

亜鉛系めつき鋼板の塗膜下腐食の支配要因

論文

西村 一実*・北山 實*²・三吉 康彦*³

Factors Controlling the Paint Adhesion of Zinc Alloy Electroplated Steel Sheets

Kazumi NISHIMURA, Minoru KITAYAMA and Yasuhiko MIYOSHI

Synopsis :

Corrosion resistance of Zn alloy electroplated steel sheets was investigated using the salt spray test. Unpainted Zn-Ni electroplated steel sheet showed a higher resistance to red rusting than unpainted Zn and Zn-Fe electroplated steel sheets. The corrosion products of Zn-Ni were more stable than those of Zn and Zn-Fe.

The corrosion resistance of painted Zn-Fe and Zn-Ni electroplated steel sheets was affected by the composition and the structure of their electrodeposits. The crystal structure of Zn-Fe electrodeposits changed with the composition of electrodeposits and electroplating conditions such as the kind of electroplating solution and current density. The electrodeposit of the small, granular crystals had better corrosion resistance against blistering than the electrodeposit of the big, dendrite crystals. The difference is considered to come from that between the corrosion resistances against OH⁻ ions formed by the cathodic reaction under the paint film.

1. 緒 言

現在、自動車用鋼板として優れた塗装耐食性を有する表面処理鋼板の需要が高まっている。その原因としては、北米、北欧の寒冷地における冬期道路凍結防止の目的で散布される岩塩による車体の腐食の増大や、車体の軽量化を目的とした高張力鋼板の採用により、鋼材の肉厚が低下し、腐食への懸念が生じたことが挙げられる。塗装耐食性には、塗膜密着性、耐孔あき性、耐外面錆性などがある。このうち、塗膜密着性としては、塗膜に傷がはいった場合に塩水環境下で塗膜下腐食によりブリストーを生じる場合と、傷が無い場合の湿潤環境下での密着性(耐水密着性)の低下とがある。前者の塗膜下腐食によるブリストーリング現象については幾つかの報告^{1)~9)}が見られるが、いまだ不明な点が多い。

本報告では、自動車用表面処理鋼板として Zn めつき鋼板、Zn-Fe めつき鋼板、Zn-Ni めつき鋼板を用い、まず未塗装材と塗装材との腐食挙動の相違を明らかにした。次に、めつき層の組成、表面性状による塗膜密着性の相違、塗膜ブリストー下の pH に着目しながら、塗膜下腐食の支配要因について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

電気 Zn めつき鋼板 (1~150 g/m²)、電気 Zn-Fe めつき鋼板 (20 g/m², Fe 比率 0~60%)、電気 Zn-Ni めつき鋼板 (20 g/m², Ni 比率 0~50%) を使用した。めつき浴としては、浴温 60°C, pH 1~3 の硫酸酸性浴を用い、Zn²⁺ 濃度 10~70 g/l, Fe²⁺ 濃度 0~70 g/l, Ni²⁺ 濃度 0~70 g/l とした。循環セルにより、流速 50~100 m/min, 電流密度 10~100 A/dm² の条件下でめつき試料を作成した。対極には、市販の Pt めつき Ti 板を使用した。150 mm × 70 mm のめつき鋼板を耐食性試験用の供試材とした。

2.2 めつき層、腐食生成物の解析

めつき層及び腐食生成物の性状調査には走査型電子顕微鏡 (SEM) (T-20 日本電子製)、構造解析には、X線回折法 (Cu Target, 45 kV, 150 mA) を用いた。

2.3 化成処理及び塗装

めつき試料にまずりん酸亜鉛系のディップ型化成処理 (BT-3004 日本パーカー製) を施した。処理時間は 120 s とし、皮膜重量は各試料共に約 2.5 g/m² とした。続

昭和 58 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 1 月 28 日受付 (Received Jan. 28, 1985)

* 新日本製鉄(株)表面処理研究センター (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

*² 新日本製鉄(株)表面処理研究センター (現: 中国塗料(株)) (Surface Treatment Research Lab., Now Chugoku Marine Paints., LTD.)

*³ 新日本製鉄(株)表面処理研究センター 理博 (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp.)

