

高耐食 Zn-5%Al 系めっきエコガル Neo[®] クロメートフリー 皮膜の開発

Development of Chromate-free Zn-5%Al-based Alloy Coated Steel Sheet “ECOGAL-NeoTM” EN

岡井 和久 OKAI Kazuhisa JFE スチール スチール研究所 表面処理研究部 主任研究員 (課長)
河野 崇史 KAWANO Takashi JFE スチール スチール研究所 分析・物性研究部 主任研究員 (副部長)・博士 (工学)
平 章一郎 TAIRA Shoichiro JFE スチール スチール研究所 表面処理研究部 主任研究員 (部長)・博士 (工学)

要旨

エコガル^{®*}は、Zn-5% Al 合金めっき中に微量の元素を添加することによって亀甲状のスパングル模様を消失させ均一なめっき外観を付与した鋼板で、耐食性や耐黒変性にも優れている。また、エコガル[®]のクロメートフリー化成処理皮膜は優れた一次防錆性 (耐白錆性) や後塗装密着性を有する。一方で、溶接で鋼板を接合する場合など鋼板が高温に加熱されると、めっき上の化成処理皮膜が変色するなど外観が課題となることがあるため、めっき上にクロメートフリーの特殊皮膜を形成し加熱後の外観を改善したエコガル Neo^{®*} EN を開発した。この皮膜は、加熱による変色や皮膜損傷が少ないため加熱部位への使用に適している。また、耐加熱外観以外にも、耐白錆性や耐黒変性、加工性、後塗装密着性に優れていることから、建築資材や自動車、電機部材など幅広く適用可能である。

Abstract:

A hot-dip Zn-5%Al steel sheet, ECOGAL, has a surface appearance free from spangles by adding small amount of elements in plating and also has excellent corrosion resistance and blackening resistance. The chromate free coating on ECOGAL has properties of temporary rust prevention and good paint adhesion. However, when it is exposed to high temperature such as welding, discoloration of coating layer on ECOGAL may cause poor appearance. A new special chromate-free coated “ECOGAL-Neo EN” was developed, and it is suitable for use at the part where heating is applied due to low film discoloration or damage caused by the heat. It also has properties of temporary rust prevention, good blackening resistance, formability and paint adhesion due to the treatment, which meet ecological requirements for building materials, electronic appliances, etc.

1. はじめに

亜鉛めっき鋼板は、亜鉛が大気中で優れた耐食性を示すとともに亜鉛の犠牲防食作用により鋼板の腐食を抑制することから、電機および建材、自動車分野などで幅広く使用されている¹⁾。建材分野では、屋外環境下での耐久性、長寿命化が要求されるため、亜鉛めっき中に Al を含有させ、さらに耐食性を高めた Zn-5% Al 合金めっき鋼板 (GF: ガルファン) がこれまで多く使用されてきた²⁾ が、不均一な亀甲状のスパングル模様を有することから、外観が好まれないことが多かった。一方、エコガル[®]は Zn-5% Al 合金めっきに微量の元素を添加することでスパングルのない均一な外観を有し、かつ長期にわたって従来の Zn-5% Al 合金めっき鋼板と同等以上の優れた耐食性を維持することが可能である³⁾。

めっき後の化成処理については、従来から一時防錆を目的としたクロメート処理が行われ、めっきの耐白錆性が付与されてきたが、近年、環境負荷物質である 6 価クロムを含まない化成処理の必要性が高まり、クロメートフリー技術が適用されるようになってきた⁴⁾。これまで、クロメートが有する耐白錆性の機能をもつ代替成分としてさまざまな有機・無機成分を複合させる皮膜設計がなされてきている⁵⁾ が、化成処理されためっき鋼板は、加工メーカーまで運搬された後、加工・組立て、塗装などがなされて最終製品になるため、耐白錆性のみならず、運搬中の高温多湿環境下でのめっきの変色 (黒変) や、加工性や後塗装密着性などの性能が要求される。さらに、鋼板同士を接合する際にスポット溶接やアーク溶接などが行われるため、従来から幅広く使用されている GI や GA といった溶融亜鉛めっき鋼板のような溶接性および溶接後の外観も必要とされる⁶⁾。

