

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-246951
(P2007-246951A)

(43) 公開日 平成19年9月27日(2007.9.27)

(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 O 1 T	4 K O 3 7
C 2 2 C 38/06 (2006.01)		C 2 2 C 38/06		
C 2 2 C 38/14 (2006.01)		C 2 2 C 38/14		
C 2 1 D 9/46 (2006.01)		C 2 1 D 9/46	H	
B 2 1 B 3/00 (2006.01)		B 2 1 B 3/00	A	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)				

(21) 出願番号 特願2006-68984 (P2006-68984)
(22) 出願日 平成18年3月14日 (2006.3.14)

(71) 出願人 000001258
J F E スチール株式会社
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
(74) 代理人 100105968
弁理士 落合 憲一郎
(74) 代理人 100130834
弁理士 森 和弘
(72) 発明者 西山 直樹
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
F E スチール株式会社内
(72) 発明者 杉原 玲子
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J
F E スチール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形性、化成処理性および塗装後耐食性に優れた高強度冷延鋼板およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成形性に優れ、かつ化成処理性及び塩温水浸漬試験や複合サイクル腐食試験のような過酷な環境での塗装後耐食性にも優れた高強度冷延鋼板及び製法を提供する。

【解決手段】 質量%で、C:0.05~0.25、Si:0.8~3.0、Mn:0.5~3.0、P:0.05以下、S:0.01以下、Al:0.06以下、残部Fe及び不可避免的不純物からなり、体積率で、フェライト30%以上、残留オーステナイト2%以上、ベイナイト及び/又はマルテンサイトを合計3~50%を含む組織を有し、以下の式(1)で定義される鋼板表面のSi量Cs(Si)が2.5%以下で、鋼板表面にP量に換算して0.1~100mg/m²のP化合物が存在している成形性、化成処理性及び塗装後耐食性に優れた高強度冷延鋼板 ; Cs(Si)=Cb(Si) × [Rs(Si/Fe)/Rb(Si/Fe)] ··· (1) ここで、Cb(Si)は鋼中のSi量を、Rs(Si/Fe)は鋼板表面から50nmの深さまでのSiとFeのGDSカウント積算値比を、Rb(Si/Fe)は鋼中のSiとFeのGDSカウント比を表す。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%で、C:0.05~0.25%、Si:0.8~3.0%、Mn:0.5~3.0%、P:0.05%以下、S:0.01%以下、Al:0.06%以下、残留オーステナイトを2%以上、ベイナイトおよび/またはマルテンサイトを合計で3~50%を含む組織を有し、かつ以下の式(1)で定義される鋼板表面のSi量Cs(Si)が2.5%以下で、鋼板表面にP量に換算して0.1~100mg/m²のP化合物が存在していることを特徴とする成形性、化成処理性および塗装後耐食性に優れた高強度冷延鋼板；

$$Cs(Si)=Cb(Si) \times [Rs(Si/Fe)/Rb(Si/Fe)] \cdots (1)$$

ここで、Cb(Si)は鋼中のSi量を、Rs(Si/Fe)は鋼板表面から50nmの深さまでのSiとFeのGDSカウント積算値比を、Rb(Si/Fe)は鋼中のSiとFeのGDSカウント比を表す。 10

【請求項2】

上記組成に加え、さらに、質量%で、Ti:0.005~0.3%、Nb:0.005~0.3%、V:0.005~0.3%のうちから選ばれた少なくとも1種の元素を含むことを特徴とする請求項1に記載の成形性、化成処理性および塗装後耐食性に優れた高強度冷延鋼板。

【請求項3】

上記組成に加え、さらに、質量%で、Mo:0.005~0.3%を含むことを特徴とする請求項1または請求項2に記載の成形性、化成処理性および塗装後耐食性に優れた高強度冷延鋼板。

【請求項4】

上記組成に加え、さらに、質量%で、Ca:0.001~0.1%、REM:0.001~0.1%のうちから選ばれた少なくとも1種の元素を含むことを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の成形性、化成処理性および塗装後耐食性に優れた高強度冷延鋼板。 20

【請求項5】

請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の組成を有する鋼スラブを、1170 以下の温度に加熱後、熱間圧延を行い熱延鋼板とし、ついで該熱延鋼板を30~60%の圧下率で冷間圧延した後、700 以上の温度に加熱し30s以上保持した後、300~480 の温度まで10 /s以上の平均冷却速度で冷却し、その温度で60~600s保持した後、冷却し、上記式(1)のCs(Si)が2.5%以下となるように酸洗後、さらに鋼板表面にP量に換算して0.1~100mg/m²のP化合物が存在するようにP化合物の溶解した水溶液に接触させることを特徴とする成形性、化成処理性および塗装後耐食性に優れた高強度冷延鋼板の製造方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、成形性に優れ、かつ化成処理性および塩温水浸漬試験および複合サイクル腐食試験により評価される塗装後耐食性にも優れた高強度冷延鋼板およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球環境の保全という観点から自動車の燃費改善が求められている。また、衝突時における乗員保護の観点から自動車の安全性向上も要求されている。このため、自動車車体には軽量化と高強度化が必要とされ、最近では自動車部品の薄肉化と高強度化が積極的に進んでいる。 40

