

© 1991 ISIJ

論 文

塗布型クロメート処理鋼板の表面化学特性
および使用性能におよぼす浴中添加物の効果の定量的検討仲 澤 眞 人*・米 野 實*²Effect of Additives on the Surface Properties of Chromate
Conversion Coatings

Makoto NAKAZAWA and Minoru YONENO

Synopsis :

The performance of the chromate conversion coatings applied on the electro-galvanized steel has been investigated in terms of the effects of phosphate and silica addition to the chromating solutions.

It was found that in the presence of both additives, the chromate film exhibits clearer appearance, higher corrosion resistance, and better fingermarking resistance than when either additive is missing, while paint adhesion was not compatible with wet durability of adhesion even when the two additives coexisted.

In order to optimize the dry and wet adhesion of the chromate to paint, the variations of the surface chemical properties and the performance of the chromate film with the changes in the amount of phosphate and/or silica addition were analyzed quantitatively. The hydrogen bonding component of surface tension was found to increase with increasing amount of silica addition because silica is polar and it segregates on the surface, and therefore, it resulted in improvement of dry adhesion and deterioration of wet adhesion. While the hydrogen bonding component once decreased with increasing phosphate addition due to the formation of chromium phosphate, but it was recovered when zinc phosphate began to be formed. The dry and wet adhesion was optimized when the surface contents of silica, zinc phosphate, and zinc chromate were balanced.

Key words : chromate; conversion coating; phosphate; silica; paint adhesion; wet adhesion; surface tension; surface analysis.

1. 緒 言

塗布型クロメート処理鋼板の性能は、処理浴の組成、特に浴中添加物の種類や濃度により著しく変化する。近年、家電製品を主用途とする電気亜鉛めっきのクロメート処理鋼板には、耐食性およびさまざまな相矛盾する付加性能（耐指紋性、外観品位、塗料密着性、導電性等）が要求されるようになってきたが、これらの性能をバランスよく満足するクロメート処理鋼板を開発するためには、浴中添加物の皮膜中での機能を原理的に理解することが不可欠である。

前報¹⁾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に着目し、これらが処理皮膜の耐食性、外観、塗料密着性、耐指紋性に及ぼす効果を調べるとともに、

処理皮膜の構造を性能との関係からとらえ、添加物の皮膜中での機能について検討した。その結果、皮膜の全体構造にかかわる性能である耐食性と外観については、二つの添加物はそれぞれ異なる機構でこれを向上させ、一方、皮膜の表面構造にかかわる塗料密着性、耐指紋性については、二つの添加物は相反する機能を発揮することが分かった。

本研究では、前報の結果から、これら二つの添加物の機能をうまく組み合わせることにより、両者の相乗効果から、より性能の優れたクロメート処理鋼板が得られるのではないかと考え、コロイダルシリカとりん酸を同時に含む処理浴から作製したクロメート処理鋼板の性能と皮膜構造を調べた。また、ここでは特に、二つの添加物の皮膜表面での相反する機能（極性、非極性）が両者を

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.)

混合することでうまくバランスされ、塗料一次・二次密着性が両立するかどうかに着目し、シリカ、りん酸の添加量を変えて表面にかかわる使用性能（以下表面性能と記す）の定量的検討を行い、あわせて添加量による皮膜表面の化学特性（以下表面特性と記す）や表面組成の変化についても調べた。

2. 実験方法

2.1 供試材

亜鉛付着量 20 g/m^2 、板厚 0.8 mm の電気亜鉛めっき鋼板を $240 \text{ mm} \times 400 \text{ mm}$ に切断後、前報と同様の方法で塗布型クロメート処理し、これより供試材を切り出した。

処理浴には、Table 1 に示すような、各性能のおおまかな傾向を調べるための基本浴と、Table 2 に示すような、表面にかかわる性質である塗料密着性と最表面の化学的特性としての表面張力との関係をより詳細かつ定量的に調べるために組成を変化させた浴の2とおりをを用いた。処理皮膜の蛍光X線による定量分析結果もあわせてTable 1, Table 2 に示す。

Table 1 の処理液は、クロム酸濃度が等しく、シリカのみを添加したもの（クロム酸シリカ系）、りん酸のみ

Table 1. Composition of chromating baths and films formed I.

Specimen	Bath formula (g/l)			Film composition (mg/m^2)		
	CrO ₃	SiO ₂	H ₃ PO ₄	Cr	Si	P
Chromate-Silica	60	180	0	33	70	0.0
Chromate-Phosphate	60	0	90	34	0.0	40
Chromate-Silica-Phosphate	60	180	90	35	74	38

Table 2. Composition of chromating baths and films formed II.

