



自動車用冷延鋼板のりん酸塩処理性

梅原誠一郎*・盛屋 喜夫*・松島 安信*

Phosphatability of Cold Rolled Steel Sheet for Automotive Bodies

Seiichirō UMEHARA, Yoshio MORIYA, and Yasunobu MATSUSHIMA

1. 緒 言

近年我が国の自動車生産の伸びは著しいものがあり、同時に海外への輸出台数も大幅に増加したことは、周知の事実である。

こういつた情況に伴つて、特に北欧・北米において、自動車車体の防食性能が品質の一つとして、大きな問題となつてきている。

その理由として二つの大きな原因がある¹⁾。第一に近年のエネルギー危機、特に石油資源供給の不安定さが、燃費の向上を促した。これに答える形で、車体への高張力鋼板の適用などによつて、軽量化を計つてきているのが実状である。高張力鋼板は肉厚として薄いものとなり、いわゆる腐食代の低下という事態になつている。

第二に北欧・北米地区では、冬季に凍結防止剤として、岩塩を散布することが一般的となつているためである²⁾。岩塩は通常 1 km 当たり 140~170 kg 程度散布され、年間散布量も増加してきている³⁾⁴⁾。例えば 1975 年には、米国で 1000 万 t、西独 250 万 t、フランス 45 万 t と言われている¹⁾。

Fig. 1 は米国における岩塩散布量の年代別変化を示したものである⁵⁾。Fig. 2 は同じく米国における自動車に対する、地域別腐食環境の調査結果である⁶⁾。やはり五大湖周辺の岩塩散布地域が、腐食環境として最も厳しい。

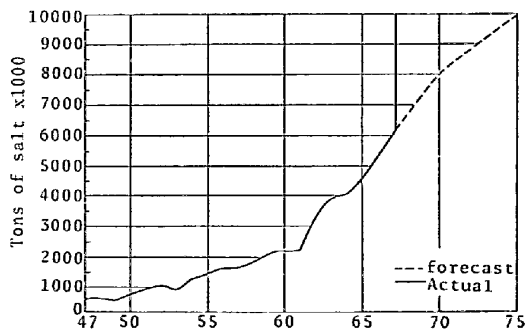


Fig. 1. De-icing salt usage, U. S. A.

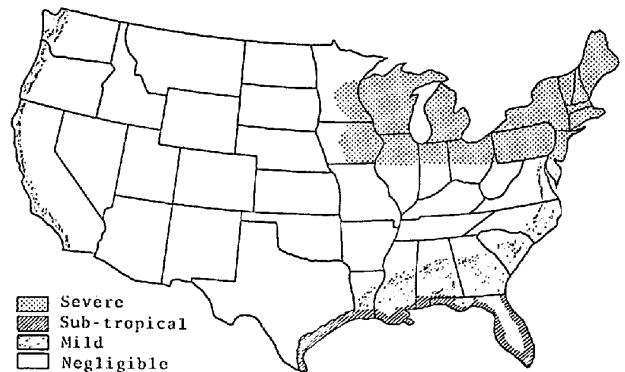


Fig. 2. Corrosion environment in the United States.

カナダ政府は自動車防食についてのガイドラインを自動車メーカー・輸入業者に示している⁶⁾。その内容は 1981 年以降生産される乗用車に対し、1.5 年または 6 万 km 以上走行で、車体表面腐食がないこと 5 年または 20 万 km 以上で車体の穴あきがないこと、となつている。

これは特に法的強制力はないが、カナダにおけるメーカーはいずれもこれを受け入れており、車体防食における大きな指針となつている。

米国においても車体外板について、3 年間発錆しないこと、穴あきなし 5 年以上、機能部品の保証 10 年以上という防食基準法制化の動きがある⁷⁾。

以上のごとくの場合に対して、車体防食の観点から、鋼材・りん酸亜鉛化成処理・塗装の各分野で、近年大きな技術的変革があつた。

鋼材について言えば、冷延鋼板のりん酸亜鉛処理性を改善するための薄板製造プロセスの各段階の改良、及び種々の表面処理鋼板の開発がある。

りん酸亜鉛処理は従来いわゆるスプレー法で行われていたものを、特に車体内板部の防食性を向上させるために、ディップ方式に変更する自動車メーカーが多くなつてきている。

塗装については防食上最も重要なプライマーを、アニオン型電着塗料からカチオン型電着塗料に切り変えるこ

昭和 56 年 12 月 7 日受付 (Received Dec. 7, 1981) (依頼解説)

* 日本パーカライジング(株)技術研究所 (Technical Research Laboratory, Nihon Parkerizing Co., Ltd., 2-14-2 Nakaikigami Ota-ku 146)

とによつて、車体防錆力の向上を計つている⁷⁾⁸⁾。

2. 車体腐食の形態

自動車車体の腐食形態は、鋼板の穴あき (Perforation corrosion) となるものと糸さびを伴うスキャブコロージョン (Scab corrosion) に大別される。この二つの腐食形態が防食品質上特に重要である。車体腐食の詳細につ



Photo. 1. Typical perforation corrosion.

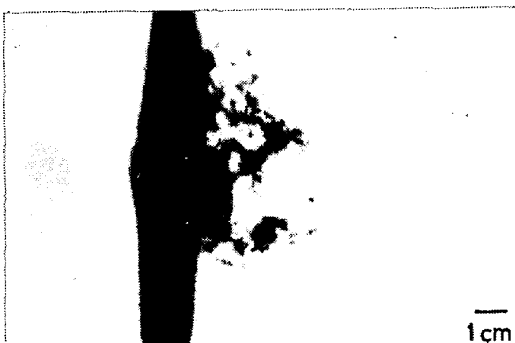


Photo. 2. Typical scab corrosion.

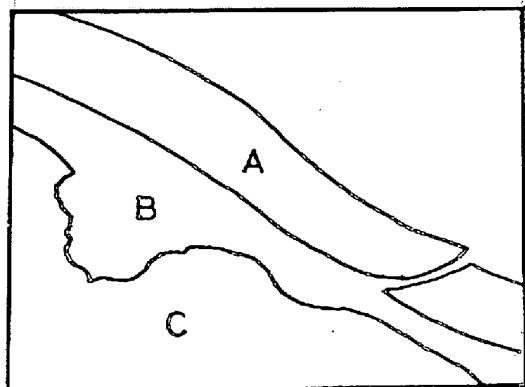
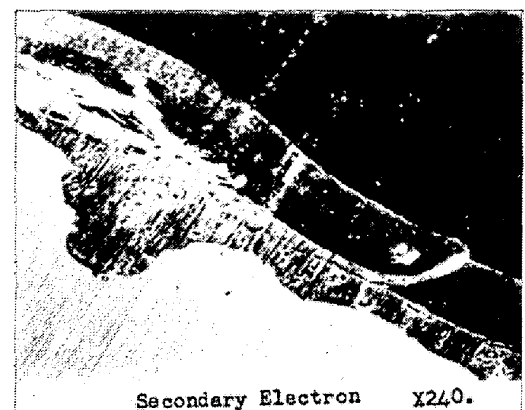
いては、三吉らの報告がある⁹⁾。特に穴あき腐食は重要であり、穴あきによつて車体強度の低下をもたらす、またこの腐食形態が車体腐食全体の大半を占めると言われている⁶⁾。

Photo. 1は北米地区で見られた穴あき腐食の実例である。この形の腐食は構造上防錆対策が不完全で、腐食液の溜りやすい閉じた部位 (例えばドア下部のロッカーパネル等) で内側から腐食が進行し、ついには外面まで貫通してしまう。こういった部位には亜鉛めつき材等の各種表面処理鋼板の使用も検討されている。

スキャブコロージョンは走行している車体外板に、路面から跳ね上げられた小石・砂・岩塩などが当たり、塗膜を破壊し素地鋼板に達するきずが生じた場合に、発生するものである。Photo. 2は同じく北米地区で見られた典型的なスキャブコロージョンの例である。

この形の腐食は一度塗膜が破壊された後、冷却・加温による収縮・膨張のくり返しや、乾燥・湿潤による脱水・膨潤のくり返しや、塗膜破壊を促進すると考えられており、塗膜破壊後は全面的に腐食が進行する。

Photo. 3は北欧地区で見られた代表的なスキャブコロージョンの断面での二次電子像である。石跳ねによると考えられる塗膜のクラック部から、塗膜下を錆層が広がり、塗膜を押し上げていることが分かる。



A: Paint film A: Rust C: Steel

Photo. 3. Cross section of scab corrosion.

