

論 文

UDC 669.146-122.2-415 : 620.193 : 669.715'5 : 621.793.52 : 620.198

高耐食性亜鉛-アルミニウム複合電気めつき鋼板に関する研究*

吉原 敬久**・木村 肇***・原田 俊一**

Study of High Corrosion Resistant Zinc-Aluminum Composite Electroplated Steel Sheet

Takahisa YOSHIHARA, Hajime KIMURA, and Shunichi HARADA

Synopsis:

Significant improvement of corrosion resistance of electrogalvanized steel sheet has been accomplished by codepositing particles (-250 mesh) of metallic aluminum in zinc layer. The composite coating is obtained electrolytically using a new plating bath containing zinc ion and aluminum particles dispersed.

The properties of Zn-Al composite electroplated steel sheet depend on the content of aluminum particles and the distribution of them in the plated layer. It has been found that the corrosion resistance by salt spray test is significantly improved with an increase of aluminum content in the plated layer.

Drawability, spot weldability and ED paint adhesion are also superior to those of electrogalvanized steel.

The corrosion mechanism of composite electroplated steel sheet has been studied by using electrochemical methods. It becomes clear that the codeposited aluminum particles in plated layer act as cathodes and the cathodic reaction is suppressed by the existence of some resistive film on aluminum surface, and, as a result, anodic dissolution of zinc in plated layer is remarkably decreased.

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傾向が強まり、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。とくに自動車車体用鋼板については、ハイウェ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つてきており、その対策が望まれている。

従来、もつとも一般的な表面処理鋼板としてZnめつき鋼板があるが、溶融めつき法による製品は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、電気めつき法による製品では薄めつきのものは容易に作れるが、自動車用としては耐食性が十分でない。そこで、薄めつきでかつ耐食性のよいものを得るために、電気めつき法によりZnと他の金属の合金めつきや複合めつきを行う技術の開発が種々行われている^{1)~7)}。

この観点から著者ら多くの研究を行つてきたが、その一つとして開発したのがZn-Al複合電気めつき鋼板

である⁸⁾。Alは元來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めつき層中に共析させるという新規な技術を採用した。

2. 製 造 方 法

本法でのZn-Al複合電気めつきは、Alを金属粉末としてZnめつき層中に共析させるものであるが、単に通常のZnめつき液にAl粉末を添加した複合めつき浴では浴温を高くしないとAl共析が得られず、浴中のAl粉末の溶解速度も大きくなり実用的でない。Al粉末の溶解速度を抑制するためには、めつき浴温度を下げ、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めつき液にコロイド状水酸化物Al(OH)₃、Zn(OH)₂およびほう酸を添加することによりAl粉末の溶解が著しく抑制され、Alの共析状態がきわめて均一かつ密になり、さらにめつき層に軽く圧下を加えると得られた複合めつきの被膜密着性および耐食性

* 昭和54年11月1日受付 (Received Nov. 1, 1979)

** 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*** 川崎製鉄(株)技術研究所 工博 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

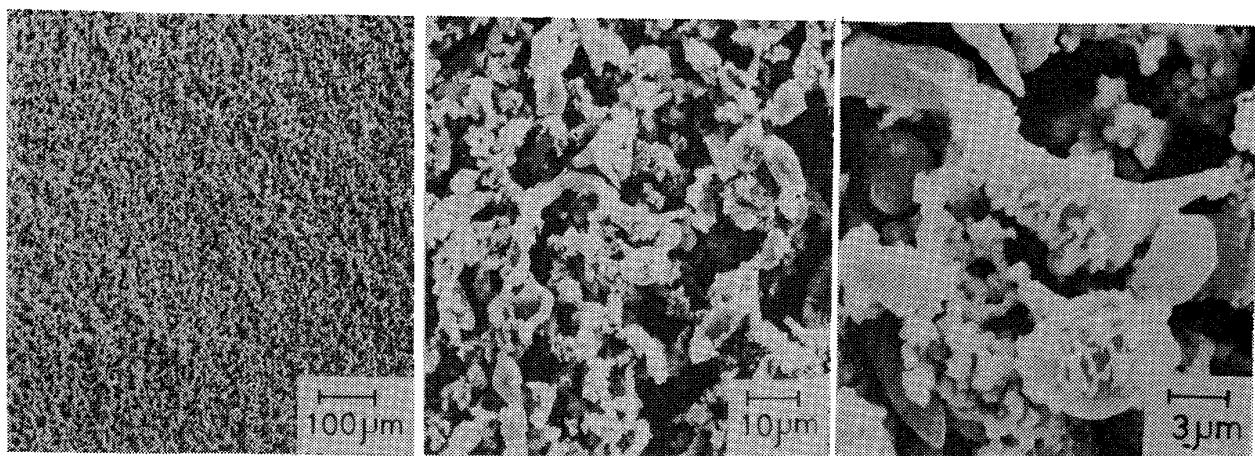


Photo. 1. Scanning electron micrographs of the surface of Zn-Al composite electroplated layer (no rolling).

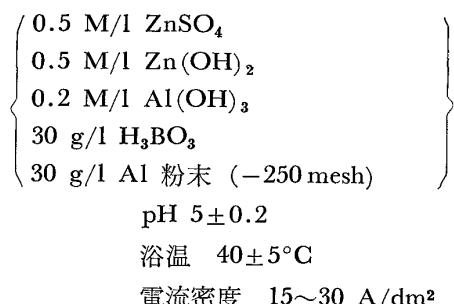
Table 1. Samples.

