無機高分子をベースにした亜鉛系めっき 鋼板用クロメートフリー商品群の開発

松崎 晃^a, 松田 武士^a, 金子 里江^a, 土本 和明^a, 吉見 直人^a

^aJFE スチール(株) スチール研究所(〒260-0835 千葉県千葉市中央区川崎町 1)

Development of Next Generation Chromate-free Coatings by Noble Inorganic Polymer

Akira MATSUZAKI^a, Takeshi MATSUDA^a, Rie KANEKO^a, Kazuaki TSUCHIMOTO^a and Naoto YOSHIMI^a

^aSteel Research Laboratory, JFE Steel Corporation (1, Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba 260-0835)

Keywords : Chromate-Free Coating, Corrosion Resistance, Conductivity, Press Formability, Weather Resistance

1. はじめに

鉄鋼材料は自動車、建築、電気機器などで広く使用され、防食のために亜鉛系めっきが施された表面処理鋼板が多く適用されている。亜鉛系めっき鋼板の国内生産量は 1980 年代の自動車用鋼板への適用拡大を背景に急激に増加し、近年は 1300 万トン/年前後で推移している。また、鉄鋼需要の増加が見込まれるアジアや NAFTA でも日本の鉄鋼メーカーが現地企業とパートナーシップを結んで自動車用亜鉛めっき鋼板を製造しており、独創的な機能皮膜と高い品質を実現する製造プロセスは日本が世界に誇る表面技術の成果の一つと言える。亜鉛めっき鋼板は鉄よりもイオン化傾向の大きい亜鉛を被覆することによって、損傷などで鋼板が露出しても亜鉛が優先的に溶解して鉄の腐食を抑制する犠牲防食能を発揮する。さらに、電気機器で用いられる亜鉛めっき鋼板は自動車と異なり塗装せずに用いられる事が多いため、長期間にわたる安定した外観品質が要求される。ここで外観品質とは鉄鋼メーカーから出荷された鋼板が加工メーカーでの剪断、塗油、プレス、脱脂、組み立て、輸送、保管そして消費者での使用期間に渡り安定した外観を維持する性能を意味し、耐食性はもとよりプレス油や脱脂剤に対する化学的安定性、プレスに対する機械的安定性、耐指紋性などの機能が必要となる。このため、電気機器向けの亜鉛系めっき鋼板は鉄鋼メーカーで膜厚 1 ～ 2 μm 以下の化成処理皮膜が施されている¹⁾。

従来、化成処理皮膜には Cr (VI) を用いたクロメート皮膜が多用されていた。クロメート皮膜は 0.1 μm 程度と極薄膜でありながら、Cr (VI) の強い酸化力が作用して成膜時の還元生成物である Cr (III) の水和酸化物がバリア効果、未反応の微量 Cr (VI) がクロメート皮膜の損傷部で亜鉛を不働態化させる自己補修効果を発揮することで高い耐食性を示す²⁾。さらに前述の外観品質を満足するため、クロメート皮膜をベースとして樹脂やシリカなどを複合化や複層化することで多様な機能を付与していた³⁾。しかし地球環境保護が全世界

的な趨勢となり、欧州では持続可能な社会構築を目指して 2006 年 7 月以降に製造もしくは輸入する電気・電子機器に有害物質を使用することを原則禁止した RoHS 指令が発令されて、Cr (VI) を微量含有するクロメート皮膜を形成した亜鉛系めっき鋼板もその対象となった。このような製品環境規制が全世界に伝搬する中、日本の鉄鋼メーカー各社は 2000 年初頭に世界で初めて電気機器向けクロメートフリー化成処理鋼板の商品化に成功した^{4)～8)}。いずれの化成処理皮膜も Cr (VI) だけでなく Cr (III) も含まない最新技術の粋を集めた商品であったが、リーマンショック以降、海外製廉価品による市場浸食と日系家電メーカーの業績不振などにより電気機器向け亜鉛めっき鋼板の国内生産量は減少傾向にあった。この状況を打開するには、鉄鋼メーカーでは高速生産や少量製造商品の集約による量産効果での製造コスト低減、ユーザーでは副資材削減や工程省略を実現する高/多機能化成皮膜が必要であった。

