

© 1991 ISIJ

解 説

シリカ有機複合樹脂を塗装した表面処理鋼板

三代 沢 良 明*

Surface Treated Steel Sheet Coated with Silica-organic Composite Coatings

Yoshiaki MIYOSAWA

1. はじめに

自動車、家電製品を始めとする大衆消費品は、生活のより快適性を求めて、一段と個性化、多様化、高級化、高品質化へと指向されている。また、社会的な共通課題として、省エネルギー化、省資源化、低コスト化、環境保全（大気汚染、水質汚濁）が必要となってきた。

これらの要求に対応する金属素材として、亜鉛（合金）めっき鋼板、アルミニウム（合金）めっき鋼板、ぶりき、ティンフリースチールなどの表面処理鋼板、ステンレス鋼板、アルミニウム板などが代表的なものとして用いられている。このうち防錆性、加工性、溶接性、塗装性、経済性などのバランスから亜鉛めっき鋼板が最も多く用いられており、1990年の生産量は1317万tに達し、冷延鋼板の生産量を大幅に上回った。美粧性と防錆性を目的として塗装される鋼板の主な用途は、自動車、建材、家電製品向である。その中で需要量と成長率の高い分野は自動車である。周知のように日本の自動車の生産量は年間1348万台（1990年）に達し、そのうち約半数が国外に輸出されている。この分野での当面の課題は、車体材料の防錆力の向上と軽量化対策である。前者については、北米、北欧の寒冷地域での塩害、および東南アジアなどの高温、多湿、海塩粒子飛散地域に対する防錆対策として検討されており、現在、亜鉛（合金）めっき鋼板あるいは後述する微粒子状シリカを含有した有機樹脂を用いた有機複合被覆鋼板（シリカ有機複合樹脂/クロメート/電気 Zn-Ni 合金めっき鋼板）が多く利用されている。国内におけるここ数年間の自動車向亜鉛（合金）めっき鋼板の伸び率は、年間19～29%に達し、その使用量は、1990年に平均30%（25～50%）、1993年には平均50%（40～70%）に達する見込みであると予測されている¹⁾。一方、軽量化の目的は燃費の低減とコストダウンである。特に燃費については、排出ガスの二酸化炭

素による地球温暖化、窒素、硫黄酸化物による酸性雨などの対策に関連しており、国内の自動車メーカーでは、軽量化の目標として1995年までに10～15%、2001年には30～40%の低減を計画している²⁾。車体材料からの対策としては、高張力鋼板、サンドイッチ鋼板、アルミニウム板、プラスチック板などの使用がなされつつある。その中で、最近、アルミニウム板が急浮上しており、すでに一部の高級車のフード、フェンダーなどに使用されている³⁾。ここでの課題は、異種金属間（鉄、亜鉛、アルミニウム）の接触腐食と塗装前処理（ Al^{3+} の混入によるりん酸亜鉛化成処理性の阻害⁴⁾⁵⁾）である。接触腐食については、それぞれの金属表面を電気的に絶縁する処理を考える必要がある。前処理については、現用のりん酸亜鉛処理に代わる鉄、亜鉛、アルミニウムに共用可能な新しい表面処理剤や技術を開発する必要がある。

一方、建材、家電分野においてもメーカーの徹底した合理化と商品の差別化指向、ならびに表面処理鋼板の性能向上とあいまって、ポストコートからプレコートへと急速に転換しており、従来の数十 μm の厚膜型塗装系と並行して、防錆性、耐指紋性、潤滑性などを付与した、1～2 μm の薄膜型の塗装表面処理鋼板が多用されている。この鋼板も前出の有機複合被覆鋼板に属するものである。これらの鋼板に共通している塗布型の防錆皮膜は、いわゆるシリカ有機複合樹脂と称せられるものである。この樹脂皮膜は無公害の表面処理皮膜として機能することが知られている^{6)～8)}。

他方、表面処理技術においても、環境保全での水質汚濁防止、コストダウン化での塗装工程の合理化などから、従来の反応型のりん酸塩、クロメート処理剤から、ノンクロメート型の無公害型の表面処理剤あるいは塗布、無水洗型の表面処理技術が注目されている。

本稿では、今、注目されている有機複合被覆鋼板について、前処理および塗料の観点から、その材料およびシ

平成3年2月8日受付 (Received Feb. 8, 1991) (依頼解説)

* 関西ペイント(株)第1工業塗料本部部長 (Industrial Finishes Div. (1), Kansai Paint Co. Ltd., 4-17-1 Higashiyawata Hiratsuka 254)

Key words : coating ; surface treatment ; surface treated steel sheet ; corrosion resistance ; anti-fingerprint ; lubrication ; silica ; silica-organic composite resin ; appliance ; automobile.

ステムについて解説する。

2. シリカ含有有機複合被覆鋼板の開発について

2.1 家電、器物加工品向有機複合被覆鋼板

2.1.1 防錆性、塗装下地性、耐指紋性鋼板

家電メーカーでは、一段と合理化、低コスト化、機能化を図る方向にあり、プレコート化が進められている。このような背景の中で、電気製品（冷蔵庫、洗濯機、音響機器、自動販売機、暖房機など）、自動車部品（エアフィルター、内装品など）の外装や内装品の比較的、隠れた部分の防錆鋼板として、従来、クロメート処理の電気亜鉛めっき鋼板が用いられていたが、この鋼板は取扱い時の指紋の付着による外観の変色、腐食、塗料のはじきなどが発生して問題があった。この点を解決する手段として、小川ら⁹⁾は、図1に示した皮膜構成を有する有機複合被覆鋼板を開発している。その構成は電気亜鉛めっき鋼板に反応型のクロメート処理を施し、その上層にシリ



図1 シリカ有機複合被覆鋼板の皮膜構成

カ-アクリル-エポキシ複合樹脂を被覆したものである。その機構は下層のクロメート皮膜で亜鉛めっき鋼板の不動態化作用と、適度なCr^{VI}の溶出による自己補修作用とによる防錆効果、および上層のシリカ有機複合樹脂皮膜は、下層クロメート皮膜からのCr^{VI}の溶出を適度に調整するバリアー作用と、表面処理鋼板の具備すべき諸機能（上塗塗膜密着性、耐薬品性、美粧性など）を受け持つ効果である。この鋼板はすぐれた耐食性を示し、塩水噴霧テストにおいて、電気亜鉛めっき鋼板で400h以上、電気Zn-Ni合金めっき鋼板で1500h以上、白さびの発生が認められない。同様な鋼板として、松田ら¹⁰⁾の反応型クロメート皮膜-コロイダルシリカ含有アクリル変性アルキド樹脂、高杉ら¹¹⁾の電解クロメート皮膜（または反応型クロメート）-コロイダルシリカ含有エチレンイミン変性アクリル樹脂、堺ら¹²⁾のクロメート皮膜-コロイダルシリカ含有ポリエチレン樹脂、伊木田ら¹³⁾のクロメート皮膜-有機樹脂などが開発され商品化されている。表1にこの鋼板の性能の例を示す。

