

無機高分子をベースにした電機用多機能化成処理皮膜の開発

Development of Multi-functional Conversion Coatings by Inorganic Polymer for Electrical Appliances

土本 和明 TSUCHIMOTO Kazuaki 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 (課長)
松崎 晃 MATSUZAKI Akira JFE スチール スチール研究所 機能材料研究部長・博士 (工学)

要旨

家電用電気亜鉛めっき鋼板に要求される品質性能の多様化や高度化、ユーザーでの工程省略に対応すべく、多機能化成処理皮膜を開発した。この皮膜は、化成処理液の中性化により亜鉛結晶凸部の溶解を抑制することで導通点を確保し、かつ薄膜で高いバリア性を有する無機高分子皮膜「eNano[®]コート」*¹ 技術を活用することにより、高度な耐食性と導電性の両立を実現した。更に樹脂、潤滑剤の複合化により、耐指紋性、塗料密着性、プレス成形性、耐疵つき性を兼ね備えた多機能化成処理鋼板を商品化した。

商品名：エコフロンティア[®] JN2*²

Abstract:

As electrogalvanized steel sheets, EG, for electrical appliances, multi-functional conversion coatings were developed in order to meet recent requirements for additional as well as and higher functions to enable manufacturers to use EG with fewer processes. This conversion coatings achieved high corrosion resistance and high conductivity by applying “eNanoTM coat” *¹ technology. The “eNanoTM coat” *¹ has two film formation concepts. First is using a neutral treatment solution to maintain conductive points by preventing dissolution of the convex parts of zinc crystals. Second is high barrier layer by inorganic polymer with a thin film. Furthermore, JFE Steel has commercialized multi-functional conversion treated steel sheets with a high anti-fingerprint property, paint adhesion, press formability and galling resistance by blending the optimum organic resin and lubricants in the composite coating.

1. はじめに

家電、OA 製品に用いられる電気亜鉛めっき鋼板 (EG) は、ユーザーでの製造コスト削減のために後工程を省略するニーズが高く、さまざまな機能を有する多機能化成処理鋼板が求められている。例えば、近年のデジタル家電製品の進展に伴い、電磁波漏洩を防止するためにデジタル家電製品の筐体内部に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場合、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る場合がある。この導電性材料の使用を省略し製品のコスト削減を図るため、高度な耐食性と導電性を兼ね備えた鋼板のニーズが高い。また、プレス加工の工程では、プレス時の塗油および脱脂工程を省略するため、無塗油で割れや型かじりが発生しない摺動性が求められる。さらに、ユーザーでのハンドリング性、最終製品の意匠性の観点から、耐指紋

性を有する化成処理鋼板が求められている。

図 1 に従来のクロメートフリー皮膜の耐食性と導電性の関係を示す。皮膜の薄膜化により導電性が向上するが、同時に耐食性が劣化するため、膜厚を適正に制御することで耐食性と導電性を適度に両立している。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ことで耐食性を確保しているが、導電性材料などを使用せず安価に良好な導電性を得ることは容易ではなかった。

本報では、高度な耐食性と導電性を両立する無機高分子皮膜「eNano[®]コート」*¹ 技術をベースに、有機樹脂および高潤滑ワックスを複合化することで、耐指紋性、塗料密着性、プレス成形性、耐疵つき性も兼ね備えた多機能化成処理鋼板を商品化した。

2. 高度な耐食性と導電性の両立

2.1 従来クロメートフリー技術

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

2017年9月25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。

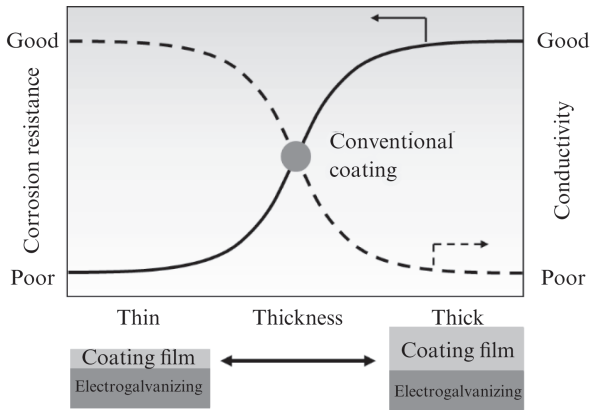


図1 クロメートフリー皮膜の耐食性と導電性の関係

Fig. 1 Relationship between corrosion resistance and conductivity

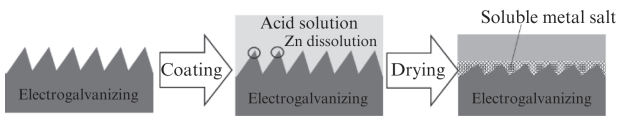


図2 従来のクロメートフリー皮膜の成膜機構

Fig. 2 Film formation mechanism of conventional chromate-free coating

付与している(図2)。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¹⁻³⁾。一方、難溶性金属塩による反応層を形成する際に、酸成分が電気亜鉛めっき結晶の凸部が溶解するため、導通点を確保できず、高い導電性を維持することが困難であった。このように、従来のクロメートフリー皮膜の皮膜形成コンセプトでは、耐食性と導電性の両立に限界があった。