また、クロメートフリー化の流れは建材用途にも広がり、国土交通省「公共建築工事標準仕様書(平成 28 年版)」にてクロメートフリー商品の使用が推奨された。しかし、低コストでありながら厳しいロールフォーミングにも耐えうる加工性、屋外使用に適応した高耐食性、耐候性を有する建材向けクロメートフリー化成開発は困難であった。

そこで、筆者らは自己組織化単分子膜(SAM)の耐食機構に関する基礎研究成果を元にシリケートとナノシリカの複合化を着想し、亜鉛との共有結合による高密着性、三次元架橋による高バリア性のクロメートフリー無機高分子成分を開発した。本成分を基本組成とし、電機用途向けには①耐食性と導電性を両立する高機能化成皮膜や②潤滑性や後塗装密着性も有す多機能化成皮膜、建材用途向けには③低コストかつ耐候性も具備する完全無機型化成皮膜を開発・商品化に成功した^{9),10)}。

本報ではクロメートフリー無機高分子成分の開発経緯とそれをベースとした商品群の性能について報告する。

2. 従来の電機用クロメートフリー化成皮膜の課題

AV・OA 機器では電磁波漏洩防止のために銅板で構成されるシールドボックスが設けられるが、銅板の導電性が不十分な場合、ボックスを構成する蓋と箱との接合部に電磁波が漏洩してしまう^{11),12)}。その対策として金属製ガasketなどの導電性材料を介して接合しているが、製品のコストアップに繋がるため優れた導電性を有す化成皮膜が求められていた。

一方、図 1 に示す通り、従来のクロメートフリー皮膜の多くでは難溶性金属塩による銅板との密着性と樹脂成分との複合によるバリア性により耐食性を発現していた^{13),14)}。しかし、難溶性金属塩は化成処理液中の酸成分による亜鉛めっきの溶

図 1 従来クロメートフリー皮膜の皮膜構造と腐食抑制効果

図 2 クロメートフリー皮膜形成前後の電気亜鉛めっき鋼板の表面モフォロジー(二次電子像, 加速電圧: 20 kV)

解反応によって形成されるため、図 2 に示す通り、六方晶の電気亜鉛めっき結晶凸部が平滑化されてしまい、絶縁性の化成皮膜で被覆すると導電性が得られにくい課題があった。そのため、膜厚を高精度に制御することで耐食性と導電性を最適化していたが、両性能を高度に両立することは不可能だった。また、樹脂成分は熱硬化反応でバリア性を得るため、高温加熱乾燥が必須であり、生産性もクロメート皮膜より劣位であった。

そこで本開発では、耐食性と導電性の高度両立(高機能化)と低温成膜性(生産性向上)を実現する新たな皮膜設計に挑んだ。

3. 自己組織化単分子膜から着想した無機高分子成分の開発

耐食性と導電性の高度両立には酸成分レス化、亜鉛めっきと化学結合する成分探索が必須と考え、設計指針を得るために金表面などで SAM を形成するチオール化合物に着目した。そこで、亜鉛めっき鋼板や亜鉛単結晶上でのチオール化合物の皮膜構造を解析し、耐食性との相関性を調査して、以下の知見を得た^{15)~17)}。

- (1) 表 1 に示す通り、チオール基を 1 個有すアルカンチオール類から得た皮膜は高い撥水性を示すものの鉄主体の錆である赤錆が生じており、耐食性は低い。一方、トリアジンチオール類から得た皮膜はチオール基を 2 個有す場合は亜鉛主体の錆である白錆、3 個有す場合は白錆すら生じず高い耐食性を示した。すなわち、チオール基数の増加と共に耐食性が向上しており、分極曲線結果と併せ、酸素還元反応の抑制効果向上が寄与していると考えられる^{15),16)}。
- (2) アルカンチオール類から得た皮膜は分子構造を保ったまま皮膜を形成し、分子間の結合は確認されない。一方、トリアジンチオール類から得た皮膜では膜厚はアルカンチオール類と大きな差はないものの、成膜時の水溶液化

