

論 文

電着塗装における鋼板の耐クレタリング
性能に及ぼすりん酸塩処理皮膜の影響

佐 藤 登*

Effects of Zinc Phosphating on Anti-cratering Properties of Steel Sheets
in Electrodeposition Coatings

Noboru SATO

Synopsis :

Effects of zinc phosphating on the cratering phenomena during cathodic electrodeposition coating were studied. Cold rolled (CR), electrogalvanized (EG), double-layer zinc-iron electroplated (Zn-Fe) and galvanized sheet (GA) were used as test materials. The voltage applied between the anode and the cathode in a plating solution was increased at a constant rate from zero to a certain value (200 to 400 V), and then kept constant. Two peaks were observed in the change of the current with time in the coating process. The peak current ratio, i_B (second peak)/ i_A (first peak), correlated to the crater density. Phosphate treatment increased the crater density and brought about a high peak current ratio. This tendency was the most remarkable on GA. For all kinds of steel sheets both the value of i_A and i_A/V (voltage) were decreased by phosphating. The electric resistance calculated from the current-time relation did not depend on the materials.

Key words: surface pre-treated steel sheet, zinc phosphating; electrodeposition coating; cratering; crater density; electric resistance;

1. 緒 言

自動車車体の防錆対策として数多くの表面処理鋼板が開発され車体に適用されているが、電着塗装時の条件によつては塗膜表面にクレターを発生する^{1)~5)}。

前報⁶⁾⁷⁾においては、表面処理鋼板の種類と電着塗装時の電流変化による表面処理鋼板の耐クレタリング特性の違いに関する研究結果を報告した。

電着塗装におけるスロースタート法の場合では、電流変化に特徴があり、通電直後に現れるメインピークと、最終電圧に印加した時に現れるサブピークを確認し、二つのピーク比とクレタリング特性との関連性を明らかにした。

一方、自動車用鋼板は、電着塗装される前段階でりん酸塩処理され、2~3 μm のりん酸塩皮膜結晶が形成される。この皮膜結晶は、鋼板の表面特性を変えるため、電着塗装時のクレタリング特性と関連することが予測される。

本研究では、各種鋼板に形成されたりん酸塩皮膜結晶のクレタリング特性におよぼす影響について検討したので、以下に報告する。

2. 実 験

2.1 試料

2.1.1 鋼板供試材

実験に用いた鋼板は、以下のとおりである。

①電気亜鉛めつき鋼板……目付量 30 g/m² の純亜鉛めつき鋼板 (以下 EG と略す)

②合金化溶融亜鉛めつき鋼板……目付量 60 g/m² の δ_1 相主体の Zn-Fe 合金組成を有すめつき鋼板 (以下 GA と略す)

③二層合金電気めつき鋼板……第一層 (下層) が、Zn 80%-Fe 20% の合金組成で目付量 20 g/m² であり、第二層 (上層) が、Zn 20%-Fe 80% の合金組成で目付量 3 g/m² の合金めつき鋼板 (以下 Fe/Zn と略す)

④冷延鋼板 (以下 CR と略す)

鋼板サイズはいずれも、70 mm×150 mm×0.65 mm である。

2.1.2 りん酸塩処理

すべての鋼板に対して、あらかじめ、55°C×120 s のアルカリ浸漬脱脂を行つた。さらに、同一種類の鋼板でりん酸塩処理を施すものと、施さないものとに分類し、

昭和 61 年 7 月 10 日受付 (Received July 10, 1986)

* 本田技研工業(株)鈴鹿製作所 (Suzuka Factory, Honda Motor Co., Ltd., 1907 Hirata-cho Suzuka 513)

りん酸塩処理を行うものについては、Table 1 の条件によつて実施した。また処理前後の表面は、SEM によつて観察し、処理後の結晶構造については、X線回折により調べた。皮膜結晶重量は、クロム酸溶解による重量差から求めた。

2.2 電着塗装条件と耐クレタリング性の評価

すべての鋼板に対して、Table 2 の条件により電着塗装を行った。その際同時に、電着塗装の通電開始より終了まで電流値の時間変化を追跡した。使用した電圧計は横河北辰製 2011-40 で、電流計は横河北辰製 2011 であり、その精度はいずれも 0.5% であつた。また記録計は横河北辰製 3056 のペン式を使用した。

通電条件

(1) 通電開始：定速度で昇圧して、30 s で規定電圧まで昇圧する。

(2) 定電圧電着：昇圧後、150 s 規定電圧で電着塗装する。

Table 1. Conditions for zinc phosphating.

