亜鉛系めっき鋼板

三 吉 康 彦*

On The Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheets

Yasuhiko MIYOSHI*

自動車、家電、建材分野で広く使われているZn、Zn-Fe、Zn-Ni、Zn-Alめっき鋼板について、製造法、構造及び、クロメート処理性、リン酸塩処理性など前処理性を、その組成と関連づけながら解説した。

1. はじめに

自動車、家電、建材に広く用いられている表面処理鋼板としてはZn及びZn合金めっき、Alめっき、Pb-Snめっき鋼板が挙げられるが、塗装下

地としての性質が問題になるのは主としてZn系めっき鋼板であるので、それについて解説したい。

2. Zn系めっき鋼板の分類

めっき鋼板はその用途に応じて、一般用、絞り用、高強度用等に分けられ、それぞれ機械的性質の異なる鋼板が使われる。しかしながら前処理性はめっき層のみによって決まるから、めっき層によって分類し表1に示した。従来は純Znめっきが一般的であったが、その耐食性向上のためにFe、Ni、Al等を添加したZn合金めっきが開発されている。前処理性向上などの目的で上層を形成せしめた2層めっき鋼板もある。

3. 製造法

3.1 電解法

製造法は電解法と溶融法とに大別できる。電解

*新日本製鉄㈱第2技術研究所 表面処理研究センター 理博
(〒229 神奈川県相模原市淵野辺5-10-1,
☎0427-54-2111)
Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Co.,
(10-1, Fuchinobe 5-chome, Sagamihara-shi, Kanagawa 229)

表1 Zn系合金めっき鋼板の分類

分 類	名 称	構 成	用 途
電気めっき鋼板	電気Znめっき鋼板		一般
	電気Zn-Niめっき鋼板	9-15%Ni	自動車
	電気Zn-Feめっき鋼板 1層 2層	10-35%Fe 10-20%Fe + 80-90%Fe	
溶融めっき鋼板	溶融Znめっき鋼板 JIS目付	60-600g/m ² 両面	一般
	合金化溶融亜鉛めっき鋼板	8-12%Fe(δ ₁ 層)	一般
	Zn-Al合金めっき鋼板	4-5%Al	建材
	Zn-Al合金めっき鋼板	55%Al	建材, 自動車
	Pb-Sn合金めっき鋼板	8%Sn	自動車, 家電
溶融 + 電気めっき鋼板		8-12%Fe(溶融) + Zn-Fe又はFe-P(電気)	自動車

図1 電解めっきプロセス

図2 溶融めっきプロセス

法のプロセスを模式的に図1に示した。焼鈍により機械的性質を調整したコイルの表面を脱脂・酸洗で清浄化した後、硫酸亜鉛や塩化亜鉛等の Zn^{2+} イオンを含む水溶液中でコイルを陰極として電解し、Znを電析させる。電解液中に Ni^{2+} や Fe^{2+} を共存させれば、それらの金属を含んだ合金がめっきされる。

電解法の特徴は、めっき目付量を与えた電気量に比例するため目付量の正確なコントロールが可能で、処理温度が高くないのでコイルの機械的性質がめっき後も変化せず、従って加工性の優れためっき鋼板が得易いことである。反面、厚目付材の製造に際しては、単位時間当たりの生産量が少ないことによる装置の原価償却費の増大、電気代や原料費の増加が、コストを高くするという欠点がある。

3.2 溶融法

溶融法であるゼンジマープロセスを図2に示す。これは焼鈍とめっきの両方が実施できるプロセスであり、酸化性および還元性雰囲気中で焼鈍することによって表面を脱脂・還元した後、還元性雰囲気に保ったままでコイルを溶融状態のZn中に浸せきしてめっきする。コイルを大気中に引き上げながら表面に N_2 等のガスを吹き付けてワイピングし、Zn目付量をコントロールする。

めっき温度は450—480℃前後であるからZnは

易にFeと反応し、合金層を形成する。その反応を抑制するために一般にはZn中に0.2%程度のAlが添加されている。合金化溶融Znめっき鋼板、すなわちZn-Fe合金めっきの製造は、Al添加量の低いZnをめっきした後、500—600℃に加熱して合金化する方法を採る。Zn-Al合金めっきを製造する場合には、Zn中に所定濃度のAlを溶かし込む。地鉄との界面での合金層形成を抑制するために、Siを添加することが多い。

