

## 新商品紹介

## クロムフリー表面処理ZAM (ZC処理, ZG処理)

松野 雅典\* 古川 伸也\*  
上田 耕一郎\*\* 武津 博文\*\*\*

## Chrome-free Surface Treatments (ZC and ZG-treatments) for ZAM

Masanori Matsuno, Shinya Furukawa, Koichiro Ueda, Hirofumi Taketsu

## 1. 緒言

溶融Zn-Al系合金めっき鋼板は溶融Znめっき鋼板に比べて耐食性に優れることから、建築分野をはじめ種々の用途に使用されている。当社では、さらなる長寿命化やメンテナンスフリー化というニーズに応えるため、Mgを3%、Alを6%添加した、高耐食のZn-6%Al-3%Mg系合金めっき鋼板（以下、ZAM）を開発した<sup>1,2)</sup>。

優れた耐食性を有するZAMは、住宅・非住宅用構造材、防音壁やガードレールなどの建築土木資材、配電盤や空調関連機材などの電気機器、ビニールハウス部材などの農業資材に幅広く使用されている。ZAMは大気環境下において緻密で、付着性の強い腐食生成物に表面が覆われるため、従来のZnめっき鋼板と比較して、優れた耐赤錆性が得られる。しかし、腐食の初期段階においてはZnめっき鋼板と同様、白錆が発生する。このため、従来から亜鉛の白錆抑制効果を有する安価な機能処理方法であるクロメート処理により、初期防錆を図ってきた。

最近、特定有害物質（6価クロム、水銀、カドミウム、鉛など）の電気・電子機器への使用を禁止する

「特定有害物質の使用制限（RoHS）に関するEU指令」や国内での「グリーン調達」の導入等、産業界では有害物質を含有した材料・製品の使用禁止、削減が図られつつある。これら市場ニーズに対応し、ZAMの機能処理においてもクロムフリー化を図るべく、クロム酸およびクロム酸塩を全く使用しない、すなわち3価クロムも含まない無機系クロムフリー処理および有機系クロムフリー処理を開発した。本報では、それらの品質特性を紹介する。

## 2. 開発経緯

めっき鋼板の防錆処理は、6価クロムを含むクロム酸化物を主体にシリカやリン酸からなる無機系のクロメート処理とクロメート処理上に有機系樹脂を被覆した有機系処理に大別される。無機系のクロメート処理は表面の導電性や溶接性に優れるが、成形加工時の皮膜の耐疵付き性が有機系処理に対して劣る。一方、有機系処理は耐食性、成形加工性に優れるが、皮膜が厚くなるにともない表面導電性や溶接性が低下する。このように、無機系、有機系処理はそれぞれ特徴が異なることから、ZAMのクロムフリー処理として、無機系

\*技術研究所 表面処理研究部 表面処理第三研究チーム

\*\*技術研究所 表面処理研究部 表面処理第三研究チーム 主任研究員

\*\*\*技術研究所 表面処理研究部 表面処理第三研究チーム チームリーダー

処理（以下、ZC処理）と有機系処理（以下、ZG処理）の2種類を開発した。

### 2.1 ZC処理（無機系処理）の皮膜設計

クロム代替成分としてチタン化合物を主体に作用の異なる複数の無機化合物の適用を検討した。Zn, Al, Mgから成るZAMのめっき表面との反応性向上剤、皮膜のバリアー性を高める耐食性助剤、および6価クロム同様、皮膜疵部に対する自己修復効果を有する防錆剤を複合配合することにより、平坦部耐食性のみならず加工部耐食性も有したZC処理を開発することができた。なお、ZC処理の皮膜量は主要成分であるチタン化合物のTi付着量を指標とした。

### 2.2 ZG処理（有機系処理）の皮膜設計

延性、強度に優れたウレタン樹脂にZC処理同様、反応性向上剤、皮膜のバリアー性を高める耐食性助剤および皮膜疵部に対する自己修復性を有する防錆剤を安定配合させることで、耐食性、成形加工性に優れたZG処理を開発することができた。

