

# Zn系合金めっき鋼板の耐チップング性に及ぼす 上層Fe-Znめっきの影響

中野 博昭\*・浦井 正章\*・岩井 正敏\*

Effect of Fe-Zn Upper Coating on Stone Chipping Resistance of Zinc Alloy Coated Steel Sheets

Hiroaki NAKANO, Masaaki URAI and Masatoshi IWAI

**Synopsis :** The effect of Fe-15%Zn upper coating on stone chipping resistance of galvanized steel sheet and Zn-Ni electroplated steel sheet was investigated by using gravelometer under the temperature of  $-20^{\circ}\text{C}$  after three-coat painting (phosphate, electropaint, primer surfacer and top coat) for automobile outer panel. (1) The plating/base-steel interface damage diameter by the stone chipping decreases largely by plating Fe-Zn upper coating on zinc alloy coated steel sheets. On the other hand, the electropaint/phosphate interface damage diameter increases by Fe-Zn upper coating. (2) P-ratio [Phosphophyllite/(Phosphophyllite+Hopeite)] of phosphate film of zinc alloy plated steel sheets increases by Fe-Zn upper coating. The peeling resistance between electropaint and phosphate film against impact becomes low when P-ratio is high.

From these results, the reason why the peeling at plating/steel interface decreases when Fe-Zn upper coating is applied seems as follows: Under the condition where Fe-Zn upper coating is applied to zinc alloy plated steel sheets, the peeling resistance at electropaint/phosphate interface is weaker than that at plating/steel interface, then the peeling occurred at interface between electropaint and phosphate, which consumes the kinetic energy of gravel, so peeling at plating/steel interface becomes small.

**Key words :** stone chipping; P-ratio; upper coating; galvanized; Zn-Ni electroplated; electropaint and phosphate film.

## 1. 緒言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板、Zn-Ni電気めっき鋼板は、優れた耐食性を有するため、自動車用防錆鋼板として広く使用されている。これらのZn系合金めっき鋼板は、純Znめっき鋼板に比べ、めっき層の硬度が高いため、自動車車体外面に適用される場合、走行時に石跳ねなどのチップング衝撃によって、塗膜とともにめっき層が剥離し易い。めっき層の剥離箇所は、鉄素地が露出して赤錆が発生し外観を大きく損なうとともに、表面錆を促進するので、チップング対策は重要な課題になっている<sup>1-4)</sup>。

そこで、耐チップング性を改善するため、Zn-Ni電気めっき鋼板では、めっき下地処理として薄めっき溶解法<sup>5)</sup>、Ni, Co, Feなどのプレめっき法<sup>6)</sup>等の技術が開発されている。一方、合金化溶融亜鉛めっき鋼板については、チップング性とめっき相構造との関係が検討されており、チップングによるめっき剥離は $\delta$ 相が多くなるほど減少し、 $\Gamma$ 相の影響は認められないことが報告されている<sup>7)</sup>。

ところで、合金化溶融亜鉛めっき鋼板では、耐クレータ性、プレス成形時の摺動特性を改善するため、上層にFe系の電気めっきを施したものが実用化されている。Zn系合金めっき鋼板の耐チップング性に及ぼすFe系上層めっきの影響については、これまでも一部報告されており、

チップング性はFe系上層めっきを施すことにより改善されることが示されているが<sup>7-9)</sup>、その詳細は不明である。また、自動車パネル用途としては、通常、りん酸塩処理が施されるが、りん酸塩皮膜の影響についても、これまでほとんど報告されておらず、フォスフォライト比率が高い方が、電着塗膜/りん酸塩皮膜間の界面剥離径が大きくなる例も示されているが<sup>7)</sup>、不明な点が多い。

そこで、本研究では、Zn系合金めっき鋼板の耐チップング性に及ぼすFe-Zn上層めっきの影響を明確にするため、チップングによる剥離部を剥離界面毎に詳細に観察したところ、上層めっきを施すことによりめっき剥離が著しく減少することが判明した。また、その原因として、上層めっきにより変化するりん酸塩皮膜の形態が大きな影響を及ぼすことがわかったので、冷延鋼板をベースとして、耐衝撃特性とりん酸塩皮膜形態の関係についても調査を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

