
表面処理研究 10 年の歩み

Recent Activities in Research of Coating

望月 一雄(Kazuo Mochizuki)

要旨：

溶融めっき，電気めっきあるいは有機被覆といった表面処理技術は鉄鋼製品の寿命を延長し，特殊な機能を付与する目的で幅広く研究がなされている。近年の大幅な亜鉛めっき鋼板の生産量の増加は，自動車用防錆鋼板として溶融亜鉛めっき鋼板，有機複合被覆鋼板の発展によっている。家電・事務機器用には防錆性と同時に潤滑性，耐指紋性などのような機能を有する鋼板が発展してきた。飲料缶用には PET フィルムをラミネートした鋼板が環境への負荷を低減した生産システムを可能として発展してきた。鋼材・鋼管用には重防食有機被覆が商品化され長期耐久性が向上した。

Synopsis：

Intensive research and development were conducted on coating technologies such as hot-dip galvanizing, electrogalvanizing and organic resin coating, for the purpose of extending the duration of corrosion resistance and addition of special functions. The increase of mass production of galvanized steel sheets is attributed to the application of galvanized steel sheets and organic composite coated steel sheets to automotive panels. An outstanding development has been observed in coated steel sheets having not only corrosion resistance but also special functions such as lubricating property and anti-finger print property for home appliances and office equipment. PET film laminated steel sheet has been developed as the material for beverage cans to make it possible to harmonize the global environment and enhance production efficiency. Heavy duty organic coating has been applied to steel products for construction to assure long duration of resistance to corrosion.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

Recent Activities in Research of Coating



望月 一雄
Kazuo Mochizuki
技術研究所 表面処理
研究部門長

要旨

溶融めっき、電気めっきあるいは有機被覆といった表面処理技術は鉄鋼製品の寿命を延長し、特殊な機能を付与する目的で幅広く研究がなされている。近年の大幅な亜鉛めっき鋼板の生産量の増加は、自動車用防錆鋼板として溶融亜鉛めっき鋼板、有機複合被覆鋼板の発展によっている。家電・事務機器用には防錆性と同時に潤滑性、耐指紋性などのような機能を有する鋼板が発展してきた。飲料缶用には PET フィルムをラミネートした鋼板が環境への負荷を低減した生産システムを可能として発展してきた。鋼材・鋼管用には重防食有機被覆が商品化され長期耐久性が向上した。

Synopsis:

Intensive research and development were conducted on coating technologies such as hot-dip galvanizing, electrogalvanizing and organic resin coating, for the purpose of extending the duration of corrosion resistance and addition of special functions. The increase of mass production of galvanized steel sheets is attributed to the application of galvanized steel sheets and organic composite coated steel sheets to automotive panels. An outstanding development has been observed in coated steel sheets having not only corrosion resistance but also special functions such as lubricating property and anti-finger print property for home appliances and office equipment. PET film laminated steel sheet has been developed as the material for beverage cans to make it possible to harmonize the global environment and enhance production efficiency. Heavy duty organic coating has been applied to steel products for construction to assure long duration of resistance to corrosion.

1 表面処理分野における技術動向

自動車用亜鉛めっき鋼板の分野では、1980 年代の終わりに車体の長期防錆保証を目的とした合金化溶融亜鉛めっき鋼板、有機複合被覆鋼板の開発が完成した。これらの表面処理製品の使用量の増大に応じて表面処理ラインが建設された（当社では 1989 年に水島製鉄所溶融亜鉛めっきライン（CGL）、1991 年に水島製鉄所多目的塗装ライン（MCL）、電気亜鉛めっきライン（EGL）および千葉製鉄所第 2CGL）。これらのラインの本格的稼働があったため、品質の安定とコスト低減のための技術開発が行われた。家電分野では、オゾン層破壊防止のためのフロン溶剤の禁止に対応して開発された潤滑鋼板の例に見られるように、地球環境保全に係わる新技術の萌芽およびプレコート鋼板（PCM）化の進展が見られた。缶用鋼板の分野では、PET フィルムラミネート鋼板を用いた 2 ピース缶、3 ピース缶が相次いで開発され、環境への負荷が少なく生産の合理性に優れていることから飲料缶の分野で著しく発展した。

1.1 自動車用亜鉛めっき鋼板

自動車車体の長期防錆を目的として、合金化溶融亜鉛めっき鋼板および Zn-Ni めっき鋼板を下地としてクロメート処理皮膜、 SiO_2 を含む有機樹脂を被覆した有機複合被覆鋼板が開発された。

