

技術報告

加工性、耐食性のすぐれた溶接可能塗装
鋼板の開発岡 襄二*・岩倉英昭*²・高杉政志*²
新藤芳雄*³・宮内優二郎*⁴Development of Weldable Paint Coated Steel Sheet Having Superior
Formability and Corrosion ResistanceJoji OKA, Hideaki IWAKURA, Masashi TAKASUGI,
Yoshio SHINDO and Yuichiro MIYAUCHI

Synopsis :

Application of zinc alloy coated steel sheets as the substrates of weldable prepainted steel sheets has been investigated.

As zinc-nickel alloy coating improves corrosion resistance of the weldable prepainted steel sheets to a great extent, thickness of electrically conductive paint film is able to be reduced to 5 μm . This results in improvement in their weldability and formability. The zinc alloy coating containing iron more than 9 wt% is apt to form red rust.

Based upon above results, the surface coated steel sheet having 5 μm of electrically conductive paint film containing totally 30 vol% of zinc, stainless steel and aluminium powders upon 10 g/m² of zinc-nickel-chromium-iron alloy coating has been developed. This product is much superior in press formability, weldability and corrosion resistance to zincrometal and has been put into practical use in the automotive industries.

Key words : precoated product ; protective coating ; zinc alloy coating ; painting ; corrosion resistance ; formability ; weldability.

1. 序 言

融雪塩による自動車車体の腐食を防止するため、化成処理や電着塗装の改善とともに亜鉛めつき鋼板、亜鉛合金めつき鋼板、溶接可能塗装鋼板などの表面処理鋼板が幅広く使われている。自動車用の表面処理鋼板には耐食性はもちろんのこと、苛酷なプレス成形工程で皮膜が破壊されず、溶接ができることが要求される。塗膜は元来絶縁性であるので、塗膜の中に亜鉛粉末などを添加して通電性をもたせ溶接可能とする方策がとられており、このような形で初めて実用化されたのが米国で開発されたジंकロメタル¹⁾²⁾であった。金属粉を塗膜に添加すると溶接性は向上するが、背反的に塗膜の加工密着性が低下することが知られているが、ジंकロメタルも事実ブ

レス成形や溶接の問題をもっており³⁾、これが生産性を阻害していた。著者らはこれらの問題を解決するため、亜鉛粉末の一部を硬質の金属粉末で置換した塗料⁴⁾を提案すると同時に、塗装下地として亜鉛めつき鋼板を用いることによつて耐食性を向上することに成功した⁵⁾。

今般、亜鉛めつきに代え種々の亜鉛合金めつきの適用を検討し、その結果亜鉛-ニッケル合金めつき鋼板に硬質金属併用亜鉛粉末塗料を塗装することにより、薄膜でしかも耐食性、加工密着性、溶接性のすぐれた有機複合めつき鋼板 WN を開発したので報告する。

2. 実験の方法

2.1 供試鋼板

0.7 mm 厚さの深絞り用冷延鋼板 (SPCE 相当) を用

昭和 61 年 11 月 4 日受付 (Received Nov. 4, 1986)

* 新日本製鉄(株)表面処理研究センター 工博 (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

*² 新日本製鉄(株)表面処理研究センター (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)君津技術研究部 工博 (Kimitsu R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

*⁴ 新日本製鉄(株)君津技術研究部 (Kimitsu R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

い、以下に示すめつき、クロメート処理を行つたのち、溶接可能塗料を塗装して性能評価試験に供した。また、比較材として0.7 mm厚みのジクロメタルを用いた。なお、ジクロメタルは亜鉛粉末を含むクロメート処理皮膜(ダクロメット)を2.5 μm 、亜鉛粉末塗料(ジクロメット)を10 μm 塗装したものである。

2.1.1 めつき

硫酸塩を主成分とするめつき浴を用いて Table 1 に示す各種合金めつきを行つた。ニッケルの含有量は裸の耐食性がよい13重量%に固定し、鉄を0~25重量%の範囲で変化させた。コバルト、クロムはそれぞれ0.3、0.03重量%である。比較として亜鉛めつきも行つた。

