

Progress in Precoated Steel Sheets for Automotive Use



大和 康二
Koji Yamato

鉄鋼研究所 表面処理
研究部水島表面処理研
究室 室長(部長補)



市田 敏郎
Toshio Ichida

鉄鋼研究所 表面処理
研究部長・理博



入江 敏夫
Toshio Irie

鉄鋼研究所 副所長(理
事)・工博

1 緒 言

自動車車体に使用される鋼板は、道路の凍結防止剤として散布される塩類や海塩粒子による車体腐食問題から、従来の冷延鋼板に代わって表面処理鋼板の使用へと大きく変化している。

自動車メーカーは、車体防錆を強化するために、車体構造の設計変更をはじめ、ワックスインジェクションやシーラント塗布、スプレーからディップ方式のリン酸塩処理、アニオンからカチオン型電着塗装、耐チップング塗料の採用など、化成処理、塗装技術を改善してきた。しかし、何といたっても表面処理鋼板の使用が、確実かつ効果的なことから、年々適用部位も多くなり、車体の50%以上に表面処理鋼板が使われるようになっていく。

車体腐食問題が、安全性、耐久性の観点から、社会問題となった1970年当時は、合わせ目や袋構造部などから腐食が進行し、鋼板を貫通する孔あき腐食対策に重点がおかれ、片面のみめっきした鋼板が使用されたが、最近では、チップングによる車体外面でのさび対策も重視され、両面めっき鋼板が使われている。

自動車用表面処理鋼板としては、耐食性に優れるだけでなく、プレス成形性、溶接性、化成処理性、塗装性などさまざまな性能を満足しなければならない。これらの要求特性にこたえるものとして、当社は、Zn系めっき鋼板や塗装鋼板の分野で、次々新しい表面処理鋼板を開発してきた。

自動車メーカーごとに、防錆対策のやり方やどの性能を重視するかなど考え方の違いもあって、種々の表面処理鋼板がそれぞれの特長を活かして、使い分けされているのが実情である。欧米では、比較的厚めっきの電気亜鉛めっき鋼板が使われているのに対し、日本では、薄めっきで高耐食性を有するZn-NiやZn-Fe合金電気めっき鋼板が採用され、さらに冷延鋼板と同等の化成処理性ならびに塗装性を有する、上層にFe-Pめっきした二層型合金めっき鋼板が使

要旨

自動車車体に使用される鋼板は、塩害による腐食問題に端を発し、車体防錆対策上、従来の冷延鋼板に代わって表面処理鋼板の使用へと大きく変化している。自動車用表面処理鋼板として、片面亜鉛めっき鋼板をはじめ、薄めっきで高耐食性を有するZn-Ni合金めっき鋼板、冷延鋼板と同等の化成処理性、塗装性を有する車体外面用Fe-P/Zn-Ni、Fe-P/Zn-Fe二層型合金めっき鋼板等を開発した。

本報告では、これら鋼板の開発状況を振り返りながら、Zn-Ni合金めっき鋼板をベースにした薄膜有機被覆鋼板、耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板、極微粒子アルミナを分散したZn-Co-Cr-Al₂O₃分散めっき鋼板の開発など、最近の進歩について述べる。

Synopsis:

Corrosion of automotive bodies, caused by road deicing salt, has forced automakers to change body materials from conventional cold rolled steel sheets to precoated steel sheets. The authors have developed one-side Zn-coated steel and Zn-Ni alloy-electroplated steel which exhibits excellent corrosion resistance in spite of its light coating weight. Moreover, double layered Fe-P/Zn-Ni and Fe-P/Zn-Fe alloy electroplated steels have been developed which offer phosphatability and paintability properties of Zn alloys equivalent to those of cold-rolled steel.

In the light of these developments, recent developments in organic composite coating (thin organic resin/Zn-Ni alloy), galvanized steel with anti-powdering qualities and ultra-fine alumina dispersed Zn-Co-Cr-Al₂O₃ electroplating are described in this paper.

用された。

最近では、Zn-Ni合金めっき鋼板をベースに、その上に約1μmの薄膜有機被膜を施した鋼板や、耐パウダリング性を改良した合金化溶融亜鉛めっき鋼板、さらに上層にFe-Pめっきした二層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板などが使われ始めている。

本報では、進歩、発展の著しい自動車用表面処理鋼板の開発状況を、片面亜鉛めっき鋼板から最近開発した極微粒子のAl₂O₃を分散したZn-Co-Cr-Al₂O₃分散めっき鋼板まで、歴史的に振り返りながら、最近の進歩についてまとめた。

2 亜鉛合金電気めっき鋼板の開発

2.1 片面亜鉛めっき鋼板

亜鉛めっき鋼板は、亜鉛が先に溶解して下地の鉄を保護する犠牲防食作用と亜鉛の腐食生成物による保護作用によって優れた耐食性を示すので、建材をはじめ広範囲に使用されている。自動車用途に

* 平成元年4月26日原稿受付

使用するには、防錆対策上、片面当たり 70 g/m^2 以上の厚めっきが必要とされたが、めっき面の塗装仕上り性や塗膜密着性が良くないうえ、両面めっきでは溶接性も劣ることから、片面のみめっきした鋼板が要求された。

亜鉛めっき鋼板を製造する方法としては、熔融めっきと電気めっきがあるが、いずれも両面めっきしか製造したことがなく、新たに片面のみめっきする方法を開発した。熔融亜鉛めっきでは、片面の付着量をできるだけ絞って両面めっきした後、片面の亜鉛を機械的に研削除去する方法を開発したのち、1981年に、SOC (stop-off coating) と呼ぶ阻止剤法による片面熔融亜鉛めっき鋼板の製造法を独自開発した¹⁾。

SOC に用いるめっき阻止剤は、珪酸ソーダ、ホウ酸ソーダ、酸化マグネシウム、酸化チタンおよび酸化アルミからなり、連続熔融亜鉛めっきラインの焼鈍前にロールコーターで塗布される。めっき阻止剤は、焼鈍炉中でガラス化して緻密な被膜となり、亜鉛ポットでの亜鉛の付着や鋼板が大気と接触するのを完全に防止し、めっき後、複数の小径ロールによる繰返し曲げで簡単に鋼板から除去されることによって片面めっき鋼板が得られる。めっき後の合金化熱処理によってもガラス被膜は変化することなく、非めっき面のブルーイングはおこらないので、片面合金化熔融亜鉛めっき鋼板の製造²⁾にも適用された。