合金化溶融亜鉛めっき鋼板は、 $45\sim 60\text{ g/m}^2$ の厚目付けが効率的に生産できる。車体外面の化成処理性および電着塗装性あるいはプレス成形性（摺動性）を必要とする部位には、上層に Fe-P あるいは Fe-Zn がめっきされたものが用いられた。合金化溶融亜鉛めっきの品質性能に関しては、摺動性と耐バウダリング性を両立する合金層構造の制御が最も重要な課題であった。合金層構造は、 Γ 相と δ 相の少ない δ 相を主体とする皮膜にすることが望ましく、鋼の化学組成、浴中アルミニウム濃度および合金化炉のヒートバターンが最適化された。Fe% の制御は品質を安定させる上で重要で、浴中アルミニウムの一定制御法、オンライン合金化度計などの計測・制御技術が開発された。一方、化成処理・塗装技術の発展により、上層めっきは摺動性を改善する目的でのみ適用されるようになった。上層めっきに代わる安価な摺動性向上技術がその後検討されてボラックス処理（ホウ酸ナトリウム処理）が開発された。合金化溶融亜鉛めっきの採用がさらに拡大することから、さらなる摺動性の改善を可能とする固形潤滑皮膜処理技術の開発にも大きな期待がある。

* 平成10年12月10日原稿受付

有機複合被覆鋼板は 20~30 g/m² の薄目付け Zn-Ni めっき鋼板にクロメート処理後 SiO₂ 入り有機樹脂を約 1 μm 被覆したもので、無塗装の耐食性が優れている。薄膜樹脂の腐食抑制効果に関する詳細な解析の結果、樹脂の親水性の制御により耐食性を高めることが可能であることが明らかとなり、樹脂設計の重要な指針となった。一方、耐外面錆性および耐チップング性改善に対して薄膜有機被覆鋼板が有効であることから、外板用の両面有機被覆鋼板が開発された。外面に有機被覆を適用する場合、電着塗装後の外観を保つために樹脂の特性を制御する必要がある、内面用とは異なる改良樹脂が開発された。

環境に適合した材料の要請はますます高まると思われるが、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を下地とするガソリタンク用有機被覆鋼板は、有害物質の一つである Pb の使用削減の要求に応じて開発された新製品である。これは、タンク内面側に耐ガソリン性に優れたエポキシ樹脂系塗料、外面側にはプレス成形性に優れた潤滑樹脂皮膜を有する鋼板である。

自動車車体防錆鋼板は、合金化溶融亜鉛めっきへの転換が国内で進展している。海外では厚目付け電気めっき鋼板、非合金の溶融亜鉛めっき鋼板が主として使用されており、今後はさらなる材料の共通化が進むと考えられる。

1.2 家電・事務機器用亜鉛めっき鋼板

フロン溶剤は薄鋼板の加工部品の洗浄に大量に使用されていたが、オゾン層破壊物質であることから使用が規制された。新開発の潤滑剤を有機皮膜中に有する潤滑鋼板は、プレス油を使用しないで深絞り加工が可能のため、洗浄工程を省略できる。このことから急速に普及した。この潤滑鋼板は約 1 μm の有機皮膜を有するため表面抵抗が高く、部品に組み立て後にアース性、電磁波シールド性は十分とは言えなかった。このため表面皮膜としてクロメート皮膜と潤滑剤からなる表面抵抗の小さな導電性潤滑鋼板が開発された。

一方、電気亜鉛めっき鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板を下地とした反応型あるいは塗布型クロメート処理鋼板は大量に使用されているが、廃液処理の問題および多様な高機能製品（耐指紋性、高耐食性、有機樹脂との高密着性）の製造の優位性から塗布型製品の割合は高まっている。塗布型クロメートを有した代表的な製品として、高耐食性、耐指紋性、導電性を有する無機耐指紋鋼板が開発された。

黒色外観を有する黒色鋼板は Zn-Ni めっきを下地として表面を電解処理により黒化処理した鋼板であり、複写機の内部のような光の反射を抑える必要のある部位に使用されている。

このようにクロメート処理は亜鉛の腐食抑制に極めて有効で多様な機能製品を可能にする処理である。最近、クロムを含まない化成処理技術の要望があり研究開発が進展している。

1.3 容器用鋼板

PET フィルムラミネート 2 ピース缶および 3 ピース缶は鋼板、ラミネート技術、製缶技術、塗装印刷の方式を変革した。TFS（ティンフリースチール）に PET フィルムを熱融着したラミネート鋼板をストレッチドローおよびアイアニング加工した革新的な 2 ピース缶は、PET フィルムの有する良好なフレーバー性と製缶時に廃棄物が発生せずエネルギー消費が少ないといった優れた製缶加工の特徴がある。TFS の製造（Cr めっき）とフィルムの接着を連続化したラミネートラインが建設され効率的な生産が行われている。

一方、3 ピース缶においては、印刷により意匠が付与された PET フィルムを接着剤を介して鋼板にラミネートされる。製缶法としては従来のシーム溶接が用いられることから下地鋼板としては、溶接

性とフィルムとの接着性に優れた溶接缶用薄目付けブリキ「リバーウエルト」が採用された。

1.4 重防食有機被覆鋼材

土木建材では数 mm 厚のポリウレタンあるいはポリエチレンを被覆した鋼板、鋼管杭が相次ぎ開発され商品化された。これらは 10 年以上の海洋環境での防食が期待され港湾施設の海中部から飛沫帯における有力な防食の手段として発展した。

