

# 高耐食溶融めっき鋼板の表面処理と塗膜物性に関する検証

## Study of Surface Treatment for Corrosion Resistant Hot dip Galvanized Steel Sheets and Coating Properties

塗料事業部門 金属焼付塗料事業部 液体塗料テクニカルサポートグループ  
Coating Business Div. Metal Baking Coatings Dept. Technical Support Group

土谷 晃弘  
Akihiro TSUCHIYA

### 要旨

高耐食溶融めっき鋼板はその優れた耐食性から建築、土木等の分野で幅広く使用されている。本来は無塗装での使用が前提であるが、塗装される場合も増えている。例えば、建築用アルミニウム合金材料等と同じ用途で使用され、同等の耐久性を求められる場合である。

一般的に使用される高耐食溶融めっき鋼板には、予め鋼板メーカーにて用途に合わせた表面処理が施されている。そこで、基材の表面処理による塗膜物性への影響の確認と塗装前の適切な素地調整の検証を行った。評価は各種物性試験と基材の表面観察とした。その結果、予め鋼板メーカーにて施されている基材の表面処理層によって、塗装現場で素地調整として実施される化成処理が阻害されていることが確認された。また、素地調整を行うことで付着性や耐食性を低下させる傾向が確認された。詳細について本報にて報告する。

### Abstract

Corrosion resistant hot dip galvanized steel sheets are widely used in fields such as construction and civil engineering due to their excellent corrosion resistance. That is based on using assumption that it will not be painted, but it will not be also. For example, when used for the same purpose as architectural aluminum alloy materials and equivalent durability is required.

Commonly used highly corrosion-resistant galvanized steel sheets are pre-treated on the surface by the steel sheet manufacturer according to their intended use. Therefore, we verified the effects of substrate surface treatment on coating properties and confirmed the appropriate substrate preparation during painting. We were evaluated various physical property tests and surface observation of the substrate. As a result, it was confirmed that the surface treatment layer applied to the substrate by the steel plate manufacturer was inhibiting the chemical conversion treatment performed at the painting site. Furthermore, it was confirmed that surface conditioning tends to reduce adhesion and corrosion resistance. We report on it details.

## 1. はじめに

### 1.1 高耐食溶融めっき鋼板について

溶融亜鉛めっき鋼材は18世紀中頃にフランスの科学者 P.J.Malouinによって発明され、19世紀中頃にはイギリスおよびフランスにおいて実操業が開始された。日本では1906年に八幡製鉄所で切り板に亜鉛めっきを施したのが最初とされている。<sup>1)</sup>このように数世紀にわたり人類の暮らしを支えてきた防錆技術である溶融亜鉛めっきだが、近年では、耐食性をさらに向上させた高耐食溶融めっき鋼板が登場し、建築、土木、家電などの様々な分野で幅広く使用されている。さらに高耐食溶融めっき鋼板は日々進歩を遂げており、用途に合わせた様々な表面処理種が誕生している。

### 1.2 塗装時の素地調整について

焼付塗装分野における亜鉛めっき鋼板への素地調整では、加工や取扱時に付着した油脂分等を溶剤や薬剤により除去する脱脂を行った後に、クロメート系やリン酸塩系の化成処理が施される。<sup>2)</sup>環境側面からクロムを含有しないクロメートフリーの処理であるリン酸塩系の化成処理が一般的であり、リン酸亜鉛がその代表例である。化成処理によって亜鉛めっき表面に化成皮膜が形成され、塗膜の付着性や基材の耐食性が向上する。しかし、性能の発揮には均一な化成皮膜の形成が重要であり、不均一な場合や、正常に化成皮膜が形成されていない場合、早期の剥離や早期の腐食につながる可能性がある。そのため、素地調整は非常に重要な工程である。