Chemical composition	Zn ²⁺	800 ppm
	Ni ²⁺	800 ppm
	Mn ²⁺	600 ppm
	F ⁻	500 ppm
Temp.		43°C
Time		120 s

電着後、塗膜表面を水洗し、180°C×20 min の条件で乾燥した。塗膜表面を観察し、クレターの発生しているものについては個数を数え、dm² 当たりの個数に換算した。

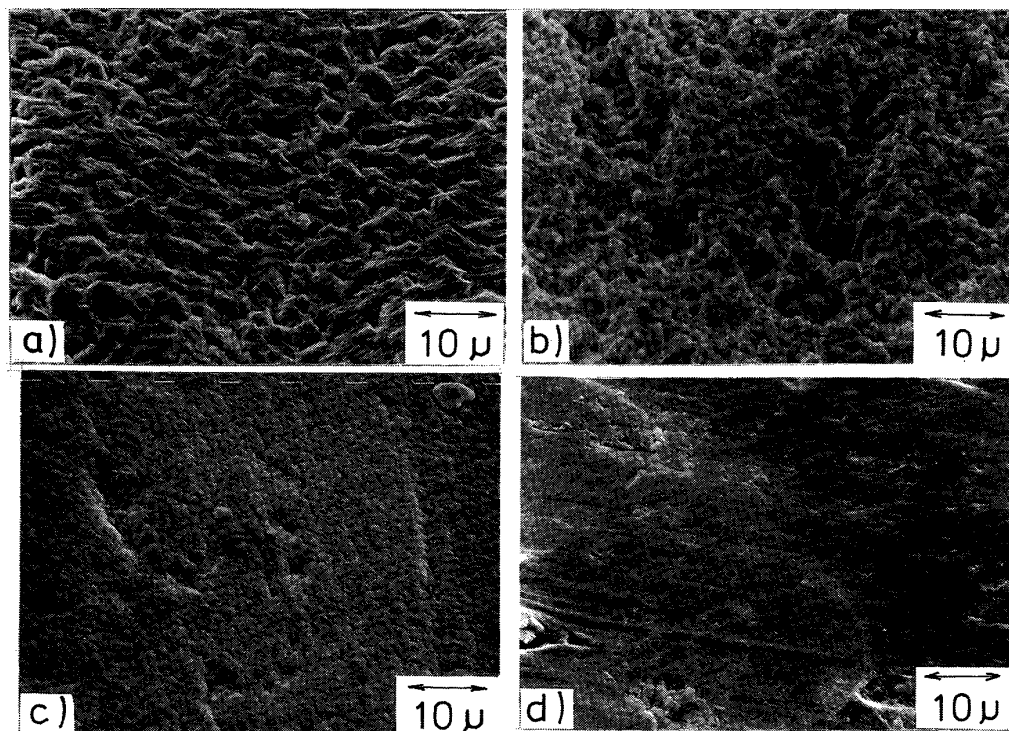
3. 結果及び考察

用いた鋼板の表面状態、及びその鋼板上に、Table 1 の条件で形成されたりん酸塩皮膜結晶の SEM 写真を、おののお Photo. 1 及び Photo. 2 に示した。

Photo. 2 に示したりん酸塩皮膜結晶は、Fe/Zn 及び CR 上の Phosphophyllite 結晶： $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

