

## 技術報告

複合樹脂を被覆した自動車用高耐食性  
表面処理鋼板

山下 正明\*・江夏 亮\*・安谷屋武志\*・原 富啓\*

Organic-silicate Composite Coated Ni-Zn Plated Steel Sheet with  
High Corrosion Resistance for Automobile Bodies

Masaaki YAMASHITA, Akira ENATSU, Takeshi ADANIYA and Tomihiro HARA

## Synopsis :

As zinc rich paint coated steel sheet, such as Zincrometal, affords excellent corrosion resistance even without finish painting, it is employed extensively as corrosion resistant precoated steel sheet for automobile bodies as well as zinc and zinc alloy plated sheet. However, when zinc rich paint coated steel sheet is pressformed, many problems arise. The coating film tends to peel and corrosion resistance of the formed areas deteriorates. Another problem is poor weldability.

In order to improve these unsatisfactory performances of the product, we have developed Ni-Zn plated sheet coated with a new organic-silicate composite entirely different from zinc rich paint film.

The new coating consists of two layers on Ni-Zn alloy plated steel sheets. The lower layer is an inorganic chromate film and the upper layer is an organic-silicate composite film of colloidal silica which is chemically combined with organic materials. The new product is superior to zinc rich paint coated steel sheets in corrosion resistance, powdering and weldability due to excellent performances of thin (about 1  $\mu\text{m}$ ) organic-silicate composite film.

## 1. 緒 言

近年、カナダ、北米、北欧などでは、冬期の道路に散布される凍結防止用岩塩の使用量の増大に伴って、自動車車体の腐食が大きな社会問題となつている。

この対策として、各自動車メーカーでは、車体構造の設計変更、化成処理と塗料の改良とともに、素材自体の防錆力が重要であると判断し、表面処理鋼板の採用を積極的に進めている。

自動車用表面処理鋼板としては、亜鉛及び亜鉛合金めつき鋼板とジंकロメタルが広く使用されている。ジंकロメタルは、めつき鋼板に比べて無塗装耐食性が優れているために、塗料のつき廻りが十分でないヘミングなどの袋構造部の防食で効果を発揮しているが、プレス加工時の塗膜剝離、加工部の耐食性劣化、溶接性が十分でないなどの問題があり、それらの改善が強く要望されている。このような動きに対応して、ジंकロメタルのジंकリッチ系塗膜の薄膜化や改良が最近、試みられている<sup>1)~5)</sup>。

本報では、ジंकロメタルの前述の問題点を改善し、かつ、今後さらに厳しくなると予測される耐食性向上のニーズに対応できることを目標として、Ni-Zn 合金め

つき鋼板をベースに、従来のジंकリッチ系塗膜と全く異なる特殊な複合樹脂を被覆した高耐食性表面処理鋼板(以下“有機複合被覆鋼板”と呼ぶ)を開発したので報告する。

## 2. 有機複合被覆鋼板の開発

## 2.1 開発の基本的な考え方

ジंकロメタルは、冷延鋼板をジंकリッチ系塗膜(約 13~15  $\mu\text{m}$ )で保護被覆することにより、優れた耐食性を発揮している。しかし、このジंकリッチ系塗膜は、プレス成形時に塗膜剝離し、プレス成形品表面に欠陥を発生させ、さらに連続スポット溶接で溶接強度のばらつきを生じ、打点数を低下させるなどの問題がある。

著者らは、ジंकロメタルの加工性と溶接性の改善を進めるうえで、ジंकリッチ系塗膜を使用している限り、その改善には限界があると判断し、Zn 粉末などの金属粉末を全く使用しない薄膜(約 1  $\mu\text{m}$ )の保護被覆により、加工性と溶接性を改善することを考えた。約 1  $\mu\text{m}$ の薄膜の保護被覆を前提とする場合は、高度な耐食性を確保することが重要な課題となつてくる。その方法としては、めつき鋼板のなかで耐食性が優れた Ni-Zn 合金めつき鋼板をベースとして、その表面にクロメート

