

© 1985 ISIJ

塗膜の耐水密着性におよぼすりん酸塩皮膜の構造変化の影響

論文

北山 實*・小田島壽男*²・斎藤隆穂*²・平野吉彦*²

Effect of Structure Transformation of Phosphate Film on Wet Adhesion of Paint

Minoru KITAYAMA, Hisao ODASHIMA, Takaho SAITO and Yoshihiko HIRANO

Synopsis:

Relation between structure transformation of phosphate film formed in proportion to composition of phosphate solution and wet adhesion of paint has been investigated.

Fine and dense phosphate film is formed by phosphate solution of high Ni⁺ concentration in Zn and Zn-Ni alloy electroplated steel sheet. At the same time, phosphate film becomes amorphous. Zn₃(PO₄)₂·4H₂O dehydrates to Zn₃(PO₄)₂·2H₂O with cathodic electrodeposition (C-ED) baking. Decrease of Zn₃(PO₄)₂·2H₂O and restoration of Zn₃(PO₄)₂·4H₂O are observed after water immersion, but restoration of Zn₃(PO₄)₂·4H₂O becomes lower in the case of phosphate solution of high Ni⁺ concentration.

Wet adhesion of 3 coated sample is connected with restoration of Zn₃(PO₄)₂·4H₂O intensely and is very good in the case of lower restoration of Zn₃(PO₄)₂·4H₂O.

After water immersion, new extractions have been observed on surface of phosphate film. Results of EDX analysis and electron diffractions on leprica to extract them have identified ZnO. In Zn and Zn-Ni alloy electroplated steel sheet, occurring ZnO becomes finer and less in proportion to increase of Ni⁺ concentration in phosphate solution.

After wet adhesion test on 3 coated sample, ZnO has been detected by electron diffraction on extraction leprica from both exfoliated paint film and steel side.

1. 緒 言

前報¹⁾において塗装鋼板の塗膜の耐水密着性は化成処理浴中の Zn⁺, Ni⁺ 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被膜の 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こと、Ni 含有率を確保することにより亜鉛系めつき鋼板は冷延鋼板並の耐水密着性を確保できることを明らかにした。また、Zn-Ni 系合金めつき鋼板に含まれる Ni は化成処理時一部溶出しりん酸塩被膜の 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り、表面 Ni 濃度を高めればより向上することをすでに明らかにした。

一方、これら現象と関連し塗膜焼付け及び耐水密着性試験における水浸漬過程においてりん酸塩被膜の構造の変化が予想される。本報では熱処理及び水浸漬前後のりん酸塩皮膜の結晶形態の変化及び電着塗膜（以下 ED 塗膜と表示する）下での構造を調査し耐水密着性との関連

について検討した。また、りん酸塩皮膜の水浸漬下及び 3 コート塗膜下での状態を調査し、りん酸塩皮膜の相変化と耐水密着性との関連について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

実験に用いた供試材は前報¹⁾と同様次の 4 種類である。

- 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

(1) 最表部の 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）。

昭和 59 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 10 月 25 日受付 (Received Oct. 25, 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)

2.2 りん酸塩結晶の挙動解析

サンプルの処理工程は次のとおりである。

1) 供試材→化成処理→焼付け→蒸留水浸漬

2) 供試材→化成処理→C-ED→焼付け→蒸留水浸漬

第1の工程は供試材を化成処理, 焼付けさらに蒸留水浸漬しそれぞれの過程で SEM (Scanning Electron Microscope: 明石製作所, R300型) 観察及びX線回折 (理学電機, RT11型) を行いりん酸塩皮膜の結晶構造の変化を調査した。また, 第2の工程は化成処理し, その後カチオン電着塗装 (以下 C-ED 塗装と表示する), 焼付け, 蒸留水浸漬を行い各過程でX線回折を行い C-ED 塗膜下でのりん酸塩皮膜の構造について調査した。使用した C-ED 塗料は前報¹⁾と同じであり, また, 化成処理も前報¹⁾と同様 Zn[#] 及び Ni[#] イオン濃度をかえ Ni[#] 比率 (Ni[#]/(Ni[#]+Zn[#])) をかえた浴で処理した。また, 塗膜下でのりん酸塩皮膜結晶を調査するにあたりX線回折の測定を容易にするために C-ED 塗膜は 5 μm で行つた。焼付温度は 165°C (標準焼付温度), 175°C, 185°C の3水準について行い, 蒸留水浸漬は 50°C の温水に 1~10 日間浸漬した。X線回折は前報¹⁾と同じ条件で実施した。

2.3 塗膜密着性試験 (耐水密着性試験)

試験及び評価方法は前報¹⁾と同様である。

2.4 塗膜下における相変化の解析

耐水密着性試験で水浸漬後塗膜剥離したサンプルの素材表面及び塗膜 (素材と接触していた面) について EPMA (Electron Probe X-ray Microanalysis: 島津製作所製, SM 50 型) 分析を行つた。また, ビオデンによる抽出レプリカを行い電子線回折 (日本電子製, 200 CX 型) 及び EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometer: フィリップス社製, 9100 型) 分析を行つた。

