

技術報告

UDC 621.357 : 669.146-122.2-415 : 620.193 : 669.15'5

亜鉛-鉄合金電気めつき鋼板の諸特性*

福塚 敏夫**・梶原 和一***・三木 賢二***

The Properties of Zinc-Iron Alloy Electroplated Steel Sheets

Toshio FUKUZUKA, Kazuichi KAJIWARA, and Kenji MIKI

Synopsis:

Processes for the zinc-iron alloy electroplating on steel sheets, and the properties of these alloy electroplated steel sheets in comparison with the zinc electroplated steel sheets, were described.

(1) The composition of zinc-iron alloy electroplating was varied with the bath compositions and plating conditions, the iron content of the plating increased with the increase of iron content to zinc content in the bath, the plating current density and the pH of the plating bath, and decreased with the raise of bath temperature.

(2) Zinc-iron alloy electroplated steel sheets showed the good spot weldability according to the increase of the iron content of the plating, and this tendency was remarkable when the welding current was low.

(3) Zinc-iron alloy electroplated steel sheets with the iron content of 7% to 25% showed the best corrosion resistance and also the red rust produced on the plating was least.

(4) Zinc-iron electroplated steel sheets on which the electropainting was applied after phosphate treatment also showed better corrosion resistance than the zinc electroplated steel sheets according to the increase of iron content of plating.

1. 緒 言

カナダ、北欧などにおいては冬期の積雪結氷による自動車の交通障害を除くために、多量の岩塩などの凍結防止剤を散布している。こうした道路管理によつて冬期における自動車の走行も容易になつてはいるが、その反面大量の凍結防止剤散布による自動車車体の腐食が問題になつてはいる。

このような事態に対処するため、自動車メーカーでは亜鉛めつき鋼板、防錆塗装鋼板などの防錆鋼板を多量に使用し始めており、今後はこれらのものよりさらに耐食性、溶接性、塗装性および加工性などが優れた表面処理鋼板の供給を鉄鋼材料メーカーに求めている^{1)~3)}。

そこで電気亜鉛めつき鋼板についてその耐食性向上策を考えてみると、まずこれを合金めつきに代替することが有力な手段であり、合金めつき層の種類とめつき層の組成いかんによつては耐食性が向上し、溶接性も十分であり塗装性にも優れることが期待される。このような観点から亜鉛-鉄合金めつき^{4)~6)}を選定し、品質の優れた亜鉛-鉄合金めつき層を得るためのめつき浴の組成、めつき

時の電解条件を求めた。

2. 実験方法

2.1 亜鉛-鉄合金電気めつき方法

試料には市販の冷延鋼板 (0.8 t × 50 w × 100 l mm) を用い、めつき前処理工程としては、水酸化ナトリウム溶液中の電解脱脂後水洗を行い、さらに希硫酸液中の酸洗とその後の水洗を行つた。

めつき浴は次のものを用いた。

FeSO ₄ ·7H ₂ O	250 g/l
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	10~100 g/l
(NH ₄) ₂ SO ₄	120 g/l
KCl	10 g/l
C ₆ H ₈ O ₇	0.5 g/l

ここで (NH₄)₂SO₄ は溶液の電導性を向上し、KCl は陽極を均一に溶解させ、クエン酸は浴中に化成される Fe³⁺ に対しての錯化剤として働き、Fe(OH)₃ の沈澱を防止する作用をもっている。なお陽極には亜鉛板を用いた。

電解条件は、現在実施されている亜鉛めつきと同一条件

* 昭和 54 年 10 月 17 日受付 (Received Oct. 17, 1979)

** (株)神戸製鋼所中央研究所 工博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

*** (株)神戸製鋼所中央研究 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakino-hama-cho Fukiai-ku Kobe 651)

件範囲で使用することを考慮し、電流密度 10~40 A/dm²、浴温度 40~70°C、pH 1~4 の範囲とし、スクレーパー攪拌を行つた。

めつき層中の亜鉛および鉄濃度分析は、めつき前後の重量測定によりめつき付着量を算出したのち、塩酸にてめつき層を溶解し、めつき層中の亜鉛濃度を原子吸光分析により測定したのち、めつき付着量から亜鉛量を差し引くことによりめつき層中の鉄濃度を算出した。

