ジルコニウム系化成皮膜の生成過程と塗膜密着性について

熊谷正夫*, 池田哲**

The Growing Procedure of Zirconium-Type Chemical Conversion Coatings and Their Adhesion with Paint Film

Masao KUMAGAI* and Satoshi IKEDA**

Zirconium-type chemical conversion coatings were studied as a pretreatment of the organic coatings on the surface of aluminum cans. The structure of the chemical conversion coatings and adhesion capability on to the organic coatings were investigated by using Auger electron spectroscopy (AES). Chemical conversion coatings consist of a layer that is mainly composed of PO_4 on a solid-liquid interface, although the layer is chiefly composed of chemical compounds of PO_4 and Zr or Al. It was found that aluminum oxide (or hydroxide) and aluminum fluoride are present at the interface between chemical conversion coatings and the aluminum substrate. The mechanism of development the chemical conversion coatings can also be considered as the result of a solid-liquid reaction between chemical conversion coatings and the liquid phase. The composition of chemical conversion coatings reflects the composition of the solid-liquid interface, and when the concentration of Al or HF in the bath is high the quantity of Al in the chemical conversion coatings increases. It is concluded that the reasons for the good adhesion between zirconium-type chemical conversion coatings and phenolic-epoxy systems are the penetration of the macromolecule chains composing the organic coating into the chemical conversion coatings, as well as interaction between the functional groups of macromolecular chains and Zr, PO_4 and their compound which may be formed in the chemical converting coatings.

Key Words: AES, Aluminum, Zirconium, Chemical Conversion Coatings, Adhesion

1. 緒 言

ビール、清涼飲料水等を使用されるアルミニウム製缶製品の塗装下地として、種々の化成処理がなされている。近年、マルチネック缶の開発など缶の形状等も複雑化し、塗装にあたっての塗膜強度や密着強度の要求も苛酷になってきている。

塗膜と金属との密着性を考える場合、塗膜と化成皮膜界面の強度、化成皮膜そのものの強度、化成皮膜と下地金属材料との界面の強度を考えねばならず、その機構も複雑である。その上、アルミニウム製缶製品の化成皮膜は10~20 nm程度の厚みのものが用いられているため、その構造の解析は非常に困難である。

アルミニウム製缶製品の化成処理としては、従来は主としてクロム酸-リン酸系の化成処理がなされていたが、廃液処理や安全性の問題もあり、非クロム系の処理^{1),2)}が種々開発されてきている。しかし、クロム酸-リン酸系皮膜については多くの知見^{3),4)}があるが、非クロム系

皮膜についての知見はほとんどみられない。

本研究では非クロム系の化成処理として、リン酸-ジルコニウム系をとりあげ検討した。化成皮膜の生成にあたっては、化成浴の組成が生成する皮膜の構造・厚みに大きな影響を与えることが予想される。また実際の工程中でも、浴成分の消費や缶材料の溶解等で浴組成の変化することが考えられる。

ここでは、各種の化成浴を調整し、浴組成と得られた化成皮膜の組成との関係、ならびに組成と塗膜の密着性との関係、さらに化成皮膜の経時変化等について AES (オージェ電子分光法) を用いて検討した。そして化成皮膜の生成過程や塗膜との密着性の機構などについて一定の知見を得たので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の調整

2.1.1 供試材

供試材としてアルミ D & I 缶 (JIS 3004 合金のアルミニウム板を D & I 加工したもの) を使用した。

2.1.2 化成処理

フッ素含有酸性脱脂剤にて脱脂した後、表1に示した組成の処理液を pH 3.0 に調整し、スプレー圧 1 kg/cm² にてスプレー処理を行った。ただし、経時変化の試料については、ディップ処理を行った。処理温度は 35℃ で処理時間は皮膜 Zr 量がほぼ 10 mg/m² になるように

* 神奈川県工業試験所川崎支所 (〒210 神奈川県川崎市幸区南幸町3-157)

Kawasaki Branch of Ind. Research Inst. of Kanagawa Pref. (157, Minamisaiwaicho 3-chome, Saiwai-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 210)

** 日本ペイント㈱ (〒140 東京都品川区南品川4-1-15) Nippon Paint Co., Ltd. (1-15, Minamishinagawa 4-chome, Shinagawa-ku, Tokyo 140)

Table 1 Chemical composition of the bath.

