

## (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10月24日(24.10.2013)

(10) 国際公開番号

WO 2013/157522 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 28/00 (2006.01) C23C 2/28 (2006.01)  
 B21D 22/20 (2006.01) C22C 38/00 (2006.01)  
 C23C 2/12 (2006.01) C22C 38/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2013/061206

(22) 国際出願日:

2013年4月15日(15.04.2013)

(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 2012-095014 2012年4月18日(18.04.2012) JP  
 特願 2012-100266 2012年4月25日(25.04.2012) JP

(71) 出願人: 新日鐵住金株式会社(NIPPON STEEL &amp; 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: 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). 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).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, 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.

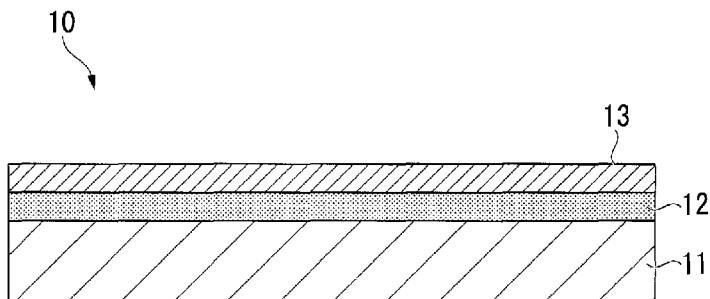
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), 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))

(54) Title: AL-PLATED STEEL SHEET, METHOD FOR HOT-PRESSING AL-PLATED STEEL SHEET, AND AUTOMOTIVE PART

(54) 発明の名称: A1系めっき鋼板、A1系めっき鋼板の熱間プレス方法及び自動車部品



(57) Abstract: This Al-plated steel sheet comprises a steel sheet, an Al-based coating layer which contains at least Al in an amount of 85 mass% or larger and which has been formed by plating on one or each surface of the steel sheet, and a surface coating layer which contains ZnO and at least one compound for improving lubricating properties and which has been superposed on the surface of the Al-based coating layer.

(57) 要約: 本発明のA1系めっき鋼板は、鋼板と；前記鋼板の片面又は両面に形成され、少なくともAlを質量%で85%以上含有するA1系めっき層と；前記A1系めっき層の表面に積層され、ZnO及び1種以上の潤滑性向上化合物を含有する表面皮膜層と；を備える。

## 明 細 書

### 発明の名称 :

### A I 系めっき鋼板、A I 系めっき鋼板の熱間プレス方法及び自動車部品 技術分野

[0001] 本発明は、A I 系めっき鋼板、A I 系めっき鋼板の熱間プレス方法及び自動車部品に関する。

本願は、2012年04月18日に、日本に出願された特願2012-095014号と、2012年04月25日に、日本に出願された特願2012-100266号とに基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 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いるが、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品質上許されず、適切な安全性を確保する必要がある。

[0003] 自動車の構成部品の多くは、鉄、特に鋼板により形成されており、この鋼板の質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、単に鋼板の質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。

[0004] それ故、鋼板の機械的強度を高めることにより、以前使用していた鋼板より薄くしても、機械的強度を維持又は高めることが可能な鋼板について、研究開発が行われている。

[0005] 一般に、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ので、複雑な形状に加工する場合、加工そのものが困

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、ダイクエンチ法、或いはプレスハードニングとも呼ばれる）」がある。

[0006] 热間プレス方法では、成形対象である材料を、一旦、高温に加熱して軟化させてプレス加工し、その後、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ので、容易にプレス加工することができ、さらに、成形後の冷却による焼入れにより、材料の機械的強度が高まる。したがって、熱間プレスにより、良好な形状凍結性と高い機械的強度が両立した成形品を得ることができる。

[0007] しかし、熱間プレス方法を鋼板に適用した場合、例えば、800°C以上の高温に加熱するので、表面の鉄が酸化してスケール（酸化物）が発生する。したがって、熱間プレスの後に、スケールを除去する工程（デスケーリング工程）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の場合、加工後、部材表面へ防錆処理や金属被覆を施す必要があり、表面清浄化工程や、表面処理工程が必要となり、やはり生産性が低下する。

[0008] このような生産性の低下を抑制する方法として、あらかじめ鋼板に被覆を施す方法がある。一般に、鋼板の被覆材料として、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、鋼板に対し犠牲防食作用のある亜鉛（Zn）系めっき鋼板が、防食性能と生産技術の観点から、自動車鋼板等に広く使われている。

[0009] しかし、熱間プレスにおける加熱温度（700～1000°C）は、有機系材料の分解温度や、Zn系などの金属材料の融点より高く、加熱したとき、表面のめっき層が溶融、蒸発し、表面性状が著しく劣化する場合がある。

[0010] よって、熱間プレスを施す鋼板として、例えば、有機系材料被覆や、Zn系の金属被覆に比べて融点が高いアルミニウム（Al）系の金属被覆を施した鋼板、いわゆる、Al系めっき鋼板を使用することが望ましい。

[0011] 鋼板にAl系の金属被覆を施すと、鋼板表面にスケールが発生することを防止でき、デスケーリング工程などの工程が不要となるので、生産性が向上す

る。また、Al系の金属被覆には防錆効果もあるので、塗装後の耐食性も向上する。

[0012] 特許文献1には、Al系の金属被覆を、所定の成分組成の鋼板に施したAl系めっき鋼板を熱間プレスに適用する方法が開示されている。

[0013] しかし、鋼板にAl系の金属被覆を施した場合、熱間プレス前の加熱条件によっては、Al系の金属被覆が溶融し、鋼板から拡散する鉄(Fe)とアルミニウムとが化合してAl-Fe化合物が形成され、鋼板の表面まで、Al-Fe化合物(以下「Al-Fe合金層」ということがある)が積層される場合がある。Al-Fe合金層は、硬質であるので、プレス加工時に金型と接触して、鋼板表面に加工傷が発生する場合がある。

[0014] もともと、Al-Fe合金層は、比較的表面が滑り難く、潤滑性が悪い。さらに、Al-Fe合金層は、硬質であるので、比較的割れ易く、めっき層に割れが入り、また、めっき層が粉化して、成形性が低下する可能性がある。さらに、Al-Fe合金層から剥離したAl-Fe合金の粉末が金型に付着したり、Al-Fe合金層の表面が強く擦過されて、Al-Fe合金の粉末が金型に付着したりすると、プレス成形品の品質が低下する。

[0015] そのため、補修時に金型に凝着したAl-Fe合金の粉末を除去する必要があり、生産性の低下やコストの増大の一因となる。

[0016] さらに、Al-Fe化合物は、リン酸塩処理との反応性が悪いので、電着塗装の前処理である化成処理において皮膜(リン酸塩皮膜)が生成されない。Al-Fe合金層は、化成処理皮膜がなくても、塗料密着性は良好であり、十分な付着量のAl-Fe合金層を形成すれば、塗装後の耐食性も良好となるが、Al-Fe合金層の付着量を増大すると、前述の金型凝着を引き起こすことになる。

[0017] 金型凝着の原因としては、前述したように、Al-Fe合金層の剥離や、Al-Fe合金層の表面擦過などが挙げられる。表面皮膜の潤滑性の向上により、後者の金型凝着(擦過凝着)は改善されるが、前者の金型凝着(剥離凝着)の改善は比較的小さい。前者の金型凝着の改善には、Al-Fe合金層

の付着量の低減が最も有効である。しかし、Al—Fe合金層の付着量を低減すると、耐食性が低下する。

[0018] これに対して、特許文献2には、加工傷の発生防止を目的として、所定の成分組成の鋼板上に、Al系の金属被覆を施し、さらに、Al系の金属被覆上に、シリコン(Si)、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)、及び、リン(P)の少なくとも1種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することが開示されている。

[0019] この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残留して、プレス加工時の加工傷の発生を防止することができる。なお、特許文献2には、表面皮膜がプレス加工時の潤滑剤として機能するので、成形性が向上すると記載されているが、実際には、十分な潤滑性が得られず、新たな潤滑剤や、代替手段が必要である。

[0020] 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表面劣化を解決する方法が開示されている。具体的には、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、下層の亜鉛めっき層の蒸発を防止する。

[0021] しかし、特許文献3の技術は、亜鉛めっき層を前提とするものである。Alに関しては、亜鉛めっき層に0.4%までの含有を許容するが、Al濃度は低い方がよいとしており、実質的に、Al系の金属被覆を想定していない技術である。なお、特許文献3の技術の課題は、亜鉛めっき層のZnの蒸発であるから、融点の高いAl系の金属被覆では、当然起こり得ない課題である。

[0022] 特許文献4には、ウルツ鉱型の化合物をAl系めっき鋼板の表面に被覆し、熱間潤滑性と化成処理性を改善する技術が開示されている。この技術は、潤滑性の向上に有効で、塗装後の耐食性も向上するが、潤滑性の向上のために、皮膜の付着量は、Zn換算で2g/m<sup>2</sup>程度が必要であり、より安定した潤滑性を得るために、3g/m<sup>2</sup>程度が必要である。しかしながら、この3g/m<sup>2</sup>という皮膜の付着量を皮膜の厚みに換算すると約1.5μmである。

このような厚みでは（付着量が3 g/m<sup>2</sup>を超える場合）、皮膜抵抗が高くなることで、スポット溶接性が低下し、その結果、十字引張強度が低下する虞が想定される。それ故、より少量の皮膜の付着量で、潤滑性を向上させる技術が求められている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0023] 特許文献1：日本国特開2000-38640号公報

特許文献2：日本国特開2004-211151号公報

特許文献3：日本国特開2003-129209号公報

特許文献4：国際公開WO2009/131233号パンフレット

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0024] 前述したように、高融点のAl系めっきを施しためっき鋼板（Al系めっき鋼板）は、耐食性が要求される自動車用鋼板として有望視されており、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。しかしながら、従来のAl系めっき鋼板は、表面に形成されたAl-Fe合金層に良好な潤滑性が得られないため、熱間プレス時のプレス成形性が悪く、複雑形状の熱間プレスに適用するのが困難であった。

[0025] 本発明は、上述した事情に鑑みてなされたものであり、従来よりも良好な潤滑性を有し、熱間プレス時の成形性及び生産性の向上を実現可能なAl系めっき鋼板と、その熱間プレス方法、並びにその熱間プレス方法で製造された自動車部品を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0026] 本発明は、上記課題を解決して係る目的を達成するために以下の手段を採用する。すなわち、

（1）本発明の一態様に係るAl系めっき鋼板は、鋼板と；前記鋼板の片面又は両面に形成され、少なくともAlを質量%で85%以上含有するAl系

めっき層と；前記A-I系めっき層の表面に積層され、ZnO及び1種以上の潤滑性向上化合物を含有する表面皮膜層と；を備える。

[0027] (2) 上記(1)に記載のA-I系めっき鋼板において、前記潤滑性向上化合物が、1種以上の遷移金属元素を含む化合物であっても良い。

[0028] (3) 上記(2)に記載のA-I系めっき鋼板において、前記遷移金属元素が、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Mo、W、La及び、Ceのいずれか1種以上であっても良い。

[0029] (4) 上記(2)に記載のA-I系めっき鋼板において、前記表面皮膜層では、前記遷移金属元素を含む前記潤滑性向上化合物の前記ZnOに対する質量比が1～40%であっても良い。

[0030] (5) 上記(1)に記載のA-I系めっき鋼板において、前記潤滑性向上化合物が、1種以上の典型元素を含む化合物であっても良い。

[0031] (6) 上記(5)に記載のA-I系めっき鋼板において、前記典型元素が、Mg、Ca、Sr、Ba、P、Sn、及び、Geのいずれか1種以上であっても良い。

[0032] (7) 上記(5)に記載のA-I系めっき鋼板において、前記表面皮膜層では、前記典型元素を含む前記潤滑性向上化合物の前記ZnOに対する質量比が5～30%であっても良い。

