

論 文

UDC 669.14-462 : 620.191 : 621.794.62 : 621.794.61 : 620.193

冷延鋼板表面皮膜と電着塗装後の耐食性*

福塚敏夫**・梶原和一***・三木賢二***・桐原茂喜****
星野矩之****・川本国雄****・田中純彦****

The Influence of Surface Films on Corrosion Resistance of Cold Rolled Steel Sheets afterward Phosphated and Electro-painted

Toshio FUKUZUKA, Kazuichi KAJIWARA, Kenji MIKI, Shigeki KIRIHARA,
Tomoyuki HOSHINO, Kunio KAWAMOTO, and Sumihiko TANAKA

Synopsis:

Car bodies made of cold rolled steel sheets are phosphated and electro-painted. In these processes, the surface contamination of cold rolled steel sheet may have influence on the performance of phosphate coating and that of paint coating.

In this work, the influence of surface film on corrosion resistance of cold rolled steel sheet afterward phosphated and electro-painted was studied.

The results obtained are as follows

1. The thickness of oxide film and that of carbonaceous film on steel sheet could be measured by ellipsometry.
2. In order to heighten the corrosion resistance of electro-painted steel sheet, oxide film needs to be controlled thinner than $160\text{\AA}$, and also carbonaceous film needs to be controlled thinner than $40\text{\AA}$.
3. The thickness of oxide film was in the range of $31\text{\AA}$ to $102\text{\AA}$, and that of carbonaceous film was thinner than $35\text{\AA}$, when cold rolled steel sheet was degreased by electrolytic method, and then annealed by open-coil method.

1. 緒 言

北米やカナダなどの積雪地域では路面に多量の氷結防止塩が散布されるため、この地域で走行する自動車の車体の腐食が激しく、自動車メーカーにとっては塗装による車両防錆の強化が重要な課題となつている¹⁾²⁾。そこでまず素材の冷延鋼帯について、数種の試験片を採取、これにりん酸塩処理をほどこし、電着塗装を行い耐食性試験に供したところ、試験片により電着塗装後の冷延鋼板の耐食性が顕著に相違した³⁾。そこで、その原因を調査^{4)~6)}し、電着塗装後の耐食性を改善すること^{7)~9)}が同業界の強い願望となつた。

本研究は冷間圧延後、いろいろな条件で焼なましされた鋼板の表面に存在する酸化皮膜とカーボン系皮膜の厚

さを偏光解析装置を用いて分離定量し、これらの表面皮膜と電着塗装後の耐食性の関係を明確にし、表面皮膜の少ない冷延鋼板の製造法につき検討したものである。

2. 実 験 方 法

2.1 偏光解析装置による冷延鋼板表面皮膜の厚さ測定方法

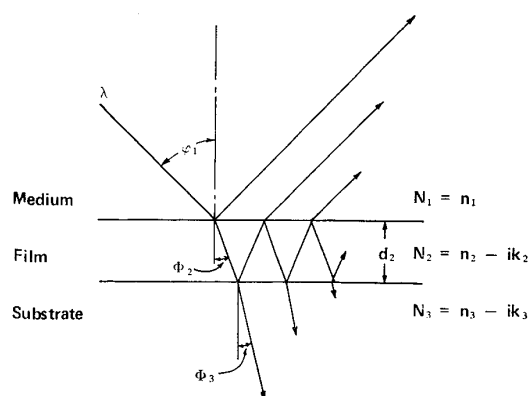
偏光解析装置は金属表面の極薄皮膜の膜厚の測定に古くから用いられている^{10)~12)}。冷延鋼板の表面皮膜の厚さと電着塗装後の耐食性の関係を検討するにあたっては、まず冷間圧延後に焼なましされた薄鋼板の表面に存在する酸化皮膜とカーボン系皮膜の厚さを偏光解析装置により分離定量した。以下に酸化皮膜ならびにカーボン系皮膜の厚さを偏光解析装置により測定する方法につい

* 昭和 54 年 10 月 16 日受付 (Received Oct. 16, 1979)

** (株)神戸製鋼所 中央研究所 工博 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd.)

*** (株)神戸製鋼所 中央研究所 (Central Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Fukiai-ku Kobe 651)

**** (株)神戸製鋼所 加古川製鉄所 (Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)



λ : Light of wave length λ
 N_1 : The refractive index of medium
 N_2 : The refractive index of film
 N_3 : The refractive index of substrate
 d_2 : The thickness of film

Fig. 1. Reflection and transmission of light on single film.

て述べる.

2.1.1 鋼板表面にある 1 層皮膜の測定

Fig. 1 に示すように屈折率 N_1 の媒体から波長 λ の単色楕円偏光が入射角 ϕ_1 で試料表面に入射する. そしてこのときの試料表面の皮膜の光学定数を N_2 , 皮膜の厚さを d_2 とし, 試料本体の光学定数を N_3 とすればこれらの諸量は次のような関係にある¹⁰⁾.

$$n_1 \sin \phi_1 = N_2 \sin \phi_2 = N_3 \sin \phi_3 \quad (1)$$

$$r_{12}^p = (N_2 \cos \phi_1 - n_1 \cos \phi_2) / (N_2 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_2) \quad (2)$$

$$r_{12}^s = (n_1 \cos \phi_1 - N_2 \cos \phi_2) / (n_1 \cos \phi_1 + N_2 \cos \phi_2) \quad (3)$$

$$r_{23}^p = (N_3 \cos \phi_2 - N_2 \cos \phi_3) / (N_3 \cos \phi_2 + N_2 \cos \phi_3) \quad (4)$$

$$r_{23}^s = (N_2 \cos \phi_2 - N_3 \cos \phi_3) / (N_2 \cos \phi_2 + N_3 \cos \phi_3) \quad (5)$$

$$R_{12}^p = (r_{12}^p + r_{23}^p e^{-i\delta}) / (1 + r_{12}^p r_{23}^p e^{-i\delta}) \quad (6)$$

$$R_{12}^s = (r_{12}^s + r_{23}^s e^{-i\delta}) / (1 + r_{12}^s r_{23}^s e^{-i\delta}) \quad (7)$$

$$\delta = 4\pi \cdot N_2 \cdot \cos \phi_2 \cdot d_2 / \lambda \quad (8)$$

$$R_{12}^p / R_{12}^s = |R_{12}^p / R_{12}^s| e^{i(\Delta p - \Delta s)} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \quad (9)$$

なお, r_{12}^p と r_{12}^s は媒質—皮膜界面における Fresnell の反射係数, r_{23}^p と r_{23}^s は皮膜—試料本体の界面における Fresnell の反射係数, δ は皮膜内での光の多重反射による位相の遅れ, R_{12}^p と R_{12}^s は全体の反射光の振幅ならびに位相の変化, $\tan \Psi$ は反射光の振幅減衰比, Δ は反射光の位相差である.

一方, Fig. 2 に示すような偏光解析装置を用いて, 試料表面で反射する平面偏光の光量が最小となるように偏光子と検光子を回転させ, このときの偏光子の回転角度

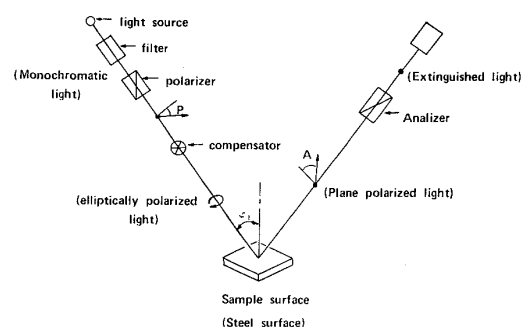


Fig. 2. Schematic representation of ellipsometer.

