

鉄に新たな機能をのせる表面処理技術

家電用鋼板編 その1

鋼板の「表面処理」の目的には、主に2つある。一つ目は、錆から鋼板を守ることと欠点を補うこと。大気や水などから鋼板を遮断して鋼板の錆を防止する耐食性や、耐久性、耐熱性、潤滑性（プレスしやすい）、導電・絶縁性、下地処理など。二つ目は、鋼板に新しい機能を付与することで、指紋がつきにくい性質（耐指紋性）や、抗菌性、汚れにくい性質（防汚性）などがあげられる（図1）。

今回は家電分野に焦点をあて、第一回目（2回シリーズ）は表面処理鋼板に施される「化成処理」「プレコート」のメカニズムと、クロメートフリーへの挑戦を中心に紹介する。

多様な表面処理が施される家電機器

表面処理の方法は多様だが、代表的な手法は、「電気めっき」「溶融めっき」「気相めっき（ドライコーティング）」「化成処理」「塗装」と、それらの組み合わせだ（図2）。

日本における表面処理鋼板の生産量は年間約1700万トン（2004年）で、その4割強を自動車向けが占め、建材、家電、容器が続く。全鉄鋼製品での表面処理鋼板の製造量は15%強（質量ベース）あり、鉄鋼製品の中で大きなウエイトを占めている。

建材や家電製品に使用される亜鉛めっき鋼板は、防錆のために亜鉛めっきされた後に「クロメート処理」や「りん酸塩処理」等の化成処理や塗装が施される。

家電用の表面処理鋼板の種類は、自動車向けと比較すると多岐にわたる。自動車では、車種が違っても、ボディ、シャーシー、エンジン等の構成は共通だから、使われる鉄鋼材料・めっき種は共通性が高い。それに対し、冷蔵庫、洗濯機、AV機器等の家電製品では、構成する部品が異なるので鋼板に求められる機能が千差万別だからだ。

6価クロムを使わない「クロメートフリー化」が進む

屋内で使われる家電製品では、めっき付着量 $20\text{g}/\text{m}^2$ （厚み約 $3\mu\text{m}$ ）の「電気亜鉛めっき鋼板（EG）」が使用されている。

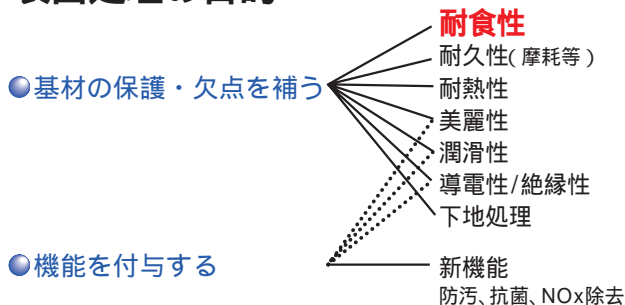
電気めっきとは、電気化学反応によって金属イオンから金属を析出させて鋼板を被覆する方法だ。屋外で使用されるもの（エアコン室外機など）には、より高い耐食性が必要なため、めっき付着量が多い溶融亜鉛めっきが多く使用されている。

しかし、亜鉛めっきは長時間の間には亜鉛表面が酸化して白錆が出て見栄えが悪くなるため、防錆目的の「クロメート処理」が施される（図3）。クロメート処理に使われる化学物質「クロム酸塩」は優れた防食剤として知られており、これまで各種金属製品の防錆処理や塗装の防錆顔料として使用されてきた。