昭和 58 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 14 日受付 (Received Oct. 14, 1985)

\* 日本鋼管(株)中央研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K. K., 1-1 Minamiwatarida-cho Kawasaki-ku Kawasaki 210)

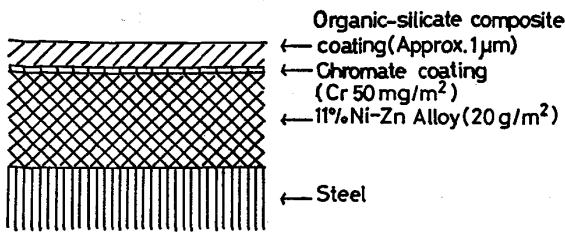


Fig. 1. Film composition of organic-silicate composite coated Ni-Zn plated sheet (EZN-UC).

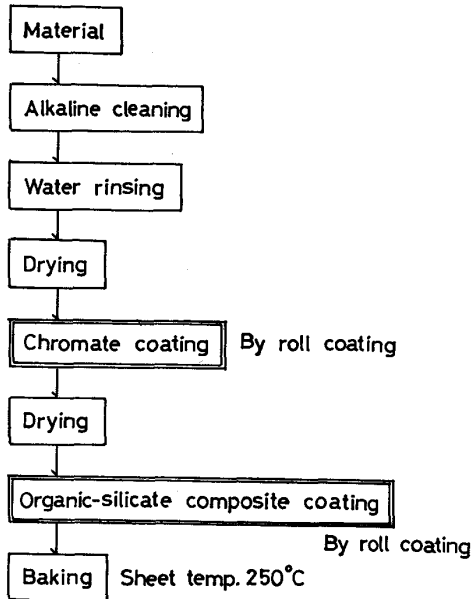


Fig. 2. Manufacturing processes of organic-silicate composite coated Ni-Zn plated sheet (EZN-UC).

と最上層に複合樹脂（後述する有機複合シリケート）で保護被覆することを考え、有機複合被覆鋼板（以下EZN-UCと略す）を開発した<sup>9)</sup>。EZN-UCの皮膜模式図をFig. 1, 処理工程をFig. 2にそれぞれ示す。

クロメートと有機複合シリケートの2層の保護皮膜構造の狙いとしては、①クロメート皮膜の不働態化作用、②有機複合シリケート自体の優れた耐食性、という各層単独の効果だけでなく、③上層の有機複合シリケートの被覆効果により、腐食環境下で下層クロメート皮膜のCr<sup>6+</sup>の過剰溶出を抑制し、クロメート皮膜の不働態化作用をより効果的に持続させ、耐食性を向上させることである。上層皮膜として、通常の有機樹脂の適用では十分な耐食性を得ることができず、次節で述べる有機複合シリケートの適用によつて優れた耐食性を実現できた。

## 2.2 有機複合シリケートの開発

### 2.2.1 有機複合シリケートの考え方

著者らは、既に新しいタイプの防錆皮膜材料として、シリカゾルと有機樹脂を化学的に結合させた有機複合シリケートを開発し、クロムフリー化成処理系<sup>7)8)</sup>と高耐

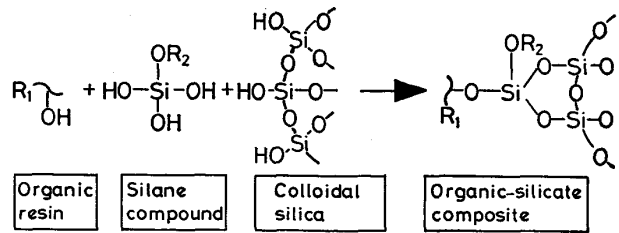


Fig. 3. Reaction model of organic-silicate composite.

