

(解説)

表面技術の動向と当社の取組み

中山武典(工博)*・小宮幸久**・畑中孝一***

*技術開発本部・材料研究所 **鉄鋼部門・加古川製鉄所・技術研究センター ***アルミ・鋼カンパニー・アルミ板研究部

Surface Technology Trends and Related Research at Kobe Steel

Dr. Takenori Nakayama・Yukihisa Komiya・Koichi Hatanaka

In this paper recent trends in surface technologies and related research at Kobe Steel are reviewed. Kobe Steel has researched and developed a wide variety of surface materials including iron and steel, aluminum, copper, titanium, and other materials with highly functional surfaces to satisfy a wide range of diversified needs. Kobe Steel's original surface technology, such as Arc Ion Plating and Unbalanced Magnetron Sputtering, original electroplating surface coatings such as KENI COAT and KENI FINE, surface characterization technology using synchrotron radiation, etc. are also described in this paper .

まえがき = 近年、多くの産業分野で、素材の高機能化・高品質化が強く要求されるすう勢にあり、表面機能を高めた製品が重要度を増しつつある。当社では、これまでに、鉄鋼、アルミニウム、銅、チタンなどの素材において、各種の表面処理技術・表面改質技術を応用した新製品を開発し、多様化・高度化したニーズにこたえてきた。また、AIP (Arc Ion Plating) や PIXE (Particle Induced X-ray Emission) など、高機能表面を創製するための機器や表面分析技術に関する研究開発も進めてきた。1993年までの当社におけるこれら表面処理技術・表面改質技術の歴史と進歩については前報¹⁾で紹介したとおりである。

本稿では、1990年代以降の表面技術の動向をサーベイするとともに、そのなかで当社において取り組んできた代表的な表面関連技術および製品について紹介する。

1. 鋼板

1.1 自動車分野

1990年代以降日本の鉄鋼薄板表面処理分野においては、設備の新設ラッシュが終演し、量から質の時代を迎えた。自動車分野においては、合金化溶融めっき(GA)や薄膜有機被覆 Zn-Ni 合金めっき(デュラスチール)などの技術が確立し自動車用の主要鋼板として定着した。しかし、近年長引く国内の不況、世界的自動車業界の再編を受け、より安価で世界調達容易な材料が求められて

いる。こうした影響を受けて、電気亜鉛系めっきの溶融めっき化や溶融/電気めっきの2層めっき材の単層化が進められている。

最近の自動車技術の大きな流れは、衝突安全性の確保と燃費向上にあり、この切札として車体への高張力鋼板の適用がある。当社はこの問題にいち早く取組み、各種の高張力鋼板を開発してきた。これらは、表面処理をされ高加工性 590N 級や 780N 級の GA 鋼板として実用化した。第1表に開発された材料の特性の例を示す。

また、鋼板表面をりん酸亜鉛や有機被覆をおこなうことで潤滑性を高め、加工性の向上をはかった潤滑鋼板が開発実用化され、高張力鋼板や難加工部品用素材に活用されている。第1図に潤滑鋼板の加工成形時の摩擦係数の測定例を示す。

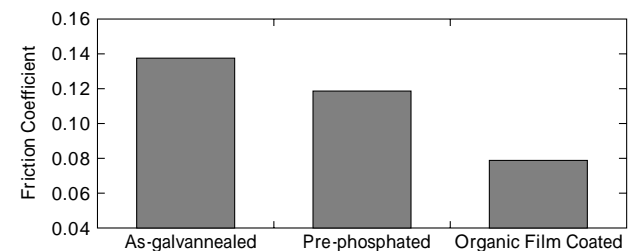
1.2 電気機器分野

当分野においては、従来型のりん酸塩処理やクロメート処理に加え、1ミクロン以下の有機や無機の皮膜を塗布した電気めっき薄鋼板(特殊化成処理製品)が広く使われるようになった。第2表に当社の特殊化成処理製品を示す。これらは、耐食性が高く、また潤滑性や耐指紋性が付与されており、AV 機器やパソコン、OA 機器