3. りん酸亜鉛処理の概要

りん酸塩処理について自動車処理用として、最も一般的なりん酸亜鉛処理の概略を述べる。

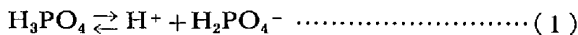
3.1 りん酸亜鉛処理の基礎

鉄鋼をりん酸・亜鉛・酸化剤及び Ni・Co 等の重金属を含む酸性の溶液で処理すると、表面に $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Hopeite) 及び $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (Phosphophyllite) を主成分とする結晶性皮膜が析出する。

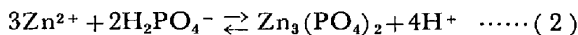
りん酸亜鉛皮膜の生成に関する基礎的研究は、1930年代より、MACHU, JAENICHE 及び LORENTZ らによって行われている⁹⁾¹⁰⁾。

岡本ら⁹⁾はりん酸亜鉛処理における、酸化剤の役割を電気化学的に明らかにしている¹¹⁾。

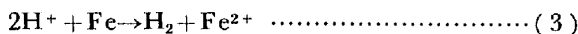
りん酸亜鉛の pH は 3 程度で、この pH でりん酸は (1) の平衡によつて、ほとんどが $H_2PO_4^-$ の形で存在している。



さらに処理液中では (2) の平衡が成り立っている。

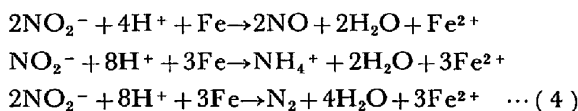


この反応で、 $Zn_3(PO_4)_2$ が $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ の形で鋼板表面に析出する。従つて連続的に皮膜を形成するためには、 H^+ を取り除いてゆく必要があるが、鉄の腐食反応がこれに関与する。

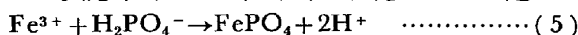


(3) の反応によつて、 H^+ が消費され (2) の反応を右方向へ進行させる。しかし現実的には (3) の水素発生型腐食では、(2) の反応を進行させるに十分ではない。これらの反応を進行させるために酸化剤が必要となる。

りん酸亜鉛処理で最も一般的に使われているのは、亜硝酸塩であるが、これは次の反応によつて H^+ を消費している。



ここで生成した Fe^{2+} は、一部が $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ として鋼板表面に析出し、他は酸化剤によつてさらに Fe^{3+} へと酸化され、(5) の反応によつて $FePO_4$ の沈澱として反応系外に去り、(4) の反応を円滑に進める。



酸化剤としては亜硝酸塩の他に、硝酸塩・塩素酸塩等が一般的に用いられている。

以上りん酸亜鉛処理の基本反応を説明した、界面での詳細な反応機構も研究されているが¹²⁾¹³⁾、不明な点も多い。

鋼板表面に析出するりん酸塩結晶は、X線回折から前述の Hopeite 及び Phosphophyllite のピークのみが得られ、この二者が主成分と考えられている。

X線回折パターンにおいて、特定な結晶面のみが強い

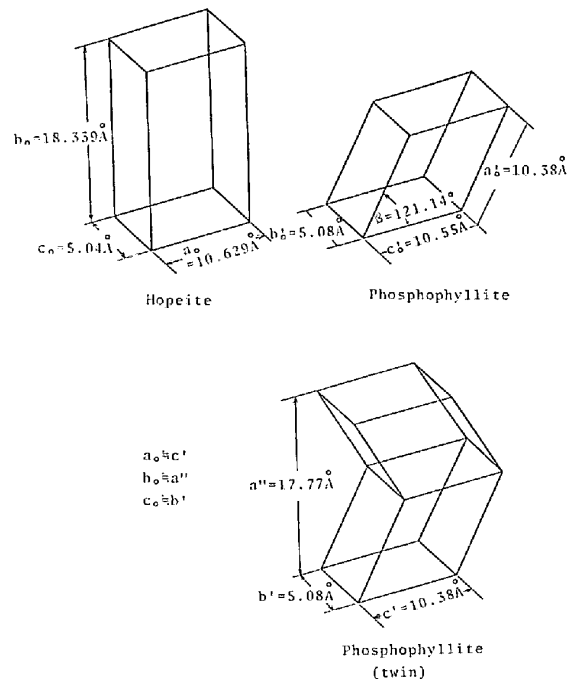


Fig. 3. Unit cell of phosphate crystals.

ピーク強度を与えるので、鋼板表面に強い配向性をもつて成長していると推測できる¹⁴⁾。その向きは Hopeite では (010) 面、Phosphophyllite で (100) 面が、素地鋼板表面に平行となる。Fig. 3 にこれらの単位格子を示す。

二者の結晶構造はよく似ており、結晶の観察だけでは区別しにくい。これら両者のエピタキシーを考えると、Fig. 3 に示したように非常によく一致するので、混晶として存在する可能性もある。

析出結晶は処理液組成によつて変化するが、処理方法・鋼板の表面性状によつても大きな相違が見られる。

例えば CHEEVER らは皮膜に及ぼす浸漬処理時の攪拌の影響¹⁵⁾、また GHALI らはサンドブラスト等の前処理の効果について報告している¹⁶⁾。

一般的にはスプレー処理に比べディップ処理の方が、Phosphophyllite の含有比率の高いことが知られており、またこの含有比率の高いもの程塗装後の耐食性が優れていることが多い¹⁷⁾。

塗膜下腐食はりん酸亜鉛皮膜と素地鋼板の界面で進行すると考えられ、この境界面での構造や皮膜が鋼板面をいかに密に覆っているか、などが塗装後の耐食性を左右すると考えられる。

こうしたことから皮膜と素地鋼板のエピタキシーを考える必要もあろう。りん酸亜鉛が素地鋼板にエピタキシャルに成長することは、多くの研究が明らかにしている^{18)~21)}。この様にりん酸亜鉛皮膜は、その生成過程においても塗装後の腐食過程においても、界面反応が問題となるので、素地鋼板の表面性状の把握が重要である。

3.2 りん酸亜鉛処理方法及び工程

自動車車体の化成処理は、その基本的工程として下記の5工程から成り立っている。

1. 脱脂工程
2. 水洗工程
3. りん酸亜鉛処理
4. 水洗工程
5. 乾燥工程

歴史的には自動車のりん酸亜鉛処理は、車体を処理液に全没させる浸漬法から始まっている。当時の浸漬法では、処理時間が10min程度であつたため量産にマッチしないものであつた。その後量産に対応する処理方法として、車体に多数のスプレーノズルから処理液を当てるスプレー方式がとられ始め、薬剂的な改良もあつて処理時間も90s~120s程度と短縮されている。

