

特集 塗装下地用電解リン酸塩化成処理技術*

Electrolytic Phosphating Process for Pretreatment of Painting

西谷 伸 松田茂樹 奥村 望 寺田利昭

Shin Nishiya Shigeki Matsuda Nozomu Okumura Toshiaki Terada

The present process of phosphating is non-electrolytic and it is generally used for pretreatment of painting. But it has some problems, for example, the production of sludge and so on. To counter this, we developed a new phosphating process: "Electrolytic phosphating". This process produces the film by applying a DC voltage. As a result, it becomes possible to reduce sludge and improve corrosion resistance.

Key words : Production engineering, Material / Phosphating process, Electrolytic process, Paint

1. まえがき

リン酸塩処理は、塗装下地として広く用いられている表面処理である。そして、塗装後の重要品質である耐食性に対する寄与は、塗装と同等以上とも言われている。そのため、各所において品質向上のための技術開発が進められている。加えて、近年は環境に対する要求が高まり、皮膜形成時に発生するスラッジ（廃棄物）の低減が大きな課題となっている。

それに対し、我々は新規リン酸塩法である電解リン酸塩処理を開発、実用化した。電解リン酸塩処理では、大幅な塗装耐食性向上、スラッジ生成低減が可能となる。

2. 電解リン酸塩処理の概要

2.1 技術開発の考え方

塗装下地用のリン酸塩処理を新規開発する目的は、スラッジ生成低減（環境対応）と塗装耐食性向上（機能向上）である。そして、その達成のためには皮膜形成反応等の処理浴反応を制御する必要がある。その方法として、外部から可変なエネルギーである電圧を印加する処理法の検討を進め、電解リン酸塩処理技術を新規開発した。

電解リン酸塩処理は、処理浴中に浸漬した被処理物と電極間に直流電圧を印加して皮膜を形成する処理法である。そして、その際のポイントは、被処理物（素材）の表面以外での反応を防止することである。

従来のリン酸塩処理（無電解処理）と電解リン酸塩処理の皮膜形成反応の概要を次の図に示す。（Fig.1）

リン酸塩処理では、素材（鉄鋼材）の溶解、浴中成分の反応（リン酸の脱水素等）、リン酸塩の結晶化（皮膜析出）というステップで皮膜が形成される。従来の無電解処理は、それらの反応を加熱や薬品添加（酸化剤等）により促進している。しかし、それらの

方法では処理浴全体に影響を及ぼすため、素材の表面以外でのリン酸塩の結晶化（スラッジ生成）が不可避免的に発生する。

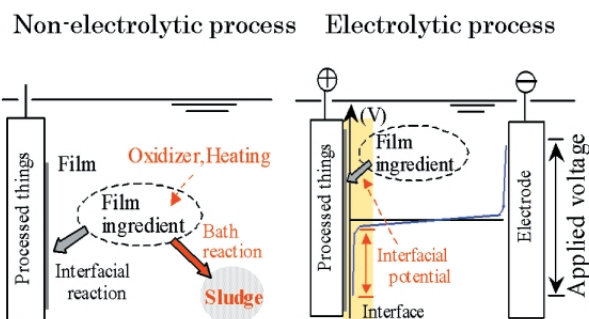


Fig.1 Comparison of the bath reaction Non-electrolytic and electrolytic process

それに対する電解リン酸塩処理の基本的な考え方は、浴中反応を素材表面に限定して、皮膜形成を効率的に制御することである。つまり、反応エネルギーである電圧・電流を素材表面に集中し、皮膜形成以外の反応（スラッジ生成）を防止することである。それらの反応制御により、素材表面での皮膜形成反応の制御が可能となり、形成皮膜の状態を操作できることになり、塗装耐食性向上が可能となる。

2.2 処理設備

電解リン酸塩処理の設備構造を以下の図に示す。（Fig.2）その処理設備は、処理槽及び処理浴管理システム、電解管理システムからなっている。そして、それらのシステムを用いて、処理浴、電解等の処理条件を自動管理している。