2.1.2 クロメート処理

CrO_3 50 g/l, H_2SO_4 0.2 g/l の45°C水溶液中で鋼板を陰極としてクロム付着量が10~60 mg/m^2 になるよう電流密度と時間を調整して処理した。処理後は水洗、乾燥を行つた。

2.1.3 塗料、塗装

塗料は亜鉛粉末(平均粒径4.4 μm)、ステンレス鋼粉末(平均粒径8 μm)およびアルミニウム粉末(平均粒径10 μm)を容量比で2:2:1、合計30容量%含むエポキシ塗料(硬質金属併用亜鉛粉末塗料と称す)を作成し使用した。塗装はパーコーターで行い、最終到達板温が250°Cになるように高速熱風焼付炉で膜厚は4~10 μm の範囲で変化させた。

膜厚は重量法により求めた塗布量(g/m^2)を、乾燥塗膜比重で割って求めた。

2.2 試験項目および方法

2.2.1 加工密着性

(1) T折曲げ

Table 1. Composition of coating, its coating weight and pretreatment of test samples.

	Composition of coating	Coating weight	Pretreatment
A	Zn-Ni-Co	20 g/m^2	Chromate
B	Zn-Ni-Cr-Fe (2 wt%)		
C	Zn-Ni-Cr-Fe (9 wt%)		
D	Zn-Ni-Fe (15 wt%)		
E	Zn-Fe (25 wt%)		
G	Zn		

加工密着性の評価は主としてT折曲げ加工で行つた。T折曲げはJIS Z 5400の6.1.5項(耐屈曲性)に規定された折曲げバイスであらかじめU曲げしたのち内側に0~3枚の同一サンプルを挟み、ネコプレスを用いて衝撃的に押しつぶした。曲げR部分をセロテープ剥離して塗膜の剥離状況を観察した。

(2) カップ絞り

$r_p=10 \text{ mmR}$, $r_d=3 \text{ mmR}$ 、絞り比1.9の条件で内外面鉱物油を塗布して円筒カップ絞りを行つた。トリクレン脱脂後セロテープ剥離により塗膜剥離状況を評価した。

(3) ドロービード試験

ジクロメタルの評価試験法として使われているダブルドロテスト⁶⁾に準じ、プレス成形時のビードによる塗膜の剥離を比較評価した。

2.2.2 耐食性

(1) 塩水噴霧試験

JIS Z 2731に準じ赤錆、白錆、ブリストアの発生程度を調査した。試験したサンプルは平板、鋼板素地に達する×印傷をつけた平板、T折曲げ加工品で、裏面と端面を蜜ろうと松脂の混合物で溶融シールして試験に供した。切断端面からの腐食を調べる場合には裏面のみをテープでシールした。

また、電着塗装、3コート塗装したものについても試験した。電着塗装はカチオン型電着塗料(日本ペイント(株)製パワートップU30)を冷延鋼板に20 μm 塗装する条件で塗装し180°Cで20 min焼付けた。また3コート塗装は上記カチオン電着後、日本ペイント(株)製標準3コート塗装システム(中塗:オルガ1000-990系, 35 μm 上塗:オルガ100-2系, 35 μm)により行つた。

(2) 複合腐食試験

Table 2の条件で試験を行い、錆やブリストアの発生状況の評価のほか、腐食による板厚の減少についても測定した。

2.2.3 ガルバニックカップリング試験

Fig. 1に示すように裏面および端面をラッカーでシールした露出表面積2 cm^2 の溶接可能塗装鋼板にカッターナイフで鋼板素地に達する10 mmの傷をつけた試

Table 2. Cyclic test conditions.

Type of tests	Test condition	
	3h	6h
CCT-I	SST 24h → Heat cycle(R.T. → -40°C 6h → 70°C, 95%RH 6h) → SST 72h	Heat cycle 48h
CCT-II	40°C, 5%NaCl immersion 7min → 50°C, 95%RH 11min → 60°C 10min	
D&D	40°C, 5%NaCl immersion 30min	60°C, 60%RH 30min

料と銅板をラッカーで全面塗装し、その後カッターナイフで40mm長の傷をつけた対極とを銅線でカップリングしたものを、5wt%のNaCl溶液(20°C)中に浸漬し、試料と対極間に流れるカップル電流値 I_G を零抵抗電流計で測定すると同時に、試料のカップル電位 E_G を飽和カロメル電極を対照電極として測定した。

