

分子レベルの緻密なバリア層を有する高機能化成処理鋼板の開発

Development of Highly-functional Conversion Treated Steel Sheets with Highly-dense Barrier Layer

松田 武士 MATSUDA Takeshi 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

従来のクロメートフリー化成処理鋼板で広く用いられているリン酸系複合皮膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 解析により、高耐食性と高導電性の両立に理想的な皮膜構造を検証した。その結果、亜鉛めっき結晶の溶解を抑制することが導電性向上に効果的であり、分子レベルの緻密なバリア層を形成させることで耐食性向上も可能であることを見出し、耐食性と導電性を高度に両立する「eNano コート」*1 を開発した。さらに無塗油の厳しい摺動条件下で優れた潤滑性を有する高潤滑ワックスとの融合により、高耐食性、高導電性、高加工性を併せ持つ、高機能化成処理鋼板「エコフロンティアコート JX」*2 を商品化した。

Abstract:

The ideal structure of coating film, with both high corrosion resistance and high conductivity, was examined by scanning electron microscope (SEM) analysis of conventional chromate-free coated steel sheets such as phosphoric acid composite coating. JFE Steel found that it is effective to inhibit dissolution of zinc plating against high conductivity and it is also possible to improve corrosion resistance by forming highly-dense barrier layer at the molecular level. Based on the results, the “eNano coat”*1 was developed. Furthermore, highly-functional conversion treated steel sheets, “Eco Frontier coat JX”*2, were commercialized by blending lubricants which have excellent lubricity under hard press condition without lubricant oil. They have high corrosion resistance, high conductivity and excellent lubricity.

1. はじめに

亜鉛めっき鋼板の防錆を目的として、1980 年代から開発されたクロメート化成処理鋼板は、高度なバリア性、自己補修性を有するため、薄膜でも耐食性に優れ、導電性も良好な化成処理技術である。クロメート皮膜は水和酸化クロムのオール架橋 (Cr-OH-) もしくはオキソ架橋 (Cr-O-) によって高分子化するため、高度なバリア性を有する。また、皮膜が損傷を受けた場合でも 6 価クロムの酸化反応による不動態皮膜を形成 (自己補修性) する特徴を有する¹⁾。

このクロメート化成処理鋼板は優れた耐食性、導電性と経済性などの観点から 1990 年代まで進展し、2000 年代から欧州における環境規制を発端に、クロメートフリー化成処理

鋼板の開発が盛んとなった²⁾。これまで多くのクロメートフリー化成処理鋼板が開発、商品化されており、耐食性向上に関する基本的な考え方は共通している (表 1)。すなわち、(1) 水和酸化クロム架橋皮膜に相当する腐食因子 (酸素、水) に対するバリア層の形成、(2) 皮膜欠陥部における 6 価クロムの還元反応に相当する自己補修性の付与である。(1) については、リン酸などの酸成分と亜鉛めっきとの反応生成物により緻密なバリア層を形成させる方法が一般的である³⁾。(2) については無機系防錆添加剤が主流であり、遷移金属元

表 1 クロメート皮膜およびクロメートフリー皮膜の防食に対する考え方

Table 1 Concept of anticorrosion in chromate coating and chromate-free coating

	Chromate coating	Chromate-free coating
Barrier component	Cross-linked chromate oxide hydrate	Passive layer formed by reaction of acid and zinc
Self-healing component	Oxidation reaction by hexavalent chromate	Inorganic inhibitor

2012 年 3 月 9 日受付

*1「eNano」は日本における JFE スチール (株) の登録商標である。

*2「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。

素、希土類元素、金属キレートなどが検討されている⁴⁾。多くのクロメートフリー化成処理鋼板は(1)と(2)の複合化により高耐食性化した皮膜を1 μm以下の膜厚にすることで、耐食性と導電性を適度に両立している(図1)。

