

高機能性有機複合被覆鋼板「タフコートIV」の開発

Development of High Performance Organic Composite-Coated Steel Sheet "TOUGHCOAT-IV"

川西義博/Yoshihiro Kawanishi・鹿島製鉄所 商品開発室 参事補

塙田俊明/Toshiaki Shiota・鋼板事業部 薄板技術部 部長

長井弘之/Hirouki Nagai・鹿島製鉄所 商品開発室 室長

細田 靖/Yasushi Hosoda・和歌山製鉄所 薄板商品開発室 参事補

福井清之/Kiyoyuki Fukui・総合技術研究所 薄板研究部 主任研究員

要 約

従来の有機被覆複合鋼板であるタフコートIIIに変わる、新機能性を有した有機複合被覆鋼板タフコートIVを開発した。このタフコートIVは、実車において共存する鉄錆を含んだ環境下での耐食性に優れ、車体内面用表面処理鋼板として最適である。さらに、タフコートIIIに比較し、電着塗装性、塗装後鮮映性、耐外面錆性、溶接性が改善されており、特に、有機複合皮膜が存在した場合でも、従来の車体外面であるZn-Ni合金めっき層と同様な電着特性を有していることが特徴である。したがって、両面に有機複合被覆層を施したタフコートIVは、車体外面用鋼板としても、優れた製品性能を有している。

Synopsis

High performance organic composite coated steel sheet, "TOUGHCOAT-IV" has been newly developed. As this steel sheet shows better E-coated paintability, image clarity, cosmetic corrosion resistance and spot weldability than conventional "TOUGHCOAT-III", it is widely applied to automotive body panel. Especially this steel sheet has two excellent properties. One is perforation corrosion resistance under the corrosion atmosphere where iron rust exists. Another is the paintability which enables the application to outer side of automotive body. Consequently, "TOUGHCOAT-IV" is very suitable surface finished steel sheet for automotive outer panel.

1. 緒 言

Zn-Ni合金めっき鋼板上に、クロメート皮膜および有機複合皮膜を施した有機複合被覆鋼板は、無塗装での耐食性、加工性、溶接性に優れていることから、車体内面に広く採用されている。^{1)~3)}

しかしながら、実際の車体においては、有機複合被覆鋼板の優れた耐食性が充分に期待できない場合があることが判明しており⁴⁾、実車を想定した腐食環境下でも充分に耐食性能が発揮できる有機複合被覆鋼板の開発が強く望まれてきた^{4)~7)}。

また、車体外面は、従来は、クロメート、有機複合皮膜を施さないZn-Ni合金めっき層がそのまま使用されてきたが、車体外面に有機複合皮膜を適用することにより、優れた耐低温チッピング性、耐外面錆性が得られることが判明⁸⁾しており、車体外面用鋼板として、有機複合皮膜を両面に施した有機複合被覆鋼板の適用が検討されはじめている^{9)~12)}。

しかしながら、有機複合皮膜面を車体外面側に適用する際には、耐低温チッピング性、耐外面錆以外に、良好な塗装後外観、塗装後鮮映性を有することが必須であり¹³⁾、Zn-Ni合金めっき鋼板と同様な電着特性を有する皮膜層を設けた有機複合被覆鋼板の開発が望まれていた。

さらに、車体外面用鋼板として両面有機複合被覆鋼板を適用するにあたっては、絶縁皮膜である有機複合皮膜層が増加するため、溶接性が問題となる可能性も有り、溶接性の改善も必要である。

以上の背景から、車体内面用鋼板として従来から広く採用されてきた『タフコートIII』¹⁴⁾に変わり、今回、実車腐食環境下での耐食性(耐もらい錆性)、塗装性、塗装後鮮映性、溶接性を改善し、車体内面用だけでなく、車体外面用鋼板としても充分に適用できる新機能性有機複合被覆鋼板『タフコートIV』を開発したので紹介する。