【0003】

一方、自動車部品の多くは鋼板をプレス成形して製造されることから、鋼板には高いプレス成形性、特に高い強度と高い延性、すなわち優れた強度-延性バランスが強く求められる。高い延性を有する高強度冷延鋼板には、強化元素として多量のSiが含有される場合が多く、焼鈍時にはSiの酸化物が鋼板表面に形成される。そのため、こうしたSi含有量の多い高強度冷延鋼板は、化成処理性に劣り、しかも電着塗装後に塩温水浸漬試験や湿潤-乾燥を繰り返す複合サイクル腐食試験のような過酷な環境に曝されると、通常の鋼板に比べて、塗膜がはがれ、塗装後耐食性が低下し易い。

【0004】

そこで、特許文献1には、例えば、熱延時にスラブを1200 以上の温度で加熱し、高圧でデスクレーシングし、酸洗前に熱延鋼板の表面を砥粒入りナイロンブラシで研削し、9%塩酸槽に2回浸漬して酸洗を行って、鋼板表面のSi濃度を下げた高強度冷延鋼板が提案されている。また、特許文献2には、鋼板表面から1~10 μ mに観察されるSiを含む線状の酸化物の線幅を300nm以下として耐食性を向上させた高強度冷延鋼板が提案されている。

【特許文献1】特開2004-204350号公報

【特許文献2】特開2004-244698号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

しかしながら、特許文献1に記載の高強度冷延鋼板では、冷間圧延前に鋼板表面のSi酸化物を低減しても、その後の焼鈍により鋼板表面にSi酸化物が形成され、化成処理性および塗装後耐食性を十分には改善できない。また、特許文献2に記載の高強度冷延鋼板では、化成処理性やJIS Z 2371の塩水噴霧試験のような環境では耐食性が問題になることはないが、塩温水浸漬試験や複合サイクル腐食試験のような過酷な環境では塗装後耐食性が十分でない。このように、鋼板表面のSi量を低減するだけでは十分な化成処理性および塗装後耐食性を確保できず、成形性、化成処理性、塗装後耐食性いずれにも優れた高強度冷延鋼板が得られない。

【0006】

20

本発明は、引張強度TSが590MPa以上と高強度で、TS \times EI(EI:伸び)が23000MPa \cdot %以上と成形性に優れ、かつ化成処理性および塩温水浸漬試験や複合サイクル腐食試験のような過酷な環境での塗装後耐食性にも優れた高強度冷延鋼板およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的は、質量%で、C:0.05~0.25%、Si:0.8~3.0%、Mn:0.5~3.0%、P:0.05%以下、S:0.01%以下、Al:0.06%以下、残部Feおよび不可避的不純物からなり、体積率で、フェライトを30%以上、残留オーステナイトを2%以上、ベイナイトおよび/またはマルテンサイトを合計で3~50%を含む組織を有し、かつ以下の式(1)で定義される鋼板表面のSi量Cs(Si)が2

30

$$Cs(Si) = Cb(Si) \times [Rs(Si/Fe)/Rb(Si/Fe)] \quad \dots (1)$$

ここで、Cb(Si)は鋼中のSi量を、Rs(Si/Fe)は鋼板表面から50nmの深さまでのSiとFeのGDSカウント積算値比を、Rb(Si/Fe)は鋼中のSiとFeのGDSカウント比を表す。

【0008】

また、本発明の高強度冷延鋼板には、質量%で、Ti:0.005~0.3%、Nb:0.005~0.3%、V:0.005~0.3%のうちから選ばれた少なくとも1種の元素を含有させることができる。

【0009】

40

さらに、本発明の高強度冷延鋼板には、質量%で、Mo:0.005~0.3%を含有させることができる。

【0010】

さらにまた、本発明の高強度冷延鋼板には、質量%で、Ca:0.001~0.1%、REM:0.001~0.1%のうちから選ばれた少なくとも1種の元素を含有させることができる。

【0011】

本発明の高強度冷延鋼板は、例えば、上記の組成を有する鋼スラブを、1170 以下の温度に加熱後、熱間圧延を行い熱延鋼板とし、次いで該熱延鋼板を30~60%の圧下率で冷間圧延した後、700 以上の温度に加熱し30s以上保持した後、300~480 の温度まで10 /s以上の平均冷却速度で冷却し、その温度で60~600s保持した後、冷却し、上記式(1)のCs(

50

Si)が2.5%以下となるように酸洗後、さらに鋼板表面にP量に換算して0.1~100mg/m²のP化合物が存在するようにP化合物の溶解した水溶液に接触させることを特徴とする成形性、化成処理性およびおよび塗装後耐食性に優れた高強度冷延鋼板の製造方法により製造できる。

【発明の効果】

【0012】

本発明により、TS×EIが23000MPa・%以上で成形性に優れ、かつ化成処理性および塩温水浸漬試験や複合サイクル腐食試験のような過酷な環境での塗装後耐食性にも優れた高強度冷延鋼板を製造できるようになった。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0013】

