

© 1992 ISIJ

 論 文  
 ////////////////  
 ////////////////  
 ////////////////

# 水系樹脂による自動車用薄膜型有機複合 めっき鋼板の開発

 小田島壽男\*・柴田敬太郎\*<sup>2</sup>・菊池 郁夫\*<sup>2</sup>

## Development of Light Coated Type Organic Composite Coated Steel Sheets on Emulsion Resin for Automotive Use

Hisao ODASHIMA, Keitaro SHIBATA and Ikuo KIKUCHI

### Synopsis :

The newly developed organic composite coated sheet steel is as follows. Zn-Ni alloy plated sheet steel with a coating weight of 30 g/m<sup>2</sup> and average Ni concentration of 11.5~12.0% is chromated through electrolysis. The coating weight of chromate film is 50~90 mg/m<sup>2</sup> in Cr.

Furthermore, emulsified olefin-acrylic acid copolymer resin mixed with colloidal silica of particle size 7~8 nm is applied to a thickness of 1.0~1.8 μm. Olefin-acrylic acid copolymer resin and colloidal silica are mixed at the rate of 100 and 30 (parts by weight). The result of mixing the colloidal silica with the resin is that abrasion resistance of the organic film is remarkably improved and it therefore maintains excellent corrosion resistance and paint adhesion.

The new sheet steel maintains excellent corrosion resistance, including flat plate, even after bead forming and 20% stretch forming and furthermore excellent paint adhesion and cathodic electro deposited paint corrosion resistance. As a result of the combination of the above-mentioned properties, it has excellent perforation resistance. However, it should be used such that the organic film of two pieces of the coated sheet steel make contact with. The product has excellent weldability, too.

**Key words :** organic compound; composite material; colloid; zinc alloy; acrylic copolymer; corrosion resistance; paint adhesion; sheet steel for automotive use; chromate film.

## 1. 結 言

北米、北欧など寒冷地での融雪塩散布量の増加あるいは工業地帯での SO<sub>2</sub> ガスによる酸性雨などによって自動車は激しい腐食環境にさらされることになった。こうしたなかで自動車の車体防錆性能向上に対する要求が近年ますます強まりつつある。これに対し各スチールメーカーは高耐蝕性防錆鋼板の開発に乗り出し、多くの新商品を世に送り出してきた。なかでも最も代表的なものが Zn-Ni 合金めっき鋼板にクロメート処理し、その上に 1~2 μm の有機樹脂を被覆した薄膜型有機複合めっき鋼板であり、現在大量に使用されている。

これまでの薄膜型有機複合めっき鋼板は被覆する有機樹脂として有機複合シリケート<sup>1)~3)</sup>や溶剤系樹脂にシリカを配合したもの<sup>4)~6)</sup>が主流であるが、加工後の耐蝕性

や溶接性等の点で必ずしも充分とは言えない。これに対し、コロイドは粒度及び形状も多様で、かつ、多数の OH 基を有することからシリカに比べはるかに多くの性能の向上が期待される。コロイドとの相乗効果が最も発揮され、かつ、溶接性を確保できる水系樹脂を開発すれば耐蝕性及び溶接性を始め優れた特性を有する有機複合めっき鋼板を開発することができるものと思われる。

こうした観点に立脚し、水系樹脂の開発とそれにあったコロイドの検討を行った結果、水系のオレフィン/アクリル酸共重合体樹脂に粒径 7~8 nm のコロイダルシリカを配合した水性液を被覆することにより極めて優れた性能を有する薄膜型有機複合めっき鋼板を製造できることを見出した。本報では本系有機複合めっき鋼板の特性と実用上の性能について述べる。

平成 3 年 9 月 9 日受付 平成 4 年 9 月 4 日受理 (Received on Sep. 9, 1991; Accepted on Sep. 4, 1992)

\* 新日本製鉄(株)広畑技術研究部 工博 (Hirohata R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Fuji-cho Hirohata-ku Himeji 671-11)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)広畑技術研究部 (Hirohata R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

#### 2.1.1 供試剤の化学組成

1) 次の組成を標準とした水性液を作成し測定に供した。

オレフィン/アクリル酸共重合体樹脂 (構成割合: オレフィン/アクリル酸 = 16/84, エマルジョンタイプ, 分子量: 110 000~130 000) (日産化学 K. K 製) 100 (固形分重量部) コロイダルシリカ (粒径: 7~8 nm, pH: 8~10) (日産化学 K. K 製) 30 (固形分重量部) (固形分重量部は以降部と略記する)。

2) 次の組成を基準とした溶剤液を作成し測定に供した。

ウレタン変性エポキシ樹脂 (構成割合: ウレタン/エポキシ = 30/70, 溶剤タイプ, 溶剤: キシレン, 分子量: 3 000~5 000) (市販品) 100 (固形分重量部) シリカ (粒径: 7~8 nm) (日本アエロジル K. K 製) 30 (固形分重量部)

#### 2.1.2 供試材

目付量が 30 g/m<sup>2</sup> で Ni 濃度が 11.5% の Zn-Ni 合金めっき鋼板を浴組成 CrO<sub>3</sub> 27 g/l, Co<sup>2+</sup> 2.5 g/l, Cl<sup>-</sup> 0.25 g/l, 浴温 55°C の浴に浸漬し, 電流密度 5 A/dm<sup>2</sup> で陰極電解処理し, Cr 換算で 80 mg/m<sup>2</sup> 付着するようにクロメート処理した。その上に上記水性液をロールコーターで塗布し, 120°C で 5 秒乾燥した。また, 溶剤液はバーコーターで塗布し, 165°C で 120 秒乾燥した。いずれも 1.3 μm の樹脂皮膜を形成し, 測定に供した。