一方、近年の家電製品ではデジタル化進展、CPU高速化などを受け、筐体内部に電磁波漏洩防止のためのシールドボックスが設けられているが、ボックスを構成する化成処理鋼板の導電性が不十分なため、ニッケル製ガスケットなどの導電性材料を介して接合されている。さらに、冷凍ショーケースなどの厳しい耐食性が求められる部品では、化成処理皮膜を厚膜化するか、粉体塗装などによって耐食性を確保できるが、導電性低下によりスポット溶接性やアース性に課題が生じたり、後塗装工程が必要となる。

また、深絞り加工などの難成型品は、無塗油でプレスするとカジリや割れが発生するため、プレス時の塗油および脱脂工程を経てプレス成形が施されている。

以上のように、従来のクロメートフリー鋼板は導電性材料、粉体塗料、プレス油などを併用したり、特殊グレードの化成処理鋼板を使用することで、各種材料に適用されている。

本報では、これら性能をより高度に満足する次世代の化成処理鋼板を開発するため、耐食性、導電性、加工性に対する要素技術を構築した。はじめに、耐食性と導電性を高度に両立するための理想的な皮膜構造を検証し、高導電性を付与するためには、亜鉛めっき結晶の溶解を防ぐことが効果的であることを見出した。さらに、高耐食性を付与するために、亜鉛めっき結晶凸部の薄膜部において、分子レベルの緻密なバリア層の形成が可能な「eNanoコート」^{*1}を開発した。次に、無塗油の厳しい摺動条件でも、優れた潤滑性を有する高潤滑ワックスの探索を行った。この「eNanoコート」^{*1}と高潤滑ワックスを融合し、耐食性、導電性、加工性

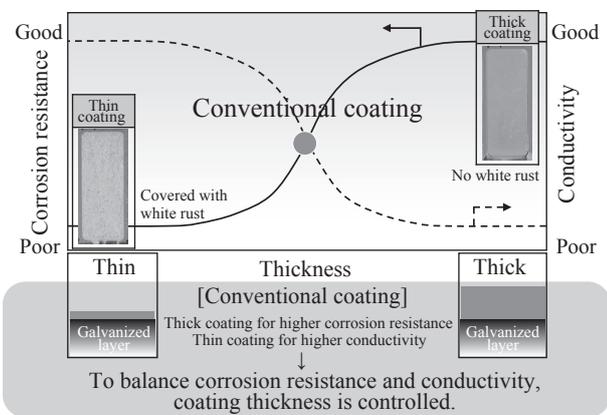


図1 従来クロメートフリー化成処理鋼板の耐食性と導電性の関係

Fig. 1 Relationship between corrosion resistance and conductivity of conventional chromate-free coating

を高度に両立した、高機能化成処理鋼板「エコフロンティアコートJX」^{*2}を商品化した。

2. 従来クロメートフリー技術の皮膜構造と性能

従来のクロメートフリー皮膜は、化成処理液中の酸成分と亜鉛めっきが反応し、難溶性金属塩による反応層を形成することで、水和酸化クロム架橋皮膜に相当するバリア性を付与している。特に、水系有機樹脂とリン酸複合皮膜では、亜鉛めっき界面にリン酸と亜鉛からなる反応層が形成され、耐食性が向上することが知られている³⁾。そこで、水系有機単独皮膜、水系有機樹脂とリン酸複合皮膜の構造を走査型電子顕微鏡による表面観察を用いて調査し、性能との関係を検証した。

図2に水系有機樹脂単独皮膜および水系有機樹脂とリン酸複合皮膜の耐食性、導電性、表面SEM像(SEM: 走査型電子顕微鏡)を示す。複合皮膜は塩水噴霧試験(SST: JIS Z 2371に準ずる)96時間試験後も白錆が発生せず、良好な耐食性を示しているが、単独皮膜は全面が白錆発生となった。一方、複合皮膜の導電性は導通率が30%であり、単独皮膜に比べ劣る結果となり、耐食性と導電性を高度に両立することができなかった。それぞれの皮膜構造と性能を対比すると、複合皮膜の表面SEM像では亜鉛めっき結晶凸部がほとんど確認されず、導通点の消失によって導電性が低下し、溶解した亜鉛とリン酸との難溶性金属塩により耐食性が向上したものと考えられる。また、単独皮膜の表面SEM像では亜鉛めっき結晶凸部が確認され、良好な導電性を示しているが、反応層が形成されず、バリア性が不十分なため耐食性が低下したと考えられる。

