

リン酸塩皮膜

リン酸皮膜は異なった形、大きさ、配向を持つ結晶の集合体であり、表面粗度は $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲にある。またポーラスな皮膜であり、その一部は素地まで貫通したピンホールがある。W.Machu らはリン酸塩皮膜の被覆面積に対して、 $0.1 \sim 1.0\%$ のピンホール表面があることを見いだしており、またリン酸亜鉛皮膜の有機ガス吸着量は素地金属面に比べ $5 \sim 6$ 倍であるといわれている。一方、リン酸塩皮膜単独でも、強酸、強アルカリには耐えないが、弱酸、弱アルカリ水溶液にはある程度耐える。表 1 にリン酸塩皮膜の耐アルカリ試験結果を示す。

表 1 リン酸亜鉛皮膜の耐アルカリ試験

アルカリ種類	濃度	温度(℃)	重量変化(mg/dm ²)		5%塩水噴霧試験(JIS Z 2371)2時間	
			Mn系厚膜	Zn系厚膜	Mn系厚膜	Zn系厚膜
NaOH	0.1N	18	- 1.3	-19.5	×	×
		50	- 2.7	-24.7	×	×
0.3N	18	18	- 4.1	-36.7	×	×
		50	-10.3	-96.0	×	×
Na ₂ CO ₃	0.1N	18	+ 0.4	0	○	×
		50	+ 0.8	- 0.6	○	×
0.3N	18	18	- 0.7	- 3.7	×	×
		50	- 1.5	- 4.2	×	×
NH ₄ OH	0.1N	18	+ 0.5	- 4.0	○	×
		50	- 0.4	-24.3	○	×
0.3N	18	18	+ 0.2	- 7.1	○	×
		50	+ 0.2	-59.6	○	×
Ca(OH) ₂	飽和	18	+ 1.0	+ 0.2	○	○
		50	+ 0.4	+ 0.2	○	×

備考：試験片は各アルカリ溶液中に垂直に1時間浸漬した後、水洗、乾燥して重量変化を測った後これを塩水噴霧試験にかけた

○=発錆せず ×=発錆

鉄板上のリン酸亜鉛皮膜は斜方晶系のホパイト (hopeite, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) と単斜晶系結晶のホスホフィライト (phosphophyllite $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) からなる。その割合は結晶が析出する処理界面の鉄イオンが溶け出したときの拡散速度に律速する。すなわち、スプレー方式のように処理表面をかなりの速度で液が流れる系では、上述のホスホフィライト(P)/ホスホフィライト(P)+ホパイト(H) (これを P 比という) が小となり、フルディップ (浸漬) 方式 (今日の主たる自動車用化成処理ラインはこの方式) のように被塗物表面の液の移動が少ない系では、P 比が大となる。この P 比はカチオン塗装系では皮膜特性の重要な要因となる。表 2

ではリン酸亜鉛皮膜

系の皮膜特性と各種塗装後の耐食性、付着性との相関を示す。

1960 年代より、自動車車体をはじめとする塗装材料の耐久性、美観の向上が強く要請され、亜鉛めっき鋼板が防錆対策の一環として使用されるようになった。亜鉛めっき鋼板にカチオン電着塗装した塗膜は自然暴露試験では優れた耐食性を

表 2 化成皮膜特性と塗装時・塗装後の代用特性との関係

化学皮膜特性時	備考	塗料種	溶剤塗料(吹付け)	アニオン電着塗料	カチオン電着塗料	塗装時・塗装後に関係する特性
皮膜仕上り外観	ち密なほどよい	○	○	○	○	塗膜平滑性・耐食性
皮膜結晶状態	形状	柱状、柱様状、葉状半球状、針状	△	○	◎	付着性・耐食性
	サイズ	小> 中> 大 5~10 20~40 40 μm以上	△	○	◎	同上
	ち密性	ち密なほどよい	△	○	○	同上
皮膜重量*	塗料、化成処理薬剤に依存	○	◎	◎	◎	同上
ホスホフィライト ホスホフィライト+ホパイト(P比)	$\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 含有率大きいほどよい	○	◎	◎	◎	同上
皮膜の電気抵抗	均一ほどよい	—	○	○	○	電着電圧、つきまわり性
電着時の皮膜の溶出	小さいほどよい	—	○	○	○	塗膜平滑性、耐食性付着性
Fe の溶出	小さいほどよい	—	○	△	△	耐食性
フェロテスト	相関係数小 (電着)	○	△	△	△	耐食性
陽分極特性	同上 (〃)	○	△	△	△	同上
耐アルカリ性	強い方がよい	—	○	○	○	同上
耐酸性	皮膜の結晶状態および、CW に依存	—	○	○	○	同上

相関係：大 ◎—○—△ 小

—備考— 主なる代用特性

○付着性：3 コート 1. 碁盤目 2. エリクセン 3. 折曲げ 4. デュボン衝撃

○二次付着性：1. 耐湿、耐温水、テストの後の付着性 2. ハードチップテスト

○耐食性：1. 塩水噴霧試験 2. 耐湿テスト 3. 耐温水テスト 4. 糸錆試験 5. ハードチップテスト

6. A-P サイクル試験など

示すが、鋼板では問題とならなかった塗装耐水二次密着性、耐食性が劣る問題がある。すなわち、金属の腐食およびカチオン電着時での陰極部はアルカリ環境となり、亜鉛めっき鋼板およびホパイトが主成分である亜鉛めっき上のリン酸亜鉛皮膜は耐アルカリ性が劣る。