第1表 GA 鋼板の機械的性質の一例 (板厚 1.4mm)

Table 1 Mechanical property of typical GA steel sheet (t1.4mm)

	YP N/mm ²	TS N/mm ²	El. %
New 590N/mm ²	350	605	32
Conventional 590N/mm ²	470	610	25
New 780N/mm ²	420	800	23



第1図 潤滑鋼板の摩擦係数

Fig. 1 Friction coefficient of lubricant film coated steel sheet

第2表 当社特殊化成処理電気亜鉛めっき製品の例

Table 2 Special surface treatment for electro galvanizing sheet in Kobe Steel

Products Code	Treatment Type	Start to Sale*	Characteristics
K2	Anti-finger Print (Organic Film Type)	1989 (1977)	Good Corrosion Resistance, Good Paint Adhesion, Good Lubricating
KS	Anti-finger Print (Inorganic Film Type)	1997	Low Interlaminar Resistivity, Good Lubricating
J2	Lubricating Film	1989 (1983)	High Lubricating (for No-oil Press)
DC	Corrosion Resistance	1984	Good Corrosion Resistance

*() First products

の主要素材となっている。

プレコート鋼板 (PCM) の分野では、各種機能性の皮膜が開発された。当社では現在、抗菌・防かび性を有し、絞り比が2.4以上に達する深絞り用PCM、耐摩耗性・耐傷つき性、加工性に優れたふっ素系PCMなどを開発し商品化している。

1.3 環境関連分野

世界的に環境問題への関心が高まる中、従来の鋼板防錆用に使用されていた6価Crを規制する動きが強まっている。こうした背景より、1998年に当社は他社に先駆けてCrをまったく含まないめっき鋼板「グリーンコートGX」を開発し商品化した。この製品は、当社の特殊化成処理皮膜の技術を活用したもので、有機無機混合皮膜を亜鉛めっき鋼板上にごく薄く塗布しており、従来の特殊化成処理皮膜並みの耐食性と導電性を有しており、パソコンを始めとするOA機器に適用されている。

また、焼却時の有害ガス発生やハウスシックネス症候群が問題となる塩ビ系の建材に替わる、ラミネート鋼板の「エコスチール」を1998年に開発商品化した。エコスチールは、表面処理を施した化粧紙をめっき鋼板に張り合わせた製品であり、高温下でも有毒ガスの発生がなく、その優れた意匠性により、間仕切りやクローゼットドアなど当社独自の用途分野を作り出した。

1.4 橋梁・土木分野

近年、橋梁分野を中心に、鋼構造物の初期建設コストや維持管理費の低減要求が強まっており、海浜部などの塩化物環境において塗装寿命の延長や裸使用が可能な鋼板の出現が望まれている。このような背景を受けて、当社では、現行耐候性鋼板 (Cu-Ni-Cr系) をベースに、Cr

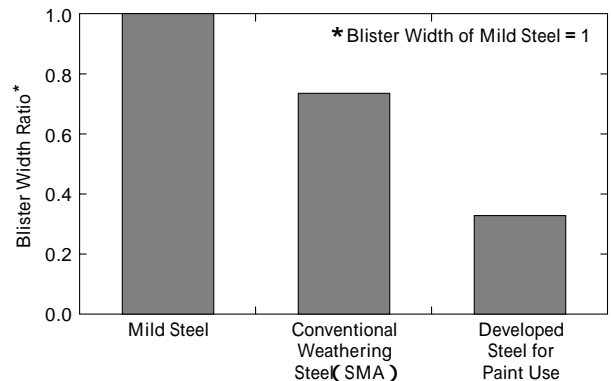
フリー化し、Ti添加を特徴とする塩化物耐食性に優れた塗装/無塗装(裸)両用の新鋼板を開発実用化した²⁾。塗装用鋼板の耐食性評価結果の一例を第2図に示す。本鋼板を使用することにより、従来鋼に比較して、塗装塗り替え周期の延長が期待される。

