

技術報告

UDC 669.587 : 621.794.6 : 669.146.9

微量のコバルトおよびクロムを含有した高耐食電気亜鉛めつき鋼板の開発*

松藤 和雄**・安谷屋武志**・大村 勝**・小川 正浩***

Development of Corrosion Resistant Electrogalvanized Steel Including Small Amounts of Co and Cr

Kazuo MATSUDO, Takeshi ADANIYA, Masaru OHMURA, and Masahiro OGAWA

Synopsis:

In order to develop the electrogalvanized steel with high corrosion resistance, conventional electro-galvanizing bath was modified with an addition of Co and Cr compounds. This newly developed coated steel is called FZ. FZ is produced by conventional electrogalvanizing process using a composite electrolyte containing small amount of cobalt and chromium ions. The corrosion resistance of the product is twice as high as the conventional electrogalvanized steel. The other properties such as formability and weldability are quite the same as conventional one. Chromate-treated and phosphate-treated products are also manufactured and their corrosion resistance and paint adhesion are excellent as well.

1. 緒 言

亜鉛めつき鋼板は古くからすぐれた耐食材料として利用されており、その需要も各種の家電製品、建材、自動車用部品へと増加している。これは、亜鉛が鋼板に対してすぐれた犠牲防食作用を示し、また多くの自然環境ですぐれた保護皮膜を形成するからである¹⁾²⁾。しかし、最近ユーザーにおいては製品品質の向上や工程省略の見地から、一方供給メーカーは亜鉛の省資源や生産コスト低減の点から、亜鉛めつき鋼板の耐食性の改善が強く求められている。

この対応策として、最も多くとられてきたのが化成処理皮膜の強化であつた。とくに、ここ数年におけるクロメート系処理の進歩には目を見張るものがある。一方、もう一つの対応策としてめつき皮膜自体の耐食性を向上させる方法がある^{3)~5)}。このめつき皮膜改質の方法は、その後の化成処理に対してもすぐれた影響を及ぼすことが多いので、この分野の研究が盛んである。

著者らも、数年来電気亜鉛めつき鋼板の耐食性を向上させるために多くの研究に取り組んできた結果、亜鉛に

対して微量の元素の添加で通常の電気亜鉛めつき鋼板の約2倍の耐食性能を持つ高耐食複合亜鉛めつき鋼板（以下 FZ と略す）を開発するに至つた⁶⁾。

FZ は、通常の酸性亜鉛めつき浴中に少量のコバルトおよびクロムの水溶性塩を添加しためつき浴を用いて電解により得られる。亜鉛めつき皮膜中に共析したコバルトおよびクロムの量は微量であるが、めつき皮膜自体の耐食性は大幅に改善されている。また、この製品は通常の酸性亜鉛めつき設備で容易に実用化できることも大きな特長である。

FZ のめつき皮膜中に含有されるコバルトおよびクロムなどの種々の挙動や他の添加系の効果についてはすでに述べてきたので^{5)7)~10)}、本報告は現在実用化している Co^{2+} - Cr^{3+} 添加系の製造条件、めつき皮膜特性と品質および化成処理後の品質について述べる。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材料と工程

実験用のめつき原板には、板厚 0.8 mm、サイズ 55 × 185 mm の低炭素鋼板を使用した。所定のサイズに切断

* 昭和 50 年 4 月 本会講演大会にて発表 昭和 54 年 10 月 31 日受付 (Received Oct. 31, 1979)

** 日本鋼管(株)技術研究所 福山研究所 (Fukuyama Laboratories, Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., 1-1 Kokan-cho Fukuyama 721)

*** 日本鋼管(株)技術研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K.)

した鋼板を、まず 90°C の工業用オルソケイ酸ソーダ 40 g/l 液中で 7 s 間陰極電解脱脂したのち、流水で水洗後常温の工業用硫酸 80 g/l 液中に 7 s 間浸漬して酸洗を行った。再び水洗したのち次の条件で電気めつきを行った。

