

論文 Zn-Mn 合金めつき鋼板の耐食性と塗装性

浦川隆之*・鷺山 勝*・安谷屋武志*²・原 富啓*²

Corrosion Resistance and Paintability of Zn-Mn Alloy Plated Steel Sheets

Takayuki URAKAWA, Masaru SAGIYAMA, Takeshi ADANIYA and Tomihiro HARA

Synopsis :

Strong interest has been focussed on corrosion-resistant steel by automobile industries to protect auto bodies from corrosion.

To meet the requirements for corrosion-resistant steel, Zn-Mn alloy electroplated steel has been newly developed.

Zn-Mn alloys are electrodeposited on the steel sheet from a citric bath consisting of zinc sulfate, manganese sulfate and sodium citrate.

Corrosion resistance of steel plated with Zn-Mn alloy without painting increased prominently in the range above 20 wt% Mn content, and time to no red rust occurred on the steel plated with 20 g/m² Zn-Mn alloy up to 1 000 h, when Mn content in deposit was more than 40 wt% or more.

This behavior of corrosion resistance without painting are correlated with crystal structures of Zn-Mn alloy ; γ -Mn, manganese solid solution of tetragonal structure, enhances corrosion resistance without painting. The good corrosion resistance results from γ -Mn₂O₃, corrosion product of Mn, which acts as protective barrier.

Moreover, as steel plated with Zn-Mn alloy also affords good corrosion resistance after painting, wet adhesion of paint and anti-cratering property, it is possible to use this plated steel sheet for automotive body panels.

1. 緒 言

自動車用途での防錆鋼板として、従来より亜鉛めつきが使用されてきた。ところが、近年、自動車の耐食性向上に対する社会的要求が強くなつたために、亜鉛めつき鋼板などの防錆鋼板に対する需要が拡大するとともに、耐食性を中心とする、質的向上が要求されるようになった。

この要求にこたえるために、各種表面処理鋼板の研究開発が進められてきた。その結果、耐食性を向上させる方法としては、亜鉛と他金属との合金化が有効であり、めつき鋼板の製造法としては、母材の加工性を損なうことなく、均一なめつきが可能であり、片面めつきが容易な電気めつき法が有利であることが認識され、亜鉛-鉄¹⁾²⁾、亜鉛-ニッケル³⁾などの合金電気めつき鋼板が開発され、実用化されている。

著者らは、自動車用防錆鋼板として薄めつきで高耐食性の合金めつき鋼板を、電気めつき法によつて製造するという観点から、各種の合金めつき鋼板に関して検討を重ねた結果、優れた耐食性を有する、新しい表面処理鋼

板として、Zn-Mn 合金電気めつき鋼板を開発するに至つた。

Zn-Mn 合金めつき鋼板は、従来の表面処理鋼板と比較して、著しく優れた裸耐食性と、良好な塗装後耐食性、さらには、優れた塗装性を兼ね備えためつき鋼板である。

本報では、Zn-Mn 合金めつき鋼板に関して、これらの諸特性を示し、特性を支配する要因について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 めつき方法

板厚 0.8 mm の冷延鋼板 (SPCE 相当) を 69×185 mm の大きさに切断し、アルカリ電解脱脂、水洗、硫酸電解酸洗、水洗後にめつきを行つた。

めつきは、上記冷延鋼板をカソードとし、これと同一サイズの Pt めつき Ti アノードが、極間距離 20 mm で対向するめつきセル内を、めつき液が 1~3 m/s の速さで均一に流れる装置を用いて行つた。

めつき浴組成・めつき条件は下記のとおりであり、こ

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 10 月 14 日受付 (Received Oct. 14, 1985)

* 日本鋼管(株)中央研究所(現: 日本鋼管(株)中央研究所福山研究所) (Technical Research Center, Now Fukuyama Research Laboratories, Technical Research center, Nippon Kokan K.K., 1 Kokan-cho, Fukuyama 721)

*² 日本鋼管(株)中央研究所 (Technical Research Center, Nippon Kokan K.K.)