P と検光子の回転角度 A を測定する. P , A と (9) 式における Δ , Ψ との間には (10) 式の関係がある.

$$\Delta = 90 + 2P, \quad \Psi = A \quad (10)$$

P と A がわかれば Δ , Ψ が求められ, (9) 式と (6), (7), (8) 式を用いて皮膜の厚さ d_2 が求められる. なお, (6), (7), (8) 式は (1)~(5) 式より求められるものである. しかし, これら式中の N_2 が不明な場合には P , A についての 1 組の測定値だけでは d_2 はえられず最低 2 組が必要である. この場合にも $N_2 = n_2 - ik_2$ の関係において, n_2 , k_2 , d_2 という 3 つの未知数が関係するので電子計算機を利用して 2 組以上の測定値から鋼板表面皮膜の光学定数 $N_2(n_2, k_2)$ を決定した. なお, 測定には島津製作所製偏光解析装置 (EM-2 型) を使用した.

a) 酸化皮膜の光学定数の決定

アルミキルド鋼板をトリクレンで脱脂し, メチルアルコールで洗浄後さらに電解研磨により清浄にしたのち, 大気中 200°C で 30, 60, 90, 120 min 間加熱して酸化皮膜の厚さの相違する標準試料を作成した. これらの偏光解析装置の測定値から共通の酸化皮膜の光学定数を $N_2 = 2.5 - 0.3i$ と決定した.

b) カーボン系皮膜の光学定数の決定

アルミキルド鋼板の表面上に黒色の汚染皮膜が付着しその汚染度の異なる 4 種の試料を準備しカーボン系皮膜の標準試料とした. これらの試料については反射法による X 線回折を行つたところグラファイトの存在を確認した. つぎに, これらの偏光解析装置の測定値から共通のカーボン系皮膜の光学定数をえて $N_2 = 3.59 - 0.72i$ と仮定した. なお, 後に述べるように (Photo. 3) カーボン系被膜は表面に不均一に付着しているが, ここでは均一な膜の存在を仮定し, 4 種の試料についての偏光解析結果から, 光学定数 $N_2 = 3.59 - 0.72i$ の一様な皮膜が付着しているものとして議論を進める.

2.1.2 鋼板表面にある 2 層皮膜の測定

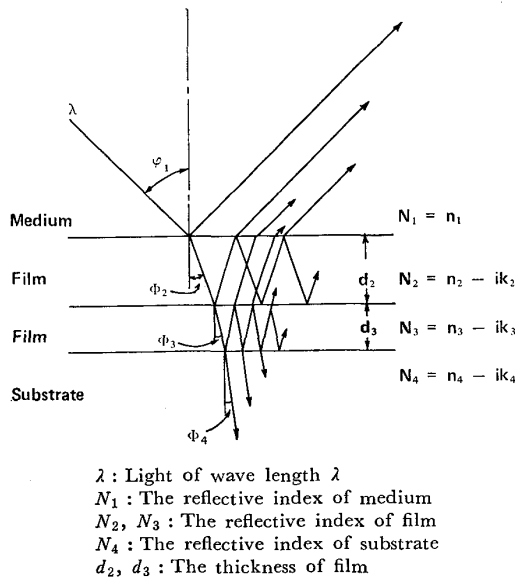


Fig. 3. Reflections and transmissions of light on double layer film.

皮膜が1層ではなく Fig. 3 に示すごとく2層皮膜が鋼板表面にある場合は若干複雑になる。しかし、2層皮膜の各々の層の光学定数 N_2, N_3 がわかっている場合には各皮膜の厚さ d_2 と d_3 と偏光解析装置の偏光子の角度 P と検光子の角度 A との間に次のような関係式がある。

$$n_1 \sin \phi_1 = N_2 \sin \phi_2 = N_3 \sin \phi_3 = N_4 \sin \phi_4 \dots (11)$$

$$r_{12}^p = (N_2 \cos \phi_1 - n_1 \cos \phi_2) / (N_1 \cos \phi_1 + n_1 \cos \phi_2) \dots (12)$$

$$r_{12}^s = (n_1 \cos \phi_1 - N_2 \cos \phi_2) / (n_1 \cos \phi_1 + N_2 \cos \phi_2) \dots (13)$$

$$r_{23}^p = (N_3 \cos \phi_2 - N_2 \cos \phi_3) / (N_3 \cos \phi_2 + N_2 \cos \phi_3) \dots (14)$$

$$r_{23}^s = (N_2 \cos \phi_2 - N_3 \cos \phi_3) / (N_2 \cos \phi_2 + N_3 \cos \phi_3) \dots (15)$$

$$r_{34}^p = (N_4 \cos \phi_3 - N_3 \cos \phi_4) / (N_4 \cos \phi_3 + N_3 \cos \phi_4) \dots (16)$$

$$r_{34}^s = (N_3 \cos \phi_3 - N_4 \cos \phi_4) / (N_3 \cos \phi_3 + N_4 \cos \phi_4) \dots (17)$$

$$R_{23}^p = (r_{23}^p + r_{34}^p e^{-i\delta_3}) / (1 + r_{23}^p r_{34}^p e^{-i\delta_3}) \dots (18)$$

$$R_{23}^s = (r_{23}^s + r_{34}^s e^{-i\delta_3}) / (1 + r_{23}^s r_{34}^s e^{-i\delta_3}) \dots (19)$$

$$\delta_3 = 4\pi \cdot N_3 \cdot \cos \phi_3 \cdot d_3 / \lambda \dots (20)$$

$$R_{12}^p = (r_{12}^p + R_{23}^p e^{-i\delta_2}) / (1 + r_{12}^p R_{23}^p e^{-i\delta_2}) \dots (21)$$

$$R_{12}^s = (r_{12}^s + R_{23}^s e^{-i\delta_2}) / (1 + r_{12}^s R_{23}^s e^{-i\delta_2}) \dots (22)$$

$$\delta_2 = 4\pi \cdot N_2 \cdot \cos \phi_2 \cdot d_2 / \lambda \dots (23)$$

$$R_{12}^p / R_{12}^s = |R_{12}^p / R_{12}^s| e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} \dots (24)$$

$$\Delta = 90 + 2P, \Psi = A \dots (25)$$

この(11)~(25)式を使つて偏光解析装置の測定値(P ,

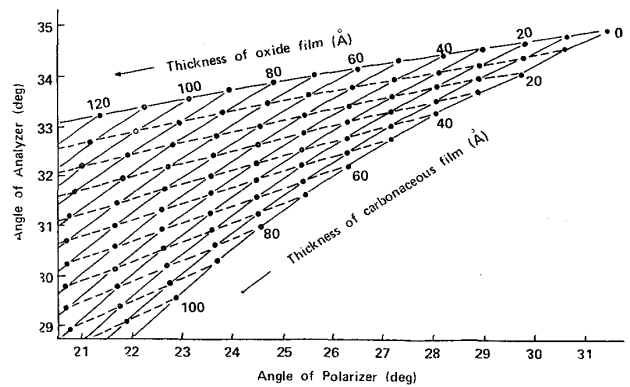


Fig. 4. Variation of P and A with thickness of double layer films on iron.
 $(\lambda = 5461 \text{ Å}, \phi_1 = 60^\circ, n_1 = 1.0, N_2 = 2.5 - 0.3i, N_3 = 3.59 - 0.72i, N_4 = 3.8 - 3.85i)$

A) より各皮膜の厚さ d_2 と d_3 が算出される。

酸化皮膜の光学定数を $2.5 - 0.3i$ とし、カーボン系皮膜の光学定数を $3.59 - 0.72i$ とし、鋼板表面に酸化皮膜とカーボン系皮膜が共存する場合の偏光解析装置の測定値(P, A)を式(11)~(25)式を使つて算出し、酸化皮膜厚さとカーボン系皮膜厚さと測定値(P, A)の間に Fig. 4 に示すような図表がえられた。この図表を用いて酸化皮膜とカーボン系皮膜が共存する試料鋼板の偏光解析装置の測定値(P, A)より、酸化皮膜の厚さとカーボン系皮膜の厚さの分離定量が可能となる。