2. 皮膜構成

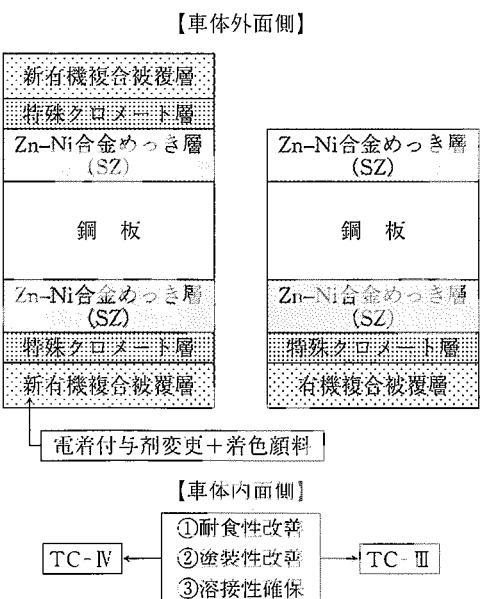
従来の有機複合被覆鋼板『タフコートIII』(以下, TC-III), および, 新しく開発した『タフコートIV』(以下, TC-IV)の皮膜構成比較を第1図に示す。基本的には, Zn-Ni合金めっき層(以下, SZ)上に特殊クロメート層を形成し, さらに, 有機複合皮膜を約1μm施した3層構造となっている。

第1層のZn-Ni合金めっき層は, 自動車用防錆鋼板として, 従来から広く適用された鋼板であり, 他のめっき鋼板に比較し耐食性に優れている。

第2層のクロメート層は, TC-IVにおいても, TC-IIIと同様, 優れた耐食性を發揮すると共に, 自動車に成形され塗装に入る前工程である脱脂液, 化成処理液でのクロメートの溶出を抑制した特殊クロメートを採用している。

第3層の有機複合皮膜層は, TC-III, IV共に, 薄膜で高い腐食抵抗を示し, 高耐食性が期待できるエポキシ系の有機複合樹脂をコーティングしているが, TC-IVは, 新たに耐食性, 電着性に優れた高機能性有機複合樹脂を採用していることに特徴がある。また, 従来のTC-IIIは, クリアータイプの無色の有機複合樹脂のため, 樹脂被覆面の判別が困難であり, 識別性に劣るという問題がある。そこで, TC-IVでは, 製品性能上問題のない範囲で赤色顔料を添加している。

さらに, 本報告では, 第1図に示すように, 車体外面用鋼板としての比較調査を実施するため, TC-IIIでは, 車体外面側は, クロメート, 有機複合皮膜を施さない, 片面被覆材をTC-IVでは, 両面被覆材を前提に比較調査を実



第1図 タフコートIVとタフコートIIIの皮膜構造比較
Fig.1 Comparison of cross section structure between TC-IV and TC-III

施した。すなわち, 基本的に車体外面側の評価に際しては, SZとTC-IVの有機複合被覆層との比較, 内面側の評価に際しては, TC-IIIとTC-IVの有機複合皮膜層どうしの比較調査を実施した。

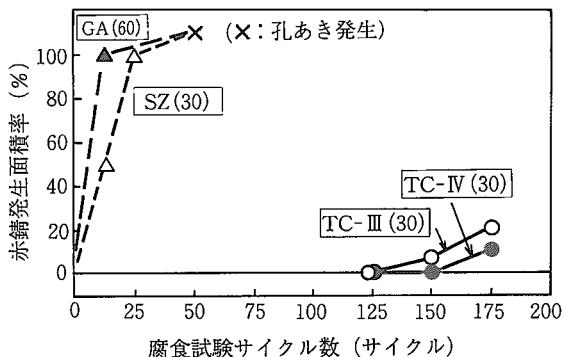
3. 製品性能

3-1 耐孔あき性

自動車用防錆処理鋼板として, 有機複合被覆鋼板の適用に際しては, 使用部位によって通常の電着塗装が充分に回り込まないことを前提として, 無塗装での優れた耐食性の改善を目的として開発されてきた経緯がある。

