

溶融亜鉛めっきベースクロメートフリー鋼板 「エコフロンティア JM」の開発

Development of Chromate-Free Coated Hot-Dip Galvanized Steel Sheet “Eco Frontier JM”

藤林 亘江 FUJIBAYASHI Nobue 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)
松崎 晃 MATSUZAKI Akira JFE スチール スチール研究所 表面処理研究部 主任研究員 (副部長)・博士 (工学)
杉本 芳春 SUGIMOTO Yoshiharu JFE スチール スチール研究所 表面処理研究部長・Ph. D.

要旨

熱交換ユニットのろう付け部などの加熱部位では、化成処理皮膜の変色が問題になる場合がある。「エコフロンティア* JM」は新規の無機系クロメートフリー皮膜を有する溶融亜鉛めっきを下地とした鋼板であり、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。この無機系皮膜は、溶融亜鉛めっきとの界面反応により密着性が強化されるとともに、無機ポリマーを形成する金属酸化物による高いバリアー性と新規防錆剤による自己修復性機能を有しているため、平板部だけでなく加熱部や曲げ加工部においても高い耐食性を維持している。そのため、従来のクロメート鋼板の代替として種々の部位への使用が可能である。

Abstract:

At a site of heating, such as a brazing portion of a heat exchange unit, discoloration of chemical treatment layer on steel sheet may interfere with the use. “Eco Frontier* JM” is a new inorganic chromate-free coated hot-dip galvanized steel sheet, which is suitable for use at the part of heating due to low film discoloration or damage caused by the heat. Eco Frontier* JM shows high corrosion resistances after heating and bend section as well as a flat panel, because the inorganic layer has stronger adhesion capability by forming reaction products at the interface with a zinc coating layer. It also produces an excellent barrier effect by metal oxide to form an inorganic polymer and a self-healing effect by novel corrosion inhibitor. JM can be applied in various parts as an alternative to conventional chromate coated steel sheet.

1. はじめに

近年の環境調和に対する世界的な関心から、「グリーン調達」などの環境負荷物質削減の動きが高まり、表面処理鋼板の分野においても従来のクロメート鋼板から6価クロムを含有しないクロメートフリー鋼板へと置き換わってきた¹⁾。JFE スチールではこのような環境ニーズを先取りし、これまでに導電性や耐食性、耐指紋性、摺動性などの特性を備えた高機能化成処理鋼板「エコフロンティア*」シリーズを開発してきた^{2,3)}。

表1には溶融亜鉛めっき、合金化溶融亜鉛めっき、およびガルバリウム鋼板をベースとするクロメートフリー化成処理鋼板のラインアップを示す。電気亜鉛めっきに比べ溶融亜鉛めっきベースでは、亜鉛の付着量を多くすることが比

表1 溶融亜鉛めっき鋼板の「エコフロンティア*」シリーズ
Table 1 “Eco Frontier*” Series on hot-dip galvanized steel sheet

Base metal	Classification	Designation	Characteristics
Pure Zn (GI)	General Use	JC	Organic coat
		JM	Inorganic coat
Zn-Fe (GA)	General Use	JC	Organic coat
55%Al-Zn (GL)	High corrosion resistance	JK	Anti-scratching
	High lubricity	JW	Excellent corrosion resistance

GI: Hot-dip galvanized steel sheet
GA: Hot-dip galvanized steel sheet GL: Galvalume steel sheet

較的容易なため犠牲防食性に優れること、また、ガルバリウム鋼板ではめっき成分を55%Al-Znとすることにより、さらに高度な耐食性を付与していることが特長である。そのため、冷蔵庫や洗濯機などの白物家電や、屋外用用途としてエアコン室外機、自動販売機、温水器などの腐食環境の厳しい製品や部位に多く使用されている。

