

(論文)

合金化溶融亜鉛めっき鋼板プレフォスフェイト処理材の諸特性

入江広司・山本貴之・清水正文

鉄鋼部門・加古川製鉄所・技術研究センター

Characteristics of Prephosphated Galvannealed Steel Sheets

Hiroshi Irie・Takayuki Yamamoto・Masafumi Shimizu

A roll-on type prephosphate chemical was applied to galvannealed steel sheets to improve its press formability, and automotive body application steel sheet characteristics were evaluated. The results showed that press formability and electrode life in resistance spot welding were remarkably improved with a coating weight of about 0.5~1.0g/m². Other properties such as powdering, paintability, and corrosion resistance were not influenced by coating.

まえがき = 合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (以下 GA) は、耐食性、塗装性、溶接性が優れており、自動車用防錆鋼板として広く使用されている。しかしながら、摺動性が劣り、厳しい条件でプレス成形した場合に割れが発生するとの課題がある。このため、従来から、種々の潤滑性改善プロセスが検討されている^{1)~3)}。めっき層表面をりん酸塩系皮膜で被覆するプレフォスフェイト (以下プレフォス) 処理もその一つであり、もともとは、電気亜鉛めっき鋼板の成形性を改善するために開発された処理であるが⁴⁾、近年、これを GA に適用した例も報告されている⁵⁾⁶⁾。

しかしながら、従来のプレフォス処理液は反応型であり、以下に示す適用上の制約があった。

- 1) プレフォス皮膜が十分に析出するには、一定の反応時間が必要であり、このため、製造ライン内に長い反応槽を設置する必要がある
- 2) 反応後に水洗する必要があり、水洗で生じた排水の処理が必要となる

今回、上記制約がなく、短いスペースに設置可能なコータ設備で処理でき、処理後の水洗も不要の塗布型のプレフォス処理液を採用した。そして、これを GA に適用し、自動車車体への適用のために必要な各種品質特性を調査した。

1. 実験方法

1.1 供試材

供試材を第 1 表に示す。プレフォス処理は、コーティング実験装置、および、連続コーティングラインでおこなった。第 1 図に、連続コーティングラインコータ部の概略を示しており、ロールコーティングにより処理

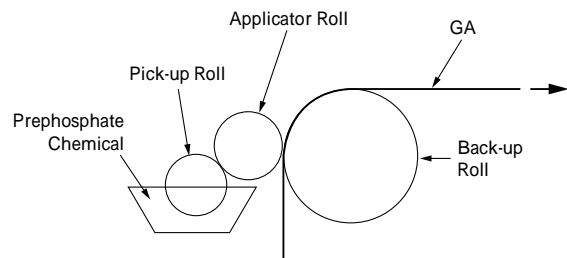
液を鋼板に塗布することができる。プレフォス皮膜の付着量は、重クロム酸アンモニウム溶液による皮膜溶解除去前後の重量差を測定して求めた。

1.2 実験方法

1.2.1 成形性

成形性は第 2 表に示す 3 種類の方法で評価した。平面工具引き抜き (Flat surface die drawing) は、プレス成形時の鋼板と金型の摩擦の程度を評価するための試験であり、摩擦係数を測定した。ビード付き U 曲げ成形 (Hat channel drawing with bead) は、ビード部での曲げ - 曲げ戻しをともなうプレス成形時の鋼板の摺動特性を評価するための試験であり、成形荷重を測定した。500 × 500mm サイズのかまぼこプレス (Press test of barrel shaped panel) は、実際の自動車ボディパネルの成形をシミュレートするための試験であり、しわ押え力 (BHF) を変えながらプレスをおこない、鋼板が破断する限界しわ押え力 (LBHF) を評価した。

成形によるめっき層、プレフォス皮膜の剥離状況を調査するため、ビード付き U 曲げ成形後の試験片を X 線マイクロアナライザ (EPMA) で観察した。また、摺動面をテープ剥離し、テープに付着剥離した粉末を、10%