第2図に, 有機複合被覆鋼板であるTC-III, TC-IVおよび各種めっき鋼板について, 平板無塗装時の耐孔あき性比較調査結果を示す。その際の腐食試験サイクルは以下に示すとおりである。

CCT-1: [5% 塩水浸漬] → [乾燥] → [湿润]
(24hr / サイクル)



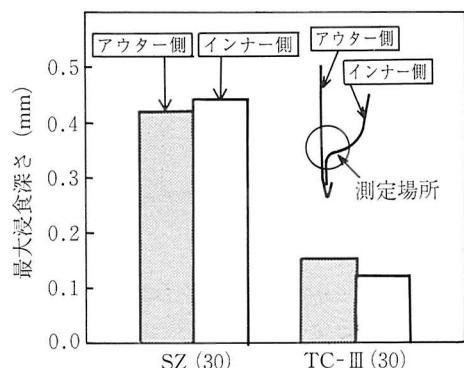
第2図 各種めっき鋼板の耐孔あき性比較結果
CCT-1: 塩水噴霧→乾燥→湿潤
Fig.2 Perforation corrosion resistance without iron rust by CCT-1
(SST → DRY → WET : 24hrs/cycle)

この結果から, 平板無塗装の場合には, 有機複合被覆鋼板は, Zn-Ni合金めっき(SZ目付量=30g/m²)や, 厚目付け合金化溶融亜鉛めっき鋼板(GA目付量=60g/m²)に比較し, きわめて優れた耐孔あき性を有していることが判明した。また, TC-IVは, TC-IIIと同等以上の耐孔あき性を有していることも確認できた。

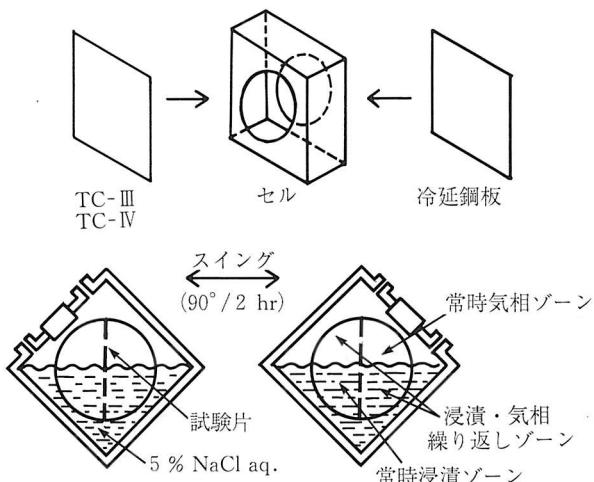
一方, 実ドア成形をした後のヘミング部近傍の耐孔あき性について, TC-IIIとSZの比較調査結果を第3図に示す。第2図から, 平板無塗装の場合には, SZに比較しきわめて優れた耐食性を示したTC-IIIが, 第3図から, 実ドア加工後では, その優位性が低下していることが判明した。このサンプル形状の違いによる耐食性の低下は, 加工後の構造部内に鉄錆が存在していることが原因と推測した。

そこで, 第4図に示すような片面に冷延鋼板をセットすることにより, 強制的に腐食環境下に鉄錆を供給し, より

製品・技術紹介

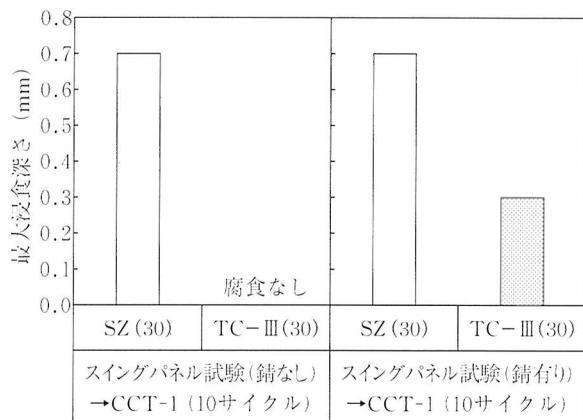


第3図 各種めっき鋼板の耐孔あき性比較結果
Fig.3 Corrosion behavior of automotive doors after 100 cycles by CCT-1



