

討26 各種腐食条件における亜鉛系合金めっき鋼板の腐食挙動

（幹） 神戸製鋼所 中央研究所 ○下郡一利 三木賢二 池田貢基
加古川製鉄所 野村伸吾 寺田 誠

1. 緒 言

北米，カナダ，ヨーロッパ等の寒冷地において，凍結防止塩による車体腐食の問題が生じて以来，車体の閉じ構造部等腐食の激しい部位には種々の表面処理鋼板が使用されてきているが，これら鋼板の耐食性と腐食条件との関係は必ずしも明確とは言えない。

本研究は，亜鉛系合金めっき鋼板について，塩水噴霧，塩水浸漬，湿潤等の単独および複合試験を行ない，裸耐食性および塗装後耐食性を調査することにより耐食性と腐食試験条件との関係を検討した。

2. 実験方法

供試材には，Zn-11%Ni，Zn-0.5%Cr，Zn-25%Fe合金電気めっき鋼板，Zn-85%Fe/Zn-11%Ni 二層型電気めっき鋼板，合金化溶融亜鉛めっき鋼板（CGA）を用い，比較材には冷延鋼板（CR）を使用した。

塗装試験片は自動車用塗装法に準じ，脱脂・燐酸塩処理後，カチオン型電着塗装（20 μ ）を行なって作成した。

裸材，塗装材共カッター刃によりクロスカットを入れたのち

① 塩水噴霧試験（5%NaCl，35 $^{\circ}$ C），塩水浸漬試験（5%NaCl，50 $^{\circ}$ C）の単独試験

② ①の単独試験に湿潤（50 $^{\circ}$ C，95%以上RH，18Hr），乾燥（70 $^{\circ}$ C，2Hr）を加えた1サイクル/日の複合試験

を実施した。試験終了後，裸材については腐食減量，侵食深さ，塗装材については塗膜フクレ，侵食深さを測定することにより，各鋼板の耐食性を評価した。

3. 結果及び考察

3-1 亜鉛系合金めっき鋼板の裸耐食性と試験条件

各めっき鋼板の塩水噴霧試験20日後の腐食減量および侵食深さの測定結果をFig. 1に示す。腐食減量と侵食深さの間には相関が認められ，腐食減量が小さい場合には侵食深さも小さくなった。またZn-Ni系およびZn-Cr合金電気めっき鋼板は腐食減量，侵食深さ共に小さく優れた耐食性を示した。

塩水浸漬試験20日後の腐食減量および侵食深さの測定結果をFig. 2に示す。塩水浸漬試験では腐食減量，侵食深さ共に塩水噴霧試験の結果より小さく腐食は緩やかになっている。また各めっき鋼板の耐食性

序列は，塩水噴霧試験程明確に現われなかった。しかし塩水噴霧試験で優れた耐食性を示したZn-Cr合金電気めっき鋼板は，塩水浸漬試験では腐食減量が大きくなり，めっきの種類によっては腐食試験法が変わると，その耐食性の評価も異なってくる事がわかる。なおZn-Ni合金電気めっき鋼板は，傷部での侵食深さが他のめっき鋼板よりも若干大きくなったが，上層にZn

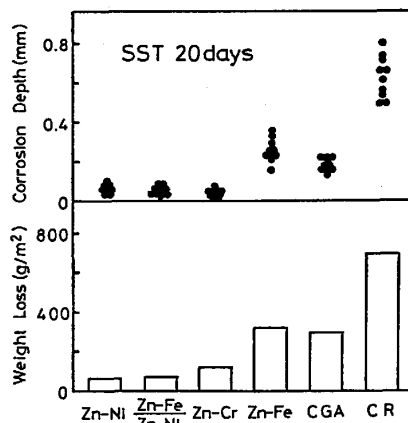


Fig. 1 Corrosion resistance of zinc-alloy plated steels.