[0033] (8) 上記(1)～(7)のいずれか一つに記載のA-I系めっき鋼板において、前記表面皮膜層が、Zn換算で0.3～7g/m<sup>2</sup>の前記ZnOを含有していても良い。

[0034] (9) 上記(1)～(8)のいずれか一つに記載のA-I系めっき鋼板において、前記表面皮膜層が、前記ZnOに対する質量比が5～30%の有機化合物をさらに含有していても良い。

[0035] また、

(10) 本発明の一態様に係るA-I系めっき鋼板の熱間プレス方法は、上記(1)～(9)のいずれか一つに記載のA-I系めっき鋼板を、ブランкиング後に加熱し、次いで、プレス成形する。

[0036] (11) 上記(10)に記載のA1系めっき鋼板の熱間プレス方法は、前記プレス成形前の加熱において、前記A1系めっき鋼板の板温度が50°Cから最高到達板温度より10°C低い温度に到達するまでの平均昇温速度が10～300°C／秒であっても良い。

[0037] (12) 上記(11)に記載のA1系めっき鋼板の熱間プレス方法において、前記プレス成形前の加熱を通電加熱又は誘導加熱により行っても良い。

[0038] さらに、

(13) 本発明の一態様に係る自動車部品は、上記(10)～(12)のいずれか一つに記載のA1系めっき鋼板の熱間プレス方法によって製造される。

## 発明の効果

[0039] 本発明によれば、従来よりも良好な潤滑性を有し、熱間プレス時における成形性及び生産性の向上を実現可能なA1系めっき鋼板と、その熱間プレス方法、並びにその熱間プレス方法で製造された自動車部品を提供できる。

## 図面の簡単な説明

[0040] [図1A]本発明の第1実施形態に係るA1系めっき鋼板の層構造図である。

[図1B]本発明の第2実施形態に係るA1系めっき鋼板の層構造図である。

[図2]本発明の自動車部品の一例として、センターピラー補強材の外観を示す図である。

[図3]A1系めっき鋼板の熱間潤滑性を評価する装置の態様を示す図である。

[図4]表面皮膜層の酸化亜鉛含有量(Zn換算量)と皮膜剥離率との関係を示す図である。

[図5]表面皮膜層の酸化亜鉛含有量(Zn換算量)と熱間潤滑性(摩擦係数)との関係を示す図である。

[図6]表面皮膜層の酸化亜鉛含有量(Zn換算量)とスポット継手の強度との関係を示す図である。

## 発明を実施するための形態

[0041] 以下、本発明の一実施形態について図面等を参照しながら詳細に説明する。

### [第1実施形態]

まず、本発明の第1実施形態について説明する。図1Aは、第1実施形態に係るA1系めっき鋼板10の層構造を示す図である。この図1Aに示すように、第1実施形態に係るA1系めっき鋼板10は、鋼板11と、鋼板11の片面（例えば上面）に形成されたA1系めっき層12と、A1系めっき層12の表面に形成された表面皮膜層13とから構成されている。

なお、図1Aでは、鋼板11の片面側に、A1系めっき層12及び表面皮膜層13が形成された場合を例示しているが、鋼板11の両面にA1系めっき層12及び表面皮膜層13が形成されていても良い。

[0042] 鋼板11は、A1系めっき鋼板10の基板となるものであり、所要の機械的特性（引張強さ、降伏点、伸び、絞り、硬さ、衝撃値、疲れ強さ、及びクリープ強度等の機械的な変形及び破壊に関する諸特性）を有する。この鋼板11は、例えば、質量%で、0.1～0.4%の炭素(C)、0.01～0.6%のシリコン(Si)、0.5～3%のマンガン(Mn)、0.01～0.1%のチタン(Ti)、及び0.0001～0.1%のホウ素(B)などを含有し、かつ、残部の鉄(Fe)及び不可避的不純物を含有する。

[0043] 以下、鋼板11に含まれる上記各元素の役割について説明する。なお、以下の説明において、%は質量%を意味する。

[0044] 炭素は、鋼板11の機械的強度を確保するための元素である。鋼板11の炭素含有量が0.1%未満の場合、十分な機械的強度が得られない。一方、鋼板11の炭素含有量が0.4%を超えると、鋼板11の硬さ（機械的強度）は上昇するが、鋼板11に溶融割れが生じ易くなる。したがって、鋼板11の炭素含有量は0.1～0.4%が望ましい。

[0045] シリコンは、炭素と同様に、鋼板11の機械的強度を確保するための元素である。鋼板11のシリコン含有量が0.01%未満の場合、強度向上効果が発現せず、十分な機械的強度が得られない。一方、シリコンは、易酸化性元素であるので、鋼板11のシリコン含有量が0.6%を超えると、鋼板11に溶融めっきを行う際に濡れ性が低下し、不めっきが生じる。したがって

、鋼板 11 のシリコン含有量は 0.01 ~ 0.6 % が望ましい。

[0046] マンガンは、鋼板 11 の焼入れ性を高め、鋼板 11 を高強度化するための元素である。また、マンガンは、鋼板 11 中の不可避的不純物である硫黄 (S) と化合して硫化マンガン (MnS) を生成し、硫黄による鋼板 11 の熱間脆性を防止する役割も担っている。鋼板 11 のマンガン含有量が 0.5 % 未満の場合、その添加効果が発現しない。一方、鋼板 11 のマンガン含有量が 3 % を超えると、鋼板 11 の残留  $\gamma$  相が多くなり強度が低下する。したがって、鋼板 11 のマンガン含有量は 0.5 ~ 3 % が望ましい。

[0047] チタンは、強度向上元素であり、また、Al 系めっき層 12 の耐熱性を向上させるための元素である。鋼板 11 のチタン含有量が 0.01 % 未満の場合、強度向上効果や耐熱性向上効果が得られない。一方、鋼板 11 のチタン含有量が 0.1 % を超えると、炭化物や窒化物が生成されて鋼板 11 が軟質化してしまい、所要の機械的強度が得られない。したがって、鋼板 11 のチタン含有量は 0.01 ~ 0.1 % が望ましい。

[0048] ホウ素は、鋼板 11 の焼入れ性を高め、鋼板 11 の強度を向上させるための元素である。鋼板 11 のホウ素含有量が 0.0001 % 未満の場合、強度向上効果が発現しない。一方、鋼板 11 のホウ素含有量が 0.1 % を超えると、介在物が生成されて、鋼板 11 の疲労強度が低下する。したがって、鋼板 11 のホウ素含有量は 0.0001 ~ 0.1 % が望ましい。

[0049] なお、鋼板 11 は、製造工程で混入する不可避的不純物を、鋼板 11 の機械的特性を損なわない範囲で含んでいてもよい。

[0050] 上記成分組成の鋼板 11 は、熱間プレス方法における焼入れにより、その機械的強度が、約 1500 MPa 以上に上昇する。熱間プレス方法においては、上記鋼板 11 を、軟化させた状態でプレス成形するので、成形が容易である。また、上記鋼板 11 は、軽量化のために薄くしても、高い機械的強度を維持する。

[0051] Al 系めっき層 12 は、鋼板 11 の片面（例えば上面）に形成され、少なくともアルミニウム (Al) を質量 % で 85 % 以上含有する。この Al 系めっき

き層 12 は、例えば、溶融めっき法によって形成されることが望ましいが、その形成方法は、溶融めっき法に限定されない。

[0052] A1 系めっき層 12 は、上記のように少なくともアルミニウムを 85% 以上含有していればよく、アルミニウム以外の成分を含んでいてもよい。アルミニウム以外の成分は、特に限定されないが、以下の理由でシリコンが好ましい。

[0053] シリコンは、鋼板 11 の溶融めっき時に、鉄とアルミニウムとの合金層（以下、Fe-A1 合金層と呼称する）の生成を抑制する機能を持った元素である。A1 系めっき層 12 のシリコン含有量が 3% 未満の場合、鋼板 11 の溶融めっき時に Fe-A1 合金層が厚く成長するので、加工時にめっき層割れが助長されて、耐食性が損なわれる可能性がある。一方、A1 系めっき層 12 のシリコン含有量が 15% を超えると、A1 系めっき層 12 の加工性や耐食性が低下する。それ故、A1 系めっき層 12 のシリコン含有量は 3~15% が望ましい。

[0054] 上記成分組成の A1 系めっき層 12 は、鋼板 11 の腐食を防止する役割と、熱間プレス前の加熱が原因で、鋼板 11 の表面にスケール（鉄の酸化物）が生成されるのを防止する役割も担う。

[0055] よって、鋼板 11 に A1 系めっき層 12 を形成することで、スケール除去工程、表面清浄化工程、表面処理工程などを省略することができる、A1 系めっき鋼板 10 の生産性が向上する。また、A1 系めっき層 12 は、有機系材料で形成された被覆や、他の金属系材料（例えば、Zn 系材料）で形成された被覆よりも融点が高いので、熱間プレスの際に、高温での加工が可能となる。

[0056] なお、A1 系めっき層 12 に含まれるアルミニウムの一部は、溶融めっき時や熱間プレス時に、鋼板 11 中の鉄と合金化する。よって、A1 系めっき層 12 は、必ずしも成分組成が一定な单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）を含む場合もある。

また、鋼板 11 に対する A1 系めっき層 12 の付着量が、片面で 80 g/m<sup>2</sup>

である場合、片面あたりのA1系めっき層12の膜厚は約15μmとなる。

- [0057] 表面皮膜層13は、A1系めっき層12の表面に積層され、少なくとも酸化亜鉛(znO)を含有する。この表面皮膜層13は、例えば、酸化亜鉛の微粒子を懸濁させた水溶液が、ロールコーティング等で、A1系めっき層12の表面に塗布されることによって形成される。この表面皮膜層13は、A1系めっき鋼板10の熱間プレス時の潤滑性、及び、化成処理液との反応性向上させる効果を有する。
- [0058] 表面皮膜層13は、上記の酸化亜鉛に加えて、1種以上の潤滑性向上化合物をさらに含有している。この潤滑性向上化合物は、1種以上の遷移金属元素(周期律表において第3族から第11族に属する元素)を含む化合物であることが好ましい。
- [0059] さらに、上記遷移金属元素は、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、ジルコニウム(Zr)、モリブデン(Mo)、タングステン(W)、ランタン(La)、及びセリウム(Ce)のいずれか1種以上であることがより好ましい。
- 特に、ニッケル、チタン、ジルコニウム、マンガン、及び、銅のいずれか1種以上を含む化合物の潤滑性向上効果が顕著である。これらの元素の化合物は、酸化物、窒化物、硫化物、或いはリン酸塩等が好ましい。
- [0060] 上記遷移金属元素の化合物が、熱間プレス時の潤滑性の向上に寄与する理由は明確でないが、上記遷移金属元素の化合物のみでは、上記潤滑性向上効果が得られないことから、酸化亜鉛との複合効果又は相乗効果であると考えられる。
- [0061] 上記潤滑性向上効果を本質的に担うのは酸化亜鉛であるが、上記遷移金属元素の化合物の添加によって、熱間プレス時に、酸化亜鉛と上記遷移金属元素の化合物とが反応して複合酸化物が形成され、その結果、潤滑性が向上すると推定される。
- [0062] 酸化亜鉛と、上述した遷移金属元素の化合物(潤滑性向上化合物)とを含有