めつき浴は、工業用の硫酸亜鉛 500 g/l、硫酸ナトリウム 50 g/l、酢酸ナトリウム 12 g/l から成る通常の硫酸亜鉛めつき浴を基本浴とし、このめつき浴に試薬一級相当の硫酸コバルトと硫酸クロムを FZ めつき浴成分として添加した。添加量は、硫酸コバルトが金属分として 1~14 g/l、硫酸クロムが金属分として 0.01~0.5 g/l である。また、めつき条件は、電流密度 1~40 A/dm²、めつき浴の pH が 3.5~4.5、温度が 30~50°C、極間距離 20 mm とし、純度 99.99% の亜鉛電極を用い、かくはんしながらめつきした。めつき量は、通電時間によりコントロールし、10~40 g/m² の各種のものをつくつた。

めつき後、一部の供試材は引き続き次の条件で化成処理した。クロメート処理は、市販のリン酸ソーダ系弱アルカリ液（日本パーカライジング社製 FC 342・60°C）で 4 s 間のスプレーによる前処理後、水洗を経て無水クロム酸を主成分としこれに微量の硫酸を加えた 60°C の処理液を 4 s 間スプレーし、引き続きロール絞り、乾燥を行った。またリン酸塩処理はチタンコロイドを含有する弱アルカリ液（日本パーカライジング社製 PnZ）60°C で 2 s 間スプレーによる前処理、ロール絞りを経て直ちにリン酸亜鉛を主成分としこれに酸化剤および 2、3 の添加剤を加えた 60°C の処理液を 4 s 間スプレーし、引き続きロール絞り、後処理液を 2 s 間スプレーし、ロール絞り乾燥した。なお、後処理液は無水クロム酸を主成分とし、これに 2、3 の添加剤が入った 60°C の液を用いた。

2.2 調査項目とその方法

(1) 外観色調と表面組織

めつき皮膜の色調および均一性は肉眼観察とともに、一部のサンプルは走査型電子顕微鏡（日本電子製 JSM 50 型）を用いてめつき皮膜の表面組織を調べた。

(2) めつき皮膜の分析

めつき付着量は室温の 7% 塩酸水溶液中でめつき皮膜を溶解しその前後の重量差から求めた。次にこの溶液中のクロムを原子吸光分析法、コバルトを比色分析法で定量し、上述のめつき付着量に対する百分率を求め含有量とした。また、めつき皮膜中のコバルトおよびクロムのめつき厚み方向の分布状態は、めつき試片を断面研磨したのち EPMA（日本電子製 JXA-3A）で、これらの含

Table 1. Rating number of specimens subjected to salt spray test.

Rusted area (%)	0	1~10	11~25	26~50	51~75	Over 75
Rating number	10	8	6	4	2	1

有形態は ESCA（AEI 製 ES 300 型）で調べた。

(3) 加工性

めつき皮膜の加工性は、エリクセン試験機により原板が破断するまで張り出し、セロテープを十分密着させた後急速にはく離してめつき皮膜の密着状態によって評価した。また、デュボン衝撃試験機により撃芯径 1/2、3/8 インチのポンチを用いて 50 cm×500 g の衝撃を与え、加工部の割れやはく離状態の観察も行った。そのほかに円すい台成形による等二軸引張試験、180° 曲げ試験、円筒絞りなどの加工も与えて加工性を調べた。

(4) 耐食性

耐食性は JIS Z 2371 にしたがって塩水噴霧試験を行い白錆や赤錆の発生時間・発生面積で評価した。Table 1 に錆発生面積に対する評価点を示す。

(5) 塗装後の品質

この試験に用いた塗料はメラミン系の白色塗料（メラミ No. 1 OMHP 大日本塗料）で、乾燥後 20~22 μm になるようにバーコーダーで塗布した。焼き付け条件は、90°C、30 min である。また、塗膜厚はパーマスコープ（フィッシャー製）により確認した。塗膜の密着性の評価は広く行われている試験法を採用し 10 点法で評価した。すなわち、ゴバン目試験・ゴバン目エリクセン試験、エリクセン試験、デュボン衝撃試験などである。なお、二次密着性として塗装後さらに 30 min 間沸騰水中に浸漬して塗膜を劣化させたのちの塗膜密着性も調べた。次に、塗装後の耐食性は、母材に達するクロスカットを入れ、塩水噴霧試験を 120~480 h 行い、24 h 放置後テープテストを行いはく離幅を測定して評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 製造条件の検討

