

討22 電着塗装鋼板の耐水密着性の支配因子と密着性の迅速評価

新日本製鉄(株)第一技術研究所 ○前田重義 山本正弘
浅井恒敏 朝野秀次郎

1. 緒言

飛石等による塗膜疵を起点として生じる自動車のスキヤブ腐食は、塗装板を温水に浸漬した後の基盤目セロテープ剝離試験(以下耐水密着性と称す)と対応することが経験的に知られている。この耐水密着試験は外部応力に対する塗膜の応力緩和能を直接反映するものだけに、下地と塗膜との界面接着力だけでは決まらず、これが問題を複雑にしている。従ってこれまで耐水密着性に影響する因子として、電着塗装時の塗料析出pHと下地の溶解¹⁾、リン酸塩結晶の形態²⁾や耐アルカリ性¹⁾³⁾、塗膜浸透圧⁴⁾、吸水性⁵⁾など多くの因子が報告されている。一方耐水密着性の評価には長時間を要するという実用上の難点がある。ここでは電着時の界面の化学変化が密着性に最も影響するとの観点から、密着性に対する下地の影響を明らかにし、これに基づき素材の耐水密着性の迅速評価法について検討した。

2. 実験方法

2.1 カチオン電着時の界面の解析

カチオン電着塗料の電析反応は(1)式に示す反応式で表わされる。この時の臨界OH⁻濃度を、定電流電着に於ける析出の臨界時間を測定することによって(2)式によって推定した。



$$C_{\text{OH}^-} = C_0 + \frac{2 i_0 \sqrt{T_c}}{F \sqrt{\pi D}} \quad (2)$$

ここで i_0 電流密度、 T_c : 析出臨界時間、 C_0 : 電解前のOH⁻濃度、 D : OH⁻イオンの拡散係数($\approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$)である。 $C_{\text{OH}^-} \gg C_0$ のとき、 $i_0 \sqrt{T_c} = K$ (一定)の関係が成り立つ。

2.2 供試材

冷延鋼板(SP)、熔融亜鉛メッキ鋼板(GI、目付量: $90 \text{ g}/\text{m}^2$)、合金化亜鉛メッキ鋼板(AS、目付量: $45 \text{ g}/\text{m}^2$)、Zn-Fe系合金メッキ鋼板(E3、E4、目付量: $20 \text{ g}/\text{m}^2$)、Zn-Ni系合金メッキ鋼板(E6、E7、 $20 \text{ g}/\text{m}^2$)、Zn-Ni-Fe系合金メッキ鋼板(E1、E2、E5、 $20 \text{ g}/\text{m}^2$)の10種。

2.3 リン酸塩処理

市販の処理浴(日本パーカーライジング社製Bt3030、Bt3004、日本ペイント社製SD2000)を用いた。

2.3 耐水密着試験

市販のカチオン電着塗料(パワトップU-30)を通常の設定電圧法(170V、3分間)にて膜厚 20μ になるよう塗装した後、アルキッド系塗料を中塗り及び上塗り塗装した。膜厚はそれぞれ 35μ である。塗装サンプルは40℃の温水に10日間浸漬し、上げた後ただちにナイフで基盤目を入れ、セロテープ剝離試験に供した。密着性は剝離面積あるいは5段階評価にて行なった。なお塗料の析出pHの影響を見る目的で、試作された低pH析出型塗料も併せて用いた。

2.4 電着塗膜内溶出Zn、P量の測定

塗膜内の下地の溶解量を測定するため、電着塗装のままの塗膜(焼付前)を溶剤(MEK)で剥がし、有機物を分解後、ZnおよびPの量を原子吸光法並びに吸光光度法で測定した。

2.5 電着時のリン酸皮膜のピンホール測定

電着時間を変えて電着した後、塗膜を同様に剝離し、硫酸銅溶液に浸漬することによりリン酸塩皮膜

の欠陥に銅を析出させSEMで観察した。

3. 実験結果と考察

3.1 カチオン電着塗料の析出 pH

図1は電流密度 (i_0) と析出臨界時間 (T_c) との関係を示したもので、冷延鋼板 (SP, 化成処理なし) では $i_0 \sim 1/\sqrt{T_c}$ との間に直線関係があり、(2)式の成立することを示す。溶融亜鉛メッキ鋼板 (GI, 同上) では高電流密度で直線からのずれが認められる。これは後述するように亜鉛が一部アルカリ溶解するためである。直線の勾配から界面の析出 pH が推定できる。各種の原板について計算した結果を表1に示した。これから塗料の析出 pH は下地の種類によらず、約 pH 12 であり、析出 pH が塗料の性質 (電離アミノ基の濃度) で決まることを示している。この析出 pH がほぼ妥当な値であることを、pH メーターによる実測値と対比して図2に示した。