(NH ₄) ₂ ZrF ₆	120 ppm
H ₃ PO ₄	73 ppm
HF	66 ppm
Sodium Gluconate	48 ppm
HF	0~ 80 ppm
Al ¹⁾	0~200 ppm

Sample No.	HF (ppm)	Al (ppm)
1	10	0
2	0	100
3	40	100
4	80	100
5	0	200
6	60	200

1) The addition of Al in the form of AlF₃

調整した（生成過程の試料については処理時間を変化させ種々の皮膜 Zr 量のものを調整した。）

2.1.3 塗装

エポキシフェノール系塗料をバーコーター#14で缶外面に塗膜量が 40~50 mg/dm² 程度になるように塗布した。焼付条件は210℃, 10分とした。

2.2 密着性評価方法

塗膜の密着性評価方法としては離試験方法を採用した。2枚の塗装板の間にポリアミド系フィルムをはさんで加熱圧着したのち、5 mm 幅の試験片を切り出し、T 型ピール法で離強度を求めた。

2.3 AES 測定

2.3.1 測定条件

各試料について AES 深さ方向分析を行い、皮膜の組成について検討した。装置は Comtec 社製 CSM-SA オージェ電子分光装置を用いた。測定条件は加速電圧 5 keV, 電流密度は 4×10^{-4} A/mm² である。スパッタリングは 3 keV のアルゴンイオンビームで行った。イオン電流密度は 3×10^{-7} A/mm² 程度であり、スパッタリング速度の正確な値は不明であるが、0.2~0.4 nm/min 程度と考えられる。

試料の平均的な組成を得るため、ならびに試料の損傷を防ぐために電子ビーム、イオンビームとも走査しながら測定した。また、選択スパッタリング等の影響については考慮していない。

2.3.2 データ処理

AES 測定で各測定試料間の照射電流を厳密に同一にすることは難しく、測定位置と検出器との空間的な位置関係でも検出感度が変動する。また、測定中のビームの変動や検出器の疲労現象等も存在する。それらの影響を避けるため以下の処理を行った。

検出された元素(i)のピーク強度を I_{oi} とする、目的元素(a)のピーク強度 I_{oa} とする。目的元素(a)の相対

ピーク強度 I_a を次の式で求めた。

$$I_a = I_{oa} / \sum I_{oi}$$

ここで、 $\sum I_{oi}$ は検出された全元素、あるいは傾向を明確にするために注目した特定の数元素のピーク強度 I_{oi} の和である。（以上のデータ処理を規格化と呼ぶ。）

各分析試料が基本的に同様の構造（組成、厚み）を有しているため以上のデータ処理による影響は少ないと考えられる。実際、生データと規格化されたデータとはほぼ同様の傾向となっている。

3. 結 果

3.1 化成皮膜の構造と生成過程

図1に標準的な化成浴 (No.1) によって生成した化成皮膜の全元素で規格化した深さ方向分析の結果を示す。

図2に皮膜組成の構造を明確にするために、量的に多くピーク感度も大きいOとコンタミネーションの影響を大きく受けると考えられるCを除き、P, Zr, F, Al の4元素で規格化した深さ方向分析の結果を示す。

図1, 2によると本化成皮膜の厚みは約 10 nm 程度と考えられる。化成皮膜の構造は表面部は相対的にPの多い層でその下にZrの多い層が存在する。また、Fは化成皮膜・金属アルミ界面に多く存在する。

図3に標準化成浴 (No.1) にて処理時間を変化させて作成した試料の AES 深さ方向分析の結果を示す。図は各処理時間について P, Zr, F, Al の4元素で規格化し、化成皮膜・Al 界面と思われる個所からの時間的な成長を示すように図示している。

Fig. 1 AES in-depth profile normalized with all elements of chemical conversion coatings (No. 1)

図3から化成皮膜の組成は時間経過に係わらず、表面部に相対的にPの多い層があり、その下にZrの多い層がある。Alに関しては化成皮膜中にも存在しているが、濃度分布は表面部で減少している。図3は皮膜の構成成分のうちP, Zr, Alについてのみ示した。Fは処理時間に係わらず化成皮膜・Al界面に存在している。

また、図4に蛍光X線による皮膜中のZr, P量の重量変化の測定結果を示す。図4はP, Zrとも処理時間30秒での値を1として比率で示している。図4から、化成皮膜の生成速度は処理直後が早く、時間経過に伴い遅くなること、並びにZr/Pの重量比は時間経過に伴い増大することが確認される。

