

原単位が 5%Cr ロールの 2 倍に向上することを示した。
(討 28) WC-Co 溶射ロールのトライボロジー特性とその課題

(新日本製鉄(株)第三技術研究所 井上 剛ほか)

WC-Co 溶射ロールの耐摩耗性と耐剥離性に関する報告を行った。爆発溶射した WC-Co 皮膜は、Cr めっき皮膜と同等の耐摩耗性を有しているが、耐剥離性は Cr めっきの 1/10 程度である。耐剥離性に及ぼす皮膜厚、バインダー量および拡散熱処理の影響を調査した結果、皮膜厚にはある適正膜厚が存在すること、バインダー量は少ない方が耐剥離性が向上すること、熱処理は母材の硬度を軟化させ、耐剥離性の改善にはならない。従って今後、溶射ロール実現のため適正母材成分の検討が必要である。

(討 29) 表面改質した冷延用ロールの潤滑性評価

(横浜国立大学工学部 小豆島 明ほか)

Cr めっき、TD 処理および TiN の PVD 処理をそれぞれ施した冷延ロールの摩擦係数と耐焼付性に関する報告を行った。その結果、TD 処理ロールは他のロールよ

りも摩擦係数が低く、高潤滑性を有していること、また表面改質ロールは、SUJ-2 と同等以上の耐焼付限界を有することを示した。

最後に講演が終了後、総合討論が行われ活発なる議論がなされた。参加者の興味が集中したのは、熱間圧延におけるハイス系ロールについてであった。最近、ハイス系ロールが熱延に用いられるようになってきたが、まだ種々の問題点があることがクローズアップされた。特に、研削方法の改善の必要性が述べられ、今後コスト改善とともに研究が進められるべきであることが確認された。更に、熱延ロールの摩耗メカニズムに対しても基礎的な今後の研究を積み重ねていくべきであるとの意見が出された。冷延ロールに対しては、高 Cr 化を進めるか、表面改質ロールに活路を見いだすのか、今後の方針については明確な解答が得られない状態であり、今後の研究の進展が望まれる。会場には多数の参加者があり、本テーマに対する深い関心がうかがわれた。終わりに講演者ならびに討論会に参加いただいた方々に深く心から感謝いたします。

亜鉛系めっき鋼板の機能処理

座 長 (株)神戸製鋼所加古川製鉄所

野 村 伸 吾

副座長 NKK 鉄鋼研究所 山 下 正 明

ユーザーニーズの多様化にともなって、多くの新しい表面処理鋼板が開発されてきているが、自動車分野を対象にしたものと、家電その他の分野を対象にしたものとは開発の方向が多少異なっている。自動車用には Zn-Fe や Zn-Ni など種々の新しいめっきが開発されてきたが、家電その他の用途にはめっきは純 Zn のままで、それに種々の後処理を施すことによって必要な機能を付与するという方向がとられてきている。これらの後処理

については、これまで実用化が先行していることもあって、学会の場ではあまり取り上げられることがなかった。しかし、最近になって種類や生産量も増加し、表面処理鋼板の中で大きい位置をしめるようになってきたため今回討論会でとりあげることになった。なお、ここではこれらの後処理をまとめて「機能処理」と呼ぶことにした。参考までに、これまでに開発されている機能処理を表 1 に示した。

(討 30) 家電向け有機複合鋼板の性能に与える樹脂皮膜の影響

(住友金属工業(株)鹿島製鉄所 池田 聡ほか)

電気亜鉛めっきをベースとした家電用有機複合被覆鋼板の各種性能に及ぼす樹脂皮膜の影響を調査した。耐食性に対しては、樹脂皮膜厚と架橋密度が影響する。表面色調に対しては樹脂中のシリカ含有量、めっき皮膜の電析形態、クロメート処理等が影響するが、樹脂皮膜厚など樹脂皮膜自身の影響は少ない。また、表面光沢については、樹脂皮膜表面のミクロ的な凹凸を含めた表面形状の影響が大きい。耐指紋性は、樹脂皮膜を塗布することにより、大幅に向上する。

(討 31) 潤滑鋼板の特性に及ぼす諸条件の検討

(川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 鈴木幸子ほか)

