

討23 塩水中での塗装亜鉛めっき鋼板の耐食性

日本鋼管㈱, 技術研究所, 清水義明, 藤田栄, 松島巖,

1. 緒言

北米や北欧では、冬季の路面凍結を防止するため、大量の塩化物を道路に散布する。このような道路を走行する自動車には、激しい腐食の発生することが報告され、その防食対策が重要視されている。

自動車に用いられる亜鉛めっき鋼板は、種類も多く、その大部分は、塗装されてから使用される。塗料が同一であっても、下地となる亜鉛めっきの種類が異なると、塗装鋼板の耐食性は大きく変化する。そのため、塗装下地である亜鉛めっきのどのような特性が、塗装耐食性を支配するかが問題となる。

塩化物を含む湿環境にさらされると、塗装鋼板の腐食劣化は、ふくれの発生と成長のプロセスを繰返しながらい進行し、ついには、鋼板のパフォーマンスに至る。塗装鋼板にふくれが発生するには、例えば、W, Funke が指摘しているような塗膜下クラスターへの水や酸素の透過が、必要な環境を構成する。この後、塗膜/下地の界面では、系に応じて腐食反応が起こり、その結果、塗膜にふくれが発生する。ふくれの発生は、塗膜に素地が露出する程の損傷があると状況が違ふ。

塗装の耐食機能は、一度、塗膜に損傷が生じると失なわれたと考えられる。他方、塗装鋼板の使用可能寿命の大小には、塗膜厚が小さければ、塗膜の損傷部からの劣化の拡大速度も影響する。

本報では、主としてふくれの発生と成長に着目して、亜鉛めっきのどのような特性が、塗装後の耐食性を支配しているかを検討したので報告する。

2. 供試材と実験方法

Table 1. Kinds of coated substrata

1) 供試材

塗装下地には、表 1 に示す 2 種類の亜鉛めっき鋼板と比較材として冷延鋼板を用いた。これらを塗装して用いるときは、電解脱脂を行ない、市販の化成処理（パーカーライジング, BT-3030）を施した後、ロールコーターを

Coated Substratum (Sign)	Specification
Cold rolled steel with CCT (CRS)	Al-killed (0.8mm ¹)
Cold rolled steel (CRSX)	"
Hot dip galvanized steel with CCT (PZ)	Coating weight : 140g/m ²
Hot dip galvanized steel (PZX)	"
Hot dip galvanealed steel with CCT (PZA)	Coating weight : 60g/m ²
Hot dip galvanealed steel (PZAX)	"

CCT : Chemical Conversion Treatment,

を用いて、エポキシ系樹脂塗料（関西ペイント, Million, No.1A）を 50/μm 厚に塗布してから供試した。ふくれ内容液の pH を調べるときには、塗装に先立ってチモールフタレン pH 指示薬（変色領域：無色 9.3 - 10.5 青色）を塗布した試験片を用いた。

2) 試験方法,

塗装試験片は、塩水噴霧試験機または 5% 食塩水に浸漬した。一部の試験片には、塗膜にクロスカットを刻んだ後に供試した。

塩水噴霧試験機または 5% 食塩水中に浸漬した塗装試験片は、経時的に、浸漬電位を測定した。また塗装試験片を定電位に保持し、これに 30 mV の交流電圧を重畳しながら、10 mHz から 60 KHz までの周波数に対するインピーダンス応答を解析した。

無塗装鋼板は、pH=11.15 のアルカリ性炭酸溶液中 (O₂ free) にて電位-電流曲線を求めた。また、等面積の塗装試験片とのガルバニック対を作製し、その間に流れる電流をゼロ抵抗アンメーターにて計測

した。その他、塗膜のイオン透過性を検討するために、単離塗膜を作製し膜電位を測定した。

3. 実験結果と考察

1) 塗膜のイオン透過性

塗膜の耐食機能のうち最も重要なことは、腐食環境から鋼を遮断することである。塗膜のバリアー機能は、イオン伝導性の大小、すなわち電気抵抗によって示すことができる。塗装系の電気抵抗が一定の値を下廻ると、塗膜のバリアー機能は著しく低下すると報告されている。

図1は、数種類の単離塗膜の膜電位を、濃度を変えたKCl溶液中にて測定した結果である。図から、本実験に用いたエポキシ樹脂塗膜は、カチオン透過性であることが判る。すなわち、塩水環境に浸漬したとき、この塗膜は、Na⁺に比較するとCl⁻を透過させにくい。

一方、5%食塩水に浸漬した塗装鋼板のふくれが発生した部分から塗膜を剝離し、その端面をE P M Aで走査すると、図2に示すように、Naと同様にClも塗膜を透過していることが明らかである。