3. 実験結果及び考察

3.1 りん酸塩皮膜の挙動

Zn-Ni (Low Ni) 系合金めつき鋼板を Ni[#] 比率の低い浴 (Zn[#]=0.90 g/l, Ni[#]=0.56 g/l, Ni[#]/(Ni[#]+Zn[#]) = 0.38) で化成処理し, 焼付け後蒸留水浸漬し各過程でX線回折を行つた結果を Fig. 1 に示す。さらに Ni[#] 比率の異なる浴で化成処理し Fig. 1 と同じように焼付け, 水浸漬過程でX線回折チャート求めた。これらをもとにりん酸塩皮膜の結晶形態の変化を整理したのが Fig. 2 である。それぞれの点は各結晶面からの回折強度 (ピークの高さ) を示したものである。Ni[#] 比率のいかんにかかわらず形成されたりん酸塩皮膜は Hopeite 4 水塩 であるが焼付けると 4 水塩は減少し, かわりに Hopeite 2 水塩が現れる。水浸漬すると 2 水塩は低下し,

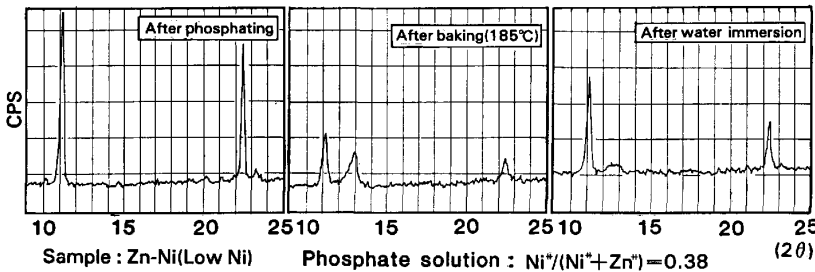


Fig. 1. Transformation of phosphates on Zn-Ni alloy electroplated steel by X-ray diffraction.

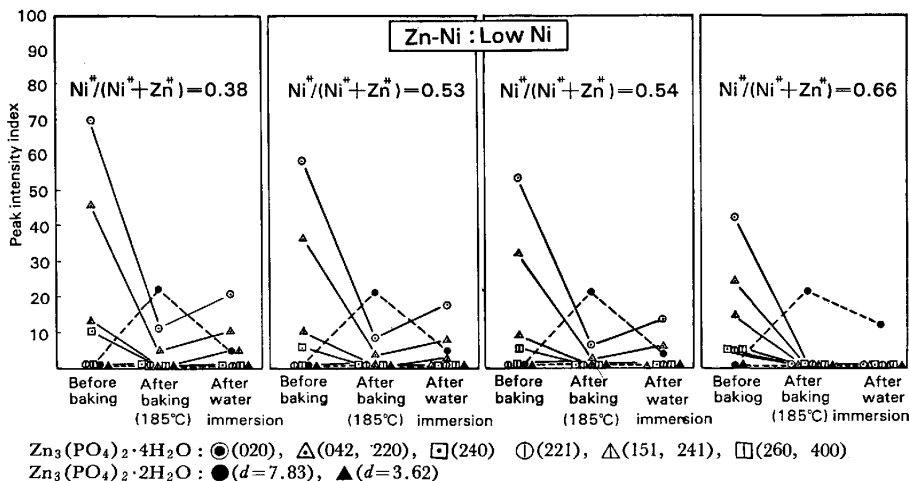


Fig. 2. Transformation of phosphates on Zn-Ni alloy electroplated steel. (Zn-Ni: Low Ni concentration of surface)

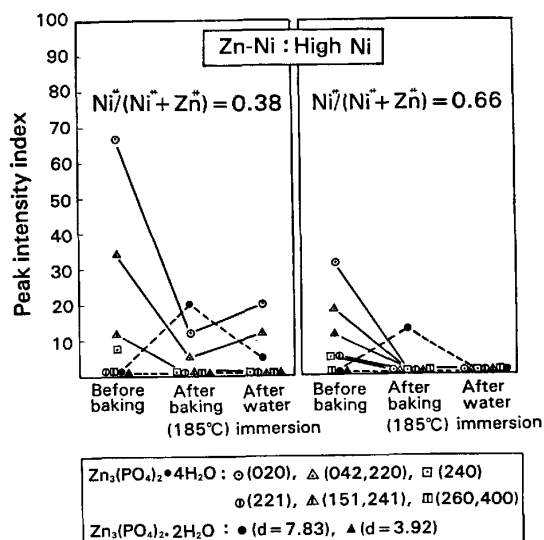


Fig. 3. Transformation of phosphates on Zn-Ni alloy electroplated steel. (Zn-Ni : High Ni concentration of surface)

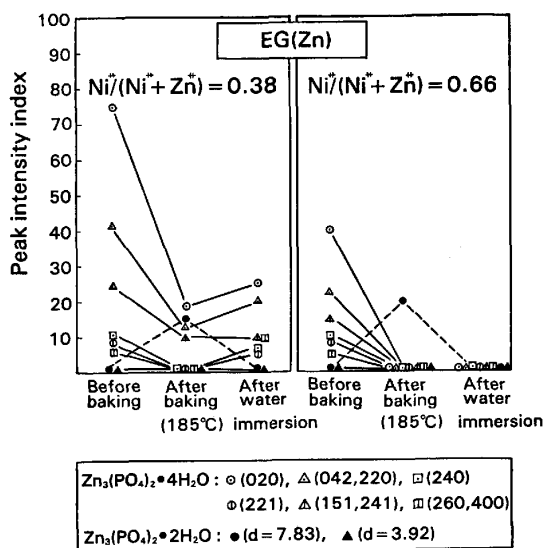


Fig. 4. Transformation of phosphates on Zn electroplated steel.

