自動車マフラー用耐熱塗装アルミめっき鋼板

増原 憲一¹⁾ 山吉 和雄²⁾
若林 耕二²⁾ 高村 久雄²⁾

1. 自動車用マフラーについて

近年、自動車の排気ガス中の一酸化炭素、炭化水素、窒素酸化物を低減させるため、酸化系、還元系、三元系の触媒コンバーターが使用されている。一方、マフラー用材料に高温用材料として従来から、熔融アルミめっき鋼板が多く用いられてきた。しかし、触媒コンバーターの排気系への導入に伴い、排ガス温度が低下し、場合によってはマフラー内部で結露することがある。この結露水は硫酸イオン、ハロゲンイオン、アンモニアイオン等を含む液であることから、マフラー内部は厳しい湿食環境下にあると言える。この湿食現象はマフラーの温度上昇が比較的低い低速走行や近距離運転等で生じる可能性が高い。また、冬期の方が多いとされている。

2. 製品の塗膜設計について

この湿食現象は、アルミめっき鋼板だけでなく、他の金属素材でも程度の差はあるが避け難い問題である。この湿食を効果的かつ経済的な方法により解決するため、200℃以上の耐熱性を有する塗装アルミめっき鋼板を開発した。

本製品は湿食の促進因子である各種イオンを効率よく遮断するため、密着性に優れたエポキシ樹脂系塗料を下塗り層とし、遮断効果と耐熱性を向上させる目的でアルミ粉を含有したシリコン変性ポリエステル樹脂系塗料を上塗り層とした2コートの塗装鋼板である。

マフラー用部材として、塗装鋼板を用いる場合、高温(200~300℃)・常温サイクルが繰り返されるため、高温で塗膜が熱分解により劣化・損傷し、ついには塗膜剥離に至る場合がある。そのため、耐熱性(耐熱塗膜密着性)に優れた塗膜を用いることが必要である。そこで、本製品の塗膜設計にあたり、加工性等の性能を保持しつつ、如何に塗膜の耐熱密着性を向上させ得るかに主眼を置いた。

本製品の開発にあたり下塗り、上塗り塗料用樹脂、顔料等について種々の耐熱性の調査を行い、塗膜設計の知見とした。以下に塗膜の各構成要素について、耐熱性の観点から説明する。

(1) 下塗り塗料

本製品の下塗り塗料は密着性の良いビスフェノール型のエポキシ樹脂系塗料を用いる。これは基本構成単位として耐熱性の高いベンゼン環を有し、しかも水酸基が多いため、密着性に優れるからである。

また、熱硬化型塗料であるため、耐熱性のある硬化剤を用いなければ、塗膜全体として耐熱性を保持できない。各種硬化剤樹脂の熱分解挙動を知るために熱分析を行った。その結果を図1に示す。本製品には、図1からわかるように熱分解温度の高いイソシアネート系の硬化剤を採用した。また、下塗り塗料に添加する防錆顔料は無機物で比較的安定であるが、加熱により結晶水が消失し、塗膜密着性が低下するものがある。図2に代表的な防錆顔料の熱分析結果を示すが、ジंकクロメートは耐食性に優れるが、200℃以上で結晶水が失なわれるた

図1 硬化剤の熱分析結果。

図2 防錆顔料の熱分析結果。

* 日新製鋼株式会社市川研究所

1) 研究員, 2) 所長

Thermostable Painted Aluminized Steel for Automobile Muffler; K. Masuhara, K. Yamayoshi, K. Wakabayashi, H. Takamura (Ichikawa R & D Lab. Nisshin Steel Co Ltd.)

1984年1月28日受理

め、結晶水を有していないストロンチウムクロメートを防錆顔料として採用した。

(2) 上塗り塗料

上塗り用塗料の耐熱性は、密着性に直接関与する下塗り塗膜の保護効果という観点から非常に重要である。また、一般の耐熱塗料はポストコートが主で、極めて軽度な加工しかできないが、本製品は各種の加工が施されるので、耐熱性と加工性を兼ね備える必要がある。そこで、この両者を満足させるため、耐熱性の良好なシリコン樹脂で変性したポリエステル樹脂系塗料にフレック状のアルミ粉を添加し、耐熱性と遮断効果を向上させた塗料を適用している。シリコン変性ポリエステル樹脂の耐熱性は、シリコン樹脂中のシロキサン結合の結合エネ

