

討17

Zn-Ni 系合金電気めっき鋼板の開発と実用化

新日本製鉄(株) 広畑製鉄所 北山 実・○斉藤 隆穂・渡辺 靖  
 基礎研究所 岡 襄二  
 製品技術研究所 理博 三吉 康彦

1. 緒言

近年、省エネルギー的見地から自動車車体の軽量化が進展するにつれ、安全対策上からも車体防錆対策が強化されるようになった。特に北米、北欧などの地域では冬期の積雪、結氷を防ぐために岩塩などの凍結防止剤を路上に多量に撒布しており、このため塩害と称される車体腐食が社会問題になり、カナダではカナダコードと称する規制が設定されるまでに至っている。

車体防錆対策手段は各自動車メーカーによって各様に工夫され実施されているが、素材面では亜鉛めっき鋼板、塗装鋼板など従来の防錆鋼板のもつ欠点を改良し加工性、溶接性、耐食性および塗装性などにすぐれたオールラウンドな表面処理鋼板の供給が望まれている。

筆者らは冷延鋼板の有する成型加工性を確保する観点から合金電気めっき法に着目し各種合金めっき被膜の性質について検討した結果から、Zn-Ni系の $\gamma$ 相合金めっき被覆を有する鋼板がすぐれた性質を有していることを認め、硫酸塩浴を用いるZn-Ni系合金電気めっき鋼板の製造法の開発と実用化を行なった。ここでは合金電気めっき操業を主体にZn-Ni系合金電気めっき鋼板の製造法について述べ、あわせて実用性能と実用上の留意点について言及する。

2. 合金電気めっき操業

2-1 電解条件とめっき層組成

硫酸塩浴のような比較的単純な浴からのZn-Ni合金の電析は図1に示すような卑なZnが貴なNiより優先的に析出する変則型析出となる。合金めっき鋼板の工業的生産に際しては一定の品質を確保するためにめっき層組成を一定に管理する必要があるが、合金電析の理論は未確立であり、浴組成、電解条件など操業条件とめっき層組成の関係を実験的に定量化しなければならない。

整流器容量を最大限に利用する実際の電気めっき操業では、通板するコイルの中と目標目付量によって電流密度および通板速度が変化する。かかる連続めっき操業でめっき層組成を一定に制御するために操業要因寄与の定量把握を行なった結果を図2、図3に示す。

図2は縦型セル6槽を有する試験ラインで $15g/m^2$ のめっき操業を行なったときの要因寄与を示す。めっき電流密度、通板速度は2倍の範囲内で変化せしめているが寄与率は小さく、他の要因を制御することによってめっき層組成変動を少く抑えることが出来ることを示している。図3は、操業解析結果から得られためっき層組成の一次の推定式と実測値との対応を示す。

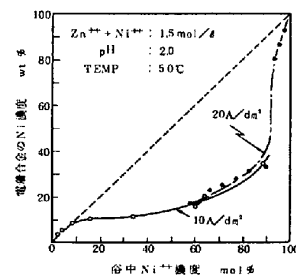


図1 硫酸塩浴からのZn-Ni合金電析挙動

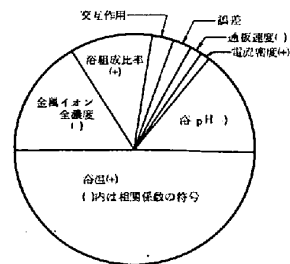


図2 めっき層組成変動に対する操業要因寄与

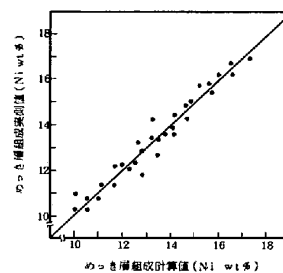


図3 操業要因とめっき層組成の一次回帰

2-2 めっき層組成管理システム

操業要因寄与の解析結果から、合金電気めっき操業で重要なめっき組成制御は図4に示す計算機制御が適当であるので必要なソフトおよびハードの開発を行なった。

(1) めっき付着量分析

図5に示す蛍光X線分光方式により、Zn, Niの二元素同時測定を行なう。オフライン試験での正確さは図6に示すようにめっき付着量については $\sigma_d$ で0.30g/m<sup>2</sup>、Ni含有率については $\sigma_d$ で0.14wt%である。実機装置は長時間ドリフト、バスライン変動の影響も含め、めっき層のNi濃度測定の正確さが、 $\sigma_d=0.20$ wt%であるように設計した。

