

(解説)

ブレード用ゴム接着性に優れるクロメートフリー表面処理鋼板

Excellent Rubber Adhesion Chromate-free Steel Sheet for Blades



中元忠繁*
Tadashige Nakamoto



梶田富男*
Tomio Kajita



貴答 豊*
Yutaka Kito



木原敦史**
Atsushi Kihara

For reasons of environmental concern, chromate-free steel sheet has been developed as a substitute for conventional surface treated steel sheet used for parts in duplicators, printer, etc. Kobe Steel developed ZINKOBELLA GREENCOTE GX-BX as a chromate-free steel sheet for blades that require rubber adhesion properties. This paper describes the design concepts of the coating.

まえがき = 近年、地球的環境問題の高まりのなか、表面処理鋼板の防錆処理として使用されてきた環境負荷物質である6価クロムを含むクロメート処理を排除する動きが加速している。このような動きの中で、複写機・プリンタ業界においてもクロメートフリー化が急速に進められており、既に筐体および紙搬送や光学系、制御系ユニットのシャーシ類などは、クロメートフリー表面処理鋼板「コーベジंक・グリーンコートGX・K2処理」などが採用されている。これらクロメートフリー表面処理鋼板に求められる性能としては、耐指紋性や耐食性、導電性、耐ネジ緩み性などがある。

一方、画像形成ユニットに組み込まれるトナーカートリッジには、感光体ドラムの表面に残留するトナーを除去するクリーニングブレードや、現像機の現像ローラ上のトナーを薄膜層化するドクタブレードなどのブレードが使用されている。一般的に、これらブレード類はポリウレタン系樹脂などの弾性体（以下、ゴムと略す）を接着

剤を用いて金属製のホルダに固定し使用される（図1）。本稿では、この金属製ホルダの材料としてゴム接着性に優れたクロメートフリー皮膜を電気亜鉛めっき鋼板の表面に塗布したクロメートフリー表面処理鋼板「コーベジंक・グリーンコートGX・BX処理（図2）の皮膜設計の考え方について解説する。

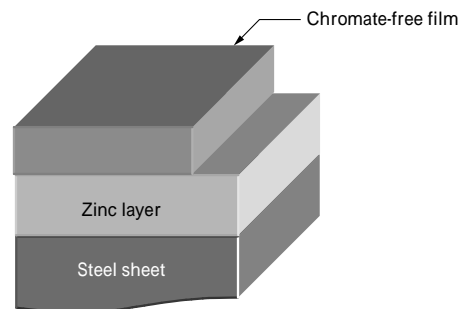


図2 コーベジंक グリーンコートGX-BXの構造
Fig. 2 Structure of ZINKOBELLA GREENCOTE GX-BX

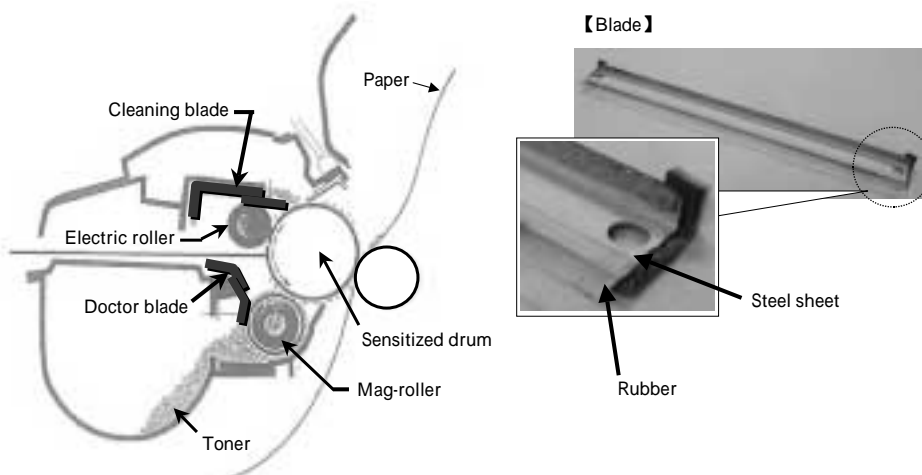


図1 トナーカートリッジの構造
Fig. 1 Structure of a toner cartridge

* 鉄鋼部門 加古川製鉄所 技術研究センター ** 鉄鋼部門 技術総括部

1. クリーニングブレードの製造工程（例）

ブレードの製造工程は、図3に示すように鋼板をプレス加工・脱脂によってホルダを作製する。次に、ホルダ表面と接着剤との接着性を向上させるために、シランカップリング剤などのプライマが塗布される。接着剤としては、エチレン・酢酸ビニル樹脂およびポリウレタン系、ポリエステル系、ポリアミド系のホットメルトタイプの接着テープが使用される¹⁾。そのため、ホルダは予備加熱（約130 × 2～5分間）された後、接着テープが貼られ、その上にゴムが置かれ加圧接着（本接着：約180 × 20～40秒）されてブレード製品となる。