する表面皮膜層13は、例えば、酸化亜鉛及び潤滑性向上化合物を含有する塗料の塗布、塗布後の焼付け及び乾燥により、A1系めっき層12の表面に形成される。

- [0063] 酸化亜鉛及び潤滑性向上化合物の塗布方法としては、例えば、酸化亜鉛と、遷移金属元素を含む潤滑性向上化合物とを含有する懸濁液を、有機性バインダーと混合することで塗料を生成し、この塗料をA1系めっき層12の表面に塗布する方法や、粉体塗装による塗布方法を用いることができる。
- [0064] 上記の遷移金属元素を含む潤滑性向上化合物としては、例えば、硫酸ニッケル、硫酸マンガン、フッ化チタン、硝酸ジルコニウム、或いは硫酸銅等を用いることが好ましい。有機性バインダーとしては、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、或いはシランカップリング剤等を用いることが好ましい。
- [0065] 上記の潤滑性向上化合物及び有機性バインダーは、それぞれ、酸化亜鉛を含む懸濁液との混合を可能するために水溶性であることが好ましい。このように、酸化亜鉛及び潤滑性向上化合物を含む懸濁液と有機性バインダーとを混合することで得られた塗料を、A1系めっき鋼板12の表面に塗布する。
- [0066] 酸化亜鉛の粒径は特に限定されないが、直径50～1000nm程度が望ましい。酸化亜鉛の粒径は、加熱処理を施した後の粒径である。具体的には、炉内に900°Cで5～6分保定し、金型で急冷した後の粒径をSEM等で観察して定める。
- [0067] 表面皮膜層13において、遷移金属元素を含む潤滑性向上化合物の含有量は、酸化亜鉛に対する質量比で1～40%が好ましい。この潤滑性向上化合物の含有量が1%未満の場合、熱間プレス時における潤滑性の向上効果が十分に得られない。一方、この潤滑性向上化合物の含有量が40%を超えると、加熱後の表面皮膜層13の密着性が低下する。
- [0068] 表面皮膜層13における樹脂分又はシランカップリング剤等の有機性バインダー（有機化合物）の含有量は、酸化亜鉛に対する質量比で、5～30%が望ましい。この有機性バインダーの含有量が5%未満の場合、バインダー効

果が十分に得られず、加熱前の塗膜が剥離し易くなる。バインダー効果を安定して得るために、有機性バインダーの含有量は、酸化亜鉛に対する質量比で10%以上がより好ましい。有機性バインダーの含有量が30%を超えると、加熱時に匂いの発生が顕著になるので、好ましくない。

[0069] 本願発明者らは、特許文献2に記載のシリコン、ジルコニウム、チタン、及び、リンの少なくとも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、本実施形態における表面皮膜層13の方がより潤滑性が高いことを確認した。従って、本実施形態のA1系めつき鋼板10によれば、従来よりも良好な潤滑性を有し、熱間プレス時における成形性及び生産性の向上を実現できる。

[0070] 表面皮膜層13は、亜鉛換算で0.3～7g/m<sup>2</sup>の酸化亜鉛を含有することが好ましい。

[0071] 図4は、表面皮膜層13中の酸化亜鉛含有量（亜鉛換算量）と皮膜剥離率との関係を示す図である。皮膜剥離率は、擦過試験により表面皮膜層13から剥離した亜鉛の量を、擦過試験前の表面皮膜層13に含まれる亜鉛の量で除算した値であり、潤滑性の評価指標として使用される。

[0072] 図4に示すように、表面皮膜層13中の酸化亜鉛含有量が0.3～7g/m<sup>2</sup>であると、皮膜剥離率は15%以下であり、表面皮膜層13の潤滑性は良好である。表面皮膜層13中の酸化亜鉛含有量が7g/m<sup>2</sup>を超えると、表面皮膜層13が厚くなり、皮膜剥離率が急増し、溶接性や塗料密着性が低下する。

[0073] したがって、鋼板11の片面の表面皮膜層13において、酸化亜鉛の含有量は、亜鉛換算で0.3～7g/m<sup>2</sup>が望ましい。さらに、表面皮膜層13中の酸化亜鉛含有量は、0.5～2g/m<sup>2</sup>がより望ましく、熱間プレス時の潤滑性の他、溶接性や塗料密着性がより良好となる。

[0074] 酸化亜鉛、潤滑性向上化合物及び有機性バインダーを含む塗料の塗布後の焼付け及び乾燥方法は、例えば、熱風炉、誘導加熱炉、或いは近赤外線炉等を用いる方法、又は、これらの炉を組合せて使用する方法でもよい。有機性バ

インダーの種類によっては、塗料塗布後の焼付け及び乾燥の代わりに、紫外線、或いは電子線等による硬化方法を採用してもよい。なお、表面皮膜層13の形成方法は、上記方法に限定されず、様々な皮膜形成方法を採用できる。

[0075] 有機性バインダーを使用しない場合、表面皮膜層13は、加熱前のA1系めっき層12との密着性がやや低く、強い力で擦ると部分的に剥離する。このように、A1系めっき鋼板10の表面皮膜層13は、熱間プレス時に良好な潤滑性を発揮するので、熱間プレス時におけるA1系めっき鋼板10の成形性が向上し、また、熱間プレス後のA1系めっき鋼板10の耐食性が向上する。

[0076] また、A1系めっき鋼板10の表面皮膜層13は、A1系めっき鋼板10の金型への凝着を抑制する効果を有する。仮に、A1系めっき層12が粉化しても、表面の酸化亜鉛を含有する表面皮膜層13が、後続の金型にパウダー(A1-Fe粉等)が凝着するのを妨げる。よって、金型に凝着したA1-Fe合金粉を除去する工程が不要となり、生産性が向上する。

[0077] 表面皮膜層13は、熱間プレス時に、鋼板11及び/又はA1系めっき層12に傷などが発生するのを防止する保護層としての役割も担うので、A1系めっき鋼板10の成形性がより向上する。さらに、表面皮膜層13は、A1系めっき鋼板10のスポット溶接性及び塗料密着性等の低下を抑制する効果を有する。A1系めっき鋼板10への化成処理皮膜の形成により、A1系めっき鋼板10の塗装後の耐食性が大幅に向上するので、表面皮膜層13の付着量を低減できる。その結果、A1系めっき鋼板10の急速プレス時において、A1系めっき鋼板10から剥離したA1-Fe合金紛体が金型に凝着することが抑制されて、生産性がさらに向上する。

なお、鋼板11(A1系めっき層12)に対する表面皮膜層13の付着量がZn換算で1g/m<sup>2</sup>である場合、表面皮膜層13の膜厚は約0.5μmとなる。

[0078] 本実施形態のA1系めっき鋼板10は、種々の方法で、加工・成形が可能

であるが、熱間プレス方法による成形に好適である。以下、本実施形態におけるA-I系めっき鋼板10の熱間プレス方法について説明する。

- [0079] A-I系めっき鋼板10の熱間プレス方法においては、まず、A-I系めっき鋼板10をブランкиング後に加熱して軟化させる。軟化させたA-I系めっき鋼板10を、所要の形状にプレス成形した後、冷却する。A-I系めっき鋼板10を一旦軟化させるので、後続のプレス成形を容易に行うことができる。その後、A-I系めっき鋼板10は、加熱及び冷却により焼入れされて、1500MPa以上の高い機械的強度を有する鋼板となる。
- [0080] 熱間プレス方法における加熱方法としては、通常の電気炉、ラジアントチューブ炉、或いは赤外線等を用いた加熱方法を採用できる。A-I系めっき鋼板10をアルミニウムの融点以上に加熱すると、A-I系めっき層12が溶融し、アルミニウムと鉄が相互に拡散して、アルミニウムと鉄との合金層(A-I-Fe合金層)、又は、アルミニウム、鉄及びシリコンの合金層(A-I-Fe-Si合金層)が生成される。これらA-I-Fe合金層、及び、A-I-Fe-Si合金層は、それぞれ融点が高く、1150°C程度である。
- [0081] A-I系めっき鋼板10において、A-I-Fe合金層、及び、A-I-Fe-Si合金層を形成する化合物は複数存在するが、これらの化合物は、高温加熱、又は、長時間加熱で、鉄濃度の高い化合物へと変化する。A-I系めっき鋼板10の最終製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、合金層中の鉄濃度が高くない状態である。
- [0082] 合金化されていないアルミニウムが残存すると、このアルミニウムの残存部位のみが急速に腐食し、塗装後に塗膜膨れが起こり易くなる。逆に、A-I-Fe合金層中の鉄濃度が高くなり過ぎても、A-I-Fe合金層自体の耐食性が低下して、塗装後に塗膜膨れが起こり易くなる。その理由は、A-I-Fe合金層の耐食性が、その合金層中のアルミニウム濃度に依存するからである。
- [0083] それ故、塗装後の耐食性を確保するうえで、望ましい合金化状態があり、この合金化状態は、めっき付着量と加熱条件で決定される。

- [0084] 本実施形態の熱間プレス方法においては、A I 系めっき鋼板10の板温度が50°Cから最高到達板温度より10°C低い温度に到達するまでの平均昇温速度を10～300°C／秒に設定することができる。平均昇温速度は、A I 系めっき鋼板10の生産性を左右するが、一般的な平均昇温速度は、雰囲気加熱の場合、高温下で約5°C／秒である。100°C／秒以上の平均昇温速度は、通電加熱又は高周波誘導加熱で達成することができる。
- [0085] 上記の高い平均昇温速度が実現されると、生産性が向上する。また、平均昇温速度は、A I - Fe合金層の組成や厚みを左右するので、製品の品質を制御する重要な要因である。本実施形態のA I 系めっき鋼板10の場合、昇温速度を300°C／秒まで高めることができるので、生産性が向上し、かつ、製品の品質をより広い範囲で制御できる。
- [0086] 熱間プレス前の加熱は、熱間プレスの原理に基づき、オーステナイト領域で加熱する必要がある。加熱で到達する最高温度（最高到達板温度）は、通常、900～950°Cである。本実施形態の熱間プレス方法において、最高到達温度は特に限定されないが、850°C未満では十分な硬度が得られないの好ましくない。また、A I 系めっき層12はA I - Fe合金層に変化する必要があり、この意味からも850°C未満は好ましくない。
- [0087] 加熱温度が1000°Cを超えると、合金化が進行し過ぎて、A I - Fe合金層中の鉄濃度が上昇し、塗装後の耐食性が低下する。塗装後の耐食性は、昇温速度や、A I 系めっき層12の付着量にも依存するので、一概には言えないが、経済性をも考慮して、1000°Cを超える温度での加熱は望ましくない。
- [0088] 以上説明したように、本第1実施形態に係るA I 系めっき鋼板10によれば、酸化亜鉛と、遷移金属元素を含む潤滑性向上化合物とを含有する表面皮膜層13がA I 系めっき層12の表面に形成されているので、従来よりも良好な潤滑性を獲得でき、熱間プレス時における成形性及び生産性の向上を実現できる。
- また、本第1実施形態に係るA I 系めっき鋼板10によれば、熱間プレス後

の化成処理性及び塗装後の耐食性の向上も実現できる。

[0089] なお、表面皮膜層13の形成によって化成処理性が向上する（化成処理皮膜の付着性が向上する）理由は明確でない。しかしながら、化成処理反応は、酸による素材へのエッティング反応をきっかけとして進行する反応である一方、表面皮膜層13に含まれる酸化亜鉛は、酸に溶解する両性化合物である。従って、表面皮膜層13に含まれる酸化亜鉛が化成処理液と反応しやすいことが、化成処理性向上の理由として考えられる。

[0090] さらに、本実施形態のA1系めっき鋼板10は、上述した熱間プレス方法の適用によって様々な形状の機械部品に成形することができるが、特に、軽量、高剛性及び高耐食性が要求される自動車部品の製造に好適である。この自動車部品としては、例えばドアインパクトビームやバンパービーム、或いはセンターピラー補強材などのプレス成形部品が挙げられる。

図2は、自動車部品の一例として、センターピラー補強材の外観を示す図である。この図2に示すように、センターピラー補強材100は、平面視した場合に縦長形状となるように成形された自動車部品であり、上端111が自動車のルーフサイドレールに固定され、下端112が自動車下部のシルに固定される。本実施形態のA1系めっき鋼板10を成形してセンターピラー補強材100を製造することにより、自動車の衝突安全性を高めることができる。

[0091] [第2実施形態]

