



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I588272 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：105109012

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 03 月 23 日

(51)Int. Cl. : C22C38/14 (2006.01)

C21D8/02 (2006.01)

B21B3/02 (2006.01)

(30)優先權：2015/03/23 日本

2015-059645

(71)申請人：新日鐵住金股份有限公司 (日本) NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL
CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：藤井隆志 FUJII, TAKASHI (JP)；伊達博充 DATE, HIROMITSU (JP)；谷山明
TANIYAMA, AKIRA (JP)；西本工 NISHIMOTO, TAKUMI (JP)；田所健一郎
TADOKORO, KENICHIRO (JP)

(74)代理人：惲軼群；劉法正

(56)參考文獻：

TW 201313913A

審查人員：林瑜堅

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：4 共 58 頁

(54)名稱

熱軋鋼板及其製造方法、以及冷軋鋼板之製造方法

(57)摘要

母材的鋼材成分的 Si/Mn 比以質量比計為 0.27 以上且 0.90 以下；在鋼板表層部之氧化皮膜正下方具有厚度為 1 μ m 以上且 30 μ m 以下的內部氧化層；以前述內部氧化層來說，自前述內部氧化層與基鐵之界面起，朝表層氧化皮膜方向超過前述內部氧化層厚度 0%且在該厚度 30%以下之範圍中的結晶晶粒內，前述內部氧化層之結晶晶粒內的內部氧化物係徑寬為 10nm 以上且 200nm 以下之含 Si 氧化物；且在 1 μ m $\times$ 1 μ m 之矩形截面中存在 1 根以上的前述內部氧化物的分枝；並且在長度為 1 μ m 之任意結晶晶界中，前述結晶晶粒內的內部氧化物之 1 個以上與前述結晶晶界的內部氧化物連接而形成網狀結構。

指定代表圖：

符號簡單說明：

1 . . . 內部氧化物

10 . . . 內部氧化層

11 . . . 表層氧化皮
膜

12 . . . 基鐵

13 . . . 內部氧化層/
基鐵界面

2 . . . 結晶晶界

3 . . . 金屬母相

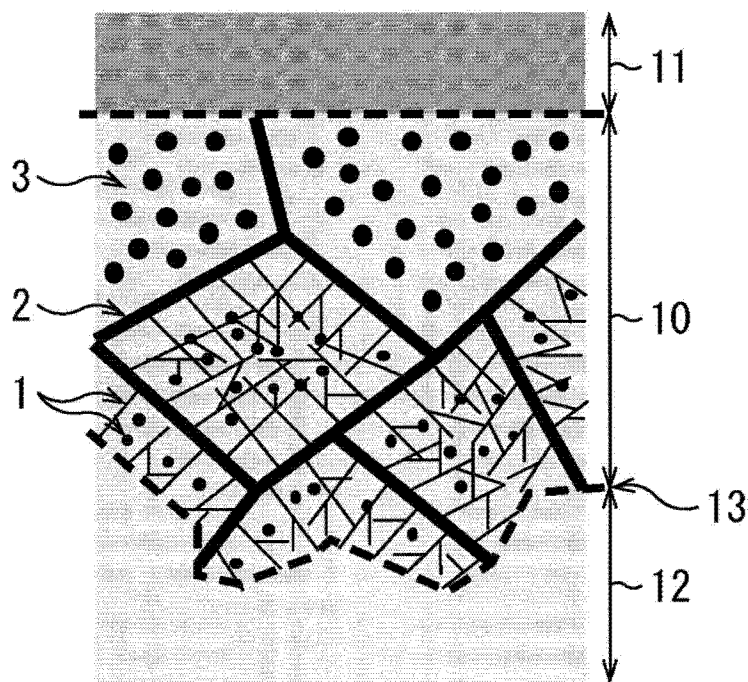


圖1

發明摘要

※ 申請案號：105109012

※ 申請日：105.03.23

※IPC 分類：
C22C38/14(2006.01)
C21D8/02(2006.01)
B21B3/02(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

熱軋鋼板及其製造方法、以及冷軋鋼板之製造方法

【中文】

母材的鋼材成分的Si/Mn比以質量比計為0.27以上且0.90以下；在鋼板表層部之氧化皮膜正下方具有厚度為 $1\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下的內部氧化層；以前述內部氧化層來說，自前述內部氧化層與基鐵之界面起，朝表層氧化皮膜方向超過前述內部氧化層厚度0%且在該厚度30%以下之範圍中的結晶晶粒內，前述內部氧化層之結晶晶粒內的內部氧化物係徑寬為10nm以上且200nm以下之含Si氧化物；且在 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 之矩形截面中存在1根以上的前述內部氧化物的分枝；並且在長度為 $1\mu\text{m}$ 之任意結晶晶界中，前述結晶晶粒內的內部氧化物之1個以上與前述結晶晶界的內部氧化物連接而形成網狀結構。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|-------------|-----------------|
| 1...內部氧化物 | 13...內部氧化層/基鐵界面 |
| 10...內部氧化層 | 2...結晶晶界 |
| 11...表層氧化皮膜 | 3...金屬母相 |
| 12...基鐵 | |

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

熱軋鋼板及其製造方法、以及冷軋鋼板之製造方法

【技術領域】

技術領域

[0001] 本發明是關於一種高Si及Mn含量的鋼板，特別是一種能縮短經熱軋並捲取後的鋼板的酸洗時間之熱軋鋼板及其製造方法、以及一種對該熱軋鋼板進行了冷軋的冷軋鋼板之製造方法。

【先前技術】

背景技術

[0002] 作為汽車用骨架材所使用的高強度鋼板中，為了兼具高強度與高延性而通常大量含有Si及Mn。已為眾所周知的是，一旦對此種富含Si及Mn的鋼材施行熱軋且於約550℃以上捲取成線圈狀時，於鋼板表層部之氧化皮膜正下方的基鐵中，在以金屬鐵為主要母相之結晶晶界及結晶晶粒內會生成Si系氧化物。前述氧化物之生成即為所謂的內部氧化，且其通常係以數 μm ~數十 μm 之厚度而生成。含有因內部氧化而產生的前述氧化物之層(下稱「內部氧化層」)，因為母相的主成分為金屬鐵，故其酸洗性差。因此，在與一般僅具有氧化皮膜的熱軋鋼板相同的酸洗時間下，並不能完全去除內部氧化層，因而需要數倍的酸洗時間，故熱軋鋼板的生產性明顯下降。又，在未能完全去除

內部氧化層之狀態就施行冷軋軋時，因殘留的內部氧化層之剝離，會導致裂痕產生、化學處理性惡化、於退火時在爐軋表面形成夾雜物(pickup)。

[0003] 鋼材中含有一定含量的容易氧化元素之Si及Mn等，而且容易氧化元素之活性較高並存在於特定氧勢(oxygen potential)，在此情況下便會發生內部氧化。會發生內部氧化的高強度鋼板通常含有：約0.5質量%以上的Si、及0.5質量%以上的Mn。此外，一般認為，以熱軋軋所生成之鋼板表層部的氧化皮膜會成為內部氧化的氧源。又一般而言，由於溫度會成為內部氧化的驅動力，故捲取溫度高者，內部氧化將變得更容易產生厚膜化。因此內部氧化不會發生在下述情況：鋼材中容易氧化元素之含量少者、於鋼板表層不存在作為氧源的氧化皮膜者、或者捲取時之溫度低者。另外，於氧化皮膜與內部氧化層之界面，有時也會形成含有Fe及Mn之Si氧化物層，不過此種Si氧化物層可當作氧化皮膜的一部分來處置。

[0004] 惟，在高強度鋼板中，為了確保強度及延性，必須含有C、Si、及Mn。又，高合金含量會導致熱軋軋至捲取為止之相變態的延遲，故在低溫捲取的情況下，會生成大量的麻田散鐵及殘留沃斯田鐵，使熱軋母板的強度變高，因而無法避免冷軋軋時的斷裂。為此，必須藉由高溫捲取來促進肥粒鐵變態及波來鐵變態，並使之軟質化，但在此同時又會伴隨著內部氧化。

[0005] 為了抑制或避免內部氧化，例如，在專利文獻1

中提出了一種技術，如圖2所示，藉由熱軋軋後的酸洗而適當地去除晶界氧化層與內部氧化層20，可有效防止高強度冷軋鋼板的化學轉化處理性不良的發生，其中，晶界氧化層係生成於熱軋鋼板的銹皮層正下方且於結晶晶界22含有約5 μm 以上的Si、Mn系氧化物21，內部氧化層20則是Si、Mn系氧化物21在金屬母相23內呈粒狀而析出者。在該技術中，由晶界氧化層的厚度與氧化皮膜層的溶解時間導出必要的酸洗時間，例如，對於溶解氧化皮膜層需要45秒的熱軋鋼板而言，晶界氧化層為5 μm 者其酸洗需要90秒以上、10 μm 者為135秒以上、15 μm 者為180秒以上、20 μm 者為225秒以上。然而，由於該技術會需要一般僅具有氧化皮膜的熱軋鋼板之酸洗時間的數倍以上，因而無法避免生產性之大幅下降。

[0006] 在專利文獻2中所提出的技術，並非針對含有高Si及高Mn的高強度鋼板，而是在含有5質量%以上的鎳之高鎳鋼及高鎳-鉻鋼的鋼片表面塗布抗氧化劑，並以鋼板被覆其表面的部分或全部，來防止加熱時的晶界氧化，從而防止在熱軋軋時的邊緣裂痕。但是，在該技術中，在如同施予了熱軋軋並捲取的鋼板的500~800℃的溫度範圍中，並無法期待會有抑制晶界氧化這類內部氧化的效果。又，於鋼板全面塗布抗氧化劑的作法，從工序的增加及抗氧化劑的成本之觀點來看並不切實際。

[0007] 在專利文獻3中所揭露的技術則是，在O₂已控制為小於1體積%的氮氣環境中，將業經熱軋軋之含Si鋼板於

700℃以上加熱處理5分~60分。一旦進行這種加熱處理，便會抑制氧朝鋼板表面供應而抑止氧化皮膜成長，進一步地，藉由充分地引發氧從氧化皮膜朝基鐵的擴散，於鋼板表層部的氧化皮膜正下方之基鐵所形成的晶界氧化部中會形成Si、Mn貧乏層。但是，將熱軋軋後捲取前的鋼材維持於700℃以上之高溫下的同時必須控制氣體環境，就設備及生產性的層面來看並不切實際。

[0008] 又，在專利文獻4~6中揭露了關於內部氧化物之形狀等。惟，專利文獻4至6中所揭露之發明，不論任一者都不是以提升酸洗性作為課題者。

[0009] 如上所述，在習知技術中，所考量的成分與製造工序皆在追求強度與加工性的提升，然而幾乎沒有考慮到酸洗性。另一方面，一般都知道內部氧化層難以酸洗，也知道將之去除的必要性。然而，所提出的對策，要不就是延長酸洗時間，或是不改變鋼材成分及製造工序並著眼於防止內部氧化的效果而塗布、被覆抗氧化劑，不然就是控制環境氣體等等，這種期望能藉由製造工序的追加來抑制內部氧化。但是，即使抑制內部氧化並縮小內部氧化層的厚度，以金屬鐵作為母相的內部氧化層具難溶解性這點基本上並未改變，因此作為大幅改善酸洗性的技術仍可說是不足的。