市販級材である板厚0.7mmの合金化溶融亜鉛めっき鋼板(Fe10%, 60g/m<sup>2</sup>)、Zn-Ni電気めっき鋼板(Ni12%, 20g/m<sup>2</sup>)の各々に、上層めっきとしてFe-Zn電気めっき(Fe85%, 1~

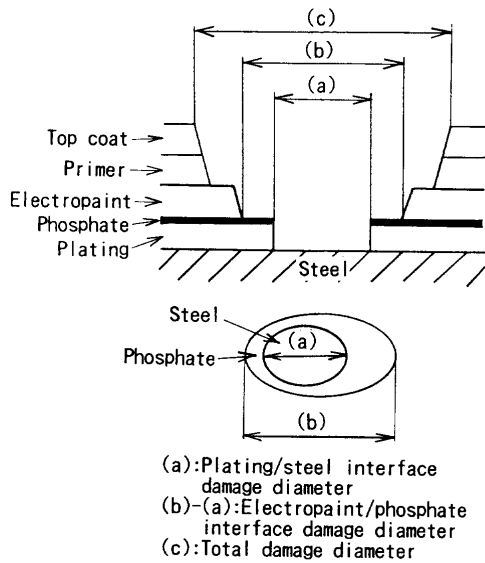


Fig. 1. Method to measure chipping damage diameter.

10 g/m<sup>2</sup>) を施し作製した。

2・2 化成処理および塗装条件

供試材にりん酸亜鉛系の浸漬型 Ni-Mn-F 系化成処理を 120s 行った後、エポキシ系カチオン電着塗装 20 μm、焼付け 170°C×20 min、アミノアルキッド系中塗り塗装 35 μm、焼付け 140°C×20 min、アミノアルキッド系上塗り塗装 35 μm、焼付け 140°C×20 min を施した。

2・3 チッピング試験

グラベロメーターを用い、碎石 6号 (JIS A 5001, 粒径 5~13 mm) 400 g を空気圧 400 kPa で 35 cm の距離から、-20°C に冷却した塗装試験片 (70×150 mm) に打ちつけた。投射角度は、塗装板面に対し 90° である。打ちつけ後、試験片をセロテープ (JIS Z-1522) にて 1 回テープ剥離し、浮き上がった塗膜を剥離後、Fig. 1 に示す各界面での剥離径を大きい方から 10 点測定し、平均値を算出した。なお、個々の剥離径の測定に際しては、楕円形状の場合、長径側を測定し、電着塗膜/りん酸塩皮膜間の界面剥離径は、Fig. 1 に示すように、(b)-(a) として測定した。また、剥離形態を X 線マイクロアナライザー (EPMA) にて観察した。

2・4 りん酸塩皮膜の分析

りん酸塩皮膜の結晶形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。りん酸塩皮膜の P 比 (Phosphophyllite の X 線ピーク強度/[Phosphophyllite の X 線ピーク強度+Hopeite の X 線ピーク強度]) を既報<sup>10)</sup> の方法で、X 線回折装置 (Cr Target, 40 kV, 30 mA) により測定した。

2・5 電着塗膜/りん酸塩皮膜間の耐衝撃密着性評価

電着塗膜/りん酸塩皮膜間の耐衝撃密着性に及ぼすりん酸塩皮膜の P 比率の影響を調査した。ただし、供試材としては、めっき剥離の影響を除去するために、Al キルド冷延鋼板を使用し、P 比率は、りん酸塩処理時に溶解して消滅してしまう程度の電気 Zn めっき (0.1~1.0 g/m<sup>2</sup>) を施すこと

