リン酸塩皮膜結晶の改質構造と化学的安定性に関する研究

佐藤 登*, 南 達郎*, 河野 博文*

Study of the Relation between Modified Structure
and Chemical Stability of Zinc Phosphate Crystal Film

Noboru SATO*, Tatsuo MINAMI* and Hirofumi KONO*

The shift in the Mn content of zinc phosphate crystal films on cold rolled and galvanized steels and the changes in anti-alkaline properties were investigated at varying concentrations of Mn^{2+} ion in zinc phosphate solutions. At Mn^{2+} ion concentrations from 0 to 2500 ppm, the changes in the Mn content of the zinc phosphate crystal films formed were confirmed to be in accordance with the Mn^{2+} ion concentration, with Mn content reaching 6 wt.% of Hopeite crystal film on galvanized steel and 8 wt.% of Phosphophyllite crystal film on cold rolled steel.

It has previously been clarified that the Mn^{2+} in the solution acts to modify the chemical structure of zinc phosphate crystal films, and that the modified structures were $Zn_{3-x}Mn_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ for Hopeite and $Zn_2(Fe_{1-x}Mn_x)(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ for Phosphophyllite. As it was predicted that the anti-alkaline properties of these films would change accordingly, the loss in weight of zinc phosphate crystal films through the action of NaOH solutions adjusted to pH 10.5, 12.0 and 13.0 was discussed. At all values of pH, the weight loss of Hopeite crystal film exceeded that of Phosphophyllite, but the absolute values of weight loss decreased in accordance with Mn^{2+} ion concentration, i. e., with the Mn content in the zinc phosphate crystal films. The decrease in weight loss, i. e., the improvement in anti-alkaline properties was remarkable in the high alkaline region around pH 13.0.

Key Words : Zinc Phosphate Crystal, Crystal Modification, Chemical Stability, Pickling Reaction

1. 結 言

自動車車体の表面処理におけるリン酸塩処理と電着塗装の過程が、車体防食性を制御することは言うまでもなく、これらの界面制御が持つところの意味は大きい。

カチオン電着塗装の場合、被塗物としての車体界面は(1)~(3)式の電気化学的反応によって pH 上昇を伴う。

ポリアミン樹脂 中和酸

〔電極反応〕：

塗膜析出

すなわち、被塗物側の界面における OH^- イオン濃度がある臨界値に至ると、塗膜の析出が起こる。

前田ら¹⁾は、この界面近傍における OH^- イオン濃度を、(4)式の Fick の第2法則として知られている拡散式を解くことによって求め、pH 12 以上になることを明らかにした。

$$\frac{\partial C_{(x,t)}}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C_{(x,t)}}{\partial x^2} \cdots \cdots (4)$$

ここで、 $C_{(x,t)}$ は、界面からの距離 x 、および時間 t における濃度を意味し、 D はイオンの拡散係数を表す。

著者らは、これまでの研究において以下の内容を明らかにし報告した。まず鋼板材料の表面性状が、リン酸塩処理性や形成されるリン酸塩皮膜の形態または特性を規定することを見出した^{2)~4)}。そして同一鋼板表面に対しては、リン酸塩浴成分組成が形成される皮膜の特性を規定し⁵⁾、その作用は浴中の重金属成分の寄与によるものであることを、種々の解析装置を用いることによって改質構造との観点から議論した^{6)~10)}。

また、各種鋼板上で形成されるリン酸塩皮膜の生成速度と電気化学的特性との関連を明らかにする一方¹¹⁾、リン酸塩皮膜の生成が、カチオン電着塗装時の塗膜欠陥のひとつであるクレーターの形成を助長することも見出した¹²⁾。

これまでの研究のシリーズとして、本研究では、リン酸塩皮膜の改質性と電着塗装時の界面 pH 上昇に伴う耐アルカリ性との挙動について考察したので、以下に報告する。

2. 実 験

2.1 鋼板供試材

冷延鋼板および合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (Fe を 10 ~ 12% 含有する FeZn_7 の δ_1 相を主体とした、60 g/m²

