

(解説)

## 当社電気亜鉛めっき製品の完全クロメートフリー化

### Complete Chromate-free Production of Electro-galvanized Products at Kobe Steel



中元忠繁\*

Tadashige Nakamoto

In consideration of environmental issues, Kobe Steel has ceased production of chromate-treated products containing hexavalent chromium that is designated as a specified chemical substance in its electro-galvanizing lines since April 2005 and thereby achieved complete chromate-free production. This paper describes the background of this development, the new chromate-free products currently being used, and a general history of Kobe Steel's electro-galvanized products.

まえがき = 近年、世界的に環境問題への関心が高まるなかで、特定化学物質に対してEUでは、廃自動車に関するELV (End of Life Vehicle) 指令、また、廃電気電子機器ではWEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment) およびRoHS (Restrictions of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment) などの指令がだされた。一方、国内でもPRTR (Pollutant Release and Transfer Register) やISO14001 (環境ISO) などの新たな管理基準の導入やグリーン調達など企業の環境に対する取り組みが活発化し、環境にやさしい製品開発や工場内廃棄物の削減など様々な努力がなされるようになった。

当社においても、表面処理鋼板に汎用的に使用されてきたクロメート処理に含まれる特定化学物質の6価クロム(Cr<sup>6+</sup>)の使用を排除するための製品開発を進めてきた。その結果、2005年4月をもって電気亜鉛めっき工場(EGL)よりクロメート処理製品を一掃し、完全クロメートフリー化を達成した。

本稿では、当社電気亜鉛めっき製品(EG製品)の変遷を含め、完全クロメートフリー化にいたる経緯とクロメートフリーEG製品について解説する。

### 1. EG製品の変遷

当社の電気亜鉛めっき工場は、図1に示すように1974年6月に1EGLを稼働、続いて1986年4月に2EGLを稼働させた。当初の製品としては、亜鉛めっきに塗油した無処理オリング材(MO処理)と、一般化成処理として、一次防錆を目的として亜鉛めっきの表面にクロム酸水溶液をスプレーし、亜鉛めっきと反応させた後水洗した反応型クロメート処理(C処理)、および塗装用途向けに亜鉛めっき上にりん酸亜鉛の結晶を析出させて、一次防錆としてシーリングクロメート処理を施したりん酸塩処理(P処理)であった。

しかし、ユーザニーズの多様化などによって、電気亜鉛めっき鋼板にも様々な機能が求められるようになってきた。ユーザで加工後組立てる際に指紋が付着し製品外観が悪化することから耐指紋性の要求が出され、無機系耐指紋性鋼板「コーベジックK処理」が開発・商品化された<sup>1)</sup>。この耐指紋性処理の考え方は以下のとおりである。亜鉛めっき鋼板の表面に指紋成分が付着すると、光の反射や吸収状態に変化が生じ、指紋成分が付着した部分の拡散反射光が非付着部分に比べ減少するために「黒っぽく見える」工学的な現象が生じる。これが指紋の目立ちやすさである<sup>2)</sup>。鋼板表面に指紋成分が付着しないようにするのは技術的に困難であり現実的ではない。そこで、指紋成分に類似した光学特性を有する物質を鋼板表面に塗布し皮膜を形成することによって、表面に指紋が付着しても非付着部分との拡散反射光の差(色調変化)を極力小さくすることで、指紋を目立ちにくくする手法を考案した<sup>2)~4)</sup>。コーベジックK処理は、指紋に類似した成分として水ガラスを主成分とする無機系皮膜を形成した特殊化成処理製品である。

1980年代に入ると、耐指紋性以外に高耐食性や塗装性、導電性、加工性(潤滑性)などの様々な性能が要求されるようになった。これに対応するため商品化されたのが、有機系耐指紋性鋼板「コーベジックK2処理」である(図2)。K2処理は、これら要求性能をバランス良く付与させた製品であり、当社電気亜鉛めっき鋼板の主力製品となった。このK2処理の特徴は、樹脂の重合段階で特殊な架橋剤と反応させて製造したポリオレフィン系樹脂をベースとして、平均粒子径がnmのコロイダルシリカと球形ワックスおよび反応性の高い後架橋剤を独自の技術で組み合わせ配合し、これをクロメート処理(C処理)後の鋼板表面に水平パスのロールコートで高速塗布・乾燥して、1μm以下の極薄有機複合皮膜を形成させ

