技術解説

●複合塗装シリーズ (6/7)

下地皮膜の機能と塗装の役割

前田 重義*

Function of Substrate Pretreatment and Role of Organic Coating

Shigeyoshi Maeda

1. はじめに

現場施行を主とする鋼構造物の塗装では、化成皮膜のような塗装下地は困難なので、通常はプラスト処理が行われるだけである。しかし工場で塗装される自動車や家電製品あるいは缶材料など薄鋼板の分野では、メッキを含め各種の化成処理が塗装前処理として行われている。したがって前者では、たとえばエッチプライマーの上に異なる特性をもたせた塗料を重ね塗りし、その防食性は

もっぱら塗膜の性能に頼らざるを得ないが、後者では下地皮膜とのコンビネーションによって、より薄い塗膜でその目的を達成している。広義の複合皮膜は当然両者を包含するが、ここでは無機系下地処理と塗装という狭義の複合系を対象に、下地皮膜の機能と塗装（塗膜）の役割について述べる。

2. 塗膜下腐食の電気化学的分類

よく知られているように腐食は大気曝露（中性環境）では、 H_2O と O_2 とによって、また缶内腐食のような酸性環境では H^+ によって起こる。いずれの場合もアノード反応（鉄の溶解）とカソード反応（ O_2 または H^+ の還元）との電気化学的カップルによって進行する。この他に塗膜下で起こる重要なカソード反応に、鉄酸化膜の還元あるいは生成した錆層の還元がある。すなわち通常の薄鋼板は $100\text{\AA}$ 前後の酸化膜（ $\gamma\text{-Fe}_2O_3 + Fe_3O_4$ ）で覆われており^{1),2)}、プラスト処理した場合も、 $50\text{\AA}$ 程度の酸化膜が大気中ですぐに形成する。したがって直接塗装された場合は、塗膜は酸化膜の上に密着していることになる。後述するようにある条件下では、カソード反応として酸化膜の還元が起こり、これによって塗膜がはく離するケースがある（アンダーカッティング腐食）。また自動車ボデーや缶外面に発生する糸状腐食（フィリフォーム）は、酸素濃淡電池（通気差電池）を駆動力とするもので、塗膜または腐食生成物によって局部アノード（ O_2 濃度小）と局部カソード（ O_2 濃度大）とが隔てられたことによって起こる塗膜下腐食の一つである。図1にこれらの電気化学反応をまとめて Evans の分極図で示した。すなわちアノード反応はいずれも鉄の溶解反応で変わらないが、腐食環境（条件）によって、三つの違ったカソード反応が起こり得ることになる。塗膜に欠陥がなく、塗膜内に電解質成分が少ないとき（曝露初期）は、イオンの

図1 種々のカソード反応における Evans の分極図

* 新日本製鉄(株)基礎研究所 (〒 211 川崎市中原区井田1618)

Nippon Steel Corp. Fundamental Research Lab. (1618, Ida, Nakahara-ku, Kawasaki-shi 211)

拡散支配となり、塗膜の電気伝導性（塗膜抵抗）によって決まる図の i_r に相当する電流で腐食が進む。電解質濃度が高くなると、塗膜下腐食はカソード支配 (O_2 の拡散、還元および H^+ の還元) もしくは混合支配 (酸化膜還元) となる。

3. 塗膜の役割

塗膜の防食に対する効果は、(1) H_2O の遮断、(2) O_2 の遮断、(3) イオンの移動に対する抵抗の三つが主なものである。30年前に JEO Mayne が塗膜の透過性から求められる H_2O や O_2 の量は、裸鋼板の大気腐食量（実測値）から計算される H_2O や O_2 より多いこと（特に H_2O ）を示して以来、塗膜の防食性を主として(3)の作用におく考えが支配的になった⁸⁾。しかし最近では、 O_2 の透過性のデータが増えるに従い、 O_2 の透過量は腐食量から得られる O_2 量にほぼ匹敵し、一方塗膜を通しての Cl^- や SO_4^{2-} の浸透は無視し得るほどであることから、腐食は O_2 の拡散によって律速されるという考えが復活してきた⁴⁾。この際、塗装前に表面にすでに付着していた汚染物 (Cl^- や SO_4^{2-}) が、イオン性物質として電気抵抗の低下に寄与するという⁴⁾。最近の進歩した表面分析法（たとえばイオンマイクロアナライザー）によると、特別に表面に注意を払ってない通常の材料（水洗、乾燥程）度の表面には必ず少量の Na, Mg, K, Cl および S などが検出されることがわかっている。もちろん塗膜に疵やピンホールなどがあれば、外界からの浸入は容易である。一方、塗膜の水の透過速度から計算される水分量は、腐食に必要な量より著しく高く、従来から水分は腐食の必須要件ではあるが、腐食の律速過程（一番遅い反応）ではないと

