

© 1985 ISIJ

Zn-Ni 系合金めつき鋼板の耐水密着性におよぼす化成処理浴成分の影響

論文

北山 實*・小田島壽男*²・斎藤隆穂*²・平野吉彦*²

Effects of Composition of Phosphate Solution on Wet Adhesion of Zn-Ni Alloy Electroplated Steel Sheet

Minoru KITAYAMA, Hisao ODASHIMA, Takaho SAITO and Yoshihiko HIRANO

Synopsis:

Effects of composition of phosphate solution on wet adhesion have been investigated.

The lower Zn⁺ and the higher Ni⁺ concentration in phosphate solution increase the wet adhesion of both Zn-Ni alloy and Zn electroplated steel sheets, and also decrease the effect of cathodic electrodeposition (C-ED) baking temperature on wet adhesion. X-ray diffraction images of phosphate film formed on samples show Hopeite invariably, even if compositions of phosphate solution change, but Ni content in phosphate film is different.

The higher Ni⁺ concentration in phosphate solution becomes, the richer Ni content in phosphate film and at the same time, the more eminent wet adhesion becomes. In the case of Zn-Ni alloy electroplated steel sheet, partial Ni contained in phosphate film is supplied by plated film, and Ni content in phosphate film changes according to Ni concentration on surface of Zn-Ni alloy electroplated steel sheet. For these reasons, wet adhesion of Zn-Ni alloy electroplated steel sheet coated by C-ED is governed by properties of phosphate film formed on surface. Metal ion balance of phosphate solution changes properties of phosphate film.

Ni in electroplated film increases the Ni content in phosphate film and improves the wet adhesion.

1. 緒 言

近年、自動車の耐食性向上が重要視され耐食性の優れた各種表面処理鋼板が開発されてきた。Zn-Ni 系合金めつき鋼板もその一つであり車体防錆鋼板としてきわめて有用である。ところで自動車工業では温水中に浸漬した後の塗料密着性（以下耐水密着性と称す）を塗装耐食性の重要な指標の一つとしているが、Zn-Ni 系合金めつき鋼板はカチオン電着塗膜と組み合わせた場合、化成処理浴および電着塗膜の焼付温度によつては3コート塗膜の耐水密着性が問題とされる場合がある¹⁾。耐水密着性についてすでに多くの研究がなされ報告されているが、その機構、支配因子についてはかならずしも明確ではない。例えば耐水密着性の支配因子としてカチオン電着時の界面 pH の上昇により、素地並びにりん酸塩皮膜がアルカリ溶解し、りん酸塩皮膜と素地との結合力が弱められることによるとする説²⁾、耐水密着試験時のめつき層及びりん酸塩皮膜の溶解性を上げる説³⁾、あるいは試験時の浸透圧に基づくとする説⁴⁾、試験時の塗膜の吸水率の変化を上げる説⁵⁾、また、Hopeite と Phospho-

phyllite との結晶の差に帰結するとする説⁶⁾⁷⁾、などを主として上げることができる。

しかし、上記諸説とは別に Zn-Ni 系合金めつき鋼板の場合、化成処理を施さない場合には冷延鋼板と同等の優れた耐水密着性を示し、化成皮膜の付着量に応じて低下することが報告されている⁵⁾。また、化成処理浴の組成によつて化成皮膜が変化し耐水密着性が左右されることもすでに知られている⁸⁾。これら結果はりん酸塩皮膜の存在が耐水密着性を大きく支配し、また、りん酸塩皮膜の性質は化成処理の浴側因子によつてかなり左右され耐水密着性に影響を与えていることを示す。

そこで本報では化成処理浴組成のうち Zn⁺、Ni⁺ イオン濃度によつてりん酸塩皮膜の組成及び形態がどのように変化するか、また、素材及び素材の表面状態によつてどのような影響を受けるか調査し、耐水密着性との関係について検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

実験に用いた鋼材は次のとおりである。

昭和 59 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 10 月 24 日受付 (Received Oct. 24, 1984)
* 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)広畑技術研究部 (Hirohata R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Fuji-cho Hirohata-ku Himeji 671-11)

- 1) 冷延鋼板 (以下 SPC と表示する) .
- 2) 電気亜鉛めつき鋼板 (以下 EG と表示する) .
- 3) Zn-Ni 系合金めつき鋼板

目付量 : 20 g/m², 平均 Ni 濃度 : 12.0%

極表面層部 (最外層の 0.01~0.02 μm の領域) の Ni 濃度が異なる Zn-Ni 系合金めつき鋼板を作成し, 合金めつき鋼板の表面状態が与える影響について調査した.

(1) 最表面部の 0.01~0.02 μm の厚さの Ni 濃度が 5% でめつき層内部は均一な 12.0% の Zn-Ni 系合金めつき鋼板 (以下 Zn-Ni (Low Ni) 系合金めつき鋼板と表示する) .

(2) 最表面部の 0.01~0.02 μm の厚さの Ni 濃度が 13% でめつき層内部は均一な 12.0% の Zn-Ni 系合金めつき鋼板 (以下 Zn-Ni (High Ni) 系合金めつき鋼板と表示する) .

これら試料は Ni 濃度が 12% の Zn-Ni 系合金めつき鋼板に Ni 濃度がそれぞれ 5% 及び 13% の Zn-Ni 系合金めつきを極薄く再めつきして製作した.

