

© 1986 ISIJ

亜鉛系めつき鋼板の塗膜ブリストリング現象の検討

論文

西村 一実*・北山 實*²・三吉 康彦*³

Blistering Phenomena of Painted Zn Alloy Electroplated Steel Sheets

Kazumi NISHIMURA, Minoru KITAYAMA and Yasuhiko MIYOSHI

Synopsis :

Corrosion behavior of painted Zn-Fe and Zn electroplated steel sheets was investigated using the salt spray test (SST).

Corrosion resistance of electrophoretically coated Zn-Fe electroplated steel sheet was superior to that of Zn electroplated steel sheet. This was considered to be caused by the difference between their corrosion resistances against OH⁻ ions formed by cathodic reaction under the paint film. In the case of painted specimens with cross scribes, the corrosion resistance to the alkaline solution of Zn-Fe electroplated steel sheet was higher than that of Zn electroplated steel sheet. This result agreed with the result of SST. On the other hand, the corrosion resistance to alkaline solution of unpainted Zn-Fe electroplated steel sheet was not higher than that of Zn electroplated steel sheet. When cathodic current was applied in the same solution, Zn-Fe electroplated steel sheet showed a higher resistance. The resistance to blistering of Zn-Fe electroplated steel sheet was due to the corrosion resistance to alkali in the cathodically polarized state.

1. 緒 言

車体防錆用として、Znめつき鋼板、Zn-Feめつき鋼板、Zn-Niめつき鋼板などの電気Zn系めつき鋼板が開発されている。これらの鋼板の塗装耐食性については、幾つかの報告^{1)~5)}が見られるが、その耐食性向上の基礎的なメカニズムについてはいまだ不明な点が多い^{6)~14)}。筆者らは、既報¹⁵⁾¹⁶⁾において、めつき層の組成、並びに表面性状が塗膜密着性に大きな影響を与えることを明らかにし、塗膜密着性が良好となる原因として、塗膜下でアルカリ性環境となることによつて下地金属の腐食が進行することから、めつき層の耐アルカリ性を挙げた。

本研究は、この耐アルカリ性を中心として、これらZn系めつき鋼板の塗膜下腐食メカニズムの詳しい検討を行つた。クロスカットを施した電着塗装材を用いて、Salt-Spray Test (以下 SST と略す) により塗膜ブリストラーを発生させ、ブリストラー部の塗膜を剥離させ、塗膜下の腐食状態の観察、塗膜下 pH の測定を行つた。また、耐アルカリ性について、未塗装材、塗装材共に調べ、その腐食挙動の相違を明らかにした。さらに、アル

カリ溶液中でのめつき層の分極挙動などにより、SSTにおける塗膜密着性とカソード分極された状態でのめつき層の耐アルカリ性との相関を見いだした。

2. 実験方法

2.1 供試材

電気Znめつき鋼板 (20 g/m²)、電気Zn-Feめつき鋼板 (Fe 比率 15% 及び 30%、20 g/m²) を使用した。めつき浴としては浴温 60°C の硫酸酸性浴を用いた。循環セルにより、流速 80 m/min、電流密度 80 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 の試料を耐食性試験用の供試材とした。

2.2 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, BT-3030 日本パーカライジング製) を施した。処理時間は 120 s とし、皮膜重量は約 2.5 g/m² とした。続いて、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 μm を施し、試料の裏面及び端部を絶縁テープでシールしたものにクロスカットを施し、塗装耐食性用の試料とした。

昭和 58 年 10 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., Nippon Steel Corp. 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.)