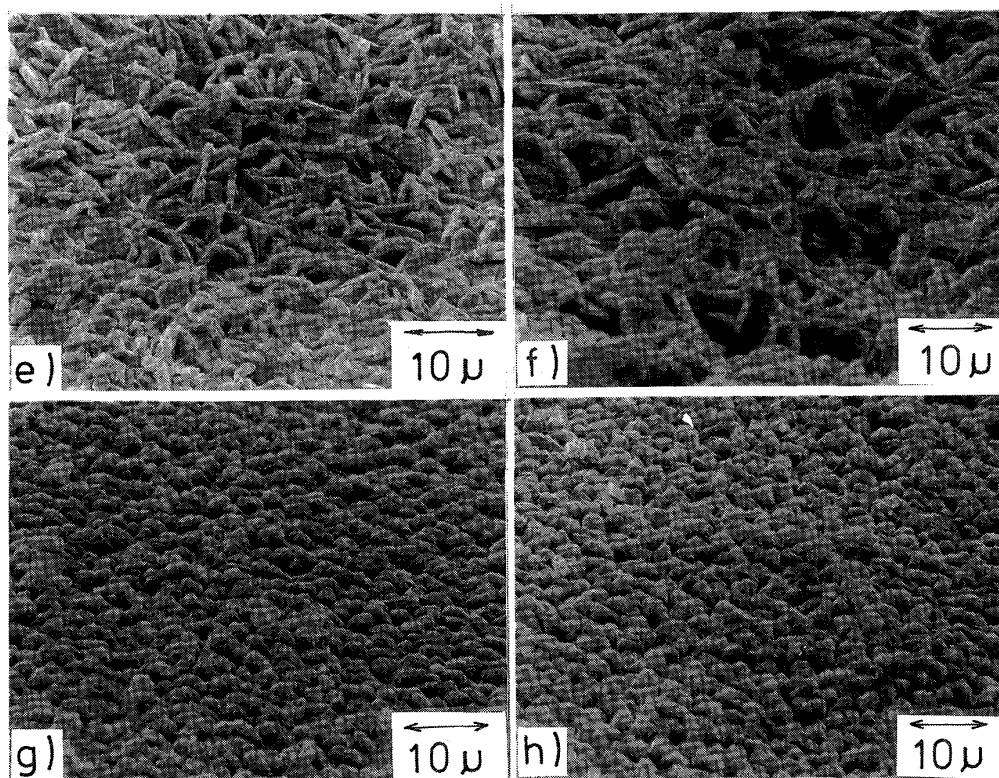
Table 2. Characteristics of cationic electrodeposition paint and conditions for electrodeposition coatings.

NV (Non volatile)	19.5%
pH	6.5
Acid contents	18.3 Meq/100g
Conductivity	1150 $\mu\text{U}/\text{cm}$
Solvent contents	3.8%
Temp.	28°C
Anode-cathode distance	100 mm
Anode/cathode ratio	1/4
Applied voltage range	200~400 V
Voltage increasing time	30 s
Voltage keeping time	150 s



a) EG b) GA c) Fe/Zn d) CR

Photo. 1. SEM micrographs of steel sheets used in this experiment.



- e) Substrate: EG Structure: Hopeite C/W: 2.79 g/m² P%: 0%
 f) Substrate: GA Structure: Hopeite C/W: 2.73 g/m² P%: 0%
 g) Substrate: Fe/Zn Structure: Phosphophyllite C/W: 2.35 g/m² P%: 90.9%
 h) Substrate: CR Structure: Phosphophyllite C/W: 2.31 g/m² P%: 91.8%

Photo. 2. SEM micrographs of various steel sheets after zinc phosphating.

