

# ケイ酸系潤滑皮膜を塗布した自動車用合金化 溶融亜鉛めっき鋼板の諸特性

中野 博昭\*・岩谷 二郎\*・岩井 正敏\*

Properties of Silica-base Lubricant Film Coated Galvannealed Steel Sheets for Automotive Use

Hiroaki NAKANO, Jiro IWAYA and Masatoshi IWAI

**Synopsis :** The effect of a silica-base lubricant film on sliding property and spot weldability of galvannealed steel sheet was investigated by using hot channel drawing with bead and electrode tip life under the  $\text{SiO}_2$  coating weight of 10–100  $\text{mg/m}^2$  in the silica-base lubricant film. (1) Sliding property is improved largely by coating the silica-base film of 10–20  $\text{mg/m}^2$  as  $\text{SiO}_2$  on the galvannealed steel sheet. The reason seems to be that the direct contact between galvannealed coating layer and die is prevented by coating silica-base film, then the adhesion at interface between the coating layer and the die is prevented, which decreases the true contact area between the coating layer and die, and consequently improves the sliding property. (2) The spot weldability evaluated by electrode tip life is improved largely by coating silica-base film, because protective layer which is composed of  $\text{SiO}_2$  and Fe–Zn alloy is formed on the surface of the electrode tip. (3) The silica-base lubricant film has no effect on phosphatability.

**Key words :** galvannealed; silica-base lubricant film; sliding property; true contact area; spot weldability; electrode tip life.

## 1. 緒言

合金化溶融亜鉛めっき鋼板（以下GAと称する）は、塗装後耐食性に優れていることから、自動車用防錆鋼板として広く使用されている。このGAの耐食性を更に向上させるためには、めっき層の厚目付け化が必要であり、めっき層が厚くなると表層に柔らかい組織が残留し易いため、摺動特性が低下し、加工が厳しい成形部品では、プレス割れを起こし易い。そのため、加工が厳しい部品では、摺動特性を改善するため、硬度の高いFeリッチなFe–Zn<sup>1)</sup>、Fe–P上層皮膜を電気めっき法で付与した2層型GAが使用されている例もある。

しかし、これらの上層めっきは、プレス成形性を向上させるものの、コストが高くなるという欠点を有している。そこで、GAのプレス成形性を向上させるために、固形潤滑皮膜<sup>2-6)</sup>、高潤滑防錆油<sup>7)</sup>、高潤滑洗浄油など種々の摺動性改善技術が検討されている。この中でも特に、プレス時の面圧、温度変化に対して安定した摺動性を維持するという点では、固形潤滑皮膜が最も有利であり、各種の皮膜について報告されているが<sup>2-6)</sup>、固形皮膜の摺動性改善のメカニズムについては、不明な点が多い。

本研究では、その皮膜の硬度が高いという点に着目して、ケイ酸系皮膜をGAの表面に被覆したところ、極微量の付着量により、プレス成形性が著しく向上することが判明したので、その結果およびプレス時のケイ酸系皮膜の挙動に

ついて報告する。また、自動車用として要求される諸特性について調査を行ったところ、スポット溶接性についても、ケイ酸系皮膜による改善効果が認められたのであわせて報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

板厚 0.7 mm, Table 1 に示す特性の極低炭素IF冷延鋼板を下地とするGA（付着量：60  $\text{g/m}^2$ , Fe%: 10.7%）の表面にケイ酸系無機潤滑皮膜（付着量： $\text{SiO}_2$ として10–100  $\text{mg/m}^2$ ）を被覆し、供試材とした。また、一部比較のため、Fe–Zn電気めっき（4  $\text{g/m}^2$ , Fe 85%）を上層に施した2層型GAも使用した。

### 2.2 摺動性の評価

摺動性は、実機プレスのダイフェースの平均面圧をシミュレートすることができる平板摺動試験、および実プレス成形で生じる曲げ・曲げ戻しと摺動をシミュレートすることができるクランクプレスによるビード付きU曲げ試験の2種にて評価した。

Table 1. Mechanical properties of tested materials.

