

技術報告

UDC 669.148.5-122.2-415 : 669.715-492.3

新しい粉末法による Al 被覆鋼板の開発*

濱田 元春**・久保 浩士**・原田 俊一**

Development of Aluminum Coated Steel Made by New Powder Coating Method

Motoharu HAMADA, Hiroshi KUBO, and Shun-ichi HARADA

Synopsis:

An improved powder coating process to make a pure aluminum coated steel sheet has been developed by using a continuous pilot production line. This process is composed of preliminary coating of thin zinc layer, coating of aqueous slurry of aluminum powder, light rolling and heating at 500~600°C. Preliminary zinc coating of 0.03 to 0.1 μm thick is found to be very effective to improve the adhesion of aluminum film on the final product. By applying this method, it also becomes possible to add some special thickeners into aqueous slurry of aluminum powder, which strengthen the cohesive force of aluminum powder to base steel sheet during the coating process.

The product is characterized by pure aluminum coating up to 60 μm thick having attractive bright appearance, negligible pinholes in aluminum film, good film adhesion and excellent corrosion and heat resistance. The product can be bent tightly up to 180° and can be deep-drawn without exfoliation of coated aluminum. The surface of the product can be colored electrolytically just like as pure aluminum metal and also can be enameled.

1. 結 言

現在、世界で一般に採用されている鋼板への Al の被覆法は、溶融法である¹⁾。しかしこの方法では製造時の Al と鋼板との界面に硬くて脆弱な合金層の生成を抑制するために、通常 Al 中に Si が 7.5~9% 添加されている²⁾。すると加工性はある程度改善される反面、耐食性の低下³⁾をまねくだけでなく、Al 被覆上の表面処理性においても、たとえば光沢ある美麗な着色処理が得られないなど、Al 本来の特性が十分に発揮されず、まだ解決すべき問題が残されている。

合金層の生成を伴わないで純 Al を被覆する製法として現在提案されている方法には、電気めつき法⁴⁾、溶射法⁵⁾、クラッド法⁶⁾、真空蒸着法⁷⁾、および粉末法^{8)~12)}などがある。しかし Al は水溶液からは電気めつきができないため、有機溶媒などの非水溶液を用いる必要があり、溶媒が可燃性で安全上も問題があり電気めつき法は実用化されていない。溶射法は Al 層が多孔質であるので、耐食性を得るには、溶融法より膜厚を厚くする必要があり、また表面粗度が大きいために光沢は得られない。クラッド法はブリスターや製造コストに問題があ

り、真空蒸着法は設備費および高真空の維持などによる製造コストの問題がある。結局比較的単純な製法で溶融法の欠点を満たし、かつ経済ベースにのる製造法としては粉末法がもつとも有望であると考えられる。

粉末法は 1962 年にイギリスの BISRA ではじめて提案された方法¹³⁾である。当初はアルコール溶液中での電気泳動を利用した方法であつたが、火災発生の危険性が伴うばかりでなく、被覆厚を 25 μm 以上にすることが困難であること、そして狭幅のストリップのみに可能な方法であるなどの欠点があるといわれる。このためこれに替わつて乾燥粉末 Al を鋼板に直接塗布する方法が提案され、1972 年には BSC に商業ラインが建設されたが、これも 1975 年に生産は中止された。その理由として、製造費および膜欠陥に関する技術上の問題が解決できなかつたためといわれる。

その後わが国では新たに粉末 Al の水懸濁液を鋼板に被覆する方法^{14) 15)}が取り上げられたが、われわれもこの方法について詳細に検討したところ、とくに次の 4 項目の解決策が必要であることがわかつた。

(1) 製品表面に発生するブリスターの完全防止、および Al 膜密着性の向上。

* 昭和 54 年 11 月 1 日受付 (Received Nov. 1, 1979)

** 川崎製鉄(株)技術研究所 (Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

(2) 粉末 Al 懸濁液を塗布、乾燥したあとの、製造工程中における Al 粉末の鋼板との付着力強化策

(3) 鋼帯表裏面への粉末 Al の均一塗布法

(4) 圧延ロール表面への粉末 Al の付着防止法

そして、とくに(1)および(2)の項目については、鋼板にごく少量の Zn を予備被覆するという非常に有効な方法¹⁶⁾を開発し、また(3)および(4)の項目についても以下に述べるようにそれぞれ有効手段を見出した。そこで Al 膜密着向上法を中心に、新しい湿式粉末法の開発経過、そして製品の品質、特性などについて述べる。