\*鉄鋼部門 加古川製鉄所 技術研究センター

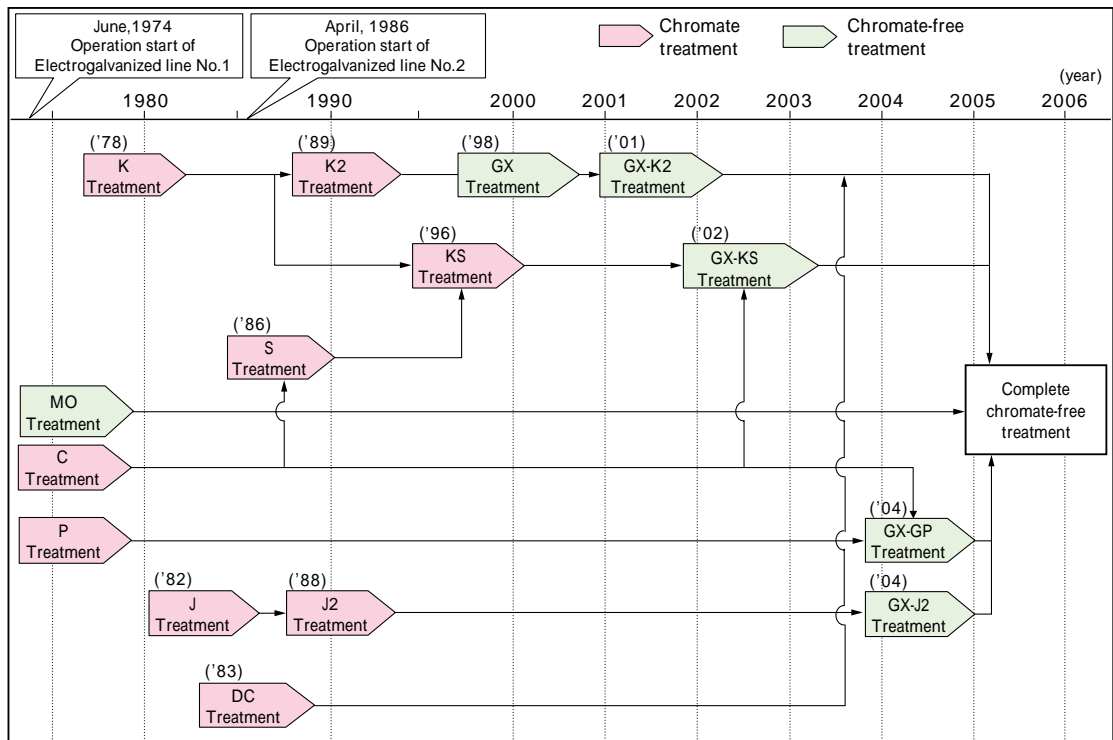


図1 当社電気亜鉛めっき表面処理製品の変遷  
Fig. 1 History of electrogalvanized steel sheet products at Kobe Steel

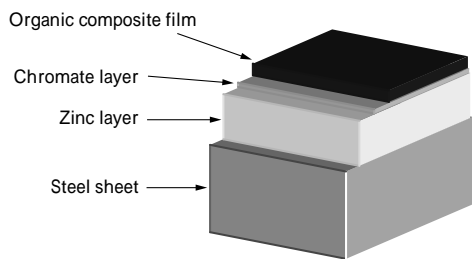


図2 コーベジंक K2 処理の皮膜構造  
Fig. 2 Structure of 「ZINKOBELLA K2-Treatment」

たところにある (図3)。

さらに、耐指紋性鋼板の中でも特に導電性および加工性(耐疵付き性、耐黒化性)が要求される液晶フレームや小型モータケースなどの用途に対応して開発されたのが、無機系耐指紋性鋼板「コーベジंक KS 処理」である。KS 処理はコロイダルシリカとリチウムシリケートを主成分とし、バインダとして有機樹脂および特殊な添加剤などを配合して製造した無機系の複合皮膜である<sup>5)</sup>。また、C 処理の一次防錆効果を高めたのが「コーベジंक S 処理」で、塗布型クロメート処理に分類される製品である。