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

がさらに改善されることがわかつた⁹⁾¹⁰⁾。

この新規な複合めつき浴組成は次のとおりである。

Zn-Al 複合めつき浴組成



3. 品質特性

以下に Zn-Al 複合めつき鋼板の特徴を電気 Zn めつき鋼板、溶融 Zn めつき鋼板、合金化 Zn めつき鋼板およびシンクロメタルなどと比較して説明する。なお、Table 1 に供試材の記号を示す。

3.1 複合めつき皮膜構造

複合めつき被膜中の Al 粉末の共析(分布)状態について、めつき表面および断面から分析した結果を Photo. 1~3 に示す。Photo. 1 は走査型電子顕微鏡に

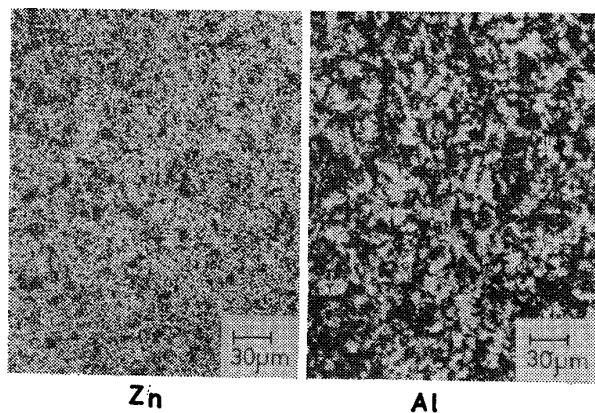


Photo. 2. Characteristic X-ray images by EPMA of the surface of Zn-Al composite electroplated layer after 2% rolling.

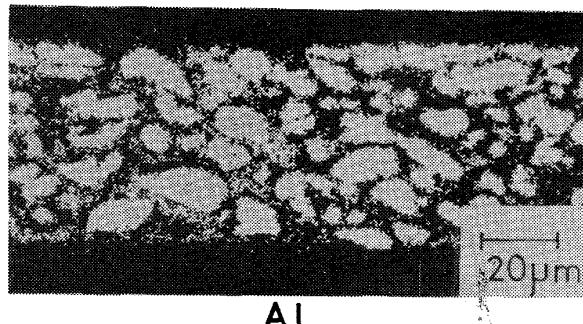


Photo. 3. Characteristic X-ray image by EPMA of the cross section of Zn-Al composite electroplated layer after 2% rolling.

よるめつ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、めつ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 Al 粉末表面には Zn の析出が見られる。これは Photo. 2 の X線マイクロアナライザ分析結果からも確かめられる。さらに Photo. 3 は、Zn 付着量 30 μm 相当になるようにとくに厚い複合めつきを施したもの

2% 壓延し、EPMA によりめつき層の断面の Zn および Al の分布を観察したものである。このように Al 粉末は複合めつき被膜の厚さ方向にもほぼ均一に分布している。

3.2 複合めつき皮膜の密着性

Zn-Al 複合めつきはめつき層中に Al 粉末が共析するのでめつきしたままの鋼板表面は粗な外観を呈する。この傾向はめつき層中の Al 粉末の共析量が多くなるのにしたがつて顕著になる。

このような表面は、めつき直後に鋼板を約 0.2% 以上軽圧延することにより、めつき層中の 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呈するようになる。また、これによつてめつきの密着性も向上し、深絞りなどの苛酷な加工を行つても被膜のはくりはほとんど生じなくなる。

3.3 めつき層の耐食性

無塗装での Zn-Al 複合めつ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。また電気 Zn めつき層中に金属 Al が共存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手法および EPMA 分析などを用いて考察した。

(1) Zn 付着量および Al 共析量の影響

Zn-Al 複合めつき鋼板の耐食性におよぼす Zn 付着量、Al 共析量および圧延の影響を Fig. 1, 2 に示す。

複合めつきの耐食性は Zn 付着量の増加に伴い向上するが、Al を共析することによつて著しく向上し、またその向上は Al 共析量の増加にはほぼ比例している。また複合めつき被膜を軽く圧下することにより耐食性が著しく向上するので、以後の特性試験はおもに 2% 圧延後の試料について行つた。

Fig. 2 は Zn-Al 複合めつき鋼板の耐食性を電気 Zn めつき鋼板および溶融 Zn めつき鋼板と比較して示す。同一めつき付着量では溶融 Zn めつき鋼板の耐食性がもつとも悪く、電気 Zn めつき鋼板はこれよりいくぶんすぐれているが、複合めつき鋼板の耐食性はこれらの比較材より飛躍的にすぐれている¹¹⁾。

(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. 4, 5 に示し、また円筒深絞り加工 (絞り比 1.9) 部の赤錆発生面積率を Fig. 3 に示す。

複合めつ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改善され、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。比較材

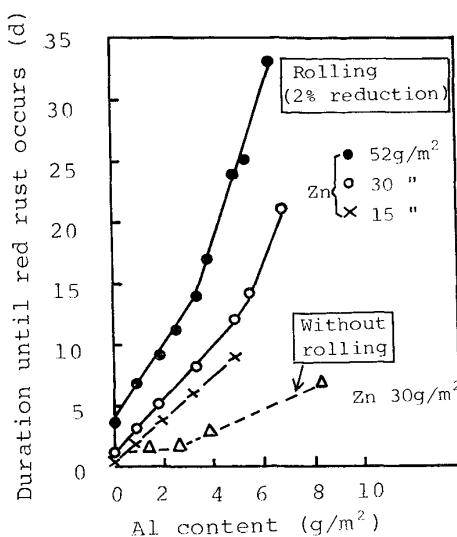


Fig. 1. Effect of Al content on corrosion resistance of Zn-Al composite electroplated steel sheets in salt spray test.

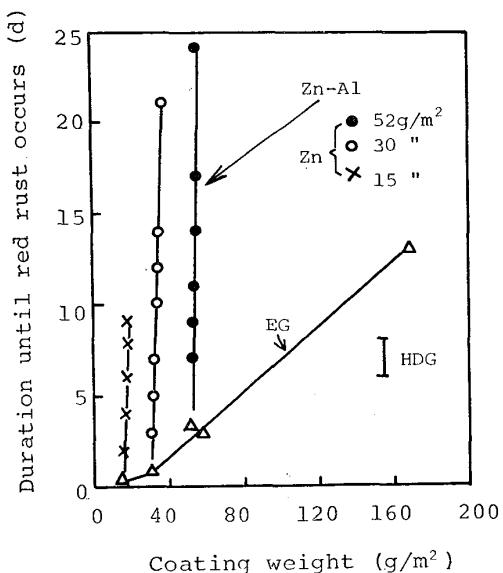


Fig. 2. Corrosion resistance of Zn-Al, EG and HDG (Salt spray test).

