

討13

リン酸塩処理性に対する亜鉛メッキ鋼板の極表面層の影響

新日本製鐵(株)基礎研究所

前田重義 ○浅井恒敏

鈴木堅市

八幡技術研究室

樋口征順

1 緒言

亜鉛鉄板の表面に種々の不純物元素が偏析している事が最近報告されている¹⁾。しかしこれがその後の化成処理(リン酸塩処理, クロメート処理等)にどの様に影響するかは明らかでない。

今回, ゼロスパングル亜鉛鉄板を用いて, リン酸塩処理性に対する亜鉛鉄板の表面組成の影響について調べた。

2 供試材および実験方法

実験には0.8 mm ゼロスパングル・オイリング材の亜鉛鉄板(SPG2)を用いた。またメッキ層中に含まれるAlの影響を調べるため, 5% Al-Zn合金メッキ鋼板も用いた。

リン酸塩処理は図1に示した様な工程でP社製リン酸塩処理浴のBt 137(亜鉛-鉄共用)を標準条件で用いた。リン酸塩処理前の脱脂剤の影響を調べるため, 同じくP社製脱脂剤3種(PC364S, FC363, PC151それぞれ建浴時のpHは11.5, 9.8, 7.4)を用いた。試料に用いた亜鉛鉄板はC方向に分割し, 一方をリン酸塩処理に他方を表面解析に供した。

表面偏析元素の解析には, 日立IMA2型及びPEI製AESを用いた。測定条件は次の通りである。

〔IMA〕

一次イオン: Ar^+ 12 KeV, $I_p: 2 \times 10^{-7} \text{A}$, ビーム径: 1 mm

〔AES〕

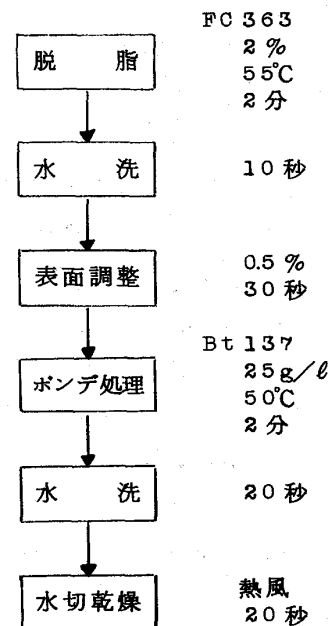
 $E_p: 3 \text{ KeV}$, $I_p: 20 \mu\text{A}$, $V_{\text{mod}}: 6 \text{ eV}$ Sens. 100 pV

図1 実験に用いたリン酸塩処理工程

3 実験結果

3.1 亜鉛鉄板表面組成の解析

1) IMAによる表面偏析元素の検出

正常なリン酸塩皮膜を与える亜鉛鉄板と不良な皮膜をあたえる亜鉛鉄板の, 深さ方向の成分変化を調べた。解析結果を図2に示す。

亜鉛鉄板表面には, Zn, Oの他Al, Si, Fe, Mg, C, K, Na, Ca, Ti, P等が検出された。これらの検出元素のうちK, Na, CaおよびMg等は通常どの様な試料とも検出される元素であり, リン酸塩皮膜正常部, 不良部で特に強度比に変化はなかった。

一方, Al, Si, Fe, Cは表面に富化しているが, このうちAl, Cはリン酸塩皮膜正常部, 不良部で差があり, 不良部はAlの偏析層が厚く, Cも多い。

また、Pは亜鉛鉄板のゼロ化工程で付着したものと考えられ、Tiは測定試料間でバラツキが多く、良・不良部での偏析の差は明瞭でなかった。

2) AESによる表面偏析元素の深さ方向の成分変化
IMAで確認されたAl, Cの偏析層についてAESで詳細に調べた結果を図3に示す。

Alのオージェ・スペクトルは結合状態でシフトする事が知られており、金属状態で1396 eV、酸化状態(Al_2O_3)では1387 eVにピークが出現する。

今回測定した亜鉛鉄板表面のAlのピーク位置はすべて1387 eV附近にある事から、表面に存在するAlは金属状態よりむしろ酸化状態(Al_2O_3)になって存在しているものと考えられる。またIMAやAESでのAl及びOのピーク強度比の変化が一致している事がこれらうら付けている。

3.2 表面偏析層の除去

1) 表面ブラッシング効果

Cおよび Al_2O_3 富化層を除去するため、表面ブラッシングを試みた。(図4)

