
高耐食性 Zn-Al 複合電気めっき鋼板の開発

Development of Zinc-Aluminum Composite Electroplated Steel Sheet with High Corrosion Resistance

木村 肇(Hajime Kimura) 吉原 敬久(Takahisa Yoshihara) 原田 俊一(Shun-ichi Harada)

要旨：

分散した AI 粒子を含有する新たに開発した浴中で電気めっきすることにより、AI 粒子が Zn めっき層中に均一に分布した複合めっき鋼板が得られる。塩水噴霧試験による耐食性はめっき層中の AI 含有量の増加とともに飛躍的に改良される。スポット溶接性、深絞り性、電着塗料の密着性は電気 Zn めっき鋼板よりすぐれている。防食機構の電気化学解析から、めっき層中に共存する AI 粒子のカソード反応は AI 表面上の電気抵抗性皮膜の存在によって抑制され、その結果、めっき層中の Zn の溶解が顕著に抑制されるものと考えられる。さらに、鋼帯に連続的に Zn - AI 複合電気めっきを施す技術をパイロットラインスケールで確認した。

Synopsis：

The corrosion resistance of electrogalvanized steel sheet has been significantly improved by codeposition of metallic aluminum particles into zinc layer. Such composite coating is obtained by electrolytic plating in a newly developed bath which contains aluminum particles dispersed. Aluminum particles are distributed uniformly in the plated layer. The corrosion resistance by salt spray test is markedly improved with an increase in aluminum content in the plated layer. Its spot weldability, drawability and ED-paint adhesion are superior to those of electrogalvanized steel sheet. Electrochemical studies suggest that codeposited aluminum particles in the plated layer act as cathodes but the cathode reaction is suppressed by some electroresistive film on the aluminum surface, and, as a result, anodic dissolution of zinc in the plated layer is remarkably suppressed. The techniques of continuous Zn-AI composite electroplated coating on steel coils have been established in the scale of pilot line.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

高耐食性 Zn-Al 複合電気めっき鋼板の開発

Development of Zinc-Aluminum Composite Electroplated Steel Sheet with High Corrosion Resistance

木村 肇*
Hajime Kimura

吉原 敬久**
Takahisa Yoshihara

原田 俊一***
Shun-ichi Harada

Synopsis:

The corrosion resistance of electrogalvanized steel sheet has been significantly improved by codeposition of metallic aluminum particles into zinc layer. Such composite coating is obtained by electrolytic plating in a newly developed bath which contains aluminum particles dispersed. Aluminum particles are distributed uniformly in the plated layer.

The corrosion resistance by salt spray test is markedly improved with an increase in aluminum content in the plated layer. Its spot weldability, drawability and ED-paint adhesion are superior to those of electrogalvanized steel sheet.

Electrochemical studies suggest that codeposited aluminum particles in the plated layer act as cathodes but the cathode reaction is suppressed by some electroresistive film on the aluminum surface, and, as a result, anodic dissolution of zinc in the plated layer is remarkably suppressed.

The techniques of continuous Zn-Al composite electroplated coating on steel coils have been established in the scale of pilot line.

1. 緒 言

近年、省資源、省エネルギーの観点から電機、建材、自動車などの耐久化志向が強まり、耐食性のよりすぐれた表面処理鋼板が改めて要求されている。とくに自動車車体鋼板については、ハイウエーの凍結防止用岩塩類の散布で腐食環境がますます苛酷になってきており、その要求が強い。

従来、最も一般的な表面処理鋼板の一つとして Zn めっき鋼板があるが、溶融めっき法による製品は Zn の付着量が多いため、とくにスポット溶接の面で自動車用には不都合な場合がある。一方、

電気めっき法では薄めっきのものの製造は容易であるが、自動車用としては耐食性が十分でない。そこで、薄めっきで、しかも耐食性のよいものを得るために、電気めっき法により Zn と他の金属との合金めっき鋼板や複合めっき鋼板の開発が種々行われている¹⁻¹²⁾。

このような観点から、電気 Zn めっきの耐食性を飛躍的に向上させることを目的として開発したのが Zn-Al 複合電気めっき鋼板である¹³⁾。Al は元来水溶液から電解的に析出させることができないので、本方法では Al 粉末を水溶液中に懸濁させ、Zn めっき層中に共析させるという新規な技術を採用し、表面処理パイロットラインにおける製造方

* 技術研究所表面処理研究室主任研究員・工博

** 技術研究所表面処理研究室

*** 技術研究所表面処理研究室室長

(昭和55年5月21日原稿受付)

法を確立したので、その製造条件の概要と品質特性について報告する。

2. 複合めっき鋼板の製造法

2-1 製造工程

Zn-Al複合めっきはめっき層中にAl粉末が共析するので、めっきしたままの鋼板表面は粗な外観を呈する。この傾向はめっき層中のAl粉末の共析量が多くなるに従って顕著になる。このような表面はめっき直後に鋼板を約0.2%以上軽圧延することにより、めっき層中のAl粉末が扁平化され、かつ圧着されて良好な金属光沢の外観を早するようになる。また、これによってめっきの密着性も向上し、深絞りなどの加工を行ってもめっき皮膜の剝離はほとんど生じなくなる。

したがって、複合めっき鋼板の製造工程はFig. 1のようになる。Photo. 1に表面処理パイロットラインにおける複合めっき装置の外観を示す。

2-2 浴組成

Zn-Al複合電気めっきはAlを金属粉末としてZnめっき層中に共析させるものであるが、通常のZnめっき液に単にAl粉末を添加した複合めっき浴では浴温を高くしないとAl共析が得られず、浴中でのAl粉末の溶解速度が大きく、またAl粉末の分散性も極めて悪く実用的でない。Al粉末の溶解速度を抑制するためには、めっき浴温を下げ、pHを上げ、インヒビターを添加し、あるいはAl粉末表面を不活性化処理するなどの方法が考えられる。種々検討した結果、Znめっき液にコロイド状



Photo. 1 General view of the plating section in the pilot line

水酸化物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ およびぼう酸を添加することにより浴中でのAl粉末の分散性が著しく改善できるとともに、Al粉末の溶解速度も顕著に抑制でき、安定した複合めっき性が確立された^{14,15)}。この新規な複合めっき浴組成は次のとおりである。

| | |
|---------------------------------|---|
| 0.5M/l ZnSO_4 | } pH5 ± 0.2 浴温 40 ± 5°C 電流密度 15 ~ 30A/dm ² |
| 0.5M/l $\text{Zn}(\text{OH})_2$ | |
| 0.2M/l $\text{Al}(\text{OH})_3$ | |
| 30g/l H_3BO_3 | |
| 20 ~ 30g/l Al粉末 | |
| (-250mesh) | |

