

クロムフリー表面処理亜鉛めっき鋼板及びクロムフリープレコート 電気亜鉛めっき鋼板

Electro- and Hot-dip Galvanized Steel Sheets Having Cr-free Treatment Layer on the Surface and Cr-free Prepainted Electrogalvanized Steel Sheets

金井 洋^{*1)} 山崎 真^{*2)} 森陽一郎^{*1)} 植田浩平^{*3)}
Hiroshi KANAI Makoto YAMASAKI Yoichiro MORI Kouhei UEDA
 森下敦司^{*4)} 古川博康^{*5)} 仲澤真人^{*6)} 石塚清和^{*7)}
Atsushi MORISHITA Hiroyasu FURUKAWA Makoto NAKAZAWA Kiyokazu ISHIZUKA
 和氣亮介^{*8)}
Ryousuke WAKE

抄 録

薄鋼板の主力製品のひとつである各種表面処理鋼板には、耐白錆性や塗装密着性を向上するために環境負荷物質である六価クロムを含むクロメート処理が施されているものがあり、この六価クロムを削減する観点からクロムを含まない製品の開発が望まれていた。この要望に応じてクロムを含まない表面処理亜鉛めっき鋼板である“ジんコート21”（電気亜鉛めっき鋼板），“シルバージンク21”（熔融亜鉛めっき鋼板）,及び屋内用途向けプレコート電気亜鉛めっき鋼板“ビューコート21”を開発した。これらの製品の性能を六価クロムを含んだ従来の表面処理製品と比較した結果、開発品は実用可能であることがわかった。

Abstract

Various types of coated steel sheets, which are among the major products of Nippon Steel's sheet and coil products, have a chromate layer on those surfaces to ensure good white rust resistance and finish-coat adhesion. However, six valent chromium contained in the chromate layer is one of the environmentally un-friendly materials. In reply to our users' requirement of eliminating such materials, we have recently developed a Cr-free electrogalvanized steel sheet "ZINKOAT-21," a Cr-free hot-dip galvanized steel sheet "SILVERZINC-21," and a Cr-free prepainted electrogalvanized steel sheet "VIEWKOAT-21." The performance of those new products have been found to be enough for actual uses in comparison with the conventional coated steel sheets which contain chromium.

1. 緒言

クロメート処理は、腐食因子に対するバリアー機能と皮膜欠陥部の自己修復性を持つ優れた防食方法であり、塗装用の前処理としても適していることから薄鋼板の表面処理に広く用いられている¹⁾。しかしながら、クロメート処理浴や処理製品中に環境負荷物質である六価クロムを含む場合が多く、クロメート処理浴や処理製品を製造する過程、あるいはその製品を使用する過程で、更に廃棄後に、環境に悪い影響を及ぼす可能性がある。

近年、環境負荷物質を種々の工業製品から排除しようとする動きが急になっており、2003年までに六価クロムをはじめHg, Cd, Pbを含有した材料を使用しない“車面の廃棄に関する指針”²⁾の草案が1997年7月欧州議会において提出された。欧米の自動車会社や

欧米で自動車を販売している日本の自動車会社では、すでに本指針の実行に向けて準備が進んでいると言われている。また、日本の家電業界各社は、環境保全の観点から独自に“グリーン調達制度”³⁾を制定し、購入資材中の環境負荷物の低減を目指し成果をあげつつある。更に、LCA (Life cycle assessment)⁴⁾の観点から、製品の製造過程からも六価クロムを排除しようとする動きが強くなることも予想される。

新日本製鐵では早くからこのような動きを捕らえ、クロムを含まない薄板表面処理鋼板の開発を進めてきた結果、クロムフリー表面処理亜鉛めっき鋼板“ジんコート21”（電気亜鉛めっき鋼板）と“シルバージンク21”（熔融亜鉛めっき鋼板）とを開発した。さらに、塗装前処理やプライマーの防錆顔料中にクロムを含まない屋内用途向け

*1) 鉄鋼研究所 表面処理研究部 主幹研究員 工博
千葉県富津市新富20-1 ☎293-8511 ☎(0439)80-3119

*2) 鉄鋼研究所 表面処理研究部 主任研究員 (現 新日鐵化学(株))

*3) 鉄鋼研究所 表面処理研究部 研究員

*4) 君津技術研究部 研究員

*5) 君津技術研究部 主任研究員

*6) 名古屋技術研究部 主任研究員 工博

*7) 広畑技術研究部 主任研究員

*8) 鉄鋼研究所 表面処理研究部 部長 工博

のクロムフリープレコート電気亜鉛めっき鋼板“ビューコート21”も併せて開発した。本報では、開発したクロムフリー表面処理鋼板の性能を従来のクロムを含む製品と比較した結果を述べる。

