

家電用クロムフリー表面処理鋼板「ジオフロンティアコート」 および「ジオフロンティアエクセルコート」

Chromium-free Coated Steel Sheet “GEO-FRONTIER COAT” and Chromium-free Pre-painted Steel Sheet “GEO-FRONTIER EXCEL COAT” for Electrical Appliances

吉見 直人	総合材料技術研究所 表面処理研究部 主査	Naoto Yoshimi
吉田 啓二	総合材料技術研究所 表面処理研究部 主任研究員	Keiji Yoshida
松崎 晃	総合材料技術研究所 表面処理研究部 主任研究員	Akira Matsuzaki
佐々木健一	総合材料技術研究所 表面処理研究部 主任研究員	Kenichi Sasaki
堀沢 輝雄	福山製鉄所 薄板商品技術部 統括スタッフ	Teruo Horisawa
小谷 敬彦	エヌケーケー鋼板㈱ プレコート商品技術室 主査	Keiichi Kotani

環境調和型薄板の中核商品として、クロムフリー化成処理鋼板「ジオフロンティアコート」およびクロムフリー塗装鋼板「ジオフロンティアエクセルコート」を開発した。「ジオフロンティアコート」の開発では、独自の特殊有機複合皮膜により、従来のクロムフリー技術では不可能であった技術的課題を初めて克服し、従来のクロメートと同等の耐食性、導電性（アース性）、溶接性を有する皮膜開発に成功した。また、「ジオフロンティアエクセルコート」の開発では、独自のプライマーの防錆皮膜設計技術により、クロメート系 PCM と同等の優れた耐食性の付与に成功した。

As a centerpiece of NKK's new series of environment-friendly steel sheets, a new chromium-free coated steel sheet “GEO-FRONTIER COAT” and a new chromium-free prepainted steel sheet “GEO-FRONTIER EXCEL COAT” have been developed. The major advantage of “GEO-FRONTIER COAT” is that it has the excellent corrosion resistance level as chromate coated steel sheets, due to a proprietary organic composite coating that has applied, even after alkaline degreasing. It is a new product with a good balance of corrosion resistance, conductivity and weldability. Also, due to the originally designed primer for corrosion control, “GEO-FRONTIER EXCEL COAT” has excellent corrosion resistance as usual PCM containing chromate compounds.

1. はじめに

亜鉛めっき鋼板のクロメート処理は、亜鉛の白錆を抑制する安価な防錆処理方法として幅広く使用されている。家電用表面処理鋼板の分野でも、防錆技術の向上と高機能化の動きとともに、高機能を付与した化成処理鋼板や塗装鋼板が広く使用されてきた^{1),2)}。

一方、クロメート処理液は6価クロム（以下、Cr(Ⅵ)と略記する）が含まれるため、従来から製造工程や製品面でさまざまな環境対策が確立されてきた。Cr(Ⅵ)の環境基準0.05mg/l以下に対して、1998年度の環境庁の水質調査でこの基準を上回った地点数は0件であり³⁾、現在ではCr(Ⅵ)を使用する上での環境対策は確立されているものと考えられる。ところが、近年、環境保護活動の高まりから環境負荷物質の使用を削減する動きが進んできており、欧州では廃電気電子機器に関連するEU指令案^{4),5)}の中で、製品に含まれ

る使用制限、禁止物質（Pb, Cr(Ⅵ), Cd, Hg）が規定され、今後の行方が注目されている。

このような背景の下、当社では新たな環境調和型商品のニーズに対応して、地球環境に優しい表面処理鋼板の開発に取り組み、独自のクロムフリー高機能化成処理鋼板「ジオフロンティアコート」（以下、GFと略記する）を開発した⁶⁾⁻⁸⁾。併せて、潤滑性を付与したクロムフリー化成処理鋼板「ジオフロンティアコート-タイプL」（以下、GF-Lと略記する）を開発・商品化した。また、家電用塗装鋼板についても、独自のプライマーの防錆皮膜設計技術により、クロムフリー塗装鋼板「ジオフロンティアエクセルコート」を開発した。