次に、本発明の第2実施形態について説明する。図1Bは、第2実施形態に係るA1系めっき鋼板20の層構造を示す図である。この図1Bに示すように、第2実施形態に係るA1系めっき鋼板20は、鋼板21と、鋼板21の片面（例えば上面）に形成されたA1系めっき層22と、A1系めっき層22の表面に形成された表面皮膜層23とから構成されている。

なお、図1Bでは、鋼板21の片面側に、A1系めっき層22及び表面皮膜層23が形成された場合を例示しているが、鋼板21の両面にA1系めっき層22及び表面皮膜層23が形成されていても良い。

- [0092] 鋼板21は、A1系めっき鋼板20の基板となるものであり、所要の機械的特性（引張強さ、降伏点、伸び、絞り、硬さ、衝撃値、疲れ強さ、クリープ強度等の機械的な変形及び破壊に関する諸特性）を有する。この鋼板21は、例えば、質量%で、0.1～0.4%の炭素(C)、0.01～0.6%のシリコン(Si)、0.5～3%のマンガン(Mn)、0.01～0.1%のチタン(Ti)、及び0.0001～0.1%のホウ素(B)などを含有し、かつ、残部の鉄(Fe)及び不可避的不純物を含有する。
- [0093] 以下、鋼板21に含まれる上記各元素の役割について説明する。なお、以下の説明において、%は質量%を意味する。
- [0094] 炭素は、鋼板21の機械的強度を確保するための元素である。鋼板21の炭素含有量が0.1%未満の場合、十分な機械的強度が得られない。一方、鋼板21の炭素含有量が0.4%を超えると、鋼板21の硬さ（機械的強度）は上昇するが、鋼板21に溶融割れが生じ易くなる。したがって、鋼板21の炭素含有量は0.1～0.4%が望ましい。
- [0095] シリコンは、炭素と同様に、鋼板21の機械的強度を確保するための元素である。鋼板21のシリコン含有量が0.01%未満の場合、強度向上効果が発現せず、十分な機械的強度が得られない。一方、シリコンは、易酸化性元素でもあるので、鋼板21のシリコン含有量が0.6%を超えると、鋼板21に溶融A1めっきを行う際に濡れ性が低下し、不めっきが生じる。したがって、鋼板21のシリコン含有量は0.01～0.6%が望ましい。
- [0096] マンガンは、鋼板21の焼入れ性を高め、鋼板21を高強度化するための強化元素である。また、マンガンは、鋼板21中の不可避的不純物である硫黄(S)と化合して硫化マンガン(MnS)を生成するので、硫黄による鋼板21の熱間脆性を防止する役割も担っている。鋼板21のマンガン含有量が0.5%未満の場合、その添加効果が発現しない。一方、鋼板21のマンガン含有量が3%を超えると、鋼板21の残留 $\gamma$ 相が多くなり強度が低下する。したがって、鋼板21のマンガン含有量は、0.5～3%が望ましい。

- [0097] チタンは、強度強化元素であり、また、Al系めっき層22の耐熱性を向上させるための元素である。鋼板21のチタン含有量が0.01%未満の場合、強度向上効果や耐酸化性向上効果が得られない。一方、鋼板21のチタン含有量が0.1%を超えると、炭化物や窒化物が生成されて鋼板21が軟質化してしまい、所要の機械的強度が得られない。したがって、鋼板21のチタン含有量は0.01～0.1%が望ましい。
- [0098] ホウ素は、鋼板21の焼入れ性を高め、鋼板21の強度を向上させるための元素である。鋼板21のホウ素含有量が0.0001%未満の場合、強度向上効果が発現しない。一方、鋼板21のホウ素含有量が0.1%を超えると、介在物が生成されて、鋼板21の疲労強度が低下する。したがって、鋼板21のホウ素含有量は0.0001～0.1%が望ましい。
- [0099] なお、鋼板21は、製造工程で混入する不可避的不純物を、鋼板21の機械的特性を損なわない範囲で含んでいてもよい。
- [0100] 上記成分組成の鋼板21は、熱間プレス方法における焼入れにより、その機械的強度が、約1500MPa以上に上昇する。熱間プレス方法においては、上記鋼板21を、軟化させた状態でプレス成形するので、成形が容易である。また、上記鋼板21は、軽量化のために薄くしても、高い機械的強度を維持する。
- [0101] Al系めっき層22は、鋼板21の片面（上面）に形成された、少なくともアルミニウム（Al）を質量%で85%以上含有するめっき層である。このAl系めっき層22は、例えば、溶融めっき法によって形成されることが望ましいが、その形成方法は、溶融めっき法に限定されない。
- [0102] Al系めっき層22は、上記のように少なくともアルミニウムを85%以上含有していればよく、アルミニウム以外の成分も含んでいてもよい。アルミニウム以外の成分は、特に限定されないが、以下の理由でシリコンが好ましい。
- [0103] シリコンは、鋼板21の溶融めっき時に、鉄とアルミニウムとの合金層（以下、Fe-Al合金層と呼称する）の生成を抑制する機能を持った元素であ

る。A-I系めっき層22のシリコン含有量が3%未満の場合、鋼板21の溶融めっき時にFe-A-I合金層が厚く成長するので、加工時にめっき層割れが助長されて、耐食性が損なわれる可能性がある。一方、A-I系めっき層22のシリコン含有量が15%を超えると、A-I系めっき層22の加工性や耐食性が低下する。それ故、A-I系めっき層22のシリコン含有量は、3~15%が望ましい。

- [0104] 上記成分組成のA-I系めっき層22は、鋼板21の腐食を防止する役割と、熱間プレス前の加熱が原因で、鋼板21の表面にスケール（鉄の酸化物）が生成されるのを防止する役割も担う。
- [0105] よって、鋼板21にA-I系めっき層22を形成することで、スケール除去工程、表面清浄化工程、表面処理工程などを省略することができるので、A-I系めっき鋼板20の生産性が向上する。また、A-I系めっき層22は、有機系材料で形成された被覆や、他の金属系材料（例えば、Zn系材料）で形成された被覆よりも融点が高いので、熱間プレスの際に、高温での加工が可能となる。
- [0106] なお、A-I系めっき層22に含まれるアルミニウムの一部は、溶融めっき時や熱間プレス時に、鋼板21中の鉄と合金化する。よって、A-I系めっき層22は、必ずしも成分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）を含む場合もある。
- また、鋼板21に対するA-I系めっき層22の付着量が、片面で80g/m<sup>2</sup>である場合、片面あたりのA-I系めっき層22の膜厚は約15μmとなる。
- [0107] 表面皮膜層23は、A-I系めっき層22の表面に積層され、少なくとも酸化亜鉛(ZnO)を含有する表面皮膜層である。例えば、酸化亜鉛の微粒子を懸濁させた水溶液が、ロールコーティング等で、A-I系めっき層22の表面に塗布されることにより、A-I系めっき層22の表面に表面皮膜層23が形成される。この表面皮膜層23は、A-I系めっき鋼板20の熱間プレス時の潤滑性、及び、化成処理液との反応性を向上させる効果を有する。

[0108] 表面皮膜層23は、上記の酸化亜鉛に加えて、1種以上の潤滑性向上化合物をさらに含有している。第1実施形態では、潤滑性向上化合物として遷移金属元素を含む化合物を用いたが、本第2実施形態では、潤滑性向上化合物として、潤滑性向上効果に加えて、加熱時におけるA1系めっき鋼板20の昇温特性の改善効果（昇温速度の向上効果）を有する、1種以上の典型元素（周期律表において第1族及び第2族と第12族～第18族に属する元素）を含む化合物を用いる。

特に、上記の典型元素は、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、ストロンチウム（Sr）、バリウム（Ba）、リン（P）、スズ（Sn）、及び、ゲルマニウム（Ge）のいずれか1種以上であることが好ましい。

これら典型元素の化合物は、酸化物が望ましく、例えば、マグネシア、或いはカルシア等が好ましい。これらの化合物は、放射率が高く、加熱炉内の熱を効率的に吸収すると考えられる。特に、加熱炉において、遠赤外線を発する発熱体を用いると、昇温特性が顕著に向上する。この理由は、酸化亜鉛を含む上記酸化物が、遠赤外線領域の波長に対して高い放射率を有するからであると推定される。

[0109] 酸化亜鉛と、上述した典型元素の化合物（潤滑性向上化合物）とを含む表面皮膜層23は、例えば、酸化亜鉛及び潤滑性向上化合物を含有する塗料の塗布、塗布後の焼付け及び乾燥により、A1系めっき層22の表面に形成される。

[0110] 酸化亜鉛及び潤滑性向上化合物の塗布方法としては、例えば、酸化亜鉛と、典型元素を含む潤滑性向上化合物とを含有する懸濁液を、有機性バインダーと混合することで塗料を生成し、この塗料をA1系めっき層22の表面に塗布する方法や、粉体塗装による塗布方法を用いることができる。

[0111] 上記の典型元素を含む潤滑性向上化合物としては、例えば、マグネシア（MgO）、カルシア（CaO）、或いはフォルステライト（Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>）などを用いることが好ましい。また、有機性バインダーとしては、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、或いはシランカ

ップリング剤等を用いることが好ましい。上記の潤滑性向上化合物及び有機性バインダーは、それぞれ、酸化亜鉛を含む懸濁液との混合を可能とするために水溶性であることが好ましい。このように、酸化亜鉛及び潤滑性向上化合物を含む懸濁液と有機性バインダーとを混合することで得られた塗料を、AⅠ系めっき鋼板22の表面に塗布する。

- [0112] 酸化亜鉛の粒径は特に限定されないが、直径50～1000nm程度が望ましい。酸化亜鉛の粒径は、加熱処理を施した後の粒径である。具体的には、炉内に900°Cで5～6分保定し、金型で急冷した後の粒径をSEM等で観察して定める。
- [0113] 表面皮膜層23中の典型元素を含む潤滑性向上化合物の粒径も、特に限定されないが、酸化亜鉛と同程度が望ましい。
- [0114] 表面皮膜層23において、典型元素を含む潤滑性向上化合物の含有量は、酸化亜鉛に対する質量比で5～30%が好ましい。この潤滑性向上化合物の含有量が5%未満の場合、加熱炉内での昇温特性の改善効果（昇温速度の向上効果）が十分に得られない。一方、この潤滑性向上化合物の含有量が30%を超えると、加熱後の化成処理液との反応性が損なわれ易くなる。
- [0115] 表面皮膜層23における樹脂成分又はシランカップリング剤等の有機性バインダー（有機化合物）の含有量は、酸化亜鉛に対する質量比で5～30%が望ましい。この有機性バインダーの含有量が5%未満の場合、バインダー効果が十分得られず、加熱前の塗膜が取れ易くなる。バインダー効果を安定して得るために、有機性バインダーの含有量は、酸化亜鉛に対する質量比で10%以上とすることがより好ましい。一方、有機性バインダーの含有量が30%を超えると、加熱時の匂い発生が顕著になるので、好ましくない。
- [0116] 本願発明者らは、特許文献2に記載のシリコン、ジルコニウム、チタン、及び、リンの少なくとも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、本実施形態における表面皮膜層23の方がより潤滑性が高いことを確認した。従って、本実施形態のAⅠ系めっき鋼板20によれば、従来よりも良好な潤滑性を有し、熱間プレス時にお

ける成形性及び生産性の向上を実現できる。

[0117] 表面皮膜層23は、亜鉛換算で0.3～7g/m<sup>2</sup>の酸化亜鉛を含有することが好ましい。

[0118] 表面皮膜層23中の酸化亜鉛含有量が、亜鉛換算で0.3g/m<sup>2</sup>以上であると、潤滑性向上効果が発現する。一方、表面皮膜層23中の酸化亜鉛含有量が、亜鉛換算で7g/m<sup>2</sup>を超えると、A1系めっき層22及び表面皮膜層23が厚くなり、溶接性や塗料密着性が低下する。