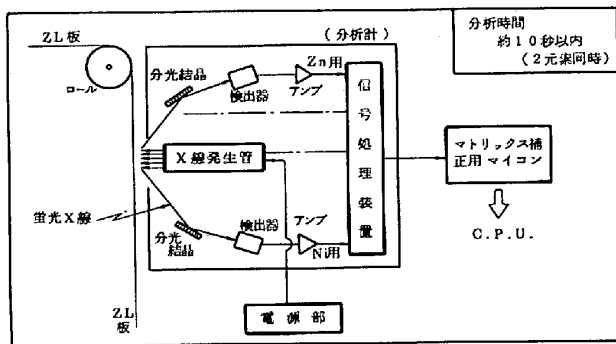


図5 オン・ラインめっき付着量分析装置

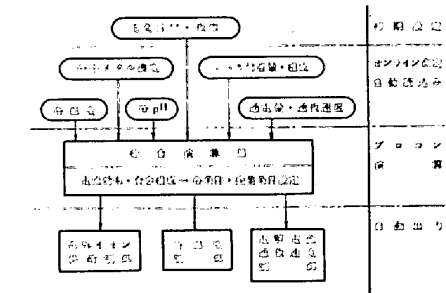


図4 合金電気めっき操業制御概念図

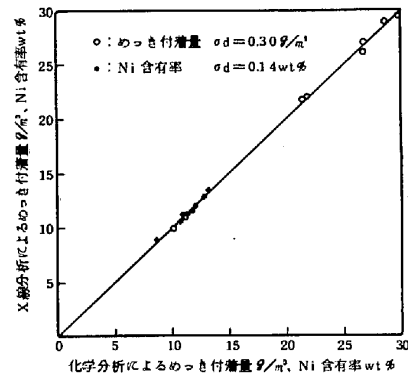


図6 めっき付着量・めっき層組成分析精度

(2) 浴濃度分析

浴濃度分析は図7に示す蛍光X線フィルター選別方式により行なう。オンライン分析による管理対象はZn, Ni, Co, Feの4元素であるが、Sの影響があるためマトリックス補正は5元素で行なう必要がある。実操業での正確さは5回の操業の $\bar{\sigma}_a$ で、Zn<sup>++</sup>については0.34g/l、Ni<sup>++</sup>については0.38g/lであった。

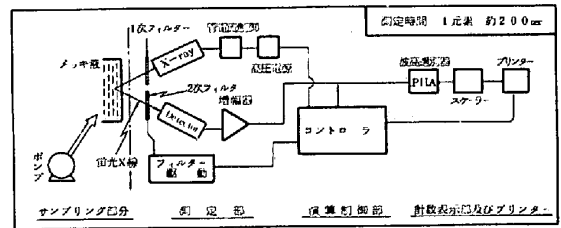


図7 オンライン浴濃度分析装置

(3) フリー硫酸分析

浴のpH制御は重要であるが、ガラス電極を用いる測定では低pH領域での誤差が大きくなり、同一溶液であっても電極を交換すれば測定値が異なるという結果になる。同一電極を用いたときのpH測定値とフリー硫酸とは図8のように良く対応するので、図9

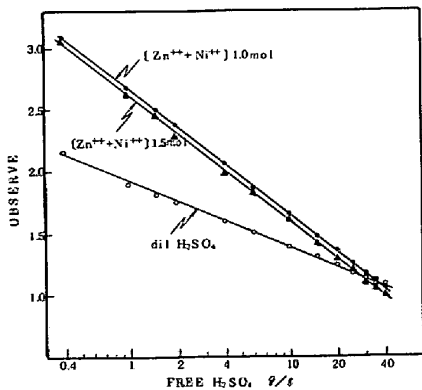


図8 硫酸塩浴でのpHとフリー硫酸の対応

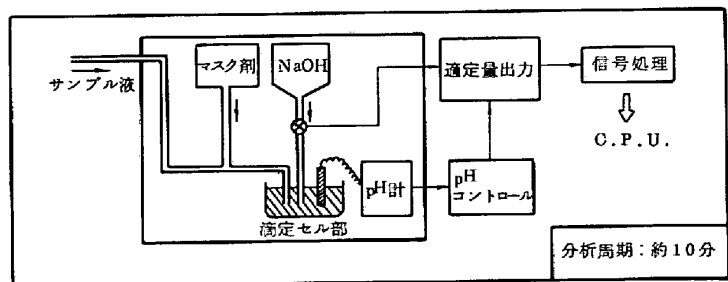


図9 オンラインFREE ACID分析装置

に示す自動中和滴定装置によりフリー硫酸を分析し、浴pHの代用特性として管理している。めっき浴中のフリー硫酸の定量性は滴定終点のpHを適切に設定すれば極めて良好であるが、浴中Fe<sup>+3</sup>の影響をマスクする必要がある。