### 1.3 本検証の目的

本検証では高耐食溶融めっき鋼板に予め施されている表面処理が塗膜物性に与える影響の確認と、塗装前の適切な素地調整の検証を目的とした。

本来、高耐食溶融めっき鋼板は無塗装での使用が前提であるが、場合によっては塗装されることもある。例えば、建築用アルミニウム合金材料と同じ用途で使用される場合である。金属外装建材分野において、溶融亜鉛めっき鋼板等からJIS G 3323にて規定される高耐食溶融めっき鋼板への切り替えが増えており、建築用アルミニウム合金材料と同程度の耐久性が求められる。しかし、高耐食溶融亜鉛めっき鋼板への塗装仕様は確立されていない。そのような背景から、一般的に使用される高耐食溶融めっき鋼板上での塗膜物性の確認と、塗装前の適切な素地調整についての検証を行った。

## 2. 実験

### 2.1 基材

試験片の基材として、表面処理の異なる3種類の高耐食溶融めっき鋼板を用いた。3種類の処理種と主な特長を下記の表1に示す。

表1 使用した基材と表面処理

種類	処理種	特長
基材A	無機系クロメートフリー処理	溶接性
基材B	Ti系無機複合処理	溶接性
基材C	リン酸亜鉛系処理	塗装密着性

### 2.2 素地調整

素地調整は、下記に示す5水準で実施した。④、⑤の研磨には280番の研磨紙を使用した。

- ①無処理
- ②脱脂(アルカリ系薬剤)
- ③脱脂(アルカリ系薬剤)+リン酸亜鉛処理
- ④研磨+脱脂(アルカリ系薬剤)
- ⑤研磨+脱脂(アルカリ系薬剤)+リン酸亜鉛処理

表2 基材Aに関する試験片詳細(溶剤系塗装)

試験水準※1	A-①-S ※2	A-②-S	A-③-S	A-④-S	A-⑤-S
基材種	基材A：高耐食溶融めっき鋼板 無機系クロメートフリー処理材				
研磨	—	—	—	○	○
脱脂(アルカリ系)	—	○	○	○	○
リン酸亜鉛処理	—	—	○	—	○
下塗塗料	熱硬化形エポキシ樹脂下塗塗料(5~10μm)				
上塗塗料	熱硬化形ふっ素樹脂上塗塗料(35~40μm)				

表3 基材Aに関する試験片詳細(粉体塗装)

試験水準	A-①-P ※2	A-②-P	A-③-P	A-④-P	A-⑤-P
基材種	基材A：高耐食溶融めっき鋼板 無機系クロメートフリー処理材				
研磨	—	—	—	○	○
脱脂(アルカリ系)	—	○	○	○	○
リン酸亜鉛処理	—	—	○	—	○
下塗塗料	—				
上塗塗料	二層分離形複合樹脂粉体塗料(50~70μm)				

※1 以後、試験水準は(表面処理種)-(前処理工程)-(塗装系)で記載する。 ※2 塗装系のSはSolvent=溶剤系塗装、PはPowder=粉体塗装を示す。

## 2.3 塗装

基材Aに関する試験片詳細(溶剤系塗装)を表2に示す。表中に記載された素地調整を行い、下塗塗料と上塗塗料を表中に記載の膜厚にてウェットオンウェット塗装で塗装し、160℃×20分間(素材温度)で焼付硬化させ、試験片を作製した。基材B、基材Cについては、素地調整①~③の水準を作製した。

基材Aに関する試験片詳細(粉体塗装)を表3に示す。表中に記載の水準にて素地調整を行い、表中に記載の膜厚にて上塗塗料を塗装し190℃×20分間(素材温度)で焼付硬化させ、試験片を作製した。基材B、基材Cについては、素地調整①~③の水準を作製した。

## 3. 評価方法

建築用アルミニウム合金材料と同等の耐久性が求められるという背景から、本検証では建築

用アルミニウム合金材料加熱硬化形溶剤系塗装標準仕様書・同解説および粉体塗装仕様標準指針・同解説に記載されている材料規格にて試験を実施した。<sup>3) 4)</sup>

