解説

色材, 70 [7], 449-459 (1997)

電気亜鉛めっき鋼板の後処理の開発動向

神田 勝美*

1. 緒 言

鉄鋼製品は安価で、優れた特性を有することから広範囲に使用されているが、さらに商品価値を高めるために、加工後、種々の表面処理が施されるようになった (Post Coating or Post Plating)。

ところが近年、商品性能の向上、省力化、省エネルギー、環境保護の推進という観点から、表面処理された鋼板を成形加工する方法が急速に進んできた (Pre Coating or Pre Plating)。

鋼板 (薄板) を素材とした表面処理鋼板の生産量を表-1 に、これらの主な用途を表-2 に示した。1995 年における表面処理鋼板は薄板の 44.7% の 1,496 万トンが生産され¹⁾、顧客の多様化・高級化ニーズへ対応するためにめっきおよび、めっき後の後処理あるいは塗覆装も種々工夫され、現在もなお研究開発が行われている。

亜鉛めっき鋼板は 1995 年には表面処理鋼板の 74.8% の 1,120 万トンが生産され¹⁾、顧客からの耐久性、加工性、塗膜密着性などの機能性や表面の見栄えなどの意匠性の要求特性の複合化、あるいは原価低減、環境規制への対応などに即した技術開発の成果によって、表-3 に示すように、自動車、電気機器、OA 機器、建築、産業機器などの広い用途²⁾に使用されるようになった。

また、電気亜鉛めっき鋼板は、近年めっき前処理、めっき、めっき後処理の技術開発によって著しく特性の向上をもたらした。めっき後の後処理についてみると、従来はりん酸塩処理あるいは反応型クロメート処理に代表される化成処理が施されていたが、種々の機能を付与

するために、表面処理法の一つとして、電解処理あるいは有機樹脂を主成分とする処理剤を極薄に被覆する方法が開発された。その中には従来の塗覆装鋼板に近い意匠性および機能性を有しているものもあり、化成処理と塗覆装との機能性の境界が曖昧になっている。

本報では、生産量の多い亜鉛めっき鋼板の中で電気亜鉛めっき鋼板の塗装下地および無塗装用途に絞りを絞る、めっき後の後処理について、その技術動向を概説する。

2. 塗装下地用途

塗覆装鋼板は主として家電などに代表される電気機器用途と屋根材などに代表される建材用途に大別され、それぞれに対応した下地処理が施されている。

下地処理の目的は初期の塗膜密着性 (一次密着性) の向上と塗膜を介して生じる経時塗膜密着性 (二次密着性) の低下を抑制することであり、二次密着性が特に重要視されている。

二次密着性の低下は下地鋼板サイドから見ると、主に二つの要因が考えられる。すなわち、塗覆層の剥離は、

(1) 亜鉛は化学的に活性な金属であるため、この上に直接塗装すると塗料のカルボキシル基などと反応して密着性の悪い金属石鹸の生成、

(2) 腐食環境下では亜鉛の犠牲陽極作用による溶解 ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$: アノード反応) や酸素還元で生成したアルカリ ($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$: カソード

平成 9.3.31 受理

Trend of Development in After-treatment for Electroplated Steel Sheet

Katsumi KANDA

* 東洋鋼板(株) 研究技術企画室

山口県下松市東豊井 1296 番地 (〒744)

〔氏名〕 かんだ かつみ

〔現職〕 東洋鋼板(株)研究技術企画室長・参与

〔趣味〕 旅行、ドライブ

〔経歴〕 1963 年東京理科大学工学部化学科卒業。同年同社入社。研究部長を経て現職に至る。工学博士 (九州大学) 取得。西山記念賞 (鉄鋼協会)、論文賞・技術賞 (表面技術協会) 受賞。

表-1 表面処理鋼板の種類と生産量

表面処理鋼板の種類	生産量（暦年・100万トン）				
	1991	1992	1993	1994	1995
めっき鋼板					
亜鉛めっき鋼板	13.0	12.2	11.0	11.0	11.2
溶融亜鉛めっき鋼板					
合金化溶融亜鉛めっき鋼板					
溶融亜鉛－5%Al 合金めっき鋼板					
電気亜鉛めっき鋼板					
電気亜鉛系合金めっき鋼板					
Sn めっき鋼板（ふりき）	1.8	1.9	1.7	1.7	1.7
極薄クロムめっき鋼板（TFS）	—	—	1.1	1.2	1.1
その他の金属めっき鋼板	2.1	2.1	0.9	0.9	0.9
Al めっき（Zn-55%Al を含む）鋼板					
Pb-Sn（ターン）めっき鋼板					
Cu めっき鋼板					
Ni めっき鋼板	—	—	—	—	—
塗覆装鋼板および化成処理鋼板	—	—	—	—	—

塗覆装および化成処理はめっき鋼板に施され、その多くは亜鉛めっきである。

注1：1992年12月以前のTFSはその他の金属めっき鋼板に含まれる。

注2：1995年の薄板の生産量：16.476（暦年・100万トン）

（出所：通産省「鉄鋼統計月報」）

表-2 (a) 溶融めっき鋼板の種類と主な用途

鋼板の種類	めっき量	特 徴	主な用途
溶融亜鉛めっき鋼板	60～300 (Zn)	耐食性	自動車内外板、石油ストーブタンク、塗装原板、サッシ、屋根・壁材、ダクト、コンテナ、標識、ドラム缶
合金化溶融亜鉛めっき鋼板	30～90 (Zn-Fe)	塗装後の耐食性 溶接性	洗濯機・冷蔵庫などの内部塗装材、サッシ、ドアシャッター、自動車内外板
溶融亜鉛－Al 合金めっき鋼板	60～200 (Al：4～5 or 55%)	耐候性 耐熱性	自動車排気系部品、ダクト、ルーフ、サイジング材、コンテナ、石油ストーブ、トースター部品、金属瓦
溶融 Al めっき鋼板	20～75 (Al)	耐熱性 耐候性	石油ストーブ、トースターなどの耐熱部材、自動車排気系部品
溶融ターンめっき鋼板	45～75 (Pb-Sn)	裸耐食性 半田付性	燃料タンク、ラジエーター部品、シャーシー・シールドケースなどの音響部品