2. クロムフリー高機能化成処理鋼板 「ジオフロンティアコート」の開発

2.1 従来のクロムフリー化成処理鋼板の課題

従来からクロメート代替技術に関するさまざまな研究が

行われてきた。たとえば、(1) Cr と同様に不動態効果に期待したモリブデン酸処理⁹⁾、(2) OH 基による亜鉛とのキレート効果に期待したタンニン酸皮膜¹⁰⁾、(3) 無機高分子化合物によるバリア性を期待したシリケート皮膜¹¹⁾や重リン酸塩による電解処理皮膜¹²⁾、(4) ポリオレフィン系樹脂、アクリル樹脂、リン酸系防錆剤皮膜からなる有機樹脂皮膜¹³⁾などが報告されている。しかしながら、これらの従来技術は、耐食性がクロメート皮膜よりも劣っており、また耐食性を確保するために膜厚を 3 μm 以上の厚膜にする必要があるため¹³⁾、導電性、溶接性が損なわれるという課題があり、クロメートの代替技術として普及されていない。

2.2 「ジオフロンティアコート」の開発

2.2.1 皮膜設計の考え方

一般に、有機複合皮膜の膜厚を増加させることにより耐食性は向上するが、導電性、溶接性は低下する。良好な導電性を確保するためには、1~2 μm レベル以下の薄膜であることが必要であるが、従来のクロムフリー技術では、耐食性を確保するためには膜厚を 3 μm 以上にする必要があり、導電性が劣っていた。

GF の開発では、独自に(1) 高度なバリア性を有する有機樹脂皮膜と、(2) 有機樹脂皮膜中で自己補修性を有する無機系防錆添加剤を開発し、これらの独自技術からなる有機複合皮膜の開発によって世界で初めて薄膜で高度な耐食性を実現し、耐食性と導電性を高度に両立させた (Fig.1)⁶⁾。

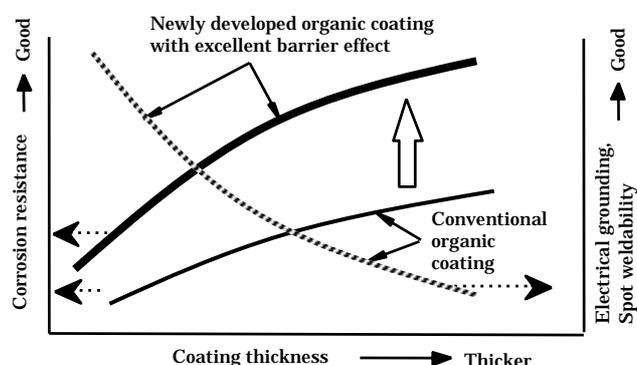


Fig.1 Basic concept of new chromium-free organic composite coating⁶⁾

(1) 高バリア性有機樹脂の開発

各種有機樹脂皮膜の酸素透過係数と耐食性の関係について調査し、その結果、酸素透過係数が低いすなわちバリア性が高い有機樹脂ほど耐食性に優れていた。特に、変性エポキシ樹脂が最も酸素透過係数が小さく、耐食性に優れていた (Fig.2)¹⁴⁾。この樹脂をベースとする独自の特殊キレート変性エポキシ樹脂を開発した。

(2) 自己補修性を有する独自の無機系防錆添加剤の開発

自己補修性の付与を狙いとして、上記有機樹脂に各種防錆添加剤を添加して調査した結果、独自の特殊なシリカ系防錆添加剤を見出した。

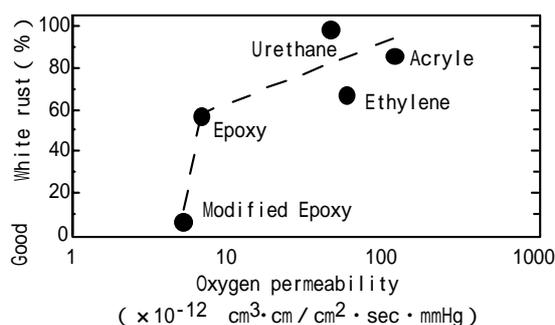
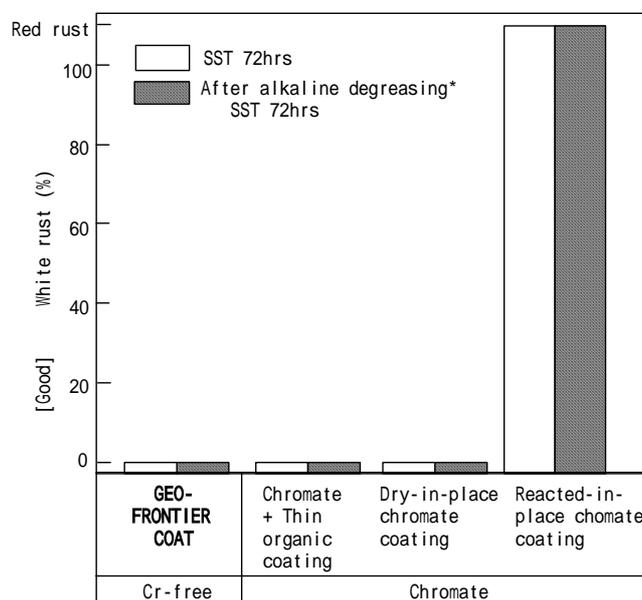


