

© 1985 ISIJ

亜鉛系めつき鋼板と有機被覆系鋼板の耐食性比較

論文

北山 實*・米野 實*²・増田一広*・岡 襄二*

Corrosion Resistance of Organic Film Coated, Metal-organic Composite Coated and Some Zinc Coated Steel Sheets

Minoru KITAYAMA, Minoru YONENO, Kazuhiro MASUDA and Jyoji OKA

Synopsis :

Corrosion behavior of organic film coated steel sheet(ZM), which might be applied to automobile bodies, has been compared with that of metal-organic composite coated steel sheet(WM) and some kinds of zinc coated sheets ; (galvanized, galvanealed and zinc-nickel alloy coated sheets).

The results obtained are as follows :

- (1) Unpainted specimens of ZM and WM show excellent corrosion resistance in cyclic corrosion test (C.C.T.), where a s cathodic E.D. painted specimen of ZM with cross scribes seems to have almost as less corrosion resistance as cold rolled sheet.
- (2) 3 coat painted specimen of ZM with cross scribes has also less corrosion resistance than zinc coated sheets in salt spray and weathering test. This shows little sacrificial corrosion preventive effect of zinc powder existing in organic film.
- (3) Convex part of ZM exhibits better appearance, but larger perforation than zinc coated sheets after 22 weeks C.C.T., probably because of the surface crack of organic layer.
- (4) WM seems to have excellent appearance and less perforation than the others especially in convex part.

1. 緒 言

近年の自動車耐食性能向上の要求に対し、各種の自動車用表面処理鋼板の研究開発、実用化が進められている¹⁾²⁾。自動車に用いられる表面処理鋼板は、成形、溶接の後、電着塗装または電着塗装+静電塗装が施されるのが一般的である。そこで塗装耐食性が実用上重要な特性として注目される。亜鉛めつき層、有機被覆層とも厚さが大の程耐食性の観点から有利であることは当然であるが、成形、溶接の点からは防食被覆は薄いことが望ましく、高耐食性の被覆層に関する研究が行われている。

亜鉛系めつき層による防食においては、一般には亜鉛の耐食性、犠牲防食性を利用する機会が多いが、より高耐食性を求めて亜鉛-ニッケル合金めつき^{3)~5)}、亜鉛-コバルト合金めつき⁶⁾あるいは塗装性、塗装耐食性を重視した亜鉛-鉄合金めつき^{7)~12)}等の研究が行われ報告されている。これらの合金めつき層の自然電極電位は鋼素材より低電位であり、めつき層としての耐食性を有しながら濡れた状態では犠牲防食効果を保持するものである。

前述のように自動車では、成形、溶接、組み立て後に塗装されるため、構造、部位によつては十分塗装がつけ

まわらない部分が存在する。また走行中に土砂等の衝撃によつて塗膜損傷を生ずる場合があり、無塗装耐食性や塗膜二次密着性が確かめられなければならない。亜鉛単味の無塗装材の耐食性は、腐食が酸素拡散速度に支配される SST のような場合には、CR と同等であるという報告¹³⁾がある。筆者らは亜鉛めつき系鋼板と有機被覆系鋼板の耐食特性について検討し、無塗装およびカチオン電着塗装材の比較を行った。特に素材に加工を加えた場合の耐食性、塗膜にきずを加えた場合の耐食性についても調べ、有機被覆系鋼板の有機層中に含まれる亜鉛末の効果、加工による表面層の変化と耐食性、めつき層と有機層の複合効果について考察した。

その結果、有機被覆中の亜鉛粉末の犠牲防食効果は少なく、亜鉛-ニッケル合金めつきと有機被覆とを組み合わせた有機複合めつき鋼板が、加工部、塗膜損傷部に対してすぐれた性能を有していることが判明した。

2. 実験方法

2.1 供試材および塗装方法

使用した鋼板を Table 1 に示す。有機複合めつき鋼板は^{14)~16)}、亜鉛-ニッケル合金めつき (10 g/m²) の上に

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 59 年 3 月 15 日受付 (Received Mar. 15, 1984)

* 新日本製鉄(株)中央研究本部 表面処理研究センター (Surface Treatment Lab, Central R & D Bureau, Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

*² 新日本製鉄(株)中央研究本部 表面処理研究センター 工博 (Surface Treatment Lab, Central R & D Bureau, Nippon Steel Corp.)

