空気比を 1.1 以上、 1.9 以下とすることを特徴とする熱延鋼板の製造方法。

40

$M_s = 561 - 474 \times C - 33 \times Mn - 17 \times Ni - 17 \times Cr - 21 \times Mo$.
. . 式 (4)

【請求項 10】

前記一次冷却を前記 M_s 点温度未満、 350 以上の温度で停止し、前記一次冷却後の前記熱延鋼板を、最大冷却速度が 50 / 秒未満となるように 350 未満まで冷却する

ことを特徴とする請求項 9 に記載の熱延鋼板の製造方法。

【請求項 11】

前記加熱工程において、前記加熱ゾーンでの空気比を 0.9 以上、 1.3 以下とすることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の熱延鋼板の製造方法。

50

【請求項 1 2】

前記加熱工程において、前記均熱ゾーンでの空気比を 0.9 以上、1.9 以下とすることを特徴とする請求項 9 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の熱延鋼板の製造方法。

【請求項 1 3】

前記予加熱ゾーンでの空気比が、前記加熱ゾーンでの空気比よりも大きいことを特徴とする請求項 11 または 12 に記載の熱延鋼板の製造方法。

【請求項 1 4】

前記巻き取り工程後の前記熱延鋼板に、20 ~ 95 の温度の 1 ~ 10 wt % の塩酸溶液を用いて 30 ~ 60 秒未満の酸洗時間の条件で酸洗する酸洗工程を備える、ことを特徴とする請求項 9 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の熱延鋼板の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、熱延鋼板およびその製造方法に関する。

本願は、2018年10月19日に、日本に出願された特願2018-197935号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】**【0002】**

近年、自動車からの炭酸ガス(CO₂)の排出量を抑えるために、高強度鋼板を使用して自動車車体の軽量化が進められている。また、搭乗者の安全性確保のためにも、自動車車体には軟鋼板の他に高強度鋼板が多く使用されるようになってきている。

20

【0003】

さらに最近では、燃費規制やNO_x等の環境規制の更なる厳格化により、プラグインハイブリッド車や電気自動車の増加が見込まれている。これら次世代自動車においては、大容量バッテリーの搭載が必要であり、より一層の車体の軽量化が必要となる。

【0004】

車体の軽量化をより一層進めるためには、鋼板からアルミニウム合金、樹脂、CFRP等の軽量素材への置換もしくは鋼板の更なる高強度化が選択肢となり得るが、素材コストや加工コストの観点からは、高級車を除く大量生産を前提とした大衆車では、超高強度鋼板の採用が現実的である。

30

【0005】

自動車車体の軽量化に関し、例えば、従来、骨格部品であるセンターピラーには780MPa級の高強度鋼板が用いられていたが、近年、車体をより軽量化するために、板厚の薄い1180MPa級の超高強度鋼板が採用されつつある。また、足回り部品であるロアーアームには従来は590MPa級の高強度熱延鋼板が用いられてきたが、例えば特許文献1に記載されているような、980MPa級以上の超高強度熱延鋼板が求められている。

【0006】

一方、最近ではLCA(Life Cycle Assessment)が注目されるようになり、自動車の走行時だけでなく、製造時の環境負荷に関しても関心が注がれるようになった。

40

【0007】

例えば、自動車部品の塗装においては、これまで、下地処理として、化成処理の一種であるリン酸亜鉛処理が施されていた。リン酸亜鉛処理は、低コストで、かつ、塗膜密着性、耐食性に優れている。しかしながら、リン酸亜鉛処理液はリン酸を主成分として亜鉛塩・ニッケル塩・マンガン塩等の金属成分が含まれている。そのため、使用後に破棄される廃液のリンおよび金属類による環境負荷が懸念されていた。また、化成処理槽に沈殿するリン酸鉄を主成分とする大量のスラッジが産業廃棄物として大きな環境負荷となっていた。

【0008】

50

そこで、最近では、環境負荷を低減できる化成処理液としてジルコニウム系化成処理液が使用されている。ジルコニウム系化成処理液は、リン酸塩を含まず金属塩を添加する必要がない。そのため、スラッジ発生量がきわめて小さい。例えば、特許文献2および3には、ジルコニウム化成処理液を用いて金属表面に化成処理皮膜を形成する技術が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】国際公開2014/132968号パンフレット

【特許文献2】日本国特開2004-218074号公報

【特許文献3】日本国特開2008-202149号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

ジルコニウム系化成処理液を用いても、従来の780MPa級の強度クラスまでの高強度鋼板では、リン酸亜鉛化成処理に匹敵する耐食性及び塗膜密着性が得られる。しかしながら、引張強さが980MPa以上の超高強度鋼板においては、含有される合金元素量が多いことから、ジルコニウム系化成結晶の鋼板表面への付着が不十分となり、良好な耐食性と塗膜密着性とが得られない。

【0011】

本発明は上述した問題点を鑑みて案出されたものであり、その目的とするところは、980MPa以上の引張強さと十分な低温靱性とを有する超高強度鋼板であって、ジルコニウム系化成処理液を用いた場合でも、リン酸亜鉛化成処理液を用いた場合と同等以上の化成処理性と塗膜密着性とを有する熱延鋼板、及びその熱延鋼板を安定して製造できる製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討を行い、後述するように、鋼板の表層の酸化物が化成処理性、塗膜密着性に大きく影響していることを見出した。

【0013】

本発明は、これら知見を基になされたものであり、その要旨は以下のとおりである。

(1) 本発明の一態様に係る熱延鋼板は、板厚方向全体の平均値で表される化学組成が、質量%で、C: 0.050%以上、0.200%以下、Si: 0.05%以上、3.00%以下、Mn: 1.00%以上、4.00%以下、Al: 0.001%以上、2.000%以下、N: 0.0005%以上、0.1000%以下、Ni: 0.02%以上、2.00%以下、Nb: 0%以上、0.300%以下、Ti: 0%以上、0.300%以下、Cu: 0%以上、2.00%以下、Mo: 0%以上、1.000%以下、V: 0%以上、0.300%以下、Cr: 0%以上、2.00%以下、Mg: 0%以上、0.0100%以下、Ca: 0%以上、0.0100%以下、REM: 0%以上、0.1000%以下、B: 0%以上、0.0100%以下、Zr、Co、Zn、およびWのうち1種または2種以上: 合計で0~1.000%、Sn: 0~0.050%、P: 0.100%以下、S: 0.0300%以下、O: 0.0100%以下を含有し、残部がFeおよび不純物からなり、かつ、下記式(i)を満たし、下記(ii)で示されるPCMが0.20以上であり、かつ、下記(iii)で示されるMsが400以上であり、厚さをtとしたとき、表面からt/4の位置における金属組織が、焼き戻しマルテンサイト及び下部ベイナイトのいずれか一方あるいは両方を、体積率の合計で90%以上含有し、引張強さが980MPa以上であり、前記表面における平均Ni濃度が7.0%以上である。

0.05% Si + Al 2.50% . . . 式(i)

PCM = C + Si / 30 + Mn / 20 + Cu / 20 + Ni / 60 + Mo / 15 + Cr / 20 + V / 10 + 5 × B . . . 式(ii)

10

20

30

40

50

$M s = 561 - 474 \times C - 33 \times M n - 17 \times N i - 17 \times C r - 21 \times M o$.
 . 式 (i i i)

上記式中に示す元素は前記熱延鋼板中に含有されている元素の質量%である。

(2) 上記(1)に記載の熱延鋼板は、前記化学組成が、質量%で、Ni: 0.02%以上、0.05%以下を含有してもよい。

(3) 上記(1)または(2)に記載の熱延鋼板は、前記焼き戻しマルテンサイトおよび前記下部ベイナイト中に存在する鉄系炭化物の平均個数密度が 1.0×10^6 個/mm²以上であってもよい。

(4) 上記(1)~(3)のいずれかに記載の熱延鋼板は、前記熱延鋼板に内部酸化層が存在し、前記内部酸化層の平均深さが前記熱延鋼板の前記表面から 5.0 μm以上、20.0 μm以下であってもよい。

(5) 上記(1)~(4)のいずれかに記載の熱延鋼板は、前記熱延鋼板の前記表面の算術平均粗さ Ra の標準偏差が 10.0 μm以上、50.0 μm以下であってもよい。

(6) 上記(1)~(5)のいずれかに記載の熱延鋼板は、前記化学組成が、質量%で、B: 0.0001%以上0.0100%以下、Ti: 0.015%以上0.300%以下、のうち1種または2種を含有してもよい。

(7) 上記(1)~(6)のいずれかに記載の熱延鋼板は、前記化学組成が、質量%で、Nb: 0.005%以上、0.300%以下、Cu: 0.01%以上、2.00%以下、Mo: 0.010%以上、1.000%以下、V: 0.010%以上、0.300%以下、Cr: 0.01%以上、2.00%以下、のうち1種または2種以上を含有してもよい。

(8) 上記(1)~(7)のいずれかに記載の熱延鋼板は、前記化学組成が、質量%で、Mg: 0.0005%以上、0.0100%以下、Ca: 0.0005%以上、0.0100%以下、REM: 0.0005%以上、0.1000%以下、のうち1種または2種以上を含有してもよい。

(9) 本発明の別の態様に係る熱延鋼板の製造方法は、上記(1)に記載の化学組成を有する溶鋼を鑄造して鋼片を得る鑄造工程と、前記鋼片を、少なくとも予加熱ゾーン、加熱ゾーン及び均熱ゾーンを有する、蓄熱式バーナーを備えた加熱炉で加熱する加熱工程と、加熱された前記鋼片に、仕上げ圧延温度が 850 以上になるように熱間圧延を行って熱延鋼板を得る熱延工程と、前記仕上げ圧延温度から下記式 (i v) で計算される Ms 点温度までの平均冷却速度が 50 / 秒以上となるように、前記 Ms 点温度以下の温度域まで前記熱延鋼板を一次冷却する一次冷却工程と、前記熱延鋼板を 350 未満の温度で巻き取る巻き取り工程と、を有し、前記加熱工程において、前記予加熱ゾーンでの空気比を 1.1 以上、1.9 以下とする。

$M s = 561 - 474 \times C - 33 \times M n - 17 \times N i - 17 \times C r - 21 \times M o$.
 . 式 (i v)

(10) 上記(9)に記載の熱延鋼板の製造方法は、前記一次冷却を前記 Ms 点温度未満、350 以上の温度で停止し、前記一次冷却後の前記熱延鋼板を、最大冷却速度が 50 / 秒未満となるように 350 未満まで冷却してもよい。

(11) 上記(9)または(10)に記載の熱延鋼板の製造方法は、前記加熱工程において、前記加熱ゾーンでの空気比を 0.9 以上、1.3 以下とする。

(12) 上記(9)~(11)のいずれか1項に記載の熱延鋼板の製造方法は、前記加熱工程において、前記均熱ゾーンでの空気比を 0.9 以上、1.9 以下としてもよい。

(13) 上記(11)または(12)に記載の熱延鋼板の製造方法は、前記予加熱ゾーンでの空気比が、前記加熱ゾーンでの空気比よりも大きくてもよい。

(14) 上記(9)~(13)のいずれかに記載の熱延鋼板の製造方法は、前記巻き取り工程後の前記熱延鋼板に、20~95 の温度の 1~10 wt% の塩酸溶液を用いて 30~60 秒未満の酸洗時間の条件で酸洗する酸洗工程を備えてもよい。

【発明の効果】

【0014】

10

20

30

40

50

本発明の上記態様によれば、980MPa以上の引張強さと良好な低温靱性とを有する超高強度鋼板であって、ジルコニウム系化成処理液を用いた場合でも、リン酸亜鉛化成処理液を用いた場合と同等以上の化成処理性と塗膜密着性とを有する熱延鋼板を得ることができる。本発明に係る鋼板は、化成処理性と塗膜密着性とに優れるので、塗装後耐食性に優れる。そのため、本発明に係る鋼板は、高強度及び塗装後耐食性を要する自動車用部品に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本実施形態に係る熱延鋼板及び比較熱延鋼板の、表面のEPMA測定結果の一例である。（測定条件：加速電圧：15kV、照射電流： 6×10^{-8} A、照射時間：30ms、ビーム径：1 μ m）

