亜鉛めっきの表面形態と高分子接着性

平松 実*, 草野 文男*, 川崎 仁士*

Surface Morphology and Polymer Adhesion of Electroplated Zinc

Minoru HIRAMATSU*, Fumio KUSANO* and Hitoshi KAWASAKI*

For the purpose of imparting adhesive properties to electroplated zinc surfaces, a trial has been conducted to control the roughness of the deposit surface. It was found that the addition of DTAC (dodecyltrimethylammonium chloride) cation and/or POELA (polyoxyethylenelaurylamine) nonion to the zinc sulfate bath yielded a "fan-shaped" zinc deposit, with a surface unevenness of 7~8 μm height. Although POELA is nonionic, it behaved as a cationic surfactant, like DTAC. X-ray diffraction revealed that the fan-shaped zinc deposit was aligned perpendicular to the substrate, which had (1010) preferred orientation. The surface morphology of the fan-shaped zinc deposit has a very close resemblance to that of the zinc phosphate coating that was used prior to coating paints. The adhesive properties of the fan-shaped zinc surface and the zinc phosphate coating in regard to painted coatings were investigated using the Erichsen test, and it was found that the fan-shaped zinc deposit showed excellent adhesive properties nearly equals to those of the zinc phosphate coating. The results are explained in terms of the anchoring effect, which arised from the surface unevenness of the zinc deposits.

1. 緒 言

近年,自動車,農機具製品などの防錆力強化の要求が強まり,塗装,ゴムなどの接着下地は,鉄素地に代わって,亜鉛めっき鋼材が広く用いられている。しかし,亜鉛めっきと高分子のような異種材料は,非常に接着しにくい¹⁾。特に,通常の亜鉛めっきは,防錆,装飾用途に開発されたものであるため,その表面形態は平滑であり^{2),3)},接着用途には適さない。このため,亜鉛めっき表面に高分子を接着する場合,工業的には,サンドブラスト,りん酸亜鉛処理などの接着前処理⁴⁾を施して,高分子との接着性の改善を図っている。これらの接着前処理は,主に,めっき表面の粗化によるアンカー効果を期待したものである。

本研究では,亜鉛めっきの表面を高分子との接着に適した形態に制御することを目的として,従来の亜鉛めっき表面の平滑化とは逆に,めっき表面の粗化を試み,併せて,これらのめっき表面の高分子接着性についても検討した。その結果,陽イオンの挙動を示す界面活性剤を含む硫酸亜鉛めっき浴から,アンカー効果を有する扇状亜鉛めっきが得られたので報告する。

2. 実 験 方 法

2-1 めっき浴組成

基本めっき浴組成は,硫酸亜鉛 1 mol/L,塩化アンモニウム 0.5 mol/L,ホウ酸 0.5 mol/L である。添加剤としては種々の界面活性剤を検討したが,その中で用いた代表的な界面活性剤を表 1 に示した。

2-2 めっき条件

めっき槽は 3 L 容量のガラス製円筒容器を用い,陰極にはみがき鋼板 (5×6 cm),その両端に陽極として亜鉛板 (6×10 cm) を 7 cm 離して配置した。めっき液量は 2 L とし,めっき液のかくはんは循環ポンプにより 500 ml/min の速さで行った。

亜鉛めっきに際し,まず,みがき鋼板に前処理としてトリクレトン脱脂,陰極電解脱脂,酸洗い (10% HCl)

Table. 1 Surfactants

[Cationic surfactant]	
Dodecyltrimethylammonium Chloride (DTAC)	: $\sim 10^{-3}\text{mol/L}$
[Nonionic surfactants]	
Polyoxyethylenelaurylether (POELE)	: $\sim 3.3 \times 10^{-1}\text{ml/L}$
Polyoxyethylenelaurylamine (POELA)	: $\sim 10^{-1}\text{ml/L}$
[Anionic surfactant]	
Sodium Lauryl Sulfate (SLS)	: $\sim 1.7 \times 10^{-2}\text{mol/L}$

* 岡山県工業技術センター (〒701-01 岡山県岡山市今保661-1)
Industrial Technology Center of Okayama Prefecture
(661-1, Imabo, Okayama-shi, Okayama 701-01)

した後、液温30℃、pH 3.8~4.5 のめっき浴から、2 A/dm² の直流定電流で、平均めっき厚が9 μm になるようにめっきを行った。なお、一部の実験では、めっき電源としてパルス電源を用い、ピーク電流密度10 A/dm²、オンタイム0.1 ms、オフタイム0.4 ms の定電流パルスでめっきを行った。めっき後、試料を1%硝酸溶液中で5秒間、浸せき処理した。

