表面設計基礎講座 (第VI講)

色材, 68 [7], 445-451 (1995)

化成処理

傍田 保*

1. はじめに

金属材に防錆性や潤滑性を付与するために、また、金属材の塗装の前処理として化成処理が実施される。適用される化成処理の種類は、適用素材、用途、要求される品質の他、経済性により選択される。本稿では特に塗装下地用途を中心として各種化成処理をとりあげる。それぞれの皮膜に要求される特性、皮膜機能を高める技術や多種の金属材を同時処理する技術などを概説する。また、自動車塗装用りん酸塩処理とアルミニウム食品缶塗装用ジルコニウム処理については、皮膜の構造解析や皮膜の改質効果についての最近の議論を紹介する。

塗装下地としての化成処理皮膜を設計するためには、皮膜と塗膜との界面密着性に留意する必要があるが、この界面密着力を簡便に評価する方法がなかった。そこで、筆者が考案した新しい皮膜/塗膜界面密着性評価方法を紹介する。また、本法により前掲の皮膜改質が皮膜/塗膜界面密着性に及ぼす影響を調べた結果を報告して私見を述べる。

2. 化成処理の種類

各種金属材に適用される化成処理の種類と目的を表-1に示す。

2.1 りん酸塩処理

1869年、G. Rossの発明になる鉄鋼のりん酸塩処理に始まり、自動車塗装のための最近のNi-Mn変性りん酸亜鉛皮膜処理などまで、対象素材、目的、処理方式に応じたりん酸塩処理技術の発展と、用途別に期待される

りん酸塩処理皮膜の機能開発がなされてきた^{1,2)}。りん酸塩処理の種類を表-2に示す。また、りん酸塩処理の基本的な反応は表-3に示すとおりである。

りん酸塩皮膜の塗装下地としての必須の要件は塗膜の密着性を向上させ、塗装後の耐食性が要求品質を満たす事である。耐食性品質の要求レベルが高くない場合には、処理コスト、作業性等で有利なりん酸鉄皮膜処理が採用される。一方、高耐食性が要求される場合は、りん酸亜鉛皮膜処理が採用される。

環境対応型の粉体塗装の下地処理としては、塗膜厚が40~80 μ と厚く塗膜の内部応力ヒズミが残るために、一般的には素地密着性の良い薄膜タイプのりん酸亜鉛皮膜が採用される。特に、ポリエチレン粉体塗装のように、塗膜形成のために被塗物が250°C以上に加熱される場合には、耐熱性を有するカルシウム変性のりん酸亜鉛皮膜処理が採用されている³⁾。

高度の塗装耐食性が要求され、かつ、車体設計に多種の素材が採用されている自動車塗装には、ニッケル、マンガンで変性されたりん酸亜鉛皮膜処理が採用されている。当該処理については、3項で詳述する。

自動車車体の軽量化を目的として、アルミニウム合金板が鋼板や亜鉛鋼板と共に、車体材料として採用されるようになった。この3種金属に対し、自動車塗装下地品質を満たす皮膜を形成する技術が開発され実用化されて

平成 7.3.29 受理
Chemical Conversion Coating
Tamotsu SOBATA

* 日本ペイント(株)表面処理事業部
大阪府寝屋川市池田中町 19-17 (〒572)

〔氏名〕 そばた たもつ
〔現職〕 日本ペイント(株)表面処理事業部
第1技術部 課長部員
〔趣味〕 園芸
〔経歴〕 昭和24年1月大阪府生まれ。
昭和46年3月大阪市立大学理学部卒。同年4月日本ペイント入社、入社以来現在まで金属表面処理分野の薬剤開発を主に担当。

表-1

金 属 材	化 成 処 理	目 的
鉄 鋼	りん酸塩処理 クロム酸塩処理 酸化鉄処理	塗装下地 塑性加工 防錆 耐摩耗
	りん酸塩処理 クロム酸塩処理 硫化物処理 塗布型処理	塗装下地 防錆
亜鉛	りん酸塩処理 クロム酸塩処理 硫化物処理 塗布型処理	塗装下地 防錆
アルミニウム	りん酸塩処理 クロム酸塩処理 ジルコニウム処理 有機無機複合処理 (塗布型)	塗装下地 塑性加工 防錆
マグネシウム	クロム酸塩処理 りん酸塩処理	塗装下地 防錆用
ステンレス	シュウ酸塩処理 塗布型処理	塑性加工 塗装下地