2.2 高度な耐食性と導電性を両立する「eNano[®]コート」*1技術

2.2.1 サンプル作製および性能評価方法

従来のクロメートフリー皮膜の耐食性と導電性に影響を及ぼす因子を明確化するため、樹脂-リン酸複合皮膜を有する試験片 i と、比較として化成処理液の pH が中性の樹脂単独皮膜を有する試験片 ii を作製した。次に、高耐食性と高導電性の両立を実現するため、化成処理液の pH を中性と

表1 化成処理液の組成表

Table 1 Condition of chemical conversion treatment

Sample	Solution pH	Coating matrix
i	Acidic	Phosphoric acid + Resin
ii	Neutral	Resin
iii	Neutral	Silicate + Metal salt

*3「ロレスタ」は三菱ケミカルアナリテック(株)の登録商標である。

Sample	eNano coat		
	i	ii	iii
Treatment solution	Acidic	Neutral	Neutral
Corrosion resistance (SST 72 hr)			
(White rust)	Good (Slightly)	Poor (Entirely)	Excellent (Nothing)
SEM image			
Conductivity (Conductive ratio)	Poor (30%)	Good (100%)	Good (100%)

図3 従来及び新クロメートフリー技術の耐食性と導電性

Fig. 3 Corrosion resistance and conductivity of conventional and newly-developed coatings

し、当社独自開発の、シリケート成分と金属塩による無機高分子⁴⁾からなる試験片 iii (「eNano[®]コート」*1) を作製した(表1)。

試験片はいずれも板厚 0.6 mm、めっき付着量 20 g/m² の電気亜鉛めっき鋼板 (EG) 上に、化成処理液をバーコーターで塗布し、到達板温 140℃、昇温時間 5 秒の条件にて誘導加熱乾燥を行い作製した。

各試験片の耐食性は塩水噴霧試験 (SST: JIS Z 2371 に準拠) により評価した。導電性は「ロレスタ[®]」*3 GP (三菱ケミカルアナリテック製)、直列四探針プローブ (ASP 型) を用い、表面抵抗値を測定して評価した。表面抵抗値は四探針にかかる荷重を 300 g として 10 回測定し、10⁻⁴ Ω 以下が達成できる回数を導通率として評価した。

電気亜鉛めっき結晶の凹凸を SEM 観察により調査した。皮膜表層の状態を確認するため加速電圧は 0.5 kV で行った。

分極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、2% NaCl 溶液中 (室温、大気開放下) にて行った。分極測定は電位走査速度を 1 mV/s とし、塩水浸漬 24 時間浸漬後に実施した。

2.2.2 結果と考察

樹脂-リン酸複合皮膜 (試験片 i) と樹脂単独皮膜 (試験片 ii) の SST72 時間後の外観写真、表面 SEM 像および導通率を図3に示す。試験片 i は SST72 時間試験後も白錆がほとんど発生せず、良好な耐食性を示しているが、試験片 ii は全面白錆発生となった。一方、試験片 i の導電性は導通率が 30% であり、試験片 ii に比べ劣る結果となり、高度な耐食性と導電性を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、試験片 i 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たものと考えられる。従って、試験片 i は酸性処理液であるリン酸によるめっき結晶の溶解が導電性低下と耐食性向上の主要因であると考えられる。一方、

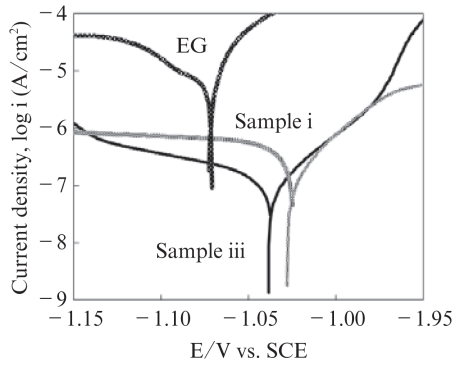


図4 分極曲線 (塩水浸漬 24 時間後)
Fig. 4 Polarization curves

試験片 ii 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。これは、中性の化成処理液を用いることだが、めっき結晶の溶解が抑制され導通点が維持されたが、難溶性金属塩反応層が形成されず耐食性が低下したためと考えられる^{5,6)}。以上の結果から、高度な耐食性と導電性を両立するためには、亜鉛めっき結晶凸部の形状を確保しつつ、難溶性金属塩反応層に相当するバリア層を形成させることが必要であり、亜鉛めっき結晶凸部の形状確保には化成処理液の中性化が有効であると示唆された。