先前技術文獻

專利文獻

[0010] 專利文獻1：日本特開2013-237924號公報

專利文獻2：日本特公昭63-11083號公報

專利文獻3：日本特許第5271981號公報

專利文獻4：日本特許第5315795號公報

專利文獻5：日本特許第3934604號公報

專利文獻6：日本特許第5267638號公報

專利文獻7：日本特開2013-237101號公報

專利文獻8：日本特開平2-50908號公報

專利文獻9：日本特開2014-227562號公報

【發明內容】

發明欲解決之課題

[0011] 有鑑於前述問題點，本發明之目的在於提供一種具有優異酸溶解性的內部氧化層結構之熱軋鋼板及其製造方法、以及冷軋鋼板之製造方法。

用以解決課題之手段

[0012] 關於不增加成本、不讓生產性大幅降低、又能滿足製造工序上之限制的同時大幅提升酸洗性之方法，本案發明人等對於製造條件作了詳細研討。結果發現，鋼材成分與捲取後熱量的控制在特定條件時，除了能滿足高強度鋼板所需特性，也能形成易於酸洗的內部氧化層結構。

[0013] 也就是發現到，藉由控制作為鋼板成分之Si/Mn比以及控制熱軋捲取後的溫度，便能作成高酸溶解性的內部氧化層結構。這樣的提案完全不同於習知技術透過抑制內部氧化來提升酸洗性，從該提案中發現能提高內部氧化層的酸洗性、並能大幅縮短酸洗時間。由以上的手段，本

案發明人解決了之前本發明所屬技術領域中具有通常知識者所不能實現的課題，遂而完成本發明。

[0014] 本發明的要旨係如下所述。

(1)一種熱軋鋼板，其特徵在於該鋼板含有：

C：0.05質量%~0.45質量%、

Si：0.5質量%~3.0質量%、

Mn：0.50質量%至3.60質量%以下、

P：0.030質量%以下、

S：0.010質量%以下、

Al：0質量%~1.5質量%、

N：0.010質量%以下、

O：0.010質量%以下、

Ti：0質量%~0.150質量%、

Nb：0質量%~0.150質量%、

V：0質量%~0.150質量%、

B：0質量%~0.010質量%、

Mo：0質量%~1.00質量%、

W：0質量%~1.00質量%、

Cr：0質量%~2.00質量%、

Ni：0質量%~2.00質量%、

Cu：0質量%~2.00質量%、及

選自於由Ca、Ce、Mg、Zr、Hf及REM所構成群組中的
1種或2種以上之合計：0質量%~0.500質量%，且

剩餘部分由鐵及不純物所構成；

其中，前述鋼板之母材的鋼材成分的Si/Mn比以質量比計為0.27以上且0.90以下；

在鋼板表層部之氧化皮膜正下方具有厚度為 $1\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下的內部氧化層；

自前述內部氧化層與基鐵之界面起，朝表層氧化皮膜方向超過前述內部氧化層厚度0%且在該厚度30%以下之範圍中的結晶晶粒內，前述內部氧化層之結晶晶粒內的內部氧化物係徑寬為 10nm 以上且 200nm 以下之含Si氧化物；且在 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 之矩形截面中存在1根以上的前述內部氧化物的分枝；並且在長度為 $1\mu\text{m}$ 之任意結晶晶界中，前述內部氧化物中之1個以上與前述結晶晶界的內部氧化物連接而形成網狀結構。

(2)如前述(1)所記載之熱軋鋼板，其中前述母材的鋼材成分的Si/Mn比以質量比計為0.70以下。

(3)如前述(1)或(2)所記載之熱軋鋼板，其中前述內部氧化層中存在有： x 值朝前述鋼板中心減少的氧化物 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ ($0\leq x<1$)及非晶質 SiO_2 。

(4)如前述(1)~(3)中任一者所記載之熱軋鋼板，其中前述內部氧化層中，前述具有網狀結構之含Si氧化物存在於：自前述內部氧化層與前述基鐵之界面起，朝表層氧化皮膜方向超過前述內部氧化層厚度0%且在該厚度50%以下之範圍內。

(5)一種熱軋鋼板之製造方法，其特徵在於具有下述步驟：

對鋼胚加熱並施行熱軋軋，該鋼胚含有：

C：0.05質量%~0.45質量%、

Si：0.5質量%~3.0質量%、

Mn：0.50質量%至3.60質量%以下、

P：0.030質量%以下、

S：0.010質量%以下、

Al：0質量%~1.5質量%、

N：0.010質量%以下、

O：0.010質量%以下、

Ti：0質量%~0.150質量%、

Nb：0質量%~0.150質量%、

V：0質量%~0.150質量%、

B：0質量%~0.010質量%、

Mo：0質量%~1.00質量%、

W：0質量%~1.00質量%、

Cr：0質量%~2.00質量%、

Ni：0質量%~2.00質量%、

Cu：0質量%~2.00質量%、及

選自於由Ca、Ce、Mg、Zr、Hf及REM所構成群組中的
1種或2種以上之合計：0質量%~0.500質量%，且

剩餘部分由鐵及不純物所構成，

並且，Si/Mn比以質量比計為0.27以上且0.90以下；

於550℃以上且800℃以下捲取前述業經熱軋軋的鋼板；

及

在冷卻過程中，將前述業經捲取的捲取材於400℃以上且500℃以下之範圍中維持10小時以上且20小時以下，從而獲得熱軋鋼板。

(6)一種冷軋鋼板之製造方法，其特徵在於具有下述步驟：

對鋼胚加熱並施行熱軋軋，該鋼胚含有：

C：0.05質量%~0.45質量%、

Si：0.5質量%~3.0質量%、

Mn：0.50質量%至3.60質量%以下、

P：0.030質量%以下、

S：0.010質量%以下、

Al：0質量%~1.5質量%、

N：0.010質量%以下、

O：0.010質量%以下、

Ti：0質量%~0.150質量%、

Nb：0質量%~0.150質量%、

V：0質量%~0.150質量%、

B：0質量%~0.010質量%、

Mo：0質量%~1.00質量%、

W：0質量%~1.00質量%、

Cr：0質量%~2.00質量%、

Ni：0質量%~2.00質量%、

Cu：0質量%~2.00質量%、及

選自於由Ca、Ce、Mg、Zr、Hf及REM所構成群組中的

1種或2種以上之合計：0質量%~0.500質量%，且

剩餘部分由鐵及不純物所構成，

並且，Si/Mn比以質量比計為0.27以上且0.90以下；

於550℃以上且800℃以下捲取前述業經熱軋軋的鋼板；

在冷卻過程中，將前述業經捲取的捲取材於400℃以上且500℃以下之範圍中維持10小時以上且20小時以下，從而獲得熱軋鋼板；

酸洗前述熱軋鋼板；及

對前述業經酸洗的熱軋鋼板施行冷軋軋，從而獲得冷軋鋼板。

發明效果

[0015] 根據本發明，可提升熱軋鋼板的酸洗性，可縮短酸洗時間，並可大幅提升生產性。

【圖式簡單說明】

[0016] 圖1是本發明的熱軋鋼板中所形成之內部氧化層及其附近的放大截面圖。

圖2是專利文獻1中所揭露之內部氧化層的示意圖。

圖3A是一示意圖，其顯示構成本發明之網狀結構的結晶晶粒內的內部氧化物與結晶晶界的氧化物此兩者之連接狀態。

圖3B是用以說明本發明之網狀結構的分枝數的計數方法之圖。

圖4是一示意圖，其顯示專利文獻4中所揭露之內部氧

化層中的氧化物的形狀、以及氧化物僅存在於晶界附近之情況。

【實施方式】

用以實施發明之形態

[0017] 有關捲取材所發生的內部氧化，本案發明人等對於製造條件作了詳細研討。其結果發現，藉由控制作為鋼板成分之Si及Mn含量的質量比即Si/Mn比以及控制捲取後的熱量，讓生成的內部氧化層中的含Si內部氧化物連接內部氧化層中的結晶晶界，從而在結晶晶粒內形成網狀結構。藉由作成此種結構，就能實現大幅縮短酸洗時間。

[0018] 圖1是本發明的熱軋鋼板中所形成之內部氧化層10及其附近的放大截面圖。

構成內部氧化層10之網狀結構的內部氧化物1，係一種徑寬10nm以上且200nm以下之含Si氧化物，且其如圖1所示地從結晶晶界2連接至結晶晶粒內。又，內部氧化物1的形狀就算在結晶晶粒內也為：各自獨立的粒子狀、線狀或具有分枝結構而呈連續的網狀。藉此，已滲透於表層氧化皮膜11與內部氧化層10之結晶晶界的酸溶液，會到達形成有網狀結構的內部氧化層10之下方部位，即由結晶晶界2到達結晶晶粒內。然後，酸溶液會以金屬母相3及內部氧化物1被溶解的路徑，自網狀結構的內部氧化物1與金屬母相3之界面滲透至結晶晶粒內。以下，該金屬母相3及內部氧化物1被溶解的路徑稱之為溶解路徑。

[0019] 像這樣，藉由溶解起點有效存在於結晶晶粒內，

即使原本是以金屬鐵作母相所致之具難溶解性的內部氧化層，也能提高酸溶解性。又，即使網狀結構不會生成於內部氧化層10的全部區域，若網狀結構以層狀方式生成在相當於內部氧化層內部之內部氧化層10與基鐵12之界面(內部氧化層/基鐵界面13)附近時，內部氧化層10之內部會先溶解，於是便能夠將尚未被溶解的內部氧化層10之外部即表層氧化皮膜11側連同結晶晶粒一併剝離與去除。

[0020] 爲了獲得此種網狀結構的內部氧化物，要將鋼材成分的Si/Mn比設爲0.27以上且0.90以下。因此，必須生成以 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ ($0 \leq x < 1$)之化學組成所表示的氧化物及非晶質 SiO_2 。又，吾人認爲，以 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ ($0 \leq x < 1$)之化學組成所表示的氧化物於酸溶液中會以 Fe^{2+} 及 Mn^{2+} 離子而被溶解，並形成凝膠狀的Si氧化物。像這樣即使是具酸溶解性的氧化物，也能有效地於網狀結構的內部氧化物(網狀氧化物)與金屬母相3之界面形成溶解路徑。

[0021] 惟，僅在結晶晶粒內的一部份生成前述內部氧化層的話，只有內部氧化物生成部位的溶解性會提高，只是這樣並不能提高內部氧化層全體的酸洗性。因此，不單只是控制Si/Mn比，還要在比起會發生內部氧化之溫度還低50℃~100℃的溫度範圍之400℃以上且500℃以下之範圍內，維持10小時以上且20小時以下。藉此，防止厚膜化的同時，使內部氧化物除了結晶晶界及結晶晶界附近外，還擴散於結晶晶粒內幾乎全部的區域而形成網狀結構，並成爲酸洗性優異的內部氧化層結構。

[0022] 於圖3A中顯示構成前述網狀結構之結晶晶粒內的內部氧化物、以及結晶晶界的內部氧化物此兩者之連接狀態。如圖3A所示地，前述網狀結構的結構，係前述結晶晶粒內的內部氧化物1a以分枝部32分叉於結晶晶粒內、結晶晶粒內的內部氧化物的一部分則以連接部31連接於結晶晶界2的內部氧化物。

