

© 1985 ISIJ

蒸留水浸漬による亜鉛めつき鋼板の 塗膜剝離

技術報告

北山 實*・三吉 康彦*²・米野 実*³
内藤 茂*⁴・西村 一実*・伊藤 陽一*⁵

Peeling Failure of Painted Electrogalvanized Steel in Distilled Water

Minoru KITAYAMA, Yasuhiko MIYOSHI, Minoru YONENO,
Shigeru NAITO, Kazumi NISHIMURA and Yoichi ITO

Synopsis:

Peeling failure of painted electrogalvanized steel immersed in distilled water was investigated. The relation between paint adhesion and water content of painted film was studied in various environments. The effects of NaCl content and dissolved oxygen in water on paint adhesion were studied. Delaminated surfaces after peeling test were analyzed by x-ray fluorescence analysis and electron probe microanalysis.

It was found that;

- 1) Paint adhesion after distilled water immersion was the worst.
- 2) Paint adhesion decreases with increasing NaCl content.
- 3) Dissolved oxygen affects little paint adhesion.
- 4) The amount of phosphorus remaining on electrogalvanized steel did not vary during water immersion test and was less than that on cold rolled steel.
- 5) There is no difference between water content of painted electrogalvanized steel and that of painted cold rolled steel.

The peeling failure of painted electrogalvanized steel in distilled water will not be initiated by corrosion under the film but will occur due to delamination of paint film by higher osmotic pressure of the dipped solution.

As the pressure under the paint film on electrogalvanized steel is thought to be the same that on cold rolled steel, it seems that the weakness of breaking strength of conversion film or adhesion between conversion film and steel surface will cause the poor paint adhesion of painted electrogalvanized steel immersed in distilled water.

1. 緒 言

近年、自動車の耐食性向上が重視され、化成処理方式の変更¹⁾、電着塗装方式の変更²⁾³⁾と併せて、亜鉛めつき鋼板を中心とした各種表面処理鋼板の採用⁴⁾⁵⁾が開始されている。自動車に使用される表面処理鋼板は、塗装された状態で実用に供されるが、その使用環境が極めて多岐にわたり、家電製品や建材等の場合に比較して、厳しいのが一般的である。すなわち寒冷地での塩散布道路走行、走行に伴う小石等の外的衝撃および袋状構造体内部への腐食性液体の滞留などが、他の分野と本質的に異なる部分である。

このような環境下で使用される塗装された鋼板の寿命を長期保持するためには、塗装後の耐食性と塗膜の密着性に優れることが重要であり、この両者は密接な関連をもつものである。実用的観点からは、ある腐食環境にさらされた後の塗膜密着性、いわゆる二次密着性が重要な意味を持つ。最近、湿潤環境にさらされた塗膜の二次密着性が、亜鉛めつき鋼板では冷延鋼板と比較して不良となる場合が指摘され⁶⁾、塗膜傷からの腐食を伴う塗膜剝離とは異なつた現象であることが知られるようになった。

この現象については、塗膜との界面に存在するりん酸塩皮膜の耐アルカリ性の差⁷⁾⁸⁾や加工性の差⁹⁾、鋼板表面の耐アルカリ性の差⁸⁾あるいは塗膜下腐食に注目した研

昭和 59 年 6 月 28 日受付 (Received June 28, 1984)

* 新日本製鉄(株)表面処理研究センター (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

*² 新日本製鉄(株)表面処理研究センター 理博 (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)中央研究本部 工博 (Central R & D Bureau, Nippon Steel Corp.)

*⁴ 新日本製鉄(株)表面処理研究センター (現: 新日本製鉄(株)名古屋製鉄所) (Surface Treatment Research Lab., Now Nagoya Works, Nippon Steel Corp.)

*⁵ 新日本製鉄(株)表面処理研究センター (現: パリ大学理学部留学中) (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp., on leave from faculty of science, University of Paris.)

究¹⁰⁾が報告されているが、必ずしも解明されてはいない。

筆者らは塗膜傷の無い場合の塗膜剥離現象について、各種環境にさらした試験片を用い、塗装材の吸水率、塗膜硬度、環境因子との関係を調べ、過去の報告^{11)~17)}と比較検討した。その結果、塗膜下腐食要因は影響が小さいことを明らかにした。また、外界の蒸気圧と吸水率および塗膜密着性との間に相関があり、蒸気圧が大きいほど吸水率が大きく¹⁴⁾、塗膜剥離を生じやすいこと¹⁵⁾¹⁹⁾が確認された。一方、塗装された冷延鋼板と電気亜鉛めつき鋼板の間には、大きな密着性の差が存在するのにもかかわらず、両者の吸水率にはほとんど差がみとめられず浸漬時間の経過とともに吸水率は単調増加することを見出した。これらの結果から考察すると、冷延鋼板、電気亜鉛めつき鋼板いずれも蒸留水浸漬により付着部は破壊され続けること、ゴバン目テープテストにおいて亜鉛めつき鋼板の塗膜密着性が劣るのはりん酸塩皮膜自身あるいはこれと下地との付着力が本来弱いことが原因であると推定される。