2.1.2 潤滑性、防錆性、耐指紋性鋼板

器物の成形加工時にプレス油が使われるが、作業場の汚染、型かじりなどの問題がある。この現場での塗油作業を省略した、成形加工可能な潤滑鋼板が市販されている¹⁴⁾。大村ら¹⁵⁾は、シリカ-アクリル複合樹脂に粉体の潤滑剤を併用した塗料を用い、下層にクロメート皮膜を施した有機複合被覆鋼板（電気亜鉛めっき鋼板）を開発

表1 防錆性・塗装下地性・耐指紋性鋼板の性能⁸⁵⁾

皮膜条件	鋼板の種類		電気亜鉛めっき鋼板 (20/20)			
	下層クロメート (Cr・mg/m ²)	上層皮膜の種類 上層皮膜の膜厚 (μm) 上層皮膜の硬化条件	100 アルキド塗料 30 120°C-30 min	100 — — —	100 アクリル樹脂 1 100°C-30 min	100 シリカ・アクリル樹脂 1 100°C-30 min
性能	防錆性	クロスカット SST 480 h	△~× (白錆)	×	×	○ (異常なし)
	上塗塗装性	アルキド塗料 30 μm	○	○	○	○
	加工性	円筒カップ絞り	△	○	○	○
	溶接性	連続打点数	×	2000<	2000<	2000<
	耐指紋性	外観・色差	○	×	○	○
	耐薬品性	アルカリ脱脂	○	—	×	○

表2 潤滑性・防錆性・耐指紋性鋼板の性能⁸⁵⁾

皮膜条件	鋼板の種類		冷延鋼板	電気亜鉛めっき鋼板		
	下層クロメート (Cr・mg/m ²)	上層皮膜の種類 上層皮膜の膜厚 (μm) 上層皮膜の硬化条件	— プレス油 — —	100 シリカ・アクリル樹脂・潤滑剤 1.5 100°C-30 s	100 シリカ・アクリル樹脂 1.5 100°C-30 s	100 アクリル樹脂・潤滑剤 1.5 100°C-30 s
性能	潤滑性* (加工性)	総合評価 限界絞比 (D: 50 mm) 球頭張出成形高さ (D: 150 mm) mm 動摩擦係数	○ 2.16 50.1 0.115	○ 2.28 54.9 0.076	×	○
	防錆性 上塗塗装性 溶接性 耐指紋性 脱脂性	クロスカット SST 480 h アルキド塗料 30 μm 連続打点数 外観・色差 アルカリ脱脂	×	○ △ 2000< ×	○ ○ 2000< ○	×

* 文献 15) からの転載

している。この鋼板は無塗油で成形加工が可能であり、その防錆性は、塩水噴霧テストで 400 h 以上白さび発生なしの性能を示す。同様に和泉ら¹⁶⁾、小西ら¹⁷⁾もシリカ-アクリル樹脂系鋼板での、皮膜中のシリカおよび潤滑剤の効果について報告している。この鋼板はモーターカバーなどの家電製品で実用化されている。表 2 にこの鋼板の性能の例を示す。

2.2 自動車車体防錆向有機複合被覆鋼板

自動車車体向鋼板の最近の技術的課題は、冒頭にも記したように防錆力の向上と軽量化である。車体の防錆対策は孔あき腐食を中心にして進められており、国内外の自動車メーカーは各社独自の設計思想にもとづいて、車体構造、材料面から検討がなされている^{18)~22)}。

車体向防錆鋼板は、防錆性のほかにプレス加工性、溶接性、化成処理性、電着塗装性、耐水密着性、外観鮮映性、外観平滑性などの機能を備えている必要がある。現在、実用化されている防錆鋼板は、その構成要素によって、次の 2 種類に分類される²³⁾。

(1) 鋼板に対して犠牲防錆能力を有する亜鉛 (合金) めっきを施した電気または溶融亜鉛めっき鋼板²⁴⁾²⁵⁾。

(2) 亜鉛めっき鋼板の上に、腐食因子である水、酸素、腐食性イオンなどの透過を阻止するバリアー皮膜を形成させた有機複合被覆鋼板^{26)~28)}。

表 3 に実用化されている車体向防錆鋼板について示

す。

2.2.1 有機複合被覆鋼板の構成と種類

鋼板または亜鉛めっき鋼板に有機皮膜を施した有機複合被覆鋼板は、防錆性と溶接性を兼ね備えたプレコート鋼板であり、その機能は、鋼板の表面特性と被覆膜の特性との兼ね合いによって決まる。現在までに実用化された鋼板を分類すると図 2 のようになる。これらの鋼板の基本的な構成および機構は、前出の家電向有機複合被覆鋼板と同様である。第 1 世代の「厚膜型有機複合被覆鋼板」は、鋼板の上に亜鉛末を含有した塗料を主体とした皮膜を 15 μm 被覆したものであるが²⁹⁾、成形加工時のパウダリング、連続溶接性、犠牲防錆能力の不足などの問題があり、現在は第 2 世代の「薄膜型有機複合被覆鋼板」に置き変わっている。この鋼板の皮膜構成の基本は、(1) 母材を従来の冷延鋼板から電気 Zn-Ni 合金めっき鋼板に置き換えて防錆性を向上させ、(2) 上層皮膜は耐パウダリング性と溶接性の面から、皮膜の薄膜化と潤滑化をねらった皮膜構成となっている。第 1 次の完成品は、上層皮膜が亜鉛末導電性顔料 (さらにステンレス粉末³⁰⁾、二硫化モリブデン³¹⁾³²⁾、塩基性クロメート³²⁾ 含有のエポキシ樹脂皮膜 5~7 μm 系と、シリカ-エポキシ-アクリル複合樹脂皮膜 1 μm 系³³⁾ の 2 種類のものがある。引き続き車体の軽量化対策としての BH 鋼板 (塗膜硬化温度 150°C 以下) の適合、および更なる防錆性の向