JFE スチールでは耐白錆性を含む諸特性に優れるクロメートフリー化成処理 Zn-5% Al めっき鋼板「エコガル Neo[®]」

2017年10月17日受付

*「エコガル」および「エコガル Neo」は日本における JFE スチール (株) の登録商標である。

を開発し 2016 年 12 月より販売を始めた。本報では、そのエコガル Neo[®]クロメートフリー皮膜の品質特性を中心に報告する。

2. 既存クロメートフリー技術の課題

2.1 アーク溶接時の皮膜損傷

高耐食性めっき鋼板であるエコガル[®]は、2008 年に商品開発され、柱・梁などの建築構造部材や、屋根・壁などの建築資材、グレーチング・足場板などの鋼製床材、太陽光発電システムの架台、農業・畜産分野などで幅広く使用されてきた。また、耐食性のみならず優れた加工性や耐アルカリ性、溶接性を有しており、エコガル[®]の表面にクロメートフリー皮膜を形成することによって、めっきの腐食を抑制する一次防錆性(耐白錆性)や後塗装密着性にも優れている。しかしながら、溶接などでクロメートフリーの化成処理皮膜が鋼板とともに高温に加熱されると、その周辺部では加熱による変色等の外観不良が生じる場合があり、この現象はクロメート皮膜ではほとんど確認されなかったため、新たな課題として認識されるようになった。図 1 にエコガル[®]をベースとし、有機・無機成分を含有するクロメートフリー化成処理皮膜を有する鋼板(以下、エコガル[®]化成処理鋼板)を、アーク溶接した後の溶接部周辺の外観を示す。溶接による熱影響部をみると、加熱によりクロメートフリー皮膜が黄色に変色するとともに、ひび割れが発生した外観を呈している。そこで、ラボで溶接同様の変色やひび割れが発生する条件を検討するとともに、原因調査を行った。

2.2 皮膜損傷現象のラボシミュレーション

2.2.1 実験方法

溶融めっきラインで製造した板厚 0.8 mm のエコガル[®]化成処理鋼板を大気雰囲気中にて 5 分で 200~500℃となるように加熱した後、5 分後に加熱炉から取り出し室温まで空気中で徐冷させた。そして加熱後の鋼板表面に対して「ひび割れ」と「黄変」の 2 つの観点で評価した。

次に、環境制御型走査電子顕微鏡(環境制御型 SEM:



図 1 エコガル[®]化成処理鋼板の溶接後外観

Fig. 1 Surface appearances of ECOGAL with conventional coating after arc welding

FEI 社製 Quanta200FEG) で、皮膜損傷が再現できる加熱条件にてその場観察を行った。観察は、100 Pa の O₂ 環境下にて加速電圧 10 kV で実施し 5 秒ごとに二次電子像を記録した。

さらに、X 線光電子分光法(XPS: Kratos 社製 Axis Ultra DLD) で、皮膜に含まれる成分の加熱前後の状態変化について調査を行った。測定は X 線源に単色化した AlK α 線(15 kV, 10 mA)を用いた。

2.2.2 結果および考察

図 2 に、エコガル[®]化成処理鋼板を 5 分で各到達温度になるよう加熱した後の外観を示す。300℃までは外観に割れや黄変がほとんど認められなかったが、400℃で変色が生じている。さらに 500℃になるとひび割れの幅が大きくなるとともに鋼板表面全体に亀甲状のひび割れ模様が現れ、溶接後の外観と同様となることからわかる。このことから、500℃に加熱することで変色とひび割れをシミュレートすることが可能であることがわかった。

次に、ひび割れ発生メカニズムを明らかにするため、環境制御型 SEM を用い、エコガル[®]化成処理鋼板を 500℃近くまで昇温し、その過程を in-situ でリアルタイム観察した。加熱中のサンプル角部の二次電子像を図 3 に示す。コントラストの暗い領域は化成皮膜であり、明るい領域はサンプル端面の面取りによる鋼板露出部である。加熱前の化成皮膜の端部を破線で示すが、温度が上昇するにしたがってサンプル中心部側へ皮膜が収縮することが確認されたことから、ひび割れはこのような皮膜収縮によるものと考えられる。加えて、皮膜収縮は下地めっきの溶融の際に生じることが、リアルタイムで観察することによりはじめて明らかになった。

