(色材, 54 [9] 570-582. 1981)

塗 装 前 処 理 と 塗 膜 防 食

吉 田 佑 一*

1. ま え が き

多くの金属, または金属製品は「美観」と「保護」を目的として塗装される。しかしながら, 一般に金属の表面には錆, 油污れ, ごみ, ほこりが存在し, これらは素地金属と十分に強く密着していなかったり, あるいはその上に形成される塗膜と十分に密着しない場合が多い。従って, このような表面に対して, いかにすぐれた塗料を, いかにすぐれた技術によって塗装しても, 形成される塗膜は「砂上の楼閣」であり, その目的とする「美観」と「保護」の役目を長期にわたって発揮することはできない。

近年, 省資源・省エネルギーの観点で防食管理がその重要度を増し, また, わが国の腐食による損失額は年間2~3兆円を下らない莫大な金額に達すると予測されている¹⁾。このような状況において塗装による防食への期待は大きく, 「砂上の楼閣」とならないための, また, 塗膜防食機能を十分に発揮せしめるための塗装前処理の役割は重大である。

本講座においては, 工業的に広く実施されている化学的塗装前処理技術の概要説明と塗装金属における塗膜および塗装前処理皮膜の防食機能に関して解説する。

2. 化学的塗装前処理技術

2.1 塗装前処理方法

工業的に広く利用されている金属, すなわち鉄鋼, アルミニウムおよびその合金, 亜鉛およびその合金は空気中に暴露されることによって, 不均一な, また, 素地金属と密着性の悪い錆を表面に形成する。また, これら金

属を工業的に取り扱い, また加工することによって金属表面には油, ごみ, ほこりが付着する。このような表面に塗装した場合, 形成された塗膜は多くの欠陥部をもったり, わずかな力で脱落したりする。そこで塗装前処理はこれら金属表面の塗装に不適な物を除去(クリーニング)し, さらにこの清浄な表面を化学的に処理することにより, 化学的に不活性な, また塗膜の足がかりとして強固な表面に変換(皮膜化成)することによって, 塗装に適した表面に調整し, 塗装系全体として大きな防食効果が得られることを目的として実施される。

代表的な塗装前処理工程と各工程の目的を表-1に示す。このような方式は現在の金属製品の塗装を行なう生産工場のほとんどで, 大量生産ラインの一環として実施されている。たとえば自動車ボディー・部品, 家庭電器, 金属製家具, カラートタン, カラーアルミ, 食缶などがある。実際には, これらの工場において表-1に示す工程をすべて実施することはまれであり, 対象金属, その表面状態, 要求品質, 生産性などにより必要な工程が選択されている。たとえば, 自動車ボディー, 家庭電器, 金属製家具, 食缶などでは除錆, 後処理工程が一般には用いられない。また, カラートタンでは脱脂, 除錆, これらに伴う水洗, および純水洗工程が, カラーアルミでは後処理工程が用いられない。

2.2 化成皮膜

塗装前処理後の表面の塗装下地としての品質は, 塗装前処理工程それぞれの機能を十分に発揮させることが前提となるが, 皮膜化成工程で形成される化成皮膜の品質に最も大きく影響される。このことは, 化成皮膜は腐食反応を起こす金属と直接に接しており, また塗膜と金属のつなぎ役であるということからも理解される。

化成皮膜は Conversion Coating といわれ, 金属の表面における化学反応の結果, その表面に形成される一種の不動態膜であり, 一般的には無機化合物であり, しかも非金属皮膜として分類される²⁾。しかしながら, 近年においては非反応型の, しかも有機高分子を含有する塗

昭和 56.5.22 受理

Pretreatment for Painting and Its Role in
Corrosion Protection of Coating System
Yuichi YOSHIDA

* 日本ペイント(株)化学エンジニアリング事業部
東京都品川区南品川 4-1-15 (〒140)

表-1 塗装前処理工程

工 程	目 的 お よ び 内 容
脱 脂	被処理物表面の油除去を主目的に、ごみ、ほこり、金属くず等を除去する。アルカリ化合物や鉱酸と界面活性剤の水溶液が用いられる。
水 洗	被処理物表面に付着する脱脂液を洗い流し、次工程への持ち込みを防止する。
除 錆	被処理物表面の錆を溶解し、除去する。鉱酸、有機酸の水溶液が用いられる。
水 洗	被処理物表面に付着する除錆液を洗い流し、次工程への持ち込みを防止する。
表 面 調 整	次工程の皮膜化成反応が速かに、又、均一に生じ得る様に、被反応面を調整する。例えばりん酸塩コロイド水溶液を用い、コロイド粒子を被反応面に吸着させ、皮膜化成反応の拠点とする方法がある。(りん酸亜鉛皮膜化成処理の場合)
皮 膜 化 成	被処理物表面に均一で、強固に密着した一種の不動態皮膜を形成させる。主としてりん酸塩処理、クロメート処理が用いられる。(2.2 節参照)
水 洗	被処理物表面に付着する皮膜化成液を洗い流す。
後 処 理	皮膜化成後の被処理物表面を改質する。例えば過剰化成皮膜の溶解除去や化成皮膜の間隙の補修をおこなう。主としてクロム酸水溶液が用いられる。
純 水 洗	被処理物表面の残留電解質を除去する。
水 切 乾 燥	被処理物表面の水分を除去する。

装前処理皮膜も実用化されつつあり³⁾、これらは上述の定義をはずれるものであるが、化成皮膜の範中で取り扱われる。しかし、現状においては、塗装前処理として用いられる化成皮膜はりん酸塩皮膜(りん酸亜鉛皮膜、りん酸鉄皮膜)やクロメート皮膜(クロミウムクロメート皮膜、りん酸クロム皮膜)が主流であり、ここではこれらに関する説明をおこなう。

2.2.1 化成皮膜の種類と組成

塗装前処理に用いられる化成皮膜の種類とその組成を表-2 に示す。

対象金属が鉄鋼の場合は、りん酸亜鉛皮膜が最も広く使用されている。これはりん酸亜鉛皮膜がりん酸鉄皮膜に比べ高防食性であり、りん酸亜鉛カルシウム皮膜よりも良好な作業条件で得られるためである。その組成は表-2 に示されるように主に Hopeit と Phosphophyllite からなるが、処理方法や化成液組成によってその比率は大きく変化する。また、化成皮膜の最下層には非晶質のりん酸鉄化合物が存在することが認められており⁹⁾、その上に結晶性のこれらの化合物が存在している。この皮膜の結晶形状も化成処理条件によって変化し、板状、葉状、針状、粒状を示す。