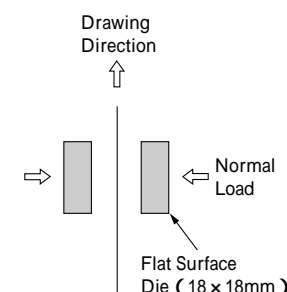
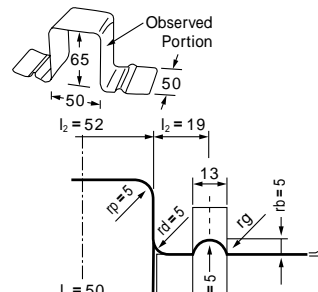
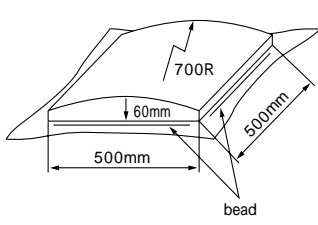


第 1 図 連続コーティングラインコータ部の概略
Fig. 1 Schematic drawing of coating equipment of continuous coating line

第 1 表 供試材
Table 1 Tested materials

Treated Material	Steel Grade	Galvannealed Coating Layer			Prephosphate Coating Weight g/m ²	Anti-rust Oil	Evaluated Property
		Coating Weight g/m ²	Fe Content wt%	Ra μm			
Cut Sample	IF	60	7~14	0.52 ~ 1.28	0.5 ~ 2.0	Standard Lubricating	Formability
Coil	IF	60	11	1.0	0.5 ~ 1.0	Lubricating	Formability, Weldability, Paintability etc.

第2表 成形性試験方法
Table 2 Outline of forming tests

Flat Surface Die Drawing	Hat Channel Drawing with Bead	Press Test of Barrel Shaped Panel
 <p>Drawing Direction ↑</p> <p>Normal Load ←</p> <p>Flat Surface Die (18 × 18mm)</p> <p>Sample Size : 40 × 250mm Normal Load : 6.2kgf/mm² Drawing Speed : 300mm/min</p>	 <p>Observed Portion</p> <p>Sample Size : 50 × 250mm BHF : 2tonf Drawing Speed : 19 2m/min</p>	 <p>Sample Size : 500 × 500mm BHF : 33 ~ 60tonf Drawing Speed : 0.6m/min</p>

塩酸に溶解した後、誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)で定量化した。

1.2.2 溶接性

溶接性は、スポット溶接時の電極寿命により評価した。主な溶接条件を第3表に示す。溶接電流 I_A は、安定した溶接強度がえられなくなる限界のナゲット径を 5 t (t: 板厚, mm) とし、この限界ナゲット径を生成する電流 I_{5t} の 1.4 倍の電流値を設定した。溶接は、実際の作業を想定し、まず、GA を 1 点/秒の速度で連続 20 打点し、40 秒休止、次に、冷延鋼板を 20 打点し、40 秒休止するというパターンを繰り返した。そして、ナゲット径が 5 t 以下となるまでの GA の打点数を電極寿命として評価した。また、寿命後の電極チップ先端部を EPMA で観察した。

1.2.3 塗装性

りん酸塩処理性を評価するために、試験片に第4表に示す条件で自動車塗装下地用のりん酸塩処理を実施し、生成したりん酸塩結晶を走査電子顕微鏡(SEM)で観察した。

また、塗膜の耐水密着性を評価するために、試験片に第5表に示す系の電着塗装を施し、40 度の温水中に 500 時間浸漬した。その後、塗膜にカッターナイフで 1 × 1 mm の碁盤目 100 個を描き、これをテープ剥離し、塗膜の剥離状況を観察した。