天然ガスや石油パイプラインにおいては、地中に埋設するポリエチレン被覆鋼管の耐陰極剥離性の向上を目的として、化成処理層とプライマー層界面の接着力の向上に主眼を置いて開発した結果、耐陰極剥離性の著しい向上を達成することができた。近年、パイプラインの輸送効率向上を目的として耐熱性に優れたポリプロピレン被覆鋼管の開発が進展した。一方、水道管においては、内面エポキシ皮膜の無溶剤化、外面皮膜のポリウレタン化により高耐久化が図られた。

2 自動車用有機複合被覆鋼板「プラスコート KV」

有機被覆鋼板は自動車車体防錆用鋼板として長い歴史を有している。Fig. 1 には発展の歴史を示すが、15 μm 厚のジंकリッチ塗膜に始まり、耐食性および耐パウダリング性の改善を目的として、Zn-Ni めっきの採用と有機皮膜の薄膜化が図られた。

プラスコート KV は、SiO₂ を含む約 1 μm の有機被覆により無塗装での耐食性に優れ、有機皮膜の焼き付け温度を低温化することにより BH 鋼板への適用が可能となった。プラスコート KV は一般的に、Zn-Ni めっきが両面に処理され、薄膜有機皮膜は片面に塗布される。樹脂塗布面は袋構造部の内側、すなわち孔あき錆を生ずる側に適用される。

車体外面は Zn-Ni めっきにより耐外面錆性は優れているが、さらに薄膜有機皮膜を適用すると耐チップング性の向上が認められ、外面への適用が検討され両面有機複合被覆鋼板が開発された。本章では、プラスコート KV の皮膜特性と耐食性、耐チップング性および塗装鮮映性に関して報告する。

2.1 皮膜構成

プラスコート KV は一般的に、付着量 20~30 g/m² の両面 Zn-Ni めっき鋼板上に片面側に Cr 換算で 80 mg/m² のクロメート層と厚さ約 1 μm で SiO₂ を 40% 含む有機樹脂層を有する鋼板である。樹脂層の焼き付け温度は鋼板到達温度で約 150℃ である。車体外面側に適用される場合は、クロメート層と樹脂の厚さは約 1/2 である。

2.2 皮膜特性と無塗装耐食性

薄膜有機鋼板の樹脂皮膜特性と耐食性に関して調査を行った。ク

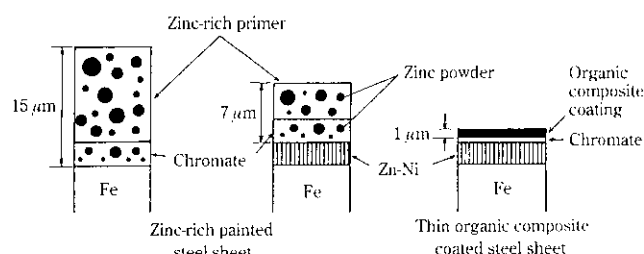


Fig. 1 Coating composition of organic composite coated steel sheet

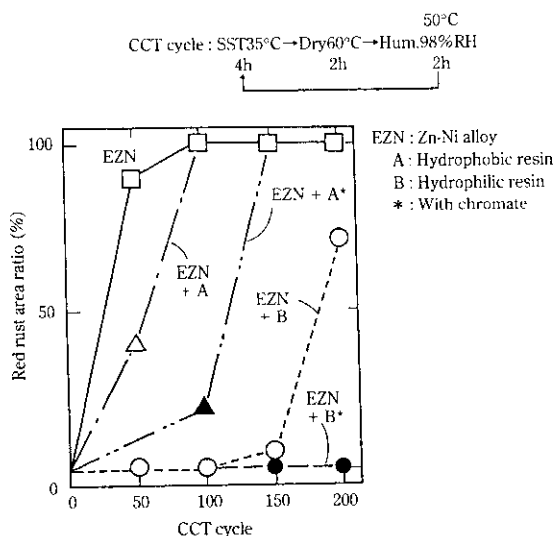


Fig. 2 Effects of resin type and chromate on the corrosion resistance of the organic composite coated steel sheet

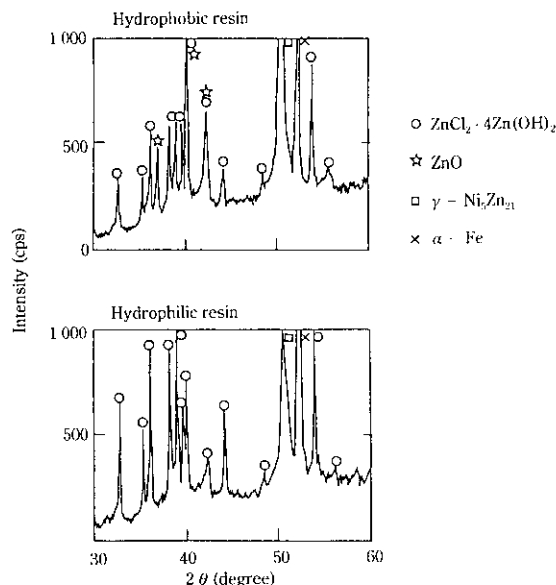


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of organic composite coated steel sheets after 7 day-CCT (without chromate)