4 水塩が増加する。すなわち Hopeite 2 水塩から 4 水塩への回復現象が認められる。また、化成処理浴の Ni# 比率が高くなるほど形成されたりん酸塩皮膜の Hopeite 4 水塩のピークは減少する傾向を示す。これは化成処理浴の Ni# 比率を高め、りん酸塩皮膜の Ni 含有率を高めると形成されるりん酸塩皮膜は非晶質化することを示唆する。また、水浸漬した場合の Hopeite 4 水塩への回復も Ni# 比率の増加によつて次第に減少し、Ni# 比率が 0.66 になると 4 水塩への回復はまったく認められない。Fig. 3 に表面 Ni 濃度の高い Zn-Ni (High Ni) 系合金めつき鋼板の結果を示す。全体の傾向は表面 Ni 濃度の低い Zn-Ni (Low Ni) 系合金めつき鋼板とほぼ同様であるが、形成されたりん酸塩皮膜の Hopeite 4 水塩のピークは相対的にいずれも低く焼付け後においても同様である。EG では形成されたりん酸塩皮膜の Hopeite 4 水塩のピークが Zn-Ni (Low Ni) 系合金めつき鋼板より相対的にさらに高くなるが、全体の傾向は Zn-Ni 系合金めつき鋼板とほぼ同様である (Fig. 4)。次に Fig. 5 に SPC の結果を示す。化成処理浴の Ni# 比率のいかにかわらず形成されたりん酸塩皮膜は Phosphophyllite 4 水塩 ($Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) で、焼付ける (185°C) と Phosphophyllite 4 水塩のピークは消滅し、Hopeite 2 水塩に相当するピークが現れる。これを水浸漬すると 2 水塩のピークはやや低下する。また、化成処理浴の Ni# 比率が高くなるほど形成されたりん酸塩皮膜の Phosphophyllite 4 水塩のピークは低下し、同時に焼付け後の Hopeite 2 水塩のピークも低下する傾向を示す。ここで前述したように亜鉛めつき鋼では化成処

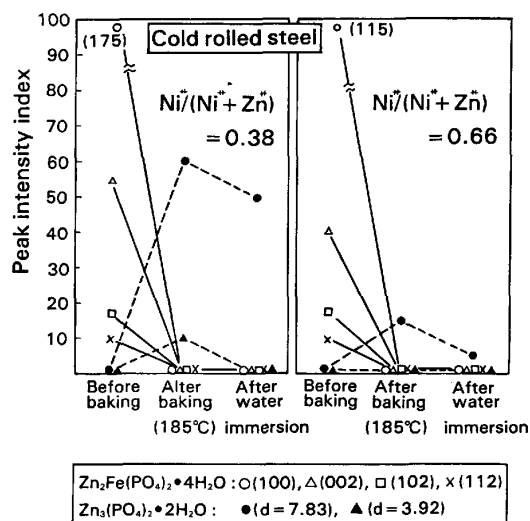
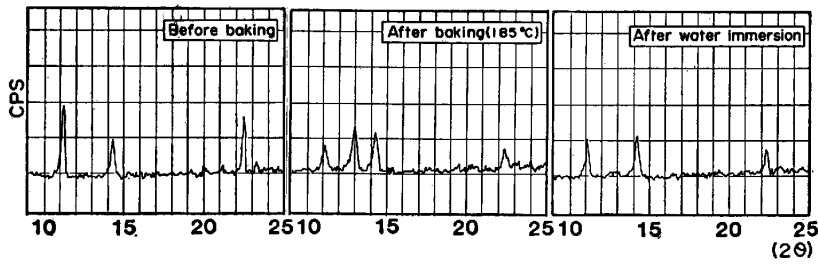


Fig. 5. Transformation of phosphates on cold rolled steel.

理浴の Ni# 比率を高め形成されたりん酸塩皮膜の Ni 含有率を確保すると焼付け後水浸漬過程では Hopeite 2 水塩であるが、SPC でも Hopeite 2 水塩であり、SPC 及び亜鉛めつき鋼板上でのりん酸塩皮膜はこの時点では少なくとも結晶構造の点からかなり類似した状態にあるといえる。

3.2 C-ED 塗膜下におけるりん酸塩皮膜挙動と耐水密着性

これまでの結果はりん酸塩皮膜を直接 X 線回折して求めたものであるが、次に各素材を Ni# 比率の異なる浴で化成処理し、さらに C-ED 塗装 (5 μm) して X 線回折を行い、C-ED 塗膜下におけるりん酸塩皮膜の結晶状態を調査し耐水密着性との相関を検討した。Zn-Ni (Low



Sample : Zn-Ni(Low Ni)
Phosphate solution : $Ni^{2+}/(Ni^{2+}+Zn^{2+})=0.38$ C-ED : $0.5 \mu m$

Fig. 6. Transformation of phosphates under electropainted film on Zn-Ni alloy electroplated steel by X-ray diffraction.