さらに、深絞り加工などで使用されるプレス油などを省略し、作業環境の改善を図る目的で商品化したのがカルナウパワックスを塗布した潤滑鋼板「コーベジंक」処理」である。その加工性をさらに向上させるとともに高耐食性や塗装性などを付与したのが、有機樹脂をベースとした「コーベジंक J2 処理」である。また、耐食性に優れた鋼板として有機系高耐食性鋼板「コーベジंक DC 処理」なども商品化した。

以上のように、1980～1990年代にかけて、クロメート

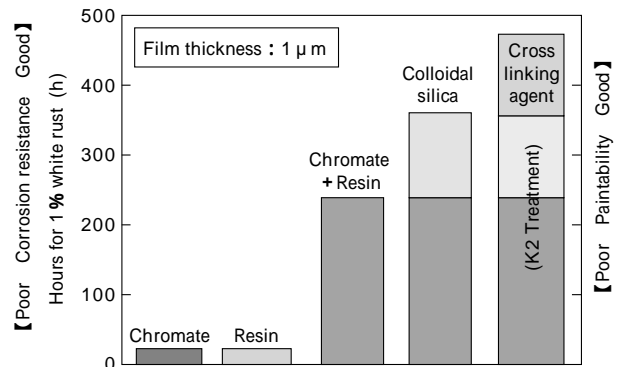


図3 K2 処理の皮膜構造と耐食性および塗装性  
Fig. 3 Relationships between film structure of K2 treatment and corrosion resistance and paintability

処理(C 処理)をベースとした様々な皮膜処理技術とその製造技術を確立することによって、特徴ある特殊化成処理製品を次々に商品化して、当社表面処理鋼板のメニュー拡大と競争力の強化を図った。

## 2. 完全クロメートフリー化への経緯

表面処理鋼板のクロメートフリー化については、公害問題が注目された1970年代に種々の研究開発が実施された。その処理技術は、タンニン酸、重りん酸塩、有機りん酸塩、シリケート、有機高分子化合物を用いたものや、ジルコニウム(Zr)やモリブデン(Mo)、タングステン(W)、バナジウム(V)などのように物理的・化学的性質がクロム(Cr)に類似した元素を利用したものであった。しかし、これらの処理技術では、安価でかつ優れた機能を有するクロメート処理の代替処理技術とはなり得なかった。

当社におけるクロメートフリー化は、前章で述べたように有機系や無機系複合皮膜など独自の皮膜処理技術とその製造技術を活用することによって、「コーベジクグリーンコートGX処理」を開発し、1998年8月に業界で初めて商品化した。その後、有機系耐指紋性鋼板「コーベジクグリーンコートGX-K2処理」、無機系耐指紋性鋼板「コーベジクグリーンコートGX-KS処理」および潤滑鋼板「コーベジクグリーンコートGX-J2処理」を商品化した。さらに、りん酸塩処理の一次防錆に使用されてきたシーリングクロメート液についても代替処理液を開発し、「コーベジクグリーンコートGX-GP処理」として商品化した。

これらクロメートフリー鋼板の開発（処理の統合を含む）と商品化によって、2005年4月をもって当社電気亜鉛めっき製品の完全クロメートフリー化と電気亜鉛めっき工場からのクロメート処理の全廃に成功した。

### 3. クロメートフリー化の課題

#### 3.1 クロメート皮膜の役割

クロメート処理は、亜鉛めっきの表面をクロム酸水溶液で反応させ、三価の水酸化クロム $Cr(OH)_3$ を主体とした無機系高分子クロメート皮膜 $Cr(OH)_3 \cdot Cr(OH)_2 \cdot CrO_4$ を形成させる技術である。このクロメート皮膜は図4の模式図に示すように、腐食因子に対するバリア効果と六価クロム $(Cr^{6+})$ の酸化作用によって皮膜の欠陥部を修復する自己修復性を兼備した防錆皮膜である。また、クロメート皮膜上に耐指紋性皮膜や塗料をコーティングする際には、クロメート皮膜が樹脂皮膜や塗膜の極性基と塩基性反応で結合するために優れた界面密着性を示す<sup>6)7)</sup>。したがって、クロメートフリー化においては、これらクロメート皮膜が有する優れた機能を付加した皮膜設計が重要となる。