中性の化成処理液を用い、シリケート成分と金属塩による無機高分子からなる試験片 iii の耐食性、導電性、表面 SEM 像を図 3 に示す。試験片 iii の導通率は 100% であり、試験片 ii と同等の導電性を示した。表面 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 pH 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、試験片 iii は SST72 時間後でも白錆が発生しておらず、高度な耐食性と導電性を両立できることが分かった。

EG、試験片 i および iii の分極曲線を図 4 に示す。樹脂-リン酸複合皮膜である試験片 i は EG に比べアノード、カソード反応の両者を抑制しており、難溶性金属塩反応層よりバリア性が向上したものと考えられる。また、試験片 i と iii の還元電流密度を比較すると、試験片 iii の方が低い値を示しており、シリケート成分と金属塩からなる無機高分子皮膜は難溶性金属塩反応層以上のバリア性を有することが分かった。

3. 化成処理皮膜の多機能化

3.1 樹脂複合化による耐指紋性付与

3.1.1 サンプル作製および性能評価方法

中性の化成処理液を用い、シリケート成分と金属塩からなる無機高分子皮膜「eNano[®]コート」*1 技術を用いることで高度な耐食性と導電性の両立を達成したが、そのままでは

家電向け鋼板として求められる耐指紋性およびプレス性が不十分なため、皮膜の多機能化を検討した。化成処理皮膜に耐指紋性を付与するためには、有機樹脂の複合化が有効であることが知られている。そこで、EG 上にアクリル樹脂、ウレタン樹脂およびフェノール樹脂をそれぞれ付着量 0.5 g/m² となるようパーコーターで塗布し、到達板温 140℃、昇温時間 5 秒の条件にて誘導加熱乾燥を行い、各試験片を作製した。

その後、特に耐指紋性が良好な樹脂を試験片 iii に添加し、同様な条件にて試験片を作製し、耐指紋性および塗料密着性を評価した。

耐指紋性は、試験片に白色ワセリンを塗布し、拭き取り前後での色調変化 (ΔE) を評価した。色調は分光色彩計を用い、SCE モード (正反射光除去) で測定した。 ΔE は、Lab 表色系を用いて初期の各値を L_b, a_b, b_b 、ワセリン塗布、拭き取り後の各値を L_a, a_a, b_a とした時に式 1 で示される。

$$\Delta E = \sqrt{(L_a - L_b)^2 + (a_a - a_b)^2 + (b_a - b_b)^2} \dots \dots \dots (1)$$

耐指紋性に及ぼす有機樹脂種の影響を評価するため、表面自由エネルギーを調査した。表面自由エネルギー (γ_s) は、試験片の水およびヨウ化メチレンとの接触角を、接触 20 秒後に測定した値をもとに算出した^{7,9)}。

塗料密着性は、沸騰水 2 次密着性により評価した。試験片を脱脂 (日本パーカライジング製、パルクリーン N364S、60℃、2 分スプレー) 後、塗膜厚さ 30 μm となるようにメラミンアルキッド樹脂 (日本ペイント製、デリコン #700) を塗布し、130℃ で 30 分焼き付けた。次いで、沸騰水に 2 時間浸漬後、試験片面に NT カッターで切り込みを入れて 1 mm 角の碁盤目を 100 個形成した。その後、接着テープによる貼着-剥離試験を行い、塗膜が剥離した面積率により塗料密着性を評価した。

3.1.2 結果と考察

有機樹脂単独皮膜の耐指紋性評価 ΔE および表面自由エネルギー (γ_s) を図 5 に示す。一般的に、ワセリンふき取り

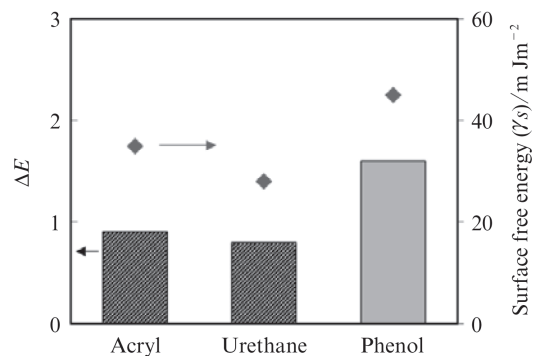


図5 有機樹脂単独皮膜の耐指紋性および表面自由エネルギー
Fig. 5 Anti-fingerprint properties and surface free energy of single component coatings of various organic resins