YP (MPa)	TS (MPa)	EI (%)	r
144	311	46.0	1.85

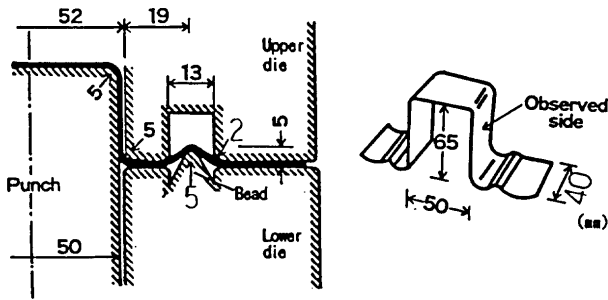


Fig. 1. Condition of U-bending.

平板摺動試験は、供試材 (40<sup>w</sup>×300<sup>l</sup> mm) に防錆油 (ノックスラスト 530) を 1.5 g/m<sup>2</sup> 塗布後、工具鋼 (SKD-11) で製作した平面工具 (18×20 mm) にて、所定の加圧力で種々の供試材をはさみ、300 mm/min で引き抜き、引き抜き抵抗 ( $F_d$ ) を測定し、下記 (1) 式により摩擦係数 ( $\mu$ ) を算出した。

$$\mu = F_d / (2 \times P) \dots\dots\dots (1)$$

$P$  : 鋼板に負荷される加圧力 ( $P=9.8, 35.3$  MPa).

クランクプレスによるビード付きU曲げ試験は、上記と同様に防錆油を塗布後、Fig. 1 に示す金型を用いて、しわ押さえ圧 : 9.8 kN、成形速度 : 19.2 m/min にて、ビード付きU曲げ成形を行い、成形時のパンチ荷重 (成形荷重) を測定した。

2・3 摺動面の分析

クランクプレスによるビード付きU曲げ試験後の摺動面の形態を光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X線マイクロアナライザー (EPMA) にて観察した。また、摺動面の Si 濃度をグロー放電発光分析 (GDS) にて調査した。

2・4 摺動性に及ぼす離脱したケイ酸系粒子の影響

GA 表層のケイ酸系皮膜は、ビード付きU曲げ試験の摺動過程で、一部離脱する。その離脱したケイ酸系粒子の摺動性への寄与を調査するため、防錆油 (ノックスラスト 530) 中に、あらかじめケイ酸系潤滑皮膜溶液を加熱し水分を蒸発させたケイ酸系の固形分のみを 2.7 wt% となるように添加し、その防錆油を 1.5 g/m<sup>2</sup> GA に塗布後、ビード付きU曲げ試験を実施した。

2・5 スポット溶接性の評価

溶接は、電極 : Dome Type, Tip 径 : 6 mm $\phi$ , 加圧力 : 1960 MPa, 溶接電流 :  $I = I_{5\sqrt{t}} \times 1.4$  ( $I_{5\sqrt{t}}$  とは、 $5\sqrt{t}$  のナゲット形成電流,  $t$  : 板厚), 溶接時間 : 12 cycle (60 Hz) の条件にて行った。電極寿命は、20 打点 (1 点/1 秒) 後、40 秒休止の繰り返しで溶接し、ナゲット径の平均値が  $5\sqrt{t}$  になった時の打点数で評価した。また、寿命後の電極 Tip 断面を EPMA にて観察した。

2・6 リン酸塩処理性の評価

供試材にリン酸亜鉛系のディップ型化成処理を施し、リン酸塩皮膜の結晶を SEM にて観察した。

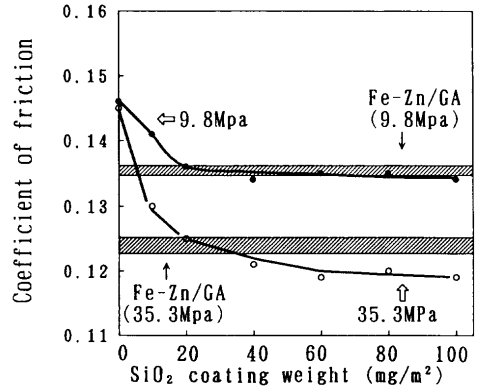


Fig. 2. Effect of silica-base coating weight on coefficient of friction of GA.