圖3B是用以說明網狀結構之分枝數的計數方法之圖。網狀結構之分枝數設定為：藉由穿透式電子顯微鏡(TEM)或掃描式電子顯微鏡(SEM)等於觀察截面時(5000~80000倍)所看到之氧化物的連續體中枝條分叉的數量(從母枝分生而出的枝條的數量)。

[0023] 將本發明詳細說明如下。

[0024] <Si/Mn比：0.27以上且0.90以下>

母材之鋼板成分中的Si含量及Mn含量，是為了發揮如強度、延性等作為高強度鋼板所要求的特性，而被限定於特定的範圍內。另一方面，熱軋軋後之捲取材進行內部氧化之過程中，Si/Mn比是決定所生成之氧化物組成的重要因素。一般而言，在Si及Mn含量高的高強度鋼板中，作為Si系氧化物，吾人認為 Fe_2SiO_4 、 Mn_2SiO_4 、 FeSiO_3 、 MnSiO_3 、 SiO_2 會作為內部氧化物而生成。另一方面，根據Si及Mn的含量、氧勢之不同，將決定所生成的氧化物組成及氧化物量。雖然Al、Ti、Cr等也是比鐵還容易氧化的元素而能作為內部氧化元素，但是，就本發明作為對象的這類鋼板的含量範圍中，對於內部氧化層的結構及組成幾乎不生影響。

在熱軋後之捲取材中，通常，鋼板表層部的氧化皮膜會成爲氧源。又， Fe_2SiO_4 和 Mn_2SiO_4 、以及 FeSiO_3 和 MnSiO_3 分別能進行無限固溶(all proportional solid solution)，故吾人認爲也會生成在 $0 \leq x \leq 1$ 之範圍以 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ 及 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})\text{SiO}_3$ 所表示組成的氧化物。

[0025] 本案發明人等發現，關於所生成之Si系內部氧化物的組成，Si/Mn比的控制是件重要的事。Si/Mn比爲高時，雖會生成 Fe_2SiO_4 及 SiO_2 ，但不會生成 Mn_2SiO_4 。雖然關於此點的理由尙不明，不過吾人推論，此乃即使氧勢較低 SiO_2 也能生成之故，以及作爲含有元素之最大宗的Fe，FeO與 SiO_2 之氧化物即 Fe_2SiO_4 會優先生成之故。

[0026] 進一步地，由本案發明人等的研討中發現，要生成這種具有高酸溶解性的網狀結構的含Si氧化物，其鋼材成分的條件中，母材的Si/Mn比必須爲0.90以下。Si/Mn比大於0.90時，含有Mn之 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ ($0 \leq x < 1$)將難以生成，因而無法提高內部氧化層之酸溶解性。較佳的是，Si/Mn比爲0.70以下。若Si/Mn比爲0.70以下， $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ 於 $0 \leq x < 1$ 的範圍，Mn比率高的 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ 的形成區域會擴大，能更爲提升內部氧化層全體的酸溶解性。又，母材之Si/Mn比的下限爲0.27。這相當於能顯現高強度鋼板之特性、且能形成網狀氧化物之Mn比率高的 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ ($0 \leq x < 1$)及非晶質 SiO_2 此兩者的Si/Mn比。鋼材中的Mn含量大於3.60質量%、Si/Mn比小於0.27的情況下，將會發生：於高強度鋼板的製造產線中的焊接不良、鋼胚裂紋，作爲汽車用構

件而進行溶接時的不良等，因而無法滿足作為高強度鋼板所要求的特性。

[0027] 另外，除本發明以外，也已存在有對鋼材之Si/Mn比作限定的發明。雖然沒有這種以提供酸洗性優異之熱軋鋼板及冷軋鋼板為目的之發明，不過，在例如專利文獻5中，其目的便是為了提高冷軋鋼板的塗膜附著性而抑制鋼板上以Si為主體的氧化物之生成。又，在專利文獻6中，其目的在於：在退火工序中Si不會生成於鋼板表面而是作為複合氧化物來讓內部氧化發生。專利文獻5及6都對Si/Mn比作限定。惟，如上所述地，具有本發明網狀結構氧化物的內部氧化層，其僅控制Si/Mn比是無法被實現，於熱軋鋼板的捲取後以預定的溫度範圍及時間施予熱量才能實現。因此，前述專利文獻5及6皆未如本發明般進行熱量控制，因而會不同於下述氧化物結構：氧化物連接結晶晶界而在結晶晶粒內生成，且即使在結晶晶粒內也會生成網狀。

[0028] <網狀氧化物>

本發明的網狀結構含有：生成於內部氧化層中且以 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 之化學組成所表示的氧化物及非晶質 SiO_2 ，該網狀結構對於形成溶解路徑是很重要的，而該溶解路徑係作為內部氧化層之結晶晶粒內的酸溶解起點。雖然關於 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 及非晶質 SiO_2 會形成網狀結構的理由尚不明，不過吾人推論，應會受到內部氧化相關的元素之擴散路徑所影響。也就是說，除了金屬母相的主成分即鐵之外，氧會自氧化皮膜開始擴散，Si及Mn則

會一邊在結晶晶界附近及內部氧化層/基鐵界面形成貧乏層、一邊經由結晶晶界而朝內部氧化層中擴散。因此吾人推論， $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 及非晶質 SiO_2 會很容易地以結晶晶界為起點而從結晶晶界朝結晶晶粒內連續成長。Si/Mn 比為低時，會生成 Mn 比率較高 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 。在內部氧化層的氧勢，其分布以板厚方向來看是越往內部越低，因此， x 值會減少，Mn 的比率則會增加。越是生成 Mn 比率為高的 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 時，相對於板厚方向，易溶解區域越能擴大。

[0029] 然而，若不讓 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 及非晶質 SiO_2 生成於結晶晶粒內幾乎全部的區域時，連厚度達數 μm ~數十 μm 的內部氧化層其酸洗性仍無法大幅提升。通常，酸洗內部氧化層時，如前述專利文獻 1 中也已記載，雖然結晶晶界會先溶解，但因為結晶晶粒內的母相是金屬鐵，於酸洗液中為了避免過度溶解基鐵而含有酸洗抑制劑，故其溶解得慢，因此，吾人認為在酸洗抑制劑的存在下如何提高結晶晶粒內的溶解性是關鍵所在。進一步地，如圖 2 所示，形成於結晶晶粒內的內部氧化物的形狀多為粒狀，因此各個內部氧化物是獨立個體，不會形成從結晶晶界朝結晶晶粒內的溶解路徑，故內部氧化層的溶解及去除便會需要長時間的酸洗時間。

[0030] 又，在專利文獻 4 中，雖談論到如圖 4 所示之內部氧化層 40 中氧化物的存在形狀，但專利文獻 4 之目的在於高的加工時耐鍍敷剝離性，而異於以酸洗進行去除為前提之

本發明。假使，此結構就算業經酸洗，由於相對於具有至少數 μm 之粒徑的結晶晶粒，自結晶晶界42起而生成於結晶晶粒內的樹枝狀氧化物41的區域較小，故結晶晶粒內不存在有樹枝狀氧化物41的金屬母材43的比率為大，從而該結晶晶粒內的酸溶解會變低，酸洗性不良。

[0031] 雖然本發明中的網狀氧化物為 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 及非晶質 SiO_2 ，但因為 Mn_2SiO_4 的氧解離平衡分壓較 Fe_2SiO_4 的低，故 Mn_2SiO_4 會形成於內部氧化層的內部。因此，藉由溶解、滲透了結晶晶界的酸洗液，Mn含有比率高之 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 及非晶質 SiO_2 所生成之區域的氧化物/金屬母相界面會先被溶解。藉此，在內部氧化層中以生成於外側的 Fe_2SiO_4 為主要內部氧化物之區域，能連同金屬母相及內部氧化物一起被剝離，故能發揮縮短酸洗時間之效果。因此，令內部氧化物存在於：自內部氧化層/基鐵界面起，朝向外側的表層銹皮方向超過內部氧化層厚度0%至該厚度30%。又，較佳是令內部氧化物存在於：自內部氧化層/基鐵界面起，朝向外側的表層銹皮方向超過內部氧化層厚度0%至該厚度50%。

[0032] 關於網狀氧化物的結構，雖然氧化物/金屬母相界面易於溶解的理由尚不明，不過吾人推測，除了 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 會顯現酸溶解性之外，內部氧化物在原先是金屬母相區域析出的過程中，伴隨著因內部氧化物生成所致之體積膨脹，網狀的氧化物/金屬母相界面會變得不整齊，且於金屬母相內會生成應變，因而對酸溶解性

產生影響。

[0033] 本發明中的網狀氧化物結構之確認方法，並無特別限定，例如藉由聚焦離子束(FIB)對熱軋軋後之捲取材的板厚方向的截面進行加工，再以穿透式電子顯微鏡進行觀察，藉此即可確認氧化物的徑寬、分枝部、以及與結晶晶界的連接部。其他還可以是，對熱軋軋後之捲取材的截面進行研磨，以酸等的溶液進行蝕刻，利用內部氧化物與金屬母相的溶解性不同，讓氧化物的輪廓浮現，再以掃描式電子顯微鏡觀察內部氧化物的形狀。又，將上述熱軋軋捲取材以電解萃取而回收的氧化物殘渣，以掃描式電子顯微鏡或穿透式電子顯微鏡進行觀察，此種方式也有效。

[0034] 又，在本發明所定義之網狀氧化物結構，係指：含Si的內部氧化物之短軸方向的徑寬為10nm以上且200nm以下；且在 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 矩形之任意視野中，結晶晶粒內的內部氧化物的分叉存在有1點以上；並且在長度為 $1\mu\text{m}$ 之任意結晶晶界中，結晶晶粒內的前述內部氧化物連接有1個以上的結晶晶界的內部氧化物而成的結構。將內部氧化物之短軸方向的徑寬限定在10nm以上且200nm以下的理由，乃如下所述。徑寬小於10nm時，內部氧化物/金屬母相界面之溶解路徑會變細，酸洗液將難以侵入。又，徑寬大於200nm時，相對於內部氧化物之總量，網狀氧化物的表面積會變小，在結晶晶粒內會出現未生成有網狀氧化物的區域。

[0035] $\langle(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4\rangle$

鋼材成分的Si/Mn比為0.27以上且0.9以下，並且，在比

起會發生內部氧化之溫度還低 $50^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ 的溫度範圍之 400°C 以上且 500°C 以下之範圍內，維持10小時以上且20小時以下，如此一來，以 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 之化學組成所表示的氧化物及非晶質 SiO_2 會擴及內部氧化層結晶晶粒內幾乎全部的區域並生成網狀結構。

[0036] $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ 是 Fe_2SiO_4 與 Mn_2SiO_4 的無限固溶體， x 可在0以上且1以下之範圍內選取任意之值。在本案發明人等的研討中，對於 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ 的形成，鋼材之Si/Mn比的影響很大。特別是本案發明人等發現下述趨勢：Si/Mn比為0.90以下時，相對於內部氧化層的板厚方向，越朝內部氧化層的內部，則 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ 中Fe的比率會減少而Mn的比率會增加。吾人推論其理由在於：比起 Fe_2SiO_4 ， Mn_2SiO_4 的解離平衡壓較小，因此 Mn_2SiO_4 容易生成於氧勢較低的內部氧化層之內部側。又，Si/Mn比大於0.90時， $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ 中幾乎不含有Mn。而且，在內部氧化層/基鐵界面會形成Mn的貧乏層。吾人可由此推論，Mn會從內部氧化層/基鐵界面沿著結晶晶界而朝內部氧化層的結晶晶界擴散，而且還自內部氧化層的結晶晶界朝結晶晶粒內擴散並形成內部氧化物。因此，吾人認為，藉由Mn去取代 Fe_2SiO_4 的Fe，或者藉由Mn或MnO去與非晶質 SiO_2 反應，藉此會形成 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 。

