

可撓性ほうろう材「K-FLEX[®]」の安定生産体制の確立

A Stable Manufacturing System for Enamel Sheets “K-FLEX[®]” with Bending Capability

橋野 隆二 HASHINO Ryuji JFE 建材 ホーロー・表面処理技術部ホーロー・表面処理技術室 主任部員(課長)
高崎 順介 TAKASAKI Junsuke JFE 建材 常務取締役 ホーロー・表面処理技術部長
永石 博 NAGAISHI Hiroshi JFE 建材 ホーロー・表面処理技術部ホーロー・表面処理技術室長

要旨

JFE 建材は、ほうろう鋼板の優れた表面特性に可撓性を付与したプレコートほうろう内装材「K-FLEX[®]」および光触媒による抗菌性能を付与した「K-FLEX[®]・SC」を開発した。しかしながら、これらの可撓性ほうろう材において、「ハジケ」と呼ばれる表面欠陥が多発し、安定的に生産することができなかった。そこで、ハジケ欠陥の原因を究明し、対策を確立するための実験を行った。その結果、ハジケ欠陥は「素材表面の水濡れ性の低下」および「素材表面の吸着物」の両者に起因する欠陥であることが分かった。また、酸エッチング法による表面改質がハジケ欠陥解決に有効であることを確認し、安定生産のための素材前処理法を確立した。この前処理法の確立により、高機能・高品質な製品をお客様に安定的に供給することができるようになった。

Abstract:

JFE Metal Products & Engineering has developed “K-FLEX[®]” and “K-FLEX[®]・SC.” “K-FLEX[®]” is enamel sheets with bending capability, “K-FLEX[®]・SC” has an additional function of antimicrobial effect by photocatalyst on “K-FLEX[®]” product. However the manufacturing of these products were unstable because of surface defects called “cissing.” An experimental study was conducted to investigate the cause of the “cissing” defects to establish its countermeasures. It was revealed that the “cissing” defects were caused by both the reduction of surface wettability of a substrate and adsorbates on the surface of a substrate. It was confirmed that an acid-etching method was effective to solve the “cissing” defects. Finally we have established a pretreatment method of the surface of a substrate to realize a stable manufacturing of “K-FLEX[®]” series. High quality performance and on time delivery of “K-FLEX[®]” series are achieved by this development.

1. はじめに

ほうろう製品は、その表面特性からさまざまな用途への適用要望があるが、曲げ加工を施すとほうろうが剥離するため、素材成形後にほうろう加工することしかできず、採用される用途に限られていた。これに対して、低コスト・短納期の点からほうろう加工後の曲げ加工が可能なほうろう鋼板の開発に関する強いニーズがあり、プレコート可撓性ほうろう内装材「K-FLEX[®]」を開発した。また、光触媒による高抗菌性能を付与した「K-FLEX[®]・SC」¹⁾を開発し、高品質・高性能が要求される手術室内装材に適用されてきた。しかしながら、「K-FLEX[®]」の生産において、写真 1 に示す「ハジケ」と呼ばれる表面欠陥が多発し、安定的にお客様

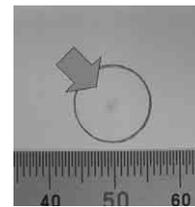


写真 1 表面欠陥 (ハジケ欠陥)

Photo 1 Surface defects (Cissing defects)

に高機能・高品質な製品を供給することができなかった。生産工程を図 1 に示す。本報では、不安定生産の要因であるハジケ欠陥の原因究明と対策検討および「K-FLEX[®]」の特長について報告する。

2. ハジケ欠陥の再現

ハジケ欠陥は、素材に起因する表面欠陥であると推定し、

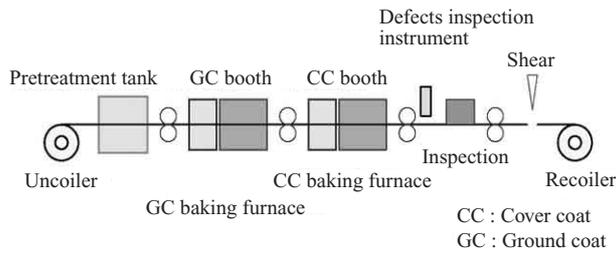


図1 生産工程

Fig.1 Manufacturing process

素材表面の水に対する濡れ性（水接触角）を時系列的に調査した。また、ハジケ欠陥と水接触角との関係についても調査した。図2に示す調査結果より、脱脂の有無にかかわらずいずれの場合も水接触角は、時間の経過とともに上昇することが分かった。一方、表1に示すハジケ欠陥と水接触角の関係から、水接触角が30°未満であればハジケ欠陥

