

世界をリードし地球環境に貢献する高機能表面処理鋼板

Advanced Coated Steel Sheets with Excellent Functions to Satisfy Ecological Requirements

実川 正治 鉄鋼事業部 薄板セクター部 部長
山下 正明 総合材料技術研究所 表面処理研究部 部長 工博

Masaharu Jitsukawa
Masaaki Yamashita

当社では多様な顧客要望を的確に捉えた、各種表面処理鋼板を開発している。本稿では、自動車、家電、建材、容器の各分野において当社が独自に開発した表面処理鋼板の開発・商品化を述べ、さらに近年注目されている環境調和を目指したクロムフリー鋼板を紹介する。

A range of new coated steel sheets has been developed in response to customer demand for superior performance. This paper describes a number of these new, coated steel sheets developed by NKK, designed specifically for automobile bodies, electrical appliances, construction, and can-making. Chromium-free coated steel sheets aimed at satisfying ecological requirements are also introduced.

1. はじめに

1961年に現京浜製鉄所水江地区において連続溶融亜鉛めっきライン（No.1 CGL）が稼動したことが当社の表面処理鋼板の歴史の始まりである。その翌年に連続電気錫めっきライン（ETL）が稼動し、その後1990年代初頭にかけて同地区に、No.2, 3, 4 CGL, 連続塗装ライン（No.1, 2, 3 CCL）が建設された。一方、福山製鉄所は1966年に連続電気亜鉛めっきライン（No.1 EGL）が最初に稼動し、続いて1971年にはNo.1 ETLとNo.1 CGLが、その後No.2, 3, 4, 5 EGL, No.2, 3CGL, ティンフリースチールライン（No.1, 2 TFS）が建設され、現在では当社の表面処理鋼板の主力工場となっている。

当社では、薄板の主要用途である自動車、家電、建材、容器などの各分野で、防錆強化を中心として、品質向上、高機能・多機能化の要求に応え、多様な表面処理鋼板を開発・商品化し、需要の増大に対応してきた。本稿では、多様な需要要望に的確に対応して開発・商品化した、自動車、家電、建材、容器の各用途向け表面処理鋼板および環境調和を目指した最新表面処理技術を紹介する。

2. 表面処理鋼板の研究開発

2.1 自動車用表面処理鋼板

1960年代、北米・北欧などの積雪地帯で冬季の交通確保のために路上散布される融雪塩の量が増すにつれて、車体腐食という社会問題が深刻化してきた。1976年、カナダ政府は自動車の防錆品質の基準を提示し、これが契機となって各自動車メーカーは防錆保証期間を設定するようになった。

この保証期間は Fig.1 5年5ヶ月；蒋 契機と鞍防錆仕様が設定されている。

このような、車体防錆強化への社会的ニーズを背景に、当社は特徴ある自動車用表面処理鋼板を開発し、お客様に提供してきた。本節では、当社が世界に先駆けて開発した商品およびそれらの製造技術について紹介する。

2)。一方、後者は電気亜鉛めっき鋼板UZに熱処理を施したZn-Fe合金めっき鋼板であり、優れた塗装性および塗装後の耐食性を特徴とした。

これらの商品は、当時欧米で採用されていた亜鉛めっき鋼板と比較してプレス成形性や溶接性に優れるため車両の生産性を重視する国内自動車メーカーのニーズに適合するとともに、以下に述べるZn-Fe系やZn-Ni系など1980年代に隆盛を極める自動車用合金電気めっき鋼板開発の引き金になった点でその意義は深い。

電気亜鉛めっき鋼板UZを熱処理しZn-FeとしたUZAに対し、電気めっきライン（EGL）内でZn-Fe電気めっき皮膜を直接製造する技術開発を行い、EZA³⁾ならびにEZBを開発した。前者は15~25%Feを含有するZn-Fe電気めっき皮膜であり、UZAと同等の優れた塗装後耐食性を示す。