2.2 亜鉛-鉄合金めつき品の確性試験方法

2.2.1 点溶接試験

点溶接は、RWMA 規格に準じて実施し、点溶接後引張り試験により点溶接部のせん断引張り強度を求めた。

浴接時の作業条件を次に記す。

交流電源	60 サイクル
チップ先端径	6 mm
加圧力	200 kg
初期加圧時間	40/60 s (40 サイクル)
溶接時間	12/60 (12 サイクル)
保持時間	20/60 (20 サイクル)

2.2.2 めつき層の腐食試験

めつき層の腐食試験としては、塩水浸漬試験と塩水噴霧試験を行つた。すなわち、塩水浸漬試験では 5% NaCl 溶液中 (室温) にめつき品を浸漬し、一定時間後 5% NaCl 溶液中に溶出した亜鉛および鉄量を原子吸光分析装置により定量した。塩水噴霧試験では、既知重量のめつき品を JIS Z 2371 に準じて一定時間塩水噴霧試験を行つたのち、2% NH₄Cl 水溶液中 (60°C) に 15min 間浸漬し、水洗しながら脱脂綿で軽くこすり除錆したのち、乾燥、秤量して腐食減量を算出した。

2.2.3 電着塗装性試験

亜鉛-鉄合金めつき品を市販脱脂剤 (日本パーカーライジング製 FC-4326) を用いてスプレー式の脱脂を行つた後、市販の表面調整剤 (日本パーカーライジング製パーコレンW) を用いて浸漬処理し次に市販のりん酸塩処理剤 (日本パーカーライジング製 Bt 137) を用いてスプレー式のりん酸塩処理を行つた場合と行わない場合について、アニオン型電着塗装 (塗膜厚: 20 μ) を行い塗装品のクロスカット塩水噴霧試験を実施した。なお結果の評価は、クロスカットからの最大ふくれ幅 (両側ふくれ幅の 1/2, 単位 mm) による評点とクロスカット以外からの点錆またはブリストの発生状況による腐食評点 (点錆またはフクレの数が 8 個で評点 1 とした。) の和が 3 となるときの塩水噴霧時間で行つた。

3. 試験結果および考察

3.1 亜鉛-鉄合金めつきにおけるめつき諸条件とめつき層の組成

めつき層の合金組成におよぼすめつき浴組成並びにめつき条件 (電流密度、浴温度、浴 pH) の影響を検討した。

3.1.1 めつき浴組成とめつき層の組成

めつき浴中の [Fe]/[Fe+Zn] 比を変え、浴温度 50°C、pH 2、電流密度 10, 20, 30, 40 A/dm² で電解を行つた時の合金めつき組成を Fig. 1 に示す。めつき浴中の対亜鉛鉄濃度が増加するに従いめつき層中の鉄濃度も増加するが、両者の関係は直線的に変化せず、めつき浴中の対亜鉛鉄濃度の増加に比べ、めつき層中の亜鉛に対する鉄の析出量が少ない曲線となつた。伊藤⁹⁾、青谷⁴⁾ らによる亜鉛-鉄合金電着に関する研究によると、めつき浴組成と合金めつき組成との間には、貴な金属 ($E_{Fe}^0 = -0.44$ V) より卑な金属 ($E_{Zn}^0 = -0.76$ V) が優先的に析出する異常型電着の現象が認められており、本研究の場合にも同様に亜鉛の優先的析出が起こり、めつき層中の対亜鉛鉄濃度が浴中の対亜鉛鉄濃度よりも減少する異常型電着を示した。しかし、電流密度が高くなるに従いめつき層中の鉄濃度は増加し、正規型電着に近づくことが認められた。

3.1.2 浴温度とめつき層の組成

めつき浴中の対亜鉛鉄濃度を変え、電流密度 30 A/dm²、pH 2、浴温度 40, 50, 60, 70°C で電解を行つた時の合金めつき組成を Fig. 2 に示す。浴温度が高くなるに従いめつき層中の鉄濃度は減少した。また浴中の対亜鉛鉄