というのが通念である⁸⁾。ところで塗膜の密着性に対する水分の影響は極めて顕著なものがあり、たとえば 100 % 相対湿度では、多くの塗料が数時間ないし数日で始めの強度の 1/2 から 1/10 にまで密着力が低下する⁹⁾。一例を図 2 に示した。しかし加熱すると密着力が回復し、かつ密着力の低下の早いものが必ずしも耐食性は悪くない⁹⁾。また腐食が起こらなければ、密着力の低下は下地金属の種類（ステンレス、アルミニウムおよび真ちゅう）によらない⁹⁾。すなわち H_2O は塗膜一下地界面に浸入して密着力の低下を律速するが、この透過速度自体が腐食速度を律速するものでないことがわかる。ただし水の透過性はフリーな塗膜（下地から離れたもの）で測定されるのが普通なので、下地に密着した塗膜にもそのまま適用できるかどうか、あるいはまたイオンの透過に対する塗膜

図2 各種塗料における接着力の経時変化と湿度の影響⁶⁾

の経時劣化の影響や、酸素透過性に対する顔料の効果など不明な点も多い。

図3は鋼板表面に発生した糸状腐食の例である。糸状

腐食は塗膜が薄いと特にしやすい(図では約5~7 μm)。糸状腐食は前述のように酸素濃淡電池(通気差電池)で進行するが、塗膜が薄い場合 H_2O は容易に透過し、腐

食は O_2 の拡散もしくは還元律速であると考えられる^{7),8)}。図4は糸状腐食と塗膜の酸素透過性との関係を示したもので、透過性の大きいものは糸状腐食が発生しやすいことを示している。同じく表1は、鋼板上の糸状腐食の実測値を、塗膜の水の透過量並びに酸素透過量とからそれぞれ得られた予想腐食量とを比較したものである。透過水分量から計算される腐食量は実測値に比べ、2桁大きい。透過酸素量から計算された腐食量は、実測値にほぼ匹敵していることがわかる⁸⁾。酸素濃淡電池が形成すると、局部アノードでは鉄イオンによる加水分解によってpHが1~2位まで下がり、これによってもまた溶解が加速される。また局部カソード(局部アノードの周辺)では、pH11以上のアルカリ性となり塗膜がはく離しやすくなる⁹⁾。

一方缶内腐食のような酸性媒質(炭酸飲料はクエン酸やリン酸が主成分である)中で起こる塗膜下腐食はアンダーカッティング腐食といわれるが、この場合塗膜はしばしば浮き上がってはく離する。缶内には溶存 O_2 はなく、 H^+ は容易に塗膜を透過するから、 H_2O が界面に到達すれば塗膜はもはや実質的に下地を保護し得なくなる。ただ裸の場合と異なり塗膜下では腐食生成物が素地から離れにくい。この腐食生成物の性質と行方がその後の腐食に影響する¹⁰⁾。たとえば鉄(または水酸化鉄)はクエン酸と錯塩を形成して溶解するので、錯塩形成の起こらないリン酸の溶液に浸せきされた場合に比べて、同一pHでもクエン酸の場合は塗膜下腐食(はく離)が激しく起こる。

4. 下地皮膜の機能

4-1 リン酸塩皮膜化成

薄鋼板(メッキ鋼板も含む)分野で現在最も広く行

図3 鋼板上の典型的な糸状腐食(実物大)
エポキシエステル系塗料焼付(膜厚5~7 μm)

図4 各種の塗膜における酸素透過速度と糸状腐食(Filiform Corrosion, F.C.C.)との関係⁸⁾

表1 O_2 および O_2 の透過速度から計算した腐食速度と実測腐食速度との比較

実 測 値				計 算 値	
幅 (cm)	高さ (cm)	速度 (cm/day)	腐食速度 (g/cm²·day)	$\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ からの計算値* (g/cm²·day)	P_{O_2} からの計算値* (g/cm²·day)
1.3×10^{-2}	6×10^{-4}	3.1×10^{-2}	7.54×10^{-4}	1040×10^{-4}	9.38×10^{-4}

