

(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2018-90879

(P2018-90879A)

(43) 公開日 平成30年6月14日(2018.6.14)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
C 2 3 C	14/16	(2006.01)	C 2 3 C	14/16	A	4 K 0 2 7		
B 2 1 D	22/20	(2006.01)	B 2 1 D	22/20	G	4 K 0 2 9		
C 2 3 C	2/06	(2006.01)	C 2 3 C	2/06		4 K 0 3 7		
C 2 3 C	2/26	(2006.01)	C 2 3 C	2/26		4 K 0 4 2		
C 2 3 C	2/40	(2006.01)	C 2 3 C	2/40				
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁) 最終頁に続く								

(21) 出願番号 特願2016-237064 (P2016-237064)
 (22) 出願日 平成28年12月6日 (2016.12.6)

(71) 出願人 000001199
 株式会社神戸製鋼所
 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番
 4号
 (74) 代理人 110002000
 特許業務法人栄光特許事務所
 (72) 発明者 大友 亮介
 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番
 4号 株式会社神戸製鋼所内
 (72) 発明者 武田 実佳子
 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番
 4号 株式会社神戸製鋼所内
 Fターム(参考) 4K027 AA02 AA05 AA22 AB02 AB28
 AB42 AB43 AB44 AC73 AE21
 AE23
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱間プレス成形用鋼板、熱間プレス成形品の製造方法、および熱間プレス成形品

(57) 【要約】

【課題】 熱間プレス成形後に形成される塗膜との密着性に優れた熱間プレス成形品を提供する。

【解決手段】 本発明の熱間プレス成形用鋼板は、熱間プレス成形に用いられる鋼板であって、素地鋼板の少なくとも片面に、素地鋼板側から順に、亜鉛系めっき層、およびA1層を有しており、上記A1層におけるA1の付着量は0.4g/m²以上である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

熱間プレス成形に用いられる鋼板であって、

素地鋼板の少なくとも片面に、素地鋼板側から順に、亜鉛系めっき層、および A 1 層を有しており、前記 A 1 層における A 1 の付着量は 0.4 g/m^2 以上であることを特徴とする熱間プレス成形用鋼板。

【請求項 2】

前記亜鉛系めっき層における Zn の付着量は、熱間プレス成形用鋼板の単位面積当たり、片面で $40 \sim 100 \text{ g/m}^2$ である請求項 1 に記載の熱間プレス成形用鋼板。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の熱間プレス成形用鋼板を熱間プレス成形する熱間プレス成形品の製造方法。

【請求項 4】

素地鋼板の少なくとも片面に、素地鋼板側から順に、亜鉛系めっき層、および 1.0 質量% 以上の A 1 を含む A 1 酸化物層を有しており、

前記亜鉛系めっき層の表面から深さ $2 \mu\text{m}$ の領域における A 1 濃度は 1.8 質量% 以上であり、

前記素地鋼板と前記亜鉛系めっき層との界面における A 1 濃度は 1 質量% 未満であることを特徴とする熱間プレス成形品。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、熱間プレス成形用鋼板、熱間プレス成形品の製造方法、および熱間プレス成形品に関する。詳細には本発明は、例えば各種自動車の車体や部品などのように高い強度が要求される熱間プレス成形品、および当該熱間プレス成形品を製造するための素材として有用な熱間プレス成形用鋼板に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、自動車の軽量化のため、自動車の車体や部品などに引張強度が例えば 980 MPa を超える高強度鋼板が適用されている。一方、鋼板の高強度化に伴って、部品加工時の金型寿命低下、スプリングバックによる部品形状のばらつきなどの問題が増大している。上記問題を解決するため、熱間プレス成形またはホットスタンプと呼ばれる成形方法が開発されている。熱間プレス成形とは、鋼板を A c 1 変態点（例えば約 900 ）以上の温度に加熱してオーステナイト化し、成形し易くした後に高温域でプレス成形し、焼入れする方法である。熱間プレス成形によれば、鋼板の変形抵抗を低減できるため、上述したスプリングバックの問題も生じ難い。更に熱間プレス成形では、プレス成形と同時に焼入れを行うため、所望とする高強度を確保できる。よって、熱間プレス成形は、特に引張強度が 1470 MPa 以上の高強度鋼板の成形方法として広まりつつある。

【0003】

ところで自動車用部品のうち、高耐食性が求められるサイドメンバ、サイドシル、クロスメンバ、ピラー下部などの部品では、犠牲防食効果を発揮することが必須である。よって、これまでは、耐食性に優れた亜鉛めっき鋼板を素地鋼板として用い、上記亜鉛めっき鋼板に冷間加工を施して自動車用部品を製造してきた。近年では、上記亜鉛めっき鋼板を熱間プレス成形によって成形することで、高強度かつ高耐食性の自動車用部品が製造されるようになってきている。

【0004】

しかしながら、亜鉛めっき鋼板を用いて熱間プレス成形すると、加熱によりめっき層中の亜鉛が酸化し、熱間プレス成形後の鋼板表面には亜鉛の酸化皮膜（酸化亜鉛）が生成する。そのため、熱間プレス成形により得られた成形品の上に、更なる防錆目的で化成処理皮膜や、更にその上に電着塗装などにより塗膜を形成すると、上記塗膜との密着性（塗膜