クロム酸塩を用いたクロメート処理は、亜鉛めっき鋼板をはじめとする各種表面処理鋼板に対して「一次防錆処理」（客

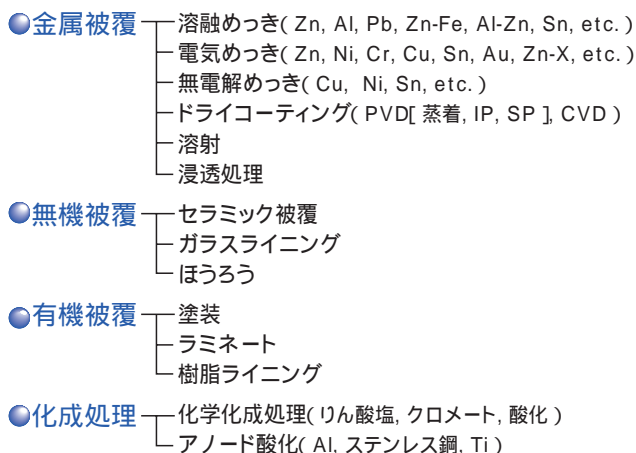
表面処理の目的

図1



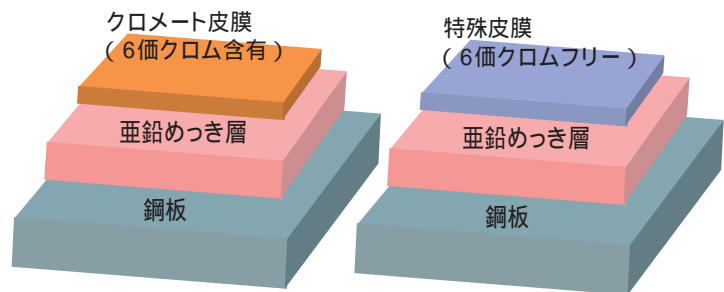
表面処理の種類

図2



従来の表面処理鋼板

クロメートフリー表面処理鋼板



亜鉛めっき鋼板に防錆目的の「クロメート処理」を施す。

従来のクロメート皮膜と同等の耐食性を持つクロメートフリーの皮膜を開発。

先で加工・組立され最終製品になるまでの間、亜鉛めっき表面を防錆)および「塗装下地処理」として安価で有効なことから、広く使用されてきた。

クロメート処理で形成される皮膜(クロメート皮膜)は、腐食因子を遮断する機能 皮膜に欠陥が生じた部位での自己修復機能 塗料密着性 の3つの機能を単一の皮膜で併せ持つ、優れたものだ。クロメート処理した鋼板自体には毒性はなく問題ないが、クロメート処理浴や処理製品中に含まれる6価クロムは環境負荷物質であることから、現在では「クロメートフリー(6価クロムフリー)」が製品開発の必須条件になりつつある。

クロメート処理のメカニズム

クロメートフリー鋼板の技術開発を紹介する前に、まずクロメート皮膜の作用とメカニズムを説明しよう。

クロメート皮膜は、薄い皮膜で亜鉛めっき表面に酸素や水を透過させない「バリア効果」を持つ。その最大の特長は、皮膜表面に疵が付いて金属亜鉛が顔を出したときの「自己修復機能」にある。

クロメート皮膜は、3価クロム、酸素、水素からなる網の目の中に、微量の6価クロムを含有する。6価クロムは水溶性で還元されやすいのに対して、3価クロムは還元されにくく水に溶けにくいいため、3価クロムを主体とする皮膜がバリア効果を発揮する(*1)。

皮膜に疵が付くと金属亜鉛が顔を出す。そのままでは亜鉛が酸化して白錆が発生する。このとき、皮膜から水溶性の6価クロムが溶け出して、疵付いた箇所の亜鉛と反応すると自身は3価クロムになって疵付いた皮膜を修復し、白錆の発生を抑制する。つまり、クロメート皮膜中に微量の6価クロムがあることにより、疵付いた皮膜がすぐに修復される。これが優れた防錆効果を発揮する自己修復機能だ(図4)。

また、クロメート皮膜は塗装との密着性も良い。有機皮膜の塗装と、金属である鋼材表面とでは、原子同士の結合の仕方が異なるため、そのままでは結合力が弱い。つまり、塗装と金属とでは密着性が悪い。両者と結合しやすいクロメート皮膜を挟むことで塗装と金属との密着性が向上し、その後の耐食性も高まる。

クロメート処理と同等機能の特殊皮膜でクロメートフリーを実現

新日鉄は、これまで優れた耐食性を持つクロメート皮膜を開発し、耐食性に加え、加工性や外観などのさまざまな機能を満足させるバリエーションを揃えてきた。それを連続ラインで安定的に製造できるところに新日鉄の強みがある。また、微細なシリカ(SiO₂)などさまざまな添加物を最適化する技術においても、他社の追随を許さない。

優れた機能を持つクロメート皮膜だが、先述したように6価クロムが含まれることから、新日鉄は6価クロムに代わる物質でクロメート皮膜の機能を代替できる皮膜の開発を他社に先駆けて取り組んだ。そして、従来のクロメート皮膜と同等の耐食性や他の性能を持つ「クロメートフリー鋼板」を開発した(商品名:電気亜鉛めっき鋼板「ジンコート21」、溶融亜鉛めっき鋼板「シルバージンク21」)。

