

製品紹介

溶融 Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板の各種化成処理と特徴

松野 雅典* 中野 忠** 山本 雅也***

Characteristics of Various Chemical Conversion Treatments for Hot-dip Zn-6%Al-3%Mg Alloy Coated Steel Sheet

Masanori Matsuno, Tadashi Nakano, Masaya Yamamoto

1. 緒言

亜鉛系めっき鋼板は、比較的安価でかつ良好な耐食性を有していることから、建築資材や自動車・家電機器部材などの幅広い分野で使用されているが、近年、需要家よりさらなる長寿命化やメンテナンスフリー化の要望がある。

当社では溶融亜鉛めっき分野において、ZnへのAlおよびMgの複合添加によりめっき表面に保護性を有する腐食生成物が長期間形成するために耐久性が飛躍的に向上する溶融Zn-6%Al-3%Mg系合金めっき鋼板^{1,2)}(以下、ZAM)を製品化している。

しかし、ZAMは優れた長期耐久性を有しているものの、腐食環境下では他の亜鉛系めっき鋼板と同様にめっき表面に白錆が発生し外観が損なわれる。このため、ZAMであっても白錆を抑制するための化成処理が必要である。さらに、需要家の要望する品質特性は耐食性のみならず、多岐にわたることから、各種化成処理を当社独自技術で開発し、シリーズ化することで対応を図っている。

本報ではZAMの各種化成処理の特徴を紹介する。

2. 化成処理の分類と動向

亜鉛系めっき鋼板の化成処理は従来から使用されているクロメート処理やリン酸塩処理などの無機系処理と、有機樹脂を主体とする有機系処理に大別される。有機系処理にはクロム酸化合物などの防錆成分を含有した樹脂皮膜をめっき表面に直接被覆するものと、めっき表面にクロメート処理などの下地処理を施した後、有機樹脂を被覆するものがある。

従来の化成処理はクロム酸を使用するものが主流であったが、自動車・家電業界を中心とした環境適合性および規制対応の要求から、鉄鋼各社とも規制対象である6価クロムを含まない化成処理鋼板を製品化している^{3)~5)}。

ZAMの化成処理についても、当初は耐食クロメート処理のみであったが、クロム代替成分の配合技術を駆使し当社独自の各種クロムフリー処理を開発している。

3. 各種化成処理 ZAM の特徴

ZAMの化成処理には、無機系処理では、耐食性のよい無機耐食クロメート処理(A処理)があり、クロムフリータイプに耐食性がよくスポット溶接性に優れる無機耐食クロムフリー処理(ZC処理)^{6,7)}および塗装性に優れるリン酸塩クロムフリー処理(ZP処理)⁸⁾がある。また、有機系処理では、耐食性が優れるとともに加工時の金型との摺動性を向上させた有機系クロムフリー処理(ZG処理)^{6,7)}、さらに摺動性を高めた潤滑有機系クロムフリー処理(ZJ処理)がある。加えて、防眩性を付与した低光沢処理を新たに開発している。図1に各種化成処理ZAMの断面モデルを示す。以下にそれぞれの化成処理の皮膜設計を紹介する。

3.1 無機系処理の皮膜設計

3.1.1 A処理

クロメート系処理であるが、耐食性を高めるためにリン酸やシリカなどを配合し、耐クロム溶出性を高めるため、6価クロムの過半を3価クロムに還元した皮膜設計としている。耐食性のみならず、薄膜の無機系皮膜であ