めっき量：両面 g/m²

表-2 (b) 電気めっき鋼板の種類と主な用途

鋼板の種類	めっき量	特 徴	主な用途
電気亜鉛めっき鋼板	3～50 (Zn)	耐食性 プレス加工性	自動車内外板, シャーシ, 家電機器, 石油ストーブのタンク, エアコン, PCM 原板
電気亜鉛系合金めっき鋼板	10～40 (Ni, Fe or Co の合金)	塗装後の耐食性 加工性	自動車内外板, 石油ストーブのタンク, PCM 原板
電気 Sn めっき鋼板 (ぶりき)	2～17 (Sn)	耐食性 塗装性 印刷性	容器用材料 (缶・王冠), 乾電池ケース
極薄 Cr めっき鋼板 (TFS)	50～150 (Cr ^{or} +Cr : mg/m ²)	塗装性 印刷性	容器用材料 (缶・王冠), 乾電池ケース, フィルムケース, 家電機器
電気 Cu めっき鋼板	20～130 (Cu)	ろう付性 半田付性	自動車ブレーキパイプ, 給油パイプ, ラジエータータンク, オイルクーラー
電気 Ni めっき鋼板	0.25～10 (Ni : μ m)	耐食性 加工性	電池ケース, 自動車用燃料パイプ, インナーシールド

めっき量 : 片面 g/m² (但し, TFS と Ni めっき鋼板は除く)

表-2 (c) 塗覆装鋼板の種類と主な用途

鋼板の種類	膜厚 (μ m)	特徴	主な用途
着色亜鉛めっき鋼板	15～30 (溶剤系塗料)	耐食性 耐候性 加工性 意匠性	屋根, 壁, 内装, ダクトなどの建材, 冷蔵庫, 洗濯機などの電気機器, 自動車内装の内外などの輸送機器, 土木
塩化ビニル被覆鋼板	30～250 (PVC ゾル, フィルム)	耐食性 耐候性 加工性 意匠性	屋根, 壁, 内装, ダクトなどの建材, 冷蔵庫, 洗濯機などの電気機器, 自動車内装の内外などの輸送機器, 土木
PET ラミネート鋼板	10～30 PET フィルム	耐食性 加工性	飲料缶材
鮮映性鋼板	20～150 (塗料, PET/ PVC フィルム)	意匠性 加工性	冷蔵庫, ファンヒーターなどの電気機器
エンボス鋼板	着色亜鉛めっきと同じ	加工性	サイディング材, 雨戸, シャッター

反応) による溶解および塗覆層の加水分解による保護効果の低下や腐食生成物の体積膨張, などによるといわれている^{3), 4)}。従って, これらの対策として, めっき後, 化成処理などが施されるようになった。

化成処理とは⁵⁾鋼板と化成処理浴との化学反応を利用し, 鋼板表面にこれらの反応生成物を形成させる処理方法である。化学反応は処理浴による鋼板の腐食(酸化)反応によって始まり,

表-3 電気亜鉛めっき鋼板の用途例

用 途	用 途 例
自動車	ボディパネル、ラジエーター、フロアーまわり、エアークリナー、オイルフィルター
電気機器	冷蔵庫、洗濯機、乾燥機、自動販売機、ショーケース、エアコン、コンパクトディスクプレーヤー、カーオーディオ、カラーテレビ、テープレコーダー、テープデッキ、アンプ、チューナ
OA 機器	VTR、ファクシミリ、複写機、電子計算機本体、フロッピーディスクドライブ、プリンター、ディスプレイ装置
建築	シャッターケース、サッシ、扉、間仕切り、換気口
産業機器	農業機械、産業用ロボット
その他	配電盤、石油ストーブタンク、モーターカバー

表-4 りん酸塩皮膜の構成

反応系	皮膜の構成、あるいは機能
腐食反応	$\text{Me} + 2 \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2$
皮膜形成反応 (pH の上昇によって右に移行する)	$\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons \text{MeHPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ $3 \text{MeHPO}_4 \rightleftharpoons \text{Me}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ (りん酸塩皮膜: Hopeite)
電気化学的に見た場合 アノード側 (金属の溶出)	$\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2 \text{e}$
カソード側 (水素発生または酸化剤の還元による界面水素イオンの消費)	$2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightarrow \text{H}_2$ $\text{NO}_2^- + 2 \text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{NO} \uparrow + \text{H}_2\text{O}$

Me: Zn, Fe, Mn などの 2 価の金属を示す

促進剤: 硝酸塩, 亜硝酸塩, 塩素酸塩などの酸化剤

その他の添加剤: Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} などの重金属イオン

(1) 腐食によって溶出した金属成分が、処理浴中の成分と化合物を形成し、析出する。

(2) 鋼板の腐食に伴って処理浴中の成分が還元され析出する。

(3) 鋼板の溶解に伴って処理浴中の水素イオン、あるいは酸化剤が還元され、鋼板表面の pH が上昇することによって処理浴成分が沈殿析出する。

などの二次反応、あるいはこれらの複合反応によって化成処理皮膜の形成が行われる。

代表的な化成処理はりん酸塩処理とクロメート処理に大別されるが、最近、これらを化学反応によらず電解処理や塗布型処理も含まれるようになった。また、環境規制を配慮した脱クロメート処理が最近積極的に研究されている。

2.1 りん酸塩処理

りん酸塩皮膜が防食という目的で最初に適用されたのは 1869 年イギリスの特許に見られる⁶⁾。1915 年にパー

カーライジング法として処理法が確立され、その後幾多の改善が加えられている⁷⁾。国内では 1953 年りん酸塩処理を施した鋼板が発売されて以来、一般の塗装下地用鋼板として広く使用されるようになった⁸⁾。

