

川崎製鉄技報

KAWASAKI STEEL GIHO

Vol.10 (1978) No.1

自動車用防錆鋼板ジंकロメタルについて

ZINCROMETAL Steel Sheet Coated with Zinc-Rich Paint

小川 辰也(Tatsuya Ogawa) 中村 徳(Noboru Nakamura) 赤松 定美(Sadami Akamatsu) 五百住 啓之(Keisi Iozumi) 中森 元樹(Motoki Nakamori) 四十万 小二(Shoji Shijima)

要旨：

米国 Diamond Shamrock 社との技術提携により，昭和 51 年 4 月から試作し現在量産を行っている当社葺合工場の標記の防錆鋼板について，塗膜構造や諸試験結果を紹介した。塗膜はクロム酸，金属亜鉛粒を含む下地とエポキシ系ジंकリッチペイントの上塗りからなる。塗膜に基盤目刻みを付けても Erichsen 法 6mm 以下の押出しで剥離を生じない。曲げ・衝撃による剥離も軽微である。平板で 600 h，刻み線入りや 5mm 押出し後の試片で 240 h の 5% S S T 実施後も赤錆は生じない。電極手入れなしに塗膜面側から 2 000 回以上のスポット溶接が可能である。塗装性，耐油・耐薬品性も良好であるが，ケトン系やエステル系のような強い溶剤では上塗りが軟化する。

Synopsis：

ZINCROMETAL corrosion-resistant system was developed by Diamond Shamrock Corp. in the United States. Kawasaki Steel Corp. was licensed to produce the ZINCROMETAL steel sheets in 1976, and has been producing them on a coil coating line with a two-coat system at the Fukiai Works since April, 1976. The coated film consists of a ground coat containing chromic oxide and metallic zinc particles, and a cover coat of zinc-rich epoxy paint. Tests on the one-side coated ZINCROMETAL have revealed the following characteristics. The coated film shows good resistance to separations caused by Erichsen test with the bulge height up to 6mm, even when gridiron snicks are given through the whole, thickness of it. Separation by bending or impact test is insignificant. In the 5% salt spraying test, no red rust is observed after 600h on flat specimens, and after 240h on specimens either with gridiron snicks or subjected to Erichsen test with a bulge height of 5mm. Over 2 000 times of spot welding with the coated films on both outsides can be performed continuously without any electrode dressing. It also shows a good paintability and resistance to oils and chemicals, but the cover coat softens when disposed to a strong solvent such as ketones or esters.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

自動車用防錆鋼板ジンクロメタル*について

ZINCROMETAL® Steel Sheet Coated with Zinc-Rich Paint

小 川 辰 也*

Tatsuya Ogawa

中 村 徳**

Noboru Nakamura

赤 松 定 美***

Sadami Akamatsu

五百住 啓 之****

Keisi Iozumi

中 森 元 樹*****

Motoki Nakamori

四十万 小 二*****

Shoji Shijima

Synopsis:

ZINCROMETAL corrosion-resistant system was developed by Diamond Shamrock Corp. in the United States. Kawasaki Steel Corp. was licenced to produce the ZINCROMETAL steel sheets in 1976, and has been producing them on a coil coating line with a two-coat system at the Fukiai Works since April, 1976. The coated film consists of a ground coat containing chromic oxide and metallic zinc particles, and a cover coat of zinc-rich epoxy paint. Tests on the one-side coated ZINCROMETAL have revealed the following characteristics. The coated film shows good resistance to separations caused by Erichsen test with the bulge height up to 6mm, even when gridiron snicks are given through the whole thickness of it. Separation by bending or impact test is insignificant. In the 5% salt spraying test, no red rust is observed after 600h on flat specimens, and after 240h on specimens either with gridiron snicks or subjected to Erichsen test with a bulge height of 5mm. Over 2 000 times of spot welding with the coated films on both outsides can be performed continuously without any electrode dressing. It also shows a good paintability and resistance to oils and chemicals, but the cover coat softens when disposed to a strong solvent such as ketones or esters.

