塗膜・金属界面腐食と表面処理の役割

前 田 重 義*

*日本パーカライジング株式会社総合技術研究所

Interfacial Corrosion of Painted Steels and the Role of Metal Finishing

Shigeyoshi Maeda*

*Central Research Labs., Nihon Parkerizing Co. Ltd.

The mechanism of the interfacial corrosion of painted steel sheets and the role of phosphate conversion and zinc coatings on paint performance were reviewed. XPS and EPMA analyses were successfully used to analyze the failed interfaces. The paint delamination process changes depending on the pretreatment and corrosion conditions. In the wet atmosphere such as salt spray test (SST), the delamination of the phosphated steel occurs cathodically by corrosion-induced alkaline attack on the resins and phosphate films. Accordingly, the alkaline resistance of the phosphate films is of prime importance for improving paint performance. On the galvanized steel, however, anodic dissolution of zinc accelerates the paint creep back by forming a new corrosion cell between one anode and two cathodes which are localized at the scribe and the leading edge of delamination, respectively. On the other hand, in the cyclic corrosion test, anodic mining of galvanized steel is suppressed by a lack in water during drying and a reduction in potential difference of Zn/Fe due to higher temperature compared to the SST, resulting in a low corrosion rate. The effect of the minor elements such as Al and Pb present in zinc layer on the bond durability of the epoxy-bonded galvanized steel has been also discussed.

Key words : paint performance, interfacial corrosion, galvanized steel, phosphate film, corrosion test, grain boundary corrosion

1. はじめに

樹脂で塗装または接着された金属材料の耐食性や接着耐久性についてこれまで多くの研究がある。最近ではXPSなどの表面解析機器の普及で、剝離界面に関する情報が得られるようになり、接着面の劣化機構に関する考察が可能となってきた。ここでは腐食環境下での樹脂・金属の界面変化（腐食）に着目し、それに対する下地のめっき層並びに化成皮膜の役割について述べる。

2. 塗膜下腐食の特徴

塗装した鋼板にスクラッチ傷をいれ塩水噴霧や塩水浸漬環境におくと、スクラッチ部に赤錆が生じ、その周辺部に塗膜ふくれ（Cathodic delamination）が発生する。一方30℃前後で、湿度65～90%の環境におくと、スクラッチ部から塗膜健全部の方向に進行する多数の糸

状の腐食（Filiform corrosion）が発生する。また塩水噴霧-湿潤-乾燥のサイクル条件下におくと、糸状腐食がより集まって大きくなったコブ状の腐食（Scab corrosion）となる。糸状腐食に関してはその特異な腐食状態のために以前から関心が高く多くの研究がある¹⁾。

塗膜（樹脂）による防食機能が水分や酸素あるいは溶解質などの金属面への浸透を防止する作用にあるのはいうまでもないが、自由表面の腐食と異なるのは塗膜の存在によって腐食生成物の移動や拡散が妨げられる結果、局部アノードと局部カソードが分離された状態となり、いわゆるマクロ腐食の形態をとることである。この場合カソードでは酸素還元（ $O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$ ）の結果pHが上がり、一方アノードでは金属イオンによる加水分解（ $Fe^{2+} + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+$ ）でpHが低下する。通常樹脂はアルカリに弱いので、剝離はカソード面で起こることが多い（但し後述するように腐食環境と下地皮膜によって変化する）。Kruger と Ritter

* 〒254 平塚市大神2784 (2784, Ohgami, Hiratuska)

図1 塩水浸漬における塗膜下でのマクロセルの形成とアノード、カソードの短絡を示す模式図⁸⁾

は^{2),3)}, 塗装金属板に裏から小さな孔を開け、微小 pH メータを差し込むという方法で、塩水浸漬の場合にカソード部の pH が 13.5 という高い値に上昇することを示し、同時にエリブソメーターにより塗膜下で酸化膜(腐食生成物)が厚くなることを明らかにした。これらの結果から塗膜下の界面変化を図1のように考えた³⁾。すなわち OH^- イオンの生成するカソードでは電気的中性条件から Na^+ イオンが拡散濃縮し、 Fe^{2+} (または H^+ イオン)の生成するアノードには Cl^- イオンが濃縮する。従って Cl^- や Na^+ を EPMA (電子線プローブマイクロアナリシス) や XPS (X線光電子分光) などによって検出することでアノード、カソードの場所を特定することができる。このことはさらに後で述べる。