ルギーが大きいことに起因するので、シリコン変性量が多いほど耐熱性は優れる。逆に、それに伴って加工性は低下する。

上塗り塗料のシリコン変性量が下塗り塗膜の保護効果に及ぼす影響を、FT-IR で分析した。その結果を下塗り塗膜樹脂の官能基の変化として表わしたのが図3である。この結果から、上塗り塗膜の耐熱性が優れる程、下塗り塗膜の官能基の変化が少なく、熱分解の程度が少ないことがわかる。

加熱による塗膜断面の形態的变化を図4に示す。アルミ粉を含有しないクリアー塗膜は消失するが、アルミ粉を含有する塗膜は樹脂の分解に伴い、アルミ粉が緻密な層を形成し、下塗り塗膜を保護し、耐熱密着性の向上に寄与することがわかる。

(3) 製品構成について

本製品は、耐熱特性と加工性を考慮し、下塗り塗膜としてエポキシ/イソシアネート系塗料を乾燥膜厚で4 μ m、上塗り塗膜として耐用230 $^{\circ}$ Cには25%変性シリコンポリエステル系塗料を、耐用250 $^{\circ}$ Cには40%変性シリコンポリエステル系塗料を乾燥膜厚で12 μ m 塗装した塗装アルミめっき鋼板である。

次に本開発製品の耐熱性、耐湿食性等について述べる。

3. 製品特性

(1) 塗膜の耐熱密着性

加熱による塗膜密着性(耐熱密着性)は、上塗り塗膜による下塗り塗膜の保護効果に依存する。耐熱性の異なる2水準の上塗り塗膜を用いた本製品の耐熱密着性試験結果を図5に示す。耐用250 $^{\circ}$ Cの製品は250 $^{\circ}$ Cの加熱温度で200時間まで良好な密着性を保持する。

図3 下塗り塗膜に及ぼす上塗り塗膜の影響。(FT-IRによる官能基変化)

図4 加熱試験後の塗膜の断面写真。(250 $^{\circ}$ C $\times$ 200時間)

図5 加熱試験後の塗膜密着性。(エリクセン押し出し部)

(2) 耐湿食性

塗膜の熱劣化の程度が耐湿食性に及ぼす影響を調査するため、加熱後に浸漬試験（塗膜ふくれの発生）を行った結果を図6に示す。図5と比較すればわかるように、塗膜の耐熱密着限界と塗膜ふくれの発生限界はほぼ一致することがわかる。すなわち、密着性が良好であれば耐湿食性は低下しないことがわかる。また、加熱後に浸漬試験を行った同様の試験片を陽分極し、その時流れる電流を測定すると、塗膜は絶縁性を有するため、密着性が良好な時は電流が流れず、塗膜の耐熱密着性の低下に伴い電流が流れ始める。それは図6の塗膜ふくれ発生限界とほぼ対応する。この結果より、塗膜の耐熱密着性と耐湿食性に良い相関があることがわかる。図7に同条件で行

図6 加熱試験後の耐湿食性.

図7 湿食試験後の表面外観写真.

開発品：耐用 250°C (40%変性シリコンポリエステル)

った溶融アルミめっき鋼板と、本製品の浸漬試験の結果を示すが、本製品は耐湿食性に対して優れた性能を有していることがわかる。

(3) 加工後の耐熱密着性

本製品は加工後、高温環境に曝されるため、加工部の耐熱密着性は重要な特性である。そこで、本製品を各種変形様式に従って加工を施した後、加熱試験を行い、その密着性試験結果を変形状態図上に示したのが図8である。加工による塗膜剥離は一般的に張出し変形域では生じず、縮みフランジ変形のような変形で生じる。また、加熱により塗膜剥離限界線は低歪領域にはほぼ平行に移行する。しかし、本製品は一般の塗装鋼板に比較して、その差は小さく加工後の耐熱密着性は優れている。

図8 加熱前後における塗膜の密着限界.

4. 実用例と用途展開

本製品は、独自の塗装系を採用した塗装アルミめっき鋼板であり、耐熱密着性、耐湿食性に優れるとともに、一般の塗装鋼板と同等の加工性を有する製品であり、コスト的にも安価である。このような特徴を利用して、すでに自動車用マフラー部材として使用され、石油ストーブ用部材や煙突材等の耐熱用途にも用途展開が計られようとしている。

5. 工業所有権

基本的塗膜構成、製造方法に係る特許2件、用途等に関する実用新案5件を出願中である。