### 2.2 裸耐蝕性

平板, ビード加工及び 20% 引張材について裸耐蝕性を評価した。ビード加工材は試料寸法は 50 × 300 mm, しわ押さえ圧 1.5 ton, 引き抜き速度は 50 mm/min, ビード通過側壁部高さは 100 mm の条件で行い, Fig. 1 に示す形状に成形し, 側壁部 "a" について耐蝕性を評価した。また, 20% 引張材は試料寸法は 50 × 150 mm で 20% 引っ張り加工し, 評価した。腐食試験は次に示す

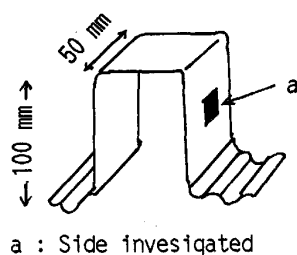
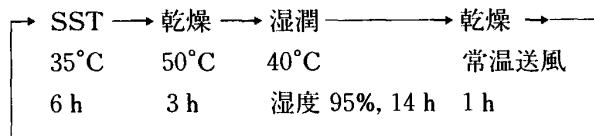


Fig. 1. Test specimen after a U bending under the bead.

24 時間を 1 サイクルとした複合サイクル腐食試験で行った (以後 CCT と略記する)。ここで SST は JIS-Z-2371 規格に準拠した食塩水濃度 5%, 槽内温度 35°C, 噴霧圧力 0.1 MPa による塩水噴霧試験を示す。



### 2.3 塗装耐蝕性

カチオン電着塗料 (日本ペイント製, 型番: U52, 設定電圧: 200 V) (以後 C-ED 塗料と略記する) を用いて電着塗装し, 175°C で 30 分焼付け後塗装外観を観察した。また, 20 μm 塗装後塗膜をクロス状にカットし 50°C の 5% NaCl 溶液に 10 日間浸漬後, 塗膜のクロスカット部をテープ剥離し, 塗膜の最大剥離幅を測定した。

### 2.4 塗料密着性

前述の C-ED 塗料を焼付け後 20 μm となるように電着塗装し, 175°C で 30 分焼付け, さらに中塗及び上塗にメラミンアルキド系塗料を焼付け後それぞれ 30 μm となるようにスプレーで塗布し, 130°C で 30 分焼付け後塗料の密着性を評価した。塗料 1 次密着性は 24 時間放置後, また, 塗料 2 次密着性 (耐水密着性) は 50°C の蒸留水に 10 日間浸漬し, 引き上げた直後に塗膜を 2 mm ゴバン目状にカットしテープ剥離して塗膜の剥離面積を求めて評価した。評価は JIS-5400 に準拠した 10 点法により, 10 点が最良である。

### 2.5 耐孔あき性

耐孔あき性調査用試験片として Fig. 2 に示すように供試材でドアヘム模型を作成し, ED 塗装後腐食試験に供した。また, Fig. 3 に示すように供試材の中央に C-ED の無塗装部をもうけ, 無塗装部が内側で互に向かい合うように 0.5 mm の間隔をあけて合わせ, かつ, 供試材の片方の上部を 60° 曲げた合わせ材を作成した。また, 実物ドアを作成し ED 塗装した後ヘム部下端より 200 mm の位置を切断し, 切断部をシールし上部を開口した状態で同じく腐食試験に供した。腐食試験は前述

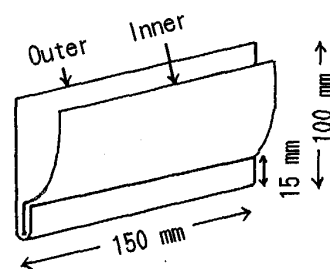


Fig. 2. Specimen of door skirt model for corrosion test.

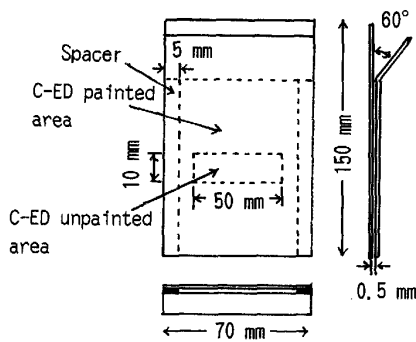


Fig. 3. Fused sample specimen for corrosion test.

した CCT で行い 100, 150, 200, 250 及び 300 サイクルの時点で試験片を取り出し、解体して最大腐食深さを測定した。

## 2.6 溶接性

溶接機は松下電気産業(株)製の形式 YR-700CA2 (K10) を用いた。定格容量は 70 kVA である。電極形状は CR 型で、チップの材質は Cu-Cr、径は 5.0 mmφ である。加圧力は 2000 N、冷却水量 3 l/min である。鋼板の板厚が  $t$  の場合、ナゲット径が  $4.5\sqrt{t}$  になる場合の電流値を求めて下限とし、チリ発生時の最小電流値を求めて上限とし、両者の間を適正溶接電流範囲とした。また、溶着時の電流値も併せて求めた。溶接時の設定電流は各素材の適正溶接電流範囲の中間値に固定して行った。試料は板厚が 0.8 mm で目付が 30 g/m<sup>2</sup> の両面 Zn-Ni 合金めっき材で片面のみ有機被覆された有機複合めっき鋼板を用い互いに有機面が外側になるように重ね合わせて試験に供した。連続打点の条件は 2 sec に 1 回の割合で 25 打点連続溶接し、その後 10 sec 休止を繰り返した。混合打点は供試材を 2 sec に 1 回の割合で 25 打点連続溶接し、10 sec 休止し、その後冷延鋼板で 2 sec に 1 回の割合で 25 打点連続溶接を繰り返した。連続打点数はナゲット径が 5.0 mm 未満となった時点の打点数で求めた。

