

© 1991 ISIJ

論 文

水溶性樹脂を含むクロメート処理鋼板の
表面特性仲 澤 眞 人*・米 野 實*²

Surface Properties of Chromate Coatings Containing Organic Resins

Makoto NAKAZAWA and Minoru YONENO

Synopsis:

In the previous papers, we examined the effects of phosphate and silica in chromate films on the performance of a chromate-treated electro-galvanized steels, and found that required properties except paint adhesion were improved by those elements. In this paper, we examined a small addition of water-soluble resin to phosphate-silica-chromate solution for improving the paint adhesion.

It was found that the addition of resin less than 1.0mg/m² enhances wet and dry adhesion of the paint remarkably, but adding an excess amount of resin deteriorates corrosion resistance of the chromate film.

The role of the resin in the improvement of the paint adhesion was considered to be as follows;

The resin tends to be concentrated to the film surface and conceal polar elements such as silica and zinc phosphate. As a result, the hydrogen bonding force of surface tension of the chromate film is kept moderate, and the wet adhesion was improved. Instead, the dispersion force component of surface tension is increased by resin addition, which improves the dry paint adhesion.

Key words: chromate; conversion coating; resin; paint adhesion; electric conductivity; corrosion resistance; surface tension; surface analysis.

1. 緒 言

電気亜鉛めっきの塗布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、処理皮膜の性能が大きく左右される。前報¹⁾および前々報²⁾では代表的な浴中添加物としてコロイダルシリカとりん酸をとりあげ、家電製品に使用される場合の相矛盾した要求性能（例えば、塗料密着性と耐指紋性、耐食性と導電性）に対するこれらの添加物の効果を調べ、さらに皮膜中での添加物の機能を明らかにした。その結果、塗料密着性を除くすべての要求性能は、二つの添加物を混合することにより改善できることが分かった。本研究では、より高性能なクロメート処理皮膜を得るために、浴中にさらに少量の水溶性樹脂を添加して、塗料密着性の改善を図った。また、樹脂の添加による耐食性および導電性への影響についても検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

亜鉛付着量 20 g/m²、板厚 0.8 mm の電気亜鉛めっき鋼板を前報¹⁾と同様の方法で塗布クロメート処理した。浴中添加物のうち、水溶性樹脂はポリアクリルヒドロキシアミド（固形分 12.5%）を、シリカ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。

処理浴には、Table 1~3 に示す（Ⅰ）（Ⅱ）（Ⅲ）の浴 3 とおりを用意した。Table 1~3 には処理皮膜中の Cr, Si, P の蛍光 X 線による定量分析結果と皮膜重量から計算した樹脂付着量をあわせて示す。

処理浴（Ⅰ）はクロム酸濃度が等しく、樹脂のみシリカのみおよびりん酸のみを添加したものである。

処理浴（Ⅱ）はクロム酸・シリカ・りん酸の三元系処理浴に、樹脂を添加したもので、塗布皮膜の耐食性への樹脂の効果を調べるものである。

平成元年 4 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 6 月 12 日受付 (Received June 12, 1990)

* 新日本製鉄(株)表面処理研究センター (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

*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.)

Table 1. Composition of chromating baths (I) and the obtained films and electric conductivity of those films.

Specimen	Bath composition (g/l)				Film composition (mg/m ²)				Electric conductivity (mΩ)
	CrO ₃	SiO ₂	H ₃ PO ₄	Resin	Cr	Si	P	Resin	
R0	60	0	0	0.0	31	0	0	0.0	0.10
R1	60	0	0	5.0	30	0	0	0.3	0.13
R2*	60	0	0	10.0	30	0	0	0.6	0.10
R3	60	0	0	30.0	34	0	0	2.1	0.11
S1	60	30	0	0.0	31	14	0	0.0	0.15
S2	60	60	0	0.0	31	24	0	0.0	0.21
S3*	60	180	0	0.0	33	70	0	0.0	0.84
P1	60	0	15	0.0	31	0	9	0.0	0.20
P2	60	0	45	0.0	31	0	20	0.0	0.75
P3*	60	0	90	0.0	34	0	39	0.0	3.15

* Also used for evaluating paint adhesion

Table 2. Composition of chromating baths (II) and the obtained films.