10

20

30

40

50

密着性)が低下したり、更には耐食性(塗装後耐食性)が低下する。その結果、製品としての価値が低減し、自動車部品として適用できないという問題がある。

【0005】

そこで、例えば特許文献1には、熱間プレス成形後の塗装後耐食性と塗膜密着性の双方を安定して得ることができる技術が開示されている。詳細には特許文献1には、亜鉛系めっき鋼板を用いて熱間プレス成形を行った後に適度のショットブラストを施すことで、熱間プレス成形品の塗膜密着性が一層安定することが記載されている。また、亜鉛系めっき鋼板を加熱・成形すると、鉄-亜鉛固有相を含む亜鉛系めっき層とその上層に生成した酸化亜鉛層を有する皮膜構造となり、さらに、この酸化亜鉛層の一部を除去することにより、目的とする性能を有する熱間プレス成形品が安定して得られることも記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2004-323897号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記特許文献1は、熱間プレス成形後にショットブラストを施す技術であり、生産工程および生産時間の増加を招いて生産性が低下する。

【0008】

20

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、熱間プレス成形後、塗装などにより形成される塗膜との密着性に優れた熱間プレス成形品、熱間プレス成形品の製造方法、および上記熱間プレス成形品を製造するための熱間プレス成形用鋼板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決し得た本発明の熱間プレス成形用鋼板は、熱間プレス成形に用いられる鋼板であって、素地鋼板の少なくとも片面に、素地鋼板側から順に、亜鉛系めっき層、およびA1層を有しており、上記A1層におけるA1の付着量は 0.4 g/m^2 以上であるところに要旨を有する。

30

【0010】

本発明の好ましい実施形態において、上記亜鉛系めっき層におけるZnの付着量は、熱間プレス成形用鋼板の単位面積当たり、片面で $40\sim 100\text{ g/m}^2$ である。

【0011】

本発明には、上記熱間プレス成形用鋼板を熱間プレス成形する熱間プレス成形品の製造方法も包含される。

【0012】

また、上記課題を解決し得た本発明の熱間プレス成形品は、素地鋼板の少なくとも片面に、素地鋼板側から順に、亜鉛系めっき層、および1.0質量%以上のA1を含むA1酸化物層を有しており、上記亜鉛系めっき層の表面から深さ $2\text{ }\mu\text{m}$ の領域におけるA1濃度は1.8質量%以上であり、且つ、上記素地鋼板と前記亜鉛系めっき層との界面におけるA1濃度は1質量%未満であるところに要旨を有する。

40

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、塗膜密着性に優れた熱間プレス成形品が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、表2のNo.14の断面図を示す写真である。

【図2】図2は、表2のNo.16の断面図を示す写真である。

【図3】図3は、塗膜剥離試験で用いた鋼板の概略断面図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明者らは、上記目的を達成するため、検討を行った。その結果、素地鋼板として、亜鉛系めっき層の上に所定量のAlを含むAl層（以下、単にAl層と略記する場合がある。）を有する鋼板を用いると、特許文献1のように熱間プレス成形後にショットブラストなどの徐錆工程を余分に行わなくても塗膜密着性、更には塗装後耐食性に優れた熱間プレス成形品が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0016】

本明細書において塗膜密着性とは、亜鉛系めっき層の上に通常施される電着塗装膜などの塗膜との密着性を意味する。亜鉛系めっき層の上には通常、耐食性向上のため、上記塗膜が形成される。必要に応じて、上記塗膜の下地層として、リン酸亜鉛皮膜などの化成処理皮膜が形成されるため、上記化成処理皮膜を有する場合は、上記化成処理皮膜を介した上で上記塗膜との密着性を意味する。塗膜密着性は、特に塩化物イオンを含む腐食環境において顕著に劣化する。その原因は、塗膜に浸潤した水に含まれる溶存酸素と塩化物イオンにより、酸化亜鉛の下に存在する亜鉛系めっき層の腐食が進行するためと考えられている。本発明によれば、後記する実施例の欄で実証したとおり、塩化物イオンを含む苛酷な腐食環境下での塗膜密着性が高められる。

10

【0017】

なお、化成処理皮膜は当該皮膜を構成する結晶のアンカー効果により、上記塗膜との密着性は良好であるため、化成処理皮膜と上記塗膜との間の密着性が問題になることはない。

20

【0018】

本発明によって塗膜密着性が向上する理由は詳細には不明であるが、以下のように考えられる。

【0019】

熱間プレス成形時の加熱時において、まず、Al層の一部はその下の亜鉛系めっき層との間で合金化反応が進行し、Al-Zn系めっきの拡散層を形成する。また、Al層の一部は上記合金化反応の開始に引き続き、雰囲気中の酸素と反応してAl酸化物を形成する。酸化反応の際、下層の亜鉛系めっき層から拡散してきた亜鉛の他、下層の素地鋼板から拡散したMn等も最表面近傍に存在するため、酸化物はAlだけでなく亜鉛やMnの酸化物も含有することとなる。その結果、加熱後の亜鉛系めっき層の上には、1.0質量%以上のAlを含むAl酸化物層が形成されると共に、亜鉛系めっき層の表面から深さ2 μ mの領域におけるAl濃度（めっき表層のAl濃度）および素地鋼板と亜鉛系めっき鋼板との界面におけるAl濃度（地鉄との界面におけるAl濃度）が適切に制御される。このようにAl濃度が所定範囲に制御されたAl酸化物層を含む層構成とすることにより、酸化亜鉛による亜鉛系めっき層の腐食抑制効果が発揮されて、塗膜密着性が改善すると考えられる。