なお、Al粉末の溶解により、浴中に過剰に蓄積した水酸化アルミは遠心分離機を2段に用いて連続的に除去することができる。

3. 複合めっき鋼板の表面特性

3-1 複合めっき皮膜の構造

複合めっき皮膜中へのAl粉末の共析状態について、めっき表面および断面から調べた結果をPhoto. 2~4に示す。Photo. 2は走査型顕微鏡によるめっき表面の観察結果であるが、球状、あるいは丸みのある棒状のものが共析したAl粉末であり、めっき層中に均一に分散して共析していることがわかる。また、これらのAl粉末表面にはZnの析出が見られる。Photo. 3のX線マイクロアナライザーによる表面分析から明らかなように、Znめっき層中にAlが均一に分散して分布しているが、均質な金属によって複合めっき表面全体が覆われているものではない。また、Photo. 4の断面におい

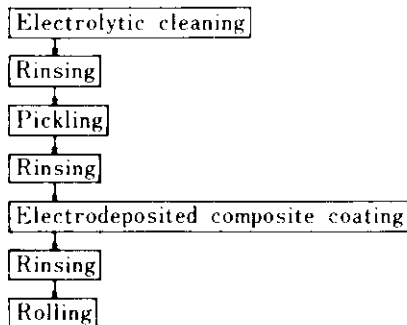


Fig. 1 Schematic diagram of production

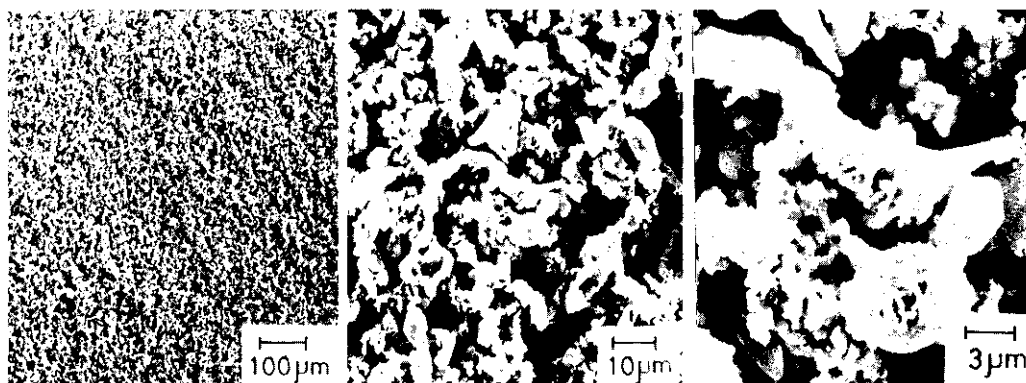


Photo. 2 Scanning electron micrographs of the surface of a Zn-Al composite electroplated layer before rolling

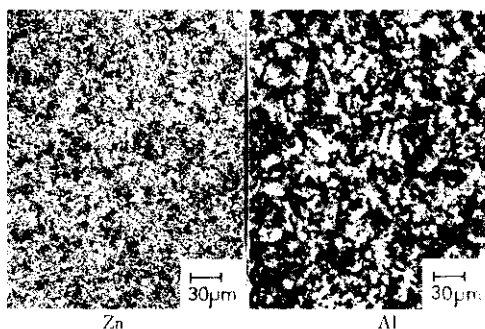
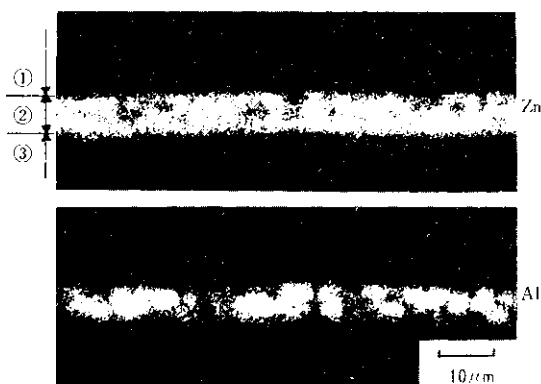


Photo. 3 Characteristic X-ray images by EPMA of the surface of a Zn-Al composite electroplated layer after 2% rolling



① Surface, ② Electrodeposited layer
③ Steel

Photo. 4 Characteristic X-ray images by EPMA of the cross section of a Zn-Al composite electroplated layer after 2% rolling

でも Al はめっき層中にほぼ均一に分散していることがわかる。

3-2 無塗装複合めっき鋼板の耐食性

無塗装での Zn-Al 複合めっき鋼板と比較材について JIS Z 2371 による塩水噴霧試験 (SST と略す) による耐食性を調べた。Table 1 に供試材の記号を示す。また電気めっき層中に金属 Al が共析すると耐食性が飛躍的に向上する理由を明らかにするため、この防食機構について電気化学的な考察を行った。

Table 1 Specimens

| | |
|-------|--|
| Zn-Al | Zn-Al composite electroplated steel sheet rolled with 2% reduction |
| EG | Electrogalvanized steel sheet |
| HDG | Hot dip galvanized steel sheet |
| GA | Galvannealed steel sheet |
| ZM | Zincrometal |
| Steel | Cold rolled steel sheet |

3-2-1 Zn 付着量および Al 共析量の影響

Zn-Al 複合めっき鋼板の耐食性に及ぼす Zn 付着量、Al 共析量および圧延の影響を Fig. 2 に示す。

複合めっきの耐食性は Zn 付着量の増加に伴い向上するが、Al が共析することによって著しく向上し、またその向上は Al 共析量の増加にほぼ比例している。なお複合めっきを軽圧下することによ