2. 製造法の開発

2.1 実験室的検討

母材としては主として 0.6 mm 厚の SPCC 鋼板を、そして被覆材としては粒度 -250 mesh、純度 99.5% のアトマイズド Al 粉末を用いた。それらの化学成分を Table 1 に示す。開発初期には次に示す工程での製造法を検討した。

脱脂→酸洗→粉末 Al 塗布 (バーコータあるいはローコータ、60 重量 % 水懸濁液)→乾燥 (300°C の熱風中に 20 s 保持)→第 1 圧延 (1~2%)→脱ガス処理 (板厚 400~500°C, 空气中)→第 2 圧延 (5% 以下)→仕上熱処理 (板温 500~600°C, 空气中)→スキップス (2% 以下)

しかしこの工程では、製品表面に発生するブリスターを完全に防止できず、また 30 μm 以上の Al を被覆するときびしい加工に際して膜の密着性が必ずしも十分でなく、さらに懸濁液塗布、乾燥後の粉末 Al の鋼板に対する付着力が弱いなどの欠点があつた。そこで、これら

の問題点を同時に解決する方法を検討した。

2.1.1 ブリスターの防止

開発初期の製造工程でブリスターが発生する原因は、水懸濁液を鋼板表面に塗布乾燥する間に発生する微少な斑点状の鉄さびにあると考え、これらの原因を回避する目的で、アルカリ電解脱脂および塩酸酸洗した鋼板にあらかじめ電気めつき法で Zn, Sn, Ni, Pb, Cu などの防食作用のある金属を被覆し、そのあとは前記の工程で Al 被覆した。

ブリスター防止にとくに効果が認められた Zn の場合についての結果を Fig. 1 に示す。Zn めつきは 2 モルの硫酸亜鉛浴中にて 2 A/dm² の電流密度で行い、めつき厚の調節は通電時間によつて行つた。Zn 付着量の確認はめつき後化学分析を行つた。走査電顕観察で Zn は比較的均一に付着しているのが認められた。鋼板に Al を直接被覆する開発初期の工程では、100 cm² 当たり 4 個以内の密度で直径 1 mm 以内の小さなブリスターが常に発生するが、0.01 μm 厚以上の Zn を予備被覆することによつてブリスターの発生は完全に防止できた。

この理由は 0.01 μm 以上の Zn を被覆すると、この上に粉末 Al 水懸濁液を塗布、乾燥しても、Photo. 1に

Table 1. Chemical compositions of base steel sheet and Al powder (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Al	N
SPCC	0.062	0.003	0.34	0.011	0.015	<0.001	0.0018
	Cu	Si	Fe	Al			
Al powder	0.02	0.13	0.40	bal			

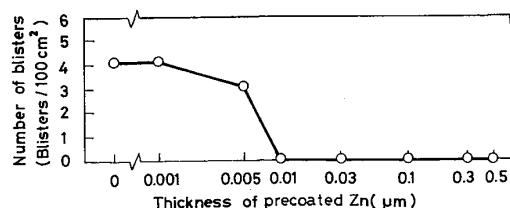


Fig. 1. Relation between the number of blisters and the thickness of pre-coated Zn.

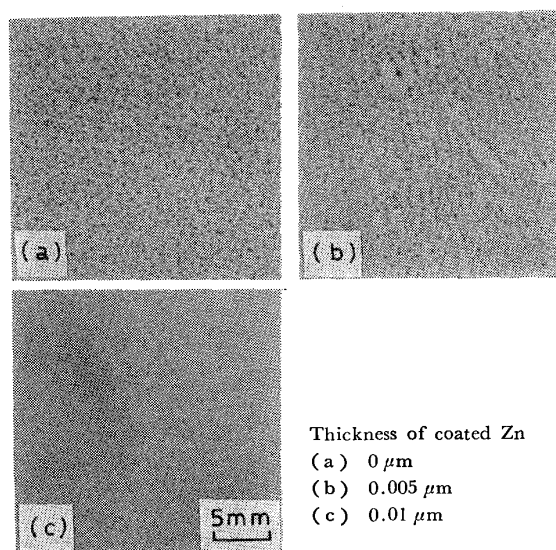


Photo. 1. Appearances of base steel surface after drying and removing of Al slurry applied.