2. 現行ブレード用材料の問題点

従来、ブレード用の材料としては、電気亜鉛めっき鋼板にクロメート処理を施したクロメート処理材（図4）および、リン酸塩処理皮膜（写真1）を形成し、一次防錆処理としてシーリングクロメートを施したりん酸塩処理材（図5）が多く使用されてきた。これらの材料は、

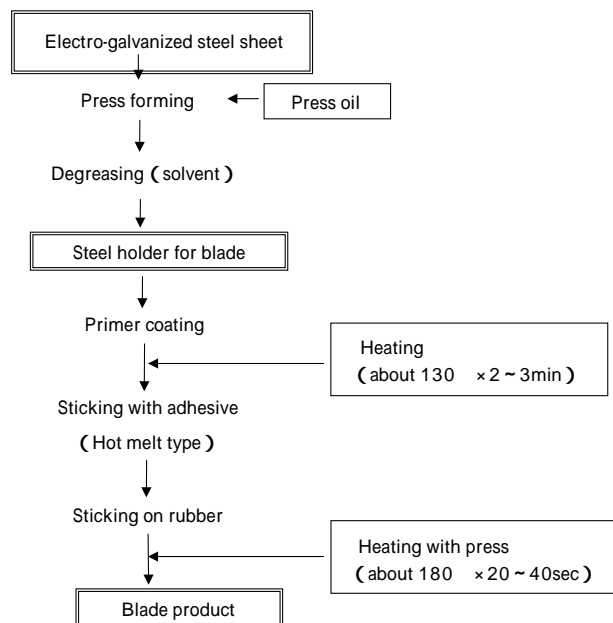


図3 クリーニングブレードの製造工程の一例
Fig. 3 Typical manufacturing process of cleaning blade

いずれも皮膜中に6価クロムを含有しており、かつ無機系皮膜処理（無機質）のため、接着剤層（有機質）との界面密着性に劣る。そこで、高価なシランカップリング剤などのプライマ処理が必要になる。これは、シランカップリング剤【一般式： $X-S(OR)_3$ 】の-OR基が加水分解して-OHとなり、無機質表面の-OH基と脱水縮合反応を起こし結合する。さらに、-X基が有機質と反応し化学結合が起こり、最終的に無機質と有機質とを強固に結合させるため²⁾、ホルダと接着剤層との界面密着性が向上する。

一方、ブレードに固定されたゴムは回転する感光体に対して、所定の角度および一定圧力で接触しトナーを掻き落とす必要がある。そこで、ホルダには剛性を確保するための様々な折曲げ加工や筐体へ取付ける位置決め固定用の穴あけ加工などが行われ、その寸法精度と平坦度はブレードメーカーで厳格に管理されている。クロメート処理材やりん酸塩処理材を加工する際に、これらの処理材は表面の潤滑性に劣るため高粘度のプレス油が用いられる。一般的に高粘度のプレス油は脱脂性に劣るため、脱脂後も鋼板表面に油成分などが残留する可能性がある。その際、接着強度の低下や接着強度にバラツキが発生するなどの接着不良のため、ブレードの品質に問題が生じる。そこで、一部のブレードメーカーでは、ホルダ材料として潤滑鋼板「コーベジック」²処理（クロメート有）を採用することで、低粘度油もしくは速乾性油など脱脂性の

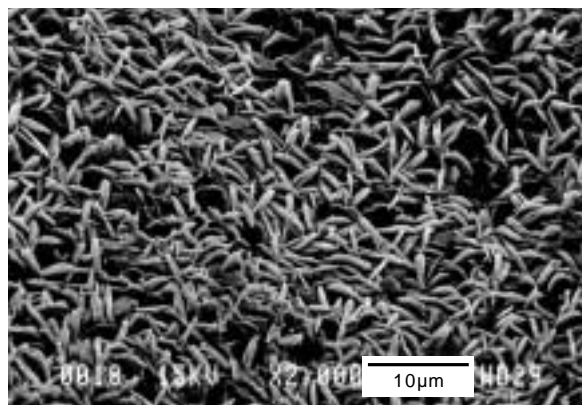


写真1 りん酸塩処理鋼板の表面SEM写真
Photo 1 SEM image of phosphate steel sheet surface

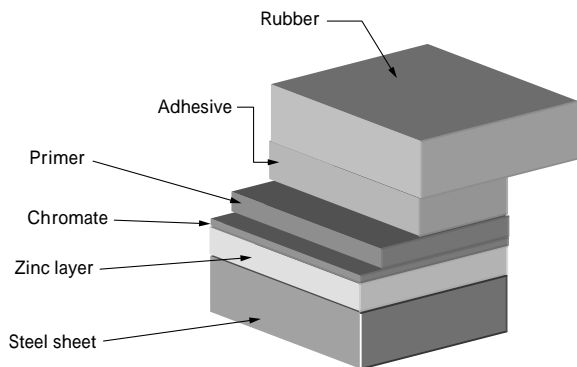


図4 クロメート処理鋼板を用いたブレードの一例
Fig. 4 Structure of chromate steel sheet with primer, adhesive and rubber

