

家電・事務機器用 Cr(VI)フリー表面処理鋼板の開発

海野 茂*・尾形 浩行*・加藤 千昭*

Development of Cr(VI)-free Treated Steel Sheet for Electrical Appliances and Business Machines

Shigeru UMINO, Hiroyuki OGATA and Chiaki KATO

Synopsis : In the field of electrical appliances and business machines, a material used for the chassis needs a good fingerprint resistance and an electric conductivity in addition to good white rust resistance. Highly corrosion resistant chromate treated steel sheets, which contains Cr(VI), have been successfully used for a long period of time. Recently, the use of Cr(VI) has been recognized as one of harmful chemicals for human body. In reply to the social requirement of eliminating Cr(VI), Cr(VI)-free treated electrogalvanized steel sheets have been introduced by several Japanese steel makers. For the substitution of Cr(VI) treated steel sheets, a chemical resistance of Cr(VI)-free steel sheets is required as a new function in addition to the corrosion resistance and electric conductivity. New highly chemical resistant Cr(VI)-free coated steel sheet has been developed by hybridization of organic resins and inorganic reagents. The performance of the new products has been found to be excellent in comparison with the conventional Cr(VI) treated steel sheets.

Key words: coated steel sheets; surface treatment; corrosion resistance; precoated product; dry-in-place chromate; Cr(VI); Cr(VI)-free.

1. 緒言

事務機器および家電用に使用されている Zn 系表面処理鋼板は、Fig. 1 に示すような様々な特性が要求される。今日まで、Cr(VI)含有化成処理鋼板は、これらの種々の特性を満足すべく、改良や機能付与がなされ、無機耐指紋 Cr(VI)含有化成処理鋼板や有機耐指紋 Cr(VI)含有化成処理鋼板が開発され、製造されている¹⁾。クロメート皮膜は、Fig. 2 に示すような Cr(III)水酸化物からなる網目構造をもっており、その中に Cr(VI)化合物が部分的に置き換えられるような構造をとっていることが知られている²⁾。このクロメート皮膜は、キズ部からの腐食の進行を抑制する自己修復機能をもつ皮膜を形成させる表面処理技術であり、長年亜鉛系めっき鋼板などの防錆処理として適用されている。しかし、クロメート皮膜中には、水に溶けやすい Cr(VI)化合物が含有されており環境への影響が指摘されている。また、欧州では「廃電気電子機器回収(WEEE)指令に関する最終案」が2000年6月に発表され、新たに製造される電気電子製品に鉛、水銀、カドミウム、Cr(VI)、臭素系難燃剤(PBBとPBDE)を使用することを2007年までに段階的に禁止することが決定した³⁾。この影響でCr(VI)フリー表面処理鋼板のニーズが急速に高まってきた。このような動きに対応して、種々のCr(VI)フリー表面処理鋼板が鉄鋼メーカー各社から開発され、実用化に至っている⁴⁻⁸⁾。日本では、Cr(VI)フリー表面処理鋼板は、複写機・プリンター分野から使用が拡大し、家電用分野での広範な使用に

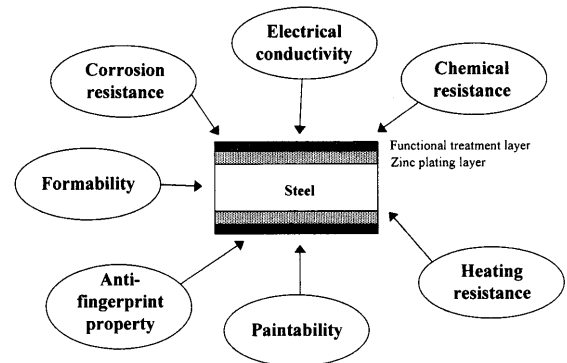


Fig. 1. General requirements of precoated steel sheet for electrical appliances.