と, EG 及び GA 上の Hopeite 結晶: $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ とに分類される. ここで, C/W とは単位面積当たりの皮膜結晶重量であり, P(%) とは, 結晶の X 線回折データから (1) 式によつて示される Phosphophyllite の結晶比率である.

$$P(\%) = \frac{(100) \text{ 面 } \text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ の強度}}{(100) \text{ 面 } \text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ の強度} + (020) \text{ 面 } \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \text{ の強度}}$$

×100(%) (1)

Table 2 の条件によつて得られたクレーター密度を, Fig. 1 及び Fig. 2 に示した. Fig. 1 は, りん酸塩皮膜結晶の無い条件下の電着塗装によるクレーター密度を, Fig. 2 は, この結晶を形成させた鋼板上におけるクレーター密度を示している. これらの結果から, 鋼板上のりん酸塩皮膜結晶は, 電着塗装時のクレータリング特性に影響を与えることがわかる. 特に GA 鋼板においてこの傾向が強く, クレーターが著しく発生しやすくなる. この現象は, Fe/Zn 鋼板及び CR 鋼板でも同様であるが, EG 鋼板では逆転している.

りん酸塩皮膜結晶のクレータリングに及ぼす影響については KITAYAMA ら⁴⁾ により報告されているが, GA 鋼板では結晶によるクレーター発生レベルはほとんど変化しないというものであり, 本研究の結果と異なっている.

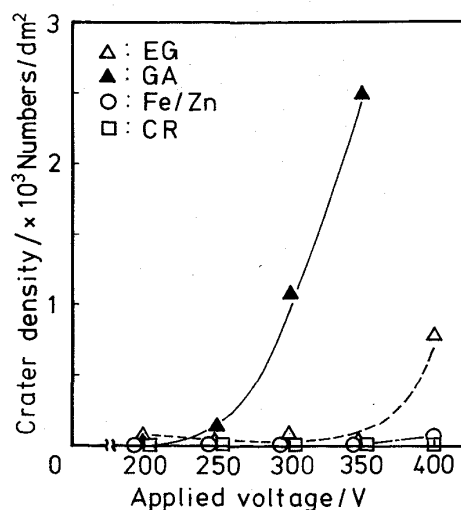


Fig. 1. Correlation between applied voltage and crater density of various steel sheets without zinc phosphating.

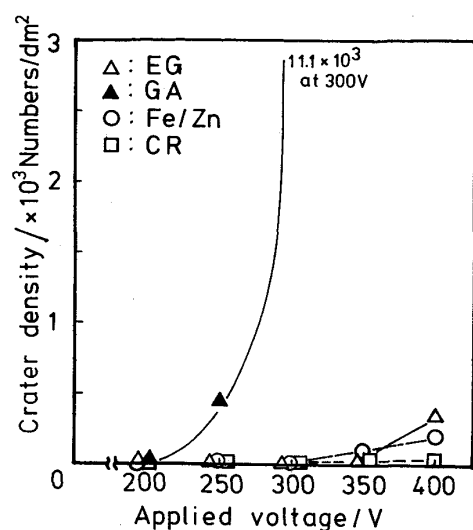


Fig. 2. Correlation between applied voltage and crater density of various steel sheets with zinc phosphating.

KITAYAMA らは通電条件を明記していないが、通電条件や方法が変化すると結果も異なる可能性がある。

りん酸塩皮膜結晶の有無に無関係に、クレターの発生数は $GA \gg EG > Fe/Zn > CR$ の順に多く、前報⁶⁾の結果と一致する。Fig. 3 には、GA 鋼板上で 300 V 通電させた時の電流-時間曲線を示した。同一鋼板上でも、皮膜の有無により電流変化のパターンは大きく異なり、皮膜が影響を及ぼしていることが確認された。ここでも前報⁶⁾と同様に、通電直後の電流ピークを i_A 、最終負荷電圧まで昇圧した時に発生した電流ピークを i_B と呼ぶ。 i_B は、析出塗膜の電気抵抗の低下に応じて発生するもので、析出塗膜の不均一性を示す尺度と解釈される。りん酸塩皮膜結晶の無い場合では、 i_B ピークはほとんど発生しないが、皮膜結晶上では i_A が減少し、 i_B が著しく増大した。Fig. 3 の i_B の著しい増大と、Fig. 2 で示した GA 鋼板の 300 V 通電時におけるクレター密度の急増に、関連性が見られる。

