

技術資料

溶融亜鉛めっき鋼板の電着塗装後の耐食性におよぼす
リン酸塩処理液組成の影響

上野 晋* 清水 剛**

Influence of Composition of Phosphate Solution on Corrosion Resistance of
Electrodeposition Painted Hot-dip Galvanizing Steel Sheet

Shin Ueno, Takeshi Shimizu

Synopsis :

An influence of the Ni, Mn ion concentration in a phosphate solution on the under-film corrosion resistance of an electrodeposition painted hot-dip galvanized steel sheet (GI) was examined in comparison with an electrodeposition painted hot-dip galvanized steel sheet (GA). Obtained results are as follows:

- (1) The under-film corrosion resistance of the electrodeposition painted GI is reduced with an increase in the Ni ion concentration and is independent of the Mn ion concentration in the phosphate solution.
- (2) In the case of using the phosphate solutions of the same Ni and Mn ion concentration, there is no significant difference in precipitated phosphate crystals (structure, coating weight) between the GI and GA. On the other hand, the electrodeposition painted GI has the under-film corrosion resistance which is inferior to that of the electrodeposition painted GA.
- (3) A surface part of the coating layer is preferentially corroded in the tip portion of the blister of the electrodeposition painted GI. However, such corrosion is not occurred in the electrodeposition painted GA.
- (4) Ni metal is precipitated on the surface of the coating layer of the GI more than of the GA, when phosphating.

According to the results described above, it is considered that the under-film corrosion resistance of the electrodeposition painted GI is inferior to that of the electrodeposition painted GA, because the Ni metal precipitated on the surface of the GI accelerates corrosion of the coating layer under the electrodeposition paint film.

1. 緒言

自動車ボディ用の防錆鋼板として、日本の自動車メーカーでは合金化溶融亜鉛めっき鋼板（以下、GAとする）、欧米の自動車メーカーでは主に溶融亜鉛めっき鋼板（以下、GIとする）が使用されている。GAの特徴としては、スポット溶接時の連続打点電極寿命¹⁾や電着塗装後の耐塗膜下腐食性に優れる²⁻⁵⁾といった点が挙げられる。一方、GIはプレス加工時にパウダリングが起きにくいことや、塗膜欠陥部において赤錆が発生しにくい²⁻³⁾と

いった特徴を有する。

電着塗装後の耐食性に対して、リン酸塩処理液中に含まれるNiやMnイオンが影響することがよく知られている。このNiやMnについてはリン酸塩結晶中に取り込まれると、結晶自体の化学的安定性を向上させる効果⁶⁾や保護性の高い腐食生成物の生成を促進させて塗膜下の腐食とそれに伴う塗膜の膨れの進行を抑制する効果⁷⁾などが報告されており、現在の自動車用のリン酸塩処理液にはカチオンとして主成分のZnに加えNiやMnを添加したものが使用されている。しかしながら、同じカチオンタイプのリン酸塩処理液を使用しても、電着塗

*表面処理研究部 表面処理第一研究チーム

**表面処理研究部 表面処理第一研究チーム チームリーダー

装した場合、GAの方がGIに比べて耐塗膜下腐食性に優れている³⁾。その理由として、GAのめっき層の腐食速度が小さいこと⁸⁾ やめっき層中に含まれるFeが腐食生成物中に取り込まれることで保護性のある皮膜となる⁹⁾ などの諸説があるが、明確にはわかっていない。また、GIを主に使用する欧米の自動車メーカーではリン酸塩処理後にシーリング処理の工程を入れるのが一般的である。

そこで本報では、GAに対してGIの耐塗膜下腐食性が劣る原因について、リン酸塩処理液中のNiやMnイオン濃度との関係に着目し調査した結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には連続式溶融めっきラインで製造した溶融亜鉛めっき鋼板 (GI) および合金化溶融亜鉛めっき鋼板 (GA) を使用した。板厚0.7mmの低炭素冷延鋼板を還元ガス雰囲気中で焼鈍した後、GIはZn-0.2mass%Alめっき浴、GAはZn-0.14mass%Alめっき浴に浸せきし、気体絞り法で片面あたりのめっき付着量が60g/m²となるように調整した。いずれも後処理は行っていない。

2.2 電着塗装条件

70×150mmにカットしたGIおよびGAに表1に示す条件でアルカリ脱脂、表面調整を行った後、表2に示す条件でリン酸塩処理を実施した。この時、リン酸塩処理は

表1 リン酸塩処理前のアルカリ脱脂および表面調整の条件

Table 1 Conditions for alkaline cleaning and surface conditioning before phosphating

処理	薬液	処理法	処理条件
アルカリ脱脂	Na-Si系脱脂液 (ファインクリーナーE2000シリーズ*)	浸せき	液温：40℃ 時間：2min
表面調整	Tiコロイド系表面調整液 (プレパレンZ*)	浸せき	液温：25℃ 時間：30s