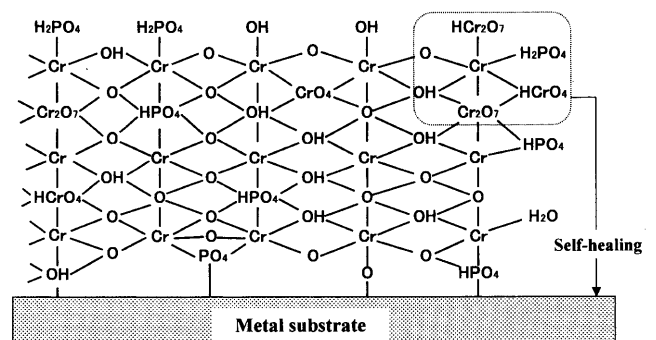


Fig. 2. Film structure of a dry-in place chromate film drying at 200°C.²⁾

至っている。

Fig. 3 に塗布型 Cr(VI)含有化成処理鋼板と本開発鋼板の模式図を示した。本開発の Cr(VI)フリー化成皮膜は、有機

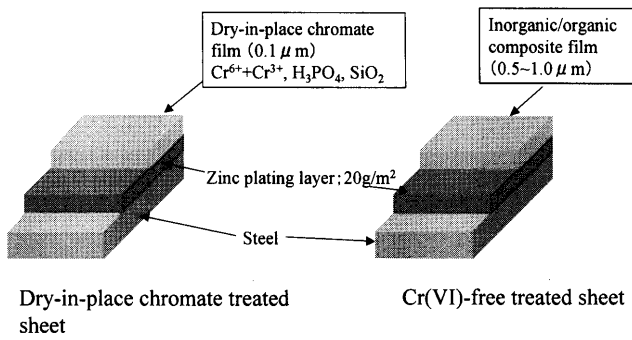


Fig. 3. Comparison with Cr(VI)-free treated sheet and dry-in-place chromate treated sheet.

樹脂と無機防錆剤からなるハイブリット皮膜で、膜厚は0.5~1.0 μmである。本報ではこの皮膜を適用した電気亜鉛めっき鋼板の諸特性について報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

Table 1に供試材をまとめた。板厚1.0 mmの電気亜鉛めっき鋼板（片面のめっき付着量20 g/m²）の両面にCr(VI)フリー化成皮膜をロール塗布し焼付乾燥したもの(FC)と、Cr(VI)フリー化成皮膜をロール塗布し焼付乾燥させ、さらに有機耐指紋樹脂を塗布、焼付けしたもの(FCO)を供試材とした。また、比較材として塗布型Cr(VI)含有化成処理鋼板(DC)、有機耐指紋Cr(VI)含有化成処理鋼板(DCO)を使用した。これらの試験片を用いて、耐食性、耐溶剤性、導電性、加工性等の諸特性を調査した。

2.2 平面部および加工部耐食性

供試材を70×150 mm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、平板ままおよび剪断面、7 mmのエリクセン押出し加工部材を作製した。これらのサンプルについて塩水噴霧試験（JIS-Z2371に準拠する）を行い、白錆発生状況を観察した。剪断面は、剪断方向を変えることで剪断バリの方向を2種類（上バリ、下バリ）に変えたものを作製し評価した。また、平板部については塩水噴霧時間に対する白錆発生面積を評価した。

2.3 耐溶剤性

供試材を50×100 mmに切り出し、Table 2に示す市販のアルカリ脱脂液4種および有機溶剤6種について、それぞれ浸漬、ラビング処理を行なった。処理前後の板の色調の変化について、日本電色SQ2000分光式色差計を用いて測定し式(1)よりΔEを求めた。（JIS-Z8722に規定されている8-Dの方法に準拠）。

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \dots \dots \dots (1)$$

2.4 導電性

表面抵抗の測定；ダイヤインスツルメンツ（株）製ロレ

Table 1. Test pieces used in this study.

Symbol	Type	Condition
FC	Cr(VI)-free	Inorganic/organic composite coating (0.7 μm)
FCO	Cr(VI)-free	Inorganic/organic composite coating (0.7 μm) + Organic composite coating (0.5 μm)
DC	Chromate	Dry-in-place chromate coating (Cr; 50 mg/m ²)
DCO	Chromate	Chromate coating (Cr; 30 mg/m ²) + Organic composite coating (1.0 μm)

Table 2. Chemical reagents used in chemical resistance estimation.

	Reagent	Treatment
a	FC-4326T* (pH9.5)	Dipping for 2 min. at 60°C
b	Chemikote C130** (pH9.9)	
c	CL-N364S* (pH11.2)	
d	PK-7170Z*** (pH11.5)	
A	<i>i</i> -propanol (CH ₃) ₂ CHOH	10 times rubbing in the solutions under 1 kgf/cm ² pressure
B	Ethanol CH ₂ CH ₂ OH	
C	Toluene C ₆ H ₅ CH ₃	
D	Methylene chloride vapor CH ₂ Cl ₂	Immersion in the vapor for 2 min. at 40°C
E	Acetone CH ₃ COCH ₃	10 times rubbing in the solutions under 1 kgf/cm ² pressure
F	Benzene	

*. produced by Nihon Parkerizing Co., Ltd.
 **. produced by CHEMICOAT Co., Ltd.
 ***. produced by Parker Corp. Co.

