

(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2004-244704

(P2004-244704A)

(43) 公開日 平成16年9月2日(2004.9.2)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 2 3 C 2/12	C 2 3 C 2/12	4 K O 2 7
C 2 2 C 21/00	C 2 2 C 21/00	M
C 2 2 C 38/00	C 2 2 C 38/00	3 O 1 T
C 2 2 C 38/60	C 2 2 C 38/60	
C 2 3 C 2/28	C 2 3 C 2/28	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-37804 (P2003-37804)	(71) 出願人	000006655
(22) 出願日	平成15年2月17日 (2003.2.17)		新日本製鐵株式会社
			東京都千代田区大手町2丁目6番3号
		(74) 代理人	100074790
			弁理士 椎名 彊
		(74) 代理人	100097995
			弁理士 松本 悦一
		(72) 発明者	真木 純
			福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新
			日本製鐵株式会社八幡製鐵所内
		(72) 発明者	末廣 正芳
			福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新
			日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塗装後耐食性に優れた高強度A I系めっき鋼板および高強度自動車部品並びにその製造法

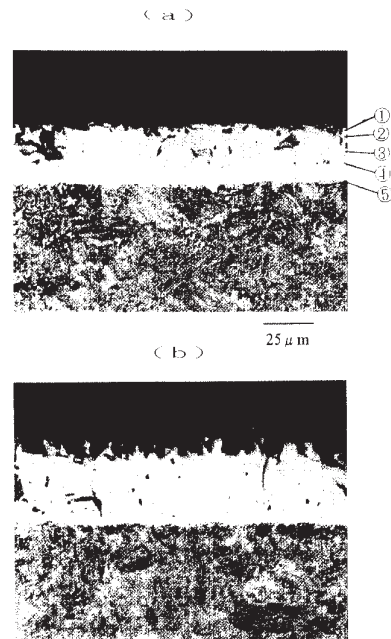
(57) 【要約】

【課題】 本発明は、自動車の補強部材等の高強度を要求される部品を製造するための、塗装後耐食性に優れた高強度A I系めっき鋼板及びこれで作製された自動車部品を提供する。

【解決手段】 鋼板表面にF e - A I系被覆を有し、該F e - A I系被覆の表面相のA I濃度が質量%で40%以上であることを特徴とする塗装後耐食性に優れた高強度A I系めっき鋼板。表面相には更にS iを5%以下含有する。鋼成分としては質量%で0.05~0.7%のCを含有することが好ましい。

【効果】 本発明による鋼板は高強度で、優れた塗装後耐食性を有する自動車部品の製造に寄与することができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

鋼板表面にFe-Al系被覆を有し、該Fe-Al系被覆の表面相のAl濃度が質量%で40%以上であることを特徴とする塗装後耐食性に優れた高強度Al系めっき鋼板。

【請求項2】

最表面部のFe-Al系被覆中に更に質量%で5%以下のSiを含有することを特徴とする請求項1に記載の塗装後耐食性に優れた高強度Al系めっき鋼板。

【請求項3】

鋼成分として質量%でC:0.05~0.7%を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の加工性、加工部耐食性に優れた高強度Al系めっき鋼板。

10

【請求項4】

Fe-Al系被覆の合計厚みが20μm以上であることを特徴とする請求項1~3に記載の塗装後耐食性に優れた高強度Al系めっき鋼板。

【請求項5】

請求項1~5に記載の鋼がプレス成型により成型したことを特徴とする高強度自動車部品。

【請求項6】

表面に1~200μmの塗膜を有することを特徴とする請求項5に記載の高強度自動車部品。

【請求項7】

20

Alめっきの加熱前の両面当たりのめっき付着量を $X \text{ g/m}^2$ 、300℃から900℃までの平均昇温速度を $Y \text{ }^\circ\text{C/秒}$ としたとき、下の式を満たすような加熱条件で加熱することを特徴とする塗装後耐食性に優れた高強度自動車部品の製造法。

$$Y > 574 \cdot \exp(-0.033X)$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車のドアインパクトビーム、センターピラー、バンパーリインフォース、各種リインフォース等の極めて高い強度を要求される部品を製造するための鋼素材および部品並びにその製造法に関するものである。