10

【図2】表面に濃化したNiがジルコニウム系化成結晶の析出核になるメカニズムを示す図である。

【図3】熱延鋼板の表面の粗さが変化するメカニズムを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

本発明者らは980MPa以上の引張強さの超高強度鋼板において、ジルコニウム系化成処理液を用いた化成処理で良好な化成処理性と塗膜密着性が安定して得られる条件について鋭意研究を重ねた。検討の結果、鋼板の表層の酸化物が化成処理性、塗膜密着性に大きく影響していることが分かった。具体的には、以下の通りである。

20

鋼板は、通常、化成処理を行う前に酸洗される。しかしながら、通常の酸洗を行っても超高強度鋼板の表面には、Si、Al等の酸化物が形成されており、これがジルコニウム系化成処理における化成処理性や塗膜密着性を劣化させることが分かった。本発明者らがさらに検討を行った結果、化成処理性及び塗膜密着性の向上には、Si、Al等の酸化物の形成を抑制するとともに、ジルコニウム系化成結晶の析出核として鋼板の表面近傍にNi濃化部を有する層（Ni濃化層という場合がある）を形成することが、効果的であることを発見した。

また、本発明者らは、一般的な熱延鋼板を製造する工程において安価でかつ大量生産を前提とした場合、微量なNi含有と、熱間圧延に先立つ加熱工程での加熱条件とを限定することとによって、酸洗後（化成処理前）の鋼板の表面近傍にNiの濃化層を形成することが可能であることを見出した。

30

【0017】

以下、本実施形態に係る熱延鋼板について詳細に説明する。

[鋼板の成分]

まず、本実施形態に係る熱延鋼板の化学成分の限定理由を説明する。特に断りのない限り、成分の含有量に関する%は質量%を示す。

また、本明細書中の各式において用いる元素名の表示は、当該元素の鋼板中の含有量（質量%）を示すものとし、含有していない場合は0を代入するものとする。

【0018】

C：0.050%以上、0.200%以下

40

Cは、本実施形態に係る熱延鋼板において重要な元素のひとつである。Cは、鋼板の強度上昇や焼入れ性の向上に寄与する元素である。C含有量が、0.050%未満では、低温変態生成相の組織強化による強度向上の効果を得ることが出来ない。そのため、C含有量は、0.050%以上とする。好ましくは0.070%以上である。

一方、Cは、ベイナイトやマルテンサイトが焼き戻される際に析出するセメンタイト（ Fe_3C ）等の鉄系炭化物を生成させる。C含有量が0.200%超であると、打ち抜き加工時の二次せん断面の割れ起点となるセメンタイト（ Fe_3C ）等の鉄系炭化物が増加し、穴広げ性等の成形性が劣化する。このため、C含有量は、0.200%以下とする。好ましくは、0.180%以下である。

【0019】

50

Si : 0.05%以上、3.00%以下

Siは、本実施形態に係る熱延鋼板において重要な元素のひとつである。Siは、焼き戻し軟化抵抗を向上させることで母材の強度上昇に寄与する元素であり、溶鋼の脱酸材としても有効な元素である。また、Siは、ウロコ、紡錘スケールといったスケール系欠陥の発生の抑制にも有効な元素である。これらの効果を得るため、Si含有量は0.05%以上とする。また、Si含有量の増加に伴い、材料組織中におけるセメントイト等の鉄系炭化物の析出が抑制され、強度と穴広げ性が向上する。そのため、Si含有量を0.10%以上とすることが好ましい。

一方、Si含有量が3.00%を超えても強度上昇に寄与する効果が飽和する。そのため、Si含有量は3.00%以下とする。好ましくは2.50%以下である。

10

【0020】

Mn : 1.00%以上、4.00%以下

Mnは、固溶強化に寄与する元素である。また、Mnは、焼入れ性を高める元素であり、鋼板組織を焼き戻しマルテンサイトあるいは下部ベイナイト主相とするために含有させる。Mn含有量が1.00%未満では、冷却中のフェライト変態やベイナイト変態の抑制効果が十分に発揮されず、鋼板組織を下部ベイナイト及び/またはマルテンサイト主相にできない。そのため、Mn含有量を1.00%以上とする。

一方、Mn含有量が4.00%を超えてもこの効果が飽和する。そのため、Mn含有量を4.00%以下とする。また、Mn含有量が3.00%超となると casting 時にスラブ割れが発生しやすくなる。そのため、好ましくは、Mn含有量は3.00%以下である。

20

【0021】

Al : 0.001%以上、2.000%以下

Alは、本実施形態に係る熱延鋼板において重要な元素のひとつである。Alは、ベイナイトやマルテンサイトが焼き戻される際に粗大なセメントイトの形成を抑制し、穴広げ性を向上させる元素である。また、脱酸材としても活用可能である。この効果を得るため、Al含有量を0.001%以上とする。

一方で、Alの過剰な含有はAl系の粗大介在物の個数を増大させ、穴広げ性の劣化や表面疵の原因になる。このことから、Al含有量を2.000%以下とする。また、Al含有量が多いと、 casting 時にタンディッシュノズルが閉塞し易くなるので、Al含有量は、好ましくは、1.500%以下である。

30

【0022】

N : 0.0005%以上、0.1000%以下

N含有量が多いと、鋼中に固溶Nが残存して延性が低下する。また、Tiが含有されている場合には、粗大なTiNが析出して穴広げ性が低下する。そのため、N含有量は少ないほど好ましい。N含有量が0.1000%を超えると、特に延性、穴広げ性の低下が顕著になるので、N含有量を0.1000%以下とする。好ましくは、0.0100%以下である。

一方、N含有量を0.0005%未満とすることは経済的に望ましくない。そのため、N含有量を0.0005%以上とする。

【0023】

40

Ni : 0.02%以上、2.00%以下

Niは、本実施形態に係る熱延鋼板において重要な元素のひとつである。Niは、主に熱間圧延工程の加熱工程において、特定の条件下で鋼板表面とスケールとの界面近傍の鋼板表面近傍に濃化する。このNiが、鋼板表面にジルコニウム系化成処理を行う際に、ジルコニウム系化成処理皮膜の析出核となり、スケがなく密着性のよい皮膜の形成を促進する。Ni含有量が0.02%未満ではその効果がないので、Ni含有量を0.02%以上とする。上記密着性向上効果は、ジルコニウム系化成処理皮膜だけでなく、従来のリン酸亜鉛化成処理皮膜に対しても同様に得られる。また、溶融亜鉛めっき処理による溶融亜鉛めっき層や、さらには、めっき後合金化処理された合金化亜鉛めっき層の母材との密着性も向上させる。

50

さらに、Niは、焼き入れ性を高める元素として冷却時のフェライト変態を抑制し、鋼板組織を焼き戻しマルテンサイトあるいは下部ベイナイト組織とするために有効な元素である。

一方、Ni含有量が2.00%を超えてもその効果が飽和するだけでなく、合金コストが上昇する。従って、Ni含有量を、2.00%以下とする。好ましくは0.50%以下、より好ましくは0.05%以下である。

【0024】

以上が本実施形態に係る熱延鋼板の基本的な化学成分であり、本実施形態に係る熱延鋼板は、上記の元素を含有し、残部がFe及び不純物からなってもよい。しかしながら、各種特性の向上を目的として、さらに下記のような成分を含有することができる。以下の元素は、必ずしも含有する必要はないので、含有量の下限は0%である。

10

【0025】

Nb：0%以上、0.300%以下

Nbは、炭窒化物を形成して、あるいは、固溶Nbが熱間圧延時の粒成長を遅延させることで、熱延鋼板の粒径の微細化を通じて低温靱性の向上に寄与する元素である。この効果を得る場合、Nb含有量は0.005%以上とすることが好ましい。

一方、Nb含有量が0.300%を超えても上記効果は飽和して経済性が低下する。そのため、必要に応じて、Nbを含有させる場合でも、Nb含有量は0.300%以下とする。

20

【0026】

Ti：0%以上、0.300%以下

Tiは、炭窒化物を形成して、あるいは、固溶Tiが熱間圧延時の粒成長を遅延させることで、熱延鋼板の粒径の微細化を通じて、低温靱性の向上に寄与する元素である。この効果を得る場合、Ti含有量を0.005%以上とすることが好ましい。また、Bを含有させてその焼き入れ性向上効果を発現させるためには、BNとして析出するBを極力少なくする必要がある。Ti含有量を0.015%以上とすればBNよりも高温で安定なTiNが析出して、十分な固溶Bによる焼き入れ性の向上が期待できる。そのため、同時にBを含有させる場合には、Ti含有量を0.015%以上とすることが好ましい。

一方、Ti含有量が0.300%を超えても上記効果は飽和して経済性が低下する。そのため、必要に応じてTiを含有させる場合でも、Ti含有量は0.300%以下とする。

30

【0027】

Cu：0%以上、2.00%以下

Mo：0%以上、1.000%以下

V：0%以上、0.300%以下

Cr：0%以上、2.00%以下

Cu、Mo、V、Crは、焼き入れ性を高める元素として、冷却時のフェライト変態を抑制し、鋼板組織を焼き戻しマルテンサイトあるいは下部ベイナイト組織とするために、いずれか一種又は二種以上を含有させてもよい。また、これらの元素は、析出強化もしくは固溶強化により熱延鋼板の強度を向上させる効果を有する元素であり、この効果を得るために一種又は二種以上を含有させてもよい。上記効果を得る場合、Mo、Vのそれぞれの含有量を0.010%以上、Cu、Crの含有量を0.01%以上とすることが好ましい。

40

一方、Cu含有量が2.00%超、Mo含有量が1.000%超、V含有量が0.300%超、Cr含有量が2.00%超であっても上記効果は飽和する上、経済性が低下する。従って、必要に応じて、Cu、Mo、V、Crを含有させる場合でも、Cu含有量は2.00%以下、Mo含有量は1.000%以下、V含有量は0.300%以下、Cr含有量は2.00%以下とする。

【0028】

Mg：0%以上、0.0100%以下

50

Ca : 0 % 以上、0 . 0 1 0 0 % 以下

REM : 0 % 以上、0 . 1 0 0 0 % 以下

Mg、Ca および REM (希土類元素) は、破壊の起点となり鋼板の加工性を劣化させる原因となる非金属介在物の形態を制御し、鋼板の加工性を向上させる元素である。そのため、これらのいずれか一種又は二種以上を含有させてもよい。この効果を得る場合、Ca、REM および Mg の含有量は、それぞれ 0 . 0 0 0 5 % 以上とすることが好ましい。

一方、Mg の含有量を 0 . 0 1 0 0 % 超、Ca の含有量を 0 . 0 1 0 0 % 超、REM の含有量を 0 . 1 0 0 0 % 超としても上記効果が飽和する上、経済性が低下する。従って、含有させる場合でも、Mg 含有量は 0 . 0 1 0 0 % 以下、Ca 含有量は 0 . 0 1 0 0 % 以下、REM 含有量は、0 . 1 0 0 0 % 以下であることが望ましい。

ここで、REM は、Sc、Y およびランタノイドからなる合計 17 元素を指し、上記 REM の含有量は、これらの元素の合計含有量を指す。ランタノイドの場合、工業的にはミッシュメタルの形で添加される。

【0029】

B : 0 % 以上、0 . 0 1 0 0 % 以下

B は、焼き入れ性を高める元素として、冷却時のフェライト変態を遅延させることで鋼板組織を、焼き戻しマルテンサイトあるいは下部ベイナイト組織とするために有効な元素であり、この効果を得るために含有させても良い。この効果を得る場合、B 含有量を 0 . 0 0 0 1 % 以上とすることが好ましい。より好ましくは 0 . 0 0 0 5 % 以上、さらに好ましくは 0 . 0 0 0 7 % 以上である。