ロメート層ありまたはなしの2種類のZn-Niめっき鋼板(EZN)に、疎水性樹脂(A)あるいは親水性樹脂(B)を塗布した試験片を作製した。この試験片を200サイクルの複合腐食サイクル試験(CCT)を行い赤錆発生面積率を測定した結果をFig. 2に示す。クロメート層の有無にかかわらず、親水性樹脂を塗布した場合に耐食性の著しい向上が認められた。次に上記2種類の樹脂をZn-Niめっき鋼板上に塗布し、同様のCCTで21サイクル腐食させた後、めっき面上に形成された腐食生成物をX線回折により同定した結果をFig. 3に示す。耐食性の低い疎水性樹脂では塩基性水酸化亜鉛と酸化亜鉛の存在が認められた。これに対して、親水性樹脂では塩基性水酸化亜鉛だけが観察された。酸化亜鉛は電気伝導性を有するので防食性は低いとされており、親水性樹脂が耐食性に優れる理由は、好ましい腐食生成物の形成と対応付けられた。この結果は、薄膜有機被覆が腐食促進因子である H_2O 、 O_2 に対してバリアー層として作

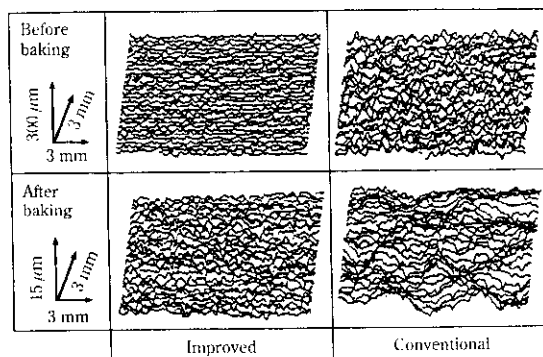


Fig. 4 Three-dimensional surface roughness of ED-painted PLASCOAT KV

用するのではなく、好ましいZn系腐食生成物の形成に作用して高い耐食性を有することを示している。プラスコートKVはこのような親水性に着目して樹脂を選定し、特殊変性エポキシ樹脂と SiO_2 からなる有機皮膜としている。

2.3 耐チップング性と塗装鮮映性

Zn-Niめっき層は硬度が高いため、自動車走行時に小石が跳ね上がり車体に衝突するとめっき層と鋼板の界面で剥離が生じやすく、この部分を起点とする外観錆が生じるという問題があった。有機複合被覆鋼板の樹脂面上に3コートしてチップング試験を行うと、塗膜剥離面積が著しく小さくなり耐低温チップング性が向上することが分かった。わずかに塗膜の剥離損傷が生じた部分でもめっき層が残るため、これを起点とする腐食は著しく抑制された。この理由は、チップングによる衝撃が薄膜樹脂層とクロメート層の界面で緩和されるためと考えている。

車体外面では塗装仕上がり良好であることが要求される。鋼板下地としてはうねり成分の少ない表面粗度を有するレーザーミラー鋼板が用いられるが、電着塗膜が薄膜有機皮膜の影響を受けてうねりを生じ、3コート後の塗装面の鮮映性を損なうことがあった。電着塗膜は溶媒が水であり電着通電時の水素発生によるpH上昇で樹脂が鋼板面に沈降塗着する。焼き付け前には水素発生の痕跡などによりうねり成分を有するが、焼き付けることで硬化する前に塗膜がフローして平滑になる。しかし、長周期のうねりは焼き付け時のフローでも平滑化されず鮮映性に悪影響を及ぼす。調査の結果、有機被覆鋼板上層の有機皮膜と電着塗料の溶媒である水との濡れが長周期のうねりに影響を及ぼすことが分かった。Fig. 4には濡れ性の異なる2種類の有機被覆樹脂を塗布し、電着塗装を行った場合の3次元粗度測定結果を示す。前述したように濡れ性の改善された樹脂は0.4mm以上の長波長のうねり成分が少なく塗装鮮映性に優れることが明らかであった。

3 自動車用合金化溶融亜鉛めっき鋼板

付着量45~60g/m²の合金化溶融亜鉛めっき鋼板を用いて自動車車体を製造する上でプレス成形性、溶接性などの特性の向上は不可欠であった。プレス成形に関しては、めっき層が粉化して剥離するパウダリング、プレス型によりめっき層が剥離するフレーキング、および摩擦係数が高く成形時の鋼板の流れ込みが不十分となり割れを生じる問題があった。また、溶接においては連続的にスポット溶接を行うと電極の劣化が進み、必要なナゲット長が得られないとい