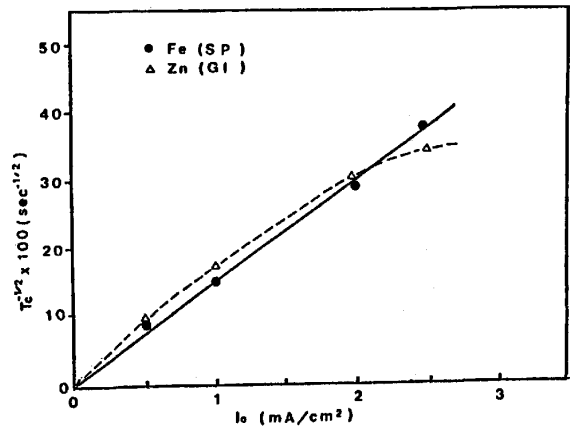


Fig. 1. Relation between the inverse of square root critical time ($1/\sqrt{T_c}$) and current density (i_0) for SP and GI.

Table 1 $i_0 \sqrt{T_c}$ and the calculated critical pH for deposition.

		E 1	E 2	E 3	E 4	E 5	E 6	E 7	GI	AS	SP
Substrates	$i_0 \sqrt{T_c}$	7.69	7.14	7.14	7.40	6.89	6.89	7.14	6.06 (7.14)	6.25	6.67
	calculated pH	12.10	12.07	12.07	12.09	12.06	12.06	12.07	12.00 (12.07)	12.02	12.04

3.2 原板のアルカリ溶解性と耐水密着性

カチオン電着時に被塗物界面が pH 12 程度の高アルカリ性になると、当然下地並びにリン酸塩皮膜の溶解が起ることが予想されるが、このことはすでに以前より知られている。温水浸漬による塗膜剥離は水が浸透することによって起り、かつ塗膜下界面に電解質が存在すると浸透圧によって水の浸入を促進するから⁷⁾、下地がアルカリ溶解しやすいものほど塗膜剥離が起りやすいと考えられる。各種の原板の pH 12 (0.01N NaOH) の溶液中での溶解速度と耐水密着性との関係を図3に示した。これから確かにアルカリ溶解量の大きいもので、密着性が劣るが、バラツキが大きく、かつリン酸塩処理浴の違いによって下地の溶解性の影響も異なることが分る。このことは、電着時の高アルカリによって下地のみならず、リン酸塩皮膜も変化し、この寄与も無視できないことを示している。

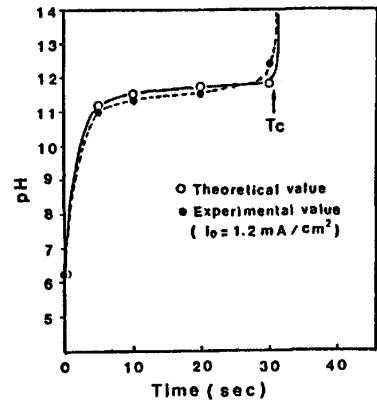


Fig. 2 pH changes observed and calculated at the electrode surface during galvanostatic electrodeposition.