また i_A を、昇圧開始後、電着塗膜が析出する直前での回路電流と考えれば、 i_A の値は鋼板の表面電気抵抗、電着浴抵抗、及び昇圧スピードにより影響を受けると推定される。Fig. 3 において、りん酸塩皮膜結晶を有する GA 鋼板で i_A が減少するのは、鋼板の表面電気抵抗が皮膜結晶の形成に伴って増大した結果と考えられる。そこで、残りの鋼板についてもりん酸塩皮膜結晶の形成による i_A の変化を測定し、Fig. 4 に示した。

鋼板間での i_A の差は小さいが、すべての鋼板に対し、 i_A は低下しており、りん酸塩皮膜結晶が表面電気抵抗を増大させることがわかる。

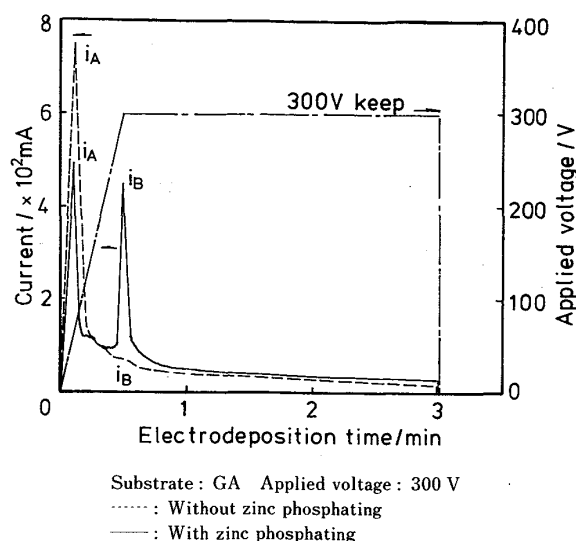


Fig. 3. Dependence of the current pattern on electrodeposition time.

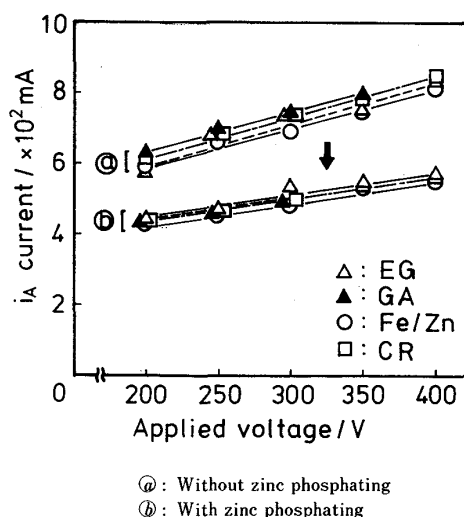


Fig. 4. Correlation between applied voltage and i_A current of various steel sheets.

ここで、時間 t における印加電圧を $V(t)$ 、電流を $i(t)$ 、この時の系の電気抵抗を $R(t)$ とすると、(2)式が成立する。

$$R(t) = V(t)/i(t) \dots\dots\dots (2)$$

ゆえに、 i_A が流れる時の電圧を V_A と表現し、同時に、りん酸塩皮膜結晶を有しない鋼板の系に対する電気抵抗を $R_{\text{⑦}}$ 、皮膜結晶を有する鋼板の系に対する電気抵抗を $R_{\text{⑧}}$ と表現すると、(3)式および(4)式が成立する。

$$1/R_{\text{⑦}} = (i_A/V_A)_{\text{⑦}} \dots\dots\dots (3)$$

$$1/R_{\text{⑧}} = (i_A/V_A)_{\text{⑧}} \dots\dots\dots (4)$$

そこで、Fig. 4 のデータから、各鋼板に対する $1/R_{\text{⑦}}$ 値及び $1/R_{\text{⑧}}$ 値を求め、Table 3 に示した。 $1/R_{\text{⑦}}$ 値及び $1/R_{\text{⑧}}$ 値は鋼板の種類に無関係に、ほぼ一定であつ

