

新商品紹介

リン酸塩処理溶融Zn-6%Al-3%Mg系合金めっき鋼板(ZP処理ZAM)

山本 雅也* 中野 忠** 武津博文***

Phosphate Treatment (ZP-treatment) for Hot-dip Zn-6%Al-3%Mg Alloy Coated Steel Sheet

Masaya Yamamoto, Tadashi Nakano, Hirofumi Taketsu

1. 緒言

亜鉛系めっき鋼板は良好な耐食性を有するため幅広い用途に適用されており、美しい表面外観を活かして無塗装で使用されるケースとユーザーにて塗装が施されるケースがある。

塗装を行う用途ではユーザーで鋼板の加工、接合（スポット溶接など）、脱脂を行い、さらに、塗装下地処理後に塗装が行われる。また、ユーザーでは塗装下地処理工程の省略のため機能処理をあらかじめ施しためっき鋼板、例えば、クロメート処理合金化溶融亜鉛めっき鋼板やリン酸塩処理電気亜鉛めっき鋼板を使用するケースがある。

近年、塗装用途では耐久性の向上のニーズがあり、この要望への対応には高耐食性を有する溶融Zn-6%Al-3%Mg系合金めっき鋼板^{1,2)}（以下、ZAM）が適している。しかし、ZAMはめっき層中にアルミを含有しているため、塗膜下腐食が進行し易い欠点があり³⁾、この改善には優れた塗膜密着性を付与できる機能処理の開発が必要である。

そこで、多種多様な塗料との良好な塗膜密着性を付与できるZAM用リン酸塩処理を開発した。なお、開発処理は環境適合性も考慮してクロムフリー組成で設計を考えた。

本報ではリン酸塩処理ZAMの品質特性を紹介する。

2. 開発経緯

リン酸塩処理ZAMには主に以下の品質特性が要求される。

- (1) 加工時の耐かじり性
- (2) スポット溶接性
- (3) 塗装後の加工部密着性および耐食性

従来のリン酸塩処理は厳しい摺動変形を受けた部位ではリン酸塩結晶（以下、結晶）のめっき表面からの剥離や結晶の破壊に起因した、かじりが発生し易いため、塗装を施した際の良好な塗膜密着性を得難い。加工部での良好な塗膜密着性を付与するためには、めっき表面との良好な密着性を有し、加工を施された際に破壊し難い微細な結晶とする必要がある。

また、スポット溶接は、溶融めっき鋼板のめっき付着量レベルでは絶縁性のリン酸塩の付着量が $2\text{g}/\text{m}^2$ を超えると通電が不安定となり、部品の接合に支障をきたす場合がある。このため、リン酸塩付着量が $3\text{g}/\text{m}^2$ 程度の従来のリン酸塩処理ではスポット溶接が必要とされる用途への適用が困難である。

そこで、耐かじり性、加工部での塗膜密着性およびスポット溶接性をバランスさせるため、以下の点を両立できる処理条件を検討した。

- ① 従来のリン酸塩処理より優れためっき表面との密着性を有した微細な結晶の形成

*表面処理研究部 表面処理第三研究チーム 主任研究員
**表面処理研究部 表面処理第三研究チーム
***表面処理研究部 表面処理第三研究チームリーダー

②リン酸塩付着量は $2\text{g}/\text{m}^2$ 以下に低減

2.1 リン酸塩処理結晶の微細化の検討

通常、リン酸塩処理の前処理として、めっき表面に微粒子を吸着させることによる結晶の析出起点の形成を目的とした表面調整が行われる。次に、リン酸塩処理液と接触させることでめっき表面に結晶を析出、成長させる。この場合、隣接する結晶が接触し、めっき表面全体を被覆することで成長は停止する。また、微細な結晶とすれば、リン酸塩付着量の低減が図れる。