さらに、耐クレタリング性を評価するために、試験片に第6表に示す条件で電着塗装を施し、クレタが発生し始める最低の電着電圧を測定した。

1.2.4 耐食性

耐食性を評価するために、試験片に第5表に示した系で電着塗装を施し、塗膜にカッターナイフでクロスカッ

第3表 スポット溶接条件

Table 3 Spot welding conditions

- Spot Welder : Direct Spot Welder
- Electrode Tip : Dome Type, Cu-1%Cr
Tip Dia. = 6mm
- Electrode Force : 200kgf
- Welding Current : $I_A = I_{5t} \times 1.4$ kA
- Welding Time : 12 cycle (60HZ)

第4表 りん酸塩処理条件

Table 4 Phosphating condition

- Degreasing : Alkaline Spray
- Zinc Phosphate Treatment
: Dipping Type, 120s

第5表 電着塗装系

Table 5 The system of electropainting

- Zinc Phosphate Treatment
: Dipping Type
- Electropainting : Cathodic 20μm

第6表 塗装条件

Table 6 Electropainting condition

- Paint : Cathodic
- Temperature : 28 ~ 30
- Electrode Area Ratio : 1 / 1
- Applied Voltage : 150 ~ 300V

トを入れ、これを塩水噴霧試験に供して、クロスカット部からの塗膜の膨れ幅を測定した。

2. 結果および考察

2.1 プレフォス皮膜

写真1に、プレフォス処理したGAの表面をSEMで観察した結果を示す。めっき結晶の微細な凹凸がプレフ

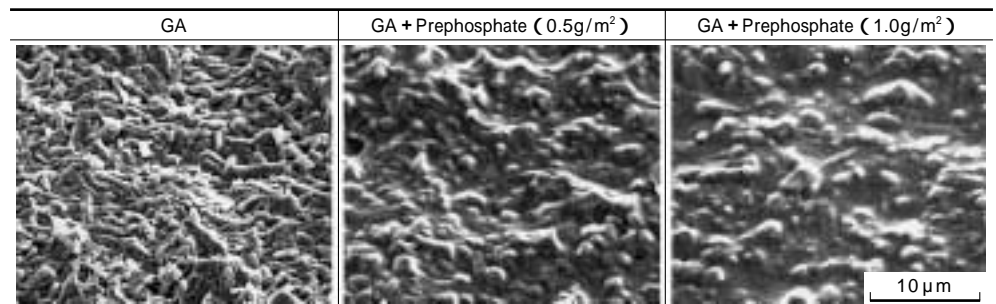
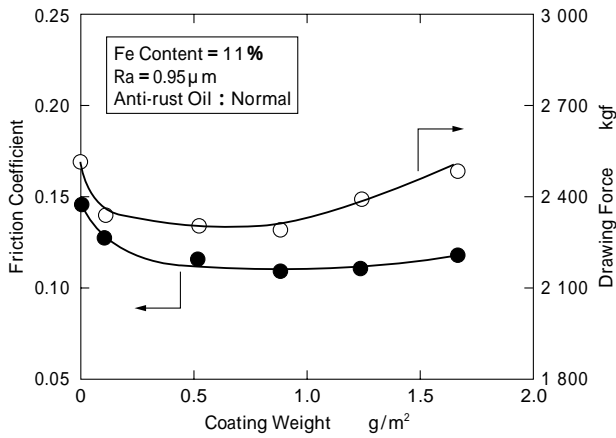


写真1 プレフォス処理したGAの表面
Photo 1 Surface of prephosphated galvanealed steel sheet



第2図 摩擦係数と成形荷重に及ぼすプレフォス皮膜付着量の影響

Fig. 2 Effect of prephosphate coating weight on friction coefficient and drawing force

