

## 2 層合金化溶融亜鉛めっき (A S - E) の開発と製品特性

### Development of Galvannealed Steel Sheet with Fe-Zn Electroplated Upper Layer and its Properties

金丸辰也<sup>\*<sup>(1)</sup></sup> 森田順一<sup>\*<sup>(2)</sup></sup> 中山元宏<sup>\*<sup>(3)</sup></sup> 新井勝利<sup>\*<sup>(4)</sup></sup>  
Tatsuya KANAMARU Jun-ichi MORITA Motohiro NAKAYAMA Katsutoshi ARAI  
小川裕<sup>\*<sup>(5)</sup></sup>  
Yutaka OGAWA

#### 抄 録

自動車の防錆強化のために防錆鋼板の厚めっき化が要望されたことに対応して、2層合金化溶融亜鉛めっき鋼板を開発した。本鋼板は合金化溶融亜鉛めっき鋼板の上層に電気めっき法で80% Fe-Zn合金層を3 g/m<sup>2</sup>付着させた2層めっき鋼板であり、厚めっきの下層で長期防錆力を確保し、上層の付与によって電着塗装の仕上がりが性、りん酸塩処理性及びプレス加工性を改善したものである。その結果、厚めっき材がボディ外板及び内板難成形パーツに使用できるようになった。

#### Abstract

To meet requirements for heavier coating weight to improve the corrosion resistance of steels for automotive bodies, a two-layered galvannealed steel sheet has been developed. This steel sheet is produced by forming a 80% Fe-Zn alloy layer on the galvannealed steel sheet by electroplating at a rate of 3 g/m<sup>2</sup>. The heavier-coated lower layer provides long-term corrosion resistance, while the electroplated upper layer ensures good painted appearance in electrodeposition, excellent phosphatability and high formability. Accordingly, this heavier-coated steel sheet can be used for hard-to-form parts of outer and inner panels.

#### 1. はじめに

自動車は冬期道路に散布される融雪塩、砂などによって厳しい腐食環境にさらされる。一方、車の平均寿命は今日では先進国で10年を越えている。そこで自動車の防錆品質としては、数年前にビッグ3が掲げた、10年孔あきなし、5年表面錆なしが合理的なレベルであり、世界共通の防錆目標として認識されている。今後もこの防錆目標が継続されるであろう。

自動車の防錆対策のうち、防錆鋼板の使用は最も信頼性の高い手段であるが、10-5年レベルの防錆品質を確保するにはめっき付着量を高めることが効果的である。従来の電気めっき系防錆鋼板では厚めっきが経済的な理由から不可能であり、溶融めっき系の合金化溶融亜鉛めっき鋼板が注目された。合金化溶融亜鉛めっき鋼板はめっき付着量45g/m<sup>2</sup>のものが従来から主にボディ内板として使用されていたが<sup>2</sup>、厚めっき化の要望にこたえて、最近ではめっき付着量60g/m<sup>2</sup>の製品が製造できる技術が開発された<sup>1)</sup>。しかし、合金化溶融亜鉛めっき鋼板はボディ外板に使用する場合、電着塗装の仕上がりが性、りん酸塩処理性を改善する必要があった。又、厚めっき化するとプ

レス成形においてめっき層にかかる剪断応力が増大するので、その対策が必要であった。

2層合金化溶融亜鉛めっき鋼板(商品略称:A S - E)は合金化溶融亜鉛めっき鋼板をベースとして、その上層に電気めっき法で80% Fe-Zn合金層を3 g/m<sup>2</sup>付着させた2層めっき鋼板であり、厚めっきの下層で長期防錆力を確保し、上層の付与によってプレス加工性と電着塗装の仕上がりが性、りん酸塩処理性などを改善したものである。ここでは、2層合金化溶融亜鉛めっき鋼板の自動車用防錆鋼板としての特性を中心に述べたい。

#### 2. めっき層の構成

図1に2層合金化溶融亜鉛めっき鋼板のボディ外板用のめっき層構成を示す。下層は溶融めっき法で製造した約10% Fe-Zn合金層であり、車体の外側に当たる面は5年表面錆なしに対応してめっき付着量30g/m<sup>2</sup>、車体の内側に当たる面は10年孔あきなしに対応してめっき付着量60g/m<sup>2</sup>になっている。なお、ボディ内板用の製品は両面ともに下層のめっき付着量60g/m<sup>2</sup>である。上層は電気めっき法で80% Fe-Zn合金層を3 g/m<sup>2</sup>電着させた構造になっている。上層は車体

