

# 建材用クロムフリー樹脂被覆鋼板の開発

Development of Chrome-free Film Laminated Steel Sheet for Building Materials

令和6年6月

東洋鋼板株式会社

# 建材用クロムフリー樹脂被覆鋼板の開発

吉末 幸浩<sup>\*1</sup>・山崎 英輝<sup>\*2</sup>・藤井 駿介<sup>\*3</sup>

Development of Chrome-free Film Laminated Steel Sheet for Building Materials

Yukihiro YOSHISUE, Hideki YAMASAKI, Shunsuke FUJII

**Synopsis** : Resin-coated steel sheets laminated with decorative films are widely used as interior building materials. Because steel plates are long-lasting materials, chromate treatment has been used. On the other hand, due to recent environmental issues, chromate-free products are being promoted worldwide. Additionally, in Japan, the JIS standard for hot-dip galvanized steel sheets has been changed to chromate-free.

However, chromate treatment is still used for resin-coated steel sheets that are laminated with decorative films. This is because it is difficult to achieve both film adhesion and corrosion resistance.

Therefore, we focused on surface treatment before film lamination. First, a cobalt metal oxide layer is formed on the zinc plating. Next, a chemical conversion treatment layer is formed thereon. Using this method, the amount of film in each layer was verified and excellent performance was obtained. We have developed a chrome-free resin-coated steel sheet that has the same performance as conventional chromate treatment. These products can be widely used as interior construction materials such as bathroom panels.

**Key Words** : resin-coated steel sheet; chromate-free; environment; film adhesion; corrosion resistance

## 1. 緒言

建材用途で使用される亜鉛めっき鋼板は、腐食環境下での長期耐久性が要求されるため、塗布型クロメート処理がこれまで幅広く使用されてきた。塗布型クロメート処理は極性基のOH基残存による塗膜密着性、被膜中の6価クロム残存による自己修復機能、3価クロムによる強固

なバリアー層及び基材密着性の3点が特徴である。その中でもクロメート被膜中の6価クロムは水可溶成分からなり、欠陥が生じると被膜を再形成するため、耐食性に優れている。多様な意匠バリエーションが要求される内装建材においても、Fig.1に示す柄印刷を付与した意匠フィルムを、クロメート処理鋼板にラミネートした製品が、浴室パネル等に展開されている。

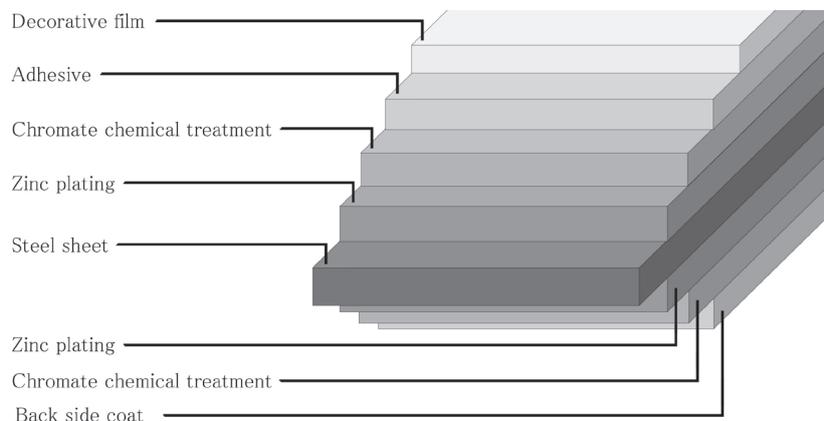


Fig.1 Schematic view of chromate film laminated steel sheet.

\* 1 生産技術部 ビニトップ技術グループ グループリーダー

\* 2 生産技術部 ビニトップ技術グループ

\* 3 建装営業部 建装グループ

その一方で、近年の環境問題に対する背景から、使用済み廃棄製品による環境汚染防止のため、6価クロムを含まない製品の要求が高まっている。日本鉄鋼連盟においては、化成処理に6価クロムを含まないことをクロメートフリーとし、化成処理にクロムを全く含まないことをクロムフリーと定義している。電気、電子機器のRoHS指令、自動車向けのELV指令が施行されたことで、世界的にクロメートフリー化の流れが促進している。また、国内では環境調和に対する高い関心から、環境に配慮した製品を購入する「グリーン調達」に取り組む動きも高まっている。このように、持続可能な社会に向けて、製造プロセスまで含めた6価クロムの使用廃止が社会的要求となっている。これに対して、溶融亜鉛めっき鋼板に関しても、JIS G 3302規格のクロメートフリー化が完了し、耐食性及び塗料接着性において、クロメート比で同等の結果であることが報告されている。このように、6価クロムは環境や人体に有害であるため、クロメート代替技術の開発が樹脂被覆鋼板においても求められている。

しかしながら、意匠フィルムをラミネートする樹脂被覆鋼板では、性能面からクロメート処理がいまだ使用されている。これはフィルム厚みが厚膜の影響により、加工時に基材とフィルム界面に働く応力が大きくなるため、被膜剥離しやすく、加工密着性が確保できないためである (Fig.2)。内装建材では、樹脂被覆鋼板の性能規格試験として井桁エリクセン試験により、基材とフィルム界面に働く応力を集中させ、密着性を評価することが一般的に要求されている。さらに、意匠材として長期間外観を維持できるよう、腐食環境下での耐食性も要求されている。これはフィルム面に鋼へ到達する表面疵が起こった時、鋼素地露出部からの塗膜膨れ (以下、プリスター) が意匠性低下となるためである。このように、樹脂フィルムとのより高い加工密着性を備えることが、クロメート代替には必要となる。

そこで、樹脂被覆鋼板のクロムフリー化には加工密着性と耐食性を両立する専用の被膜設計が必要である。これに対応するため、我々はクロム酸およびクロム酸塩を使用しない、すなわちクロムを全く含まない化成処理としてクロムフリー表面処理の検討を行った。これらの課題を解決する手段として、加工時に亜鉛めっき界面へ応