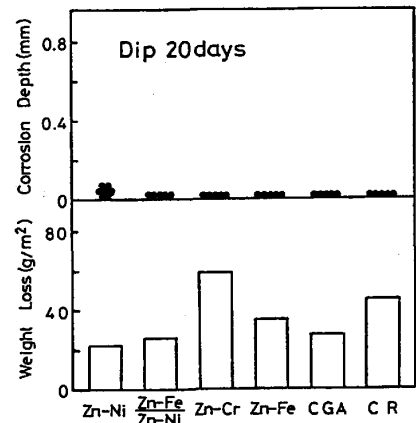


Fig. 2 Corrosion resistance of zinc-alloy plated steels.

-Fe合金電気めっきを施すことにより、侵食深さは小さくなり他のめっき鋼板とはほぼ同等の値を示した。

塩水噴霧試験+湿潤試験20サイクル後の腐食減量および侵食深さの測定結果を Fig. 3 に示す。塩水噴霧試験単独と同様腐食減量と侵食深さの間には相関が認められるが、Zn-Fe系合金めっき鋼板では塩水噴霧試験単独よりもやや侵食深さが小さくなっている。また冷延鋼板では異常に腐食減量が増加した。

塩水浸漬試験+湿潤試験20サイクル後の腐食減量および侵食深さの測定結果を Fig. 4 に示す。塩水浸漬試験単独に比べ腐食は非常に激しくなっており、特に腐食減量の増加が著しい。これは湿潤試験の方が塩水浸漬試験よりもめっき表面への酸素の供給が容易なためと思われる。また塩水浸漬試験単独と同様めっき鋼板の耐食性序列は明確ではないが、Zn-Cr合金電気めっき鋼板の侵食深さは他のめっき鋼板に比べてやや大きい。なお冷延鋼板は塩水噴霧試験+湿潤試験と同様非常に大きな減量を示し、冷延鋼板にとってNaCl存在下での湿潤試験は非常に厳しい腐食環境となっている。

塩水噴霧試験+乾燥20サイクル後の腐食減量および侵食深さの測定結果を Fig. 5 に示す。乾燥の影響はめっき鋼板の種類によって異なり、Zn-Ni系合金電気めっき鋼板では乾燥を加えてもその耐食性はほとんど変化しないのに対し、Zn-Fe系合金めっき鋼板では全面腐食化するため腐食減量は増加するが侵食深さはやや小さくなった。またZn-Cr合金電気めっき鋼板では乾燥によりめっき層の耐食性が劣化し、腐食減量、侵食深さ共に大きくなった。

なお塩水浸漬試験+乾燥では、乾燥を加えることにより腐食減量、侵食深さ共に増加したが、各めっき鋼板の耐食性序列は塩水浸漬試験単独と同じ傾向を示した。

以上の結果を、腐食試験別に腐食減量と侵食深さの関係でまとめると Fig. 6 のようになる。

この様に亜鉛系合金めっき鋼板では、腐食環境条件が変わるとその腐食挙動が変化し、耐食性序列も異なってくるがこれは腐食試験片の表面状態(腐食生成物等)に差があるためと考えられる。

Table 1 は4種の亜鉛系合金めっき鋼板について、塩水噴霧および塩水浸漬試験後の腐食生成物をX線回折で調査した結果を示す。腐食生成物としては、塩水噴霧試験で塩基性塩化亜鉛が、塩水浸漬試験で水酸化亜鉛が主体に認められた。また鋼種別にみるとZn-Ni合金電気めっき鋼板では、防錆効果の大きいと^{4, 5)}言われている塩基性塩化亜鉛または水酸化亜鉛が主体である。それに対しZn-Cr合金電気めっき

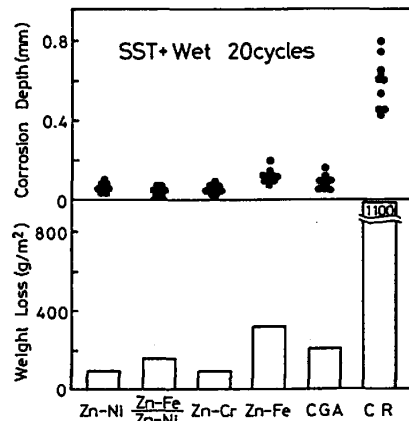


Fig. 3 Corrosion resistance of zinc-alloy plated steels.