Symbol	Bath formula (g/l)			Film composition (mg/m^2)		
	CrO ₃	SiO ₂	H ₃ PO ₄	Cr	Si	P
S-0	18	0.0	0	7.4	0.0	0.0
S-1	18	6.8	0	5.9	1.9	0.0
S-2	18	16.6	0	6.7	6.5	0.0
S-3	18	30.2	0	6.2	12.5	0.0
S-4	18	65.0	0	7.3	26.1	0.0
S-5	18	127.4	0	6.1	53.7	0.0
P-0	25	0	0.0	8.6	0.0	0.0
P-1	25	0	15.0	8.1	0.0	3.6
P-2	25	0	29.6	8.7	0.0	7.5
P-3	25	0	50.5	10.2	0.0	12.0
P-4	25	0	92.0	10.3	0.0	22.4
P-5	25	0	175.6	15.6	0.0	66.3
M-0	13	40	0.0	4.4	17.5	0.0
M-1	13	40	17.6	4.1	16.9	4.5
M-2	13	40	26.0	6.8	16.9	6.7
M-3	13	40	89.4	10.9	17.0	21.9
M-4	13	40	134.8	7.9	17.1	35.8
M-5	13	40	270.2	5.3	13.9	72.8

を添加したもの（クロム酸りん酸系）およびシリカとりん酸の両方を添加したもの（クロム酸・シリカ・りん酸系または三元系）の3とおりで、シリカとして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。Table 2 の処理液は、上記の各系についてそれぞれクロム酸濃度は一定にし、シリカやりん酸の濃度を変化させたものである。なお、ここでは表面性能および表面特性を把握することだけに着目したため、また、Si/Cr や P/Cr の値を幅広く変化させるために、クロム付着量は 10 mg/m^2 以下にした。

2.2 性能評価試験

2.2.1 外観

処理直後の供試材の黄色度 (YI)、明度 (L) を色差計にて測定した。また、既報²⁾の方法により、供試材のカラー画像を R (赤)、G (緑)、B (青) の3要素に分解したのち、緑と青の成分の濃度分布のヒストグラムから求めた標準偏差 σ_G 、 σ_B の値を用いて、供試材の色むらを定量的に測定した。

2.2.2 耐食性

供試材を $150 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ に切断し、端面および裏面を防食テープでシールしたのち、半数はそのまま平板材として、残り半数は試験面に裏面からエリクセン押出試験機で曲率半径 20 mm 、高さ 5 mm の加工を施した後、それぞれ塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) を行い、腐食の進行状況を観察した。なお、平板材は処理皮膜健全部の、加工材は皮膜損傷部の耐食性を評価するためのものである。

2.2.3 塗料密着性

供試材を $150 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ に切断したのち、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 $25 \mu\text{m}$ となるように塗布し、 180°C で 30 min 乾燥させた。これを、処理浴1種類につき半数はそのまま、残り半数は沸騰水に 30 min 浸漬したのちに、それぞれ塗料密着性試験に供した。塗料密着性試験は、ゴバン目剥離試験 (1 mm) とデュボン衝撃剥離試験で行った。ゴバン目剥離試験は、塗膜に素地鋼板に達する傷を入れ、 $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ のゴバン目を 100 個つくり、テープ剥離により、剥離した数によって評価した。デュボン衝撃剥離試験は、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 より落下させて衝撃加工を施し、加工部表面の塗膜をテープ剥離させる方法で行い、剥離の程度により、全面剥離を 10 、剥離なしを 0 として塗料一次、二次密着性を定性的に評価した。

2.2.4 耐指紋性

供試材を $30 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ に切断し、これに親指を押

し付けて、付着した指紋の目だちやすさを目視で定性的に評価した。

2.3 解析

2.3.1 皮膜構造の解析

供試材の半径 5 mm の領域について、GDS (Glow Discharge Optical Spectrometer) により深さ分析を行い、処理皮膜のデプスプロファイルを得た。また、供試材を 7 mm × 7 mm に切断し、XPS (X-ray Photoelectron Spectrometer) で処理皮膜表面の Cr, Si, P, Zn などの定量分析および状態分析を行った。

2.3.2 表面張力成分の算出

供試材の水およびヨウ化メチレンとの接触角を、20°C 70% RH の恒温恒湿室内で接触 1 min 後の値として測定し、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

まず、シリカとりん酸の混合効果を各性能について把握するため、Table 1 の基本浴から作成した供試材を用いて性能評価試験を行った。

3.1 外観

Table 3 に供試材の色調 (黄色度 YI , 明度 L) 及び色むら (σ_G , σ_B) の測定結果を示す。クロム酸・シリカ・りん酸の三元系は、 YI , σ_G , σ_B が最も低く、 L が最も高い。すなわちいずれについても三元系が最も良い性能を示しており、外観に関してはシリカとりん酸の相乗効果がみられた。

3.2 耐食性

平板材の塩水噴霧試験による白錆、黒点錆発生面積率の経時変化を Fig. 1 に示す。144 h 以上の長時間暴露における錆発生面積率については三元系 (c) の性能はクロム酸シリカ系 (a) とほぼ同等であり、クロム酸りん酸系 (b) よりすぐれている。しかも 72 h の初期にクロム酸シリカ系のみに見られた黒点錆発生は三元系では見られなかった。すなわち、暴露初期には黒点錆が発生するクロム酸シリカ系の欠点を、また、長時間暴露後には白錆発生面積の大きいクロム酸りん酸系の欠点を、い

Table 3. Results of colorimetric analysis.