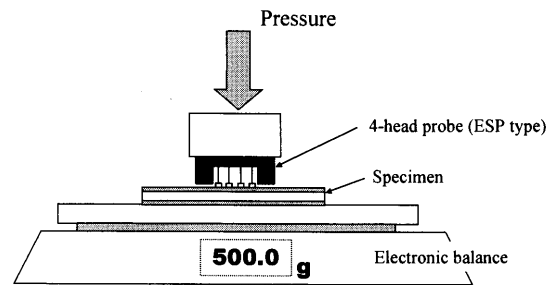


Fig. 4. Surface resistance measuring method under various holding force.

スタGPを使用し、4探針法（負荷電流；100 mA、リミッタ電圧；10 V）により、5点任意の場所を測定し、平均値を表面抵抗値とした。プローブは、ESPタイプ（先端2 mmφ、240 g/本）を使用した。試料表面に付与されるプローブ全体の荷重は、Fig. 4に示すように平坦度を保った電子天秤を用いて100±10 g~960±10 gに変えた場合について測定し、表面抵抗に及ぼす荷重の影響に調査した。

2.5 耐指紋性

人工指紋液（尿素1 g/l、L-乳酸1 g/l、食塩7 g/l、メチルアルコール500 ml/l）に30分浸漬前後の色調の変化を、日本電色SQ2000分光式色差計を用いて測定し式(1)よりΔEを求めた。

2.6 加工性

Fig. 5に示すように鋼板の板厚を1.0 mm、金型間の隙間を1.0 mmとして、無塗油のサンプルについて90度曲げ加工を3個連続で行い、3個目の加工後の摺動部（ポンチとの接触部）の観察を行った。

Sheet thickness: 1.0mm
 Coating weight of Zn: 20g/m² of each side
 • Evaluation of drawn part appearances after drawing without lubricant oil

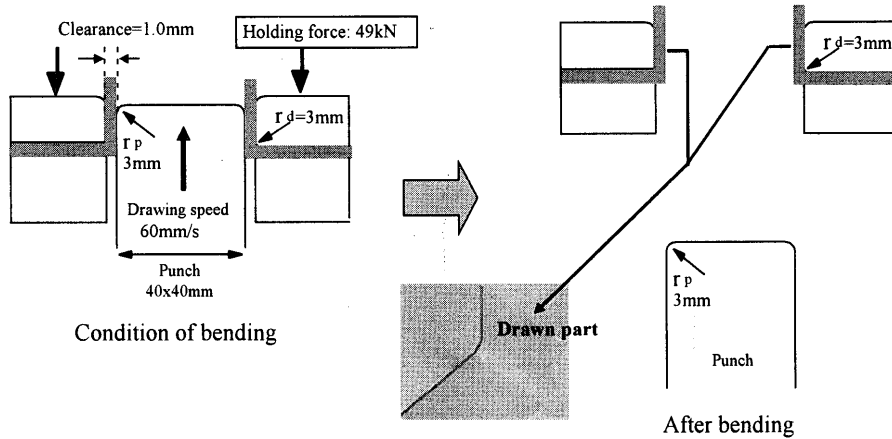
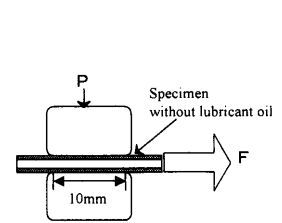


Fig. 5. 90-degree bend forming test method.



Applied pressure P: 9.8MPa
 Sliding speed: 20mm/s
 Sliding distance: 80mm
 Measure the sliding force F
 → Calculate μ by equation below
 $\mu = F / 2P$
 μ : Frictional coefficient

Fig. 6. Flat dice sliding test method.

