

## 論 文

自動車用亜鉛系めつき鋼板の外面錆腐食挙動  
に及ぼすめつき付着量の影響

迫田 章人\*・若野 茂\*・西原 實\*\*

Effect of Coating Weight on Cosmetic Corrosion Performance of  
Zn and Zn-alloy Electroplated Steel Sheets in Automotive Body

Akito SAKODA, Shigeru WAKANO and Minoru NISHIHARA

## Synopsis :

Cosmetic corrosion performance of Zn-Fe, Zn-Ni alloy and Zn electroplated steel sheets was evaluated by paint creepage behavior at the scratch where both of substrate steel and the plated layer were exposed to corrosive environment.

On the other hand, galvanic corrosion behavior of the plated layer at the scratch was investigated by electrochemical measurement.

Since the Zn plated layer corrodes under cathodic control ; that is, corrosion current density is proportional to the ratio of exposed area of substrate steel to that of the plated layer (C/A ratio), the decrease of the value by increasing the plated coating weight retards blister formation.

The Zn-Fe alloy plated layer corrodes by 'preferentially dissolution mechanism' when C/A ratio is rather high. In such a case, paint blister appears to be formed earlier.

The high corrosion resistance of Zn-Ni alloy layer is effective for retarding cosmetic corrosion. The only problem, the loss of cathodic protection' ability, may be occurred in the case of fairly high C/A ratio.

In this work, the new cyclic corrosion test that mainly consists of humidity test at room temperature was devised.

## 1. 緒 言

自動車外面における腐食は塗膜損傷部における塗膜剝離と素地鋼板の腐食による赤錆生成とによつて評価されるが、いずれに対しても抑制効果を有するめつき鋼板として高耐食性の亜鉛系合金めつき鋼板の適用が検討されている<sup>1)</sup>。

筆者らは、亜鉛-鉄あるいは亜鉛-ニッケル合金電気めつき鋼板の適用について検討し、自動車外面腐食の抑制には 20~30 g/m<sup>2</sup> 以上の比較的大きなめつき付着量を要することを示した<sup>2)</sup>。

本報においては、自動車外面腐食に及ぼすめつき付着量の影響について明らかにすべく、電気化学的手法を用いた基礎的検討を試みた。

## 2. 実験方法

## 2.1 供試材

3種の電気めつき鋼板を用いた。

(i) 亜鉛めつき鋼板

付着量 (C.W.) : 20, 45, 106 g/m<sup>2</sup>

(ii) 亜鉛-鉄合金めつき鋼板 (AEG)

鉄含有量 : 18 wt%, 付着量 : 18, 45 g/m<sup>2</sup>

(iii) 亜鉛-ニッケル合金めつき鋼板 (SZ)

ニッケル含有量 : 12 wt%, 付着量 : 20, 50 g/m<sup>2</sup>

いずれも Fig. 1 に示すように、塗装後、素地鋼板に達する損傷を形成し試料に供した。損傷の形成は上島製作所製クロスカットテスターに特殊形状に加工した OLFA® SKS-7 型刃を取り付け、一定荷重を負荷することによつて行つた。本法の採用により、従来より腐食試験法における重要な問題点の一つとされてきた塗膜損

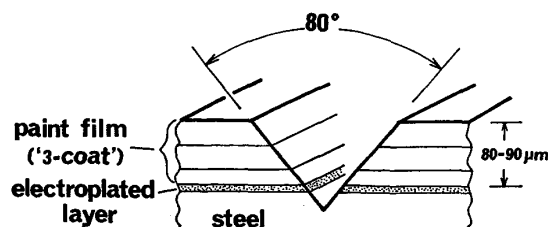


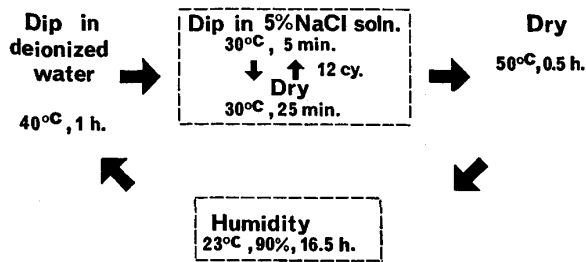
Fig. 1. Schematic illustration of specimens.

昭和 60 年 10 月 15 日受付 (Received Oct. 15, 1985)

\* 住友金属工業(株)中央技術研究所 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-3 Nishinagahondori Amagasaki 660)

\*\* 住友金属工業(株)中央技術研究所 工博 (Central Research Laboratories, Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

Table 1. Humidity scab test.