2. 実験方法

2.1 供試鋼板

冷延鋼板 (CR)、電気亜鉛めつき鋼板 (EG、付着量 20 g/m²) は、いずれも板厚 0.8 mm のものを 150 mm × 70 mm に切断して使用した。

2.2 りん酸塩処理および塗装

りん酸塩処理は、原則としてディップ型りん酸亜鉛処理 (NO₂-F 系) およびスプレー型りん酸亜鉛処理を行った。塗装はエポキシ系カチオン電着塗装 (20 μm) およびアルキッド系中塗り、上塗りの 3 層塗装し、中塗り、上塗りはおのおの 35 μm、3 層合計 90 μm を標準とした。

2.3 試験条件

蒸留水、食塩水 (0~10 wt%), 100% R. H. および 95% R. H. を使用した (R. H.: 相対湿度)。特に記

さない場合は期間を 10 日間、温度は 40°C とした。

2.4 塗膜剥離方法

ゴバン目 (2 mm) テープテスト法、ゴバン目 (2 mm) —エリクセン 1 mm 押し出し—テープテスト法および折りまげ法 (直径 8 mm) にて行つた。ゴバン目テープテスト法ではナイフカット後ニチバン社製 LP 24 をはりつけ仰角 45° で一定速度でこれをひつぱり剥離した面積をビデオパターンアナライザーにて測定し、ゴバン目全体 (2×2 cm²) に対する比率として表示する方法、あるいは、1/2 以上の面積剥離したゴバン目の数を表示する方法を用いた。ゴバン目エリクセン—テープテスト法では剥離面積をゴバン目全体 (1×1 cm²) に対する比率として表示する方法を用いた。折りまげ法では完全剥離を 100、完全付着を 0 とし 25 点刻みの 5 段階評点で示した。

2.5 塗装材吸水率測定方法

原板 (重量 W_0) の両面に 3 層塗装あるいはカチオン電着塗装のみ施した塗装材 (重量 W_1) の吸水後の重量を W_2 としたとき、(1)式により吸水率 a (wt%) を求めた。

$$a = \{(W_2 - W_1) / (W_1 - W_0)\} \times 100 \quad \dots\dots (1)$$

2.6 塗膜硬度測定法

JIS G 3312 により鉛筆硬度により表示した。

2.7 塗膜剥離界面の分析方法

蛍光 X 線法を用い、折りまげテストによる化成皮膜残留度を推定した。塗装前の化成処理材のりん強度を P_0 とし、折り曲げテスト後の鋼板表面のりん強度を P とし P/P_0 (強度比) で表示した。また、各剥離法を用いた場合の塗膜剥離界面を、SEM、EPMA により分析した。

3. 実験結果

3.1 塗膜剥離法と塗膜密着性

本研究にあたり、各剥離法の特質を確認する目的で、ゴバン目テープテスト、ゴバン目エリクセンテープテス

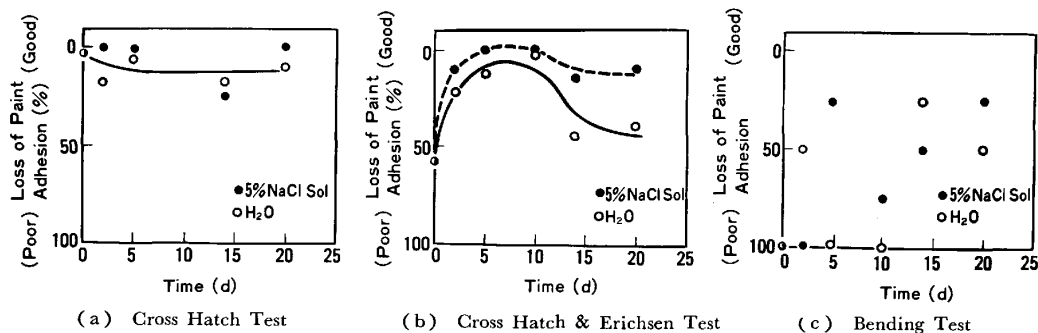


Fig. 1. Effect of immersion time on paint adhesion of (a) Cross Hatch Test, (b) Cross Hatch and Erichsen Test and (c) Bending Test. (Three-coat painted Cold Rolled Steel.)

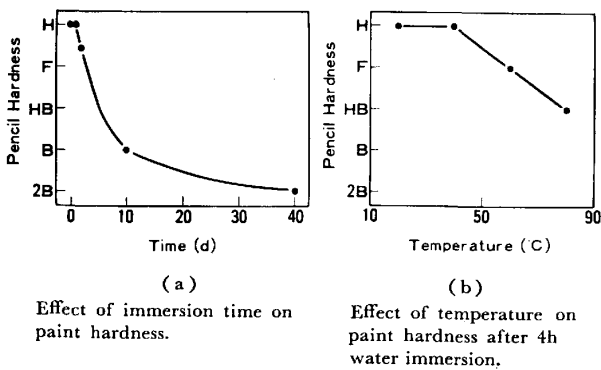


Fig. 2. Effect of immersion time and temperature on paint hardness. (Three-coat painted Cold Rolled Steel.)