[0119] したがって、表面皮膜層23中の酸化亜鉛含有量は、片面側の表面皮膜層23において、亜鉛換算で0.3～7g/m<sup>2</sup>が望ましい。熱間プレス時の潤滑性の確保、さらに、良好な溶接性や塗料密着性の確保の観点から、表面皮膜層13中の酸化亜鉛含有量は0.5～2g/m<sup>2</sup>が特に望ましい。

[0120] 酸化亜鉛、潤滑性向上化合物及び有機性バインダーを含む塗料の塗布後の焼付け及び乾燥方法は、例えば、熱風炉、誘導加熱炉、或いは近赤外線炉等を用いる方法、又は、これらの炉を組合せて使用する方法でもよい。有機性バインダーの種類によっては、塗料塗布後の焼付け及び乾燥の代わりに、紫外線、或いは電子線等による硬化方法を採用してもよい。なお、表面皮膜層23の形成方法は、上記方法に限定されず、様々な皮膜形成方法を採用できる。

[0121] 有機性バインダーを使用しない場合、表面皮膜層23は、加熱前のA1系めっき層22との密着性がやや低く、強い力で擦ると部分的に剥離する。このように、A1系めっき鋼板20の表面皮膜層23は、熱間プレス時に良好な潤滑性を発揮するので、熱間プレス時におけるA1系めっき鋼板20の成形性が向上し、また、熱間プレス後のA1系めっき鋼板20の耐食性が向上する。

[0122] また、A1系めっき鋼板20の表面皮膜層23は、A1系めっき鋼板20の金型への凝着を抑制する効果を有する。仮に、A1系めっき層22が粉化しても、表面の酸化亜鉛を含有する表面皮膜層23が、後続の金型にパウダー（A1-Fe粉等）が凝着するのを妨げる。よって、金型に凝着したA1

– Fe合金粉を除去する工程が不要となり、生産性が向上する。

[0123] 表面皮膜層23は、熱間プレス時に、鋼板21及び／又はAl系めっき層22に傷などが発生するのを防止する保護層としての役割も担うので、Al系めっき鋼板20の成形性がより向上する。さらに、表面皮膜層23は、Al系めっき鋼板20のスポット溶接性及び塗料密着性等の低下を抑制する効果を有する。Al系めっき鋼板20への化成処理皮膜の形成により、Al系めっき鋼板20の塗装後の耐食性が大幅に向上するので、表面皮膜層23の付着量を低減できる。その結果、Al系めっき鋼板20の急速プレス時において、Al系めっき鋼板20から剥離したAl–Fe合金紛体が金型に凝着することが抑制されて、生産性がさらに向上する。

なお、鋼板21（Al系めっき層22）に対する表面皮膜層23の付着量がZn換算で1g/m<sup>2</sup>である場合、表面皮膜層23の膜厚は約0.5μmとなる。

[0124] 本実施形態のAl系めっき鋼板20は、種々の方法で、加工・成形可能であるが、熱間プレス方法による成形に好適である。以下、本実施形態におけるAl系めっき鋼板20の熱間プレス方法について説明する。

[0125] Al系めっき鋼板20の熱間プレス方法においては、まず、Al系めっき鋼板20をブランкиング後に加熱して軟化させる。軟化させたAl系めっき鋼板20を、所要の形状にプレス成形した後、冷却する。Al系めっき鋼板20を一旦軟化させるので、後続のプレス成形を容易に行うことができる。Al系めっき鋼板20は、加熱及び冷却により焼入れされて、約1500MPa以上の高い機械的強度を有する鋼板となる。

[0126] 热間プレス方法における加熱方法としては、通常の電気炉、ラジアントチューブ炉、或いは赤外線等を用いた加熱方法を採用できる。Al系めっき鋼板20をアルミニウムの融点以上に加熱すると、Al系めっき層22が溶融し、アルミニウムと鉄が相互に拡散して、アルミニウムと鉄との合金層（Al–Fe合金層）、又は、アルミニウム、鉄及びシリコンの合金層（Al–Fe–Si合金層）が生成される。これらAl–Fe合金層、及び、Al–

F e – S i 合金層は、それぞれ融点が高く、 1 1 5 0 °C 程度である。

- [0127] A I 系めっき鋼板 2 0 において、 A I – F e 合金層、 及び、 A I – F e – S i 合金層を形成する化合物は複数存在するが、これらの化合物は、高温加熱、又は、長時間加熱で、鉄濃度の高い化合物へと変化する。A I 系めっき鋼板 2 0 の最終製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、合金層中の鉄濃度が高くない状態である。
- [0128] 合金化されていないアルミニウムが残存すると、このアルミニウムの残存部位のみが急速に腐食し、塗装後に塗膜膨れが起こり易くなる。逆に、合金層中の鉄濃度が高くなり過ぎても、合金層自体の耐食性が低下して、塗装後に塗膜膨れが起こり易くなる。この理由は、合金層の耐食性が、その合金層中のアルミニウム濃度に依存するからである。
- [0129] それ故、塗装後の耐食性を確保するうえで、望ましい合金化状態があり、この合金化状態は、めっき付着量と加熱条件で決定される。
- [0130] 本実施形態の熱間プレス方法においては、A I 系めっき鋼板 2 0 の板温度が 5 0 °C から最高到達板温度より 1 0 °C 低い温度に到達するまでの平均昇温速度を 1 0 ~ 3 0 0 °C / 秒に設定することができる。平均昇温速度は、A I 系めっき鋼板 2 0 の生産性を左右するが、一般的な平均昇温速度は、雰囲気加熱の場合、高温下で約 5 °C / 秒程度である。1 0 0 °C / 秒以上の平均昇温速度は、通電加熱又は高周波誘導加熱で達成することができる。
- [0131] 上記の高い平均昇温速度が実現されると、生産性が向上する。また、平均昇温速度は、合金層の組成や厚みを左右するので、製品の品質を制御する重要な要因である。本実施形態の A I 系めっき鋼板 2 0 の場合、昇温速度を 3 0 0 °C / 秒まで高めることができるので、生産性が向上し、かつ、製品の品質をより広い範囲で制御できる。
- [0132] 熱間プレス前の加熱は、熱間プレスの原理に基づき、オーステナイト領域で加熱する必要がある。加熱で到達する温度（最高到達板温度）は、通常、9 0 0 ~ 9 5 0 °C である。本実施形態の熱間プレス方法において、最高到達温度は特に限定されないが、8 5 0 °C 未満では十分な硬度が得られないので

好ましくない。また、A1系めっき層22は合金層に変化する必要があり、この意味からも850°C未満は好ましくない。

[0133] 加熱温度が1000°Cを超えると、合金化が進行し過ぎて、合金層中の鉄濃度が上昇し、塗装後の耐食性が低下する。塗装後の耐食性は、昇温速度や、A1系めっき層22の付着量にも依存するので、一概には言えないが、経済性をも考慮して、1100°C以上の加熱は望ましくない。

[0134] 以上説明したように、本第2実施形態に係るA1系めっき鋼板20によれば、酸化亜鉛と、典型元素を含む潤滑性化合物とを含有する表面皮膜層23がA1系めっき層22の表面に形成されているので、従来よりも良好な潤滑性を獲得でき、熱間プレス時における成形性及び生産性の向上を実現できる。

また、本第2実施形態に係るA1系めっき鋼板20によれば、熱間プレス後の化成処理性及び塗装後の耐食性の向上も実現できる。

さらに、本第2実施形態に係るA1系めっき鋼板20は、上記の効果に加えて、加熱時における昇温特性の改善効果（昇温速度の向上効果）を得ることもできる。

[0135] なお、本第2実施形態のA1系めっき鋼板20は、第1実施形態と同様に、上述した熱間プレス方法の適用によって様々な形状の機械部品に成形することができるが、特に、軽量、高剛性及び高耐食性が要求される自動車部品（例えばドアインパクトビームやバンパービーム、或いはセンターピラー補強材等のプレス成形部品）の製造に好適である。

## 実施例

[0136] 次に、本発明の実施例について説明するが、実施例での条件は、本発明の実施可能性及び効果を確認するために採用した一条件例であり、本発明は、この一条件例に限定されるものではない。本発明は、本発明の要旨を逸脱せず、本発明の目的を達成する限りにおいて、種々の条件を採用し得るものである。

[0137] <実施例1>

表1に示す成分組成の冷延鋼板（板厚1.4mm）に、ゼンジマー法で、Al系めっきを施した。焼鈍温度を約800°Cとし、Al系めっき浴は、Alを質量%で85%以上含有し、Siを質量%で9%含有し、他に、鋼板から溶出するFeを含有していた。

[0138] [表1]

(質量%)							
C	Si	Mn	P	S	Ti	B	Al
0.21	0.11	1.22	0.007	0.002	0.02	0.003	0.03

[0139] 鋼板に溶融めっきを施した後、めっきの付着量をガスワイピング法で、鋼板の両面ともに160g/m<sup>2</sup>に調整した。このようにしてAl系めっき層が形成された鋼板を冷却した後、表2及び表3（表2の続き）に示す皮膜処理液を、Al系めっき層の表面にロールコーティングで塗布し、約80°Cで焼き付けを実施することで、酸化亜鉛及び潤滑性向上化合物（特に第1実施形態で説明した遷移金属元素の化合物）を含む表面皮膜層を形成した。表2及び表3に示す皮膜処理液は、いずれも、試薬と蒸留水を混合した懸濁液又は水溶液である。

[0140] 以上のようにAl系めっき層と、遷移金属元素の化合物を含む表面皮膜層とが形成された鋼板（つまり第1実施形態に相当するAl系めっき鋼板：以下、第1のAl系めっき鋼板と呼称する）の特性を、以下の方法で評価した。

[0141] (1) 热間潤滑性

図3に示す装置を使用して第1のAl系めっき鋼板の热間潤滑性を評価した。第1のAl系めっき鋼板から採取した150×200mmの試験片1を、ヒーター2を上部に備える炉体3の試験片台4に載置した後、試験片1を900°Cまで加熱した。その後、約700°Cの温度条件下で、荷重負荷装置5によって試験片1に荷重P（押付け荷重）を負荷した状態で、炉体駆動装置6によって炉体3をボールウェイ7に沿って駆動させて、試験片1の引抜き荷重を測定した。

[0142] 試験片1の引抜き荷重は、荷重負荷装置5に連結されたロードセル8で測定した。引抜き荷重を押付け荷重で除算することで、動摩擦係数を算出した。

[0143] (2) 加熱後の皮膜密着性

第1のA1系めっき鋼板から採取した試験片を大気炉内に装入し、900°Cで6分加熱した後、大気炉から試験片を取り出して、直ちに、試験片をステンレス製金型に挟んで急冷した。試験片の昇温速度は約5°C／秒、冷却速度は約150°C／秒であった。次に、試験片を50mm×50mmの大きさに切断し、ラビング試験に供した。このラビング試験では、試験片の表面において、1.5kgfの荷重を加えたガーゼを、30mmの幅で、10回往復させ、試験前後におけるガーゼのZn付着量を測定し、Znの減量割合(%)を計算した。

[0144] (3) スポット溶接継手の強度

第1のA1系めっき鋼板から採取した試験片を大気炉内に装入し、900°Cで6分加熱した後、大気炉から試験片を取り出して、直ちに、試験片をステンレス製金型に挟んで急冷した。試験片の昇温速度は約5°C／秒、冷却速度は約150°C／秒であった。次に、JIS Z3137(1990年)に従って、試験片の十字引張強度を測定した。この時の溶接条件は、以下の通りである。なお、試験においては、試験片のサンプル数Nを3個とし、これら3個のサンプルのそれぞれで測定した継手強度の平均値を算出した。

[0145] 電極：クロム銅製、DR(先端8mmφが40R)

加圧：880kgf

通電時間：アップスロープ3サイクルー通電22サイクル(60Hz)

溶接電流：9.5kA

(4) 塗装後の耐食性

第1のA1系めっき鋼板から採取した試験片を大気炉内に装入し、900°Cで6分加熱した後、大気炉から試験片を取り出して、直ちに、試験片をステンレス製金型に挟んで急冷した。