Cr 原子換算で 100 mg のクロメート皮膜と亜鉛末 70 重量%を含むエポキシ系有機被覆層 (5 μm , 10 μm) を有するものである。また、ジクロメタルは、冷延鋼板上に Cr 原子換算で 300 mg の Cr を含む有機層と亜

鉛末 70 重量%を含むエポキシ系有機被覆層 (15 μm) を有するものである。

それぞれの供試鋼板は、必要な脱脂を行った後、りん酸亜鉛系化成処理、エポキシ系カチオン電着塗装を施した。なお塗膜厚は 20 μm を基本としたが、一部加工部材についてのみ耐孔あき性を早期に評価する目的で 10 μm とした。更にアルキッド系静電塗装を中塗、上塗として 70 μm 塗布したのも 3 コート材として使用した。

Table 1. Test specimens.

Specimen	Abbreviation	metal coating weight(g/m ²)	organic film thickness(μm)
cold-rolled sheet	CR	—	—
galvanized sheet	GI	90	—
galvannealed sheet	GA	45	—
Zn-Ni coated sheet	ZL	10	—
"	"	20	—
metal-organic composite coated steel sheet (epoxy resin containing zinc powder 70wt%)	WM	10 \ddagger	5
	"	10 \ddagger	7.5
zincrometal epoxy resin containing zinc powder 70wt%	ZM	— \ddagger	15

* Chromate treatment (before organic coating)

2.2 腐食試験法

Table 2 に各種腐食試験条件を示す。

3. 実験結果

3.1 有機被覆層の防食性能

Fig. 1 は、ZM および WM (Zn-Ni 合金めつき層 10 g/m², 有機被覆層 5 μm) の C. C. T. における腐食の進行状況を、C. R. と比較したものである。有機被覆層 15 μm の ZM と、めつき層 10 g/m²+有機被覆層

Table 2. Corrosion test method.

Test method	Abbreviation	Description
Dip and dry test	D & D	1) Dipping in 5% NaCl solution at 40°C for 30 minutes 2) Drying in 60% RH atmosphere at 60°C for 30 minutes
Cyclic corrosion test	CCT	1) Salt spray (5% NaCl)..... 24 hours 2) Freezing and humidifying..... 24 hours (RT \rightarrow -40°C \rightarrow +70°C RT 95% \rightarrow RT) (3hr 6hr 6hr 6hr 3hr) 3) Salt spray (5% NaCl)..... 72 hours 4) Freezing and humidifying..... 48 hours
Salt spray and weathering test	S & W	Salt spray (5% NaCl) once a day and exposure to the atmosphere

Table 3. Appearance and thickness loss of specimens.

(10 μm E. D. painted, C. C. T.)

specimen	erichsen	8week	10week	14week	22week	22week thickness loss (mm)
CR	convex	red rust				Perforated
	concave	red rust				0.33
GA	convex	white rust	white rust red rust		red rust	0.60
	concave		white rust		red rust	0.17
GI	convex	white rust		red rust		0.40
	concave	white rust			red rust	0.18
ZM	convex		red rust			Perforated
	concave			red rust		0.38
WM	convex				red rust	0.04
	concave				red rust	0.02

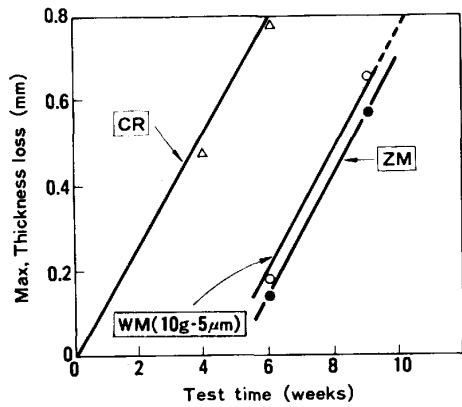


Fig. 1. Corrosion resistance of cold-rolled sheet, and metal-organic composite coated steel sheet. (bare sheet, C.C.T.)