た. また常に, $1/R_{\text{②}} > 1/R_{\text{③}}$ であった. $1/R_{\text{②}}$ 値及び $1/R_{\text{③}}$ 値が鋼板の種類に無関係に規定されるのは, りん酸塩皮膜の有無にかかわらず, 電着塗装時の系として, 鋼板間の表面電気抵抗の差は, 系全体の抵抗に比べて無視できることを意味する. ただし, $1/R_{\text{②}} > 1/R_{\text{③}}$ なる関係が常に成立することから, りん酸塩皮膜結晶の形成による鋼板の表面電気抵抗値の増大は, 系全体の抵抗に

Table 3. The value of $1/R_{\text{②}}$ and $1/R_{\text{③}}$ for various steel sheets.

Steel sheets	$1/R_{\text{②}}$	$1/R_{\text{③}}$
EG	1.1×10^{-3}	6.5×10^{-4}
GA	1.1×10^{-3}	6.0×10^{-4}
Fe/Zn	1.1×10^{-3}	6.0×10^{-4}
CR	1.2×10^{-3}	6.0×10^{-4}

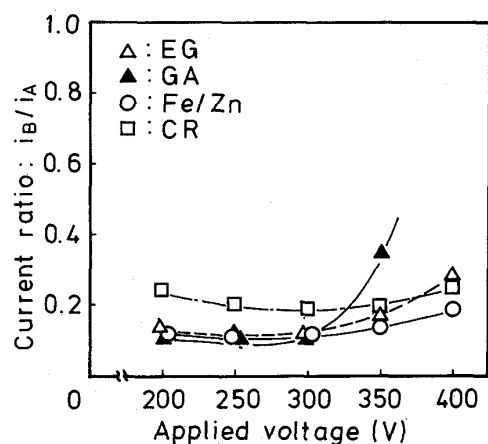


Fig. 5. Correlation between applied voltage and the peak current ratio i_B/i_A without zinc phosphating.

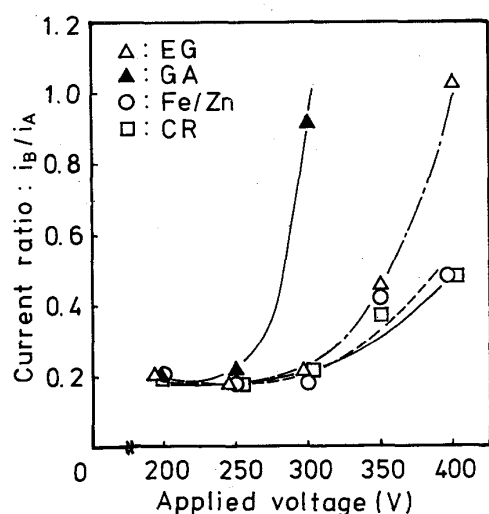


Fig. 6. Correlation between applied voltage and the peak current ratio i_B/i_A with zinc phosphating.

比べて無視し得ない大きさであることがわかる.

Fig. 5 及び Fig. 6 には, 最終負荷電圧と電流ピーク比 (i_B/i_A) との関係を示した. さらに, i_B/i_A とクレター密度との関係について, Fig. 7 及び Fig. 8 に示した. i_B/i_A 比が鋼板の種類に依存し, その大小がクレター密度の大小と相関することは, 前報⁶⁾の結果と一致する. また, Fig. 5 と Fig. 6 の間には明確な差異があり, りん酸塩皮膜結晶は, すべての鋼板に対する i_B/i_A 比を増加させている.

各状態系における (i_B/i_A)_② 及び (i_B/i_A)_③ は, 以下のように表現される.

$$(i_B/i_A)_{\text{②}} = (V_A/i_A/V_B/i_B)_{\text{②}} (V_B/V_A)_{\text{②}} \cdots \cdots (5)$$

$$(i_B/i_A)_{\text{③}} = (V_A/i_A/V_B/i_B)_{\text{③}} (V_B/V_A)_{\text{③}} \cdots \cdots (6)$$

ここで, V_B は最終負荷電圧である.