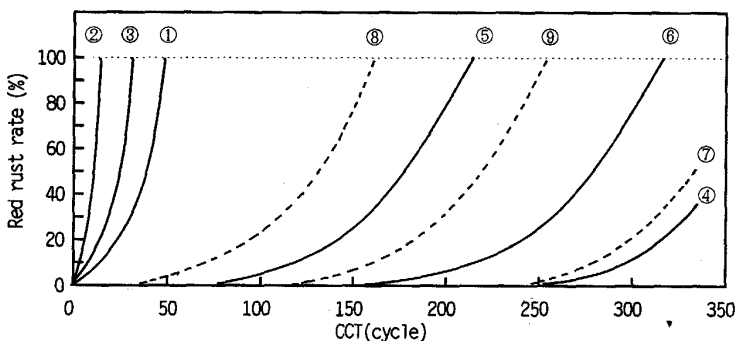
## 2.7 加工後の皮膜の黒化率

Fig. 1 に示すビード加工材の側壁部“a”の黒化率を測定した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 有機複合めっき鋼板の耐蝕性

水系のオレフィン/アクリル酸共重合体樹脂にコロイダルシリカを配合した水性液を塗布した有機複合めっき鋼板(以降水系有機複合めっき鋼板と略記する)及び溶剤系のウレタン変性エポキシ樹脂にシリカを配合した溶剤液を塗布した有機複合めっき鋼板(以後溶剤系有機複合めっき鋼板と略記する)の平板、ビード加工及び 20% 引張材について CCT で耐蝕性を調査した。結果を Fig. 4 に示す。Zn-Ni 合金めっき鋼板の平板、ビード加工及び 20% 引張材はそれぞれ 50, 15 及び 25 サイクルで全面赤錆となる。これに対し、水系有機複合めっき鋼板は極めて優れた耐蝕性を示し、平板では 300 サイクルの時点でも赤錆は 20% ほど発生するにすぎない。また、ビード加工材は 220 サイクルで、20% 引張材は 330 サイクルで赤錆 100% に達する。溶剤系有機複合めっき鋼板は Zn-Ni 合金めっき鋼板に比べ耐蝕性は大幅に向上するが、水系有機複合めっき鋼板に比べ平板でやや低下し、20% 引張材及びビード加工材でその差は広がる。以上の結果から明らかなように水系有機複合めっき鋼板は加工後においても優れた耐蝕性を示す。ここで水系有機複合めっき鋼板ではコロイダルシリカの添加量及び粒径が耐蝕性に極めて重要な役割を果たす。Fig. 5 はオレフィン/アクリル酸共重合体樹脂に粒径 7~8 nm のコロイダルシリカを添加した場合及びウレタン変性エポキシ樹脂に同粒径のシリカを添加した場合のビード加工材の耐蝕性の結果を示す。コロイダルシリカの添加量が 10 部以下では CCT90 サイクルで全面赤錆発生となるが、添加量が増えると耐蝕性は急速に向上し、30 部以上では白錆もほとんど発生しない。これに対し、シリカの場合はコロイダルシリカに比べ耐蝕性の向上効果はか



Zn-Ni alloy plated sheet steel :

① Flat plate ② U bend forming under bead ③ 20% stretch

Emulsified organic composite coated sheet steel :

④ Flat plate ⑤ U bend forming under bead ⑥ 20% stretch

Solvent based organic composite coated sheet steel :

⑦ Flat plate ⑧ U bend forming under bead ⑨ 20% stretch

Fig. 4. Corrosion resistance of flat plate, U bend forming under bead and 20% stretch samples of Zn-Ni alloy plated, emulsified and solvent based organic composite coated sheet steel.

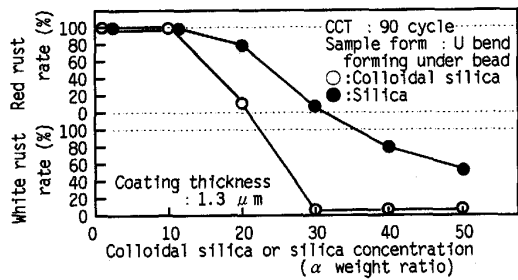


Fig. 5. Effect of colloidal silica and silica concentration in orefin-acrylic acid copolymer resin(100)-colloidal silica( $\alpha$ ) and urethane modified epoxy resin(100)-silica( $\alpha$ ) on corrosion resistance.

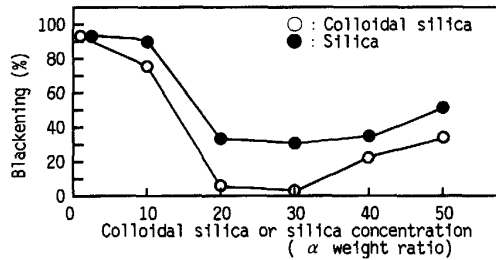


Fig. 7. Effect of colloidal silica and silica concentration in orefin-acrylic acid copolymer resin(100)-colloidal silica( $\alpha$ ) and urethane modified epoxy resin(100)-silica( $\alpha$ ) on blackening of side place after U bending under the bead.

