

優れた耐食性と導電性を両立する 無機高分子皮膜「eNano[®]コート」の開発

松崎 晃¹⁾ 松田 武士²⁾ 金子里江²⁾ 土本和明²⁾

1. はじめに

(1) デジタル化進展に伴う化成処理鋼板の課題

家電・OA 製品などの電機向けに用いられる鋼板には、美麗な外観や鉄の赤錆を抑制するために電気亜鉛めっきが施されている。さらに亜鉛めっきの白錆抑制を目的に、亜鉛めっき上に六価クロムによる化成処理を行ったクロメート皮膜が適用されてきた⁽¹⁾。しかし、RoHS 指令を代表とする製品環境規制を背景に、六価クロムを含有する製品の使用が禁止され、国内鉄鋼メーカー各社は世界に先駆けて六価クロムを使用しない化成処理を開発、電機用クロメートフリー化成処理鋼板として商品化し、2000年代前半までに置き換えが完了した⁽²⁾。

化成処理鋼板が多用される電子回路を有す家電・OA 製品は国別に漏洩電磁波レベルが規定され、適合認定を得た上で出荷可能となるが、IT 機器が誕生した2000年後半からのデジタル化や CPU 高周波数化の進展⁽³⁾と共に適合不適格となるケースが多発していた。これは電磁波漏洩対策として用いられる金属製シールドボックスの箱と蓋の電气的非接触部(隙間)から電磁波が漏洩するためであり⁽⁴⁾、対策として箱と蓋の間にニッケル製ガスケットを挟むなどが行われている。しかし、この対策はコストアップに繋がるため、鋼板側からの改善策、すなわち、電流通電部が多い化成処理鋼板が求められていた。

(2) eNano[®]コートのコンセプト

クロメート皮膜では六価クロムが自己補修性とバリア性による耐食性と亜鉛との密着性を発現していた。一方、従来クロメートフリー皮膜は、①亜鉛めっきと化成処理液中の酸成分の反応生成物である難溶性金属塩層によるめっきとの密着性や自己補修性、②めっき/化成処理皮膜界面に存在する難溶性金属塩層上部に存在する有機樹脂成分によるバリア性の

相乗効果を設計思想としていた⁽⁵⁾⁽⁶⁾(図1(a))。ところで、基板となる電気亜鉛めっき鋼板は六方晶に基づく凹凸を有し、その上層に形成される化成処理皮膜はその凹凸に起因して薄膜部と厚膜部が形成される。このうち、薄膜部が電流通電部となりシールドボックスの電磁波シールド性能を決定づける(図1(b))。しかし、従来クロメートフリー皮膜では、難溶性金属塩層形成のため亜鉛の溶解反応が必須となり、凹凸の平坦化によって薄膜部が減少するため、電流通電部を増やすためには膜厚を薄くする必要があるが、同時に耐食性が低下する。そのため、皮膜厚の適正化により耐食性と導電性の適度な両立を成し得ていたが、そのレベルには限界があった。

そこで筆者らは、従来クロメートフリー皮膜の設計指針を抜本的に見直すため、主に金や銀などを基板として耐食性や密着性を含む機能創製が行われている自己組織化単分子膜(SAM)を亜鉛上に形成させ、その耐食性発現機構を検討した。その結果を踏まえ、酸成分による亜鉛の溶解反応を用いることなく耐食性と密着性を有す無機高分子皮膜 eNano[®]コートを開発、従来相反性能とされていた耐食性と導電性(電磁波シールド性)を高度に両立することに成功した。eNano[®]コートを主成分として、① IT 機器向けに樹脂の添加などにより高機能化成処理鋼板、② 白物家電向けに潤滑剤の添加などにより多機能化成処理鋼板⁽⁷⁾を商品化した。また、従来クロメートフリー皮膜では実現不可能であった有機樹脂フリーでも優れた耐食性を発揮する利点を生かし、近年クロ