3.1.1 めつき浴組成と皮膜組成

めつきの基本浴組成は一定として、めつき浴中のコバルトとクロムの添加量を変えてめつき皮膜中の含有量を調べた。Fig. 1 および Fig. 2 に示すようにコバルトとクロムは添加量にほぼ比例して含有量が増加していることがわかる。また、析出効率を見るとコバルトはクロムの約 1/4 となっており、コバルトのほうが共析しにくいことがわかる。コバルトの亜鉛に対する比率をめつき浴

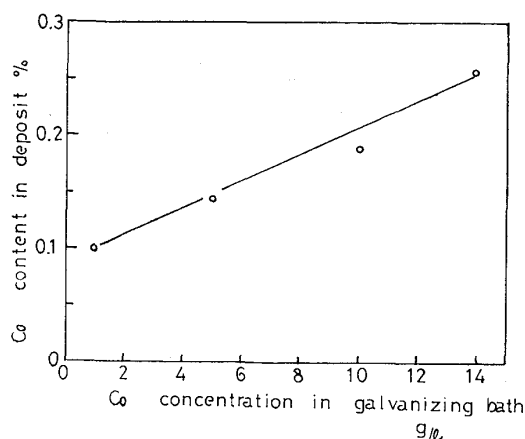


Fig. 1. Relationship between concentration of Co in the galvanizing bath and Co content in the deposit.

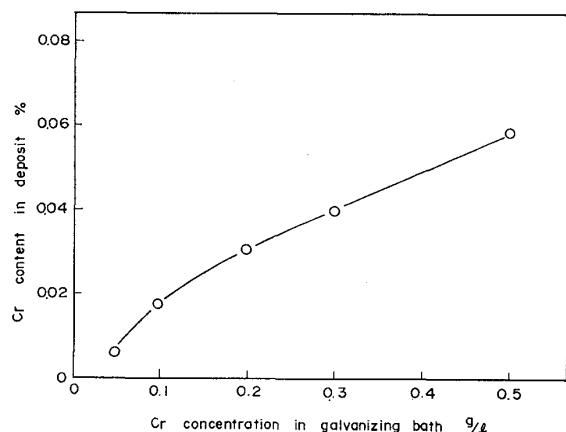


Fig. 2. Relationship between concentration of Cr in the galvanizing bath and Cr content in the deposit.

中と皮膜中で比べると例えばめつき浴中のコバルト添加量が 10 g/l の場合、めつき浴中の金属イオン比では約 10% であるのに対し、めつき皮膜中で約 0.2% (製品ではもう少し多い) となっており、両者の差異はきわめて大きい。通常のカソード電着を行う場合、より貴な金属 (本例ではコバルト) が優先的に電着するのが正規な状態と考えられるがこの例のような Zn-Co-Cr 電着系ではコバルトやクロムの析出が抑制され、卑な亜鉛が優先的に析出している。電着機構の詳細については、現在研究が進められているが本例のようなケースは一般に異常型共析と呼ばれている¹²⁾。

3.1.2 めつき条件の影響

亜鉛めつき鋼板を製造する場合、めつき条件の影響をどの程度受けるかについて調べることは重要である。そこで主共析元素のコバルトについてめつき皮膜中の含有量に及ぼすめつき条件の影響を調べた結果、めつき浴の

pH は 3.5~4.5 の範囲、めつき浴の温度は 30~50°C の範囲でコバルトの含有量にほとんど影響を与えないことがわかった。電流密度も通常の製造範囲、すなわち本報告で扱っている硫酸亜鉛系では 10~35 A/dm² の範囲で安定した含有量を保つことがわかった。電流密度がさらに低下すると、めつき皮膜中のコバルト含有量が増加しめつき皮膜外観も黒くなる。このような挙動は、本例のような異常共析合金めつき系に認められる一般的な現象で、電流密度を下げていくと転位電流密度を経て電着形態が正規型、すなわち貴なコバルトが優先的に析出するようになるためと考えられる¹¹⁾。

3.1.3 めつき浴組成と耐食性

コバルトとクロムの添加濃度と耐食性の関係を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。これよりこのような Co^{2+} - Cr^{3+}

