

UDC 626.193 : 669.146.99-416 : 621.794.62 : 667.644.3.087.065 :
621.771.016 : 621.785.3

論 文

リン酸塩処理後、電着塗装した鋼板の耐食性に対する
原板の製造条件の影響*

前 田 重 義**・朝 野 秀 次 郎**

Influence of Manufacturing Conditions of Steel Substrate on Corrosion
Resistance of Phosphated and Electropainted Steel Sheets

Shigeyoshi MAEDA and Hidegiro ASANO

Synopsis:

Corrosion resistance of phosphated and electropainted steel sheets has been investigated. Low carbon Alkilled steels containing 0.09% Sb and 0.04% Mo were used.

The higher the cold reduction and the annealing temperature of the steel substrates, the greater the corrosion resistance after painting. The corrosion resistance depends on the density of phosphate nuclei which is mainly affected by the texture and the oxide film thickness appearing in the specific manufacturing condition: that is, the higher the axis density of (111) parallel to the rolling surface, or the thinner the oxide film thickness, the higher the density of phosphate nuclei. It has been observed that the texture of steels also influences the anodic dissolution rate of the phosphate crystals during the electropainting. However, since the dissolution is less than 20% of the total amount of the phosphate film, it results in only minor effect on corrosion resistance.

1. 緒 言

冷延鋼板は通常、リン酸塩下地処理後塗装して使用される。最近では従来の浸漬やスプレー塗装に代つて水溶性塗料を用いた電着塗装が、特に下塗り塗装として広く用いられるようになったが、それに伴い下地のリン酸塩皮膜もそれに適したもの、すなわち電着時にアノード溶解し難い皮膜を形成するタイプへと変つている。著者は先に、主として一般スプレー塗装用の市販リン酸塩処理液を用いて、皮膜形成に対する素地の鋼板の組織や成分の影響を報告し、地鉄の結晶の優先方位¹⁾、および硫化物系介在物²⁾の影響の大きいことを明らかにした。今回は、主として電着塗装用として広く用いられるタイプの処理液を用い、リン酸塩皮膜形成ならびに電着塗装後の耐食性に対する下地鋼板の製造条件の影響について検討を行なつた。

リン酸塩皮膜は、本来絶縁性であるが、皮膜は多孔質である³⁾ため、電圧を高目にすれば、化成処理を施さない鋼板の表面と同様に電着塗装を行なうことができる。し

かし一般塗装と異なり、皮膜の穴を通つて電流が流れるため、リン酸塩結晶が塗膜中に部分的に溶離し、しばしば耐食性に悪影響することが報告されている³⁾。したがつて下地のリン酸塩皮膜も、通常の塗装の場合より、より緻密な皮膜を形成するタイプ、たとえば核形成剤として重金属イオンを添加した処理浴などが用いられる。重金属イオンとしては、Ni, Cu, など Fe より貴な金属で鉄と置換析出してリン酸塩の核のサイトを提供するものが用いられる。したがつて、この場合、素地の鋼板の組織の影響も、前報¹⁾²⁾とは異なることが予想され、また、アノード溶解時に素地の影響が現れることも考えられる。本実験では、主としてこれらの点について検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

前報では低炭素リムド鋼板を使用した⁴⁾が、本実験では耐錆鋼として試作した極低炭素 Sb-Mo 添加鋼を用いた。成分を Table 1 に示した。本鋼板は真空脱ガス+

* 昭和51年4月本会講演大会にて発表 昭和51年5月14日受付 (Received May 14, 1976)

** 新日本製鉄(株)生産技術研究所 (Process Technology R D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1-1 Edamitsu Yawatahigashi-ku Kitakyushu 805)

Table 1. Chemical composition of steel (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Sb	Mo	Al
0.015	0.01	0.27	0.009	0.025	0.08	0.09	0.04	0.012

Al 脱酸によつて製造された Al キルド鋼 (ただし Al の添加量は低目にした) で、熱延鋼板を採取した。商用冷延鋼板はリムド鋼、キルド鋼とも冷間圧延率として 60~70%、焼鈍温度は、 A_1 変態点 (700°C 前後) 以下が普通であるが、本試料は、圧延率 60, 70, 80 および 90%、焼鈍温度 600, 650, 700 および 750°C で作製した。