開発のポイントは、クロメート皮膜の特長「バリア効果」「自己修復機能」「塗膜密着性」を6価クロム以外の物質に置き換えることにあった。環境負荷が少ない単一の物質でクロメート皮膜が持つ機能全てを代替することは難しい(*2)。

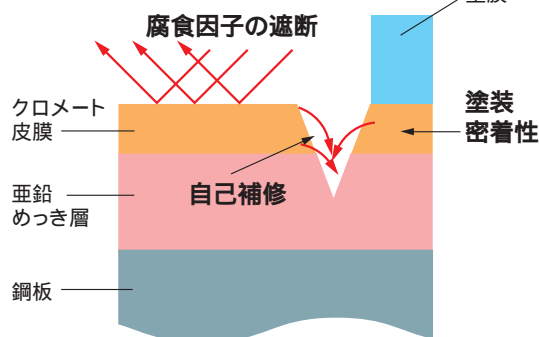
新日鉄は、バリア効果、自己修復機能、塗膜密着性の高い物質をそれぞれ選定し、それらに機能を分担させた皮膜を形成することで、クロメートフリー化の実現に成功した。例えば、クロメートフリー皮膜に疵が付くと皮膜中の腐食抑制剤が溶け出して疵が付いた部分に吸着することで腐食を防止する。つまり、6価クロム同様の自己修復機能を発揮する(図5)。

クロメートフリー皮膜を施した電気亜鉛めっき鋼板「ジンコート21」と、溶融亜鉛めっき鋼板「シルバージンク21」は、従来の耐食クロメート鋼板同等以上の耐食性を有することはもちろんだが、それに加え、導電性、潤滑性、耐疵付き性、耐指紋性、塗装密着性にも優れている。

同鋼板は、塩水噴霧試験や3年に及ぶ沖縄での暴露試験でクロメート皮膜と同等以上の耐食性が実証されている。1998年には、国内で初めてビデオデッキの筐体に採用され(ジンコート21)以後、活躍の場を広げている。

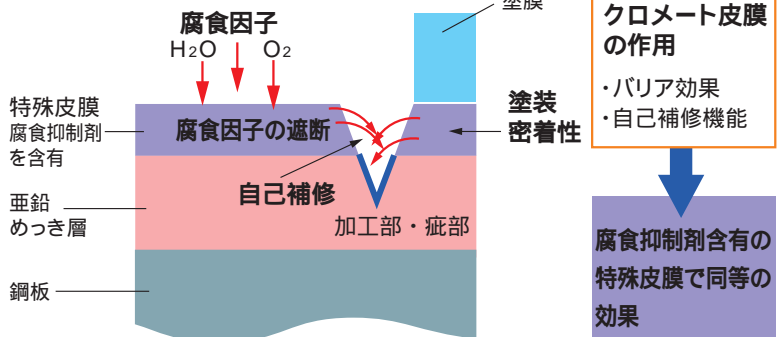
皮膜の構成と機能

クロメート皮膜



皮膜に疵が付くと、水溶性の6価クロムが溶けだして皮膜を修復する「自己修復機能」を持つ。

クロメートフリー皮膜



防錆力確保の考え方

クロメート皮膜の特長である「バリア効果」「自己修復機能」「塗料密着性」を代替できる物質を選定し、特殊皮膜でクロメートフリーを実現。



*1 3価クロム: 3価クロムは、生体の必須物質でもあり、環境負荷は小さい。

*2 6価クロムの優れた特性: 6価クロム(クロメート皮膜)は、「酸化力」が強い。そのため、他の物質を酸化することで自身は還元されて3価クロムになる。物質の酸化力が強いほど一般的に生体の細胞等を傷つけやすいので、こうした物質の多くは環境負荷物質である。つまり、環境負荷が小さく酸化力が強い物質は無いが、非常に稀である。単一の物質でクロメート皮膜(6価クロム)を代替することが難しい理由である。

家電製品の塗装鋼板化を進めた 新日鉄のプレコート鋼板(PCM) 「ビューコート」

プレコート鋼板(塗装鋼板)とは、製鉄所であらかじめ(プレ)塗装(コート)した鋼板(図6)のことで(新日鉄の商品名:ビューコート 写真1)ユーザーが鋼板を使用する際、脱脂・塗装工程を省略できる大きな利点がある。

