

Mg含有リン酸塩皮膜を有する 自動車用新防錆鋼板の諸特性

石塚 清和*・林 公隆*・新頭 英俊*・黒崎 将夫*²
山田 輝昭*・中務 幹郎*³・大迫 修二*³・小川 貴久*⁴

Properties of Newly Developed Electrogalvanized Steel Sheet with Mg Containing Phosphate Film

Kiyokazu ISHIZUKA, Kimitaka HAYASHI, Hidetoshi SHINDO, Masao KUROSAKI,
Teruaki YAMADA, Mikio NAKATSUKASA, Shuuji OHSAKO and Takahisa OGAWA

Synopsis : The press formability and corrosion resistance of electrogalvanized steel with Mg containing phosphate film were investigated. (1) The phosphate film could reduce the friction coefficient of electrogalvanized steel sheet and good press formability was obtained. It was seemed that the morphology of the phosphate film could be effective on friction property. (2) The phosphate film could improve the perforation corrosion resistance of electrogalvanized steel sheet. It was suggested that the film could delay the start of Zn corrosion and also could stabilize the corrosion products of Zn.

Key words : electrogalvanized steel; phosphate film; friction coefficient; corrosion resistance.

1. 緒言

Zn-Ni合金めっき鋼板または前記めっき上にクロメート皮膜と薄膜の有機皮膜を複合した有機複合めっき鋼板は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板とともに自動車車体用の主力防錆鋼板として使用されてきた¹⁾。前記有機複合めっき鋼板は孔あき腐食に対して良好な防食性を示すが、クロメート層が6価クロムを含有する可能性があり、また製造工程においても6価クロムを含有する溶液を用いて処理を行っている。近年環境保護の機運が高まり、6価クロムのような環境負荷物質を排除して行こうとする動きが盛んである。EUの廃自動車における規制では、6価クロムを全廃する方向で調整がなされている²⁾。このような環境下、著者らは、有機複合めっき鋼板を代替する良環境性、低コストの自動車用新防錆鋼板として、電気亜鉛めっき上にMgを含有するリン酸塩皮膜を形成した鋼板を開発し、実用化した³⁻⁵⁾。本報告では、前記鋼板の摺動性、耐食性について報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

板厚0.7mmの電気亜鉛めっき鋼板 (Zn: 30 g/m²) をベ-

スとし、Mg含有処理液のスプレー処理によって付着量1 g/m²のMg含有リン酸亜鉛皮膜 (Mg4.5%) を形成した。また同様にMgを含有しないリン酸亜鉛皮膜も形成した。それぞれについて、この後さらに重リン酸Mg水溶液をロールコーターで塗布、無水洗で乾燥 (到達板温度110°C) し、複合のリン酸塩皮膜を形成した。塗布量は、複合皮膜のMg量が0.06~0.09 g/m²となる様に調整した。

以下では、ベースとして使用した電気亜鉛めっき鋼板を「EG」、複合リン酸塩皮膜を形成した鋼板のうち、下層リン酸亜鉛皮膜にもMgを含有するタイプを「MZ」、含有しないタイプを「MZ'」と表記する。摺動試験では両方を、耐食性試験ではMZのみを使用した。なお、摺動性試験では、板厚、材質の同じZn-Ni合金めっき鋼板 (めっき量20 g/m², Ni%=12.5%, 以下「ZL」と表記) も使用した。

2.2 評価方法

2.2.1 摺動性試験方法

(1) 円筒絞り試験

ポンチ(40 mmφ, Rp=4 mm), ダイ(42.5 mmφ, Rp=8 mm)により、ブランク径を変化させ、BHF 1トンで限界絞り比(LDR)を測定した。またブランク84 mmφにおいて、絞り抜き時の最大ポンチ荷重も測定した。油は防錆油を使用した。

平成14年5月22日受付 平成14年10月15日受理 (Received on May 22, 2002; Accepted on Oct. 15, 2002)

* 新日本製鐵 (株) 広畑技術研究部 (Hirohata R&D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Fuji-cho Hirohata-ku Himeji 671-1188)

* 2 新日本製鐵 (株) 八幡技術研究部 (Yawata R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

* 3 マツダ (株) ボデー開発部 (Body Development Dept., Mazda Motor Corp.)