食クロメート処理系<sup>9)10)</sup>に適用して、この有機複合シリケートが優れた品質特性を有することを報告した。

この有機複合シリケートの開発の考え方は次のとおりである。一般に有機系材料は塗料密着性が良好であるが、耐食性が劣っている。一方、無機系材料の中ではけい酸塩が耐食性に優れており有望であるが、塗料密着性が劣っている。そこで、けい酸塩と有機系材料を組み合わせることにより、総合的に優れた品質特性を得ることができるという考えから検討した結果、シリカゾルと有機樹脂を化学的に結合させた有機複合シリケートの適用が有効であることを見出した<sup>7)9)</sup>。

有機複合シリケートの合成法は、耐食性に優れたシリカゾルと塗料密着性に優れた有機樹脂を混合し、引き続き、シラン化合物を添加し、つぎに加熱し、化学的に反応結合させたものである。有機複合シリケートが単なる混合物でなく、化学反応によつて合成された複合樹脂であるという点に関しては、品質特性から確認されているが、合成時に混合物の粘度は、加熱するにしたがい明らかに増粘する傾向からも確認されている。すなわち、単に有機樹脂とシラン化合物、またはシラン化合物とシリカゾルの混合系では加熱しても増粘傾向は認められない。

複合化反応は非常に複雑な反応であるために、その機構などについてはほとんど解明されていないが、主反応は以下のようなものと思われる。すなわち、Fig. 3に示したようにシラン化合物を反応促進剤として、有機樹脂の水酸基とシリカゾルのシラノール基間で脱水反応を生じ、強固な結合を形成していると推定される。

### 2.2.2 有機複合シリケートの最適組成

有機複合シリケートの品質特性は、有機樹脂の特性と有機樹脂に対するシリカゾルの成分比によつて大きく変化する傾向がある。本報告では、有機複合シリケートとして総合的に優れた品質特性を得るために、耐食性に特徴のあるアクリル複合シリケートと塗料密着性に特徴のあるエポキシ複合シリケートの組合せが必要であると考え、両者の混合比とシリカゾル成分比の検討を実施した。なお、シリカゾル成分比は、アクリル複合シリケート

Table 1. Effect of organic-silicate composition of organic-silicate composite coated Ni-Zn plated sheet (EZN-UC) on corrosion resistance in CCT.

SiO <sub>2</sub> content (%)	Mix ratio of organic-silicate (Acryl-silicate/Epoxy-silicate)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
60	◎	◎	◎	◎	○
40	◎	◎	◎	◎	○
20	○	○	○	○	△
0	△	△	△	△	△

CCT 100 cycles

Good ↑ ◎ } white rust

○ } white rust

△ } red rust

Table 2. Effect of organic-silicate composition of organic-silicate composite coated Ni-Zn plated sheet (EZN-UC) on cationic electrodeposited paint adhesion.

SiO <sub>2</sub> content (%)	Mix ratio of organic-silicate (Acryl-silicate/Epoxy-silicate)				
	100/0	70/30	50/50	30/70	0/100
60	×	×	×	△	◎
40	△	○	◎	◎	◎
20	○	◎	◎	◎	◎
0	◎	◎	◎	◎	◎

Loss of paint adhesion taping after 1 mm cross-hatch test

◎ 0 %

○ 1-5 %

△ 5-20 %

× 20-100 %

ト、エポキシ複合シリケートのおのおの同一なものを使用し、供試材および各皮膜付着量（膜厚）は Fig. 1 の条件とした。

Table 1 に耐食性試験結果を示す。シリカゾル成分比 40% 以上になると耐食性は良好になるが、その場合でもアクリル複合シリケート/エポキシ複合シリケートの混合比 0/100 ではやや劣る傾向がある。一方、Table 2 に市販のエポキシ系カチオン電着塗料（膜厚 20 μm, 以下各実験も同様）を塗装した塗料密着性試験結果を示すが、シリカゾル成分比を低くし、エポキシ成分の多い場合はカチオン電着塗料密着性が良好になる傾向があ