### 3.1 初期付着性

JIS K 5600-5-6に準拠し、塗膜に対して素地に達するクロスカットを入れ、セロハン粘着テープはく離により塗膜付着性を評価した。

### 3.2 耐衝撃性試験

JIS K 5600-5-3に準拠し、半径6.35mm±0.03mm(直径1/2インチ)の撃ち型の上に、50cmの高さから500gのおもりを塗膜の表面に落とし、試験後の塗膜表面にセロハン粘着テープを貼りつけて引きはがし、塗膜の状態を目視にて評価した。



### 4.3 沸騰水試験

基材A、Bおよび基材Cの沸騰水試験の結果を表6および表7に示す。溶剤系塗装を実施した基材Aにおいては、A-④-Sのみ良好な付着性を示した。その他の水準では付着性の低下が確認され、特にA-③-Sでは塗膜のはく離が確認された。粉体塗装を実施した基材Aにおいては、A-④-Pのみ良好な付着性を示した。その他の水準では付着性の低下が確認され、A-①-P、A-②-P、A-③-Pの水準では、塗膜のはく離が確認された。

基材Bにおいては、溶剤系塗装、粉体塗装を実施したいずれの水準においても付着性の低下が確認された。

溶剤系塗装を実施した基材Cにおいては、C-①-S、C-②-Sは良好な付着性を示しており、C-③-Sでは著しい付着性の低下が確認された。粉体塗装を実施した基材Cにおいては、C-①-P、C-②-Pは良好な付着性を示しており、C-③-Pでは付着性の低下が確認された。

基材Aは、研磨＋アルカリ脱脂を素地調整として実施した水準④が溶剤系塗装、粉体塗装の両者ともに良好な付着性を示す結果となった。これは研磨によるアンカー効果により基材と塗膜の付着性が向上したためと考えられる。基材Bは他の基材と比較すると、基材そのものの付着性が悪い傾向が確認された。基材Cは塗装用の表面処理がされている基材であるため、3種類の基材の中で最も良好な結果を示している。しかし、水準③のアルカリ脱脂＋リン酸亜鉛処理を行うと付着性が低下する傾向が確認された。

表6 基材Aにおける沸騰水試験 試験結果














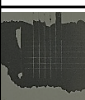
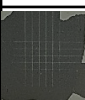




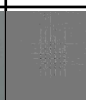
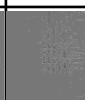
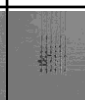
水準	A-①-S	A-②-S	A-③-S	A-④-S	A-⑤-S	A-①-P	A-②-P	A-③-P	A-④-P	A-⑤-P
沸騰水 試験										
	100/100 (分類2)	100/100 (分類2)	剥離	100/100 (分類1)	100/100 (分類2)	6/25 (分類5)	6/25 (分類5)	10/25 (分類3)	25/25 (分類1)	23/25 (分類2)

表7 基材B、Cにおける沸騰水試験 試験結果

水準	B-①-S	B-②-S	B-③-S	B-①-P	B-②-P	B-③-P	C-①-S	C-②-S	C-③-S	C-①-P	C-②-P	C-③-P
沸騰水 試験												
	14/100 (分類4)	4/100 (分類5)	剥離	剥離	剥離	8/25 (分類4)	100/100 (分類1)	100/100 (分類1)	剥離	25/25 (分類1)	25/25 (分類1)	24/25 (分類2)

#### 4.4 耐中性塩水噴霧性

基材A、BおよびCの耐中性塩水噴霧性の試験結果を表8、表9に示す。溶剤系塗装を実施した基材Aで最も良好な結果を示した水準はA-①-Sで、4000時間の試験後のカット部から発生したふくれの幅は2.0mmであった。その他の水準は、A-⑤-S < A-②-S < A-④-S < A-③-Sの順でふくれ幅が大きくなっており、特にA-③-Sでは15mmであった。粉体塗装を実施した基材Aで最も良好な結果を示した水準はA-①-Pで、カット部からのふくれ幅は1.5mmであった。その他の水準ではA-②-P = A-③-P < A-④-P < A-⑤-Pの順でふくれ幅が大きくなっており、特にA-⑤-Pでは11mmであった。溶剤系塗装を実施した基材BではB-①-Sでカット部からのふくれ幅が3.0mm、B-②-Sで5.0mm、B-③-Sで9.0mmであった。