一方、電気めっきで、 70 g/m^2 以上の片面厚めっき鋼板を作るとは比較的容易であるが、非めっき面への Zn の回り込みやエッジオーバーコーティングの防止、均一付着量の確保、液流速の改善等を実施し、水平セルでの片面厚めっきの製造技術を確認した³⁾。また1982年には、千葉製鉄所にラジアルセルの電気亜鉛めっきラインを建設した⁴⁾。ラジアルセルでは、鋼板は大径のコンダクターロールにまきつけられてめっきされるので、裏面にめっき液が侵入せず、Zn の回り込みが全く発生しない。また、めっき浴として塩化物浴を採用したので、均一電着性にも優れ、電導度も高く、高電流密度で効率よく片面めっき鋼板が製造できた。

2.2 亜鉛合金電気めっき鋼板

亜鉛めっきの厚めっき化は、大容量の溶接機が必要ないうえ、連続打点性に劣ることや、亜鉛と鉄との腐食電位差が大きいため、塗装後のプリスターが発生しやすく、耐水二次密着性が劣るし、プレス成形時にピンブルと呼ばれる微小凹凸欠陥が発生するなど、種々の問題が存在する。日本の自動車メーカーでは、ロボットによる自動溶接が普及しており、溶接機の容量も小さかったことや化成処理後にクロムリンスをしていないため、塗膜密着性が懸念され、厚亜鉛めっきに代わって、薄めっきで高耐食性を有する材料が要求された。このニーズに応じて、Zn-Ni 合金電気めっき鋼板 (リバーハイジンク)⁵⁾ や Zn-Fe 合金電気めっき鋼板⁶⁾ を開発した。

Zn-Ni 合金めっき鋼板は、めっき層中 Ni 含有率が 10~16% の範囲で耐食性が優れていることが知られている⁷⁾。この範囲のめっき層は γ 相単相皮膜となり、めっき層内でミクロ局部電池が形成されないことや、電気電導度の小さい水酸化亜鉛を主体とする腐食生成物が生成し、めっき表面での酸化還元反応を抑制し、保護作用を発揮するために、耐食性に優れると考えられている⁸⁾。Fig. 1 に塗料の回り込みにくい部位を想定し、膜厚 $5 \mu\text{m}$ のカチオン電着塗装板を用いて耐食性を調べた結果を示す。Zn-Ni 合金めっき鋼板は、付着量 20 g/m^2 で 90 g/m^2 の亜鉛めっきと同等かそれ以上の耐食性を有することがわかる。また、Fig. 2 にスポット溶接時の連続打点性を示すが、薄めっきであることと融点の高い Ni が含まれることで溶接性も大幅に改善されたので、日本で広く採用された。

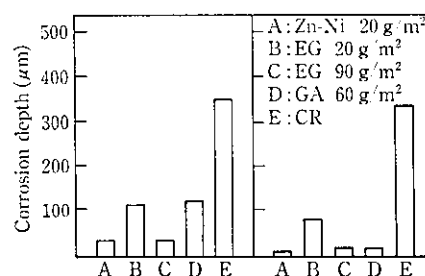


Fig. 1 Corrosion depth of various pre-coated specimens with $5 \mu\text{m}$ cationic electrodeposition painting after 2500 h salt spray test

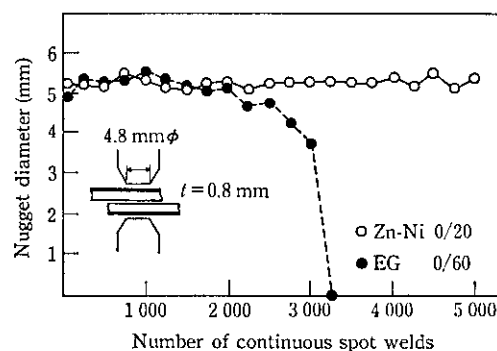


Fig. 2 Continuous spot weldability of Zn-Ni alloy-electroplated steel and electrogalvanized steel

一方、Fig. 1 からわかるように、合金化熔融亜鉛めっき鋼板が塗装後耐食性に優れることから、内板などに使われていたが、熔融めっきでは、原板材質の確保、表面外観、付着量の均一性などに劣るので、電気めっきで Zn-Fe 合金めっき鋼板を作ることを検討した。

Zn-Fe 合金めっきは、めっき皮膜中の Fe 含有率 10~20% の範囲で良好な耐食性を示すので、この範囲に Fe 含有率をコントロールしてやる必要がある。硫酸塩浴では、Zn-Fe 合金めっきは、Zn-Ni 合金めっきと同様、卑な元素である Zn^{2+} イオンが優先析出する異常型電析タイプであり⁹⁾、めっき浴中の Fe^{2+} イオンの割合を Zn^{2+} イオンより多くしなければならぬ。また陰極での析出効率と陽極の析出効率が異なるので、めっき浴組成を一定に保つには、不溶性陽極の使用と薬品等による外部からのイオン補給が不可欠となる。Zn-Ni 合金めっきでは、不溶性陽極の使用はとくに問題ないが、Zn-Fe 合金めっきでは、浴中 Fe^{2+} イオンが陽極で発生する酸素によって Fe^{3+} イオンに酸化される。 Fe^{3+} イオンが浴中に増加すると、めっき外観が損なわれ、めっき層の Fe 含有率が不安定になったり、めっき効率が低下するなど、種々の問題が生じるので、別に Fe^{3+} イオンの還元装置が必要となる。

千葉製鉄所の電気亜鉛めっきラインでは、塩化物浴、可溶性陽極で亜鉛めっきをしており、液替え等を容易にするため、塩化物浴での合金めっきの製造技術を検討した。Fig. 3 に示すように、電導度助剤の KCl を高濃度化することによって、めっき組成とめっき浴中の Fe^{2+} イオンと Zn^{2+} イオンの割合がほぼ同じ割合となる正常型共析が得られることがわかった。また Fig. 4 に示すように、めっき効率も 90% 以上が得られるので、可溶性陽極の使用で容易に浴組成のコントロールができる。電導度助剤の高濃度化は、めっき皮膜中の Fe 含有率の電流密度依存性にも効果があり、Fig. 5 に示