表 3 現在使用されている主な自動車用防錆鋼板²²⁾

鋼板	記号	外-内板区分	付着量例 (g/m ²)	備考
電気めっき系 Zn めっき Zn-Fe 合金めっき Zn-Fe 合金めっき 2 層 Zn-Ni 合金めっき Zn-Ni 合金めっき + 有機複合皮膜	EG EZA EZA 2 層 EZN EZN-Org.	外, 内 外, 内 外 外, 内 外, 内	20/20~90/90, 0/90 0/40, 50/50 20+3/20+3 0/20, 20/20, 30/30 0/20+1μ, 20+1μ/20+1μ	Fe: 10~20% 上層: Fe>50% または Fe-P 下層: Fe 10~20% Ni: 10~15% めっき (Ni 10~15%), クロメート, 有機の 3 層
溶融めっき系 Zn めっき 合金化処理 Zn めっき 合金化処理 Zn めっき 2 層	GI GA GA 2 層	外, 内 外, 内 外	90/90 45/45, 0/45 30+5/60+5	Fe: 8~13% 上層: Fe>50% または Fe-P 下層: Fe 8~13%

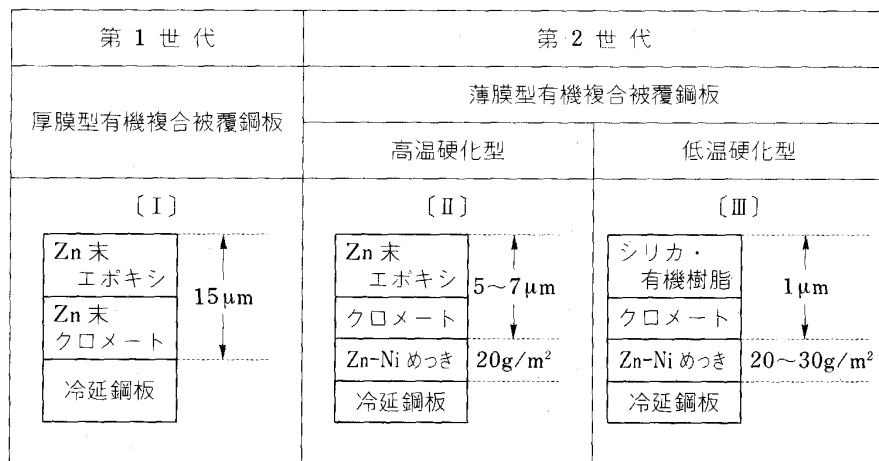


図 2 有機複合被覆鋼板の分類

上を図る目的で開発が進められ、その結果、低温硬化型の薄膜型有機複合被覆鋼板が開発され、現在は、ほとんどがこの鋼板となっている。

2.2.2 低温硬化、薄膜型有機複合被覆鋼板

この鋼板の上層皮膜は、シリカ有機複合樹脂より構成されている。この皮膜は電気 Zn-Ni 合金めっき鋼板に対して、すぐれた防錆効果を示すが、その皮膜の基本をなす因子は、微粒子状シリカおよびその表面層のシラノール基である。後述するように、この微粒子状シリカは、その製造方法によって表面特性が異なる。当然ながら、相手方の有機樹脂も多種類であり、それぞれの特性を有するので、その組合せが重要である。また、下層のクロメート皮膜も同様である。したがって、この複層システムの適用設計は、鉄鋼メーカー各社が独自の技術にもとづいて達成している^{34)~38)}。図3に現在、製品化されている鋼板の皮膜構成を示す³⁹⁾。この鋼板の設計思想は、各社ともほぼ共通していると思われる。概略下記のようになるであろう⁴⁰⁾。

(1)防錆性：鋼板の腐食に対しては、下層クロメートによる亜鉛めっき鋼板表面の不動態化作用、上層のシリカ有機複合樹脂皮膜中のシリカによる腐食電流の分散、および上層皮膜のバリアー効果を支配する要因として、皮膜のガラス転位温度、透水性、酸素透過性、塗膜密着性などに関するシリカの種類と量の調節。

(2)プレス成形加工時のパウダリング性：極力薄膜化するとともに、上層皮膜の破断強度の増加と下層クロメート皮膜との密着性の増強。

(3)溶接性：上、下層皮膜の通電性と電極汚染物質の減少、溶接時の臭気、刺激性、有害性ガス発生対策。

(4)カチオン電着性：上、下層皮膜の通電性の均一化と、電着塗膜との密着性。

2.2.3 システム設計での留意点

低温硬化、薄膜型有機複合被覆鋼板対応での問題点は、上、下層皮膜の焼付硬化温度が十分に確保できないこと

である。したがって、クロメート皮膜、シリカ有機複合樹脂皮膜とも、車体塗装工程での前処理浴（アルカリ性脱脂液、酸性りん酸亜鉛化成液）およびカチオン電着浴での皮膜成分の溶出、皮膜の溶解などの配慮が必要である。その留意点を下記に示す。

(1)下層クロメート皮膜からの Cr^{VI} の溶出制御：下層クロメートはクロム酸クロム (Cr^{VI}/Cr^{III} : 60/40, CrO₃ 換算) を主体とした塗布型クロメートと、電解クロメートの2種類が用いられる。前者は皮膜形成の硬化温度に依存して、可溶性 Cr^{VI} 量が変わるが、皮膜形成温度が 150°C 以下では、相当量の可溶性 Cr^{VI} が存在する⁴¹⁾。上層皮膜のバリアー効果が低いと前処理浴、電着浴中に Cr^{VI} が溶出して、りん酸亜鉛皮膜の形成阻害や、カチオン電着特性などに悪い影響をおよぼす。また、排液の公害にも関係する。この対策として、窪田ら⁴²⁾は、クロム酸クロム液中の Cr^{VI} を無機酸で部分還元した処理液 (Cr^{VI}/Cr^{III} : 60/40 → 50/50) を用いて解決している。塩田ら⁴³⁾、大和ら³⁶⁾、島津ら⁴⁴⁾も同じような検討により、Cr^{III} の比率の高いクロメート皮膜が有効であると報告している。

(2)低温架橋、造膜性のシリカ有機複合樹脂の確保：一般に強じんな皮膜を得るためには、塗料ビヒクルとして熱硬化性樹脂が用いられる。また、塗装条件も高速化短時間焼付け (1 min 以内) と厳しく、150°C 以下の焼付温度では、樹脂と架橋剤の選択が重要となってくる。この課題に対する一つの方策として、皮膜の硬化過程を2段階に分けた設計が考えられる。まず、第1段階では塗装前処理および電着塗装処理工程で皮膜が溶解しない程度の耐久性を確保し、第2段階として、カチオン電着塗膜の焼付硬化 (170~180°C, 20~30 min) 過程において架橋を完成させる方法である。これらの条件のもとで設計されている樹脂類の例を示す。