り耐食性が著しく向上する¹⁶⁾ので、以後の特性試験はとくに記述のないものは2%圧延後の試料について行ったものである。

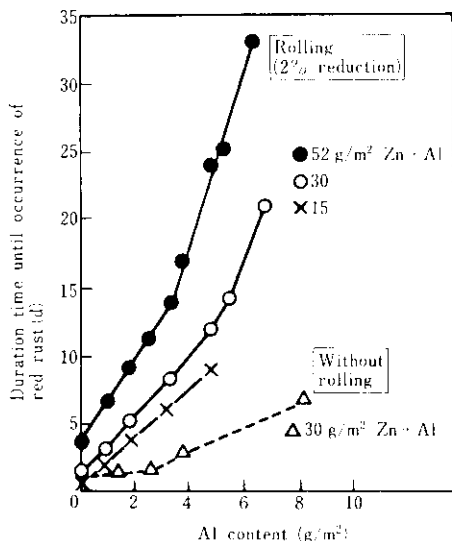


Fig. 2 Effect of Al content on corrosion resistance of Zn-Al composite electroplated steel sheets in the salt spray test

3-2-2 赤錆発生速度

平板および加工部の SST における赤錆発生状態を Photo. 5 および 6 に示し、また円筒深絞り加工部の赤錆発生面積率を Fig. 3 に示す。

複合めっき鋼板の赤錆発生までの耐食性およびその後の赤錆発生速度は Al 共析量の増加とともに飛躍的に向上し、また深絞り加工部などでも耐食性の低下はなく平板とほぼ同等のすぐれた耐食性を有している。一方、比較材の電気 Zn めっき鋼板、溶融 Zn めっき鋼板の耐食性は Zn 付着量に依存し、その増加に従って向上する。合金化 Zn めっき鋼板では短時間で黄赤色の錆が発生し、その後素地鋼の腐食による赤錆発生が見られる。これらの比較材でも加工による耐食性の低下はほとんど認められない。

Zn-Al 複合めっき鋼板と電気 Zn めっき鋼板および溶融 Zn めっき鋼板の耐食性 (SST 赤錆発生日数) を同一 Zn 付着量で比較すると、複合めっき鋼板は比較材の 5 ~ 15 倍の耐食性を有している

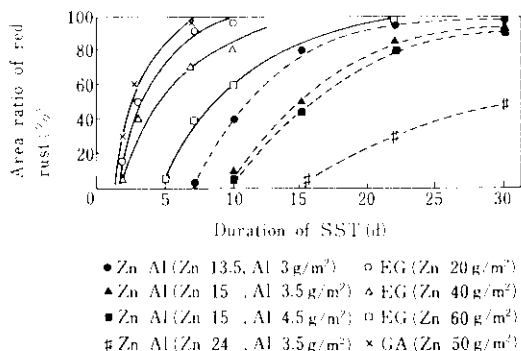


Fig. 3 Area ratio of red rust spreading during the salt spray test (SST) for the specimens deep drawn into cylindrical shape

(複合めっき鋼板の耐食性は Al 共析量を変えることにより変化させることができる)。また、Fig. 3 から明らかなように、約 20g/m²の複合めっき鋼板の赤錆発生速度は 60g/m²の電気 Zn めっき鋼板のものよりかなり遅く、薄目付け複合めっき鋼板でも十分な耐食性を有していることがわかる。

ジंकロリッチペイント系塗装鋼板のジंकロメタルは平板での耐食性が著しくすぐれているが、Photo. 6 からわかるように加工部の耐食性が低下し、とくに塗膜が剥離するような厳しい円筒、角筒深絞り加工を行ったものでは皮膜の剥離に起因する顕著な耐食性の低下が認められる。

3-2-3 腐食による板厚減少

SST での腐食によって生ずる素地鋼の板厚減少値を Fig. 4 に示す。図中に示した各試料の板厚減少値は除錆後、ポイントマイクロメーターで 5mm 間隔に 250 箇所測定した平均値である。

Fig. 4 から明らかなように、複合めっきの Al 共析量が増加するに伴い腐食による板厚減少は著しく低下し、比較材に比べて非常にすぐれている。自動車用鋼板で実際に生じる問題の一つは、腐食による鋼板の“穴あき”現象である。この現象に対しては、局所的な腐食による最大板厚減少値で評価することができる。また、複合めっき鋼板の板厚減少の最大、最小の範囲は電気 Zn めっき鋼板や合金化 Zn めっき鋼板に比べて著しく狭く、平滑な腐食をしていることがわかった。

このように、Zn-Al 複合めっき鋼板は電気 Zn

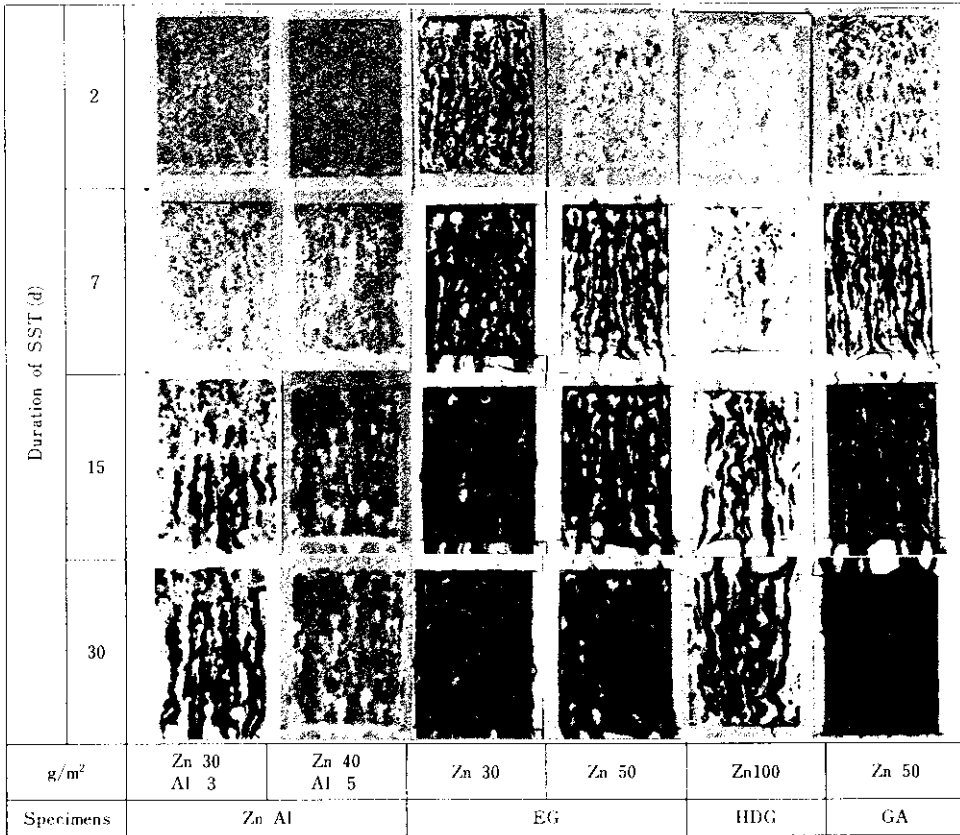


Photo.5 Appearances of flat specimens after the salt spray test (SST)

