

## 自動車用クロメートフリー電気亜鉛めっき鋼板 “ジンコートMZ”

## Chromate-free Electrogalvanized Steel Sheets for Automobile Use “ZINKOTE MZ”

石塚 清和<sup>\*(1)</sup> 林 公隆<sup>\*(2)</sup> 西村 一実<sup>\*(3)</sup> 新頭 英俊<sup>\*(4)</sup>  
 Kiyokazu ISHIZUKA Kimitaka HAYASHI Kazumi NISHIMURA Hidetoshi SHINDO  
 黒崎 将夫<sup>\*(5)</sup>  
 Masao KUROSAKI

## 抄 録

電気亜鉛めっき上にMgを含有する特殊りん酸塩皮膜を形成した鋼板(ジンコートMZ)は、従来のクロメートを有する薄膜有機複合鋼板(WU)と同等の耐食性、塗装性、加工性、スポット溶接性を有し、WUに置き換えて使用することができる。Mg含有特殊りん酸塩皮膜は、酸素還元反応を抑制するとともに腐食生成物を安定化することで高耐食性に寄与すると考えられる。

## Abstract

Newly developed electrogalvanized steel sheet with Mg containing phosphate film (ZINKOTE MZ) has the same or better corrosion resistance, paintability, press formability, and spot weldability compared with the conventional organic composite coated steel sheet (WU). And MZ can be used as substitutes of WU. The effect of Mg containing phosphate film on corrosion resistance was investigated. It was suggested that the film could delay the start of Zn corrosion and also could stabilize the corrosion products of Zn.

## 1. はじめに

わが国における自動車用防錆鋼板は、合金化溶融亜鉛めっき鋼板と薄膜有機複合鋼板(以下WU)とが主に使用されてきた<sup>1)</sup>。このうちWUは薄目付けで優れた特性を示すが、クロメート層を有すること、およびZn-Niの合金めっきにより高コストであることから、その代替が望まれていた。このような環境下、新日本製鐵はWUの特性を代替する良環境性(クロメートフリー)、低コスト(純Znめっき適用)の自動車用防錆鋼板として、電気亜鉛めっき上にMgを含有する特殊りん酸塩皮膜を形成した鋼板(図1“ジンコートMZ”)を開発し、実用化した。本報告では、ジンコートMZの自動車用途としての諸特性、ならびにMg含有特殊りん酸塩皮膜の耐食性への効果について述べる。

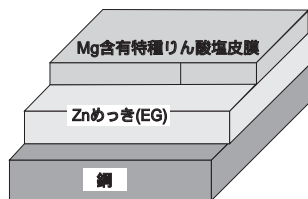


図1 ジンコートMZの構成

## 2. 実験方法

## 2.1 供試材

各種特性評価には実ライン製造材を使用した。ジンコートMZ(以下MZ)はZnめっき量30g/m<sup>2</sup>のものを、薄膜有機複合鋼板はZn-Ni合金めっき量20g/m<sup>2</sup>のものを使用した。

電気化学測定試験および腐食生成物解析においては、実ライン製造の電気亜鉛めっき鋼板(EG) (Zn30g/m<sup>2</sup>)をベースに、研究室処理装置によりMg含有特殊りん酸塩皮膜を形成し供試材のMZを調整した。

## 2.2 諸特性評価

## 2.2.1 耐孔あき性

実ドアを用いて舟形モデルを作製し、湿潤率50%の腐食サイクル試験CCT(試験期間:150日)を行い、ドアヘミング部の板厚減り(侵食深さ)を測定した。

## 2.2.2 塗装後耐食性

3コート塗装後にクロスカットし、湿潤率25%の腐食サイクル試験CCT(試験期間:60日)を行い、塗膜カット部からの最大塗膜膨れ幅を測定した。

## 2.2.3 塗装密着性

3コート塗装後に塗膜を碁盤目(2mm角,100マス)にカットし、テープにて剥離した塗膜面積率を測定した。評価は一次密着(塗装

<sup>\*(1)</sup> 広畑技術研究部 主任研究員  
 兵庫県姫路市広畑区富士町1 〒671-1188 TEL:(0792)36-1332

<sup>\*(2)</sup> 広畑技術研究部 主任研究員 工博

<sup>\*(3)</sup> 広畑技術研究部 主幹研究員 工博

<sup>\*(4)</sup> 広畑製鐵所 生産技術部 マネージャー

<sup>\*(5)</sup> 八幡技術研究部 主幹研究員

後直後), 二次密着(塗装後50 の温水に10日浸漬後)にて実施した。

### 2.2.4 塗装外観

サンプルに電着塗装を行い, ガスピン, クレータ, 肌荒れ等の有無を目視観察した。

### 2.2.5 成形性

円筒絞り試験(ポンチ径40mm, ポンチ肩R(Rp)≧4mm, ダイス径42.5mm, ダイス肩R(Rd)≧8mm)により, ブランク径を変化させ, しわおさえ圧(BHF)1 トンで限界絞り比(LDR)を測定した。またブランク径84mm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NoxRust550HNを使用した。