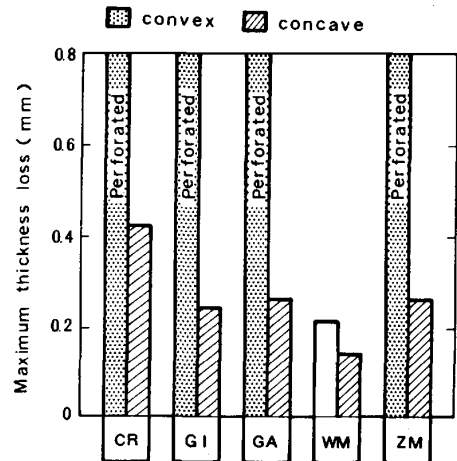


Fig. 4. Corrosion resistance of erichsen formed unpainted sheet. (erichsen 8 mm, C.C.T. 8 weeks)

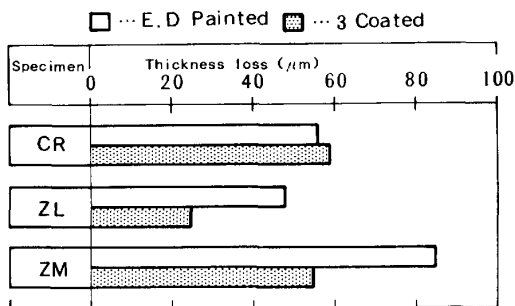


Fig. 2. Corrosion resistance of CR, ZL and ZM. (ED Painted and 3 coated sheet, S.S.T.)

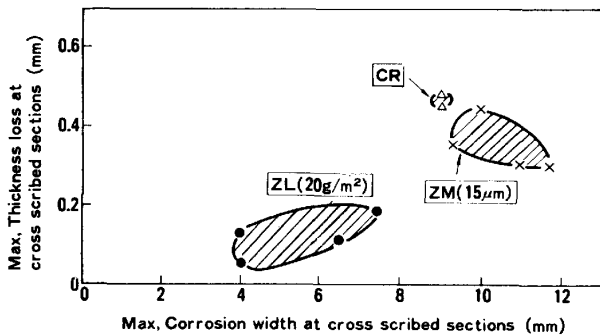


Fig. 3. Effect of the nature of coated steels on corrosion rate. (3 coated sheet, S & W test 1 year)

5 μm の WM は、ほぼ同等の耐食性を示す。それぞれの被覆層は、孔あき開始を遅らせる効果は有するが、開始後の孔あき速度を減少させることはないことがわかった。

Fig. 2 は、電着塗装材および3コート材の塗膜に、鋼板素地に達する切り欠きをナイフで入れ、S. S. T. で評価した結果を、CR, GA, ZL, ZM, について比較したものである。

また Fig. 3 は、同様に塗膜に切り欠きを入れた3コート材を S & W 法で1年間評価し、素材の腐食幅、腐

食深さを調べた結果である。

Fig. 2, Fig. 3 において、亜鉛を含むめつき鋼板である ZL は、犠牲防食効果を有することが確認され、めつき層に切り欠きがあつても耐食性を向上させるのに対し、ZM はいずれの腐食テストにおいても CR に近い腐食状態を示し、切り欠きの存在によって、著しく耐食性が低下した。すなわち有機被覆層に含まれる亜鉛末は亜鉛系めつき層と異なり、犠牲防食の効果をほとんど有していないことが明らかとなった。

Photo. 1 は、Fig. 3 に示した S & W 試験片の腐食外観と、塗膜および有機被覆層、めつき層等をすべて除去した鋼板素材の腐食状態を示したものである。

3.2 加工部の耐食性

自動車用鋼板の実際の使用状態では、加工を加えられている場合がほとんどである。そこで最も簡単な加工として、局部伸びを与える押出加工(押し出し高さ8 mm)を加えた CR, GI, GA, WM, 各試料について、無塗装材および電着塗装材(押出加工後にりん酸亜鉛処理およびカチオン電着塗装 10 μm を施したものを)を C.C.T. にて評価、比較した。参考として GI, GA についても評価した。

Fig. 4 は、無塗装材の孔あきを調べた結果である。Photo. 2 は、電着塗装材の試験後に塗膜および鋼板被覆層を除去した素材の孔あき状況を示したものである。Fig. 4, Photo. 2 とも凸部の腐食が激しいのは、被覆層の損傷も考えられるが、CR においても同様の現象が認められることから、腐食環境が厳しい(塩水噴霧量が多い)ことも推察される。

Photo. 3 は、8 mm 押出加工した部位の表面被覆層の SEM 像であるが、凸部は亜鉛めつき層、有機被覆層ともクラック発生が認められる。3.1 の切欠効果と同様に