力集中することが密着性に影響を及ぼしていると考え、亜鉛めっき上の表面処理に着目した。

本報では、亜鉛めっき鋼板上に、第1被膜としてコバルト金属酸化層を置換型無電解めっきで形成し、その上に第2被膜として酸化ジルコニウム、シロキサン結合、ウレタン結合成分等を含有する複合被膜を塗布型処理で形成した。この表面処理鋼板上へポリエステル系接着剤を介して意匠フィルムをラミネートし、前述の課題解決を検討した。本研究は、これらの各層の被膜量が及ぼす材料特性 (加工密着性、プリスター) への影響を調査するとともに、その発生メカニズムを考察した。また、本手法の妥当性をクロメート処理材と品質性能を比較し、検証した。さらに、意匠フィルムはポリエステル樹脂やポリ塩化ビニル樹脂を適用した構成がラミネート鋼板へ及ぼす影響についても調査を行った。

## 2. 実験

### 2.1 供試材

#### 2.1.1 基材

ラミネート基材は板厚0.45mmの溶融亜鉛めっき鋼板 (JIS G 3302 SGCC, 無処理) を使用した<sup>1)</sup>。

#### 2.1.2 フィルム

樹脂被覆鋼板用フィルムとしては、鋼板との接着面にポリ塩化ビニル (以下、PVC) フィルムやポリブチレンテレフタレート (以下、PBT) フィルム等が用いられる。その中でも、意匠バリエーションに対応するため、印刷柄を設けた複層フィルム仕様が多用されている。

フィルム構成をFig.3に示す。表層側は印刷柄を予め付与した二軸延伸PETフィルムを適用した。下層側は密着性および耐食性への影響を調査するため、PBTフィルムまたはPVCフィルムの2種類で検討を行った。いずれのフィルムも、表層側と下層側をポリエステル系接着剤で貼り合わせることで、複層フィルムを作製した。

#### 2.1.3 表面調整剤

表面調整は組成濃度が水酸化ナトリウム20~25%、硝酸コバルト1~5%、硝酸第二鉄1~5%を含有し、pH13

	Test sample		
	Inorganic chemical treatment	Organic chemical treatment	Organic-inorganic composite chemical treatment
Initial			
Film thickness	100µm	100µm	100µm

Fig.2 Comparison of film adhesion by Erichsen test after parallel-cross cut to others.

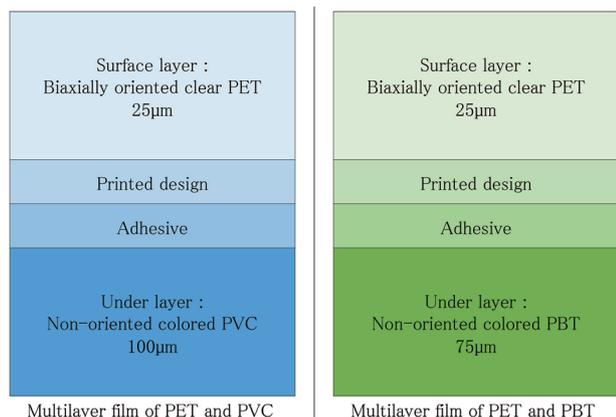


Fig.3 Schematic view of Multilayer film.

以上の金属キレート剤入りアルカリ性処理液を用いた。液温度60℃以上、75℃以下となるよう調整した処理剤へ溶融亜鉛めっき鋼板を8～16秒浸漬した後、表面に残留している処理剤成分を水洗除去し、熱風乾燥させた。

表面調整剤により、亜鉛めっき表面へコバルト金属酸化膜を形成させた。すなわち、卑な金属である鋼板上のZnを一部溶解 ( $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ ) し、その時に放出される電子によって処理液中の  $Co^{2+}$  イオンが還元 ( $Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$ ) される置換型無電解めっき法を用いた。

#### 2.1.4 化成処理剤

化成処理はシラン系カップリング剤、酸化ジルコニウム、ブロックイソシアヌレート、およびポリエステルポリオールを構成成分として含む有機無機複合の水系処理剤を用いた。水系処理剤はpHが5以上、7以下であって、且つシラン系カップリング剤としてアミノアルキルシランを含み、ブロックイソシアヌレートとして脂肪族ポリイソシアネート、およびピラゾール化合物を含んでいる。化成処理剤を加熱残分が3%以上、4%以下となるよう調整

し、前述のコバルト金属酸化膜の上にコーティングバーを用いて塗布し、熱風乾燥炉にて到達板温80℃で乾燥させた。

乾燥工程で、ブロックイソシアヌレートとポリエステルポリオールがウレタン結合で硬化することにより、各成分を含有するジルコニウム化合物縮合被膜を形成させた。すなわち、硬化後の化成処理膜はウレタン樹脂中にシロキサン結合 (-Si-O-Si-) が分散した構成となっているとともに、酸化ジルコニウム及び表面調整で形成されたコバルト金属又は亜鉛めっき鋼板上の亜鉛、と結合 (-Si-O-金属-) している。なお、乾燥被膜量は蛍光X線分析装置で測定したジルコニウム量から、以下の計算式により換算することができる。

$$\text{乾燥被膜量 (mg/m}^2\text{)} = \text{ジルコニウム量 (mg/m}^2\text{)} \times 3.5$$

#### 2.1.5 接着剤

飽和共重合ポリエステル樹脂とシリカ、ブロックイソシアネート、トリメトキシシリル基を有するシランカップリング剤からなる熱硬化型ポリエステルウレタン系接着剤を用いた。

#### 2.2 試料のラボ作製条件

##### 2.2.1 表面処理鋼板の作製

各層の被膜量が及ぼす材料特性への影響を明らかにするため、Table 1 に示すクロムフリー表面処理鋼板を作製した。溶融亜鉛めっき鋼板 (JIS G 3302, めっき付着量 Z18) に表面調整剤を用いて、第1被膜層のコバルト金属量を増減させた。コバルト金属量の変更は浸漬処理時間、液温度にて調整した。続いて、第1被膜層上に化成処理剤を用いて、第2被膜層を増減させた。被膜量の変更は、コーティングバーにてWet塗布量を調整した。

Table 1 Test samples made in laboratory.

