



# 塗膜下腐食と接着劣化

前 田 重 義\*

## Corrosion and Adhesion Failure of Painted Steel Sheet

Shigeyoshi MAEDA

### 1. はじめに

塗膜下腐食が塗膜/下地間の接着劣化(密着性の低下)を引き起こすことは改めて言うまでもないが、この界面の接着劣化は必ずしも腐食誘起によるものだけではない。塗膜下界面に水の浸透を招く要因が生じれば、界面に水の層を形成して密着性の低下が起こる。ただし密着性の低下がそのまま腐食のイニシエーションになるとは限らず、場合によっては密着力が回復するケースもある。

一方接着劣化の問題を複雑にしている理由に、界面の接着力が正確に測定しにくいという点がある。一般的な碁盤目セロテープ、描画試験、アドヘロメーター、ピール試験あるいはつき合わせ引張試験等はいずれも塗膜の粘弾性を含めた破壊強度を測定しており、純粋な界面接着力ではない。最もよい例がピール試験における剝離強度の引張速度依存性で、これが塗膜(粘着テープ)のレオロジーで決まることは畑らの研究によつて明らかである<sup>1)</sup>。また碁盤目セロテープ試験では、例えば碁盤目の間隔を変えると結果が異なることから分かるように、あくまでもナイフカットで生じた界面のひずみ応力と接着力の差をテープ密着力との比較によつて評価しているに過ぎない。しかしながら実用的見地からすると、純粋な界面接着力よりもむしろ塗膜の破壊強度をも含めた接着力を評価するのが有用な場合が多い。例えば自動車に見られる飛石による塗膜剝離を起点とするチップング腐食(かさぶた状に広がるが多く、スキップ腐食といわれる)は、塗装板を温水に浸漬した後の碁盤目セロテープ試験(耐水密着性)と対応することが経験的に知られているが、この場合機械的作用(飛石)によつて塗膜剝離が起こるかどうかは界面接着力のみならず、塗膜の応力緩和能(特に吸水膨潤した状態)に依存する。

ところで塗膜下腐食と接着劣化の問題はこれまで主に塗膜側、すなわち塗膜の水、酸素およびイオンの透過性やレオロジー等の塗膜物性の面から論じられたものが多く<sup>2)~9)</sup>、下地側あるいは下地と塗膜との相互作用の観点から論じたものは少ない<sup>10)</sup>。例えば薄板のプライマー塗

装で常識化している電着塗装は塗装工程自身が下地表面を変化させ、密着性や防食性に影響を及ぼす。そこでここでは塗膜下界面での下地金属並びに化成処理皮膜の挙動に着目し、塗膜下腐食と接着劣化との関連について述べる。

### 2. 湿潤状態における接着劣化

塗膜の防食能が水、酸素あるいはイオンなどの腐食因子を金属表面から遮ぎるバリアー効果にあるのは言うまでもない。ただしこれら3つの因子の内どれを抑制する効果が最も大きい(すなわち律速過程)とみなすかによつて種々の説を生じる。MAYNE<sup>6)</sup>が30年前に塗膜のH<sub>2</sub>OやO<sub>2</sub>の抑制効果は小さく、イオンの移動が腐食を律速することを主張して以来、この考えに基づく研究が大いに進展した<sup>11)</sup>。しかし最近信頼し得るO<sub>2</sub>やH<sub>2</sub>Oの透過性のデータが増えるにつれ、塗膜はH<sub>2</sub>Oに対してはバリアーとは成り得ないものの、O<sub>2</sub>の透過速度は意外に小さく、腐食を律速し得る可能性のあることが示され<sup>4)5)</sup>、MAYNE説の再検討が行われている<sup>12)</sup>。

水分の透過が塗膜の接着力を著しく低下させることはWALKERによつて、いろんな塗料および湿度条件の下で明らかにされた<sup>13)14)</sup>。それによると湿潤前のはく離では塗膜は凝集破壊を示し、高い接着強度を有するものの、水浸漬または高湿度の環境下では短時間に接着強度が初めの数分の1に低下し、一部界面破壊を示すようになる。しかしステンレスのように腐食しにくい金属では、1, 2の塗料を除いて接着強度は乾燥すると再び元の値に近くまで回復した。彼らは塗料による接着劣化の違いを塗膜の吸水性に求めようとしたが明確な対応は得られなかつた<sup>14)</sup>。この原因は接着界面に塗膜の平均的組成と異なる親水性の層ができ、湿潤強度がこの親水性層の存在で支配されるためと言われる<sup>14)</sup>。また裸鋼板に塗装した場合、その塗膜の防食性と接着劣化との間には直接対応がないことも明らかにしている。従つて水の透過は接着劣化の律速過程とはなつても、塗膜下腐食を律速するものではないことがわかる。一方佐藤らは、吸水性と湿潤接着力とが直接対応しないことに対して、WALKERと

昭和58年4月27日受付 (Received Apr. 27, 1983) (依頼解説)

\* 新日本製鉄(株)第一技術研究所 工博 (R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

は違つた見解を示した<sup>9)</sup>。すなわち剥離は単純に吸水膨潤ひずみ応力が塗膜の接着力を上回ることによるのではなく、塗膜の応力緩和能にも依存すること、従つて吸水率が小さく、応力緩和能の大きい塗膜ほど湿潤接着力がよいことを示し、タールエポキシ樹脂のタールの密着性向上効果は、この応力緩和能を増大することにあると述べている<sup>9)</sup>。しかし接着力の測定は WALKER らがプルオフ試験(引張試験)を用いているのに、佐藤らは応力緩和の影響の大きい碁盤目テープ剥離試験(ただし碁盤目は浸漬前に入れている)を用いており、この点に問題が残る。塗膜のバルクの透水性と湿潤接着力が対応しない他の理由として、金属に付着した状態とフリーな塗膜とでは透水性が同じでないことがある。WALKER の実験結果はすでにその点を示唆しているが、より明確な形で示したのは FUNKE である<sup>15)</sup>。彼は塗装板とフリー塗膜とで、それぞれ吸水量の時間変化を測定し、塗装板の吸水量がフリー塗膜を追い越す場合があることを観察し、この理由は塗膜/金属界面に水層が形成されるため、この時間(cross over time)の早いものほど防食能が劣ると考えた。しかし前述のように接着劣化は腐食のイニシエーションにはなつても腐食速度を律速するものではないことから(もちろんその後の腐食の進行が同じならば、界面への水分の到達が遅いものほど腐食の進行は遅れることになる)、この cross over time は彼自身も述べているように、あくまでも特定の限定条件の下で防食性の指標になるものとするべきであろう<sup>16)</sup>。

湿潤劣化が進行すると塗膜ふくれを生じるが、LEIDHEISER はふくれを招く要因として(1)吸水膨潤による体積膨張(2)ガス生成(3)電気浸透および(4)浸透圧をあげている<sup>17)</sup>。この内塗膜の吸水性と水の浸透圧とは密接な関係があり、外界の浸透圧の低いものほど吸水量は多くなる<sup>18)19)</sup>。Fig. 1 に BRASHER の結果を示す<sup>19)</sup>。すなわち塗膜の吸水量は浸透圧の影響によつて外界の溶質

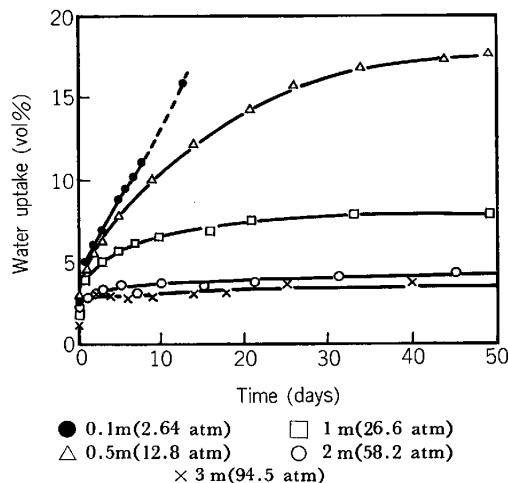


Fig. 1. Water uptake of painted steel panels in sucrose solutions of various osmotic pressures<sup>19)</sup>.