今日でもスプレー方式を採用している生産ラインが多く、諸外国もほとんどこの方式によつている。

しかしスプレー方式では、車体内板部、特に足回り部

に処理液が当たらないため、化成処理が行われない部位がある。この足回り部は走行する車を考えた場合、特に腐食環境として厳しい部位である。

この弱点を改善するため、フラッド・スプレー方式(Fluid Spray System)及びハーフディップ方式(Half Dip System)を採用している例がある。

ハーフディップ方式は、別名スリッパディップ(Slipper Dip)とも言われ、車体の下半分を処理液に浸漬し、上半分は通常のスプレー処理が施される。

最近に致つてこの車体内板部処理の決定的方法として、フルディップ方式(Full Dip System)を採用する生産ラインが増えてきている。

当初フルディップ方式は、内板部処理を強化することが第一の目的であつたが、処理薬剂的にも大幅な改良がなされ、車体内板部のみならず外板皮膜性能も、スプレー方式に比べ一段と向上してきている。

Photo. 4はフルディップ方式とスプレー方式の代表的なりん酸亜鉛結晶の二次電子像であるが、フルディップ

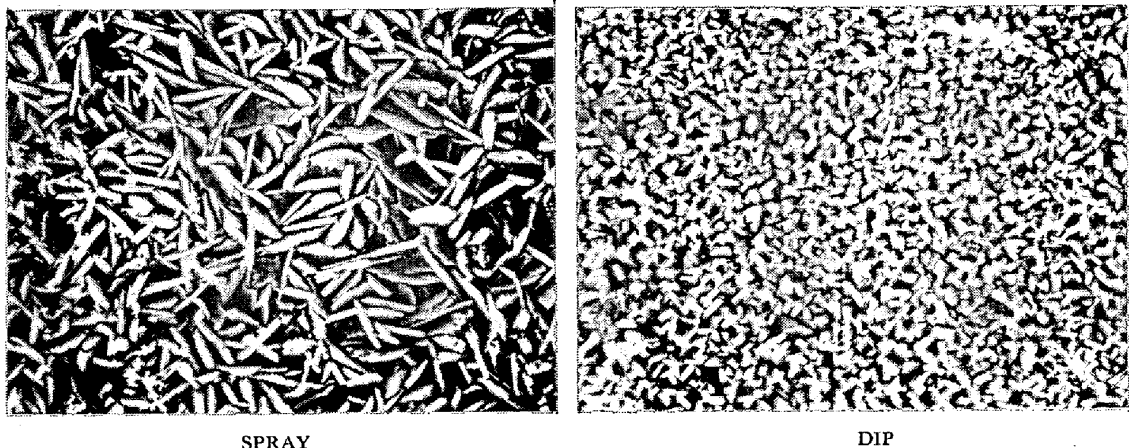
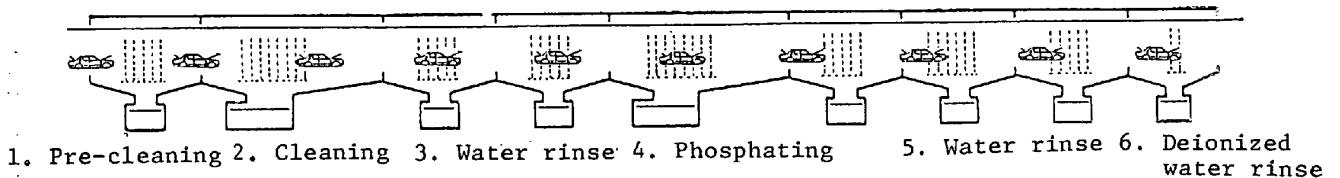


Photo. 4. Microscopic photographs of phosphate coatings by two different application methods.

1. Spray system



2. Full dip system

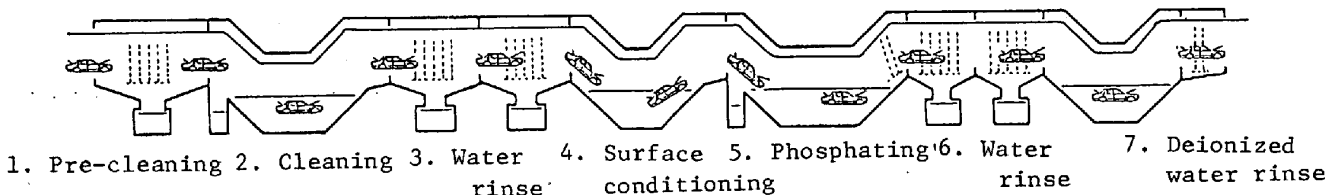


Fig. 4. Two different application methods.

によつてより稠密な結晶が得られている。

フルディップ方式の場合、りん酸亜鉛処理工程の直前の表面調整工程が特に重要であり、フルディップのすべての生産ラインで行われている。この表面調整は例えばコロイダルチタンを主成分とする結晶核形成剤であり、短時間で均一な結晶を得るには欠くことのできないものである。

Fig. 4はスプレー方式とフルディップ方式の側面での一般的工程の模式図であり、Fig. 5に前述の4方式についての断面での模式図を示す。

4. 鋼板表面性状と化成処理性

以上述べてきたように自動車車体の防食性の向上は、重要な課題であり、塗装下地としてのりん酸亜鉛皮膜結晶の析出状態によつて、耐食性能は大きく変わる。

結晶の析出状態は前述のごとく、りん酸亜鉛の処理方式や処理薬剤の組成によつてかなり異なるが、一方処理される車体鋼板の表面性状の違いによつても変化するこ

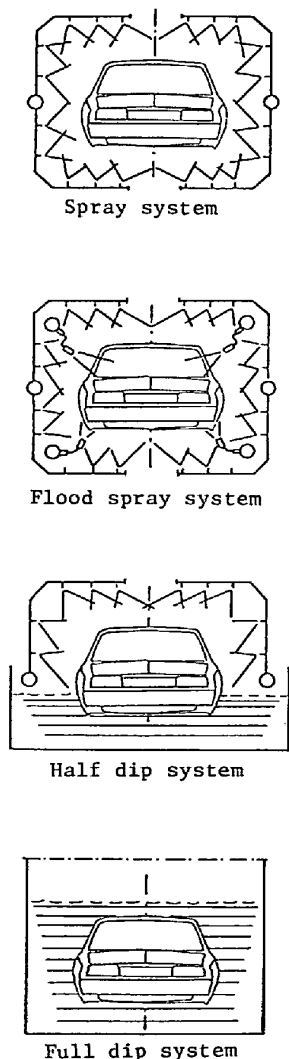


Fig. 5. Various application methods.

とが分かつてきている。

りん酸亜鉛処理性を左右する鋼板性状として、カーボン汚れ・マトリックス元素の表面濃化・酸化膜・表面結晶方位等が研究の対象となつている。

特に近年各種の表面分析機器の進歩・性能向上が著しく、オングストロームオーダーでの表面分析が可能となつており、鋼板表面についての情報量は飛躍的に増加してきている²²⁾²³⁾。

4.1 カーボン汚れ

冷延鋼板表面のカーボン汚れは、程度の差はあつても不可避免的なものであり、古くからの研究事例もある²⁴⁾が最近に致つても多くの報告がなされている。

HOSPADARUKらは米国内で生産された多数の自動車用

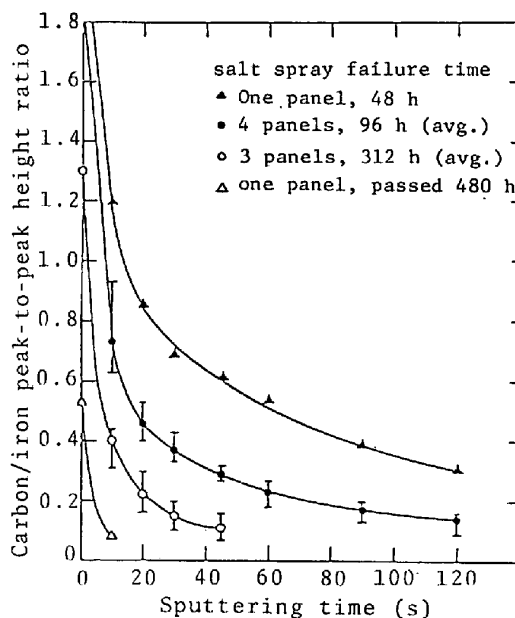


Fig. 6. Auger electron spectroscopic carbon analysis of spray-alkaline-cleaned bare steel samples.