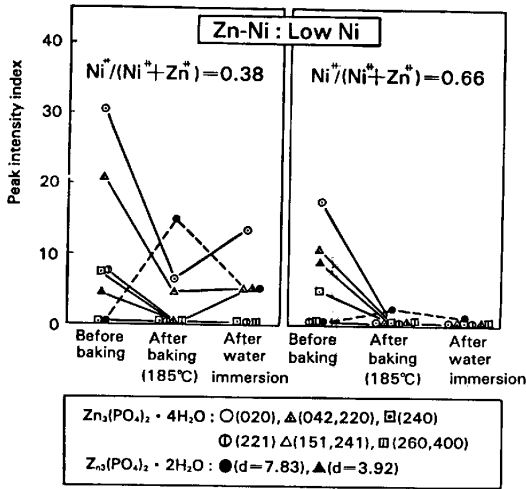


Fig. 7. Transformation of phosphates under electropainted film on Zn-Ni alloy electroplated steel.

Ni 系合金めつき鋼板を Ni# 比率の低い浴 ($Ni^{2+}/(Ni^{2+}+Zn^{2+})=0.38$) で化成処理しさらに C-ED 塗装 ($5 \mu m$) して焼付け後水浸漬し、各過程で X 線回折した結果を Fig. 6 に示す。C-ED 塗膜によるピーク ($2\theta=14.3:7.2 \text{ \AA}$) を除くと C-ED 塗膜下でも焼付け、水浸漬過程でりん酸塩皮膜結晶は Fig. 1 と同様な挙動を示すことが明らかである。Ni# 比率の異なる浴で化成処理し C-ED 塗装 ($5 \mu m$) して Fig. 6 と同じように焼付け、水浸漬過程で X 線回折チャートを求め、りん酸塩皮膜の結晶形態の変化を整理したのが Fig. 7 である。C-ED 塗装後 (焼付け前) でも化成処理浴の Ni# 比率のいかんにかかわらずりん酸塩皮膜は Hopeite 4 水塩であり、C-ED 塗膜焼付けによって 4 水塩のピークは低下し、かわつて 2 水塩のピークが現れ、さらに水浸漬すると 4 水塩への回復現象が認められる。また、Ni# 比率の高い浴から形成されたりん酸塩皮膜は非晶質化し、水浸漬後の 4 水塩への回復現象は現れない。これら結果は Fig. 2 の結果とよく一致する。Zn-Ni(High Ni)系合金めつき鋼板、EG、SPC いずれにおいても同様でりん酸塩皮膜

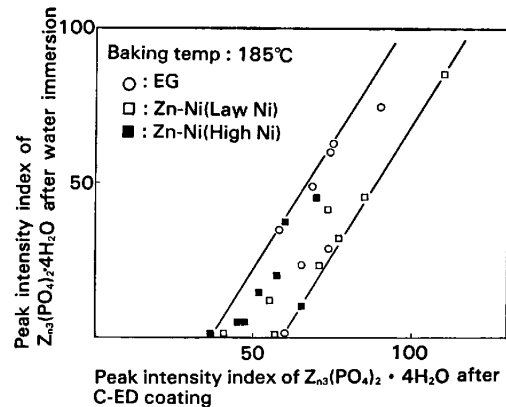


Fig. 8. Relation between peak intensity index of $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ under electropainted film and after water immersion.