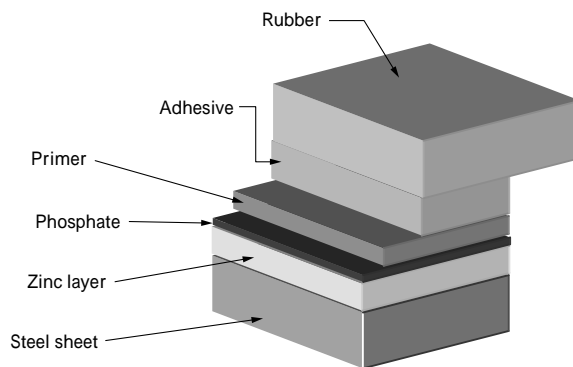


図5 りん酸塩処理鋼板を用いたブレードの一例
Fig. 5 Structure of phosphate steel sheet with primer, adhesive and rubber

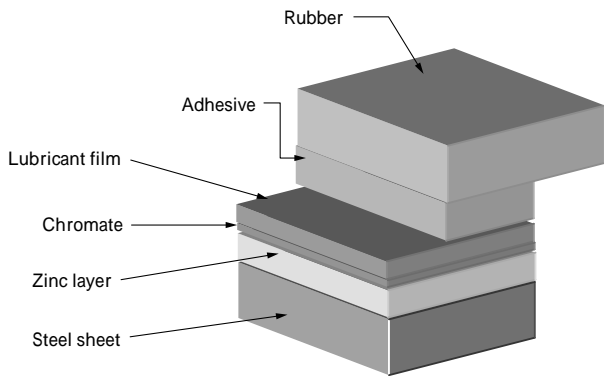


図6 潤滑鋼板を用いたブレードの一例

Fig. 6 Structure of lubricant steel sheet with adhesive and rubber

良好な油への変更さらには省略を実施している。なお、潤滑鋼板の皮膜はポリウレタン系の樹脂（有機質）が主体となっているため、接着剤層（有機質）との接着強度も大きく、プライマ処理が省略できるというメリットも生じる（図6）。しかし、潤滑鋼板はブレード用材料としての思想で皮膜設計がされていないため、ブレードメーカーが特に重要視するホルダからゴムが剥離した際の剥離界面が安定しないという問題を抱えている。

3. クロメートフリー皮膜設計の考え方

1) 加工性

加工性に関しては、前述の潤滑鋼板の樹脂に準ずる強靱なベース樹脂の選定と潤滑性の付与などを考慮した皮膜設計が必要になる。

2) 耐熱性

図3に示すブレードの製造工程では、ゴムをホルダに貼り合わせる際に予備加熱で約130℃、さらに本接着では約180℃の熱がクロメートフリー皮膜（表裏面）に加えられる。したがって、使用するベース樹脂としては、180℃以上の温度に加熱されても樹脂皮膜の熔融や劣化が生じない耐熱性を有する樹脂の選定が重要になる。

3) 接着性

ブレード製品の商品価値は、その生命線とも言えるゴムとホルダとの良好な接着性をいかに確保するかである。図7には、クロメートフリー表面処理鋼板にゴムを貼り合わせ、90°剥離試験を実施した場合の剥離形態を模式図で示した。ブレードメーカーが要求する理想の剥離形態は、接着剤層の凝集破壊であり、次に接着剤層とクロメートフリー皮膜との界面剥離である。この場合には、ブレードメーカーで接着剤の改善やプライマ処理の検討などで対応することができると考えられるが、実際には工程変更などが伴うため実施するのは難しい。

一方、クロメートフリー皮膜の凝集破壊とクロメートフリー皮膜と亜鉛めっき層との界面剥離の場合には、ホルダ（素材）の問題となるため、ブレードメーカーでは対応が全く取れない致命的な問題となる。

今回、ブレード用鋼板のクロメートフリー化およびプライマの省略を可能にするためには、接着剤層との界面密着力を接着剤層の凝集破壊強度以上に向上させる必要がある。また、同様にクロメートフリー皮膜の凝集破壊を抑制するためには、接着剤層の凝集破壊強度以上の皮膜強度を付与する皮膜設計が必要となる。

4. 実験方法

4.1 供試材

原板として、亜鉛付着量20g/m²の電気亜鉛めっき鋼板を用いて、その表面に熱溶解温度が90~260℃のポリウレタン樹脂をバーコートで約1μmの厚さに塗布した後、温度100℃で60秒間乾燥してクロメートフリー皮膜を形成して供試材とした。

4.2 ゴムの貼り合わせ方法

ゴムの貼り合わせは図8に示すように、供試材を温度130℃で2分の予備加熱を行った後、直ちにホットメルト系の接着テープを表面に貼り、その上にゴムを置き熱プレスで温度180℃×30秒×0.3MPaで加圧して作製した。

