亜鉛系めっき鋼板の防食コーティング

加 藤 忠 一*

Corrosion Protective Coating for Zinc-coated Steel Sheet

Chuichi KATO*

Key Words : Galvanized Steel Sheet, Chromate Coating Film, Resin Film, Corrosion Resistance, Paint Adhesion

鋼板の防食コーティングとしての“薄くて強い膜”に、Zn系めっき鋼板のめっき層上に形成するクロメート皮膜と有機樹脂薄膜がある。シリカなどを含んだ複合皮膜であり、耐食性、塗料密着性などを付加する機能を有する。

1. はじめに

防食処理を施した鉄鋼材料として代表的なものは、表面処理鋼板、中でもめっき鋼板である。

市販されているめっき鋼板は、Zn系、Sn系を中心に多くの種類があるが、いずれも鋼板の板厚に比べると数百分の一以下の厚さしかないめっき層で防食機能を持たせている。例えば、図1に示したように、自動車用防錆鋼板として用いられているZn-Fe系電気めっき鋼板の場合では、0.8mmの板厚の鋼板上に、 $3\mu\text{m}$ の厚みの合金めっき層が形成されている。しかも、常に重厚長大産業の代表として語られるように、板幅1m以上、長さ数千mにもなる鋼板に、連続的に均一にめっきされるわけであり、その観点から言えば、めっき層自体が鉄鋼材料を防食する“薄くて強い膜”といっても決して過言ではない。

しかし、現在の商品としてのめっき鋼板では、この薄膜のめっき層の上に、更に化成処理、後処理と一般に言われる“機能処理”によって、極めて薄いクロメート皮膜や有機樹脂薄膜を形成して、耐食性を始めとする種々の機能を強化、付加させている(図1)。

そこで、本稿では本特集の趣旨に沿い、表面処理鋼板のめっき層上に形成する“薄くて強い膜”について概説する。

2. めっき層上の薄膜の種類

めっき鋼板は、使用される用途に適しためっき種が長年の技術蓄積からはば固定しており、建築、家電、自動

図1 Znめっき鋼板のめっき層上の薄膜

車材料としてはZn系めっきが、容器材料としてはSn系(いわゆるブリキ)およびCr系めっき(いわゆるティンフリースチール)が多く用いられている。また、量的にはやや少ないが、Alめっき鋼板が家電、建材用途に、Pb-Sn合金めっき鋼板が自動車用途に、それぞれ使用されている。

Zn系めっき鋼板の場合のめっき層上の薄膜は、主に次の3種である。

- ① りん酸塩皮膜：塗料密着性—家電
- ② クロメート皮膜：耐食性，塗料密着性—家電，建材
- ③ 有機樹脂薄膜：耐食性—自動車
潤滑性—家電

いずれも上記のような、より高度の機能を付加するため

* 新日本製鐵(株) 鉄鋼研究所 (〒293 千葉県富津市新富20-1)
Steel Res. Labs., Nippon Steel Corp. (20-1, Shintomi,
Futtsu-shi, Chiba 293)

に、処理液をめっき層上に塗布するなど湿式処理によって形成されるものであり、その厚みは、 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 程度である。

容器材料のSn系、Cr系めっき鋼板の場合は、めっき層自体がZn系めっき層よりもかなり薄いのが、その上にもやはり主にクロメート系の皮膜を有している。

またAlめっき鋼板も同様にクロメート皮膜を形成させて用いられている。

めっき鋼板の上にはこのように多様な薄膜が存在するが、紙面の制約もあるので、Zn系めっき層上のクロメート皮膜と、有機樹脂薄膜についてのみ以下に述べたい。

3. クロメート皮膜

3.1 皮膜形成法と皮膜構造

Znめっき層上へのクロメート皮膜形成は、白錆防止を目的に、かなり昔から行われてきた技術であり、電解による方法と、塗布による方法とに大別される。

電解クロメート法は、通常クロム酸系浴中で陰極電解して皮膜を形成し、乾燥固定する。電解処理であるために、電気Znめっき鋼板に適用されるのが一般的である。これに対し、塗布クロメートといわれる方法は、クロム酸系処理液をZnめっき鋼板上にロールで塗布し、その後乾燥固定する方法で皮膜を形成する。いずれの場合も、皮膜は全Cr量として $20\sim 50\text{mg}/\text{m}^2$ である。