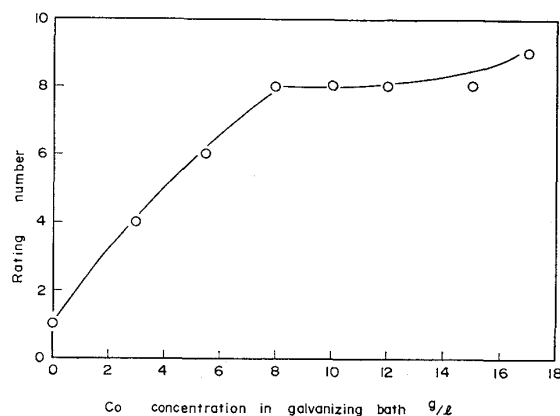


Fig. 3. Effect of Co concentration in the galvanizing bath on corrosion resistance of galvanized steel. (Cr^{3+} : 0.4 g/l. Coating weight: 40 g/m². Rating number determined after 120 h, salt spray test.)

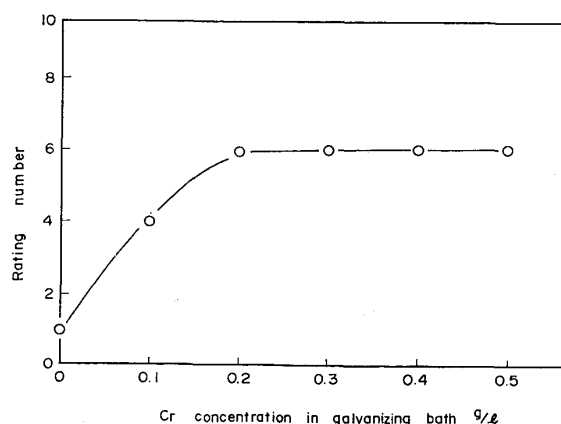
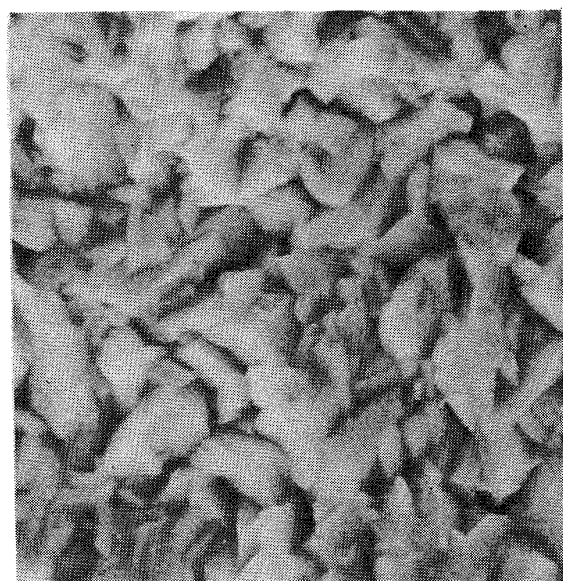
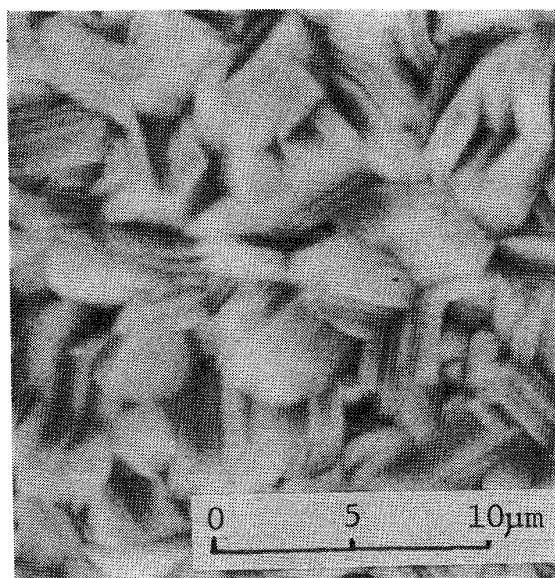


Fig. 4. Effect of Cr concentration in the galvanizing bath on corrosion resistance of galvanized steel. (Co: 10 g/l. Coating weight: 20 g/m². Rating number determined after 48 h, salt spray test.)