結晶の大きさには表面調整液に含まれる粒子の粒子径および濃度が影響する。そこで、ZAM(板厚:0.8mm, 片面めっき付着量: $45\text{g}/\text{m}^2$) に粒子径および濃度の異なる表面調整を施した後、リン酸亜鉛系処理を行った場合の付着量を調査した。なお、表面調整およびリン酸亜鉛系処理は後述の検討も含め、いずれもスプレー方式にて5秒の処理時間で行った。

図1にリン酸塩付着量におよぼす表面調整液の粒子径および濃度の影響を示し、図2に表面調整液の濃度が $3.0\text{g}/\text{L}$ の場合の結晶の析出状態におよぼす粒子径の影響を示す。低粒子径ほどリン酸塩付着量を低減でき、粒子径: $1.4\mu\text{m}$ の表面調整液を適用すれば粒子径: $9.2\mu\text{m}$ の場合と比較して微細な結晶が得られ、付着量を半減できる。

2.2 めっき表面との密着性向上の検討

結晶とめっき表面との良好な密着性を得るためには、リン酸塩処理時にめっき表面を溶解させながら結晶を析出させる必要があり、めっき表面の溶解程度にはリン酸塩処理液の遊離状態の酸成分(リン酸、硝酸など)濃度

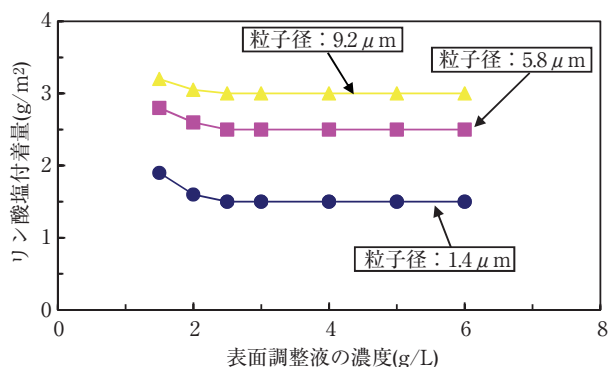


図1 リン酸塩付着量におよぼす表面調整液の粒子径および濃度の影響

Fig. 1 Effect of sizes and concentration of particle in surface conditioning solution on phosphate coating weight of specimens.

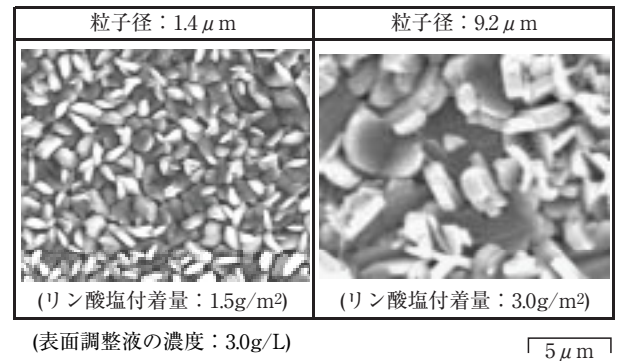


図2 結晶の析出状態におよぼす表面調整液の粒子径の影響
Fig. 2 Effect of particle sizes in surface conditioning solution on precipitate states of phosphate.

の指標である遊離酸度(以下、FA)が影響する。FAを上昇させることでめっき表面の溶解は促進されるが、過度の上昇はリン酸塩結晶の析出速度を低下させる。このため、結晶の析出を阻害しない範囲で、高FA値に処理液を調整することで対応を図った。

また、連続処理を行うと、処理液中に溶解したZAMめっき成分である、Zn, Al, Mg成分が増加してくる。なかでも、Al成分の溶出はリン酸塩処理の反応性を阻害することから、処理液中にフッ化物イオンを添加することにより、フッ化アルミ(AlF_3)として沈澱、除去することで、連続処理時の反応性を維持して、良好なめっき表面との密着性を確保することとした。