亜鉛鉄板の表面をナイブラッドロールにより研磨すると Al_2O_3 の富化層が除去できる。一方Cの残留層は見掛上、わずかしき除去されなかった。しかしこれは、偏析層が除去できなかったのではなく、むしろ研磨作業時の再汚染による結果と考えられる。

2) 脱脂剤による効果

アルカリ度の異なる、3種の脱脂剤による表面偏析層の除去効果を調べた。リン酸塩処理前の脱脂条件を表1に示す条件で行ない、 Al_2O_3 , Cの偏析層をAESによって調べると、PC364S>FC363>PC151の順に

表1 偏析層除去に用いた脱脂剤と脱脂条件

脱脂剤	濃度	pH	脱脂条件
PC364S	2%	11.5	55°C 2分
FC363	2%	9.8	55°C 2分
PC151	10ml/l	7.4	55°C 2分

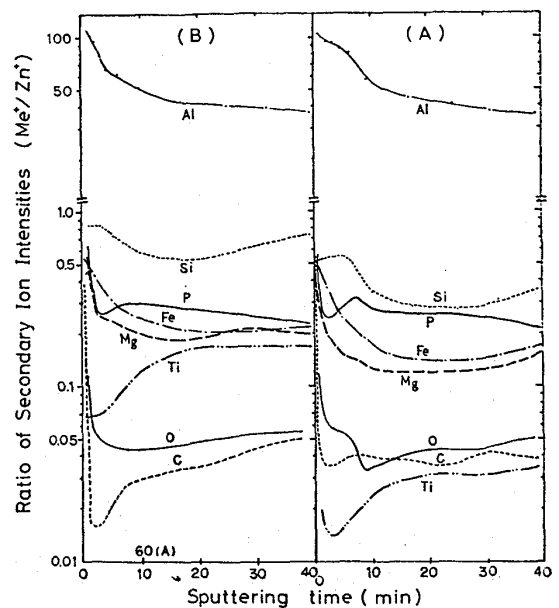


図2 Distribution Profiles for the Secondary Ion Intensities on a Function of Depth of Penetration beneath the Surface
A: Galvanized Steel Sheets with Poor Phosphatability
B: Galvanized Steel Sheets with Good Phosphatability

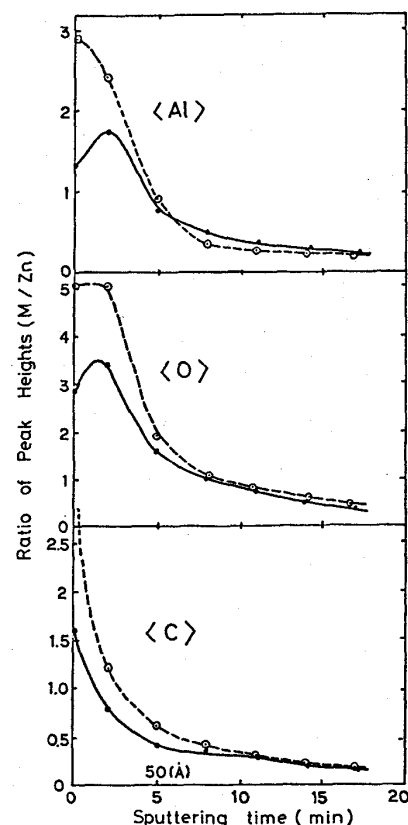


図3 Al, O and C Distribution as Determined by In-Depth Analysis (AES)
---○--- Sheet with poor phosphatability
—●— Sheet with good phosphatability

偏析層を除去する効果が大きかった。この傾向は使用した脱脂剤のアルカリ度と良く一致している。特に脱脂力の強いPC364Sは表面に付着した油脂分のみならず Al_2O_3 層まで完全に除去している。これは表面を溶解しているためである。

3.3 表面組成とリン酸塩処理性

1) 表面偏析濃度とリン酸塩処理性

リン酸塩処理性に影響を及ぼす元素であるAl(Al_2O_3)、Cの表面偏析濃度とリン酸塩処理性について調べた。AES測定で得られるAl、C、Zn各元素の原子濃度から計算されるR. I. (Reactivity Index) とリン酸塩処理後の塗料密着性評価との間には図6の様な関係があり、ここで計算された $R. I. = [Zn] / [Al][C]$ は亜鉛鉄板のリン酸塩処理性をよく評価できることがわかった。

