

論 文

塗装鋼板の耐水密着性と塗膜内応力変化

北山 實*・小田島壽男*²・斎藤 隆穂*²平野 吉彦*²・吉田 輝男*²

Relation between Wet Adhesion of Coated Steel and Stress Changes in Coating Film

Minoru KITAYAMA, Hisao ODASHIMA, Takaho SAITO,
Yoshihiko HIRANO and Teruo YOSHIDA

Synopsis :

Relation between wet adhesion of coated steel and stress changes in coating film has been investigated. Formation mechanism of ZnO under coating film has also been examined.

Zn₃(PO₄)₂·4H₂O under coating film dehydrates to Zn₃(PO₄)₂·2H₂O with cathodic electrodeposition (C-ED) baking. In the next place, Zn(OH)₂ and Zn(H₂PO₄)₂ are produced as a result of hydrolysis of partial Zn₃(PO₄)₂·2H₂O in water immersion. And then Zn(OH)₂ dehydrates easily to ZnO. Formed ZnO weakens remarkably adhesion force between coating film and phosphate film. In the meantime, in C-ED coated steel, very large remaining stress is produced in coating film. The bonding between coating film and phosphate film weakened by the formation of ZnO is easily destroyed by this stress. Furthermore, stress due to expansion of phosphate film is introduced as a result of restoration from Zn(H₂PO₄)₂ to Zn₃(PO₄)₂·4H₂O in water immersion and then promotes the destruction. Accordingly wet adhesion of C-ED coated steel becomes poor.

The formation of ZnO and progress of hydrolysis reaction are controlled by Ni in phosphate film, and as the result, phosphate film is stabilized. And then stress due to expansion of phosphate film is not introduced because of the formation of amorphous phosphate film. Consequently phosphate film formed in high Ni⁺⁺ concentration solution makes good wet adhesion.

1. 結 言

前報²⁾において、塗装鋼板について水浸漬下におけるりん酸塩皮膜の挙動と耐水密着性の関係について検討した結果、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こと、また、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、ZnO の発生は耐水密着性にきわめて大きな影響を与えていることを明らかにした。これに対し化成処理浴の Ni⁺⁺ 比率を上げりん酸塩皮膜の Ni 含有率を上げると、Hopeite 4 水塩への回復と ZnO の形成の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ことがわかった。これら一連の現象の中で Hopeite 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、特定の反応過程の中で両者は必然的におこっていることが予想される。本報では両者の反応機構の関係を明らかにし、かつ、りん酸塩皮膜中に存在する Ni の Hopeite 4 水塩への回復現象と ZnO の生成に対する抑制作用について考察した。

一方、3 コートした試験片を耐水密着性試験後乾燥して Fig. 1 に示すようにストレンゲージを張り、塗膜カット前後のストレン変化を調べると Fig. 2 に示すように耐水密着性の度合に応じて塗膜収縮による変位が観察され、優れた耐水密着性が確保されている場合(耐水密着性評価点: 9 点)はストレン変化はほとんど認められ

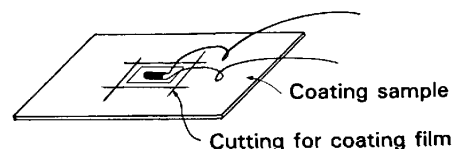


Fig. 1. Method of measurement of strain in coating film.

昭和 59 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 11 月 7 日受付 (Received Nov. 7, 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)

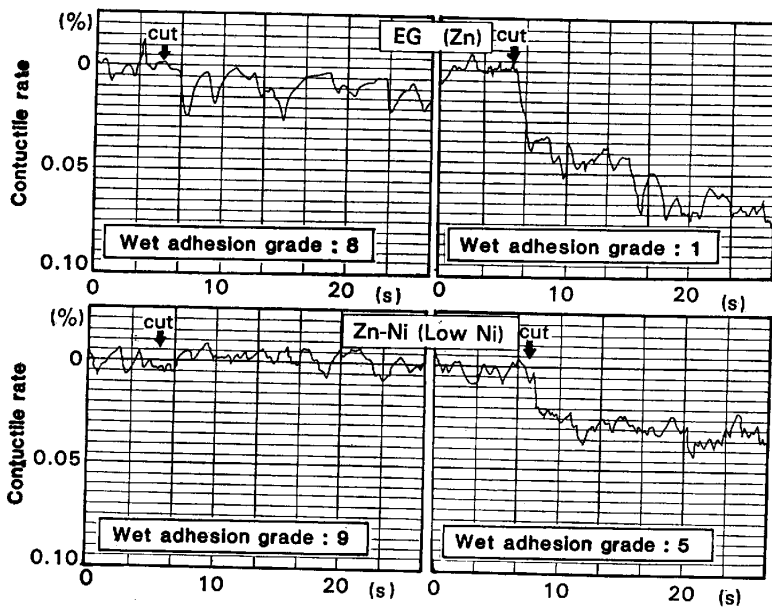


Fig. 2. Change in strain by cutting of coating film after water immersion.