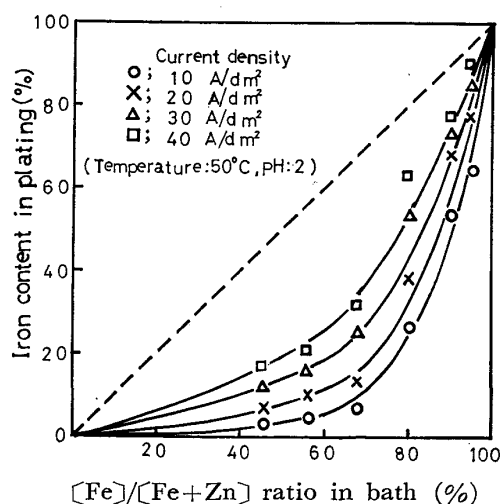


Fig. 1. Relation between the iron ratio in the zinc-iron alloy plating and the bath composition.

濃度に対してめつき層中の対亜鉛鉄濃度はきわめて低いが、浴温度の低下および浴中の対亜鉛鉄濃度の増加によ

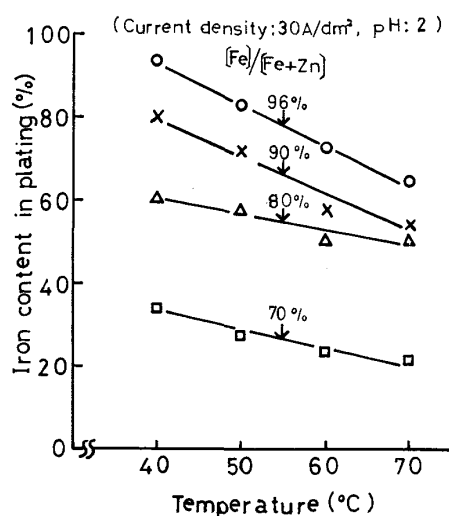


Fig. 2. Effect of the bath temperature on the zinc-iron alloy plating.

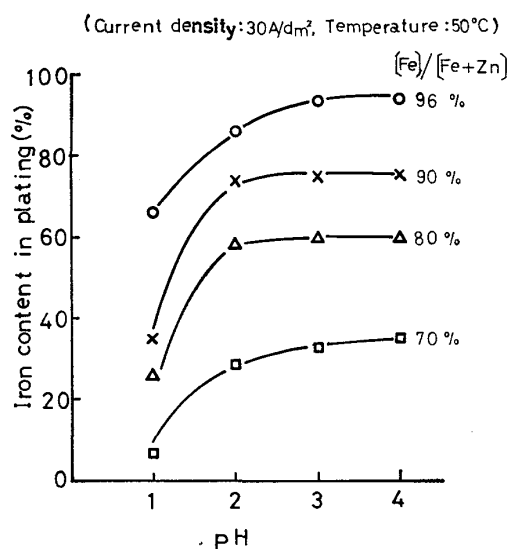


Fig. 3. Effect of the pH plating bath on the zinc-iron alloy plating.

つて正規型電着に近づくことが認められた。

3.1.3 浴液 pH とめつき層の組成

めつき浴中の対亜鉛鉄濃度を変え、電流密度 30 A/dm²、浴温度 50°C、pH 1, 2, 3, 4 で電解を行つた時の合金めつき組成を Fig. 3 に示す。pH の上昇とともにめつき層中の鉄濃度は増加し、pH が 1~2 の間で急激な増加が認められたのに対し、pH が 2~4 の間での増加の割合は緩慢であつた。この場合でもめつき層中の鉄濃度は、浴中の対亜鉛鉄濃度に比べきわめて低い値を示すが pH の上昇および浴中の対亜鉛鉄濃度の増加によつて正規型電着に近づくことが認められた。さらに pH が 3~4 になるとめつき浴中の 3 価鉄錯塩の安定性が悪くなるからであろうが Fe(OH)₃ の沈澱を生じるようになり、めつき外観が不均一となつた。