30

【0020】

なお、上記領域（めっき表層および地鉄との界面）以外の亜鉛系めっき層は、加熱後も、Al層を有しない亜鉛系めっき層を加熱したときと同様のめっき組成を有する。よって、Znの付着量が適切に制御された亜鉛系めっき層を設けることにより、塗膜密着性のみならず、塗装後耐食性も向上するようになる。

40

【0021】

まず、本発明の熱間プレス成形用鋼板について説明する。上述したとおり、本発明の熱間プレス成形用鋼板は、素地鋼板の少なくとも片面に、素地鋼板側から順に、亜鉛系めっき層、および所定量のAlを含むAl層を有する点に特徴がある。

【0022】

本発明に用いられる素地鋼板（母材鋼板）の種類は特に限定されず、熱間圧延鋼板、冷間圧延鋼板のいずれも用いることができる。詳細には、例えば熱間圧延鋼板表面の酸化皮膜を除去した鋼板、冷間圧延鋼板に、更に焼鈍などの熱処理を施した鋼板、上記の熱処理

50

後に表面を洗浄した鋼板などを用いることができる。

【0023】

上記素地鋼板の化学成分組成は、高強度の熱間プレス成形品が得られる限り、特に限定されないが、例えば、以下のように制御することが好ましい。

【0024】

C : 0.15 ~ 0.4 %

Cは、熱間プレス成形により得られるプレス成形品の強度を得るために重要な元素である。上記観点から、C量は0.15%以上であることが好ましく、より好ましくは0.18%以上、更に好ましくは0.20%以上である。一方、C量が過剰になると、プレス成形品の溶接性やプレス成形時の延性を確保することが困難である。上記観点から、C量は

10

【0025】

Si : 0%超、3%以下

Siは、焼入れ時に残留オーステナイトを形成させる作用を有する。また、固溶強化によって、延性をあまり劣化させずに強度を高める作用も有する。このような効果を有効に発揮させるためには、Si量は0.5%以上であることが好ましく、より好ましくは1.0%以上、更に好ましくは1.2%以上である。一方、Si量が過剰になると、熱間プレス後の靱性などが劣化する。よって、Si量は3%以下であることが好ましく、より好ましくは2.5%以下、更に好ましくは2.0%以下、更により好ましくは1.8%以下である。

20

【0026】

Mn : 0 ~ 3 %

Mnは、必要によって添加される元素である。Mnは焼入れ性を高め、加熱後の冷却中にフェライト、パーライト、ベイナイトの生成を抑制し、高強度の確保に寄与する元素である。このような効果を有効に発揮させるため、Mn量は0.5%以上であることが好ましく、より好ましくは0.8%以上、更に好ましくは1.0%以上である。一方、熱間圧延の負荷などを考慮すると、Mn量は3%以下であることが好ましく、より好ましくは2.8%以下、更に好ましくは2.5%以下、更により好ましくは2.1%以下である。

【0027】

Al : 0%超、0.10%以下

Alは、脱酸元素として有用な元素である。上記観点から、Al量を好ましくは0%超、より好ましくは0.01%以上とする。しかしながら、Al量が過剰になると Al_2O_3 の生成により延性などが劣化する。よって、Al量は0.10%以下であることが好ましく、より好ましくは0.08%以下、更に好ましくは0.05%以下である。

30

【0028】

B : 0 ~ 0.01 %

Bは、必要によって添加される元素であり、鋼板の焼入れ性向上に有効な元素である。このような効果を有効に発揮させるため、B量は、好ましくは0.0002%以上、より好ましくは0.0003%以上、更に好ましくは0.0005%以上である。一方、B量を過剰になると上記効果が飽和するため、B量は0.01%以下であることが好ましく、より好ましくは0.008%以下、更に好ましくは0.005%以下である。

40

【0029】

本発明に用いられる素地鋼板の基本的な化学成分組成は上記の通りであり、残部は鉄および不可避免的不純物である。上記不可避免的不純物としては、例えばP、S、N、O、Hなどの製造上不可避免的に含まれる不純物が挙げられる。また、本発明による上記特性を阻害しない程度の微量成分、例えばMg、Ca、Sr、Baの他、Laなどの希土類元素；Zr、Hf、Ta、W、Moなどの炭化物形成元素などが含まれていても良い。

【0030】

上記素地鋼板は、必要によって、以下に記載のとおり、(a) Ti : 0%超、0.1%

50

以下、(b) Cr、Ni、およびCuよりなる群から選択される1種以上：合計で0%超、1%以下などの選択成分を含有することができる。

【0031】

Ti：0%超、0.1%以下

Tiは、Nを固定し、Bを固溶状態で維持して焼入れ性の改善に寄与する元素である。このような効果を有効に発揮させるためには、Ti量は0.04%以上であることが好ましく、より好ましくは0.05%以上、更に好ましくは0.06%以上である。しかしながら、Ti量が過剰になって0.1%を超えると、TiCが多量に形成されて、析出強化により強度は上昇するが延性が低下する。そのため、Ti量は0.1%以下であることが好ましく、より好ましくは0.09%以下、更に好ましくは0.08%以下である。