りん酸鉄皮膜の組成に関しては、現状では明確になっておらず、表-2 に示されるように第一鉄化合物とする説と第二鉄化合物とする説がある。りん酸鉄皮膜はりん

酸亜鉛皮膜に比べ、一般的に塗膜密着性にすぐれているが耐食性は劣る。従ってりん酸鉄皮膜を用いる場合は、この耐食性を補うためにクロム酸後処理がなされる。

りん酸亜鉛カルシウム皮膜は、Hopeit, Phosphophyllite および Scholzite より成り、その特徴はりん酸亜鉛皮膜に比べ、結晶外観がより微細で粒状を示し、また耐熱性にすぐれているところにある。

アルミニウム及びその合金の塗装前処理としては一般にクロミウムクロメート皮膜とりん酸クロム皮膜が用いられる。前者は3価と6価のクロムの化合物から成り、より耐食性にすぐれ、後者は3価クロムのみの化合物から成り、より塗膜密着性にすぐれている。また、アルミニウムおよびその合金に対してりん酸亜鉛皮膜化成がおこなわれる場合もある。この皮膜の組成は大部分が Hopeit である。この皮膜が用いられるのは、亜鉛や鉄鋼と同時に化成処理される場合であり¹⁰⁾、米国での自動車ボディーの塗装前処理にその例をみることができる。

鉄鋼の亜鉛メッキを含む亜鉛及びその合金に対しては、国内では主としてりん酸亜鉛皮膜が、国外ではクロミウムクロメート皮膜が用いられる。りん酸亜鉛皮膜の主な組成はアルミニウムの場合と同じく Hopeit である。クロミウムクロメート皮膜は、おおむね3価と6価のクロムからなる化合物やクロム酸亜鉛あるいは水酸化亜鉛などから構成されているといわれる。

表-2 塗装前処理用化成皮膜の種類と組成

対象金属	化成皮膜の種類	組 成	皮 膜 の 特 徴	用 途
鉄 鋼	りん酸亜鉛皮膜	$\left(\begin{array}{c} \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \\ (\text{Hopeit}) \\ \text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \\ (\text{Phosphophyllite}) \end{array} \right)^{4)}$	皮膜量 1~3g/m ² , 灰黒色結晶性皮膜, 浸セキ・スプレー・ブラッシ処理	自動車・車輛・家具・家電器・建材
	りん酸鉄皮膜	$\left(\begin{array}{c} \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O} \\ (\text{Vivianite}) \\ \text{又は} \\ \text{FePO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \\ (\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3) \end{array} \right)^{4)}$	皮膜量 0.3~1g/m ² , 干渉色非晶質皮膜, 浸セキ・スプレー・ロールコート処理	農機具・自動車・家具・電器・カラー鉄板・すずメッキ缶
	りん酸亜鉛カルシウム皮膜	$\left(\begin{array}{c} \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \\ \text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \\ \text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \\ (\text{Scholzite}) \end{array} \right)^{4)}$	皮膜量 1~3g/m ² , 灰色結晶性皮膜, 浸セキ・スプレー処理	電器・自動車部品
アルミニウム及びその合金	クロミウムクロメート皮膜	$\left(\begin{array}{c} \text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{HCrO}_4 \\ \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \end{array} \right)^{6)}$	総Cr量 10~150mg/m ² , 無色~黄金色非晶質皮膜, 浸セキ・スプレー・ブラッシ・ロール・コート処理	熱交換器・カラーアルミ・航空機・車輛
	りん酸クロム皮膜	$(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{CrPO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O})^{6)}$ または, $(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{CrPO}_4 \cdot 44 \text{H}_2\text{O})^{7)}$	総Cr量 5~40mg/m ² , 無色~緑色非晶質皮膜, 浸セキ・スプレー処理	アルミ缶・カラーアルミ・航空機
	りん酸亜鉛皮膜	$(54 \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 11 \text{AlPO}_4 \cdot \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 144 \text{H}_2\text{O})^{6)}$	皮膜量 0.5~3g/m ² , 灰色結晶性皮膜, 浸セキ・スプレー処理	自動車
亜鉛及びその合金	りん酸亜鉛皮膜	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}^{4)}$	皮膜量 0.5~2g/m ² , 灰色結晶性皮膜, 浸セキ・スプレー処理	カラータン・電器・建材・自動車
	クロミウムクロメート皮膜	$\left(\begin{array}{c} \text{Cr}(\text{OH})_3 \\ \text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH}) \cdot \text{CrO}_4 \\ \text{ZnCrO}_4 \\ \text{Zn}(\text{OH})_2 \end{array} \right)^{8)}$	総Cr量 20~40mg/m ² , 淡黄色非晶質皮膜, 浸セキ・スプレー・ロールコート処理	カラータン

表-3 皮 膜 化 成 反 応

(i) 素地金属溶解反応

金属と皮膜化成処理液の接触によって, 局部アノード反応と局部カソード反応から成る金属溶解反応が開始される。

(ii) 皮膜析出反応

(i)の反応により金属/化成処理液界面において, 溶解金属イオン (M^{z+}) 濃度の上昇及び水素イオン濃度の減少が生じ, これらによって皮膜形成組成物の金属表面への析出が生じる。(局部カソードにおいて)

(iii) 金属溶解反応の促進

(ii)の反応を生じせしめるに充分な(i)の反応の速度を維持するために, カソード反応促進のための復極反応(酸化反応)や, アノード反応促進のための化成液中に蓄積する溶解金属イオン除去反応が必要となる。

表-4 各種化成皮膜の化成反応

化成皮膜種	対象金属	金属溶解反応	皮膜析出反応	促進反応
りん酸亜鉛	鉄 鋼	$\text{Fe} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2$	$3 \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{H}_3\text{PO}_4$ $2 \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $4 \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{FePO}_4 + 4 \text{H}_3\text{PO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
	亜鉛	$\text{Zn} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2$	$3 \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
りん酸鉄	鉄 鋼	$\text{Fe} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2$	$3 \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
		$2 \text{Fe} + 4 \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{NaOH}$	$2 \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2 \text{NaOH} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{FePO}_4 + 2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ $2 \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 6 \text{NaOH} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2 \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2 \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $2 \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$	
クロミウムクロメート	アルミ	$\text{Al} + 3 \text{HF} \rightarrow \text{AlF}_3 + 3/2 \text{H}_2$	$3/2 \text{H}_2 + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2\text{HCrO}_4$ $\text{AlF}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlO}(\text{OH}) + 3 \text{HF}$ $\text{AlO}(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$	$3/2 \text{H}_2 + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$
	亜鉛	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$	$3/2 \text{H}_2 + \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 2 \text{OH}^-$ $2 \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH}) \cdot \text{CrO}_4 + 2 \text{OH}^-$	$3/2 \text{H}_2 + \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 2 \text{OH}^-$
りん酸クロム	アルミ	$\text{Al} + 3 \text{HF} \rightarrow \text{AlF}_3 + 3/2 \text{H}_2$	$3/2 \text{H}_2 + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{CrPO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ $\text{AlF}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlO}(\text{OH}) + 3 \text{HF}$ $2 \text{AlO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$3/2 \text{H}_2 + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$

