
粉末法による AI 膜密着性の優れた AI 被覆鋼板の開発

Development of a New Aluminum Coated Steel Sheet with Excellent Film Adhesion in Powder Coating Method

濱田 元春(Motoharu Hamada) 久保 浩士(Hiroshi Kubo) 原田 俊一(Shun-ichi Harada)

要旨：

鋼板へ Zn を予備被覆することによって、製品表面に発生するブリストアを完全に防止できること、および AI 膜密着性の向上効果に優れていることを見出した。さらにパイロットラインを用いて連続製造上の問題点を解決した。製品の品質は、外観が美しく、ピンホールが少ないため耐食性が良く、耐熱性および AI 膜密着性が優れているだけでなく、深絞り加工も可能である。

Synopsis：

This paper describes the development of a new aluminum coated steel sheet by powder coating method. A very thin zinc plating applied on a steel sheet previous to aqueous slurry of aluminum powder is found to prevent the growth of blisters and improve the adherence of aluminum film. Some practical problems in the continuous production of aluminum coated steel sheet have been solved experimentally on a pilot plant. A new aluminum coated steel sheet has attractive appearance, excellent heat resistance and good film adhesion. Besides it gives high corrosion resistance because of negligible pinholes in aluminum film, and gives good deep drawability.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

粉末法によるAl膜密着性の優れたAl被覆鋼板の開発

Development of a New Aluminum Coated Steel Sheet with Excellent Film Adhesion in Powder Coating Method

濱 田 元 春*

Motoharu Hamada

久 保 浩 士*

Hiroshi Kubo

原 田 俊 一**

Shun-ichi Harada

Synopsis:

This paper describes the development of a new aluminum coated steel sheet by powder coating method.

A very thin zinc plating applied on a steel sheet previous to aqueous slurry of aluminum powder is found to prevent the growth of blisters and improve the adherence of aluminum film.

Some practical problems in the continuous production of aluminum coated steel sheet have been solved experimentally on a pilot plant.

A new aluminum coated steel sheet has attractive appearance, excellent heat resistance and good film adhesion. Besides it gives high corrosion resistance because of negligible pinholes in aluminum film, and gives good deep drawability.

1. 緒 言

粉末法は溶融法とは異なり、AlとFeとの界面に合金層がまったく生成しないAl被覆法の一つで、同法による製品は加工性が優れている。さらに表面外観もきわめて美麗で、かつピンホールが著しく少ないため、陽極酸化、着色処理あるいはほうろう加工なども可能である。したがって用途面でも、溶融法Al被覆鋼板が用いられている内外装材、通風筒などの建材関係、マフラー、排気管などの自動車関係、乾燥装置、温風暖房器などの耐熱器

具に加えて、従来Al板の使用分野、たとえばパネル関係などの代替化が大いに期待される。

粉末法は1962年イギリスのBISRSで提案された方法¹⁾である。当初は電気泳動法を利用した方法であったが、火災発生の危険、最大被覆厚が変々25 μ m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ことにより、これに替って乾燥粉末Alを鋼板に直接塗布する方法が提案され、1972年には商業ラインが建設された。しかしこれも製造費および膜欠陥に関する技術上の問題が残り、1975年に生産は中止された。現在はわが国ではおもに粉末Alの水懸液を鋼板に被覆し、圧延、熱処理する方法^{2,3)}が検討されている。

* 技術研究所表面処理研究室主任研究員
(昭和54年3月7日原稿受付)

** 技術研究所表面処理研究室室長

この粉末 Al の水懸濁液を用いる新湿式粉末法を詳細に検討したところ、次の四つの解決すべき問題点を見出した。

- (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
- (2) 懸濁液を塗布、乾燥したあとの Al 粉末の一時付着力強化対策
- (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

これらのうち、(1)および(2)の項目については、実験室的規模の検討の結果、鋼板にごく少量の Zn を予備被覆する方法⁴⁾により、極めて効果的に解決できることがわかり、また残る(3)および(4)の項目も表面処理パイロットラインを用いて有効な方法を見出した。以下にその開発経過、そして材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

母材鋼種には主として 0.6mm 厚の SPCC を、被覆材には、粒度 -250 mesh、純度 99% のアトマイズド Al 粉末を用い、開発初期には次に示す工程によって製造した。