粉体塗装を実施したB-①-Pは1000時間時点でカット部からの全面はく離が確認された。4000時間の試験後、B-②-Pはカット部からのふくれ幅5.0mm、B-③-Pはふくれ幅10mmであった。

溶剤系塗装を実施した基材Cでは、C-①-Sでカット部からのふくれ幅は2.0mm、C-②-Sで4.0mm、C-③-Sで8.0mmであった。粉体塗装を実施した基材CではC-①-Pはカット部からのふくれ幅が2.0mm、C-②-Pは3.0mm、C-③-Pは4.0mmであった。

素地調整ごとに比較すると、溶剤系塗装、粉体塗装の両方で良好な結果を示したのは素地調整を実施しない水準①であった。また、化成処理を実施した水準③や水準⑤では、著しく耐食性が低下する傾向が確認された。

表8 基材Aにおける耐中性塩水噴霧試験 試験結果

水準	A-①-S	A-②-S	A-③-S	A-④-S	A-⑤-S	A-①-P	A-②-P	A-③-P	A-④-P	A-⑤-P
4000時間										
	ふくれ幅 2.0mm	ふくれ幅 6.0mm	ふくれ幅 15.0mm	ふくれ幅 8.0mm	ふくれ幅 4.0mm	ふくれ幅 1.5mm	ふくれ幅 3.0mm	ふくれ幅 3.0mm	ふくれ幅 7.0mm	ふくれ幅 11.0mm

表9 基材B、Cにおける耐中性塩水噴霧試験 試験結果

水準	B-①-S	B-②-S	B-③-S	B-①-P	B-②-P	B-③-P	C-①-S	C-②-S	C-③-S	C-①-P	C-②-P	C-③-P
4000時間												
	ふくれ幅 3.0mm	ふくれ幅 5.0mm	ふくれ幅 9.0mm	剥離	ふくれ幅 5.0mm	ふくれ幅 10.0mm	ふくれ幅 2.0mm	ふくれ幅 4.0mm	ふくれ幅 8.0mm	ふくれ幅 2.0mm	ふくれ幅 3.0mm	ふくれ幅 4.0mm

#### 4.5 各素地調整における表面観察

表面状態の観察には、走査型電子顕微鏡(日立ハイテクノロジーズ社製超高分解能分析走査SU-70型)を用いた。その他、X線回析法(オックスフォード・インストルメンツ社製電子顕微鏡用分析装置)を適用し、表面の元素を分析した。

基材Aに対して、①、②、③、⑤の素地調整を行った表面状態を図1に示す。アルカリ脱脂+リン酸亜鉛処理を施したA-③は、A-①やA-②と同様の表面状態であることから、リン酸亜鉛の化成皮膜が形成されていないことが確認できる。それに対し、研磨+アルカリ脱脂+リン酸亜鉛処理を施したA-⑤では、基材表面の研磨痕周辺が白く変化している。A-⑤の基材を高倍率で観察した画像を図2で示す。白く変化している部分にはリン酸亜鉛皮膜の結晶の形成が確認できる。しかし、A-⑤の基材の別の箇所(研磨痕が無い箇所)ではリン酸亜鉛皮膜の結晶の形成は確認できない。つまり、基材表面全体に均一に化成皮膜は形成されておらず、基材の研磨痕に沿って化成皮膜が形成されている。