(4) ビルドアップ管理

酸性浴での電気亜鉛めっき作業と同様に作業開始後長期間経過すればストリップから溶出したFeが蓄積してくる。浴中のFeはZn-Ni系合金中に共析し得るが、共析量が少い間はめっき層の相は変わらない。図10に実験的に3%のFeを共析させたγ相合金のX線回折像を示す。共析量は浴中Fe濃度によって定まり、浴中Fe濃度は系の物質収支式の解として定まる。めっき層中Feのオンライン分析は困難なので浴中濃度の管理が必要である。

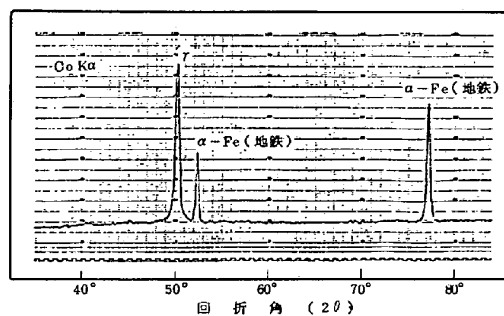


図10 γ相合金のX線回折像 (Zn-Ni10-Fe3-Co 0.6)

2-3 合金電気めっき作業状況

縦型セルを有する実際のラインで連続作業を行ったときの作業管理状況を図11に示す。図11に示した作業ではプロコン接続はなされていないが、作業は順調で浴濃度変動は±2%程度に管理できている。鍍金組成変動は図12に示すように目標組成に対し3σで±1.5%以内に管理できている。

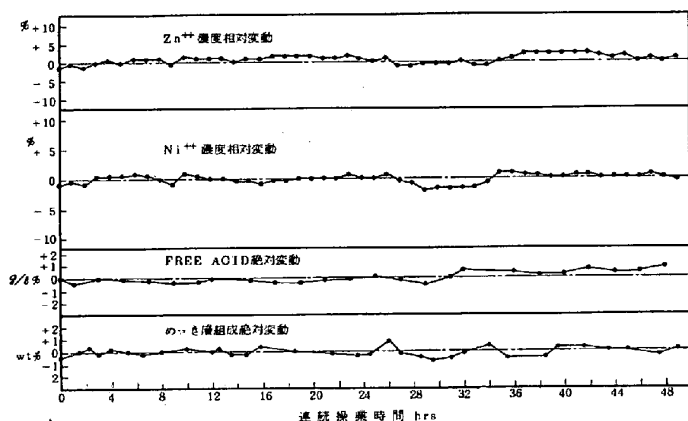


図11 合金電気めっき作業管理状況

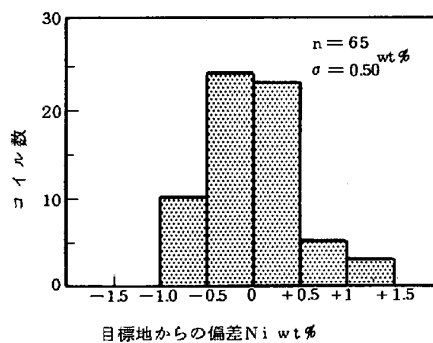


図12 めっき層組成変動実績

3. 実用性能

Zn-Ni系合金電気めっき鋼板の成形加工性は母材の性能と同等であるが、従来の亜鉛めっき鋼板に比しパウダリングやフレーキングによるトラブルが少ない。また、溶接性についてはγ相合金の融点が高いこともあって合金化溶融亜鉛めっき鋼板と同等以上に改善される。ここでは防錆能の特徴について述べる。

3-1 裸耐錆性

実際の腐食環境下では湿潤と乾燥が繰返されるが、かかる環境下でZn-Ni系合金電気めっき鋼板はすぐれた裸耐錆性を示す。図13に塩水散布大気曝露試験の結果を示すが、このような傾向は磷酸塩処理を施した場合も同様で、塩水散布大気曝露1ケ年を経て溶融亜鉛めっき鋼板の赤錆発生率が70%であるのに対してZn-Ni系合金電気めっき鋼板は健全であった。

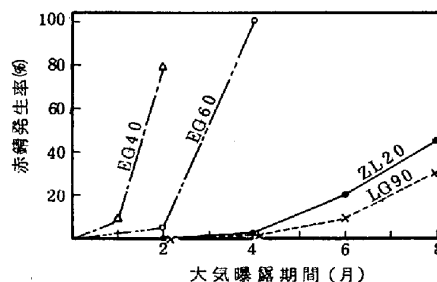


図13 裸耐錆性(塩水散布大気曝露試験)