\*<sup>(1)</sup> 技術開発本部 名古屋技術研究部 主幹研究員 工博

\*<sup>(2)</sup> 技術開発本部 名古屋技術研究部 主幹研究員

\*<sup>(3)</sup> IN/KOTE Technolgy

\*<sup>(4)</sup> 技術開発本部 名古屋技術研究部 主任研究員

\*<sup>(5)</sup> 名古屋製鐵所 薄板部 部長代理

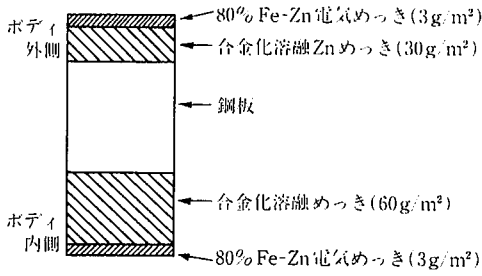


図1 2層合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層構成 (自動車ボディ外板用)

の外側では特に塗装適合性を高める効果があり、内外面ともにプレス時の潤滑性を向上させる作用をもつ。上層のめっき付着量 3 g/m<sup>2</sup> は後述するようにりん酸塩処理性とプレスにおける潤滑性を考慮して決めた。Zn-Fe 組成については、下層の10% Fe は塗膜下耐食性が最良の組成であり<sup>2)</sup>、上層の80% Fe は下層との腐食電位差をなるべくわずかに<sup>2)</sup>、かつ硬度が高くなるように設計した。

写真1にめっき層の断面を示す。下層の合金化溶融亜鉛層は六方晶のみ相からなる凹凸の激しい表面であるが、上層が均一に被覆していることがわかる。

### 3. 品質性能

#### 3.1 耐食性

自動車用防錆鋼板に要求される耐食性は耐孔あき腐食性と耐表面錆性に大別できる。前者は合わせフランジ部のように塗装が十分できず、使用環境で水や酸素が侵入して腐食される部位の耐食性である。図2<sup>3)</sup>は電着板合わせ試験片の孔あき腐食試験結果である。試験条件は1%泥塩水に1日浸漬、6日室内放置を50週繰り返したもので、実車の腐食環境を想定している。めっき付着量とともに耐食性が向上していることがわかる。合わせ内部は塗装が入らず裸であり、乾湿繰り返し間に酸素濃淡電池が働き、合わせ内部はアノードとなるので、めっき付着量が犠牲防食作用の寿命を決めるのである。2層合金化溶融亜鉛めっき鋼板は下層のめっき付着量を大きくできるので、耐孔あき腐食性を向上させることができる。

耐表面錆性は車体に飛び石などが当たった傷部からの錆の広がりや抑制する性能である。3コート塗装板にスクラッチ傷を入れ、沖

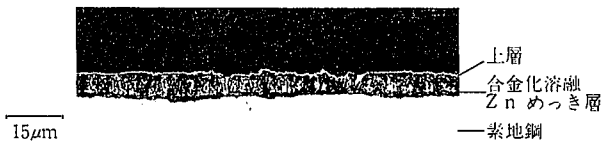


写真1 2層合金化溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層断面

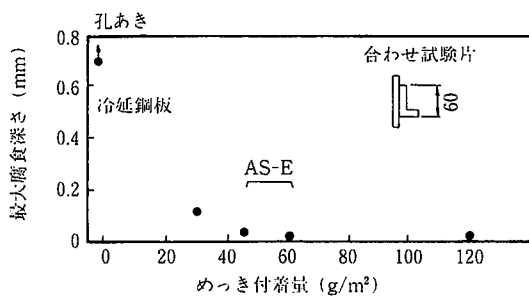


図2 合わせ板試験片の孔あき腐食試験結果 (電着塗装20μm, 50サイクル)

組暴露試験で評価した。結果を図3<sup>3)</sup>に示す。冷延鋼板はスキップ錆が盛り上がり、赤い錆汁が周辺の塗装面を汚染しているのに対し、2層合金化溶融亜鉛めっき鋼板は下層30g/m<sup>2</sup>のめっき付着量で錆幅がほとんど広がらず、外観も赤く見えない。すなわち、2層合金化溶融亜鉛めっき鋼板は車体の見栄えを維持する能力が十分あることが確認できた。