2.2.4 スポット溶接性

適正溶接条件範囲をナゲット形成の有無と散りの発生

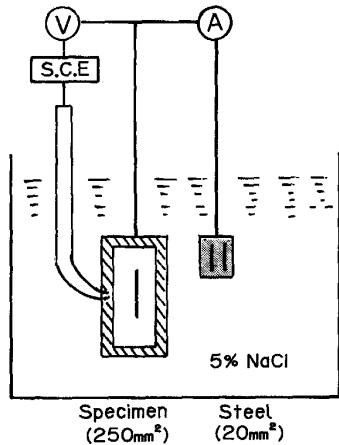


Fig. 1. Galvanic coupling test method.

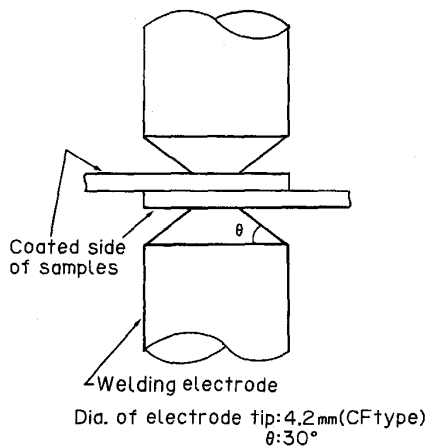


Fig. 2. Shape of welding electrode and the method of welding.

から求めると同時に連続溶接試験も行った。

電極は Fig. 2 に示す形状の RWMA-class 2 相当の銅-クロム合金を用い、Fig. 2 に示すように塗膜が電極側になるように2枚の板を重ね合わせてシングルスポット溶接を行った。連続溶接試験は20×30cmの塗装板に約5mm間隔でスポット溶接をつづけ、50点あるいは100点ごとにクーポンを溶接し、ナゲット径を測定した。

通電条件は次のとおり

初期加圧時間: 20C(50/s)

通電時間: 10C(50/s)

通電後保持時間: 40C(50/s)

3. 実験結果と考察

3.1 めつき組成の影響

Table 1 の各種めつき鋼板を原板とした場合のT折曲げ試験、塩水噴霧試験の結果を Table 3 に示す。

ジंकロメタルのT折曲げが悪く3Tでもかなり塗膜剥離があるが、硬質金属併用亜鉛粉末塗料を塗装したものは2~3Tで塗膜剥離がほとんどなくなり、めつきの種類の影響はほとんどない。塗膜の加工密着性は塗膜中の金属含有量に支配されているので⁴⁾、ジंकロメタルの加工密着性が悪いのは亜鉛含有量が50容量%と硬質金属併用亜鉛粉末塗料の30容量%に比べ多いことが理由と考えられる。

一方耐食性についてみると、めつきの種類によつて腐食挙動に差がみられる。ジंकロメタルは切断端面、×印傷から赤錆が発生しやすいのに反し、亜鉛めつき鋼板に硬質金属併用塗料を塗装したものは切断端面で白錆やブリストアが発生しやすくなる。亜鉛めつきの代わりに亜鉛-ニッケル系合金めつきを用いるとブリストアの発生を大幅に抑制することができる。しかし、亜鉛-鉄合金めつきも含め鉄の含有量が9重量%以上のものでは犠牲防食作用が強いため赤錆が発生しやすくなる。白錆の発生程度は鉄含有量が9~15重量%のところでも最

Table 3. Effect of kinds of metal coating on formability and corrosion resistance of weldable paint coated steel sheets.

Sample		T bend				SST 240 h, cut edge			SST 1 000 h, scribed		
Metal coating	Paint	0 T	1 T	2 T	3 T	Red rust	White rust	Blister	Red rust	White rust	Blister
A	W	○~△	○	◎	◎	◎	○~△	◎~○	◎	◎~○	◎
B		△	△	◎~○	◎	◎	○	◎	◎	◎~○	◎
C		△	△	◎~○	◎	◎	○~△	◎	◎	◎~○	◎
D		○~△	○~△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎~○	◎
E		○~△	○~△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎~○	◎
F		○~△	○~△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎~○	◎
G		○~△	○~△	◎~○	◎	◎	◎	○~△	◎	◎~○	◎
Zincrometal		×	×	△~×	△	△	◎~○	◎	△	○	◎