第4図 スイングパネルテスト模式図
Fig.4 Illustration of Swing Panel Test

実車に近い腐食環境を想定した腐食試験方法（スイングパネルテスト）を使用し、鉄錆存在下での耐孔あき性に及ぼす影響を調査した。具体的には、スイングパネルテストを利用し、腐食初期に錆を供給した場合と供給しなかった場合それぞれについて、直ちに第2図に示したCCT-1試験



第5図 耐孔あき性に及ぼす鉄錆の影響調査
Fig.5 Corrosion behavior of TC-III and SZ after Swing Panel Test by CCT-1

を実施し、その際の最大浸食深さを測定した。SZとTC-IIIでの比較結果を第5図に示す。第5図から、SZでは、鉄錆の有無による影響はほとんど認められなかつたが、TC-IIIでは、鉄錆が存在する場合に、耐食性の優位性が低下しており、本試験法は、より実車環境での腐食状況を再現できる試験法であることが判明した。

以上の結果より、実車の腐食環境下では、鉄錆が共存しており、この鉄錆により、有機複合皮膜のバリアー効果が損なわれ、耐食性が低下する可能性があることが明らかとなつた。したがつて、一層の車体防錆力向上のためには鉄錆共存の腐食環境下においても、良好な耐食性を有する有機複合被覆鋼板の設計が重要であり、TC-IVの開発に至つた。

第4図に示したスイングパネルテストによるTC-III、TC-IVの耐食性比較調査結果を写真1に示す。写真1より、冷延鋼板から鉄錆が腐食液中に供給され、かつ、乾湿霧団気が繰り返される部分での腐食状態が、TC-IVは、TC-IIIに比較し著しく改善されていることが判明した。

さらに、試験機内への鉄錆供給源として、冷延鋼板を挿

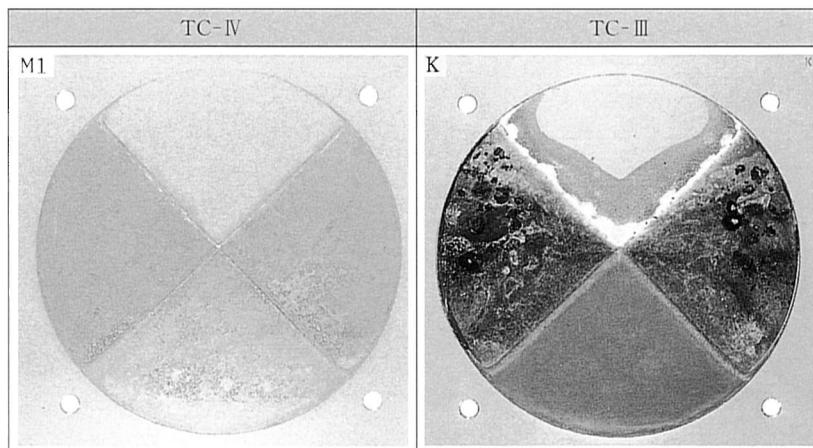
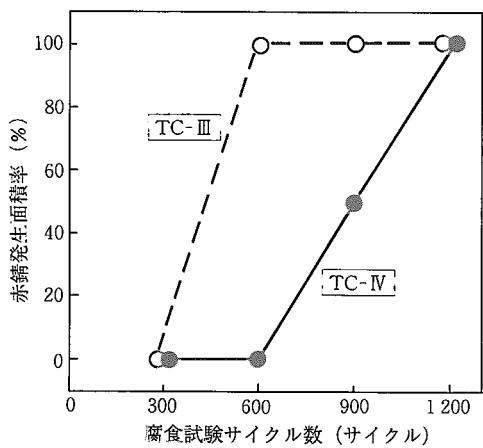


