

川崎製鉄技報

KAWASAKI STEEL GIHO

Vol.33 (2001) No.2

環境対応鋼材特集号

良導電性クロメートフリー表面処理鋼板の開発

Properties of Chromate-Free Treated Electrogalvanized Steel Sheet for Electrical Appliances

海野 茂(Shigeru Umino) 尾形 浩行(Hiroyuki Ogata) 加藤 千昭(Chiaki Kato)

要旨：

家庭電化製品や事務機器向けの亜鉛めっき鋼板には、耐食性と優れた導電性が要求される。近年、環境負荷物質としての 6 価クロムの使用を抑制する動きがあり、従来から使用されてきた亜鉛めっき上にクロメート処理した鋼板に代わってクロムをまったく用いないクロメートフリー皮膜を施した亜鉛系表面処理鋼板が求められるようになってきた。川崎製鉄では、皮膜の成分を改質することにより、膜厚が 0.8 μ m 程度でも導電性があり、高耐食性を有するクロメートフリー鋼板を開発した。このクロメートフリー鋼板「リバージンク FC-X」と FC-X の摺動性を高めた「リバージンク FC-E」の諸特性について紹介する。

Synopsis：

In the field of electrical appliances, a material used for the chassis needs a good electro-conductivity to accomplish a stable ground property in addition to good white rust resistance. On the other hand, in reply to the social requirement of eliminating hexavalent chromium, which is one of the environmentally un-friendly materials, chromate-free treated electrogalvanized steel sheet has been developed. "Riverzinc FC-X" has been developed in reply to those requirements. "Riverzinc FC-X" showed good white rust resistance, high electro-conductivity and anti-fingerprinting property. Furthermore, "Riverzinc FC-E" accomplished a good frictional property in addition to the performance of "Riverzinc FC-X" by applying lubricant wax. The performance of those new products has been found to be good enough for actual uses in comparison with the conventional electrogalvanized steel sheets having a chromate layer.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

Properties of Chromate-Free Treated Electrogalvanized Steel Sheet for Electrical Appliances



海野 茂
Shigeru Umino
技術研究所 表面処理
研究部門 主任研究員
(課長)



尾形 浩行
Hiroyuki Ogata
技術研究所 表面処理
研究部門 主任研究員
(課長)



加藤 千昭
Chiaki Kato
技術研究所 表面処理
研究部門 主任研究員
(部長)

要旨

家庭電化製品や事務機器向けの亜鉛めっき鋼板には、耐食性と優れた導電性が要求される。近年、環境負荷物質としての六価クロムの使用を抑制する動きがあり、従来から使用されてきた亜鉛めっき上にクロメート処理した鋼板に代わってクロムをまったく用いないクロメートフリー皮膜を施した亜鉛系表面処理鋼板が求められるようになってきた。川崎製鉄では、皮膜の成分を改質することにより、膜厚が $0.8\mu\text{m}$ 程度でも導電性があり、高耐食性を有するクロメートフリー鋼板を開発した。このクロメートフリー鋼板「リバージンク FC-X」と FC-X の摺動性を高めた「リバージンク FC-E」の諸特性について紹介する。

Synopsis:

In the field of electrical appliances, a material used for the chassis needs a good electro-conductivity to accomplish a stable ground property in addition to good white rust resistance. On the other hand, in reply to the social requirement of eliminating hexavalent chromium, which is one of the environmentally un-friendly materials, chromate-free treated electrogalvanized steel sheet has been developed. "Riverzinc FC-X" has been developed in reply to those requirements. "Riverzinc FC-X" showed good white rust resistance, high electro-conductivity and anti-fingerprinting property. Furthermore, "Riverzinc FC-E" accomplished a good frictional property in addition to the performance of "Riverzinc FC-X" by applying lubricant wax. The performance of those new products has been found to be good enough for actual uses in comparison with the conventional electrogalvanized steel sheets having a chromate layer.

