電気亜鉛メッキ鋼板クロメート皮膜の 表面電位と塗料の付着性

金子 秀昭*・松島 安信*

Relation between Surface Potential of Chromate Conversion Treated Coatings on Galvanized Iron Sheets and Adhesive Properties of Organic Coatings

Hideaki KANEKO and Yasunobu MATUSHIMA

The chemical films of chromate conversion treatment were formed on galvanized iron sheets under various conditions.

The surface potentials were approximately constant at about 1.15 V *vs.* Au surface under any conditions. The surface potential was decreased with higher temperature and an approximate relation was observed between the surface potential and adhesive properties of organic coatings.

1. 緒 言

クロメート化成処理皮膜は亜鉛やアルミニウムなどの金属表面処理として用いられ、耐食性および塗料の付着性などを向上させる。

金属と塗膜の付着性を支配する因子として、金属表面の水分、油脂などの付着汚染、金属表面のアラサ、金属と塗膜の熱膨張係数の差などの巨視的要素、金属の表面エネルギー、酸化状態、硬化による塗料の内部ヒズミ、塗料の構成成分分子と金属面との Van der Waals 力およびカルボキシル基、水酸基などの官能基による金属活性点との結合などによる微視的・分子論的要素に基因する。

金属の表面状態を微視的にみる方法として、金属の表面電位が測定され、服部ら^{1)~3)}は、表面電位と塗膜の付着性との関係について報告している。

本報では、電気亜鉛メッキ板上へのクロメート化成皮膜について、表面電位面から、塗料の付着性および化成皮膜の熱による影響について検討した結果を報告する。

2. 実 験

クロメート化成処理剤として、ジnkロム 357 (当社製品、クロム濃度 5 g/l) を用い、処理液 pH はケイフッ酸、炭酸亜鉛で所定のポイント数に調整した。ポイント数は指示薬、ブロムクレゾールグリーン (変色域 pH 4.2~4.3, 黄→緑) を用い、クロメート化成処理液 10 ml の滴定に要した 0.1N—NaOH の ml 数をポイント数とした。

試料板は電気亜鉛メッキ板を用いた。

* 日本パーカライジング(株)技術研究所 (東京都大田区仲池上) NIHON PERKERIZING Co., LTD.
Technical Research Laboratory

クロメート化成処理工程は

試料→トリクレン脱脂→前処理 (当社製品、パーコリナー、70°C—30 s) →水洗→クロメート化成処理 (40°C) →水洗→ロール乾燥→風乾
で、前処理、クロメート化成処理工程は 10 l 溶液を循環式スプレー装置で処理した。

表面電位は川口電機製 SSV II—10 型を用いて、金表面を基準として測定した。

用いた塗料は常乾塗料として、フタル酸系塗料 (No.1 フタリット・白色・関西ペイント)、およびメラミン系熱硬化性樹脂塗料 (No.1 アミラック・白色・関西ペイント) を用いた。塗装はパーコーター法で塗膜厚約 15 μm にし、常乾塗料は約 1 週間放置後、鉛筆カタサ 2~3H、熱硬化性樹脂は 120°C—30 min 焼付けを行ない、鉛筆カタサ 3H の塗膜を試験板として用い、ゴバン目試験 (1 mm 平方 100 個) はスコッチテープによるハク離面積で示した。

3. 実 験 結 果

3-1 クロメート化成処理が表面電位におよぼす影響

3-1-1 化成処理時間による影響

ジnkロム 357 の標準処理条件である 0.1N—NaOH 滴定 2.0 ポイントでの、処理時間による表面電位への影響について、化成処理後、試験板を約 20 h シリカゲル・デシケーター内に放置後、減圧下で金属表面を基準として表面電位を測定した結果を第 1 図 (a) に示す。第 1 図 (a) から明らかなように、処理時間によって表面電位はほとんど変化せず、ほぼ 1.15 V *vs.* Au surface を示す。すなわち、一般に処理時間が長いとクロメート化成皮膜量が増加する傾向があるが、皮膜量によって表面電位は変化しないことを示している。

3-1-2 ポイント数による影響

第1図 ポイント数と表面電位

クロメート20 s 化成処理でのポイント数変化, すなわち pH 変化による表面電位の結果を第2図(a)に示す。第2図(a)に示すように, ポイント数変化によっても表面電位は変化せず, ほぼ 1.15V vs. Au surface を示した。一般にポイント数が少ない (pH 値が高い) と亜鉛メッキ面のエッチングはゆるやかになり, ポイント数が増加 (pH 値が低下) するとエッチングは激しくなり, 皮膜の付着性にムラが生じる。一方, クロメート化成皮膜組成に変化がみられ, 外観色彩では, ポイント数の増加に伴って, 赤味を増した黄カッ色になる。

3-2 クロメート化成皮膜の乾燥が表面電位におよぼす影響

3-2-1 化成処理時間

実験結果 3-1-1 で用いた処理板を熱硬化性樹脂塗料の焼付条件である 120℃—30min 焼付処理を行なった結果の表面電位の変化を第1図(b)に示した。(a)ではほとんど変化が認められなかったが, 焼付処理を行なうことによって表面電位に変化が生じ, 表面電位の降下は化成処理時間10 s 以上からは, ほぼ定常状態を示した。