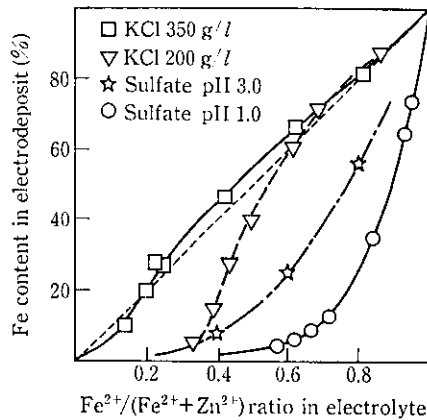


Fig. 3 Effect of electrolyte composition on Fe content in Zn-Fe alloy electrodeposit

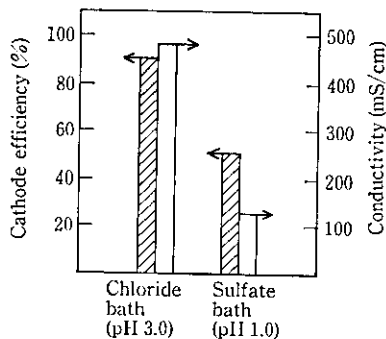


Fig. 4 Effect of electrolyte solution on cathode efficiency and conductivity

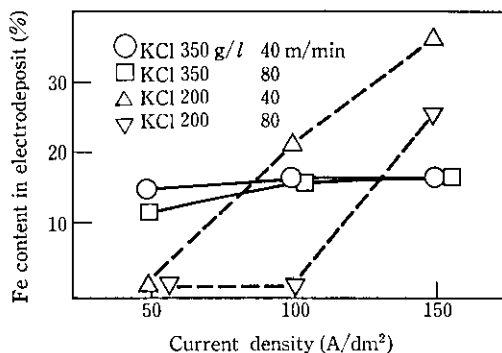


Fig. 5 Effect of current density, KCl concentration and flow rate on Fe content in Zn-Fe alloy electrodeposit

すように、広い電流密度範囲で安定した Fe 含有率が得られる。硫酸塩浴から Zn-Fe 合金めっきを製造するには、浴組成のコントロール、 Fe^{3+} イオン対策、液流速の均一化、Fe 含有率の安定化など、かなり高度な技術を必要とするが、塩化物浴では、 Fe^{3+} イオン対策も必要なく、比較的容易に、かつ効率よく生産できることがわかった。この技術を Zn-Ni 合金めっきの製造へも適用し¹⁰⁾、塩化物浴、可溶性陽極による Zn-Fe、Zn-Ni 合金めっきの量産技術を確立した。

2.3 二層亜鉛合金電気めっき鋼板

亜鉛めっき鋼板や合金めっき鋼板の使用によって、孔あき腐食対

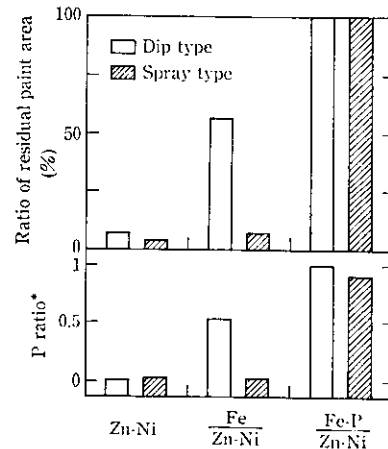


Fig. 6 Effect of Fe-P upper coating on phosphatability and wet adhesion of double layered Zn-Ni alloy-electroplated steel (*P ratio=phosphophyllite/(phosphophyllite+hopeite))

策に一応の目途がつくと、次のターゲットとして、外面錆対策に関心が移り、車体外面へ表面処理鋼板を適用するニーズが強まった。

車体外面へ亜鉛めっき鋼板を適用するには、冷延鋼板と同等の塗装仕上り性や塗膜密着性が必要であるが、カチオン電着塗装時に高電圧で処理するとクレターと呼ばれる塗膜欠陥が発生したり、化成処理性や 3 コート後の耐水二次密着性が劣ることがわかり、その対策が必要となった。クレターはガスピンとも呼ばれているが、鋼板の表面性状が不均一な場合、通电初期に局部的に電着電流が集中し、火花放電の結果生じる熱により塗料が変質し、それが核となって生じるはじきといわれている¹¹⁾。外観的には凹みあるいはピンホール状のもので、純亜鉛めっきでは起こりにくく、Zn-Fe 系の合金めっきで発生しやすい。また、耐水二次密着性は、3 コート後の塗装板を 40°C の温水中に 10 日間浸漬し、引上げ後直ちに基盤目セロテープはく離試験で評価される。これはクロメートシーリングのない日本の自動車メーカーでとくに問題となった。

冷延鋼板では、このような塗膜欠陥や塗膜はく離はおこらないことに着目し、Zn-Ni や Zn-Fe 合金めっき鋼板の上に、さらに Fe 系のめっきをすることを検討した。Fig. 6 に示すように、Fe めっきでは改善が不十分であるが、Fe-P めっきすることにより、化成被膜の P 比 (Phosphophyllite/Phosphophyllite+Hopeite) ならびに耐水二次密着性が改善された。Fe-P めっき中の P 含有率はわずか 0.5% 以下の微量であるが、P の添加によって、化成処理時に鉄の溶解が促進され、初期リン酸塩結晶核が増大し、ちみつな Phosphophyllite ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 皮膜が形成される。耐水二次密着性は、化成皮膜面から塗膜はく離する現象で、化成皮膜の質に大きく影響されるが、Phosphophyllite 皮膜は Hopeite ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 皮膜にくらべアルカリ溶解性が小さいので、耐水二次密着性が改善されたものと考えられる¹²⁾。

Fig. 7 に耐クレター性に及ぼす Fe-P めっきの付着量の影響を示す。上層 Fe-P めっきの付着量が 2g/m^2 以上あると、印加電圧 350 V でもクレターは発生せず、効果的に抑制されることがわかる。各種表面処理鋼板の耐クレター性を調べた結果を Fig. 8 に示す。純亜鉛めっきではクレターは発生しにくく、Zn-Fe 系合金めっきでは、かなり低い電圧でも発生しやすいが、上層に Fe-P めっきした二層型合金めっき鋼板は、350 V でもクレターは発生せず、冷延鋼板並の耐クレター性が得られる。