Specimen	Yellow Index YI	Lightness L	Color irregularity σ_G σ_B	
Chromate-Silica	7.0	62.2	4.9	5.2
Chromate-Phosphate	-0.6	59.4	5.0	4.7
Chromate-Silica-Phosphate	-2.8	64.3	4.2	4.6

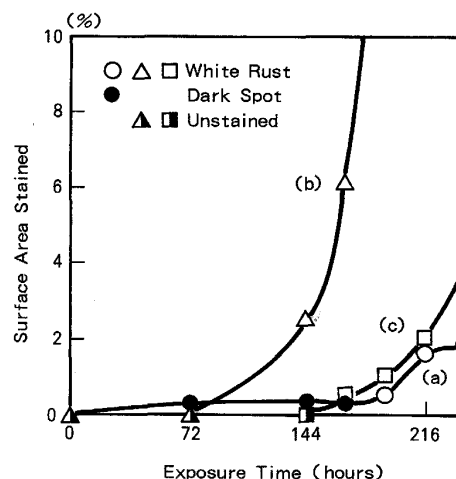


Fig. 1. Corrosion resistance of flat specimens: (a) chromate-silica, (b) chromate-phosphate and (c) chromate-silica-phosphate specimens.

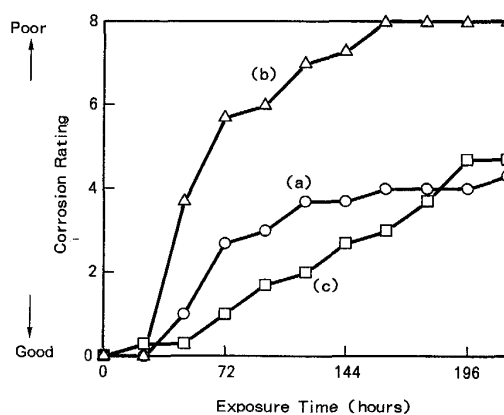


Fig. 2. Corrosion resistance of shaped specimens: (a) chromate-silica, (b) chromate-phosphate and (c) chromate-silica-phosphate specimens.

ずれも改良したのが三元系の特徴といえることができる。

次に、エリクセン加工材の加工部耐食性の経時変化を示したものが Fig. 2 である。ここでも三元系の性能はクロム酸シリカ系と同程度である。りん酸の添加はむしろ加工部耐食性を低下させるが、三元系ではその影響がほとんど出なかった。

3.3 塗料密着性

Fig. 3 はゴバン目剥離試験による供試材の塗料一次、二次密着性の評価結果である。たて軸はゴバン目剥離試験における 100 個のマスのうち剥離した個数より求めた剥離割合である。クロム酸シリカ系は一次密着性は非常に良好であるが、二次密着性が非常に劣る。それに比べて、クロム酸りん酸系は一次密着性において劣るが、二次密着性はすぐれている。それに対し、三元系は一次密着性は両者の中間であるが、二次密着性は最もすぐれ

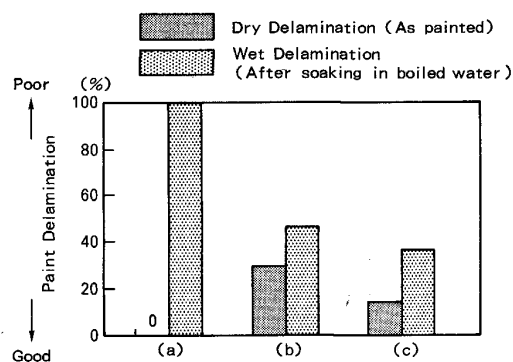


Fig. 3. Paint adhesion and wet adhesion of (a) chromate-silica, (b) chromate-phosphate and (c) chromate-silica-phosphate specimens.

Table 4. Fingerprinting resistance.