いて、エポキシ系カチオン電着塗装（パワートップ U-30 日本ペイント製） $20\ \mu\text{m}$ を施し、試料の裏面及び端部を絶縁テープでシールし、塗装耐食性調査用の試料とした。

2.4 耐食性試験

未塗装材、クロスカットを施した電着塗装材共に塩水噴霧試験（SST）を行つた。未塗装材の耐食性は、赤錆が50%発生するまでの時間により調べ、塗膜密着性の判定は、クロスカット部からの最大ブリスト幅の測定により行つた。

2.5 塗膜下 pH 測定

塗膜ブリスト部の塗膜を機械的に破り、直ちにブリスト内の溶液の pH を微小複合ガラス電極（先端直径 $1\ \text{mm}$ 、マイクロエレクトロード社製）を用いて測定した。直径 $1\ \text{mm}$ 以下の微小なブリストの場合は、pH 試験紙を使用した。

2.6 電着塗装材の耐アルカリ性

電着塗装材にクロスカットを施し、5% NaOH 溶液中に 10 h 浸漬を行つた。水洗、常温乾燥後直ちにテープ剥離を実施した。塗膜剥離面積をビデオパターンアナライザー（VPA-750 レスカ製）で測定した。

2.7 電着塗装材のカソード分極

未塗装部 $10\ \text{mm} \times 20\ \text{mm}$ を残し電着塗装を施した試料を 5% NaCl 溶液中で定電位電解し、溶出金属量を原子吸光法で定量した。対極には Pt 板を用いた。銀-塩化銀電極を参照電極とし、 $-1600\ \text{mV}$ で定電位電解（3 h）を行つた。

3. 結果及び考察

3.1 未塗装材の耐食性

電気 Zn めつき鋼板 ($1\sim 150\ \text{g/m}^2$)、Zn-Fe めつき鋼板 (Fe 比率 15%, $20\ \text{g/m}^2$)、Zn-Ni めつき鋼板 (Ni 比率 15%, $20\ \text{g/m}^2$) 未塗装材の SST における耐赤錆性の結果を Fig. 1 に示す。同一目付量 ($20\ \text{g/m}^2$) の Zn めつき鋼板に対して、Zn-Fe めつき鋼板は、耐赤錆性が同等であるが、Zn-Ni めつき鋼板は、2~3 倍の耐赤錆性を有する。

SST 開始時からの Zn 腐食生成物 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ の X線回折強度の経時変化を Fig. 2 に示す。 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ は SST 時間と共に増加し、ピークに達したのちに減少する。これは次のように考えられる。SST 開始時から $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ の生成反応と $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ の溶出や ZnO への変化¹⁰⁾ に起因する消滅反応とが起る。ピークに達する前は、生成反応の方が速く、ピーク時には両反応がつりあう。さらにピークに

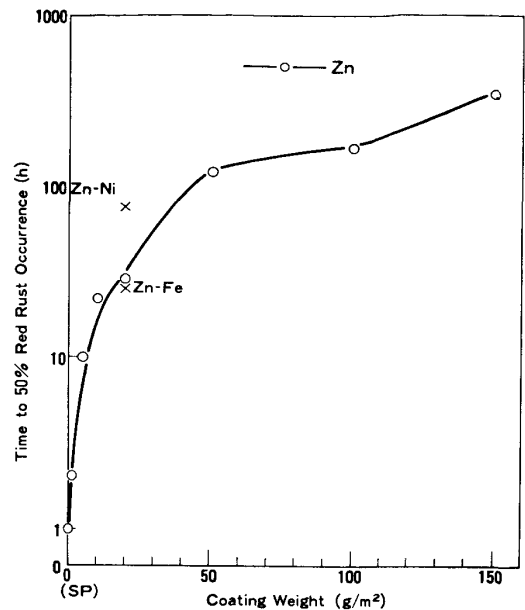


Fig. 1. Corrosion resistance of zinc and zinc alloy plated steels as a function of coating weight. (Salt Spray Test)

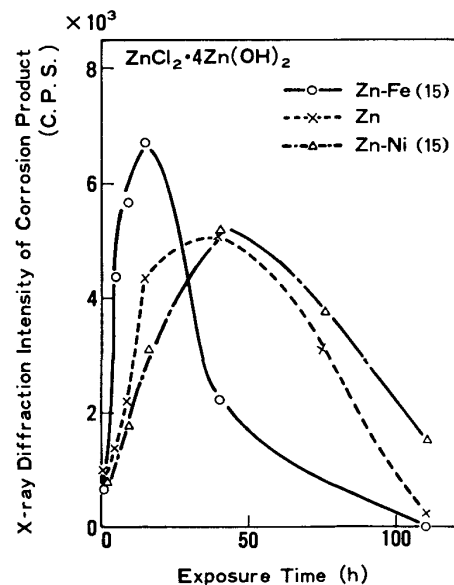


Fig. 2. X-ray diffraction intensity of corrosion product formed on Zn-Fe and Zn electroplated steels. (Salt Spray Test)

