
Zn-Ni 合金電気めっき鋼板「リバーハイジンク」および「リバーハイジンクスーパー」の開発

Development of Zn-Ni Electroplated Steel Sheets "RIVER HI-ZINC" and "RIVER HI-ZINC SUPER"

大和 康二(Koji Yamato) 本庄 徹(Toru Honjo) 市田 敏郎(Toshio Ichida) 石飛
宏威(Hirotake Ishitobi) 川合 真人(Masato Kawai)

要旨：

薄目付で高耐食性の穴あき腐食防止用表面処理鋼板として、Zn-Ni 合金電気めっき鋼板「リバーハイジンク」を開発した。めっき層は Ni を約 12% 含む γ 相単相被膜で、めっき密着性、溶接性に優れ、同じ目付量の亜鉛めっき鋼板の 4 倍以上の耐食性を示す。しかし化成処理性、塗装性が十分でないで、これらの性能を改善した二層型 Fe-P(?0.5%)/Zn-Ni 合金めっき鋼板「リバーハイジンクスーパー」を自動車車体外面用として開発した。均一に分布した微量の P を含む Fe-P めっきは化成処理液と反応し易く、スプレー、ディップいずれの化成処理液でも緻密な Phosphophyllite 皮膜を生成し、耐水二次密着性を向上する。さらに Fe-P めっきによって、カチオン電着時のクレーターも防止でき、3 コート塗装板での傷つき部のブリストアも抑えられる。

Synopsis：

A thin Zn-Ni alloy electroplated steel sheet RIVER HI-ZINC was developed to reduce the perforation corrosion of automotive panels. The Zn-Ni alloy, consisting of the γ single phase, contains about 12% Ni. Coating adhesion and weldability of the alloy are excellent. Its corrosion resistance is four times greater than that of pure Zn-coated steel with the same coating weight. However, phosphatability and paintability of the Zn-Ni alloy are somewhat poor. In their improvement, Fe-P(?0.5 wt.%) was electroplated on the Zn-Ni alloy, and double-layered Fe-P/Zn-Ni electroplated steel RIVER HI-ZINC SUPER has been developed for use on the exposed side of automotive panels. Uniformly distributed small amount of P in the Fe-P layer enhances the phosphating reaction and contributes to forming closely-packed phosphophyllite, which improves wet adhesion and reduces creepages (blisters) after the 3-coat painting in corrosion tests. Moreover, the Fe-P layer reduces crater-form paint defects during the cationic electrodeposition.

本文は次のページから閲覧できます。

Zn-Ni 合金電気めっき鋼板「リバーハイジンク」 および「リバーハイジンクスーパー」の開発^{*1}

川崎製鉄技報
16 (1984) 4, 304-312

大和 康二^{*2} 本庄 徹^{*3} 市田 敏郎^{*4} 石飛 宏威^{*5} 川合 真人^{*6}

Development of Zn-Ni Electroplated Steel Sheets “RIVER HI-ZINC” and “RIVER HI-ZINC SUPER”

Koji Yamato, Toru Honjo, Toshio Ichida, Hirotake Ishitobi, Masato Kawai

要旨

薄目付で高耐食性の穴あき腐食防止用表面処理鋼板として、Zn-Ni 合金電気めっき鋼板「リバーハイジンク」を開発した。めっき層は Ni を約 12% 含む γ 相単相被膜で、めっき密着性、溶接性に優れ、同じ目付量の亜鉛めっき鋼板の 4 倍以上の耐食性を示す。しかし化成処理性、塗装性が十分でないで、これらの性能を改善した二層型 Fe-P ($\leq 0.5\%$)/Zn-Ni 合金めっき鋼板「リバーハイジンクスーパー」を自動車車体外面用として開発した。均一に分布した微量の P を含む Fe-P めっきは化成処理液と反応し易く、スプレー、ディップいずれの化成処理液でも緻密な Phosphophyllite 被膜を生成し、耐水二次密着性を向上する。さらに Fe-P めっきによって、カチオン電着時のクレーターも防止でき、3 コート塗装板での傷つき部のブリストーも抑えられる。

Synopsis :

A thin Zn-Ni alloy electroplated steel sheet **RIVER HI-ZINC** was developed to reduce the perforation corrosion of automotive panels. The Zn-Ni alloy, consisting of the γ single phase, contains about 12% Ni. Coating adhesion and weldability of the alloy are excellent. Its corrosion resistance is four times greater than that of pure Zn-coated steel with the same coating weight. However, phosphatability and paintability of the Zn-Ni alloy are somewhat poor. In their improvement, Fe-P (≤ 0.5 wt. %) was electroplated on the Zn-Ni alloy, and double-layered Fe-P/Zn-Ni electroplated steel **RIVER HI-ZINC SUPER** has been developed for use on the exposed side of automotive panels.

Uniformly distributed small amount of P in the Fe-P layer enhances the phosphating reaction and contributes to forming closely-packed phosphophyllite, which improves wet adhesion and reduces creepages (blisters) after the 3-coat painting in corrosion tests. Moreover, the Fe-P layer reduces crater-form paint defects during the cationic electrodeposition.

1 緒 言

近年、北米や北欧など寒冷地域では、道路に散布される凍結防止剤による自動車車体の腐食が社会的問題となっている。車体の防錆力を向上するために、防錆材料の採用、車体構造の見直し、化成処理や電着塗装の改良など、幅広い対策が実施されている¹⁻³⁾。

表面処理鋼板としては、十分な耐食性を得るために厚目付の Zn めっき鋼板や有機塗装鋼板が広く使用されているが、溶接時に電極損傷が早いとか、プレス成形時にめっきや有機塗膜がはくりにしやすいなどの欠点が指摘されている。そこで、これら使用上のトラブルを解決するために、薄目付で耐食性の優れた自動車用表面処理鋼板が望まれるようになり、Zn 系電気合金(単層あるいは複層)めっきや複合めっき⁴⁻⁸⁾、あるいは電気めっき上に導電性のジंकリッチペイントを塗装したものなど^{9,10)}、種々の製品開発が行われつつある。

このような状況下で、当社は自動車防錆のニーズに応える新しい表面処理鋼板の一つとして、電気 Zn-Ni 合金めっき鋼板「リバーハイジンク」および二層型電気 Zn-Ni 合金めっき鋼板「リバーハイジンクスーパー」を開発した。これらは、最近自動車用鋼板とし

て多用されるようになった高張力鋼板や焼付硬化型鋼板など、どのような素材にも適用でき、しかも片面両面いずれにでも容易にめっきできる方法として電気めっき法を選択し、さらに優れた耐食性をもつ Zn-Ni 合金めっきに着目して製品化したものである。