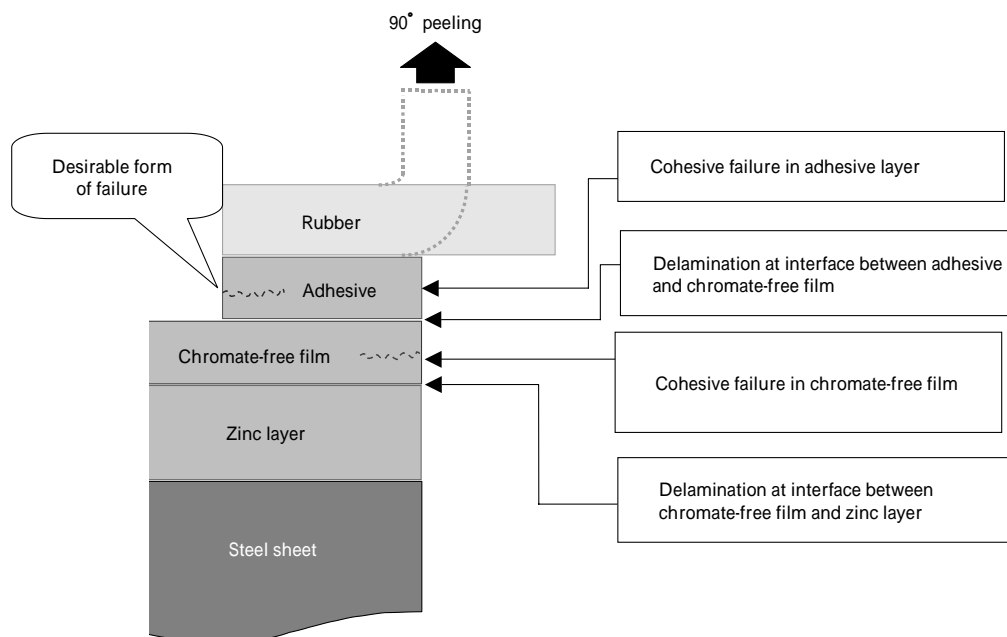


図7 ブレードにおけるゴムの剥離形態

Fig. 7 Structure of blade and type of failure on 90° peeling

4.3 評価方法

供試材とゴムとの接着強度の評価方法を図9に示す。供試材に貼り合わせたゴムを10mm幅に切り、引張試験機を用いて90°方向に引張り、ゴムが剥離を始める時点Aの最大剥離強度を求めて接着強度とした。

さらに、剥離部についてはSEM-EDS分析法を用いて得られる2次電子線像（外観写真）と検出元素より、図

10に示すような剥離界面を、接着剤層の凝集破壊、接着剤層とクロメートフリー皮膜の界面剥離、クロメートフリー皮膜の凝集破壊、クロメートフリー皮膜と亜鉛めっき層の界面剥離に分類して評価した。