脱脂→酸洗→粉末 Al 塗布(バーコートあるいはロールコーター、水懸濁液)→乾燥(熱風 300℃)→第 1 圧延(2%以下)→脱ガス処理(500℃以下、空气中)→第 2 圧延(5%以下)→仕上熱処理(500℃以上、空气中)→スキップス(2%以下)

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、30μm 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はなく、さらに懸濁液塗布、乾燥後の粉末 Al は鋼板に対する付着力が弱いなどの欠点があった。

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

開発初期にブリスターが発生した原因は、水懸濁液を塗布乾燥する間に、鋼板の表面に鉄さびが斑点状に発生し、これが局所的な密着不良部となり、さらにこの鉄さびの脱水完了加熱温度がかな

り高温(α -FeOOH では 500℃⁵⁾)であるため、仕上熱処理時に抜け孔のない Al 膜下でガス(水蒸気)が発生するためと考えられた。

そこで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(鋼種 SPCC、0.6mm 厚)にあらかじめ電気めっき法で、Zn、Sn、Ni、Pb、Cu などの防食作用のある金属を被覆し、そのあとは従来の工程で Al を被覆した。ブリスター防止と密接に関係する脱ガス加熱温度は、鉄酸化がはげしくなる直前で、かつもっとも脱ガス率の高い 450℃とした。

とくに効果が認められた Zn についての結果を Fig. 1 に示すが、0.01μm 厚以上の Zn を被覆することにより、ブリスターの発生を完全に防止することができた。

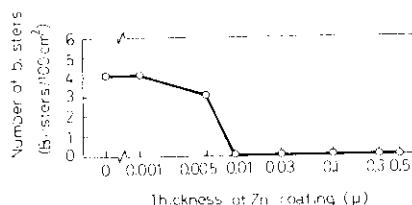


Fig. 1 Relation between number of blisters and thickness of zinc coating on a steel sheet

これは、Zn を 0.01μm 厚以上被覆することによって、斑点状の鉄さびの発生を完全に防止して、Al 膜の密着に対する局所的な不良部を除去するとともに、Zn の存在が全面的な膜密着性の向上に寄与することにある。さらに鉄さびに代って生じた Zn さび、すなわち Zn(OH)₂ の脱水完了加熱温度が 253℃⁶⁾で、鉄さびに比べて著しく低いため、脱ガス加熱工程でのガス放出がより完全になることも重要な理由の一つと推察できる。

2.1.2 Al 膜密着性の向上⁷⁾

前記の防食作用のある金属のうちで、Zn の場合のみ、しかもごく微量の被膜で、Al 膜密着性の顕著な向上効果が認められた。Fig. 2 に曲げ試験による製品の Al 膜密着性と Zn 被覆厚との関係を示す。

Al の密着性は、Zn 厚が 0.01μm から向上しはじめ、0.03~0.1μm 厚の範囲では、Al 膜に亀裂が生

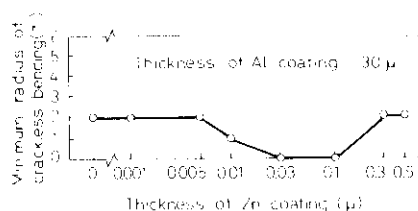


Fig. 2 Relation between minimum radius of crackless bending and thickness of Zn coating

することなく、 180° 密着まで曲げ加工が可能となった。しかし $0.3\mu\text{m}$ 以上になると逆に劣化した。 Zn のない Al 膜厚 $30\mu\text{m}$ 以上の製品を円筒深絞り加工すると、そのカップ側壁の Al 膜には、点状の剥離および亀裂が生じていたが、鋼板に $0.03\sim 0.1\mu\text{m}$ 厚の Zn を予備被覆することによって、 Al 膜厚 $60\mu\text{m}$ 程度の製品までも、このような欠陥はまったく生じなくなり、 Al 膜密着性の向上効果は明瞭である。

Zn の予備被覆厚を変えた製品の $\text{Al}\cdot\text{Fe}$ 界面を走査型電子顕微鏡で観察しPhoto. 1に示す。

$0.03\mu\text{m}$ Zn 製品では、 Zn のない場合との差が明瞭ではないが、 $0.05\mu\text{m}$ Zn の製品からは界面に異状部が $20\sim 40\mu\text{m}$ の間隔で点在しはじめ、 $0.2\mu\text{m}$ Zn 以上になると、これらが界面全面に、かつ Al 膜厚方向に広がるのが見られた。