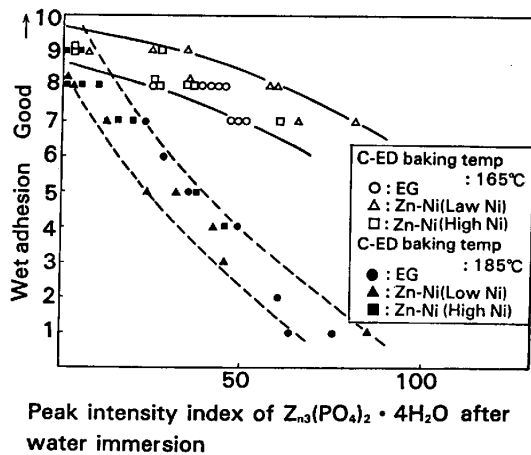
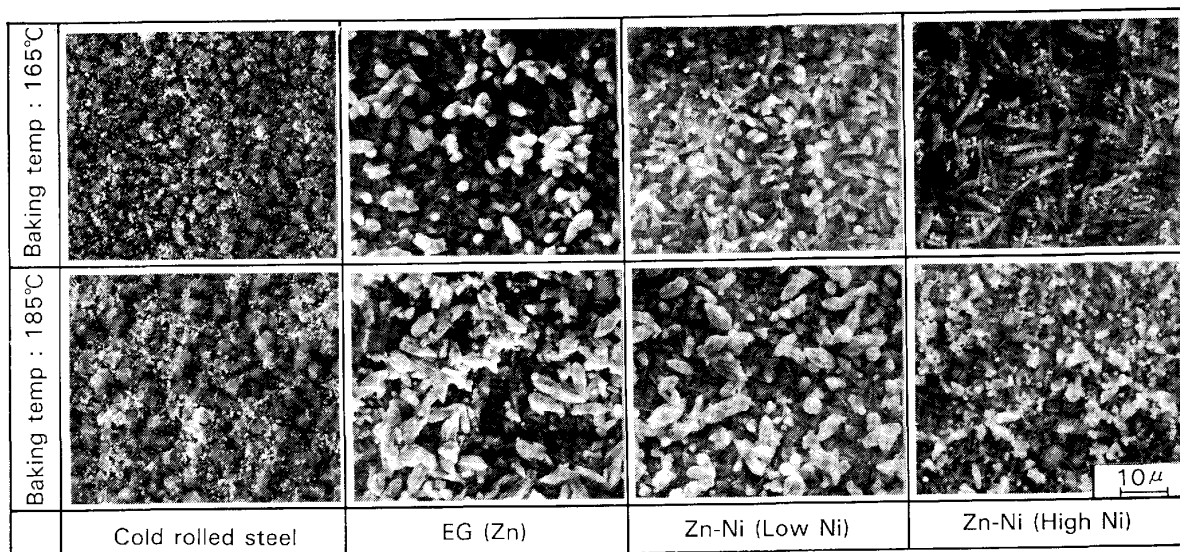
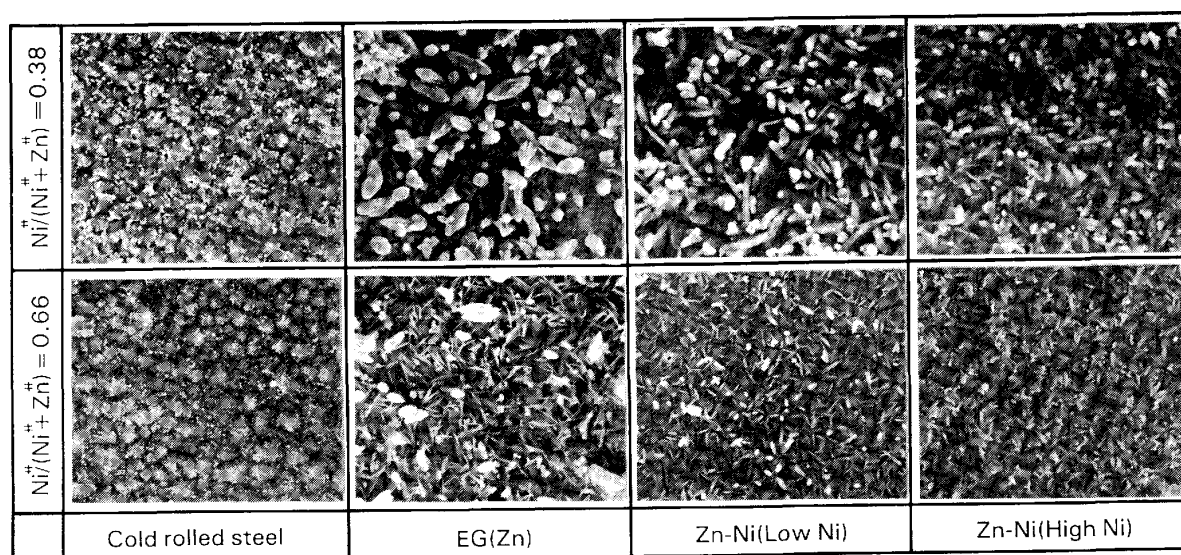


Fig. 9. Relationship between peak intensity index of $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ under electropainted film after water immersion and wet adhesion.

は C-ED 塗膜下でも塗膜のない場合と同じ挙動を示す。次に C-ED 塗装材の上記結果をもとに C-ED 塗装後 (焼付け前) のりん酸塩皮膜の Hopeite 4 水塩の各面からの回折強度の和 ((020) , $(042, 220)$, (240) , (221) , $(151, 241)$, $(260, 400)$ の回折強度 (ピークの高さ) の和) と焼付け後水浸漬した場合の Hopeite 4 水塩の各面からの回折強度の和を求め、それぞれの値を対応させ



Phosphate solution : $Ni^{++}/(Ni^{++}+Zn^{++})=0.38$ Water immersion : $50^{\circ}C \cdot H_2O \times 3$ days
 Photo. 1. Precipitated ZnO on phosphate film after water immersion.



Water immersion : $50^{\circ}CH_2O \times 3$ days
 Photo. 2. Precipitated ZnO on phosphate film after water immersion.

ると両者の間には直線的な相関関係が認められる (Fig. 8). 図から明らかなように C-ED 塗膜下 (焼付け前) のりん酸塩皮膜の Hopeite 4 水塩の各面からの回折強度の和が小さいものほど、換言すると非晶質化したものほど焼付け後水浸漬しても 4 水塩への回復はおこりにくく、かつ、ある程度以上非晶質化が進むと 4 水塩への回復はおこらなくなる。次に Ni^{++} 比率の異なる浴で各素材を化成処理し、X線回折用試験片は C-ED 塗装を $5 \mu m$ 行い耐水密着性用試験片は $20 \mu m$ 塗装し、両者を同条件で焼付けさらに耐水密着性用試験片は中塗り ($30 \mu m$) 及び上塗り ($30 \mu m$) 塗装した。その後両者をいずれも $50^{\circ}C$ の温水に 10 日間浸漬しそれぞれの試験片を

X線回折及び耐水密着性試験に供した。これらをもとに C-ED 焼付け後水浸漬した場合の Hopeite 4 水塩の各面からの回折強度の和と 3 コート試験片の塗膜の耐水密着性とを対応させ両者の関係を求めた。結果を Fig. 9 に示す。両者の間にはきわめて強い相関関係が認められ、水浸漬によつて Hopeite 4 水塩への回復がおきやすいものほど耐水密着性は低下する傾向にある。これは 4 水塩に回復 (復水) した皮膜の強度は、回復 (復水) 速度が速いほど小さくなり破壊されやすく耐水密着性は低下するといった吉岡ら²⁾の結果を支持する。また、その傾向は焼付温度が高いものほど顕著に現れる。これは水浸漬時 4 水塩への回復がおきないものは焼付温度の依存性