*日本パーカラライジング製

表2 リン酸塩処理条件

Table 2 Conditions for treatment of phosphating

処理法	浸せき
処理温度	35℃
処理時間	2min

表3に示すNiイオン、Mnイオン濃度が異なるA～Dの組成の処理液を用いて行った。それらのリン酸塩処理液は塩基性炭酸亜鉛〔2ZnCO₃・3Zn(OH)₂・H₂O〕、塩基性炭酸ニッケル(II)〔NiCO₃・2Ni(OH)₂・4H₂O〕、リン酸二水素マンガン(II)四水和物〔Mn(H₂PO₄)₂・4H₂O〕を所定量添加することで作製した。処理液組成が変わってもリン酸塩結晶の析出状態がほぼ同じになるように、最終的に全酸度が17～25pt、遊離酸度が0.8～1.2pt、遊離フッ素イオン濃度が40～60ppmの範囲に入るようにH₃PO₄、HNO₃、Na₂SiF₆を添加し微調整した。なお、C液が自動車用の一般的なリン酸塩処理液に近い組成を有する。自動車ボディ材にGIを主に使用する欧米の自動車メーカーでは、リン酸塩処理後にクロムフリーのシーリング処理を実施する。本報では、ベースとなるC液で処理したサンプルの一部にリン酸塩処理後に表4に示す条件でZr系クロムフリーシーリング処理を実施した。

リン酸塩処理材に表5に示すカチオン電着塗装20μmを施し、各種特性調査用の試験片とした。

表3 リン酸塩処理液組成

Table 3 Concentration of Zn, Ni and Mn in phosphate solution (g/L)

	Zn	Ni	Mn
A	1.5	0	0.6
B	1.5	0.2	0.4
C	1.5	1.1	0.4
D	1.5	1.4	1.4

※全酸度：17～25pt、遊離酸度：0.8～1.2pt、遊離フッ素濃度：40～60ppm

全酸度(pt)：リン酸塩処理液10mLに対し、フェノールフタレイン(指示薬)を約0.1mL加え、0.1mol/Lの苛性ソーダで滴定し、中和に要した滴定量(mL)
遊離酸度(pt)：リン酸塩処理液10mLに対し、ブロムフェノールブルー(指示薬)を約0.1mL加え、0.1mol/Lの苛性ソーダで滴定し、中和に要した滴定量(mL)

表4 クロムフリーシーリング処理条件

Table 4 Conditions for treatment of Cr-free sealing

薬液	Zr系シーリング処理液 (CHEMSEAL 59*)
処理法	浸せき
処理温度	25℃
処理時間	30s

*PPG 社製

2.3 調査方法

(1) リン酸塩結晶

走査型電子顕微鏡(以下、SEMとする)によりリン

表5 電着塗装条件

Table 5 Conditions for electrodeposition painting

塗料	エポキシ系電着塗料 (パワーニックスシリーズ*)
膜厚	20 μm
焼付条件	170℃, 20min

*日本ペイント製

酸塩結晶の析出状態を観察した。また、リン酸塩処理後のサンプルを室温の20mass%二クロム酸アンモニウムと28mass%アンモニア水からなる溶液中に15min間浸せきさせてリン酸塩結晶を溶解除去した後、その溶解前後の重量差からリン酸塩結晶の析出量を求めた。さらに、そのリン酸塩結晶の溶出液を誘導結合プラズマ発光分析装置（以下、ICPとする）で分析し、リン酸塩結晶中のZnに対するNi, MnおよびFeの質量濃度比を調べた。

(2) 耐水密着性

電着塗装試験片をJIS K 5600-6-2に準拠して40℃の温水に240h浸せきさせた。試験片を温水から取り出した後、カッターナイフで1mm間隔×100マス目の碁盤目

の切込みを入れ、その部分にセロハンテープ®を貼り付けて引き剥がした時の塗膜残存率を求めた。

(3) 耐塗膜下腐食性

一般に電着塗装などの後塗装では、切断端面部の塗膜が薄く、塗膜下腐食の起点となることから、本報では電着塗装試験片の切断端面部の耐塗膜下腐食性（以下、端面耐食性）を調査した。シャー切断時に生じるかえりが評価面側となるように電着塗装試験片を配置し、JASO M609-91に規定される複合サイクル腐食試験（以下、CCTとする）を実施した。CCTは端面耐食性に優位差が認められた48サイクルで評価した。そのときの端面からの最大塗膜膨れ幅を測定するとともに、塗膜下の腐食状況を調査するためSEMにより塗膜膨れ先端部の断面を観察した。