#### 3.2 塗装適合性

防錆鋼板の塗装適合性に関しては、塗膜との密着性を確保することと良好な塗装仕上がりを得ることが重要である。前者はりん酸塩皮膜の性状によるところが大であるが、りん酸塩皮膜はめっき層が反応して生成するものであるから、結局めっき層の表面性状が塗膜密着性を左右することになる。図4<sup>4)</sup>は上層のめっき付着量とりん酸塩皮膜のP比 (皮膜中のフォスフォフィライトの比率) との関係を示したものである。下層のみではP比=0、すなわち針状結晶のホペイト [Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O] のみが生成するが、上層を2.5g/m<sup>2</sup>以上被覆させるとち密な粒状結晶のフォスフォフィライト [Zn<sub>2</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O] 主体の皮膜が得られる。Feリッチな上層が処理液に溶解してフォスフォフィライトとして析出するためである。フォスフォフィライトは塗膜下の耐プリスター性を向上させる効果大きい<sup>5)</sup>。

Zn系めっき鋼板が塗装仕上がりに係わる問題としては電着塗装時にクレター状あるいはピンホール状の塗膜欠陥を引き起こす現象がある。これは電着塗装の通電中に析出塗膜下に発生するH<sub>2</sub>ガスによって電流経路が閉鎖される結果スパーク放電が起こり、その放電箇所の塗膜がプレキアした跡がクレターになるためである<sup>6,7)</sup>。スパーク放電の起こりやすさは印加電圧と材料の表面物性による。自動車ボディの外表面は電着槽の電極に近いのでクレターが発生しやすい位置にあるが、塗装外観が重視される部位なので、クレターが発生すれば生産障害を引き起こす。ボディ外板用の防錆鋼板と

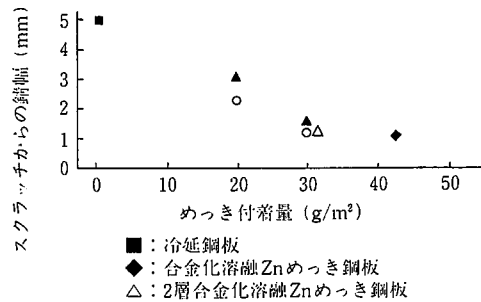


図3 沖繩暴露試験結果 (3コート塗装板, 1年間暴露)

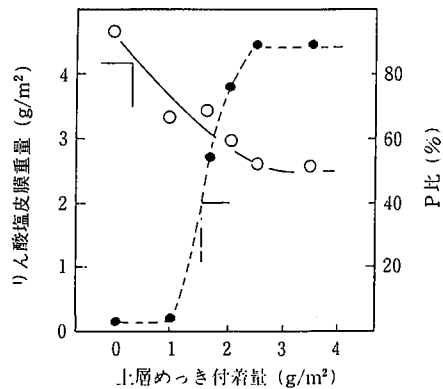


図4 上層のめっき付着量とりん酸塩処理性

してはクレーター防止が必要条件となる。

図5<sup>9)</sup>は電着電圧条件と塗装外観品質との関係を示したものであるが、2層合金化溶融亜鉛めっき鋼板は実用電圧条件ではクレーターが発生しないことを示している。これは図6<sup>9)</sup>に示すようにFeリッチな上層の効果である。この理由は以下のように考えられている<sup>9)</sup>。電着塗装の塗膜析出中は界面のpHが12を越えており、Znリッチな下層の組成ではH<sub>2</sub>を発生しつつZnが溶解するので、界面はスパーク放電が起こる条件になっていると考えられる。一方Feリッチな組成範囲では電着中の素地溶解速度が低いので、塗膜抵抗によるカソード電流の減衰に伴ってH<sub>2</sub>発生は終息し、スパーク放電には至らない。図6には電着塗膜中にトラップされたZn量を付記してあるが、このZn量は電着中のH<sub>2</sub>発生量に比例していると思えば上記が理解できる。

### 3.3 プレス成形性

プレス成形でめっき層の性状が影響を及ぼす問題は表面の潤滑性と加工によるめっき剥離である。プレス成形ではダイス肩やビード部で大きな面圧を受けながら金型内へ材料流入するが、ここでの摺動抵抗が鋼板に加わる張力を介して破断や面ひずみの発生に影響する。又この摺動抵抗によってめっき層と鋼板との界面に剪断応力が発生し、これがめっき層の耐力を越えたとめっき剥離が生じる。フレック状の剥離片が型内へ落ち込むとパネルに押し傷が発生し、生産障害を招く。

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は鋼板からFeをZnめっき層内に拡散させて $\delta_1$ 相(FeZn<sub>7</sub>)を主体とする合金相にしたものである。厚めっきになると表面から鋼板界面までのFe濃度差は拡大し、表面にはFe濃度の低い $\xi$ 相(FeZn<sub>13</sub>)が生成しやすくなり、鋼板界面にはFe濃度の高い $\Gamma_1$ 相(Fe<sub>5</sub>Zn<sub>21</sub>)が厚くなる。 $\xi$ 相が表面に存在すると、これが軟質なため金型との凝着が生じ、摺動抵抗を増大させる。又鋼