2.2 リン酸塩処理

電着塗装前の下地処理用としてボンデライト #137 (日本パーカー社製市販品、以下 Bt #137 と略す) を用いた。なお、比較のため一般塗装用ボンデライト #100 (Bt #100 と略す) も用いた。処理条件を以下に示す。

(1) Bt #137 処理

脱脂：ファインクリーナー #353, 60°C, 3 min スプレー

処理：Bt #137 25g/l

Na_2CO_3 1g/l

NaNO_2 2.0~2.25 ポイント

(遊離酸 0.5~0.7 ポイント, 全酸 11.0~12.5 ポイント)

55°C, 3 sec, スプレー (圧力 1.0 kg/cm²) リン酸塩析出核測定用, および 120 sec スプレー (塗装下地用)

(2) Bt #100 処理

脱脂：パーククリーナー #102 (表面調整剤パーコロン-Z (チタンコロイド) 添加) 60°C, 2 min スプレー

処理：Bt #100 23g/l

Na_2CO_3 1.6g/l

NaNO_2 0.8~0.9 ポイント

(遊離酸 0.8~1.0 ポイント, 全酸 9.5~11.5 ポイント)

55°C, 3 sec スプレー (圧力 1.0 kg/cm²)

塗装する場合は更にクロム酸系の後処理 (浸漬処理) を行なつた。

2.3 リン酸塩析出結晶核の測定

リン酸塩の反応性は前報¹⁾と同じくリン酸塩の析出核密度を測定する方法によつた。すなわち鋼板表面を、極めて短時間 (この場合 3 sec) スプレー処理し、このとき表面に析出したリン酸塩の微細な結晶を、顕微鏡 (倍率 600 倍) 観察によつて計数し、単位面積当りの析出核数を算出した。これには顕微鏡下で 100 μ × 100 μ の視野

を、試料面全体 (面積 5 × 15 cm²) にわたつて合計 10ヶ所ランダムに選び、析出核数の平均値を求めた。この際析出核を見分けやすくするため、メチルバイオレットアルコール溶液を滴下し、結晶を染色して観察した。

2.4 電着塗装

市販品のエスピア ED グレー (神東塗料製) を次の条件で電着し、焼付した。

電着浴：エスピア ED グレー, 固形分 15%, pH 7.5
20~25°C.

電着条件：試料 ⊕ 極, 対極ステンレス板, 150V,
3 min, 塗膜量 200 mg/dm² (36 Q/dm²).

焼付条件：熱風乾燥炉 160°C, 30 min.

2.5 耐食性

塩水噴霧試験を行ない、10日後の塗膜ふくれ面積を測定し、面積率で表示した。

2.6 酸化膜厚の測定⁴⁾

pH 7.65 に調整した $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ 緩衝溶液中でカソード還元法によつて、処理前の鋼板の酸化膜厚を測定した。還元曲線は飽和甘汞電極基準で -0.4V 付近と -0.9V 付近に停帯を示す 2 段波となるので最初が Fe_2O_3 , 後が Fe_3O_4 にそれぞれ対応するものとして、屈曲点に於いて還元された鉄 (Fe^{2+}) の量を測定し、これを酸化膜厚とした⁴⁾⁶⁾。

3. 実験結果

3.1 鋼板の組織

Table 2 に製造条件を変えて作製した各試料の組織をまとめて示した。面強度は圧延面に平行な面の測定値で各面の X 線ピーク強度 (H) を、ランダム試料 (電解鉄粉末を固めたもの) のそれ (H_0) で除したもの (H/H_0) で示している。表より、焼鈍温度が高くなると粒が成長し、同時に (111) 面がやや増加し (100) 面が減少すること、また冷間圧延率が高くなると、粒は若干小さくなるが、(111) 面と (100) 面とが発達し、(110) 面が減少することが判る。また炭化物は低カーボンのため全体として数が少なく塊状を呈しており、その状態は製造条件によつて大差ない。

3.2 リン酸塩皮膜の生成状態と塗装後の耐食性

Fig. 1 は、リン酸塩処理 (Br #137) 電着塗装鋼板の耐食性を原板の製造履歴との関係で図示したものである。腐食面積は原板の製造履歴に大きく影響され、焼鈍温度の高いものほど、かつ冷間圧延率の高いものほど耐食性が優れていることがわかる。

Fig. 2 は、Fig. 1 の電着塗装後の耐食性を、リン酸塩結晶の析出核密度で整理したものであるが、両者にはよ

Table 2. Microstructure of Sb-Mo steels.