* 4 マツダ (株) 車体技術部 (Body Production Engineering Dept., Mazda Motor Corp.)

(2) ビード付U曲げ試験

幅30 mm, 長さ300 mmサンプルでビード付U曲げ試験を行った (Fig. 1に模式図を示す)。ビード半径Rbは5 mm, ビード溝肩半径Rgは1 mmであり, またダイス肩半径Rd 3 mm, ポンチ肩半径Rp 5 mmであった。成形高さは60 mm, BHFは1トンとした。防錆油付のサンプルを洗浄防錆油で洗浄し, 直後にプレスを行った。金型手入れは行わず連続でプレスした。

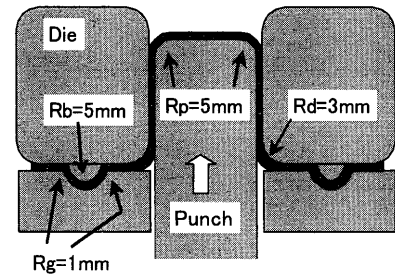


Fig. 1. Schematic diagram of U-bending test.

(3) 高面圧摺動試験

幅30 mm, 長さ300 mmサンプルを平面金型 (30・25 mm) と蒲鉾金型 (R=10 mm) ではさみ, 100 mm/minの速度で100 mm引き抜き, 引き抜き力から100 mm間の平均摩擦係数を算出した (引き抜き力 ÷ (加圧力 × 2))。油は洗浄防錆油を使用した。

2・2・2 耐食性試験方法

(1) 複合腐食サイクル試験 (CCT)

試験片 (平板) の裏面とエッジをポリエステルテープでシールし (評価面積50・100 mm), 塩水噴霧 (5% NaCl) と湿潤, 乾燥, の繰り返しからなる複合腐食サイクル試験 (wet率84%, 1サイクル=1日) を行った。目視による錆外観観察と板厚減少量を測定した。板厚減少は, クエン酸により錆落としをした後, ポイントマイクロメーターにより1ミクロン単位で板厚を測定し, 元厚との差異で算出した。評価面を2列4行の8区画に分割し各区画の最大板厚減少量を測定した上で, それらを平均した値で評価した。

(2) 電気化学測定

CCT試験前後のサンプルについて, 5% NaCl水溶液中 (25°C, 大気開放) での分極曲線を測定した (走査速度0.2 mV/s)。対極はPt, 参照電極はAg/AgCl電極を用いた。

(3) 腐食生成物解析

CCT試験前後のサンプルについて, 表面に残存しているMgを無水クロム酸水溶液 (5%) で溶解してICPにより測定した。また腐食生成物についてX線回折法 (Cu-Kα線, 40 kV, 200 mA) により, ピーク強度を測定した。ピークは, ZnCl₂・4Zn(OH)₂・H₂Oの(003)面強度を測定した。また, 断面からのEPMA元素分析を行った。

3. 結果および考察

3・1 摺動性

3・1・1 円筒絞り

Fig. 2にEGとMZでLDRおよび最大ポンチ荷重を比較した結果を示す。本試験条件下で, MZはEGに対して材質同等にもかかわらず, LDRで0.15の改善が見られた。最大ポンチ荷重が減少していることから明らかな様に, MZの表面皮膜により摺動性が改善された結果である。なお, MZ'も本試験ではMZとほぼ同等の結果を示した。

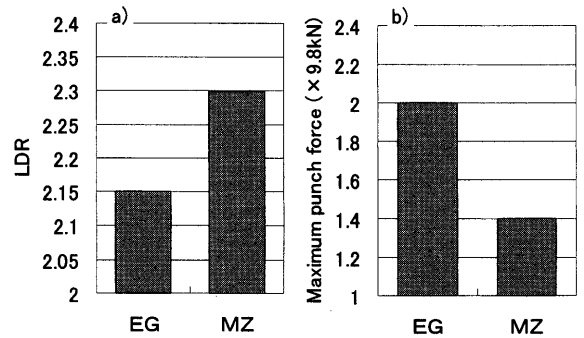


Fig. 2. Results of cup drawing test. (a) LDR, (b) maximum punch force.