オス皮膜で被覆されているのが観察される。表面粗度(Ra)に大きな変化は認められなかった。

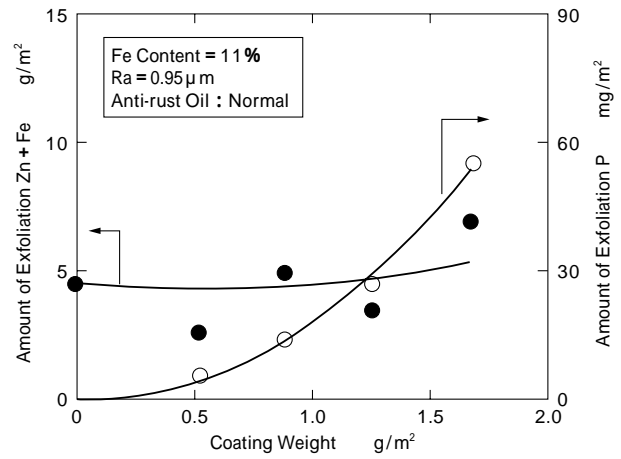
2.2 成形性

成形性に及ぼす各種因子の影響を調査した。第2図に摩擦係数に及ぼすプレフォス皮膜付着量の影響を調査した結果を示す。プレフォス処理により摩擦係数がいちじるしく低下する。しかしながら、付着量が約1g/m²を超えると、摩擦係数が増加する傾向が観察された。第2図中には、ビード付きU曲げの成形荷重を測定した結果も示す。摩擦係数と同様に、プレフォス処理によって成形荷重は低下するが、皮膜付着量が約1g/m²を超えると増加している。したがって、プレフォス皮膜付着量は1.0g/m²以下にする必要がある。

ビード付きU曲げ成形した試験片の摺動部をEPMAで観察し、結果を写真2に示した。摺動後にも、めっき層表面にりんが残存してしているのが観察される。したがって、プレフォス処理で成形性が改善されるのは、皮膜がめっき層と金型の直接の接触を防止するためと考えられる。

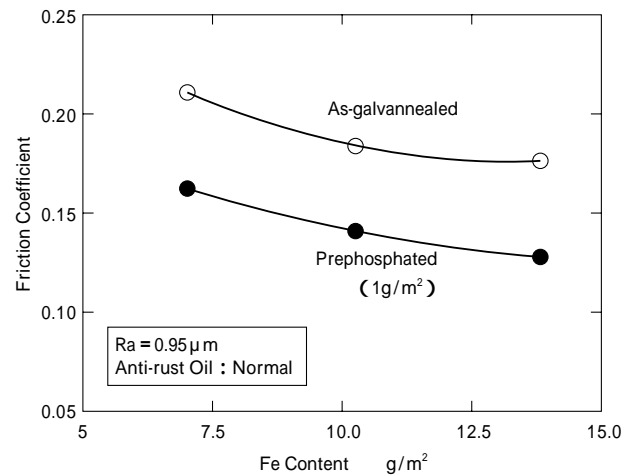
第3図には、ビード付きU曲げ成形によるめっき層、プレフォス皮膜の剥離量を示す。プレフォス皮膜付着量が増加した場合、めっき層の剥離量に大きな変化はないが、プレフォス皮膜の剥離量が急激に増加している。したがって、皮膜付着量が約1g/m²以上になると摩擦係数、成形荷重が上昇したのは、プレフォス皮膜が剥離し、鋼板と金型の間に堆積して、滑りを阻害するようになるためと推定される。

GAは、めっき層の鉄濃度が高いほど、軟質な相が



第3図 プレフォス皮膜付着量とビード付きU曲げ試験による皮膜剥離量の関係

Fig. 3 Relation between prephosphate coating weight and amount of exfoliation of coating layer by hat channel drawing



