

ゾル-ゲル法による鋼板への コーティング処理



日新製鋼株式会社 鉄鋼研究所 表面処理研究部 和泉 圭二

Coating on steel sheets by the Sol-Gel Method

Keiji Izumi

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

Abstract

The sol-gel coating provides many possibilities for industrial applications as one of the methods used to modify the surface properties of steel sheets. It is necessary for the coating films to have a good adhesion to steel sheets even at the vended, drawn or press-formed portion. We have investigated the modification by the sol-gel coatings on steel sheets. Coating film from methyltrialkoxysilane (MTOS) showed better elasticity than that from tetra-alkoxysilane due to the remaining CH_3 groups. Good adhesion of the coating films was obtained in the limited range of firing temperature. Adhesion of the coating films from MTOS was improved by the addition of organic polymer.

1. はじめに

鉄鋼材料への金属あるいは有機高分子のコーティングは古くから行われている。鉄鋼薄板にコーティングを施した材料は表面処理鋼板と呼ばれ、亜鉛めっき鋼板や着色亜鉛鉄板が代表として挙げられる。近年、省エネルギー、省資源への要請と生活様式の変化、高級化志向ともなって表面処理鋼板への要求性能はさらに高度化、多様化している。

鉄鋼薄板へのセラミックコーティングは、従来の表面処理に無い耐熱性や耐候性などの優れた特性を発揮しうる新しい表面処理鋼板として期待されている。しかし、表面処理鋼板は通常、曲げや張り出しなどの成形加工が施され使用される。セラミックスは「脆い」、「割れやすい」などの問

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-ゲル法によるコーティング膜に延性を付与できることを見だし¹⁾、鉄鋼薄板にコーティングした後に折り曲げプレス成形などが可能な表面処理鋼板を開発した²⁾。本報では、メチルトリアルコキシランからのコーティング膜の成形加工部位における鋼板との密着性（加工密着性）について検討した結果を紹介する。

2. 表面処理鋼板の分類

現在、鉄鋼メーカーで生産されている表面処理鋼板の分類を Fig. 1 に示す。表面処理鋼板は鉄鋼製品のうちでは、数 mm 以下の薄鋼板がほとんどであり、亜鉛めっきと塗装鋼板が主たるものである。これらの表面処理鋼板は、プレス成形、折り曲げ、ロール成形などの加工が施され使用されるため、コーティング膜の加工密着性が良好なこと

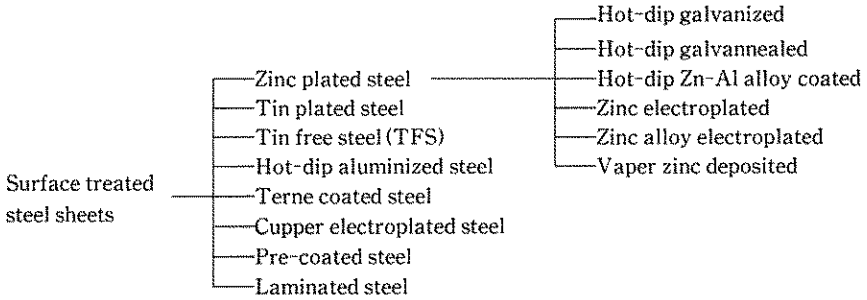


Fig. 1 Classification of surface treated steel sheets

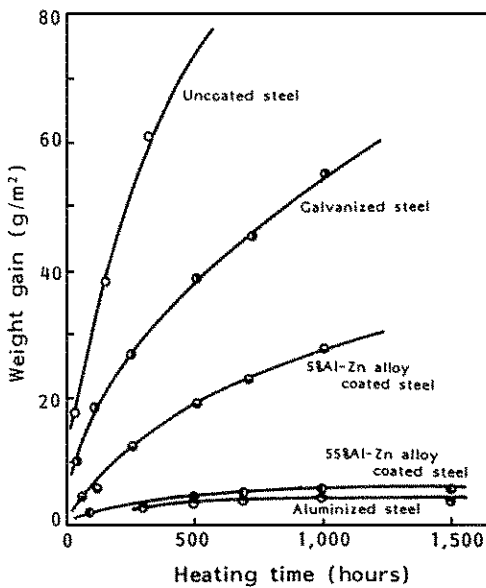


Fig. 2 Weight gain curves of coated and uncoated steel sheets after isothermal heating at 550°C