形成されたクロメート皮膜は、かなり複雑な構造であることが、従来の研究で明らかにされている。すなわち、皮膜は非晶質であり、Cr(III)を中心とした、オール結合、オキソ結合さらにアニオン配位子による架橋で形成された高分子である¹⁾。最近、高橋らにより皮膜の断面構造を直接TEM観察することが試みられ、初めてZnめっき層上での素顔が明らかになった(図2)²⁾。図

中Aがクロメート皮膜、BがZnめっき層であるが、皮膜厚みが約 100nm 程度の薄膜である。

クロメート皮膜が耐食性を発揮するのは、皮膜に含まれるCr(VI)による補修効果が主であると考えられている。このことは、意図的に皮膜中のCr(VI)量を増加させると、白錆発生までの時間が長くなるという実験結果³⁾で確認されている。従って、皮膜の溶解性などとの関係から皮膜中のCr(VI)/Cr(III)の制御が皮膜性能を発揮させるための重要な設計要因である。

3.2 複合皮膜化による性能向上

近年家電用材料としてのZnめっき鋼板は、単なる耐食性の他に、外観性、塗料密着性、耐指紋性などの複合性能が要望されるようになり、これに応えるためにクロメート処理技術が一段と進歩した。

その根幹となる点は、りん酸、 SiO_2 、有機樹脂を処理液中に添加することによるクロメート皮膜の複雑な複合皮膜化である。

まず、耐食性向上を図るために検討されたりん酸添加の結果の一例⁴⁾を挙げる。皮膜中にCrのみ $31\text{mg}/\text{m}^2$ 含んだ場合に比べ、Cr $34\text{mg}/\text{m}^2$ とP $40\text{mg}/\text{m}^2$ とを含ませた場合は、図3に示すように塩水噴霧試験での耐食性が2割程度向上する。これは、りん酸が皮膜上層に CrPO_4 を形成して、この層が物理的バリア効果を発揮するためと考えられている。りん酸添加は、耐食性以外にもクロメート液の濡れ性を向上させて皮膜を均一化するため、外観性が向上し⁵⁾、かつ形成するりん酸クロムが非極性であるため耐指紋性も向上する⁴⁾。

皮膜中に SiO_2 を含有させた場合の効果についての検討は、より多くなされている。耐食性への効果の例は、前述の図3にりん酸添加の結果と併せて示されている⁴⁾。液中に酸性タイプの水分散コロイダルシリカ

図2 Znめっき層上のクロメート皮膜断面²⁾

図3 各種クロメート処理材の耐食性⁴⁾

(平均粒径20nm)を添加することによって、皮膜中にCr 33mg/m²-Si 70mg/m²含有させた場合、白錆発生までの時間が3倍近く延びる。この効果は、防食効果を有するZnの腐食生成物ZnCl₂・4Zn(OH)₂を皮膜中に保持する機能をSiO₂が発揮するためと考えられている⁹⁾。さらに、Si-OH基の働きでCr(Ⅲ)のオール結合が増加して、これがZn(OH)₂をめっき、クロメート界面に保持し、酸素還元反応の抑制効果が現れるとの説⁹⁾がある。

また、SiO₂添加は塗料一次密着性、耐指紋性も向上させる。塗料一次密着性向上の一例⁴⁾をあげると、図3と同じ試料を用いて、その上にメラミンアルキド系塗料を35μm塗布、焼き付け乾燥した後の密着性の結果で、Crのみの試料の評点は8点だったのがCr-SiO₂は評点0(全くはく離なし)であった。この特性も最表層に位置したSiO₂の極性に起因し、塗料を強く吸着するためと考えられる。この場合の効果もシリカの形状による差があることも報告されており、鎖状シリカは網目構造で加工に耐えるので、効果が高い⁷⁾。さらに、塗料密着性の経時変化も抑える効果がある⁸⁾。

