

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年8月22日(22.08.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/122004 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 28/00 (2006.01) C22C 38/04 (2006.01)
B21D 22/20 (2006.01) C22C 38/38 (2006.01)
C21D 1/18 (2006.01) C23C 2/12 (2006.01)
C21D 9/00 (2006.01) C23C 2/40 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/053070

(22) 国際出願日: 2013年2月8日(08.02.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-029396 2012年2月14日(14.02.2012) JP

(71) 出願人: 新日鐵住金株式会社(NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山中 晋太郎(YAMANAKA, Shintaro); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 真木 純(MAKI, Jun); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二

丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 黒崎 将夫(KUROSAKI, Masao); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 楠見 和久(KUSUMI, Kazuhisa); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

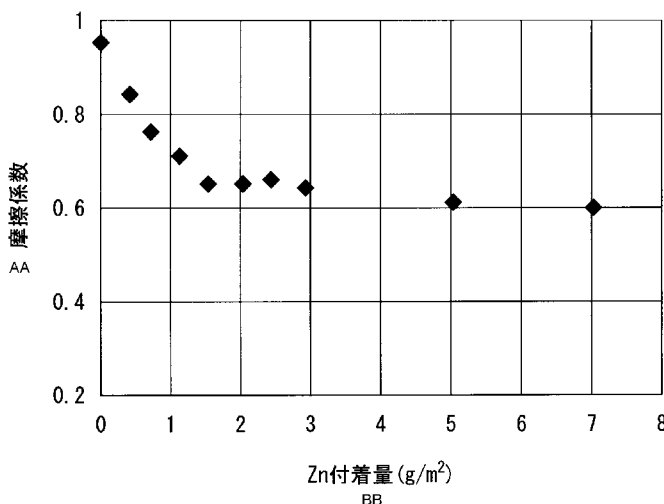
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: PLATED STEEL PLATE FOR HOT PRESSING AND HOT PRESSING METHOD OF PLATED STEEL PLATE

(54) 発明の名称: 熱間プレス用めっき鋼板及びめっき鋼板の熱間プレス方法

図2



AA Friction coefficient

BB Zn adhesion amount (g/m²)

(57) Abstract: A plated steel plate for hot pressing having hot lubricity, film adhesion, spot weldability, and corrosion resistance after coating, and a method of hot pressing said steel plate are provided. This plated steel plate for hot pressing and hot pressing method of said plated steel plate are characterized in that an Al plating layer is formed on one or both sides of the steel plate, and, on the Al plating layer, a surface film layer is formed containing one or more Zn compounds selected from a group consisting of Zn hydroxides, Zn phosphates and Zn organic acids.

(57) 要約: 本発明は、熱間潤滑性、皮膜密着性、スポット溶接性、及び塗装後耐食性に優れた熱間プレス用めっき鋼板及びその鋼板の熱間プレス方法を提供するものである。本発明は、鋼板の片面又は両面にAlめっき層を形成し、水酸化Zn、リン酸Zn、及び有機酸Znからなる群より選択された1つ以上のZn化合物を含有する表面皮膜層を前記Alめっき層上に形成したことを特徴とする、熱間プレス用めっき鋼板及びその鋼板の熱間プレス方法である。



MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロツ
パ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：

熱間プレス用めっき鋼板及びめっき鋼板の熱間プレス方法

技術分野

[0001] 本発明は、Alを主成分とするAlめっき被覆が施され、熱間潤滑性、皮膜密着性、スポット溶接性、及び塗装後耐食性に優れた熱間プレス用めっき鋼板、並びに、そのめっき鋼板の熱間プレス方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、環境保護と地球温暖化の防止のために、化石燃料の消費を抑制する要請が高まっており、この要請は、様々な製造業に対して影響を与えている。例えば、移動手段として日々の生活や活動に欠かせない自動車についても例外ではなく、車体の軽量化などによる燃費の向上等が求められている。しかし、自動車では単に車体の軽量化を実現することは製品機能上許されず、適切な安全性を確保する必要がある。

[0003] 自動車の構造の多くは、鉄系材料、特に鋼板により形成されており、この鋼板の重量を低減することが、車体の軽量化にとって重要である。しかし、上述の通り単に鋼板の重量を低減することは許されず、鋼板の機械的強度を確保することが同時に求められる。このような鋼板に対する要請は、自動車製造業のみならず、様々な製造業でも同様になされている。よって、鋼板の機械的強度を高めることにより、従来使用されていた鋼板より薄肉化しても機械的強度を維持又は向上させることが可能な鋼板について、研究開発が行われている。

[0004] 一般的に高い機械的強度を有する材料は、曲げ加工等の成形加工において、形状凍結性が低下する傾向にあり、複雑な形状に成形加工することが困難となる。この成形性についての問題を解決する手段の一つとして、いわゆる「熱間プレス方法（ホットスタンプ法、ホットプレス法、又はダイクエンチ法とも呼ばれる。）」が挙げられる。この熱間プレス方法では、成形対象で

ある材料を一旦高温に加熱して、加熱により軟化した鋼板にプレス加工を行って成形した後、冷却する。この熱間プレス方法によれば、材料を一旦高温に加熱して軟化させるため、その材料を容易にプレス加工することができる。更に、成形後の冷却による焼入れ効果により、材料の機械的強度を高めることができる。従って、熱間プレス方法により、良好な形状凍結性と高い機械的強度とを両立した成形品が得られる。

[0005] しかし、この熱間プレス方法を鋼板に適用すると、鋼板を800℃以上の高温に加熱することにより、鋼板の表面が酸化してスケール（酸化物）が生成される。従って、熱間プレス加工を行った後に、このスケールを除去する工程（デスケリング工程）が必要となり、生産性が低下する。また、耐食性を必要とする部材等では、加工後に部材表面へ防錆処理や金属被覆をする必要があり、表面清浄化工程及び表面処理工程が必要となり、更に生産性が低下する。

[0006] このような生産性の低下を抑制する方法として、鋼板に被覆を施す方法が挙げられる。鋼板上の被覆としては、一般に、有機系材料や無機系材料など様々な材料が使用される。なかでも鋼板に対して犠牲防食作用のあるZn系めっき鋼板が、その防食性能と鋼板生産技術の観点から、自動車鋼板等に広く使われている。しかし、熱間プレス加工における加熱温度（700～1000℃）は、有機系材料の分解温度やZnなどの金属の融点及び沸点よりも高く、熱間プレスで加熱したとき、表面皮膜及びめっき層が蒸発し、表面性状の著しい劣化の原因となる。

[0007] そこで、高温加熱を伴う熱間プレス方法に適用する鋼板としては、有機系材料被覆やZn系の金属被覆に比べて沸点が高いAl系の金属被覆した鋼板、Alめっき鋼板を使用することが望ましい。ここで、Alめっき鋼板とは、めっき層の特性改善のために、Al以外の元素を添加したものも含み、めっき層のAlが質量%で50%以上であればよい。

[0008] Al系の金属被覆を施すことにより、鋼板表面にスケールが生成されることを防止でき、デスケリングなどの工程が不要となるため、成形品の生産

性が向上する。また、A l系の金属被覆には防錆効果もあるため、耐食性も向上する。所定の成分組成を有する鋼板にA l系の金属被覆を施した鋼板を熱間プレスする方法が、特許文献1に開示されている。

[0009] しかし、A l系の金属被覆を施した場合、熱間プレス加工前の予備加熱の条件によっては、A l被覆が溶融し、その後、鋼板からのF e拡散によりA l－F e合金層が生成し、さらに、A l－F e合金層が成長して鋼板の表面までA l－F e合金層となる場合がある。このA l－F e合金層は、極めて硬質であるため、プレス加工時の金型との接触により、成形品に加工傷が形成されるという問題があった。