Specimen	Visual rating*
Chromate-Silica	4
Chromate-Phosphate	4
Chromate-Silica-Phosphate	5

* Ratings 5: Invisible 4: Almost invisible 3: Visible
2: Clearly seen 1: Very clearly seen

ている。

3.4 耐指紋性

Table 4 に、耐指紋性試験結果を示す。三元系は耐指紋性が最も優れ、ここではシリカとりん酸の相乗効果が認められた。

以上より、クロメート処理鋼板の各性能に及ぼすシリカとりん酸の混合効果は次のようにまとめられる。

(1) 外観、耐食性および耐指紋性については、シリカとりん酸を同時に添加すると、性能はどちらか一方のみを添加したもののうち、より優れたものと同等かそれ以上になった。

(2) 塗料一次・二次密着性については、シリカとりん酸を同時に添加すると、どちらか一方のみを添加した二つの二元系の間（一次）または最良（二次）の性能を示した。

4. 考 察

性能評価試験の結果、シリカとりん酸を同時に添加することにより、単独で添加したものと比較して改善されない性能は、塗料密着性だけであることが分かった。確かに、シリカは極性を有する最表面を、またりん酸は非極性である最表面を形成し、それぞれ一次密着性、二次密着性に有利な表面構造となること¹⁾から考えると、両者を混合することにより表面の極性は中程度となって、互いに相手の欠点を補い合うものの、それぞれの長所を

部分的に犠牲にする結果となることは定性的には理解できる。

しかし、ここで調べたのはただ1とおりの皮膜組成についてだけであり、うまく組成を選べば一次・二次密着性が両立する可能性も残されている。そこで、以下、塗料一次・二次密着性だけに着目し、Table 2 の供試材を用いてシリカやりん酸の添加量を変化させたときの性能の変化を調べた。ここでは、塗料密着性と供試材表面の極性や表面組成との関係を明らかにすることにより、相反する機能を有するシリカとりん酸の混合効果で塗料密着性が両立するかどうかを、原理的に確かめることを目的とした。

4.1 二元系クロメートの表面性能、表面特性と表面構造の関係

最初に、シリカやりん酸の添加量に対する表面特性の変化の傾向を把握するために、Table 2 の供試材のうち、二元系であるクロム酸シリカ系 (S-0~S-5)、クロム酸りん系 (P-0~P-5) について調べた結果を述べる。

4.1.1 塗料密着性と表面張力成分

まず、塗料一次・二次密着性の皮膜組成による変化を調べ、これを塗料密着性の支配因子と考えられる表面張力成分の変化と比較した。なお、以下の考察では、クロメート処理表面での水およびヨウ化メチレンの拡がり圧 π_e は、クロメートの種類によらず一定であると仮定している。

Fig. 4 (a) はクロム酸シリカ系のデュボン衝撃剥離試験による、塗料一次、二次密着性の皮膜組成による変化、Fig. 4 (b) は表面張力成分の皮膜組成による変化である。表面張力成分の変化は (A) γ^h が増加してゆき γ^d と並ぶまで ($0 < \text{Si}/\text{Cr} < 4$) と (B) γ^h が γ^d 以上になる領域 ($4 < \text{Si}/\text{Cr}$) に分けられ、塗料密着性もこれに対応して、(A) では一次密着性が向上、二次密着性が低下してゆき (B) でともに一定となる。前報で議論したように、 γ^h は塗料や水との相互作用の大きさの尺度であり、この値が大きいほど塗料一次密着性は優れるものの二次密着性は劣ると考えられるが、以上の結果はこの考えを支持している。

Fig. 5 (a)(b) は Cr-P 系皮膜の場合である。まずデュボン衝撃剥離試験による塗料密着性を見ると、一次密着性は、 $\text{P}/\text{Cr} > 4$ にしないと良くならず、一方、二次密着性は $\text{P}/\text{Cr} = 2$ 付近で最も良い結果を示した。表面張力成分をみると、(A) $0 < \text{P}/\text{Cr} < 1$ 、(B) $1 < \text{P}/\text{Cr} < 2$ 、(C) $2 < \text{P}/\text{Cr}$ の三領域に傾向が分かれるが、これに対応して塗料密着性は (A) では一次、二次とも不良、(B) では二次向上、(C) では一次向上、二次低下となっている。

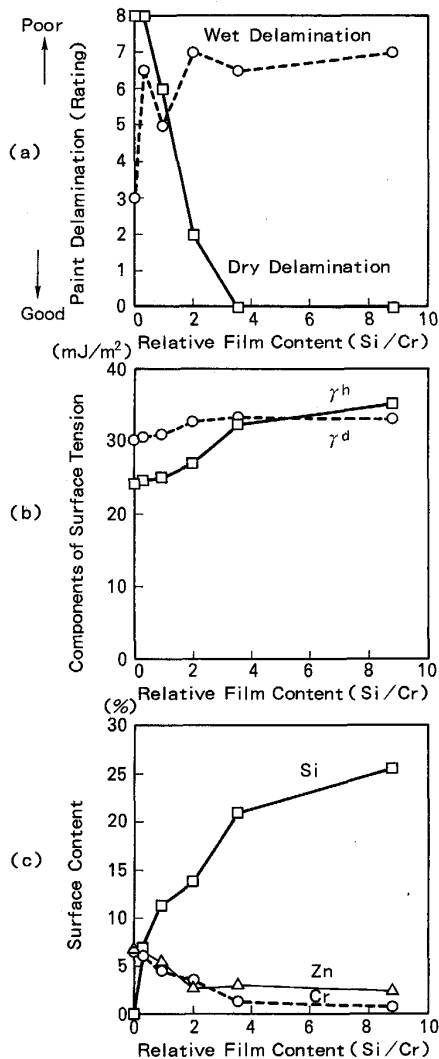


Fig. 4. Surface properties of chromate-silica specimens; (a) dry and wet paint delamination, (b) components of surface tension and (c) surface content of Si, Cr and Zn.