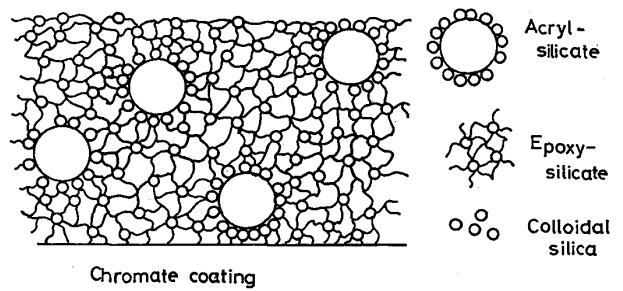


Fig. 4. Schematic illustration of organic-silicate composite coating.

る。これらの結果から、耐食性とカチオン電着塗料密着性を満足する最適な有機複合シリケート成分は、シリカゾル成分比が 40% で、アクリル複合シリケート/エポキシ複合シリケートの混合比が 50/50~30/70 であることが判明した<sup>11)</sup>。

なお、以後の実験では、有機複合シリケート成分としてシリカゾル成分比 40%、アクリル複合シリケート/エポキシ複合シリケートの混合比 30/70 の系を使用した。

### 2.2.3 有機複合シリケートの加熱処理特性

有機複合シリケートを EZN-UC に適用するうえで、すでに述べた最適成分系の選定と加熱処理（板温 250°C）による熱硬化反応の利用が重要な要素となる。有機複合シリケートは、低温焼付け（板温 230°C 以下）の場合に皮膜の架橋度が低いために、カチオン電着時の界面アルカリ生成反応により劣化し、カチオン電着塗料密着性が低下する。一方、所定の高温焼付け（板温 250°C）の場合には、有機複合シリケートの架橋度が十分に高くなっているために、アルカリ劣化を受けずに良好なカチオン電着塗料密着性を得ることができる<sup>12)</sup>。

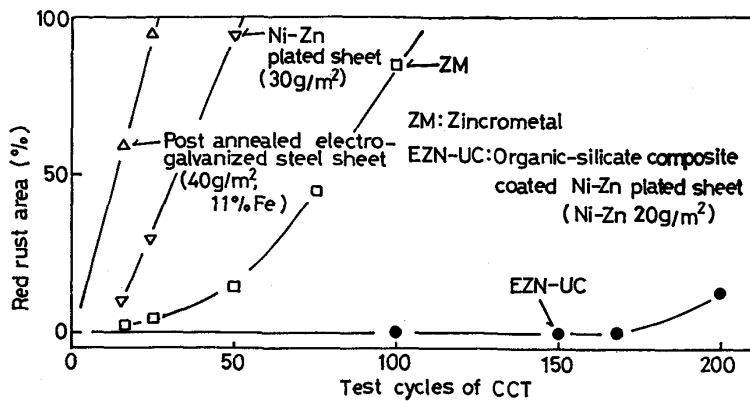
クロメート皮膜上に形成された有機複合シリケート皮膜の構造は明確でないが、Fig. 4 に示したようにアクリル複合シリケートとエポキシ複合シリケートが均一に分散し、熱硬化反応により各成分が相互に架橋した安定な網目構造を形成していると推定される。

## 3. 品質特性

### 3.1 耐食性

EZN-UC は、従来の防錆鋼板と比較して非常に優れた無塗装耐食性（裸耐食性）を有している。

Fig. 5 にクロスカットを入れた平板での複合腐食試験（CCT）の結果を示す。Fe-Zn 合金めつき、Ni-Zn 合金めつき、ジクロメタル（以下 ZM と略す）は、CCT 0~20 サイクルで赤さびの発生が始まり、その中で比較的耐食性の優れている ZM でも CCT 100 サイクルではほぼ全面に赤さびが発生している。一方、EZN-



CCT: SST 5h-Dry 2.5h-HCT 2.5h

Fig. 5. Corrosion resistance of various precoated steel sheets without painting after cyclic corrosion test.