当時の車体防錆は消費者の目に直接触れない内板が主体

Fig.1 NKK's coated products for vehicle application

であり、外板にはめっき面でのカチオン電着塗装時の塗装欠陥（クレータリング）を防止するために、片面めっき鋼板（非塗装面にのみめっきを施した鋼板）が採用されていた。EZB は 2 層めっき鋼板であり EZA の上層に Fe 含有量の高い Fe-Zn 電気めっき皮膜を付与したもので、耐食性ととも耐水密着性・耐 ED クレータリング性に優れることを特徴とする（Fig.2）⁴⁾。鋼板に 2 層のめっきを施し、それぞれの層に異なる役割を分担させるという斬新な概念⁵⁾は、その後の自動車用表面処理鋼板開発に大きく影響を与えたことは特筆に値する。おりしも防錆基準の強化に適合するために、それまで用いられていた片面めっき鋼板から両面めっき鋼板への転換が図られる時期であった。EZB の優れた耐 ED クレータリング性は両面めっき鋼板の外板への採用を初めて可能にした。

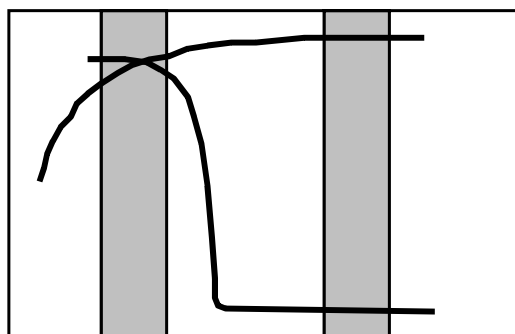


Fig.2 Relationship between performance and iron content in the Zn-Fe coating

2.1.2 薄膜有機複合被覆鋼板 (EZN-UC)

1970 年代、クロメート処理を施した冷延鋼板に亜鉛粉末含有塗膜を塗布した、ジクロロメタルが自動車用鋼板として採用された。ジクロロメタルは裸耐食性に優れるため、電着塗装の付き廻りが不十分な袋構造部の防食に有効であると考えられたが、プレス成形時の塗膜剥離やそれに伴う耐食性の低下、さらには溶接性の劣化など多くの問題が顕在化してきた。

当社はこれらの問題点を解決するとともに、耐食性の更なる向上をも意図し、全く新しい観点から薄膜有機複合被覆鋼板 EZN-UC を他社に先駆けて開発、1985 年に商品化した⁶⁾。この皮膜の特徴は、Fig.3 に示すように、(1) 有機複合シリケート皮膜のバリア効果、(2) クロメート皮膜の不動態化効果、および(3) Zn-Ni 電気めっき皮膜の防食効果を組み合わせることにより厚さ約 1 μm の薄膜有機被覆で高耐食化を実現、さらにプレス成形性や溶接性を飛躍的に向上させた点にある。本商品は、その後低温焼付可能で耐食性をさらに向上させた EZN-UC II の開発に繋がり、現在に至っている。

2.1.3 合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (PZA, PZB, PZM)

Big 3 の防錆目標『10-5-2-1』『10 年間孔あき腐食無し、5 年間ボデー表面錆無し、2 年間エンジンルーム内錆無し、1 年間足廻り部品の錆無し』に適合させるために、我が国の自動車メーカーは 1980 年代後半、さらなる防錆強化の方針を打ち出した。それまで Zn-Fe 電気めっき鋼板（20g/m²（膜厚換算：2.8 μm））を採用していたメーカーは比較的容易に厚目付け化が可能な合金化溶融亜鉛めっき

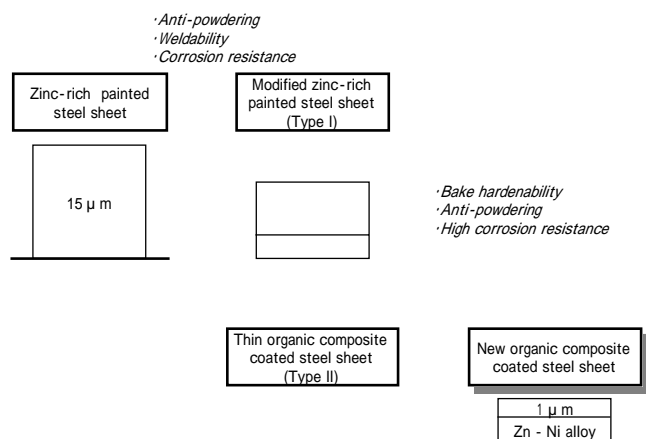


Fig.3 Flow diagram for the development of new organic composite coated steel sheets

