

優れた吸放熱特性を有するクロメートフリー黒色鋼板 「エコフロンティア Z1」

Chromate-Free Black Colored Steel Sheets with Excellent Heat Absorption/Radiation Property “ECO FRONTIER Z1”

中丸 裕樹 NAKAMARU Hiroki JFE スチール スチール研究所 表面処理研究部 主任研究員(課長)・Ph. D.
樋貝 和彦 HIGAI Kazuhiko JFE スチール スチール研究所 表面処理研究部 主任研究員(副課長)
加藤 千昭 KATO Chiaki JFE スチール スチール研究所 表面処理研究部長・Ph. D.

要旨

「エコフロンティア[®]Z1」は、美しい黒色外観、高耐食性に加えて、優れた吸放熱特性と電磁波シールド性とを兼ね備え、No. 1 商品として評価の高いクロメートフリー黒色鋼板である。この鋼板は、Zn-Ni めっき鋼板表面の黒化処理層およびクロムを含有しない有機無機複合皮膜で構成され、優れた耐食性および吸放熱特性を有している。また、エコフロンティア Z1 は十分な導電性を有し、スポット溶接が可能であり、アース性や電磁波シールド性を要求される家電製品、OA 機器やカーオーディオなどの部品に使用されている。

Abstract:

A chromate-free black colored steel sheet “ECO FRONTIER Z1,” one of the distinctive products of JFE Steel, with black appearance, high corrosion resistance, high heat absorption/radiation property and EMI shielding performance has been developed. The ECO FRONTIER Z1 consists of (1) a black colored layer formed on the surface of the Zn-Ni alloy electroplated steel by anodic treatment, and (2) a chromate-free organic-inorganic composite film. The ECO FRONTIER Z1 has an excellent heat absorption/radiation property with its high heat emissivity. Spot welding can be applied on ECO FRONTIER Z1 with its good conductivity, and it has been used for the parts of electrical appliances, office equipments, and car audio equipments, which require groundability and EMI shielding performance.

1. 緒言

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いる¹⁾。JFE スチールでは、このような環境ニーズを先取りして、家電・OA 機器に使われる各種クロメートフリー表面処理鋼板の開発に取り組んできた²⁾。本稿で紹介するクロメートフリー黒色鋼板「エコフロンティア[®]Z1」(以下、Z1)はクロメートフリー製品ラインナップの一つであり、2002 年から工業生産を開始している。

黒色鋼板は、Zn-Ni めっきに引き続く電気化学的な処理によって黒色化した皮膜にクロメート、樹脂を塗布した表面処理鋼板である。美しくかつ漆黒色の外観を有し、耐食性、意匠性に優れ、なおかつ導電性を有していることから、家電製品や OA 機器などに使われている。Z1 はクロムを一切使わずに、従来のクロメートを使用した黒色鋼板と同等の外観(黒色度、光沢度)、耐食性、導電性、溶接性、耐脱脂性などを満足している³⁾。また、近年、家電製品 OA 機器

などの高機能化にともなう発熱量の増大が問題になり、熱対策の一つとして放熱効果を付与した鋼板が注目されている⁴⁾。Z1 の表面皮膜は優れた吸放熱特性を有しており⁵⁾、このようなニーズへの対応が可能であるとともに、導電性を有することから電磁波シールド性との両立を果たしている。本稿では Z1 のこれら諸特性を紹介する。

2. 「エコフロンティア Z1」の開発思想と断面構造

Fig. 1 に Z1 の断面構造を示す。黒色皮膜の形成手段としては、JFE スチールで従来から実績のある Zn-Ni めっき鋼板を陽極処理する方法を用いた^{6,7)}。引き続き、膜厚 1 μm 程度の有機無機複合皮膜を形成することで色調を安定化するとともに耐食性を付与した。陽極処理された Zn-Ni めっきの表面は極めて活性であり、なおかつ色調外観の維持が必要であることから、耐食性と導電性、また意匠性を確保するため、陽極処理後、有機無機複合処理液を塗布