第4図 摩擦係数に及ぼすめっき層鉄濃度の影響

Fig. 4 Effect of Fe content in alloy layer on friction coefficient

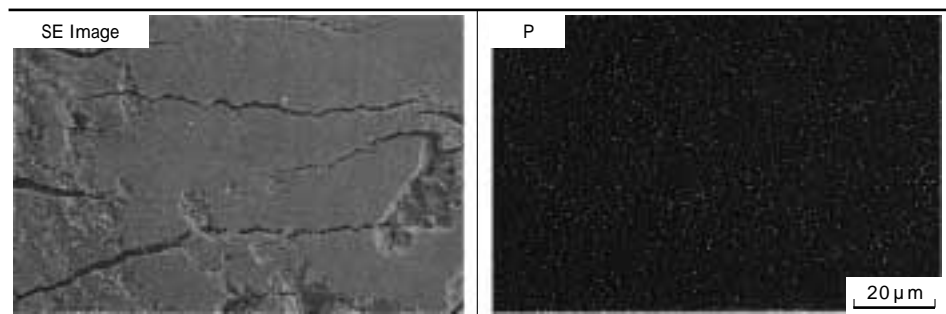
減少して、成形性が向上することが知られている⁷⁾。そこで、めっき層中の鉄濃度と摩擦係数の関係を調査し、第4図に示した。鉄濃度が低い場合でも、プレフォス処理により摩擦係数がいちじるしく低下する。さらに、プレフォス処理後も、GAままと同様に、めっき層の鉄濃度が上昇するにしがたい摩擦係数が低下する傾向が観察された。

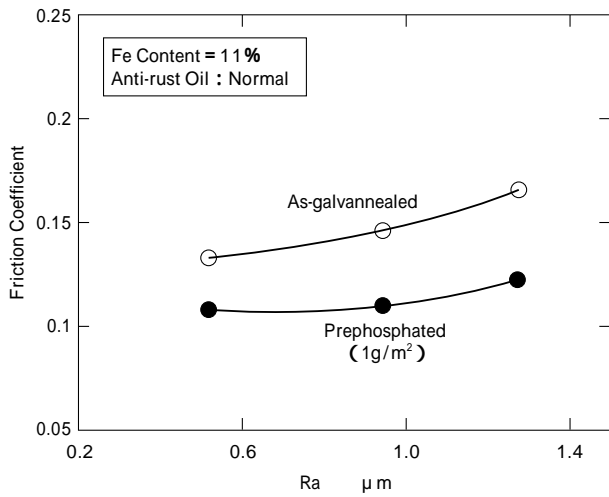
また、鋼板の表面粗度が成形性に影響を及ぼすことも広く知られている。そこで、表面粗度Raと成形性の関係を調査し、第5図に示した。プレフォス処理後も、GAままと同様に、Raが小さいほど摩擦係数が低下した。