いる。前掲の Ni, Mn 変性りん酸亜鉛皮膜処理技術に、処理液中に濃化すると処理性を劣化させるアルミニウムイオンを沈澱化、系外に除去する技術を複合化させたものである^{4,5)}。

また筆者らは、アルミニウム合金よりも、軽量化効果の大きいマグネシウム合金に対し塗装下地として、クロメート皮膜と同等以上の高耐食性りん酸亜鉛皮膜を形成する技術、すなわち、マグネシウム合金の耐食性に阻害要因となるニッケルイオンを含まず、マンガン濃度を高めた Mn 変性りん酸亜鉛処理液を提案している⁶⁾。

2.2 クロム酸塩処理

クロム酸塩処理はアルミニウム材や亜鉛材に古くから採用されてきた。アルミニウム材のクロム酸塩処理はアルカリクロメート法と酸性クロメート法があり、品質的にも経済的にも有利な酸性クロメート法が広く採用されている⁷⁾。酸性クロメートの種類としては、クロミウムクロメートとりん酸クロメートがある。高度の耐食性が要求される場合はクロミニウムクロメートが採用され、高度の密着性が要求される場合や、クリアー塗装下地としてはりん酸クロメートが採用される。

酸性クロメート皮膜の構造を図-1 に、酸性クロメートの基本的な反応を表-3 に示す。

クロミニウムクロメート皮膜は生成時には親水性を示す

表-2

	皮膜組成	皮膜量
りん酸鉄	$\text{FePO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $r\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.3~0.9 g/m ²
りん酸亜鉛	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1~3 g/m ² 3~10 10~40
Ni, Mn 変性 りん酸亜鉛	$\text{Zn}_{3-x}(\text{Ni}, \text{Mn})_x 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1~3 g/m ²
Ca 変性 りん酸亜鉛	$\text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3~10 g/m ²
りん酸 マンガ	$\text{Mn}_3\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	10~40 g/m ²

が経時で疎水化する傾向が強いこと、130℃以上の加熱でクラックが発生する⁸⁾等の特性から塗装密着性が問題になる場合もある。りん酸クロム皮膜も経時で疎水化する傾向があるものの、塗装密着性は良好である。

りん酸クロム皮膜は皮膜中に6価クロムを含まないので食品缶用塗装下地剤として広く採用されてきた。しかし、処理液には6価クロムを含んでおり、環境適応性を考慮してノンクロムタイプの処理方法に代替され、今ではノンクロム処理が主流になっている。また、キャップ材用途のアルミニウムコイルでも、洗浄排水を出さない塗布型ノンクロム処理が採用されている。

亜鉛材、亜鉛メッキ鋼板のクロム酸塩処理の種類としては、反応型クロメート処理法と塗布型クロメート法がある。反応型クロメート皮膜の組成は表-3 に示す反応で形成される成分を主成分として、さらに素地から溶解した亜鉛の不溶化物 ZnCr_2O_7 が取り込まれる⁹⁾。

クロメート皮膜の塗装密着性にとって亜鉛素材表面に偏析したアルミニウムは阻害要因であり、素材表面設計、クロメート処理剤設計に留意を要する⁹⁾。

亜鉛材、亜鉛メッキ鋼板用クロメート皮膜の期待機能は、腐蝕環境にさらされる塗膜下で亜鉛素地の溶解を抑制することであり、腐蝕生成物を安定錆にすることにある。亜鉛材の腐蝕抑制には、緻密で非導電性の $\text{Zn}(\text{OH})_2$ を主成分とする安定錆が導電性の ZnO に変化するのを抑制するのが良いとされている¹⁰⁾。しかし、反応型クロメート皮膜による塗装密着性、塗装耐食性の向上には限界があり、後述の塗布型による有機無機複合クロメート皮膜が、そのニーズに応えている。