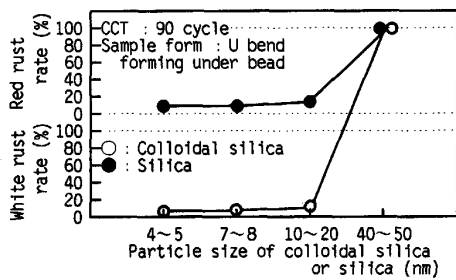


Fig. 6. Effect of particle size of colloidal silica and silica in orefin-acrylic acid copolymer resin (100)-colloidal silica(30) and urethane modified epoxy resin (100)-silica(30) on corrosion resistance.

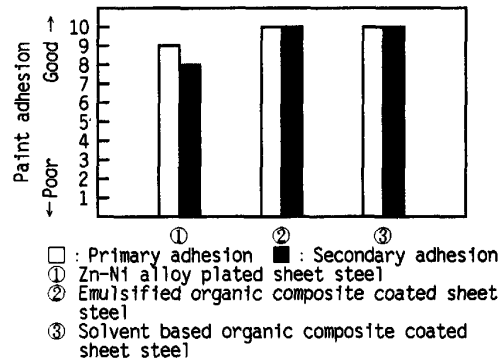


Fig. 8. Paint adhesion on Zn-Ni alloy plated sheet steel, emulsified and solvent based organic composite coated sheet steel.

なり小さい。Fig. 6 はオレフィン/アクリル酸共重合体樹脂に添加量を 30 部に固定し、粒径の異なるコロイダルシリカを添加した場合及びウレタン変性エポキシ樹脂に同じ要領でシリカを添加した場合のビード加工材の耐蝕性の結果を示す。コロイダルシリカの粒径が 40~50 nm のように大きい場合には耐蝕性の改善効果は認められないが、10~20 nm 以下では著しく向上し CCT 90 サイクルで白錆もほとんど認められない。これに対しシリカの場合は粒径による耐蝕性の改善効果はコロイダルシリカに比べかなり小さい。一方、Fig. 7 に示すように微粒のコロイダルシリカの添加によってビード加工材の側面部の黒化率が大幅に低下する。これはコロイダルシリカを添加することにより皮膜の耐疵付性が改善され、加工後においても皮膜はあまり破壊されず温存されていることを示唆する。また、シリカの場合はコロイダルシリカに比べ加工時の皮膜の耐疵付性に対する改善効果はかなり小さい。ここで Fig. 5 と Fig. 7 からコロイダルシリカによる耐蝕性及び加工部における黒化率の挙動がかなり類似していることから、微粒のコロイダルシリカの添加によって皮膜の耐疵付性が改善されることが、耐蝕性が著しく向上する一つの要因となっているものと思

われる。また、引張加工後の耐食性は下地のクロメート層と樹脂との密着力及び素材の加工に追従できる樹脂の伸び(延性)が重要な役割をはたすものと思われる。Fig. 4 の 20% 引張における耐蝕性(⑥と⑨)の差は、主に樹脂の延性の差によるもので、オレフィンアクリル酸共重合体樹脂が延性に富み、素材の引張加工に追従できるのに対し、エポキシ系樹脂は一般に延性に乏しく、追従できないためと思われる。

### 3.2 塗料密着性

塗料密着性の結果を Fig. 8 に示す。Zn-Ni 合金めっき鋼板の塗料 1 次密着性が 9 点、耐水密着性は 8 点であるのに対し水系及び溶剤系有機複合めっき鋼板ともいずれも 10 点であり良好である。

塗料密着性についてもコロイダルシリカは大きな影響を及ぼす。Fig. 9 は粒径 7~8 nm のコロイダルシリカの添加量と耐水密着性の関係を示す。コロイダルシリカが増えると耐水密着性は著しく向上し 20~30 部で最も優れた値を示し、その後さらに増えると次第に低下する。また、シリカの場合は 30 部で最も優れた値を示す。

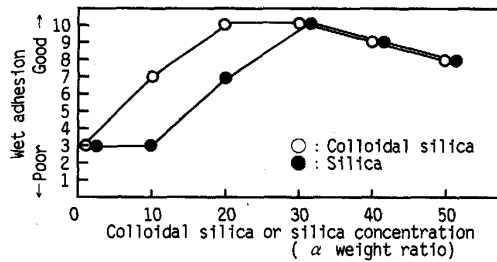


Fig. 9. Effect of colloidal silica and silica concentration in orefin-acrylic acid copolymer resin(100)-colloidal silica ( $\alpha$ ) and urethane modified epoxy resin(100)-silica( $\alpha$ ) on wet adhesion.

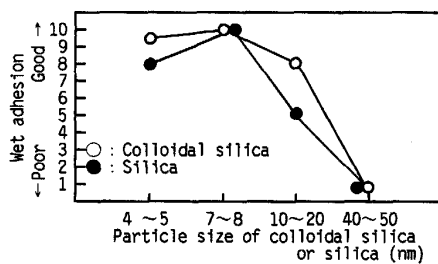


Fig. 10. Effect of particle size of colloidal silica and silica in orefin-acrylic acid copolymer resin (100)-colloidal silica (30) and urethane modified epoxy resin(100)-silica(30) on wet adhesion.