以上の結果より、亜鉛-鉄合金めつき層中の鉄濃度はめつき浴中の対亜鉛鉄濃度の増加、電流密度の増加、浴温度の降下、pH の上昇によつて増加する。まためつき層中の対亜鉛鉄濃度は、浴中の対亜鉛鉄濃度に比べて低く、その傾向は浴中の対亜鉛鉄濃度が低い場合に著しい。

3.2 亜鉛-鉄合金めつき層の組成と諸特性

めつき組成の異なる4種の亜鉛-鉄合金電気めつき鋼板について、点溶接性、耐食性、電着塗装性の検討を行つた。試料作成時のめつき浴組成、めつき条件と得られた亜鉛-鉄合金めつき鋼板の合金めつき層の組成を Table 1 に示す。なお比較材として電気亜鉛めつき鋼板と冷延鋼板を用いた。

3.2.1 点溶接性

めつき層の組成を異にする亜鉛-鉄合金電気めつき鋼板について、溶接電流を変えて点溶接を行い溶接部のせん断引張り強度試験を行つた。結果を Fig. 4 に示す。

めつき層中の鉄濃度の影響は溶接電流が 7 000~8 000 A と低い電流域に限つて認められ、めつき層中の鉄濃度が多くなるに従い、せん断引張り強度は大きくなつた。

Table 1. Specimens for spot weldability, corrosion resistance and electropaintability test.

Sorts of specimen	Plated metal (%)		Plating bath composition (g/l)					Plating conditions	Weight of plating (g/m ²)
	Fe	Zn	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	FeSO ₄ ·7H ₂ O	(NH ₄) ₂ SO ₄	KCl	C ₅ H ₈ O ₇		
Zinc-Iron alloy plated steel sheet	7	93	100	250	120	10	0.5	Temperature : 50°C pH : 1 Current density : 30A/dm ²	40
	25	75	50						
	30	70	25						
	65	35	10						
Zinc plated steel sheet	—	100	400	—	30	—	—	—	40
Cold rolled steel sheet	—	—	—	—	—	—	—	—	—

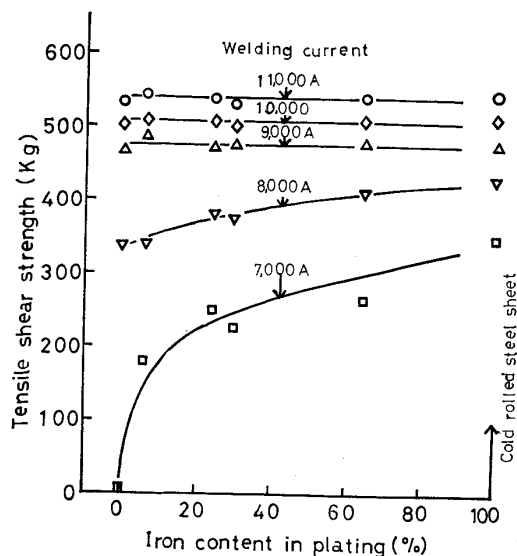


Fig. 4. Relation between the iron content in the zinc-iron alloy plating and the spot welding strength.

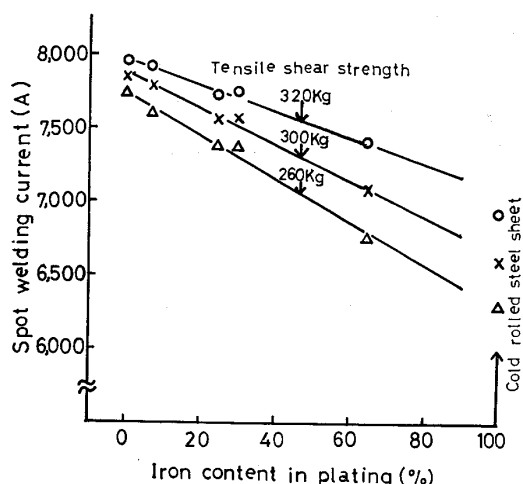


Fig. 5. Relation between the iron content in the zinc-iron alloy plating and the minimum welding current.