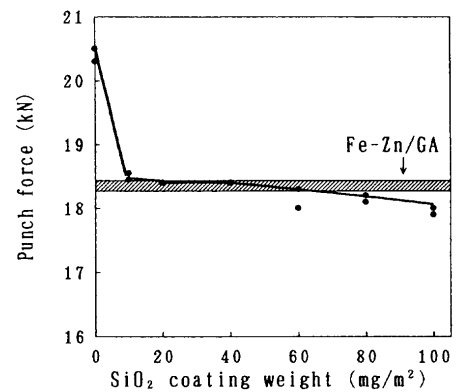


Fig. 3. Effect of silica-base coating weight on punch force of GA.

3. 実験結果および考察

3・1 摺動性に及ぼすケイ酸系皮膜塗布の影響

3・1・1 摺動性評価

Fig. 2 に平面摺動試験による摩擦係数の測定結果を示す。摩擦係数は、加圧力に係わらず極少量のケイ酸系皮膜を塗布することにより大幅に低下する。摩擦係数低下の程度は、加圧力が大きい方がより大きく、ケイ酸系皮膜の効果は、実機のプレス成形においてはしわ押さえ面圧の高い箇所により発揮されると考えられる。加圧力 9.8 MPa では  $\text{SiO}_2$  20 mg/m<sup>2</sup> でケイ酸系皮膜の効果が飽和しているのに対して、35.3 MPa では、 $\text{SiO}_2$  40 mg/m<sup>2</sup> まで摩擦係数は低下し続けており、加圧力の大きい方が、最小の摩擦係数となるのにより多くの  $\text{SiO}_2$  付着量を必要とする。いずれの加圧力においても、 $\text{SiO}_2$  20 mg/m<sup>2</sup> 以上で、Fe-Zn 上層めっきを施した 2 層型 GA (図中に Fe-Zn/GA と表記) と同等の摩擦係数に達している。

Fig. 3 は、クランクプレスによるビード付きU曲げ試験の成形荷重により摺動性を評価した結果である。GA の成形荷重は、 $\text{SiO}_2$  付着量 10~20 mg/m<sup>2</sup> で急激に低下し、それ以上の付着量では、ほぼ一定となっている。また、2 層型 GA (図中の Fe-Zn/GA) との比較においても、 $\text{SiO}_2$  20

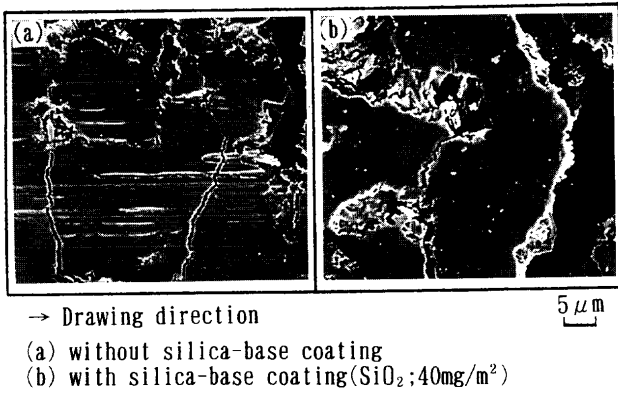


Fig. 4. SEM image of rubbed surface by press forming.

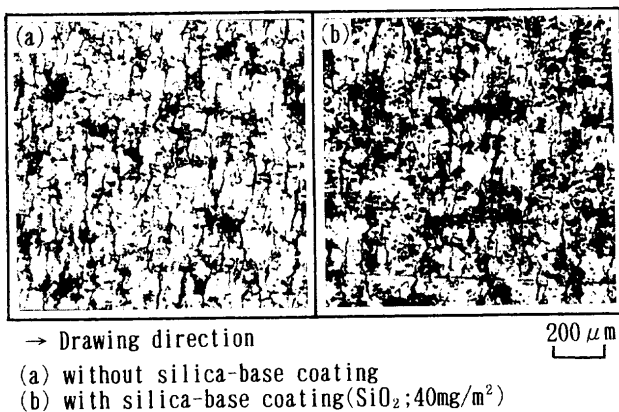


Fig. 5. Optical microscopy image of rubbed surface by press forming.