2012年3月15日受付

*「エコフロンティア/Eco Frontier」は日本におけるJFEスチール(株)の登録商標である。

本報では、エコフロンティア*の新たなラインアップとして、加熱部位の使用に好適な、溶融亜鉛めっきをベースとした無機系皮膜を有するクロメートフリー鋼板「エコフロンティア*JM」(以下、JM)の諸特性を紹介する^{4~7)}。

2. 開発のコンセプト

2.1 加熱による皮膜の変色と損傷

多くのクロメートフリー化成処理鋼板の皮膜には有機樹脂成分が含まれる。特に耐食性が重視される用途向けの材料においては皮膜を比較的容易に厚膜化できることから、有機成分を主体とした被覆層を適用した製品が多い⁸⁾。しかしながら、高温加熱される部位にこのような化成処理鋼板を適用した場合、加熱により変色・外観不良が生じる場合がある。これは、主に樹脂成分の熱分解によるもので、無機主体のクロメート処理鋼板では見られなかった現象である。このような加熱変色を考慮すべき部品例として、エアコン室外機などの熱交換ユニットがあげられる。冷媒を循環させる銅管を鋼板にろう付けする工程において、ろう付け部周辺の鋼板が加熱され高温に曝される。

写真1に溶融亜鉛めっきをベースとし、有機樹脂成分主体のクロメートフリー被覆層を有する鋼板(以下、有機系クロメートフリー材)を、上述した加熱部をシミュレートするため、赤外線加熱炉で板温500℃まで加熱、30秒間保持させ、室温まで空冷させた後の外観を示す。加熱によりクロメートフリー皮膜が茶褐色に変色し、ひび割れが発生した外観を呈している。**図1**に加熱前後の皮膜の電子線マイクロアナライザー(EPMA)によるマッピング分析結果を示す。全体的にCの強度の減少とFeの強度の増加が顕著であり、ひび割れ部分では特にCの強度の減少が著しい。**写真2**に加熱後の変色部を走査型電子顕微鏡(SEM)で斜

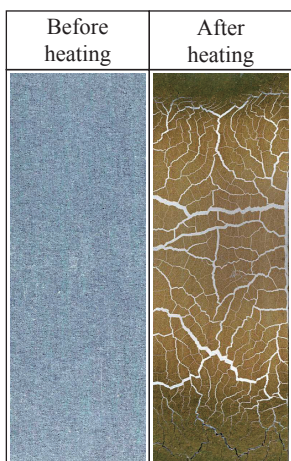


写真1 従来クロメートフリー鋼板の加熱前後の外観

Photo 1 Appearance of conventional chromate-free coating before and after heating

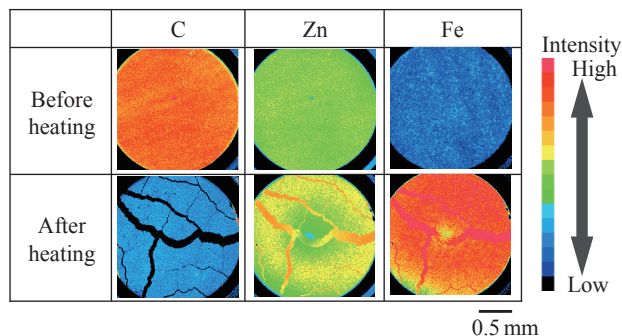


図1 従来クロメートフリー材表面の加熱前後の電子線マイクロアナライザー(EPMA)分析

Fig. 1 Electron probe microanalyser (EPMA) analysis of surface of conventional chromate-free coating before and after heating

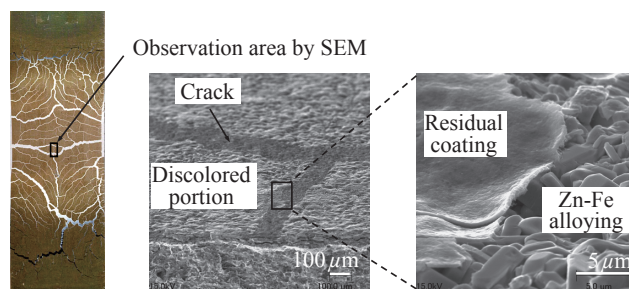


写真2 加熱後の従来クロメートフリー材表面の走査型電子顕微鏡(SEM)像

Photo 2 Scanning electron microscope (SEM) images of surface of conventional chromate-free coating after heating