の電気 Zn めつき鋼板、溶融 Zn めつき鋼板の耐食性は Zn 付着量に依存し、その増加にしたがつて向上する。また合金化 Zn めつ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大きい低下は認められない。

複合めつき鋼板と電気 Zn めつき鋼板および溶融 Zn めつき鋼板の耐食性 (SST 赤錆発生日数) を同一 Zn 付着量で比較すると、複合めつき鋼板は比較材の 5~15 倍の耐食性を有している (複合めつき鋼板の耐食性は Al 共析量に依存する)。

一方、ジンクリッヂペイント系のジンクロメタルの耐

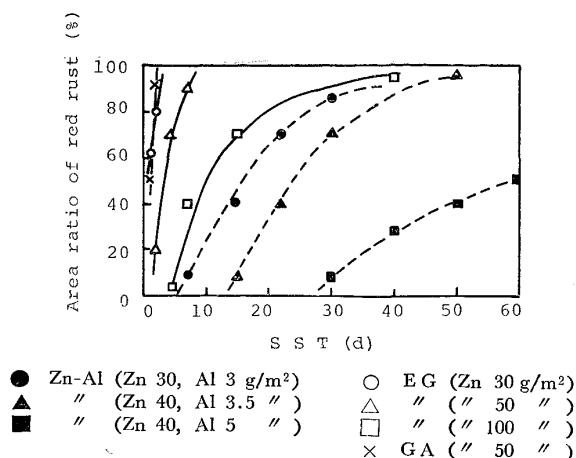


Fig. 3. Area ratio of red rust vs. time of deep-drawn (cylindrical shape) samples by salt spray test (SST).

食性は、平板では著しくすぐれているが Photo. 5 に示すように加工部の耐食性が低下し、とくに円筒、角筒深絞りなどの苛酷な加工を行ったものでは被膜のはく離に起因する耐食性の低下が認められる。

Zn めつき鋼板の主要な防食機構は、そのガルバニックアクションにあり、ピンホールや小さなめつき部分、あるいはきずや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。上述の結果から、Zn-Al 複合めつき鋼板においても Zn めつ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。

(3) めつき層中の Zn 腐食速度

Fig. 4 に、SST における複合めつき層の腐食速度をめつき層中の金属 Zn の腐食損失量によって表し、比較材の結果とともに経時的に示す。なお、めつき層中の金属 Zn の残存量は、試料表面の腐食生成物を機械的に除去したのち HCl 水溶液で溶解し、pH 調整後、EDTA を用いて滴定して求めた。

この腐食速度は Fig. 3 の赤錆発生速度とよく対応している。電気 Zn めつき鋼板と溶融 Zn めつき鋼板の Zn 腐食速度は約 30~40 g/m²/d であり、合金化 Zn めつき鋼板では約 20~25 g/m²/d であるが、複合めつき鋼板では Al 共析量の増加とともに著しく減少し、ここに示した例では約 2~5 g/m²/d である。

(4) 腐食による板厚減少

SST での腐食によつて生ずる素地鋼の板厚減少値を Fig. 5 に示す。図中に示した各試料の板厚減少値の最大、最小の範囲は、同一試験片中の部分的な板厚減少の最大、最小値を示しており、この範囲の小さいものほどより平滑な腐食をしていることを意味する。

Fig. 5 から明らかなように、複合めつきの Al 共析量が増加するのに伴い腐食による板厚減少は著しく低下

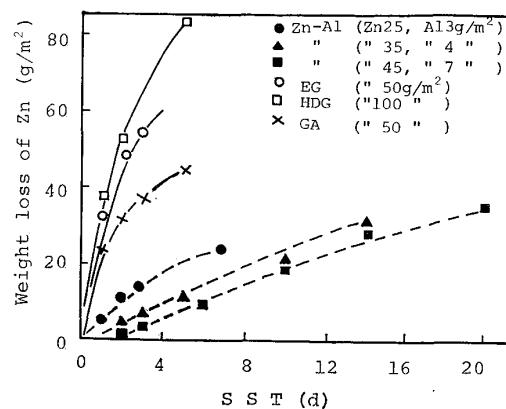


Fig. 4. Corrosion rate of metallic Zn in plated layer by salt spray test (SST).

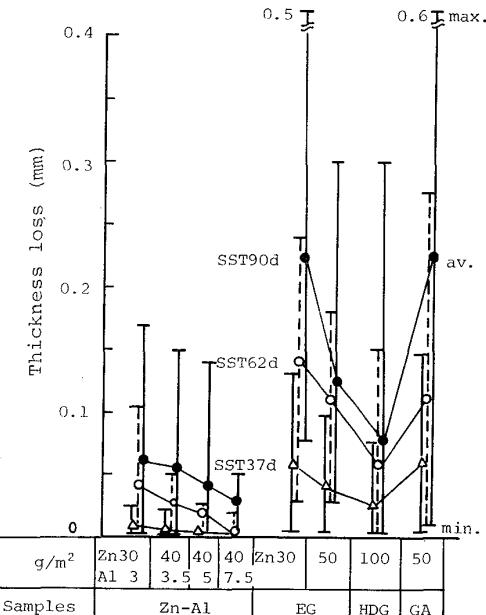


Fig. 5. Thickness loss of steel substrates with various coatings in salt spray test (SST).

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問題が生じるのは腐食による鋼板の“穴あき”現象である。この現象の大小には、Fig. 5 に示す局部的な腐食による最大板厚減少値が重要な指標となる。電気 Zn めつき鋼板や合金化 Zn めつき鋼板は局部的腐食性が強く、最大板厚減少値が著しく大きい。すなわち、Zn-Al 複合めつき鋼板は Zn めつき鋼板と比べると、腐食によつて鋼板に“穴あき”が発生するまで約 3~4 倍の耐食性(寿命)を有することになる。

(5) 電気化学的測定法による防食機構の検討

Zn-Al 複合めつき鋼板の耐食性は前述のように著しくすぐれている。このように電気 Zn めつき層中に金属 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により検討し、その防食機構について

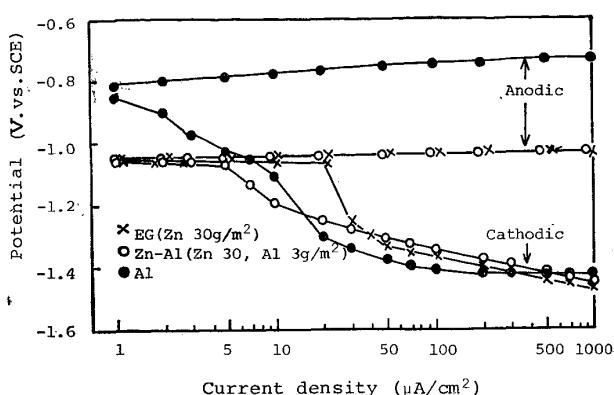


Fig. 6. Cathodic and anodic polarization curves of Zn-Al and EG in aerated 5% NaCl solution (pH 6, 30°C).