以上のように、良好な密着性を有し、低付着量とできるZAM用リン酸塩処理(以下、ZP処理)を開発した。

3. 開発材の品質特性

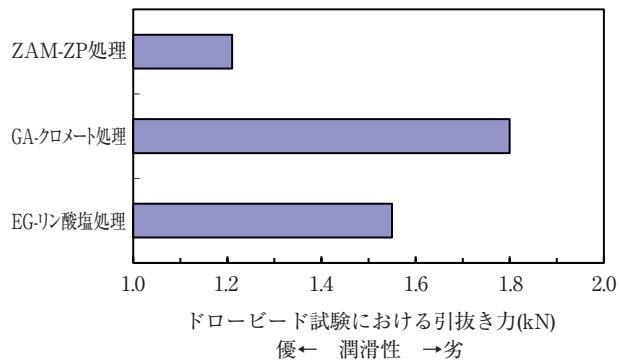
ZAM(片面めっき付着量: $45\text{g}/\text{m}^2$) にZP処理(リン酸塩付着量: $1.5\text{g}/\text{m}^2$) を施し、供試材(以下、ZAM-ZP処理)とした。また、塗装用途に適用される場合が多い、合金化溶融亜鉛めっき鋼板(片面めっき付着量: $45\text{g}/\text{m}^2$) にクロメート処理(Cr付着量: $40\text{mg}/\text{m}^2$) を施したもの、および電気亜鉛めっき鋼板(片面めっき付着量: $10\text{g}/\text{m}^2$) にリン酸塩処理(リン酸塩付着量: $3\text{g}/\text{m}^2$) を施したものを比較材(以下、GA-クロメート処理およびEG-リン酸塩処理)として用いた。なお、供試材および比較材のいずれも板厚:0.8mm, 母材:低炭素Alキルド鋼を用いた。

3.1 潤滑性および耐かじり性

加工時の金型への材料の滑り込み性の良否をドロー

ビード試験時の引抜き力により評価した結果を図3に示す。ZAM-ZP処理はGAクロメート処理およびEGリン酸塩処理より引抜き力が小さく、良好な潤滑性を有している。

次に、ドロビード試験前後の供試材の重量変化により加工時の耐かじり性を評価した。図4にその結果を示す。



<ドロビード試験条件>

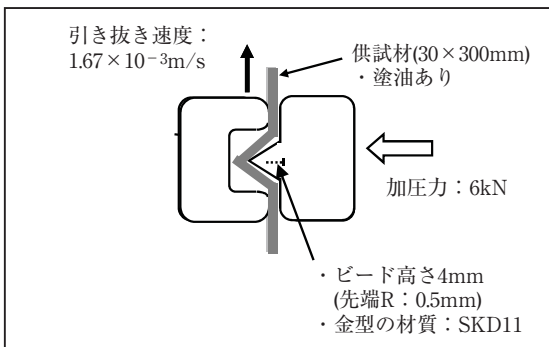
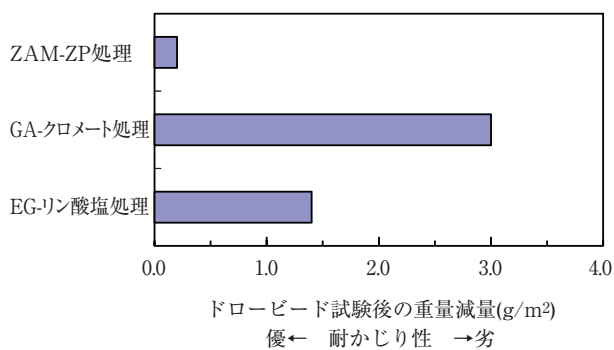


図3 供試材の潤滑性

Fig. 3 Lubricating properties of specimens.



(ドロビード試験条件は図3と同じ)

図4 供試材の耐かじり性

Fig. 4 Scratch resistance of specimens.

