

討18 二層型合金電気めっき鋼板の開発

神鋼加古川[○] 桐原茂喜 堺裕彦
 岩井正敏(工博) 小久保一郎
 神鋼中研 (工博) 福塚敏夫 三木賢二

1. 緒言

寒冷地域での自動車ボディの過酷な腐食に対処するため、近年自動車用として多量の表面処理鋼板が使用されている。自動車用の表面処理鋼板として要求される性能としては、使用部位によっても異なるが、塗装される前の裸板の耐食性のほかに、塗装の前処理としてのりん酸塩処理性、塗装密着性、スポット溶接性、めっき皮膜および母材の加工性、塗装後の耐食性がある。これらの要求性能を満足させるには電気めっき法を用い、亜鉛系の高耐食性合金めっきを行なうのが最も有利であるとの観点から、我々はZn-Ni系、Zn-Fe系の合金電気めっき鋼板の探索実験を行ってきた⁽¹⁾。しかしこれらの合金めっき単独では上に述べた諸性能をすべて満足させることはできないため、これらの合金を組み合わせた、上層Zn/下層Zn-Ni⁽²⁾、上層Zn-Cr/下層Zn-Ni⁽³⁾、上層Zn-Fe/下層Zn-Ni⁽⁴⁾、などの二層型合金めっき鋼板について検討をおこなった。以下にこれらの二層型合金めっき鋼板についてその特長を述べる。

2. Zn/Zn-Ni系

Zn-Ni合金めっきは旧くから知られた耐食性合金めっきであり、⁽⁵⁾⁽⁶⁾ その耐食性はZn-Ni合金のNi含有率に依存する。図1にNi含有率の異なるZn-Ni合金めっきを試作しその耐食性を調査した結果を示す。Zn-Ni合金めっきはNi含有率が10~15%で耐食性は最高となり純Znめっきに比べて赤錆発生時間は約5倍長くなる。これは渋谷ら⁽⁷⁾の結果とよく一致する。しかしこのZn-Ni(11%)合金めっきはりん酸塩処理性が悪く、また純Znめっきに比べコスト高となるためにZn-Ni合金層と純Zn層とからなる二層型合金めっき鋼板を試作し化成処理性、耐食性の評価をおこなった。

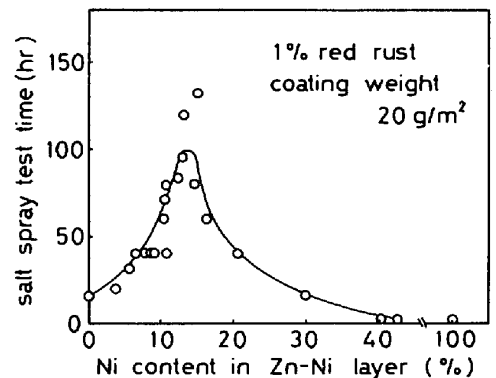


図1 Zn-Ni合金めっきのNi含有率と耐食性の関係

表1にめっき層の構成と化成処理性を、図2にクロメート処理材についておこなった塩水噴霧試験による白錆、赤錆の発生進行状況を示す。Zn/Zn-Ni系では純Znめっき鋼板とほぼ同等の化成処理性を示すが、Zn-Ni/Zn系ではクロメート皮膜およびりん酸塩皮膜ともに付着量が少なく化成処理性が不良である。またクロメート処理材の塩水噴霧試験結果はZn-Ni/Zn系では純Znめっき鋼板より白錆、赤錆とも発生しやすくなるのに対し、Zn/Zn-Ni系では白錆の進行は純Znめっき鋼板と大差ないものの赤錆の進行は純Znめっき鋼板に比べ遅くなる。

表1 めっき層の構成と化成処理性

めっきの種類	めっき付着量 (g/m ²)	クロム付着量 (mg/m ²)	りん酸塩付着量 (g/m ²)
Zn/Zn-Ni	18/2	49	1.5
Zn-Ni/Zn	2/18	4	0.5
Zn	20	58	1.7

このZn/Zn-Ni系について自動車用の浸漬法りん酸塩処理、カチオン電着塗装を行ない温水浸漬後の塗膜密着性(二次密着性)を調査した。二層合計のめっき付着量を20g/m²として上層のZn付着量を変えた場合の塗膜二次密着性試験結果を図3に示す。上層に純Zn層を約3g/m²施すことにより電着塗装板の二次密着性は大幅