* 表面処理研究部 主任研究員

** 表面処理研究部

*** 表面処理研究部 表面処理第三研究チームリーダー

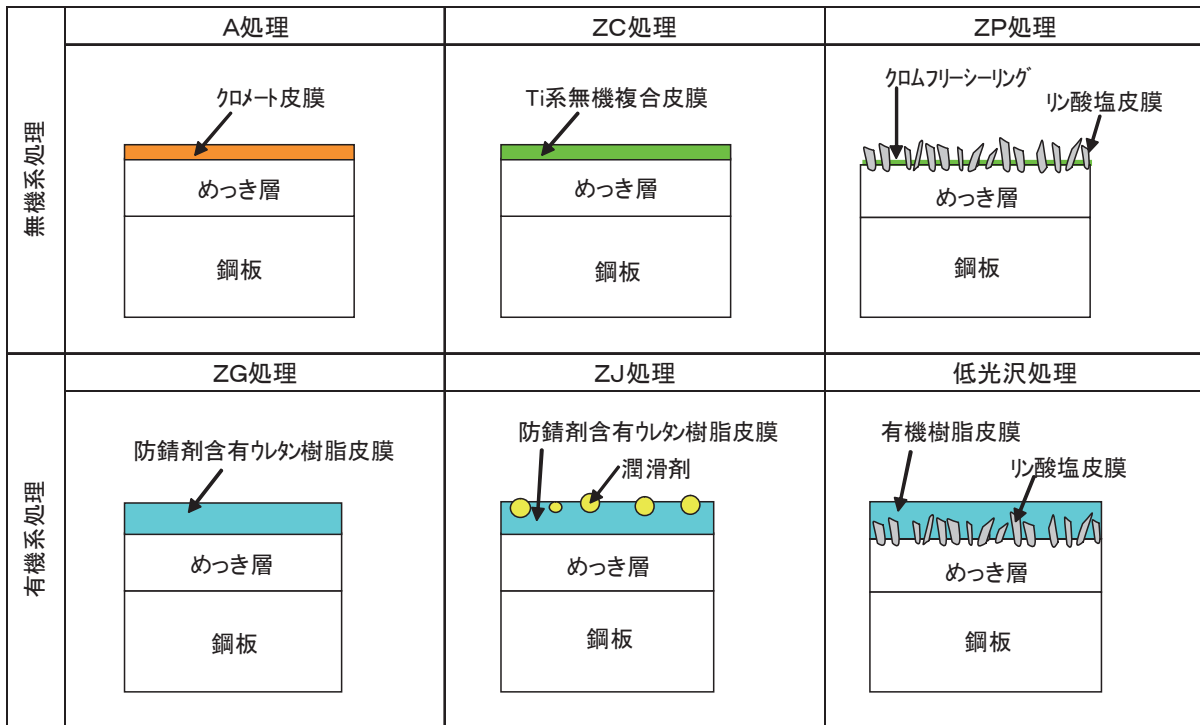


図1 各種化成処理 ZAM の断面モデル

Fig.1 Schematic cross sectional structure of various chemical conversion treatments for ZAM.

ることから、アース性、スポット溶接にも優れている。

3.1.2 ZC 処理

クロム代替成分として Ti 系化合物を主体に作用の異なる複数の無機系化合物を適用し良好な耐食性を得ている。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ている。また、A 処理同様、薄膜の無機系皮膜であるため、アース性やスポット溶接性も具備している。

3.1.3 ZP 処理

従来のリン酸塩処理は厳しい摺動変形を受ける加工ではリン酸塩結晶の凝集破壊が発生し、加工部の塗膜密着性が低下する傾向があった。ZP 処理では、リン酸塩前処理条件の調整により従来のリン酸塩結晶サイズより微細化を図り、摺動変形時の凝集破壊を防止している。さらに、リン酸塩処理条件の適正化により Zn, Al, Mg から成るめっき表面でも均一な結晶の形成を可能にすることで、優れた塗装後の塗膜密着性を付与している。

また、ZP 処理は結晶間のめっき露出部の防錆のため、クロムフリー成分による薄膜のシーリング処理を施している。

3.2 有機系処理の皮膜設計

3.2.1 ZG 処理

腐食因子に対するバリアー性の高いウレタン樹脂に ZC 処理と同様に各種無機化合物を安定配合させ、めっき表面との良好な反応性を確保することで、優れた耐食性の付与を図っている。無機化合物は、ZAM のめっき表面との反応性向上とウレタン樹脂皮膜のバリアー性の向上を図るべく選定している。モノマー組成および架橋密度を適正化し、高強度化および高延性化を図ったウレタン樹脂を適用することにより、加工時のかじりを低減し、優れた加工部耐食性を得ている。また、本ウレタン樹脂により優れた耐指紋性が得られている。

3.2.2 ZJ 処理

深絞りなど加工時に金型と強い摺動を受ける加工度の高い成形用途に対応するため、ZG 処理をベースに潤滑剤を配合することで皮膜表面に優れた潤滑性を付与している。配合している潤滑剤には軟化温度を高めたものを使用しているため、連続プレス時に金型温度が上昇した場合でも良好な潤滑特性が維持される。他の性能は ZG 処理と同じであり、優れた耐食性、皮膜の強度・延性、耐指紋性を有している。

3.2.3 低光沢処理

屋外に高光沢の部材を施工した場合、場所によっては太陽の反射光が眩しいことで近隣住民の生活環境に悪影響を与えるケースがあり、また、表面の金属光沢が低いものが好まれる場合もある。そこで、有機樹脂被覆処理の下地として ZP 処理を適用し、リン酸塩結晶に起因した凹凸により光を乱反射させることで低光沢化を図っている。

3.3 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/m²）に表 1 の明細の各種化成処理を施し、供試材とした。

表 1 供試化成処理の明細

Table 1 Specification of chemical conversion treatment used in this study.

