
耐指紋・高耐食性クロメート処理電気亜鉛めっき鋼板「リバージンク F」

Chromate Electrogalvanized Steel Sheet with Anti-Fingerprint Property and High Corrosion Resistance

松田 明(Akira Matsuda) 吉原 敬久(Takahisa Yoshihara) 宮地 一明(Kazuaki Miyachi) 善本 毅(Takeshi Yoshimoto) 安永 久雄(Hisao Yasunaga) 本庄 徹(Toru Honjo)

要旨：

電気亜鉛めっきの上にクロメート皮膜を施し，その上に特殊有機樹脂皮膜を施した，耐指紋・高耐食性クロメート処理鋼板(リバージンク F)を開発し，千葉製鉄所の KM-RCEL(Kawatetsu Multipurpose Radial Cell Electroplating Line)において製品化に成功した。水素定量補給法によるクロメート処理により，安定したクロム付着量と美しい外観色調が得られており，特殊有機樹脂の塗布はインラインのロールコーターで行われている。リバージンク F の裸耐食性は SST 500h 以上と大幅に改善され，また，耐指紋性が非常に優れている。塗装性，溶接性等のその他の品質性能にも優れていることから，無塗装使用および塗装使用のいずれの用途においても，非常に優れた性能を発揮する。

Synopsis：

A new product RZ-F, an electrogalvanized steel sheet with special resin and chromate coating, has been developed for its anti-fingerprint property and high corrosion resistance. Kawasaki Steel Corp, has succeeded in commercial production of this material on KM-RCEL (Kawatetsu Multipurpose Radial Cell Electroplating Line) at Chiba Works. Under the hydrogen quantitative feeding method, deviation of Cr coating weight and color tone of chromate coating is very slight. This product is coated with special resin on chromate coating by the roll coater on KM-RCEL. Corrosion resistance of the resin coated product was evaluated by the salt spray test for more than 500 h, and the anti-fingerprint property was found excellent. This product has other beneficial properties such as paintability, weldability, etc., and will be suitable for both painting and non-painting users.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

耐指紋・高耐食性クロメート処理電気亜鉛めっき鋼板 「リバージंक F」^{*1}

川崎製鉄技報
16 (1984) 4, 328-333

松田 明^{*2} 吉原 敬久^{*3} 宮地 一明^{*4} 善本 毅^{*5} 安永 久雄^{*6} 本庄 徹^{*7}

Chromate Electroplated Steel Sheet with Anti-Fingerprint Property and High Corrosion Resistance

Akira Matsuda, Takahisa Yoshihara, Kazuaki Miyachi, Takeshi Yoshimoto, Hisao Yasunaga, Toru Honjo

要旨

電気亜鉛めっきの上にクロメート皮膜を施し、その上に特殊有機樹脂皮膜を施した、耐指紋・高耐食性クロメート処理鋼板（リバージंक F）を開発し、千葉製鉄所の KM-RCEL (Kawatsutsu Multipurpose Radial Cell Electroplating Line) において製品化に成功した。水素定量補給法によるクロメート処理により、安定したクロム付着量と美しい外観色調が得られており、特殊有機樹脂の塗布はインラインのロールコーターで行われている。リバージंक F の裸耐食性は SST 500 h 以上と大幅に改善され、また、耐指紋性が非常に優れている。塗装性、溶接性等のその他の品質性能も優れていることから、無塗装使用および塗装使用のいずれの用途においても、非常に優れた性能を発揮する。

Synopsis :

A new product **RZ-F**, an electroplated steel sheet with special resin and chromate coating, has been developed for its anti-fingerprint property and high corrosion resistance. Kawasaki Steel Corp. has succeeded in commercial production of this material on KM-RCEL (Kawatsutsu Multipurpose Radial Cell Electroplating Line) at Chiba Works. Under the hydrogen quantitative feeding method, deviation of Cr coating weight and color tone of chromate coating is very slight. This product is coated with special resin on chromate coating by the roll coater on KM-RCEL. Corrosion resistance of the resin coated product was evaluated by the salt spray test for more than 500 h, and the anti-fingerprint property was found excellent. This product has other beneficial properties such as paintability, weldability, etc., and will be suitable for both painting and non-painting uses.