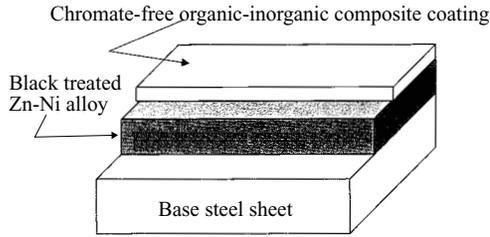


Fig. 1 The coating structure of the chromate-free black colored steel sheet “ECO FRONTIER Z1”

焼付する。この有機無機複合皮膜の膜厚を増加すると、耐食性と意匠性は向上するが導電性は低下するため、付着量の制御が重要である。以上の要求を満足させるために、特別に設計した樹脂と無機物とからなる複合処理皮膜を形成させることとした。

3. 品質特性

3.1 色調・光沢度

黒色鋼板は、低光沢黒色外観の優れた意匠性と優れた耐食性が大きな特徴であることから、クロメートフリー黒色鋼板においても、黒色度、光沢度の外観特性を制御する必要がある。Photo 1 は Z1 の外観写真である。比較のために通常の Zn めっき鋼板(記号: EG)および Zn-Ni めっき鋼板(記号: Zn-Ni)を同一の視野に入れて撮影してある。この写真から、Z1 が美しい黒色外観を呈していることが分かる。

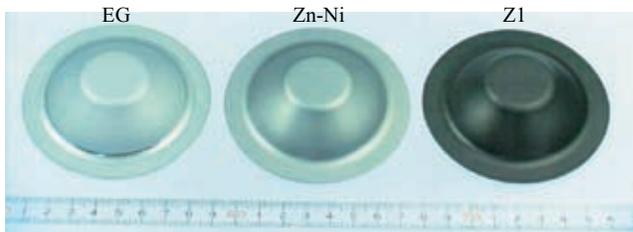


Photo 1 The “ECO FRONTIER Z1”

L^*	10	20	30
Chromate-free type Z1			
Chromate type black colored steel			

Fig. 2 L^* value of Chromate-free type “ECO FRONTIER Z1” and chromate type black colored steel

Gs (60°)	10	20	30
Chromate-free type Z1			
Chromate type black colored steel			

Fig. 3 Gs (60°) of chromate-free type “ECO FRONTIER Z1” and chromate type black colored steel

次に、黒色度および光沢度の定量的な測定結果を示す。黒色度の指標としては CIE(国際照明委員会)が 1976 年に提案した表色系($L^*a^*b^*$)の明度の指標である L^* 値を分光式色差計 SQ2000(日本電色工業(株)製)を用いて、JIS Z 8722 に準拠して測定した。光沢度は JIS Z 8741 の鏡面反射角 60°での鏡面光沢度 $G_s(60^\circ)$ を光沢計 VG2000(日本電色工業(株)製)を用いて測定した。

Z1 と従来のクロメートタイプ黒色鋼板の L^* 値を測定した結果を Fig. 2 に、鏡面反射角 60°での鏡面光沢度 $G_s(60^\circ)$ を測定した結果を Fig. 3 に示す。Z1 の明度および光沢度は、ともに従来のクロメートタイプの黒色鋼板と同等であることが分かる。