トおよび折りまげ法による塗膜密着性の変化を調べた。

Fig. 1 は、ディップ型化成処理、標準3層塗装を施した冷延鋼板を1枚当たり0.5 lの蒸留水または5 wt% NaCl 溶液 (いずれも温度 40°C) に浸漬したときの、浸漬時間に対する塗膜密着性変化を各塗膜剝離法について比較したものである。ゴバン目エリクセンテープテスト、おりまげテストにおいて、浸漬時間に対しむしろ塗膜密着性が向上する傾向が認められるのは、浸漬に伴う塗膜弾性率低下が原因と考えられる。すなわち、これらの剝離法では剝離に際して加工が加えられることから、塗膜弾性率低下の影響を受けやすく密着性が向上するものと思われる。Fig. 2 (a) に、塗膜弾性率と相関の高い塗膜硬度の蒸留水浸漬に伴う低下を示した。ここで、Fig. 1 (b) のゴバン目エリクセンテープテストで、密着性がいつたん向上した後低下するのは、浸漬による付着力の低下が塗膜弾性率の低下を上まわった結果と考えられる。一方、ゴバン目テープテストの場合も、塗膜弾性率の影響を受けるものと予想されるが、剝離時に直接的加工を受けないためか、浸漬による密着性の向

上は認められない。従つて、本研究では、ゴバン目テープテストを主体とすることとした。

3.2 試験条件と塗膜密着性

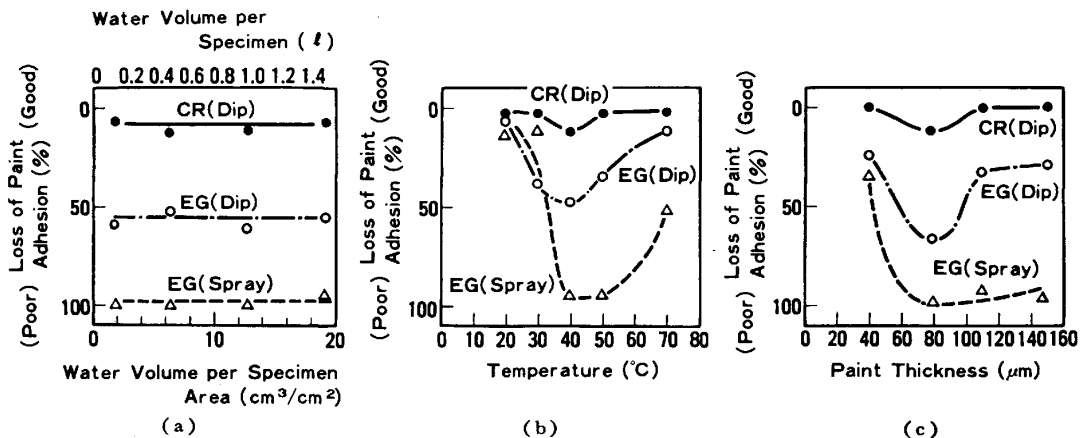
浸漬液量、浸漬温度、塗膜厚の変化が塗膜密着性に与える影響について調べた結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 (a) より浸漬液量は影響しないこと、Fig. 3 (b) より温度 40~50°C において最も密着性が低下すること、また、Fig. 3 (c) より 80~90 μm の3層塗膜の場合に最も剝離しやすいこと、がわかる。ここで、Fig. 3(c) の塗膜厚は、カチオン電着塗膜を 20 μm 一定とした上に、同一厚みの中、上塗りを施すことで設定した。Fig. 3(b) の結果は、温度の上昇により塗膜の弾性率が低下し残留応力が減少するためと予想される。Fig. 2(b) に塗膜硬度の温度上昇に伴う低下を示した。Fig. 3(c) の原因については明らかでない。

以上の結果から、本研究では、浸漬液量1枚当たり0.5 l、温度 40°C、塗膜厚 90 μm を標準とした。

3.3 環境条件の塗膜密着性に与える影響

ディップ型りん酸亜鉛処理および標準3層塗装を施した電気亜鉛めつき鋼板を、蒸留水、5 wt% NaCl 溶液に浸漬、95% R. H.、100% R. H. 雰囲気中に保持した場合の塗膜密着性の変化を Fig. 4 に示す。環境条件により大きな差が認められ、蒸留水では最も密着性が悪く、浸漬時間の経過に伴い、著しく密着性が低下する。100% R. H. では、蒸留水に次いで密着性が悪く、蒸留水とよく似た挙動を示す。5 wt% NaCl 溶液では、100% R. H. に次いで密着性が悪いが、95% R. H. では密着性の低下は全くおこらない。

Fig. 5 は、EG を蒸留水中に 20 日間浸漬した後、70% R. H. の大気中に保持し、塗膜密着性の変化を調べたものであるが、密着性は急速に回復し、およそ 3 h 後



Effect of water volume and phosphating on adhesion. (40°C, 90 μm)

Effect of temperature and phosphating on adhesion. (0.5 l, 90 μm)

Effect of paint thickness and phosphating on adhesion. (40°C, 0.5 l)

Fig. 3. Effect of water volume, temperature, paint thickness and phosphating on paint adhesion.