領域 (B) でなぜ二次密着性だけが向上したかは表面張力の議論だけでは説明できないが、領域 (A) (γ^h 低) と領域 (C) (γ^h 高) の挙動は、さきに述べた γ^h の意味あいから納得できる。なお、クロム酸りん酸系でも P/Cr 比を大きくすれば極性が高くなるという事実は、前報の定性的な検討だけでは得られなかった知見である。

4.1.2 皮膜の表面組成と表面張力の関係

次に、このような表面張力の変化が、表面組成のどのような変化に基づくものであるかを知るために、XPS により供試材の最表面組成 (Cr, Si, P, Zn, O, C) を調べ、この結果を表面張力の皮膜組成による変化と比較した。結果を Fig. 4(c), Fig. 5(c) に示す。

Fig. 4(c) はクロム酸シリカ系の場合であるが、皮膜

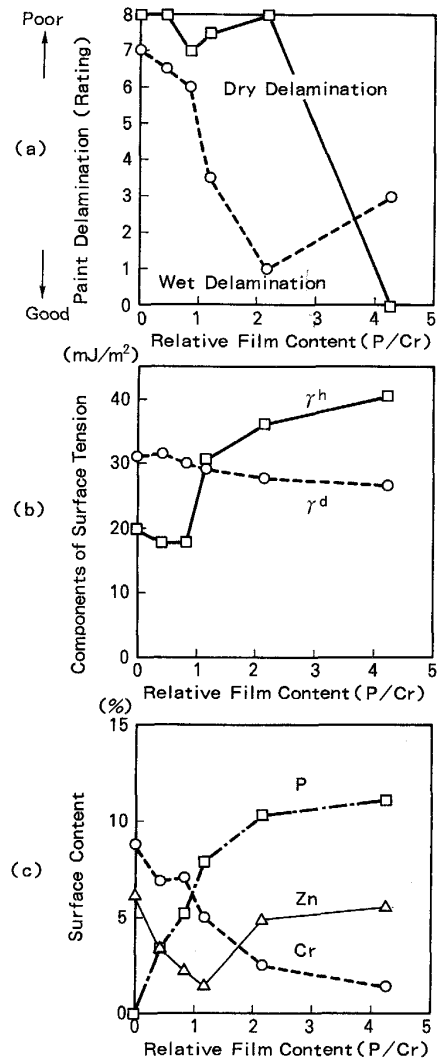


Fig. 5. Surface properties of chromate-phosphate specimens; (a) dry and wet paint delamination, (b) components of surface tension and (c) surface content of P, Cr and Zn.

中の Si/Cr 比が増加するにつれて最表面の Si (%) も単調増加してゆき、かわりに Cr (%) な Zn (%) が単調減少していることが分かった。これは皮膜の最表面が徐々にシリカによって覆われてゆく過程と見ることができよう。最表面の Si (%) は、皮膜組成が $0 < \text{Si/Cr} < 4$ の領域 (A) では急激に増加するが、 $4 < \text{Si/Cr}$ の領域 (B) では増加が緩やかになる。この傾向は γ^h の変化の傾向とよく一致しており、このことともあわせると供試材の γ^h は主として最表面のシリカに由来するものであると考えられる。

一方、Fig. 5(c) はクロム酸りん酸系の場合である。皮膜中の P/Cr 比の増加とともに最表面の P (%) は単調増加、Cr (%) は単調減少するが、クロム酸シリカ系と異なる特徴は、最表面の Zn (%) がいったん減

少しのち、再び増加することである。しかも、Zn (%) の高い $P/Cr < 1$ および $P/Cr > 2$ の領域はそれぞれ低 γ^h 領域 (領域(A)), 高 γ^h 領域 (領域(C)) とほぼ一致している。これは、Zn の化学状態が P/Cr 比の小さい時と大きい時とは異なり、その結果、表面張力や塗料密着性などの物性が異なったというメカニズムを示唆している。

そこで、このことを確かめるために、XPS によりクロム酸りん酸系供試材の表面状態分析を行った。比較材として、各種標準サンプルの表面分析もあわせて行ったが、これらはいずれも市販の粉末状試薬を錠剤に成形したのち測定したものである。なお、すべての測定サンプルにはあらかじめ Au を少量蒸着し、Au 4f のピークを 83.8 eV としてチャージアップ補正をした。

Table 5 に各供試材の Zn, P, Cr のピーク位置を示す。また、Zn のピークについては、縦軸に Zn 2p, 横軸に Zn^{LMM} のピーク位置をとってグラフ化したものを Fig. 6(a) に、 Zn^{LMM} スペクトルを Fig. 6(b) に示す。

Table 5. XPS peak positions of chromate-phosphate specimens.