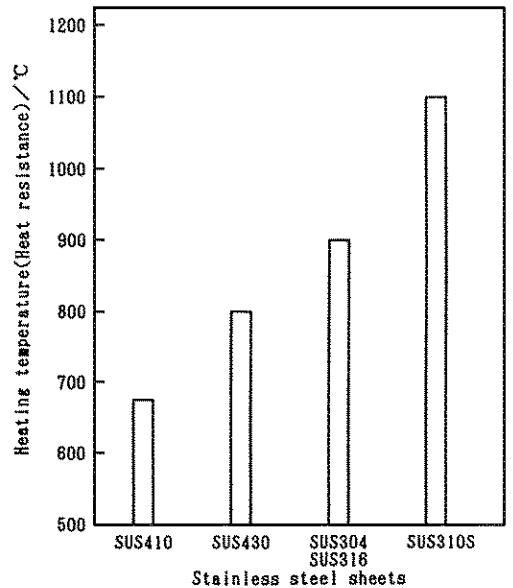


Fig. 3 Heat resistance of stainless steel sheets evaluated by scaling on the surface.

が必須条件となる。ゾルーゲル法でコーティングした鋼板は塗装鋼板に属し、塗装鋼板に対する加工密着性や耐傷付き性などの基本的な要求性能を満足する必要があると言える。

3. 基板の選択および前処理

ゾルーゲル・コーティングに使用する基板には、ステンレス鋼板や溶融アルミニウムめっき鋼板が適している。これは、コーティング膜の優れた耐熱性を発揮するには、耐熱性に優れた基板の選択が必要のためである。Fig. 2 に示したように

溶融アルミニウムめっき鋼板は、めっき鋼板の中では耐熱性が最も優れ、比較的廉価である。また、溶融アルミニウムめっき鋼板よりもさらに耐熱性が優れた基板としては、Fig. 3 に示したようなステンレス鋼板が挙げられ、耐熱性などの要求性能に応じた鋼種が選択できる。通常、これらの基板は、圧延などによる油成分や汚れを除去するために有機溶媒やアルカリによる脱脂を行う必要がある。次に、鋼板とコーティング膜との密着性を向上させる前処理が重要である。例えば、溶融アルミニウムめっき鋼板の場合、密着性の向上と

同時に防錆を目的としたクロメート処理が有効な方法といえる。また、ステンレス鋼板では表面の粗化と活性化を目的としたエッチング処理などが有効である。

4. 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、ゾルーゲル法により SiO_2 コーティングを行う場合、その出発原料にはテトラアルコキシシラン (以下、TAOS) が用いられる³⁾。しかし、 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が施された場合、剝離してしまう。この TAOS の代わりにメチルトリアルコキシシラン⁴⁾⁻⁶⁾ (以下、MTOS と略) を用いた場合、柔軟で加工密着性に優れた膜が得られる。

Fig. 4 に、 400°C で焼成した TAOS と MTOS からの皮膜 (膜厚; 約 $1\mu\text{m}$) をコーティングしたステンレス鋼板に引っ張り試験機により種々の歪を与え、セロテープ剝離試験した後の皮膜残存面積を比較した結果を示す。TAOS からの SiO_2 膜では 2% 程度の歪を与えただけでも全面剝離してしまう。これに対して、同温度で焼成した MTOS では 5% までの歪を与えても全く剝離は起こらず、15% の伸びを与えても、皮膜は一部残存して

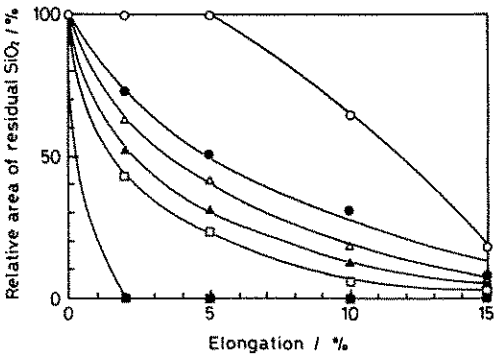


Fig. 4¹⁾ Relative area of residual SiO_2 films against the elongation for the different starting materials; $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (MTES) (○), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS) (■) and MTES : TEOS = 4 : 1 (●), 3 : 2 (△), 2 : 3 (▲), 1 : 4 (□) substrate; stainless steel (SUS304) film thickness; about $3\mu\text{m}$ firing temperature; 400°C