達したのちは消滅反応の方が速くなるものと思われる。 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ の残存量は、Zn めつき鋼板に比較すると Zn-Fe めつき鋼板では少なく、Zn-Ni めつき鋼板では多い。岡田ら¹⁰⁾は、Ni は $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ を安定化する作用を有し、 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ が電子伝導性が小であるため酸素還元反応が抑制され耐食性が向上すると報告している。本実験結果からも、Zn-Ni めつきにおいて、 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ が Zn よりも安定である傾向が見られ、これが耐食性良好なひとつの要因とな

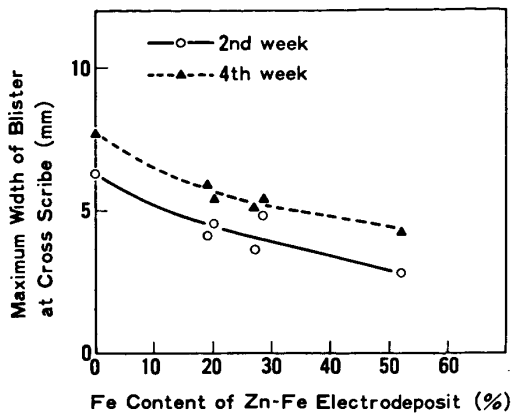


Fig. 3. Paint adhesion of Zn-Fe electroplated steel with 20 μm electrodeposited coat. (Salt Spray Test)

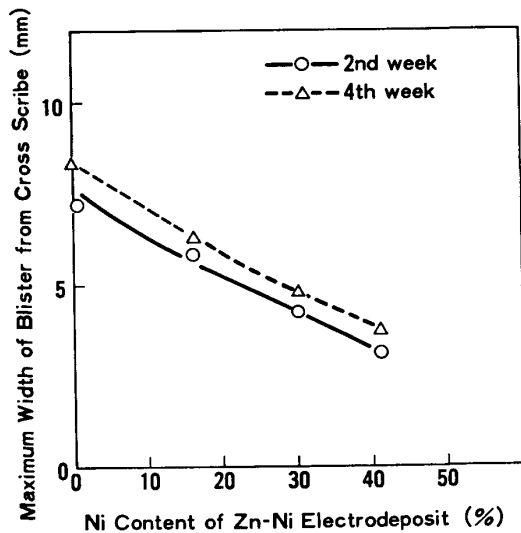


Fig. 4. Paint adhesion of Zn-Ni electroplated steel with 20 μm electrodeposited coat. (Salt Spray Test)

ついていると思われる。しかしながら、未塗装材の耐食性が Zn めつきの 2~3 倍を示すことから考えると $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ の安定性のみでは説明がつかず、めつき層自体の耐食性など他の要因も関与しているものと思われる。一方、Zn-Fe めつきでは、耐食性と Zn 腐食生成物との間に相関は認められなかった。

3.2 塗膜密着性

3.2.1 めつき層組成との関係

Zn-Fe めつき層中の Fe 比率と SST における塗膜密着性との関係を Fig. 3 に示す。Fe 比率 0% が Zn めつき鋼板の場合である。Zn-Fe めつき鋼板の塗膜密着性は Zn めつき鋼板よりも優れ、めつき層中の Fe 比率の増大と共に良好となる。Zn-Ni めつき鋼板の場合を Fig. 4 に示す。この場合も、めつき層中の Ni 比率の増大と共に塗膜密着性は良好となる。Zn-Fe と Zn-