さて Table 2 は点溶接後の継手強度に関する JIS 規格 (JIS Z 3611) で鋼板の点溶接後に必要な継手強度を板厚別に示したものであり、Fig. 5 は本研究で使用了 0.8 mm 厚の鋼板に対して Table 2 に示されたせん断引張り強度を得るために必要な溶接電流とめつき層中の鉄濃度の関係を測定したものである。これにより、所定のせん断引張り強度を得るために必要な溶接電流はめつき層中の鉄濃度が高くなるほど小さくなり、めつき層中の鉄濃度が 65% になると電気亜鉛めつき鋼板に比べて 600~1000 A 低い電流値でも溶接が可能となることが判明した。一般に電気亜鉛めつき鋼板では、素地鋼板に比べて融点の低い亜鉛 (420°C) をめつきしているために、このものに対して点溶接を実施するときには素地鋼

Table 2. Tensile shear strength required after spot welding. (JIS Z 3611).

Thickness of steel sheets	Minimum (kg)	Average of three specimens (kg)	Average of ten specimens (kg)
0.6	170	200	210
0.8	260	300	320
1.0	380	400	470
1.2	510	590	620
1.6	800	930	990
2.0	1080	1250	1330
2.3	1330	1520	1670

板が溶融する前にめつき層が軟化溶融してその結果、通電面積が増加するため電流値規制の溶接では溶接部の電流密度が減少することになる。従つて所要のせん断引張り強度を得るためには冷延鋼板に比べて高電流が必要になると言われている⁹⁾¹⁰⁾。それに対し亜鉛-鉄合金電気めつき鋼板では、めつき層が融点の高い鉄と亜鉛の合金よりなるため、溶接部の電流密度が減少し難く、亜鉛めつき鋼板に較べて低電流域での溶接が可能になったと考えられる。

以上の結果、亜鉛-鉄合金電気めつき鋼板は、溶接電流の高い範囲では電気亜鉛めつき鋼板と同等のせん断引張り強度を示す。また溶接電流の低い範囲ではめつき層中の鉄濃度が高くなるほど点溶接後のせん断引張り強度が大きくなり、したがつて所定の継手強度を得るため必要な溶接電流は電気亜鉛めつき鋼板に比べてかなり低くてよい。

3.2.2 めつき層の耐食性

めつき層の組成を異にする亜鉛-鉄合金電気めつき鋼板について、塩水浸漬試験法 (5%NaCl 中) による腐食試験と塩水噴霧試験法による腐食試験を行い、規定時間経過後の赤錆発生範囲と腐食減量を測定することにより、めつき層の耐食性を判定した。

(1) 塩水浸漬試験法による腐食試験

目視観察によると赤錆発生の状況は、めつき層中の鉄濃度が高くなるほど発生面積が大きくなり、めつき層中の鉄濃度が 30% 以上では、浸漬時間 24 h 後全面に赤錆が発生した。また冷延鋼板表面に発生した赤錆は発生場所によりその進行程度が異なり進行のはげしい所では浮き上がっているが、亜鉛-鉄合金めつき鋼板に発生した赤錆は全面に均一であり緻密であつた。

次にめつき層中の鉄濃度と腐食減量の関係を Fig. 6 に示す。これにより亜鉛-鉄合金電気めつき鋼板の腐食減量は、電気亜鉛めつき鋼板および冷延鋼板に比べて少量であることがわかる。特にめつき層中の鉄濃度が 7~30% の範囲が最も少ない。またその傾向は試験期間が長くな

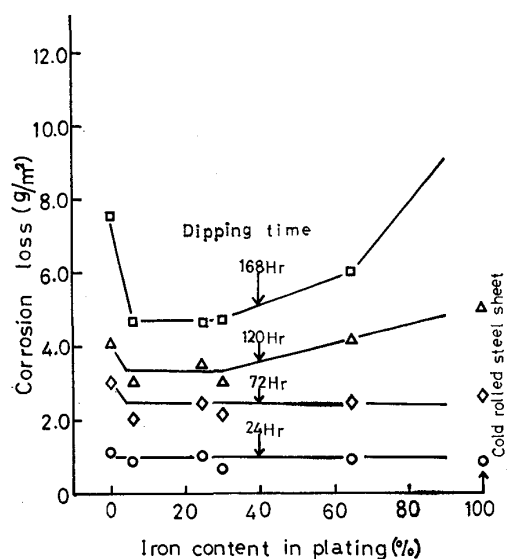


Fig. 6. Relation between the iron content in the zinc-iron alloy plating and the corrosion loss of the plating in 5% NaCl solution.

