

Cr(VI)フリー黒色鋼板の開発

西山 直樹*・樋貝 和彦*・尾形 浩行*・海野 茂*・加藤 千昭*

Development of Cr(VI) Free Type Black Colored Steel Sheet

Naoki NISHIYAMA, Kazuhiko HIGAI, Hiroyuki OGATA, Shigeru UMINO and Chiaki KATO

Synopsis : Black colored steel sheet, produced by treating with Cr(VI) treatment and resin on Zn-Ni electroplated steel sheet with a blackening process, has been successfully used for office automation equipment, audio equipment and household electrical appliances. Recently, in reply to the social requirement of eliminating Cr(VI), which is one of the environmentally un-friendly materials, Cr(VI) free treated blackening Zn-Ni electroplated steel sheet has been developed. Newly developed Cr(VI) free type black colored steel sheet consists of over 1 μm thick organic-inorganic composite film on black treated Zn-Ni electroplated steel sheet. This Cr(VI) free type black colored steel sheet shows the same appearance, corrosion resistance, change of color after press formation, friction coefficient, surface electrical resistance and resistance to alkaline degrease reagent to comparison with those of Cr(VI) type black colored steel sheet.

Key words : precoated product; environmental control; corrosion resistance; formability; lubrication.

1. 緒言

黒色鋼板は、電気Zn-Niめっきを特殊処理により黒色化（以下黒色化処理）した後にクロメート（Cr(VI)）、樹脂を塗布した表面処理鋼板¹⁻³⁾で、美しくかつ漆黒色の外観を有し、耐食性、意匠性に優れ、導電性を有していることから、事務用機器、音響機器、家電製品などに使用されている。

しかし、2000年6月に欧州で「廃電気電子機器回収(WEEE)指令に関する最終案」が発表され、新たに製造される電気電子製品に鉛、水銀、カドミニウム、六価クロム、臭素系難燃剤（PBBとPBDE）を使用することを2008年までに段階的に禁止することが決定したことなどから、近年、グリーン調達が進んで実施もしくは検討されてきており、黒色鋼板についてもCr(VI)フリー化の要求が高まってきている。

Cr(VI)フリー黒色鋼板にはCr(VI)を含有しないことはもちろん、現在使用されている黒色鋼板と同等の外観（黒色度、光沢度）、耐食性、導電性、加工性（摺動性、加工後の低色調変化）、耐脱脂性などの特性が要求されている。

筆者らは黒色化処理したZn-Niめっき上に水溶性樹脂と金属塩化合物の水溶液からなる塗料を塗布焼成することで、主にめっき表層に形成される無機皮膜層および有機被覆層からなる有機無機複合皮膜形成により、Cr(VI)を含まずに従来の黒色鋼板と同等の性能を有するCr(VI)フリー黒色鋼板の検討を行った。

本稿ではCr(VI)フリー黒色鋼板の構成と諸特性を従来の黒色鋼板と比較して報告する。

2. Cr(VI)フリー黒色鋼板の要求特性と皮膜設計

2.1 要求特性

Cr(VI)フリー黒色鋼板に要求される要求項目と目標特性値をTable1にまとめた。

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。このため、既に黒色鋼板を使用しているユーザーがCr(VI)フリー黒色鋼板に切り替えて使用する場合にも不具合が起こらないよう、Cr(VI)フリー黒色鋼板の特性を従来の黒色鋼板と同等にする必要があるため、諸特性の目標値は黒色鋼板ユーザーからの要求値を参考に決定した。

黒色度は明度の指標である L^* 値（表色系 $(L^*a^*b^*)$ ）；CIE（国際照明委員会）1976年提案）で評価を行い、目標値は L^* 値で25以下とした。

また、光沢度は鏡面反射角 60° での鏡面光沢度 $G_s(60^\circ)$ （JIS Z 8741）により評価を行い、目標値は $G_s(60^\circ)$ 35%以下とした。

耐食性は塩水噴霧試験（SST: JIS Z 2371）を120時間実施し、発生した白錆発生面積率で評価を行った。目標値をSST 120時間後の白錆発生面積率が5%以下とした。

また、黒色鋼板が使用される部品はプレス加工して製品化されることが多く、Cr(VI)フリー黒色鋼板においても表面の摺動性が良好であること、および加工を受けた摺動部の色調変化が小さいことが要求される。

摺動性は平面金型摺動試験での動摩擦係数 μ により評価を行い、動摩擦係数 μ の目標値は、無塗油の条件で0.2以

Table 1. Required properties of Cr(VI) free type black colored steel sheet.