Test sample number	Substrate	Surface treatment (one side)				Adhesive	Decorative film	
		Primary coating	Amount (one side)	Secondary coating	Amount (one side)			
Co-0	Hot dip galvanizing steel sheet (Amount of plated layer: 180 g/m <sup>2</sup> , Thickness: 0.45mm)	Cobalt surface control treatment	Chromium-free chemical treatment	50mg/m <sup>2</sup>	Polyester resin 3µm	Each of multilayer film of PET and PVC and multilayer film of PET and PBT		
Co-1							0mg/m <sup>2</sup>	
Co-2							4mg/m <sup>2</sup>	
Co-3							5mg/m <sup>2</sup>	
Co-4							8mg/m <sup>2</sup>	
Co-5							10mg/m <sup>2</sup>	
Co-6							15mg/m <sup>2</sup>	
Co-7							25mg/m <sup>2</sup>	
Co-8							30mg/m <sup>2</sup>	
CF-1							15mg/m <sup>2</sup>	4mg/m <sup>2</sup>
CF-2								10mg/m <sup>2</sup>
CF-3								50mg/m <sup>2</sup>
CF-4								300mg/m <sup>2</sup>
CF-5	600mg/m <sup>2</sup>							
CF-6	700mg/m <sup>2</sup>							

### 2.2.2 ラミネートサンプルの作製

前述のクロムフリー表面処理鋼板の上に、コーティングバーを用いて乾燥膜厚が3 μmになるようポリエステルウレタン系接着剤を塗布し、300℃の雰囲気温度で目標板温まで加熱した。その後、簡易ラミネート装置で一對のゴム製ラミネートロールによりフィルムを熱圧着し、直ちに水冷することにより、ラミネートサンプルを作製した。ラミネートにおいては、鋼板側にPBTフィルムまたはPVCフィルムが接するようにした。ラミネート圧下力は0.5MPa (4kgf)で行った。なお、到達板温としては、PBTフィルムの場合は230℃、PVCフィルムの場合は200℃とした。

### 2.3 実機ラミネート鋼板の作製

Fig.4に示す製造工程にて鋼板上に意匠フィルムをラミネートし、サンプルを作製した。基材に施した被膜構成をTable 2に示す。無処理の溶融亜鉛めっき鋼板に、表面調整剤をスプレー浸漬処理し、第1被膜を形成させた。次に、第1被膜層上へ化成処理剤をロールコーターで塗布し、熱風乾燥させることで第2被膜層を施した。その後、フィルムラミネート面には接着剤を、その裏面には塗料をそれぞれコーターにより塗布した。

続いて、ヒーティングゾーンでラミネート可能な温度まで鋼板を加熱し、一對のラミネートロールで挟んで表

面側の接着剤上にフィルムを積層した。

さらに、ラミネート鋼板を再加熱して樹脂フィルムの軟化温度以上の条件で鏡面エンボスロールを押し付け、表面形状を転写させるエンボス加工した後、直ちに冷却した。

### 2.4 評価方法

#### 2.4.1 加工密着性評価

JIS K 6744に準拠した方法で井桁エリクセン試験を行い、基材に対するフィルムの加工密着性を評価した<sup>2)</sup>。エリクセン試験機はJIS B 7729による装置を用い、ダイスとしわ押さえの間に締め付けた試験片を、球状の端部を持ったパンチで押し込んだときの移動距離を張り出し長さとした<sup>3)</sup>。試験片は中心線の両側2.5mmの距離に、適切な刃物を用いて鋼板に達する長さ50mmの縦横各々2本の直線の切れ込みを入れた。なお、縦横の中心線の交点を試験位置とした。被覆面を試験機のダイス側とし、試験位置がパンチ、ダイス及びしわ押さえの中心に一致する位置に設置した。

室温 (25℃)でパンチを一様の速さで8mm押し込んだときのフィルム加工密着性を評価した。評価基準はFig.5に示すとおり、張り出し加工後の試験片について、フィルム浮きの有無を目視で5段階の判定基準に基づき評価した<sup>4)</sup>。

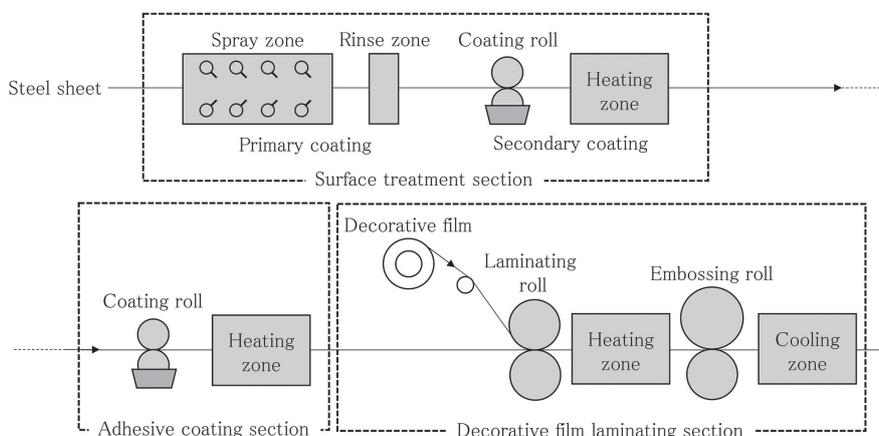


Fig.4 Schematic view of production line.

Table 2 Test samples made on production line.

Test sample number	Substrate	Surface treatment (both sides)				Adhesive	Decorative film	Back side coat
		Primary coating	Amount (one side)	Secondary coating	Amount (one side)			
PVC -CF	Hot dip galvanizing steel sheet (Amount of plated layer: 180 g/m <sup>2</sup> , Thickness: 0.45mm)	Cobalt surface control treatment	15mg/m <sup>2</sup>	Chromate-free chemical treatment	50mg/m <sup>2</sup>	Polyester resin 3μm	Multilayer film of PET and PVC	Epoxy resin chromate-free pigment 5μm
PBT -CF							Multilayer film of PET and PBT	
PVC -Cr		Chromate chemical treatment	Multilayer film of PET and PVC	Epoxy resin chromate pigment 5μm				
PBT -Cr			Multilayer film of PET and PBT					

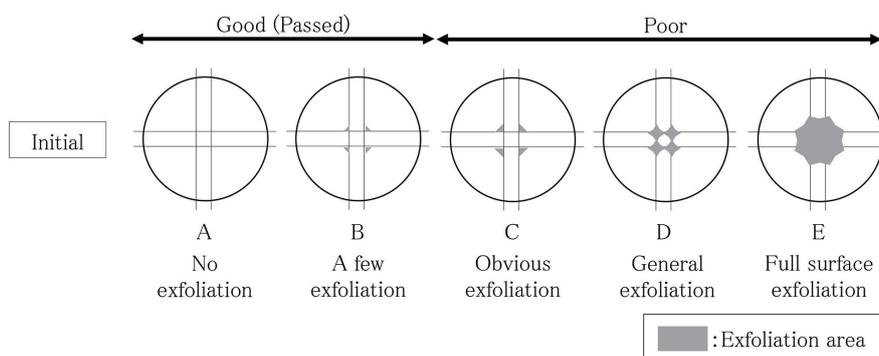


Fig.5 Standard for evaluation of film adhesion by Erichsen test after parallel-cross cut.