この異状部の発生原因は、主として 500°C 以上の仕上げ熱処理で溶融した界面の Zn 層中への Al および Fe の溶出、およびこれに伴う溶融点の上昇による凝固のためと考えられる。とくに Zn

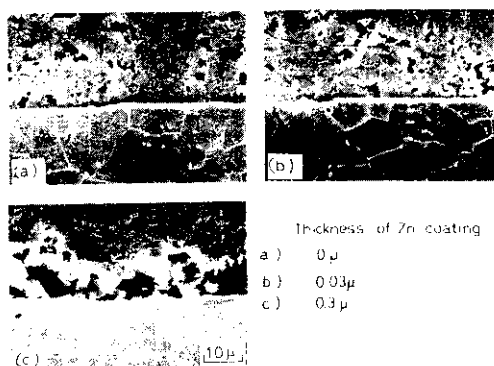


Photo 1. Scanning electron micrographs of cross section of aluminum coated steel sheets by powder coating method

予備めっき量が $0.3\mu\text{m}$ 以上の厚い場合には、 Zn の蒸発による空孔の形成ならびに近傍の Al 面への Zn の蒸着によって、同部分での溶融および再凝固現象が加わることも、 Al 膜厚方向への顕著な浸蝕の大きな原因と思われる。なお、写真に見られる大きい空孔の大部分は、溶融・凝固した異状部が顕微鏡試料の準備中に欠損した跡と推定される。

以上の観察をもとに、 $0.03\sim 0.1\mu\text{m}$ の Zn 予備被覆による Al 膜密着性の向上理由を考えると、まず第1に中間層としての Zn は降伏点が高いために、圧延工程での Al と鋼板との間の接触をより密にし、続く仕上熱処理での結合反応をより有利にすることが考えられる。第2に Zn は溶融温度が 419.5°C と Al および Fe に比べて低く、また Al 中での固溶限もたとえば 400°C では約 $80\text{wt}\%$ と広いので、 Al に対して濡れ性が良好で、かつ Al への拡散も容易である。そのため仕上熱処理工程での界面近傍における一時的な溶融現象を含む“mixing”が生じやすく、これによる金属結合も考えられる。

一方、粉末法 Al 被覆鋼板での Al と鋼板との密着機構については、鋼板表面の $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ と Al 表面の $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ との反応生成物であるスピネル化合物(FeAl_2O_4)によるという考えが、製品ではまだ実証されていないけれども提案⁸⁾されている。そこで $0.03\mu\text{m}$ 厚の Zn を予備被覆した製品の界面における酸化物をブロムアルコールにより抽出し、X線回折により同定した。 ZnAl_2O_4 、 FeAl_2O_4 、 ZnFe_2O_4 、 Fe_3O_4 の回折線の位置がきわめて近接しているため、これらを分離して同定できなかったがスピネル化合物の回折パターンが得られた。このことから Zn を予備被覆する方法でも ZnAl_2O_4 あるいは FeAl_2O_4 などのスピネル化合物による密着性向上機構も考えられる。

$0.3\mu\text{m}$ 以上の Zn めっきによる製品で、 Al 膜の密着性が著しく劣化する理由としては、溶融・凝固による異状部と鋼板および Al 膜との不十分な結合および Zn の活発な蒸発による空孔の形成が考えられる。

2-1-3 粉末 Al の一時付着力向上

鋼板に塗布した粉末 Al は一般に付着力が弱いので、強い機械的な振動などを受けると脱落ある

いは飛散のおそれがある。これに対して、従来は製品における Al 膜の密着性の低下を理由に増粘剤の使用を避けていたが、今回膜密着性向上のための Zn 予備被覆法を開発したので、増粘剤の利用を検討した⁹⁾。使用する増粘剤は、少量の使用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、事実上ブリストを生じないという条件を満足しなければならないが、これには、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（たとえば商品名メトロース系、信越化学工業社製など）、シリカ系、アルミナ系およびその混合物系（たとえば商品名 AEROSIL 系、日本アエロジル社製）、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が適合していた。これらの熱分析試験結果の一部を Fig. 3 に示す。