	Coating component		Substance	Corrosion resistance (SST: 96 h)	SEM Image	Conductivity* (Conduction ratio)
	Resin	Phosphoric acid				
Single component coating	Contained	Not contained	Neutral	Poor (Covered with White rust)	Conductive points: Exist Conductive points: Exist 1 μm	Good (100%)
Composite coating	Contained	Contained	Acidic	Good (No white rust)	Conductive points: Disappeared 1 μm	Poor (30%)

SST: Salt spray test
SEM: Scanning electron microscope

*The surface resistance of the test piece above was measured using an ASP probe of Loresta GP manufactured by Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd. The surface resistance was measured while a load on the probe was 300 g. The conductivity was evaluated by determining the conduction ratio that achieved a surface resistance of $10^{14} \Omega$ or less.

図2 従来クロメートフリー皮膜の耐食性と導電性の影響因子

Fig. 2 Influential factor of corrosion resistance and conductivity of conventional chromate-free coating

3. 高耐食性と高導電性を有する「eNano コート」*1の開発

3.1 高耐食性と高導電性を両立する皮膜設計

水系有機樹脂とリン酸複合皮膜の解析結果から、耐食性と導電性を高度に両立させるためには、亜鉛めっき結晶凸部の形状を確保しつつ、水和酸化クロム架橋皮膜や難溶性金属塩に相当するバリア層を形成させることが有望である。すなわち、(1) 導通点となる電気亜鉛めっき結晶の凸部形状を維持する、(2) 薄膜でも高いバリア性を有することである。これらを実現するために、(1) 酸成分と亜鉛めっきとの難溶性金属塩に代わる新規バリア層構築、(2) 緻密性の高い三次元架橋が可能な皮膜成分の探索を行った。

3.2 サンプル作製および性能評価

インヒビターを一定量含む化成処理液に、粒径の異なるシリカ系バリア成分 A1 (「eNano コート」*1)、A2、A3 を、表 2 に示す組成で配合し、亜鉛めっきの溶解反応を抑制するために、液性を中性に調整した。また、比較として水系有機樹脂とリン酸の混合液を調整した。次に、電気亜鉛めっき鋼板上に、各化成処理液を付着量が一定となるように塗布し、誘導加熱により乾燥を行った (到達板温 140℃、昇温時間 5 s)。それぞれの試験片の耐食性を SST より評価した。導電性は (株) 三菱化学アナリテック製「ロレスタ」*3 GP, ASP (直列 4 探針プローブ) 端子を用い、表面抵抗値を測定して評価した。表面抵抗値は、端子にかかる荷重を 300 g として 10 回測定し、 $10^4 \Omega$ 以下が達成できる回数を導通率として評価した。また、めっき結晶の状態を確認するため、走査型電子顕微鏡による表面観察を行った。さらに、A1、A2、A3 のバリア効果を確認するため、各試験片の 5%NaCl 水溶液 (25℃) 中におけるアノード、カソード分極曲線を大気開放条件下で測定した。分極曲線の測定は、白金製の対極を使用し、Ag/AgCl 電極を参照電極として、電位走査速度 20 mV/min の電位走査法により測定した。

表 2 化成処理液の組成表

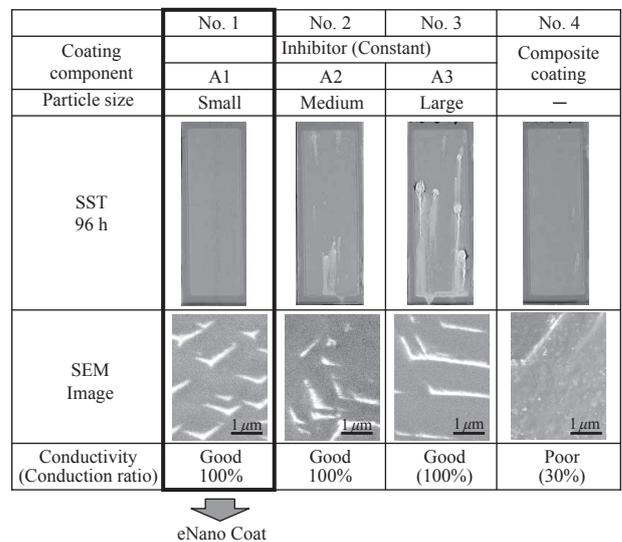
Table 2 Condition of chemical conversion treatment