Fig. 2 AES in-depth profile normalized with P, Zr, F, and Al of chemical conversion coatings (No.1)

図5にPの多い層(図2のBの部分)とZrの多い層(図2のCの部分)のPとZrのAESスペクトルを示す。Pのピーク位置、形状に違いがあり、結合状態に差のあることがわかる。また、生成した膜の構造は、組成分布並びにX線回折の結果などから結晶性のものとは考えにくい。

以上のことから化成皮膜の構造として化成浴・化成皮膜界面(固液界面)部にはPを主体とした層が、その下に相対的にZrの多い層が存在し、化成皮膜・金属アルミ界面にはFが存在する。

3.2 皮膜組成とはく離強度

液組成中のHF量とAl量を表1に示したように変化させて皮膜の構造と密着強度の関係を検討した。

化成皮膜の組成に関して、液組成の変化に伴い皮膜中のAl量に変化が認められた。また、P, Zr, F等はAl

Fig. 4 Coatings weight of P, Zr, and Zr/P in chemical conversion coatings with treatment time by X-ray fluorescence analysis.

Fig. 3 AES in-depth profile of P, Zr, and Al in chemical conversion coatings with treatment time.

Fig. 5 The change of Auger spectra depending on difference in chemical combination.

量の増加に伴って相対的に減少した以外には組成比、分布等に有意差はみられなかった。

図6に化成皮膜中のAl量とはく離強度の関係を示す。皮膜中のAl量に関しては深さ方向に分布があるので、各試料についてP, Zr, F, Alで規格化した、Alの相対ピーク強度の最小値(図2のA部分)で代表させた。また、はく離強度の大きいもの(3.0 kgf以上)に関しては塗膜・接着剤界面または接着剤の凝集破壊ではなく離しているものもある。

表1ならびに図6から化成浴中のAlあるいはHFの量が増加するにしたがい化成皮膜中のAl量が増加し、密着強度も低下することが確認される。

3.3 化成皮膜の経時変化

化成皮膜の経時変化と密着性に与える影響について検討した。処理浴はNo.1の条件を使用しディップ処理で

Fig. 6 Relation between peeling strength and normalized intensity of Al.

試料を作成した。分析試料は作成した同一の試験片を分割し、生成直後の試料以外はデシケーター中に保存した。そして、2日間、1週間、1か月後に取り出して分析ならびにはく離試験に供した。

図7に化成処理直後並びに2日間経過後の深さ方向分析の結果を示す。組成分布に関しては、 $Al_{L_{VV}}$ のピークが結合状態によってシフトすることを利用してAl(化合物-酸化物あるいはフッ化物)、Al(メタル)、酸素、その他(P+Zr+F+C)で規格化して図示した。また、2日間、1週間、1か月後の各試料では深さ方向分析の結果はほとんど変化していない。はく離強度はそれぞれ4.4(初期値)、1.5(2日後)、2.0(1週間後)、1.6(1か月後) kgf/5mm 幅である。

化成皮膜中の酸素量ならびに皮膜厚みは共に2日間で大きく増加しそれ以降は大きく変化しない。皮膜厚みの増加は酸素量の増加により化成皮膜の容積が増加したことによるものと考えられる。しかし、酸素量の増加の原因は化成皮膜構成成分の酸化数の増加によるのか、結晶水等の水分の増加によるのかは明確ではない。

塗膜の密着強度も化成皮膜の生成直後が最大であり、

Fig. 7 The change of coatings with process time (No.1).

その後、低下していることがわかる。

3.4 はく離個所の確認

表1の液組成を変化させた試料について、密着強度の大きい試料(No.1の処理浴)と小さい試料(No.5の処理浴)について一次密着、二次密着のはく離強度の測定とはく離面のAES分析を行った。

一次密着は塗膜塗布後、二次密着は塗膜塗布後90℃で7.5時間熱水浸せき後、T型ピール試験をおこなった。

No.1の一次密着後の試料に関しては塗膜・接着剤界面ではく離しておりAES分析から除外した。

はく離個所の確認のために、塗膜の塗布前、塗布後、塗膜はく離後の試料のSEM(走査型電子顕微鏡)による観察ならびに塗膜はく離後の試料のEPMA(X線マイクロアナライザー)によるCの面分析を行った。図8にSEM像とEPMAの面分析の結果を示す。SEM像からは局所的な塗膜の残留は認められず、EPMAの面分析の結果からもCの局在も観測されない。したがってSEM、EPMAの分解能の範囲では、面方向には均一な