以下に、本発明の詳細を説明する。なお、本発明では、成分組成、濃度における「%」表示は、特に断らない限り「質量%」を意味する。

【0014】

1)成分

C: Cは、鋼の高強度化に必須の元素であり、さらにTRIP(変態誘起塑性:Transformation Induced Plasticity)効果を有する残留オーステナイト、ベイナイト、マルテンサイトの生成に不可欠の元素である。しかし、C量が0.05%未満では所望の高強度化が得られず、0.25%を超えると溶接性の低下を招く。このため、C量は0.05~0.25%、好ましくは0.10~0.20%に限定する。

20

【0015】

Si: Siは、固溶強化により鋼を強化するとともに、オーステナイトを安定化し、残留オーステナイト相の生成を促進する作用を有する。このような作用は、Si量が0.8%以上で認められるが、3.0%を超えると延性が低下する。このため、Si量は0.8~3.0%、好ましくは1.0~2.5%に限定する。

【0016】

Mn: Mnは、固溶強化により鋼を強化するとともに、鋼の焼入性を向上させ、残留オーステナイト、ベイナイト、マルテンサイトの生成を促進する作用を有する。このような作用は、Mn量が0.5%以上で認められるが、3.0%を超えると飽和し、コストの上昇を招く。このため、Mn量は0.5~3.0%、好ましくは1.0~2.0%に限定する。

30

【0017】

P: Pは、固溶強化元素であり、通常、高強度鋼板を得るのに有効な元素ではあるため、0.005%以上含有させることが好ましいが、0.05%を超えるとスポット溶接性を低下させる。このため、P量は0.05%以下、好ましくは0.02%以下に限定する。

【0018】

S: Sは、鋼中にMnSとして析出し、鋼板の伸びフランジ性を低下させる。このため、S量は0.01%以下、好ましくは0.005%以下、より好ましくは0.003%以下に限定する。

【0019】

Al: Alは、製鋼段階での脱酸剤として添加される元素であり、伸びフランジ性を低下させる非金属介在物をスラグとして分離するのに有効な元素であるので、0.01%以上含有させることが好ましいが、0.06%を超えるとコストの上昇を招く。このため、Al量は0.06%以下に限定するが、好ましくは0.02~0.06%である。

40

【0020】

残部はFeおよび不可避的不純物であるが、次の理由により、Ti:0.005~0.3%、Nb:0.005~0.3%、V:0.005~0.3%のうちから選ばれた少なくとも1種の元素、Ca:0.001~0.1%、REM:0.001~0.1%のうちから選ばれた少なくとも1種、Mo:0.005~0.3%を、適宜組み合わせるいは個別に含有させることができる。

【0021】

Ti、Nb、V: Ti、Nb、Vは、炭化物や窒化物を形成し、焼鈍時の加熱段階でフェライトの成長を抑制し、組織を微細化させ、成形性、特に伸びフランジ性を著しく向上させる。そ

50

のため、こうした元素を少なくとも1種含有させることが効果的である。このとき各々の元素は0.005%以上含有させる必要がある。しかしながら、0.3%を超えると析出強化により降伏強度YSが上昇して成形性が低下し、またTRIP効果を発現させるための残留オーステナイトが減少する。したがって、これらの元素の量は、それぞれ0.005~0.3%、好ましくは0.01~0.2%に限定する。

【0022】

Mo: Moは、鋼の焼入性を向上し、ベイナイトやマルテンサイトの生成を促進する作用を有する元素である。このような作用は、Mo量が0.005%以上で認められるが、0.3%を超えるとその効果が飽和し、コストの上昇を招く。このため、Mo量は0.005~0.3%、好ましくは0.01~0.2%に限定する。

10

【0023】

Ca、REM: Ca、REMは、硫化物系介在物の形態を制御し、鋼板の伸びフランジ性を向上させる効果を有する。このような効果は、こうした元素を少なくとも1種含有させることで得られる。このとき各々の元素は0.001%以上含有させる必要がある。しかしながら、0.1%を超えるとその効果は飽和する。したがって、これらの元素の量は、それぞれ0.001~0.1%、好ましくは0.001~0.05%に限定する。

【0024】

2) 組織

優れた成形性、具体的には23000MPa・%以上のTS×EIを得るには、上記の成分に加えて、次の理由により、体積率で、フェライトを30%以上、残留オーステナイトを2%以上、ベイナイトおよび/またはマルテンサイトを合計で3~50%を含む組織とする必要がある。

20

【0025】

フェライト: フェライトは、鉄炭化物を含まない軟質な相であり、高い変形能を有し、鋼板の延性を向上させる。しかし、フェライトの体積率が30%未満では顕著な延性向上効果が期待できないので、フェライトの体積率は30%以上、好ましくは50%以上に限定する。

【0026】

残留オーステナイト: 残留オーステナイトは、成形時にマルテンサイトに歪誘起変態し、局所的に加えられた歪を広く分散させ、鋼板の延性を向上させる作用、いわゆるTRIP効果を有する。しかし、残留オーステナイトの体積率が2%未満では顕著な延性向上が期待できないので、残留オーステナイトの体積率は2%以上、好ましくは5%以上に限定する。