10

【0032】

Cr、Ni、およびCuよりなる群から選択される1種以上：合計で0%超、1%以下

Cr、Ni、およびCuは、加熱後の冷却中におけるフェライト、パーライトおよびベイナイトの生成を防止し、残留オーステナイトの確保に有効に寄与する元素である。これらの元素は単独で添加しても良いし、二種以上を併用しても良い。このような効果を有効に発揮させるためには、上記元素の合計量は0.01%以上であることが好ましく、より好ましくは0.05%以上、更に好ましくは0.06%以上である。なお、上記元素の合計量が増加するにつれて添加コストが上昇するため、上記元素の合計量は1%以下であることが好ましく、より好ましくは0.9%以下、更に好ましくは0.8%以下である。

20

【0033】

本発明の熱間プレス成形用鋼板は、上記素地鋼板の少なくとも片面に、素地鋼板側から順に、亜鉛系めっき層、およびAl層を有する。

【0034】

ここで、上記「亜鉛系めっき層、およびAl層」の層は、素地鋼板の少なくとも片面に存在していれば良く、素地鋼板の両面に存在していても良い。

【0035】

詳細には、まず、上記素地鋼板の上(直上)に、亜鉛を主体とする亜鉛系めっき層を有する。亜鉛主体の亜鉛系めっき鋼板を用いることにより、自動車の走行時に飛び石などによって生じる塗膜やめっき層のチップングに起因する腐食を防止して、チップングした箇所の耐食性確保に必要な犠牲防食性を確保することができる。

30

【0036】

ここで「主体とする」とは、亜鉛をおおむね、75質量%以上含むものを意味し、亜鉛を100質量%含む純亜鉛めっき鋼板も含まれる。亜鉛以外に、Fe、Ni、Alなどの合金元素を含んでも良く、例えばFe-Zn合金めっき鋼板(合金化溶融亜鉛めっき鋼板)、Ni-Zn合金めっき鋼板、Al-Zn合金などが挙げられる。

【0037】

これらのうち上記Al-Zn合金としては、例えば典型的な溶融めっきのように少量(0.05~0.2%程度)のAlを含むAl-Znめっき鋼板の他、約2%以下のAlを含むAl-Znめっき鋼板が挙げられる。

40

【0038】

上記亜鉛系めっき層におけるZnの付着量(Znめっき付着量)は、塗装後耐食性向上の観点から、片面当たり、40g/m²以上であることが好ましい。より好ましくは45g/m²以上である。但し、Znの付着量が多すぎても上記効果は飽和して経済的に無駄であるため、おおむね、100g/m²以下であることが好ましい。より好ましくは80g/m²以下である。

【0039】

上記亜鉛系めっき層の上(直上)にAl層を有する。本発明の鋼板は特に所定量のAlを含むAl層を設けた点に特徴があり、これにより、塗膜密着性が向上する。

【0040】

本発明に用いられるAl層は、Alを含む層であれば特に限定されず、純Al、Alを

50

主体とする合金の両方を含む。ここで「主体とする」とは、Alを約80質量%以上含むことを意味し、具体的には、例えばAl-Mg系合金、Al-Si系合金などが挙げられる。

【0041】

Al層による塗膜密着性向上効果を有効に発揮させるため、Al層におけるAl量は金属Al量換算で、片面あたり0.4g/m²以上である。好ましくは1g/m²以上であり、より好ましくは1.5g/m²以上である。Al付着量の上限は、塗膜密着性の観点からは特に限定されないが、過剰になると熱間プレス成形後の犠牲防食性が低下する虞があるため、好ましくは5g/m²以下、より好ましくは3g/m²以下である。

【0042】

次に、本発明の熱間プレス成形用鋼板を製造する好ましい方法について説明する。

【0043】

まず、素地鋼板を用意する。前述したとおり、素地鋼板の種類は特に限定されず、熱延鋼板、冷延鋼板の両方が用いられる。熱延鋼板の製造方法も特に限定されず、例えば熱間圧延前の加熱温度：約1100～1300、仕上げ圧延温度：約800～950、巻取り温度：約500～700にて製造することができる。冷延鋼板を製造する方法も特に限定されず、例えば熱延鋼板に対して、例えば冷延率3～70%の冷間圧延を施して製造することができる。

【0044】

必要に応じて、冷延鋼板に対して、更に焼鈍などの熱処理を行ってもよい。焼鈍により、素地鋼板の硬さを調節でき、製造性、通板安定性などを改善することができる。

【0045】

素地鋼板の板厚は、熱延鋼板の場合、例えば2.0～3.5mm；冷延鋼板の場合、例えば0.8～1.8mmであることが好ましい。

【0046】

次に、上記素地鋼板に亜鉛系めっき層を形成する。めっき層の形成方法は特に限定されず、溶融亜鉛めっき、電気亜鉛めっきを採用することができる。めっき条件は特に問わず、一般的に行われている方法を採用することができる。また、上記めっき後に合金化処理を更に行ってもよい。具体的には、亜鉛系めっき層の種類や膜厚などに応じて、適宜好適なめっき方法を採用すれば良い。