Fig.2 Relationship between O₂ permeability coefficient and corrosion resistance of various organic coatings¹⁴⁾

2.2.2 「ジオフロンティアコート」の品質性能

(1) 耐食性、アルカリ脱脂後耐食性

Fig.3 に、裸耐食性およびアルカリ脱脂後サンプルの裸耐食性試験結果 (塩水噴霧試験 72 時間後の白錆面積率) を示す。GF はクロメート系化成処理鋼板と同様、白錆が発生せず、良好な耐食性を有している。また、ユーザーでは、鋼板をプレス形成後、アルカリ脱脂により表面の油・汚れを除去する場合がある。従来のクロムフリー技術ではアルカリ脱脂により皮膜が劣化して耐食性が著しく低下する課題があったが、GF ではアルカリ脱脂後においても耐食性がほとんど劣化せず、優れた特性を保持している。



* Nippon Parkerizing Corp. CL-N364S

Fig.3 Corrosion resistance of various coated steel sheets

(2) スポット溶接性

皮膜の膜厚が薄いことから、導電性、溶接性に格段に優れている。大手複写機メーカーが鉄鋼 4 社のクロムフリー鋼板のスポット溶接性を評価した結果が日経メカニカルに掲載されており、これを Fig.4 に引用した。各社の材料の中でも、GF が品質性能 No.1 との高い評価を得た¹⁵⁾。

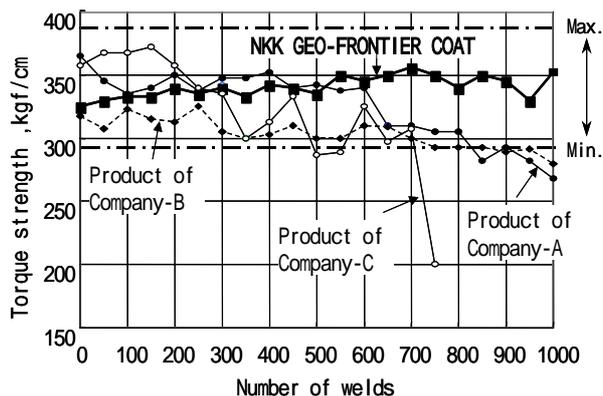


Fig.4 Weldability of various Cr-free coated steel sheets developed by each of major steel companies¹⁵⁾

(3) 耐指紋性

GF は、有機複合皮膜の効果により、指紋が目立ちにくく、優れた耐指紋性を有している。

(4) 塗料密着性

Photo 1⁷⁾に GF および各種クロメート系化成処理鋼板について、メラミンアルキド系塗料(大日本塗料(株)製デリコン # 700)による沸騰水二次密着性を示した。GF は、有機複合皮膜の効果により良好な塗料密着性を有している。

	Cr-free	Chromate	
	GEO-FRONTIER COAT	Chromate + Thin organic coating	Dry-in-place chromate coating
with cross-cut	No peeling	No peeling	Peeling
with cross-cut & 5mm-erichsen	No peeling	No peeling	Peeling

(Paint) Melamine-alkyd resin painting
 (Paint condition) Thickness : 30 μm, Curing : 130 °C x 30min
 (Paint adhesion test) After immersion in boiling water for 2 hours Tape peel test