2.2.2 皮膜化成反応機構

表-2 に示す化成皮膜の反応機構は、その皮膜の種類にかかわらず、基本的には表-3 に示すように、素地金属の溶解反応、皮膜組成物の析出反応、および金属溶解反応を促進するための反応の3つの反応から構成される。おのおのの化成皮膜の反応例を表-3 の区分に基づいて表-4 に示す。

鉄鋼および亜鉛表面の場合のりん酸亜鉛及びりん酸鉄皮膜化成においては、金属溶解に対してりん酸が主役となり、必要によってはフッ酸や硝酸を併用することによりこれを促進させる。皮膜析出反応においては、化成液中のりん酸イオンと重金属イオン (Zn^{2+} , Fe^{2+} が主体、他に Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} など)、あるいは素地金属の溶解イオンとが反応する。化成反応促進のためには酸化剤が用いられ、一般的には亜硝酸塩、硝酸塩、塩素酸塩、金属酸素酸塩などがある。また、りん酸鉄の場合は反応量が少なく、化成液中の溶存酸素だけでも可能となる。

クロミウムクロメート皮膜化成においては、金属溶解には、アルミニウムの場合はフッ酸、亜鉛の場合にはフ

ッ酸、硫酸、塩酸等が用いられ、復極反応に対しては主成分のクロム酸が寄与する。クロミウムクロメート皮膜化成の場合、りん酸塩皮膜化成と相違して、このクロム酸の復極反応（クロム酸の還元反応）は皮膜析出反応としても主反応となる。この反応で生成する水酸化クロムは、化成液中のクロム酸や重クロム酸と反応しクロミウムクロメートを生成する。皮膜にはこれ以外の素地金属溶解イオンによる酸化物、水酸化物、クロム酸塩も含まれる。

アルミニウムのりん酸クロム皮膜化成においては、フッ酸による金属溶解やクロム酸の復極作用はクロミウムクロメート皮膜化成と同様であるが、クロミウムクロメート皮膜形成の替わりに水酸化クロムとりん酸の反応によるりん酸クロム皮膜が形成される。

3. 塗装金属における腐食と塗膜の役割

3.1 腐食反応

水系における金属の腐食は、金属表面の局部アノード反応と局部カソード反応との電気化学的カップルによっ

て進行する。局部アノード反応は金属原子のイオン化反応であり、式-1 で示される。一方、局部カソード反応はその腐食環境によって相違するが、酸素の存在する中性、あるいはアルカリ環境では酸素の還元反応（式-2）であり、酸性環境では水素イオンの還元反応（式-3）や、酸化第二鉄などの易還元性物質が存在する場合にはその還元反応（式-7）である。

具体的に鉄鋼の腐食反応は次のように進行する¹¹⁾。鉄鋼の局部アノード部においては、まず式-4 のように鉄原子のイオン化反応が生じ可溶性第一鉄イオンが生成し、続いて式-5, 6 に示されるように水和反応及び酸化反応が生じ、局部アノード近傍において pH の低下や水和酸化鉄の形成が生じる。一方、式-4 で生成された電子は式-2 や式-3 で示されるように酸素や水素イオンの還元反応に消費され、水酸イオンや水素ガスを発生させるか、式-7 で示されるように鋼板表面に存在する酸化第二鉄の還元消費される。これら局部カソードにおける還元反応（式-2, 3, 7）は、すべてのその近傍の pH を上昇させる結果となる。

腐食の初期におけるアノード反応、カソード反応は近接する原子間で生じるが、腐食の進行とともに次第に分離してくる。式-6 で示されるアノード近傍での錆層の形成は、その下層への酸素の供給を遅らせ、このためカソードの酸素還元反応は錆層の外周に移行する。一方、錆層の下ではアノード反応が生じ pH の低下が著しくなってくる。このように腐食の進行に伴う錆層の形成は酸素や電解質の濃度コウ配を大きくし、ますます腐食速度を大きくし、また腐食部を拡大する結果となる。

以上の腐食反応の模式図を図-1 に示す。

3.2 塗装金属の腐食と塗膜の役割

塗装された金属の腐食は塗膜欠陥部の素地金属が露出している所や塗膜/素地金属界面での、塗膜を透過してきた水分の蓄積部で生ずる¹²⁾。その反応は3.1節で説明したような局部アノード反応と局部カソード反応である。

図-2 に塗膜欠陥部における腐食進行状況（中性環境）を模式的に示す¹³⁾。まず図中Aの様に、鉄のイオン化と

図-1 鉄鋼の腐食反応模式図

注）図中の（数字）は本文中の反応式を表す。

図-2 塗膜欠陥部での腐食進行状況模式図

酸素の還元が電解液中で生じ、第一鉄イオンと水酸イオンが生成する。腐食の進行に伴って図中BとCに示すように、錆層の形成とそれによるアノード反応部とカソード反応部の距離の拡大が生じる。また、カソード反応で生成した水酸イオンは腐食部の外周に濃縮され、塗膜/素地金属界面に浸透してこの界面の塗膜密着を破壊し、さらに腐食部を拡大していく。

塗装金属の防食における塗膜の役割は、基本的には素地金属を直接的に腐食環境に暴かせないことであり、これを分離して腐食の開始と進行を遅らせることにある。従って当然のことながら、塗膜に傷がつくということはこの基本的な機能を低下させるか、またはまったく失うことになってしまう。このため長時間の使用環境における塗膜の耐傷性（塗膜の機械的強度や素地金属との密着