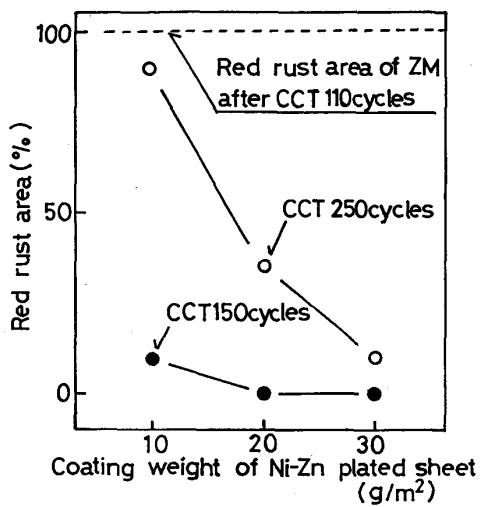
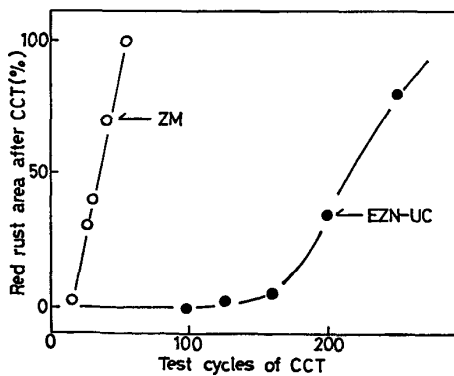


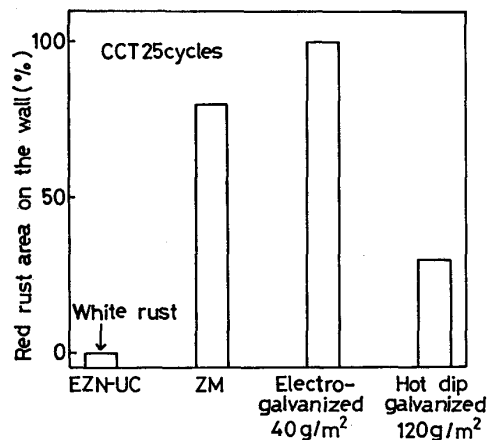
Fig. 6. Effect of Ni-Zn coating weight on corrosion resistance of organic-silicate composite coated Ni-Zn plated sheet without painting after CCT.



Draw bead test condition: Tip radius 0.5R, Drawing speed 200mm/min, Pressing force 250kgf

Fig. 7. Corrosion resistance of organic-silicate composite coated Ni-Zn plated sheet (EZN-UC) and Zincrometal (ZM) subjected to draw bead test in CCT.

UC は CCT 200 サイクルでわずかに赤さびの発生が始まっているに過ぎず、非常に優れた耐食性を有してい



Forming: Blank dia. 190 mmφ, Punch dia. 120φ, Die dia. 130 mmφ, Height 30 mm

Fig. 8. Corrosion resistance of various precoated steel sheets without painting in CCT after cup deep drawing.

る。また、Fig. 6 に EZN-UC の耐食性に対する Ni-Zn 合金めつき付着量の効果を示す。めつき付着量が少なくなるとともに耐食性はやや低下する傾向を示すが、いずれにしてもめつき付着量 10 g/m<sup>2</sup> 以上では ZM よりも優れた耐食性を有する。クロメート皮膜や有機複合シリケート皮膜のおおの単層では、EZN-UC のこのような優れた耐食性を得ることは困難であり、2層保護皮膜の相乗効果によつてはじめて実現できた。

