

55%Al-Zn合金めっき鋼板の皮膜特性に及ぼす 化成処理皮膜成分の影響

松崎 晃*・山地 隆文*・吉田 啓二*・山下 正明*

Influence of Organic Composite Coating Components on Various Properties of 55%Al-Zn Alloy Coated Steel Sheet

Akira MATSUZAKI, Takafumi YAMAJI, Keiji YOSHIDA and Masaaki YAMASHITA

Synopsis : The influence of the organic composite coating components on various properties of 55%Al-Zn alloy coated steel sheet have been investigated by salt spray test, draw bead test and the measurement of Cr fixation ratio. In addition, the relationship between these properties and the film structure was studied by SAM analysis.

The coating, which was composed of newly developed Acrylic resin, phosphate and Cr compound was found to provide good corrosion resistance, formability, good appearance and film insolubility. Further, the results from the film structure analysis show that this coating was characterized by its gradient composition. The layer material in contact with the 55%Al-Zn alloy coated steel sheet is an insoluble passivation layer, rich in chromic compounds and phosphate, which provides superior corrosion resistance and film insolubility. The layer material on the outer surface consists primarily of organic resin and is sufficiently flexible to ensure good formability.

This new organic composite coating on 55%Al-Zn alloy coated steel sheet is commercially produced for building materials applications.

Key words : 55%Al-Zn alloy coating; organic coating; corrosion resistance; formability; film insolubility.

1. 緒言

55%Al-Zn合金めっき鋼板は、大気汚染による酸性雨、あるいは積雪地帯で道路凍結防止用として散布される融雪塩、海岸地域に飛来する海塩粒子などの過酷な環境下でも高度の耐食性を発揮するため、近年、メンテナンスフリー材料として従来の亜鉛めっき鋼板からの転換需要が著しく増加している。これは、亜鉛めっき鋼板に比べ、55%Al-Zn合金めっき鋼板が2~5倍の耐食性を有しているためであり、今後、このような転換需要は、さらに加速度的に進行するものと予想される。

一方、屋根や外壁といった外装建材に要求される基本特性としては、上述した高度の耐食性のほか、加工によって発生するめっき皮膜のかじりを抑制する加工性と表面にムラがなく均一な外観を呈する外観品質が上げられる。また、有害な6価クロムの溶出防止の観点から皮膜難溶性も重要な特性になりつつある。

これらの要求に答えるため、種々の化成処理皮膜が提案されてきた。当初は無機クロメート皮膜が適用され、その後、加工性を改善するため、有機系皮膜が提案された。しかしながら、建材用途材料に対する高品質化要求はますます高まっており、耐食性、加工性、外観品質、皮膜難溶性のすべてに優れた55%Al-Zn合金めっき鋼板が求められている。これらの要求に答えるため、著者らは同合金めっき

鋼板表面に形成する化成処理皮膜について皮膜成分の観点から検討を加えてきた。その結果、同合金めっき鋼板上に形成させたアクリル樹脂-リン酸-クロム化合物からなる化成処理皮膜が、耐食性、加工性、外観品質、皮膜難溶性のすべてに優れることを報告し、商品化を達成した^{2,3)}。

本報では、同合金めっき鋼板上に形成させた上記アクリル樹脂-リン酸-クロム化合物系化成処理皮膜において皮膜成分による諸特性への影響を調べ、皮膜構造と諸特性の関連性について調べたので報告する。

2. 化成処理皮膜設計の考え方

Fig. 1に、著者らが開発したアクリル樹脂-リン酸-クロム化合物からなる化成処理皮膜の耐食性、加工性、外観品質

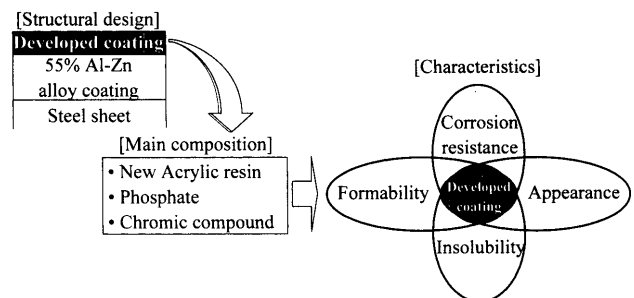


Fig. 1. Basic concept of newly developed organic composite coating on 55%Al-Zn alloy coated steel sheet.