30

【0002】

【従来の技術】

近年、地球環境問題を発端とした低燃費化の動きから自動車用鋼板に対しては高強度化に対する要望が強い。しかし、一般に高強度化は加工性、成形性の低下を伴い、高強度、高成形性を両立する鋼板が要望されている。これに対する解決手段の1つとなり得るものが、残留オーステナイトのマルテンサイト変態を利用したTRIP (Transformation Induced Plasticity) 鋼であり、近年用途が拡大しつつある。しかし、この鋼により、成形性の優れた1000MPa級の高強度鋼板は製造することは可能であるが、更に高強度、例えば1500MPaというような超高強度鋼で成形性を確保することは困難である。特に、高強度になるほどプレス後の寸法精度が低下する傾向にあり、また、プレス後に残留応力が残るとこれに起因する遅れ破壊等を惹起することから、高強度鋼の適用には限界がある。

40

【0003】

そこで、高強度、高成形性を両立する別の形として最近注目を浴びているのがホットプレスである。これは鋼板を800℃以上の高温に加熱した状態で成形することにより高強度鋼板の成形性の課題を無くし、成型後の冷却により所望の材質を得るというものである。しかし、大気中での加熱を伴うため、表面に酸化物が生成してこれを後工程で除去する必要がある。これを改善する技術が開関2000-38640号公報(特許文献1)に開示されている。0.15~0.5%の炭素を含有する鋼板にAlめっきした、いわゆる、Alめっき鋼板を使用することで加熱時の酸化抑制を図っている。

50

【0004】

【引用文献】

(1) 特許文献1 (特開2000-38640号公報)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は高強度の成形部品を効率良く製造するのに有効であるが、以下の課題を有する。Alめっき鋼板は、通常Alに約10%のSiを添加した合金めっきで、Al-Siのめっき層、めっき層と鋼板界面に存在する金属間化合物層(通常合金層と称される)からなる。Al-Siめっき層はホットプレス時の加熱により、急速に合金化してしまう。通常、加熱温度が850℃程度でも昇温した段階で既に合金化が表面まで起こっている。このように合金化することで、表面まで金属間化合物に変化し、そうすると以下の2つの問題点が発生する。

10

【0006】

1つは表面に生成した金属間化合物は非常に脆性であるので、加工時にカジリやクラックが発生する懸念があり、その場合、塗装後耐食性が低下する可能性がある。もう1つは金属間化合物中のAlの濃度はせいぜい50%であり、鋼板よりは耐食性に優れるが、Alめっき層(通常Al-10%Siの組成を有する)よりも中性環境下では耐食性が低下する傾向にある。いずれの可能性にせよ塗装後耐食性が低下するというものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

20

本発明者らは、上記のような課題を克服するために、Alめっき鋼板の合金化挙動、合金化した後の腐食挙動について詳細な検討を加えた。その結果、優れた塗装後耐食性を得られるための条件を解明し、本発明をなしたものである。その要旨は合金化後の表面、とりわけ表面近傍の相の組成が重要であり、最表面部のAl濃度を質量%で40%以上とすることで優れた塗装後耐食性を得られるというものである。

【0008】

また、その理由は、Al40%以上を有する合金層の表面では酸素還元反応(腐食のカソード反応)が著しく抑制され、このため耐食性が優れるというものである。更に、このような表面を得るための適正な鋼板製造条件、加熱条件を明らかにした。すなわち、適正な表面を得るためにはAlめっき鋼板のめっき付着量及び加熱する際の昇温速度を制御することが好ましいことを明らかにしたものである。

30

【0009】

【発明の実施の形態】

Alめっき鋼板を加熱したときの合金層構造について説明する。図1に代表的な合金化後の断面組織を示すが、合金化後のFe-Al系被覆層は一般に5層構造となることが多い。これを図1では▲1▼~▲5▼で表している。▲1▼、▲3▼の層はAlが約50%、▲2▼、▲4▼の層はAlが約30%の組成となっている。また、▲5▼はAl量が10~20%である。▲4▼層と▲5▼層の界面付近にボイドの生成が観察されることがある。なお、▲5▼の下組織は鋼素地であり、マルテンサイトを主体とする焼入組織となっている。

40

【0010】

本発明において、表面をAl40%以上の層とすることが塗装後耐食性上、必要であり、これは、図1の光学顕微鏡写真の▲1▼、▲3▼層に相当する。これらの層は光学顕微鏡観察で▲2▼、▲4▼層よりも白っぽく見えるため、容易に判別できる。また、二次電子像、反射電子像等の観察でも識別可能であるし、EPMA等の分析をするとより正確に判別できる。このように表面にAlが約50%の層を生成させるには、Al-Siめっきの両面当たりの付着量を $X \text{ g/m}^2$ 、800℃以上の温度に曝される時間をT秒としたときに、 $X/10 < T < X$ とすることが必要であるとの知見を得た。