2.2 冷延鋼板の電着塗装後の耐食性試験方法

酸化皮膜やカーボン系皮膜が付着し、その皮膜厚さの異なる $0.8 \text{ t} \times 70 \text{ w} \times 150 \text{ lmm}$ 寸法のキャップドリムド鋼板を準備した。まず、これらの鋼板については偏光解析装置により酸化皮膜の厚さならびにカーボン系皮膜の厚さを測定したのち、冷延鋼板の表面皮膜と電着塗装後の耐食性との関係を調査する試料として供試した。

供試鋼板のりん酸塩処理はりん酸亜鉛処理溶液を供試鋼板に 120 s 間スプレー (All time Spray), 15 s 間スプレー後 105 s 間浸漬 (Half Spray & Half Dip), 120 s 間浸漬 (All time Dip) する 3 種の方法により行つた。このりん酸塩処理鋼板を 75°C の 5% 無水クロム酸溶液中に 15 min 間浸漬し、りん酸塩処理皮膜を除去後重量減少を測定してりん酸塩皮膜付着量の測定を行うとともに、5% 無水クロム酸中に含まれる鉄および亜鉛を原子吸光分析装置で定量して、りん酸塩皮膜中の亜鉛/鉄比を測定した。また、りん酸塩皮膜結晶を走査型電子顕微鏡を用いて観察するとともに、りん酸塩処理鋼板の表面の鉄、亜鉛、酸素、りん、カーボンなどの元素を X 線マイクロアナライザーにより分析した。

電着塗装後に耐食性試験を行う試料鋼板はりん酸塩処

理後、電着塗料A（ポリブタジエン系のアニオン型電着塗料）および電着塗料B（ポリエステル系のアニオン型電着塗料）を用いて電着塗装を行い焼付後の膜厚を 10μ と 20μ 厚に調整した。この電着塗装鋼板を用いてクロスカット塩水噴霧試験により耐食性を調査した。電着塗装鋼板の耐食性はクロスカットよりの塗膜のふくれ幅が 3mm になる塩水噴霧時間により評価した。なお、ブリストア発生がある場合は $0.5\text{mm}\phi$ 以上のブリストア 8 個はクロスカットよりの塗膜のふくれ幅 1mm 相当と評価し、塗膜のふくれ幅に加算した。

3. 実験結果と考察

3.1 鋼板表面皮膜とりん酸塩処理条件が電着塗装後の耐食性に与える影響

自動車用に使われる冷延鋼板は通常りん酸塩処理後に電着塗装が行われる。りん酸塩皮膜ならびに電着塗膜の性能は鋼板の表面状態により影響をうけるといわれる。そこで $40\sim 230\text{\AA}$ 厚の酸化皮膜付鋼板（カーボン系皮膜厚 $20\text{\AA}$ 以下）ならびに $0\sim 130\text{\AA}$ 厚のカーボン系皮膜付鋼板（酸化皮膜厚 $100\text{\AA}$ 以下）をりん酸塩処理後、電着塗装し耐食性試験を行つた。その結果を Fig. 5, 6, 7, 8 に示す。

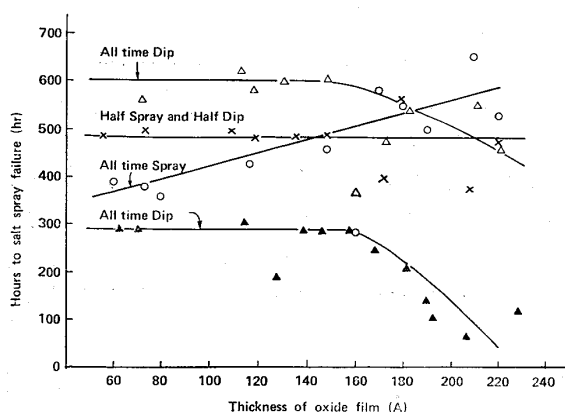
3.1.1 酸化皮膜付鋼板

(1) 酸化皮膜厚さと電着塗装後の耐食性の関係

(イ) 電着塗料Aを用いた塗装の場合 (Fig. 5)

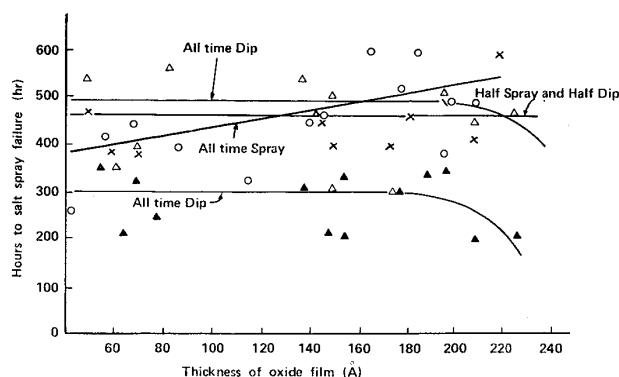
(a) All time Spray 法

鋼板表面の酸化皮膜厚さが $60\sim 230\text{\AA}$ の範囲では酸化



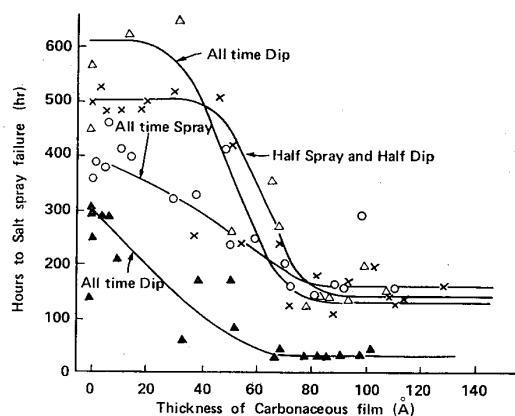
All time Dip (Δ, thickness of paint film : 20μ)
Half Spray and Half Dip (×, thickness of paint film : 20μ)
All time Spray (○, thickness of paint film : 20μ)
All time Dip (▲, thickness of paint film : 10μ)

Fig. 5. Relation between the salt spray failure time for the painted steel sheets and thickness of oxide film on cold rolled steel sheets. (Paint A)



All time Dip (Δ, thickness of paint film : 20μ)
Half Spray and Half Dip (×, thickness of paint film : 20μ)
All time Spray (○, thickness of paint film : 20μ)
All time Dip (▲, thickness of paint film : 10μ)

Fig. 6. Relation between the salt spray failure time for the painted steel sheets and thickness of oxide film on cold rolled steel sheets. (Paint B)



All time Dip (Δ, thickness of paint film : 20μ)
Half Spray and Half Dip (×, thickness of paint film : 20μ)
All time Spray (○, thickness of paint film : 20μ)
All time Dip (▲, thickness of paint film : 10μ)

Fig. 7. Relation between the salt spray failure time for the painted steel sheets and thickness of carbonaceous film on cold rolled steel sheets. (Paint A)

皮膜が厚くなるにつれて耐食性がよくなる。

(b) Half Spray & Half Dip 法

鋼板表面の酸化皮膜厚さが $60\sim 230\text{\AA}$ の範囲では酸化皮膜の厚さに関係なく一定の耐食性を示す。

(c) All time Dip 法

鋼板表面の酸化皮膜厚さが $60\sim 230\text{\AA}$ の範囲では酸化皮膜厚さが $160\text{\AA}$ 以上になると塗装後の耐食性が低下する。

