

川崎製鉄技報

KAWASAKI STEEL GIHO

Vol. 34 (2002) No.2

自動車用鋼材特集号

プレス成形性，接着性に優れた無機系固形潤滑処理合金化溶融亜鉛めっき鋼板

Inorganic Dry Film Lubricant Coated Galvannealed Steel Sheet with Excellent Press Formability and Adhesive Compatibility

中島 清次 (Seiji Nakajima) 片桐 知克 (Tomokatsu Katagiri) 加藤 千昭 (Chiaki Kato)

要旨：

自動車ボディーを構成する大型パネルなどの難成形部品に適用可能な，プレス成形性に優れた新型の無機系固形潤滑処理合金化溶融亜鉛めっき鋼板を開発した。本鋼板の摺動性およびプレス成形性は，合金化溶融亜鉛めっき鋼板の上層に Fe-P めっき層を施した 2 層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板と同等である。また，構造用接着剤，マスチック接着剤など各種自動車用接着剤による接着性に優れている。溶接性は合金化溶融亜鉛めっき鋼板とほぼ同等であり，アルカリ脱脂時の脱膜性にも優れ，化成処理後の諸特性は合金化溶融亜鉛めっき鋼板と変わらない。この無機系固形潤滑処理皮膜は，一般的なコーターとドライヤーを用いて容易に塗装することが可能である。

Synopsis：

An inorganic dry film lubricant coated galvannealed steel sheet has been developed in order to improve the press formability of automotive body panels. The frictional property and the press formability of this steel sheet are equivalent to those of galvannealed steel sheet coated with an Fe-P electroplated upper layer. The developed inorganic dry film lubricant coated galvannealed steel sheet shows good compatibility with various kinds of adhesives, such as structural adhesives and mastic adhesives. The spot weldability of this steel sheet is equal to that of a galvannealed steel sheet. The properties followed by phosphating are the same as those of galvannealed steel sheet, due to the film dissolvable property into alkaline degreasing solution. The inorganic dry film lubricant layer can be easily coated with a conventional coater roll and a drier on galvannealed steel sheets.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

プレス成形性，接着性に優れた 無機系固形潤滑処理合金化溶融亜鉛めっき鋼板*

Inorganic Dry Film Lubricant Coated Galvannealed Steel Sheet with Excellent Press Formability and Adhesive Compatibility



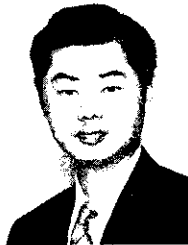
中島 清次
Seiji Nakajima

技術研究所
表面処理研究部門
主任研究員(課長補)



片桐 知克
Tomokatsu Katagiri

薄板セクター室
主席掛長



加藤 千昭
Chiaki Kato

技術研究所
表面処理研究部門長・
I博

要旨

自動車ボディーを構成する大型パネルなどの難成形部品に適用可能な、プレス成形性に優れた新型の無機系固形潤滑処理合金化溶融亜鉛めっき鋼板を開発した。本鋼板の摺動性およびプレス成形性は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の上層に Fe-P めっき層を施した 2 層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板と同等である。また、構造用接着剤、マスティック接着剤など各種自動車用接着剤による接着性に優れている。溶接性は合金化溶融亜鉛めっき鋼板とほぼ同等であり、アルカリ脱脂時の脱膜性にも優れ、化成処理後の諸特性は合金化溶融亜鉛めっき鋼板と変わらない。この無機系固形潤滑処理皮膜は、一般的なコーターとドライヤーを用いて容易に塗装することが可能である。

Synopsis:

An inorganic dry film lubricant coated galvannealed steel sheet has been developed in order to improve the press formability of automotive body panels. The frictional property and the press formability of this steel sheet are equivalent to those of galvannealed steel sheet coated with an Fe-P electroplated upper layer. The developed inorganic dry film lubricant coated galvannealed steel sheet shows good compatibility with various kinds of adhesives, such as structural adhesives and mastic adhesives. The spot weldability of this steel sheet is equal to that of a galvannealed steel sheet. The properties followed by phosphating are the same as those of galvannealed steel sheet, due to the film dissolvable property into alkaline degreasing solution. The inorganic dry film lubricant layer can be easily coated with a conventional coater roll and a drier on galvannealed steel sheets.