傷部の作成に再現性・均一性が保証された。

なお、各試料の損傷部断面を顕微鏡観察することにより、素地鋼板とめつき皮膜の面積比をカソード/アノード面積比 (Cathode/Anode ratio) として求めた。

## 2.2 腐食試験

自動車外表面腐食を評価するための促進試験法として、Table 1 に示すような湿潤試験を主とする複合サイクル試験 (Humidity Scab Test; HST) を用いた。本試験法の特徴として以下の点が挙げられる。

- (i) イオン交換水浸せきによる塗膜密着性の劣化促進<sup>3)</sup>。
- (ii) 塩水浸せきと乾燥の繰り返しによる腐食の促進並びに腐食生成物の堆積促進<sup>4)</sup>。
- (iii) 高温型湿潤試験による腐食の過剰促進を避けるため低温型湿潤試験の採用。

## 2.3 電気化学測定

塗膜損傷部においては、素地鋼板とめつき皮膜とが同時に腐食環境にさらされるため、めつき皮膜のガルバニック腐食が生じる。この腐食挙動を調べるために

- (i) 腐食電位 ( $E_{corr}$ ) の測定
- (ii) 分極抵抗 ( $R_p$ ) の測定

を行つた。分極抵抗は北斗電工製 HK 201 を用いてクロスタット法により測定した。なお、いずれの測定も 0.1 M NaCl 水溶液中 (30°C) において行つた。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 亜鉛めつき鋼板の腐食挙動

#### 3.1.1 塗膜損傷部の電気化学的挙動

めつき付着量の異なる亜鉛めつき鋼板に種々の深さの損傷を与えて、カソード/アノード面積比の異なる 5 種の試料を作製した。これらの腐食電位および分極抵抗の測定結果を Fig. 2 に示す。

腐食電位はカソード/アノード面積比の増大に伴い緩やかに貴方向に変化する。一方、分極抵抗の逆数とカソード/アノード面積比との間には直線的関係がみとめられ、腐食電流密度はカソード/アノード面積比に比例して増大することがわかる。従つて塗膜損傷部における亜

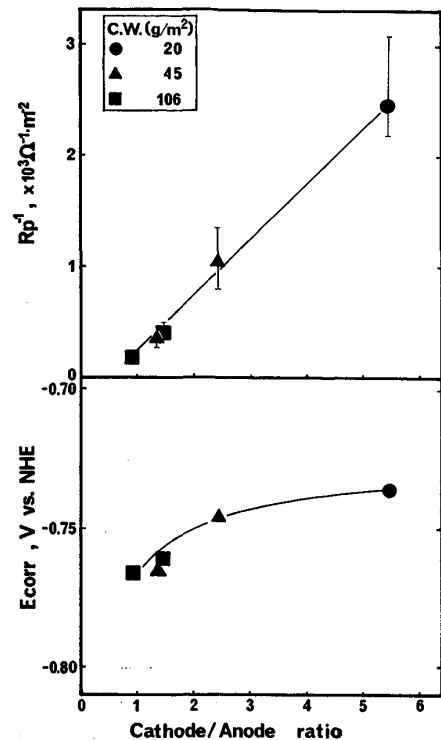


Fig. 2 Relationship between the Cathode/Anode ratio and corrosion behavior of the plated layer in the case of electrogalvanized steel sheet.

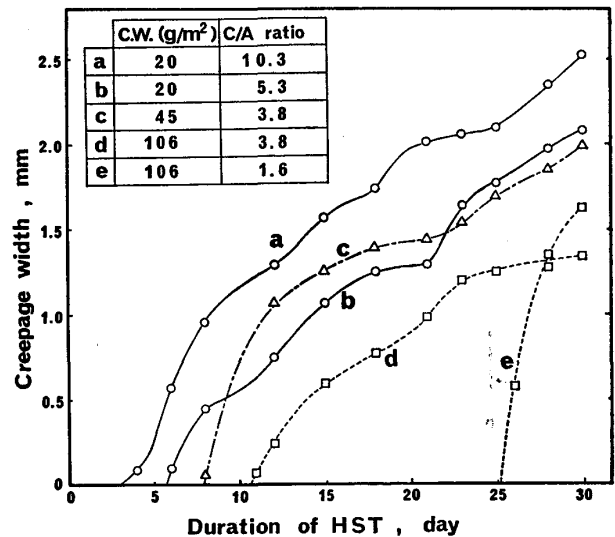


Fig. 3 Change of paint creepage width with corrosion test cycle.

鉛めつき皮膜の腐食は素地鋼板をカソードとするガルバニック腐食機構によつて生じており、いわゆるカソード支配型であることがわかる。

#### 3.1.2 塗膜損傷部における塗膜剝離挙動

塗膜剝離は亜鉛めつき層の腐食が損傷部を起点として塗膜下を横方向に進行することによつて生じる。

複合サイクル試験 (HST) による塗膜剝離幅 (最大値) の経時変化を Fig. 3 に示す。塗膜剝離の発生までに要

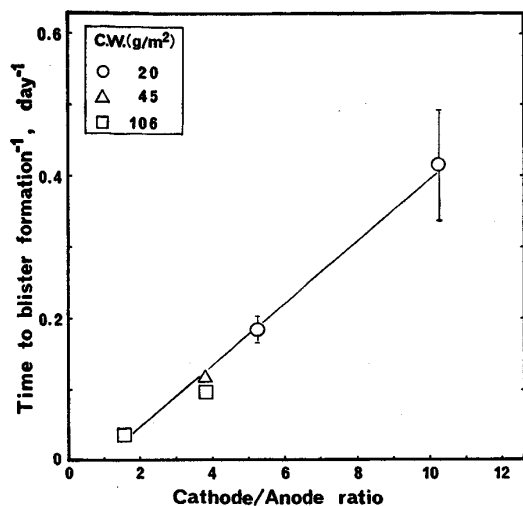


Fig. 4. Effect of the Cathode/Anode ratio on the time to blister formation in the case of electrogalvanized steel sheet.