1 緒 言

音響機器、家電外板に使用される電気亜鉛めっき鋼板に対しては、裸耐食性、加工性、塗装性等の優れた性能に併せて、耐指紋性の要求があり、また、外観色調についても、均一で美しいものが要求されている。

それらの要求に対応して、電気亜鉛めっきの上にクロメート皮膜を施し、その上に特殊有機樹脂皮膜を施した。耐指紋・高耐食性クロメート処理鋼板リバージंक F (**RZ-F**) を新しく開発し、千葉製鉄所の KM-RCEL (Kawatsutsu Multipurpose Radial Cell Electroplating Line)¹⁾ においても製品化に成功した。

本報ではリバージंक F の KM-RCEL における製造方法と品質性能について紹介する。

2 製造方法

リバージंक F は下地のクロメート皮膜量によって品質性能および外観色調が異なり、現在、KM-RCEL では、Table 1 に示すように、3 種類の製品を製造している（以下 RZ-FA, RZ-FB, RZ-FC と呼ぶ）。以下に、製造方法について述べる。

Table 1 Variations of RZ-F

Variation	Cr coating weight (mg/m ²)	Color tone
RZ-FA	10	white
RZ-FB	50	gray
RZ-FC	100	pale yellow

2.1 製造工程

Fig. 1 に示すように、RZ-F は、電気亜鉛めっきの上にクロメート皮膜と特殊有機樹脂皮膜の 2 層構造の薄皮膜が施された製品である。

KM-RCEL における主な製造工程を Fig. 2 に示す。ラジアルセルで、3 μ m 程度の電気亜鉛めっきを鋼板に施した後に、反応タイプのクロメート処理を施し、その上にインラインで特殊有機樹脂をロールコートすることにより製造している。

電気亜鉛めっき浴として、塩化物浴を使用しているため、白色度の高い、美麗な亜鉛めっきが得られている²⁾。

2.2 水素定量補給法によるクロメート処理³⁾

RZ-F では、外観色調の美麗さが要求されており、均一な外観を

* 1 昭和58年12月21日原稿受付

* 2 千葉製鉄所冷間圧延部冷延技術室主査 (掛長)

* 3 千葉製鉄所冷間圧延部第2冷圧課掛長

* 4 千葉製鉄所冷間圧延部冷延技術室主査 (課長)

* 5 千葉製鉄所冷間圧延部第2冷圧課課長

* 6 千葉製鉄所冷間圧延部第1冷圧課掛長

* 7 技術研究所第3研究部表面処理研究室主任研究員 (掛長)

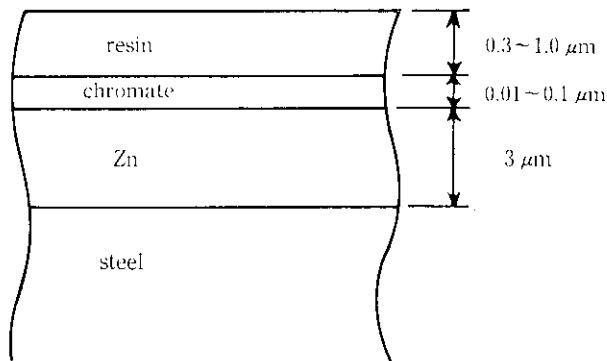


Fig. 1 Structure of RZ-F

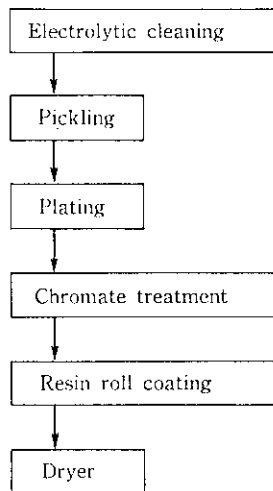


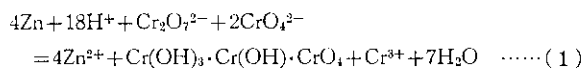
Fig. 2 Manufacturing process of RZ-F in KM-RCEL