1 緒 言

自動車ボディーの防錆性能を向上させるため、表面処理鋼板の使用比率の拡大とともに、より高耐食性を有する表面処理鋼板の開発が進められてきた。これらの表面処理鋼板の中で、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、めっき層の厚目付化による耐食性向上を低コストで実現できるため、その使用比率が拡大してきた。さらに、1980 年代に「10-5」（10 年孔あき錆なし、5 年表面錆なし）と呼ばれる防錆目標が示されると、めっき目付量のさらなる増大が必要となり、50～60 g/m² 程度の合金化溶融亜鉛めっき鋼板も使用されるようになってきた。しかしながら、目付量の増大にともないめっき層の表面に軟質など相が残存し、これが摩擦抵抗を増大させるため、プレス割れなどの問題が生じるようになった¹⁾。

一方、合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、電着塗装時の耐クレータ性などの塗装性能に劣るため、この対策として Fe-P めっき、Fe-Zn

めっきなどの Fe 系電気めっき層を合金化溶融亜鉛めっき層の上層に施した 2 層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板が開発された^{2,3)}。この Fe 系めっき層は硬質なため摺動性にも優れており⁴⁾、塗装性向上の目的だけでなく、プレス安定化の理由からも難成形部品などに使用された。

しかし、近年では、材料のコストダウンを目的として上層の Fe 系めっき層の排除が望まれる一方で、海外でも容易に製造できる固形潤滑処理の開発が求められている。さらに、大型パネルの一体成形化の拡大にともない、材料のプレス成形性についてはさらに高度な水準が要求されている。

このような背景のもと、Fe 系めっき層に代わり、摺動性を向上させる作用を有する種々の無機系固形潤滑皮膜の開発が行われている⁵⁻¹⁰⁾。しかしながら、これらの無機系固形潤滑皮膜は、本来の目的である摺動特性が不十分であったり¹¹⁾、また接着性、スポット溶接性などの自動車用材料として必要な特性に劣るなどの欠点を有することが知られている¹²⁾。

そこで、川崎製鉄は、2 層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板と同等のプレス成形性を有するとともに、接着性、溶接性、化成処理性など

* 平成13年12月26日原稿受付

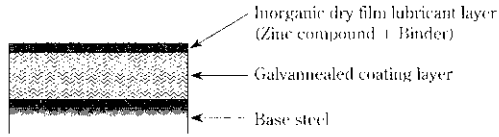


Fig. 1 Cross-sectional view of inorganic dry film lubricant coated galvanized steel sheet

の必要特性を兼ね備えた、新型の無機系固形潤滑処理合金化溶融亜鉛めっき鋼板を開発した。本論文では、開発鋼板の皮膜構成、設計思想および諸特性について述べる

2 本開発鋼板の皮膜構成および設計思想

本開発鋼板の皮膜構成を Fig. 1 に示す。本鋼板は、合金化溶融亜鉛めっき層の上層に、新型の無機系固形潤滑処理皮膜を施した皮膜構成となっている。この無機系固形潤滑処理皮膜は、Zn 化合物とバインダーから構成されている。このうち、Zn 化合物が、合金化溶融亜鉛めっき層と金型との金属接触を妨げる作用を有するため、本開発鋼板の最大の特長である優れた摺動性、成形性が発現する。

また、本鋼板のもう一つの大きな特長は、接着性に優れる点にある。一般に、接着性の良否は、被着体の表面状態、すなわち被着体と接着剤との濡れ性や相溶性に大きく左右されることが知られている¹⁰⁾。本開発鋼板の無機系固形潤滑処理皮膜を構成するバインダー成分は、単に皮膜を固定するだけでなく、各種の接着剤との濡れ性や相溶性を向上させることにより接着性を改善する作用を有する。このため、本開発鋼板は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板と同等以上の良好な接着性を有する。

また、本開発鋼板の無機系固形潤滑処理皮膜は、処理薬剤をコーターなどにより塗布し、ドライヤーで乾燥することにより形成可能であるため、一般的なロールコーター設備を用いて容易に製造することが可能である

3 実験方法

3.1 供試材

Table 1 に、本開発において使用した供試材を示す。合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (GA) としては、板厚 0.8 mm、片面のめっき付着量 45 g/m² の鋼板を使用した。本開発鋼板である無機系固形潤滑処理合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (GA-K) は、この合金化溶融亜鉛めっき鋼板の上層に、付着量 0.8 g/m² の無機系固形潤滑皮膜をロール塗布し、焼付乾燥したものを用いた。また、摺動性、成形性を評価する場合には、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の上層に、付着量 4 g/m² の Fe-P めっき層を電気めっき法によって形成した、2 層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (GAX) を使用した