「揮発性有機化合物(VOC)」の規制が厳しくなった近年、VOCの原因となる塗装工程が不要なため、VOC低減というユーザーでのメリットは大きい。プレコート鋼板の需要は高まっており、家電ではここ十数年で急速に採用されるようになった。客先で加工後に塗装されるポストコートに比べて、プレコート鋼板の方が耐食性に優れていること(写真1)も、広まった要因だ。

新日鉄は、1993年君津製鉄所に新しい塗装鋼板ライン(CCL: COIL COATING LINE)を立ち上げた。塗装は製鉄所の集中ラインで行われ、VOCである溶剤(アルコール、シンナーなど)は、まとめて焼却して炭酸ガスと水に変換することで、適正に一括処理されるので、VOC排出量は大幅に低減される。

新日鉄は、多様な機能・性能を持つ優れたプレコート鋼板を次々と市場に提供し、耐食性はもちろん、塗膜自体の加工

性も飛躍的に向上させながら、市場を切り開いてきた。その結果、家電製品の塗装鋼板化が進み、新日鉄はこの分野を代表するトップメーカーとなっている。

プレコート鋼板は、塗装された後に加工・切断される。そのため、加工部での塗膜密着性や、切断部分の耐食性が要求される。主要な用途である建材や家電製品の製造工程では様々な成形加工が行われるため、求められる特性も単純ではない。

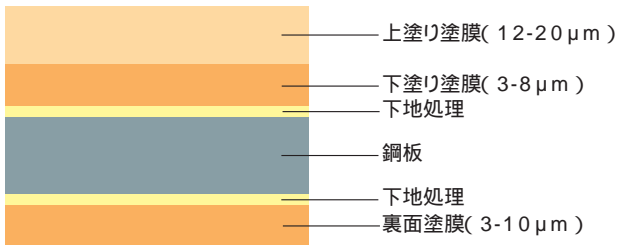
例えば、従来から塗装鋼板の加工性・成形性を向上させる手段としては、「良く伸びる塗膜が良い」とされてきた。しかし、伸びやすい塗膜でも、深絞り加工では鋼板の圧縮変形とともに縮む時に塗膜にしわがで、鋼板からはがれるケースがある。ゴムを引っ張るときれいにまっすぐ伸びるが、縮めるとフニャフニャになるのと同じだ(写真2)。

新日鉄では、加工時の塗膜の変形挙動(弾性歪みエネルギー)を詳細に解析した結果に基づいて、圧縮変形をうけても鋼板の変形に追従できる塗膜を開発。理論と経験に基づいた綿密な樹脂設計により、厳しい加工を受けても密着性と耐食性が低下しない、優れた塗膜の作り込みに成功している。