Fig. 10 はコロイダルシリカの添加量を 30 部に固定し粒径をかえた場合の耐水密着性に与える影響を示す。粒径が 7~8 nm で耐水密着性は最も優れた値を示し、さらに粒径が増大すると急激に低下する。この傾向はシリカでも同様である。ここで塗膜の接着力を決定する要因として表面が含水酸化物から形成される固体と樹脂との相互作用力の相対的大小は両者の水素結合形成能により支配されることを佐藤、藤谷<sup>7)</sup>が提案しているが、コロイダルシリカの配合によって塗料密着性が向上するのはコロイダルシリカの有する多数の OH 基によって水素結合形成能が増大し、その結果クロメート層と有機樹脂層との相互作用力が強化されたためと推察される。

### 3.3 塗装耐蝕性

塗装耐蝕性の結果を Fig. 11 に示す。Zn-Ni 合金めっき鋼板に比べ水系及び溶剤系有機複合めっき鋼板の C-ED 塗装耐蝕性はかなり優れている。

塗膜の接着力が塗膜の防食機能にとって重要なことは Funke<sup>8)9)</sup> の指摘を待つまでもなく明らかであるが、Funke<sup>9)</sup> はさらに湿潤接着力が塗膜防食機能にとって本質的に重要であることを指摘している。前述したように水系有機複合めっき鋼板では微粒のコロイダルシリカの配合によって塗料密着性が向上するが、これは湿潤接着

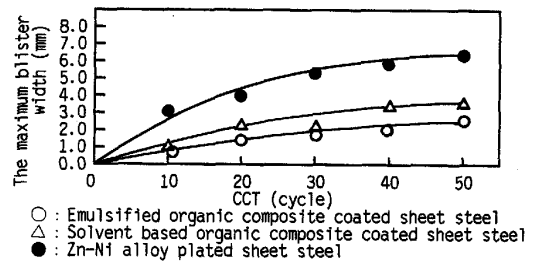


Fig. 11. Corrosion resistance of electrodeposit painted sheet steels.

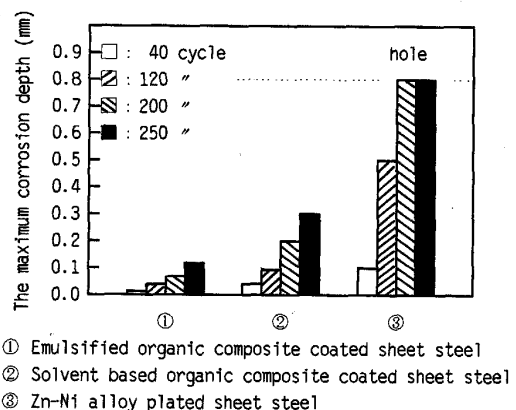


Fig. 12. Perforation resistance during CCT of fused samples.

力が增大することを意味する。水系有機複合めっき鋼板が優れた塗装耐蝕性を示すのは主にこの点に起因しているものと思われる。

### 3.4 耐孔あき性

CCT における合わせ材による耐孔あき性の結果を Fig. 12 に示す。Zn-Ni 合金めっき鋼板は CCT120 サイクル時点で最大腐食深さは 0.5 mm で、200 サイクルですでに孔あきに達している。これに対し、溶剤系有機複合めっき鋼板の耐孔あき性は優れ、200 サイクルで最大腐食深さは 0.2 mm であり、250 サイクルでは 0.3 mm である。しかし、水系有機複合めっき鋼板の耐孔あき性は極めて優れ 200 サイクルでの最大腐食深さは 0.07 mm であり、250 サイクルでは 0.12 mm 程度にすぎない。次にドアヘムモデルによる耐孔あき性の結果を Fig. 13 に示す。Zn-Ni 合金めっき鋼板では CCT250 サイクルでアウター及びインナーとも孔あきが認められる。これに比べ、水系有機複合めっき鋼板はアウター及びインナーとも最大腐食深さは 0.1 mm 前後であり、ドアヘムモデルにおいても極めて優れた耐孔あき性を示す。また、アウターに水系有機複合めっき鋼板を、インナーに Zn-Ni 合金めっき鋼板を用いた場合、インナー

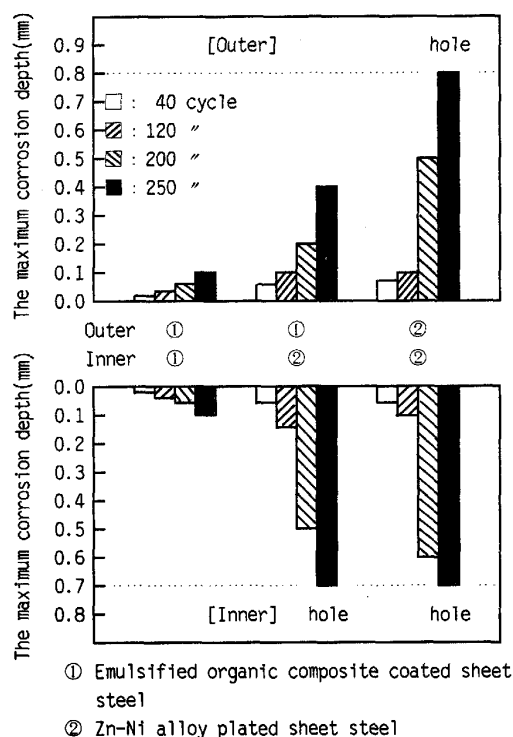


Fig. 13. Perforation resistance during CCT on door skirt specimens.