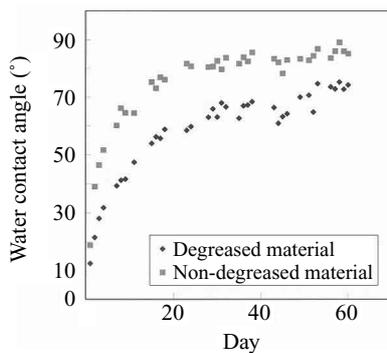


図2 水接触角の経時変化

Fig.2 Water contact angle change with time

表1 水接触角とハジケ欠陥の関係

Table 1 Relationship between contact angle and cissing defects

Water contact angle	Surface wettability by water	Surface appearance		
		Initial enamel slip spray stage	Final enamel slip spray stage	After baking
Less than 30°	Good	○ No orange peel appears	○ No orange peel appears	○-△ Cissing defects is Negligible, but not zero.
30°-45°	Normal	△ Orange peel appears slightly	○ Orange peel disappears	△ A few cissing defects appears
45°-60°	Poor	× Orange peel appears	× Orange peel appears	× A lot of cissing defects appears
More than 60°	Bad	× Slip is shed	× Slip is shed	×× Large amount of big cissing defects appears

○: Good △: Normal ×: Poor ××: Bad

の発生は非常に低い確率となることが分かった。

以上より、素材表面の水濡れ性がハジケ欠陥に大きく関係していることは明らかであり、素材表面を水接触角30°未満に改質することをハジケ欠陥対策の前提条件とした。

3. 素材表面改質方法の検討

3.1 実験概要

2章の結果より、ハジケ欠陥に対して素材表面の水濡れ性向上が有効であることが分かった。そこで、下記に示す3種類の方法^{2~4)}により素材表面を改質し、ハジケ欠陥への有効性を調査した。調査内容は、素材表面の水接触角の経時変化、ESCAによる表面分析およびほうろう加工後のハジケ欠陥の有無とした。

- (1) アルカリ脱脂法
- (2) 空焼き法
- (3) 酸エッチング法

なお、試験体は表面改質の状態を明瞭にするため、初期の水接触角が60°以上のものを使用した。

3.2 アルカリ脱脂法

オルソケイ酸ナトリウム系脱脂剤を使用して素材を脱脂し、水との接触角を時系列的に調査した。この結果、アルカリ脱脂処理により水接触角は30°未満まで低下するが、時間の経過とともに再び上昇する傾向を示し、処理後数時間しか30°未満を維持できないことが分かった。また、低い確率ではあるが、水接触角が30°未満であってもほうろう加工後にハジケ欠陥が発生する場合があることも確認された。これらの現象についてESCA（X線光電子分光）分析すると以下のことが分かった。(1) 表層-OHの比率が上昇することで一時的に水濡れ性が改善されるが、時間の経過とともに酸化され再び水濡れ性が低下する。(2) C-Hで示される有機物の増減は認められない。以上の結果、水接触角が30°未満の場合に発生したハジケ欠陥は、素材表面に吸着した有機物に起因する欠陥であると考えられる。したがって、ハジケ欠陥は、素材の水濡れ性のみ起因する欠陥ではなく、有機物の表面吸着も原因の一つと推定された。

3.3 空焼き法

従来、ハジケ欠陥の抑制に効果があると考えられている空焼き法について調査した。空焼き条件は、450℃で90sの熱処理とした。この結果、空焼きによる水接触角の経時による挙動は3.2節とほとんど近似しており、空焼き直後は30°未満となるが、時間の経過とともに再び上昇する傾向を示し、処理後数時間しか30°未満を維持することができなかった。また、3.2節と同様に低い確率ではあるが、水接触角が30°未満であってもほうろう加工後にハジケ欠陥