* 本田技研工業株式会社鈴鹿製作所 (〒513 三重県鈴鹿市平田町 1907)

HONDA Motor Co., Ltd. Suzuka Factory (1907, Hirata-cho, Suzuka-shi, Mie 513)

めっき付着量)を対象とした。いずれの鋼板サイズも、70 mm×150 mm×0.65 mm とした。

2.2 鋼板のリン酸塩処理

予め、日本ペイント㈱製、リドリ CS 310 の 2 % 脱脂液にて、アルカリ脱脂 (55℃×120 s) をしたのち、表 1 のリン酸塩処理条件により、鋼板上にリン酸塩皮膜を形成した。この場合、形成されるリン酸塩皮膜の主な基本構造は鋼板種によって異なり、冷延鋼板の場合では (5)～(7) 式による Phosphophyllite 結晶を、また合金化溶融亜鉛めっき鋼板の場合では (8)～(9) 式に基づく (Hopeite 結晶を主成分として形成する⁵⁾。

2.3 リン酸塩皮膜のアルカリ作用による溶解量

2.2 の条件により形成した各鋼板上の皮膜を室温にて乾燥したのち、[5 % NaCl+NaOH] 溶液にて pH を 10.5、12.0 および 13.0 の 3 水準に調製したアルカリ溶液に、25℃×5 min の条件下で浸せきした。この時、浸せき前後の重量差を単位面積あたりに換算し、リン酸塩皮膜の溶解量とした。

なお、皮膜中の Mn 成分含有率は無水クロム酸またはクロム酸アンモニウムにて溶解し、㈱日立製作所製 180-60 型偏光ゼーマン原子吸光分析装置にて決定した。

3. 結果および考察

リン酸塩浴中の Mn²⁺ イオン濃度をパラメータとして変動させることによって、皮膜中の Mn 成分変化について調べた。すなわち (5)～(7) 式で形成される Phosphophyllite と、(8)～(9) 式で形成される Hopeite 皮膜とが示す Mn 含有量のプロファイルを図 1 に示した。

Table 1 Zinc phosphating condition

Chemical composition (ppm)	Zn ²⁺	900
	Ni ²⁺	900
	Mn ²⁺	0～2500
	F ⁻	500
	PO ₄ ³⁻	15,000
	NO ₂ ⁻	80
Temp. (℃)		43
Time (s)		120

この結果、リン酸塩浴中の Mn²⁺ イオン濃度は皮膜中の Mn 含有量を規定し、皮膜中 Mn 含有量は浴中 Mn²⁺ 濃度に比例して増加した。この生成機構についてはこれまでの一連の研究^{6)～10)}から、次のように考察できる。

モデル機構を図 2 に示したが、④の冷延鋼板の場合、(5)式の反応に従って Fe²⁺ の拡散層が鋼板表面に形成される。鋼板表面の水素イオンの消費に伴う pH 上昇により、(6)および(7)式主体の反応にて Phosphophyllite を生じるが、この皮膜中の Fe は鋼板表面で形成された Fe²⁺ の拡散層からの供給であり、また Zn は浴中の Zn²⁺ の析出である。同時に、この時浴中に Mn²⁺ や Ni²⁺ が共存すると皮膜中に析出する。前報⁶⁾にて Ni²⁺ よりも Mn²⁺ の作用が著しく、皮膜中への含有も増大するこ

Fig. 1 Relationship between Mn²⁺ contents in zinc phosphate solution and Mn composition in zinc phosphate crystal.
● : Phosphophyllite on cold rolled steel
○ : Hopeite on galvanized steel

Fig. 2 Model state of each steel sheet in zinc phosphate solution.
④ : Cold rolled steel, ⑤ : Galvanized steel

とを報告したが、それは(10)式の機構によるものと考察された。

Ni^{2+} の場合も同じ機構を形成すると考えられるが¹⁰⁾, Mn^{2+} の作用ほど著しくないのは、皮膜析出 pH 域とこれらの金属イオンの析出域との関連において、 Mn^{2+} の方が Ni^{2+} よりも析出域が広いためと考えられる。