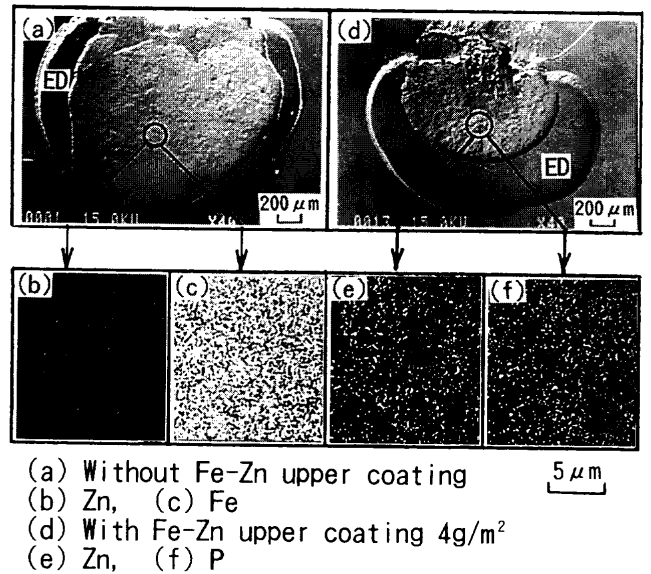


Fig. 2. Effect of Fe-Zn upper coating on the morphology of chipping damage spot of galvanized steel sheets.

により変化させた。耐衝撃密着性は、電着塗装後のデュポン衝撃試験 (JIS K5400) および 3 コート塗装後のチッピング試験により評価した。なお、デュポン衝撃試験は、荷重 1 kg の撃ち型を 500 mm の高さから落下させ、供試材の裏面撃ちとし、セロテープにて 1 回テープ剥離後、電着塗膜/りん酸塩皮膜間の剥離面積を画像処理により測定した。

3. 実験結果および考察

3・1 各界面毎の剥離径

Fig. 2 に合金化溶融亜鉛めっき鋼板のチッピング痕の EPMA 観察像を示す。チッピングによる剥離形態は、上層 Fe-Zn めっきの有無により大きく異なる。上層めっきがない場合、(a) の図中○印の箇所では、Zn は認められず、Fe のみが検出されることから、剥離は、めっき/地鉄の界面より生じていることがわかる (以下めっき剥離と称する)。それに対して、上層めっき有りの場合、(d) の○印部には、P, Zn が存在していることから、剥離は電着塗膜/りん酸塩皮膜の界面を起点に生じていると考えられる。また、中塗り/電着塗膜間の界面剥離もかなり認められる。なお、Zn-Ni 電気めっき鋼板についても、上記と同様の結果が得られた。以上のように、剥離は単一の界面より生じているのではなく、各層の界面から生じているため、以下、各界面毎の剥離径を測定した。

Fig. 3 に、Zn 系合金めっき鋼板のチッピング時のめっき剥離径に及ぼす上層 Fe-Zn めっき付着量の影響を示す。合金化溶融亜鉛めっき鋼板、Zn-Ni 電気めっき鋼板とも、めっき剥離径 (Fig. 1 の (a)) は、上層めっきを施すことにより大幅に減少する。ただし、減少の仕方は、めっき種によりやや異なり、Zn-Ni 電気めっき鋼板の方が、より少ない上

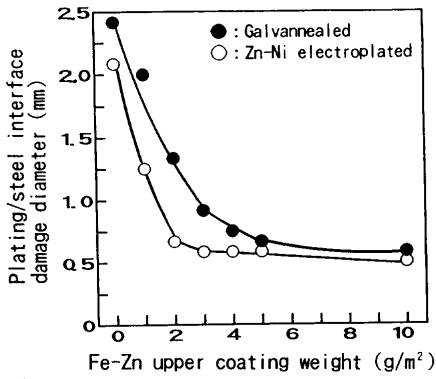


Fig. 3. Effect of Fe-Zn upper coating weight on plating/steel interface damage diameter by chipping.

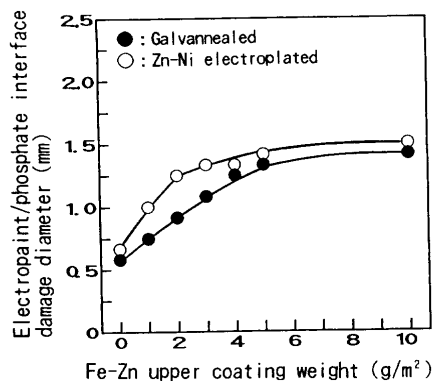


Fig. 4. Effect of Fe-Zn upper coating weight on electropaint/phosphate interface damage diameter by chipping.