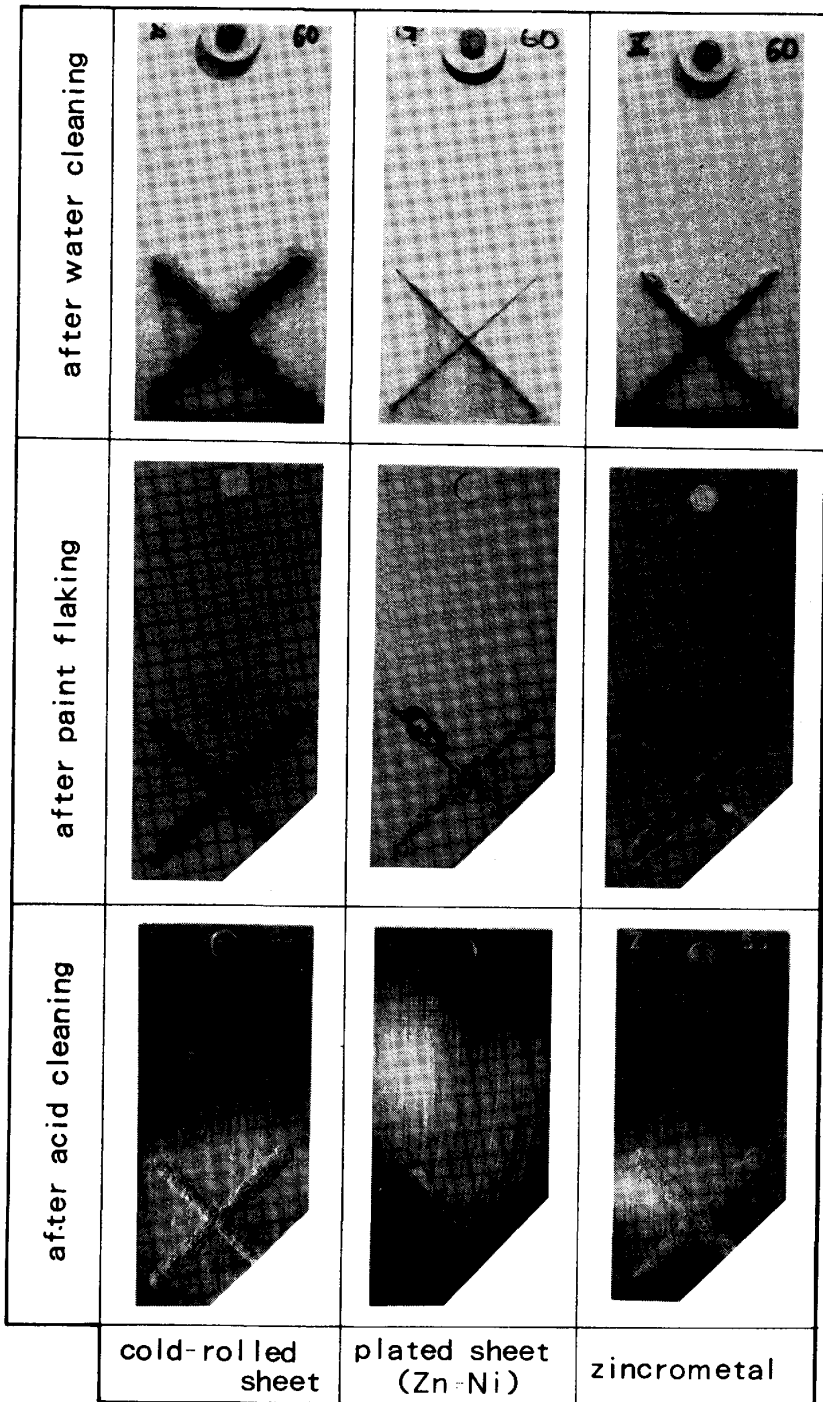


Photo. 1. Specimens after 1 year S & W test.