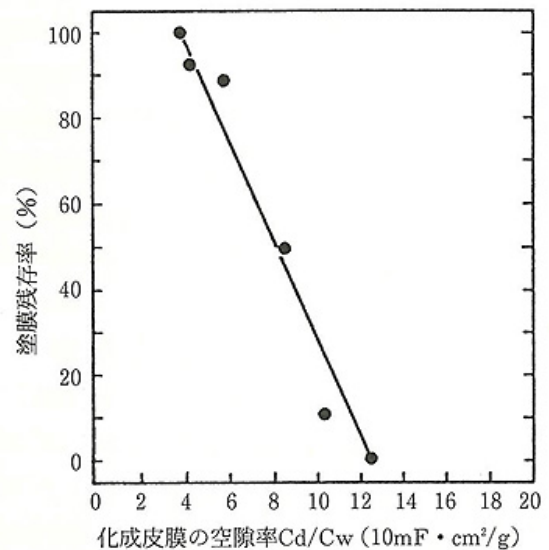
耐水二次密着の劣化の機構は塗膜を通して素地、皮膜界面に浸透した水の浸透圧による見解が指示されているが、これらの理由から素地皮膜界面では溶解イオンの少ないこと、水の蓄積容量が小さいことが必要になる。図1は亜鉛めっき鋼板のリン酸亜鉛皮膜を電気化学的にクロースタット法により測定し、得られた微分電気容量を化成皮膜の空隙率として計算した皮膜特性とカチオン電着塗装を施した塗装板の温水浸漬試験における耐水二次密着の関係である。空隙率の低い皮膜はきわめて優れた耐水二次密着性を示す。

前述した亜鉛めっき鋼板のカチオン電着時、耐アルカリ性が劣る問題にこたえるために開発されたものが、Ni+Mnを配合した複合リン酸亜鉛皮膜で、1980年代より自動車ラインで広く利用されており、本技術では皮膜結晶の微細化と耐アルカリ性の改善が図られている。

また、Mnによりリン酸亜鉛皮膜の耐アルカリ性が改善できることが皮膜構造解析からも報告されている。一方、Zn+Ni系合金めっき鋼板を使用して化成処理浴中のNi++比率を上げ、リン酸塩皮膜のNi含有率を上げると、それはホパイト4水塩への回復とZnOの形成、両者を抑制する方向に作用し、それによって優れた耐水密着性が確保されとの報告もあった。

さらに1980年代に入って種々の亜鉛めっき鋼板の導入により、同一リン酸亜鉛処理浴で、複合素材（鉄-アルミ複合材）あるいはアルミ材そのものを同時処理するようになってきた。アルミ上のリン酸塩皮膜重量と塗装後の耐食性（6ヶ月暴露：ボルボ法）の関係を図2、図3に示す。

図1 化成皮膜の空隙率と塗膜密着性の関係



微分容量(Cd)；クロースタット法から算出

図2 皮膜重量と塗装後耐食性の関係

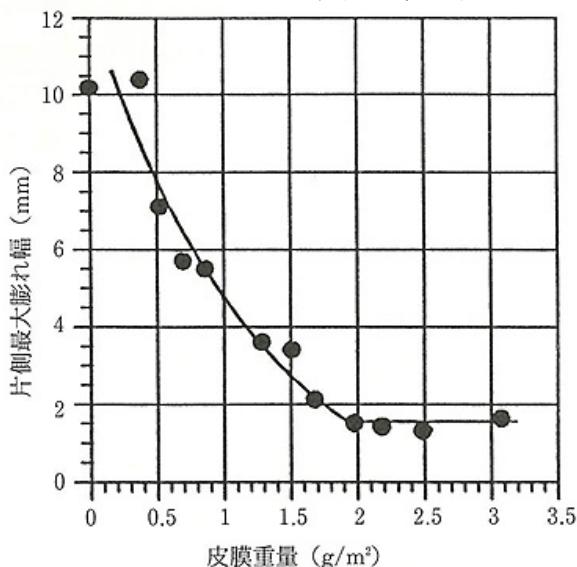
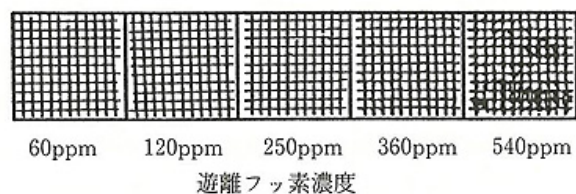


図3 遊離フッ素濃度と耐水二次密着性の関係



これにより皮膜重量の増加は、塗装後の耐食性を向上させることが分かる。またこれらを向上させるためには、処理液中の遊離フッ素濃度を増加させ十分な皮膜重量を得る必要がある。

欧米においては化成処理ラインでリン酸塩処理に続いて、クロムリンスが従来から実施されており、クロムリンスはリン酸亜鉛皮膜の耐水二次密着性、耐食性を改

善する。これらの効果は皮膜の空隙およびピンホールへの浸透、素地表面へのクロメート皮膜の析出、不導体化によるものである。傍田らは、耐水二次密着性に劣るホパイト皮膜でもクロムリンスにより、皮膜／塗膜界面の密着性が向上することを確認した。

引用文献 表面処理技術ハンドブック ―接着・塗装から電子材料まで―