3. 結果および考察

3.1 端面耐食性におよぼすリン酸塩処理液組成の影響

A~Dの異なる組成の処理液でGIにリン酸塩処理を施した時のリン酸塩結晶の外観および析出量を図1に示す。

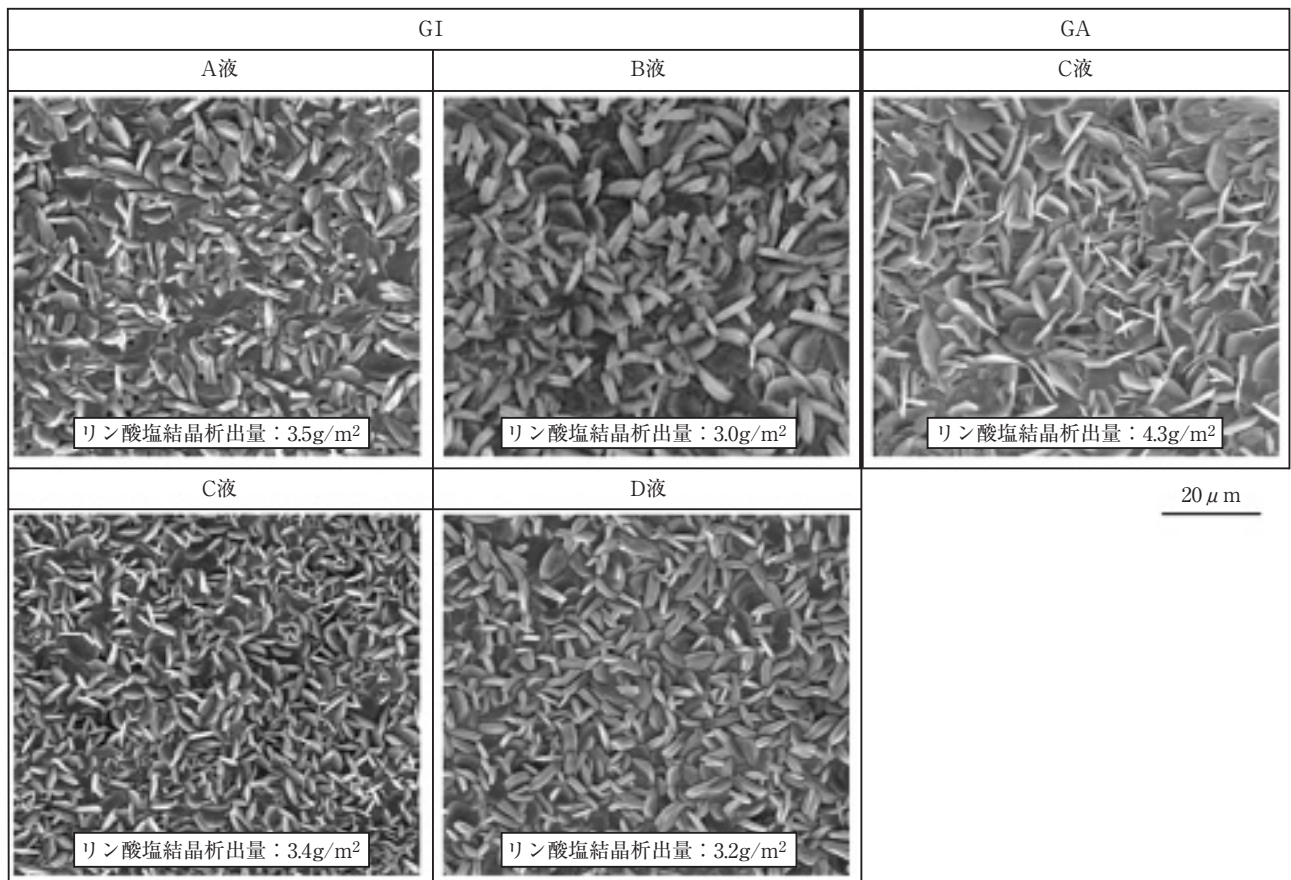


図1 リン酸塩処理後の表面SEM像およびリン酸塩結晶析出量

Fig. 1 SEM images of surface and weight of precipitated phosphate crystals at GI and GA. (GI: Hot-dip galvanized steel sheet, GA: Hot-dip galvanized steel sheet)

また、Cの処理液を用いてGAにリン酸塩処理を行った結果を併せて示す。いずれの処理液においてもGIの表面には5~10 μ m程度の微細なリン酸塩結晶が緻密に析出している。析出量も3.0~3.5g/m²の範囲であり、処理液組成の違いによるリン酸塩結晶の析出状態に大きな違いは認められない。GAに析出したリン酸塩結晶はGIのそれに比べてやや大きく、析出量が若干多い以外は顕著な違いはみられない。また、X線回折(Cu管球, 40kV-50mA)からGI, GA上に析出したリン酸塩結晶はいずれもホパイトであることを確認している。

表6にICPにより分析したリン酸塩結晶中のZnに対するNi, MnおよびFeの質量濃度比を示す。表3のリン酸塩処理液中のNiイオンあるいはMnイオン濃度の増加にほぼ対応してリン酸塩結晶中に含有されるNiとMnの濃度も増加する傾向にある。GA上に析出したリン酸塩結晶のみFeの含有が認められるが、これはリン酸塩処理時にGAのめっき層から溶出したFe成分がリン酸塩結晶中に取り込まれたものと推測される。

表6 リン酸塩結晶中のZnに対するNi, MnおよびFeの質量濃度比
Table 6 Mass concentration ratio of Ni, Mn and Fe for Zn in phosphate crystals

供試材	処理液	Ni/Zn	Mn/Zn	Fe/Zn
GI	A	0.0	9.9	0.0
	B	1.6	3.5	0.0
	C	4.5	6.1	0.0
	D	4.7	12.7	0.0
GA	C	3.0	5.1	0.8

以上の分析結果から、作製したリン酸塩処理材はリン酸塩結晶の析出状態がほぼ同等で結晶中のNiやMnの含有量が異なることが確認できた。これらのリン酸塩処理材により端面部耐食性に対する結晶中のNiとMnの影響を調査した。

リン酸塩処理材に電着塗装を施し、耐水密着性と端面部耐食性を調査した。図2に耐水密着性を評価した結果を示す。C液およびD液で処理したGIとC液で処理したGAにおいては塗膜の剥離はみられない。それに対し、B液で処理したGIの場合、約25%の塗膜剥離が認められ、A液で処理したGIにおいては全面剥離となる。耐水密着性の低下は、リン酸塩処理時に析出する4水塩のホパイトが電着塗膜焼付時に2水塩になり、