質に対する皮膜設計指針を示す。また、その詳細は以下の通りである。

(1) 耐食性：Williamsは、Cr(VI)を使用した化成処理皮膜の耐食性は、Cr水和酸化物によるバリア効果と皮膜欠陥部へのCr(VI)溶出による自己補修効果⁴⁾から構成されると報告している⁵⁾。また、KatzらはほとんどCr(VI)を含まない化成処理皮膜でも耐食性を発現すると報告している⁶⁾。一方、内田らは化成処理皮膜中のCr(VI)のうち、遊離しやすいCr(VI)よりも皮膜に固定化されたCr(VI)が効果的に酸素還元反応を抑制し、耐食性向上に大きく寄与していると報告している⁷⁾。すなわち、これら既報によれば、化成処理皮膜中のCr(VI)をCr(III)に還元し、皮膜を難溶化させることにより、耐食性と環境調和性を両立した皮膜が期待できる。そこで、高難溶性（高Cr固定率）の化成処理皮膜を形成することを狙い、めっき皮膜との反応性に着目してクロム化合物とエッチング成分の検討を行った。

(2) 加工性：柔軟性に乏しい無機系化成処理皮膜では、ロールフォーミング加工などによりめっき皮膜が剥離し、かじりが生じる。そこで、従来から有機樹脂を含有させた化成処理皮膜が報告されているが、筆者らは高度の加工性を得るため、めっき皮膜との密着性に着目し、水素結合を生じる官能基としてアクリル酸ならびにアクリル酸エステルに着目、両者を適正化することにより加工性向上を狙った。

(3) 外観品質：Cr(VI)を使用した化成処理皮膜では、黄色味の着色に起因した塗布ムラが発生して外観品質を低下させるため、化成処理皮膜を無着色し、ムラが生じない皮膜を形成することを考えた。宮内ら^{8,9)}や著者ら¹⁰⁾が電気亜鉛めっき鋼板において無着色化効果を既に報告しているリン酸を選び、同合金めっき鋼板への外観品質向上効果ならびに耐食性等への影響を調べた。

3. 実験方法

3.1 供試材の作製

55%Al-Zn合金めっき鋼板（板厚=0.5mm、めっき付着量=75g/m²）表面に基本組成としてアクリル樹脂-リン酸-クロム酸からなる混合液を塗布（樹脂付着量=1.5g/m²）し、最高到達板温=120°Cとなるように乾燥して化成処理皮膜を形成した。

3.2 特性評価方法

3.2.1 平板部耐食性

裏面および端部をシールした供試材をJIS Z2371に準拠した塩水噴霧試験により、錆発生面積が10%以上となる時間により評価した。

3.2.2 皮膜難溶性

供試材を60°Cの温水にて2分間スプレーした前後のクロム付着量を蛍光X線分析で測定し、Cr固定率（=スプ

レー後のCr付着量/スプレー前のCr付着量）とした。

3.2.3 外観品質

処理直後の供試材のL, a, b値を色差計にて測定した。

3.2.4 加工性

押し付け荷重=100kgfでドロビーボード試験機による摺動引き抜きを行い、摺動部の外観を目視評価した。

3.3 皮膜構造解析

化成処理皮膜の深さ方向の成分分布を調べるため、皮膜表面を井形にカットした供試材をジメチルホルムアミド(DMF)に浸漬した後、テープ剥離試験の要領で粘着テープの貼り付けと剥離を複数回繰り返して化成処理皮膜を剥離したものを測定試料とした。この試料を、PHI製MODEL660にてSAM（走査オージェ電子顕微鏡法）による皮膜剥離部ならびに残存部の深さ方向分析を行った。測定では、電子銃の加速電圧を10kV、試料電流量を10nAとし、イオン銃の加速電圧を3kV、スパッタ速度をSiO₂換算で5.7nm/minとした。

4. 実験結果および考察

4.1 リン酸が耐食性、皮膜難溶性、外観品質に及ぼす影響

アクリル樹脂-クロム酸系皮膜およびアクリル樹脂-リン酸-クロム酸系皮膜の耐食性結果をFig. 2に、皮膜難溶性をFig. 3に示す^{11,12)}。アクリル樹脂-リン酸-クロム酸系皮膜はアクリル樹脂-クロム酸系皮膜に比べ、優れた耐食性と高難溶性を有することが分かる。

一方、アクリル樹脂-クロム酸系皮膜およびアクリル樹脂-リン酸-クロム酸系皮膜のb値をFig. 4に示す。リン酸添加によりb値が低下しており、リン酸添加により皮膜の黄色味が低減することが分かる。この結果は、電気亜鉛

Coating Components	Time to Rusting of 10% Surface Area (h)			
	120	240	360	480
• New Acrylic resin • Chromic compound	■	■		
• New Acrylic resin • Phosphate • Chromic compound	■	■	■	■

Fig. 2. Corrosion resistance of various organic composite coatings on 55%Al-Zn alloy coated steel sheet.