Specimen	XPS peak position (eV)			
	Zn 2p _{3/2}	Zn^{LMM}	P 2p	Cr 2p
P-0	1022.55	265.60	—	577.20
P-1	1022.30	265.80	132.90	577.50
P-2	1022.40	266.05	133.10	577.40
P-3	1022.45	266.25	133.40	577.80
P-4	1022.55	266.30	133.35	577.95
P-5	1022.55	266.45	133.45	Not determined
ZnO	1022.45	265.30	—	—
$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$	1023.00	267.00	133.95	—
$Zn_2CrO_4(OH)_2$	1022.05	264.80	—	579.50, 576.95
$CrPO_4 \cdot 6H_2O$	—	—	133.15	577.80

まず Zn の化学状態に着目して Table 5 と Fig. 6(a) をみると、りん酸無添加の供試材 P-0 では、標準試料の酸化亜鉛に近い状態であると考えられるのに対して、りん酸を添加したものはクロム酸亜鉛とりん酸亜鉛の中間に位置し、りん酸の添加量が増すにつれて、しだいにりん酸亜鉛のピーク位置に近づいてゆくことが分かる。また、Fig. 6(b) をみると、特にりん酸添加量の多い P-4 と P-5 で、Zn が他の供試材と明らかに異なる化学状態にあることが分かる。一方、P のピーク位置を Table 5 で見ると、りん酸の添加量が少ない P-1, P-2 などの供試材ではむしろりん酸クロムのピーク位置に近いが、添加量と共に高エネルギー側にシフトして、やはりりん酸亜鉛のピーク位置に近づいていることが分かる。また、Cr の化学状態は、いずれの供試材でも 3 価クロムであると考えられる。

以上の結果を総合すると、予想どおりクロム酸りん酸系では P/Cr 比の大小により最表面の Zn, P の化学状態は異なり、 P/Cr が小さい時は、最表面の P は主としてりん酸クロムとして存在し、これが供試材表面の γ^h を低下させていると考えられ、一方、 P/Cr が高くなると、むしろりん酸亜鉛が主成分となり、このために供試材表面の γ^h がかえって高くなるものと思われる。

4.2 三元系クロメートの表面性能、表面特性と表面構造との関係

次に、4.1 で得られた結果をもとに、三元系クロメートにおけるシリカとりん酸の混合効果について考察する。ここでは、Table 2 に示したような、Si/Cr 比が一定で、P/Si 比を変化させた三元系クロメートを供試材として用いて、4.1 と同じ手順で検討した。

4.2.1 塗料密着性と表面張力成分

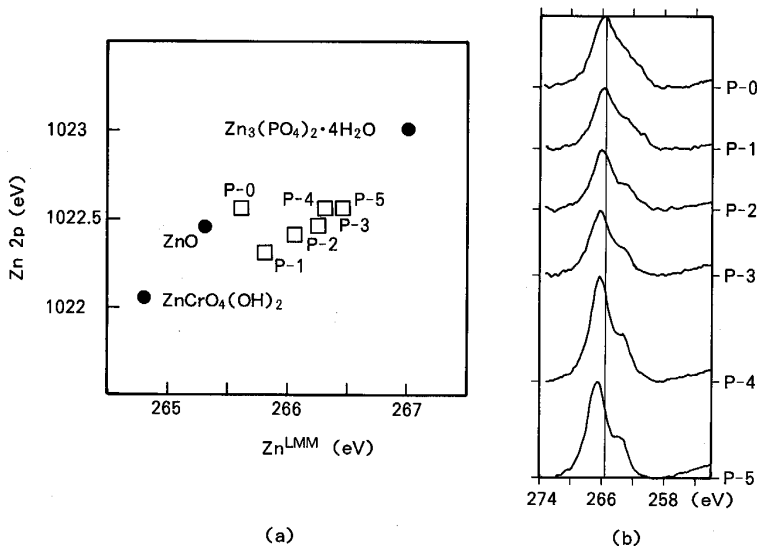


Fig. 6. Chemical state of zinc on the chromate-phosphate specimens; (a) Zn 2p and Zn^{LMM} peak positions and (b) Zn^{LMM} spectrum.