2.3 耐食性試験

塩水噴霧試験 (35°C) (SST) を行い、塗膜密着性の判定は、クロスカット部からの塗膜の最大ブリスト幅の測定により行い、経時変化 (4 週まで) を測定した。

2.4 塗膜ブリスト下の腐食状態の解析

塗膜ブリスト部の塗膜を機械的に剥離させ、ブリスト内部の溶液を水洗乾燥したのち、腐食状態及び表面に残存する元素の分布状態を走査型電子顕微鏡付エネルギー分散型 X 線分析装置 (SEM-EDX) で調査した。

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 1mm, マイクロエレクトロード社製) を用いて測定した。直径 1mm 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 耐アルカリ性

めつき未塗装材及び塗装材の耐アルカリ性を pH 8~15, 温度 25°C の NaOH 溶液への浸漬試験により調べた。未塗装材については、裏面及び端部の影響を避けるため Fig. 1 のような、めつき層の部分のみがアルカリ溶液に接触するセルを作製した。未塗装材は、アルカリ溶液浸漬後のめつき層の溶解量から耐アルカリ性を評価した。電着塗装材は、クロスカットを施し、アルカリ溶液に 10h 浸漬した。直ちに水洗、常温乾燥後、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 カソード分極曲線の測定

めつき層の 5% アルカリ溶液中 (25°C) での腐食挙動を電位走査法による分極曲線の測定により調べた。電位を浸漬電位から 50mV ずつ走査し、各電位における定常電流値を読み取った。照合電極には銀-塩化銀電極を使用した。

2.8 カソード分極下での耐アルカリ性

めつき未塗装材を 5% NaOH 溶液中で、定電流電解

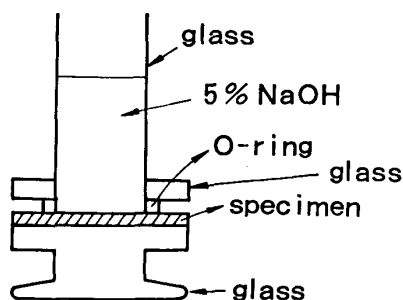


Fig. 1. A cell for measuring the corrosion resistance of unpainted specimen against alkaline solution.

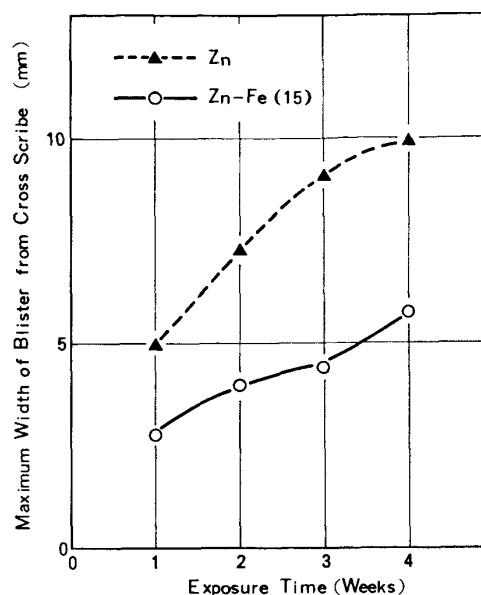


Fig. 2. Paint adhesion of Zn and Zn-Fe electroplated steel with 20 μm ED coat. (Salt Spray Test)

によりカソード分極させ、Zn の溶解量を原子吸光法により定量した。電流密度は 0.1~1 mA/cm² の範囲とした。

3. 結果及び考察

3.1 塗膜ブリストの経時変化

SST におけるクロスカット部の塗膜ブリスト幅の経時変化を Fig. 2 に示す。Zn めつき鋼板に比較して、Zn-Fe めつき鋼板の塗膜ブリストは成長速度が遅い。また、ブリスト外観も異なり、Zn めつき鋼板は、初期の小さなブリストが時間と共に大きなブリストへと成長していくのに対して、Zn-Fe めつき鋼板は、ひとつひとつのブリストは、あまり大きく成長せず、次々に新たに小さなブリストが発生してくる。このような、塗膜ブリスト成長のめつき鋼板の種類による差異は、前報¹⁰⁾で報告したような、めつき層中の Zn, Fe の分布、構造の相違により、塗膜下の腐食状態が異なることを示唆している。