りん酸塩処理は、生成する皮膜結晶の化学組成から、りん酸亜鉛系、りん酸マンガン系およびりん酸鉄系の 3 種類が代表的であるが、塗装下地用として広く用いられているのはりん酸亜鉛系である。その効果は一次密着性の改善、界面の電気伝導性の低下および酸素還元反応に対する抑制と考えられる。最近、開発された変性りん酸塩の皮膜量は、塗膜物性、耐食性などの観点から 0.7～1.2g/m²が理想的といわれ⁹⁾、灰白色系統の外観を示す。

2.1.1 りん酸塩皮膜の生成機構

基本的な浴組成と生成機構を表-4 に示した。浴組成は水に可溶性の第一りん酸塩とりん酸を含み反応促進剤として硝酸塩、亜硝酸塩、過酸化剤などの酸化剤が添加

される。

生成機構は金属が pH 3 程度のりん酸塩浴に接すると、 $2\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{Zn} \rightarrow \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2$ の溶解反応が起こり、水素イオンが消費され、pH が上昇する。pH が上昇すると $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightleftharpoons \text{ZnHPO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $3\text{ZnHPO}_4 \rightleftharpoons \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$ の平衡反応は右に進行して、最終的には難溶性の ZnHPO_4 およびりん酸塩皮膜 (Hopeite)、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が形成される¹⁰⁾。

2.1.2 りん酸塩皮膜の改質

通常のりん酸塩皮膜 (Hopeite) はポーラスな針状結晶の皮膜で一次密着性には効果が見られるが、脆く、耐食性が十分でない。その対策として、厚膜にするとクロメート皮膜で封孔処理する方法が開発された。

しかし、塗覆装鋼板の開発と共に耐食性、加工性および外観の改善に加えて、低温短時間処理が必要となった。

(1) 低温短時間処理

化成処理は前述のように化学反応であるため、めっきの表面状態が反応速度に著しく影響を及ぼす。りん酸塩処理に先立って、前処理として弱アルカリ性のチタニウムコロイドの洗浄剤で処理すると、粗大ではあるが均一な皮膜形成の傾向が見られた。しかし、緻密さや安定性に問題があり多くは期待できなかった⁸⁾。また Ni^{2+} イオン、 Cu^{2+} イオンなどの添加¹¹⁾などが検討されたが、これらに比べて、チタニウムコンパンドのりん酸塩コロイド水溶液で表面調整を施すと、処理皮膜の外観、重量、結晶サイズの制御ができて低温・短時間処理が可能となり、良好な皮膜特性が得られるようになった^{4), 12)}。これらの効果はコロイドが素地表面に吸着し、核生成を促進することによるといわれている^{4), 12)}。

(2) 二次密着性

塗覆装鋼板は塗覆装後の耐食性と塗膜密着性が重要であり、両者は極めて密接に関係する。特に、長期の耐食性を保持するためには二次密着性が重要である。

りん酸塩皮膜の耐酸性、耐アルカリ性は Hopeite (針状晶: $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) の結晶サイズが $5 \sim 30\mu\text{m}$ であるのに対して、鉄を含む Phosphophyllite (柱状晶: $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) の結晶サイズは $2 \sim 10\mu\text{m}$ と小さく揃っており、Hopeite より緻密で優れているといわれている¹³⁾。

さらに、Phosphophyllite の Fe 成分の代わりに、Mn や Ni 塩などの重金属イオンを処理浴中に添加する

方法が研究された。これらの金属イオンは置換反応によって金属表面に析出し、局部陰極として緻密な皮膜を形成し、耐アルカリ性および温水二次密着性が改善された¹²⁾。Mn および Ni は Hopeite 結晶中に $\text{Zn}_{3-x}\text{Me}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ のように Zn と置換していることが確認されている¹⁴⁾。

また、特性に対する結晶面からの検討で興味ある結果が報告されている。従来の Hopeite は (020), (040) 面が多いが、Zn の一部を Mn および Ni で置換するとこれらの面が減少し、(151), (241) 面が増加する¹⁵⁾。(020) 面に対して (101) あるいは (241) 面が増加すると、温水二次密着が向上し¹⁶⁾、(113) あるいは (151) 面は耐アルカリ溶解性が向上する¹⁷⁾。

Hopeite の二次密着性が劣化する原因は、塗装焼き付け時に 4 水塩から 2 水塩に変化し、湿潤の雰囲気では 4 水塩に復水するように、りん酸塩皮膜の含水塩の乾湿における脱水と復水による体積変化によって塗膜と界面に応力がかかり塗膜剥離が起こるといわれている^{15), 18)}。

Phosphophyllite においても、結晶の配向の影響が見られ、(100) 面に対して、(200), (111) 面の比率が多いと、耐スキャブ (Scab) 耐食性が向上する。(100) 面が多いと、格子定数の近い Hopeite の (020) 面が混晶しやすくなるためといわれている¹⁹⁾。

さらに耐食性を向上させるために、後処理として薄いクロメート皮膜による封孔処理が実施されている。

2.2 クロメート処理

2.2.1 クロメート処理の皮膜構成

クロメート処理の代表的な処理方法は表-5 に示すように反応型、塗布型、電解型の 3 種類に分類される。

(1) 反応型は亜鉛と処理液との反応により皮膜を形成させ、水洗後、乾燥する。一般的に広く普及している方法である。

クロメート皮膜の形成機構は表-5 に示すように提案され²⁰⁾、クロメート浴は 6 価のクロム酸塩と促進剤として硝酸根などの陰イオンが必須成分である。反応においてはクロメート浴中に Zn を浸せきすると、酸の作用によって Zn が溶解し水素を発生し、これによるクロム酸の還元反応が生じる。溶解反応と還元反応により亜鉛表面近傍での pH に対応して、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ を主成分とした反応生成物が沈殿析出し、皮膜を生成する。この皮膜は糊のように柔らかく、亜鉛表面から容易に剝離しやすいが、乾燥すると脱水収縮し固着する。従って、乾燥温度は性能に影響を及ぼす。