2.2 化成処理

脱脂及び表面調整は市販の浴 (日本パーカライジング社製) を用いた. 化成処理浴は同じく市販の Bt 3030 (日本パーカライジング社製) を基準浴として用い, それに Ni(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂ をそれぞれ添加し Ni[#] 及び Zn[#] イオン濃度を変化させ Ni[#] 比率 (Ni[#]/(Ni[#]+Zn[#])) を調整して用いた. 処理条件は ①脱脂: 浴 FC 4326 TA, 浴温 50°C, 浸漬時間 2 min, ②表面調整: 浴 PN-ZT 0.1%, 浴温 20°C, 浸漬時間 10 s, ③化成処理: 浴の成分は Table 1 に示すとおりである. 浴温 50°C, 浸漬時間 2 min で行つた.

2.3 りん酸塩皮膜の成分分析

りん酸塩皮膜を 75°C の 5%CrO₃ 溶液中に 15 min 間浸漬し, りん酸塩皮膜を溶解してその溶液を原子吸光

Table 1. Concentration of Zn[#] and Ni[#] of phosphate solution.

Metal ion Solution	Ni [#] (g/l)	Zn [#] (g/l)	Ni [#] /(Ni [#] +Zn [#])
①	0.56	0.90	0.38
②	0.78	0.90	0.46
③	1.02	0.90	0.53
④	0.71	0.60	0.54
⑤	0.96	0.60	0.62
⑥	1.16	0.60	0.66

Total acid: 17.0 Free acid: 0.9 Accelerator: 1.4

法で分析し, 皮膜成分を求めた. また, これら結果をもとに皮膜中の Ni 含有率 (Ni/(Ni+Zn)) を計算した.

2.4 りん酸塩皮膜の X 線回折

形成されたりん酸塩皮膜について X 線回折を行い結晶の変化を調べた. 測定条件は ①温度: 常温, ②雰囲気: 大気雰囲気, ③ X 線回折: Target Co, Filter Fe, 40 kV, 50 mA, Count Full Scale 2000 c/s である.

2.5 塗膜密着性試験 (耐水密着性試験)

カチオン電着塗料 (以下 C-ED 塗料と表示する) は市販の日本ペイント製パワートップ U-52 (固形分濃度 20%, pH 6.5, 電導度 1300 μmho/cm, 標準焼付条件 165°C×20 min) を用い 20 μm になるように電着後, アミノアルキッド系塗料を中塗り (30 μm) 及び上塗り (30 μm) して試料を作製した. 塗装板を 50°C の蒸留水に 10 日間浸漬し, 引き上げた直後にカッターで試験板の素地に到達するまで 2 mm 間隔でゴバン目状に塗膜を切傷し, JIS 5400 に準拠しセロテープ剝離して塗膜の剝離面積を測定し, 10 点法で評価した. 塗膜密着性の評価点は次のとおりである. 10 点: 塗膜剝離面積 0%, 9 点: 0~1%, 8 点: 1~5%, 7 点: 5~10%, 6 点: 10~15%, 5 点: 15~25%, 4 点: 25~35%, 3 点: 35~45%, 2 点: 45~65%, 1 点: 65% 以上.

3. 実験結果及び考察

3.1 化成処理浴成分と耐水密着性

化成処理を施さない場合の各素材の耐水密着性の結果を Fig. 1 に示す. SPC, EG, 表面 Ni 濃度の異なる Zn-Ni 系合金めつき鋼板いずれの素材も耐水密着性はきわめて良好で C-ED 塗膜における焼付温度の影響を受けず 8 点以上を確保し安定して優れた結果を示す. この結果は

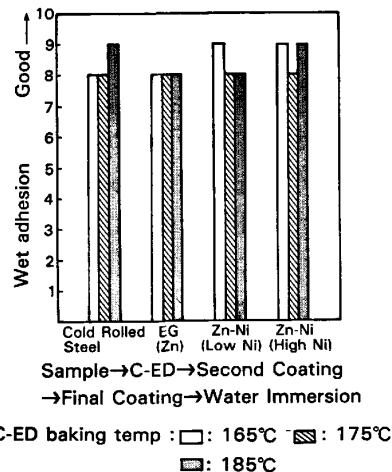


Fig. 1. Wet adhesion on non phosphating elements.

内田らの結果を支持する⁹⁾。化成処理を施さない場合良好であった亜鉛系めつき鋼板の耐水密着性は化成処理を施すと大きく変化し、化成処理浴の組成の影響が顕著に現れる。Fig. 2はEGの結果であるが化成処理浴のNi⁺比率が低い場合はC-ED塗膜の焼付温度の影響を顕著に受け焼付温度が高くなると耐水密着性は急激に低下する。Ni⁺比率が0.38 (Ni⁺=0.56 g/l, Zn⁺=0.90 g/l, Ni⁺比率=0.56/(0.56+0.90)) の場合、165°Cの標準焼付けでは耐水密着性は7点であるが175°Cでは6点に185°Cでは1点にまで低下し塗膜は全面剥離する。これに対し、Ni⁺比率が高くなると耐水密着性は次第に向上しC-ED塗膜の焼付温度の影響は小さくなる。特にNi⁺比率が0.66ではその影響はほとんどなくなり優れた耐水密着性を示す。次にZn-Ni(Low Ni)系合金めつき鋼板の結果をFig. 3に示す。Ni⁺比率の増加によつてC-ED塗膜の焼付温度の影響が小さくなる傾向はEGの場合と同様であるが、全体として耐水密着