Ann. temp. (C)	Reduction (%)	Structure	Grain size No.	Axis-density (H/H_0)			Carbide (Cementite)
				(100)	(110)	(111)	
600	60		10.0	1.40	0.76	3.62	Coarse
	70		10.4	1.45	0.37	5.58	//
	80		10.3	1.57	0.15	9.41	//
	90		10.5	2.68	0.04	11.78	//
650	60		9.5	1.28	0.45	4.02	//
	70		9.7	1.49	0.76	5.88	//
	80		10.2	1.48	0.15	8.42	//
	90		10.3	2.14	0.06	11.20	//
700	60		9.2	1.03	0.40	4.87	//
	70		9.4	1.47	0.46	5.77	//
	80		9.9	1.88	0.25	7.84	//
	90		10.0	1.98	0.05	11.33	//
750	60		8.5	0.82	0.35	5.26	//
	70		8.7	1.02	0.29	8.48	//
	80		8.9	1.75	0.15	9.08	//
	90		8.0	1.44	0.03	13.10	//

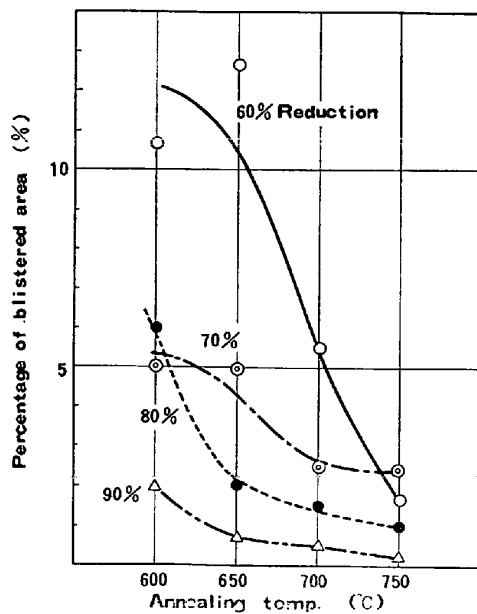


Fig. 1. Relation between manufacturing conditions of steel sheets and corrosion resistance after electropainting.

い対応があり、耐食性が主として下地のリン酸塩皮膜の性質（緻密さ）によって支配されていることを示している。これらの結果は、既報のリムド鋼板のスプレー塗装（Bt #100 下地処理）における析出核密度と耐食性との関係とよく一致している。

Fig. 3 は、リン酸塩被膜形成後の被膜量と析出核密度との関係を図示したもので、析出核密度の高いものは、生成皮膜重量が減少し、その後ほぼ一定となることがわ

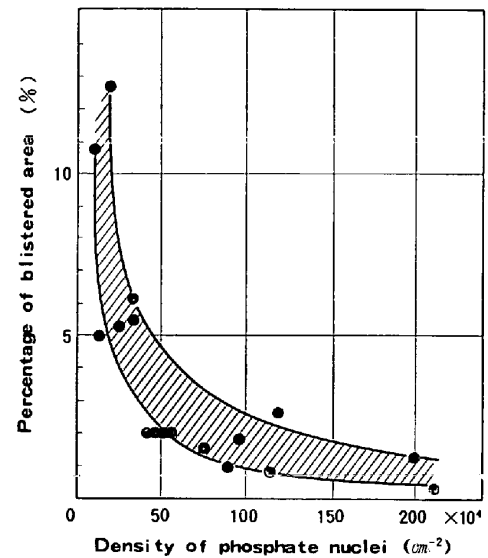


Fig. 2. Relation between the density of phosphate nuclei (Bt #137) and corrosion resistance.