本実験の範囲では, V_A は鋼板によらず一定であつた. また V_B は規定電圧である. したがって, (7)式が成立する.

$$(V_B/V_A)_{\text{②}} = (V_B/V_A)_{\text{③}} \cdots \cdots (7)$$

(3), (4), (5), (6), 及び(7)式より, (8)式が導かれる.

$$\frac{(i_B/i_A)_{\text{②}}}{(i_B/i_A)_{\text{③}}} = \frac{(V_A/i_A/V_B/i_B)_{\text{②}}}{(V_A/i_A/V_B/i_B)_{\text{③}}} = \frac{R_{\text{②}} \cdot R'_{\text{②}}}{R_{\text{③}} \cdot R'_{\text{③}}} \cdots \cdots (8)$$

ここで $R'_{\text{②}} : (V_B/i_B)_{\text{②}}$, $R'_{\text{③}} : (V_B/i_B)_{\text{③}}$ である. すなわち, りん酸塩皮膜結晶の有無による電流ピーク比 i_B/i_A 値の変動は, $R_{\text{②}} \cdot R'_{\text{②}}$ 及び $R_{\text{③}} \cdot R'_{\text{③}}$ の積値に直接影響される.

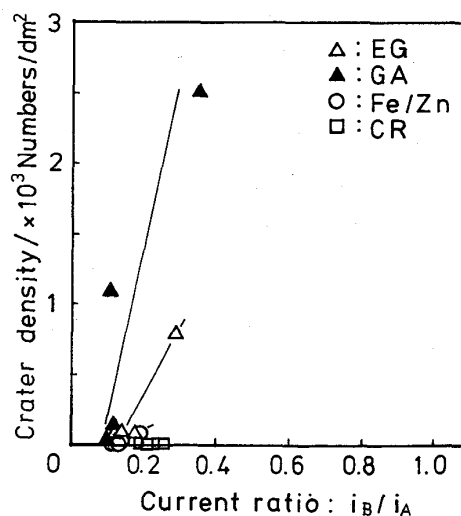


Fig. 7. Correlation between the peak current ratio i_B/i_A and crater density in a voltage range of 200 to 400 V without zinc phosphating.

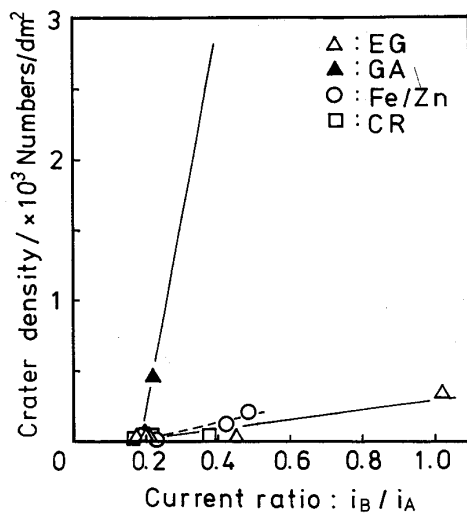


Fig. 8. Correlation between the peak current ratio i_B/i_A and crater density in a voltage range of 200 to 400 V with zinc phosphating.

以上のように、鋼板のクレタリング特性は、電着時に形成される系の回路の電気抵抗と関連し、特に鋼板表面の電気的特性と密接に関連するものであることが確認された。すなわち、鋼板の表面電気抵抗は、りん酸塩皮膜結晶の形成に伴って増大するが、この皮膜は鋼板表面を均一に被覆するものではなく、Photo. 2 に示したように、皮膜厚さは場所によつて異なり、被覆の様子はりん酸塩処理条件によつても違ってくる。電流は主として、皮膜の無い部分や薄い部分を通じて流れると考えられ、皮膜の厚さ、すなわち電気抵抗の大きさは場所によつて異なっている。一方、皮膜結晶のない鋼板では、鋼板自身の表面性状が電気抵抗を決定する。したがつて、表面電気抵抗の場所による不均一性の程度は、皮膜結晶のない鋼板では小さく、皮膜結晶のある鋼板では大きいものと考えられる。前者は後者に比べてクレター密度が小さいことから、この事実は、クレター生成の機構が、被塗物表面の電気的不均一性に由来するという説⁴⁾を裏付けるものと言える。