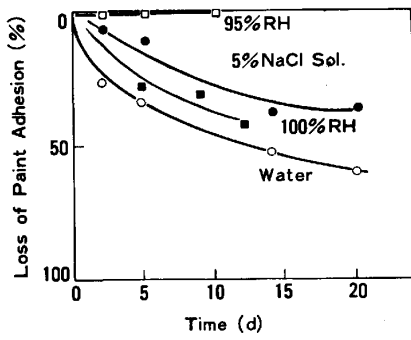


Fig. 4. Paint adhesion of three-coat painted electro-galvanized steel in various environments.

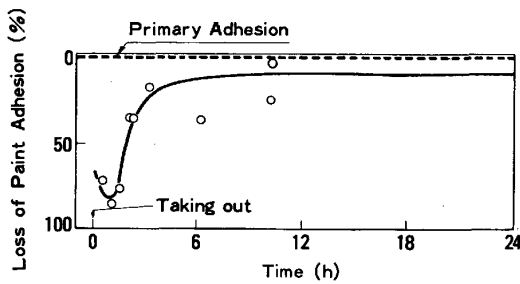


Fig. 5. Paint adhesion of three-coat painted electro-galvanized steel in air (20°C, 70%R.H.) after 20 day water immersion.

には浸漬前とはほぼ等しい値を示す。

蒸留水の方が 5 wt% NaCl 溶液よりも密着性低下を起しやすいくこと、大気中放置により密着性回復が認められることから、この塗膜剥離現象は、腐食等の、鋼板-塗膜間における化学変化の要因は少ないことが予想される。そこで、腐食因子の影響をより明確にするため、冷延鋼板にディップ型 NO_2^- - ClO_3^- 系りん酸亜鉛処理を行い標準 3 層塗装を施した試料について、NaCl 濃度と N_2 吹き込みによる塗膜密着性を調べた。この結果を Fig. 6 に示す。Fig. 6 より NaCl 濃度上昇に伴い塗膜密着性低下は起こりにくくなることがわかった。また、 N_2 吹き込みにより液中 O_2 濃度を減少させても、塗膜密着性にはほとんど影響せず、むしろ低 NaCl 濃度では密着性が幾分か向上しており、腐食要因の効果が小さいことが考えられる。

3.4 環境条件の塗装材吸水率に与える影響

3.3 において、EG の蒸留水浸漬条件での塗膜剥離は、腐食の影響が小さいことが明らかとなった。そこで次に塗装材の吸水現象に着目し、各種環境条件での塗装材の吸水率を測定した。Fig. 7 にその結果を示す。また、Fig. 5 と同一条件での塗装材吸水率の経時変化を Fig. 8 に示す。

吸水率は大きい方から、蒸留水、100% R. H., 5 wt

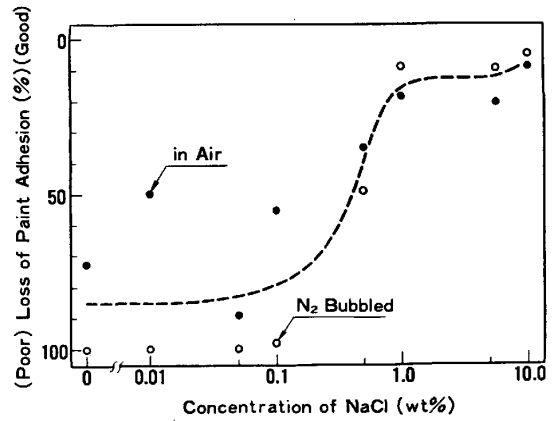


Fig. 6. Effect of concentration of NaCl and dissolved oxygen on paint adhesion. (Three-coat painted Cold Rolled Steel, Phosphating NO_2^- - ClO_3^- dip type.)

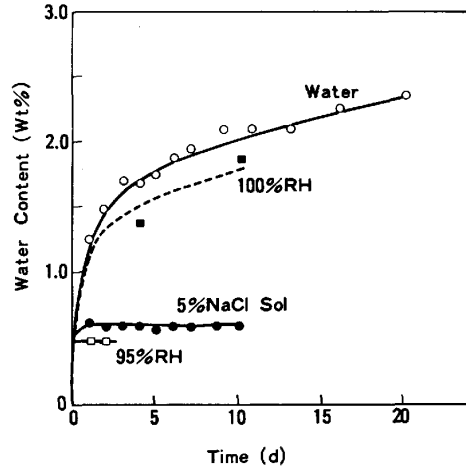


Fig. 7. Increase of water content of three-coat painted electrogalvanized steel in various environments.