[0037] 又，吾人認為，以 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 之化學組成所表示的內部氧化物，於酸溶液中會溶出 Fe^{2+} 及 Mn^{2+} 離子並形成凝膠狀的Si氧化物。即使是此種酸溶解性的氧

化物，於內部氧化層的結晶晶粒內的溶解時，亦有助於形成位在氧化物/金屬母相界面的溶解路徑。

[0038] $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 之存在的確認方法，並無特別限定，例如，首先，對已生成有內部氧化層之熱軋軋後捲取材，以含抑制劑的酸溶液而僅溶解氧化皮膜。接著，以電化學的方式僅溶解內部氧化層的金屬母相，藉由過濾萃取所獲得之殘渣，從而能回收內部氧化物。進一步地，以電化學的方式進行溶解時，所要溶解的母相的金屬量可由電解時之電量來控制。因此，數次反覆地以預定之電量進行電萃取，即可萃取出深度方向的氧化物。所獲得之氧化物殘渣可藉由X射線繞射來鑑定。 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ 的 x 雖能選取0以上、1以下之範圍內全部的值，但將內部氧化層於深度方向進行萃取而得的內部氧化物其X射線繞射圖案來看，藉由比較相同繞射面的晶格間距，即可得知自 Fe_2SiO_4 朝 Mn_2SiO_4 的變化。其他也可藉由穿透式電子顯微鏡觀察內部氧化層板厚方向的截面，並配合能量散佈X射線頻譜法(EDX)所得之元素分析，也就能算出 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 中的Fe及Mn之比率。

[0039] <非晶質 SiO_2 >

在會生成Si系內部氧化物的鋼材成分中，會生成氧解離壓為低的非晶質 SiO_2 。特別是，本發明所限定之Si/Mn比在0.90以下時，以 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 之化學組成所表示的內部氧化物的區域中，可看到非晶質 SiO_2 呈現網狀結構。

非晶質 SiO_2 的確認方法，並無特別限定。可藉由電化學的方式溶解上述內部氧化層，並使其以氧化物殘渣的形式被收回。不過，因為是非晶質而無法以X射線繞射確認，因此對所獲得之殘渣進行分析的方法可舉例如FT-IR法。

[0040] 接著，說明有關本發明的熱軋鋼板及冷軋鋼板的製造方法。首先，鑄造具有後述化學組成的鋼胚。供應給熱軋軋的鋼胚可使用由連續鑄造鋼胚、薄鋼胚鑄造等所製造而成之物。此外，亦可使用這種鑄造後立即施行熱軋軋的連續鑄造-直接壓延(CC-DR)製程。

[0041] 於鋼胚的熱軋軋中，基於後述理由，為了確保 Ar_3 變態點以上的精軋軋溫度，又，因為降低鋼胚加熱溫度會導致壓延荷重過度增加、使得壓延變得困難並造成壓延後母材鋼板的形狀不良等憂慮，故宜將鋼胚加熱溫度設為 1050°C 以上。鋼胚加熱溫度之上限雖無需特別限定，但將鋼胚加熱溫度設為過度高溫時，經濟層面來看並不恰當，因此宜將鋼胚加熱溫度設為 1350°C 以下。

[0042] 熱軋軋宜在 Ar_3 變態點溫度以上之精軋軋溫度完成。精軋軋溫度低於 Ar_3 變態點時，會變成在肥粒鐵及沃斯田鐵的二相域進行壓延，使得熱軋板組織容易形成非均質的混合晶粒組織。又，即是經過冷軋軋步驟及連續退火步驟，非均質的組織也不會消失，因而有著延性及彎曲性會降低的憂慮。

[0043] 另一方面，精軋軋溫度之上限雖無需特別限定，將精軋軋溫度設定為過度高溫時，為了確保該溫度而必須

使鋼胚加熱溫度處於過度高溫。因此，精軋軋溫度宜設為1100℃以下。

又，Ar₃變態點(℃)是藉由下述公式來計算，且該公式應用了各元素的含量(質量%)。

$$Ar_3 = 901 - 325 \times C + 33 \times Si - 92 \times (Mn + Ni/2 + Cr/2 + Cu/2 + Mo/2) + 52 \times Al$$

[0044] <捲取溫度550℃以上且800℃以下>

作為本發明之對象的高強度鋼板，因合金含量高而使自熱軋軋至捲取為止之相變態發生得慢，故在小於550℃之低溫進行捲取時，會生成大量的麻田散鐵及殘留沃斯田鐵。此時，熱軋母板的強度會變高，故鋼板在冷軋軋時會有斷裂之虞。因此，需要藉由在550℃以上的溫度作捲取來進行肥粒鐵變態及波來鐵變態，藉此使之軟質化以確保冷軋性。從經驗上來看，於小於550℃或許不會發生內部氧化，就算發生了，在板厚方向的成長速度也是慢的。雖然關於發生內部氧化之溫度與擴散的相關性尚不明，一般而言，在含有一定量以上的Si及Mn這種高強度鋼板中，會發生內部氧化之溫度的下限值是550℃。又，熱軋軋後之捲取溫度越高，則肥粒鐵變態及波來鐵變態會更容易進行，因此較佳的捲取溫度為600℃以上。捲取溫度為600℃以上時，很容易就完成肥粒鐵變態及波來鐵變態，從而能作成冷軋性較為優異的組織。

[0045] 然而，在會發生內部氧化之550℃以上時，溫度升得越高，內部氧化就越容易成長，並有更加厚膜化的趨勢。這是因為溫度因素會成為生成內部氧化的驅動力，因

此過度提升捲取溫度會導致內部氧化層的厚膜化，並使酸洗性劣化。尤其，一旦捲取溫度大於800℃時，該趨勢會變得顯明，且內部氧化層的厚度會大於30μm，因此從生產性及良率的觀點來看並不適當。據此，捲取溫度的上限為800℃。為了更為提高酸洗性，捲取溫度宜為700℃以下。

[0046] <將業經捲取的鋼板於400℃以上且500℃以下維持10小時以上且20小時以下>

關於網狀氧化物對酸溶解性之效果雖已說明如上，不過僅是生成以 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ ($0 \leq x < 1$)之化學組成所表示的氧化物及非晶質 SiO_2 ，並無法大幅提升內部氧化層的酸洗性。不只是將內部氧化物擴散於結晶晶界及晶界附近，還必須擴散於結晶晶粒內幾乎全部的區域，並且自結晶晶界起於結晶晶粒內也必須連續地形成。於是，吾人發現，除了控制Si/Mn比之外，再加上控制內部氧化成長時的熱量，藉此令結晶晶粒內具有網狀結構的氧化物成長。

[0047] 不過，一般而言，為了於內部氧化時提供熱量而提高捲取溫度時，內部氧化會於鋼材之板厚方向成長並厚膜化，因而難以短縮酸洗時間。於是，在比起會發生內部氧化之溫度還低50℃~100℃的溫度範圍，將以往為1~5小時左右的時程，維持10小時以上，如此一來，可防止厚膜化，同時內部氧化也能自內部氧化層之結晶晶界朝結晶晶粒內進行。雖然此機制尚不明，不過在內部氧化層/基鐵界面，會生成Si及Mn的貧乏層，Si及Mn會通過結晶晶界而朝內部氧化層擴散。此時，一旦生成Mn及Si之貧乏層後，於內部

將難以生成內部氧化層。此外，於較為接近捲取溫度之溫度下維持長時間，藉此內部氧化層之厚度會維持在一定的狀態，而內部氧化會自結晶晶界朝結晶晶粒內展開。於是吾人推論，含Mn且以 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 及非晶質 SiO_2 所表示的Si系氧化物，於該Si系氧化物所生成之區域中，在結晶晶粒內內部氧化物的成長會進行。

[0048] 在本案中，捲取後的維持溫度為 400°C 以上且 500°C 以下。維持溫度大於 500°C 時，因為接近內部氧化之發生溫度即 550°C ，故會朝板厚方向成長，恐導致厚膜化。另一方面，維持溫度小於 400°C 時，Si及Mn自結晶晶界朝結晶晶粒內擴散之速度會變成速率決定因素，並且在結晶晶粒內內部氧化物的生成會變得極為緩慢。

[0049] 又，在該溫度範圍的維持時間下限為10小時。一旦維持溫度小於10小時，會產生出無網狀氧化物生成之區域。較佳地，維持溫度15小時以上。若維持溫度在15小時以上，即使是數 μm 以上之大粒徑尺寸的結晶晶粒中，網狀氧化物也能擴及結晶晶粒內全部區域並成長。又，維持時間的上限為20小時。一旦維持時間大於20小時，基鐵中會生成碳化物等的夾雜物，導致生產性下降，因而不適當。在本案的維持時間雖需要10小時以上且20小時以下，但因為這並不適用於製造工序中的熱軋軋、酸洗、冷軋軋這類連續製程，而是獨立於產線之外，故對生產性及成本的影響較小。

[0050] <熱軋軋後之捲取材的酸洗>

施予熱軋軋並經捲取的鋼材會透過酸洗來去除鋼材表層部之氧化皮膜及內部氧化層。依情況之不同，氧化皮膜中的氧因為內部氧化而被消耗，進而於氧化皮膜中及氧化皮膜之表層生成金屬鐵層，但仍需透過酸洗而將之去除。透過酸洗能夠去除鋼板表面的氧化物，而且從提升最終製品之高強度冷軋鋼板的化學處理性之觀點，以及提升熔融鍍鋅鋼板用/合金化熔融鍍鋅鋼板用冷軋鋼板之熔融鍍敷性之觀點來看，酸洗是件重要的事。酸洗可僅處理一次，亦可分作數次施行。

[0051] 作為本發明對象的酸洗中所使用的溶液組成，一般而言，只要是能用於去除鋼板之氧化皮膜者即可，並無特別限制，例如可使用稀鹽酸、稀硫酸、氟硝酸。若考量經濟性及酸洗速度，則宜使用鹽酸。鹽酸的濃度，氯化氫宜為1質量%以上且20質量%以下。鹽酸濃度高者，雖能提高氧化皮膜及內部氧化層之溶解速度，但同時溶解後的基鐵溶解量也會增加。因此，會導致良率下降，並且因為需要提供高濃度的鹽酸而會增加成本，故以上述範圍為宜。又，於酸溶液中，可因溶解而混入以鐵(II)離子、鐵(III)離子等來自鋼板的成分。又，酸溶液的溫度宜為70℃以上且95℃以下。溫度越高者，雖能提高氧化皮膜、內部氧化層之溶解速度，但同時溶解後的基鐵溶解量也會增加，從而導致良率降低，且因昇溫所致之成本提高，因此，酸溶液之溫度的上限宜為95℃。另外，酸溶液之溫度為低者，銹皮及基鐵的溶解速度較低、通板速度變慢，因而使生產性

下降，因此，酸溶液之溫度的下限宜為70℃。較佳的酸溶液之溫度為80℃以上且90℃以下。又，為了防止基鐵過度溶解及黃變，可於酸洗液中添加市售之酸洗抑制劑(inhibitor)。另外，為了促進氧化皮膜及金屬鐵的溶解，亦可添加市售之酸洗促進劑。