表-3

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
リン酸亜鉛	鉄鋼	$\text{Fe} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2$	$3\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4$ $2\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2 + 1/20_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $4\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{FePO}_4 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
	亜鉛	$\text{Zn} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2$	$3\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2 + 1/20_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
変性リン酸亜鉛	鉄鋼	$\text{Fe} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2$	$2\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Zn}_2\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4$ $2\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{Ni}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Zn}_2\text{Ni}(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2 + 1/20_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $4\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{FePO}_4 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
	亜鉛	$\text{Zn} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2$	$2\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Zn}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2 + 1/20_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
リン酸マンガン	鉄鋼	$\text{Fe} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2$	$5\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Mn}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 + 6\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2 + 1/20_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
リン酸鉄	鉄鋼	$\text{Fe} + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2$	$3\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \rightarrow \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2 + 1/20_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
		$2\text{Fe} + 4\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 4\text{NaOH}$	$2\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{NaOH} + 1/20_2 \rightarrow 2\text{FePO}_4 + 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ $2\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 6\text{NaOH} + 1/20_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	
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	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$	$3/2\text{H}_2 + \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 2\text{OH}^-$ $2\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot \text{Cr}(\text{OH}) \cdot \text{CrO}_4 + 2\text{OH}^-$	$3/2\text{H}_2 + \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 2\text{OH}^-$
リン酸クロム	アルミ	$\text{Al} + 3\text{HF} \rightarrow \text{AlF}_3 + 3/2\text{H}_2$	$3/2\text{H}_2 + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{CrPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{AlF}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlO}(\text{OH}) + 3\text{HF}$ $2\text{AlO}(\text{OH}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$3/2\text{H}_2 + \text{CrO}_3 \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3$
リン酸ジルコニウム	アルミ	$\text{Al} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{AlPO}_4 + 3/2\text{H}_2$	$\text{AlPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{ZrF}_6 \rightarrow \text{ZrFPO}_4 + \text{AlF}_3 + 2\text{NH}_4\text{F}$	

2.3 ジルコニウム処理

アルミニウム材のノンクロム処理材としてジルコニウム処理が実用化されている。チタン系処理も報告されているが^{11, 12)}、主流はジルコニウム系処理である。N. J. Newhard は、りん酸を含まないジルコニウム系処理について皮膜の構造を図-2 のように推定している¹³⁾。塗装密着性、塗装耐食性で良好な品質を示すりん酸ジルコ

ニウム処理について表-3 に示すような皮膜形成反応が推定されている。りん酸ジルコニウム皮膜の品質改良技術については3項で詳述する。

2.4 塗布型処理

化成処理は、化学反応により金属材表面に変換皮膜を形成する方法であるが、反応で副生するスラッジ、有害重金属を含む洗浄排水の問題等を解消するために、金属

図-1 クロメート皮膜の構造

- (a) クロム酸クロメート
(b) リン酸クロメート

材に処理剤を塗布し、水洗することなく乾燥し皮膜形成する塗布型処理方法が採用されるようになり、今では、塗布型処理も広義に化成処理に含まれている。

塗布型処理剤は、金属材に化学的に密着した皮膜を形成し、また、処理後のリンスを不要とする配合設計がなされている。また、皮膜に高度の耐食性や密着性を、あるいは特殊機能を付与するために処理剤の設計がなされてきた。

亜鉛材、亜鉛メッキ鋼板、ステンレス鋼材には主として塗布型クロメート処理が採用されている。例えば、部分還元クロム酸水溶液に、 SiO_2 やポリアクリルヒドロキシアミド¹⁵⁾、アクリルエマルジョン¹⁶⁾、アクリル系マイクロゲルエマルジョン¹⁷⁾などの水溶性有機樹脂を配合し、皮膜の可とう性を改善した有機無機複合型クロメート処理液が実用化されている¹⁸⁾。また、自動車防錆鋼板のように、下層にクロメート皮膜、上層に有機複合シリケート皮膜の複層構造皮膜を形成する処理方法も実施されている¹⁹⁾。窪田らは、有機無機複合被覆鋼板におけるシリカの防食機構について、亜鉛の腐蝕時に緻密で安定な腐蝕生成物（塩基性炭酸亜鉛）を形成するのにシリカが寄与すると報告している²⁰⁾。

アルミニウム材用塗布型ノンクロム処理については、畑中らがポリアクリル酸—ジルコニウム系の皮膜について皮膜の生成機構やりん酸クロム皮膜に対比して加工後密着性、耐食性の優位性を報告している²¹⁾。