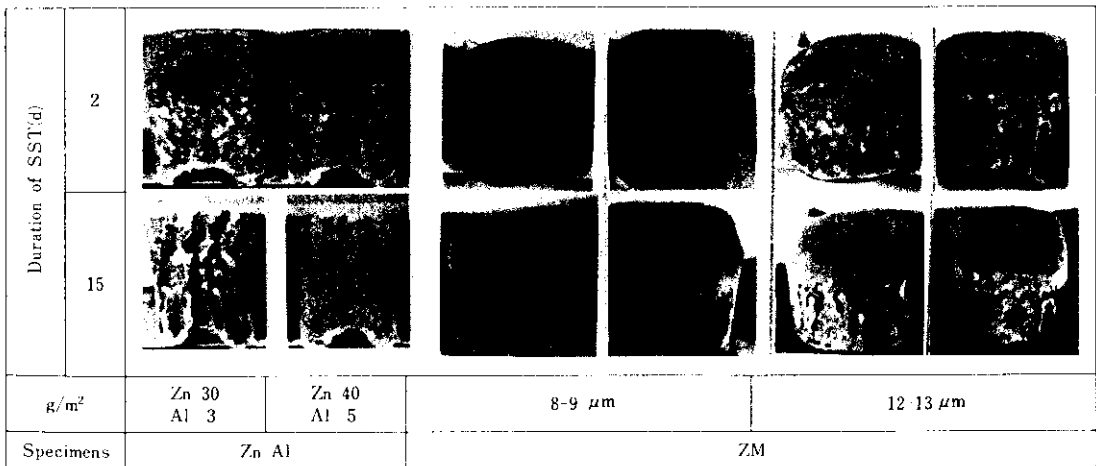


Photo.6 Appearances of deep-drawn specimens after the salt spray test (SST)

めっき鋼板と比べると、腐食によって鋼板に“穴あき”が発生するまで約2~4倍の耐食性（寿命）を有することになる。

3・3 複合めっき鋼板の防食機構

一般に Znめっき鋼板の主要な防食能は、その

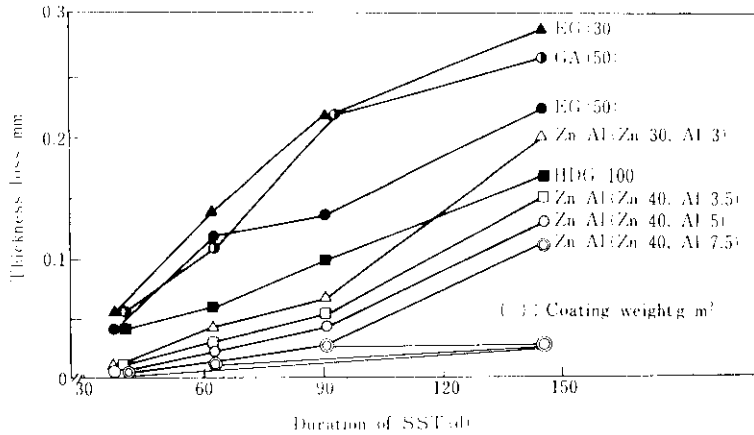


Fig. 4 Thickness loss of steel substrates with various coatings in the salt spray test (SST)

ガルバニックアクションにあり、ピンホールや傷あるいは端面などで鉄が露出している部分に対してすぐれた犠牲防食性を発揮する。これまでの結果から、Zn-Al 複合めっき鋼板においても Zn めっき鋼板と同様にすぐれた犠牲防食性を有していることがわかる。さらに、このように電気 Zn めっき層中に金属 Al が共析すると耐食性が飛躍的に向上する理由について電気化学的方法を中心に検討し、その防食機構についての考察を行った¹⁷⁾。測定法は 5%NaCl を試験液（空気開放、静止、30°C、中性）とし、定電流定常法により分極曲線を求めた。

Fig. 5 に Zn-Al 複合めっき鋼板、電気 Zn めっき鋼板および Al 板のカソードおよびアノード分極曲線を示す。複合めっき鋼板の自然電極電位は電気 Zn めっき鋼板とほぼ同様である。自然電極電位からカソード側に定電流分極を行うと、 $-1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の低電流密度では複合めっき鋼板、電気 Zn めっき鋼板のいずれもほとんど分極しない。しかし、複合めっき鋼板では $-5\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、電気 Zn めっき鋼板では $-20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ より電流が大きくなると顕著な分極が認められる。一方、Al 板は $-1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ においてすでに分極が著しく大きい。

この場合の分極曲線は、電気 Zn めっき鋼板の例では次のように解釈することができる。すなわち、低電流密度領域から順に溶存酸素の還元や試料表面の還元可能な酸化物の還元が生じていると考えられる分極の小さい領域、次いで試料表面へ

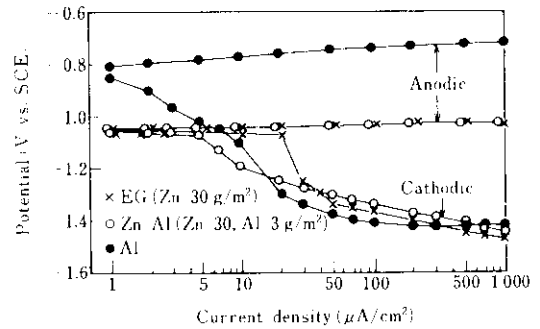


Fig. 5 Cathodic and anodic polarization curves of Zn-Al and EG in an aerated 5% NaCl solution (pH 6, 30°C)

の酸素の拡散速度が限界に達し、電流がほとんど増えない分極の大きな領域、そして水素ガスを発生して系外に容易に除去されるため、分極が再び小さくなる領域の二つである。

ここで複合めっき鋼板のカソード分極の特徴は、酸素拡散限界領域に相当する電流が Zn めっきに比べて著しく小さい点にある。これは、複合めっき表面に露出している Al の表面が電子伝導度の低い皮膜に覆われ、電子の移動が阻害されて、実質上表面に露出している Zn において溶存酸素の還元が行われるため、その電流が低下していると考えられる。