EZN-UC 皮膜の加工性は後述のように ZM と比較して非常に良好なために、加工後においても優れた耐食性を有している。Fig. 7, Fig. 8 にそれぞれドロビー後と円筒深絞り後の耐食性結果を示す。この結果から明らかなように、EZN-UC は亜鉛めつき鋼板や ZM と比較して優れた加工後耐食性を有している。

すなわち、EZN-UC は加工が厳しく、電着塗装が十分に廻り込まない車体部位の防錆力強化に優れた効果を発揮すると考えられる。

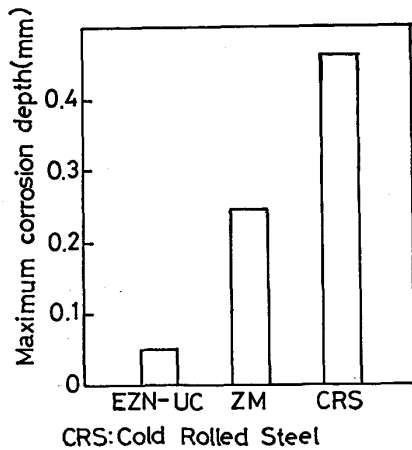


Fig. 9. Maximum corrosion depth of electropaint-ed materials after 100 cycles exposure to CCT.

### 3.2 塗装性

EZN-UC の塗料密着性は、最上層保護皮膜である有機複合シリケートにより決定される。EZN-UC で使用している有機複合シリケートは、2.2.2 で既に述べたように自動車車体の塗装に使われているカチオン電着塗料に適するような皮膜組成に設計されているので、自動車用防錆鋼板として要求される塗料密着性は十分に満足する。フード、トランクリッドなどの内面塗装を想定したカチオン電着塗装+上塗り塗装後の密着性試験（塗装条件：市販のエポキシ系カチオン電着  $20\ \mu\text{m}$ +メラミン系焼付塗料  $30\ \mu\text{m}$ ）を実施した。初期密着性と耐水密着性（ $40^\circ\text{C}$ 、脱イオン水中に 240 h 浸漬）を各ごぼ目  $1\ \text{m/m}$  カット後、テーピングによる塗膜剥離状況で評価した結果、EZN-UC と ZM は両者とも塗膜剥離がなく良好な密着性を示した<sup>12)</sup>。

また EZN-UC は、裸耐食性と同様に塗装耐食性も優れている。市販のエポキシ系カチオン電着（ $20\ \mu\text{m}$ ）を塗装した電着塗装材にクロスカットを入れ、CCT 100 サイクル後の耐食性試験結果を Fig. 9 に示す。EZN-UC のクロスカット部の最大侵食深さは、ZM よりも優れている。

### 3.3 加工性

EZN-UC のプレス成形加工時の皮膜剥離性を評価するために、円筒深絞りとドロビーボードによる加工性試験を実施した。加工部のテーピングによる皮膜剥離状況を観察すると、ZM の皮膜剥離は多いが、EZN-UC はほとんど剥離が認められない。代表的な例として、加工条件の厳しいドロビーボード後のセロテープ剥離した結果を Photo. 1 に示す。

EZN-UC の保護皮膜は約  $1\ \mu\text{m}$  と ZM のジnkリッチ系塗膜の約  $13\sim 15\ \mu\text{m}$  と比較して極めて薄膜な