Lightness	Gloss	Corrosion resistance	Lightness difference ΔL^* before and after press forming	Lubricity	Resistance to alkaline degrease reagent	Solvent resistance	Surface electric resistance
L^*	$G_s(60^\circ)$	White rust area after SST 120h		Friction coefficient (without lubricant oil)	CL-N364S (Produced by Nihon Parkerizing Corp.)	trichloroethylene	2-head method
≤ 25	$\leq 35\%$	$\leq 5\%$	≤ 2.0	≤ 0.2	$\Delta L^* \leq 0.1$	$\Delta L^* \leq 0.1$	$\leq 80\Omega$

下とした。

加工後の色調変化は深絞り試験機を用いて、ハット成形を行い、金型との摺動を受けていないハット頭頂部と摺動を受けた側壁部のそれぞれの L^* 値の差(ΔL^*)で評価を行った。目標値は ΔL^* 2.0以下とした。

さらにユーザーで加工される際、加工前にプレス油を塗布し、加工後にプレス油を脱脂処理する 경우가多く、脱脂処理によって皮膜の剥離、白化がないことが要求される。

ユーザーで使用される脱脂液には、アルカリ系の脱脂液と溶剤系の脱脂液があり、アルカリ系の脱脂液としてCL-N364S（日本パーカラライジング製）、溶剤系の脱脂液としてトリクロロエチレンを使用してそれぞれ脱脂処理を行い、脱脂処理前後の L^* 値の差 ΔL^* で評価し、 ΔL^* 0.1以下とした。

アースを必要とする部品に使用される場合、導電性が要求される。

導電性の評価は2探針法で表面抵抗を測定することで評価し、目標値は 80Ω 以下とした。

2.2 皮膜設計

上記要求特性を満たすため、Cr(VI)フリー黒色鋼板では、水溶性樹脂と金属塩化合物の水溶液からなる塗料を塗布焼成することで、皮膜を有機無機複合皮膜とした。

無機皮膜層は、塗布後に黒化処理された電気Zn-Niめっき層の溶解に伴って、主にめっき表層に形成する。

耐食性に影響を与える無機被覆層の緻密さは、黒化処理された電気Zn-Niめっき層の溶解速度に依存するため、塗料組成によってめっき層の溶解性を制御することで、緻密な無機被覆層が形成し、耐食性の要求特性を満たすことが可能となった。

有機皮膜層は黒色度、光沢度の外観特性や摺動性、加工後の色調変化、耐脱脂性の観点から水溶性樹脂の最適化を行った。

また、有機無機複合皮膜の塗布量を諸特性から最適化した。

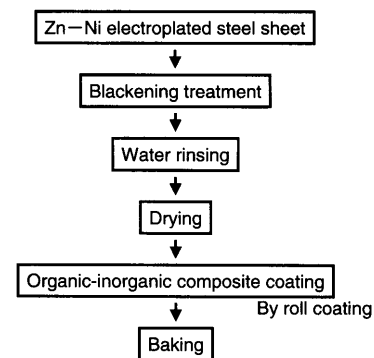


Fig. 1. Manufacturing processes of Cr(VI) free type black colored steel sheet.

3. 実験方法

3.1 供試材

電気Zn-Niめっきを行った低炭素Alキルド鋼冷延鋼板（JIS規格：SPCC）に陽極処理を行って黒色化処理⁴⁾した黒色化処理原板に、水溶性樹脂と金属塩化合物の水溶液からなる有機無機複合処理液を塗布し、熱風乾燥炉で18秒後の最高到達板温が 200°C となるように乾燥させ、有機無機複合Cr(VI)フリー皮膜を形成させたものを供試材とした。また、比較材として従来の黒色鋼板を用いた。

Fig.1にCr(VI)フリー黒色鋼板の処理工程を示した。

電気Zn-Niめっき鋼板を陽極処理によって黒色化処理を行い、水洗・乾燥後にロールコーターで有機無機複合処理液を塗布し、熱風乾燥炉で乾燥させた。

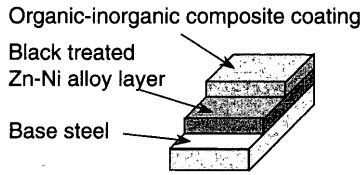
Fig. 2にCr(VI)フリー黒色鋼板と黒色鋼板の構成を示す。Cr(VI)フリー黒色鋼板はCr(VI)を含まない無機被覆と有機被覆の有機無機複合皮膜で構成され、従来の黒色鋼板と類似の皮膜構成となっている。