の考察を行つた¹²⁾。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る手段をとつた。

Fig. 6に複合めつき鋼板、電気Znめつき鋼板およびAl板のカソードおよびアノード分極曲線を示す。複合めつき鋼板の自然電極電位は電気Znめつ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 μA/cm²の低電流密度では複合めつき鋼板、電気Znめつき鋼板のいずれもほとんど分極しない。しかし、複合めつき鋼板では-5 μA/cm²、電気Znめつき鋼板では-20 μA/cm²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 μA/cm²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めつ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三つである。

ここで、複合めつ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亜鉛めつきに比べて著しく小さい点にある。これは、複合めつき被膜表面に露出しているAlの表面が電子伝導度の低い被膜に覆われ、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つき鋼板、電気Znめつき鋼板および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。

Photo. 6は、Zn-Al複合めつき鋼板およびこの鋼板

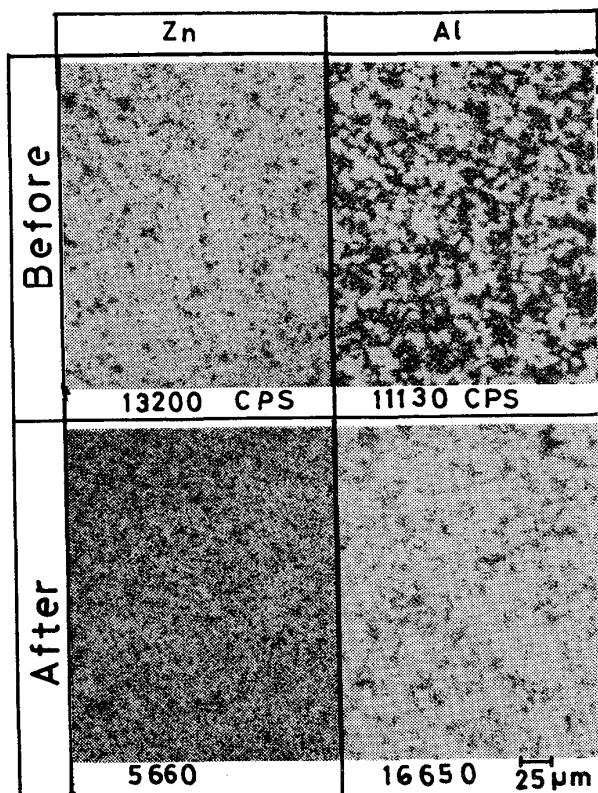


Photo. 6. Zn and Al distributions before and after anodic dissolution of Zn-Al composite electroplated layer (EPMA).

を定電流アノード溶解により電位が貴方向にジャンプ(ほぼFeの電位)した直後のものについてEPMA分析した結果を示す。アノード溶解によりZnは減少(溶解)しているが、Alは減少せず、めつき表面全体にはほぼ均一に残存分布していることがわかつた。

以上のように、Zn-Al複合めつき鋼板の耐食性はカソード支配であり、めつき表面において局部カソードを形成する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。さらに、腐食によつてZnが溶出したあとでも複合めつき層中のAl粉末は残存し、腐食生成物を保持することによつて拡散抵抗を大きくし、したがつて鉄の溶解が抑えられると考えられる。このように、Zn-Al複合めつ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の電気化学的な確証が得られた。

3.4 塗料密着性および塗装後の耐食性

Zn-Al複合めつ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述べ、さらに塗装後の防食機構について電気化学的手法による検討結果を示す¹³⁾。

(1) 化成処理性

りん酸塩処理(ポンデライト#3114, 60°C, 150sスプ

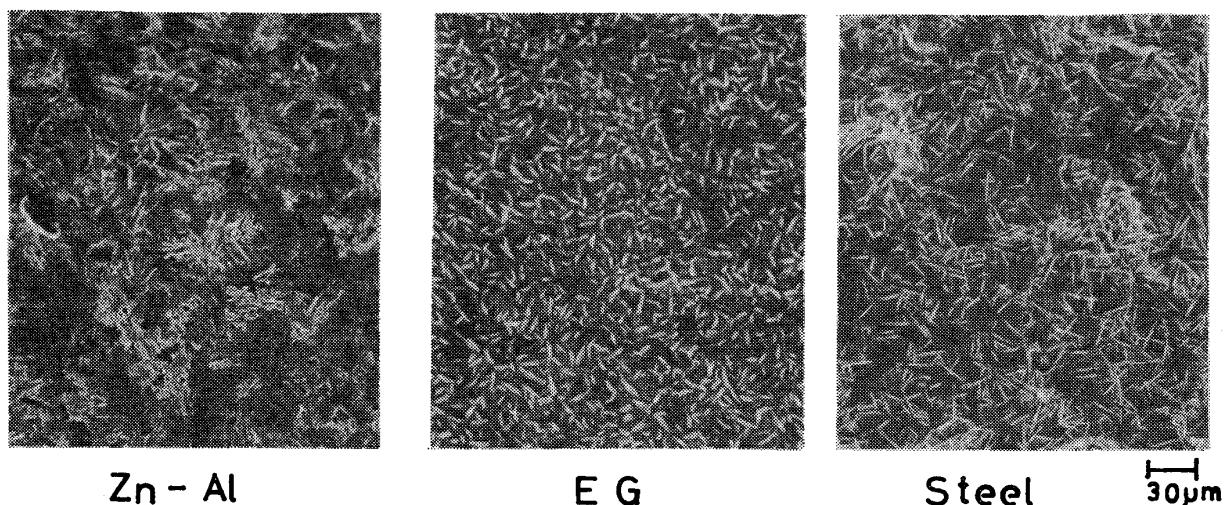


Photo. 7. Scanning electron micrographs of zinc-phosphated surfaces (Bonderite #3114, spray).

