自動車用表面処理鋼板の塗膜密着性

若 野 茂*, 西 原 實*

Paint Adhesion of Pre-coated Steel Sheets in Automotive Body

Shigeru WAKANO* and Minoru NISHIHARA*

1. 緒 言

北米、北欧における融雪剤の大量散布は自動車の使用環境を劣悪なものとし、車体腐食の激化をもたらした。自動車の防錆性向上は、社会的問題となり、自動車業界では車体構造の見直し、化成・塗装系の改良、ワックス・シーラーの使用及び表面処理鋼板の採用等の多様な対策を行ってきている。

最近では、内側からの穴あき(Perforation)10年、外観錆(Cosmetic Corrosion)5年保証の防錆目標が言及されている。外観錆対策として車体外面にめっき鋼板(表面処理鋼板)を使用する場合、耐食性とともな塗膜密着性が重視されている。特にプライマーがアニオン電着塗料に代わり、耐食性の良いカチオン電着塗料が用いられるようになって塗膜密着性が目立って問題となった。(ここでいう塗膜密着性とは塗膜損傷部での腐食に伴う塗膜はく離でなく、塗膜に傷を入れずに温水等に浸せきした後の塗膜密着性をいう)。

自動車車体は鋼板をプレス加工、組み立て後、化成処理、電着塗装、中塗り、上塗りの長い工程で製造される(図1)。塗膜密着性は、塗料、化成皮膜、素地に影響されることは明らかであり、特に塗膜と素地界面での変化が大きく寄与している。しかしその劣化機構や支配因子は、明らかでない¹⁾。一方、塗膜密着性の向上法は、種々の観点から検討され、現在ではほぼ問題はなくなってきている。

以下に、塗膜密着性の評価法及び改善法を概説し、最後に劣化因子について説明する。今後の発展の一助になれば幸いである。

図1 自動車外面の塗膜構成

2. 塗膜密着性評価法²⁾

塗膜密着性は通常JIS等では付着性といわれているが、自動車に関係する分野では通常密着性といわれており、ここでも密着性と表現する。

塗膜の密着性評価法は、多くの方法が提案されている。塗膜密着の良否を定性的に判定するものと密着強さを数値として定量的に評価するものの2つに大別される。各々の代表的な方法として碁盤目試験と引張り付着試験がある。引張り付着試験とは、塗装板に金属片を接着させ、その付着力を引張り試験機を用いて測定するものである。接着面が均一にはく離しにくいことや、物理的意味が明確でない。一方碁盤目試験は定性的であるが、特に装置を必要とせず、簡便に行えることから広く実用されている。

試験条件としては、水分の影響が大きいことがわかっている^{3), 4)}(図2)。具体的には、3コート塗装した塗板を40~50°Cの蒸留水あるいは、イオン交換水中に10~20日間浸せきし、付着水を拭って直ちに鋼素地に達する碁盤目の切り込みを入れ粘着テープを用いてはく離テストを行う。碁盤目は2mmか1mm間隔で100マスである。評価は碁盤目全体に対する残存面積率やはく離面積率あるいは1/2以上の面積がはく離した碁盤目マス数で表示する方法がある。判定基準としては、面積率では明確な数値はないが、はく離個数ではゼロが基準となっている。

* 住友金属工業(株)総合技術研究所鉄鋼研究センター

(〒660 兵庫県尼崎市西長洲本通1-3)

Sumitomo Metal Industries, Ltd. Technical Research Laboratories, Iron & Steel Research Center

(3, Nishinagasu-hondori 1-chome, Amagasaki-shi, Hyogo 660)

図2 各種条件での塗膜密着性⁴⁾

条件Ⅰ：塗装まま
 条件Ⅱ：5%NaCl 70℃×96h後
 条件Ⅲ：イオン交換水 50℃×240h後
 条件Ⅳ：100℃×8h 加熱+50℃×16h
 湿润5 サイクル後
 CR：冷延鋼板
 GA：合金化溶融亜鉛めっき鋼板
 EG：電気亜鉛めっき鋼板

