

© 1986 ISIJ

## Zn-Fe めつき鋼板の塗膜の温水二次密着性

論文

西村 一実\*・伊藤 陽一\*・三吉 康彦\*<sup>2</sup>・羽田 隆司\*

## The Wet Adhesion of the Paint Film on Zn-Fe Electroplated Steel Sheet

Kazumi NISHIMURA, Yoichi ITO, Yasuhiko MIYOSHI, and Takashi HADA

## Synopsis :

Factor controlling the wet adhesion of the paint film was investigated using various Fe content of Zn-Fe electroplated steel sheets. The wet adhesion of the paint film on Zn-Fe electroplated steel sheets with phosphate film increased with the increase of Fe content. And Zn electroplated steel sheet showed better wet adhesion than Zn-Fe electroplated steel sheets with a little content of Fe. Without phosphate film, wet adhesion of the paint film on Zn-Fe and Zn electroplated steel sheets were excellent. The structure and Fe content of phosphate film changed with Fe content of Zn-Fe electrodeposit. Fe content lower than 30% correspond to the resion of Hopeit,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  and that higher than 60% to phosphophyllite,  $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . Fe content of phosphate film increases with the increase of Fe content of Zn-Fe electrodeposits (ED). The higher Fe content of phosphate film brings about good wet adhesion. Phosphate film changes Zn phosphate di hydrate by loosing two crystallin waters during ED coating baking process. In water immersion, they may recover the lost water. The stability of Zn phosphate di hydrate in other words, the non-recoverability, increased with the increase of Fe cotent. It is seemed that the stability of phosphate film plays the decisive role in wet adhesion. In addition to that, the difference of wet adhesion of the paint film on Zn and Zn-Fe with a little Fe content depend on dissolution of phosphate film at ED coating process.

## 1. 緒 言

自動車用鋼板の耐食性としては、塗膜密着性、耐孔あき性、耐外面錆性などが要求される。このうち、塗膜密着性の劣化機構は、FUNKE<sup>1)</sup>によればその原因の相違から大きく2つの場合に分類できる。一方は、塗膜に傷が存在する場合に塗膜下腐食により密着性が低下する場合<sup>14)</sup>であり、他方は、塗膜に傷がないが、湿潤環境下に暴露された際に密着力が低下する場合である。後者の性能の評価法の一つとして温水二次密着性試験があり、温水に一定時間浸漬後の塗膜密着性の良否で評価される。近年、カチオン電着塗装方式の導入などに伴い、Zn めつき鋼板が冷延鋼板に比較してこの性能が劣ることが発見されて以来、温水二次密着性は、自動車用鋼板が具備すべき性能の一つとして重要視されてきた。

従来より、この温水二次密着性については、浸透圧説<sup>2)~4)20)</sup>、吸水膨潤応力説<sup>5)</sup>、塗膜下腐食説<sup>6)</sup>などを中心に多くの報告がなされている<sup>15)~21)</sup>。最近では、その支配要因として、カチオン電着塗装時の界面 pH 上昇に伴う化成皮膜あるいはめつき層の溶解に着目した研

究<sup>7)</sup>、吸水による塗膜の膨潤応力に着目した研究<sup>5)12)</sup>、化成皮膜の構造に着目した研究<sup>11)</sup>などがある。しかし、多くの報告は、主にめつき鋼板の種類による差異(例えば、Zn めつき鋼板と冷延鋼板との差異など)を中心になされたものが多く、いまだ不明な点が残されている。

本研究では、めつき鋼板の種類を Zn-Fe めつき鋼板に限定し、そのめつき層組成が種々に変化 (Fe 比率 0~100%) した試料を使用した。これにより、めつき層組成のみならず、化成皮膜の構造を連続的に変化させることが可能である。このめつき層組成変化に基づいた塗装材の吸水挙動、吸水前後の化成皮膜の構造変化に着目しながら、Zn-Fe めつき鋼板の温水浸漬時における塗膜二次密着性の支配要因について検討した。

## 2. 実験方法

## 2.1 供試材

種々のめつき層組成 (Fe 0~100%) よりなる Zn-Fe めつき鋼板 (20 g/m<sup>2</sup>) を使用した。めつき浴としては、pH 1~2、浴温 60°C の硫酸酸性浴を用い、Zn<sup>2+</sup> 濃度 0~70 g/l、Fe<sup>2+</sup> 濃度 0~100 g/l とした。循環セルに

昭和 59 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 9 月 9 日受付 (Received Sep. 9, 1985)

\* 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)

\*<sup>2</sup> 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.)