Coating component	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
	Inhibitor (Constant)			Composite coating
Particle size	A1	A2	A3	
substance	Neutral	Neutral	Neutral	Acidic

*3「ロレスタ」は三菱化学 (株) の登録商標である

3.3 結果と考察

シリカ系バリア成分 A1、A2、A3 を有する皮膜の耐食性、導電性、表面 SEM 像を図 3 に示す。各皮膜の導通率はすべて 100% であり、バリア成分の粒径にかかわらず良好な導電性を示した。また、それぞれの SEM 像では亜鉛めっき結晶凸部が残存していることが確認され、化成処理液の液性を中性にしたことで、亜鉛めっきの溶解反応が抑制されたものと考えられる。一方、A1 を有する皮膜は SST96 時間でも白錆が発生しておらず、良好な耐食性を示しているが、A2、A3 を有する皮膜は白錆が発生しており、粒径が大きい程耐食性が低下する傾向があった。そこで、A1、A2、A3 のバリア効果を検証するため分極測定を行った。結果を図 4 に示



SST: Salt spray test
SEM: Scanning electron microscope

図 3 高耐食性と高導電性を有する「eNano コート」*1 の性能結果

Fig. 3 Performance of “eNano coat”*1 with high corrosion resistance and high conductivity

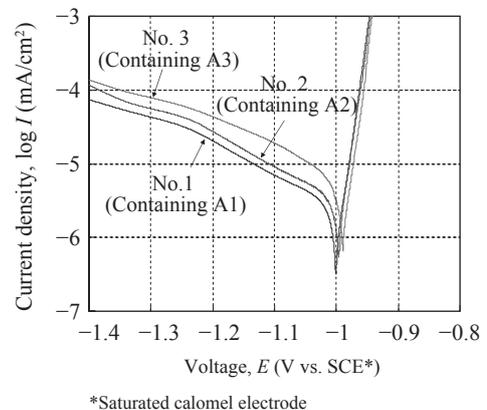


図 4 シリカ系バリア成分の分極曲線

Fig. 4 Polarization curve for electrogalvanized steel sheets with coating Nos. 1, 2, and 3

す。バリア成分の粒径が小さくなるに従ってカソード反応が抑制されており、酸素に対するバリア性が向上している。したがって、粒径の小さなA1は、より緻密なバリア層の形成により酸素の還元反応を抑制し、A2, A3に比べ耐食性が向上したものと考えられる。

4. 高加工性技術の開発

4.1 深絞り成形における摺動性向上の考え方

図5に深絞り成形の模式図を示す。深絞り成形でプレス割れが発生する場合、しわ押さえ金型と鋼板との摺動抵抗を低下させることが効果的である⁵⁾。そこで、しわ押さえ金型と鋼板との摺動をシミュレートする条件にて、無塗油の厳しい環境下でも優れた潤滑性を発現するワックスの探索を行った。

4.2 サンプル作製および性能評価

「eNano コート」^{*1}に従来ワックスおよび各種高潤滑ワックスを添加（皮膜中のワックス濃度が5%）した化成処理液を調整した。次に、電気亜鉛めっき鋼板上に、各化成処理液を付着量が一定となるように塗布し、誘導加熱により乾燥を行った（到達板温140℃、昇温時間5s）。それぞれの試験片を面圧7.8MPa、摺動速度1.0m/min、無塗油の条件にて摺動し、引き抜き荷重より摩擦係数を算出した。また、GA（合金化溶融亜鉛めっき鋼板）に速乾油を塗布した比較用試験片を作製し、同じ摺動条件にて摩擦係数を算出した。この比較材は自動車のプレス品として実際に適用されているため、プレス割れの指標とした。