W: Epoxy paint containing 12, 6, 12 vol% of stainless steel, aluminium and zinc powders respectively
Rating: ◎ (Excellent) → × (Poor)

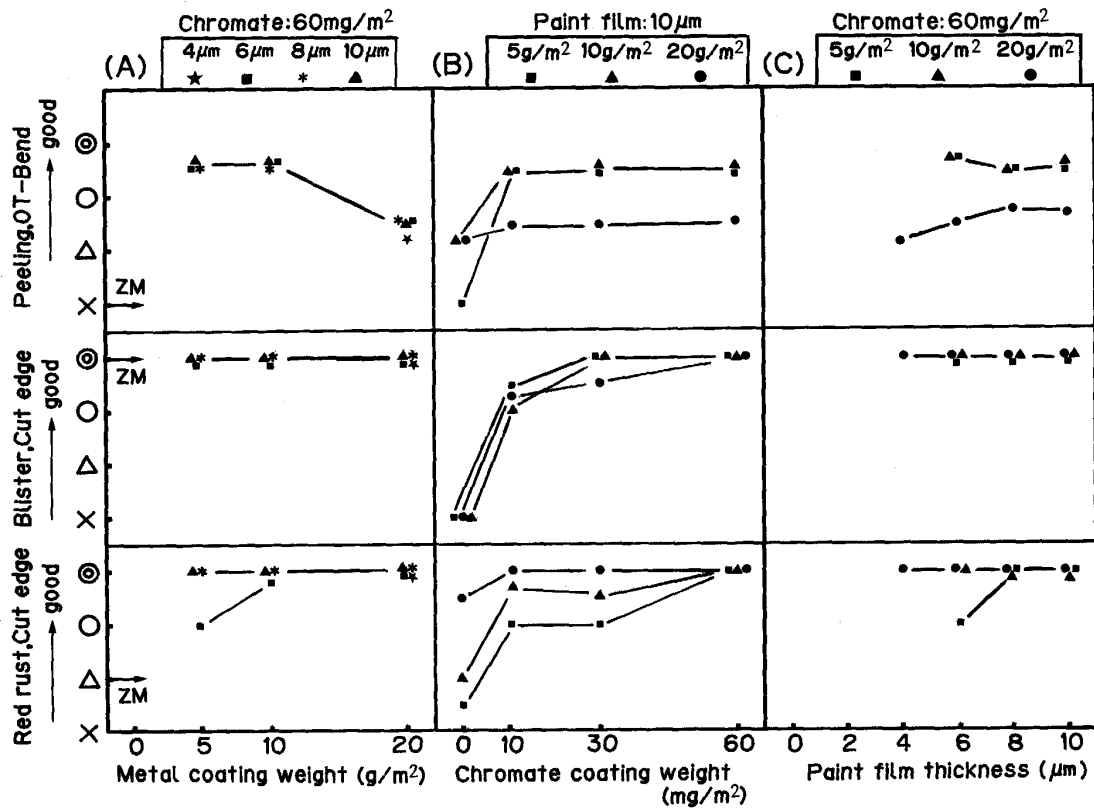


Fig. 3. Effects of metal coating weight, chromate coating weight and paint film thickness on formability and edge creepage.