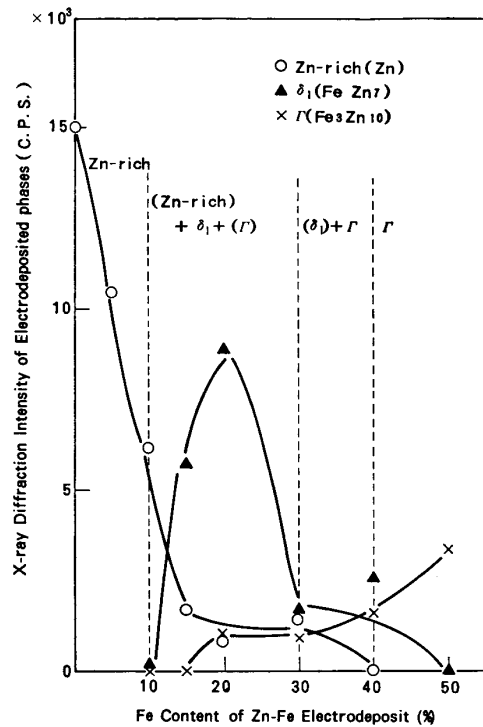


Fig. 5. Relation between composition of electrodeposits and structure.

Ni は、ほぼ同等の塗膜密着性を有する。めつき層の組成変化に伴い化成皮膜も変化することが知られており¹²⁾¹³⁾、特に腐食初期においては、塗膜密着性には、めつき層組成のみでなく、化成皮膜の変化も関与していることも考えられる。塗膜密着性の観点のみからは、Zn-Fe、Zn-Ni 共にめつき層中の Fe あるいは Ni 比率が高いほど適当であるが、耐孔あき性を考慮すると Zn 比率が高く犠牲防食能を有することが必要であり、実用的組成範囲としては、既報¹²⁾¹³⁾のとおり、Fe 比率 10~20%、Ni 比率 10~20% が通常使用されている。

3.2.2 めつき層の性状、構造との関係

Zn-Fe めつき鋼板におけるめつき層中の Fe 比率とめつき層構造との関係を Fig. 5 に示す。めつき層中には、Fe 比率の増大と共に Zn リッチ相、 δ_1 相 (FeZn_7)、 Γ 相 ($\text{Fe}_3\text{Zn}_{10}$) が現れる。また、各相の共存範囲は、熱力学的な平衡状態図よりも広い。Zn リッチ相については、 η 相とする説、 ξ 相とする説など種々検討がなされている^{13)~16)}。また、めつき層の表面性状もめつき層中 Fe 比率の増大と共に、角状から粒状、平滑なものへと変化する。さらに、同一めつき層組成であつても、めつき条件の相違により、めつき層の表面性状は異なる。電流密度が高くなると結晶粒が微細化する。また、塩化物浴の方が硫酸酸性浴よりもデンドライト状の結晶粒が得られやすい。

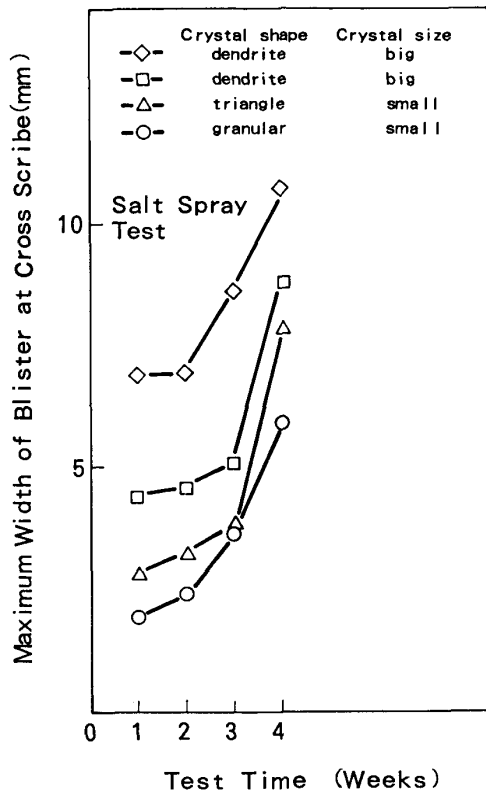


Fig. 6. Paint adhesion of Zn-Fe electroplated steel sheets with various deposit structures.