### 2.2.6 スポット溶接性

CF-CF型電極, 電極先端径5mm, 加圧力1.96kNにて適正電流範囲, 連続打点数(冷間圧延材との混合打点)を測定した。

### 2.3 電気化学測定

MZおよび比較のEGの分極挙動をポテンシオ/ガルバノスタットにて測定した。対極にはPt, 参照電極にはAg/AgCl電極を用い, 5%NaCl水溶液中, 常温で浸漬電位測定および電位走査速度0.2mV/sにてアノードおよびカソード分極を行った。なお, 腐食サイクル試験(CCT, 湿度率84%, 1サイクル=1日)にて腐食を促進したサンプルでも同様に測定した。

### 2.4 腐食生成物解析

腐食サイクル試験(CCT, 湿度率84%, 1サイクル=1日)後のサンプルについて, X線回折法(Cu-k線, 40kV, 1200mA)により, 腐食生成物のピーク強度を測定した。ピークは,  $ZnCl_2 \cdot 4Zr(OH)_2H_2O$  の003面強度を測定した。

## 3. 試験結果

### 3.1 自動車用途としての諸特性評価結果

表1にMZとWUの各種特性比較のまとめを示す。MZはいずれの評価においてもWU同等の性能を有している。

耐孔あき性の結果については図2に示す。長期の腐食試験にもかかわらず, MZ, WUともに孔あきの発生は皆無であり良好な耐孔あき性を有することが確認された。MZの良好な耐孔あき性はMg含有特殊りん酸塩皮膜の効果と考えられるが, その詳細は後述する。塗装後耐食性については, 表1中に示す様にMZのふくれ幅はWU同等かむしろ良好であった。これは, めっき量がWUでは20g/m<sup>2</sup>に対してMZでは30g/m<sup>2</sup>としている影響と考えられる。

塗装密着性および塗装外観についても, 表1中に示す様に良好であった。

円筒絞りでの成形性の結果を図3に示す。LDRおよびポンチ荷重ともにMZとWUは同等の値を示した。なお, 図中には表示していないが, 同じ実験を同一材質のEG無処理(Zn30g/m<sup>2</sup>)で行ったところ, LDRは2.15, 最大ポンチ荷重は2.0と大きく劣る結果であった。すなわち, MZではEG上に形成されているMg含有特殊りん酸塩皮膜の固

表1 各種特性比較結果

	耐食性		塗装密着性		塗装外観	加工性	溶接性
	耐孔あき性	塗装後耐食性	一次	二次			
MZ	良好 (図2)	良好 (1.9 mm)	良好 (剥離0%)	良好 (剥離0%)	良好	良好 (図3)	良好 (表2)
WU	良好 (図2)	良好 (2.4 mm)	良好 (剥離0%)	良好 (剥離0%)	良好	良好 (図3)	良好 (表2)

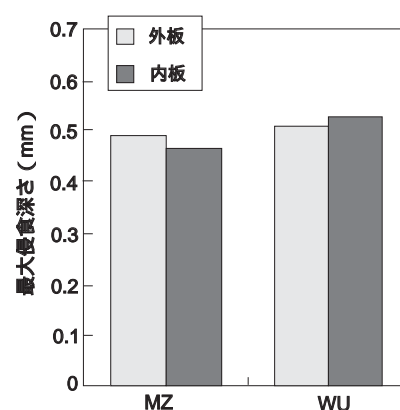


図2 耐孔あき性評価結果

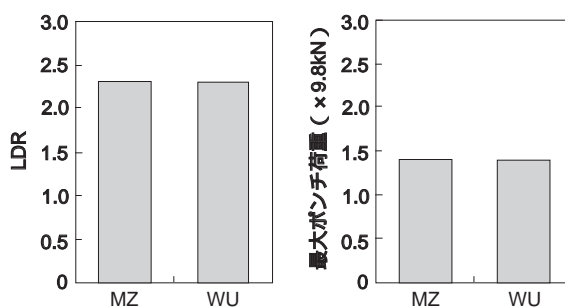


図3 LDR, 最大ポンチ荷重の評価結果

表2 スポット溶接性評価結果

	適正電流範囲			連続打点
	I <sub>min</sub> (kA)	I <sub>max</sub> (kA)	範囲 (kA)	
MZ	8.2	9.6	1.4	1000超
WU	7.6	9.0	1.4	1000超