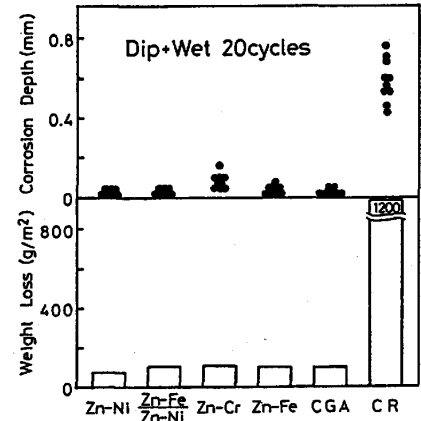


Fig. 4 Corrosion resistance of zinc-alloy plated steels.

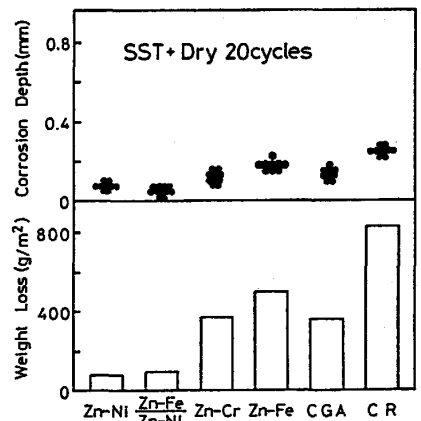


Fig. 5 Corrosion resistance of zinc-alloy plated steels.

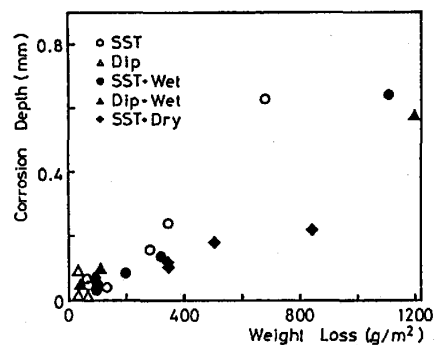


Fig. 6 Corrosion resistance of zinc-alloy plated steels under various corrosive environments.

鋼板は耐食性の良い塩水噴霧試験では塩基性塩化亜鉛が主体であるが、耐食性の悪い塩水浸漬試験では防錆効果が小さいと言われている酸化亜鉛が主体となっている。またZn-Fe系合金めっき鋼板ではZn-Ni合金電気めっき鋼板と同様塩基性塩化亜鉛または水酸化亜鉛主体の腐食生成物であるが、耐食性の悪い塩水噴霧試験では腐食生成物中に非晶質の γ -FeOOHが赤外分光分析の結果認められ、この γ -FeOOHが塩基性塩化亜鉛の防錆効果を劣化させているのではないかと考えられる。

Table 2は腐食試験後、生成した腐食生成物と残存めっき層中の金属成分を化学分析した結果を示す。優れた耐食性を示す塩水噴霧試験でのZn-Ni, Zn-Cr合金電気めっき鋼板および塩水浸漬試験でのZn-Ni合金電気めっき鋼板、CGAでは腐食生成物中に含まれる合金元素(Ni, Cr, Fe)がめっき組成に比べて非常に小さくなっており、むしろ残存めっき層中に濃縮している。

すなわち、亜鉛系合金めっき鋼板ではめっき層中に含まれる各合金元素が腐食生成物組成や残存めっき組成に影響を与え、耐食性を向上または劣化させると考えられるが、前述のようにその挙動が試験条件によって異なるため、試験条件が変わると各めっき鋼板の耐食性序列も異なってくるものと思われる。

