

討15

複合被覆鋼板の特性に及ぼす下地処理の影響について

東洋鋼板株式会社 技術研究所 ○神田 勝美 林 芳夫
近 藤 嘉 一

1. 緒 言

鋼板の防錆方法として、亜鉛を被覆する方法が広く用いられているが、亜鉛を被覆する場合、鋼板への防錆効果の点から、被覆厚みを増すことが望まれる。しかし、電気めっきによる方法で亜鉛を被覆する場合、短時間に厚めつき鋼板を得ることが実用的には困難である。これに代るものとして、亜鉛粉末と有機樹脂を主成分とする複合材を被覆した複合被覆鋼板が考えられるが、複合被覆鋼板の諸特性は下地処理の影響を受けることが判明した。特に疵つき部の耐食性については下地処理の影響が顕著に現われ、耐赤錆性に対しては亜鉛を主成分としためっきが必要である。

本報では、前記複合被覆鋼板の諸特性に及ぼす亜鉛粉末と有機樹脂とから成る複合材と下地処理との関係について検討したのでその報告をする。

2. 実験方法

2.1 複合材の検討（電着塗装による方法）

亜鉛粉末を主成分とする複合材を被覆するには、電着塗装する方法と、ロールコートする方法とがある。ここでは、ロールコートによる方法は紹介する程度にとどめる。

(1) 供試原板：板厚 0.5 mm 軟鋼板

(2) 処理順序：脱脂→*→酸洗→*→下地処理→*→電着塗装による複合処理→*→後処理→乾燥
→（ロール圧着）→焼付 * 水洗

(3) 処理条件：表1に処理条件を示す。

表1 処 理 条 件

脱 脂	酸 洗	複 合 処 理	後 処 理	焼 付
NaOH, 70g/l 70℃ 10 sec. 浸漬	H ₂ SO ₄ , 70g/l 20℃ 5 sec. 浸漬	浴 組 成 アルミナゾル 亜鉛粉末 エポキシ系樹脂粉末 水溶性樹脂 25℃, C.D 0.45 A/dm ²	CrO ₃ , 2g/l 20℃ 5 sec.	300℃～ 500℃

2.2 下地処理の検討

供試原板、脱脂、酸洗処理は表1に準じ、下地処理として電解クロム酸処理、電気亜鉛めっき、複合電気亜鉛めっきしたものについて検討した。このときの処理条件を表2に示す。

2.3 評価方法

- (1) 加工密着性：(i) エリクセン張り出し (Er=6 mm) 後テープ剥離
(ii) デュポン衝撃 ($\frac{1}{2}$ "^φ, 1 kg, 50 cm) 後テープ剥離
(iii) カップ試験 (絞り比 2.0) 後テープ剥離
- 5 (剥離なし) ↔ 1 (全面剥離)

(2) 耐食性：塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) 赤錆の占める割合で評価

表2 下地処理の処理条件

下地処理	浴組成 (g/l)	浴温 (°C)	C.D (A/dm ²)	時間 (sec)
電解クロム酸処理	CrO ₃ 50 H ₂ SO ₄ 0.5	45	20	7
電気亜鉛めっき	ZnSO ₄ · 7H ₂ O 250 Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O 30 Al ₂ (SO ₄) ₃ · 16~18H ₂ O 30	45	20	15
複合電気亜鉛めっき	ZnSO ₄ · 7H ₂ O 250 (NH ₄) ₂ SO ₄ 15 (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O 0.5 CoSO ₄ · 7H ₂ O 30	45	20	15

3. 結果

3.1 複合材について

(1) 処理時間と皮膜量：皮膜量は処理時間とともに直線的に増加する (図1)。

(2) 電着層中の組成比：浴中の亜鉛粉末量の増加とともに電着層中の亜鉛の含有量もほぼ直線的に増加する (図2)。

(3) 電着層中のアルミナ，亜鉛粉末，エポキシ樹脂の分布状態：EPMAでの分析によると，亜鉛粉末とエポキシ粉末が共析し，それぞれのまわりには Al₂O₃ が存在する。