3-2 塗膜密着性

Zn-Ni系合金電気めっき鋼板の塗膜密着性は一般的に良好であるが、カチオンED塗料と組合せた場合に耐水密着性が問題とされる場合がある。スプレー法、ディップ法いずれの磷酸塩処理の場合も表面に形成される磷酸塩結晶はHopeiteであり、Phosphophylliteが形成されないことが耐水密着低下の原因との説があるが、試験箇所により耐水密着評価が一様でないことから工程要因について検討した結果、磷酸塩処理工程、カチオンED塗料の焼付工程の影響が顕著に認められた。

図14に磷酸塩処理浴条件の影響を示す。磷酸塩処理浴のZn<sup>++</sup>イオン濃度を低目に管理することが必要である。カチオンED塗料の焼付け温度は図15に示すように顕著な影響を与え、高温で焼付ける場合はZn-Ni系合金めっき鋼板の耐水密着性は低下する。冷延鋼板と共存できる適性領域があるので、この領域内で焼付を行なうべきである。

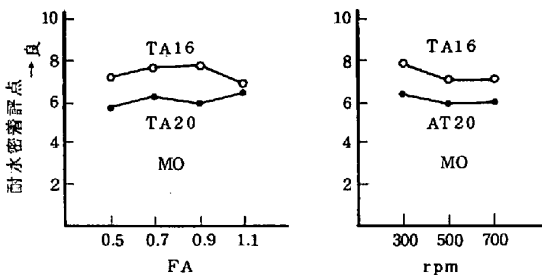


図14 化成処理条件と3コート耐水密着

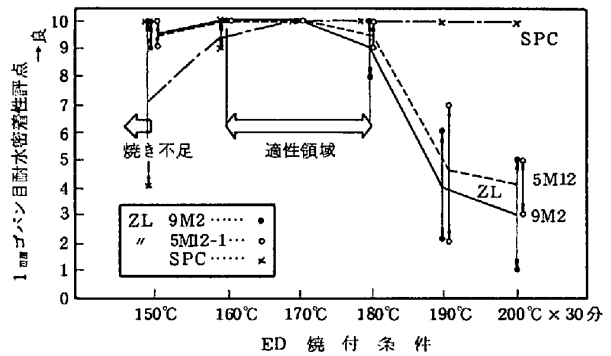


図15 カチオンED焼付温度と耐水密着

3-3 塗装耐食性

3コート塗装板の促進試験結果は図16に示すように合金化溶解亜鉛めっき鋼板と同等の性能を示した。一年間の塩水散布大気曝露試験結果も良好であった。

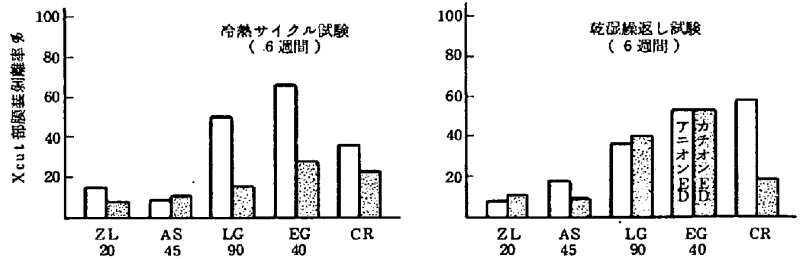


図16 3コート塗装後の塗装耐食性

4. 結 言

広い材質選択範囲のある冷延鋼板の特性を生かし、溶接作業性から薄いめっき厚ですぐれた防錆能を有する鋼板としてNi, Coを含むγ相Zn-Ni系合金電気めっき鋼板を開発実用化した。

- (1) 硫酸塩浴による合金電気めっき操作は、作業管理が適切であれば容易に遂行出来る。
- (2) めっき層組成の変動はσ = 0.5 wt% 内に抑えることが出来る。組成制御は計算機制御が適当で必要なソフト、ハードの開発を行なった。
- (3) 実用性能に関して磷酸塩処理工程、ED塗膜焼付工程を適切に管理すれば、カチオンED塗膜の耐水密着性を確保することが出来る。
- (4) 促進試験の結果、塗装耐食性は合金化溶解亜鉛めっき鋼板と同等であった。

以上の結果から、Zn-Ni系合金電気めっき鋼板は安定に製造供給可能であり、適切な利用技術と組合せて用いれば、車体防錆用表面処理鋼板としてすぐれた性能を発揮すると期待される。