mg/m<sup>2</sup>以上で同等の成形荷重が得られている。これらの傾向は、Fig. 2の摩擦係数の結果とも一致しており、GAの摺動特性は、ケイ酸系皮膜を極少量付与するだけで大きく改善されることがわかる。

### 3.1.2 摺動面の観察

GAの摺動特性がケイ酸系皮膜を付与することにより改善されるメカニズムを調査するため、以下摺動面の観察を行った。Fig. 4にビード付きU曲げ試験後の摺動面のSEM観察像を示す。GAのままの表面には、摺動方向に沿って多数のスリ疵が発生しているのに対して、ケイ酸系の皮膜処理を行ったものは、スリ疵がかなり低減されている。

Fig. 5は、Fig. 4と同じ摺動面を光学顕微鏡にて低倍率で観察した結果である。写真の白く見える部分は高面圧摺動によりめっき層が変形し平滑化された箇所である。Fig. 5より、ケイ酸系皮膜を付与した方がめっき層の平滑な部分が明らかに減少しており、金型との接触部分が少なくなっていることがわかる。

次に、このめっき層と金型との接触率を定量化するため、Fig. 5の平滑部の面積率を画像解析にて測定した。その結果および摺動面の表面粗度をFig. 6に示す。めっき層と金型との接触率は、GAままでは約60%であるが、ケイ酸系皮膜を付与すると45%前後となり15%程度小さくなって

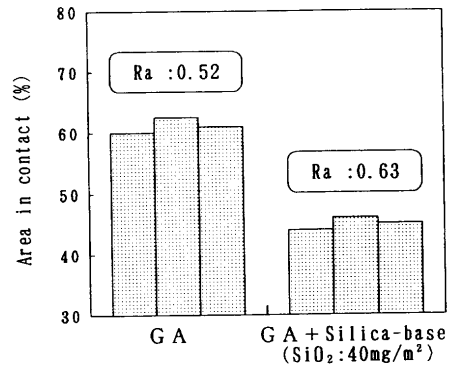
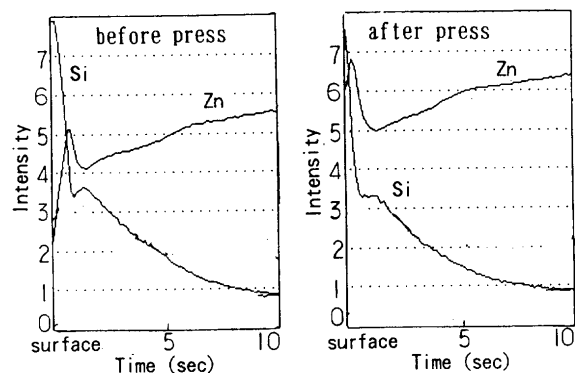


Fig. 6. Effect of silica-base coating on contact area between die and galvanized coating layer. (Ra: 0.95 before press forming)

Fig. 7. GDS analysis of silica-base film coated GA before and after press forming. ( $\text{SiO}_2$ : 40 mg/m<sup>2</sup>)

いる。表面粗度  $R_a$  についても、GA ままではプレス前の0.95から0.52まで低下しているのに対して、ケイ酸系皮膜材では0.63までの低下となり、ケイ酸系皮膜により、めっき層表面の凹凸がつぶれにくくなっていることを表している。

### 3.1.3 加工時のケイ酸系皮膜の挙動

プレス成形時のケイ酸系皮膜の挙動を調査するため、クランクプレスによるU曲げ前後のめっき表層をGDS、EPMAにて分析した。その結果をFig. 7, 8に示す。Fig. 7のGDS分析の結果より、プレス後の摺動部のSi層の厚さ(図中めっき表層のSiプロファイルのシャープな部分)は、プレス前に比べると約1/2となっており、ケイ酸系皮膜の50%程度は、プレスによりめっき表層から離脱しているかあるいは圧縮されていると考えられる。Fig. 8のEPMAの結果から、プレス前、Siはめっき層表面にほぼ均一に付着しており、プレス後もSiの局所的な欠落は認められないが、全体的にSi濃度が低下しており、Fig. 7の結果とあわせて、ケイ酸系皮膜はプレス時に離脱していることがわかる。