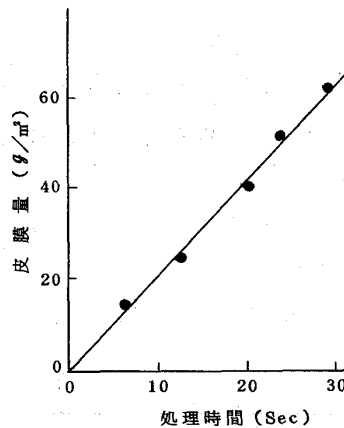


図1 処理時間と皮膜量の関係

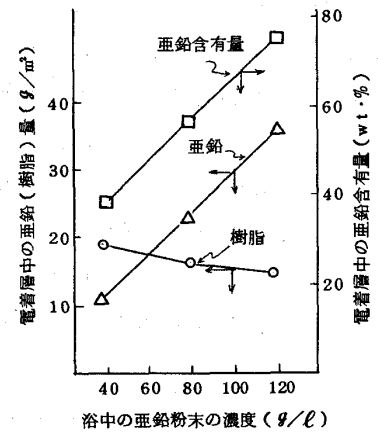


図2 浴濃度と皮膜組成の関係

3.2 下地処理について

(1) 耐食性 (塩水噴霧)：複合電気亜鉛めっき鋼板は通常の電気亜鉛めっき鋼板に比べて，およそ4～6倍の耐食性を示した (表3)。

(2) 塩水噴霧されたサンプルの腐食電位—時間曲線と腐食電流—時間曲線：

塩水噴霧されたサンプルの腐食電位—時間曲線は通常の電気亜鉛めっき鋼板の場合，急激に電位の変化がみられ貴の方向に移動する。このときめっき板の表面は赤錆で占められるようになり，腐食電流も急激に増加する傾向を示す。これに対して，複合電気亜鉛めっき鋼板の場合，腐食液に浸漬直後の電位は亜鉛めっき板の電位に比べて約25mV 貴の方向にあり，塩水噴霧によってわ

表3 耐食性

めっき層 (g/m ²) 試験時間 (Hr)	複合電気亜鉛めっき			通常の電気亜鉛めっき		
	10	13	16	10	13	16
24	赤錆なし	赤錆なし	赤錆なし	90	90	80
42	20	10	赤錆なし	ほとんど 全面赤錆	90	90
65	30	20	赤錆なし	—	ほとんど 全面赤錆	90

(%)

ずかに貴の方向に移動するが赤錆の発生はほとんどみられないか、発生してもその進行速度は亜鉛めっき鋼板に比べて明らかに小さい。また腐食電流の変化は亜鉛めっきの場合と異なり、初期の腐食電流は亜鉛めっきよりやや高いが8時間後には逆転して、複合電気亜鉛めっき鋼板の方が低い。このときめっき板の表面は黒色を帯びている(図3, 図4)。

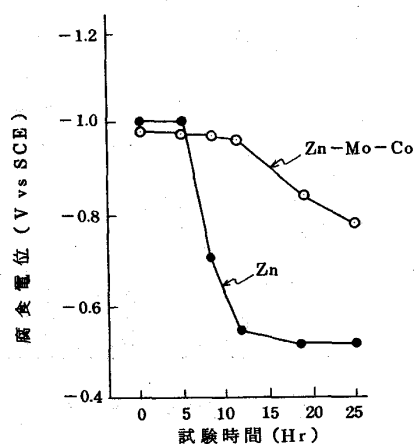


図3 塩水噴霧試験した後の腐食電位-時間曲線

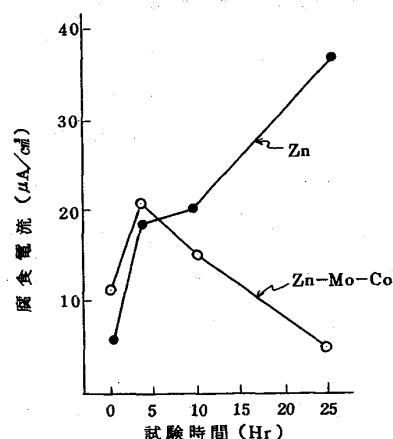


図4 塩水噴霧試験した後の腐食電流-時間曲線

(3) 定電流によりめっき表面を溶解したときのめっき層の変化：鉄相当電位に達したとき、複合電気亜鉛めっき鋼板にはめっき層中のモリブデンは、ほとんど100%近く残留し、コバルトは約50%、亜鉛は約10%残留し、鉄の表面はこれらの残留物で覆われる。一方、亜鉛めっきの場合は亜鉛の残留物は認められない。

表4 めっき層の残留量*

測定箇所**		溶解前	約 1/3	約 2/3	3/3 (Fe相当電位)
複合電気亜鉛めっき	Zn	(mg/dm²) 7.9	7.0	4.3	1.1
	Mo	1.25	1.00	1.00	1.00
	Co	1.76	0.82	0.73	0.57
通常の電気亜鉛めっき	Zn	7.9	7.8	5.5	0

* 残留量：溶解前の値に対する割合(%)で示した。

** 測定箇所：鉄相当の電位に達するまでの時間のおよそ1/3, 2/3, 3/3 (Fe相当の電位)時測定した。

(4) めっき層中のMo, Coの分布：腐食に対して影響を及ぼすめっき層中のモリブデン、コバルトは電子回析やESCAによると金属およびこれらの化合物として存在しており、EPMAによるめっき層の断面写真では層中に均一に分散している(写真1)。