図-2 ノンクロムジルコン系化成皮膜の構造（ PO_4 フリー）

また、アルミニウムコイル表面に特殊機能を付与する塗布型処理剤の例をあげれば、熱交換器用のアルミニウムフィン用親水化処理剤として、アルカリ金属シリケート、アミノアルコールおよび水溶性樹脂を含有する無臭性の親水化処理剤が特許公告されている²²⁾。

3. 皮膜改質技術と最近の議論

3.1 Ni-Mn 変性りん酸亜鉛皮膜処理技術

自動車車体の高防錆ニーズに応えるために、前処理、塗装の各方面からの技術開発、改良がなされてきた。自動車の下塗り塗装では高防錆のカチオン型電着塗装が採用された。当該塗装方法によると、被処理物界面は pH 12 以上の熱アルカリにさらされる²³⁾ために、下地被膜機能として耐アルカリ性が要求される。また、自動車用素材では、高防錆の各種亜鉛メッキ鋼板が採用されるなかで、鋼板では問題にならなかった塗膜の耐水二次密着性の改善が、下地被膜に要請された。このようなニーズに応えるべく開発され、実用化されているのが Ni-Mn 変性りん酸亜鉛皮膜処理である。当該処理では鉄系素材には Phosphophyllite を亜鉛系、アルミニウム系素材には β -Hopeite をそれぞれに耐アルカリ性皮膜を形成して、自動車塗膜の品質設計の向上に役立っている。

渡辺らは、りん酸亜鉛処理液成分の Ni イオンが結晶の微粒化作用を有し、鋼板のアノード腐蝕抵抗性を高めると報告している²⁴⁾。島倉は、処理液成分の Ni イオンがりん酸亜鉛処理時の鋼板の自然電極電位を貴方向にシフトさせる効果に着目し、Ni イオンを含まないりん酸亜鉛処理液で、処理液浸漬時の鋼板の電位を貴方向に制御することにより、Ni イオンを含まないりん酸亜鉛処理液と同様に、微粒化した結晶性皮膜でアノード腐蝕抵抗性の高い皮膜を得る方法を報告している²⁵⁾。

図-3 Chemical stability of each zinc phosphate crystal without Mn composition in alkaline region (26)

● : Phosphophyllite on cold rolled steel
○ : Hopeite on galvanized steel

佐藤らは、Mnにより、りん酸亜鉛皮膜の耐アルカリ性を改質できることを報告している。Hopeite結晶を主成分とする皮膜が、Phosphophylliteを主成分とする皮膜に比べて耐アルカリ性に劣ること²⁶⁾、Mnで変成されたHopeiteは改質され、Phosphophyllite並の耐アルカリ性を示すようになることを報告している^{27,28)}。また、電子スピン共鳴法 (ESR)、レーザーラマン分光法、拡張 X 線構造 (EXAFS) 等の構造解析手法により Mn 変性りん酸亜鉛皮膜の結晶構造²⁸⁾を報告している。

Mn 変性りん酸亜鉛皮膜による亜鉛メッキ鋼板の耐水二次密着性向上効果について、吉岡らは、結晶水の脱水復水に着目し、皮膜中の Ni, Mn 含有率の高い皮膜は二水塩から四水塩への復水変化が遅く (皮膜の体積変化、構造変化) 耐水二次密着性が良好となると推定している²⁹⁾。

一方、前田は前掲の復水説よりも、Van, Ooi らの説³⁰⁾を支持し、亜鉛メッキ鋼板の耐水二次密着性の劣化を塗膜下で塩基性の $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が生成すること、すなわち、塩基性塗膜との酸塩基作用が失われる結果密着欠損が発生するとしている³¹⁾。

筆者は、Ni, Mn がりん酸亜鉛皮膜を改質しカチオン型電着塗膜との界面密着力を高めること、また、耐水

図-4 Chemical stability of each Mn-modified zinc phosphate crystal in alkaline solution (28)

二次密着性に劣る Hopeite 皮膜でも Cr リンスにより皮膜/塗膜界面密着力が著しく向上することを確認した。詳細を 4 項で報告する。

3.2 V, Ce 変性りん酸ジルコニウム処理技術

アルミニウム製缶のノンクロム塗装下地として、りん酸ジルコニウム皮膜はりん酸クロム皮膜に十分代替できる塗装密着性品質を有していた。しかし、近年の缶形状の複雑化と塗装缶の深絞り加工がなされるに及んでは、りん酸クロム皮膜並の密着性レベルの向上が求められ、また、処理液の経時による組成変動で生成皮膜の密着性品質の劣化が問題になっていた。V, Ce 変性りん酸ジルコニウム処理技術はかかるニーズに応えるものとして開発された。