力)はマクロ的な見地で重要な因子であり、特に、自動車ボディーの塗膜に対してその要求度が高い¹⁴⁾。

しかしながら、たとえ無傷の塗膜においても腐食環境の完璧な分離効果は持ち得ないことが判明している。腐食を生じないか、あるいは腐食速度を顕著に遅らせるための要件は、(1)水を遮断する、(2)酸素を遮断する、(3)腐食性イオンを遮断する、ことなどがあるが、一般の塗膜は十分に効果的な水や酸素の遮断機能を持たない^{15,16)}。

水の塗膜透過速度は、大気中で鉄鋼が腐食する時に必要とする量の10倍以上の速度であるといわれる。しかも、その透過してくる水は塗膜/金属界面に蓄積され、塗膜と金属の密着力を破壊する働きをもつ¹²⁾。このように水が塗膜/金属界面に存在することは腐食反応が生じ得る状態にあることであり、たとえば塗装前の金属表面に電解質が残留していたり、あるいは塗膜中の水溶性化合物が溶出してきたりした場合に電解液が形成され、腐食電池が形成され、腐食が開始され得る。

酸素の塗膜透過速度は、大気中の鉄鋼の腐食に必要とする量とほぼ同等か幾分少ない量といわれる。従って、塗膜の酸素遮断効果による十分な防食効果は期待できないが、一旦腐食が始まると、その腐食速度に対しては塗膜の酸素透過速度が律速となり得る。この酸素透過速度に対しては塗膜厚み、樹脂(ビヒクル)の種類、顔料の種類や量が影響を与え、塗膜設計の上で酸素透過性は重要な特性となる。

一方、腐食性イオン、たとえば SO_4^{2-} 、 Cl^- は水や酸素と比較して遙かに塗膜透過速度は小さく、塗膜による効果的な遮断機能が期待できる¹⁷⁾。従って、塗膜の防食における最も重要な役割は腐食性イオンの遮断機能であるといえる。

また、腐食速度に対しては塗膜中の顔料による抑制作用も重要な因子となる。たとえば、クロメート顔料によるアノード反応抑制作用や亜鉛粉末による犠牲陽極作用などによる腐食抑制作用がある。

一旦、腐食が開始された場合、塗膜に対しては腐食の横への拡大を抑制する効果が期待される。この腐食の横への拡大に関しては腐食反応におけるカソード反応が重要な働きをする。通常の腐食環境(中性環境)でのカソード反応では水酸イオン(式-2参照)が発生し、この水酸イオンは金属/塗膜界面に浸透していき、界面近傍の塗膜中の顔料や樹脂と反応する。特に樹脂のアルカリによるSaponification(ケン化)は塗膜の凝集破壊を生じさせ、金属-塗膜の密着力を低下させ、塗膜を浮き上がらせ、その結果、腐食部位の拡大へとつながる¹⁸⁻²¹⁾

(図-2参照)。従って、塗膜の特に素地金属との界面近傍の塗膜の耐アルカリ性(耐Saponification性)は腐食拡大に対する重要な因子となる。

以上、塗膜の金属防食における役割を説明してきたが、塗膜による防食効果を十分に発揮するためには、形成される塗膜は、

- (i) 腐食性イオンを遮断し、水が透過してきた場合にも塗膜/金属界面での堆積を防止して、腐食電池形成のために必要な電解液の生成を抑える。
 - (ii) 腐食が開始された場合には、酸素の供給を抑え、また顔料による腐食抑制効果によって腐食速度を抑制する。
 - (iii) 腐食反応によって発生する水酸イオンに対する耐久性を維持し、腐食の横への拡大を抑える。
- ことが必要である。

4. 塗膜防食における塗装前処理皮膜の役割

前章において塗膜の防食における役割について概説した。本章においては、この塗膜の下地となる化成皮膜の防食における役割について解説する。塗装前処理は2章でも述べたように、塗膜の足がかりとして不適切な物質を除去して金属表面を清浄化するばかりでなく、皮膜化成処理によって化成皮膜を形成して金属表面を不動態化し、その上の塗膜とともに素地金属の防食効果を向上することを目的として実施される。本章においてはこれら化成皮膜の防食機能について解説する。

4.1 りん酸塩皮膜

4.1.1 りん酸亜鉛皮膜

a) 鉄鋼におけるりん酸亜鉛皮膜

りん酸亜鉛皮膜は一般に知られるように、それ自体の防食効果は小さく、たとえばソルトスプレーテストでは10分~1時間程度で多くの発錆をみる。しかしながら、その上に塗装がなされると皮膜の有無で数百時間以上のソルトスプレー耐久性の差が生じ、りん酸亜鉛皮膜と塗膜との組み合わせによる防食効果は大きい。表-5にりん酸亜鉛皮膜の防食効果を示す例として、各種アニオン型電着塗装をした試料の3%食塩水中での腐食重量と分極曲線より求めた i_{corr} を示す²²⁾。これによれば、りん酸亜鉛皮膜を化成した塗装鋼板の塗膜欠陥部における腐食速度は、無処理鋼板に比較し1/2~1/10になることが認められる。

このりん酸亜鉛皮膜の防食機能を調べるために、化成処理鋼板の分極特性を測定した結果を図-3に示す²³⁾。これによれば、無処理鋼板の分極挙動との比較において、りん酸亜鉛化成処理鋼板においてはアノード分極は

表-5 化成皮膜の種類による塗膜欠陥部の腐食速度

塗装鋼板	(No.)	T (h)	リン酸亜鉛処理		リン酸鉄処理		無処理	
			$i_{\text{corros.}}$ ($\times A$)	$w_{\text{corros.}}$ ($\times mg$)	$i_{\text{corros.}}$ ($\times A$)	$w_{\text{corros.}}$ ($\times mg$)	$i_{\text{corros.}}$ ($\times A$)	$w_{\text{corros.}}$ ($\times mg$)
アニオン型電 着塗装	1	2	5.1×10^{-7}	5.3×10^{-4}	3.8×10^{-6}	3.9×10^{-3}	5.1×10^{-6}	5.3×10^{-3}
		20	1.0×10^{-6}	1.5×10^{-2}	9.5×10^{-6}	1.3×10^{-2}	1.2×10^{-5}	1.6×10^{-1}
	2	2	6.2×10^{-7}	6.4×10^{-4}	1.0×10^{-6}	1.0×10^{-3}	1.7×10^{-6}	1.8×10^{-3}
		20	1.2×10^{-6}	1.7×10^{-2}	1.8×10^{-6}	2.8×10^{-2}	1.9×10^{-6}	3.5×10^{-2}
	3	2	6.1×10^{-7}	6.3×10^{-4}	1.1×10^{-6}	1.2×10^{-3}	2.2×10^{-6}	2.3×10^{-3}
		20	7.8×10^{-6}	1.4×10^{-2}	3.5×10^{-6}	4.5×10^{-3}	2.5×10^{-6}	4.6×10^{-2}
	4	2	8.2×10^{-7}	8.5×10^{-4}	4.0×10^{-6}	4.1×10^{-3}	1.5×10^{-6}	1.6×10^{-3}
		20	4.2×10^{-6}	4.7×10^{-2}	2.8×10^{-5}	3.0×10^{-1}	1.0×10^{-5}	1.1×10^{-1}