が発生する場合があった。これらの現象について ESCA 分析すると以下のことが分かった。(1) 表層に吸着していた C-H は、空焼きにより一時的に減少するが、時間の経過とともに再び増加する。すなわち、空气中に浮遊する有機物が再吸着されたと推定される。(2) 表層 -OH の比率変化はない。以上の結果、空焼き法では表面吸着物の減少は認められるものの、表層 -OH の増加が認められず、ハジケ欠陥が皆無にならなかったと考えられる。そこで、3.2 節の結果も考慮すると、ハジケ欠陥対策は水濡れ性の向上および素材表面に吸着した有機物の除去が重要なファクターであると考えられる。

3.4 酸エッチング法

本法の目的は、酸のエッチング効果による素材表面の改質である。処理条件は、浸漬時間 30 s で処理液濃度 12.5 pt、処理液温度 70℃とした。酸エッチング処理後の水接触角の経時変化を図 3 に、酸エッチング処理前後および

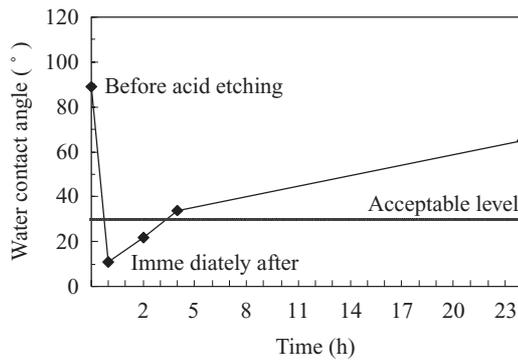


図 3 酸エッチング処理後の水接触角の経時変化

Fig.3 Change of water contact angle with time after acid etching treatment

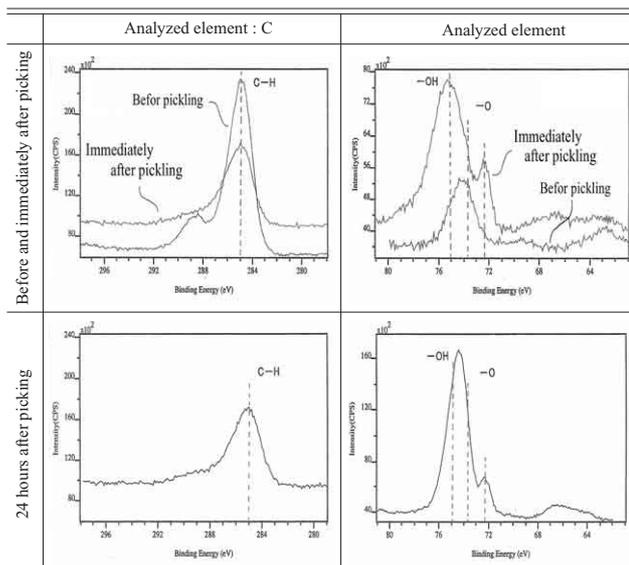


図 4 酸エッチング処理前後の ESCA 分析結果

Fig.4 ESCA analysis before and after acid etching treatment

表 2 酸エッチング処理前後の ESCA 分析結果

Table 2 ESCA analysis before and after acid etching treatment

Item	Immediately after acid etching treatment	24 hours after acid etching treatment
C-H	Reduction of intensity	Maintained the condition immediately after treatment
OH	Increase of hydroxide ratio	Returned to level before treatment

24 時間後の ESCA 分析結果を図 4、表 2 に示す。

酸エッチング処理法による水接触角の挙動は、3.2 節および 3.3 と同様の傾向を示し、酸エッチング処理直後は 30°未満となるが、時間の経過とともに再び上昇し、処理後数時間しか 30°未満を維持することができなかった。しかしながら、水接触角が 30°未満であれば、ハジケ欠陥の発生は、認められなかった。この点が前項と大きく相違する点である。また、ESCA 分析結果より以下のことが明らかとなった。(1) 表層 -OH の比率が上昇することで一時的に水濡れ性が改善されるが、時間の経過とともに酸化され再び水濡れ性が低下する。(2) 表層に吸着していた C-H が減少する。以上の結果、酸エッチング処理法は、アルカリ脱脂法と空焼き法の両方の特性を併せ持つ前処理法と考えられ、ハジケ欠陥に対し非常に有効であると考えられる。