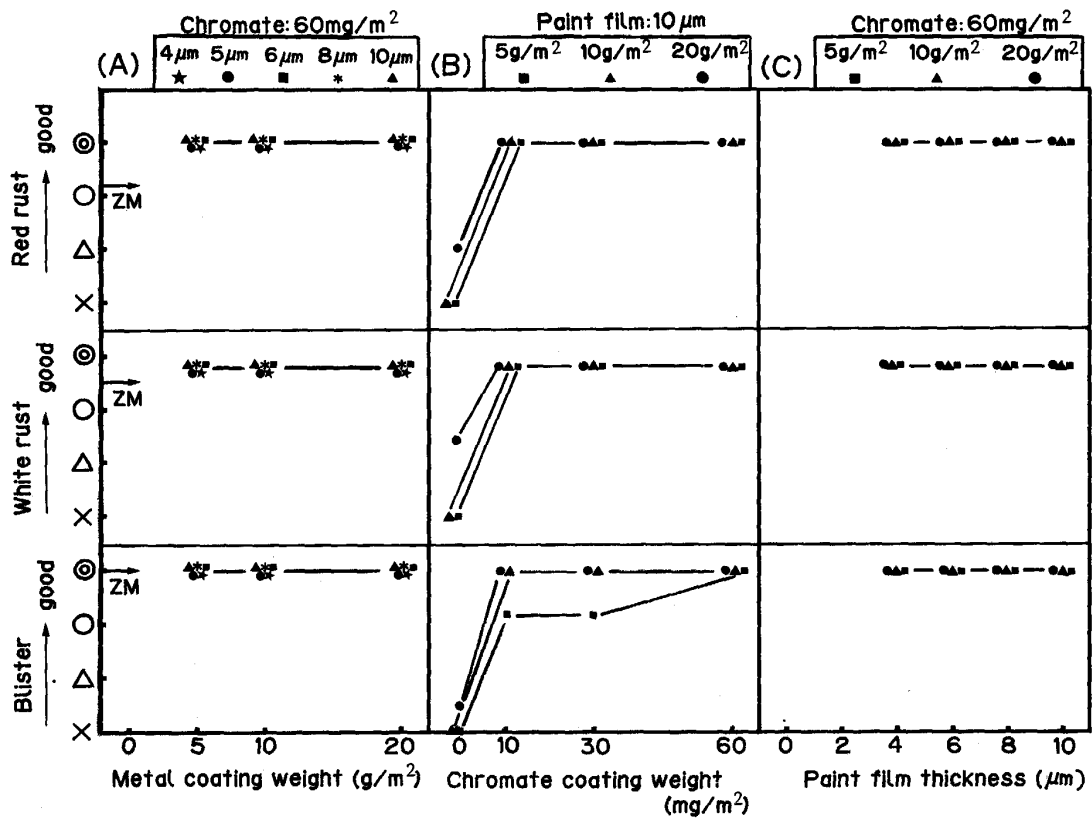


Fig. 4. Effects of metal coating weight, chromate coating weight and paint film thickness on salt spray resistance (3 000 h).

少なくなっており、その他の合金めつきは亜鉛めつきと同等かやや少ない白錆発生程度である。×印傷部の1000hの結果で見るとプリスターは全く発生しておらず、白錆についてもめつきの種類による差異は認められない。赤錆の発生についてはめつきの種類の効果がみられ、鉄含有量9重量%以下の合金めつきは亜鉛めつきに比べ赤錆が発生しにくい。

以上の結果から、溶接可能塗装鋼板の下地としては亜鉛-ニッケル系の合金めつきが適していることがわかった。合金成分として鉄を9重量%以上含むとむしろ赤錆が発生しやすくなるが、単純な亜鉛-鉄合金めつきでの鉄含有量の影響については検討していないので、低鉄含有量領域で塗装下地として良好な亜鉛-鉄合金組成がある可能性は捨てきれない。

3.2 めつき量, クロメート量, 塗膜厚の効果

前項で最も塗装下地として適していると思われた亜鉛-ニッケル-クロム-鉄(2重量%)めつきに絞り、めつき量, クロメート量, 塗膜厚が加工密着性, 耐食性に及ぼす影響を調べた。めつき量は5, 10, 20 g/m²の3水準, クロメート量は10, 30, 60 mg/m²の3水準, 塗膜厚は4, 6, 8, 10 μmの4水準とした。

Fig. 3に0T折曲げでの塗膜剝離, 塩水噴霧240h後のエッジクリーブ(切断端面からのプリスターおよび錆の進行)について, Fig. 4に平面部塩水噴霧3000hの結果について示す。

3.2.1 めつき量の効果

めつき量が20 g/m²と多くなると加工密着性が若干低下する。また塗膜が薄い場合にめつき量が少なくなるとエッジクリーブの赤錆が若干出る傾向があるが、ジंकロメタルに比べるとその程度は小さい。合金めつきは内部歪みをもっているのが一つの欠点であるが、めつき量が多い場合に加工密着性が低下するのは内部歪みによるものと考えられる。