3-2-2 ポイント数による影響

実験結果 3-1-2 で用いた処理板を 120℃—30 min 焼付処理を行なった結果を第2図(b)に示した。(a)ではほとんど変化が認められなかったが, 焼付処理を行なうことによって変化が生じ, 表面電位の降下は3~4ポイント付近で最大値をとり, ほぼ, -0.15 ~ -0.20V vs. Au surface の値を示す。

3-2-3 焼付温度による影響

クロメート化成処理 2.0 ポイント, 20 s 処理板を各温度で 20 min 間焼付処理を行なった際の温度変化による表面電位の変化を第3図に示す。第3図から, 室温から 80℃まで表面電位はほとんど変化せず, 80~160℃では温度が上昇するにしたがって表面電位は減少し, 160℃以上ではほぼ定常状態を示す。第3図の焼付温度—表面電位曲線の変曲点は 125℃ 前後である。

第2図 処理時間と表面電位

第3図 20 min 焼付温度と表面電位

3-2-4 示差熱曲線

クロメート 2.0 ポイント化成処理板の皮膜をハク離し, 示差熱分析を行なった結果を第4図に示す。示差熱分析の結果, 吸熱反応のピーク位置は 124℃を示し, このピーク位置は焼付温度—表面電位曲線の変曲点とほぼ一致し, クロメート化成皮膜組成の変化, とくに脱水による影響と考えられる。

3-2-5 表面の物理的变化

30min 間加熱乾燥によるクロメート皮膜表面の物理的变化を顕微鏡によって観察した結果, 80℃以下において, 色彩および皮膜外観表面状態に大きな変化は認められない。100℃では色彩には大きな変化は認められないが, 皮膜が収縮し, キ裂を生じ, 150℃以上ではクロメート化成皮膜特有の色は消え, 灰色を呈し, 温度が高くなるほどキ裂は細くなる。

3-3 クロメート皮膜と塗料の付着性

クロメート化成皮膜処理板に, 常乾溶性樹脂塗料および熱硬化性樹脂塗料 120℃—30min 焼付塗装を行ない, 塗料の付着性について各5回のゴパン目試験を行なった相加平均の結果を第1表に示す。塗装の付着性の試験結果はバラツキが多いが, 第1表からだいたいの傾向がみられる。

常乾溶性樹脂塗料はポイント数 2.0 以上のもの, 処理時間では 15~30 s 前後の処理板の付着性が良い結果を示した。常乾溶性樹脂塗料では, 焼付ケによるクロ

第4図 クロメート皮膜のDTA曲線
(Standard Sample $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)
(Heating Rate $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

メート化成皮膜の表面電位の変化はないので、付着性は化成皮膜量に関係している。

熱硬化性樹脂塗料では、3.0～3.7ポイントおよび15～60 s 処理のものが良い結果を示した。これは、未塗装のクロメート化成処理板を、熱硬化性樹脂塗料の焼付条件、 120°C —30 min で加熱した際に、表面電位が 0～-0.20V vs. Au surface 付近になる処理板である。

4. 考 察

電気亜鉛メッキ板とクロメート化成皮膜の表面電位は、クロメート化成処理条件によって、常温ではほとんど変化なく、1.15V vs. Au surface を示す。

クロメート化成皮膜は水洗後乾燥することによって、亜鉛表面に安定した固着皮膜を形成し、そのクロメート化成皮膜形成反応は次式のような過程で進み、皮膜組成は明確ではないが(A)のように考えられる。

第1表 塗料の付着性

a) ポイント数変化と塗料の付着性

ポイント数	0.8	1.3	2.0	2.3	3.0	3.7	5.3	6.0
常 乾 塗 料	×	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎
熱 硬 化 性 塗 料	×	×	△	○	◎	◎	×	×

b) 処理時間と塗料の付着性

処理時間 s	0	2	5	10	15	20	25	30	40	60	300	
常 乾 塗 料	×	×	△	△	○	◎	◎	○	×	×	×	
熱 硬 化 性 塗 料	○	×	△	○	○	◎	◎	◎	◎	○	△	
ゴバン目試験	×	印	0～20/100				△印 21～ 50/100					
	○	印	51～80/100				◎印 81～100/100

この皮膜は強制乾燥することによって、物理的および化学的变化を生じ、外観色調にも相違があらわれる。このように皮膜が乾燥により収縮キ裂を起こす因子としては、水化物性のクロミウム・クロメートが水分を放出して酸化性のクロミウム・クロメートに変化するものと考えられる。また、 80°C 以上の乾燥では、クロメート皮膜の劣化が起り、クロメート化成皮膜の耐食性が急速に低下し、A. Gallaccio⁴⁾の報告と同じ傾向を示した。