鋼板 (Zn-Fe 溶融めっき鋼板: 付着量 60g/m²: 膜厚換算: 8.4 μm) を採用し、薄膜有機複合被覆鋼板 (20g/m² (膜厚換算: 2.8 μm)) を採用していたメーカーは Zn-Ni 電気めっき皮膜の厚目付け化 (30g/m² (膜厚換算: 4.2 μm)) で対応した。

連続溶融亜鉛めっきライン CGL で製造される合金化溶融亜鉛めっき鋼板 PZA は、めっき原板を還元焼鈍した後、還元雰囲気中をめっき温度まで冷却し、溶融亜鉛に浸漬、さらに合金化処理と称する熱処理を施すことにより製造される。また、2 層合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (PZB, PZM) はライン内で PZA の上層に Fe 含有量の高い Fe-Zn 電気めっき皮膜を付与した商品である。

PZA を自動車外板に初めて適用するためにはいくつかの課題が存在した。表面品質上の課題に対し、当社は最新鋭の福山 No.2 CGL を建設し、各種の設備対応および品質管理を実施することにより、外板品質を満足する商品の安定製造を可能にした⁷⁾。これらの技術は 1992 年および 1993 年に稼働した福山 No.3 CGL および京浜 No.4 CGL にも生かされ、各方面の需要家から良好な評価を受けている。

一方、厚目付け化に伴い、皮膜品質上の課題も顕在化した。皮膜の付着量が増すと、プレス成形時に皮膜が剥離するいわゆるパウダリング現象が起り易くなり、さらに皮膜構造の影響を受けて摺動性が劣化し易くなるなどプレス成形に関する問題点が明らかとなってきた。

当社は CGL 内で皮膜が形成される過程で起きる Fe-Zn 合金化反応に関し、詳細に基礎研究⁸⁾を行うとともに、福山 No.2 CGL 建設にあたり、皮膜制御、安定化に向けた各種の設備対応を実施し、お客様のニーズに合致した商品を再現性よく安定的に製造する技術をいち早く確立した。上記基礎検討の一部は、日本鉄鋼協会よりその学術的意義が認められ、依論文賞を授与されている。

さらに、PZA のプレス成形性をさらに向上させることを

目的に、当社は Ni 系無機潤滑皮膜を付与した PZA-N を商品化し、その優れた品質 (Fig.4) により、お客様から好評を得ているが、詳細については第 3 章で紹介する。

Fig.4 Relationship between formable range of steels and r-value

当社は、高度化するお客様のニーズに適確に応える商品を安定的に供給するため、製造技術についても率先して新技術を開発してきた。最新技術の導入例として、電気めっきプロセスにおける酸化イリジウム被覆電極の採用、溶融めっきプロセスにおける直火加熱炉、高周波誘導加熱炉の採用などがある。このような数多くの新技術開発により多くの特徴ある商品が生産されている。

さらに、他社に先駆けて積極的に展開している実車解体調査結果に基づく、当社の腐食評価・解析技術は、今後も高度化する自動車用新表面処理鋼板開発の一翼を担うばかりでなく、お客様からも高い評価を得ている。

2.2 家電用表面処理鋼板

当社では、家電製品などの防錆品質の向上や高機能化の動きに対応して、内装部品を対象に、主に無塗装化を狙いとした亜鉛系めっき鋼板表面に無機/有機系極薄膜を被覆した高機能化成処理鋼板を開発するとともに、外装部品を対象に、ポストコート省略を狙い亜鉛系めっき鋼板を下地とするプレコート鋼板の開発を活発に行ってきた。

2.2.1 高機能化成処理鋼板

化成処理鋼板とは、従来、主にリン酸塩処理やクロメート処理などの無機系化成処理皮膜を形成させた亜鉛めっき鋼板を意味していた。近年、家電製品の高機能化の要求に対応し、化成処理鋼板の多様化が進み、「化成処理鋼板とは、亜鉛系めっき鋼板の表面に、有機・無機系皮膜 (1~2 μm) を形成することにより、耐食性を基本として、塗装性、耐指紋性、潤滑性、着色などの各種機能を付与した鋼板」と位置付けられている⁹⁾。

(1) 高機能化成処理鋼板の開発経緯 (Fig.5)

高耐食性鋼板 UZ-NX は、電気亜鉛めっき鋼板の表面に反応型クロメート処理 + 有機複合シリケート樹脂皮膜 (アクリル-エポキシ-シリカ系)¹⁰⁾を形成させた表面処理鋼板