2. アルミニウム・銅

アルミニウムと銅に関連した代表的な表面処理技術と用途の変遷を第3表に示す。以下に本表をベースに各論を述べる。

2.1 アルミニウム板

アルミニウム板材としての使用量が増え、飲料缶分野では、キャンエンド材の塗装を従来の塩ビ系またはエポキシ系の溶剤系塗料から高分子エポキシ系水性塗料に切り替える流れとなっている。この水性塗装化によ



第2図 塗装を施した普通鋼、従来耐候性鋼、塗装用鋼板の塗膜ふくれ幅比較 (加古川製鉄所岸壁にて1年間週1回5%食塩水散布)

Fig. 2 Comparison of blister width between painted mild steel, conventional weathering steel, and developed steel for paint use (Exposed for 1 year at kakogawa works' quay with 5% NaCl solution spray once a week)

第3表 当社アルミニウム・銅分野における表面処理技術の変遷

Table 3 Progress of surface treatment technologies for aluminum and copper in Kobe Steel

Category	~1975	1976~1980	1981~1985	1986~1990	1991~1995	1996~2000
Aluminum Chemical Conversion	Chromate-Phosphate (Can End) Anodizing (Architecture)		Organic/Inorganic Co-Treatment (Closure)	Improved Anodizing (OPC Drum)		Improved Anodizing (Vacuum Chamber) Improved Electrograining Alloy (Lithosheet)
Coating	Color Painting (Architecture)	Continuous Coating (Can End)	Silicate Hydrophilic Treatment (Fin)	Organic Hydrophilic Treatment (Fin)	Water-Base Coating (Can)	Film-Lamination (Case) Anti-Pollutant Hydrophilic Treatment (Fin) Lubricating Coating (Electric Case)
Plating			Zn Spraying (Heat Exchanger)		Zn Alloy Plating (Automotive Body)	Ni-P Plating (Slide Parts)
Polishing		Basic Research for Polishing	Diamond Turning (Computer Disk) Grinding (Computer Disk)			High Grind Rate Blank (Computer Disk)
Copper Electro-Plating	Bright Sn (Connector)		Reflowed Bright Sn (Connector)	Cu, Sn, Ni Plating (Lead Frame) Multi-Layered Cr/Co/Ni-P Alloy Plating (Casting Mould) Ni-P Alloy Plating (Lead Frame)		Sn Plating with Low Friction Coefficient (Connectors)
Chemical Conversion			Artificial Verdigris (Architecture)	Resin Coating (Condenser Tube)	Anti-corrosion Treatment KFC for bare bonding (Lead Frame)	
Others		Inner Organic Coating (Condenser Tube)	Sn Remove Treatment for Recycling (Connector)	Ferro Hydro-Oxide Coating (Condenser Tube)	Corona Discharge Treatment (Cooling Pipe)	Pt Plating (Electrode)

り、(1) 焼付時の有機溶剤排出量の低減、(2) 脱塩ビ、(3) 低分子樹脂の減少などが実現する。

電気機器分野では、環境面への配慮から溶剤洗浄工程の省略を目的とした機器部品への潤滑プレコート材の適用が進展しており、これに導電性、耐きず付き性、耐指紋性などの機能を付与した数種の表面処理材を実用化した。潤滑性付与には、潤滑剤の種類と量のバランスが重要であり、また導電性には皮膜厚さと導電性フィラーの選定が重要となる。さらに、これらの表面処理材よりもさらに優れた皮膜加工性、耐薬品性をえる手段として、フィルムラミネート材の適用を検討し、PET ラミネート材、ふっ素ラミネート材を開発し、深絞り加工部品用実用化した。