一方⑧の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の場合、拡散層は鋼板めっき組成としての δ_1 相 FeZn_7 の溶出に伴う Zn^{2+} である。 δ_1 相中の Fe は 10~12 wt. % であり Zn に比較しかなり少ないこと、また Fe の濃度分布もめっき表層ではさらに少なく Zn リッチになる濃度勾配を形成することから、拡散層中の Fe^{2+} は無視できる。事実、合金化溶融亜鉛めっき鋼板上の皮膜中の Fe 成分は常に無視できる量である。この場合、水素イオンの消費に伴う pH 上昇によって(8)および(9)式主体の反応にて Hopeite を生じるが、この皮膜中の Zn は浴中 Zn^{2+} と鋼板表面で形成された Zn^{2+} の拡散層の両方に帰属したものである。浴中に Mn^{2+} や Ni^{2+} が共存するとこの場合でも皮膜中に析出するが、それは(11)式の機構によるものと考察された。

但し、 Ni^{2+} の場合も Mn^{2+} と同様であるが、その作用は Mn^{2+} ほど顕著ではない。

図 1 において浴中 Mn^{2+} 濃度が 1500 ppm 以上の範囲に対する皮膜中の Mn 含有量は、Phosphophyllite の場合と Hopeite の場合とでは異なり、後者は Mn 含有量が 6 wt. % 近傍でほぼ一定となるのに対し前者はそれ以上に増加する。(5)~(9)式に示したこれらの皮膜生成過程においては、その初期過程として以下の(12)~(14)式で示される水素発生型腐食を伴う。すなわち局部アノードでは金属溶解のピッキング反応、局部カソードでは水素ガスの発生である。

冷延鋼板の場合、Me は Fe, FeZn_7 の δ_1 相からなる合金化溶融亜鉛めっき鋼板の場合、Me は近似的に Zn として表現できる。(14)式で示される全反応の駆動力は(12)式の金属の溶解反応によって規定されるが、その目安は標準自由エネルギーの変化にて議論できる。この変化を ΔG° , 標準エンタルピー変化を ΔH° , また標準エントロピー変化を ΔS° とすると(15)式が成立する。

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad T: \text{絶対温度} \quad (15)$$

ΔG° が負でその絶対値が大きいものほど溶解しやすいわけであるが、Me が Fe の冷延鋼板の場合は $\Delta G_{\text{Fe}}^\circ = -18.8 \text{ kcal/mol}$, Me が Zn の合金化溶融亜鉛めっき鋼板の場合は $\Delta G_{\text{Zn}}^\circ = -35.0 \text{ kcal/mol}$ の値となっている¹⁴⁾。すなわち、 $\Delta G_{\text{Fe}}^\circ > \Delta G_{\text{Zn}}^\circ$ であることから合金化溶融亜鉛めっき鋼板上におけるピッキング反応が活発であるといえる。(12)式のピッキング反応に伴い(13)式の水素イオン消費反応が起こるため、この局部アノード/カソード反応が開始しリン酸塩皮膜が析出するまでの時間を臨界時間 t_c と表現すると、 $t_c^{\text{Fe}} > t_c^{\text{Zn}}$ と考えられる。既報¹¹⁾にて、この鋼板種上におけるリン酸塩皮膜の生成速度を論じたが、その結果は、臨界時間 t_c の $t_c^{\text{Fe}} > t_c^{\text{Zn}}$ なる関係を裏付けるものであった。また前報⁶⁾にて、皮膜中の Mn が増加するに伴い、Hopeite 結晶に歪が生じることを報告した。Phosphophyllite 結晶の場合は、結晶歪をほとんど起こさなかったが、この差が浴中 Mn^{2+} の結晶への入り込みに影響し、図 1 のような結果をもたらしたものと考えられた。すなわち、結晶構造的に Phosphophyllite の方が浴中 Mn^{2+} を取り込みやすくしているものと考えられた。