30

【0027】

ベイナイトおよび/またはマルテンサイト: ベイナイト、マルテンサイトは、ともに硬質であり、組織強化によって鋼板強度を増加させる作用を有する。また、変態時に可動転位の発生を伴うため、鋼板の降伏比を低下させる作用も有する。このような作用は、ベイナイトおよび/またはマルテンサイトの体積率を合計で3%以上にすることにより認められるが、50%を超えると鋼板強度が高くなりすぎ、延性を低下させるため、50%を上限とする。このため、ベイナイトおよび/またはマルテンサイトの体積率は合計で3~50%、好ましくは10~30%に限定する。

【0028】

3) 鋼板表面のSi量Cs(Si)

電着塗装後にカッターで素地の鋼板まで達する傷を入れ、塩温水(5%食塩水、60)中に240時間浸漬する塩温水浸漬試験、または乾燥-湿潤を繰り返す複合サイクル腐食試験のような劣悪な環境下にさらされた場合、上記の式(1)で定義されるCs(Si)が2.5%を超えるとカット部から塗膜剥離が大きく発生し、塗装後耐食性が著しく低下することを、本発明者らは見出した。このような塗装後耐食性の低下は、電着塗装の下地処理として行われるリン酸亜鉛処理において、鋼板表面のSiが鋼板のエッチングを阻害して健全な化成処理皮膜の形成を阻害するためと考えられる。したがって、塗装後耐食性を改善するには、Cs(Si)を2.5%以下、好ましくは2.2%以下とする必要がある。

40

【0029】

50

なお、上記式(1)の $R_s(\text{Si}/\text{Fe})$ を鋼板表面から50nmの深さまでのSiとFeのGDS(Glow Discharge Spectroscopy)カウント積算値から求めた理由は、化成処理時のエッチングによる鋼板の溶解は50nmの深さ程度であるので、鋼板表面から50nmの深さまでに存在するSi量が塗装後耐食性に大きく影響するためである。

【0030】

ここで、鋼板表面からの50nm深さまでのSiとFeのGDSカウント積算値を求めるには、別途GDSによるスパッタリング深さとスパッタリング時間との関係を求め、50nmに相当するスパッタリング時間までのGDSカウント積算値を求めればよい。また、 $R_b(\text{Si}/\text{Fe})$ は、鋼中のSiとFeのGDSカウント比であり、スパッタリング時間に対してSiとFeのGDSカウントがほぼ一定となり、表面濃化の影響が認められなくなった所でのSiとFeのGDSカウント値を用い

10

【0031】

4) 鋼板表面のP化合物の量

鋼板表面には、化成処理によってリン酸塩皮膜が形成されるが、このとき、リン酸亜鉛結晶が緻密に生成するためには、リン酸亜鉛結晶核が化成処理初期段階で微細に数多く生成することが重要である。このリン酸亜鉛結晶核の生成は鋼板表面に存在するセメンタイトや硫化物などのカソードサイトを起点に起こっていると考えられている。一方、焼鈍時に鋼板表面に形成されたSi酸化物は鋼板のエッチングを阻害し、化成処理性を劣化させるため、事前に酸洗処理で取り除く必要があるが、酸洗によって鋼板表面に存在しているセメンタイトや硫化物などのカソードサイトも同時に溶解除去され、リン酸亜鉛結晶核の数が少なくなる。そのため、皮膜結晶の粗大化、スケール発生などが起こり、酸洗処理のみでは良好な化成処理性が得られず、塗装後耐食性が低下してしまう。

20

【0032】

本発明者らは、鋼板表面にP量に換算して $0.1 \sim 100 \text{mg}/\text{m}^2$ のP化合物を存在させることにより、リン酸亜鉛結晶核の数を増加させてリン酸亜鉛結晶の微細化、緻密化を図り、リン酸塩処理性を向上させて塗装後耐食性を改善できることを見出した。このとき、鋼板表面に存在するP化合物の量がP量に換算して $0.1 \text{mg}/\text{m}^2$ 未満ではリン酸塩処理性向上効果がほとんどなく、また $100 \text{mg}/\text{m}^2$ を超えるとこの向上効果は飽和し、むしろ鋼板の表面外観を悪くする。なお、鋼板表面に存在するP化合物の量は、P量に換算して $0.1 \sim 50 \text{mg}/\text{m}^2$ であることが好ましい。P化合物としては、例えば、FePやMnPなどが挙げられる。

30

【0033】

5) 製造方法

本発明の高強度冷延鋼板の製造方法の一例を上記したが、以下に上記の製造方法例における各条件の限定理由を説明する。なお、本発明鋼板の製造方法は、上記例に限定されるものではない。

【0034】

スラブ加熱温度：スラブ加熱温度が 1170 を超えるとSiが表面に濃化して、熱間圧延時のデスクーリング、熱間圧延後の酸洗などで除去し難いスケールが形成され、これが冷間圧延・焼鈍後も残存し、化成処理性が劣化する。このため、スラブの加熱温度は 1170 以下とする。