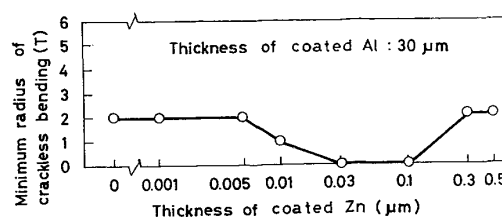


Fig. 2. Relation between the minimum radius of crackless bending and the thickness of pre-coated Zn.

示すように鉄錆がまったく発生しなくなることと関係している。

2.1.2 Al 膜密着性の向上¹⁷⁾

ブリスター発生防止とともに Al 膜の密着性に及ぼす異種金属予備被覆の効果を調べたところ、前記の防食作用のある金属のうちでは、Zn の場合のみ、しかも限られたごく微量の被覆量で予備被覆したときに Al 膜の密着性が顕著に向上することが認められた。Fig. 2 に曲げ試験による製品の Al 膜密着性と Zn 予備被覆厚との関係を示す。Al の密着性は、Zn 厚が $0.01\ \mu\text{m}$ から向上しはじめ、 $0.03\sim 0.1\ \mu\text{m}$ 厚の範囲では、 180° 密着まで Al 膜にき裂が生ずることなく曲げ加工が可能となった。しかし $0.3\ \mu\text{m}$ 厚以上の Zn 被覆を行うとふたたび劣化した。また、Zn を予備被覆しない Al 膜 $30\ \mu\text{m}$ 以上の製品を円筒深絞り加工 (ポンチ径 $33\ \text{mm}\phi$, ダイス肩径, $3\ \text{mm}$, しわ押さえ $500\ \text{kg}$, 潤滑油防錆油) すると、そのカップ側壁の Al 膜には点状のはく離およびき裂が生じたが、 $0.03\sim 0.1\ \mu\text{m}$ 厚の Zn を予備被覆すると、Al 膜厚 $60\ \mu\text{m}$ 程度の製品までもこのような欠陥をまったく生ぜずに絞り加工が可能となり、Al 膜密着性の向上効果が明りように認められた。

2.1.3 製造工程中の粉末 Al の付着力向上

鋼板にバーコーターあるいはロールコータで塗布した直後の粉末 Al は一般に付着力が弱いので、製造工程においても強い機械的振動などを受けると脱落あるいは飛散するおそれがある。これを避けるために Al 粉末塗布に際して増粘剤を使用することが考えられてきたが、適当なものが見出されておらず、最終製品の密着性がかえって劣化する傾向すらあつた。しかし今回上述のように膜密着性向上のための Zn 予備被覆法を開発したので、改めて増粘剤の利用¹⁸⁾を検討した。使用する増粘剤は、少量で十分なバインダー効果をもち、 450°C 以上の温度域でガス発生量が少なくブリスターを生じないという条件を満足しなければならない。そこで多種類の薬品について検討を行った結果、水溶性のセルローズ・エーテルの 1 種およびヒドロキシプロピルメチルセルローズ系などの有機物系増粘剤ならびにシリカ系、アルミナ系およびその混合物系、ピロリン酸ナトリウム、テトラボリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウムなどの無機物系増粘剤などが適合していることがわかった。これらの熱分析試験結果の一部を Fig. 3 に示す。無機系増粘剤のアルミナでは 600°C までの加熱で重量変化はほとんど見られず、有機系増粘剤のメチルセルローズ系でも、 $300\sim 350^\circ\text{C}$ で大きな重量減少はあるものの、脱ガス加熱温度の 400°C より高温では、変化量が微量

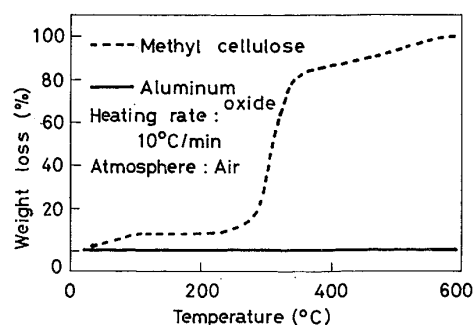


Fig. 3. Relation between the weight loss of thickeners and heating temperature.