かる。これは析出核が多いと、被膜の横方向の成長が抑制される結果、全体として小さな結晶が集積し、緻密な被膜となることを示している。

Fig. 4, Fig. 5 は、それぞれ Bt #137 および Bt #100 におけるリン酸塩結晶核密度を示したもので、いずれの処理液を用いても、焼鈍温度および冷間圧延率の高い鋼板ほど、析出するリン酸塩結晶核密度が高い。このことは Fig. 1 の耐食性が、原板の製造履歴の違いによる析出核密度の差によって支配されていることをうらづけている。ただし Bt #137 は、前回と同じ Bt #100 より原

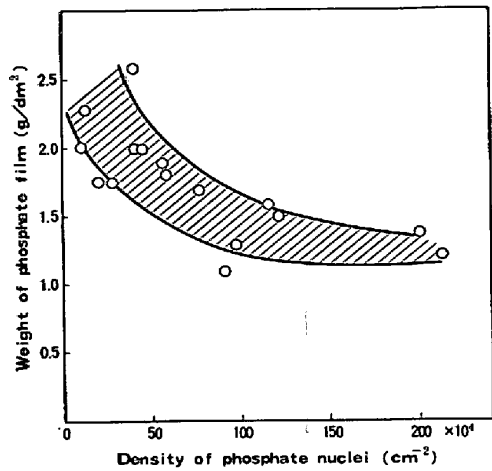


Fig. 3. Relation between weight of phosphate film and density of phosphate nuclei (Bt #137).

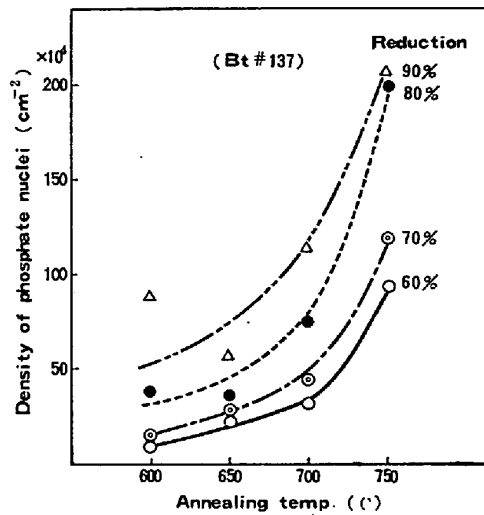


Fig. 4. Effect of manufacturing conditions on density of phosphate nuclei (Bt #137).

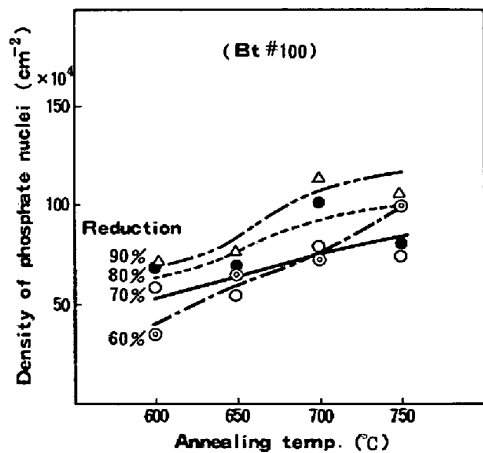


Fig. 5. Effect of manufacturing conditions on density of phosphate nuclei (Bt #100).

板の製造条件依存性が大きい。

前報で、析出核が地鉄の優先結晶方位、特に(111)優

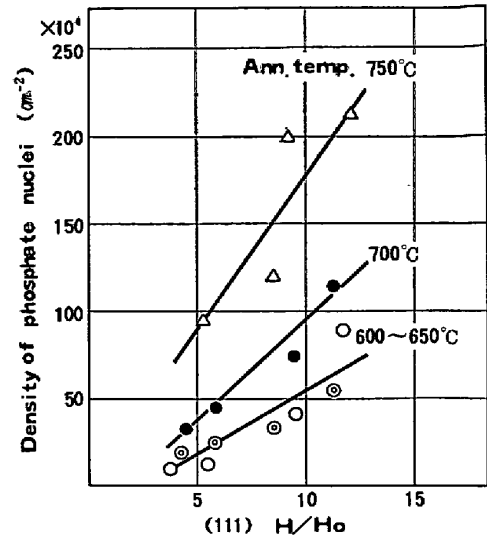


Fig. 6. Relation between (111)H/H₀ and density of phosphate nuclei (Bt #137).