鋼板: JIS G 3141 浸漬液: 3% NaCl 浸漬液の温度: 50°C 塗膜の厚さ: 20~25 μ 浸漬時間: T(h)

腐食電流: $i_{\text{corros.}}$ 腐食電流量から計算した鉄の腐食重量: $w_{\text{corros.}}$

図-3 リン酸塩皮膜化成鋼板の分極特性
電解液 5% NaCl aq. (空気開放)
20°C

図-4 塗膜欠陥部における分極特性
電解液 5% NaCl aq. (空気開放)
50°C

ほとんど変わらないが、カソード分極が大きくなることが認められる。これはおそらく、りん酸亜鉛皮膜が酸素還元反応に対して抵抗を持つことを示すものと考えられる。また、微小塗膜欠陥部をもつ塗装鋼板における分極挙動(図-4)においても、りん酸亜鉛皮膜の存在する方がカソード分極が大きくなることが認められ²³⁾、塗装鋼

板においてもりん酸亜鉛皮膜のカソード反応抑制効果が示されている。

りん酸亜鉛皮膜のカソードにおける酸素還元反応の抑制効果は、皮膜のポロシティが多くなると低下するといわれている²⁴⁾。このポロシティはりん酸亜鉛皮膜においては必ず存在するものであり、これは皮膜が素地金属の

アノード部におけるイオン化反応とカソード部での結晶析出反応により形成されるものであり、アノード部は化成反応終了後も多少残存するといわれている。りん酸亜鉛皮膜のポロシティ面積は一般的には 1% 以内といわれ、ポロシティ面積の測定方法としては簡便な方法としてフェロテスト法があるが²⁵⁾、酸素還元電流を測定する方法もある。後者の方法として pH 12 のカ性ソーダ水溶液を用いる方法があり、この測定値と塗装後のソルトスプレーテスト結果とが良く相関することが報告されている²⁴⁾。

りん酸亜鉛皮膜のポロシティ面積の多少は、化成液組成、化成処理条件によっても影響を受けるが、鋼板表面の有機性カーボンの残留量が大きく影響を与えることが認められており、カーボン残留量とフェロテストの結果や酸素還元電流値と塗装後耐食性能が良く相関することが報告されている^{24,26)}。

このように、りん酸亜鉛皮膜のポロシティ面積が大きくなると酸素還元反応抑制効果が小さくなり水酸イオンの発生速度が大きくなり、3.2 節で述べたように、塗膜の Saponification を生じさせ、素地との密着力が失われ腐食部の拡大につながる。しかも、この塗膜の Saponification は、特に皮膜のポロシティ部で生じるため、この面積が大きいはさらにこれを促進させ腐食部拡大に拍車をかけることになる²⁷⁾。

このように腐食部拡大に対して、塗膜の耐 Saponification 性やりん酸亜鉛皮膜のポロシティ面積が大きく影響することが認められているが、これ以外にもりん酸亜鉛

図-5 リン酸亜鉛皮膜の各種 pH における溶解量
 溶解液 NaCl 5% aq. (NaOH or HCl で pH 調整)
 溶解条件 1 時間, RT
 皮膜 A (スプレー法) 皮膜量 1.5 g/m²
 皮膜 B (浸セキ法) 皮膜量 2.0 g/m²

皮膜の耐アルカリ溶解性が律速因子となる場合がある。このように皮膜の耐アルカリ溶解性が問題となるのは、特にカチオン型電着塗膜のように塗膜の耐 Saponification 性がすぐれている塗装系においてよく認められる。

りん酸亜鉛皮膜は図-5 にも示されるように、酸またはアルカリに溶解する性質をもつが^{28,29)}、その溶解速度はりん酸亜鉛皮膜組成との関係が深い。図-6 にりん酸亜鉛皮膜中の鉄含有率と皮膜溶解率を示すが²⁹⁾、これらは高い相関性をもっている。カチオン型電着塗装系の場合、この皮膜アルカリ溶解率と塗装後耐食性能は良く相関する。皮膜中の鉄は大部分が Phosphophyllite として存在し、従ってカチオン型電着塗装系においては、Hopeit の少ない、Phosphophyllite の多い皮膜が適する。

また、りん酸亜鉛皮膜の結晶水の数も防食効果に影響を与える場合があり、これは特にアニオン型電着塗装系において多くみられる現象である。一般にりん酸亜鉛皮膜は常温では 4 水塩の結晶より構成されるが、100~200 °C に加熱することにより結晶は 2 水塩となる。この 2 水塩のりん酸亜鉛皮膜の方が、4 水塩の皮膜よりもある種のアニオン型電着塗装系において良好な塗装後耐食性能を示す。この 2 水塩と 4 水塩の皮膜の防食効果の違いに関しては明確に結論づけられないが、これら皮膜化成処理板の陽分極挙動の調査結果から、4 水塩皮膜の場合に

図-6 リン酸亜鉛皮膜 Fe 含有率とアルカリ溶解率
 溶解液 NH₄Cl/NH₄OH
 pH 10.0~10.2
 溶解条件 5 分, 25°C

ある範囲のアノード電位において皮膜が溶解し、溶出したりん酸イオンが鋼板の腐食を促進するとの推測がなされている³⁰⁾。

以上のように、りん酸亜鉛皮膜はそれ自体の防食効果は小さいが、塗膜との複合系をつくることによって大きな防食効果を発揮する。その防食効果は基本的には酸素還元反応の抑制作用によるものであり、その抑制作用に対しては皮膜のポロシティ面積が重要な因子となる。また、腐食部拡大に対しては皮膜の耐アルカリ溶解性や皮膜の結晶水の数、塗膜の種類によっては律速因子になることが認められる。

b) 亜鉛メッキ鋼板におけるりん酸亜鉛皮膜

亜鉛表面におけるりん酸亜鉛皮膜の防食機能も基本的には鉄鋼の場合と同様であるが、亜鉛は鉄よりも化学的に活性な金属であり、このため塗膜中の樹脂成分と亜鉛とが反応して金属石けんを形成し、短時間のうちに塗膜ハク離が生ずる場合がある³¹⁾。このためりん酸亜鉛皮膜に対しては、このような活性な亜鉛表面を不活性化し、塗膜と亜鉛表面の反応を抑制することも重要な役割として期待される。