2. クロムフリー表面処理亜鉛めっき鋼板

新たに開発したクロムを含まない皮膜を亜鉛めっき鋼板上に形成することにより、亜鉛めっき鋼板に耐食性(耐白錆性)、上塗り塗料密着性、耐指紋性を付与した。開発した皮膜は特殊な添加剤を含み亜鉛めっき表面に強固に密着しており、皮膜と特殊添加剤との相乗効果でクロムを含まなくても耐食性(耐白錆性)が確保できるように工夫されている。薄板表面処理製品はほとんどの場合に何らかの成形加工を施されてから使用されるので、実際の使用環境で耐食性を確保するためには、成形加工されても処理皮膜が鋼板表面から剥離しないことが重要である。また長時間にわたって耐食性を保持するためには、湿潤環境下でも皮膜がめっき表面に保持されていなければならない。

これらの点を考慮してクロメート処理を用いないで皮膜の密着性を確保できる技術を開発した。この開発皮膜を表面に形成したクロムフリー表面処理亜鉛めっき鋼板の性能を従来のクロメート処理亜鉛めっき鋼板と比較した。

2.1 実験方法

2.1.1 供試材

電気亜鉛めっき鋼板(片面付着量20g/m²、以下EGと記す)と、ゼロスバングルの溶融亜鉛めっき鋼板(片面付着量60g/m²、以下GIと記す)との表面に、上述のクロムフリー皮膜を0.7~1.7 μmの厚みで形成した。比較材としてEGとGIに塗布型クロメート処理(クロム付着量50mg/m²)を施した鋼板を用いた。

2.1.2 性能評価項目

a) 平板部耐食性及び加工部耐食性

供試材を70×150mmの大きさに切り出し、端面部と裏面をポリエステルテープでシールし、平板のまま及びエリクセンで7mm押し出し加工した。これらの塩水噴霧試験(JIS Z 2371に準拠)を行い、平板部は168時間後、エリクセン加工部は72時間後の白錆の発生面積を目視によって評価した。

b) 密着性

(1) クロムフリー皮膜自身の密着性

クロムフリー皮膜を形成したEGとGIにエリクセンで8mmの押し出し加工を施し、加工部の皮膜を粘着テープで剥離した。この鋼板をメチルバイオレットアセトン溶液に浸漬して皮膜を染色し、皮膜の剥離状況を目視で評価した。

(2) 上塗り塗料密着性(一次及び二次密着性)

供試材に白色のメラミンアルキッド塗料(関西ペイント製アミラック#1000)を乾燥膜厚が20 μmになるようにパーコーターで塗装し、実験室乾燥器で焼付けた試料(一次密着性)と、更にそれを沸騰水に30分浸漬し、24時間室内に放置した試料(二次密着性)を用いた。これらの上塗り塗膜の表面にカッターナイフを用いて鋼板素地に達する1mmの基盤目を100個入れ、粘着テープを基盤目上に貼り付けてから剥離した後、上塗り塗膜の剥離状況を目視評価した。同様に、上塗り塗膜を施した試料に7mmのエリクセン押し出し加工を施し、加工部の塗膜を粘着テープで剥離した後、目視で塗膜の剥離状況の評価した。

皮膜の剥離状況の評価基準は、(1)、(2)ともに、◎：剥離無し、

○：0を越えて10%未満、△：10%以上30%未満とした。

c) 耐指紋性

処理皮膜の表面に実際に指紋をつけ、実指紋痕を目視によって評価した。評点は、◎：指紋痕が全く見えない、○：指紋痕が殆ど見えない、△：指紋痕が僅かに見える、×：指紋痕が明らかに見えるの4段階とした。

d) 導電性

JIS C 2550に準拠した層間抵抗測定装置(TORI KOGYO製)を使用し、層間抵抗値を評価した。抵抗値が低いほど導電性が良い。

2.2 実験結果

クロムフリー処理を施したEG及びGIの外観は均一で、良好であった。

図1にクロムフリー処理皮膜の平板部耐食性と皮膜厚みの関係を、図2にはエリクセン加工部の耐食性と皮膜厚みの関係を示す。また図3にはクロムフリー処理皮膜を1.5~1.7 μm形成したEGとGIのエリクセン加工部を、72時間塩水噴霧試験した後の写真をクロメート処理材と比較して示す。EG、GIともにクロムフリー処理皮膜の厚みが増加するほど耐食性が向上した。皮膜による腐食因子のバリアー効果が皮膜厚みとともに向上するためと考えられる。皮膜厚みが1.0 μmで比較のクロメート処理材に近い耐食性となり、1.5~1.7 μmになるとクロメート処理材と同等以上の耐食性が得られた。