3.2 塗膜ブリスト下の腐食状態

SST 一週におけるクロスカット近傍の塗膜ブリスト部の塗膜を剥離させ、ブリスト内部の溶液を水洗、乾燥したのち、表面に残存する元素を SEM-EDX で調べた。ブリスト部に存在する元素の線分析の結果を Fig. 3, 4 に示した。Zn めつき鋼板においては、ブリスト部に Zn の残存量が少なくなっており、めつき層の浸食が激しく、地鉄が一部露出している。これに対して、Zn-Fe めつき鋼板においては、Zn が残存しており

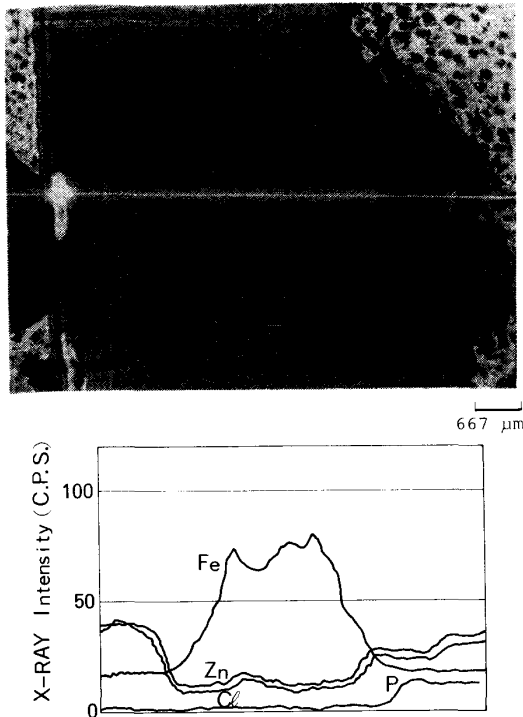


Fig. 3. Scanning electron micrograph and line analysis of corrosion product under blister measured with SEM-EDX. (Zn plated) (Salt Spray Test 1 week)

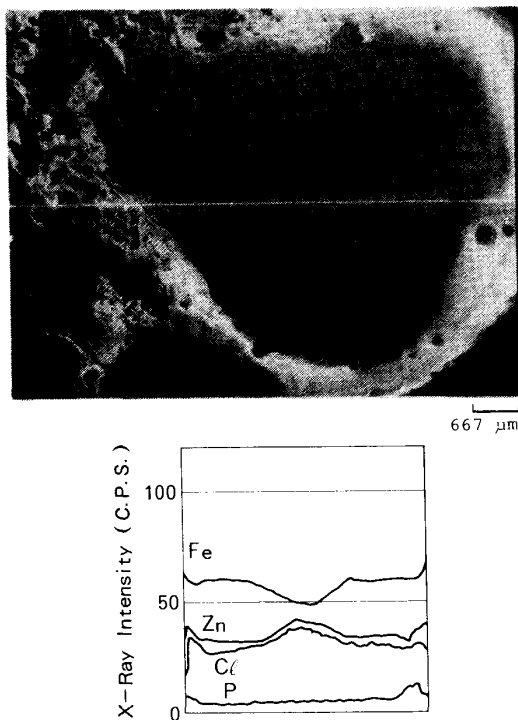


Fig. 4. Scanning electron micrograph and line analysis of corrosion product under blister measured with SEM-EDX. (Zn-Fe(15) plated) (Salt Spray Test 1 week)

地鉄は露出していない。また、両鋼板共に、Pの存在はほとんど認められないことから、化成皮膜は、腐食初期にすでに溶解したものと思われる。

塗膜に傷がある場合には、FUNKE⁶⁾も説明しているように、傷部がアノード、塗膜下のカソードとなるマクロセルが形成され、塗膜下にアルカリ溶液が生成する。塗膜下腐食により塗膜下に素地の溶出イオンが蓄積し、浸透圧で水が侵入し塗膜プリスターが発生する。塗膜下腐食状態の差異が、Znめつき鋼板とZn-Feめつき鋼板の塗膜プリスターの成長速度の差異を引き起こしたのと考えられる。

