

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7096889号

(P7096889)

(45)発行日 令和4年7月6日(2022.7.6)

(24)登録日 令和4年6月28日(2022.6.28)

(51)国際特許分類

F I

C 2 2 C 38/00 (2006.01)

C 2 2 C 38/00 3 0 1 S

C 2 2 C 38/28 (2006.01)

C 2 2 C 38/00 3 0 1 T

C 2 1 D 9/46 (2006.01)

C 2 2 C 38/28

C 2 1 D 9/46 G

C 2 1 D 9/46 J

請求項の数 14 (全17頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-535194(P2020-535194)

(86)(22)出願日 平成30年12月18日(2018.12.18)

(65)公表番号 特表2021-509435(P2021-509435

A)

(43)公表日 令和3年3月25日(2021.3.25)

(86)国際出願番号 PCT/KR2018/016157

(87)国際公開番号 WO2019/132384

(87)国際公開日 令和1年7月4日(2019.7.4)

審査請求日 令和2年8月12日(2020.8.12)

(31)優先権主張番号 10-2017-0180293

(32)優先日 平成29年12月26日(2017.12.26)

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

(73)特許権者 592000691

ポスコ

P O S C O

大韓民国 キョンサンブクード ポハン-

シ ナム-グ ドンヘアン-ロ 6 2 6 1

(コエドンドン)

(74)代理人 100083806

弁理士 三好 秀和

(74)代理人 100095500

弁理士 伊藤 正和

(74)代理人 100111235

弁理士 原 裕子

(72)発明者 キム、 ジーイク

大韓民国 3 7 8 7 7 キョンサンブク-

ド ポハン-シ ナム-グ ドンヘアン-ロ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

重量%で、炭素(C)：0.0005～0.003%、マンガン(Mn)：0.20～0.50%、アルミニウム(Al)：0.01～0.10%、リン(P)：0.003～0.020%、窒素(N)：0.0005～0.004%、硫黄(S)：0.015%以下、ニオブ(Nb)：0.005～0.040%、クロム(Cr)：0.10～0.50%、タングステン(W)：0.02～0.07%、残部Fe及びその他の不可避不純物からなり、

前記C、Nb、及びWは下記関係式1を満たし、

全体組織は、面積%で、95～99%のポリゴナルフェライト及び1～5%の針状フェライトを含み、

(Nb、W)C系析出物を含み、前記(Nb、W)C系析出物の平均サイズが0.005～0.10μmである、高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板。

〔関係式1〕 $0.00025 \leq (2 \times Nb / 93) \times (W / 184) / (C / 12) \leq 0.0015$

(但し、前記C、Nb、及びWは重量%である。)

【請求項2】

前記冷延鋼板は少なくとも一面に合金化めっき層を含む、請求項1に記載の高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板。

【請求項3】

前記合金化めっき層は Fe-Ni 合金化めっき層である、請求項 2 に記載の高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板。

【請求項 4】

前記 Fe-Ni 合金化めっき層は合金化率が 5～25 面積%である、請求項 3 に記載の高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板。

【請求項 5】

前記冷延鋼板は厚さが 0.1～0.5 mm である、請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板。

【請求項 6】

前記冷延鋼板は二次電池用バッテリーケース用である、請求項 1 から請求項 4 のいずれか一項に記載の高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板。

10

【請求項 7】

請求項 1 に記載の高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板の製造方法であって、
重量%で、炭素 (C) : 0.0005～0.003%、マンガン (Mn) : 0.20～0.50%、アルミニウム (Al) : 0.01～0.10%、リン (P) : 0.003～0.020%、窒素 (N) : 0.0005～0.004%、硫黄 (S) : 0.015% 以下、ニオブ (Nb) : 0.005～0.040%、クロム (Cr) : 0.10～0.50%、タングステン (W) : 0.02～0.07%、残部 Fe 及びその他の不可避不純物からなり、前記 C、Nb、及び W は下記関係式 1 を満たす鋼スラブを加熱する段階と、
前記加熱されたスラブを 900～950℃で熱間仕上げ圧延して熱延鋼板を得る段階と、
前記熱延鋼板を 560～680℃で巻取る段階と、
前記巻取られた熱延鋼板を冷間圧延して冷延鋼板を得る段階と、
前記冷延鋼板を 730～850℃で均熱処理する段階と、
前記均熱処理された冷延鋼板を 30～80℃/s の冷却速度で冷却する段階と、を含む、
高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板の製造方法。

20

〔関係式 1〕 $0.00025 \leq (2 \times Nb / 93) \times (W / 184) / (C / 12) \leq 0.0015$

(但し、前記 C、Nb、及び W は重量%である。)

【請求項 8】

前記鋼スラブの再加熱は 1180～1280℃の温度範囲内で行われる、請求項 7 に記載の高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板の製造方法。

30

【請求項 9】

前記冷間圧延は 80～95%の圧下率で行われる、請求項 7 又は請求項 8 に記載の高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板の製造方法。

【請求項 10】

前記冷却時の冷却終了温度は 450～350℃である、請求項 7 から請求項 9 のいずれか一項に記載の高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板の製造方法。

【請求項 11】

前記冷却する段階が終了した後、前記冷延鋼板の表面にめっき層を形成する段階と、前記めっきされた冷延鋼板を合金化熱処理して合金化めっき層が形成された冷延鋼板を得る段階と、をさらに含む、請求項 7 から請求項 10 のいずれか一項に記載の高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板の製造方法。

40

【請求項 12】

前記合金化熱処理は 650～750℃で行われる、請求項 11 に記載の高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板の製造方法。

【請求項 13】

前記めっき層は Ni めっき層であり、前記合金化めっき層は Fe-Ni 合金化めっき層である、請求項 11 又は請求項 12 に記載の高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板の製造方法。

