化 成 処 理

－耐スキャブ腐食性とリン酸塩皮膜構造－

河上 毅*, 金丸 辰也**

Effect of Phosphate Crystal Structure on the Scab Corrosion Resistance

Takeshi KAWAKAMI* and Tatsuya KANAMARU**

Key Words : Phosphate Coating, Phosphating, Phosphophyllite, Scab Corrosion, Automobile

自動車のスキャブ腐食はリン酸塩皮膜の結晶構造に大きく影響を受ける。耐食性の良いリン酸塩皮膜はどのような構造か、それはどんな条件で形成されるかについて述べる。

1. はじめに

塗装した鋼板のチップング傷跡などの塗膜損傷部から比較的乾いた環境で発生するスキャブ錆は車の見栄えを損なうので、その防止対策が重要となる。スキャブ腐食に対しては塗膜と鋼板との間に存在するリン酸塩皮膜の性状が大きな影響を及ぼすことが知られており^{1), 2)}, 化成処理方法がスプレー方式からフルディップ方式へ移行したことによって、耐スキャブ腐食性は格段に向上した³⁾。しかしながら、耐スキャブ腐食性に及ぼすリン酸塩皮膜構造の影響や皮膜構造に及ぼす鋼板表面性状の影響などは必ずしも十分に明らかとはなっていない。そこで、ここでは鋼板の場合を中心に塗膜下腐食とリン酸塩皮膜構造の関係について述べたい。

2. 塗膜下腐食とリン酸塩皮膜

塗膜の防食作用は腐食因子を鋼板から遮断する機能にあるが、水や酸素などの蒸気圧の高い分子は比較的容易に透過しやすい⁴⁾。鋼板表面に微量の水が到達すれば電気化学的腐食が始まる。アノードでは鋼が Fe^{2+} イオンとなって溶解し、カソードでは酸素還元反応： $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + e \rightarrow 2\text{OH}^-$ が起こり、律速過程はカソード反応である。リン酸塩皮膜は酸素還元反応に活性な鋼表面を被覆するとともに、電気抵抗を高める作用がある⁵⁾。この作用にはリン酸塩皮膜のポロシティ⁶⁾と皮膜厚さ（皮膜重量）⁷⁾が関係する。

次いで、カソードで生成した OH^- イオンによって塗膜と鋼板との密着が破壊され、腐食が進行する。この腐食伝播過程では、リン酸塩皮膜の化学的性質が耐食性に影響を及ぼす。ホペイト(Hopeite, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)に比べてフォスフォフィライト(Phosphophyllite, $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)の耐アルカリ性が優れているので³⁾, 後者の腐食抑制効果が大きく、リン酸塩結晶中の後者の含有割合をP比($=P/(H+P)$)と称し、耐食性を評価する尺度として提案された⁷⁾。

1970年代まで普及していたスプレー式化成処理では、ホペイトが主体の5～30 μm の針状結晶が生成した。この皮膜は針状結晶が主体であったので隙間が多く、ポロシティ（結晶サイズ）、皮膜

* トヨタ自動車㈱第12研究部（〒471 愛知県豊田市トヨタ町1番地）

R & D Div. II, Toyota Motor Corp. (1, Toyota-cho, Toyota-shi, Aichi 471)

** 新日本製鐵㈱名古屋技術研究部（〒476 愛知県東海市東海町5-3）

Nagoya R&D Lab., Nippon Steel Corp. (5-3, Tokai-cho, Tokai-shi, Aichi 476)

重量およびP比が耐食性の尺度として意味があった^{7), 8)}。

その後フルディップ式化成処理が導入されると、鋼板上には結晶サイズが3～10μm程度に揃った粒状結晶のフォスフォフィライト主体の皮膜が生成できるようになった。結晶形態上空隙が少なく、皮膜重量も2～2.5g/m²に制御されており、P比もX線回折で観察する限りホペイト(020)面はフォスフォフィライト(100)面のピーク裾野に隠れて検知できない程度になり、耐スキャブ腐食性は格段と向上した。

