

## 討21 亜鉛系めっき鋼板の塗膜密着性

住友金属工業(株) 中央技術研究所

若野 茂 西原 実

迫田章人 渋谷敦義

### I 緒言

北米・北欧における冬期の融雪剤散布は自動車車体の腐食激化をもたらし、車体の防錆力向上は社会的要求となっている。これに対し、自動車メーカーは構造の見直し、塗装系の改良あるいは防錆鋼板の採用などの対策を行なっている<sup>1)</sup>。さらに最近では、内側からの穴あき10年、外面さび5年といった防錆目標が言われており、新表面処理鋼板の開発が強く望まれている。外面さび対策として車体外面に表面処理面(めっき面)を適用する場合耐食性ととも塗膜密着性が重要になっている。亜鉛めっき鋼板は塗膜密着性が劣り、特にプライマーとしてカチオン電着塗膜を使用する場合問題となる。本報ではカチオン電着の場合について以下の項目について検討したので報告する。

- (1) 評価試験方法による塗膜密着性の差異
- (2) めっき皮膜の改良による塗膜密着性の向上
- (3) リン酸塩処理剤の改良による塗膜密着性の向上
- (4) 塗膜密着性劣化因子の推定

### II 評価試験方法による塗膜密着性の差異

電気亜鉛めっき鋼板(EG)、合金化溶解亜鉛めっき鋼板(GA)及び冷延鋼板(CR)に市販の浸漬タイプのリン酸亜鉛処理を施し、次いでトータル膜厚が約80 $\mu$ mになるように自動車用のカチオン電着塗装、メラミンアルキッド系の中・上塗り塗装を行ない試験に供した。図1に見るようにCRの塗膜密着性はすべての試験において非常に良好である。しかし、EG、GAは塗装ままや塩水浸漬時にはCRと同様に良好であるが、温水浸漬後や熱サイクル後の塗膜密着性は劣っている。これは伊藤らの結果<sup>2)</sup>に一致する。

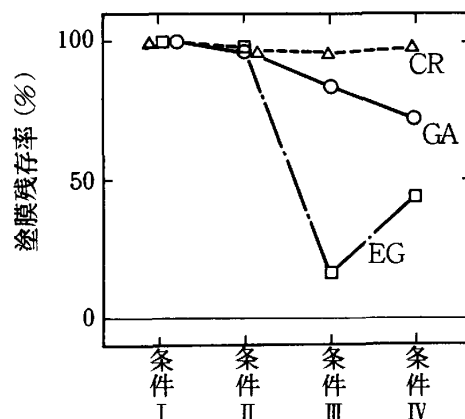


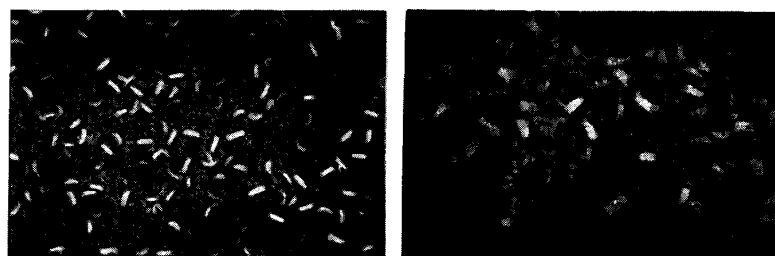
図1. 各種条件での塗膜密着性

条件I: 塗装まま  
 条件II: 5%NaCl 70°C×96hr 後  
 条件III: イオン交換水 50°C×240hr 後  
 条件IV: 100°C×8hr 加熱+50°C×16hr 湿潤 5サイクル後

### III めっき皮膜の改良による塗膜密着性の向上

亜鉛系めっき鋼板と冷延鋼板を比較すると、化成結晶の組成が異なる。つまり冷延鋼板上には鋼の溶解によりFeイオンが化成結晶に供給されるためPhosphophyllite:  $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  を含んだ化成結晶が析出する。一方、亜鉛系めっき鋼板ではFeイオン供給がないためHopeite:  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  しか析出しない。このことからFe-Zn系合金めっき中のFe含有量と化成組成(P/P+H)及び塗膜密着性の関係を調査し、図2のような結果を得た。Fe含有量が30%を超えるとリン酸鉄・亜鉛結晶の析出が認められ、それに対応して3コート塗膜の密着性も著しく向上している。したがって、亜鉛リッチな防食層の上にFeリッチなFe-Zn合金めっきを施すことにより塗膜密着性が向上することになる。なお化成組成のPは $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ の(100)面、Hは $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ の(020)面のX線回折強度を表わしている。FeリッチなFe-Zn合金めっき層を上層に施す場合、重要になるのがめっき目付量である。多過ぎると赤錆発生に進みやすく、少な過ぎると化成組成改善に対して効果が