ないが耐水密着性の低下に応じて変化は大きくなり、最も低い場合（耐水密着性評価点：1点）はかなり大きなストレン変化が観察される。この傾向は電気亜鉛めつき鋼板、Zn-Ni系合金めつき鋼板いずれの場合も同様である。このことは耐水密着性試験過程を通して塗膜/りん酸塩皮膜の間に剪断力が働いていることを意味し、耐水密着性の低い場合には水浸漬によつてこの剪断力が増加することが考えられる。これらの現象を明らかにするために片面処理による板の曲がり現象を利用して耐水密着性試験過程での塗膜に生じる応力状態の変化を調査した。

本報では発生する塗膜応力の変化とそれに対するりん酸塩皮膜の寄与を明らかにし、かつ、塗膜下でおこっている前記反応機構を解明して塗装鋼板における塗膜の耐水密着性のメカニズムについて考察した。

2. 実験方法

2.1 供試材

前報¹⁾²⁾と同様、次の4種類を用いた。

- 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）。

2.2 化成処理

前報¹⁾²⁾と同様化成処理浴の Ni⁺⁺、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。処理方法及び条件は前報¹⁾²⁾と同様である。

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⁾²⁾と同様である。

2.4 塗膜に生じる応力の測定

塗膜に生じる応力を次の方法に従つて求めた。

素材の片面のみに化成処理、カチオン電着塗装（以下 C-EL¹ 塗装と表示する）、中塗り、上塗りを行い、さらに水浸漬及び乾燥してそのつど試験片の反りを測定し、(ii) 式に従つて塗膜に生じる応力を計算で求めた。使用した供試材は①鋼種：SPC、両面めつきした EG 及び Zn-Ni (Low Ni, High Ni) 系合金めつき鋼板、②寸法：0.3×50×330 である。化成処理は 2.2 に準じて行い C-ED 塗装は 2.3 と同じものを用いて 20 μm 電着塗装し、焼付温度は 165°C（標準焼付け）、175°C、185°C の 3 水準行つた。中塗り、上塗りも 2.3 に準じてそれぞれ 30 μm 塗装した。水浸漬も 2.3 の耐水密着性試験と対応させるため 50°C の温水に 10 日間浸漬した。水浸漬後の乾燥は室内（25°C）に 1 日放置して乾燥した。

塗膜に生じる応力の計算式は次のとおりである³⁾⁴⁾。

$$S = E_B (T_n + R \cdot d_n)^2 / (6 \cdot r \cdot d_n \cdot T_n) \dots\dots (i)$$

ここで

S : 応力 (kg/mm²)

$$T_n = t_n + d_n$$

化成処理後 : t_1 = 素材の厚さ (0.3 mm).

d_1 = りん酸塩皮膜の厚さ.

C-ED 塗装後 : t_2 = 素材の厚さ + りん酸塩皮膜の厚さ.

d_2 = C-ED 塗膜の厚さ (20 μm).

3 コート後 : t_3 = 素材の厚さ + りん酸塩皮膜の厚さ + C-ED 塗膜の厚さ.

d_3 = 中塗り + 上塗り (30 μm + 30 μm = 60 μm).

$$1/r = 2H/l^2$$

r : 曲率半径.

H : 中立軸からの距離 (曲がつた変化量)

(Fig. 3).

$$R = E_C/E_B$$

E_C : 皮膜のヤング率

E_B : 素材のヤング率

一般に R はかなり小さな値を示し、かつ、さらに塗膜の厚さ d との積となるため $T \gg R \cdot d$ となる。従つて

(i) 式は次式で近似できる。

$$S = (E_B \cdot T^2 \cdot H) / (3 \cdot d \cdot l^2) \quad \dots\dots\dots (ii)$$

また、(ii) 式で現される塗膜の応力によつて素材に生じる曲げ応力は (iii) 式で現すことができる。

$$\sigma = (2 \cdot E_B \cdot T^2 \cdot H) / \{3 \cdot (1-r) \cdot t \cdot l^2\} \quad \dots\dots\dots (iii)$$

2.5 りん酸塩結晶の密度の測定

Zn₃(PO₄)₂·4H₂O を合成し、ピクロメーターを用いて密度を測定した。また、合成した Zn₃(PO₄)₂·4H₂O を 185°C で 50 min 間加熱し Zn₃(PO₄)₂·2H₂O を作成して同じく密度を測定した。さらに、Zn₃(PO₄)₂·2H₂O を水浸漬し 4 水塩に回復した Zn₃(PO₄)₂·4H₂O の密度を測定した。

使用した Zn₃(PO₄)₂·4H₂O は次の方法で合成した。

3 mol の H₃PO₄ 液に ZnSO₄·7H₂O を 2 mol 溶解した液を攪拌しながら滴下し、滴下後さらに 40°C で 6 h 攪拌した。次に 50°C に 48 h 保ち熟成した。その後 0.5 μm のミリポアフィルターで常温でろ過し、イオン交換した蒸留水で繰り返し洗浄し、40°C 以下で真空乾燥した。

2.6 りん酸塩結晶の加水分解反応

同じく合成した Zn₃(PO₄)₂·4H₂O を用い、熱処理して 2 水塩の合成 Hopeite (Zn₃(PO₄)₂·2H₂O) を作成し、Fig. 4 に示すように蒸留水を滴下し、ろ過してろ液を分析し、その液を蒸留して再び Zn₃(PO₄)₂·2H₂O に滴下し、ろ液を分析する作業を繰り返し、Zn と P の



Fig. 3. Bending condition of sample.