3.2 色調・光沢度

黒色度の指標として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（日本電色製）を用いて、JIS Z 8722に準拠し測定した。

測定は同一サンプルについて3箇所測定を実施し、3回

(a) Cr(VI) free type black colored steel sheet



(b) Cr(VI) type black colored steel sheet

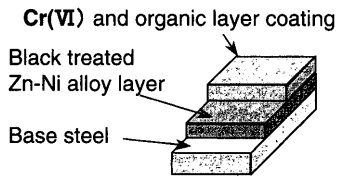


Fig. 2. Cross sectional view of black colored steel sheets.

の測定値の平均値を算出した。

光沢度は JIS Z 8741 の鏡面反射角 60° での鏡面光沢度 G_s(60°) を光沢計 VG2000 (日本電色製) を用いて測定した。

3.3 耐食性

鋼板を 50 mm×100 mm の大きさに剪断した後、端面部と裏面をポリエステルテープでシールして作製した耐食性評価用試験片を用いて、JIS Z 2371 に規定の塩水噴霧試験 (SST) を実施した。評価は塩水噴霧試験 120 時間後の白錆発生面積率 (%) より行った。

3.4 加工後色調変化

鋼板を 40 mm×100 mm の大きさに剪断した後、深絞り試験機 (エリクセン社製) を用いて、40 mm×40 mm の角頭ポンチを使用して、押え荷重 49 kN、絞り速度 60 mm/s の条件で加工を行い、ハット形状の加工サンプルを作製した。金型との摺動を受けていないハット頭頂部と摺動を受けた側壁部のそれぞれの L* 値を測定し、次式 (1) に従って ΔL* を算出した。

$$\text{加工後色調変化}(\Delta L^*) = \text{側壁部 } L^* \text{ 値} - \text{頭頂部 } L^* \text{ 値} \dots\dots\dots (1)$$

Fig. 3 に加工方法と測定方法を示した。

3.5 摺動特性

鋼板を 20 mm×120 mm の大きさに剪断した後、Fig. 4 に示した平面金型を使用し、押え圧 9.8 Mpa、引き抜き速度 20 mm/s の条件で平面金型摺動試験を実施し、動摩擦係数 μ を測定した。動摩擦係数 μ は次式 (2) により算出した。

$$\mu = P/2F \dots\dots\dots (2)$$

- μ : 動摩擦係数
- P : 押え圧
- F : 引き抜き荷重

3.6 耐脱脂性

アルカリ脱脂液として CL-N364S (日本パーカライジング製)、溶剤系脱脂液としてトリクロロエチレンを使用し、

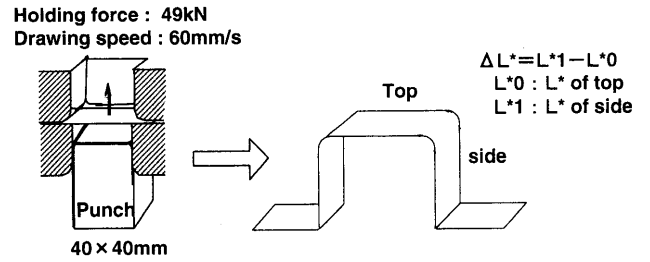


Fig. 3. Measurement of lightness difference ΔL* before and after press forming.

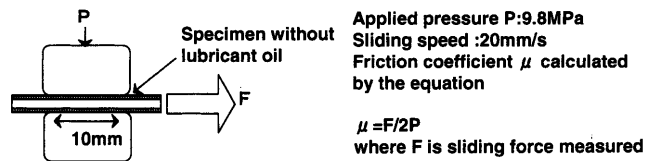


Fig. 4. Method for measuring friction coefficient.

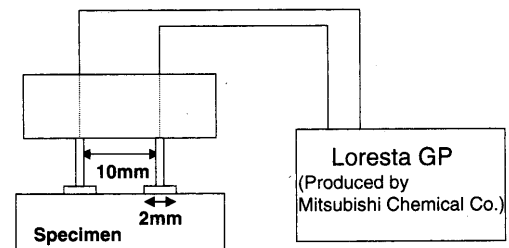


Fig. 5. Measurement of surface electrical resistance.