れらを調整することによつて、各種組成の合金をめつきした。なお、薬品は工業用を使用した。

めつき浴組成

硫酸亜鉛 (7 水塩) : 50~100 g/l

硫酸マンガン (1 水塩) : 40~90 ㏍

クエン酸ナトリウム : 180~300 ㏍

めつき条件

電流密度 : 10~40 A/dm², pH : 5~6, 浴温 : 50°C

耐食性などを調査する場合には、帯鋼を実生産ラインに準じたパイロットラインで連続的にめつきした鋼板も供試材とした。

2.2 りん酸塩処理、塗装方法

りん酸塩処理は、浸漬型処理液 (日本パーカラライジング社製, B_t 3030) を用いて行つた。

塗装は、エポキシ系カチオン電着塗装 (20 μm) 後、アミノアルキッド系塗料を中塗り (35 μm), 上塗り (35 μm) した。

2.3 めつき皮膜の評価

組成 : めつき皮膜を 10% 塩酸で溶解剥離し、剥離液中の Zn, Mn 量を原子吸光分析で定量した。

外観 : 走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した。

結晶構造 : X線回折 (Target : Cu) により同定した。

裸耐食性 : 塩水噴霧試験 (JIS Z 2371, 以後 SST と略す) により評価した。

腐食挙動 : 5% NaCl 溶液中での腐食電位, 分極曲線の測定を行つた。測定温度は 30°C とした。分極曲線の測定は電位走査法 (走査速度 : 1mV/s) により行つた。なお、照合電極は銀/塩化銀電極 ($E_0 = +0.219$ V at 30°C) を用いたので、本文中での電位はすべて、銀/塩化銀電極基準で示した。

2.4 塗装後耐食性の評価

耐ブリスター性は、電着塗装試験材の SST 後のクロスカット部最大ふくれ幅 (片側) で評価した。

また、耐ブリスター性と関連して、0.01 N NaOH 溶液中での、めつき皮膜の溶解性を調査した。溶解性は、試験片を一定時間アルカリ溶液中に浸漬し、液中に溶出した、Zn, Mn, Fe を原子吸光分析により定量して求めた。

耐穴あき性は、クロスカットを施した電着塗装試験材の複合サイクル試験⁴⁾ (CCT) 後の、最大侵食深さで評価した。

チップング後の耐食性として、電着塗装, 中塗り, 上塗りを施した試験材に、グラベロメーターでストーンチップングを行つた後に、SST を行つた結果を示した。

なお、比較材としては、電気亜鉛めつき鋼板 (EG と略す。以下同様), Mn めつき鋼板 (Mn), 合金化電気亜鉛めつき鋼板 (EGA), 溶融亜鉛めつき鋼板 (HDG), 亜鉛-ニッケル合金めつき鋼板 (Zn-Ni), 冷延鋼板 (CRS) を用いた。Mn めつき鋼板は、硫酸塩浴⁵⁾ から製造した。Zn-Ni 合金めつき鋼板も硫酸塩浴より製造し、Ni 含有率は 12 wt% である。

2.5 耐水密着性の評価

耐水密着性は、電着塗装, 中塗り, 上塗りを施した試験材を、40°C の脱イオン水に 240 h 浸漬し、引き上げ直後に、2 mm 角のごばん目を 100 個カットし、テーピングにより剥離したごばん目の数で評価した。

2.6 耐クレータリング性の評価

耐クレータリング性は、りん酸塩処理を施した試験材を、電圧を 220~300 V の範囲で変化させて電着塗装を行い、試験材中央部の 50 mmφ の円内に発生したクレーターの数で評価した。評価基準は下記のようにした。
◎ : 0, ○ : 1~5, △ : 6~20, X : 21~100, XX : > 100。なお、極間距離は 150 mm, 電極面積比は 1 : 1 とし、電着開始と同時に試験電圧を印加し、3 min 通電した。

3. 結果および考察

3.1 めつき皮膜の結晶構造と形態

Zn-Mn 合金めつきの外観は、合金組成によらず、均一な銀白色を示す。

Fig. 1 には、組成の異なる 3 種類の合金めつき皮膜の X線回折パターンを示した。いずれの合金も、hcp 相と Tetragonal 相の 2 相が共存しており、Mn 含有率が

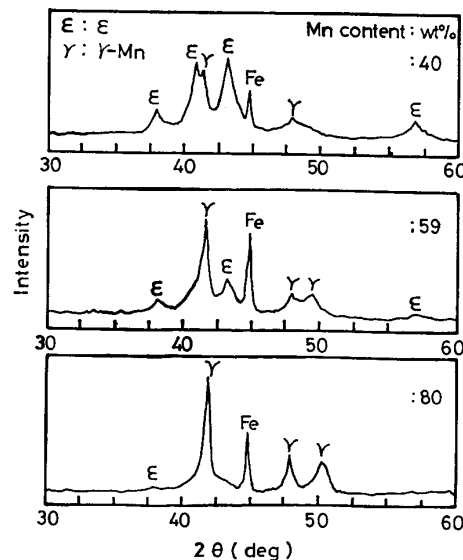


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of electrodeposited Zn-Mn Alloys. Target : Cu.