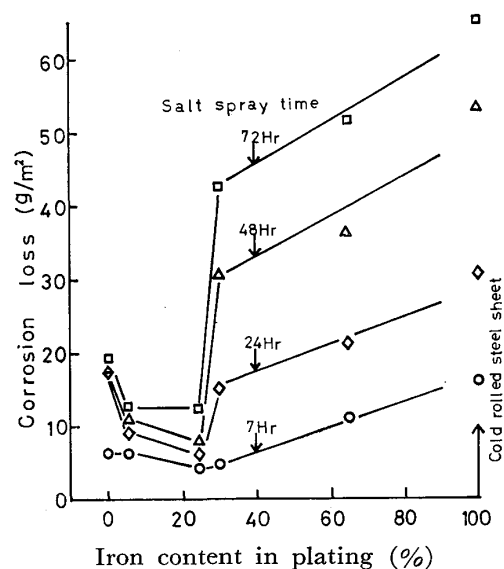


Fig. 7. Relation between the iron content in the zinc-iron alloy plating and the corrosion loss of the plating by salt spray test.

るほど顕著に認められた。

(2) 塩水噴霧試験法による腐食試験

赤錆発生面積は、塩水浸漬試験法と同様めつき層中の鉄濃度が高くなるほど大きくなり、めつき層中の鉄濃度が 30% 以上では塩水噴霧時間 24 h が全面に赤錆が発生した。また冷延鋼板上と亜鉛-鉄合金めつき鋼板上の赤錆の発生状況の違いは前述の塩水浸漬試験におけると同様であつた。

めつき層中の鉄濃度と腐食減量の関係を Fig. 7 に示

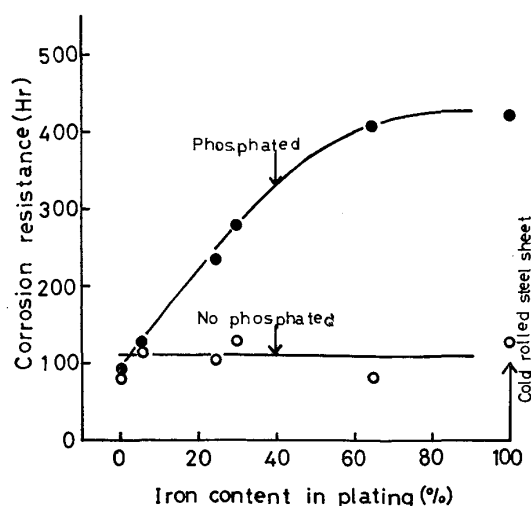


Fig. 8. Relation between the iron content in the zinc-iron alloy plating and the corrosion resistance after electrophoretic coating.

す。これによると亜鉛-鉄合金めつきにおける耐食性良好なめつき層中の鉄濃度範囲は 7~25% であり、冷延鋼板はもとより電気亜鉛めつき鋼板に比べても、1.5~2 倍の耐食性を示した。