図1に開発したZC処理およびZG処理の断面構成を示す。以下、これらの開発材の品質特性について述べる。

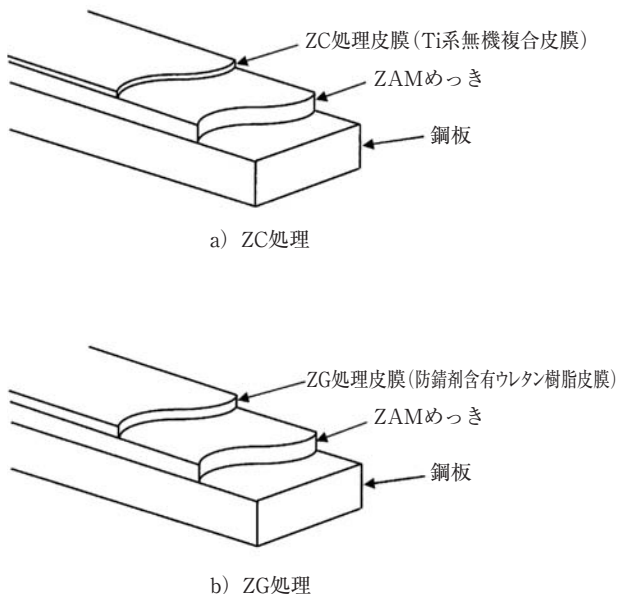


図1 ZAMのZCおよびZG処理の断面モデル  
Fig.1 Schematic cross sectional view of ZC and ZG treated ZAM.

## 3. 開発材の品質特性

低炭素鋼を母材としたZAM（板厚：0.8mm、めっき付着量：片面87g/m<sup>2</sup>）にZC処理（Ti付着量：40mg/m<sup>2</sup>）およびZG処理（皮膜厚：1.8μm）を行い、供試材とした。また、同じZAM鋼板に従来の耐食クロメート処理（以下、A処理、Cr付着量：50mg/m<sup>2</sup>）を行ったものを比較材とした。

### 3.1 平坦部耐食性

図2に塩水噴霧試験（JIS Z 2371）による平坦部耐食性を、図3にその外観を示す。ZC処理は塩水噴霧試験120時間までは白錆が発生せず、良好な耐白錆性が得られるが、200時間を超えると白錆発生面積率が10%を超える。一方、有機系のZG処理は塩水噴霧試験240時間後も白錆の発生がほとんど認められず、優れた平坦部耐白錆性を有する。ZG処理はZC処理と比較して、厚膜の防錆剤含有有機樹脂で覆われており、腐食因子に対するバリアー性が高いためである。

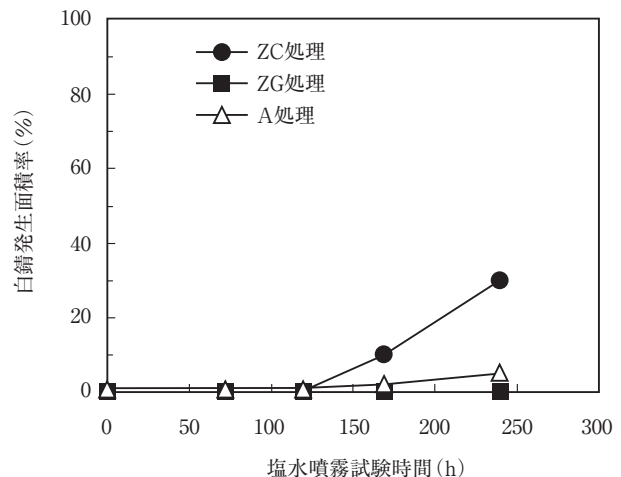


図2 塩水噴霧試験での平坦部耐食性  
Fig.2 Corrosion resistance at flat portion of specimens in salt spray test.

### 3.2 潤滑性・加工性

潤滑性はドロビーボード（摺動変形）試験時の引き抜き力により評価した。図4に示すように、有機系のZG処理は無機系のZC処理やA処理と比較して、引き抜き力が小さく、良好な滑り込み性を示す。