めつき層の表面性状と塗膜密着性との関係を調べた結果が Fig. 6 である。めつき層組成を Fe 比率 15% に固定し、めつき条件を変化させることにより、種々の表面性状のめつき層を作製した。結晶粒が粒状のものは、硫酸酸性浴、デンドライト状のものは、塩化物浴から得られた。めつき層の性状としては、結晶粒が粒状、微細な場合の方が、デンドライト状、粗大な場合よりも塗膜密着性が優れることが判明した。

3.3 塗膜下腐食反応

以上のように、Zn-Fe めつき鋼板は、未塗装材の耐食性が Zn めつき鋼板と同等であるにもかかわらず、塗装材の SST における塗膜密着性は、Zn めつき鋼板よりも優れ、Zn-Ni めつき鋼板とほぼ同等である。これは、未塗装材と塗装材においては、腐食機構が異なることを示唆している。また、SST における塗膜密着性には、めつき層の組成のみならず、めつき層の性状が大きな影響を及ぼす。この原因を明らかにするために、塗膜下の腐食反応の考察を行った。

R. W. ZURILLA ら²⁾の説によれば、塗膜下の腐食モデルは、Fig. 7 のようになる。クロスカット部がアノード、そのまわりがカソードとして作用する。塗膜を通過した酸素と水により、カソード反応が次式にしたがって起こるためクロスカットの周辺の塗膜下はアルカリ性

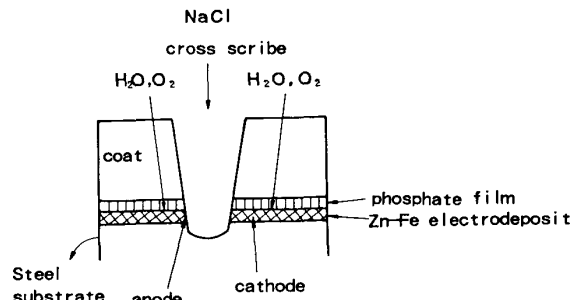
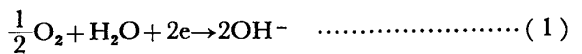
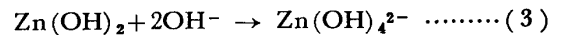
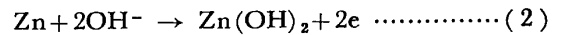


Fig. 7. Schematic figure of corrosion under paint film at a cross scribe.

になる。



本研究において、塗膜プリスター部の pH を測定した結果、10~13 の値を示した。これは、RITTER ら¹⁷⁾の結果と一致した。Pourbaix の電位-pH 図¹⁸⁾によれば、Zn は高 pH 側で Zn 酸イオンとしての存在領域を有していることから、めつき層中の Zn は次式に従って溶解するものと考えられる。



Zn めつき鋼板の塗膜プリスターが大きく成長するのは、反応(3)が SST 時間の経過と共に次々に進行し、塗膜下に $Zn(OH)_4^{2-}$ イオンが蓄積し、浸透圧¹⁹⁾により、水が侵入していくためと思われる。それに対して、Zn-Fe めつき鋼板においては、めつき層中の Fe は、高 pH 側でほとんどイオンとしての存在領域を有していないため、安定な腐食生成物 $Fe(OH)_2$ を形成する。したがって、塗膜プリスターの成長は抑制されるものと思われる。また、Zn-Ni めつき鋼板では、岡田ら¹⁰⁾が未塗装材の場合で述べているように反応(2)で生じる $Zn(OH)_2$ が安定化することも考えられる。

表面性状の異なる Zn-Fe めつき層中における Zn, Fe の分布状態を EPMA により調べた結果を Photo. 1 に示した。結晶粒が粒状で微細である場合には、Zn, Fe が均一に分布しているのに対して、結晶粒がデンドライト状で粗大である場合には、Zn の偏析が生じている。塗膜プリスターは、塗膜下のイオン濃度の上昇により、浸透圧¹⁹⁾によつて水が侵入することにより生じるものであるから、めつき層の溶出反応がその原因のひとつとなっているものと思われる。したがって、塗膜下に生じるアルカリに対して、溶出しやすい Zn の分布状態が、塗膜密着性の良否に関与していると考えられる。結晶粒が粒状で微細である場合には、めつき層中に Zn と Fe が均一に分布しているので、アルカリに安定な Fe の腐食