#### 2.4.2 耐食性評価

塩水噴霧試験(以下, SST)はJIS Z 2371 に従って行い, 35℃の恒温槽内に5%NaCl 水溶液を連続噴霧し, サンプルは垂直から20° 傾斜させて設置した<sup>5)</sup>. 試験片は平面部として, 端部を四片シールした. また, 試験片は鋼板に到達するクロスカット部を設けた水準と, クロスカットを行わない水準の2 条件とした. クロスカットは傷による欠陥部を想定し, カッターナイフにて鋼素地まで切り込みを入れた.

SST 環境下での腐食挙動の差を, フィルム表面に生成したブリストア幅で評価した. また, クロムフリー処理材とクロメート処理材でのSST によるクロスカット部の最大ブリストア幅の経時変化を評価した.

#### 2.4.3 建築材の一般特性評価

2.3 にて解説した実機ラミネートサンプルについて, 樹脂被覆鋼板に要求される一般的な材料特性を評価した.

##### (1)耐湿熱性

塩化物イオンを含まない高湿潤環境下の促進試験として, 平板試験片を端面保護なしで恒温恒湿槽内(60℃,95%RH)へ2000hr 経時した. 端面部からのフィルム剥離, 膨れの有無を評価した.

##### (2)耐沸騰水性

熱水, 蒸気に対する耐久性試験として, JIS K 6744 に準拠した方法で沸水へ20hr 浸漬を行い, フィルム面の剥離, 膨れの有無を目視で評価した.

##### (3)加工性

折り曲げ加工に対するフィルム接着面の耐加工性試験として, JIS K 6744 に準拠した方法で試験片の180° 曲げを行い, フィルム面の割れ, 剥離の有無を目視で評価した.

##### (4)耐衝撃性

瞬間的に外部から大きな力を受けた時の耐久力を, デュボン式落下衝撃試験機で評価した. フィルム面を上にした試験片を, 一定の丸みをもつ撃ち型と一定のくぼみをもつ受け台の間に挟み, JIS K 5600 に準拠した方法で, 50cm の高さより500g の重りを, 撃ち型の上に落下させた後, 衝撃変形によるフィルム面の割れ, 剥離の有無を目視で評価した<sup>6)</sup>.

##### (5)耐候性

太陽光に対する促進試験として, JIS A 1415 によるサンシャインカーボンアークランプによる暴露試験をWS-A 形で行った<sup>7)</sup>. JIS K 6744 に準拠した方法で, 試験片をサンシャインウェザーメーター (以下, SWOM) に400hr 経時した後, フィルム面の割れ, 剥離の有無を目視で評価した.

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 第1被膜層の検討結果

##### 3.1.1 加工密着性に及ぼすコバルト金属量の影響

Table 3 にコバルト金属量を変更したラミネート材について, 加工密着性と耐食性を評価した結果を示す. 第1被膜層のコバルト金属量に応じた加工密着性を, 井桁エリクセン試験により評価した. Fig. 6 に示すとおり, 基材とフィルムの密着性は, コバルト金属量の増減で差異が認められた. コバルト金属量0mg/m<sup>2</sup> のものはD・E 評価となり, フィルム浮きが大きく, 密着不良となった(sample Co-0). コバルト金属量5mg/m<sup>2</sup> 以上, 15mg/m<sup>2</sup> 以下のものはA 評価でフィルム浮きは発生せず, 優れた密着性が得られた(sample Co-2,3,4,5). 一方, コバルト金属量が25mg/m<sup>2</sup> のものはB 評価でフィルムエッジ部が少し浮いており, 密着性が僅かに低下した(sample Co-6). さらに, コバルト金属量30mg/m<sup>2</sup> になるとC 評価でフィルムエッジ部が明らかに浮いており, 密着性が大きく低下した(sample Co-7). これらの試験結果より, コバルト金属量の増加に伴って密着性が低下し, その場合にはコバルト金属層の凝集破壊が起きると推測される. したがって, 第1被膜層に含まれるコバルト金属量を5mg/m<sup>2</sup> 以上, 25mg/m<sup>2</sup> 以下の範囲で形成することが, 高い加工密着性を得るには最適であると判断した.

##### 3.1.2 耐食性に及ぼすコバルト金属量の影響

SST1000hr 経過後の外観写真をFig.7 に示す. コバルト金属量のより少ないものは耐食性の低下が認められた. Sample Co-0 のコバルト金属量0mg/m<sup>2</sup> において, PVC フィルムを適用したものはフィルム全面が剥離した. PBT フィルムを適用したものにおいても, ブリストア

Table 3 Result of film initial adhesion and corrosion resistance.

Test sample number	Amounts of primary coating	Amounts of secondary coating	Evaluation of film initial adhesion		Maximum blister width	
			Erichsen test after parallel-cross cut		Salt spray test using cross-cut method after 1000 hours	
			Multilayer film of PET and PVC	Multilayer film of PET and PBT	Multilayer film of PET and PVC	Multilayer film of PET and PBT
Co-0	0mg/m <sup>2</sup>	50mg/m <sup>2</sup>	E	D	Full surface exfoliation	10mm
Co-1	4mg/m <sup>2</sup>		C	C	-	-
Co-2	5mg/m <sup>2</sup>		A	A	11mm	1mm
Co-3	8mg/m <sup>2</sup>		A	A	-	-
Co-4	10mg/m <sup>2</sup>		A	A	-	-
Co-5	15mg/m <sup>2</sup>		A	A	8mm	1mm
Co-6	25mg/m <sup>2</sup>		B	B	8mm	1mm
Co-7	30mg/m <sup>2</sup>		C	C	-	-