有機溶剤系で比較的高分子量のアミン変性エポキシ樹脂と、低温下で架橋可能なブロックイソシアネート化合

	(製品-A)	(製品-B)	(製品-C)	(製品-D)	(製品-E)
構成	有機複合樹脂皮膜 アミン変性エポキシ樹脂 シリカ・BaCrO ₄ 添加物	有機複合樹脂皮膜 エポキシ樹脂 シリカ その他	有機複合樹脂皮膜 高分子量エポキシ樹脂 コロイダルシリカ 添加物	有機複合樹脂皮膜 変性エポキシ樹脂 コロイダルシリカ 添加物	有機複合樹脂皮膜 有機樹脂 コロイダルシリカ 添加物
	クロメート皮膜 (Cr50mg/m ²)	クロメート皮膜 (Cr50mg/m ²)	クロメート皮膜 (Cr50~80mg/m ²)	クロメート皮膜 (Cr80mg/m ²)	クロメート皮膜 (Cr50mg/m ²)
	(1 μm)	(1.4 μm)	(1.3 μm)	(1 μm)	(1 μm)
	Zn-11~13%Ni 合金 (20~30g/m ²)	Zn-11~13%Ni 合金 (20~30g/m ²)	Zn-11~13%Ni 合金 (20~30g/m ²)	Zn-11~13%Ni 合金 (20~30g/m ²)	Zn-11~13%Ni 合金 (20~30g/m ²)
	鋼板	鋼板	鋼板	鋼板	鋼板

図3 最近の自動車向有機複合被覆鋼板の種類³⁹⁾

物を併用したもの⁴⁵⁾、このイソシアネートを樹脂骨格に導入した、有機溶剤系のウレタン変性エポキシ樹脂を用いたもの⁴⁶⁾、ポリオールとイソシアネートを反応させた水分散系のポリウレタン樹脂⁴⁷⁾、2価フェノールとエピハロヒドリンとの重縮合による水分散系のポリヒドロキシポリエーテル樹脂⁴⁸⁾などが特許出願されている。これらの樹脂には、適宜シランカップリング剤、アミノ樹脂、ワックスなどの架橋剤的、潤滑剤的效果のある添加剤が併用されている。

(3)塗膜の通電性の確保：上層の皮膜は防錆性の機能のほかに、車体組立時の溶接適性、車体の塗装における上塗塗膜との密着性、および仕上がり塗面の外観性などの機能が要求される。上層のシリカ有機複合樹脂皮膜を構成する主要材料は、電気絶縁体である。したがって、皮膜中にどのようにして、通電回路を持たせるかがポイントになる。皮膜の構成成分、めっき鋼板の表面形状(凹凸)と皮膜の厚さとの関係などからの考慮が必要となる。新藤ら⁴⁶⁾は、電着塗膜の平滑性(クレーター、ゆず肌)に対して、皮膜中にポリアミド樹脂のような親水性(水可溶性)樹脂の併用が不可欠であるとしている。野村ら³⁷⁾も皮膜中の特殊化合物により、通電性が確保されると報告している。大岸ら⁴⁹⁾は、エポキシ樹脂の分子量効果について検討し、低分子量のものが吸水量が大きく、通電性が良好でクレーターの発生を抑制することを見出している。塩田ら⁵⁰⁾は、下層クロメート皮膜に少量の導電性顔料を併用することで、電着塗面の肌荒れ現象を解決している。

めっき鋼板の表面形状と皮膜の厚さとの関係も重要であるが、この辺りの研究報告は見当たらない。前出の図3による各社の皮膜構成、および文献から類推すると、およそ0.8~1.4 μmの範囲が好適のようである。

電気溶接性との関係について松田ら⁵¹⁾は、皮膜の厚さと電極-鋼板のアーク放電限界との関係を検討し、1.2 μm以上の膜厚になるとスパークが発生し、連続打点時の電極の損傷が激しくなること、皮膜組成的には、無機系(クロメート皮膜)の膜厚の影響が大きいこと、これは皮膜の機械的な破壊が小さく、熱的にも安定であることによると報告している。

以上のように低温硬化の制約条件のもとで設計されているシステムは、防錆鋼板として要求されるそれぞれの機能を満足させねばならない。防錆の面では、下層クロメート皮膜(有効Cr^{VI}量)と上層のシリカ有機複合樹脂皮膜の膜厚は、厚い方が有利である。一方、パウダリング性、電着適性、溶接性の面では、上、下層皮膜とも極力、薄い方が有利である。したがって、このあい矛盾する方向を両立させるための膜厚のバランスが、重要な鍵を握ることになる。また、上層皮膜中の好適なシリカの含有量は、各社とも、およそ10~50重量%の範囲であるが、防錆性と成形加工性、溶接性にかかわるシリカの量的関係は一致しない。したがって、皮膜中のシリカと有機樹脂との相互作用関係も、皮膜の性能を支配する要因となる。さらに、かなり狭い範囲で制限されている薄膜を、鋼板上に精度高く、均一に塗布する技術も重要である⁵²⁾⁵³⁾。

表 4 有機複合被覆鋼板の性能⁸⁵⁾

有機複合被覆鋼板の種類			薄 膜 型		厚 膜 型	
			(Ⅲ) タイプ	(Ⅱ) タイプ	(Ⅰ) タイプ	
鋼板の種類			Zn-Ni めっき鋼板		冷延鋼板	
皮膜条件	被覆処理の種類(上層皮膜) 上層皮膜硬化温度(°C)		シリカ・エポキシ複合皮膜 150>	Zn末・エポキシ導電性皮膜 250	Zn末・エポキシ導電性皮膜 270	
	皮膜膜厚(μm)	下 層 層	0.1> 1	0.1> 7	2.5 12.5	
性 能	被 覆 鋼 板	耐食	SST (1000h) CCT (200 C)	○ ○	○ △	× ×
		加工	円筒カップ絞り ドロピード	○ ○	○ △	△ ×
		溶接	連続打点数	5000	3000	1500
	電 着 鋼 板	密着	1次(20°C) 2次(40°C 温水 240h)	○ ○	○ ○	○ ○
		耐食	SST (1000h) CCT (100 C)	○ ○	○ ○	× ×
	電着・上塗鋼板	密着	1次(20°C) 2次(40°C 温水 240h)	○ ○	○ ○	○ ○
		耐食	SST (1000h) CCT (100 C)	○ ○	○ ○	× ×

電着塗料：エレクロン#9210, 20 μm(関西ペイント) 上塗塗料：アミラック#002, 30 μm(関西ペイント) SST：塩水噴霧試験 CCT：複合腐食試験(塩水噴霧(5%NaCl, 35°C, 4h)-乾燥(60°C, 2h)-湿潤(95%RH, 50°C, 2h) h：時間 C：サイクル