	化成処理皮膜の付着量または厚み
A 処理	Cr 付着量：50mg/m ²
ZC 処理	Ti 付着量：40mg/m ²
ZP 処理	リン酸塩付着量：1.5g/m ²
ZG 処理	皮膜厚：1.2μm
ZJ 処理	皮膜厚：1.2μm
低光沢処理	リン酸塩付着量：1.5g/m ² 、 皮膜厚：1.0μm

3.3.1 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示す。無機系処理の A 処理、ZC 処理および ZP 処理は塩水噴霧試験時間 24 時間で白錆の発生は認められず、実用上問題の無い良好な平坦部耐食性を有している。

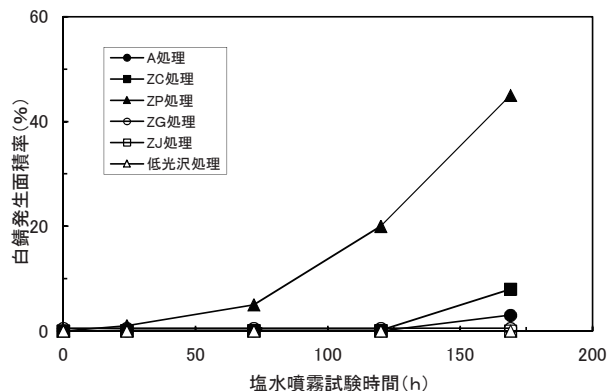


図 2 塩水噴霧試験での供試材の平坦部耐食性

Fig.2 Corrosion resistance at flat portion of specimens after salt spray test.

さらに、有機系処理の ZG 処理、ZJ 処理および低光沢処理はいずれも塩水噴霧試験時間 120 時間後でも白錆の発生はほとんど認められず、優れた平坦部耐食性を有している。これは、いずれの有機系処理ともめっき表面と強固に反応した厚膜の皮膜を形成していることで腐食因子に対するバリアー性に優れていることに起因する。

3.3.2 潤滑性

加工時の金型への材料の滑り込み性の良否をドロビード試験により評価した結果を図 3 に示す。無機系処理（A、ZC、ZP 処理）と比較して、有機系処理は潤滑性に優れ、なかでも皮膜中に潤滑剤を配合した ZJ 処理は最も引抜き力が小さく、優れた潤滑性を有している。

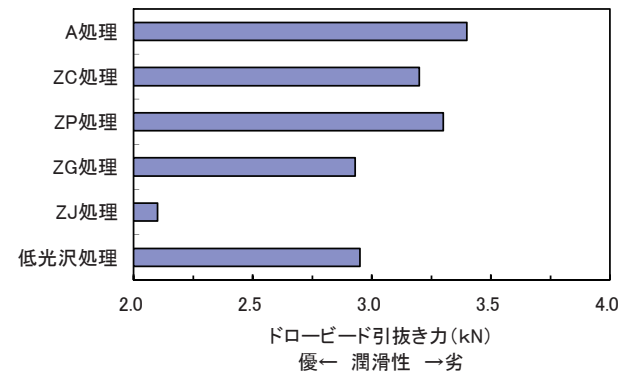
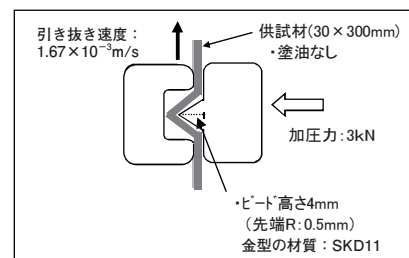


図 3 供試材のドロビーード試験時の引抜き力

Fig.3 Drawing force of specimens in bead drawing test.