耐指紋性、耐食性などに優れた潤滑鋼板に関して、プレス成形性の評価方法、プレス成形性に及ぼす樹脂特性及び塗装条件の影響などについて調査した。実プレス結果と良く対応する耐パウダリング性評価方法としては、高速で連続円筒絞り成形試験を行うことが有効である。この評価方法を用いて、プレス成形性に最適な樹脂皮膜

表 1 各種機能処理

処 理 名	向上する性質	第 1 層	第 2 層	第 1 層	第 2 層
りん酸塩処理	塗 装 性	りん酸塩皮膜	な し	め っ き 層	
クロメート処理	耐 食 性	クロメート皮膜	な し		
高耐食クロメート処理	耐 食 性	クロメート皮膜	な し		
耐指紋処理 (無機皮膜)	耐指紋性	クロメート皮膜	硫酸塩皮膜		
潤滑皮膜処理	潤 滑 性	クロメート皮膜	潤滑有機皮膜		
有機複合皮膜処理	耐 食 性 塗 装 性 耐指紋性	クロメート皮膜	有機複合皮膜		
黒色皮膜処理	黒 色 化	無機黒色皮膜	(クロメート皮膜)		

注) 主として電気亜鉛めっきをベースとしている

成分を検討した結果、酢酸ビニル-ポリオレフィンワックス系が優れていることを見いだした。プレス成形性には、樹脂皮膜成分の他に、下地クロメート、樹脂皮膜厚、焼付温度等が影響するため、それぞれの適正範囲を選定することが必要である。

(討 32) クロム酸含有有機樹脂皮膜の構造と品質特性
(日新製鋼(株)鉄鋼研究所 武津博文ほか)

亜鉛めっき鋼板上に、クロム酸とアクリル樹脂エマルジョンを混和した処理液を塗布、乾燥させ、1 μm 以下のクロム酸含有有機樹脂皮膜を形成させる一段型処理法について、皮膜構造と品質特性を検討した。本皮膜は一段型処理ではあるが、二層皮膜構造を有しており、上層はクロム酸が均一に分散したアクリル樹脂皮膜層、下層はクロムと亜鉛の化学反応によるジंकクロメート層となっている。本皮膜処理材はクロメート処理材と比べて優れたはんだ付け性を示す。これは、アクリル樹脂が溶融はんだにより熱分解されて、バリアー効果が低下することによるものと考えている。本皮膜処理材においては、アクリル樹脂の潤滑効果により加工部の皮膜損傷が軽減されるため、加工部耐食性が良好である。

(討 33) 黒色亜鉛めっき鋼板の表面特性

(東洋鋼板(株)技術研究所 神田勝美ほか)

音響、OA 機器等を主な用途とする黒色めっき鋼板が近年注目されている。Zn-Co-Mo めっき鋼板を、Ni イオンを含有した酸性浴中で陰極電解することによって黒色化した鋼板について、皮膜構造、品質特性を検討した。黒色処理では、Ni の析出と同時に Zn の溶解および析出が起こっており、形成された黒色皮膜は金属 Ni、Ni および Zn の酸化物などからなる 0.1 μm 程度の微粒子化した構造となっている。

(討 34) 電解クロメートにおける皮膜構造と特性

(新日本製鉄(株)広畑技術研究部 小田島壽男ほか)

低濃度 $\text{CrO}_3\text{-Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴から得られたクロメート皮膜の構造と特性について調査した。上記の浴では、 $\text{CrO}_3\text{-SO}_4^{2-}$ 系浴に比べて析出効率が高く、かつ得られた皮膜が溶解しやすいため耐食性が優れている。Zn-Ni や Ni めっきのように被処理面に Ni が存在するといずれの浴の場合も溶解しやすい皮膜が形成される。ESCA による皮膜の組成分析の結果によれば、 $\text{Co}^{2+}\text{-Cl}^-$ 系浴から形成されるクロメート皮膜の組成は $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 Cr_2O_3 及び多量の Cr^{6+} から成り、優れた耐食性は Cr^{6+} の補修効果によるものと推論される。被処理面に Ni が存在すると皮膜中の Cr^{6+} の割合が増え、耐食性はより向上する。

(討 35) 塗布型クロメートの状態変化に及ぼす乾燥温度の影響

(日本パーカライジング(株)総合技術研究所

萩野陸雄ほか)