3.2 摺動性

摺動性の評価は、Fig. 2 に示す平面摺動試験機を使用して行った。無塗油状態での摺動性を加圧力 9.8 MPa で、一般防錆油を 1.5 g/m² 塗油した場合の摺動性を加圧力 39.2 MPa で評価した。摺動速度は 20 mm/s、摺動距離は 50 mm とし、動摩擦係数 (μ) を押え荷重 (P) と引抜き荷重 (F) の比から算出した。また、無塗油で平面摺動試験を行った後の供試材の表面状態を、走査型電子顕微鏡 (SEM) に

Table 1 Test pieces used in this study

Symbol	Coating
GA	Galvanized steel sheet
GA-K	Galvanized steel sheet with inorganic dry film lubricant layer (0.8 g/m ²)
GAX	Galvanized steel sheet with electroplated Fe-P coating layer (4 g/m ²)

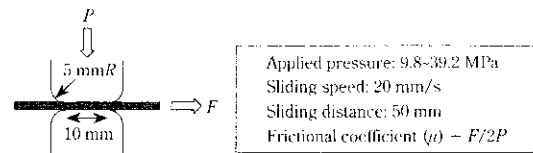


Fig. 2 Schematic illustration of frictional test

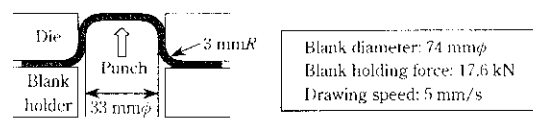


Fig. 3 Schematic illustration of cup forming test

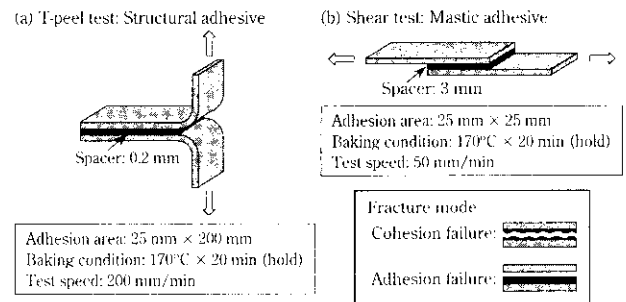


Fig. 4 Schematic illustration of adhesion test

り観察した。

3.3 成形性

成形性は、円筒成形試験により評価した。Fig. 3 に示す円筒成形装置を使用して、一般防錆油を 1.5 g/m² 塗油した供試材を用い、blank径 74 mmφ、しわ押え荷重 17.6 kN、成形速度 5 mm/s の条件で円筒成形を行った。評価は、供試材が割れたときの成形高さ (限界成形高さ) を測定することにより行った。

3.4 接着性

接着性の評価は、代表的な 2 種類の接着剤、すなわち (a) 構造用接着剤、および (b) マスチック接着剤について行った。評価方法の模式図を Fig. 4 に示す。構造用接着剤を用いた場合の接着性評価は T 型はく離試験により行った。まず、同種の鋼板 2 枚を防錆油に浸漬、引き上げ後、垂直に 24 h 放置し、次いで 0.2 mm のスペーサーを介して 25 mm × 200 mm の接着面積となるように接着剤を塗布し、雰囲気温度 170°C の恒温槽内で 20 min 保持することにより接着剤を加熱硬化させた。さらに、24 h 放置後、引張速度 200 mm/min ではく離試験を行い、はく離荷重および破壊形態 (凝集破壊: CP, 界面はく離: AF) を評価することにより接着性の良否を判断した。マスチック接着剤の評価はせん断引張試験により行った。上記と同様に防錆油で処理した鋼板に対し、3 mm のスペー

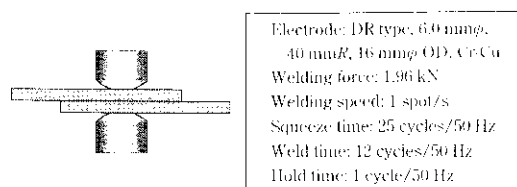


Fig. 5 Spot welding conditions

サーを介して 25 mm × 25 mm の接着面積となるように接着剤を塗布し、雰囲気温度 170°C の恒温槽内で 20 min 保持することにより接着剤を加熱硬化させた。さらに、24 h 放置後、引張速度 50 mm/min で引張試験を行い、引張強度および破壊形態（凝集破壊：CF、界面はく離：AF）により接着性の良否を判断した。