より、流速 50~100 m/min、電流密度 10~100 A/dm<sup>2</sup> の条件下でめつき試料を作製した。対極には市販の Pt めつき Ti 板を使用した。150 mm×70 mm のめつき鋼板を供試材とした。

## 2.2 化成処理及び塗装

一部のめつき試料にりん酸亜鉛系のディップ型化成処理 (BT-3030, 日本パーカー製) を行つた。処理時間は 120 s で皮膜重量は約 2.5 g/m<sup>2</sup> を基準とした。化成処理を施した試料, 施さない試料共にエポキシ系カチオン電着塗装 (パワートップ U-30 日本ペイント製) 20 μm, 焼付け 180°C 20 min, アルキド系中塗り塗装 (アマラックシーラー 関西ペイント製) 35 μm, 焼付け 140°C 30 min, 上塗り塗装 (アマラックホワイト 関西ペイント製) 35 μm, 焼付け 140°C 30 min を施した。

## 2.3 温水二次密着性試験

化成処理を施した塗装材および化成処理を施さない塗装材それぞれを蒸留水に浸漬 (40°C, 10 日間) し, ただちに冷風乾燥後ごぼん目 (2 mm) を入れ, テープ剝離テストを行つた。塗膜剝離面積をビデオパターンアナライザー (VPA-750 レスカ製) で測定した。

## 2.4 塗装材の吸水率の測定

塗装前の試料の重量  $W_0$ , 塗装材の重量  $W_1$ , 蒸留水浸漬後の塗装材の重量  $W_2$  を精密天秤を用いて測定し, 吸水率  $a$  を次式により求めた。

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

浸漬時間を変化させることにより,  $a$  の経時変化を調べた。また, 試料としては, 化成処理を施した試料, 施さない試料共に使用した。

## 2.5 化成皮膜の構造および Fe 量の測定

各めつき層組成における化成皮膜の P 比 (Hopeite の X 線ピーク強度と Phosphophyllite の X 線ピーク強度の和に対する Phosphophyllite の X 線ピーク強度の比) を既報<sup>8)</sup>の方法で X 線回折 (Cu Target 45 kV, 150 mA) で測定した。また, 化成皮膜を 5% クロム酸溶液 (70°C) で溶解し, 皮膜中の Fe 量を原子吸光法で定量した。

## 2.6 温水浸漬前後の化成皮膜の構造変化

化成皮膜の電着塗装焼付時 (180°C) 及び, 蒸留水浸漬後 (40°C, 24 h) の構造変化を X 線回折法 (Cu Target 45 kV, 150 mA) で調査した。

## 2.7 電着塗装時の Zn 溶出量の測定

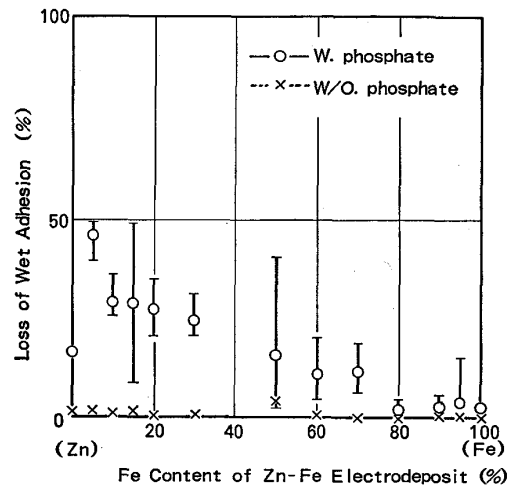
化成処理を施しためつき鋼板および化成処理を施さないめつき鋼板を用いて, カチオン電着塗装を行い, 塗膜中への Zn 溶出量を調べた。塗膜中の顔料の影響を避けるため, 顔料を含有せず樹脂分のみからなる塗料を使用