写真1 スイングパネル試験後外観 (60サイクル)
Photo 1 Corrosion appearance after 60 cycles of Swing Panel Test

入り、以下に示す腐食サイクル試験を実施した耐もろい錆性試験を行い、TC-IIIとTC-IVの耐食性比較を行った。

CCT-2 : 5% 塩水浸漬 → 湿潤 → 乾燥
(30min / サイクル)

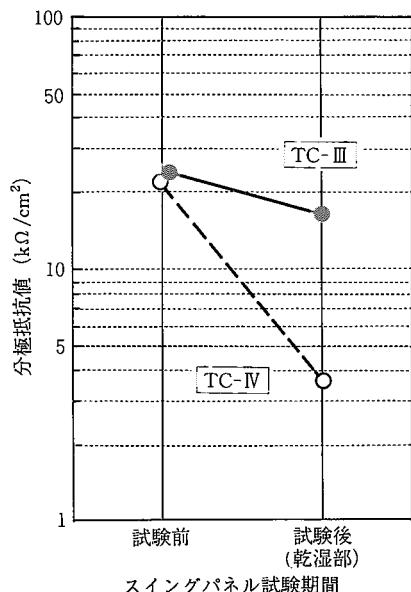
第6図から、TC-IIIは、600サイクルで、試験片全面に赤錆が発生するのに対し、TC-IVは、全面赤錆発生まで、1200サイクル有しており、この耐もろい錆試験においても、TC-IVの鉄錆存在下での優れた耐食性が明らかとなつた。



第6図 耐もろい錆試験結果

Fig.6 Corrosion resistance with iron rust by CCT-1

TC-IVの優れた鉄錆共存腐食環境下での耐食性機構を明確にするために、写真1に示した試験片を用いて、スイングパネル前後の皮膜抵抗値の比較を交流インピーダンス法にて行った。その結果を第7図に示す。腐食試験前の状



第7図 皮膜抵抗値比較結果

Fig.7 Changes of electric resistance before and after Swing Panel Test

態では、TC-IVもTC-IIIも試験前の皮膜抵抗値は、ほぼ同等レベルであり、第2図の結果からも、鉄錆が存在しない腐食環境下では、ほぼ同等の耐孔あき性を確保できることを示唆している。一方、TC-IVは、TC-IIIに比較し、スイングパネルテスト後の皮膜抵抗値の減少が比較的小さかった。このことから、TC-IVは、鉄錆が存在した場合でも有機複合皮膜のバリアー効果が長期にわたり確保できるために、優れた耐食性を示すと考えられる。

3-2 耐外面錆性

従来から、有機複合皮膜面を車体外面側に適用することにより、クロメートと有機複合皮膜の相乗効果により、耐外面錆性が向上することが提示されている⁸⁾。そこで、TC-IVおよびTC-III皮膜においても、同様な現象が見られるかを確認した。

TC-IV、TC-IIIおよびSZについて、化成処理後、3コートを施した後、鉄素地にまで達するクロスカットを入れたサンプルについて、下記のサイクル試験にて、カット部からの最大塗膜膨れ幅を測定することにより、耐外面錆性の評価を実施した。

CCT-3 : 5% 塩水噴霧 → 乾燥 → 湿潤
(8hr / サイクル)

第9図より、従来から車体外面側に使用されているSZ(目付量=30g/m²)に比較し、TC-III、TC-IV皮膜を施すことにより、耐外面錆性は著しく向上することが判明した。特に、TC-IVにおいては、その膜厚を0.6μmまで薄膜化しても、1.0μmの場合とほぼ同等の耐外面錆性を有しており、耐外面錆性に対しては、膜厚の依存性が小さいと予想される。すなわち、車体外面用としての要求性能のひとつである耐外面錆性は、有機複合皮膜を施すことにより、大幅に改善され、その際に必要とされる皮膜厚は、従来内面用として検討されてきた約1μmの膜厚に比較し、半分程度まで下げられるということが判明した。