* $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}} = 5.8 \times 10^{-7} \mu\text{m} \cdot \text{g} / \text{mm}^2 \cdot \text{min}$

** $\text{P}_{\text{O}_2} = 1.4 \times 10^{-8} \mu\text{m} \cdot \text{g} / \text{mm}^2 \cdot \text{min}$

Hopeite($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
($\times 500$)

Phosphophillite($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
($\times 1000$)

図5 代表的なリン酸亜鉛結晶の状態

われている下地処理は、リン酸塩処理とクロメート処理である。またリン酸塩処理後、クロメートシーリングを行う場合も多い。

リン酸塩処理には、リン酸亜鉛系、リン酸鉄系およびリン酸マンガン系があるが、最も一般的なのはリン酸亜鉛系で、自動車ボデーや家電製品(冷蔵庫、洗濯機など)に広く行われている。その皮膜形成の原理を簡単に説明すると以下のようである。

処理浴の基本組成は酸性リン酸亜鉛 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ の水溶液で、溶液中では次のような平衡が成立している。

この平衡は著しく左によっているが、鋼板がこの溶液の中に入ってくると、まず遊離リン酸(H_3PO_4)によって鉄の溶解が起こる。

この溶解反応をミクロ的にみると、局部アノード部で Fe^{2+} の生成、局部カソードで H_2 の発生からなるカップル反応(マイクロセル)を形成している。局部カソードでは H^+ イオンが消費されるために pH が上昇し、その結果(1)の反応が右へ移行し、難溶性の $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ の結晶が局部カソード部に沈着する。また局部アノード付近では Fe^{2+} イオンの一部が Zn と置換した形の $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ の結晶も沈着する¹¹⁾。 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Hopeite) は斜方晶結晶で、針状になりやすく、 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Phosphophillite) は単斜晶形で、棒状ないし粒状になる。一例を図5に示した。これらの結晶皮膜がち密に鉄面を覆うと、たとえ H_2O や O_2 が塗膜を透過してきても、これがバリアーとなって鉄面から遮断される。したがってその防食作用は、如何に皮膜のピンホールが少ないかによって第一義的に支配される。ピンホールから鉄が溶出し、 O_2 の還元が起こると、生成したアルカリによってリン酸塩結晶が化学的に溶解し、結晶と地鉄との間ではく離が起こる¹²⁾。図6に腐食状態の模式図を示す¹²⁾。

図6 塗膜下腐食の模式図

図7 リン酸塩処理鋼板の酸素還元電流
(0.01N-NaOH)¹⁴⁾

リン酸塩皮膜の健全性はフェロキシルテスト(赤血塩と食塩の水溶液をろ紙に浸させたものを表面に押しつけて Fe^{2+} 溶出による青色スポットをみる方法)や¹³⁾、アルカリ溶液中で測定される酸素還元電流の大小によって評価される¹⁴⁾。図7に酸素還元電流の測定例を示した。自

動車のように飛石(チップ)を受けて塗膜の損傷が起こる場合は、リン酸塩結晶の素地に対する密着力が問題になり、このときは結晶の形態が影響し、 $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ が $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ よりも塗装耐食性がよいといわれる¹¹⁾。また前者は後者よりアルカリに溶けにくい性質があり、電着塗装の際、界面が高いアルカリ性(pH $\approx$ 12程度)になるカソード電着に対してより適しているといわれる。図8にリン酸塩結晶の Phosphophillite と Hopeite の比率と塗装耐食性との関係を示す¹⁵⁾。

亜鉛メッキ鋼板は亜鉛の犠牲陽極作用によって鉄を防食するものであるが、この上に塗装する場合は、下地処理として、リン酸塩処理もしくはクロメート処理が必ず施される。この理由の一つは亜鉛が塗膜中のカルボキ-

ル基と反応して密着性の悪い亜鉛セッケンを形成するためである¹⁶⁾。また腐食環境下では亜鉛の溶解とアルカリ生成とによって塗膜の分解(Saponification)を起こし、塗膜ふくれを生じやすいためである。