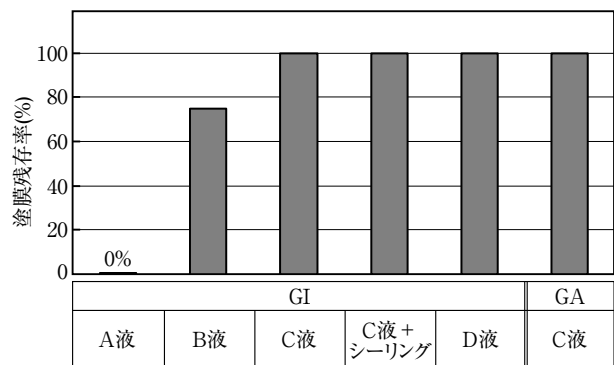


図2 耐水密着性試験後の塗膜残存率

Fig. 2 Ratio of residual paint area after waterproof adhesion test for electrodeposition painted specimens.

これが湿潤環境下で4水塩に復水されリン酸塩結晶の体積が増加することに起因していると言われている¹⁰⁾。このホパイトの復水を防止するにはリン酸塩結晶中に取りこまれるFeやMn、とくにNiの含有量を高めることが有効であるとされている¹⁰⁾。表3のNiの含有量に対応して耐水密着性が向上しており、従来の知見と一致する。

図3にCCT48サイクル後の電着塗装材の端面の外観、図4に端面からの最大塗膜膨れ幅を示す。自動車用のリン酸塩処理液組成に近いC液で処理したGIとGAの耐塗膜下腐食性を比較すると、塗膜膨れ幅はGAの方が小さく、従来から報告されている結果²⁻⁵⁾と一致している。次にGI間で比較すると、GIの塗膜膨れ幅は、リン酸塩処理液中のMnイオン濃度との相関は認められず、Niイオン濃度の増加に対応して広がる傾向を示す。前述したように、リン酸塩結晶中に取り込まれたNiはリン酸塩結晶の耐酸性や耐アルカリ性を向上させる効果⁶⁾や腐食時に保護性の高い腐食生成物の生成を促進する効果⁷⁾により塗膜下腐食の進行を抑制することが報告されている。そのような従来知見からすると、リン酸塩処理液中のNiイオン濃度の増加、すなわちリン酸塩結晶中のNi含有濃度を上げれば端面部耐食性が改善されると予測したが、本結果はそれとは反対の結果を示した。このことは、リン酸塩結晶中のNiやMn以外にも端面部耐食性に対して影響をおよぼす因子があることを示唆していると考えられる。また、リン酸塩処理後にシーリング処理を施したGIの電着塗装材はGA並の端面部耐食性を有しているが、この結果もリン酸塩結晶中のNiやMn以外にGIの端面部耐食性に対する影響因子が存在することを示していると考えられる。