め方向から観察した結果を示す。ひびの部分には皮膜は観察されず、加熱後は下地のめっき層を断片的にしか被覆していないことが分かる。ひび部に観察されるベースの亜鉛めっきの表面には凹凸が発生している。

これらの結果から、**図2**に示すように、めっき層の亜鉛と下地鋼板が加熱により合金化しZn-Fe合金を生成し、そのベースの形状変化と体積膨張に追従しきれず被覆層が分離・剥離したと考えられる。さらに、加熱により樹脂成分が熱分解し変色したため、写真1に示す外観となったものと考えられる。

2.2 皮膜設計の考え方

以上示したように、有機系クロメートフリー材を適用した

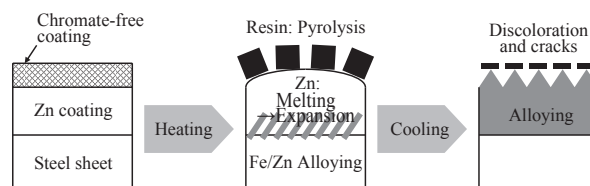


図2 従来クロメートフリー材の加熱による変色とクラック発生メカニズム

Fig. 2 Mechanism of discoloration and cracks on conventional chromate-free coating by heating

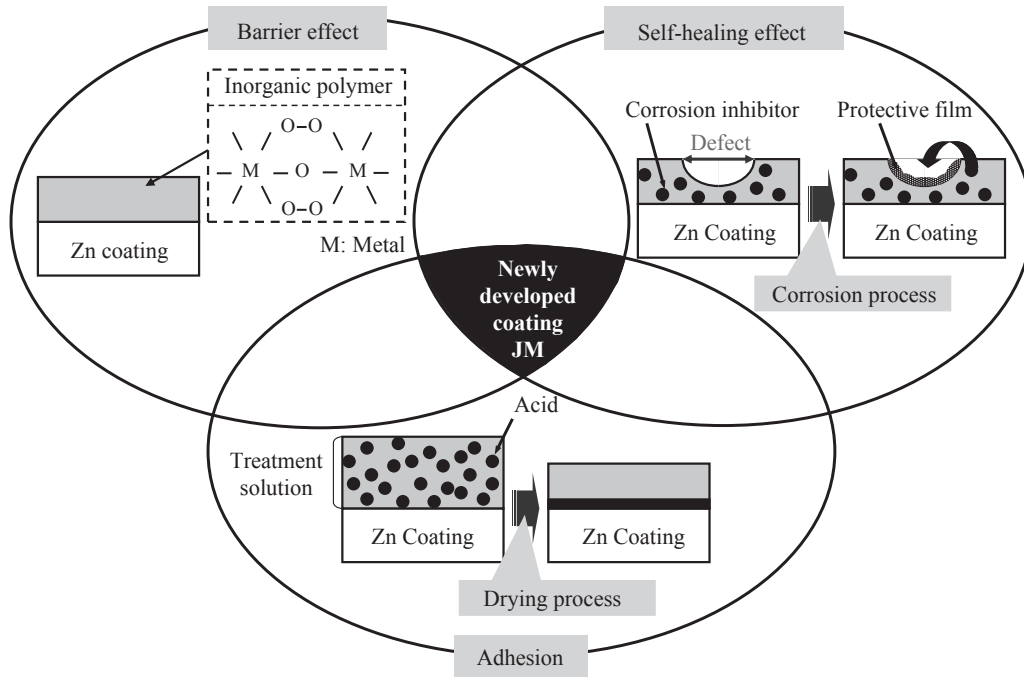


図3 新規開発品: エコフロンティア*JMの設計思想

Fig. 3 Design concept of newly developed product: Eco Frontier* JM

場合、部品製造工程での加熱により外観が大きく変化する可能性がある。加熱条件などの違いにより必ず問題になるというものではないが、クロメート処理材からの代替を妨げる要素の一つになり得る。