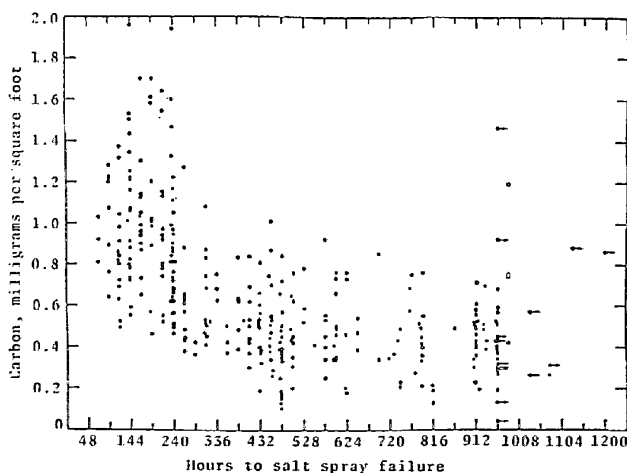


Fig. 7. Effect of surface carbon on salt spray performance with carbon analysis panels prepared by spray alkaline cleaning only.

冷延鋼板について、表面のカーボン汚れとりん酸亜鉛処理・塗装後の耐塩水噴霧性能の関係を明らかとする実験を行つている²⁵⁾。

耐塩水噴霧性能の異なる冷延鋼板について、AES (オージェ電子分光) による深さ方向のカーボン濃度の分析結果を Fig. 6 に示す。

カーボン分析に用いた試料は、塩水噴霧試験に用いたものとコイル上で隣接したものをアルカリスプレー脱脂したものを使つている。

この結果から表面カーボン濃度の異なる鋼板耐食性能が劣ることが分かる。しかしこの時の AES 分析では、カーボン以外の他の元素は、耐食性能とは無関係である。

更に多数のコイルについて、表面カーボン量と塩水噴霧性能について実験し Fig. 7 の結果を得ている。

この表面カーボンの分析は、鋼板をアルカリスプレー脱脂後、50% 塩酸を含ませたガラス繊維ろ紙で表面を拭き、ろ紙を燃焼させ赤外吸収分光法によつて行つている。

Fig. 7 で分かるようにかなりのばらつきがあるものの、耐食性能の劣るものは、表面カーボン量が大きい。

COUDITY は生産コイルについて、焼鈍ガス雰囲気を変えカーボン汚れとりん酸亜鉛処理性を報告している²⁶⁾。

DX 及び HNX ガス雰囲気焼鈍された冷延鋼板について、HOSPADARUK らと同一の赤外分光法によつて、表面カーボンの分析を行つている。

Table 1 は二種の焼鈍条件による、表面カーボン量の違いを示している。HNX ガス雰囲気焼鈍では、大部分の試料が表面カーボン量として、 $0.53 \text{ mg/m}^2 \sim 3.7 \text{ mg/m}^2$

Table 1. Surface carbon test results.

Number of Coils	Anneal Atmosphere	No. of Tests (n)	Average Test Results \bar{x}	Standard Deviation (s)
			g/m^2	g/m^2
74	HNX	708	0.0019	0.0018
27	DX	324	0.0023	0.0021

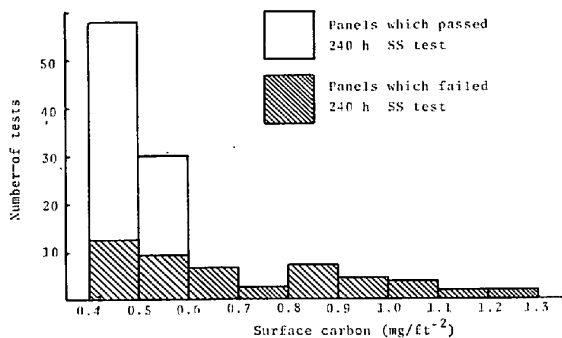


Fig. 8. Distribution of panels which passed and failed 240 hour salt spray test.

m^2 の間にあり、DX ガスでのそれは、 $0.53 \text{ mg/m}^2 \sim 8.1 \text{ mg/m}^2$ である。表面カーボン量の平均値は、HNX ガスが 1.9 mg/m^2 に対し DX ガスは 2.3 mg/m^2 と DX ガスによる焼鈍の方がより高い表面カーボン量である。DX ガス焼鈍の方が高い表面カーボン量を示すことは、島田らの以前の基礎的な研究結果と一致する²⁷⁾。

鋼板表面のカーボン量と塩水噴霧 240 h 後の結果を Fig. 8 に示す。図中の斜線で示したものは、クリープ幅が 3.2 mm 以上であつたものの頻度を表している。

耐食性能に対して表面カーボンが悪影響を及ぼすことは明らかであり、特にカーボン 7.1 mg/m^2 以上の場合はすべてプリスター及び点さびが表れたと報告している。

さらにカーボンの表面からの深さ方向への分析を、ISS (イオン散乱スペクトル) を用いて行つている。

Fig. 9 がその結果であるが、カーボンは、表面の薄層に存在していることが分かる。

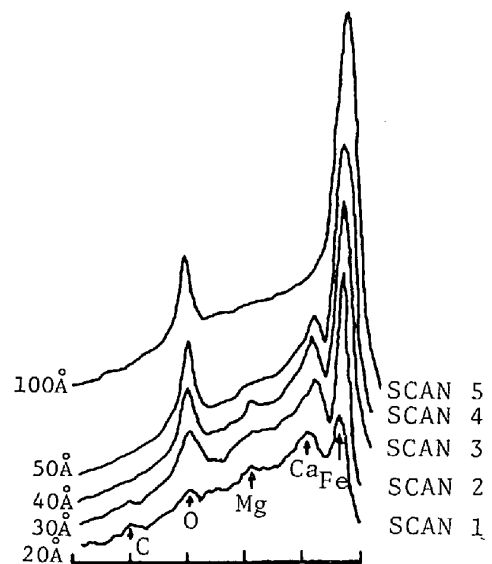


Fig. 9. ISS He (2500 eV) scan of a typical alkaline cleaned cold rolled steel surface.

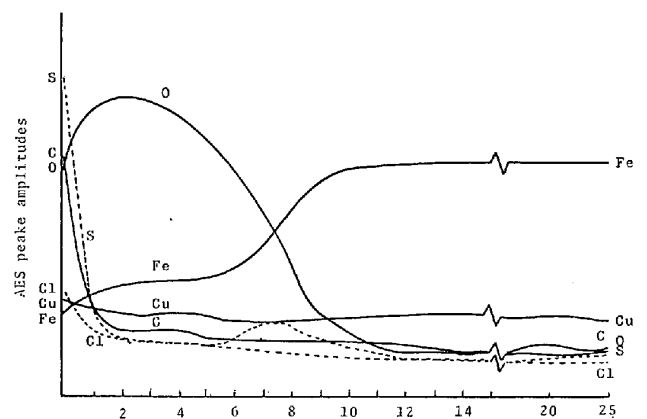


Fig. 10. AES sputter profile of low surface carbon. 0.0053 g/m^2 , alkaline cleaned cold rolled steel.