層付着量で急激に減少している。急激に低下後は、両めっき鋼板とも、ほぼ一定のめっき剥離径となっている。

一方、電着塗膜/りん酸塩皮膜間の界面剥離径 (Fig. 1の (b)-(a)) は、Fig. 4 に示すように、両めっき鋼板とも上層付着量の増加とともに徐々に大きくなり、その後ほぼ一定となる。この結果は、Fig. 3 のめっき剥離の結果とちょうど逆の傾向を示しており、チップングによるめっき剥離径と電着塗膜/りん酸塩皮膜間の界面剥離径には、相関関係があることを示唆している。

次に、全体の剥離径と上層めっき付着量の関係を Fig. 5 に示す。全体の剥離径 (Fig. 1の (c)) は、両めっき鋼板とも上層めっきを施すことにより若干減少している。これは、めっき剥離と同様の傾向であり、上層めっきを行うことによりめっき剥離が減少したため、全体の剥離径も小さくなると考えられる。

### 3.2 耐チップング性に及ぼすりん酸塩皮膜の影響

Zn系合金めっき鋼板の耐チップング性に及ぼすりん酸塩皮膜の影響を明確にするため、りん酸塩皮膜有り無しの場合の耐チップング性を比較した。Fig. 6 に、合金化溶融垂鉛めっき鋼板のチップング時のめっき剥離径を示す。りん酸塩皮膜がない場合は、上層Fe-Znめっき付着量にかかわらず、めっき剥離径 (Fig. 1の (a)) はほぼ一定であり、上

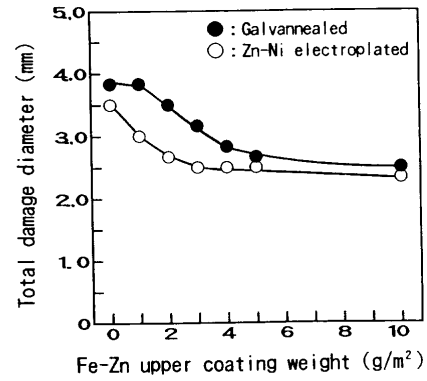


Fig. 5. Effect of Fe-Zn upper coating weight on total damage diameter by chipping.

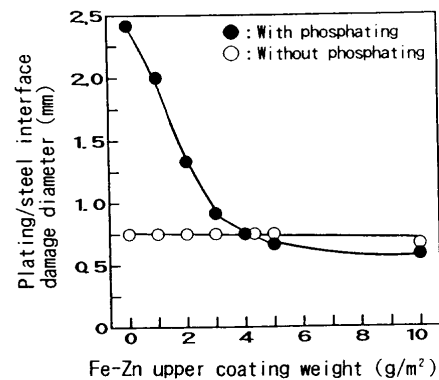


Fig. 6. Effect of phosphating on plating/steel interface damage diameter by chipping of galvannealed steel sheets.

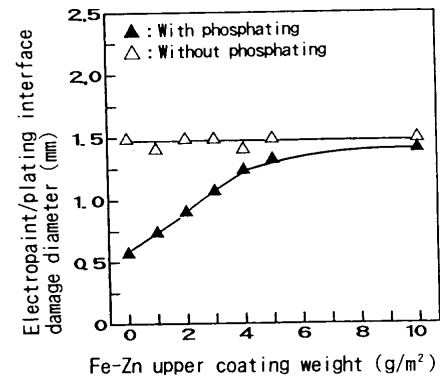


Fig. 7. Effect of phosphating on electropaint/plating interface damage diameter by chipping of galvannealed steel sheets.

層付着量 4 g/m²以下の範囲では、りん酸塩皮膜有りの場合より明らかにめっき剥離径が小さくなっている。一方、電着塗膜/めっき皮膜間の剥離径 (Fig. 1の (b)-(a)) は、Fig. 7 に示すように、りん酸塩皮膜無しの場合ほぼ一定であり、りん酸塩皮膜有りの場合より大きくなっている。Fig. 6, 7 より、りん酸塩皮膜がないと、電着塗膜/めっき皮膜間の密着性が低下し、そこでの界面剥離径は増加するが、めっき剥離径は減少することがわかる。