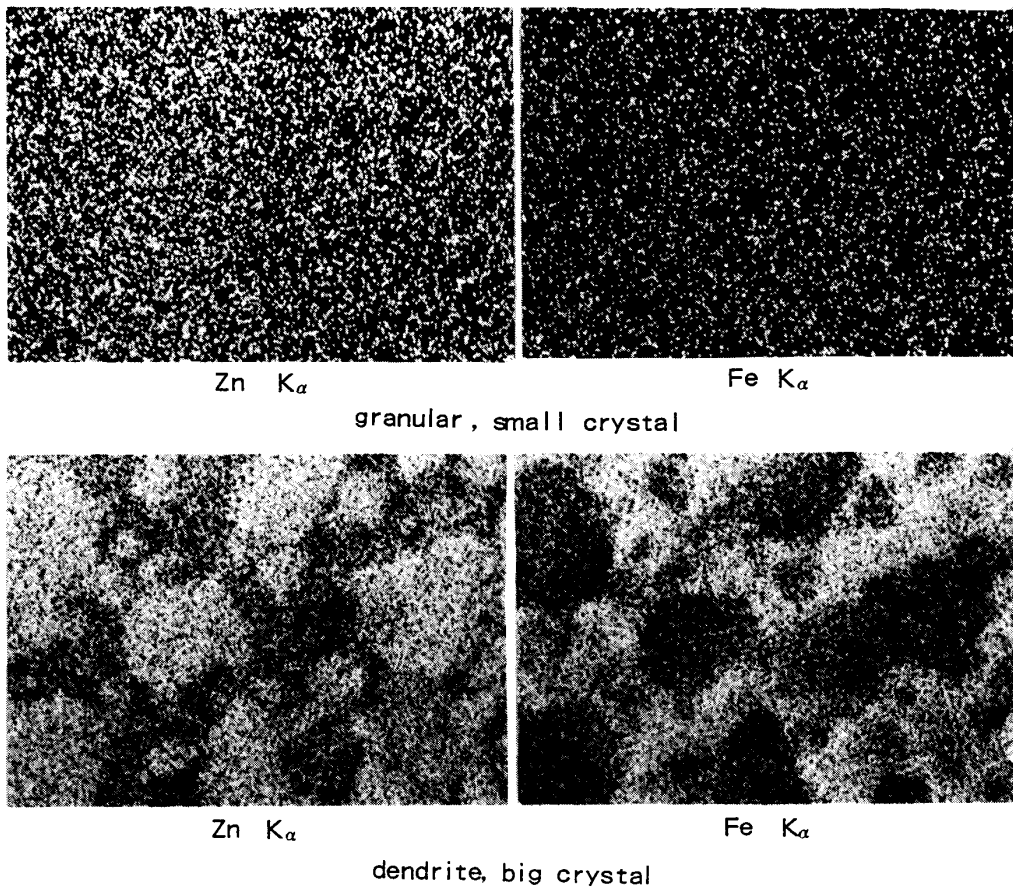


Photo. 1. Characteristic X-ray images of Zn-Fe (15) electrodeposit surfaces with various structures.

Table 1. Paint adhesion of electropainted specimens in alkali solution (5% NaOH, 10h).

Specimens	Area of exfoliated paint (%)
Zn plated	6.2
Zn (85)-Fe (15) "	4.4
Zn (85)-Ni (15) "	2.5

Table 2. Corrosion of cathodically polarized painted specimens in 5% NaCl solution.

($E = -1600\text{mV vs Ag/AgCl}$, 3h)

Specimens	Weight loss ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Zn plated	19.5
Zn (85)-Fe (15) "	9.5
Zn (85)-Ni (15) "	8.0

生成物が均一に生じるため塗膜密着性が良好となる。これに対して、結晶粒がデンドライト状で粗大である場合には、偏析した Zn の選択的な溶解が起こり、塗膜密着性が劣化するものと考えられる。

3.4 耐アルカリ性¹⁹⁾

クロスカットを施した電着塗装材を 5% NaOH 溶液に浸漬したのち塗膜密着性を調べた結果を Table 1 に示す。Zn-Fe めつき鋼板、Zn-Ni めつき鋼板塗装材の

耐アルカリ性は、Zn めつき鋼板よりも優れる。これは、SST における塗膜密着性の結果とよく対応する。一方、SST におけるクロスカット近傍の塗膜下をシミュレートするために、電着塗装材を 5% NaCl 中でカソード分極させることにより界面 pH を上昇させた場合の各めつき層の溶出量を調べた結果を Table 2 に示す。この場合も、Zn めつき鋼板に比較して、Zn-Fe、Zn-Ni めつき鋼板の方が耐食性が良好であり、SST、電着塗装材をアルカリ溶液に浸漬した場合における三者の塗膜密着性の結果とほぼ対応する結果が得られた。