表-5 クロメート皮膜の構成

方法	皮膜の構成あるいは機能
反応型	溶解反応： $\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$ 還元反応： $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$ 析出反応： $2\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3\text{Cr}(\text{OH})\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (クロメート皮膜：非晶質) 溶解反応に使用される酸：硫酸，硝酸，りん酸，塩酸，フッ化水素酸，酢酸，ギ酸などとその塩
塗布型	「 $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ ，シリカ，水溶性樹脂，添加剤」(クロメート皮膜) 各成分の機能； $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ (CrO_3 の水溶液を還元剤で部分的に還元した溶液)：防食性皮膜形成，素地付着性 シリカ(乾式シリカ・一次粒子径約 $10\text{m}\mu$)：皮膜硬度向上 水溶性樹脂(アクリル酸系が主で，コア部を三次元架橋した粒子を含む)：皮膜可とう性向上 その他の添加剤(シランカップリング剤など)：特性改善
電解型	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ，助剤(例えば SO_4^{2-}) $\rightarrow \text{Cr}^{3+}$ を主成分とする水和酸化物，一部金属クロムを含む

クロメート皮膜の組成および構造は $x\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CrO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ と推定されているが、皮膜組成の一例として Cr^{6+} : 8.68, Cr^{3+} : 28.20, SO_4 : 3.27, Zn : 2.12, Na : 0.32, H_2O : 19.30 (%) の分析結果が報告²¹⁾されている。これらから、クロメート皮膜はクロム酸クロムの水酸化物を主成分とし少量のクロム酸亜鉛を含んだ皮膜と推定される。

反応型は一次防錆処理あるいは有機複合処理の下層処理、あるいは他の化成処理の封孔処理として使用される傾向にある。塗装下地用鋼板として高度の特性を必要とする用途には、シリカ、りん酸塩と樹脂などの添加によって耐スクラッチ性、二次密着性の改善が望まれるが、浴管理が容易で、スラッジの廃棄物の少ない塗布型クロメート処理に移行する傾向がある。

また、米国ではコバルト系の複合酸化皮膜処理(ボンデライト1303)が多く使用されているが²²⁾、アルカリ性の反応型であるため、りん酸塩処理や反応型クロメート処理と同様にスラッジの発生は避けられない。この処理には、さらにクロメート処理が施される。

(2) 塗布型は亜鉛めっき表面に処理液を塗布して、乾燥もしくは焼き付けして皮膜を形成させる。処理設備は塗覆ラインの前処理工程に設置される場合が多い。

皮膜の主要構成は、「 $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ + シリカ + エマルジョン樹脂」から成る。基本溶液であるクロム酸水溶液は全 Cr に対して Cr^{6+} を 40~50% 含有する。これらの水溶液は塗布後乾燥することによって、 Cr^{6+} が Cr^{3+} に還元されると共に、脱水縮合反応により残留 Cr^{6+} が固定される。乾燥温度は 150~200°C といわれている²³⁾。

反応型クロメートの場合、200°C に加熱すると瞬時に耐食性が低下するが、塗布型の場合、60 秒経過しても耐食性の劣化は見られない。その理由は加熱脱水時に生じる処理皮膜のクラックの発生に対してコロイダルシリカ、樹脂からなる皮膜構成による緩衝効果が考えられる。

塗膜密着性に対してはコロイダルシリカより表面にシラノール基の多い乾性シリカの方が効果が大きい²⁴⁾。

塗布型クロメート処理に先だって、 Co 、 Ni 、 Fe イオンを含む溶液で調整処理を施し亜鉛表面に Co 、 Fe 、 Ni などを含む非晶質皮膜を形成した後に塗布型クロメート処理を施すと密着性が向上する⁹⁾。耐食性は皮膜中に Cr^{6+} を多く含むために反応型より優れており、反応型クロメート処理やりん酸塩処理に代わって広く使用される傾向にある。

関連する技術として、クロメート処理を施した後、エポキシ樹脂とシリカを含む処理液を $1\mu\text{m}$ 塗布し 150°C 以下で焼き付けされた薄膜有機複合鋼板が自動車用防錆鋼板として開発されている⁴⁾。鉄鋼各社は、この技術を後述する機能性鋼板へと展開している。

(3) 電解型は処理浴中で陰極電解処理によって、皮膜を形成し、水洗後乾燥する。皮膜量は電気量により反応型よりも容易に制御できる。皮膜は主として Cr^{3+} で構成され、下層に金属 Cr の析出が確認されている²⁵⁾。表面外観は均一であり、見栄えがよい。処理浴中にシリカを添加し、皮膜中にシリカを共析させることにより、 Cr^{6+} の含有率が増加し、耐食性が向上する²⁵⁾、²⁶⁾。また、電解クロメート処理は湿潤耐久性に優れるという報

告がある²⁷⁾。

電解クロメートは廃棄物の生成も少なく、光沢亜鉛めっきに適用されるなど、表面外観を重要視する用途に使用されている。最近耐食性の向上を目的に、浴中に無機化合物や有機化合物の添加による浴組成が検討され²⁸⁾特性の改善が試みられている。

2.2.2 クロメート皮膜の防錆機構

クロメート皮膜による防錆は

(1) 皮膜そのものの物理的バリアー効果、

(2) 皮膜に傷が付いて下層の亜鉛が露出した場合、可溶性の Cr^{6+} イオンが亜鉛と反応して、クロム酸イオン (CrO_4^{2-}) を含有した不動態皮膜を形成し、アノード抑制剤としての防錆効果⁹⁾、

(3) 添加剤の作用による防食作用の効果、

などによると考えられる。すなわち、クロメート皮膜中の Cr^{6+} イオンは高い酸化還元電位を持ち、亜鉛めっきの表面で容易に Cr^{3+} に還元されて保護皮膜を形成する。これは Cr^{6+} の自己修復作用 (Self-healing) とよばれ、次のように示される⁸⁾。

従って、3種類のクロメート皮膜の防錆は Cr^{6+} を多く含む塗布型が最も優れているといわれている。

添加剤の防食作用については、シリカは Zn の腐食生成物の中で半導体的な性質を示す ZnO よりは絶縁性を示し保護作用の強い塩基性塩化亜鉛、 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ を長期間安定して維持できる効果があり²⁹⁾、りん酸は亜鉛表面のエッチングによるクロメート皮膜の析出の促進^{30), 31)}と腐食環境下でのクロメート皮膜からのクロム化合物の流出を抑えたバリアー効果²⁷⁾があるといわれている。