最近 Nguyen らはマイクロイオンメーター (先端径 $10\mu m$) を用いて、塩水浸漬された塗装鋼板 (アルキッド樹脂) の塗膜下の Cl^- イオン濃度を測定し、 Cl^- イオンが塗膜下界面を水平に移動 (拡散) し、腐食によって発生したブリストアや人工的に作製した塗膜欠陥にバルクの数倍の濃度に濃縮することを示している⁴⁾。

3. 樹脂の極性基の界面濃縮とアルカリ劣化

界面が強いアルカリ性になると塗膜の分解が起こり、剝離の原因となることが推定される。剝離界面の XPS による解析が Dickie らを中心とする Ford のグループで精力的に行われた^{5)~8)}。図2は塩水浸漬したエポキシエステル樹脂塗装板をカソード剝離 (塗膜剝離のシ

ミレーションとして塗装板を Zn などの電位的に卑な金属とカップルするか、または外部回路で強制的に陰極とし剝離する方法) した時の剝離面 (塗膜側) を XPS で測定した結果である⁷⁾。C 1s のピークから剝離面 (実線) では 286~287 eV の肩 (エーテル結合) が減少し、289 eV のピーク (エステルカルボニル) が高くなっていることが分かる。また O 1s のピークは3つのピーク、すなわち (1) カルボキシル基 (531.8 eV), (2) 劣化前の塗膜成分のエーテルとエステルの結合 (533.8 eV)

点線: 剝離前の塗膜面, 実線: 剝離後の塗膜面,

図2 エポキシエステル塗膜のカソード剝離面の C 1s 及び O 1s スペクトル⁷⁾

図3 エポキシエステル塗膜／鋼をカソード剥離した塗膜側界面の COO^- 基濃度(Agでラベル)のXPS脱出角度依存性(深さ方向の変化)⁵⁾

および(3)吸着水(536.4 eV)が同定される。カルボキシル基の存在はエステルのけん化(加水分解)を示している。水洗するとカルボキシル基のピークは消失することから、水可溶の低分子量のものに成っていることが分かる。図3は水洗前のカルボキシル基の深さ方向の濃度変化をXPSの脱出角度変化法で調べた結果である⁵⁾。この際、 RCOO^- を感度よく測定するために剥離塗膜面を AgNO_3 水溶液で処理し、カルボキシル基と反応したAg量を測定している(ラベル化法)。角度変化法は皮膜を損傷することなく深さ方向を解析する方法として優れており、ポリマーの皮膜解析によく用いられる。低い角度でAg/Cの値(すなわち RCOO^- の相対濃度)が高いのは、塗膜の外側ほど(従って金属と接していた面に)エステルの加水分解によって生成したカルボキシル基が濃縮していた(加水分解が進んでいる)ことを示す。同様にXPSによる解析でエポキシフェノール樹脂⁹⁾やエポキシポリアミド¹⁰⁾でもエステル結合やアミド結合のアルカリ分解で生成したカルボキシル基の界面濃縮が報告されている。カルボキシル基の生成は例えばエポキシポリアミドの場合は以下のような分解で生成する¹⁰⁾。

図4はエポキシアミン樹脂の空気飽和塩水中でのカソード剥離面(金属側)のC 1s及びO 1sのスペクトルであるが、カルボキシル基、エーテル基のほかに CO_3^- に起因するピークが認められる⁷⁾。これらのことからHammondらは尿素結合やウレタン結合がアルカリで分解し、最終的に低級のアミン化合物やアルコール