また、クロメートフリー皮膜中に含有する添加元素について、深さ方向の分布を調査するためにEPMAによる断面の線分析を実施した。

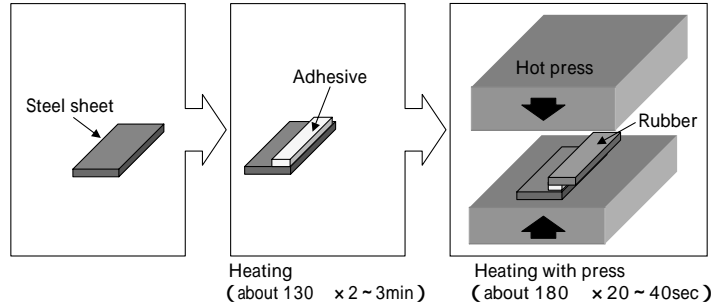


図8 ゴムの貼り合わせ方法

Fig. 8 A method of sticking of rubber on steel sheet

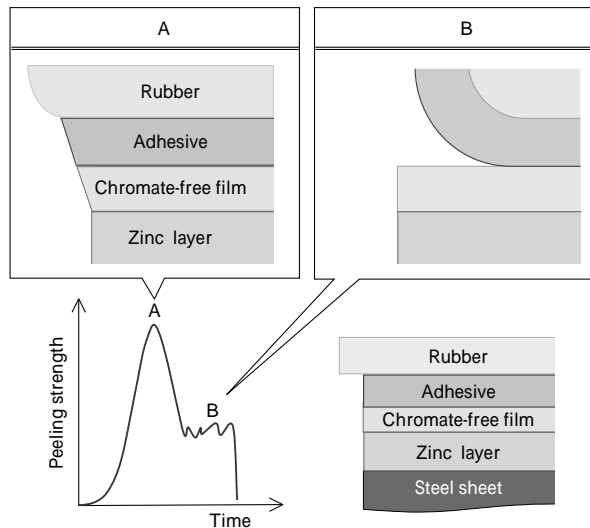


図9 剥離過程と剥離強度の関係

Fig. 9 Relation between process and strength on 90° peeling

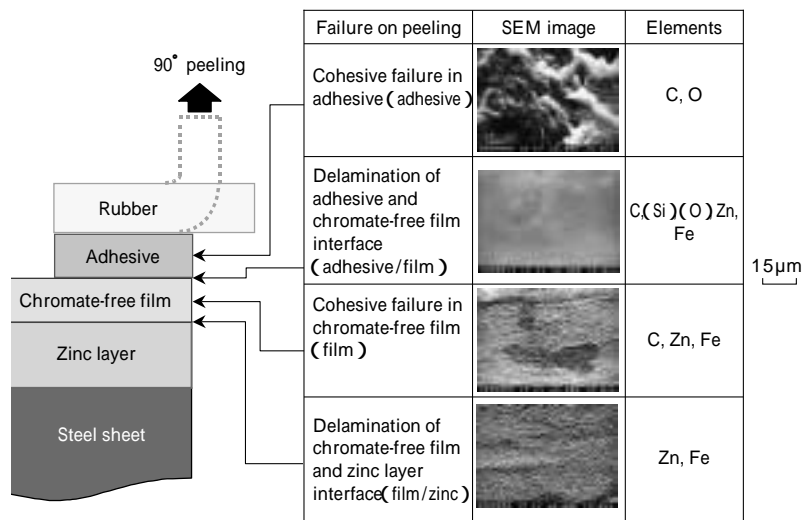


図10 剥離部の表面SEM写真とEDS分析結果

Fig.10 SEM images and detected elements by EDS for failed positions on 90° peeling

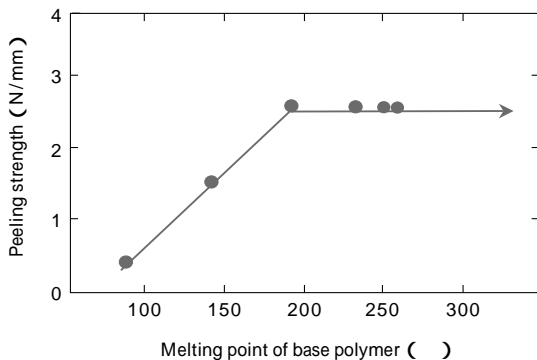


図11 接着性におよぼすベース樹脂の熱溶解温度の影響
Fig.11 Effect of melting point of base polymer on peeling strength

5. ベース樹脂の選定

ベース樹脂を選定するに当たり、加工性および耐熱性の観点より、実績のある潤滑鋼板のベース樹脂であるポリウレタン系樹脂について耐熱性の検討を行った。

図11にポリウレタン系樹脂フィルムの熱溶解温度と接着強度の関係を示す。ポリウレタン系樹脂フィルムの熱溶解温度が高くなるほどゴムの接着強度は向上し、ブレード製造時のゴム貼り合わせ温度 180 以上で、約 2.5N/mmとなり安定した接着強度を示した。また、加工性についても、熱溶解温度が高いポリウレタン系樹脂の方がプレス加工時の金型温度の上昇に対して有利になると考えられることから熱溶解温度が200 以上のポリウレタン系樹脂を採用した。

6. 潤滑性の付与

ポリウレタン系樹脂をベースとしたクロメートフリー皮膜へ添加する潤滑剤としては、軟化点が約 120 の球形ポリエチレンワックスを採用した。この球形ポリエチレンワックス粒子を添加したクロメートフリー皮膜の造膜温度（乾燥温度）をワックスの軟化点以下に制御することによって、図12aに示すように初期の球形ポリエチレンワックス粒子の形状を保持した状態で皮膜中に分散させることにした³⁾。その理由は、軟化点以上の温度でクロメートフリー皮膜を造膜させると、その造膜過程に

においてワックス粒子が軟化・溶融して皮膜表面に濃化する（図12b）。この状態でホルダを予備加熱し、接着テープを表面に貼った場合、接着テープとクロメートフリー皮膜との界面に不活性なワックスが残留し、ゴムとの界面密着力が低下するためである。なお、球形ポリエチレンワックス粒子を添加することによって、クロメートフリー皮膜表面の動摩擦係数は0.1以下となり潤滑鋼板と同等の潤滑性を示した。

7. 接着性向上と剥離界面の制御

7.1 架橋剤の添加効果

ポリウレタン系樹脂をベースとして、エポキシ系の架橋剤を添加し作製したクロメートフリー皮膜にゴムを貼り合わせ接着強度を測定した。図13に接着強度におよぼす架橋剤添加濃度の影響を示す。

架橋剤添加濃度の増加にともない接着強度は大きくなる傾向を示し、添加濃度 5 wt% で 4 N/mmの値を示し安定した。しかし、剥離界面は全て図 7 に示す のクロメートフリー皮膜と亜鉛めっき層の界面剥離であった。これは、架橋剤の添加によってベース樹脂の持つ官能基（-COOHまたは-OH）が架橋され、網目状の三次元構造となったため樹脂皮膜の強度が向上したことによって、図 9 に示したゴムが剥離を始める時点Aの最大剥離強度が大きくなったと考えられる。一方、クロメートフ