また、上層Fe-Znめっきの影響については、Feリッチの

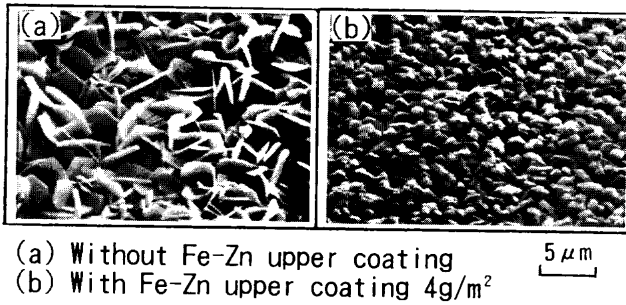


Fig. 8. Effect of Fe-Zn upper coating on the morphology of phosphate crystals of galvanized steel sheets.

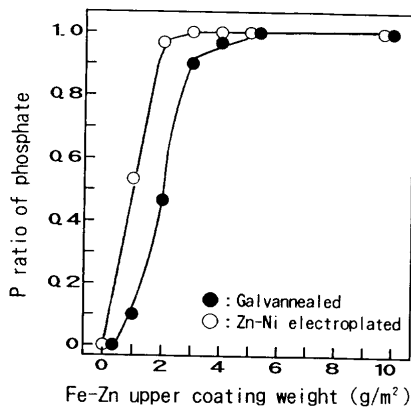


Fig. 9. Relationship between Fe-Zn upper coating weight and P ratio of phosphate coating.

Fe-15%Zn電気めっき層には40 kg/mm<sup>2</sup>という高い引張りの残留応力が生じることが報告されていることから<sup>11)</sup>上層めっき層自体が耐チップング性に何らかの影響を及ぼすことが予想された。しかし、Fig. 6, 7からわかるように、りん酸塩処理を施さない場合は、上層めっきの影響が特に認められないことから、上層めっき層自体がチップング性に影響を及ぼしているのではなく、上層めっきがりん酸塩皮膜を変化させることにより影響を及ぼしていると考えられる。

### 3・3 りん酸塩皮膜の結晶構造に及ぼす上層めっきの影響

これまでの結果より、めっき剥離が上層Fe-Znめっきを施すことにより著しく少なくなるという現象には、りん酸塩皮膜が何らかの関与をしていると推測される。上層Fe-Znめっきを行うことにより変化するりん酸塩皮膜の特性としては、フッソフィライト比率 (P比率) がある。通常、Zn系合金めっき鋼板のりん酸塩皮膜は、P比が0すなわち、Hopeite (Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) 結晶であるが、Feリッチの上層めっきを行うとPhosphophyllite (Zn<sub>2</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) 結晶となることが知られている<sup>12)</sup>。

そこで、上層Fe-Znめっきを施すことによって合金化溶融亜鉛めっき鋼板のりん酸塩皮膜の結晶形態がどのように変化するかをSEMにて観察した。その結果をFig. 8に示す。上層めっきを施さない場合、葉状のホパイト結晶が生成するのに対して、上層めっきを行うと、微細な粒状のフッソ

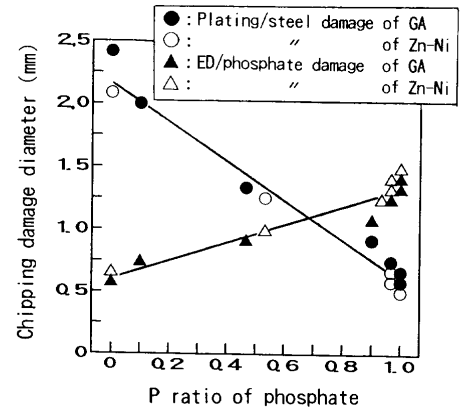


Fig. 10. Relationship between P ratio of phosphate coating and chipping damage diameter.