した。塗膜を N.N. ジメチルホルムアミドを用いて鋼板より剝離し, るつぼ中で蒸発乾固させた後, 塩酸で溶解し, 原子吸光法で Zn 量を定量した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 温水二次密着性とめつき層組成の関係

化成皮膜を有する場合, 有さない場合それぞれにおける Zn-Fe めつき層組成と温水二次密着性との関係を Fig. 1 に示す。全組成範囲共に, 化成皮膜を有する場合の方が有さない場合よりも温水二次密着性が劣る。また, 化成皮膜を有する場合には, Zn-Fe めつき層中の Fe 比率の増加と共に温水二次密着性はほぼ良好となる。さらに純 Zn めつき鋼板の塗膜の温水二次密着性は,



40°C 240 h, W: With, W/O: Without

Fig. 1. Relation between composition of electrodeposit and wet adhesion.

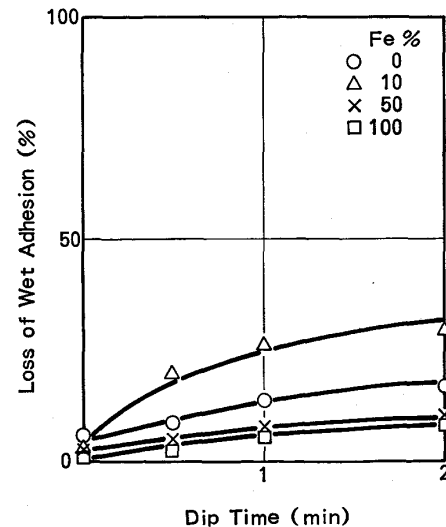


Fig. 2. Relation between dip time of phosphating and wet adhesion of the paint film on Zn and Zn-Fe electroplated steel sheets.

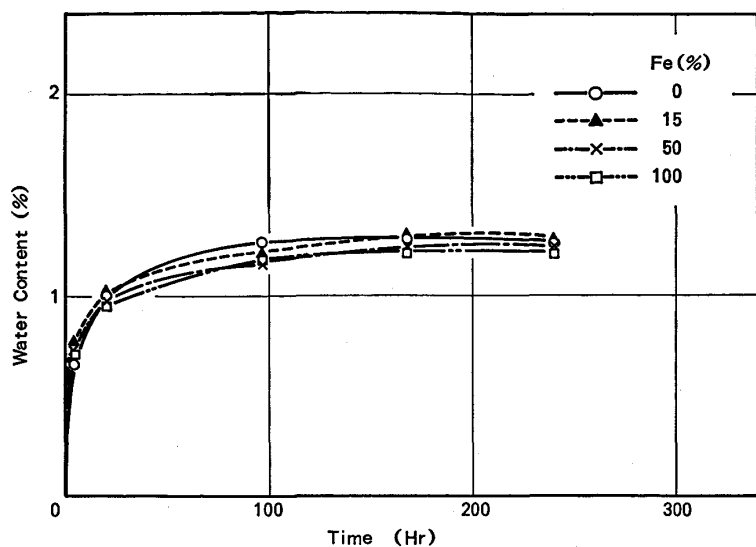


Fig. 3. Water penetration into three-coat painted Zn, Zn-Fe electroplated steel sheets with phosphate film.