Coating Components	Cr Fixation Ratio (%)			
	25	50	75	100
• New Acrylic resin • Chromic compound	■	■		
• New Acrylic resin • Phosphate • Chromic compound	■	■	■	■

Fig. 3. Film insolubility of various organic composite coatings on 55%Al-Zn alloy coated steel sheet.

めっき鋼板での報告と一致しており、55%Al-Zn合金めっき鋼板でも無着色化効果による外観品質の向上が確認できた。

4.2 樹脂中の官能基が加工性に及ぼす影響

アクリル樹脂中の官能基であるアクリル酸/アクリル酸エステル比率と加工性との関係をFig. 5に示す。アクリル酸エステル比率の増加に伴い加工性が著しく向上していくことが分かる。

4.3 皮膜構造解析

Fig. 6には、供試材をジメチルホルムアミド(DMF)に浸漬した後、井形部をテープ剥離試験の要領で複数回繰り返し替えて化成処理皮膜を剥離した部分の二次電子像を示す。Fig. 6(a)の中央部では、55%Al-Zn合金めっき特有の凹凸が明確に認められ、ほぼ円形状に化成処理皮膜が剥離しているのが分かる。また、化成処理皮膜剥離部と残存部の境界付近の二次電子像を、Fig. 6(b)に示す。図中(1)、(2)は化成処理皮膜剥離部、(3)は剥離部との境界付近の化成処

Coating Components	Color index (b value)			
	1	2	3	4
• New Acrylic resin • Chromic compound	[Shaded bar from 1 to 3.5]			
• New Acrylic resin • Phosphate • Chromic compound	[Shaded bar from 1 to 1.5]			

Fig. 4. Color index of various organic composite coatings on 55%Al-Zn alloy coated steel sheet.

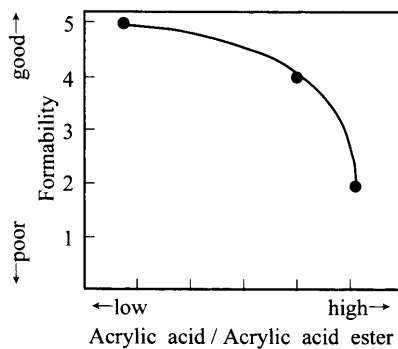


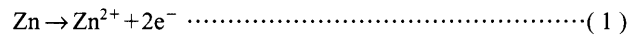
Fig. 5. Relationship between Acrylic resin composition and formability.

理皮膜残存部、(4)は化成処理皮膜残存部である。これら4カ所を走査オージェ電子顕微鏡により深さ方向の濃度プロファイルを測定した結果を、Fig. 7に示す。化成処理皮膜剥離部の2カ所 (Area 1ならびにArea 2) では、Cのほか、CrやPが検出された。一方、化成処理皮膜残存部の2カ所 (Area 2ならびにArea 4) では、CrやPは検出されず、ほぼCのみ検出された。

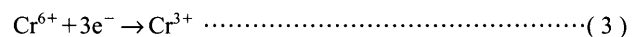
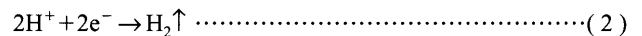
筆者らは、Cr(VI)を含む無機系化成処理皮膜において、処理液成分であるCr(VI)がめっき皮膜と選択的に反応し、めっき皮膜界面に濃化することを明らかにしている¹³⁾。よって、化成処理皮膜の処理液成分であるクロム化合物やリン酸がめっき皮膜と反応物を生成した場合、上述したテープ剥離法では剥離し難く、Fig. 6のように化成処理皮膜が剥離したと考えられる部分 (Area 1ならびにArea 2) においてもめっき皮膜側に残存しやすいと考えられる。以上より、本アクリル樹脂-リン酸-クロム化合物系化成処理皮膜は、単層処理皮膜でありながら、本化成処理皮膜上部は有機樹脂、めっき皮膜との界面付近では有機樹脂のほかCrやPが濃化した構造を有していると言える。