3.3.3 スポット溶接性

図4にスポット溶接時の適正溶接電流範囲を示す。いずれもスポット溶接が可能であるが、環境適合性とスポット溶接性が必要な自動車部材用途などには適正電流範囲がA処理に次いで広いZC処理が適している。

溶接機	単相交交流型定置式	
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	4.5mm Φ

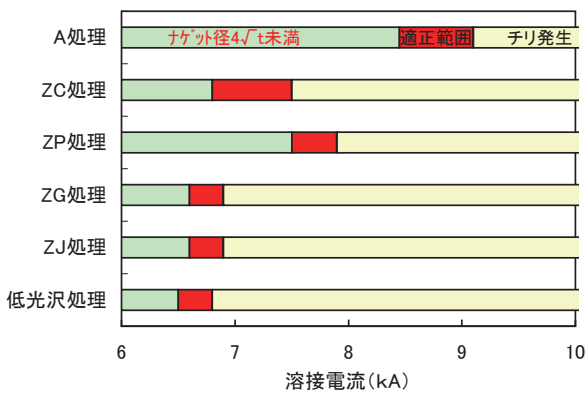


図4 供試材の適正溶接電流範囲
Fig.4 Weldable current range of specimens on spot welding.

3.3.4 耐指紋性

図5に人工指紋液 (JIS K 2246) の押捺前後の明度変化 (ΔL) を示す。ZP処理は他の化成処理と比較して指紋付着の抑制効果が低いが、塗装用途では塗装前に洗浄を施されるため、実用上問題は無い。A処理およびZC処理は人工指紋液押捺前後の明度変化 (ΔL) が1以下で実用上問題の無い耐指紋性を有しており、とくに、有機系処理のZG処理、ZJ処理および低光沢処理の ΔL は0.5以下であり、優れた耐指紋性を有している。

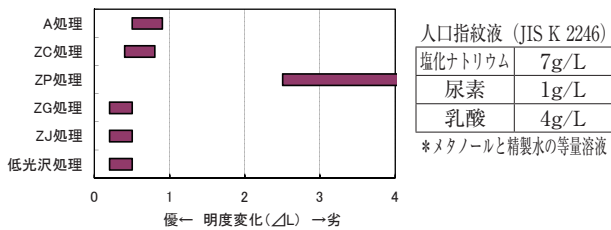


図5 供試材の耐指紋性 (人工指紋液押捺前後の明度差)
Fig.5 Anti-fingerprint property of specimens. (Difference of lightness between value of before and after stamping of simulated artificial fingerprint solution)

3.3.5 塗装性

高耐食性を有するZAMは塗装省略を目的に使用されている用途も多いが、塗装が施される場合もある。そこで、屋外用途に実績のあるアクリル系、ポリエステル系およびアルキド系塗料を用いて、ドロビーボード試験後の供試材に表2の条件で塗装を施し、加工部の塗膜密着性を評価した。その結果を図6に示す。ZP処理はいずれの塗料においても良好な加工部の塗膜密着性を有しており、塗装が施される用途に適している。

表2 塗装条件

Table2 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°C × 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°C × 15分
アルキド系塗料 (ロックペイント製ロックコート)	刷毛塗り	50	室温 (20°C) × 24時間

(注) 塗装前処理：リン酸鉄系脱脂液で洗浄後、水洗、乾燥を実施

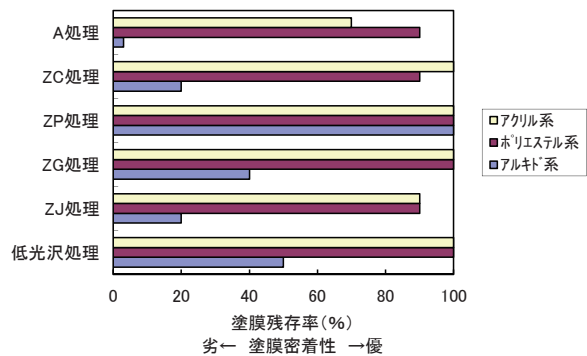
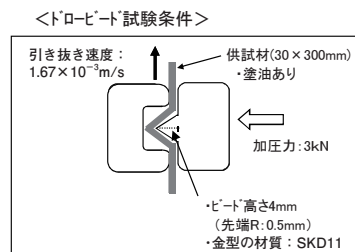


図6 供試材の加工部の塗膜密着性
Fig.6 Paint adhesion at formed portion of specimens.