いる。また、MTOS と TAOS の混合系の場合では、MTOS の比率が高くなるほど剝離しにくくなる。これは、これらのコーティング膜のモデル図 (Fig. 5) からわかるように、 SiO_2 膜ではシラノール基 ($\text{Si}-\text{OH}$) 間の重縮合反応で形成されたシロキサン結合 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) が 4 配位した 3 次元網目構造であるのに対し、MTOS からのコーティング膜は Si にメチル基が置換した 3 配位のシロキサン結合で構成されたフレキシブルな 3 次元網目構造となっているためと考えられる。

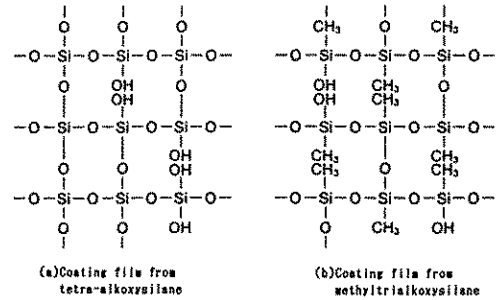


Fig. 5 Schematic structure of coating films from methyltri-alkoxy silane and tetra-alkoxy silane.

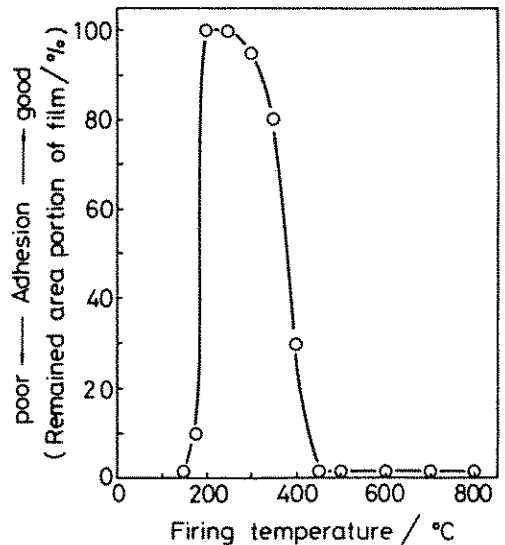


Fig. 6²⁾ Adhesion of coating films to stainless steel sheets vs. firing temperature. substrate; stainless steel (SUS304) film thickness; about $3\mu\text{m}$

5. 焼成条件による膜構造の変化と加工密着性との関係

Fig. 6 にステンレス鋼板上に MTOS からのコーティング膜 (膜厚: 約 $3\ \mu\text{m}$) を形成したときの焼成温度と加工密着性の関係を示す。なお, 加工密着性は張り出し加工した部位を, セロテープ剥離試験し皮膜残存面積で評価した。MTOS からのコーティング膜の加工密着性は焼成温度に大きく依存し, $200\sim 300^\circ\text{C}$ の焼成で最も良好となる。

Fig. 7 に焼成温度による MTOS からのコーティング膜の構造変化をフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) により測定した結果を示す。Si-OH 基による特性吸収 ($3400\ \text{cm}^{-1}$ および $910\ \text{cm}^{-1}$) は焼成温度 $150\sim 400^\circ\text{C}$ の範囲で焼成温度が高いほど減少し, 約 500°C で完全に消失している。また, Si-CH₃ 基による特性吸収 ($1260\ \text{cm}^{-1}$, $1120\ \text{cm}^{-1}$ および $560\ \text{cm}^{-1}$) は 400°C 以上で急激に減少し 600°C 以上で完全に消失している。加工密着性が良好な温度域でのコーティング膜には,

Si-CH₃ 基が残存し, さらに, 銅素地との密着性に寄与する未架橋の Si-OH 基を多く含む柔軟な構造となっている。MTOS からのコーティング膜を約 500°C 以上で焼成あるいは低温焼成したコーティング膜を再加熱すると Si-OH 基が完全に架橋して消失するとともに, Si-CH₃ 基が燃焼・分解して SiO₂ 膜へと構造変化を起こす。この場合, 加工密着性は全く期待できないが, コーティング膜の硬度は増し, 耐摩耗性が向上する。