3.5 スポット溶接性

Fig. 5 にスポット溶接性の試験条件を示す。板厚 (t) 0.8 mm の供試材に対し、DR 型電極を用いて 1.96 kN の荷重を加え、初期加圧時間 - 通電時間 - 冷却時間を 25 サイクル - 12 サイクル - 1 サイクルとしてスポット溶接を行い、適正電流範囲を求めた。また、適正電流における連続打点試験を行い、ナゲット径が 4.7 mm を下回る打点数から連続打点性を評価した。

3.6 アルカリ脱脂時の脱膜性および化成処理性

アルカリ脱脂時の脱膜性の評価は、一般的なアルカリ脱脂液を用いて標準条件による脱脂処理を行い（日本バーカライジング(株)製 FC-L4460、液温度 43°C、スプレー脱脂 60 s + 浸漬脱脂 120 s）、脱脂前後の無機系固形潤滑皮膜の付着量を測定することにより評価した。また、化成処理性は、上記アルカリ脱脂処理に引き続き、一般的な表面調整薬剤および化成処理薬剤を用いて標準条件による化成処理を行い（日本バーカライジング(株)製 PB-L3020 システム）、形成した化成処理結晶を SEM により観察することにより評価した。

4 本開発鋼板の諸特性

4.1 摺動性

Fig. 6 に摺動性の試験結果を示す。摺動性の評価は、無塗油状態で低面圧 (9.8 MPa) の条件と、一般防錆油を塗布して高面圧 (39.2 MPa) の条件の 2 とおりの方法で行った。本開発鋼板の摺動性は、特に無塗油状態で著しい効果を発揮し、2 層型合金化溶融めっき鋼板よりも低い摩擦係数を示した。また、一般防錆油を塗油した場合の摺動性は 2 層型合金化溶融めっき鋼板と同等であり、固形潤滑処理を施していない合金化溶融めっき鋼板と比較すると、やはり顕著な摺動性向上作用を示した。

本開発鋼板が摺動性向上作用を示す理由を明らかにするため、無塗油状態で摺動試験を行った後の供試材表面を SEM により観察した。観察結果を Photo 1 に示す。摺動後の合金化溶融めっき鋼板の表面は、SEM によって黒ずんで観察される部分の面積、すなわち、摺動工具によりめっき層が削り取られて表面が平坦化した部分の面積が多かったが、本開発鋼板では、このような部分の面積が少なかった。このことから、本開発鋼板の無機系固形潤滑処理皮膜は、合金化溶融亜鉛めっき層と摺動工具との金属接触を減少させる作用を有し、このことにより摩擦係数が著しく減少したものと考えられる。