ZAM-ZP処理はGAクロメート処理およびEGリン酸塩処理より重量減量が少なく、良好な耐かじり性を有している。

ZAM-ZP処理は、めっき層が比較材より硬質であることに加え、めっき層との密着性に優れたリン酸塩結晶が微細に形成されていることから、良好な潤滑性と耐かじり性が得られたと考えられる。

3.2 スポット溶接性

図5にスポット溶接時の適正電流範囲を示す。めっき付着量および機能処理種の影響により供試材によって適正電流値は異なるが、ZAM-ZP処理はGAクロメート処理およびEGリン酸塩処理と同等の適正電流範囲を有している。

<スポット溶接条件>

電極	CF型(先端：4.5mmφ)	A：ナゲット径不足 B：適正範囲 C：チリ発生
加圧力	2.4kN	
通電時間	10サイクル	

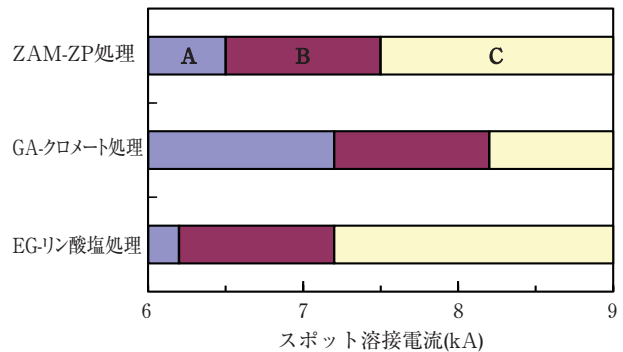


図5 スポット溶接時の適正電流範囲

Fig. 5 Weldable current ranges of spot welding of specimens.

<供試材の皮膜量>

	めっき付着量 (g/m²)	機能処理	
		種類	付着量
ZAM-ZP処理	45	リン酸塩処理	リン酸塩:1.5g/m²
GAクロメート処理	45	クロメート処理	Cr:40mg/m²
EGリン酸塩処理	10	リン酸塩処理	リン酸塩:3.0g/m²

3.3 耐酸性および耐アルカリ性

ユーザーにて塗装を行う前に酸性またはアルカリ性の脱脂剤で洗浄が行われることを想定し、pHを変化させた洗浄剤を用いて、リン酸塩皮膜の重量減少率を評価し

た。その結果を図6に示す。従来のリン酸塩処理同様、ZAM-ZP処理の表面に形成されているリン酸塩皮膜は洗浄剤のpHが4未満または11を超えると皮膜の溶解に起因した重量減少が認められる。このため、ZAM-ZP処理の脱脂にはpH4～11の脱脂液を適用する必要がある。リン酸塩処理鋼板の脱脂に一般的に適用されているpH5～6のリン酸鉄またはリン酸亜鉛系脱脂液が適している。

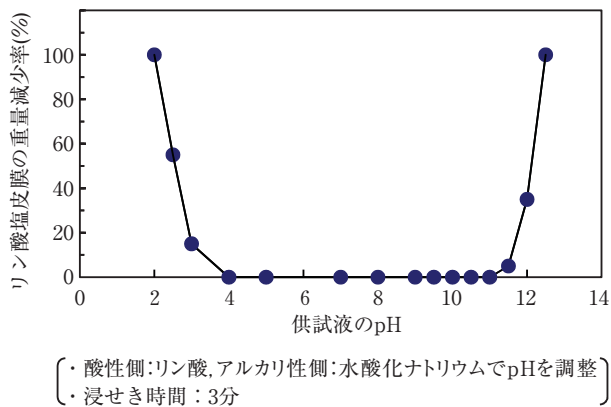


図6 ZP処理の耐酸および耐アルカリ性
Fig.6 Acid and alkaline resistance of ZP treatment.