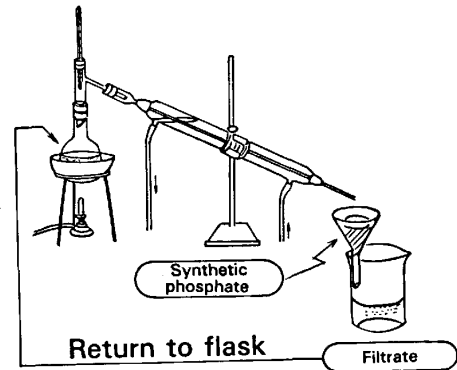


Fig. 4. Experimental method of hydrolysis of synthetic Zn₃(PO₄)₂·2H₂O.

量を求めた。

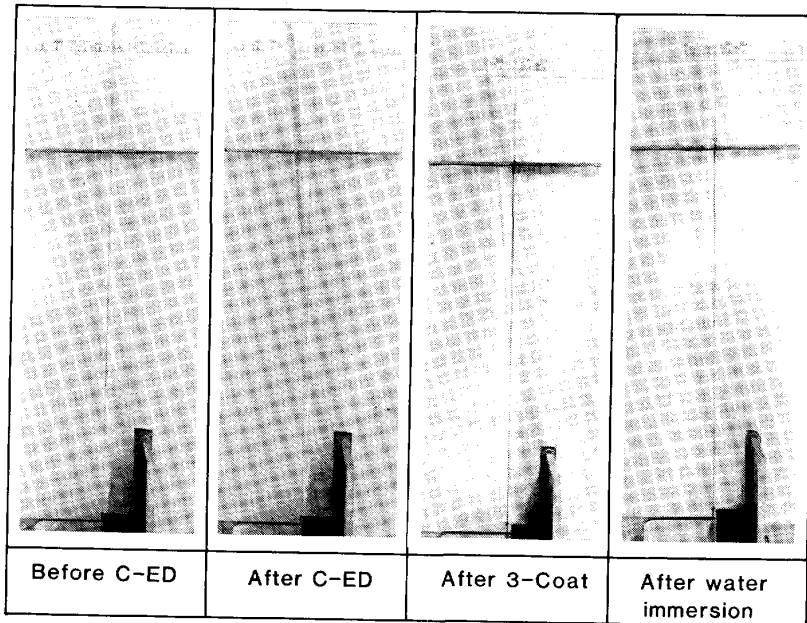
3. 実験結果及び考察

3.1 塗膜の応力変化

両面めつきした Zn-Ni (Low Ni) 系合金めつき鋼板の片側だけに化成処理、C-ED 塗装、焼付け、中塗り、上塗りし、さらに水浸漬及び乾燥した場合の試験片の反り状態を Photo. 1 に示す。それぞれの反り状態を測定し、(ii) 式に従つて各過程で塗膜に発生した応力を計算した。結果を Fig. 5 に示す。化成処理し C-ED 塗装 (焼付け前) した時点では応力はほとんど発生していないが C-ED 塗装後焼付け (165°C) すると 1 kg/mm² 前後のかなり大きな引張応力が発生する。中塗り及び上塗りして焼付けると引張応力はさらに増大する。次に水浸漬すると引張応力はかなり減少するが、この時点においても 1 kg/mm² 前後の強い引張応力が塗膜に残存している。この傾向は SPC, EG, 表面 Ni 濃度の異なる Zn-Ni (Low Ni, High Ni) 系合金めつき鋼板いずれの場合でも同様である。また、りん酸塩皮膜の Ni 含有率をかえても、あるいは化成処理せず素材に直接 C-ED 塗装しても全体の傾向はほぼ同様である。次に C-ED 塗装後 185°C で焼付けた場合の応力変化を Fig. 6 に示す。165°C 焼付けの場合と比べ C-ED 焼付け後の応力はやや大きな値を示すが、全体の挙動はほぼ同様である。

3.2 水浸漬下でのりん酸塩皮膜による応力変化

Fig. 5, 6 の結果をもとにして 3 コート材の水浸漬前の応力値から水浸漬後塗膜に残存している応力値を差し



C-ED baking temp : 165°C
 Photo. 1. Change of bending condition on coated Zn-Ni alloy electroplated steel sheet before and after water immersion.