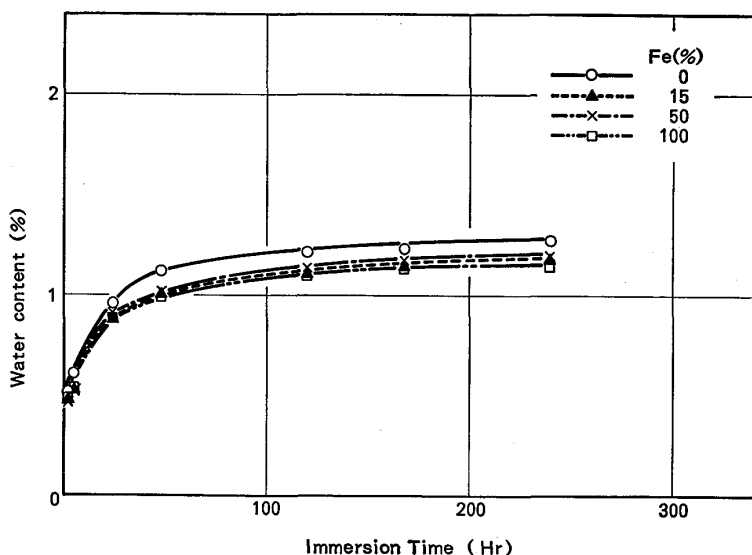


Fig. 4. Water penetration into three-coat painted Zn, Zn-Fe electroplated steel sheets without phosphate film.

低 Fe 比率の Zn-Fe めつき鋼板よりも良好である。

次に Fe 比率の変化しためつき鋼板に化成処理を施した場合の処理時間と温水二次密着性との関係を Fig. 2 に示す。各めつき鋼板共に、化成処理時間が長くなるほど温水二次密着性が劣化する。Fig. 1, Fig. 2 の結果より、温水二次密着性には、化成皮膜の影響が大であることが確認された。したがって、温水二次密着性との密接な関係が予想される塗装材の温水浸漬時の塗膜の吸水挙動におよぼす化成皮膜の影響、温水浸漬前後の化成皮膜の構造変化に着目し、調査した。

### 3.2 塗装材の吸水挙動

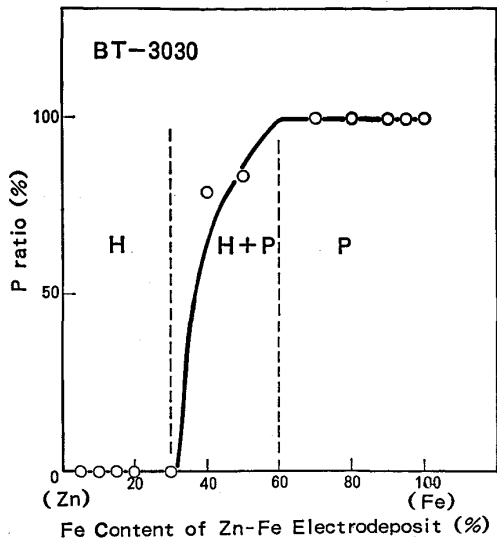
化成皮膜の有無、種類が温水浸漬時の吸水挙動を変化させ、温水二次密着性が変化することが考えられる。Fe 比率の異なるめつき鋼板塗装材の塗膜の吸水率の経時変化を調べた。その結果を Fig. 3, Fig. 4 に示す。Fig. 3 は、化成皮膜を施した場合、Fig. 4 は化成皮膜

を施さない場合である。塗装材の塗膜の吸水率は、FUNKE ら<sup>9)10)13)</sup>が示した経時変化と同様な形状の曲線を示す。また、化成皮膜の有無、めつき層組成変化によらず塗膜の吸水率はほぼ同一である。めつき層組成変化に伴い、化成皮膜の構造も変化するが、これは、塗膜の吸水現象には、影響が小であることが判明した。吸水に伴う塗膜への押し上げ力は、大きなものと考えられるが、各試料共にその力は同等に働いているものと思われる。

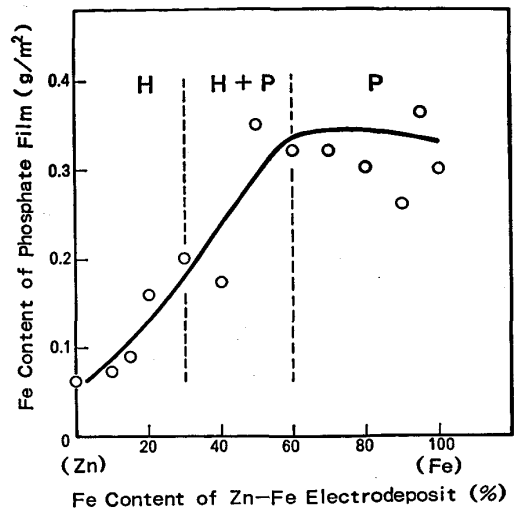
化成皮膜の有無およびめつき層組成による温水二次密着性の変化には、塗装材の塗膜の吸水現象は、直接関与しておらず、他に要因があることが示唆された。