6. フィラーの添加

着色顔料や無機酸化物などのフィラーをコーティング膜に添加することにより加工密着性は向上する。また, 加熱→冷却の繰り返しによるコーティング膜のクラックの発生が抑制される。Fig. 8 に無機酸化物フィラーを添加したコーティングを施したステンレス鋼板を 500°C 加熱した後, 水による急冷を行ったときのクラックの発生状態を観察した結果を示す。無機フィラーを添加してい

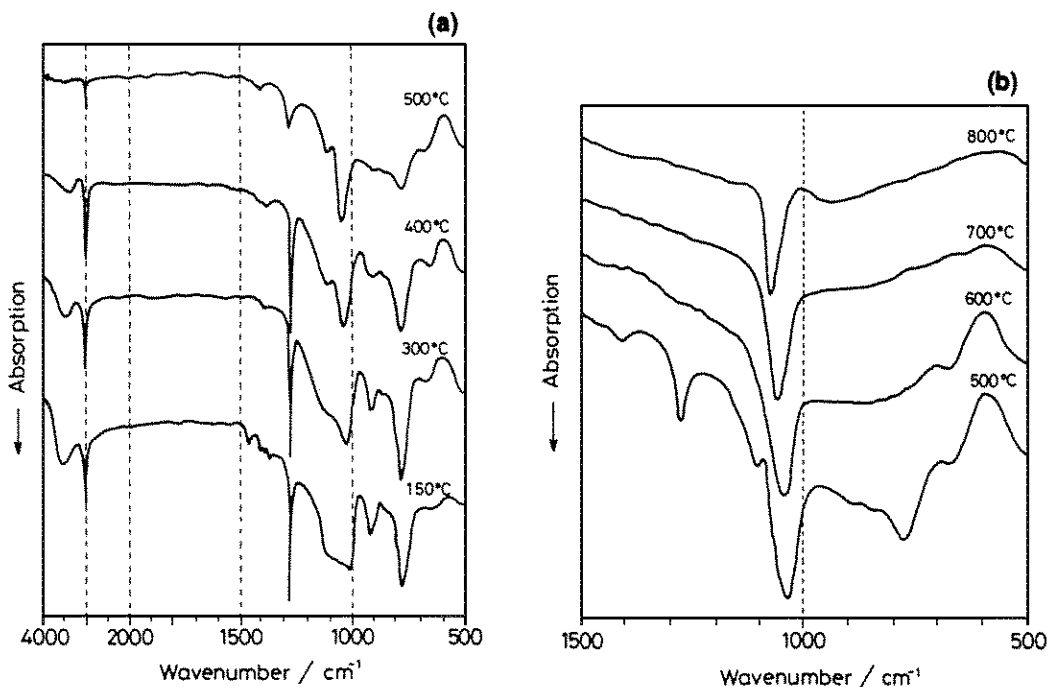
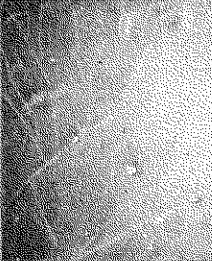
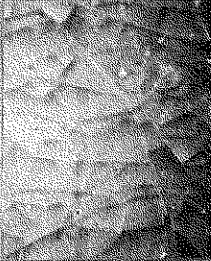
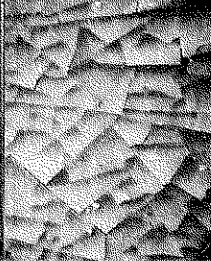
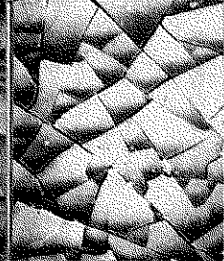
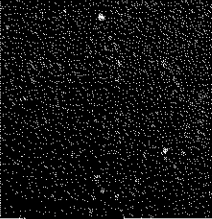
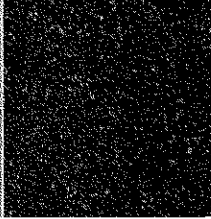
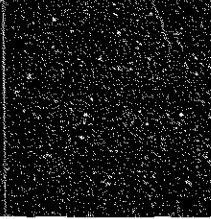
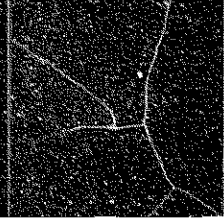