#### 3.2 クロメートフリー化の技術動向

クロメートフリー化における化成処理技術としては、クロムと同じA族に属すモリブデン酸やタングステン酸などの不動態作用を利用した技術

Zr, V, Ti, Mn, Coなどのフッ化物やりん酸塩などでZn表面と反応させるタイプおよびこれに水性樹脂などを混合し処理する技術

Y, La, Ceなどの希土類元素の塩化物や硝酸塩などでZn表面と反応させるタイプまたはその酸素酸塩にモ

リブデン酸やバナジン酸などを混合処理使用する技術  
タンニン酸や没食子酸などの多価フェノールカルボン酸やチオ尿素とその誘導体などの金属キレート化剤および水性樹脂などを組合わせた技術

シランカップリング剤やアルコキシシラン（硅酸エチル）類などの単独または樹脂、シリカなどとの組合わせの技術

水性またはエマルジョン樹脂とコロイダルシリカをブレンドしたバリア効果を利用した技術

導電性高分子ポリアニリンなどの自己修復作用を利用した技術

などがある<sup>8)9)</sup>。

しかし、これら技術の単独利用では、図4に示したクロメート処理のバリア効果と自己修復作用による耐食性の向上および上層皮膜と亜鉛めっきとの界面密着性を付与することは難しいと考えられる。そこで、これら技術の併用または多層構造としての組合わせによる処理方法が提案されている<sup>9)</sup>。

### 4. クロメートフリー化への取組み

#### 4.1 コロイダルシリカの活用

当社のクロメート系特殊化成処理製品の皮膜設計には、ナノ粒子のコロイダルシリカを有効に活用してきた<sup>5)10)11)</sup>。このコロイダルシリカは、クロメートフリー皮膜においても重要な添加剤として活用することができると考えられる。その働きは、有機系もしくは無機系の皮膜中に適量添加することで、腐食を促進する水や酸素の透過を抑制するとともに腐食環境におけるPH上昇による溶出シリカと亜鉛水和物の混合腐食生成物によるバリア効果による耐食性の向上効果がある<sup>11)12)</sup>。さらに、皮膜内部のコロイダルシリカが皮膜と亜鉛めっき表面との界面付近に濃化して、シリカの持つシラノール基 $(-SiOH)$ と亜鉛めっき表面 $(Me-OH)$ との作用による界面密着力の向上と、皮膜の強化による加工性・耐疵付き性の向上などの効果が期待される<sup>13)14)</sup>。

図5と図6には、各種コロイダルシリカの平均粒子径および添加濃度を変化させ作製した $10\mu m$ の樹脂フィルムにおける水の透過性を調査した結果を示す。コロイダルシリカの平均粒子径が小さくなるほど水の透過性が小さくなり、さらに添加濃度が10%までは濃度の増加とともに水の透過性が小さくなる傾向が認められることから、シリカ添加によって水の透過を抑制していることがわかる。また、平均粒子径 $4\sim 6nm$ のコロイダルシリカを添加した有機系複合皮膜処理鋼板の塩水噴霧試験(SST)を実施し、240時間経過後のシリカ溶出量を測定した。結果を図7に示す。コロイダルシリカ添加量の増加にともないシリカ溶出量も増加し、さらにクロスカット(疵)部の白錆発生も抑制される。このことから、皮膜中より溶出するシリカが亜鉛の水和物とともに疵部に析出して、亜鉛めっき層の腐食を抑制しているものと考えられる<sup>11)</sup>。