4.3 結果と考察

各試験片の摩擦係数結果を図6に示す。比較用試験片の摩擦係数0.22に対し、従来ワックスの摩擦係数は0.30であり、十分な潤滑性が得られなかった。一方、高潤滑ワックスA, Bの摩擦係数はそれぞれ0.24, 0.20であり、深絞り成形に十分に対応できると考えられるが、さらに摩擦係数が

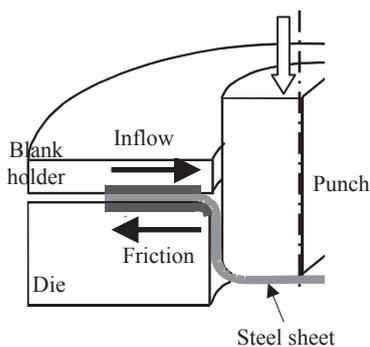


図5 深絞り成形性に及ぼす影響因子

Fig. 5 Schematic diagram of deep drawing test

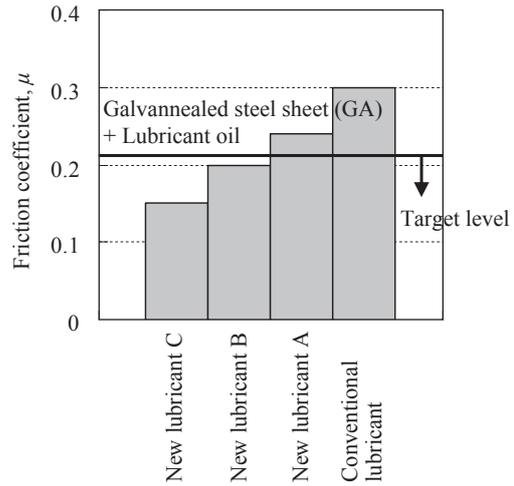


図6 高潤滑ワックスの無塗油摺動における摩擦係数

Fig. 6 Improvement of friction coefficient by adopting new lubricants; Lubricant oil was not used

0.15と良好な高潤滑ワックスCを見出し、高機能化成処理鋼板JXのワックスとして採用した。

5. 高機能化成処理鋼板JXの開発

耐食性と導電性を高度に両立した「eNano コート」^{*1}に、厳しい摺動条件でも優れた潤滑性を有する高潤滑ワックスを融合することで、従来の化成処理鋼板では達成できなかった、複数の機能を高度に付与した高機能化成処理鋼板JXを開発した。

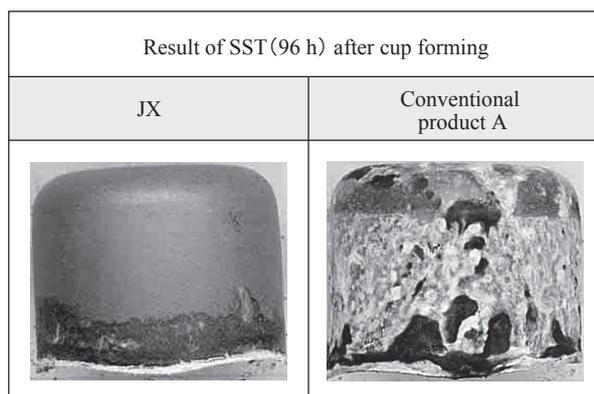
表3 高機能化成処理鋼板JXの品質特性一例

Table 3 Performance of highly-functional conversion treated steel

	JX	Conventional product A	Conventional product B
Corrosion resistance	192 h	96 h	192 h
	After degreasing	120 h	72 h
Conductivity	0.1 mΩ	0.1 mΩ	Not conductive
Scratch resistance	No scratch	Partially scratched	Entirely scratched
Lubricity	0.15	0.26	0.4
Paint adhesion	No peeling	No peeling	No peeling