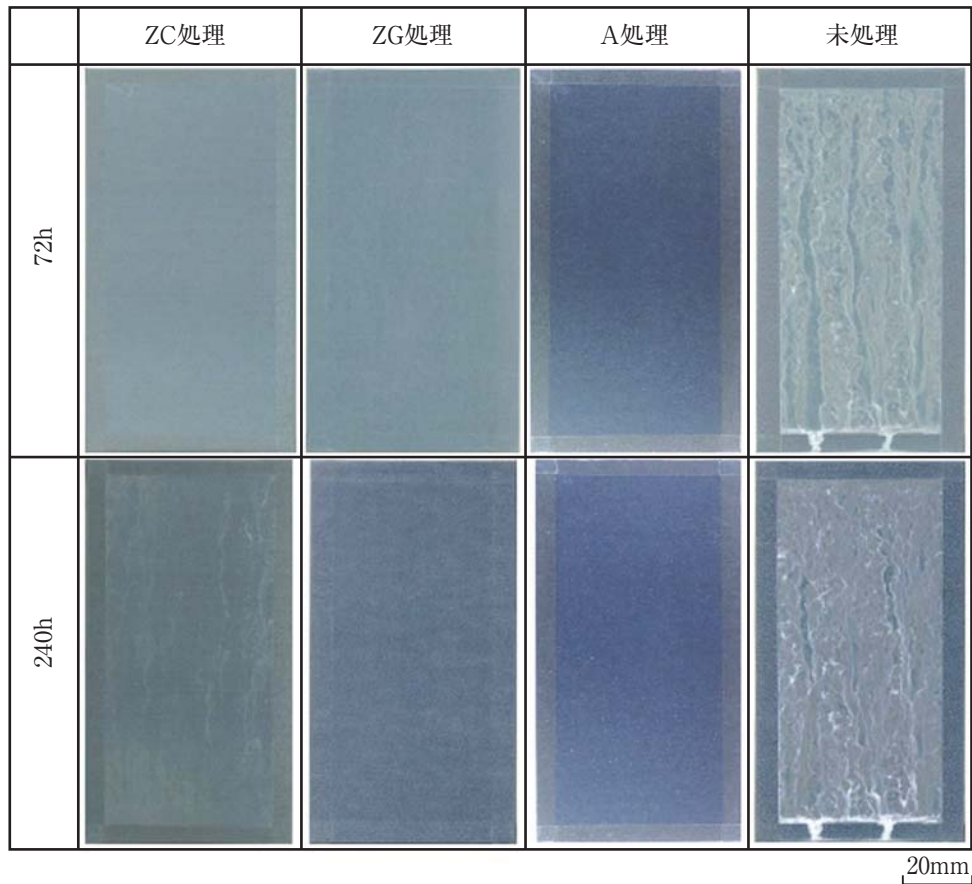


図3 塩水噴霧試験後の外観  
Fig. 3 Appearance of specimens after salt spray test.

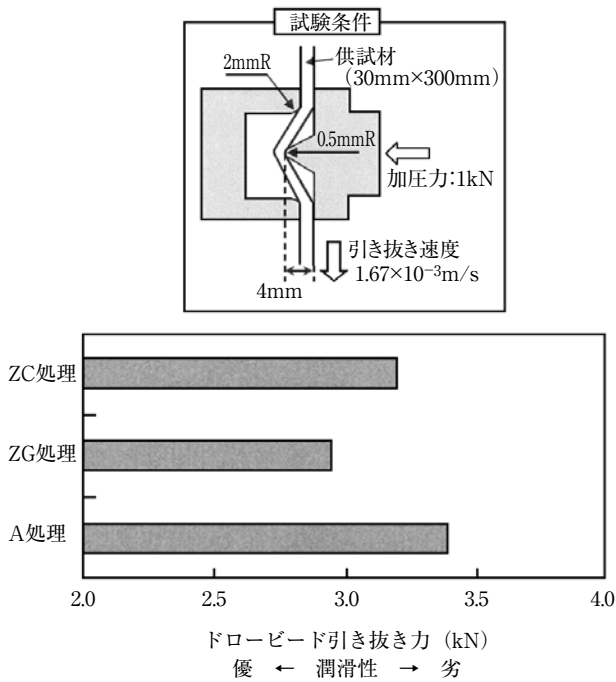


図4 ドロービード試験時の引き抜き力  
Fig. 4 Drawing force in bead drawing test.

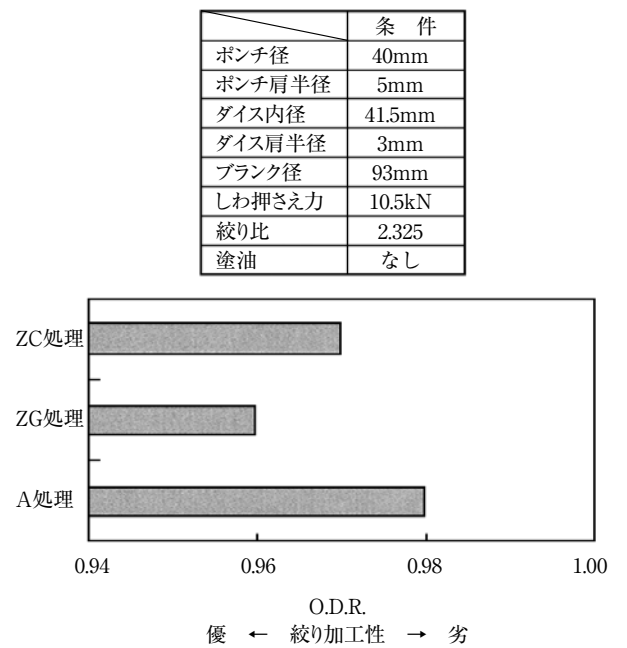


図5 絞り加工における外形比 (O.D.R.)  
Fig. 5 Outer diameter ratio (O.D.R.) in deep drawing test of specimens.