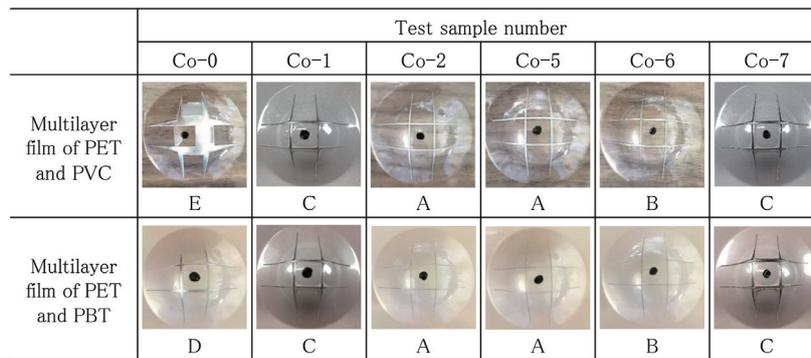


Fig.6 Appearance of film initial adhesion by Erichsen test after parallel-cross cut. (different amounts of cobalt surface control treatment)

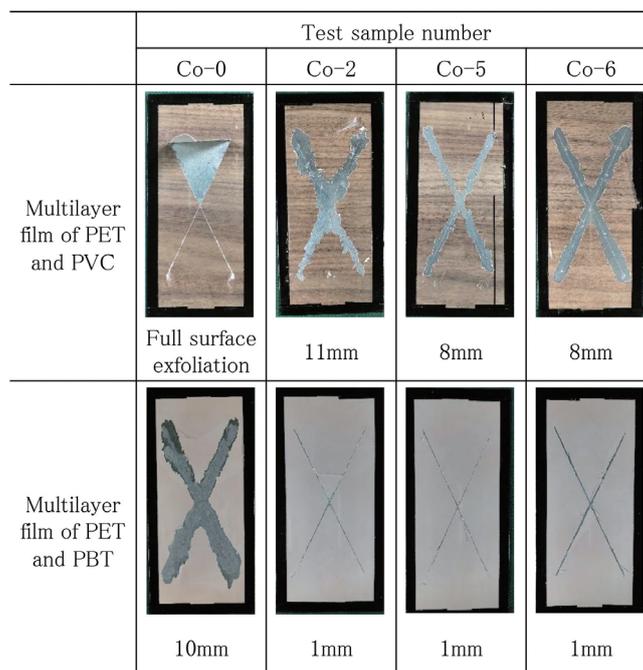


Fig.7 Appearance of corrosion resistance after 1000 hours by salt spray test using cross-cut method.

幅が大きくなり、腐食進行が早いことが分かる。これに対して、コバルト金属量 $5\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、 $25\text{mg}/\text{m}^2$ 以下で形成したものは、腐食進行を抑制できる結果が得られた。

フィルム種でSST試験結果に違いが見られたのは、フィルムを透過する水、酸素等が樹脂の結晶・非晶に依存するためと考える。つまり、結晶性樹脂であるPBTフィルムは、非晶性樹脂のPVCフィルムよりもSST環境下において、水分の透過および浸透が抑制され、腐食進行を遅らせたと推測される。以上のことから、第1被膜として亜鉛めっき上にコバルト金属を形成することが有効と判断した。また、結晶性樹脂であるPBTフィルムの方がSSTによる腐食環境下では、優れることが分かる。

### 3.1.3 SST環境下の腐食挙動

前述のとおり、PVCフィルムを適用し、第1被膜層を設けていないものは、基材とフィルム間で剥離を生じた(sample Co-0)。本現象を解明するため、SST1000hr経過後の腐食生成物をSEMにて観察し、剥離界面を調査した。Fig.8にプリスター断面部、フィルム剥離部における原板側とフィルム側をEDXにて元素分析した結果を示す。断面観察から、フィルム側に接着剤起因のシリコンが検出された。剥離後の原板側には化成処理剤起因のジルコ

ニウムが残存していた。このことから、剥離界面は接着剤と亜鉛めっきの層間と判断した。また、原板表面から酸素(O)が強く検出されており、亜鉛が酸化していると推測される。目視観察からも、剥離部は白錆発生が認められた。したがって、めっき層中の亜鉛が犠牲防食作用に伴って著しく消費され、クロスカット部から内部へと進行し、腐食生成物によりフィルムが押し上げられたことが分かる<sup>8)</sup>。

### 3.1.4 コバルト金属による防食機構

本実験からコバルト金属を亜鉛めっき表面に形成した後、化成処理を施すと優れた耐食性が得られた。Fig.9にその防食機構を示す。Znよりイオン化傾向の小さいCoが酸素還元反応点(カソード)となり、塗膜下にカソード(Co)とアノード(Zn)のミクロセルが形成される。これにより、 $\text{OH}^-$ 生成量が減少し、pH上昇による塗膜下腐食を抑制できたと考えられる。すなわち、Coがミクロセル形成に寄与し、カソードプリスターを低減したと推測される<sup>9)</sup>。

#### (1) コバルト金属を形成しない塗膜下

クロスカットのめっき露出部には、 $\text{Zn}^{2+}$ の溶出(アノード反応)が集中する。一方、塗膜下全体ではカソード反応が進行し、電子を受け取り酸素が還元( $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ )される。この電子の移動は比較的大きなマクロ

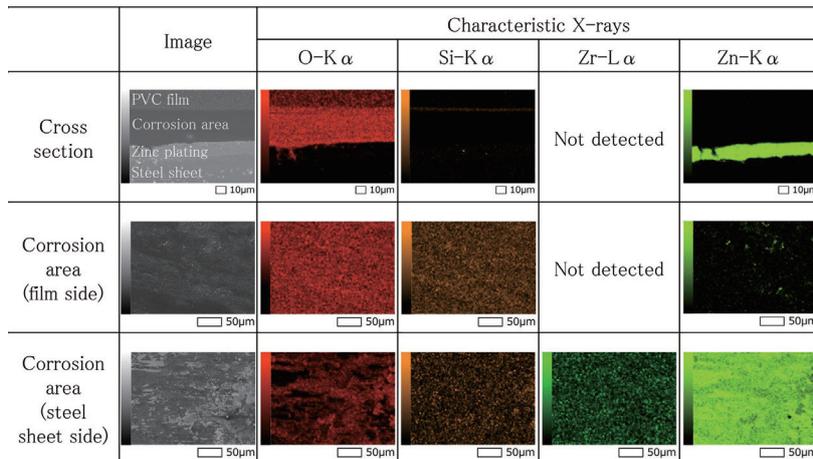


Fig.8 SEM images and element mapping images of corrosion area. (Sample Co-0)