以上の結果より、傷部近傍の塗膜下でカソード分極下で生じるアルカリ溶液に対する各めつき層の耐食性が、SST における塗膜密着性の良否に関与しているものと思われる。

4. 結 論

Zn めつき鋼板、Zn-Fe めつき鋼板、Zn-Ni めつき鋼板を用い、未塗装材と塗装材との SST における腐食挙動の相違、塗膜下腐食の支配要因について検討した結果、次のことが判明した。

(1) Zn-Fe めつき鋼板は、Zn めつき鋼板と耐赤錆性が同等であるが、Zn-Ni めつき鋼板は、2~3 倍の耐赤錆性を示す。

(2) Zn-Ni めつき鋼板では Zn めつき鋼板よりも Zn 腐食生成物 $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ が安定であり、これが未塗装材の耐食性が優れるひとつの要因となっていると思われる。Zn-Fe めつきでは、Zn 腐食生成物と未塗装材の耐食性との間に相関は認められなかった。

(3) Zn-Fe めつき鋼板の塗膜密着性は Zn めつき鋼板よりも優れ、めつき層中の Fe 比率の増大と共に良好となる。Zn-Ni めつき鋼板も Zn めつき鋼板より塗膜密着性が良好であり、Zn-Fe めつき鋼板とほぼ同等である。

(4) 塗膜密着性には、めつき層組成のみならず、めつき層の性状が大きく影響する。

(5) 結晶粒が粒状、微細な場合の方が、デンドライト状、粗大なものよりも塗膜密着性が良好である。

(6) クロスカット近傍の塗膜プリスター下の pH は 10~13 のアルカリ性を示す。

(7) 電着塗装材をアルカリ溶液に浸漬した場合及び、5% NaCl 中でカソード分極した場合の耐アルカリ性は、Zn めつき鋼板よりも、Zn-Fe、Zn-Ni めつき鋼板の方が優れる。これは、SST における三者の塗膜密着性とほぼ対応する。

(8) 各種めつき間、めつき層の性状による SST における塗膜密着性の差異は、クロスカット近傍の塗膜下で、カソード分極下で生じるアルカリ溶液に対するめつき層の耐食性の相違に起因しているものと考えられる。

終わりに、本研究遂行に当たり御指導いただいた九州大学工学部東 敬教授に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) W. FUNKE: Corrosion Control by Organic Coatings, ed. by H. LEIDHEISER, Jr. (1981), p. 97 [NACE]
- 2) R. W. Zu. RILLA: Corrosion Control by Coatings, ed. by H. LEIDHEISER, Jr. (1979), p. 243 [Science Press]
- 3) H. LEIDHEISER, Jr.: Corrosion, 39 (1983), p. 189
- 4) J. D. SCANTLEBURY, A. GUISEPPI-ELIE, D. A. EDEN and L. M. CALLOW: Corrosion, 39 (1983), p. 108
- 5) 増子 昇: 防食技術, 30 (1981), p. 699
- 6) 前田重義: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1388
- 7) H. TAKAHASHI, Y. SHIROGANE, K. MATSUDO, T. ADANIYA and M. OMURA: SAE Technical Paper (1980), p. 6
- 8) H. LEIDHEISER, Jr.: Corrosion, 38 (1982), p. 374
- 9) W. G. O'DRISCOLL and B. A. M. Sc.: JISI, 167 (1951), p. 353
- 10) H. OKADA, K. YAMAMOTO and I. ITO: Proc. International Congress on Metallic Corrosion (1972), p. 275
- 11) H. LEIDHEISER, Jr. and I. SUZUKI: J. Electrochem. Soc., 128 (1981), p. 242
- 12) 斉藤隆穂, 和気亮介, 岡 襄二, 北山 實: 製鉄研究 (1984) 315, p. 6
- 13) 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), S335
- 14) 島 芳延, 寺坂正二, 中岡一秀, 本間俊之: 鉄と鋼, 70 (1984), S1192
- 15) 本間俊之, 原 富啓, 安谷屋武志, 鷺山 勝, 登内 明, 渡辺 勉: 鉄と鋼, 69 (1983), S1120
- 16) 東 敬, 杉ノ原幸夫, 東 洋一: 西日本腐食防食, 3 (1966), p. 13
- 17) J. J. RITTER and J. KRUGER: Corrosion Control by Organic Coatings, ed. by H. LEIDHEISER, Jr. (1981), p. 28 [NACE]
- 18) M. POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (1966), p. 406 [Pergamon Press]
- 19) 三吉康彦, 吉田勝可, 生明忠雄, 金丸辰也, 門智: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 858