ZM 有機被覆層の防食性能低下が Photo. 2 の結果にあらわれている。Fig. 4 の無塗装材においては亜鉛めつき鋼板も孔あきに達しているため、めつき層と有機被覆層の比較はできないが、めつき層と有機被覆層の双方を有する WM が最も良好な耐食性を示した。この理由については後述する。

3.3 有機被覆層と亜鉛-ニッケル合金めつき層の防食性能の比較

3.2 により実使用に比較的近い状態での耐食性が良好

な WM について、亜鉛-ニッケル系めつき層と、有機被覆層それぞれの防食性能を比較検討した。

Fig. 5 は、亜鉛-ニッケルめつき層のみの ZL (付着量 10 g/m^2 および 20 g/m^2)、めつき層 10 g/m^2 に有機被覆層を $5 \mu\text{m}$, $7.5 \mu\text{m}$ 付着させた WM の孔あき腐食を調べた結果である。D & D テストにおいても孔あき開始後の孔あき速度は全試料とも同等であり、C. C. T. で調べた Fig. 1 の結果と同様に表面被覆層は孔あき開始を遅らせる効果を有することが明らかになった。また

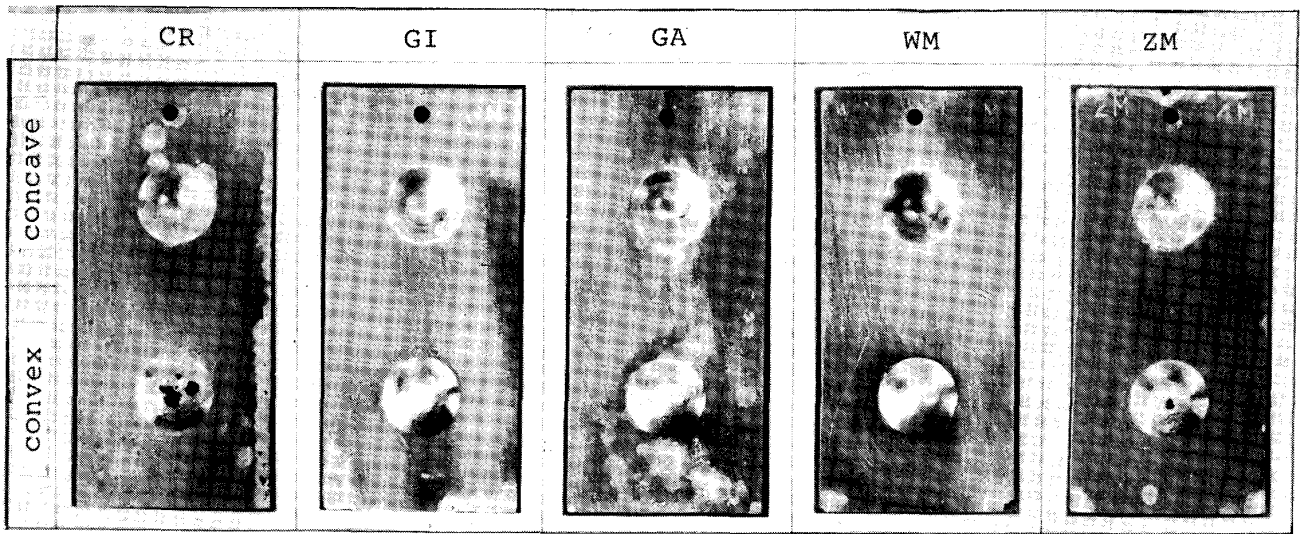


Photo. 2. Appearance of erichsen formed specimens after C.C.T. 20 weeks. (10 μm E.D. painted)

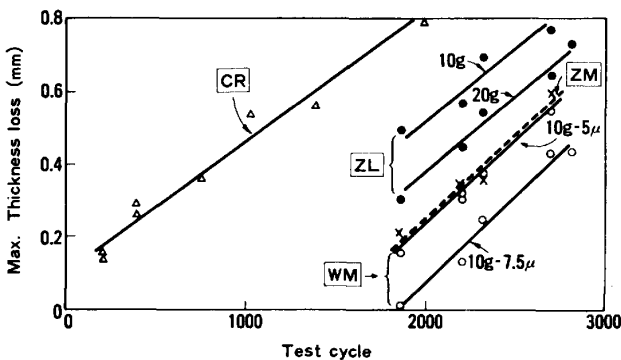


Fig. 5. Effect of the nature of coated steels on corrosion rate. (bare sheet, D & D test)