そこで、プレス時に離脱するケイ酸系粒子が、摺動性改善に寄与しているかどうかを調査するため、防錆油中にケイ酸系溶液の固形分を添加し、その防錆油をGAに塗布後、

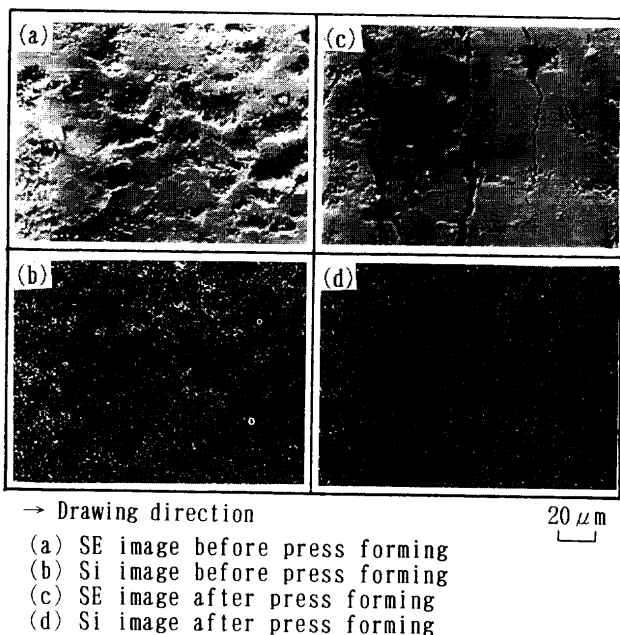


Fig. 8. EPMA image of silica-base film coated GA before and after press forming. ( $\text{SiO}_2$ : 40 mg/m<sup>2</sup>)

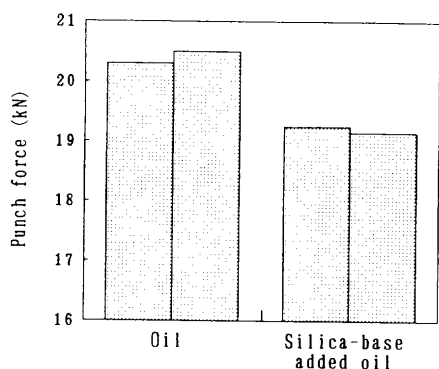


Fig. 9. Effect of silica-base lubricant addition in rust preventive oil on punch force of GA. ( $\text{SiO}_2$ : 2.7 wt% in oil)

摺動性を評価した。なお、添加するケイ酸系の固形分は、ケイ酸系溶液を加熱することにより水分を蒸発させ作製した。その摺動性の評価結果を Fig. 9 に示す。防錆油中にケイ酸系溶液の固形分を 2.7 wt% 添加すると (1.5 g/m<sup>2</sup> の塗油量で  $\text{SiO}_2$  量 40 mg/m<sup>2</sup> に相当)、成形荷重が約 1.2 kN 低下しており、明らかに摺動性が改善されている。

### 3.1.4 摺動性改善のメカニズム

以上の結果より、ケイ酸系皮膜付与により GA の摺動性が向上するメカニズムとしては、Fig. 10 に示すようなことが模式的に考えられる。プレス加工時にケイ酸系皮膜の一部が離脱するが、Fig. 9 より、この離脱した粒子もプレス金型とめっき層の界面に存在することにより、摺動性改善に寄与していると考えられる。この離脱したものも含めてケイ酸系皮膜がめっき層と金型の間に存在することにより、めっき層と金型の直接接触が抑制される。このため、Fig. 4 に示したように摺動部でのめっき表面のスリ疵がか