FZ 40 g/m²UZ 40 g/m²Photo. 1. Microstructure of FZ and UZ ($\times 3000$)

添加系ではコバルト 8 g/l クロム 0.2 g/l まで耐食性が急激に向上するが、以後は耐食性の向上がゆるやかなことがわかる。

3.1.4 工業的な製造条件

これまで述べてきたことを総合して、硫酸亜鉛めつき浴系での基本的製造条件を示すとほぼ次のようになる。基本めつき浴は、硫酸亜鉛 500 g/l を主成分としそのほかに硫酸ナトリウム 50 g/l 酢酸ナトリウムに 12 g/l から成り、コバルトおよびクロムの添加量はそれぞれ金属分として、コバルト 8~10 g/l、クロム 0.3~0.5 g/l である。また、めつき条件はめつき浴の pH 3.5~4.2、めつき浴の温度 50°C、めつき電流密度 10~30 A/dm² を基本にしている。この製造条件で実際の電気亜鉛めつき設備を用いて製造した FZ のめつき皮膜特性およびめつき皮膜品質を以下に述べる。

3.2 めつき皮膜特性

FZ のめつき表面外観は灰白色であり、通常の電気亜鉛めつき鋼板のそれと大差がない。また、Photo. 1 に示すようにめつき皮膜の表面組織は従来の電気亜鉛めつき (UZ と表示) のそれに比べ電着結晶がやや小さくなっているが、基本的には変わっていない。めつき皮膜は均一であり、ピンホールはなく、めつきむらおよび異常電着なども起こしていない。

めつき皮膜中に共析したコバルトおよびクロムの含有量はそれぞれ 0.3%、0.05% 程度であり、通常よく知られている亜鉛系合金めつき、例えば亜鉛-スズ¹³⁾、亜鉛-ニッケル¹⁴⁾、亜鉛-鉄¹⁵⁾¹⁶⁾ などと比べると含有量がきわ

めて少ないのが特徴である。

コバルトおよびクロムのめつき皮膜中での存在形態に関しては以前に著者らの ESCA を用いた調査結果があり、その中でクロムについては酸化物で存在することを確認しているが、コバルトについては検出することができないままおそらく酸化物で存在するであろうと推定していた。ところが最近 ESCA に multichannel analyzer を取り付けて測定したところ Fig. 5 に示すようにコバルトは金属として共析していることが確認された。

次に、めつき厚み方向における各元素の分布状態を EPMA で調べた結果を Fig. 6 に示す。この図より、コバルトはめつき皮膜の断面方向ではほぼ一様に存在するが、クロムは若干複雑な存在状態を示していることがわ

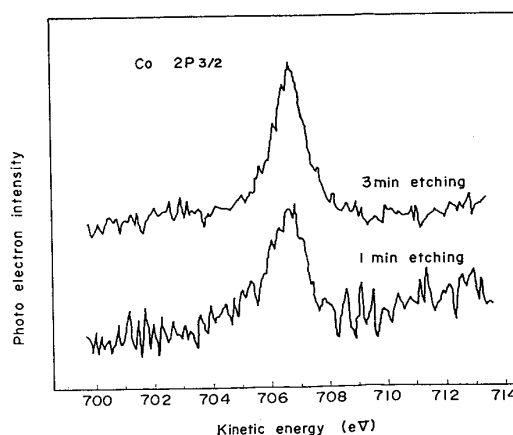


Fig. 5. ESCA spectrum of Co 2p 3/2 in the galvanized coating.

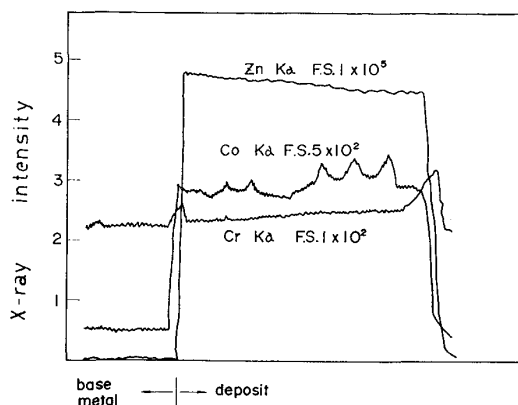


Fig. 6. Cross-sectional distribution of Zn, Co and Cr through coated layer of FZ.
F. S. in graph shows full scale