【0047】

例えば溶融亜鉛めっき層を形成するときの好ましいめっき条件は、めっき槽の浴温度：420～480程度、浸漬時間：1～10秒程度である。合金化処理も特に限定されないが、例えば大気や窒素などの雰囲気下、470～580で20秒～10分間保持することが好ましい。上記合金化温度から室温までの冷却条件も特に限定されないが、例えば、10～50/秒程度の平均冷却速度で冷却を行うことが好ましい。電気亜鉛めっきを採用する場合、例えばNi-Znめっきを用いるとウイスカの抑制に有効である。

【0048】

なお、塗装後耐食性向上の観点から、亜鉛系めっき層におけるZn量の付着量を、好ましくは40～100g/m²の範囲に制御するためには、例えばめっき時間、めっき層中のZn量、めっき浴からの引き上げ速度、ガスワイピングのガス流量などを適切に制御することが好ましい。

【0049】

次に、上記亜鉛系めっき層の上にAl層を形成する。具体的には、例えば亜鉛系めっき鋼板をブランクに切断してから、スパッタ蒸着等の気相成膜法によって形成することができる。

【0050】

以上、本発明の熱間プレス成形用鋼板について説明した。

【0051】

本発明の熱間プレス成形品は、上記鋼板を熱間プレス成形して製造される。熱間プレス

10

20

30

40

50

成形の条件は特に限定されず、当該技術分野で用いられる方法を採用することができる。具体的には、素地鋼板のブランクを、その後の熱間プレス成形時の急冷によって所望の部品硬さが得られる温度、一般的には900程度まで10分程度で加熱し、プレス機まで搬送した後に熱間プレス成形を行い、成形と同時に焼入れを行うことにより熱間プレス成形品を製造する。

【0052】

本発明の熱間プレス成形品は、素地鋼板の少なくとも片面に、素地鋼板側から順に、亜鉛系めっき層、および1.0質量%以上のAlを含むAl酸化物層を有しており、前記亜鉛系めっき層の表面から深さ2 μ mの領域におけるAl濃度は1.8質量%以上であり、且つ、前記素地鋼板と前記亜鉛系めっき層との界面におけるAl濃度は1質量%未満である。

10

【0053】

前述したとおり、熱間プレス成形用鋼板を構成するAl層の一部は、加熱によって上記のAl酸化物層に変化する。Al酸化物層のAl量が1.0質量%未満では、熱間プレス時にめっき層の酸化反応が不安定になり、部分的に耐食性に劣る箇所が発生する場合がある。好ましくは2質量%以上であり、より好ましくは3質量%以上である。但し、Al酸化物層のAl量が過剰になると、塗装後耐食性が低下するため、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。

【0054】

更に亜鉛系めっき層の表面から深さ2 μ mの領域（以下、めっき表層と略記する場合がある。）におけるAl濃度は1.8質量%以上であり、且つ、素地鋼板と前記亜鉛系めっき層との界面近傍（以下、地鉄との界面と略記する場合がある。）におけるAl濃度は1質量%未満である。これにより、所望とする塗膜密着性が得られる。

20

【0055】

ここで、図1および図2を用いて、上記「めっき表層」および「地鉄との界面」の領域を説明する。図1は後記する表2のNo.14の断面図であり、図2は表2のNo.16の断面図である。

【0056】

まず、上記「めっき表層」とは、加熱により亜鉛系めっき層の表面に生じた酸化亜鉛の酸化膜の直下から深さ2 μ mの領域を意味する。実際には図に示すように亜鉛系めっき層の最表面は凹凸を有するため、最表面から深さ2 μ m（縦）で、且つ、亜鉛系めっき層表面に平行に2~20 μ m範囲の長さ（横）を有する長方形（図中、)の領域を複数箇所選択して、各長方形（)を構成する長さ（横）を測定する。測定は、各長方形を構成する長さ（横）の合計が100 μ m以上になるまで行い、合計長さを長方形の測定数で割った平均値を「めっき表層」とする。この「めっき表層」に存在するAl濃度を、後記する実施例に記載のように走査型電子顕微鏡 - エネルギー分散型X線分光法（Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy、SEM - EDX）にて測定する。

30

【0057】

また、上記「地鉄との界面」は、上記SEM - EDXにて鋼板断面を観察したとき、亜鉛が存在する領域と亜鉛が存在しない領域との界面から、亜鉛系めっき層側に向かって厚さ2 μ mの領域を意味する。但し、亜鉛系めっき層の最表面は凹凸を有するため、前述した「めっき表層」の場合と同様、最表面から深さ2 μ m（縦）で、且つ、界面に平行に2~20 μ m範囲の長さ（横）を有する長方形（図中、)を複数箇所選択して、各長方形（)を構成する長さ（横）を測定する。測定は、各長方形を構成する長さ（横）の合計が100 μ m以上になるまで行い、合計長さを長方形の測定数で割った平均値を「地鉄との界面」とする。この「めっき表層」に存在するAl濃度を、上記SEM - EDXにて測定する。