1. 緒 言

北米のハイウェイでは冬期路面の凍結防止のために岩塩散布を行っており、高温多湿海岸地帯で

の塩害、工業地帯での腐食性ガスによる被害などとともに自動車車体および部品の防食性に重大な問題を投げかけた。このような事態に対処するため、プレス加工、溶接が容易で加工後も優れた防錆力をもっており、しかも自動車用外板として美

* 総合工場製造部部長

*** 総合工場製造部表面処理課

***** 技術研究所水島研究室主任研究員

〔昭和53年4月3日原稿受付〕

** 総合工場製造部表面処理課課長

**** 総合工場管理部技術管理室主査(掛長待遇)

*ジンクロメタル (ZINCROMETAL) : 米国Diamond Shamrock Corporation 所有の商標

しい塗装で仕上げられる片面防錆鋼板の要求が最近急増してきた。

ジンクロメタルは、米国 Ford 社の要請により Diamond Shamrock 社の金属塗装部が開発した塗装防錆鋼板である。当社葺合工場ではこの製造技術を導入し、現在では本格的な生産態勢に入っている。

以下に、ジンクロメタルの用途、需要状況および当社の技術導入経過を略述した後、板厚 0.8mm のキルド鋼冷延板をベースに当社で製造したジンクロメタル（片面塗装）の塗膜構造や品質試験結果を紹介する。

2. 用途・需給概況

自動車の防錆鋼板の使用部材を Fig. 1 に示す。

自動車用片面防錆材料としては、ジンクロメタル以外にも片面亜鉛鍍金鋼板、塗料および塗装鋼板の研究が各社で行われている。これらの防錆材料は、これまで主として自動車の下回りと内板（外からは見えない部材）に使用されていたが、ドア、フェンダーなど外板にも大量に採用されるようになり、現在国産車においても逐次、冷延鋼板から防錆鋼板に切替わりつつある。

米国自動車業界の情報によれば、自動車の防錆鋼板使用量は当初 1 台あたり約 50kg であったが、防錆を必要とする部材は 1 台あたり 230kg もあるといわれている。

ジンクロメタルが市場化されたのは昭和 48 年で生産量は約 10 万 t であったが、昭和 49 年秋に米国で専用ラインが稼動してから生産量が逐次増加し、昭和 50 年に Ford 社が自動車の発錆性に関する大規模な実態調査を行い効果を認めてから急増した。昭和 53 年には 100 万 t 以上の需要が見込

まれており、需要増に追従できないのが現状である。

日本では北米輸出車に昭和 50 年度からジンクロメタルの使用が開始されており、欧州でも同様昭和 51 年から生産が開始され使用されつつある。

国内では、住友金属工業(株)が当社に先行してジンクロメタル製造技術を導入し、生産を開始している。

3. 技術提携

Diamond Shamrock 社からライセンスを取得してジンクロメタルを生産している会社を Table 1 に示す。

当社では、昭和 50 年 4 月にジンクロメタルの各種情報を整理して葺合工場塗装ラインでの生産の可能性および問題点の検討を開始した。当ラインは塗装設備としてわが国最大で 1.6mm×1 250mm、15t のコイルが処理でき、かつ大幅な改造なしにジンクロメタルの生産が可能との結論に達した。

そこで、昭和 51 年に国内におけるジンクロメタル製造実施権者である(株)日本ダクロシャムロック社とジンクロメタル試作に関する技術供与その他について 180 日間の暫定契約を締結した。同年 4 月に第 1 回試作を行い、9 月には製造販売実施権について本契約を締結し、国内自動車メーカーに対し PR およびサンプル提供を行い、さらに昭和 52 年 5 月には Ford 社への量産輸出を開始した。以下にジンクロメタルの諸特性について説明する。