でありこの程度では実質上ブリスターを生じない。

Zn 予備被覆鋼板に対する粉末 Al の製造工程中の付着性は、いずれの増粘剤でも懸濁液中へ $0.05\ \text{wt}\%$ 添加することにより十分な効果が認められ、パイロットラインでのストリップの異常振動などにも十分耐え得ることができた。またこの程度の濃度では製品の Al 膜の密着性に悪影響はなく、たとえば $0.1\ \text{wt}\%$ のアルミナ増粘剤を添加した製品を円筒深絞り加工しても、カップ側壁の Al 膜密着性は Photo. 2 に示すごとく、Al 膜密着性は Zn の予備被覆の効果のため、きわめて良好であることがわかる。

2.2 パイロットラインによる製造技術の検討

実験室規模の基礎試験結果に基づいて、中間規模の表面処理用パイロットラインにより連続的に製品を作る際の問題点を検討した。以下にその要点を示す。

2.2.1 パイロットラインの概要

パイロットラインは、通常の脱脂、酸洗の前処理設備に加えて、Zn の電気めつき設備、そして粉末 Al 水懸濁液塗布用としてのロールコータ、乾燥炉、圧延機、熱処理炉の各設備を備えたもので、板幅 $355\ \text{mm}$ 以下の鋼帯に Al を連続して被覆できる機能を持っている。

Photo. 3 にその主要部の外観を示す。

2.2.2 鋼帯表裏面への粉末 Al 水懸濁液の連続塗布目標とする $30\ \mu\text{m}$ の Al 膜厚を得るための懸濁液条

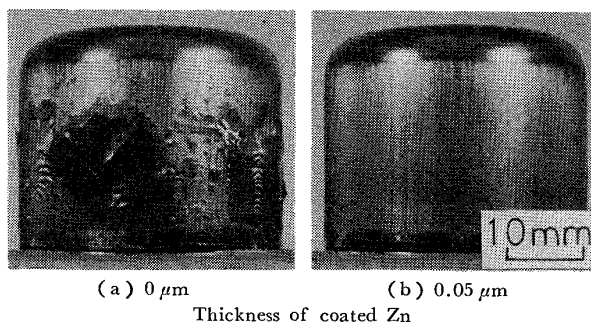


Photo. 2. Appearances of deep drawn cups (Al film contains thickener Aluminum oxide).

件をあらかじめ実験室的に求め、これをそのまま連続ラインに適用したが、初めは鋼帯の長さ方向に均一塗布することが困難であった。しかしこの問題を種々の角度から検討した結果、原因は液条件よりもむしろその供給方法や攪拌方法などの技術にあることが判明し、装置上の対策をとることによつて、鋼帯の長さ方向のみならず幅方向においても、表裏ともに満足すべき均一な塗布膜が得られることがわかり、安定な作業を行うことができるようになった。

2.2.3 圧延ロール表面への粉末 Al 付着防止

粉末 Al 水懸濁液をロールコートで鋼帯に塗布し、乾燥後圧延すると、一部の粉末 Al が圧延ロールに付着し、さらにこれが積層化してくる。これを防止するには揮発性液体を僅かに圧延ロール表面に塗布する方法が有効で、この方法により長時間の連続運転も可能になった。

3. 製品特性

3.1 外観

粉末法 Al 被覆鋼板の表面外観は、圧延ロール表面の仕上平滑度を撰択することにより、完全な金属光沢仕上げからダル仕上げまで自由に変わることができ、とくに金属光沢仕上げ面は、ブライツ仕上げの Al 板と同様の美しさを有している。また 480°C 以下の温度では長時間加熱しても Al-Fe 界面に合金層が形成されず、表面状態の変化も少いので、光や熱反射特性の良好なことが要求される高温使用機器類に適用することが可能である。

3.2 加工性

機械的性質は、Fig. 4 に示すように母板の C 量の影響が著しく、これを適当に下げることにより市販の溶融法による Al めつき鋼板、あるいはそれ以上のレベルに改善でき、用途による機械的性質の選択が可能である。