次に、プレフォス皮膜上に塗布する防錆油のタイプの影響を調査した。結果を第6図に示す。標準防錆油よ

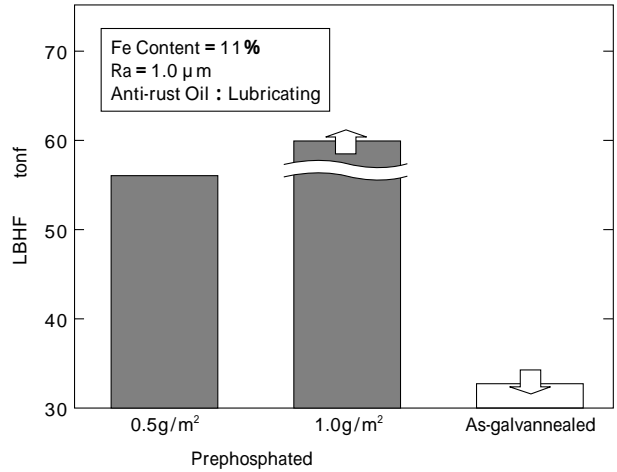
写真2 プレフォス処理GA材の成形後表面EPMA観察

Photo 2 EPMA image of prephosphated (1g/m²) GA surface after forming

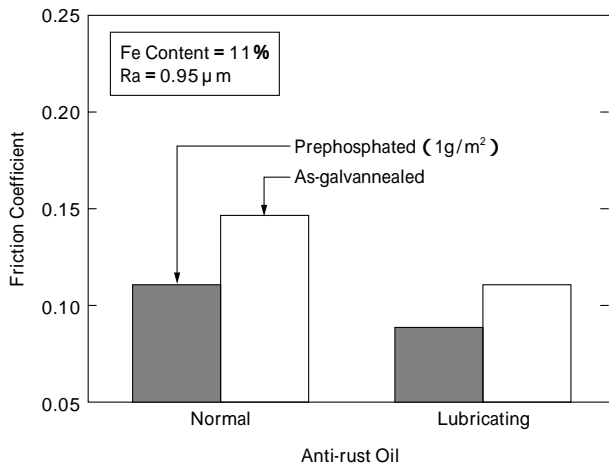




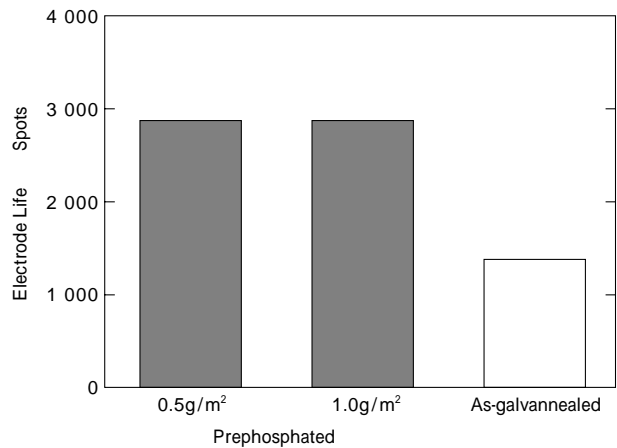
第5図 摩擦係数に及ぼす Ra の影響
Fig. 5 Effect of Ra on friction coefficient



第7図 かまぼこプレスで評価した限界しわ押え圧
Fig. 7 Limiting blank holding force evaluated by the test of barrel shaped panel



第6図 防錆油タイプと摩擦係数の関係
Fig. 6 Relation between the type of anti-rust oil and friction coefficient



第8図 スポット溶接時の電極寿命
Fig. 8 Electrode life in resistance spot welding

り、高潤滑防錆油を塗布した場合に、より小さな摩擦係数がえられた。

第7図には、実際の自動車ボディパネルの成形をシミュレートするために、500×500mm サイズのかまぼこプレスを実施して成形性を評価した結果を示す。GA ままでは、33tonf の BHF (設備能力下限) で破断が生じたが、プレフォス処理した材料は、高い BHF まで破断が生じなかった。プレフォス処理により潤滑性が向上し、金型間への材料流入量が増加して、良好なプレス成形性が達成できたと考えられる。

2.3 溶接性

スポット溶接の電極寿命を評価した結果を第8図に示す。GA ままの電極寿命は1400点であるが、プレフォス処理した材料の電極寿命は、皮膜付着量が0.5, 1.0 g/m² の両方の場合とも2900点であり、約2倍に向上した。

写真3に、寿命後の電極チップ先端部をEPMAで観察した結果を示す。GA ままを溶接した電極チップには、(Zn+Fe)と (Zn+Fe)相が生成している。いっぽう、プレフォス処理した材料を溶接した電極チップには、りんを含む (Zn+Fe)相が観察され、この層が電極を保