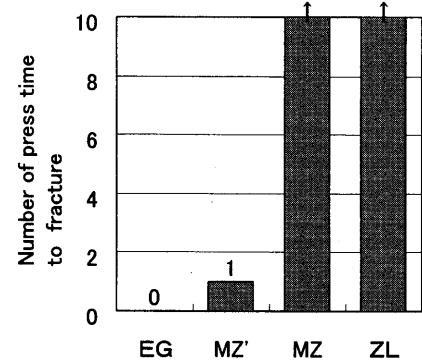


Fig. 3. Press formability of U-bending.

3・1・2 ビード付U曲げ試験

Fig. 3は, 金型手入れなしの連続でプレスを行った場合の割れに至るまでの回数を比較したものである。EGでは, 1回目から割れが発生し, この条件での加工は不可能であった。複合リン酸塩皮膜を形成したもののうち, 下層にMgを含有しないタイプ (MZ') では, 若干改善され1回目の加工はできるもののすぐに割れに至った。特にビード溝肩半径Rgが1 mmと非常に厳しいため, 顕著なカジリが発生しビード溝部への材料流入が妨げられていた。一方下層にもMgを含有するタイプ (MZ) では, 十回のプレスでも変化なく良好であり, ビード部のカジリ外観, 流入量についても変化は見られず, ZL同等であった。

3・1・3 高面圧摺動試験

Fig. 4は加圧力を変化させた場合の摩擦係数変化を示している。EGでは加圧力の増加とともに摩擦係数は増加し,

1トン加圧で材料破断を起こした。一方複合リン酸塩皮膜を形成したものは高加圧まで0.1付近の低い摩擦係数を維持していた。比較でZLも示しているが、ZLよりもさらに低い摩擦係数を示した。

Fig. 5は、加圧力1トンにおいて、摺動距離に対する摩擦係数変化を示した（n3回連続で実施）ものである。摺動距離の増加に対して、MZ'では摩擦係数が増加する傾向があるもの、MZでは変化する傾向はなく安定していた。

以上のように、ビード付U曲げ試験結果あるいは高面圧摺動試験での摩擦係数変化挙動については、MZとMZ'に明らかな差異があった。この傾向は、上層に塗布した重リン酸Mgの皮膜量を変化させても同様であったことから、下層のリン酸亜鉛皮膜のMg含有有無に起因していると推

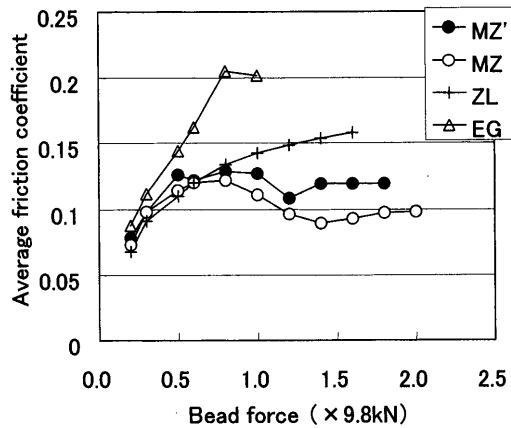


Fig. 4. Effect of bead force on friction coefficient.