一方、SST一週における塗膜下のpHを測定した結果、Znめつき鋼板、Zn-Feめつき鋼板共に10~13の値を示し、塗膜下がアルカリ性で腐食が進行していることが確認できた。RITTER¹⁴⁾の調べた結果ともよく一致する。この塗膜下のpH測定を4週まで続けると、時間の経過と共に、アルカリ性(10~13)を示すプリスターと、酸性または中性(4~7)を示すプリスターが存在するようになる。この2種類のプリスターについては、塗膜下腐食の経時変化の相違が考えられるが、本報告では、アルカリ性を示すプリスターを中心として考え、めつき層の耐アルカリ性について調べた。

3.3 耐アルカリ性

クロスカットを施した電着塗装材をpHを種々変化させたNaOH溶液に浸漬したのち、テープ剥離を行った結果をFig. 5に示した。Zn-Feめつき鋼板は、Znめつき鋼板よりもアルカリ溶液中での塗膜密着性が良好である。また、化成処理の種類による差異はほとんど認められない。SSTにおけるプリスター下に化成皮膜が

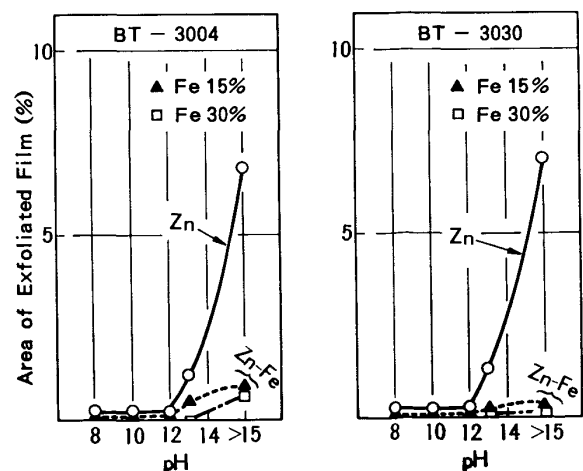


Fig. 5. Paint adhesion of Zn and Zn-Fe electroplated steel sheets with various phosphate film in the pH range of 8-15. (ED-coated and cross scribed)

残存していなかったことと考え合わせると、塗膜ブリスターにはめつき層の効果の方が大であると思われる。さらに、pH 12 以上で Zn-Fe めつき鋼板と Zn めつき鋼板両者に大きな差異が見られる。この pH 値は、SST における塗膜ブリスター部の pH 値とほぼ対応する。

従来より、SST における塗膜ブリスターの成長が、塗膜下で生じるアルカリ溶液への下地の溶解性と関連しているとする報告がある⁷⁾¹²⁾。本実験における塗装材の耐アルカリ性の結果からも、SST における塗膜密着性が、下地の耐アルカリ性と関連していることが予想される。

したがって、めつき未塗装材について、Fig. 1 に示したセルを用いて 5% NaOH 溶液中で浸漬試験を行った。5% NaOH 溶液を使用した理由は Fig. 5 の結果から塗装材のアルカリ浸漬による塗膜密着性において、Zn と Zn-Fe とで大きな差異が見られ、Zn の方が Zn-Fe より著しく劣るためである。浸漬時間に伴うめつき層の溶出量の変化を Fig. 6 に示した。未塗装材の場合、塗装材とは逆の傾向を示し、Zn-Fe めつき鋼板 (Fe 比率 15%) の方が Zn めつき鋼板よりも耐アルカリ性が劣ることが判明した。この原因を明らかにするために、同一溶液中での分極曲線を測定した。

3.4 分極曲線の測定

5% NaOH 溶液中での Zn-Fe めつき鋼板 (Fe 比率 15%) 及び Zn めつき鋼板未塗装材のアノード分極曲線、カソード分極曲線を Fig. 7 に示した。アルカリ溶液中への両鋼板の溶解反応は次式のように考えられる。