[0146] 試験片の昇温速度は約5°C／秒、冷却速度は約150°C／秒であった。次に、試験片を70mm×150mmの大きさに切断し、日本パーカライジング(株)社製の化成処理液(PB-SX35)で試験片を化成処理した後、日

本ペイント（株）社製電着塗料（パワーニクス110）を、塗料の膜厚が $20\text{ }\mu\text{m}$ となるように試験片に塗装して、 $170^{\circ}\text{C}$ で焼き付けを実施した。

[0147] 塗装後の試験片の耐食性の評価は、自動車技術会制定のJASO M609（1991年）に規定する方法で行った。塗膜に、予めカッターでクロスカットを入れ、腐食試験180サイクル（60日）後の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。比較例として、片面 $45\text{ g/m}^2$ の合金化溶融亜鉛めっき鋼板を評価した。 $7\text{ mm}$ の膨れ幅であった。

[0148] 各評価結果を表2及び表3（表2の続き）にまとめて示す。また、比較のために、表面皮膜層を形成しない場合についても同様に評価した。その評価結果を表4に示す。

[0149]

[表2]

番号	Zn量 (g/L)	Zn以外の 化合物 化合物	左記化合物量 * 1	バイオシダー量 * 2	付着量 * 3	熱間潤滑性	皮膜密着性	スポット 継手の強度	塗装後の 耐食性
1	200	硫酸Ni	10%	20%	1	0.6	10%	7.5kN	1.9mm 発明例
2	200	硝酸Ni	10%	20%	1	0.62	9%	7.3kN	2.0mm 発明例
3	200	硫酸Mn	10%	20%	1	0.6	8%	7.6kN	2.2mm 発明例
4	200	硫酸Cu	10%	20%	1	0.63	10%	7.4kN	2.3mm 発明例
5	200	弗化Ti	10%	20%	1	0.61	8%	7.5kN	2.5mm 発明例
6	200	硝酸Zr	10%	20%	1	0.62	10%	7.4kN	2.7mm 発明例
7	200	硫酸Ni	10%	20%	0.4	0.75	9%	7.6kN	2.9mm 発明例
8	200	硫酸Ni	10%	20%	0.8	0.65	10%	7.5kN	2.5mm 発明例
9	200	硫酸Ni	10%	20%	1.2	0.62	7%	7.6kN	2.1mm 発明例
10	200	硫酸Ni	10%	20%	2.3	0.60	9%	7.2kN	2.5mm 発明例
11	200	硫酸Ni	10%	20%	3	0.59	10%	6.7kN	1.8mm 発明例
12	200	硫酸Ni	10%	20%	6.5	0.58	15%	4.1kN	1.2mm 発明例
13	200	硫酸Ni	10%	20%	7.7	0.60	34%	3.8kN	1.1mm 発明例
14	200	硫酸Ni	10%	3%	1	0.63	10%	7.6kN	2.1mm 発明例
15	200	硫酸Ni	10%	7%	1	0.62	8%	7.5kN	2.0mm 発明例

\* 1 : Zn量に対する比率

\* 2 : Zn量に対する比率

\* 3 : Znとしての量

[0150] [表3]

(表2の続き)

番号	ZnO量 (g/L)	ZnO以外の 化合物	左記化合物量 * 1	バインダー量 * 2	付着量 * 3	熱間潤滑性 (摩擦係数)	皮膜密着性	スポット溶接 継手の強度	塗装後の 耐食性
16	200	硫酸Ni	10%	10%	1	0.64	8%	7.5kN	2.6mm 発明例
17	200	硫酸Ni	10%	30%	1	0.60	8%	7.4kN	2.6mm 発明例
18	200	硫酸Ni	10%	40%	1	0.62	9%	7.5kN	2.7mm 発明例
19	200	硫酸Mn	0.5%	20%	1	0.61	10%	7.6kN	1.9mm 発明例
20	200	硫酸Mn	3%	20%	1	0.64	7%	7.5kN	2.1mm 発明例
21	200	硫酸Mn	20%	20%	1	0.62	9%	7.3kN	2.6mm 発明例
22	200	硫酸Mn	35%	20%	1	0.63	8%	7.3kN	2.2mm 発明例
23	200	硫酸Mn	50%	20%	1	0.61	8%	7.5kN	2.1mm 発明例
24	200	無し	—	20%	0.5	0.83	9%	7.5kN	2.5mm 比較例
25	200	無し	—	20%	1.2	0.72	7%	7.3kN	2.0mm 比較例
26	200	無し	—	20%	1.6	0.67	9%	7.4kN	2.0mm 比較例
27	200	無し	—	20%	2	0.64	7%	7.2kN	2.5mm 比較例
28	200	無し	—	20%	3.1	0.60	10%	6.5kN	1.3mm 比較例
29	200	無し	—	20%	5	0.60	14%	5.3kN	1.0mm 比較例

\* 1 : ZnO量に対する比率

\* 2 : ZnO量に対する比率

\* 3 : Znとしての量

[0151] [表4]

熱間潤滑性	皮膜密着性	スポット溶接継手の強度	塗装後の耐食性
0.95	—	7.3kA	6.5mm

[0152] 热間潤滑性は、測定した動摩擦係数を示し、皮膜密着性は、試験前後のZn剥離率を示し、スポット継手強度は、十字引張強度を示し、塗装後の耐食性は、クロスカットからの片側最大膨れ幅を示している。表面皮膜層のない比較例（表3中の番号24～29）に比べ、ZnOを含有する表面皮膜層を有する発明例（表2と表3中の番号1～23）は、熱間潤滑性が向上している。

[0153] しかし、表面皮膜層の付着量を、比較的、多くしないと、十分な熱間潤滑性が得られない。表面皮膜層の付着量を多くすると、スポット継手の強度、特に、十字引張強度が低下する。スポット継手の強度の低下や、十字引張強度の低下は、自動車部品の品質安定上望ましくない。表面皮膜層の付着量が多い場合に、スポット継手の強度等が低下する理由は明確でないが、溶接ナゲット内に酸化物が残存して、引張時にその部位に応力が集中した可能性がある。

[0154] これに対し、遷移金属元素（特に、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Mo、W、La、及び、Ce）の1種又は2種以上の化合物を含有する表面皮膜層（表2中の番号7～13参照）は、付着量の少ない領域で、優れた熱間潤滑性を示しており、Zn換算で2g/m<sup>2</sup>以下であれば、スポット継手の強度の低下を抑制できる。

[0155] 塗装後の耐食性については、上記化合物の影響は明確でないが、表面皮膜層のないものに比べて、いずれも、優れた塗装後の耐食性を示している。これは、化成処理性が改善されたことに起因すると考えられる。

[0156] 表面皮膜層の付着量が特性に及ぼす影響を調査した。表2の番号7～13（発明例）、表3の番号24～29（比較例）、及び、表4の表面皮膜層がない場合の皮膜剥離率、熱間潤滑性（摩擦係数）、及び、スポット継手の強度を、それぞれ、図4、図5、及び、図6に示す。

[0157] 遷移金属元素（特に、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Mo、W、La、Ce）の1種又は2種以上の化合物を含まない系に比べ、これらの化合物を含む系は、より低い付着量で熱間潤滑性が向上することが解る。

[0158] 表面皮膜層の付着量が増大すると、スポット溶接継手の強度、及び、皮膜密着性が低下する。スポット溶接継手の強度を高くするには、表面皮膜層の付着量を $2\text{ g/m}^2$ 以下とするのが好ましいこと（図6参照）、また、皮膜密着性を高くするには、付着量は $7\text{ g/m}^2$ 以下が好ましいこと（図4参照）が解る。

[0159] <実施例2>

実施例1の番号1の試験片を、近赤外線で急速加熱した。昇温速度は $21^\circ\text{C}/\text{秒}$ であった。試験片の焼入れは、実施例1と同様に行い、その後の評価も実施例1と同様に行った。評価結果を表5に示す。塗装後の耐食性が向上したが、それ以外の特性は変化がなかった。この結果から、急速加熱により、さらに特性が高まることが期待できる。

[0160] [表5]

熱間潤滑性	皮膜密着性	スポット溶接継手の強度	塗装後の耐食性
0.62	8%	7.3kA	1.2mm

[0161] <実施例3>

ZnOにウレタン樹脂を20%添加した水溶液をベースとして、これに、10%のバナジン酸ナトリウム、重クロム酸ナトリウム、硫酸鉄、塩化コバルト、モリブデン酸ナトリウム、タングステン酸ナトリウム、硝酸セリウムを、それぞれ添加した。

[0162] こうして作成した処理液を、実施例1で用いた第1のAl系めっき鋼板に、Zn換算で $1\text{ g/m}^2$ 塗布し、実施例1に記載した方法で熱間潤滑性を測定した。その結果、全ての方法で、0.60～0.65の範囲の数値が得られた。このことから、上記化合物は、いずれも、熱間潤滑性の向上に寄与していることが解る。

## [0163] &lt;実施例4&gt;

表6に示す成分組成の冷延鋼板（板厚1.4mm）に、ゼンジマー法で、Al系めっきを施した。焼鈍温度を約800°Cとし、Al系めっき浴は、Alを質量%で85%以上含有し、Siを質量%で9%含有し、他に、鋼板から溶出するFeを含有していた。

## [0164] [表6]

(質量%)							
C	Si	Mn	P	S	Ti	B	Al
0.22	0.13	1.20	0.005	0.002	0.02	0.004	0.03

[0165] 鋼板に溶融めっきを施した後、めっきの付着量をガスワイピング法で、鋼板の両面ともに160g/m<sup>2</sup>に調整した。このようにしてAl系めっき層が形成された鋼板を冷却した後、表7に示す皮膜処理液を、Al系めっき層の表面にロールコーテーで塗布し、約80°Cで焼き付けを実施することで、酸化亜鉛及び潤滑性向上化合物（特に第2実施形態で説明した典型元素の化合物）を含む表面皮膜層を形成した。表7に示す皮膜処理液は、いずれも、試薬と蒸留水を混合した懸濁液又は水溶液である。

[0166] 以上のようにAl系めっき層と、典型元素の化合物を含む表面皮膜層とが形成された鋼板（つまり第2実施形態に相当するAl系めっき鋼板：以下、第2のAl系めっき鋼板と呼称する）の特性を、以下の方法で評価した。

## [0167] (1) 热間潤滑性

図3に示す装置を使用して第2のAl系めっき鋼板の热間潤滑性を評価した。第2のAl系めっき鋼板から採取した150mm×200mmの大きさの試験片1を、ヒーター2を上部に備える炉体3の試験片台4に載置した後、試験片1を900°Cまで加熱した。その後、約700°Cの温度条件下で、荷重負荷装置5によって試験片1に荷重P（押付け荷重）を負荷した状態で、炉体駆動装置6によって炉体3をボールウェイ7に沿って駆動させて、試験片1の引抜き荷重を測定した。試験片1の引抜き荷重は、荷重負荷装置5に連結されたロードセル8で測定した。引抜き荷重を押し付け荷重で除算す

ることで、動摩擦係数を算出した。

[0168] (2) 加熱時の昇温特性

第2のA1系めっき鋼板から採取した70mm×150mmの大きさの試験片に熱電対を溶接した後、この試験片を900°Cに設定した大気炉内に挿入し、試験片が50°Cから890°Cに達するまでの時間を計測し、平均昇温速度を算出した。

[0169] (3) スポット溶接継手の強度

第2のA1系めっき鋼板から採取した試験片を大気炉内に装入し、900°Cで6分加熱した後、大気炉から試験片を取り出して、直ちに、試験片をステンレス製金型に挟んで急冷した。試験片の冷却速度は約150°C／秒であった。次に、JIS Z 3137に従って、試験片の十字引張強度を測定した。この時の溶接条件は、以下の通りである。なお、試験においては、試験片のサンプル数を3個とし、これら3個のサンプルのそれぞれで測定した継手強度の平均値を算出した。