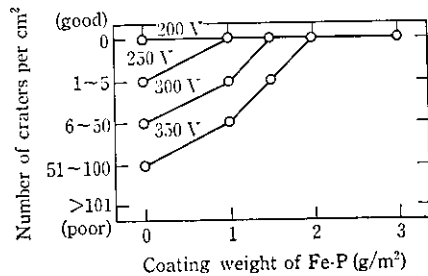


Fig. 7 Effect of coating weight of Fe-P on number of craters (on Zn-Ni lower layer)

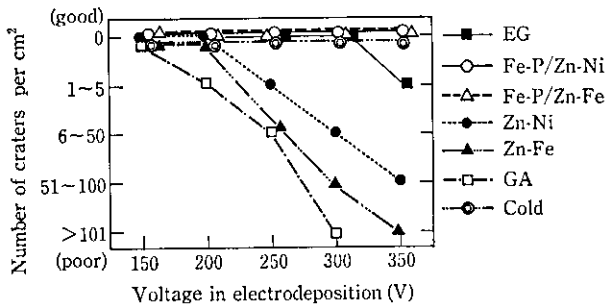


Fig. 8 Relation between paintability (number of craters) of various precoated steels and charge voltage in cathodic electrodeposition

上層に Fe-P めっきをすることによって、耐食性への影響が懸念されたが、その付着量が 2 g/m^2 と薄く、化成処理時にかなり溶解することと、残存しても下地合金めっきの犠牲防食作用により防食されるので、二層合金めっき鋼板は傷部からの赤さびも少なく、板厚減少についても下層の合金めっき鋼板と同等の性能を有することがわかった¹³⁾。

このように Fe-P/Zn-Ni 二層合金めっき鋼板 (リバーハイジंकスーパー)、Fe-P/Zn-Fe 二層合金めっき鋼板 (リバーエックスジंक) は、冷延鋼板と同等の化成処理性、塗装性を有するので、車体外面に使用された。

一方、3 コート後の耐水二次密着性については、車体外面のみならず内側への使用においても、塗膜密着、塗装後耐食性の点から極めて重要な現象と考えられ、多くの研究がなされた¹⁴⁻¹⁶⁾。

耐水二次密着性は、Hopeite 皮膜でも結晶粒が小さい場合に良好であることや、塗装焼付時に Hopeite 皮膜の 4 水塩が脱水して 2 水塩に変化し、水浸漬によって 4 水塩に復水する過程に原因があることなど¹⁴⁾ が明らかになるとともに、 Ni^{2+} イオンや Mn^{2+} イオンを添加した化成処理浴が開発され、Zn 系めっき鋼板の耐水二次密着性は解消された^{15,16)}。また、カチオン電着塗装時のクレター現象についても、ラインの電着塗装条件によって、評価が異なることが多い。ユニプライムに代表されるハイビルド型カチオン電着塗料の出現によって、かなり改善されつつある¹⁷⁾。ハイビルド型カチオン電着塗装は、低溶剤で高膜厚と高つきまわり性を両立したもので¹⁸⁾、必ずしもクレター対策に開発されたものでないが、クレターの防止に効果的であるといわれている。

このような化成処理液や電着塗料の進歩によって、Zn-Fe 合金めっきにくらべてクレターが発生しにくい Zn-Ni 合金めっき鋼板は、Fe-P めっきせず、Zn-Ni 合金めっき面がそのまま車体外面に使用されるケースが多い。また、表面処理鋼板を車体外面に適用するうえで、塗装仕上り性が懸念されたが、塗装技術の改良によ

って問題なく使用されている。むしろ、塗装後の鮮映性などは、レーザミラー鋼板の開発¹⁹⁾ によって、それを原板に使用することにより、一段と向上しつつある。

3 薄膜有機被覆鋼板の開発

3.1 溶接可能塗装鋼板

片面亜鉛めっき鋼板と同様に孔あき腐食対策用に、あらかじめ導電性を有し、溶接可能なジंकリッチプライマーなどを塗装した鋼板が開発された。その代表的なものは、ダイヤモンドシャムロック社が開発したジंकロメタル²⁰⁾ で、1976 年に当社も生産を開始²¹⁾ した。ジंकロメタルは、冷延鋼板に Zn 粉末を含むクロム酸層 (ダクロメット) を約 $2.5 \mu\text{m}$ 塗装した上に、特殊なエポキシ樹脂ベースのジंकリッチペイント (ジंकロメット) を塗装焼付したもので、全塗膜厚は約 $15 \mu\text{m}$ である。当社は独自に、クロム酸の代わりにリン酸塩処理した KZ コート鋼板も開発した。これら塗装鋼板は、前もって塗装してあることから、塗料が回り込みにくい部分の孔あき腐食の防止に有効だとして、欧米はじめ日本でも広く使用された。

しかし、採用当時から、プレス成形時に塗膜がはく離しやすく、成形品表面に微小な凹凸欠陥であるピンブルが発生しやすいことやスポット溶接時の電極寿命が短く連続打点性に劣るという指摘があった。また耐食性は塗膜による酸素や水の遮断、いわゆるバリアー効果によるもので、塗膜中の Zn 粒子による犠牲防食作用はほとんど期待できないため、塗膜の傷つき部や端面部での防錆力は十分でなく改善が要求された。

3.2 有機複合被覆鋼板

ジंकロメタルの欠点を改良するため、冷延鋼板の代わりに表面処理鋼板を使用し、有機被膜の膜厚を下げる工夫をした。その結果、下地鋼板として、Zn-Ni 合金めっき鋼板を使用し、その上にダクロメット処理したのち、従来の半分の膜厚のジंकロメットを塗装焼付した有機複合被覆鋼板 (ジंकロメタル K II) を開発した²²⁾。

ジंकロメタル K II のジंकロメット被膜には、潤滑性を付与するために 0.4% の MoS_2 を、耐食性を向上するために 4% の ZPC ($\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 4\text{ZnO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) を添加しており、ジंकロメタルにくらべ、加工時の被膜損傷やパウダリング、耐食性、溶接性いずれも大幅に改良された。Fig. 9 に連続溶接性の結果を示す。ジंकロメタルは 3000 点で溶接できなくなるのに対し、薄膜化によって、5000 点連続溶接が可能となった。