表4に図3に示した各世代別の有機複合被覆鋼板の性能の例を示す。

3. シリカ有機複合被覆鋼板システムの機構について

上述のように亜鉛めっき鋼板の表面処理剤、あるいは表面処理システムの一部として、微粒子状シリカの利用が有効であることが知られる。また、この微粒子状シリカは、カラープレコート鋼板の表面処理剤として注目されている塗布型クロメート処理剤の必須成分でもある。シリカ有機複合被覆鋼板の防錆的、塗膜密着的な機構については、この技術が比較的、最近になって発展してきたため、系統的に解明されるまでには至っていない。いずれにしても、この鋼板のすぐれた防錆効果は、亜鉛めっき鋼板、クロメート皮膜、シリカ有機複合樹脂皮膜による一体化した相互作用にもとづくものである。以下にこの技術のポイントであるシリカの性質、およびこの鋼板の防錆的、塗膜密着的な面で今までに分かっている内容について解説する。

3.1 けい素化合物の特徴と表面処理剤としての適用

図4に表面処理剤あるいは塗料材料として利用される、けい素化合物を系統的に示した。太枠で囲んだものが材料として利用される。シリコン樹脂は、他の化合物と化学構造が異なり、形成皮膜が非極性なため、金属のような極性の高い物質には密着性が悪い。また、皮膜の酸素透過性も著しく大きいことなどで、金属の表面処理剤としては使われていない。一方、他の化合物は、分子中に反応性に富むシラノール基(→Si-OH)あるいはアルコキシ基(→Si-OR)を有するために、極性の高い無機質あるいは金属材料などとの親和性が高く、また、官能基を有する有機化合物と反応させることができるなどの特徴があるため、表面処理剤としての適用例も

多い。

3.1.1 オルガノアルコキシシラン化合物の利用

いわゆるシランカップリング剤であって、分子内に2個以上の異なる反応性の有機基とアルコキシ基が、けい素に結合した構造を示し、被塗物体に対して有機質および無機質側に選択的に配向して、両者を結合させる架橋の機能がある⁵⁴⁾。防錆性の観点からは、この材料を金属表面に処理するか、あるいは塗料に混合して使用することによって、金属と塗膜との密着性(特に湿潤下での耐水密着性)、防錆性が向上するとの報告がいくつかある。耐水密着性については、たとえば、WALKER⁵⁵⁾⁻⁵⁷⁾の鉄、アルミニウムなどの金属板とエポキシ、ウレタン塗料、GETTINGら⁵⁸⁾の鉄、ステンレス鋼板とエポキシ接着剤、BOERIOら⁵⁹⁾の鉄、アルミニウム板とエポキシ接着剤などがある。彼らは、その界面について、XPS、AES、S-SIMS、ATRなどの機器により分析し、金属と塗膜との界面にシラン化合物、シロキサンポリマーあるいは、 $FeSiO^+$ 、 $CrSiO^+$ などの化合物が存在すると報告している。平松ら⁶⁰⁾は、シリカ分散亜鉛めっき鋼板とメラミン塗料との塗装系において、FT-IRの分析からカップリング剤が、めっき皮膜中のシリカと結合していると報告している。また、三代沢⁷⁾、原ら⁸⁾のシリカ有機複合樹脂による防錆効果、塩田ら⁶¹⁾の電気亜鉛めっき鋼板の防錆効果、仮屋園ら⁶²⁾のポリエチレン被覆鋼管の接着性効果などの報告がある。

3.1.2 微粒子状シリカの性質と利用

粒子径が100 nm以下の、いわゆる湿式シリカ(コロイダルシリカ)、乾式シリカ(フェウムドシリカ)と呼ばれる一群のけい素酸化物である。この微粒子状シリカは、粒子の表面積が $10^2 \sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$ と、通常の粒子の $10^{-4} \text{ m}^2/\text{g}$ に比べて著しく大きく、その挙動は、粒子表面の分子の性質に支配され、他の分子との吸着現象が大

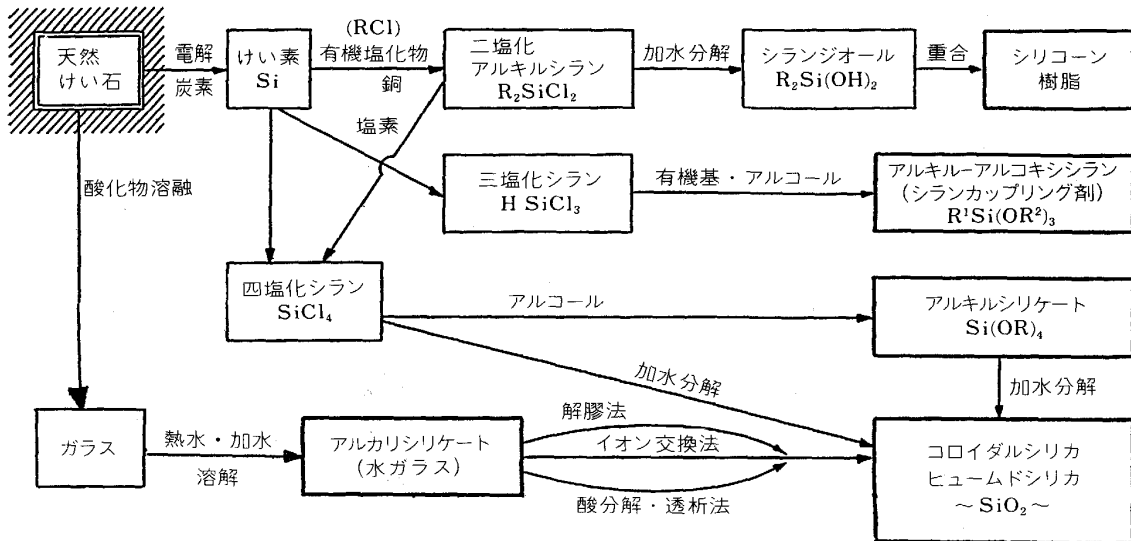


図4 天然鉱物資源と塗料原料の関係⁶⁾

きな特徴である⁶³⁾。粒子の表面は、シロキサン結合 ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) およびシラノール基 ($\text{Si}-\text{OH}$) から形成されていて、ルイス酸的性質とアルコール的性質の挙動を示す。等電点 (3~4) 以上では、 OH^- の吸着、および $\text{Si}-\text{O}^- \text{H}^+$ 基の解離により、負に帯電したアニオンとして存在する。pH 10.7 以上では、可溶性のシリカとなる。ルイス酸としての挙動から、ドナー性の分子 (OH^- , H_2O , NH_3 , ROH , RCOOH など) を強く吸着する。また、条件により金属陽イオンとのイオン交換により、キレート的な化合物を作る性質がある。湿式シリカ⁶⁴⁾と乾式シリカ⁶⁵⁾は、その製造方法の違いにより、粒子の形態、表面性状が異なる。また、乾式シリカには、粒子表面層のシラノール基をアルキル化した疎水性シリカ⁶⁶⁾がある。これらの粒子の主な特徴を記すと次のようになる。シラノール基の密度は、湿式でおよそ 5~6 個/ nm^2 、乾式で 2~3 個/ nm^2 、疎水性の乾式で <1 個/ nm^2 である。また、粒子の表面積と粒子径の関係から、湿式シリカは、その粒子内部にも表面積が存在することが確認されており、粒子は比較的ルーズな構造であること、一方、乾式シリカは緻密な構造を取っていることが分かっている。以上のことから湿式シリカは強い親水性と反応性を示すことが知られる。また、液体中での粒子の分散状態は、湿式では一次粒子状であるが、乾式では二次凝集粒子状で分散していることが分かっている。