[0052] 此外，內部氧化層具有自結晶晶界起呈連續狀的網狀結構之內部氧化物，在該內部氧化層中，滲透於結晶晶界的酸洗液是藉由溶解網狀氧化物/金屬母相界面來溶解結晶晶粒內。又，具有網狀氧化物之內部氧化層中，大為增加了會成為溶解起點的界面，並且存在著溶解性高的內部氧化物。因此，相較於以往內部氧化層其沒有網狀氧化物而必須溶解內部氧化層的金屬母相，能降低酸濃度、降低酸溫度、也能降低鐵離子濃度。

[0053] 又，以上述一般酸洗條件酸洗具有內部氧化層的熱軋鋼板時，為了大幅縮短酸洗時間，會將內部氧化層之厚度設為1μm以上且30μm以下。內部氧化層之厚度小於1μm時，因內部氧化層之厚度較薄，藉由從結晶晶界起相連接而生成於結晶晶粒內的氧化物/金屬母相界面作為溶解路徑，以使酸洗液滲透於結晶晶粒內的效果不彰。另一方面，內部氧化層的厚度大於30μm時，雖具有使酸洗液滲透於結晶晶粒內之效果，但由於酸洗液滲透至內部氧化層下部之結晶晶界為止所需的時間變長，故縮短全體酸洗時間的效果會變差。另外，從良率的觀點來看，也不適當。

[0054] <冷軋軋>

作為本發明對象且具有易於酸洗的內部氧化結構的熱軋鋼板，於酸洗後，可藉由進行冷軋軋而作為冷軋鋼板使用。不過，一般而言，熱軋鋼板的強度過高時，會導致冷軋軋時所引起之斷裂等，從而無法確保冷軋性，因此，必須完成肥粒鐵變態及波來鐵變態。又，鋼材中的Mn含量過高時，由於焊接性會劣化，故也會對冷軋性帶來影響。鋼材的Mn含量為3.6質量%、Si含量為1.0質量%時之Si/Mn比為0.27以上，將能確保冷軋性。另外，在酸洗中未能完全去除內部氧化層的情況下便進行冷軋軋時，因殘留的內部氧化層之剝離，會導致裂痕產生、化學處理性惡化、於退火時在爐軋表面形成夾雜物。因此，為了獲得作為冷軋鋼板的特性，熱軋軋後之捲取材的內部氧化層必須以酸洗而完全去除。本發明之目的即在於：除了維持作為冷軋鋼板之特性外，藉由讓熱軋軋後捲取所生成的內部氧化層結構能輕易地被酸洗，藉此縮短酸洗時間並提高生產性。

[0055] 接下來，說明熱軋鋼板及鋼胚的組成限定成如上所述之理由。在本發明中，雖以含有C、Si及Mn之高強度鋼板作為對象，仍對鋼板及鋼胚中之Fe以外的各元素含量的設定理由說明如下。又，即使是鋼胚，亦因與前述相同之理由，而將Si/Mn比設為0.27以上且0.9以下。

[0056] <C：0.05質量%以上且0.45質量%以下>

C是為了獲得殘留沃斯田鐵相之必要元素，且係為了兼具優異成形性與高強度而含有。由於C含量大於0.45質量%時焊接性會變得不足，故將C含量的上限設為0.45質量%。

另一方面，C含量小於0.05質量%時，將難以獲得足夠量的殘留沃斯田鐵相，並且強度及成形性會降低。從強度及成形性之觀點來看，將C含量的下限設為0.05質量%。

[0057] <Si：0.5質量%以上且3.00質量%以下>

Si是藉由抑制鋼板中鐵系碳化物的生成以使殘留沃斯田鐵相變得容易獲得的元素，且為了提高強度與成形性是必要的。Si含量大於3.00質量%時，鋼板會脆化、延性會劣化，因此將Si含量的上限設為3.00質量%。另一方面，Si含量小於0.5質量%時，在退火後冷卻至室溫為止之間會生成鐵系碳化物，而無法獲得充分的殘留沃斯田鐵相。其結果，強度及成形性會劣化、活性低、在熱軋軋的內部氧化會難以發生，因此將Si含量的下限設為0.5質量%。

[0058] <Mn：0.50質量%以上、3.60質量%以下>

Mn是為了提高鋼板之強度而含有，且其可使沃斯田鐵安定化而生成殘留沃斯田鐵，而係獲得具優異加工性之高強度鋼板之特性的重要元素。Mn含量大於3.60質量%時，會變得容易發生脆化，且業經鑄造的鋼胚會變得容易發生裂紋。又，Mn含量大於3.60質量%時，會有焊接性也劣化之問題。因此，Mn含量的上限設為3.60質量%。另一方面，Mn含量小於0.50質量%時，由於退火後的冷卻中會大量生成軟質組織，因而變得難以確保強度。又，由於活性低、在熱軋軋的內部氧化會難以發生，因此將Mn含量的下限設為0.50%。

[0059] 本發明之熱軋鋼板及鋼胚除了上述成分之外，為

了滿足高強度鋼板之特性、或者作為製造上不可避的不純物，亦可含有以下的合金元素。

[0060] <P：0.030質量%以下>

P傾向偏析在鋼板之板厚中央部，並具有讓焊接部脆化的特性。由於P含量大於0.030質量%時焊接部會大幅脆化，故P以0.030質量%以下而含有。然而，由於P含量小於0.001%時製造成本會大幅增加，故P含量宜設為0.001質量%。

[0061] <S：0.0100質量%以下>

S會對於焊接性、及對於鑄造時與熱軋軋時之製造性會帶來不良影響，並且與Mn連結後會形成粗大的MnS而使延性及延伸凸緣性下降，故S含量設為0.0100質量%以下。然而，由於S含量設為小於0.0001質量%時製造成本會大幅增加，故S含量宜設為0.0001質量%以上。

[0062] <Al：1.500質量%以下>

Al是抑制鐵系碳化物之生成而使殘留沃斯田鐵能易於獲得的元素，並且會提高鋼板之強度及成形性。由於Al含量大於1.500質量%時焊接性會惡化，故Al含量設為1.500質量%以下。然而，Al亦是作為脫氧材的有效元素，Al含量小於0.005質量%則無法充分獲得作為脫氧材之效果，因此，為了充分獲得脫氧之效果，Al含量宜以0.005質量%以上而含有。

[0063] <N：0.0100質量%以下>

N會形成粗大的氮化物，並使延性及延伸凸緣性劣化，故有必要限制添加量。N含量大於0.0100質量%時，該傾向

會變得顯著，故N含量設為0.0100質量%以下。另一方面，N含量設為小於0.0001質量%小於，製造成本會大幅增加，故N含量宜設為0.0001質量%以上。

[0064] <O：0.0100質量%以下>

O會形成氧化物，且O含量大於0.0100質量%時，延性及延伸凸緣性的劣化會變得顯著，故O含量設為0.0100質量%以下。另一方面，O含量設為小於0.0001質量%時，製造成本會大幅增加，故O含量宜設為0.0001質量%以上。

[0065] <Ti：0.150質量%以下>

Ti是藉由析出物強化、抑制肥粒鐵結晶粒成長所致之晶粒細化強化、以及透過抑制再結晶所致之差排強化，而有助於提升鋼板強度的元素。Ti含量大於0.150質量%時，碳氮化物之析出會變多而使成形性劣化，故Ti含量設為0.150質量%以下。又，為了充分獲得因Ti所致之強度提升效果，Ti含量宜為0.005質量%以上。

[0066] <Nb：0.150質量%以下>

Nb是藉由析出物強化、抑制肥粒鐵結晶粒成長所致之晶粒細化強化、以及透過抑制再結晶所致之差排強化，而有助於提升鋼板強度的元素。Nb含量大於0.150質量%時，碳氮化物之析出會變多而使成形性劣化，故Nb含量設為0.150質量%以下。又，為了充分獲得因Nb所致之強度提升效果，Nb含量宜為0.010質量%以上。

[0067] <V：0.150質量%以下>

V是藉由析出物強化、抑制肥粒鐵結晶粒成長所致之晶

粒細化強化、以及透過抑制再結晶所致之差排強化，而有助於提升鋼板強度的元素。V含量大於0.150質量%時，碳氮化物之析出會變多而使成形性劣化，故V含量設為0.150質量%以下。又，為了充分獲得因V所致之強度提升效果，V含量宜為0.005質量%以上。

[0068] <B：0.0100質量%以下>

B是抑制在高溫的相變態而有效達成高強度化之元素，並且是取代C或Mn的一部分而被含有。B含量大於0.0100質量%時，會損害在熱環境下的加工性而使生產性下降，故B含量設為0.0100質量%以下。又，為了充分獲得因B所致之強度提升效果，B含量宜為0.0001質量%以上。

[0069] <Mo：1.00質量%以下>

Mo是抑制在高溫的相變態而有效達成高強度化之元素，並且是取代C或Mn的一部分而被含有。Mo含量大於1.00%質量時，會損害在熱環境下的加工性而使生產性下降，故Mo含量設為1.00質量%以下。為了充分獲得因Mo所致之強度提升效果，Mo含量宜為0.01質量%以上。

[0070] <W：1.00質量%以下>

W是抑制在高溫的相變態而有效達成高強度化之元素，並且是取代C或Mn的一部分而被含有。W含量大於1.00質量%時，會損害在熱環境下的加工性而使生產性下降，故W含量設為1.00質量%以下。又，為了充分獲得因W所致之強度提升效果，含量宜為0.01質量%以上。

[0071] <Cr：2.00質量%以下>

Cr是抑制在高溫的相變態而有效達成高強度化之元素，並且是取代C或Mn的一部分而被含有。Cr含量大於2.00質量%時，會損害在熱環境下的加工性而使生產性下降，故Cr含量設為2.00質量%以下。又，為了充分獲得因Cr所致之強度提升效果，Cr含量宜為0.01質量%以上。

[0072] <Ni：2.00質量%以下>

Ni是抑制在高溫的相變態而有效達成高強度化之元素，並且是取代C或Mn的一部分而被含有。Ni含量大於2.00質量%時，會損害焊接性，故Ni含量設為2.00質量%以下。又，為了充分獲得因Ni所致之強度提升效果，Ni含量宜為0.01質量%以上。

[0073] <Cu：2.00質量%以下>

Cu是作為細微粒子而存在於鋼中以提高強度之元素，並且是取代C或Mn的一部分而被含有。Cu含量大於2.00質量%時，會損害焊接性，故Cu含量設為2.00質量%以下。又，為了充分獲得因Cu所致之強度提升效果，Cu含量宜為0.01質量%以上。

[0074] <選自於由Ca、Ce、Mg、Zr、Hf及REM所構成群組中的1種或2種以上之合計：0.5000質量%以下>

Ca、Ce、Mg、Zr、Hf及REM是有效改善成形性的元素，而含有1種或2種以上。在本案中，所謂的REM是Rare Earth Metal的略稱，並且係表示屬於鐳系之元素。選自於由Ca、Ce、Mg、Zr、Hf及REM所構成群組中的1種或2種以上之含量合計大於0.5000質量%時，會有損害延性之虞，故各元素