(密着性評価：温水40°Cに100時間浸せき後、1mm間隔で基盤目状にカット後、セロテープ剥離試験)



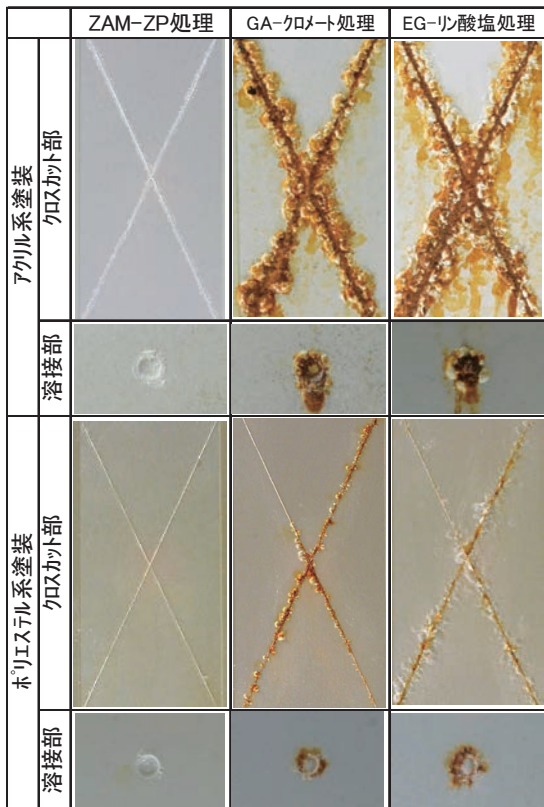
また、表3の供試材を用いて表2と同条件のアクリル系、ポリエステル系塗装後にクロスカットを施したものの、およびスポット溶接を行った後に塗装をしたものを

表3 供試材の明細

Table3 Details of test samples

	めっき付着量 (g/m ²)	化成処理	
		種類	付着量
ZAM-ZP処理	45	リン酸塩処理	リン酸塩：1.5g/m ²
GA-クロメート処理	45	クロメート処理	Cr：40mg/m ²
EG-リン酸塩処理	10	リン酸塩処理	リン酸塩：3.0g/m ²

用い、複合腐食試験における赤錆発生時間により塗装後耐食性を評価した。図7に複合腐食試験200サイクル後の外観を示す。ZP処理を施すことにより、いずれの塗料においても合金化溶融亜鉛めっき(GA)のクロメート処理材および電気亜鉛めっき(EG)のリン酸塩処理材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、ZP処理により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⁹⁾。



20mm

図7 供試材の複合腐食試験200サイクル後の外観

Fig.7 Appearance of specimens after cyclic corrosion test for 200 cycles.

3.3.6 防眩性

図8に供試材の光沢度(JIS K 5400)を示す。ZP処理および低光沢処理はめっき表面に形成されたリン酸塩結晶の光散乱効果により低光沢となっており、良好な防眩性を有している。低光沢処理は加工部耐食性にも優れており、とくに加工後に非塗装で居住地区周辺に外装建材として施工される用途で防眩効果が発揮される。

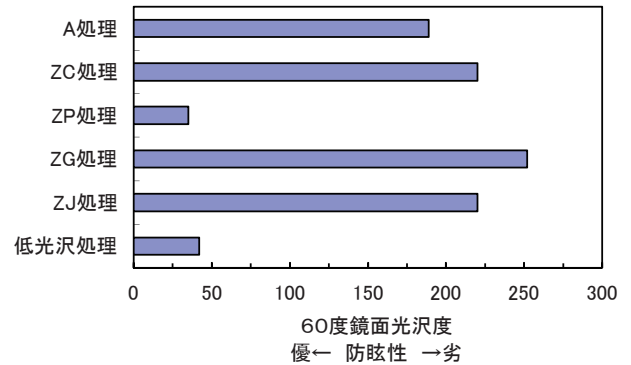


図8 供試材の光沢度

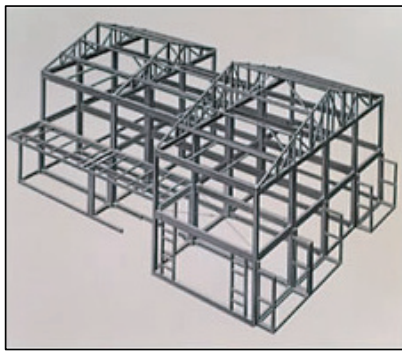
Fig.8 Glossiness of specimens.