体潤滑効果により良好な成形性が得られている。

スポット溶接性の結果を表2に示す。MZはWU同等の広い適正電流範囲を有するとともに連続打点性も良好であった。これは, 電極のCuとめっきのZnとの合金化による電極損耗の進行をMZの皮膜が有効に抑制していることを示している。

### 3.2 電気化学測定および腐食生成物解析

前述のようにMZは良好な耐孔あき性を有するが, この効果について検討するため電気化学測定と腐食生成物解析を行った。

図4, 5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(図4), 腐食前の浸漬電位はZnの電位に相当すると考えられる電位(-1V付近)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る。一方, MZでは(図5), 初期, CCT 2サイ

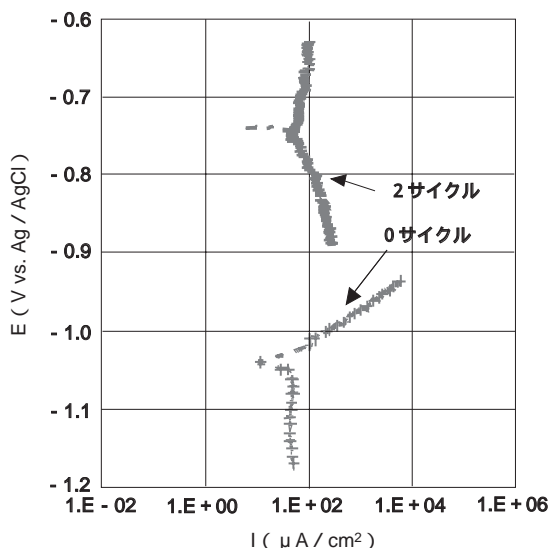


図4 EGの分極挙動(腐食前および腐食2サイクル後)

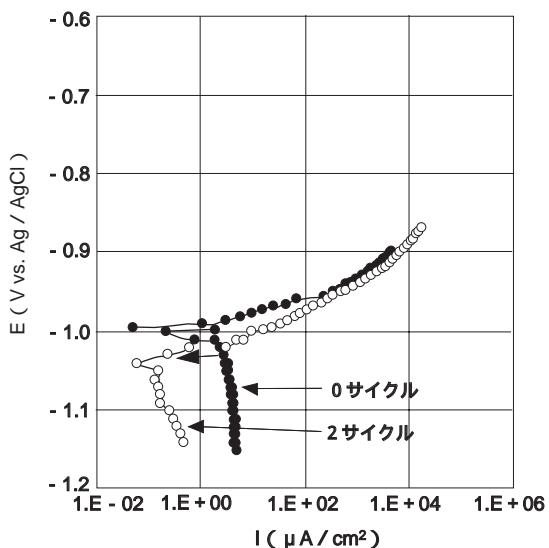


図5 MZの分極挙動(腐食前および腐食2サイクル後)

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。すなわちカソード反応である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、腐食の初期に酸素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している。すなわち、MZでは、その皮膜が、あるいは腐食後の皮膜が酸素還元反応を抑制し、これが高耐食性を示す理由の一

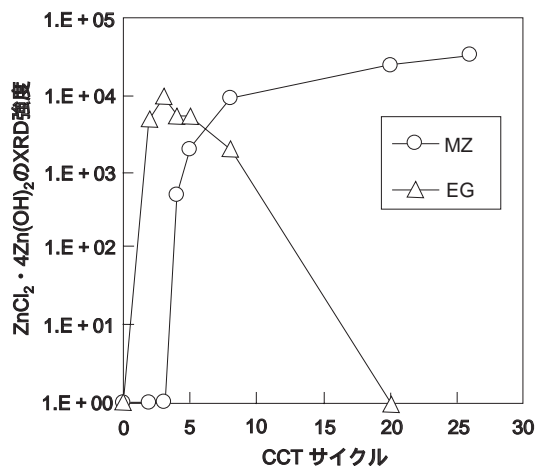


図6 腐食にともなう塩基性塩化亜鉛のXRDピーク強度の変化

つであると考えられる。

図6に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ピーク強度の変化を示す。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のに対し、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。

従来より、亜鉛の腐食生成物のうち、塩基性塩化亜鉛は保護作用が大きいとされており<sup>2)</sup>、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<sup>2)</sup>。このことから、MZのMg含有りん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の高耐食性のもう一つの理由であると推定される。

#### 4. おわりに

ジンコートMZは従来のWUと同等の耐食性、塗装性、加工性、スポット溶接性を有し、WUからの置き換えは容易であって、既に代替が進んでいる。上記の優れた特性は、新規に開発したMg含有特殊りん酸塩皮膜の効果によるところが大きい。

#### 参考文献

- 1) Hada, T.: Proc. Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH). Tokyo, Iron Steel Inst. Jpn. 1989, p.111
- 2) 岡裏二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄: 鉄と鋼, 68, A57(1982)