一方では、B 含有量が 0 . 0 1 0 0 % を超えると、その効果が飽和するばかりでなく、経済性が低下する。そのため、含有させる場合でも、B 含有量を 0 . 0 1 0 0 % 以下とする。好ましくは 0 . 0 0 5 0 % 以下、より好ましくは 0 . 0 0 3 0 % 以下である。

【0030】

Zr、Co、Zn、および W : 1 種または 2 種以上を合計で 0 ~ 1 . 0 0 0 %

Sn : 0 . 0 5 0 % 以下

その他の元素について、Zr、Co、Zn、W を合計で 1 . 0 0 0 % 以下含有しても本実施形態に係る熱延鋼板の効果は損なわれない。そのため、これらの元素を合計で 1 . 0 0 0 % 以下含有させてもよい。

また、Sn を少量含有させても本実施形態に係る熱延鋼板の効果は損なわれない。しかしながら、Sn 含有量が 0 . 0 5 0 % を超えると熱間圧延時に疵が発生する恐れがあるので、Sn 含有量を 0 . 0 5 0 % 以下とすることが望ましい。

【0031】

P : 0 . 1 0 0 % 以下

P は、溶銑に含まれる不純物であり、鋼板の粒界に偏析し、含有量の増加に伴い低温靱性を低下させる元素である。このため、P 含有量は、低いほど望ましい。P 含有量が 0 . 1 0 0 % 超であると加工性や溶接性への悪影響が著しいので、P 含有量を 0 . 1 0 0 % 以下とする。特に、溶接性を考慮する場合、P 含有量は、0 . 0 3 0 % 以下であることが望ましい。

一方、P は少ない方が好ましいが、必要以上に低減することは製鋼工程に多大な負荷を掛ける。そのため、P 含有量を 0 . 0 0 1 % 以上としても良い。

【0032】

S : 0 . 0 3 0 0 % 以下

S は、溶銑に含まれている不純物であり、含有量が多すぎると、熱間圧延時の割れを引き起こす元素である。また、S は、穴広げ性を劣化させる MnS などの介在物を生成させる元素である。このため、S 含有量は、極力低減させるべきである。しかしながら、S 含有量が 0 . 0 3 0 0 % 以下ならば許容できる範囲であるので、S 含有量を 0 . 0 3 0 0 % 以下とする。ただし、穴広げ性の観点からは S 含有量を、0 . 0 1 0 0 % 以下とすることが好ましく、0 . 0 0 5 0 % 以下とすることがより好ましい。

一方、S 含有量は少ない方が好ましいが、必要以上に低減することは製鋼工程に多大な

10

20

30

40

50

負荷がかかる。そのため、S含有量を0.0001%以上としてもよい。

【0033】

O: 0.0100%以下

Oは、含有量が多すぎると鋼中で破壊の起点となる粗大な酸化物を形成し、脆性破壊や水素誘起割れを引き起こす元素である。そのため、O含有量を0.0100%以下とする。現地溶接性の観点からは、O含有量を0.0030%以下とすることが好ましい。

一方、Oは、溶鋼の脱酸時に微細な酸化物を多数分散させる元素である。そのため、O含有量を0.0005%以上としても良い。

【0034】

上述の通り、本実施形態に係る熱延鋼板は、基本元素を含み、必要に応じて任意元素を含み、残部はFeおよび不純物からなる。不純物とは、鋼板の製造過程において、原料から、またはその他の製造工程から、意図せず含まれる成分をいう。

10

【0035】

0.05% Si + Al 2.50%

本実施形態に係る熱延鋼板では、各元素の含有量を上記の範囲に制御した上で、Si + Alが下記式(1)を満足するように制御する必要がある。

0.05% Si + Al 2.50% . . . 式(1)

Si + Alが0.05%未満であると、ウロコ、紡錘スケールといったスケール系欠陥が発生する。

一方、Si + Alが2.50%超であると、Niを含有させて表層に十分にNiを濃化させても、化成処理結晶の核となる効果が得られず、化成処理性、塗膜密着性を改善する効果が得られなくなる。

20

【0036】

PCM 0.20

Ms 400 ()

また、本実施形態に係る熱延鋼板では、各元素の含有量を上記の範囲に制御した上で、下記式(2)で求められるPCMを0.20以上にすることが必要である。

PCM = C + Si / 30 + Mn / 20 + Cu / 20 + Ni / 60 + Mo / 15 + Cr / 20 + V / 10 + 5 x B . . . 式(2)

PCMが0.20未満であると、焼入れ性が不足し、主相を焼き戻しマルテンサイト及び/または下部ベイナイトとするミクロ組織が得られなくなる。

30

また、本実施形態に係る熱延鋼板では、下記式(3)で表されるMsを400 ()以上にすることが必要である。

Msが400 ()未満であると、冷却中のオートテンパー(自動焼き戻し)が不十分となり伸びフランジ性が劣化する。

Ms = 561 - 474 x C - 33 x Mn - 17 x Ni - 17 x Cr - 21 x Mo . . . 式(3)

【0037】

上述した、熱延鋼板における各元素の含有量は、JIS G 1201:2014に準じて切粉によるICP発光分光分析で求めた、全板厚での平均含有量である。

40

【0038】

[金属組織]

本実施形態に係る熱延鋼板のミクロ組織(金属組織)について説明する。特に断りのない限り、ミクロ組織に関する%は体積率での%を示す。

【0039】

鋼板の表面からt/4 (t:板厚)の位置における金属組織が、焼き戻しマルテンサイト及び下部ベイナイトのいずれか一方あるいは両方:体積率の合計で90%以上

本実施形態に係る熱延鋼板では、主相を焼き戻しマルテンサイト及び/または下部ベイナイトとし、その合計の体積率を90%以上とする。

【0040】

50

焼き戻しマルテンサイトと下部ベイナイトとの合計の体積率が、90%未満では980 MPa以上の引張強さを確保できない。このため、焼き戻しマルテンサイトと下部ベイナイトとの合計の体積率の下限は、90%である。その体積率を100%としても、高強度及び優れた低温靱性は得られる。

【0041】

本実施形態に係る熱延鋼板において、焼き戻しマルテンサイトは、高強度及び優れた低温靱性を具備するために、最も重要なミクロ組織である。焼き戻しマルテンサイトは、ラス状の結晶粒の集合であり、内部に長径5 nm以上の鉄系炭化物を含み、さらに、その炭化物が複数のバリエーション、即ち、異なる方向に伸長した複数の鉄系炭化物群に属する組織である。

10

焼き戻しマルテンサイトは、Ms点（マルテンサイト変態開始温度）以下の冷却時の冷却速度を低下させた場合や、一旦、マルテンサイト組織とした後、100～600 で焼き戻すことで、その組織を得ることが出来る。本実施形態に係る熱延鋼板では400 未満の冷却制御にて析出を制御している。

【0042】

下部ベイナイトも、焼き戻しマルテンサイトと同様にラス状の結晶粒の集合であり、内部に長径5 nm以上の鉄系炭化物を含む。下部ベイナイトでは、その炭化物が、単一のバリエーション、即ち、同一方向に伸長した鉄系炭化物群に属する。炭化物の伸長方向を観察することで、焼き戻しマルテンサイトと下部ベイナイトとは判別できる。ここで、同一方向に伸長した鉄系炭化物群とは、鉄系炭化物群の伸長方向の差異が5°以内であることを意味している。しかしながら、本実施形態に係る熱延鋼板においては、材質の観点から焼き戻しマルテンサイトと下部ベイナイトとを明確に区別する必要はない。

20

【0043】

ミクロ組織には、焼き戻しマルテンサイト、下部ベイナイト以外の組織として、フェライト、フレッシュマルテンサイト、上部ベイナイト、パーライト、残留オーステナイトの1種または2種以上を合計で体積率10%以下含有しても良い。

【0044】

本実施形態において、フレッシュマルテンサイトとは、内部に炭化物を含まないマルテンサイトである。従って、焼き戻しマルテンサイトとフレッシュマルテンサイトとは炭化物の観点で容易に判別できる。すなわち、FE-SEMを用いてラス状結晶粒内部を観察し、その鉄系炭化物の有無で判別できる。フレッシュマルテンサイトは、高強度であるものの低温靱性に劣る。このことから、その体積率は、10%以下に制限する必要がある。

30

残留オーステナイトは、加熱時に生成したオーステナイトが常温まで変態せずに残存した組織であるが、プレス成形時に鋼材が塑性変形する、あるいは、衝突時に自動車部材が塑性変形することで、フレッシュマルテンサイトに変態する。そのため、上記で述べたフレッシュマルテンサイトと同様の悪影響を及ぼす。このことから、体積率を10%以下に制限する必要がある。また、残留オーステナイトは結晶構造がFCCであり他のミクロ組織がBCCであり互いに異なるためにX線回折法で容易にその体積率を求めることが可能である。

40

【0045】

上部ベイナイトは、ラス間に炭化物を含むラス状の結晶粒の集合体である。上部ベイナイトでは、このラス界面に炭化物が析出しており、下部ベイナイトがラス内部に炭化物を析出する場合と明確に異なる。そのために容易に判別できる。すなわち、FE-SEMを用いてラス状結晶粒の界面を観察し、その鉄系炭化物の有無で判別できる。ラス間に含まれる炭化物は破壊の起点となるため、上部ベイナイトの体積率が多いと、低温靱性が低下する。また、上部ベイナイトは、下部ベイナイトに比較し、高温で形成することから、低強度であり、過剰な形成は、980 MPa以上の引張強さを確保を難しくする。この悪影響は、上部ベイナイトの体積率が10%超となると顕著になるので、体積率を10%以下に制限する必要がある。

【0046】

50

フェライトは塊状の結晶粒であって、内部にラス等の下部組織を含まない組織である。フェライトは、最も軟質な組織であり、980MPa以上の引張強さ確保のためには、10%以下に制限する必要がある。また、主相である焼き戻しマルテンサイトあるいは下部ベイナイトと比較し、極めて軟質であることから、フェライトと、焼き戻しマルテンサイトまたは下部ベイナイトとの界面に変形が集中し、破壊の起点になりやすい。この悪影響は、体積率が10%超となると顕著になることから、その体積率を10%以下に制限する必要がある。

パーライトはフェライト同士の間にはセメントイトが層状に析出したラメラ状の金属組織であり、フェライトと同様に、強度低下や低温靱性の劣化の原因となるので、その体積率を10%以下に制限する必要がある。

【0047】

以上のような本実施形態に係る熱延鋼板のミクロ組織を構成する焼き戻しマルテンサイト、フレッシュマルテンサイト、上部ベイナイト、下部ベイナイト、フェライト、パーライト、残留オーステナイト及び残部組織の同定、存在位置の確認、及び、体積率の測定は、ナイタール試薬及び特開昭59-219473号公報に開示の試薬を用いて、鋼板圧延方向断面又は圧延方向直角方向断面を腐食して、1000~100000倍の走査型及び透過型電子顕微鏡で観察することで可能である。

また、FESSEM-EBSF法を用いた結晶方位解析や、マイクロビッカース硬度測定等の微小領域の硬度測定からも、組織の判別は可能である。

例えば、上述したように、焼き戻しマルテンサイト、上部ベイナイトおよび下部ベイナイトは、炭化物の形成サイトや結晶方位関係(伸長方向)が異なることから、FESSEMを用いてラス状結晶粒内部の鉄系炭化物を観察し、その伸長方向を調べることにより、下部ベイナイトと焼き戻しマルテンサイトを容易に区別することができる。ただし、本実施形態に係る熱延鋼板では、焼き戻しマルテンサイトと下部ベイナイトとの合計の体積率を制御すればよいので、これらの組織を必ずしも区別しなくてもよい。