以下の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調査し、明度の変化を脱脂前後の L* の差 ΔL* を測定した。

A : CL-N364S (日本パーカライジング製)

処理条件 : 濃度 20 g/l, 温度 60°C, 浸漬時間 3 分

B : トリクロロエチレン

処理条件 : 蒸気脱脂 5 分

3.7 導電性

Fig. 5 に示したように、低抵抗率計ロレスタ GP (三菱化学社製) を用いて、2 探針法 (2 探針プローブ; ピン間隔 10 mm, ピン先直径 2 mm, ばね圧 240 g/本) により表面抵抗を測定した。同一サンプルについて 5 箇所測定を実施し、5 回の測定値の平均値によって評価した。

4. 結果

4.1 色調・光沢度

Fig. 6 に Cr(VI) フリー黒色鋼板と黒色鋼板の L* 値を測定した結果を、Fig. 7 に Cr(VI) フリー黒色鋼板と黒色鋼板の鏡面反射角 60° での鏡面光沢度 G_s(60°) を測定した結果を示す。Cr(VI) フリー黒色鋼板は L* 25 以下、G_s(60°) 35% 以下

L*	10	20	30
Cr(VI) free type black colored steel		■	
Cr(VI) type black colored steel		■	

Fig. 6. L^* value of Cr(VI) free type black colored steel and Cr(VI) type black colored steel.

Gs(60°)	10	20	30
Cr(VI) free type black colored steel		■	
Cr(VI) type black colored steel		■	

Fig. 7. Gs(60°) of Cr(VI) free type black colored steel and Cr(VI) type black colored steel.

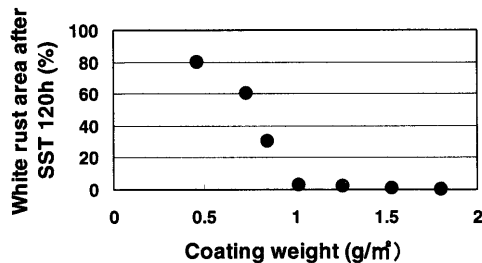


Fig. 8. Relationship between coating weight and corrosion resistance.

の目標を達成しているのがわかる。黒色鋼板と比較すると、明度 L^* は黒色鋼板と同程度、鏡面光沢度は黒色鋼板よりも若干高い値をとるがほぼ同レベルであることがわかる。

4.2 耐食性

Fig. 8に無機有機複合Cr(VI)フリー皮膜塗布量と塩水噴霧試験120時間後の白錆発生面積率(%)の関係を示す。無機有機複合Cr(VI)フリー皮膜塗布量1.0g/m²以上とすることで目標とする塩水噴霧試験120時間後の白錆発生面積率5%以下の耐食性を確保できることがわかる。

有機無機複合Cr(VI)フリー皮膜の皮膜付着量1.1g/m²のCr(VI)フリー黒色鋼板と黒色鋼板の塩水噴霧試験120時間後の白錆発生面積率は、Cr(VI)フリー黒色鋼板は3%、黒色鋼板の1%と黒色鋼板の方が若干耐食性に優れるが、有機無機複合Cr(VI)フリー皮膜の皮膜付着量1.1g/m²のCr(VI)フリー黒色鋼板は塩水噴霧試験120時間後の白錆発生面積率5%以下の優れた耐食性を有している。

4.3 加工後色調変化

Fig. 9にCr(VI)フリー黒色鋼板の有機無機複合Cr(VI)フリー皮膜塗布量と加工後色調変化 ΔL^* の関係を示す。

有機無機複合Cr(VI)フリー皮膜付着量1.0g/m²以上で目標とする ΔL^* 2.0以下となることがわかる。

Fig.10にCr(VI)フリー黒色鋼板と黒色鋼板のハット成形後に金型との摺動を受けていないハット頭頂部と摺動を受

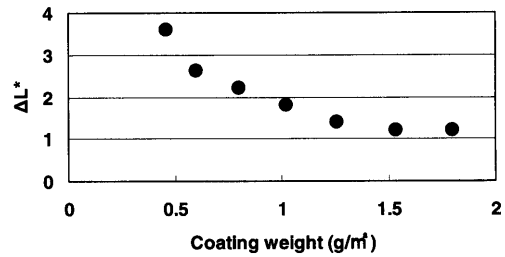


Fig. 9. Relationship between coating weight and lightness difference ΔL^* before and after press forming.