2.3 今後の技術動向

2.3.1 りん酸塩処理

低温短時間処理の開発によって、高速連続生産を可能にした。しかし、皮膜の生成機構からスラッジの発生は避けられない。低温化処理によって発生量は減少しているが、現在は産業廃棄物として破棄されており、再利用方法の技術開発が望まれる。

また、皮膜性能の向上および環境保全、処理工程数などの問題により、工程の短縮あるいは一部省略などの開発が必要であるが、これらと平行して、脱化成処理皮膜の研究開発が望まれる。

2.3.2 クロメート処理

クロメート処理においても廃液あるいはスラッジの発生に対する対策研究が望まれる。最近、比較的これらが配慮された塗布型クロメート処理が積極的に開発され、無塗装用途にも適用されている。

塗装下地用途に限定すれば、一次密着性および二次密着性に優れた特性を得るために、主成分の「 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ 、シリカ、エマルジョン樹脂」やカップリング剤などの改質剤が検討されている。例えば、 $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ は最適還元率や最適配合量、シリカは粒子径、形状および最適配合量、エマルジョン樹脂は粒子径、粒子硬度 (Tg)、官能基の付与、水溶性樹脂による乳化およびクロム酸溶液中で安定性などが開発テーマとなっている。また更に特性を改善するために、改質剤などを含む配合技術が研究されている。

2.3.3 新しい化成処理

新しいタイプの脱クロメート処理として、Al の表面処理に適用されている方法を参考にすれば、有機化合物やりん酸などを含むジルコニウム化合物^{32), 33)}、シリカを含む有機樹脂³⁴⁾、鉄族の酸化物³⁵⁾、トリアジンチオール³⁶⁾や、タンニン酸、ベンゾトリアゾール、オキシシなどのキレート化合物³⁷⁾などが開発あるいは開発途上にあり、一次防錆程度の性能のものも含まれる。製造プロセスでは化学反応によって形成される皮膜はスラッジの問題は避けられず、比較的管理の容易な塗覆装する方法に指向した開発が無難であろう。

また、脱化成処理においては、めっき層に有機樹脂化合物³⁸⁾やシランカップリング剤³⁹⁾を共析させる方法が報告されているが、従来のりん酸塩処理やクロメート処理に比べて性能が劣るため実用化には至っていない。

3. 無塗装用途

加工品のめっき業界では、1965 年頃より、廃水処理、作業環境、操業の合理化、原価低減などが問題となり、これまで、成形加工後、亜鉛めっきを施し、クロメート処理を行っていた製品、いわゆるユニクロムめっき製品の代替えとして電気亜鉛めっき鋼板が採用されるようになった。

これらの用途は加工後の耐食性、耐指紋性、加工性などの機能性と意匠性 (外観・色調) が求められ、用途が拡大するに従って、潤滑性、半田性、溶接性、導電性 (アース性) などの機能性が追加されるようになった。

表-6 意匠性と後処理法

意匠性	後処理	備 考
光沢	電解クロメート処理・シリケート処理 ⁴⁰⁾	光沢化された Zn-Co-Mo めっき鋼板の特徴を生かす後処理 ^{44)~46)}
黒色	陽極処理	Zn-Co 系めっきを $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の酸性浴中で処理 ⁴¹⁾
	陰極処理	①Ni 系浴法 ⁴⁸⁾ ②Zn-Ni- NaNO_3 (or Cr^{3+}) 浴法 ⁴⁷⁾
	置換析出処理	①硫化ニッケル法 ⁵³⁾ ③Sb-Ni酸性浴法 ⁴⁹⁾ ②ロゲン塩法 ⁵⁴⁾
	加熱処理	Zn 系合金めっき鋼板を210~250°Cで加熱 ⁵⁹⁾
青〜褐色 〜黒色	置換析出処理	①モリブデン酸塩法 ⁵⁵⁾ ②銅塩法 ⁵⁶⁾ ③酢酸鉛法 ⁵⁶⁾ ④過マンガン酸法 ⁵⁷⁾ ⑤硫酸ニッケルアンモニウム法 ⁵⁶⁾
灰緑色	交流電解処理	イリダイズ法 ⁵⁸⁾ ：非晶質の ZnNH_4PO_4 皮膜を生成
黄色〜 〜虹色〜 〜黒色〜 〜緑色	クロメート処理 ²¹⁾	クロム酸（塩）に無機酸，有機酸，重金属塩の添加の組み合わせによって種々の色を発色させる。重金属塩に Ag, Cu, Ni などが含まれる。
(染料)	クロメート処理	クロメート皮膜へ染料を吸着させて染色する ⁵³⁾ 。

3.1 意匠性

亜鉛系のめっきに意匠性の付与する方法を表-6 に示した。1974 年光沢化⁴⁰⁾，1984 年黒色化⁴¹⁾した 2 品種の意匠性電気亜鉛めっき鋼板が商品化された。

3.1.1 光沢化

めっきの光沢化はめっき浴に有機光沢剤⁴²⁾，⁴³⁾の添加によって得られる。顧客からの個々の要求特性には後処理の開発で対応しているものが多い。塗装を必要とする用途には電解クロメート処理，無塗装用途にはリチウムシリケート⁴⁴⁾，あるいはコロイダルシリカと 4 フッ化樹脂系を主成分⁴⁵⁾，⁴⁶⁾としたシリケート処理が施されている。

3.1.2 黒色化

ユニクロムめっきに黒色クロメート処理された製品があるように顧客から表面を黒色化した電気亜鉛めっき鋼板の要求がある。その狙いの一つに原価低減のための塗装鋼板の代替えも含まれる。

黒色化した表面処理鋼板は 1984 年 Zn-Co-Mo めっき鋼板を $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の酸性溶液中で陽極処理する方法で商品化された⁴¹⁾。図-1⁴¹⁾に皮膜構成の推定図を示