基板目テストと類似した方法として、基板目カット後エリクセン張出しするものや、十文字のクロスカットを入れそのまま、あるいは、エリクセン張出し後テープはく離テストする方法がある。しかし、いずれも家電建材用途向けの薄い塗膜で行われるもので、自動車の80~100μmといった3コート塗膜には適用されていない。

3. 塗膜密着性の向上法

カチオン電着塗料が採用された当初、冷延鋼板でも、塗膜密着性が問題となった。塗装前処理のリン酸亜鉛皮膜を微細でち密にする薄膜型処理剤の適用により改善された⁵⁾。しかしZnめっき鋼板やZn合金めっき鋼板ではいずれも満足できる塗膜密着性を示さなかった。以下にめっき鋼板の塗膜密着性改善法を紹介する。

3.1 めっき皮膜構造の改良による方法

鋼板にリン酸亜鉛処理を施すとHopeite($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)とPhosphophyllite($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)の2種が配向性を持って表面に析出する。Hopeiteは(020)面が、Phosphophylliteは(100)面が素地表面に平行に配向している。その存在比(P値)は、(1)式のX線回折強度比により表している⁶⁾。

$$P \text{ 値} = \frac{I_P}{I_P + I_H} \times 100 (\%) \quad \text{..... (1)}$$

スプレー処理の場合、通常針状、葉状の $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が多く析出する。現在、車体の化成処理は大半が浸せき処理で行われている。この場合、鋼板から溶解したFeイオンが化成結晶に供給されるため形態も柱状の $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ が主に析出する。しかしめっき鋼

図3 リン酸塩皮膜のX線回折パターン

板では、Feイオン供給がないため $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ しか析出ししない。この結晶組成の差が冷延鋼板とめっき鋼板の塗膜密着性の大きな差をもたらしている。

めっき鋼板上に耐アルカリ性に優れたPhosphophylliteを析出させることにより塗膜密着性を改善することが考えられた。Fe含有量の多い上層を有する2層めっき鋼板が提案され、まずFe-Zn2層合金めっきが自動車車体に量産実用された。Fe含有量が30%を超えるとPhosphophylliteが析出しはじめ、Fe含有量80%程度で安定した塗膜密着性を示す⁷⁻¹²⁾。またFe-Pめっきも、非常に微細なPhosphophylliteが析出し、良好な塗膜密着性を示す¹²⁾。

これ以外に、めっき鋼板の製造時にクロメート処理を施し化成皮膜を生成させない方法⁴⁾やめっき母材として表面粗度の大きい冷延鋼板を用いめっき表面粗度を大きくしアンカー効果で塗膜の密着性を向上させる方法が^{4), 12)}あるが、実用はされていない。

(a) スプレー処理 (P値=30%) (b) 浸せき処理 (P値=100%)

写真1 冷延鋼板上のリン酸塩結晶

図4 Fe-Zn合金めっき中のFe量と¹⁰⁾
(a)化成組成, (b)塗膜密着性の関係
(イオン交換水浸せき 50°C×240h 後)

3. 2 化成処理剤の改良による方法

次にめっき鋼板上に析出するHopeite 結晶を化成処理液組成を変えて改質することで塗膜密着性を向上させる方法を紹介する。

従来多く使用されていた自動車用のリン酸塩化成液は、Znイオン、 PO_4 イオン、酸化剤 NO_2 イオンと NO_3 イオンを基本成分として、他にNiイオンと ClO_3 イオンからなっている。Niイオン濃度を高めるとHopeite中のNi含有率が高くなり、それに伴い、化成結晶が微細かつ密化し塗膜密着性は向上する。Ni-Zn合金電気めっき鋼板では、めっき中のNi濃度を高めても同様の効果があるといわれている¹⁴⁾。また ClO_3 イオンをFイオンに変え、Mnイオンを添加した化成剤を用いると、化成結晶は微細ち密で耐アルカリ性が向上し塗膜密着性が安定して良好となる¹⁵⁾。