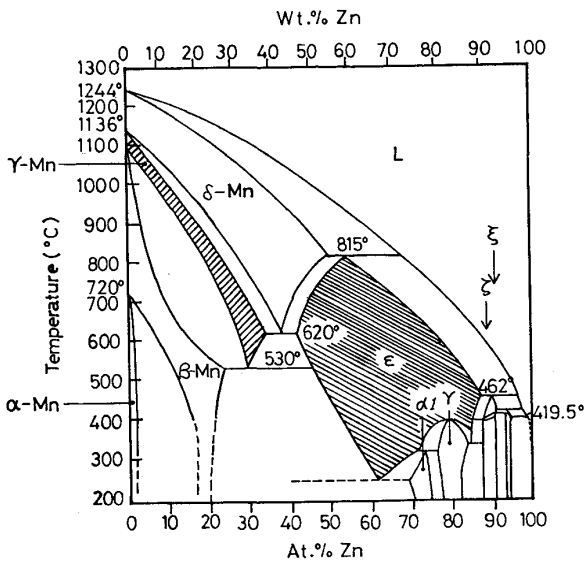


Fig. 2. Phase diagram of Zn-Mn system (Smithells Metals Reference Book⁷⁾).

低い場合には hcp 相の回折強度が強く、逆に、Mn 含有率が高い場合には、Tetragonal 相の回折強度が強い。

Tetragonal 相は、ASTM との照合により、 γ -Mn 相であることがわかった。hcp 相は、岡戸らの研究⁶⁾により ϵ 相であることが明らかになった。

Fig. 2 には、Zn-Mn 合金の平衡状態図⁷⁾を示した。 ϵ 相は Zn 側に、 γ -Mn 相は Mn 側に存在し、いずれも高温安定相であり、平衡状態では常温で存在しない相である。本合金系のように、高電流密度、高過電圧下の析出では、内部エネルギーが高くなり、常温では存在しない高温相が析出したと推定される。

次に、 ϵ 相と γ -Mn 相の存在割合を、それぞれの X 線回折強度 (ϵ 相は $d_{101}=2.10$, γ -Mn 相は $d_{101}=2.18$) 比として相対的に表し、合金組成との関係を Fig.

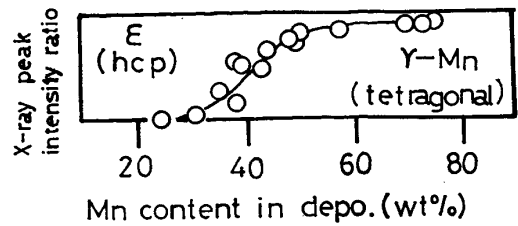


Fig. 3. Phase composition of electro-deposited Zn-Mn alloy.

3 に示した。Fig. 3 によれば、Mn 含有率が 20 wt% 未満では ϵ 相単相であり、20 wt% 以上では ϵ 相と γ -Mn 相との 2 相共存状態となる。Mn 含有率が 20wt% から 50 wt% の組成域では、合金中の Mn 含有率の増加と共に、 γ -Mn 相の存在割合が急激に増加し、50 wt% 以上では、 γ -Mn 相主体の結晶構造となる。

Photo. 1 には、Mn 含有率の異なる 3 種類のめつき皮膜の SEM 像を示した。Mn 含有率が 24 wt% と低い場合には、Fig. 3 に示したように ϵ 相主体であり、非常に微細な結晶が生成している。Mn 含有率が 70 wt% と高い場合には、 γ -Mn 相主体であり、粒状の結晶が重なり合った形態を示している。ただし、この粒状結晶は、一個の結晶ではなく、微結晶の集合体である。Mn 含有率が 42 wt% の場合には、 ϵ 相と γ -Mn 相の存在割合がほぼ同じであり、前二者の中間的形態を示し、結晶が粒状化しつつある。

3.2 裸耐食性と腐食挙動

裸耐食性と合金組成との関係を、Fig. 4 に示す。Zn-Mn 合金めつき鋼板の裸耐食性は、Mn 含有率 20 wt% 以上で亜鉛めつき鋼板よりも良好となり、Mn 含有率の増加と共に、50 wt% までは急激に向上する。50 wt% 以上では、裸耐食性の向上は緩慢になるが、安定して優