### 3.3 温水浸漬前後の化成皮膜の構造変化

X線回折法で求めた化成皮膜の P 比とめつき層組成との関係を Fig. 5 に示す。Fe 比率 30% 以下では、P 比が 0 すなわち Hopeite ( $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ) のみが存在する。Fe 比率 60% 以上では、P 比が 1 すなわち



H:  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  P:  $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$   
 Fig. 5. Relation between composition of electrodeposit and P ratio in phosphate film.



H:  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  P:  $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$   
 Fig. 6. Relation between composition of electrodeposit and Fe content of phosphate film.

Phosphophyllite ( $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ) のみが存在する。また、Fe 比率 30%~60% では両者が共存する。化学分析で求めた化成皮膜中の Fe 量とめつき層組成との関係を Fig. 6 に示す。めつき層中の Fe 比率の増加と共に化成皮膜中の Fe 量は増加する。X線回折の結果からは同じ Hopeite であっても皮膜中の Fe 量はめつき層中の Fe 比率の増加と共にほぼ連続的に変化していることが判明した。Fe 比率の増加と共に Hopeite 中に微量に Phosphophyllite が含有していることが考えられるが X線回折の結果からは確認されなかつた。

化成皮膜は、電着塗装焼付時に 2 水塩へと変化し、温水浸漬時に再び 4 水塩へと復水することが知られている<sup>11)</sup>。Zn-Fe めつき鋼板の場合には、化成皮膜中の Fe

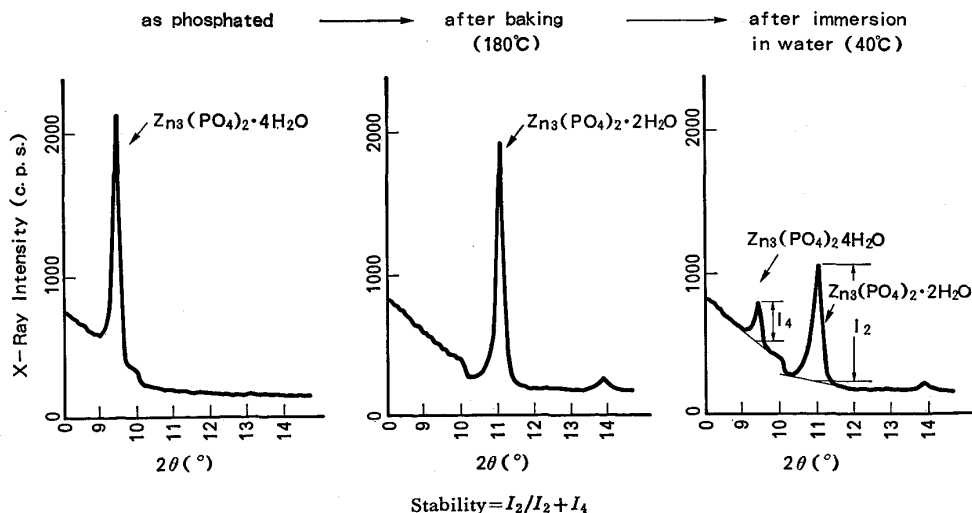
含有量の変化が、復水現象に影響をおよぼしていることが予想される。化成処理を施した種々の組成よりなる Zn-Fe めつき鋼板を電着塗装焼付温度 (180°C, 20 min) で焼付後、蒸留水浸漬 (40°C, 24 h) を行い、2 水塩の安定化率を X線回折法を用いて、Fig. 7 に示す方法で求めた。

$$2 \text{ 水塩の安定化率} = I_2 / I_2 + I_4$$

$I_2$ : 蒸留水浸漬後のりん酸塩皮膜 2 水塩の X線回折強度

$I_4$ : 蒸留水浸漬後のりん酸塩皮膜 4 水塩の X線回折強度

すなわち、2 水塩の安定化率が 100% とは、4 水塩への復水が全然起こらない場合、0% とは、4 水塩へ完全に



Stability =  $I_2 / I_2 + I_4$   
 Fig. 7. Measurement of stability of zinc phosphate di hydrate.