図4 エポキシアミン塗膜をカソード剥離した時の鋼板表面のC 1sとO 1sスペクトル⁷⁾

と炭酸塩(または重炭酸塩)が生成するものと解釈した^{5)~7)}。例えば尿素結合の場合

ただし炭酸塩は空気中の炭酸ガスがカソード部(アルカリ生成)で吸収されても生成するので注意が必要である。Hornerらはエポキシポリアミド塗膜のカソード剥離面のXPSの測定で炭酸塩の生成を認め、空気中の炭酸ガスの吸収によるものとした¹⁰⁾。

4. リン酸塩皮膜の役割と結晶構造の影響

自動車ボディや家電製品では塗装下地としてリン酸塩化成処理が行われる。この化成皮膜は $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Hopeite)または $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Phosphophyllite)の結晶皮膜で、塗料密着性に優れ、かつ酸素や水、電解質などを金属面から遮断して防食効果を高めるものである。結晶のSEM(走査型電子顕微鏡)像を図5に示した。リン酸塩結晶は両性物質で強酸、強アルカリ性の溶液に溶解するが、上述のように塗膜下腐食ではカソード(アルカリ性となる)とアノード部(酸性となる)のマクロセルが形成されるので皮膜の化学的性質が重要になる¹¹⁾。リン酸塩皮膜を有する塗装鋼板(スクラッチあり)の塩水浸漬での腐食状態をSIMS(二次イオン質量分析)でラインスキャンして調べた結果によると、塗膜剥離部ではリン酸塩結晶皮膜はなく(系外に溶出)、剥離先端部分にはNaが濃縮し、カソード剥

図5 リン酸塩結晶のSEM像(左:ホパイト, 右:フォスホフィライト)($\times 1000$)

図6 塩水噴霧試験後の塗膜剥離面(下地鋼板側)の各元素のラインスキャン¹²⁾

離を示していた(図6)¹²⁾。

自動車のプライマー塗装にはカチオン電着が行われているが、このとき界面はpH 12程度の高いアルカリ性になり、電着塗装時にアルカリエッチングを受けることが知られている¹³⁾。従ってリン酸塩皮膜の耐アルカリ性は塗装後の耐水二次密着性や塗装耐食性にとって第一義的に重要な性質となる^{11), 13), 14)}。

この耐アルカリ性は Hopeite 皮膜より Phosphophyllite 皮膜が優れていることから、従来のスプレーによる皮膜形成から Phosphophyllite 型皮膜が形成されやすいディップ法への変換が行われている¹⁵⁾。Zn めっき鋼板では原理的に Hopeite しか形成しないため Phosphophyllite 型の皮膜を得るため Fe-Zn 系の電気合金めっきが開発され、さらに化成処理性と亜鉛の防食効果を両立させる目的で表層に鉄リッチな皮膜を有し、下層は Zn リッチの二層めっき鋼板が自動車ボディ用に実用化された(最近では溶融亜鉛めっき後に薄く Fe を電気めっきした二層めっき鋼板も実用化されている)。

図7 電気亜鉛めっき鋼板上のリン酸塩皮膜の耐アルカリ性に及ぼす Mn, Ni の効果(10% トリエタノールアミン, pH 12)¹⁶⁾

一方処理浴組成の面からは Mn や Ni イオンの添加によって皮膜の耐アルカリ性を向上させ、耐水二次密着性の改善が図られた。図7は Mn または Ni 添加浴から生成した電気亜鉛めっき鋼板表面のリン酸塩皮膜の耐アルカリ性である¹⁶⁾。

ところで Phosphophyllite 皮膜や Mn イオン添加浴から生成したリン酸塩皮膜は、吸水による結晶の復水現象(リン酸塩結晶は塗膜焼付の加熱で結晶水が飛び2水和物となるが、これが温水浸漬の吸水で元の4水和物に戻る現象)が起こり難い特性があり、これによる体積変化が耐水密着性の劣化に影響するとの考えもある¹⁷⁾。しかし復水が起こる場合でもクロメート後処理で、表層に蓄積している Hopeite 結晶(アルカリ溶解性大)を除くと耐水密着性が向上する事実¹⁸⁾や Hopeite であっても特定の優先結晶方位のものを形成させる((020) 面に