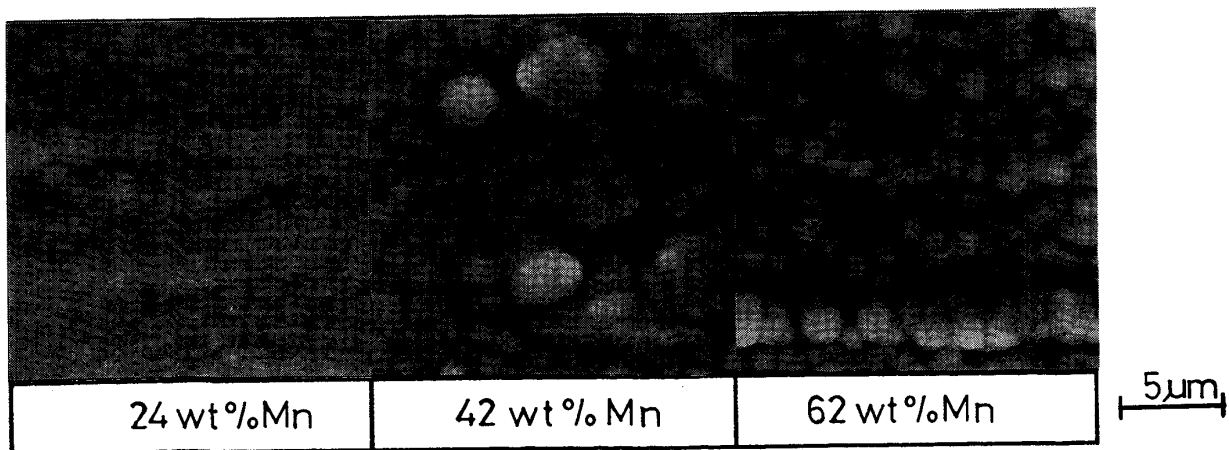


Photo. 1. SEM micrographs of electrodeposited Zn-Mn alloys.

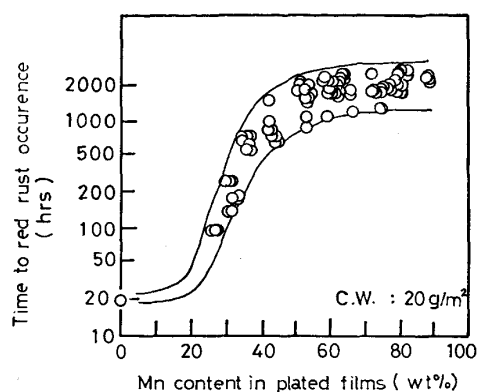


Fig. 4. Relation between Mn content and time to red rust occurrence in salt spray test.

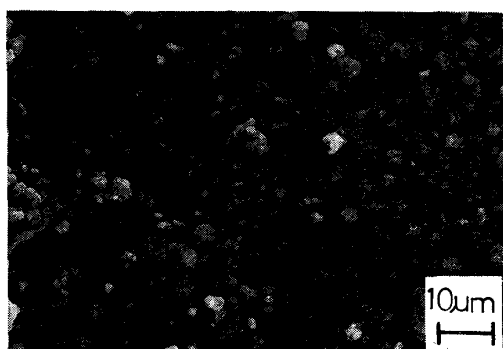


Photo. 2. SEM micrographs for corroded Zn-Mn alloy by salt spray test. (500 h) Mn content : 53 wt%.

れた性能を示す。これらの結果は、Fig. 3 に示した合金の結晶構造の変化と一致し、合金中の γ -Mn 相の存在割合の増加に伴って、裸耐食性が向上している。

次に、Zn-Mn 合金めつき鋼板が裸耐食性に優れる原因を明らかにするために、腐食挙動を調査した。まず、SST を 240 h 行つた後の腐食生成物を X線回折により同定した結果、 $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ と γ - Mn_2O_3 が認められたが、Mn 含有率が低い場合には、前者の回折強度が強く、逆に、Mn 含有率が高い場合には、後者の回折強度が強くなっていた。

$ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ は、亜鉛めつき鋼板の腐食生成物としても認められ、SST で腐食反応を抑制する効果はあまり期待できず、一方で、腐食生成物中の γ - Mn_2O_3 の回折強度比が高くなるに従って、裸耐食性も良好となることから、 γ - Mn_2O_3 が保護膜となつて、腐食反応を抑制していることが考えられる。実際に、腐食面は γ - Mn_2O_3 と思われる焦げ茶色の腐食生成物に覆われ、比較的平滑な外観を示す。

Photo. 2 には、SST 500 h 後の腐食面の SEM 像を示した。結晶粒が溶解した跡や、新たな腐食生成物の析

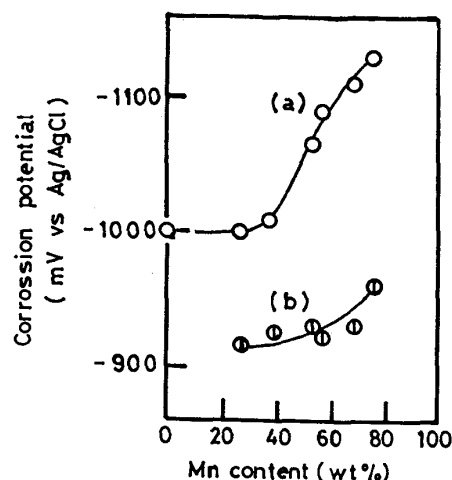


Fig. 5. Corrosion potential of Zn-Mn alloy plated steel sheets; (a) : as plated (b) : after SST (96 h).