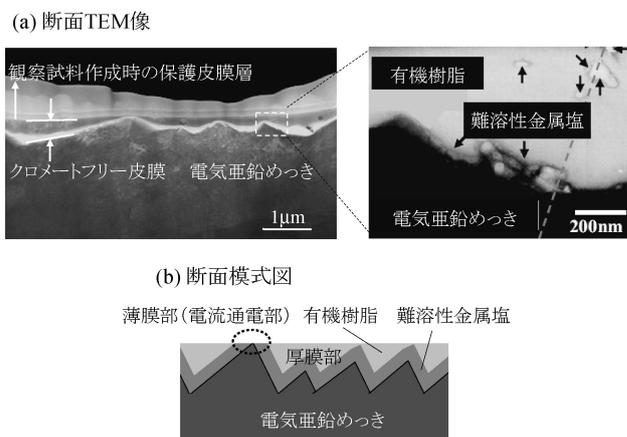


図1 従来クロメートフリー皮膜の断面構造。

* JFE スチール(株)スチール研究所
1)機能材料研究部；部長 2)表面処理研究部；主任研究員
Development of Inorganic Polymer Coating “eNano[®] Coat”
Satisfying High Corrosion Resistance and High Electrical Conductivity; Akira Matsuzaki*, Takeshi Matsuda*, Rie Kaneko* and Kazuaki Tsuchimoto*(*JFE Steel Corporation, Steel Research Laboratory)
2017年11月10日受理[doi:10.2320/materia.57.75]

メートフリー化が求められている③建材用化成処理鋼板にも展開し、商品化に成功した。いずれも eNano®コート の有す高バリア性発現成分であるシリケート化合物の脱水縮合反応を活用することで、従来クロメートフリー皮膜よりも形成温度の大幅な低温化を達成し、省エネルギー化による環境負荷の低減や当社商品設計並びに適用プロセスの拡大にも貢献している。

本稿では、eNano®コート の開発の考え方と品質性能及びそれを活用した商品開発と今後の展望について紹介する。

2. 相反する耐食性と導電性を満足する皮膜設計指針

(1) SAM 基礎研究に基づく新たな皮膜設計指針

亜鉛の溶解反応を使うことなく、密着性、自己補修性及びバリア性を実現する皮膜設計指針を新たに構築するため、SAM の耐食機構を検討することとし、代表的なチオール化合物を用いた。チオール基が亜鉛と共有結合することを XPS で確認した上で、1 分子中のチオール基数と耐食性の関係を調査した。その結果、単官能チオールに比べ三官能チオールの耐食性が顕著に向上することがわかり(表 1)、亜鉛めっき表面との共有結合と多官能化合物の三次元架橋構造により密着性とバリア性が発現し、耐食性向上に極めて有効である知見を得た⁽⁸⁾。

次に、自己補修性を得るための基礎研究として、各種防錆剤を添加した樹脂皮膜の加工部及びカット部の耐食性を調査した。その結果、リン酸亜鉛とケイ酸カルシウムの複合添加により、下地金属の腐食反応をトリガーとして保護皮膜を形成する自己補修効果が確認された⁽⁹⁾。

(2) eNano®コート の開発

これらの知見をもとに、密着性付与のために亜鉛めっきと共有結合し、バリア性に寄与する緻密な三次元架橋構造を得るため、独自のシリケート化合物とナノシリカの複合化を行った。このシリケート化合物は亜鉛めっき表面の水酸基との脱水縮合反応によって共有結合し、同時にナノシリカとの三次元架橋反応も進行するため、低温乾燥でも優れた密着性と

