

© 1991 ISIJ

論文

クロメート処理亜鉛めっき鋼板の性能と皮膜構造に及ぼすりん酸およびコロイダルシリカの添加効果

仲澤 真人*・米野 實*²

Effect of Phosphate and Silica Additives on the Performance and Structure of Chromate Conversion Coatings on Electro Galvanized Steel Sheet

Makoto NAKAZAWA and Minoru YONENO

Synopsis :

The performance and structure of chromate conversion coatings with phosphate or silica additives applied on the electro-galvanized steel have been investigated, and double roles of these additives in the film structure were proposed.

It was found that phosphate reduces hexavalent chromium content, which is the possible reason for improvement of appearance and the adverse effect on corrosion resistance. While silica was found to form a bulky layer that can disperse yellowish hexavalent chromium and hold stable zinc corrosion product within the film, which can be related to the improvement of appearance and corrosion resistance.

Phosphate forms a less-polar outer layer which repels paint, water and fingerprint. This is ascribable to the poor paint adhesion, relatively good wet adhesion and excellent fingermarking resistance of phosphate containing chromate. On the other hand, silica forms a polar outer layer which attracts paint, water and fingerprint. This is why the silica-containing chromate showed good paint adhesion as well as poor wet adhesion and a great amount of fingerprint adhered to its surface.

The optimum film structure was designed based on these results.

Key words : chromate; conversion coating; phosphate; silica; corrosion resistance; paint adhesion; appearance; surface analysis; surface tension.

1. 緒 言

塗布型クロメート処理鋼板は、処理浴中への添加物の種類や濃度により、耐食性をはじめとする処理皮膜の性能が大きく変化するため、従来より浴組成の検討が盛んに行われてきた。浴中添加物の例として、硫酸¹⁾、ぎ酸、ふっ化物イオン²⁾、アクリルエマルジョン³⁾、りん酸塩、硝酸塩⁴⁾、けい酸ソーダ⁵⁾、セレン化合物⁶⁾等をあげることができる。これらの添加物を含む処理浴から生成されたクロメート処理皮膜は、より高度な耐食性を発揮するとともに、塗料密着性の向上、外観の均一化、素材との反応性の改良などの副次的な目的をも考慮して開発されたものだが、それぞれの添加物が処理皮膜の構造とど

う関わり、皮膜中でどのような機能を果たすことにより、高度な性能が得られるかに関する詳細な報告はほとんど無い^{7)~12)}。

一方、近年家電製品を主用途とする電気亜鉛めっきのクロメート処理鋼板においては、主目的である一次防錆に加えて、さまざまな付加性能が要求されるようになってきた。例えば、裸使用部位については外観品位の良さ（白色均一外観）と耐指紋性、塗装使用部位については塗料一次、二次密着性、機械部品についてははんだ性、導電性、溶接性などが要求され、しかも部位ごとに素材を買い分け、作り分けるのが困難であることから、これらの性能を単一のクロメート処理鋼板によりすべて満足させることが理想的である。ところが、これらの性能の

平成元年9月 Galvatech '89 にて一部発表 平成2年3月9日受付 (Received Mar. 9, 1990)

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

*² 新日本製鉄(株)表面処理研究センター 工博 (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

中には、白色外観と耐食性、塗料密着性と耐指紋性のよう、原理的に相矛盾すると思われるものも含まれており、従来のように浴中添加物の種類と濃度を経験的に決定する方法では、最適な処理皮膜を設計するのは困難である。

本研究では、塗布型クロメート処理の浴中添加物としてコロイダルシリカとリン酸に着目し、これらが処理皮膜の耐食性、外観、塗料密着性、耐指紋性に及ぼす効果を調べるとともに、処理皮膜の構造を性能との関係からとらえ、二つの添加物が皮膜中で、個々の性能を向上または低下させる機構について検討した。また、この結果、四つの性能をすべて満足させる皮膜の設計指針を得た。

2. 実験方法

2.1 供試材

亜鉛付着量 20 g/m^2 、板厚 0.8 mm の電気亜鉛めっき鋼板をアルカリ脱脂後、Table 1 に示す四種類の処理液を塗布し、炉温 100°C で $3\sim 5 \text{ min}$ 乾燥させた。シリカとしては酸性タイプの水分散コロイダルシリカ（平均粒径 20 nm ）を用いた。

2.2 性能評価試験

2.2.1 外観

処理直後の供試材の黄色度 (YI)、明度 (L) を色差計にて測定した。また、既報¹³⁾の方法により供試材の色むらを定量的に測定した。

2.2.2 耐食性

クロメート材三種類を $150 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ に切断し、端面および裏面を防食テープでシールしたのち、半数はそのまま平板材として、半数は試験面に裏面からエリクセン押出し試験機で、曲率半径 20 mm 、高さ 5 mm の加工を施した後、それぞれ塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) を行い、腐食の進行状況を観察した。