Fig. 10, 11 は AES による表面カーボンが小なるものと大なるものの深さ方向の分析結果である。

両者共カーボン以外の元素は、ほとんど同一の分布を

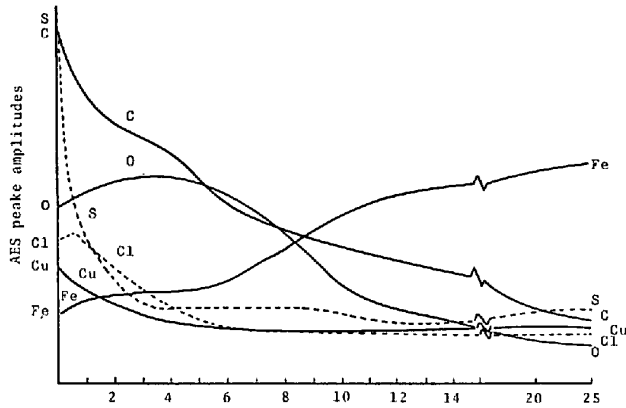


Fig. 11. AES sputter profile of high surface carbon 0.012 g/m², alkaline cleaned cold rolled steel.

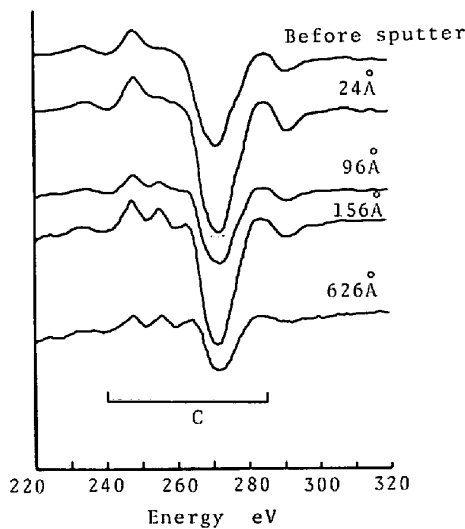


Fig. 12. Transformation of carbon auger peak from hydrocarbon to carbide structure.

示している。またカーボンの存在形態を AES によつて解析し、Fig. 12 に示すごとく無機及び有機カーボンの発生オージェ電子個数の違いから表面では、炭化水素であり内部はセメントイトとしてのカーボンとなつてい

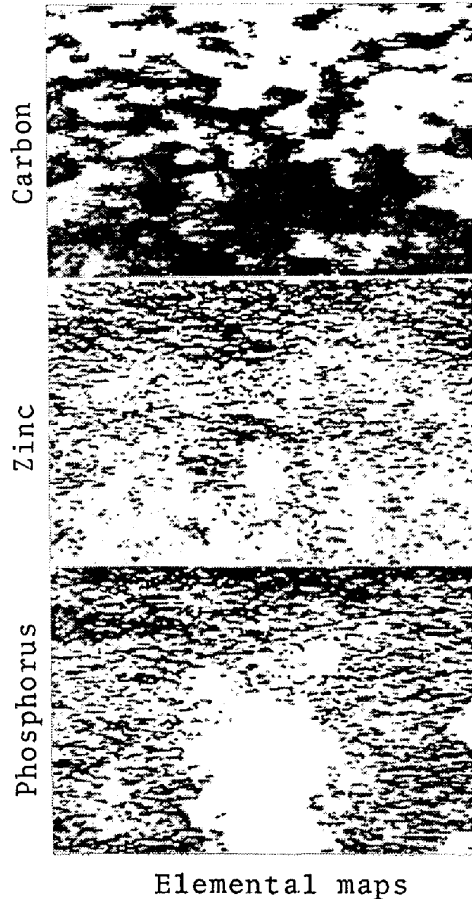


Photo. 6. Scanning auger micrographs of zincphosphated cold-rolled steel sample with known poor paint performance (24/64" maximum scribe creep). (×100×10/13)

Elemental maps of carbon (White area)

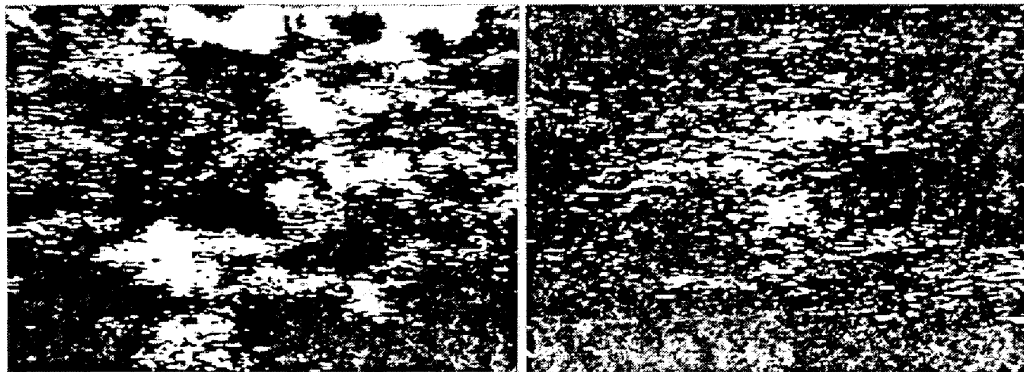


Photo. 5. Scanning auger micrographs (×100×11/16). Alkali cleaned cold-rolled samples.

IEZZI らもりん酸亜鉛処理・塗装後の塩水噴霧試験の良好のものと劣るものの原板について、AES による分析を行っており、Photo. 5 がその代表的な結果である²⁸⁾。

耐食性能の劣る鋼板は、二次元的に不均一でカーボン濃度の高い部分があり、一方良好なるものはカーボン濃度が低く全体に均一である。

Photo. 6 は耐食性の劣る鋼板のりん酸亜鉛処理後の AES によるカーボンの分布写真であるが、カーボン濃度の高い部分には、りん酸亜鉛結晶が析出していないことが分かる。このカーボンを XPS(光電子分光) によつて解析し、Coudity らの結果と同じく無定形の有機カーボンであることを確かめ、冷延鋼板製造時の焼鈍工程での残留圧延油の熱分解に原因すると述べている。

FISHER は塩水噴霧試験後の試料のクリープ部断面を切り出し EPMA による分析を行つている、Photo. 7 に示すように塗膜剝離が見られるのは、りん酸亜鉛結晶と鋼表面の間であることから、Fig. 13 に示す腐食機構を

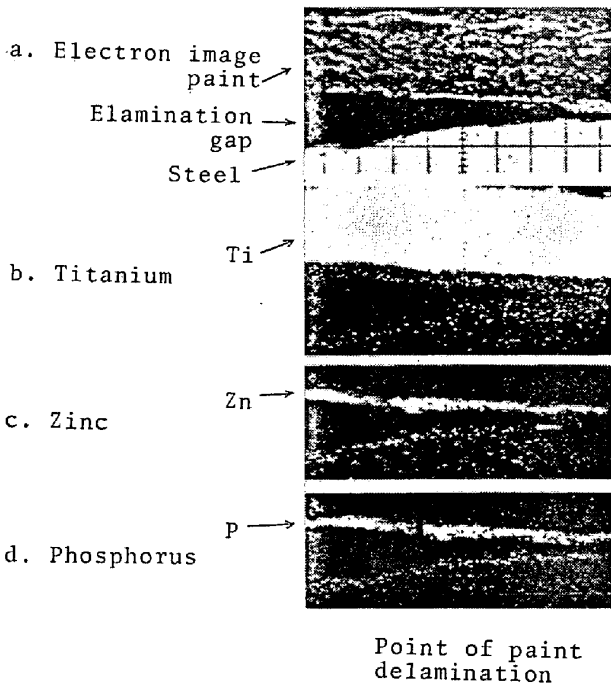


Photo. 7. Electron microprobe analysis of the cross section of delaminated paint on sheet sample with complete automotive paint system. ($\times 500 \times 33/52$)