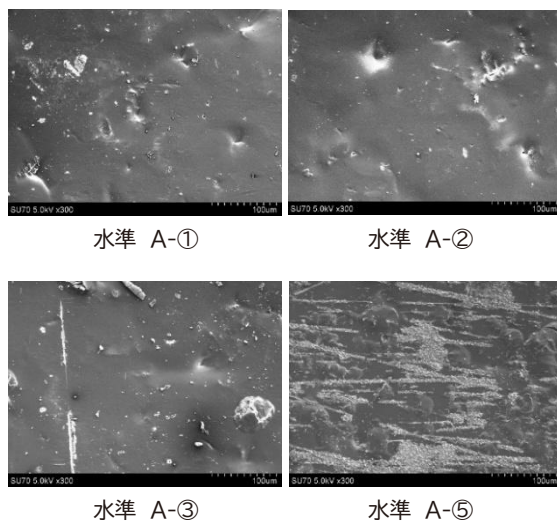


図1 SEMによる表面画像(倍率300倍)

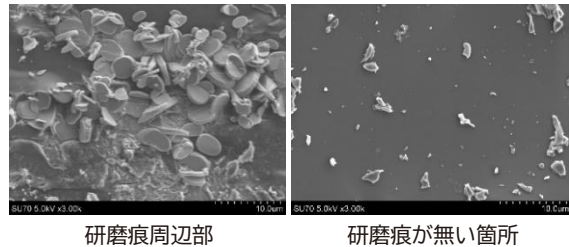


図2 水準A-⑤のSEMによる表面画像(倍率3000倍)

基材Bに対し、①と③の素地調整を行った表面状態を図3に示す。B-③の表面にはA-⑤で確認されたようなリン酸亜鉛の化成皮膜は形成されていないことが確認できる。

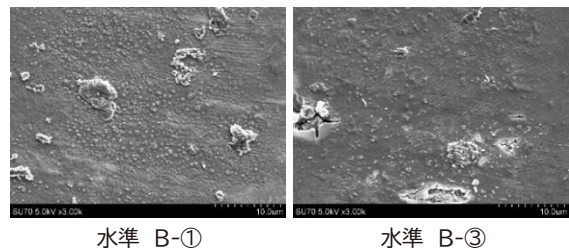


図3 SEMによる表面画像(倍率3000倍)

基材Cに対し、①と③の素地調整を行った表面状態を図4に示す。C-①では予め鉄鋼メーカーにて施されるリン酸亜鉛系の化成皮膜が確認できる。C-③は、C-①と比較すると新たな結晶の形成は確認できないため、既存の表面処理層の上に重ねてリン酸亜鉛の化成皮膜は形成されていないと考えられる。

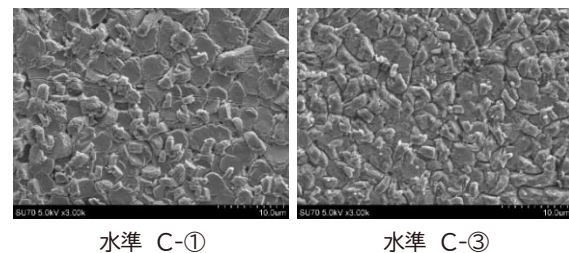


図4 SEMによる表面画像(倍率3000倍)

表10 X線回析による元素分析結果

元素名	A-①	A-②	A-③	A-⑤	B-①	B-③	C-①	C-③
	各水準における元素検出量[質量%]							
Zn	51.2	51.3	44.1	42.6	68.9	66.7	43.9	45.2
C	27.1	27.8	28.2	23.5	9.6	6.8	7.7	9.1
O	11.5	11.4	16.5	21.9	8.0	11.5	31.0	28.7
Si	3.2	3.1	3.8	2.8	0.1	0.2	0.1	5.1
Al	2.7	2.7	2.5	1.8	4.3	5.1	1.1	1.2
Mg	2.5	2.4	2.0	1.3	3.9	3.6	0.5	0.5
F	0.8	0.5	0.5	0.6	2.2	2.0	—	—
P	0.6	0.5	2.1	5.0	1.5	2.1	10.5	7.1
Mn	—	—	—	0.5	—	—	4.6	2.6
V	0.3	0.3	0.1	—	—	—	—	—
S	—	—	微量	—	—	—	—	—
Ti	—	—	—	—	0.8	1.1	—	—
Fe	—	—	—	—	0.6	0.5	0.4	0.5
K	—	—	—	—	—	0.4	微量	微量