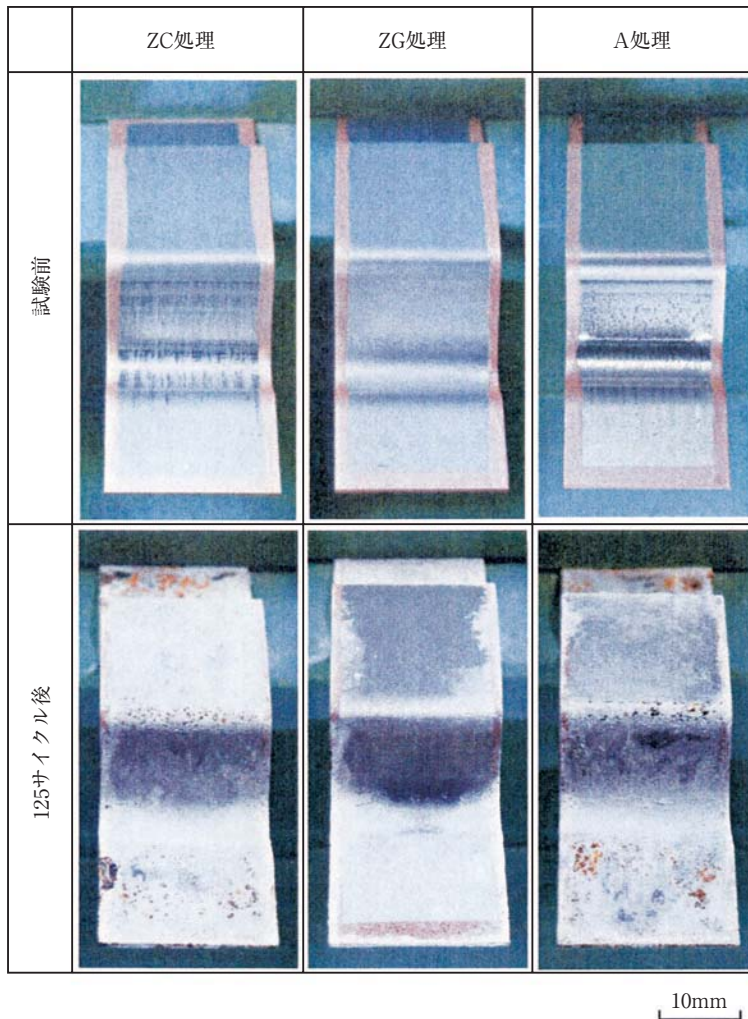


図6 ハット絞り加工部の複合腐食試験後の外観

Fig. 6 Appearance at forming portion of hut-drawing specimens before and after cyclic corrosion test.

<条件> ・加工条件；ポンチ径：20mm，ハット高さ：20mm，  
 ポンチ肩半径：2mm，ダイス肩半径：3mm  
 ・複合腐食試験条件；JASO M 609-91  
 塩水噴霧（35℃×2h）→乾燥（60℃×4h）→湿潤（50℃，R.H.95%×2h）

加工性は円筒加工試験を行なった際の外径比（以下，O.D.R.）により評価した。その結果を図5に示す。潤滑性に優れる有機系のZG処理は良好な絞り加工性を有している。

3.3 加工部耐食性

図6にハット絞り加工部の耐食試験（複合腐食試験）前後の外観を示す。無機系のZC処理およびA処理の側壁部はかじりが認められるが，加工時の滑り込み性に優れる有機系のZG処理ではかじりがほとんど認められなかった。耐食試験を行うと，ZC処理やA処理はかじり部を中心に腐食が認められるが，ZG処理の腐食は軽微である。