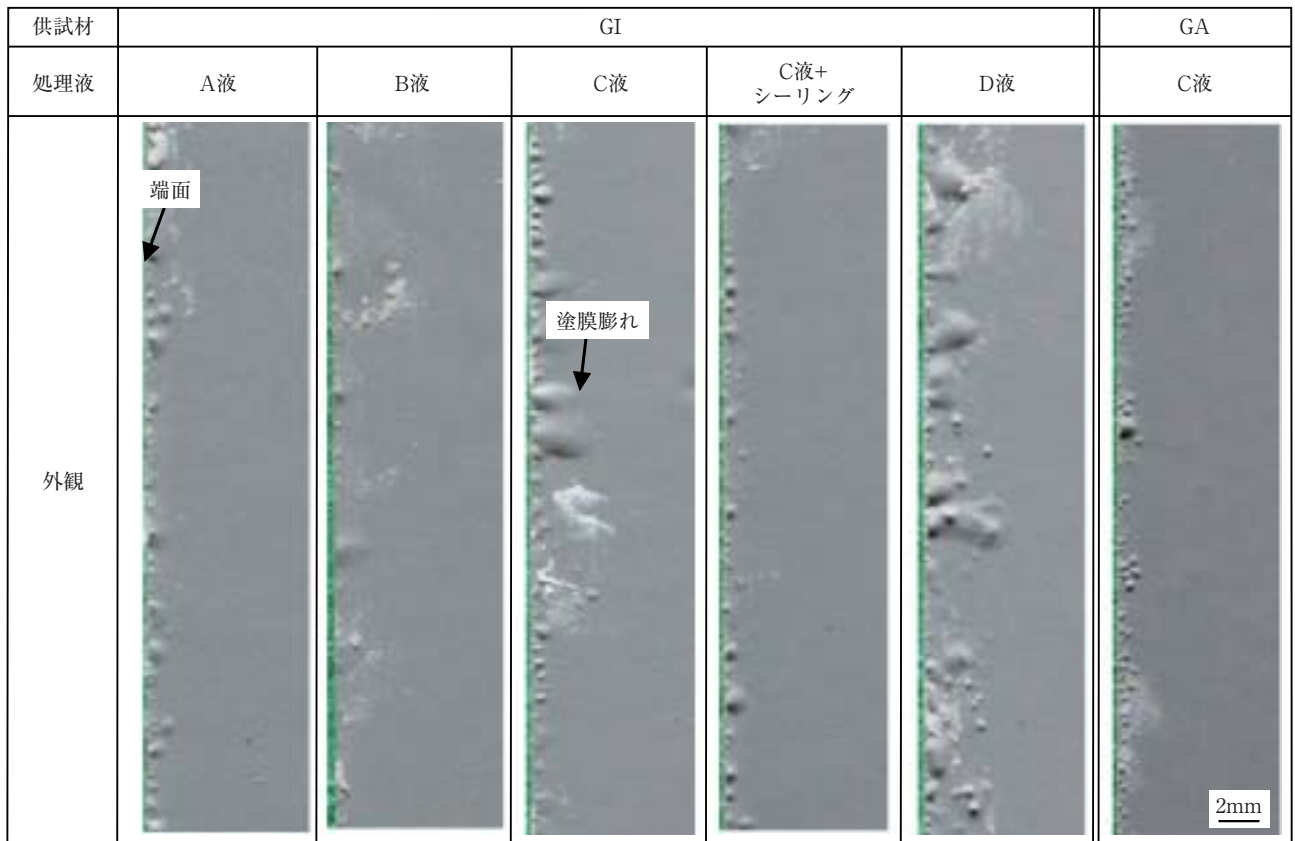


図3 電着塗装材の複合サイクル腐食試験(CCT)後の端面近傍の外観

Fig. 3 Appearance of cut-edge portion of electrodeposition painted specimens after combined cyclic corrosion test (CCT).

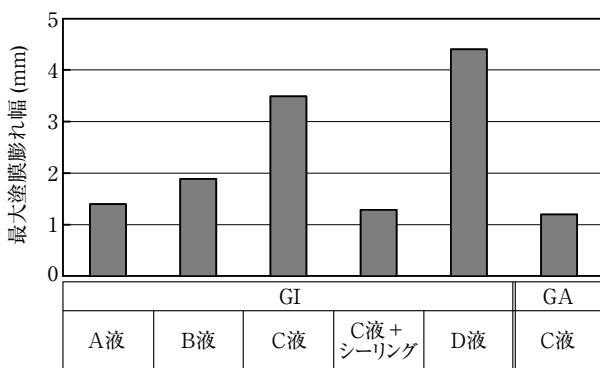


図4 電着塗装材の複合サイクル腐食試験(CCT)後の端面からの最大塗膜膨れ幅

Fig. 4 Maximum width of blister from cut-edge of electrodeposition painted specimens after combined cyclic corrosion test (CCT).

3.2 GIの端面耐食性低下原因

塗膜下の腐食状態を調査するためCCT48サイクル後の塗膜膨れ先端部を断面から観察した結果を図5に示す。最大塗膜膨れ幅が3mm以上になったC液とD液でリン酸塩処理したGIの塗膜下腐食先端部では、めっき層の表層部が優先的に腐食する特徴がみられる。それに対し、塗膜膨れ幅が1mm程度であったGA、A液でリン酸塩処理したGIおよびC液でリン酸塩処理しシーリング処理を施したGIでは前述のようなめっき層の表層部が優先的に腐食する現象はみられない。以上の観察結果から、めっき層の表層部が優先的に腐食するような腐食形態をとる時に端面耐食性が劣るとみられる。

めっき層の表層部が優先的に腐食する原因として、リン酸塩結晶の破壊¹⁰⁾や溶出¹¹⁾などにより電着塗膜とめっき層との界面の密着力が低下し、腐食因子が侵入しやすくなるケースが考えられる。しかし、C液やD液で処