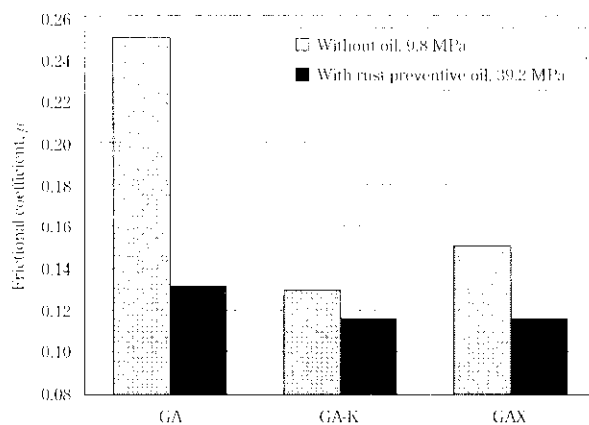


Fig. 6 Effect of inorganic dry film lubricant on frictional coefficient

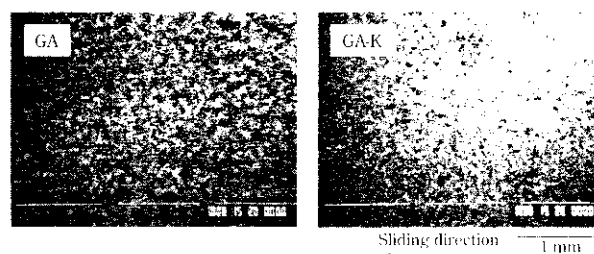


Photo 1 Surface appearances after frictional test without oil

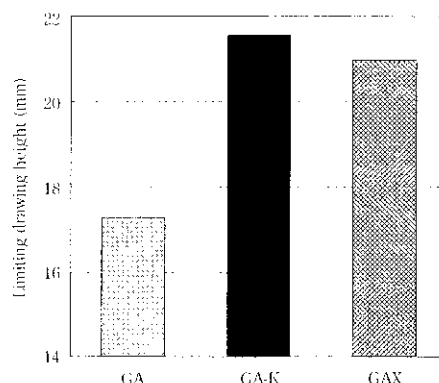


Fig. 7 Effect of inorganic dry film lubricant on press formability

4.2 成形性

Fig. 7 に、円筒成形試験による成形性評価結果を示す。本開発鋼板の成形性は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板よりも格段に優れ、2 層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板とほぼ同等であった。このことから、本開発鋼板は、2 層型合金化溶融亜鉛めっき鋼板が現在広く使用されている、自動車ボディの大型ハネルなどの難成形部品に適用可能と考えられる。

4.3 接着性

Fig. 8 に接着性の評価結果を示す。接着性の評価は、構造用接着剤、マスティック接着剤の 2 種類の代表的な接着剤を用いて行ったが、いずれの接着剤を用いた場合にも、本開発鋼板の接着強度は合金化溶融亜鉛めっき鋼板と同等以上であった。また、破壊形態についても、合金化溶融亜鉛めっき鋼板と同様に凝集破壊 (CF) であり、良

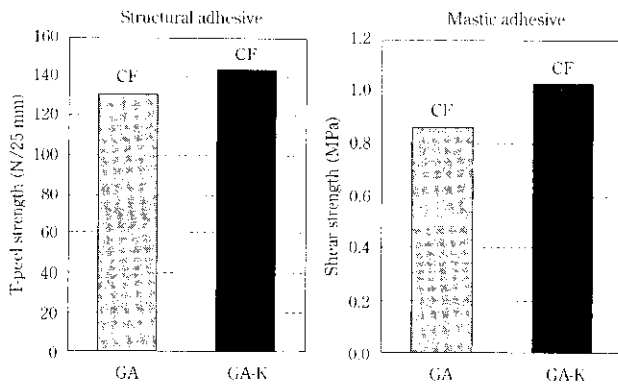


Fig. 8 Effect of inorganic dry film lubricant on adhesive compatibility

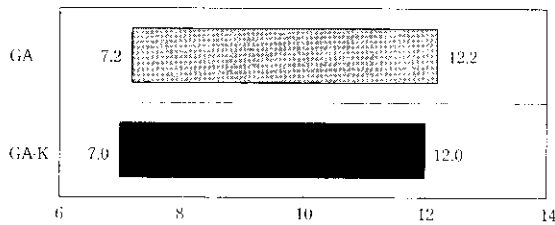


Fig. 9 Weldable current range in spot welding

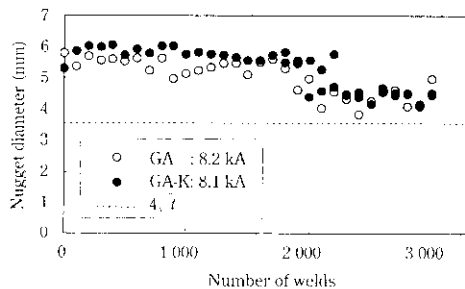


Fig. 10 Electrode life in continuous spot welding

好な接着性を有することが判明した。

本開発銅板の接着強度が合金化溶融亜鉛めっき銅板の場合よりもむしろ向上する理由は、無機系固形潤滑処理皮膜に含有されるバインダー成分が、接着剤に含有される溶剤成分との相溶性に優れるためと考えられる。

4.4 スポット溶接性

スポット溶接における適性電流範囲を Fig. 9 に、連続打点性を Fig. 10 にそれぞれ示す。本開発銅板の適性電流範囲は、合金化溶融亜鉛めっき銅板のそれとほぼ同等であった。また、連続打点性の評価結果からも、ナゲット径の減少挙動は合金化溶融亜鉛めっき銅板の場合とほぼ同様の変化を示し、また連続打点性も 3000 点以上が確保され、良好なスポット溶接性を有することが明らかとなった。