状態と考えられる。

図9にNo.1の塗膜はく離後(熱水浸せき試験後)の全元素で規格化したAES深さ分析の結果を示す。図10にP, Zr, F, Alで規格化したAES深さ分析の結果を示す。

図1, 2と図9, 10とを比較すると、塗装の前後で、塗膜はく離後の試料では炭素量の増加がみられる。また、3004材のMgの加熱による界面への偏析も存在しているが、明らかにP, Zr, F, Alの組成分布の基本的な構造は維持されている。No.5についての一次密着、二次密着試験後の結果も同様であった。

塗膜のはく離個所としては塗膜や化成皮膜の凝集破壊と塗膜-化成皮膜-下地金属の界面破壊が考えられる。

本実験では塗膜の残留が見られないこと。また、化成皮膜そのものの凝集破壊が起きた場合、はく離後の試料のP, Zr, Fの組成分布の基本的な構造が乱され、Al量の増加のプロファイルも変化するはずであるが、図1, 2と図9, 10との比較、ならびにSEMによる観察結果

Fig. 8 Secondary electron image and characteristic X-ray image.

(a) before peeling test (b) paint film (c) after peeling test (d) after peeling test (C X-ray image)

からそのような現象は認められず、化成皮膜そのものの凝集破壊は起きていないと考えられる。

従って、はく離箇所は主として塗膜・化成皮膜界面か脆弱境界層(WBL)を含むその近傍と推定できる。

3.5 はく離面の炭素量とはく離強度

塗膜生成前と塗膜生成後のはく離面の炭素量とはく離強度の関係について検討した。

図11にC, P, Zr, F, Alで規格化したC量の深さ方向の分布を示す。図11の試料番号に対応してはく離強度は1(1.7 kgf/5 mm 幅), 2(1.4 kgf/5 mm 幅), 3(0.5

kgf/5 mm 幅)である。明らかに塗膜はく離後のはく離面のC量とはく離強度のあいだに相関があり、図の試料2と3の比較から密着強度の大きいものはく離面のC量も大きく、試料1と3の比較から熱水浸せきによる密着強度の低下に伴いはく離面の炭素量が減少していることがわかる。

4. 考 察

4.1 化成皮膜の皮膜構造と生成過程について

本リン酸ジルコニウム系化成皮膜の構造は、組成分布並びにX線回折の結果などから結晶性のものとは考えにくく、化学量論的な組成からはずれたリン酸化合物によって構成される非晶質な皮膜と考えられる。また、深さ方向に一樣ではなく、化成浴・化成皮膜界面(固液界面)部には相対的にPの多い層が、その下にはZrの多い層が生成している。

また、化成皮膜・金属アルミ界面はAl, F, Oによって構成されている。

ジルコニウム系化成処理で以上に述べたような構造の皮膜が処理量に応じて生長する。

Pは PO_4 の形で存在していると考えられ、AESのスペクトル波形の変化に関してはP, Zr, Alの組成分布から PO_4 とカチオン(Zr, Al)との結合状態に関係していると考えられる。 PO_4 とカチオン(Zr, Al)の組成比をM/Pとすれば112 eVのPのピークはM/Pの小さいリン酸化合物のピーク、119 eVのピークはM/Pの大きいリン酸化合物のピークと推定できる。

以上のAESによる分析の結果ならびに蛍光X線による皮膜中のZr/P量の変化から、皮膜の成長過程に関し

Fig. 9 AES in-depth profile normalized with all elements of chemical conversion coatings after peeling test (No.1).

Fig. 10 AES in-depth profile normalized with P, Zr, F, and Al of chemical conversion coatings after peeling test (No.1).

Fig. 11 AES in-depth profile of C before and after peeling test.

ては液相での難溶性化合物の析出反応のみならず、生成した皮膜と液相との固液反応が存在していると考えられる。すなわち、生成した化成皮膜が非化学量論的なものであり、その組成は一樣なものではなく内部に向かって M/P 比が増大している。皮膜表面部には M/P 比の小さいリン酸化合物層が常に存在し、その層が液中のカチオン (Zr ないし Al) と反応し皮膜中に取り込むことにより化成皮膜が成長するという機構の推定が可能である。

また、生成した皮膜の組成は液組成に反映している。化成浴中に Al の多いとき、あるいは HF が多く Al に対するエッチング作用の大きいとき、化成皮膜生成部 (固液界面) の Al 量が増加し、皮膜の成長が難溶性化合物の析出反応の結果であれ、固液反応の結果であれ化成皮膜中の Al 量は増加すると考えられる。