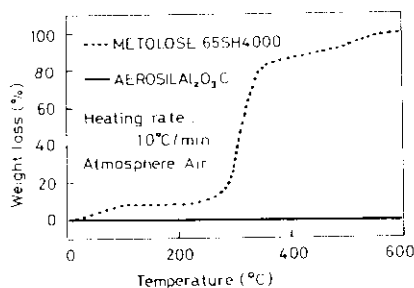


Fig. 3 Relation between weight loss of thickeners and heating temperature

Zn 予備被覆鋼板に対する粉末 Al の付着性は、いずれの増粘剤の場合でも、懸濁液中に 0.05 wt% 添加するだけで実用上十分に使用に供することが

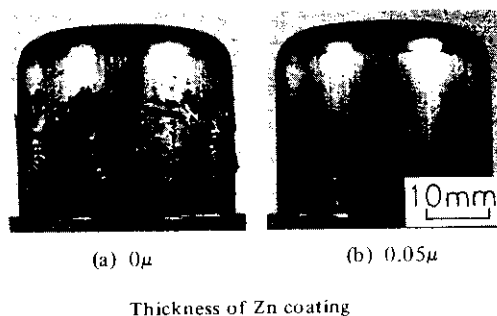


Photo. 2 Wall appearance of deep drawn cups (both aluminum films contain thickener-AEROSIL Al₂O₃C)

でき、この程度の濃度では製品の Al 膜の密着性に悪影響は認められなかった。増粘剤を添加した製品の円筒深絞りカップ側壁の Al 膜密着性の一例を Photo. 2 に示す。

2.2 パイロットラインによる検討

粉末法 Al 被覆鋼板を連続ラインで製造するには以上のような実験室的検討だけでは不十分であり、パイロットラインを用いた検討が不可欠である。そこで、連続製造上の問題点につき、パイロットラインを用いて実験室と同じ以下に示す工程で種々検討した。

脱脂→酸洗→Zn 予備被覆→粉末 Al 塗布（ロールコート、水懸濁液）→乾燥（熱風 300°C）→第 1 圧延（2% 以下）→脱ガス処理（500°C 以下、空气中）→第 2 圧延（5% 以下）→仕上熱処理（500°C 以上、空气中）→スキンパス（2% 以下）
その結果、実験室の試作品と同程度の品質を有する Al 被覆鋼板を連続して製造することが可能になった。

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、酸洗の前処理設備を持ち、電気めっき、粉末 Al 水懸濁液塗布用

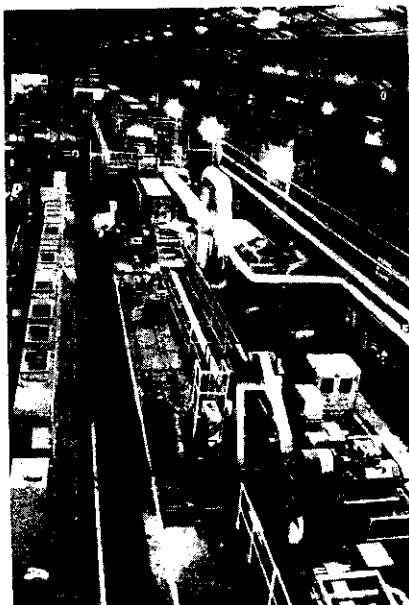


Photo. 3 General view of the pilot plant

としてロールコーター、乾燥炉、圧延機、熱処理炉の各設備を備えたもので、板幅355mm以下の鋼板にAlを連続して被覆することを目的としている。Photo. 3 にその主要部の外観を示す。

2・2・2 鋼板表裏面への粉末 Al 水懸濁液の連続塗布

目標とする30 μ mのAl膜厚を得るための懸濁液組成条件をあらかじめ実験室的に求め、これを連続ラインで試みると、連続的に均一塗布することが困難であった。

この問題点に対し、懸濁液供給方法や攪拌方法など、装置上の特殊な対策によって、鋼帯長手方向のみならず板幅方向においても、鋼帯表裏全長にわたり満足すべき均一な塗布膜が得られ、作業性も著しく向上した。