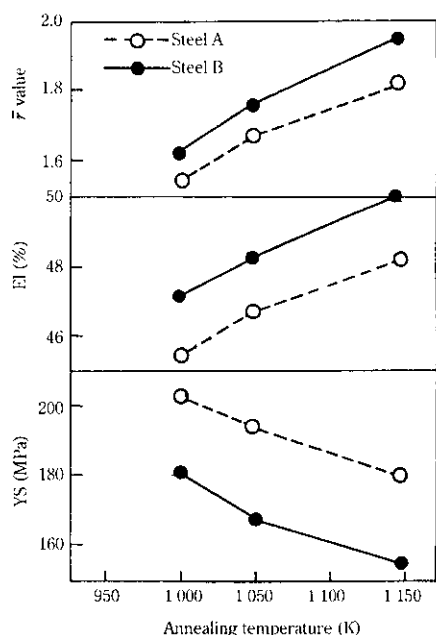


Fig. 5 Influence of annealing temperature on mechanical properties of steel sheet

う現象が生じた。本章では、プレス成形性、スポット溶接性を最適化するための研究結果について述べる。

3.1 鋼の組成と機械的性質

CGLは焼鈍工程と450～550℃におけるめっきと合金化工程を連続したプロセスである。冷間圧延鋼板の連続焼鈍製造においては、低炭素Alキルド鋼を再結晶後300～400℃で過時効処理して良好な材質を得ることができた。しかし、CGLではこのような温度域での過時効処理ができないので、事前再結晶焼鈍あるいはめっき後の過時効処理などの付加的な処理を行う必要がありコストが高くなる欠点があった。CやNを固定した極低炭素鋼は、付加的な処理をせずに優れた材質を得ることができた。Fig. 5にはNbを単独添加した極低炭素鋼(Steel A)とTi-Nb複合添加した鋼(Steel B)の機械的性質を比較して示す。 r 値、EI、YSなどのすべての特性はTi-Nbを複合添加した極低炭素鋼が上回った。Ti量が0.03%を上回ると白筋欠陥が発生することから鋼中のC、Nを十分低減してTi量をこれ以下に抑えることにより、CGLに適合した機械的性質に優れた鋼板素材を開発した²⁾。

3.2 プレス成形性

3.2.1 摺動特性

成形性には鋼板の機械的性質とともにめっき層の相構成に起因する摺動特性も重要である。摩擦係数が高いと成形時の鋼板の流入量が不足し割れが生じることがある。Fig. 6はFe濃度の異なる合金化溶融亜鉛めっき鋼板にFe-Pめっき有無の場合について、丸型ビードを用いたビードロー法で無塗油状態で測定した摩擦係数の変化を示す。Fe-PめっきするとFe濃度に依存せずほぼ一定の低い摩擦係数を示す。これに対して、めっきなしの場合はFe濃度の上昇とともに摩擦係数は低下する。しかし、Fe-Pめっきした場合より常に高い値を示した²⁾。Fig. 7にはFe濃度が11%と8%の合金化溶融亜鉛めっき鋼板のアノード溶解時の電位変化を示す。Fe濃度が8%の場合には単なる電位を示すと相の存在が認められるのに対して、Fe 11%の場合にはほぼ δ_1 相のみが存在することが分かる²⁾。

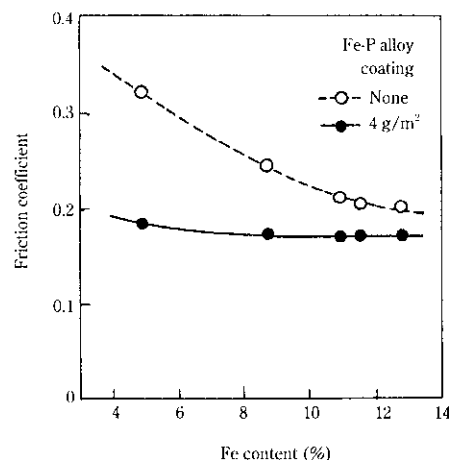


Fig. 6 Change in friction resistance of galvanized steel sheet according to an increase in Fe content of coating

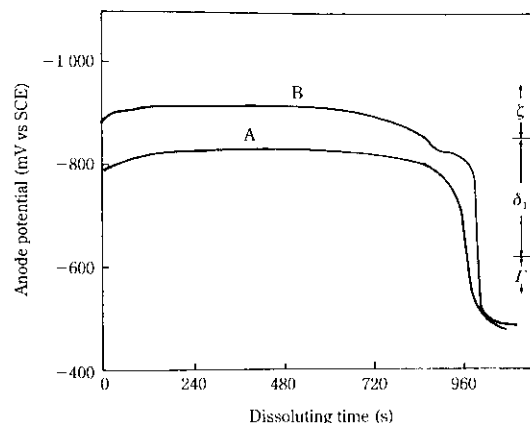


Fig. 7 Electric potential curves during anodic dissolution of galvanized coatings containing 11% Fe (A) and 8% Fe (B)

合金化溶融亜鉛めっきの摺動特性がFe濃度により変化する理由は、このようにめっき層を構成する金属間化合物の相構成が変化することによるため、Fe濃度が低くなって現れると相の比率が高まると、この相の硬度が低く金型と凝着を生じやすく摩擦係数上昇する。Fe系めっきは摩擦係数を低下させるのに有効であるが、近年プレス金型の改良や潤滑条件の改良、および鋼板の合金相構成制御および表面テクスチャー制御の進展があって、Fe-Pめっきなしで難成形部品を成形できる技術が確立されつつある。