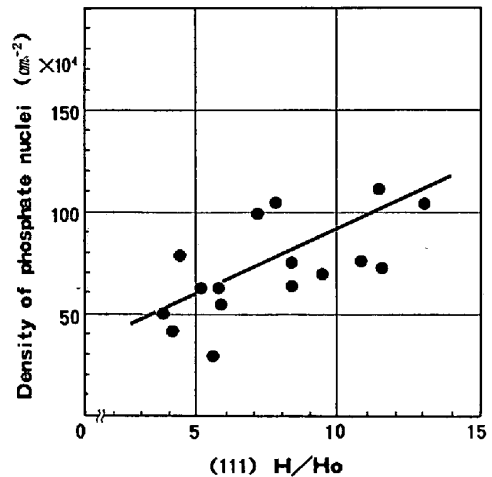


Fig. 7. Relation between (111)H/H₀ and density of phosphate nuclei (Bt #100).

先方位によつて影響されることを示したが¹⁾, Bt#137 について(111)面強度と核密度とをプロットしたものが、Fig. 6である。核密度が(111)H/H₀とともに増加する傾向は同じであるが、(111)H/H₀で一義的に整理されず、焼鈍温度によつて層別され、別の因子がリン酸塩結晶核の析出性に影響していることを推定させる。一方、Bt #100では前回のリムド鋼板の場合と同様に、核密度は(111)H/H₀と一義的な対応がある(Fig. 7)。Bt #137とBt #100におけるこの差異は、処理浴の組成、特に核形成剤としてのNi²⁺の有無と関係があるものと推定される。Bt #137に添加してあるNi²⁺の作用は前述のように鉄と置換析出して結晶の析出核のサイトを提供するものと考えられている。このNi²⁺イオンの析出は後に考察するように鋼板表面の酸化膜が厚いと起こり難いと予想される。そこでまず、鋼板の焼鈍後の酸化膜厚を測

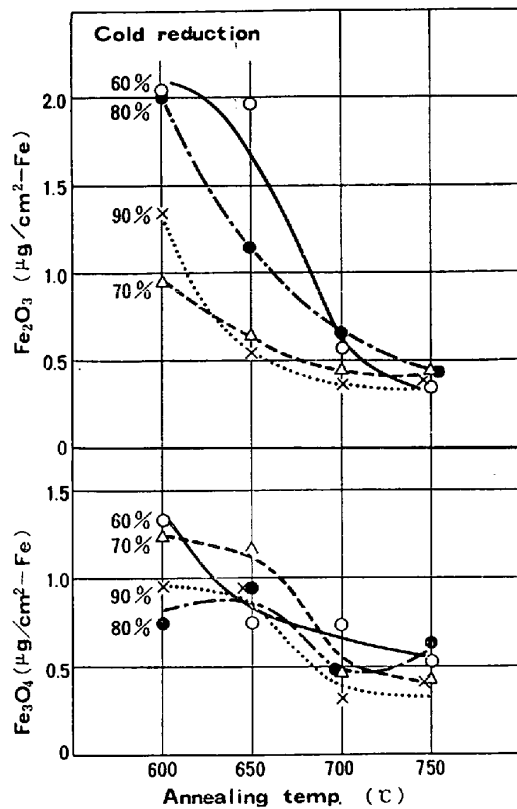


Fig. 8. Effect of manufacturing conditions on oxide film on steel sheets.