		Erichsen bulge									
		3T									
		1T									
		3 mm	5 mm	7 mm	9 mm	11 mm	13 mm	15 mm	17 mm		
		500 g	500 g	500 g	500 g	500 g	500 g	500 g	500 g		
		30 cm	30 cm	30 cm	30 cm	30 cm	30 cm	30 cm	30 cm		
		50 cm	50 cm	50 cm	50 cm	50 cm	50 cm	50 cm	50 cm		
		1 kg	1 kg	1 kg	1 kg	1 kg	1 kg	1 kg	1 kg		
		50 cm	50 cm	50 cm	50 cm	50 cm	50 cm	50 cm	50 cm		
Bending		Zn 30 Al 3	Zn 40 Al 5	Zn 30	Zn 50	Zn 100	Zn 50	8-9 μm	12-13 μm		
duPont impact (1/2 inch)										Steel	
Samples	Zn-Al			EG		HDG	GA	ZM			

Photo. 8. Paint adhesion of ED painted samples.

Thickness of ED paint : 20 μm

Paint : anodic type, Elecron #7200
Kansai Paint Co., Ltd.

レー)を施した場合の被膜結晶組織を Photo. 7 に示す。複合めつき鋼板のりん酸塩組織は、電気 Zn めつき鋼板と若干形態が異なつてゐるが、いずれもち密な結晶が得られる。また、りん酸塩被膜量も電気 Zn めつき鋼板とほぼ同等であり、複合めつき鋼板のりん酸塩処理性は電気 Zn めつき鋼板と同様にすぐれていることがわかつた。

(9) 電着塗料の密着性

りん酸塩処理後アニオニ型電着塗装(約 20 μm)を行い、加工したあとの塗料密着性を Photo. 8 に示す。複合めつき鋼板の塗料密着性は、電気 Zn めつき鋼板およびジンクロメタルなどよりすぐれている。これは、複合めつき表面にち密なりん酸塩被膜が形成されるだけでなく、複合めつき表面特有の微細な凹部が存在するため、

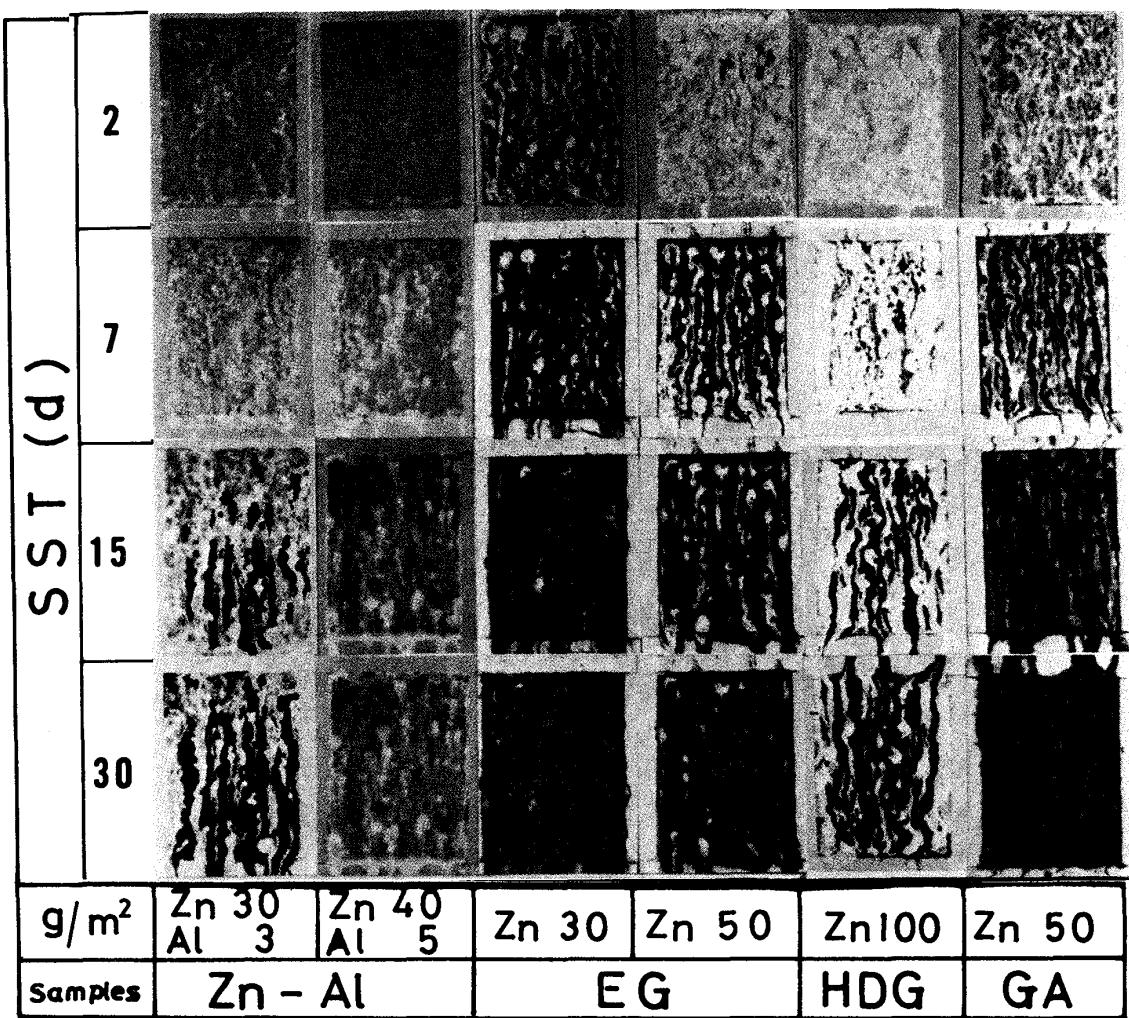


Photo. 4. Appearances of flat samples after salt spray test (SST).