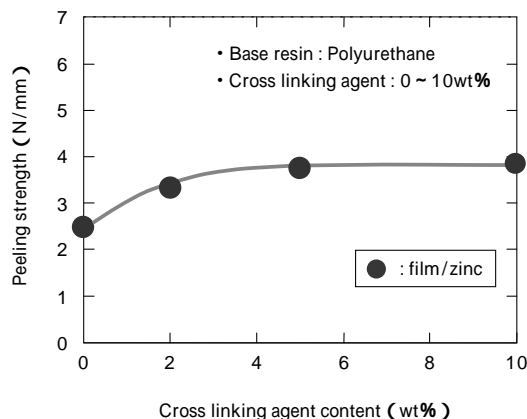


図13 接着強度におよぼす架橋剤濃度の影響
Fig.13 Effect of cross linking agent content on peeling strength

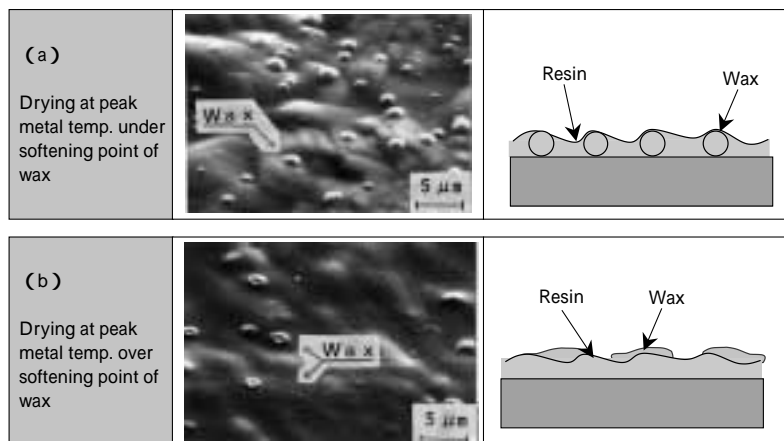


図12 乾燥温度とワックス軟化点の影響
Fig.12 Effect of softening point of wax on surface condition

リー皮膜と亜鉛めっき層の界面における密着力の向上効果はほとんど認められなかった。逆に、架橋剤の添加によってベース樹脂の官能基が架橋されて減少したため、亜鉛めっき層表面の-OH基との水素結合力が低下して界面密着力が弱くなったとも考えられる。

7.2 コロイダルシリカの添加効果

耐指紋性鋼板や潤滑鋼板などの樹脂皮膜に添加されるコロイダルシリカ（以下、シリカと略す）の作用としては、皮膜内でのバリア効果による耐食性の向上⁴⁾および樹脂皮膜の強化による加工性の向上などが報告されている³⁾。今回、これらの効果以外にクロメートフリー皮膜と亜鉛めっき層との界面密着力へのシリカの影響について調査した。

ポリウレタン系樹脂をベースとして、シリカを添加して作製したクロメートフリー皮膜にゴムを貼り合わせ、接着強度を測定した。図14に接着強度におよぼすシリカ添加濃度の影響を示す。

シリカ添加濃度の増加にともない接着強度は向上し、添加濃度20wt%で最も高い値を示した。また、剥離界面もクロメートフリー皮膜と亜鉛めっき層の界面剥離であったものが、接着強度が4 N/mmを超えた時点より、クロメートフリー皮膜の凝集破壊と接着剤層の凝集