2.3 処理浴組成

電解リン酸塩化成処理浴の特徴は、皮膜形成に関与する成分からのみ構成され、不要な成分を含まないことである。

無電解処理浴では、皮膜形成を可能とするために、

*（社）自動車技術会の了解を得て、2002年春季大会学術講演会前刷集No.7-02, 31より加筆転載

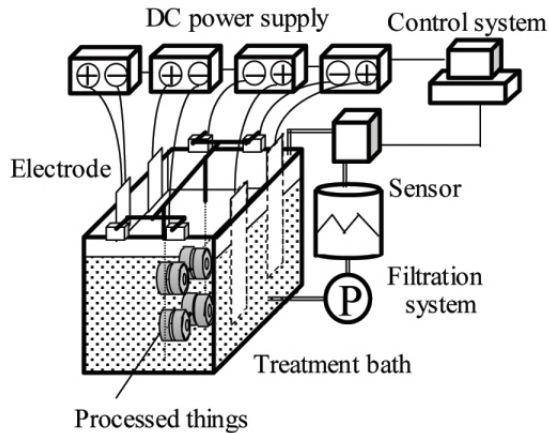


Fig.2 The system of electrolytic process

処理浴のPH（水素イオン濃度）を3程度に調整する必要がある。すなわち、PH調整のため、一般的にNaイオン（Na⁺）を加える必要がある。一般的な処理浴組成をFig.3に示す。

無電解処理浴の陽イオンは、約80%がNaイオンである。Naイオンは皮膜成分とはならない成分であるが、処理浴のPH調整のみに必要な成分である。これは、無電解浴では、皮膜形成に必要なリン酸の解離（H₃PO₄ PO₄³⁻）を行うためには、処理浴のPHをあらかじめ上昇させておくことが必要なためである。

一方、電解処理浴では、皮膜形成反応に外部電源からの電気エネルギーを用いるため、処理浴のPH調整は不要となる。従って、皮膜成分とならないNaイオンは、電解処理では有害となり、含ませることは不可

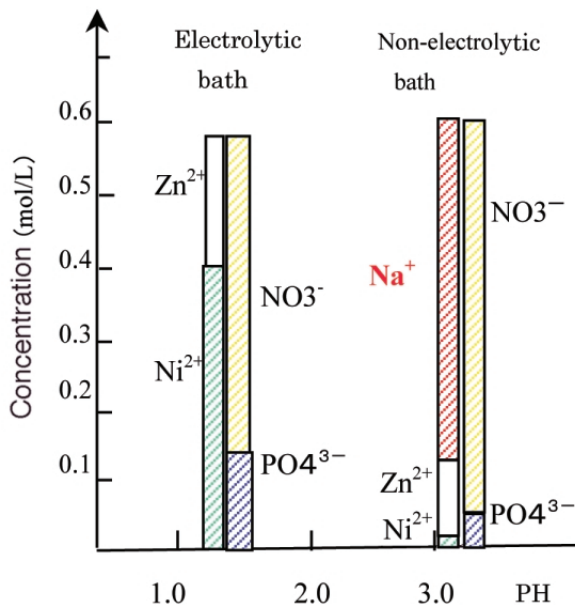


Fig.3 Comparison of bath components

である。皮膜成分とならない成分を含まないことから、電解処理浴の皮膜形成反応は、無電解処理浴に比較して効率よく行うことができる。

3. 電解方法

電解は、陽極電解 陰極電解の順序で行う。Fig.4に120秒処理した場合の概要を示す。陽極電解は、素地を軽くエッチングする役割のため行う。陰極電解は、主たる皮膜形成を行うものである。

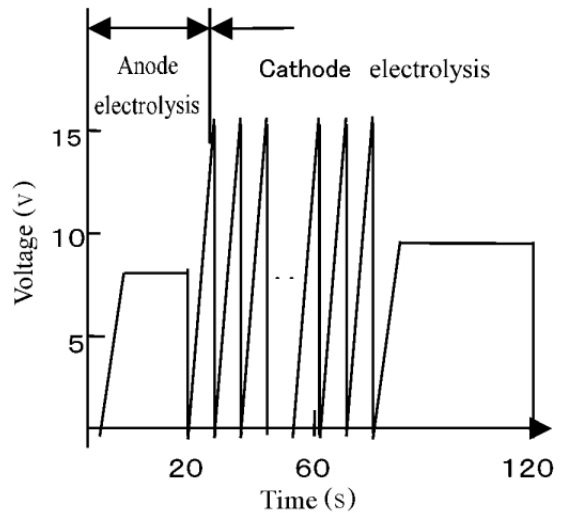


Fig.4 Electrolysis pattern

4. 電解リン酸塩処理の効果

4.1 塗装耐食性の向上（機能向上）

電解リン酸塩処理と無電解処理の塗装耐食性試験結果を以下の図に示す。(Fig.5) なお、図の塗装耐食性は塩水噴霧試験（JIS K 5400）で確認した結果である。