40

【0035】

スラブ加熱温度以外の熱間圧延条件は、特に限定するものではないが、以下の条件とすることが好ましい。

【0036】

仕上温度：熱間圧延の仕上温度が Ar_3 変態点未満では、オーステナイト+フェライトの2相域で圧延され、成形性が劣化しやすい。また、仕上温度が $(Ar_3 \text{変態点} + 100)$ を超えると鋼の組織が粗大化し、成形性や表面性状が劣化しやすい。このため、仕上温度は、 Ar_3 変態点 $\sim (Ar_3 \text{変態点} + 100)$ とすることが好ましい。

【0037】

熱間圧延後の冷却速度：熱間圧延された鋼板は冷却され、オーステナイトがフェライト

50

へ変態する。このとき、冷却速度が遅いと変態により生成したフェライトが粗大化し、成形性に悪影響を与えることがあるため、平均冷却速度は20 /s以上とすることが好ましい。また、冷却は400～650 の温度まで行い、その後鋼板は巻取ることが好ましい。このとき、400 未満では熱延鋼板の強度が高くなりすぎ、その後の冷間圧延での圧延負荷が著しく上昇し、冷間圧延が困難となるなどの問題が発生しやすいため、巻取温度の下限は400 とし、また、650 を超えると熱延鋼板での粒界酸化が著しくなり、表面性状が劣化したり、疲労特性が低下したりするなどの問題が生じやすいため、巻取温度の上限は650 とすることが好ましい。

【0038】

冷間圧延の圧下率：熱延鋼板は所望の板厚に冷間圧延されるが、圧下率が30%未満だと導入される歪みが不十分なため焼鈍後の特性が劣り、60%を超えると特性には影響がなく、むしろ冷間圧延機の圧延負荷が大きくなる。このため、冷間圧延の圧下率は30～60%とする。なお、熱延鋼板は、表面に生成しているスケールを除くため、冷間圧延前に常法に従い酸洗することが好ましい。

10

【0039】

焼鈍温度および保持時間：冷間圧延後の鋼板は連続焼鈍などによりオーステナイト＋フェライトの2相域まで、すなわち700 以上の温度に加熱して、その後冷却で残留オーステナイトが得られるようにする必要がある。なお、850 を超えて加熱すると、フェライト粒径が粗大となり成形性が劣化するため、焼鈍温度は850 以下とすることが好ましい。また、2相域に加熱後直ちに冷却すると残留オーステナイトが得られないため、焼鈍温度で30s以上保持する必要がある。しかし、長時間保持するとフェライト粒径が粗大化し、成形性が劣化するおそれがあるため、保持時間は300s以内とすることが好ましい。

20

【0040】

焼鈍後の冷却速度：焼鈍後の鋼板は、残留オーステナイトを生成させるために、焼鈍温度から次に述べる急冷停止温度まで10 /s以上、好ましくは20 /s以上の平均冷却速度で冷却する必要がある。

【0041】

急冷停止温度および保持時間：急冷停止温度が300 未満だとオーステナイトはすべてマルテンサイトに変態し、480 を超えるとオーステナイトはほとんどがパーライトもしくはベイナイトに変態し、残留オーステナイトが得られなくなりTRIP効果が期待できなくなる。したがって、急冷停止温度は300～480 、好ましくは350～450 とする。また、そのときの保持時間は、60s未満で次の冷却を開始するとほとんどの残留オーステナイトがマルテンサイトに変態し、600sを超えるとベイナイト変態が生成し、残留オーステナイトが減少してTRIP効果が期待できなくなる。したがって、急冷停止温度での保持時間は60～600s、好ましくは60～300sとする。

30

【0042】

酸洗：こうして冷却された鋼板は、焼鈍時に鋼板表面に形成されたSi酸化物を除去して上記Cs(Si)を2.5%以下にするため、塩酸、硫酸、硝酸＋塩酸などで酸洗する必要がある。酸の種類、酸洗温度、酸洗時間などは特に限定しないが、例えば、10%塩酸や1%塩酸＋25%硝酸を用い、30～70 で5～20s浸漬することが好ましい。

40

【0043】

P化合物との接触処理：酸洗後の鋼板には、鋼板表面にP量に換算して0.1～100mg/m²のP化合物を存在させるために、P化合物の溶解した水溶液、例えば、リン酸、ピロリン酸およびリン酸、ピロリン酸のアルカリ金属塩やアンモニウム塩などの水溶液に、浸漬、スプレー、ロールコーターなどの方法で接触させた後、水洗する必要がある。例えば、濃度10%のリン酸水溶液に室温で10s浸漬し、水洗・乾燥することで、鋼板表面にP量に換算して5～15mg/m²程度のFePO₄を存在させることができる。

【実施例1】

【0044】

表1に示す組成の鋼a～qを溶製し、スラブとした。これらスラブを表2に示す熱延条件で

50

熱間圧延し、板厚3~4mmの熱延板とした。これら熱延板を表2に示す冷延条件で冷間圧延し、板厚1.8mmの冷延板とした。これらの冷延板を表2に示す焼鈍条件で焼鈍後、表2に示す酸洗条件、P化合物処理条件で酸洗、P化合物との接触処理を行い、水洗・乾燥後、0.7%の調質圧延を行った。ここで、P化合物処理は、表2に示す化合物の水溶液を用い、その濃度を変えて、鋼板表面の、P化合物量を調整した。そして、得られた鋼板表面のP化合物のP量換算値(単にP量と呼ぶ)およびCs(Si)、組織、機械的特性、化成処理性、塗装後耐食性を、以下の方法で調査した。