しかしながら、以前に比べてはるかに良い水準ではあるが、耐スキャブ腐食性に良否のバラツキが出ることをしばしば経験した。すなわち、従来の評価基準のみではリン酸塩皮膜の性状の判別がつかなくなったのである。

3. 結晶構造と耐スキャブ腐食性

W. Funke が提唱した糸状腐食のモデル⁹⁾に従えば、主なカソード反応はスキャブの錆層を通して拡散してくる酸素によって賄われるが、錆周辺の塗膜を通して拡散する酸素によってマイナーのカソードが形成される。ここで生成するOH⁻イオンによって塗膜の密着が損なわれれば、スキャブの成長が促進される。従って、リン酸塩皮膜の耐アルカリ溶解性が何らかに関与することが想定される。

グロー放電分光分析 (GDS) でリン酸塩皮膜の厚さ方向の組成分析をすると、図1のようなプ

図1 リン酸塩皮膜の深さ方向プロフィール (GDS測定)

図2 スキャブ錆幅とリン酸塩皮膜の Zn/P との関係

図3 リン酸塩皮膜結晶の X線回折図
a. 耐スキャブ腐食性良好なリン酸塩皮膜
b. 耐スキャブ腐食性不良のリン酸塩皮膜
c. 種結晶に晶出させたフォスフォフィライト

ロファイルが得られる。フォスフォフィライトの理論組成は Zn29%, Fe13.8%, P12.5%, O43% であるから、フルディップ式化成処理ではフォスフォフィライトの理論組成に近いリン酸塩皮膜が得られることがわかる。Fe 組成が素地の 1/2 になるまでの深さを皮膜の厚さで見なし、皮膜中の積分発光強度比 Zn/P とスキャブ腐食の錆幅との関係をしらべた例を図2¹⁰⁾に挙げる。Zn/P 比が高いほどスキャブ錆幅が大きい傾向が認められる。Zn/P 比が高いことはフォスフォフィライト中にホペイトが混晶している可能性を示唆する。

リン酸塩皮膜の Zn/P 組成変化は結晶構造に変

図4 フォスフォフィライト(100)面と α -Fe(100)面の整合
a. フォスフォフィライト(100)面
b. α -Fe(100)面
c. α -Fe(100)上のフォスフォフィライト

化をもたらすはずである。そこで、耐スキャブ腐食性の良、不良サンプルのリン酸塩皮膜をX線回折で見たものが図3¹⁰⁾である。両者ともにフォスフォフィライトであって、ホペイトは検出されないが、耐スキャブ腐食性不良の結晶ほどフォスフォフィライト(200), ($\bar{1}11$)面に比べて(100)面の配向性が高い傾向がある。

鋼板上に析出するフォスフォフィライトは(100)面が優先的に成長することが知られている⁷⁾。この理由は α -Feのような体心立方金属が酸中でエッチングされると(100)面が表面に露出し、図4に示すように α -Feの(100)面上にフォスフォフィライト(100)面がエピタキシャル整合できるからである¹¹⁾。ところで、ホペイト(020)面も鋼板上に析出する場合の優先面であり⁷⁾、図5に示すようにフォスフォフィライト(100)面と格子定数が近い。従って、(100)面優先性の高いフォスフォフィライトが生成する条件ではホペイトが混晶しやすくなることは十分考えられ、その結果Zn/P組成比の高い結晶となったのであろう。

比較のために液中の種結晶に晶出させたフォスフォフィライト結晶のX線回折図を図3cに併せて示した。鋼板のエピタキシー拘束を受けずに、溶液から自由に晶出するフォスフォフィライト結晶の主な配向面は(200)および($\bar{1}11$)面であり、これは天然鉱物のフォスフォフィライトと同様な配向性である。耐スキャブ腐食性の優れた結晶を得

図5 リン酸塩結晶の単位格子

るにはフォスフォフィライト本来の(200), ($\bar{1}11$)配向性の高い結晶にすればよいことがわかったが、どのような条件で生成するのか、これを明らかにするにはリン酸塩皮膜の形成過程を追跡する必要がある。