Specimen	Bath composition (g/l)				Film composition (mg/m ²)			
	CrO ₃	SiO ₂	H ₃ PO ₄	Resin	Cr	Si	P	Resin
R0-M*	60	180	90	0.0	23	77	23	0.0
R1-M	60	180	90	4.0	21	69	21	0.2
R2-M	60	180	90	8.0	25	76	23	0.4
R3-M*	60	180	90	20.0	23	75	22	0.9

Specimens for evaluating corrosion resistance

* Also used for evaluating paint adhesion

処理浴 (III) は、樹脂の添加による塗料密着性や表面特性の変化を調べるものである。

2.2 性能評価試験

2.2.1 導電性

供試材を 30 mm×50 mm に切断し、クロメート処理面どうしを合わせ、接触抵抗測定装置により、板-板間の抵抗値を求めた。電極形状は CF 型を用い、回路電流 1A、加圧力 200 kgf の条件で測定した。

2.2.2 耐食性

供試材を 150 mm×70 mm に切断し、端面および裏面を防食テープでシールした後、平板材および加工材（試験面の裏側から曲率半径 20 mm、高さ 5 mm のエリクセン押出加工）として塩水噴霧試験（JIS Z 2371）に供した。

2.2.3 塗料密着性（一次密着および二次密着）

供試材を 150 mm×70 mm に切断した後、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 μm となるように塗布し、180°C で 30 min 乾燥させた。これを、半数（一次）はそのまま、半数（二次）は沸騰水に 30 min 浸漬して試験に供した。塗料密着性試験は、ゴバン目剥離試験（1 mm）とデュボン衝撃試験により行った。デュボン衝撃試験は、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

Table 3. Composition of chromating baths (III) and the obtained films.

Specimen	Bath composition (g/l)				Film composition (mg/m ²)			
	CrO ₃	SiO ₂	H ₃ PO ₄	Resin	Cr	Si	P	Resin
RS-0	18	0.0	0	8	5.2	0.0	0	0.3
RS-1	18	6.8	0	8	5.9	0.4	0	0.3
RS-2	18	16.6	0	8	5.3	4.2	0	0.3
RS-3	18	30.2	0	8	5.3	9.1	0	0.3
RS-4	18	65.0	0	8	5.3	21.7	0	0.3
RS-5	18	127.4	0	8	5.1	42.7	0	0.3
RP-0	25	0	0.0	8	7.9	0	0.0	0.3
RP-1	25	0	15.0	8	7.5	0	3.3	0.3
RP-2	25	0	29.6	8	7.1	0	6.2	0.3
RP-3	25	0	50.5	8	7.4	0	11.1	0.3
RP-4	25	0	92.0	8	6.9	0	18.4	0.3
RP-5	25	0	175.6	8	7.4	0	33.5	0.3
RM-0	13	40	0.0	8	5.1	14.1	0.0	0.4
RM-2	13	40	26.0	8	4.0	15.1	6.4	0.3
RM-3	13	40	89.4	8	4.8	16.5	23.7	0.4
RM-4	13	40	134.8	8	6.4	16.0	36.2	0.5
RM-5	13	40	270.2	8	5.3	16.9	76.7	0.4

Specimens for analyzing surface properties

せ、加工部表面の塗膜をテープ剥離して剥離の程度により定性的に評価した。

2.3 クロメート皮膜の構造解析

2.3.1 皮膜の分析

GDS（グロー放電発光分光分析）により処理皮膜のデプスプロファイル、XPS（X線光電子分光分析）により皮膜中の Cr, Si, P, C, O, Zn の定量分析と状態分析を行った。また、CMA（電算機制御 X 線マイクロアナライザー）を用いて、Cr, Si, P の面分布を調べた。

2.3.2 皮膜中成分の変化

30 mm×30 mm の供試材を裏面及び端面シールしたものを塩水噴霧試験に供し、24 h 後と 72 h 後に、皮膜中の Cr, Si, P の量を、蛍光 X 線により調べた。

2.3.3 表面張力成分の算出

20°C 70% RH の恒温恒湿室内で供試材を水およびヨウ化メチレンと接触させ、接触 1 min 後の接触角を測定した。これらをもとに、OWENS ら³⁾の方法により、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。測定は各処理浴について最低 3 サンプル、1 サンプルにつき最低 3 点ずつ行い平均値を求めた。

3. 実験結果

3.1 導電性

Table 1 に、シリカ、りん酸、樹脂添加によるクロメート皮膜の接触抵抗値を示す。シリカやりん酸の添加により、クロメートの接触抵抗は増加し、とくにりん酸添加の影響が大きいことがわかる。樹脂の添加効果をみると、付着量 2 mg/m² 以下では、接触抵抗はほとんど変化していない。

3.2 耐食性

Table 4 に、クロム酸・シリカ・りん酸・樹脂 4 元系クロメート皮膜の樹脂付着量と塩水噴霧試験による耐食性の変化を示す。ここでは Table 2 に示した供試材を用いている。平板材では、樹脂付着量が 0.4 mg/m^2 ならば耐食性は樹脂無添加の場合よりもむしろやや良好であるが、それ以外の付着量では樹脂無添加の場合より劣っている。また加工材でも、樹脂の添加による耐食性の低下が見られる。

3.3 塗料密着性

ここでは、Table 1, 2 の中から選んだ代表的なサンプルの塗料密着性を比較することにより、塗料密着性におよぼす樹脂の添加効果を把握した。供試材としては表中*を付したクロム酸シリカ系 (S3)、クロム酸りん酸系 (P3)、クロム酸樹脂系 (R2)、クロム酸・シリカ・りん酸系 (R0-M)、クロム酸・シリカ・りん酸・樹脂系 (R3-M) の五つを選んだ。

Fig. 1 に、1 mm ゴバン目剥離試験による塗料一次・二次密着性試験結果を示す。樹脂無添加の三つの供試材では、シリカやりん酸の表面特性が反映されて、一次・二次密着性のいずれかが不良となる傾向にあるが、少量の樹脂を添加した二つの供試材では、一次・二次密着性とも優れ、特に (e) の 4 元系では、全く剥離が起こっていない。

Table 4. Effect of resin addition on corrosion resistance of chromate coatings in salt spraying.