[0010] A l－F e合金層は、表面が滑りにくく、潤滑性が悪い。更に、このA l－F e合金層は、硬く割れやすく、めっき層にヒビが入ったり、パウダリングなどが生じたりするため、成形性が低下する。さらに、剥離したA l－F e合金層が金型に付着したり、鋼板のA l－F e合金層表面が強く擦過されて金型に付着したりし、金型にA l－F e合金層を起因とするA l－F e金属間化合物が凝着して、成形品の品質を低下させる。そのため、定期的に、金型に凝着したA l－F e金属間化合物を除去する必要があり、成形品の生産性低下や生産コスト増大の一因となっている。

[0011] 更に、A l－F e合金層は、通常のリン酸塩処理との反応性が低い。したがって、A l－F e合金層の表面には電着塗装の前処理である化成処理皮膜（リン酸塩皮膜）を生成させることができない。化成処理皮膜が生成されない場合であっても、塗料密着性を良好なものとした上で、A lの付着量を十分なものとすれば塗装後耐食性も良好となるが、A lの付着量を増大させると、金型へのA l－F e金属間化合物の凝着を増大させる。

[0012] A l－F e金属間化合物の凝着には、剥離したA l－F e合金層が付着する場合と、A l－F e合金層表面が強く擦過されて付着する場合とがある。表面皮膜を有する鋼板を熱間プレス加工する際に、潤滑性を向上させれば、A l－F e合金層表面が強く擦過されて付着することは改善される。しかし、潤滑性の向上は、剥離したA l－F e合金層が金型に付着することを

改善するには有効ではない。剥離したAl-Fe合金層が金型に付着することを改善するには、AlめっきにおけるAlの付着量を低減させることが最も有効である。しかし、Alの付着量を低下させると耐食性が劣化する。

[0013] そこで、成形品に加工傷が発生することを防止する鋼板が、特許文献2に開示されている。特許文献2に開示される鋼板は、所定の成分組成を有する鋼板表面上に、Al系の金属被覆を施し、更に、Al系の金属被覆表面上に、Si、Zr、Ti又はPの少なくとも1つを含有する無機化合物皮膜、有機化合物皮膜、又は、それらの複合化合物皮膜を形成した鋼板である。特許文献2に開示されるような表面皮膜が形成された鋼板では、加熱後のプレス加工時にも表面皮膜が剥離することはなく、プレス加工時の加工傷の形成を防止することができる。しかし、特許文献2に記載される表面皮膜では、プレス加工時に十分な潤滑性が得られず、潤滑剤の改善等が求められている。

[0014] 特許文献3には、亜鉛めっき鋼板の熱間プレスにおいて、亜鉛めっき層の蒸発による亜鉛めっき鋼板の表面劣化を解決する方法が開示されている。即ち、亜鉛めっき層の表面に高融点の酸化亜鉛(ZnO)層をバリア層として生成させることにより、下層のZnめっき層中のZnの蒸発を防止するものである。しかし、特許文献3に開示された方法は、鋼板が亜鉛めっき層を有することを前提としている。亜鉛めっき層中のAl含有量は0.4%まで許容している。しかし、Alの含有量は少ない方が好ましい。特許文献3で開示される方法は、Znめっき層からZnの蒸発することを防止するためのもので、Alはあくまでも付随的に含有させているものである。しかし、Znめっき層にAlを付随的に含有させたのでは、Znめっき層中のZnの蒸発を完全に防止することはできない。そこで、沸点の高いAlを主成分とするAlめっき鋼板を使用することが一般的である。

[0015] 特許文献4には、ウルツ鉱型の化合物をAlめっき鋼板の表面に施す方法が開示されている。特許文献4で開示される方法は、熱間潤滑性と化成処理性を改善するもので、熱間プレス加工前における表面皮膜密着性を確保するために、表面皮膜にバインダー成分を添加したものである。しかし、特許文

献4で開示される方法のバインダーは、熱間プレス加工の際に熱分解してしまい、成形時にウルツ鉱型化合物が鋼板から皮膜密着性が低下する問題があった。

[0016] 特許文献5には、水酸化Zn及び硫酸Znを含有する表面皮膜層を形成した亜鉛系めっき鋼板が開示されている。しかし、特許文献5に開示される鋼板は、亜鉛系めっき鋼板に表面皮膜層を形成するため、耐食性には優れるものの、熱間プレス時に亜鉛めっき中の亜鉛が蒸発してしまう問題があった。また、特許文献5に開示される鋼板の両面には、 $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0\sim5$)を有する酸化物層が形成されており、 ZnSO_4 がAlめっき層を溶解するため、Alめっき鋼板を使用することはできなかった。

[0017] 特許文献6には、Alめっき鋼板に、硫酸Zn、硝酸Zn、及び塩化Znの中から選択したZn化合物を含有する表面皮膜層を形成した鋼板が開示されている。しかし、硫酸Zn、硝酸Zn、及び塩化Znの水溶液はpHが高いため、表面皮膜層を形成するときに処理液を塗布した際、Alめっき鋼板を溶解させる作用があり、その結果、塗装後耐食性を劣化させるという問題があった。また、原因は定かではないが、溶接性も劣化させる問題があった。この問題は、Zn化合物として硫酸Zn及び硝酸Znを含有させた場合に特に顕著であった。

[0018] 特許文献7には、Alめっき鋼板に、バナジウム化合物とリン酸化合物とAl、Mg、及びZnの中から選ばれる少なくとも1種の金属化合物とを含有する表面皮膜層が形成された鋼板が開示されている。しかし、特許文献7で開示される鋼板の表面皮膜層には、バナジウム化合物が含有されているため、バナジウム化合物の価数によって種々の色を呈し、外観が不均一となるという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0019] 特許文献1：特開2000-38640号公報

特許文献2：特開2004-211151号公報

特許文献3：特開2003-129209号公報

特許文献4：国際公開第2009/131233号

特許文献5：特開2010-077498号公報

特許文献6：特開2007-302982号公報

特許文献7：特開2005-048200号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0020] Alは高沸点・高融点であることから、Alめっき鋼板は、自動車鋼板等の耐食性を要求される部材に用いられる鋼板として有望視されている。したがって、Alめっき鋼板の熱間プレスへの適用について種々の提案がなされている。しかし、熱間プレスにおいて、Al-Fe合金層に良好な潤滑性が得られないことや、プレス成形性に劣ることなどから、熱間プレスで複雑形状の成形品を得る場合には、Alめっき鋼板が適用されていないのが実情である。また、近年では、自動車用として、成形後に塗装処理を施すものが多く、Alめっき鋼板の熱間プレス加工後の化成処理性（塗装性）及び塗装後耐食性も求められている。また、自動車の車体に用いられる鋼板にはスポット溶接性も要求される。

[0021] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、熱間潤滑性、皮膜密着性、スポット溶接性、及び塗装後耐食性に優れた熱間プレス用Alめっき鋼板及びAlめっき鋼板の熱間プレス方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0022] 上記課題を解決するために、本発明者らは鋭意検討した結果、鋼板の片面又は両面に形成されたAlめっき層上にZnを含有する化合物を含有する表面皮膜層を形成することにより、熱間プレス加工時の潤滑性が良好となり、かつ、化成処理性も大きく改善されることを知見した。また、表面被膜層にバナジウム化合物を含有しないようにすることにより、バナジウム化合物の

価数によって種々の色を呈することを防止でき、鋼板の外観が不均一になる問題を解決できることを知見した。さらに、硫酸Zn及び硝酸Znのように、水溶性が高いZn化合物を所定量以上含有すると、塗布したときの付着性が悪く、被膜密着性及びスポット溶接性に劣ることを知見した。これらの知見に基づき、発明者らは本発明を完成させるに至った。本発明の要旨は、以下のとおりである。