3.2 剥離面の同定

写真1に代表的な4種類の試料の塗膜剥離後の剥離面のSEM像を示す。密着性のよかった冷延鋼板やZn-Fe系合金メッキ鋼板では、剥離は塗膜とリン酸塩皮膜との間(一部に結晶の凝集破壊も認められる)で起り、密着性の悪いGI

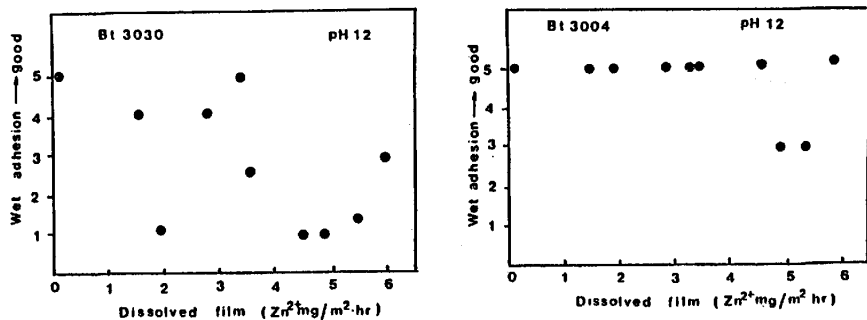


Fig. 3 Relation between the alkali dissolution of metal substrates and wet adhesion (left hand; Bt 3030, right hand; Bt 3004)

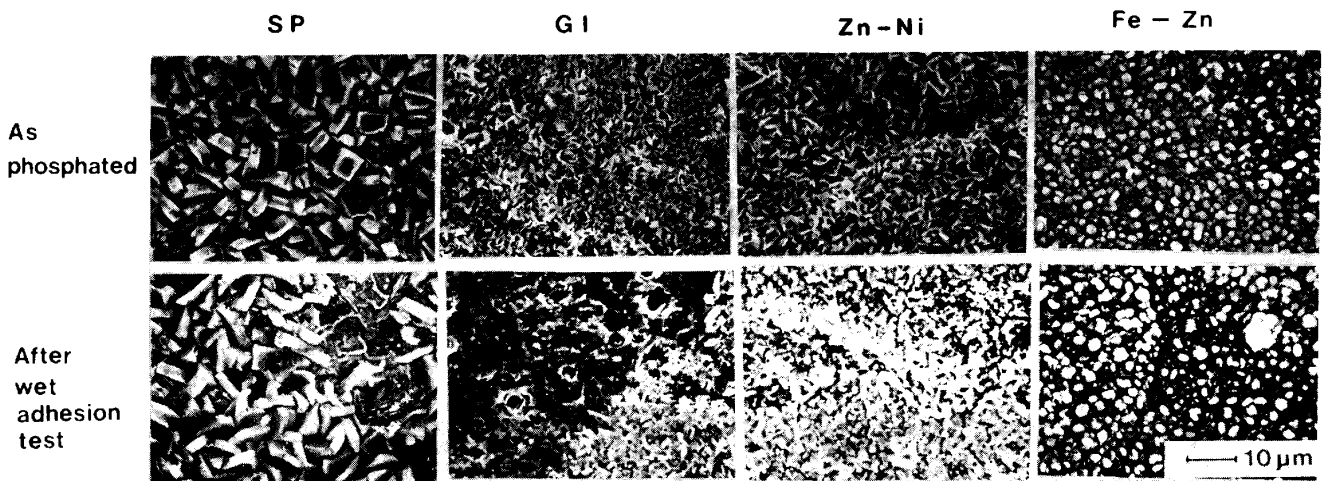


photo. 1 SEM photographs of the phosphate crystals as formed and after wet adhesion tests (steel side)

と Zn - Ni系合金メッキ鋼板では剥離は下地とリン酸亜鉛皮膜間で起っていることが分かる。

3. 4 電着時のリン酸皮膜欠陥の変化

電着時に起るリン酸塩結晶のピンホールを写真 2 に示した。白いスポットはピンホールに析出した銅を示す。写真は GI の例であるが、これから電着前にも多数の細いピンホールがあること並びに電着によってピンホールが拡大していることが分る。これは下地並びにリン酸塩結晶の溶解によるためと思われる。

冷延鋼板は、GI と同様な挙動を示し、Zn-Fe 合金メッキではむしろ欠陥が埋まり、ピンホールが減少するという傾向を示した。図 4 は電着塗膜を剥離した後にリン酸塩皮膜の抵抗を S Qメーター(グラファイト電極を接触した時の表面抵抗の測定器)で測定した結果で皮膜抵抗が電着によって激減し、皮膜がアルカリによって破壊される様子が明瞭に認められる。また Fe-Zn系メッキ鋼板では、抵抗の再上昇が認められた。