	Flat specimens (White rust %)		Shaped specimens (Evaluation on 0~8 scale)*	
	72h	144h	72h	144h
Without resin (R0-M)	0.0	3.2	0.0	2.0
With resin				
0.2 mg/m^2 (R1-M)	0.1	7.1	0.0	6.5
0.4 mg/m^2 (R2-M)	0.0	1.3	1.0	4.5
0.9 mg/m^2 (R3-M)	0.1	3.3	0.0	8.0

* 0←good poor→8

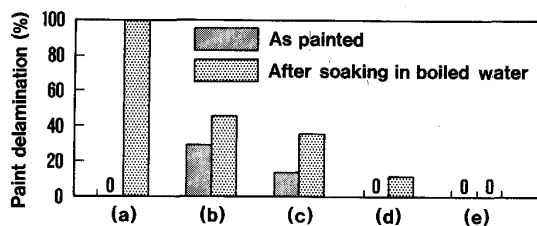


Fig. 1. Dry and wet adhesion of paint films on (a) chromate-silica, (b) chromate-phosphate, (c) chromate-silica-phosphate, (d) chromate-resin, and (e) chromate-silica-phosphate-resin films.

以上より、クロメート処理鋼板の導電性、耐食性、塗料密着性におよぼす樹脂の添加効果をまとめると、(1) 導電性は、樹脂付着量が 2 mg/m^2 程度ならば、ほとんど変化しない (2) 耐食性は少量の樹脂の添加により影響を受け、付着量 0.9 mg/m^2 では平板、加工材とも耐食性は著しく低下する。付着量 0.4 mg/m^2 では、影響はより小さい (3) 塗料密着性は、少量の樹脂の添加により一次・二次密着性とも良好となることが明らかになった。

4. 考 察

性能評価結果から、クロメート皮膜中に少量の樹脂を添加しても導電性には全く影響せず、また塗料密着性は著しく改善されるが、本来の目的である耐食性がやや損なわれることがわかった。

そこで、まず耐食性が低下した理由について若干の考察を加えたのち、塗料密着性向上の機構について詳しく調べる。

4.1 耐食性におよぼす樹脂の効果

前々報²⁾では、コロイダルシリカやりん酸がクロメート皮膜の耐食性に及ぼす機能はそれぞれ、腐食生成物を安定化し隠ぺいする物理的バリアー効果と、6価クロムを還元、不溶解化する効果であることを述べた。そこで、まずこれらの機能が樹脂を添加することにより低下しているかどうかを調べた。

Table 5 は、クロム酸・シリカ・りん酸の三元系皮膜 (R0-M) とこれに樹脂を加えた四元系皮膜 (R3-M) について、塩水噴霧試験中の組成変化を調べた結果である。いずれの系でもクロムは同程度の高い残存率を示すがシリカやりんの残存率は樹脂を添加したもののほうが高い。従って、りん酸の添加によるクロムの還元固定化は、樹脂を添加しても行われていると言える。これは、XPS によるクロムの状態分析結果によっても裏付けられた。また、シリカの機能については、Table 5 の結果から塩水噴霧後も物理的バリアーとして機能するのに十分な量のシリカが残存していると考えられる。

Table 5. Extant weight of Si, P and Cr in chromate films during salt spray test (mg/m^2).

Specimens/Element	Initial	After 24h	After 72h
R0-M without resin			
Cr	34.8	27.3	26.8
Si	74.0	70.1	62.9
P	39.0	33.3	32.5
R3-M with resin			
Cr	32.7	27.5	27.0
Si	73.6	70.4	68.3
P	36.9	35.5	35.0