食性の試験法による結果の違いを表1に示した²⁸⁾。この現象についてはこれまで多くの研究があるが、ShastryとTownsendは腐食状態をEPMAで解析し、剝離面とClイオンの濃縮がどこであるかを明らかにすることによって、その腐食状態を調べ、試験法と材料による違いを図9のような模式図で説明している²⁸⁾。すなわちSSTでは冷延鋼板はこれまでいわれていたようにカソード剝離（リン酸塩皮膜のアルカリ溶解支配）であるが（図9a）、Znめっき鋼板の剝離の主原因はZnのアノード溶解（anodic mining）である（図9b）。但し剝離最先端にCl⁻がないことから、ここに第2のカソード（剝離の二次的原因）が生成し、この両方の作用で剝離速度が加速されるため、剝離が鋼板より急速に起こる。一方CCTでは乾燥状態の時に塗膜面の水分が蒸発するが、鍍層には水分が残っているため、冷延鋼板、亜鉛めっきとも鍍層の堆積した傷部がカソード、塗膜ふくれ先端がアノードとなって剝離が起こる。この場合腐

食速度は冷延鋼板ではリン酸塩皮膜の酸溶解（図9c）に、亜鉛めっきではZnのアノード溶解に支配されるが（図9d）、塗膜への凝縮水分の不足によりカソード反応が抑制され、かつ温度上昇によってZn/Feの電位差が小さくなる結果、亜鉛のアノード溶解速度（従って塗膜剝離）も低下する²⁸⁾。林らによると塗装亜鉛めっきでは酸素濃淡電池の条件の下で起こるZnのアノード溶解速度が塗膜剝離を支配するという²⁹⁾。

7. 接着劣化における剝離界面とめっき成分

自動車の構造接着では化成処理前に接着剤を塗布し加熱硬化させるため、めっき面に直接樹脂が接することになる。Dickieらにはエポキシ・ジシアンジアミド接着剤を用いて接着した亜鉛めっき鋼板のCCT後の剝離面（界面破壊と凝集破壊が共存するが、その界面剝離の部分）をXPSで調べ、表2、図10に示す結果を得た。すなわち剝離の両面（塗膜面とめっき面側）にZnCl₂が存在するが、Naは検出されない。これは界面剝離面がアノード領域であること（すなわちZnのアノード溶解が剝離の原因）を示す³⁰⁾。Dickieらは更に微小領域XPSによって剝離面のマップを測定しているが、無荷重の状態でサイクル腐食試験に供した試料は、その界面剝離の部分には全面にZnCl₂が存在していたが、一方せん断荷重の掛かったままの状態では腐食環境におかれた試料（暴露後にせん断引張試験に供したものより数倍早く劣化する）では、その界面剝離の部分にカソード領域（生成したNa⁺と大気中のCO₂ガスとの反応でNa₂CO₃が生成）が混在してくる^{31), 32)}。このことから負荷されたずり応力で接着界面が開き酸素の侵入が起こりやすくなってカソード領域が広がり、その結果腐食が促進されると結論している³²⁾。

熔融亜鉛めっきではAl、Pb、Si、Mgなどの元素が表面や粒界に偏析している（Alはめっき密着性向上のための添加元素。Pb、Si、Mgは不純物）。筆者らはエポキシ樹脂接着剤で接合された熔融亜鉛めっき鋼板を腐食環境に置いたときの接着耐久性がAlとPbの表面偏析に支配されること、その原因は接着界面の亜鉛の粒界腐

表2 接着剤（バルク）、めっき表面および剝離界面の原子濃度³⁰⁾

試料	%C	%O	%N	%Si	%Zn	%Cl	%other
亜鉛めっき面	72	23			3.6		1.6
エポキシ接着剤	59	23	1.6	14			2.0(Mg)
凝集破壊面	61	22	0.3	15		0.1	1.1(Mg)
界面破壊面							
接着剤側	71	17	0.2	8	2.3	1.7	
基板側	53	24	0.4	2.3	13	7.8	