3.2.2 めっき剥離特性

合金化溶融亜鉛めっきのめっき剥離はFe濃度に依存して2つの型がある。1つは、低Fe濃度で δ 相の比率が高くなり摩擦係数上昇し、金型によってめっきが引き剥がされて生じるフレーキングという現象である。他方は高Fe濃度の場合にめっき相と鋼板の界面に形成される Γ 相によりパウダリングというめっき層が粉状になって剥離する現象である。前項と同様にFe-Pめっきの有無の合金化溶融めっき鋼板をビードロー試験してめっき剥離量を測定すると、Fig. 8に示すように、低Fe濃度ではFe-Pめっきなしの場合にフレーキングによる大きな剥離を生じる²⁾。これに対して、高Fe濃度の場合には上層めっきの有無によらずパウダリング量が著しく高くなる。これは、フレーキングとパウダリングの剥離機構が前述のように異なることに起因するものである。

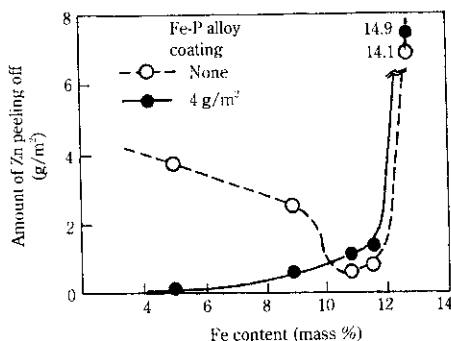


Fig. 8 Influence of Fe content on amount of coating peeling off during passing through bead model

このような結果から、Fe 濃度を 8~11% に管理するとともに、 δ_1 単相となる合金化制御技術が極めて重要である。

3.3 スポット溶接性

Ti-Nb を複合添加した極低炭素鋼板を下地とする溶融亜鉛めっき鋼板は低炭素鋼板を下地とする場合より連続溶接打点数が少なかった。極低炭素鋼板は溶接時に鋼板が著しく軟化して電極の加圧力で被溶接鋼板が板厚減少し、これにより電極先端の温度上昇が大きくなり電極の損耗が促進された。この理由を熱影響部における粒成長により鋼板が軟化したためと考え、B を 0.0005% 鋼板中に添加することにより粒成長を抑え溶接打点数を伸ばす改善を行った。

4 潤滑鋼板「リバージnk FS および FE」

家電・事務機器製品の内蔵部品として使用される亜鉛めっき鋼板は、クロメート処理のような防錆処理が施されて無塗装で使用されることが多い。これらの鋼板の成形加工は潤滑油を塗布して行われ、その後洗浄される。これらには、潤滑油の飛散による作業環境の劣化、洗浄に用いる有機溶剤の環境規制などの問題があった。亜鉛めっき鋼板上にクロメート処理し潤滑剤を含む有機樹脂を塗布した潤滑鋼板は、無塗装で優れた成形性を有しこれらの問題を一挙に解決したばかりでなく、耐食性の向上や耐指紋性も有する鋼板である。本章では、この皮膜構造と品質性能について報告する。

4.1 プレス成形性評価方法

有機樹脂被覆鋼板はプレス成形において樹脂層が剥離するパウダリングが生じるが、これは高速で連続的に行われるために発生する摩擦熱により樹脂が軟化して剥離し、黒く粉末状に製品および金型に付着する現象である。金型への付着は割れの原因ともなるため潤滑鋼板を開発するにあたり、実プレスをシミュレートする成形性評価法が必要であった。実プレスでパウダリングの発生する試験片を、円筒絞り試験のポンチ速度を 500 mm/min に高速化して 10 個の blanks を連続プレスして再現を試みた。Fig. 9 にはポンチ速度としわ抑え力を変化させた時の試験片の外観観察結果を示す。抑え力 19.6 kN 以上で加工直後の板温は 70°C まで上昇しており、パウダリングの発生も顕著で実プレスの条件が再現されたことから評価法として採用した³⁾。

4.2 リバージnk FS の皮膜構成と品質性能

有機皮膜を構成する樹脂と潤滑剤および付着量、焼き付け温度のパウダリングに及ぼす影響を調査した。亜鉛めっき鋼板に 5 種類の

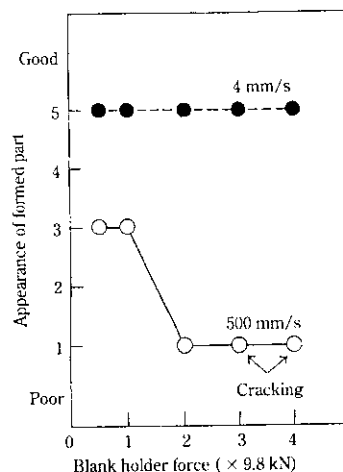


Fig. 9 Effect of drawing speed and blank holder force on appearance of formed part