(ロ) 電着塗料Bを用いた塗装の場合 (Fig. 6)

(a) All time Spray 法

鋼板表面の酸化皮膜厚さが $40\sim 230\text{\AA}$ の範囲では酸化

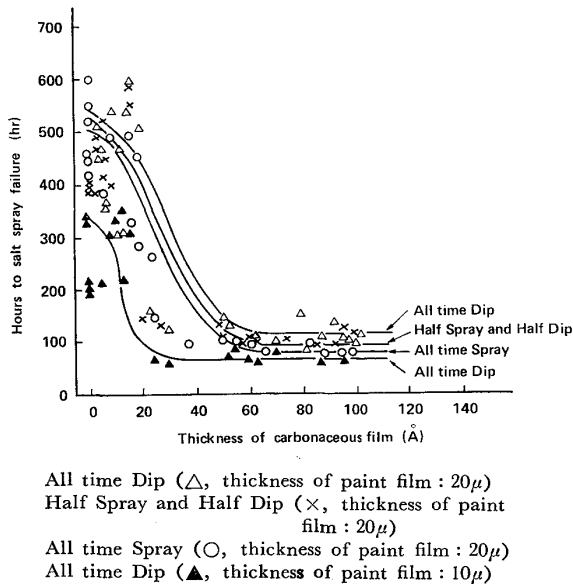


Fig. 8. Relation between the salt spray failure time for the painted steel sheets and thickness of carbonaceous film on cold rolled steel sheets. (Paint B)

皮膜が厚くなるにつれて耐食性は若干よくなる。

(b) Half Spray & Half Dip 法

鋼板表面の酸化皮膜厚さが 40~230 Å の範囲では酸化皮膜の厚さに関係なく一定の耐食性を示す。

(c) All time Dip 法

鋼板表面の酸化皮膜厚さが 40~230 Å の範囲では酸化皮膜の厚さに関係なく一定の耐食性を示す。

(ハ) 電着塗料の種類

電着塗料 B より電着塗料 A を用いた塗装の方が鋼板表面の酸化皮膜の影響をうけやすい。

(2) 塗膜厚さと電着塗装後の耐食性の関係

(イ) 電着塗料 A を用いた塗装の場合 (Fig. 5)

All time Dip 法の場合、塗膜厚さが 10 μ では 20 μ の場合にくらべて塗装後の耐食性は約 1/2 になっており、鋼板表面の酸化皮膜が約 160 Å 以上になると塗装後の耐食性はさらに悪くなる。

(ロ) 電着塗料 B を用いた塗装の場合 (Fig. 6)

All time Dip 法の場合、塗膜厚さが 10 μ では 20 μ の場合にくらべて耐食性は約 2/3 となっている。

(3) りん酸塩皮膜付着状況

りん酸塩皮膜付着量と鋼板表面の酸化皮膜の厚さとの関係を Fig. 9 に示す。また、りん酸塩皮膜中の亜鉛/鉄比と鋼板表面の酸化皮膜の厚さとの関係を Fig. 10 に示す。次に、酸化皮膜の厚さが 68, 132, 151, 185 Å の冷延鋼板の表面に Half Spray & Half Dip 法によるりん酸塩処理により生成したりん酸塩皮膜の結晶の走査型電子顕微鏡による観察結果を Photo. 1 に示す。

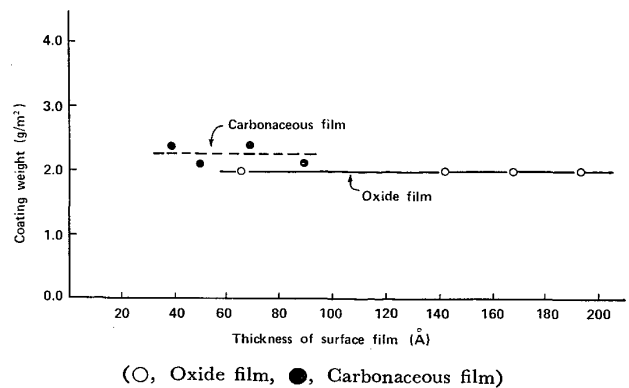


Fig. 9. Relation between thickness of surface film on cold rolled steel sheets and the coating weight of zinc phosphate coating after spraying for 15 seconds and dipping for 105 seconds in zinc phosphate solution.

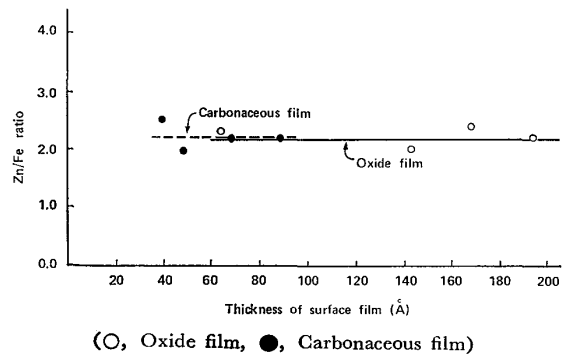


Fig. 10. Relation between thickness of surface film on cold rolled steel sheets and Zn/Fe ratio of zinc phosphate coating after spraying for 15 seconds and dipping for 105 seconds in zinc phosphate solution.

鋼板表面の酸化皮膜の厚さが 40~230 Å の範囲では酸化皮膜の厚さが厚くなつてもりん酸塩皮膜の付着量、亜鉛/鉄比はほとんど変わらないが、りん酸塩皮膜の結晶が Photo. 1 に示すごとく粗くなる。

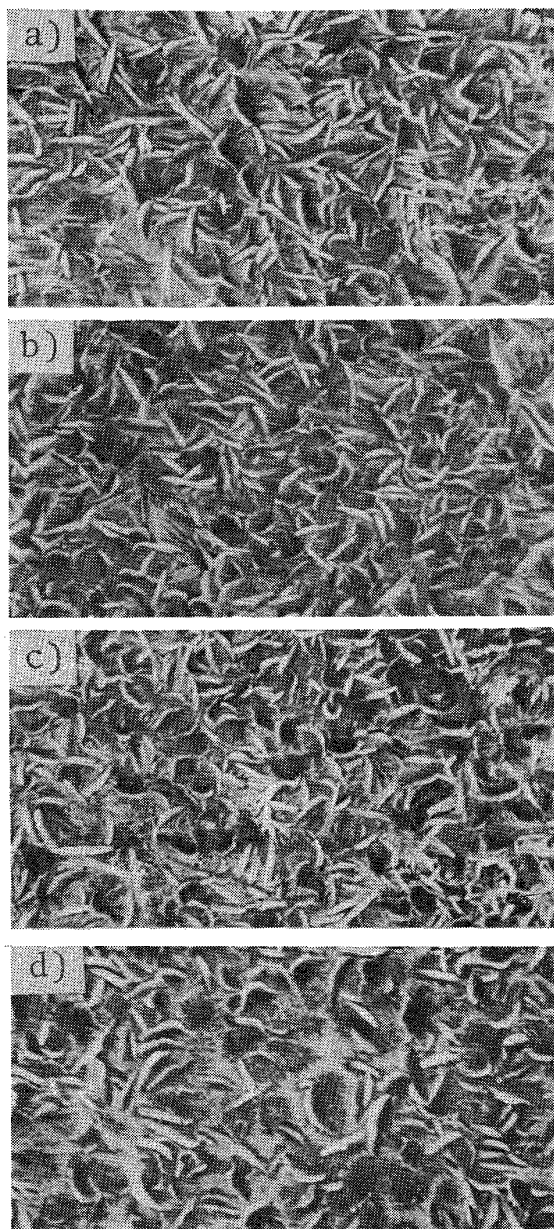
以上の結果より、冷延鋼板表面の酸化皮膜が電着塗装後の耐食性に及ぼす影響はりん酸塩処理条件が All time Dip 法 (特に塗膜厚 10 μ) のときに認められ鋼板表面の酸化皮膜厚さが約 160 Å 以上になると顕著に悪くなっている。All time Spray 法や Half Spray & Half Dip 法では酸化皮膜が厚くなつても塗装後の耐食性に影響がみられない。