これらの結果から適切なめつき量は10 g/m²前後であると云える。

3.2.2 クロメート量の効果

クロメート処理の有無の効果は明白で、クロメート処理をすることで加工密着性, 塩水噴霧での赤錆, 白錆, プリスターの抑制に効果がある。クロメート量の効果はそれほど顕著ではなく、エッジクリーブや平面の塩水噴霧でのプリスター発生の際でクロメート量が多い方がよい傾向にあるほかは10~60 mg/m²で大差がない。

3.2.3 塗膜厚の効果

めつき量が5 g/m²で塗膜厚が6 μmと薄い場合エッジクリーブの赤錆が発生しやすい傾向があることを除いて

耐食性に及ぼす塗膜厚効果はほとんど見られない。これらの実験結果から、塗膜厚は4 μmまで薄くしても問題がないと思われるが、塗装技術の変動を考えると5 μm程度をねらうのが良いと考える。

3.3 有機複合めつき鋼板の性能

以上の実験結果から10 g/m²の亜鉛-ニッケル-クロム-鉄合金めつき鋼板に60 mg/m²の電解クロメート処理を行い、硬質金属併用亜鉛粉末塗料を5 μm塗装するのが最適と考えた。この溶接可能塗装鋼板を有機複合めつき鋼板WNと呼ぶこととし、自動車用防錆処理鋼板としての性能をジंकロメタル(ZM), ならびに有機複合めつき鋼板WNの亜鉛合金めつきの代わりに20 g/m²の亜鉛めつきを使った溶接可能塗装亜鉛めつき鋼板(WC)を比較として調べた結果について以下に述べ

Table 4. Formability of metal-organic composite coated steel sheet.

Test item		WN	WC	ZM
Erichsen cupping test, 8 mm	crack	◎	◎	○
	flaking	◎	◎	○
Dupont impact test, 1 kg-50 cm-1/2 inch	crack	◎	◎	○~×
	flaking	◎	◎	○~×
T bend test,	0 T	○	○	×
	1 T	○	○	×
	2 T	◎~○	◎~○	△~×
	3 T	◎	◎	△
Cup drawing test		○	○	×
Draw bead test		◎~○	○	△~×

WN: Zn-Ni-Cr-Fe coated steel with hard metal containing zinc powder paint film
 WC: Zn coated steel with zinc powder paint film
 ZM: Zincrometal
 Rating: ◎ (Excellent) ↔ × (Poor)

Table 5. Corrosion resistance of metal-organic composite coated steel sheet.

Test item		WN	WC	ZM
SST corrosion loss (g/m ² ·Week)	<10	<10	12	
	cut edge 500 h	◎~(○)RR	× RR, B	△ RR
	scribed 1000 h	◎ RR	○ WR, B	○ RR, B
	scribed after ED coat 1000 h	◎~(○)RR	○~△ RR, B	◎~○ RR
scribed after 3 coat 1000 h	◎	○~△ B	○ RR	
CCT-I corrosion loss (g/m ² ·Week)	<10	100	12	
	flat 1000 h	◎	△ RR, B	◎
	scribed after ED coat 1000 h	◎~○ RR	△ RR, B	◎~○ RR
	scribed after 3 coat 1000 h	○ RR, B	× RR, B	○ RR, B
D & D corrosion loss (g/m ² ·Week)	<10	<10	<10	
	flat 1000 h	◎	◎~(○)RR	◎~(○)RR
	scribed after ED coat 1000 h	◎~(○)RR	○ RR, B	◎~○ RR
	scribed after 3 coat 1000 h	◎~○ RR, B	○ B	○ RR, B

WN: Zn-Ni-Cr-Fe coated steel with hard metal containing zinc powder paint film
 WC: Zn coated steel with zinc powder paint film
 ZM: Zincrometal
 Rating: ◎ (Excellent) ↔ × (Poor)

る。

3.3.1 加工密着性

Table 4 に結果を示すが、有機複合めつき鋼板 WN はジクロメタルに比べT折曲げ、カップ絞り、ドロビードテストいずれも優れていることがわかる。有機複合めつき鋼板 WN はすでに自動車メーカーで実用されているが、実際のプレス作業でも加工性の差は明白に出ており、押疵の発生、これに伴う金型の手入れ回数が大幅に減少している。これは塗膜中の金属粉末含有量が少ないことが主たる原因であるが、膜厚が半分になっているのも効いていると推測される。