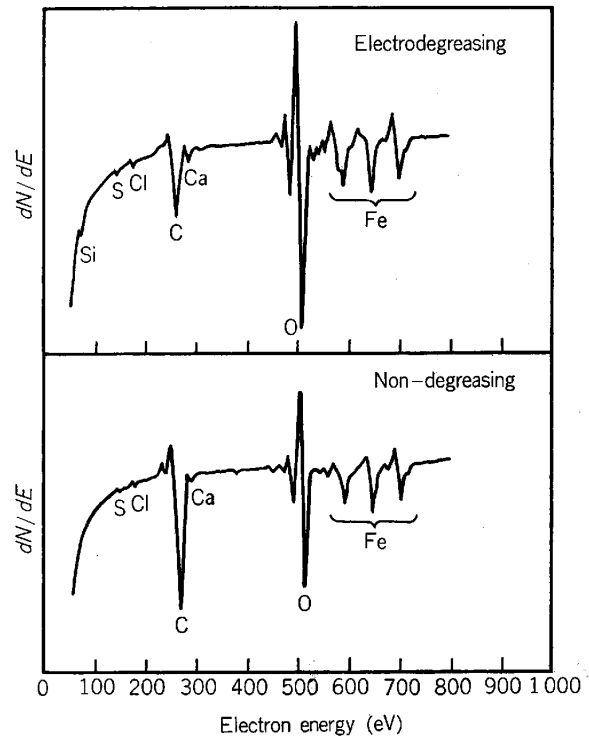


Fig. 2. AES spectra for the uppermost surface layer of BAF annealed sheets<sup>23)</sup>.

濃度の低いものほど大となる。このことは古くから海水に浸漬した場合より淡水に浸漬した場合が塗膜ふくれが起りやすいという経験的事実によつて知られていた<sup>17)19)</sup>。浸透圧を生じる原因は塗膜下に存在する塩分(可溶性物質)であり、これによつて生じる塗膜ふくれ圧力は、塗膜内外の水の活量によつて数学的に求められることを MEER-LERK らが示している<sup>20)21)</sup>。また FINN らは塗膜中に残存するイオン性物質(酢酸ソーダなど)もまた浸透圧を促進し塗膜ふくれの原因となることを明らかにした<sup>22)</sup>。従つて塗装前の鋼板表面が完全に清浄なものでない限り、塗装された時点ですでに水の浸透を招く原因を内包していることになる。最近の進歩した表面分析装置(イオンマイクロアナライザーやオージェ電子分光)によれば、特別に表面清浄に注意を払っていない材料(蒸留水洗→乾燥)の表面には少量の Na, Mg, Ca, K, Cl および S などが必ず検出される<sup>23)</sup>。Fig. 2 に冷延鋼板表面の AES スペクトルを示す<sup>23)</sup>。すなわち通常の鋼板表面には 0.1~0.5 原子%の S や Cl が存在するのは普通とみてよい。いま仮に Cl が 0.5 原子%あり、界面に 10 Å の水膜が形成したとすると、単位面積の金属原子の総数は約  $10^{15}$  個/cm<sup>2</sup> であるから<sup>24)</sup>、Cl が全部溶出したとすると、0.08 mol/l (0.3% NaCl) の電解質が塗膜下に出現することになる。これは界面に水が到達しさえすれば、腐食を電気化学的にスタートするに足る濃度である(もちろん腐食が継続して起こるためには塗膜を通しての O<sub>2</sub> の補給が必要である)。しかし塗膜

下界面の電解質の起源は何も付着汚染物に限らない。次に述べる電着塗装では電着によつて下地金属の部分的溶解が起こるため、この場合は始めから塗膜下にイオン性物質を内包していることになる。

### 3. 電着塗装時の界面変化と耐水密着性

今日薄板のプライマー塗装は自動車に代表されるように電着塗装が主流であり、これを抜きにして塗膜下腐食を論じることにはできない。電着塗装が初めて工業的に採用されたのは 1960 年代に入つてからであり、自動車のプライマー塗装を中心に急激に広まつた。当時はすべて被塗物をアノード(陽極)とするアニオン電着塗装であったが、最近被塗物をカソード(陰極)とするカチオン電着塗装法が開発されたことにより、急速にカチオン電着へと移行しつつある<sup>25)</sup>。アニオン電着塗料はアルキッド樹脂、ポリブタジエン等のカルボキシル基をエタノールアミンで中和して水可溶性としたもので、一方カチオン電着塗料は、ブロックイソシアネート基を導入したエポキシ樹脂中のアミンを酢酸などの有機酸で中和して水溶化している<sup>25)26)</sup>。アニオン電着塗料の電析反応が、アノード面での pH 低下によつて起こることは、Beck<sup>27)</sup> および筆者ら<sup>28)</sup>によつてそれぞれ独立に見出された。すなわちアニオン電着の電析は、水の電気分解でアノード面に生成した H<sup>+</sup> イオンと樹脂アニオン(RCOO<sup>-</sup>)とが次のように反応して不溶化するものである。



ただし pH 低下によつて同時に金属の溶解が起こるが、Fe の場合その量はわずかであることが分かっている<sup>28)</sup>。一方亜鉛めつき鋼板ではかなりの量(樹脂当量の約 1/2)の Zn が溶出するといわれる<sup>29)</sup>。カチオン電着の場合はアニオンの場合とは逆にカソード面に生成した OH<sup>-</sup> イオンによる中和反応によつて樹脂が析出する。従つてその電析過程は、H<sup>+</sup> を OH<sup>-</sup> に置きかえることによつて、アノード電着で示した拡散理論をまづたくそのまま適用できる<sup>30)31)</sup>。すなわちその反応は樹脂イオンを R'NH<sub>3</sub><sup>+</sup> と略記すると



カチオン電着が急速に普及したのは、耐食性(特に塩水噴霧試験)がアニオン系に比べて著しく優れていることにあるが、この理由は初め単純に金属の溶解がないためと考えられていた。しかしその後 ANDERSON らによつて、カチオン電着でも下地金属の溶解があることが明らかにされた<sup>32)</sup>。カチオン電着塗料の耐食性はむしろ樹脂自身の性能に負うところが大きい。カチオン電着による金属(Me)の溶解は生成したアルカリによる二次的な溶解であり、次のように表せる。