- [0023] (1) 鋼板と、前記鋼板上の片面又は両面に形成されたAlめっき層と、前記Alめっき層上に形成された表面皮膜層を含む熱間プレス用めっき鋼板であり、前記表面皮膜層は、水酸化Zn、リン酸Zn、及び有機酸Znからなる群より選択された1つ以上のZn化合物を含有することを特徴とする、熱間プレス用めっき鋼板。
- [0024] (2) 前記表面皮膜層におけるZn化合物の付着量は、Znとして片面あたり0.5～7g/m²であることを特徴とする、前記(1)に記載の熱間プレス用めっき鋼板。
- [0025] (3) 前記表面皮膜中に、前記Zn化合物に加えて、樹脂成分、シランカップリング剤又はシリカの少なくともいずれかを、前記Zn化合物の総量に対する質量比率で、あわせて5～30%含有することを特徴とする、前記(2)に記載の熱間プレス用めっき鋼板。
- [0026] (4) 前記Alめっき層が、Siを3～15%含有することを特徴とする、前記(1)～(3)のいずれか1つに記載の熱間プレス用めっき鋼板。
- [0027] (5) 前記Zn化合物として、硫酸Zn及び硝酸Znの一方又は両方を、質量%で、それぞれ10%以下含有することを許容する前記(1)～(3)のいずれか1つに記載の熱間プレス用めっき鋼板。
- [0028] (6) 前記Zn化合物として、硫酸Zn及び硝酸Znの一方又は両方を、質量%で、それぞれ10%以下含有することを許容する前記(4)に記載の熱間プレス用めっき鋼板。
- [0029] (7) 鋼板の片面又は両面に形成されたAlめっき層と、前記Alめっき層上に形成され、水酸化Zn、リン酸Zn、及び有機酸Znからなる群より選

択された1つ以上のZn化合物を含有する表面皮膜層とを有するめっき鋼板を、ブランク後加熱し、加熱された前記めっき鋼板をプレスすることを特徴とする、めっき鋼板の熱間プレス方法。

[0030] (8) プレス前の加熱において、前記めっき鋼板の温度が、通電加熱又は誘導加熱により、50℃から最高到達板温度より10℃低い温度まで加熱される際の平均昇温速度が、10～300℃/秒であることを特徴とする、前記(7)に記載のめっき鋼板の熱間プレス方法。

発明の効果

[0031] 本発明によれば、熱間潤滑性、皮膜密着性、スポット溶接性、及び塗装後耐食性に優れた熱間プレス用めっき鋼板並びに熱間プレス方法を提供し、熱間プレス工程における生産性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]本発明の熱間プレス用鋼板の熱間潤滑性を評価する装置を説明する説明図である。

[図2]本発明の熱間プレス用鋼板の熱間潤滑性について説明する説明図である。

発明を実施するための形態

[0033] 次に、本発明について詳細に説明する。

[0034] <熱間プレス用めっき鋼板>

まず、本発明の熱間プレス用めっき鋼板について説明する。本発明の熱間プレス用めっき鋼板は、鋼板の片面又は両面に、Alめっき層が形成され、そのAlめっき層の表面に、Znの化合物を含有する表面皮膜層が更に形成される。

[0035] (めっき前の鋼板)

めっき前の鋼板としては、高い機械的強度(引張強さ、降伏点、伸び、絞り、硬さ、衝撃値、疲れ強さ、及びクリープ強さ等の機械的な変形及び破壊に関する諸性質を意味する。)を有する鋼板を使用することが望ましい。本発明の熱間プレス用鋼板に使用される、めっき前の鋼板の一例を次に示す。

- [0036] まず、成分組成について説明する。なお、%の表記は、特に断りがない場合は質量%を意味する。めっき前の鋼板の成分組成は、質量%で、C : 0.1 ~ 0.4 %、Si : 0.01 ~ 0.6 %、Mn : 0.5 ~ 3 %を含有することが好ましい。さらに、Cr : 0.05 ~ 3.0、V : 0.01 ~ 1.0 %、Mo : 0.01 ~ 0.3 %、Ti : 0.01 ~ 0.1 %、及び、B : 0.0001 ~ 0.1 %のうちの少なくとも1以上を含有してもよい。そして、残部は、Fe 及び不可避免的不純物からなるものとする。
- [0037] Cは、所望の機械的強度を確保するために含有させる。Cが0.1 %未満の場合には、十分な機械的強度が得られない。一方、Cが0.4 %を超える場合には、鋼板を硬化させることができるものの、溶融割れが生じやすくなる。従って、Cの含有量は、0.1 ~ 0.4 %とすることが好ましい。
- [0038] Siは、機械的強度を向上させる元素であり、Cと同様に、所望の機械的強度を確保するために含有させる。Siが0.01 %未満の場合には、強度向上効果を発揮しにくく、十分な機械的強度の向上が得られない。一方、Siは、易酸化性元素でもある。よって、Siが0.6 %を超える場合には、溶融Alめっきを行う際に、濡れ性が低下し、不めっき部分が生じるおそれがある。従って、Siの含有量は、0.01 ~ 0.6 %とすることが好ましい。
- [0039] Mnは、機械的強度を向上させる元素であり、焼入れ性を高める元素でもある。更にMnは、不可避免的不純物であるSによる熱間脆性を防止するのにも有効である。Mnが0.5 %未満の場合には、これらの効果が得られない。一方、Mnが3 %を超える場合には、残留 γ 相が多くなり過ぎて強度が低下するおそれがある。従って、Mnの含有量は、0.5 ~ 3 %とすることが好ましい。
- [0040] Cr、VおよびMoは、機械的性質を向上させる元素であり、焼鈍温度からの冷却時にパーライトの生成を抑制する元素でもある。Cr : 0.05 %未満、V : 0.01 %未満、Mo : 0.01 %未満ではこれらの効果が得られない。一方、Cr : 3.0 %、V : 1.0 %、Mo : 0.3 %を超えると

、硬質相の面積率が過剰となり成形性が劣化する。

[0041] Tiは、機械的強度を向上させる元素であり、Alめっき層の耐熱性を向上させる元素でもある。Tiが0.01%未満の場合には、機械的強度及び耐酸化性の向上効果が得られない。一方、Tiを過剰に含有させると、炭化物や窒化物を形成して、鋼を軟質化させるおそれがある。特に、Tiが0.1%を超える場合には、所望の機械的強度を得られない。従って、Tiの含有量は、0.01~0.1%とすることが好ましい。

[0042] Bは、焼入れ時に作用して強度を向上させる元素である。Bが0.0001%未満の場合には、このような強度向上効果が得られない。一方、Bが0.1%を超える場合には、鋼板中に介在物を生成して脆化し、疲労強度を低下させるおそれがある。従って、Bの含有量は、0.0001~0.1%とすることが好ましい。

[0043] なお、上述した、めっき前の鋼板の成分組成は例示であり、他の成分組成であってもよい。例えば、脱酸元素として、Alを0.001~0.08%含有してもよい。また、製造工程などで不可避に混入してしまう不純物を含んでもよい。

[0044] このような成分組成を有する、めっき前の鋼板は、めっき後も、熱間プレス方法などによる加熱により焼入れされて、約1500MPa以上の引張強さとすることもできる。このように高い引張強さを有する鋼板であっても、熱間プレス方法によれば、加熱により軟化した状態で容易に成形することができる。また、成形品は、高い機械的強度を実現でき、軽量化のために薄肉化した場合でも機械的強度を維持又は向上させることができる。

[0045] (Alめっき層)

Alめっき層は、めっき前の鋼板の片面又は両面に形成される。Alめっき層は、例えば、溶融めっき法により鋼板の片面又は両面に形成されるが、これに限定されるものではない。

[0046] また、Alめっき層の成分組成は、Alを50%以上含有していればよい。Al以外の元素は、特に限定しないが、以下の理由からSiを積極的に含

有させてもよい。

[0047] Siを含有させると、めっきと地鉄の界面にAl-Fe-Si合金層が生成し、溶融めっき時に生成される脆いAl-Fe合金層の生成を抑制することができる。Siが3%未満の場合には、Alめっきを施す段階でAl-Fe合金層が厚く成長し、加工時にめっき層割れを助長して、耐食性に悪影響を及ぼす可能性がある。一方、Siが15%を超える場合には、逆にSiを含む層の体積率が増加しめっき層の加工性や耐食性が低下するおそれがある。従って、Alめっき層中のSi含有量は、3～15%とすることが好ましい。