1 緒 言

近年、複写機、通信機器、パソコンなどでは CISPR (国際無線障害特別委員会) の勧告に基づき、VCCI (情報処理装置等電波障害自主規制協議会) による自主規制から、電磁波ノイズが装置外部に漏洩しないように対策をとることが義務づけられている。¹⁾ そのためには、組み立て部品が確実に接地することが必要であり、部品の素材である表面処理鋼板の導電性が重要となる。こうしたニーズに対応するために、有機樹脂処理材の欠点である導電性を向上させたクロメート処理材「リバージンク® FX」²⁾ や導電性に加えて摺動性を飛躍的に向上させた「リバージンク® FE」³⁾ が開発され、製造・販売に至っている。

これらの鋼板に施されているクロメート処理は、キズ部からの腐食の進行を抑制する自己修復機能をもつ皮膜を形成させる表面処理技術であり、長年亜鉛系めっき鋼板などの防錆処理として適用されている。しかし、クロメート皮膜中には、水に溶けやすい六価クロムが含有されており環境への影響が指摘されている。また、欧州では「廃電気電子機器回収 (WEEE) 指令に関する最終案」が 2000 年

6 月に発表され、新たに製造される電気電子製品に鉛、水銀、カドミウム、六価クロム、臭素系難燃剤 (PBB と PBDE) を使用することを 2008 年までに段階的に禁止することが決定した。この影響でクロメートフリー表面処理鋼板のニーズが高まっている。

しかし、従来のクロメートフリー表面処理鋼板でクロメート処理皮膜と同等以上の耐食性を得るためには、クロメートフリー皮膜を厚くする必要があるため表面抵抗が高くなり、導電性が低下してし

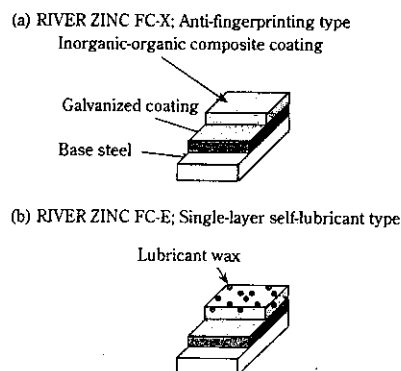


Fig. 1 Cross sectional view of single-layer type chromate-free coating

* 平成13年3月7日原稿受付

まう。一方、導電性をクロメート処理皮膜と同等以上にするために、皮膜を薄くする必要があり、耐食性が劣る傾向があった。そこで、無機成分と有機成分からなるクロメートフリー皮膜のうち無機成分を改質し、表面の電気抵抗が小さく、より薄い皮膜厚で高い耐食性を達成する技術を開発し、耐食性と導電性を合わせ持つクロメートフリー表面処理鋼板「リバージック® FC-X」(Fig. 1 (a)、以下 FC-X)を開発した。多様化するニーズに応えるため、FC-X の摺動性を高めたクロメートフリー表面処理鋼板「リバージック® FC-E」(Fig. 1 (b)、以下 FC-E)を開発した。

2 実験方法

開発したクロメートフリー表面処理鋼板について、以下に示す方法で、耐食性、導電性、耐指紋性の特性を調査した。

2.1 供試材

Table 1 に供試材をまとめた。板厚 1.0 mm の電気亜鉛めっき鋼板 (片面のめっき付着量 20 g/m²) の両面にクロメートフリー皮膜をロール塗布し、焼付乾燥したものを供試材とした。また、比較材として塗布クロメート材 (「リバージック® FX」, 「リバージック® FE」), 有機耐指紋クロメート材 (「リバージック® F」) を使用した。さらに「リバージック® F」のクロメート処理を行わず、有機皮膜のみを塗布した材料 (G) を準備した。この試験片を用いて、耐食性、導電性、加工性などの諸特性を調査した。