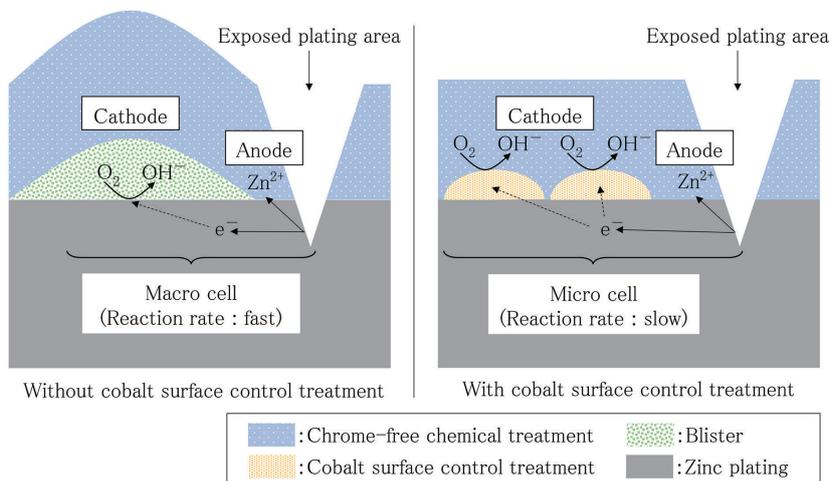


Fig.9 Schematic view of interface corrosion between chrome-free chemical treatment to zinc plating.

セル（大きな回路）で行われるのが一般的である<sup>10)</sup>。すなわち、マクロセルは酸化還元反応の面積も大きく、腐食速度も早いため、塗膜下にOH<sup>-</sup>が多量生成されpHが上昇した。これにより、高pH環境となりアルカリ性に移行することで、化成処理層が溶解劣化し、カソードプリスターは早く進行したと推測される。一般に塗膜と金属基材の接着界面は水素結合と言われており、アルカリ環境に弱い場合、塗膜剥離はカソード部で起こることが多いと考えられている<sup>11)</sup>。

(2) コバルト金属を形成した塗膜下

亜鉛めっき上にコバルト金属を緻密に析出させることで、Znよりイオン化傾向の小さいコバルト（Co）がそれぞれ酸素還元反応の反応点（カソード）となる。この時、塗膜下にはCo析出点（カソード）と露出したZnめっき（アノード）が混在し、電子をやりとりするマイクロセル（小さな回路）が形成される。マイクロセルは腐食速度が遅いことが一般的に知られており、OH<sup>-</sup>の生成量は抑制される。すなわち、塗膜下の酸素還元反応によるカソードプリスターが抑制できると考えられる。

樹脂被覆鋼板はフィルムが厚膜であり、塗膜下では腐食生成物の移動や拡散が妨げられる。このため、金属が金属イオンとなり溶解し、酸化反応するアノード（ $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$ ,  $Zn^{2+} + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_2 + 2H^{+}$ ）と、酸素の還元反応が起こるカソード（ $1/2O_2 + H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-}$ ）が分離された状態になりやすく、マクロ腐食が進行する。本課題を解決するために、酸素還元反応を緩やかにするマイクロセルを形成させることが、防食機能の向上には重要となる。

3.2 第2被膜層の検討結果

3.2.1 加工密着性に及ぼす被膜量の影響

溶融亜鉛めっき鋼板のクロメートフリー処理は、一般的に有機無機の複合被膜である場合が多く、有機系成分としてエポキシ系、ウレタン系樹脂など、無機系成分としてチタン、ジルコニウム、さらにシランカップリング剤などの成分を複合化させている。また、化成処理量は製造後からユーザー納入までの期間に必要となる一次防錆機能を付与させるため、被膜量600mg/m<sup>2</sup>以上、800mg/m<sup>2</sup>以下で形成されている場合が多い。

これに対して、本研究では無処理の溶融亜鉛めっき鋼板に樹脂被覆までを連続処理することにより、一次防錆性をラミネートフィルムで代替できる。このため、化成処理層の被膜量は一般的な溶融亜鉛めっき鋼板と同様ではないと考えた。

Fig.10に第1被膜層を15mg/m<sup>2</sup>とし、第2被膜層を増減したラミネート材について、加工密着性を評価した結果を示す。樹脂被覆鋼板においては、フィルム厚みが厚い影響により、井桁エリクセン加工時に接着界面にかかる負荷が大きい性質がある。そこで、フィルムラミネート法に適した被膜量を調査した。

被膜量4mg/m<sup>2</sup>のPBTフィルムは、C評価でフィルムエッジ部が明らかに浮いており、密着不良となった（sample CF-1）。これに対して、被膜量10mg/m<sup>2</sup>以上、50mg/m<sup>2</sup>以下のものはA評価でフィルム浮きは発生せず、密着性に優れていた（sample CF-2, 3）。被膜量300mg/m<sup>2</sup>のものは同一被膜量にも関わらず、PVCフィルムはA評価、PBTフィルムはB評価で違いが見られた（sample CF-4）。一方、被膜量600mg/m<sup>2</sup>のものは、いずれもB評価で、僅かに密着性低下が確認できた（sample CF-5）。さらに、被膜量を増加させ700mg/m<sup>2</sup>にしたものはC評価で、フィルムエッジ部が明らかに浮いており、密着不良となった（sample CF-6）。

これらの試験結果より、井桁エリクセン試験後の基材とフィルムの密着性は、被膜量の増加につれ、低下する傾向が認められた。被膜量の増加に伴ってフィルム浮きが発生し、その場合には被膜層の凝集破壊が起きると推測される。すなわち、井桁エリクセン試験においては、加工により鋼板が張り出される際に、亜鉛めっき界面に応力が集中すると推測される。つまり、無機成分を含む被膜層に応力負荷がかかる。前記記載のとおり被膜量を増加させると、無機成分も比例し増加するため、被膜層が硬くなり、伸縮性が低下する。このため、柔軟性が失われ、もっとも負荷の掛かるエリクセンカット部にて、凝集破壊すると考えられる。したがって、PBTフィルム、PVCフィルムともに、第2被膜層を50mg/m<sup>2</sup>で形成することが、高い加工密着性を得るには最適であると判断した。