出が認められるが、めつき結晶粒が腐食前の形で残留しており、亜鉛めつきのように荒れた腐食面ではなく、比較的平滑な腐食面を示している。

ところで、一般に、安定な酸化膜が表面に生成すると、腐食電位が貴に移行することが知られている。また、鋼板の防食めつきとしては、亜鉛めつきに代表されるように、犠牲防食性を有することが要求される。従つて、安定な酸化膜の生成によつて、犠牲防食性を大きく減少させるか、あるいは、失うようなめつき皮膜は、鋼板の防食めつきとしては不適當である。

そこで、Zn-Mn 合金めつき鋼板の腐食電位が、SST によつて、どのように変化するか調査した。Fig. 5 には、SST 前 (a) と SST 96 h 後 (b) での腐食電位と合金組成との関係を示した。(a) での腐食電位は、Mn 含有率が 40 wt% までは、亜鉛めつきとほぼ同じ電位を示すが、40 wt% 以上では、Mn 含有率の増加と共に

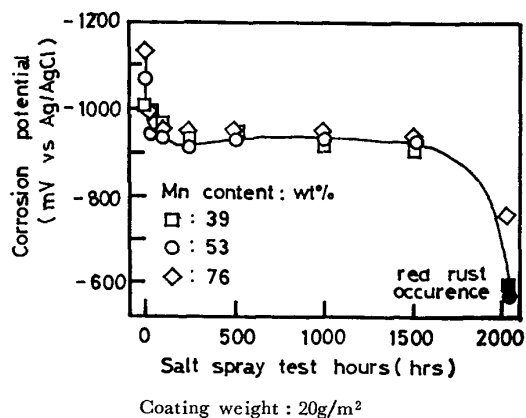
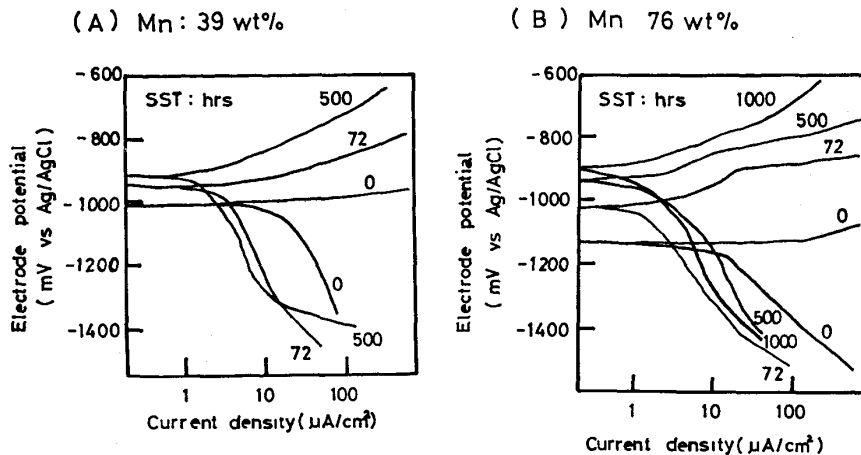


Fig. 6. Changes of corrosion potential determined in 5% NaCl solution after salt spray test.



Coating weight: 20 g/m²
 Fig. 7. Changes of polarization curves of Zn-Mn alloy plated steel sheets in 5% NaCl solution after SST.

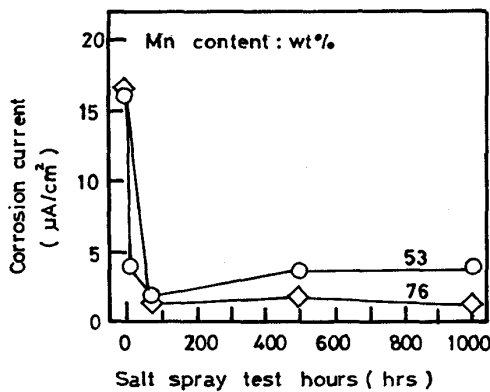


Fig. 8. Changes of corrosion current of Zn-Mn alloy plated steel sheets.

に、卑な電位側へ移行する。これは、Mn が Zn よりも卑な金属であるために（標準電極電位は、Zn: -982 mV, Mn: -1399 mV), Mn 含有率の増加と共に、腐食電位が Mn 側へ移行するためである。

腐食反応が進行すると、表面には γ - Mn_2O_3 が速やかに生成するために、腐食電位は急激に貴に移行し、SST 96 h 後には、 $-920 \sim -960$ mV になり、腐食前に比較して、約 $80 \sim 200$ mV 貴になる。しかし、冷延鋼板の腐食電位（5% NaCl 溶液中での実測値で -670 mV 程度）と比較して $250 \sim 290$ mV 卑であり、十分な犠牲防食性を有する。

さらに、長時間 SST を行つた場合の腐食電位の経時変化を Fig. 6 に示した。Zn-Mn 合金めつき鋼板の腐食電位は、SST 開始後は合金組成にあまり依存せず、 $-900 \sim -950$ mV で一定となり、この電位は、赤錆発生直前まで続き、Zn-Mn 合金めつきが長時間犠牲防食性を有することがわかる。

次に、5% NaCl 溶液中での分極曲線を測定することにより、Zn-Mn 合金めつきの腐食反応が、 γ - Mn_2O_3 の生成によつて、どのように変化するかを調査した。