Sample	iii			iv		v	
	Base	Silicate + Metal salt	Silicate + Metal salt	Silicate + Metal salt	Silicate + Metal salt	Silicate + Metal salt	Silicate + Metal salt
Coating component	Organic resin	-	Acryl	Urethane	Urethane	Urethane	Urethane
Corrosion resistance (SST 96 hr)		Good	Good	Good	Good	Good	Good
Conductivity		Good	Good	Good	Good	Good	Good
Anti-fingerprint property (ΔE)		Poor (3.0)	Good (1.3)	Good (1.2)	Good (1.2)	Good (1.2)	Good (1.2)
Paint adhesion (peel ratio)		Good (0%)	Poor (20%)	Good (0%)	Good (0%)	Good (0%)	Good (0%)

図6 有機樹脂複合皮膜の品質特性

Fig. 6 Performances of coatings with adding organic resins

前後での色調変化 ΔE が2以下であれば良好な耐指紋性を有することが知られているが、アクリル樹脂、ウレタン樹脂およびフェノール樹脂の ΔE はいずれも2以下を達成し、アクリル樹脂、ウレタン樹脂の ΔE が0.9, 0.8と特に良好な値を示した。また、フェノール樹脂と比べ、アクリル樹脂、ウレタン樹脂の表面自由エネルギーは低い値を示した。表面自由エネルギー低下により指紋の付着が抑制されることが知られていることから⁸⁾、アクリル樹脂、ウレタン樹脂は指紋の付着抑制により良好な耐指紋性を示したと考えられる。

良好な耐指紋性が得られたアクリル樹脂およびウレタン樹脂を、皮膜 iii に添加した結果を図6に示す。アクリル樹脂およびウレタン樹脂を添加することで、 ΔE が3.0から1.3および1.2と低下し、良好な耐指紋性が得られた。アクリル樹脂を複合化した試験片 iv は良好な耐指紋性を示す一方、塗料密着性が劣位であった。一方、ウレタン樹脂を複合化した試験片 v は高度な耐食性および導電性を両立したまま、良好な耐指紋性および塗料密着性を実現した。

3.2 潤滑剤添加によるプレス成形性向上

3.2.1 サンプル作製および性能評価方法

優れたプレス成形性を実現するため潤滑剤の最適化を行った。皮膜 iii にウレタン樹脂を複合化した皮膜に、各種高潤滑ワックス A, B, C を添加した試験片を作製した。試験片作製条件は3.1.1と同様に行った。

プレス成形性は、摺動試験での摩擦係数により評価した。各試験片を面圧 7.8 MPa, 摺動速度 0.2 m/min, 無塗油の条件下にて摺動し、引き抜き荷重より摩擦係数を算出した。プレス成形性の指標として、自動車のプレス品として実際に適用されている 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使用した。