2.2.3 塗料密着性

供試材に、メラミンアルキド系塗料をバーコーターにて最終膜厚が $25 \mu\text{m}$ となるように塗布し、 180°C で 30 min 乾燥させた。これを半数はそのまま、半数は沸騰水

に 30 min 浸漬したのちに、塗料密着性試験に供した。塗料密着性試験は、塗装材に裏面から重さ 500 g 、先端径 12.7 mm の鉄製おもりを高さ 500 mm より落下させて衝撃加工を施し、加工部表面の塗膜をテープ剥離させる方法で行った。

2.2.4 耐指紋性

供試材を $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ に切断し、これに親指を押し付けたのち、指紋の目だちやすさを目視で定性的に評価した。

2.3 解析

2.3.1 初期の皮膜構造

皮膜構造を GDS (Glow Discharge Optical Spectrometer) により、クロムの化学状態を XPS (X-ray Photoelectron Spectrometer) により、また元素分布を CMA (Computer aided Microanalyser) を用いて調べた。

2.3.2 皮膜の構造変化

クロメート材を $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ に切断し、裏面及び端面を防食塗料でシールし、塩水噴霧試験に供した。これを用いて皮膜中の Cr, Si, P の量の経時変化を蛍光 X 線により調べた。また一部については、腐食生成物の量を X 線回折により測定した。塗料密着性試験後の塗膜剥離部分の鋼板側と塗膜側を XPS により表面分析し、破壊の場所を調べた。供試材を親指に押し付けたのち、XPS により Na 1s スペクトルのピーク面積を測定し指紋付着量の目安とした。

2.3.3 表面張力成分の算出

供試材の水およびよう化メチレンとの接触角を、 20°C 70% RH の恒温恒湿室内で接触 1 min 後の値として測定し、これらをもとに、処理面の表面張力の分散力成分 γ^d 、極性力成分 γ^h の値を算出した¹⁴⁾。

3. 実験結果

3.1 外観

Table 2 に供試材の色調 (黄色度 YI 、明度 L) 及び、色むら (σ_G , σ_B) の測定結果を示す。添加物の効果により、 YI , σ_G , σ_B の低下がみられ、色調、色むらとも改善されて、白色均一外観に近づいている。またシリカよ

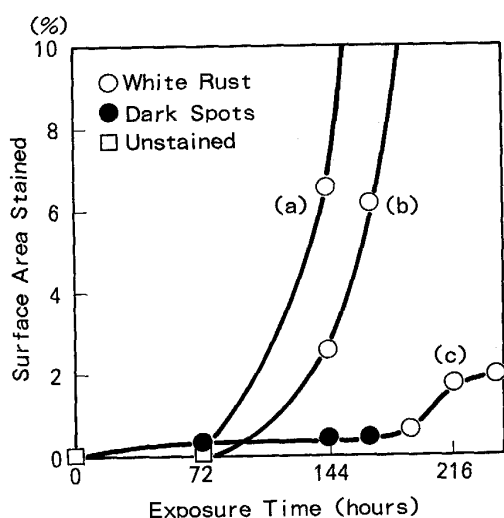
Table 1. Composition of chromating baths and films formed.

Specimen	Bath formula (g/l)			Film composition (mg/m ²)		
	CrO ₃	H ₃ PO ₄	SiO ₂ *	Cr	P	Si
Pure chromate	60	—	—	31	—	—
Chromate-phosphate	60	90	—	34	40	—
Chromate-silica	60	—	180	33	—	70
Silica coated	—	—	180	—	—	79

* Colloidal silica; Average diameter of the particles was 20 nm

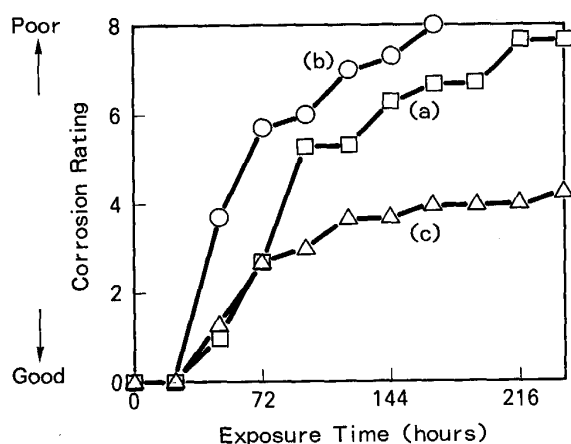
Table 2. Results of colorimetric analysis.

Specimen	Yellow Index (YI)	Lightness (L)	Color irregularity	
			(σ_G)	(σ_B)
Pure chromate	16.9	59.9	10.6	11.9
Chromate-phosphate	-0.6	59.4	5.0	4.7
Chromate-silica	7.0	62.2	4.9	5.2



(a) Pure chromate (b) Chromate-phosphate
(c) Chromate-silica specimens

Fig. 1. Corrosion resistance of flat sheets.



(a) Pure chromate (b) Chromate-phosphate
(c) Chromate-silica specimens

Fig. 2. Corrosion resistance of preformed sheets.