3-2 亜鉛系合金めっき鋼板の塗装後耐食性と試験条件

各塗装鋼板の塩水噴霧試験60日後の塗膜フクレ幅と侵食深さの測定結果をFig. 7に示す。Zn-Cr合金電気めっき鋼板を除き単層めっき鋼板ではほぼ等しい塗膜フクレ幅を示し、上層にZn-Fe合金電気めっきを施すことにより塗膜フクレは改善される。また侵食深さはめっき鋼板では全て小さくめっき種の差は全く認められなかった。なお冷延鋼板では塗膜フクレは小さいが、傷部からの侵食深さは最も小さくなった。

各塗装鋼板の塩水浸漬試験60日後の塗膜フクレ幅と侵食深さの測定結果をFig. 8に示す。塗装材では塩水浸漬試験の方が塩水噴霧試験より激しい腐食を起し、裸耐食性とは全く逆の結果となった。これは塗膜による腐食液の遮断効果が塩水噴霧試験と塩水浸漬試験で異なり、塩水浸漬試験の方が液浸透圧が高くなるため塗膜下でのカソード面積が増加し、傷部のアノード

Table 1 X-ray diffraction of corrosion products.

| Coating | SST 2days | | | Dip 5days | | |
|----------|---|---------------------|-----|---|---------------------|-----|
| | ZnCl ₂ ·4Zn(OH) ₂ | Zn(OH) ₂ | ZnO | ZnCl ₂ ·4Zn(OH) ₂ | Zn(OH) ₂ | ZnO |
| Zn-11%Ni | ◎ | - | △ | ○ | ◎ | ○ |
| Zn-05%Cr | ◎ | - | - | △ | △ | ◎ |
| Zn-25%Fe | ◎ | - | △ | ○ | ◎ | ○ |
| CGA | ◎ | - | △ | ○ | ◎ | ○ |

◎ strong ○ medium △ weak - not detected

Table 2 Metal contents in corrosion products and deposits after corrosion tests.

| Test | Coating | Metal Content (%) | | | | | | | |
|--------------|----------|-------------------|-----|-----|------|---------|------|-----|------|
| | | Corrosion Product | | | | Deposit | | | |
| | | Zn | Ni | Cr | Fe | Zn | Ni | Cr | Fe |
| SST 2days | Zn-11%Ni | 99.4 | 0.6 | - | - | 83.5 | 16.5 | - | - |
| | Zn-05%Cr | 99.8 | - | 0.2 | - | 99.3 | - | 0.7 | - |
| | Zn-25%Fe | 71.0 | - | - | 29.0 | 73.5 | - | - | 26.5 |
| | CGA | 89.4 | - | - | 10.6 | 74.4 | - | - | 25.6 |
| Dip 5days | Zn-11%Ni | 99.0 | 1.0 | - | - | 82.9 | 17.1 | - | - |
| | Zn-05%Cr | 99.5 | - | 0.5 | - | 99.5 | - | 0.5 | - |
| | Zn-25%Fe | 77.2 | - | - | 22.8 | 54.9 | - | - | 45.1 |
| | CGA | 98.5 | - | - | 1.5 | 65.5 | - | - | 34.5 |

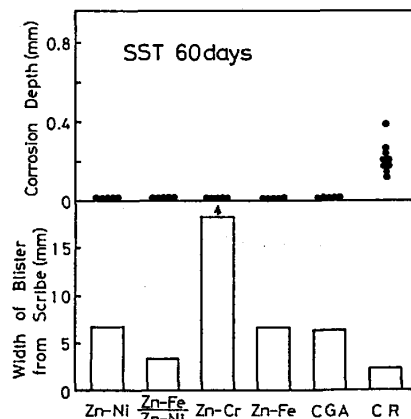


Fig. 7 Corrosion resistance of zinc-alloy plated steels.(ED painted)

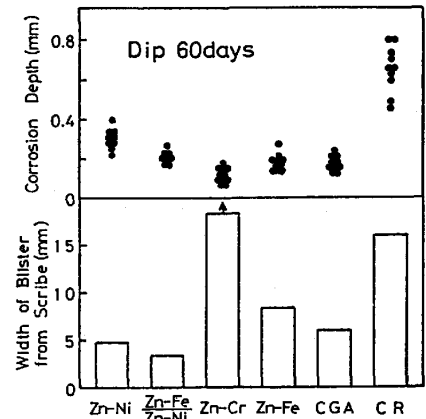


Fig. 8 Corrosion resistance of zinc-alloy plated steels.(ED painted)