当初、片面処理であったが、両面に Zn-Ni 合金めっきを行い、片

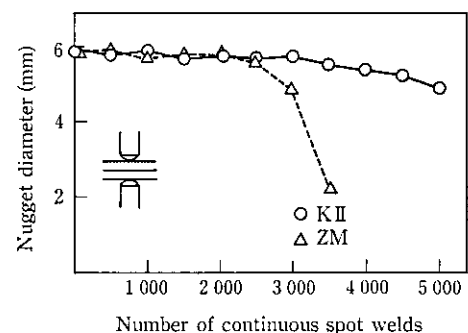


Fig. 9 Continuous spot weldability of Zincrometal K II and Zincrometal

面にのみ有機被覆することにより、外面防錆にも対応した。外面側に Zn-Ni 合金めっき面が適用できたのは、2.3 で述べたように、化成処理、塗装技術の進歩によるところが大きい。しかし、Zn-Ni めっき面を車体外面に適用する場合、新たに、耐チップング性を改善する必要が生じた。Zn-Ni 合金めっき皮膜は、亜鉛皮膜にくらべ数倍硬く⁵⁾、3 コート後のチップングテストで、めっき層が地鉄からはく離し、はく離面積も冷延鋼板より著しく大きいことが問題となった²³⁾。めっき皮膜中の Ni 含有率を 10% 程度にすれば良好な結果がえられたが、Ni 含有率の低下は、 η 相が混在した相となるため、プレス成形時の摺動性²⁴⁾や化成処理性²⁵⁾などが劣ることがわかり、Ni 含有率 13% でも良好な耐チップング性が得られるように、めっき方法を改善し、車体外面への適用を可能にした。

3.3 薄膜有機被覆鋼板

有機複合被覆鋼板の塗装焼付温度は 270°C が必要であり、自動車外板に使用されている焼付硬化型鋼板を素材として適用することができなかった。プレス成形後に、自動車メーカーで行う塗装工程で焼付硬化性を付与するには、有機被膜の焼付温度を 150°C 以下の短時間加熱にする必要があり、低温焼付を可能にした薄膜有機被覆鋼板（プラスコート K IV）を開発した²⁶⁾。

Fig. 10 に、塗装鋼板の断面構造の変化を示す。プラスコート

K IV は、Zn-Ni 合金めっき鋼板にクロメート処理した後、SiO₂ を含むエポキシ系樹脂を 150°C 以下の温度で塗装焼付したものである。上層有機樹脂は、わずか 1 μ m の薄膜であることから、電着塗装性、溶接性等は良好な性能を示すが、アルカリ脱脂や化成処理時に Cr 溶出がおりやすい。この問題は、クロメート中の Cr⁶⁺/Cr³⁺ の比を適正にするとともに、還元剤を添加し、Cr の固定率をアップすることで解決した。Fig. 11 および 12 に耐食性の結果を示す。Zn-Ni 合金めっき鋼板にクロメート処理するだけで、耐食性の向上は著しいが、その上に有機樹脂を 1 μ m 施すだけで、一段と優れた耐食性がえられる。また有機樹脂に 20% 以上の SiO₂ を添加すると極めて優れた耐食性がえられることがわかった。

このように、プラスコート K IV が優れた耐食性を示すのは、クロメート中の Cr⁶⁺ イオンの自己修復作用による不動態化と Zn-Ni 合金めっきに生成する水酸化亜鉛を主成分とする腐食生成物の保護作用が、1 μ m の有機樹脂によって長期に安定して保持されるためと考えられる。樹脂中 SiO₂ は、けい酸塩を形成するとの考え²⁷⁾もあるが、むしろ、樹脂自身に適度な水透過性を与え、安定な腐食生成物の形成に寄与していると思われる。Fig. 13 にカップ絞り後の被膜はく離量を示す。ジंकロメタル K II によってジंकロメタルの被膜はく離量は 1/5 に軽減されたが、プラスコート K IV によって、合金めっき鋼板にくらべて遜色ないレベルにまで改善された。

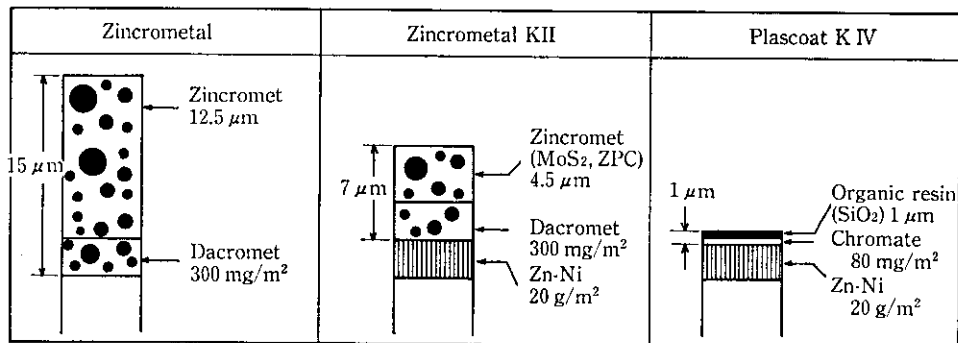


Fig. 10 Schematic views of Zincrometal, Zincrometal K II and Plascoat K IV

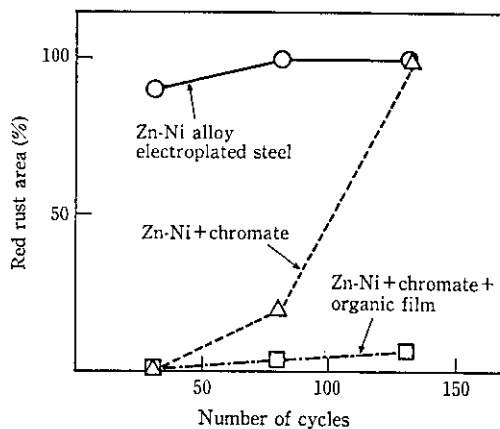


Fig. 11 Effect of chromate and organic film on corrosion resistance in cyclic corrosion test

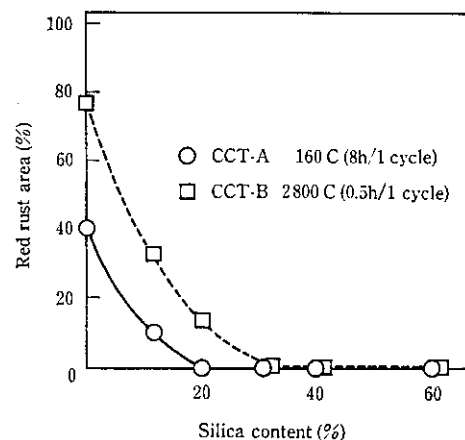


Fig. 12 Effect of silica content in organic polymer on corrosion resistance in cyclic corrosion tests