りん酸のほうが、白色化効率が低い。

3.2 耐食性

平板材の塩水噴霧試験による白錆，黒点錆発生面積率の経時変化を Fig. 1 に示す。いずれの添加物も平板耐食性の向上に寄与しているが，その程度と腐食形態が異なる。クロム酸りん酸系は，クロム酸単独系に比べて白錆発生開始時期は遅れるものの，ひとたび発生が始まると急激にその面積が増加してゆく。一方，クロム酸シリカ系では，72 h 以内に多数の黒点錆が発生するが，白錆の発生は約 200 h 後までほとんど見られず，むしろ試験面全体が暗灰色に変化してゆく。

次に，エリクセン加工材の加工部の耐食性を定性的に 0 (良)～8 (不良) の評点で表し，その経時変化を示した

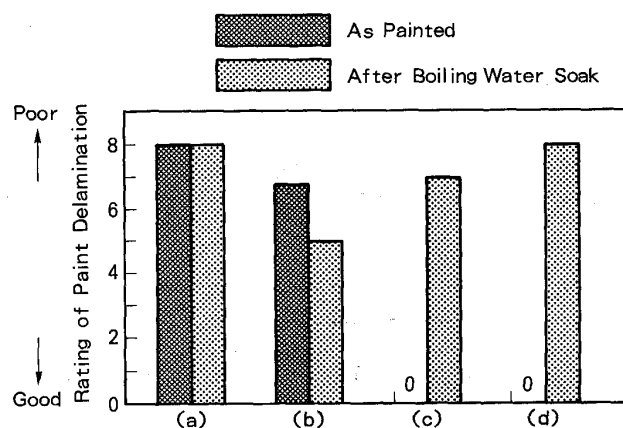


Fig. 3. Paint adhesion and wet adhesion of (a) pure chromate, (b) chromate-phosphate, (c) chromate-silica and (d) silica-coated.

Table 3. Fingermarking resistance.

Specimen	Visual rating*
Pure chromate	2
Chromate-phosphate	4
Chromate-silica	4
Silica coated	1

* Ratings 5: Invisible 4: Almost invisible 3: Visible
2: Clearly seen 1: Very clearly seen

Table 4. Effect of additives on chromate performance.

Performance	Phosphate	Silica
Appearance	++	+
Corrosion resistance		
(1) Flat specimen	+	++
(2) Shaped specimen	-	++
Paint adhesion	+	++
Wet adhesion	+	±
Fingermarking resistance	++	+

ものが Fig. 2 である。りん酸の添加により加工部耐食性はむしろ低下している。

3.3 塗料密着性

Fig. 3 は供試材の塗料一次，二次密着性を 0 (良)～8 (不良) の評点で表したものである。クロム酸単独系に比べると添加系はいずれも性能が改善されているが，その傾向が異なる。クロム酸りん酸系は一次密着性がやや劣るものの沸水浸漬による密着性の低下は見られないのに対して，クロム酸シリカ系はきわめて優れた一次密着性を示すが，沸水浸漬により大幅に密着性が低下する。シリカ単独系は，クロム酸シリカ系と同様であった。

3.4 耐指紋性

Table 3 に，耐指紋性試験結果を示す。クロム酸単独系に比べると，添加系の性能はいずれも改善されている。

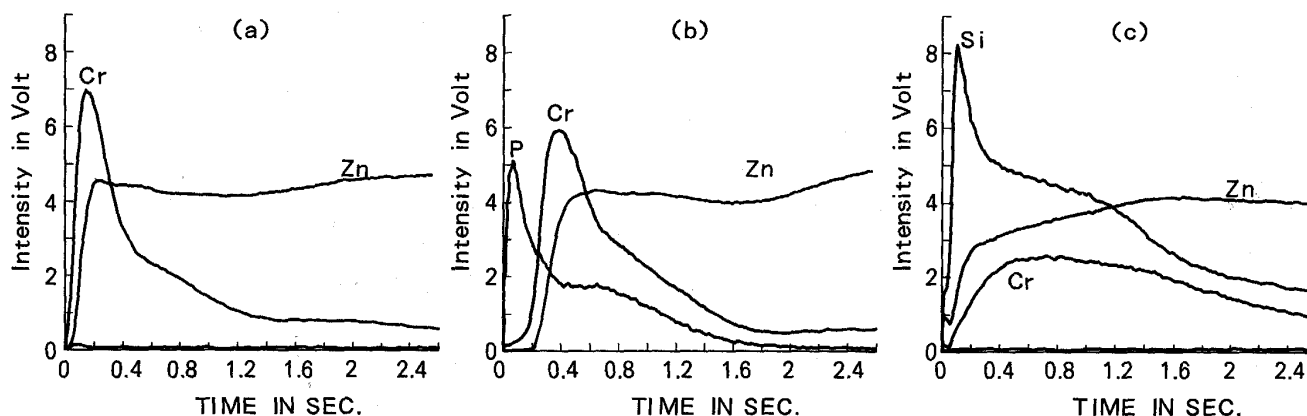


Fig. 4. GDS profiles of (a) pure chromate, (b) chromate-phosphate and (c) chromate-silica.