表 1 SAM を形成した電気亜鉛めっき鋼板の撥水性と耐食性

チオール基	分子構造	水接触角	塩水噴霧試験後の外観	
			24 時間後	48 時間後
単官能	$\text{C-C-} \begin{array}{c} \text{---} \text{C-C-SH} \\ \text{n=18} \end{array}$	118°		
		83°		
二官能		89°		
三官能		103°		
無処理 (電気亜鉛めっき鋼板)		90°		

や乾燥時にトリアジン環の一部が開環し、新たな結合を介してネットワーク構造が形成されるため耐食性が発現される。この傾向はチオール基が多いほど顕著になる。

以上の知見を表2に総括するが、腐食抑制効果の発現には亜鉛との密着効果に加えて三次元架橋によるバリア効果が有効であると示唆された。しかし、チオール類は亜鉛との吸着に時間を要するため、数秒間での成膜が求められる亜鉛めっき鋼板製造設備内での高速製造には適さない。そこで、図3に示す通り、短時間で脱水縮合反応を起こすシリケート化合物に着目し、シリケート化合物との脱水縮合反応によって三次元架橋の起点となるシリカを複合化した無機高分子成分を着想した。その上でバリア性向上のために微粒子シリカの粒子径の影響を調査した結果、細粒化に伴う耐食性向上効果を確認し、ナノサイズの微粒子シリカ(以下、ナノシリカ)とシリ

ケート化合物を複合化して酸成分レス化を実現した^{9),10)}。また、加工部などの皮膜欠陥部での耐食性向上のために過去知見^{18),19)}を元に無機系の自己修復成分を添加して無機高分子成分を開発した。

表3に難溶性金属塩形成を着眼とした従来化成皮膜と開発した無機高分子成分をベースとした開発化成皮膜の耐食性と導電性の結果を示すが、開発化成皮膜では酸成分レス化により電気亜鉛めっき結晶の凸部が残存しており耐食性、導電性共に従来皮膜よりも優れていた。

シリケート化合物とナノシリカの防食機構を解析するため、塩水中で走査型振動電極法(SVET)や電気化学インピーダンス分光法(EIS)の測定を行った。SVET測定結果よりシリケート化合物、ナノシリカ、金属塩によるアノード反応の抑制効果が確認された²⁰⁾。EIS測定結果から皮膜抵抗(Rc)と電荷移

表2 SAMを形成した電気亜鉛めっき鋼板の皮膜構造と腐食抑制効果

分子構造	皮膜構造
$\text{C-C-} \cdots \text{C-C-SH}$ $n=18$

図3 開発した無機高分子皮膜の設計思想

表3 開発品の耐食性と表面モフォロジーや導電性

化成皮膜種	電機用クロメートフリー皮膜		無処理 (電気亜鉛めっき鋼板)
	従来品	開発品	
化成処理液のpH	2.0	8.0	-
皮膜成分	バインダー成分	樹脂	シリケート+ナノシリカ
	無機成分	リン酸	金属塩
塩水噴霧試験 48時間後の外観	平板部		
	カット部		
	○ (カット部：白錆あり)	◎ (カット部：白錆なし)	× (全面：白錆+赤錆)
表面二次電子像 (加速電圧：0.5 kV)			
導電性 (導通率※)	× (30%)	○ (100%)	○ (100%)

※4探針プローブ法(JIS K 7194)による表面抵抗値が無処理材が示す $10^4\Omega$ 以下となる割合(探針荷重：300g)

動抵抗(Rct)を求めたところ、シリケート化合物のRc、Rctはともに電気亜鉛めっきや従来化成皮膜に比べて高かった²¹⁾。これは化成皮膜自体のバリア性や亜鉛めっき表面と高密着性により耐食性が発現したと考えられ、ナノシリカを複合化することでRc、Rctが増加していることから、三次元架橋構造によりバリア性がさらに向上したと推定される。

