

氏名	すじた しげ こ 筋田 成子
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成12年4月12日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	昭和56年3月 お茶の水女子大学理学部化学科 卒業
学位論文題目	自動車用有機複合被覆鋼板の耐食性および塗装鮮映性の向上と評価に関する研究
論文審査委員	主査 東北大学教授 八田 有尹 東北大学教授 杉本 克久 東北大学教授 山村 力

論文内容要旨

現在、自動車は世界的規模で大量に利用されており、排気ガスの放出、廃車の投棄など環境に及ぼす影響が問題となっている。一方、省資源・省エネルギーの観点から自動車の長寿命化が強く要請されており、自動車産業において車体の防食対策はきわめて重要である。自動車の大部分は鉄系材料で構成されており、その主要は鋼板である。鋼板は安価でプレス成形や溶接が可能であり、さらにリサイクルも比較的容易である。しかし、1970年代の始め、北米や北欧など寒冷地の道路に散布された融雪塩により鋼板製の自動車が腐食し、この対策として表面処理鋼板が開発された。現在、国内では合金化溶融亜鉛めっき鋼板と有機複合被覆鋼板が主流となっているが、後者は格段に優れた耐食性を有することから国内の各鉄鋼メーカーにおいてもそれぞれ独自の開発がなされてきた。しかし、有機複合被覆鋼板の設計から耐食性、塗装性の評価に至るまでの一貫した研究は行われていない。本研究においては、クロメート処理を行った亜鉛-ニッケルめっき鋼板の上に微粒子状シリカを含むエポキシ系有機樹脂層を形成させた有機複合被覆鋼板(図1)の高耐食性の機構を複合サイクル腐食試験および腐食生成物の組成・状態分析に基づいて明らかにするとともに、電着塗装の鮮映性に及ぼす有機樹脂層の影響について明らかにしている。本論文はこれらの成果をまとめたものであり、全編6章よりなる。以下に各章の概要を述べる。

第1章 緒論

本章では、自動車用材料の設計において鋼板の表面処理による耐食性向上の必要性とその背景について述べ、本研究で取り扱う有機複合被覆鋼板の防食メカニズムの解明と耐食性評価を行う意義を明らかにしている。また、本研究との関連から、自動車用表面処理鋼板の開発の歴史と各鋼板の特徴、問題点を指摘している。また、このような表面処理鋼板の開発の中での有機複合被

覆鋼板の位置づけ、その耐食性、プレス成形性、溶接性、塗装性に関するこれまでの評価と研究の現状について概説している。

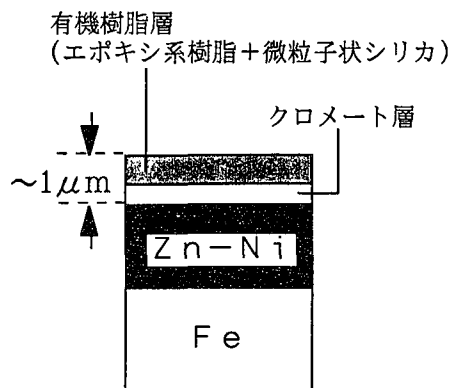


図1 有機複合被覆鋼板の断面模式図

第2章 耐食性および塗装鮮映性の評価に関する実験方法および解析方法

本研究で用いた有機複合被覆鋼板（鋼板／Zn-Ni合金めっき層／クロメート層／エポキシ系有機樹脂層）の作製法、すなわち電気Zn-Ni合金めっき、クロメート処理、有機樹脂による被覆処理のほか有機樹脂中の微粒子状シリカおよび複合サイクル腐食試験などについて述べている。また、本研究での耐食性の解析に用いたX線回折法、フーリエ変換赤外分光法、光音響赤外分光法、ラマン散乱分光法、X線マイクロアナリシス、蛍光X線分析、化学分析および交流インピーダンス法の原理と特徴、および本研究での使用法などについて述べている。さらに、有機複合被覆鋼板の塗装鮮映性、電着塗装の原理、表面粗さ、ぬれの原理と特徴について述べている。

第3章 複合サイクル腐食試験における腐食挙動と防食メカニズム

本章では、有機複合被覆鋼板の複合サイクル腐食試験における腐食挙動と防食メカニズムを明らかにしている。フーリエ変換赤外分光法、光音響赤外分光法、ラマン散乱分光法およびX線回折により、腐食生成物の最表層には非晶質の塩基性炭酸亜鉛系物質が、その下側には塩基性塩化亜鉛の結晶層が形成されていること、さらに塩基性塩化亜鉛の結晶層の中にはめっき層および有機樹脂層中のシリカに由来する珪酸亜鉛が取り込まれていることを明らかにしている。また、腐食の進行に伴い、めっき層中のZnのみならず有機樹脂層中のSiの量も減少するが、Siは珪酸亜鉛として上層の塩基性塩化亜鉛あるいは塩基性炭酸亜鉛系物質中に固定されていることを確認している。また、有機樹脂の付着量が少ない方がめっき層からのZnの溶出が早く、より多くのZn系腐食生成物が生じた。一方、有機樹脂層の付着量が多い場合には、有機樹脂層より下部に生成する塩基性塩化亜鉛の量が多く、クロメート層からのCrの溶出が大きく抑制されることがわかった。有機複合被覆鋼板を構成する各層の腐食後の電気抵抗値を交流インピーダンス法に