また、亜鉛メッキ鋼板の主要用途であるカラータンのようなプレコートメタルは、塗装後に加工されるため、この加工時に塗膜のはがれが生じないことが重要である。この加工時塗膜密着性に対しては素地の亜鉛メッキ性状が大きな因子となるが³²⁾、りん酸亜鉛皮膜に対してはこのような素地の影響の緩衝層となり、塗膜密着性の向上への寄与も期待される。

このように亜鉛メッキ表面のりん酸亜鉛皮膜には、鉄鋼における機能以上のものが期待されるが、これら全てをりん酸亜鉛皮膜単独で満たすことは困難である。従って実際の塗装ラインでは高度の塗装密着性を得るために、比較的低皮膜量のりん酸亜鉛皮膜 ($0.5 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$) を化成し、これだけでは亜鉛の活性度を抑え、また十分な防食効果が得られないため、クロム酸主成分の水溶液による後処理がおこなわれる。このクロム酸後処理によってりん酸亜鉛皮膜のポロシティ部を不動態化し、全体の防食性の向上が達成できる。

4.1.2 りん酸鉄皮膜

りん酸鉄皮膜はりん酸亜鉛皮膜に比較し、その皮膜量が少ないこともあり、未塗装時の皮膜自体の防食性もさることながら、塗装後の防食効果においても多くを望むことはできない。たとえば表-5 に示されるように無処理の塗装鋼板に比較して、りん酸鉄皮膜を有する塗装鋼板においては、その腐食速度は1/2程度である。これは図-3, 4 で示される未塗装、塗装後の分極挙動でも示さ

れるように、りん酸亜鉛皮膜の場合に認められるカソード反応の抑制効果がほとんど認められないことから予測される。図-3 において無処理鋼板よりもりん酸鉄皮膜化成鋼板の方がカソード反応が大きいのは、皮膜中の酸化鉄の還元反応が含まれていることが推測される。

りん酸鉄皮膜の特徴としてそのポロシティ面積が大きいことがあり、りん酸亜鉛皮膜の10倍以上存在する(10%以上)といわれており²⁸⁾、この点からしても防食効果に多くの期待ができない。しかしながら、この皮膜は非晶質で薄いため、結晶性のりん酸亜鉛に比較して機械的破壊力に対して強く、塗装後の塗膜加工性能にすぐれている。また、この皮膜のアルカリ溶解性もりん酸亜鉛皮膜に比較して小さく²⁹⁾、腐食反応によって生成する水酸イオンに対する耐久力が強いので、皮膜溶解が律速となる塗装系においてはその有効性が発揮し得る。ただし、腐食反応自体を抑制する作用が小さいため、軽度の腐食環境での使用に限定される。

このように、りん酸鉄皮膜は上述の特徴を生かし、軽度の腐食環境で、高度の塗膜密着性が要求される鉄鋼製品の塗装前処理に適しており(たとえば、カラー鉄板など)、亜鉛表面のりん酸亜鉛処理と同様に、低防食効果を補うためのクロム酸後処理が用いられる場合が多い。

4.2 クロメート皮膜

4.2.1 クロミウムクロメート皮膜

クロミウムクロメート皮膜は、国内では塗装前処理皮膜として用いられることは少ないが、国外においてはカラーアルミ、カラータンに多く用いられている。この皮膜は非晶質で可溶性6価クロムを含有し、皮膜自体で高い防食効果とSelf-healing機能をもっている。また、可溶性6価クロムを含まず3価クロム化合物だけでも比較的高い防食効果をもち、これらの特性はりん酸塩皮膜と大きく相違する点である。

クロミウムクロメート皮膜の防食効果は皮膜量(クロム量)に比例して高くなるが、皮膜は熱に敏感であり、皮膜の防食効果は、50°C程度の加熱でも多少低下し、75°Cの加熱で明らかに低下し、100~200°Cの加熱で大きく低下する。また、50°C以上の加熱で皮膜中の可溶性6価クロムは減少し、75°C以上では皮膜に網目状のクラックが発生する³³⁾。

クロミウムクロメート皮膜を塗装前処理として用いる場合は、上述の熱感性を十分に考慮する必要がある。クロメート処理後の水切り乾燥と塗装焼付け時の皮膜の挙動が重要となる。特に皮膜量が高い場合には水切り乾燥時に皮膜にクラックが生じやすくなり、塗膜密着性や耐食性の低下の原因となり、また塗膜焼付け時にはクロ

図-7 りん酸クロム皮膜化成アルミ板の分極特性(脱気)

メート皮膜の脱水現象により塗膜欠陥部を生じ、塗膜防食機能を低下させる原因となる。

4.2.2 りん酸クロム皮膜

りん酸クロム皮膜はカラーアルミやアルミ2ピースDI缶など、アルミニウムの塗装前処理皮膜として主に用いられるが、すずメッキ2ピースDI缶(すずと鉄の混在表面をもつ)の塗装前処理皮膜としても用いられる。このりん酸クロム皮膜は前述のクロミウムクロメート皮膜と相違して、表-2にも示されるように3価クロム化合物とアルミ酸化物より構成され、可溶性6価クロムを含まないためSelf-healing機能を有しないが、非晶質の塗膜密着性にすぐれた、化学的に安定な皮膜であり、未塗装、塗装後とも高い防食効果を有している。

この皮膜の防食効果は図-7, 8, 9³⁴⁾に示されるように、アノード反応の抑制に、より大きな効果を示すようであ

るが、カソード反応をも抑制する効果をもち、両極の腐食反応抑制効果により発揮される。また図-7, 8, 9のように、酸性領域での防食効果はジュースや炭酸飲料用の食缶において重要な役割を果たす。一般にこれらの内容物は酸性を示し、また金属キレート力をもつ有機酸を含むため缶材料の金属を溶解する力が強い。特にすずメッキ2ピースDI缶においては、製缶加工時にメッキ膜が破断し、多くの鉄面が露出され、そこから鉄の内容物への溶解は、味に大きな悪影響を与えるため極力その防止が必要である。また、露出した鉄面上に形成される酸化鉄層は、酸性領域での腐食におけるカソード反応によって還元溶解されやすく、その上に塗装した場合には塗膜ハク離が生じやすい³⁵⁾。これらの食缶における問題に対して、りん酸クロム皮膜はアノード、カソード両極の腐食反応を抑制して素地金属の溶解を効果的に抑制し、また