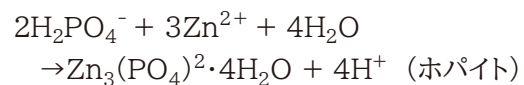
各水準の表面元素組成を表10に示す。A-①とA-②を比較すると、アルカリ脱脂のみを実施した場合には表面の元素組成に大きな変化は見られない。しかし、A-③のアルカリ脱脂+リン酸亜鉛処理まで実施した水準では、Znの減少とP、Oの増加が確認された。A-⑤ではさらにP、Oの増加が確認されている。基材Bも基材Aと同様にZnの減少とP、Oの増加が確認された。基材Cについては異なる挙動が確認され、Znの増加とP、Oの減少が確認された。いずれの水準においても、アルカリ脱脂+リン酸亜鉛処理まで実施した場合、基材の表面状態に変化が生じることが確認された。

#### 4.6 考察

リン酸塩処理は基本的に金属素材のエッチン

グによってその表面に $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ と各種金属を不化させ皮膜とする技術である。<sup>5)</sup>

本検証でのリン酸亜鉛処理において、皮膜の析出反応は下記の式であると考えられる。



アルカリ脱脂+リン酸亜鉛処理を実施した水準③では、高耐食溶融めっき鋼板に予め鉄鋼メーカーにて施された表面処理層によって亜鉛のエッチングが阻害され、アノード反応が進行せず、化成皮膜の形成が進行しなかったと考えられる。研磨後にリン酸亜鉛処理を行った水準⑤の場合、研磨によって表面処理層を除去することで亜鉛が露出するため、エッチングにより溶解し、アノード反応が進行する。そのため研磨痕がある部分でのみ化成皮膜の形成が進行したと考えられる。

A-③のアルカリ脱脂+リン酸亜鉛処理まで実施した水準では、Znの減少とP、Oの増加が確認されているが、表面にリン酸亜鉛の化成皮膜は形成されていない。よって、この検出元素の変化は、化成処理液由来のリン酸のPとOが検出されたものと考えられる。基材Bについても基材Aと同様の傾向が確認された。基材Cについては、前述の基材AやBとは異なる挙動が確認され、Znは増加しP、Oは減少していた。これは、リン酸亜鉛が希鉱酸や水酸化アルカリ溶液に可溶であるため、予め鉄鋼メーカーにて表面処理として施されたリン酸亜鉛系皮膜が一部溶解したのと考えられる。A-⑤に関しては、リン酸亜鉛の化成皮膜の生成に伴うPとOの増加が確認された。

表11 沸騰水試験結果まとめ

塗装系	溶剤系塗装					粉体塗装				
素地調整	①	②	③	④	⑤	①	②	③	④	⑤
基材A	×	×	×	○	×	×	×	×	○	×
基材B	×	×	×	—	—	×	×	×	—	—
基材C	○	○	×	—	—	○	○	×	—	—

○:試験後の付着分類が分類1以下

表12 耐中性塩水噴霧試験結果まとめ

塗装系	溶剤系塗装					粉体塗装				
素地調整	①	②	③	④	⑤	①	②	③	④	⑤
基材A	○	×	×	×	×	○	×	×	×	×
基材B	×	×	×	—	—	×	×	×	—	—
基材C	○	×	×	—	—	○	×	×	—	—