4. 塗膜の構造

ジンクロメタルは、クロム酸と金属亜鉛粒子な

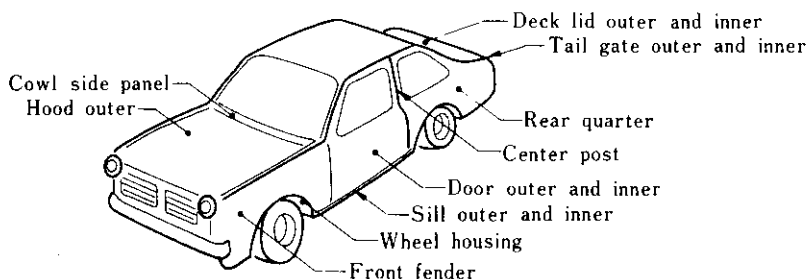


Fig. 1 Examples of automobile application

Table 1 A list of coil coaters of ZINCROMETAL in the world

Sweden	Domnarvet
	Armco Steel Corp.
	Chesapeake Finished Metals
	E. G. Smith & Co.
	Enamel Products & Plating Co.
USA	Litho-Strip Corp. (3 lines)
	Pre Finish Metals
	Prior Coated Metals
	Republic Steel Corp.
	Roll Coater, Division of Arvin (2 lines)
	Wolverine-Aluminum
Canada	Baycoat
Japan	Sumitomo Metal Industries
	Kawasaki Steel Corp.
Australia	John Lysaght
France	Coloracier
	Ziegler
Bergium	Phenix Works
	HAMM
Germany	Eichen
	Duisborg
Italy	Piombino
England	Brymgnyn
	Shotton

どを含むダクロメットと呼ぶ薬液をロールコートして焼付けた鋼板の上に、エポキシ系樹脂ベースのジンクロメットと呼ぶジンクリッチペイントを焼付けた2コート構成を有する。膜厚は、下地(ダクロメット層)3 μ 、上塗り(ジンクロメット層)10 μ 、合計13 μ が標準である。

光学顕微鏡および電子顕微鏡によるジンクロメタル塗装断面の組織をPhoto.1, Photo.2に示す。下地と上塗りとはよく密着しており、含有する球状

の亜鉛粒子の粒度分布も同じであるため、両者の境界は顕微鏡観察では判別できない。

5. 加工に対する塗膜の耐剥離性

(1) 衝撃による剥離

常温および-20°Cにおいて、塗膜を下向きにして下記の条件で衝撃を加えた。低温衝撃は-20°Cに2h以上放置した後、取出して10s以内に実施した。

試験機 : Dupont 衝撃試験機
おもりの重さ : 1 000g
撃心半径 : 1/2 in
高さ : 40cm

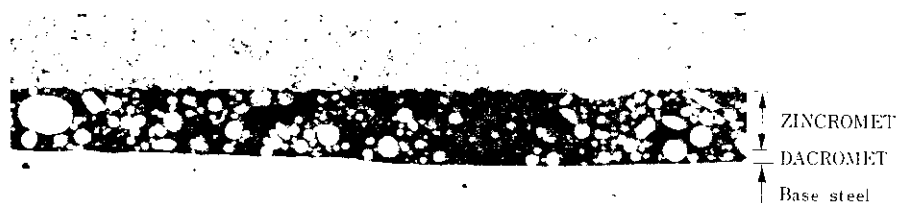
その後凸部にセロテープを接着し、すばやくはがす。テープへ移行した剥離物の量をPhoto.3の塗膜密着性評点で示すと、常温、-20°Cとも9~10で密着性は良好であった。

(2) 押出しによる剥離

Erichsen 試験A方法(JIS Z 2247)により塗膜面を凸にして、5, 6, 7, 8, 9mmの5段階で押出した後、凸面にセロテープを密着させすばやくはがした。テープへ移行した剥離物の量をPhoto.4の塗膜密着性評点で表してFig.2の結果を得た。6mmまでの押出しでは塗膜は剥離しないが、7mmを超えるとpowderingを生じた。このpowderingは塗膜の最外層にとどまっておき、素地に達するpowderingは発生しなかった。

(3) 曲げによる剥離

塗膜面を外側にして内側間隔を3tで曲げた後、セロテープを曲げ部に密着させすばやくはがして塗膜の剥離を調べた結果、ごく軽度の表層剥離を生じる程度であった。



($\times 600$)