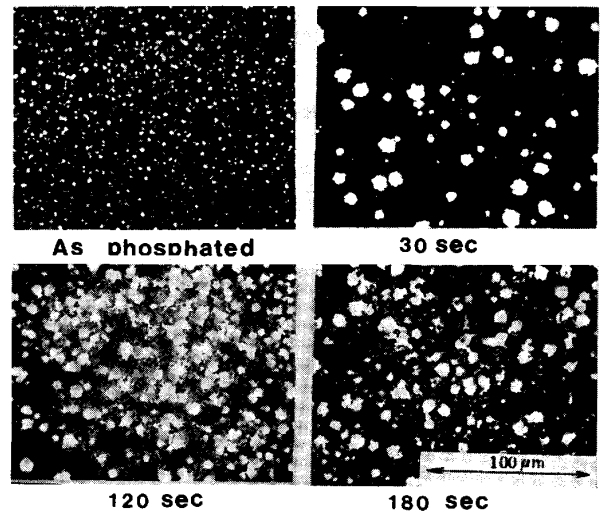


photo. 2 Change in porosity of the phosphate films with electrodeposition time (White spots correspond to copper deposited at the pores)

3. 5 低 pH 析出型電着塗料による耐水密着性の改善

図 6 は析出時間から求められた臨界析出 pH が 11.7 の塗料(アルカリ濃度にして前記塗料の約 1/3)をプライマーとして用いた場合の耐水密着性を示したものである。低 pH 型にするこ

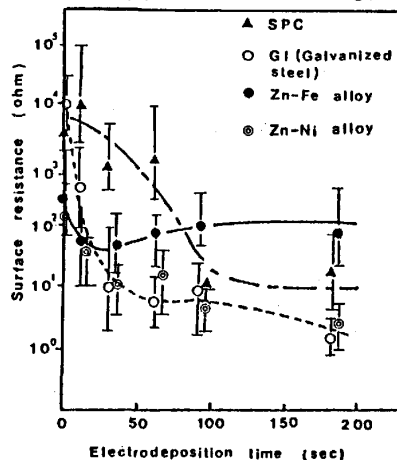


Fig. 4 Change in surface resistance of phosphate coating after electrodeposition

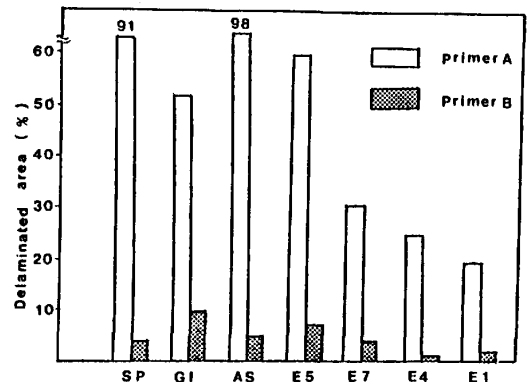


Fig. 5 Effect of primers with different critical pH on wet adhesion (A; critical pH 12.04, B; pH. 11. 68)

とによって、いずれの材料も耐水密着性は向上し、原板の影響を受けなくなる。この事実は耐水密着性に対するアルカリ溶解メカニズムを支持している。

3.6 耐水密着性の迅速評価

図5で、元来耐水密着性のよい冷延鋼板の密着性が必ずしもよくないのは、リン酸塩皮膜形成が不良であったためであるが、下地の溶解のないもの（FeはpH 13以上で溶解）ではリン酸塩皮膜の耐アルカリ性が重要になると思われる。また本アルカリ機構に立脚すれば、電着時にプライマー中に下地の溶解の少ないものほど耐水密着性がよいと予想される。図6は電着塗膜中に溶解したZn量（リン酸塩皮膜）と完全塗装後の耐水密着性との関係を示す。試料はいずれも冷延鋼板で、鋼板種類並びにリン酸塩処理浴を変えて作製された。明らかに溶出Zn量の多いものほど耐水密着性が悪い。すなわち同一塗装系に於ける下地の評価が、プライマー中の溶出Zn量によって簡単に行なえることが分かる。図7はZnとPとの比率を示したもので、Pはリン酸塩結晶としての化学量論以上に溶解している。この理由は溶解したZnが一部、 $Zn(OH)_2$ として下地面に再沈着するためと思われる。リン酸塩結晶のアルカリ溶解でPの優先溶解が起ることはすでに報告がある。⁸⁾ 写真3は耐水密着性のよかったものと不良のものについて、リン酸塩皮膜を剝離剤で完全に除去した時の鋼板面に残された結晶痕で、密着性のよいものは下地への食い込みが大きいことが分る。図8は本方法によって耐水密着性に対するクロメートリンズの効果を調べたもので、従来から知られているクロメートの効果は、電着時に起るリン酸塩皮膜の溶解を抑えることにあることが明らかである。