Photo 1 Appearance of various coated steel sheets after paint adhesion test⁷⁾

2.3 潤滑タイプ「ジオフロンティアコート-タイプL」の開発

環境への配慮と脱脂工程省略の狙いから、プレス油を使わずに難成形加工が可能な潤滑鋼板のニーズに対応して、GF-Lを開発した⁷⁾。

Photo 2 に GF-L の無塗油での円筒成形試験結果の一例を示す。GF-L の摩擦係数は 0.1 以下であり、優れた潤滑性を有している。GF-L はこの他に、良好な耐食性、耐指紋性、導電性、溶接性を兼ね備えている。

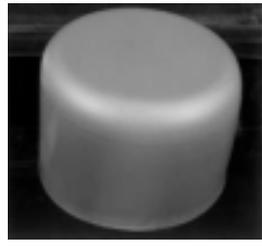
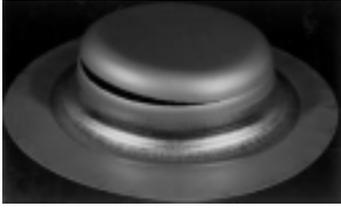
GEO-FRONTIER COAT type-L (Cr-free)	Dry-in-place chromate coated steel sheet
Frictional coefficient : 0.1	Frictional coefficient : 0.4
	
Frictional coefficient condition	
Force on sample by bead	80N/mm ²
Drawing speed	500mm/min
Cup drawing condition	
Blank dia. : 100mm	
Punch dia. : 50mm	
Punch R : 7.5mmR	
Die dia. : 53.6mm	
Steel sheet thickness : 1.0mm	
Blank hold force : 10 ² N	

Photo 2 Appearance of GF-L and chromate coated steel sheet after cup draw forming

2.4 「ジオフロンティアコート」, 「ジオフロンティアコート-タイプL」のまとめ

GF は優れた耐食性、導電性、耐指紋性、塗装性を有しており、これら多機能特性を必要とする OA, AV 機器のシャーシなどへの適用が好適である。一方、無塗油成形や難成形部位へのニーズに対しては、優れた潤滑性と耐食性、導電性を付与した GF-L が好適である。

GF は 1998 年、GF-L は 1999 年に工業化され、OA・AV 機器のシャーシなどの部品に幅広く適用され、ユーザーから好評を得ている。

GF の技術は、表面処理技術全般(めっき, 化成, 塗装, ドライブプロセスなど)に関して日本を代表する学協会である(社)表面技術協会から、2002 年度技術賞を受賞した⁸⁾。本受賞では、「高バリア性有機複合皮膜の開発により、薄膜で高度な耐食性を実現し、相反する耐食性と導電性・溶接性の高度な両立に成功した」ことによる技術の独自性・進歩性、および「工業化に成功し市場(OA 機器メーカーなど)から高い評価を獲得した」ことによる工業化実績が非常に高く評価された。また、最近、本開発品の高い評価が取り上げられ、日経ビジネスにも掲載された¹⁶⁾。

3. クロムフリー塗装鋼板 「ジオフロンティア-エクセルコート」の開発

3.1 従来のクロムフリー塗装鋼板

塗装鋼板は、一般に化成処理皮膜(クロメート処理またはリン酸塩処理)、プライマー、トップコートから構成される。プライマー皮膜中には、通常クロム酸ストロンチウムなどのクロメート系防錆顔料が配合されている。クロメート系塗装鋼板の下地化成処理およびクロメート系防錆顔料の防錆機構は、Cr()成分による自己修復作用である。

塗装鋼板は、需要家における塗装工程の省略が可能であり、VOC 低減、省エネルギーなどの点で環境への貢献大である

が、更なる環境調和性向上の観点から、クロムフリー化が課題とされ、1990年代後期より、クロムフリー塗装鋼板の開発が活発化してきた。クロムフリー塗装鋼板は、クロムフリーの下地化成処理層、クロムフリー防錆顔料を含むプライマー塗膜層、上塗り塗膜層から構成される。

現在開発されているクロムフリー系の下地化成処理は、傷部に対してクロメート皮膜のような強力な防食作用は期待できないため、化成処理の前に、あらかじめ密着性を向上させる目的でアルカリまたは酸性の表面調整処理を行うことが密着性・耐食性を向上させるうえで重要になる¹⁷⁾。