性は良好であり、焼付温度の影響は小さく特にNi⁺比率が0.62以上でその影響はほとんどなくなる。いずれにしても特徴的なことは浴中の金属イオンバランスの影響が極めて顕著であり、浴中Ni⁺イオン濃度の低い場合に耐水密着性は低下し、焼付温度の影響が顕著にあらわれNi⁺イオン濃度が高くなると耐水密着性は向上し焼付温度の影響はなくなる点にある。このことは従来報告されている結果と一致する¹⁾⁹⁾¹⁰⁾。SPCの場合でも標準浴のZn⁺, Ni⁺イオン濃度と比べ浴のZn⁺イオン濃度を高め、Ni⁺イオン濃度を大幅に下げてNi⁺比率を著しく下げると耐水密着性の低下現象、焼付温度の影響があらわれる(Fig. 4)。Ni⁺比率が0.38~0.66の範囲では形成される被膜はX線回折の結果では大部分がPhosphophylliteで、P比率⁷⁾(Phosphophyllite(100) X線強度/(Phosphophyllite(100) X線強度+Hopeite(020) X線強度)×100(%))は90%以上で、この領域では焼付温度の影響を受けず耐水密着性は8点以上を安定して

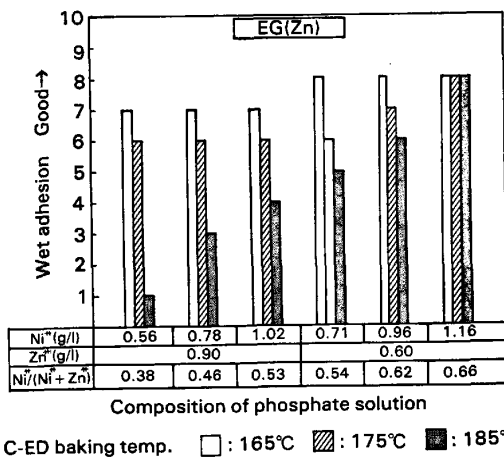


Fig. 2. Effect of metal ion ratio and concentration of phosphate solution on wet adhesion.

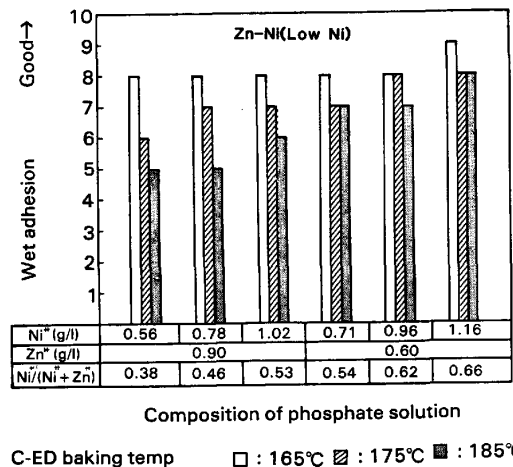


Fig. 3. Effect of metal ion ratio and concentration of phosphate solution on wet adhesion.

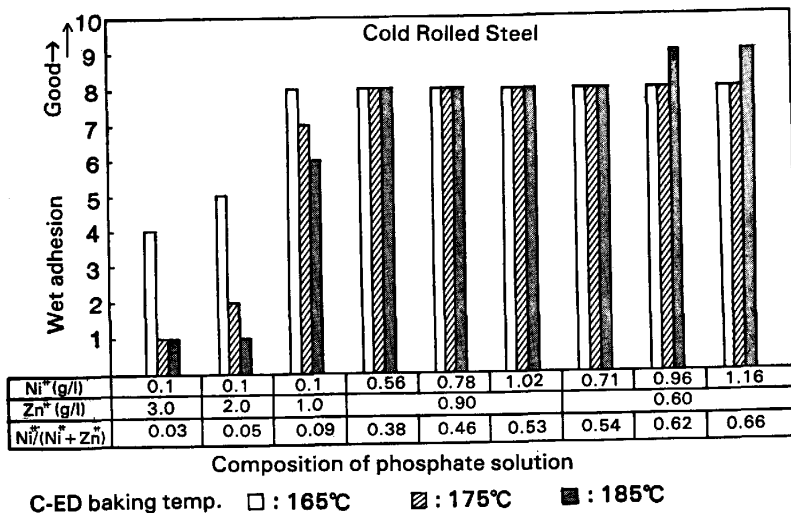


Fig. 4. Effect of metal ion ratio and concentration of phosphate solution on wet adhesion.