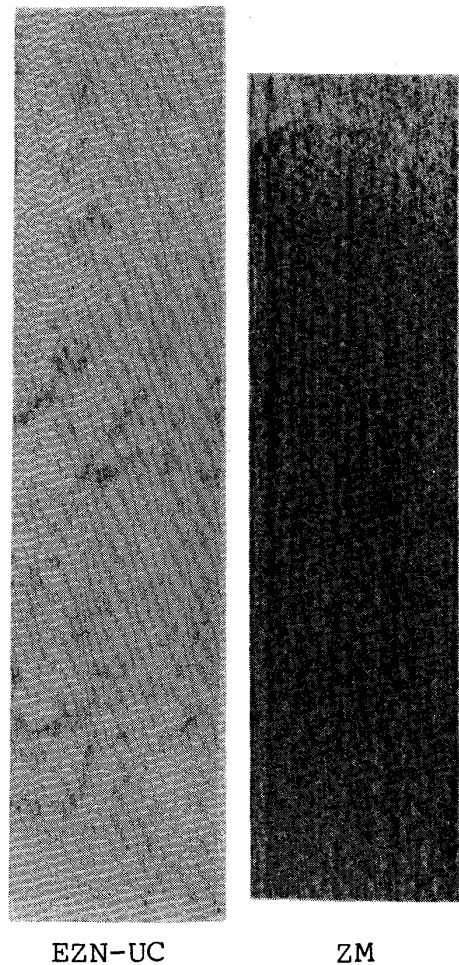


Photo. 1. Residual coating of organic-silicate composite coated Ni-Zn plated sheet (EZN-UC) and Zicrometal (ZM) on tape after draw bead test.

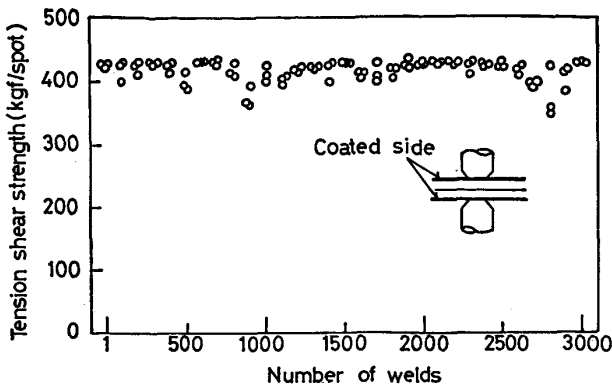
めに、加工を受けたときの変形歪みが小さいこと、また皮膜成分中に金属粉末を含まず、かつ有機成分が固形分比で 60% と多いために、皮膜の延性に優れていること、さらに EZN-UC の保護皮膜は素材との密着性が良好なことなどの理由から、EZN-UC は優れた加工性を有していると推定される。

### 3.4 溶接性

Fig. 10, Fig. 11 に EZN-UC と ZM の 3000 点までの連続スポット溶接性試験結果を示す。

EZN-UC の引張剪断強さは 3000 点まではほぼ一定の安定な強度レベルを示している。一方、ZM は初期から引張剪断強さにばらつきがあり、1000 点以上になるとその傾向がさらに拡大している。

EZN-UC の保護皮膜は約  $1\ \mu\text{m}$  と薄膜であるために、スポット溶接で EZN-UC は容易に通電し、安定したナゲットが形成され、その結果良好な強度レベルを維持していると推定される。



Welding condition:  
 Electrode D type                      Weld time 12 cycles/50 Hz  
 Electrode face dia. 6 mm          Welding speed 1 weld/3 s  
 Electrode force 200 kgf              Welding current 14 kA  
 Sheet thickness 0.8 mm

Fig. 10. Continuous spot weldability of organic-silicate composite coated Ni-Zn plated sheet (EZNUC).

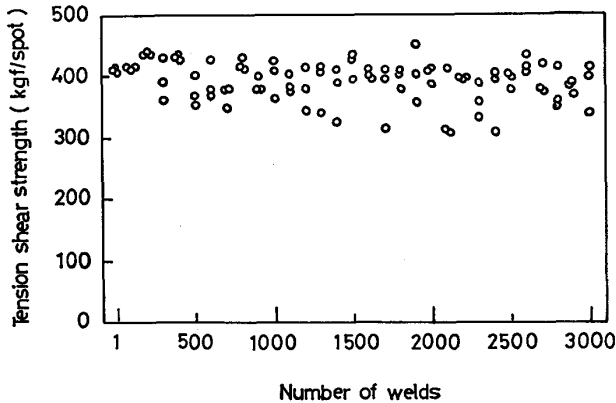


Fig. 11. Continuous spot weldability of Zincrometal (ZM).