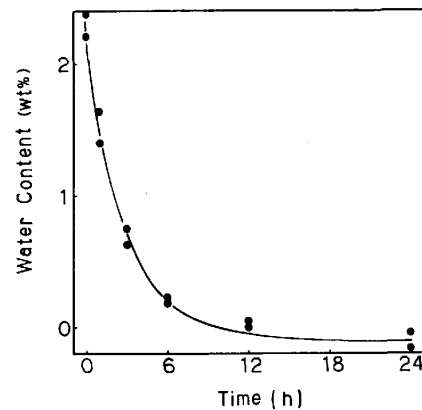


Fig. 8. Effect of exposure time in air (20°C, 70%R.H.) after 20 day water immersion on water content. (Three-coat painted electrogalvanized steel.)

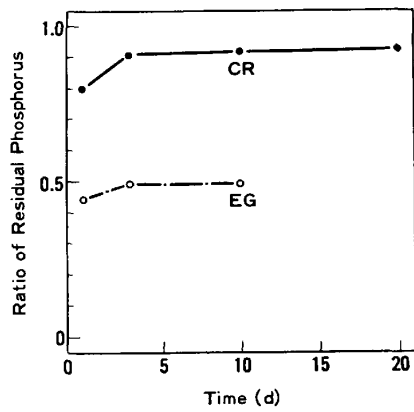
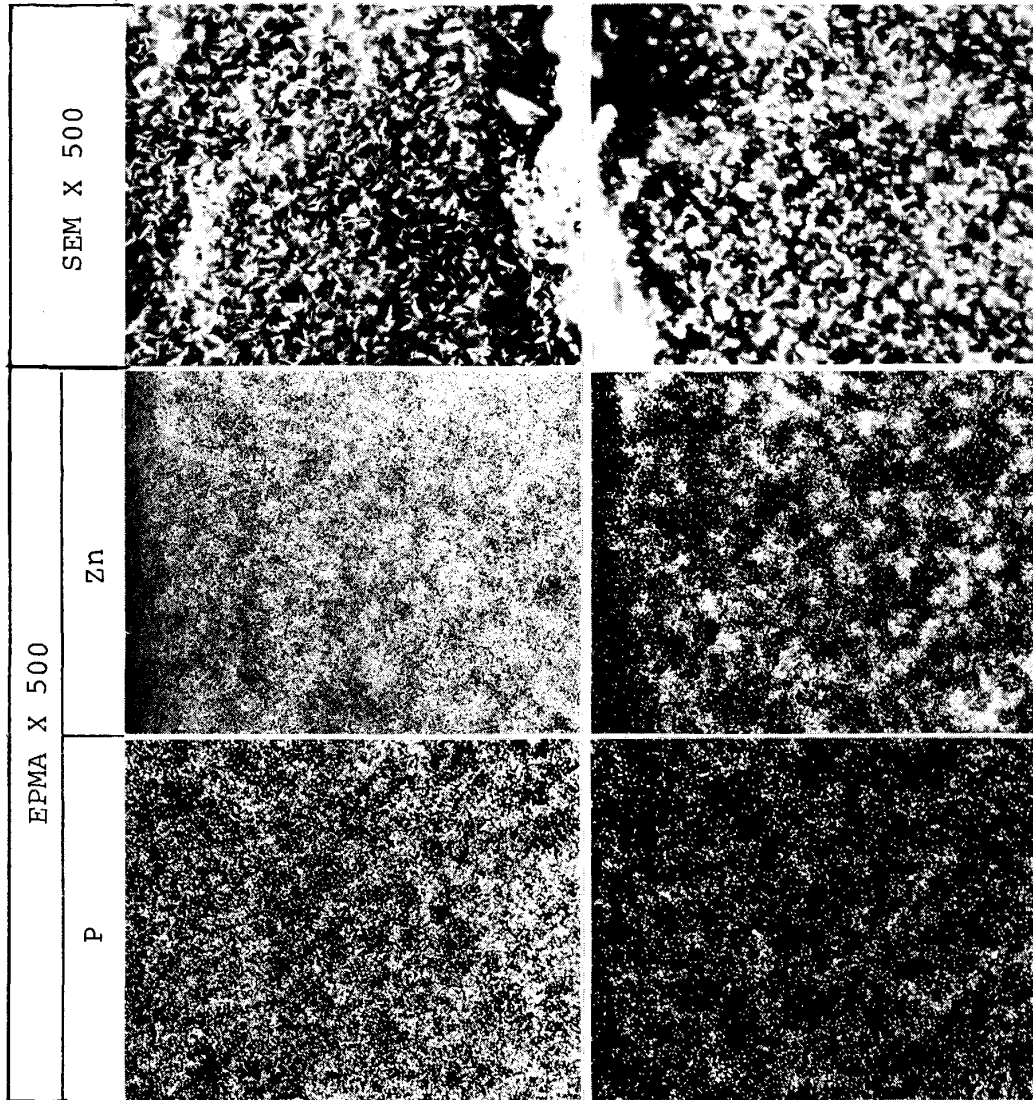


Fig. 9. Effect of immersion time on ratio of residual phosphorus after bending test in F.X.A. measurement. (Three-coat painted Cold Rolled Steel.)