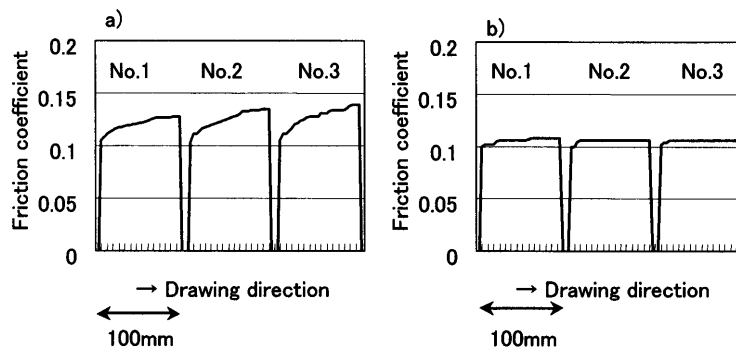


Fig. 5. Effect of drawing length on friction coefficient. (a) MZ', (b) MZ.

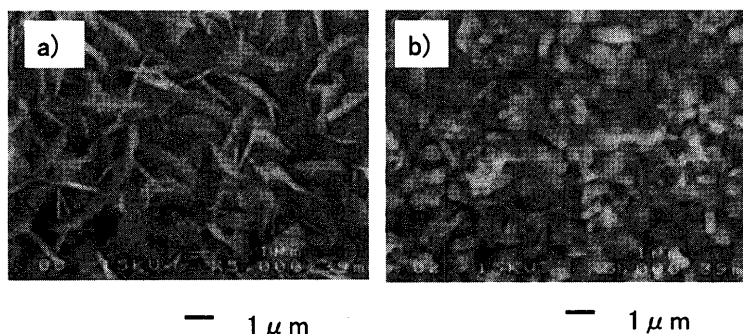


Fig. 6. SEM image of (a) MZ', (b) MZ.

定される。Fig. 6にMZ, MZ'の表面状態を示す。MZ'では通常リン酸亜鉛皮膜類似的な針状の結晶状態であるのに対しMZではより細かく粒状の形態であった。このような形態の差異が、先の摺動性の差異をもたらしていると推定される⁶⁾。

3・2 耐食性結果

3・2・1 複合腐食サイクル試験による外観および板厚減少

平板でのCCTの結果、EGでは初期（5サイクル）から赤錆が観察されるのに対して、MZは20サイクル程度でようやく赤錆が発生した。特にMZにおいて、初期（5サイクル程度）は、白錆の発生さえほとんど見られなかった。

Fig. 7に最大平均板厚減少量のCCTサイクル毎の変化を示す。EGは10サイクル程度から板厚減少量が増加するのに対して、MZでは20サイクル程度から増加し始めた。また30サイクルにおいてもMZの板厚減少量はEGの約1/6と極めて少なかった。EGとMZのZnめっき量は等しいことから、EG上に形成したMg含有リン酸塩皮膜は、耐孔あき性の向上に顕著な効果があることが確認された。

3・2・2 電気化学測定結果

Fig. 8, 9に、CCT前およびCCT 2サイクル後のEG, MZの分極挙動を示す。EGの場合（Fig. 8）、腐食前の浸漬電位はZnの電位に相当すると考えられる-1V付近の電位を示すが、CCT 2サイクル後には浸漬電位が貴な方向に移動しており、Znの犠牲防食作用が消失していることを示していた。一方、MZでは（Fig. 9）、初期、CCT 2サイクル後ともに同程度の浸漬電位を示した。また腐食試験前のカソード

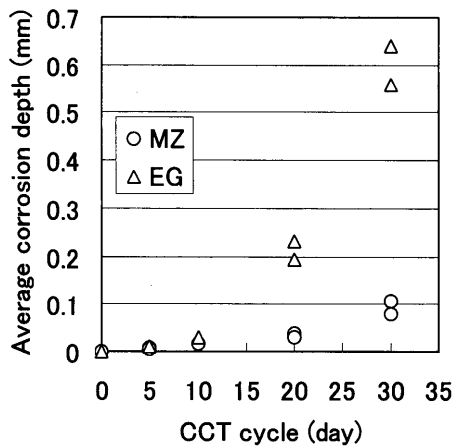


Fig. 7. Change of corrosion depth as a function of CCT cycle.