4-2 クロメート処理

クロメート処理は CrO_3 をベースとする水溶液で処理するもので、亜鉛メッキ鋼板では浸せき処理され、スズメッキ鋼板(ブリキ)では陰極電解処理されるのが普通である(もちろん亜鉛メッキ鋼板でも陰極電解処理されるケースもある)。チンフリースチール(TFS-CT)は鋼板の陰極電解処理によって、薄い金属クロム(下層)とクロメート皮膜とを同時形成させたものである。図9にTFSの皮膜構造の模式図を示す¹⁷⁾。亜鉛メッキ鋼板の場合は、電解処理をしなくても、亜鉛が溶けることによって、 CrO_3 を一部還元するので、皮膜は Cr_2O_3 (または $\text{Cr}(\text{OH})_3$)と ZnCrO_4 とからなる¹⁸⁾。還元を促進するため、硫酸根やリン酸などのアニオンが添加される場合もある¹⁹⁾。スズメッキ鋼板におけるクロメート皮膜は、耐食性のみならず、スズの酸化防止を兼ねている。すなわちスズは常温でも酸化が早く、しかも缶の塗膜は薄いので、塗膜焼付時などに塗膜を透過した O_2 によって酸化スズが厚くなり、加工の際に凝集破壊を起こして塗料密着性を劣化させるが、クロメート皮膜はこの酸化防止に

図8 リン酸塩結晶構造(Phosphophillite と Hopeite の比率)と塗装耐食性との関係¹⁵⁾

図9 TFS 皮膜構造の模式図¹⁷⁾

図10 密着性のよくないブリキの塗膜はく離面の ESCA のプロフィール²⁰⁾

著しく効果がある。図10は密着性の悪いブリキの塗膜はく離面を ESCA で測定したもので、はがれた両面に酸化スズ (SnOx) が観察されることから、酸化スズ層が凝集破壊していることがわかる²⁰⁾。すなわちブリキの塗料密着性に対しては、まず酸化スズ皮膜の成長を抑制することが第一で、この目的のためには、クロメートの陰極電解条件を強化 (クロン量の増大、温度の上昇) すればよい。クロメート皮膜のもう一つの特徴は、この皮膜上で酸素の還元が起こりにくいことで、酸素還元反応が律速になっているような大気腐食、糸状腐食などに対してすぐれた耐食性を示す。図11 に TFS のカソード分極曲線の測定例を示す。裸の鋼板 (ブリキ原板) では、酸素還元限界電流 (約 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) が観察されるのに、TFS では認められず水素発生反応だけが起きていることがわかる²¹⁾。クロメート皮膜の第三の特徴は、 Cr_2O_3 (もしくは $\text{Cr}(\text{OH})_3$) が還元溶解を起こしにくいことで、これが鉄の酸化膜 ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) と異なる点である。すなわち鉄の酸化膜は、鉄とカップル (たとえば銅線をつないで、適当な電解質、たとえば pH7.6 以下の Cl^- イオンを含む溶液に浸せき) すると、酸化膜単独の場合に比べて数10倍の早さで溶解する。これは Evans と Pryor とが初めて見つけた事実で、還元溶解、もしくは自動還元といわれて、次式で表わされる²²⁾。図12にこれを模式的に示す。

アノード反応: $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e$

カソード反応: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Fe}^{2+} + 6\text{OH}^-$

Gonzalez によれば、鉄面でアンダーカッティング腐食が起こりやすいのは、塗膜下で上記自動還元が起こるためであるという¹⁰⁾。この点から Cr_2O_3 をみると、 $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ への還元より、水素還元が先に起こる (pH4 での $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ の平衡電位は、 $\text{Cr}^{2+} = 10^{-6}\text{g/l}$ とすると、 H^+ イオンの還元電位に比べて 0.3V 卑である) ので、 Cr_2O_3 では自動還元反応は起こらない。このことは実際にも確認されている¹⁰⁾。

ところでリン酸塩皮膜やクロメート皮膜はよく塗料密着性を向上するといわれるが、裸鉄に比べて必ずしも高いとは限らない。元来クリーンな鋼表面 (といっても酸化膜面) と塗膜との密着力は、エポキシ樹脂などでは極めて高く、塗装直後 (1 次密着性) は TFS と差がない。この理由は、どちらの場合も塗膜の凝集破壊が起こるため、界面接着力はもっと高いことになる。クロメート皮膜の密着性がよいのは、水分を吸収したにきの 2 次密着性に於いてであり、かつ前述のように塗膜下で腐食が進行し難いため、長期にわたって高い密着力を維持するものである。しかしながらクロメート皮膜は、陰極電解によって形成されたものでも純粋な Cr_2O_3 の組成ではなく、図8に示すように水和した高分子状の構造を有し、かつ SO_4^{2-} などメッキ浴の添加剤成分を少量含有してい

る²³⁾。水和度が高く、 SO_4^{2-} の濃度が高いと、塗膜を浸透してきた H_2O によって加水分解して界面の pH を下げ、塗膜とクロメート皮膜との界面結合力を劣化させる。したがってこの場合塗膜のはく離は、塗膜-クロメ