かる。すなわち、クロムはめつき皮膜内部では均一な分布を示すが、めつき皮膜表面部および鋼板との界面部で高濃度部が検出されている。

3.3 めつき皮膜の耐食性

実ラインで製造した FZ の耐食性を塩水噴霧試験により調べた。

まず、めつき付着量を変えて試験した結果を Fig. 7 に示す。これより FZ はすべての付着量で通常の純亜鉛めつき鋼板(図中 UZ と表示)の約2倍の耐食性(赤錆発生時間)を示すことがわかる。一方、各めつき量の材料について塩水噴霧試験時間と劣化過程を示したのが Fig. 8 である。これより FZ は腐食の進行が緩慢であり、めつき量が約2倍の通常材より優位であることがわかる。例えば、赤錆発生面積が50%をこえるまでの時

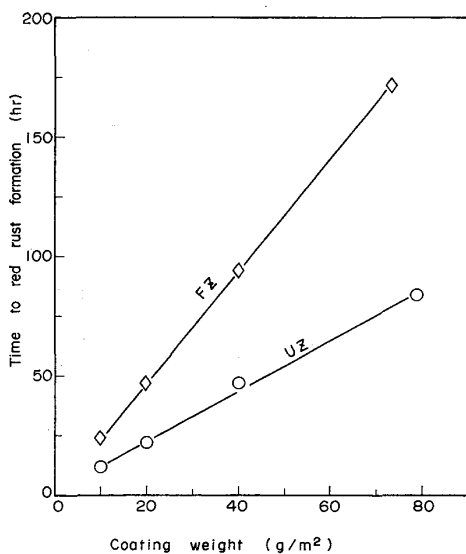


Fig. 7. Comparison of corrosion resistance of FZ and conventional galvanized steel, UZ.

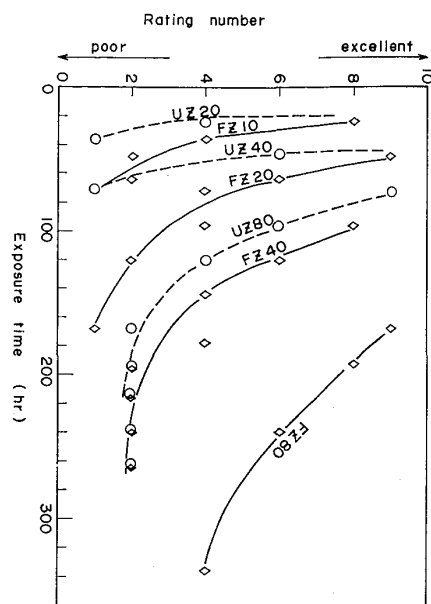


Fig. 8. Corrosion deterioration of FZ and conventional galvanized steel, UZ. Numerical numbers in graph show coating weight, g/m² one side.

間(評価点2以下)で比較すると、FZ は通常材の約3倍すぐれていると言える。

加工後の耐食性は、前述の加工を行った後同様に塩水噴霧試験により調べた。その結果、エリクセン試験、デュポン衝撃試験、180°曲げ試験材の加工部は無加工部と赤錆発生時間が同一であり、加工による耐食性の劣化は認められなかった。Fig. 9には円筒絞り後の耐食性の結果を示すが、この結果でも FZ は通常材の約2倍の耐食性を維持しており加工による劣化は認められない。このように FZ は加工しても耐食性が劣化しないのは、各添加元素のめつき皮膜中への共析量が微量なため加工

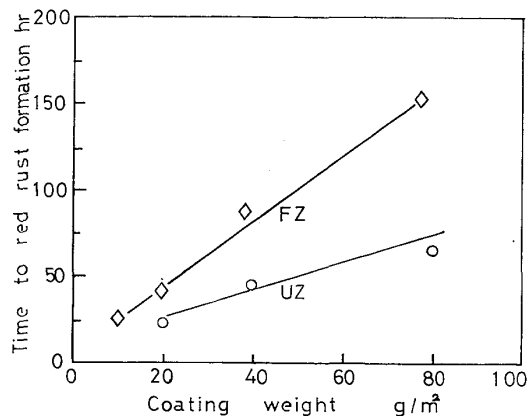


Fig. 9. Salt spray test results after cup-drawing.
cup-drawing: Thickness of test pieces 0.8 mm, Blank diameter 100φ mm, Punch diameter 50φ mm, cup height 60 mm.