[0170] 電極：クロム銅製、DR（先端8mmφが40R）

加圧：880kgf

通電時間：アップスロープ3サイクルー通電22サイクル(60Hz)

溶接電流：9.5kA

(4) 塗装後の耐食性

第2のA1系めっき鋼板から採取した試験片を大気炉内に装入し、900°Cで6分加熱した後、大気炉から試験片を取り出して、直ちに、試験片をステンレス製金型に挟んで急冷した。試験片の冷却速度は約150°C／秒であった。次に、試験片を70mm×150mmの大きさに切断し、日本パーカライジング（株）社製の化成処理液（PB-SX35）で試験片に化成処理を施した後、日本ペイント（株）社製の電着塗料（パワーニクス110）を、塗料の膜厚が20μmとなるように試験片に塗装し、170°Cで焼き付けを実施した。

[0171] 塗装後の試験片の耐食性の評価は、自動車技術会制定のJASO M60

9に規定する方法で行った。塗膜に、予めカッターでクロスカットを入れ、腐食試験180サイクル(60日)後の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。比較材として、片面45g/m<sup>2</sup>の合金化溶融亜鉛めっき鋼板を評価した。7mmの膨れ幅であった。

[0172] 各評価結果を表7にまとめて示す。また、比較のために、表面皮膜層を形成しない場合についても同様に評価した。その評価結果を表8に示す。

[0173]

[表7]

番号	ZnO量 (g/L)	ZnO以外の 化合物 左記化合物量 * 1	バインダー量 * 2	付着量 * 3	熱間潤滑性	昇温速度 (°C/s)	スポット溶接 維手の強度 (kN)	塗装後の 耐食性 (mm)	
1	200	MgO	10%	20%	2	0.62	8.2	7.3	1.9 発明例
2	200	CaO	10%	20%	2	0.64	8.1	7.2	1.9 発明例
3	200	SrO	10%	20%	2	0.63	8.2	7.3	2.0 発明例
4	200	BaO	10%	20%	2	0.62	8.3	7.4	1.9 発明例
5	200	Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	10%	20%	2	0.61	8.2	7.2	2.1 発明例
6	200	SnO <sub>2</sub>	10%	20%	2	0.60	8.1	7.4	2.2 発明例
7	200	GeO <sub>2</sub>	10%	20%	2	0.63	8.3	7.3	1.9 発明例
8	200	無し	—	20%	2	0.62	4.6	7.4	2.0 比較例
9	200	MgO	10%	20%	0.4	0.83	5.8	7.2	2.0 発明例
10	200	MgO	10%	20%	0.7	0.76	6.9	7.1	1.8 発明例
11	200	MgO	10%	20%	1.5	0.67	8.0	7.3	2.0 発明例
12	200	MgO	10%	20%	3.1	0.60	8.5	7.1	1.7 発明例
13	200	MgO	10%	20%	5.6	0.61	8.7	6.7	1.3 発明例
14	200	MgO	10%	20%	7.7	0.60	8.8	6.2	1.0 発明例
15	200	CaO	3%	20%	2	0.63	5.2	7.2	1.9 発明例
16	200	CaO	7%	20%	2	0.61	6.6	7.3	2.0 発明例
17	200	CaO	20%	20%	2	0.60	8.7	7.1	2.7 発明例
18	200	CaO	35%	20%	2	0.61	9.2	7.0	4.1 発明例

\* 1 : ZnO量に対する比率

\* 2 : ZnO量に対する比率

\* 3 : Znとしての量

[0174] [表8]

熱間潤滑性	昇温速度	スポット継手強度	塗装後耐食性
0.93	4.5°C/秒	7.4kA	6.8mm

[0175] 熱間潤滑性は、測定した動摩擦係数を示し、昇温速度は、昇温速度の測定値を示し、スポット溶接継手の強度は、十字引張強度を示し、塗装後の耐食性は、クロスカットからの片側最大膨れ幅を示している。表面皮膜層のない比較例（表8参照）に比べ、ZnOを含有する表面皮膜層を有する発明例（表7参照）は、熱間潤滑性が向上し、塗装後耐食性も向上している。

[0176] 一方、昇温速度に関しては、表面皮膜層のないもの、又は、表面皮膜層がZnOとバインダーのみの比較例（表7の番号8）に比べて、典型元素（特に、Mg、Ca、Sr、Ba、P、Sn、及び、Ge）の1種又は2種以上の化合物を含有する発明例（表7の番号1～7）は、優れた昇温特性を有していることがわかる。

[0177] 表7の番号9～14は、表面皮膜層の付着量を変更した発明例であり、番号15～18は、表面皮膜層中のCa化合物の含有量を変更した発明例である。表面皮膜層が薄い場合には、熱間潤滑性がやや低く、厚い場合には、スポット溶接継手の強度がやや低下すること、また、Ca化合物の量が少ない場合には、昇温速度がやや低く、多い場合には、塗装後耐食性がやや低下することが解る。

[0178] <実施例5>

実施例4の番号1及び8の試験片を、遠赤外線で加熱した。このとき、昇温炉と保定炉を持つ炉を用い、炉間の移動は手作業で行った。昇温炉を1150°C、保定炉を900°Cに設定し、70mm×150mmの大きさの試験片に熱電対を溶接し、昇温炉で試験片の温度が850°Cに達したときに、試験片を保定炉に移動させた。

[0179] 実施例4と同様に、50～890°Cにおける平均昇温速度を計算した。焼入れは、実施例4と同様に行い、その後の評価も実施例4と同様に行った。評価結果を表9に示す。昇温速度が大きい場合には、塗装後の耐食性の向上

が認められた。番号8に比べて、番号1においては、より大きな昇温速度が得られた。

[0180] [表9]

番号	熱間潤滑性	昇温速度	スポット溶接継手の強度	塗装後耐食性
1	0.61	25°C/秒	7.2kA	1.2mm
8	0.61	14°C/秒	7.3kA	1.0mm

[0181] <実施例6>

ZnOにウレタン樹脂を20質量%添加した水溶液に、1) MgOとCaOを、それぞれ5%添加し、2) CaOとSrOを、それぞれ5%添加し、3) SnO<sub>2</sub>とGeO<sub>2</sub>を、それぞれ5%添加して処理液を作製した。この処理液を、実施例4で用いた第2のAl系めっき鋼板に、Zn換算で2g/m<sup>2</sup>塗布し、実施例4に記載した方法で、昇温速度を測定した。その結果、全ての方法で、8~8.5°C/秒の範囲の昇温速度が得られた。これらの結果から、上記化合物は、いずれも熱間潤滑性に寄与していることが解る。

### 産業上の利用可能性

[0182] 本発明によれば、Al系めっき鋼板の熱間プレスにおいて、Al系めっき層の潤滑性を確保し、熱間プレスにおける成形性及び生産性を向上させることができる。さらに、本発明によれば、Al系めっき鋼板の、熱間プレス後の化成処理性、塗装後の耐食性、及び加熱炉内での昇温特性を改善することができる。よって、本発明は、Al系めっき鋼板の熱間プレスへの適用範囲を拡大し、最終用途である自動車や産業機械へのAlめっき鋼板の適用可能性を高めるので、産業上利用可能性が高いものである。

### 符号の説明

- |              |          |
|--------------|----------|
| [0183] 10、20 | Al系めっき鋼板 |
| 11、21        | 鋼板       |
| 12、22        | Al系めっき層  |
| 13、23        | 表面皮膜層    |

- 1 試験片
- 2 ヒーター
- 3 炉体
- 4 試験片台
- 5 荷重負荷装置
- 6 炉体駆動装置
- 7 ボールウェイ
- 8 ロードセル

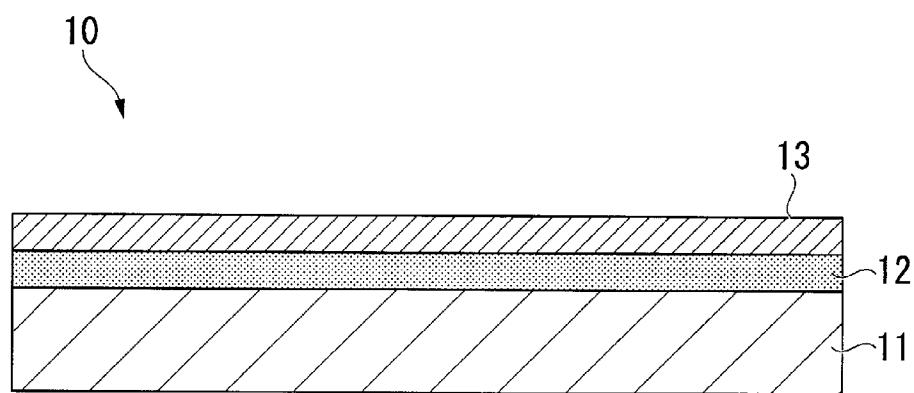
## 請求の範囲

- [請求項1] 鋼板と；  
前記鋼板の片面又は両面に形成され、少なくともA-Iを質量%で85%以上含有するA-I系めっき層と；  
前記A-I系めっき層の表面に積層され、ZnO及び1種以上の潤滑性向上化合物を含有する表面皮膜層と；  
を備えることを特徴とするA-I系めっき鋼板。
- [請求項2] 前記潤滑性向上化合物は、1種以上の遷移金属元素を含む化合物であることを特徴とする請求項1に記載のA-I系めっき鋼板。
- [請求項3] 前記遷移金属元素は、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Mo、W、La、及び、Ceのいずれか1種以上であることを特徴とする請求項2に記載のA-I系めっき鋼板。
- [請求項4] 前記表面皮膜層において、前記遷移金属元素を含む前記潤滑性向上化合物の前記ZnOに対する質量比が1～40%であることを特徴とする請求項2に記載のA-I系めっき鋼板。
- [請求項5] 前記潤滑性向上化合物は、1種以上の典型元素を含む化合物であることを特徴とする請求項1に記載のA-I系めっき鋼板。
- [請求項6] 前記典型元素は、Mg、Ca、Sr、Ba、P、Sn、及び、Geのいずれか1種以上であることを特徴とする請求項5に記載のA-I系めっき鋼板。
- [請求項7] 前記表面皮膜層において、前記典型元素を含む前記潤滑性向上化合物の前記ZnOに対する質量比が5～30%であることを特徴とする請求項5に記載のA-I系めっき鋼板。
- [請求項8] 前記表面皮膜層は、Zn換算で0.3～7g/m<sup>2</sup>の前記ZnOを含有することを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載のA-I系めっき鋼板。
- [請求項9] 前記表面皮膜層は、前記ZnOに対する質量比が5～30%の有機化合物をさらに含有することを特徴とする請求項1～8のいずれか一

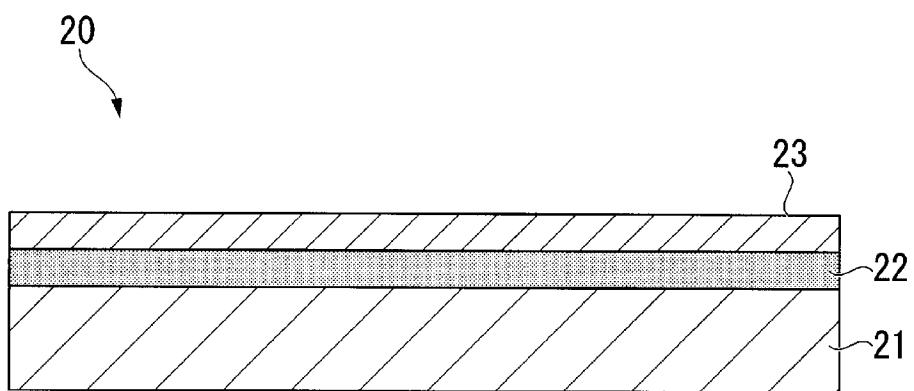
項に記載の A I 系めっき鋼板。

- [請求項10] 請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の A I 系めっき鋼板を、ブランギング後に加熱し、次いで、プレス成形することを特徴とする A I 系めっき鋼板の熱間プレス方法。
- [請求項11] 前記プレス成形前の加熱において、前記 A I 系めっき鋼板の板温度が 50°C から最高到達板温度より 10°C 低い温度に到達するまでの平均昇温速度が、10~300°C/秒であることを特徴とする請求項 10 に記載の A I 系めっき鋼板の熱間プレス方法。
- [請求項12] 前記プレス成形前の加熱を通電加熱又は誘導加熱により行うこと 特徴とする請求項 11 に記載の A I 系めっき鋼板の熱間プレス方法。
- [請求項13] 請求項 10 ~ 12 のいずれか一項に記載の A I 系めっき鋼板の熱間プレス方法によって製造されたことを特徴とする自動車部品。