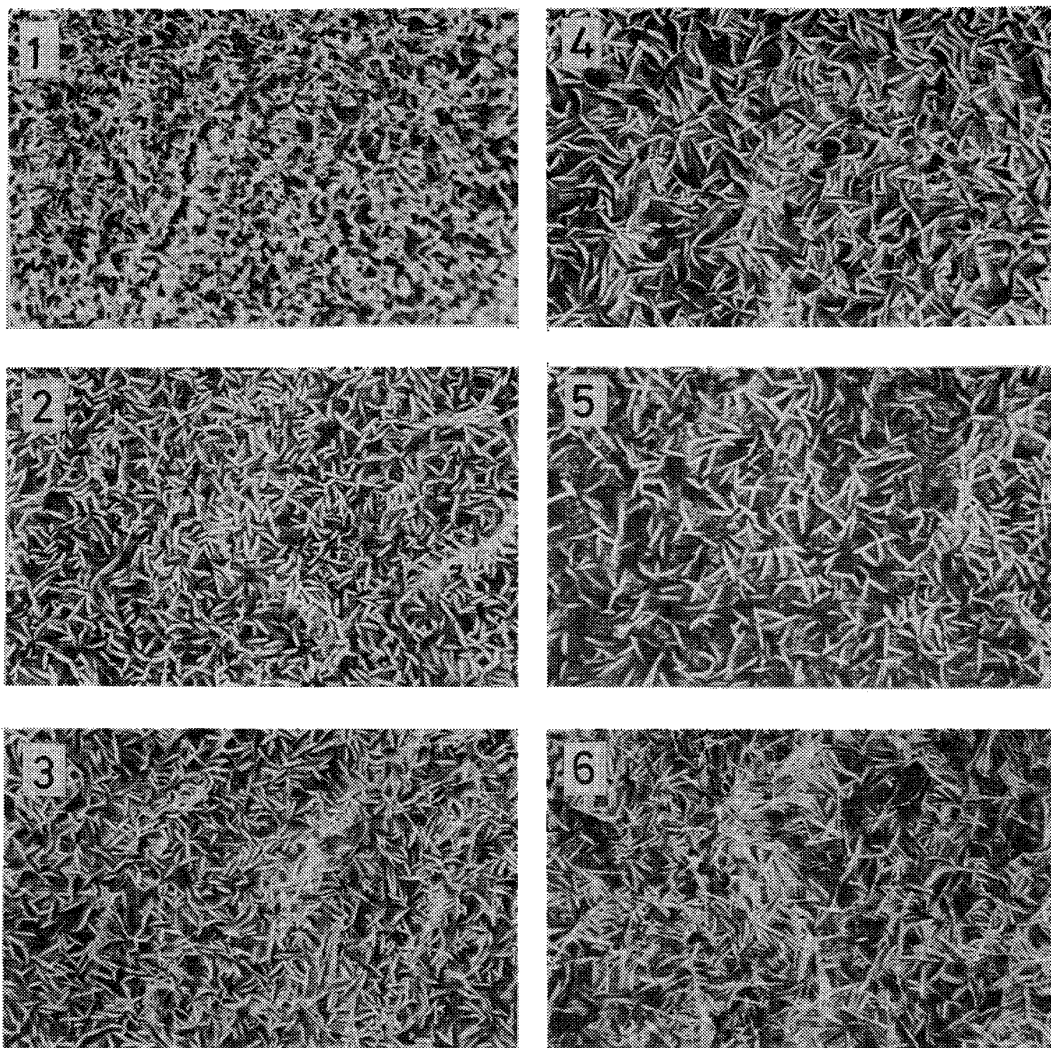
以上の結果より、亜鉛-鉄合金電気めつき鋼板の耐食性は、めつき層中の鉄濃度が 7~25% の時が最もよく、まためつき表面に生成した腐食生成物は、緻密でかつ密着性がよいことから、この腐食生成物によつてめつき層の腐食の進行が抑えられているものと思われる。

3.2.3 電着塗装性

めつき層の組成を異にする亜鉛-鉄合金電気めつき鋼板について、電着塗装を行うに当たつてその前処理としてのりん酸塩処理を行う場合と行わない場合の電着塗装品の耐食性を調べた。その結果を Fig. 8 に示しこれについて説明する。