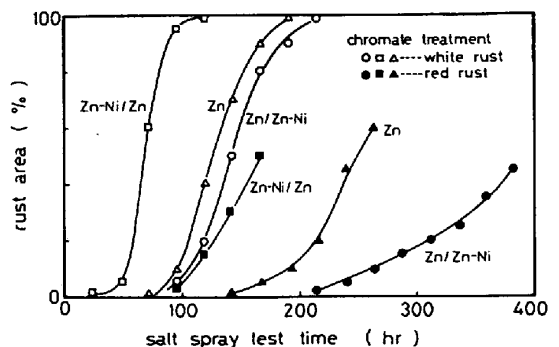


図2 クロメート処理材の腐食進行状況

に改善され、3コート後の二次密着性もやや改善されることがわかった。

3. Zn-Cr / Zn-Ni系

Zn-Ni合金めっき鋼板のいっそうの耐食性向上をはかるため、上層に微量のCrを含有するZnめっきを行なったZn-Cr / Zn-Ni系について調査を実施した。Cr含有Znめっきは硫酸塩浴中に塩化クロム (CrCl₃ · 6H₂O) を添加することにより作成した。図4に浴中の塩化クロム添加量とめっき層中のCr含有率との関係を示す。浴中の塩化クロム濃度が増加するとめっき層中のCr含有率も増加するが、塩化クロム添加量40g/lでは高電流密度側で表面ムラを生じ外観の良好な低電流密度の場合と比べてCr含有率に差がみられた。また図5はこのCr含有Znめっき単層 (20g/m²) の場合のめっき層中のCr含有率と耐食性の関係を示す。Cr含有率と耐食性の関係はめっき浴のpHに依存し、pH=3ではCr含有率が増加するにつれ耐食性は向上する傾向にある。pH=4では逆にCr含有率の増加とともに耐食性は低下する。以上の結果よりZn-Cr系のめっき条件として塩化クロム20g/l、pH=3と設定した。この場合のCr含有率は約0.02%である。このZn-Crを上層に用いたZn-Cr / Zn-Ni系めっき鋼板の二層の比率と耐食性の関係を図6に示す。赤錆が1%発生するまでに要する時間はZn-Cr単独では約40時間、Zn-Ni単独では約120時間であるが二層にすることによる相乗効果により、Zn-Cr / Zn-Niでは約200時間とZn-Ni単独よりもすぐれた耐食性を示すことがわかった。

4. Zn-Fe / Zn-Ni系

Zn / Zn-Ni系の耐水密着性をさらに改善するため、塗装性が良好なZn-Fe合金めっきを上層として使用する二層めっきについて検討した。著者らの結果によるとZn-Fe合金電気めっき鋼板の耐食性はそのFe含有率が7~25%の範囲で良好であるが、⁽¹⁾ 塗装後の耐食性は図7に示すようにFe含有率の高いものほど良くなる傾向がある。そこで下層Zn-Ni (11%)合金めっき上にFe含有率の異なる各種のZn-Fe合金めっきを行ない、その塗装後の性能を調査した。また一部下層にZn-Fe (28%)をめっきし比較材とした。供試材の明細を表2に示す。塗装は自動車用塗装工程に基づき、浸漬法りん酸塩処理-カチオン電着塗装-中塗-水研-上塗をおこなった。これらの3コート後の鋼板の40℃×10日 温水浸漬後の塗装密着性を図8