Fig. 7 (A), (B) にはそれぞれ、Mn 含有率が 39, 76 wt% での結果を示したが、いずれも、SST 72 h 後には、SST 開始前に比較して、カソード分極が著しく大きくなると共に、腐食電位が貴に移行している。SST h が、500, 1000 h になると、腐食電位はさらに貴に移行し、アノード分極も多少大きくなるが、カソード分極はあまり変化しない。

次に、分極曲線の外挿によつて、腐食電流を測定した。結果を Fig. 8 に示した。Zn-Mn 合金めつき鋼板の腐食電流は、SST 開始前では大きく、SST 開始と共に急激に小さくなり、その後はほぼ一定の値を示す。

Fig. 7, 8 の結果から、Zn-Mn 合金めつきの SST での腐食挙動は、次のように推定される。すなわち、SST 開始前では、腐食生成物が存在しないために、腐食速度が大きい。ところが、SST 開始と共に、速やかに腐食生成物 γ - Mn_2O_3 が保護膜となつて表面を覆い、腐食速度を遅くする。カソード反応は、この保護膜を介して起こるようになるために、その皮膜抵抗により、カソード分極が大きくなる。一方、保護膜が表面を大部分覆うことによつて、アノード面積が減少し、アノード分極曲線が貴な方向へ移行するために、腐食電位が貴になり、腐食電流が減少する。これらの、アノード、カソード両反応の変化によつて、腐食速度が遅くなる。

3.3 塗装後耐食性

電着塗装材の耐ブリストア性を、SST で評価した。得られた結果を Fig. 9 に示した。Zn-Mn 合金めつき鋼板の耐ブリストア性は、合金組成によらず亜鉛めつき鋼板よりも良好であり、Mn 含有率が高くなるほど良好となる傾向を持つ。

この理由は明らかではないが、一般に、クロスカットを施した塗装材の SST での腐食では、カット部がアノードに、塗装部がカソードになると考えられる。カソード

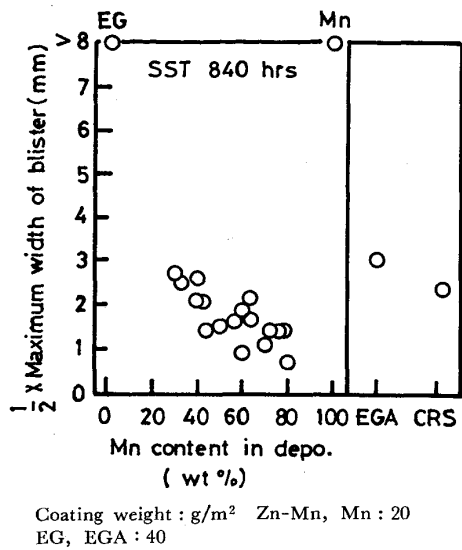


Fig. 9. Effect of Mn content on blistering resistance.

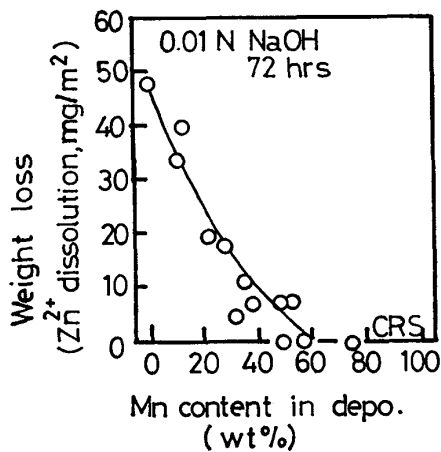


Fig. 10. Effect of Mn content on dissolution of electrodeposited Zn-Mn alloy.

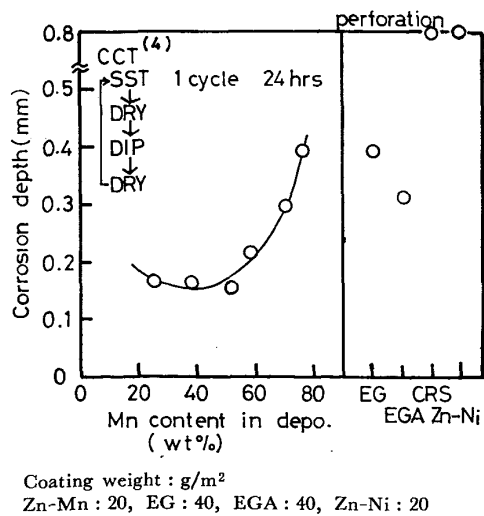


Fig. 11. Relation between Mn content and corrosion depth after 60 cycles.