図の結果から、電解リン酸塩処理は従来の無電解処理に比べ、2倍以上の塗装耐食性を有することが分かる。

	Corrosion resistance (Salt spray test) (Hr.)					Appearance (After S.S.T 960Hr.)
	500	750	1000	1500	2000	
Non-electrolytic process	●	●	×	×	×	
Electrolytic process	●	●	●	●	●	

Fig.5 Comparison of corrosion resistance Non-electrolytic and electrolytic process

次に、それぞれの処理法で形成された下地皮膜（リン酸塩皮膜）について示す。以下の図は、形成皮膜の外観、膜厚（Fig.6）及び皮膜構成元素（Fig.7）について示したものである。なお、皮膜外観はSEMにて観察し、構成元素はESCAにて定性定量分析を行った。

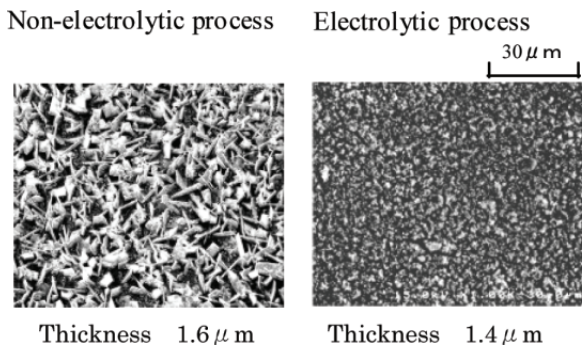


Fig.6 Comparison of film appearance and thickness

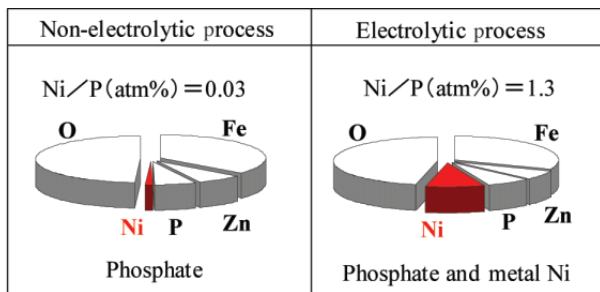


Fig.7 Comparison of film composition

Fig.6から電解リン酸塩処理皮膜の構造は、無電解処理のそれと大きく異なり、結晶が緻密化していることが分かる。

また、Fig.7の元素分析結果は、電解リン酸塩処理皮膜が無電解処理に比較して、多くのNiを含むことを示している。これは、従来から皮膜中のNi成分の増加が塗装耐食性の向上に有効であるとされることから、意図的に皮膜組成を操作し、皮膜中のNiを増加させたものである。また、その皮膜は、主にリン酸塩と金属Niから形成されることを確認している。

これらの結果から、電解リン酸塩処理法は、従来の無電解処理と異なる組成、構造の皮膜を形成することが可能であり、その結果、塗装耐食性が著しく向上するものと考えられる。

4.2 スラッジ低減（環境対応）

ここでは、量産流動時のスラッジ生成について、電解リン酸塩処理と無電解処理を比較し検討する。それ

ぞれのスラッジ生成量について、無電解処理を1とした場合の比率を示したのが以下の図である。（Fig.8）結果が示すように、電解リン酸塩処理は、スラッジ生成量を大幅に低減すること（従来比1/10以下）が可能である。そして、このスラッジ生成は、設備構造等の見直しにより、更に低減が可能であると考えている。