#### 4.2 耐食性の確保

有機系複合皮膜(GX-K2処理)へのコロイダルシリ

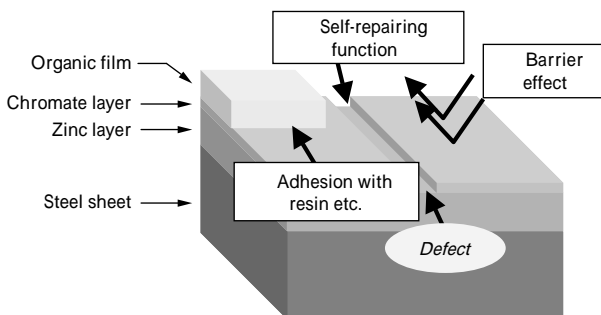


図4 クロメート処理皮膜の機能模式図  
Fig. 4 Schematic diagram of chromate layer function

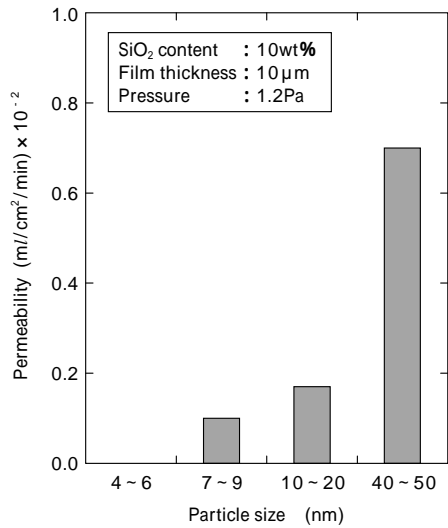


図5 水の透過性に及ぼすシリカ粒子径の影響  
Fig. 5 Effect of SiO<sub>2</sub> particle size on water permeability

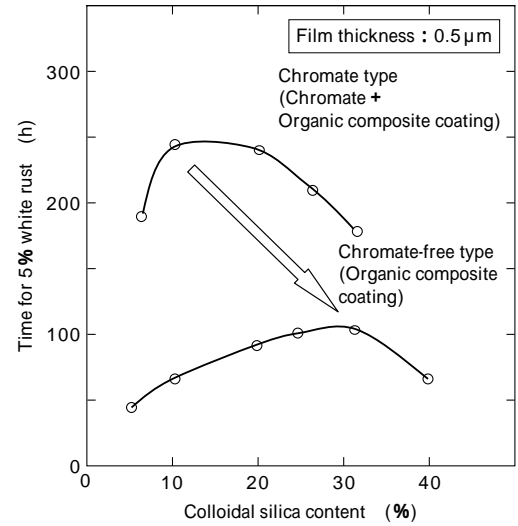


図8 耐食性に及ぼすコロイダルシリカ添加濃度の影響  
Fig. 8 Effect of colloidal silica content on corrosion resistance

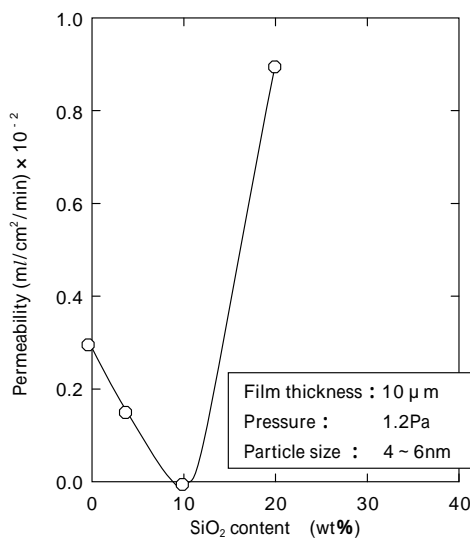


図6 水の透過性に及ぼすシリカ添加濃度の影響  
Fig. 6 Effect of SiO<sub>2</sub> content on water permeability

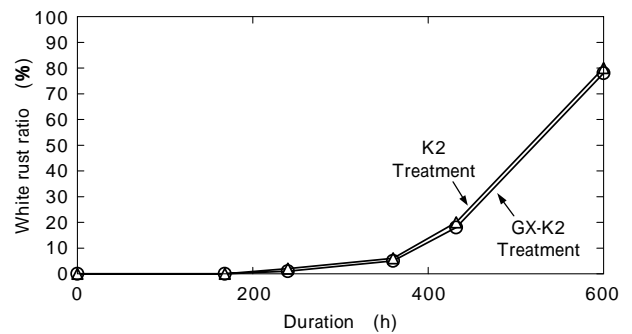


図9 平板裸材の塩水噴霧試験結果(エッジシール有)  
Fig. 9 Salt spray test results of bare flat sheets (with edge sealing)