また、プレス加工時の疵付き性を図7に示す型かじり試験により評価した。試験片を三角ビードと平ビードで挟み、

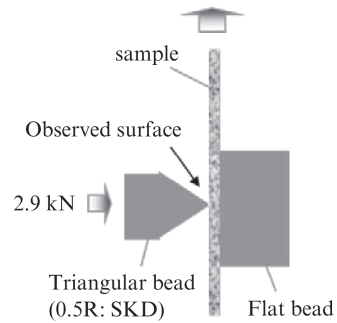


図7 型かじり試験模式図

Fig. 7. Schematic diagram of galling test

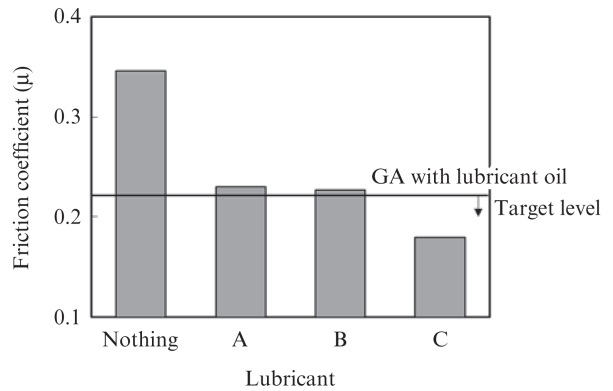


図8 潤滑剤添加による摩擦係数変化

Fig. 8 Friction coefficients with different lubricant

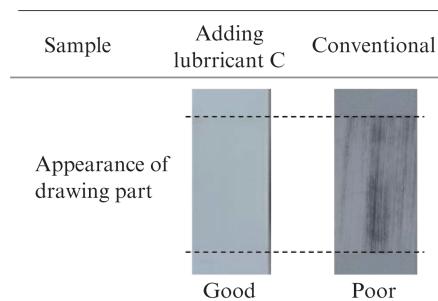


図9 型かじり試験後サンプル外観

Fig. 9 Appearance of sample after galling test

2.9 kN, 摺動速度 0.2 m/min, 無塗油の条件下にて摺動し、試験後の試験片三角ビード側の外観を評価した。

3.2.2 結果と考察

各試験片の摩擦係数測定結果を図8に示す。比較用試験片 (GA+速乾油) の摩擦係数 0.22 に対し、高潤滑ワックス A および B の摩擦係数は 0.23 と同程度の摩擦係数であったが、高潤滑ワックス C を含有する試験片の摩擦係数は 0.18 と、良好な摩擦係数が得られた。高潤滑ワックス C を含有する試験片の型かじり試験の結果、良好な耐疵付き性が得られていることを確認した (図9)。

表2 開発品の品質特性一例

Table 2 Performance of newly-developed chromate-free coating
(++): Excellent, (+): Good, (-): Poor

Function	Newly developed	Conventional product I	Conventional product II
Corrosion resistance	++	+	++
Conductivity	+	+	-
Galling resistance	++	+	++
Anti-fingerprint property	+	+	+
Paint adhesion	+	+	+

Experimental procedure

- Corrosion resistance: Salt-spray test (SST) complying with JIS Z 2371
- Conductivity: Complying with JIS K 7194
- Galling resistance: Referring to chapter 3.2.1
- Anti-fingerprint property: Referring to chapter 3.1.1
- Paint adhesion: Referring to chapter 3.1.1

4. 多機能化成処理鋼板の開発

高度な耐食性と導電性を両立する「eNano[®]コート」*1 技術を活用し、更に有機樹脂および高潤滑ワックスを複合化することで、多様な機能を高度に兼ね備えた多機能化成処理鋼板を開発した。開発品の品質性能を表2に示す。汎用型の従来品Iと比較し、良好な導電性を維持したまま、より高い耐食性および疵付き性を有している。また、厚膜型の従来品IIと比較すると、高い耐食性を維持したまま、高い導電性を発揮可能である。このように、高度な耐食性と導電性の両立を実現し、かつ耐指紋性、塗料密着性、プレス成形性、耐疵付き性を兼ね備えることに成功した。

5. おわりに

家電用電気亜鉛めっき鋼板に要求される品質性能の多様

化や高度化、ユーザーでの工程省略に対応すべく、多機能化成処理皮膜を開発した。具体的には、化成処理液の中性化により亜鉛結晶凸部の溶解を抑制することで導通点を確保し、かつ薄膜で高いバリア性を有するシリケート成分と金属塩からなる無機高分子皮膜「eNano[®]コート」*1 技術を活用することで、高度な耐食性と導電性の両立を実現した。更に樹脂、潤滑剤の複合化により、耐指紋性、塗料密着性、プレス成形性、耐疵付き性を兼ね備えた多機能化成処理鋼板を商品化した。

参考文献

- 1) 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.
- 2) Suzuki, Y.; Morishita, A. 表面技術協会講演大会講演要旨集. 2012, p. 174.
- 3) Sako, R.; Sakai, J. 材料と環境. 2014, vol. 63, p. 17.
- 4) Matsuzaki, A.; Matsuda, T.; Umebayashi, R.; Tsuchimoto, K.; Yoshimi, N. 表面技術協会講演大会講演要旨集. 2017, p. 285.
- 5) Matsuda, T.; Matsuzaki, A.; Tsuchimoto, K.; Sugimoto, Y. Proc. 9th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH' 2013). Beijing, ISIJ. 2013, p. 583.
- 6) Tsuchimoto, K.; Matsuda, T.; Matsuzaki, A.; Yoshimi, N. Proc. 10th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH' 2015). Toronto, ISIJ. 2015, p. 216.
- 7) Owens, D. K. Journal of Applied Polymer Science. 1969, vol. 13, p. 1741.
- 8) Yamaguchi, H.; Suzuki, T.; Mizuno, K. Nihon Parkerizing Report. 2008, vol. 20, p. 3.
- 9) Nakazawa, M.; Yoneno, M. Tetsu-to-Hagané. 1991, vol. 1, p. 115.



土本 和明



松田 武士



松崎 晃