[0048] Alめっき層は、本発明の熱間プレス用鋼板の腐食を防止する。また、本発明の熱間プレス用鋼板を熱間プレス方法により加工する場合には、高温に加熱されても、表面が酸化してスケール（鉄の酸化物）が発生することもない。Alめっき層でスケール発生を防止することにより、スケールを除去する工程、表面清浄化工程、及び表面処理工程などを省略することができ、成形品の生産性を向上できる。また、Alめっき層は、有機系材料によるめっき被覆や他の金属系材料（例えば、Zn系材料）によるめっき被覆よりも沸点及び融点が高い。したがって、熱間プレス方法により成形する際に、被覆が蒸発することがないため、高い温度での成形が可能となり、熱間プレス加工における成形性を更に高め、容易に成形できるようになる。

[0049] 溶融めっき時及び熱間プレス時における加熱により、Alめっき層は鋼板中のFeと合金化し得る。よって、Alめっき層は、必ずしも成分組成が一定な単一の層で形成されるとは限らず、部分的に合金化した層（合金層）を含むものとなる。

[0050] （表面皮膜層）

表面皮膜層は、Alめっき層の表面に形成される。表面皮膜層は、水酸化Zn、リン酸Zn、及び有機酸Znからなる群より選択された1つ以上のZn化合物を含有するものとする。Zn化合物としては、水酸化Zn、リン酸Znが特に好ましい。有機酸Znとしては、酢酸Zn、クエン酸Zn、シュ

ウ酸Zn、及びオレイン酸Znを代表とするカルボン酸のZn塩、並びに、ヒドロキシ酸化合物のZn塩及びグルコン酸亜鉛などが挙げられる。これらの化合物は、熱間プレスにおける潤滑性や、化成処理液との反応性を改善する効果がある。水酸化Zn及びリン酸Znは、水への溶解度が小さいため懸濁液として使用し、水への溶解度の大きい酢酸Znは、水溶液として使用することが好ましい。

なお、これらZn化合物には、硫酸Zn及び硝酸Znの一方又は両方を含有してもよいが、質量%で10%を超えると、前述した通り、塗装後耐食性や溶接性を劣化させる。したがって、硫酸Zn及び硝酸Znそれぞれの含有率の許容値は10%以下とすることが好ましい。

[0051] 次に、水酸化Znが表面皮膜層に含有される場合を例に挙げて説明する。水酸化Znは加熱時に分解して平滑な皮膜を形成し、ZnOを用いた場合よりも塗装後耐食性が良好となる。なお、水酸化Zn以外のZn化合物を使用する場合にも、水酸化Znの場合と同様に表面皮膜層が形成され、同様の効果を得ることができる。

[0052] 水酸化Znを含有する表面皮膜層は、例えば、水酸化Znを含有する塗料の塗布処理、及び、その塗布後の焼付け・乾燥による硬化処理を行うことにより、Alめっき層上に形成することができる。水酸化Znの塗布方法としては、例えば、水酸化Znを含有する懸濁液と所定の有機性のバインダー（binder）とを混合してAlめっき層の表面に塗布する方法、及び、粉体塗装による塗布方法等が挙げられる。所定の有機性バインダーとして、例えば、ポリウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、シランカップリング剤、及びシリカ等が挙げられる。これらの有機性バインダーは、水酸化Znの懸濁液と混合できるように水溶性とする。このようにして得られた処理液を、Alめっき鋼板の表面に塗布する。

[0053] 水酸化Znの粒径は特に限定しないが、直径50～1000nm程度が望ましい。水酸化Znの粒径は、加熱処理をした後の粒径とする。即ち、900℃で炉内に5～6分保定した後に金型で急冷するプロセスを経た後の粒径

を、走査型電子顕微鏡（SEM）等で観察して定めるものとする。

[0054] 表面皮膜中の樹脂成分、シランカップリング剤、及びシリカ等のバインダー成分の含有量は、水酸化Znに対する質量比で、あわせて5～30%程度であることが望ましい。バインダー成分の含有量が5%より少ない場合には、付着効果が十分得られず、塗膜が剥離しやすくなる。付着効果を安定して得るためには、バインダー成分を質量比で10%以上とすることが、より好ましい。一方、バインダー成分の含有量が30%を超えても、付着効果は飽和し、加熱時の匂いの発生が顕著になり好ましくない。バインダー成分の含有量の上限は、16%とすることがより好ましい。

[0055] 本発明のZn化合物を含有する表面皮膜層は、特許文献2に記載のSi、Zr、Ti又はPの少なくとも1つを含有する無機化合物皮膜、有機化合物皮膜、又はそれらの複合化合物皮膜と比べても、潤滑性が高いことが確認されている。このため、成形性が更に向上する。

[0056] 水酸化Znの付着量は、Alめっき鋼板に形成された表面皮膜層において、Zn量換算で片面あたり0.5～7g/m²とすることが好ましい。水酸化Znの付着量がZnとして0.5g/m²以上である場合には、図2に示すように潤滑性が向上する。1.5g/m²以上がより好ましい。一方、水酸化Znの付着量がZnとして7g/m²を超える場合には、Alめっき層及び表面皮膜層の厚みが厚くなり過ぎ、溶接性や塗料密着性が低下する。従って、水酸化Znは、表面皮膜層において、Znとして片面あたり0.5～7g/m²の付着量とすることが好ましい。さらに溶接性や塗料密着性も考慮すると、水酸化Znの付着量は、0.5～2g/m²とすることが特に好ましい。

[0057] なお、水酸化Znの付着量の測定方法としては、例えば、蛍光X線法を利用することができる。蛍光X線法は、水酸化Znの付着量が既知である数種類の標準試料を用いて検量線を作成し、測定対象である試料のZn強度を水酸化Znの付着量に換算するものである。

[0058] 処理液を塗布した後の焼付け・乾燥方法としては、例えば、熱風炉、誘導加熱炉、及び近赤外線炉等を使用する方法が可能である。また、これらの組

み合わせによる方法であってもよい。この際、処理液に含有させるバインダーの種類によっては、塗布後の焼付け・乾燥に代えて、例えば、紫外線・電子線等による硬化処理を行ってもよい。有機性バインダーとしては、ポリウレタン若しくはポリエステル、又は、アクリル若しくはシランカップリング剤などが挙げられる。しかし、水酸化Znの表面皮膜層を形成する方法はこれらの例に限定されるものではなく、様々な方法により形成可能である。

[0059] なお、バインダーを使用しない場合には、Alめっき層に塗布した後、硬化処理前の表面皮膜層の密着性がやや低く、強い力で擦ると部分的に剥離する懸念がある。

[0060] 表面皮膜層は、熱間プレス加工時に一旦加熱されると、極めて強い密着性を示す。特許文献4は、熱間プレス加工前の密着性を向上させることを開示しているが、本発明は、熱間プレス加工後の密着性を向上させているものである。熱間プレス加工後の密着性向上は、特許文献4で開示されたウルツ鋇型化合物を表面皮膜に含有させた場合には得られないものであり、本発明の重要な特徴である。水酸化Znが加熱されることにより脱水して一部が酸化Zn等となり、結晶構造が変化することが予想される。このようなときには、微小な粒子間の焼結が進行しやすくなると推定される。同様に、リン酸Zn、及び有機酸Znも、加熱を受けた際に分解することが考えられる。水酸化Zn及びリン酸Znのような水への溶解度の低い化合物は、溶液のままAlめっき鋼板へ塗布することが可能である。そして、水酸化Zn、リン酸Zn、及び有機酸Znは、塗布後の焼付工程、あるいはホットスタンプ時の加熱工程で化合物として析出すると考えられるが、水への分散溶液と比べて水中での二次凝集がなく、より微細な形で析出する。したがって、析出した粒子間で焼結するため、皮膜としての強度が保たれやすくなるものと推定される。

[0061] 表面皮膜層は、潤滑性を向上させるため、成形性の劣るAlめっき鋼板でも、熱間プレス加工時の成形性を向上させることができる。そして、Alめっき鋼板の優れた耐食性を享受することができる。また、表面皮膜層の優れ