一方、アノード分極曲線においては、複合めっき鋼板、電気 Zn めっき鋼板、および Al 板の分極は著しく小さく、金属の活性溶解反応が生じているものと考えられる。以上の結果から SST 前の

複合めっき鋼板はカソード支配型の腐食を示す。

Fig. 6 は SST で 25% の赤錆が発生した複合めっき鋼板および電気 Zn めっき鋼板についての分極曲線を示す。カソード分極およびアノード分極

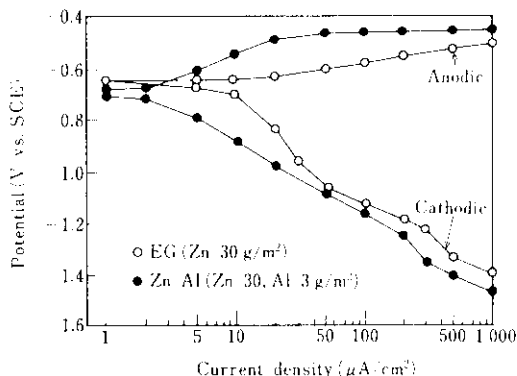


Fig. 6 Cathodic and anodic polarization curves of specimens (EG and Zn Al) with red rust of 25% area in an aerated 5% NaCl solution (pH 6, 30°C)

のいずれも SST 前のものより大きくなっており、混合支配型の腐食を示すようになる。とくに複合めっき鋼板の分極が著しく大きくなっているのは、めっき層中の Al 表面の電子伝導度の低い皮膜が増大するためと、Al 粒子によって保持された Zn の腐食生成物によってめっき表面が覆われるためと考えられる。

Table 2 に SST によって試料表面に生成した腐

Table 2 Identification by X-ray diffraction of the corrosion products formed on Zn-Al and HDG in the salt spray test (SST)

| | SST (day) | Zn | Al | ZnCl ₂ ·4Zn(OH) ₂ | 4ZnO·CO ₂ ·4H ₂ O | ZnO |
|-------|-----------|----|----|---|---|-----|
| Zn-Al | 0 | ⊙ | ⊙ | × | × | × |
| | 3 | ⊙ | ⊙ | ⊙ | ○ | × |
| | 14 | ○ | ⊙ | ⊙ | ○ | × |
| | 20 | △ | ○ | ⊙ | ⊙ | × |
| HDG | 0 | ⊙ | × | ⊙ | × | × |
| | 1 | ⊙ | × | ⊙ | × | ⊙ |
| | 3 | △ | × | ⊙ | × | ⊙ |
| | 7 | × | × | ⊙ | × | ⊙ |

Intensity
 ⊙ Strong
 ○ Medium
 × Weak
 △ No peak

食生成物の X 線回折結果を示す。複合めっき鋼板の腐食生成物(白錆)の組成は ZnCl₂·4Zn(OH)₂ が主体であり、共析した Al 粉末の腐食による Al 酸化物あるいは水酸化物は検出されていない。このことは SST でも Al 粒子がカソードとなって腐食されずに残ることを示唆している。事実、SST 試験時間の経過によって、複合めっき層中の Zn が腐食した状態でも共析した Al 粉末は鋼板表面に残存している。さらに Zn が全部腐食されたあとでも複合めっき層中の Al 粒子は残存し、腐食生成物を保持することによって拡散抵抗を大きくし、したがって鉄の溶解が抑えられると考えられる。

以上のように、Zn-Al 複合めっき鋼板は白錆および赤錆発生が少なく、かつ腐食速度が小さいことは電気化学的な測定と一致している。

3.4 複合めっき鋼板の化成処理性と塗装後の耐食性

Zn-Al 複合めっき鋼板と比較材の化成処理性、アニオン型電着塗料の密着性および電着塗装後の耐食性について調べた¹⁸⁾。

3.4.1 化成処理性

りん酸塩処理 (ボンデライト #3114, 60°C, 150s スプレー) を施した場合のりん酸塩皮膜量を Table 3 に示す。複合めっき鋼板のりん酸塩皮膜量は電気 Zn めっき鋼板のものとはほぼ同等である。また、複合めっき鋼板のりん酸塩皮膜組織は電気 Zn めっき鋼板と若干形態が異なっているが、いずれも緻密な結晶が得られ、りん酸塩処理性はすぐれていることがわかった。

Table 3 Coating weight of phosphate film

| Specimens | | Coating weight(g/m ²) |
|-----------|----------------------------|-----------------------------------|
| Zn Al | Zn 30 Al 3g/m ² | 2.5 |
| Zn Al | Zn 40 Al 7g/m ² | 2.6 |
| EG | Zn 40 g/m ² | 2.7 |
| HDG | Zn 100 g/m ² | 4.8 |
| GA | Zn 50 g/m ² | 3.2 |
| Steel | | 1.5 |

