

ゾル-ゲル法による金属基板の表面改質

日新製鋼株式会社鉄鋼研究所表面処理研究部 内田 幸夫

Surface Modification of Metal Substrates by Sol-Gel Method

Yukio Uchida

Surface Treatment Dept., Steel R&D Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.

1. はじめに

鉄鋼薄板は自動車、建材、家電など非常に多くの分野で使用されている。これら鉄鋼薄板に対する要求性能は近年ますます高度化、多様化している。これに伴い、鉄鋼薄板の機能性向上を目的とした種々の表面改質が行われている。表面改質を被覆処理に限定した場合、大きく分けて有機被覆と無機被覆の二つの方法がある。有機被覆法としては従来からの有機高分子をバインダーとした塗装が挙げられる。この塗装の目的は、本来、金属基板の防錆や意匠性の付与であるが、近年、ユーザーでの塗装工程の省略とコストダウンを目的としたプレコート鋼板 (PCM) 化が進んでおり、従来からの屋根・外壁材に加え冷蔵庫、洗濯機やオーブントースターをはじめとする家電製品もあらかじめ塗装された鋼板を加工して使用する PCM 化が積極的に行われている。最近では、さらに高機能性を付与した PCM も開発されており、実用化に至っている^{1)~3)}。しかし、有機高分子を被覆した表面処理鋼板では塗膜性能に限界があり、とくに、燃焼機器、加熱調理機器などの高温部位では塗膜が熱分解してしまうことや屋根、壁用途では白化 (チョーキング) などの耐候劣化を起こし易いことが挙げられる。一方、セラミックスは熱的あるいは化学的安定性や物理的強度などに優れて

おり、セラミックスを被覆した鋼板は新しい機能性表面処理鋼板として期待されている。鉄鋼薄板にセラミックスをコーティングした表面処理鋼板においても、コーティング後に折り曲げやプレス成形などが可能な PCM とすることが実用化を図る上での必要条件となるが、セラミックス自身は「脆い」「割れやすい」などの加工上の問題があるためセラミックスを被覆した表面処理鋼板の実用化例はほとんど無い。

著者らは、ゾル-ゲル法を用いた酸化物被覆で使用する出発原料を選択することによりコーティング膜自身に延性を付与できることを見いだした⁴⁾。また、焼成条件の制御により加工時のコーティング膜の傷付きを考慮した膜硬度と加工密着性のバランスを可能とした⁵⁾。

本報では、ゾル-ゲル法による鉄鋼薄板へのコーティングに関して、焼成条件と膜構造の変化ならびに得られた表面処理鋼板の特性を紹介する。

2. ゾル-ゲル法による鉄鋼薄板へのコーティング

2.1 コーティング方法

ゾル-ゲル法による基板へのコーティング法としては、一般には、浸せき引き上げ法やスピコート法が知られている。しかし、鉄鋼薄板へのコーティングにおいては、既存の塗装鋼板の製造プ

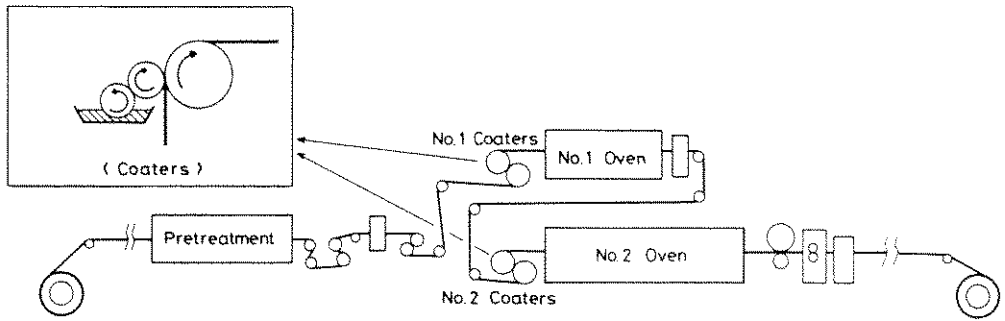


Fig. 1 Lay-out of continuous coloring line

ロセスを適用して製造することが生産性およびコストの点で有利であると言える。Fig. 1に、鉄鋼薄板への連続塗装ラインの概略を示す。鋼板へのゾル溶液の塗布は、ロールコーターにより行う。このロールコーターは、2もしくは3本の駆動回転するゴムロールによりゾル溶液をピックアップした後、鋼板への転写（塗布）を連続的に行う方式である。ゾル溶液塗布後の焼成は、熱風循環方式のオープン炉で行うが、炉長と通板速度の関係から、焼成時間は約1分以内に制約される。