【請求項 14】

50

前記Niめっき層は厚さが1～5 μmである、請求項13に記載の高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池用バッテリーケース用缶などに使用可能な冷延鋼板及びその製造方法に関し、より詳細には、高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

一次電池用バッテリーケースに用いられるスチール（Steel）丸缶は、電池内容物として添加されるアルカリ剤の特徴に耐えるようにすべく、根本的に耐食性が要求されるため、鋼板にニッケル（Ni）又は銅（Cu）めっきなどを行っている。最近では、電池バッテリーケース用素材が、一次電池だけでなく、携帯電話などのようなモバイル用、電動工具用、エネルギー貯蔵装置用を含め、電気自動車の分野などのように充電／放電が行われる二次電池用バッテリーケース素材としても広く用いられている。

【0003】

このように鋼板を用いたバッテリーケース用素材の使用環境が多様化するにつれて、バッテリーケースの特性改善及び寿命向上に対する要求が増加しつつある。また、充電体の容量を増加させてバッテリー性能を向上させるために、ケース本体部の厚さをさらに薄くするとともに、安全性も同時に確保する技術に対する開発も積極的に進められている。

【0004】

近來、鉄鋼を用いたバッテリーケースの適用用途がモバイル用から自動車用まで拡大することにより、ケースの安全性を確保するための特性改善、特に高温物性に対する要求が増加している。電気自動車やハイブリッド自動車の分野において、従来のステンレス鋼やアルミニウムなどの素材が用いられたバッテリーケースセル（Cell）用の素材として、コスト削減及び生産性向上の面から鉄鋼を用いた円いバッテリーケースセル適用のための活動が積極的に検討及び進行されている。バッテリーケースの新しい適用用途として台頭している自動車用バッテリーの場合、使用環境上、瞬間的に数百度（℃）の高い温度にバッテリーが晒されるため、運行の安全性の面からも高温環境に適用することができる耐熱特性の確保が先行される必要がある。

【0005】

耐熱特性は様々な方法で評価することができる。一例として、電気自動車の市場をリードするメーカーでは、バッテリーケースセルに電池を充填した後、600℃前後の温度まで急速加熱して、セルの破断特性を調査することにより電池の安全性を評価する方法を適用するなど、メーカーごとに評価方法は異なるが、これを満たそうと素材メーカーにおける努力が続けられている。

【0006】

また、電気自動車の走行時に局所的な温度上昇によってバッテリーケース部分が劣化して変形が生じると、自動車の走行にも影響を及ぼす可能性があるため、これを防止するために、高温における変形特性も厳しく管理する傾向にある。このような面から、耐サグ性も重要な管理因子として挙げることができる。サグ（Sag）性とは、高温に晒される部品又は素材に、繰り返し熱履歴によって材質劣化が生じ、素材又は部品のたわみが発生（sagging）する現象のことである。高温において部品のたわみ現象が発生すると、成形部の形状維持が難しくなる。また、熱応力が特定の部位に集中する場合には、高温耐力が低下してケースの形状が変形する。変形程度が激しいと、ケース部分の破断が発生し、連鎖的なケース破断につながる可能性があるため、加工品の形状凍結性の確保を介した部品の安定性を確保するためには、部品の管理温度、すなわち、バッテリーケース用の場合には通常600℃における高温強度が、110MPa以上、素材のたわみは3mm以下を満たすようにする必要がある。また、加工欠陥を抑制するために、高温維持時における鋼

10

20

30

40

50

内固溶元素などによる動的変形時効現象を防止する必要があった。

【0007】

従来、耐熱用途としてステンレス鋼板が主に用いられてきた。しかし、ステンレス鋼板は、クロム（Cr）、ニッケル（Ni）のような高価な合金元素を多量に添加することにより、製造コストが高いだけでなく、高温への適用時に結晶粒界のクロムが炭素（C）と結合して粒界にクロムカーバイドの形として析出されることによって生じるCr枯渇層（Chromium depleted zone）に、粒界腐食が発生し、耐食性が低下するという問題点があった。

【0008】

一方、電気自動車に用いられるバッテリーケースは、同一のセル加工品が、限られたスペースに数千個積層される形で装着される構造である。また、円いケースはそれぞれ、成形時に絞り及びストレッチ加工などの多段階加工工程を必要とするため、上記高温特性以外にも、常温における加工性も重要な管理因子である。すなわち、アルカリマンガン電池やリチウム電池用バッテリーケースなどの素材として用いられる鋼板は、現在のプレス成形によって円筒状に加工した、いわゆる缶の下部と本体部分が一体型に加工される2ピース（Piece）の形の丸缶に製作される。この場合、通常0.4mm以下のディスク素材を円状ブランク（Blank）でパンチング（Punching）するとともに、円筒状に深絞り（Deep drawing）成形する工程、及びこれら深絞り材を複数のアイロン用金型を通過させて厚さを薄くし、缶の高さを高くするアイロン（Ironing）加工工程を経るようになる。このように、2ピースのバッテリーケース用素材は、ケースの製造工程においてケース本体（Body）部にアイロン加工が施されることによって、ディスク素材よりも厚さを薄くすることができる。これにより、最終的なケース本体の厚さは、ディスクに比べて20～40%程度薄くなると知られている。かかる円筒状バッテリーケースの製造のための従来技術として、特許文献1に開示された技術などが挙げられる。

【0009】

また、特許文献2には、中低炭素鋼を活用して2次圧延を介して素材の強度を増加させることにより、電池缶の密封性を向上させる方法に関する技術が開示されている。しかし、この方法でも、電気自動車用バッテリーケースなどに求められる高温、すなわち、600℃における十分な強度の確保及び動的変形時効発生に対する根本的な問題は解決することができず、ディスクの製造工程の面からも、別の2次圧延工程が追加されることにより、製造コストを上昇させる要因として作用するという問題点があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【文献】特公平07-099686号公報