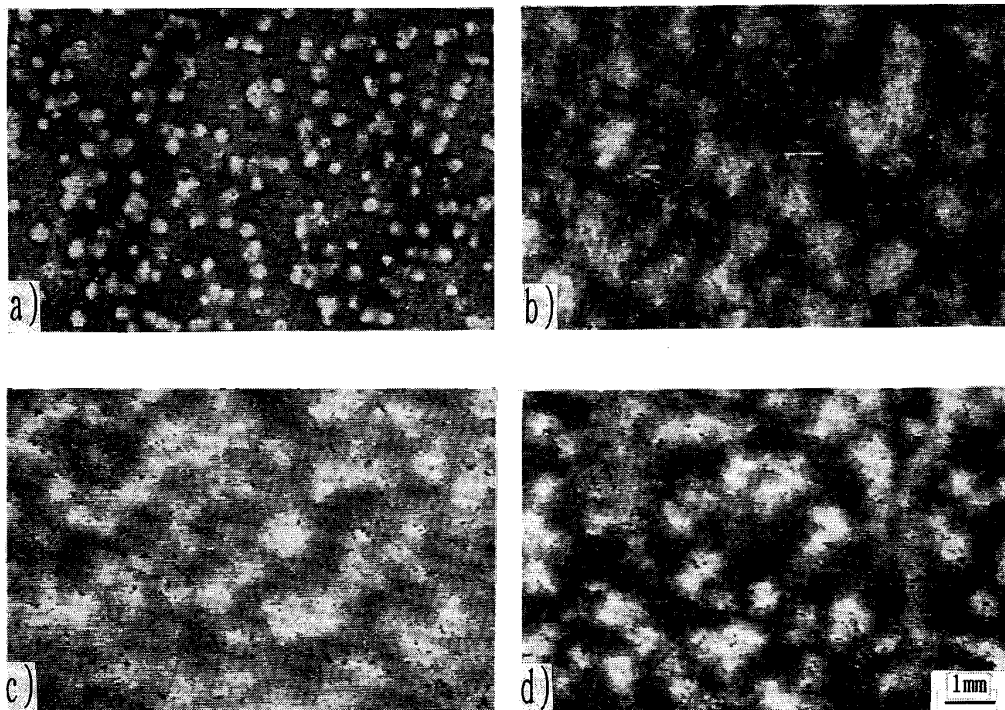


Photo. 1. CMA images of areas where three atoms (Cr, Si, P) are concentrated (a) chromate-silica-phosphate, (b) chromate-silica-phosphate-resin (0.2 mg/m^2), (c) chromate-silica-phosphate-resin (0.4 mg/m^2), and (d) chromate-silica-phosphate-resin (0.9 mg/m^2) specimens.

クロメート皮膜の白錆発生は、その初期の過程においては皮膜のミクロな欠陥部から起こるという報告⁴⁾がある。そこで、Table 3 に示した樹脂添加量の異なる四つの供試材を CMA で表面分析し、皮膜の均一被覆性を比較した。結果を Photo. 1 に示す。樹脂無添加の (a) では、Cr, Si, P の付着量が極端に高い白色領域は 2 mm 径程度で点在するにとどまっているが、樹脂を添加したものではいずれも、その大きさが 5~10 mm となっており凝集の程度が著しくなっている。しかし、樹脂付着量 0.4 mg/m^2 の (c) では、凝集領域が最も大きく、それがつながって、比較的均一に分布しているが樹脂付着量 0.9 mg/m^2 では再び凝集領域が縮少する。このことが、R2-M の平板試料 (c) が樹脂無添加の (a) よりも高耐食性を示した理由と思われる。また、(d) と同一条件で別の機会に作製した供試材の中には、ロール方向に流れ模様が現れたものがあり、これは樹脂の添加によりクロメート処理液の粘度が上がり、絞りロールの溝が転写されてきたものと考えられる。このように 3 元素の存在状態は、樹脂による凝集と粘度上昇のバランスで決まり、最適樹脂添加量が存在する。そしてそれ以上の樹脂添加による耐食性低下は比較的マクロな皮膜の不均一分布によるものと考えられる。加工材においては、最も損傷を

受けるエリクセン頭頂部が 3 元素の凝集部となるか非凝集部になるかによって、耐食性は大きな影響を受けるものと推定され、データのばらつきも大きい。R2-M と R0-M の耐食性が平板材と加工材で異なる理由は明確ではないが、樹脂添加が耐食性低下の傾向にあることは平板材と同様であろう。

4.2 塗料密着性におよぼす樹脂の効果 (1)

二元系クロメートへの樹脂の添加効果

前報¹⁾では、シリカやリン酸の添加によるクロメート皮膜の表面状態の変化と塗料密着性との関係を議論した。本研究では、これらの系への樹脂添加による表面特性変化と塗料密着性との関係を検討した。

最初に、Table 3 に示した RS-0~5 および RP-0~5 を用いクロム酸シリカ系およびクロム酸りん酸系への樹脂の添加効果を調べた。前報で用いた樹脂無添加で他の組成は同じ供試材 (S-0~5 および P-0~5) の試験結果も適宜引用した。また以下の考察では、組成の異なるクロメート皮膜上での水およびヨウ化メチレンの拡がり圧 π_e は一定であると仮定した。