	最大膨れ幅 (mm)		
	0.5	1.0	1.5
TC-IV 0.6 μm			
TC-IV 1.0 μm			
TC-III 0.9 μm			
SZ (30)			

第8図 耐外面錆性比較調査結果

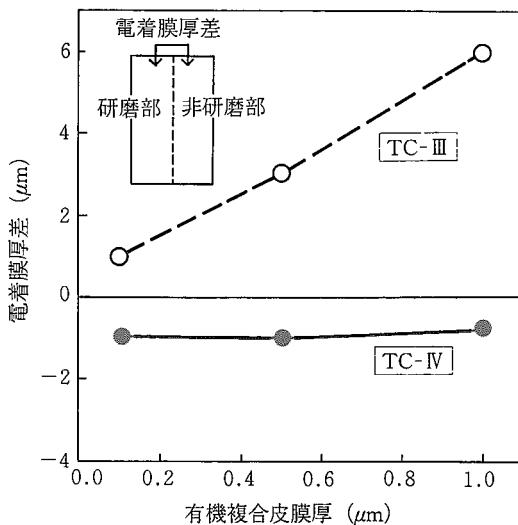
Fig.8 Cosmetic corrosion resistance after 180 cycles by CCT-3

製品・技術紹介

3-3 塗装性および塗装後鮮映性

車体外面用鋼板は、プレス工程での金型による表面の損傷および表面欠陥が存在した場合に、表面の美麗化を目的として、車体表面を研磨し、補修することがある。したがって、車体外面側に有機複合皮膜面をもってきた場合に、加工、補修による皮膜の損傷が懸念される。すなわち、有機複合皮膜が健全な場合での均一な塗装仕上がりを確保するだけでは不充分で、皮膜が損傷を受けた場合、極端には、有機複合皮膜が局部的に存在しない場合でも均一な電着仕上がりを確保することが必須であり、SZと同様な電着特性を有することが重要になってくる。

そこで、鋼板表面が損傷を受けた場合を想定し、TC-IV、TC-IIIの有機複合皮膜厚を変動させた試験片について、その半分をペーパー研磨処理することにより、有機複合皮膜を完全に除去し、SZ面を出した場合に、同一電着条件下での研磨部と非研磨部での電着膜厚の差を調査した。第9図に示すように、TC-III皮膜では、膜厚が増大するに従い、研磨部であるSZ部分と非研磨部での有機複合樹脂部分での電着膜厚差が増大していく。一方、TC-IV皮膜では、ほとんど有機複合樹脂膜厚に依存することなく、研磨部と非研磨部で同等の電着膜厚を確保できることが判明した。すなわち、プレス加工等で有機複合皮膜が損傷を受けた場合に、TC-IIIでは、局部的に電着膜厚差を生じ塗装外観が低下するが、TC-IVでは、ほとんど電着膜厚差が生じることなく、車体外面側での安定した塗装外観の確保が可能になる。



第9図 塗膜損傷時の塗膜均一性比較調査結果
Fig.9 E-coat uniformity between grinded and no-grinded portion

また、有機複合被覆鋼板の車体外面用への適用に際しては、均一な塗装仕上がりも要求され、素材面からの検討、樹脂組成¹³⁾からの検討がなされている。そこで、TC-IVについても、塗装後の鮮映性について調査を実施した。その

際の評価方法として、電着を20 μm 塗装後、粘着テープを張り付けた簡便的な場合について、携帯用鮮明度光沢度計PGD (Portable Distinctness of Glossmeter) にて評価を行った。また、実際に3コートを実施した場合について、ICM (Image Clarity Meter) での評価も実施した。