以上のように微粒子状シリカは、その種類によって性質が異なる。したがって、これらの性質を考慮した応用技術を開発してゆくことが重要である。

金属表面処理剤としての利用は、シリカ粒子からの形成皮膜は不均質で、機械的強度がないため単独での使用例はほとんどない。既存の表面処理剤あるいは造膜剤と併用して、表面処理皮膜の形成助剤あるいは表面性状、界面性状などの改質剤的な利用、および前出のシリカ有機複合樹脂皮膜としての利用などが主なところである。

前者の例としては、クロメート系表面処理剤に適用して、防錆性と上塗塗膜の密着性を向上させる材料として利用されている。岡田ら⁶⁷⁾の無水クロム酸と湿式シリカによる塗布型処理剤、クリフフォードら⁶⁸⁾のクロム酸クロムと乾式シリカによる塗布型処理剤、石川ら⁶⁹⁾、奥村ら⁷⁰⁾の無水クロム酸と湿式シリカによる電解型処理剤などがある。このうち、クロム酸クロム-シリカ系の処理剤は、日本に技術導入され 1975 年以來、カラープレコート鋼板、大口径ラインパイプなどの表面処理剤として長い実績がある⁷¹⁾。

3.2 シリカ有機複合被覆鋼板の機構

3.2.1 クロメート皮膜

有機複合被覆鋼板は、鉄鋼メーカーの塗装ラインでプレコート鋼板として製造される。その表面処理剤は、めっきライン直結、高速処理、処理剤の公害対策、経済性の

点で塗布型のクロメートが主流である。この処理剤は上述したように、塗装下地性としての機能から、クロム酸クロムが主体で、その組成に適宜シリカ、りん酸、有機樹脂が併用される。この皮膜の構造、性質などについて、最近、多くの報告がなされている。三代沢ら⁴¹⁾は、この皮膜のシリカの効果について検討し、防錆性、上塗塗膜密着性はクロメート皮膜の造膜温度に依存すること、シリカ成分が皮膜の表面層側に配向していること、極性力成分の表面エネルギーが大きく、上塗塗膜との密着性に関与すること、防錆性に有効な Cr^{VI} の保持性が良く、その機構は XPS の測定から、ノンシリカ型に比べて、皮膜のオール化からオキシ化への変換が抑制されることによること、クロメート皮膜特有な現象の経時による皮膜表面の非極性化 (水濡性の低下) が抑制され、安定した上塗塗膜密着性が得られることを明らかにしている。同様に八内ら⁷²⁾、仲澤ら⁷³⁾ (無水クロム酸、りん酸系) もシリカが表面層に配向し、親水性の付与と極性力成分の表面エネルギーが大きくなることを確認している。石川ら⁶⁹⁾は、電解クロメート処理においても、シリカを併用することで皮膜中にシリカが共析して防錆性が向上することを見出し、その理由は皮膜中の Cr^{VI} の含有量が高いこと、シリカと Cr^{VI} は皮膜の表面層に配向していることを確認している。また、奥村ら⁷⁰⁾もシリカの併用により上塗塗膜との密着性が向上すると報告している。

このようにクロメート皮膜に対して、シリカは効果的であるが、有機複合被覆鋼板の設計に当たっては、前出の 2.2.3 項記載の Cr^{VI} の皮膜外への溶出の問題を念頭において、シリカ、りん酸、有機樹脂を適宜利用した皮膜設計がなされている。

3.2.2 シリカ有機複合樹脂皮膜

この皮膜はすでに記載したように、組成的には有機樹脂、シリカ、シランカップリング剤などが組み合わさっていて複雑である。したがって、それぞれの材料の性質に応じた相互作用効果と、めっき鋼板を含めたシステムとして考察する必要がある。最近、自動車向け有機複合

表 5 シリカ有機複合樹脂皮膜の性質を支配する要因

要 因	項 目	防錆性	上塗塗膜密着性	通電性
シリカ	湿式、乾式	—	—	—
	シリカ量	○(10~50%)	○(~40%)	—
	粒子径	○(小)	—	—
	親水、疎水	○(親水)	—	○(親水)
有機樹脂	シラノール密度	○(大)	—	—
	シリカ配向性	○(金属面)	○(塗膜表面)	—
	親水、疎水	—	—	○(親水)
皮膜物性	水系、溶剤系	—	—	—
	分子量	○(大)	—	○(小)
	皮膜膜厚	○(耐 O_2 , H_2O)	○(極性)	—
	亜鉛めっき鋼材の種類	○(大)	—	○(小)
		○(Zn・Ni)	—	—

○効果があると報告されているもの

被覆鋼板を中心とした樹脂皮膜の効果について、多くの研究報告が見当たる。要因別にその効果をまとめると表5のようになる。以下にそれぞれの要因について報告されている文献を紹介する。