4.2.1 塗料密着性と表面張力成分

Fig. 2 (a)(b) はクロム酸シリカ系の塗料密着性と表面張力成分の皮膜組成による変化を比較したものであ

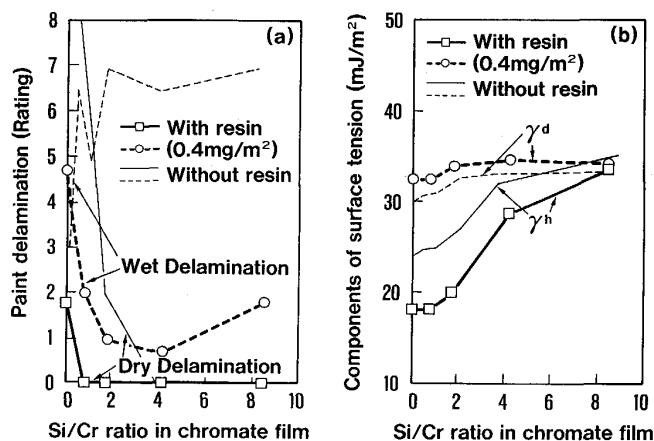


Fig. 2. Surface properties of chromate-silica films with and without resin; (a) dry (solid lines) and wet (broken lines) paint delamination (10 (100% delamination) ← poor-good → 0 (no delamination), and (b) components of surface tension γ^h (solid lines) and γ^d (broken lines).

る。(a)は塗料一次、二次密着性を示す。樹脂を添加した場合は無添加の場合に比べて、二次密着性の向上が著しい。一方、(b)の表面張力成分は、変化の傾向は同じだが、樹脂の添加により極性力成分 γ^h が全体的に減少し、分散力成分 γ^d が増加している。これは、塗料とクロメートとの相互作用が、樹脂無添加の場合には最表面のシリカに由来する極性力を中心とする状態であったのに対して、樹脂を添加することにより樹脂の分散力を中心とする状態に変化したことを意味する。 γ^d 中心の界面相互作用は、 γ^h 中心のものに比べて水の侵入に対してより強固であると考えられるから、この結果は塗料密着性の傾向とよく合致している。

Fig. 3(a)(b)にクロム酸りん酸系の場合を示す。塗料一次密着性は、樹脂の添加により大幅に改善される。一方、表面張力成分は、樹脂の有無にかかわらず、 $P/Cr=1$ を境に二つの領域に分かれるが、いずれにおいても樹脂の添加によって γ^h が減少し γ^d が増加する傾向にある。塗料密着性との関係を見ると、 $P/Cr \leq 1$ では一次、二次密着性とも改善がみられないが、これは γ^h が極端に低くなったためと思われる。一方、 $P/Cr > 1$ の領域では、樹脂の添加により γ^h がやや下がっているにもかかわらず、一次密着性が向上しているが、これは界面相互作用におよぼす γ^d の寄与が増えたことを反映していると思われる。この領域では樹脂の添加により γ^h と γ^d のバランスが保たれ、結果として一次、二次密着性とも良好となる。

以上のように、樹脂の添加によりシリカの二次密着性不良、りん的一次密着性不良といった欠点が大幅に緩和

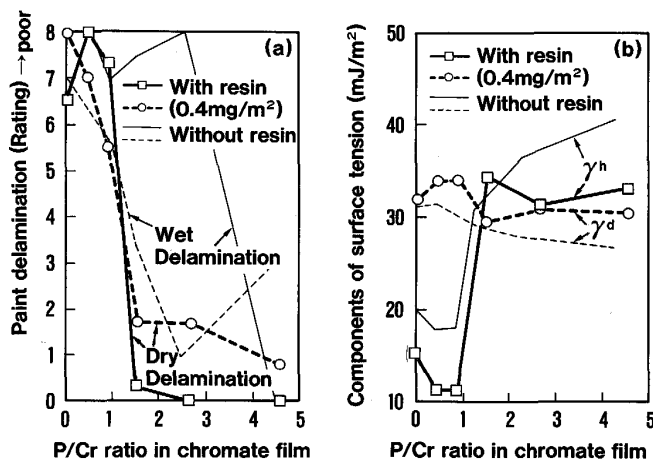


Fig. 3. Surface properties of chromate-phosphate films with and without resin; (a) dry (solid lines) and wet (broken lines) paint delamination (10 (100% delamination) ← poor-good → 0 (no delamination), and (b) components of surface tension γ^h (solid lines) and γ^d (broken lines).

されるのは、塗料との界面相互作用における樹脂の分散力の寄与によると考えられる。

4.2.2 表面張力と皮膜の表面組成

XPSによりシリカやりん酸の添加に伴う表面のSi, P, Znの変化を、樹脂の有無により比較した結果をFig. 4(a)(b)に示す。

樹脂の有無によらず、クロム酸シリカ系ではシリカの添加にともない皮膜最表面のSiが単調増加し、またクロム酸りん酸系ではりん酸の添加にともない、Pは単調増加するがZnはいったん減少したのち再び増加する。従って樹脂を添加した系でも、クロム酸シリカ系ではシリカの最表面への濃化、クロム酸りん酸系ではP/Crが小さい領域でりん酸クロム、P/Crが大きい領域でりん酸亜鉛の生成が起こっていると考えられ、状態分析の結果もこれを支持している。