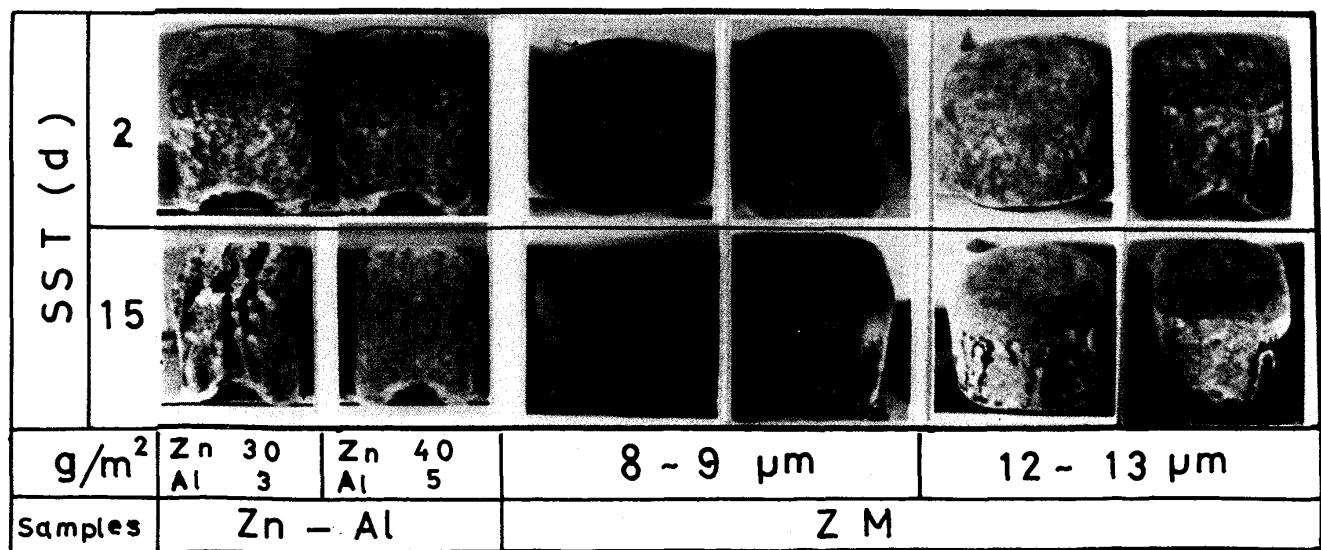


Photo. 5. Appearances of deep-drawn samples after salt spray test (SST).

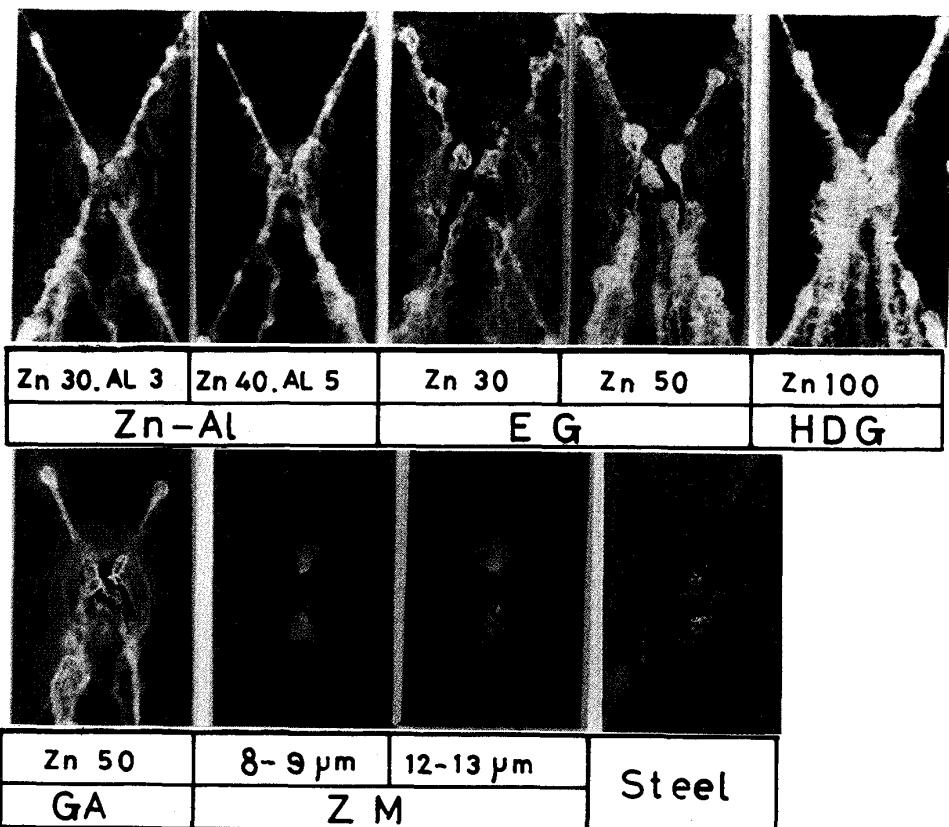


Photo. 9. Appearances of ED painted samples after salt spray test for 20 days.

(Thickness of ED paint : 5 μm)