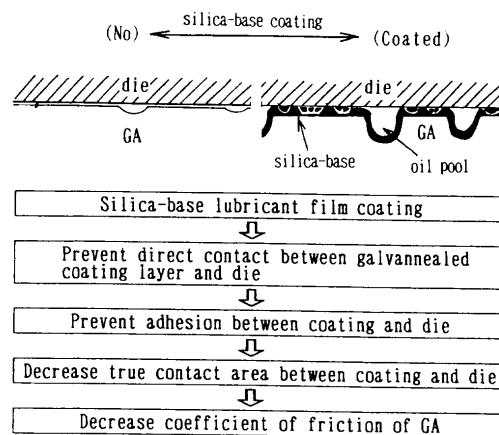


Fig. 10. Schematic drawing of effect of silica-base coating on sliding property of GA.

なり低減されていると考えられる。境界潤滑領域での摺動において、めっき層と金型の直接接触が抑制されると、めっき層と金型の凝着が起り難くなる。ここで、凝着が生じる場合と生じない場合とでは、加工部での剪断変形が異なることが予想される。すなわち、凝着が防止されると剪断変形が小さくなり、めっき表面の凹凸がつぶれ難く、めっき層と金型の真実接触面積が減少し、その結果、めっき表面の摩擦係数が低下すると考えられる。

Zn系めっき鋼板の摺動特性改善については、めっき層の硬質化<sup>8)</sup>、めっき上層への Fe-Znめっきの実施<sup>1)</sup>、表面うねりの低減化<sup>9)</sup> が有効であることがこれまでに報告されている。本研究のケイ酸系皮膜付与は、Fe-Zn上層めっきと類似の改善法であるが、Fe-Zn上層めっきは、通常 2~3 g/m<sup>2</sup> 以上で摩擦係数が大きく低下する<sup>1)</sup> のに対して、ケイ酸系皮膜は、その約 1/100 である 20 mg/m<sup>2</sup> の  $\text{SiO}_2$  付着量で Fe-Zn上層めっきと同等の摩擦係数となる。これは、Fe-Znめっき層の硬度が 342 (Hv=0.0098 N)<sup>8)</sup> と GAめっき層の 266~300 (Hv=0.0098 N)<sup>8)</sup> より少し高くなっているのに対して、ケイ酸の硬度は、750~1400 (Hv)<sup>10)</sup> と非常に高いため、少量の付着量でもめっき層とプレス金型の凝着抑制効果が大きくなるからと考えられる。

### 3.2 スポット溶接性に及ぼすケイ酸系皮膜塗布の影響

予備実験により、スポット溶接の適正電流範囲に及ぼすケイ酸系皮膜塗布の影響を調査したところ、 $5\sqrt{t}$  の最小ナゲット形成電流 ( $t$ : 板厚)、チリ発生電流、溶着電流はいずれもケイ酸系皮膜の影響を受けないことが確認された。そこで次に連続打点性を評価した。その結果を Fig. 11 に示す。GA ままでは、ナゲット径は、連続打点数と共に減少し、約 1300 点付近で必要最小径以下となり、電極寿命に達している。一方、ケイ酸系皮膜を付与したものは、3000 点までナゲット径は一定であり、電極寿命は、2 倍以上改善されていることがわかる。そこで、この電極寿命が改善される原因について以下調査した Fig. 12 は、電極寿命後の電極チップ断面を EPMA にて観察した結果である。GA

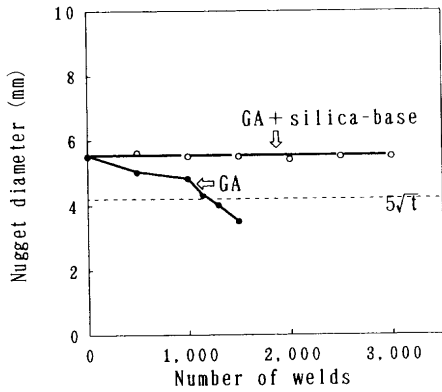


Fig. 11. Effect of silica-base coating on electrode life of GA.