(2) シリカによる腐食抑制機構

当社では、こうした商品開発とともに、化成処理分野での基礎的な検討にも注力してきた。耐指紋性鋼板や高耐食鋼板の上層有機樹脂薄膜中には、耐食性の向上を目的として超微粒子シリカ（コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、シリカゾル）が添加されている。シリカは、塩化物イオンが存在する腐食環境下で防食効果が認められ、特に乾湿が繰り返されるような腐食環境下で防食効果が顕著である¹⁷⁾。これは主に、腐食抑制に効果的な塩基性塩化亜鉛の生成を、シリカが促進しているためと考えられる¹⁸⁾。さらに腐食環境下でシリカは、オルソケイ酸として微量溶解することにより、ケイ酸イオンとめっき層から溶解した Zn^{2+} イオンとの間に不溶性の塩が形成され、これがバリアとなって腐食の抑制に寄与しているものと推定される¹⁸⁾。

2.2.2 塗装鋼板（プレコート鋼板）

家電用プレコート鋼板は、家電メーカーの塗装プロセスの合理化のみでなく、環境問題との関わりの中でその重要性がますます高まっている。当社は、1988年に家電用プレコート鋼板製造のためのCCLを新設、高品質な家電用プレコート鋼板「NKKエクセルコート」を商品化した。1998年にはポリエステル樹脂に、特殊な液晶性化合物を導入することにより、塗膜硬度と加工性を両立させた新塗膜を有する新プレコート鋼板「ジオフレックス」を開発商品化した。高度の加工性と耐傷付き性という相反する性質を始めて両立した¹⁹⁾。なお、「ジオフレックス」は1999年度日本塗装技術協会技術賞を受賞した。また、特殊樹脂の作用により高度な耐熱性・非粘着性を実現した「ルビコート」、抗菌プレコート鋼板などの種々の機能を付与したプレコート鋼板の開発商品化を行ってきた。プレコート鋼板には耐食性付与の目的で下地化成処理および下塗り塗膜に6価クロム化合物が使用されているが、最近ではクロメートを使用しないプレコート鋼板の要望が高まり、耐食性要求レベルの低い用途では一部実用化が始まっている。当社は独自のクロムフリー塗膜設計により家電用プレコート鋼板に必要とされる加工性と耐食性を高度に両立させた「クロムフリーエクセルコート」を開発した。今後、本プレコート鋼板により環境調和への本格的な対応を図っていく。

2.2.3 今後の家電用表面処理鋼板の展望

最近、地球規模の環境対策が重要視されるようになり、家電メーカーにおいても、自社の製品に使用する材料について、独自に「グリーン調達基準」を設定し、リサイクル・省エネ・地球環境保全に対し、積極的に取り組む姿勢を打ち出す動きがある²⁰⁾。このグリーン調達基準の有害化学物質リストの中には、「6価クロムおよびその化合物」が、削減対象物質に挙げられている場合がある。当社では、環境規制の強化に対応して、クロメートを使用しない有機・無機複合系化成処理鋼板の開発に積極的に取り組んでおり、

1998年には耐食性と導電性を高度なレベルで両立させた「ジオフロンティアコート」を開発した。その詳細については4章に後述するが、今後、一般化成処理鋼板および

量のクロム水和酸化物を析出させるクロム酸化処理を採用している。島状錫の存在は、耐糸状錆性に有効であり、クロム酸処理皮膜は、塗膜下での酸素過電圧を増大させ、酸素の還元（カソード）反応を抑制するため、耐食性の改善に有効となっている

本材料の皮膜構造を Fig.9 に示す。PET フィルム表面(内容物に接する部分)に、界面活性作用を持った植物油(食品添加物)がわずかに添加された薄い層を設けている。本材料は、まず米国で食品缶詰として実用化され、現在、使用が拡大している

2.5 耐食性評価技術

腐食促進試験法は表面処理鋼板開発の必須の試験法である。1980 年ごろまでは表面処理鋼板の腐食試験法といえば塩水噴霧試験 (Salt Spraying Test) であ 4 ? pP