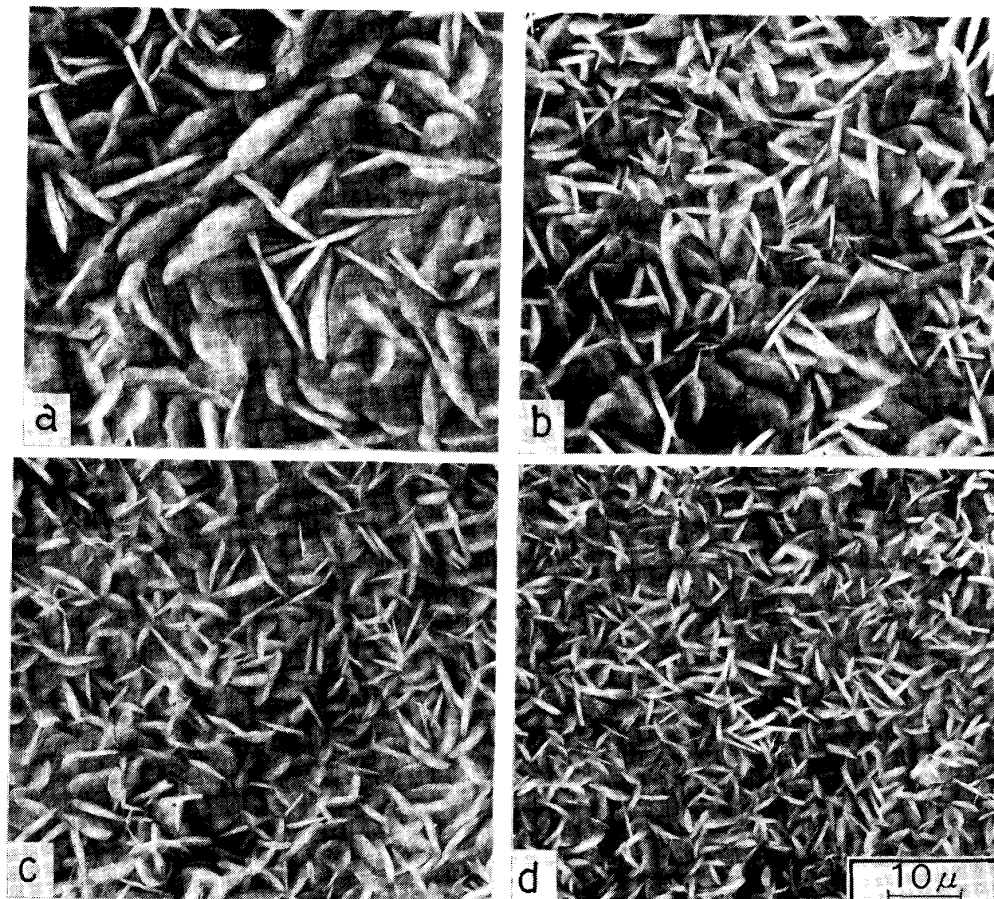
確保することができる。しかし、Ni⁺ 比率が 0.09 になると SEM による皮膜観察では外観上特に異常は認められないが P 比率は 70% 前後に下がり、焼付温度の影響が一部あられ、165°C の標準焼付けでは耐水密着性は 8 点であるが 175°C では 7 点、185°C では 6 点に低下する。また、Ni⁺ 比率が 0.05 では粒状結晶と針状結晶とが混在した状態となり P 比率も 20% 前後であり、0.03 になると Phosphophyllite は消滅し大部分が Hopeite となり結晶も粗大化している。これら領域では焼付温度の影響が顕著にあらわれ耐水密着性は著しく低下する。以上示すようにいずれの素材においても化成処理浴中の Ni⁺ 比率が耐水密着性を大きく左右していることが明らかである。

3.2 浴組成の皮膜形成に与える影響

化成処理浴組成によつて形成されるりん酸塩皮膜がどのような影響を受けるか調査した。浴中 Ni⁺ 比率の異なる浴でそれぞれ化成処理し SEM によりりん酸塩皮膜

を観察した。EG 及び Zn-Ni(Low Ni) 系合金めつき鋼板に形成された皮膜の外観を Photo. 1, 2 に示す。

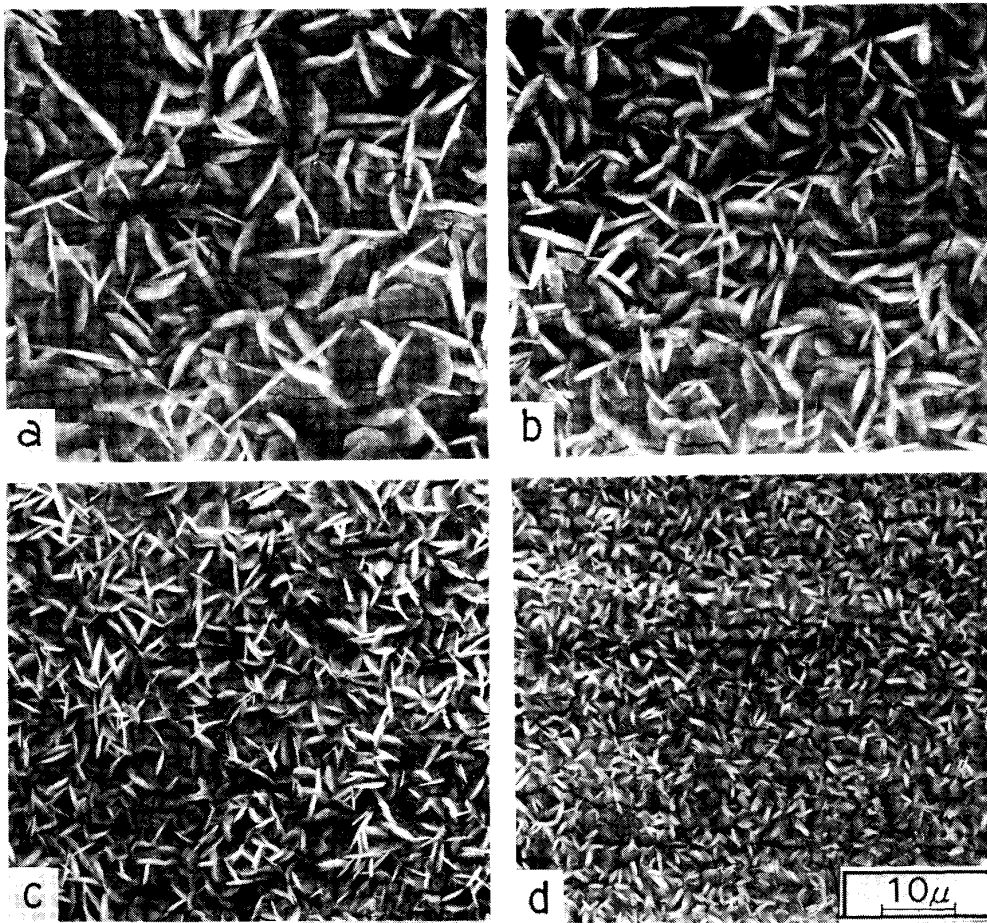
いずれの場合もほぼ同様で浴中 Ni⁺ 比率が変わるとりん酸塩皮膜結晶の形成状態が変化し、Ni⁺ 比率が高くなるとりん酸塩皮膜は微細かつ緻密化する。次に皮膜中の Ni 含有率と耐水密着性の関係を Fig. 5 に示す。図は C-ED 塗膜の焼付温度 185°C の場合であるが素材のいかにかわららず両者の間には直線的な相関関係が認められ、皮膜中の Ni 含有率が 0.065 以上になると塗膜の密着性は 8 点以上となり優れた耐水密着性を確保することができる。また、浴中 Ni⁺ 比率によつてりん酸塩皮膜の成分 (Ni 含有率) がどのように変化するか示したのが Fig. 6 である。EG, Zn-Ni(Low Ni) 系合金めつき鋼板いずれの場合も浴中の Ni⁺ 比率が高くなると皮膜中の Ni 含有率も増加し、両者間にはほぼ直線関係が成り立つ。浴中同じ Ni⁺ 比率でも素材によつて異なり EG より Zn-Ni(Low Ni) 系合金めつき鋼板の