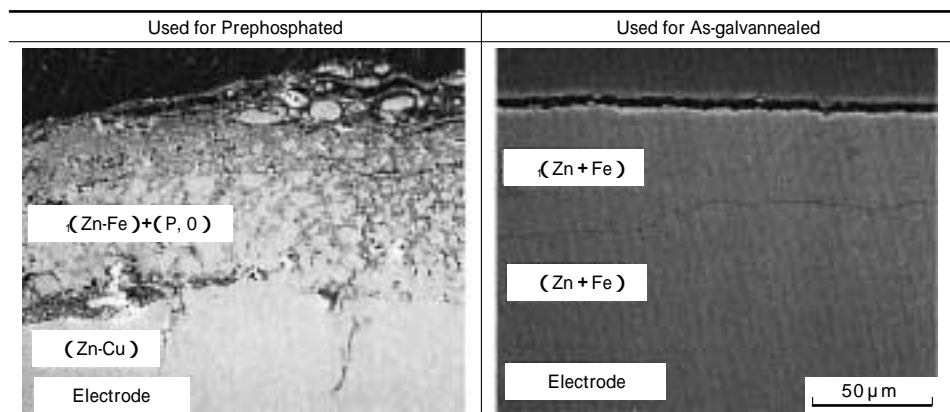


写真3 電極チップ先端部のEPMA観察
Photo 3 EPMA image of head of electrode

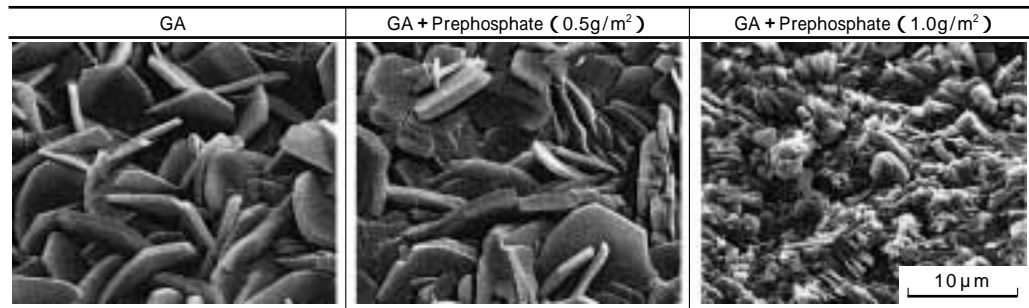


写真4 りん酸塩処理材の表面

Photo 4 Surface of re-phosphated galvanized steel sheet

護し、電極寿命が向上したと考えられる。

2.4 塗装性

自動車塗装下地用のりん酸塩処理を施し、生成したりん酸塩結晶をSEMにて観察した。結果を写真4に示す。プレフォス皮膜付着量が0.5g/m²の材料には、GAと同様に、鱗片状のりん酸塩結晶が生成したが、付着量が1.0g/m²の材料では粒状となり、形態が異なるのが観察される。

りん酸塩の形態は異なったが、塗膜の耐水密着性は、いずれの材料も良好な結果であった。また、耐クレータリング性も、プレフォス処理した材料とGAの間に差は認められなかった。

2.5 耐食性

塩水噴霧試験 840 時間後のクロスカット部からの塗膜膨れ幅は、プレフォス皮膜付着量が0.5, 1.0g/m²の両方の材料とも約4mmであり、GAままと同等であった。

むすび= プレス成形性を改善するため、塗布型のプレフォス処理をGAに適用し、自動車車体への適用のために必要な各種品質特性を評価した。結果は以下のとおりである。

- 1) プレフォス処理により、プレス成形性がいちじるしく向上した。また、めっき層中鉄濃度を高く、表面粗度を小さく、高潤滑防錆油を塗布することにより、より摩擦係数が低下した。
- 2) プレフォス処理により、スポット溶接時の電極寿命が約2倍に向上した。
- 3) 塗装性、耐食性は、GAままと同等であった。今後、難成形部品、ハイテンを対象に自動車車体への適用を図っていく。

参考文献

- 1) 鈴木真一ほか：CAMP-ISIJ, Vol.6 (1993) p.1545.
- 2) 飛山洋一ほか：CAMP-ISIJ, Vol.5 (1992) p.1714.
- 3) 中野博昭ほか：CAMP-ISIJ, Vol.9 (1996) p.519.
- 4) S. Goklu et. al. : SAE Technical Paper, No.932354 (1993).
- 5) Kuo-Chin Chou : GALVATEC'95 p.269.
- 6) 青山雅之ほか：日本パーカーライジング技報, Vol.8 (1995) p.33.
- 7) 久松敬弘：鉛と亜鉛, Vol.155 (1990) p.1.