従つて Al や Zn のような両性金属は電着時の溶解量は Fe に比べると多い。

ところで薄板の塗装では下地処理としてりん酸亜鉛化成処理が普通行われるが、りん酸亜鉛皮膜もまた電着時に溶解することが知られている<sup>32)~35)</sup>。通常用いられているりん酸塩処理には、その結晶構造から Hopeite (Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) と Phosphophyllite (Zn<sub>2</sub>Fe(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O) の 2 種類があり、どちらも酸、アルカリに溶解するが、その溶解度は後者が前者よりも小さい<sup>36)</sup>。従つて最近ではカチオン電着用化成処理としては Phosphophyllite を形成するタイプが用いられるようになってきている。

ところで自動車の外面にみられるスキャブ腐食は、プライマー塗装が電着塗装に代わるまではほとんど見られず、アニオン電着塗装を世界にさきがけて積極的に採用した日本車で特に顕著に発生したことから、Japan's rust と呼ばれたことは有名である<sup>37)</sup>。スキャブ腐食はカチオン電着にも顕著に認められ、電着塗装に共通の問題と考えられる。スキャブ腐食が塗膜の耐水密着性と関係し、しかも塗膜の膨潤をもたらす浸透圧が塗膜下の可溶性塩に起因するものであるなら、この耐水密着性の劣化原因を電着時の界面変化に求めるのは極めて自然のことであろう。筆者らはカチオン電着塗装された亜鉛めつき鋼板の耐水密着性が、冷延鋼板に比べて著しく劣る原因は、電着による下地金属のアルカリ溶解性の違いにあるものと予測し、まず市販のカチオン電着塗料が pH 12 以上にならないと析出しないこと(臨界析出 pH 12.04)を、電着の臨界時間に SAND の拡散式を適用することによつて明らかにした<sup>38)</sup>。ついで pH 12 における各種のめつき板のアルカリ溶解性を求めて、これが耐水密着性と対応することを示した<sup>38)</sup>。その結果を Fig. 3, 4 に示す。また Photo. 1 は耐水密着試験後の剥離面(下地側)の SEM 像で、これから密着性の劣る亜鉛めつき鋼板や亜

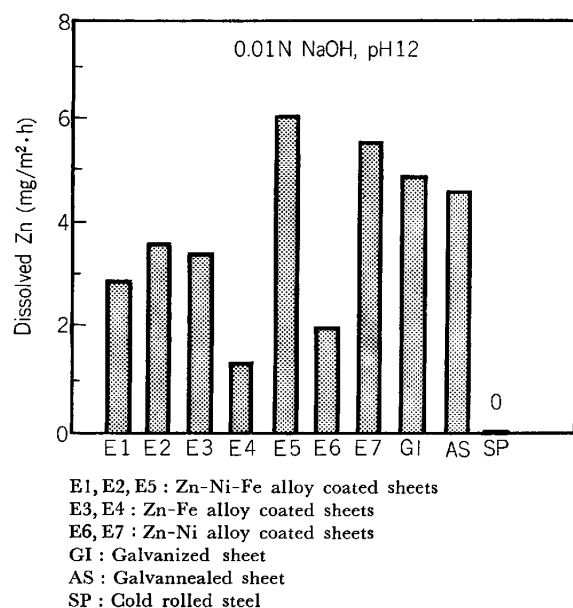


Fig. 3. Zinc dissolution of the various metal substrates in 0.01N NaOH solution<sup>38)</sup>.

鉛・ニッケル合金めつき鋼板では、りん酸塩皮膜とめつき皮膜間で剥離しており、一方密着性のよい冷延鋼板や亜鉛・鉄合金めつきでは塗膜とりん酸塩皮膜間で剥離していることがわかる。このことは最もアルカリアタックを受けやすい場所が下地によつて異なることを意味している<sup>39)</sup>。

耐水密着性の劣化原因を電着塗装時に起こる界面変化に求める報告は他にも多い<sup>40)~43)</sup>。WYVILL は Phosphophyllite 型結晶が Hopeite 型結晶より耐水密着性がす

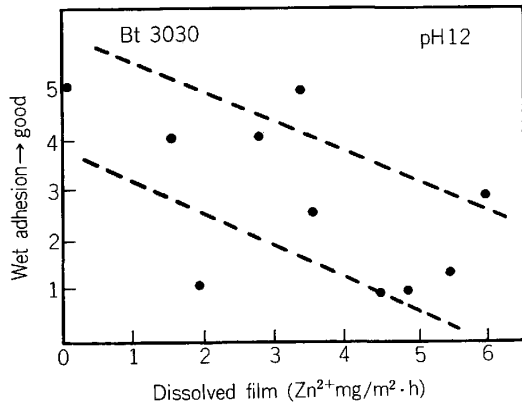


Fig. 4. Relation between the alkali dissolution of metal substrates and wet adhesion (Bt 3030 coating)<sup>38)</sup>.

ぐれている理由を、その耐アルカリ性の違いに求め、その原因はカチオン電着時の界面のアルカリによつて結晶の素地に対する結合力が弱められるためとした<sup>40)</sup>。DAVIS らはカチオン電着時のアルカリの影響を認めながらも、耐水密着性を向上するクロメートリンスの効果は、表面の Morphology を変えることにあると推定している<sup>41)</sup>。COOKE は同じくクロメートリンスが耐水密着性を向上することを認め、その効果は電着時に溶解しやすいりん酸塩結晶のルーズな表面皮膜をあらかじめ溶解除去することにあるとした<sup>42)</sup>。内田らは耐水密着性と塗膜のキャパシタンス (吸水率に依存) との関係をしらべ、密着性の劣る亜鉛・ニッケル合金めつき鋼板は冷延鋼板に比べてキャパシタンスの変化が大きく、吸水率が高いことを見出し、その原因を電着塗装時の界面変化に求めているが、具体的にどのような化学変化に起因するものかは明らかにし得なかつた<sup>43)</sup>。この理由は電着条件をシュミレートするのに余りに高い pH 条件 (pH 12 の NaOH 中でカソード分極している) を選んだことにあると思われる。いずれにせよカチオン電着によつて下地金属のみならず、りん酸塩皮膜が溶解することは避けられない<sup>32)44)45)</sup>。MENZEL はアニオン電着で皮膜の 10~60% が溶解する場合があることを示している<sup>34)</sup>。カチオン電着では数%~10 数%が溶解する<sup>45)</sup>。ただし塗膜の密着性や耐食性に対しては溶解量の絶対量より、ピン