リバーハイジンクは耐食性が良好なために薄目付が可能となるので、従来の表面処理鋼板では得られない優れた加工性と溶接性を有す。リバーハイジンクスーパーは、リバーハイジンクの化成処理性や 3 コート塗装後の耐水二次密着性を改良するために開発したもので、Zn-Ni 合金めっきの上にさらに約 2 g/m² の Fe-P めっきを施した二層型めっき鋼板である¹¹⁾。上層の Fe-P めっきによって、スプレータイプ、ディップタイプのいずれの化成処理でも優れた化成処理性と塗膜の耐水二次密着性が得られるので、車体外面への適用を可能にするものである。

本報告は、これらの鋼板の品質特性を中心にまとめたものである。

2 リバーハイジンクのめっき層組成

Zn-Ni 合金めっき中の Ni 含有率を決めるために、耐食性に及ぼすめっき被膜中の Ni 含有率の影響を調べた。Zn-Ni 合金めっきの

*1 昭和59年9月13日原稿受付

*2 技術研究所第3研究部表面処理研究室主任研究員(課長)

*3 技術研究所第3研究部表面処理研究室主任研究員(掛長)

*4 技術研究所第3研究部表面処理研究室室長(課長)・理博

*5 技術研究所第4研究部神戸研究室主任研究員(掛長)

*6 阪神製造所表面処理条鋼部生産技術室主査(課長)

耐食性はめっき層中の Ni 含有率に依存する。塩水噴霧試験を実施すると、Ni を含まない純 Zn めっきでは 24 h で全面赤さびが発生するのに対し、Ni 含有率 10~18% の Zn-Ni 合金めっきは 120 h でも赤さびの発生がなく、同じ目付量でくらべると Zn めっきの 4 倍以上の耐食性を示すことが明らかになった。

耐食性良好な Ni 含有率 10~18% の範囲のめっき層の結晶構造を X 線回折で調べたところ、いずれも γ 相単相であった。これは NiZn_3 および $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ などの金属間化合物の固溶した複雑立方格子と考えられている¹²⁾。Ni 含有率が 10% 以下では η 相が、また 18% 以上だと α 相が析出して二相組織となる。

一方、めっき層の硬度は Fig. 1 に示すように Ni 含有率の上昇と共に上る。このため、Ni 含有率が高くなるとめっき被膜に微小

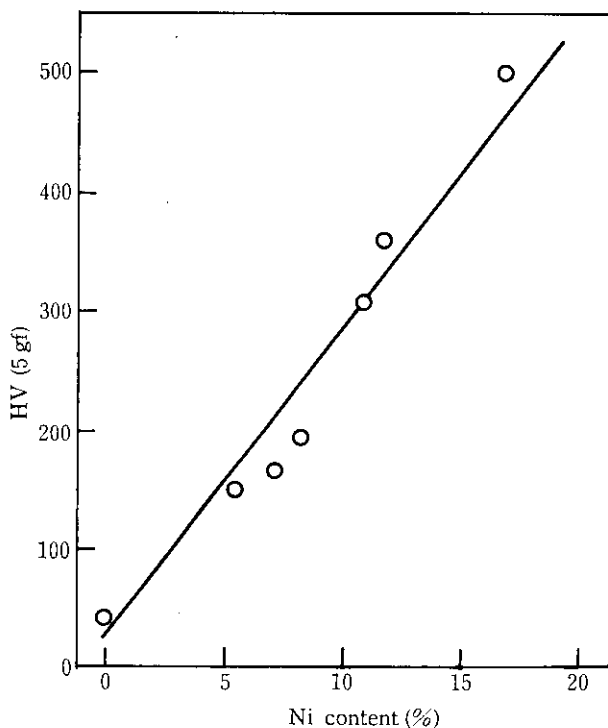


Fig. 1 Vickers hardness of Zn-Ni alloy electroplated steel

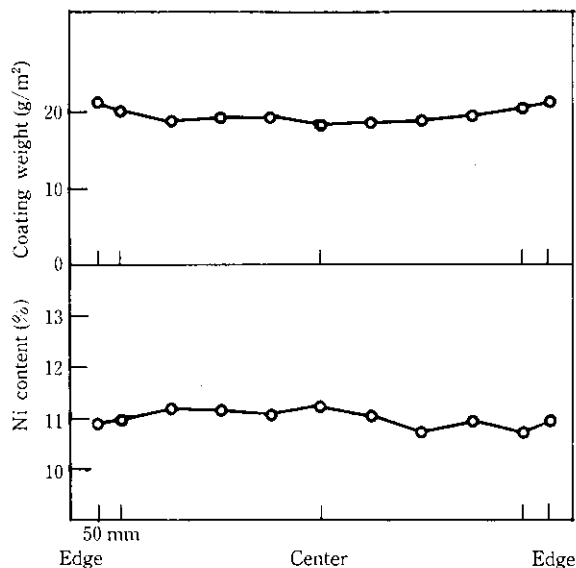


Fig. 2 Distributions of Ni content and coating weight in width direction of Zn-Ni alloy electroplated steel strip

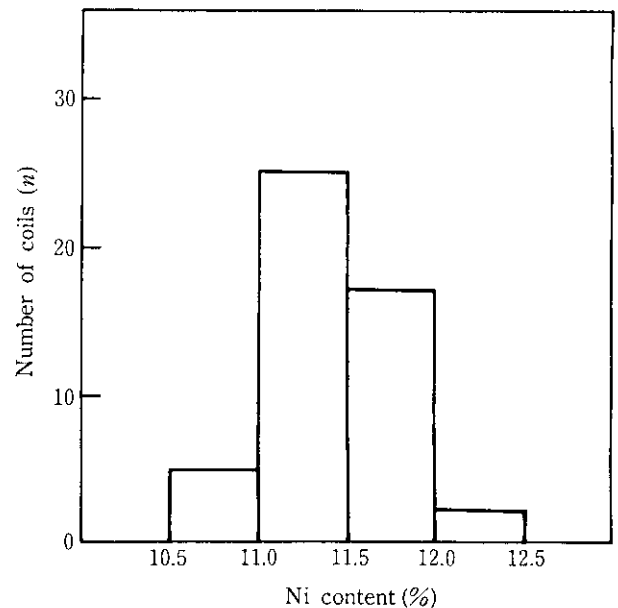


Fig. 3 Distribution of Ni content in Zn-Ni alloy electroplated steel coils ($n=49$)

クラックが発生しやすくなる。したがって、Zn-Ni 合金めっきでは、10~18% のうちでも、低目の 10~12% の Ni 含有率を有する γ 相被膜が耐食性、加工性に優れているといえる。