3.5 浴中添加物の各性能に及ぼす効果

以上の結果から、三種のクロメート処理材の性能を相互に比較することにより、シリカとりん酸の各性能に及ぼす効果を Table 4 のようにまとめることができる。

4. 考 察

以下に、皮膜の構造解析結果と、それに基づいて、皮膜の性能と構造の関係について考察した結果を示す。

4.1 皮膜構造による性能の分類

Fig. 4 に、供試材の GDS による深さ分析結果を示す。これより明かなように、シリカやりん酸を添加したクロメートでは、これらの添加物が皮膜の最表層に濃化しており、このため皮膜は二層構造となっている。このことは、着目している四つの性能が、皮膜構造との関係から二つに分類できることを意味する。すなわち、外観と耐食性は皮膜の全体構造にかかわる性能であるのに対して、塗料密着性と耐指紋性は添加物の濃化した皮膜最表層の物性を反映した性能であると考えられる。

4.2 外観にかかわる添加物の機能

クロメートの黄色外観は皮膜中の 6 価クロムによるものであることから、供試材を XPS で表面分析し、クロムの酸化状態を調べた。Fig. 6 に示すように、クロム酸単独系では約 65% が 6 価クロムとして存在するのに対し、クロム酸りん酸系では主として 3 価クロムから皮膜が構成されており、これが白色外観の原因であることが分かる。りん酸を添加しても処理液中では 6 価クロムの濃度は変化しないことから、クロムの還元は皮膜形成時に、亜鉛、クロム酸、りん酸の間での酸化還元反応として起こるものと考えられる。

一方、クロム酸シリカ系について見ると、やはり 6 価クロムの割合は減少しているが、同時にピーク強度自体も他の二つのクロメートに比べてかなり小さい。XPS

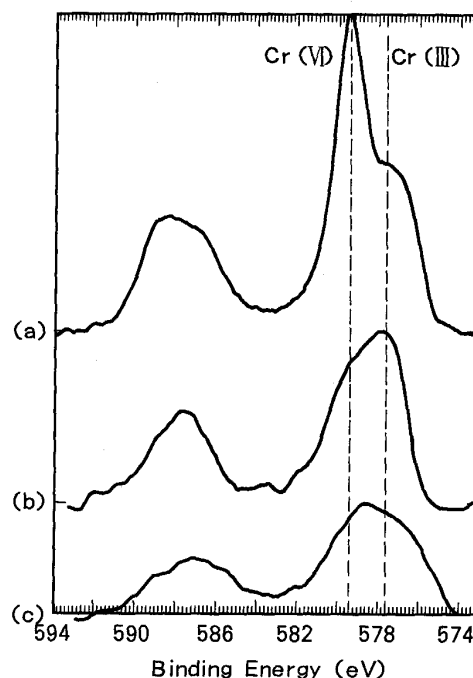
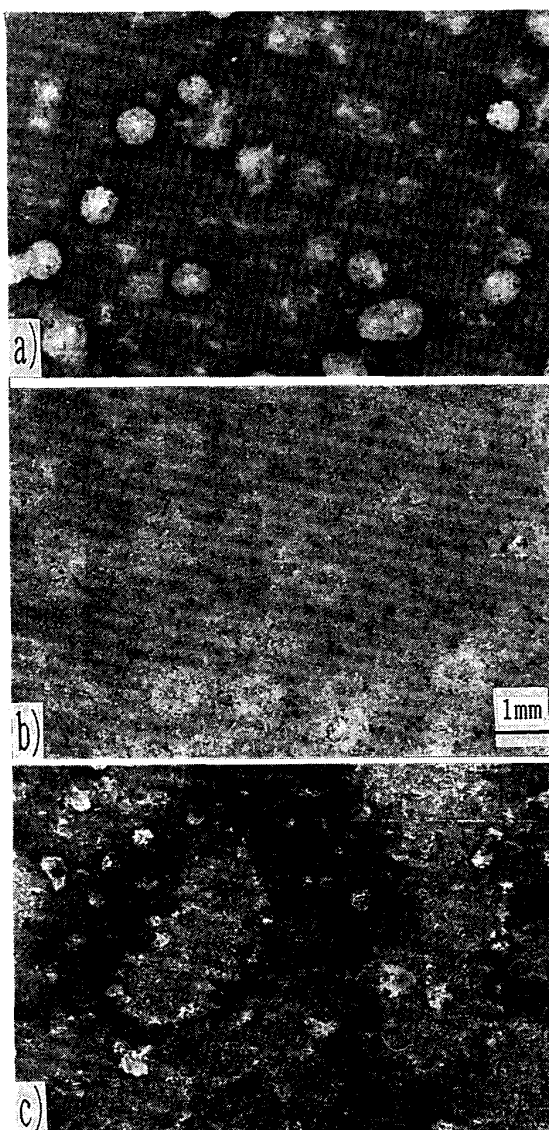


Fig. 5. Cr 2p spectrum of (a) pure chromate, (b) chromate-phosphate and (c) chromate-silica.