フィライト結晶へと変化する。この結果は、従来の報告<sup>12)</sup>と一致している。

Fig. 9は、Zn系合金めっき鋼板のP比率と上層めっき付着量の関係を示したものである。P比率は、上層めっき無しでは、両めっき鋼板とも0であるが、上層めっきを施すことにより急激に高くなる。Zn-Ni電気めっき鋼板では上層付着量2~3 g/m<sup>2</sup>にて、また、合金化溶融亜鉛めっき鋼板では上層付着量4~5 g/m<sup>2</sup>にて、P比率は、ほぼ1になりそこで飽和している。なお、P比率を1にするのに、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の方がより多くの上層付着量を要するのは、合金化溶融亜鉛めっきの方がそのめっき層表面に、凹凸があるため<sup>13)</sup>、上層Fe-Znがめっき層表面を被覆するのにより多くの付着量が必要となるためである。

Fig. 9のP比率と上層付着量の関係は、Fig. 3, 4の各剥離径と上層付着量の関係と良く対応している。そこで、Fig. 3, 4, 9の結果を基に、各剥離径とP比率の関係をFig. 10に整理した。両めっき種とも、P比率が高くなるほど、めっき剥離径 (Fig. 1の (a)) は減少し、逆に電着塗膜/りん酸塩皮膜間の剥離径 (Fig. 1の (b)-(a)) は増加しており、P比率と各剥離径の間には極めて高い相関関係が認められる。

### 3・4 電着塗膜/りん酸塩皮膜間の耐衝撃密着性

Fig. 10の結果より、電着塗膜/りん酸塩皮膜間の耐衝撃密着性がりん酸塩皮膜のP比率により変化すると推定されたので、その関係を調査した。ただし、本実験でZn系合金めっき鋼板を供試材にすると、めっき剥離も同時に発生し、P比率と電着塗膜/りん酸塩皮膜間の剥離径の関係を純粋に議論できないと考えられる。そこで、このめっき剥離の影響を除去するために、供試材として冷延鋼板を使用した。なお、冷延鋼板のりん酸塩皮膜のP比率は、りん酸塩処理前に、極微量の電気Znめっきを施すことにより変化させた。

Fig. 11に、冷延鋼板のりん酸塩皮膜のSEM観察像を示す。りん酸塩皮膜は、微量の電気Znめっきを行うことにより、その付着量はほぼ一定で、結晶構造のみフッソフィラ

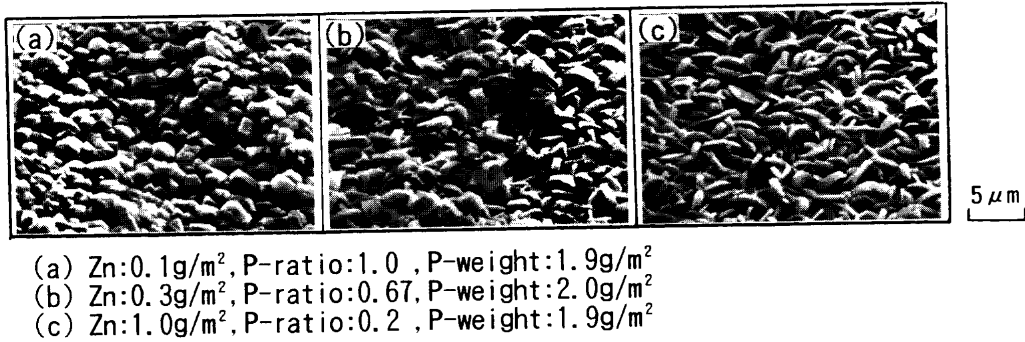


Fig. 11. Effect of Zn flash coating on the morphology of phosphate crystals of cold rolled steel sheets.

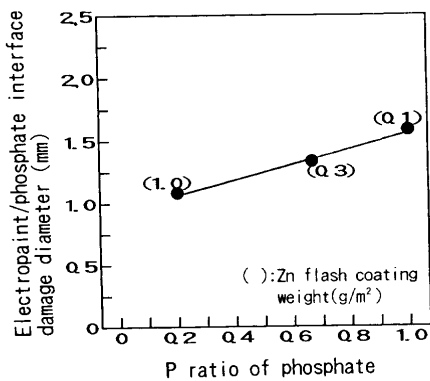


Fig. 12. Effect of P ratio on electropaint/phosphate interface damage diameter by chipping of Zn flash coated steel sheet.