3.1.2 カーボン付着鋼板

(1) カーボン系皮膜厚さと電着塗装後の耐食性の関係

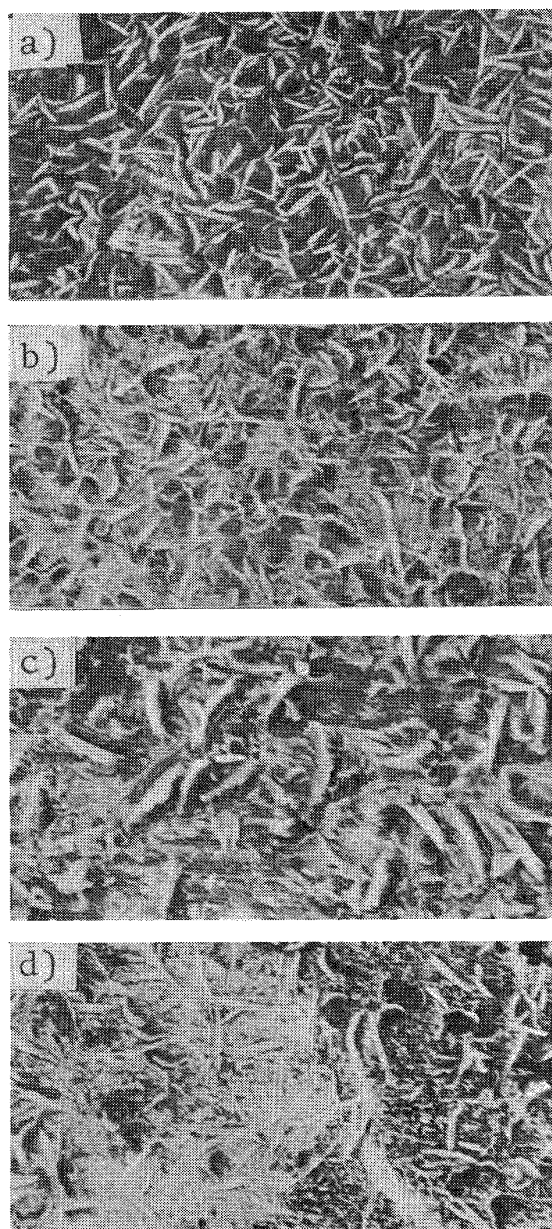
(イ) 電着塗料 A を用いた塗装の場合 (Fig. 7)

鋼板表面のカーボン系皮膜が厚くなるほど、塗装後の耐食性は悪くなり、特にその厚さが約 40 Å 以上になると急激に低下している。



Thickness of oxide film on steel sheet
a) : 68Å, b) : 132Å, c) : 151Å, d) : 185Å

Photo. 1. Scanning electron micrographs of the zinc phosphate crystal on steel sheet after spraying for 15 seconds and dipping for 105 seconds in zinc phosphate solution. ($\times 328$)



Thickness of carbonaceous film on steel sheet
a) : 10Å, b) : 42Å, c) : 80Å, d) : 102Å

Photo. 2. Scanning electron micrographs of the zinc phosphate crystal on steel after spraying for 15 seconds and dipping for 105 seconds in zinc phosphate solution. ($\times 328$)

(ロ) 電着塗料Bを用いた塗装の場合 (Fig. 8)

塗料Aの場合とほとんど同様な傾向が見られるが塗料Bはカーボン系皮膜が約 20Å 以上で塗装後の耐食性が急激に低下してくる。

(ハ) 電着塗料の種類

電着塗料Aを用いた塗装にくらべ、電着塗料Bを用いた塗装の方がカーボン系皮膜の影響を受けやすい。

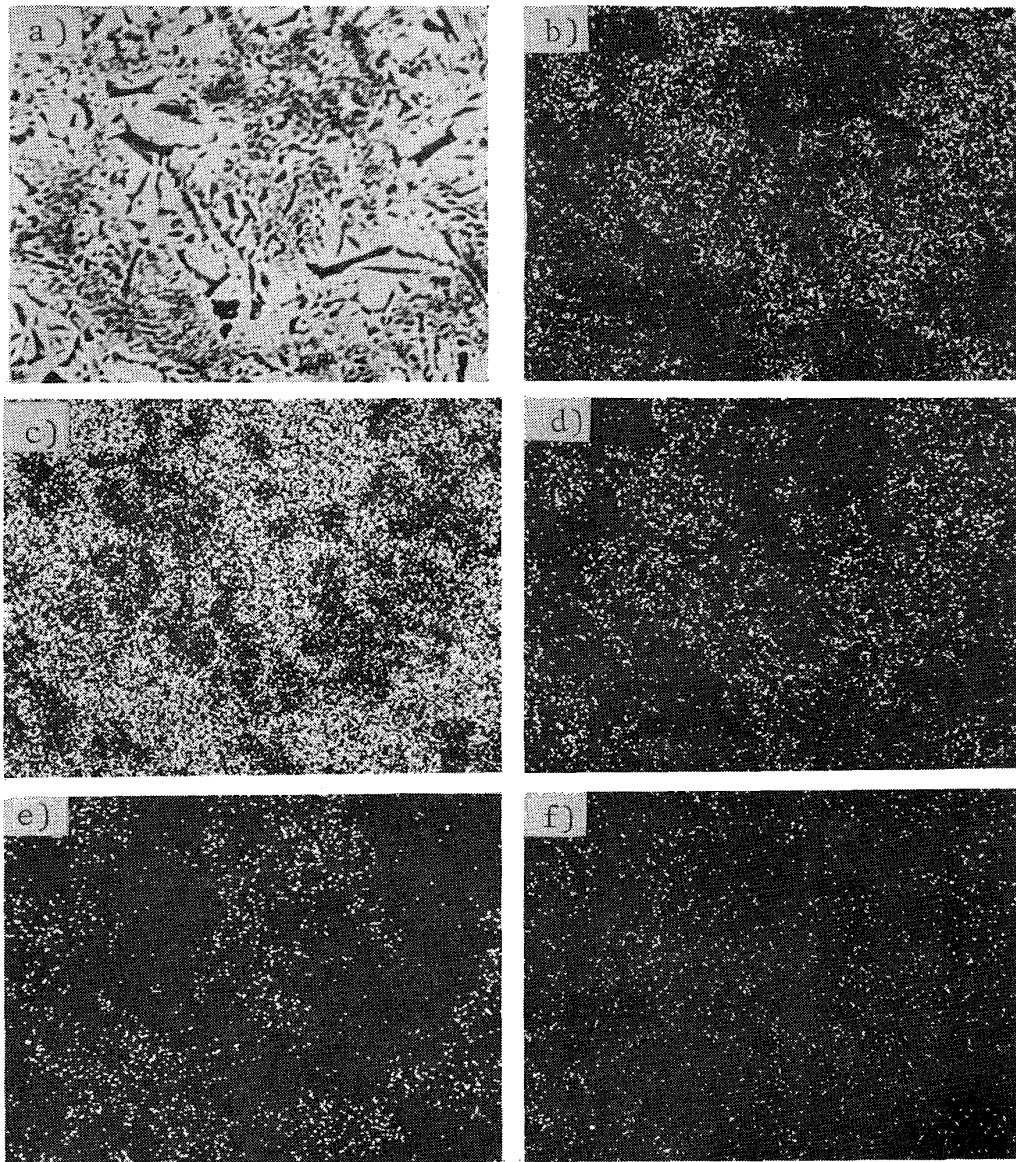
(2) 塗膜厚さと塗装後の耐食性の関係 (Fig. 7, 8)