また、Fig. 6に示すように平金型を用いて、摺動速度20 mm/s、加圧9.8MPaの条件で、無塗油状態での動摩擦係数 μ を求めた。

2.7 塗装密着性

1次密着性：メラミンアルキッド系樹脂（日本ペイント製オルガセレクト120ホワイト）を膜厚20 μ mパーコート塗装し、135°C×15min焼付けを行った。その後、1mm角の碁盤目状にカッターナイフで素地に達する傷をつけた後、7mmエリクセン押出しを行い、セロファンテープを貼り付け、剥離後の塗膜残存率(%)で評価した。

2次密着性：1次密着性と同様の塗装を施し、焼付けを行った後、沸騰水に30分浸漬した。その後、取り出して24時間放置した後、1mm角の碁盤目状にカッターナイフで素地に達する傷をつけた後セロファンテープを貼り付け、剥離後の塗膜残存率(%)で評価した。

2.8 耐熱性

供試材(50×100mm)を100, 150, 200, 250±10°Cの雰囲気中に1時間放置して加熱した。加熱した供試材について端面部と裏面をポリエステルテープでシールし、サンプルを製作した。これらのサンプルについて塩水噴霧試験（JIS-Z2371に準拠する）を行い、白錆発生面積率が5%に達するまでの塩水噴霧試験時間を求めた。

2.9 耐アブレーション性

Fig. 7に示すように、ラビングテスター（大平理化工業製）を用いて、供試材とボール紙とを荷重100g/cm²で押えつけて、供試材を12cm/sで水平方向に往復運動させ、ボール紙と供試材表面とを摺動させた。ボール紙を交換せずに1000回摺動させた後の供試材表面およびボール紙表面を観察し、評価した。

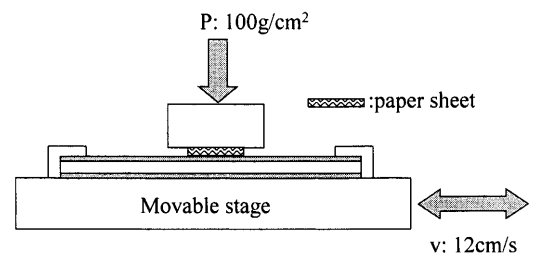


Fig. 7. Abrasion test method by rubbing between steel and paper.

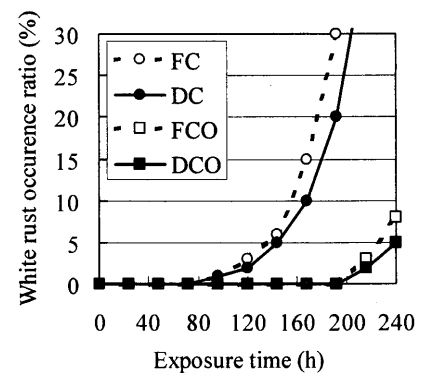


Fig. 8. Corrosion resistance of Cr(VI)-free and chromate treated sheets at SST.

3. 実験結果

3.1 耐食性

Fig. 8にFC（膜厚0.7 μ m）の平板部の塩水噴霧試験時の白錆発生状況について、塗布型Cr(VI)含有化成処理鋼板DC（Cr付着量；50mg/m²）と比較して示す。また、さらに有機耐指紋樹脂を塗布したFCO（膜厚0.7+0.5 μ m）とDCO（Cr; 30mg/m²+1.0 μ m）についても示す。FCおよびDCの場合、白錆の発生は、試験時間100h付近から観察され、