【0048】

本実施形態に係る熱延鋼板では、フェライト、パーライト、上部ベイナイト、下部ベイナイト、焼き戻しマルテンサイトの体積率は、鋼板の厚さを t としたとき、鋼板の厚さ方向で鋼板表面から $t/4$ の位置を含む部分(概ね $t/8 \sim 3t/8$)から試料を採取し、鋼板の圧延方向断面(いわゆるL方向断面)を観察することによって得る。

【0049】

具体的には、まず、試料をナイタールエッチングし、エッチング後に光学顕微鏡を用いて $300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ の視野で得られた組織写真に対し、画像解析を行うことによって、フェライト及びパーライトそれぞれの面積率、およびベイナイト、マルテンサイト、残留オーステナイトの合計面積率を得る。次に、ナイタールエッチングした部分をレペラエッチングし、光学顕微鏡を用いて $300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ の視野で得られた組織写真を、画像解析を行うことによって、残留オーステナイトとマルテンサイトとの合計面積率を算出する。さらに圧延面法線方向から板厚の $1/4$ 深さまで面削した試料を用い、後述するX線回折測定により残留オーステナイト面積率を求める。この方法により、フェライト、ベイナイト、マルテンサイト、残留オーステナイト、パーライトそれぞれの面積率を得ることができる。

上述の通り、ベイナイトはラス状の結晶粒の集合である。ベイナイトには、ラス間に炭化物を含む、ラスの集合体である上部ベイナイトと、内部に長径5nm以上の鉄系炭化物を含む下部ベイナイトとがある。下部ベイナイトに析出する鉄系炭化物は、単一のバリエーション、即ち、同一方向に伸長した鉄系炭化物群に属する。焼き戻しマルテンサイトは、ラス状の結晶粒の集合であり、内部に長径5nm以上の鉄系炭化物を含む。焼き戻しマルテンサイト内の鉄系炭化物は、複数のバリエーション、即ち、異なる方向に伸長した複数の鉄系炭化物群に属する。また、本実施形態において、焼き戻しマルテンサイトではないマルテンサイトは直径5nm以上の炭化物がラス間とラス内に析出していない金属組織と定義する。このことから、鋼板表面から板厚の $1/4$ 深さ位置において、走査型電子顕微鏡を用

10

20

30

40

50

いて倍率1000~100000倍で、40 μ m×30 μ mの領域を少なくとも3領域観察し、上述した特徴を含むかどうかに基づいて、ベイナイトにおける下部ベイナイト及び上部ベイナイトの割合、マルテンサイトにおける焼き戻しマルテンサイト及びフレッシュマルテンサイトの割合を求め、各相の面積率を算出する。面積率は体積率と等しいとして、これを体積率とする。

【0050】

残留オーステナイトの体積率は、X線回折によって求めることができる。オーステナイトはフェライトと結晶構造が異なるため結晶学的に容易に識別できる。例えば、MoのK線を用いてオーステナイトとフェライトとの反射面強度の違いより次式を用いてその体積率を簡便に求める方法である。

$$V = (2/3) \{ 100 / (0.7 \times (211) / ((220) + 1)) \} + (1/3) \{ 100 / (0.78 \times (211) / ((311) + 1)) \}$$

ただし、(211)、(220)および(311)は、それぞれフェライト()、オーステナイト()のX線反射面強度である。

【0051】

本実施形態に係る熱延鋼板では、ミクロ組織に含まれる焼き戻しマルテンサイト及び下部ベイナイト中に、鉄系炭化物を平均個数密度で、 1.0×10^6 (個/mm²)以上含有することが望ましい。

焼き入れたままのマルテンサイト(フレッシュマルテンサイト)は、強度は優れるものの韌性に乏しい。これに対し、セメントナイトなどの鉄系炭化物が析出した焼き戻しマルテンサイトでは優れた強度と低温韌性とのバランスが得られる。

本発明者らが、低温韌性と鉄系炭化物の個数密度との関係を調査したところ、焼き戻しマルテンサイト及び下部ベイナイト中の炭化物の個数密度を 1.0×10^6 (個/mm²)以上とすることで、より優れた低温韌性が確保可能なことが明らかとなった。このことから、焼き戻しマルテンサイト及び下部ベイナイトに含まれる鉄系炭化物の平均個数密度を、 1.0×10^6 (個/mm²)以上とすることが好ましい。より好ましくは、 5.0×10^6 (個/mm²)以上であり、更に好ましくは、 1.0×10^7 (個/mm²)以上である。

後述する方法で得られる本実施形態に係る熱延鋼板に析出した炭化物のサイズは、300nm以下と小さく、ほとんどがマルテンサイトやベイナイトのラス内に析出する。そのため、低温韌性を劣化させないものと推定される。

【0052】

炭化物の個数密度の測定に当たっては、鋼板の圧延方向に平行な板厚断面を観察面として試料を採取し、観察面を研磨し、ナイタルエッチングし、板厚の1/4(t/4)の位置を中心とする1/8~3/8厚の範囲を電界放射型走査型電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope)で観察することで行う。200000倍にて、各10視野観察を行い、観察視野中の焼き戻しマルテンサイト及び下部ベイナイトに含まれる鉄系炭化物の個数密度を測定し、各視野での個数密度を平均して平均個数密度とする。

【0053】

更なる低温韌性向上を図るためには、主相を焼き戻しマルテンサイトや下部ベイナイトとすることに加えて、平均有効結晶粒径を10 μ m以下とすることが好ましい。より好ましくは、8 μ m以下である。ここで述べる有効結晶粒径とは、下記手法にて述べる結晶方位差15°以上の粒界に囲まれた領域のことを意味し、マルテンサイトやベイナイトではブロック粒径に相当する。

【0054】

有効結晶粒径は、EBSP-OIMTM(Electron Back Scatter Diffraction Pattern-Orientation Image Microscopy)を用い、結晶粒の方位差を一般的に結晶粒界として認識されている大角粒界の閾値である15°と定義してマッピングした画像より粒を可視化して求める

10

20

30

40

50

。EBS P - O I M^{T M}法は走査型電子顕微鏡 (SEM) 内で高傾斜した試料に電子線を照射し、後方散乱して形成された菊池パターンを高感度カメラで撮影し、コンピュータ画像処理する事により照射点の結晶方位を短時間で測定する装置およびソフトウェアで構成されている。EBS P法ではパルク試料表面の微細構造並びに結晶方位の定量的解析ができ、分析エリアはSEMで観察できる領域で、SEMの分解能にもよるが、最小20nmの分解能で分析できる。

【0055】

焼き戻しマルテンサイト、ベイナイトの有効結晶粒（ここでは、15°以上の粒界に囲まれた領域を意味する）のアスペクト比は、2.0以下とすることが望ましい。特定方向に扁平した粒は異方性が大きく、シャルピー試験の際に亀裂が粒界に沿って伝播するので 10
 靱性値の低下の原因となる場合が多い。そのため、有効結晶粒は、出来るだけ等軸な粒にすることが好ましい。本実施形態に係る熱延鋼板では、熱延鋼板の圧延方向断面を観察し、有効結晶粒の圧延方向の長さ(L)と板厚方向の長さ(T)との比(=L/T)をアスペクト比として定義する。

【0056】

表面における平均Ni濃度：7.0%以上

酸洗後（化成処理前）の超高強度鋼板の表面においても優れたジルコニウム系化成処理 20
 皮膜の化成処理性及び塗膜密着性を得るためには、酸洗板表面のSi、Al等の酸化物が無害なレベルまで低減されることが好ましい。Si、Al等の酸化物の制御だけで、上記効果を得るためには、熱間圧延の加熱工程においてスラブ表面の酸化を極力抑えるために、加熱炉の予加熱ゾーンにおいてAr、He、N₂等の不活性ガスを使用した実質的な無酸化雰囲気とするか、もしくは空気比を0.9未満の不完全燃焼とする必要がある。しかしながら、一般的な熱延鋼板を製造する工程において安価でかつ大量生産を前提とした場合においては、熱間圧延の加熱工程において不活性ガスを使用した実質的な無酸化雰囲気とすることは不可能である。また、Si、Al等の酸化物の制御のために空気比を0.9未満としても、不完全燃焼による熱損失が著しく増大して、加熱炉そのものの熱効率が低下して生産コストが増加する等の問題が生じる。

本発明者らは、安価でかつ大量生産が可能な製造工程の適用を前提として、上述した化学成分、組織、及び980MPa以上の引張強さ、及び靱性を有する超高強度鋼板において、 30
 ジルコニウム系化成処理液を用いた化成処理後の塗膜密着性について検討した。通常、熱延鋼板は、酸洗後に化成処理が行われるので、本実施形態においても、酸洗後の鋼板について評価した。酸洗は、20～95の温度の1～10wt%（重量%）の塩酸溶液を用いて30～60秒未満の酸洗時間の条件で行った。表面にスケールが形成されていない場合には、酸洗を行わずに評価してもよい。

検討の結果、FE-EPMAを用いた測定において、表面における平均Ni濃度が質量%で7.0%以上であれば、酸洗板表面にSi、Al等の酸化物が残留していても、すべてのサンプルで後述する方法で評価する塗装剥離幅が、基準である4.0mm以内となり、塗膜密着性に優れることが分かった。また、このような場合には、化成処理皮膜において、スケが観察されなかった。一方、表面における平均Ni濃度が7.0%未満のすべての 40
 サンプルで塗装剥離幅が4.0mm超であった。

これは、図2に示すように、鋼板の表面にNi濃化部3が形成されることで、表面に局部的に濃化したNiと地鉄1との間に電位差が生じ、また、このNiがジルコニウム系化成結晶4の析出核となるため、ジルコニウム系化成結晶4の生成が促進されるためであると考えられる。なお、地鉄1とは、スケール2を除いた鋼板部分を指す。

【0057】

従って、本実施形態に係る熱延鋼板では、表面（酸洗後、化成処理前の表面）における平均Ni濃度が7.0%以上である。表面における平均Ni濃度が7.0%以上であれば、表面にSi、Al等の酸化物が残留していてもジルコニウム系化成結晶の析出核となるのに十分である。表面における平均Ni濃度を7.0%以上とするためには、熱間圧延の加熱工程において、鋼板表面においてFeをある程度選択的に酸化させることによって、 50

スケールと地鉄との界面の地鉄側に、Feよりも酸化されにくいNiを濃化させる必要がある。

【0058】

鋼板表面の平均Ni濃度の測定は、JXA-8530Fフィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザ(FE-EPMA)を用いて実施する。測定条件は、加速電圧：15kV、照射電流： 6×10^{-8} A、照射時間：30ms、ビーム径：1 μ mである。測定は鋼板の表面に垂直な方向から、測定面積900 μ m²以上に対して行い、測定範囲におけるNi濃度を平均(全測定点におけるNi濃度を平均)する。

図1に表面のEPMA測定結果の例を示す。

Niは、主にスケールと地鉄との界面の地鉄側に濃化する。また、化成処理を行う前には通常酸洗が行われる。そのため、対象とする鋼板は、表面にスケールが形成されている場合には、化成処理に供する場合と同様の酸洗を行った後に測定する。

10

【0059】

上述の酸洗板の塗膜密着性について、以下の手順に従い評価する。まず、製造した鋼板を、酸洗した後に、ジルコニウム系化成処理皮膜を付着させる化成処理を施す。さらにその上面に25 μ m厚の電着塗装を行い170 \times 20分の塗装焼き付け処理を行った後、先端の尖ったナイフで電着塗膜を地鉄に達するまで長さ130mmの切りこみを入れる。そして、JIS Z 2371：2015に示される塩水噴霧条件にて、35 \pm 2の温度での5%塩水噴霧を700時間継続実施した後に切り込み部の上に幅24mmのテープ(ニチバン 405A-24 JIS Z 1522：2009)を切り込み部に平行に130mm長さで貼り、これを剥離させた場合の最大塗膜剥離幅を測定する。