Hopeite結晶の改質ではないが、化成処理後にFe, Crを含有する液での洗浄が塗膜密着性に有効であることが報告されている^{4), 16), 17)}。

図5 化成液中のNiイオン濃度と化成結晶中のNi量(A)及び化成結晶中のNi量と塗膜密着性(B)の関係¹⁴⁾

図6 化成剤による塗膜密着性の改良¹⁵⁾
A: Niイオン+ ClO_3 イオンタイプ
B: Niイオン+FイオンタイプI
C: Niイオン+FイオンタイプII
(イオン交換水浸せき 40°C×240h)

4. 塗膜密着性劣化因子

従来塗膜密着性は塗膜下腐食との関連から水分の塗膜透過性やレオロジー等の塗膜物性面から種々論じられている。しかし、塗装下地処理(リン酸塩処理)や素地(めっき面)の変化から論じられているのは少なく、最近になってからである。以下にめっき鋼板の塗膜密着性劣化因子として現在までに提案されている説を概説し、若干の意見を述べる。

劣化因子として大きく3説に別けられる。

(1) アルカリ溶解説

自動車車体のプライマー塗料は大半が耐食性の良いカチオン電着塗料となっている。カチオン電着塗料は、(2)式のように、水の電気分解によってカソード面に生成した OH^- イオンと樹脂カチオンが反応して不溶化し、凝集析出する。析出は界面pHの上昇により起こり、界面

はpH12以上になる。この時、素地ならびに化成皮膜がアルカリ溶解し、リン酸塩皮膜と素地間の結合が弱体化し塗膜密着性が劣化するというもの。pH12におけるアルカリ溶解性と密着性の相関を図7に示す¹⁸⁾。

また、電着時でなく温水浸せき時に塗膜下で発生する

アルカリにより同様のことが起こるとする説も提案されている¹³⁾。

(2) 吸水 - 浸透圧説

温水浸せき時に、塗装板への吸水が大きいと大きな浸透圧(塗膜はく離圧力)を生じ、密着性が劣化するとする説^{3), 4), 19)}。図 8、図 9 に見るように塗膜密着性劣化度と塗装材の吸水率変化により相関が見られる³⁾。

(3) 復水 - 膨張説

Hopeite 結晶は 4 分子の結晶水を析出時に持っているが、カチオン電着塗膜の焼付け時に 2 水塩に脱水変化し、温水浸せき時にもとの 4 水塩に復水する²⁰⁾ (図 10、図 11²¹⁾)。この時化成皮膜の体積膨張が起こり応力が発生し、塗膜密着性が劣化するとする説²²⁾。また同時に化成皮膜の加水分解が起こり、ZnO が発生すると報告されている。

いずれの説も塗膜密着性劣化現象の一端を述べているが、全体を説明することは難しい。つまり、アルカリ溶解説では温水浸せきテストを行い塗膜密着性を調べるまでもなく塗装ままの状態で塗膜密着性劣化が起こるはずである。しかし実際には、塗膜密着性は温水浸せき後

図 9 蒸留水 20 日間浸せき後の吸水率変化³⁾
(20°C, 70%RH中保持)
試験片: 3 コート塗装された電気亜鉛めっき鋼板

図 10 蒸留水浸せき前後における
Zn₃(PO₄)₂·4H₂O の X 線回折強度の関係²⁰⁾

図 7 各種めっき鋼板のアルカリ溶解性(0.01N-NaOH)と塗膜密着性(40°C 10 日間浸せき後)の関係¹⁸⁾

E1, E2, E5: Zn-Ni-Fe 合金めっき鋼板
E3, E4: Zn-Fe 合金めっき鋼板
E6, E7: Zn-Ni 合金めっき鋼板
GI : 溶融亜鉛めっき鋼板
AS : 合金化溶融亜鉛めっき鋼板
SP : 冷延鋼板