2.2 薄膜セラミックス被覆鋼板の被覆構成

Fig. 2に、薄膜セラミックス被覆鋼板の被覆構成の概略を示す。コーティング基板は、耐熱性に優れた溶融アルミめっき鋼板あるいはステンレス鋼板を使用している。コーティング膜は後述するメチルトリアルコキシシランからの皮膜（約3~5 μm ）で、膜中には意匠性向上や遠赤外線放射特性の付与など目的に応じたフィラーを選択し添加している。

2.3 メチルトリアルコキシシランからのコーティング膜

一般に、ゾル-ゲル法により SiO_2 コーティングを行う場合、その出発原料にテトラアルコキシシラン（以下、TAOSと略す）が用いられる。しかし、この SiO_2 膜はほとんど延性を示さず、鉄鋼薄板にコーティングして加工した場合、剥離してしまう。このTAOSの代わりにメチルトリアルコキシシラン⁶⁾⁻⁸⁾（以下、MTOSと略す）を用いると、比較的柔軟な膜が得られる。Table 1に、TAOSとMTOSからの皮膜をコーティングしたステン

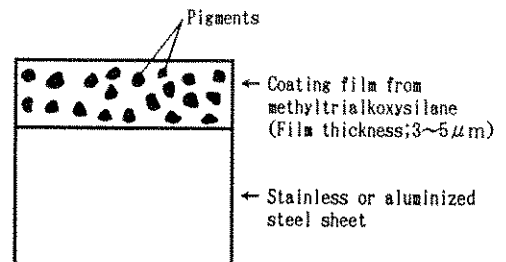


Fig. 2 Schematic cross-section of product

Table 1 Adhesion of coating films on stainless steel sheet after elongation (firing temperature; 400°C)

Elongation	Peeled-off area of coating film	
	TAOS	MTOS
2(%)	100(%)	0(%)
5	100	0
8	100	0
10	100	30

レス鋼板に種々の伸びを与えた時の密着性を比較した結果を示す。なお、焼成温度および時間はいずれにおいても400°C、1分間で行った。TAOSからのコーティング膜は2%の伸びを与えただけで全面剥離してしまうのに対して、MTOSでは8%までの伸びを与えても剥離は起こらない。Fig. 3に、TAOSとMTOSからの皮膜をコーティングしたステンレス鋼板に、それぞれ2%と10%の伸びを与えた時に発生するクラックの状態を示す。TAOSからのコーティング膜に発生するクラッ

クの形態は直線的なへき開割れを呈するのに対して、MTOSの場合、クラックは曲線状の有機ポリマー的となり、MTOSからのコーティング膜に延性があることが示唆される。

MTOSからのコーティング膜は、さらに厳しい加工を施した場合でも、その焼成条件の制御により優れた密着性が見いだせる。Fig. 4に、焼成時間

1分での焼成温度と張り出し加工した部位のコーティング膜の密着性（加工密着性）との関係を示す。MTOSからのコーティング膜は200~300℃の焼成で非常に優れた加工密着性を示すことがわかる。