20

【0060】

熱延鋼板に内部酸化層(地鉄内部で酸化物が生成した領域)が存在し、内部酸化層の熱延鋼板の表面からの平均深さが5.0 μ m以上、20.0 μ m以下

表面にNi濃化部があっても、熱延鋼板表面においてSi、Al等の酸化物の被覆割合が大きすぎるとジルコニウム系化成処理皮膜が付着しない「スケ」が発生しやすくなる。これを抑制するためにはSi、Al等の酸化を地鉄よりも外部に酸化物を形成する外部酸化ではなく、内部に酸化物を形成する内部酸化にすることが望ましい。

本発明者らは、表面における平均Ni濃度が7.0%以上であるサンプルのみについて、断面の光学顕微鏡観察を行い、塗装剥離幅と内部酸化層の鋼板表面からの平均深さ(内部酸化層の下端の位置の平均)の関係を調べた。その結果、内部酸化層の平均深さが5.0 μ m以上のすべてのサンプルが、塗装剥離幅が3.5mm以内であったのに対して、内部酸化層の平均深さが5.0 μ m未満のすべてのサンプルで塗装剥離幅が3.5mm超4.0mm以下であった。

30

そのため、より優れた塗膜密着性を得る場合、内部酸化層の熱延鋼板の表面からの平均深さを5.0 μ m以上、20.0 μ m以下とすることが好ましい。

このSi、Al等の内部酸化層の平均深さが5.0 μ m未満では、内部酸化が不十分であり、ジルコニウム系化成処理皮膜が付着しない「スケ」を抑制する効果が小さい。一方、平均深さが20.0 μ m超ではジルコニウム系化成処理皮膜が付着しない「スケ」を抑制する効果が飽和するだけでなく、内部酸化と同時に起こる脱炭層の生成により表層の硬度が低下して疲労耐久性が劣化する懸念がある。

40

【0061】

内部酸化層の平均深さは、酸洗板の板厚方向1/4または3/4の位置において圧延方向および板厚方向に平行な面を埋め込み用サンプルとして切り出し、樹脂試料への埋め込み後に鏡面研磨を施し、エッチングせずに光学顕微鏡で195 μ m \times 240 μ mの視野(倍率400倍に相当)にて12視野以上観察する。板厚方向に直線を引いた場合に鋼板表面と交わる位置を表面とし、その表面を基準とする各視野の内部酸化層の深さ(下端の位置)を1視野につき5点測定して平均し、各視野の平均値のうち最大値と最小値とを除いたもので平均値を算出し、これを、内部酸化層の平均深さとする。

【0062】

50

所定条件での酸洗後の、熱延鋼板の表面の算術平均粗さ R_a の標準偏差： $10.0 \mu\text{m}$ 以上、 $50.0 \mu\text{m}$ 以下

ジルコニウム系化成処理皮膜では、膜厚が数 μm である従来のリン酸亜鉛皮膜と比較して膜厚が非常に薄く、数十 nm 程度である。この膜厚の違いはジルコニウム系化成処理結晶が非常に微細であることに起因している。化成処理結晶が微細であると、その化成処理表面が非常に平滑であるため、リン酸亜鉛処理皮膜に見られるようなアンカー効果に起因した、強固な塗装膜との密着性を得ることは難しい。

しかしながら、本発明者らの検討の結果、鋼板表面に凹凸を形成すれば、化成処理皮膜と塗装膜との密着性を高めることができることが分かった。

本発明者らは、このような知見に基づいて、平均 Ni 濃度が 7.0% 以上かつ内部酸化層の平均深さが $5.0 \mu\text{m}$ 以上のサンプルについて、ジルコニウム系化成処理前の酸洗板の表面の算術平均粗さ R_a の標準偏差と塗膜密着性との関係を調べた。その結果、酸洗板の表面の算術平均粗さ R_a の標準偏差が $10.0 \mu\text{m}$ 以上、 $50.0 \mu\text{m}$ 以下であるすべてのサンプルが、塗装剥離幅が 3.0mm 以内であったのに対して、酸洗板の表面の算術平均粗さ R_a の標準偏差が $10.0 \mu\text{m}$ 未満もしくは、 $50.0 \mu\text{m}$ 超のすべてのサンプルで塗装剥離幅が 3.0mm 超、 3.5mm 以内であった。

そのため、酸洗後の鋼板表面の算術平均粗さ R_a の標準偏差が $10.0 \mu\text{m}$ 以上、 $50.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

鋼板表面の算術平均粗さ R_a の標準偏差が $10.0 \mu\text{m}$ 未満では十分なアンカー効果が得られない。一方、酸洗後の鋼板表面の算術平均粗さ R_a の標準偏差が $50.0 \mu\text{m}$ 超ではアンカー効果が飽和するだけでなく、酸洗後の鋼板表面の凹凸の谷や、山部の側面にジルコニウム系化成処理結晶が付着しにくく「スケ」が発生しやすくなる。

鋼板の表面の粗さは酸洗条件によって大きく変化するが、本実施形態に係る熱延鋼板では、 $20 \sim 95$ の温度の $1 \sim 10 \text{wt}\%$ の塩酸溶液を用いて $30 \sim 60$ 秒未満の酸洗時間の条件で酸洗した後の、熱延鋼板の表面の算術平均粗さ R_a の標準偏差が $10.0 \mu\text{m}$ 以上、 $50.0 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0063】

算術平均粗さ R_a の標準偏差は、酸洗板の表面粗さを JIS B 0601:2013 に記載の測定方法により測定した値を採用する。 12 サンプル以上の表裏の算術平均粗さ R_a をそれぞれ測定した後に、各サンプルの算術平均粗さ R_a の標準偏差を算出して、その標準偏差のうち最大値と最小値とを除いたもので平均値を算出する。

【0064】

上述した化学組成および金属組織を有する本実施形態に係る熱延鋼板は、表面に耐食性の向上等を目的としてめっき層を備えさせて表面処理鋼板としてもよい。めっき層は電気めっき層であってもよく溶融めっき層であってもよい。電気めっき層としては、電気亜鉛めっき、電気 Zn-Ni 合金めっき等が例示される。溶融めっき層としては、溶融亜鉛めっき、合金化溶融亜鉛めっき、溶融アルミニウムめっき、溶融 Zn-Al 合金めっき、溶融 Zn-Al-Mg 合金めっき、溶融 Zn-Al-Mg-Si 合金めっき等が例示される。めっき付着量は特に制限されず、従来と同様としてよい。また、めっき後に適当な化成処理（例えば、シリケート系のクロムフリー化成処理液の塗布と乾燥）を施して、耐食性をさらに高めることも可能である。

【0065】

[鋼板の製造方法]

本実施形態に係る熱延鋼板は、製造方法によらず、上述の特徴を有していれば効果は得られる。しかしながら、以下に示す製造方法によれば、安定して製造できるので好ましい。

【0066】

[スラブ製造工程（鑄造工程）]

熱間圧延に先行する、鑄造などのスラブ製造工程は特に限定するものではない。すなわち、高炉や電炉等による溶製に引き続き各種の2次製錬を行って上述した成分となるよう

10

20

30

40

50

に調整し、次いで、通常の連続鋳造、インゴット法による鋳造の他、薄スラブ鋳造などの方法で鋳造すればよい。

連続鋳造の場合には一度低温まで冷却したのち、再度加熱してから熱間圧延に供しても良いし、インゴットを室温まで冷却することなく熱間圧延に供して良いし、あるいは、鋳造スラブを連続的に熱間圧延に供しても良い。原料にはスクラップを使用しても構わない。

【 0 0 6 7 】

[加熱工程]

[熱間圧延工程]

本実施形態に係る熱延鋼板の製造に際しては、所定の化学成分を有する鋳造スラブ（鋼片）を、予加熱ゾーン、加熱ゾーン、均熱ゾーンの3つのゾーンを有する加熱炉を用いて1100 以上に加熱して、熱間圧延を行い、850 以上で熱間圧延を完了することが好ましい。

熱間圧延のスラブ加熱温度は、1100 以上にする。スラブ加熱温度が1100 未満であると、続く熱間圧延において圧延反力が増加して、十分な熱間圧延が行えず、目的とする製品厚が得られないばかりか、板形状が悪化することにより巻き取ることができなくなる恐れがある。また、オーステナイト粒径が小さくなり、焼入れ性が低下して目的とするミクロ組織が得られなくなる恐れがある。Ti等の鋼中で炭窒化物を形成する元素を含む場合は、そのオーステナイトでの溶体化温度以上に加熱することが好ましい。

一方、スラブ加熱温度の上限は特に定めることなく、効果は得られるが、加熱温度を過度に高温にすることは、経済上好ましくない。このことから、スラブ加熱温度の上限は1300 未満とすることが望ましい。

仕上げ圧延温度は、850 以上とすることが好ましい。本実施形態に係る熱延鋼板は、850 未満の温度域での仕上げ圧延では、焼入れ性が低下して目的とする焼き戻しマルテンサイト及び下部ベイナイトのいずれか一方あるいは両方を、体積率の合計で90%以上含有するミクロ組織が得られなくなる。そのため、仕上げ圧延温度は850 以上である。

【 0 0 6 8 】

優れた塗膜密着性を得るためにはスラブ加熱における加熱炉の各ゾーンの空気比を制御することが重要である。各ゾーンの空気比を制御するためには、加熱炉のバーナー設備は蓄熱式バーナーとすることが好ましい。これは、蓄熱体を内蔵したバーナーを搭載した「リジエネレイティブバーナー」を用いて「交番燃焼」させる場合、排気から熱回収をしない従来型のバーナーと比較して、蓄熱式バーナーは、炉内温度の均熱性が高いこと、各ゾーンのコントロール性が高く、特に各ゾーンにおける空気比のコントロールが厳密にできることで、後述する加熱炉の制御が可能となるからである。

【 0 0 6 9 】

好ましい各ゾーンの空気比について説明する。

< 予加熱ゾーンでの空気比：1.1以上、1.9以下 >

予加熱ゾーンの空気比を1.1以上とすることで、熱延鋼板表面にNiを濃化させて、酸洗後の熱延鋼板表面における平均Ni濃度を7.0%以上とすることができる。

加熱炉内のスラブ表面のスケール成長挙動は、生成スケール厚みで評価するとその空気比（酸素分圧）により、スラブ表面における雰囲気からの酸素供給律速である直線則と、スケール中の鉄イオンの拡散律速である放物線則とに分類される。加熱炉内での限られた材炉時間においてスラブのスケールの成長をある程度促進して表層に十分なNiの濃化層を形成するためには、スケール厚みの成長が放物線則に従う必要がある。

予加熱ゾーンの空気比が1.1未満であるとスケールの成長が放物線則とならず、加熱炉内での限られた材炉時間においてスラブの表層に十分なNiの濃化層を形成することができない。この場合、酸洗後の熱延鋼板表面における平均Ni濃度が7.0%以上とならず、その結果、良好な塗膜密着性が得られない。

【 0 0 7 0 】

10

20

30

40

50

一方、予加熱ゾーンの空気比が1.9超であるとスケールオフ量が増加して歩留まりが悪化するだけでなく、排ガスの増加による熱損失が大きくなり熱効率が悪化して生産コストが増加する。

加熱炉内のスケールの生成量は加熱炉挿入直後の予加熱ゾーンの雰囲気支配され、その後続くゾーンの雰囲気が変化してもそのスケール厚みはほとんど影響を受けない。従って、予加熱ゾーンでのスケール成長挙動の制御が非常に重要である。

【0071】

<加熱ゾーンでの空気比：0.9以上、1.3以下>

内部酸化層の形成には加熱炉工程における加熱ゾーンでの空気比の制御が必要であり、加熱ゾーンでの空気比を0.9以上、1.3以下とすることで、内部酸化層の平均深さを5.0～20.0μmにすることができる。