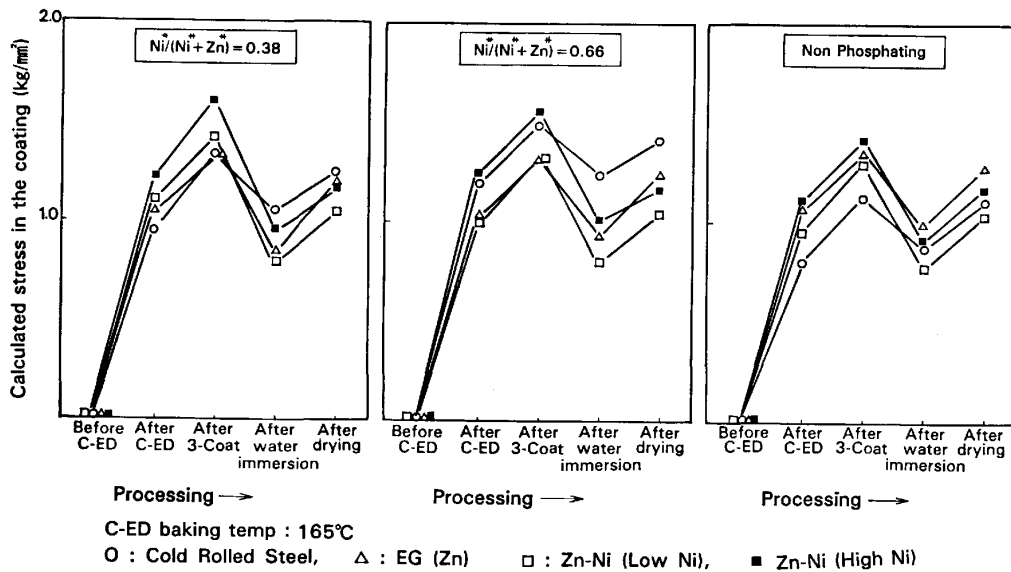


Fig. 5. Stress changes in coating film before and after water immersion of coated sample.

引けば水浸漬によつて塗膜に新たに生じた応力の変化を求めることができる (Fig. 7)。これら変化した応力の値は塗膜が吸水して体積膨脹することにより生じたものである。全体の傾向として EG に比べ Zn-Ni (Low Ni, High Ni) 系合金めつき鋼板の方がやや大きい。これは塗膜の吸水による体積膨脹が EG と Zn-Ni 系合金めつき鋼板では異なることを意味する。この差は特に電着塗装時素材及びりん酸塩皮膜が一部溶出して C-ED 塗膜に混入するが、その際のイオン及び濃度によつて塗膜性能がやや異なるため生じるものと思われる。また、C-ED 塗膜の焼付温度が高い方が生じる応力は大きい。

しかし、最も大きな特徴は化成処理浴組成の影響であり、Ni⁺⁺ 比率の低い浴から形成されたりん酸塩皮膜を下地としている方が応力変化は大きい。これに対し化成処理浴の Ni⁺⁺ 比率を高め Ni 含有率の高いりん酸塩皮膜を下地とした場合は応力変化は小さく、りん酸塩皮膜のない場合と大差ない。次にりん酸塩皮膜を下地とした 3 コート試験片の水浸漬によつて生じた応力の変化値から化成処理していない 3 コート試験片の値を差し引けば水浸漬過程でのりん酸塩皮膜の変化に起因する応力値を求めることができる。これは Fig. 6 から素材及び C-ED 塗膜の焼付温度が同じ試験片についてりん酸塩皮膜を下

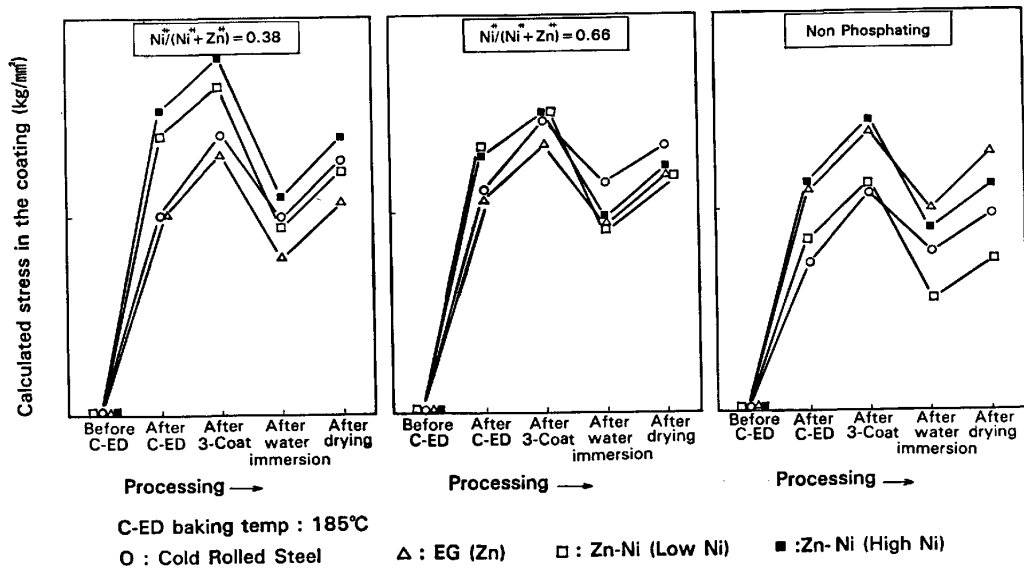


Fig. 6. Stress changes in coating film before and after water immersion of coated sample.