加熱時の変色を抑制するためには、皮膜に含まれる有機樹脂成分を低減することが効果的である。さらに、被覆層を薄くすることで、加熱によるめっき層の体積膨張時に皮膜に応力が生じて、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にすることが可能である。ただし、薄膜化は耐食性低下につながるため、薄膜高耐食化が重要となる。

そこで、有機樹脂成分を低減しつつ、さらに薄膜でありながら高度な耐食性を維持するため、これまでのクロメートフリー化成処理鋼板開発で培ったノウハウをベースに、以下の3つのコンセプトのもと開発を行った。

- (1) 高バリエーションを有する無機高分子の活用
- (2) 新規防錆剤による自己補修性の付与⁹⁾
- (3) 酸成分の溶融亜鉛めっき表面へのエッチングを活用した反応生成物による界面密着性強化¹⁰⁾

その結果、無機高分子を形成する新規金属酸化物を活用することにより、溶融亜鉛めっきをベースに適した無機系成分主体の皮膜を開発した。図3に皮膜設計の考え方を示す。

3. 評価方法

3.1 供試材

溶融亜鉛めっき鋼板 (Zn 付着量: 40 g/m²) に、新規開発

表2 供試材

Table 2 Test Specimens

Key	Specimens (Coating weight)
Eco Frontier* JM	Inorganic chromate-Free coating (0.5 g/m ²)
Sample A	Conventional chromate-Free coating containing approx. 90 mass% organic resins (1.0 g/m ²)
Sample B	Reacted-in-place chromate coating (20 mg/m ² as Cr)

した無機系クロメートフリー皮膜: JM (付着量: 0.5 g/m²) を形成させた。皮膜乾燥条件は、誘導加熱装置にて最高到達板温 100℃とした。比較材として、同めっき鋼板に、有機系クロメートフリー皮膜 (樹脂比率: 約90%, 付着量: 1.0 g/m²) とクロメート皮膜 (Cr 付着量: 20 mg/m²) を形成させた化成処理鋼板を用いた (表2)。

3.2 評価方法

3.2.1 耐加熱変色性

サンプルを大気中にて赤外線加熱炉で 500℃まで加熱した後 30 秒間保持し、室温まで冷却した後外観を観察した。

3.2.2 平板耐食性および曲げ加工部耐食性

端部をシールした平板、または、内曲げ半径 2.5 mm で 180° 曲げを行ったサンプルについて、塩水噴霧試験 (SST, JIS Z 2371 に準拠) を行い、白錆発生状況を観察した。

3.2.3 平板加熱後耐食性

平板に 3.2.1 項に示す加熱を行った後、端部をシールし SST 試験を行い外観を観察した。

3.2.4 スポット溶接性

板厚 0.8 mm のサンプルを以下の条件にて連続でスポット溶接し、サンプルのナゲット径を測定した。

- 電極：Cr-Cu 合金 DR (Dome radius) 型，先端径：6 mm
- 加圧力：2 000 N
- 初期加圧時間：30 cycles/50 Hz
- 通電時間：10 cycles/50 Hz
- 保持時間：10 cycles/50 Hz

4. 品質特性

4.1 平板耐食性

写真 3 に今回開発した無機系成分主体の溶融めっきベースクロメートフリー化成処理鋼板 JM と比較の有機樹脂系皮膜を有するサンプル A とクロメート材サンプル B の平板耐食性を示す。JM は SST120 時間後でわずかに白錆が観察されるだけであり、サンプル A、B と同様に良好な耐食性を示している。