4.2 塗膜の密着性に関して

塗膜の密着性の要因に関しては、従来、アンカー効果、ファンデルワールス力、水素結合等の説があるが、本実験系 (エポキシフェノール系塗料・ジルコニウム系化成皮膜) では化成皮膜の厚みが 10 nm と薄いこと、密着力が皮膜の組成 (とりわけ、皮膜中の Al 量や時間経過による O 量) の影響を受けることなどの理由から、アンカー効果によるとは考えにくい。

塗膜はく離面の C の存在に関しては SEM による観察結果ならびに EPMA の分析結果から残留塗膜の存在しないことならびに密着力が皮膜内部の組成 (皮膜中の Al 量や時間経過に伴う O 量) の影響を受けることなどから化成皮膜中に塗膜を構成している高分子鎖 (側鎖) がはいり込みはく離に際して高分子鎖の切断によって化成皮膜中にとり残されたと推定することが可能である。高分子鎖 (側鎖) の化成皮膜中へのはいり込みに関しては、拡散や化成皮膜のミクロ的な欠陥への侵入などが考えられるがその機構については明確ではない。

ともかく、はく離後の試料の C 量と密着力が相関することから、塗膜を構成する高分子鎖の化成皮膜内へのはいり込みと高分子鎖の官能基と Zr ないしリン酸ジルコニウム化合物 (以下 P-Zr と略す) との相互作用 (架橋結合、分極による配位結合、ファンデルワールス力等) や高分子鎖に対する触媒作用が密着力の要因と考えられる。

化成皮膜中の Al 量の増加による密着力の低下の原因としては Al 量の増加による相対的な Zr ないし P-Zr 量の低下、あるいは、Al による高分子鎖の官能基と Zr ないし P-Zr との相互作用や触媒作用の阻害などが考えられる。

化成皮膜の経時変化による酸素量の増加と密着力の低下に関しては生成直後の化成皮膜が皮膜構成成分 (Zr, P-Zr) の化学量論的組成からのずれや価数の変化等、安定な状態ではなく反応性の高い状態にあり、高分子鎖の官能基と相互作用が強いとためと考えられる。時間経過による放置時間の経過に伴う密着力の低下に関しては、本化成皮膜とエポキシフェノール系塗料の密着力の主要因が化成皮膜中への高分子鎖のはいり込みと仮定すれば、酸化あるいは結晶水を含むことによる化成皮膜の安定化や体積の増加による化成皮膜の密度増加により高分子鎖の化成皮膜中へのはいり込みが阻害されたことによると説明される。

二次密着における密着力の低下のメカニズムについても、塗膜はく離試料の化成皮膜中の C 量の減少などから、熱水浸せきにより塗膜・化成皮膜界面に侵入した水分が塗膜を構成する高分子鎖と化成皮膜の間の相互作用に影響を与え、高分子鎖の引き抜き力を低下させることによって起こるとの説明が成り立つ。

5. 結 言

- 1) ジルコニウム系化成皮膜の構造として、固液界面部には M/P 比の小さいリン酸化合物を主体にした層が、その下には M/P 比の大きいリン酸化合物を主体にした層を主とする層が生成している。そして、化成皮膜・金属アルミ界面は Al, F, O によって構成されている。
- 2) ジルコニウム系化成皮膜の生成機構には皮膜と液相との固液反応が関与していると考えられる。生成した皮膜の組成も固液界面の組成を反映し、浴中に Al ないし HF が多いとき化成皮膜中の Al 量は増加する。
- 3) ジルコニウム系化成皮膜とエポキシフェノール系塗料の密着力の要因としては塗膜を構成する高分子鎖の化成皮膜内へのはいり込み、並びに高分子鎖の官能基とジルコニウム、リン酸ジルコニウム化合物との相互作用や触媒作用の存在が推定される。

(1987-5-8 受理)

文 献

- 1) テイム・エル・ケリー；特公昭56-33468 (1981)
- 2) ナラヤン・ダス；特公昭58-3034 (1983)
- 3) J.A. Treverton and N.C. Davies; *Metals Tech.*, **10**, 480 (1977)
- 4) 軽金属学会研究委員会報告；アルミニウムおよびアルミニウム合金と塗膜の密着性について「第2報」, p.27 (1983)