リバーハイジंकは Ni 含有率 11.5% の γ 相単相被膜のめっきを目標としている。

製品の中方向の目付量分布および Ni 含有率は Fig. 2 に示すようにいずれも均一である。コイル間での Ni 含有率のばらつきは Fig. 3 に示すように $\pm 1\%$ と小さく、全体の Ni 含有率は 10.5~12.5% に制御されている。

3 リバーハイジंकの性能

リバーハイジंकの自動車用表面処理鋼板としての基本的な品質特性を、電気 Zn めっき鋼板 (以下 EG と称する)、合金化溶融 Zn めっき鋼板 (以下 GA と称する)、冷延鋼板 (以下 CR と称する) と比較して調べた。

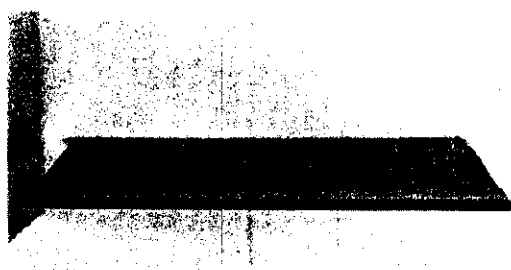
3.1 めっき密着性

自動車用鋼板は使用に際してプレス加工をはじめ、種々の加工を受ける。そこでリバーハイジंकを加工した場合のめっき密着性を調べた。試験はめっき付着量 20 g/m^2 、板厚 0.8 mm の SPCE 鋼板を Photo 1 に示す形状に加工したのち、加工後のセロテープはくりによって行った。その結果、リバーハイジंकは 180° 密着曲げ、円筒深絞り等の厳しい加工を受けてもはくりをおこさず、良好な密着性を示した。

3.2 スポット溶接性

リバーハイジंकのスポット溶接性を EG と比較して調べた。Fig. 4 に溶接可能電流範囲を調べた結果を示す。リバーハイジंकは EG より広い範囲の電流値で溶接でき、比較的、低電流域においても十分な溶接強度がえられる。

Fig. 5 に連続打点溶接試験の結果を示す。EG がおよそ 3000 点で溶接不能となったのに対し、リバーハイジंकは 5000 点溶接後でもナゲット径、溶接強度ともに溶接開始時と変わらない。リバーハ



0 T bending

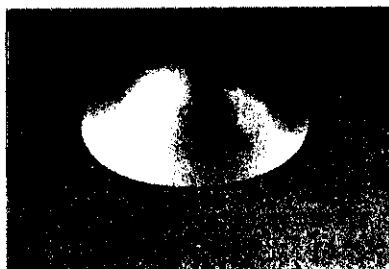
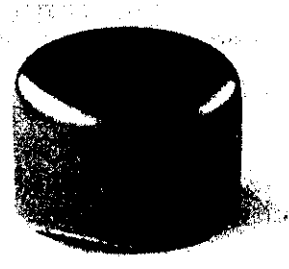
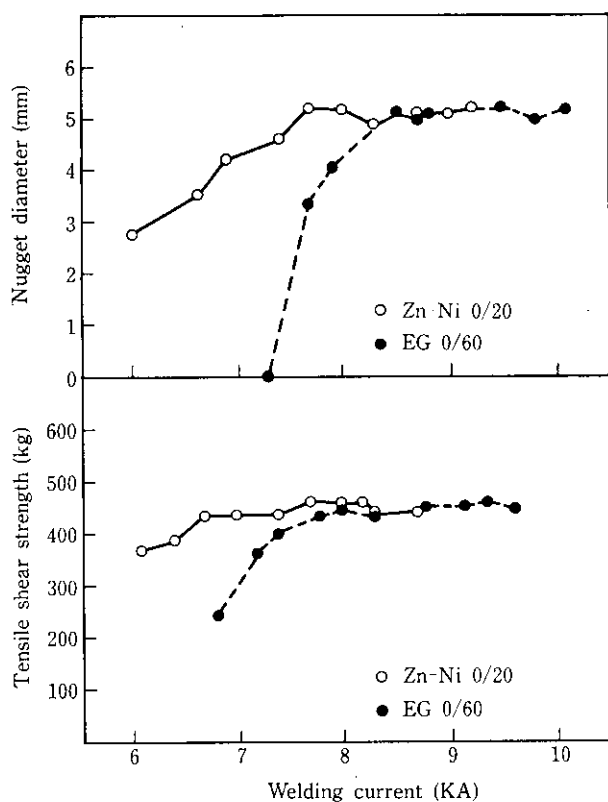
Erichsen dome
(height : 9 mm)Deep-drawn cupping
(drawing ratio : 1.95)

Photo 1 Appearance after coating adhesion test on Zn-Ni alloy electroplated steel



Welding condition

Electrode : Cu-Cr
Tip diameter : 4.8 mm
Electrode force : 200 kg
Weld time : 12 cycle/s

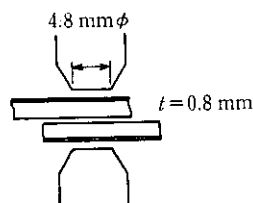
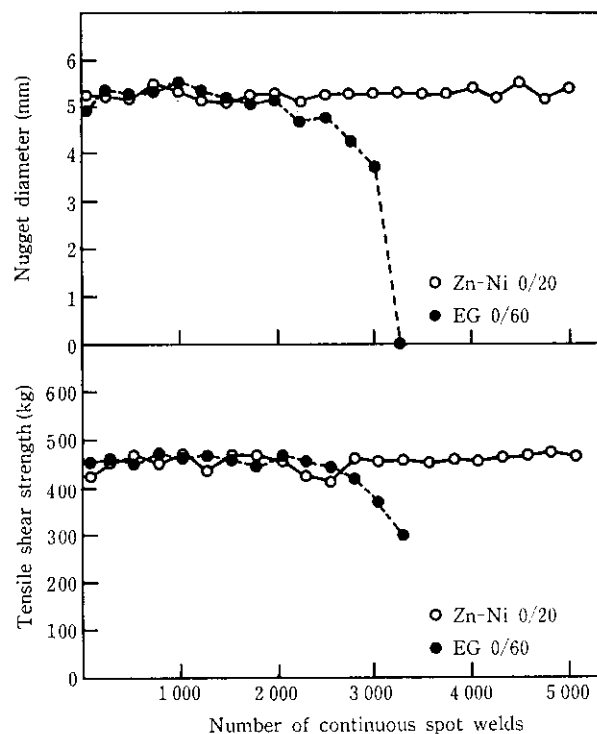


Fig. 4 Effects of welding current on nugget diameter and tensile shear strength



Welding condition:

Electrode : Cu-Cr
Tip diameter : 4.8 mm
Electrode force : 200 kg
Welding current : 8.0 kA (Zn-Ni)
8.5 kA (EG)
Weld time : 12 cycle/s