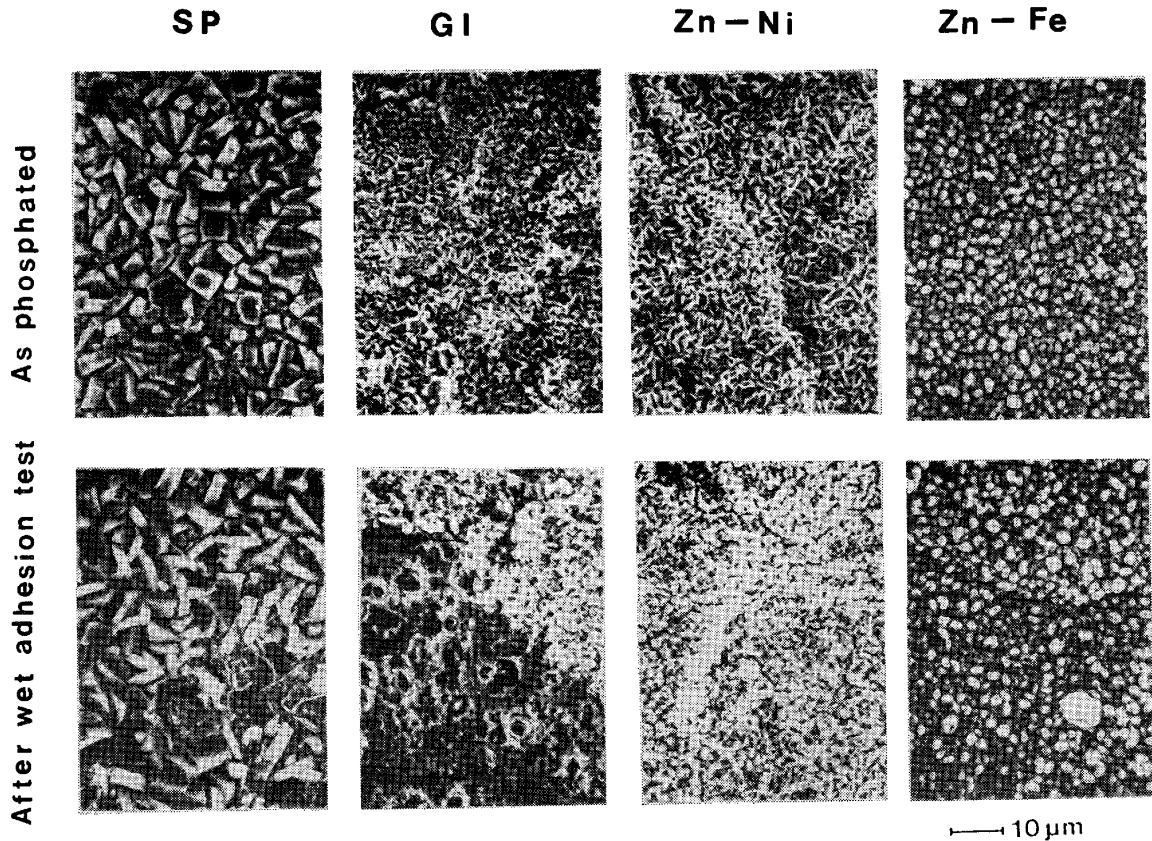


Photo. 1. SEM photographs of the phosphate crystals as formed and after wet adhesion test<sup>45)</sup>.

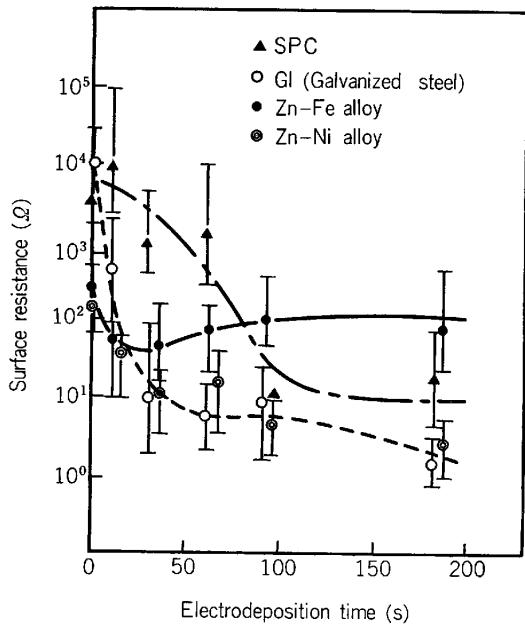


Fig. 5. Change in surface resistance of phosphate coating after electrodeposition<sup>45)</sup>.

ホールの拡大, 下地に対する結合力の低下あるいは塗膜下のアルカリ自体の影響がむしろ重要と思われる。Fig. 5 はカチオン電着によつてりん酸塩結晶が崩壊する状態を, 皮膜抵抗の変化で示したもので, 皮膜がアルカリによつていかに侵されるかがよく分かる。またこの崩壊の程度は下地鋼板の種類に依存することが分かる<sup>45)</sup>。ところで三木らは同じく下地金属の溶解の多いものほど耐水密着性が劣ることを認めたが, その原因を温水浸漬中に進行する塗膜下腐食に求めた<sup>46)</sup>。しかし伊藤らは水中の空気を窒素で置換しても密着性が改善されなかつたことから塗膜下腐食の寄与は小さいと考えている<sup>47)</sup>。彼らはまた耐水密着性も塗膜ふくれと同じく浸透圧に支配されることを明らかにしたが<sup>48)</sup>, 原板が違つると耐水密着性に差(すなわち浸透圧に差)を生じる理由については触れていない。

ところで実車の場合, いつたん塗膜剥離が起これるとそこから錆が急激に進行するので, これが腐食を律速するとみてよい。しかし乾湿の繰り返しがあつると, 下地の種類によつてはこの影響が大きく, 特に亜鉛めつきでは SST (常時湿潤) とサイクル試験とでは冷延鋼板の場合と結果が逆転するといわれる<sup>49)</sup>。ところで飛石による塗膜剥離防止に対しては, 塗膜の面からは応力緩和能の大きいことが有利であり, かつ剥離を助長する吸水性に対しては, 塗膜下界面に可溶性塩を形成させないことが重要である。この点から筆者らはカチオン電着塗料の析出 pH を下げることを提案している<sup>45)</sup>。析出 pH の効果を Fig. 6 に示した。すなわち析出 pH 11.7 の塗料では原板のいかんを問わず耐水密着性は良好である。この結果はまた耐水密着性に対するアルカリ溶解メカニズ

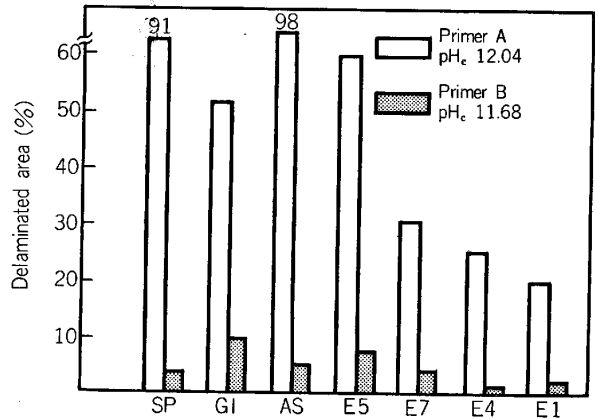


Fig. 6. Wet adhesion results on various materials coated with primer A and B<sup>45)</sup>.

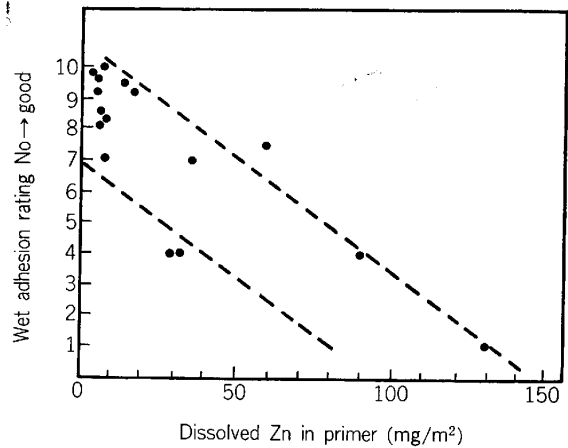


Fig. 7. Effect of the dissolved zinc in primer on wet adhesion of full painted cold rolled sheet<sup>45)</sup>.