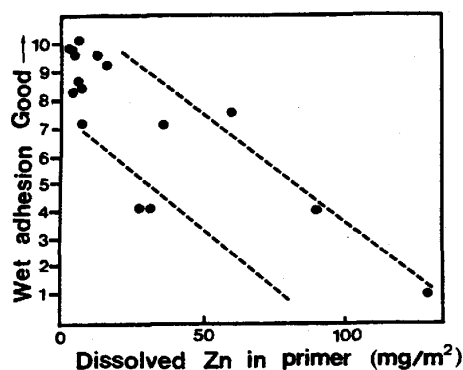


Fig. 6 Relation between wet adhesion and dissolved Zn in primer

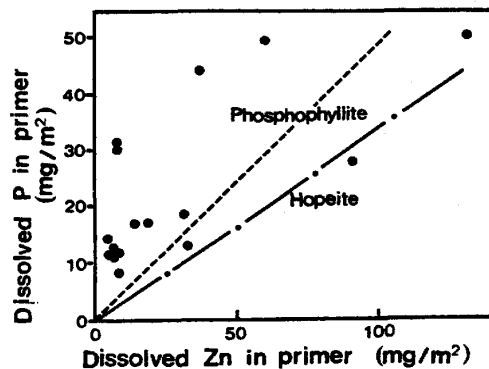


Fig. 7 Relation between dissolved Zn and P in primer

4. 結論

- (1) カチオン電着塗装鋼板に於ける耐水密着劣化は、電着時に界面のpHが12近くに上昇するために、素地並びに化成皮膜のアルカリ溶解が起こるためである。
- (2) 亜鉛メッキ鋼板ではメッキ層の、冷延鋼板ではリン酸塩皮膜の耐アルカリ性が密着性に支配的に作用する。
- (3) 電着塗膜内のZn量の測定は、耐水密着性に対する下地の評価法として有用な方法である。

(5) 文献

- (1) 前田ら：防食技術 31, 268 (1982)
- (2) 山下ら：鉄と鋼 82-5453 82-5453
- (3) R.D. Wyvill: Met. Fin Jun., 1982, P2
- (4) 伊藤ら：鉄と鋼 83-S461
- (5) 内田ら：同上 83-S460
- (6) D. G. Andersonら：J. Coat. Technol. 50(1978)646
- (7) S. R. Finn: JOCCA, 58 (1975)79
- (8) T. R. Robert: SAE-800493

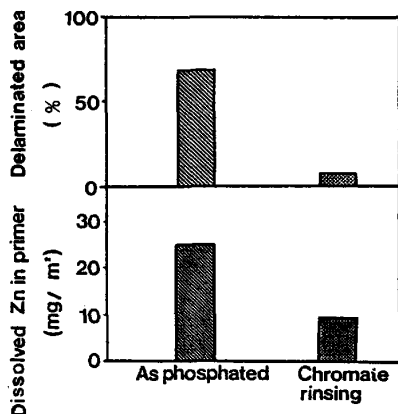


Fig. 8 Effect of chromate rinsing on wet adhesion and dissolved Zn in primer.

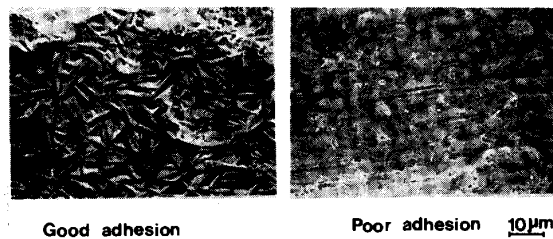


Photo. 3 SEM photograph showing the steel surfaces with good and poor wet adhesion after removing the phosphate crystals.