プライマー塗膜については、防錆のために加えられるクロム酸塩顔料に代わるクロムフリー系顔料の開発が進められている。リン酸塩とバナジウム化合物との複合化¹⁸⁾やカルシウム交換シリカ顔料¹⁹⁾などを使用したプライマーに関する報告があるが、具体的内容については、あまり公表されていない。

3.2 家電用クロムフリー塗装鋼板

「ジオフロンティアエクセルコート」

当社のクロムフリー塗装鋼板「ジオフロンティアエクセルコート」は、溶融亜鉛めっき系鋼板を下地とし、上層にクロメートを含有しない下地化成処理、プライマー塗膜、および上塗り塗膜（従来品もCr()を含まない）を形成させたものである（Fig.5）。

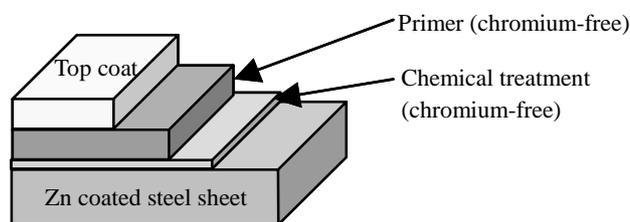


Fig.5 Composition of chromium-free prepainted steel sheet GEO-FRONTIER EXCEL COAT

下地化成処理には、密着性に優れたクロムフリー化成皮膜を採用している。また、プライマー塗膜には、耐食性と加工性の観点から、独自の樹脂および防錆顔料設計を行っている。このうち、顔料成分は、防食作用の異なる顔料成分の複合化により、高度の耐食性を実現、樹脂については、延性に優れた樹脂をベースに前記防錆顔料との組み合わせで最も優れた加工性、耐食性を得られるよう、樹脂の硬化性を調節している。Photo 3 に屋内家電用構成で、塩水噴霧試験により耐食性を評価した結果を示す。ジオフロンティアエクセルコートは、通常の屋内家電向けクロメート材と同等以上の優れた耐食性を示す。また、加工性など他性能についても、同等の優れた性能を発揮する（Table 1）。

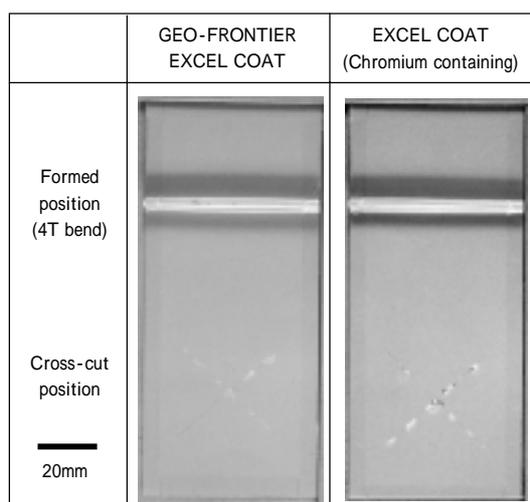


Photo 3 Corrosion resistance (SST for 240 hrs)

Table 1 Main properties of GEO-FRONTIER EXCEL COAT

	GEO-FRONTIER EXCEL COAT	EXCEL COAT (Chromium containing)
	General type	General type
Galvanizing	Hot dip galvanized steel sheet	Hot dip galvanized steel sheet
Pretreatment	Chromium-free	Chromate
Primer coat	Chromium-free primer (developed)	Chromate primer
Top coat	Oil-free polyester (balance type)	Oil-free polyester (balance type)
Back side	Oil-free polyester, 1 coat	Oil-free polyester, 1 coat
Acid resistance*	No change	No change
Alkaline resistance**	No change	No change
Adhesion after bending***	No peeling	No peeling

*5% acetic acid 24hr, **5% NaOH 24hr, *** 4T bend portion

4. おわりに

環境ニーズの拡大に対応して、クロムフリー高機能化成処理鋼板「ジオフロンティアコート」を開発した。本開発では、最高のバリア性を有する独自のキレート変性エポキシ樹脂と、自己補修性を発現する特殊シリカ系防錆添加剤を複合させた高バリア性有機複合皮膜の開発により、薄膜で高度な耐食性を実現し、相反する耐食性と導電性・溶接性の高度な両立に成功した。また、これらの実績が評価され、(社)表面技術協会から、技術の独自性、進歩性、および工業化実績を高く評価され、2002年度技術賞を受賞した。