Table 1 Test pieces used in this study

Symbol	Type	Coating
FC-X	Chromate-free	Inorganic-organic composite coating (0.8 μm)
FC-E	Chromate-free	Single-layer self-lubricant type coating (0.8 μm)
FX	Chromate	Dry-in-place chromate coating (Cr; 40 mg/m ²)
FE	Chromate	Dry-in-place chromate coating containing polyethylene wax (Cr; 40 mg/m ²)
F	Chromate	Chromate coating (Cr; 30 mg/m ²) + Organic composite coating (1 μm)
G	Chromate-free	Organic composite coating (0.8 μm, 2 μm)

2.2 平面部および加工部耐食性

供試材を 70×150 mm に切り出し、端面部と裏面をポリエステルテープでシールし、平板まおよび剪断面、7 mm のエリクセン押し加工部材を作製した。これらのサンプルについて塩水噴霧試験 (JIS-Z2371 に準拠する) を行い、白錆発生状況を観察した。剪断面は、剪断方向を変えることで剪断バリの方向を 2 種類 (上バリ, 下バリ) に変えたものを作製し評価した。また、平板部については塩水噴霧時間に対する白錆発生面積を評価した。

2.3 導電性

表面抵抗の測定; 三菱化学 (株) ロレスタ AP を使用し、4 探針法により、10 点任意の場所を測定し、平均値を表面抵抗値とした。

層間抵抗の測定; JIS-C2550 に準拠し、武井電機 (株) 製層間抵抗試験機にて、加圧力: 1.96 MPa、電圧: 0.5 V の条件で測定した。(n = 5)

2.4 耐指紋性

人工指紋液 (尿素 1 g/ℓ, L-乳酸 1 g/ℓ, 食塩 7 g/ℓ, メチルアルコール 500 ml/ℓ) に浸漬前後の色調の変化を、日本電色 SQ 2000 分光式色差計を用いて測定し (1) 式より ΔE を求めた。(JIS-Z8722 に規定されている 8-D の方法に準拠)。一般にクロメート材において、耐指紋性があるものは、ΔE ≤ 2 となる。

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \dots \dots \dots (1)$$

2.5 耐溶剤性

塩化メチレン、石油ベンジン、アルカリ脱脂液、純水、アセトンにそれぞれ 168 h 浸漬し、浸漬前後の色調の変化を日本電色 SQ2000 分光式色差計を用いて測定し (1) 式より ΔE を求めた。

2.6 加工性

Fig. 2 に示すように鋼板の板厚を 1.0 mm、金型間の隙間を 1.0 mm として、無塗油のサンプルについて 90° 度曲げ加工を 3 個連続で行い、加工後の摺動部 (ポンチとの接触部) の観察を行った。また、加工後のポンチ金型表面の付着物をテープに貼り付けて観察した。