Table 3. Performances of organic-silicate composite Ni-Zn plated sheet (EZNUC), Zincrometal (ZM) and cold rolled steel sheet (CRS).

	Corrosion resistance	Paint adhesion	Formability	Weldability
EZNUC	◎	◎	◎	○
ZM	△	◎	△	△
CRS	×	◎	◎	◎

◎ Excellent ○ Good △ Fair × Poor

3.5 品質特性のまとめ

EZNUC の品質特性を ZM, 冷延鋼板 (CRS) と比較して Table 3 に示す。

EZNUC は, 耐食性, 加工性, 溶接性の各評価項目で ZM よりも優れた特性を示している。EZNUC は, Ni-Zn 合金めつきと保護皮膜との相乗効果によつて優れた耐食性を得ており, さらに保護皮膜の薄膜化を実現

したことにより優れた加工性と溶接性を得ている。

4. 結 言

ジंकロメタルの欠点である加工性と溶接性を改善し, かつ耐食性の向上を目標として, 新規な表面処理鋼板の開発を検討した。加工性と溶接性を改善するためには, 保護皮膜としてジंकリッチ系塗膜を使用している限り, 限界があると判断し, 金属粉末を全く使用しない薄膜による保護被覆を考え, 有機複合被覆鋼板を開発した。

1) 有機複合被覆鋼板は, Ni-Zn 合金めつき鋼板をベースとして, 第1層にクロメート皮膜, 第2層に有機複合シリケートの2層の保護被覆から構成されている。

2) 有機複合シリケート皮膜は, 耐食性に優れたシリカゾルと塗料密着性に優れた有機樹脂を化学的に結合させることにより得られるが, その品質特性は成分により影響を受ける。耐食性と塗料密着性の両者に優れた最適な有機複合シリケート成分を検討し, シリカゾル成分比40%, アクリル複合シリケート/エポキシ複合シリケートの混合比 30/70 の系を開発した。

3) 有機複合被覆鋼板は, 保護皮膜のもつ優れた特性と薄膜化 (約 1 μm) を計ることにより, ジंकロメタルと比較して優れた耐食性, 加工性, 溶接性を得ることができた。

文 献

- 1) 奥田秀雄, 松井 要, 豊島孝行, 林 豊, 松尾左千夫, 西川俊夫: 鉄と鋼, 69 (1983), S 1104
- 2) J. OKA and H. IWAKURA: NCCA Annual Meeting Proceedings (1984), p. 3
- 3) 新藤芳雄, 岡 襄二, 米野 実, 江島瑞男, 山田有信: 製鉄研究, 315 (1984), p. 25
- 4) S. TSUGAWA, T. MOHRI, S. KOBAYASHI and T. ICHIDA: SAE (1985) 850004
- 5) 津川俊一, 毛利泰三, 細田 博, 小林 繁, 市田敏郎: 川崎製鉄技報, 16 (1985), p. 88
- 6) 山下正明, 江夏 亮, 安谷屋武志, 原 富啓: 鉄と鋼, 69 (1983), S 1103
- 7) 原 富啓, 小川正浩, 山下正明: 日本鋼管技報, 91 (1981), p. 28~34
- 8) M. OGAWA: NCCA Fall Technical Meeting Proceedings (1982), p. 2
- 9) 日本鋼管技報: 製品紹介, 95 (1982), p. 126
- 10) 塚田雅一, 山下正明, 小川正浩, 安谷屋武志, 原富啓, 椎野和博: 鉄と鋼, 69 (1983), S 408
- 11) 江夏 亮, 山下正明, 安谷屋武志, 原 富啓: 鉄と鋼, 70 (1984), S 332
- 12) 山下正明, 江夏 亮, 安谷屋武志, 原 富啓: 金属表面技術協会第71回講演大会要旨集 (1985), p. 142