電着塗料A及びBともに塗膜厚さが 10μ では 20μ の

場合にくらべて塗装後の耐食性は非常に低下している。

(3) りん酸塩皮膜付着状況

りん酸塩皮膜の付着量、亜鉛/鉄比とも Fig. 9, 10 に示すごとくカーボン系皮膜厚さに関係なくほぼ一定の値を示したが、カーボン系皮膜が厚くなるとりん酸塩皮膜結晶が Photo. 2 に示すごとく粗大化しており針状晶の形成されていない部分が認められる。このりん酸塩皮膜結晶の異常な部分についてX線マイクロアナライザーにより元素分析をおこなったところ Photo. 3 に示すよう



a) Sample current, b) Zinc X-rays, c) Iron X-rays, d) Phosphorus X-rays,
e) Carbon X-rays, f) Oxygen X-rays

Photo. 3. Electron probe micrographs of phoshated surface of a steel with $80\text{\AA}$ carbonaceous film. (15 seconds spraying and subsequent 105 seconds dipping in zinc phosphate solution.) ($\times 328 \times 55/63$).

な結果をえた。亜鉛，りん，酸素の検出されない部分にはカーボンと鉄が検出されているので，りん酸塩皮膜の形成されなかつた鉄素地表面にはカーボン系の汚染皮膜が存在していると考え。

以上の結果より，冷延鋼板表面のカーボン系皮膜は電着塗装後の耐食性に悪影響を及ぼすことが明らかであり， $40\text{\AA}$ 以上で顕著になつてくる。

3.1.3 鋼板表面皮膜とりん酸塩処理条件により電着塗装後の耐食性をよくする諸条件の考察。

3.1.1 項ならびに 3.1.2 項の結果より，電着塗装後の耐食性をよくするためには

(1) 電着塗料A (ポリブタジェン系のアニオン型電着塗料) を用いた塗装の場合

(イ) All time Spray 式りん酸塩処理の場合

鋼板表面の酸化皮膜厚さが $60\sim 230\text{\AA}$ の範囲では酸化皮膜を厚くし，カーボン系皮膜を $40\text{\AA}$ 以下。

(ロ) Half Spray & Half Dip 式りん酸塩処理の場合。

鋼板表面の酸化皮膜厚さが $60\sim 230\text{\AA}$ の範囲では酸化皮膜の厚さに関係なく，カーボン系皮膜を $40\text{\AA}$ 以下

(ハ) All time Dip 式りん酸塩処理の場合

鋼板表面の酸化皮膜厚さを $160\text{\AA}$ 以下，カーボン系皮

膜を $40\text{\AA}$ 以下にする必要があると考える。

(2) 電着塗料 B (ポリエステル系のアニオン型電着塗料) を用いた塗装の場合

(イ) All time Spray 式りん酸塩処理の場合

鋼板表面の酸化皮膜厚さが $40\sim 230\text{\AA}$ の範囲では酸化皮膜の厚さを若干厚くし、カーボン系皮膜を $20\text{\AA}$ 以下。

(ロ) Half Spray & Half Dip 式りん酸塩処理の場合

鋼板表面の酸化皮膜厚さが $40\sim 230\text{\AA}$ の範囲では酸化皮膜の厚さに関係なく、カーボン系皮膜を $20\text{\AA}$ 以下。

(ハ) All time Dip 式りん酸塩処理の場合

鋼板表面の酸化皮膜厚さが $40\sim 230\text{\AA}$ の範囲では酸化皮膜の厚さに関係なく、カーボン系皮膜を $20\text{\AA}$ 以下にする必要があると考える。

3.2 自動車用冷延鋼板の表面皮膜の厚さ測定

自動車用途向けに製造された 35 種の冷間圧延鋼帯より採取したサンプルについて表面の酸化皮膜厚とカーボン系皮膜厚を測定した。サンプルはトリクレン脱脂後メチルアルコール洗浄をおこなって測定に供した。その結果を Table 1 に示す。

Thickness of oxide film	Thickness of carbonaceous film																																						
mean: $80\text{\AA}$, Standard deviation: $21\text{\AA}$ maximum: $124\text{\AA}$, minimum: $33\text{\AA}$	mean: $10\text{\AA}$, Standard deviation: $11\text{\AA}$ maximum: $48\text{\AA}$, minimum: $0\text{\AA}$																																						
<table border="1"> <tr><th>film thickness</th><th></th></tr> <tr><td>31~40 $\text{\AA}$</td><td>3%</td></tr> <tr><td>41~50 $\text{\AA}$</td><td>6%</td></tr> <tr><td>51~60 $\text{\AA}$</td><td>17%</td></tr> <tr><td>61~70 $\text{\AA}$</td><td>6%</td></tr> <tr><td>71~80 $\text{\AA}$</td><td>14%</td></tr> <tr><td>81~90 $\text{\AA}$</td><td>23%</td></tr> <tr><td>91~100 $\text{\AA}$</td><td>17%</td></tr> <tr><td>101~110 $\text{\AA}$</td><td>6%</td></tr> <tr><td>111~120 $\text{\AA}$</td><td>3%</td></tr> <tr><td>121~130 $\text{\AA}$</td><td>5%</td></tr> </table>	film thickness		31~40 $\text{\AA}$	3%	41~50 $\text{\AA}$	6%	51~60 $\text{\AA}$	17%	61~70 $\text{\AA}$	6%	71~80 $\text{\AA}$	14%	81~90 $\text{\AA}$	23%	91~100 $\text{\AA}$	17%	101~110 $\text{\AA}$	6%	111~120 $\text{\AA}$	3%	121~130 $\text{\AA}$	5%	<table border="1"> <tr><th>film thickness</th><th></th></tr> <tr><td>0~10 $\text{\AA}$</td><td>69%</td></tr> <tr><td>11~20 $\text{\AA}$</td><td>14%</td></tr> <tr><td>21~30 $\text{\AA}$</td><td>6%</td></tr> <tr><td>31~40 $\text{\AA}$</td><td>8%</td></tr> <tr><td>41~50 $\text{\AA}$</td><td>3%</td></tr> <tr><td>51~60 $\text{\AA}$</td><td></td></tr> <tr><td>61~70 $\text{\AA}$</td><td></td></tr> </table>	film thickness		0~10 $\text{\AA}$	69%	11~20 $\text{\AA}$	14%	21~30 $\text{\AA}$	6%	31~40 $\text{\AA}$	8%	41~50 $\text{\AA}$	3%	51~60 $\text{\AA}$		61~70 $\text{\AA}$	
film thickness																																							
31~40 $\text{\AA}$	3%																																						
41~50 $\text{\AA}$	6%																																						
51~60 $\text{\AA}$	17%																																						
61~70 $\text{\AA}$	6%																																						
71~80 $\text{\AA}$	14%																																						
81~90 $\text{\AA}$	23%																																						
91~100 $\text{\AA}$	17%																																						
101~110 $\text{\AA}$	6%																																						
111~120 $\text{\AA}$	3%																																						
121~130 $\text{\AA}$	5%																																						
film thickness																																							
0~10 $\text{\AA}$	69%																																						
11~20 $\text{\AA}$	14%																																						
21~30 $\text{\AA}$	6%																																						
31~40 $\text{\AA}$	8%																																						
41~50 $\text{\AA}$	3%																																						
51~60 $\text{\AA}$																																							
61~70 $\text{\AA}$																																							

Table 1. Thicknesses of oxide films and carbonaceous films on cold rolled steel sheets for car bodies.