溶融法の特徴は、目付量を増大させても単位時間当たりの生産量は変わらないため、厚目付であってもコストの上昇が低いことである。逆に30 g/㎡以下の目付材では、ワイピング技術上、均一な被覆が得られ難い。従来、溶融めっきによって鋼板の加工性、特に絞り性が劣化するとされて来たが、最近では低C鋼にTi、Nbを加えた原板を用いることで絞り性の優れためっき鋼板が製造され、広く使われている。

4. めっき層の構造

めっき層の結晶構造・表面性状は組成や製造法によって異なる。主なめっき層の表面形状を写真1に示した。純Znの場合、溶融法では凝固組織、いわゆるスパングル模様が表面に現れる。この組織は塗装後の耐食性に悪影響を与えるので、自動

車車体等では、特殊な冷却法によりスパングルを消去したゼロスパングルめっき鋼板が使用されている。これに対し、電解法では六方晶の結晶構造が得られる。

合金化溶融Znめっき層は、通常Zn-Fe合金相の内の Γ 相と δ_1 相とからなり、表面には δ_1 の柱状晶が見られる。電解法では幅広い組成の合金めっきが作成でき、組成によって組織も異なる。Zn-Feでは、同一組成であっても電解条件や浴組成によって組織が異なり、また熱的平衡状態にある相にならないことが多い。写真1に示した2層めっきの下層は δ_1 が主体である。Zn-Niでは、Ni濃

度12%前後で得られる γ 層の耐食性が良いと言われている。

Zn-Alめっき層は、Al中にZnが固溶した α 相、Zn中にAlが固溶した β 相、AlとZnとの共晶との混合組織を有する。Siは地鉄との界面に金属間化合物として存在し、合金層の発達を抑制する。

5. 前処理性

めっき後の表面は、ユーザーの要求によってはリン酸塩処理、各種クロメート処理、薄塗装等の後処理が、主として耐食性向上の目的でミルメー

写真1 めっき層表面 (SEM×1000)

図3 塗膜密着性に及ぼすクロメート皮膜の影響
電解クロメート63mg/m² + エポキシ塗装30 μ m
サイクル腐食試験（塩水噴霧－乾燥－湿潤－冷却）

図4 電解クロメート処理における皮膜成長
CrO₃ 30g/L + H₂SO₄ 40℃
10～15A/dm²

図5 塗装後の耐食性
クロメート処理+塗装20 μ m
サイクルテスト4週間
(塩水噴霧-乾燥-湿潤-冷却)

図6 反応型クロメート処理における皮膜成長
($\text{CrO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$)

カーによって施される。それらは当然製品の前処理性に影響を与えるが、ユーザーで前処理が行われるのはミルメーカーでの後処理のないめっき鋼板であるから、その前処理性について述べる。

5.1 クロメート処理性

前処理の目的は、塗装後の耐食性、すなわち各種腐食環境下における塗膜密着性の向上にある。方法としては、化成処理すなわちクロメート処理とリン酸塩処理が主なものである。図3は塗装したZn-Niめっき鋼板について、クロメート皮膜の有無による塗膜密着性の差異を調べた結果であり、前処理の効果が明瞭に認められる。

冷延鋼板

電気Znめっき

電気Zn-Feめっき(2層)

電気Zn-Niめっき

溶解Znめっき

合金化溶解Znめっき

写真2 リン酸塩皮膜 (SEM $\times$ 1000)
(ディップ型)

クロメート処理は、電解型、塗布型、反応型に分類される。処理による皮膜成長速度に関しては、電解型の場合は純Znめっきに比較して、Zn-Niめっきでは成長速度が遅い。また図4に見られるようにZn-Feめっきは、Zn-Niめっきに比べて早い。しかしながら、皮膜付着量同一の条件下で腐食環境下での塗膜密着性を調べた結果では、図5に示したように、両者の間に差異は認められなかった。なお、図5は塗布型クロメート処理材のデータである。塗布型では下地の種類は付着量に影響を与えない。

反応型についての測定結果を図6に示す。合金

図7 各種Zn-Feめっき鋼板の温水2次密着性
(塗装90 μ m, 40℃蒸留水10日間, 浸せき後基盤目テープテスト)