ここで、本化成処理皮膜の形成過程について考察する。一般にCr(VI)を含む酸性処理液をZn系めっき鋼板に塗布した場合、以下の酸化還元反応が起こる⁷⁾。

(酸化反応)



(還元反応)



その結果、(2)の反応に伴い、Znめっき鋼板界面近傍でのpH上昇(中和反応)、pH上昇に伴うCr水和酸化物を主とした沈殿皮膜形成(造膜反応)に到る。

さらに、リン酸存在下では上記(3)の後続反応として以下の反応が起こる⁹⁾。

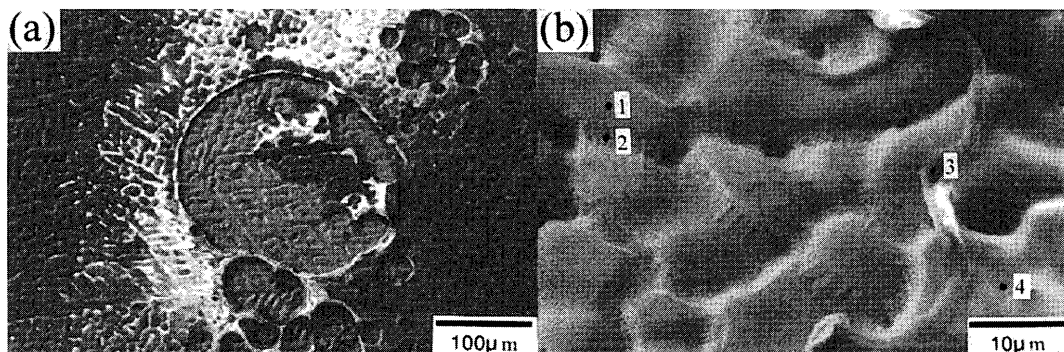
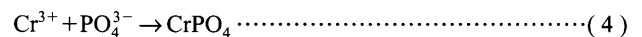


Fig. 6. SEM images after peeling off organic composite coating on 55%Al-Zn alloy coated steel sheet.

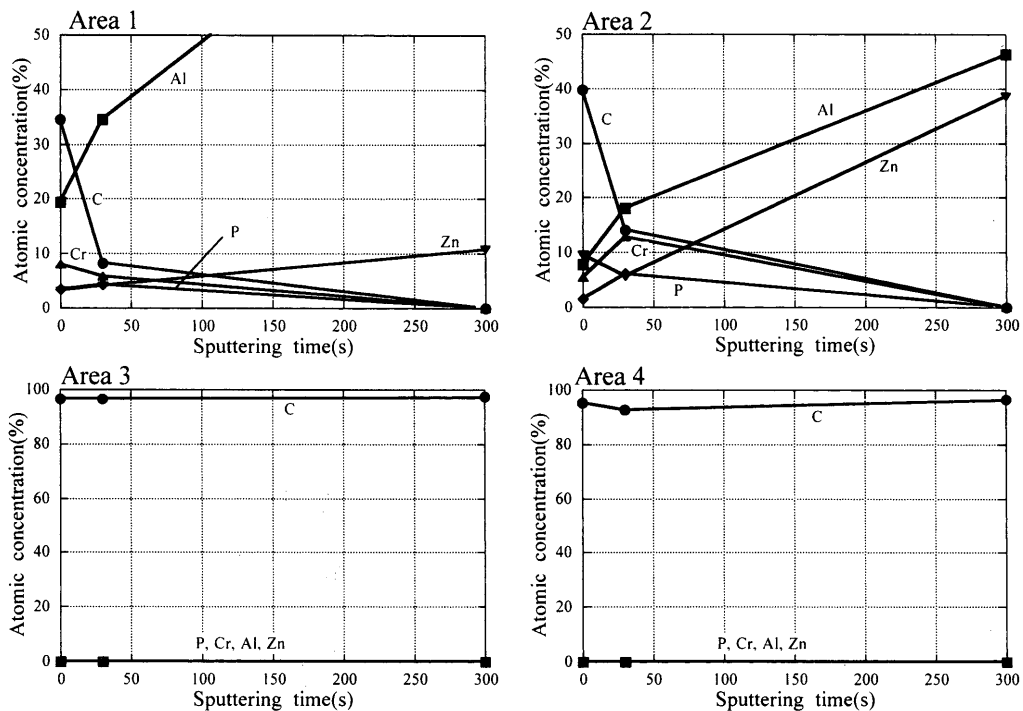


Fig. 7. SAM depth profile of four surface areas on newly developed organic composite coating on 55%Al-Zn alloy coated steel sheet.