Experimental procedure

- Corrosion resistance: Salt-spray test (SST) complying with JIS Z 2371
- Corrosion resistance after degreasing: Salt-spray test (SST) complying with JIS Z 2371
- Degreasing condition (Degreaser) CL-N364S manufactured by Nihon Parkerizing Co., Ltd. (Condition) Spray, 60°C×2 min
- Conductivity: Complying with JIS K 7194. (Instrument) Using an ASP probe of Loresta GP manufactured by Mitsubishi Chemical Analytech Co., Ltd.
- Anti scratching: Load=200, 300 kgf, Sliding speed=200 mm/min, Bead radius=0.5 mm, Sliding distance=110 mm.
- Lubricity: Contact pressure 7.8 MPa, Sliding speed=200 mm/min, Contact area=10 mm×50 mm
- Paint adhesion: (Paint) Melamine alkyd paint, thickness 30 μm, baking condition 130°C×30 min. (Condition) Immersing in boiled water for 2 hours (Evaluation) Tape peel test was performed to evaluate the paint adhesion on the basis of the state of the remaining coating film.



SST: Salt spray test

写真1 カップ成形後耐食性

Photo 1 Corrosion resistance after cup forming

5.1 品質特性

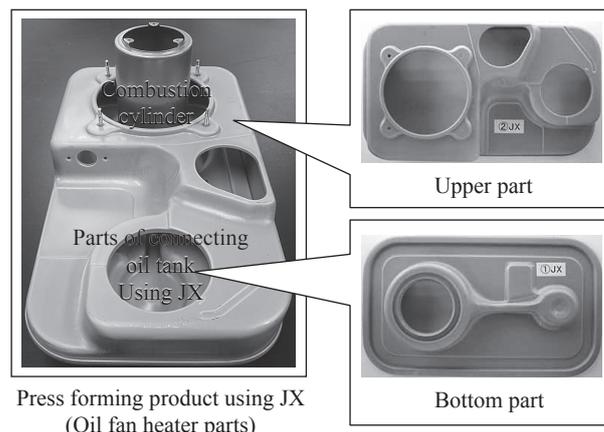
高機能化成処理鋼板 JX と従来品の品質特性を表 3 に示す。導電性の良好な従来品 A と同等の導電性を維持しながらも、耐食性が 2 倍以上向上し、厚膜高耐食の従来品 B 同等の耐食性を有している。また、高潤滑ワックスを配合することで、従来品に比べ潤滑性、耐疵付き性などの加工性が向上し、写真 1 に示すように、カップ成型後の耐食性も飛躍的に向上した。

5.2 適用事例

高機能化成処理鋼板 JX は、これまで無塗油でのプレス成形が難しく、加工後の耐食性も要求される灯油ストーブの部品に採用された⁶⁾ (写真 2)。

6. おわりに

従来のクロメートフリー技術とは異なる考え方で、耐食性と導電性を高度に両立した「eNano コート」*1 を開発した。具体的には、(1) 導通点となる亜鉛めっき結晶凸部を維持する、(2) 薄膜での高バリア性を達成するバリア成分を見出した。さらに高潤滑ワックスとの融合により、高機能化成処理鋼板「エコフロンティアコート JX」*2 の商品化に成功した。



Press forming product using JX (Oil fan heater parts)

写真2 高機能化成処理鋼板 JX の適用事例

Photo 2 An example of application of highly-functional conversion treated steel sheets JX

今後は高度な導電性が要求される OA、PC、さらに、冷凍ショーケースやモーターケース部品など高耐食性と高加工性が必要とされる部品への用途拡大が期待される。

参考文献

- 1) 前田重義. 塗装工学. 2007, vol. 42, no. 6, p. 187.
- 2) Sagiyama, M. Coating Technology. 2003, vol. 54, no. 5, p. 316.
- 3) Noro, H.; Okai, K.; Matsuzaki, A. Yoshimi, N. Proc. 7th. Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH' 2007). Osaka, ISIJ. 2007, p. 757.
- 4) 前田重義. パウダーコーティング. 2004, vol. 4, no. 4, p. 113.
- 5) 星野克弥, 多田雅彦, 窪田隆広, 山崎雄司, 樋貝和彦, 藤田栄, 平章一郎, 吉見直人, 杉本芳春. 自動車技術会 学術講演会前刷集. 2009, no. 102-09, p. 5.
- 6) 日経ものづくり. 2012-02.



松田 武士



松崎 晃



杉本 芳春