皮膜収縮がめっきの溶融と関係することが示されたことから、エコガル[®]の融点である約 370℃より高く、500℃以上の融点を持つ冷延鋼板(以下 CRS, 融点は約 1500℃)と Zn-55% Al 合金めっき鋼板(ガルバリウム鋼板: 以下 GL, 融点は約 570℃)上に、エコガル[®]化成処理鋼板と同じクロメートフリー皮膜を形成し、下地の溶融影響について検討を行った。図 4 にこれらの鋼板を加熱炉で 500℃に加熱した

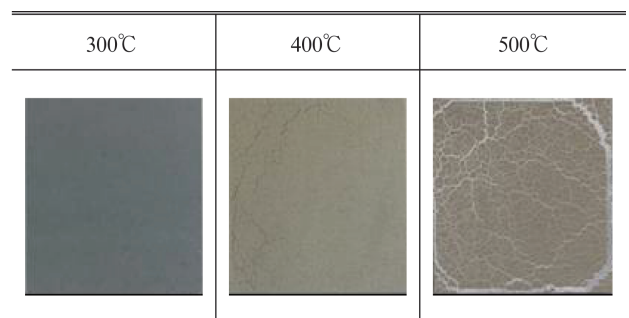


図 2 各温度で加熱した後の外観

Fig. 2 Surface appearances of conventional coating on ECOGAL after heating at the different temperature

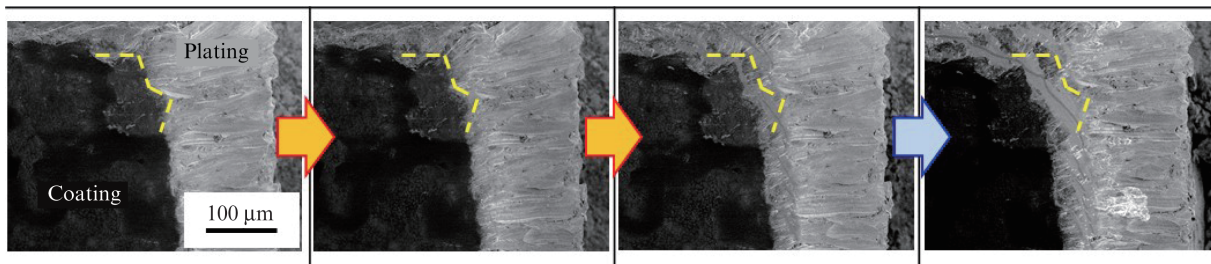


図3 500°C近傍までの加熱過程における皮膜外観の変化

Fig. 3 Change of the surface appearance of coating during heating up to 500°C

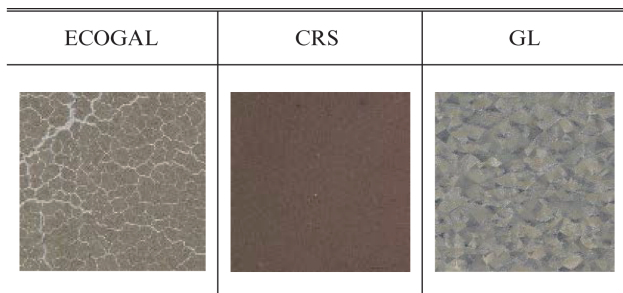


図4 融点の異なる金属上に形成した化成処理皮膜の500°C加熱後外観

Fig. 4 Surface appearances after heating conventional coating on metals with different melting point