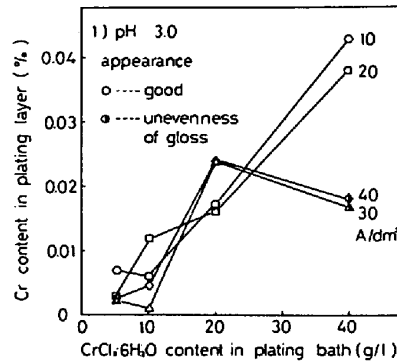


図4 浴中塩化クロム添加量とめっき層中のCr含有率との関係

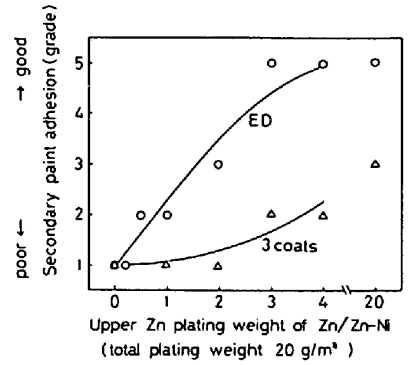


図3 Zn / Zn-Ni系の上層Zn付着量と塗装二次密着性の関係

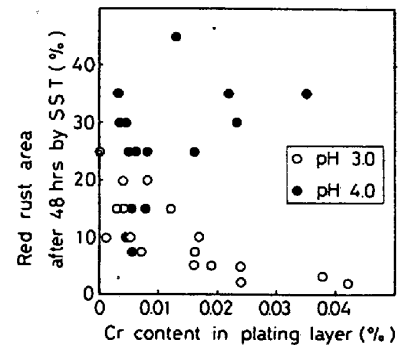


図5 めっき層中のCr含有率と耐食性との関係

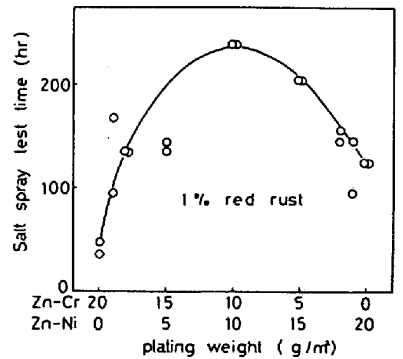


図6 Zn-Cr / Zn-Ni系の二層の比率と耐食性の関係

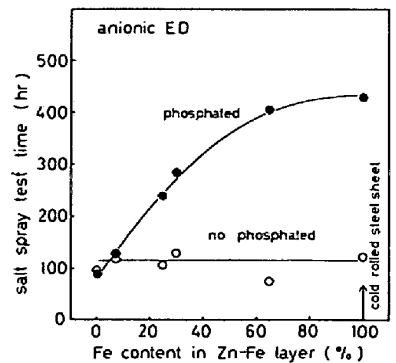


図7 Zn-Fe合金めっきのFe含有率と塗装後の耐食性との関係

に示す。その結果上層のFe含有率28%以上で塗装二次密着性の著しい向上が認められることがわかった。そこでこの原因を調査するため、りん酸塩皮膜のP (Phosphophyllite, $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) とH (Hopeite, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) の比率を測定検討した。測定はX線回折によりおこないPの(100)面とHの(020)面の回折強度の比により求めた。結果を図9に示す。上層のFe含有率13%以下ではPは生成せずすべてHの結晶であるが、Fe含有率28%以上では一部Pの生成が認められFe含有率が高いほどPの比率が高くなる傾向を示す。またりん酸塩結晶写真を写真1に示す。No. 3のZn-Fe(28%)では結晶はほとんど針状のHであるが、No. 5のZn-Fe(82%)ではPのブロック状の結晶を示す。No. 6の純Feめっきを上層にもつものでは結晶はHに類似しているが、Pの結晶が粗大化したものである。塗装性が最も安定である冷延鋼板表面のりん酸塩皮膜結晶に近いという点から見ると、No. 5のFe含有率が82%のものが最も良好である。以上のことより上層のFe含有率が28%以上で塗装二次密着性が著しく向上する原因は次のように推定できる。すなわち温水浸漬により水は塗膜を透過して素地のりん酸塩処理層に達するが、この水はカチオン電着塗膜中の可溶成分を溶解しアルカリ性になる。りん酸塩皮膜中のPはHに比べ耐アルカリ性にすぐれているため⁽⁸⁾ Zn-Fe合金めっき上のPを含むりん酸塩皮膜はこのアルカリ性透過水におかされにくくなり、したがって温水浸漬後の塗膜密着性が向上するものと考えられる。

次にこれらの鋼板の塗装後の耐食性を調査した。試験は、クロスカットを入れたカチオン電着塗装板について塩水噴霧をおこない、クロスカットからのふくれ幅を測定して評価した。塩水噴霧