図 8 蒸留水 20 日間浸せき後の塗膜密着性変化³⁾
(20°C, 70%RH中保持)
試験片: 3 コート塗装された電気亜鉛めっき鋼板

図 11 温水浸せき後の Hopeite 結晶の X 線回折強度と塗膜密着性の関係²¹⁾

に大きく劣化する。また、図 8 に見るように温水浸せき後塗装板に吸収された水分が減少するにつれて密着性が回復する現象も説明できない。この現象は復水 - 膨張説においても説明できない。したがって、実際にはこれらの説が組み合わさって劣化が起きていると考える。

温水浸せき後の塗膜はく離部を観察すると図 12 のように、2 つに大別される。塗膜と一緒に大部分の化成結晶がはく離し、鋼板側には、ほとんど化成結晶が存在しない場合(ケース 1)と化成結晶間で破壊があり塗膜側、鋼板側双方に化成結晶が存在する場合がある(ケース 2)。

図 12 温水浸せき後の塗膜はく離状況

また両者とも化成結晶のアルカリ等による明確な溶解は見られない。温水浸せき後一昼夜放置しておくと、ケース2では塗膜密着性が回復する。しかしケース1での回復はない。

ケース1の場合、温水浸せき前でも塗膜密着性は劣っており、素地と化成結晶間の結合自体が非常に弱い。このような化成結晶は実用に耐えない。現実によく見られるのはケース2で、これを詳細に観察すると化成結晶間が破壊されている部分と化成結晶のレプリカのように塗膜はく離が起きている部分がある。レプリカのように起こる塗膜はく離は温水浸せき時にアルカリにより塗膜と化成結晶間の結合力が弱体化して起きていると推定される。また塗膜密着性の良いものは化成結晶が微細で耐アルカリ性が良く、化成結晶間の空隙や Porosity が小さい¹⁵⁾(図13)。

上述のことを踏まえてX線的には、Ilopite 結晶のみからなる化成皮膜を有するめっき鋼板の塗膜密着性劣化を推定してみた。図14に模式的に示す。

まず、塗膜を透過した水は化成結晶間の空隙に蓄積され、めっき素地露出部(化成皮膜の Porosity)で、わずかにアルカリに変化する。また塗膜や化成結晶層の可溶性成分を溶解し塗膜下へ水と呼び込む浸透圧を生じる。次に透過水は、浸透圧により単に物理的に塗膜を押し上げて、密着力劣化を助長するだけでなく、化成結晶の化学溶解

図 14 塗膜密着性の劣化過程模式図

や塗膜の密着力の低下を促進し、最終的に、化成結晶の凝集破壊を伴い塗膜と化成間の結合を破壊すると考える。したがって、前述したように密着性向上には、化成結晶の耐アルカリ性を良くしたり、化成結晶の微細化により結晶間の空隙を少なくしたりすることが有効となる。またカチオン電着塗膜のフロー性を向上させ、化成結晶間の空隙への入り込みを良くし事実上空隙を少なくすることも有効と考えられる。

5. 結 言

自動車車体の外面防錆からめっき鋼板が適用されるようになり塗膜密着性がクローズアップされた。種々の検

図13 3コート塗装された電気亜鉛めっき鋼板に含有される水分量¹⁵⁾
(40℃のイオン交換水に20日間浸せき後)