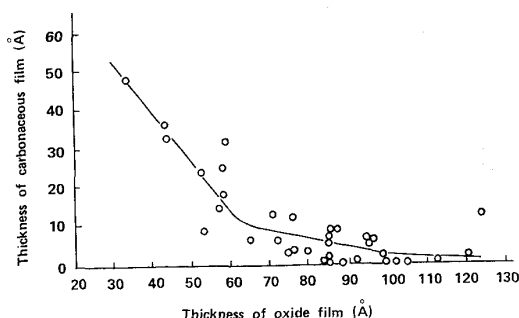


Fig. 11. Relation between thickness of oxide film and carbonaceous film on cold rolled steel sheets for car bodies.

(1) 酸化皮膜の厚さ：すべての試料鋼板表面の酸化皮膜の厚さは $33\text{\AA}$ から $124\text{\AA}$ の範囲にあり、酸化皮膜の厚さの平均値は $80\text{\AA}$ 、標準偏差は $21\text{\AA}$ である。

(2) カーボン系皮膜の厚さ：すべての試料鋼板表面のカーボン系皮膜の厚さは $48\text{\AA}$ 以下であり、カーボン系皮膜厚さの平均値は $10\text{\AA}$ であり、標準偏差は $11\text{\AA}$ である。

(3) 酸化皮膜厚さとカーボン系皮膜厚さの関係：採取した試料鋼板表面の酸化皮膜厚さとカーボン系皮膜厚さの関係を Fig. 11 に示す。酸化皮膜が厚くなるにつれてカーボン系皮膜は薄くなる。酸化皮膜の厚さが $60\text{\AA}$ 以上の冷間圧延鋼帯の表面のカーボン系皮膜の厚さは $15\text{\AA}$ 以下であり、カーボン系皮膜の厚さが $20\text{\AA}$ 以上の冷間圧延鋼帯の酸化皮膜厚さは $60\text{\AA}$ 以下である。

以上のごとく、自動車用途向けに製造された冷間圧延鋼帯の酸化皮膜の厚さは $160\text{\AA}$ 以下であり、これらの酸化皮膜により電着塗装後の耐食性が低下する冷間圧延鋼帯は見当たらなかった。一方、カーボン系皮膜については 35 種のうち 6 種のカーボン系皮膜厚は $20\text{\AA}$ 以上であり、このうち 1 種だけが $40\text{\AA}$ 以上であった。したがってカーボン系皮膜により電着塗装後の耐食性がよくない冷延鋼板が本測定に供した 35 種の中に存在することが確認された。

3.3 製造条件を異にする冷延鋼板の表面皮膜の厚さ測定

冷延鋼板の電着塗装後の耐食性をよくするためには前

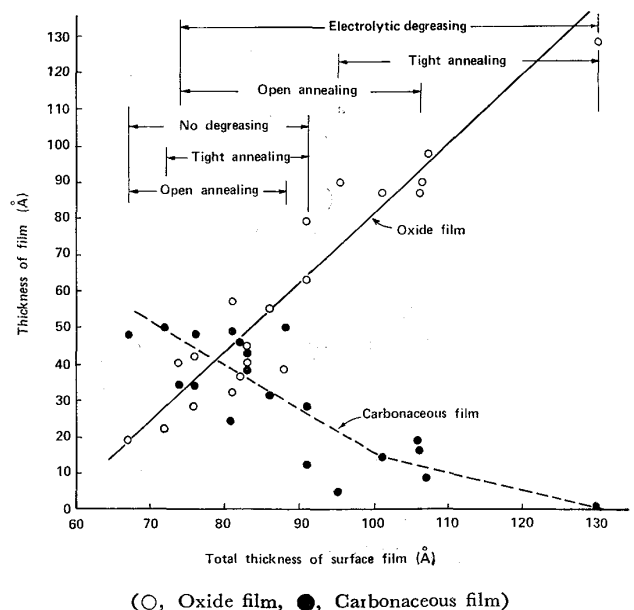


Fig. 12. Relation between the total thickness of surface film and thickness of oxide film and that of carbonaceous film on cold rolled steel sheets.

述の結果より、鋼板表面の酸化皮膜の厚さを $160\text{\AA}$ 以下、カーボン系皮膜の厚さを電着塗料の種類によつて $20\text{\AA}$ あるいは $40\text{\AA}$ 以下に調整することが望ましい。そのためには冷延鋼板の製造工程、すなわちタンデム圧延後スキンプラス圧延にいたるまでの間の各種製造工程、たとえば電解清浄の有無およびその条件、焼なまし方法およびその条件などについて、酸化皮膜厚とカーボン系皮膜厚との関係を調査し把握することが必要である。そこで製造条件を異にする各種冷延鋼板について酸化皮膜厚とカーボン系皮膜厚を偏光解析装置によつて測定した。その結果を Fig. 12 に示す。この結果より下記のことが判明した。

(1) タンデム圧延油の付着したままで鋼板を焼なましすれば、焼なまし時に圧延油が鋼板表面で分解し炭素や一酸化炭素を生成し鋼板表面を還元性雰囲気保つため、Fig. 12 に示すごとく鋼板表面は酸化されにくい。カーボン系の汚れが多くなる¹³⁾¹⁷⁾。

(2) タンデム圧延により鋼板表面に付着した圧延油を電解清浄法によりほぼ完全に除去して焼なましすれば、鋼板表面が非常に活性となつてゐるため、Fig. 12

に示すごとく酸化されやすく酸化皮膜が厚くなりやすい。また、カーボン系汚れは少なくなる。

(3) タンデム圧延後そのまま焼なましするような製造工程をとれば、酸化皮膜の厚さは $70\text{\AA}$ 以下になるが、カーボン系皮膜の厚さが $40\text{\AA}$ 以上になる。

(4) タンデム圧延油を電解清浄法により除去して焼なましするような製造工程をとるならばカーボン系皮膜は $40\text{\AA}$ 以下に薄くなり、焼なまし雰囲気ガス組成を還元性に保持すれば、酸化皮膜の厚さは $160\text{\AA}$ 以下にすることが可能である。

(5) 電解清浄後オープン焼なましを行う場合には電解清浄後においてもなお微量残存する圧延油もオープン焼なましでは雰囲気ガスの置換により容易に除去できる。すなわち、オープン焼なまし加熱期に雰囲気ガス中に水蒸気を吹込み、雰囲気ガスの露点を約 10°C に設定する。残留油分は熱分解を起こすと同時に生成するカーボンは水蒸気でクリーニングする反応 ($\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$)¹⁸⁾ によりガス化するのでカーボン汚れは十分に薄くなる。一方、オープン焼なまし均熱期には雰囲気ガス中の水分を除き雰囲気ガスの露点を -20°C に設定して、雰

Table 2. Thickness of oxide films and carbonaceous films on cold rolled steel sheets made by open-coil annealing in gas cleaning atmosphere.