りん酸塩処理を行わない電着塗装品の耐食性はめつき層中の鉄濃度に関係なくほぼ一定の値となりその耐食性は低い。

りん酸塩処理を行つた場合、まず化成されたりん酸塩皮膜結晶について調べた結果を Photo. 1 に示すがめつき層中の鉄濃度が高くなるほど結晶は大きくなり、電着塗装品の耐食性は、めつき層中の鉄濃度が高くなるほどよくなった。一般に電着塗装の前処理として施されるりん酸塩皮膜は、①微細な結晶が均一に付着しているのがよく、②結晶の形は素地に対し平面的に発達したものがよいと言われている¹¹⁾。それに対し本結果では、めつき層中の鉄濃度が高くなるほどりん酸塩皮膜の結晶が大きくなるにもかかわらず塗装品の耐食性は向上しており、上記の①とは相反する結果を示しているが、今回の場合に



1 : 0%Fe (Zinc plated steel sheet), 2 : 7%Fe, 3 : 25%Fe, 4 : 30%Fe
5 : 65%Fe, 6 : Cold rolled steel sheet

Photo. 1. Scanning electron micrographs for phosphate films formed on various substrates. ($\times 328 \times 9/10$)

は結晶のサイズよりもむしろ結晶形態の相異によつて電着塗装品の耐食性が向上したものと思われる。すなわち、本研究で用いたりん酸亜鉛系の処理液では、素地が亜鉛の場合には針状結晶 $[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{Hopeit}]$ のみが析出するのに対し、鉄の場合にはまず鉄を含む板状結晶 $[\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{Phosphopyllite}]$ が析出し、次に、針状結晶 (Hopeit) が析出するから、めつき層中の鉄濃度が高くなるほど鋼板表面に平面的に発達した板状結晶 (Phosphopyllite) が増加すると考えられ、その Phosphopyllite が電着塗装品の耐食性を向上させていると考えられる。

4. 結 論

亜鉛-鉄組成比の異なる合金めつき浴からの亜鉛-鉄合金電気めつき鋼板製造法について検討を行い、従来の電気亜鉛めつき鋼板との比較において、その品質特性 (点

溶接性、耐食性、電着塗装性) を検討した結果、

(1) 亜鉛-鉄合金電気めつき層の組成は、めつき浴の組成並びにめつき条件によつて変化し、めつき層中の鉄濃度は浴中の対亜鉛鉄濃度、電流密度および pH の上昇によつて増加し、浴温度が高くなるほど減少する。

(2) 亜鉛-鉄合金電気めつき鋼板の点溶接性は、めつき層中の鉄濃度が高くなるほどよくなる。従つて電気亜鉛めつき鋼板に比較して点溶接時に必要な溶接電流は小さくてよい。

(3) 亜鉛-鉄合金電気めつき鋼板の耐食性は、めつき層中の鉄濃度が 7~25% の時が最も多く、めつき層からの赤錆発生量も少ない。

(4) 亜鉛-鉄合金電気めつき鋼板の電着塗装性は、塗装前処理としてのりん酸塩処理を行うことによりよくなり、めつき層中の鉄濃度が高くなるほどよい。

文 献

- 1) 山本辰次郎, 西川俊夫: 防錆管理, 22 (1978) 2, p. 23
- 2) 垂水英一, 渡辺 孝, 高橋靖雄: 自動車技術, 3 (1977) 10, p. 848
- 3) 奥谷徳康, 菊島仙夫: 防錆管理, 2 (1977) 9,
- 4) 青谷 薫, 石田 隆: 金属表面技術, 21 (1977) 3, p. 138
- 5) F. W. SALT: Electroplating Metal Finishing, 9, (1956) 1, p. 3
- 6) 伊藤 尚, 東 敬, 佐藤 広士: 金属表面技術 20 (1969) 4, p. 149
- 7) 青谷 薫: 合金めつき, (1966), p. 60, [槇書店]
- 8) A. BRENNER: Electrodeposition of Alloy, 2 (1963), p. 194
- 9) 山本利雄, 奥田滝夫: 溶接学会誌, 37 (1968) 11, p. 81
- 10) 浜崎正信: 重ね抵抗溶接, (1971), p. 170, [産報社]
- 11) 渡辺ともみ: 表面, 6 (1968) 11, p. 723
- 12) A. NEUHAUS and M. GEBHART: Werkstoffe Korrosion, 17 (1966) 7, p. 567