3.4 表面導電性・スポット溶接性

図7に供試材の層間抵抗試験値（JIS C 2550）を示す。

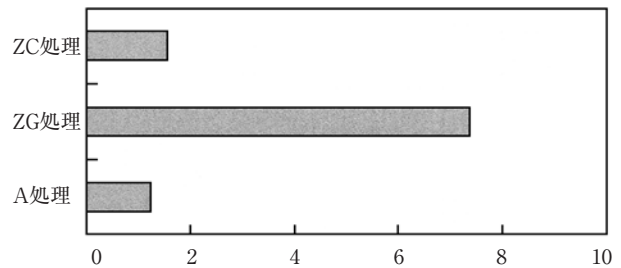


図7 表面導電性

Fig. 7 Surface electric resistance of specimens. (JIS C 2550に準拠)

無機系皮膜のZC処理はA処理とほぼ同等の低い層間抵抗値を示すが、ZC処理と比較して厚膜のZG処理は約4倍の高い層間抵抗値となる。表面導電性（アース性）が要求される、家電・OA機器部品用にはZC処理が適しているといえる。

図8にスポット溶接時の適正溶接電流範囲を示す。ZC処理の適正電流範囲はA処理と比較して、若干低電流側にシフトしているが、適正電流範囲は同じである。なお、厚膜のZG処理の適正電流範囲は存在しないことから、スポット溶接性が必要な自動車などの部品にはZC処理が適している。

スポット溶接条件

溶接機	単層交流型定置式	
初期加圧時間(サイクル)	35	
通電時間(サイクル)	12	
保持時間(サイクル)	1	
加圧力(kN)	2	
電極	電極型	CF型
	電極先端	4.5mmΦ

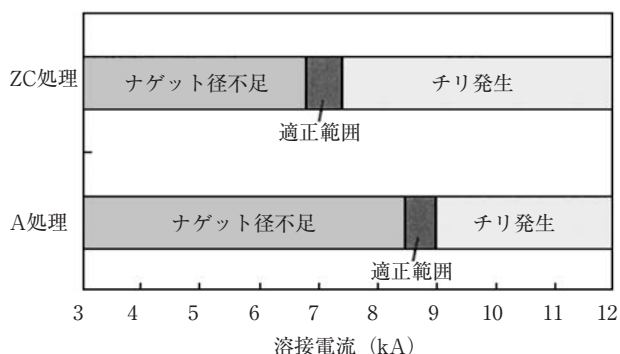


図8 適正溶接電流範囲

Fig. 8 Weldable current range on spot welding.

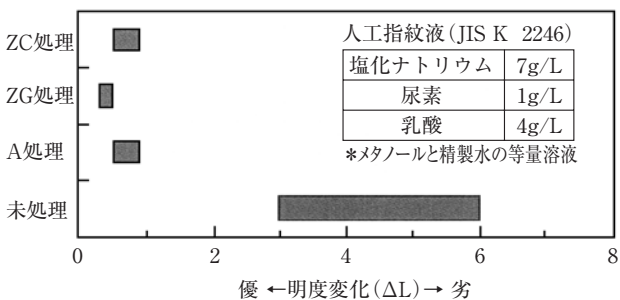


図9 耐指紋性 (人工指紋液押捺前後の明度差)

Fig. 9 Anti-fingerprint property of specimens. (Defference of lightness value of before and after stamping of simulated artificial fingerprint solution)

### 3.5 耐指紋性

図9に人工指紋液 (JIS K 2246) の押捺前後の明度変化 ( $\Delta L$ ) を示す。いずれの処理材とも  $\Delta L$  が1以下であり、A処理同様優れた耐指紋性を有する。なかでも、ZG処理は  $\Delta L$  が0.5以下で安定であり、最も良好な耐指紋性を有する。

### 3.6 耐薬品性 (耐アルカリ性, 耐溶剤性)

表1に供試材の耐薬品性を示す。ZC処理およびZG処理いずれも、アルカリ脱脂液や各種有機溶剤に対して良好な耐薬品性を有する。

表1 耐薬品性

Table 1 Chemical resistance of specimens.

	耐アルカリ性	耐溶剤性		
		アセトン	エタノール	塩化メチレン
ZC処理	○	○	○	○
ZG処理	○	○	○	○
A処理	○	○	○	○

#### 【耐アルカリ性試験法】

アルカリ脱脂剤 (SD-20/日本ペイント製) でpH12に調整後40℃×2分浸せき

#### 【耐溶剤性試験法】

ガーゼに薬品含浸後5往復擦り試験, 薬品; アセトン, エタノール, 塩化メチレン

#### 【評価法】

試験前後の  $\Delta E$  により評価, ○: 1.0以下, ×: 1.0超

### 3.7 塗膜密着性

ZAMは優れた耐食性を有することから、塗装省略を目的に使用される場合が多い。しかし、意匠など用途によっては後塗装が必要な場合もある。そこで、溶剤系アクリル塗装後の塗膜密着性を評価した。その結果を表2に示す。A処理は耐水二次密着試験で一部塗膜剥離が認められたが、ZC処理およびZG処理はいずれの密着試験とも、剥離は認められず、良好な塗膜密着性を有している。

表2 塗膜密着性

Table 2 Paint adhesion of specimens.