Fig. 5 には、母板に SPCE を用いた両面 Al 被覆鋼板について、種々の変形様式で加工して求めた加工限界曲線を示す。張り出し領域でいくぶん劣るものの、母板原板に匹敵しうるすぐれた加工性が見られる。深絞り加工性が比較的良好なのは、表面 Al が固型潤滑剤として作用することによるものと思われる。

またいずれの変形様式でも、鋼板部が破断しても Al 膜は剥離せず、すぐれた Al 膜の密着性が認められた。このように密着性が大きいことについては Fig. 6 に示すように、60 μm まで Al 膜厚を大きくしても曲げ面に亀裂を生ずることなく 180° 密着曲げが可能なことによつても示されている。

3.3 耐食性

有孔度をチオシアンレート値でみると、Fig. 7 に示す

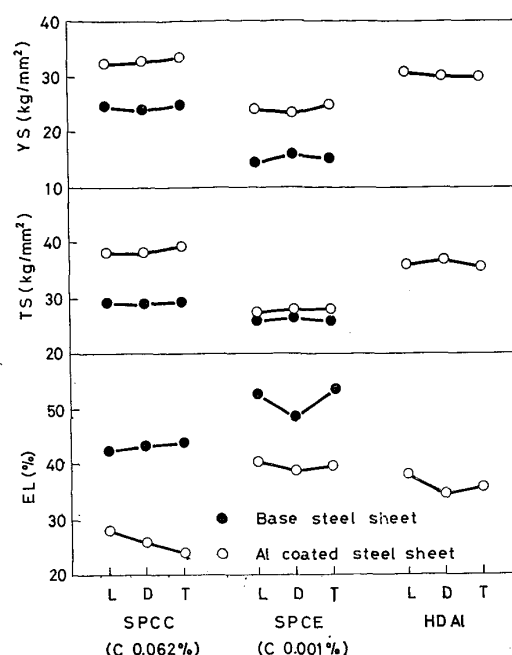


Fig. 4. Mechanical properties of Al coated steel sheets (L : Parallel, D : Diagonal, T : Transverse to the direction of rolling).

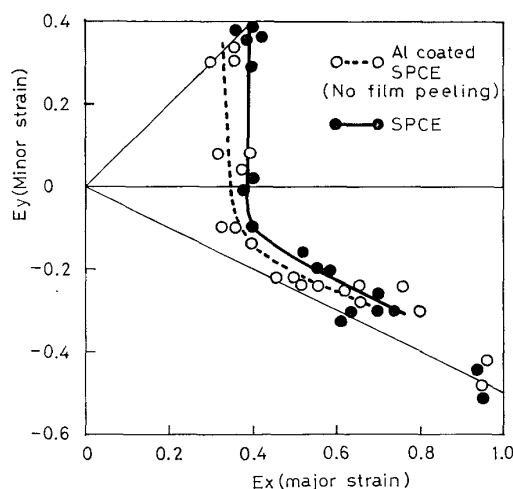


Fig. 5. Forming limit diagram of base steel sheet and Al coated product.

ように、Al 膜厚が 20 μm 以上の場合に 0.01 mg/dm^2 以下のきわめて低値を示すことがわかった。Al 膜厚 20 μm 厚の粉末法 Al 被覆鋼板の各種腐食試験結果を、市販の溶融法 Al および Zn 被覆鋼板と比較して Table 2 に示す。未塗装の粉末法 Al 被覆鋼板は、屋外大気暴露、塩水噴霧、塩水浸漬、湿潤、亜硫酸ガス中暴露試験において、きわめて良好な結果を示した。とくに大気暴露試験では 3 年暴露後の試料表面でもなおかなりの光沢が認められ、また塩水噴霧試験 1500 h でも赤錆は発生しなかつた。耐食性は深絞りなどの加工を行つても非常に良好で、一般の表面処理鋼板に見られるような

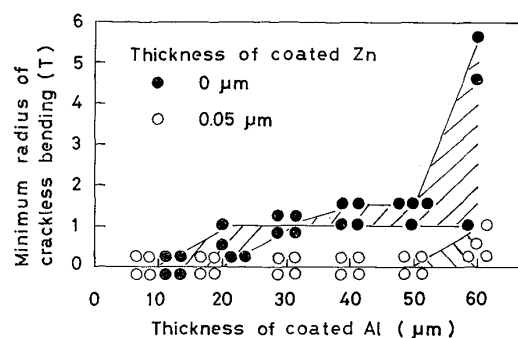


Fig. 6. Relation between the minimum radius of crackless bending and the thickness of coated Al.