得るためには、クロム付着量の安定化が必要である。

ところが、反応タイプのクロメート処理の場合、液管理が難しいのでクロム付着量がばらつきやすく、そのために、外観色調が不安定になりやすい。そこで KM-RCEL では、Cr 付着量の制御を、新しく開発した水素定量補給法によって行い、安定したクロム付着量と均一で美麗な外観色調のクロメート皮膜が得られている。

水素定量補給法とは、必要とするクロム付着量からあらかじめ算出される H^+ 消費量に対応して、 H^+ を補給する方法であり、Fig. 3 にそのシステムを示す。

反応タイプのクロメート処理の場合のクロメート皮膜の生成機構は、次のように言われている⁹⁾。すなわち、亜鉛めっき層の Zn 溶解にともなう H_2 ガスの発生と還元反応により、めっき層表面付近の pH が上昇し、水酸化クロムを主体としたクロメート皮膜が生成する。この反応のマスバランスは (1) 式で示される。



これから、単位時間当りの H^+ の必要補給量が算出され、(2) 式で示される。

$$y = \frac{3}{13} a x l \quad \cdots (2)$$

すなわち、補給液の流量は (3) 式で示される。

$$f = \frac{3}{13} a w l \times 10^3 \quad \cdots (3)$$

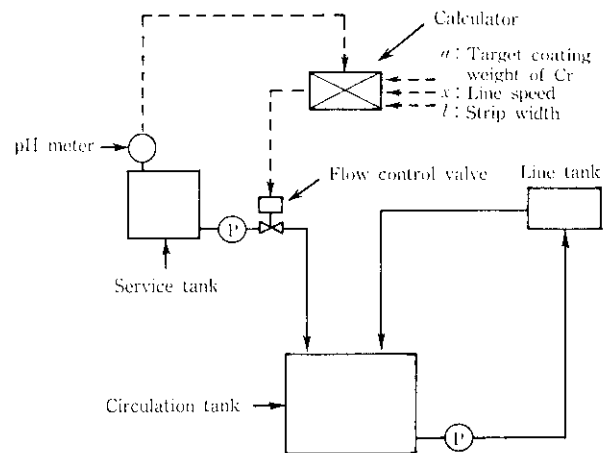


Fig. 3 Schematic diagram of hydrogen quantitative feeding method for chromate treatment

ただし、

y : 単位時間当りの H^+ の必要補給量 (mg/min)

a : クロム付着量 (mg/m²)

x : ライン速度 (m/min)

l : 板幅 (m)

f : 補給液の流量 (mg/min)

p : 補給液の pH

Fig. 4 に示すように、本法では、従来法と比較して、クロム付着量のコイル間のばらつきは小さくなっている。これは、Table 2 に示すように、クロム付着量に変動した場合に、 H^+ 補給量と H^+ 消

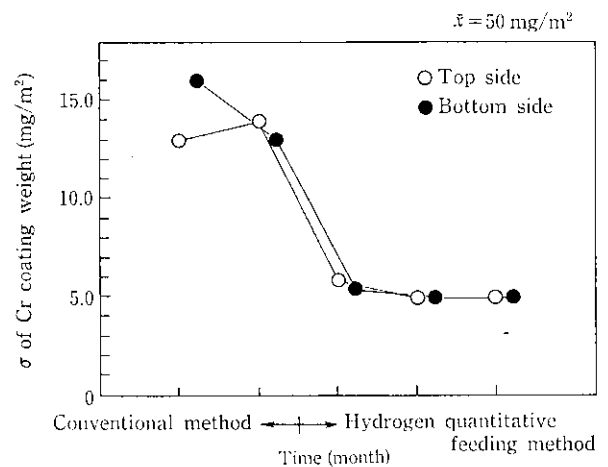


Fig. 4 Monthly fluctuation of Cr coating weight

Table 2 pH self-control function by hydrogen quantitative feeding method

Actual coating weight of Cr	H^+ balance	pH change	Change of Cr coating weight
more	spend > supply	↗	↘
equal	spend = supply	→	→
less	spend < supply	↘	↗