無水クロメートにオルトリン酸を添加した処理液を用

いて Zn-Ni めっきにクロメート処理を施し、乾燥過程での皮膜の状態変化を調査した。示唆熱および熱重量測定の結果によれば、127 $^{\circ}\text{C}$ 付近にピークを持つ吸熱反応と 300 $^{\circ}\text{C}$ 付近にピークを持つ発熱反応が認められた。前者は水の脱離とリン酸の縮合やクロムの高分子化などによるものと考えられ、後者は前者によって生成した結合の開裂と難溶性の Cr^{3+} 化合物の形成によると考えられる。耐食性は乾燥温度 200 $^{\circ}\text{C}$ の場合に最も良好で、これは Cr の溶出が持続するためである。温度が低すぎる場合には腐食因子に対する皮膜の抵抗が不十分であり、高すぎる場合には皮膜の連続性が損なわれ、かつ、難溶化が進みすぎて Cr^{6+} の補修効果が発揮できない。

(討 36) 塗布型クロメート皮膜の性能におよぼすマイクロゲルの効果

(日本ペイント(株)表面処理部 伊東威安ほか)

アクリルモノマーを界面活性剤を用いずに水溶性樹脂で乳化したマイクロゲルエマルジョンをクロメート処理液に添加し塗膜密着性に及ぼす効果について検討した。エマルジョンの添加により、塗装後の折曲げ加工性と耐コインスクラッチ性の両方が向上する。エマルジョン粒子は 3 次元架橋させ、塗装焼付け時にも粒子性を保持させたものが良好である。好ましい粒子径の範囲は 0.3~0.6 μm であった。コインスクラッチ性は無機粒子(コロイダルシリカ)の添加によっても向上するが、折曲げ加工性についてはシリカでは向上せず、マイクロゲルの方が優れている。これはマイクロゲル表面に導入した官能基(主としてカルボン酸)の働きによるものと考えられる。

(討 37) シリカ-有機複合樹脂皮膜の防食的および界面化学的性質

(関西ペイント(株) 三代沢良明)

亜鉛めっき鋼板の表面に有機樹脂、シリカ、シランカップリング剤からなる複合樹脂を 1 μm 程度塗布することにより、現行のりん酸塩処理、クロメート処理と同等の機能が得られる。複合樹脂皮膜は、皮膜表面に極性成分のシリカが存在することによって、塗装下地としての良好な特性を示す。シリカは亜鉛めっきとの界面にシリカリッチなバリアー層を形成し、さらにシリカ表面のシラノール基と亜鉛めっき表面の酸化物とが水素結合または共有結合を形成することによって耐食性を高めている。その上、複合樹脂皮膜は、酸素や水蒸気の透過を抑制する効果をも有しており、これも耐食性の向上に寄与している。

(討 38) 薄膜有機被覆鋼板の諸特性に及ぼすコロイダルシリカの影響

((株)神戸製鋼所加古川製鉄所 三木賢二ほか)

ポリエチレン樹脂をベースにした薄膜の有機複合被覆鋼板について、耐食性、塗装性、耐指紋性などに及ぼすコロイダルシリカの粒子径及び添加量の影響を調べた。

耐食性はシリカの粒子径が小さいほど向上し、添加量が 10~15 wt% の範囲で最も優れている。皮膜中のシリカは透水性を抑制することにより、また、溶出シリカは亜鉛の水和物と共析して強固なバリアー皮膜を形成することにより耐食性を向上させるものと考えられる。塗装性に及ぼすシリカの影響は少ないが、粒子径が 40~50 nm と極端に大きくなった場合には若干劣化する。また、耐指紋性はシリカの添加量が多くなるほど劣化するが、劣化の程度は小さい。

(討 39) 有機複合被覆鋼板におけるシリカの防食機構
(NKK 鉄鋼研究所 窪田隆広ほか)