Photo. 1 Photomicrograph of ZINCROMETAL in a cross section

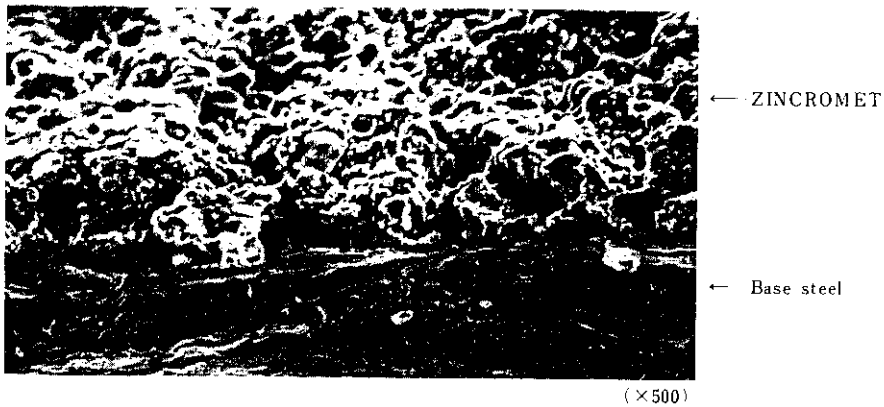


Photo. 2 Scanning electron photomicrograph of ZINCROMETAL in a cross section

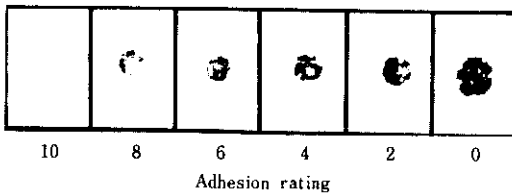


Photo. 3 Adhesion rating tape sample for reverse impact test

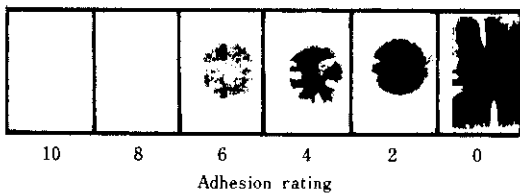


Photo. 4 Adhesion rating tape sample for ball indent test

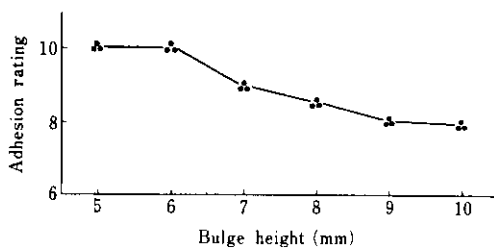


Fig. 2 Influence of Erichsen-type bulging on coated film adhesion (refer to Photo. 4 for adhesion rating)

(4) 刻線をつけた押出しによる剥離

塗膜を鋭利な刃物で金属素地に達するよう1mm 正方の基盤目 100 個を刻んだ。前述の Erichsen

試験法で 6mm 押出した後セロテープの接着はがしを行ったが、剥離したマス目は皆無であった。

6. 塗膜面の耐食性

自動車の下回りや、フェンダー、ドアの裏面などは、塩分や泥による汚染に加え湿潤と乾燥の繰返しという苛酷な条件にさらされるので、いろいろな加工状態における耐食性を塩水噴霧試験方法 (JIS Z 2371) によって調べた。

(1) 平板のままの塗膜面の耐食性

5% 食塩水を用い噴霧時間 120, 240, 480, 600 および 1000h の試験を行ったが、サンプル 2 点中 1 点が 1000h 後わずかな赤錆を生じただけで、きわめてよい耐食性を示した。Photo. 5 に塗膜面の塩水噴霧 600h 後の表面状況を示す。



Photo. 5 Appearance of flat specimens after 600h of 5% salt spray test

(2) 刻線をつけた塗膜面の耐食性

試験片の塗膜面に対角線状に素地に達する切込み線を入れて5%塩水噴霧試験に供した。120h後においても切込み部に錆発生はなかったが、240h後には切込み部に白錆がみられ、いくらかの亜鉛の犠牲保護作用があったものと考えられる。

(3) 押し出し後の耐食性

Erichsen試験機にて5mm押し出した後の試験片を5%塩水噴霧試験に供した。Photo. 6に示すように240h後でも赤錆はまったく発生しなかった。

(4) 常温衝撃後の耐食性

衝撃後凸面にセロテープを接着させ、はがした前述の試験片を5%塩水噴霧試験に供した。48h後では白錆が伴い赤錆がこれにつつまれた状態となる。それ以後赤錆の進行は少なく、200h後でも赤錆の増加はわずかであった(Photo. 7参照)。