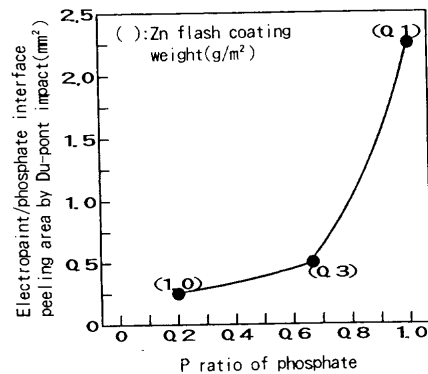


Fig. 13. Effect of P ratio on electropaint/phosphate interface peeling area by Du-pont impact of Zn flash coated steel sheet.

イトからホパイトへと変化していることが確認された。また、電気Znめっき皮膜は、りん酸塩処理後は残存していないことをX線回折により確かめた。

電着塗膜/りん酸塩皮膜間の耐衝撃密着性とP比率の関係を3コート塗装後のチップング試験、電着塗装後のデュポン衝撃試験により調査した。なお、デュポン衝撃試験は、素地鉄の衝撃変形が大きい場合の結果を見るために実施した。Fig.12のチップング試験結果より、電着塗膜/りん酸塩皮膜間の剥離径は、P比率が高くなるほど徐々に増加しており、この界面の耐衝撃密着性は、P比率が高くなるほど低くなる傾向にあることがわかる。デュポン衝撃試験においても、Fig.13に示すように、電着塗膜/りん酸塩皮膜間の剥離面積は、P比率が1.0で著しく増加しており、Fig.12の結果とほぼ同様のことが考えられる。このような傾向を示す原因については明確ではないが、りん酸塩皮膜の結晶形態は、Fig.11に示すようにP比率によりかなり異なっており、ホパイト結晶とフォスフォフィライト結晶では、アンカー効果などにより電着塗膜との耐衝撃密着性が異なっている可能性がある。

なお、Fig.10と12を比較すると、同一のP比率において、Zn系めっき鋼板と冷延鋼板では、電着塗膜/りん酸塩皮膜間の剥離径に相違が見られ、Zn系めっき鋼板の方が剥離径が小さくなっている。この原因としては、Zn系めっき鋼板の場合、チップング時めっき剥離が生じ、このめ

き剥離にチップングの衝撃エネルギーが一部消費されるため、電着塗膜/りん酸塩皮膜間の剥離径は小さくなると思われる。

Znめっき鋼板のチップング現象については、金丸らが有限要素法を用いて解析しており、石が供試材に衝突した時、特に電着塗膜/めっき皮膜間、中塗り塗膜/電着塗膜間に剪断応力の高い部分が発生することを報告している<sup>1)</sup>。すなわち、電着塗膜/りん酸塩皮膜間には、大きな剪断応力が作用するため、この界面の耐衝撃密着性が耐チップング性に大きな影響を及ぼすと考えられる。

ところで、塗膜は湿潤環境下に暴露された際に密着力が低下する。その評価法の一つとして温水2次密着性試験があり、温水に一定時間浸漬後の塗膜密着性の良否で評価される。この塗膜温水2次密着性は、フォスフォフィライト結晶の方がホパイト結晶より優れていることが知られており<sup>14)</sup>、上記の耐衝撃密着性の結果とは一見相反するようと思われる。しかし、塗膜の温水2次密着性はりん酸塩皮膜の結晶水の脱水・復水挙動に依存することが報告されており<sup>14)</sup>、耐衝撃密着性とは全く機構が異なることから、本研究の結果は、温水2次密着性の結果とは矛盾しないと考えられる。

### 3.5 上層めっきによる耐めっき剥離性改善のメカニズム

Zn系合金めっき鋼板において、上層Fe-Znめっきを施すことにより、チップング時のめっき剥離量が大幅に減少す

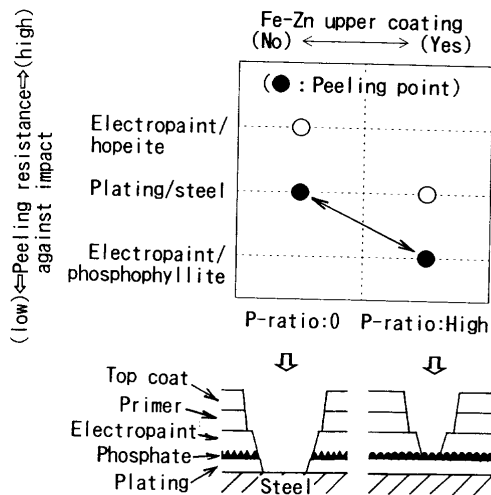


Fig. 14. Schematic drawing of effect of Fe-Zn upper coating on chipping resistance of zinc alloy plated steel sheets.