【0011】

図1に(a)、(b)の2つの顕微鏡写真を示すが、めっき条件、加熱条件を選ぶことで

50

(a)、(b)の2種類の組織を得ることができる。(b)では▲4▼、▲5▼の層は観察できるが、(a)の▲2▼に相当する層が観察されなくなっている。その結果、(b)の写真では(a)の写真の▲2▼に相当する連続層が観察されず、分断された形で存在する。塗装後耐食性の観点からは、このような合金層の組織の方がより望ましく、一段と優れた塗装後耐食性が得られる。(b)のような組織を得るためには、Al-Siめっきの付着量が多く、また、昇温速度が速い方が好ましく、300℃から900℃までの昇温速度を $Y^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ 、Al-Siめっきの両面当たりの付着量を $X\text{ g}/\text{m}^2$ としたときに、 $Y > 574 \cdot \exp(-0.033X)$ の条件を満たす昇温速度とするときに、(b)のように▲2▼の層が連続的にならない組織が得られることも知見した。

【0012】

10

次に、本発明の限定理由について説明する。

Alめっきを加熱して合金層、つまりFe-Al系被覆層とし、この被覆の表面相(図1(a)の▲1▼層)を質量%で40%以上とすることが本発明の要点である。なお、この被覆の表面相のAl濃度とは、EPM Aにより表面から2 μm 地点の定量分析値をいう。この理由は前述した通りで、表面のAl濃度を上昇させることで腐食のカソード反応が抑制されて極めて良好な塗装後耐食性が得られる。上限は特に設けないが、合金化した後に生成する相中のAl濃度は通常75%以下であるため、ここが事実上の上限となる。加熱する前のAlめっき鋼板のめっき層組成は前述したように、Al-Siであり、これに起因するSiがFe-Al系被覆層中に含有しうる。このときのSi量は5%以下であることが好ましい。一般に合金化した後のFe-Al系被覆層中のAl量はSi量が高いほど低くなりやすい傾向を示すためである。

20

【0013】

また、Fe-Al系被覆層の合計の厚みは20 μm 以上あることが好ましい。ここでいうFe-Al被覆層とは、図1でいう▲1▼～▲5▼の層の合計に相当し、この界面はナイターエッチングをすることで容易に判別できる。厚み20 μm 以上が好ましいのは、耐食性を担う層の厚みが厚いほど、全体の耐食性が増大し、材料寿命を延ばすためである。上限は特に設けないが、溶融めっき法で安定して製造できるめっき厚みの上限から60 μm 以下となることが好ましい。

【0014】

次に、鋼成分の限定理由を述べる。本発明は金型によるプレスと焼入を同時に行うところに特徴があり、鋼板としては焼入されやすい成分である必要がある。この焼入性の向上という目的から鋼中C量は0.05%以上であることが望ましく、またC量が高すぎると鋼板の靱性の低下が著しくなるため、0.7%以下が望ましい。これ以外の鋼成分について、特に限定はしないが、焼入性向上という点からMn, Si, Cr, BをトラップするNの固定のためにTiの添加が好ましい。

30

【0015】

その他の元素として、P, S, Al, N, Mo, Nb, Ni, Cu, V, Sn, Sb等の添加がありうる。望ましい添加範囲は、Mn:0.5~3%、Si:1%以下、P:0.1%以下、S:0.1%以下、Al:0.1%以下、N:0.01%以下、Cr:2%以下、Mo:0.5%以下、Ti:0.5%以下、Nb:0.1%以下、B:0.05%以下、Ni:1%以下、Cu:1%以下、V:0.1%以下、Sn, Sb:0.1%以下である。

40

【0016】

この鋼板を使用してホットプレスをする際の加熱条件としては、 $Y > 574 \cdot \exp(-0.033X)$ (Y :300℃から900℃までの平均昇温速度、 X :Al-Siめっきの両面めっき付着量)という条件で行うことが望ましい。その理由は前述したように表面にAl濃度が約50%の層をより厚く確保するためである。このような鋼板を使用して高強度自動車部品を製造することが可能であり、実際には部品は塗装を施されて使用に供される。通常はカチオン電着塗装が用いられることが多く、その膜厚は1~200 μm とすることが望ましい。膜厚を厚くするほうが当然耐食性上は有利で、通常は15~25 μm