(1)防錆性:三代沢ら⁷⁴⁾は、皮膜中のシリカの効果について検討し、シリカ量は20~50%範囲が良好であり、その要因は皮膜および金属と皮膜との界面の分析(XMA, XPS)、および皮膜はく離金属面の腐食電流密度の測定から、皮膜中のシリカ成分が、金属表面層側に選択的に配向して、バリア層を形成していること、シリカのシラノール基と金属表面の成分(含クロレート皮膜表面)とが強く結合しているとしている。また、この皮膜は腐食反応の因子である酸素、水の透過抑制効果を示すことが確認されている⁷⁵⁾。同様に三木ら⁷⁶⁾も皮膜の透水性の阻止効果を確認している。藤井ら⁷⁷⁾は、皮膜の厚さ1.5 μm の系について、皮膜を2分割(0.75 μm +0.75 μm)し、一方をシリカ含有皮膜として、その複層効果について検討している。その結果、下層にシリカ含有皮膜を施すことによって、防錆性が向上することを見出している。シリカの種類、粒子表面の特性との関係について、金井ら⁷⁸⁾は、粒子径の小さいもの、粒子表面のシラノール基密度の大きいものが良好であるとしている。同様に三木ら⁷⁶⁾も粒子径の小さいものが有効であると報告している。有機樹脂の種類については、つぎのような研究がある。高尾ら⁷⁹⁾は、エポキシ樹脂系で親水性(極性の高い)の樹脂、金井ら⁸⁰⁾は、アクリル樹脂系で極性の高い樹脂、三代沢ら⁸¹⁾は、官能基を有する樹脂、大岸ら⁴⁹⁾は、高分子量のエポキシ樹脂などが効果的であると報告している。皮膜の電気抵抗性の関係について、塩田ら³⁴⁾は、塗装鋼板のインピーダンスを測定し、膜厚15 μm の厚膜型の有機複合被覆鋼板(冷延鋼板ベース)と比較した結果、1 μm の薄膜にもかかわらず、数百倍の抵抗値が得られた。また、各種の亜鉛めっき鋼板での効果と、その防錆性の要因について検討した報告がある。塩田ら⁴³⁾、壁屋ら³⁸⁾は、EZN, EG, GAなどの有機複合被覆鋼板において、EZN系がすぐれた防錆性を示すこと、これは未塗装の亜鉛めっき鋼板の防錆性に相関すると報告している。藤井ら⁷⁷⁾は、錆の発生部分にシリカが濃化していることから、シリカ-亜鉛からなる皮膜が防錆の効果を示すこと、高尾ら⁷⁹⁾は、腐食生成物がノンシリカ系皮膜より生成したものと組成的に異なる(ZnOがない)ことから、ある種の腐食生成物が効果を示すこと、三木ら⁷⁶⁾は、溶出したシリカが亜鉛の水和物と共析してバリア皮膜を形成するとし、窪田ら⁸²⁾は、シリカにより腐食抑止効果のある水酸化亜鉛の生成が促進されること、および溶解した SiO_3^{2-} イオンの皮膜形成による防錆効果であると推測している。また、吉見ら⁸³⁾は、電着塗装系での耐孔あき性について、りん酸亜鉛処理したEZN, EG, GA,

EZAのめっき鋼板と比較した結果、EZN系の有機複合被覆鋼板が卓越した効果を示すことを認め、これはめっき鋼板と皮膜との相剋効果によるとしている。

(2)上塗塗膜密着性:三代沢ら⁷⁴⁾は、シリカ-アクリル複合樹脂皮膜の表面について、表面エネルギーの測定、およびXPSによる表面分析の結果、皮膜中のシリカ量の増加にともなって、皮膜表面の極性力成分の表面エネルギーが大きくなること、その因子は皮膜表面に露出したシリカであることを見出している。これらの要因が上塗塗膜の密着性に寄与していると報告している。和泉ら⁸⁴⁾は、アクリル共重合体皮膜のモノマー組成との関係について検討し、耐水密着性にはメチルメタクリレートが関係すると報告している。

以上のように、いろいろな角度からその機構について研究されているが、今後の課題として、塗膜と金属との界面の状態あるいは挙動について解明する必要がある。また、塗膜下腐食現象としてとらえた場合に、1 μm の薄膜の挙動を把握する適切な分析手法の選択、あるいは、その手法の開発が差し当たって急がれると思われる。

4. あとがき

自動車の防錆処理を中心にして、シリカを利用した表面処理技術について解説した。表面処理の分野は、すべての金属に通じる基礎技術であり、軽薄短小から重厚長大までの広い範囲を受け持っている。したがって、それぞれのニーズに合わせた材料、適用技術、評価技術の開発が重要となる。冒頭にも記したように、製品の高品質化、生産の合理化は、今後ますます進展してゆく。たとえば、自動車の分野でも、現在のポストコートシステムからプレコート化鋼板へと変わってゆく可能性もある^{86)~89)}。新しい材料あるいは技術を開発するためには、それぞれの専門分野のメーカーの共同作業が不可欠な要素となってくるとと思われる。本稿での有機複合被覆鋼板の開発は、まさにその良い例である。環境保全の立場から、塗装による表面処理が重要視されると思われるが、的確な評価技術の開発が急務であると考えられる。

文 献

- 1) 日刊鉄鋼新聞(平成2年7月19日)
- 2) 日刊日本金属通信(1990年9月17日)
- 3) 日経ニューマテリアルズ(1990年12月24日号), p. 10
- 4) 前田靖治, 鈴木 勝, 今井 勉, 出口武典, 片山喜一郎: 日新製鋼技報(1984) 51, p. 39
- 5) 安原清忠: 軽金属, 40(1990), p. 753
- 6) 三代沢良明: 塗装工学, 20(1985), p. 342
- 7) 三代沢良明: 特公昭 54-34406, 特公昭 54-37005
- 8) 原 富啓, 小川正浩, 山下正明: 日本鋼管技報(1981) 91, p. 28
- 9) 小川正浩, 塚田雅一: 日本鋼管技報(1982) 95, p. 126
- 10) 松田 明, 吉原敬久, 宮地一明, 善本 毅, 安永久雄, 本庄 徹: 川崎製鉄技報, 16(1984), p. 328
- 11) 高杉政志, 渡辺秋男, 岡 襄二: 鉄と鋼, 71(1985), S462