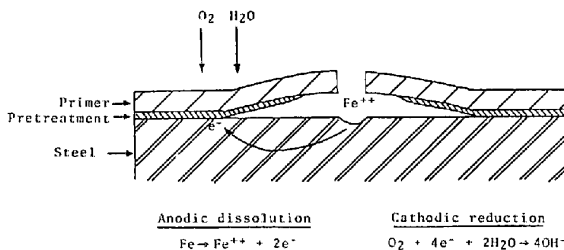
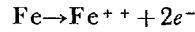


Fig. 13. Cathodic delamination of paint.

提案している²⁹⁾。

すなわち塗膜をカットした部分で

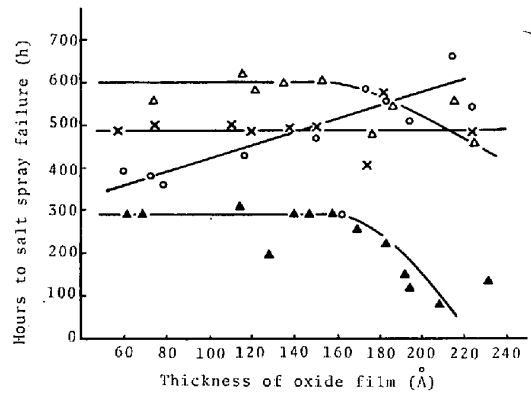


のアノード反応が起こり、クリープ先端の鋼表面では、



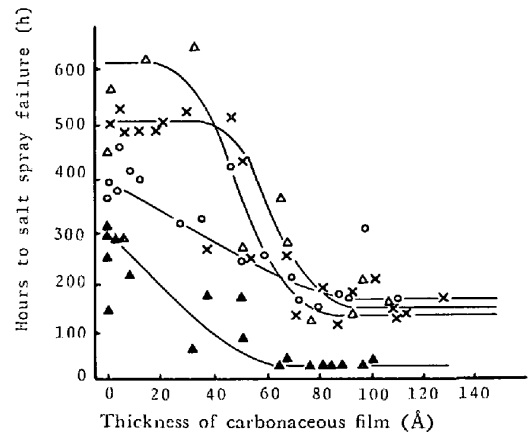
のカソード反応で、pH が 11~12 程度となり鋼表面とりん酸亜鉛結晶の結合部で結晶の溶解が起こりクリープが進行する。カーボン汚れの大きな鋼板は、Photo. 7 に示したごとくりん酸亜鉛結晶がポーラスに析出しており、このため O_2 及び H_2O の鋼板表面への拡散が早く、かつ結晶と鋼板素地との結合力が弱いため、クリープが早く進行すると述べている。

OLES らも焼鈍条件を変化させた鋼板のカーボン汚れと耐食性能について実験しているが、塗装系によつては



All time Dip (Δ , thickness of paint film: 20μ)
Half spray and half dip (\times , thickness of paint film: 20μ)
All time spray (\circ , thickness of paint film: 20μ)
All time dip (\blacktriangle , thickness of paint film: 10μ)

Fig. 14. Relation between the salt spray failure time for the painted steel sheets and thickness of oxide film on cold rolled steel sheets. (Paint A)



All time dip (Δ , thickness of paint film: 20μ)
Half spray and half dip (\times , thickness of paint film: 20μ)
All time spray (\circ , thickness of paint film: 20μ)
All time dip (\blacktriangle , thickness of paint film: 10μ)

Fig. 15. Relation between the salt spray failure time for the painted steel sheets and thickness of carbonaceous film on cold rolled steel sheets. (Paint A)

必ずしもカーボン汚れによつて、耐食性が劣化しないという結果を得ている³⁰⁾。

従つて表面カーボンは、確かに耐食性を劣化させるが唯一の要因とは言えず、他の因子もあり得ることを指摘している。

4.2 酸化膜

福塚らは偏光解析装置を用いて、鋼表面の酸化膜及びカーボン量を分析し耐食性能との関係を研究している³¹⁾。

表面酸化膜として 60 Å~230 Å の範囲の鋼板について、電着塗装後の耐食性能を調べ Fig. 14 の結果を得ている。

酸化膜厚の耐食性能への影響は、りん酸亜鉛処理方式によつて異なり、スプレー方式では酸化膜が厚くなるにつれて良くなり、ハーフディップ方式ではほとんど酸化膜の影響を受けず、ディップ方式はある厚みに達すると劣化する。表面カーボン量と耐食性能については、Fig. 15 に示すごとく処理方式によらず、カーボン量の増加に伴い著しく劣化する。

以上の結果から良好なりん酸亜鉛皮膜を得るためには、酸化膜として 160 Å 以下カーボン系皮膜厚は、40 Å 以下であればよいと報告している。

偏光装置によつて実際に生産された多数の自動車用冷延鋼板の酸化膜厚とカーボン系皮膜の測定結果を Table 2 に示す。酸化膜の厚みとして 160 Å を超えるものはないが、カーボン系皮膜について 40 Å よりも大なるものが含まれている。

更に冷延鋼板の製造条件と表面汚染について実験し、圧延油を電解清浄によつて除去し、オープン焼鈍の加熱期に水素吹き込みを行うことによつて、カーボン汚れを防ぐことができ、均熱期に水素ガスによる還元を行うと酸化皮膜を抑えることができると報告している。

4.3 鋼板表面結晶方位

前田らは圧延率・焼鈍温度等の鋼板製造条件を変化させ、鋼板表面方位とりん酸亜鉛処理性について、基礎的な研究を行つている³²⁾。

りん酸亜鉛の析出初期結晶核密度と塗装後の耐食性能(塩水噴霧)が、Fig. 16 に示すように核密度の大なるもの程良好であることを確め、初期結晶核密度の大小をもつて反応性の評価としている。

Fig. 17 は Ni²⁺ イオンを含まない、りん酸亜鉛処理剤 (Bt#100) について鋼板表面結晶方位と初期核密度の関係であり、Fig. 18 は Ni²⁺ を含む処理剤 (Bt#137) での結果である。いずれの処理剤についても、りん酸亜鉛処理性は鋼板表面方位に強く依存しており、(111) 面が優先する程反応性が良好である。

しかし Ni²⁺ イオン含む処理剤の場合、製造条件である焼鈍温度によつて層別されており、電解法による酸化

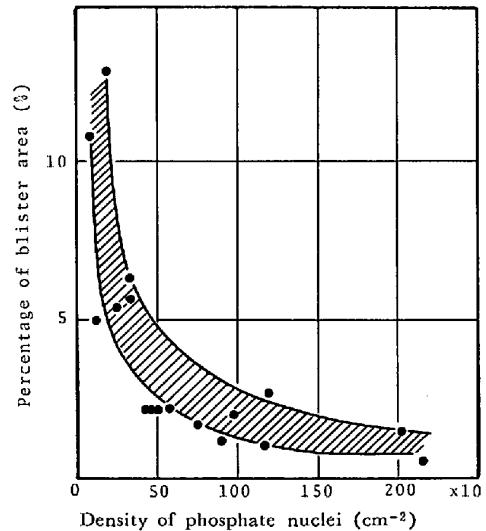


Fig. 16. Relation between the density of phosphate nuclei (Bt #137) and corrosion resistance.