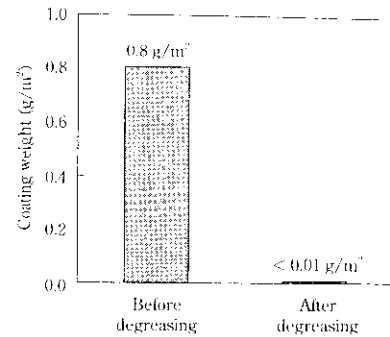


Fig. 11 Degreasability of inorganic dry film lubricant

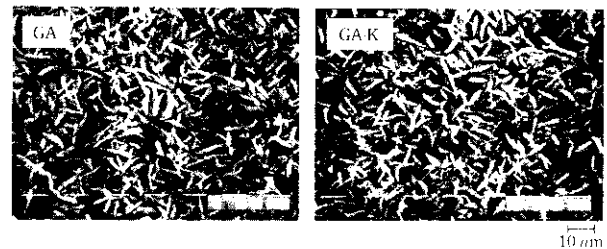


Photo 2 SEM images of phosphate crystals

4.5 アルカリ脱脂時の脱膜性および化成処理性

Fig. 11 に、アルカリ脱脂前後における無機系固形潤滑処理皮膜の付着量変化を示す。アルカリ脱脂前に 0.8 g/m^2 であった皮膜付着量が、アルカリ脱脂後には $< 0.01 \text{ g/m}^2$ となっており、標準的なアルカリ脱脂処理を行うことにより、本開発銅板の無機系固形潤滑処理皮膜はほぼ完全に脱膜することが明らかとなった。

Photo 2 に化成処理結晶の SEM による観察結果を示す。本開発銅板と合金化溶融亜鉛めっき銅板の化成処理結晶にまったく差異は認められず、またいわゆるスケやムラなどの化成処理不良も生じていなかった。これらの事実から、本開発銅板はアルカリ脱脂性に優れるため、合金化溶融亜鉛めっき銅板と同等の化成処理性を有し、化成処理後の諸特性は合金化溶融亜鉛めっき銅板と変わらない。

5 結 言

自動車ボディー用大型パネルなどの難成形部品用途に適用し得る優れたプレス成形性を有し、接着性にも優れた新型の無機系固形潤滑処理合金化溶融亜鉛めっき銅板を開発した。本銅板の諸特性を評価した結果、以下の性能を有することを明らかにした。

- (1) 撓動性およびプレス成形性は 2 層型合金化溶融亜鉛めっき銅板と同等である。
- (2) 構造用接着剤、マスチック接着剤など各種自動車用接着剤による接着性に優れる。
- (3) 溶接性は合金化溶融亜鉛めっき銅板とほぼ同等である。
- (4) アルカリ脱脂時の脱膜性に優れ、化成処理後の諸特性は合金化溶融亜鉛めっき銅板と変わらない。

参 考 文 献

- 1) 中村真一郎：第 143 回塑性加工シンポジウム，(1992)，61
- 2) 金丸辰也：第 138，139 回西山記念技術講座，(1991)，165
- 3) 黒川重男，大和康二，市川敏郎，堀式愛和，沼田充弘，福井 栄：鉄と銅，72(1986)，1331
- 4) 飛山洋一，京野一章，安田 顕，大和康二：材料とプロセス，2(1989)，626

- 5) 飛山洋一、高村日出夫、加藤千昭、安田一顯、森戸延行：材料とプロセス、**5**(1992)、1714
- 6) 鈴木眞一、金丸辰也、新井勝利：材料とプロセス、**6**(1993)、1545
- 7) 中野博昭、岩谷二郎、岩井正敏：材料とプロセス、**9**(1996)、519
- 8) 櫻井理孝、平谷一寛、橋本一哲、浦川隆之、稲垣淳一、山下正明：材料とプロセス、**9**(1996)、1295
- 9) 富安一健、高橋一克、吉川幸宏、坂根一正：材料とプロセス、**11**(1998)、546
- 10) N. D. Kunde, G. M. Michal, and J. H. Payer: 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '98), ISIJ, Chiba (Japan), (1998), 608
- 11) H. Irie, T. Yamamoto, H. Nakano, and M. Simizu: 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '98), ISIJ, Chiba (Japan), (1998), 614
- 12) A. De Boeck, J. Scheers, F. Lambert, and C. De Mare: 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '98), ISIJ, Chiba (Japan), (1998), 626
- 13) 片桐知克、飛山洋一、石井和秀、加藤千昭：材料とプロセス、**14**(2001)、1255
- 14) 櫻井理孝、稲垣淳一、山崎雄司、朝長伸一、小島昌幸：まてりあ、**40**(2001)2、190
- 15) 大栗靖弘：工業材料、**39**(1991)9、132