表1に他の性能の評価結果を示す。クロムフリー処理皮膜の亜鉛めっき面への密着性はEG、GIともに良好で問題なかった。また、一次、二次の上塗り塗料密着性も皮膜厚みによらず良好で、従来のクロメート処理よりもやや優れていた。

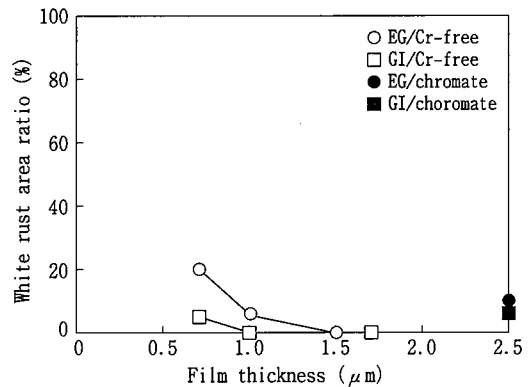


図1 塩水噴霧試験168時間後の平板部白錆発生状況と皮膜厚みの関係

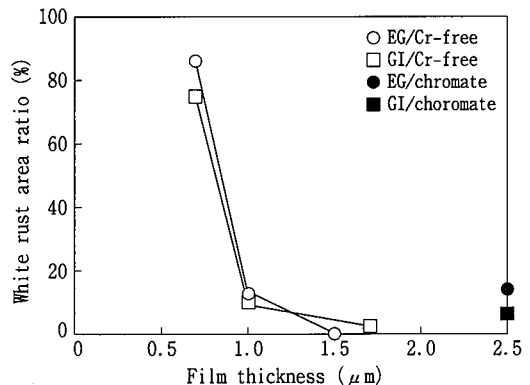


図2 塩水噴霧試験72時間後のエリクセン加工部白錆発生状況と皮膜厚みの関係

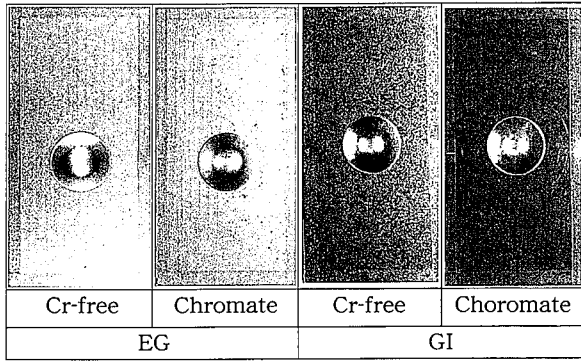


図3 クロムフリー表面処理溶融亜鉛めっき鋼板の塩水噴霧試験72時間後の外観 (従来のクロメート処理溶融亜鉛めっき鋼板との比較)

耐指紋性も皮膜厚みやめっきの種類によらず良好で、この点でも従来のクロメート処理よりやや優れていた。

層間抵抗値は耐食性と同様に皮膜厚みの影響を大きく受け、皮膜が薄いほど導電性が良かった(層間抵抗値が低い)。クロムフリー処理した鋼板の導電性は、EG、GIともにクロムフリー皮膜の厚みが0.7 μ mのときに比較のクロメート処理材と同等以上で、皮膜厚み1.0 μ mではクロメート処理材よりもやや悪く、比較のクロメート処理材と耐食性が同等以上になる皮膜厚み1.5~1.7 μ mでは比較のクロメート処理材に比べてかなり悪くなった。

以上のように、新たに開発したクロムフリー処理は、1.5 μ m程度の皮膜厚みで従来の塗布型クロメート処理(クロム付着量50mg/m²)と同等以上の耐食性を持っている。また、0.7 μ m程度の皮膜厚みであればクロメート処理と同等以上の導電性を持っていることから、導電性が必要な場合にはそのレベルに応じて皮膜厚みを変えれば良い。耐食性と導電性のバランスは従来のクロメート処理に比べるとやや悪く、導電性を重視する(皮膜厚みが薄い)場合には耐食性がクロメート処理よりもやや悪くなる。評価した膜厚範囲において、耐指紋性、上塗り塗料密着性は従来のクロメート処理よりも優れており、クロメート処理の代替材として十分な実用性能を持っている。これらのことより本クロムフリー処理鋼板は一部既に実用化されるに至っている。

3. クロムフリープレコート電気亜鉛めっき鋼板の開発

一般的なプレコート鋼板は、鋼板上のめっき層、塗装前処理としてのクロメート処理層、クロム系防錆顔料を分散したプライマー層、更にもその上層の着色された上塗り層から構成されている。開発

したクロムフリープレコート鋼板は、亜鉛めっきとの密着性に優れたクロムを含まない前処理、特殊な樹脂とクロムを含まない防錆顔料との組み合わせによるプライマー、従来と同じ上塗り塗料を用いて製造されるものであり、電気亜鉛めっき鋼板を原板としている。その性能を前処理とプライマーにクロムを含む従来の製品と比較した。