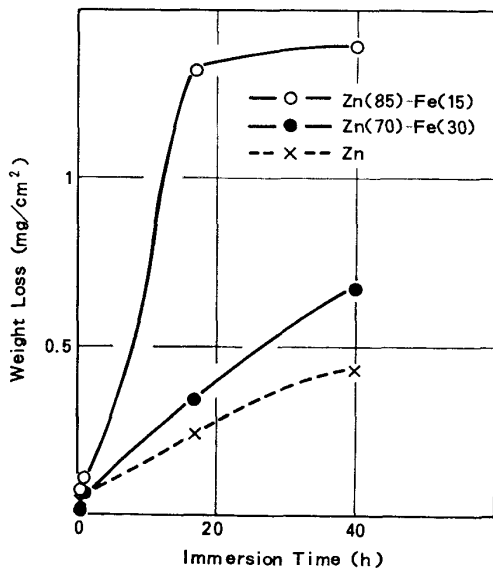


Fig. 6. Dissolution of unpainted Zn-Fe and Zn electroplated steel sheets in 5% NaOH.

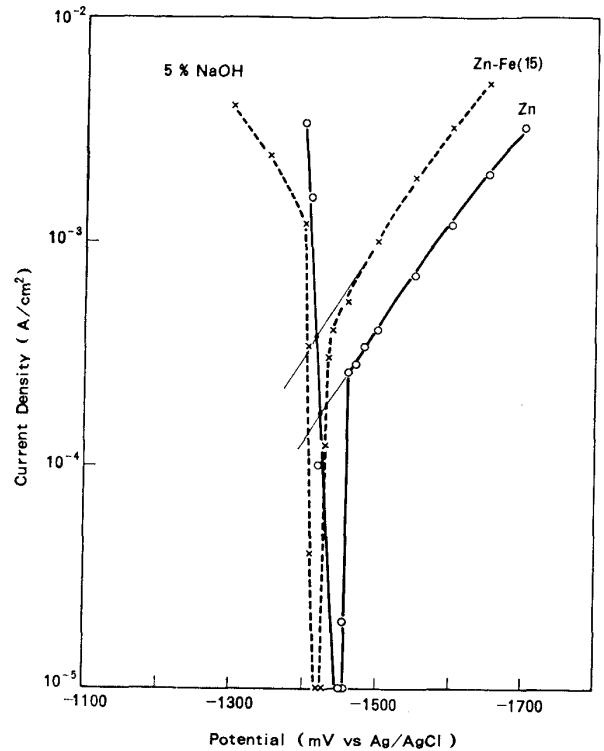
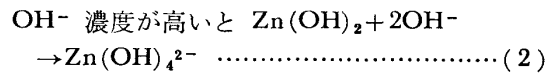
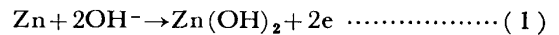
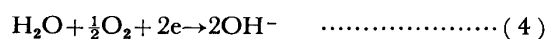
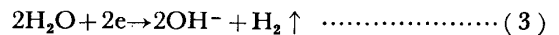


Fig. 7. Polarization curves for Zn and Zn-Fe electroplated steel sheets in alkaline solution.

アノード反応



カソード反応



アノード分極曲線の勾配は、Zn-Fe めつき鋼板と Zn めつき鋼板ではほぼ一致しており、電位の変化に伴って、アノード電流は、急激に増加する。これは、Zn-Fe めつき鋼板においては、めつき層中の Zn が(1)式にしたがつて優先的に溶解するためと思われる。