3.2 耐食性と導電性

Z1 の耐食性は、最表面に形成する有機無機複合皮膜の付着量が増加するほど向上する。反面、有機無機複合皮膜の付着量増加によって導電性は低下する。このことを模式的に示したのが Fig. 4 である。耐食性は JIS Z 2371 に規定の塩水噴霧試験(SST)を行い、5%白錆が発生するまでの時間で評価した。導電性は、低抵抗率計ロレスタ GP(三菱化学(株)製)を用いて、4 探針法(4 探針 ESP プローブ)で測定を行い、測定値が 1 mΩ 未満を示した場合に導通ありとし、場所を変えて 10ヶ所測定した場合の導通確率で評価した。なお、導通確率の定義を式(1)に示す。

$$\text{導通確率(\%)} = ((\text{導通回数})/10) \times 100 \dots\dots (1)$$

Z1 の主な用途が家電・OA 機器であることから、耐食性の目標レベルは SST における 5%白錆発生時間 ≥ 120 h とした。また、十分な溶接性、アース性、電磁波シールド性などを確保するためには上記の導電性評価における導通確率 = 100%であることが望ましい。そのような観点から、Fig. 4 に示したように、耐食性と導電性の目標レベルを同時に満足できるような皮膜の設計が行われた。黒色化のために陽極処理された Zn-Ni めっきの表面は極めて活性であ

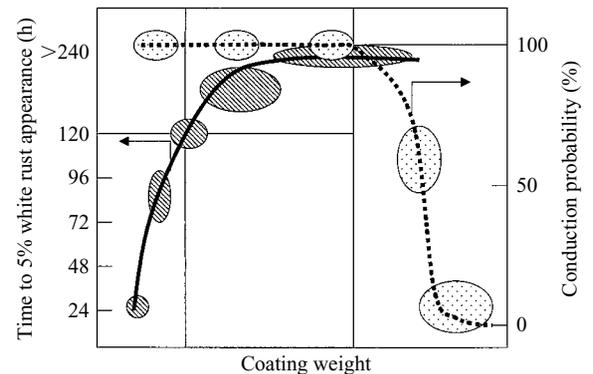


Fig. 4 Schematic diagram for the effect of coating weight on the corrosion resistance and the surface conductivity of “ECO FRONTIER Z1”

ることから、通常の Zn めっきに適用されるクロメートフリー皮膜では十分な耐食性が得られない。このため、表面を不動態化するための無機成分と、架橋度を高めて腐食物質の浸透に対するバリアー性を格段に向上させた有機皮膜との複合化によって目標レベルの確保が可能となった。Fig. 4 に示したように、Z1 は有機無機複合皮膜の付着量を適切な範囲に管理することで耐食性と導電性との両立が可能である。このように Z1 は導電性を有することから、アース性や電磁波シールド性が要求される家電製品、OA 機器やカーオーディオなどの部品に使用されている。

3.3 スポット溶接性

Z1 の表面皮膜は導電性を有することから、スポット溶接が可能である。Fig. 5 に加圧力と溶接上限電流値および溶接下限電流値との関係を示す。(株)木村電熔機製作所製 SW-608SP 型スポット溶接機を用いて、先端径 5 mm の CF 型電極にて、板厚 0.8 mm の Z1 を 2 枚重ねてスポット溶接した結果である。この結果から十分な溶接適正電流範囲の存在することが分かる。さらに、Fig. 6 に示すように電極の手入れなしで 3000 点以上の連続打点が可能であり、優れた連続打点性を示すことが分かる。

3.4 耐脱脂性

Z1 は美しい黒色外観を特徴とする製品であるため、ユー

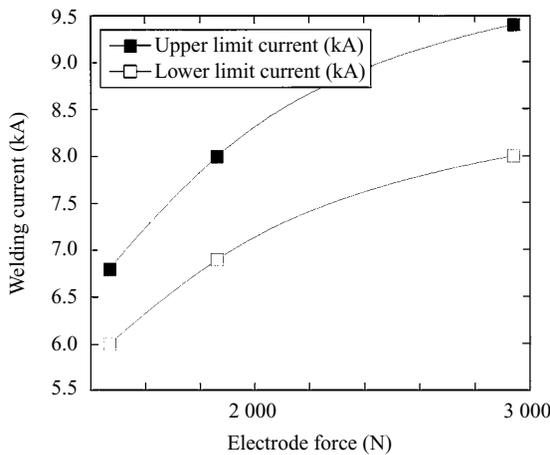


Fig. 5 Relationship between the welding current and the applied electrode contact force