以上のように、シリカはクロメート皮膜の複合皮膜化のキイとなる構成要素である。

さらに最近、クロメート皮膜複合化のもう一つのキイ物質として考えられるようになってきたのが有機樹脂である。すなわち、特に塗料密着性の向上を主眼に、水溶性有機樹脂を加えた系が研究されている。有機樹脂として報告されているのは、ポリアクリルヒドロキシアミド⁹⁾、アクリルエマルジョン¹⁰⁾、アクリル系マイクロゲルエマルジョン¹¹⁾などである。

クロム酸-りん酸-シリカ-ポリアクリルヒドロキシアミドの四元系では、メラミンアルキド系塗料との密着性を示すゴパン目はく離試験において、全くはく離せず、一次密着性のみならず二次密着性も優れたものになる⁹⁾。この場合の皮膜構造を調べると、図4に示したGDSでの表面から深さ方向への分析結果⁹⁾からわかる

図4 クロメート-りん酸-樹脂系皮膜のGDS深さ分析結果⁹⁾

ように、表面に有機樹脂とPが濃化し、その下にSiO₂、Crの層がある構造となっている。したがって、有機樹脂は極性を有するシリカやりん酸亜鉛を被覆し、有機樹脂皮膜の持つ分散力と併せて、皮膜表面の全体極性を適度に保つ緩衝作用を発揮する結果、安定的な塗料密着性を示すと考えられている⁹⁾。

また、アクリルエマルジョンを添加する方法でも皮膜は2層構造となり、摺動性がよくなるため加工部耐食性が良くなることが報告されている¹⁰⁾。この皮膜はやや厚いので、後述の潤滑性鋼板につながる技術とみていかも知れない。

以上のように、Znめっき層上のクロメート皮膜は、薄膜ながら複雑な構造を有し、耐食性を中心に置いながらその他の多彩な機能を発揮するまでに至っている。

4. 有機樹脂薄膜

Zn系めっき鋼板の上に形成された約1μm程度の有機樹脂薄膜が防食上大きな役割を果たしているものがある。

それは、自動車の塩害という極めて激しい腐食環境に耐えるよう開発された自動車用防錆鋼板の一種である有機複合被覆鋼板¹²⁾に用いられている有機樹脂薄膜である。有機複合被覆鋼板の全体皮膜構造は、3μm厚みのZn-Niめっき層があり、その上に50-80mg/m²のクロメート皮膜を形成し、さらにその上に約1μmの厚みの有機樹脂薄膜を形成している。

有機樹脂薄膜は、溶剤系のエポキシ系樹脂^{12)~15)}や水溶性のオレフィン/アクリル酸共重合体樹脂¹⁶⁾である。特徴的なのは、いずれの場合も樹脂中に、シリカを30-40wt%含有させた複合皮膜であることであり、連続ラインで、乾燥固定したクロメート皮膜の上に直ちにロール塗布され焼き付け乾燥され形成される。

シリカ含有は耐食性向上を狙いとしたものであり、その結果の一例¹³⁾は図5に示すように、特にCCTでの評価結果で、Zn-Ni系めっきの場合、樹脂のみのものに比べてシリカを含有したものは、赤錆発生時間が約3倍程度延びる。その機構としては、塩化物イオンが存在し乾湿が繰り返される環境下でZnCl₂・4Zn(OH)₂の生成を促進する作用があること、およびシリカが微量溶解しSiO₃²⁻イオンが形成され、これが皮膜形成抑制剤として寄与する¹³⁾、あるいは表面のシラノール基のイオン交換能で溶解するZn²⁺を固定する¹⁴⁾などが考えられている。

有機複合被覆鋼板は、自動車用材料であるので、耐食性の他にも加工性、溶接性、電着塗装性、耐チップング性などの多くの性能を備えている必要がある。ここでは詳述できないが、現在すべてを満足する有機樹脂薄膜が設計され、実用化されている。

また、最近鉄錆が存在する環境下では、この有機複合

図5 CCT, SSTにおける耐食性に及ぼす有機樹脂薄膜中へのシリカ含有の効果¹³⁾

EG : 電気Znめっき 20g/m²

EZN : Zn-Ni合金めっき 20g/m²

被覆鋼板は有機薄膜がダメージを受け、腐食が促進されることが見出され¹⁵⁾、注意が喚起されたが、硬化剤濃度の増加¹⁷⁾などの皮膜改善で対策が打たれたことが報告されている。