一方、Phosphophyllite 皮膜と Hopeite 皮膜との間に化学的安定性の差異があることが論じられている¹³⁾。すなわち耐酸性・耐アルカリ性は Hopeite 皮膜より Phosphophyllite 皮膜の方が優れているという事実である。しかしながら Phosphophyllite 皮膜や Hopeite 皮膜が、浴中 Mn^{2+} の著しい作用により(10)または(11)式による改質を受けるとするならば、その作用に応じて耐アルカリ性等の化学的安定度合は変化することが予測された。

そこでまず、Mn 成分を含まない皮膜、すなわち浴中の Mn^{2+} 濃度が 0 ppm の状態から形成された Phosphophyllite および Hopeite 皮膜のアルカリ領域における安定性を図 3 に示した。このアルカリ領域での安定性は、2.3 の条件によるアルカリ作用に対する皮膜減量を意味するものである。Phosphophyllite 皮膜の減量は Hopeite 皮膜のそれに比べて小さく、安定性が高いことが確認できるが、これは従来までの結果¹³⁾と一致するところである。特に pH 12.0 以上の高アルカリ域における Hopeite 皮膜の減量が著しい。pH 13.0 のアルカリ作用時に対する各皮膜の外観上の変化を SEM にて捕え、図 4 に示した。ここで a) および b) は Phosphophyllite 皮膜を、c) および d) は Hopeite 皮膜を示したもので、皮膜減量率 C_R を(16)式により求めた。

$$C_R(\%) = \Delta C / C_0 \times 100(\%) \quad (16)$$

ここで ΔC はアルカリ作用前後の皮膜重量差、 C_0 はアルカリ作用前の初期皮膜重量である。この Phosphophyllite 皮膜の場合 C_R は 25%, Hopeite 皮膜のそれは 47% を示し、Hopeite 皮膜の減量率は高い。図 4 の c)

とd)との対比から、合金化熔融亜鉛めっき鋼板上に形成された Hopeite 皮膜の場合では SEM における皮膜の欠落も観られる。

リン酸塩浴中の Mn^{2+} が皮膜結晶の形成に大きく関与

Fig. 3 Chemical stability of each zinc phosphate crystal without Mn composition in alkaline region.

- : Phosphophyllite on cold rolled steel
- : Hopeite on galvanized steel

10μ

Fig. 4 Scanning electron micrographs for various zinc phosphate crystals formed in the solution without Mn^{2+} contents.

- a) Phosphophyllite crystal before the action of alkaline, coating mass : 2.15 g/m²
- b) Phosphophyllite crystal after the action of pH 13.0, coating mass : 1.61 g/m²
- c) Hopeite crystal before the action of alkaline, coating mass : 2.31 g/m²
- d) Hopeite crystal after the action of pH 13.0, coating mass : 1.23 g/m²

することはすでに述べたが、この Mn^{2+} が形成皮膜の耐アルカリ性に及ぼす影響度合について調べた。ここでも耐アルカリ性評価は、規定のアルカリ濃度に対する単位面積あたりの皮膜溶解減量によって求めたが、冷延鋼板上に形成される Phosphophyllite 皮膜の溶解減量を図 5 に、また合金化熔融亜鉛めっき鋼板上に形成される Hopeite 皮膜のそれを図 6 に示した。

まず冷延鋼板上の Phosphophyllite 皮膜について見ると、pH が高いほど皮膜溶解量は大きくなるが、その値は浴中 Mn^{2+} が 600 ppm 以上になるとほぼ一定となる。すなわち浴中 Mn^{2+} の効果としては 0~600 ppm の範囲で著しく、それ以上ではほとんど変化しない。図 1 のデータと照合すると、皮膜中 Mn 成分が 0~3 wt. % の間では皮膜溶解量が減少するものの、それ以上の含有率があっても皮膜溶解量としての変化は現れないことになる。

一方、合金化熔融亜鉛めっき鋼板上に形成される Hopeite 皮膜においては、先の Phosphophyllite 皮膜の場合と同様に pH が高いほど皮膜溶解量は大きくなるが、全体的にその値は Phosphophyllite 皮膜より高い値を示す。また、この場合の皮膜溶解量は浴中 Mn^{2+} が 900 ppm 以上になるとほぼ一定となる。図 1 との照合から、

Fig. 5 Relationship between Mn^{2+} contents in zinc phosphate solution and dissolved amount of Phosphophyllite crystal on cold rolled steel after the action of alkaline.