4.2 曲げ加工部耐食性

図 4 に 180° 曲げ加工部の SST24 時間と 72 時間後の外観を示す。サンプル A、B は 72 時間後には曲げ部が白錆に覆われるが、JM は白錆発生が少なく、曲げ加工部においても良好な耐食性を示す。これは、JM 成分の新規防錆添加剤に

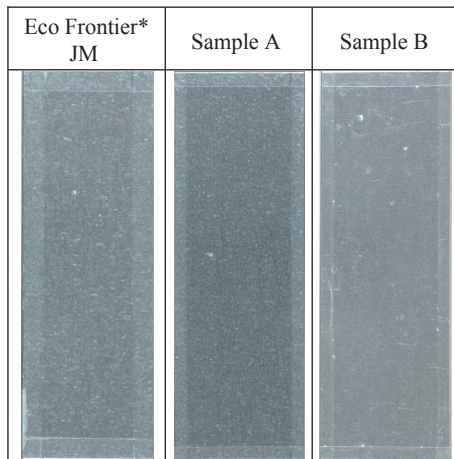


写真 3 塩水噴霧試験 (JIS Z 2371)120時間後の外観
Photo 3 Appearance after 120 h of salt spray test (JIS Z 2371)

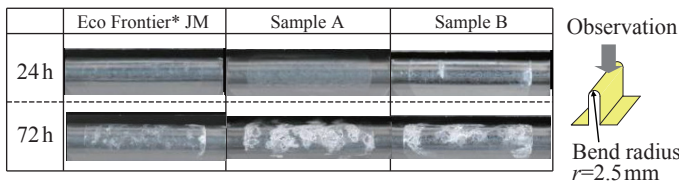


図 4 塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) 後の 180° 曲げ部の外観
Fig. 4 Appearance of 180° bent section after salt spray test (JIS Z 2371)

より自己補修作用が働いたためと推定する。

4.3 耐加熱変色性

写真 4 に加熱後の外観を示す。サンプル A が茶褐色に変色し、クラックが顕著に発生しているのに対し、JM の変色とクラックは軽微であり、サンプル B に近い外観を示している。

4.4 加熱部耐食性

写真 5 に加熱サンプルの SST24 時間後の外観を示す。JM の白錆の発生状況はサンプル B に近く、加熱後の耐食性はサンプル B と同程度である。

4.5 スポット溶接性

図 5 に連続打点時のナゲット径の推移を示す。サンプル A、B がおよそ 400 点でナゲットを形成しなくなるのに対し、JM は 600 点まで安定したナゲット径を維持している。これ

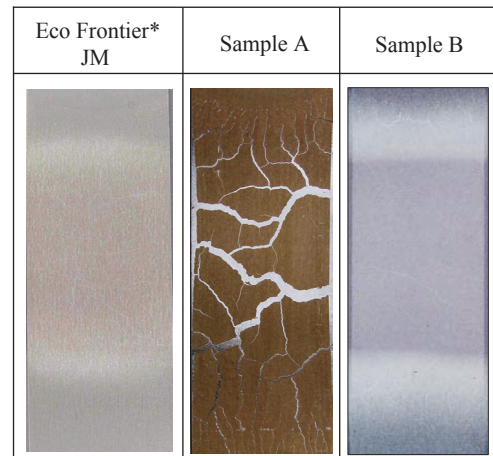


写真 4 加熱後の外観
Photo 4 Appearance after heating

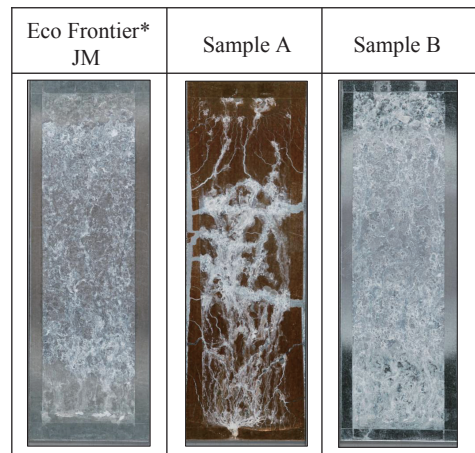


写真 5 塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) 24時間後の加熱材の外観
Photo 5 Appearance of heated specimens after 24 h of salt spray test (JIS Z 2371)