が皮膜の最表層約 10 nm の領域のみを分析できること、および GDS の結果ともあわせて考えると、クロム酸シリカ系では、最表層のシリカ濃化層による内層クロメートの隠ぺい効果、あるいはシリカコロイドによるクロメートの希釈効果のため、黄色度が下がったと考えられる。

白色化効率がクロム酸シリカ系よりクロム酸りん酸系で高かったのは、りん酸は 6 価クロムの還元による化学的効果、シリカは 6 価クロムの隠ぺい・希釈による物理的効果で、それぞれ黄色度を低下させるというメカニズムの違いによるものと思われる。

Photo. 1 は、CMA により供試材のクロメート成分の面分布を調べたものである。クロム酸単独系には目視で



(a) Cr and O image of pure chromate
(b) Cr, P and O image of chromate-phosphate
(c) Cr, Si and O image of chromate-silica

Photo. 1. CMA "mixed mode" images of chromate constituents.

もわかる直径1 mm程度の斑点がみられ、クロメートの分布は不均一である。これに対して添加系ではいずれも、完全ではないものの均一被覆性は改善されている。これは処理面の色むらの違いとよく対応している。シリカやりん酸の添加により、クロメートの均一被覆性が向上した原因としては、めっき面との濡れ性の向上、めっき面の活性化による反応サイトの増加などが考えられる。また、クロム酸りん酸系では、6価クロムの還元による白色化が色むらの減少にも寄与していると考えられる。

4.3 耐食性にかかわる添加物の機能

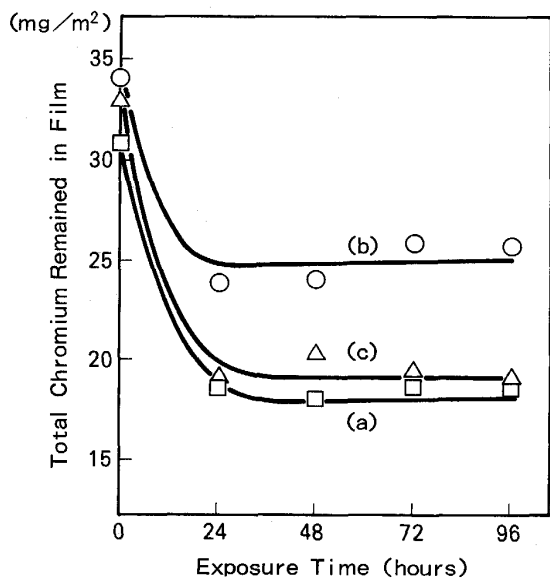
塩水噴霧試験において、平板材とエリクセン加工材とは、二つの添加物の効果が異なる傾向を示したことが

ら、シリカとりん酸は、クロメート皮膜の耐食性に対して、異なる機構で影響を及ぼしていると考えられる。

Fig. 6は、クロメート皮膜に含まれるCrの含有量の塩水噴霧試験による経時変化を、蛍光X線により調べた結果である。クロム付着量はどの系でも、初期の24 h以内で大きく減少し、その後一定値を保つ。クロムの減少量はクロム酸単独系、クロム酸シリカ系に比べてクロム酸りん酸系で少ない。塩水噴霧24 h後の各供試材をXPSで分析すると、いずれも6価クロムが大幅に減少していることから、この間に流失したのは主として6価クロムであったと考えられる。これは、もともと3価クロム主体の皮膜が形成されていたクロム酸りん酸系のみ、クロム流失量が少なかったという事実によっても裏付けられる。

さて、クロメート皮膜の耐食性は、皮膜欠陥部への6価クロムの流出による自己修復作用と、アモルファスな皮膜そのものの物理的バリア効果とによるといわれる¹⁵⁾。特に後者については、ほとんど6価クロムを含まないクロメート皮膜でも耐食性を発現し、付着量が 42 mg/m^2 のとき、塩水噴霧試験で白錆発生まで1.2日かかることが報告されている¹⁶⁾。皮膜の均一被覆性の違いともあわせて考えると、クロム酸りん酸系がクロム酸単独系に比べて、平板材では優れ、エリクセン加工材では劣った耐食性を示した理由は、次のように考えられる。平板材では、もともと皮膜の均一被覆性に優れ、塩水噴霧中のクロム保持率も高いクロム酸りん酸系皮膜が、高い物理的バリア効果により高耐食性を示したのに対し、クロム酸単独系は初期の6価クロム含有率こそ高いが、その多くが塩水噴霧により流失し、またもともと皮膜が不均一であったことから、局部腐食を防ぎ得なかったと考えられる。一方、エリクセン加工材では、加工により皮膜の損傷を受けるため、初期の均一被覆性よりも、欠陥部の自己修復作用の方が重要となり、6価クロムの多いクロム酸単独系の方が高耐食性を示したと思われる。また、膜厚のやや厚いクロム酸りん酸系は加工により損傷を受けやすいことも考えられる。