図9 材料及び試験法の違いによる塗膜剝離機構²⁸⁾
a : SST 冷延鋼板, b : 同亜鉛めっき鋼板
c : CCT 冷延鋼板, d : 同亜鉛めっき鋼板

図10 エポキシ・ジシアングリアミド接着剤塗布亜鉛めっき鋼板の C 12p スペクトル³⁰⁾

食に起因することを明らかにした³³⁾。図 11 に製造法の異なる溶融亜鉛めっきの接着耐久性と剥離金属面の $[Al] \times [Pb]$ 濃度との関係を示す。剥離界面(めっき面側)に Pb と Al の濃縮したものほど接着耐久性が劣ることが分かる。また図 12 はこれらの成分が亜鉛の腐食を促進することを示すために行った実験で、Pb と Al の含有量を変えた亜鉛合金圧延板を作成し、湿気槽中(50°C, 98% R. H.)に4週間暴露した後に引張試験に供した結果である。Pb と Al の含有量が共に高い亜鉛板は経時後の伸びの低下が著しく、脆化していることが分かる。この時破面は図 13 に示すように粒界割れであった。ところで亜鉛ダイキャストにおいては Pb, Sn, In, Hg 及び Cd が粒界に偏析して、Zn の粒界腐食を促進すること^{34)~37)}、またこれには少量(0.02% 以上)の Al の存在が不可欠であることが知られている^{35), 37)}。

この Pb, Al などの表面偏析は亜鉛めっき後に行われる表面仕上げ法に依存する³³⁾。すなわち溶融亜鉛めっきは結晶方位の違いによって現れるスパンゲルと称する花模様があり、塗装性(外観や密着性)を阻害する。そこで塗装用にはめっき後に急冷して結晶を微細化する工程(ミニマムスパンゲル法)があり、これが表面偏析に大きく影響する。ミニマム化法には(1)めっき直後の溶融状態の亜鉛面に冷却水をスプレーする方法(2)窒素ガス雰囲気中で水蒸気を吹き付ける方法、あるいは(3)亜鉛の粉末を吹き付ける方法などがある。単なる水冷法では上記元素の表面偏析を抑制できないが、窒素ガス中の水蒸気吹き付けや亜鉛粉末吹き付けでは、この表面偏析が少ないため、接着耐久性のよい亜鉛めっき鋼板が得られる³³⁾。一方ミニマムスパンゲル材はまためっ

図11 エポキシ樹脂接着亜鉛めっき鋼板の接着剥離面の Al, Pb 濃度と剥離強度(温水浸漬7日後)³³⁾

図12 Al, Pb 含有量の異なる亜鉛延板の機械的性質(伸び)の変化(50°C, 98% R.H.に4週間暴露)³³⁾

き浴中の Pb を除くことによって簡単に製造できる。但しこの場合同じラインで結晶模様のある通常材(レギュラースパンゲル材)を製造できないため、Pb の代わりに粒界腐食に影響しない Sb を添加して花模様材を作り、必要に応じて水または亜鉛粉末をスプレーするなどの手段が行われる。

8. おわりに

塗膜下腐食における表面処理の役割並びに腐食環境の違いによる塗膜剥離機構の相違について最近の研究成果を紹介し、塗膜下腐食の改善に対する対策について見解を述べた。界面組成の解析には XPS が特に有効で、また腐食状態の解析には EPMA が活用された。

(1994年3月17日受理)

引用文献

- 1) 前田重義: 金属表面技術, 29, 388 (1978).