3.5 まとめ

本実験により、ハジケ欠陥は「素材表面の水濡れ性の低下」および「素材表面の吸着物」の両者に起因する表面欠陥であり、酸エッチング法がその解決に有効であることが明らかとなった。そこで、本実験結果より明らかとなった素材表面状態の挙動を図 5 の概念図に示す。

製造直後の素材は、水濡れ性が良い。しかしながら時間の経過とともに水濡れ性が低下し、ハジケ欠陥が発生しやすい状態となる。そこで、酸エッチング処理により素材表面を改質すると、再び水濡れ性が良好となるが、数時間しか維持されず、再びハジケ欠陥が発生しやすい状態となる。

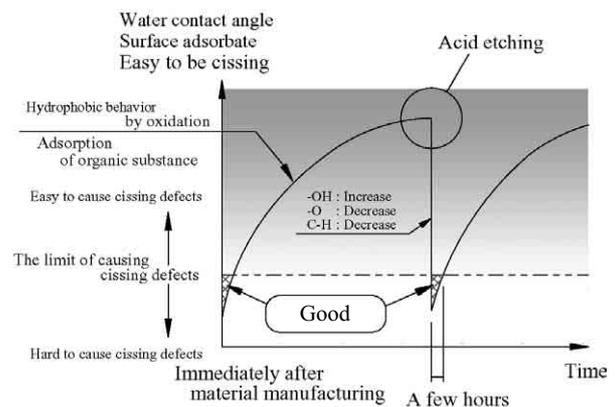


図 5 素材表面状態概念図

Fig.5 Schematic diagram of the substrate surface

すなわち、ほうろう加工は、素材の表面改質直後が最も良いということになる。

4. K-FLEX®の特長

ほうろう鋼板は、鋼板表面にガラス性被膜を有しており、硬く、耐久性、耐熱性、耐薬品性、洗浄性に優れる。「K-FLEX®」は、これらの優れた表面特性に可撓性を付与した内装材用プレコートほうろう材である。「K-FLEX®」および「K-FLEX®・SC」の表面性能調査結果を表3に示す。

ガラスの伸び率は非常に低いため、一般的なほうろう鋼板を曲げ加工すると写真2に示すようにクラックが発生し、ほうろうが剥離する。これに対して「K-FLEX®」の特長は、

表3 表面性能調査結果

Table 3 A result of surface performance investigation

Item		K-FLEX®・SC	K-FLEX®
Mohs hardness		4 to 5	
Wear resistance Tabor abrasion test	Mass loss during abrasion test (abrasion ring: CS-17/1 kg) (1 000 revolution)	1.9 mg	
Disinfectant resistance	Milton stock solution	Normal	
	50% Cresol solution	Normal	
	10% Osvan solution	Normal	
	10% Isodine solution	Normal	
	5% Hibitane solution	Normal	
	2% Sterihyde solution	Normal	
	10% Hyamine solution	Normal	
Durability	Rust proof : 5% salt solution for 48 h	Normal	
	Humidity cabinet test : 1 000 h	Normal	
	Salt spray test : 300 h	Normal	
	Accelerated weathering test : 3 000 h	Normal	
Cleanliness recovery property	Wiped out marker pen writing after 48 h	Excellent	Good

以下の点である。(1) 素材密着性に優れ、曲げ部ほうろう剥離量が微量である。(2) 曲げ部発錆対策として、素材にめっき鋼板を採用している。(3) 含有する無機系銀抗菌剤による抗菌性能を有しており、「K-FLEX®・SC」においては、光触媒によるさらに高い抗菌性能を有している。

本章では、これらの特長について述べる。

4.1 可撓性（剥離対策）

素材密着性に優れた低温焼成型釉薬の開発により、曲げ部ほうろう剥離量が低減された。一方、剥離抑制効果は、ほうろう膜厚に依存し、膜厚が厚くなるに従い剥離面積は大きくなる傾向にあることも分かった。そこで、ほうろう膜厚を変動させ、90°曲げ加工（内R1.5 mm）した場合の剥離減量および外観（剥離状態）を調査した。その結果、目視観察ではほうろう片の脱落が認知できない膜厚限界値は約40 μmであり、その剥離減量値は0.13 mg/cm以下であることが分かった。ほうろう膜厚と剥離量の関係調査結果を図6に示す。また、本条件以下であれば写真3に示すように顕微鏡レベルでは、マイクロクラックの存在が認められるが、目視では認知できず、非常に良好な外観を呈している。