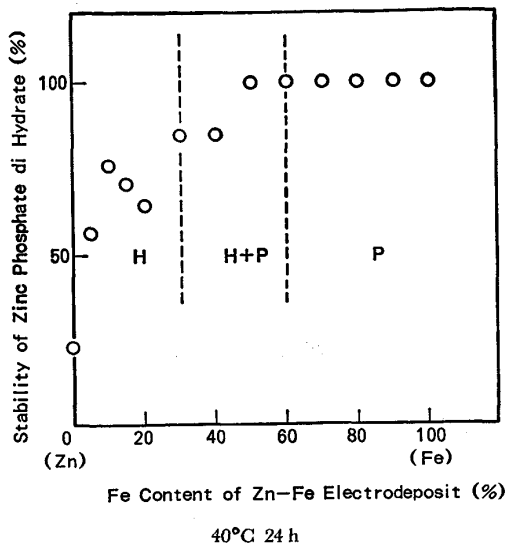


Fig. 8. Stability of baked phosphate film in water.

復水してしまう場合を表す。2水塩の安定化率とめつき層組成との関係を Fig. 8 に示す。2水塩の安定化率はめつき層中の Fe 比率の増加すなわち化成皮膜中の Fe 量の増加と共に大きくなる。また、Phosphophylliteの方が Hopeite よりも安定化率が大きい。化成皮膜中の Fe 量の増加により 2水塩の安定性が増加するのは、化成皮膜中に Phosphophyllite が増加するためと考えられる。

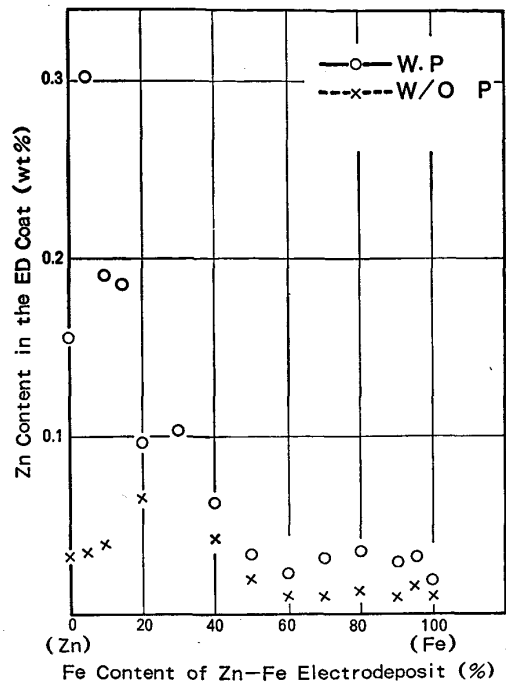
Zn-Fe めつき鋼板の塗膜の温水二次密着性は、Fe 比率の増加に伴い良好となるが、これは、りん酸塩皮膜 2水塩の安定化率が Fe 比率の増大と共に大きくなることとほぼ対応する。北山ら<sup>12)</sup>が示しているとおおり、2水塩から 4水塩への復水は体積膨脹を伴うため、塗膜と化成皮膜との間の界面密着力への影響が考えられ、2水塩の安定化率が、温水二次密着性の大きな要因となっているものと思われる。しかしながら、純 Zn めつき鋼板の塗膜の温水二次密着性が、低 Fe 比率の Zn-Fe めつき鋼板より劣る原因については、2水塩の安定化率の結果では説明しえない。