- 12) 堺 裕彦, 三木賢二, 中元忠繁, 中村雅哉, 宮本一史:
R & D 神戸製鋼技報, **40** (1990) 3, p. 93
- 13) 伊木田孝夫, 内田和子, 横山雅俊, 出口武典: 日新製鋼技報 (1985) 52, p. 76
- 14) 林 豊, 新井哲三: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 918
- 15) 大村 勝, 堀 伸次: 日本鋼管技報 (1986) 113, p. 84
- 16) 和泉圭二, 伊木田孝夫, 出口武典: 鉄と鋼, **71** (1985), S1235
- 17) 川西義博, 鈴木信和: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 682
- 18) 鶴田光男, 保科和宏: 色材, **54** (1981), p. 706
- 19) 岡 襄二: 自動車技術, **37** (1983), p. 876
- 20) 原 富啓: 実務表面技術, **32** (1985), p. 26
- 21) 北山 実: 第 106-107 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1985), p. 101
- 22) 安谷屋武志: 材料技術, **7** (1989), p. 309
- 23) 日経ニューマテリアルズ (1989年2月20日号), p. 56
- 24) 市田敏郎: 塗装技術, **23** (1984), p. 93
- 25) 新藤芳雄: 実務表面技術, **32** (1985), p. 304
- 26) 佐藤 章, 古林 忠, 平野宏和: 日産技報 (1986) 22, p. 149
- 27) T. MOTTATE: Proc. the International Conference (GALVATECH '89) Tokyo (1989), p. 625
- 28) 塩田俊明: 塗装工学, **25** (1990), p. 422
- 29) 山本辰次郎, 西川俊雄: 防錆管理, **22** (1978), p. 23
- 30) 新藤芳雄, 岡 襄二, 米野 実, 江島瑞男, 山田有信: 製鉄研究 (1984) 315, p. 25
- 31) 奥田秀男, 猪野信吾, 松井 要, 能見亮一, 松尾左千夫: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 87
- 32) 津川俊一, 毛利泰三, 細田 博, 小林 繁, 市田敏郎: 川崎製鉄技報, **16** (1984), p. 88
- 33) 山下正明, 江夏 亮, 安谷屋武志, 原 富啓: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1038
- 34) 花畑浩喜, 塩田俊明, 伊藤真樹, 坂東直紀, 吉田松夫: 住友金属, **40** (1988), p. 345
- 35) 渡辺 勉, 山下正明, 窪田隆広, 松田恭典, 相川 誠, 西村 豊: NKK 技報 (1989) 127, p. 107
- 36) 大和康二, 市田敏郎, 入江敏夫: 川崎製鉄技報, **21** (1989), p. 216
- 37) 野村伸吾, 堺 裕彦, 中村寛司: R & D 神戸製鋼技報, **39** (1989) 1, p. 6
- 38) 壁屋元生, 新藤芳雄: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 639
- 39) T. WATANABE, Y. SHINDOU, T. SHIOTA, K. YAMATO and S. NOMURA: Proc. the International Conference (GALVATECH '89) Tokyo (1989), p. 80
- 40) 三代沢良明: 塗料の研究 (1989) 116, p. 7
- 41) 三代沢良明, 小沢一彦: 第 73 回講演大会要旨集 (金属表面技術協会編) (1986), p. 160
- 42) 窪田隆広, 吉見直人, 山下正明, 渡辺 勉: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 641
- 43) 塩田俊明, 若野 茂, 吉川幸広: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 643
- 44) 島津 隆, 壁屋元生, 新藤芳雄: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 1649
- 45) 安谷屋武志, 山下正明, 江夏 亮: 特開昭 63-22637
- 46) 新藤芳雄, 壁屋元生: 特開昭 63-35798
- 47) 野村伸吾, 堺 裕彦, 山本悦雄: 特開昭 62-289274
- 48) 伊藤真樹, 塩田俊明, 川口英夫, 花畑浩喜: 特開昭 64-80522
- 49) 大岸英雄, 安田 顕, 大和康二, 恒川裕志: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 640
- 50) 塩田俊明, 伊藤真樹, 福井清之, 坂東直紀, 花畑浩喜, 吉田松夫: 鉄と鋼, **62** (1987), S1157
- 51) 松田恭典, 樺澤真事, 窪田隆広, 山下正明: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 1510
- 52) 安谷屋武志, 山下正明, 樺澤真事, 片山俊毅, 相川 誠, 西村 豊: 日本鋼管技報 (1987) 118, p. 8
- 53) 伴 誠二, 小宮幸久: R & D 神戸製鋼技報, **39** (1989) 1, p. 10
- 54) 吉岡 博: 色材, **59** (1986), p. 176
- 55) P. WALKER: J. Oil. Col. Chem. Assoc., **65** (1982), p. 415
- 56) P. WALKER: 同上, **66** (1983), p. 188
- 57) P. WALKER: J. Coatings. Technol., **52** (1980), 670, p. 49
- 58) M. GETTINGS and A. T. KINLOCK: Sur. Interface Anal., **1** (1979), p. 189
- 59) F. J. BOERIO, C. A. COSSELIN, J. W. WILLIAMS, R. G. DILLINGHAM and J. M. BURKSTRAND: Polm. Sci. Technol., **27** (1985), p. 171
- 60) 平松 実, 川崎仁士, 小見 崇, 中山 豊: 金属表面技術, **38** (1987), p. 12
- 61) 塩田俊明, 若野 茂, 松尾左千夫, 垣内恒雄: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 1672
- 62) 仮屋園義久, 鈴木和幸, 大槻富有彦, 加藤弘忠: 鉄と鋼, **61** (1986), S1320
- 63) 近藤精一: 表面, **28** (1990), p. 953
- 64) 新しい工業材料の科学, シリカとアルミナ (永井彰一郎編) (1967), p. 59 [金原出版]
- 65) 城野博州: 色材, **61** (1988), p. 614
- 66) H. FERCH: 塗装と塗料 (1979) 312, p. 35
- 67) 岡田秀弥, 田村秀夫: 特公昭 42-14050
- 68) クリップフォード, ユーリン, ケネス: 特公昭 45-38891
- 69) 石川智香子, 本庄 徹, 大和康二: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 1559
- 70) 奥村和生, 三木政一, 降矢 喬: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 1560
- 71) 門宮富士雄: 塗装と塗料 (1976) 270, p. 55
- 72) 八内昭博, 薄木智亮, 塩田俊明, 西原 実: 鉄と鋼, **61** (1986), S1313
- 73) 仲澤真人, 米野 実: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 115
- 74) 三代沢良明, 小沢一彦, 浮田悦治: 第 69 回講演大会要旨集 (金属表面技術協会編) (1984), p. 100
- 75) 三代沢良明: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 629
- 76) 三木賢二, 中元忠繁, 三木政一, 堀場威和夫, 堺 裕彦: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 633
- 77) 藤井史郎, 平 武敏, 新藤芳雄: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 643
- 78) 金井 洋, 木村泰一, 上野長治, 岡 襄二: 鉄と鋼, **62** (1987), S427
- 79) 高尾研治, 大岸英夫, 木村 肇: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 1648
- 80) 金井 洋, 木村泰一, 上野長治, 岡 襄二: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 706
- 81) 三代沢良明, 浮田悦治, 小沢一彦: 第 2 回無機高分子研究討論会要旨集 (1983), p. 67
- 82) 窪田隆広, 山下正明, 渡辺豊文: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 637
- 83) 吉見直人, 窪田隆広, 山下正明, 渡辺 勉: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 642
- 84) 和泉圭二, 武津博文, 田中英敏, 内田幸夫: 材料とプロセス, **4** (1991), p. 645
- 85) 三代沢良明: 塗装技術, **29** (1990), p. 148
- 86) Coil Coating Supplement (1988年5月), p. 21
- 87) M. KUCHENBECKER: NCCA Fall Meeting Report (1988), p. 12
- 88) M. CHERAULT: ECCA General Meeting Report (1990)
- 89) E. MAZE: XVIth International Conference in Organic Coating Science and Technology (1990), p. 200