性に悪影響を及ぼさないためと考えられる。

FZ が耐食性にすぐれる原因は、腐食生成物の寄与が考えられるが十分明らかになつておらず詳細については現在さらに研究が進められている。

3.4 加工性と溶接性

加工性は前述のように多くの加工試験を行つて調べた結果、FZ のめつき皮膜に割れが生じたり、FZ のめつき皮膜がはく離するなどの異常は認められず、FZ は良好な加工性を示した。FZ の加工性が良好なことは、加工後の耐食性が良好なことからも十分裏づけられる。

また、スポット溶接性を調べた結果、FZ は従来の亜鉛めつき鋼板と同様、亜鉛めつきされていない同板厚の鋼板に比べて通電時間（サイクル）または溶接電流を約 20% 増加させることにより容易にスポット溶接を行うことができ、FZ による特異性はないことがわかつた。これは、めつき皮膜中に含有されるコバルトおよびクロムが微量なために溶接性には全く影響を及ぼさないと考えられる。一方、FZ は従来と同じ耐食性を得るためには、めつき付着量を半減することが可能でその分だけ溶接性は有利になると言える。Table 2 に FZ の適正溶接条件およびその性能の一例を示す。この条件では、少なくとも 3 000 点までの連続打点溶接が可能である。

3.5 化成処理後の品質

まずクロメート処理後の品質について述べる。クロメ

ート処理後の外観はクロム付着量に左右されるが適正範囲内では通常のめつき皮膜外観に比べてわずかに黒味を帯びている。クロム付着量は、処理条件（時間、濃度など）によつて任意に選択できるが、FZ の標準的な処理としては 15~40 mg/m² に管理している。この範囲では、耐食性は安定しており、従来の亜鉛めつき鋼板よりすぐれている。すなわちめつき量 40 g/m² で比べると白錆発生時間では FZ が 72 h であるのに従来材が 24 h、赤錆発生時間では FZ 288 h、従来材 120 h となつている。もちろんクロメート処理後の品質はクロメート処理の種類により大幅に変わるので、単純な比較を行うことには問題がある。

次に、リン酸塩処理を施すと FZ は従来材よりやや黒くなる傾向がある。表面に形成されたリン酸塩皮膜は結晶が微細ち密で良好であり、塩水噴霧による耐食性試験でも白錆や赤錆の発生が遅く従来材よりすぐれていることがわかつた。また塗料の密着性は Table 3 に示すように、一次、二次密着性ともきわめて良好ですぐれていることもわかる。これは、処理過程でめつき皮膜中のコバルトやクロムが有益な作用を示すためと考えられる。塗装後の耐食性も、Table 4 に示すように従来材よりすぐれており、とくに劣化過程が緩慢であることも特長の一つである。以上から FZ のリン酸塩処理後の品質は、塗装用下地鋼板としてきわめてすぐれたものである。

Table 2. An example of welding condition and strength of welded joint.

Material	Tip dia (mm)	Electrode force (kg)	Welding time (cycle/50Hz)	Welding current (kA)	Joint strength (kg/spot)
FZ 20 g/m ²	D=16 d=5.4	200	12	7.5	480~520
FZ 40 g/m ²	〃 〃	〃	〃	7.8	〃

[Note] Material: One side coated steel sheet
Thickness: 0.8mm
Combination of specimens: position zinc surface to electrode
Electrode: Cr-Cu, tip dia 5.4mm

Table 3. Paint adhesion after phosphate treatment.

Adhesion test items		Check scribe	Check scribe and erichsen	Erichsen	Du pont impact	Circle scribe
Material						
FZ	10 g/m ²	10 (10)	8 (6)	10 (10)	10 (10)	8 (6)
FZ	20 g/m ²	10 (10)	6 (8)	10 (10)	10 (10)	8 (10)
UZ	10 g/m ²	10 (10)	1 (1)	1 (6)	10 (10)	8 (8)
UZ	20 g/m ²	10 (10)	1 (1)	1 (6)	10 (10)	8 (6)

[Note] Painting: Melami No 1 OMHP, film thickness 20~22μm baking 90°C×30 min
Numerical numbers in table show rating numbers of paint adhesion and 10 is full point.
Numerical numbers in blank show paint adhesion value obtained after dipping specimens in boiling water for 30min.

Table 4. Corrosion resistance of the electroplated steel after painting.