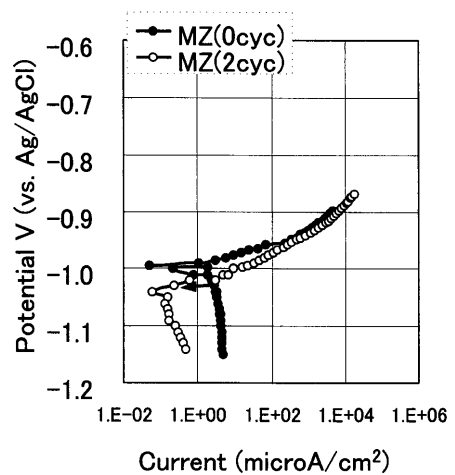


Fig. 9. Polarization curves of MZ before and after CCT 2 cycle.

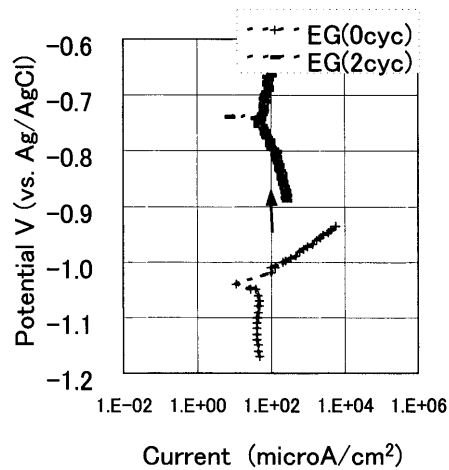


Fig. 8. Polarization curves of EG before and after CCT 2 cycle.

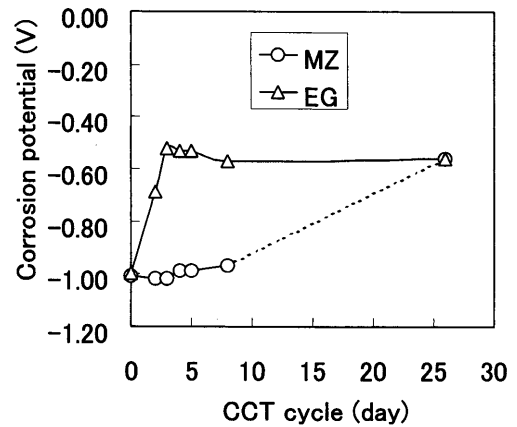


Fig. 10. Change of corrosion potential as a function of CCT cycle.

電流密度を見ると、MZではEGに対して約1桁低い値を示した。この領域におけるカソード反応は溶存酸素の還元反応と考えられており⁷⁾、MZではEGに対して酸素還元反応が抑制されていることを示している。またCCT 2サイクル後のカソード電流密度を見ると、MZにおいては腐食前よりもさらに約1桁低下しており、腐食の極初期に溶存酸素の還元反応を抑制するような腐食生成物が生成している可能性を示唆している。

Fig.10に、CCTサイクルによる浸漬電位の変化を示す。EGにおいては初期から浸漬電位が上昇し、3サイクル程度以降一定値を示しているのに対し、MZでは、8サイクルまで初期の単な電位を保持している。26サイクルにおいては、EGもMZもほぼ同等の浸漬電位を示した。このように、MZにおいてはZnの犠牲防食が作用する期間がEGに対して延長されているといえる。

先に述べた様にMZ皮膜、またはその極初期の腐食性生物は、酸素還元反応を抑制し、Znの腐食を抑制することで、Znの犠牲防食期間を長期に維持していると考えられ

る。

3・2・3 腐食生成物解析

Fig.11にMZのCCT 2サイクル後の断面EPMA元素分布を示す。CCT 2サイクル後には、目視上顕著な白錆は観察されなかったが、マイクロには極一部に腐食が観察されたため、そのような位置で測定したものである。Fig.11に示すように腐食している所では、Zn強度の減少と、O、Cl、Mg強度の増加が見られる。特に、Mgが腐食部位に濃縮している様にも観察されることは注目に値する。