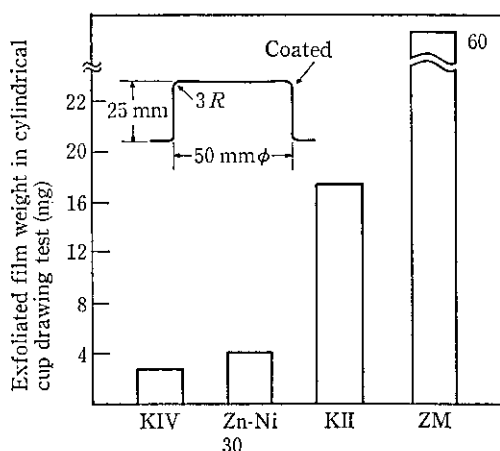


Fig. 13 Amount of exfoliated coatings of various precoated steel sheets after cylindrical cup drawing test

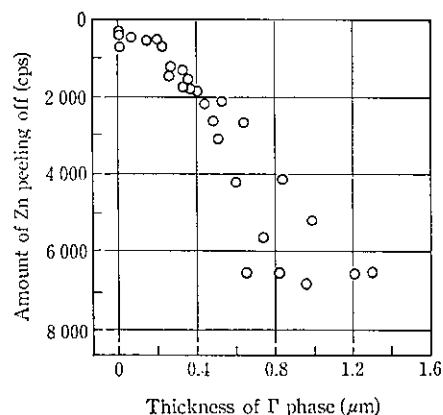


Fig. 14 Influence of thickness of Γ phase on powdering property

4 二層合金化溶融亜鉛めっき鋼板の開発

4.1 合金化溶融亜鉛めっき鋼板

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、溶融亜鉛めっき後直ちに加熱合金化処理して、Fe10% 程度の主として FeZn_{17} の δ_1 相といわれる Zn-Fe 合金層を形成したものである。合金化によって、亜鉛よりも腐食電位が貴になるものの、かえって腐食速度が小さくなるので、塗装後のプリスター性や耐水二次密着性が改善され、良好な耐食性を示す。また δ_1 相の溶融する温度は 670°C で、亜鉛の 420°C にくらべて高融点であり、溶接時の電極消耗も少なく、連続打点性に優れるので、日本のカーメーカーは、主として内板材に使用してきた。

しかし、車体外板に使用するには、 500°C 以上で合金化処理されるので、原板材質の確保が困難なことや、プレス加工時にめっき層が粉状にはく離するいわゆるパウダリング現象がおこる等の問題があり、これらを解決する必要がある。極低炭素鋼板を原板に用いることによって、材質劣化は解消し、深絞り用鋼板や高張力鋼板が製造可能となったが、パウダリング現象はめっき厚みに依存し、 30 g/m^2 程度の薄めっきでは、ほとんど問題とならないことから、外面側には 30 g/m^2 の合金化溶融亜鉛めっき、内面側には 100 g/m^2 程度の溶融亜鉛めっきを施した表裏異種差厚溶融亜鉛めっき鋼板（1 & 1/2 と呼ばれる）を開発した。ガスワイピング技術で $30\text{ g}/100\text{ g}$ の差厚めっきを作り、薄めっき側を合金化処理するもので、厚めっき側は純亜鉛が残っているため、パウダリング現象はおこらずアメリカのメーカーで車体外板用に使われた²⁸⁾。

4.2 二層合金化溶融亜鉛めっき鋼板

合金化溶融亜鉛めっき鋼板のパウダリングは、地鉄界面に生成する Γ 相 (FeZn_{17}) と δ_1 相の界面からめっき層のはく離する現象であることを見出した。Fig. 14 に、付着量 60 g/m^2 の合金化溶融亜鉛めっき鋼板での Γ 相の厚みと曲げ試験後の亜鉛のはく離量の関係を示すが、 Γ 相が厚くなるほど、亜鉛のはく離量が多くなることからわかる。実プレスとの対応から、亜鉛のはく離量は 2000 cps が限界と考えられたが、そのためには Γ 相は $0.4\text{ }\mu\text{m}$ 以下にする必要がある。Fig. 15 に示すように、溶融亜鉛の浴中 Al 濃度を 0.10% 以上とし、合金層中 Fe 含有率を 12% 以下にコントロールするこ

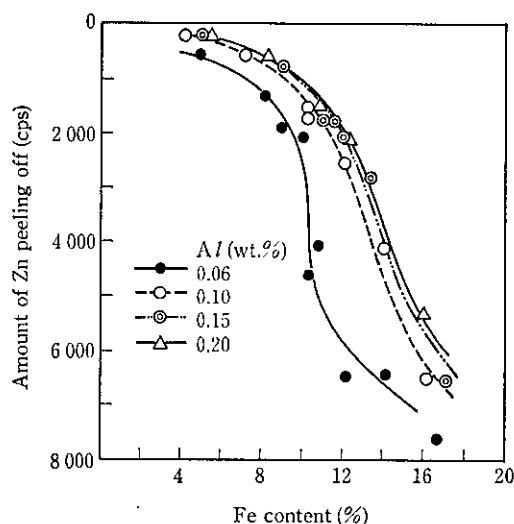


Fig. 15 Influence of Al content in Zn bath and Fe content in the coatings on powdering property

とによって、 Γ 相の生成は抑制され、耐パウダリング性に優れた合金化溶融亜鉛めっき鋼板が製造できることがわかった²⁹⁾。

合金化溶融亜鉛めっき鋼板を車体外面に使用するには、カチオン電着塗装時のクレーター問題を解決しておく必要がある。耐クレーター性は、電着塗装やライン塗装条件に依存することはすでに述べたが、鋼板面からの改善として、2.3 で述べた Fe-P めっきを、合金化溶融亜鉛めっき鋼板へ適用し³⁰⁾、上層に電気めっき法で Fe-P めっきした二層合金化溶融亜鉛めっき鋼板を開発した。合金化溶融亜鉛めっき鋼板の場合、 3 g/m^2 以上の Fe-P めっきによって、クレーターの発生は防止でき、Photo 1 に示すように、化成結晶も冷延鋼板と同様、緻密な Phosphophyllite 皮膜が生成し、化成処理性も改善される。