また、平金型を用いて、無塗油状態での動摩擦係数 μ を求めた。

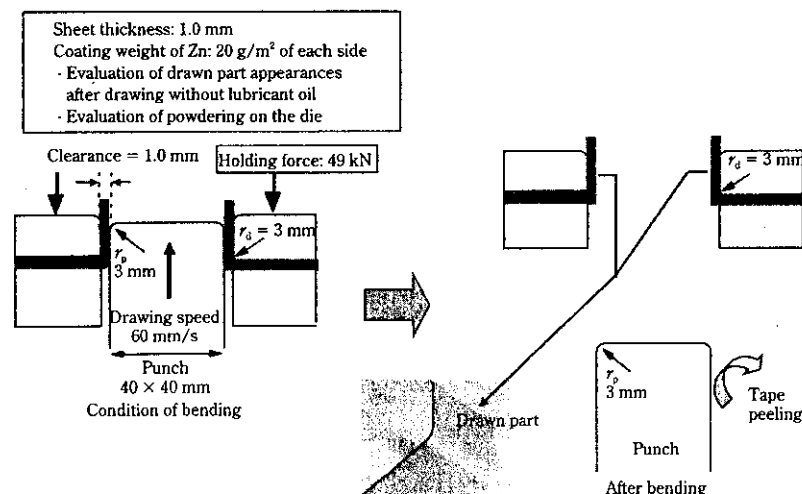


Fig. 2 Appearance of formed part and powdering resistance after 90° bending test

2.7 ポストコート塗装性

メラミンアルキッド系樹脂（日本ペイント製オルガセレクト 120 ホワイト）を膜厚 $20\mu\text{m}$ パーコート塗装し、 $135^\circ\text{C} \times 15\text{min}$ 焼付けを行った。その後、 1mm 角の基板目状にカッターナイフで素地に達する傷をつけた後、 7mm エリクセン押し出しを行い、セロファンテープを貼り付け、剥離後の塗膜残存率（%）で評価した。

2.8 溶接性

スポット溶接性；CF 型電極（先端径 $5\text{mm}\phi$ ，Cu-Cr 合金製）を用いて、材料板厚； 0.8mm ，加圧力； 1.86kN ，溶接時間； $50\text{--}830\text{ cycle}$ （ 50Hz 地区にて）で溶接を行い、適正電流範囲を求めた。続いて、適正電流範囲より求めた条件で連続打点性を調査し、ナゲット径が $5\sqrt{t}$ （ t = 板厚）を得られなくなる限界打点数で評価した。

3 「リバージック® FC-X」の諸特性

3.1 耐食性

Fig. 3 に FC-X（膜厚 $0.8\mu\text{m}$ ）の平板部の塩水噴霧試験時の白錆発生状況について、塗布型クロメート材「リバージック® FX」（Cr 付着量； $40\text{mg}/\text{m}^2$ ）と比較して示す。白錆の発生は、試験時間 100h 付近から観察され、 120h で 3% 、 144h で 5% 程度であった。また、FC-X の耐食性は、塗布型クロメート材と同等以上の耐白錆性を示した。また、Photo 1 には、FC-X の剪断部および加工部の耐食性を塗布型クロメート材 FX と比較して示す。剪断部の耐白錆性は、高耐食クロメートと同等であった。また、 7mm エリクセン押

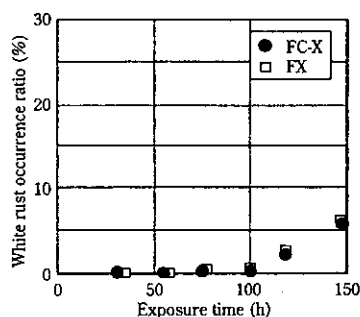


Fig. 3 Corrosion resistance of FC-X and dry-in-place chromate coated steel sheet

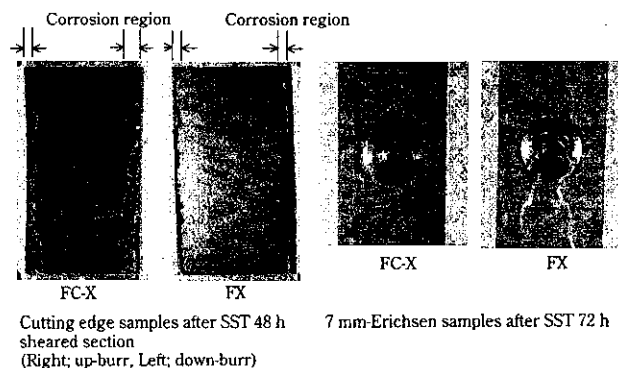


Photo 1 Appearances of cutting edge samples and Erichsen samples after SST

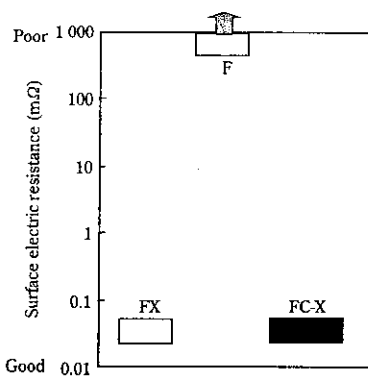


Fig. 4 Surface electric resistance of FC-X and chromate coated steels measured by the 4-head method