特開平11-189841号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明の一課題は、高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板及びその製造方法を提供することである。

【0012】

本発明の他の課題は、高温特性及び常温加工性に優れた極薄の冷延鋼板を低コストで製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の一実施形態は、重量%で、炭素（C）：0.0005～0.003%、マンガン（Mn）：0.20～0.50%、アルミニウム（Al）：0.01～0.10%、リン（P）：0.003～0.020%、窒素（N）：0.0005～0.004%、硫黄（

10

20

30

40

50

S) : 0.015%以下、ニオブ (Nb) : 0.005~0.040%、クロム (Cr) : 0.10~0.50%、タングステン (W) : 0.02~0.07%、残部 Fe 及びその他の不可避不純物を含み、上記 C、Nb、及び W は下記関係式 1 を満たし、微細組織は、面積%で、95%以上のポリゴナルフェライト及び5%以下の針状フェライトを含み、平均サイズが0.005~0.10 μm である (Nb、W) C 系析出物を含む、高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板を提供する。

【関係式 1】 $0.00025 \leq (2 \times \text{Nb} / 93) \times (\text{W} / 184) / (\text{C} / 12) \leq 0.0015$

(但し、上記 C、Nb、及び W は重量%である。)

【0014】

本発明の他の実施形態は、重量%で、炭素 (C) : 0.0005~0.003%、マンガン (Mn) : 0.20~0.50%、アルミニウム (Al) : 0.01~0.10%、リン (P) : 0.003~0.020%、窒素 (N) : 0.0005~0.004%、硫黄 (S) : 0.015%以下、ニオブ (Nb) : 0.005~0.040%、クロム (Cr) : 0.10~0.50%、タングステン (W) : 0.02~0.07%、残部 Fe 及びその他の不可避不純物を含み、上記 C、Nb、及び W は下記関係式 1 を満たす鋼スラブを加熱する段階と、上記加熱されたスラブを900~950℃で熱間仕上げ圧延して熱延鋼板を得る段階と、上記熱延鋼板を560~680℃で巻取る段階と、上記巻取られた熱延鋼板を冷間圧延して冷延鋼板を得る段階と、上記冷延鋼板を730~850℃で均熱処理する段階と、上記均熱処理された冷延鋼板を30~80℃/sの冷却速度で冷却する段階と、を含む、高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板の製造方法を提供する。

【関係式 1】 $0.00025 \leq (2 \times \text{Nb} / 93) \times (\text{W} / 184) / (\text{C} / 12) \leq 0.0015$

(但し、上記 C、Nb、及び W は重量%である。)

【発明の効果】

【0015】

本発明の一側面によると、アイロン及び深絞りのような様々な加工工程を行っても、常温加工性に優れるとともに、高温における動的変形時効現象が発生しないだけでなく、高温強度及び高温変形特性に優れるため高温で用いられる製品の形状凍結性を確保することができることから製品の安全性が高い、高耐熱特性を有する加工用冷延鋼板を製造することができる。

【0016】

本発明の他の側面によると、ステンレス鋼板に比べて低コストで製造可能な、高温特性及び常温加工性に優れた冷延鋼板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図 1】本発明の実施例による発明例 2 を600℃で15分間維持した後、高温引張試験した結果を示すグラフである。

【図 2】本発明の実施例による比較例 6 を600℃で15分間維持した後、高温引張試験した結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

本発明者らは、低コストでアイロン性、曲げ性、深絞り性などの様々な常温加工特性、耐時効性、及び耐食性を満たすとともに、600℃における110MPa以上の高温強度及び0.05mm以下のたわみ挙動などの高温特性をすべて満たす鋼板を得るための研究及び実験を繰り返し行って本発明を完成させた。

【0019】

本発明の重要概念は以下のとおりである。

1) 合金成分及び組成範囲を適切に制御することにより、優れた常温加工性及び高温特性を確保することができる。

10

20

30

40

50

2) ニオブ (Nb) 及びタングステン (W) に対する炭素 (C) の有効原子比を適切に制御することにより、 $0.005 \sim 0.10 \mu\text{m}$ の微細な (Nb、W) C 系複合析出物を形成させることにより、高温における強度及び変形挙動を制御するとともに、常温における耐時効性及び加工性を確保することができる。

3) 鋼板の微細組織を制御することにより、優れた常温加工性は言うまでもなく、優れた高温強度及び高温特性を確保することができる。

4) 冷延鋼板の熱処理条件を適切に制御することにより、鋼板の適切な微細組織を確保することができる。

5) 必要に応じて、鋼板の表面にめっき層及び／又は合金化めっき層を形成することにより、優れた耐食性を確保することができる。特に、例えば、電池内容物のアルカリ成分に対して優れた耐食性を確保することができる。

【0020】

以下、本発明を詳細に説明する。

先ず、本発明の合金組成について説明する。下記説明される合金組成の含有量は重量％を意味する。

【0021】

炭素 (C) : $0.0005 \sim 0.003\%$

炭素 (C) は、鋼板の強度向上のために添加される元素である。本発明では、ニオブ及びタングステン炭化物系析出物の形成のための Nb、W との反応によって主に消費される。但し、C の添加量が増加するほど強度は増加するのに対し、加工性が低下するという問題点があるため、その上限は 0.003% に制御することが好ましい。また、C が 0.0005% 未満になると、十分な (Nb、W) 系複合炭化物の析出が円滑ではなく、高温における結晶粒成長を抑制することができないことから、目標とする高温強度を確保することができないだけでなく、結晶粒成長が原因となって成形時にオレンジピール (Orange peel) のような加工欠陥を誘発する可能性があるため、C の含有量は $0.0005 \sim 0.003\%$ に制御することが好ましい。上記 C の含有量は $0.0010 \sim 0.0028\%$ の範囲内であることがより好ましい。