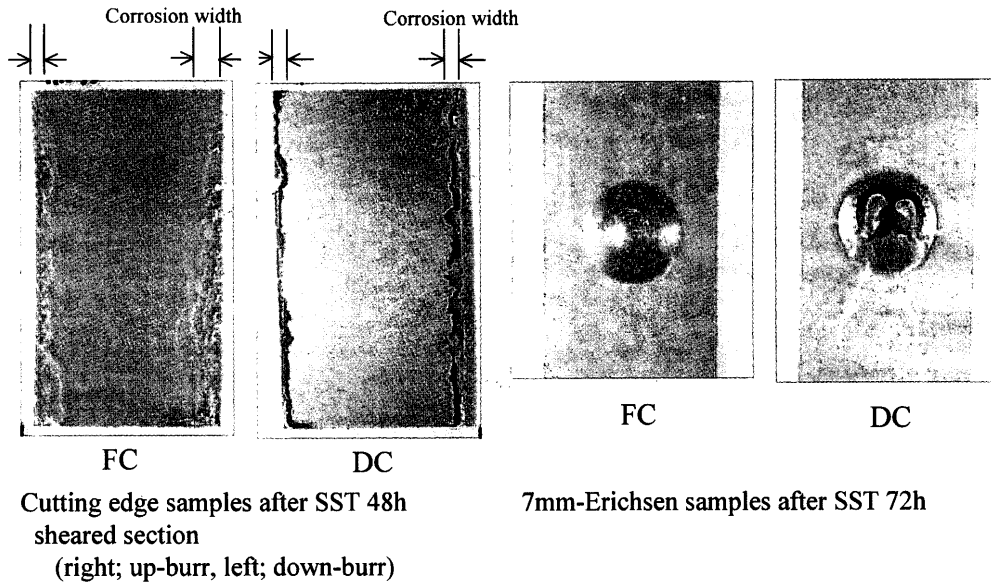


Fig. 9. Appearances of cutting edge samples and Erichsen samples after SST.

120hで3%, 144hで5%程度であった。また、FCの耐食性は、塗布型Cr(VI)含有化成処理鋼板DCと同等の耐白錆性を示した。一方、有機耐指紋樹脂を施したFCOとDCOは、試験時間216hで白錆発生が観察された。

また、Fig. 9には、FCの切断部および加工部の耐食性を塗布型Cr(VI)含有化成処理鋼板DCと比較して示す。切断部の耐白錆性は、FCでは上バリ、下バリともに白錆発生による流れ錆が観察された。一方、DCは初期錆である端面からの変色のみであった。また、7mmエリクセン押し部の白錆発生は、むしろFCの方が良好であった。これらの結果から、FCは、従来の塗布型Cr(VI)含有化成処理鋼板DCに比べて、切断部の耐白錆性は劣るものの、エリクセン押し加工部の耐食性は良好であった。

3.2 耐溶剤性

Fig.10に、FCおよびDCについて市販の4種のアルカリ脱脂液による処理前後の色調の変化 ΔE を評価した結果を示す。pH 9.5からpH 11.5のアルカリ脱脂処理行なっても、FCは色調変化が小さくDCと同様に優れた耐アルカリ性を示した。また、Fig.11には、6種の有機溶剤によるラビング、蒸気脱脂後の色調の変化を示す。FCは、DCと同等以上に色調変化が小さく良好な耐溶剤性も持っている。

3.3 導電性

複写機、通信機器、パソコンなどではCISPR（国際無線障害特別委員会）の勧告に基づき、VCCI（情報処理装置等電波障害自主規制協議会）による自主規制から、電磁波ノイズが装置外部に漏洩しないように対策をとることが義務づけられている⁹⁾。そのためには、組み立て部品が確実に接地することが必要であり、部品の素材である表面処理鋼板の導電性が重要となる。

そこで、供試材表面にかかる荷重を変えた場合の表面抵抗を測定することで、導電性を評価した。Fig.12にはFC

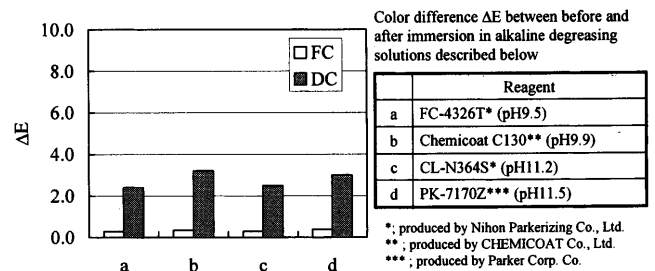


Fig. 10. Anti-chemical property of Cr(VI)-free and chromate treated sheets.

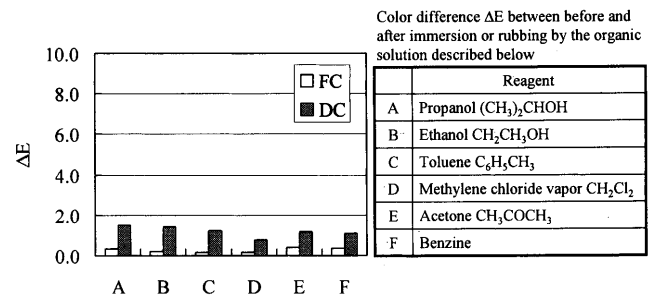


Fig. 11. Anti-chemical property of Cr(VI)-free and chromate treated sheets.