図-8 りん酸クロム皮膜化成アルミ板の分極特性 (空気開放)

カソードの還元反応に対しても安定な表面層を形成することによって、その上に形成される塗膜とともに大きな防食効果を発揮する。

また、りん酸クロム皮膜は中性領域の腐食環境においても、もちろん優れた防食効果を示す。たとえば、アルミニウムのカチオン型電着塗装系の前処理皮膜としても高い防食効果を示し、りん酸亜鉛皮膜よりもすぐれた結果を示す場合がある。これは4.1節で述べたように、カチオン型電着塗装系においては前処理皮膜の耐アルカリ溶解性が腐食部拡大の律速因子となる場合があり、アルミ表面に化成されるりん酸亜鉛皮膜は表-2 に示されるように Hopeit が主成分であり、皮膜のアルカリ溶解性が高く、りん酸クロム皮膜の方がアルカリ溶解性が小さいためと予測される。

以上のように、りん酸クロム皮膜は腐食反応におけるアノード、カソード両極の反応を抑制し、しかも化学的に安定な化合物より構成され、塗装前処理としてすぐれ

図-9 りん酸クロム皮膜化成メッキDI缶の分極特性

た防食効果を発揮する。

5. ま と め

以上、化学的塗装前処理技術、塗装金属の腐食と塗膜の役割および塗膜防食における化成皮膜の役割について概要を述べてきた。本文中でも述べられたように、塗装金属の耐食性能は塗装前処理の有無によって大きく相違する。一般的に化成皮膜はその平均厚みが $0.1 \sim 3 \mu$ 程度であり、通常の塗装における塗膜の $10 \sim 100 \mu$ の厚みに比較して遙かに薄く、またそのコストも塗装に比べ $1/10$ 程度である。しかしながら、このように薄い皮膜でも塗膜との組み合わせによって多大な防食効果を発揮し、その果たす役割は大きい。

表-6 に本文中で述べた金属防食における塗膜と塗装

表-6 金属防食における塗膜と塗装前処理の役割

	塗 膜	塗 装 前 処 理
基本的役割	腐食環境と金属の分離	金属表面の不動態化
防 食 機 構	腐食イオンの遮断 酸素透過の抑制 金属/塗膜界面での水堆積抑制 (腐食電池形成の抑制) 顔料によるインヒビター効果	腐食におけるアノード, カソード反応の抑制 インヒビター効果 (クロミウムクロメート, クロム酸後処理) 塗膜密着性の向上 (金属表面のルーズな層の除去, 投錨効果)
腐食拡大に対する因子	塗膜の耐 Saponification 性	耐アルカリ溶解性 耐還元反応安定性 (腐食カソード反応に対して) ポロシティ面積
基本的要件	耐傷性	清浄性 (電解質の表面残留)

前処理の主な役割, 機能をまとめた。ここに示されるように, 塗膜の基本的な役割は金属と腐食環境の分離にあるが, その機能は完璧なものではなく, いわば金属/塗膜界面での腐食の緩和作用にあるといえる。これに対して, 塗装前処理によって形成される化成皮膜は金属表面を不動態化して, その反応性を抑えることによって腐食を抑制する。しかしながら化成皮膜にも不可避の欠陥部 (ポロシティ) が存在したり, あるいは量的に少なすぎるためその防食効果には多くを期待し得ない。従って, 化成皮膜の防食効果は塗膜の腐食緩和効果のもとにおいてはじめて大きく発揮されると考えられる。また, 塗膜は水や酸素を透過するため, 塗膜/金属界面に残留電解質が存在すると腐食が容易に生じ, 易還元性酸化物質があるとさらに腐食が拡大するため, これらの除去も塗装前処理の重要な役割となる。また, 腐食部位の拡大に対しては, 一般的には塗膜の耐 Saponification 性が重要な影響因子であるが, 塗膜の種類や腐食環境によっては化成皮膜の化学的安定性が律速因子となり得るため, ここでも塗装前処理の重要性が認められる。

このように, 塗装前処理の金属防食における役割は, 金属表面を化学的により安定な状態に変換することにより, 形成された塗膜の密着力低下を防ぎ, 塗膜の防食効果を長期間にわたって発揮せしめ, さらに化成皮膜と塗膜のそれぞれ違った防食機能を組み合わせることによって, 相対的に防食効果を高めることにあるといえる。

最後に, 塗装系の腐食における化成皮膜の挙動や防食機構に関しては, 素地金属, 塗膜, 化成皮膜, 腐食環境などによって相違するところもあり, 全て論理的に解明されているわけではなく, 不明点も多い。本稿においては公表されている文献類と著者らのグループのデータをもとに, できるだけ化成皮膜特性に基づく説明をおこな

うよう試みたが, データの不十分な点や説明不足も多々あると思われる。本文が塗装前処理の重要性と化成皮膜の働きの理解に少しでも参考になれば幸甚である。

参考文献

- 岡本 剛 : 材料, 25, 1032 (1976)
- 渡辺 ともみ : 金属材料, 12 [1], 103 (1972)
- 園村一夫, 吉田佑一 : 塗装と塗料, [327], 37 (1980)
- A. Neuhaus, M. Gebhardt : "Interface Conversion for Polymer Coatings" edited by P. Weiss, G. D. Cheever, American Elsevier, New York, p. 91~119 (1968)
- M. J. Pryer, M. Cohen : *J. Electrochem. Soc.*, 98 [7], 263 (1951)
- N. J. Newhard, Jr. : *Metal Finishing*, 70 [8], 66 (1972)
- 一柳昭成 : 住友軽金属技報, 14 [2], 69 (1973)
- 渡辺 孝 : 塗装技術, 19 [10], 148 (1980)
- E. L. Ghali, R. J. A. Potvin : *Corr. Sci.*, 12, 583 (1972)
- M. A. Kuehner : *S. A. E. Report*, 740099 (1974)
- A. G. Smith, R. A. Dickie : *S. A. E. Report*, 780913 (1978)
- W. Funke : *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 62, 63 (1979)
- R. A. Dickie, A. G. Smith : *Chemtech*, 10 [1], 31 (1980)
- 小山 浩, 坂内恒雄 : 国際金属表面技術総合展技術講習会テキスト (1980年10月)
- S. Guruvia : *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 53, 669 (1970)
- H. Haagen, W. Funke : *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 58, 359 (1975)
- M. Svoboda, D. Kuchynka, B. Knappek : *Farbe und Lack*, 77 [1], 11 (1971)
- G. D. Cheever, J. J. Wojtkowiak : *J. Paint*