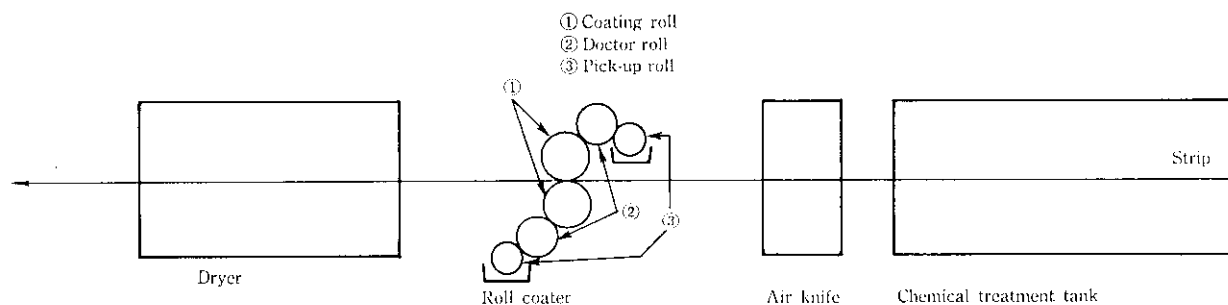


Fig. 5 Schematic diagram of resin coating section in KM-RCEL

費量のアンバランスにより pH が自然に変化し、目標クロム付着量に戻った時に pH が安定するという本法特有の自動安定のメカニズムによるものと考えられる。

2.3 ロールコーターによる特殊有機樹脂処理

特殊有機樹脂処理液としては、アクリル変性アルキッド樹脂をアミンで水溶性化し、さらに、コロイダルシリカを添加したものを使用している。

塗布は、3 ロールタイプのロールコーターで行われており、Table 3 にロールコーターの仕様を、Fig. 5 にロールコーターとその前後設備を示す。塗布量の制御は、ロールの圧下量と処理液の濃度によって容易に行うことができ、また、塗布後の乾燥温度も板温で 60°C 以下と低温である。

Table 3 Specifications of roll coater

Type	3 rolls type
Roll dia.	200 mmφ for pick-up roll 250 mmφ for doctor roll 300 mmφ for coating roll
Line speed	120 m/min max.
Dryer	60°C max. of strip temp.

3 品質性能

音響機器、家電外板等の用途において、無塗装使用の場合は、耐食性、耐指紋性、外観色調等について、また塗装使用の場合は、塗装性、耐アルカリ性、塗装後の外観色調等について、優れた性能を要求されている。

RZ-F について、各種品質性能試験を行った結果について述べる。

3.1 耐食性

2 次加工製品の高級化、高品質化志向および、2 次加工先における塗装工程の省略化の傾向により、耐食性の要求が強くなっている。

RZ-FA, FB, FC について、塩水噴霧試験 (SST-JIS Z 2371) により耐食性を調査した。

平板の耐食性の試験結果を Fig. 6 に示す。特殊有機樹脂の皮膜量と下地のクロメートのクロム付着量の増加にともない、耐食性は向上し、RZ-FC では、特殊有機樹脂の皮膜量が 1000 mg/m² 以上で、SST 500 h 以上の耐食性が得られることがわかる。

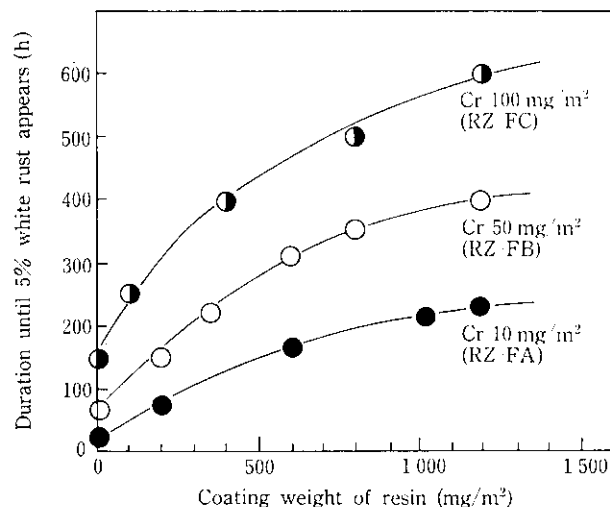


Fig. 6 Effect of coating weight of resin and chromate on corrosion resistance by salt spray test