Fig. 5 Continuous spot weldability

3.3 無塗装での耐食性

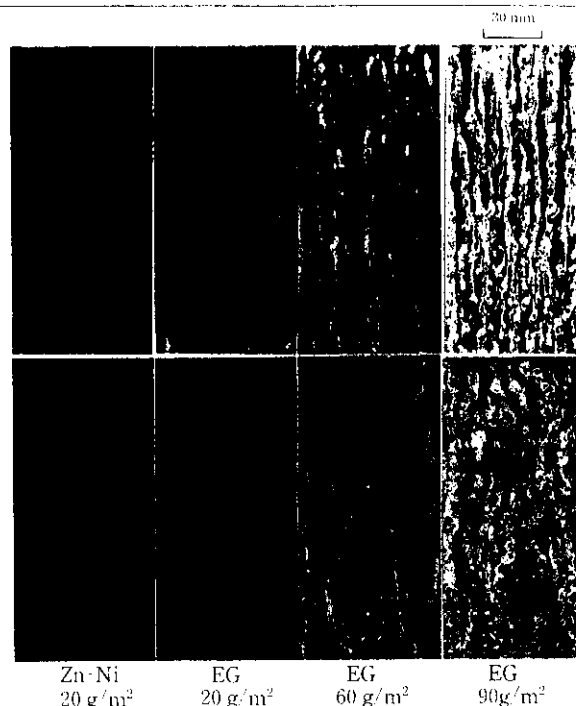
Photo 2 に無塗装材の塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) 後の腐食状態を EG と比較して示す。リバーハイジंकは 20 g/m^2 のめっき付着量ながら赤さびの発生が少なく、EG の 90 g/m^2 と同等あるいはそれ以上の耐食性を示す。Fig. 6 にめっき付着量と赤さび発生時間の関係を示す。リバーハイジंकは同じ目付量と比較した場合、EG の 4 倍ないしそれ以上の耐食性を示す。

塩水噴霧試験 24 h 後の腐食生成物を X 線回折によって分析すると、リバーハイジंकでは $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ のみが検出されたが、EG では $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ と共に ZnO が大量に検出された。 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ は電気伝導度が小さく、めっき表面での酸化還元反応を抑

イジंकの溶接性がこのように優れているのは、Zn めっきにくらべ

- (1) めっき硬度が高い
- (2) めっき層の融点が高い
- (3) めっき付着量が少ない

ことにより、電極チップの先端が合金化しにくく、損耗が少ないためと考えられる。



Upper: Flat sample
Lower: Erichsen sample (height 9 mm)

Photo 2 Surface appearances of various precoated steels after 340 h salt spray test

制する効果がある¹³⁾といわれている。リバーハイジंकの耐食性が良いのは、次のような理由が考えられる。

- (1) 腐食生成物が良好な保護作用を発揮する。
- (2) めっき層が γ 相単相であり、複数の相からなる場合に生じるようなめっき層内のマイクロセルが形成されにくい。
- (3) めっき層の電位は Fe よりも卑であり、適度に犠牲防食能を有する。

さらに、Ni の役目に対しては、腐食抑制作用のある $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 被膜の生成に寄与する以外に、腐食過程で亜鉛の優先溶出により表面に Ni 濃縮層が形成し、これが保護皮膜として作用する、等の機構¹⁴⁾が考えられている。

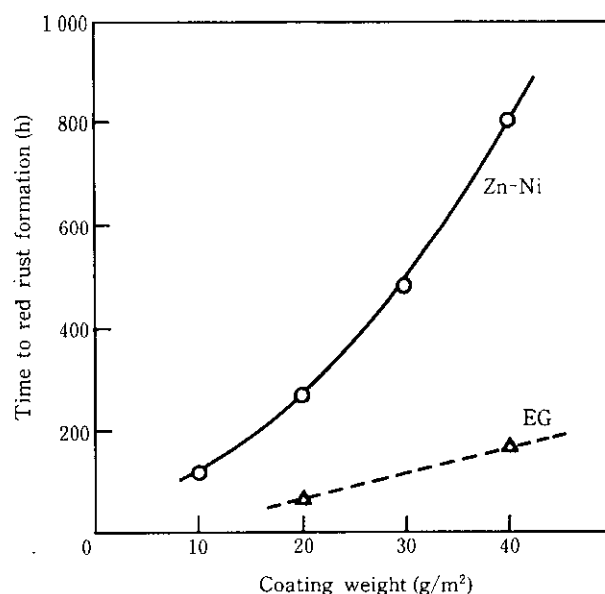


Fig. 6 Effect of coating weight on corrosion resistance in salt spray test

3.4 塗装後の耐食性

自動車用に外板として片面めっき鋼板を使用する場合、めっき面は電着塗装がまわりにくい内側に向けられる。また、車体の穴あき腐食を考えた場合、電着塗装が十分にまわり込まない袋構造部での腐食が問題となる。このような使用条件を考慮し、カチオン電着塗装 $5\mu\text{m}$ という条件のもとでのリバーハイジंकの耐食性を他の鋼板と比較して調べた。

試験条件を **Table 1** に、腐食試験後の外観を **Photo 3** に示す。リバーハイジंकはブリスターや赤さびが相対的に少なく、GA 60 g/m² と同等かあるいはそれ以上の耐食性を示す。**Fig. 7** に腐食試験後の板厚減少値を示す。塩水噴霧試験では、リバーハイジंकはスクラッチ部、ノースクラッチ部ともに板厚減少値がもっとも少なく、EG の 90 g/m² と同等の優れた耐食性を示す。複合腐食試験においても、リバーハイジंकは良好な耐食性を示すが、スクラッチ部では、いずれの表面処理鋼板でも板厚減少値が大きくなる。これらのことからリバーハイジंकは、Zn にくらべ不活性で塗膜下においても腐食の進行が少なく、無塗装板での試験結

Table 1 Corrosion test methods

		Conditions
Specimen preparation	Specimens	Zn-Ni 20 g/m², GA 60 g/m² EG 20, 90 g/m², CR
	Pretreatment	Dip type phosphate treatment (Gr#SD2000)
	Electrodeposition	Cathodic electrodeposition: $5\mu\text{m}$ (Power Top U-30) Baking: 180°C , 20 min
	Specimen shape	Plain sheet with cross scribe
Corrosion test	Salt spray test	5% NaCl solution, 35°C
	Cyclic corrosion	Salt spray (35°C , 4 h)—dry with hot air (50°C , 2 h)— humidify 50°C (95% RH, 4 h)—freeze (-5°C , 2 h); One cycle 12 h