しかし、樹脂の有無によって各元素の表面濃度に違いがみられ、(a)のクロム酸シリカ系の場合にはSiが、(b)のクロム酸りん酸系ではPおよびP/Cr>1の範囲でのZnが、それぞれ樹脂の添加により大きく低下している。これは、添加した樹脂が表面に濃化し、極性なシリカやりん酸亜鉛を被覆したためと考えられ、このような樹脂の被覆効果により表面張力極性力成分が下がると考えれば、Fig. 2, 3の結果をうまく説明できる。

そこでGDSにより、代表的な3種類の樹脂クロメート皮膜の深さ分析をした結果をFig. 5に示す。(a)のクロム酸・シリカ・樹脂系ではそれほど明確ではないが、(b)のクロム酸・りん酸・樹脂系、および(c)の四元系

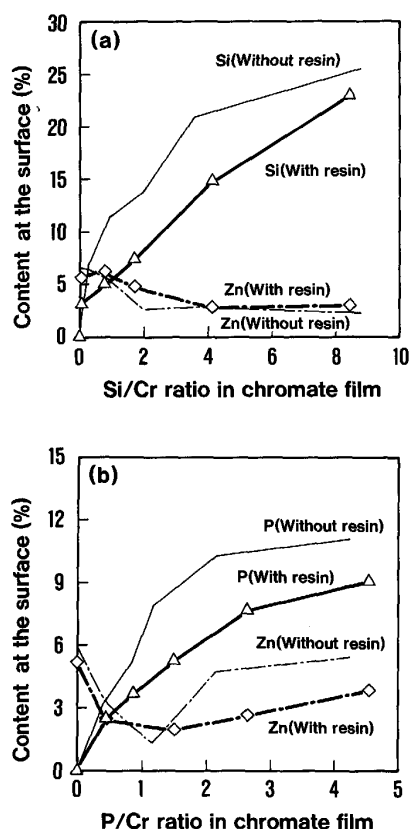


Fig. 4. Si, P and Zn content at the surface of chromate-silica and chromate-phosphate films with and without resin; (a) silicon (solid lines) and zinc (broken lines) contents at the surface of chromate-silica films, and (b) phosphorous (solid lines) and zinc (broken lines) contents at the surface of chromate-phosphate films.

では、明らかに樹脂の表面濃化が見られる。

樹脂の表面被覆による極性の低下効果をさらに明確にするため、さらに表面の Si, P と表面張力極性成分の関係を求め、樹脂の有無による違いを比較した。結果を Fig. 6(a)(b) に示す。

ここでまず注目すべき点は、Si, P ともある表面濃度以上になると、樹脂の有無によらず γ^h がほぼ同一の直線上にのることである。この範囲では表面の極性が表面の Si や P の濃度で決まっており、樹脂の効果は表面の Si や P の濃度を下げることによる極性のコントロールであると考えられる。ここで興味深いことに、直線の傾きを調べると、クロム酸シリカ系が 0.84, クロム酸りん酸系が 3.86 で、両者の比は約 1:4 となっている。すなわち Si と P では一原子あたりの極性効率が 4 倍違う。シリカの表面がシラノール (Si-OH), P がりん酸塩 (PO_4^{2-}) であると考えられることともあわせると、表面の極性を決定するにあたって極性基中の酸素

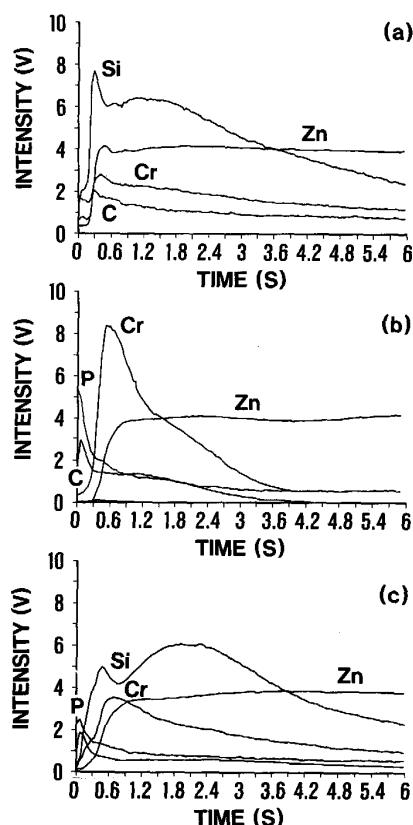


Fig. 5. GDS depth profiles of (a) chromate-silica-resin, (b) chromate-phosphate-resin, and (c) chromate-silica-phosphate-resin films.