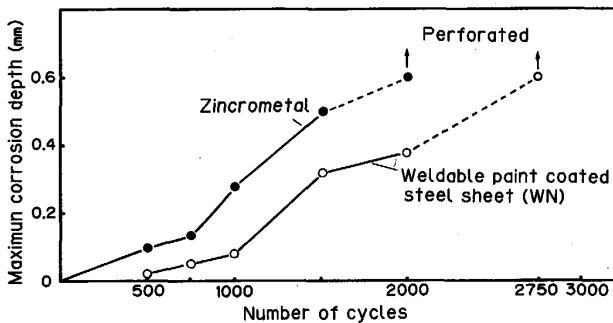
3.3.2 耐食性

Table 5 に裸および塗装後の耐食性の結果をまとめて示す。

有機複合めつき鋼板 WN はすべての試験で WC に比べ優れた性能を示しており、下地としての合金めつきの

適用効果が明白である。ジクロメタルとの比較では SST と D & D で有機複合めつき鋼板 WN の赤錆発生が少なくなっているが CCT-I 法では大差ない。また、腐食減量は WC が CCT-I 法で減量が多いほかは皆少なかった。しかし、Fig. 5 に示したように某自動車メーカーで行われている CCT-II 法での板厚減少を比べるとジクロメタルは 2000 サイクルで、すでに孔あきが起こっているのに比べ有機複合めつき鋼板 WN は 0.38 mm の板厚減少し少なく、下地に犠牲防食作用のある合金めつきを施している効果が見られている。

耐食性のすぐれている機構について調べるため、ガルバニックカップリング試験を行った結果を Fig. 6 に示す。有機複合めつき鋼板 WN は WC に比べカップリング電位が貴でカップリング電流も 10 分の 1 と小さいが鉄を十分に犠牲防食していることがわかる。カップリング電流が小さいことは腐食生成物によるプリスターの発生が少ないことを示唆しており、と同時に犠牲防食で失われるめつきが少ないため、犠牲防食作用が長時間継続することを意味している。このことは Table 5 の結果ともよく一致している。WC に比べ WN のカップリング電位が貴で、カップリング電流が小さいのは合金めつきの電位が亜鉛に比べ貴でかつ腐食速度が小さいことが効いているものと考えられる。ジクロメタルは Fig. 6(b) でわかるように浸漬初期は犠牲防食効果が見られるものの、6 h 後にはこれが完全に消失しており、このことからジクロメタルは赤錆が出やすく、有機複合めつき鋼板 WN は赤錆が発生しにくいことが理解できる。



WN: Zn-Ni-Cr-Fe coated steel with hard metal containing zinc powder paint film

Fig. 5. Corrosion depth by CCT-II test.

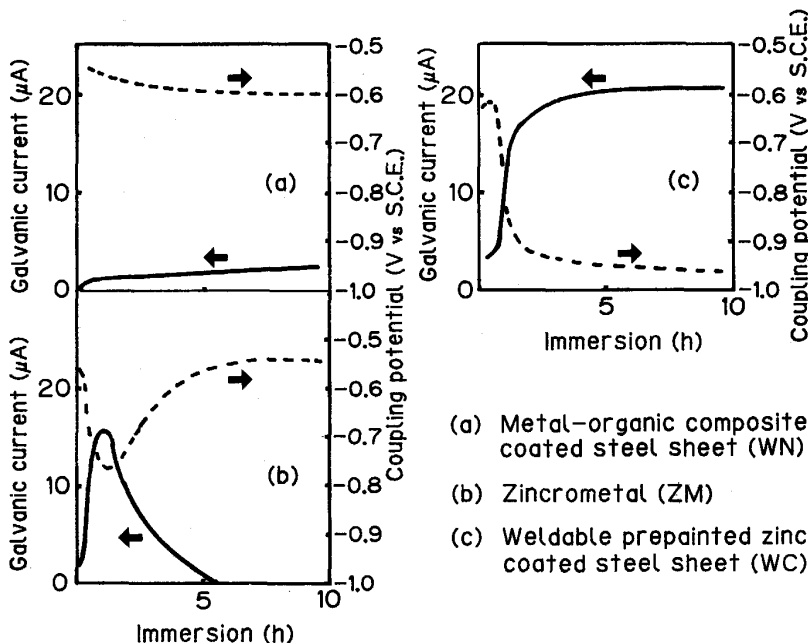


Fig. 6. Galvanic coupling test results.