図4には無機高分子成分をベースとする開発品と従来クロメートフリー皮膜の乾燥温度と平板部耐食性の関係を示すが、図3で示したように従来クロメートフリー皮膜は熱硬化性樹脂を主成分とするため耐食性発現には100℃超の乾燥温度が必要だが、開発商品は脱水縮合反応で架橋が進むため、乾燥温度が70℃でも優れた耐食性を有しており、低温成膜化を実現した^{9),10)}。

4. クロメートフリー商品群の性能

4. 1 電機用途商品1：高機能化成皮膜

前章で述べた無機高分子成分に表面自由エネルギーを最適化したウレタン樹脂と潤滑剤を添加することで耐指紋性と潤滑性を付与した高機能化成皮膜を開発し、主にAV・OA機器向けに耐食性と導電性を高度に両立する商品を工業化した^{22),23)}。本開発品の耐食性と導電性のバランスは当社従来品よりも格段に優れており、家電メーカーでは電磁波シールド性の向上、当社では低温成膜による高速生産を実現して、品質・コスト両面で高評価を得て順調に生産を伸ばしている。

4. 2 電機用途商品2：多機能化成皮膜

無機高分子成分に特殊エポキシ樹脂と形状保持型潤滑剤を複合化することで粉体塗装性と高潤滑性を有す多機能化成を開発し、白物家電メーカーでの後塗装前処理工程やプレス油塗布工程の省略が可能なる商品を工業化した^{20),21),24)~26)}。形状保持型潤滑剤は成膜後も球体形状を維持して化成皮膜表面から突出するため、プレス金型との接触を軽減して優れた潤滑性を実現し、図5の通り、ユーザーでの無塗油成形(プレス油フリー化)に貢献した。従来は高耐食化成、高潤滑化成、粉体塗装用化成など複数の少量製造品種をラインナップしていたが、本開発品は全ての性能を兼ね備えているため、品種集約に成功。業界誌にて『使ってみたい材料30』に選出される²⁷⁾など注目を集め、当社では量産効果による製造コス

ト低減を実現した。

4. 3 建材用途商品：完全無機型化成皮膜

無機高分子成分に無機系架橋促進成分を添加することで、クロメート皮膜と同じ低温乾燥での成膜を可能とする建材用化成皮膜を開発し、完全無機化による耐候性も有す建材向け商品を工業化した^{9),10)}。開発品はロールフォーミング加工時の皮膜剥離が少なく、表4に示す通り、現行品のクロメート材よりも耐食性に優れているため、シャッターや空調メーカーで高評価を得て採用決定。現在、クロメート材からの切り替えが進行中である。

5. おわりに

日本発の環境調和材料である亜鉛系めっき鋼板用クロメートフリー皮膜が引き続き世界のトップランナーであり続けるために、低コスト化と高／多機能化を追求したクロメートフリー商品群を開発した。すなわち、黎明期の皮膜設計指針を抜本的に見直すため、基礎研究として亜鉛めっき鋼板や亜鉛単結晶上のSAMの皮膜構造と耐食性との相関性を調査し、亜鉛めっきと共有結合するシリケート化合物と緻密な三次元架橋構造を形成する微粒子シリカを複合化した無機高分子成分を着想した。本成分を基本組成として以下3種類のクロメートフリー商品群を開発・商品化した。

(電機用途向け)

①処理液を酸成分レス化して亜鉛めっき結晶凸部の溶解抑制を実現した耐食性と導電性を高度両立する高機能化成皮膜

②形状保持型潤滑剤や特殊エポキシ樹脂の複合化により優れた潤滑性や後塗装密着性を有す多機能化成皮膜

(建材用途向け)

③耐候性も有する完全無機型化成皮膜

いずれもコストや性能はもちろんユーザーの工程省略などのソリューションも有す高付加価値商品であり、今後ますますの需要拡大が期待されている。

(Received August 21, 2018)

図4 開発品の成膜温度と平板部耐食性の関係

図5 電機用途向け多機能化成皮膜を有す亜鉛めっき鋼板を無塗油成形した灯油タンク

表 4 建材用途向け完全無機型化成処理皮膜を有す溶融亜鉛めっき鋼板の耐食性

化成皮膜種		建材用途向け化成皮膜	
		従来品 (クロメート皮膜)	開発品 (クロメートフリー皮膜)
塩水噴霧試験 24時間後の外観	加工なし	○	○
	加工後	×	○

文 献

1) 吉見直人；第223・224回西山記念技術講座, p.23 (日本鉄鋼協会, 2015).