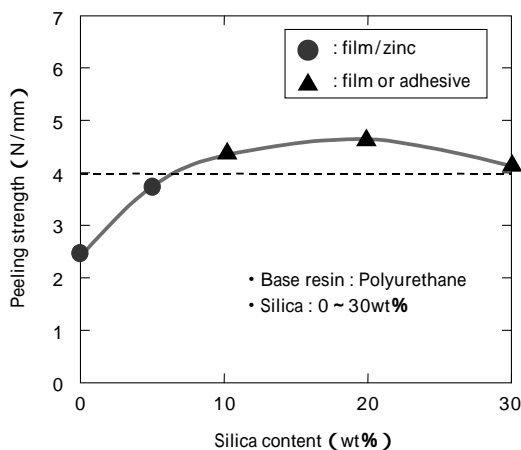


図14 接着強度におよぼすシリカ濃度の影響
Fig.14 Effect of silica content on peeling strength

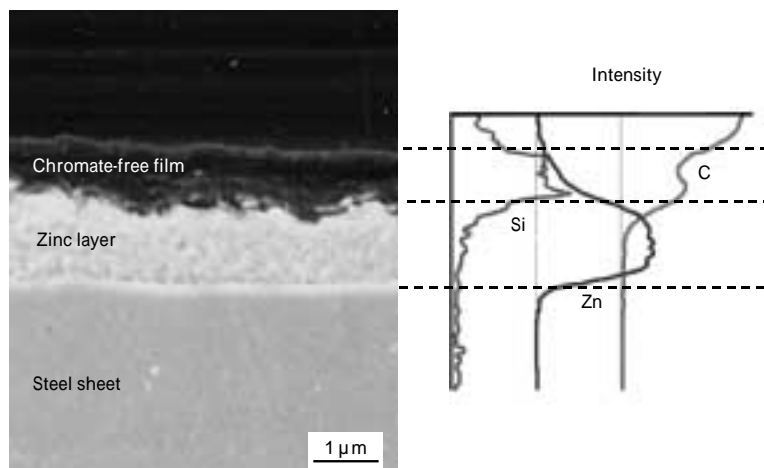


図15 皮膜断面のEPMA線分析結果
Fig.15 EPMA line analysis for cross section of surface layers

破壊へと大幅に変化した。これは、クロメートフリー皮膜と亜鉛めっき層の界面密着力がシリカの添加によって向上したためと考えられる。

そこで、クロメートフリー皮膜の最表面から亜鉛めっき層表面までの断面をEPMAの線分析にて、深さ方向におけるシリカの分布状態を調査した。

その結果を図15に示す。シリカの成分元素であるSi元素の強度は、皮膜最表面から深さ方向にかけて大きくなり、皮膜と亜鉛めっき層の界面付近で最大値が検出された。これは、皮膜中のシリカが皮膜と亜鉛めっき層の界面付近に濃化していることを示し、濃化したシリカのシラノール基(-SiOH)の作用によって、皮膜と亜鉛めっき表面との界面密着力が向上したものと推定される。

7.3 架橋剤とシリカの併用効果

ポリウレタン系樹脂をベースとして、架橋剤5wt%およびシリカ20wt%を添加したクロメートフリー皮膜にゴムを貼り合わせて、接着強度を測定した。その結果を図16にまとめた。

ポリウレタン系樹脂に架橋剤を添加することで、クロメートフリー皮膜の皮膜強度が大きくなり接着強度が向上した。しかし、剥離界面はクロメートフリー皮膜と亜鉛めっき層の界面剥離であった。一方、シリカを添加した場合は、接着強度がさらに向上して4.5N/mmの値を示した。剥離界面もクロメートフリー皮膜の凝集破壊と接着剤層の凝集破壊に変化した。

さらに、架橋剤とシリカを併用した場合には、接着強度は若干低下し、4.2N/mmの値を示したが、剥離界面は一部クロメートフリー皮膜と接着剤層の界面剥離を含むものの、そのほとんどが接着剤の凝集破壊へと大幅に変化した。この結果より、目的とする接着剤層の凝集破壊を達成するためには、クロメートフリー皮膜と亜鉛めっき層の界面密着力およびクロメートフリー皮膜の凝集破壊強度、さらにはクロメートフリー皮膜と接着剤層の界面密着力、これら全ての強度を約4.5N/mmの値まで向上させる必要があると考えられる。しかし、現状のベース樹脂に架橋剤とシリカ添加だけでは、特にクロメートフリー皮膜と接着剤層の界面密着力が不足

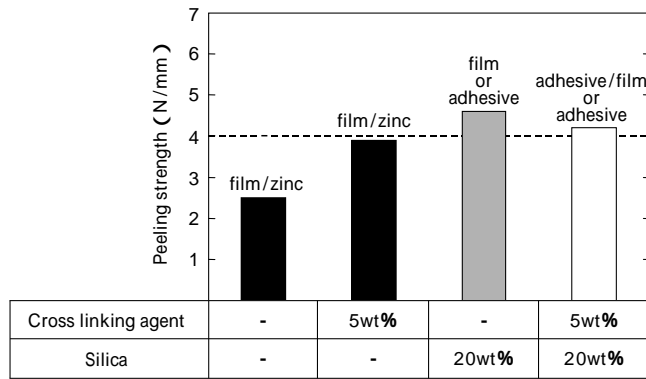


図16 接着強度におよぼす架橋剤およびシリカ濃度の影響
Fig.16 Effect of cross linking agent and silica on peeling strength

しているため、新たな添加剤について検討した。

7.4 感熱架橋剤の効果

感熱架橋剤を適用したのは、ブレードメカの製造工程を利用して、クロメートフリー皮膜と接着剤層の界面密着力を向上させることができないかという発想である。すなわち、図3で示したブレードメカでの製造工程における本接着のゴム貼り合わせ工程では、約180の熱と圧力がクロメートフリー皮膜に加わる。この熱を利用してクロメートフリー皮膜中に添加した感熱架橋剤と接着剤層表面の官能基とを架橋反応させることで、界面密着力の向上を図る試みである。この感熱架橋剤は、クロメートフリー皮膜(GX-BX)の製造時の乾燥温度では、末端の官能基がブロックされているため架橋反応は起こらず、その後クロメートフリー皮膜に一定温度以上の熱(ゴム貼り合わせ工程)が加わると、ブロックが外れて架橋反応を開始する構造を有している。