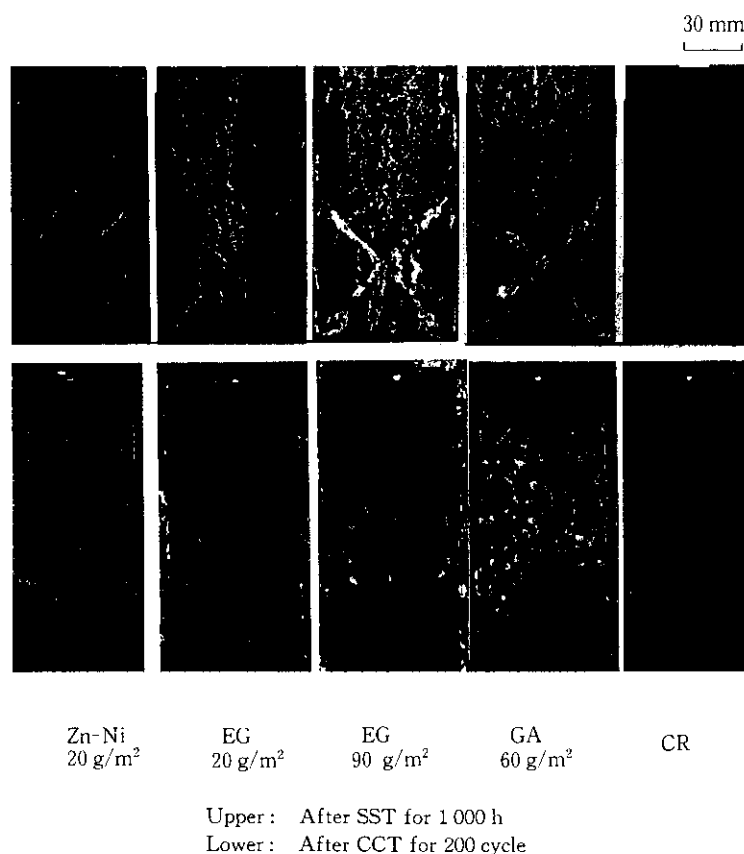


Photo 3 Appearances of cathodic electrodeposited (5 μ m) steels after corrosion tests

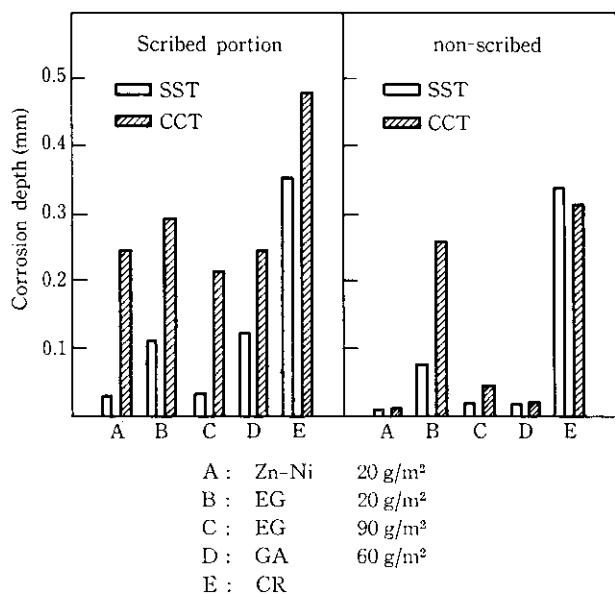


Fig. 7 Corrosion depth of various pre-coated specimens with cathodic electrodeposition painting after 2500 h salt spray test and 200 cycles in cyclic corrosion test

果と同様、EG 90 g/m² に匹敵する耐食性を有していることがわかる。

4 リバーハイジंकスーパーの開発

自動車車体に電着塗装を行う場合、前処理としてりん酸塩による化成処理が行われる。この処理で形成するりん酸塩被膜の性状は、塗装後の耐食性や塗膜密着性に影響を及ぼす重要な因子のひとつである。リバーハイジंकはZnを主体とした合金めっきであるから、化成処理を行うと針状の化成被膜である Hopeite ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) が生成する。Hopeite は冷延鋼板に生成する Phosphophyllite ($\text{Zn}_2\text{Fe} \cdot (\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) にくらべてアルカリ溶液に溶解しやすく、塗装後の耐食性や3コート塗膜の耐水2次密着性が劣る¹³⁾といわれている。耐水2次密着性とは温水浸漬後の塗膜の密着性であるが、リバーハイジंकに生成する化成被膜も Hopeite からなっており耐水2次密着性は良くない。そこで、リバーハイジंकの化成被膜を改良するために、冷延鋼板の化成被膜が良好で耐水2次密着性にも優れていることに着目して、リバーハイジंकの上にさらに Fe 系めっきを行った。その結果、純 Fe めっきでは改善が不十分であるが、0.5% 以下の P を含有する Fe-P めっきを約 2 g/m² めっきすることにより、著しく化成処理性が改善されることを見出した。Fe-P めっきは一般によく知られている Fe めっき液に微量のりん化合物を添加した浴から電気めっきして得られる。

以下、リバーハイジंकの化成処理性を改良した Fe-P/Zn-Ni 二層型合金めっき鋼板の性能を、Zn-Ni 合金めっき鋼板ならびに上層に純 Fe めっきした鋼板と比較して述べる。

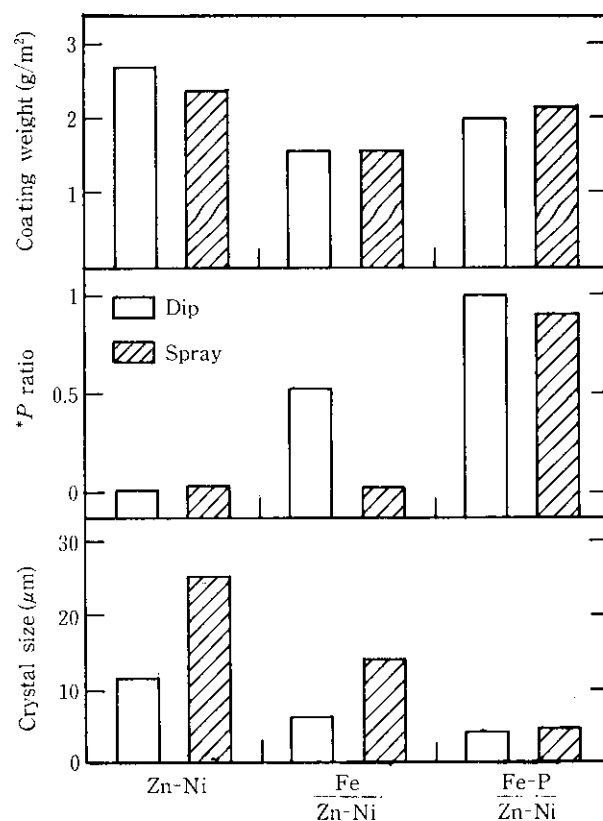
4.1 化成処理性

鋼板の化成処理性は処理法や化成処理液によって異なることがよく知られている。最近では化成処理液の改善も目ざましく、Zn-Ni 合金めっき鋼板でも緻密な化成被膜がえられる処理液が開発されつつある。しかし、自動車メーカーでは、ディップタイプとスプレータイプの処理法を併用しており、処理方法や液によらず良好な化成処理性を示す表面処理鋼板が望まれる。