2・2・3 裏面塗布時の泡巻き込み防止

両面Al被覆鋼板を製造するためにロールコーターで鋼帯の裏面に粉末Al水懸濁液を塗布すると、鋼帯とコーターロールとの接触部で、とくに鋼帯の両端部に気泡が多発し、これが鋼帯に移行して皮膜のピンホール形成原因になるという問題点が見出された。

これについても解決策を得て長時間の連続塗装を行い、完全な防止効果を確認した。

2・2・4 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ター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、さらにこれは積層化する。また、鋼帯にしわが入るような異常運転時には、Alが鋼帯から剥離してロール表面に強固に付着する問題が見出された。

パイロットラインによりこの解決策を検討した結果、これらのいずれの場合にも当社独自の対策を見出し、その結果連続運転が可能になった。

3. 品質

粉末法Al被覆鋼板が屋内外用一般建材関係、マフラー、排気系、遮熱板、ガソリンタンクなどの

自動車関係、燃焼器具、家庭用電気器具および熱器具関係あるいは容器などの材料として用いられるために要求される基本的性質について述べる。

3・1 外観

粉末法Al被覆鋼板は圧延あるいはスキンパスロールの表面を平滑にすれば完全な金属光沢のグライツ仕上げが得られ、この表面には他の表面処理鋼板にない美しさがある。このことは塗装後の表面状態にもあらわれ、きわめて平滑な塗装面が得られる。また、一般にAl被覆鋼板は480°C以下の温度であれば長時間加熱してもAl、Feの界面で合金層が形成されることがないので表面状態が著しく変化することがない。したがって、表面を完全な金属光沢にしておけば同温度以下の使用では光、熱反射率のきわめて高いAlの特性が十分に期待できる。

3・2 耐食性

粉末法Al被覆鋼板のピンホールの量をチオシアネート値でみると、Table 1 に示すように、Al膜厚が20 μ m以上であれば0.01mg/dm²以下ときわめて少なくなることがわかった。

Table 1 Relation between thickness of Al coating and thiocyanate value

Thickness of Al coating (μ)	10	20	30	50	60
Thiocyanate value (mg/dm ²)	0.06	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

Table 2 に粉末法Al被覆鋼板、市販の溶融法AlおよびZn被覆鋼板の各種耐食性試験結果を示す。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。とくに表中の他の表面処理鋼板では深絞り加工後の耐食性が未加工のものより劣るのに比し、粉末法Al被覆鋼板ではそのようなことがなかった。粉末法Al被覆鋼板のAlとFeとの界面に合金層がなく膜密着性がよいので、深絞り加工後のAl膜に剥離やき裂の発生がなく、これが加工後の耐食性に劣化をもたらさなかったものと考えられる。Photo. 4 に塩水噴霧試験後の試料の外観を示す。塗装後の

粉末法 Al 被覆鋼板の耐食性も良好であった。とくに、塗膜に切り傷を入れて塩水噴霧試験を行った結果ではきわめて優れていた。この結果は食塩水中で Al が鋼板に対して犠牲防食作用をきわめて適切にはたすことを示すものである。塗装および未塗装の粉末法 Al 被覆鋼板の切り口をシールすることなく屋外大気暴露すると、溶融法 Al 被覆鋼板で考えられるのと同様に、その切り口部が発錆する

傾向にある。したがって、屋外使用において Al 被覆鋼板の優れた耐食性を生かして用いるためには切り口部を直接雨風にさらさない工夫が必要であろう。膜密着性がよく 180°密着曲げが可能なことから、粉末法 Al 被覆鋼板は折り曲げ端面処理も可能な材料である。

3・3 耐熱性

Fig. 4 に 450° ~ 800°C における粉末法 Al 被覆鋼板の大気中高温酸化試験結果を、Fig. 5 に 500°C における各種鋼板の高温酸化試験結果を示す。粉末法 Al 被覆鋼板を大気中で加熱すると通常 480°C 以下、たとえば 450°C では長時間加熱しても光沢の著しい劣化は起こらず、合金層の生成がなかった。500°C では Al 表面の一部がわずかに酸化される程度で、600°C 程度までであればステンレス (SUS 410S) に比較しうる優れた耐熱寿命が得られた。しかし、800°C を超えるとステンレスには及ばなかった。溶融法 Al 被覆鋼板と粉末法 Al 被覆鋼板との比較では、600°C を超えると前者の表面に Fe の酸化物が出るのに比し後者ではそのようなことがなかった。