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、コスト的にも有利であり、孔あき腐食 10 年、外面さび 5 年という厳しい防錆目標を達成するために、薄膜有機被覆鋼板とともに、その使用量が増大しつつある。

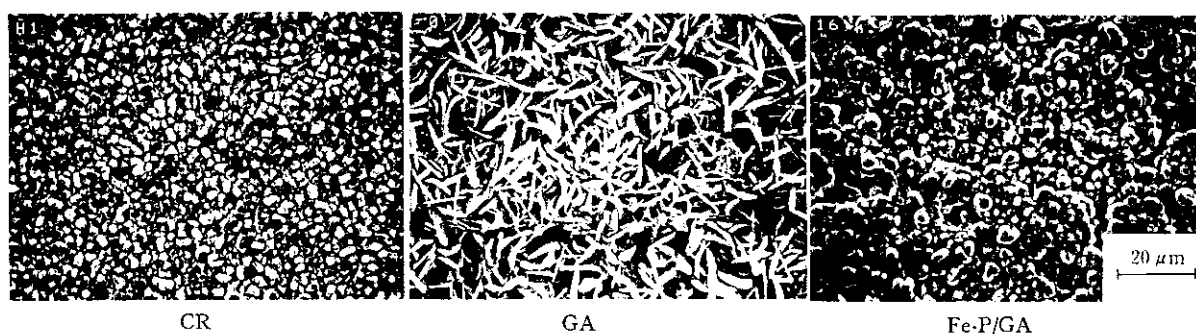


Photo 1 Scanning electron micrographs of phosphate coatings formed on double layered hot dip galvanized steel

5 分散亜鉛めっき鋼板の開発

5.1 Zn-Co-Cr-Al₂O₃ 分散めっき鋼板

これまで、亜鉛合金めっき鋼板、塗装鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の各分野における最近の進歩について述べてきた。これらの鋼板は、すでに実ラインで生産しているが、次世代の防錆鋼板として、現在、電気亜鉛めっきに極微粒子の Al₂O₃ を分散した Zn-Co-Cr-Al₂O₃ 分散めっき鋼板（リバーボナジック）を開発し³¹⁾、実ラインで試作実験を行っている。

Zn-Co-Cr-Al₂O₃ 分散めっき鋼板の合金成分は、それぞれ1%程度である。Zn-Ni や Zn-Fe 合金めっき鋼板のように、合金成分が多くなると、めっき層が硬く密着性にも劣ることから、できるだけ少ない合金成分で優れた耐食性を確保し、耐チップング性や耐水二次密着性を改善したものである。

Fig. 16 に耐食性の結果を示す。Zn-Ni 合金めっき鋼板は、無塗装での裸耐食性に優れるが、20 μm 塗装後のクロスカット部での耐食性は十分でなく、Zn-Fe 系合金めっき鋼板は塗装後耐食性は優れているが、裸耐食性は十分でない。しかし図中Zで示した本鋼板は、両性能に優れ、バランスのとれた耐食性を示す。本鋼板が優れた耐食性を示すのは、Fig. 17 からわかるように、腐食初期において、ZnCl₂・4Zn(OH)₂ の腐食生成物が形成され、長期にわたって安定に存在するためと考えられる。Co は ZnCl₂・4Zn(OH)₂ の生成に

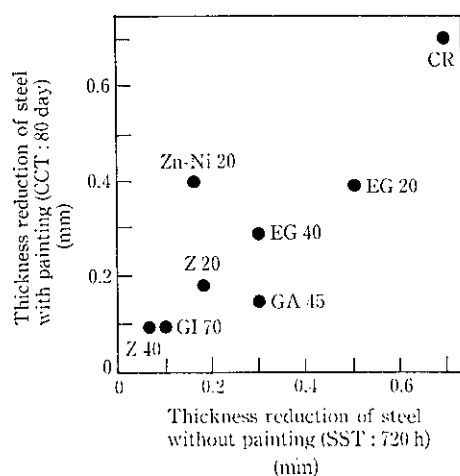


Fig. 16 Perforation corrosion resistances of pre-coated steel sheets with and without painting

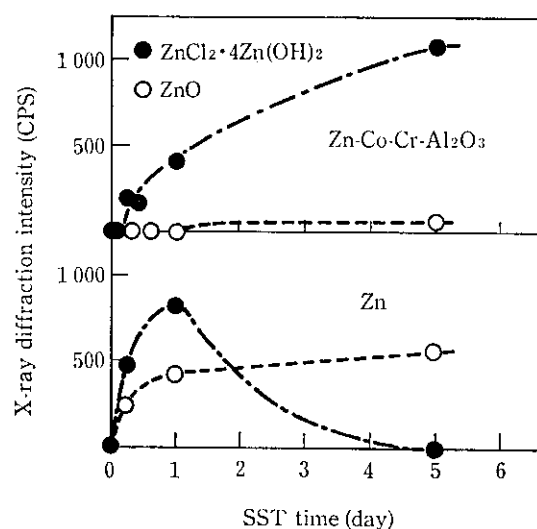


Fig. 17 Change of corrosion products on the Zn-Co-Cr-Al₂O₃ dispersed coating and electrogalvanized steel

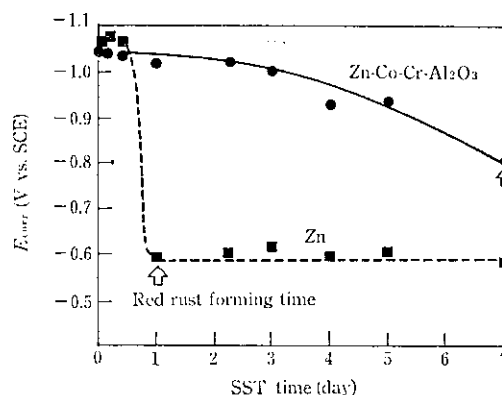


Fig. 18 Change of corrosion potential in 5% NaCl solution after salt spray test (coating weight: 20 g/m²)

寄与し、Cr による不働態化効果と Al₂O₃ による腐食生成物の保持作用の相乗効果によって、高耐食性が確保される³²⁾。Fig. 18 に腐食電位の経時変化を示すが、合金元素が少ないため、長期にわたって犠牲防食能がえられることがわかる。また、めっき中の Cr は耐水二次密着性を改善し、Al₂O₃ は塗膜との密着性に寄与し、塗装後の耐食性を向上するとともに、耐チップング性を改善する³³⁾。近い日に自動車車体に使用されることが期待される製品である。