図-1 黒色化意匠鋼板の皮膜構成の推定図

した。黒色化層は Zn および Co の酸化物と光沢剤などの添加物などからなり，表面にはシリケートあるいはシリカを含む樹脂層が施されている。

その後，陰極処理法⁴⁷⁾，⁴⁸⁾，Sb-Ni 酸性水溶液⁴⁹⁾あるいは硝酸⁵⁰⁾によるスプレー法や有機樹脂を薄く塗布する方法亜鉛系の合金めっき鋼板を230°Cで空焼して黒色化する方法⁵⁹⁾などが報告されている。黒色層は主として金属酸化物で構成され，表面は脆く，凹凸状あるいは多孔質である。この表面状態が黒色度に寄与しているといわ

れているが、素地との密着性が劣る傾向があるので黒化処理に工夫が必要である。

また、加工密着性、耐食性などの特性を向上させるために黒色層の表面にクロメート系、シリケート系、クロム・シリケート系あるいはこれらに水溶性樹脂を配合した後処理⁴⁴⁾あるいは有機高分子とシリカを主成分とし、種々の機能性を付与するための添加剤を配合し、1～3 μm の厚みに被覆する有機複合処理などが開発された^{51), 52)}。

3.1.3 その他の着色化

① 置換析出法はクロメート系処理が代表的であり、光沢クロメート、有色クロメート、黒色クロメート、緑色クロメートが報告されている。黒色や緑色にするためには数秒以上の処理時間を要し、帯鋼に施した事例は見当たらない。クロメート処理と異なる方法として、黒色硫化ニッケル法⁵³⁾、ロダン塩法^{53), 54)}、モリブデン酸塩法⁵⁵⁾、銅塩法^{53), 56)}、その他鉛、マンガン、ニッケルなどの金属塩を使用する方法⁵⁷⁾が報告されている。

② 陽極酸化法には水酸化ナトリウムを主成分としたアルカリ法、アンモニア、クロム酸、りん酸、フッ化アンモニウムからなるイリダイズ法⁵⁸⁾などがある。

③クロメート皮膜へ染料を吸着させて染色する方法が報告されている⁵³⁾。

3.2 機能性

顧客からの個々の要求特性（機能性）には、自動車用防錆鋼板の技術を応用した有機複合処理の配合技術を利用して対応しているものが多い。これらの塗覆装皮膜の乾燥（焼付）温度は樹脂を硬化するのに、めっきや化成処理の乾燥温度以上が要求される。また、これらの製品は塗布型クロメートと同様に塗覆装鋼板に分類される場合がある。

3.2.1 耐指紋性

めっき鋼板の成形加工時あるいは製品後の取り扱い時に、めっき表面に指紋が付着すると黒く汚れた外観になり商品価値が低下する。その改善策として、特公昭44-19686、特公昭45-513039などのシリケート、クロム酸、有機樹脂などからなるシリケート処理が報告⁶⁰⁾されている。耐指紋性は平滑なめっき面が好ましく、また、皮膜中のシリカはコロイダルシリカの方が好ましい。その後、鉄鋼各社では改善策として有機複合処理法、すなわち、塗布型クロメート処理と自動車用防錆鋼板の技術を基本にした、いわゆるクロメート処理の表面にアクリル系、ウレタン系やポリエチレン系の樹脂を1～3 μm

程度被覆し、加熱硬化する方法が報告されている⁶¹⁾。鉄鋼各社間の違いは小さい。

3.2.3 潤滑性

ユニクロムめっき代替用途が急増してきた。その際、成形加工時に使用される加工油の脱脂工程には効率の良いハロゲン系の有機溶剤が使用される場合が多い。ハロゲン系の使用はオゾン層破壊物質となり地球環境劣化⁶²⁾という大きな問題を抱えている。また、商品の原価低減のため「加工油塗布→成形加工→脱脂」の工程の煩雑さを省略できる鋼板、つまり潤滑性鋼板の要求がある。

潤滑鋼板には、二つのタイプがある。その一つはめっき表面に極薄の「樹脂、潤滑剤、少量のクロムの化合物、シリカ」からなるクロメート皮膜の改質を行ったものであり、他の一つは自動車用防錆鋼板の技術を応用し、1984年に工業化されたクロメート処理皮膜の表面にさらに極薄の「樹脂+潤滑剤」の皮膜を被覆する方法⁶³⁾である。鉄鋼各社で開発されているのは、そのほとんどが後者の方法であり、各社間には大きな違いは見られない。

後者の潤滑皮膜のベース樹脂としてはアクリル系、ウレタン系、ポリエステル系、エポキシ系などの熱硬化性樹脂が、潤滑剤としてはオレフィン系ワックス、フッ素系樹脂、パラフィン系ワックス、二硫化モリブデンなどが主に検討されている。そのほかにはシリカなども検討されている⁶³⁾。

これらの皮膜構成の考え方はクロメート皮膜の表層に樹脂を被覆することによって Cr^{6+} の溶出を抑制して耐食性を保持し、同時に樹脂層に種々の機能を付与することである。樹脂層には25 μm の厚膜タイプもある⁶⁴⁾。

これらの技術思想はプレコート鋼板の構成と同様である。すなわち、クロメート処理がプレコート鋼板のプライマーに相当し、潤滑層（機能付与層）がトップコート層に相当する2コート1（あるいは2）ベーク処理といえる。つまり、トップコート層に種々の機能を付与する方法であり、さらにトップコート層が厚くなれば色の付与も可能となってくる。このように考えると、従来の塗覆装鋼板との境界が曖昧になっている。

このような製品でも成形加工現場においては、加工屑などの付着が起こり完全な脱脂レスまでにはいかず、製造原価はむしろ高くなることもあり、当初予測したほどの伸びは見られていない。今後が期待される分野ではあるが経済性も配慮した処理方法が望まれる。