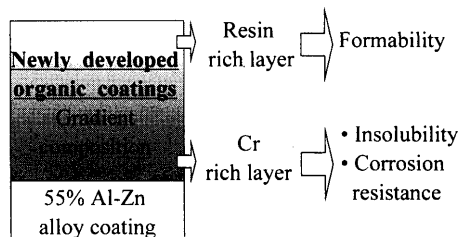


Fig. 8. Structural design of newly developed organic composite coating on 55%Al-Zn alloy coated steel sheet.

このため、リン酸を添加した処理液では、上記酸化還元反応が促進され、 CrPO_4 がめっき皮膜界面近傍に濃化すると共に、めっき皮膜との反応性に乏しいアクリル樹脂が皮膜表面に濃化したものと考えられる。

また、 CrPO_4 は濃緑色を示すこと、ならびに上記酸化還元反応が促進され、皮膜中のCr(VI)濃度が減少してCr(VI)由来の黄色味が低減されることが作用し、皮膜中の黄色味が低減したと考えられる。

以上より、本皮膜はめっき皮膜との界面ではCr(VI)とZnとの酸化還元反応により形成された難溶性クロム化合物濃化層がバリア性を発揮し耐食性を発現すると共に、皮膜表面では柔軟な有機樹脂濃化層が加工性を発現する構造を有することにより、発現する各機能が有効に作用するような皮膜構造を有し、その結果、皮膜成分と皮膜構造の相乗効果により大幅な性能向上に貢献したと考えられる。

5. 結言

55%Al-Zn合金めっき鋼板の要求特性である耐食性、加工性、外観品質を満たす化成処理皮膜を開発するため、アクリル樹脂-リン酸-クロム酸系皮膜中成分について検討した結果、以下の結果が得られた。

(1) リン酸を添加することにより、皮膜難溶化によるバリア性の向上により高度の耐食性が得られると共に、黄色味低減により外観品質も向上した。

(2) アクリル樹脂中のアクリル酸エステル比率を上げることによりめっき皮膜との密着性が向上し、優れた加工性が得られた。

(3) 本皮膜では、めっき皮膜との界面ではバリア性を発揮し耐食性を発現する難溶性クロム化合物濃化層、表面では加工性に優れた柔軟な有機樹脂濃化層で構成される皮膜構造を有しており、発現する各機能が有効に作用する構造を有している。

文 献

- 1) H.E.Townsend and A.R.Borzillo: *Mater. Pref.*, **35** (1996), 30.
- 2) M.Yamashita, T.Yamaji, A.Matsuzaki, E.Hamada and H.Shinka: *NKK Tech. Rep.*, **167** (1999), 20.
- 3) A.Matsuzaki, T.Yamaji and M.Masaaki: Proc. 5th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '2001), CRM, Brussels, (2001), 663.
- 4) A.Suda, T.Shinohara, S.Tsujikawa, T.Ogino and S.Tanaka: Proc. 2nd Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '1992), CRM, Brussels, (1992), 250.
- 5) L.F.G.Williams: *Surf. Technol.*, **5** (1977), 105.
- 6) H.L.Katz, K.L.Proctor and F.Nagley: *Am. Soc. Test. Mater. Proc.*, **57**

- (1957), 203.
- 7) K.Uchida and K.Katayama: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **57** (1987), 29.
 - 8) Y.Miyauchi and K.Saito: *CAMP-ISIJ*, **2** (1989), 659.
 - 9) Y.Miyauchi and K.Saito: *Tosou Kogaku*, **32** (1997), 224.
 - 10) A.Matsuzaki, T.Yamaji and M.Masaaki: Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '98), ISIJ, Tokyo, (1998), 492.
 - 11) T.Yamaji, A.Matsuzaki and M.Yamashita: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 560.
 - 12) T.Yamaji, A.Matsuzaki and M.Yamashita: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 1322.
 - 13) A.Matsuzaki, T.Yamaji and M.Masaaki: *95th Meeting of Surf. Finish. Soc. Jpn.*, (1997), 238.