これらの結果から、塩水中に浸漬した塗装鋼板は、ふくれが発生する状態になると、その塗膜のイオン伝導機構に変化が生じていると推定できる。

2) 塩水噴霧環境での耐ふくれ性

塩水噴霧環境にさらした塗装亜鉛めっき鋼板の耐ふくれ性は、ふくれによる塗膜の剝離面積で評価すると、次の順になる。P Z > P Z A > C R S, すなわち、P Zは、C R Sに比較すると、ふくれ1個当りの面積は小さいが、発生数は多い傾向にある。

ふくれ内溶液のpHに着目すると、いずれも内溶液がアルカリ性と中性の2種類のふくれが形成される。ふくれの発生や内溶液のアルカリ度は、クロスカットの有無により大きく異なる。クロスカットを刻んだ塗装試験片は、浸漬の比較的初期にクロスカットの周辺部にふくれが生じ、その内溶液のアルカリ度は、塗装下地の種類によらず高い傾向にある。一方、クロスカットのない塗装系では、アルカリ性と中性とを示す内溶液を含むふくれの面積は、ほぼ等しく、また、アルカリ性の程度は、クロスカットのある塗装系ほど高くはならない。クロスカットのない塗装系に生ずるアルカリ性ふくれのpHは、C R S > P Z A > P Zの順に低くなる。

化成処理の効果は、クロスカットを刻んだ塗装試験片の方が、損傷のない塗装系より明確に現われる。これは、クロスカットの有無によりふくれ発生機構が異なるためと考えられる。

3) アルカリ溶液中での亜鉛めっき分極挙動

図3は、溶存酸素を除いたpH=11.15の塩素を含む炭酸溶液中にて電位走査法で求めたP ZとP Z Aの分極曲線である。亜鉛めっきと亜鉛とを比較すると溶解のpH依存性が幾分異なるが、ほぼ同様の溶解挙

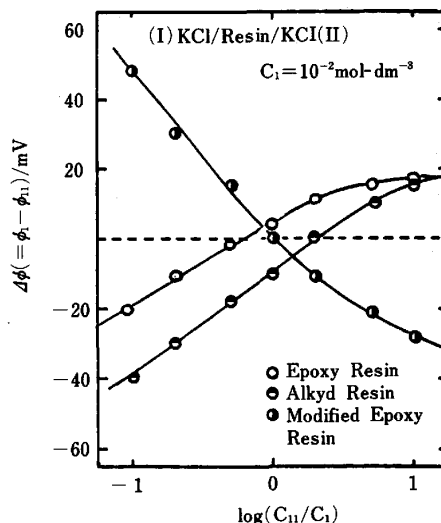


Fig.1. Relation between membrane potential and concentration ratio of KCl solution

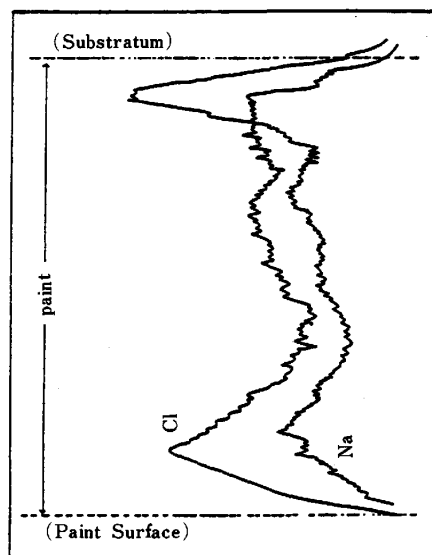


Fig.2. Concentration distribution profile of Cl⁻ and Na⁺ in the cross section of coated steel,

動を示すと考えられる。亜鉛は、 Cl^- を含まないアルカリ性の溶液(pHが13以下)に浸漬しても、その溶解量は、少ない。しかし、溶液中に多量の Cl^- が存在すると、孔食状に溶解する。亜鉛に孔食を発生させるには、溶液のpHがアルカリ性であれば、約1000 ppm以上の Cl^- が必要であると報告されている。図3から、 Cl^- 濃度が同じならば、PZAXはPZXよりも溶解しにくいことが判る。

図3には、化成処理を施したサンプルの分極曲線も掲げてある。PZ系の方がより明確であるが、化成処理の効果は、電位-電流関係の変化よりも、同じ電位における電流の減少として認められる。すなわち、化成処理は、亜鉛めっき鋼板の腐食反応に参与する面積を限定していると推定できる。

