

(461) りん酸亜鉛皮膜の水浸漬挙動

—自動車用鋼板の塗膜密着性に関する研究(第5報)—

新日本製鐵(株) 広畑技術研究部 斎藤隆穂 ○小田島寿男 平野吉彦  
表面処理研究センター 北山 實

1. 緒言

カチオン電着塗装を施した亜鉛系めっき鋼板の耐水密着性は、りん酸亜鉛系化成処理浴の金属イオン濃度の影響を受ける。化成処理浴組成に対応して形成されたりん酸亜鉛皮膜の組成変化も認められ、塗膜焼付、水浸漬過程でのりん酸亜鉛皮膜の挙動の変化が予想されたので、この点について検討した。

2. 実験方法

表面Ni濃度の異なる2種類のZn-Ni系合金めっき鋼板、通常の冷延鋼板および電気亜鉛めっき鋼板を用意し、浴中Ni<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>濃度比を変えてりん酸亜鉛系浸漬化成処理を施して試片とした。試片はそのまま、あるいはカチオン電着塗装を5μ施して電着塗膜の焼付温度で熱処理し、更に蒸留水浸漬を行って熱処理前後、水浸漬前後のりん酸亜鉛皮膜の相変化および形態変化を観察した。

3. 実験結果および考察

亜鉛系めっき鋼板では化成処理浴中のNi<sup>2+</sup>濃度の上昇に伴ない、また、Zn-Ni系合金めっき鋼板では表面Ni濃度の高い方が微細かつ緻密なりん酸亜鉛皮膜が形成される。これに対応してhopeite 4水塩の(020)および(042, 220)強度が低下し、形成されたりん酸亜鉛結晶の配向性の変化と一部非晶質化が示唆される(Fig.1)。電着塗膜の焼付温度に相当する熱処理によりhopeite 4水塩は2水塩に脱水されるが、水浸漬により2水塩の減少と4水塩の回復が認められるが、化成処理浴中のNi<sup>2+</sup>濃度が高い程4水塩の回復は少なくなる。カチオン電着塗膜(5μ)下のりん酸亜鉛皮膜の挙動も全く同様であり、通常の3コート塗装を行った後の塗膜耐水密着性は水浸漬後の4水塩の回復と強い相関が認められ、回復が少ない程耐水密着性は良好である(Fig.2)。

冷延鋼板ではphosphophyllite 4水塩が形成されるが、焼付温度相当の熱処理後のX線回折像はhopeite 2水塩と一致する。水浸漬により2水塩は減少するが4水塩の回復は認められない。

化成処理を施したままの試片を水浸漬し、りん酸亜鉛皮膜の状態変化を時系列的にSEM観察した。水浸漬後のりん酸亜鉛皮膜の表面に新たな析出物の生成が認められ、EDX分析および抽出レプリカの電子線回折からこの析出物はZnOである。ZnOの発生は冷延鋼板の場合にも認められ、りん酸亜鉛皮膜の加水分解生成物と考えられる(Fig.3)。亜鉛系鋼板では化成処理浴中Ni<sup>2+</sup>濃度の増に伴ない、発生するZnOの小型化、密度の減少が認められる。

以上のようなりん酸亜鉛皮膜の挙動が耐水密着性と関連することを考察した。

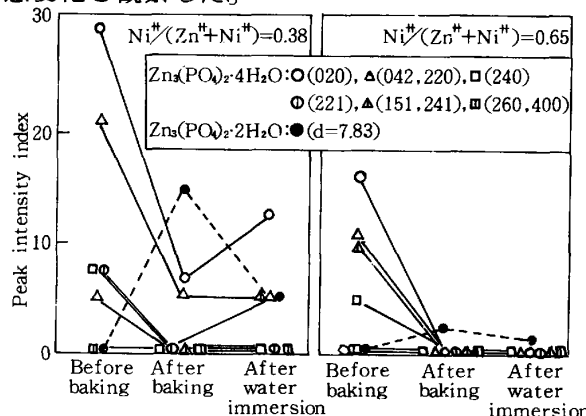


Fig.1 Transformation of phosphates under electro-painted film of Zn-Ni plated steel.

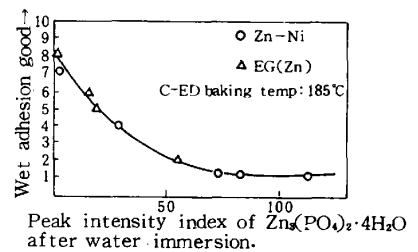


Fig.2 Relationship between wet adhesion and peak intensity index of Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O after water immersion.

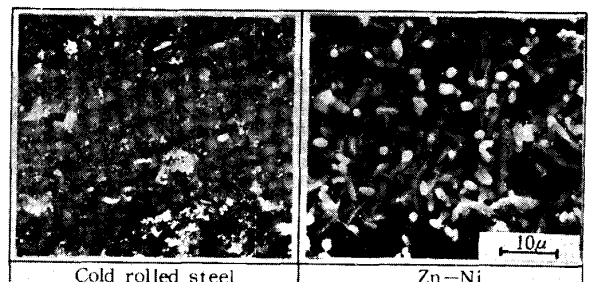


Fig.3 Precipitated ZnO on phosphate film after water immersion.