【0045】

(1) 鋼板表面のP量

あらかじめ蛍光X線のPカウントとP量の検量線を作成しておき、鋼板の蛍光X線のPカウント値から算出した。

10

【0046】

(2) Cs(Si)

上述したように、Rs(Si/Fe)とRb(Si/Fe)をGDS分析により測定し、上記の式(1)を用いて算出した。

【0047】

(3) 組織

鋼板の圧延方向断面を光学顕微鏡または走査型電子顕微鏡(SEM)で観察することにより調査した。倍率1000倍の断面組織写真を用いて、画像解析により任意に設定した写真上で100mm四方の正方領域内に存在するフェライト、ベイナイト/マルテンサイトの占有面積率を求め、それぞれの体積率とした。また、残留オーステナイト量は、鋼板の板厚方向の1/4まで研磨し、X線回折強度の測定により求めた。入射X線にはMoK線を使用し、残留オーステナイトの{111}、{200}、{220}、{311}各面のX線回折強度比を求め、これらから残留オーステナイトの体積率を求めた。

20

【0048】

(4) 機械的特性

圧延方向に直角方向に採取したJIS Z 2201に規定の5号試験片を用いて、JIS Z 2241に規定の方法に準拠して、YS、TS、EIを測定した。また、降伏比 $YR(=YS/TS)$ 、強度-延性バランス $TS \times EI$ を計算した。

【0049】

(5) 化成処理性、塗装後耐食性

化成処理は、日本ペイント社製の脱脂剤；サーフクリーナーEC90、表面調整剤；サーフファイン5N-10、化成処理剤；サーフダインSD2800を用い、それぞれの温度や濃度条件は標準条件とより劣悪な条件で実施した。標準条件の1例として、脱脂工程は、濃度16g/l、処理温度42~44、処理時間120s、スプレー脱脂、表面調整工程は、全アルカリ度1.5~2.5ポイント、温度は20~25、処理時間30s、浸漬、化成処理工程は、全酸度21~24ポイント、遊離酸度0.7~0.9ポイント、促進剤濃度2.8~3.5ポイント、処理温度44、処理時間120sとした。劣悪条件としては、化成処理工程での処理温度を38に低下させた。その後、日本ペイント社製の電着塗料；V-50を使用して電着塗装を行った。化成処理皮膜の付着量は2~2.5g/m²、電着塗装は膜厚25μmを狙いとした。

30

40

【0050】

化成処理性の評価は、上記標準条件での化成処理後の鋼板表面のリン酸亜鉛結晶の大きさ(平均粒径)をSEM観察によって測定して行った。結晶サイズ(リン酸亜鉛結晶の大きさ)が6μm以下になると鋼板表面をリン酸亜鉛結晶が緻密に覆い、塗装後耐食性が良好となるため、結晶サイズ6μm以下を化成処理性良好とした。

【0051】

塗装後耐食性の評価は、塩温水浸漬試験、塩水噴霧試験(SST)、複合サイクル腐食試験(CCT)の3通りで行った。それぞれの条件を以下に示す。

塩温水浸漬試験：化成処理、電着塗装を施した試料にカッターでカット疵(長さ:45mm)を付与し、60の5%NaCl溶液に240h浸漬後、水洗、乾燥し、カット疵部について粘着テープ

50

を貼り付けた後にはがすテープ剥離を行い、カット疵部左右の最大剥離全幅を測定した。最大剥離全幅が5.0mm以下であれば、耐塩温水密着性は良好といえる。

塩水噴霧試験(SST)：化成処理、電着塗装を施した試料のカッターでクロスカット疵を付与し、5%NaCl溶液を使用し、JIS Z 2371に従い、1000hの塩水噴霧を行ったあと、クロスカット疵部をテープ剥離した時のクロスカット左右を合わせた最大剥離全幅を測定した。最大剥離全幅が4.0mm以下であれば、SSTは良好といえる。

複合サイクル腐食試験(CCT)：化成処理、電着塗装を施した試料にカッターにてクロスカット疵を付与し、塩水噴霧(5%NaCl:35 -98%RH)2h 乾燥(60 -30%RH)2h 湿潤(50 -95%RH)2hを1サイクルとして90サイクルの繰返し試験後、水洗、乾燥し、カット疵部についてテープ剥離を行い、カット疵部左右の最大剥離幅を測定した。最大剥離全幅が6.0mm以下

10

【0052】

結果を表3に示す。本発明の要件を満足する発明例はいずれも、TSが590MPa以上と高強度で、かつTS×EIが23000MPa・%以上と非常に良好な強度-延性バランスを示し、リン酸亜鉛結晶サイズが4μm以下と極めて良好な化成処理性を示し、塩温水浸漬試験、塩水噴霧試験、複合サイクル腐食試験のいずれにおいても最大剥離全幅が小さく、極めて良好な塗装後耐食性を示す。