40

【0058】

本発明者らの実験結果によれば、上記「めっき表層」および「地鉄との界面」における

50

A1濃度は塗膜密着性向上と密接に寄与していることが判明した。熱間プレス部品では、酸化膜直下のめっき層の溶解によって腐食環境での塗膜密着性が劣化すると考えられるが、上記「めっき表層」のA1濃度(めっき層直下のA1濃度)を高めることで密着性を改善することができる。但し、めっき層の下層までA1濃度が高くなってしまうと、亜鉛系めっきの本来の特性である犠牲防食性能が劣化するため、上記「地鉄との界面」のA1濃度(下層のA1濃度)を抑制しためっき構成とした。

【0059】

具体的には、所望とする塗膜密着性を有効に発揮させるためには、めっき表層におけるA1濃度は1.8質量%以上であり、好ましくは2.0質量%以上、より好ましくは2.5質量%以上である。但し、上記濃度が増大すると、めっき層の犠牲防食性能が劣化するため、その上限は15質量%以下であることが好ましい。同様に、所望とする塗膜密着性を有効に発揮させるためには、地鉄との界面におけるA1濃度は1質量%未満であり、好ましくは0.8質量%以下、より好ましくは0.7質量%以下である。なお、その下限は、めっき層と素地鋼板の合金化反応の安定性や亜鉛付着量の制御のし易さなどを考慮すると、おおむね、0.1質量%以上である。

10

【0060】

本発明の熱間プレス成形品は、通常の熱間プレス成形品と同様、耐食性向上の目的で、必要に応じて化成処理皮膜と、電着塗装などの塗膜とを順次有する。電着塗装によって形成される塗膜は、更に塗膜の均一性に優れている。電着塗装の方法は特に限定されず、例えばカチオン電着塗装などが挙げられる。また、必要に応じて施される化成処理皮膜は、上記塗膜の下地層として有用であり、例えば、リン酸亜鉛皮膜などが挙げられる。

20

【実施例】

【0061】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例によって制限されず、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【0062】

下記表1に示すA~Cの化学成分組成を有する鋼材(残部は、鉄およびP、S以外の不可避的不純物)を溶製し、鑄造してスラブを得た後、加熱温度1250、仕上げ圧延温度900、巻き取り温度600の条件で熱間圧延を行って板厚2.3mmの熱延鋼板を製造した。この熱延鋼板に冷間圧延を行って板厚1.4mmの冷延鋼板を得た。

30

【0063】

このようにして得られた冷延鋼板に溶融亜鉛めっき処理を行い、鋼板の両面に亜鉛系めっき層を有する溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。また、一部の試料については、溶融亜鉛めっき処理後、直ちに合金化処理を施して、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を製造した。

【0064】

ここで、上記溶融亜鉛めっき処理および合金化処理はいずれも、雰囲気制御が可能で加熱冷却機構と亜鉛めっき浴となる坩堝を備え、めっき処理および合金化処理を一貫工程で実施可能な実験炉を用いて行った。溶融亜鉛めっき処理は、460の0.13%A1-Zn浴に3秒間浸漬して行った。また、合金化処理は5% H_2-N_2 (露点-45)の雰囲気にて、550で20秒間保持して行った。合金化処理の冷却は、Arガスの吹き付けにより行った。また、冷却開始から室温までの平均冷却速度は10~15/secとした。

40

【0065】

亜鉛めっき鋼板および合金化亜鉛めっき鋼板のZn付着量は、ガスワイピングにより調整し、実績はICP(Inductively Coupled Plasma、誘導結合プラズマ)発光分光分析により測定した。Zn付着量は片面あたり、30~100g/m²とした。

【0066】

上記の方法で製造した溶融亜鉛めっき鋼板および合金化溶融亜鉛めっき鋼板を50mm

50

× 150 mmの大きさに切断した後、真空スパッタ蒸着により、亜鉛系めっき層の上にAl層を形成した。Al層の付着量は成膜時間で調整し、0 (Al層の形成なし) ~ 10 g / m²とした。

【0067】

次に、上記の方法で作製した鋼板に対し、熱間プレス成形を模擬して通電加熱方式で加熱した。加熱パターンは、室温から900 までの範囲を30秒かけて加熱した後、N₂ガスの吹き付けにより冷却した。詳細には、900 から350 までの範囲の平均冷却速度が30 /秒となるように冷却ガスを一定の流量に設定した。その後、350 から室温までの範囲を放冷した。

【0068】

その結果、加熱後の亜鉛系めっき層の上には、1.0質量%以上のAlを含むAl酸化物層が形成されていることを確認した(表には示さず)。上記の確認は、グロー放電発光分析装置(Glow Discharge Optical Emission Spectrometry、GD-OES)による元素プロファイルで、酸素濃度が10質量%以上の表層の平均Al濃度を測定することにより行なった。

【0069】

(各Al濃度の測定)

加熱後、各鋼板の断面を前述したSEM-EDXにより分析し、亜鉛系めっき層の表面から深さ2 μmの領域(めっき表層)におけるAl濃度、および素地鋼板と亜鉛系めっき層との界面近傍(地鉄との界面)におけるAl濃度を測定した。本実施例では、上記SEM-EDXとして、日本電子株式会社製の電界放出型走査電子顕微鏡JSM-7001F (FE-SEM)を用いた。