熊谷らは、ジルコニウム皮膜とエポキシフェノール系塗膜との密着機構を高分子鎖の官能基とジルコニウム、りん酸ジルコニウム化合物との相互作用や、触媒作用の存在で説明している。更に、処理液中にアルミニウムイオンが蓄積すると AL 含有率の高い皮膜が生成し塗装密着性を劣化させると報告している³²⁾。

池田らは、ジルコニウム処理液に V (バナジウムイオン) を配合することにより、塗装密着性の高い皮膜を形成できること、当該皮膜の XPS 分析により皮膜中の V の存在、皮膜表層のアルミニウム化合物の減少を確認している³³⁾。ジルコニウム皮膜の密着性向上には、アルミニウム化合物のような塩基性でなく、V や Ce³⁴⁾等の多価金属のような酸性サイドの化合物からなる皮膜が有効であるとしている。

筆者は、Ce がりん酸ジルコニウム皮膜を改質しエポ

試験方法

- ハクリ液 塩化メチレン／フェノール系
 供試塗板 ウエザオサイズ（7×15）
 塗布方法 バークォーター #60 使用
- ① 塗板にハクリ液を塗布し、タイムカウントする。
 - ② ハクリ開始時間を記録する。 [B]
 - ③ 塗板のハクリ終了時間を記録する。 [A]
- ハクリ所要時間

$$\text{塗膜ハクリ抵抗性} = [A] - [B]$$

図-5 塗膜ハクリ抵抗性試験

図-6 りん酸亜鉛皮膜処理鋼板のカチオン電着塗装系で塗膜ハクリ抵抗性と耐水二次密着性が相関する。

キシフェノール系塗膜との界面密着力を高めることを確認した。詳細を4項で報告する。

4. 新しい皮膜／塗膜界面密着性評価技術

金属材の塗膜密着性、塗装後耐食性は皮膜／塗膜界面密着性に影響され、時に支配要因になっている場合も少なくない。皮膜／塗膜界面密着力を短時間で簡便に測定する方法を確立できれば、化成皮膜の各種機能設計に極めて有用である。筆者は塗膜のハクリ剤を利用する塗膜ハクリ抵抗性試験を考案し、塗膜ハクリ抵抗性が皮膜／塗膜界面密着力の代用特数値になることを確認した。

図-7 食缶用アルミニウム塗装板の塗膜ピール強度と塗膜ハクリ抵抗性が相関する。

4.1 塗膜ハクリ抵抗性試験

塗膜ハクリ剤として市販の塩化メチレン／フェノール系ハクリ剤を使用し、図-5のように供試塗板にハクリ剤を塗布したのち、ハクリ所要時間を求める。筆者は、本試験による塗膜のハクリ機構について下記3点より、塗膜内部に塩化メチレンが浸透して、皮膜／塗膜界面に達して始めて塗膜の膨潤力が実質的に皮膜／塗膜界面に作用し塗膜をハクリさせると推定している。①塗膜厚は、ハクリ開始時間 [B] を長くするが、ハクリ所要時間 [A] - [B] の変化は小さい。②塗膜に線傷をいれても、ハクリ開始部位が特定されず、ハクリ所要時間に及ぼす影響も小さい。③塗膜ハクリ抵抗性試験後の皮膜（自動車用りん酸亜鉛皮膜）を電子顕微鏡で観察しても、皮膜結晶にダメージを認めない。

4.2 評価事例と考察

本法で、食缶用アルミニウム塗装板の塗膜ピール強度と塗膜ハクリ抵抗性、および自動車塗装鋼板の耐水二次密着性と塗膜ハクリ抵抗性が相関する事を確認した。また、素材がプラスチックであるが、塗膜ハクリ抵抗性試験の評価事例として、ポリプロピレン製バンパー塗膜のピール強度と塗膜ハクリ抵抗性の相関データを示した。

食缶用アルミニウム塗装板の事例ではセリウムで変成したリン酸ジルコニウム皮膜が、塗膜密着性を向上させているが、リン酸クロム皮膜の密着性レベルには至っていないことがわかる。自動車用りん酸亜鉛処理鋼板（合金化溶融亜鉛メッキ鋼板）の事例では Ni, Mn による皮膜の改質により、また、Cr リンスにより皮膜／塗膜界面密着力を高め、塗膜の耐水二次密着性を向上させたといえる。本試験結果と、Cr リンスすると復水傾向を