化熔融Znめっき鋼板における成長速度は、電気Zn-Feめっき鋼板よりもかなり大きい。両者の組成に大きな差異はないから、図6の結果は表面性状の差に起因すると考えられる。すなわち写真1で明らかなように、前者の表面は凹凸が激しく従って反応面積が広いことが、その主因であろう。

5.2 リン酸塩処理性

リン酸塩処理法としては、スプレー法とディップ法とが知られている。スプレー方式では複雑な構造物を処理する場合には、裏側など隠れた部分に皮膜が形成され難いので、日本の自動車メーカーの車体塗装ラインはほとんどディップ方式を採用している。

図8 各種Zn-Feめっき鋼板表面に形成されるリン酸塩皮膜（ディップ型）

現在では組成の異なる多くの処理液が使用されている。代表物な処理液によって得られた皮膜表面性状を写真2に、付着量を表2に掲げた。下地めっきによって皮膜形状に大きな差異が認められる。付着量に関しては、純Znに比較してZn-Fe, Zn-Ni合金めっきでは多い傾向にある。リン酸塩処理反応には下地金属の溶解が必要であるから、この傾向は合金化によるめっき層の溶解促進効果に帰せられる。表面凹凸の激しい合金化熔融Znめっき鋼板では特に付着量が多い。

Zn-5Al合金めっきの場合は、Znめっきと同一の処理液では皮膜形成能がやや劣るため、改良液を用いて対処している。なおAlが液中に高濃度

表2 リン酸塩皮膜付着量 (g/㎡)

鋼板 \ 処理液	ディップ型1	ディップ型2	スプレー型
冷延鋼板	3.80	2.76	1.28
電気Znめっき	3.27	3.16	0.95
電気Zn-Feめっき (2層)	3.59	3.71	1.39
電気Zn-Niめっき	3.45	3.16	1.16
熔融Znめっき	2.55	2.24	1.30
合金化熔融Znめっき	3.83	4.06	3.11

に溶出するならば皮膜形成を阻害するようになるので、これに対する対策も必要になる。Zn-55Alに対する良好な処理は通常困難である。

リン酸塩処理の目的は前述のように、塗膜の2次密着性の向上にある。その1つとして自動車メーカーを中心に、温水2次密着性試験が行われている。これは塗装材を蒸留水に浸せき後、碁盤目はく離試験により密着性を評価するものである。塗膜を通して侵入してきた水は塗膜とリン酸塩との接着力を弱める作用を及ぼすから、リン酸塩皮膜の一種の安定性を調べる試験と見なせる。

組成を変えた各種Zn-Feめっき鋼板の温水2次密着性試験結果を図7に示した。Fe濃度が高いほど良好な結果が得られ、80%以上の合金めっきでは塗膜はく離は全く見られない。これが表1に示したZn-Fe系2層めっきのFeリッチ上層存在の1つの理由である。形成されたリン酸塩皮膜組成は、図8の通りである¹⁾。図中の点線は、X線回折によってH:Hopeite $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

又はP:Phosphophyllite $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が検出された組成域を表す。

Zn-NiめっきにおいてもNi濃度の影響があり、Ni15%以上で非常に良くなる。

6. まとめ

Zn系めっき鋼板としては、純Zn, Zn-Fe, Zn-Ni, Zn-Alめっきが広く使われている。これらは電解法や溶融法で製造され、組成、製造法、場合によっては製造条件によって、構造や性状が異なる。前処理性に関しては、合金化により化成処理皮膜形成速度は低下したり向上したりするものの、塗装後の耐食性は著しく向上する。

参 考 文 献

- 1) 西村一実, 伊藤陽一, 三吉康彦, 羽田隆司; 鉄と鋼, 72, No.8(1986), p.1119

貴社の信用と繁栄を守る高精度の膜厚計

コクール(電解式)メッキ膜厚計
EF-1000, G-07, GP-08

蛍光X線非破壊膜厚計
EX-8000

ベーター線式非破壊膜厚計
ベーターテクノスター BTC-55

上記の他にもあらゆる測定器がございます。器種を選定する前に一度御相談下さい。

膜厚計の総合メーカー・販売輸出・米国コクール社・英国エルコメーター社総輸入元

電 測 工 業 株 式 会 社

ELEC FINE INSTRUMENTS CO., LTD.

東京都中野区中央2-31-5 電話(03)365-0861(代) ファックス(03)371-1287 テレックス232-3181
※デモが必要な場合は御遠慮なくお申し付け下さい。