ムを支持している。さて下地の溶解のない冷延鋼板でも Fig. 6 にあるように耐水密着性は常によいと限らないが, この場合はりん酸塩皮膜の良否が関与する。前述のように Hopeite よりも Phosphophyllite が耐アルカリ性がよく, 従つて耐水密着性もよいとされているが, りん酸塩皮膜の良否は単に平均的な組成 (P の比率) だけで決まるものではなく, 粒度や各結晶の配向などの Morphology, 結晶の素地への食い込み等も重要である。Fig. 7 は各種の冷延鋼板の耐水密着性と電着塗膜中に溶け込んだ Zn 量 (りん酸塩結晶) との関係を示したもので, Zn 溶出量の多いものは冷延鋼板であつても耐水密着性は劣化する。ここに用いられた試料の P 比率はすべて 90% 以上で差がなく, 結晶もまた緻密である。従つてこの差が何によるものか現在のところ不明である。ROBERT らはりん酸亜鉛結晶のアルカリ溶解は化学量論的に起こらず, P のみ選択的に溶出することを示したが<sup>49)</sup>, この理由を Morphology に置いている。筆者らは冷延鋼板で密着性のよかつたりん酸塩皮膜は結晶が素地に深く食い込んでいることを観察しているが, これは結晶の配向もまた重要なことを示唆している。一方亜鉛

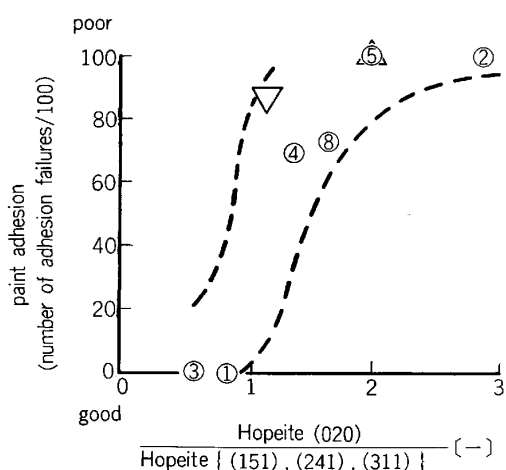


Fig. 8. Relationship between crystal anisotropy of Hopeite and paint adhesion after water immersion test<sup>50)</sup>.

めつき表面のりん酸塩結晶は 100% が Hopeite で耐水密着性の点からは望ましくないが、山下らによるとこの Hopeite 結晶の配向によつては常に密着性が悪いとは限らず、(020) 面に比べて(113), (115)あるいは(241)面の多いものでは密着性がよいことを示している<sup>50)</sup> (Fig. 8). 彼らはこの理由を結晶表面の Morphology に求めているが、カチオン電着時に結晶はアルカリ溶解すること、また(020)面は(113)面に比べて耐アルカリ性が劣ること等も考慮すべきであろう<sup>38)</sup>.

さて耐水密着性は塗料や下地のみでなく、塗膜厚み、塗料焼付温度、測定までの放置時間などによつて変わることが分かっている。始めに指摘したように耐水密着性は吸水膨潤した塗膜にナイフカットを入れてテープ剥離を行うものであるから、ナイフカットで発生する歪み応力に因する因子はいずれも測定結果に影響することになる。従つてこれらの因子が因する時は、塗膜の内部応力もまた変わつていないことを考慮しないと解釈を誤るおそれがある。

#### 4. 塗膜下腐食の発生と界面の pH

腐食はアノード反応とカソード反応との電気化学カップルで起こるが、塗膜下でも例外ではない。ただ塗膜下腐食の特徴は生成した腐食生成物の移動や拡散が制限されることにあり、これが2次的な化学変化をもたらし、接着劣化の原因となる。塗膜下のアノード反応は鉄の溶出 ( $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e$ ) であるが、カソード反応は環境によつて異なり、大気中(中性環境)では酸素の還元 ( $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$ )、缶詰内部のように酸素のない酸性環境では水素の還元 ( $2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$ ) もしくは酸化膜の還元 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 2e = 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ ) が起こる。最も一般的な大気腐食では酸素還元反応の結果アルカリが生成し、カソードに相当する部分の pH が上昇する。

一方アノード部では Fe が溶解するが、もしアノードとカソード間に障壁がなければカソード部のアルカリと反応して水酸化物となり ( $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$ )、錆を形成してアルカリ状態が一時的に中和される。もし何らかの理由(たとえば腐食生成物あるいは強固に密着した塗膜)によつて両者が隔てられると、カソード部ではますます pH が上昇し、アノード部では  $\text{Fe}^{2+}$  イオンによる加水分解 ( $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$ ) が起こつて pH が低下する。特定の湿度や塗膜厚みなどで、この状態が保持されると腐食は一方向にのみ進行し、いわゆる糸状腐食となる<sup>51)</sup>。糸状腐食ではその先端がアノードとなり、 $\text{FeCl}_2$  の濃厚溶液を形成して、pH は 1 にまで低下する<sup>52)</sup>。塗膜にスクラッチ疵を入れて強制的にアノードを形成し、食塩水環境に置くと、スクラッチがアノード、その周辺がカソードとなり、スクラッチに沿つてカソードふくれを生じる。カソード部のふくれ内部の pH は pH 試験紙によつて FISHER は 11~12 を<sup>53)</sup>、高橋らは  $\text{pH} > 11$  を<sup>54)</sup>、内田らは 11~12 を報告している<sup>55)</sup>。ただしこのカソード部の pH は下地金属によつて異なり、例えば Al では  $\text{pH} 8$ <sup>52)</sup> で鉄の場合ほど上昇しない。しかし最近 RITTER らは、マイクロ pH メーターを塗装鋼板の裏側から挿入するという方法で、鉄の場合に  $\text{pH} 13.5$  以上に上昇することを明らかにした<sup>56)~58)</sup>。彼等はまた透明なニトロセルロースラッカーを用いてエリプソメトリーを利用できるようにし、塗膜下腐食の進行状況を In situ に追跡している。結果の一例を Fig. 9 に示す。ここで  $\Delta$  (位相差) は酸化膜(錆

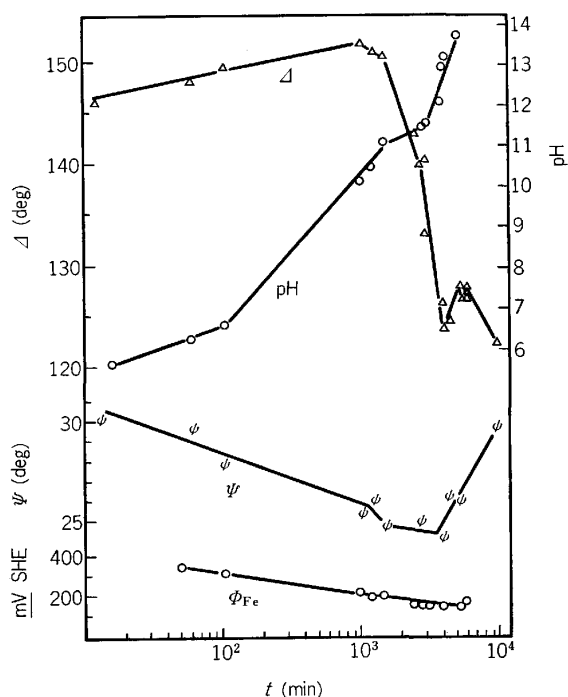


Fig. 9.  $\Delta$ ,  $\phi$ , pH, and  $\phi_{\text{Fe}}$  versus time for Fe with collodion in 0.05N NaCl<sup>56)</sup>.