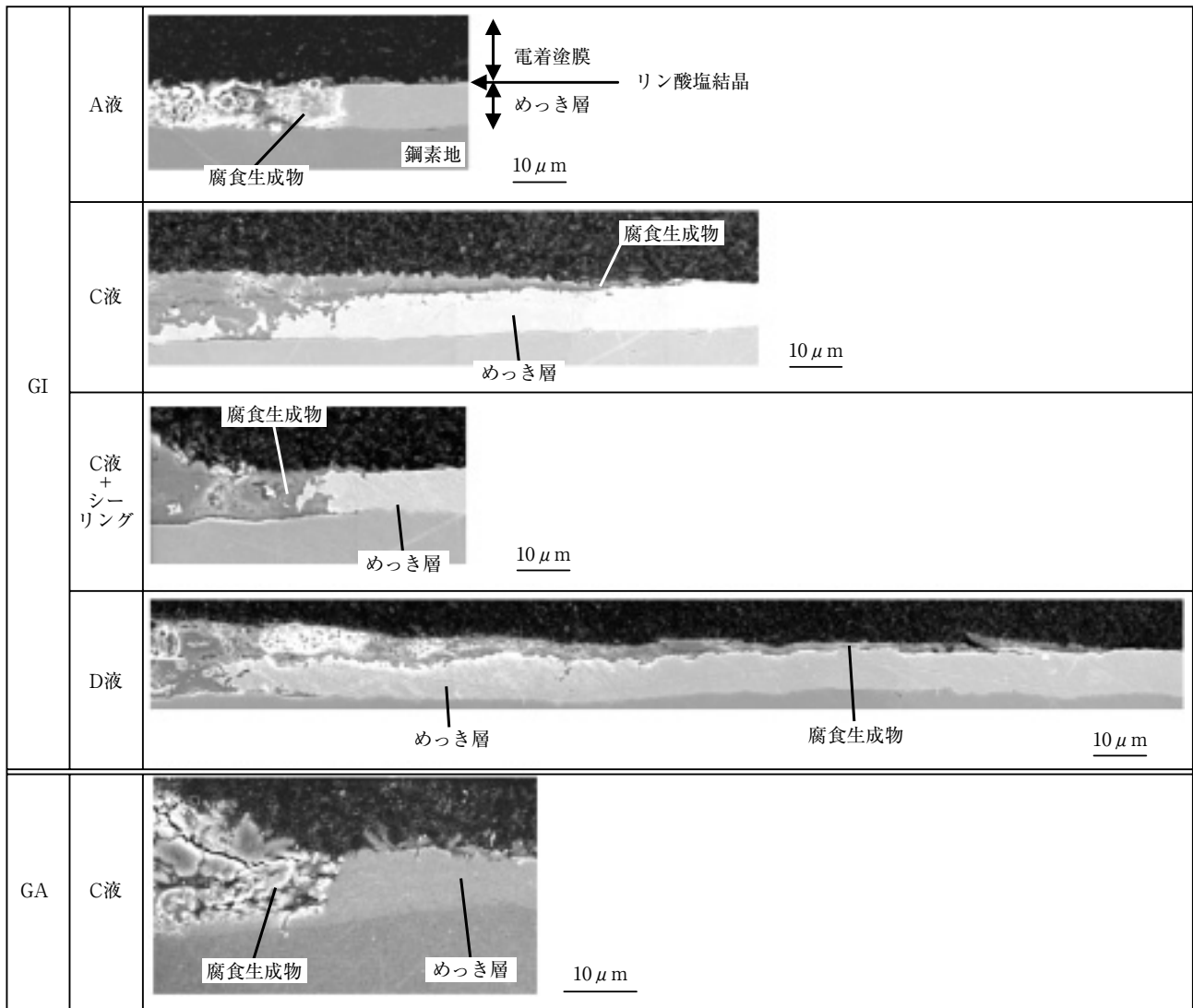
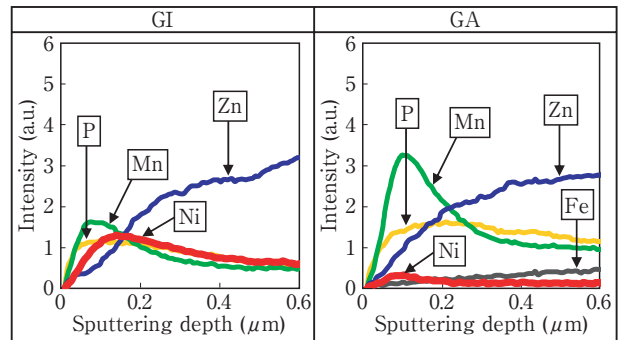


図5 電着塗装材の複合サイクル腐食試験(CCT)後の塗膜下腐食先端部近傍の断面観察結果

Fig. 5 Cross-sectional structure of the tip portion of blister from cut-edge of electrodeposition painted specimens after combined cyclic corrosion test (CCT).

理したリン酸塩結晶中には、A液で処理したリン酸塩結晶と比較するとMnは同程度、Niは多く含有されていることが表6より確認されており、リン酸塩結晶の耐水性や耐酸・耐アルカリ性の低下が原因とは考えにくい。そこで、リン酸塩結晶以外の因子を調査した。

図6はC液でリン酸塩処理したGIとGAについて、リン酸塩結晶溶解除去後の表面をグロー放電発光分光分析(以下、GDSとする)した結果を示す。GI、GAのいずれからでもリン酸塩結晶の溶け残りと考えられるPが検出される以外にGIのめっき表面ではNiが、GAのめっき表面ではMnが多く検出される。



(測定条件; 放電電力:30W, Arガス流量:100ml/min, アノード径:4mmφ)

図6 GIとGAのリン酸塩結晶溶解除去後の表面の深さ方向の元素分布状態 (GDS分析結果, リン酸塩処理液: No.C)

Fig. 6 GDS depth profiles of elements at GI and GA surface removed phosphate crystals. (Phosphate solution No. C)