【0022】

マンガン (Mn) : $0.20 \sim 0.50\%$

マンガン (Mn) は、代表的なオーステナイト安定化元素であるだけでなく、固溶強化元素として鋼の強度を高め、S を MnS として析出させることにより、スラブの熱間亀裂を防止する元素である。かかる効果を得るためには、 0.20% 以上の添加が必要である。これに対し、Mn が多量に添加されると、延性が低下して中心偏析が発生するだけでなく、鋼板の耐食性、及び Ni めっき時のめっき密着性の低下要因として作用するため、その上限は 0.50% に制御することが好ましい。したがって、上記 Mn の含有量は $0.20 \sim 0.50\%$ の範囲内であることが好ましい。上記 Mn の含有量は $0.21 \sim 0.45\%$ の範囲内であることがより好ましい。

【0023】

アルミニウム (Al) : $0.01 \sim 0.10\%$

アルミニウム (Al) は、溶鋼の脱酸のために添加される元素であって、鋼中固溶窒素と結合して時効特性を改善させるためには、 0.01% 以上含有する必要がある。しかし、 0.10% を超えると、Al の効果が飽和し、鋼中介在物の量が増加して表面欠陥を誘発し、成形性を低下させる要因になるため、Al の含有量は $0.01 \sim 0.10\%$ の範囲内であることが好ましい。上記 Al の含有量は $0.015 \sim 0.080\%$ の範囲内であることがより好ましい。

【0024】

リン (P) : $0.003 \sim 0.020\%$

リン (P) は、比較的低価であって、鋼の強度及び耐食性を向上させる元素である。かかる特性を確保するためには、 0.003% 以上含有させることが好ましい。但し、P の含有量が 0.020% を超えると、結晶粒界に偏析されて粒界脆化を誘発し、加工性も悪く

10

20

30

40

50

するだけでなく、めっき作業時の密着性を悪くするため、Pの含有量は0.003～0.020%に制御することが好ましい。

【0025】

窒素(N)：0.0005～0.004%

窒素(N)は、鋼中に固溶状態で存在し、材質強化に有効な元素である。Nの含有量が0.0005%未満の場合には、十分な剛性を得ることができず、析出物の形成サイトが減少するようになる。これに対し、その含有量が0.004%を超えると、固溶元素過多による変形時効の原因となって材質硬化を起こして成形性を悪くする主な原因となるため、Nの含有量は0.0005～0.0040%に制御することが好ましい。上記Nの含有量は0.0010～0.0039%の範囲内であることがより好ましい。

10

【0026】

硫黄(S)：0.015%以下

硫黄(S)は、鋼中Feと結合して腐食開始点の役割を果たす非金属介在物を形成し、赤熱脆性(Red shortness)の要因となるため、できる限りその含有量を低減させることが好ましい。したがって、Sの含有量は0.015%以下に限定する。一方、かかる効果を効率的に確保するためには、Sの含有量を0.010%以下に管理することがより好ましい。

【0027】

ニオブ(Nb)：0.005～0.040%

ニオブ(Nb)は、鋼板の加工性の確保及び高温結晶粒微細化の面から有効な元素である。本発明では、鋼中に固溶されたCと優先的に結合してNbC及び(Nb、W)C系炭化物を形成することにより、常温における耐時効性及び成形性を確保するとともに、かかる微細析出物によって高温における結晶粒成長を抑制する効果を提供する。かかる効果を得るためには、Nbを0.005%以上含有することが好ましい。但し、その含有量が0.040%を超えると、熱間加工性を低下させるだけでなく、再結晶温度が急激に上昇して極薄材の熱処理操作性を著しく低下させるという問題があるため、Nbの含有量は0.005～0.040%に制御することが好ましい。上記Nbの含有量は0.008～0.035%の範囲内であることがより好ましい。

20

【0028】

クロム(Cr)：0.10～0.50%

クロム(Cr)は、鋼の耐食性を向上させるだけでなく、高温物性の確保に有益な元素である。バッテリーケース用素材としての適用性の向上のためには、0.10%以上の添加が必要である。これに対し、0.50%を超えると、再結晶を遅延させて鋼板通板性を悪くするだけでなく、高価なクロムの使用量の増加に伴う製造コストの上昇要因として作用するため、Crの添加量は0.10～0.50%に制御することが好ましい。上記Crの含有量は0.13～0.45%の範囲内であることがより好ましい。

30

【0029】

タングステン(W)：0.02～0.07%

タングステン(W)は、高温物性及び耐食性の向上を目的に添加される元素である。かかる効果を確保するためには、0.02%以上の添加が必要である。但し、Wの含有量が0.07%を超えると、圧延性を悪化させる要因として作用するだけでなく、高価なタングステンの使用量の増加に伴う製造コストの上昇要因として作用するため、Wの含有量は0.02～0.07%に制御することが好ましい。上記Wの含有量は0.023～0.065%の範囲内であることがより好ましい。

40

【0030】

一方、上記合金成分のうちC、Nb、及びWは、上述した組成範囲を満たすとともに、下記関係式1を満たすことが好ましい。下記関係式1は、Cに対するNb及びWの有効原子比に関するものである。ニオブ(Nb)及びタングステン(W)の場合、単独で管理することも重要であるが、Cに対するNb及びWの有効原子比、すなわち、 $(2 \times Nb / 93) \times (W / 184) / (C / 12)$ が一定の範囲を満たすようにすることにより、(Nb