第10図から、TC-IVは、耐外面錆性として充分良好である有機複合皮膜厚が0.6 μmの場合において、PGD、ICM値ともSZと同等であり、良好な塗装後鮮映性を有していることが判明した。

以上の結果より、車体外面用としてTC-IVを採用することにより、現在車体外面用として使用されているSZとほぼ同様で均一な塗装仕上がりを確保することが可能である。すなわち、TC-IVは、塗装性においても、外面用鋼板として充分適用可能であることが確認できた。

このTC-IVにおける優れた電着特性は、電着塗装時の通電パスをより均一に確保できることが可能になったためと推測される。

	PGD (電着後)	ICM (3コート後)
	0.2 0.1 0.6	10 20 30 40 50
TC-IV 0.6 μm	[Shaded]	[Shaded]
TC-III 1.0 μm	[White]	[White]
SZ(30)	[Dotted]	[Dotted]

第10図 塗装後鮮映性比較調査結果
Fig.10 Image clarity after E-coat and 3-coat

3-4 スポット溶接性

車体外面用鋼板として検討されてきたTC-IVは、両面被覆を前提としているために、有機複合皮膜層を片面被覆を前提としているTC-IIIに比較して絶縁皮膜である有機複合皮膜厚は当然厚くなる。したがって、重ね抵抗溶接時の溶接性の劣化が懸念されるので、スポット溶接性の比較調査を実施した。

その際の供試材内容を第1表に、溶接条件を第2表に列記した。また、その際の評価方法としては、第11図に示すように、冷延鋼板との混合打点による連続打点性にて比較調査を行った。その際のスポット溶接の重ね合わせ方は、外面側と内面側を接触する外一内の板組みにて実施した。

第12図に、スポット溶接性調査結果を示す。両面被覆であるTC-IVは、片面被覆であるTC-IIIに比較し、ナゲット径が安定しており、同等以上の連続打点性を有していることが判明した。この理由としては、外面側の有機複合皮膜厚を低減させたことも考えられるが、有機複合皮膜の熱分解挙動がTC-IIIとTC-IVでは異なっているためと考えられる。すなわち、TC-IVの有機複合皮膜は、TC

—IIIに比較し、加熱時に分解しやすく、溶接時の初期通電が阻害されにくいために安定したナゲットが形成されるものと推測される^{14),15)}。

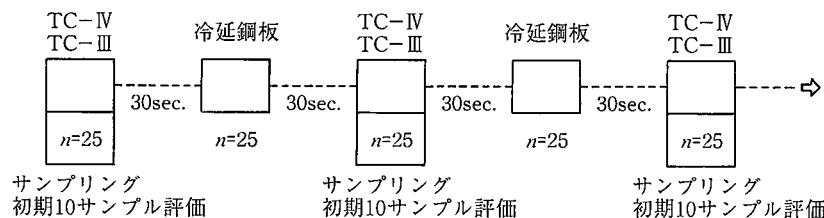
以上の結果より、外面用鋼板として、両面被覆したTC-IVを使用しても、従来から広く使用されている片面被覆TC-IIIと同等の溶接性が期待でき、溶接性の面においても、充分適用可能であると考える。

第1表 溶接性調査サンプル内容
Table 1 Spot welding materials

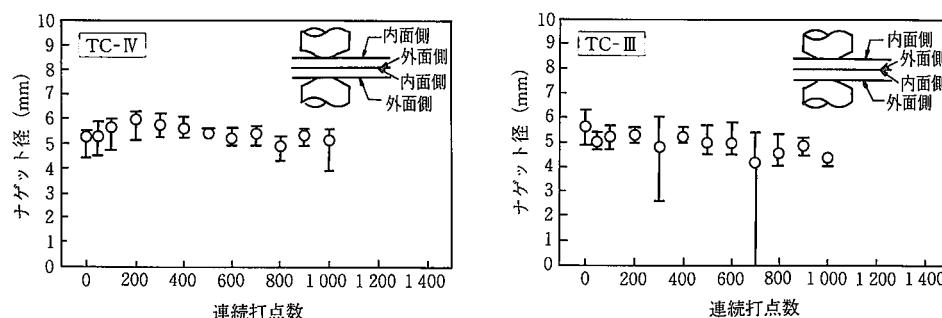
サンプル	評価面	板厚	クロム付着量	有機複合膜厚
TC-IV	外面側	0.7mm	45mg/m ²	0.4μm
	内面側		65mg/m ²	1.0μm
TC-III	外面側	0.7mm	—	—
	内面側		60mg/m ²	1.0μm