#### 3.4 カチオン電着塗装時の化成皮膜の溶解

カチオン電着塗装時の界面 pH の上昇 (pH 12~13) に伴う化成皮膜およびめつき層の溶解が温水二次密着性の支配要因の 1つとなっていることが知られている<sup>7)</sup>。

顔料を含有していない電着塗料を用いて、種々の Fe 比率よりなる Zn-Fe めつき鋼板にカチオン電着塗装を行い塗膜中への Zn の溶出量を定量した。化成処理を施した試料、施さない試料共に調べた。Fig. 9 にめつき層組成と塗膜中への溶出 Zn 量との関係を示す。

化成処理材の方が未化成処理材よりも Zn の溶出量が大きいことから、カチオン電着塗装時には、化成皮膜の溶解が大であるものと思われる。純 Zn めつき鋼板で



W. P : With phosphate, W/O P : Without phosphate  
Fig. 9. Relation between composition of electrodeposit and metal content in the ED coat.

は、低 Fe 比率の Zn-Fe めつき鋼板よりも電着塗装時の Zn の溶出が小であることが判明した。電着塗装時における化成皮膜の溶解性が純 Zn めつき鋼板と低 Fe 比率 Zn-Fe めつき鋼板との塗膜の温水二次密着性の差異を引き起こしたことが考えられる。しかしながら、電着塗装後に焼付けが行われること、また、化成皮膜の溶解は、塗膜の吸水現象に影響をおよぼすことが考えられるが、本実験から、塗膜の吸水率に差異が見られなかったことからするとなお検討の余地を残している。

#### 3.5 温水二次密着性劣化メカニズム

以上の結果に基づいて温水二次密着性劣化のメカニズムを考察してみる。

まず、蒸留水浸漬前において、カチオン電着塗装時に化成皮膜およびめつき層の一部が溶解する<sup>7)</sup>。次に電着塗膜の焼付け時において、化成皮膜は、4水塩から 2水塩へと変化し、塗膜中には、北山ら<sup>12)</sup>が報告しているように残留応力が働く。蒸留水浸漬時においては、吸水に伴う塗膜への押し上げ力と塗膜中の残留応力に対し、塗膜と化成皮膜面、化成皮膜面とめつき面との間の界面密着力が作用し合う。本実験結果より、吸水に伴う塗膜への押し上げ力は、めつき層、化成皮膜の種類によらずほぼ一定と考えられる。さらに、化成皮膜 2水塩の 4水塩への復水のし難さ (2水塩の安定化率) が化成皮膜の種類により異なることから、塗膜と化成皮膜面との界面密着

力の劣化の程度に大きな差異が生じるものと思われる。塗膜の残留応力については本実験では特に触れなかつたが、下地の種類により影響を受けるという報告もなされている<sup>12)</sup>。

以上のような、蒸留水浸漬前後の過程を経て、特に化成皮膜の吸水前後の構造変化により、塗膜と化成皮膜面との界面密着力に各めつき層組成による差異が生じ、これが、最終的にテープ剝離テストにおける密着力に影響を及ぼし温水二次密着性の結果に反映されるものと考えられる。

#### 4. 結 論

めつき層組成の種々変化した Zn-Fe めつき鋼板を用いて塗膜の温水二次密着性の支配要因について検討した結果次のことが判明した。

1) 全めつき層組成範囲において、化成皮膜を施した場合の方が、施さない場合よりも塗膜の温水二次密着性が劣る。また、化成皮膜を施した場合には、めつき層中の Fe 比率の増加と共に Zn-Fe めつき鋼板の塗膜の温水二次密着性はほぼ良好となる。さらに純 Zn めつき鋼板は、低 Fe 比率の Zn-Fe めつき鋼板よりも温水二次密着性が良好である。

2) 化成処理時間が長いほど、温水二次密着性は劣化する。

3) 温水二次密着性には化成皮膜の影響が大きい。

4) 塗装材の塗膜の吸水率は、化成皮膜の有無、めつき層中の Fe 比率によらずほぼ同一である。吸水に伴う塗膜への押し上げ力は、各めつき鋼板共にほぼ同等に働いているものと考えられる。