○:試験後のカット部からのふくれ幅が片側2.0 mm以下

沸騰水試験および耐中性塩水噴霧性試験の試験結果をまとめたものを表11、12に示す。表中では建築用アルミニウム合金材料加熱硬化形溶

剤系塗装標準仕様書・同解説及び粉体塗装仕様標準指針・同解説に記載されている材料規格を満たすか否かを記載する。

基材ごとに沸騰水試験結果を比較すると、溶剤系塗装および粉体塗装の両方で良好な付着性を示したのは予め鉄鋼メーカーにて塗装用の表面処理がされている基材Cであった。

素地調整ごとに試験結果を比較すると、アルカリ脱脂+リン酸亜鉛処理を行った水準③では基材A、B、Cのいずれも沸騰水試験と耐中性塩水噴霧試験において著しい性能の低下が確認されており、材料規格を満たさない結果となった。また、研磨+アルカリ脱脂を行った水準④では付着性は向上したが、耐食性の低下が確認され、耐中性塩水噴霧試験の材料規格を満たさない結果となった。研磨+アルカリ脱脂+リン酸亜鉛処理を行った水準⑤では、付着性は水準①と同等以上の結果となり向上したが、耐食性は水準①よりも低下しており、塩水噴霧試験の材料規格を満たさない結果となった。

以上の結果から、化成処理を行いながらも正常な化成皮膜が形成されなかった場合、基材に予め施されている表面処理層へ影響を与えるため、付着性や耐食性に悪影響を及ぼすと考えられる。また、化成皮膜を均一に形成するためには、完全に表面処理層を除去する必要があると考えられる。しかし、研磨によって表面処理層全体を均一に除去することは困難である。そこまで研磨を実施した場合、亜鉛めっき層も研磨され、基材そのものの耐食性を損なう可能性が考えられる。つまり、予め鉄鋼メーカーにて表面処理が施されている高耐食溶融めっき鋼板に対して、表面処理層の上に重ねて化成処理を行うことはできず、その工程によって既存の表面処理層に影響を与え、塗膜の付着性や耐食性の低下を招くこととなる。

## 5. まとめ

高耐食溶融めっき鋼板の表面処理層が塗膜物性に与える影響と塗装前の適切な素地調整について検証を行った。初期付着性や耐衝撃性はいずれも概ね良好であったが、沸騰水試験や耐中性塩水噴霧試験において基材の表面処理種および塗装前の素地調整による影響が確認された。表面観察の結果から、予め鉄鋼メーカーにて施される基材の表面処理層の影響により、リン酸亜鉛の化成皮膜形成が阻害されていることが確認された。さらに、既存の表面処理層の上から化成処理を行いながらも正常な化成皮膜が形成されなかった場合には、化成処理工程が既存の表面処理層へ影響を及ぼし、塗膜の付着性や耐食性を阻害する因子としても作用していることが確認された。

本検証より、建築用アルミニウム合金材料加熱硬化形溶剤系塗装標準仕様書・同解説および粉体塗装仕様標準指針・同解説に記載されている材料規格内において、建築用アルミニウム合金材料の焼付塗装材と同程度の性能を求めて高耐食溶融めっき鋼板に塗装する場合は以下の点に注意すべきであると考えられる。

- (1) 塗装用の表面処理がされた基材を使用する。
- (2) 塗装前の素地調整工程での化成処理では既存の表面処理層により、亜鉛のエッチングが阻害されるためアノード反応が進行せず化成皮膜の形成が阻害される。
- (3) 化成処理皮膜を均一に形成するためには、基材の表面処理層を完全に除去する必要があると考えられる。
- (4) 基材の表面処理層を研磨により除去する場合、めっき層も研磨されることとなり、基材そのものの耐食性は低下すると考えられる。

今後は、高耐食溶融めっき鋼板への塗装仕様の確立に向け、さらなる検証を続ける。

## 参考文献

- 1) 柴山裕. 溶融亜鉛めっきの技術と装置. 表面技術. 2017, Vol68, No.11, p24-29.
- 2) 日本塗料工業会. 工場塗装ラインにおける塗装・塗料管理ハンドブック. 2001, p174-189
- 3) 日本建築仕上学会. 建築用アルミニウム合金材料加熱硬化形溶剤系塗装標準仕様書・同解説. 2022, p59-63.
- 4) 日本建築仕上学会. 建築用アルミニウム合金材料粉体塗装仕様標準指針・同解説. 2024, p46-49.
- 5) 石井均. リン酸塩処理の基礎. 表面技術. 2010, Vol61, No.3, p2-8.