なくなる。したがって、最少必要の目付量を決める必要がある。またこの目付量は下層のめっき種によっても影響を受ける。FeリッチなFe-Zn合金めっき中に微量のSn添加は、化成結晶形態を写真1のように変化させ、塗膜密着性を一層安定にする<sup>4)</sup>。しかも、目付量の低減にも効果を有している。



(a) Fe-Zn系 (b) Fe-Zn-Sn系  
写真1. Fe-Zn合金めっきへのSn添加と化成結晶

2層めっきとは異なるが、めっき後クロメート処理を施したり、めっき母材である冷延鋼板の表面粗度を変化させることによっても塗膜密着性を向上させることができる。

#### IV 化成処理剤の改良による塗膜密着性の向上

めっき鋼板の塗膜密着性はHopeite結晶の耐アルカリ性がPhosphophyllite結晶より劣ることに帰因して劣っているとされている<sup>5)</sup>。しかし、同一ロットの亜鉛めっき鋼板に異なるチャンスで化成処理、塗装を行ない塗膜密着性を評価すると、良好な場合と劣悪な場合がある。この場合の化成組成をX線回折法にて調べると、ともにHopeiteのみであった。このことからHopeite結晶の耐アルカリ性以外にも塗膜密着性劣化因子が考えられる。そこで化成剤の改良によりHopeite結晶の改質を試みた。

従来の自動車用浸漬タイプ化成処理剤は $ClO_3$ 系であるが、これの他成分は同一でF系にした処理剤Bとさらに改良したF系処理剤Cにて化成処理し、カチオン電着、中・上塗り塗装し、温水2次密着性を2mmマスゴバン目テストにて評価した。結果を図3に示す。 $ClO_3$ 系化成剤(A)はCRでは良好な塗膜密着性を示しているが、めっき鋼板では大きく劣った塗膜密着性となっている。F系化成剤(B)では大幅に塗膜密着性が改善され、90%以上の塗膜残存率を示す。さらに、改良したF系化成剤(C)では、すべての鋼種において安定した塗膜密着性を示す。これらの化成結晶を写真2に示す。F系化成剤による化成結晶は $ClO_3$ 系の化成結晶より微細化するが、X線回折法による組成分析では、めっき鋼板はHopeiteのみである。また、図4に見るようにpH13のNaOH水溶液中での化成皮膜溶解挙動を比較するとF系化成処理を行った方がやや小さい溶解量を示すが、塗膜密着性との相関は認められなかった。

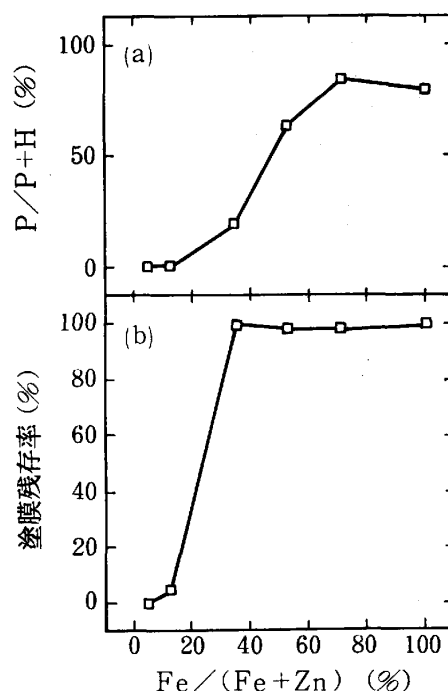


図2. Fe-Zn合金めっき中のFe量と(a)化成組成と(b)塗膜密着性の関係 (イオン交換水50°C×240hr後)

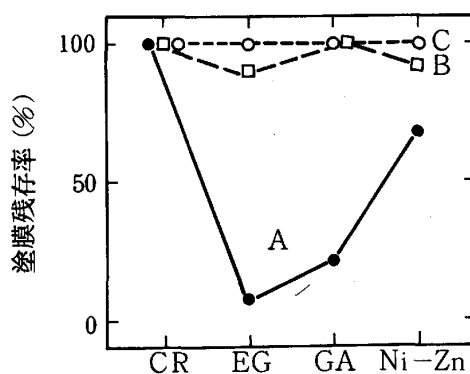
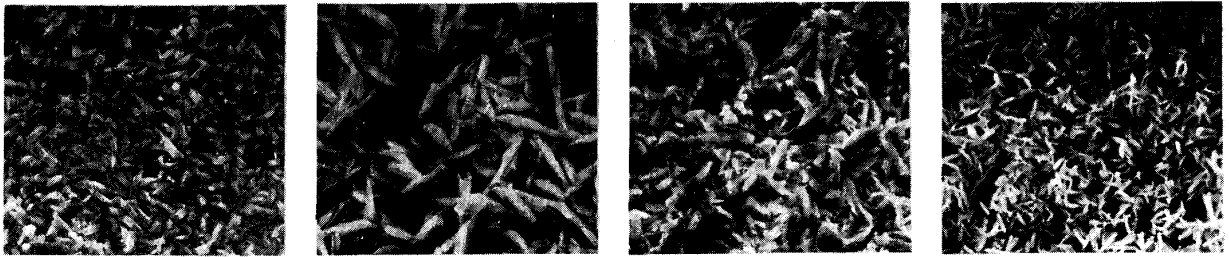