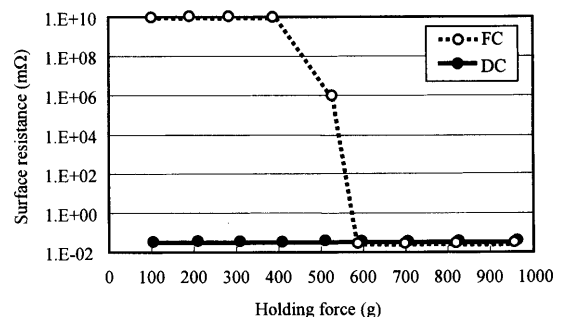


Fig. 12. Surface electric resistance of Cr(VI)-free and chromate treated sheets measured by the 4 head method.

と塗布Cr(VI)含有化成処理鋼板DCの4探針法による表面抵抗値を縦軸に、供試材表面に加えたプローブの荷重を横軸にしプロットした結果を示す。FCおよびDCとも荷重が600g以上では表面抵抗が0.1mΩ以下を示すが、荷重が500g以下ではFCは表面抵抗の増加が認められた。すなわち、通常のロレスタ測定条件（ESPプローブでは、荷重960g）では、FCとDCの導電性の差異は観察されないが、荷重が600gよりも軽い場合にはDCの方が導電性に優れていた。

このように、Cr(VI)フリー表面処理鋼板と従来の塗布型Cr(VI)含有化成処理鋼板では、試料表面に加えるプローブの荷重に対する表面抵抗の挙動が異なる場合がある。導電性を必要とする部材で従来のCr(VI)含有化成処理鋼板をCr(VI)フリー表面処理鋼板に置き換えて使用する場合には、配慮が必要であると思われる。

3.4 耐指紋性

Fig.13に人工汗に30分浸漬前後の色調の変化を示す。FCは、有機耐指紋樹脂塗布タイプであるFCO、DCOと同様に人工汗塗布前後のΔEが1未満となり、肉眼ではほとんど変化が目立たなかった。

3.5 加工性

供試材を平滑な金型で9.8Mpaの圧力で加圧し20mm/sの速度で試験片を引き抜いた際の引き抜き力を測定した。引き抜き力を圧力で除した値を動摩擦係数とした。この平面摺動試験法にて無塗油状態の動摩擦係数を調べ、潤滑性を評価した。Fig.14に動摩擦係数の評価結果を示す。FCの動摩擦係数は、0.11~0.15であり、有機耐指紋タイプFCOおよびDCOと同様であり、塗布型Cr(VI)含有化成処理鋼板DCに比べて摺動性が改善している。

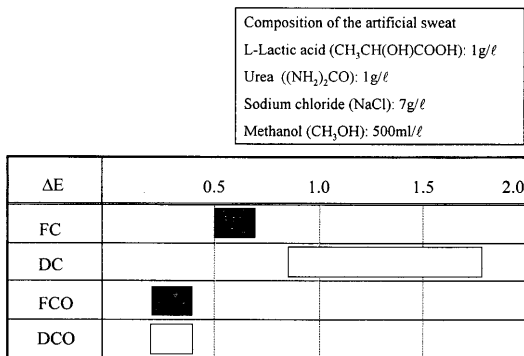


Fig. 13. Anti-fingerprinting property of Cr(VI)-free and chromate treated sheets.

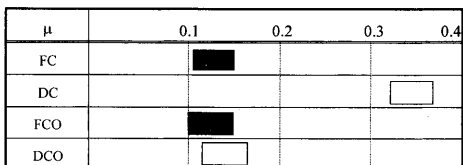


Fig. 14. Frictional coefficients of Cr(VI)-free and chromate treated sheets without lubricant oil.

また、Fig.15は、無塗油状態での90度曲げ加工後の摺動面の観察結果を示す。DCに比べてFCの方が、曲げ加工時の摺動面上へのキズがつきにくいことがわかる。これは、皮膜が有機/無機複合であり、かつ摺動性もFig.14に示したように良好であるためと考えられる。さらに、有機耐指紋Cr(VI)含有化成処理鋼板FCOでは、キズがほとんど観察されなかった。

3.6 塗料密着性

Fig.16に塗装密着性の評価結果を示す。FCは塗膜密着性において、1次密着性、2次密着性とも塗布型Cr(VI)含有化成処理鋼板DCよりも優れた密着性を示した。

3.7 耐熱性

Fig.17には、加熱処理した供試材の塩水噴霧試験による耐食性について、横軸に加熱温度、縦軸に5%白錆発生までの試験時間でプロットした。塗布型Cr(VI)含有化成処理