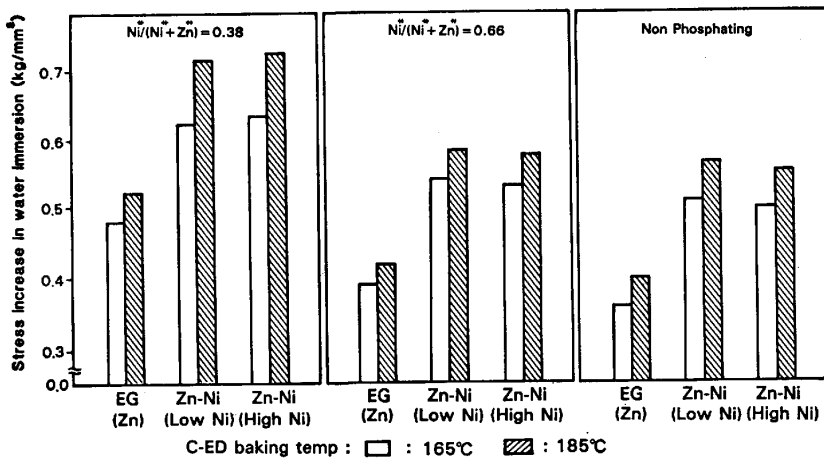
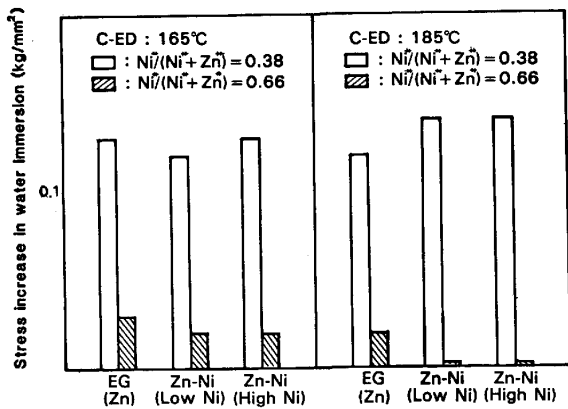


Fig. 7. Stress changes in coating film in water immersion.



Stress increase caused by phosphate film = Stress of phosphated sample - Stress of non phosphated sample
Sample: 3 coated sample

Fig. 8. Stress increase caused by the presence of phosphate film in water immersion.

地とした試験片の値から化成処理していない試験片の値をそれぞれ差し引くことによつて求めることができる。このようにして求めた水浸漬過程でのりん酸塩皮膜の変化に起因する応力値を Fig. 8 に示す。りん酸塩皮膜による応力変化は EG と Zn-Ni (Low Ni, High Ni) 系合金めつき鋼板では大差なく、C-ED 塗膜の焼付温度によつても特に大きな差は認められない。これに対し、化成処理浴の Ni⁺⁺ 比率の影響が顕著に認められ、Ni⁺⁺ 比率の低い浴から形成されたりん酸塩皮膜では応力変化が生じるが、Ni⁺⁺ 比率の高い浴の場合は応力変化はほとんどないと言える。この変化はりん酸塩皮膜の体積膨脹によるものと思われるが、この体積膨脹は水浸漬下でのりん酸塩皮膜の Hopeite 4 水塩への回復現象に起因するものと考えられる。すなわち、Ni 含有率の低いりん酸塩皮膜は焼付け後水浸漬すると Hopeite 2 水塩か

ら4水塩への回復がおきるがその際体積膨脹して応力変化が生じるのに対し、Ni含有率の高いりん酸塩皮膜は4水塩への回復がほとんどおきないため体積膨脹せず従って応力変化も生じないものと推察される。

前述したように C-ED 塗装した3コート試験片では水浸漬過程で塗膜に1 kg/mm² 前後のきわめて大きな応力が残存しているが、りん酸塩皮膜の体積膨脹による応力は0.1 kg/mm² 前後で1/10程度にすぎない。しかし、りん酸塩皮膜の体積膨脹は一部塗膜を押し上げる作用も有するものと思われ、塗膜/りん酸塩皮膜の剪断応力を増大し、かつ、剪断を助長することは十分考えられる。

塗膜下に ZnO が生成し塗膜とりん酸塩皮膜の密着力が低下した場合、塗膜に存在する大きな残留応力が決定的な役割をはたし塗膜とりん酸塩皮膜の結合を破壊し、かつ、りん酸塩皮膜の体積膨脹がさらにそれを助長して塗膜の耐水密着性は低下するものと思われる。

3.3 りん酸塩皮膜の4水塩への回復現象と体積変化

焼付後水浸漬下におけるりん酸塩皮膜の Hopeite 4水塩への回復現象と体積変化との関係を明らかにするため、合成りん酸塩結晶を用いて検討した。A, B, C のサンプルを準備し測定に供した (Table 1)。A は合成したりん酸塩結晶であるが、SEM による測定結果を Photo. 2 に示す。これら結晶をX線回折した結果 Hopeite 4水塩のピークのみが検出された。さらにピク

Table 1. Density of synthetic hopeite.