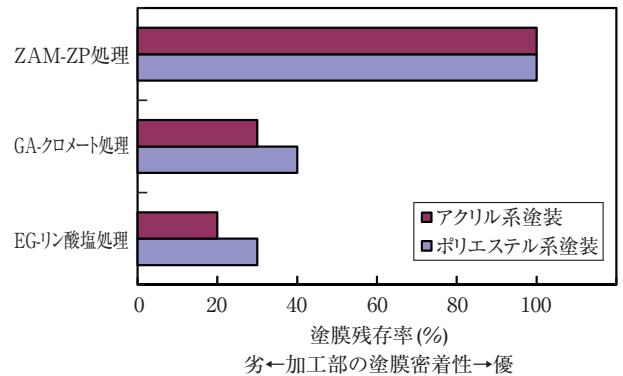
3.4 塗装性

屋外用途に実績のある溶剤系のアクリル塗料およびポリエステル塗料を用いて、表1の条件で供試材に塗装を施し、加工部の塗膜密着性および塗装後耐食性を評価した。

表1 塗装条件
Table 1 Painting condition

種類	塗装方式	膜厚(μm)	焼付け条件
アクリル系塗料 (日本ペイント製 スーパーラック100)	スプレー塗装	30	160℃×20分
ポリエステル系塗料 (日本ペイント製 パウダックスP100)	粉体塗装	60	180℃×15分

加工部の塗膜密着性はドロビード試験後の供試材に塗装を施し評価した。その結果を図7に示す。ZAM-ZP処理はいずれの塗料においてもGAクロメート処理およびEG-リン酸塩処理より



(密着性評価; 温水40℃に100h浸せき後, 1mm間隔で)
〔基盤目状にカット後, セロテープ剥離試験〕

<ドロビード試験条件>

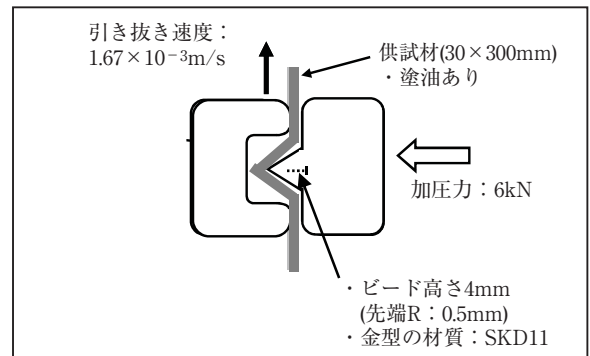


図7 供試材の加工部の塗膜密着性
Fig.7 Paint adhesion at formed portion of specimens.

EG-リン酸塩処理より良好な加工部の耐水密着性を有している。これは、図4に示したように、ZAM-ZP処理は摺動変形時に剥離や結晶の破壊を生じ難いリン酸塩結晶を形成していることで、かじりが抑制されたためと考える。

塗装後耐食性は塗装後にクロスカットを施したもの、およびスポット溶接を行った後に塗装したものを用い、複合腐食試験における塗膜の最大膨れ幅および赤錆発生時間により評価した。

図8に塗膜の最大膨れ幅におよぼす複合腐食試験時間の影響を示し、図9に供試材の複合腐食試験200サイクル後の外観を示す。ZAM-ZP処理はAl含有めっきのZAMを原板としているが、いずれの塗料においてもGAクロメート処理およびEG-リン酸塩処理よりクロスカット部およびスポット溶接部での塗膜下腐食は軽減されている。これは、ZAM-ZP処理が良好な塗膜密着性を付与できることで、めっき層と塗膜の界面での酸素、電解質を含む水の層の形成が抑制されるためと考える⁴⁾。