また、フィルム種による違いが見られ、PVCフィルムの方が加工密着性に優れることが分かる。

	Test sample number					
	CF-1	CF-2	CF-3	CF-4	CF-5	CF-6
Multilayer film of PET and PVC						
Multilayer film of PET and PBT						

Fig.10 Appearance of film initial adhesion by Erichsen test. (different amounts of chrome-free chemical treatment)

### 3.2.2 加工密着性試験に及ぼすフィルム種の影響

前述のとおり、フィルム種により加工密着性に違いが見られた。一般的にPVCフィルムは降伏点応力が小さく、低荷重で塑性変形する柔らかい性質である。このため、エリクセン張出しに対して、フィルムが容易に変形することで、加工追従性に優れていると考える。つまり、加工部に集中した応力が、PVCフィルムの変形により軽減されたと推測される。これに対して、PBTフィルムは降伏点応力が大きく、硬く剛直な性質である。この影響により、加工部へより局所的に応力集中するため、PVCフィルムと比較した場合に、密着性が僅かに低下したと推測される (sample CF-4)。

### 3.3 実機ラミネート試験結果

#### 3.3.1 ラミネート鋼板の作製条件

3.1および3.2のラボ評価の結果から、実機でのラミネート試験を行った。Table 2に示す表面処理およびフィルムラミネートにより、建材用クロムフリー樹脂被覆鋼板を作製した。実機ラミネート試験においては、無処理の熔融亜鉛めっき鋼板 (JIS G 3302, めっき付着量 Z18) に、表面調整剤をスプレー浸漬処理し、第1被膜を 15mg/m<sup>2</sup> 形成した。次に、第1被膜層上へ化成処理剤をロールコーターで塗布し、熱風乾燥させることで第2被膜を 50mg/m<sup>2</sup> 形成した。その後、フィルムラミネート面にはポリエステルウレタン系接着剤を乾燥膜厚 3 μm、その裏面には塗料を乾燥膜厚 5 μm、それぞれコーターにより塗布した。続いて、ヒーティングゾーンでPVCフィルムは

200℃、PBTフィルムは230℃まで鋼板を加熱し、一對のラミネートロールで挟んで接着剤上にフィルムを積層した。

#### 3.3.2 加工密着性の評価結果

Fig.11に実機ラミネート材の井桁エリクセン試験の評価結果を示す。クロムフリー処理材の加工密着性は3.1, 3.2のラボ検討の結果と同様に、PVCフィルム、PBTフィルムともにA評価で密着性を合格した (sample PVC-CF, PBT-CF)。また、比較評価したクロメート処理材の加工密着性もA評価であった (sample PVC-Cr, PBT-Cr)。したがって、実機ラミネート材においても、クロムフリー処理材はクロメート処理材と同等の加工密着性を有していることが分かる。

#### 3.3.3 耐食性の評価結果

クロメート処理材は、亜鉛めっきの犠牲防食作用を維持したまま、鋼のアノードおよびカソード反応を抑制させることで、めっきの消耗速度を低下させ、優れた耐食性を発現することが知られている<sup>12)</sup>。そこで、クロムフリー処理材の防食性能をSSTにより比較した。

Fig.12に実機ラミネート材の最大プリスター幅の経時変化を示す。PBTフィルム仕様とPVCフィルム仕様と比較すると、SST2000hr経過後の最大プリスター幅は、PVCフィルム仕様の方が7mm大きくPBTフィルム仕様の方が優れた耐食性を有していることが確認された。これは、3.1.2で述べたとおり、PBTフィルムは結晶性樹

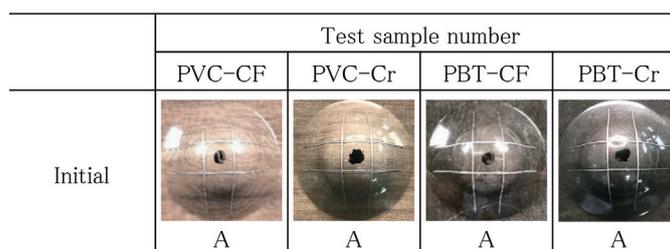


Fig.11 Appearance of film initial adhesion by Erichsen test after parallel-cross cut.

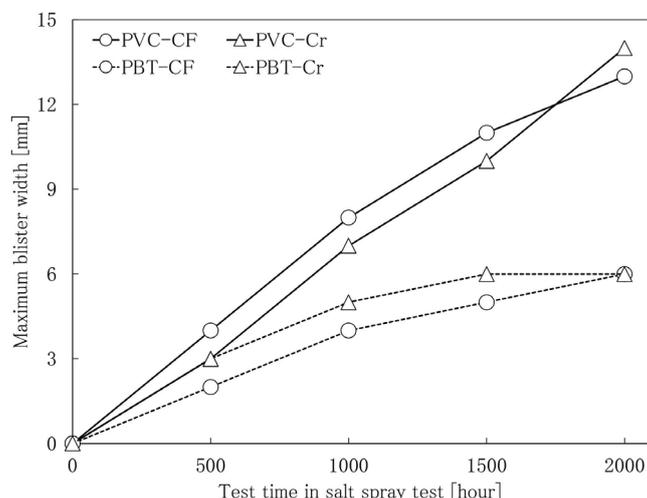


Fig.12 Result of corrosion resistance by salt spray test using cross-cut method.