た潤滑性は、Al－Fe金属間化合物の金型への凝着を抑制する。仮にAlめっき層がパウダリングしたとしても、Zn化合物を含有する表面皮膜層が、後続の熱間プレス加工に使用される金型にパウダ（Al－Fe金属間化合物の粉）が凝着することを防止する。よって、金型に凝着したAl－Fe金属間化合物の粉を除去する工程などが不要で、成形品の生産性を更に向上させることができる。

[0062] そして、表面皮膜層は、Alめっき層に熱間プレス加工時に発生し得る傷等を防止する保護層としての役割をも担うことができ、成形性を高めることも可能である。更に、表面皮膜層は、スポット溶接性及び皮膜密着性等の性能を低下させることもない。表面皮膜層を形成するときの処理液の水溶性が高いと、スポット溶接性及び皮膜密着性は劣化する。処理液の水溶性が高いと、塗布した処理液が鋼板から流れ落ちやすく、付着性が劣るからである。

[0063] 更に、表面皮膜層は、塗装後耐食性を大幅に改善し、Alめっき層のAl付着量を従来より低減させることが可能となる。その結果、急速に熱間プレス加工を行った場合でも凝着を低減させることとなり、成形品の生産性は更に高まる。

[0064] <熱間プレス方法>

次に本発明の熱間プレス用めっき鋼板を熱間プレスする方法について説明する。

[0065] 本発明の熱間プレス方法では、まず、熱間プレス用めっき鋼板を必要に応じてブランキング（打ち抜き加工）した後、高温に加熱して熱間プレス用めっき鋼板を軟化させる。そして、軟化した熱間プレス用めっき鋼板をプレス加工して成形し、その後、冷却する。このように、熱間プレス用めっき鋼板を一旦軟化させることにより、後続するプレス加工を容易に行うことができる。また、本発明の熱間プレス用めっき鋼板は、加熱及び冷却により焼入れされ、約1500MPa以上の高い引張強度を実現することができる。

[0066] 加熱方法としては、通常の電気炉、ラジアントチューブ炉に加え、赤外線加熱等を採用することが可能である。

[0067] Alめっき鋼板は、融点以上に加熱されると溶融し、同時にFeとの相互拡散により、Al相が、Al-Fe合金相、Al-Fe-Si合金相へと変化する。Al-Fe合金相及びAl-Fe-Si合金相の融点は高く、1150℃程度である。Al-Fe相及びAl-Fe-Si相は複数種類あり、高温加熱、あるいは長時間加熱すると、よりFe濃度の高い合金相へと変化していく。

[0068] 最終成形品として望ましい表面状態は、表面まで合金化された状態で、かつ、合金相中のFe濃度が低い状態である。未合金のAlが残存すると、この部位のみが急速に腐食して、塗装後耐食性が劣化し、塗膜膨れが極めて起こりやすくなるため望ましくない。一方、合金相中のFe濃度が高くなり過ぎると、合金相自体の耐食性が低下して、塗装後耐食性が劣化し、塗膜膨れが起こりやすくなる。即ち、合金相の耐食性は、合金相中のAl濃度に依存する。従って、塗装後耐食性を向上させるには、合金化の状態をAl付着量と加熱条件で制御する

[0069] 本発明において、50℃から最高到達板温度より10℃低い温度までの温度域における平均昇温速度を、10～300℃/秒にすることが好ましい。平均昇温速度は、熱間プレス用めっき鋼板のプレス加工における生産性を左右する。平均昇温速度が10℃/秒未満であると、熱間プレス用めっき鋼板の軟化に時間を要する。一方、300℃を超えると、軟化が迅速であるものの、めっき層の合金化が著しくパウダリングの原因となる。一般的な平均昇温速度としては、雰囲気加熱の場合には5℃/秒程度である。100℃/秒以上の平均昇温速度は、通電加熱あるいは高周波誘導加熱で達成可能である。

[0070] 本発明の熱間プレス用めっき鋼板は、高い平均昇温速度を実現できるため、成形品の生産性を向上させることが可能である。また、平均昇温速度は、Al-Fe合金相の成分組成や厚みに影響するため、熱間プレス用めっき鋼板における品質を制御する重要な要因の一つである。本発明の熱間プレス用めっき鋼板の場合、昇温速度を300℃/秒にまで高めることができるので

、より広範囲な品質の制御が可能である。

[0071] 最高到達温度については、熱間プレス方法の原理よりオーステナイト領域で加熱する必要があることから、通常900～950℃程度の温度が採用されることが多い。本発明の熱間プレス方法において、最高到達温度は特に限定しないが、850℃未満では十分な焼入れ硬度が得られず好ましくない。また、Alめっき層はAl-Fe合金相とする必要があり、この観点から、最高到達温度を850℃未満とすることは好ましくない。一方、最高到達温度が1000℃を超えると、合金化が進行し過ぎ、Al-Fe合金相中のFe濃度が上昇して塗装後耐食性の低下を招く。最高到達温度の上限は、昇温速度、Alの付着量にもよるため一概には言えないが、経済性を考慮しても、最高到達温度を1100℃以上とすることは好ましくない。

[0072] <本発明の熱間プレス用めっき鋼板及び熱間プレス方法の効果>

本発明の熱間プレス用めっき鋼板は、Znを含有する化合物、特に水酸化Znを含有する表面皮膜層を有することにより、高い潤滑性を実現し、化成処理性が改善される。また、本発明の熱間プレス用めっき鋼板は、成形後の皮膜が剥離し難い。その結果、Al-Fe金属間化合物の金型への凝着を防止し、熱間プレス加工時における成形性及び生産性を向上させるとともに、熱間プレス成形後の化性処理性をも改善する。更に、本発明の熱間プレス用めっき鋼板は、成形後のAlめっき層及び表面皮膜層の密着性に優れ、成形品の耐食性、即ち、塗装後耐食性にも優れる。

[0073] 水酸化Znに代表されるZn化合物により化成処理皮膜が付着する理由は、現段階において不明であるが、化成処理反応は酸による素材へのエッチング反応をトリガーとして反応が進行するもので、Al-Fe金属間化合物の表面は極めて酸に対して不活性なために反応が起こり難いものと推察している。Zn化合物は両性化合物であり、酸に溶解するため、化成処理液と反応すると考えられる。

実施例

[0074] 次に、実施例を示しながら、本発明を更に説明する。なお、本発明が、次

に示す実施例に限定されることはない。

[0075] <実施例 1>

表 1 に示す成分組成の冷延鋼板（板厚 1.4 mm）を使用して、この冷延鋼板にゼンジマー法で Al めっきした。焼鈍温度は約 800℃とし、Al めっき浴は Si を 9% 含有し、他に冷延鋼板から溶出する Fe を含有していた。めっき後の Al 付着量をガスワイピング法で両面 160 g/m² に調整し、冷却後、表 2 に示す懸濁液又は水溶液をロールコーターで塗布し、約 80℃ で焼きつけ供試材を製造した。なお、表 2 に示す溶液は、いずれも試薬を使用して蒸留水と混合し、懸濁液又は水溶液とした。

[0076] このようにして製造した供試材の特性を、次に示す方法で評価した。なお、900℃に加熱する際の平均昇温速度は、5℃/秒とした。

[0077] (1) 熱間潤滑性

図 1 に示す装置を使用して、熱間潤滑性を評価した。150×200 mm の供試材を 900℃に加熱後、700℃で鋼球を上から押し当て、押付け荷重と引抜き荷重とを測定し、（引抜き荷重）／（押し付け荷重）を動摩擦係数とした。

[0078] (2) 皮膜密着性

供試材を大気炉内に挿入し、900℃で 6 分間加熱し、取り出し後直ちにステンレス製金型に挟んで急冷した。このときの冷却速度は 150℃/秒とした。次に、供試材を 50×50 mm に剪断し、ラビング試験を行った。方法は 2.0 kgf（1 kgf は、9.8 N である。）の荷重を加えたガーゼを、30 mm の長さについて 10 往復させ、試験前後の Zn 付着量を測定し、減量%を計算した。