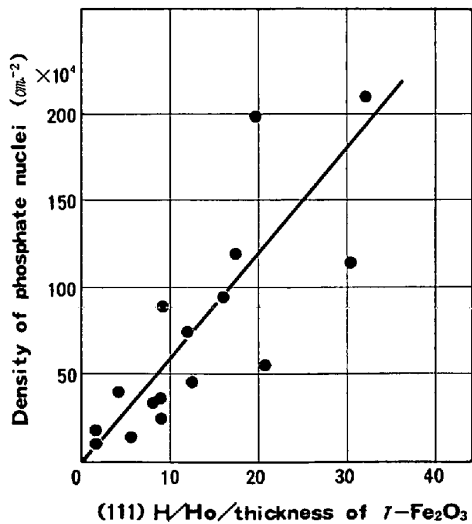


Fig. 9. Relation between (111)H/H₀/Fe₂O₃ thickness and density of phosphate nuclei (Bt #137).

定した結果を Fig. 8 に示す。これより酸化膜厚自身も製造条件によつて顕著に影響を受け、焼鈍温度が高くなると Fe₂O₃, Fe₃O₄、とも著しく薄くなるのがわかる。また冷間圧延率が高くなると、焼鈍温度の場合ほどではないが、若干薄くなる傾向が認められる(膜厚に対する原板組織の影響については別報に報告している⁶⁾)。そこで酸化膜厚の影響を考慮して、(111)H/H₀/Fe₂O₃ に

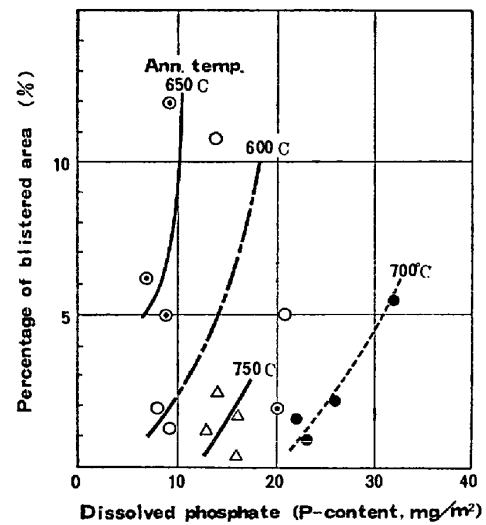


Fig. 10. Effect of dissolved phosphate on corrosion resistance of electropainted sheets.

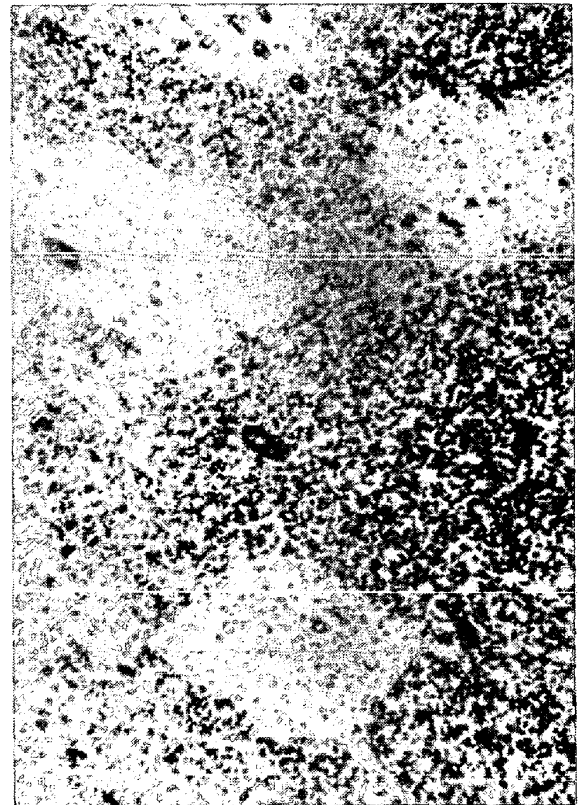


Photo. 1. Anodic dissolution of phosphate nuclei (Bt #137, 5 sec. spray).