脂であるため、非晶性樹脂よりも、SST 環境下において水、酸素、塩化物イオンに対する透過および浸透が抑制され、腐食進行を遅らせると考えられる。

同一フィルムでクロムフリー処理材とクロメート処理材を比較すると、SST2000hr 経過後の最大プリスター幅は1mm の差であり、同等であることが確認できた。したがって、実機ラミネート材において、クロムフリー処理材はクロメート処理材と同等の防食性能を有していることが分かる。

平板サンプルとクロスカットサンプルについて、SST2000hr 経過後の外観をFig.13 に示す。端部を四片シールし鋼板を塗膜で覆った平板サンプルは、いずれも錆やプリスターの発生が認められなかった。したがって、クロムフリー処理材は切断面が覆われた状態においても、塗膜下腐食は確認できず、クロメート処理材と同等の防食性能を有していることが分かる。つまり、水、酸素等の腐食物質を遮断する機能、塗膜が腐食環境においても剥離しないよう素地に密着する機能、腐食物質が透過し

てきても素地金属の腐食を抑制する機能の3 つが備わっていると考えられる。

### 3.3.4 建装材の一般特性評価結果

実機ラミネート材の一般特性評価結果をTable 4 に示す。本評価から、内装建材用途として必要な一般特性について、クロムフリー処理材とクロメート処理材は、同等の性能を持つことが確認できた。

以上の結果から、今回開発したクロムフリー処理材は内装建材用途として使用されてきたクロメート処理材と、同等の耐湿熱性、耐沸騰水性、加工性、耐衝撃性、耐候性を有していることが分かる。

## 4. 結 言

環境対応型製品の市場要求に対して、東洋鋼鋅では亜鉛めっき鋼板上に、コバルト金属が含有された第1 被膜層と、シランカップリング剤成分等を含む第2 被膜層との二

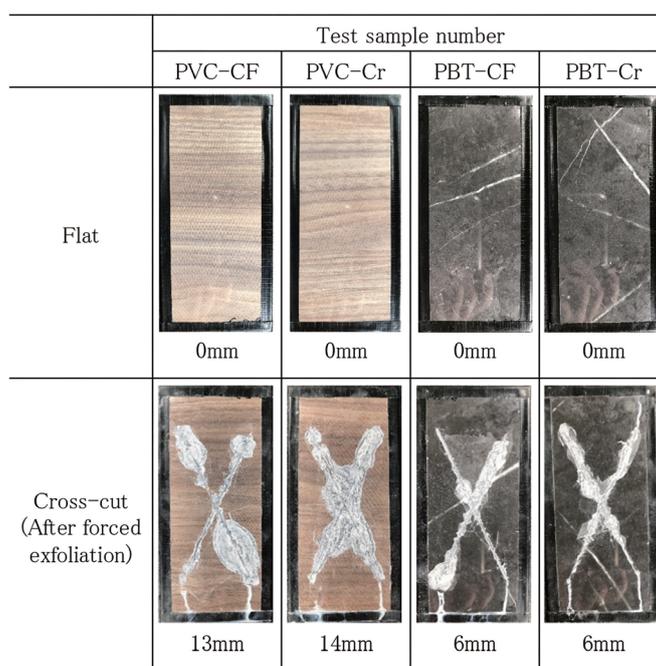


Fig.13 Appearance of corrosion resistance after 2000 hours by salt spray test.

Table 4 Result of fundamental characteristics of test samples.

Fundamental characteristics	PVC-CF	PVC-Cr	PBT-CF	PBT-Cr
Humidity resistance test	Good	Good	Good	Good
Boiling water test	Good	Good	Good	Good
Formability test (low temperature)	Good	Good	Good	Good
Impact resistance test	Good	Good	Good	Good
Accelerated weathering test	Good	Good	Good	Good

層構成にすることで、課題となる加工密着性と耐食性の向上を実現できた。また、従来のクロメート処理材と同等の品質特性を有するクロムフリー樹脂被覆鋼板を開発した。得られた結論をまとめると以下のとおりである。

(1)樹脂被覆鋼板において、亜鉛めっき鋼板上に第1被膜層として $5\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、 $25\text{mg}/\text{m}^2$ 以下でコバルト金属を形成することにより、耐食性低下の課題を解決した。亜鉛めっき鋼板表面におけるコバルト金属の効果は、以下のとおりである。亜鉛 (Zn)よりイオン化傾向の小さいコバルト (Co)が酸素還元反応点 (カソード)となるため、被膜下にはCoをカソード、Znをアノードとするマイクロセルが形成される。これにより、被膜下において $\text{OH}^-$ の生成量を減少させることができ、カソードプリスターの進行を抑制し、欠陥部の腐食速度を低減した。

(2)樹脂被覆鋼板におけるフィルム加工密着性を確保するため、第1被膜層上に塗布する第2被膜層は $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、 $600\text{mg}/\text{m}^2$ 以下に管理することが必要である。第2被膜層は $50\text{mg}/\text{m}^2$ の場合に最も良い結果が得られた。すなわち、一般的な溶融亜鉛めっき鋼板のクロメートフリー処理よりも減量することで、接着界面の加工追従性を向上させ、課題を解決した。

(3)第1被膜層と第2被膜層とを形成したクロムフリー表面処理鋼板へ、第3処理工程として、ポリエステルウレタン系接着剤をロールコーターで $3\ \mu\text{m}$ 形成した。続いて、第4処理工程として、到達板温まで加熱した前記接着層上へフィルムを積層した。上記の4工程を連続処理することにより、化成処理の一次防錆性をフィルムで補完し、ラミネート専用の表面処理を実現した。開発した樹脂被覆鋼板は従来のクロメート処理材と同等の加工密着性、耐食性および内装建材用途の一般特性を有している。

## 引用文献

- 1) JIS G 3302: 2019, 溶融亜鉛めっき鋼板及び鋼帯.
- 2) JIS K 6744: 2019, ポリ塩化ビニル被覆金属板及び金属帯.
- 3) JIS B 7729: 2005, エリクセン試験機.
- 4) 神田勝美, 林芳夫, 中本哲男, 清木和浩: 東洋鋼鋳, 29 (1991), 17-30.
- 5) JIS Z 2371: 2015, 塩水噴霧試験方法.
- 6) JIS K 5600-5-3: 1999, 塗料一般試験方法-第5部: 塗膜の機械的性質-第3節: 耐おもり落下性.
- 7) JIS A 1415: 2013, 高分子系建築材料の実験室光源による暴露試験方法.
- 8) 山本郷史, 公文史城, 峠本敏江, 矢野宏和: 日新製鋼技報, 89 (2008), 1-8.
- 9) 島倉俊明: 塗装工学, 54 (2019), 184-204.
- 10) 福士英一: 表面技術, 69 (2018), 280-284.
- 11) 奥村美明: 日本ペイント Techno-Cosmos, 21 (2008), 39-46.
- 12) 篠原正: 表面技術, 62 (2011), 25-29.