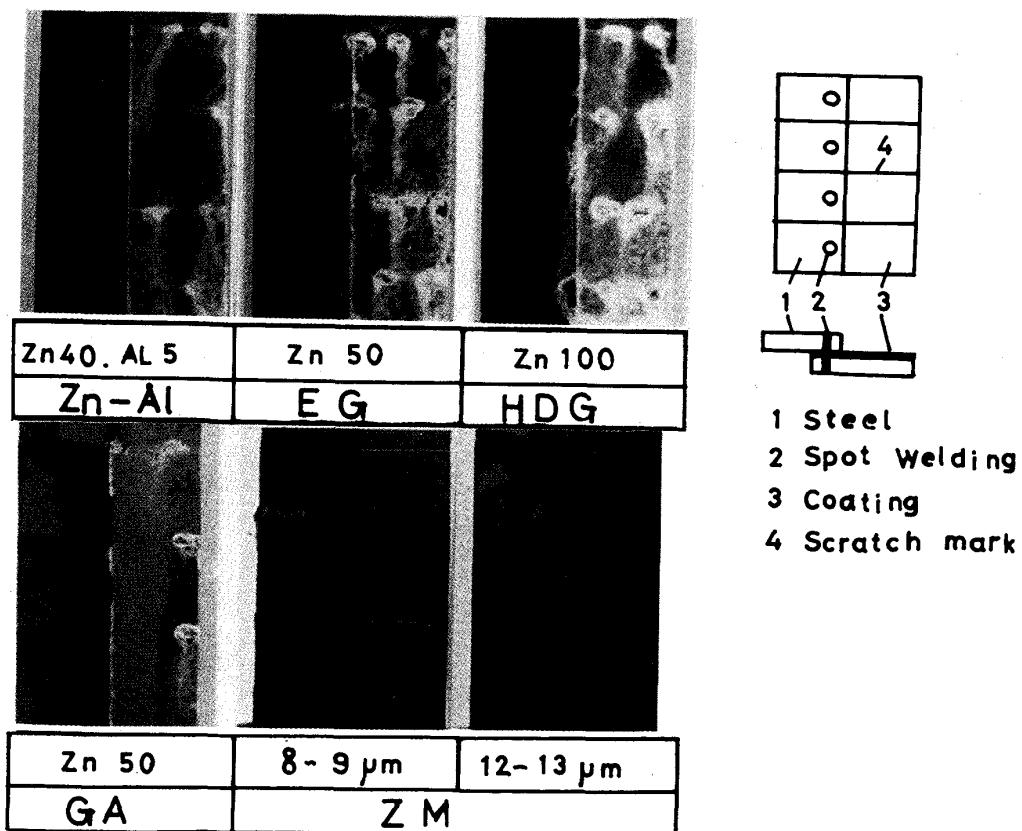


Photo. 10. Corroded appearances of samples weld-jointed and ED painted in salt spray test for 20 days.
(Thickness of ED paint : 5 μm)

投げよう効果が向上したためと考えられる。

(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、腐食環境としてはもつと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。塗膜厚が薄くなるにしたがつ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。とくに塗膜厚 $5 \mu\text{m}$ の場合について Photo. 9 に示す。

複合めつき鋼板は、電気 Zn めつき鋼板および溶融 Zn めつ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 めつき鋼板およびジンクロメタルでは複合めつ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

(あるいはきわめて乏しい)ためクロスカットなどの塗膜欠陥部では局部腐食が進行し、素地鋼の板厚方向への腐食が大きくなり鋼板の穴あきが懸念される。

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. 10 に示す。

塗膜厚 $20 \mu\text{m}$ の場合、複合めつき鋼板と電気 Zn めつき鋼板および溶融 Zn めつき鋼板は、Zn の犠牲防食作用の結果としてめつき面側に白錆が発生し、冷延鋼板側では塗膜ふくれを生ずる。一方、犠牲防食作用のない合金化 Zn めつき鋼板およびジクロメタルでは、その処理面側の塗膜はほぼ完全に保護されているが、冷延鋼板側での塗膜ふくれ、発錆が著しい。

また、塗膜厚 $5 \mu\text{m}$ の場合、塗膜が薄いため前述の防食効果の傾向がより顕著になる。Zn-Al 複合めつき鋼板の場合は、めつき面および冷延鋼板側いずれにおいても塗膜ふくれや発錆が少なく、複合めつきによる適度な犠牲防食作用により、溶接部においてもめつき面側および冷延鋼板側とがバランスのとれた耐食性を有していることがわかつた。

(4) 電気化学的測定法による検討

塗装板の防食機構あるいは防食性能について、塗膜下の分極を調べることのできるコロージョンレートメータ(AT 101型、日本ペイント製: ポテンショスタットを基本とする装置)¹⁴⁾を用い、 $5\% \text{NaCl}$ 水溶液を試験液(空気開放、静止、 35°C)とし、電位掃引速度 $50 \text{ mV}/$

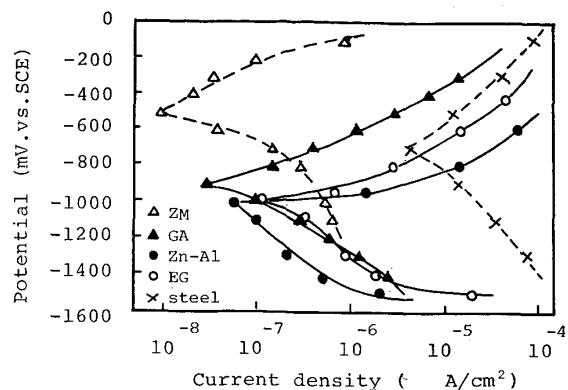


Fig. 7. Cathodic and anodic polarization curves of ED painted samples immersed in 5% NaCl solution at 35°C for 7 days.
(Thickness of ED paint: $5 \mu\text{m}$).

min の動電位法によりカソード、アノード両分極曲線を求めて検討した。なお、腐食電流はカソード、アノード両分極曲線のターフェル外挿線の交点から求めた。

Fig. 7 は、Zn-Al 複合めつき鋼板および比較材に ED 塗装($5 \mu\text{m}$)を施したのち、 $5\% \text{NaCl}$ 液(35°C)で 7 日間浸漬したものについての分極曲線を示す。複合めつき鋼板および電気 Zn めつき鋼板は、電解液中の溶存酸素の還元反応が律速となるカソード支配型の分極になるが、合金化 Zn めつき鋼板および冷延鋼板では混合支配型の分極を示す。

これらの ED 塗装材を $5\% \text{NaCl}$ 液(35°C)中で浸漬した場合の腐食電流はいずれにおいても、浸漬経時に増大した。これは塗膜の劣化により浸透性が増大し、また塗膜下の腐食反応により塗膜欠陥部が徐々に増加し、腐食面積が増大しているものと考えらる。

このように、Zn-Al 複合めつき鋼板は電気 Zn めつき鋼板および溶融 Zn めつき鋼板に比べて塗膜下での腐食電流が小さく、塗装後の耐食性もすぐれていることの電気化学的な確証が得られた。

3.5 スポット溶接性

Zn-Al 複合めつき鋼板のスポット溶接性について、電気 Zn めつき鋼板および冷延鋼板を比較材として検討した。なお、電極には Cu-Cr 合金を用い、チップ先端径 4.8 mm 、頂角 120 度とした。