50

程度の電着塗装膜厚であることが多い。

【0017】

鋼板へのAlめっきの方法については特に限定するものでなく、溶融めっき法をはじめとして電気めっき法、真空蒸着法、クラッド法等が可能である。現在工業的に最も普及しているのは溶融めっき法であり、通常めっき浴としてAl-10%Siを使用することが多く、これに不可避的不純物のFeが混入している。これ以外の添加元素として、Mn, Cr, Mg, Ti, Zn, Sb, Sn, Cu, Ni, Co, In, Bi, ミッシュメタル等がありうるが、めっき層がAlを主体とする限り、適用可能である。Zn, Mgの添加は赤錆を発生し難くするという意味で有効であるが、蒸気圧の高いこれら元素の過剰な添加はZn, Mgのヒューム発生、表面へのZn, Mg起因の粉体状物質の生成等があり、Zn: 60%以上, Mg: 10%以上の添加は望ましくない。

10

【0018】

本発明において、Alめっきのめっき前処理、後処理等については特に限定するものではない。めっき前処理としてNi, Cu, Cr, Feプレめっき等もありうるが、これも適用可能である。また、めっき後処理としては一次防錆、潤滑性を目的としてクロメート処理、樹脂被覆処理等ありうるが、有機樹脂は加熱すると消失してしまうため好ましくない。クロメート処理も近年の6価クロム規制を考慮すると、電解クロメート等の3価の処理皮膜が好ましい。その他、無機系のクロメート以外の後処理も適用可能である。潤滑性を狙ってアルミナ、シリカ、 MoS_2 等を予め処理することも可能である。

【0019】

20

次に、実施例で本発明をより詳細に説明する。

【実施例】

(実施例1)

通常の熱延、冷延工程を経た、表1に示すような鋼成分の冷延鋼板(板厚1.2mm)を材料として、溶融Alめっきを行った。溶融Alめっきは無酸化炉-還元炉タイプのラインを使用し、めっき後ガスワイピング法でめっき付着量を調節し、その後冷却し、ゼロスパングル処理を施した。この際のめっき浴組成としてはAl-10%Si-2%Feであった。浴中のFeは浴中のめっき機器やストリップから供給される不可避のものである。めっき外観は不めっき等なく良好であった。この鋼板を大気中で加熱し、約700℃の温度まで大気中で冷却して、その後厚さ50mmの金型間で圧着することで急冷した。このときの金型間での冷却速度は約200℃/秒であった。Alめっきのめっき付着量と、鋼板の加熱条件を変えて試料を作成して、これらの試料の塗装後耐食性を評価した。なお、加熱速度の影響を見るために加熱方法としては高周波誘導加熱法と大気炉内保定という2種類の方法を使用した。

30

【0020】

塗装後耐食性の評価に当たっては、日本パーカライジング(株)製化成処理液PB-3081Mで化成処理を施し、その後日本ペイント(株)製カチオン電着塗料パワーニクス110を約20μm塗装した。その後、カッターで塗膜にクロスカットを入れ、自動車技術会で定めた複合腐食試験(JASO-610M)を150サイクル(50口)行ない、クロスカットからの膨れ幅(両側最大膨れ幅)を測定した。このときの腐食の判定基準を下に示す。

40

〔膨れ幅〕

○: 6mm以下

△: 6mm超～9mm

×: 9mm超

【0021】

【表1】

表 1

C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ti	Cr	Mo	B
0.22	0.12	1.21	0.02	0.009	0.03	0.004	0.02	0.13	—	0.002

【0022】

表2にAlめっきの付着量、加熱条件と表面のAl, Si濃度、塗装後耐食性の評価結果を示す。表面のAl, Si濃度の測定は、試料の断面研磨を行ない、EPMAにより表面から約2 μ m地点の定量分析を行なったものである。

表2に示すように、塗装後耐食性は表面層のAl量に依存し、表面層のAl量はめっき付着量と加熱条件に依存する。めっき付着量が少ない時は昇温速度を上げることでより優れた塗装後耐食性が得られることが示された。