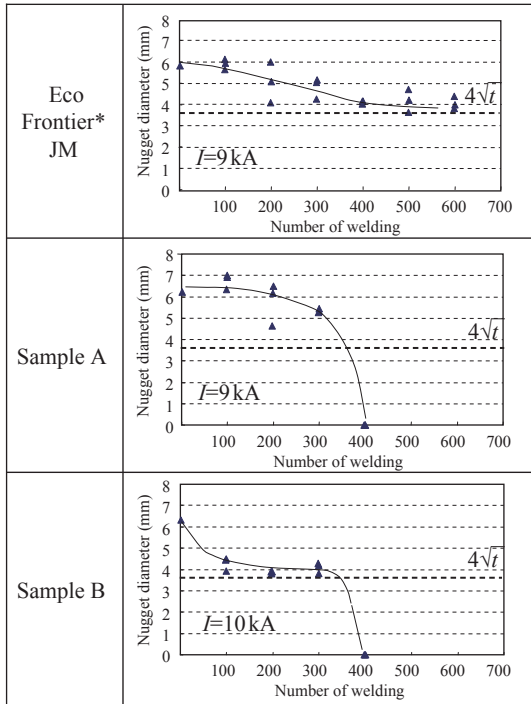


図5 スポット溶接性
Fig. 5 Spot weldability

は、JMが薄膜であるため溶接時の通電性にも優れていることを示している。

5. おわりに

今回開発した「エコフロンティア* JM」についての皮膜設計の考え方と、品質特性について、有機系クロメートフリー鋼板とクロメート鋼板を比較に述べた。

JMは無機系皮膜であるため加熱による外観変化が少な

い。また、高度なバリエーション性と界面密着性および自己補修性の機能を有しているため、平板のみならず曲げ部やプレス加工部の耐食性に優れている。そのため、厳しい腐食環境下、より高い耐食性が必要な製品や部位への適用が可能であり用途拡大が期待される。

参考文献

- 1) 加藤千昭. 第186, 187回西山記念技術講座. 2005, 日本鉄鋼協会編.
- 2) 山地隆文, 窪田隆広, 加藤千昭. JFE技報. 2005, no. 8, p. 77.
- 3) 中丸裕樹, 樋貝和彦, 加藤千昭. JFE技報. 2005, no. 8, p. 82.
- 4) Ando, S.; Fujibayashi, N.; Matsuzaki, A.; Okai, K.; Takano, S. 17th World Interfinish Congress & Exposition with 9th ICASE (INTERFINISH 2008). Busan, Korea, 2007, p. 117.
- 5) 安藤聡. 塗装工学. 2009, vol. 44, no. 5, p. 169.
- 6) Matsuzaki, A.; Fujibayashi, N.; Ando, S. 2010SESAISI Conference & Exhibition, Ho Chi Minh, 2010, 11B-4 (CD-ROM).
- 7) 金子里江, 藤林亘江, 松崎晃, 安藤聡. 表面技術協会第122回講演大会講演要旨集. 2010, p. 133.
- 8) 吉見直人, 松崎晃, 安藤聡, 窪田隆広, 山下正明. 鉄と銅. 2003, vol. 89, no. 1, p. 80.
- 9) 松崎晃, 名越正泰, 野呂寿人, 山下正明, 原信義. 日本金属学会誌. 2009, vol. 73, no. 11, p. 862.
- 10) Noro, H.; Okai, K.; Matsuzaki, A.; Yoshimi, N. Proc. 7th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH 2007), Osaka, Japan, 2007, p. 757.



藤林 亘江



松崎 晃



杉本 芳春