【0070】

上記加熱後の各鋼板に対し、アルカリ脱脂洗浄、表面調整、およびリン酸亜鉛処理を行った後、電着塗装を行った。具体的には、上記リン酸亜鉛処理は、日本パーカライジング(株)製のバルボンドL3065 (PB-L3065)に2分間浸漬して、リン酸亜鉛の付着量を3 g / m²前後に調整した。また、上記表面調整は、上記リン酸亜鉛処理液に対応するものを使用した。また、上記電着塗装は、日本ペイント(株)製のカチオン電着塗料(パワーニックスエクセル1220)を用いて電圧170Vにて塗装、180 で15分焼付けを行い、塗膜の膜厚を15 μmに調整した。

【0071】

(塗膜密着性の評価)

上記のようにして塗膜を形成した各鋼板を、5重量%のNaCl水溶液に、50 で700時間浸漬した。浸漬の際には、各鋼板の端部をシールし、端部からの腐食や浸漬水の浸潤効果が無視できるようにした。浸漬終了後、図3に示す評価対象について、セロハンテープによる塗膜剥離試験を行い、電着塗装が剥離した部分の剥離面積率を評価した。評価対象の領域は、熱間プレス成形を模擬した上記加熱処理時において均熱が保たれている鋼板長手方向の中央部約100 mm × 幅方向約40 mm (評価面積: 40 mm × 100 mm = 4000 mm²)とした。評価面積(4000 mm²)に占める塗膜剥離面積率を画像処理によって評価し、3%以下を合格とした。浸漬の際には、サンプルの端部はシールを行い、端部からの腐食や浸漬水の浸潤効果が無視できるようにした。

【0072】

(塗装後耐食性の評価)

上記のようにして形成した塗膜に60°のクロスカットで人工的な塗膜傷を形成した。次に、スガ試験機株式会社製の複合サイクル試験機を用いて、JASO-CCTモードの環境下に90日間暴露した。次に、ネオスCS500を用いて塗膜を剥離除去した後、液体ホーニングによる除錆処理を行ってから、クロスカット部の侵食深さを測定した。具体的には、クロスカット部において、カットラインに沿って等間隔に選択した10箇所の侵食深さを接触式のニードルで測定し、その平均値を侵食深さとした。このようにして得られた侵食深さが0.10 mm以下の場合を塗装後耐食性に優れる(良)と評価し、0.1

10

20

30

40

50

0 mm を超える場合を塗装後耐食性に劣る（不良）と評価した。

【 0 0 7 3 】

これらの結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 4 】

【 表 1 】

鋼種 記号	鋼板成分(単位:質量%、残部:鉄および不可避免的不純物)										
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Al	Ti	B	S	P
A	0.21	1.22	2.2	-	-	-	0.04	0.055	0.0020	0.003	0.005
B	0.20	0.19	1.23	-	-	-	0.04	-	0.0035	0.003	0.006
C	0.21	1.2	1.2	0.02	0.01	0.02	0.03	0.05	0.0020	0.003	0.006

10

【 0 0 7 5 】

【表 2】

No.	鋼種記号	亜鉛系めっき層	Al層	合金化の有無	加熱後の表面分析		塗膜密着性		塗装後耐食性	
		亜鉛付着量 (g/m ²)	Al付着量 (g/m ²)		めっき表層のAl濃度 (%)	地鉄との界面のAl濃度 (%)	剥離面積率 (%)	判定	侵食深さ (mm)	判定
1	A	35	0	有	0.2	0	7	不良	0.15	不良
2	A	35	0.2	有	0.9	0.3	8	不良	0.22	不良
3	A	35	0.6	有	2.2	0.4	1	良	0.17	不良
4	A	35	1.8	有	3.8	0.8	2	良	0.19	不良
5	A	35	2.5	有	4.6	0.6	2	良	0.16	不良
6	A	35	0	無	0.2	0.5	12	不良	0.14	不良
7	A	35	0.2	無	1.3	0.5	8	不良	0.22	不良
8	A	35	0.5	無	2.2	0.3	2	良	0.23	不良
9	A	35	2.2	無	4.2	0.7	2	良	0.19	不良
10	A	59	0	有	0.3	0.2	25	不良	0.07	良
11	A	59	0.3	有	1.5	0.6	18	不良	0.04	良
12	A	59	0.6	有	2.2	0.8	0	良	0.04	良
13	A	59	2.3	有	4.2	0.9	1	良	0.03	良
14	A	59	0	無	0.1	0.1	21	不良	0.04	良
15	A	59	0.2	無	1.2	0.4	16	不良	0.03	良
16	A	59	0.4	無	1.9	0.2	3	良	0.07	良
17	A	59	2.1	無	4.0	0.5	1	良	0.04	良
18	A	95	0	有	0.3	0.3	22	不良	0.03	良
19	A	95	0.3	有	1.6	0.5	10	不良	0.02	良
20	A	95	0.6	有	2.1	0.3	1	良	0.05	良
21	A	95	2.2	有	4.3	0.5	1	良	0.04	良
22	B	62	0	有	0.3	0.3	12	不良	0.05	良
23	B	62	0.5	有	2.1	0.8	1	良	0.07	良
24	B	62	2.3	有	4.1	0.7	0	良	0.06	良
25	C	64	0	有	0.2	0.5	14	不良	0.06	良
26	C	64	0.4	有	1.8	0.1	0	良	0.06	良
27	C	64	2.1	有	4.2	0.4	1	良	0.03	良