このような観点から、一般に市販されている処理液を用いて化成処理性を調べた。使用した処理液は、日本ペイント(株)製の Gr 16 NC (スプレータイプ) と Gr#SD 2000 (ディップタイプ) である。

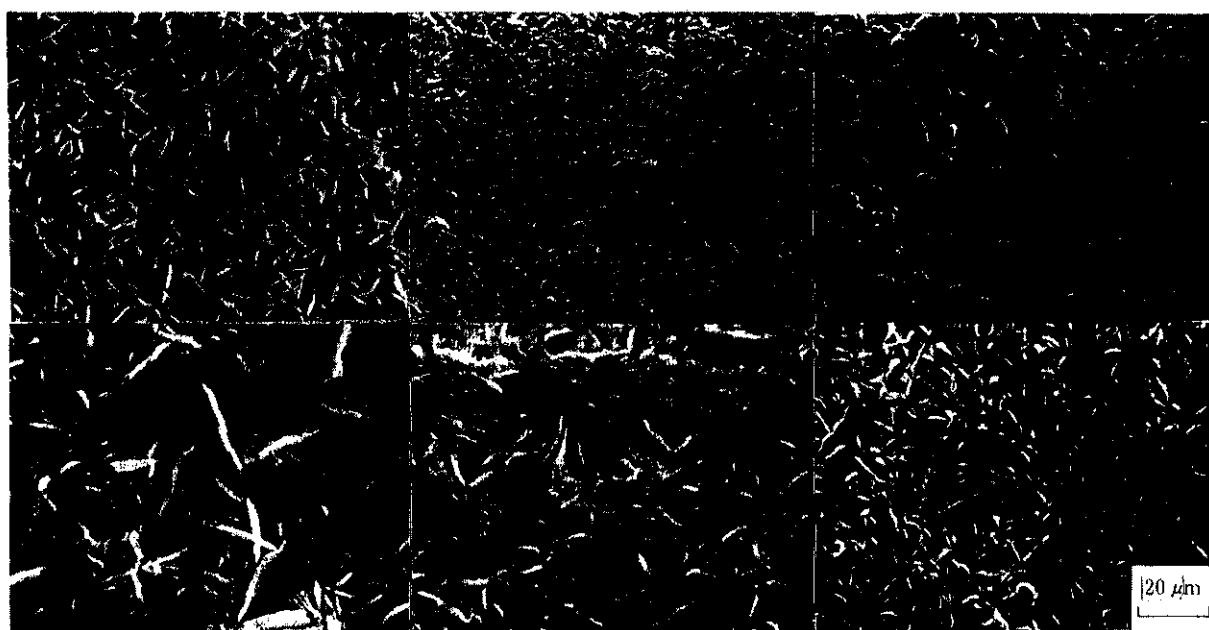
Photo 4 に化成被膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を、Fig. 8 に被膜特性を示す。Zn-Ni めっき鋼板はいずれの化成処理液でも針状の Hopeite が生成し、Phosphophyllite は生成しない。Fe/Zn-Ni はディップ処理においては柱状の細かい結晶となり Phosphophyllite 被膜が得られるが、スプレー処理では結晶サイズも $13\mu\text{m}$ と大きい Hopeite 被膜が生成する。一方 Fe-P/Zn-Ni ではディップ、スプレーのいずれの処理液でも、結晶サイズが $3\sim 5\mu\text{m}$ と非常に微細化した Phosphophyllite 被膜が生成する。このように、Fe-P めっきによって緻密な化成被膜が得られるのは、Fe めっき中に均一に分散した微量な P が表面を活性化し、りん酸塩処理液との反応を高めたためと考えられる。

上層の Fe-P めっき付着量と P 比 (化成被膜中の Phosphophyllite / (Phosphophyllite + Hopeite)) の関係を Fig. 9 に示す。ディップタイプの化成処理液では Fe-P めっきの付着量が 0.7g/m^2 以上であれば、 P 比は 1 すなわち Phosphophyllite 被膜となるが、スプレータイプでは、付着量が 2.1g/m^2 で P 比が 1 に近づく。このことから、いずれの化成処理液でも良好な化成被膜を得るには、上層の Fe-P めっきは 2g/m^2 以上必要であることがわかる。



*P ratio = phosphophyllite / (phosphophyllite + hopeite)

Fig. 8 Phosphatability of single and double layered Zn-Ni alloy electroplated steel



Zn Ni

$\frac{\text{Fe}}{\text{Zn-Ni}}$

$\frac{\text{Fe-P}}{\text{Zn-Ni}}$

Upper: Dip type phosphate

Lower: Spray type phosphate

Photo 4 Scanning electron micrographs of phosphate coatings

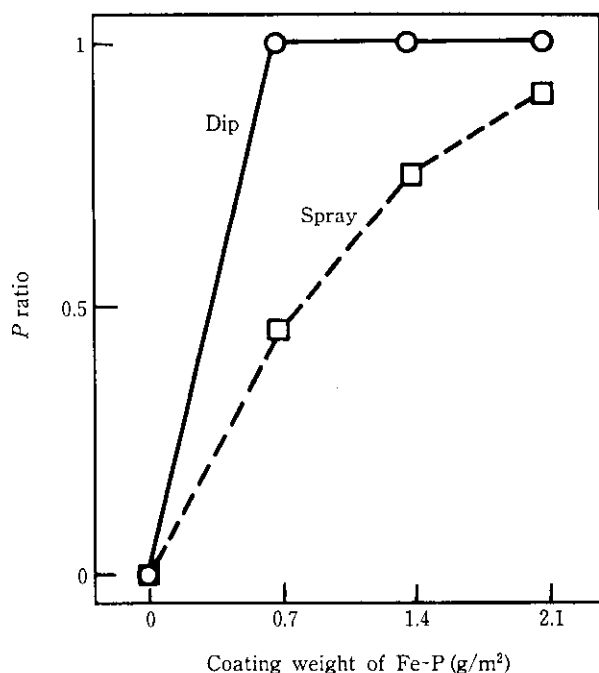


Fig. 9 Effect of Fe-P upper coating weight on P ratio of double layered Zn-Ni alloy electroplated steel