加熱ゾーンでの空気比が0.9未満であると内部酸化層の平均深さが5.0μm以上とならない。一方、加熱ゾーンでの空気比が1.3超であると、内部酸化層の平均深さが20.0μm超となるばかりでなく、脱炭層の生成により表層の硬度が低下して疲労耐久性が劣化することが懸念される。

【0072】

<均熱ゾーンでの空気比：0.9以上、1.9以下>

酸洗後の鋼板表面の凹凸を制御するためには、加熱炉工程の抽出直前のゾーンである均熱ゾーンにおける空気比を制御することが有効である。予加熱ゾーンではFeよりも酸化され難いNiがスケールと地鉄の界面の地鉄側に濃化する。このNi濃化部を有するNi濃化層により、表層では酸化が抑制されるようになるが、続く加熱ゾーンでは外部酸化を抑制し、内部酸化が促進される。その後、均熱ゾーンで空気比を制御することで、例えば図3に示すように、拡散が容易な結晶粒界5等にスケール2が侵食したり、Niの濃化度の違い等によって生じる地鉄1表面のNi濃度の違いによって、スケール2と地鉄1との界面の酸化のされ方が不均一となったりすることで、スケール2と地鉄1との界面の凹凸が大きくなる。また、図3には図示しないが、内部酸化物6の周囲のNi濃化部3がスケール2による粒界の侵食を抑制することでも凹凸が生じる。この鋼板を酸洗するとスケール2が除去され、熱延鋼板の表面が所定の粗さを有することになる。

均熱ゾーンでの空気比を0.9以上、1.9以下とすることで、熱間圧延後、例えば20～95の温度の1～10wt%の塩酸溶液を用いて30～60秒未満の酸洗時間の条件で酸洗した後の、熱延鋼板の表面の算術平均粗さRaの標準偏差を10.0μm以上、50.0μm以下とすることができる。

均熱ゾーンの空気比が0.9未満であると、拡散が容易な結晶粒界に選択的に酸化物の核を生成させるだけの酸素ポテンシャルに達しない。そのため、酸洗後の鋼板表面の算術平均粗さRaの標準偏差が10.0μm以上とならない。一方、均熱ゾーンの空気比が1.9超では、選択的に酸化された結晶粒界の板厚方向の深さが深くなりすぎて酸洗後の鋼板表面の算術平均粗さRaの標準偏差が50.0μm超となる。

【0073】

予加熱ゾーンの空気比 > 加熱ゾーンの空気比

予加熱ゾーンでの空気比の制御は、酸洗後の熱延鋼板表面のNi濃度を制御するために重要である。一方、加熱ゾーンでの空気比の制御は、内部酸化層の形成度合いを制御するために重要である。そのため、予加熱ゾーンにおいて限られた材炉時間においてスラブのスケールの成長をある程度促進して表層に十分なNiの濃化層を形成する必要がある。そのためには、スケール厚みの成長が放物線則に従う比較的高い空気比が必要である。一方、内部酸化層の平均深さを好ましい範囲に制御するためには、加熱ゾーンにおいて比較的低い空気比に抑え、急激な内部酸化層の成長を押さえる必要がある。また、加熱ゾーンにおいて空気比が高いと脱炭層が生成・成長して表層の硬度が低下して疲労耐久性が劣化することが懸念される。従って、予加熱ゾーンの空気比は加熱ゾーンの空気比よりも高くすることが好ましい。

【0074】

[冷却工程]

仕上げ圧延温度から Ms 点温度の平均冷却速度：50 / 秒以上、Ms 点温度未満での最大冷却速度：50 / 秒未満

冷却工程においては、仕上げ圧延温度から Ms 点温度までの平均冷却速度が 50 / 秒以上となるように、Ms 点温度以下の温度域まで冷却する（一次冷却）。Ms 点温度までの平均冷却速度が 50 / 秒未満では、冷却途中にフェライトや上部ベイナイトが形成してしまい、主相である焼き戻しマルテンサイトや下部ベイナイトの体積率を合計で 90% 以上とすることが難しい。ただし、冷却過程でフェライトが形成しないのであれば、途中の温度域で空冷を行っても良い。冷却工程において空冷を行う場合は、その温度域を下部ベイナイト生成温度未満とすることが望ましい。空冷を実施する温度が下部ベイナイト生成温度以上であると上部ベイナイトが生成してしまう。また、空冷温度域までの冷却速度を、50 / 秒以上とする事が好ましい。これは上部ベイナイトの形成を避けるためである。Bs 点温度～下部ベイナイトの生成温度間の冷却速度が 50 / 秒未満であると、上部ベイナイトが形成されるとともに、ベイナイトのラス間にフレッシュマルテンサイトが形成してしまうか、あるいは、残留オーステナイト（加工時に転位密度の高いマルテンサイトになる）が存在し、低温靱性が低下することがある。Bs 点温度は成分によって定められる上部ベイナイトの生成開始温度であり、便宜的には 550 である。また、下部ベイナイトの生成温度も成分によって定められるが、便宜的には 400 である。すなわち、仕上げ圧延温度から 400 間では、特に 550～400 間の冷却速度を 50 / 秒以上とし、仕上げ圧延温度から 400 間の平均冷却速度を 50 / 秒以上とすることが好ましい。

10

20

【 0075 】

上記一次冷却を Ms 点温度未満、350 以上の温度域で停止した後、一次冷却停止温度から 350 未満の温度域までの最大冷却速度を 50 / 秒未満として冷却（二次冷却）することが好ましい。これは、焼き戻しマルテンサイトあるいは下部ベイナイト中の鉄系炭化物の平均個数密度を好ましい範囲に制御するためである。この温度域における最大冷却速度が 50 / 秒以上では、鉄系炭化物を好ましい範囲とすることが難しい。このことから、最大冷却速度を 50 / 秒未満とすることが好ましい。

ここで、Ms 点温度未満～350 未満の温度域における最大冷却速度 50 / 秒未満の冷却は、例えば空冷により実現できる。また、冷却のみを意味するのではなく、等温保持等も含む。さらには、この温度域での冷却速度制御は、鋼板組織中の鉄系炭化物の個数密度の制御が目的であるので、一旦、以下の式（5）によって求められるマルテンサイト変態終了温度（Mf 点）以下に冷却した後、温度を上げて、再加熱してもよい。

30

$$Mf = 0.285 \times Ms - 460 \times C + 232 \dots (5)$$

【 0076 】

[巻き取り工程]

巻き取り温度：350 未満

一般的に、マルテンサイトを得るためにはフェライト変態を抑制する必要があり、50 / 秒以上での冷却が必要であるとされている。加えて、低温では膜沸騰領域と呼ばれる熱伝達係数が比較的低温域から、核沸騰温度域と呼ばれる熱伝達係数が大きく、冷えやすい温度域に遷移する。400 未満の温度域を冷却停止温度とする場合、巻き取り温度が変動し易く、それに伴い材質も変動する。このことから、通常の巻き取り温度は、400 超、あるいは、室温巻き取りのいずれかにする 경우가多かった。

40

この結果、400 未満での巻き取りや冷却速度低下により、980 MPa 以上の引張強さと優れた低温靱性とを同時に確保できることが、従来では見出され難かったものと推定される。

本実施形態に係る熱延鋼板では、上述のように冷却を行うことで、350 未満で巻き取りを行っても 980 MPa 以上の引張強さと優れた低温靱性とを同時に確保できる。

巻き取り後は必要に応じてスキンパス圧延による形状矯正や 400 未満のひずみ取り熱処理を施しても構わない。

50

【 0 0 7 7 】

[酸洗工程]

[スキンパス工程]

鋼板形状の矯正や可動転位導入により延性の向上を図ることを目的として、圧下率 0 . 1 % 以上 2 . 0 % 以下のスキンパス圧延を施してもよい。また、得られた熱延鋼板の表面に付着しているスケールの除去を目的として、必要に応じて得られた熱延鋼板に対して酸洗してもよい。酸洗する場合、20 ~ 95 の温度の 1 ~ 10 w t % の塩酸溶液を用いて 30 ~ 60 秒未満の酸洗時間の条件で酸洗することが好ましい。

更に、酸洗した後に、得られた熱延鋼板に対してインライン又はオフラインで圧下率 10 % 以下のスキンパス又は冷間圧延を施しても構わない。

10

【 0 0 7 8 】

本実施形態に係る熱延鋼板は通常の熱延工程である連続鋳造、粗圧延、仕上げ圧延、冷却、巻き取り、酸洗等を経て製造されるが、その一部を抜いて製造を行ったとしても、980 M P a 以上の引張強さと優れた低温靱性を確保可能である。また、一旦、熱延鋼板を製造した後、炭化物の析出を目的に、オンラインあるいはオフラインで、100 ~ 600 の温度範囲で熱処理を行ったとしても、低温靱性や980 M P a 以上の引張強さは確保可能である。

【 0 0 7 9 】

本実施形態において、引張強さ980 M P a 以上の鋼板とは、熱延の圧延方向に対し垂直方向に切り出した J I S 5 号試験片を用いて、J I S Z 2 2 4 1 : 2 0 1 1 に準拠して行う引張試験による引張強さが、980 M P a 以上の鋼板を意味する。

20

本実施形態において、低温での靱性に優れた鋼板とは、J I S Z 2 2 4 2 : 2 0 0 5 に準拠して行うシャルピー試験の破面遷移温度 ($v T r s$) が - 40 以下の鋼板をさす。対象となる鋼板が主に自動車用途に用いられる場合、板厚 0 . 8 ~ 8 . 0 m m 前後であるが、3 . 0 m m 前後の板厚となる場合が多い。そこで、本実施形態では、熱延鋼板表面を研削し、鋼板を 2 . 5 m m サブサイズ試験片に加工して行う。

【 0 0 8 0 】

上記の製造方法によれば、本実施形態に係る熱延鋼板を得られる。本実施形態に係る熱延鋼板によれば、980 M P a 以上の引張強さを有する超高強度鋼板であって、ジルコニウム系化成処理液を用いた場合でも、リン酸亜鉛化成処理液を用いた場合と同等以上の化成処理性と塗膜密着性とが得られる。そのため、本実施形態に係る熱延鋼板は、高強度及び塗装後耐食性を要する自動車用部品に好適である。

30

【 実施例 】

【 0 0 8 1 】

以下、実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【 0 0 8 2 】

表 1 A、表 1 B (表 1 B は表 1 A の続き) の鋼 N o . A ~ V に示す化学組成を有する鋼を溶製し、連続鋳造により厚みが 240 ~ 300 m m のスラブを製造した。得られたスラブを、蓄熱式バーナーを用いて表 2 A、表 2 B に示す温度に加熱した。その際、予加熱ゾーン (予加熱帯)、加熱ゾーン (加熱帯)、均熱ゾーン (均熱帯) における空気比を表 2 A、表 2 B の通り制御した。

40

【 0 0 8 3 】

加熱されたスラブを、表 2 A、表 2 B に示すような仕上げ温度で熱間圧延を行った。熱間圧延後、表 2 A、表 2 B に示す冷却条件で冷却を行い、冷却後、巻き取りを行った。

【 0 0 8 4 】

得られた製造 N o . 1 ~ 3 5 の熱延鋼板に対し、ミクロ組織の観察を行い、各相の体積率及び平均有効結晶粒径等を求めた。

【 0 0 8 5 】

各相の体積率は以下の方法で求めた。

50

まず、試料をナイトールエッチングし、エッチング後に光学顕微鏡を用いて $300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ の視野で得られた組織写真に対し、画像解析を行うことによって、フェライト及びパーライトそれぞれの面積率、およびベイナイト、マルテンサイト、残留オーステナイトの合計面積率を得た。次に、ナイトールエッチングした部分をレペラエッチングし、光学顕微鏡を用いて $300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ の視野で得られた組織写真を、画像解析を行うことによって、残留オーステナイトとマルテンサイトとの合計面積率を算出した。さらに圧延面法線方向から板厚の $1/4$ 深さまで面削した試料を用い、X線回折測定により残留オーステナイト面積率を求め、フェライト、ベイナイト、マルテンサイト、残留オーステナイト、パーライトそれぞれの面積率を得た。その後、鋼板表面から板厚の $1/4$ 深さ位置において、走査型電子顕微鏡を用いて倍率 $1000 \sim 100000$ 倍で、 $40\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ の領域を少なくとも3領域観察し、上述した特徴を含むかどうかに基づいて、ベイナイトにおける下部ベイナイト及び上部ベイナイトの割合、マルテンサイトにおける焼戻しマルテンサイト及びフレッシュマルテンサイトの割合を求めた。これらから、各相の面積率を算出し、これを体積率とした。