Bonderite : #3114, Spray time : 150 s
 Temperature : 60°C

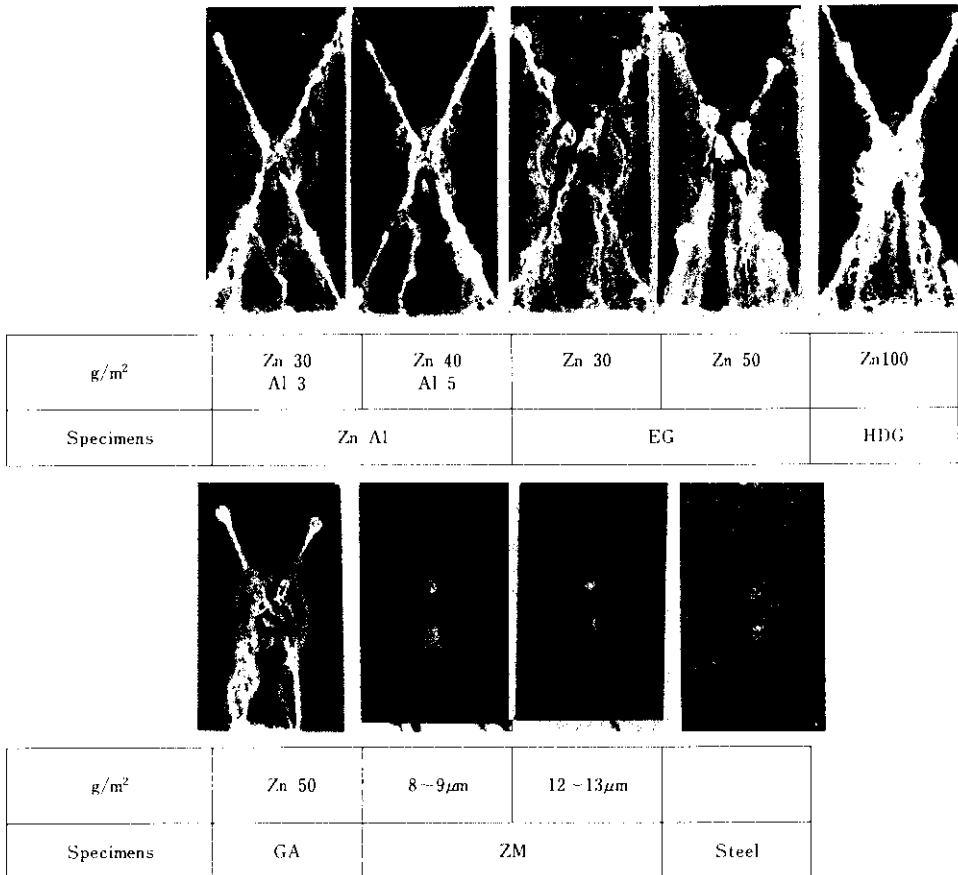
3.4.2 電着塗料の密着性

りん酸塩処理後アニオン型電着塗装(約 $20\mu\text{m}$)を行い、折り曲げ試験、ごぼん目エリクセン試験およびデュボン衝撃試験により塗料密着性を調べた。いずれの試験においても、複合めっき鋼板の塗料密着性は電気Znめっき鋼板、溶融Znめっき鋼板およびジクロメタルよりすぐれており、合金化Znめっき鋼板と同等以上であった。これは、複合めっき表面にち密なりん酸塩処理皮膜が形成されるだけでなく、複合めっき表面特有の微細な凹部が存在するため、投錨効果が向上したためと考えられる。

3.4.3 電着塗装後の耐食性

自動車の袋構造部分などでは、生産ラインでの脱脂やりん酸塩処理および電着塗装などが十分に行われ難く、防錆処理が不完全である。しかもこれらの部分には水や泥などが付着残存しやすく、腐食環境としては最も苛酷な条件となる。ここでは、塗膜厚の影響を調べるために、5、10、 $20\mu\text{m}$ と塗膜厚を変え、さらに腐食を促進させるためにクロスカット エリクセン加工を行い、SSTによる塗膜ふくれ、発錆状態を調べた。塗膜厚が薄くなるのに従って塗膜下の表面処理皮膜の防食性能の良否の影響がより顕著に現われる。

塗膜厚 $5\mu\text{m}$ の場合について、Photo. 7に示す。



Thickness of ED paint : $5\mu\text{m}$

Photo.7 Appearances of ED painted specimens after the salt spray test for 20 days

複合めっき鋼板は電気 Zn めっき鋼板および溶融 Zn めっき鋼板に比べてクロスカット部などからの発錆および塗膜ふくれが著しく少ない。一方、合金化 Zn めっき鋼板およびジंकロメタルでは複合めっき鋼板より塗膜ふくれなどは少ないが、これらは犠牲防食性がないか、あるいは極めて乏しいため、クロスカットの塗膜欠陥部では局所的に赤錆が発生している。

Photo. 8 に SST80 日後のクロスカット部における塗膜下素地鋼の腐食状態の断面観察結果を示

す。複合めっき鋼板のクロスカット加工部における腐食はほとんど進行していない。また、溶融 Zn めっき鋼板および合金化 Zn めっき鋼板の腐食の進行も極めて少ない。しかし、電気 Zn めっき鋼板では塗膜下素地鋼全面にわたってかなり腐食が進行している。また、ジंकロメタルではクロスカット加工部での局部腐食が顕著であり、冷延鋼板の腐食状態に近い挙動を示し、穴あきが最も強く懸念される。