Fig. 5に、焼成温度を変化させたときの膜の硬さと摩耗試験での摩耗量の測定結果を示す。コー

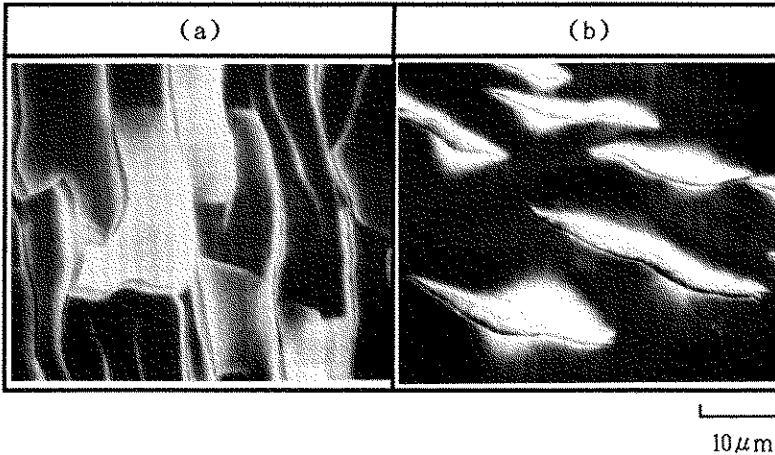


Fig. 3 SEM photographs of coating films on stainless steel sheet after elongation.
 (a) Film from tetra-alkoxysilane after 2% of elongation
 (b) Film from methyltrialkoxysilane after 10% of elongation

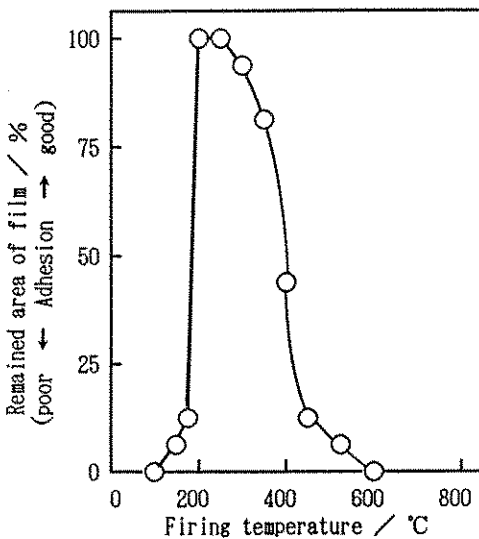


Fig. 4 Adhesion of the coating films on stainless steel sheet against firing temperature.

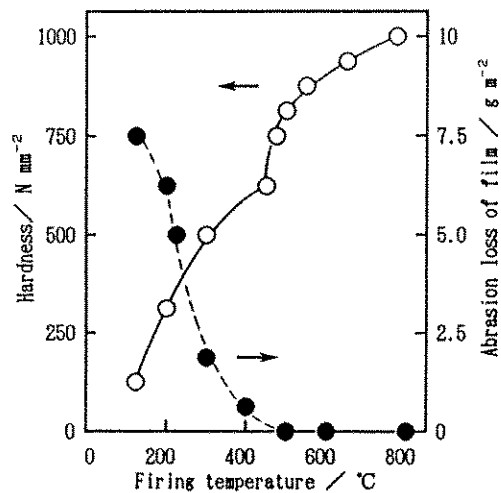


Fig. 5 Microhardness and abrasion loss of the coating films on stainless steel sheet as a function of firing temperature.

ティング膜の硬度は焼成温度が高くなるにつれ大きくなり、その結果、耐摩耗性は良好となる。

Fig. 6に、焼成温度を変化させたMTOSからのコーティング膜をFT-IRにより測定し、Si-OH基(910 cm⁻¹)とSi-CH₃基(1260 cm⁻¹)の吸光度比を求めた結果を示す。Si-OH基は焼成温度が高くなるにつれて著しく減少し、500°C程度ではほぼ消失する。一方、Si-CH₃基は450°C程度までは皮

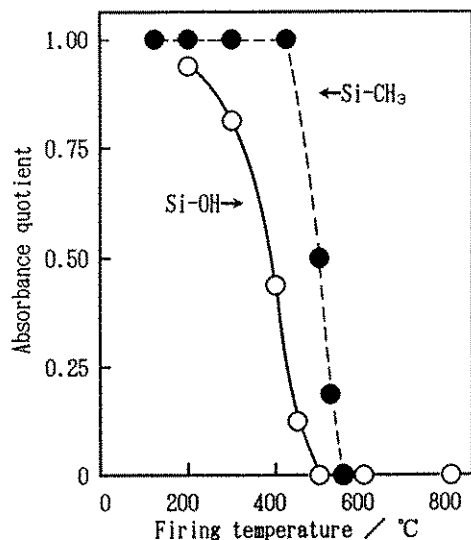


Fig. 6 Change in absorbance quotient of Si-OH bonds at 910 cm⁻¹ (solid line) and Si-CH₃ bonds at 1270 cm⁻¹ (broken line) relative to the absorbances in the films at 150°C as a function of firing temperature.