ハルセル試験は、液量267 mL のハルセルを用いて行った。ハルセル試験の条件は、総電流3 A、かくはんなし、めっき時間5分とした。

2-3 めっき表面および断面の観察

めっき表面の形態および断面の観察には、走査型電子顕微鏡（以下、SEM と略す）を用いた。なお、めっき表面へ塗装した試料の垂直断面の観察は、試料断面を研磨、3%硝酸アルコールによるエッチング、および約400 Å 厚の金スパッタ膜で被覆後、行った。

2-4 結晶構造の解析

亜鉛めっきの結晶構造はX線回折により調べた。X線源には銅管球（ニッケルフィルターを使用）を用い、測定条件は30 kV、14 mA とした。

2-5 接着試験

接着相手材には、メラミン系塗料（関西ペイント㈱製、2 B-アミラック黒）を用いた。めっき表面への塗装は、塗装前処理としてりん酸亜鉛処理（日本パーカライズン㈱製、BT-7 R）を施したもの、およびこれを省略した二種類の試料について、塗膜が約20 μm になるようにスプレー塗装を行った。この後、試料を140℃で25分間、焼付乾燥した。

これらの塗装した供試材について JIS Z 2247 のエリクセン試験法（押し込み量10 mm）により、塗膜の接着性を評価した。

3. 実験結果および考察

3-1 ハルセル試験

図1は、電流密度に対するハルセル試験片の表面が、添加剤によってどのように変化するかをSEMにより観察した結果を、無めっき、平滑状結晶、扇状結晶の三種類に分けて図示したものである。

添加剤フリーの基本めっき浴からの亜鉛めっきは、0.4 A/dm² 以下の低電流密度では無めっきになるが、これ以上の電流密度では平滑状結晶となった。

この基本めっき浴に、添加剤として陽イオン界面活性剤であるDTACを加えた場合、その添加量が10⁻⁵mol/Lの時、2~3 A/dm² の電流密度で扇状結晶が形成され始め、添加量が5×10⁻⁴mol/Lの時、その電流密度範囲は1.5~7 A/dm² と最も広がった。しかし、これ以上の添加量になると、扇状結晶形成の電流密度範囲は狭くなるとともに、低電流密度側に移行する傾向を示した。

また、DTACの濃度が10⁻³mol/L付近からめっき浴が白濁化し始めるため、これ以上の添加量については検討を加えなかった。

次に、添加剤として非イオン界面活性剤であるPOELEを加えた場合、図1には示していないが、その添加量を3.3×10⁻⁴mol/Lまで増加させても、添加剤の効果は認められず、いずれも平滑状結晶となった。しかし、POELAの場合、その添加量が5×10⁻³mol/Lの時、3 A/dm² の電流密度付近で扇状結晶が形成され始め、その添加量が10⁻²mol/Lになると扇状結晶形成の電流密度範囲は2.5~4 A/dm² とかなり広がった。しかし、これ以上の添加量になるとDTACの場合と同様に、扇状結晶の形成範囲は低電流密度側へ移行した。このように、同じ非イオン界面活性剤でも添加効果が異なるのは、POELAが酸性溶液中では、分子中のR-NH₂がR-NH₃⁺となり⁵⁾、陽イオンの挙動を示しているためと考えられている。

さらに、添加剤として陰イオン界面活性剤であるSLSを加えた場合、図1には示していないが、添加量を1.7×10⁻²mol/Lまで増加させても、いずれも平滑状結晶であった。

これらのことから、亜鉛めっき表面の粗化に寄与する扇状結晶の形成条件としては、めっき液中に陽イオンの挙動を示す界面活性剤の存在が必要であり、その添加量および電流密度には適正な条件範囲が存在することがわかった。なおDTACおよびPOELAのいずれの添加剤も単独の場合には、扇状結晶の分布は不均一であった。そこで、扇状結晶の分布を改善するため、表1に示す界

Fig. 1 Concentration effect of surfactants on the surface morphology of zinc deposits in the Hull Cell test

面活性剤を種々の濃度割合で組み合わせた結果、DTAC 添加量が $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、POELA の添加量が $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ の時、扇状結晶は $0.4 \sim 3 \text{ A/dm}^2$ の電流密度範囲で、かなり均一に分布して形成された。

以上の結果から、基本めっき浴へ添加剤を加える場合、DTAC 濃度は $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 、POELA 濃度は $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 一定とした。