両評価法の関係は、C. C. T. 4週が D & D ほぼ 1000 サイクルに相当するものと推定される。

D & D テストにおいても C. C. T. と同様に、ZM (15 μm) とめつき 10 g/m²+有機層 5 μm の WM がほぼ同等の耐食性を示した。有機被覆層に切り欠きのない場合の ZM の耐食性はめつき層のみの ZL に比較して極めて良好な耐食性を示し、クロメート層の防食性能が小さいという仮定の下で 15 μm の有機被覆層が約 30 g/m² のめつき層に相当すると推定できる。

一方 WM については、10 g/m² のめつき層を基準にすれば 5 μm の有機被覆層がほぼ 20 g/m² のめつき層と対応する防食性能（この場合は素材の孔あき開始を遅らせる効果）を有することが Fig. 5 から推定される。同様に 7.5 μm の有機被覆層は約 30 g/m² 分のめつき層の効果を示しており、有機層のみの場合に比べて、同一膜厚当たり 2 倍の防食性能と考えられる。

4. 考 察

本研究は、自動車用鋼板として市場に提供されている溶融亜鉛めつき鋼板 (GI, GA), 亜鉛-ニッケル系合金電気めつき鋼板 (ZL) および有機被覆系鋼板 (ZM, WM) について種々の腐食試験による評価を行い、それぞれの特徴から亜鉛めつき層の役割と有機被覆層の役割を推定しようとしたものである。鋼板が工業生産されているものを含むため、完全に同一条件での比較になりにくい点はあるが、いくつかの腐食試験法の結果を総合し、有機被覆系塗膜に含まれる亜鉛粉の役割、亜鉛-ニッケル系合金めつき層と有機被覆層の双方を有する WM の有効性についてはある程度の推定ができる結果が得られた。

4.1 有機被覆層中の亜鉛粉の役割について

有機被覆層が完全な場合の防食性能は極めて大きい。クロメート層の効果が有機被覆層に比べて小さいと仮定すれば、Fig. 5 からは 15 μm の有機被覆層 (単独) は約 30 g/m² の亜鉛-ニッケル合金めつき層に相当する。しかし有機被覆層に切り欠きが存在すると、著しく防食性能が低下し、冷延鋼板に近づいてしまう。またマイルドな加工である押出加工によつても、その防食性能は低下する。