印刷板では、電解エッチング性の改善のため、Ni 添加した新合金を開発した³⁾。この合金は第3図に示すとおり従来材にくらべて10%以上電解効率が向上し、エッチングラインでのコストダウンを実現した。コンピュータディスクの分野では、ブランク材の重要特性である研削性の改善のため、本来の特性に悪影響を及ぼさずに表面の酸化皮膜を除去する技術を確立し、研削性を50%改善した。エアコン親水性表面処理フィン材では、実使用環境で検出される親水性低下の原因物質を明らかにするとともに、樹脂皮膜の3層化により親水皮膜性能をさらに向上させ、フローリングワックスなどに由来する汚染物質が付着しても親水性を維持する高性能皮膜の生産を開始した。

自動車用アルミニウムパネルの問題点の一つである耐系錆性の改善の一環として、米国アルコア社と共同研究をおこなった。その結果、第4図に示すように実機フィールド条件での各種アルミニウム合金板の系錆発生挙動やそれらと促進ラボ試験との相関性などを明らかにするとともに、防止対策との関連にて、合金元素や表面性状などの材料因子やりん酸亜鉛処理などの影響を系統的に把握した⁴⁾。

2.2 アルミニウム加工品

半導体製造装置などに使用されるチャンバを始めとする各種アルミニウム製部材の真空特性や耐食性を向上させる陽極酸化処理技術を開発実用化した。また、後述するように、しゅう動部品用途などに適した耐摩耗改善表面処理技術として KENI COAT を開発実用化した。

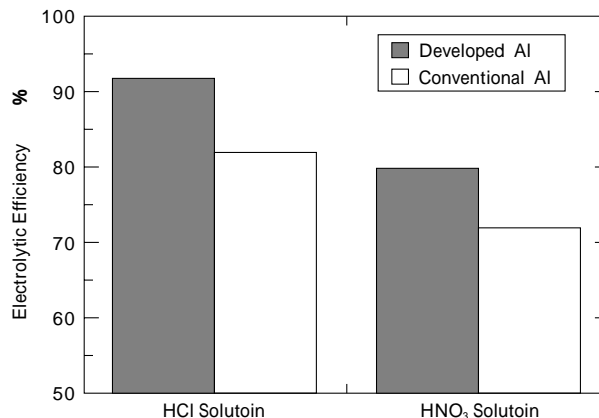
2.3 銅製品

電子部品用の銅板では、自動車の電装化の進展にともない、コネクタをかん合する際の挿入力が大きくなり、作業性を改善する必要が出てきた。このため、端子接点の摩擦係数を低減する観点から、すずめっき材の摩擦係数に及ぼす影響因子を明らかにし、挿入力の低いすずめっき端子材を開発実用化した(本号 p 26 参照)。