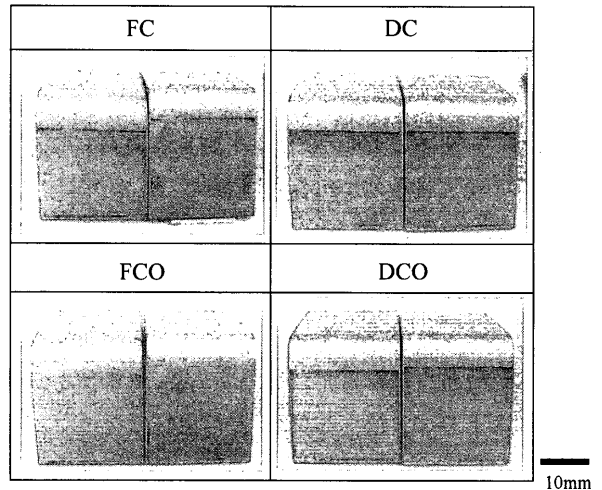
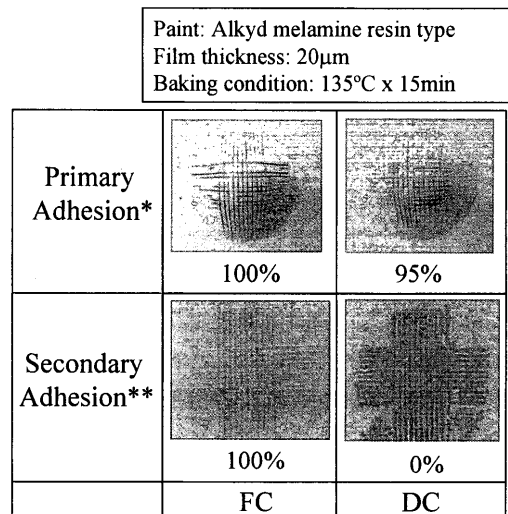


Fig. 15. Appearance of formed part after 90-degree bending test.



*; Painting ⇒ Cross cut and 7mm-Erichsen ⇒ Tape peeling

**; Painting ⇒ Dipping in 95°C water for 0.5 h ⇒ Cross cut ⇒ Tape peeling

Fig. 16. Appearances of Cr(VI)-free and chromate treated sheets after paint adhesion test.

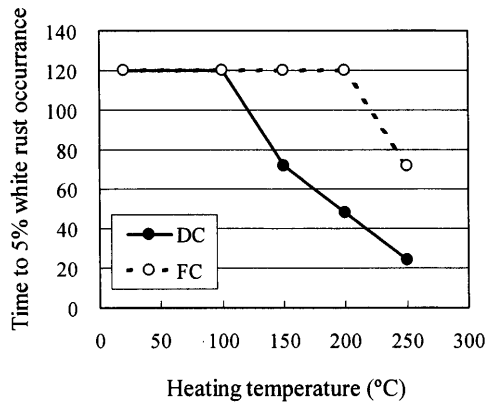


Fig. 17. Influence of heating on corrosion resistance of Cr(VI)-free and chromate treated sheets.

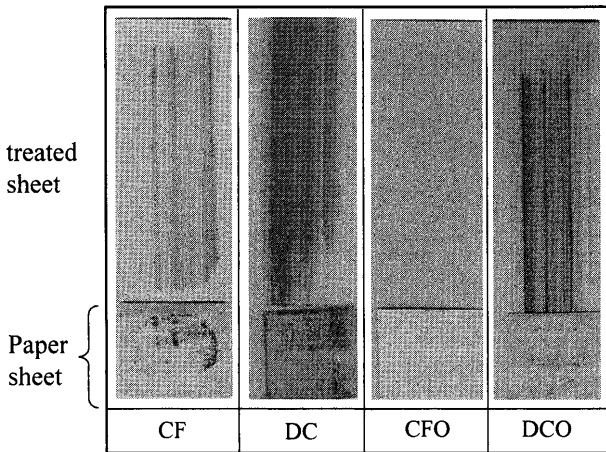


Fig. 18. Appearances of Cr(VI)-free and chromate treated sheets and the paired paper after abrasion test.