Fig. 7²⁾ Fourier-transformed infrared spectra of coating films from methyltriethoxysilane on stainless steel sheets;
 (a) firing temperatures from 150 to 500°C
 (b) firing temperatures from 500 to 800°C

Film thickness	2.5	5.0	6.0	8.5
Films without metal-oxide				
MnO ₂ added films				

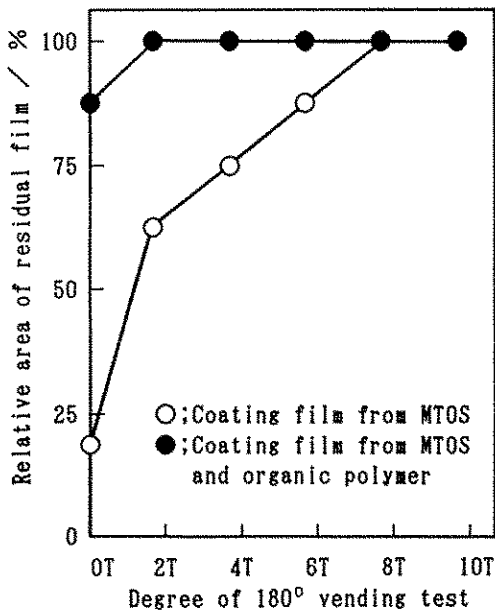


Fig. 9 Adhesion evaluated by 180° vending test for inorganic-organic composite coating films from methyltrialkoxysilane (MTOS) and organic polymer. substrate; stainless steel (SUS304) film thickness; about 3 μm

7. 有機高分子の添加

MTOSからのコーティング膜の加工密着性をさらに向上させる方法として、有機ポリマーの添加が考えられる。シラノール基と反応性のある官能基を持つ有機ポリマーを添加することにより焼成過程で化学結合し、延性に優れた有機・無機複合膜が得られる。

Fig. 9にMTOSと有機ポリマーからの複合膜とMTOSからの皮膜をコーティングしたステンレス鋼板の加工密着性を比較した結果を示す。

MTOSからの皮膜をコーティングした鋼板は8T程度の180°曲げには耐えられるものの、それ以上厳しい加工を施すとコーティング膜が剥離する。一方、有機・無機複合膜では2Tの180°曲げまで剥離は発生せず、極めて優れた加工密着性を示している。

8. おわりに

ゾルーゲル法によるコーティングは新しい鉄鋼

薄板の表面処理法として期待できる^{7)~11)}。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従来の有機高分子では達成し得ない耐熱性に加え、良好な硬度-延性バランスを持たせることが可能であることが確認できた。今後、ゾルーゲル法によるコーティングは、有機高分子や各種機能性フィラーの添加により、さらに新たな展開を図ることが可能であり、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) 村上メグミほか, 日本セラミックス協会誌, Vol. 97, No. 1 (1989) 91.
- 2) K. Izumi et al, J. of Non-Cryst. Solids, **147 & 148** (1992) 483.
- 3) 例えば, H. Schmidt et al, J. of Non-Cryst. Solids, **63** (1984) 1.
- 4) H. Dislich et al, ANGEWANDTE CHEMIE, Vol. 12, No. 6 (1973) 439.
- 5) H. Unuma et al, J. of Non-Cryst. Solids, **128** (1991) 223.
- 6) K. Kamiya et al, J. of Non-Cryst. Solids, **121** (1990) 182.
- 7) K. Izumi et al, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, No. 8 (1989) 1465.
- 8) O. Desanctis et al, J. of Non-Cryst. Solids, **121** (1990) 338.
- 9) A. R. D. Giampaolo Conde et al, J. of Non-Cryst. Solids, **147 & 148** (1992) 467.
- 10) M. Guglielmi et al, J. of Non-Cryst. Solids, **147 & 148** (1992) 474.
- 11) M. Atik et al, J. of Non-Cryst. Solids, **147 & 148** (1992) 813.

【筆者紹介】

和泉 圭二 (いずみ けいじ)

昭和57年 大阪府立大学工学部

応用化学科 修士卒

同年 日新製鋼(株)入社

現在の所属 鉄鋼研究所 表面処理研究部

表面処理第三研究室 係長研究員

ゾルーゲル法によるセラミックス被覆、有機薄膜被覆など鋼板の表面処理に関する研究開発に従事