1 μm 程度の薄膜有機樹脂を塗布した有機複合被覆鋼板におけるシリカの防食機構について検討した。皮膜中のシリカは、塩水噴霧などの塩化物イオンが存在する腐食環境下で防食効果が認められ、特に乾湿が繰り返される環境で Zn-Ni 合金めっきと組み合わせられた場合にその効果が顕著である。シリカ以外にも防食作用を有する金属酸化物は認められるが、シリカの防食効果には及ばない。各種金属酸化物を懸濁させた塩化亜鉛水溶液で pH 滴定を行い、水酸化亜鉛の成分挙動を調査した結果、シリカは腐食防止に有効な水酸化亜鉛の生成を促進することが判明した。さらに、腐食環境下で微量のシリカが溶出することによりけい酸イオンが形成され、これが皮膜形成抑制剤として防食に寄与している。

(総合討論) 今回の発表の中で、一つの焦点であった有機皮膜中のシリカの役割について、活発な議論が展開された。全体的には、シリカは有機皮膜から溶出し、亜鉛の腐食生成物中に含まれてバリアー効果を高めることによって腐食を抑制するという考え方が支持されているようである。ただし、現状ではまだ十分な議論に耐えるデータが得られておらず、今後の詳細な研究が望まれる。その他、1 μm 程度の非常に薄い有機皮膜の役割についても議論がなされた。皮膜があまりにも薄いため、水やイオンの透過に対するバリアー皮膜としての効果には疑問が呈されたが、これも確証がなく、今後の研究に期待したい。

総合討論の中で、松下テクノロジーの長沼氏に機能性処理鋼板に対するユーザー側からのコメントをいただいた。価格の問題や、実用化に際してのユーザーへのコンタクトの仕方など、生々しい話も飛び出したが、家電メーカーの現状や考え方がわかって有益であった。

今回はじめての試みとして機能性処理を取り上げたが、会員の関心も高く、討論も活発に行われて活気のある討論会になった。

講演者の方々ならびに積極的に議論に参加していただいた方々、さらに準備にご協力いただいた方々に心から感謝申し上げます。

鉄鋼材料の状態分析

座 長 新日本製鉄(株)解析科学研究センター
佐 伯 正 夫
副座長 新日本製鉄(株)解析科学研究センター
黒 澤 文 夫

鉄鋼材料の特性の改善、高品質化、高級化などには目を見張るものがある。その技術を支えている一つが鉄鋼材料のキャラクタリゼーション技術であり、着実に進展している。本討論会では、それらの技術である化学的抽出分離法、微細析出相の AP-FIM、分析電顕法、表面・界面分析法の SIMS、AES、ラマン散乱分光法などと X 線吸収微細構造、SOR などの新分析法などの広い範囲にわたっての状態分析技術と材料解析への応用について、12 件の発表と討論を一日かけて熱心に行った。以下に討論内容の要旨を示す。

(討 40) オージェ電子・電子エネルギー損失分光法による鉄合金破断面上のりんおよび硫黄の結合状態の研究

(東北大学金属材料研究所 奥 正興ほか)

AES、EELS により、Fe-P、Fe-S の各合金についての粒界破断面の結合状態を調べ、破断面では鉄の結晶性のりん化合物、硫黄化合物を作っていないことを明らかにすると共に、りん及び硫黄は、鉄の上に吸着しているような結合状態であることを示した。

(討 41) 高純度鉄合金中の溶質原子の粒界偏析

(東北大学金属材料研究所 安彦兼次)

高純度鉄合金の粒界偏析した C、P、B、Si、Al、Cr、Mn の AES による状態分析法を精度・再現性良く行う方法を示すと共に、解析結果の蓄積と粒界偏析挙動や効果の十分な解析・理解が必要であることを示した。

(討 42) 2 次イオン質量分析法による鋼中チタン析出物の定量

((株)コベルコ科研 笹川 薫ほか)

SIMS の状態分析法への新しい試みとして、析出相を分子イオンから分析するための基礎検討と、その応用として鋼中のチタン析出物などへの適応例を示した。

(討 43) 低合金冷延鋼板の表面状態分析

(住友金属工業(株)研究開発本部 薄木智亮ほか)

冷延鋼板の表面に生成する皮膜の組成を焼鈍条件を変えて XPS、視斜角入射 X 線回折法で調査し、露点、焼鈍温度、母材組成などにより変化し、また、Si/Mn 比が小さい時は MnO からなり、大きくなると酸化度が増し、 Mn_2SiO_4 になることなどを示した。

(討 44) ステンレス鋼酸化皮膜のラマン散乱分光法による解析

(住友金属工業(株)研究開発本部 松田恭司ほか)