Fig.12は、EGおよびMZのCCTサイクル変化に伴う塩基性塩化亜鉛($ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \cdot H_2O$)のXRDピーク強度を示す。EGの場合、塩基性塩化亜鉛は初期(2サイクル)から観察され、すぐに低下して20サイクル後には完全に消失している。MZにおいては、4サイクル程度から増加を始め(これ以前はZnの腐食自体がほとんど進行していないと考えられる)、26サイクル後も高い強度で残存している。

Fig.13は、26サイクルにおいて、サンプル表面に残存しているMgと塩基性塩化亜鉛のXRDピーク強度の関係を示

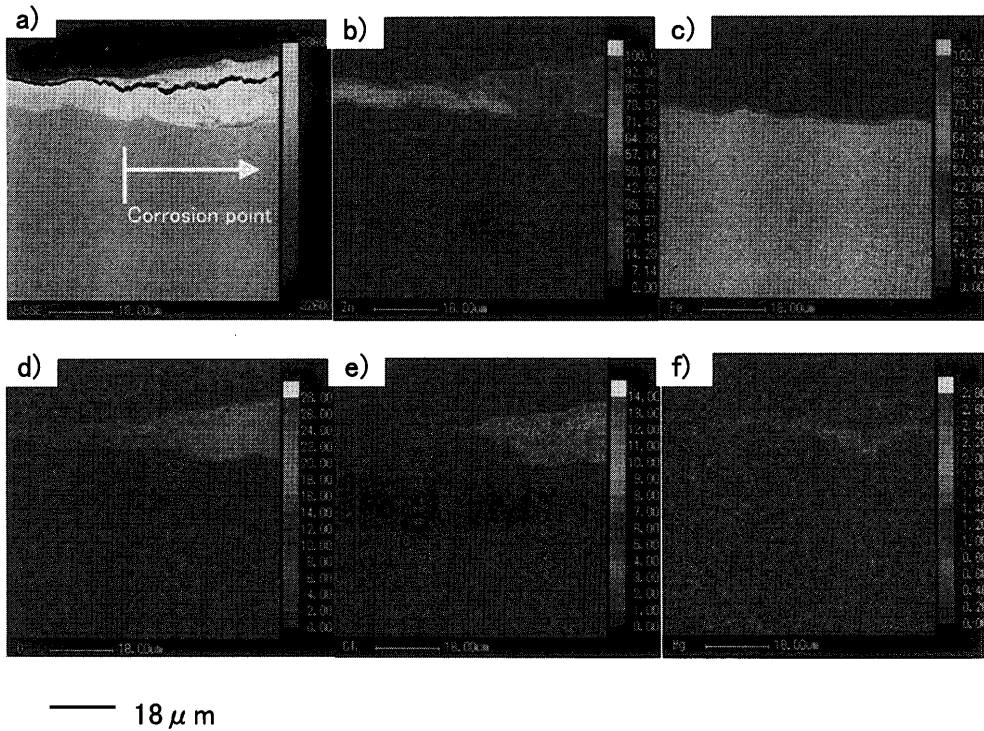


Fig. 11. Cross sectional elemental mapping in case of MZ after CCT 2 cycle. (a) SEI, (b) Zn, (c) Fe, (d) O, (e) Cl, (f) Mg.

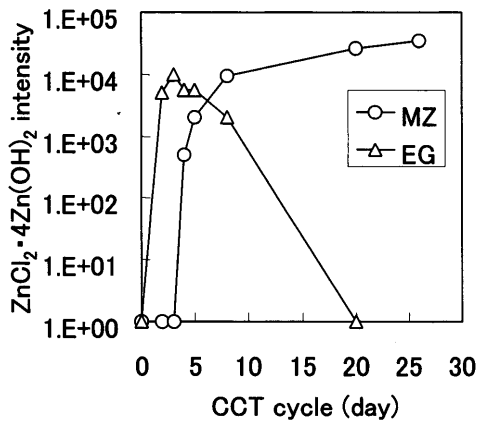


Fig. 12. Change of XRD peak intensity of $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as a function of CCT cycle.