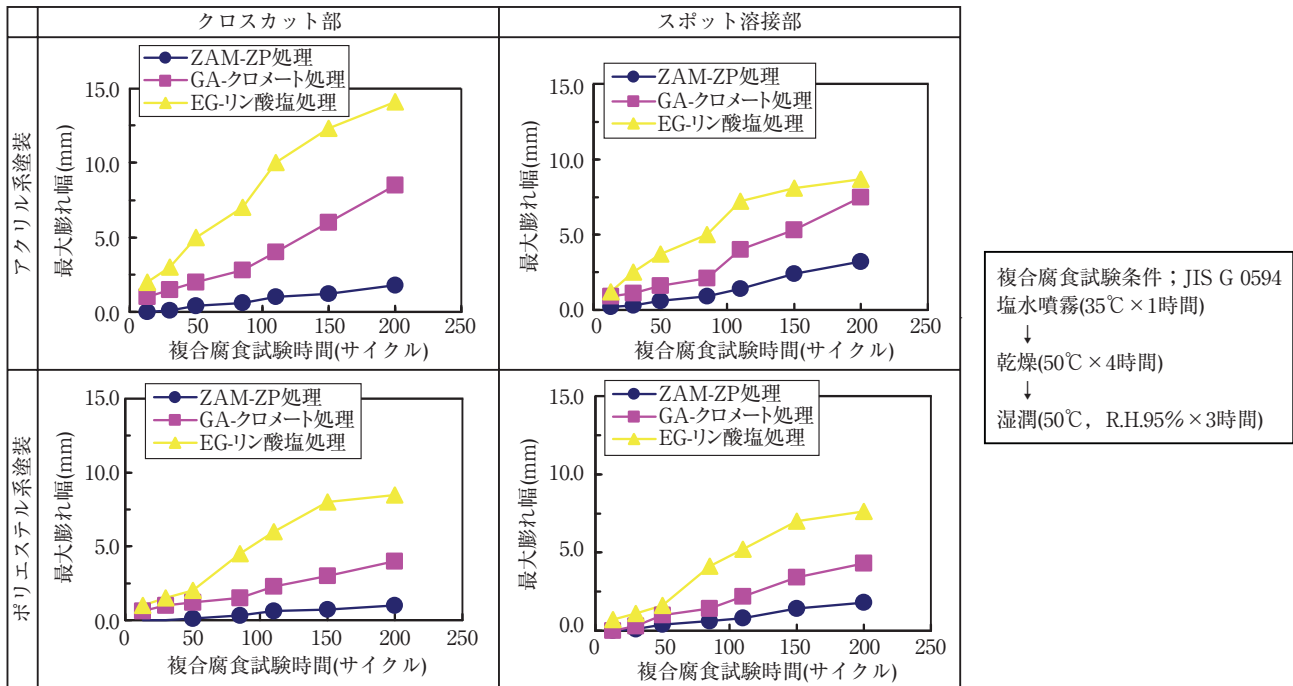


図8 塗膜の最大膨れ幅におよぼす複合腐食試験時間の影響
 Fig. 8 Changes in maximum blister width of specimens with cyclic corrosion test.