亜鉛層の断面

亜鉛の脆性破面

図13 剝離面のSEM像(左;断面, 右:破面)³³⁾

- 2) J. J. Ritter & J. Kruger : *Surf. Sci.*, **96**, 364 (1980).
- 3) J. J. Ritter & M. Rodriguez : *Corros. NACE*, **38**, 223 (1982).
- 4) T. Nguyen & C. Lin : *J. Adhesion*, **33**, 241 (1991).
- 5) J. S. Hammond, J. W. Holubka & R. A. Dickie : *J. Coat. Technol.*, **51** (655) 45(1979).
- 6) J. S. Hammond, J. W. Holubka, J. E. deVries & R. A. Dickie : *ibid.*, **52** (670) 63 (1980).
- 7) J. S. Hammond, J. W. Holubka, J. E. deVries & R. A. Dickie : *Corros. Sci.*, **21**, 239 (1981).
- 8) J. E. deVries, J. W. Holubka & R. A. Dickie : *End. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**, 256 (1985).
- 9) J. F. Watt, J. Adhesion : *ibid.*, **31**, 73 (1989).
- 10) M. R. Horner & F. J. Boerio : *J. Adhesion*, **32**, 141 (1990).
- 11) R. D. Wyvil : *Metal Finish.*, Feb., p.11 (1982).
- 12) J. E. de Vries, T. L. Riley, J. W. Holubka & R. A. Dickie : *Surf. Interf. Anal.*, **7**, 111(1985) .
- 13) 前田重義, 浅井恒敏, 岡田秀弥 : *防食技術*, **31**, 271 (1982).
- 14) D. D. Davidson, M. L. Stephens, L. E. Soleide & R. J. Shaffer : *Soc. Auto. Eng.*, Paper No. 862006 (1986).
- 15) T. Miyawaki, H. Okita, S. Umehara & M. Okabe : *Proc. Interfinish* 80, p.303 (1980).
- 16) C. K. Schoff : *J. Coat. Technol.*, **62**, 115 (1990).
- 17) 吉岡克昭, 吉田祐一 : *鉄と鋼*, **69**, S1175 (1983).
- 18) M. Yamamoto & S. Maeda : *Proc. 1st Asian Coating Forum*, p. 48, Chiba (1986).
- 19) 山下正明, 田尻泰久, 本間俊之, 小川正浩, 安谷屋武志, 原富啓 : *鉄と鋼*, **68**, S453 (1982).
- 20) W. J. van Ooij, A. Sabata & A. D. Appelhans : *Surf. Interf. Anal.*, **17**, 403 (1991).
- 21) P. Droniou : *Proc. GALVATEC' 92*, p. 241, Amsterdam (1992).
- 22) 岡 裏二, 高杉政志, 山本一雄 : *鉄と鋼*, **63**, A 57 (1982).
- 23) 安谷屋武志 : *材料技術*, **7**, 309 (1989).
- 24) W. J. van Ooij, A. Sabata, D. Loison, T. Jossic & J. C. Charbonnier : *J. Adhes. Sci. Technol.*, **3**, 79 (1989) .
- 25) J. V. Standish, G. W. Whelan & T. R. Roberts : *Soc. Auto. Engineer*, Paper No.831810 (1983).
- 26) 三木賢二, 下郡一利, 佐藤広士, 池田貢基, 野村伸吾, 寺田 誠, *鉄と鋼*, **72**, 202 (1986).
- 27) 黒川重男, 番 典二, 大和康二, 市田敏郎, *鉄と鋼*, **72**, 223 (1986).
- 28) C. R. Shastry & H. E. Townsend : *Corrosion*, **45**, 103 (1989).
- 29) 林 公隆 : *日本金属学会報*, **32**, 86 (1993).
- 30) R. A. Dickie, J. W. Holubka & J. E. de Vries : *J. Adhes. Sci. Technol.*, **4**, 57 (1990).
- 31) R. A. Dickie, M. A. DeBolt, L. P. Haack & J. W. Holubka : *Proc. 67th ACS Fall Meet.*, p.17 (1991).
- 32) L. P. Haack, M. A. DeBolt, S. L. Kaberline, J. E. deVries & R. A. Dickie : *Surf. Interf. Anal.*, **20**, 115 (1993).
- 33) S. Maeda, T. Asai, S. Fujii, A. Nomoto & Y. Nomura : *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2**, 271 (1988).
- 34) K. Lohberg : *Z. Metallkd.*, **33**, 213 (1941), **34**, 73 (1942); **41**, 56 (1943).
- 35) L. P. Devillers & P. Niessen : *Corros. Sci.*, **16**, 243 (1978).
- 36) E. C. Reichard & T. J. Lennox Jr. : *Corrosion*, **13**, 410 t (1957).
- 37) V. Ashworth, G. Googan & J. D. Scantlebury : *Br. Corros. J.*, **14**, 46 (1979).