3.1 実験方法

3.1.1 供試材

EG(片面付着量20g/m²)の表面に新たに開発したクロムフリーの前処理層を形成した後、クロムフリーのプライマーを乾燥塗膜で5 μ mとなるように塗布し、焼付けた。上塗り層は従来の着色塗料(黒系)を使用し、乾燥膜厚が16 μ mとなる様に塗布し、焼付けることによってクロムフリーのプレコート鋼板を得た。比較材として同じEGに塗布型クロメート処理を施し、クロム系防錆顔料を含むプライマー塗料を乾燥塗膜で5 μ mとなるように塗布し焼付け、クロムフリープレコート鋼板に使用したものと同じ上塗り塗料を乾燥膜厚16 μ mとなるように塗布し、焼付けたプレコート鋼板を用いた。

3.1.2 性能評価項目

耐食性は供試材を70×150mmの大きさに切り出し、カッターナイフで平板部に鉄素地に達する傷(クロスカット)を付け、8時間塩水噴霧試験(JIS K 5400に準拠)を行い、その後16時間休止するサイクル試験を連続して3回実施した後、取り出して水洗し、傷部及び端面の塗膜の最大膨れ幅を測定した。なお、裏面はポリエステルテープでシールした。

曲げ加工性及び加工部の塗膜密着性はJIS K 5400の試験法に準拠して20℃で試験した。試験は曲げ内側Rが0mmの90度曲げ試験を行い、曲げ加工部の塗膜の亀裂を10倍ルーペで観察後、加工部の塗膜を粘着テープで剥離して塗膜の剥離状態を目視評価した。評価基準は、◎：亀裂、剥離無し、○：亀裂または剥離面積率が0を越えて10%未満、△：亀裂または剥離面積率10%以上30%未満、×：亀裂または剥離面積率30%以上とした。

コインスクラッチ性は塗膜に対して10円硬貨を45°の角度で設置し、荷重2kgで1m/minの速度で塗膜をスクラッチし、このスクラッチ部分の塗膜残存状態を目視評価した。評価基準は、◎：トップコートのみ傷有り、○：プライマー残存率90%以上、△：プライマー残存率60%以上90%未満、×：プライマー残存率60%未満とした。

表1 クロムフリー処理を施した亜鉛めっき鋼板の性能

Products		Film thickness (μ m)	Film adhesion	Finish-coat adhesion				Anti-finger print ability	Electric resistance ($\Omega \cdot$ cm/sheet)
Metal coating	Treatment			Primary		Secondary			
			Cross hatch	Erichsen	Cross hatch	Erichsen			
EG	Cr-free	0.7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	2.3
		1.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	3.3
		1.5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	6.2
	Chromate		◎	◎	◎	△	△	△	2.3
GI	Cr-free	0.7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	2.8
		1.0	◎	◎	◎	◎	◎	◎	3.8
		1.7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	7.2
	Chromate		◎	◎	◎	△	△	△	3.4

表2 クロムフリープレコート電気亜鉛めっき鋼板の性能

Products		Cyclic SST		OR-bend area		Coin Scratch resistance
Metal coating	Layer	Scribe	Edge	Crack	Adhesion	
EG	Cr-free	0.1	0.3	◎	◎	◎
	Cr containing	0	0.1	◎	◎	◎

3.2 実験結果

性能評価結果を表2に示す。開発したクロムフリープレコート鋼板の耐食性は、試験した範囲では従来のクロム入りの製品と変わり無く、屋内用途に使用するには十分なものと考えられる。また曲げ加工性は良好で、OR90度曲げ加工部の塗膜亀裂や剥離は無く、従来品と変わらなかった。またコインスクラッチ性も従来製品と同等であった。

以上のように、開発したクロムフリープレコート鋼板は従来のクロムを含むプレコート鋼板と同等の加工性や塗膜密着性を持ち、耐食性も屋内用途には十分なものであることがわかった。このプレコート鋼板ビューコート21は屋内用途向けにすでに実用化されている。

4. 結言

六価クロムが環境負荷物質であることに鑑み、クロムを含まない表面処理亜鉛めっき鋼板及びプレコート電気亜鉛めっき鋼板を開発し、これらの性能が十分に実用レベルにあることを見出した。今後これらをさらに改善し、幅広い用途で使用されるよう努力したい。

参考文献

- 1) 例えば 塩田俊明：第138139回西山記念技術講座. p.69
- 2) Proposal for a Council Directive on End of Vehicles Life. 1997-7, 欧州議会
- 3) 地球環境. 2, 4(1999)
- 4) 環境管理. 34, 47(1998)