原子の役割が重要であることが示唆される。

一方 Si, P 濃度が小さい領域では、グラフは同一直線にはのらず、樹脂を添加したものの方が γ^h が低い。しかも、Fig. 4 に示したように、この範囲では樹脂による Si や P の被覆効果が顕著ではない。そこで表面組成と γ^d の関係を調べたところ、この領域では、樹脂を添加したものが無添加のものより γ^d が 3 mJ/m^2 ほど高くなっていた。従ってこの組成範囲では、樹脂の添加により界面相互作用によぼす分散力の寄与率が高まったことにより、相対的に極性力の寄与が低下していると思われる。

以上の結果より、二元系クロメートへの樹脂添加の効果は Si/Cr, P/Cr の低い領域では主として樹脂自身の分散力により、また高い領域ではシリカやりん酸亜鉛を被覆することにより、表面の極性力を適度に抑え、分散力とのバランスを保つことにより一次、二次密着性を良好にすると考えられる。

4.3 塗料密着性におよぼす樹脂の効果 (2)

三元系クロメートへの樹脂の添加効果

次に、クロム酸・シリカ・りん酸系クロメートへの樹脂の添加効果について検討する。ここで注目すべき点のひ

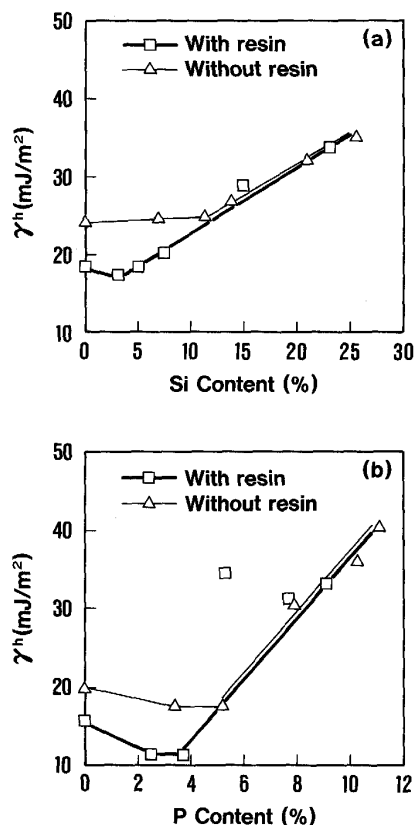


Fig. 6. Relation between Si or P content and γ^h of chromate-silica and chromate-phosphate films with and without resin; (a) Si content vs. γ^h of chromate-silica, and (b) P content vs. γ^h of chromate-phosphate.

とつは、Si と P が共存する系で、樹脂がどちらに対しても、前述の二元系と同じ効果を有するかどうかである。供試材には Table 3 の RM-0~5 を用いるが、樹脂の効果を議論するために、前報で用いた樹脂無添加の供試材 (M-0~5) の試験結果も適宜引用した。

4.3.1 塗料密着性と表面張力成分

Fig. 7(a)(b) はクロム酸・シリカ・りん酸系の塗料密着性および表面張力成分に対する樹脂の効果をしらべたものである。塗料密着性は、樹脂の添加により向上しており、また、一次、二次密着性試験の双方で剥離が生じない組成範囲が P/Si=1.5 付近に見られる。一方、表面張力成分を見ると、樹脂の添加により γ^h と γ^d の極端な差が是正され、両者が広い範囲に渡ってバランスしている。密着性が両立している範囲では表面張力成分も変化が小さく、この組成範囲では安定的に塗料密着性に優れたクロメート皮膜を得ることが期待できる。

4.3.2 表面張力と皮膜の表面組成

Fig. 8(a)(b) は皮膜の表面組成とバルクの組成の関係を、樹脂の有無で比較したものである。一見してわか

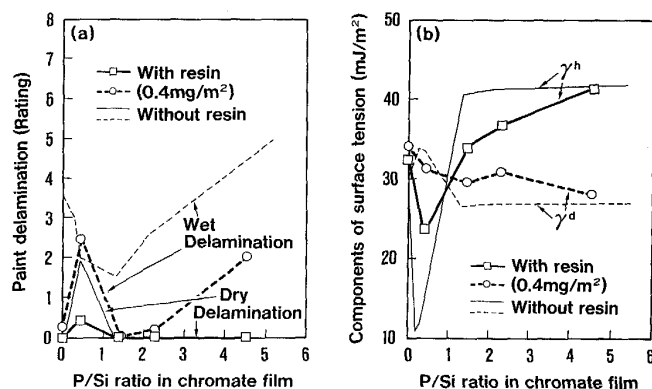


Fig. 7. Surface properties of chromate-silica-phosphate films with and without resin; (a) dry (solid lines) and wet (broken lines) paint delamination (10(100% delamination) ← poor-good → 0 (no delamination), and (b) components of surface tension γ^h (solid lines) and γ^d (broken lines).