- (a) Ni⁺⁺=0.56 g/l, Zn⁺⁺=0.90 g/l
Ni⁺⁺/(Ni⁺⁺+Zn⁺⁺)=0.38
- (b) Ni⁺⁺=1.02 g/l, Zn⁺⁺=0.90 g/l
Ni⁺⁺/(Ni⁺⁺+Zn⁺⁺)=0.53
- (c) Ni⁺⁺=0.71 g/l, Zn⁺⁺=0.60 g/l
Ni⁺⁺/(Ni⁺⁺+Zn⁺⁺)=0.54
- (d) Ni⁺⁺=1.16 g/l, Zn⁺⁺=0.60 g/l
Ni⁺⁺/(Ni⁺⁺+Zn⁺⁺)=0.66

Sample: EG

Photo. 1. SEM photographs showing an effect of ion balance of phosphate solution.



(a) $Ni^{++}=0.56\text{ g/l}$, $Zn^{++}=0.90\text{ g/l}$ (b) $Ni^{++}=1.02\text{ g/l}$, $Zn^{++}=0.90\text{ g/l}$
 $Ni^{++}/(Ni^{++}+Zn^{++})=0.38$ $Ni^{++}/(Ni^{++}+Zn^{++})=0.53$
(c) $Ni^{++}=0.71\text{ g/l}$, $Zn^{++}=0.60\text{ g/l}$ (d) $Ni^{++}=1.16\text{ g/l}$, $Zn^{++}=0.60\text{ g/l}$
 $Ni^{++}/(Ni^{++}+Zn^{++})=0.54$ $Ni^{++}/(Ni^{++}+Zn^{++})=0.66$

Sample: Zn-Ni(Low Ni)

Photo. 2. SEM photographs showing an effect of ion balance of phosphate solution.

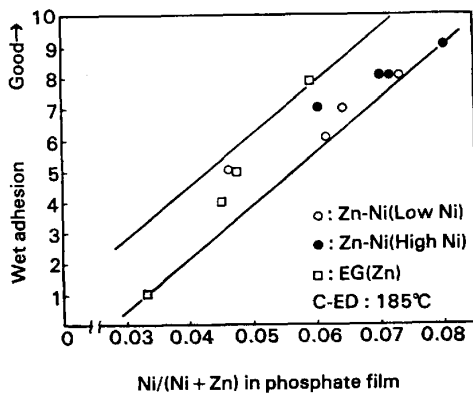


Fig. 5. Relationship between $Ni/(Ni+Zn)$ in phosphate film and wet adhesion.

方がりん酸塩皮膜中の Ni 含有率は高くなる。この差はめつき層の差によるもので Zn-Ni(Low Ni) 系合金めつき鋼板に形成されたりん酸塩皮膜中の Ni の一部はめつき層から供給されていることを裏付けている。このことは表面 Ni 濃度の異なる Zn-Ni 系合金めつき鋼板を

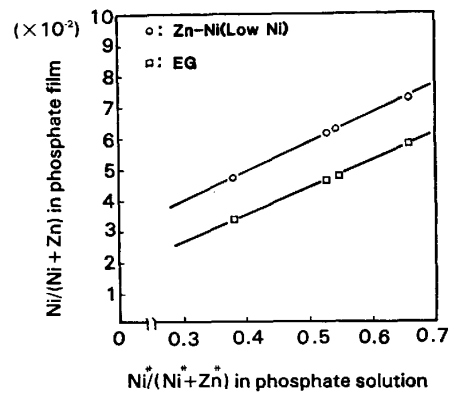


Fig. 6. Relationship between $Ni^*/(Ni^*+Zn^*)$ in phosphate solution and $Ni/(Ni+Zn)$ in phosphate film.

用い同様に化成処理し皮膜の Ni 含有率を調査すると表面 Ni 濃度の高い Zn-Ni(High Ni) 系合金めつき鋼板の方が表面 Ni 濃度の低いものより Ni 含有率はいずれも高くでることから明らかである (Fig.7). EG と Zn-

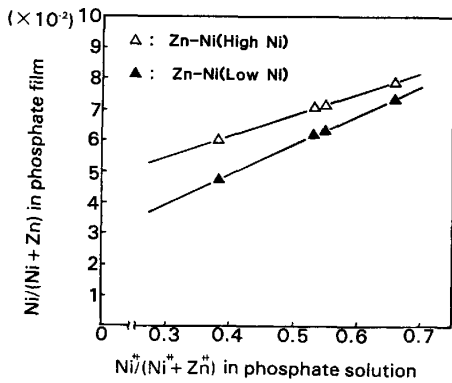


Fig. 7. Relationship between Ni concentration of surface and Ni/(Ni+Zn) in phosphate film.