3.2.4 半田性

半田用鋼板として Sn めっき鋼板, Pb-Sn めっき鋼板が広く使用されているが, 前者はホイスカーや価格の問題, 後者は Pb 公害や成形加工時に発生するめっき加工屑が製品組立後電氣的に短絡などのトラブルを引き起こす問題がある。1987 年これらの用途へ, 従来のようにめっき表面の後処理皮膜を取り除くことなく半田の可能な電気亜鉛めっき鋼板が開発された⁶⁵⁾。半田特性を妨げないような亜鉛めっきも工夫されているが, 半田特性のみならず耐食性, 加工性, 耐指紋性などを兼ね備えた有機物とクロム酸からなる後処理が開発されている^{66), 67)}。

最近, 半田時の亜鉛および後処理皮膜の挙動が明らかにされつつあり^{68)~70)}, めっき表面に形成される Cr^{6+} と亜鉛との反応物が著しく半田特性を妨げている。

3.2.5 接着性

電気亜鉛めっき鋼板が顧客において商品化される際, 製造工程で接着剤を使用する場合がある。その際, 作業環境あるいは省力化および原価低減のため, 接着剤塗布工程が省略でき, そのまま接着可能な表面処理鋼板の要求が高まっている。例えば, 顧客でゴムシートを被覆するための鋼板として, 予め結晶性の高いナイロンのホットメルト接着剤 $5\ \mu\text{m}$ 塗布した鋼板が開発されている⁷¹⁾。今後が期待されているが, 経済性のある開発が望まれる。

3.2.6 その他

溶接性, 導電性などの機能性⁷²⁾について検討されているが, これらはいずれも電気亜鉛めっき鋼板の耐食性, 耐指紋性, 潤滑性などの特性を付与したために低下した機能を回復するための後処理の開発である。

電気亜鉛めっき鋼板に種々の機能性を付与する場合, 後処理法では諸特性に相反する傾向が見られる場合が多い。従って, 諸特性のバランスのとれた開発が重要である。例えば, 前述の半田用後処理についていえば, 耐食性の向上のためにクロム酸を添加すると, 半田性を著しく妨げる。しかし, 半田機構を解析した結果, 半田特性は Cr^{6+} と Zn との反応生成物に大きく影響されることに着目し, Cr^{6+} と有機化合物との組み合わせによって, 従来の耐食性を維持しながら, しかも半田特性に優れた電気亜鉛めっき鋼板の開発に成功した例もある。

4. 結 論

1995 年の薄板生産量の 44.7%, 1,496 万トンが表面

処理され, 表面処理鋼板の中で亜鉛めっきが 74.8% を占めている。電気亜鉛めっき鋼板はめっき表面の均一性, 耐食性, 加工性などの特徴を生かし, 後処理との組み合わせによって塗装下地用途, 無塗装用途に拡販されている。

顧客の要求特性にはめっきの改質は勿論であるが, 後処理によって個々の要求に添えている。すなわち, 塗装下地用途に対しては塗布型クロメート処理で, 無塗装用途には種々の機能を付与した有機複合処理を適用している例が多くなり, 塗覆装鋼板との境界が曖昧になっている。

最近では特に環境保全の問題を背景にした諸機能, 諸特性の要求が多くなっているのも特徴である。今後, さらに意匠性および機能性の要求特性や作業環境の改善が厳しくなることが予測されるが, 経済性のある処理方法に指向することが望まれる。

参 考 文 献

- 1) 日本鉄鋼連盟: 鉄鋼統計要覧 (1996 年度版), p.10, p.11 (1996) 鋼材倶楽部
- 2) 日本鉛亜鉛需要研究会: 亜鉛ハンドブック (改訂版) p.262 (1993) 日刊工業新聞社
- 3) 前田重義: 表面, **19**, 8, p.461 (1981)
- 4) 例えば, 西山記念講座 (表面処理技術の進歩と今後の動向), p.72, p.156, p.175 (1991) 日本鉄鋼協会
- 5) [財] 新世代研究所編: 湿式プロセスハンドブック, p.153 (1996) 日刊工業新聞社
- 6) 西澤嘉彦: 表面技術, **46**, 2, p.118 (1995)
- 7) 松島安信: 実務表面技術, **35**, 1, p.2 (1988)
- 8) 米崎茂: 金属表面技術, **18**, 6, p.241 (1967)
- 9) ニッペレコートガイドブック (日本ペイント), p.36 (1989)
- 10) 吉田 誠: 表面処理鋼板 (りん酸塩処理編) 八幡製鉄所, 技術研究所 (昭和 42 年)
- 11) 渡辺ともみ: 金属材料, **12**, 1, p.103 (1972)
- 12) 渡辺ともみ, 石田 裕: 金属表面技術, **39**, 11, p.682 (1988)
- 13) 小嶋隆司, 置田宏, 松島安信: 鉄と鋼, **66**, p.924 (1980)
- 14) 佐藤 登: 鉄と鋼, **75**, p.723 (1989)
- 15) 吉岡克昭, 吉田佑一, 渡部ともみ: 鉄と鋼, **72**, p.1125 (1986)
- 16) 山下正明, 田尻泰久, 本間俊之, 小川正治, 安谷屋武志, 原 富啓: 鉄と鋼, **68**, S453 (1982)
- 17) 前田重義, 浅井恒敏, 岡田秀弥: 防食技術, **31**, p.268 (1982)
- 18) 北山 実, 小田島壽男, 齊藤隆穂, 平野吉彦: 鉄と鋼, **71**, p.1351 (1985)
- 19) 河上 毅, 田中修二, 山本満治, 水野 薫, 金丸