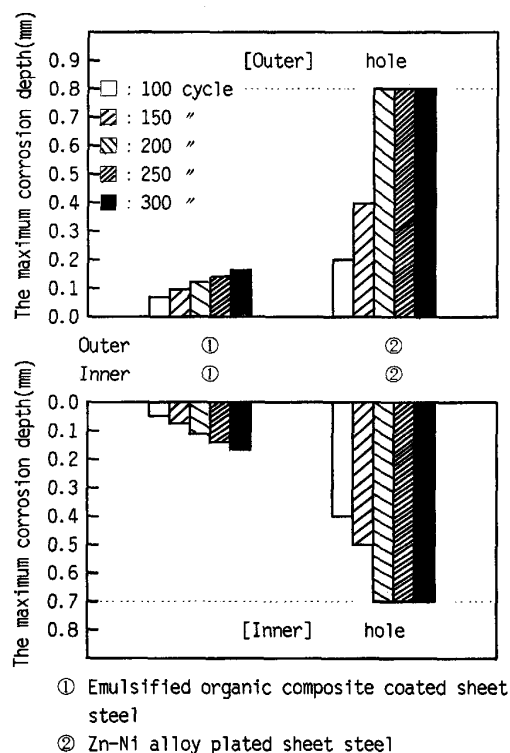


Fig. 14. Transformation of the maximum corrosion depth during CCT on door skirt parts cut from electrodeposit painted, full-sized door (without sealant).

の Zn-Ni 合金めっき鋼板はアウター及びインナーともに Zn-Ni 合金めっき鋼板を用いた場合とほぼ同様な腐食挙動を示すが、アウターの有機複合めっき鋼板はアウター及びインナーともに有機複合めっき鋼板を用いた場合に比べ耐孔あき性はかなり低下する。すなわち有機複合めっき鋼板も異種材料と接触すると自身の耐蝕機能を充分発揮できない。したがって有機複合めっき鋼板を使用する場合有機皮膜が互いに接するように車体組合せを設計する必要がある。次にフルサイズの実ドアを制作し C-ED 塗装してヘム部近傍を切断し同じく CCT で耐孔あき性を調査した結果を Fig. 14 に示す。各サイクル時点でサンプルを取り出し、解体後アウター及びインナーの最大腐食深さを求めた。最も激しい腐食を起こすのはヘム部上端の開口部における合わせ際で、次いでヘムの合わせ部である。Zn-Ni 合金めっき鋼板は CCT200 サイクルでアウター及びインナーいずれもすでに孔あきにいたっているが水系有機複合めっき鋼板はアウター及びインナーとも 300 サイクルの時点でも最大腐食深さは 0.15 mm 程度に過ぎない。以上示すように水系有機複合めっき鋼板は極めて優れた耐孔あき性を示す。

### 3.5 溶接性

Zn-Ni 合金めっき鋼板、水系及び溶剤系有機複合めっき鋼板の適正溶接電流範囲を Fig. 15 に示す。Zn-Ni 合金めっき鋼板の適正溶接電流範囲は 7.8~8.5 kA で、

水系有機複合めっき鋼板は 7.2~9.0 kA、溶剤系有機複合めっき鋼板は 7.8~9.0 kA であり水系有機複合めっき鋼板の適正溶接電流範囲が最も広い。次に連続及び混合打点による溶接性の結果を Fig. 16 に示す。溶接の設定電流は各素材の適正範囲の中間値に固定して行った (Zn-Ni 合金めっき鋼板及び水系有機複合めっき鋼板はいずれも 8.2 kA、溶剤系有機複合めっき鋼板は 8.3 kA)。Zn-Ni 合金めっき鋼板は連続打点溶接で 1300 点、混合打点溶接では 900 点でナゲット径が 5.0 mm φ 以下になる。溶剤系有機複合めっき鋼板は連続打点溶接で 1400 点、混合打点溶接では 500 点で 5.0 mm φ 以下となる。これに対し水系有機複合めっき鋼板は連続打点溶接で 5000 点以上で、混合打点溶接では 2600 点で 5.0 mm φ 以下となり、溶接性は極めて優れている。ここで高ら<sup>10)</sup>の報告では Zn-Ni 合金めっき鋼板の連続打点溶接は 5000 点まで、また、松田ら<sup>11)</sup>の報告では 2800 点までナゲット径の減少は認められない。これら結果と本報告との差は主に溶接時の設定電流値の違いによって生じる (本報告: 8.2 kA、松田ら: 9.4 kA、高ら: 10.0 kA)。また、梶本ら<sup>12)</sup>の報告では溶剤系の有機複合めっき鋼板でも比較的良好な結果が得られているのは設定電流値が 10.5 kA と大きいこと及び試料の組合せが互い

Sample	Welding electric current limit (kA)				
	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0
Emulsified organic composite coated sheet steel	[Bar chart showing proper and dust-generating current ranges]				
Solvent based organic composite coated sheet steel	[Bar chart showing proper and dust-generating current ranges]				
Zn-Ni alloy plated sheet steel	[Bar chart showing proper and dust-generating current ranges]				

□ : Proper welding electric current value  
 ■ : Dust generating electric current value

Fig. 15. Proper welding electric current value.