Table 4 Corrosion resistance of formed portion—SST time (h) until 5% white rust appears

Type	Erichsen 5 mm	Erichsen 7 mm	0t bend	Flat
RZ-FA	100	72	72	200
RZ-FB	200	200	120	350
RZ-FC	300	250	250	500

Coating weight of resin is 800 mg/m²

加工部の耐食性として、エリクセン 5 mm と 7 mm 加工および 180° 密着曲げ加工を施した後に、SST を行った。Table 4 に示すように、加工部の耐食性は、平板部より若干劣るものの、RZ-FC において、SST 200 h 以上が得られている。

3.2 耐指紋性

鋼板の 2 次加工での手作業中は、製品に直接手を触れることが多く、指紋付着により外観を損ねる場合が多い。そのため、指紋付着の起こりにくい、耐指紋性の優れた製品が要求されている。

耐指紋性の試験として、サンプルに人工汗をスタンプし、その変色度を目視判定する方法を採用した。

Table 5 に示すように耐指紋性は、下地のクロメート皮膜量にかかわらず、特殊有機樹脂の皮膜量の増加により向上し、300 mg/m² 以上で良好となることがわかる。

Table 5 Effect of resin coating weight on anti-fingerprint property

Resin coating weight (mg/m ²)	RZ-FA	RZ-FB	RZ-FC
—	×	×	×
100	△	△	△
300	○	○	○
500	◎	◎	◎
1 000	◎	◎	◎

Evaluation: ◎ excellent, ○ good, △ fair, × bad

3.3 耐溶媒性

2次加工工程における製品の表面の手直し等においては有機溶媒を使用することが多い。また、プレス加工後のプレス油の脱脂に有機溶媒を使用することがある。したがって、有機溶媒使用後においても、変色あるいは性能劣化をしないことが要求される。

そこで、各種有機溶媒を脱脂綿に浸し、サンプルの表面を強く10往復こすり、その変色度を目視判定する方法により、耐溶媒性を調べた。

Table 6 に示すように、RZ-FA、FB では、いずれの有機溶媒においても良好な耐溶媒性が得られたが、RZ-FC では、アセトンとトリクロロエチレンにおいて、若干の色調変化が見られる。

3.4 耐摩耗性

JIS-H-8682 に準じ、耐摩耗試験機(スガ試験機, NVS-ISO-1 型)

Table 6 Resistance to organic solvent

Type	Resin coating weight (mg/m ²)	Acetone	Xylene	Trichloroethylene	Dichloromethane
RZ-FA	300	○	○	○	○
	500	○	○	○	○
	1 000	○	◎	○	◎
RZ-FB	300	○	○	○	○
	500	○	○	○	○
	1 000	○	◎	○	◎
RZ-FC	300	△	○	△	○
	500	△	○	△	○
	1 000	△	○	△	○

Evaluation: ◎ excellent, ○ good, △ fair, × bad

Table 7 Wear resistance

Resin coating weight (mg/m ²)	RZ-FA	RZ-FB	RZ-FC
300	◎	○	○
500	◎	○	○
1 000	○	○	○

Evaluation: ◎ excellent, ○ good, △ fair, × bad

を使用して試験し、目視により判定した。

Table 7 に示すように、RZ-FA、FB、FC のいずれにおいても、良好な耐摩耗性が得られている。

また、テンションパット方式(圧下 1 kg/cm²)のスリットラインにおいて、テンションパットによる摩耗試験を実施したが、いずれも良好な結果が得られた。

3.5 塗装性

アミノアルキッド系塗料を用い、140°C、20 min の焼付け条件下、膜厚 30 μm を RZ-FB に塗装したものについて、耐食性と塗料密着性を調査した。

3.5.1 塗装後耐食性

塗装板にクロスカット加工したものを、SST 200 h 後に、テープはく離試験を行い、最大片側はく離幅を測定した。

Table 8 に示すように、特殊有機樹脂皮膜量 300~1 000 mg/m² の範囲において、最大片側はく離幅が 2 mm 以内と良好な結果が得られており、また、特殊有機樹脂皮膜量の増加にともない、塗装後耐食性は向上する傾向にあることがわかる。