10

20

30

40

50

【0086】

平均有効結晶粒径は、鋼板表面から板厚の $1/4$ 深さ位置において、EBSP-OIMTM (Electron Back Scatter Diffraction Pattern-Orientation Image Microscopy)を用い、結晶粒の方位差を一般的に結晶粒界として認識されている大角粒界の閾値である 15° と定義してマッピングした画像より粒を可視化して求めた。また、合わせてアスペクト比も測定した。

【0087】

表面におけるNi濃度は以下の方法で求めた。

対象とする熱延鋼板を、JXA-8530Fフィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザ(FE-EPMA)を用いて、鋼板の表面に垂直な方向から、測定面積 $900\mu\text{m}^2$ 以上に対してNi濃度の分析を行い、測定範囲におけるNi濃度を平均した。この際、測定条件は、加速電圧： 15kV 、照射電流： $6 \times 10^{-8}\text{A}$ 、照射時間： 30ms 、ビーム径： $1\mu\text{m}$ とした。

【0088】

鉄系炭化物の個数密度は以下の方法で求めた。

鋼板の圧延方向に平行な断面を観察面として試料を採取し、観察面を研磨し、ナイトールエッチングし、鋼板表面から板厚の $1/4$ 深さ位置を中心とする板厚 $1/8 \sim 3/8$ の範囲を電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope)を用いて倍率 200000 倍で 10 視野、観察を行い、鉄系炭化物の個数密度を測定した。

【0089】

内部酸化層の平均深さは以下の方法で求めた。

酸洗板の板幅方向 $1/4$ または $3/4$ の位置において圧延方向および板厚方向に平行な面を埋め込み用サンプルとして切り出し、樹脂試料への埋め込み後に鏡面研磨を施し、エッチングせずに光学顕微鏡で $195\mu\text{m} \times 240\mu\text{m}$ の視野(倍率 400 倍に相当)にて 12 視野観察した。板厚方向に直線を引いた場合に鋼板表面と交わる位置を表面とし、その表面を基準とする各視野の内部酸化層の深さ(下端の位置)を 1 視野につき 5 点測定して平均し、各視野の平均値のうち最大値と最小値とを除いたもので平均値を算出し、これを、内部酸化層の平均深さとした。

【0090】

表面の算術平均粗さの標準偏差は以下の方法で求めた。

酸洗板の表面粗さをJIS B 0601:2013に記載の測定方法により、 12 サンプルの表裏の算術平均粗さRaをそれぞれ測定した後に、各サンプルの算術平均粗さRaの標準偏差を算出して、その標準偏差のうち最大値と最小値を除いたもので平均値を算出して求めた。

【0091】

また、得られた製造No. 1～35の鋼板について、機械的特性として、引張強さ、韌性(vTrs)を求めた。

【0092】

引張強さは、熱延の圧延方向に対し垂直方向に切り出したJIS5号試験片を用いて、JIS Z 2241に準拠して行う引張試験を行って求めた。

引張強さが980MPa以上であれば好ましい特性が得られていると判断した。

【0093】

韌性は、熱延鋼板表面を研削し、鋼板を2.5mmサブサイズ試験片に加工し、JIS Z 2242に準拠して行うシャルピー試験を行って破面遷移温度(vTrs)を求めた。

vTrsが-40以下であれば、好ましい特性が得られていると判断した。

【0094】

化成処理性は、以下の方法で評価した。

化成処理後の鋼板表面を電界放射型走査型電子顕微鏡(FE-SEM:Field Emission Scanning Electron Microscope)で観察することで行った。具体的には、倍率10000倍で10視野観察を行い、化成処理結晶が付着していない「スケ」の有無を観察した。観察に際しては、加速電圧5kV、プローブ径:30mm、傾斜角度45°及び60°で観察をおこなった。試料に導電性を付与するため、タングステンコーティング(ESC-101,エリオニクス)を150秒行った。

全ての視野でスケが観察されなかった場合に、化成処理性に優れる(表中“OK”)と判断した。

【0095】

塗膜密着性は以下の方法で評価した。

化成処理後の熱延鋼板の上面に25μm厚の電着塗装を行い、170×20分の塗装焼き付け処理を行った後、先端の尖ったナイフで電着塗膜を地鉄に達するまで長さ130mmの切りこみを入れた。そして、JIS Z 2371に示される塩水噴霧条件にて、35の温度での5%塩水噴霧を700時間継続実施した後に切り込み部の上に幅24mmのテープ(ニチパン 405A-24 JIS Z 1522)を切り込み部に平行に130mm長さ貼り、これを剥離させた場合の最大塗膜剥離幅を測定した。

最大塗膜剥離幅が4.0mm以下であれば、塗膜密着性に優れると判断した。

【0096】

結果を表3A、表3Bに示す。

表3A、表3Bから分かるように、本発明例である製造No. 1～3、7～10、14、17～28では、引張強さが980MPaであっても、優れた韌性を有し、ジルコニウム系化成処理液を用いた化成処理性を行っても化成処理性が良好であり、塗膜密着性に優れた化成処理性皮膜が得られた。

これに対し、成分、金属組織、または表面におけるNi濃度が本発明範囲内でない製造No. 4～6、11～13、15、16、29～35では、機械的特性が十分ではないか、化成処理性及び/または塗膜密着性に劣っていた。

【0097】

10

20

30

40

【表 1 A】

鋼 No	質量% 残部はFe及び不純物														
	C	Si	Mn	Al	P	S	O	N	Ni	Nb	Ti	Cu	Mo	V	Cr
A	0.109	0.23	2.17	0.024	0.007	0.0090	0.0018	0.0021	0.02						
B	0.068	0.99	1.92	0.027	0.012	0.0030	0.0019	0.0046	0.49						
C	0.083	0.05	2.65	0.020	0.010	0.0020	0.0020	0.0029	0.03						
D	0.198	1.00	1.89	0.032	0.001	0.0040	0.0012	0.0009	0.05						
E	0.063	0.07	3.88	0.032	0.005	0.0070	0.0014	0.0022	0.06						
F	0.109	1.06	2.04	0.041	0.009	0.0090	0.0008	0.0006	0.22	0.029					
G	0.099	1.84	2.24	0.007	0.007	0.0080	0.0009	0.0016	0.24		0.095				
H	0.076	1.05	2.74	0.048	0.010	0.0050	0.0013	0.0031	0.41			0.04			
I	0.105	2.08	1.54	0.049	0.004	0.0080	0.0009	0.0046	0.09				0.443		
J	0.070	2.10	2.59	0.048	0.005	0.0080	0.0005	0.0011	0.06					0.029	
K	0.091	0.22	2.68	0.045	0.014	0.0040	0.0009	0.0020	0.13						0.18
L	0.106	0.39	1.95	0.026	0.006	0.0030	0.0010	0.0023	0.32						
M	0.073	1.81	1.67	0.014	0.004	0.0080	0.0009	0.0024	0.33						
N	0.118	1.61	1.41	0.022	0.012	0.0070	0.0006	0.0008	0.07						
O	0.066	0.05	2.24	0.021	0.009	0.0020	0.0014	0.0034	0.44						
P	0.046	2.08	2.45	0.038	0.014	0.0010	0.0006	0.0019	0.19						
Q	0.218	0.09	1.29	0.021	0.002	0.0050	0.0025	0.0049	0.02						
R	0.072	0.81	2.26	0.033	0.003	0.0030	0.0020	0.0027	0.01						
S	0.156	0.53	0.96	0.019	0.009	0.0090	0.0014	0.0014	0.17						
T	0.069	2.30	2.22	0.611	0.012	0.0070	0.0021	0.0020	0.45						
U	0.053	0.06	1.74	0.009	0.005	0.0090	0.0007	0.0011	0.41						
V	0.199	0.12	3.87	0.028	0.006	0.0050	0.0014	0.0018	0.09						

【 0 0 9 8 】

10

20

30

40

【表 1 B】

鋼 No	質量% 残部はFe及び不純物										Si+Al (%)	PCM	Ms (°C)	Mf (°C)
	Mg	Ca	REM	B	Zr	Co	Zn	W	Sn					
A											0.25	0.23	437	307
B				0.015							1.02	0.21	457	331
C											0.07	0.22	434	317
D											1.03	0.33	404	256
E											0.10	0.26	402	318
F						0.969					1.10	0.25	438	307
G											1.85	0.28	436	311
H											1.10	0.26	428	319
I									0.006		2.13	0.28	450	312
J											2.15	0.27	441	326
K								0.536			0.27	0.24	424	311
L	0.0008										0.42	0.22	441	309
M		0.0012									1.82	0.22	466	331
N			0.0014					0.66			1.63	0.24	457	308
O				0.0025							0.07	0.20	448	329
P											2.12	0.24	455	341
Q											0.11	0.29	415	250
R											0.84	0.21	452	328
S											0.55	0.22	453	289
T											<u>2.91</u>	0.26	447	328
U											0.07	<u>0.15</u>	471	342
V											0.15	0.40	<u>337</u>	237

10

20

30

40

【 0 0 9 9 】

【表 2 A】

製造 No.	鋼 No.	加熱温度 °C	予加熱帯 空気比	加熱帯 空気比	均熱帯 空気比	仕上圧延 温度 °C	一次冷却 平均冷却速度 °C/s	Ms °C	一次冷却 停止温度 °C	二次冷却 最大冷却速度 °C/s	巻取り 温度 °C
1	A	1210	1.8	0.9	1.0	900	60	437	390	30	310
2	B	1250	1.7	1.1	1.8	870	60	457	360	30	100
3	C	1220	1.8	1.1	1.1	900	50	434	400	40	280
4	C	1080	1.3	1.2	1.5	970	90	434	370	30	120
5	C	1210	2.0	1.2	1.4	890	80	434	400	20	270
6	C	1220	1.0	1.1	1.4	960	80	434	400	10	270
7	C	1230	1.4	1.4	1.4	970	80	434	370	40	280
8	C	1240	1.3	0.8	1.3	890	80	434	360	20	80
9	C	1200	1.6	1.3	2.0	940	80	434	380	20	50
10	C	1230	1.5	1.0	0.8	910	60	434	390	30	170
11	C	1250	1.4	1.3	1.1	830	70	434	380	50	260
12	C	1240	1.1	1.3	1.7	970	45	434	390	40	30
13	C	1210	1.3	1.0	1.8	960	60	434	450	20	10
14	C	1200	1.7	1.0	1.0	930	70	434	300	10	140
15	C	1220	1.5	1.1	1.8	990	90	434	350	70	60
16	C	1230	1.5	0.9	1.1	880	60	434	380	40	370
17	D	1220	1.7	1.1	1.4	870	60	404	360	40	110