2) 須田 新, 荻野睦雄, 宮脇 憲, 前田重義；表面技術, **44**, 841 (1993).

3) 山下正明；第167・168回西山記念技術講座, p.151 (日本鉄鋼協会, 1998).

4) 梶田富男, 小宮幸久, 中元忠繁, 渡瀬岳史, 今堀雅司；神戸製鋼技報, **51**, (1), 53 (2001).

5) 森下敦司, 高橋 彰, 仲澤真人, 林 公隆, 伊崎輝明, 金井 洋；新日鉄技報, **377**, 28 (2002).

6) 山下正明, 窪田隆広, 吉見直人, 安藤 聡, 松崎 晃, 堀澤輝雄, 岡本孝太郎；第105回表面技術協会講演要旨集, p.461 (表面技術協会, 2002).

7) 坂東誠治；表面技術, **54**, 350 (2003).

8) 山田茂樹, 光成元伸, 田口 昇, 黒澤光正, 小川隆生, 羽多野仁美；JFE技報, **2**, 17 (2003).

9) A. Matsuzaki, T. Matsuda, R. Kaneko, K. Tsuchimoto；Proc. 11th. Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, p. 349 (ISIJ, 2017).

10) 松崎 晃, 松田武士, 金子里江, 土本和明；まてりあ, **57**, (2), 75 (2018).

11) 金子里江, 渡辺裕一, 多田千代子, 安藤 聡, 中丸裕樹；CAMP-ISIJ, **23**, 429 (2010).

12) 金子里江, 渡辺裕一, 多田千代子, 安藤 聡, 中丸裕樹；表面技術,

67, 557 (2016).

13) H. Noro, K. Okai, A. Matsuzaki, N. Yoshimi；Proc. 7th. Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, p.757 (ISIJ, 2007).

14) 迫 良輔, 酒井潤一；材料と環境, **63**, (1), 17 (2014).

15) 松崎 晃, 名越正泰, 原 信義；鉄と鋼, **95**, 557 (2009).

16) A. Matsuzaki, M. Nagoshi, N. Hara；*ISIJ International*, **51**, 108 (2011).

17) 松崎 晃, 名越正泰；表面技術, **65**, 380 (2014).

18) 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, **73**, 862 (2009).

19) A. Matsuzaki, M. Nagoshi, H. Noro, M. Yamashita, N. Hara；*Mater. Trans.*, **52**, 1244 (2011).

20) T. Matsuda, K. Tsuchimoto, A. Matsuzaki, K. Croes, V. J. Gelling；*Trans. IMF*, **5**, 231 (2016).

21) T. Matsuda, A. Matsuzaki, K. Tsuchimoto, Y. Sugimoto；Proc. 9th. Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, p.583 (CSM, 2013).

22) K. Tsuchimoto, T. Matsuda, A. Matsuzaki, N. Yoshimi；Proc. 10th. Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, p.216 (AIST, 2015).

23) 土本和明, 松田武士, 松崎 晃；JFE技報, **41**, 72 (2018).

24) 松田武士, 松崎晃, 佐々木成人, 高島克利, 杉本芳春；第126回表面技術協会講演大会要旨集, p.133 (表面技術協会, 2012).

25) 松田武士, 松崎 晃, 杉本芳春；JFE技報, **30**, 43 (2012).

26) T. Matsuda, A. Matsuzaki, K. Tsuchimoto, N. Yoshimi；Proc. Asia Steel Int. Conf., p.120 (ISIJ, 2015).

27) 日経ものづくり, (2), 44 (2012).