粃

(2) 一般缶用ラミネート鋼板³⁸⁾

18 リットル、ペール缶に代表される一般缶分野においても、従来の塗装缶から、環境に配慮して、ラミネート缶への転換が要望されている。一般缶では、酸性からアルカリ性までの広範囲な pH 領域の内容物が充填される。そこで、化学的に安定なポリプロピレン (PP) フィルムを適用した新しいラミネート鋼板を開発し、実用化した。

Fig.10 にこの材料の構造を示す。下地に TFS を用い、新たに設計した 2 層 PP フィルムを熱融着によって積層させている。2 層フィルムの表層側には、印刷焼付けなどの耐熱性の観点から、融点の高い PP を配置している。

PP は、もともと難接着性であることから、接着層を設けている。この接着層には、酸変性により接着性を付与した PP に変性ポリエチレン (PE) を適量混入した組成の樹脂を用いた。変性 PE を混入することで、熱融着時の溶融濡れ性が改善するため、TFS との界面での密着力が増大する。これによって、高い密着力と、内容物に対する優れた耐食性を得ている。

3. 自動車用高潤滑

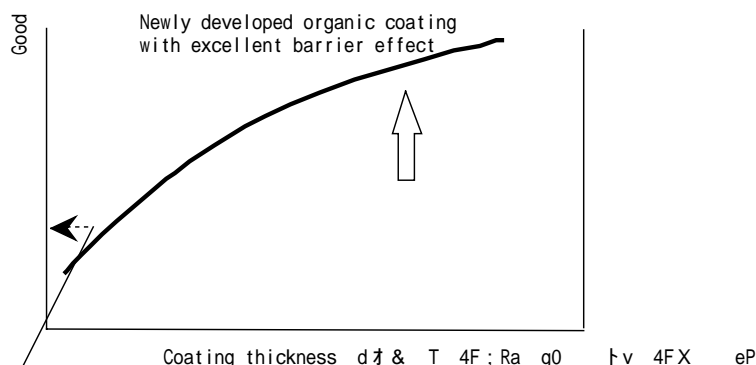


Fig.14 Formable range of PZA-N

Table 1 に PZA-N の実用品質を PZA および PZB と比較して示す。PZA-N は、PZB と同等の良好な潤滑性を極薄潤滑皮膜で達成した結果、PZB と比較して大幅に製造コストを低下させた。さらに、スポット溶接性および接着剤適合性が向上しており、耐食性、塗装性などの実用特性は、PZA と同等である。

Table 1 Performance of PZA-N

4.2 開発品の特徴

Photo 4⁴⁸⁾に、塩水噴霧試験 (SST) 72 時間後、およびアルカリ脱脂した後に SST を実施した外観写真を示す。GF は、クロメート処理鋼板と同様、優れた耐食性を有している。

また、アルカリ脱脂後においても、耐食性がほとんど劣化せず、優れた特性を保持している。一方、皮膜の膜厚が薄いことから、導電性、溶接性が格段に優れている。大手複写機メーカー(株)リコーが鉄鋼 4 社のクロムフリー鋼板のスポット溶接性を評価した結果、GF が No.1 の性能との高い評価を得た (Fig.16)⁵¹⁾。このほか、耐指紋性、塗装性にも優れた特性を発揮する。

併せて、無塗油で難成形部品のニーズに対応して、潤滑性を付与した「ジオフロンティアコート - タイプ L」(GF-L) も開発した。

4. 高機能クロムフリー化成処理鋼板「ジオフロンティアコート」の開発

当社は、高機能クロムフリー化成処理鋼板「ジオフロンティアコート」(以下、GF と略記する)を開発・工業化した⁴⁸⁾⁻⁵⁰⁾。

4.1 独自の新規有機複合皮膜の特徴

一般に、有機複合皮膜の膜厚を増加させることにより耐食性は向上するが、導電性、溶接性は低下する。良好な導電性を確保するためには、1~2 μ m レベル以下の薄膜であることが必要であるが、従来のクロムフリー技術では、耐食性を確保するためには膜厚を 3 μ m 以上にする必要があり、導電性が劣っていた。

GF の開発では、以下の独自技術からなる有機複合皮膜の開発によって世界で初めて薄膜で高度な耐食性を実現し、耐食性と導電性を高度に両立させた (Fig.15)⁴⁸⁾。

- (1) 高バリア性を有する独自の特殊キレート変性エポキシ樹脂
- (2) 自己補修性を有する独自の無機系防錆添加剤

27)