【 0 1 0 0 】

10

20

30

40

【表 2 B】

製造 No.	鋼 No.	加熱温度 °C	予加熱帯 空気比	加熱帯 空気比	均熱帯 空気比	仕上圧延 温度 °C	一次冷却 平均冷却速度 °C/s	Ms °C	一次冷却 停止温度 °C	二次冷却 最大冷却速度 °C/s	巻取り 温度 °C
18	E	1130	1.5	1.0	1.7	900	50	402	380	20	160
19	F	1220	1.8	0.9	1.6	890	70	438	370	20	340
20	G	1210	1.4	1.0	1.4	850	60	436	400	10	140
21	H	1210	1.5	1.1	1.2	920	90	428	370	10	290
22	I	1230	1.4	1.2	1.1	860	60	450	370	30	160
23	J	1200	1.2	1.0	1.7	970	80	441	370	30	110
24	K	1200	1.8	1.2	1.8	860	50	424	360	10	340
25	L	1210	1.5	1.0	1.8	910	90	441	370	30	300
26	M	1230	1.9	0.9	1.1	1000	50	466	370	40	170
27	N	1230	1.5	1.1	1.4	950	90	457	360	40	300
28	O	1220	1.5	0.9	1.5	940	60	449	370	40	270
29	P	1230	1.6	1.2	1.2	950	60	455	380	40	60
30	Q	1250	1.8	1.0	1.8	900	80	415	370	40	20
31	R	1250	1.3	1.2	1.0	880	80	452	370	30	150
32	S	1220	1.1	0.9	1.8	890	80	453	360	10	240
33	T	1250	1.4	0.9	1.1	930	60	447	390	10	320
34	U	1210	1.2	1.2	1.2	910	100	471	380	20	270
35	V	1220	1.6	1.2	1.7	880	60	337	330	20	200

【 0 1 0 1 】

10

20

30

40

【表 3 A】

製造 No.	金属組織		平均 有効 結晶粒径 μm	アスペクト 比	鉄系炭化物の 平均個数密度 (×10 ⁶) 個/mm ²	表面における Ni濃度質量 %	内部 酸化層 平均深さ μm	表面の 算術平均 粗さ μm	特性				備考
	焼戻しマルテンサイト +下部ベイナイト 体積%	その他 体積%							引張 強さ MPa	韌性 (Virs) °C	化成 処理性	塗膜密着性 (剥離幅) mm	
1	96	4	7.2	1.8	9.0	9.7	12.4	48.6	1161	-60	OK	0.9	本発明
2	93	7	7.1	1.9	9.0	9.0	13.6	38.9	1046	-70	OK	1.5	本発明
3	96	4	9.1	1.8	6.0	9.5	17.3	11.2	1119	-65	OK	2.7	本発明
4	88	12	11.1	1.3	0.8	6.6	4.8	9.6	971	-35	NG	6.4	比較例
5	95	5	9.7	1.8	7.0	6.5	34.0	61.0	1157	-45	NG	6.5	比較例
6	95	5	9.1	1.4	10.0	2.0	4.0	7.0	1174	-60	NG	6.3	比較例
7	96	4	9.0	1.3	2.0	9.5	21.0	55.0	1140	-65	OK	3.8	本発明
8	93	7	7.4	1.8	2.0	7.4	4.4	9.0	1062	-50	OK	3.6	本発明
9	93	7	8.1	1.5	6.0	8.1	15.7	52.0	1032	-60	OK	3.4	本発明
10	94	6	7.3	1.7	3.0	8.3	8.8	9.0	1118	-55	OK	3.3	本発明
11	75	25	11.8	2.3	0.9	9.8	19.7	21.7	920	-35	OK	0.4	比較例
12	70	30	12.2	1.3	0.4	9.0	12.7	48.8	951	-30	OK	0.4	比較例
13	77	23	11.1	1.4	0.8	8.9	14.2	17.7	977	-35	OK	0.5	比較例
14	90	10	8.2	1.6	0.5	8.0	6.3	28.9	1006	-45	OK	0.3	本発明
15	85	15	11.2	1.2	0.2	7.3	12.1	45.2	1223	-30	OK	2.1	比較例
16	88	12	11.5	1.9	0.1	8.6	5.0	16.7	1324	-35	OK	2.1	比較例
17	94	6	8.0	1.9	4.0	7.6	13.4	41.0	1445	-45	OK	2.2	本発明

【 0 1 0 2 】

10

20

30

40

【表 3 B】

製造 No.	金属組織		平均 有効 結晶粒径 μm	アスペクト 比	鉄系炭化物の 平均個数密度 ($\times 10^6$) 個/mm ²	表面における Ni濃度質量 %	内部 酸化層 平均深さ μm	表面の 算術平均 粗さ μm	特性				備考
	焼戻しマルテンサイト +下部ベイナイト 体積%	その他 体積%							引張 強さ MPa	韌性 (VTrs) °C	化成 処理性	塗膜密着性 (剥離幅) mm	
18	94	6	7.6	1.8	4.0	9.7	6.9	37.1	1080	-55	OK	2.4	本発明
19	96	4	9.3	1.8	5.0	9.4	10.4	30.0	1126	-55	OK	0.8	本発明
20	94	6	9.4	1.9	4.0	7.6	9.2	34.8	1111	-50	OK	0.8	本発明
21	96	4	7.6	1.6	1.0	8.7	17.2	47.2	1149	-50	OK	1.0	本発明
22	94	6	9.9	1.9	6.0	8.9	7.2	41.9	1086	-60	OK	0.9	本発明
23	94	6	8.9	1.3	8.0	7.0	14.8	34.9	1067	-65	OK	0.5	本発明
24	96	4	8.0	1.9	9.0	9.9	14.1	33.9	1085	-60	OK	0.1	本発明
25	96	4	9.0	1.7	3.0	8.4	10.0	14.1	1222	-50	OK	2.6	本発明
26	94	6	8.2	1.1	8.0	7.6	12.8	20.8	980	-65	OK	0.0	本発明
27	96	4	6.3	1.4	9.0	8.1	5.5	33.0	1148	-60	OK	1.3	本発明
28	95	5	8.8	1.5	7.0	7.7	19.6	33.4	998	-65	OK	0.1	本発明
29	88	12	11.9	1.4	0.9	8.5	6.8	37.6	895	-30	OK	1.3	比較例
30	93	7	12.1	1.8	11.0	8.5	20.0	21.0	1422	-15	OK	2.5	比較例
31	94	6	8.1	1.9	9.0	7.2	13.4	37.9	1012	-65	NG	7.0	比較例
32	88	12	8.8	1.8	6.0	8.6	14.9	33.5	971	-55	OK	0.6	比較例
33	96	4	9.3	1.6	5.0	7.3	6.4	30.0	1055	-60	NG	5.6	比較例
34	70	30	11.8	1.7	8.0	7.3	8.5	14.5	935	-35	OK	1.6	比較例
35	85	15	11.2	1.9	0.1	7.8	18.9	42.7	1679	-5	OK	0.2	比較例

【産業上の利用可能性】

【0103】

本発明によれば、980MPa以上の引張強さを有する超高強度鋼板であって、ジルコニウム系化成処理液を用いた場合でも、リン酸亜鉛化成処理液を用いた場合と同等以上の化成処理性と塗膜密着性とを有する熱延鋼板を得ることができる。本発明に係る鋼板は、

10

20

30

40

50

化成処理性と塗膜密着性とに優れるので、塗装後耐食性に優れる。そのため、本発明は、高強度及び塗装後耐食性を要する自動車用部品に好適である。

【符号の説明】

【0104】

- 1 地鉄（鋼板）
- 2 スケール
- 3 Ni濃化部
- 4 ジルコニウム系化成結晶
- 5 結晶粒界
- 6 内部酸化物

【図1】

母材鋼板 Ni含有量	予加熱ゾーン空気比 1.1~1.9	予加熱ゾーン空気比 1.1未満
0.01%		
0.02%		
0.04%		

Ni Lvl %

50,000 0.0

43,750 0.0

37,500 0.0

31,250 0.1

25,000 0.4

18,750 5.9

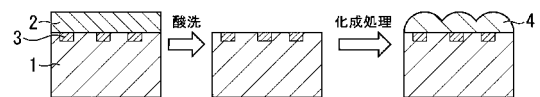
12,500 49.4

6,250 44.2

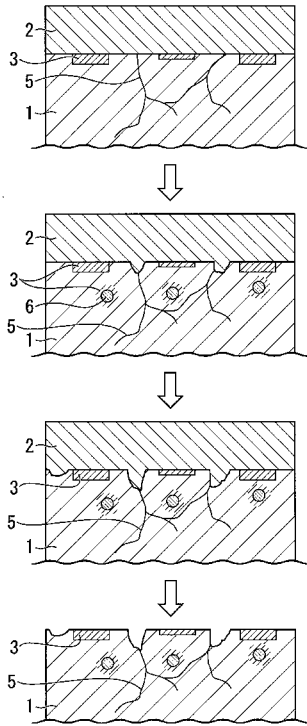
0,000 7.00µm

Ave 7.00µm

【図2】



【 図 3 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2019/041314
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C21D 9/46(2006.01) i; C22C38/00(2006.01) i; C22C 38/58(2006.01) i FI: C22C38/00 301W; C22C38/58; C21D9/46 T 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) C21D9/46-9/48; C22C38/00-38/60 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 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 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	WO 2014/188966 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 27.11.2014 (2014-11-27) claim 2, examples-steel D	1-14
A	WO 2014/132968 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 04.09.2014 (2014-09-04) claim 2, examples-steel D	1-14
A	JP 2006-336074 A (KOBE STEEL, LTD.) 14.12.2006 (2006-12-14) experiment examples 1-13	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 15 January 2020 (15.01.2020)		Date of mailing of the international search report 28 January 2020 (28.01.2020)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 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/JP2019/041314

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2014/188966 A1	27 Nov. 2014	US 2015/0376730 A1 claim 2, examples- steel D EP 3000905 A1 KR 10-2015-0114540 A CN 105143488 A	
WO 2014/132968 A1	04 Sep. 2014	US 2015/0329950 A1 claim 2, examples- steel D EP 2907886 A1 CN 104968822 A KR 10-2015-0110700 A	
JP 2006-336074 A	14 Dec. 2006	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号

PCT/JP2019/041314

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C21D 9/46(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)i; C22C 38/58(2006.01)i FI: C22C38/00 301W; C22C38/58; C21D9/46 T									
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）） C21D9/46-9/48; C22C38/00-38/60									
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table>		日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年
日本国実用新案公報	1922-1996年								
日本国公開実用新案公報	1971-2020年								
日本国実用新案登録公報	1996-2020年								
日本国登録実用新案公報	1994-2020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	WO 2014/188966 A1（新日鐵住金株式会社）27.11.2014（2014-11-27） 請求項2, 実施例の鋼D	1-14							
A	WO 2014/132968 A1（新日鐵住金株式会社）04.09.2014（2014-09-04） 請求項2, 実施例の鋼D	1-14							
A	JP 2006-336074 A（株式会社神戸製鋼所）14.12.2006（2006-12-14） 実験例1-13	1-14							
<input type="checkbox"/> C権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 15.01.2020	国際調査報告の発送日 28.01.2020								
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） 本多 仁 4K 3447 電話番号 03-3581-1101 内線 3435								

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/JP2019/041314

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2014/188966 A1	27.11.2014	US 2015/0376730 A1 claim 2, Examples-STEEL D EP 3000905 A1 KR 10-2015-0114540 A CN 105143488 A	
WO 2014/132968 A1	04.09.2014	US 2015/0329950 A1 claim 2, EXAMPLES-Steel D EP 2907886 A1 CN 104968822 A KR 10-2015-0110700 A	
JP 2006-336074 A	14.12.2006	(ファミリーなし)	

フロントページの続き

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

- (72) 発明者 林田 輝樹
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 榊原 睦海
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 安藤 洵
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 甲斐 真輔
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 首藤 洋志
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

F ターム(参考) 4K037 EA01 EA02 EA05 EA06 EA09 EA10 EA11 EA13 EA14 EA15
EA16 EA17 EA18 EA19 EA20 EA22 EA23 EA25 EA27 EA28
EA31 EA32 EA33 EA34 EA35 EA36 EB05 EB07 EB08 EB09
EB12 FA02 FA03 FC04 FC05 FD01 FD02 FD03 FD04 FE01
FM02 GA02 GA08 JA01 JA06

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。