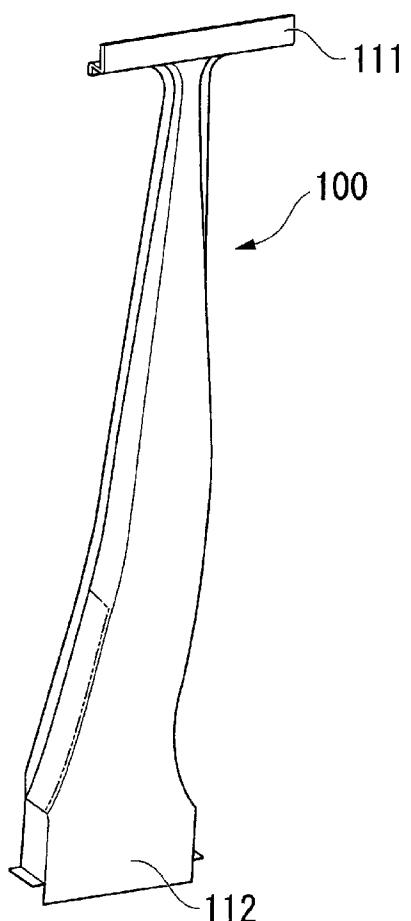
[図1A]



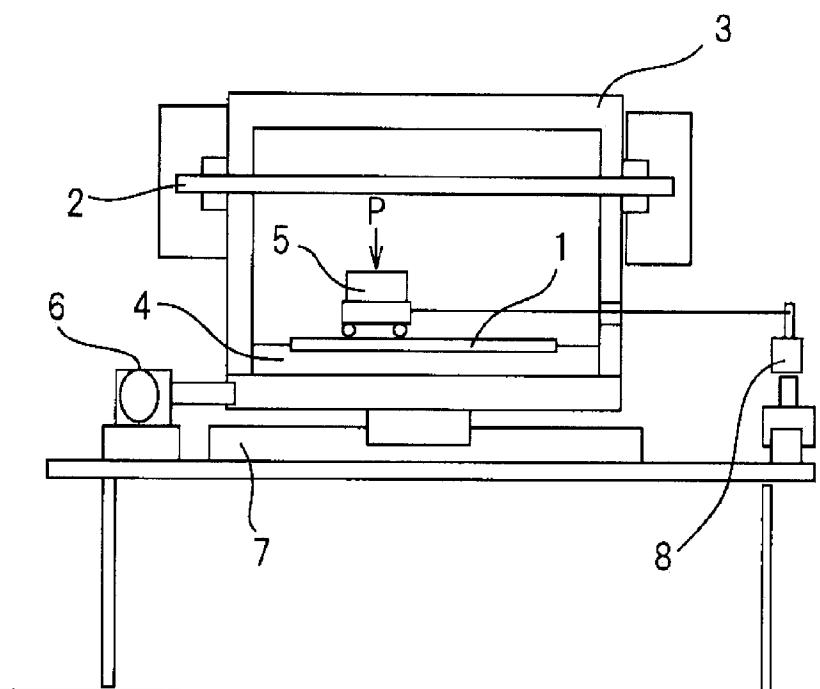
[図1B]



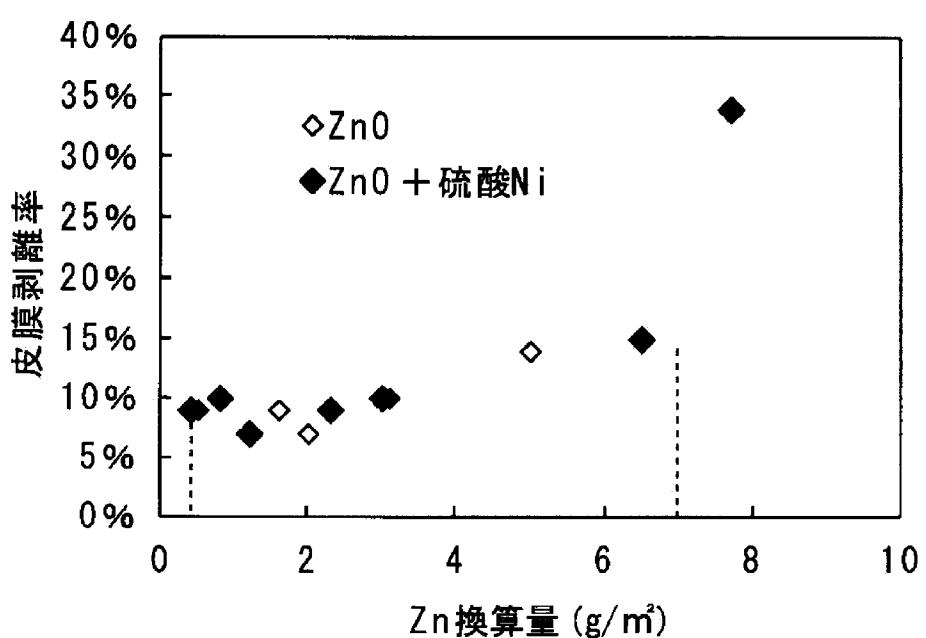
[図2]



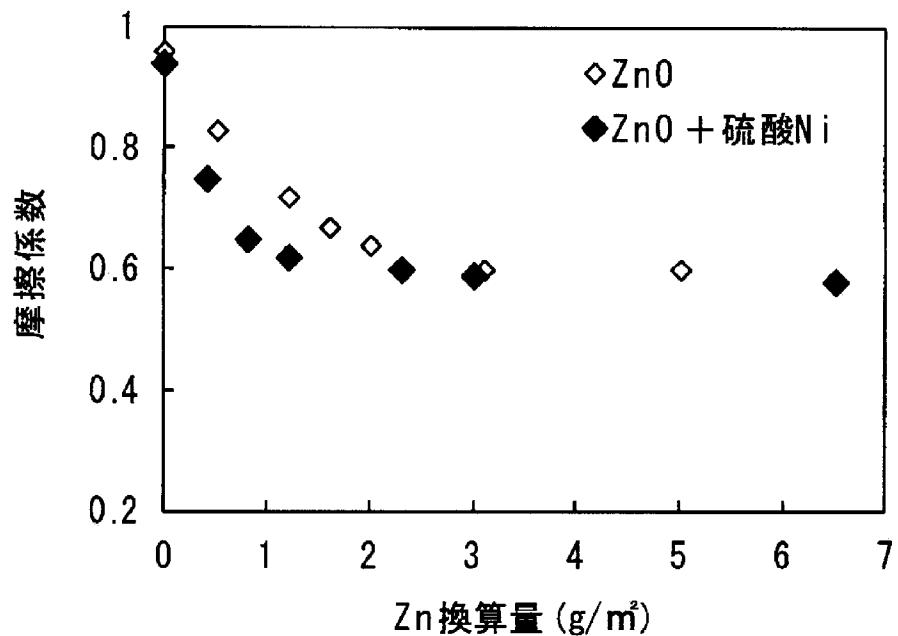
[図3]



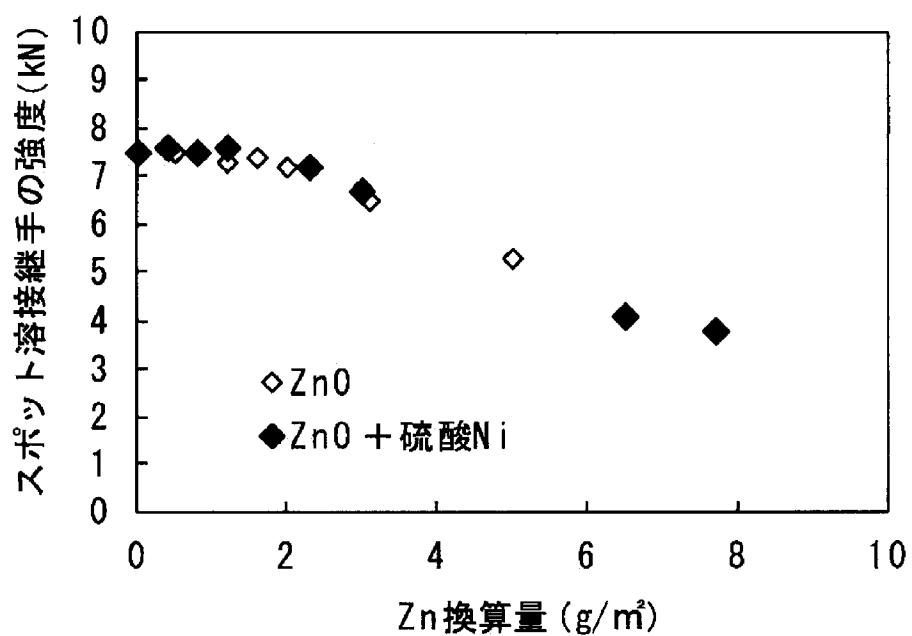
[図4]



[図5]



[図6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/061206

### A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C23C28/00*(2006.01)i, *B21D22/20*(2006.01)i, *C23C2/12*(2006.01)i, *C23C2/28*(2006.01)i, *C22C38/00*(2006.01)n, *C22C38/14*(2006.01)n

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*, *C23C2/12*, *C23C2/28*, *C22C38/00*, *C22C38/14*

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	1922-1996	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	1996-2013
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	1971-2013	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	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.
Y	WO 2009/131233 A1 (Nippon Steel Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), claims 1 to 4; paragraphs [0022] to [0057] & JP 4590025 B & US 2011/0030441 A1 & US 2012/0073351 A1 & EP 2270257 A1 & AU 2009238926 A & CA 2721266 A & KR 10-2010-0121705 A & MX 2010011034 A & CN 102066615 A & RU 2010147375 A	1-13
Y	JP 2004-211151 A (Nippon Steel Corp.), 29 July 2004 (29.07.2004), paragraphs [0021] to [0024] (Family: none)	1-13

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  
30 May, 2013 (30.05.13)

Date of mailing of the international search report  
11 June, 2013 (11.06.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. C23C28/00(2006.01)i, B21D22/20(2006.01)i, C23C2/12(2006.01)i, C23C2/28(2006.01)i,  
C22C38/00(2006.01)n, C22C38/14(2006.01)n

## 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(IPC))

Int.Cl. C23C28/00, B21D22/20, C23C2/12, C23C2/28, C22C38/00, C22C38/14

## 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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
Y	WO 2009/131233 A1 (新日本製鐵株式会社) 2009.10.29, 請求の範囲 1-4, 【0022】-【0057】 & JP 4590025 B & US 2011/0030441 A1 & US 2012/0073351 A1 & EP 2270257 A1 & AU 2009238926 A & CA 2721266 A & KR 10-2010-0121705 A & MX 2010011034 A & CN 102066615 A & RU 2010147375 A	1-13
Y	JP 2004-211151 A (新日本製鐵株式会社) 2004.07.29, 【0021】 -【0024】 (ファミリーなし)	1-13

□ 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

30.05.2013

## 国際調査報告の発送日

11.06.2013

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許序審査官(権限のある職員)

伊藤 寿美

4E

4143

電話番号 03-3581-1101 内線 3425