Table 2. Thicknesses of oxide films and carbonaceous films on cold rolled steel sheets for car bodies.

Thickness of oxide film		Thickness of carbonaceous film	
mean: 80Å, Standard deviation: 21Å maximum: 124Å, minimum: 33Å		mean: 10Å, Standard deviation: 11Å maximum: 48Å, minimum: 0Å	
film thickness		film thickness	
31-40Å	3%	0-10Å	69%
41-50Å	6%	11-20Å	14%
51-60Å	17%	21-30Å	6%
61-70Å	6%	31-40Å	8%
71-80Å	14%	41-50Å	3%
81-90Å	23%	51-60Å	
91-100Å	17%	61-70Å	
101-110Å	6%		
111-120Å	3%		
121-130Å	5%		

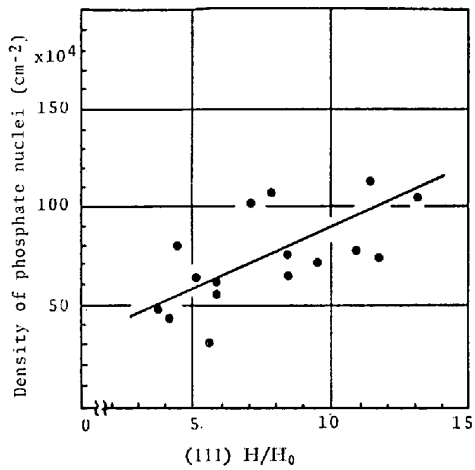


Fig. 17. Relation between (111) H/H_0 and density of phosphate nuclei (Bt #100).

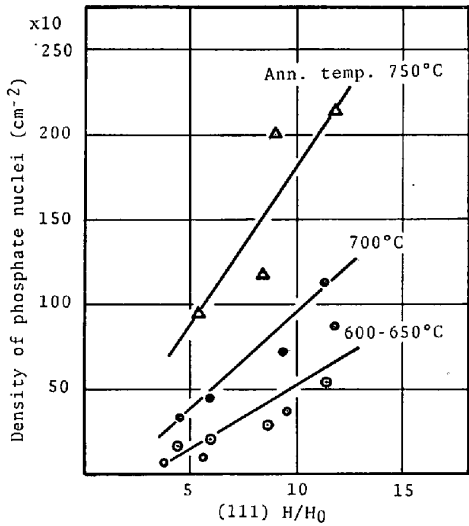


Fig. 18. Relation between (111) H/H_0 and density of phosphate nuclei (Bt #137).

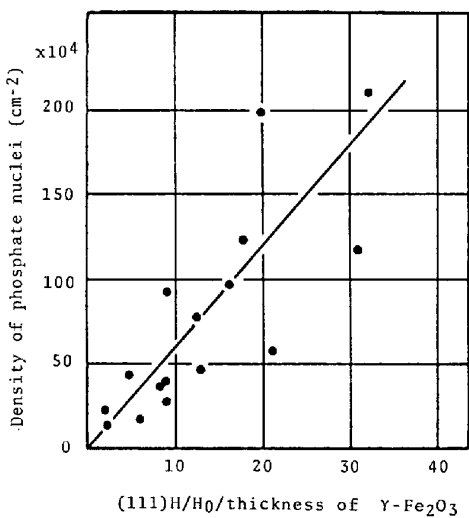


Fig. 19. Relation between (111) $H/H_0/\text{Fe}_2\text{O}_3$ thickness and density of phosphate nuclei (Bt #137).

膜厚の測定結果と併せて整理すると、Fig. 19 のごとく一義的な対応がある。

(111) 面が優先するものが反応性が高くなる理由は、他の結晶面に比べ特に酸化剤の存在下で (111) 面が大きな溶解速度を示すためとしている。

Ni^{2+} イオンを含む処理剤で、表面酸化膜の影響が出た理由として、Ni は Fe に比べりん酸亜鉛処理液中で貴な電位を有するので置換析出によつて、りん酸亜鉛結晶の核となるが厚く安定な酸化膜が存在すると Ni の析出が起こりにくくなる。従つてこのような置換析出型の核形成剤を有する処理剤では、鋼板の酸化膜厚によつて初期結晶核密度が変化すると報告している。

4.4 表面濃化元素

冷延鋼板のマトリックス元素の表面への濃化現象は、焼鈍中に熱力学的及び金属物理的理由によつて起こることは、以前から知られている³⁴⁾。ここではカーボン以外の表面濃化元素とりん酸亜鉛処理性との関係についての報告を紹介する。

Table 3. Conditions of laboratory heat treatment.

	Temperature	Time	Atmosphere
1	100°C ~ 800°C	2 h	100% Ar Dry*
2	100°C ~ 800°C	5 h	10% H ₂ in N ₂ Dry* and Wet**

* Dry : Dew point < -30°C, ** Wet : Dew point about 10°C

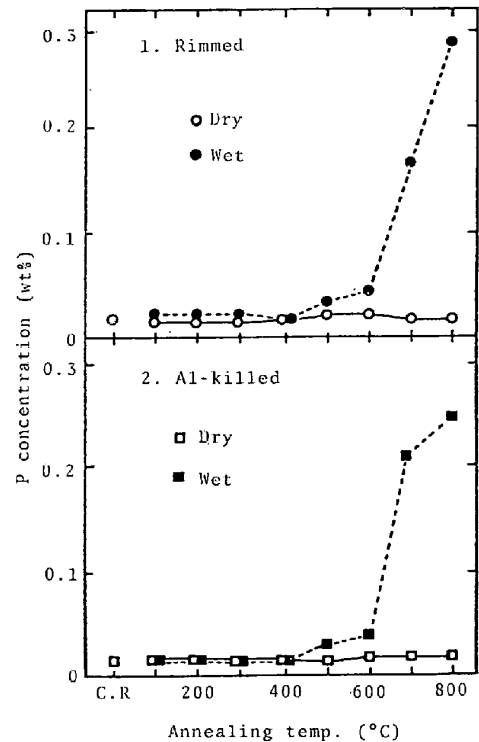


Fig. 20. Effects of annealing temperature on surface P concentration determined by FXA (Annealing condition : 2)

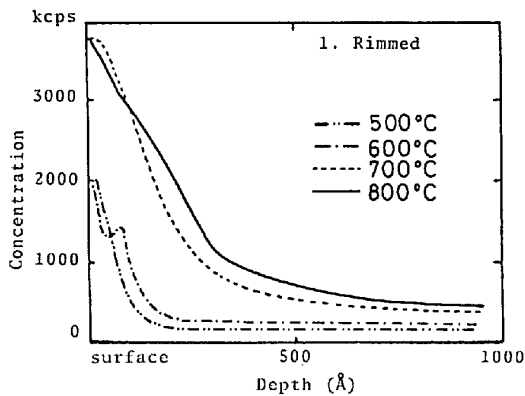


Fig. 21. Variation in Mn concentration as a function of depth below the original surface determined by IMMA. (Annealing condition : 1)

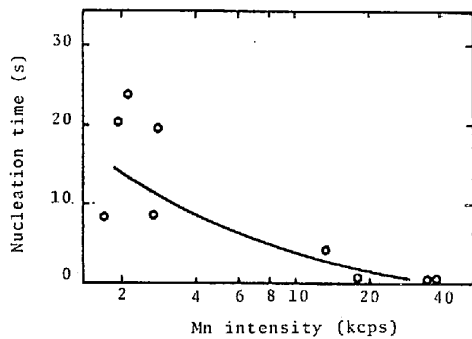


Fig. 22. Relation between phosphate nucleation time and Mn intensity at 50 Å depth from surface determined by IMMA.