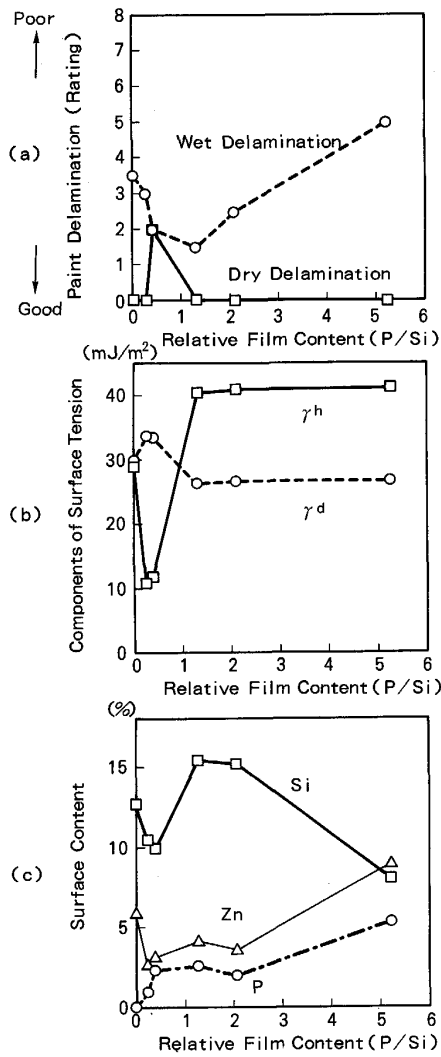


Fig. 7. Surface properties of chromate-silica-phosphate specimens; (a) dry and wet paint delamination, (b) components of surface tension and (c) surface content of Si, P and Zn.

Fig. 7(a)(b) は、それぞれ三元系クロメートの塗料密着性と表面張力成分の皮膜組成による変化である。両者を比較すると、まず $P/Si=0$ の場合と $P/Si>1$ の領域で極性が高く、一次密着性は良いが二次密着性は悪くなっているのがわかる。これは 4.1 の結論から考えると、最表面のシリカまたはりん酸亜鉛の濃度が高いと思われる。

一方、この中間の $P/Si=0.4\sim 1.3$ の領域をみると、一次密着性がやや低下し、かわりに二次密着性が向上している。この付近での表面張力成分の変化をみると、P の添加によりいったん大きく低下した γ^h が再び急激に上がりはじめ、かわりに γ^d が下がっている。

$P/Si=1.3$ の点では、クロム酸シリカ系の優れた一次密着性を損なうことなく、りん酸の添加により二次密

Table 6. XPS peak peak positions of chromate-silica-phosphate specimens.

Specimen	XPS peak position (eV)			
	Zn 2p _{3/2}	Zn ^{LMM}	P 2p	Cr 2p
M-0	1 022.55	265.70	—	577.45
M-1	1 022.75	266.25	133.35	577.50
M-2	1 022.70	266.45	133.45	577.75
M-3	1 022.85	266.55	133.55	Not determined
M-4	1 022.75	266.75	133.50	Not determined
M-5	1 023.15	266.95	133.80	Not determined

着性が向上しており、その意味からは最適点であると言える。しかし、この付近の組成で表面張力成分が急激に変化していることから考えて、このような性能の皮膜を安定して得ることは容易ではないと思われる。

4.2.2 皮膜の表面組成と表面張力の関係

次に、処理面の表面張力と表面組成の関係について調べた。Fig. 7(c) は、添加量による表面組成の変化を XPS で測定した結果である。また、Table 6 には、P 2p, Zn 2p, Zn^{LMM}, Cr 2p スペクトルのピーク位置を示す。

(b)(c) のグラフを比較すると、 $P/Si<2$ の範囲では γ^h の変化は最表面の Si (%) の変化とよい一致を示すことが分かる。しかし、 $P/Si=5$ の点では γ^h は高いままであるが Si (%) は下がり、かわりに Zn (%) と P (%) が上がっている。Table 6 に示すように亜鉛の化学状態を調べると、M-0 は酸化亜鉛、M-5 はりん酸亜鉛にきわめて近く、M-1~M-4 は、両者の中間にあった。P 2p のピーク位置とも合わせると、M-1~M-4 に含まれる P は、りん酸の添加とともにりん酸クロム主体からりん酸亜鉛主体に変化しており、これはクロム酸りん酸系クロメートと同じ傾向である。

これらの事実より、りん酸の添加とともに三元系クロメート皮膜最表面の化学状態と極性は次のように変化すると考えられる。 $P/Si<0.5$ の範囲 (M-1, M-2) では、P は最表面に非極性であるりん酸クロムとして濃化し、極性を有するシリカを覆い隠すことにより γ^h を下げ、極性を有するシリカを覆い隠すことにより γ^h を下げる。 $0.5<P/Si<2$ の範囲 (M-3, M-4) では、りん酸が一部下地の亜鉛と直接反応し始めることにより、最表面のりん酸クロムが減少して Si (%) が再び上がり、これにともなって γ^h も上がる。 $P/Si>2$ の範囲 (M-5) では、P は再び最表面のシリカを被覆するが、ここではりん酸亜鉛主体となっているためそれ自身の高い極性によって γ^h を高める。

Fig. 8 に、上記の 3 領域に属する三つの供試材の GDS スペクトルを示す。りん酸の添加量が少ない (a) M-2 ($P/Si=0.4$) では最表面が Si 主体であるが、添