鋼板DCは、加熱温度が150°C以上で耐食性の劣化が認められた。これは、Cr(VI)含有化成皮膜中に残存しているCr(VI)化合物が加熱によりCr(III)化合物に還元されたため、耐食性が劣化したと考えられる。一方で、FCは200°Cまでは、耐食性の劣化は認められなかった。

3.8 耐アブレーション性

鋼板そのものや加工材を運搬等でハンドリングする場合、様々な接触による表面皮膜の損傷の可能性がある。ここでは、鋼板とダンボール紙との接触を想定した耐疵付き性の評価を試みた。

Fig.18には、供試材をボール紙と一定条件で擦り合わせ試験を行った後の鋼板表面とボール紙の外観を示した。鋼板表面の損傷が多い場合には、ボール紙表面への黒い付着物が多く観察された。(黒い付着物は、鋼板表面の皮膜成分およびめっき成分Znが主)有機耐指紋タイプFCOは、皮膜損傷もほとんどなく、ボール紙表面への付着もなく、優れた耐疵付き性を示した。

Table 3には、Cr(VI)フリー表面処理鋼板FC、FCOとCr(VI)含有化成処理鋼板DC、DCOの諸特性をまとめた。FCは、塗布型Cr(VI)含有化成処理鋼板DCに匹敵する耐食

Table 3. Properties of Cr(VI)-free and chromate treated sheets.

	Corrosion resistance*1	Anti-fingerprint*2	Chemical resistance*3	Paint adhesion*4	Abrasion resistance*5
FC	≥120hrs	0.5~0.7	0.4	100%	△
FCO	≥216hrs	0.2~0.4	5.8	100%	○
DC	≥120hrs	0.8~1.7	3.0	95%	×
DCO	≥216hrs	0.2~0.4	0.6	100%	×

*1; Time to 5% white rust occurrence at salt spray test (JIS-Z2371)
 *2; Color difference ΔE between before and after immersion in the artificial sweat
 *3; Color difference ΔE between before and after immersion in the alkaline degreasing solution, PK7170Z, at pH11.5
 *4; Ratio of remaining paint film at cross cut and 7mm Erichsen area after tape peeling
 *5; Evaluation by appearances of specimen and the paired papers after abrasion test

性と耐溶剤性、塗装密着性を有しており、FCOは、優れた耐疵付き性を具備していることが明らかとなった。

4. 結言

家電・複写機メーカーのグリーン調達制度導入の拡大に対応して、耐脱脂洗浄性に優れたCr(VI)フリー表面処理鋼板を開発した。開発材は、従来の塗布型Cr(VI)含有化成処理鋼板と同等以上の品質を得ることを考慮した。本開発では、高耐食性と良導電性の両立だけでなく、耐溶剤性、加工性、塗装密着性についても大幅に改善できた。また、耐熱性、すなわち加熱後の耐食性は従来の塗布型Cr(VI)含有化成処理鋼板よりも優れていることが明らかとなった。

また、有機耐指紋Cr(VI)含有化成処理鋼板は、優れた耐食性、加工性を示すだけでなく、有機耐指紋Cr(VI)含有化成処理鋼板より良好な耐疵付き性を有していることが明らかとなった。

文 献

- 1) T.Ichida: Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '98), ISIJ, Tokyo, (1998), 229.
- 2) A.Suda, T.Ogino, T.Miyawaki and S.Maeda: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **44** (1993), 841.
- 3) The European Parliament and the Council, Draft proposal for a directive on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, (June 2000).
- 4) N.Yoshimi, S.Ando, A.Matsuzaki, T.Kubota, T.Horisawa and K.Okamoto: *NKK Tech. Rep.*, No. 170 (2000), 29.
- 5) H.Kanai, M.Yamasaki, Y.Mori, K.Ueda, A.Morishita, H.Furukawa, M.Nakazawa, K.Ishizuka and R.Wake: *Nippon Steel Tech. Rep.*, No. 371 (1999), 43.
- 6) S.Umino, H.Ogata and C.Kato: *Kawasaki Steel Tech. Rep.*, **33** (2001), 24.
- 7) A.Morishita, Y.Miyakuchi, A.Takahashi, H.Kanai, Y.Mori, M.Nakazawa, K.Ishizuka and K.Tadokoro: Proc. 5th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '2001), C.R.M., Brussels, (2001), 229.
- 8) N.Yoshimi, S.Ando, A.Matsuzaki, T.Kubota and M.Yamashita: Proc. 5th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '2001), C.R.M., Brussels, (2001), 655.
- 9) 堀田幸雄, 佐藤由郎: 電磁波シールドの基礎, シーエムシー, 東京, (1986), 155.