このことは亜鉛系のめつき層と根本的に異なるものであり、有機被覆層に含まれる亜鉛粉は、いわゆる犠牲防食を有していないと判断してよいであろう。

4.2 合金めつき層と有機被覆層の複合効果について

ZM と WM の表面被覆層は全く同一でないため、完全な定量的比較は難しいが、有機被覆層 (両者ともエポキシ系) の防食効果が同一であり、クロメート層の防食

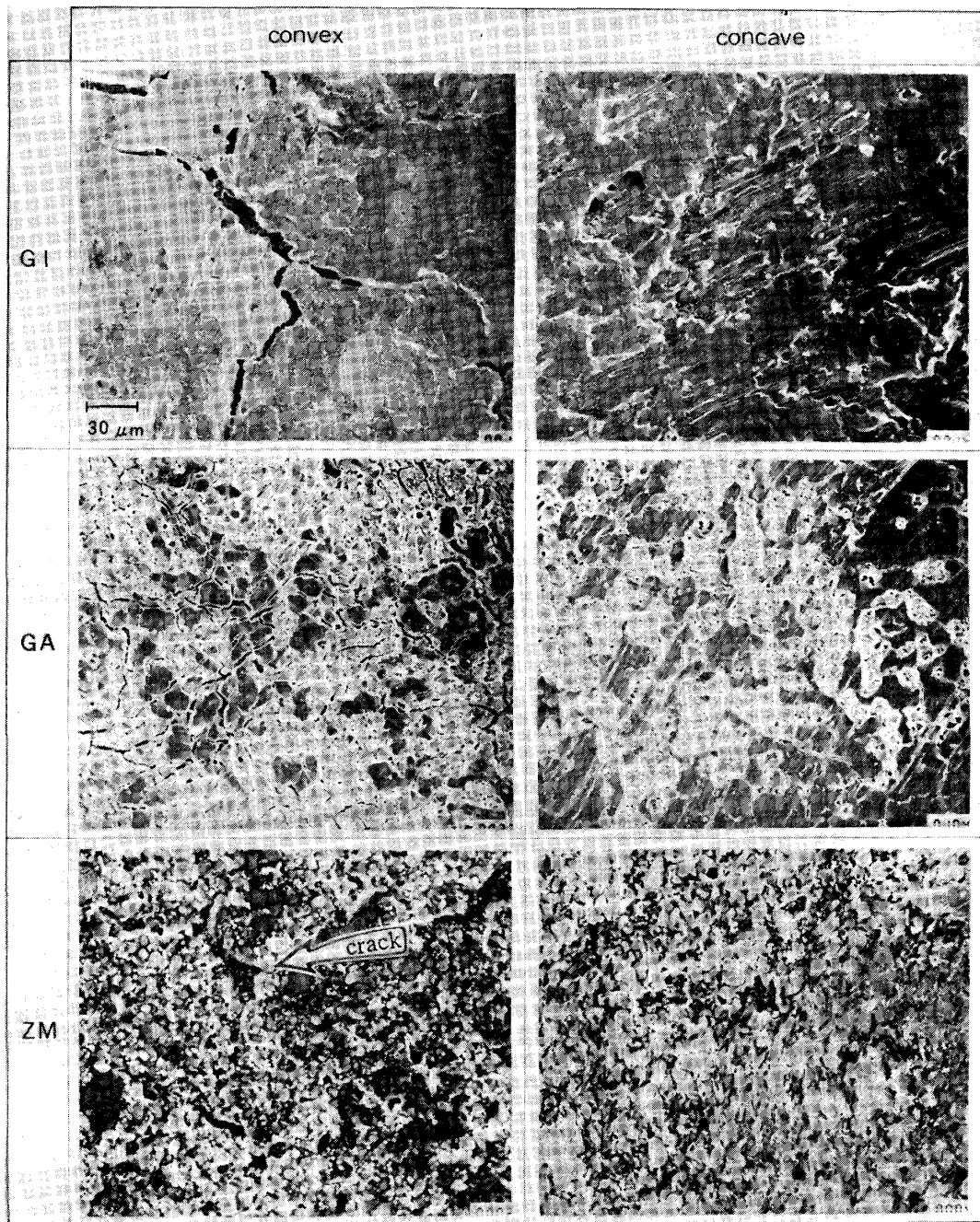


Photo. 3. Electron microprobe photographs of erichsen formed sheet.
(erichsen 8 mm)

効果が相対的に小と仮定すれば、Fig. 5 における ZM の結果から有機被覆層 $15 \mu\text{m}$ が合金めつき層約 30 g/m^2 に相当すると推定されるのに対し、WM の有機被覆層 $5 \mu\text{m}$ は、Fig. 5 の結果から約 20 g/m^2 の合金めつき層に相当すると推定される。(10 g/m^2 の単独めつき層を基準にして 20 g/m^2 相当分の防食性能の向上が認められる。) 同様に WM の $7.5 \mu\text{m}$ の有機被覆層は約 30 g/m^2 の合金めつき層の防食性能に相当している。つまり、単独の有機被覆層 $1 \mu\text{m}$ が、 2 g/m^2 の合金めつき層に相当するのに対し、複合の有機被覆層 $1 \mu\text{m}$ は 4

g/m^2 の合金めつき層に相当する。

一方、有機被覆層と複合された 10 g/m^2 の合金めつき層は、Fig. 1 の結果からはほぼ $10 \mu\text{m}$ の単独有機被覆層に相当すると考えられる。単独めつき層 30 g/m^2 が $15 \mu\text{m}$ の単独有機被覆層に相当することと比較して、ほぼ2倍となつている。つまり、複合された被覆層は、めつき層から見ても、有機被覆層から見ても単独被覆層に比してほぼ2倍の防食性能を有している。

この複合効果は被覆層に切り欠きあるいは加工による変形が加わつた場合有効に作用するものと推定される。

5. ま と め

(1) 有機被覆鋼板は、有機被覆層が健全な場合非常にすぐれた防食性能を有するが、有機被覆層に損傷が生じた場合にその性能が著しく低下し、特に鋼板素地に達する切り欠きが存在すると冷延鋼板に近くなる。