層)の厚みに依存するもので、pH が 11 以上になると  $\Delta$ が低下し、錆層が成長していることが分かる。彼等はまた同様の手法によつて防錆顔料 ( $\text{CrO}_4^{2-}$ )の効果はこの pH 上昇を抑えることにあることを示した<sup>56)</sup>。

### 5. 塗膜下界面の化学変化と接着劣化

腐食反応の結果、pH が 13 以上の高いアルカリ状態になると、界面では種々の化学変化を生じる。すなわち塗膜のアルカリ分解やりん酸塩下地皮膜および下地金属の溶解を引き起こす。これらはすべて塗膜剥離の原因となる。塗膜をアルカリ溶液に浸漬すると、加水分解(もしくはけん化)が起こつてエステル結合が切断され、分解劣化することはよく知られている<sup>49)</sup>。塗膜のバルクとしての劣化は赤外吸収スペクトルでも測定できるが、接着界面の劣化状態を知るには ESCA (X線光電子分光)を用いなければならない。HAMMOND らはエポキシ樹脂を塗装した鋼板を食塩水中で陰極剥離し、その剥離面を ESCA でしらべている<sup>59)~61)</sup>。それによるとエポキシエステル樹脂ではエステルの加水分解によつて生成したカルボン酸塩が、エポキシウレタンおよびエポキシアミン樹脂では、カルボン酸塩の加水分解が進んで炭酸塩(もしくは重炭酸塩)をも生じることを明らかにした。結果の一例を Fig. 10 に示す<sup>61)</sup>。図はエポキシアミン樹脂を剥がしたときの金属側の Cls および Ols のスペクトルであるが、カルボキシル基、エーテル基の他に明らかに  $\text{CO}_3^-$  に起因する高いピークが認められる。このことから界面に生成したアルカリによつて塗膜の尿素結合(エポキシアミン)やウレタン結合(エポキシウレタ

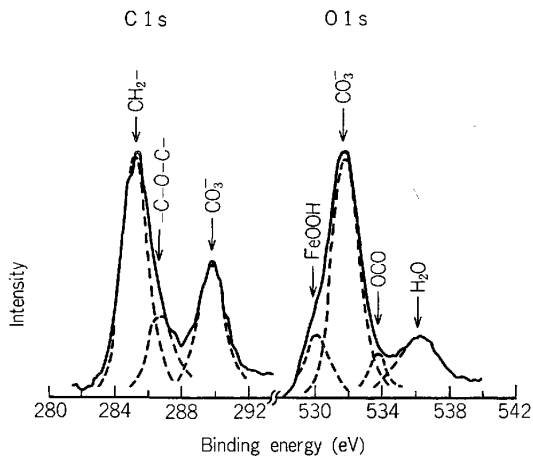
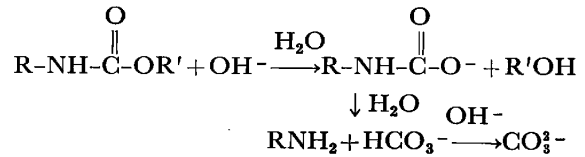
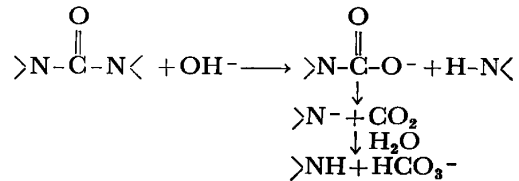


Fig. 10. C 1s (left) and O 1s (right) spectra of the interfacial substrate surface of epoxy-amine coating on bare steel following cathodic polarization testing (solid curves). Also shown is an approximate curve resolution for each spectrum; components of the C 1s spectrum are, from left, alkane, ether, and carbonate; components of the O 1s spectrum are, from left, iron oxide, carbonate, ether and water<sup>61)</sup>.

ン)が分解し、低級のアミンやアルコール及び炭酸塩が生成するものと結論された。その反応を以下に示す。  
<ウレタン結合>



<尿素結合>



塗膜下に生成したアルカリは従つてそれ自身が水の浸透を促進するばかりでなく、塗膜分解の結果生成した炭酸イオンもまた浸透圧による吸水を促進することが予想される。

りん酸塩皮膜は電気絶縁性であり、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  およびイオンを透過させないが、ピンホールを通して電流が流れその部分から腐食が起こる<sup>62)</sup>。りん酸塩皮膜はアノード反応に対しては抵抗となり、腐食の開始を遅らすものの、いつたん腐食が始まりアルカリが生成すると、それ

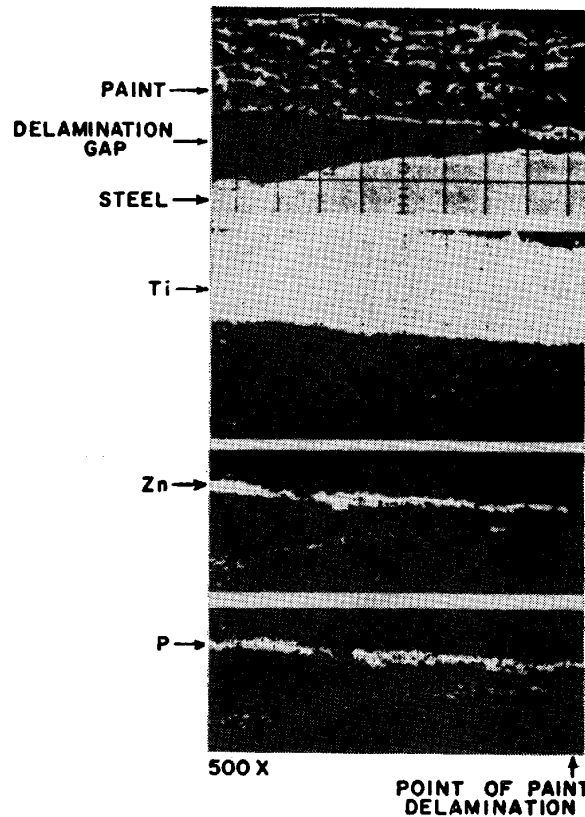


Photo. 2. Electron microprobe analysis of the cross section of delaminated paint on sheet sample with complete automotive paint system<sup>63)</sup>.