6 結 言

自動車用表面処理鋼板の最近の進歩として、孔あき腐食対策用に使用された片面めっきから外面鍍対策も考慮した両面めっきへと、時代の流れとともに、亜鉛合金電気めっき鋼板、有機被覆鋼板、合金化熔融亜鉛めっき鋼板の各分野での開発状況を述べた。

- (1) 合金電気めっき鋼板では、薄目付で高耐食性を有する Zn-Ni や Zn-Fe 合金電気めっき鋼板を開発し、塩化物浴、可溶性陽極による製造技術を確立した。
- (2) 車体外面への適用に対しては、合金めっきの上層にさらに Fe-P めっきした二層型合金めっき鋼板を開発し、冷延鋼板と同等の化成処理性、耐クレーター性、塗膜密着性を確保した。

(3) 有機被覆鋼板としては、Zn-Ni 合金めっき鋼板の上に、わずか 1 μm 程度の有機樹脂を低温焼付した焼付硬化性を有する薄膜有機被覆鋼板を開発した。

(4) 合金化熔融亜鉛めっきでは、合金化を制御することによって、耐パウダリング性を改善するとともに、上層に Fe-P めっきすることによって、塗装性にも優れる二層型合金化熔融亜鉛めっき鋼板を開発した。

(5) 新しい防錆鋼板として、極微粒子のアルミナを分散した Zn-Co-Cr-Al₂O₃ 分散めっき鋼板を開発している。

車体防錆に対する要求レベルの高度化によって、自動車用表面処理鋼板は、合金化、積層化、複合化が進んでいるが、今後とも、高品質で、使いやすい、特長ある製品を開発し、ニーズの多様化と高付加価値化に役立てていくつもりである。

参 考 文 献

- 1) M. Gotoh, S. Harada, and N. Ohashi: SAE Tech. Paper, 810142, Detroit (USA), (1981)
- 2) 小林 繁, 高村日出夫, 市田敏郎, 入江敏夫, 秋吉勝則, 東 将: 川崎製鉄技報, 16 (1984) 4, 296
- 3) K. Sato, K. Yamato, and K. Iozumi: Trans. ISIJ, 23 (1983), 946
- 4) 薦田 章, 広岡靖博, 宮地一明, 吉原敏久, 松田 明, 安永久雄, 木村 肇: 川崎製鉄技報, 15 (1983) 1, 1
- 5) 大和康二, 本庄 徹, 市田敏郎, 石飛宏威, 川合真人: 川崎製鉄技報, 16 (1984) 4, 304
- 6) T. Irie, K. Kyono, H. Kimura, T. Honjo, K. Yamato, T. Yoshihara, and A. Matsuda: The AES Fourth Continuous Strip Plating Symposium, Chicago (USA), (1984)
- 7) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路功二: 鉄と鋼, 66 (1980) 7, 771
- 8) 岡 襄二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄: 鉄と鋼, 68 (1982) 3, A57
- 9) A. Brenner: "Electrodeposition of Alloys", vol. 1 and 2, [Academic Press, New York and London]
- 10) A. Komoda, A. Matsuda, T. Yoshihara, and H. Kimura: The AES Fourth Continuous Strip Plating Symposium, Chicago (USA), (1984)
- 11) 佐藤忠明: 塗装工学, 20 (1985) 8, 106
- 12) 前田重義, 浅井恒敏, 岡田秀称: 防食技術, 31 (1982) 4, 263
- 13) 本庄 徹, 京野一章, 大和康二, 市田敏郎, 入江敏夫: 鉄と鋼, 72 (1986) 8, 976
- 14) 斉藤隆徳, 和氣亮介, 岡 襄二, 北山 実: 製鉄研究, 315 (1984), 6
- 15) 小島隆司, 岡部正良, 置田 宏: 防食技術, 30 (1981) 10, 580
- 16) 吉岡克昭, 吉田佑一: 鉄と鋼, 69 (1983) 13, 121
- 17) 谷村達夫: 実務表面技術, 31 (1984) 12, 512
- 18) F. M. Loop: SAE Tech. Paper, 831813, Detroit (USA), (1983)
- 19) 古川九州男, 角山浩三, 今中 誠, 岸田 朗, 山田恭裕, 恒川裕志: 川崎製鉄技報, 20 (1988) 3, 203
- 20) 山下辰次郎, 西川俊夫: 防錆管理, 18 (1974) 10, 31
- 21) 小川辰也, 中村 徳, 赤松定美, 五百住啓之, 中森元樹, 四十万小二: 川崎製鉄技報, 10 (1978) 1, 121
- 22) 津川俊一, 毛利泰三, 細田 博, 小林 繁, 市田敏郎: 川崎製鉄技報, 16 (1984) 4, 320
- 23) 大石公志, 野中 正, 栗本樹夫, 保母保彦: 材料とプロセス, 1 (1988) 2, 704
- 24) 飛山洋一, 京野一章, 安田 顕, 大和康二: 材料とプロセス, 1 (1988) 2, 703
- 25) 加藤千昭, 安田 顕, 大和康二: 材料とプロセス, 1 (1988) 5, 1638
- 26) T. Mohri, S. Tsugawa, S. Kobayashi, T. Ichida, and M. Kurosawa: SAE Tech. Paper, 862030, Detroit (USA), (1986)
- 27) 山下正明, 江夏 亮, 安谷屋武志, 原 富啓: 鉄と鋼, 72 (1986) 8, 1038-1043
- 28) C. Belleau and D. K. Kelley: SAE Tech. Paper, 840284, Detroit (USA), (1984)
- 29) A. Yasuda, H. Koumura, K. Yamato, K. Onizawa, and H. Ota: Proc. World Material Congress, ASM International, Chicago (USA), (1988), 45
- 30) 黒川重男, 大和康二, 市田敏郎, 祖式愛和, 沼田充弘, 福井 栄: 鉄と鋼, 72 (1986) 13, S1331
- 31) 海野 茂, 大和康二, 木村肇, 市田敏郎: 鉄と鋼, 73 (1987) 5 S424
- 32) 大和康二, 海野 茂, 安田 顕, 市田敏郎: 表面技術, 40 (1989) 1, 162
- 33) 小森 務, 海野 茂, 加藤千昭, 安田 顕, 大和康二: 材料とプロセス, 1 (1988) 5, 1639