次に、シリカの添加による耐食性向上の機構について考察する。シリカの添加は、6価クロムの流出速度を遅らせ、自己修復作用を長続きさせる効果があるという報告もあるが³¹⁷⁾、Fig. 7に見る限りではシリカを添加してもクロムの流出速度、保持率とも無添加の場合とほとんど変わらない。ところでクロム酸シリカ系では腐食の形態が他の系と異なり、白錆発生が少なく、初期には黒点錆が発生し、後期には試験面全体が黒ずんでゆく傾向を示した。この観察事実ともあわせて考えると、シリカ



(a) Pure chromate (b) Chromate-phosphate
(c) Chromate-silica specimens

Fig. 6. Depletion of chromium during salt spray test.

Table 5. Relative amount of basic zinc chloride formed during salt spray test (cps).

Specimen	After 24h	After 72h
Pure chromate	34	85
Chromate-phosphate	21	26
Chromate-silica	102	123

の効果はむしろ、腐食生成物の隠ぺいあるいは安定化ではないかと推定される。そこで Fig. 7 と同じ供試材の、腐食生成物の生成量の経時変化を X 線回折で調べた結果を Table 5 に示す。どの系でも塩基性塩化亜鉛の生成がみられ、特にクロム酸シリカ系では試験開始 24 h 後に、すでに高い生成量を示している。また、酸化亜鉛はどの系でも見られなかった。塩基性塩化亜鉛は、塩素イオンの存在する環境では防食作用を有する腐食生成物である¹⁸⁾ことから、シリカの効果はやはり、安定な腐食生成物を皮膜中に保持することによるバリア効果であると考えられる。

4.4 塗料密着性にかかわる添加物の効果

処理面の塗料密着性と皮膜構造の関係を考えるためには、まず塗膜剥離の破壊形式を調べる必要がある。Table 6 は、塗料密着性試験により剥離が起こった部分の、鋼板側と塗膜側の表面を XPS により定量分析し、塗装前の処理面の表面組成ともあわせて比較したものである。

まずクロム酸単独系についてみると、一次、二次密着性試験とも、試験後の塗膜側には Cr がみられないこと、鋼板側の C がやや増加し Cr が減少していることから、

Table 6. Surface analysis of delaminated areas using XPS (atm%).

Specimens	C	O	N	Cr	Zn	P	Si
Pure chromate							
(1) Initial surface	32.4	47.2	2.5	12.7	5.2		
(2) Delaminated area I							
(a) Substrate side	50.9	36.4	1.4	6.3	5.1		
(b) Paint side	72.5	20.5	7.0	0.1	0.0		
(3) Delaminated area II							
(a) Substrate side	54.6	31.2	7.6	4.0	2.6		
(b) Paint side	70.2	19.4	10.0	0.3	0.1		
Chromate-phosphate							
(1) Initial surface	42.2	43.1	1.2	8.6	0.1	4.8	
(2) Delaminated area I							
(a) Substrate side	47.8	40.5	2.0	4.6	0.4	4.7	
(b) Paint side	72.0	20.5	7.4	0.1	0.0	0.0	
(3) Delaminated area II							
(a) Substrate side	51.0	37.4	3.4	3.4	0.7	4.1	
(b) Paint side	71.8	19.9	7.1	0.1	0.0	0.1	
Chromate-silica							
(1) Initial surface	15.2	57.7	0.4	1.6	1.3		23.8
(2) Delaminated area II							
(a) Substrate side	39.3	38.0	4.4	0.7	0.9		16.6
(b) Paint side	70.7	20.2	7.5	0.1	0.0		1.5

Delaminated area I : Tested as received

Delaminated area II : Tested after hot water soak

Table 7. Components of surface tension (mJ/m²).

Specimen	γ^d (Dispersion force)	γ^h (Hydrogen bonding)
Pure chromate	29.2	12.5
Chromate-phosphate	31.4	14.8
Chromate-silica	31.5	39.6
Silica coated	38.2	33.9

破壊形式は主としてクロメート/塗膜間の界面破壊であるが、一部塗膜の凝集破壊も混合していると考えられる。クロム酸りん酸系でも、クロメート由来の Cr, P が試験後にも塗膜側へは移行しておらず、また鋼板側の組成は塗装前の処理面と近いことから、やはり主として界面破壊が起こっていると思われる。クロム酸シリカ系では、二次密着性試験後の塗膜側にわずかながら Si が存在する。とはいうものの、Si のほとんどは鋼板側に残存していることから、やはり主としてクロメート/塗膜間の界面破壊を起こしているといえる。