[0079] (3) スポット溶接性

供試材を大気炉内に挿入し、900℃で 6 分間加熱し、取り出し後直ちにステンレス製金型に挟んで急冷した。冷却速度は、150℃/秒とした。次に供試材を 30×50 mm に剪断し、スポット溶接適正電流範囲（上限電流と下限電流との差）を測定した。測定条件は次に示すとおりである。下限電

流は、ナゲット径 $4 t^{1/2}$ (t : 板厚) が 4.4 mm となったときの電流値、上限電流はチリ発生電流とした。

電極 : クロム銅製、DR 型 (先端径 6 mm、40 R のラジウス形状)

加圧 : 400 kgf (1 kgf は、9.8 N)

通電時間 : 12 サイクル (60 Hz)

[0080] (4) 塗装後耐食性

供試材を大気炉内に挿入し、900℃で6分間加熱し、取り出し後直ちにステンレス製金型に挟んで急冷した。冷却速度は、150℃/秒とした。次に供試材を70×150 mmに剪断し、日本パーカライジング(株)社製化成処理液(PB-SX35)を用いて化成処理後、日本ペイント(株)社製電着塗料(パワーニクス110)を塗布し170℃で焼き付け、20 μmの塗膜とした。

[0081] 塗装後耐食性の評価は、自動車技術会のJASO M609に準拠して行った。塗膜に予めカッターでクロスカットを入れ、180サイクル(60日)の腐食試験後におけるクロスカットからの塗膜膨れの幅(片側最大値)を計測した。基準材は、一般的な防錆鋼板である、亜鉛を片面で45 g/m²付着させた合金化溶融亜鉛めっき鋼板とし、併せて評価した。基準材よりも塗装後耐食性が良好であれば、防錆鋼板として使用可能である。なお、基準材の膨れ幅は7 mmであった。

[0082] [表1]

表1 供試材の成分組成(質量%)

C	Si	Mn	P	S	Ti	B	Al
0.22	0.12	1.25	0.01	0.005	0.02	0.003	0.04

[0083]

[表2]

化合物	A	B	C	D	E	F	G	H
皮膜 処理液	Zn(OH) ₂	Zn ₃ (PO ₄) ₂	Zn(C ₁₇ H ₃₃ COO) ₂	Zn(CH ₃ COO) ₂	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₄ Zn·3H ₂ O	ZnO	ZnSO ₄	Zn(NO ₃) ₂
	懸濁液	懸濁液	懸濁液	水溶液	懸濁液	懸濁液	水溶液	水溶液
濃度 (g/L) *1	200	200	200	200	200	200	200	200
Zn 付着量*2	1g/m ²	1g/m ²	1g/m ²	1g/m ²	1g/m ²	1g/m ²	1g/m ²	1g/m ²

*1 Zn化合物以外にZn化合物に対して、質量%で20%のウレタン樹脂を含有させる。
*2 全てZnとしたときの量とする。

[表3]

表 3

番号	化合物	熱間潤滑性	皮膜密着性	スポット溶接性	塗装後耐食性	備考
1	A	0.74	8%	2.1kA	1.8mm	本発明例
2	B	0.74	9%	2.2kA	2.2mm	本発明例
3	C	0.75	7%	2.0kA	2.3mm	本発明例
4	D	0.76	5%	2.2kA	2.1mm	本発明例
5	E	0.79	9%	2.0kA	2.4mm	本発明例
6	F	0.75	25%	2.0kA	2.0mm	比較例
7	無処理	0.95	—	2.1kA	6.0mm	従来例
8	A + 5 % G	0.76	9%	2.0kA	2.2mm	本発明例
9	A + D	0.73	10%	2.2kA	2.1mm	本発明例
10	A + 5 % H	0.77	10%	2.0kA	2.5mm	本発明例
11	G	0.92	20%	1.4kA	4.5mm	比較例
12	H	0.94	23%	1.5kA	5.2mm	比較例
13	A + 10 % G	0.77	11%	1.9kA	2.4mm	本発明例
14	A + 10 % H	0.78	11%	1.8kA	2.7mm	本発明例
15	A + 15 % G	0.81	14%	0.9kA	3.5mm	比較例
16	A + 15 % H	0.82	14%	0.8kA	4.1mm	比較例

注1) 「A + D」はAとDを等量含有させたことを示す。表面皮膜付着量は、合計のZn量で 1 g/m^2 とした。

注2) 「A + 5 ~ 15 % G」はAに対してGを質量%で5 ~ 15 %含有させたことを示す。表面皮膜付着量は、合計のZn量で 1 g/m^2 とした。

注3) 「A + 5 ~ 15 % H」はAに対してHを質量%で5 ~ 15 %含有させたことを示す。表面皮膜付着量は、合計のZn量で 1 g/m^2 とした。

[0085] 評価結果を表3に示した。熱間潤滑性は測定した動摩擦係数を、皮膜密着性は加熱前後のZn減量%を、スポット溶接性は適正電流範囲を、塗装後耐食性は膨れ幅で示した。なお、番号7は、表面皮膜層を形成しないAlめっき鋼板のままのものである。

[0086] 表3から、A ~ EのZn化合物を含有する表面皮膜層を形成することで、スポット溶接性を劣化させることなく、熱間潤滑性、皮膜密着性、及び塗装後耐食性を向上させることができることを確認した。

[0087] ここで、番号6は、ZnOの懸濁液とウレタン系バインダーを混合した処理液を塗布した比較例であるが、熱間潤滑性及び塗装後耐食性に優れるものの、皮膜密着性が25%と、本発明例と比べて著しく劣る結果となった。

[0088] また、G及びHのZn化合物を含有する表面皮膜層を形成した比較例（番号11及び12）は、皮膜密着性及びスポット溶接性が劣る結果となった。

化合物G及びHを含有する処理液は、水溶性が高く、A I めっき鋼板に塗布したときに流れ落ちやすく、付着性に劣るからである。ただし、番号8及び10に示すように、G及びHの表面皮膜層における含有量が質量%で10%以下である場合には、皮膜密着性及びスポット溶接性の劣化に与える影響が小さいことも併せて確認した。

[0089] 次に、Zn化合物を含有する表面皮膜をどの程度形成すればよいかを、表面皮膜層の付着量を変化させて熱間潤滑性の評価を行った。表面皮膜の付着量は、表面皮膜中のZn付着量で評価した。処理液は表2のAのZn化合物を含有するものを使用した。結果を図2に示す。

[0090] 図2から明らかなように、Zn付着量が0.5 g/m²以上、より望ましくは1 g/m²以上で、熱間潤滑性を向上させることができることを確認した。図2における各値を表4に示す。表4から明らかなように、Zn付着量が2 g/m²で、熱間摩擦係数の値は飽和することが確認できた。

[0091] [表4]

表4 熱間摩擦係数

付着量 (g/m ²)	0	0.4	0.7	1.1	1.5	2	2.4	2.9	5	7
熱間摩擦係数	0.95	0.84	0.76	0.71	0.65	0.65	0.66	0.64	0.61	0.6

[0092] <実施例2>

表2のAのZn化合物を含有する懸濁液に、ウレタン樹脂を、Zn(OH)₂に対して添加比率(%)を変化させた処理液を調製し、実施例1のA I めっき鋼板に塗布して表面皮膜層を形成した供試材を準備した。焼付条件は、実施例1と同じである。そして、この供試材の密着性を評価した。評価方法は、加熱前に評価したこと以外は、実施例1と同じである。即ち、供試材を50×50 mmに剪断し、ラビング試験を行った。方法は1.5 kgf (1 kgf は、約9.8 Nである。)の荷重を加えたガーゼを、30 mmの長さについて10往復させ、試験前後のZn付着量を測定し、減量%を計算した。

[0093] [表5]