図11 TFS のカソード分極曲線²¹⁾

図12 酸化膜の自動還元による塗膜はく離の模式図 (図のA部)¹⁰⁾

図13 塗装 TFS の接着強度に及ぼすクロメート皮膜内の S の影響²³⁾

ート界面で起こるようになり、下地の皮膜の影響が現れる。図13は SO_4^{2-} が塗膜の密着強度（塗装 TFS 同志を接着剤で貼り合せたもののはく離強度）に対する影響を示したものである²³⁾。

浸せき処理のクロメート皮膜は、陰極電解皮膜ほどの性能が得られないので、いろいろな複合処理が工夫されている。前述のようにアニオンを添加する方法の他、シリカゾル²⁴⁾、水溶性樹脂²⁵⁾などの添加によって、皮膜の複合化、高分子化が図られている。

5. お わ り に

塗膜が抵抗支配（イオンの拡散抵抗）を維持しているときは腐食電流は小さく、必ずしも下地皮膜は必要としない。しかし塗膜は容易に H_2O を透過させ、この H_2O は短時間に界面に到達するので、素材表面に塗装前に汚染物（塩類）が付着していたり、あるいは塗膜に欠陥があると、界面には早い時期に電解質溶液が出現することになり、通常の電気化学反応による腐食が開始される。この際カソード反応が O_2 の還元であるときは、塗膜はなお腐食の律速過程（ O_2 の拡散）となるが、 H^+ や Fe_2O_3 の還元の場合は、もはや実質的な保護皮膜となり得ない。下地皮膜はこのような電気化学反応が進行する状態で効果を発揮するものであり、複合化の意味もこの点にあると云えよう。

文 献

- 1) 朝野秀次郎, 前田重義; 防蝕技術, **19**, 243 (1970)
- 2) 前田重義, 島田昌治; 防蝕技術, **25**, 597 (1976)
- 3) J.E.O. Mayne; *Off. Dig.*, **24**, 127 (1952)
- 4) H. Haagen & W. Funke; *J.O.C.C.A.*, **58**, 359 (1975)
- 5) S. Gurnriah; *J.O.C.C.A.*, **53**, 669 (1970)
- 6) P. Walker; *Paint Technol.*, **31**, [8], 22 (1967)
- 7) 前田重義; 本誌, **29**, [8], 1 (1978)
- 8) 林知彦, 前田重義; 第58回金属表面技術学術講演大会講演要旨集 p.134 (1979)
- 9) R.A. Iezzi & H. Leidheiser; *Corrosion-NACE*, **37**, [1], p.28 (1981)
- 10) D. Ganzalez, P.H. Josephic, and R.A. Oriani; *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 29 (1974)
- 11) 岡部正良; 第18回工業物理化学講習会「金属表面の物理化学」p.21 (1977) 九大
- 12) T.E. Fisher, R.A. Iezzi and J.M. Madritch; 1980—SAE Report, No. 800149
- 13) J.J. Wojtkowiak, H.S. Bender; *J. Coating Technol.*, **50**, [642], 86 (1978)
- 14) R.W. Zurilla, V. Hospadaruk; 1978—SAE Report, No. 780187
- 15) T. Miyawaki, H. Okita, S. Umehara and M. Okabe; *Proc. Interfinish* **80**, p.303 (1980)
- 16) 牧島博, 豊田常彦, 岡村憲昭; 色材, **44**, 156 (1971)
- 17) 岡田秀彌, 山本一雄; 第16回腐食防食討論会講演要旨集, p.104 (1969) 金沢
- 18) 田中 忠; 色材, **49**, [3], 36 (1976)
- 19) F.W. Eppensteiner and M.R. Jenkins; *Met. Fin.*, **64**, [8], 51 (1966)
- 20) J.P. Servais, J. Lempereur, L. Renard & V. Leroy; *Br. Corros. J.*, **14**, [3], 126 (1979)
- 21) 岡田秀彌, 松田祥三; 防蝕技術, **19**, [1], 2 (1970)
- 22) M.J. Pryor & U.R. Evans; *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1259
- 23) S. Maeda, T. Asai, H. Okada; *Proc. Interfinish* **80**, p.432 (1980)
- 24) 岡田秀彌, 田村秀夫; 特公昭42—14050
- 25) 松田祥三, 田中忠, 斎藤勝志; 特公昭46—6329