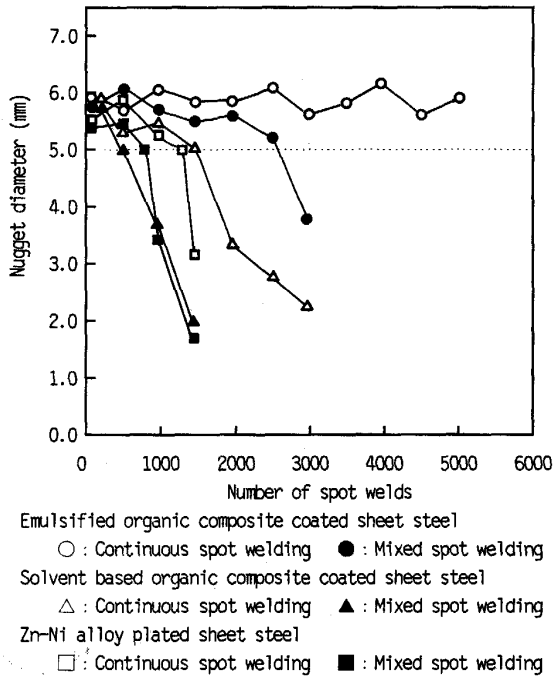


Fig. 16. Change in nugget diameter on continuous and mixed spot welding.

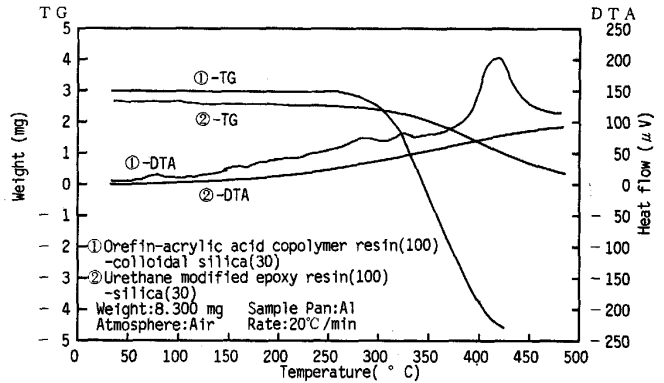


Fig. 17. TG and DTA curves of orefin-acrylic acid copolymer resin (100)-colloidal silica (30) and urethane modified epoxy resin (100)-silica (30).

に有機面と非有機面(めっき面)が外側になるように重ね合わせて試験に供されていることによるものと思われる。このように条件によってかなり異なるため、溶接性はあくまで特定の同一条件下での各素材間での相対的な差として評価すべきであろう。

Zn-Ni 合金めっき鋼板に比べ水系有機複合めっき鋼板の溶接性が優れているのは次の通りである。Photo. 1 は Zn-Ni 合金めっき鋼板及び有機複合めっき鋼板の連続溶接後の電極への Zn の拡散状況を示す。Zn-Ni 合金めっき鋼板では Zn が電極に拡散し合金化して脆くなるが、有機複合めっき鋼板では有機皮膜が Zn の拡散を抑制し、電極の寿命を延長するものと思われる。また、水系有機複合めっき鋼板の溶接性が溶剤系有機複合めっき鋼板に比べ極めて優れているのは次のように考えられる。Fig. 17 は各有機皮膜の示差熱分析の結果を示す。水系有機皮膜は熱分解温度が低く、かつ、分解速度がかなり速い。従って溶接通電時直ちに分解しガス化して大

氣中に拡散する。また、Photo. 1 に示すように電極表面にコロイダルシリカが蓄積する形跡もほとんど認められない。これに対し、溶剤系有機皮膜は水系有機樹脂に比べ熱分解温度が高く、また、分解速度が遅いため溶接通電時に完全にガス化できず一部電極に残存する。それに応じて Photo. 1 に示すようにシリカが電極に蓄積し導電性を阻害するためスパークが頻発し、松田ら<sup>13)</sup>の報告にもあるように電極の損耗を容易にする。

以上示すように有機複合めっき鋼板に使用する有機樹脂はコロイダルシリカとの相乗効果が最も発揮され、かつ、熱分解温度が低く、極力分解速度の速い水系樹脂を選定する必要がある、それによって耐蝕性及び溶接性を始め極めて優れた性能を有する有機複合めっき鋼板の製造が可能である。本論文で報告したオレフィン/アクリル酸共重合体樹脂に 7~8 nm のコロイダルシリカを配合した系がその一つの解であろう。