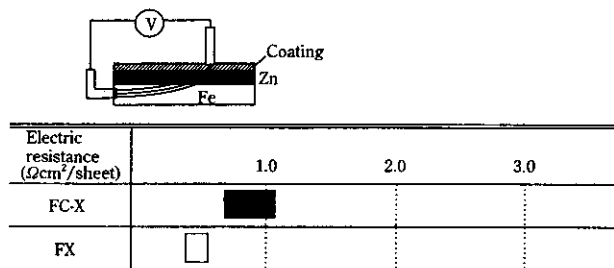


Fig. 5 Interlamination insulation resistance of FC-X and chromate coated steel

出し部の白錆発生は、むしろ FC-X の方が良好であった。これらの結果から、FC-X は、従来の塗布型クロメート材と同等以上の耐食性を有することが判明した。

3.2 導電性

導電性を評価するために、表面抵抗ならびに表面比抵抗、層間抵抗を測定した。表面抵抗の測定には、JIS-K9174 に準拠した4探針法を用いた。測定プローブは、ASP タイプ（荷重 $210\text{g}/\text{本}$ ，針間隔 5mm ）を使用した。Fig. 4 には FC-X と塗布クロメート材（「リバージック® FX」）、有機耐指紋クロメート材（「リバージック® F」）の4探針法による表面抵抗値を示す。FC-X は有機被覆タイプ F に比べると著しく表面抵抗が低く、クロメート材 FX と同等の表面抵抗（ $0.1\text{m}\Omega$ 以下）を示した。

4探針法は、電流印加端子と電圧測定端子とを分離することにより、接触抵抗の影響を取り除き、高精度な測定が可能である^{4,5)}ことから、FC-X は塗布型クロメート材 FX と同等レベルの良好な導電性を確保していることがわかる。

Fig. 5 には、FC-X と FX の層間抵抗測定結果を示す。FC-X の層間抵抗は $0.5\text{--}1.0\Omega\text{cm}^2/\text{枚}$ であった。

3.3 耐指紋性

Fig. 6 に人工汗塗布前後の色調の変化を示す。FC-X は、有機耐指紋クロメート材 (F) と同様に人工汗塗布前後の ΔE が 1 未満となり、優れた耐指紋性を示した。