対してリン酸塩結晶核密度をプロットしたものが、Fig. 9である。これから Bt #137 処理では、核密度は(111)H/H₀/Fe₂O₃ でよく整理され、同一集合組織であつても表面の酸化膜厚が薄くなると析出核密度が高くなるのがわかる。

3.3 電着時のリン酸塩皮膜のアノード溶解と耐食性

リン酸塩皮膜上に塗料を電着するとき、被塗物となる鋼板側はアノードになるため、アノード部の pH 低下⁷⁾に

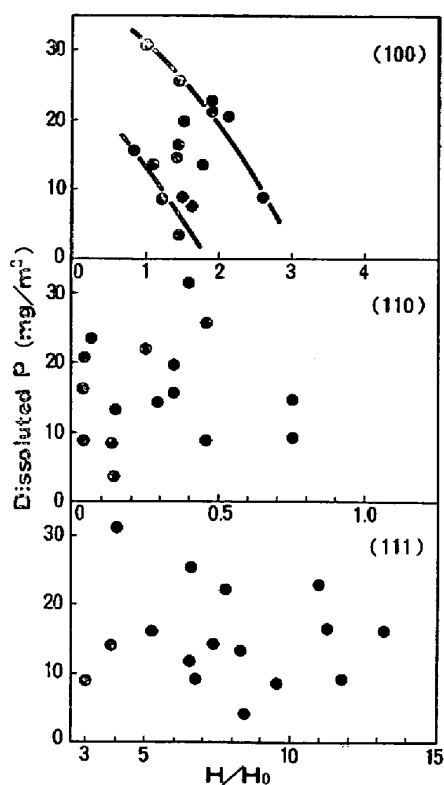


Fig. 11. Effect of texture of steel sheets on dissolved phosphate.

よつて皮膜の一部が溶解することが予想される。そこで電着塗膜を剝離し、塗膜中に存在するリン量を分析して被膜の溶解量とし、これと塗装板の耐食性との関係を図示したものが Fig. 10 である。図より、耐食性とリン酸塩皮膜の溶解量とは一義的に対応しない。このことはまた皮膜の緻密さ(核密度)と皮膜の溶解量とは一義的に対応しないことを示している。しかし同一焼鈍温度材では、溶解量の多いもので耐食性が劣化している傾向が認められる。いま溶解リン量を $Zn_3(PO_4)_2$ に換算すると $0.07 \sim 0.20 \text{ g/m}^2$ になり、リン酸塩皮膜生成量の $1.2 \sim 2.5 \text{ g/m}^2$ と比べて高々 20% 以下に過ぎない。したがつて本実験での試料の耐食性は主として電着前に形成されている皮膜の性質(緻密さ)に支配され、電着時に起る皮膜の溶解の影響は小さいといえる。

Photo. 1 は、リン酸塩皮膜の溶解性が、下地の鋼板の結晶方位によつて異なることを示す例である。これはあらかじめ皮膜を薄く形成(5 sec スプレー)しておき、中性溶液($0.1N\text{-Na}_2\text{SO}_4$)で試料の鋼板をアノードとして電解したものである。鋼板としては前報で用いた粗大粒鋼板(リムド鋼板の2回焼鈍によつて作製したもの)を使用した。

Fig. 11 は、リン酸塩皮膜溶出量を原板の結晶方位との関係でプロットしたものである。(111)や(110)と

は対応がみられないが、(100)面強度の高いもので溶解量が少ない傾向が認められる。(100)は他の面より酸に溶解し難い面であり⁸⁾⁹⁾、したがつてリン酸塩の析出も遅い面であることを前に示した¹⁾が、Fig. 11 は、析出し難い面はまた同時にアノード溶解し難い面であることを示している。

4. 考 察

前報でリムド鋼板のリン酸塩被膜形成は、地鉄の優先方位に大きく影響されることを示したが¹⁾、Al キルド鋼においても同様であることがわかつた。しかし電着塗装前の下地処理用として用いられる Bt #137 では Bt #100 と異なり、析出核密度は(111)面強度のみならず、酸化膜厚にも影響されることが明らかとなつた。(111)面強度の高いもので析出核密度が高くなることについては、前報で示したように(111)面は他の面(たとえば(100)、(110))より、特に酸化剤の存在下で溶解速度が大きいことによると思われるが、Bt #137 のみ特に酸化膜厚の影響があることについては、処理浴中に含まれる核形成剤(Ni^{2+} イオン)の効果によるものと推定される。