表5 加熱前の皮膜密着性

樹脂比率	0%	5%	9%	16%	28%	50%
加熱前密着性	20%	5%	1%	0.2%	0.2%	0.2%

[0094] 結果を表5に示した。加熱前の密着性は、ウレタン樹脂を添加することで改善されることが確認できた。また、加熱前の密着性の改善は、ウレタン樹脂を16%以上添加しても、飽和することが確認できた。

[0095] <実施例3>

実施例1において、番号1のZn化合物を含有する処理液を用いて形成した、本発明の熱間プレス用めっき鋼板を使用し、近赤外線炉を使用して平均加熱速度30℃/秒で加熱した供試材の特性を評価した。評価方法は、加熱方法以外、実施例1で示した方法と同様である。評価結果を表6に示す。塗装後耐食性が番号1の場合よりも優れる結果となり急速加熱方法は有効であることが確認できた。

[0096] [表6]

表6 急速加熱適用時の評価結果

化合物	熱間潤滑性	皮膜密着性	スポット溶接性	塗装後耐食性
A	0.75	7%	2.0kA	0.9mm

[0097] <実施例4>

表1に示す成分組成の冷延鋼板（板厚1.4mm）を使用して、この冷延鋼板にゼンジマー法でAlめっきした。Alめっき浴はSi濃度を3、6、9、13、15、18、及び21%と変化させ、他に冷延鋼板から溶出するFeを含有していた。めっき後のAl付着量をガスワイピング法で両面160g/m²に調整し、冷却後、表2のAで示したZn化合物を含有する処理液をロールコーターで塗布し、約80℃で焼きつけ供試材を製造した。これらの供試材の特性を実施例1と同様の方法で評価した。なお、Zn付着量はいずれも約1g/m²であった。評価結果を表7に示す。表7から明らかなよう

に、Si濃度が3～15%のときの塗装後耐食性が特に優れることを確認できた。

[0098] [表7]

Si濃度 (質量%)	熱間潤滑性	皮膜密着性	スポット溶接性	塗装後耐食性
3	0.74	13%	2.2kA	2.2mm
6	0.73	10%	2.1kA	1.9mm
9	0.74	9%	2.1kA	1.8mm
13	0.73	9%	2.1kA	1.8mm
15	0.74	9%	2.0kA	1.7mm
18	0.73	12%	2.0kA	2.3mm
21	0.74	13%	1.9kA	2.3mm

[0099] 上述したように、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる実施形態に限定されず、特許請求の範囲に記載された範囲内であれば、本発明に含まれるものとする。

産業上の利用可能性

[0100] 本発明により、Alめっき鋼板を熱間プレスするに際し、潤滑性がよく、加工性が改善されたことから、従来に比べ複雑形状の成形品をプレス加工することが可能となった。更に、熱間プレス用金型の保守点検の省力化も可能となり、成形品の生産性を向上させることができる。熱間プレス加工後の成形品についても、化成処理性がよいことから、最終成形品の塗装、耐腐食性を向上させることができる。このように、本発明は、Alめっき鋼板の熱間プレスを、自動車産業等に拡大することができるものである。したがって、本発明は、産業上、利用価値の高いものである。

請求の範囲

- [請求項1] 鋼板と、
前記鋼板上の片面又は両面に形成されたA l めっき層と、
前記A l めっき層上に形成された表面皮膜層を含む熱間プレス用めっき鋼板であり、
前記表面皮膜層は、水酸化Z n、リン酸Z n、及び有機酸Z nからなる群より選択された1つ以上のZ n化合物を含有することを特徴とする、熱間プレス用めっき鋼板。
- [請求項2] 前記表面皮膜層におけるZ n化合物の付着量は、Z nとして片面あたり0.5～7 g / m²であることを特徴とする、請求項1に記載の熱間プレス用めっき鋼板。
- [請求項3] 前記表面皮膜中に、前記Z n化合物に加えて、樹脂成分、シランカップリング剤又はシリカの少なくともいずれかを、前記Z n化合物の総量に対する質量比率で、あわせて5～30%含有することを特徴とする、請求項2に記載の熱間プレス用めっき鋼板。
- [請求項4] 前記A l めっき層が、S i を3～15%含有することを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の熱間プレス用めっき鋼板。
- [請求項5] 前記Z n化合物として、硫酸Z n及び硝酸Z nの一方又は両方を、質量%で、それぞれ10%以下含有することを許容する請求項1～3のいずれか1項に記載の熱間プレス用めっき鋼板。
- [請求項6] 前記Z n化合物として、硫酸Z n及び硝酸Z nの一方又は両方を、質量%で、それぞれ10%以下含有することを許容する請求項4に記載の熱間プレス用めっき鋼板。
- [請求項7] 鋼板の片面又は両面に形成されたA l めっき層と、前記A l めっき層上に形成され、水酸化Z n、リン酸Z n、及び有機酸Z nからなる群より選択された1つ以上のZ n化合物を含有する表面皮膜層とを有するめっき鋼板を、ブランキング後加熱し、加熱された前記めっき鋼板をプレスすることを特徴とする、めっき鋼板の熱間プレス方法。

[請求項8] プレス前の加熱において、前記めっき鋼板の温度が、通電加熱又は誘導加熱により、50℃から最高到達板温度より10℃低い温度まで加熱される際の平均昇温速度が、10～300℃／秒であることを特徴とする、請求項7に記載のめっき鋼板の熱間プレス方法。

補正された請求の範囲

[2013年6月11日(11.06.2013) 国際事務局受理]

- [請求項1] (補正後) 鋼板と、
前記鋼板上の片面又は両面に形成されたA l めっき層と、
前記A l めっき層上に形成された表面皮膜層を含む熱間プレス用めっき鋼板であり、
前記表面皮膜層は、水酸化Z n 及び有機酸Z n からなる群より選択された1つ以上のZ n 化合物を含有することを特徴とする、熱間プレス用めっき鋼板。
- [請求項2] 前記表面皮膜層におけるZ n 化合物の付着量は、Z n として片面あたり0. 5～7 g / m²であることを特徴とする、請求項1に記載の熱間プレス用めっき鋼板。
- [請求項3] 前記表面皮膜中に、前記Z n 化合物に加えて、樹脂成分、シランカップリング剤又はシリカの少なくともいずれかを、前記Z n 化合物の総量に対する質量比率で、あわせて5～30%含有することを特徴とする、請求項2に記載の熱間プレス用めっき鋼板。
- [請求項4] 前記A l めっき層が、S i を3～15%含有することを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の熱間プレス用めっき鋼板。
- [請求項5] 前記Z n 化合物として、硫酸Z n 及び硝酸Z n の一方又は両方を、質量%で、それぞれ10%以下含有することを許容する請求項1～3のいずれか1項に記載の熱間プレス用めっき鋼板。
- [請求項6] 前記Z n 化合物として、硫酸Z n 及び硝酸Z n の一方又は両方を、質量%で、それぞれ10%以下含有することを許容する請求項4に記載の熱間プレス用めっき鋼板。
- [請求項7] 鋼板の片面又は両面に形成されたA l めっき層と、前記A l めっき層上に形成され、水酸化Z n、リン酸Z n、及び有機酸Z n からなる群より選択された1つ以上のZ n 化合物を含有する表面皮膜層とを有するめっき鋼板を、ブランキング後加熱し、加熱された前記めっき鋼板をプレスすることを特徴とする、めっき鋼板の熱間プレス方法。

[請求項8] プレス前の加熱において、前記めっき鋼板の温度が、通電加熱又は誘導加熱により、50℃から最高到達板温度より10℃低い温度まで加熱される際の平均昇温速度が、10～300℃/秒であることを特徴とする、請求項7に記載のめっき鋼板の熱間プレス方法。