4. リン酸塩皮膜の形成過程

フォスフォフィライトは鋼板から溶出した Fe^{2+} イオンが再析出して形成されるものであるから、 Fe^{2+} イオンの溶出速度が結晶形態を決定すると考えられる。溶出速度が十分早く、 Fe^{2+} イオン濃度が比較的沖合まで高まれば、鋼板のエピタキシー制約を受けずにフォスフォフィライト本来の(200), ($\bar{1}11$)面を優先した配向をとることが可能であろう。

GDSによるZn/P比をリン酸塩結晶の厚み方向に図示してみると、図6¹⁰⁾のようにリン酸塩結晶表面から鋼板界面に近づくにつれてZn/P比が高

図6 リン酸塩皮膜のZn/Pの厚さ方向変化(GDS測定)

くなる傾向が見られる。Feは鋼板から溶出し、Znは沖合から拡散して界面近傍のpH上昇域でリン酸塩として晶出するのであるから、常識的にはリン酸塩結晶表面にZnが多く、鋼板界面近くはFeが多いと考えるのが自然である。ところが事実は逆であり、鋼板界面近傍でZnが多く、結晶表面近傍ではFeが多くなっている。

前述したようにエッチングを受けた鋼板表面の α -Fe(100)面にエピタキシャル整合するようにフォスフォフィライトの(100)面が配向して析出するが、ホペイトの(020)面もまた配向して析出しやすい。従ってエピタキシャル拘束の影響を強く受ける鋼板界面近傍にホペイトが混晶し、Zn/P比が高くなったものと考えられる。

次に結晶形態の相違を見よう。図7¹⁰⁾は耐スキャブ腐食性の良、不良サンプルの核生成、結晶成長、反応終了までの結晶形態を示したものである。耐

スキャブ腐食性の良いサンプルは角立った粒状の結晶形態を示し、耐スキャブ腐食性の不良のサンプルは鋼板に沿って伸びた棒状の結晶形態を示している。鋼板に沿って成長する結晶はホペイトが混晶するので耐スキャブ腐食性が悪くなったと理解できる。耐スキャブ腐食性の良い結晶は液中で成長させた結晶形態(図8)に類似している。

以上の知見から、耐スキャブ腐食性の良いリン酸塩結晶を得るには鋼板からのFe溶出速度を高めることが決め手であると結論できる。ここで図7に戻ると、結晶形態は核生成(10秒)から結晶成長段階(30秒)を経て反応終了(120秒)に至るまで変わらないことが注目される。このことは結晶形態がFe溶出速度で決まるとすれば、核生成から全反応期間を通じて高いFe溶出速度を維持することが重要となることを示している。

図8 種結晶に晶出させたフォスフォフィライト結晶

図7 化成処理の各段階におけるリン酸塩結晶の形態

- a. 耐スキャブ腐食性良好なリン酸塩皮膜
- b. 耐スキャブ腐食性不良のリン酸塩皮膜

図9 リン酸塩皮膜 (a) とそれを溶解後の鋼板表面 (b)

図10 リン酸塩結晶の成長メカニズム

- a. 粒状結晶の成長
- b. 棒状結晶の成長

従来のスプレー化成で生成するホペイトを主体とするリン酸塩皮膜では結晶核密度は最終段階の結晶サイズ、ポロシティを決めるので、塗膜下耐食性の支配因子であるとされたが、フルディップ化成処理では成長段階を含めた鋼板の反応性が重要となるのである。

リン酸塩皮膜をクロム酸で溶解し、素地鋼板のエッチング跡を結晶根と称し、深く刻みこまれていると耐食性が良いと従来経験的に述べられていたが、図9のように耐スキャブ腐食性の良いリン酸塩皮膜は結晶と結晶の間に形成されるピットが比較的深い。このことより、リン酸塩結晶の形成過程は図10¹⁰⁾のように表わすことができ、耐スキャブ腐食性の良い結晶はFe溶出速度が高く、Fe²⁺イオン濃度が比較的沖合まで高まって、エピタキ