含量之合計設為0.5000質量%以下。又，為了充分獲得改善鋼板成形性之效果，各元素含量之合計宜為0.0001質量%以上。

[0075] 另外，只要是在不損害作為高強度鋼板之強度、成形性(延性、延伸凸緣性)、焊接性等特性之範圍內，含有前述元素以外之元素例如起因於原料的不純物亦無妨。

實施例

[0076] 以下，透過實施例來具體說明本發明。惟，本發明不受該等實施例而有任何限制。

[0077] <鋼材成分、熱軋軋及捲取>

鑄造具有表1所示鋼材No.A~Z之化學成分的鋼胚，並加熱至1250℃，且以完工溫度870℃~900℃施行熱軋軋至厚度為3.0mm為止。之後，以表2所示溫度施行捲取，並進一步在400℃至500℃的溫度範圍維持一定時間的同時，進行冷卻。

[0078] <內部氧化層的厚度、結晶晶粒內的內部氧化物及結晶晶界的內部氧化物之有無>

關於具有表1所示化學成分且經表2所示捲取及熱處理的熱軋鋼板，藉由掃描式電子顯微鏡(JEOL製、JSM-6500F)，在1000~5000倍的內部氧化層能進入一視野內的範圍內，觀察熱軋鋼板之板厚方向任意截面的10視野，並由所觀察到的平均值來求得內部氧化層的厚度。此時內部氧化層的厚度設定為：自生成於表層之氧化皮膜/內部氧化層界面起，至內部氧化層/基鐵界面為止之距離。惟，於內部氧化層/

基鐵界面的晶界氧化物及結晶晶粒內的內部氧化物其板厚方向的深度並非均等，會因為觀察對象之截面的位置而有偏差。因此，在前述觀察中，特定在：位處相對於板厚方向最靠基鐵側之結晶晶界的內部氧化物及結晶晶粒內的內部氧化物之末端所連接之面，並且以該面當作內部氧化層/基鐵界面。又，關於結晶晶粒內的內部氧化物及結晶晶界的內部氧化物之有無，係以下述方式判斷：以5000倍所觀察之截面10個視野的結晶晶粒內及結晶晶界中，若存在內部氧化物則判定為有，不存在者則判定為無。

[0079] <含Si內部氧化物、內部氧化物之徑寬、內部氧化物之分枝、結晶晶界及結晶晶粒內之內部氧化物的連接>

關於具有表1所示化學成分且經表2所示條件進行捲取及熱處理的熱軋鋼板，其內部氧化層結晶晶粒內的內部氧化物Si之有無、結晶晶粒內的內部氧化物之徑寬、結晶晶粒內的內部氧化物的分枝數、結晶晶界與結晶晶粒內之內部氧化物的連接數，係依下述步驟來判斷。首先，以聚焦離子束(ZEISS製、Crossbeam 1540 ESB)對內部氧化層之板厚方向的截面進行加工來製作薄片樣品。然後，透過穿透式電子顯微鏡(FEI製、Tecnai G2 F30)，以80000倍，自內部氧化層/基鐵界面起，朝表層氧化皮膜方向超過內部氧化層厚度0%以上且在該厚度30%以下之範圍內，觀察 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 矩形之任意截面，並以此來作判斷。另外，於前述觀察中，係特定在：位處相對於板厚方向最靠基鐵側之內部氧化層結晶晶界的內部氧化物及內部氧化物的末端所連接之面，

並且以該面當作內部氧化層/基鐵界面。

[0080] [表1]

鋼材 No.	鋼成分 / 質量%									備註
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Ni	Si/Mn	
A	0.20	1.00	4.00	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	<u>0.25</u>	比較例
B	0.20	1.00	3.60	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	0.27	實施例
C	0.20	1.00	2.00	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	0.50	實施例
D	0.20	1.00	1.45	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	0.69	實施例
E	0.20	1.00	1.33	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	0.75	實施例
F	0.20	1.00	1.12	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	0.89	實施例
G	0.20	1.00	1.05	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	<u>0.95</u>	比較例
H	0.25	2.00	3.57	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	0.56	實施例
I	0.25	2.00	2.90	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	0.69	實施例
J	0.25	2.00	2.67	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	0.75	實施例
K	0.25	2.00	2.25	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	0.89	實施例
L	0.25	2.00	2.20	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	<u>0.91</u>	比較例
M	0.40	3.00	3.37	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	0.89	實施例
N	0.40	3.00	3.16	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	<u>0.95</u>	比較例
O	0.20	1.00	2.00	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	<u>0.50</u>	比較例
P	0.20	1.00	2.00	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	0.50	實施例
Q	0.20	1.00	2.00	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	0.50	實施例
R	0.20	1.00	2.00	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	0.50	實施例
S	0.20	1.00	2.00	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	0.50	實施例
T	0.20	1.00	2.00	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	<u>0.50</u>	比較例
U	0.20	1.00	1.33	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	<u>0.75</u>	比較例
V	0.20	1.00	1.33	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	0.75	實施例
W	0.20	1.00	1.33	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	0.75	實施例
X	0.20	1.00	1.33	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	0.75	實施例
Y	0.20	1.00	1.33	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	0.75	實施例
Z	0.20	1.00	1.33	0.01	0.002	0.03	0.005	0.003	<u>0.75</u>	比較例

[0081] 內部氧化層中的內部氧化物之徑寬，係以下述方式判斷：對於任意視野中所含之氧化物20個，於其短軸方向長度(單位為nm)為10nm以上、200nm以下則判定為○，於該範圍以外則判定為×

如前所示之內部氧化物分枝數的計數方法，係如前述使用圖3所示之方法，並由任意視野中所含之氧化物20個中分枝數之平均值來計算。

[0082] 結晶晶界及結晶晶粒內的內部氧化物之連接數是透過下述方法而算出：在具有連續且長度為1 μ m以上的結晶晶界之任意5個視野中，於長度為1 μ m的任意結晶晶界中，自結晶晶界朝結晶晶粒內連續存在100nm以上的內部氧化物之數量來計算，並算出其平均值。

又，計算內部氧化物的徑寬、內部氧化物的分枝數、結晶晶界與內部氧化物的連接數之後，繼續對於內部氧化物以能量散佈X射線頻譜法(FEI製，Tecnai G2 F30)進行元素分析，檢測出Si成分則判定為有，未檢測出者則判定為無。

將此等測定結果列示於表3。

[0083] <有無 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ ($0 \leq x < 1$)及非晶質 SiO_2 存在>

內部氧化層中氧化物的組成，是以下述步驟來確定。首先，將捲取材浸漬於50℃、10重量%的檸檬酸水溶液中至氧化皮膜層溶解為止，而該檸檬酸水溶液含有400ppm市售之抑制劑(朝日化學工業(股)公司製，IBIT 710)。之後，

含有10重量%乙醯丙酮及1重量%氯化四甲基銨的甲醇溶液中，以電流密度約 320Am^{-2} 進行電解而以電化學方式僅讓金屬鐵溶解 $5\mu\text{m}$ 左右之厚度，並於 $0.1\mu\text{m}\times 35\text{mm}\phi$ 的濾紙上回收氧化物殘渣。數次反覆進行此操作至內部氧化層的金屬母相溶解為止，藉此萃取深度方向的內部氧化物。對所萃取的殘渣以 $\theta/2\theta$ 法的連續掃描方式施行X射線繞射(理學(Rigaku)製，RINT1500，掃描速率： 0.4°min^{-1} ，取樣範圍： 0.010°)，來確認有無 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 存在。

又，讓經電解萃取的殘渣與溴化鉀結晶進行混合，並壓製加工成錠劑之後，使用日本分光(股)製FT/IR6100以FT-IR的穿透法(檢測器TGS、分解能 4 cm^{-1} 、累積次數100次、測定尺寸 $10\text{ mm}\phi$)進行測量，來調查有無非晶質 SiO_2 存在。

[0084] $\langle (\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 中之Fe及Mn的含有比率 $\rangle$

又，藉由比較 Fe_2SiO_4 及 Mn_2SiO_4 共同的繞射面之晶格間距，來調查 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 中之Fe及Mn的含有比率之變化。就(111)面而言，晶格間距在 Fe_2SiO_4 為 3.556nm ，在 Mn_2SiO_4 則為 3.627nm 。首先，對電萃取所得之殘渣以 $\theta/2\theta$ 法的連續掃描施行X射線繞射(理學製，RINT1500，掃描速率： 0.4°min^{-1} ，取樣範圍： 0.010°)。其結果顯示，(111)面之晶格間距越接近 3.627nm ，則 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ 中之Mn之比率越高，並判定 x 之值為小。此時，越靠近內部氧化層之內部則Mn比率為單純增加者判定為○，有部分不增加而維持

一定者判定爲△，全部維持一定或減少者設爲x。將此等結果列示於表4之項目「 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 之x越朝內部越小之趨勢」的欄位中。

[0085] <網狀氧化物的存在位置>

有關「具有網狀結構之含Si氧化物是否存在於：自內部氧化層/基鐵界面起，朝表層氧化皮膜方向超過內部氧化層厚度0%以上且在該厚度50%以下之範圍」，是藉由與前述相同之方法並由以下事項的結果來判斷：在該範圍內之內部氧化物的徑寬、內部氧化物有無分枝、結晶晶界及結晶晶粒內之內部氧化物有無連接。此時，藉由穿透式電子顯微鏡(FEI製，Tecnai G2 F30)，以80000倍進行觀察，並在 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 矩形的任意10個視野中，在全部的視野中都確認存在網狀氧化物者判定爲○，在1個視野、9個視野以下中確認存在者判定爲△，連1個視野也無法確認存在者判定爲x。將此等結果列示於表4之「自內部氧化層/基鐵界面起於內部氧化層之厚度的0-50%之網狀結構」的欄位中。

[0086] <酸洗>

具有表1所示化學成分且經表2所示條件進行捲取及熱處理的熱軋鋼板，係根據溶解去除內部氧化層所需之酸洗完成時間，來評價酸洗性。

在酸洗中，是將捲取材浸漬於 85°C 、9質量%的鹽酸水溶液中，而該鹽酸水溶液含有80g/L的鐵(II)離子、1g/L的鐵(III)離子、以及400ppm的市售抑制劑(朝日化學工業(股)公司製，IBIT 710)。然後，去除含有內部氧化層金屬母相的

結晶粒的時間即設為酸洗完成時間。惟，在實驗作業誤差範圍上，酸洗完成時間的測量是以5秒為單位。又，內部氧化層之去除的判定，是將鋼材表面以目視進行觀察，以及將經酸洗過的熱軋鋼板之截面以掃描式電子顯微鏡(JEOL公司，JSM-6500F)於1000~5000倍在內部氧化層能進入於一個視野內的範圍進行觀察。

另外，酸洗完成時間在先前技術(前述專利文獻1)中雖指出：於溶解氧化皮膜需要45秒之熱軋鋼板的情況，晶界氧化層為 $5\mu\text{m}$ 者需要酸洗90秒以上、 $10\mu\text{m}$ 者是135秒以上、 $15\mu\text{m}$ 者是180秒以上、 $20\mu\text{m}$ 者是225秒以上；將相當於前述之 $2/3$ 的時間設為目標酸洗時間。

[0087] <冷軋軋>

又，為了對冷軋性進行評價，是將分別作了下述酸洗處理的熱軋鋼板，透過冷軋軋機施予壓延處理至板厚為1.5mm為止，所述酸洗處理分別是：當內部氧化層厚度為 $5\mu\text{m}$ 以下則目標酸洗時間為60秒；大於 $5\mu\text{m}$ 且 $10\mu\text{m}$ 以下則為90秒；大於 $10\mu\text{m}$ 且 $15\mu\text{m}$ 以下則為120秒；大於 $15\mu\text{m}$ 則為150秒。