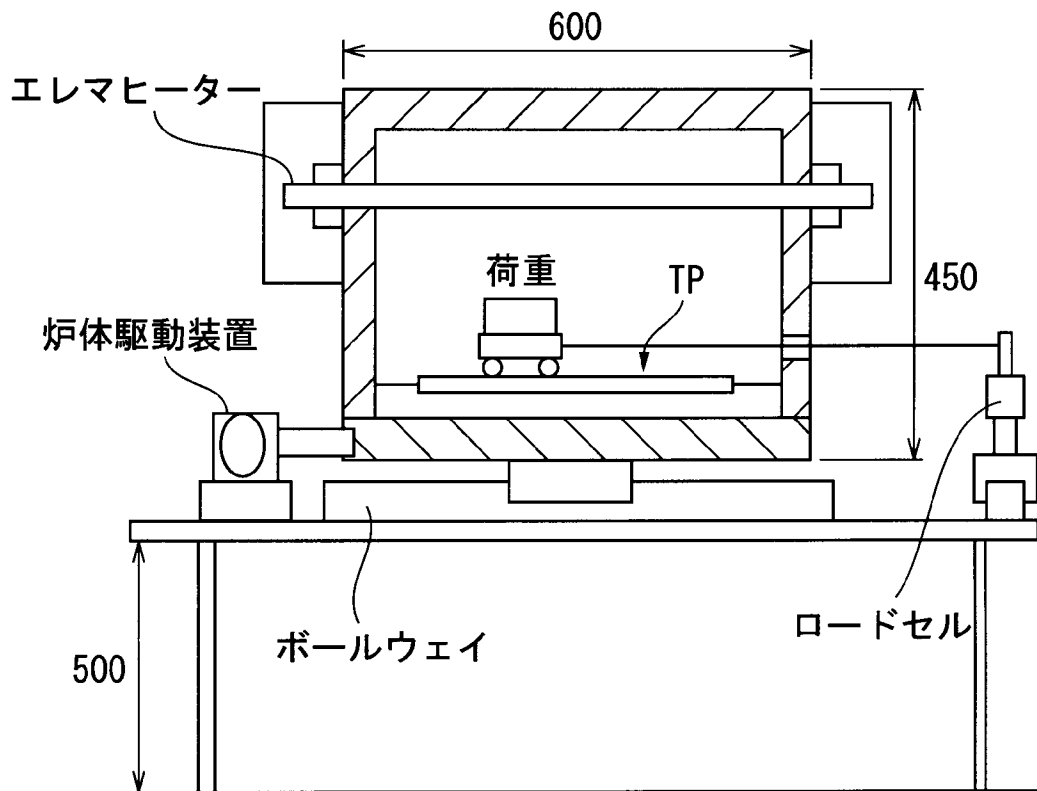
条約第19条(1)に基づく説明書

差し替え用紙に記載した請求の範囲は最初に提出した請求の範囲と以下のように関連する。

- (1) 請求項1の「水酸化Zn、リン酸Zn、及び有機酸Znからなる群より選択された」なる記載から「、リン酸Zn、」を削除し、「水酸化Zn及び有機酸Znからなる群より選択された」に補正した。

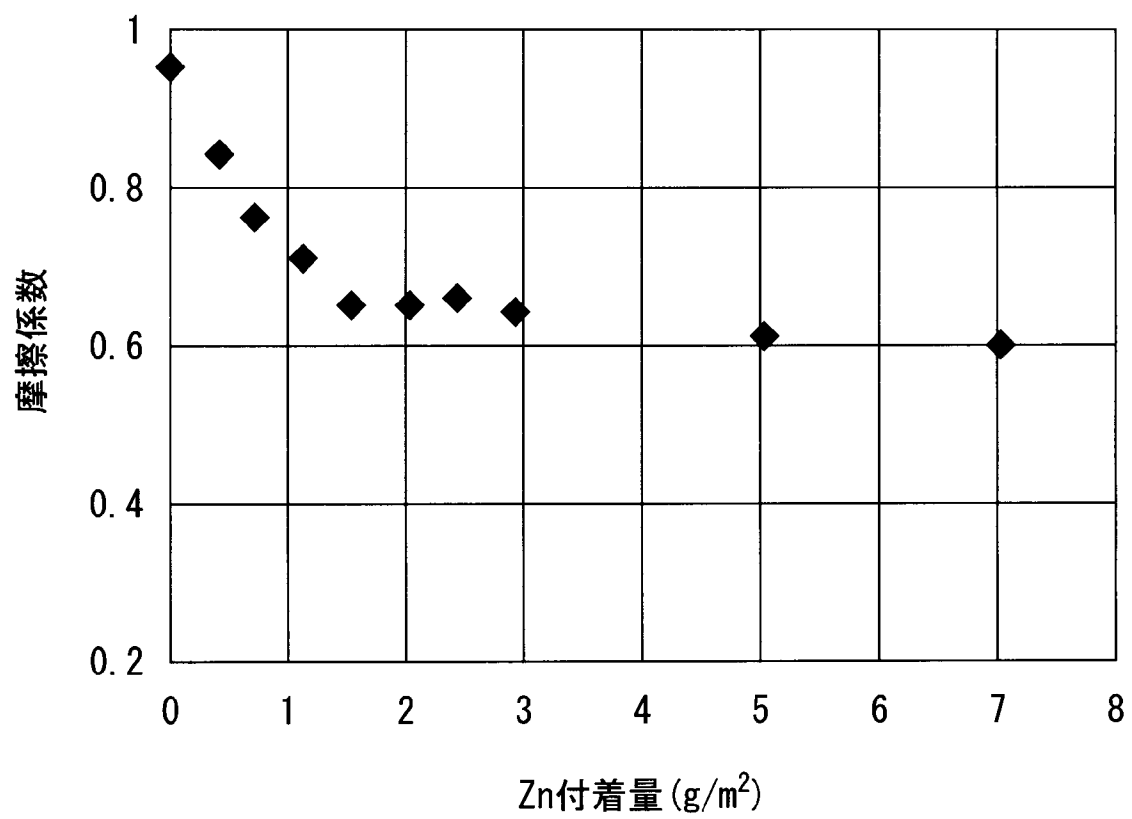
[図1]

図1



[図2]

図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053070

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C28/00(2006.01)i, B21D22/20(2006.01)i, C21D1/18(2006.01)i, C21D9/00(2006.01)i, C22C38/00(2006.01)i, C22C38/04(2006.01)i, C22C38/38(2006.01)i, C23C2/12(2006.01)i, C23C2/40(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C28/00, B21D22/20, C21D1/18, C21D9/00, C22C38/00, C22C38/04, C22C38/38, C23C2/12, C23C2/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<u>X</u> A	JP 2001-220690 A (Nippon Steel Corp.), 14 August 2001 (14.08.2001), paragraphs [0009] to [0010], [0023] to [0024]; table 1 (Family: none)	<u>1-6</u> 7-8
A	JP 2011-149084 A (Nippon Steel Corp.), 04 August 2011 (04.08.2011), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2010-077498 A (JFE Steel Corp.), 08 April 2010 (08.04.2010), entire text (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 February, 2013 (27.02.13)

Date of mailing of the international search report
12 March, 2013 (12.03.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/053070

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-037356 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 18 February 2010 (18.02.2010), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C28/00(2006.01)i, B21D22/20(2006.01)i, C21D1/18(2006.01)i, C21D9/00(2006.01)i,
C22C38/00(2006.01)i, C22C38/04(2006.01)i, C22C38/38(2006.01)i, C23C2/12(2006.01)i,
C23C2/40(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C23C28/00, B21D22/20, C21D1/18, C21D9/00, C22C38/00, C22C38/04, C22C38/38, C23C2/12, C23C2/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
<u>X</u> A	JP 2001-220690 A (新日本製鐵株式会社) 2001.08.14, 段落【0009】-【0010】、【0023】-【0024】、表1 (ファミリーなし)	<u>1-6</u> 7-8
A	JP 2011-149084 A (新日本製鐵株式会社) 2011.08.04, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2010-077498 A (J F E スチール株式会社) 2010.04.08, 全文 (ファミリーなし)	1-8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 3 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

市枝 信之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

3 5 4 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-037356 A (住友金属工業株式会社) 2010.02.18, 全文 (ファミリーなし)	1-8