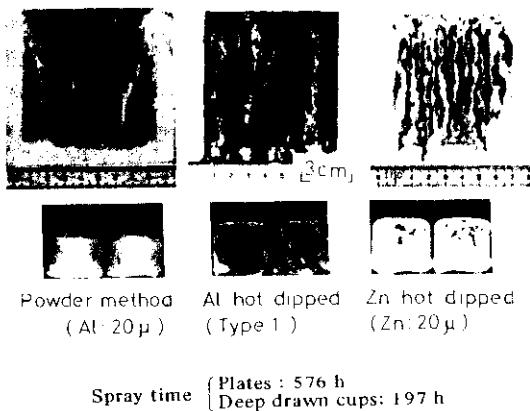


Photo. 4 Appearances of specimens after salt spray test

Table 2 The results of corrosion tests

		Period	Powder method (Al: 20μ)	Al hot dipped (Type 1)	Zn hot dipped (Zn: 20μ)
Atmospheric exposure test	Edge sealed				
	Plate	23 month	◎	○	◎
	Deep drawn cup	23 month	◎	#	○
	Painted plate	19 month	◎	◎	◎
	Painted plate with cross cut	19 month	△	×	◎
	Painted plate with cross cut	19 month	#	—	◎
Salt spray test	Edge sealed				
	Plate	1512 h	◎	#	×
	Deep drawn cup	197 h	○	#	×
	Painted plate with and without cross cut	1024 h	◎	#	△ ~ ×
Salt water dip test	Edge sealed				
	Plate	3048 h	○	×	△
	Deep drawn cup	2500 h	○	×	×
Humidity cabinet test	Edge sealed				
	Plate	1024 h	◎	×	○
	Deep drawn cup	1024 h	○	×	△
SO ₂ gas corrosion test	Edge sealed plate	142 h	○	○ ~ △	○

◎ Very good, ○ Good, △ Not so good, × Bad, # Very bad

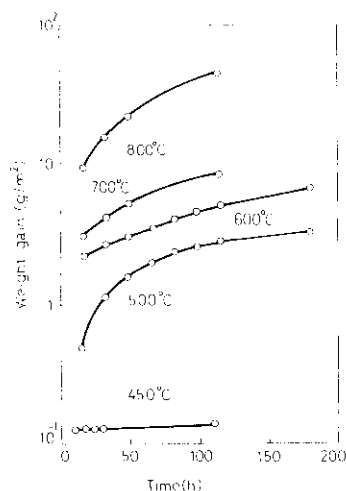


Fig. 4 Time dependence of weight gain by oxidation of aluminum coated steel sheet by powder coating method

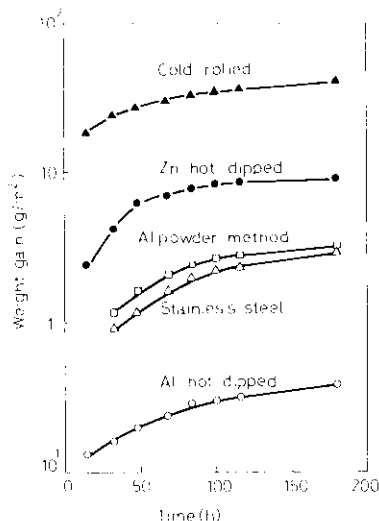


Fig. 5 Time dependence of weight gain by oxidation of some kinds of steel sheets at 500°C

3.4 加工性

Al 膜密着性が良好で、Fig. 6 に示すように Al 膜厚が 60 μm でも 180° 密着曲げが可能であった。そのほか、引張り、深絞り、張り出し加工に際して、Al 被覆鋼板が破断するまで加工を受けても Al 膜に剥離やき裂が発生することがまったく認められなかった。

つぎに成形性を調べるために深絞りと張り出し

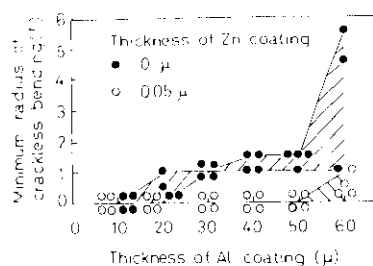


Fig. 6 Relation between minimum radius of crackless bending and thickness of Al coating