一方、Zn-Fe めつき鋼板のカソード分極曲線は -1450 mV より電位が卑になると、Zn めつき鋼板よりも約 80 mV 貴にずれる。両者共に H₂ ガス発生が見られ、直線の傾きはほぼ等しいこと及び、(3)式の平衡電位 (約 -1.502 V 銀-塩化銀電極基準) から考えても、カソード反応は主に(3)式にしたがつて進行するものと考えられる。Zn-Fe めつき層は、Zn めつき層と比較して水素過電圧が低い¹⁶⁾ことが、本分極曲線測定結果からも確認できた。永山ら¹⁷⁾の方法に従って求めた腐食電流密度は、Zn-Fe めつき鋼板では $i_{corr} = 3.7 \times 10^{-4}$ A/cm² であり、Zn めつき鋼板の $i_{corr} = 1.7 \times 10^{-4}$ A/cm² よりも大であった。Zn-Fe 未塗装材のアルカリ溶液への溶解量が Zn めつき鋼板よりも大きいことによく

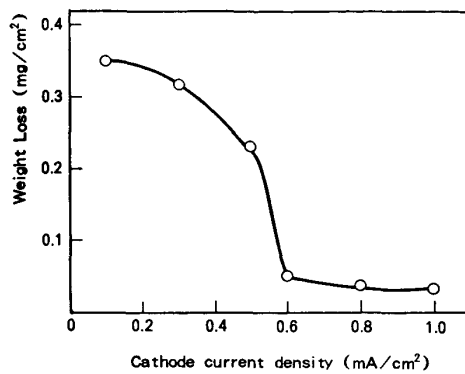


Fig. 8. Effect of cathode current density on the corrosion of unpainted Zn plated steel sheet in alkaline solution. (5% NaOH, 0.9 coulombs/cm²)

一致する。Zn-Feめつき鋼板は、Znめつき鋼板よりも水素過電圧が低いことが、両者の未塗装材の耐アルカリ性の差異を引き起こしたものと思われる。

3.5 カソード分極下での耐アルカリ性

未塗装材を単にアルカリ浸漬した際の耐アルカリ性は塗装材の場合とは一致しない。この結果から次のことが考えられる。プリスター内部のアルカリ溶液中では、ミクロセルが形成され、Znめつき層がアノードとなり溶出する。ただし、この溶解反応は、塗膜内の反応であるため、未塗装材とは異なり、カソード反応が抑制され、腐食電位は未塗装材の場合よりも卑になっているものと思われる。したがって、未塗装材に微小なカソード電流を流すことにより、カソード分極した場合のZnめつき鋼板とZn-Feめつき鋼板のアルカリ溶液中における腐食挙動を調べた。

まず、適正なカソード電流値を定めるために、電流密度を変化させ、アルカリ溶液(5% NaOH)中へのZnの溶解量を調べた。その結果をFig. 8に示す。電流密度が、0.6 mA/cm²未満では、Znの溶出が起こるが、0.6 mA/cm²を超えるとZnの溶出は起こりにくくなる。カソード電流密度が大きすぎると、陰極防食効果により、アノード反応が抑制され、めつき層が溶解しなくなるものと思われる。Fig. 7の分極曲線より求めたZnめつき鋼板の腐食電流値(0.17 mA/cm²)を考慮し、アノード反応も起こりうる適正なカソード電流値として0.5 mA/cm²を選択した。

Znめつき鋼板、Zn-Feめつき鋼板の未塗装材を5% NaOH中で0.5 mA/cm²でカソード電解した場合のめつき層の溶解量をTable 1に示した。微小なカソード電流を流すと、Zn-Feめつき鋼板のアルカリ溶液中での溶解量はZnめつき鋼板よりも少ないことが判明した。これは、塗装材の耐アルカリ性の結果及び、Fig. 2

Table 1. Corrosion of cathodically polarized unpainted specimens. (0.5 mA/cm² 30 min, 5% NaOH)

Specimens	Weight loss (mg/cm ²)
Zn plated	0.23
Zn (85) -Fe (15) //	0.13
Zn (70) -Fe (30) //	0.10