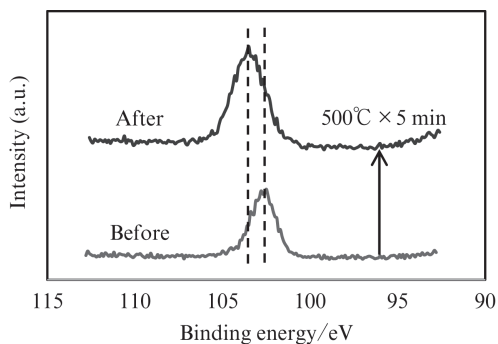


図5 500°C加熱前後のSi2pのナロースペクトル

Fig. 5 Si2p spectra of the coating on ECOGAL before and after heating

後の外観を示す。これらの写真から、エコガル[®]を下地としたときに見られていたひび割れは、CRS および GL を下地とした場合には見られなかった。したがって、エコガル[®]でみられた加熱後のひび割れは加熱でめっきが溶融することより生じることが確認された。

図5には、皮膜成分のひとつであるSiに着目し、500°C加熱前後の化成処理鋼板をXPSで測定したSi2pのナロースペクトルを示す。加熱前の皮膜は102.5eVにピークが確認されるのに対して、500°Cに加熱した後の皮膜は103.6eVにピークがシフトしていた。このことから、高温での加熱の際にSi成分の構造が変化していることがわかった。

以上のことから、加熱時の皮膜のひび割れは図6に示す

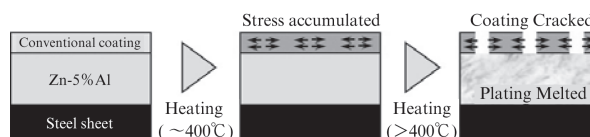


図6 加熱によるひび割れ発生メカニズム

Fig. 6 Mechanism of cracks on conventional coating produced by heating

プロセスで発生していると考えられる。化成皮膜は加熱によって収縮しようとするが、下地のめっきに拘束されていると収縮できず内部応力が化成皮膜中に蓄積される。この段階ではひび割れは発生しないが、さらに温度が上がり融点を超えてめっきが溶解すると、めっきの拘束から解放され、蓄積された内部応力によって皮膜にひび割れを生じさせる。また、内部応力が蓄積する要因となる皮膜の収縮は、主に皮膜に含まれるSi成分の構造変化によって引き起こされると推定される。

また、エコガル[®]化成処理鋼板の化成処理皮膜の厚さがひび割れに及ぼす影響について調査した。加熱炉で500°Cに加熱した後に発生するひび割れを、ひび割れ幅の最大値で評価した結果を図7に示す。これは、皮膜の厚さがひび割れに影響することを示しており、皮膜が厚くなるほどひび割れの幅が大きくなることを確認できた。

2.2.3 皮膜損傷を抑制する皮膜設計の考え方

以上示したように、加熱時のひび割れを抑制するためには、加熱時に構造変化によって収縮しやすい成分を低減することや、構造変化を起こしにくい成分を適用することが効果的であると考えられる。また、皮膜に内部応力が蓄積してひび割れが生じて、微小な皮膜損傷によりこれを緩和させ、外観上大きな変化をもたらさないよう皮膜を薄くすることで改善を図ることも可能である。しかしながら、防錆効果のある成分の低減や薄膜化は耐食性低下につながるため、薄膜での高耐食化が必要となる。それに加え、耐黒変性、加工性、後塗装密着性なども求められることから、(1) 加熱によって構造変化が小さい成分を用いること、(2) 無機有機複合化による緻密な高バリア性を付与すること、(3) 軟化点を考慮した高潤滑ワックスを適用すること、によって各種