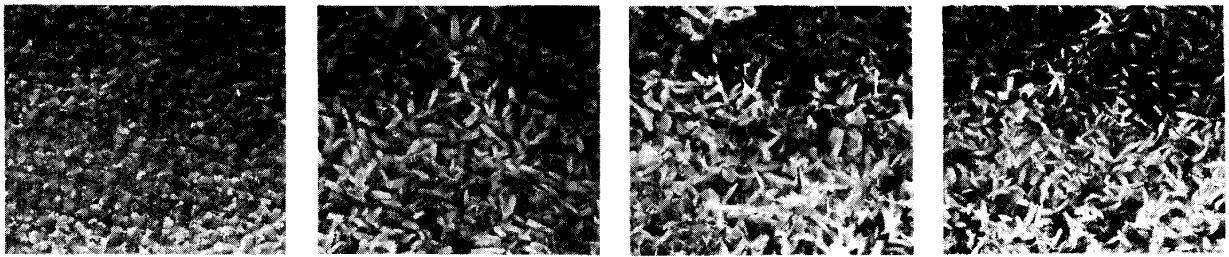
図3. 化成処理剤による塗膜密着性の改良 (イオン交換水40°C×240hr)

化成剤A:  $ClO_3$ 系  
化成剤B: F系(I)  
化成剤C: F系(II)



(a) 冷延鋼板 (b) 電気亜鉛めっき (c) 合金化溶融亜鉛めっき (d) Ni-Zn 合金めっき

写真1. ClO<sub>3</sub>系化成剤による化成結晶



(a) 冷延鋼板 (b) 電気亜鉛めっき (c) 合金化溶融亜鉛めっき (d) Ni-Zn 合金めっき

写真2. 改良タイプF系化成剤による化成結晶

次に、化成皮膜と耐食性との関係をカチオン塗装での耐ブリストー性及び耐穴あき性で調査した。結果を図5に示すように、化成結晶による影響は認められず、鋼種による差の方がはるかに大きい。

さらに、カチオン塗装時の塗膜欠陥発生<sup>6)</sup>への効果についても調査したが、効果は認められなかった。

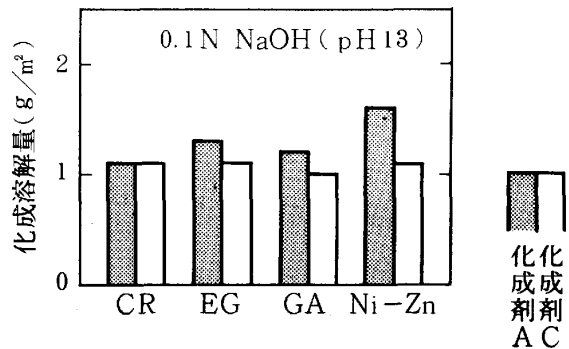


図4. 鋼板上の化成皮膜のアルカリ溶解性 (5分間)

V 塗膜密着性劣化因子の推定

カチオン電着時の界面pHに近いpH13での鋼板上の化成皮膜の溶解性を図4に示したが、図6にめっき層の同pHでの溶解性を示す。めっき鋼板は溶解するが溶解量と塗膜密着性との相関は認めにくい。以上のことから従来から言われている化成皮膜やめっき層のアルカリ溶解性以外に塗膜密着性劣化の主因子が存在すると考えられる。そこで化成結晶の大きさに着目して検討した。供試材としてEGを用いて、前述の化成剤A、Cと化成剤AからNiイオンを抜いた化成剤Dで