3.4 耐溶剤性

Fig. 7 には、各種溶液に 168h 浸漬前後の色調の変化を示す。FC-X は、塗布型クロメート材と同様に優れた耐性を示した。

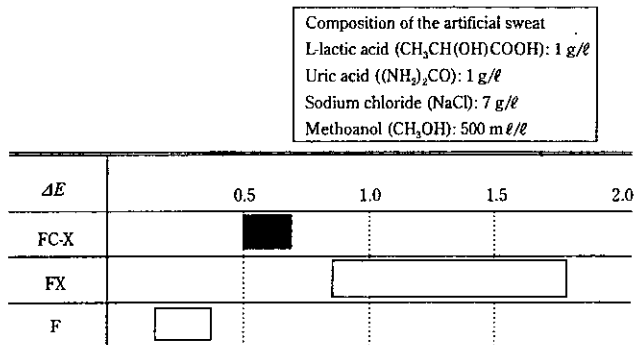


Fig. 6 Anti-fingerprinting property of FC-X and chromate coated steels

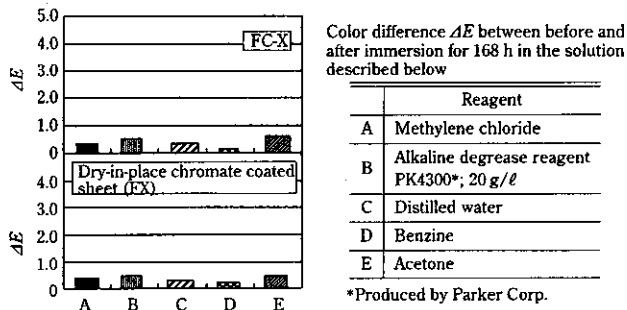


Fig. 7 Anti-chemical property of FC-X and chromate coated steel

3.5 加工性

Fig. 8 に示すように供試材を平滑な金型で 9.8 MPa の圧力で加圧し 20 mm/s の速度で試験片を引き抜いた際の引き抜き力を測定した。引き抜き力を圧力で除した値を動摩擦係数とした。この平面摺動試験法にて無塗油状態の動摩擦係数を調べ、潤滑性を評価した。Fig. 8 に動摩擦係数の評価結果を示す。FC-X の動摩擦係数は、0.25~0.30 であり、塗布型クロメート材 FX に比べて摺動性が改善している。

また、Photo 2 には、無塗油状態での 90° 曲げ加工後の摺動面の観察結果を示す。FX に比べて FC-X の方が、曲げ加工時の摺動面上へのキズがつきにくいことがわかる。これは、皮膜が有機/無機複合であり、かつ摺動性も Fig. 8 に示したようにわずかに良好であるためと考えられる。

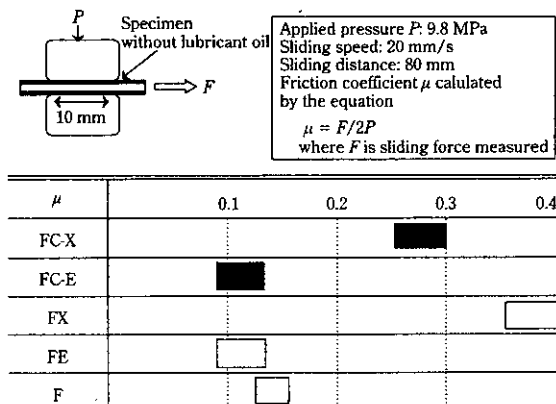


Fig. 8 Frictional coefficient of FC-X, FC-E and chromate coated steels

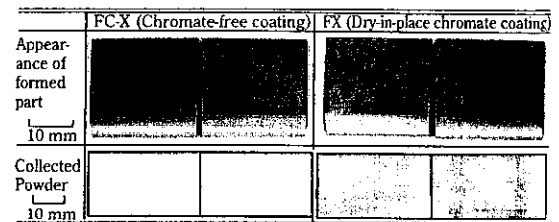


Photo 2 Appearance of formed part and powdering resistance after 90° bending test

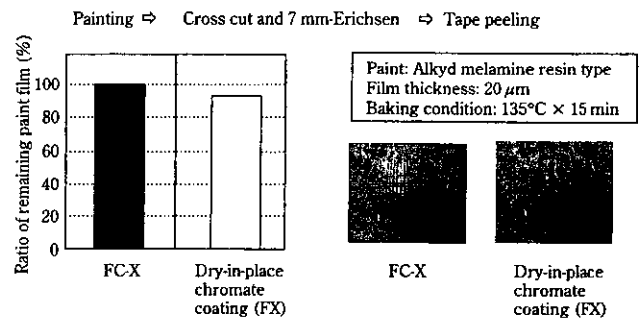


Fig. 9 Appearances of FC-X and chromate coated sheet after paint adhesion test

3.6 塗料密着性

Fig. 9 に塗装密着性の評価結果を示す。FC-X は、塗膜密着性において、FX よりも優れた塗膜密着性を示した。

3.7 スポット溶接性

FC-X どうしを重ね、Fig. 10 に示すように先端径 5.0 mm ϕ の CF 型電極を用い 1.86 kN の荷重を加え、初期加圧時間—通電時間—冷却時間を 50 サイクル—8 サイクル—30 サイクルとしてスポット溶接を行った。溶接後、試験片を破壊しボタン径を測定しこの値が板厚の平方根の 5 倍以上であった溶接電流値を下限、散りが出る溶接電流値および電極チップと鋼板が溶着する溶接電流値の 2 種類を上限として適正溶接電流範囲を調査した。Fig. 10 に FC-X のスポット溶接時の適正溶接電流範囲の一例を高耐食クロメート材 FX とともに