以上のように、どの系でも破壊は主としてクロメート/塗膜間の界面破壊であることから、塗料一次、二次密着性は、各処理皮膜最表面の塗料との親和性および耐水密着性により決まっていたこと、すなわち添加系では最表面に濃化している添加物そのものが、密着性を決めていることが分かった。そこで次に、処理皮膜の表面物性を定量的に表す尺度として、処理面の表面張力成分を求め、塗料密着性との関係を考察した。Table 7 は 3 種のクロメートおよびシリカ単独系について、表面張力成分を算出した結果である。なお、以下の考察では水およびよう化メチレンの各種クロメート処理鋼板上での広がり圧 π_e は下地によらず一定であると仮定している。

三つのクロメート材を比べると、分散力成分 γ^d は同

程度であるが、極性力成分 γ^h はクロム酸シリカ系だけが高い値を示していることに気づく。表面張力極性力成分が、極性物質との相互作用の大小を表す尺度であることを考えると、クロム酸シリカ系皮膜と極性基を有する塗料や水との相互作用は、さわめて大きいことが予想され、実験結果をよく説明している。すなわちクロム酸シリカ系は、塗料そのものとの相互作用により高い一次密着性を示したが、水の界面への侵入も容易だったため二次密着性は劣ったと考えられる。シリカ単独系もクロム酸シリカ系と同様、極性力成分が大きい。これは、両者の最表層の組成がほぼ同じであることを反映しており、塗料密着性について両者が同じ傾向を示しているのもこのことによる。一方、クロム酸りん酸系は、シリカを含む系に比べて、表面の極性が低い。このため塗料との一次密着性は低かったが、水との相互作用も小さいため、温水浸漬をしても密着性が低下しなかったと考えられる。

以上のように、塗料一次、二次密着性は、添加物が濃化している処理皮膜最表層の、表面張力極性力成分と密接な関係にあることが分かった。

4.5 耐指紋性に関わる添加物の効果

耐指紋性とは指紋の付着しにくさであるとすれば、やはり表面の極性に影響されることが考えられる。しかし、目視での判定結果によると、極性表面であるクロム酸シリカ系は良好な耐指紋性を示しており予想に反する。そこでもう一つの影響因子として処理面の色合いを考えた。なぜなら、同量の指紋が付着していても、処理面の色合いによって指紋の目立ちやすさが異なるからである。このことを実証するためには、処理面の色合い、お

よび指紋の付着量を定量化しなければならない。ここでは、一般にクロメートの付着量が多いほど指紋が目だちにくいこと、サンプル間で L 値の差が小さいことから、色合いの尺度として黄色度 YI をとり、 YI が低いほど指紋が目立ちやすいと考えた。また指紋の付着量については、XPS による $Na\ 1s$ スペクトルの定量分析値を一応の尺度とした。

Table 8 はこれらのパラメーターを、耐指紋性試験結果と比較したものである。表より、確かに指紋の付着量そのものは、表面張力極性力成分の高いシリカを含む供試材のほうが、極性の低いクロム酸りん酸系よりも多いと考えられる。しかしクロム酸シリカ系では指紋の付着量とともに YI 値も高いため、指紋はたくさん付いたが目だちにくかったと考えられる。これに対してクロム酸りん酸系は、 YI 値が低く目立ちやすい表面であるにもかかわらず耐指紋性がよかったわけだが、これは指紋の付着量自体が少なかったためであることが分かる。シリカ単独系が最も耐指紋性に劣ったのは、付着量は多く、しかも YI 値の低い目立ちやすい表面だったからである。なお、 YI 値の最も高いクロム酸単独系でも指紋の付着量は高かったが、これは表面の極性よりも、むしろ処理面の柔らかさによるものと推定される。

4.6 添加物の機能と最適皮膜構造

以上の結果より、二つの添加物の機能をまとめると Table 9 のようになる。二つの添加物はそれぞれ皮膜中で二重の機能を果たしていることが分かる。すなわち、皮膜の全体構造に関わる機能と皮膜最表層に関わる機能である。全体構造に関わるシリカとりん酸の機能はメカニズムが異なり、一言でいえば、シリカは物理的效果、りん酸は化学的效果により、皮膜の耐食性と外観を向上させている。従って、最適条件は二つの機能を兼備することで得られる。一方、皮膜最表層に関わるシリカとりん酸の機能は、表面の極性という共通のパラメーターで整理でき、しかも両者の機能は相反する（シリカは極性、りん酸は非極性）。従って、最適条件は両者の中間、すなわち適度な極性を表面に付与することで得られよう。これらのことから、例えば内層が主として無色の 3 価ク

Table 8. Factors affecting fingermarking resistance.

Specimen	Amount of fingerprint* (cps·eV)	γ^h (mJ/m ²)	YI	Visual rating
Chromate-phosphate	1 780	14.8	-0.6	4
Chromate-silica	4 640	39.6	7.0	4
Silica coated	7 290	33.9	-8.4	1

* Measured by XPS as the peak area of $Na\ 1s$ spectrum

Table 9. Function of phosphate and silica in film structure.