腐食を促進するためと考えられる。まためっき種別にもと塗膜フクレの大きい Zn-Cr 合金電気めっき鋼板および Zn-Fe 系合金めっき鋼板では、侵食深さが小さくめっき層の犠牲防食効果による素地鋼板の腐食抑制効果が認められる。それに対し Zn-Ni 合金電気めっき鋼板では、他のめっき鋼板に比べ侵食深さが大きい、上層に Zn-Fe 合金電気めっきを施すことにより侵食深さ、塗膜フクレ共に改善される。腐食部の断面観察を行なったところ、Zn-Ni 合金電気めっき鋼板では腐食部近辺にめっき層が残存しているにもかかわらずめっき層下部の鉄素地が腐食しているのに対し、Zn-Fe/Zn-Ni 二層型電気めっき鋼板では腐食部近辺にめっき層は残存していなかった。

また塩水中で素地鋼板とのガルバニック電流の経時変化を測定すると、Zn-Ni 合金電気めっき鋼板では試験時間の増加と共にガルバニック電流は小さくなり、ある時間経過後に素地鋼板の腐食を促進するようになる。それに対し上層に Zn-Fe 合金電気めっきを施すとガルバニックの逆転現象が起りにくくなり、このため素地鋼板の腐食が抑えられる様になったと思われる。

なおこの外の塗装後耐食性試験結果も含めて試験法の相関を整理すると Fig. 9 のようになる。塗装材の腐食に対しては塩水浸漬試験が最も激しい腐食環境であり、塗膜フクレよりも穴あき腐食の進行を促進している。

4. まとめ

数種の亜鉛系合金めっき鋼板を用い、塩水噴霧、塩水浸漬、湿潤等の腐食試験条件を変えた場合の裸耐食性と塗装後耐食性について検討した結果、

① 亜鉛系合金めっき鋼板の裸材では、塩水噴霧主体の試験で最も激しい腐食を起し、塗装材では逆に塩水浸漬主体の試験で激しい腐食を起す。

② 亜鉛系合金めっき鋼板の耐食性序列は、塗装の有無および腐食環境条件によってかなり異なる。このような腐食挙動の差異は、腐食生成物およびめっき表面での合金元素の濃縮等が腐食環境条件で変化するためと考えられる。さらに塗装材の場合にはこれらの因子以外に塗膜の水やイオン等の透過性が腐食環境条件によって異なることも考慮に入れる必要がある。

自動車々体がさらされる腐食環境はその部位により変ると考えられるので、防錆鋼板の耐食性評価にあたっては画一的な腐食試験法ではなく、使用される部位によって評価法を変える必要があると考えられる。

5. 参考文献

- 1) 岡襄二：防錆管理，25 (12)，26 (1981)
- 2) 三吉康彦，門智：防食技術，28 (12)，645 (1979)
- 3) 西原実，若野茂：住友金属，33 (4)，33 (1981)
- 4) 岡襄二，朝野秀次郎，高杉政志，山本一雄：鉄と鋼，68 (2)，A57 (1982)
- 5) H. Okada, K. Yamamoto, I. Ito : Proceeding International Congress on Metallic Corrosion, 275 (1972)

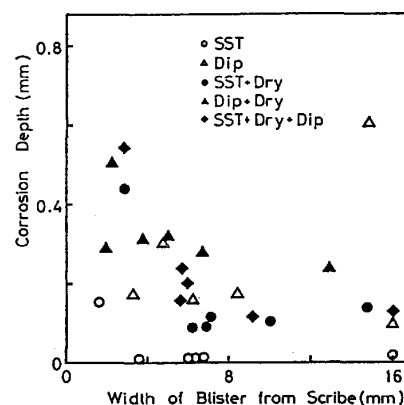


Fig. 9 Corrosion resistance of zinc-alloy plated steels under various corrosive environments.