Sample	Preparation	X-ray diffraction	Density gr/cm ³
A	Synthetic hopeite	Zn ₃ (PO ₄) ₂ · 4H ₂ O	2.65
B	Synthetic hopeite ↓ Drying in air oven 185°C, 50min	Zn ₃ (PO ₄) ₂ · 2H ₂ O	2.10
C	Synthetic hopeite ↓ Drying in air oven 90°C, 24 h ↓ Water immersion 40°C, 5 days	Zn ₃ (PO ₄) ₂ · 2H ₂ O + Zn ₃ (PO ₄) ₂ · 4H ₂ O	1.89



Photo. 2. SEM image of synthetic hopeite (Zn₃(PO₄)₂ · 4H₂O)₂

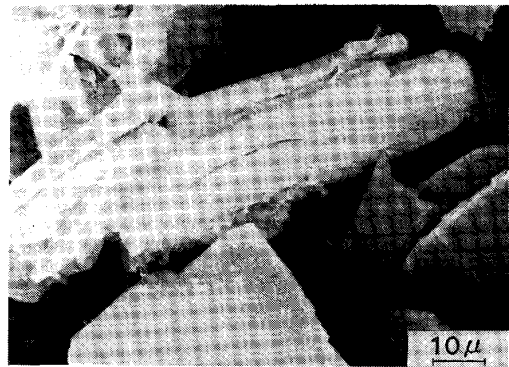


Photo. 3. SEM image of synthetic hopeite (Zn₃(PO₄)₂ · 2H₂O) after drying at 185°C for 50 min.

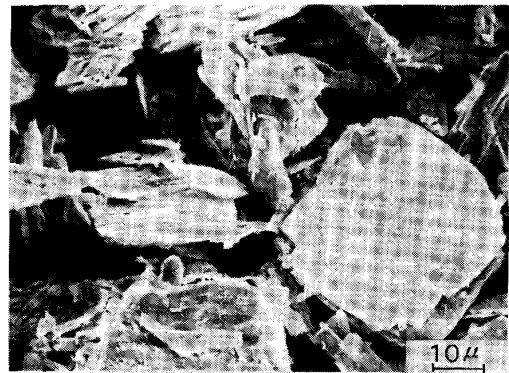


Photo. 4. SEM image of synthetic hopeite (Zn₃(PO₄)₂ · 2H₂O + Zn₃(PO₄)₂ · 4H₂O) after drying at 90°C for 24h and water immersion at 40°C for 5 days.

ロメータで密度を測定した結果 2.65 g/cm³ であつた。Bは合成した Hopeite を 185°C で 50 min 熱処理したものであるが、SEM による測定結果を Photo. 3 に示す。X線回折では Hopeite 2水塩のみが検出された。また、密度は 2.10 g/cm³ であつた。次にCは合成した Hopeite を 90°C で 24 h 乾燥し、その後 40°C の蒸留水に5日間浸漬した。SEM による測定結果を Photo. 4 に示す。90°C で 24 h 乾燥した時点でのX線回折結果では Hopeite 2水塩のピークのみが検出され、すでに大部分が4水塩から2水塩に変化していることがわかつた。また、40°C の蒸留水に5日間浸漬した時点でのX線回折結果では2水塩と4水塩の両者のピークが認められ、Hopeite 2水塩の一部が4水塩に回復していることが確認された。これら結晶の密度を測定した結果 1.89 g/cm³ であつた。以上の結果から A (Hopeite 4水塩) → B (Hopeite 2水塩) → C (Hopeite 2水塩+復水した Hopeite 4水塩) に変化するにつれ密度は 2.65 → 2.10 → 1.89 g/cm³ と小さくなるが、これは A → B → C の変化に応じて体積は増大することを示す。すなわち、焼付後水浸漬して Hopeite 2水塩から4水塩に回復し

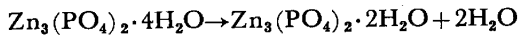
たりん酸塩皮膜は体積膨脹をおこしていると言える。ここで水浸漬下で回復した4水塩は合成された Hopeite 4水塩 (A) と比べかなり非晶質化していることから、同じ4水塩でもAとCとで密度が異なるのは両者の結晶形態の差によって生じたものと思われる。

3.4 ZnO の形成機構

次に前報²⁾においてりん酸塩皮膜を水浸漬すると表面に ZnO が形成され、また、耐水密着性が劣る場合は塗膜下に ZnO が生成し、ZnO の生成と耐水密着性との間には密接な関係があることをすでに明らかにした。これら ZnO の形成機構について同じく合成した Hopeite を用いて検討した。Fig. 4 に従って合成 Hopeite ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$) を加水分解し、液を分析して Zn と P の量を求めた。Zn と P の積分値を Fig. 9 に示す。これら P と Zn のモル比をとるといずれもほぼ2となり一定である ($(P \text{ のモル数}) / (Zn \text{ のモル数}) = 2$) (Fig. 10)。これは $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ の加水分解により重りん酸亜鉛 ($Zn(H_2PO_4)_2$) が形成されていることを示し、化学量論的に $Zn(OH)_2$ ないし ZnO が生成していることを示す。