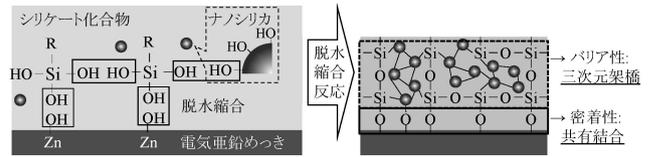


図 2 脱水縮合反応を活用した密着性、バリア性付与。

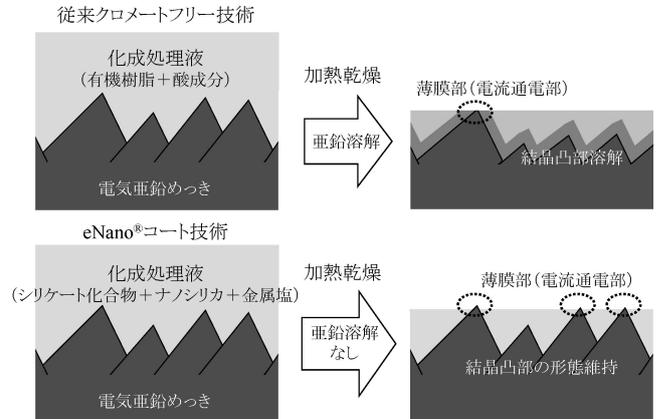


図 3 eNano®コート の導電性発現メカニズム。

バリア性を発現出来る(図 2)。

さらに、腐食反応をトリガーとして自己補修性を発現する金属塩⁽¹⁰⁾を複合化することで薄膜部での耐食性を確保させ、無機高分子皮膜 eNano®コートを開発した。eNano®コートは化成処理液中に酸成分を含まないため、亜鉛めっき結晶凸部の形態維持が可能となり、成膜後も多くの薄膜部が形成され、優れた導電性も実現した(図 3)。

3. eNano®コート の品質性能

表 2 に eNano®コート と従来クロメートフリー皮膜の同一膜厚における表面 SEM 像、導電性及び耐食性試験の結果を示す。四探針法による従来皮膜の導通率は 30% であるのに対し eNano®コートは 100% であり、それぞれの表面 SEM 像を比較すると、eNano®コート の亜鉛めっき結晶凸部(電流通電部)がより多く存在していた。また、従来皮膜の塩水噴霧試験ではカット部から白錆が発生しているのに対し、eNano®コートはカット部においても白錆が発生せず、優れた耐食性を有していた。

さらに eNano®コートは、脱水縮合反応で亜鉛めっきとの共有結合及び三次元架橋反応が進行するため、乾燥温度が 100℃以下でも優れた耐食性を発揮する(図 4)。このため、eNano®コート を皮膜主成分として用いる事により、従来皮膜では困難であった低温乾燥化も可能となり、省エネルギー化による環境負荷の低減も可能となった。

4. eNano®コート を活用した商品開発と今後の展望

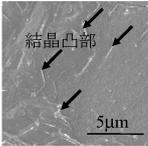
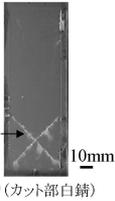
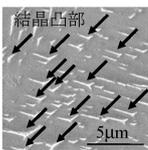
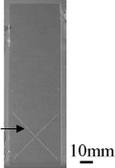
(1) 高機能化成処理鋼板「エコフロンティア™JN2」の開発

表面自由エネルギーを低減する有機樹脂を eNano®コート

皮膜成分	皮膜構造	耐食性*
単官能チオール	<p>SH</p> <p>→ 密着性: 共有結合</p>	<p>10mm</p> <p>×(全面白錆)</p>
三官能チオール	<p>SH</p> <p>SH</p> <p>SH</p> <p>→ バリア性: 三次元架橋</p> <p>→ 密着性: 共有結合</p>	<p>10mm</p> <p>○(白錆なし)</p>

※: 塩水噴霧試験24時間後の外観写真

表2 eNano[®]コートの表面形態と品質性能.

表面SEM像 (加速電圧 0.5kV)	品質性能	
	導電性 ^{※1} (導通率)	耐食性 ^{※2}
従来クロメート フリー皮膜 	△ (30%)	○ (カット部白錆) 
eNano [®] コート 	○ (100%)	◎ (白錆なし) 

※1: 四探針プローブ法(JIS K 7194)を用い導通率=EG同等(10⁻⁴Ω以下)となる割合で評価(端子荷重:300g)
 ※2: サンプル下部にクロスカット実施後、塩水噴霧試験48時間後の外観写真

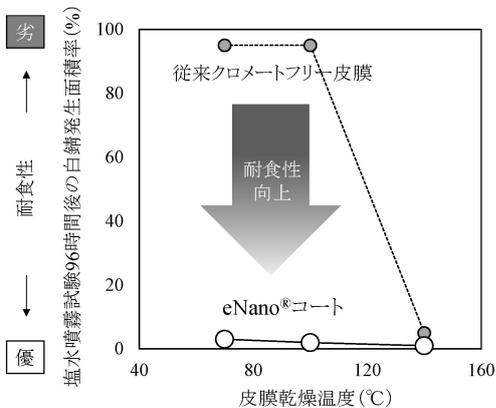


図4 皮膜乾燥温度と耐食性の関係.