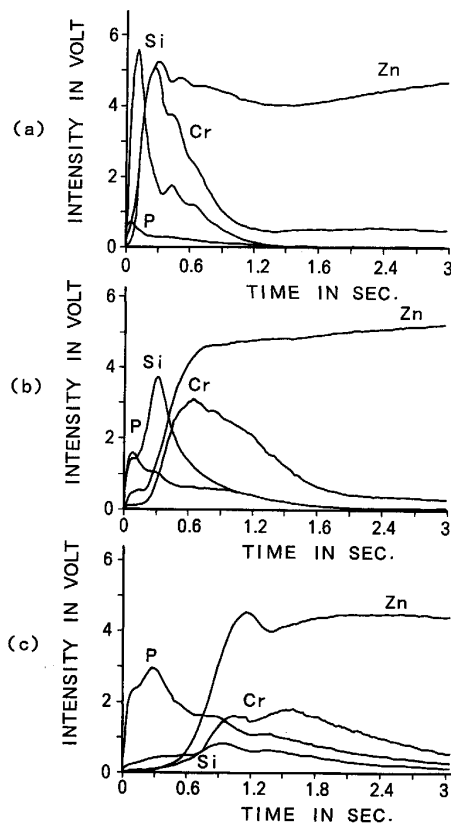


Fig. 8. GDS depth profiles of chromate-silica-phosphate specimens; P/Si in film are (a) 0.4, (b) 1.3 and (c) 5.2.

加量を増やしてゆくと、(b)M-3 (P/Si=1.3)では最表面に一部PとZnが現れはじめ、(c)M-5 (P/Si=5.2)ではSiがPによってほとんど覆われているのがわかる。

GDSでは各元素間の相対比を示さず、単に各元素ごとの深さ方向の情報しか示さないこと、また、XPSの情報にはGDSの0.1s以内の部分を示すこと、さらに、Fig. 8の0.1s以内の部分を読みとることが困難なことから、Fig. 7とFig. 8を正確に比較することはできないが、次のことが推察される。つまり、Fig. 7(c)よりP/Si=0.4のときSiが減少していることから、Fig. 8(a)の最表面(横軸の0近傍)ではSiが少ないこと、P/Si=1.3のときにP、Zn、Siとも増加していることは、Fig. 8(b)の最表面ではCrが減少していると考えべきこと、P/Si=5.2のときはZn、Pが増加して、Siが相対的に減少しているが、絶対量ではSiはZnと同程度であること、等々が推定できる。

以上のように、シリカとりん酸の混合効果により、クロメート処理鋼板の塗料一次・二次密着性を両立させる

ためには、最表面に存在する極性を有するシリカとりん酸と非極性であるりん酸クロムとのバランスを微妙にコントロールする必要があることがわかった。塗料密着性試験の結果、そのような皮膜組成は確かに存在するがきわめて狭い範囲であり、その近辺の組成で表面の極性は急激に変化していた。したがって、シリカとりん酸の混合による一次・二次密着性の両立は原理的には可能であるものの、実用上は安定してそのような皮膜組成を得ることは困難であると思われる。

5. 結 論

電気亜鉛めっき鋼板の塗布型クロメート処理に用いられる浴中添加物のうち、コロイダルシリカとりん酸は、相異なる機構で処理皮膜の性能に影響を及ぼすことが前報でわかった。本研究では、これらをうまく組み合わせることで、より性能の優れたクロメート処理皮膜を得るために、特に皮膜表面の化学的特性と皮膜の構造に着目してそれらと使用性能との関係について定量的検討を行ったところ、以下の結論を得た。

(1)クロメート処理鋼板に要求される性能のうち、耐食性、外観、耐指紋性は、シリカとりん酸を同時に浴中に添加することで、単独で添加した場合よりも同程度かまたは向上する。しかし、塗料密着性だけは、単独で添加した2とおりの場合の中間の性能にしかならない。

(2)シリカの添加とともに、クロメート表面の極性は単調増加し、一次密着性が向上、二次密着性が低下してゆく。これは表面が極性を有するシリカにより徐々に覆われてゆくためである。

(3)りん酸の添加とともに、クロメート表面の極性はいったん低下したのち再び増加する。これは、添加量が少なきときには非極性であるりん酸クロムが表面に濃化するが、添加量が多くなると極性を有するりん酸亜鉛が主成分となるためである。

(4)シリカとりん酸の混合効果により、塗料密着性を最適化させるには、表面のシリカ、りん酸亜鉛、りん酸クロムのバランスを微妙にコントロールする必要がある。

文 献

- 1) 仲澤真人, 米野 實: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 115
- 2) 仲澤真人, 米野 實, 羽田隆司: 鉄と鋼, **73** (1987), S1164
- 3) D. K. OWENS and R. C. WENDT: J. Appl. Poly. Sci., **13** (1964), p. 1741