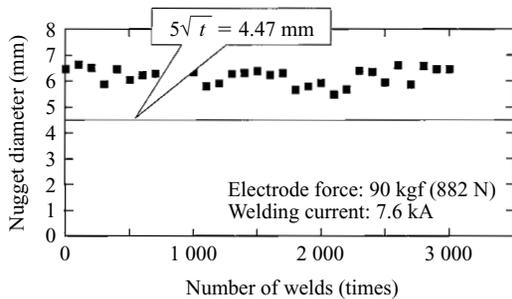


Fig. 6 Change in nugget diameter during continuous spot welding

Table 1 Degreasing conditions

Reagents	Treating conditions
A: CL-N364S	20 g/l, 333 K, Dip: 3 min
B: Trichloroethylene	Vapor degreasing, 5 min

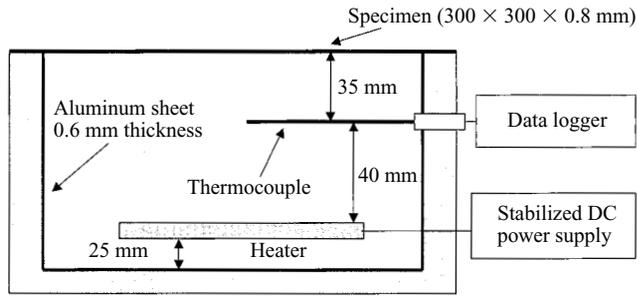
ザーでの加工時にプレス油を塗布し、加工後にプレス油を脱脂処理するような場合に、脱脂処理による皮膜の剥離や変色のないことが要求される。そこで一般的な中アルカリ脱脂液 (pH10~11) として CL-N364S (日本パーカライジング (株) 製)、溶剤系脱脂液としてトリクロロエチレンを使用し、Table 1 に示した脱脂条件で脱脂処理を行い、脱脂処理後の皮膜剥離の有無を目視にて確認するとともに、脱脂前後の明度 L^* の差 ΔL^* を測定した。

上記のアルカリ脱脂液および溶剤系脱脂液のどちらで処理した場合も、皮膜の剥離はなく、脱脂前後の明度の差 ΔL^* が 0.1 以下の値をとり、外観上の変化が認められず、優れた耐脱脂性を有していることが確認されている。

3.5 吸放熱特性

近年、家電製品や OA 機器などの高機能化にともなう発熱量の増大が問題になり、熱対策の一つとして放熱効果を付与した鋼板が注目されている³⁾。これは、表面に放射率の高い皮膜を形成した鋼板を電子機器の筐体を用いて、内部の発熱源と鋼板との間の輻射伝熱を促進することで筐体内部の温度を低下させることを目的としたものである。表面皮膜の放射率を向上させるためには、カーボンブラックや各種酸化物などの高放射率の顔料を含有する塗料を用いて塗膜を形成することが有効であると考えられる。さらに、一般的に有機樹脂の放射率が高いことから、塗膜の厚みを増加することなども効果的である。しかしながら、これらの手法では必然的に表面抵抗の増加が避けられない。一方、黒色鋼板の表面皮膜は、前述のように家電・OA 機器の部品として十分な導電性を保持するとともに、優れた吸放熱特性をも有している。

Fig. 7 はこのことを確認するために行った実験の一例である。板厚 20 mm のアクリル板で作成した模擬筐体の内部にヒーターをセットし、直流安定化電源から一定の電力 39 W を供給した。模擬筐体内部の寸法は縦横 280 mm、高さ 110 mm である。この模擬筐体は温度 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ に制御された恒温室内にセットされ、筐体上部の開口部を板厚 0.8 mm のアルミニウム合金板 (JIS 1050)、電気亜鉛めっき鋼板、もしくは Z1 で塞いだ状態で、模擬筐体内部の温度を熱電対で測定した。アクリル筐体の内面側には板厚 0.6 mm のアルミニウム反射板を貼り、筐体外部との熱のやり取りが主に上方の開口部に設置した試験片を介して行われるようにした。Fig. 7 の模式図では省略してあるが、ヒーターからの輻射を熱電対が直接受けることを避けるために、熱電対の直下にアルミニウムフォイルを設置してある。