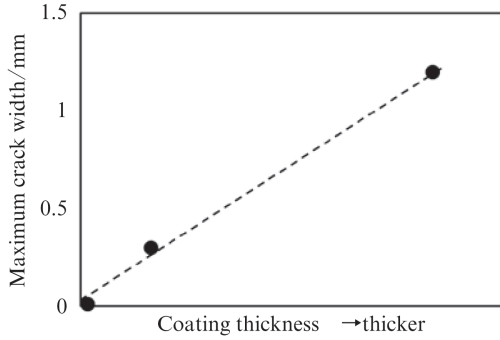


図7 ひび割れ幅の最大値と皮膜厚の関係

Fig. 7 The relation between maximum crack width and coating thickness

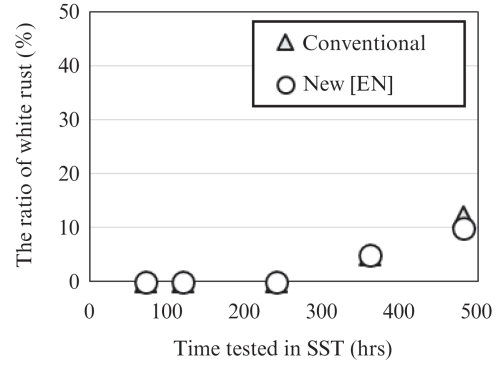


図9 塩水噴霧試験による耐白錆性

Fig. 9 White rust ratio of the coatings by SST

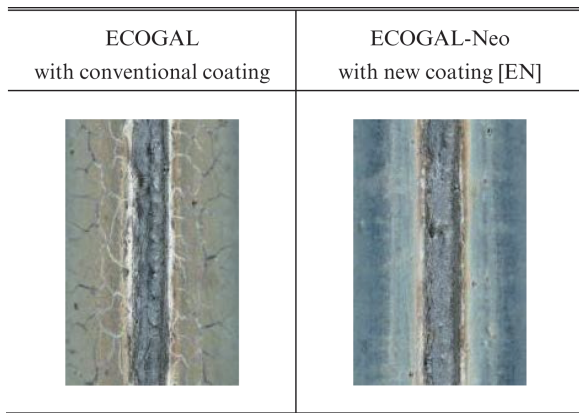


図8 アーク溶接後の外観

Fig. 8 Surface appearances after arc welding

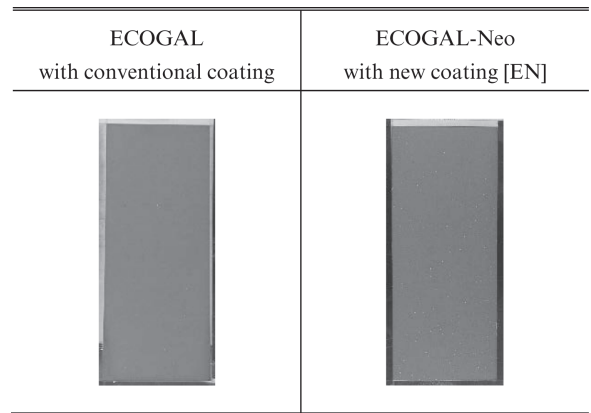


図10 沖縄暴露1.5年後の外観

Fig. 10 Surface appearances after atmospheric corrosion test in Okinawa

性能バランスに優れたエコガル Neo[®]高機能化成処理皮膜を開発した。

3. 開発したクロメートフリー皮膜の特性

3.1 溶接部を模擬した加熱後皮膜外観

新規開発したクロメートフリー皮膜 EN を形成させた Zn-5% Al めっき鋼板エコガル Neo[®] (めっき付着量: 70 g/m²) をアーク溶接した後の外観を **図8** に示す。エコガル[®]化成処理鋼板が変色し、ひび割れが顕著に発生しているのに対し、開発した皮膜は、熱影響部で大きな外観変化は見られていない。また、500℃に加熱した場合も皮膜の変色とひび割れは発生していなかった。

3.2 その他の品質特性

3.2.1 平板耐食性

端面シールをして平面部の塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) を行い、エコガル Neo[®] EN とエコガル[®]化成処理材で発生した白錆面積率を **図9** に示す。SST240 時間後でもわずかに白錆が観察されるだけであることから、加熱後外観の向上に

よって耐白錆を低下させることなく、エコガル[®]化成処理材と同様に良好な耐白錆性を有している。また、**図10** に沖縄暴露1年半後の平面部の外観を示す。暴露環境においても、エコガル Neo[®] EN はエコガル[®]化成処理材と同様に顕著な白錆は発生しておらず、良好な耐食性を示す。