【0023】

【表2】

表 2

No.	めっき 付着量 (g/m ²)	到達 温度 (℃)	昇温速度*1 (℃/秒)	保 定*2 時 間 (分)	表面層組成 (mass%)		膨 れ 幅	備考
					Al	Si		
1	80	950	10	1	52	1.2	△	本発明例
2	120	950	10	1	48	1.4	△	同上
3	120	950	20	1	49	1.2	○	同上
4	160	900	5	2	53	1.5	○	同上
5	160	920	20	2	50	1.0	○	同上
6	160	880	5	2.5	51	1.2	○	同上
7	80	900	5	3	31	4.5	×	比較例
8	160	950	5	4	29	4.9	×	同上

*1 300℃から900℃までの昇温速度の平均

*2 800℃以上の温度の合計時間

【0024】

(実施例2)

表3に示した様々な鋼成分を持つ冷延鋼板(板厚1.6mm)に実施例1と同じ要領で溶融Alめっきを施した。めっき付着量は両面160g/m²とした。これらのAlめっき鋼板を、実施例1と同じ条件で加熱、金型焼入した。このときの到達温度は930℃、300℃から900℃までの平均昇温速度は7℃/秒、800℃以上の時間は2分であった。これらの鋼板を実施例1と同じ条件で塗装後耐食性を評価し、全ての試料で良好な塗装後耐食性(実施例1の○相当)が得られた。このときの表面層の組成を実施例1と同じ条件で測定し、Al量が49～54%の範囲であることを確認した。同時に焼入後の硬度

(ビッカース硬度、荷重 1 k g) も調査したが、430～520 の範囲であり鋼組織もマルテンサイト組織であることが確認された。

【0025】

【表3】

表 3

No.	C	Si	Mn	P	S	Al	N	Ti	Cr	Mo	B
1	0.23	0.12	1.21	0.02	0.009	0.03	0.004	0.02	0.13	—	0.002
2	0.21	0.20	0.81	0.02	0.007	0.05	0.004	0.22	0.20	—	—
3	0.17	0.15	1.24	0.01	0.008	0.03	0.003	0.01	1.10	—	0.0008
4	0.23	0.31	1.54	0.02	0.007	0.05	0.003	0.02	0.44	—	0.002
5	0.25	0.18	1.22	0.01	0.01	0.04	0.003	0.02	0.66	0.20	0.005
6	0.24	0.2	0.95	0.01	0.02	0.05	0.004	0.09	0.5	0.15	0.01
7	0.2	0.2	2.43	0.01	0.01	0.04	0.003	0.09	0.21	—	0.0008
8	0.04	0.1	1.4	0.02	0.01	0.03	0.004	0.25	0.15	—	0.0003

【0026】

(実施例3)

実施例1の成分の冷延鋼板を使用して55%Al-1.5%Si-残Znのめっき浴でめっきを行ない、いわゆるガルバリウムめっきを施した。これを使用して実施例1と同一の評価を行った。その結果、表面層のAl濃度は42%で、塗装後耐食性は実施例1の△相当の結果が得られた。しかし、この場合にはZnに起因すると思われるフュームが炉内に発生した。

【0027】

【発明の効果】

本発明は、塗装後耐食性に優れた高強度Al系めっき鋼板を提供する。本発明は、今後の自動車減量化に大きく寄与するものと思われ、産業上の寄与は極めて大きい。

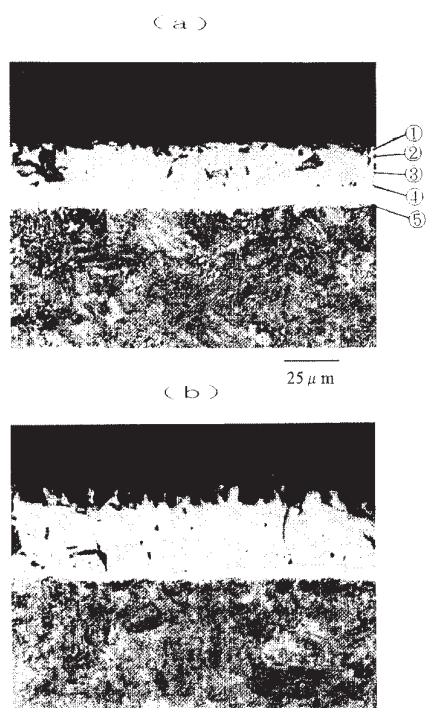
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る合金化後のAlめっき層の光学顕微鏡による断面組織を示す図である。

(8)

JP 2004-244704 A 2004.9.2

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 宮腰 寿拓

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

Fターム(参考) 4K027 AA02 AA23 AB02 AB05 AB09 AB26 AB28 AB48 AC73 AC82
AC86 AE12 AE18 AE23 AE27