4. 用途例

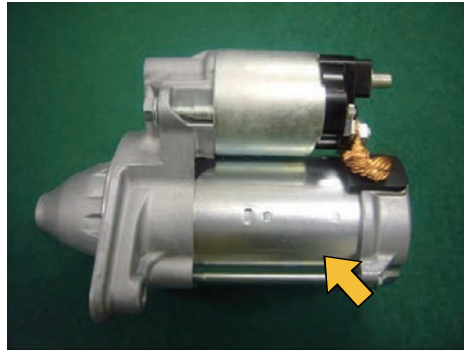
図9に用途例を示す。A処理およびZC処理はスポット溶接性が重視される用途に適しており、A処理は住宅関連部材を中心に使用され、ZC処理は環境適合性も要求される自動車部材などで採用が拡大している。ZP処理は各種塗料との優れた塗膜密着性を有しているため、需要家では塗料種を問わず使用できるメリットなどがあり、採用が広がっている。さらに、ZP処理は高耐食性のZAMめっきにより高水準の塗装後耐食性を有しており、重防食が要求される塗装用途に適している。ZG処理およびZJ処理は良好な潤滑性を有するため、ロールフォーミング加工が行われる用途などで採用されており、とくにZJ処理は高加工形状の用途にも適用可能である。低光沢処理は防眩性に優れるとともに、従来の低光沢ラミネート鋼板などより安価であることから住宅地近隣の高速道路遮音壁などに採用され始めており、その他にも意匠や安全面などで低光沢を必要とされる用途に幅広く適用できる。

5. 結言

耐久性の向上のみならず、顧客からの多様な要望に対応すべくZAMベースでの各種化成処理を当社独自技術によりシリーズ化してきた。それらの特徴を以下に示す。



a) A処理(住宅構造材)



b) ZC処理(自動車スターターモーターヨーク)



c) ZP処理(ガスメーターカバー)



d) ZG処理(豚舎屋根・波板)



e) ZJ処理(石油ファンヒーター燃料タンク)



f) 低光沢処理(高速道路遮音壁・背面側)

図9 各種化成処理 ZAM の用途例

Fig.9 Applied examples of various chemical conversion treatments for ZAM.

(1) A 処理

A 処理は無機系の耐食クロメート処理であり、スポット溶接が可能な薄膜で良好な耐食性を有している。

(2) ZC 処理

ZC 処理は Ti 系化合物を主体とし作用機構の異なる無機化合物を複合配合することで薄膜化を可能とした無機系クロムフリー処理である。ZC 処理は安定したスポット溶接性を有するとともに、良好な耐食性を有している。

(3) ZP 処理

ZP 処理は微細なリン酸塩結晶を形成させ、シーリング処理により結晶間のめっき露出部の一次防錆を付与した無機系クロムフリー処理である。ZP 処理は加工部においても各種塗料との良好な塗膜密着性が得られる。

(4) ZG 処理

ZG 処理は高延性・高強度のウレタン樹脂に各種防錆剤を安定配合した有機系クロムフリー処理である。ZG 処理は平坦部耐食性および耐指紋性に優れ

ている。

(5) ZJ 処理

ZJ 処理は ZG 処理をベースに高軟化温度の潤滑剤を配合した有機系クロムフリー処理である。ZJ 処理は良好な耐食性のみならず、優れた潤滑特性を有している。

(6) 低光沢処理

低光沢処理は有機樹脂被覆処理の下地処理としてリン酸塩処理 (ZP 処理) を施している有機系クロムフリー処理である。低光沢処理は防眩性に優れるとともに、良好な耐食性、耐指紋性を有している。

化成処理を施した ZAM は長期耐久性を必要とする部材のみならず、用途ごとの主要な要求特性に応じた化成処理を選定することで、住宅用構造材、道路・土木資材、農業資材、自動車部材、家電機器部材などの幅広い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) 田巻耐, 松永久義, 加藤謙治, 伊藤叡: 新日鉄技報, 377 (2002), 2.
- 4) 鷺山勝: 金属, 75 (2005), 1131.
- 5) 中山武典, 小宮幸久, 畑中孝一: R&D 神戸製鋼技報, 50 (2000), 2.
- 6) 松野雅典, 古川伸也, 上田耕一郎, 武津博文: 日新製鋼技報, 85 (2004), 61.
- 7) K.Ueda, M.Matsuno, S. Furukawa and H. Taketsu: Galvatech' 07, (2007), 774.
- 8) 山本雅也, 中野忠, 武津博文: 日新製鋼技報, 89 (2008), 38.
- 9) 前田重義: 鉄と鋼, 69 (1983), 1388.