4) 塗膜のカソード特性

図4は、無塗装鋼板と塗装鋼板との間に流れるガルバニック電流の経時変化を測定した結果である。このガルバニック対では、塗装鋼板が無塗装鋼板に対して、常にカソードとして作用する。また図から、浸漬後1日以内に、ガルバニック電流が、計測できることが判る。すなわち、ガルバニック対として浸漬した塗装鋼板は、比較的初期に、塗装と下地との界面で酸素の環元反応が開始されることを示している。スクラッチを刻んだ塗装系でも、同様のことが起こると推定できる。

化成処理を施すと、CRSのガルバニック電流は、CRSXのそれに比較すると著しく減少する。他方、亜鉛めっき系では、電流の大小に著しい差は認められない。従って、本実験に用いた化成処理は、冷延鋼板については、塗膜接着面積の増大とカソード反応抵抗の増大に寄与していると考えられる。

5) 浸漬電位の経時変化

図5は、塩水噴霧環境にさらした塗装鋼板を定期的に取り出し、その電位を5%食塩水中で測定した結果である。CRSXは、浸漬後、一度、貴な電位ループを描く、亜鉛めっき系では、そのような傾向は、認められず、浸漬電位は、徐々に貴な方向に向かう。

CRSXに認められる電位のループは、活性態→不動態化→ Cl^- の存在をトリガーとする不動態皮膜の破壊に夫々対応すると推定できる。化成処理を施すと、この電位ループは、殆ど認められなくなる。

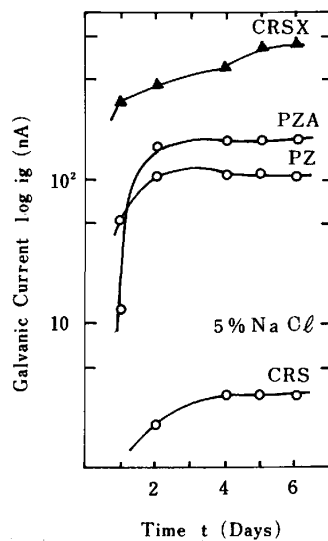


Fig. 4. Change of galvanic current between coated Zn plated specimen and Zn plated specimens with exposure time.

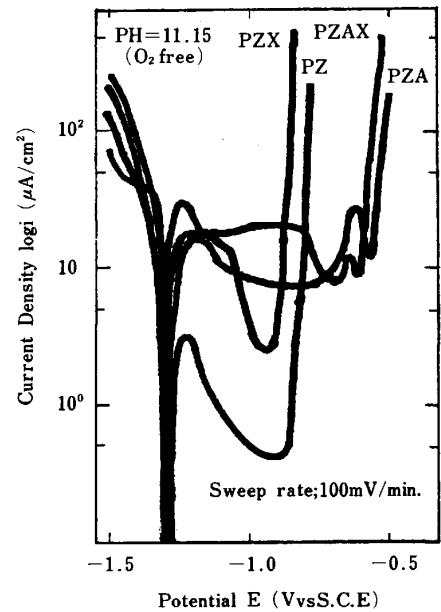


Fig. 3. Polarization curves for Zn plated steels with and without chemical conversion in Cl^- containing sodium carbonate solution

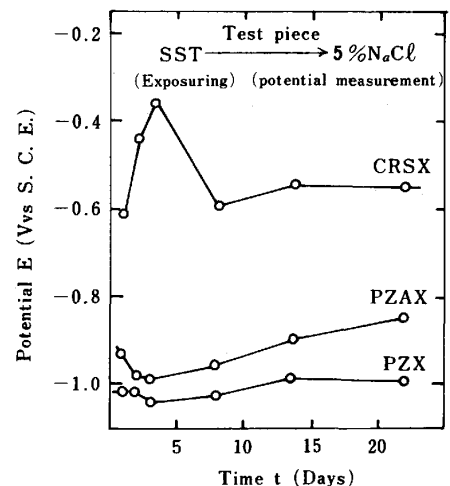


Fig. 5. Immersion potential of coated specimens exposed to salt spray tester (Immersion potential was measured in 5% NaCl solution by electrometer with high input impedance.)