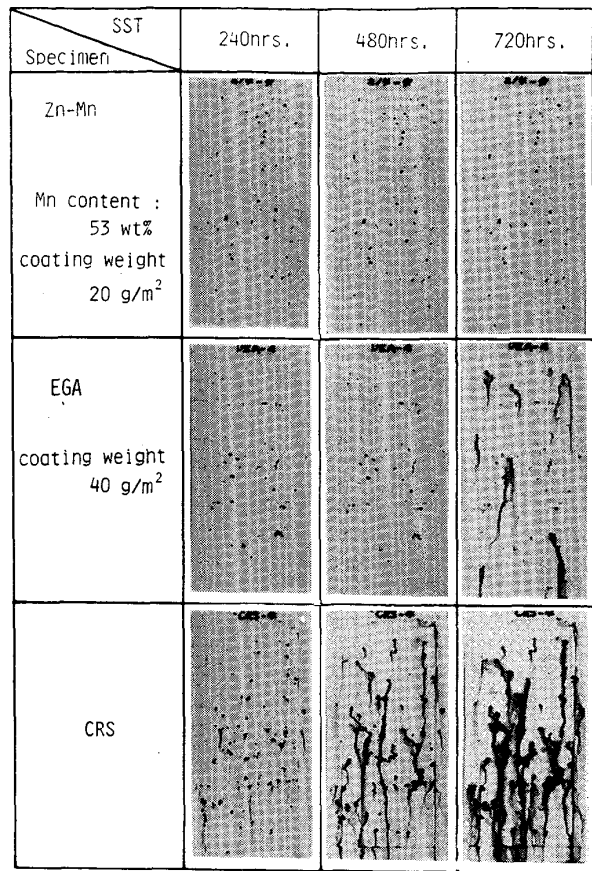


Photo. 3. Appearance of 3 coat painted panels chipped by Gravelometer after salt spray test.

部では、溶存酸素の還元で生じた OH⁻ により、アルカリ化が起こる。従つて、アルカリ液中で溶解しやすいめつき皮膜では、ブリストアが生成しやすいことが考えられる。Zn-Mn 合金めつきのアルカリ溶解性は、Fig. 10 に示すように、耐ブリストア性と相関が認められる。

次に、電着塗装材の耐穴あき性を、複合サイクル試験で評価した結果を Fig. 11 に示した。Zn-Mn 合金めつき鋼板の耐穴あき性は、めつき付着量が 20 g/m² の薄めつきであるにもかかわらず、Mn 含有率 20~80 wt% の広い組成域で良好であり、めつき付着量が 40 g/m² の亜鉛めつき鋼板、合金化亜鉛めつき鋼板と比較しても、耐穴あき性は優れている。なお、Mn 含有率が高くなると、耐穴あき性の低下が認められるが、この理由については、現在調査中である。

次に、ハードチップング後の耐食性を評価するために、電着塗装、中塗り、上塗りを施した試験片に、グラベロメーターでストーンチップングを行った後に、SST を行った。この時の外観写真を Photo. 3 に示した。冷延鋼板は、SST 240 h で傷部から赤錆が発生しており、SST h と共に、赤錆量が増加する。合金化亜鉛めつき

specimen					
	Zn-Mn	Zn-Mn	Zn-Mn	Zn-Mn	Zn-Mn
composition	Mn: 39 Zn: 61	Mn: 44 Zn: 56	Mn: 60 Zn: 40	Mn: 71 Zn: 29	Mn: 77 Zn: 23
C.W. (g/m ²)	20	20	20	20	20
specimen					
	EG	HDG	EGA	CRS	Mn
composition	Zn: 100	Zn: 100	Zn: 91 Fe: 9	—	Mn: 100
C W (g/m ²)	40	120	40	—	20

Photo. 4. Appearance of 3-coat painted panels after wet adhesion test.

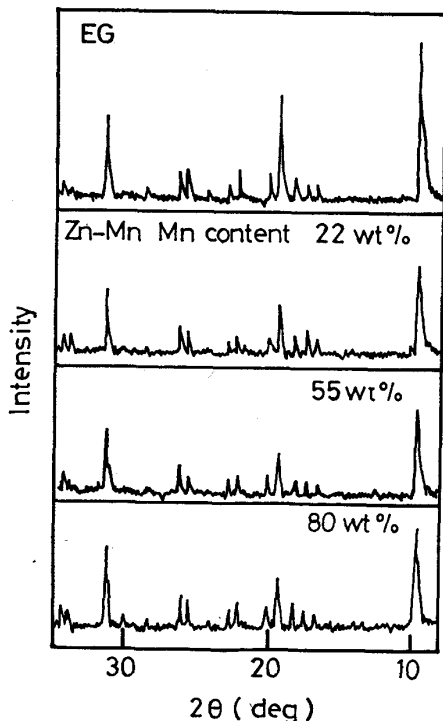


Fig. 12. X-ray diffraction of phosphate films.
Target : Cu, Phosphating : Bt 3030.