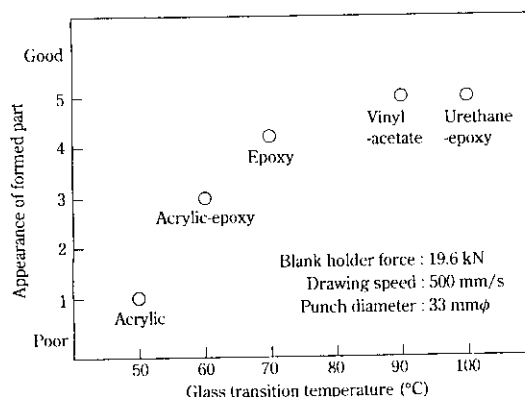


Fig. 10 Effect of glass transition temperature T_g of resin on appearance of formed part

樹脂を樹脂 1 部に対してポリオレフィンワックス 0.1 部の割合で添加して高速円筒絞り試験を行った。限界しわ抑え力に差は認められなかったが、耐パウダリング性は、Fig. 10 に示すように、90~100°C という高いガラス遷移温度をもつ酢酸ビニル樹脂とウレタン-エポキシ樹脂が最も優れていた³⁾。別途耐食試験で結果が良好であった酢酸ビニル系樹脂をベース樹脂として採用することとした。

酢酸ビニル樹脂に同様の比率で 5 種の潤滑剤を添加し耐パウダリング性を評価したところ、ポリオレフィンワックスが最も優れた性能を示した。その理由は加工時の摩擦熱によりワックスが融点以上となって溶融することで流体潤滑に近い潤滑状態となるためと考えられた。

樹脂付着量は撓動性に十分な効果を有する下限値とパウダリングの発生しない上限値の範囲 0.6~1.4 g/m² に決定した。焼き付け温度は 120~180°C が良好であったが、これは樹脂硬化反応が十分に行われる下限値と熱分解温度に近く凝集力、密着力が低下する上限値により決定された。

リバージnk FS はプレス成形性だけでなく耐指紋性、耐食性にも優れており、さらなる発展が期待される。

4.3 リバージnk FE の皮膜構成と品質性能

有機樹脂を被覆した潤滑鋼板の適用が拡大されるにつれて、アース性や電磁波シールド性などの表面の導電性あるいは溶接性に優れ

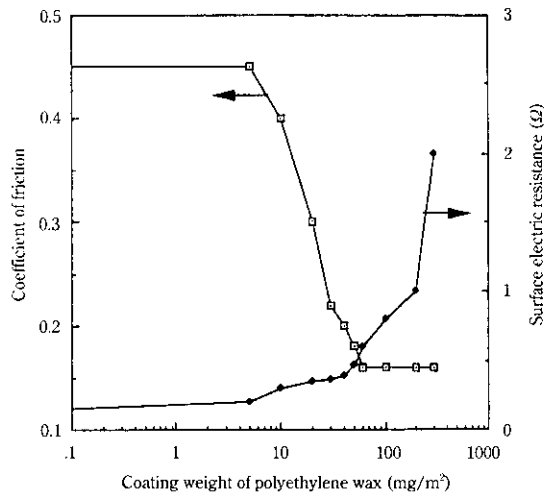


Fig. 11 Effects of coating weight of polyethylene wax on coefficient of friction and surface electric resistance

Table 1 Comparison of performance of self-lubricating steel

Property	RIVER ZINC FE	RIVER ZINC FS	RIVER ZINC FX
Surface electric resistance (Ω)	< 0.5	1~100	0.5
Number of electrode chip life for spot welding	> 3000	150	> 3000
Coefficient of friction by drawing test	0.15~0.25	0.10	0.35~0.45
Press formability of LDR by cup drawing test	2.09	2.33	< 1.8
Corrosion resistance by salt spray test (h)	> 100	> 200	> 100

た潤滑鋼板の要求が高まった。有機樹脂を皮膜として用いる限り導電性の向上は望めないことから種々の観点から検討した。その結果、従来のリバージック FS の導電性は 1~100 Ω であるのに対して、粒子径約 0.2 μm のポリオレフィンワックスを分散させた塗布型クロメート層を形成させたリバージック FE では 0.5 Ω 以下にすることが可能となった。Fig. 11 にはワックス付着量と摩擦係数、表面抵抗の関係を示すが、この 2 つの特性がバランスする 30~50 mg/m^2 のワックス付着量が最適と判断された⁹⁾。リバージック FE のスポット溶接性は 3000 点以上の連続打点性を有し、潤滑性はリバージック FS より劣るものの速乾油を塗布した場合より摩擦係数が低い。また、塩水噴霧による耐食性は 5% 白錆発生まで 100 h 以上という高い耐食性を示している。

Table 1 にはこれら潤滑鋼板と無機耐指紋鋼板の性能を比較して示す。

5 高機能処理鋼板

有機耐指紋鋼板「リバージック F」は薄膜樹脂を表面に有し高耐食で耐指紋性に優れた内装材として幅広く使用されている。これらの特性に加えて導電性や耐溶剤性を改善するために開発したのが高耐食無機耐指紋鋼板「リバージック FX」である。これは、 SiO_2 とクロメートから成る処理液を塗布して焼き付けて製造される。生成される皮膜は白色を基調とした色調の均一性に優れ、この鋼板は、加工組立作業における指紋や油による汚れが目立たないという優れた