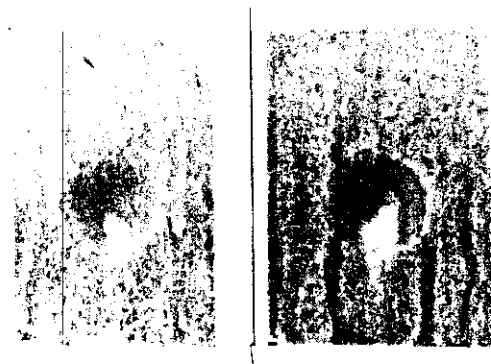


Photo. 6 Appearance of 5mm-bulged specimens after 240h of 5% salt spray test

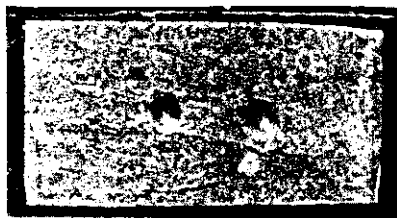


Photo. 7 Appearance of reverse impact specimen after 200h of 5% salt spray test

7. ジंकロメタルの溶接性

自動車の製造工程で最も多く使用されているス

ポット溶接に主眼をおき、Fig. 3の形式で試験を行った。

溶接機：溶接条件は次のとおりである。

溶接機：定置式スポット溶接機

RSB-31-30型

電極材質：Cu-Cr合金

電極形状：4.8mm、45°面取り

溶接速度：20点/min

加圧力：200kg

2次電流：10 400A

通電時間：10cycle

板厚：0.8mm

電極処理：連続打点中はドレッシングしない
Fig. 4に電極ドレッシングなしで次々に溶接し

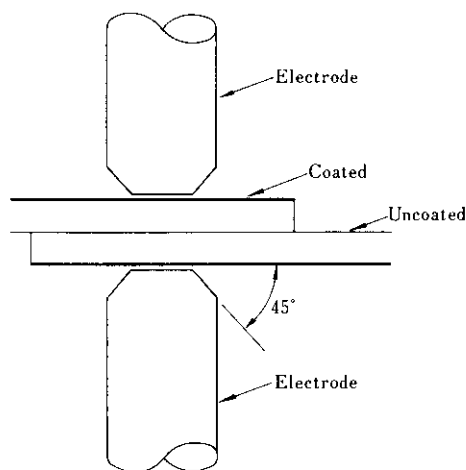


Fig. 3 Schematic diagram of spot weld test

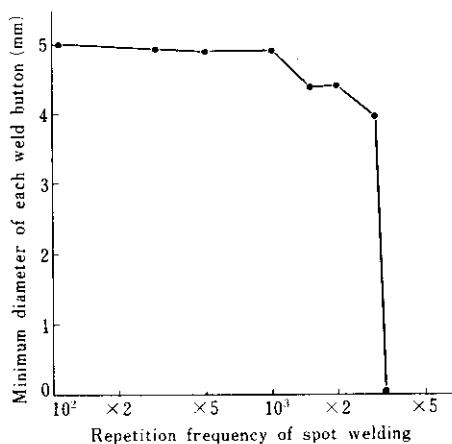


Fig. 4 Change in weld button size with the repetition of spot welding

た場合のナゲット径の減少状況を示す。防錆鋼板には表面処理が施されているために電極先端が汚れやすく、ナゲットが所定寸法以下になる時点が電極の寿命と考えられ、電極手入をしないで Ford 社の規定である 2 000 点以上の連続スポット溶接が十分可能である。

8. 塗 装 性

自動車は、車体各パーツを組立てた後塗装ラインにおいて磷酸塩処理を施し、電着塗装、ついで仕上げ塗装が行われる。そこでジंकロメタルの防錆処理された塗装面および防錆処理されていない冷延面の両面について、磷酸塩処理性および電着塗装性を調べた。

(1) 磷酸塩処理性

通常の磷酸亜鉛系処理液（日本パーカライジング(株)製ボンデライト 3305 または日本ペイント(株)製グラノジン 16) で処理した冷延面、塗膜面の磷酸塩結晶組織を Photo. 8 に示す。いずれも均一で良好な結晶組織を形成している。

(2) 電着塗装性

通常の自動車組立ラインでは電着条件 200V × 3min, 電着塗膜厚 20~22 μ が標準である。Fig. 5 に冷延鋼板とジंकロメタルを同一条件で電着塗装したときの塗膜厚の比較を示す。ジंकロメタルの電着塗膜厚はやや少なめではあるが実用上大差ないといえる。