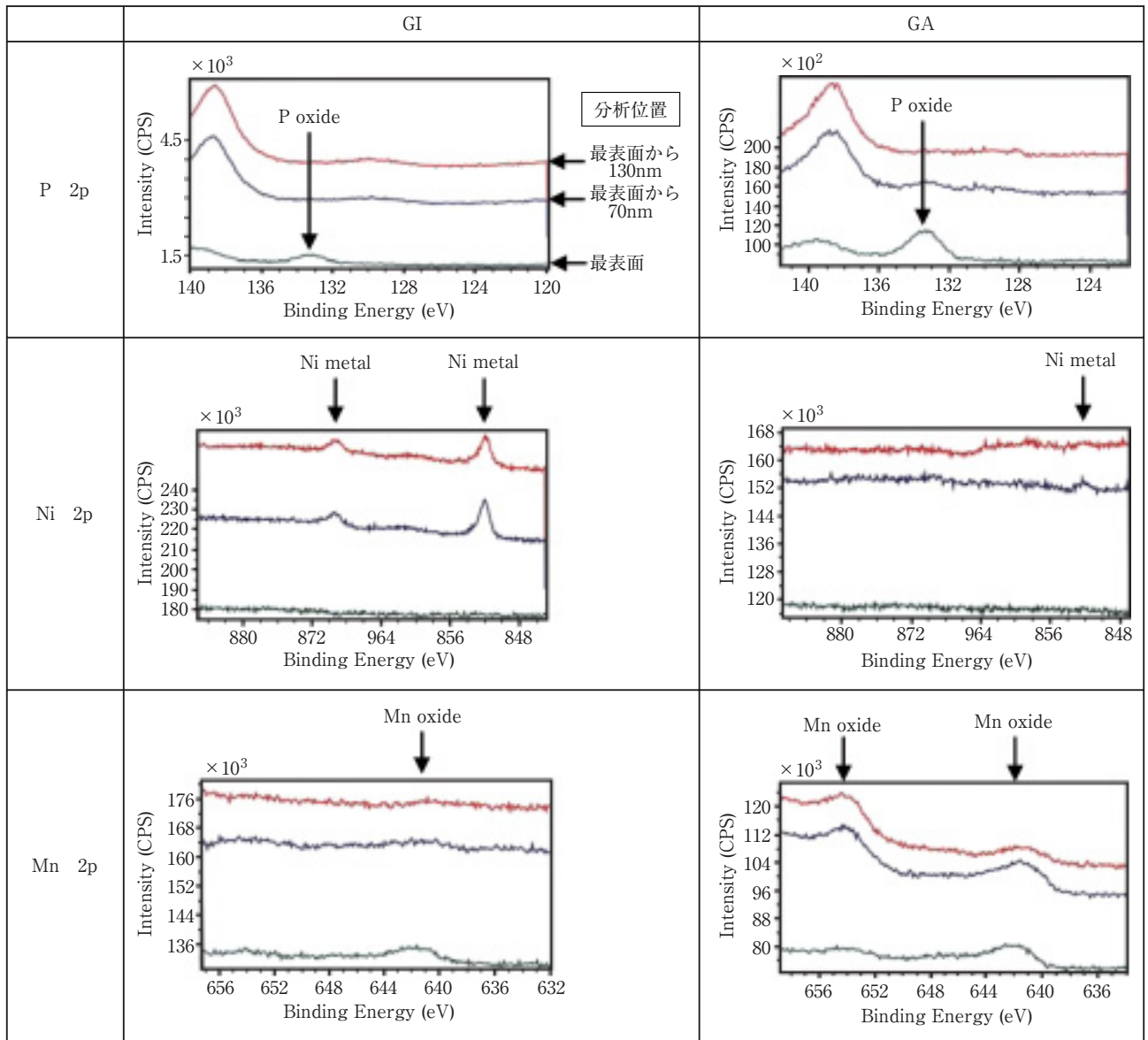


図7 GIとGAのリン酸塩結晶溶解除去後の表面の元素の化学結合状態 (XPS分析結果, リン酸塩処理液: No.C)
 Fig.7 Chemical bonding states of elements at GI and GA surface removed phosphate crystals. (XPS spectra, phosphate solution: No.C)

さらに詳細に分析するため、リン酸塩結晶溶解除去後の表面をX線光電子分光分析（以下、XPSとする）した結果を図7に示す。GIとGAのいずれにおいてもPとMnは酸化物の状態が存在しており、リン酸塩結晶の溶け残りと思われる。一方、GIの表面にはリン酸塩結晶の溶け残りとは異なる金属NiのピークがGAよりも顕著に認められる。以上のことから、リン酸塩処理後のめっき層表面には金属Niが析出しており、その析出量はGAに比べてGIの方が多かったことがわかった。そこでGIの端面部耐食性に影響のあったNiに着目してさらに調査を行った。

めっき層表面での金属Niの析出は、リン酸塩処理時に処理液中のNiイオンがZnとの置換反応によりめっき層表面に析出したものと推定される。図8は、リン酸塩処理液と同程度のpH値（2.8）に調整したH₃PO₄水溶液中でのGI、GAならびにNi板の浸せき電位を示す。Niの浸せき電位に対してGIはGAに比べてより卑な浸せき電位を示す。このことから、実際のリン酸塩処理液中でもGIはGAに比べてより卑な浸せき電位を示すことが予想され、その影響でGAに比べてGIのめっき層表面でNiがより多く置換析出するものと推定される。

塩害腐食環境下での析出Niの影響を理解するため、

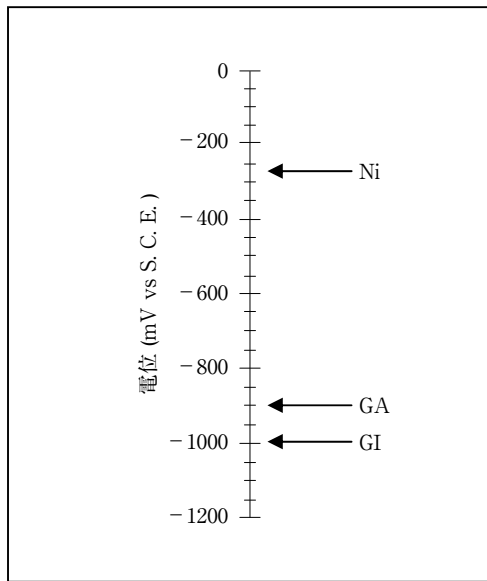


図8 GI, GAおよびNiのリン酸水溶液中の浸せき電位 (25℃, 空気飽和, pH2.8)