外観性能を有している⁹⁾。

黒色鋼板「リバージックブラック」は鋼板上に合金めっき層と黒化層、化成皮膜層、樹脂層を有する鋼板である。L 値は 12~15、光沢度は 20~25 の低光沢黒色外観を有する。絞り加工を受けた部分においても黒色外観は維持され、SST による耐食試験において 5% 白錆発生まで 200 時間以上の高い耐食性を示す。耐溶剤性、シルク印刷性など表面特性に優れ、スポット溶接での連続打点は 2000 点を超す。このような特性から、事務機器、音響機器、家電製品の内装用部材に幅広く使用されている。

6 耐陰極剥離性に優れたポリエチレン被覆鋼管

エポキシプライマー、変性ポリエチレン、外層ポリエチレンからなるポリエチレン被覆鋼管は、パイプラインとして地下に埋設されるが、埋設工事において皮膜の損傷が避けられないため、耐久寿命を保証するため電気防食が行われる。しかし、電気防食は鋼管素地の露出部で酸素と水の陰極反応により OH^- を生成することにより塗膜剥離を促進する。耐陰極剥離性の向上に関して化成処理層とエポキシプライマー層の接着性に着目し検討した結果、顕著に性能を向上できた。

6.1 耐陰極剥離性に及ぼす化成処理とプライマーの影響

化成処理層として SiO_2 を含む還元率 ($\text{Cr}^{3+}/\text{全 Cr}$) 20~40% のクロメート皮膜を用いると、乾燥温度にはよらず耐陰極剥離性が優れていた。プライマー官能基濃度はエポキシドの濃度が高くなるとともに陰極剥離距離は低下した。一方、アミンの量と耐陰極剥離性に相関は見られなかった。

Table 2 The effect of drying temperature, SiO_2 , and $\text{Cr}^{3+}/\text{t-Cr}$ on contact angles of epoxide and amine

$\text{Cr}^{3+}/\text{t-Cr}$ (%)	SiO_2/Cr	Drying temp. (K)	Contact angles on chromate layer ($^\circ$)	
			Epoxide	Amine
40	0	353	16	2.5
		473	14	9
40	1.6	353	0	8
		473	0	10
10	1.6	353	5	29
		473	7	28

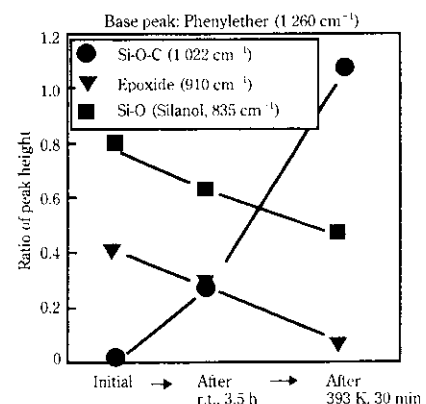


Fig. 12 Formation of Si-O-C bonding estimated from IR measurement

6.2 陰極剥離機構

耐陰極剥離性にはクロメート層とプライマー層の官能基の相互作用により決定される接着性が影響すると考えて、プライマー層を含む官能基の 1 種を有する有機溶剤とクロメート層の接触角を測定した。この結果を Table 2 に示す。フェニルグリジルエーテル（エポキシドを代表）は SiO_2 を添加したクロメートとの接触角が著しく低く接着性が良好であることが示唆された。クロメートの還元率が

高いと SiO_2 の表面濃化が大きく、フェニルグリジルエーテルとの接触角は 0° に低下した⁴⁾。 SiO_2 表面に存在するシラノール基 (Si-OH) を代表したトリメチルシラノールとフェニルグリジルエーテルを混合して室温放置およびさらに加熱すると、Fig. 12 に示すように Si-O-C 結合を示すピークの高さが増し、エポキシドと SiO_2 に起因する新たな化学結合の形成の可能性を示した。以上のように、ポリエチレン被覆層の耐陰極剥離性の向上には化成処理層とプライマー層の化学反応を利用した接着性の向上が有効であった。

参 考 文 献

- 1) K. Takao, K. Yamato, N. Morito, H. Ogishi, H. Tsunekawa, and Y. Yamane: *Kawasaki Steel Technical Report*, **27**(1992), 53-55
- 2) 安田 顕, 大堀 学, 高村日出夫, 安田功一, 橋口耕一: 川崎製鉄技報, **23**(1991)4, 333-339
- 3) 鈴木幸子, 戸塚信夫, 栗栖孝雄, 市田敏郎, 毛利泰三: 川崎製鉄技報, **23**(1991)4, 340-345
- 4) 尾形浩行, 馬淵昌樹, 成瀬義弘: 川崎製鉄技報, **27**(1995)3, 190-192
- 5) 戸塚信夫, 栗栖孝雄, 市田敏郎, 津川俊一, 川合真人: 川崎製鉄技報, **23**(1991)4, 349-350
- 6) 相川真紀子, 高尾研治, 望月一雄: 川崎製鉄技報, **29**(1997)2, 97-101