6) 交流インピーダンスの測定結果

図6は、塩水環境にさらしたCRSとCRSXの塗装試験片を5%食塩水中に移して測定したインピーダンスの周波数応答をボード線図で示したものである。図7は、同様に測定した塗装溶融亜鉛めっき鋼板のボード線図である。また、図8は、腐食している塗装鋼板を模式化した等価回路である。

図6の塗装鋼板のインピーダンスは、低周波数側で見ると、浸漬後一定の時間を経過すると、一度、値が上昇し、その後減少する挙動を示す。一方、図7の塗装亜鉛めっき鋼板のインピーダンス応答は、この程度の浸漬期間では、変化が少ない。図6および7の高周波数側のインピーダンスから、塗膜の容量を求めると500 pFの値を得た。またワルブルグインピーダンスに関する σ 値(但し、 $W = (\sigma/\sqrt{\omega})(1-j)$)は、 8×10^6 の値を得た。

図8の等価回路を用いて、図6の浸漬48時間後の R_p および R_t の値は、それぞれ $R_p = 5 \times 10^5$, $R_t = 2 \times 10^5$ を用いると、実測値と良い対応を示した。この R_t の値は、塗膜下の鋼腐食を示す値とすると、低く、腐食反応が大きいことを示唆している。

図6の冷延鋼板の10 Hzでのインピーダンスの経時変化は、5)節に示した浸漬電位の経時変化と良い対応を示す。

4. 結論

1) 塩化物を含む湿環境にさらした塗装鋼板の劣化は、塗膜下の欠陥部への水と酸素の浸透により始まる。この欠陥部では腐食反応が起こり、電位の貴化に見られるように、酸化物皮膜を形成する。その後、塗膜の性質や劣化に伴ない遅れて浸透して来るCl⁻のために、この酸化物が破壊される。この破壊のプロセスは、素地の耐食性が効果を及ぼす。ふくれ内溶液のpH変化から、酸化物が破壊された部分およびまだ破壊されていない部分は、それぞれ腐食セルのアノードおよびカソードを形成すると考える。セルの形成により塗膜下の腐食反応が進むと、ふくれや塗膜の浮上りなどの現象を生じる。ふくれの面積や塗膜浮上りの拡がりは、塗装の下地の腐食反応の大小に基づくpHの変化に対応する。

2) 化成処理の耐食効果は、主として、腐食反応に関与する面積の減少と考えられる。

3) 塗装系の耐食性を評価するとき、塗膜に損傷が生じると腐食のメカニズムは変化する。素地の腐食は、塗膜に損傷が生じてから後の方が大きい。しかし、塗装系の耐食機能は、塗膜にふくれを発生させる因子である塗装下地のアルカリ感受性が支配する。

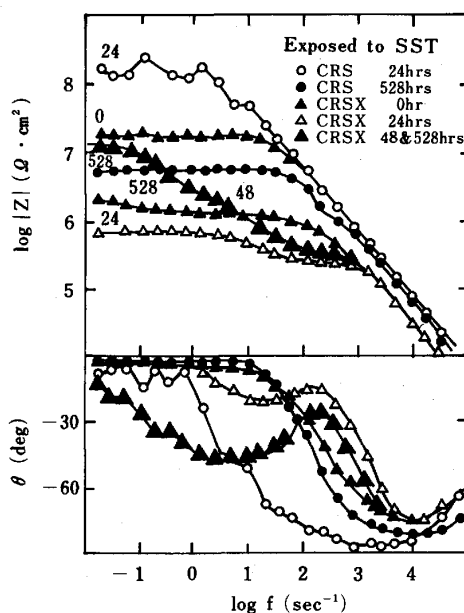


Fig. 6. Bode plots for coated steel.

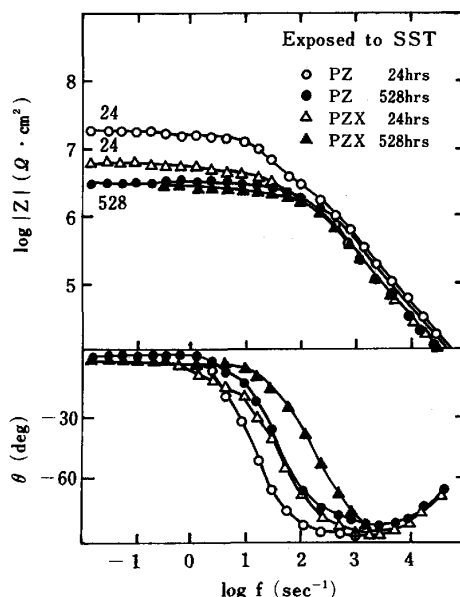
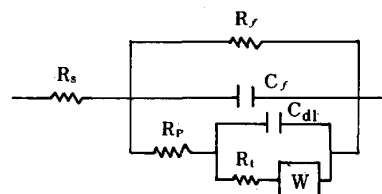


Fig. 7. Bode plots for coated Hot dip galvanized steel



R_s : Solution resistance, R_f : Resistance of coating film, C_f : Capacitance of intact coating layer, C_{dl} : Double layer capacitance, R_p : Pore resistance, R_t : Transfer resistance, W : Warburg impedance.

Fig. 8. Equivalent circuits for impedance of coated steel