% NaCl 溶液, 95% R. H. の順である。蒸留水と 100% R. H. ではよく似た挙動を示し、浸漬時間の増加に伴って吸水率は増加している。また、大気中で急速に脱水され、約 9 h で浸漬前の値とほぼ等しくなる。Fig. 4, 5, 7, 8 の結果は、塗膜密着性低下と塗装材の吸水率と上昇との相関が大であることを示している。

3.5 塗膜剝離界面の分析

ディップ型りん酸亜鉛処理および標準 3 層塗装を施した CR および EG を蒸留水浸漬し、折りまげ法によって塗膜を剝離したときの鋼板上のりん強度を蛍光 X 線にて測定した結果を Fig. 9 に示す。CR と EG との間りん強度比の差はあるものの、いずれも浸漬時間に対する変化はほとんど認められない。すなわち、剝離界面は、鋼板-りん酸亜鉛皮膜の間とりん酸亜鉛皮膜-塗膜の間の混成と考えられ、また、蒸留水浸漬による両者の混



(a) Electrogalvanized steel surface

(b) Paint surface

Photo. 1. Exfoliated surface in cross hatch test after 20 day water immersion.

成比率に変動はないものと考えられる。従つて、Fig. 5の結果と同様に、蒸留水浸漬では、界面の化学変化が非常に小であることを推定させるものである。

Photo. 1, 2 は、蒸留水 20 日間浸漬後のゴバン目テープテストおよび折りまげテストにより剝離したEGの鋼板側、塗膜側の SEM 像および EPMA 像である。SEM 像によりりん酸塩皮膜結晶の、EPMA 像により、りん酸亜鉛皮膜の P と Zn が鋼板側並びに塗膜側両者に存在することが確認できる。

3.6 鋼種による吸水率の相違

Fig. 3 の結果より、冷延鋼板に比較して電気亜鉛めつき鋼板の塗膜密着性が劣ることは明らかである。塗装したこれら2種の鋼板の吸水率の経時変化を Fig. 10 に示した。両者にほとんど差のないこと、浸漬とともに単調増加していることがわかる。

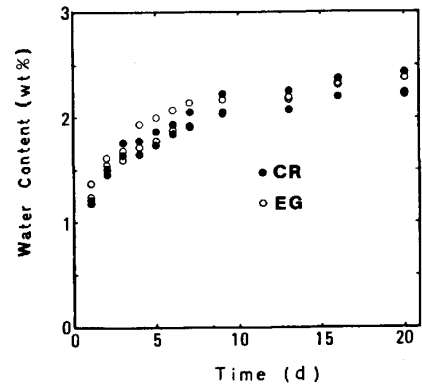
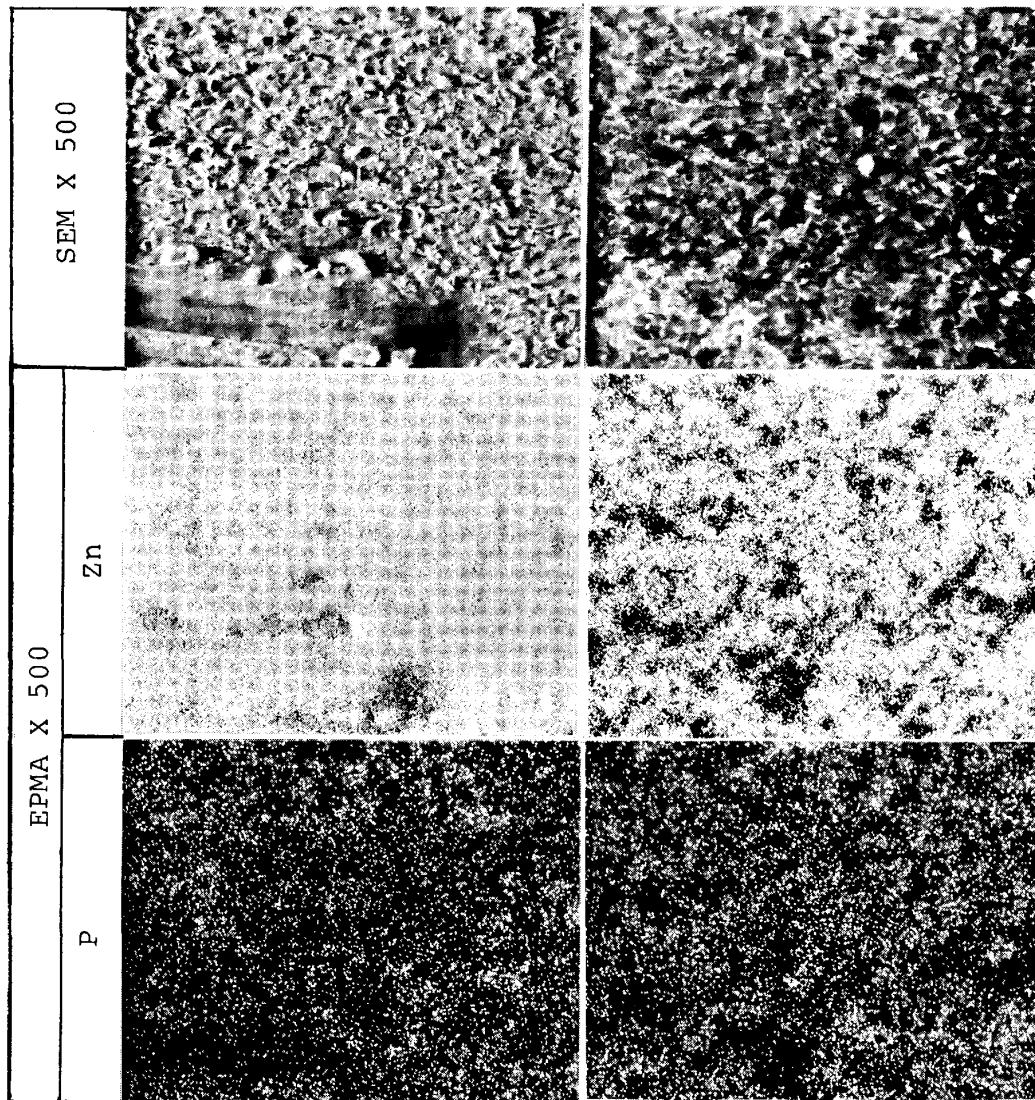