Fig. 8 Immersion potential of GI, GA and Ni in phosphoric acid solution. (25℃, Air-saturated, pH2.8)

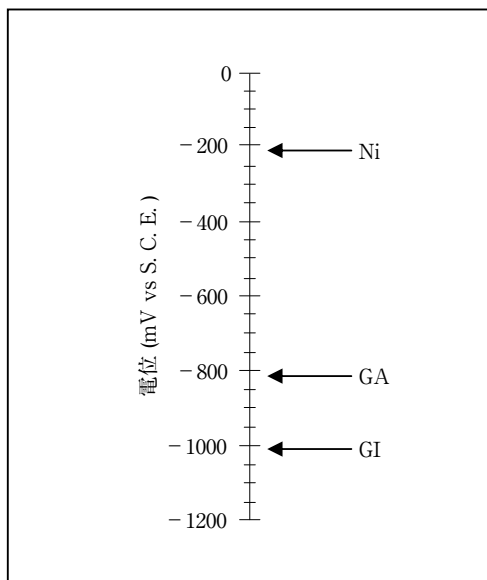


図9 GI, GAおよびNiの5mass%NaCl水溶液中の浸せき電位 (25℃, 空気飽和, pH6.8)

Fig. 9 Immersion potential of GI, GA and Ni in 5mass% NaCl solution. (25℃, Air-saturated, pH6.8)

5 mass%NaCl水溶液中でGA, GIならびにNi板の浸せき電位を測定した結果を図9に示す。Niに比べてGA, GIの浸せき電位は卑な値を示すが, Niとの電位差はGIの方が大きい。このことから, めっき層表面に金属Niが析出した場合, Niとめっき層との間で電位差腐食が起こり, その腐食の程度はGAに比べてGIの方が著しいことが予測される。

以上の結果から, GAに比べてGIの耐塗膜下腐食性が劣るのは, 金属Niがリン酸塩処理液時にGIのめっき層表面に置換析出し, 塩害腐食環境下でめっき層の表層部の腐食を促進させることが一要因であると推察された。Niイオンを含まないA液で処理した場合, 端面耐食性が優れていたことも上記推察を支持する結果と考えられる。また, リン酸塩処理後のシーリング処理には, GIのめっき層の表層部で起こる析出Niとの電位差腐食を抑制する効果があると推定される。

4. 結 言

塩害腐食環境下でのGIの端面耐食性とリン酸塩処理液中のNi, Mnイオン濃度との関係について調査した。結果を以下に示す。

- (1) リン酸塩処理液中のNiイオンあるいはMnイオンの濃度の増加にほぼ対応して, GIに析出したリン酸塩結晶中に含有されるNiとMnの濃度も増加した。
- (2) 同じNi, Mnイオン濃度のリン酸塩処理液で処理した場合, GAに比べてGIの方が端面耐食性が劣った。GI間で比較すると, GIの塗膜膨れ幅は, リン酸塩処理液中のMnイオン濃度との相関は認められず, Niイオン濃度の増加に対応して広がる傾向にあった。
- (3) GIの端面耐食性が劣る場合の塗膜下腐食先端部では, めっき層の表層部が優先的に腐食する特徴がみられた。
- (4) リン酸塩処理したGIとGAについて, リン酸塩結晶溶解除去後のめっき層表面を分析した結果, めっき層表面には金属Niが析出しており, その析出量はGAに比べてGIの方が多かった。
- (5) GA, GIならびにNi板のリン酸水溶液中および5 mass%NaCl水溶液中での浸せき電位を測定した結果, いずれの水溶液中でもNiの浸せき電位に対してGAよりGIの方が卑な浸せき電位を示した。
- (6) 以上の結果から, 電着塗装を実施した場合, GAに

比べてGIの端面部耐食性が劣るのは、リン酸塩処理時に処理液中のNiイオンがGIのめっき層表面に金属Niとして置換析出し、この析出したNiが腐食環境下でめっき層の腐食を促進させるためと推察された。

参考文献

- 1) 垂水英一, 渡辺孝, 高橋靖雄: 自動車技術, 31 (1977), 848.
- 2) 保母芳彦, 栗本樹夫, 大石公志: 鉄と鋼, 71 (1985), S1262.
- 3) 吉見直人, 藤田栄, 山下正明, 鷺山勝: 材料とプロセス, 5 (1992), 646.
- 4) 鷺山勝, 安谷屋武志, 原富啓, 本間俊之, 渡辺勉: 鉄と鋼, 71 (1985), S1261.
- 5) 三吉康彦, 吉田勝可, 生明忠雄, 金丸辰也, 門智: 鉄と鋼, 66 (1980), 858.
- 6) 島倉俊明: Techno-Cosmos, 2 (1992), 30.
- 7) H. Ishii, T. Miyawaki: Proceeding of The Third Asian Coating Forum (1990), 175.
- 8) 吉田勝可, 鈴木章平, 北島之夫: 金属表面技術, 21 (1970), 430.
- 9) 岡襄二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄: 鉄と鋼, 68 (1982), A57.
- 10) 吉岡克昭, 吉田佑一, 渡辺ともみ: 鉄と鋼, 72 (1986), 1125.
- 11) 盛屋喜夫: 塗装工学, 39 (2004), 406.