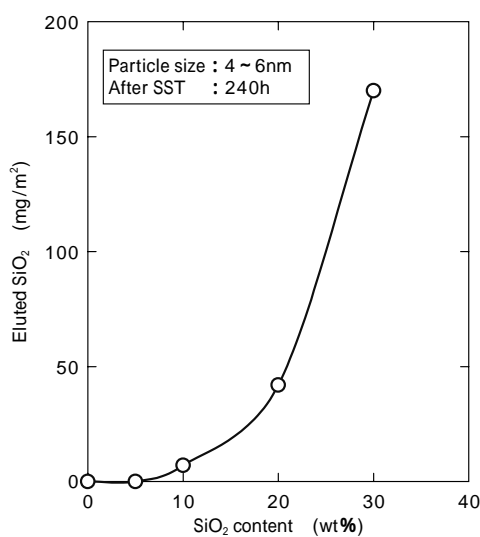


図7 SST240h後のシリカ溶出量に及ぼすシリカ添加濃度の影響  
Fig. 7 Effect of SiO<sub>2</sub> content on SiO<sub>2</sub> elution from organic film after SST240hrs

力添加による耐食性向上効果を検証した結果を図8に示す。

クロメートフリー系皮膜においてもコロイダルシリカ添加による耐食性向上の効果が認められ、その最適添加濃度はクロメート系皮膜に比べ増加する傾向にある<sup>15)</sup>。しかし、クロメート系皮膜に比べ、耐食性が大幅に劣ることが判明した。そこで、ベース樹脂の造膜性をより高めるために樹脂の重合方法を見直し、樹脂エマルジョンの微細化に成功した。さらに、ベース樹脂およびコロイダルシリカや架橋剤の配合比を適正化することで、図9に示すようにクロメート系皮膜と同等の耐食性を確保することが可能となった。

#### 4.3 亜鉛めっき層界面との密着性の確保

有機系複合皮膜と亜鉛めっき層表面との界面密着性を測定するのは困難なため、粘着力の強い粘着テープを皮膜表面に貼付けて間接的に界面密着力を評価した。有機系複合皮膜処理鋼板の表面に粘着テープを貼付け、恒温恒湿試験(温度 40 × 湿度 98%)による促進試験を実施した後、テープを剥離して皮膜の残存率を測定した。結果を図10に示す。

改善前の供試材では、促進試験前の状態において皮膜の剥離は発生しないが、試験開始後は時間の経過とともに皮膜剥離が発生し、24時間で完全に剥離した。これは、粘着テープの粘着剤に含まれる成分が促進試験によって、皮膜中に移行し皮膜と亜鉛めっき表面との界面の密着力を低下させ、貼付けたテープと皮膜の密着力より小さくなったためと推定される。

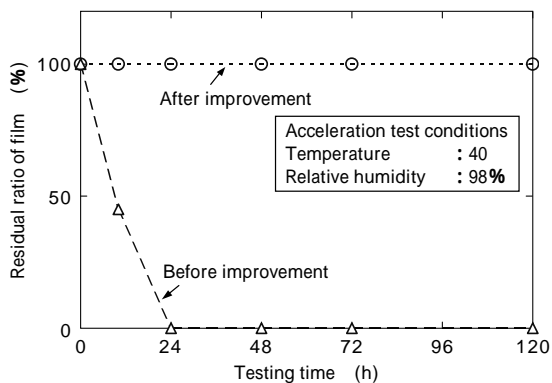


図10 皮膜と亜鉛めっき表面の界面密着性  
Fig.10 Adhesion between film and surface of zinc plating

なお、促進試験によって生じる皮膜と亜鉛めっき表面との界面密着力の低下が一定と仮定した場合、初期の界面密着力を向上させることで、クロメート系皮膜と同等の界面密着性を付与できると考えられる<sup>13)</sup>。

そこで、皮膜と亜鉛めっき表面の界面密着力を向上させる手法として、皮膜側からは亜鉛めっき表面 (Me-OH) との水素結合力の向上、めっき側からは、亜鉛めっき表面の活性化などについて種々検討した結果、図10に示す改善後の供試材のように促進試験120時間経過後も皮膜剥離が認められず、クロメート系皮膜と同等の界面密着性を確保することができた。