図-8 ポリプロピレン製バンパー塗膜のピール強度と塗膜ハクリ抵抗性が相關する。

示す Hopeite でも良好な耐水二次密着性を示す等の知見をあわせ考慮すると、亜鉛メッキ鋼板の耐水二次密着性の制御には、復水による体積変化を制御するよりも皮膜／塗膜界面密着力強化の方が有効である。

5. おわりに

化成処理の目的は次工程の目的を達成するために、最適機能を有する化成処理皮膜を適用素材表面に形成することである。それゆえ適用素材や次工程の仕様変更の度に、化成処理の適合性が検討され、しばしば仕様の変更が必要となる。化成処理の技術開発は、そうしたニーズに応えることで進められてきたといえる。今、社会的ニーズから、より環境に優しい材料と方法からなる化成処理方法が求められているし、より省資源、省工程を可能とする化成処理技術が求められている。そうしたニーズに応える塗装下地皮膜の設計には、皮膜と塗膜との界面密着力が現行皮膜に比べて十分なものかを判断する必要がある。筆者が提案する新しい皮膜／塗膜界面密着性評価方法がその一助となれば幸いである。

引用文献

1) 森谷忠吾：塗装工学, 15, 18 (1980)

- 2) 松島安信：実務表面技術, 35, 2 (1988)
- 3) 後藤一生：塗装工学, 15, 357 (1980)
- 4) M. A. Kuehner : SAE 740099 (1974)
- 5) 特開平3-191071号
- 6) 特開平6-330341号
- 7) 安原清忠：軽金属, 40, 753 (1990)
- 8) 金子秀昭：実務表面技術, 35, 283 (1988)
- 9) 前田重義：塗装工学, 20, 277 (1985)
- 10) 岡 襄二, 高杉政志, 山本一雄：鉄と鋼, 63, A 57 (1982)
- 11) 藤本 健, 木山晃男：アルミニウム研究会誌, 10, 56 (1981)
- 12) 藤本 健, 木山晃男, 金井富義, 岩井一郎：アルミニウム研究会誌, 10, 58 (1981)
- 13) N. J. Newhard, JR. : Meet. Corros control (USA), 225 (1978)
- 14) USP 674015 (特公昭56-33468号)
- 15) 中澤真人, 米野 實：鉄と鋼, 77, 414 (1991)
- 16) 武津博文, 和泉圭二, 内田幸夫：材料とプロセス, 4, 610 (1991)
- 17) 伊東威安, 吉田佑一：材料とプロセス, 4, 626 (1991)
- 18) 加藤忠一：表面技術, 45, 1226 (1994)
- 19) 塩田俊明：色材, 67, 659 (1994)
- 20) 窪田隆広, 山下正明：鉄と鋼, 81, 76 (1995)
- 21) 畑中孝一, 福井正信, 向井良和, 豊瀬喜久郎：軽金属, 40, 298 (1990)
- 22) 特公平 5-88870号
- 23) 前田重義, 浅井恒敏, 岡田秀弥：防食技術, 31, 268 (1982)
- 24) 渡辺ともみ, 石田 裕：金属表面技術, 39, 683 (1988)
- 25) 島倉俊明：TECHNO COSMOS, 2, 30 (1992)
- 26) 佐藤 登, 南 達郎, 河野博文：金属表面技術, 38, 571 (1987)
- 27) 佐藤 登：金属表面技術, 37, 758 (1986)
- 28) 佐藤 登：表面技術, 45, 259 (1994)
- 29) 吉岡克昭, 吉田佑一, 渡辺ともみ：鉄と鋼, 72, 1125 (1986)
- 30) J. Van Ooij, et al. : Surf. Interf. Anal., 17, 403 (1991)
- 31) 前田重義：Zairyo-to-Kankyo, 43, 448 (1994)
- 32) 熊谷正夫, 池田 哲：金属表面技術, 38, 564 (1987)
- 33) 池田 哲, 目黒重行：近畿アルミニウム表面処理研究会誌 NO 143, 1 (1990)
- 34) 特公平 6-11915号