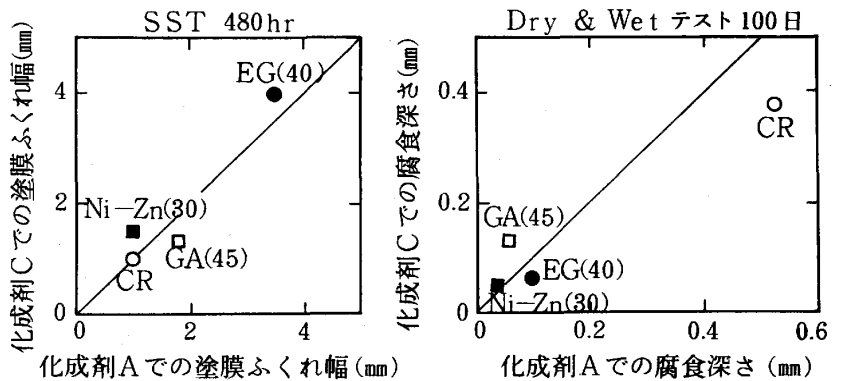


図5. 化成剤と耐食性の関係  
(図中の( )内はめっき目付量: g/m²)

浸漬化成処理を行い化成結晶の大きさを変えた。化成結晶は $C \ll A \ll D$ の順で大きく、X線回折法による化成結晶組成はHopeiteのみであった。これらの3コート塗装時の温水密着性は図7に示すように、化成結晶の大きいD処理材が著しく劣った。

クロースタット法により求めた微分容量は表面積に比例することから<sup>7)</sup>、化成処理材の微分容量は化成皮膜のPorosityに比例していると考えられる。単位化成付着量当りの微分容量( $Cd/Cw$ )は化成皮膜の空隙率に相当する。図7に見るように塗膜密着性と相関があり、化成皮膜の空隙率への吸水が化成結晶をもろくし塗膜密着劣化をもたらしていると考えられる。

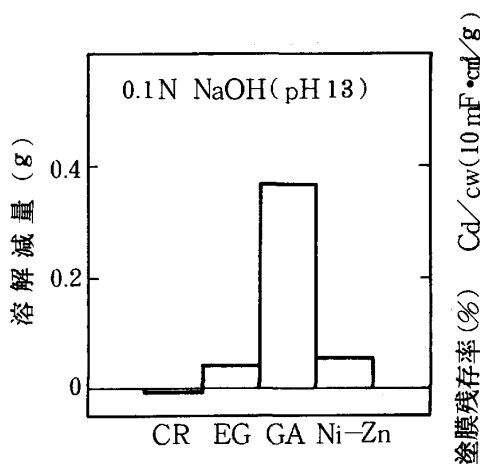


図6. 各種鋼板のアルカリ溶解性 (35°C, 4 hr)

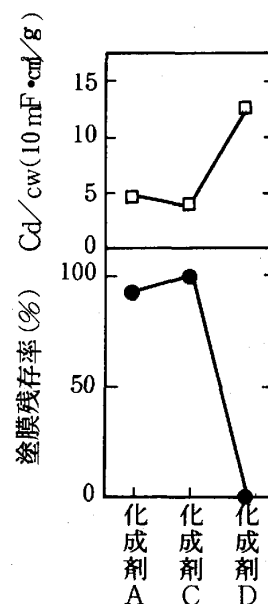


図7. 化成皮膜の空隙率と塗膜密着性

## VI 結言

めっき面の自動車車体外面への適用は、Zn系めっき鋼板の塗膜密着性を一層重要な要求性能にしている。塗膜密着性は評価方法により異なる結果をもたらす温水浸漬によるテストが最も劣化させる。

塗膜密着性は耐食性を目的とした防食層の上にFeリッチなFe-Zn合金めっきを行ったり、化成剤の改良により向上させることができる。FeリッチなFe-Zn合金めっき層を利用する場合、耐赤錆性や耐ブリストア性の面からも目付量の選択が重要になる。めっき層へのSnの微量添加は目付量の低減や塗膜密着性の安定化に効果を有している。また合金めっきに発生しやすいカチオン電着塗膜欠陥の抑制にも効果がある。化成剤の改良による場合、Feリッチ層は必要としないがカチオン電着塗膜欠陥の抑制力はなく、合金めっきにおいて塗膜欠陥の発生しないカチオン電着塗料の開発が望まれる。めっき鋼板の塗膜密着性劣化は、化成結晶やめっき層の耐アルカリ性が支配的因子と考えるより化成皮膜の物理的物質、つまり塗装時の化成皮膜への吸水や結晶の微細化がもたらす接触面積が支配因子と推定される。今後、さらにデータ蓄積を行い確認したい。

## 文献

- 1) 鶴田ら：色材, 54(1981)11, p.706
- 2) 伊藤ら：鉄と鋼, 69(1983)5, S 461
- 3) 小嶋ら：鉄と鋼, 66(1980)7, p.924
- 4) 若野ら：鉄と鋼, 69(1983)5, S 339
- 5) 前田ら：防食技術, 31(1982)4, p.268
- 6) G.W. Froman et al: Proceeding of ASM-ADDRG International Conference (1983) p.315
- 7) 佐藤：防食技術, 28(1979), p.130