鋼板は、480 h で点状の赤錆が発生し、720 h では赤錆が大きく流れ出している。Zn-Mn 合金めつき鋼板では、720 h でも赤錆の発生は認められず、めつき皮膜に

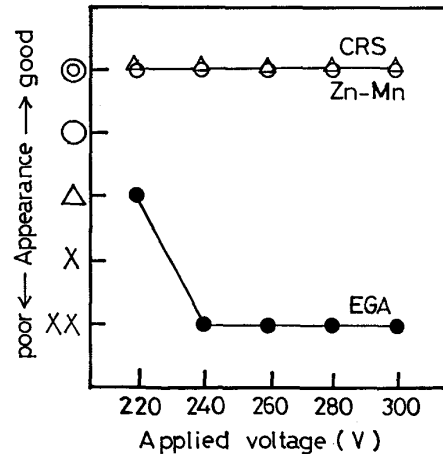


Fig. 13. Relation between applied voltage in cathodic electropainting and cratering occurrence.

よつて素地鋼板が確実に保護されていることがわかる。

3.4 耐水密着性

Photo. 4 には、耐水密着試験後の外観写真を示した。Zn-Mn 合金めつきでは、組成によらず塗膜剥離は認められない。Mn めつき鋼板は、めつき後速やかに酸化皮膜が厚く生成し、青色から黄色の外観を示す。このように、酸化膜が厚く生成しているためか、密着性に劣る傾向があり、他の腐食試験でも塗膜が剥離しやすい。

Fig. 12 には、電気亜鉛めつき鋼板と、組成の異なる

Zn-Mn 合金めつき鋼板上に生成した、りん酸塩皮膜の X線回折パターンを示したが、いずれも、Hopeite, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ の回折パターンを示す。従来、Hopeite が生成した場合には、耐水密着性が劣る⁸⁾といわれているが、Zn-Mn 合金めつき鋼板では、Hopeite が生成しているにもかかわらず、耐水密着性は良好である。

Zn-Mn 合金めつき鋼板が耐水密着性に優れる原因に関しては、詳細な検討を行つたので、次報で報告する。

3.5 耐クレタリング性

Zn-Mn 合金めつき鋼板に関して、電着電圧を変化させて、耐クレタリング性を調査した。

Fig. 13 に示したように、Zn-Mn 合金めつき鋼板では、試験を行つた合金組成域 (Mn 含有率 35~85wt%) でクレターの発生は認められず、良好な耐クレタリング性を有することがわかつた。

4. 結 言

自動車用途での、新しい高耐食性表面処理鋼板として、Zn-Mn 合金めつき鋼板を開発し、めつき皮膜の構造、耐食性、塗装性を調査した。その結果、以下のことが明らかになつた。

(1) Zn-Mn 合金めつきは、 ϵ 相と γ -Mn 相の 2 相が均一に混在した結晶構造を持ち、合金組成により、2 相の存在割合が変化する。

(2) Zn-Mn 合金めつき鋼板の裸耐食性は、Mn 含有率 20 wt% 以上で亜鉛めつき鋼板よりも良好となり、Mn 含有率が高くなるほど、良好となる。さらに、50 wt% 以上では安定して著しく優れた裸耐食性を示す。

(3) 裸耐食性の変化は、合金の結晶構造の変化と一致し、 γ -Mn 相の存在割合が増加するほど、裸耐食性は良好となる。

(4) Zn-Mn 合金めつき鋼板が裸耐食性に優れる理由は、腐食生成物である γ - Mn_2O_3 が保護皮膜となつて、腐食反応を抑制するためである。

(5) 耐プリスター性、耐穴あき性、耐チップ耐食性などの塗装後耐食性も良好である。

(6) Zn-Mn 合金めつき鋼板は、広い合金組成域で、優れた耐水密着性と耐クレタリング性を有する。

(7) 以上示したように、Zn-Mn 合金めつき鋼板は、自動車用途での要求特性の多くを満足する、新しい表面処理鋼板である。

文 献

- 1) 安谷屋武志, 本間俊之, 大久保豊, 渡辺 勉, 大村勝, 阿南達郎: 日本鋼管技報, 90(1981) 7, p. 41
- 2) 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
- 3) 保母芳彦, 長崎 啓, 栗本樹夫, 柳川欽也, 大石公志: 鉄と鋼, 69(1983), S 1113
- 4) 須賀 蓼: 腐食防食協会第 53 回腐食防食シンポジウム資料 (1984 年 2 月), p. 7
- 5) W. E. BRADT and H. H. OAKS: Trans. Electrochem. Soc., 71 (1937), p. 279
- 6) 岡戸昭佳, 土谷康夫, 福田安生: 鉄と鋼, 72 (1986), S 457
- 7) E. A. BRANDES: Smithells Metals Reference Book 6th. ed. (1983) [Butterworth & Co. Ltd.]
- 8) 小嶋隆司, 置田 宏, 松島安信: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 929