4.2 防錆性（発錆対策）

曲げ部には、写真3に示したように微細なクラックが発生しており、素材に発錆対策を講じておく必要があった。

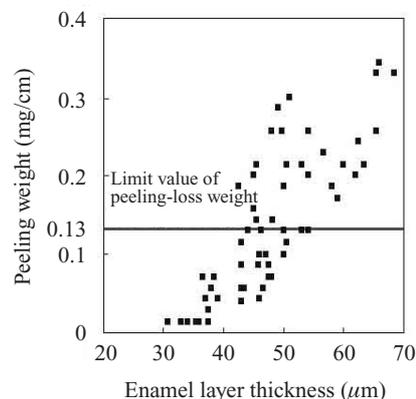


図6 ほうろう膜厚と剥離量

Fig.6 Enamel layer thickness and peeling weight



写真2 90°曲げ部外観（一般的なほうろう材）

Photo 2 Surface appearance after a 90° bent (Conventional enamel sheet)



写真3 90°曲げ部外観（K-FLEX®）

Photo 3 Surface appearance after a 90° bent (K-FLEX®)

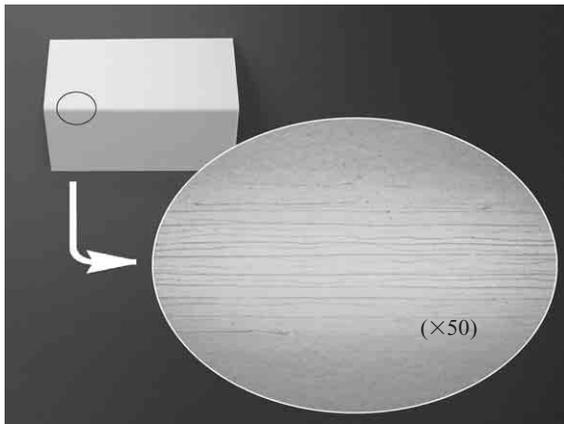


写真4 サイクル試験外観 (K-FLEX® : 3 サイクル後)
Photo 4 Cycle test appearance (K-FLEX® : after 3 cycles)

そこで、ほうろう加工性、耐食性、密着安定性について検討し、低温焼成型釉薬に適しためっき鋼板を採用することとした。「K-FLEX®」の複合サイクル試験外観を写真4に示す。この結果、クラック部からの赤錆発生は認められず、良好な面を呈していた。

4.3 抗菌性

「K-FLEX®」および「K-FLEX®・SC」は、内装材を想定したプレコートほうろう鋼板であり、抗菌性能を付与したことも大きな特長である。「K-FLEX®」および「K-FLEX®・SC」の抗菌力調査結果を図7および8に、大腸菌抗菌力試験の外観経時変化を写真5に示す。「K-FLEX®」は、24時間程度で試験菌である大腸菌および黄色ぶどう球菌が死滅し、「K-FLEX®・SC」では、8時間程度で試験菌である大腸菌および黄色ぶどう球菌が死滅した。なお、蛍光灯1000lxで照射される紫外線強度 $4\mu\text{W}/\text{cm}^2$ を条件に調査を行った。これらの結果は、一般材と比較し、高い抗菌性能を持つこ

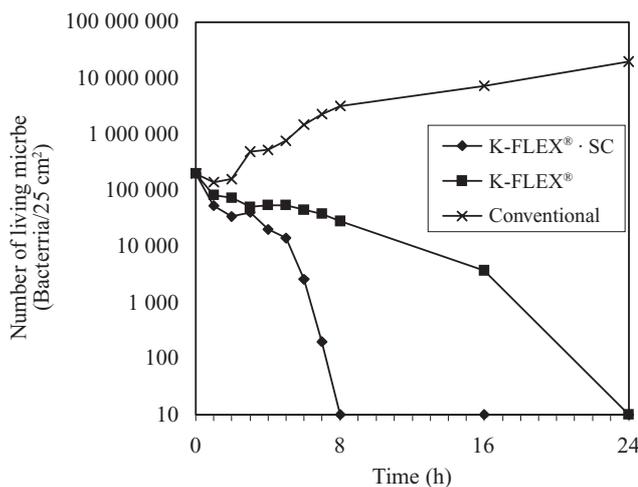


図7 生菌数の時系列変化 (大腸菌)
Fig. 7 Change of number of living microbe with time (Colon bacilli)