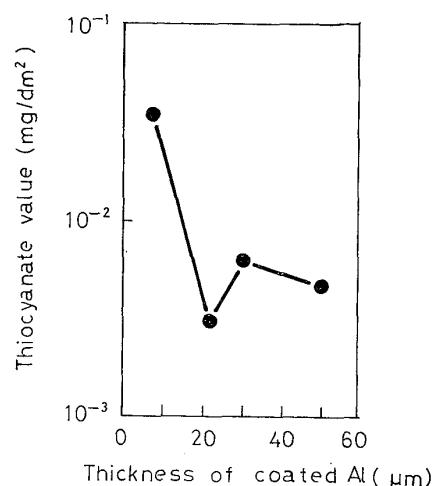


Fig. 7. Relation between thiocyanate value and the thickness of coated Al.

著しい劣化は見られなかった。これは上述のような Al 膜密着性を向上させ、かつ脆弱な合金層を生成させない製造法によるため、加工に際して Al 膜あるいは Al-Fe 界面に欠陥が生じないことによるためである。Photo. 4 に塩水噴霧試験後の試料外観を示す。またプライマーにエポキシエステルを 5 μm 、この上に熱硬化性アクリル樹脂 9 μm を重ねて塗装し、この塗膜に切りきずを入れて耐食性を調べた。塩水噴霧試験では Al の鋼板に対する適切な犠牲防食作用により、噴霧時間 1024 h でもきず部に少量の白錆が生ずる程度で、溶融法の Zn および Al めつき鋼板に比べて著しく良好な耐性を示した。しかし大気暴露試験では溶融法 Al めつき鋼板で見

られるのと同様に、その端面の鋼板露出部からの発錆が比較的早い。従つて Al 被覆鋼板のすぐれた耐食性を十分利用するには、端面部を直接風雨にさらさせない工夫が望ましい。その点、粉末法 Al 被覆鋼板は 180° 密着曲げができるので、折り曲げ端面処理も可能である。

3.4 耐熱性

粉末法 Al 被覆鋼板を大気中で加熱すると、480°C 以下で 1000 h 加熱しても合金層は生成せず、光沢の変化はさして生じない。500°C では Al 表面の一部がわずか

Table 2. Results of corrosion tests.

Test	Panel tested	Period	Al : powder method (Al : 20 μm)	Al : hot dipped (Type 1, Al : 10 μm)	Zn : hot dipped (Zn : 20 μm)
Atmospheric exposure test	Edge sealed plate deep drawn cup painted plate painted plate with cross cut	36month 36month 19month 19month	◎ ◎ ◎ △	○ ▲ ◎ ×	◎ ○ ◎ ◎
	Edge corrosion (unsealed) painted plate painted plate with cross cut	23month 19month	▲ ▲	— —	◎ ◎
Salt spray test	Edge sealed plate deep drawn cup painted plate with and without cross cut	1 521 h 197 h 1 024 h	◎ ○ ◎	▲ ▲ ▲	× ×~▲ △~×
Salt water dip test	Edge sealed plate deep drawn cup	3 048 h 2 500 h	○ ○	× ×	△ ×
Humidity cabinet test	Edge sealed plate deep drawn cup	1 024 h 1 024 h	◎ ○	× ×	○ △
SO ₂ gas corrosion test	Edge sealed plate	142 h	○	○~△	○