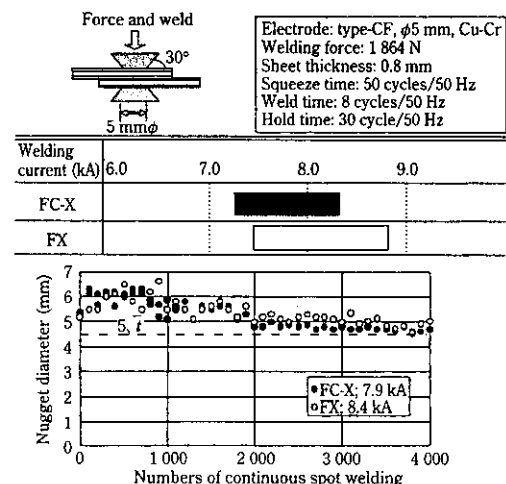


Fig. 10 Spot weldability of FC-X and chromate coated sheet

Table 2 Properties of FC-X, FC-E and chromate coated sheets

	Corrosion resistance (h)* ¹	Anti-fingerprint* ²	Surface electric resistance (m Ω)* ³	Paint adhesion (%)* ⁴	Lubricity* ⁵
FC-X	≥ 120	0.5~0.7	<0.1	100	0.25~0.3
FC-E	≥ 120	0.5~0.7	<0.1	100	<0.15
Dry-in-place chromate coating (FX)	≥ 120	0.8~1.7	<0.1	95	0.3~0.4
Chromate + Organic fingerprint-resistant coating (F)	≥ 216	0.2~0.4	$\sim 10^5$	100	<0.2

*¹ Time to 5% white rust occurrence at salt spray test (JIS-Z2371)*² Color difference ΔE between before and after immersion in the artificial sweat*³ Surface electric resistance measured by "Loresta AP" 4-head method*⁴ Ratio of remaining paint film at cross cut and 7 mm Erichsen area after tape peeling*⁵ Frictional coefficient without lubricant oil

に示す。FC-X の適正溶接電流は、高耐食クロメート FX に比べて低電流側にシフトしているが、適正溶接電流範囲は、1kA 以上であり、FX と同等であった。また、連続打点試験の結果、FC-X は FX と同等の良好な連続打点性を示した。

4 良摺動良導電性タイプ「リバージック® FC-E」の特長

「リバージック® FC-X」の皮膜にポリエチレンワックスを潤滑剤として分散させることで、FC-X の摺動特性を高めた「リバージック® FC-E」を開発した。(Fig. 1 (b))

Fig. 8 に FC-E の無塗油での平面摺動時の動摩擦係数測定結果を示す。FC-E の動摩擦係数は、0.15 以下であり、良導電性潤滑鋼板「リバージック® FE」³⁾ と同等の良好な摺動特性をもつことがわかる。また、皮膜のベースが FC-X であるので、良好な耐食性・耐指紋性・導電性・塗膜密着性を有している。

5 FC-X, FC-E の諸特性のまとめ

Fig. 11 には、従来のクロメートフリー有機薄膜鋼板と塗布型クロメート材 FX、有機耐指紋クロメート材 F と本開発鋼板 FC-X、FC-E の耐食性 (5% 白錆発生 SST 時間) と導電性 (4 探針法による表面抵抗値) の関係をまとめた。従来のクロメートを含まない有機被覆鋼板 G は、膜厚を厚くすることで耐食性の改善は認められるが、膜厚の増加によって導電性が劣化した。一方、F のようなクロメート処理 + 有機被覆鋼板は、非常に優れた耐食性を示すが導