50

、W)系複合炭化物の析出条件を制御して、耐時効性及び加工性の常温特性だけでなく、高温における強度、サグ性、変形挙動のような高温特性をすべて確保することができる。

$(2 \times Nb / 93) \times (W / 184) / (C / 12)$ が 0.00025 未満の場合には、鋼中の固溶元素量が増加して常温耐時効性及び加工性が劣化し、(Nb、W)C系複合析出物の析出量が小さいことから、高温強度及び高温における動的変形時効現象を抑制することができない。これに対し、0.0015を超えると、コスト上昇の要因となり、且つ素材の再結晶温度が急激に上昇して熱処理時における通板性が悪くなるだけでなく、表面特性が劣化してめっき工程の作業性を低下させるという問題点があるため、 $(2 \times Nb / 93) \times (W / 184) / (C / 12)$ は 0.00025～0.0015の範囲を満たすことが好ましい。上記 $(2 \times Nb / 93) \times (W / 184) / (C / 12)$ は 0.00026～0.00145の範囲内であることがより好ましい。

【関係式1】 $0.00025 \leq (2 \times Nb / 93) \times (W / 184) / (C / 12) \leq 0.0015$

(但し、上記C、Nb、及びWは重量%である。)

【0031】

本発明の他の成分は鉄(Fe)である。但し、通常の製造過程では、原料や周囲の環境から意図しない不純物が不可避免的に混入される可能性があるため、これを排除することはできない。これらの不純物は、通常の製造過程における技術者であれば誰でも分かるものであるため、そのすべての内容を具体的に本明細書に記載はしない。また、本発明の冷延鋼板は、上述した合金組成の他に、必要に応じて、別の合金元素をさらに含むことができる。かかる合金元素について説明されていなくても、本発明の範囲を外れることはないことに留意する必要がある。

【0032】

本発明の冷延鋼板の微細組織は、面積%で、95%以上のポリゴナルフェライト及び5%以下の針状フェライトを含むことが好ましい。上記ポリゴナルフェライトの分率が95面積%未満の場合には、高温特性、特に高温強度の確保が難しくなる。また、針状フェライト分率が5%を超えると、材質硬化によって常温加工性が悪くなり、適切な形状を有するバッテリーケース用丸缶の製造に問題がある。

【0033】

また、本発明の冷延鋼板は、平均サイズが0.005～0.10μmである(Nb、W)C系析出物を含むことが好ましい。上記析出物の平均サイズが0.005μmよりも小さい場合には、結晶粒成長を抑制する面からは好ましいが、再結晶温度を上昇させて極薄材の焼鈍通板性を著しく悪くする。これに対し、析出物の平均サイズが0.10μmを超えると、高温作業時における結晶粒の異常成長を抑制する効果が減少して目標とする高温物性を確保することができないという問題点があるため、上記析出物の平均サイズは0.005～0.10μmの範囲内であることが好ましい。上記析出物の平均サイズは0.008～0.09μmの範囲内であることがより好ましい。

【0034】

一方、本発明の冷延鋼板は、少なくとも一面に合金化めっき層を含むことが好ましい。このとき、上記めっき層は、単層又は複層のめっき層、単層又は複層の合金化めっき層、或いはめっき層と合金化めっき層の複層を含むことができる。上記めっき層又は合金化めっき層は、耐食性を確保することができるものであれば、その種類に特に制限はなく、単層又は複層のめっき層及び／又は上記めっき層を熱拡散させることで得られる合金化めっき層を鋼板の少なくとも一面、好ましくは両面に形成させることが有利である。

【0035】

一方、本発明において、上記合金化めっき層は、Fe-Ni合金化めっき層であることができる。ここで、上記Fe-Ni合金化めっき層は、合金化率が5～25面積%であることが好ましい。例えば、本発明の冷延鋼板がバッテリーケース用鋼板に適用される場合には、鋼板の両面にFe-Ni合金化めっき層を含むことができる。上記Fe-Ni合金化めっき層の形成を介して、電池内容物のアルカリ成分に対して優れた耐食性を確保するこ

10

20

30

40

50

とができる。上記Fe-Ni合金化めっき層の合金化層の分率は、素材の耐食性及び表面硬度と密接な関係を有するため、適正な合金化層の分率を確保することが必要である。上記Fe-Ni合金化めっき層の合金化が5%未満の場合には、合金化度が低いため、めっき材の表面材質が硬化されて加工金型の寿命を劣化させるという問題が発生する可能性がある。これに対し、合金化率が25%を超えると、金型寿命の向上面からは有利であるが、表面層の耐食性が低下する現象が発生する可能性があるため、上記Fe-Ni合金化めっき層の合金化率は5～25%の範囲内であることが好ましい。上記Fe-Ni合金化めっき層の合金化率は6～23%の範囲内であることがより好ましい。ここで、合金化率とは、全Niめっき層のうち、FeとNiの界面において生成されるFeNi₂で構成されたFe及びNiの化合物層の分率を意味し、FeNi合金化めっき層の場合には、Feよりは硬いものの純粋Niに比べて軟らかい特性を示す。

10

【0036】

上記のように提供される本発明の冷延鋼板は、厚さが0.1～0.5mmであることができ、0.16～0.4mmの厚さを有することがより好ましい。

【0037】

また、本発明の冷延鋼板は、アイロン性、曲げ性、深絞り性などの様々な常温加工特性及び耐時効性、耐食性を満たすとともに、600℃における110MPa以上の高温強度、及び0.05mm以下のたわみ挙動などの高温特性をすべて満たす。

【0038】

以下、本発明の冷延鋼板の製造方法について説明する。

20

【0039】

まず、上述した合金組成を有する鋼スラブを加熱する。上記鋼スラブの加熱温度は、特に限定されるものではないが、好ましくは1180～1280℃であることができる。上記鋼スラブの加熱温度が1180℃未満の場合には、熱間圧延時に温度低下に伴う材質不均一を誘発するという問題がある。これに対し、1280℃を超えると、表面スケール(scale)層が増加して後続の作業時に表面欠陥を誘発するという欠点がある。