(1) 溶接電流の影響

加圧力 150 kg 、通電時間 20 C/S と一定にした場合の溶接電流と溶接部の引張強度の関係を Fig. 8 に示す。

8000 A 以下の電流域では、複合めつき鋼板および電気 Zn めつき鋼板は冷延鋼板に比べて引張強度が低下する。これは、めつき層の Zn が溶けて広がり溶接部の電流密度が低下することによるものと考えられる。しか

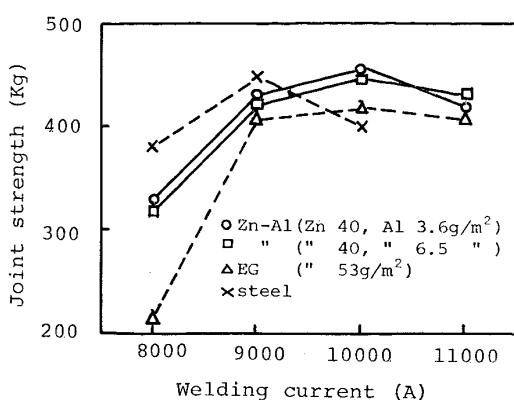


Fig. 8. Relation between welding current and strength of welded joint.

Electrode : Cu-Cr, Chip dia : 4.8 mm,
Thickness : 0.7 mm (SPCC), Welding
time : 20 c/s, Electrode force : 150 kg.

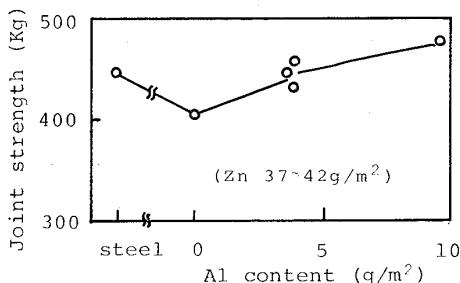


Fig. 9. Relation between Al content in composite layer and strength of welded joint.

Welding current : 9000A, Welding time : 20 c/s, Electrode force : 150 kg

し、9000 A 以上の電流域では、冷延鋼板の引張強度と大差なく、米国溶接機械製造協会 (RWMA) の軟鋼板に関する標準溶接条件表の最良条件 (A クラス : 板厚 0.8 mm で 379~501 kg) の引張強度が得られる。また複合めつき面と冷延面の組み合わせ方による溶接部の引張強度の差はほとんど認められなかつた。

(2) 複合めつき層中の Al 共析量の影響

Fig. 9 に複合めつき層中の Al 共析量とスポット溶接部の引張強度の関係を示す。

Fig. 9 から明らかなように、Zn めつき層中に共析した金属 Al (10 g/m² 以下) はスポット溶接での引張強度に悪影響をおよぼさないことがわかつた。

したがつて、高耐食性が要求される自動車用鋼板として、Zn 付着量が少なくでき、かつ高耐食性が得られる Zn-Al 複合めつき鋼板はスポット溶接の面からも有利である。

なお、適当な溶接条件では連続打点 3000 回までスポット溶接部の引張強度の低下がなく、連続溶接が十分可能であることも確認された。

3.6 深絞り加工性

Zn-Al 複合めつき鋼板の片面めつき材を用い、めつき面をダイ側にして円筒絞りした場合の深絞り加工性 (限界絞り比 : LDR) は、電気 Zn めつき鋼板に比べてすぐれており、LDR が 0.15 程度向上する。これは、複合めつき表面に複合めつ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ますことに起因するものと考えられる。

4. 結論

新しく開発した高耐食性 Zn-Al 複合電気めつき鋼板の製造方法を紹介し、さらに品質特性、とくに最近耐食性への要求がますますきびしくなつてきている自動車用防錆素材としての性能について述べた。また、電気 Zn めつき層中に金属 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も電気化学的手法により検討し、考察した。おもな結果は、次のとおりである。

(1) 電気 Zn めつき層中に 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 めつき鋼板に比べて約 5~10 倍と飛躍的に向上する。

(2) したがつて、腐食による鋼板の板厚減少が小さく、“穴あき”までの寿命が著しく延長する。

(3) きず部分や端面などに対しては犠牲防食性を有し、したがつて加工部においても平板と同様にすぐれた耐食性が得られる。

(4) 塗料密着性および塗装後の耐食性がすぐれ、とくに塗膜厚が薄い場合、電気 Zn めつき鋼板に比べてすぐれた特性を示す。また、冷延鋼板との接合、塗装部でも、冷延面とめつき面のいずれもがバランスのとれたすぐれた耐食性を示す。

(5) 薄目付けで高耐食性が得られるので、厚めつきの溶融 Zn めつき鋼板あるいは電気 Zn めつき鋼板に比べ、スポット溶接性が有利である。

(6) 複合めつき鋼板の腐食はカソード支配であり、めつき層中の Al 粉末が酸素還元反応を抑制し、アノードとなる Zn の溶解を抑制するとともに、Al 粉末により保持される腐食生成物が拡散抵抗を大きくするため腐食速度が著しく小さい。

以上のように、Zn-Al 複合電気めつき鋼板は通常の電気 Zn めつき鋼板、溶融 Zn めつき鋼板、合金化 Zn めつき鋼板およびジンクロメタルに比べ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きわめて有望であることがわかつた。

文 献

- 1) R. V. WILLIAMS: Electroplating and Metal Finishing, 19 (1966), p. 92
- 2) E. C. KEDWARD : Electroplating and Metal Finishing, 25 (1972), p. 20
- 3) R. BAZZARD and P. J. BODEN: Trans. Inst. Metal Finishing, 50 (1972), p. 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), p. 220
- 6) S. J. HARRIS and BODEN: Electroplating and Metal Finishing, 26 (1973), p. 9
- 7) M. PUSHPAVANAM, G. VARADAJAN, S. KRISHNAMURTHY, and B. A. SENOI: Electroplating and Metal Finishing, 27(1974), p. 10
- 8) 木村 肇, 吉原敬久, 原田俊一: 特開昭 51-143534, (1976)
- 9) 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), p. 108
- 10) 吉原敬久, 木村 肇, 原田俊一: 特開昭 54-4249 (1979)
- 11) 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), p. 110
- 12) 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), p. 98
- 13) 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), C-7
- 14) 山本 隆, 尼子 宏: 防食技術, 28(1979), p. 444