2) Alとリン酸塩処理性

Alのリン酸塩処理に対する影響を、リン酸塩処理浴中に浸漬した亜鉛鉄板の自然電極電位の測定によって調べた。(図7) AES測定の結果からAlの表面偏析濃度は、亜鉛メッキ層内部にくらべ10~15倍に濃縮しており、亜鉛メッキ浴に添加されたAl含有量から推定して3~5%程度に濃縮しているものと考えられる。そこで試料としてはエメリー紙で表面偏析層を除去した5% Al-Zn合金メッキ鋼板と亜鉛鉄板を用いた。電位はある時間経過後、急激な立ちあがりを示すがこの時、リン酸塩皮膜が生成されている事が観察された。5% Al-Zn合金メッキ鋼板は亜鉛鉄板にくらべ電位の立ちあがり時間が遅くかつその勾配もゆるやかであり、皮膜形成が起りがたい事を示している。

4 考察

亜鉛鉄板表面に種々の元素が偏析している事はすでに知られている。AESの測定結果から亜鉛メッキ浴中に合金層抑制のため添加されたAl(約0.16%)は表面で選択酸化されおよそ10~15倍の濃度に濃縮され、亜鉛鉄板のリン酸塩処理性を阻害している事がわかった。リン酸塩処理浴中の電位測定結果もまたこれをうら付けている。

N. A. Gjostein²⁾は、亜鉛メッキ鋼板のリン

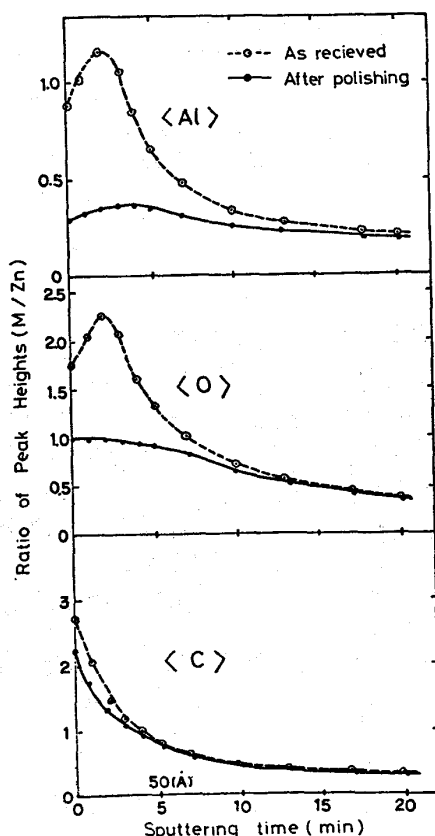


図4 Effect of Surface Polishing by Brushing Roll on the Surface Composition of Galvanized Steels (AES Analysis)

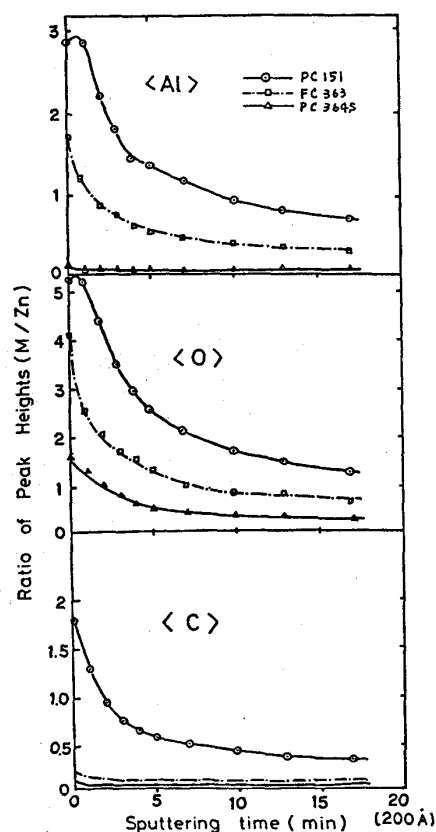


図5 Effect of Alkali Degreasing on the Surface Composition of Galvanized Steels (AES Analysis)

酸塩処理皮膜の密着性評価に、AESによって得られたZn, O, Cのピーク強度から $A.I. = Zn \cdot O / C$ なるAdhesion Indexを提案している。しかしこの中でAESの測定は1000 eVまでしか行なわれていないのでAlの偏析層を考慮していない。従ってこのIndexは単なる汚れの程度(脱脂の程度)を表わしているにすぎない。本実験で提案したパラメーターは表面残留C及び Al_2O_3 のリン酸塩処理浴との反応性も考慮しており、より実用的であると考えられる。