この防食機能を有するZnめっき上の有機樹脂薄膜は、更に潤滑機能を付加した皮膜としても利用されている。すなわち、Znめっき層/クロメート皮膜の上に、シリカとポリエチレンワックスとを含有した複合皮膜としての有機樹脂薄膜を約1-3μm形成したものである。潤滑鋼板¹⁸⁾と称されて、成形加工の際に潤滑油を使用しなくてもよいので、エコマテリアルの一つとして価値が高い。

5. 今後の課題

鉄鋼材料の強い薄膜の例として、Zn系めっき層上のクロメート皮膜と有機樹脂薄膜とについて述べてきたが、今後想定される課題としては、次のものが考えられる。

まず、クロメート皮膜については、より一層の耐食性が要求されると思われるが、これには現在到達した四元系皮膜の延長上での開発が行われることと思われる。さらに重要な開発課題は、環境保護に対応したノンクロメート技術である。現在までにいくつかの試みが行われてい

るが、まだ決定的なものがない現状であり、積極的な開発が待たれるところである。

有機樹脂薄膜については、現在のところ防錆、潤滑に次ぐ新しいニーズは具体化していないが、金属めっきを補完する機能を持たせ得る皮膜素材なので、今後も様々な利用がなされていくものと思われる。

さらに、2つの薄膜とも単一皮膜ではなく、複合皮膜で複合機能を発揮しているものであるが、残念ながら処理液での制御しか行われていないのが現状である。したがって、皮膜になった段階ではある意味では成りゆきまかせであり、その点まだまだ皮膜形成技術としては未熟であると思われる。今後、ミクロなレベルでの皮膜構造制御技術まで高める技術開発が志向されることを希望したい。

(1994-9-1 受理)

文 献

- 1) 須田 新, 荻野雄雄, 宮脇 憲, 前田重義; 表面技術, 44, 841 (1993)
- 2) 高橋 彰, 仲澤真人, 三吉康彦; 材料とプロセス, 2, 1663 (1989)
- 3) 小田島壽男, 柴田敬太郎; 鉄と鋼, 78, 469 (1992)
- 4) 仲澤真人, 米野 實; 鉄と鋼, 77, 115 (1991)
- 5) 宮内優二郎, 和田幸一, 斎藤勝士; 材料とプロセス, 5, 690 (1992)
- 6) 海野 茂, 大岸英夫, 安田 顕, 大和康二; 材料とプロセス, 3, 686 (1990)
- 7) 勝見俊之, 斎藤勝士, 宮内優二郎; 材料とプロセス, 5, 691 (1992)
- 8) 奥村和生, 谷川正樹, 降矢 喬; 神戸製鋼技報, 43, 43 (1993)
- 9) 仲澤真人, 米野 實; 鉄と鋼, 77, 414 (1991)
- 10) 武津博文, 和泉圭二, 内田幸夫; 材料とプロセス, 4, 610 (1991)
- 11) 伊東威安, 吉田祐一; 材料とプロセス, 4, 626 (1991)
- 12) T. Watanabe, Y. Shindou, T. Shiota, K. Yamato, S. Nomura; Proceeding of GALVATECH, 80 (1989)
- 13) 窪田隆広, 山下正明, 渡辺豊文; 材料とプロセス, 4, 637 (1991)
- 14) 高尾研治, 本庄 隆, 大和康二, 森戸延行; 材料とプロセス, 4, 1664 (1991)
- 15) 細田 靖, 塩田俊明, 鈴木信和, 長井弘行, 池田 聡, 田村和義, 鈴川幸雄, 中務幹郎, 大迫修二; 材料とプロセス, 7, 633 (1994)
- 16) 小田島壽男, 柴田敬太郎, 菊池郁夫; 鉄と鋼, 78, 1810 (1992)
- 17) 吉見直人, 石山 高, 窪田隆広, 藤田 栄, 山下正明; 材料とプロセス, 7, 634 (1994)
- 18) 平 武敏; プレス技術, 132, 40 (1994)