(2) すなわち、有機被覆層中の亜鉛粉は、めつき層の亜鉛と根本的に異なり、犠牲防食効果を有しない。

(3) めつき層と有機被覆層との複合被覆鋼板のそれぞれの被覆層は、単独の被覆層に比べて、ほぼ2倍の防食性能を有すると推定される。

文 献

- 1) 朝野秀次郎, 伏野哲夫, 斉藤隆穂, 関屋武之, 岡襄二, 三吉康彦, 米野 實, 北沢良雄, 樋口征順, 北島之夫: 製鉄研究 (1981) 304, p. 102
- 2) 神田勝美, 有賀慶司: 金属表面技術, 34 (1983) 1, p. 24
- 3) 北山 實, 斉藤隆穂, 渡辺 靖, 岡 襄二, 三吉康彦: 鉄と鋼, 68 (1982), A 65
- 4) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路功二: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 3
- 5) 岩井正敏, 堺 裕彦, 桐原茂喜, 小久保一郎: 鉄

- と鋼, 67 (1981), S 979
- 6) T. ADANIYA: Steel Metal Industries International, 55 (1978) 12, p. 73
- 7) 大村 勝, 渡辺 勉: 鉄と鋼, 68 (1982), S 1092
- 8) 本間俊之, 原 富啓, 安谷屋武志, 登内 明, 鉄と鋼, 68 (1982), S 1093
- 9) 西村一美, 三吉康彦, 吉田勝可, 尾家義弘: 鉄と鋼, 69 (1983), S 334
- 10) 金丸辰也, 中山元宏, 吉田光男, 花井 諭, 羽田隆司, 都築安彦, 河上 毅, 小島治男: 鉄と鋼, 69 (1983), S 335
- 11) 伊藤亀太郎, 金丸辰也, 新井勝利, 佐藤道夫, 羽田隆司, 都築安彦, 小島治男, 山本 司: 鉄と鋼, 69 (1983), S 336
- 12) 金丸辰也, 渡辺 孝, 小川 裕, 藤原俊昭, 末光敬正, 都築安彦, 柴田真志, 戸田宗敬: 鉄と鋼, 69 (1983), S 337
- 13) Y. MIYOSHI, Y. OIE, M. AMANO and H. KOYAHARA: SAE Technical Paper (1982), 820334
- 14) 岡 襄二, 岩倉英昭, 高杉政志: 鉄と鋼, 68 (1982), S 337
- 15) 尾家義弘, 米野 實, 増田一広, 岡 襄二, 新藤芳雄: 鉄と鋼, 69 (1983), S 404
- 16) 宮内優二郎, 新藤芳雄, 岡 襄二, 尾家義弘, 鶴田光男, 保科和宏, 川道洋介, 三屋幸夫: 鉄と鋼, 69 (1983), S 405

統 計

わが国製鋼メーカーのリターン屑発生率

日本鉄屑輸入組合の調査 (昭和 59 年 6 月 15 日) によると、わが国製鋼メーカーのリターン屑の発生率が遂に 10% を割った。連铸比率が年々向上し 88.1% (58 年度) に上昇した結果、リターン屑発生率は 9.5% と一ケタに低下した。

また、高炉メーカーの転炉の連铸比率が、電炉の比率を初めて上回った。この結果、自家発生屑の低下傾向と、一方省エネルギー対策から鉄屑の需要の向上とで屑鉄購入意欲が高くなることが予想される。

(三菱製鋼(株)技術開発センター 望月俊男)

連 铸 比 率 推 移 (単位: %)

年 度	連 铸 比 率		推 移		推 移		リターン屑発生率 (鑄物、再生を除く)
	普通鋼 連铸 塊計	特殊鋼 連铸 塊計	電 炉 連 铸 塊	平 炉 連 铸 塊	電 炉 連 铸 塊	平 炉 連 铸 塊	
昭和44	4.2	4.0	5.8	16.99
45	6.9	7.0	6.7	16.89
46	13.0	13.8	7.2	17.45
47	18.7	19.8	9.0	16.41
48	22.0	23.2	11.4	16.06
49	27.2	29.0	12.2	16.51
50	32.8	34.9	15.1	27.5	60.6	44.9	15.52
51	36.9	39.8	16.5	30.4	66.3	90.1	14.31
52	42.7	46.6	17.6	36.6	68.6	97.6	13.90
53	48.3	51.9	26.5	41.7	72.7	—	12.80
54	55.0	58.2	35.1	48.7	76.1	—	12.01
55	63.2	66.7	43.9	59.1	76.8	—	11.95
56	74.2	77.6	56.5	72.5	79.6	—	11.23
57	82.7	86.4	64.0	82.4	83.7	—	10.36
58	88.1	91.6	70.8	88.3	87.8	—	9.50

出典: 鉄鋼新聞 (59年6月16日)