5 結 論

リン酸塩処理性に対する亜鉛メッキ鋼板の極表面層の影響について調べた。表面に偏析した Al_2O_3 及び残留したCはリン酸塩処理性を低下させる。しかしこれらの層は適当な脱脂剤を選ぶ事によって容易に除去できる。亜鉛鉄板表面の $[Zn][Al][C]$ の原子濃度によって得られる $R.I. = [Zn] / [Al][C]$ というIndexは亜鉛メッキ鋼板のリン酸塩処理性評価に有用なパラメータとなる。

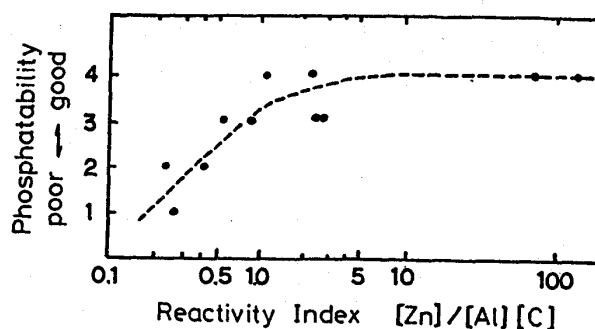


図6 Relation between Surface Structure and Phosphatability of Galvanized Steels

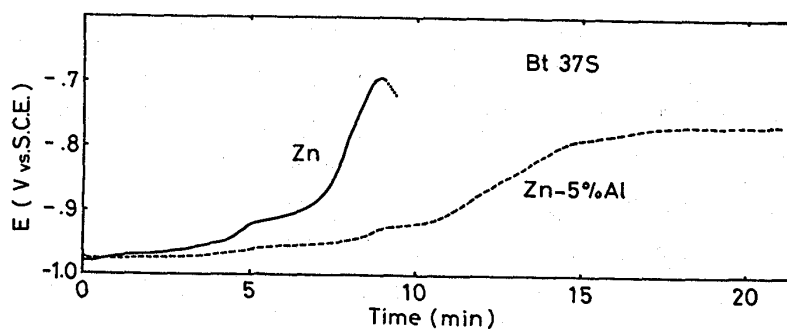
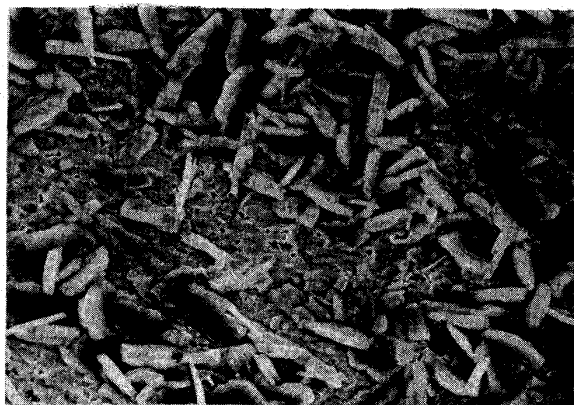
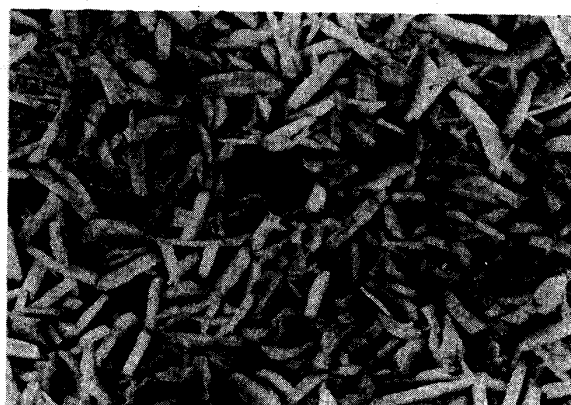


図7 Potential-Time Relationship for Galvanized Steel and Zn-5%Al Steel in a Commercial Phosphate Solution



(R.I.=0.20)



(R.I.=0.67)

10 μ

Photo. 1 Phosphate Deposition on Galvanized Steels with Different Reactivity Index (RI) (SEM x1000)

- (引用文献) 1) 広瀬, 石田, 伊藤: 日新製鋼技報, NO. 35, 35(1976, NOV)
2) N. A. Gjostein, N. G. Chavka: J. Testing and Evaluation, 1, 183(1973)