膜中に安定に存在しているが、450°Cを越える焼成では急激に減少している。図から、200~300°Cの加工密着性が良好な焼成温度領域では、コーティング膜は、膜自身を柔軟にさせるCH₃基のみならず、鋼素地との付着に寄与するSi-OH基も比較的多く含有した構造となっていると理解される。一方、コーティング膜の硬度は、重縮合反応に伴うSi-O-Si網目構造の発達により増大する。したがって、高温焼成を行うほど耐摩耗性は良好となるので、優れた耐摩耗性は低温焼成して加工を施した後に、さらに高温で再焼成を行うことにより得られる。

4. メチルトリアルコキシシランからの皮膜をコーティングした鋼板の特性

4.1 耐熱性

Table 2に、ポリエステル塗膜とMTOSからの皮膜をコーティングしたステンレス鋼板を耐熱試験した結果を示す。ポリエステル塗膜の場合、200°C以上の耐熱試験では、塗膜を形成している有機高分子が熱分解、燃焼してしまい、実用には供し得なくなる。一方、MTOSからのコーティング膜では800°Cにおいても優れた耐熱性を示す。先に述べたように、MTOSからのコーティング膜は450°C以上でCH₃基の燃焼に伴うSiO₂膜への構造変化を起こす。しかし、この構造変化に伴うコーティング膜の剥離や変色は認められなかった。

Table 2 Heat-resistance of coating films

Temperature (°C)	PL		MTOS	
	Color change	Adhesion	Color change	Adhesion
200	changed	partially peeled-off	non	good
300	---	completely peeled-off	non	good
400	---	---	non	good
600	---	---	non	good
800	---	---	non	good

PL ; polyester paint coated stainless steel sheet

MTOS : film from methyltrialkoxysilane coated stainless steel sheet

4.2 耐候性

Fig. 7に、MTOSからのコーティング膜の耐候性を示す。なお、耐候性はサンシャインウェザーメーターで促進耐候性試験を行った後の光沢の変化で評価し、比較としてポリエステル塗装した試験片を使用した。比較的、耐候性に優れたポリエステルも促進試験時間が長くなるとともに光沢は著しく低下するが、MTOSからのコーティング膜は、促進試験3000時間後もほとんど光沢の低下は認められない。また、促進試験3000時間後のMTOSからのコーティング膜をFTIRで分析した結果、官能基による吸収スペクトルは試験前とほとんど変化しておらず、優れた耐候性を有していることが確認できた。

4.3 遠赤外線放射特性

遠赤外線放射特性を利用した製品は、工業用加熱炉材、家庭用暖房器具や調理器具、健康医療器具などに利用されている。一般にセラミックスは金属などと比較して高放射率を示すことが知られている。メチルトリアルコキシシランからの皮膜をコーティングした鋼板も金属板に比較して高放射率を示すが、遠赤外線放射特性に優れたフィラーをコーティング膜中に含有させると、さらに高い放射率が得られる。Fig. 8に、市販の遠赤外線放射塗料(30 μm)とMn系酸化物フィラーを含有したMTOSからの皮膜(5 μm)をコーティングした

溶融アルミニウムめっき鋼板の赤外分光放射スペクトルの一例を示す。Mn系酸化物フィラーの添加により放射率は全波長域(2~25 μm)で80%以上の高放射率を示し、遠赤外線放射塗料と同等以上の水準となる。

5. おわりに

ゾル-ゲル法によるコーティングは新しい鉄鋼薄板の表面改質法^{9)~11)}として期待できる。とくに、メチルトリアルコキシシランからのコーティング膜は種々の加工を施した場合でも鋼素地との密着性に優れ、また、その焼成条件の制御により良好な硬度-延性バランスが得られることが確認できた。ゾル-ゲル法によるコーティングは、有機高分子の添加あるいは機能性フィラーの添加などによりさらに新たな展開を図ることが可能であり、今後、鉄鋼薄板への適用用途はさらに拡大していくと考える。