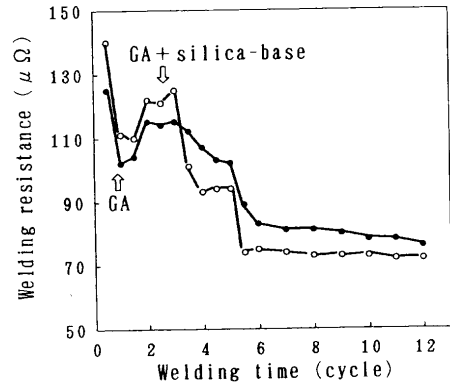


Fig. 13. Effect of silica-base coating on welding resistance of GA.

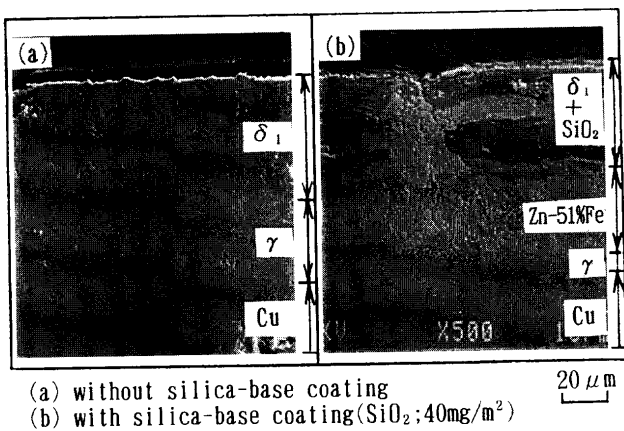


Fig. 12. EPMA image of cross section of electrode tip at the end of electrode life. ( $\delta_1$ ; Zn-9~11%Fe,  $\gamma$ ; Zn-36%Cu)

ままでは、Cuチップ上に、内層側より Zn-36%Cuの  $\gamma$ -brass, Zn-(9~11)%Fe の  $\delta_1$ 相が形成されているのに対して、ケイ酸系皮膜を付与したものは、内層側より  $\gamma$ -brass, Zn-51%Fe,  $\delta_1$ 相 +  $\text{SiO}_2$  が形成されており、 $\gamma$ -brass層が非常に薄くなっている。 $\gamma$ -brassは、溶接時の発熱によりめっき層が溶融状態となり、電極チップ組成のCuとめっき金属とが反応して形成される合金層であり、硬くて脆いため、溶接時に電極チップより脱落し易い。従って、 $\gamma$ -brassを形成し易いめっき皮膜は、電極損耗を増大し、電極寿命が短くなると言われている<sup>11)</sup>。ケイ酸系皮膜有りの場合、電極チップとめっき層の直接接触が抑制された結果、電極チップの表面に、 $\text{SiO}_2$  および Zn-51%Fe 合金層が形成されることにより、電極チップを保護し、 $\gamma$ -brassの形成を抑制するため、電極寿命が延びると考えられる。

Fig.13 は、スポット溶接1打点内での溶接抵抗の時間変化を示したものである。ケイ酸系皮膜を施すと、3サイクルまでの初期の抵抗がGAままより若干高くなっている。溶接の発熱量は、抵抗に比例することから、ケイ酸系皮膜があると溶接初期の発熱が多いと言える。連続打点時に、電極が損耗してその先端径が拡大してくると、電流密度が

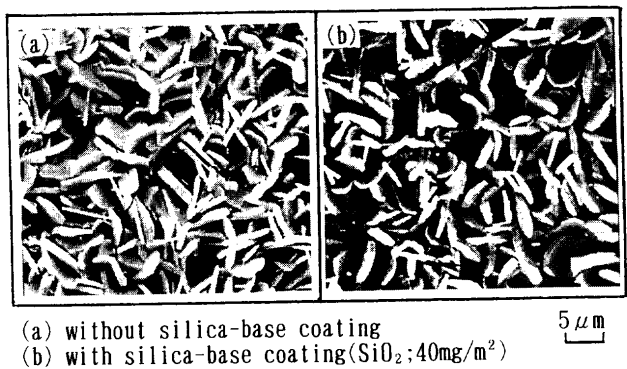


Fig. 14. Effect of silica-base coating on morphology of phosphate crystal.