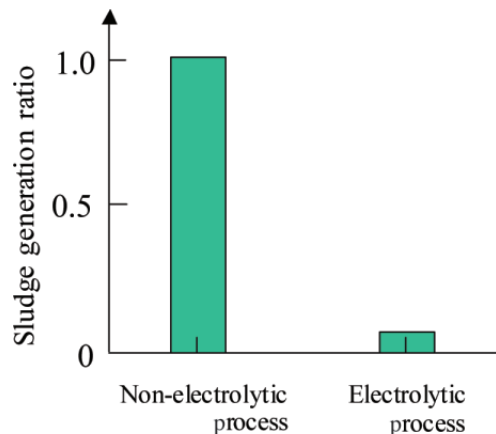


Fig.8 Comparison of sludge generation

5. 電解リン酸塩化成処理の可能性

リン酸塩化成処理反応は、金属材料（鉄等）とリン酸及び亜鉛等金属イオンの無機物が相互に反応するものであり、本来電気化学反応に分類されるものである。しかしながら、従来の無電解方式のリン酸塩化成処理反応は、電気化学反応であることをうまく活用できていなかった。すなわち、反応制御の面では、不十分なものであった。それは、スラッジの生成を制御できないことに一端が現れているが、また、皮膜としても決して十分な機能を発揮できる状態まで到達していたとは言えない。

電解リン酸塩化成処理は、リン酸塩化成処理反応を本来の姿である電気化学反応として実用的に利用できるように開発したものである。それ故、外部電源を用いてリン酸塩化成皮膜を形成する。そして、スラッジの生成防止を可能とし、皮膜性能も従来のレベルを上回ることが期待されるのである。

また、従来の無電解処理の電気化学反応は、処理浴成分と素材（鉄鋼）との間に形成される反応系に依存していた。そのため、皮膜形成可能な材料は、鉄鋼材料に限定されていた。ところが、電解リン酸塩化成処理では、外部電源から供給される電気エネルギーを皮膜形成反応に用いることができることから、皮膜形成可能な材料を非鉄金属材料まで拡大できる。

更に、電解リン酸塩化成処理は、無電解処理に比較して大きな電気エネルギーを利用できることから、リン酸塩結晶以外の金属成分（例えばNi）を皮膜の中に多く含ませることができるようになる。そのため皮膜性能を大きく向上させることができる。例えば、この報告では塗装耐食性が大幅に向上することを示している。

リン酸塩結晶と金属成分の比率を制御することは、従来の無電解処理では不可能なことであった。すなわち、無電解処理では、金属成分を析出させることは、基本原理的に不可能なことであり、その皮膜はリン酸塩結晶主体のものであった。

電解リン酸塩化成処理は、リン酸塩化成処理反応を制御し、皮膜のリン酸塩結晶と金属成分の比率をコントロールし、精密な皮膜を形成することが可能となる。それ故、電解リン酸塩化成処理は、リン酸塩化成処理の適用分野を大きく拡大する可能性を有していると考えられる。(Fig.9)

従来のリン酸塩化成処理は、鉄鋼材料の塗装下地処理、冷鍛加工用潤滑処理が主たる用途であった。電解処理は、処理技術（皮膜形成技術）のレベルアップにより、新規な用途（絶縁、恒久摺動、シール）及び新規な材料への適用が期待される。

6. まとめ

今回、塗装下地用電解リン酸塩処理を新規開発、実用化した。先に示すように、電解リン酸塩処理は、従来処理レベルを大幅に超える塗装耐食性向上（2倍以上）、スラッジ生成低減（1/10以下）を可能とする環境対応型の高機能処理である。

なお、本報では割愛したが、実用化に際しては、処理条件（処理浴、電解条件）の確立と共に処理システムの構築が重要なポイントとなり、その点で特に苦心した。

また、電解リン酸塩処理は形成皮膜の組成を操作できる可能性があり、今回実用化した塗装下地処理以外への適用の可能性があると考えている。それらを含め、今後、更なる技術開発を進めていく。

Conventional field		Pretreatment for painting	Pretreatment for forging	New function		
				Insulation	Lubrication	Sealing
Steel		○	○	○	○	○
New application	SUS	○	○	○	○	○
	Aluminium	○	○	○	○	○
	Copper	○	○	○	○	○

Fig.9 Application of electrolytic phosphating



< 著 者 >



西谷 伸
(にしや しん)
材料技術部
表面技術（リン酸塩化成処理）関連の研究に従事



松田 茂樹
(まつだ しげき)
材料技術部
表面技術（リン酸塩化成処理）関連の研究に従事



奥村 望
(おくむら のぞむ)
材料技術部
熱処理、めっき、コーティング等、表面技術研究に従事



寺田 利昭
(てらだ としあき)
材料技術部
熱処理、めっき、コーティング等、表面技術研究に従事