次に、表面処理鋼板と冷延鋼板とをスポット溶

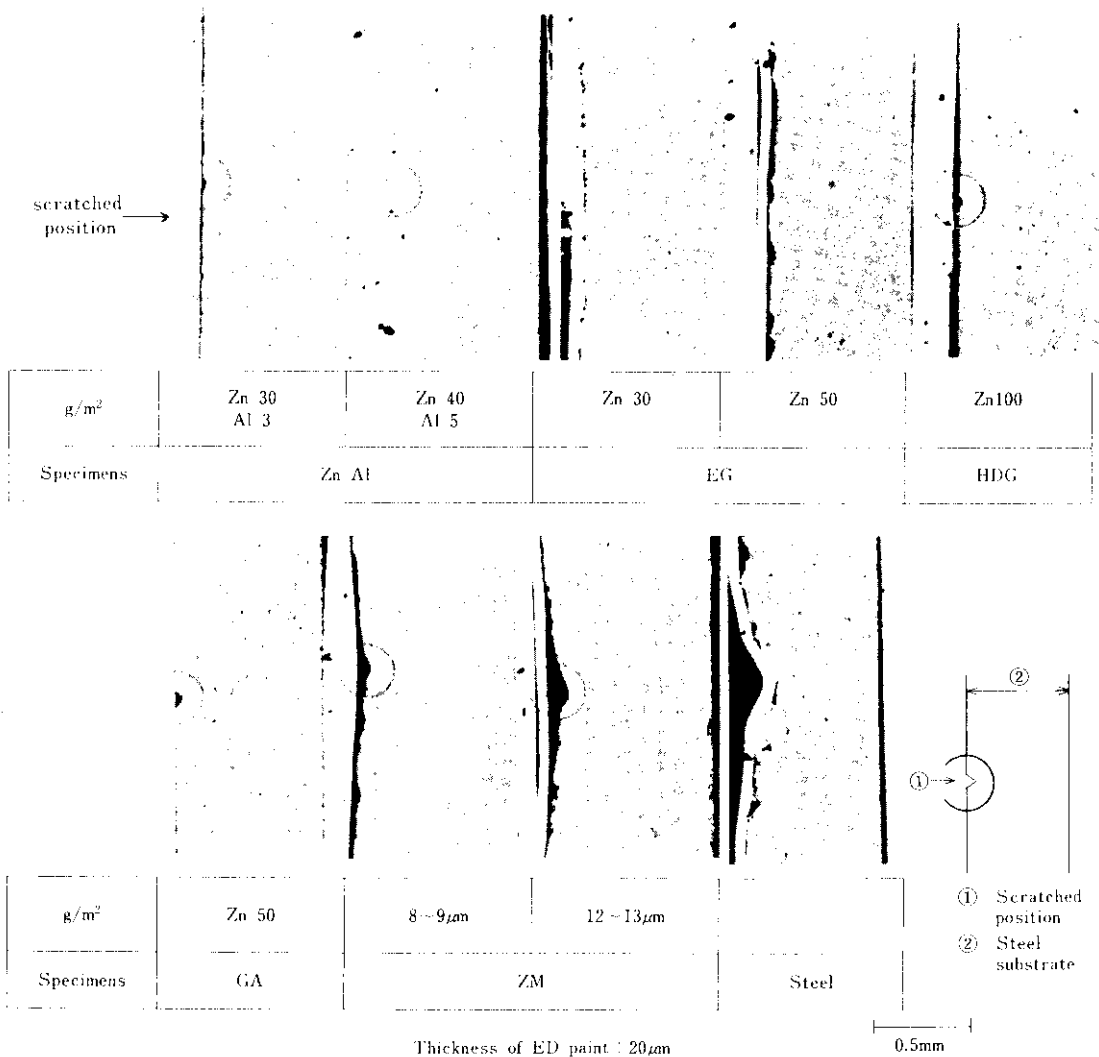


Photo.8 Cross section of the scratched position on ED painted specimens after the salt spray test for 80 days

接し(異種金属を接触させ)、電着塗装した場合の表面処理鋼板面および冷延鋼板面の耐食性(いわゆる逆電解作用による腐食)を調べた。その結果を Photo. 9 に示す。電着塗膜厚 $5\mu\text{m}$ の場合、電気 Zn めっき鋼板および溶融 Zn めっき鋼板は塗膜が薄いため Zn は十分な犠牲防食作用を示すが、Zn の溶解があまりにも速いため、めっき面側の白錆発生と冷延鋼板側での塗膜のふくれが著しく生ずる。一方、犠牲防食作用の乏しい合金化 Zn めっき鋼板およびジクロメタルでは、その処理面側の塗膜のふくれは少ないが、冷延鋼板側での塗膜のふくれ、赤錆発生が著しい。複合めっき鋼板の場合は、めっき面側および冷延鋼板側のいずれにおいても、塗膜ふくれや発錆が少なく、複合めっきが適度な犠牲防食作用性を有していることがわ

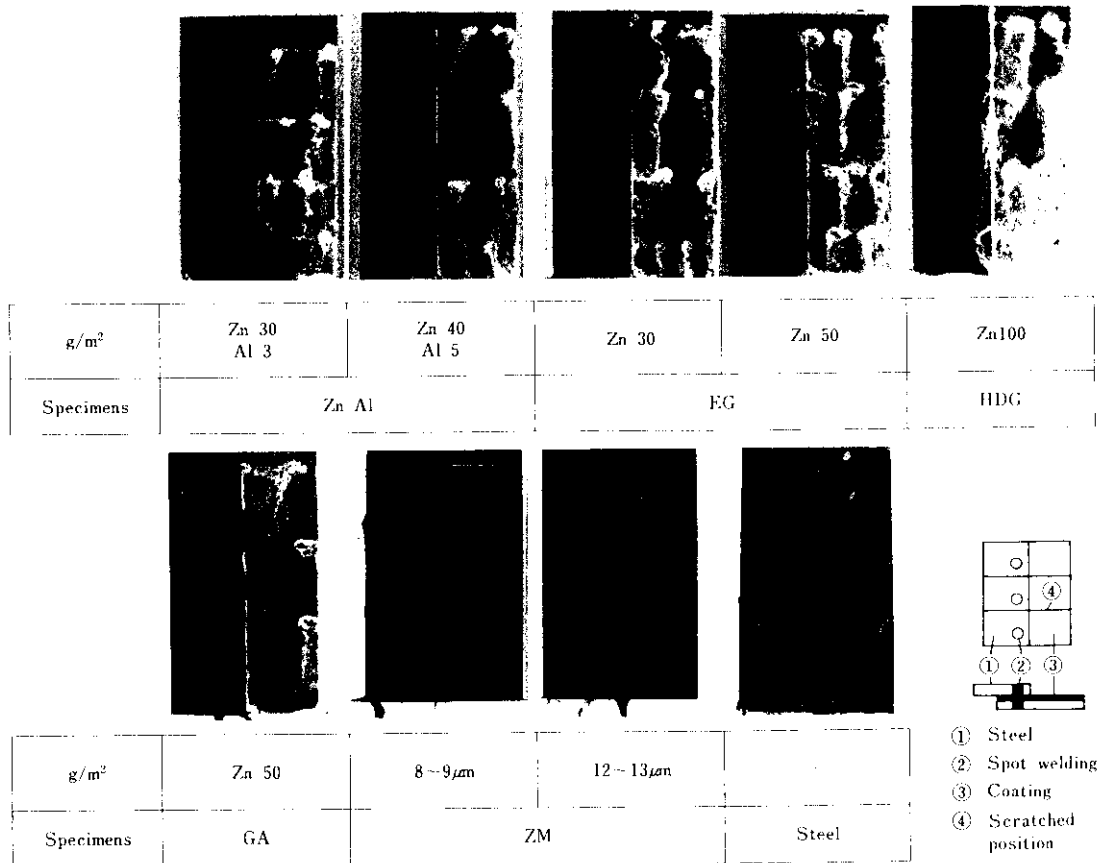
かる。

また、電着塗膜厚 $20\mu\text{m}$ の場合には塗膜が厚いため腐食の進行は抑制されるが、逆電解作用による腐食の傾向は $5\mu\text{m}$ の場合と同様であった。

3.5 複合めっき鋼板のスポット溶接性

3.5.1 溶接性に及ぼす Al 共析量の影響

Zn-Al 複合めっき鋼板の溶接電流は冷延鋼板に比べて若干高くする必要はあるが、これは電気 Zn めっき鋼板の適正電流値と一致している。すなわち、複合めっき層中の Al 共析量を $0\sim 10\text{g}/\text{m}^2$ (Al 含有量に換算して $0\sim 30$ 重量%) の範囲で変化させた複合めっき鋼板のナゲット形成電流は Al 共析量にほとんど影響されないことがわかった。



Thickness of ED paint : $5\mu\text{m}$

Photo.9 Corroded appearances of the specimens weld joined and ED painted after the salt spray test for 20 days