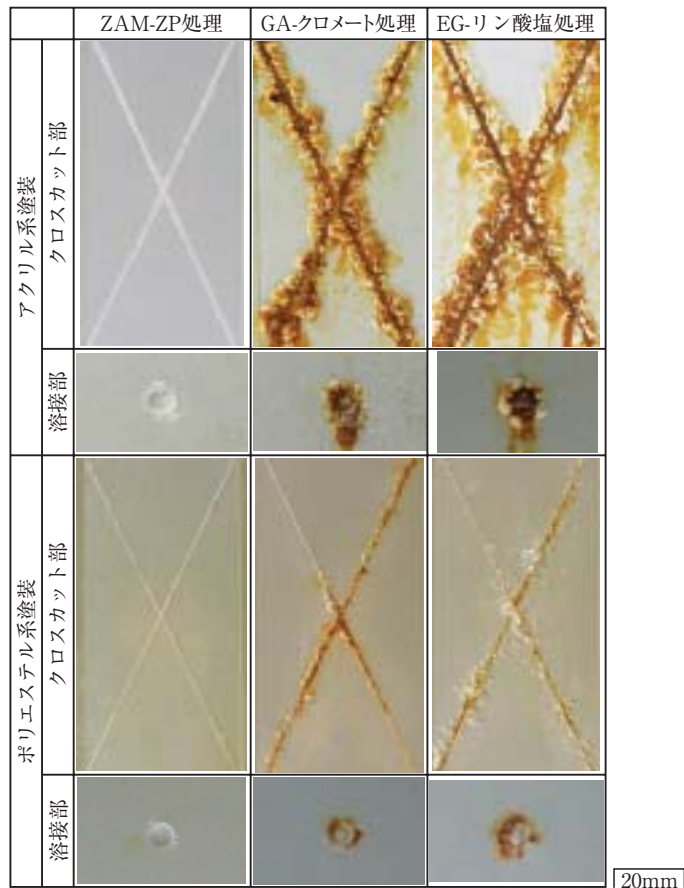
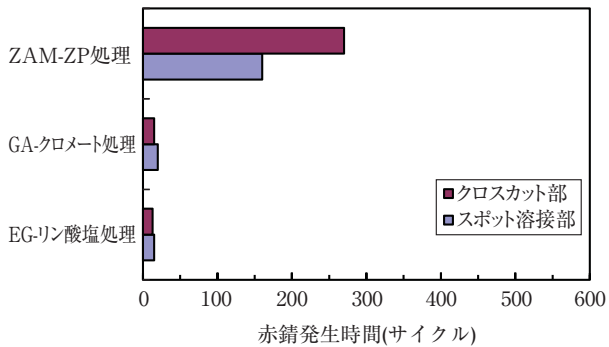
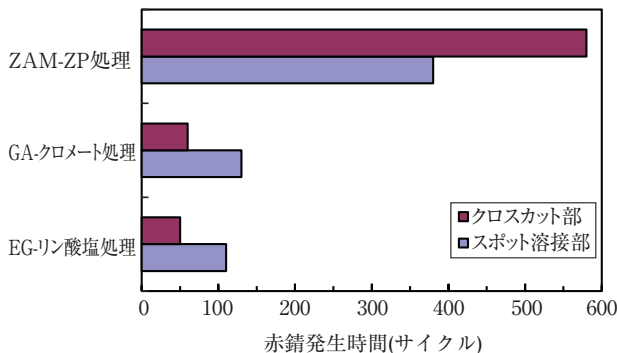


図9 供試材の複合腐食試験200サイクル後の外観
 Fig. 9 Appearance of specimens after cyclic corrosion test for 200 cycles.

図10に供試材の複合腐食試験での赤錆発生時間を示す。ZAM-ZP処理はクロスカット部およびスポット溶接部のいずれにおいても同一めっき付着量のGA-クロメート処理より赤錆の発生が抑制されている。これは、ZAM-ZP処理はZAMを原板としていることでカソード反応の抑制効果を有するMg含有の緻密な腐食生成物が素地鋼を覆うことによると考える¹⁾。



a) アクリル系塗装



b) ポリエステル系塗装

(複合腐食試験条件は図8と同じ)

図10 供試材の複合腐食試験での赤錆発生時間

Fig.10 Cycles to red rust occurrence of specimens in cyclic corrosion test.

4. 用途例

図11に開発材の用途例を示す。この用途では従来アルミ板に塗装したものや鋼板に亜鉛溶射した上で塗装していたものが、開発材に塗装することで、客先ではコストダウンが可能となった。

また、開発材は道路情報板の他に看板部材や防風用ルーバーに採用されており、高耐食性を必要とされる塗装用途への適用が可能である。



図11 開発材の用途例(道路情報板背面)

Fig.11 Applied example of developed products.

5. 結言

高耐食性が要望される塗装用途への適用を目的として、高耐食性めっき鋼板ZAMのリン酸塩処理(ZP処理)を開発した。ZAM-ZP処理はめっき表面との密着性に優れた微細なリン酸塩結晶を形成させる皮膜設計としている。

ZAM-ZP処理は従来から塗装用途に使用されているGA-クロメート処理やEG-リン酸塩処理より優れた加工時の潤滑性および耐かじり性を有することから、加工部においても良好な塗膜密着性が得られている。

このような特徴を有する開発材は屋外を中心に幅広い塗装用途に適用可能である。

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.
- 3) 公文史城, 内田和子, 増原憲一: 日新製鋼技報, 58 (1988), 85.
- 4) 前田重義: 鉄と鋼, 69 (1983), 1388.