一方、家電用塗装鋼板についても、独自のプライマーの防錆皮膜設計技術により、クロムフリー塗装鋼板「ジオフロンティアエクセルコート」を開発・実用化した。

これら当社独自技術を駆使したクロムフリー表面処理鋼板は、これまで代替が困難であった有害物質の削減を可能にする先駆的商品として、国内外から非常に注目されている。

参考文献

- 1) 山下正明ほか. “第 167・168 回西山記念技術講座 伸びゆく薄鋼板 / 表面処理鋼板”. 東京, (社)日本鉄鋼協会.1998.158p.
- 2) 山下正明. “有機複合被覆鋼板の現状と動向”. 塗装工学. Vol.28, No.11, pp.475-481(1993).
- 3) 環境庁編. 平成 12 年度版環境白書総説, 第 3 章 第 2 節(2000).
- 4) Common Position (EC) No.39/1999:Official Journal of the European Communities, C317, 19(1999).
- 5) Commission of the European Communities. Proposal on Waste Electrical and Electronic Equipment, 13.6(2000).
- 6) N. Yoshimi et al. “Newly developed chromium-free thin organic composite coated steel sheets with excellent corrosion resistance”. GALVATECH'2001. pp.655-662.
- 7) 吉見直人ほか. “クロムフリー化成処理鋼板「ジオフロンティアコート」”. NKK 技報. No.170, pp.29-33(2000).
- 8) 山下正明ほか. “環境調和型高機能クロムフリー化成処理鋼板の開発”. 表面技術協会第 105 回講演大会講演要旨集, 平成 14 年度技術賞受賞記念講演. pp.461-464(2002).
- 9) P. T. Tang et al. “Molybdate based Passivation of Zinc”. INTERFINISH 96, pp.433-441.
- 10) 渡辺孝ほか. “タンニン酸処理による亜鉛の腐食抑制について”. 金属表面技術. Vol.29, No.1, pp.38-42(1978).
- 11) 特開昭 52-76236.
- 12) 渡辺孝ほか. “重リン酸アルミニウム浴中で処理した亜鉛メッキ鋼材上の陰極電解化成処理皮膜の構造について”. 金属表面技術. Vol.27, No.6, pp.297-300(1976).
- 13) 島倉俊明. TECHNO-COSMOS. Vol.10, pp.52-55(1996).
- 14) 吉見直人ほか. “有機複合被覆鋼板の耐食性に及ぼす有機樹脂皮膜の影響”. 材料とプロセス. 14, pp.1350(2001).
- 15) 日経メカニカル. No.551, pp.33-36(2000).
- 16) 日経ビジネス. 2002 年 5 月 13 日号, pp.56-58.
- 17) 水野賢輔ほか. “めっきと塗装”. 塗装工学. Vol.34, No.9, pp.332-341(1999).
- 18) 岡井敏博. “新規防錆顔料”. TECHNO-COSMOS. Vol.1, pp.17-23(1992).
- 19) Deflorian F. et al. “CORROSION PROTECTION PERFORMANCES OF COIL COATING PRODUCTS WITH ION-EXCHANGE PIGMENTS”. Electrochemical Society Proceedings. Vol.94-41, pp.45-56(1999).

<問い合わせ先>

「ジオフロンティアコート」
総合材料技術研究所 表面処理研究部
Tel. 084 (945) 4152 吉見 直人
E-mail address : Naoto_Yoshimi@ntsgw.tokyo.nkk.co.jp
福山製鉄所 薄板商品技術部
Tel. 084 (945)-4229 堀沢 輝雄
E-mail address : Teruo_Horisawa@ntsgw.tokyo.nkk.co.jp
「ジオフロンティアエクセルコート」
総合材料技術研究所 表面処理研究部
Tel. 044 (322) 6150 吉田 啓二
E-mail address : keiji@lab.keihin.nkk.co.jp
エヌケーケー鋼板(株)
Tel. 044 (322) 1516 小谷 敬吾
E-mail address : Keiichi_Kotani@ntsgw.tokyo.nkk.co.jp