- 辰也, 新井勝利: 鉄と鋼, **72**, S1317 (1986)
- 20) 高橋 亘: 実務表面技術, **32**, 6, p.264 (1985)
- 21) 興水 勲: 実務表面技術, **32**, 10, p.539 (1985)
- 22) 岡 襄二: 塗装工学, **15**, 9, p.392 (1980)
- 23) 武津博文, 鈴木 勝, 中川善隆, 出口武典: 日新製鉄技法, **58**, p.74 (1998)
- 24) 塩田俊明, 八内昭博, 吉川幸宏: 材料とプロセス, **1**, p.679 (1988)
- 25) 石川智香子, 望月一雄, 木村 肇, 市田敏郎: 材料とプロセス, **1**, p.681 (1988)
- 26) 石川智香子, 本庄徹, 大和康二: 材料とプロセス, **3**, p.1559 (1990)
- 27) 中沢真人, 米野 実, 松崎洋市: 材料とプロセス, **2**, p.629 (1989)
- 28) 例えば, 古屋博英, 秦野 浩, 古田彰彦: 特許番号2569993 (1996)
- 29) 海野 茂, 大岸英夫, 安田 顕, 大和康二: 材料とプロセス, **3**, p.686 (1990)
- 30) 宮内優二郎, 齊藤勝士: 材料とプロセス, **2**, p.659 (1989)
- 31) 宮内優二郎, 齊藤勝士: 材料とプロセス, **3**, p.156 (1990)
- 32) ティム・エル・ケリー: 特公昭 56-33468 (1981)
- 33) 熊谷正夫, 池田 哲: 金属表面技術, **38**, 12, p.564 (1987)
- 34) 原 富啓, 小川正浩, 山下正明: 日本鋼管技法, **91**, p.286 (1981)
- 35) 四宮 担 (ほか 5 名): 特開昭 49-93228 (1974), 四宮 担 (ほか 4 名): 特開昭 49-67840 (1974)
- 36) 森 邦夫: 実務表面技術, **35**, 5, p.210 (1988)
- 37) 田中 忠: 金属表面技術, **26**, 11, p.515 (1975)
- 38) 例えば, 内藤邦子, 出口和夫, 久保光康, 黒崎重彦: 金属表面技術, **30**, 11, p.584 (1979)
- 39) 平松 実, 草野文男, 小見 崇, 川崎仁士: 金属表面技術, **37**, 2, p.87 (1986)
- 40) 有賀慶司, 神田勝美: 東洋鋼板, **23**, p.29 (1977)
- 41) 宮田年明, 坂本宣樹, 宮地昭夫, 佐久間彦弥: 東洋鋼板, **36**, p.49, p.59 (1984)
- 42) 神田勝美, 溝部孝志: 第 72 回学術講演大会要旨集 (金属表面技術), p.34 (1985)
- 43) 例えば, 宮本安, 溝部孝志, 神田勝美: 特公昭 47-16044 (1972), 有賀慶司, 神田勝美, 溝部孝志: 特公昭 53-2853 (1978)
- 44) 例えば, 宮本 安, 神田勝美: 特公昭 44-19686 (1969), 宮本 安, 神田勝美, 溝部孝志: 特公昭 45-5130 (1970)
- 45) 中村琢司, 神田勝美, 田熊幸治, 甲斐政治, 宮地昭夫: 特開平 6-126885 (1994)
- 46) 甲斐政治, 吉川雅浩, 神田勝美: 材料とプロセス, **8**, p.1284 (1995)
- 47) 齊藤勝士, 宮田優二郎: 材料とプロセス, **2**, p.618 (1989)
- 48) 神田勝美, 溝部孝志, 国本勝信, 乾 恒夫: 特公昭 62-56959 (1987)
- 49) 窪田隆広, 山下正明, 安谷屋武志, 小泉宗栄, 岡野泰裕: 第 74 回学術講演大会要旨集 (金属表面技術), p.146 (1986)
- 50) 池田 聡: 特開昭 60-181277 (1985)
- 51) 例えば, 齊藤勝士, 宮内優二郎: 材料とプロセス, **2**, p.1673 (1989)
- 52) 池田聡, 鈴木信和, 松下孝治, 土屋伸一, 杉沢清一: 住友金属, **39**, 1, p.76 (1987)
- 53) 呂戊辰: 金属の着色と染色, p.42, p.44, p.153 (1963) 日刊工業新聞社
- 54) J. A. McCarthy: *Metal Finishing*, **62**, p.56 (1964)
- 55) 市川 清: 現場パンフレット (金属表面技術), **64-6**, p.36 (1964)
- 56) 田島 栄: 表面処理ハンドブック, p.385 (1965) 産業図書
- 57) 大原宗治: 色材, **62**, 10, p.600 (1987)
- 58) F. M. Mansfield: 鉛と亜鉛, **32**, 11, p.81 (1969)
- 59) 森下 智, 西村隆男, 宮田年明, 神田勝美: 特公昭 57-19755 (1982)
- 60) 宮本 安, 神田勝美: 特公昭 44-19686 (1969), 宮本 安, 神田勝美, 溝部孝志: 特公昭 45-5130 (1970)
- 61) 例えば, 中元忠繁, 三木賢二, 堺 裕彦: 材料とプロセス, **3**, p.685 (1990)
- 62) オゾン層保護対策産業協議会: オゾン層破壊物質使用削減マニュアル (1992)
- 63) 山下正明: 表面技術, **47**, 8, p.651 (1996)
- 64) 保母芳彦, 八内昭博, 大島一英, 梶山英二: 住友金属, **45**, p.72 (1993)
- 65) 技術資料: 半田用シルバートップのご紹介 (東洋鋼板)
- 66) 神田勝美, 藤本準一, 市島真司, 西村隆男, 近藤嘉一: 特公平 5-68551 (1993)
- 67) 神田勝美, 藤本準一, 田中孝志: 特公平 6-45902 (1994)
- 68) 小池一幸, 藤本準一, 神田勝美: 表面技術, **45**, 3, p.307 (1994)
- 69) 小池一幸, 藤本準一, 矢崎勝仁, 神田勝美: 表面技術, **45**, 10, p.1047 (1994)
- 70) 小池一幸, 藤原信幸, 藤本準一, 林 芳夫, 神田勝美: 表面技術, **47**, 8, p.701 (1996)
- 71) 古川博康, 西岡良二, 金井 洋: 材料とプロセス, **8**, p.726 (1995)
- 72) 辻 正規, 土屋宏之, 安富健, 吉川幸宏: 材料とプロセス, **9**, p.1419 (1996)