	Phosphate	Silica
Function in total structure	Reduction of $Cr(VI)$ to $Cr(III)$	Formation of bulky outer layer
Appearance	Decreasing yellow $Cr(VI)$	Concealing yellow $Cr(VI)$
Corrosion	Decreasing leachable $Cr(VI)$	Concealing corrosion products
Function in surface structure	Formation of less-polar outer layer	Formation of polar outer layer
Surface properties	Repulsion of paint, water and fingerprint	Attraction of paint, water and fingerprint

ロムから成り, その外層を, 最適比率で混合されたシリカとりん酸から成る層で覆われた二層構造を形成すれば, 四つの性能がすべて良好なクロメート処理皮膜が得られるものと考えられる。

5. 結 論

電気亜鉛めっき鋼板の塗布クロメート処理に用いられる処理浴への添加物としてコロイダルシリカとりん酸に着目し, これらがクロメート処理皮膜の耐食性, 外観, 塗料密着性, 耐指紋性に及ぼす効果を調べた。さらに皮膜の構造解析を行って, 添加物が皮膜中でどのような機能を果たすことにより, これらの性能を発揮するかについて考察し, 以下の結論を得た。

(1) りん酸の添加により外観, 耐指紋性は向上し, 加工後耐食性は低下する。シリカの添加により耐食性, 塗料一次密着性は向上するが, 塗料二次密着性は低下する。

(2) りん酸やシリカを添加物として含むクロメート皮膜は, 最表層に添加物が濃化した二層構造となる。

(3) 耐食性と外観は皮膜の全体構造に関わる性能だが, 塗料密着性と耐指紋性は添加物が濃化した皮膜の最表層だけに関わる性能である。

(4) 二つの添加物の皮膜全体構造に関わる機能は次のとおりである。りん酸の添加により 3 価クロム主体の皮膜が形成され, 黄色の 6 価クロムが減少するため外観不良は改善されるが, 同時に自己修復作用が低下するため加工後耐食性は悪くなる。一方, シリカの添加により, 黄色な 6 価クロムは隠ぺい・希釈され外観は向上し, また腐食生成物が安定化されて白錆の発生は減少する。

(5) 二つの添加物の皮膜最表層の構造に関わる機能は次のとおりである。りん酸は非極性な最表層を形成し, 塗料, 水, 指紋をはじくため, 塗料一次密着性は劣るが

二次密着性, 耐指紋性は良い。一方, シリカは極性な最表層を形成し塗料, 水, 指紋を強く吸着するため, 塗料一次密着性は優れるが, 二次密着性, 耐指紋性は劣る。ただし, クロム酸シリカ系は黄色度が高いため指紋が多く付着しても目立たず, 目視評価による耐指紋性は良い。

本研究は Galvatech '89 (1989 年 9 月 5 日, 経団連会館, 東京) にて講演発表されたものである。

文 献

- 1) E. A. ANDERSON: Proc. Amer. Electroplater's Soc., **31** (1943), p. 6
 - 2) G. F. OTTO: U. S. Patent, 3, 660, 172 (1972)
 - 3) J. B. HORTON and S. C. FRYE: U. S. Patent, 3, 036, 934 (1962)
 - 4) LINDEMANN GMBH: D. E. Patent, 2, 400, 354 (1974)
 - 5) L. E. HELWIG: Met. Fin., **68** (1970) 7, p. 54
 - 6) Pyrene Co.: British Patent, 889, 322 (1962)
 - 7) M. GEBHART: Farbe Lack, **74** (1968), p. 217
 - 8) L. F. G. WILLIAMS: Corros. Sci., **13** (1973), p. 865
 - 9) H. A. KATZMAN and G. M. MALOUF: Appl. Surf. Sci., **2** (1979), p. 416
 - 10) J. A. TREVERTON and M. P. AMOR: Trans. Inst. Met. Fin., **60** (1982), p. 92
 - 11) 内田幸夫, 甲田 満, 福居 康, 広瀬祐輔: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1013
 - 12) H. E. BIBER: Metall. Trans. A, **19** (1988), p. 1609
 - 13) 仲澤真人, 米野 實, 羽田隆司: 鉄と鋼, **73** (1987), S1164
 - 14) D. K. OWENS and R. C. WENDIT: J. Appl. Poly. Sci., **13** (1964), p. 1741
 - 15) L. F. G. WILLIAMS: Surf. Technol., **5** (1977), p. 105
 - 16) H. L. KATZ, K. L. PROCTOR and F. NAGLEY: American Soc. Testing Mater. Proc., **57** (1957), p. 203
 - 17) 三代沢良明, 小沢一彦: 金属表面技術協会 第 73 回講演大会要旨集 (1986), p. 160
 - 18) 朝野秀次郎, 伏野哲夫, 齊藤隆穂, 関屋武之, 岡 襄二, 三吉康彦, 米野 實, 北沢良雄, 樋口征順, 北島之夫: 製鉄研究 (1981) 304, p. 102
- クロメート皮膜の解析的研究の例として 7)~12) がある。