□: pH 10.5, △: pH 12.0, ▲: pH 13.0

Fig. 6 Relationship between Mn^{2+} contents in zinc phosphate solution and dissolved amount of Hopeite crystal on galvanized steel after the action of alkaline.

□: pH 10.5, △: pH 12.0, ▲: pH 13.0

皮膜中 Mn 成分が 0~5 wt. % の間で皮膜溶解量が顕著に減少する。

以上のように、Phosphophyllite 皮膜の耐アルカリ性向上は浴中 Mn^{2+} が 600 ppm 程度、皮膜中 Mn 成分が 3 wt. % までの範囲であるのに対し、Hopeite 皮膜のそれは浴中 Mn^{2+} が 900 ppm 程度、皮膜中 Mn 成分が 5 wt. % までの範囲と広範となるが、これは前者の Mn 成分の改質作用が(10)式に示したような Fe の一部分を置換したものであるのに対し、Hopeite 皮膜における Mn 成分の改質作用が(11)式に示したような Zn の一部分を

置換した形態をとることに関連した結果と考えられる。すなわち、Phosphophyllite 皮膜は本来、耐アルカリ性に優れた皮膜であることに加え、皮膜中の Fe の一部を Mn が置換したものであり、構造形態としては大きな改質に至っていないと考えられる。しかしながら本来的に耐アルカリ性が劣っていた Hopeite 皮膜では、皮膜中の Zn の一部を Mn が置換することによって化学構造の大きな変化を伴い、Phosphophyllite 皮膜の特性に似た挙動に改質されるためと推定された。

4. 結 論

- 1) リン酸塩浴中の Mn^{2+} イオン濃度は、形成される Phosphophyllite および Hopeite 皮膜中の Mn 成分含有率を規定する。
- 2) Mn^{2+} イオンの高濃度域における皮膜中への入り込みは、Phosphophyllite の方が Hopeite 皮膜よりも顕著である。
- 3) アルカリ領域における皮膜の溶解性は Hopeite の方が Phosphophyllite 皮膜よりも高く、特に高 pH 域にて著しい。
- 4) 皮膜溶解量としての耐アルカリ性は、いずれの皮膜においても Mn 成分の含有により向上し、その度合いは高 pH 域ほど高い。
- 5) 耐アルカリ性が向上する機構としてはリン酸塩皮膜の化学構造が変化することと関連し、従来の Hopeite は Mn^{2+} の作用により $Zn_{1-x}Mn_x(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ 、また Phosphophyllite は $Zn_2(Fe_{1-x}Mn_x)(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ に改質されるためと考察された。

(1987-6-17 受理)

文 献

- 1) 前田重義, 浅井恒敏, 岡田秀弥; 防食技術, **31**, 268 (1982)
- 2) 佐藤 登; 防食技術, **32**, 379 (1983)
- 3) 佐藤 登; 色材, **57**, 552 (1984)
- 4) 佐藤 登; 色材, **59**, 460 (1986)
- 5) N. Sato; *Surface and Coatings Technology*, **30**, 171 (1987)
- 6) 佐藤 登; 金属表面技術, **37**, 758 (1986)
- 7) 佐藤 登; 金属表面技術, **38**, 30 (1987)
- 8) 佐藤 登, 南 達郎; 金属表面技術, **38**, 108 (1987)
- 9) 佐藤 登, 南 達郎; 金属表面技術, **38**, 149 (1987)
- 10) 佐藤 登, 南 達郎; 日化, **1987**, 1741 (1987)
- 11) N. Sato and T. Minami; *Surface and Coatings Technology*, 投稿中
- 12) 佐藤 登; 鉄と鋼, **73**, 1004 (1987)
- 13) 小嶋隆司, 岡部正良, 置田 宏; 防食技術, **30**, 580 (1981)
- 14) 加藤正義; 金属表面技術, **38**, 172 (1987)