で示したSSTでの塗膜密着性の結果とよく対応し、塗膜プリスター内のアルカリ溶液に対するめつき層の溶解挙動が、未塗装材の単なるアルカリ浸漬における溶解挙動とは異なることが確認された。

以上の結果より、Zn系めつき鋼板のSSTにおけるアルカリプリスタリング現象には、塗膜下で、未塗装材よりも卑に分極された状態でのめつき層の耐アルカリ性が関与しているものと考えられる。

4. 結 論

Zn系めつき鋼板のSSTにおける塗膜密着性について塗膜プリスター下の腐食状態、pH、耐アルカリ性に着目しながら検討した結果、次のことが判明した。

1) Znめつき鋼板と比較するとZn-Feめつき鋼板ではSSTにおける塗膜プリスターの成長速度が遅い。前者は、ひとつのプリスターが時間と共に大きく成長するのに対して、後者は、小さなプリスターが次々に発生する。

2) SST初期における塗膜プリスターの腐食状態はZnめつき鋼板では、残存Znが少なく、一部Fe素地が露出しているのに対して、Zn-Feめつき鋼板では侵食が少ない。また両鋼板共にPはほとんど残存しないことから、化成皮膜はすでに溶解したものと思われる。

3) 塗膜下のpHは、SST初期においては、Znめつき鋼板、Zn-Feめつき鋼板共に10~13を呈する。時間の経過と共に、アルカリ性を呈するプリスターと、酸性もしくは中性を呈するプリスターの2種類が生じる。

4) 電着塗装材のアルカリ溶液中での塗膜密着性は、SSTにおける塗膜密着性の結果とよく対応する。

5) 未塗装材を単にアルカリ溶液に浸漬した場合のめつき層の耐アルカリ性は塗装材とは対応しない。

6) 未塗装材にアルカリ溶液中で微小なカソード電流を流すと、耐アルカリ性は塗装材とよく対応する。

7) Zn系めつき鋼板のSSTにおけるアルカリプリスタリング現象には、塗膜下で、未塗装材よりも卑に分極された状態でのめつき層の耐アルカリ性が関与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) 斉藤隆穂, 和気亮介, 岡 襄二, 北山 實: 製鉄研究 (1984) 315, p. 6
- 2) 北山 實, 斉藤隆穂, 渡辺 靖, 岡 襄二, 三吉康彦: 鉄と鋼, 65 (1982), p. 65
- 3) 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
- 4) 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
- 5) 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
- 6) W. FUNKE: Corrosion Control by Organic Coatings, ed. by H. LEIDHEISER, Jr. (1981), p. 97 [NACE]
- 7) R. W. ZURILLA: Corrosion Control by Coatings, ed. by H. LEIDHEISER, Jr. (1979), p. 243 [Science Press]
- 8) H. LEIDHEISER, Jr.: Corrosion, 39 (1983), p. 189
- 9) J. D. SCANTLEBURY, A. GUISEPPI-ELIE, D. A. EDEN and L. M. CALLOW: Corrosion, 39 (1983), p. 108
- 10) 増子 昇: 防食技術, 30 (1981), p. 699
- 11) 前田重義: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1388
- 12) H. TAKAHASHI, Y. SHIROGANE, K. MATSUDO, T. ADANIYA and M. OMURA: SAE Technical Paper (1980), p. 6
- 13) H. LEIDHEISER, Jr.: Corrosion, 38 (1982), p. 374
- 14) J. J. RITTER and J. KRUGER: Corrosion Control by Organic Coatings, ed. by H. LEIDHEISER, Jr. (1981), p. 28
- 15) 西村一実, 三吉康彦, 吉田勝可, 尾家義弘: 鉄と鋼, 69 (1983), S 334
- 16) M. STERN: J. Electrochem. Soc., 102 (1955), p. 609
- 17) 永山政一: 電気化学, 42 (1974), p. 382
- 18) 西村一実, 北山 實, 三吉康彦: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 101