【0076】

表1の鋼種記号Aを用いた表2のNo. 12、13、16、17、20、21；表1の鋼種記号Bを用いた表2のNo. 23、24；表1の鋼種記号Cを用いた表2のNo. 26、27はいずれも、Al層におけるAl付着量が適切に制御された本発明例であり、加熱後のめっき表層のAl濃度は1.8質量%以上であり、地鉄との界面におけるAl濃度は1質量%未満であった。その結果、鋼種にかかわらず、また合金化の有無にかかわらず、いずれの鋼板も塗膜密着性に優れている。また、上記鋼板は、亜鉛系めっき層のZn付着量がNo. 3～5、8、9のように35g/m²でなく、すべて40g/m²以上に制御されているため、塗装後耐食性にも優れている。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 7 】

これに対し、下記例は本発明の要件を満足しない比較例であり、以下の不具合を有している。

【 0 0 7 8 】

まず、表 2 の No . 1、 6、 1 0、 1 4、 1 8、 2 2、 2 5 はいずれも、亜鉛系めっき層の上に A l 層を形成しなかった例である (A l 層の欄 0)。その結果、加熱後のめっき表層および地鉄との界面における A l 濃度が低減したため、亜鉛系めっき層中の亜鉛の酸化が抑制されず、塗膜密着性が低下した。これらのうち No . 1、 6 は、亜鉛系めっき層の Z n 付着量が 4 0 g / m² 未満のため、塗装後耐食性も低下した。

【 0 0 7 9 】

また、表 2 の No . 2、 7、 1 1、 1 5、 1 9 はいずれも、亜鉛系めっき層の上に A l 層を形成したが、A l 付着量が少ない例であり、加熱後のめっき表層における A l 濃度が低く、塗膜密着性が低下した。これらのうち No . 2、 7 は、亜鉛系めっき層の Z n 付着量が 4 0 g / m² 未満のため、塗装後耐食性も低下した。

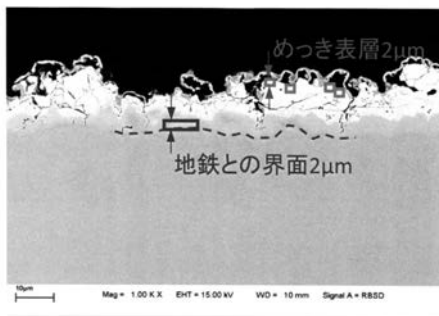
【 0 0 8 0 】

参考のため、A l 付着量が異なる市販の A l めっき鋼板 (J I S G 3 3 1 4 の S A 1 C、A l 付着量は片面あたり 4 5 g / m² または 7 2 g / m²、板厚 1 . 2 m m) を用意して上記と同様の加熱を行って塗膜密着性および塗装後耐食性を測定した。その結果、塗膜密着性は良好であるが、亜鉛めっき層を有しないため、塗装後耐食性が低下した (表には示さず)。

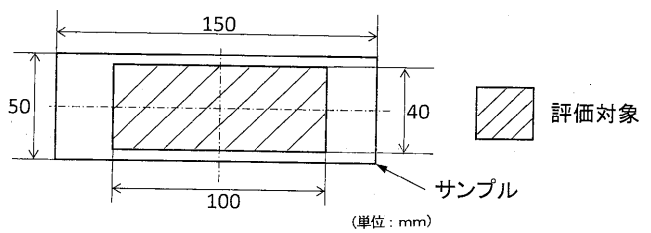
10

20

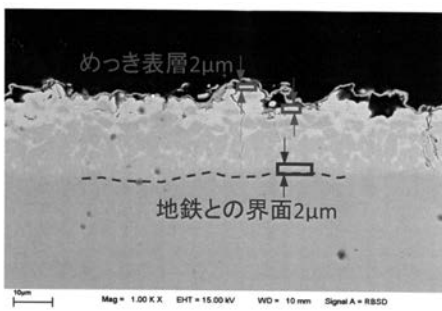
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 2 3 C 14/58 (2006.01)	C 2 3 C 14/58	B
C 2 2 C 38/06 (2006.01)	C 2 2 C 38/06	
C 2 2 C 38/00 (2006.01)	C 2 2 C 38/00	3 0 1 T
C 2 2 C 38/58 (2006.01)	C 2 2 C 38/58	
C 2 2 C 18/04 (2006.01)	C 2 2 C 38/00	3 0 1 W
C 2 1 D 9/46 (2006.01)	C 2 2 C 18/04	
C 2 1 D 9/00 (2006.01)	C 2 1 D 9/46	J
C 2 1 D 1/18 (2006.01)	C 2 1 D 9/46	U
	C 2 1 D 9/00	A
	C 2 1 D 1/18	C

F ターム(参考) 4K029 AA02 BA03 CA05 GA00
 4K037 EA01 EA02 EA06 EA11 EA13 EA15 EA16 EA20 EA23 EA25
 EA27 EA28 EA31 EB06 EB07 EB09 EB12 FA02 FA03 FC03
 FC04 FE01 FE02 FE03 FG01 GA02 GA03 GA05
 4K042 AA25 BA06 BA13 BA14 CA02 CA05 CA06 CA10 CA12 DA01
 DC01 DC02 DD01 DE02 DE03 DE05 DE06