が現れず、安定して優れた耐水密着性を確保できることを意味する。

3.3 水浸漬下におけるりん酸塩皮膜の相変化

以上示してきたようにりん酸塩皮膜の焼付け後水浸漬した場合の Hopeite 4 水塩への回復と耐水密着性との間にはきわめて強い相関関係があることがわかったが、次にこれら現象とあわせて水浸漬時さらにりん酸塩皮膜にどのような相変化がおきているか調査した。SPC, EG, Zn-Ni (Low Ni, High Ni) 系合金めつき鋼板を Ni[#] 比率の低い浴 ($Ni^{\#}/(Ni^{\#}+Zn^{\#})=0.38$) で化成処理し、165°C, 185°C に焼付けた後、50°C の蒸留水に3日間浸漬した場合のりん酸塩皮膜の SEM による測定結果を Photo. 1 に示す。水浸漬するといずれの素材も新たな析出物が認められる。SPC ではこれら新たな析出物は微細であるが、Zn-Ni(High Ni) 系, Zn-Ni(Low Ni) 系合金めつき鋼板, EGになるにつれ粗大化し、特にEGではかなり粗大化した析出物が検出される。また、高い焼付けを行った方がいずれの素材でも新たな析出物は発生しやすい傾向にある。次に Ni[#] 比率の異なる化成処理浴から形成されたりん酸塩皮膜について同様に水浸漬した場合の結果を Photo. 2 に示す。Ni[#] 比率の高い浴から形成されたりん酸塩皮膜は Ni[#] 比率の低い浴の場合と比べ、SPC, EG, Zn-Ni (Low Ni, High Ni) 系合金めつき鋼板いずれの素材でも発生する新たな析出物は微細で、かつ、量的にもかなり少ない。すなわち、化成処理浴の Ni[#] 比率を高めると水浸漬時りん酸塩皮膜に生じる新たな析出物の生成は抑制されると言える。次に水浸漬によつて新たな析出物の認められる Zn-Ni (Low Ni) 系合金めつき鋼板に対し、ピオデンによる抽出レプリカを行い EDX 分析を行った。EDX 分析では P はほとんど検出されず、Zn と O が認められた (Fig. 10)。また、抽出レプリカしたピオデンに対し電子線回折を行った結果 ZnO が認められた (Photo. 3)。以上

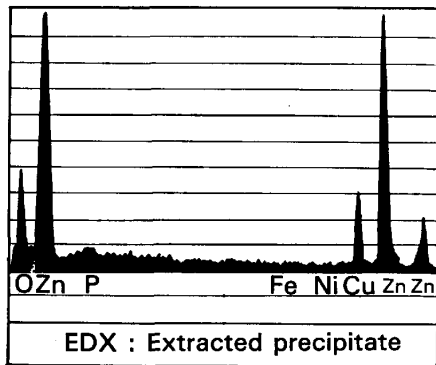
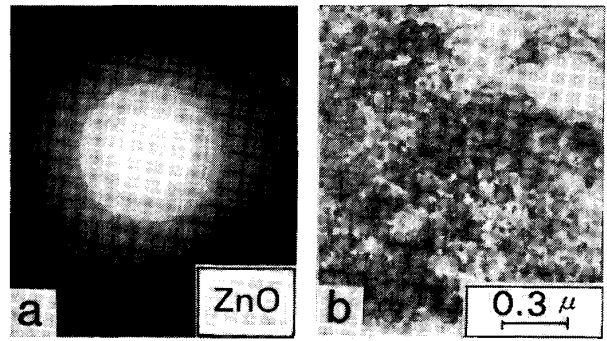
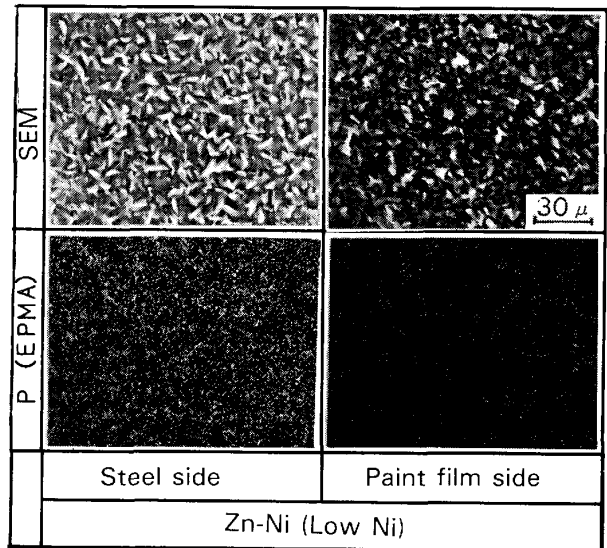


Fig. 10. EDX analysis on extracted precipitate from phosphate film after water immersion.



(a) Image of electron diffraction
(b) Image of extracted material
Sample : Zn-Ni (Low Ni)

Photo. 3. Image of extracted material from phosphate film after water immersion and its electron diffraction.