3-2 表面形態と結晶構造

図 2 は、添加剤フリーの基本めっき浴から、平均電流密度 2 A/dm^2 の定電流パルスおよび直流定電流でめっきを行ったもの (a, b)、および添加剤として DTAC および POELA を含むめっき浴から、 2 A/dm^2 の直流定電流でめっきを行ったもの (e) の亜鉛めっき表面の SEM 観察結果を示す。比較のため、添加剤フリーの基本めっき浴から作製した二種類の亜鉛めっきに、りん酸亜鉛処理を施したもの (c, d) についても示した。

添加剤フリーの基本めっき浴から、定電流パルスを用いてめっきを行ったものでは、図 2 (a) に示すように六角平盤状の平滑な亜鉛めっき（以下、六角平盤状亜鉛めっきと略す）が得られ、直流定電流の場合、図 2 (b) に示すようにわずかの凹凸はあるものの、比較的平滑な亜鉛めっき（以下、平滑状亜鉛めっきと略す）が得られた。これらの亜鉛めっきにりん酸亜鉛処理を施すと、図 2 (c), (d) に示すようにいずれの場合も、りん酸亜鉛結晶にもとづく典型的な針状結晶が観察される。このような針状結晶による凹凸形状が、高分子の接着向

上に寄与していることはよく知られている。一方、添加剤を含むめっき浴から、直流定電流でめっきを行った場合、図 2 (e) に示すように亜鉛マトリックスにはほぼ垂直方向に、尖鋭な扇状の亜鉛結晶（以下、扇状亜鉛め

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of zinc deposits
(a) Hexagonal zinc platelet deposit
(b) Smooth zinc deposit
(c) Fan-shaped zinc deposit

Fig. 2 Scanning electron micrographs of zinc deposits and zinc phosphate coatings
(a) No addition agent bath, pulsed current
(b) No addition agent bath, direct current
(c) (a) treated with zinc phosphate
(d) (b) treated with zinc phosphate
(e) Bath added with DTAC and POELA, direct current

きと略す)が交差して成長しているのが観察される。このような扇状亜鉛めっきは、りん酸亜鉛結晶の表面形態に非常によく類似している。

図3に、三種類の異なる表面形態を有する亜鉛めっきのX線回折の結果を示す。六角平盤状亜鉛めっきは(0002)面に優先配向し、平滑状亜鉛めっきでは、(0002)面からの回折強度は減少し、(10 $\bar{1}$ 3)面の配向が強くなっている。一方、扇状亜鉛めっきでは、(0002)面および(10 $\bar{1}$ 3)面からの回折強度は著しく減少する一方、(10 $\bar{1}$ 0)面への優先配向が認められる。

図4に、扇状亜鉛めっきの成長過程をSEMより観察した結果を示す。なお、めっき時間が15分の時、平均めっき厚は9 μ mであった。

平均めっき厚が1.8 μ m (めっき時間3分)の時、すでに平滑な亜鉛マトリックス中に微小な扇状亜鉛結晶の核が、マトリックスに垂直方向に、均一に分布して形成されており、時間経過と共に、これらの扇状結晶が互いに約60°あるいは120°の角度で交差しながら成長していくのが観察される。

このような扇状亜鉛めっきの形成におよぼす添加剤の作用機構の詳細は明らかではないが、陽イオンの挙動を示す界面活性剤が扇状結晶の形成に寄与していること、およびX線回折の結果を考え併せると、次のようなことが推察される。すなわち、扇状亜鉛めっきは、陽イオン性界面活性剤が(0002)面に優先的に吸着することにより、(0002)面の結晶成長が抑制され、その結果、この結晶面と90°の角度をなす(10 $\bar{1}$ 0)面が優先的に成長し

Fig. 4 Scanning electron micrographs of the growth process of fan-shaped zinc deposits with plating time (a) 3 min, (b) 6 min, (c) 9 min, (d) 15 min

たものと考えられる。このことは、図4(d)に示す扇状亜鉛めっきの側面に、六角平盤状結晶のマクロステップが観察されることから、妥当と思われる。このような扇状亜鉛めっきの表面形態は、津留ら³⁾がジンケート浴からの亜鉛めっきについて提案している高過電圧下の結晶成長モデルとよく一致している。

Fig. 5 Surface appearance of coated paints after Erichsen test

- (a) Hexagonal zinc platelet deposit/painted coating
- (b) Smooth zinc deposit/painted coating
- (c) Hexagonal zinc platelet deposit/zinc phosphate coating/painted coating
- (d) Smooth zinc deposit/zinc phosphate coating/painted coating
- (e) Fan-shaped zinc deposit/painted coating