◎ Very good, ○ good, △ not so good, × bad, ▲ very bad

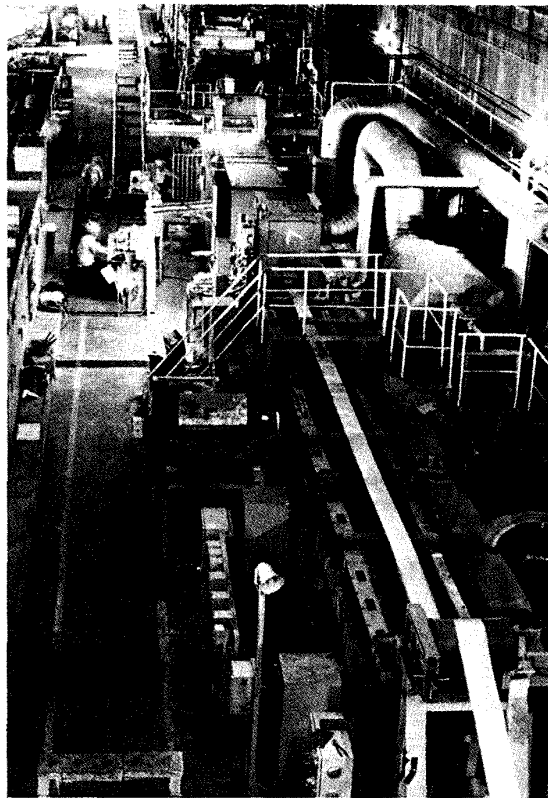
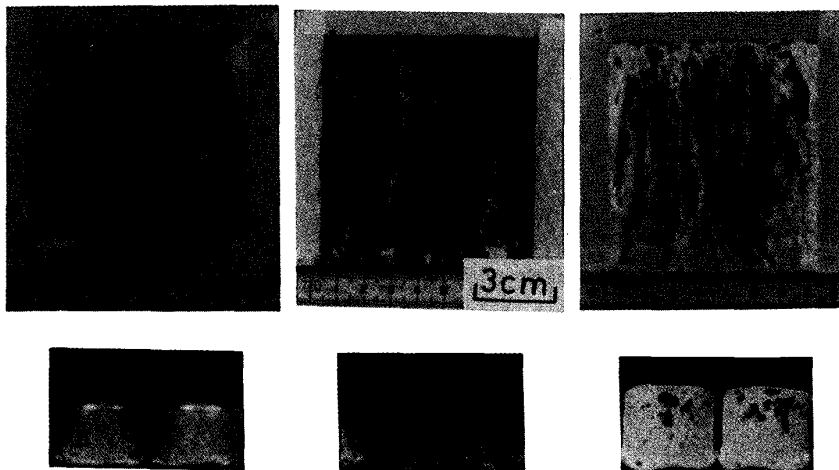


Photo. 3. General view of pilot production line



Al : powder method
(Al : $20\mu\text{m}$)

Al : hot dipped
(Type 1)
(Al : $10\mu\text{m}$)

Zn : hot dipped
(Zn : $20\mu\text{m}$)

Spray time Plates : 576h
Deep drawn cups : 197h

Photo. 4. Appearances of specimens after salt spray test

に変色する程度で、600°C までであれば SUS 410S に比肩しうるすぐれた耐酸化寿命のあることがわかった。

4. Al 被膜表面上への表面処理性

新しく開発した粉末法による Al 被覆鋼板は、Al 板と同一の表面特性を具備しているため、Al 表面には塗装処理はいうまでもなく、エンボス加工、陽極酸化、着色処理そしてほうろう加工などもきわめて効果的に処理できる。すなわち、Al 膜の密着力が強化されているので、エンボス加工しても Al 膜のはく離がまったく無く、Al 膜にピンホールがほとんどないので表面は陽極酸化処理に適している。また近年 Fe と Al が共存していても処理できる陽極酸化処理法¹⁹⁾が開発され、問題となる端面 Fe 露出部にかなりの耐食性が与えられるようになった。さらにこの上に電解着色あるいは無機および有機染料による浸漬着色を行っても、Al 膜が高純度であるため、溶融法 Al めつき鋼板では得られない光沢のある色調が得られ、かつ色合わせも容易である。ほうろう加工においても溶融法 Al めつき鋼板で必要な泡防止法²⁰⁾、すなわち予備圧延ならびに加熱処理が、まったく不要となり、直接ほうろう加工が可能で、さらにほうろう加工後に曲げ加工ができる。これは鉄ほうろうには見られない特性の 1 つといえる。また焼成温度が $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態のおきない 600°C 程度の低温であるため、鉄ほうろうで発生するツマトビと称せられる欠陥が本質的に避けられ、さらに 1 回掛けであるので、焼成エネルギーも削減されるなど多くの利点がある。