第2表 スポット溶接条件
Table 2 Spot welding condition

電極材質	アルミナ分散強化銅
電極タイプ	C F型 (先端=4.5mmφ)
加圧力	250kgf
スクイズ時間	36サイクル/60Hz
通電時間	14サイクル/60Hz
溶接電流	チリ発生直前電流値
溶接速度	1点/2秒
評価	平均ナゲット径測定



第11図 スポット溶接混合打点条件
Fig.11 Spot welding procedure



第12図 連続打点性（スポット溶接）比較調査結果
Fig.12 Mixed consecutive spot weldabilities between TC-IV and TC-III

4. 結 言

新機能性有機被覆複合鋼板『タフコートIV』は、従来の有機被覆鋼板『タフコートIII』の持つ優れた特性を損なうことなく、実車体の腐食環境下での耐食性に優れるため、車体内面用鋼板としてより好適な有機複合鋼板である。

一方、クロメート、有機皮膜との複合被覆効果により、車体外側に要求される性能である耐外表面性を向上させるとともに、塗装性および塗装後鮮映性において、従来使用的 Zn-Ni 合金めっき鋼板と同等の性能を有しており、車体外側用鋼板としても適用可能性である。

さらに、車体外側用鋼板として、両面被覆を前提とした場合に、懸念される溶接性も改善されており、内面側と外側で全く異なる性能を要求される車体内外側用鋼板防錆鋼板として、高度な適合性を有する優れた表面処理鋼板であるといえる。

製品・技術紹介

参考文献

- 1) 花畠浩喜, 塩田俊明, 伊藤真樹, 坂東直紀, 吉田松夫 : 住友金属, Vol.40 No.3(1988), p.345
- 2) 渡辺 勉, 山下正明, 窪田隆広, 松田恭典, 相川 誠, 西村 一豊 : NKK技報, No.127(1989), p.107
- 3) 高尾研治, 大和康二, 森戸延行, 大岸英夫, 恒川裕志, 山根義道 : 川崎製鉄技報, Vol.23, No.4(1991), p.346
- 4) 細田 靖ほか : CAMP-ISIJ Vol.5(1992), p.1693
- 5) 土屋宏之ほか : CAMP-ISIJ Vol.6(1993), p.1540
- 6) 菊池郁夫ほか : CAMP-ISIJ Vol.8(1995), p.1631
- 7) 吉見直人ほか : CAMP-ISIJ Vol.7(1994), p.634
- 8) 菊田ゆかほか : CAMP-ISIJ Vol.5(1992), p.687
- 9) 長井弘行ほか : CAMP-ISIJ Vol.7(1994), p.632
- 10) 細田 靖ほか : CAMP-ISIJ Vol.7(1994), p.633
- 11) 筋田成子, 浜原京子, 望月一雄 : 川崎製鉄技報, Vol.27, No.3(1995), p.187
- 12) 窪田隆広ほか : CAMP-ISIJ Vol.6(1993), p.1543
- 13) 浜原京子ほか : CAMP-ISIJ Vol.6(1993), p.1542
- 14) 福井清之, 高 隆夫 : MP-152-95 軽接合加工研究委員会 資料(1995)
- 15) 多田千代子ほか : CAMP-ISIJ Vol.8(1995), p.1630