3.2.2 耐黒変性

図11 に、エコガル Neo[®] EN とエコガル[®]化成処理材を温度: 65℃, 相対湿度: 98%の雰囲気中に制御した恒温恒湿槽内に2週間静置した場合の耐黒変性結果(明度 L の経時変化)を示す。エコガル Neo[®] EN の L 値は、2週間経過後も 60 以上を確保しており、エコガル[®]化成処理材よりも良好な耐黒変性を有している。

3.2.3 加工性

加工性の指標として、面圧 130 MPa, 摺動速度 1.0 m/min の条件でエコガル Neo[®] EN とエコガル[®]化成処理材を無塗油のまま摺動して算出した摩擦係数の結果を **表1** に示す。無塗油条件で、エコガル Neo[®] EN はエコガル[®]化成処理材よりも低い値を示し、プレスなどの加工性に優れている。

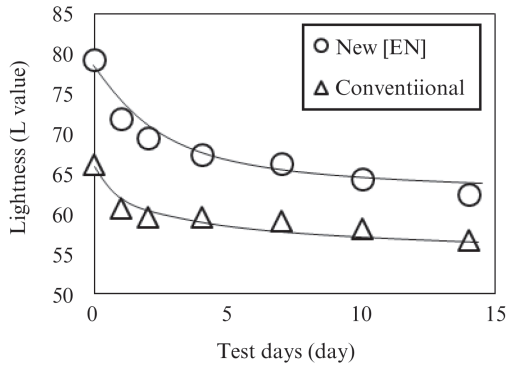


図 11 高温高湿環境下での明度変化

Fig. 11 Changes of L value on the coatings in high humid condition (65°C, 98%RH)

表 1 エコガル Neo[®]EN の品質特性

Table 1 The properties of ECOGAL-Neo EN

Properties	ECOGAL-Neo	ECOGAL
Appearances after heating	○	△
White rust resistance	○	○
Blackening resistance	◎	○
Friction coefficient	◎ (0.13)	○ (0.20)
Paint adhesion	○	○

3.2.4 後塗装密着性

次の手順で塗装のテープ剥離を実施した結果を表 1 に示す。前処理として、60°Cのアルカリ脱脂剤で2分間スプレー処理した後水洗して乾燥した。次に、メラミンアルキッド系塗料を各試験片に塗装し、130°Cで30分間焼付け、膜厚30μmの塗膜を形成した。その後、沸騰水に2時間浸漬し、直ちに、基盤目の鋼素地まで達するカットを入れた。さらに

エリクセン押し出し機にて5mmの押し出し加工を施し、接着テープによる貼着・剥離を行い、剥離後の外観を観察した。その結果、エコガル Neo[®]EN およびエコガル[®]化成処理鋼板ともに基盤目カット後の加工部でも塗膜の剥離はなく良好な後塗装密着性を示す。

4. おわりに

今回開発した「エコガル Neo[®]EN」についての皮膜設計の考え方と、品質特性についてエコガル[®]化成処理鋼板を比較に述べた。エコガル Neo[®]EN は耐加熱後外観が良好であるとともに、一時防錆性（耐白錆性）や耐黒変性、加工性、および後塗装密着性などが優れている。そのため、電機・建材・自動車分野での材料として幅広い用途での使用が可能であり適用拡大が期待される。

参考文献

- 1) 亜鉛めっき鋼板 ご使用の手引き. 日本鉄鋼連盟編. 2005.
- 2) 奥学. 第 223, 224 回西山記念講座. 日本鉄鋼協会編. 2015.
- 3) 藤沢英嗣, 梅林里江, 石川博司. JFE 技報. 2009, No. 24, p. 1.
- 4) 加藤千昭. 第 167, 168 回西山記念講座. 日本鉄鋼協会編. 2005.
- 5) 吉見直人, 松崎晃, 安藤聡, 窪田隆広, 山下正明. 鉄と鋼. 2003, vol. 89, No. 1, p. 80.
- 6) 藤林亘江, 松崎晃, 杉本芳春. JFE 技報. 2012, No. 30, p. 38.



岡井 和久



河野 崇史



平 章一郎