#### 4.4 加工性と耐疵付き性の付与

加工性と耐疵付き性については、クロメート系皮膜と同様の皮膜設計で対応が可能と考えられる。その一例として、皮膜中に添加する球形ポリエチレンワックスの平

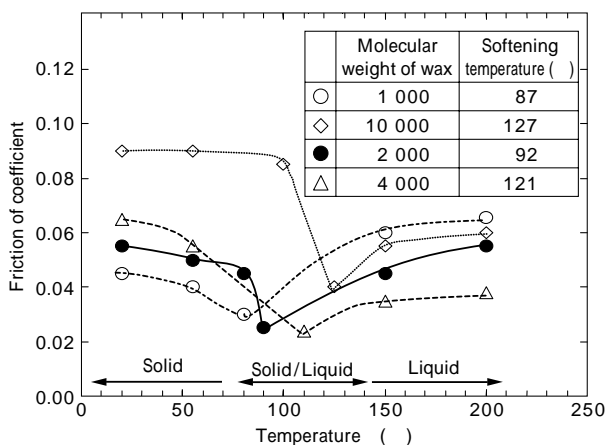


図11 潤滑性に及ぼすワックス種類と潤滑形態  
Fig.11 Effects of wax type and lubrication mode on lubricant property

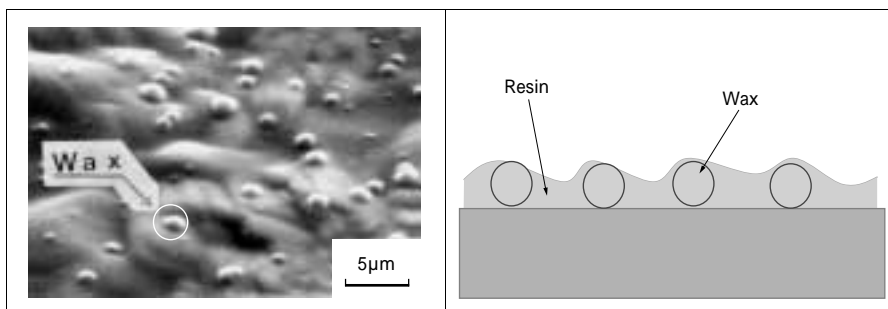


図12 皮膜中におけるワックスの分散状態  
Fig.12 Dispersed wax states in film

均粒子径および軟化点・分子量の適正化 (図11) と、皮膜中に初期形状を保持した状態で分散させる (図12) という当社独自の皮膜設計で、皮膜表面の動摩擦係数を 0.10 ~ 0.15 の範囲でコントロールした。この範囲は曲げや軽度の絞り加工が可能であり、かつ取扱い上も問題が発生しない領域であると考えられる。一方、潤滑鋼板「GX - J2 処理」の動摩擦係数は 0.05 ~ 0.08 程度と深絞り加工性を重視した皮膜設計になっているため、滑りやすく取扱いには注意が必要である<sup>10)</sup>。

以上のような当社独自の皮膜設計によって、各種クロメートフリー鋼板を開発・商品化した。図13には当社クロメートフリー鋼板のメニューと皮膜性能の特徴をレーザチャートで示した。

今回、当社がクロメートフリー鋼板を業界で初めて商品化して市場投入したことで、クロメートフリー化の動きをより加速させた。これによって、電気亜鉛めっき製品の市場では、すでに環境配慮型クロメートフリー鋼板が主流となっている。

むすび=世界的な環境保全への動きの中で、電気亜鉛めっき鋼板を母材としたクロメートフリー鋼板が開発・商品化されて、約7年を経過した。当社は、独自の皮膜設計技術とクロメート系特殊化成処理鋼板の製造技術を駆使して、2005年4月をもって電気亜鉛めっき製品の完全クロメートフリー化を達成し、電気亜鉛めっき工場からクロメート処理を排除した。

現在、塗装鋼板 (PCM) および溶融亜鉛めっき鋼板についても、2006年4月を目標に完全クロメートフリー化活動を推進しており、これによって当社の薄板全工場よりクロメート処理を完全撤廃することとなる。今後も環境にやさしい製鉄所を目指して注力していく所存である。