[0088] [表2]

鋼板 No.	鋼材 No.	Si/Mn	捲取溫度/℃	於400℃以上 且500℃以下 之維持時間 /小時	內部氧化 層厚度/μm	結晶晶界 及結晶晶 粒內的內 部氧化物	自內部氧化層/基鐵界面起於內部氧化層之厚度的0- 30%的網狀氧化物				$(Fe_xMn_{1-x})_2SiO_4$ 之x越朝內部越 小	非晶質 SiO ₂	自內部氧化 層/基鐵界面 起於內部氧化 層之厚度的 0.50%的網 狀結構	評價試驗1		備註
							含Si之結晶 晶粒內內部 氧化物	內部氧化物 的徑寬/μm	內部氧化物 的分支數	結晶晶界與 結晶晶粒內 的連接數				酸洗完成時 間/秒	評價試驗2	
1	A	0.25	650	15	15	有	有	○	34	8	○	有	○	45	評價對象外	比較例
2	B	0.27	650	15	18	有	有	○	36	11	○	有	○	45	○	實施例
3	C	0.50	650	15	19	有	有	○	39	9	○	有	○	50	○	實施例
4	D	0.69	650	15	15	有	有	○	35	12	○	有	○	55	○	實施例
5	E	0.75	650	15	17	有	有	○	12	5	△	有	△	95	○	實施例
6	F	0.89	650	15	15	有	有	○	7	3	△	有	△	115	○	實施例
7	G	0.95	650	15	18	有	有	○	0	2	×	有	×	170	×	比較例
8	H	0.56	750	15	25	有	有	○	37	7	○	有	△	60	○	實施例
9	I	0.69	750	15	23	有	有	○	34	8	○	有	△	60	○	實施例
10	J	0.75	750	15	22	有	有	○	14	7	△	有	△	100	○	實施例
11	K	0.89	750	15	24	有	有	○	11	5	△	有	△	120	○	實施例
12	L	0.91	750	15	26	有	有	○	0	1	×	有	×	180	×	比較例
13	M	0.89	750	15	25	有	有	○	12	5	△	有	△	120	○	實施例
14	N	0.95	750	15	28	有	有	○	0	0	×	有	×	200	×	比較例
15	O	0.50	530	10	0	無	無	×	0	0	×	無	×	45	評價對象外	比較例
16	P	0.50	550	10	5	有	有	○	24	8	△	有	△	60	○	實施例
17	Q	0.50	600	10	15	有	有	○	32	8	○	有	△	60	○	實施例
18	R	0.50	750	10	24	有	有	○	22	8	△	有	△	85	○	實施例
19	S	0.50	800	10	29	有	有	○	21	7	△	有	△	95	○	實施例
20	T	0.50	820	10	25	有	有	○	24	7	△	有	×	155	×	比較例
21	U	0.75	710	8	19	有	有	○	11	3	△	有	×	155	×	比較例
22	V	0.75	710	10	21	有	有	○	12	3	△	有	△	110	○	實施例
23	W	0.75	710	12	20	有	有	○	10	5	△	有	△	110	○	實施例
24	X	0.75	710	15	20	有	有	○	13	6	△	有	△	95	○	實施例
25	Y	0.75	710	20	21	有	有	○	12	4	△	有	△	105	○	實施例
26	Z	0.75	710	25	23	有	有	○	10	4	△	有	△	130	評價對象外	比較例

[0089] <評價試驗1 酸洗完成時間>

表2中的鋼板No.1~No.7的Si同樣為1.0質量%，捲取溫度設為650℃、於400℃~500℃之溫度範圍的維持時間設為15小時，並且係作為Si/Mn比改變時的例子。

鋼板No.2~No.4之Si/Mn比為0.27以上且0.70以下，此時，酸洗完成時間為45秒~55秒。像這樣，因為Si/Mn比為0.70以下之低值，越靠內部Mn比率越高，於內部氧化層/基鐵界面則會生成x接近0的 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ 。又，因為於400℃至500℃之溫度範圍的維持時間為15小時，網狀氧化物會廣闊地生成至內部氧化層之外部50%左右以上。藉此，內部氧化層中結晶晶粒內的內部氧化物之分枝數會增多，結晶晶界及結晶晶粒內的內部氧化物之連接數會增多。基於以上結果，鋼板No.2~No.4能獲致以下結果：酸洗液能輕易地自結晶晶界起以氧化物/金屬母相界面作為溶解路徑來滲透。

[0090] 另外，鋼板No.5及No.6之Si/Mn比為大於0.70且在0.90以下，此時，酸洗完成時間為95秒~115秒。其結果被認為是：相較於Si/Mn比為0.70以下之情況，因Mn活性降低，使得網狀氧化物的形成變少之故。

[0091] 另一方面，鋼板No.1之Si/Mn比係小於0.27，此時，酸洗完成時間為45秒之短。鋼板No.1的Mn含量過高，吾人認為會脆化及焊接性會劣化，因而無法滿足作為高強度鋼的特性。又，鋼板No.7之Si/Mn比係大於0.90，此時，酸洗完成時間會是170秒。鋼板No.7的Mn活性低，吾人不

認為結晶晶粒內之內部氧化物會分枝，因而幾乎無法確認含Mn之 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ ($0 \leq x < 1$)於結晶晶粒內之生成。又，因為不會生成網狀氧化物之結構，故認為鋼板No.7會難以進行溶解。

[0092] 鋼板No.8~No.12的Si同樣為2.0質量%，鋼板No.13及No.14的Si同樣為3.0質量%。而且，鋼板No.8~No.14的捲取溫度設為750℃、於400℃~500℃的溫度範圍之維持時間設為15小時，並且係作為Si/Mn比改變時的例子。

[0093] 鋼板No.8及No.9之Si/Mn比為0.27以上且0.70以下，並確認出下述數量為多：內部氧化層中結晶晶粒內的內部氧化物之分枝數、結晶晶界及結晶晶粒內的內部氧化物之連接數。惟，因為捲取溫度為750℃之高溫，也會使內部氧化層變厚。又，相較於鋼板No.2~No.4，因為於內部氧化層之板厚方向的網狀氧化物結構生成區域比例降低，故鋼板No.8及No.9的酸洗完成時間為60秒。另一方面，鋼板No.10、No.11及No.13之Si/Mn比係大於0.70且在0.90以下，其酸洗完成時間為100秒~120秒。

[0094] 又，鋼板No.12及No.14之Si/Mn比係大於0.90，鋼板No.12及No.14之酸洗完成時間為180秒~200秒。其結果並不認為結晶晶粒內的內部氧化物會分枝，而是認為是因為：於結晶晶粒內之溶解變得極難進行再加上捲取溫度達750℃，因而使得內部氧化層之厚度達25μm以上之厚。

[0095] 鋼板No.15~20的Si/Mn比同樣為0.50，且於捲取後的400℃至500℃的維持時間同樣為10小時，不過捲取溫

度不同。從鋼板No.16~No.19的實驗結果來看，捲取溫度為550℃至800℃時，捲取溫度增加的同時，內部氧化層的厚度也有增大的趨勢，這些樣品的酸洗完成時間為60秒~95秒。

[0096] 另一方面，鋼板No.15是於530℃藉由施行捲取步驟所製造而成的鋼板，且並未形成內部氧化層，故酸洗完成時間達45秒之短。惟，鋼板No.15未發生肥粒鐵變態及波來鐵變態，鋼板的強度過高而無法滿足冷軋軋所需的強度特性。又，因為鋼板No.20的捲取溫度為820℃，內部氧化層會生成至30μm以上，從良率的觀點也不適當，且酸洗完成時間需要到155秒。

[0097] 鋼板No.21~No.26的Si/Mn比同樣為0.75，且捲取溫度同樣為710℃，不過於捲取後之400℃至500℃的維持時間不同。鋼板No.24及No.25的捲取後維持時間為15小時以上且20小時以下，內部氧化層的厚度為20μm左右之外，於結晶晶粒內的網狀結構生成得完善，使得酸洗完成時間達到95秒~105秒之短。又，鋼板No.22及No.23的捲取後維持時間為10小時以上且為小於15小時，並不認為 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4 (0 \leq x < 1)$ 的內部氧化層相對於內部方向Mn的比率會一直增加，且酸洗完成時間為110秒。

[0098] 另一方面，鋼板No.21的捲取後維持時間小於10小時，網狀結構在結晶晶粒內及板厚方向的成長並不足，酸洗完成時間需要達到155秒。又，鋼板No.26的捲取後維持時間大於20小時，可確認部分於自內部氧化層/基鐵界面

起朝表層氧化皮膜方向超過內部氧化層厚度0%~50%之廣範圍有網狀結構，且酸洗完成時間為130秒。但是，可看出基鐵中的氮化物及碳化物的顯著生成，導致延性及延伸凸緣性降低，而無法滿足作為鋼材的需求。

[0099] <評價試驗2 酸洗材的冷軋性>

接著，為了確認對冷軋性的影響，以目標酸洗時間而分別進行酸洗處理的熱軋鋼板，藉由冷軋軋機施予壓延處理至板厚為1.5mm後，以目視確認表面是否出現剝離及不整。若未能確認出剝離、不整者判定為○，若能確認者則判定為x。

[0100]又，關於鋼板No.1，於製造過程中發生了鋼胚裂紋及焊接不良而無法進行冷加工。另外，在鋼板No.26中，於鋼材中生成氮化物及碳化物並產生粗大化，因而無法滿足高強度鋼板所需之延性及延伸凸緣性。因此，鋼板No.1及No.26視為本評價之對象外。又，鋼板No.15的鋼板強度過高，無法冷軋軋至預定厚度，從而無法確認冷軋軋後表面性能，因此視為評價對象外。

[0101]表2中的鋼板No.2~No.6、No.8~No.11、No.13、No.16~No.19、No.22~No.25，任一者皆在酸洗後，即使施行冷軋軋，表面性能也未確認出異常。另一方面，鋼板No.7、No.12、No.14、No.20、No.21，於酸洗後即使冷軋軋，冷軋鋼板的部分確認出有剝離、不整、銹皮等異常。此結果被認為是：在各個目標之酸洗時間中，仍存在有未能被完全溶解去除的內部氧化層結晶粒殘存於基鐵上的部分，並

因進行冷軋軋而牽連至表面異常。據此，能維持冷軋軋之特性並縮短酸洗時間者，係鋼板No.2~No.6、No.8~No.11、No.13、No.16~No.19、No.22~No.25。

產業上之可利用性

[0102]根據本發明，高Si及Mn含量的鋼板，特別是施予熱軋軋並經捲取的鋼板其酸洗時間可被縮短，並在維持與過去冷軋鋼板相同之特性的情況下，冷軋鋼板之生產性可大幅提升。

【符號說明】

1、1a...內部氧化物	22...結晶晶界
10...內部氧化層	23...金屬母相
11...表層氧化皮膜	3...金屬母相
12...基鐵	31...連接部
13...內部氧化層/基鐵界面	32...分枝部
2...結晶晶界	41...樹枝狀氧化物
20...內部氧化層	42...結晶晶界
21...Si、Mn系氧化物	43...金屬母材