3-3 高分子接着性

図5は、亜鉛めっき表面の塗膜接着性をエリクセン試験により調べた結果を示す。比較材として、りん酸亜鉛処理を施したものをを用いた。

図5(a),(b)は、六角平盤状および平滑状亜鉛めっきに塗装したもので、いずれも塗膜は完全にはく離し、素地の亜鉛めっき表面が露出している。次に、これらの(a),(b)のめっき試料にりん酸亜鉛処理を施したものでは、図5(c),(d)に示すように、塗膜のはく離はわずかに認められるものの、従来からよく知られているように、塗膜の接着性は、かなり改善された。一方、扇状亜鉛めっきの場合、りん酸亜鉛処理を省略しても図5(e)に示すように、塗膜のはく離はほとんど観察されず、りん酸亜鉛処理を施したものとほぼ同程度の良好な塗膜接着性を示した。

図6は、扇状亜鉛めっきと塗膜との接着断面のSEM観察結果を示す。図6から明らかなように、亜鉛マトリックス上には、7~8 μ m高さの尖鋭な凹凸が形成され、その凹部には塗膜がクサビを打ち込むごとく食いこんでいるのが観察される。このような扇状亜鉛結晶による凹凸形状は、接着に際して、強固なアンカー効果を生じるものと考えられる。

4. 結 言

亜鉛めっき表面に接着機能を付与するため、硫酸亜鉛めっき浴を用いて、めっき表面の粗化を試み、表面の高分子接着性について調べた。その結果、次のことがわかった。

(1) 亜鉛めっき表面の粗化に寄与する扇状亜鉛結晶の形成には、DTAC、POELAなどのめっき浴中で陽イオンの挙動を示す界面活性剤が有効であり、その添加量および電流密度には適正な条件範囲が存在する。

(2) 亜鉛マトリックスに垂直方向に成長した扇状亜鉛結晶は、(1010)面が優先的に成長したものである。

(3) 7~8 μ m高さの凹凸を有する扇状亜鉛めっきは、

Fig. 6 Scanning electron micrographs of the cross-section of zinc deposit/painted coating

針状のりん酸亜鉛結晶の表面形態に非常によく類似している。

(4) 扇状亜鉛めっきは、りん酸亜鉛処理亜鉛めっきとほぼ同程度の塗膜接着性を有することがわかった。

おわりに、本研究の遂行にあたり、有益な御助言をいただいた岡山大学工学部本田和男教授、大阪府立大学工学部小見崇講師、並びに塗装に協力していただきました水島プレス工業㈱に謝意を表します。

(昭和60年3月、金属表面技術協会第71回講演大会にて、一部発表) (1985-8-20 受理)

文 献

- 1) T. Van Der Klis ; Paint on Zinc in Practice, Proc. of Interfinish '80, p.321 (1980)
- 2) S. Morisaki, T. Mori, S. Tajima ; Effect of Furfural as a Brightner for Zinc Deposited in Acid Sulfate Solution, *Plating & Surf. Finish.*, **66**, 55 (1981)
- 3) 津留 豊, 松永守史, 細川邦典 ; ジンケート浴からの亜鉛電析に及ぼす光沢剤の影響, *金表誌*, **35**, 144 (1984)
- 4) 長坂秀雄 ; 亜鉛めっきの上の塗装の密着性, *鉛と亜鉛*, **87**, 52 (1979)
- 5) 日本学術振興会編 ; 金属防蝕技術便覧, p.556 (1975, 日刊工業新聞社)

公務員研究者の学会出席を公務に

研究者の学会出席を容易にしたり、外国研究員を国立研究所で採用できるような法案の準備が科学技術庁で進められている。「研究交流促進法」(仮称)がそれで、臨時行政改革推進審議会の答申を受けて同庁が今国会提出を目指し準備している。

現在国立の試験研究機関は約90あり研究者数はざっと1万人であるが、国家公務員法の制約を受け自己研修が認められていないので、学会出席には休暇をとり自費で参加しなければならない。また大学で教員としても「職務専念義務」のため土曜の午後しか認められない。

一方外国では国立研究所で働く日本人も多いのに、日本の国立研究所には「公権力の行使、国家意思の形成に参加する官職には外国人を用いることはできない」という理由で外国研究員は締め出されている。

これでは国が打ち出している「産、学、官の連繫」や「国際交流」もできない状態なので、今回の法案では学会出張を公務と認める、大学などに出向しても退職金などが不利にならないよう処遇する、主任研究官までは外国人を登用できるようにする、民間企業の研究者が国立研究機関で研究できるようにする、などを盛り込んでいる。(S. 60.1.9 朝日新聞)