る原因としては、Fig.14 に示すようなことが模式的に考えられる。電着塗膜/りん酸塩皮膜間の耐衝撃密着性は、りん酸塩皮膜のP比率により異なる。めっき/地鉄間の密着性に対して、電着塗膜/ホパイト結晶間の密着性はそれより高く、電着塗膜/フォスフォフィライト結晶間の密着性は、低くなっていると推察される。このため、りん酸塩皮膜がホパイト結晶の場合すなわち上層めっきを施していないZn系合金めっき鋼板の場合、めっき剥離が優先して生じる。それに対して、Fe系の上層めっきを行い、りん酸塩皮膜をフォスフォフィライト結晶にした場合、電着塗膜/フォスフォフィライト結晶の界面を起点にした塗膜剥離が優先して生じるため、その剥離に衝撃エネルギーが消費され、めっき剥離が少なくなると考えられる。

#### 4. 結言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板、Zn-Ni電気めっき鋼板の耐チップング性に及ぼす上層Fe-Znめっきの影響を検討し、

以下の結果を得た。

(1) Zn系合金めっき鋼板のチップングによるめっき剥離は、上層Fe-Znめっきを施すことにより大幅に減少する。一方、電着塗膜/りん酸塩皮膜の界面剥離は、上層めっきにより増加する。

(2) Zn系合金めっき鋼板のりん酸塩皮膜のP比率は、上層Fe-Znめっきを行うと高くなる。めっき剥離の影響を除去するため、冷延鋼板を使用し、電着塗膜/りん酸塩皮膜間の耐衝撃密着性とP比率の関係を調査した結果、その耐衝撃密着性は、P比率が高くなるほど低下することがわかった。

(3) 以上の結果より、Fe系の上層めっきによりりん酸塩皮膜のP比率が高くなると、電着塗膜/りん酸塩皮膜間の耐衝撃密着性が低下し、ここを起点とした塗膜剥離が生じることにより、チップング時の衝撃エネルギーが消費され、めっき剥離が少なくなると推察される。

#### 文 献

- 1) T.Kanamaru, K.Yamazaki, K.Arai and Y.Yamashita: *J. Sur. Finish Soc. Jpn.*, **47** (1996), 51.
- 2) A.C.Ramamurthy, S.J.Bless and N.S.Brar: *American Institute of Physics*, (1994), 1091.
- 3) A.C.Ramamurthy, T.Ahmed, L.D.Favro, R.L.Thomas, D.K.Hohnke and R.P.Cooper: *SAE Tech. Pap. Ser. #930051*, (1993).
- 4) T.Satoh, T.Kasukawa, A.Nakahata and S.Midogouchi: *Toryo-no-Kenkyu*, **129** (1997), 2
- 5) N.Suzuki, K.Ohshima and S.Sugisawa: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 1641.
- 6) M.Kimoto, S.Wakano and A.Sibuya: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 1640.
- 7) H.Kawaguchi, A.Tanaka, S.Sudo and H.Nakano: *Proc. of GALVATEC '95*, ISS, Warrendale, (1995), 605.
- 8) Y.Tanno, Y.Kawanishi and N.Suzuki: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1569.
- 9) H.Nakano, M.Urai and M.Iwai: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1533.
- 10) S.Naito and M.Yoneno: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **33** (1982), 345.
- 11) M.Arimura, M.Urai, J.Iwaya and M.Iwai: *Proc. of GALVATEC '95*, ISS, Warrendale, (1995), 733.
- 12) T.Kanamaru, J.Morita, M.Nakayama, K.Arai and H.Ogawa: *Proc. of J. Sur. Finish Soc. Jpn.*, **85** (1992), 320.
- 13) I.Kokubo, S.Nomura, H.Sakai and M.Iwai: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **36** (1986) 1, 90.
- 14) K.Nishimura, Y.Ito, Y.Miyoshi and R.Hata: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 1119.