5) Zn-Fe めつき鋼板の化成皮膜は、めつき層中の Fe 比率の増加と共に Fe 含有量が増加する。また、構造的には、Fe 比率 30% 以下では Hopeite ( $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ )、60% 以上で Phosphophyllite ( $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ) が存在する。Fe 比率 30~60% では両者が共存する。

X線回折の結果では同じ Hopeite であつても、皮膜中の Fe 量は、めつき層組成により、ほぼ連続的に変化している。

6) 化成皮膜は、電着塗装焼付時に 2 水塩へと変化し、蒸留水浸漬時に 4 水塩へと復水するが、2 水塩の安定化率 (2 水塩の 4 水塩への復水のし難さ) は、化成皮膜中の Fe 量の増加と共に大きくなる。

7) Zn-Fe めつき鋼板の塗膜の温水二次密着性は Fe 比率の増加に伴い良好となるが、これは、化成皮膜 2 水

塩の安定化率が Fe 比率の増加と共に大きくなることとほぼ対応する。2 水塩の安定化率が、温水二次密着性の大きな要因になつているものと思われる。

8) カチオン電着塗装時の化成皮膜の Zn の溶解量は、純 Zn めつき鋼板の方が、低 Fe 比率の Zn-Fe めつき鋼板よりも少ない。これが、両者の温水二次密着性の差異を引き起こしたことが考えられる。

9) 温水浸漬時において、塗膜にかかる力としては、吸水に伴う塗膜への押し上げ力と塗膜の残留応力及び塗膜と化成皮膜、化成皮膜とめつき層との界面密着力が考えられる。本実験結果によると、これらのうち主に温水浸漬前後における化成皮膜の構造変化により、塗膜と化成皮膜間の界面密着力にめつき層の種類による差異が生じ、温水二次密着性に反映されるものと思われる。

#### 文 献

- 1) W. FUNKE: Corrosion control by organic coatings, ed. by H. LEIDHEISER, Jr (1981), p. 97 [NACE]
- 2) W. FUNKE: Farbe und Lack, 84(1978), p. 584
- 3) W. FUNKE: Prog. Org. Coatings, 9 (1981), p. 29
- 4) H. LEIDHEISER, Jr: Corrosion, 38 (1982), p. 374
- 5) 佐藤忠明, 中谷栄作, 木暮英雄: 色材協会誌, 54 (1981), p. 333
- 6) 三木賢二, 池田貢基, 福塚敏雄, 下郡一利: 鉄と鋼, 68 (1982), S 1098
- 7) 前田重義, 浅井恒敏, 岡田秀弥: 防食技術, 31 (1982), p. 268
- 8) 内藤 茂, 米野 実: 金属表面技術, 33 (1982), p. 345
- 9) W. FUNKE and H. HAAGEN: ACS Org. Coating. Plastic Preprint, 37 (1977), p. 275
- 10) 今井丈夫: 表面, 15 (1977), p. 696
- 11) 北山 實, 小田島壽男, 齋藤隆穂, 平野吉彦: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1351
- 12) 北山 實, 小田島壽男, 齋藤隆穂, 平野吉彦, 吉田輝男: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1550
- 13) 今井丈夫: 色材, 53 (1980), p. 713
- 14) 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
- 15) Yu-Chi CHANG and G. PRENTICE: J. Electrochem. Soc., 131 (1984), p. 1465
- 16) 増子 昇: 防食技術, 30 (1981), p. 699
- 17) H. LEIDHEISER, Jr: Corrosion, 39 (1983), p. 189
- 18) W. FUNKE: J. Oil Color Chem. Assoc., 62 (1979), p. 63
- 19) 金丸辰也, 中山元宏, 吉田光男, 花井 諭, 羽田隆司, 都築安彦, 河上 毅, 小島治男: 鉄と鋼, 69 (1983), S 335
- 20) 北山 實, 三吉康彦, 米野 実, 内藤 茂, 西村一実, 伊藤陽一: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 111
- 21) Y. MIYOSHI, M. KITAYAMA, K. NISHIMURA and S. NAITO: SAE Technical paper (1985) 850007