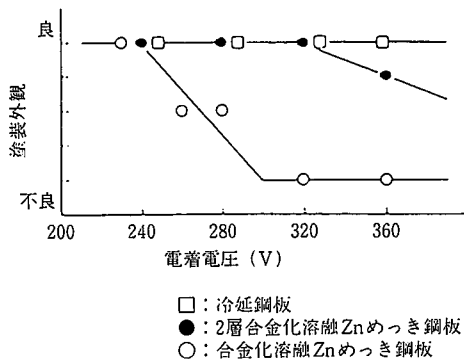


図5 電着電圧と塗装外観品質

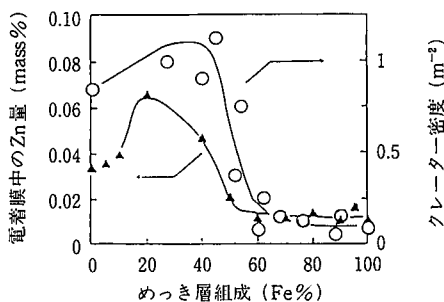


図6 クレーター密度、電着膜のZn濃度とZn-Feめっき組成の関係

板との界面に存在する $\Gamma_1$ 相が厚くなると、硬くて脆いため剪断応力に耐えられず剥離を起こしやすい。

Feリッチな上層を付けることによって、上記の厚めっき合金化溶融亜鉛めっき鋼板の弱点を解決できる。図7<sup>9)</sup>はドロービード試験の引き抜き荷重に及ぼす上層の効果を検討したものである。上層を付与することによって表面硬さが増大し、それに伴い引き抜き荷重が低下し、上層2.5g/m<sup>2</sup>以上で表面の潤滑特性は上層の性質に置き換わる。

成形性に及ぼす上層めっきの効果を図筒絞り試験を用いて潤滑油と比較した結果を図8<sup>9)</sup>に示す。しわ及び割れが起こらないしわ押さえ力の範囲が成形可能範囲であるが、それは材料のr値と潤滑条件によって決まる。同じr値で合金化溶融亜鉛めっき鋼板の潤滑効果を比較すれば、潤滑油の粘度が高いほど成形可能範囲は拡大し、固体潤滑剤塗布でも最も割れ限界が高い。しかるに、上層めっき材は低粘度油塗布でも固体潤滑剤と同等以上の成形可能範囲を示している。実際の自動車のプレス工場では、ゴミ、ブツ付着による押し傷防止のため、特にボディ外板材にはプランキングラインで洗浄を施している。固体潤滑剤が洗浄油で洗われた後の割れ限界も図中に示したが、低粘度油レベルに性能が落ちている。従って、2層合金化溶融めっき鋼板は特に洗浄ラインを通るボディ外板材としては唯一好適な潤滑性を有していると言える。

めっき剥離に及ぼす上層の効果を図9<sup>9)</sup>に示す。各種パネルのビード通過部のめっき剥離状態を評価したものであるが、顕著な効果があることがわかる。めっき剥離の破壊起点は $\Gamma_1$ 相であるが、めっき

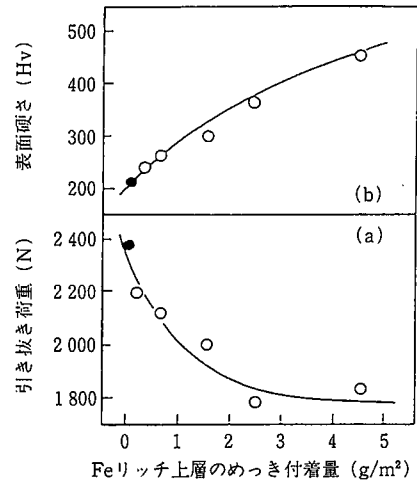


図7 ドロービード試験における上層の効果

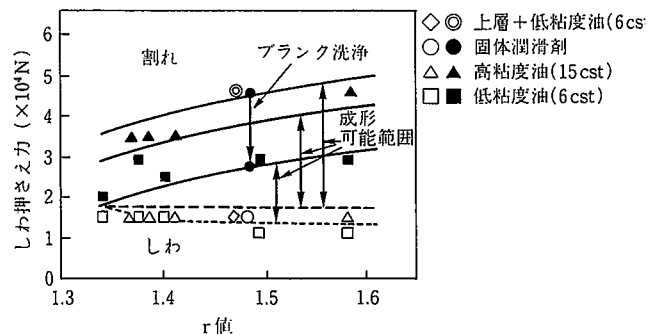


図8 合金化溶融亜鉛めっき鋼板の成形範囲に及ぼす上層めっきと潤滑油の比較 (円筒絞り試験)