Table 8 Corrosion resistance of RZ-FB after painting

Resin coating weight (mg/m ²)	Maximum peeling width after 200 h of SST (mm)
300	1.7, 1.6
500	1.5, 1.3
1 000	0.8, 0.5

3.5.2 塗料密着性

塗装板に基準目エリクセン 5 mm 押出し加工およびデュボン衝撃加工(1/2 inch × 1 kg × 50 cm)した後に、テープはく離試験を行った。塗料密着性の判定は、テープに付着している塗料の量を目視で観察することにより行った。

Table 9 に示すように、一次密着性および温水浸漬 1 h 後の二次密着性はいずれも良好であり、また、特殊有機樹脂皮膜量の増加にともない向上する傾向にある。

Table 9 Paint adhesion of RZ-FB by tape peeling test

Resin coating weight (mg/m ²)	Primary adhesion		Wet adhesion*1)	
	Erichsen 5 mm*2)	Du Pont impact*3)	Erichsen 5 mm*2)	Du Pont impact*3)
300	○	○	○	△
500	◎	○	○	○
1 000	◎	○	○	○

Evaluation: ◎ excellent, ○ good, △ fair, × bad

*1) After 1 h of hot water immersion

*2) With grid scratches

*3) 1/2 inch × 500 g × 50 cm

3.6 耐アルカリ性

塗装使用の用途においては、塗装工程の前にアルカリ処理を行う場合が多く、また、無塗装使用の用途においても、プレス加工後の

Table 10 Effect of alkaline treatment on corrosion resistance and paintability of RZ-FB^(*)

Item	Before alkaline treatment	After alkaline treatment ^(*)
Corrosion resistance ^(*)		
Flat	350 h	350 h
Erichsen 7 mm	200 h	200 h
Oil bend	120 h	120 h
Corrosion resistance after painting ^(*)	1.2, 1.0 mm	1.3, 1.0 mm
Paint adhesion ^(*)		
Erichsen 5 mm	◎	○
Du Pont impact	○	○
Wet adhesion ^(*)		
Erichsen 5 mm	○	○
Du Pont impact	○	○

(*) With 800 mg/m² of resin

(*) Same as Table 4

(*) Same as Table 8

(*) Same as Table 9

(*) pH 10, 60°C, 2 min

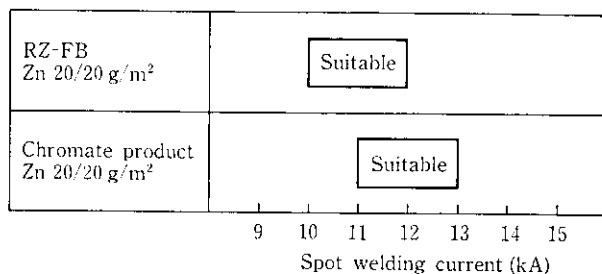
プレス油の脱脂にアルカリ処理を行う場合がある。したがって、アルカリ処理後においても、優れた品質性能が要求されている。