以上の結果から塗膜下では次の反応がおこっているものと思われる。

まず、形成されたりん酸塩皮膜の Hopeite 4水塩は焼付け時脱水してその多くは Hopeite 2水塩となる。



次に水浸漬により Hopeite 2水塩の一部は加水分解して $Zn(OH)_2$ と $Zn(H_2PO_4)_2$ を形成する。

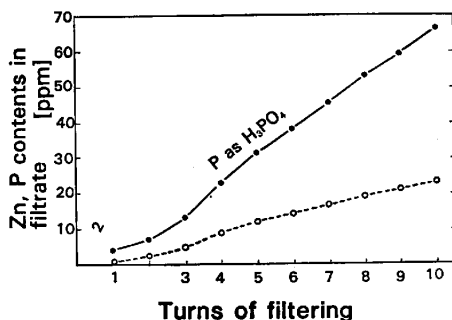


Fig. 9. Zinc and phosphorous contents built-up in filtrate due to hydrolysis of synthetic $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$.

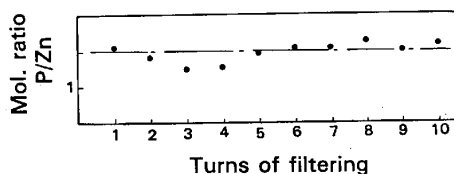
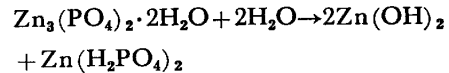
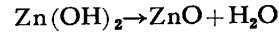


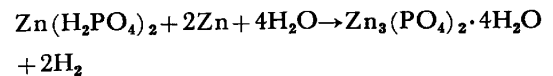
Fig. 10. P/Zn molecular ratio in filtrate of every turn.



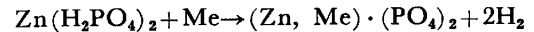
$Zn(OH)_2$ は容易に脱水して ZnO となる。



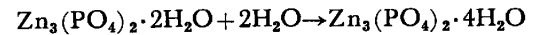
以上の機構により ZnO が生成するが、 ZnO の生成はりん酸塩結晶と塗膜との密着力を大幅に弱め、耐水密着性を低下させる最も大きな要因となるものと思われる。また、加水分解反応によって生じた $Zn(H_2PO_4)_2$ はりん酸塩皮膜欠陥部分に露出する素地と反応して再びりん酸塩皮膜となり、復水して Hopeite 4水塩となり体積膨脹をおこして塗膜/りん酸塩皮膜の剪断応力を増加するものと思われる。



一部は他の金属と反応して $(Zn, Me) \cdot (PO_4)_2$ となることも考えられる。



一方、加水分解をおこさない一部の $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ は復水して Hopeite 4水塩にもどり、体積膨脹をおこす。



これら反応機構をまとめて Fig. 11 に示す。

以上示したように水浸漬過程でのりん酸塩皮膜の Hopeite 4水塩への回復には2種類あり、第1は Hopeite 2水塩が単に4水塩に回復するものであり、第2は ZnO の生成を伴う回復である。第1の過程による4水塩の回復ではりん酸塩皮膜と塗膜は強固に密着しているため塗膜に大きな残留応力が存在しても、また、りん酸塩皮膜が4水塩への回復により体積膨脹して応力が生じても塗膜の密着性は確保される。これに対し第2の過程では ZnO の生成によつてりん酸塩皮膜と塗膜との密着力は大幅に低下するが、C-ED 塗装した3コート試験片のように塗膜に大きな残留応力が存在する場合には、それがりん酸塩皮膜と塗膜との結合を破壊し、また、4水塩への回復による体積膨脹がさらに破壊を助長して塗膜の耐水密着性は低下する。

ここで耐水密着性の C-ED 塗膜の焼付温度依存性について触れる。前報²⁾で Hopeite 4水塩への回復と耐水密着性との間に強い相関関係があり、回復が ocorrênciaやすく、しかも焼付温度の高いものほど耐水密着性の低下は顕著に現れることを示したが、これはりん酸塩皮膜の焼付温度に対する安定性に起因するものと思われる。C-ED 塗膜の標準焼付温度で加熱された場合は水浸漬時4水塩への回復がおこつても加水分解反応はほとんどおこさないため塗膜とりん酸塩皮膜との密着性は維持され、