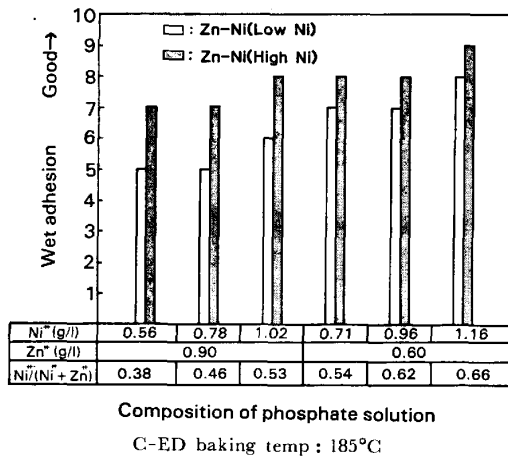
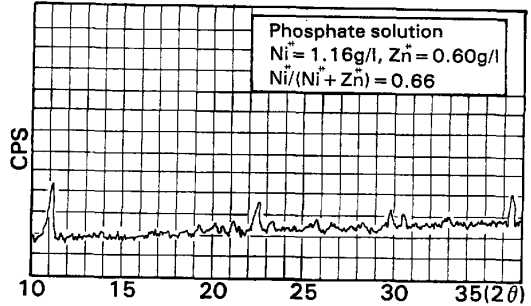
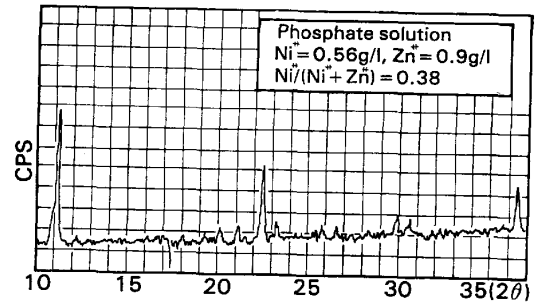


Fig. 8. Effect of metal ion ratio and concentration of phosphate solution and Ni concentration of surface on wet adhesion.

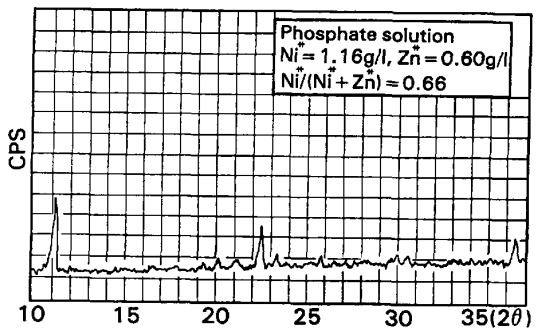
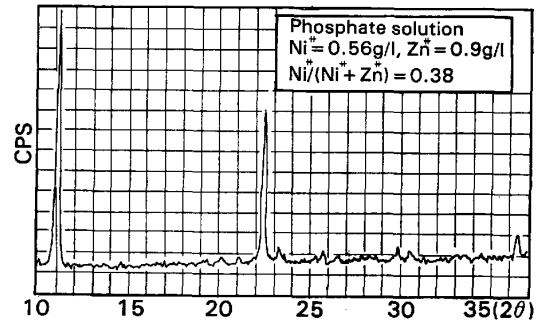
Ni 系合金めつき鋼板とでは全体的に Zn-Ni 系合金めつき鋼板の方が耐水密着性は良い傾向を示し、焼付温度の影響も小さいが (Fig. 2, 3 参照), これは Zn-Ni 系合金めつき鋼板の方がめつき層からの Ni の供給によって皮膜中の Ni 含有率が高くなることに起因している。これと同じことが表面 Ni 濃度の異なる Zn-Ni 系合金めつき鋼板についても言うことができ、皮膜中の Ni 含有率が高くでる表面 Ni 濃度の高い Zn-Ni(High Ni) 系合金めつき鋼板の方が全体的により優れた耐水密着性を示す (Fig. 8)。

以上説明してきたように化成処理浴中の Ni²⁺ 比率によつてりん酸塩皮膜中の Ni 含有率はほぼ直線的に変化し、かつ、耐水密着性は Ni 含有率によつて顕著な影響を受け、Ni 含有率が高くなるほど耐水密着性は向上する。一方、Zn-Ni 系合金めつき鋼板に含まれる Ni はりん酸塩皮膜が形成される際、一部溶出し Ni 含有率を上げる方向に作用し、耐水密着性の点からは有利となる。従つて表面 Ni 濃度を高めればその寄与率はより向上する。このようにめつき層内部の成分が同じでもわず



Sample: EG

Fig. 9. X ray diagram by Co target on phosphate films.



Sample: Zn-Ni(Low Ni)

Fig. 10. X ray diagram by Co target on phosphate films.

か 0.01~0.02 μm といた極表層部の表面状態の違いによつてりん酸塩皮膜の形成状態が変化し、それに応じて耐水密着性が影響を受けることから特に合金めつき鋼板では表面状態をコントロールすることは重要である。

3.3 りん酸塩皮膜成分と結晶形態

化成処理浴中の Ni²⁺ 比率と形成されたりん酸塩皮膜の結晶形態との相関について調査した。EG 及び Zn-Ni 系合金めつき鋼板について Ni²⁺ 比率をかえた浴で化成

Table 2. Relation Ni# rate (Ni#/(Ni#+Zn#)) of phosphate solution and coating weight of phosphate film.