Ni^{2+} による核形成は、リン酸塩溶液中で Fe より貴な電位を有することによる置換析出によつて Ni の微細結晶が析出し、これがリン酸塩結晶の析出の核となることによるものである。処理浴中の Ni イオンの濃度は高々 1 g/l 以下であり、したがつてその単極電位は平衡電位(-0.23 V)より卑になり、Fe の電位(-0.44 V)との差は、 0.2 V 以下と推定される。一方、焼鈍板表面には $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 皮膜が形成されており、この $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の平衡電位は $+0.5 \text{ V}$ 程度と推定され⁹⁾⁵⁾、Fe のそれより著しく貴である。また pH 7.55 の溶液での自然電位でも、Fe 上に形成した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の電位は、Fe のそれより $0.4 \sim 0.5 \text{ V}$ 貴な電位を有することが知られている⁹⁾¹⁰⁾。これらのことから、鋼板表面に、厚くて安定な $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 皮膜が存在していれば、Ni の析出は起こり難く、したがつてリン酸塩結晶の析出は、少なくとも表面の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が、処理浴中の遊離リン酸(pH=2.5)によつて溶解し去らなければ起こらないと考えられる。そのためこのような置換析出型の核形成剤を有する処理浴では、鋼板の酸化膜厚の影響が現れたものと推定される。

電着塗装時のリン酸塩結晶の溶解に地鉄の結晶方位が影響することがわかつたが、本実験ではどの方位が溶出しやすい面が明らかでない。結晶の溶解は、アノード面の pH 低下⁷⁾によるものと思われるが、結晶自身の溶解より、結晶のすきまから浸入した液によつて鉄面が溶解し、それによつて結晶が脱離するもの¹¹⁾である。

5. 結 論

Sb および Mo を少量含有する Al キルド鋼板について冷間圧延率および熱処理温度を変えて、そのリン酸塩反応性ならびに電着塗装後の耐食性をしらべ、次のことが明らかとなった。

(1) 電着塗装後の耐食性は、下地のリン酸塩皮膜 (Bt #137) 形成が、原板の製造履歴の影響を受けるため、間接的に原板によつて影響され、一般に焼鈍温度が高いものほど、また冷間圧延率の高いものほど耐食性がすぐれている。

(2) これは焼鈍温度および圧延率の高いものほど、リン酸塩の析出核密度が高く緻密な皮膜を形成するためであり、この析出核密度は鋼板が (111) 優先方位を有するものほど、かつ酸化膜厚の薄いものほど大である。

(3) 酸化膜厚の依存性は核形成剤として Ni^{2+} を含有する処理液の特徴で、これは Ni^{2+} の置換析出に酸化膜厚が影響するためと考えられる。

(4) 電着塗装時にリン酸塩皮膜の溶出が起こるが、全体の 10~20% であり、耐食性への影響は大きくない。

皮膜の溶出には地鉄の優先方位依存性があるが、これは素地鉄の溶解によつてリン酸塩結晶が脱離するため、地鉄の特定結晶面の酸に対する溶解性の差が現れたことによるものと推定される。

文 献

- 1) 島田, 前田: 鉄と鋼, 59(1973), p. 1984~1993, Trans ISIJ, 15(1975), p. 95
- 2) 島田, 前田, 永川: 鉄と鋼, 61 (1975), p. 2631~2649
- 3) 渡辺: 表面, 6(1968), p. 723~731
- 4) C. D. STECKBRIDGE, P. B. SEWELL, and M. COHEN: J. Electrochem. Soc., 108(1961), p. 928~933
- 5) P. B. SEWELL and M. COHEN: *ibid*, 111(1964), p. 501~508
- 6) 前田, 島田: 防食技術, 25(1976), p. 597~610
- 7) 前田, 平井, 岡田, 井上: 電気化学, 34(1966), p. 705
- 8) H. J. ENGEL: Arch. Eisenhüttenw., 26(1955), p. 393
- 9) M. SHEMENSKI, F. BOCK, and M. FONTANA: Corrosion, 21(1965), p. 39
- 10) 朝野, 前田: 防食技術, 19 (1970), p. 243~246
- 11) 田中, 上野: 金属表面技術, 25(1974), p. 338~343