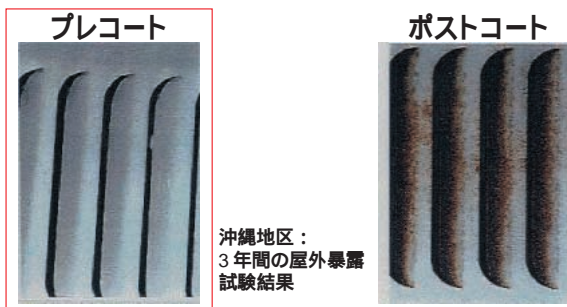
独自の塗装方式で 高機能商品を生み出す

新日鉄のプレコート鋼板「ビューコート」の最大の特徴は、

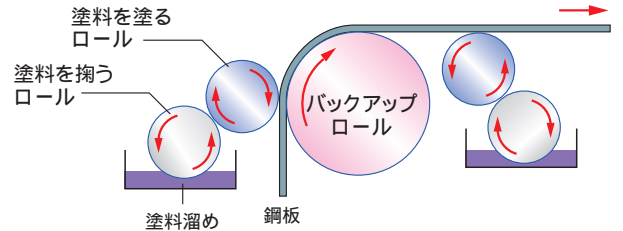
代表的なプレコート鋼板の構成 図6



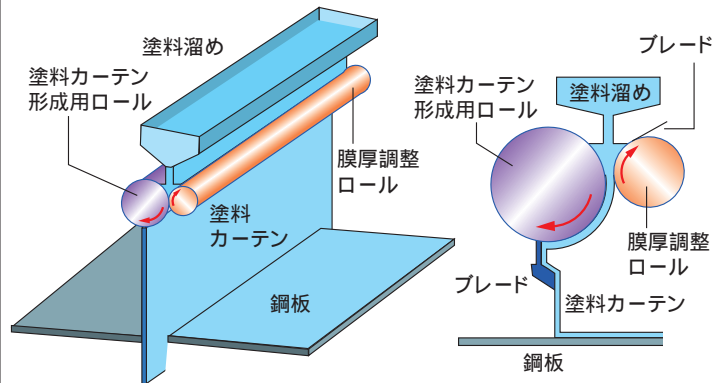
耐食性に優れたビューコート 写真1



ロールコーター 図7

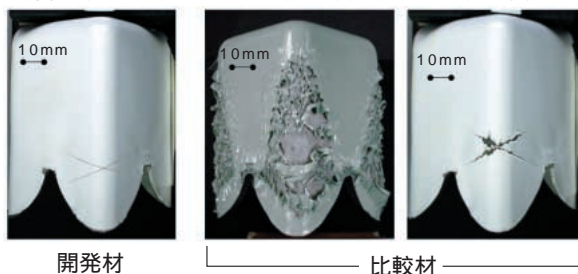


ローラーカーテンフローコーター 図8

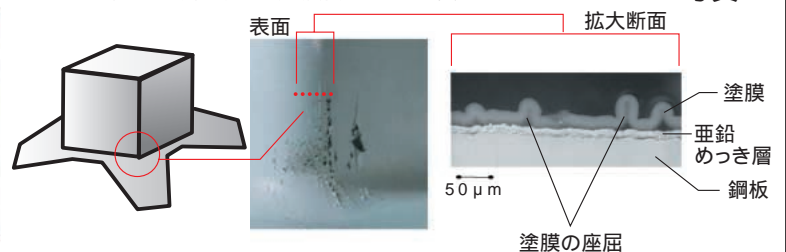


塗膜で発生するしわ

角筒成形後に沸騰水に1時間浸漬した後の比較写真



PCM 深絞り成形時の塗膜損傷の断面写真



独自の塗装方式にある。従来の塗装鋼板ラインでは、「ロールコーター」が一般的だ(図7)

「ロールコーター」では、塗料が転写されたロールと鋼板とが直接接触する。そのため、筋状の欠陥や振動による塗装ムラが出やすい、塗料と異なる成分の金属の顔料や樹脂などの固体を入りにくい、などの難点がある。

一方、一部のラインで用いられている「カーテンコーター」は、鋼板がロールに直接接触しないため平滑で美しい外観を得やすいが、膜厚を制御しにくいのが問題だ。

新日鉄では1993年、これら2方式の長所を組み合わせた独自の「ローラーカーテンフローコーター」を実用化。塗料を二つのロールの間に流し入れることで、ロールの隙間で決まる厚みに塗料膜厚を精密にコントロールした上で鋼板に落下させて塗装する新しい塗装方式だ(図8)

膜厚を極めて精密に制御できることに加え、ロールと鋼板が直接接触しないため塗装のムラが出ず、金属や樹脂など大きな固体の添加剤を塗料中に入れることができる。それにより、均一で金属感の強い独特の光沢と重厚な外観を持つ塗膜が形成される。

こうした点が高く評価され、本技術は2004年4月「新しいカーテンコーターと高周波誘導加熱炉とを組み合わせた効率的なプレコート鋼板製造ラインの実用化」として、(社)化学工学会の技術賞を受賞した。

塗装鋼板の活躍の場を広げた「柚子肌」

家電製品の外観・美麗性への要求が高度化する中で、塗装鋼板の市場拡大につながった独自技術がある。「柚子肌」という塗装鋼板だ(写真3)。柚子肌とはその名の通り、柚子の皮のような微細な凹凸がある状態を指す。

従来の塗装鋼板の特徴は、光沢があり凹凸のないことだ。家電メーカーで適用されてきたポストコート(後塗装)には、凹凸がある。この2つを組み合わせる場合、凹凸が異なるため同じ色を使っても外観に差が生じる。また、光沢が良く凹凸が小さい塗装鋼板は、成形加工や搬送時に疵が付くと目立ちやすいという課題もあった。