Exposure time of salt spray test (h)		120	240	360	480
Material					
FZ	10 g/m ²	0.3	6.0	<15	—
FZ	20 g/m ²	0.2	2.8	8	>15
UZ	10 g/m ²	2.3	>15	—	—
UZ	20 g/m ²	1.6	10	>15	—

[Note] Painting : Melami No. 1 OMHP 20~22 μ m 90°C×30min
 Test method : Painted surface was cross scribed and salt sprayed
 Evaluation : The peeled width of painted film was measured in mm by tape peel test after a specified period of salt spray testing

るといえる。

4. ま と め

酸性亜鉛めつき浴中に少量のコバルトおよびクロムの塩を添加した浴中でめつきして得られる複合亜鉛めつき鋼板(FZ)は、いくつかのすぐれた性質があり最近実用化された。FZの製造条件および特徴を要約すると次のようになる。

(1) 通常の酸性亜鉛めつき浴にコバルトおよびクロムを金属分としてそれぞれ 8~10 g/l, 0.3~0.5 g/l 水溶性塩の形で添加した浴を用い、現行の電気亜鉛めつき設備で FZ が製造できる。その際のめつき条件は、本質的には基本浴と同一である。

(2) FZ のめつき皮膜成分は亜鉛を主成分とするが、ほかにコバルト約 0.3%, クロム約 0.05% を含有している。めつき皮膜中での共析元素の存在形態はコバルトが金属、クロムが酸化物である。また、めつき厚み方向の分布状態は両元素ともほぼ均一である。

(3) FZ のめつき皮膜は、通常の亜鉛めつき皮膜と同様に密であり、色調も特に変わりはない。最大の特長は耐食性が通常の亜鉛めつき鋼板に比べ約 2 倍向上することである。加工性、スポット溶接性は通常の亜鉛めつき鋼板と同等で良好である。

(4) 化成処理としてクロメート処理およびリン酸塩

処理を行った製品につき品質を調べた結果、耐食性、塗膜の密着性および塗装後の耐食性にすぐれた性質を示すことがわかった。すなわち、FZ めつき皮膜中の共析元素の好影響が認められた。

終わりにこの報告をまとめるにあたり、有益な助言を与えていただいた九州大学工学部 東教授、福島助教授、まためつき皮膜の物性の測定で協力を頂いた当研究所、技術試験室および溶接研究室の関係各位に深く感謝致します。

文 献

- 1) J. SLUNDER and W. K. BOYD : "Zinc its corrosion resistance" Battele Memorial Institute (1971), p. 33
- 2) H. UHLIG : "Corrosion and Corrosion Control" 2nd ed Jhon Wiley & Sons Inc (1971), p. 166
- 3) 有賀慶司, 神田勝美: 東洋鋼鉄, 23 (1977), p. 29
- 4) 福塚敏夫, 堀 裕彦: 金属表面技術, 25 (1974), 4, p. 194
- 5) T. ADANIYA and M. OHMURA : Proc. Interfinish '76 (1976), p. 5
- 6) T. ADANIYA and M. OHMURA : U. S. P. 4,048,381
- 7) 松藤和雄, 安谷屋武志, 大村 勝, 樺沢真事, 庄司政浩: 鋼管技報 (1978), 77, p. 102
- 8) T. ADANIYA : Sheet Metal Industries 55 (1978), 12 p. 73
- 9) 安谷屋武志, 大村 勝: 鉄と鋼, 60 (1974), S276
- 10) 安谷屋武志, 大村 勝: 鉄と鋼, 61 (1975), S278
- 11) 浦川隆之, 東 敬, 福島久哲, 安谷屋武志, 松藤和雄: 日本鉄鋼協会・日本金属学会九州支部第43回合同学術講演大会要旨集 (1979), p. 16
- 12) A. BRENNER : "Electrodeposition of Alloy 1" (1963), p. 75 [Academic Press]
- 13) 柳田和雄: 防錆管理 10 (1978), p. 26
- 14) 倉和三夫, 藤原和雄: 電気化学, 38 (1970), p. 600
- 15) 青谷 薫, 石田 隆: 金属表面技術, 21 (1970), p. 139
- 16) 東 敬, 伊藤 尚, 佐藤広士: 金属表面技術, 20 (1969), p. 149