そこで、アルカリ処理液としてリン酸ソーダ系の市販品 (FC-4349, 日本パーカライジング(株)) を使用して、アルカリ処理した後の品質性能を調査した。

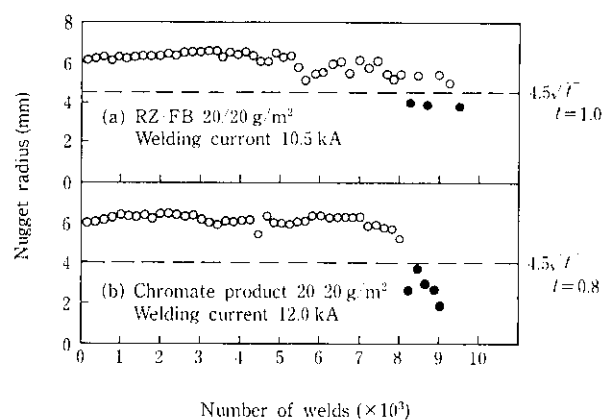
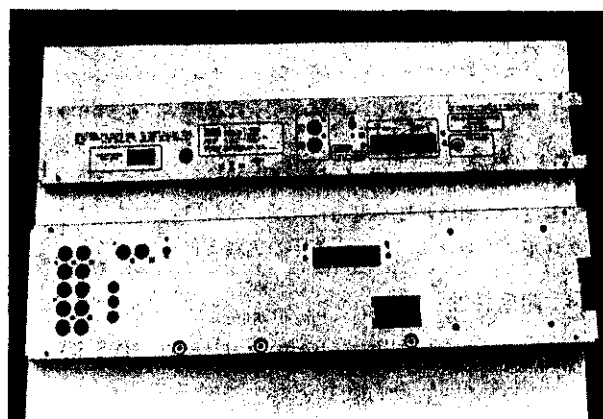
Table 10 に示すように、耐食性と塗装性はいずれもアルカリ処理によりほとんど劣化せず、耐アルカリ性が優れていることがわかる。

3.7 溶 接 性

特殊有機樹脂皮膜量 1000 mg/m² の RZ-FB とクロメート処理材について、スポット溶接における最適溶接電流範囲と連続打点性を Fig. 7, 8 に示す。RZ-FB の最適溶接電流範囲は、クロメート処理材より低目にあり、また連続打点性は 8000 点と多い。したがって、RZ-F は非常に優れた溶接性を有していると言える。



Electrode radius : 6 mmφ (Cu-Cr)
 Welding force : 200 kgf
 Resistance welding time : 10~

Fig. 7 Current range of single spot welding for RZ-FB and chromate product**Fig. 8** Change of nugget radius in relation to the number of spot welds**Photo 1** Electric appliance use of RZ-F

以上の各性能調査の結果から、RZ-F は無塗装使用の用途および塗装使用の用途のいずれにおいても、非常に優れた性能を発揮することが期待される。

そして、Photo 1 に示すような用途等に大量に使用されており、優れた材料であることが確認されている。

4 結 言

電気亜鉛めっきの上にクロメート皮膜を施し、その上に特殊有機樹脂を施した RZ-F を開発し、千葉製鉄所の KM-RCEL において、製品化に成功した。

- (1) クロメート皮膜は、水素定量補給法により、安定したクロム付着量と美麗な外観色調が得られている。
- (2) 特殊有機樹脂皮膜は、アクリル変性アルキッド樹脂にシリカを添加したものであり、KM-RCEL のロールコーターで塗布されている。
- (3) SST 500 h 以上の耐食性がクロム付着量 100 mg/m²、特殊有機樹脂皮膜量 800 mg/m² 以上で得られる。
- (4) 300 mg/m² 以上の特殊有機樹脂皮膜により、非常に優れた耐指紋性が得られる。
- (5) 塗装性、耐溶媒性、耐摩耗性、耐アルカリ性および溶接性のいずれの品質性能においても非常に優れている。

参 考 文 献

- 1) 薦田 章, 広岡靖博, 宮地一明, 吉原敬久, 松田 明, 安永久雄, 木村 肇: 「新電気亜鉛めっき設備 (KM-RCEL) の概要」, 川鉄技報, **15** (1983) 1, 1-9
- 2) 松田 明, 薦田 章, 木村 肇: 「全塩化物浴による電気亜鉛めっき」, 鉄と鋼, **69** (1983) 5, S328
- 3) 松田 明, 吉原敬久, 宮地一明, 牧野義和: 「水素定量補給法による亜鉛系めっき鋼板のクロメート処理」, 鉄と鋼, **69** (1983) 5, S332
- 4) L. F. G. Williams: Plating, **59** (1972), S931