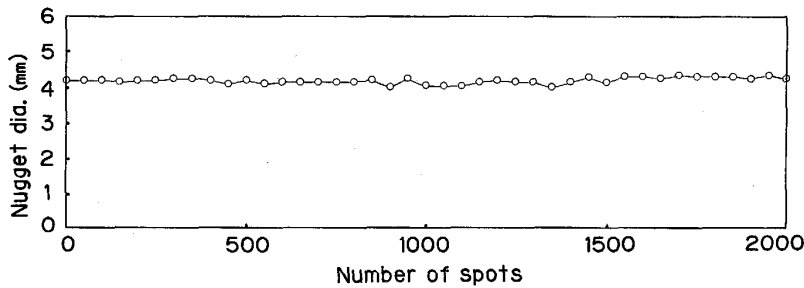
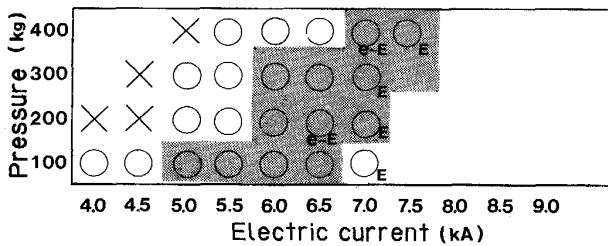


Fig. 8. Changes in nugget diameter with continuous spot weld.



e : Small expansion E : Large expansion

Fig. 7. Weld lobe of metal-organic composite coated steel sheet.

3.3.3 溶接性

溶接可能条件範囲と連続溶接試験でのナゲット径の変化を Fig. 7, Fig. 8 に示す。図から明らかなように有機複合めつき鋼板 WN は冷延鋼板よりむしろ低電流域で溶接ができ、また 2,000 点の連続溶接試験でも非常に安定したナゲット形成ができており、自動車防錆用鋼板として適していることがわかる。これは塗膜組成自体の特性にもよる膜厚が $5\mu\text{m}$ と薄いことも大きく影響しているものと考えられる。

4. 結 言

溶接可能塗装鋼板の塗装下地として合金めつき鋼板の適用を検討し以下の結果をえた。

(1) 亜鉛-ニッケル系合金めつきを塗装下地として使うことにより、冷延鋼板や亜鉛めつき鋼板を下地として場合に比べ、赤錆、白錆、ブリストアの発生を大幅に抑制することができる。めつき量は $10\text{g}/\text{m}^2$ で十分である。

(2) 鉄を 9 重量%以上含む合金めつきは赤錆発生が早くなる。

(3) 合金めつきの適用により溶接可能塗料の膜厚を $5\mu\text{m}$ まで低減できる。

(4) これらの結果をもとに $10\text{g}/\text{m}^2$ の亜鉛-ニッケル-クロム-鉄合金めつき鋼板に $60\text{mg}/\text{m}^2$ の電解クロメート処理を行い、亜鉛、ステンレス鋼、アルミニウム粉末を 30 容量%含む溶接可能塗料を $5\mu\text{m}$ 塗装した有機複合めつき鋼板 WN を開発した。WN はすぐれた加工密着性、溶接性、耐食性を有しており、実用性の高い自動車用防錆処理鋼板である。

文 献

- 1) 山本辰次郎, 西川俊夫: 防錆管理, 18 (1974) 10, p. 31
- 2) 山本辰次郎, 西川俊夫: 防錆管理, 22 (1978) 2, p. 23
- 3) 奥田秀男, 猪野信吾, 松井 要, 能見亮一, 松尾左千夫: 鉄と鋼, 69 (1983), S403
- 4) 岡 襄二, 岩倉英昭: 鉄と鋼, 73 (1987), p. 2235
- 5) 岡 襄二, 岩倉英昭: 鉄と鋼, 74 (1988), p. 137
- 6) 日本ダクロシャムロック社技術資料 (私信)