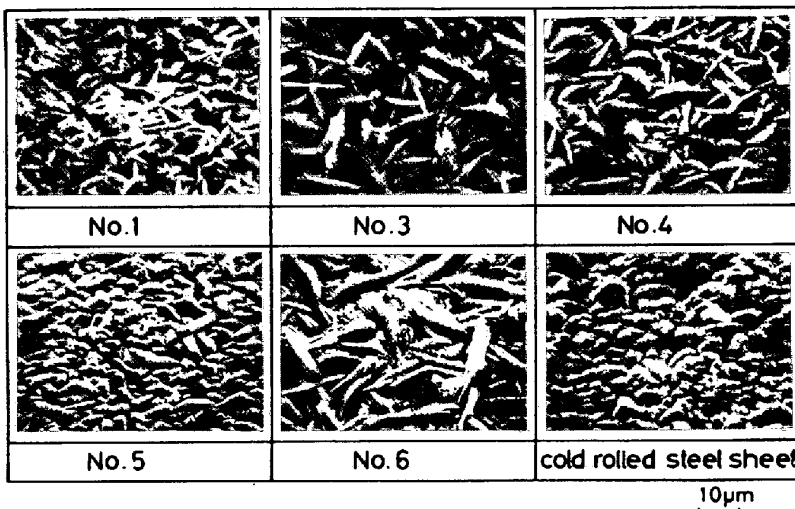


写真1 りん酸塩結晶のSEM写真(45°傾斜)

表2 供試材のめっき層構成

No.	上層(4g/m ²)	下層(16g/m ²)
1	Zn	Zn-Ni(11%)
2	Zn-Fe(13%)	Zn-Ni(11%)
3	Zn-Fe(28%)	Zn-Ni(11%)
4	Zn-Fe(58%)	Zn-Ni(11%)
5	Zn-Fe(82%)	Zn-Ni(11%)
6	Fe	Zn-Ni(11%)
7	Zn-Fe(58%)	Zn-Fe(28%)
8	Zn-Fe(82%)	Zn-Fe(28%)
9	Zn-Ni(11%)	Zn-Ni(11%)

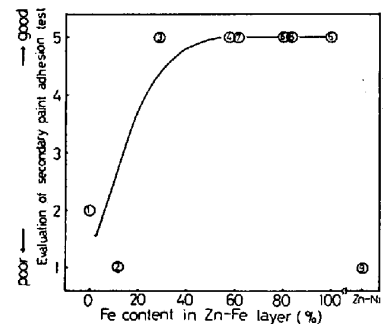


図8 上層のFe含有率と塗装二次密着性との関係(3コート)

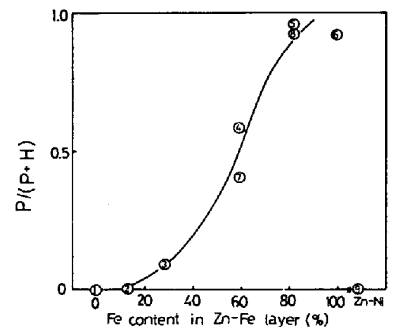


図9 上層Fe含有率とP/(P+H)との関係

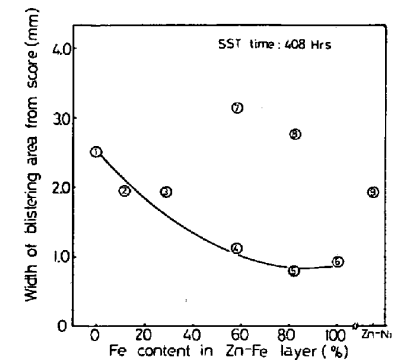


図10 上層のFe含有率と塗装耐食性との関係

408H後の結果を図10に示す。クロスカットからのふくれ幅は上層のFe含有率が増加するほど少なくなる傾向を示す。これはりん酸塩皮膜のPの比率と一致し、Pの比率の高いものはクロスカットからの腐食によるブリストアの広がりも少ないことを示している。なおNo. 7, 8の下層がZn-Fe(28%)の試片はNo. 4, 5に比べブリストアの広がりが大きく、ブリストアの広がりという点ではZn-Ni下層の方が良好である。