に複合化することで、耐指紋性も付与した「エコフロンティア[™]JN2」を商品化し、耐食性と導電性を高度に両立する化成処理鋼板として、主にIT機器をはじめAV・OA機器に採用されている。エコフロンティア[™]JN2の耐食性と導電性のバランスは競合材よりも格段に優れており、家電メーカーでは金属ガスケットなどの導電性材料の削減、当社では低温成膜による高速生産も実現して、高評価を得て順調に生産を伸ばしている。

(2) 多機能化成処理鋼板「エコフロンティア[™]JX」の開発

eNano[®]コートを主成分として、形状保持型潤滑剤と特殊エポキシ樹脂を複合化した「エコフロンティア[™]JX」を商品化した⁽⁷⁾。形状保持型潤滑剤は成膜後も球体形状を維持して化成皮膜表面から突出するため、プレス金型との接触を軽減して優れた潤滑性を実現し、無塗油成形(プレス油フリー化)に貢献した(図5)。従来は高耐食化成、高潤滑化成、粉体塗装用化成など複数の少量製造品種が存在していたが、エコフロンティア[™]JXは全ての性能を兼ね備えているため、品種集約にも成功した。業界誌にて『使ってみたい材料30』に選出される⁽¹¹⁾など注目を集めている。

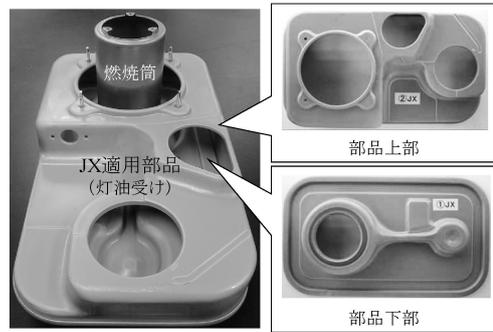


図5 エコフロンティア[™]JX適用例(石油ファンヒーター部品).

(3) 建材用化成処理鋼板「エコフロンティア[™]JB」の開発

建材分野においても、国土交通省発行の公共建築工事仕様書へ「クロメートフリー」の文言が追記されるなど、クロメートフリー化の要望が高まっている。現在はクロメートを主成分とする皮膜が用いられているが、有機樹脂を含有する従来のクロメートフリー皮膜を用いると耐候性が劣化する課題がある。eNano[®]コートが有する有機樹脂フリー化を活用し、「エコフロンティア[™]JB」を商品化し、クロメート皮膜同等以上の耐候性及び加工後耐食性を達成した。優れた性能が評価され、既に一部の建材部品に採用されており、今後もクロメート材から切り替え予定である。

以上のように、eNano[®]コートは電機用途から建材用途まで幅広い商品に適用されており、現在合計で年間5万トンを超える製造を行っており、今後ますますの適用拡大が期待される。

5. 特許、学協会報告

本稿で紹介したeNano[®]コート及びそれを活用した商品に関連する特許は、第5663915号を始め計6件取得済みであり、2件公開中である。また、国内外の学会でも5件の報告(うち2件は国際会議での招待講演⁽¹²⁾と基調講演⁽¹⁰⁾)を行っている。

文 献

- (1) 前田重義: 塗装工学, **42**(2007), 187.
- (2) 森下敦司, 高橋 彰, 仲澤真人, 林 公隆, 伊藤輝明, 金井洋: 新日鉄技報, **377**(2002), 28.
- (3) 総務省「平成26年版情報通信白書」.
- (4) 渡辺裕一, 仁田周一: 信学技報, **107**(2007), 7.
- (5) H. Noro, K. Okai, A. Matsuzaki and N. Yoshimi: Proc. 7th. Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, (2007), 757.
- (6) 迫 良輔, 酒井潤一: 材料と環境, **63**(2014), 17.
- (7) 松田武士, 松崎 晃, 杉本芳春: JFE 技報, **30**(2012), 43.
- (8) 松崎 晃, 名越正泰, 原 信義: 鉄と鋼, **95**(2009), 557.
- (9) 松崎 晃, 名越正泰, 野呂寿人, 山下正明, 原 信義: 日本金属学会誌, **73**(2009), 862.
- (10) T. Matsuda, A. Matsuzaki, K. Tsuchimoto and Y. Sugimoto: Proc. 9th. Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, (2013), 583.
- (11) 日経BP社: 日経ものづくり, **2**(2012), 44.
- (12) A. Matsuzaki, T. Matsuda, R. Kaneko and K. Tsuchimoto: Proc. 11th. Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet, (2017), 349.