シャル拘束を受けずに沖合から析出できる条件が備わったときに生成されると考えることができる。

5. 鋼板の表面性状の影響

前項までは耐スキャブ腐食性に及ぼすリン酸塩皮膜の構造について述べてきたが、結局それは鋼板表面の性状によって決まるものと帰結できる。冷延鋼板の表面は通常10nm程度の酸化膜で覆われ、その内側100nm以下の層にはMn, Si, Alなどの表面偏析層が存在する¹²⁾。冷延鋼板はFeが酸化されない雰囲気中で焼鈍されるが、上記金属成分は酸化されやすく、これらの金属は酸化物として存在している。

化成処理中の鋼板の溶解は先ず下記のような自動還元反応によって酸化膜が溶解する。

酸化膜の溶解性はリン酸塩結晶核の生成に影響を及ぼすので、スプレー化成の時代には重要な因子であった。

次いで表面偏析層が溶解するが、MnOなどはカソードとなって結晶成長段階のFe溶出を促進する働きがあると考えられている¹³⁾。

ところで、フルディップ化成処理で皮膜重量が2~2.5g/m²生成するときの鋼板のエッチング深さはおおよそ100nm程度である。これに対して鋼板中の酸化物の分布は図11¹⁰⁾に示すように、鋼板によっては深さ方向の分布は異なるが、表面か

図11 鋼板表面下のOの分布
(GDSスパッタ速度: 25~30nm/s)

ら10~30nmの位置にピークが存在する。耐スキャブ腐食性を評価する指標としてリン酸塩皮膜のZn/P比を採り、これと鋼板のGDSで測定したO強度との関係を調べてみると、ピーク強度とは相関係数0.19、表面から100nmまでの積分強度との相関係数は0.90であった。前述のようにフルディップ化成では核生成から結晶成長、化成反応が終了するまでの全期間を通じてのFe溶出速度を高く維持することが重要であると述べてきたが、それは表面偏析層の酸化物を十分深い位置まで分布させることで達成できるのである。

6. おわりに

耐スキャブ腐食性に関連するリン酸塩皮膜の構造を中心として述べてきたが、リン酸塩皮膜は素地が“変身”してできあがったものであるから、上手に変身させると耐食性を向上させることができる。反応性を高めるF⁻イオン添加浴の導入¹⁴⁾、素地側ではFeリッチ電着層を付与した2層めっ

き鋼板の採用¹⁵⁾などはこの考えに沿った例である。今後も表面技術の発展によって防錆技術が進歩することを期待したい。

(1992-2-25 受理)

文 献

- 1) T. Miyawaki, H. Okita, S. Umehara and M. Okabe; *Proc. Interfinish '80*, p.303 (1980)
- 2) 永田 工, 小林昭二, 吉田隆夫, 田村俊輔; 色材, **54**, 2 (1981)
- 3) T. Yoshihara and H. Okita; *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23**, 984 (1983)
- 4) W. Funke and H. Haagen; *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **17**, 50 (1978)
- 5) H. Leidheiser, Jr.; *Corrosion*, **38**, 374 (1982)
- 6) G. D. Cheever; *J. Paint Technol.*, **41**, 259 (1969)
- 7) 小嶋隆司, 置田 宏, 松島安信; 鉄と鋼, **66**, 924 (1980)
- 8) 渡辺ともみ; 表面, **6**, 723 (1968)
- 9) W. Funke; *Prog. Org. Coatings*, **9**, 29 (1981)
- 10) 金丸辰也, 河上 毅, 田中修二, 新井勝利, 山本満治, 水野 薫; 鉄と鋼, **77**, 1050 (1991)
- 11) A. Neuhaus, E. Jumpertz and M. Gebhardt; *Z. Elektrochem.*, **66**, 593 (1962)
- 12) 前田重義; 防食技術, **32**, 37 (1983)
- 13) 若野 茂, 薄木智亮, 西原 実, 藤野允克; 鉄と鋼, **66**, 945 (1980)
- 14) Y. Tsuzuki, A. Suganuma, T. Yamamoto, N. Kozuka and K. Mase; *Galvatech '89*, p.206 (1989)
- 15) 越野健司, 深田 新, 伊藤亀太郎, 金丸辰也; 自動車研究, **5**, 246 (1983)