Acrylic body 20 mm thickness

Fig. 7 Schematic diagram of apparatus used in heat radiation study

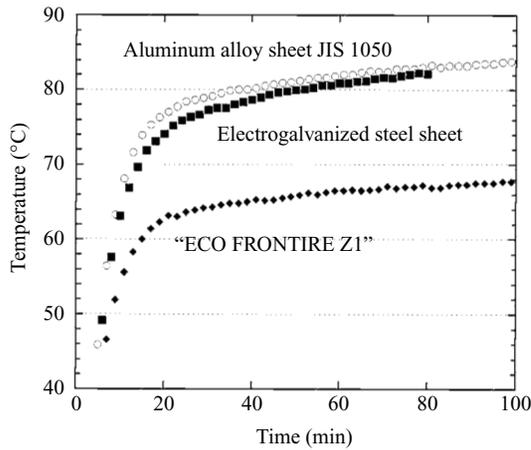


Fig. 8 Change in internal temperature of the test apparatus

Fig. 8 は上記模擬筐体内部のヒーターへの通電開始後の内部の温度変化を示した図である。開口部に設置した試験片の種類によって内部の温度が著しく異なり、アルミニウム合金板や電気亜鉛めっき鋼板に比べて Z1 を用いた場合には、Fig. 8 に示すように内部の温度が顕著に下がることが確認された。

アルミニウムは炭素鋼の 4 倍程度の熱伝導率を有することから、放熱性を重視したパソコンの筐体などに使われる場合がある。しかしながら、本実験結果が示すように、熱源と筐体とが直接接触していないような場合には、金属板の熱伝導率よりも表面皮膜の違いが放熱性に大きく影響す

ることが分かる。Z1 はその優れた吸放熱特性が認められ、密閉された空間に設置され、吸放熱特性が必要とされるカーオーディオの部品などに使用されている。

4. 結言

黒化処理した電気 Zn-Ni めっき上に有機無機複合皮膜を設けたクロメートフリー黒色鋼板「エコフロンティアコート Z1」の諸特性を紹介した。本鋼板は従来の黒色鋼板と同等の外観、耐食性、導電性、耐脱脂性を有しており、なおかつ優れた吸放熱特性を有している。今後ますます高まる環境ニーズに対応可能であるとともに、家電製品、OA 機器やカーオーディオの高機能化にともなう熱対策の観点からの適用拡大が期待される。

参考文献

- 1) Official Journal of EU. L37/19. vol. 13, no. 2, 2003.
- 2) Yamada, S.; Mitsunari, M.; Taguchi, N.; Kurosawa, M.; Ogawa, T.; Hatano, H. JFE Technical Report. no. 2, 2004, p. 19-31.
- 3) 西山直樹, 樋貝和彦, 尾形浩之, 海野茂, 加藤千昭. 鉄と鋼. vol. 89, no. 1, 2003, p. 92.
- 4) 平野康雄, 渡瀬岳史, 満田正彦. 表面技術. vol. 54, no. 5, 2003, p. 20.
- 5) Nakamaru, H.; Umino, S.; Kato, C. Proc. Electrochemical Society. Surface Oxide Films. vol. 2003, no. 25, 2004, p. 335-340.
- 6) 望月一雄. 川崎製鉄技報. vol. 31, no. 1, 1999, p. 34.
- 7) 菊池勝平, 鈴木幸子, 多田千代子, 望月一雄. 材料とプロセス. vol. 9, 1996, p. 1424.



中丸 裕樹



樋貝 和彦



加藤 千昭