ポリウレタン系樹脂に架橋剤とシリカを添加し、さらに感熱架橋剤を添加した場合の接着強度と感熱架橋剤添加濃度の関係を図17に示す。

感熱架橋剤の添加によって接着強度は向上し、添加濃度 5 wt%で4.5N/mmの強度が得られ安定した。さらに、剥離界面も クロメートフリー皮膜と接着剤層の界面剥

離と 接着剤層の凝集破壊の混在から、目標とする 接着剤層の凝集破壊のみとなった。図18には感熱架橋剤 10wt%添加したときの剥離界面のSEM写真を示す。

8. クロメートフリー皮膜設計の結論

ブレード用クロメートフリー表面処理鋼板に加工性および耐熱性、ゴム接着性などの性能を付与するためには、

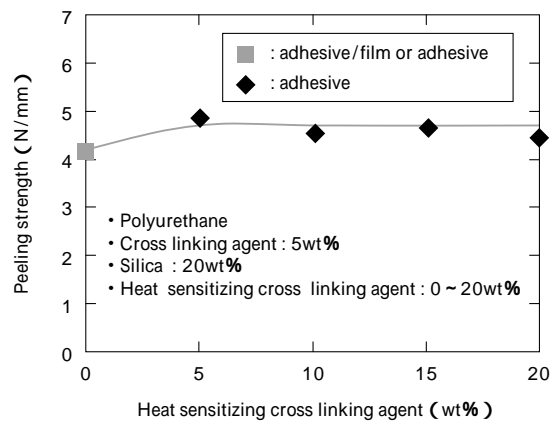


図17 接着強度におよぼす感熱架橋剤濃度の影響
Fig.17 Effect of heat sensitizing cross linking agent content on peeling strength

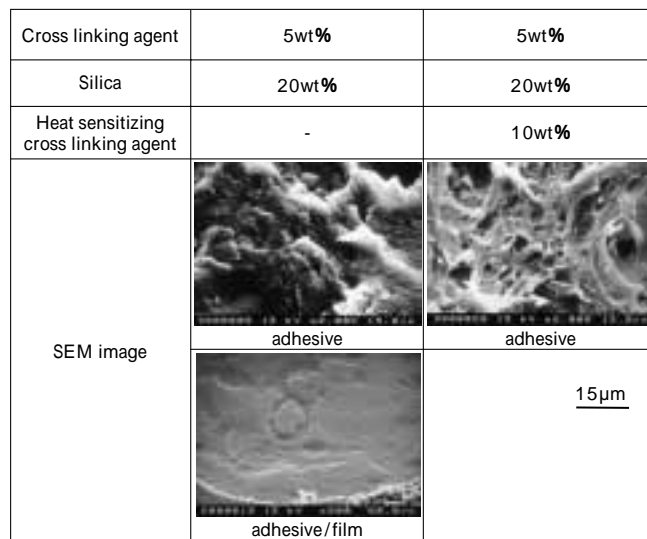


図18 剥離部の表面SEM写真
Fig.18 SEM image of failure

表1 ブレード用クロメートフリー表面処理鋼板の接着性における皮膜成分の役割
Table 1 Role of film components in adhesion of chromate-free steel sheet for blade

Film component	Role
Cross linking agent	Improvement of film strength
Silica	Improvement of adhesion force for chromate-free film and zinc layer interface
Heat sensitizing cross linking agent	Improvement of adhesion force for adhesive and chromate-free film interface

- 1) 加工性および耐熱性の観点から、ベース樹脂とし熱溶融温度が200 以上のポリウレタン系樹脂を選定した。
- 2) 潤滑性の付与は、軟化点が約120 の球形ポリエチレンワックス粒子をクロメートフリー皮膜中に初期の形状を保持した状態で分散させる。
- 3) ゴムとの接着性向上には、ベース樹脂にエポキシ系の架橋剤およびシリカの添加と、さらに感熱架橋剤の添加が有効である。

表1に、剥離界面の制御について各添加剤のクロメートフリー皮膜中における役割をまとめた。架橋剤の添加は皮膜の皮膜強度の向上、シリカは皮膜と亜鉛めっき層の界面密着力向上、感熱架橋剤は皮膜と接着剤層の界面密着力を向上させる。これら添加剤の適正化によって、ゴムとクロメートフリー皮膜（ホルダ）との接着強度の向上および剥離界面の制御を可能とした。

むすび=表面処理鋼板のクロメートフリー化の流れの中で、従来にないゴム接着性という新しい機能について、

樹脂皮膜の皮膜強度および界面密着力など考慮した皮膜設計技術を確立することで、「コーベジック・グリーンコートGX・BX処理」という新商品を生み出すことができた。本技術の展開として、今後も環境配慮とユーザーズに直結した機能性表面処理鋼板の研究開発への取り組みを進める。

最後に、バンドー化学(株)MMP事業部の阿部勇喜氏、三木隆司氏、名川 進氏に、本研究開発を共同で遂行していただいたことに感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 特許：第2665651号。
- 2) 水町浩：表面処理技術ハンドブック，(2000)，p.680，
 憐エヌ・ティ・エス。
- 3) 中元忠繁ほか：材料とプロセス，Vol.8，No.6(1995)，p.1288。
- 4) 中元忠繁ほか：材料とプロセス，Vol.4，No.2(1991)，p.633。