5. 結 び

粉末法による Al 被覆鋼板の新しい製造法を開発し、その途上に見出した問題点の解決法および製品の品質について述べた。

(1) 鋼板表面に 0.03~0.1 μm 厚の Zn を電気めつき法で予備被覆することにより、Al 被覆後の製品表面に発生しやすいブリストアを完全に防止し、同時に Al 膜の密着性も著しく強化しうることができた。

(2) この方法により製品での Al 膜密着性の向上が可能となつたので、従来密着性を害するとして使用されなかつた特定の増粘剤を粉末 Al-水懸濁液に添加することが可能になり、それによつて製造途中で要求される鋼板への粉末 Al の付着力を強化することが可能となつた。

(3) 表面処理用パイロットラインで、鋼帯表裏面への粉末 Al-水懸濁液の連続均一塗布ならびに圧延ロール表面への粉末 Al の付着防止などに関する有効な方法を見出した。これらの技術を用いて同ラインにおいても

実験室での試作品と同じ品質を具備する両面 Al 被覆鋼板の製造を可能にした。

(4) 製品の品質は、外観および Al 膜の密着性がとくにすぐれ、また Al 膜厚 60 μm まで 180° 密着曲げ加工が可能である。さらにピンホールがほとんどなく、かつ Al-Fe 界面に脆弱な中間金属化合物が生成していないので、深絞りなどの加工性にすぐれ、かつ加工後の耐食性がとくに良好である。また耐熱性もすぐれており、約 600°C までは長時間の使用に耐えうる。

(5) この粉末法による Al 被覆鋼板は、Al と同一の表面特性を具備しているので、Al 被覆表面には塗装処理はいうまでもなく、エンボス加工、陽極酸化、着色処理、そしてほうろう加工もきわめて効果的に行える。

新しく開発した粉末法による Al 被覆鋼板は、以上述べてきた特徴ある性質を生かし、数多くの魅力ある用途、すなわち屋根、外壁、通風筒などの建材関係は、マフラー、排気管、燃料タンクなどの自動車関係、乾燥装置、温風暖房器などに加えて、従来 Al 板の使用分野、たとえば電器関係のパネル、印刷用の PS 版などへの適用が考えられ、将来の発展が期待される。

文 献

- 1) D. HUDSON: Metal Bulletin Monthly, (1972) 7, p. 9
- 2) 伊佐重輝: 防蝕技術, 21 (1972) 9, p. 295
- 3) 右津善雄: 日本鋼管技報, (1964) 30, p. 70
- 4) 特公昭 44-30846
- 5) G. TOLLEY: JISI, 162 (1949), p. 377
- 6) 大槻太郎, 安藤頭一郎: 金属材料, 4 (1964) 11, p. 72
- 7) 濱田元春: 金属材料, 10 (1970) 3, p. 61
- 8) R. L. S. TAYLOR: Indust. Finishing and Surface Coating, (1972) 5, p. 4
- 9) G. SUGANO, K. MORI, and INOUE: Electrochemical Technology, 6 (1968) 9-10, p. 326
- 10) K. T. LAWSON: Blast Furn. Steel Pl., (1970) 5, p. 321
- 11) D. R. BROWN: Sheet Metal Ind. (1962) 4, p. 249
- 12) 山岸秀久, 横井文壽, 鷺山 勝: 金属材料, 15 (1976) 1, p. 87
- 13) British Patent, 884 797 (1961)
- 14) 特公昭 48-43,533 号
- 15) 特開昭 49-81,230 号
- 16) U. S. Patent, 4 061 801
- 17) 濱田元春, 久保浩士, 原田俊一: 金属表面技術協会第 58 回学術講演大会要旨集 (1978), p. 162
- 18) 特開昭 53-40636 号
- 19) 石田光男, 片岡明好: 金属表面技術協会第 59 回学術講演大会要旨集, (1979), p. 30
- 20) 中川洋一, 草薙芳弘, 岡信昭: 日新製鋼技報, (1978) 38, p. 31