各クロム化合物の色調は第2表⁵⁾に示す通りであるが、外観色調からは、ポイント数が増加(pH 値が低下)にしたがって赤カッ色を呈するので、クロミウム・クロメート化成皮膜(A)の組成の $\text{Cr}(\text{OH})_3$ および Cr_2O_3 が増加するものと考えられる。また加熱によって皮膜は灰色を呈してくる。これは CrO の生成のためと考えられる。

また、加熱乾燥によって、クロメート化成皮膜の表面電位は低下し、 120°C —30 min 焼付ケでは、2.0 ポイント以上および 10 s 処理以上のものは 0～-0.2V vs. Au surface を示し、示差熱分析および焼付温度—表面電位曲線からは、クロメート化成皮膜の脱水度により表面電位が変化するものと考えられる。

塗料の付着性については、クロメート化成皮膜自体の熱による乾燥劣化による因子などが多量に含まれているので、クロメート化成皮膜の表面電位面からは明確に結論することができないが、 120°C —30 min 焼付ケによって表面電位が 0～-0.20V vs. Au surface 付近に変化するものの付着性がすぐれている。クロメート化成皮膜の熱による表面電位の変化は、未塗装時と塗装時との差は大きいと考えられるが、銅板を測定すると酸化皮膜のある銅表面は -0.05～-0.08V vs. Au surface を示し、エメリー紙で研磨した銅板は +0.08V vs. Au surface を示した。それゆえ、0～-0.20V vs. Au surface の表面電位は銅板付近で、服部ら^{1)～3)}の報告している銅表面

第2表 クロム化合物の色調

酸 化 ク ロ ム	CrO Cr_2O_3 CrO_3	黒 緑 赤
水 酸 化 ク ロ ム	$\text{Cr}(\text{OH})_3$ $\text{Cr}(\text{OH})_2$	黄カッ色 緑
ク ロ ム 酸 亜 鉛	ZnCrO_4	レモン黄

の表面電位付近で付着性が最大値を持つという傾向と一致した。

また、一般に用いられているクロメート化成処理の経験的最適条件 2~4 ポイント、10~30 s 処理の板は、120°C—30 min 焼付けした時、表面電位は 0~-0.20 V vs. Au surface 付近で、耐食性および密着性とも良い結果を示し、経験的事実と同じ結論を得た。

(1969—10—2 受理)

文 献

- 1) 山口文之助, 服部浩彦, 金属表面技術, **9**, 91(1958)
- 2) 山口文之助, 服部浩彦, 金属表面技術, **9**, 257(1958)
- 3) 服部浩彦, 色材, **30**, 449(1958)
- 4) A. Gallaccio, F. Pearlstein and M.R. D'Ambrosio, Metal Finishing, Aug., 50 (1966)
- 5) 日本化学会編, 化学便覧 (1959, 丸善)

金メッキの電解特性と耐食性[†]

野崎忠次郎*・大和田健二*・青谷 薫**

Electrolytic Characteristics of Gold Plating and Its Corrosion Resistance

Studies on Gold Plating (Part 1)

Chujiro NOZAKI, Kenji OWADA and Kaoru AOTANI

The comparison of electrolytic characteristics of gold plating and corrosion resistance of the deposits was studied between cyanide and citrate baths under various conditions.

The following results were obtained.

(1) The optimum conditions for good adhesion of gold in cyanide striking bath were as follows:

KAu(CN) ₂	more than 3 g/l	Bath temperature.....	lower than 50°C
Free KCN.....	60 "	Dk	less than 0.75 Amp./dm ²
K ₂ CO ₃	30 "	Plating time	" 20 sec.

(2) The optimum conditions for good brightness, good color tone, and high current density in cyanide bath were as follows:

KAu(CN) ₂	5 g/l	pH	12
Free KCN.....	50 "	Bath temperature	60°C
K ₂ CO ₃	30 "	Dk	0.1 Amp./dm ²
K ₂ HPO ₄	20 "	Violent stirring	

The above optimum conditions in citrate bath were as follows:

KAu(CN) ₂	10 g/l	pH	4.5
Na citrate.....	50 "	Bath temperature	60°C
Citric acid	30 "	Dk	0.5 Amp./dm ²
KH ₂ PO ₄	140 "	Violent stirring	
Free KCN.....	1.5 "		

(3) Throwing power of deposits from cyanide bath was superior to that from citrate bath. High power was obtained at 50 g/l of free cyanide in cyanide bath and at pH of 4~5 in citrate bath.

(4) Porosity of deposits from citrate bath was far lower than that from cyanide bath. It was increased with the increase of pH or free cyanide.

(5) Corrosion resistance depended upon porosity. Rusting rate of deposits from citrate bath was lower than that from cyanide bath by the results of salt spray and nitric acid fume tests. The results of salt spray tests showed that the rate was 50% or more in the deposits from cyanide bath

[†] 金メッキの研究 (第1報)

* 横浜化学工業(株)本庄工場 (埼玉県本庄市仁手) Yokozawa Chemical Co., Ltd.

** 日本技術開発(株)表面技研 (東京都小平市津田町) Japan Engineering Developments Co., Ltd.