申請專利範圍

1. 一種熱軋鋼板，其特徵在於該鋼板含有：

C：0.05質量%~0.45質量%、

Si：0.5質量%~3.0質量%、

Mn：0.50質量%至3.60質量%以下、

P：0.030質量%以下、

S：0.010質量%以下、

Al：0質量%~1.5質量%、

N：0.010質量%以下、

O：0.010質量%以下、

Ti：0質量%~0.150質量%、

Nb：0質量%~0.150質量%、

V：0質量%~0.150質量%、

B：0質量%~0.010質量%、

Mo：0質量%~1.00質量%、

W：0質量%~1.00質量%、

Cr：0質量%~2.00質量%、

Ni：0質量%~2.00質量%、

Cu：0質量%~2.00質量%、及

選自於由Ca、Ce、Mg、Zr、Hf及REM所構成群組

中的1種或2種以上之合計：0質量%~0.500質量%，且

剩餘部分由鐵及不純物所構成；

其中，前述鋼板之母材的鋼材成分的Si/Mn比以質量

比計為0.27以上且0.90以下；

在鋼板表層部之氧化皮膜正下方具有厚度為 $1\mu\text{m}$ 以上且 $30\mu\text{m}$ 以下的內部氧化層；

自前述內部氧化層與基鐵之界面起，朝表層氧化皮膜方向超過前述內部氧化層厚度0%且在該厚度30%以下之範圍中的結晶晶粒內，前述內部氧化層之結晶晶粒內的內部氧化物係徑寬為 10nm 以上且 200nm 以下之含Si氧化物；且在 $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ 之矩形截面中存在1根以上的前述內部氧化物的分枝；並且在長度為 $1\mu\text{m}$ 之任意結晶晶界中，前述內部氧化物中之1個以上與前述結晶晶界的內部氧化物連接而形成網狀結構。

2. 如請求項1之熱軋鋼板，其中前述母材的鋼材成分的Si/Mn比以質量比計為0.70以下。
3. 如請求項1或2之熱軋鋼板，其中前述內部氧化層中存在有： x 值朝前述鋼板中心減少的氧化物 $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ ($0 \leq x < 1$)及非晶質 SiO_2 。
4. 如請求項1或2之熱軋鋼板，其中前述內部氧化層中，前述具有網狀結構之含Si氧化物存在於：自前述內部氧化層與前述基鐵之界面起，朝表層氧化皮膜方向超過前述內部氧化層厚度0%且在該厚度50%以下之範圍內。
5. 如請求項3之熱軋鋼板，其中前述內部氧化層中，前述具有網狀結構之含Si氧化物存在於：自前述內部氧化層與前述基鐵之界面起，朝表層氧化皮膜方向超過前述內部氧化層厚度0%且在該厚度50%以下之範圍內。

6. 一種熱軋鋼板之製造方法，其特徵在於具有下述步驟：

對鋼胚加熱並施行熱軋軋，該鋼胚含有：

C：0.05質量%~0.45質量%、

Si：0.5質量%~3.0質量%、

Mn：0.50質量%至3.60質量%以下、

P：0.030質量%以下、

S：0.010質量%以下、

Al：0質量%~1.5質量%、

N：0.010質量%以下、

O：0.010質量%以下、

Ti：0質量%~0.150質量%、

Nb：0質量%~0.150質量%、

V：0質量%~0.150質量%、

B：0質量%~0.010質量%、

Mo：0質量%~1.00質量%、

W：0質量%~1.00質量%、

Cr：0質量%~2.00質量%、

Ni：0質量%~2.00質量%、

Cu：0質量%~2.00質量%、及

選自於由Ca、Ce、Mg、Zr、Hf及REM所構成群組
中的1種或2種以上之合計：0質量%~0.500質量%，且
剩餘部分由鐵及不純物所構成；

並且，Si/Mn比以質量比計為0.27以上且0.90以下；

於550℃以上且800℃以下捲取前述業經熱軋軋的鋼

板；及

在冷卻過程中，將前述業經捲取的捲取材於400℃以上且500℃以下之範圍中維持10小時以上且20小時以下，從而獲得熱軋鋼板。

7. 一種冷軋鋼板之製造方法，其特徵在於具有下述步驟：

對鋼胚加熱並施行熱軋軋，該鋼胚含有：

C：0.05質量%~0.45質量%、

Si：0.5質量%~3.0質量%、

Mn：0.50質量%至3.60質量%以下、

P：0.030質量%以下、

S：0.010質量%以下、

Al：0質量%~1.5質量%、

N：0.010質量%以下、

O：0.010質量%以下、

Ti：0質量%~0.150質量%、

Nb：0質量%~0.150質量%、

V：0質量%~0.150質量%、

B：0質量%~0.010質量%、

Mo：0質量%~1.00質量%、

W：0質量%~1.00質量%、

Cr：0質量%~2.00質量%、

Ni：0質量%~2.00質量%、

Cu：0質量%~2.00質量%、及

選自於由Ca、Ce、Mg、Zr、Hf及REM所構成群組

中的1種或2種以上之合計：0質量%~0.500質量%，且
剩餘部分由鐵及不純物所構成，
並且，Si/Mn比以質量比計為0.27以上且0.90以下；
於550℃以上且800℃以下捲取前述業經熱軋軋的鋼
板；

在冷卻過程中，將前述業經捲取的捲取材於400℃以
上且500℃以下之範圍中維持10小時以上且20小時以下，
從而獲得熱軋鋼板；

酸洗前述熱軋鋼板；及

對前述業經酸洗的熱軋鋼板施行冷軋軋，從而獲得
冷軋鋼板。

圖式

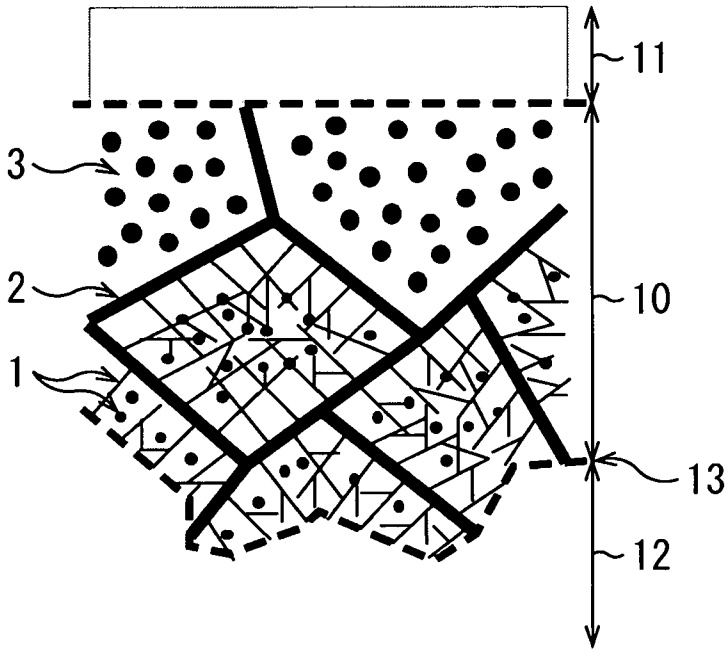


圖1

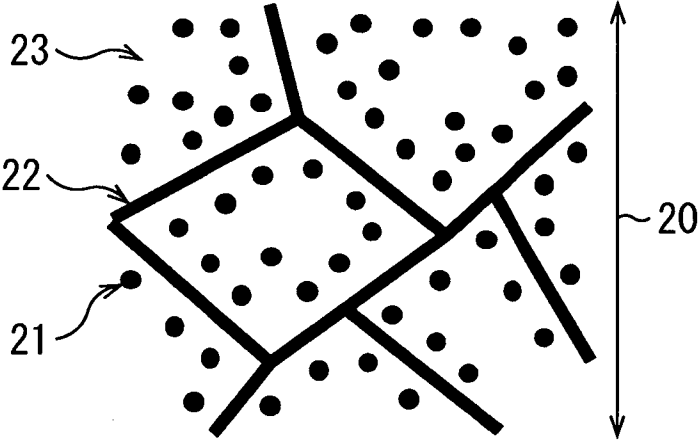


圖2

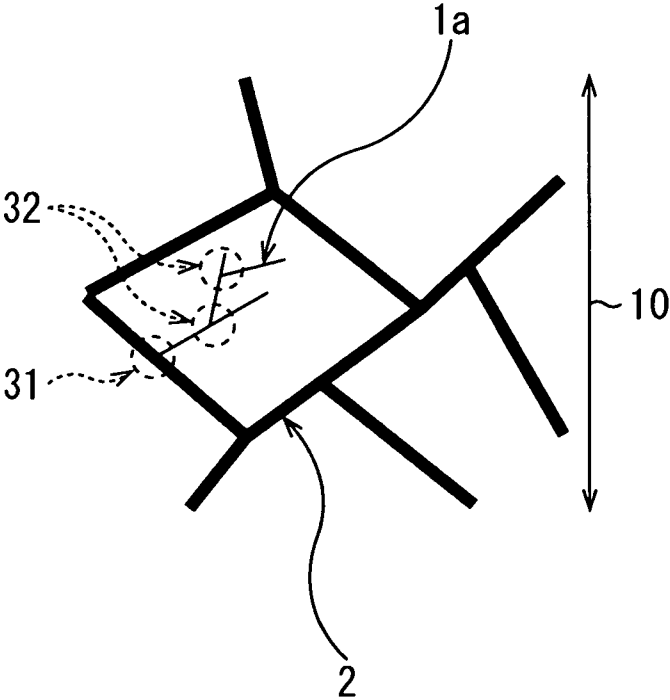


圖3A

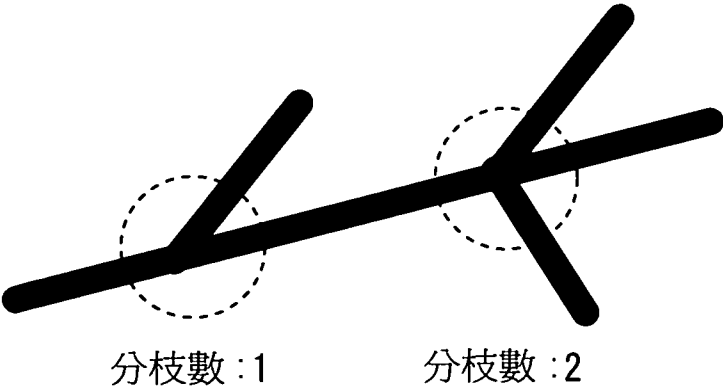


圖3B

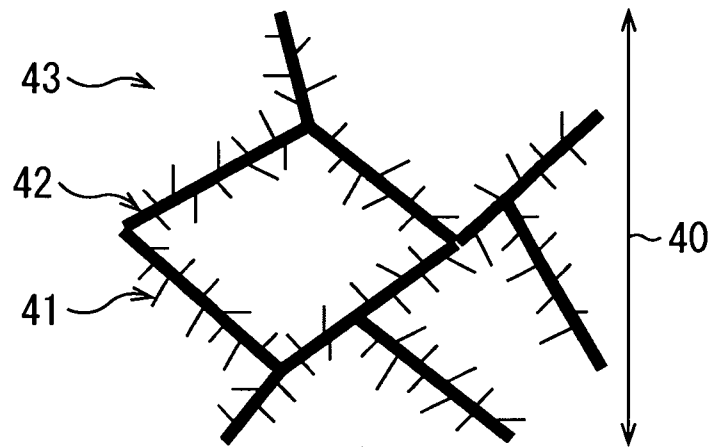


圖4