#### 参考文献

- 1) 桐原茂喜ほか: R&D 神戸製鋼技報, Vol.29, No.4 (1979) p.102.
- 2) 武津博文ほか: 日新製鋼技報, No.58 (1988) p.74.
- 3) 上垣忠義ほか: R&D 神戸製鋼技報, Vol.33, No.4(1983) p.78.
- 4) (社)表面技術協会: 表面技術便覧, (1998) p.1397.
- 5) 梶田富男ほか: 材料とプロセス, Vol.10 (1997) p.485.
- 6) 前田重義: 表面, Vol.37, No.6 (1999).
- 7) 松下テクノリサーチ: 第125回・126回松下テクノリサーチセミナー「地球環境時代の環境対応の最新技術」.
- 8) 前田重義: 日本パーカライジング技報, No.17 (2005) p.10.
- 9) 中元忠繁: 防錆管理, Vol.46, No.5. (2002) p.21.

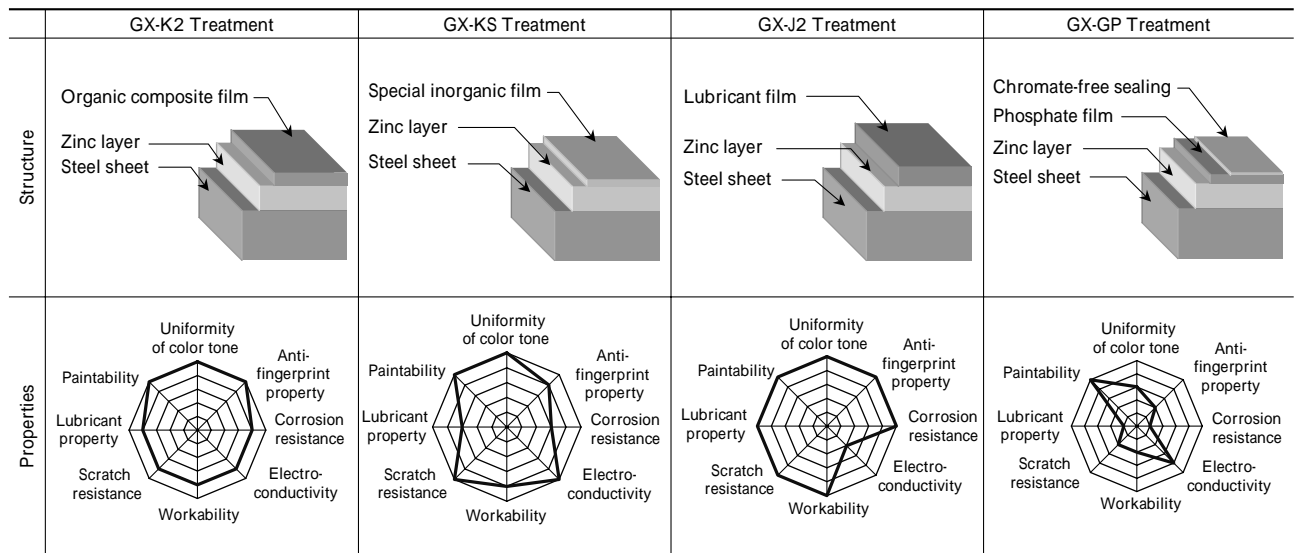


図13 クロメートフリー電気亜鉛めっき鋼板の皮膜構造と特性  
 Fig.13 Film structure and properties of electrogalvanized steel sheets in chromate-free system

- 10) 中元忠繁ほか：R & D 神戸製鋼技報，Vol.40, No.3 (1990) p.93.
- 11) 中元忠繁ほか：材料とプロセス，Vol.4, No.2 (1991) p.633.
- 12) 藤井史朗ほか：材料とプロセス，Vol.3 (1990) p.1516.
- 13) 中元忠繁ほか：R & D 神戸製鋼技報，Vol.54, No.1 (2004) p.66.
- 14) 中元忠繁ほか：材料とプロセス，Vol.8, No.6 (1995) p.1288.
- 15) 宮内重明ほか：材料とプロセス，Vol.13 (2000) p.1323.