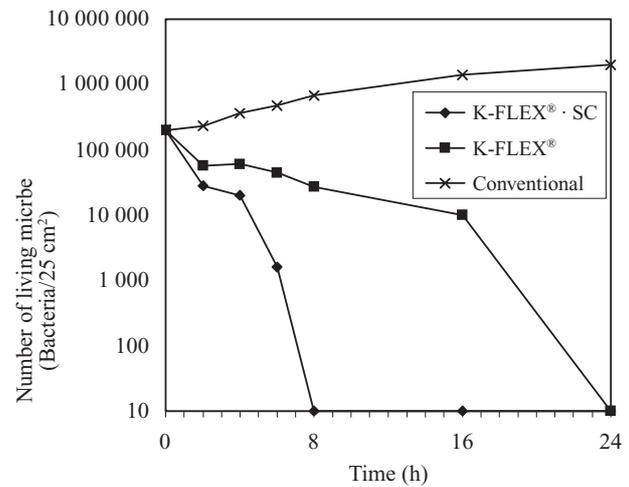


図8 生菌数の時系列変化 (黄色ぶどう球菌)

Fig. 8 Change of number of living microbe with time (Staph aureus)

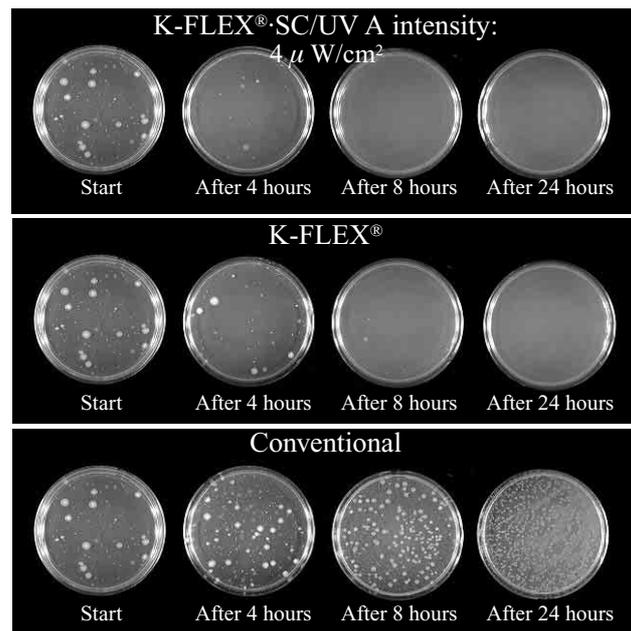


写真5 大腸菌抗菌力試験の外観経時変化
Photo 5 Antimicrobial examination (Colon bacilli)

とを示している。

5. おわりに

可撓性ほうろう材「K-FLEX®」における“ハジケ欠陥”の原因究明と対策検討を目的に実験を行った。以下に得られた知見をまとめる。

- (1) ハジケ欠陥は、「素材表面の水濡れ性の低下」および「素材表面の吸着物」の両者に起因する表面欠陥である。
- (2) 酸エッチング法による素材表面の改質がハジケ欠陥の解決に有効である。



写真 6 適用例
Photo 6 Application example



写真 7 適用例
Photo 7 Application example

(3) 素材表面の改質によって得られた良好な表面状態は数時間しか維持できないため、ほうろう加工直前のインラインでの処理が必要である。

本検討より、「K-FLEX®」および「K-FLEX®・SC」の安定的な生産が可能となり、高機能・高品質な製品をお客様に供給することができるようになった。写真 6、7 に適用例を示す。

参考文献

- 1) 日下部隆宏, 田原知之, 伊藤健治. 光触媒を用いた「セルフクリア」建材. 川崎製鉄技報. 2002, vol. 34, no. 4, p. 205-206.
- 2) 日本珪瑯工業会. ほうろう技術ガイドブック.
- 3) 窯業協会. 窯業工学ハンドブック.
- 4) Andrews, Andrew I. Ph.D. Porcelain Enamels.



橋野 隆二



高崎 順介



永石 博