5. スポット溶接性

Zn-Cr/Zn-Ni系およびZn-Fe/Zn-Ni系合金電気めっき鋼板のスポット溶接性を調査し、その溶接条件範囲を図11に示した。Zn-Cr/Zn-Ni, Zn-Fe/Zn-Ni共にめっき層に純Znより高融点のZn-Ni, Zn-Fe合金をもつため4.5mmφ(Dn = 5√t)ナゲット形成電流値は、従来の合金化溶融亜鉛めっき鋼板・電気亜鉛めっき鋼板に比べ低くなり冷延鋼板に近くなる。

4.5mmφナゲット形成からチリ発生までの範囲はZn-Cr/Zn-Ni, Zn-Fe/Zn-Niとも従来のめっき鋼板と大差ないが、4.5mmφナゲット形成から溶着までの範囲は両鋼板とも従来のめっき鋼板よりも広くスポット溶接性は良好といえる。

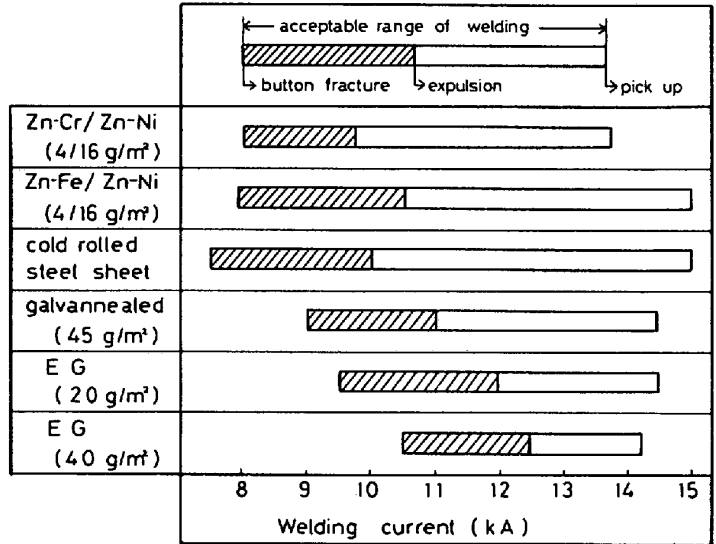
6. 結 言

Zn-Ni系合金めっき鋼板のいっそうの耐食性向上をはかるべく二層型合金めっきZn-Cr/Zn-Niについて検討をおこなった結果、(1)耐食性の向上が期待できる目処をえた、(2)スポット溶接性は純Znめっき鋼板より有利である、などが判明した。

Zn-Ni系合金めっき鋼板の欠点である塗装板の温水浸漬後の密着性を改善するために、Zn-Niを下層にもつ二層型合金めっき鋼板の検討を行なった。その結果、Zn-Fe/Zn-Ni系二層型合金めっき鋼板は(1)上層のZn-Fe合金めっき層中のFe含有率が約80%の場合りん酸塩処理性が冷延鋼板と同等であり、塗装板の温水浸漬後の密着性はZn-Ni単層に比べ著しく改善される、(2)電着塗装板の塩水噴霧試験におけるクロスカットからのふくれ幅はZn-Ni単層の場合より少なく良好である、(3)スポット溶接における適正溶接条件範囲は電気亜鉛めっき鋼板や合金化溶融亜鉛めっき鋼板などより広く有利である、などの優れた特性を有することがわかった。

文 献

- 1) 福塚ほか：鉄と鋼， 66 (1980)7, P807
- 2) 桐原ほか：鉄と鋼， 65 (1979), S946
- 3) 岩井ほか：鉄と鋼， 67 (1981), S979
- 4) 堺ほか：鉄と鋼， 67 (1981), S980
- 5) A.Brenner：Electrodeposition of alloys, (1963), Academic Press.
- 6) D.Schantz：U.S. Patent No. 2419231 (1947)
- 7) 渋谷ほか：鉄と鋼， 66 (1980)7, P771
- 8) 小嶋ほか：防食技術， 30 (1981), P580



Shape of electrode : see the Fig.
 Electrode force : 200 kg
 Welding time : 12 cycle (60 Hz)
 Sheet thickness : 0.8 x 0.8 mm
 Material of electrode : Cu-Cr alloy

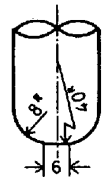


図 11 各種めっき鋼板の適正スポット溶接条件