Fig. 1 と Fig. 2 の比較から、EG 材ではりん酸塩皮膜結晶によつて、クレターが減少する結果になっているが、Fig. 5 と Fig. 6 の比較からは、最終負荷電圧 V_B と電流比 i_B/i_A との関連において、いずれの鋼板も皮膜結晶の影響によつて、 i_B/i_A 値が増大している。鋼板間のクレター発生レベルを比較した場合、皮膜結晶の形成に伴ってクレターが減少したと見るよりも、皮膜形成のない EG 材で、 V_B が 400 V に上昇した場合、急激にクレターが生成したものと解釈される。カチオン電着塗装においては、塗膜析出に伴って被塗物側の

pH が上昇し、12 以上となる⁸⁾。この界面 pH 上昇は、EG 材の活性な純亜鉛層の溶解を引に起こすと考えられる⁹⁾。本研究で使用した他の鋼板のめつき層は、Zn-Fe 系の合金層であるから、純亜鉛層に比べ化学的には不活性と考えられる。したがつて、EG 材亜鉛層の高アルカリ溶解が起こるとするならば、下地としての鉄面との間に電気的不均一さを形成することが考えられる。このような鋼板に対しては、りん酸塩皮膜結晶の被覆が逆に効果的となり、亜鉛層の溶解を緩和することが期待できる。また pH の上昇に伴う高アルカリ領域では、りん酸塩皮膜の溶解も起こるのであろうが、その影響は上記結果より、亜鉛層の溶解に比べて無視できるものと考えられる。EG 材での特異な挙動は、上記理由に起因するものと考察された。

4. 結 論

- 1) りん酸塩皮膜結晶は、電着塗装時のクレター発生を促進させ、その作用は特に GA 鋼板で著しい。
 - 2) りん酸塩皮膜結晶は、電流ピーク比 i_B/i_A を増大させ、その傾向は、最終負荷電圧が高い場合に顕著であつた。この現象は、クレター発生密度と関連している。
 - 3) りん酸塩皮膜結晶の形成は、通電直後の電流ピーク i_A を低下させた。これは鋼板の表面電気抵抗が、皮膜結晶により増大した結果と考えられる。
 - 4) いずれの場合においても、 $1/R_{\text{②}}$ 及び $1/R_{\text{③}}$ の値は、鋼板の種類に依存せず一定であつた。これは、電着塗装時の系としては、浴抵抗が支配的であるためと考えられる。
 - 5) 一般的にりん酸塩皮膜結晶の形成が、クレター発生を促進する理由は、皮膜厚さの不均一に基づく表面電気抵抗の不均一さにあると考えられる。
- 最後に、本研究を遂行するにあたり、供試材を提供していただいた新日本製鉄(株)、川崎製鉄(株)、及び日本ペイント(株)の方々に、御礼申し上げます。

文 献

- 1) R. G. HART and H. E. TOWNSEND: SAE Paper, 831818 (1983)
- 2) C. L. COON and J. J. VINCENT: SAE Paper, 850466 (1985)
- 3) R. G. HART: SAE Paper, 850237 (1985)
- 4) M. KITAYAMA, T. AZAMI, N. MIURA and T. OGASAWARA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **24** (1984), p. 742
- 5) 市田敏郎: 塗装技術, **12** (1984), p. 93
- 6) 佐藤 登, 田中佐生郎: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1084
- 7) 佐藤 登, 田中佐生郎: 塗装工学, **20** (1985), p. 138
- 8) 前田重義, 浅井恒敏, 岡田秀弥: 防食技術, **31** (1982), p. 268
- 9) 金属便覧 (日本金属学会編) (1982), p. 1291 [丸善]