化成剤: Ni イオンなし
の特徴: ClO₃ イオン

Ni イオン
ClO₃ イオン

Ni イオン
Mn イオン
F イオン

写真2 塗膜密着性¹⁵⁾

討の結果、向上法自体は、めっき層あるいは、化成処理液の改良により実際上問題がないレベルになっている。

しかし、劣化機構や劣化因子については、諸説ありいまだ定説はない。その大きな原因として塗膜密着性の評価法が定性的であることが考えられる。

今後定量的な評価法が開発されることにより、明確な解答が得られると思われる。

文 献

- 1) 総説の1例として 前田重義；鉄と鋼，**69**，〔11〕，1388 (1983)
- 2) 佐藤弘三；塗膜の付着，そのメカニズムの理論と解説 (1981，理工出版社)
- 3) 北山 實，三吉康吉，米野 実，内藤 茂，西村一美，伊藤陽一；鉄と鋼，**71**，〔7〕，885 (1985)
- 4) 若野 茂，迫田章人，西原 實；鉄と鋼，**70**，〔2〕，A80 (1984)
- 5) 倉林 修，阿久津栄一；塗装工業，**20**，〔11〕，504 (1985)
- 6) 小嶋隆司，置田 宏，松島安信；鉄と鋼，**66**，〔7〕，924 (1980)
- 7) 堺 裕彦，岸井正敏，桐原茂喜，小久保一郎；鉄と鋼，**67**，〔12〕，S980 (1981)
- 8) 山下正明，田尻泰久，本間俊之，小川正浩，安谷屋武志，原 富啓；鉄と鋼，**68**，〔5〕，S453 (1982)
- 9) 伊藤亀太郎，金丸辰也，新井勝利，佐藤道夫，羽田隆司，都築安彦，小島治男，山本 司；鉄と鋼 **69**，〔5〕，S336 (1983)
- 10) S. Wakano, A. Shibuya, Y. Hobo, M. Nishihara ; *Trans. I. S. I. J.*, **23**, 967 (1983)
- 11) 三木賢二，池田貢基，福塚敏夫，下郡一利；鉄と鋼，**68**，〔12〕，S1098 (1982)
- 12) 本庄 徹，菊地勝平，黒川重男，大和康二，市田敏郎，入江敏夫；鉄と鋼，**70**，〔5〕，S386 (1984)
- 13) 岩井正敏，堺 裕彦，野村伸吾，小久保一郎；鉄と鋼，**70**，〔5〕，S464 (1984)
- 14) 北山 實，小田島壽男，斎藤隆徳，平野吉彦；鉄と鋼，**71**，〔10〕，1343 (1985)
- 15) 若野 茂，迫田章人，西原 實；住友金属誌，**37**，〔3〕，325 (1985)
- 16) 北山 實，米野 実，増田一広；鉄と鋼，**69**，〔13〕，S1179 (1983)
- 17) J. W. Davis ; Soc. Automotive Engineer (SAE), Technical Report. No. 820336 (1982)
- 18) 前田重義，浅井恒敏，岡田秀彌；防食技術，**31**，268 (1982)
- 19) 内田和子，出口武典；鉄と鋼，**69**，〔5〕，S460 (1983)
- 20) 吉岡克昭，吉田佑一；鉄と鋼，**69**，〔13〕，S1175 (1983)
- 21) 北山 實，小田島壽男，斎藤隆徳，平野吉彦；鉄と鋼，**71**，〔10〕，1351 (1985)
- 22) 西村一実，北山 實，三吉康彦；鉄と鋼，**70**，〔13〕，S1194 (1984)

秋 季 セ ミ ナ ー

“ 無電解メッキの現状と将来

——新しい応用とその可能性を探る”

最近のめざましい技術革新にともない，表面技術もまた大きく変貌してきております。

それは，装飾・防錆防食を主目的とする表面処理から，積極的に皮膜の機能的特性を利用する表面処理への顕著な動きであります。

特に無電解めっきはあらゆる素材表面を金属化できるという特性を活かし，各種素材の機能化—例えば耐摩耗性化，磁性化，導体化など—のため，新しい応用分野が次々に開発されつつあります。

さらに素材革命といわれるように，ニューセラミックスやエンジニアリングプラスチックなどの新素材の登場は，それらに対する，無電解めっき技術への要求をますます強めております。

本セミナーでは，このような無電解めっき技術の最近の現状を解説し，将来の展望を概観できるように，企画し，準備中でございます。

プログラムなど，詳細につきましては，11号の今 号，11号の会告にてご案内申し上げます。

会員諸兄のご参加を期待しております。

<日時> 昭和61年11月11日(火)，12日(水) 9:00～16:30

<会場> 日経小ホール(日本経済新聞社内，東京都千代田区大手町 1-9-5，☎ 03-270-0251)