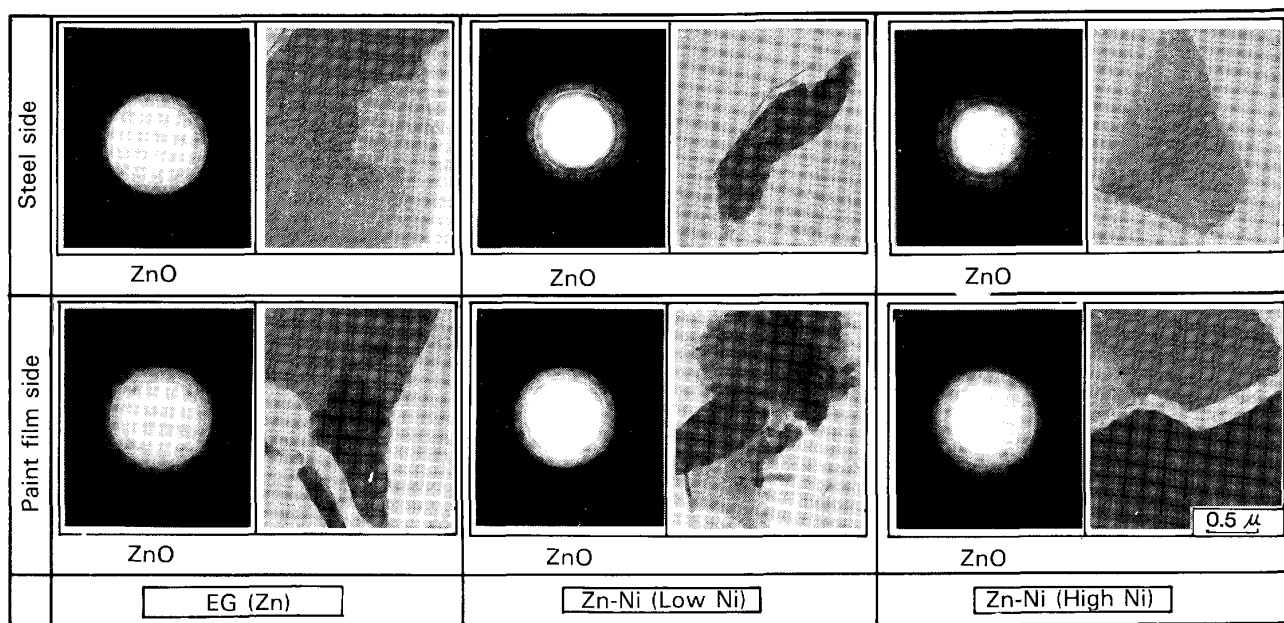
Phosphate solution : $Ni^{2+}/(Ni^{2+}+Zn^{2+})=0.38$
ED : C-ED

Photo. 4. SEM and EPMA photographs of exfoliated paint film and steel after water immersion.

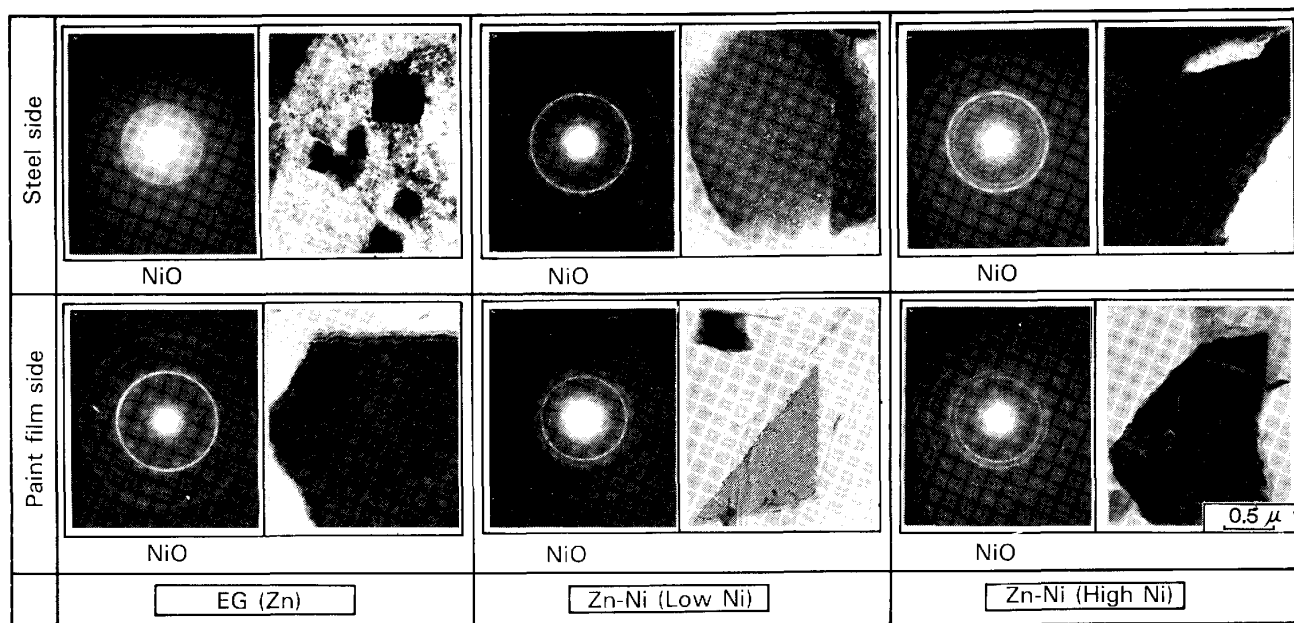
の結果から水浸漬によつてりん酸塩皮膜に形成される新たな析出物の主体は ZnO であると言える。

3.4 塗膜下における ZnO の確認

Zn-Ni (Low Ni) 系合金めつき鋼板の3コート試験片について耐水密着性試験後塗膜を剝離して素材側と塗膜側(素材と接触していた面)を EPMA で分析したところ素材側に多量の P が検出されたが、塗膜側にはほとんど検出されなかつた (Photo. 4)。この傾向は EG, Zn-Ni (High Ni) 系合金めつき鋼板いずれの場合も同様であつた。このことから耐水密着性試験時、剝離する個所はりん酸塩皮膜と塗膜との境界で主に剝離していると言える。次に EG, Zn-Ni (Low Ni, High Ni) 系合金めつき鋼板に Ni[#] 比率の低い浴で化成処理し、耐



Phosphate solution : $Ni^{++}/(Ni^{++}+Zn^{++})=0.38$ ED : C-ED
 Photo. 5. ZnO extracted from exfoliated paint film and steel after water immersion.