より評価した結果、全抵抗のうち、有機樹脂層より下部に存在する塩基性塩化亜鉛または残存するクロメート層の抵抗が最大で、次いで有機樹脂層の抵抗が大きいことがわかった。

以上の結果より、有機複合被覆鋼板の防食メカニズムを支配する要因として1) 電導度の低い結晶性の塩基性塩化亜鉛と非晶質の塩基性炭酸亜鉛系物質が形成されること、2) 有機樹脂層およびめっき層からそれぞれ溶出したSiとZnが珪酸亜鉛として塩基性塩化亜鉛の結晶層中に取り込まれ、塩基性塩化亜鉛結晶層のバリアー性を増強すること、3) クロメート層より溶出したCrは有機樹脂層の内部に捕捉される一方、クロメート層中に残存するCrはめっき層-有機樹脂層間の密着性の保持に重要な役割を果たすこと、4) 特に有機樹脂付着量が多い場合には、有機樹脂層より下部に生成する塩基性塩化亜鉛が安定に存在し、クロメート層の溶解を抑制することを導いている。

第4章 塗装鮮映性に及ぼす有機樹脂層の影響

有機複合被覆鋼板の電着塗装においては、有機樹脂層に対する電着塗料のぬれが問題となる。このため有機樹脂層に親水性樹脂を添加することによってぬれ性の向上が図られている。本章では、有機複合被覆鋼板の塗装鮮映性に及ぼす有機樹脂層の影響について明らかにしている。親水性樹脂添加量の異なる有機樹脂からなる有機複合被覆鋼板に電着塗装を行い、それらの表面粗さ解析と塗装鮮映性の評価ならびに電着塗装過程における電着膜の観察を行った。電着塗装過程においては樹脂カチオンが陰極被塗物（有機複合被覆鋼板）の表面に析出するが、その際に電着塗料中の水の電解反応により水素が発生する。この水素は析出した塗膜を通過するため、電着後の塗膜には微小な穴が存在するが、その後の焼付け工程において電着塗膜が流動し表面の平滑化が起こるとともに樹脂の架橋反応により3次元網状塗膜が形成される。

本研究では、微粒子状シリカを含むエポキシ系樹脂層に親水性樹脂を添加した場合には、その上の電着直後の穴は小さく、焼付け後の塗装鮮映性も優れている。他方、親水性樹脂を添加しない場合には、焼付け前の表面の穴も大きく、また焼付け後も400 μ m以上の長波長粗さ成分が残存し塗装鮮映性が劣っていることがわかった。親水性樹脂の添加により有機樹脂層に対する電着塗料のぬれが向上し、電着時に発生する水素気泡の最大径は小さくなる。それゆえ、水素気泡により形成される電着膜の穴も小さくなり、焼付け工程における電着塗膜の平滑化が容易となるため、塗装鮮映性が向上したと解釈できる。有機樹脂層-電着塗料間の界面張力と水素気泡の浮力との釣り合いのモデルに基づき界面の水素気泡の大きさを計算した結果、異なる鮮映性をもたらす有機樹脂層の電着塗料に対する接触角の差から求めた最大水素気泡の相対的大きさと、電着膜において観察された穴の相対的大きさが一致した。以上より、有機樹脂層への親水性樹脂の添加によってより優れた塗装鮮映性が得られること、およびその理由を明らかにすることができた。