そこで新日鉄では、「柚子肌」を緻密に制御することで適度に光沢を抑えた塗装皮膜を開発した。従来、「柚子肌」は塗装の欠陥とされ、嫌われてきた現象だが、逆に積極的に活用・制御することで、客先のメリットが大きい商品に結び付けた。

柚子肌のポイントは、ランダムな凹凸ではなく、凹凸を緻密にコントロールし、ちょうど良い波長にすることにある。表面に微細な凹凸があるため、ポストコートと併せて使っても同じ外観になり、また疵が付いても目立たない。

その結果、家電メーカーの加工・組立工程で疵がつくことをあまり気にする必要がなくなり、生産性や加工後の歩留が向上し、トータルコストの低減につながった。一気に塗装鋼板の需要を伸ばした技術だ。

製造のポイントは、塗料中に添加した数 μm のビーズを成膜時に浮上・溶融させ、所定の分散状態になるよう沈殿・分散させるプロセスを、 μm オーダーで制御することにある(図9)

従来、ポストコートでは添加した有機物などが残り、見た目や手触りがザラザラしているタイプはあったが、本技術では添加したビーズは沈殿して塗膜中に分散するためザラつきがない。凹凸の幅はミリ単位で、深さは1~2 μm オーダーだ。凹凸の幅と深さの寸法はおおよそ1,000倍違うので、見た目にはそれとはわからないのが隠れたポイントだ。開発された「高光沢で耐きず付き性に優れた意匠性プレコート鋼板」は、(社)表面技術協会の技術賞を受賞している。

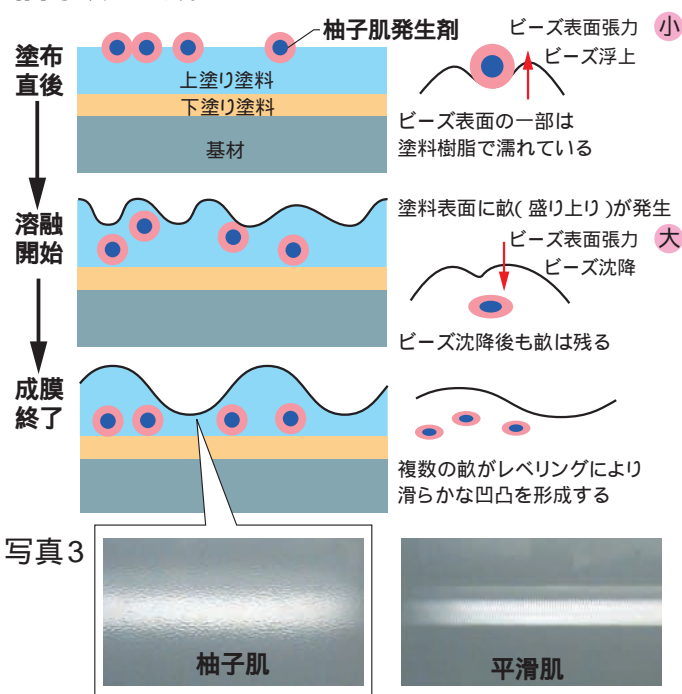
新日鉄は、プレコート鋼板においても、他社に先駆けて耐食性に優れたクロメートフリー鋼板を開発した(図10)。沖縄のような厳しい腐食環境でも従来のクロメート同等の性能が検証されている。

新日鉄は、今後さらにクロメートフリー技術の改善を進め、より幅広い用途・製品に展開していく。

今回は、鉄への新たな機能の付与と「鉛フリー」に焦点をあてることとする。

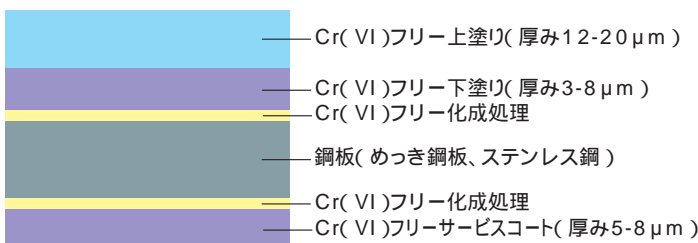
柚子肌生成のメカニズム

図9



クロメートフリープレコート鋼板

図10



監修 技術開発本部鉄鋼研究所
表面処理研究部長
宮坂 明博 (みやさか・あきひろ)

プロフィール
1954年生まれ、広島県出身。
1976年入社。一貫して各種耐食材料・
表面処理鋼板の研究開発等に従事。
2000年 現職。