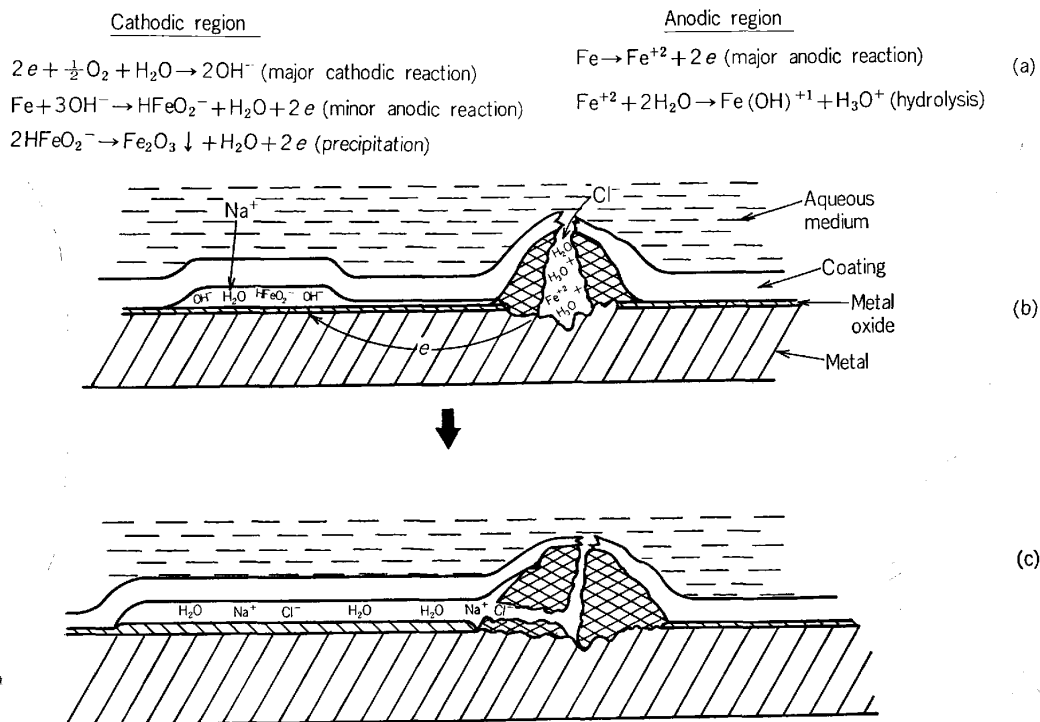


Fig. 11. (a) A summary of the equations proposed for subcoating events leading to surface roughening, oxide film thickening and the promotion of  $Cl^-$  ion accumulation. (b) Schematic showing  $Cl^-$  ion entry into the hollow cone of anodic corrosion products in the presence of a remote cathode. (c) Schematic suggesting one mode of anodic-cathodic "breakthrough"<sup>68</sup>.

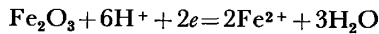
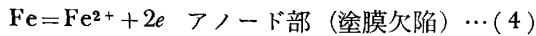
によつて皮膜の化学的溶解が起こる<sup>62</sup>。従つてカチオン電着塗装では、りん酸塩皮膜は2度にわたつてアルカリアタックを受けることになる。IEZZIは腐食剥離がどこから起こるかを、断面のEPMA写真によつて明らかにしている(Photo. 2)<sup>53)63)</sup>。すなわちZnとPとが塗膜の下側(Tiは顔料の $TiO_2$ による)に存在することから、剥離が下地とりん酸塩皮膜間で起こつたことが分かる。一方、三吉らは亜鉛めつき鋼板では剥離は同様にりん酸塩皮膜と下地間であつたが、冷延鋼板では塗膜とりん酸塩皮膜間であつたと報告している<sup>64</sup>。更にまたROBERTは剥離面のSEM像のミラーイメージによつて、剥離の起こりやすい場所は、りん酸皮膜のピンホールで鉄と塗膜とが直接接している部分からスタートすると述べている<sup>49</sup>。これらの結果の違いは、りん酸塩結晶の違いが最も影響していると思われるが、塗膜や腐食環境などの影響にもよると考えられる。

以上のことからりん酸塩結晶の耐アルカリ性は、耐水密着性、塗膜下腐食のいずれの面からも望ましいことになる。すでに化成処理浴の面からは耐アルカリ性の劣るHopeiteからPhosphophylliteを形成するものへと移行しつつあるが<sup>65</sup>、亜鉛めつき鋼板の場合は処理浴組成のみでPhosphophyllite型を形成することは難しい。このことはめつき原板表面の改質を促し、めつき層の表面のみをFeリッチにした2層型の合金亜鉛めつき鋼板の開発をもたらすこととなつた<sup>66)67)</sup>。

ところで亜鉛はpH 12以上で亜鉛酸として溶解するが、鉄はpH 13以上でないと溶解しない。最近RITTERは腐食が進むとFeのアルカリ溶解が起こつて更にこれが酸化膜に変化することをエリプソメトリーの実験で示している<sup>68</sup>。Fig. 11は腐食状態の模式図である。すなわち始めカソード部はアノード部(塗膜欠陥)からやや離れたところに形成し、カソードで $O_2$ の還元、アノードでFeの溶解が起こる。アノードでは $Fe^{2+}$ の正荷電のため電気的中性条件から環境(食塩水)の $Cl^-$ が拡散してきて濃縮する。残された余剰の $Na^+$ は $OH^-$ の存在するカソードに拡散、蓄積する。アノードでのClの濃縮は微量化学分析で<sup>69</sup>、カソードでのNaの存在はESCAで確認されている<sup>61</sup>。図にみられるようにカソードではFeが鉄酸( $HFeO_2^-$ )として溶解し、表面粗さが増すとともに脱水和して酸化膜となるという。これはエリプソの $\Delta$ 値の変化よりの推定である。アノードとカソード間の塗膜下界面は、アルカリとこの酸化物とによつて弱められ、ついにはブレイクして短絡しふくれ内部の溶液は中和される(このことはある時間後にpHが13.5から7に急落することから分かる)。いつたん短絡すると、この部分の外側に再びカソードを生じてマクロセルが形成され腐食が継続する。すなわち塗膜下腐食はいわば間欠的に拡がつていく。このような腐食形態はFUNKEらもすでに観察しており、RITTERに近い腐食進行プロセスを提唱している<sup>69</sup>。



下地が溶解することによつて塗膜剥離する典型的な例は、クエン酸系飲料の入った缶詰（酸素フリー）の腐食にみることができる<sup>70</sup>。この場合の剥離（アンダーカッティング腐食）は以下に示すように下地の鉄酸化膜が自動還元反応で溶解するためであるといわれる<sup>70</sup>。すなわち



カソード部 (正常部)  $\dots (5)$

酸性環境では  $\text{OH}^-$  濃度は高くないが、りん酸系（コーラ系飲料）では  $\text{FePO}_4$  の沈澱を生じるため剥離はそれほど拡がらない。しかしクエン酸系では  $\text{Fe}^{2+}$  イオンと錯イオンを形成するため腐食が継続し全面剥離となる。従つてアンダーカッティング腐食は酸化膜の自動還元の起こらないクロムめつき鋼板やアルミなどでは起こらず、これが TFS（チンフリースチール）の塗装耐食性のよい理由であるという。

## 6. おわりに

塗膜下腐食と接着劣化の問題は、金属/有機物境界領域の問題であり、塗膜物性、金属表面の化学、環境因子および接着のレオロジーを包含する総合科学であつて、それぞれの役割を系統的に記述することは到底筆者のなし得るところではない。ここでは自動車の腐食に関連して耐水密着性、電着塗装を中心に、塗膜下に起こる界面変化の観点から接着劣化の原因について述べたが、論理の展開において筆者の思い違いや独断も多いことと思われる。大方の御叱正を仰ぐとともに、今後この方面での研究のいつそうの進展を望むものである。