参考文献

- 1) 古谷 良人, 帯電防止塗装鋼板「レジノクリンエース」, 川崎製鉄技報, Vol. 22, No. 1, p. 52-54 (1990)
- 2) 坂井 哲男ほか, 静電粉体塗装鋼板の開発, 日新製鋼技報, Vol. 61, p. 60-70 (1989)
- 3) 奥石 謙二ほか, 電子線硬化法のポリエチレンテレフタレートラミネート鋼板への適用, 日新製鋼技報, Vol. 62, p. 142-151 (1989)
- 4) 村上 メグミほか, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ を出発原料としたステンレス鋼板への SiO_2 コーティング, 日本セラミックス協会誌, Vol. 97,

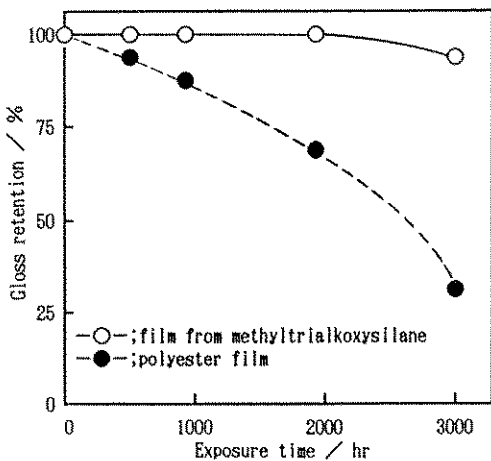


Fig. 7 Gloss change of coating films on aluminized steel sheet after accelerated weathering test. (film thickness; 5 μm)

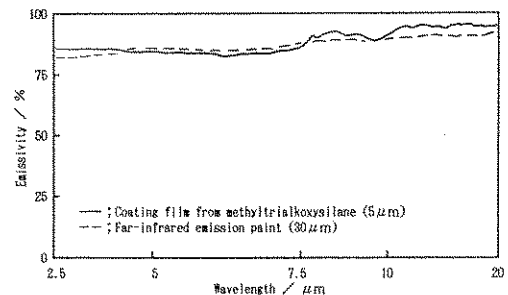


Fig. 8 Far-infrared spectra of coating films on aluminized steel sheet.

No. 1, p. 91-94 (1989)

- 5) Izumi, K et al, Influence of Firing Conditions on Adhesion of Methyltrialkoxysilane-Derived Coatings to Steel Sheets, Sixth International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels, Proceedings, CP-20 (1991)
- 6) Dislich, H et al, Light Guide Systems for the Ultraviolet Region of the Spectrum, ANGEWANDTE CHEMIE, Vol. 12, No. 6, p. 439-444 (1973)
- 7) Unuma, H et al, Ammonolysis of Silica Gels Containing Methyl Groups, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 128, p. 223-230 (1991)
- 8) Kamiya, K et al, Thermal Evolution of Gels Derived from $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ by the Sol-Gel Method, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 121, p. 182-187 (1990)
- 9) Izumi, K et al, Zirconia Coating on Stainless Steel Sheets from Organozirconium Compounds, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 8, p. 1465-1468 (1989)
- 10) Izumi, K et al, Coating on Fluorine-Doped ZrO_2 Films on Steel Sheets by Sol-Gel Method, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 121, p. 344-347 (1990)

[筆者紹介]



内田 幸夫 (うちだ ゆきお)

1977年 早稲田大学理工学部金属工学科修士課程修了

1977年 日新製鋼(株)入社, 研究所に配属。溶融めっき, 電気めっき, 蒸着めっきなどの金属被覆の研究に従事,

現在 日新製鋼(株)鉄鋼研究所表面処理研究部 表面処理第3研究室室長

[連絡先]

〒592 大阪府堺市石津西町5
日新製鋼(株)鉄鋼研究所
表面処理研究部 表面処理第3研究室
TEL 0722-43-2585

Abstract

The coating is one of the most practical applications of the sol-gel method. It is necessary for the coating films to have a good adhesion to steel sheets even at the vended, drawn or pressformed portion. We have studied the coating film prepared from methyltrialkoxysilane (MTOS) on stainless or aluminized steel sheet. Coating film from MTOS showed better elasticity than that from tetra-alkoxysilane due to the remaining CH_3 groups. Excellent adhesion of the coating films was obtained in the limited range of firing temperature. Microhardness and abrasion-resistance increased with an increase in the firing temperature. Resultant coating films from MTOS on steel sheets showed good properties, such as heat-resistance, far-infrared emissivity and weather resistance.