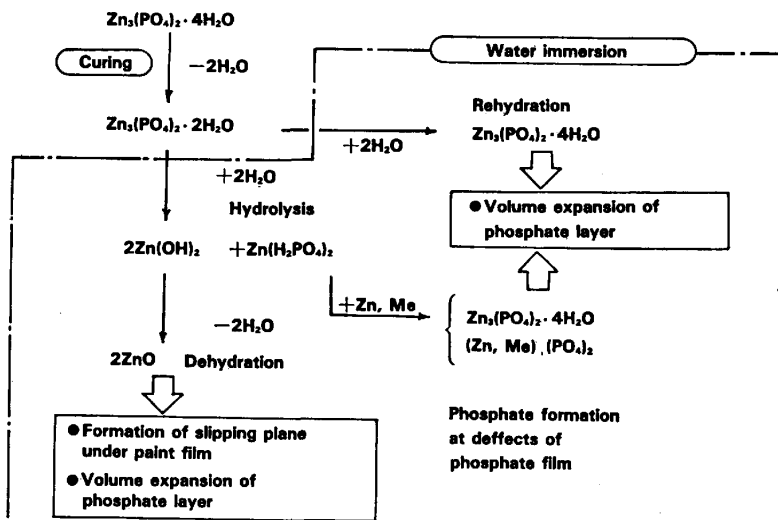


Fig. 11. Estimated mechanism for deterioration of wet adhesion.

耐水密着性はあまり低下しない。これに対し、高温焼付けを行うとリン酸塩皮膜は不安定となり水浸漬時その多くは容易に加水分解し ZnO が生成しやすくなるため焼付け温度の依存性が現れるものと思われる。

次にリン酸塩皮膜における Ni の役割について説明する。Ni⁺⁺ イオンは岡田、岡⁵⁾⁶⁾ 等によれば Zn(OH)₂ → ZnO + H₂O の変化を抑制する効果があるが、ZnO の生成が抑制されることはリン酸塩皮膜の加水分解反応が押さえられ皮膜は安定化することを意味する。また、Ni の存在はリン酸塩皮膜を非晶質化するが、それによって Hopeite 4 水塩への回復を押さえ体積膨脹を減少し、剪断応力を小さくしている。以上の結果によつて Ni 含有率の多いリン酸塩皮膜は優れた耐水密着性を確保できるものと思われる。また、Ni 以外に Cr, Mo, Co などが同じような効果を示すことが期待される。

4. 結 言

板の反り現象を利用して塗膜の応力状態の変化を調査し、また、合成 Hopeite を用いて ZnO の生成機構について検討した結果、次の結論を得た。

- 1) C-ED 塗装材では C-ED 塗膜焼付け、中塗り、上塗りによつて塗膜に大きな応力が生じる。水浸漬すると塗膜の吸水による体積膨脹によつて減少するが、その時点でもかなり大きな応力が塗膜に残存する。
- 2) Ni⁺⁺ 比率の低い浴から形成されたりん酸塩皮膜は水浸漬時 Hopeite 4 水塩への回復がおき、その際体積膨脹して塗膜に応力変化を与える。これに対し、Ni⁺⁺ 比率の高い浴から形成されたりん酸塩皮膜は 4 水塩への回復はおきず、従つて体積膨脹もしない。
- 3) C-ED 塗装材における塗膜の耐水密着性のメカニズムは次のとおりである。

形成されたりん酸塩皮膜の Hopeite 4 水塩は C-ED 塗膜焼付け時脱水してその多くは Hopeite 2 水塩となる。次に水浸漬時 2 種類の過程を通つて Hopeite 4 水塩に回復する。第 1 の過程は Hopeite 2 水塩が単に 4 水塩に回復するもので、りん酸塩皮膜と塗膜は強固に密着しているため塗膜に残留応力が存在しても、また、4 水塩に回復することにより体積膨脹しても塗膜の密着力は維持される。これに対し第 2 の過程では Hopeite 2 水塩が加水分解し Zn(OH)₂ と Zn(H₂PO₄)₂ を形成する。さらに Zn(OH)₂ は容易に脱水して ZnO を生成し、塗膜とりん酸塩皮膜との密着力を大幅に弱める。一方、C-ED 塗装材では塗膜に大きな残留応力が存在するため ZnO の生成によつて低下した塗膜とりん酸塩皮膜との結合を容易に破壊し、さらに Zn(H₂PO₄)₂ は Hopeite 4 水塩となり体積膨脹してその破壊を助長し、塗膜の耐水密着性は低下する。

5) Ni の存在は ZnO の生成を抑制し加水分解反応を押さえたりん酸塩皮膜を安定化する。また、りん酸塩皮膜を非晶質化し Hopeite 4 水塩への回復を押さえ体積膨脹をなくして塗膜/りん酸塩皮膜の剪断応力を小さくしている。

文 献

- 1) 北山 實, 小田島壽男, 斎藤隆穂, 平野吉彦: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1343
- 2) 北山 實, 小田島壽男, 斎藤隆穂, 平野吉彦: 鉄と鋼, 71 (1985), p. 1351
- 3) 野沢忠生: 東北大学学位論文(1981), p. 108
- 4) A. BRENNER and S. SENDEOFF: Part of the Journal of Research of the National Bureau of Standards, 42 (1949), p. 105
- 5) 岡 襄二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄: 鉄と鋼, 68 (1982), A57
- 6) H. OKADA, K. YAMAMOTO and I. ITO: Proc. 5th Inter. Cong. Metallic Corrosion, Houston, NACE (1972), p. 275