Open annealing atmosphere	Thickness of oxide film	Thickness of carbonaceous film																																			
Gas Cleaning	mean : 70Å, Standard deviation : 15Å maximum : 102Å, minimum : 31Å	mean : 9Å, Standard deviation : 9Å maximum : 35Å, minimum : 0Å																																			
	<table><tr><td>film thickness</td><td></td></tr><tr><td>21~30Å</td><td></td></tr><tr><td>31~40Å</td><td>3%</td></tr><tr><td>41~50Å</td><td>3%</td></tr><tr><td>51~60Å</td><td>20%</td></tr><tr><td>61~70Å</td><td>23%</td></tr><tr><td>71~80Å</td><td>31%</td></tr><tr><td>81~90Å</td><td>11%</td></tr><tr><td>91~100Å</td><td>6%</td></tr><tr><td>101~110Å</td><td>3%</td></tr><tr><td>111~120Å</td><td></td></tr></table>	film thickness		21~30Å		31~40Å	3%	41~50Å	3%	51~60Å	20%	61~70Å	23%	71~80Å	31%	81~90Å	11%	91~100Å	6%	101~110Å	3%	111~120Å		<table><tr><td>film thickness</td><td></td></tr><tr><td>0~10Å</td><td>60%</td></tr><tr><td>11~20Å</td><td>32%</td></tr><tr><td>21~30Å</td><td>6%</td></tr><tr><td>31~40Å</td><td>2%</td></tr><tr><td>41~50Å</td><td></td></tr></table>	film thickness		0~10Å	60%	11~20Å	32%	21~30Å	6%	31~40Å	2%	41~50Å		
film thickness																																					
21~30Å																																					
31~40Å	3%																																				
41~50Å	3%																																				
51~60Å	20%																																				
61~70Å	23%																																				
71~80Å	31%																																				
81~90Å	11%																																				
91~100Å	6%																																				
101~110Å	3%																																				
111~120Å																																					
film thickness																																					
0~10Å	60%																																				
11~20Å	32%																																				
21~30Å	6%																																				
31~40Å	2%																																				
41~50Å																																					
No gas Cleaning	mean : 24Å, Standard deviation : 13Å maximum : 63Å, minimum : 0Å	mean : 32Å, Standard deviation : 12Å maximum : 62Å, minimum : 6Å																																			
	<table><tr><td>film thickness</td><td></td></tr><tr><td>0~10Å</td><td>15%</td></tr><tr><td>11~20Å</td><td>25%</td></tr><tr><td>21~30Å</td><td>35%</td></tr><tr><td>31~40Å</td><td>15%</td></tr><tr><td>41~50Å</td><td>7.5%</td></tr><tr><td>51~60Å</td><td>0%</td></tr><tr><td>61~70Å</td><td>2.5%</td></tr><tr><td>71~80Å</td><td></td></tr></table>	film thickness		0~10Å	15%	11~20Å	25%	21~30Å	35%	31~40Å	15%	41~50Å	7.5%	51~60Å	0%	61~70Å	2.5%	71~80Å		<table><tr><td>film thickness</td><td></td></tr><tr><td>0~10Å</td><td>5%</td></tr><tr><td>11~20Å</td><td>7.5%</td></tr><tr><td>21~30Å</td><td>25%</td></tr><tr><td>31~40Å</td><td>37.5%</td></tr><tr><td>41~50Å</td><td>20%</td></tr><tr><td>51~60Å</td><td>2.5%</td></tr><tr><td>61~70Å</td><td>2.5%</td></tr><tr><td>71~80Å</td><td></td></tr></table>	film thickness		0~10Å	5%	11~20Å	7.5%	21~30Å	25%	31~40Å	37.5%	41~50Å	20%	51~60Å	2.5%	61~70Å	2.5%	71~80Å
film thickness																																					
0~10Å	15%																																				
11~20Å	25%																																				
21~30Å	35%																																				
31~40Å	15%																																				
41~50Å	7.5%																																				
51~60Å	0%																																				
61~70Å	2.5%																																				
71~80Å																																					
film thickness																																					
0~10Å	5%																																				
11~20Å	7.5%																																				
21~30Å	25%																																				
31~40Å	37.5%																																				
41~50Å	20%																																				
51~60Å	2.5%																																				
61~70Å	2.5%																																				
71~80Å																																					

囲気ガス中の水素により酸化皮膜の還元反応 ($\text{FeO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$)¹⁸⁾ を行えば酸化皮膜も十分に薄くなる。このようなガスクリーニング雰囲気を用いたオープン焼なましにより製造された冷間圧延鋼帯の表面の酸化皮膜厚さとカーボン系皮膜厚さは Table 2 のごとくであった。

4. 結 言

(1) 酸化皮膜ならびにカーボン系皮膜の厚さと塗装後の耐食性の関係は、

(a) 鋼板表面の酸化皮膜の厚さが $40 \sim 230 \text{Å}$ の範囲において、All time Spray 式りん酸塩処理電着塗装後の耐食性は酸化皮膜が厚くなるにつれてよくなるが、All time Dip 式りん酸塩処理電着塗装後の耐食性は酸化皮膜が 160Å 以上厚くなると悪くなる。Half Spray & Half Dip 式りん酸塩処理電着塗装後の耐食性は酸化皮膜の厚さに関係なく一定の耐食性を示す。

(b) カーボン系皮膜の厚さが 40Å 以上の冷延鋼板の場合、カーボン系皮膜が厚くなるにつれてりん酸塩処理性が悪くなり、りん酸塩処理皮膜の結晶が粗大になり異常な形状を呈す。また、カーボン系皮膜の厚いところではりん酸塩皮膜の形成が行われずりん酸塩皮膜生成のない部分が数多く点在する。このため電着塗装後の耐食性はカーボン系皮膜が厚くなるとともに急激に悪くなる。

(c) 酸化皮膜の厚さが 160Å 以下、カーボン系皮膜の厚さが 40Å 以下の冷延鋼板の場合、りん酸塩処理性がよく、りん酸塩皮膜結晶は微細であり、電着塗装後の耐食性も良好である。

(2) 冷間圧延鋼板の圧延油を電解清浄により除去したのち、オープン焼なましをおこなう場合の表面皮膜については焼なまし加熱期に水蒸気吹込みを行うとカーボン汚れを十分に除去することができ、また、焼なまし均

熱期に水素ガスによる還元処理を行うと酸化皮膜が十分に還元されるので、酸化皮膜の厚さならびにカーボン系皮膜の厚さは Table 2 に示すごとく上記の電着塗装後の耐食性が良好な範囲内に納まる。

文 献

- 1) G. L. BURNSIDE and G. E. F. BREWER: Metal Finishing, 71 (1973) 11, p. 62
- 2) G. E. F. BREWER: J. Paint Technol., 45 (1973) 587, p. 37
- 3) G. W. GROSSMAN, Jr.: Official Digest, (1959) 12, p. 1688
- 4) 井上 泰, 前田重義, 小林 尚: 鉄と鋼, 64 (1978), A159
- 5) 高橋政司, 西原 実, 藤野允克: 鉄と鋼, 64 (1978), A167
- 6) 小西元幸, 有馬与志広, 小原隆史, 田中智夫: 鉄と鋼, 64 (1978), A171
- 7) W. WEIMANN and W. RANSCH: Stahl u. Eisen, 95 (1975) 16, p. 750
- 8) 伊神英逸: 自動車技術, 30 (1976) 8, p. 641
- 9) 大木敏夫: 自動車技術, 30 (1976) 2, p. 122
- 10) 工藤清勝, 佐藤教男, 岡本 剛: 北海道大学工学部研究報告, (1968) 47, p. 141
- 11) 工藤清勝, 岡本 剛: 材料, 17 (1968) 179, p. 656
- 12) J. KRUGER and H. T. YOLKEN: Corrosion, 20 (1964) 1, p. 29 t
- 13) J. E. HOWKINS and R. J. McCALL: Iron Steel Eng. 45 (1968) 11, p. 73
- 14) C. R. LILLIE and D. W. LEVINSON: Iron Steel Eng., 45 (1968) 11, p. 69
- 15) D. J. BLICKWEDE: Metal Prog., 46 (1969) 11, p. 77
- 16) 矢野 巖, 有賀慶司, 荒瀬健一, 西条謹二: 金属表面技術, 25 (1974) 3, p. 131
- 17) 井口征夫: 日本金属学会会報, 15 (1976) 2, p. 101
- 18) R. W. GURRY: Trans. AIME, 188 (1950) 4, p. 671