Fig. 10. Effect of immersion time on water content of three-coat painted Cold Rolled and Electroplated steel.



(a) Electroplated steel surface

(b) Paint surface

Photo. 2. Exfoliated surface in bending test after 20 day water immersion.

4. 考 察

一次密着性に比較して蒸留水浸漬後の塗膜二次密着性が低下する原因については、従来、塗膜下腐食説¹⁰⁾、吸水膨潤応力説¹³⁾、浸透圧説¹⁵⁾¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾²²⁾等が提示されている。塗膜下腐食説では、塗膜下の鋼板の腐食、腐食により生成した OH^- イオンによるりん酸亜鉛皮膜の溶解の可能性等が予想される。Fig. 6 に示したように、液中 NaCl 濃度の増加に伴い、密着性低下が生じにくくなっていること、 N_2 吹き込みによつても密着性はほとんど変化しないことから腐食要因は小さいものと考えられる。また、Fig. 5, Fig. 9 および既に報告したりん酸亜鉛皮膜結晶のアルカリ溶解性の結果⁹⁾ から、鋼板-塗膜界面での化学変化は小さいものと推定されるが、この点からも腐食が塗膜密着性低下の原因である可能性は少ないことを示唆するものである。

3.3, 3.4, 3.5 の結果から筆者らは、蒸留水浸漬による塗膜密着性低下は、従来鋼板の密着性低下およびふくれ現象の原因として示唆されていた¹⁵⁾¹⁹⁾²⁰⁾²¹⁾²²⁾浸透圧現象に起因するものであると考える。

塗膜を境界として鋼板表面側 (I 相) の水の蒸気圧を P_S^I 、環境側 (II 相) のそれを P_S^{II} 、 H_2O の部分モル体積を V_S とすると、塗膜下 (I 相) に生ずる浸透圧 π は次の (2) 式のように表される。

$$\pi = (RT/V_S) \times \ln(P_S^{II}/P_S^I) \dots\dots\dots (2)$$

すなわち、系が平衡するために塗膜下 (I 相) に与えられるべき圧力 π は P_S^{II}/P_S^I が大きいほど大である。また、塗膜と下地との付着力が小さく、浸透圧により付着部が破壊される時は、環境側 (II 相) から塗膜下 (I 相) へ水が浸入し、 P_S^{II}/P_S^I を 1 に近づけることで系は平衡しようとする。蒸留水と 100% R. H. の蒸気圧 P_S^{II} は等しく、5 wt% NaCl 溶液および 95% R. H. の蒸気圧よりも大きい。EG の蒸留水と 100% R. H. では、吸水率、塗膜剝離面積ともに大きく、試験時間の経過に従つて増加することから、浸透圧による塗膜下付着部の破壊と水の吸水があるものと推定される。一方、95% R. H. では、吸水率、塗膜剝離面積ともに小さく上限値を持つことから、浸透圧による塗膜下付着部の破壊は少ないものと推定される。5 wt% NaCl 溶液では蒸留水、100% R. H. と比較して、吸水率は小さいが塗膜剝離面積はほぼ等しい。これについては浸透圧説のみでは十分に説明しきれない。また、Fig. 6 の N_2 吹き込みによる低 NaCl 濃度域での密着性向上傾向は、 $P_S^{II}(\text{air}) < P_S^{II}(\text{N}_2)$ が原因の一つと考えられる。