【0040】

次に、上記加熱されたスラブを900～950℃で熱間仕上げ圧延して熱延鋼板を得る。熱間仕上げ圧延温度が900℃未満の場合には、相対的に低温領域において熱間圧延が終了することによって、最終形成された結晶粒の混粒化が発生し、加工性及び圧延性が低下するという問題がある。これに対し、950℃を超えると、厚さ全般にわたって均一な圧延が行われず、結晶粒微細化が不十分になって結晶粒粗大化により衝撃靱性が低下し、表面スケールが増加して表面欠陥を誘発するため、上記熱間仕上げ圧延温度は900～950℃の範囲内であることが好ましい。

30

【0041】

その後、上記熱延鋼板を560～680℃で巻取る。上記巻取りは、ランアウトテーブル(ROT, Run-Out Table)によって所望の条件で冷却されてから行われることができる。一方、上記巻取り温度が560℃未満の場合には、熱間圧延材の材質が硬化して、次の工程である冷間圧延段階における圧延負荷を増加させて圧延操業性を低下させる要因となり、幅方向の温度不均一度が激しくなって低温析出物の析出様相が変化し、材質偏差及び加工性の低下の要因として作用するという問題がある。これに対し、巻取り温度が680℃よりも高い場合には、製品の結晶粒が成長して高温処理時における高温特性を低下させるだけでなく、素材の耐食性を低下させる要因として作用するため、上記巻取り温度は560～680℃に制御することが好ましい。上記巻取り温度は570～670℃の範囲内であることがより好ましい。

40

【0042】

上記巻取られた熱延鋼板を冷間圧延して冷延鋼板を得る。上記冷間圧延時における圧下率は80～95%であることが好ましい。上記冷間圧延時における圧下率は、素材の強度及び厚さを確保するために、80%以上であることが好ましい。但し、95%を超えると、圧延機のロール(Roll)キスによる設備問題の要因として作用する可能性がある。し

50

たがって、上記冷間圧延時における圧下率は80～95%の範囲内とすることが好ましく、より好ましくは85～90%であることが有利である。

【0043】

上記冷延鋼板を730～850℃で均熱処理する。上記均熱処理温度が730℃未満の場合には、再結晶された結晶粒の分率が低いため強度は高くなるのに対し、延性が低下してバッテリーケースを製作するための加工性を確保することができない。これに対し、850℃を超えて均熱処理すると、再結晶を完了させ、針状フェライト組織の変態駆動力を確保する面からは有利であるが、熱処理によるヒートバックル（Heat Buckle）のような欠陥を誘発し、鋼板の焼鈍通板性低下の要因として作用する。したがって、上記均熱処理温度は730～850℃の範囲内とすることが好ましい。上記均熱処理温度は735～840℃の範囲内であることがより好ましい。

10

【0044】

上記均熱処理された冷延鋼板を30～80℃/sの冷却速度で冷却する。上記冷却速度が30℃/s秒未満の場合には、熱処理後に得られる針状フェライト結晶粒の分率が低くなって高温における結晶粒の成長を抑制することが難しく、目標とする高温特性を確保することが難しくなる。これに対し、冷却速度が80℃/sを超えると、強度の上昇に伴う常温加工性の低下、幅方向の冷却不均一による形状不良、及び材質偏差の要因として作用する。したがって、上記冷却速度は30～80℃/sの範囲内であることが好ましい。上記冷却速度は、35～75℃/sの範囲内であることがより好ましい。

【0045】

上記冷却時における冷却終了温度は450～350℃であることが好ましい。上記冷却終了温度が350℃未満の場合には、素材形状の制御が難しいだけでなく、冷却設備の負荷増加要因として作用して素材の作業性を低下させる可能性がある。これに対し、450℃を超えると、鋼内の固溶元素の量を増加させて高温耐時効性を低下させるという問題が発生する可能性がある。したがって、上記冷却終了温度は450～350℃であることが好ましい。

20

【0046】

上記冷却する段階が終了した後、上記冷延鋼板の表面にめっき層を形成する段階をさらに含むことができる。また、本発明は、上記めっきされた冷延鋼板を合金化熱処理して、合金化めっき層が形成された冷延鋼板を得る段階をさらに含むことができる。めっき層を形成するためには、例えば、溶融めっき法や電気めっき法などのめっき方法が適用されることができ、その中でも、電気めっき法が好ましく適用されることができ。

30

【0047】

上記合金化熱処理は650～750℃で行われることが好ましい。上記合金化熱処理温度が650℃未満の場合には、所望の合金化分率を確保することができなくなり、バッテリーケースなどの加工性を悪くするという問題がある。これに対し、合金化熱処理温度が750℃を超えると、めっき層の合金化分率を確保する面からは有利であるが、めっき材の表面結晶粒が異常成長して加工性及び耐食性を劣化させる要因として作用する可能性がある。したがって、上記合金化熱処理温度は650～750℃の範囲内であることが好ましい。また、上記合金化熱処理は3秒以内の短時間の間に行うことが好ましい。上記合金化熱処理温度は660～740℃の範囲内であることがより好ましい。

40

【0048】

一方、上記めっき層はNiめっき層であり、上記合金化めっき層はFe-Ni合金化めっき層であることができる。上記Fe-Ni合金化めっき層は、Niめっき層を熱処理する方法などにより得ることができる。このとき、上記Niめっき層の厚さは1～5μmであることが好ましい。上記Niめっき層の厚さが1μm未満の場合には、耐食性を確保することが難しいという欠点がありうる。これに対し、5μmを超えると、耐食性確保には有利であるが、高価なNiの使用量の増加に伴うコスト上昇の要因になるだけでなく、硬いNi層が厚く形成されることによって加工時における加工不良の要因として作用する短所がありうる。したがって、上記Niめっき層の厚さは1～4μmの範囲内とすることがよ

50

り好ましい。

【実施例】

【0049】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。但し、下記実施例は、本発明を例示して、より詳細に説明するためのものにすぎず、本発明の権利範囲を限定するためのものではない点に留意する必要がある。本発明の権利範囲は、特許請求の範囲に記載された事項と、それから合理的に類推される事項によって決定されるものであるためである。