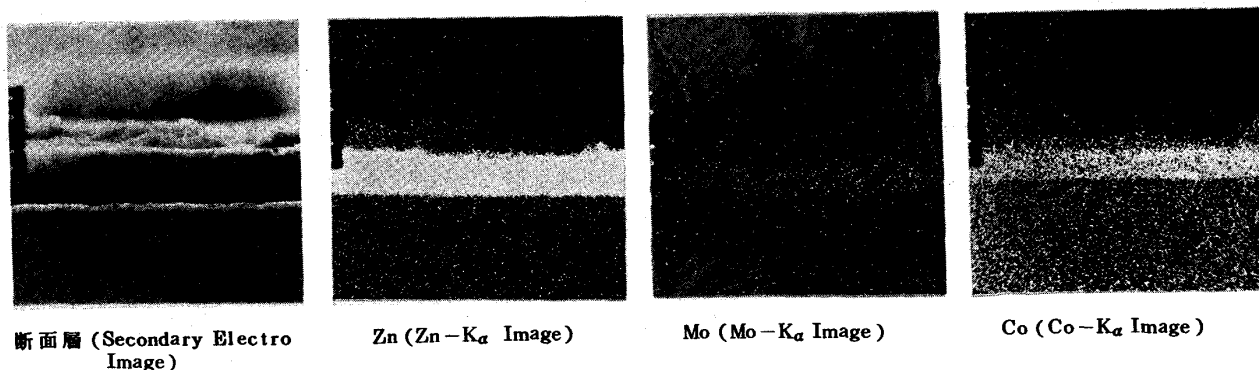


写真1 複合電気亜鉛めっき鋼板のめっき層中のZn, Mo, Coの分布状態

3.3 複合被覆鋼板について

複合被覆鋼板の作成は、表1に示した複合材とほぼ同様な組成のものをバーコーターで7 μ になるように塗装した。なお、複合材の塗布方法で電着法とロールコート法での特性の差異は耐食性では電着法による方がすぐれている。

表4 加工密着性

下地処理	平 板 ゴバン目	ゴバン目 エリクセン 張り出し	デュボン 衝 撃	深 絞 り (カップ)
電解クロム酸処理	5	5	5	5
電気亜鉛めっき	5	5	5	5
複合電気亜鉛めっき	5	5	5	5

(1) 加工密着性：平板ゴバン目，ゴバン目エリクセン張り出し，デュボン衝撃，深絞り加工を施した場合，いずれの下地処理を施したのも良好であり，複合材皮膜の剝離は認められない（表4）。

(2) 耐食性：塩水噴霧試験90Hrにおいて，電解クロム酸処理したものはクロスカット部に赤錆の発生がみられた。亜鉛めっきを施したものは，クロスカット及び端面に白錆の発生が著しく，ブリストアが発生し，複合材皮膜の剝離がみられる。複合電気亜鉛めっきの場合は表面の変化はみられない。

塩水噴霧260Hrになると，亜鉛めっきを下地にしたものはブリストアの発生はさらに進行し，赤錆の発生がみられるようになる。一方複合電気亜鉛めっきを下地にしたものは，わずかに端面に赤錆がみられる程度である。電解クロム酸処理したものは赤錆の発生はさらに進行する。

塩水噴霧560Hrになると，複合亜鉛めっきを下地にしたものはわずかに赤錆が端面にみられるだけである。これに対して，他の2種類の下地処理したものは赤錆の発生はさらに進行し，著しく劣る。

(3) 複合被覆鋼板の表面に電着塗装を施した場合の加工密着性と耐食性（ポリブタジエン系の塗膜が17 μ になるように電着塗装を施してサンプルを作成した。）：

加工密着性は表4に示した場合と同様に下地処理の異なる複合被覆鋼板には差異はみられず，ゴバン目エリクセン，デュボン衝撃のいずれも良好で塗膜の剝離はみられなかった。

耐食性においては塩水噴霧450Hrでは電解クロム酸処理を下地処理に施したものは赤錆が発生し著しく進行しているがブリストアの発生は少ない。一方電気亜鉛めっきを下地処理に施したものは初期の赤錆の発生は少ないが，全面にブリストアが発生した。これに対して，複合電気亜鉛めっきを下地処理として組合せた場合クロスカット部には赤錆の発生はみられず，ブリストアの発生もほとんど認められない。

前述の結果について，複合被覆鋼板の下地処理としてZnを主成分とし，モリブデン，コバルトを含む複合電気亜鉛めっきを施す方が耐食性，加工密着性等に優れていることについて電気化学的な方法と顕微鏡観察によって考察する。