また、片面めっき材において、めっき面を内側にし、冷延面を電極側にした場合、低電流でナゲットを形成しやすく、冷延鋼板とほぼ同程度の電流でナゲットを形成できることがわかった。これは板間に存在する複合めっき層の特性、すなわち、めっき層中の Al 表面酸化膜の存在などにより溶接時に抵抗発熱を増すためと考えられる。

3-5-2 連続スポット溶接性

電極汚損と変形を起こしやすい電極側をめっき面とした複合めっき鋼板の組合せて連続スポット溶接性を調べた結果を Fig. 7 に示す。

Zn-Al 複合めっき鋼板の打点回数と最小ナゲット

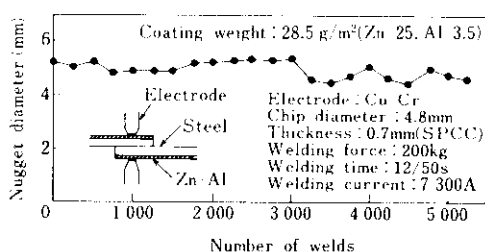


Fig. 7 Spot weldability of Zn-Al composite electroplated steel sheet

ト径との関係を見ると、連続打点数が増加するに従ってナゲット径は減少する傾向が認められる。すなわち、3000点以上になるとナゲットの生成が変動しやすくなる。しかし、この実験例から明らかかなように最適溶接条件を選定することにより、3000点以上の連続スポット溶接が可能と考えられる。

したがって、高耐食性が要求される自動車用鋼板として、目付量を少なくとも高耐食性が得られる Zn-Al 複合めっき鋼板はスポット溶接の面からも有利である。

3-6 複合めっき鋼板の深絞り加工性

Zn-Al 複合めっき鋼板の片面めっき材を用い、めっき面をダイ側にして円筒絞りした場合の深絞り加工性は電気 Zn めっき鋼板に比べてすぐれており、限界絞り比が約 0.15 向上する。これは複合めっき表面に複合めっき特有の微細な凹部が存在するために、潤滑油の保持力がすぐれていることに起因するものと考えられる。

4. 結 言

新しく開発した高耐食性 Zn-Al 複合電気めっき鋼板の製造方法を紹介するとともに、品質特性、とくに最近耐食性への要求がますます厳しくなってきた自動車用表面処理鋼板としての性能について述べた。また、電気 Zn めっき層中に金属 Al が共析すると耐食性が飛躍的に向上するが、その防食機構について電気化学的な考察を行った。主な結果は次のとおりである。

- (1) 電気 Zn めっき層中に Al 粉末を共析させることにより、塩水噴霧環境下での耐食性は通常の電気 Zn めっき鋼板に比べて赤錆発生までの期間が 5~10 倍と飛躍的に向上する。さらに、腐食による鋼板の板厚減少も少なく、“穴あき”までの期間が長くなる(約 2~4 倍)。
- (2) きず部分や端面などに対しては犠牲防食性を有し、加工部においても平板と同様にすぐれた耐食性を示す。
- (3) 塗装後の耐食性もすぐれており、とくに冷延鋼板と複合めっき鋼板との溶接部においては冷延面とめっき面のいずれも塗膜のふくれや発錆が極めて少なく、バランスのとれたすぐれた耐食性を有している。
- (4) 薄目付けで高耐食性が得られるので、厚目付けの溶融 Zn めっき鋼板あるいは電気 Zn めっき鋼板に比べてスポット溶接性が有利である。
- (5) 複合めっき鋼板の防食はカソードとなる Al 表面が酸素還元反応を抑制する能力が高いため、アノードとなる Zn の溶解が抑制されることによるものであり、さらに Zn が腐食したあとでも Al 粉末は鋼板表面に残存し、腐食生成物を保持することによって拡散抵抗を大きくし、素地鋼の溶解が抑制される。

以上のように、Zn-Al 複合電気めっき鋼板は通常の電気 Zn めっき鋼板、溶融 Zn めっき鋼板、合金化 Zn めっき鋼板およびジクロメタルに比べて多くのすぐれた表面特性を有し、とくに自動車の防食のための表面処理鋼板として極めて有望であると考えられる。

なお、本開発を行うに当たって、千葉製鉄所および技術研究所の関係部課の協力を得た。

参 考 文 献

- 1) R. V. Williams : *Electroplating and Metal Finishing*, 19 (1966), 92
- 2) E. C. Kedward : *Electroplating and Metal Finishing*, 25 (1972), 20
- 3) R. Bazzard and P. J. Boden : *Trans. Inst. Metal Finishing*, 50 (1972), 63
- 4) L. S. サイフルリン : 複合電着被覆と材料 (日・ソ通信社翻訳部訳), (1972), (日・ソ通信社)
- 5) 林忠夫 : 表面, 11 (1973), 220
- 6) S. J. Harris and P. J. Boden : *Electroplating and Metal Finishing*, 26 (1973), 9
- 7) M. Pushpavanam, G. Varadajan, S. Krishnamurthy and B. A. Senoi : *Electroplating and Metal Finishing*, 27 (1974), 10
- 8) 有賀慶司, 神田勝美 : 東洋鋼板技報, 23 (1977), 29
- 9) 松藤和雄, 安谷屋武志, 大村勝, 樺沢真事, 庄司政浩 : 日本鋼管技報, (1978) 77, 102
- 10) 渋谷敦義, 野路功二, 栗本樹夫 : 鉄と鋼, 65 (1979) 4, S 383
- 11) 門智, 鮎沢三郎, 渡辺孝 : 鉄と鋼, 65 (1979) 11, S 947
- 12) 桐原茂喜, 岩井正敏 : 神戸製鋼技報, 30 (1980) 1, 64
- 13) 川崎製鉄(株) : 特公昭 54-30649, (1979)
- 14) 吉原敬久, 木村肇, 原田俊一 : 金属表面技術協会第 57 回学術講演大会要旨集, (1978), 108
- 15) 川崎製鉄(株) : 特開昭 54-4249, (1979)
- 16) 木村肇, 吉原敬久, 原田俊一 : 金属表面技術協会第 57 回学術講演大会要旨集, (1978), 110
- 17) 吉原敬久, 木村肇, 原田俊一 : 金属表面技術協会第 59 回学術講演大会要旨集, (1979), 98
- 18) 吉原敬久, 木村肇, 原田俊一 : 金属表面技術協会第 60 回学術講演大会要旨集, (1979), 134