ΔL^*	1.0	2.0	3.0
Cr(VI) free type black colored steel		■	
Cr(VI) type black colored steel		■	

Fig. 10. Lightness difference ΔL^* before and after press forming.

μ	Without lubricant oil		
	0.05	0.10	0.15
Cr(VI) free type black colored steel		■	
Cr(VI) type black colored steel		■	

Fig. 11. Frictional coefficient of Cr(VI) free type black colored steel and Cr(VI) type black colored steel.

けた側壁部のそれぞれの L^* 値の差 ΔL^* を示した。Cr(VI)フリー黒色鋼板は目標とする ΔL^* 2.0以下の値をとり、黒色鋼板と同レベルの優れた加工後色調変化を有している。

4.4 摺動特性

押え荷重98kN、引き抜き速度20mm/s、無塗油の条件下で平面金型摺動試験を実施し、有機無機複合皮膜塗布量1.0~1.2g/m²のCr(VI)フリー黒色鋼板と黒色鋼板の動摩擦係数 μ を測定した結果をFig.11に示す。Cr(VI)フリー黒色鋼板の動摩擦係数 μ は目標値である0.2以下の値をとり、黒色鋼板とほぼ同等の摺動性を有することがわかる。

4.5 耐脱脂性

Cr(VI)フリー黒色鋼板をアルカリ脱脂液CL-N364Sへ3分間の浸せき脱脂、または溶剤脱脂液トリクロロエチレンで5分間の蒸気脱脂を行い、皮膜の剥離の有無を目視で、外観変化を ΔL^* 値で評価した結果、アルカリ脱脂処理、溶剤脱脂処理のいずれの脱脂処理においてもCr(VI)フリー黒色鋼板、黒色鋼板ともに皮膜の剥離はなく、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。

4.6 導電性

Fig.12に有機無機複合Cr(VI)フリー皮膜塗布量と表面抵抗値の関係を示す。有機無機複合Cr(VI)フリー皮膜の皮膜

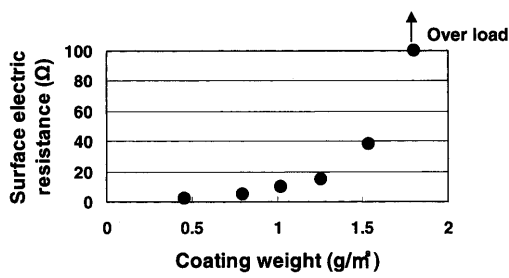


Fig. 12. Relationship between coating weight and surface electric resistance.

Surface electric resistance(Ω)	0	10	20
Cr(VI) free type black colored steel		■	
Cr(VI) type black colored steel		■	

Fig. 13. Surface electric resistance of Cr(VI) free type black colored steel and Cr(VI) type black colored steel.

付着量 1.6 g/m² 以下で目標値とする 80 Ω 以下の表面抵抗値となることわかる。Cr(VI)フリー黒色鋼板と黒色鋼板の

表面抵抗値の関係を Fig.13 に示す。

有機無機複合皮膜塗布量 1.0~1.2 g/m² の Cr(VI)フリー黒色鋼板の表面抵抗値は黒色鋼板と同様の値をとり、導電性は黒色鋼板と同レベルである。

5. 結言

黒化処理した電気 Zn-Niめっき上に有機無機複合 Cr(VI)フリー皮膜を皮膜塗布量 1 μm 超塗装した Cr(VI)フリー黒色鋼板を開発した。本鋼板は従来の黒色鋼板と同等の外観、耐食性、加工後色調変化、摺動性、耐脱脂性、導電性を有しており、黒色鋼板を Cr(VI)フリー化した代替材料としての十分な性能を有していることが確認された。

文 献

- 1) S.Ikeda, N.Suzuki, K.Matsushita, S.Tsuchiya and S.Sugisawa: *Sumitomo Met.*, **39** (1987), 76.
- 2) T.Shiota, N.Suzuki, S.Bandou and Y.Hosoda: *Sumitomo Met.*, **45** (1993), 129.
- 3) K.Mochizuki: *Kawasaki Steel Giho*, **31** (1999), 34.
- 4) K.Kikuchi, S.Suzuki, C.Tada and K.Mochizuki: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 1424.