第5章 有機複合被覆鋼板の応用

本章では、自動車用に関与した有機複合被覆鋼板の現状および家電製品などへの転用の状況な

らびに将来の展望について述べている。現在では、屋根などのごく一部を除き自動車のほとんどの部位に表面処理鋼板が使用されている。本研究によって有機複合被覆鋼板の腐食挙動と防食メカニズムが明らかとなったことから、自動車の耐食性とプレス成形性、溶接性、塗装性などの性能とのバランスを考慮した皮膜設計を行うことにより、自動車メーカーからの厳しい要求にも十分対応することが可能となった。また、本研究により塗装鮮映性に及ぼす有機樹脂層の影響が明らかとなった成果として、我々のグループが開発した有機複合被覆鋼板が自動車外面側材料として初めて使用された。さらに、家電製品用の有機複合被覆鋼板は、その用途ごとに要求される性能が異なるので、それぞれに応じた皮膜設計により、多品種有機複合被覆鋼板が製造されている。他方、環境保全が厳しく求められており、あらゆる産業において材料中の環境負荷物質の低減が要請されている。これに対し鉄鋼各社および塗料メーカーはCrを用いない表面処理鋼板の開発を進めている。本研究の対象である有機複合被覆鋼板にはCrが使用されており、第3章に述べたように、クロメート層はめっき層と有機樹脂層間の密着性を維持する上で重要な役割を果たしており、その高耐食性への寄与はきわめて大きい。本研究で明らかにした、低電導度の腐食生成物の形成に基づく防食メカニズムを利用した、鋼板、Znめっき層、有機樹脂層から成る有機複合被覆鋼板の開発が進行しており、早晚市場に出回るものと思われる。

第6章 総括

省資源・省エネルギー、環境保全および高性能・高機能化という21世紀の社会の要請にも合致するであろう表面処理技術の開発指針を得ることを目的として、現在最も耐食性に優れる自動車用表面処理鋼板である有機複合被覆鋼板について腐食挙動と防食メカニズムを明らかにした。本研究ではこれまで行われていなかった振動分光法による腐食生成物の組成・状態分析と皮膜成分の定量的解析を行い、腐食生成物中の非晶質の塩基性炭酸亜鉛と珪酸亜鉛の存在ならびにクロメート層の挙動が初めて確認された。これらの耐食性への寄与の相対的評価によって、防食メカニズムが明らかとなった。以上の知見から耐食性とその他の性能をバランスよく達成できる鋼板の皮膜設計を行い、自動車メーカーの厳しい要求に対応できる有機複合被覆鋼板の開発に成功した。さらに、有機複合被覆鋼板を自動車の外面側へ適用する際に問題となっていた塗装鮮映性に関して、有機樹脂層に対する電着塗料のぬれの影響を明らかにし、有機樹脂層は防食メカニズムのみならずその後の塗装鮮映性に大きな影響を及ぼすことを初めて明らかにし、この知見により塗装鮮映性に優れる有機複合被覆鋼板が開発された。以上の研究成果は、これからの環境問題にも対処できるより高性能の自動車用表面処理鋼板の開発に際してもきわめて有力な指針となるとと思われる。

審査結果の要旨

現在の国内における自動車用表面処理鋼板の主流は合金化溶融亜鉛めっき鋼板と有機複合被覆鋼板であるが、後者は格段に優れた耐食性を有することから、各鉄鋼メーカーにおいても、これまで独自の開発がなされてきた。しかし、有機複合被覆鋼板（OCC 鋼板）の設計から耐食性、塗装性の評価に至るまでの一貫した研究はこれまで行われてこなかった。本研究においては、亜鉛-ニッケルめっき鋼板の上にクロメート層および微粒子状シリカを含むエポキシ系有機樹脂層を形成させた OCC 鋼板の高耐食性のメカニズムを複合サイクル腐食試験および腐食生成物の組成・状態分析に基づいて明らかにするとともに、電着塗装の鮮映性に及ぼす有機樹脂層の影響について明らかにしている。

第1章は緒論である。

第2章では、本研究に用いた OCC 鋼板の作製法、複合サイクル腐食試験、腐食生成物の解析法、および電着塗装を行った OCC 鋼板の鮮映性評価法について述べている。

第3章では、OCC 鋼板の高耐食性を支配する要因として、1) 伝導度の低い結晶性の塩基性塩化亜鉛と非晶質の塩基性炭酸亜鉛系物質が生成すること、2) 有機樹脂層およびめっき層から溶出した Si と Zn が珪酸亜鉛として塩基性塩化亜鉛の結晶中に取り込まれ、塩基性塩化亜鉛結晶層のバリア性を増強させること、3) クロメート層から溶出した Cr は有機樹脂層の内部に捕捉される一方、クロメート層中に残存する Cr はめっき層-有機樹脂層間の密着性の保持に重要な役割を果たすこと、4) 有機樹脂付着量が多い場合には、有機樹脂層より下部に生成する塩基性塩化亜鉛が安定に存在し、クロメート層の溶解を抑制することなどを導いている。

第4章では、塗装鮮映性に及ぼす OCC 鋼板の有機樹脂層の影響について検討し、有機樹脂層への親水性樹脂の添加によって優れた塗装鮮映性が得られること、およびその理由を明らかにしている。

第5章では、自動車用に開発した OCC 鋼板の現状および家電製品などへの転用の状況ならびに将来の展望について述べている。

6章は総括である。

以上要するに、本論文は自動車用に開発した有機複合被覆鋼板の高耐食性のメカニズムならびに塗装鮮映性の向上について明らかにしている。この成果は新たな高耐食性被覆鋼板の作製への指針となるものであり、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。