## 文 献

- 1) 畑 敏雄: 材料, 13 (1964), p. 341
- 2) 今井丈夫: 表面, 15 (1977), p. 696
- 3) W. FUNKE and H. ZATLOUKAL: Farbe u Lack, 84 (1978), p. 584
- 4) S. GURUVIAH: JOCCA, 53 (1970), p. 669
- 5) K. BAUMANN: Plaste und Kautschuk, 19 (1972), p. 455, p. 699
- 6) J.E.O. MAYNE: Official Digest, 24 (1952), p. 127
- 7) C.C. MAITLAND and J.E.O. MAYNE: 同上, 34 (1962), p. 972
- 8) 岡本 剛, 諸住 高, 電気化学, 23 (1955), p. 15; 24 (1956), p. 259
- 9) 佐藤忠明, 中谷栄作, 木暮英雄: 色材, 54 (1981), p. 333
- 10) 今井丈夫: 同上, 53 (1980), p. 713
- 11) 例えば, 佐藤 靖: 防錆防食塗装技術 (1981) [工学図書]
- 12) 増子 昇: 防食技術, 30 (1981), p. 699
- 13) P. WALKER: J. Paint Technol., 31 (1967) 8, p. 22
- 14) P. WALKER: 同上, 31 (1967) 9, p. 15
- 15) W. FUNKE and H. ZALTOUKAL: JOCCA, 84 (1978), p. 584

- 16) W. FUNKE: 私信
- 17) H. LEIDHEISER: Corr. NACE, 38 (1982), p. 374
- 18) W.W. KITTELBERGER and A.C. ELM: Ind. Eng. Chem., 38 (1946), p. 695; 39 (1947), p. 876
- 19) D.M. BRASHER and T.J. NURSE: J. Appl. Chem., 9 (1959), p. 96
- 20) L.A. Van der MEER-LERK and P.M. HEERTJES: JOCCA, 58 (1975), p. 79
- 21) L.A. Van der MEER-LERK and P.M. HEERTJES: 同上, 62 (1979), p. 256
- 22) S.R. FINN: JOCCA, 34 (1951), p. 259
- 23) 前田重義: 日本金属学会シンポジウム「理想清浄表面と現実表面」(1982), p. 16
- 24) J. W. WEST (石川達雄, 柴田俊夫訳): 電析と腐食 (1978) [産業図書]
- 25) 二階堂紀雄: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 953
- 26) H.V. SCHENK and J. STEELTING: JOCCA, 63 (1980), p. 482
- 27) F. BECK: Farbe und Lack, 72 (1966), p. 218
- 28) 前田重義, 平井直兄, 岡田秀弥, 井上勝也: 電気化学, 34 (1966), p. 705
- 29) 田中 忠, 上野長治: 金属表面技術, 25 (1974), p. 338
- 30) M. KUBO and R. TAKAGI: 電気化学, 43 (1975), p. 189
- 31) P.E. PIERCE: J. Coating Technol., 53 (1981) 692, p. 54
- 32) D.G. ANDERSON, E.J. MURPHY, and J. TUCCI III: 同上, 50 (1978) 646, p. 38
- 33) C.A. MAY: Am. Chem. Soc., Div. Org. Coating Plaste Chem., 31 (1971), p. 251
- 34) W. MENZEL: Product Finishing, 21 (1968) 6, p. 92
- 35) G. RUDOLPH and H. HANSEN: Trans. Inst. Met. Finish., 50 (1972) 2, p. 33
- 36) 小島隆司, 岡部正良, 置田 宏: 防食技術, 30 (1981), p. 580
- 37) 永田 工, 小林昭二, 吉田隆夫, 田村俊輔: 色材, 54 (1981), p. 2
- 38) 前田重義, 浅井恒敏, 岡田秀弥: 防食技術, 31 (1982), p. 268
- 39) 前田重義, 山本正弘, 浅井恒敏: 第 29 回腐食防食討論会要旨集, A-103 (1982)
- 40) R.D. WYVIL: Metal Finish. (1982) Feb., p. 21
- 41) J.W. DAVIS: Soc. Automotive Engineer (SAE), Technical Report No. 820336 (1982)
- 42) R.A. COOKE and N.M. NESS: Trans. Inst. Met. Finish., 57 (1979), p. 155
- 43) 内田和子, 出口武典: 鉄と鋼, 69 (1983), S 460
- 44) 前田重義, 山本正弘, 浅井恒敏: 1982年色材協会研究発表会 (1982), p. 54
- 45) S. MAEDA, T. ASAI, M. YAMAMOTO, H. ASANO, and H. OKADA: 9th Inter. Conf. Organic Coating and Technology (1983), Athens
- 46) 三木賢二, 池田貢基, 福塚敏夫, 下郡一利: 鉄と鋼, 68 (1982), S 1098
- 47) 伊藤陽一, 小屋原英雄, 三吉康彦, 尾家義弘: 鉄と鋼, 69 (1983), S 461
- 48) 伊藤陽一, 米野 実, 三吉康彦, 尾家義弘: 鉄と鋼, 68 (1982), S 1096

- 49) T.R. ROBERTS, J. KOLTS, and J.H. STEELE, Jr: SAE-Technical Report No. 800443 (1980)
- 50) 山下正明, 田尻泰久, 本間俊之, 小川正浩, 安谷屋武志, 原 富啓: 鉄と鋼, 68 (1982), S453
- 51) 前田重義: 金属表面技術, 29 (1978), p. 388
- 52) G.M. HOCH: Corr. NACE-3 (1974), p. 134
- 53) T.W. FISHER, R.A. Iezzi, and J.M. MADRITCH: SAE Technical Report No. 800149 (1980)
- 54) H. TAKAHASHI, Y. SHIROGANE, K. MATSUDO, T. ADANIYA, and M. OMURA: SAE Technical Report 800145 (1980)
- 55) 内田和子, 出口武典: 鉄と鋼, 68 (1982), S1099
- 56) J.J. RITTER and J. KRUGER: Surface Sci., 96 (1980), p. 364
- 57) J.J. RITTER and M.J. RODRIGUEZ: Corrosion, 38 (1982), p. 223
- 58) J.J. RITTER: J. Coating Technol., 54 (1982) 695, p. 51
- 59) J.S. HAMMOND, J.W. HOLUBKA, and R.A. DICKIE: 同上, 51 (1979) 655, p. 45
- 60) J.W. HOLUBKA, J.S. HAMMOND, J.E. DEVRIES, and R.A. DICKIE: 同上, 52 (1980) 670, p. 63
- 61) J.S. HAMMOND, J.W. HOLUBKA, J.E. DEVRIES, and R.A. DICKIE: Corros. Sci., 21 (1981), p. 239
- 62) R.R. WIGGLE, A.G. SMITH, and J.V. PETROCELLI: J. Paint Technol., 40 (1968) 519, p. 174
- 63) R.A. IEZZI and H. LEIDHEISER Jr.: Corr.-NACE, 37 (1981), p. 28
- 64) 三吉康彦, 吉田勝可, 生明忠雄, 金丸辰也, 門智: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 858
- 65) 梅原誠一郎, 盛屋喜夫, 松島安信: 鉄と鋼, 68 (1982), p. 720
- 66) 桐原茂喜, 堺 裕彦, 岩井正敏, 小久保一郎, 福塚敏夫, 三木賢二: 鉄と鋼, 68 (1982), A69
- 67) 伊藤亀太郎, 金丸辰也, 新井勝利, 伊藤道夫, 羽田隆司, 都築安彦, 小島治男, 山本 司: 鉄と鋼, 69 (1983), S336
- 68) J.J. RITTER and M.J. RODRIGUEZ: Corr.-NACE, 38 (1982), p. 223
- 69) W. FUNKE: Prog. Org. Coating, 9 (1981), p. 29
- 70) D. GANZALEZ, P.H. TOSEPHIC, and R.A. ORIANI: J. Electrochem. Soc., 121 (1974), p. 29