4.2 耐水二次密着性

耐水二次密着性は、カチオン電着後、中塗り塗装、上塗り塗装した3コート塗膜を、温度 50°C の脱イオン水に 240 h 浸漬したのち、引上げ後直ちに 2 mm 方眼のゴバン目セロテープはくり試験を行って評価される。耐水二次密着性は化成処理や塗膜の厚さにも左右され、かなりばらつきの大きい試験であるが、Zn 系めっき鋼板にカチオン電着塗装を行った場合、一般によくはない傾向がある。この理由については、化成被膜がアルカリ性に弱い Hopeite であることに求める説¹⁶⁾があるが、いまだ明確にはなっていない。

Fig. 10 に耐水二次密着試験結果を示す。Zn-Ni ではいずれも塗膜がはくりし、密着性が悪い。Fe/Zn-Ni でもスプレー処理では全然改良されず、ディップ処理でも 60% 程度しか塗膜は残存しない。しかしながら Fe-P/Zn-Ni ではディップ、スプレーによらず、安定して良好な密着性が得られる。

耐水二次密着性と上層 Fe-P めっき付着量の関係を Fig. 11 に示す。Fig. 9 と比較して明らかなように、耐水二次密着性と P 比とは比較的良好な相関が認められる。

ディップタイプの化成処理液では、1.4 g/m² 以上の目付量があれば、ほとんど塗膜はくりはなく、スプレータイプの場合は 2.1 g/m² の目付量が必要である。このように Fe-P めっきによって耐水二次密着性が良くなるのは、緻密で微細な Phosphophyllite の化成被膜が得られたためと考えられる。

4.3 化成処理後の耐食性

上層に Fe-P めっきすることによって、化成処理性、耐水二次密着性が改善されることはわかったが、3.3, 3.4 で述べた Zn-Ni 合金めっきの優れた耐食性が上層の Fe-P めっきによってどのような影響をうけるかに注意を払う必要がある。そこで無塗装での耐食性として、裸材および化成処理後の耐食性を塩水噴霧試験で調べた。Fig. 12 に結果を示す。裸耐食性では Fe-P/Zn-Ni は Zn-Ni にくら

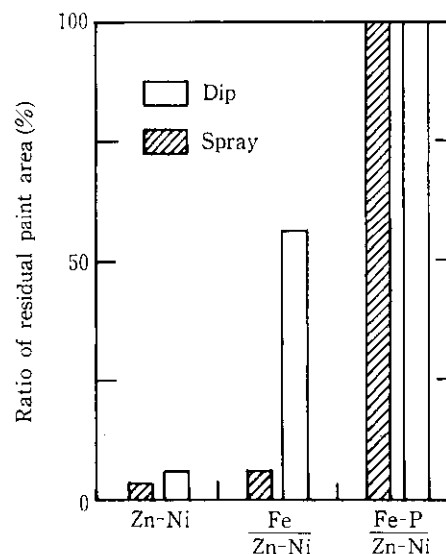


Fig. 10 Wet adhesion of 3 coat painted panels

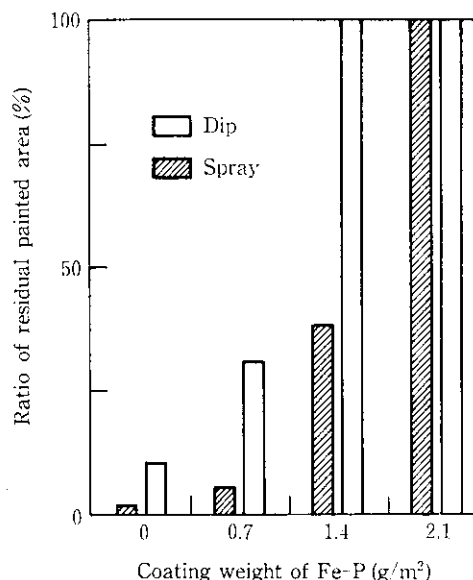


Fig. 11 Effect of Fe-P upper coating weight on wet adhesion of double layered Zn-Ni alloy electroplated steel

べわずかではあるが腐食しやすい傾向があるが、化成処理後の耐食性では逆に腐食しにくく、むしろ耐食性が向上する。

4.4 車体外面への適用性

コスメティック腐食対策用として、車体外面に使用される場合、

- (1) 耐クレーター性
- (2) 手入れ個所での塗装後耐食性
- (3) 3コート後の耐食性

などの性能が満足されなければならない。

Zn-Ni 合金めっき鋼板にカチオン電着塗装した場合、電着電圧が高くなると、クレーター状の塗膜欠陥が発生する。そこで、カチオン電着塗料パワートップ U30 (日本ペイント(株)製)を用い、極間電圧を変化させてクレーターの発生状況を調べた。Zn-Ni は 250 V

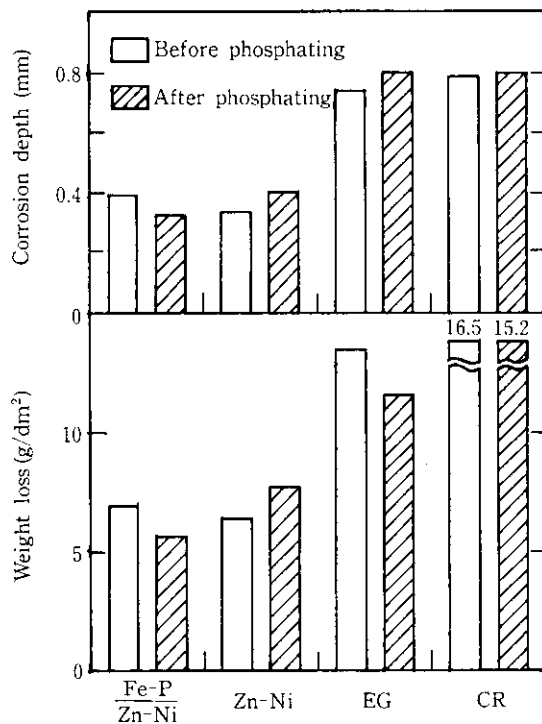
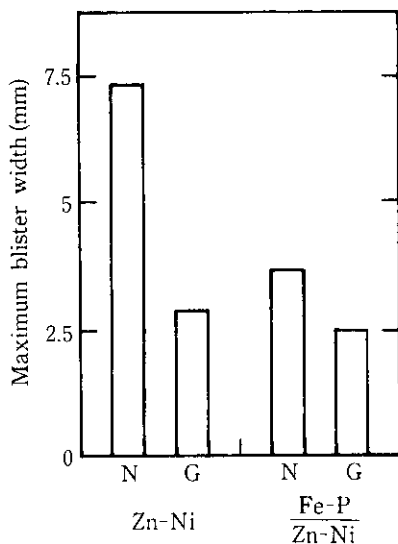