- Technol.*, 42 [546], 409 (1970)
- 19) A. G. Smith, R. A. Dickie : *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 17 [1], 42 (1978)
- 20) R. A. Dickie, J. W. Holubka, J. S. Hammond : *Org. Coatings Plast. Chem.*, 41, 499 (1979)
- 21) J. S. Hammond, J. W. Holubka, R. A. Dickie : *J. Coatings Technol.*, 51 [655], 45 (1979)
- 22) 山本 隆, 尼子 宏, 大蔵権昭 : 色材, 48, 352 (1975)
- 23) 安原清忠, 吉岡克昭 : 未発表
- 24) R. W. Zurilla, V. Hospadaruk : *S. A. E. Report*, 780187 (1978)
- 25) G. D. Cheever : *J. Paint Technol.*, 41 [531], 259 (1969)
- 26) J. J. Wojtkowiak, H. S. Bender : *J. Coatings Technol.*, 50 [642], 86 (1978)
- 27) T. R. Roberts, J. Kolts, J. H. Steele, Jr. : *S. A. E. Report*, 800443 (1980)
- 28) R. R. Wiggles, A. G. Smith, J. V. Petrocelli : *J. Paint Technol.*, 40 [519], 174 (1968)
- 29) 安原清忠, 吉岡克昭 : 未発表
- 30) R. L. Chance, W. D. France, Jr. : *CORROSION-NACE*, 25 [8], 329 (1969)
- 31) 牧島 博, 豊田常彦, 岡村憲昭 : 色材, 44, 156 (1971)
- 32) H. Leidheiser, Jr. D. K. Kim : *S. A. E. Report*, 780185 (1978)
- 33) A. Gallaccio, F. Pearlstein, M. R. D'ambrosio : *Metal Finishing*, 64, 50 (1966)
- 34) 吉岡克昭 : 未発表
- 35) O. D. Gonzalez, P. H. Josephic, R. A. Oriani : *J. Electrochem. Soc.*, 121 [1], 29 (1974)

例会報告

第224回塗料物性研究会

昭和56年5月29日(金) 14:00~17:00 私学会館にて開催 参加者20名

講演テーマ要旨

1. 金属改質無機粉体の調製と物性

東京理科大学工学部 武林 敬

粉体を粉砕機あるいは摩砕機にかけた場合、粉体が粉砕、摩砕されると同時に、装置自体も粉体によって磨耗される。この現象は、粉体摩耗と呼ばれ、粉体と金属の間に生ずる磨耗である。また、金属に粉体が衝突する場合もこれに相当する。粉体摩耗は、一般に次の4つに分類されている。(1) 切削、(2) 疲労、(3) クラック、(4) 凝着。

さらに、粉体が水分を過剰に含んでいる場合、つまりスラリー状態の場合を考えると乾式の場合よりも、より細かい金属粉が生成される。

ところで、この現象を利用すると次のような方法で金属改質-粉体を調製することができる。すなわち、上述の磨耗現象を利用し、さらに粉体の摩砕と同時に生成された細かい金属粉の粉体表面上へのメカノケミカル付着を利用し、無機粉体表面の金属改質を試みた。

遠心回転型ボールミル中でボール群と粉体を湿式混合すると、ボールミル壁面、粉体などの系での衝突現象によって、メカノケミカル現象が生ずる。機械的エネルギーによるこの現象は、たとえばカオリン、二酸化チタン/金属ボール群によって生起する。いま仮に粉体が破砕あるいは粉砕(表面または体積粉砕)される場合、摩砕によって得られた活性表面を有する粉体には、摩耗によって得られたコロイド次元の金属微粉が物理的に吸着(あるいは付着)を起こす。その結果、粉体の表面は金属化される。

2. 不飽和ポリエステル樹脂塗膜の膨潤性について 大日本インキ化学工業(株) 高橋誠一

高分子の膨潤挙動は、高分子と溶剤との相互作用や高分子の耐溶剤性を評価する意味で、理論的にも工業的にも重要であり、興味ある問題である。

本実験は、橋かけ密度の一連に変化する5種類の不飽和ポリエステル樹脂につき、17種類の溶剤および2成分系溶剤に対する膨潤実験を行なった。そしてFloryの理論に基づき高分子-溶剤相互作用係数(μ_g)およびこれらの値を解析し樹脂の溶解性パラメーター(δ_p)を求め、Smallなどの計算値と対比し凝集エネルギー密度の限界を検討した。これにより、つぎの結論を得た。

(1) 高分子の膨潤性は μ_g 値で評価できる。不飽和ポリエステル樹脂塗膜の μ_g 値はエステル類(0.4~2.42)・ケトン類(0.44~2.73)・芳香族炭化水素類(0.65~2.5)・アルコール類(0.75~3.5)の範囲にあり、 μ_g 値の低いほど膨潤力が高い。

(2) δ_p 値は原則として樹脂と溶剤との対応極性から測定される。 δ_p は、極大容積膨潤度や極小高分子-溶剤相互作用係数および μ_g の直接作図法によるBristoro & Watson法などで求められるが、いずれも一長一短である。この際溶剤の選択が重要である。 δ_p 値はSmall等が提唱する分子構造に基因する分子索引恒数から求める計算値と相関性があり、対比された。

(3) 不飽和ポリエステル樹脂塗膜の δ_p 値は、樹脂の橋かけ密度の増大するほど低下するが、官能基濃度(マレイン酸含有量)が一定以上に高くなると橋かけ反応が不完全となり、樹脂構造にみだれが生じ、 δ_p は逆に増大する。

(4) 不飽和ポリエステル樹脂塗膜の構造は、極性のポリエステル部分と非極性のポリスチレン部分から構成される。そして極性部分はエステル系やケトン系溶剤に、非極性部分は芳香族炭化水素系溶剤に親和性が強い。したがってアセトン-ベンゾール二成分系溶剤は他の単独溶剤に比べて膨潤力が強く、極大膨潤度が大きく、高分子-溶剤相互作用係数のエントロピー項(μ_s)が小さい。この系は不飽和ポリエステル樹脂塗膜に対し最適溶剤として作用する。