3. 素材共通の新しい機能性表面処理技術

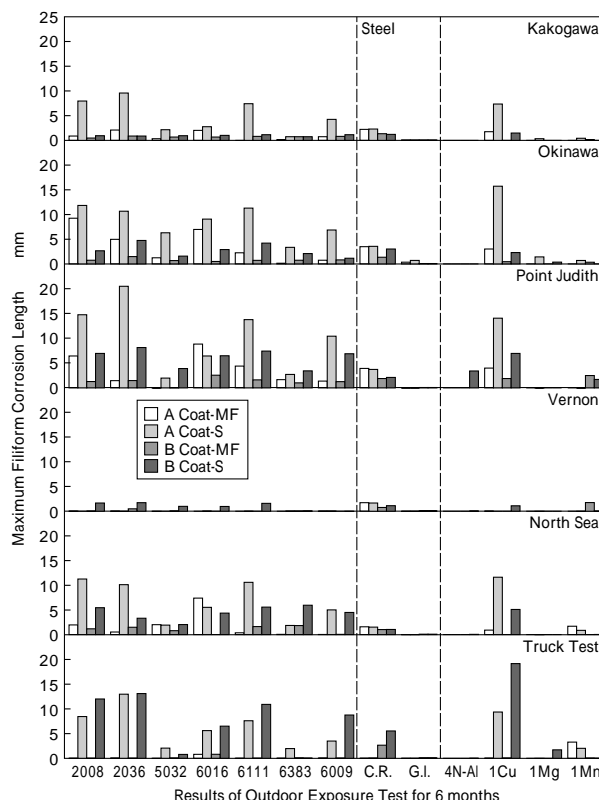
3.1 耐摩耗めっき技術

チタン、アルミニウムは、軽く、強く、錆びにくいという特性から、自動車をはじめ各種分野への適用が期待されているが、摩擦時に焼き付きを生じやすく、耐摩耗



第3図 印刷板用に開発したNi添加Al材と従来Al材の電解効率比較

Fig. 3 Comparison of electrolytic efficiency between conventional Al and newly developed Al containing Ni for litho sheet



第4図 各種Al材料の実機フィールドでの糸状腐食試験結果

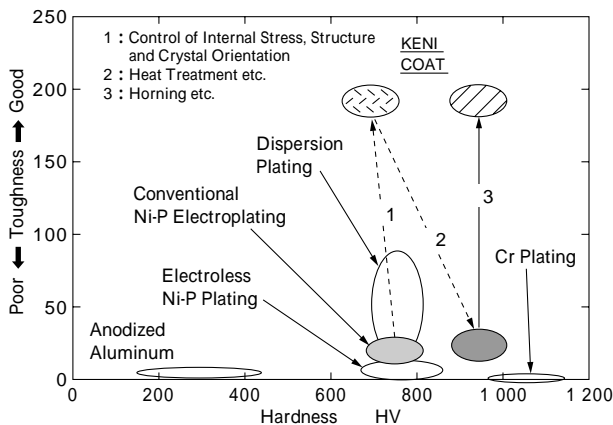
Fig. 4 Results of filiform corrosion test of typical Al alloys in various fields for 6 months

性に劣るという欠点があるために、構造体としての強度は十分であるにもかかわらず採用にいたらないケースがある。こうしたチタン、アルミニウムの弱点である耐摩耗性を克服するための硬質電気めっき技術(KENI COAT)を開発実用化した⁵⁾。KENI COATは独自の手段で高密着性をえるとともに、第5図に示すように、硬度と靱性をきわめて高度なレベルでバランスさせることに成功したものである。

また、これまでめっき処理がきわめて困難とされるマグネシウムへのKENI COAT処理技術も開発し、マグネシウムの耐摩耗性や耐食性などを向上させ、その適用範囲を拡げた⁶⁾。

3.2 抗菌めっき技術

近年、食中毒や院内感染の流行を反映して、抗菌材料



第5図 各種耐摩耗処理の硬度と靱性比較
Fig. 5 Comparison of hardness and toughness of various wear resistant coating process

のニーズが高まっている。こうした背景より、当社では、アルミニウム、チタン、ステンレスなど、各種金属製品にきわめて優れた抗菌性を付与することができる特殊合金めっき技術(KENI FINE)を開発実用化した(本号 p. 34 参照)。KENI FINE は、防かび性や防藻性にも優れており、各種用途への適用が進められている。