電性が劣化する問題があった。FX や FE のような塗布型クロメート材は、皮膜厚が 0.1 μm 以下でも良好な耐食性が得られることが大きな特長であり、本開発クロメートフリー処理技術は、皮膜厚が 0.8 μm とクロメート材に比べて若干厚いものの皮膜自体の導電性高めることにより、クロムなしで FX、FE に匹敵する導電性と耐食性を実現できた。

Table 2 には、FC-X と FC-E の諸特性をまとめた。FC-X は、FX に匹敵する導電性と耐食性を有しており、FC-E はさらに優れた摺動性を具備している。

6 結 言

家電・複写機メーカーのグリーン調達制度導入の拡大に対応して、クロメートフリー表面処理鋼板「リバージック® FC-X」を開発した。開発にあたっては、従来のクロメート材からクロメートフリー表面処理鋼板への切り替えが容易になるよう考慮し、高耐食クロメート材 FX と同等以上の品質を得ることを考慮した。本開発では、従来のクロメートフリー皮膜では達成が困難であった、高耐食性と良導電性の両立を実現した。これにより、現行の高耐食クロメート材 FX と同等以上の優れた耐食性・耐指紋性・導電性・塗料密着性の品質特性を付与することに成功した。また、良摺動耐指紋クロメート材 FE のクロメートフリー材として、良摺動良導電性クロメートフリー表面処理鋼板「リバージック® FC-E」を開発した。さらに、Fig. 12 に示すように、お客様でのクロメートフリー化がスムーズに移行できるように当社の有機被覆クロメート材に対応するように有機耐指紋タイプ「リバージック® FC-F」、潤滑鋼板タイプ「リバージック® FC-S」のラインアップも揃えた。

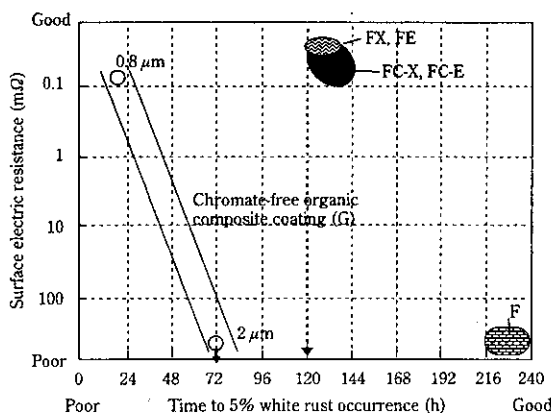


Fig. 11 Relationship between conductivity and corrosion resistance of various coated sheets

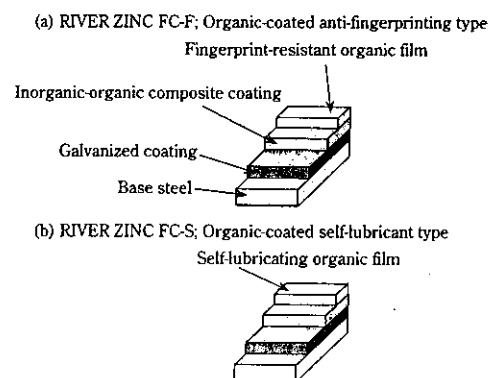


Fig. 12 Cross sectional view of double-layer type chromate-free coating

現在、「リバージック® FC-X」を中心に、家電・事務機メーカーでの認定・採用が進んでいる。従来のクロメート処理鋼板には耐食性・導電性・摺動性などのさまざまなバリエーションがあるが、こ

れらすべてに対応するクロメートフリー鋼板を品揃えすることで、お客様がスムーズに鋼板のクロメートフリー化を行なうことが可能となる。

参 考 文 献

- 1) 堀田幸雄，佐藤由郎：「電磁波シールドの基礎」，(1986)，155，[シーエムシー]
- 2) 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
- 3) 尾形浩行，馬淵昌樹，成瀬義弘：川崎製鉄技報，27(1995)3，190-192
- 4) 西井俊文：月刊ディスプレイ，(1996)9，89-94
- 5) 西井俊文：「表面処理皮膜の抵抗率測定法」，特別技術講演テキスト 3