Fig. 12 Corrosion resistance of various pre-coated steels after 1500 h salt spray test



N: Electroplated portion
G: Ground portion

Fig. 13 Effect of grinding on maximum blister width from cross scribe after 840 h salt spray test (CED 20 μm)

でわずかではあるがクレーターが発生し、電圧が高くなる程多数のクレーターが発生した。しかし、Fe-P/Zn-Ni は冷延鋼板と同様、350 V でもクレーターは発生せず良好な耐クレーター性を示した。

車体外面ではプレス後に微小欠陥が発見された場合、グラインダーで手入を行うことが多い。そこで試験片の中央部のみグラインダー研磨したのち、化成処理、カチオン電着 20 μm を行い、塩水噴

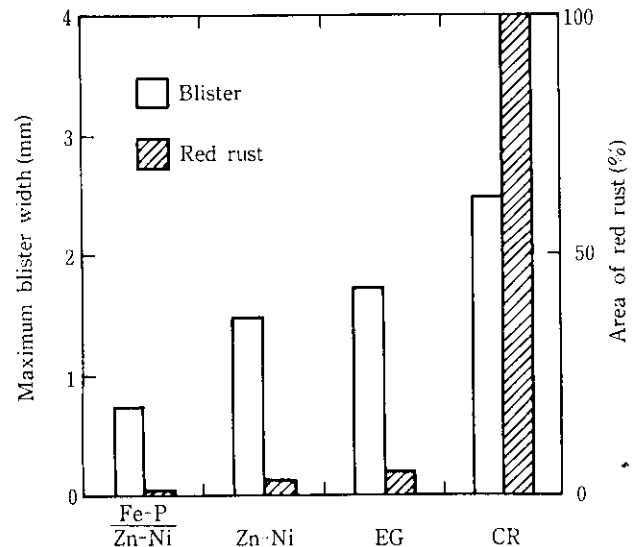


Fig. 14 Maximum blister width and area of red rust of various pre-coated specimens with 3-coat painting in cyclic corrosion test (10 cycles)

霧試験によりクロスカット部のブリストアを調べた。Fig. 13 に示すように、Zn-Ni では研磨部（図中Gで表示）のブリストア幅は小さいのに、めっき面（図中Nで表示）では大きい。研磨面では赤さびが発生しており冷延面が露出したものと考えられる。一方、Fe-P/Zn-Ni ではめっき面、研磨面ともブリストア幅は小さく、良好な結果がえられた。

耐コスメティック腐食として、3コート塗装板にやじりで傷をつけ、塩水噴霧試験1日、湿潤試験5日、室内放置1日を1サイクルとしたサイクル腐食試験を行い、傷部の腐食状況を調べた。Fig. 14 に結果を示す。Fe-P/Zn-Ni のふくれ幅は Zn-Ni や EG に比較して小さく、赤さびの発生も認められない。一方 CR では赤さびが発生し、ふくれ幅も大きい。このように Fe-P/Zn-Ni が優れた耐食性を示すのは、緻密な化成被膜が生成し、塗膜密着が確保されたことと、下層に Zn-Ni めっき層が存在することによるものと考えられる。

以上の結果から明らかなようにリバーハイジंकスーパーはコスメティック腐食対策材として優れた特性を有しており、自動車車体外面に適用できるものと考えられる。

5 結 論

薄目付で耐食性の優れた自動車用表面処理鋼板として、Zn-Ni 合金電気めっき鋼板（リバーハイジंक）および二層型 Fe-P/Zn-Ni 合金めっき鋼板（リバーハイジंकスーパー）を開発した。

- (1) Zn-Ni 合金めっき層は Ni 含有率約 12% の γ 相単相被膜で、同じ目付量でくらべると純 Zn の 4 倍以上の耐食性を示す。
- (2) めっき密着性に優れ、電気 Zn めっき鋼板よりも広い範囲の電流値で溶接でき、連続点溶接性も向上している。
- (3) 上層に Fe-P めっきを 2 g/m² 以上施すことにより、スプレー、ディップいずれの化成処理液でも緻密で微細な Phosphoryllite 被膜が得られ、3 コート後の耐水二次密着性は良好となる。
- (4) Fe-P めっきによって、カチオン電着時のクレーターを防ぐことができ、3 コート塗装板の傷部での赤さび発生、ブリストア

ーが抑えられる。
これら二種類の Zn-Ni 合金めっき鋼板は、使用する部位の要求

特性を考慮して選択することにより、自動車車体の内面外面用表面
処理鋼板として使用されることが期待される。

参 考 文 献

- 1) 野村 徹: 自動車技術, **34** (1980), 743
- 2) 川道洋介, 谷口耕二郎: PETROTECH, **6** (1983), 956
- 3) 井出 正: 塗装工学, **18** (1983), 494
- 4) 原 富啓, 渡辺 勉, 安谷屋武志, 本間俊之: 鉄と鋼, **67** (1981) 4, S 330
- 5) 堺 裕彦, 岩井正敏, 桐原茂喜, 小久保一郎: 鉄と鋼, **67** (1981) 12, S 980
- 6) 伊藤亀太郎, 金丸辰也, 新井勝利, 都築安彦, 小島治男, 山本 司: 鉄と鋼, **69** (1983) 5, S 336
- 7) 中川善隆, 入江泰佑, 渡辺幸一, 多々納政義, 広瀬祐輔: 鉄と鋼, **69** (1983) 13, S 1114
- 8) M, Memmi, R. Bruno, M. Palladino: Materials Performance, **22** (1983) 2, 9
- 9) 岡 渡二, 岩倉英昭, 高杉政志: 鉄と鋼, **68** (1982) 12, S 1094
- 10) 山下正明, 江夏 亮, 安谷屋武志, 原 富啓: 鉄と鋼, **69** (1983) 13, S 1103
- 11) 本庄 徹, 菊池勝平, 黒川重男, 大和康二, 市田敏郎, 入江敏夫: 鉄と鋼, **70** (1984) 5, S 386
- 12) 倉知久哲, 藤原和雄: 電気化学, **38** (1970), 600
- 13) 岡 渡二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄: 鉄と鋼, **68** (1982) 3, A 57
- 14) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 西原 実, 藤野允克, 保母芳彦: 鉄と鋼, **68** (1982) 3, A 61
- 15) T. Yoshihara and H. Okita: Transactions ISIJ, **23** (1983) 11, 984
- 16) 前田重義, 浅井恒敏, 岡田秀弥: 防食技術, **31** (1982) 4, 268