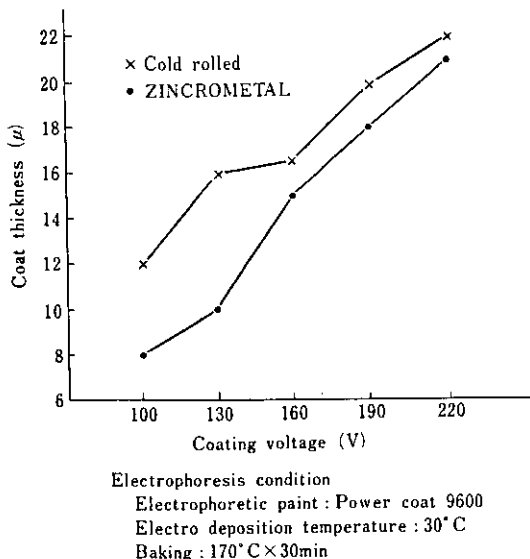


Fig. 5 Comparison of ZINCROMETAL with conventional cold rolled steel sheet in terms of voltage dependence of electrophoretic coat thickness

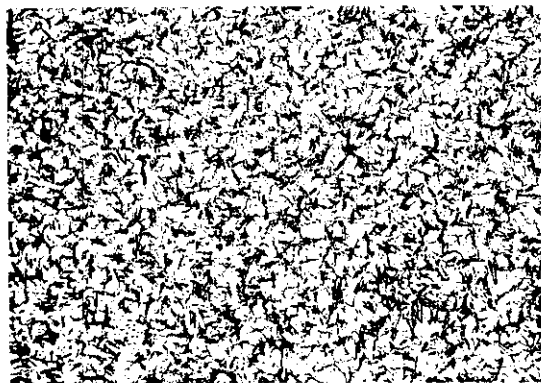
9. 塗膜面の耐薬品性

(1) 耐酸・耐アルカリ性

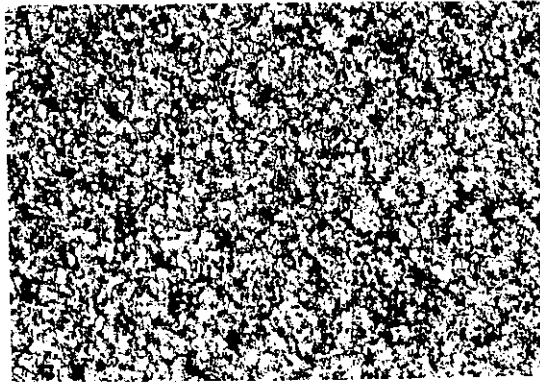
1% Nの硫酸液および NaOH 水溶液中に 10h 浸漬したが、ふくれ、剥離などの異常はなかった。

(2) 耐油性

一般の防錆油、ダフニーオイルコート Z-2, ダフニーオイルコート RL-33, メタルガード 814, ノックスラスト 530F をそれぞれ塗油して、21日間 20°C および 50°C に放置した後塗膜物性を調べた。



Uncoated surface



Coated surface

(×100)

Photo. 8 Photomicrograph of phosphate treated surface of ZINCROMETAL

が、塗膜密着性、耐食性は劣化しなかった。

(3) 耐有機溶剤性

ダクロメット塗膜はほとんどすべての有機溶剤に耐え、溶剤による塗膜除去は至難である。ジंकロメット塗膜は、ケトン系、エステル系のように溶解力の強い溶剤により塗膜の軟化溶解が生じる。

(4) 耐ガソリン性

ガソリンおよびガソリンにトルエンを10%まで混合した液に対して耐性を調べた。いずれも500h浸漬後異常は認められなかった。

(5) その他

自動車組立ラインで使用される脱脂液、化成処理液などによる変質・劣化は生じない。

10. 塗膜の潤滑性

ジंकロメタルとその塗膜を除去した素地のL.D.R. (限界絞り比) はジंकロメタル 2.28,

素地 2.12 であり、塗膜には潤滑性を向上する機能があるといえる。

11. ま と め

北米における冬期道路凍結防止のための岩塩散布による自動車車体の腐食に端を発し、自動車用耐食材料としてジंकロメタルが開発された。

当社は昭和51年ジंकロメタルの製造技術を導入し、以後試作をつづけながら各自動車メーカーにPRを行い、昭和52年5月米国Ford社への量産輸出を開始した。

ここに紹介したジंकロメタルは、耐食性、溶接性、加工性、塗装性に優れており、自動車用防錆鋼板として適した材料であるといえる。

ジंकロメタルは、その特に優れた耐食性から単に自動車用にとどまらず、広く他の用途への利用も十分期待される。