【0050】

(実施例)

下記表1の合金組成を有する鋼スラブを1230℃に加熱した後、上記鋼スラブを下記表2の条件で熱延、巻取り、均熱、冷却して、厚さ0.30mmの冷延鋼板を製造した。このように製造された冷延鋼板に対して、常温及び高温における特性を評価し、その結果を下記表3に示した。また、冷延鋼板をNiめっきした後、下記表2の合金化処理温度を適用して合金化処理を行うことにより、上記冷延鋼板の表面にFe-Ni合金化めっき層を形成した。

【0051】

下記表3に記載された特性のうち高温エイジング(Aging)の特性は、600℃で15分間維持してから高温引張試験を行った際に、動的変形時効が発生する場合には「発生」、動的変形時効が発生しない場合には「未発生」と示した。本発明で追求する目標は「未発生」を達成することである。

【0052】

また、耐サグ性試験は、全長250mm、幅30mmの素材を、熱処理設備を介して600℃で100時間加熱した後、鋼板のたわみを測定したものであり、そのたわみ程度が3mm未満の場合には良好(「○」)、3mm以上の場合には不良(「×」)と判定した。

【0053】

さらに、600℃における高温引張試験を介して得られた高温強度が110MPa未満の場合には不良(「×」)、110MPa以上の場合には良好(「○」)と判定した。

【0054】

加工性試験は、素材ブランクの直径に対する絞りダイの直径の比を示す絞り比が1.85である条件下において、常温絞り加工を行って、耳発生率が2.5%以上であるか又は加工亀裂(crack)が発生した場合には不良(「×」)、耳発生率が2.5%未満であり且つ加工亀裂も発生しない場合には良好(「○」)と示した。ここで、耳発生率は、絞り加工されたカップ(Cup)の{(平均山の高さ)-(平均谷の高さ)} / [0.5 × {(平均山の高さ)+(平均谷の高さ)}] × 100の式を用いて求めた。

【0055】

一方、めっきされた加工品の耐食性評価は、塩水噴霧実験(SST、Salt Spray Test)を介して行った。これにより、12時間以内に赤錆が発生すると不良(「×」)、赤錆発生時点が12時間を超えると良好(「○」)と示した。

【0056】

10

20

30

40

50

【表 1】

区分	合金組成 (重量%)									
	C	Mn	Al	P	N	S	Nb	Cr	W	関係式
発明鋼1	0.0018	0.28	0.029	0.008	0.0028	0.005	0.026	0.18	0.034	0.00069
発明鋼2	0.0024	0.41	0.043	0.007	0.0035	0.008	0.019	0.34	0.041	0.00046
発明鋼3	0.0014	0.36	0.051	0.011	0.0018	0.009	0.031	0.27	0.044	0.00137
発明鋼4	0.0021	0.23	0.044	0.009	0.0014	0.011	0.016	0.42	0.028	0.00030
比較鋼1	0.0028	0.37	0.025	0.006	0.0071	0.006	0.003	0.12	0.011	0.00002
比較鋼2	0.0057	0.42	0.019	0.012	0.0019	0.005	0.142	0.03	0.047	0.00164
比較鋼3	0.0022	0.89	0.132	0.009	0.0024	0.013	-	0.34	0.248	0
比較鋼4	0.0019	0.32	0.002	0.047	0.0034	0.029	0.024	0.92	-	0
比較鋼5	0.0164	0.11	0.047	0.008	0.0031	0.007	0.032	-	0.006	0.00002
[関係式] $(2 \times \text{Nb} / 93) \times (\text{W} / 184) / (\text{C} / 12)$ (但し、上記C、Nb、及びWは重量%である。)										

【0057】

10

20

30

40

50

【表 2】

区分	鋼種No.	熱間仕上げ 圧延温度 (℃)	巻取り 温度 (℃)	均熱処理 温度(℃)	冷却速度 (℃/s)	冷却終了 温度(℃)	合金化 熱処理 温度(℃)
比較例1	発明鋼1	790	580	740	65	425	780
発明例1		920	580	760	47	430	700
発明例2		920	580	780	73	410	740
発明例3	発明鋼2	910	620	760	57	385	670
発明例4		910	620	760	46	440	720
比較例2		910	500	760	52	480	720
発明例5	発明鋼3	930	660	750	64	410	690
発明例6		930	660	800	62	370	740
比較例3		930	660	700	21	410	730
発明例7	発明鋼4	920	640	780	55	415	730
比較例4		920	640	880	104	240	720
比較例5		920	720	800	67	410	600
比較例6	比較鋼1	910	620	780	43	420	730
比較例7	比較鋼2	910	620	780	48	425	730
比較例8	比較鋼3	910	620	780	45	425	740
比較例9	比較鋼4	910	620	780	51	420	740
比較例10	比較鋼5	910	620	780	54	390	740