	一次密着性	耐水二次密着性
ZC処理	100%	100%
ZG処理	100%	100%
A処理	100%	70%

(表中の数値は塗膜残存率%)

塗装条件; アクリル焼付け塗料 (日本ペイント製スーパーラックF50)

膜厚25  $\mu$ m, 焼付け160℃×20分

密着性評価; 1mm間隔で基盤目状にカット後セロテープ剥離

耐水二次密着性は温水40℃に100時間浸せき後に評価

表3 ZC処理とZG処理の品質特性

Table 3 Properties of ZC and ZG treatments.

	平坦部耐食性		加工部耐食性	潤滑・加工性	表面導電性	スポット溶接性	耐指紋性	耐薬品性	塗膜密着性
	SST72h	SST240h							
ZC処理	○	△	○	○	○	○	○	○	◎
ZG処理	○	◎	◎	◎	△	△	◎	○	◎

評価；A処理と比較：◎優れる，○同等，△劣る

#### 4. まとめ

表3にZC処理とZG処理の品質特性をまとめて示す。現行クロメート処理であるA処理と比較してZC処理はほぼ同等の品質性能が得られた。また，ZG処理は表面導電性やスポット溶接性に適性はないが，耐食性，潤滑・加工性や耐指紋性に優れる。したがって，使用用途によってZC処理とZG処理を選択することが望ましい。

#### 5. 使用例

図10に，開発したZAMクロムフリー処理材の使用例を示す。ZC処理は環境適合性が強く要求されるビニールハウス用パイプやコンセント部材等で採用に至っている。一方，ZG処理は優れた加工性を活かしてエアコン底板等に採用されている。

#### 6. 結言

ZAMのクロムフリー処理として，無機系のZC処理，有機系のZG処理を当社独自技術を駆使して開発した。これらのクロムフリー処理の特徴は以下の通りである。

##### (1) ZC処理

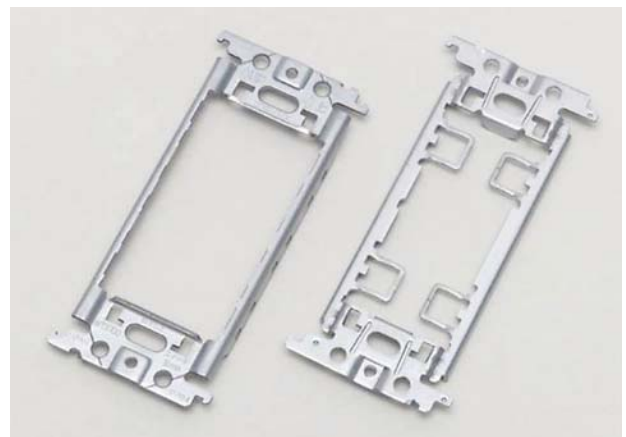
ZC処理はクロム代替成分としてチタン化合物を主体に作用の異なる複数の無機化合物で形成した薄膜の無機系クロムフリー処理である。ZC処理は耐食性のみならず，現行クロメート処理であるA処理と同様，良好な表面導電性，スポット溶接性および耐指紋性を有している。

##### (2) ZG処理

ZG処理は延性・強度に優れたウレタン樹脂に複数の防錆剤を配合した有機系処理である。A処理と比較して，平坦部および加工部の耐食性，潤滑・加工性および耐指紋性に優れている。



1) ZC処理（ビニールハウス用パイプ）



2) ZC処理（コンセント金具）



3) ZG処理（エアコン底板）

図10 開発材の使用例

Fig.10 Applied examples of developed products.

開発したZC処理およびZG処理を施したZAMは住宅用構造材，農業資材，自動車部品や電気機器部材に適用可能である。

参考文献

- 1) 小松厚志，泉谷秀房，辻村太佳夫，安藤敦司：日新製鋼技報，81(2001)，10.
- 2) 小松厚志，泉谷秀房，辻村太佳夫，安藤敦司：鉄と鋼，86(2000)，36.