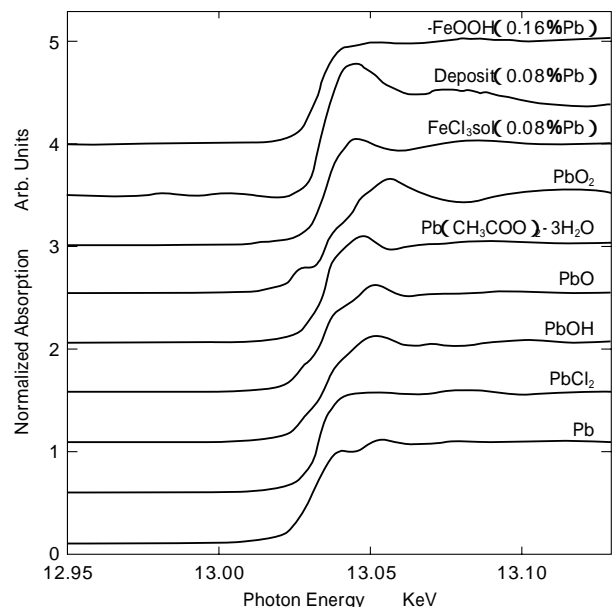
4. 分析・評価技術

表面機能は、表面皮膜や腐食生成物(さび)、あるいは表面処理皮膜の元素や構造に支配されており、これらをいかに正確に評価できるかが機能創製のかぎである。こうした要求に応える新しい分析ツールの一つとして、高輝度で波長範囲が広く、指向性、安定性などに優れた人工光であるシンクロトロン放射光の利用が期待されている。当社では放射光施設として世界最高の性能を有する SPring-8 などを利用して、構造材料の環境脆化や生成さび、塗装顔料、めっき皮膜などの放射光利用研究を進めている⁷⁾。第6図に SPring-8 にて測定した塗装用 Pb 顔料化合物の Pb の L 吸収端の X 線吸収微細構造(XAFS)スペクトルを示す⁸⁾。

このほか、X 線回折による鉄さびの定量化技術⁹⁾や FT-IR によるアルミニウム表面酸化物の構造解析(本号 p. 70 参照)、トライボスコープによる摩擦摩耗挙動の解析(本号 p. 66 参照)など、表面技術を側面から支えるための分析・評価技術を確立してきた。

5. 装置

当社では、従来より蓄積してきた機械設計技術や真空技術などの固有技術を生かして 1986 年に AIP 装置を実用化し、TiN, TiAlN, CrN などの各種硬質膜の工業化技術の開発を継続してきた。最近では、新型蒸発源による AIP 皮膜特性の改善(本号 p. 53 参照)や UBM (Unbalanced Magnetron) スパッタリング法による DLC (Diamond-like Carbon) 膜の開発(本号 p. 58 参照)などに取り組んでいる。DLC 膜では課題であった基板との密着性確保を独自技術で解決し、しゅう動部品用途などへの



第6図 SPring-8 による Pb 化合物の XAFS スペクトルの測定例
Fig. 6 XAFS spectra of Pb species measured by SPring-8

適用あるいは適用に向けての検討を進めている。

むすび=以上のように、1990 年代以降の表面技術はその時代を反映して、Cr フリー化や塩ビ系樹脂の撤廃、あるいは溶剤系塗料から水性塗料の採用、溶剤洗浄工程の省略など、環境負荷低減を目指した研究開発が進展した。チタン、アルミニウムの耐摩耗めっきや DLC 膜なども、地球温暖化抑制のための炭酸ガス低減を意図したものであり、この部類に含まれる。このほかにも、はんだや塗料中の Pb フリー化に対応した商品など、今後ますます環境をキーワードにした表面技術の開発が進んでいくものと思われる。今後とも新たな表面技術の研究開発に取組み、幅広い産業分野からの高度なニーズにこたえていきたい。

参考文献

- 1) 佐藤廣士ほか：R&D 神戸製鋼技報, Vol.43, No.3 (1993) p.2 .
- 2) 中山武典ほか：CAMP-ISIJ, Vol.11 (1998) p.454 .
- 3) 谷川正樹ほか：R&D 神戸製鋼技報, Vol.47, No.2 (1997) p.79 .
- 4) 中山武典：(社)日本材料学会腐食防食部門委員会第 217 回例会資料, Vol.40, Part 4 (July14, 1997) p.43 .
- 5) 中山武典ほか：まてりあ, Vol. 35, No. 6 (1996), p.707 .
- 6) 加藤 淳ほか：R&D 神戸製鋼技報, Vol.48, No.1 (1998) p.89 .
- 7) 中山武典：色材, Vol.73, No.1 (2000) p.22 .
- 8) 中山武典ほか：材料と環境'99 講演集, '99A-110 (1999), p.33 .
- 9) 中山武典ほか：第 123 回腐食防食シンポジウム資料, (社)腐食防食協会 (1999) p.74