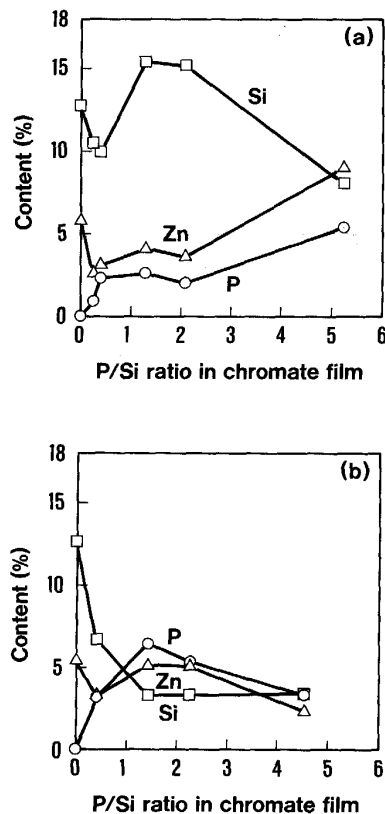


Fig. 8. Si, P and Zn content at the surface of chromate-silica-phosphate films.

るように、樹脂の添加により表面の Si が大きく低下している。すなわち、三元系への樹脂の添加効果はシリカを選択的に被覆することであるといえる。ただし、りん酸無添加の場合 (P/Si=0) には樹脂の有無による表面組成の差は小さく、りん酸の添加とともに Si が減少す

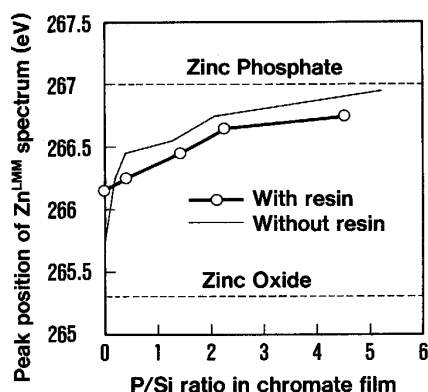


Fig. 9. Zn^{LMM} peak positions of chromate-silica-phosphate films with and without resin.

ることから、樹脂が選択的にシリカを被覆する機能はりん酸の共存下で発揮されることがわかる。

つぎに、もう一つの極性化合物であるりん酸亜鉛に対する樹脂の効果を調べる。Fig. 9は Zn^{LMM} スペクトルのピーク位置の皮膜組成による変化を、樹脂の有無で比較した結果である。いずれの場合も亜鉛のピーク位置はP/Siの増加とともに酸化亜鉛の位置からりん酸亜鉛の位置へ近づいてゆき、樹脂の有無による差は小さい。従って、樹脂を添加してもりん酸亜鉛の生成自体は抑制されない。しかし、Fig. 8(a)(b)を $\text{Zn}(\%)$ について比較すると、P/Siが大きい範囲でのみ、樹脂による亜鉛の被覆効果が現れている。

以上より、三元系クロメートへの樹脂の添加効果をまとめると次のようになる。樹脂はりん酸の共存下でシリカを選択的に被覆するが、りん酸亜鉛の生成はほとんど抑制せず、P/Siが高い場合のみこれを被覆して、それぞれ表面性能への影響を緩和する。この結果、広い組成範囲にわたって樹脂そのものの分散力と添加物の極性力がバランスされ、安定的に塗料一次・二次密着性の両立したクロメート皮膜が得られる。

5. 結 論

家電製品を主用途とする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浴中添加物として、前報まで検討したコロイダルシリカとりん酸に加えて、少量の水溶性樹脂の効果を検討したところ、以下の結論を得た。

(1) 付着量 2.0 mg/m^2 程度の樹脂の添加は、導電性には全く影響を及ぼさず、塗料密着性をも著しく向上させるが耐食性は損なわれる。これは、処理液が増粘し、皮膜の均一被覆性が悪化するためと思われる。ただし、4元系皮膜では少量の樹脂 (0.4 mg/m^2 程度) は3元素の凝集を適度とし、耐食性を向上させる。

(2) 樹脂の添加による塗料密着性向上の機構は次のとおりである。樹脂は皮膜表面に濃化して、極性なシリカやりん酸亜鉛を被覆することにより、処理面の表面張力極性力成分を低下させ、分散力成分とのバランスを保つ。表面にシリカとりん酸が共存するときには、樹脂は主としてシリカを被覆するが、りん酸亜鉛の生成量が多い条件ではこれをも被覆し、極性を適度に保つ緩衝作用を発揮する。その結果、クロム酸・シリカ・りん酸・樹脂からなる四元系クロメートでは、広い組成範囲にわたって、安定的に塗料密着性に優れた皮膜が得られる。

本研究を行うにあたり、供試剤であるアクリルアミドヒドロキシシリポリマーを試作、提供いただいた東亜合成化学工業(株)研究所第二研究部の関係者の皆様に謝意を表します。

文 献

- 1) 仲澤真人, 米野 實: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 406
- 2) 仲澤真人, 米野 實: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 115
- 3) D. K. OWENS and R. C. WENDIT: J. Appl. Poly. Sci., **13** (1964), p. 1741
- 4) L. F. G. WILLIAMS: Corros. Sci., **13** (1973), p. 865