4. 結 言

新しく開発されたオレフィン/アクリル酸共重合体樹脂-コロイダルシリカ系薄膜型有機複合めっき鋼板について皮膜組成及び特性を調査し、次の結論を得た。

1) 本系有機複合めっき鋼板は Ni 濃度 11.5~12.0% の Zn-Ni 合金めっきに Cr 換算で 50~90 mg/m<sup>2</sup> 電解

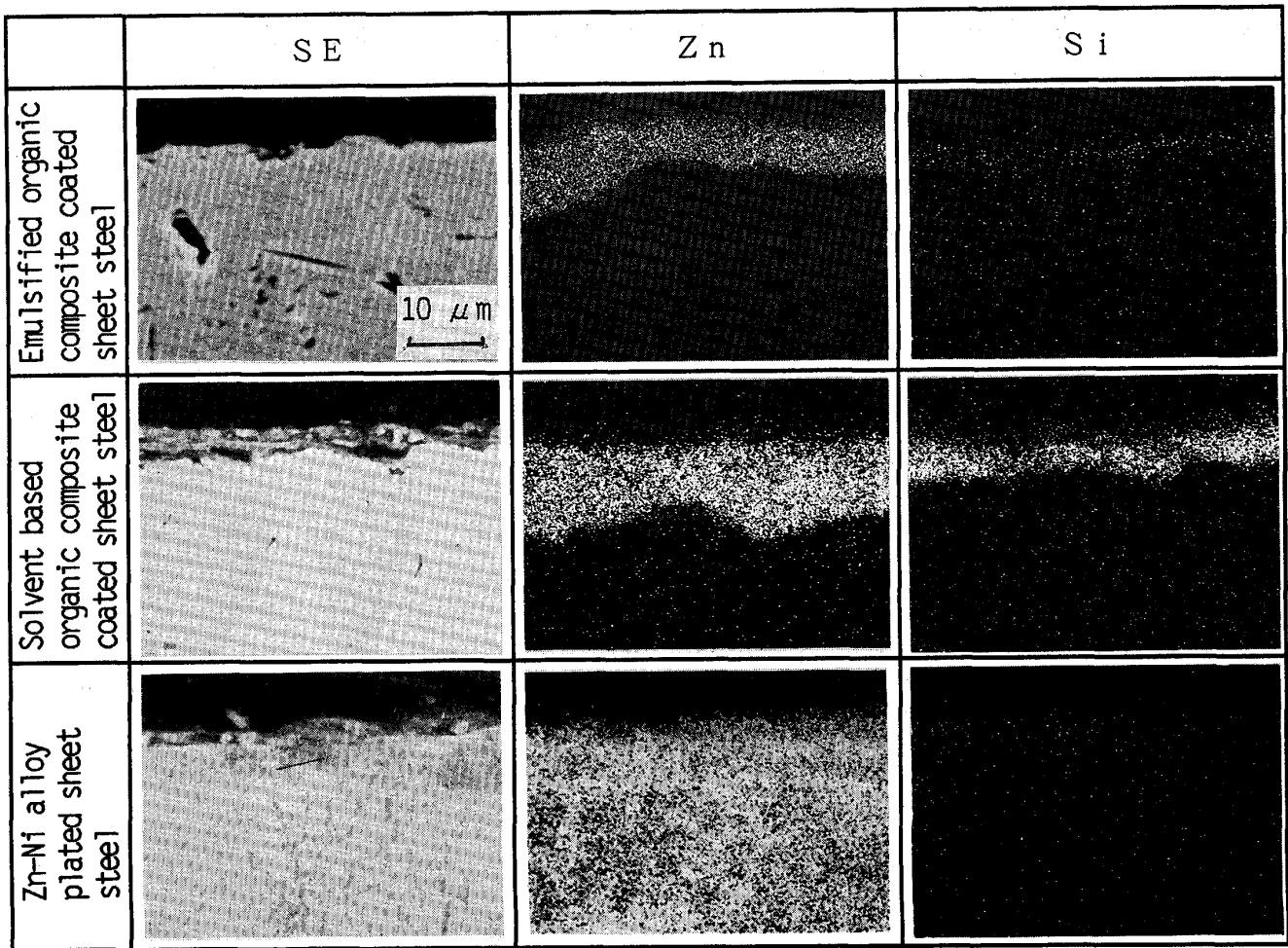


Photo. 1. Difference of Zn diffusion and SiO<sub>2</sub> accumulation on electrode after continuous spot welding on emulsified and solvent based organic composite coated sheet steel and Zn-Ni alloy plated sheet steel.

クロメート処理し、その上に水系のオレフィン/アクリル酸共重合体樹脂 100 部に 7~8 nm のコロイダルシリカを 30 部配合した水性液を乾燥後 1.0~1.8 μm となるように塗布することにより得られる。

2) 皮膜組成のうち粒径 7~8 nm のコロイダルシリカを配合すると皮膜の耐疵付性は改善され、かつ、耐蝕性及び塗料密着性も大幅に向上する。

3) 水系有機複合めっき鋼板は極めて優れた耐蝕性を有し、平板を始めビード及び引張加工後においても優れた耐蝕性を示す。また、優れた塗料密着性及び C-ED 塗装耐蝕性を示す。

4) 上記特性の総合的な結合により極めて優れた耐孔あき性を示す。

5) 本系有機樹脂の熱分解温度が低く、かつ、分解速度が速いため優れた溶接性を示す。

## 文 献

- 1) 山下正明, 江夏 亮, 安谷屋武志, 原富 啓: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1038
- 2) 渡辺 勉, 山下正明, 窪田隆広, 松田恭典, 相川 誠, 西村 豊: NKK 技報, **127** (1989), p. 107
- 3) 山下正明: NKK 技報, **135** (1991), p. 17
- 4) 島津 隆, 壁屋元生, 新藤芳雄: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 1649
- 5) 塩田俊明, 若野 茂, 吉川幸宏: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 643
- 6) 大岸英夫, 安田 顕, 大和康二, 垣川裕志: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 640
- 7) 佐藤忠明, 藤谷俊英: 色材, **55** (1982), p. 459
- 8) W. Funke: J. O. C. C. A., **62** (1979), p. 63
- 9) W. Funke: Farbe und Lack, **84** (1978), p. 865
- 10) 高 隆夫, 福井清之: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 1502
- 11) 松田恭典, 樺沢真事, 杉本芳春, 浦川隆之: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 1504
- 12) 梶本掛邦, 末松孝規, 兎山慎二: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 1498
- 13) 松田恭典, 樺沢真事, 窪田隆広, 山下正明: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 1510