試験を行った。深絞り性については、限界絞り比を求めたところ、両面被覆では原板 (SPCC) と同等の結果が得られた。製造工程の圧延、加熱のために原板の機械的性質は多少低下しているにもかかわらずこのような結果が得られたのは、鋼板表面の Al 膜の影響によるものと考えられる。Fig. 7 に深絞り高さとしわ押え力との関係を示す。張り出し性をエリクセン値でみると、原板の 9.5 mm に比し Al 被覆鋼板では 8.5 mm (0.6t) といくぶん低下する。しかし、とくにこれ以上の成形性が必要な場合には、原板の種類を選ぶことにより改善が可能である。

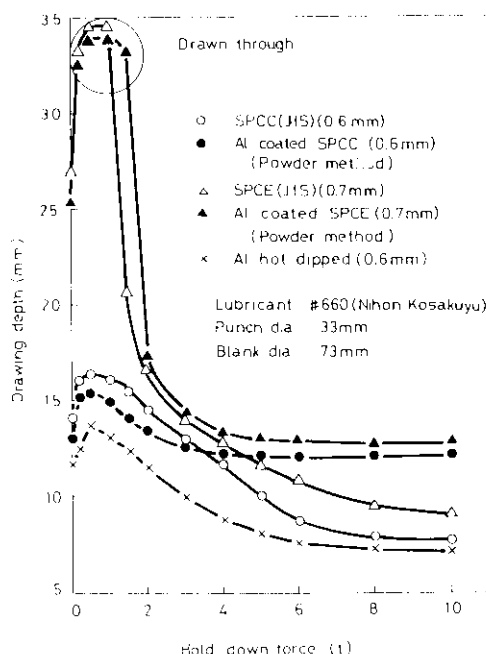


Fig. 7 Relation between drawing depth and hold down force

4. 結 び

粉末法による Al 被覆鋼板の製造法の開発を行い、開発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) 0.03~0.1m 厚の Zn を電気めっき法で、鋼板表面に予備被覆することにより、製品表面のブリストラーを防止し Al 膜密着性を強化することができた。
- (2) Zn 予備被覆により Al 膜密着性がすぐれているので、鋼板に対する粉末 Al の一時付着力を強化する方法として、水懸濁液へ特定の増粘剤の添加が可能になった。
- (3) 粉末 Al 懸濁液を鋼帯表裏面に均一に塗布するには、リバース式ロールコーターが適当で、運転中のコーター内液溜の液粘度を常に一定に保つこ

とが肝要である。

- (4) 圧延ロール表面への粉末 Al の付着を完全に防止するには、不燃性で揮発しやすい、たとえばダイクリーナをわずかにロール表面に塗布する方法が良好であった。
- (5) 製品の品質は、外観がとくに美麗で、ピンホールがごく微量のため一般に耐食性が良好である耐熱性もすぐれ、Al 膜密着性は Al 膜に亀裂が生ずることなく 180°密着曲げまで可能である。また、深絞りによる成形性も良好である。

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、裸材だけでなく、ほうろく加工あるいは着色処理することにより数多くの魅力ある用途が考えられ、将来広く世の中に用いられるものと期待される。

なお、千葉製鉄所および技術研究所の関係部課の協力を得た。

参 考 文 献

- 1) F.W. Salt & K.G. Lewis : British Patent 884797, (1961)
- 2) 日本鋼管(株) : 特公昭48-43533号
- 3) 日新製鋼(株) : 特開昭49-81230号
- 4) 川崎製鉄(株) : U.S. Patent 4,061,801, (1977)
- 5) Clement Duval : Inorganic Thermogravimetric Analysis, (1963), 323
- 6) Clement Duval : Inorganic Thermogravimetric Analysis, (1963), 98, (Elsevier Publishing Company)
- 7) 濱田, 久保, 原田 : 金属表面技術協会第58回学術講演大会要旨集, (1978), 162
- 8) W. Bullough, with an addendenm by J. M. Popplewell, T.G. Carruthers and J. Nutting : JISI, 205 (1967) 1,6
- 9) 川崎製鉄(株) : 特開昭53-40639号