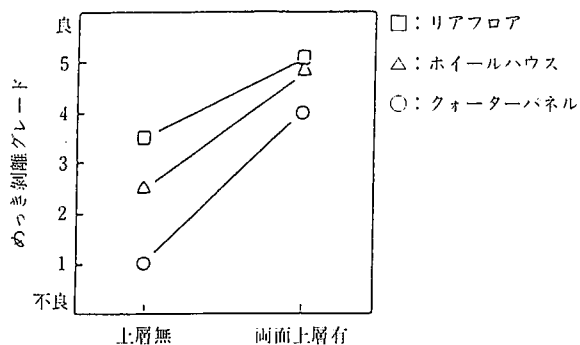


図 9 めっき剥離に及ぼす上層の効果

層にかかる剪断力が上層の潤滑性によって減少するからである。上層は塗装適合性を向上させるのでボディ外板用として好適であることは前述したが、リアフロアやホイルハウスのような成形の難しい内板に適用するメリットもあることが確認できた。

#### 4. 製造技術

80% Fe-Zn 合金の電気めっき技術は 2 層 Zn-Fe 合金電気めっき鋼板の上層製造技術として工業的に確立された技術である<sup>2)</sup>。しかしながら 2 層合金化溶融亜鉛めっき鋼板の場合には、下層の合金化溶融亜鉛めっき層は六方晶の  $\alpha_1$  相からなる凹凸の激しい表面を形成し、又酸化膜で覆われている。このような表面上層を電気めっきするには特別の配慮が必要である。幸い Fe リッチな上層に比べて Zn リッチな下層表面は  $H_2$  過電圧が高く、電着効率が高いので、複雑な表面形状であっても上層めっきは良くつきまわる。下層表面の Zn 及び Al 酸化膜をめっき前に十分溶解除去することが肝要である。

工業的には連続溶融亜鉛めっきラインの後段に電解セルを配設し、1 ライン内で溶融-電気 2 層めっきが生産されている。

#### 5. おわりに

自動車の防錆強化のために防錆鋼板の厚めっき化が要望されたことに対応して、2 層めっきによって性能と使いやすさを改善したことが本技術の特徴であろう。塗装適合性やプレス潤滑性は境界の問題であって、いろいろな分野の表面技術の対象である。その中で本技術は、2 層めっきという鋼板サイドからの解決手段で実用化が達成できた事例といえる。なお、2 層合金化溶融亜鉛めっき鋼板は自動車ボディの外板及び内板難成形パーツ用として、現在大量に生産、使用されており、海外への技術輸出もなされている。

本技術は三菱自動車工業㈱及びトヨタ自動車㈱のご尽力で実用化が達成できたもので、両社の開発に携わった諸兄に深く感謝いたします。

#### 参照文献

- 1) Nakayama, M., Kanamaru, T., Numakura, Y.: Defect Diffusion Forum. 95/98, 661 (1993)
- 2) 羽田隆司, 金丸辰也, 中山元宏, 新井勝利, 藤原俊朗, 末光敬正, 佐藤道夫, 小川裕: 製鉄研究. (315), 16 (1984)
- 3) 祖式愛和, 鬼沢浩二, 飯田明穂, 金丸辰也, 森田順一: 自動車技術. 42, 767 (1988)
- 4) Morita, J., Kanamaru, T., Kasuya, A., Shimada, K., Usuda, S.: SAE Tech. Pap. Ser. No.892563 (1989)
- 5) Hada, T., Fujiwara, T., Kanamaru, T., Nakayama, M., Horita, T.: ASM Met. Mater. Technol. Ser. Pap. No.8512-005 (1985)
- 6) Hart, R.G., Townsend, H.E.: SAE Tech. Pap. Ser. No.831818 (1983)
- 7) Kitayama, M., Azami, T., Miura, N., Ogasawara, T.: Trans. Iron Steel Inst. Jpn. 24, 742 (1984)
- 8) 金丸辰也, 新井勝利, 西村一美: 材料とプロセス. 2, 633 (1989)
- 9) Numakura, Y., Nakayama, M., Yamada, M., Fukada, A., Konda, S.: SAE Tech. Pap. Ser. No.900509 (1990)