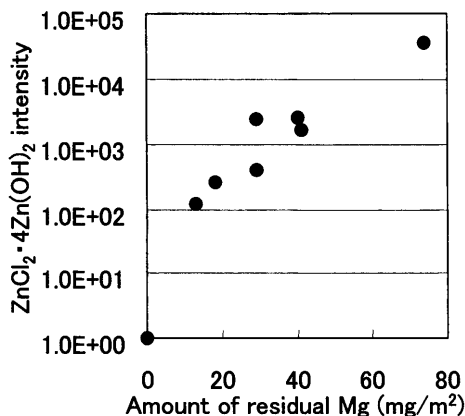


Fig. 13. Relationship between residual Mg and XRD peak intensity of $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

したものである。Mg残存が多いほど塩基性塩化亜鉛のピーク強度が大きくなることを示している。

従来より、亜鉛の腐食生成物のうち、酸化亜鉛は腐食抑制作用に乏しいのに対して、塩基性塩化亜鉛は、保護作用が大きいとされている⁸⁾。また、擬似錆を使用した実験で、水酸化亜鉛に各種金属を添加して乾燥時の酸化亜鉛への変化挙動が調査された結果、Mgを添加すると水酸化亜鉛を安定化し、酸化亜鉛への変化を抑制することが報告されている⁸⁾。このことから、今回のMg含有リン酸塩皮膜は腐食環境で一部溶解し、Mgが腐食生成物に取り込まれ、保護性の高い塩基性塩化亜鉛を安定化すると考えられ、このことがMZの高耐食性の理由の一つであると推定される。めっき層中にMgを含有する亜鉛めっき鋼板が高耐食性を示すことはよく知られている⁹⁾が、亜鉛めっき上のリン酸塩皮膜中に含有されたMgにも類似の効果があることは、報告例が少なく^{4,10)}興味深い現象である。

4. 結言

自動車車体用に開発したMg含有複合リン酸塩皮膜を有する電気亜鉛めっき鋼板の摺動性、耐食性を検討して以下知見を得た。

- (1) Mg含有複合リン酸塩皮膜はEGの摺動性を顕著に向上させ、ZL同等以上の摺動性を発揮する。
- (2) リン酸亜鉛皮膜にMgを含有させることで皮膜の形態が変化し、摺動性はいっそう改善される。
- (3) Mg含有複合リン酸塩皮膜はEGの耐食性を顕著に

向上させる。

(4) Mg含有複合リン酸塩皮膜の効果は、酸素還元反応を抑制してZn溶解を抑制すること、保護性の高い腐食生成物(塩基性塩化亜鉛)を長期保持すること、の2点であると考えられる。腐食環境下で皮膜から溶出したMgが塩基性塩化亜鉛を安定化したものと推定される。

文 献

- 1) T.Asamura: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 861.
- 2) Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 Sep. 2000 on end of life vehicles.
- 3) K.Hayashi, K.Ishizuka and H.Shindo: *Hyoumen-gijutsu-kyoukai-dai-100-kai-kouentaikai-youshisyu*, (1999), 14.
- 4) K.Ishizuka, K.Hayashi, H.Shindo, K.Nishimura, M.Kurosaki, M.Nakatsukasa and S.Oosako: *Hyoumen-gijutsu-kyoukai-dai-103-kai-kouentaikai-youshisyu*, (2001), 106.
- 5) K.Ishizuka, T.Yamada, H.Shindo, K.Nishimura, M.Nakatsukasa and T.Ogawa: *Hyoumen-gijutsu-kyoukai-dai-104-kai-kouentaikai-youshisyu*, (2001), 131.
- 6) H.Nakakoji, K.Hamahara and C.Kato: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 1347.
- 7) M.Sagiyama, A.Hiraya and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 58.
- 8) J.Oka, S.Asano, M.Takasugi and K.Yamamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), A57.
- 9) H.Shindo, K.Nishimura and K.Kato: Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '98), ISIJ, Tokyo, (1998), 433.
- 10) K.Hamahara, H.Nakakoji and C.Kato: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 592.