低下してナゲット形成に必要なジュール熱が得られなくなるので、電極寿命に達すると想定される<sup>12)</sup>。ケイ酸系皮膜を付与することにより連続打点寿命が延びた一因としては、溶接初期の発熱量の増加により、ナゲットの形成が容易になることも考えられる。また、Fig.12で述べたように、ケイ酸系皮膜有りの場合、電極チップの表面に Zn-51%Fe 合金層が形成されるが、この Zn-Fe 合金層は、溶接時に溶融状態のめっき層と地鉄が合金化したものである。溶接初期の発熱量の増加により、この Zn-Fe 合金層が形成され易くなった可能性も考えられる。

### 3・3 りん酸塩処理性に及ぼすケイ酸系皮膜塗布の影響

Fig.14 にりん酸塩皮膜のSEM観察像を示す。GAまま、ケイ酸系皮膜処理を行ったもののいずれも葉状のホパイト結晶を示しており、結晶のサイズ、密度などに差は認められない。このように、ケイ酸系皮膜処理を行ってもりん酸塩処理性が変化しないのは、ケイ酸系皮膜の付着量が極微量であるため、りん酸塩処理時の反応に影響を及ぼさないためと考えられる。その他、自動車用表面処理銅板に要求される塗装性、耐水密着性、耐食性等の諸特性についても、ケイ酸系皮膜塗布の影響は特に認められないことが確認された。

## 4. 結言

ケイ酸系潤滑皮膜を塗布したGAについて、自動車用諸特性を調査した結果、以下のことがわかった。

(1) GAの摺動特性は、ケイ酸系皮膜をSiO<sub>2</sub>として10~20 mg/m<sup>2</sup>と極少量塗布することにより大幅に改善される。その原因としては、ケイ酸系皮膜塗布により、Zn系めっき層とプレス金型の直接接触が抑制され、境界潤滑領域での摺動において、めっき層と金型の凝着が防止されるため、めっき層と金型の真実接触面積が減少し、めっき表面の摩擦係数が低下するからであると考えられる。

(2) スポット溶接性は、連続打点寿命がケイ酸系皮膜を施すことにより2倍以上に向上した。これは、電極チップの表面に、SiO<sub>2</sub>層およびFe含有率の高いZn-Fe合金層が形成されることにより電極チップが保護され、硬くて脆いγ-brassの形成を抑制するためと考えられる。

(3) 自動車用表面処理鋼板に要求されるりん酸塩処理

性およびその他の諸特性については、ケイ酸系皮膜塗布の影響は特に認められない。

## 文 献

- 1) Y.Nakamura, M.Nakayama, M.Yamada, A.Fukada and S.Konda: *SAE Tech. Pap. Ser.*, # 900509, (1990).
- 2) Y.Tobiyama, H.Takamura, T.Kato, A.Yasuda and N.Morito: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 1714.
- 3) S.Suzuki, T.Kanamaru and K.Arai: *CAMP-ISIJ*, **5** (1993), 1545.
- 4) H.Nakano, J.Iwaya and M.Iwai: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 519.
- 5) M.Sakurai, Y.Yasaki, S.Hashimoto, T.Urakawa, J.Inagaki and S.Inoue: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 384.
- 6) K.Tomiyasu, K.Takahashi, Y.Yoshikawa and T.Sakane: *CAMP-ISIJ*, **11** (1989), 546.
- 7) 山中慶一、森下忠晃、中村真一郎、伊藤芳典：第42回塑性加工連合講演会，I，(1991)，49.
- 8) J.Iwaya and M.Miyahara: *Press Working*, **29** (1991) 13, 34.
- 9) T.Hotta and T.Nomoto: *Press Working*, **29** (1991) 13, 39.
- 10) 粉体工学便覧，粉体工学会編，日刊工業新聞社，東京，(1986)，77.
- 11) M.Yamaguchi, Y. Tanaka and M.Iwai: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 1523.
- 12) 金丸辰也：第138・139回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会編，東京，(1991)，165.