【 0 0 5 8 】

10

20

30

40

50

【表 3】

区分	P.F 分率 (面積%)	析出物 平均 サイズ (μm)	合金化率 (%)	常温特性				600°Cにおける特性		
				加工性	耳発生率 (%)	加工 亀裂	耐食性	エイジン グ特性	耐サグ 性	高温 強度
比較例1	84	0.003	26.4	×	-	破断	○	×	×	×
発明例1	97	0.028	11.3	○	1.46	良好	○	○	○	○
発明例2	99	0.032	17.2	○	1.52	良好	○	○	○	○
発明例3	96	0.052	13.8	○	1.79	良好	○	○	○	○
発明例4	97	0.048	15.7	○	2.04	良好	○	○	○	○
比較例2	91	0.008	13.8	×	4.12	良好	○	○	○	○
発明例5	98	0.047	7.4	○	1.57	良好	○	○	○	○
発明例6	98	0.035	19.3	○	1.96	良好	○	○	○	○
比較例3	100	0.004	10.2	×	3.65	良好	○	×	×	×
発明例7	97	0.065	14.3	○	2.19	良好	○	○	○	○
比較例4	82	0.003	14.9	×	-	破断	○	×	×	×
比較例5	94	0.014	3.9	×	3.42	良好	×	×	○	○
比較例6	93	0.001	4.5	○	2.35	良好	×	×	×	×
比較例7	92	0.074	24.5	×	-	破断	○	×	○	○
比較例8	94	-	3.8	×	-	破断	×	×	×	×
比較例9	92	-	4.2	×	3.67	良好	×	×	×	×
比較例10	98	0.002	10.5	×	-	破断	○	×	×	×
上記 P F はポリゴナルフェライトを意味し、P、F 以外の微細組織は針状フェライトである。										

【0059】

上記表 1～3 から分かるように、本発明が提案する合金組成及び製造条件を満たす発明例 1～6 の場合には、微細組織、析出物の平均サイズ、合金化率などを満たすことで、高温における物性評価時に動的変形時効挙動が発生しないだけでなく、高温強度も 110MPa 以上を満たすとともに、たわみ性も 3mm 未満と耐サグ性も良好な結果を得ることができた。また、常温加工試験でも、絞りによる耳発生率は 2.5% 未満であるとともに、加工亀裂現象も発生しないため常温加工性にも優れていることが分かる。そして、塩水噴霧実験時に 12 時間が経過しても赤錆が発生しないため耐食性の面からも良好な結果を得ることができた。

【0060】

一方、本発明の合金組成を満たす発明鋼であるが、製造条件の一部が本発明の範囲を外れ

る比較例 1～5 の場合には、本発明が提案する微細組織の分率、析出物の平均サイズ、もしくは合金化率を満たさないか、又は熱処理工程において再結晶が完了しないという問題点などが示されるため、優れた高温特性を有さないか、又は常温における加工特性及び耐時効性が悪く示されることが確認できた。

【0061】

また、本発明の製造条件は満たすものの、本発明の合金組成を満たさない比較例 6～10 も、微細組織の分率、析出物の平均サイズ、又は合金化率を満たさないため、本発明で目的とした常温及び高温特性が不良の場合が示されることが分かる。

【0062】

その中でも、比較例 6 の場合には、耳 (Ear) 発生率 2.35%、絞り加工時に加工破断も発生しないため加工性は良好であったが、合金化率が低く耐食性を確保することができなかった。また、600℃における高温特性も全体的に不良であった。これは、Nb、Wなどの成分添加量が、本発明が提案する範囲よりも低いことから、(Nb、W)C系複合析出物の形成効果が減少したためであると考えられる。また、比較例 8～10 の場合には、鋼中の固溶元素量が多いため常温加工性が不良であるだけでなく、高温特性も目標とするものを得ることができないため、常温加工性及び高温特性をともに満たすことが難しかった。

【0063】

図 1 は発明例 2 を 600℃で 15 分間維持した後、高温引張試験した結果を示すグラフである。図 1 を介して分かるように、発明例 2 の場合には、高温引張試験時の変形が増加するにつれて均一な応力変化を示している。すなわち、動的変形時効が発生しないことが分かる。

【0064】

図 2 は比較例 6 を 600℃で 15 分間維持した後、高温引張試験した結果を示すグラフである。図 2 を介して分かるように、比較例 2 の場合には、応力-ひずみ曲線で変形が増加するにつれて応力が増加及び減少を繰り返す鋸刃状の応力変動挙動を示している。かかる変形挙動は、鋼の動的変形時効現象に起因するものであって、かかる挙動により、急激な熱衝撃時に局所的な変形増加による構造物の破断原因になりうる。

10

20

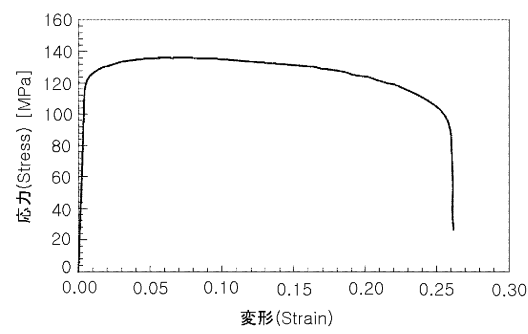
30

40

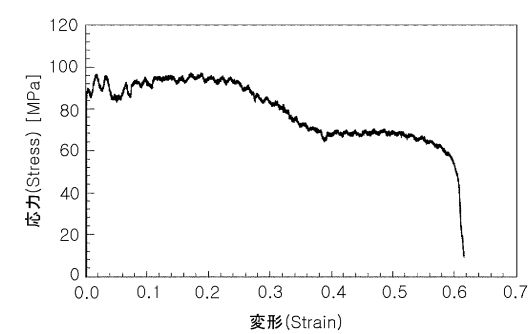
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 2 1 D

9/46

H

6 2 6 2 ポハン アイアン アンド スティール ワークス 気付

審査官 河口 展明

(56)参考文献

特開 2 0 1 3 - 2 2 4 4 6 0 (J P , A)

特表 2 0 1 3 - 5 1 2 3 3 7 (J P , A)

国際公開第 0 0 / 0 7 0 1 1 0 (W O , A 1)

国際公開第 2 0 1 3 / 0 0 2 3 5 6 (W O , A 1)

韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 2 - 0 1 3 4 3 9 0 (K R , A)

韓国公開特許第 1 0 - 2 0 1 1 - 0 0 6 3 1 9 4 (K R , A)

特開 2 0 0 6 - 3 2 8 4 4 3 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 2 2 C 3 8 / 0 0 - 3 8 / 6 0

C 2 1 D 9 / 4 6 - 9 / 4 8