【0053】

【表 1】

(質量%)

鋼	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti, Nb, V	Mo	Ca, REM	備考
a	0.11	1.25	1.55	0.018	0.001	0.032	-	-	-	発明範囲内
b	0.15	1.30	1.80	0.019	0.002	0.033	Ti:0.020	-	-	発明範囲内
c	0.15	1.20	1.95	0.017	0.001	0.033	-	0.12	-	発明範囲内
d	0.09	1.45	1.40	0.017	0.002	0.028	-	0.18	Ca:0.002	発明範囲内
e	0.18	1.11	1.36	0.018	0.001	0.032	V:0.030	0.08	-	発明範囲内
f	0.16	1.41	1.23	0.017	0.001	0.041	Ti:0.020	0.10	Ca:0.001	発明範囲内
g	0.22	1.10	0.90	0.018	0.002	0.035	Ti:0.033	0.15	REM:0.001	発明範囲内
h	0.14	1.65	1.33	0.018	0.002	0.026	Ti:0.02, Nb:0.01	0.008	Ca:0.001	発明範囲内
i	0.12	1.45	2.10	0.017	0.001	0.042	Ti:0.01, V:0.03	0.10	Ca:0.001	発明範囲内
j	0.17	0.90	1.40	0.017	0.002	0.044	Ti:0.02	0.13	Ca:0.002	発明範囲内
k	0.13	1.20	1.89	0.018	0.001	0.041	Nb:0.02, V:0.02	0.16	Ca:0.001, REM:0.001	発明範囲内
l	0.15	1.20	1.85	0.017	0.001	0.034	-	-	Ca:0.001, REM:0.001	発明範囲内
m	0.02	0.80	0.50	0.017	0.001	0.034	-	-	-	発明範囲外
n	0.03	1.25	3.25	0.018	0.001	0.005	V:0.030	-	-	発明範囲外
o	0.18	0.04	1.55	0.018	0.002	0.034	-	-	Ca:0.001	発明範囲外
p	0.22	3.30	1.15	0.018	0.001	0.027	Ti:0.01, Nb:0.03	0.08	REM:0.001	発明範囲外
q	0.12	1.95	0.22	0.018	0.001	0.013	Nb:0.01	-	Ca:0.001, REM:0.001	発明範囲外

【 0 0 5 4 】

10

20

30

40

【表 2】

No.	熱延条件			冷延条件		焼鈍条件				酸洗条件				P化合物処理条件			備考	
	加熱温度 (°C)	仕上温度 (°C)	650-400°Cまでの冷却速度 (°C/s)	巻取温度 (°C)	压下率 (%)	加熱温度 (°C)	保持時間 (s)	冷却 ² 速度 (°C/s)	冷却停止温度 (°C)	保持時間 (s)	冷却 ³ 速度 (°C/s)	酸種	温度 (°C)	時間 (s)	P化合物	濃度 (%)		処理方法
1	1150	850	25	620	60	780	45	20	350	100	40	10%塩酸	30	10	リン酸	10	浸漬	発明例
2	1150	850	25	620	60	780	45	20	350	100	40	10%塩酸	30	10	処理なし			比較例
3	1250	850	25	620	55	750	50	15	340	120	50	10%塩酸	30	10	リン酸	10	浸漬	比較例
4	1150	820	31	400	60	780	40	20	400	100	50	10%塩酸	30	20	ピロリン酸	10	浸漬	発明例
5	1140	850	26	600	60	760	50	20	350	120	45	10%塩酸	70	20	リン酸	15	浸漬	発明例
6	1150	840	28	450	57	750	50	15	350	80	50	12%硫酸	30	20	リン酸水素二ナトリウム	15	浸漬	発明例
7	1150	840	33	530	60	730	40	20	350	110	40	酸洗なし			リン酸水素二ナトリウム	15	浸漬	比較例
8	1150	850	30	580	55	750	35	20	400	110	50	10%塩酸	50	5	リン酸ニ水素ナトリウム	20	スプレー	発明例
9	1230	820	24	420	60	750	55	15	-	-	45	10%塩酸	30	5	リン酸ニ水素ナトリウム	20	スプレー	比較例
10	1150	850	25	620	60	750	50	20	350	120	50	10%塩酸	40	10	ピロリン酸水素二ナトリウム	30	スプレー	発明例
11	1150	860	27	650	57	750	45	20	400	130	45	1%塩酸+25%硝酸	30	20	ピロリン酸ニ水素ナトリウム	15	ロールユータ	発明例
12	1150	850	33	550	60	750	30	20	400	100	50	12%硫酸	30	10	リン酸水素二カリウム	15	ロールユータ	発明例
13	1150	840	22	640	58	750	60	20	350	200	45	12%硫酸	30	20	処理なし			比較例
14	1130	820	28	570	60	780	50	15	370	150	50	10%塩酸	30	20	リン酸水素二アモンニウム	15	スプレー	発明例
15	1140	820	31	540	60	740	50	20	450	150	50	酸洗なし			リン酸水素二アモンニウム	15	スプレー	比較例
16	1150	840	34	530	55	780	50	15	350	120	55	1%塩酸+25%硝酸	30	10	リン酸ナトリウム	15	浸漬	発明例
17	1140	850	28	600	60	770	60	20	300	100	45	10%塩酸	30	10	リン酸カリウム	35	浸漬	発明例
18	1150	850	25	620	60	780	45	20	350	100	40	10%塩酸	30	10	リン酸アモンニウム	15	浸漬	発明例
19	1150	850	25	620	60	780	45	20	350	100	40	10%塩酸	30	10	リン酸アモンニウム	15	浸漬	比較例
20	1100	850	33	550	60	750	50	20	450	150	50	10%塩酸	30	10	リン酸	10	浸漬	比較例
21	1150	840	29	580	58	780	60	15	350	180	55	1%塩酸+25%硝酸	30	10	ピロリン酸	10	浸漬	比較例
22	1120	830	31	550	55	720	50	15	410	190	50	10%塩酸	30	10	リン酸	40	浸漬	比較例
23	1150	830	33	530	60	730	50	20	400	200	50	12%硫酸	30	10	ピロリン酸	40	浸漬	比較例