Elements Ni#/(Ni#+Zn#)	SPC	EG	Zn-Ni (Low Ni)	Zn-Ni (High Ni)
0.38	2.37	2.56	2.48	2.43
0.46	2.36	2.56	2.47	2.43
0.53	2.33	2.39	2.41	2.30
0.54	2.30	2.35	2.39	2.28
0.62	2.19	2.31	2.28	2.20
0.66	2.11	2.30	2.21	2.15

Total acid: 17.0 Free acid: 0.9 Accelerator: 1.4 (g/m²)

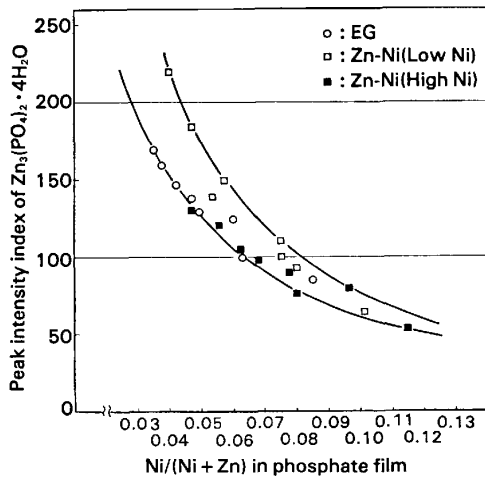


Fig. 11. Relationship between Ni/(Ni+Zn) in phosphate film and peak intensity index of Zn₃(PO₄)₂·4H₂O.

処理しX線回折を行つた結果を Fig. 9, 10 に示す。浴組成の影響はX線回折像にも現れる。亜鉛めつき鋼板ではどの浴から形成された皮膜も Hopeite として観察されるが浴中の Ni# 比率が増加すると Hopeite 4 水塩 (Zn₃(PO₄)₂·4H₂O) のいずれの面からの回折強度 ((020), (042, 220), (240), (221), (151, 241), (260, 400)) も相対的に低下し, Ni# 比率 0.38 と 0.66 とでは大きな差が認められる。ここで浴中の Ni# 比率を 0.38 から 0.66 に上げるとりん酸塩皮膜の付着量は Table 2 に示すように 1 割ほど減少するが, その量的な補正を加えても Hopeite 4 水塩の強度の低下・減少は著しいものがある。この傾向は EG 及び Zn-Ni 系合金めつき鋼板いずれの場合においても同様である。次に皮膜中の Ni 含有率とX線回折強度との関係を Fig. 11 に示す。ここでX線回折強度とは Hopeite 4 水塩の各面からの回折強度の総和 ((020), (042, 220), (240), (221), (151, 241), (260, 400)の面からの回折強度 (ピークの

高さ)の和)を示す。両者の間には強い相関関係が認められ, 素材のいかにかわらざりん酸塩皮膜中の Ni 含有率が上がればX線回折強度は低下していくことがわかる。ここで, 回折強度の低下はりん酸塩皮膜の非晶質化を意味するが, Ni 含有率の増加に付随して非晶質部分の割合が増加していくものと推定される。耐水密着性とりん酸塩皮膜中の Ni 含有率とが互いに関連し, かつ, Ni 含有率によつて Hopeite 4 水塩の強度が左右されることから, 皮膜の非晶質化と耐水密着性との間には強い相関関係があることを示唆する。

以上示してきたように耐水密着性は化成処理浴中の金属イオンバランスによつて大きな影響を受け, Ni# 比率を上げりん酸塩皮膜の Ni 含有率が高くなるほど耐水密着性は向上し, Ni# 比率を確保すれば亜鉛めつき鋼板でも SPC と同レベルの耐水密着性を十分確保することができる。

これまでに耐水密着性に関する多くの諸説が提案されてきたが, その一つに耐水密着性を支配する大きな要因としてりん酸塩皮膜の Hopeite と Phosphophyllite の結晶形態の差を上げ, 優れた耐水密着性を確保するには Phosphophyllite 主体のりん酸塩皮膜にする必要があるとする説がある⁶⁾⁷⁾。しかし, Hopeite でも皮膜中の Ni 含有率を確保すれば Phosphophyllite 主体のりん酸塩皮膜と同レベルの優れた耐水密着性が得られることから, これら説は見直す必要がある。従つて, これまで耐水密着性を確保する上で必要とされてきた P 比率も一般的なものではなく限定された条件下 (例えば Ni# 比率のかなり低い化成処理浴から形成されたりん酸塩皮膜) の一つの指針にすぎないと言える。

次に Ni# 比率をかえた化成処理浴から形成されたりん酸塩皮膜の高 pH 領域 (0.1 N, NaOH, (pH=13),

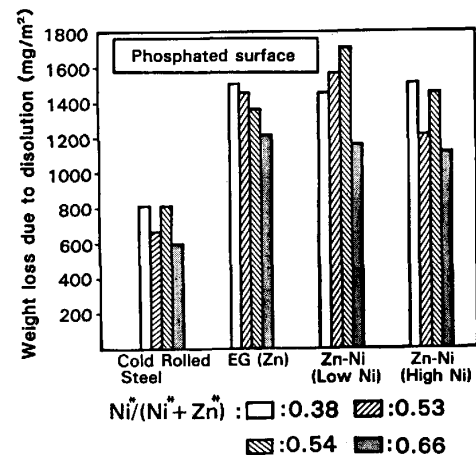


Fig. 12. Weight loss of phosphate films immersed in 0.1N NaOH solution for 5 min.