Phosphate solution : $Ni^{++}/(Ni^{++}+Zn^{++})=0.66$ ED : C-ED
 Photo. 6. NiO extracted from exfoliated paint film and steel after water immersion.

水密着性試験後剥離した素材及び塗膜についてそれぞれピオデンによる抽出レプリカを行い、電子線回折を行った。塗膜剥離した後の素材側及び塗膜側いずれからもZnOが検出された (Photo. 5)。また、EDX分析結果においてもPはほとんど検出されずZnとOが主に認められた。次にNi#比率の高い浴で化成処理した場合、耐水密着性試験後塗膜をむりやり剥離し、素材側と

塗膜側について同様に測定した結果をPhoto. 6に示す。Ni#比率の高い浴から形成されたりん酸塩皮膜の場合にはZnOのかわりにNiOが検出された。また、Ni#比率の中間の浴の場合はZnOとNiOの両者が検出された。このようにNi#比率の異なる化成処理浴から形成されたりん酸塩皮膜に応じて水浸漬時塗膜下に形成される物質が異なり、りん酸塩皮膜がNi#比率の

低い浴から形成され耐水密着性が劣る場合には塗膜下に ZnO が生成し、また、Ni[#] 比率の高い浴から形成され優れた耐水密着性が確保されている場合には塗膜下に ZnO は認められず NiO が検出される。前述したようにりん酸塩皮膜を水浸漬すると表面に新たに ZnO が析出するが、耐水密着性が劣る場合には塗膜下でも ZnO が生成し、これら塗膜下での ZnO の生成と耐水密着性とが強い相関関係にあることがわかった。

以上示してきたように塗膜下での Hopeite 4 水塩への回復と ZnO の生成とが耐水密着性と強い相関関係にあることが明らかとなつたが 4 水塩への回復現象と ZnO の生成とは互いに密接な関係にあり、一つの反応過程の中で両者が必然的におこっていることが考えられる。いずれにしてもこれら反応を抑制すれば優れた耐水密着性を確保できると言える。化成処理浴の Ni[#] 比率を上げりん酸塩皮膜の Ni 含有率を上げると優れた耐水密着性が確保されるのは、皮膜中の Ni が Hopeite 4 水塩への回復と ZnO の形成を押さえることによると考えられる。

4. 結 言

焼付け及び水浸漬前後のりん酸塩皮膜の結晶構造及び相変化を解析し、さらに塗膜下でのりん酸塩皮膜についても同様の調査を行い、これらと EG 及び Zn-Ni 系合金めつき鋼板の耐水密着性との関連について検討した結果次の結論を得た。

1) Ni[#] 比率の低い化成処理浴から形成されたりん酸塩皮膜は Hopeite 4 水塩が主体であるが焼付けによつて Hopeite 2 水塩にかわる。しかし、水浸漬すると再び 4 水塩は増加し、4 水塩への回復現象が認められ

る。これに対し、化成処理浴の Ni[#] 比率が高くなると形成されたりん酸塩皮膜は非晶質化し、かつ、水浸漬時 Hopeite 4 水塩への回復はおこりにくくなる。

2) C-ED 塗膜下のりん酸塩皮膜の Hopeite 4 水塩(焼付け前)と焼付け後水浸漬によつて回復した Hopeite 4 水塩との間には直線的な相関関係があり、りん酸塩皮膜が非晶質化するほど 4 水塩への回復はおこりにくく、また、ある程度以上非晶質化が進むと 4 水塩への回復はおこらなくなる。

3) 焼付け後水浸漬時の Hopeite 4 水塩への回復現象と耐水密着性との間にはきわめて強い相関関係があり、Hopeite 4 水塩への回復がおこりにくいものほど優れた耐水密着性を確保できる。

4) りん酸塩皮膜を水浸漬すると表面に ZnO が析出するが、耐水密着性の低い場合には塗膜下においても ZnO の発生が認められる。これに対し、優れた耐水密着性が確保されている場合には塗膜下に ZnO は認められず NiO が検出される。

5) ED 塗膜の焼付温度を高くすると ZnO は発生しやすい傾向にある。しかし、Ni[#] 比率の高い浴から得られたりん酸塩皮膜の場合は ZnO の発生は抑制されると考えられる。

6) 化成処理浴の Ni[#] 比率を上げりん酸塩皮膜の Ni 含有率を上げると、それは Hopeite 4 水塩への回復と ZnO の形成、両者を抑制する方向に作用し、それによつて優れた耐水密着性が確保されると考えられる。

文 献

- 1) 北山 実, 小田島壽男, 斉藤隆穂, 平野吉彦: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1343
- 2) 吉岡克昭, 吉田佑一: 鉄と鋼, 69 (1983), S 1175