若野らは Table 3 に示す焼鈍条件によつて試料を作成し、Fig. 20, 21 に示すように、焼鈍温度の高いとき高露点温度で Mn 及び P が、低露点温度では Mn だけが表面濃化することを見出している³⁵⁾。

Fig. 22 は IMMA による Mn の分析結果とりん酸亜鉛との反応性のプロットであり、Mn 濃化度の高いもの程反応性が良好であることを見出している。

一方 P の濃化はりん酸亜鉛結晶核の形成・成長を遅らせ反応性を劣化させる。

これらについて更に、定電流分極法、XPS によつて、詳細に実験し焼鈍中に撰択濃化し酸化物として存在する Mn は、Fe とのローカルセルの形成により Fe の溶解が促進され、りん酸亜鉛結晶の核形成及び成長が起こる。

他方濃化する P 酸化物は、電気化学的に Fe の溶解を遅らせ化成性を低下させる。またりん酸亜鉛処理液による酸化膜の溶解反応は、Fe-OH 結合を有する酸化膜によつて決定され、この形態の酸化膜が存在するとき核形成が遅れると報告している。

前田らも表面濃化 Mn が、化成性を向上させる結果を得ており、その原因として Mn が酸化膜を活性化(アノード欠陥の形成)させるためであるとしている³⁶⁾。

5. 結 言

以上鋼板表面性状とりん酸亜鉛処理性についての報告を見てきた、これらの研究成果は鋼板製造技術に反映されている。それ故少なくとも国内で生産される鋼板については、表面性状が大幅に改善されてきていると考えている。しかし自動車車体は製造履歴の異なる鋼板で組み立てられており、車体各部の表面性状が少しずつ異なる場合が一般的である。従つて例えばりん酸亜鉛皮膜の付着量が、車体各部で異なることもあり、こう言つた表面性状の違いを克服する努力が、りん酸亜鉛処理液組成的にも装置的にも払われている。

また車体防食を研究するに当たつて、現実の腐食環境をよくシミュレートする促進試験が必要であり、いくつかの要素(塩水噴霧・湿潤・冷凍・暴露等)を組み合わせた複合耐食試験法の研究も盛んである³⁷⁾³⁸⁾。

特にスキップコロージョンは先行的にチップングを伴うことが特徴である。小山らは実車のチップングによる塗膜破壊が、典型的な衝撃破壊現象であることを、広範な調査から確認し、これを実験的に再現する試験法を開発している³⁹⁾。

いずれにしても自動車塗装系は、他の塗装系に比べ著しく厳しい環境にさらされるわけであり、塗膜厚が 100 μ 程度であるのに対し数 μ 程度のりん酸亜鉛皮膜が車体防食に対し、大きな比重を占めることは注目に値する。

文 献

- 1) 三吉康彦, 門 智: 防食技術, 28 (1979) 654-653
- 2) D. T. BULL and C. E. SONNENSTEIN: Conf. Mot. Veh. (1976)
- 3) 奥谷徳康, 菊島仙夫: 自動車技術, 30 (1976), p. 829
- 4) 伊神英逸: 自動車技術, 30 (1976), p. 641
- 5) R. S. WIEGAND and R. E. SCHROCK: Corrosion & Its Prevention in Motor Vehicles (1968), London, Paper 14
- 6) 若野 茂, 松尾左千夫, 西原 実, 重松博行, 小池正夫: 住友金属, 32 (1980) 3, p. 138
- 7) 二階堂紀雄: 鉄と鋼, 66 (1980) 7, p. 953
- 8) F. M. LOOP: SAE Tech. Pap. Ser. (Soc. Automot. Eng.) (USA) [780189] ('78)
- 9) W. MACHU: Werkstoffe u. Korrosion, 14 (1963), p. 566
- 10) W. JAENICKE and B. LORENTZ: Werkstoffe u. Korrosion, 10 (1959), p. 681
- 11) 佐藤教男, 上野忠之, 岡本 剛: 防食技術, 15 (1966), p. 204
- 12) V. CUPR and M. PLERA: Metalloberfläche, (1971) 25, p. 89
- 13) V. CUPR, J. B. PELIKAN, BRÜNN, and PRAG: 同上, 19 (1965), p. 187
- 14) 小島隆司, 置田 宏, 松島安信: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 924
- 15) D. CHEEVER: J. of Paint Technology, 39 (1976), p. 504

- 16) E. L. GHALI: Mem. Sci. Rev. Met, 65 (1968), p. 859
- 17) 宮脇 憲, 置田 宏, 梅原誠一郎, 岡部正良: Proceeding of Interfinish. (1980) 80, p. 303
- 18) M. GEBHARDT: Farbe u. Lack, 74 (1968), p. 217
- 19) A. NEUHAUS, E. JUMPertz, and M. GEBHARDT: Zeitschrift für Electrochemie, 66 (1962), p. 593
- 20) A. NEUHAUS and GEBHARDT: Werkstoffe u. Korrosion, 17 (1966), p. 567
- 21) T. UMEGAKI, T. OKABE: Bull. of Chemical Soc. of Japan, 42 (1969), p. 1304
- 22) 前田重義: 金属表面技術, 31 (1980), p. 8
- 23) 広川吉之助: 鉄と鋼, 66 (1981) 9, p. 14
- 24) G. W. GROSMANN: Official Digest, [12] (1959), p. 1688
- 25) V. HOSPADARUK, J. HUFF, R. W. ZURILLA, and H. T. GREENWOOD: SAE Tech. Pap. Ser. (Soc. Automot. Eng.) (USA) [780186] ('78)
- 26) P. L. CODUTI: Met Finish (GBR) 78 [5] 51~57 ('80)
- 27) 島田昌治, 井浦輝生, 横大路照男: 防食技術, 27 (1976), p. 23
- 28) R. A. IEZZI and H. LEIDHEISER, Jr: Corrosion (Houston, Tex.) (USA) 37 [1] 28-38 ('81)
- 29) T. W. FISHER, R. A. IEZZI, and J. M. MADRITCH: SAE Tech. Pap. Ser. (Soc. Automot. Eng.) (USA) [800149] 14p ('80)
- 30) E. J. OLES and B. M. PERFETTI: SAE Tech. Pap. Ser. (Soc. Automot. Eng.) (USA) [800148] 11p ('80)
- 31) 福塚敏夫, 梶原和一, 三木賢二, 桐原茂喜, 星野矩之, 川本国雄, 田中純彦: 鉄と鋼, 66 (1980) p. 935
- 32) 前田重義, 朝野秀次郎: 鉄と鋼, 63 (1977), p. 321
- 33) 島田昌治, 前田重義: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1984
- 34) D. J. BLICKWEDE: Metal Prog., 11 (1966), p. 77
- 35) 若野 茂, 薄木智亮, 西原 実, 藤野允克: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 945
- 36) 前田重義, 浅井恒敏, 林 知彦, 鈴木堅市, 柳沢義昭: 鉄と鋼, 66 (1980), S1129
- 37) 高橋平八: 工業材料, 25 (1977) 4, p. 12
- 38) 朝野秀次郎, 斎藤隆穂, 伏野哲夫, 関屋武之, 岡 襄二, 三吉康彦, 米野 実, 北沢良雄, 樋口征順, 北島之夫: 製鉄研究 (1981) 304, p. 102
- 39) 小山 浩, 坂内恒雄: 日産技報第 16 号 (昭和 55 年), p. 157