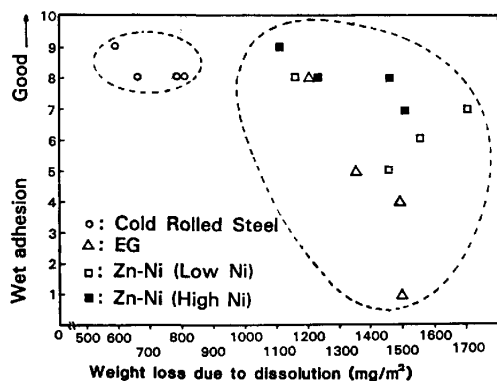


Fig. 13. Relationship between weight loss of phosphate films immersed in 0.1N NaOH solution for 5 min and wet adhesion.

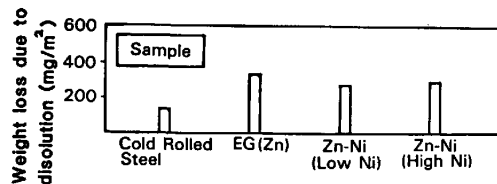


Fig. 14. Weight loss of the various metal substrates immersed in 0.1N NaOH solution for 5 min.

25°C) での溶解量を Fig. 12 に示す。溶解前の各素材のりん酸塩皮膜重量はすでに示した Table 2 のとおりである。SPC と亜鉛系めつき鋼板 (EG 及び Zn-Ni 系合金めつき鋼板) ではりん酸塩皮膜の溶解量に差が認められるが、いずれの素材においても Ni[#] 比率と溶解量との間には特に傾向は認められない。また、皮膜の溶解量と耐水密着性との関係を Fig. 13 に示す。特に亜鉛系めつき鋼板では溶解量が同じでも耐水密着性は大きくばらつき、また、同じ耐水密着性を示しても溶解量にかなり差があるなど高 pH 領域でのりん酸塩皮膜の溶解量と耐水密着性との間には特に相関関係は認められない。また、各素材の高 pH 領域 (pH=13) での溶解量も SPC と亜鉛系めつき鋼板とでは若干の差が認められるが EG と Zn-Ni 系合金めつき鋼板ではそれほど大きな差はない (Fig. 14)。化成処理を施さず直接 3 コートした場合の耐水密着性は各素材共良好であることをすでに示したが (Fig. 1), これら及び上記結果を考慮した場合カチオン電着時の界面 pH の上昇により、素地ならびにりん酸塩皮膜がアルカリ溶解しりん酸塩皮膜と素地との結合力が弱められ耐水密着性が低下するとする説²⁾も見直す必要があろう。

塗膜の耐水密着性はりん酸塩皮膜の結晶形態と密接に関係し、微細かつ緻密で非晶質化された皮膜ほど良好であるが、これら皮膜の形成は化成処理浴中の Ni[#], Zn[#]

イオン濃度及び濃度比とめつき層からのイオンの供給によつて決定的な影響を受ける。いずれにしても耐水密着性のメカニズムはこれら現象をふまえたものでなければならない。ED 塗装焼付け及び耐水密着試験における浸水時のりん酸塩皮膜結晶の挙動と塗膜下に形成される新たな物質の存在が耐水密着性を強く支配し、りん酸塩皮膜中の Ni の存在は結晶の挙動に影響を与え、かつ、塗膜下に形成される物質をも抑制する作用を有するものと推察される。

4. 結 言

化成処理浴組成によつて形成されるりん酸塩皮膜がどのように変化し、それによつて耐水密着性がどのような影響を受けるか検討した結果次の結論を得た。

1) 耐水密着性は化成処理浴中の Ni[#], Zn[#] イオン濃度及び濃度比によつて大きな影響を受け、浴中の Ni[#] 比率をかえると亜鉛系めつき鋼板の表面に形成されるりん酸塩皮膜の Ni 含有率がかわり、Ni 含有率が高くなると耐水密着性は向上する。また、Ni 含有率を確保することにより亜鉛系めつき鋼板は SPC 並の耐水密着性を確保することができる。

2) Zn-Ni 系合金めつき鋼板に含まれる Ni は化成処理時 1 部溶出しりん酸塩皮膜の Ni 含有率を上げる方向に作用し、耐水密着性の点から有利である。従つて表面 Ni 濃度を高めればその寄与率はより向上する。

3) りん酸塩皮膜中の Ni 含有率の増加に伴い Hopeite 4 水塩の X 線回折強度の低下現象が観察される。これは皮膜結晶の緻密化、非晶質な部分の割合の増加に基づくと考えられるが、こういった結晶が改質されることが耐水密着性向上に大きく寄与していると推察される。

文 献

- 1) 北山 実, 齊藤隆穂: 鉄と鋼, 68 (1982), A65
- 2) 前田重義, 浅井恒敏, 岡田秀弥: 防食技術, 31 (1982), p. 268
- 3) 三木賢二, 池田貢基, 福塚敏夫, 下郡一利: 鉄と鋼, 68 (1982), S1098
- 4) 伊藤陽一, 内藤 茂, 米野 実, 三吉康彦, 尾家義弘: 鉄と鋼, 68 (1982), S1096, S1097
- 5) 内田和子, 出口武典: 鉄と鋼, 69 (1983), S460
- 6) R. D. WYVIL: Metal Finish. (1982) Feb., p. 21
- 7) 小嶋隆司, 置田 宏, 松島安信: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 929
- 8) 佐藤 登: 防食技術, 32 (1983), p. 379
- 9) 吉岡克昭, 吉田佑一: 鉄と鋼, 69 (1983), S1175
- 10) 若野 茂, 西原 実, 迫田章人, 渋谷敦義: 鉄と鋼, 70 (1984), A80