さて、塗装材を浸漬液から大気中にとり出した場合

は、吸水率、塗膜剝離面積ともに急減することから、塗膜下の水の減少により、浸透圧による塗膜剝離圧力が低下しているものと推定される。また、吸水率の減少速度よりも密着性回復速度が大きい理由は、テープによる塗膜剝離力よりも浸透圧による塗膜剝離力の方が大きいためと考えられる。

冷延鋼板に比較すると亜鉛めつき鋼板の塗膜二次密着性は劣るにもかかわらず、塗装材の吸水率は両者で差がなく、浸漬とともに単調増加している (Fig. 10)。この結果から両鋼種とも、塗膜下に浸入する水量はほぼ等しく、従つて塗膜を剝離させようとする力も等しいことが予想される。さらに吸水が停止しないことから、付着部の破壊が同速度で進行していると推定される。この結果は、FUNKE¹⁵⁾¹⁹⁾ のクロスオーバータイムでは説明できない。一方、浸漬時間に対して鋼板上残留りん酸亜鉛皮膜量にはほとんど変化が認められないこと (Fig. 9)、冷延鋼板上に生成する Phosphophyllite と亜鉛めつき鋼板上に生成する Hopeite の耐アルカリ性には差違が認められないこと⁹⁾ から、りん酸亜鉛皮膜の耐アルカリ性に原因を求めるのは難しいと考えられる。

冷延鋼板に比較して電気亜鉛めつき鋼板では、塗膜剝離時に鋼板表面に残留するりん酸亜鉛皮膜量が少ないことから、筆者らは Phosphophyllite に比較して Hopeite の鋼板表面への付着破壊強度、あるいは皮膜自身の破壊強度が小さいことがその原因であると考え。すなわち、冷延鋼板-Phosphophyllite 系も亜鉛めつき鋼板-Hopeite 系もその破壊強度は浸透圧よりは小さいが、前者の方がより強いために優れた密着性を示すものと考えられる。

同種の亜鉛めつき鋼板でも、ディップ化成処理に比較してスプレー化成処理を行つたものの方が塗膜密着性が劣る (Fig. 3)。よく知られているように、一般にスプレー処理によつて生じるりん酸亜鉛皮膜は、ディップ処理に比較して針状、葉状結晶になりやすく、結晶サイズも大きい傾向にある⁷⁾。また、付着量も少ない。以上の点を総合するとスプレー処理の場合、鋼板単位面積あたりの皮膜付着面積が小さいことが予想され、これが塗膜密着性が劣る一因とも考えられるが、明らかなことはわからない。

文 献

- 1) 川崎 巖: 実務表面技術, 28 (1981), p. 164
- 2) 増渕洋一: 実務表面技術, 26 (1979), p. 610
- 3) 大森 洋: 高分子加工, 28 (1979), p. 19
- 4) H. TAKAHASHI, Y. SHIROGANE, K. MATSUDO, T. ADANIYA and M. OMURA: S.A.E. Technical Paper Series, 800145 (1980)

- 5) 三吉康彦, 門 智: 防食技術, 28 (1979), p. 645
- 6) 目黒 明, 山本 司, 相川 潤: トヨタ技報, 27 (1978), p. 553
- 7) 小島隆司, 置田 宏, 松島安信: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 924
- 8) 前田重義, 浅井恒敏, 岡田秀弥: 防食技術, 31 (1982), p. 268
- 9) 内藤 茂, 米野 実: 金属表面技術, 33(1982), p. 345
- 10) 三木賢二, 池田貢基, 福塚敏雄, 下郡一利: 鉄と鋼, 68 (1982), S1098
- 11) 朝野秀次郎, 伏野哲夫, 斎藤隆穂, 関屋武之, 岡襄二, 三吉康彦, 米野 実, 北沢良雄, 樋口征順, 北島之夫: 製鉄研究 (1982) 304, p. 102
- 12) 三吉康彦, 吉田勝可, 生明忠雄, 金丸辰也, 門智: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 858
- 13) 佐藤忠明, 中谷栄作, 木暮英雄: 色材協会誌, 54 (1981), p. 333
- 14) *D. M. BRASHER and T. J. NURSE: J. Appl. Chem., 9 (1959), p. 96*
- 15) *W. FUNKE and H. ZATLOUKAL: Farbe und Lack, 84 (1978), p. 584*
- 16) *M. YASEEN and W. FUNKE: J. Oil Colour Chem. Assoc., 61 (1978), p. 284*
- 17) *W. FUNKE, E. MACHUNSKY and G. HANDLOSER: Farbe und Lack, 84 (1978), p. 493*
- 18) *W. FUNKE, U. ZORLL and B. G. K. MURTHY: J. Paint Technology, 41 (1969), p. 210*
- 19) *W. FUNKE: Farbe und Lack, 84 (1978), p. 865*
- 20) *W. FUNKE: J. Oil Colour Chem. Assoc., 62 (1979), p. 63*
- 21) *W. FUNKE: Prog. Org. Coatings, 9 (1981), p. 29*
- 22) *H. LEIDHEISER: Corr. NACE, 38 (1982), p. 374*