*1:加熱温度での保持時間、*2:加熱温度からの平均冷却速度、*3:50°C以下までの冷却の平均冷却速度

【表 3】

No.	鋼	鋼組織*			機械的特性						鋼板表面		化成処理性	塗装後耐食性				備考
		F (%)	RA (%)	B/M (%)	YS (MPa)	TS (MPa)	El (%)	YR (%)	TSxEl (MPa%)	Si量 Cs(Si) (%)	P量 (mg/m ²)	リン酸処理性 (μm)		化成処理温度:43℃	化成処理温度:38℃	化成処理温度:38℃	化成処理温度:38℃	
1		74	5	21	380	615	38	62	23370	2.2	8	4	2.4	2.1	4.6	5.6	発明例	
2	a	72	6	22	379	625	37	61	23125	2.3	0.01	12	6.8	4.8	7.0	8.2	比較例	
3		75	4	21	381	626	37	61	23162	2.8	8.5	8	5.8	4.2	6.2	7.0	比較例	
4	b	66	6	28	485	821	32	59	26272	2.1	8	4	2.2	1.9	4.4	5.4	発明例	
5	c	73	6	21	500	814	31	61	25234	2.0	10	3	2.6	2.4	4.8	5.8	発明例	
6	d	70	5	25	391	621	38	63	23598	2.2	12	2	3.0	2.6	5.0	5.8	発明例	
7		62	7	31	426	632	37	67	23384	4.5	3	8	6.0	4.4	6.4	7.6	比較例	
8	e	68	8	24	495	836	30	59	25080	1.9	16	2	2.5	2.2	4.7	5.4	発明例	
9		52	0	48	536	792	26	68	20592	3.0	20	8	5.7	4.5	6.2	7.2	比較例	
10	f	59	6	35	401	633	37	63	23421	2.2	11	3	3.0	2.8	5.1	5.9	発明例	
11	g	60	7	33	386	625	38	62	23750	1.6	29	2	2.2	2.0	4.3	5.4	発明例	
12	h	75	5	20	367	632	38	58	24016	2.2	12	2	2.8	2.5	4.8	5.6	発明例	
13		63	5	32	371	641	36	58	23076	2.4	0.02	10	6.0	4.5	6.5	7.8	比較例	
14	i	54	7	39	481	841	30	57	25230	1.9	9	4	3.1	2.9	5.0	5.8	発明例	
15		86	5	9	498	836	30	60	25080	4.8	4	10	7.3	5.0	7.5	8.5	比較例	
16	j	72	7	21	495	812	32	61	25984	1.8	17	2	2.2	2.0	4.2	5.6	発明例	
17	k	50	8	42	506	836	32	61	26752	1.8	34	2	2.7	2.4	4.9	5.7	発明例	
18	l	73	5	22	380	650	37	58	24050	2.0	10	3	2.3	2.0	4.5	5.5	発明例	
19	m	85	3	12	320	480	39	67	18720	2.1	120	15	5.9	4.3	6.4	7.2	比較例	
20	n	44	0	56	712	958	18	74	17244	2.2	50	2	2.7	2.5	4.6	5.8	比較例	
21	o	74	1	25	340	551	28	62	15428	1.7	78	2	2.8	2.6	4.8	5.9	比較例	
22	p	65	3	32	815	1124	15	73	16860	2.4	41	2	2.7	2.4	4.5	5.8	比較例	
23	q	53	5	42	410	615	25	67	15375	2.3	39	2	2.6	2.4	4.7	5.6	比較例	

*: F:フェライト、RA:残留オーステナイト、B/M:ベイナイトおよびまたはマルテンサイト

フロントページの続き

(72)発明者 清水 哲雄

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内

Fターム(参考) 4K037 EA01 EA04 EA05 EA09 EA15 EA16 EA17 EA18 EA19 EA23
EA25 EA27 EA28 EA31 EA32 EA36 EB11 EB12 FA02 FB00
FC07 FD03 FE01 FE02 FG01 FG03 FH01 FJ05 FK03 FK06
FK08 GA02 GA03 JA06