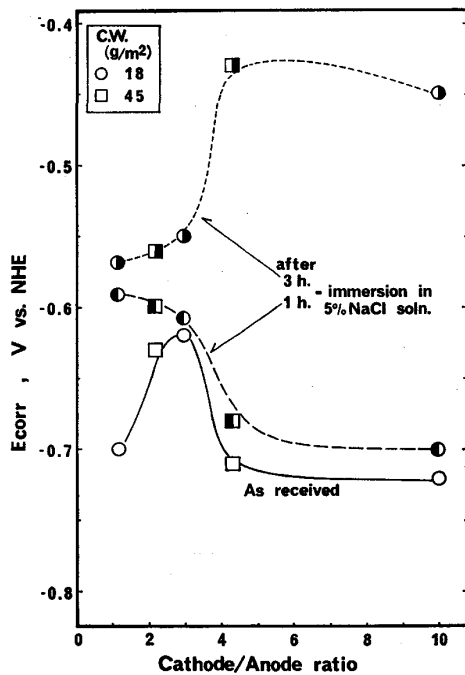


Fig. 5. Relationship between the Cathode/Anode ratio and corrosion potential in the case of Zn-Fe alloy electroplated steel sheet.

する時間は、塗膜損傷部におけるカソード/アノード面積比に反比例して短縮される (Fig. 4) が、剥離が生じた後の剥離幅増加挙動は、めつき付着量あるいはカソード/アノード面積比にほとんど依存しない。

### 3.1.3 めつき付着量と耐外面腐食性との関係

以上のことから、塗膜損傷部における腐食挙動に及ぼすめつき付着量の影響は、素地鋼板の損傷深さによって相対化されるが、めつき付着量の増大によるカソード/アノード面積比の減少がめつき皮膜の腐食電流密度を低

下させることにより塗膜剥離の発生を遅延させ得ることが明らかとなった。

## 3.2 亜鉛系合金めつき鋼板の腐食挙動

### 3.2.1 塗膜損傷部の電気化学的挙動

(1) 亜鉛-鉄合金めつき鋼板の塗膜損傷部における腐食電位とカソード/アノード面積比との関係を Fig. 5 (—○—) に示す。カソード/アノード面積比の増大に伴い腐食電位はいつたん貴な方向へ変化するが、更にカソード/アノード面積比が大きくなると逆に卑な方向へ変化する。

5%NaCl 水溶液中に所定時間浸せきした後測定すると、いずれの場合にも腐食の進行による腐食電位の貴方向への変化がみとめられる。カソード/アノード面積比の大きい場合には、3h 浸せき後においてこの電位の貴方向への変化が顕著であり、カソード/アノード面積比の小さい場合に比してより貴な腐食電位を示すようになる。

すなわち、カソード/アノード面積比の大きい損傷部においては、亜鉛-鉄合金めつきは初期に卑な電位における腐食が生じ、その後腐食の進行とともに腐食電位の急激な貴方向への変化の起こることが知見されたのである。

そこで、このような腐食挙動について詳細に検討するため、腐食電位と分極抵抗の逆数との関係を腐食の進行に応じて Fig. 6 に示した (めつき付着量: 20 g/m<sup>2</sup> の場合)。カソード/アノード面積比が大きい場合には、初期に卑な電位における激しい腐食の生じていることがわかる。これは、亜鉛-鉄合金めつき皮膜が優先溶出機構により脱亜鉛することを示すものと考えられる。一方、カソード/アノード面積比が比較的小さい場合には、分極

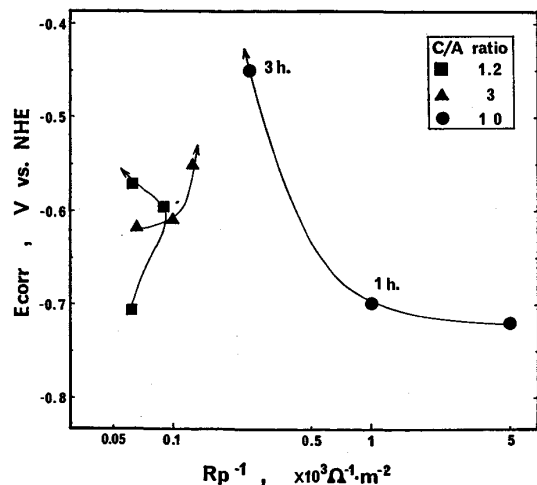


Fig. 6. Influence of the Cathode/Anode ratio on corrosion behavior of the Zn-Fe alloy plated layer.

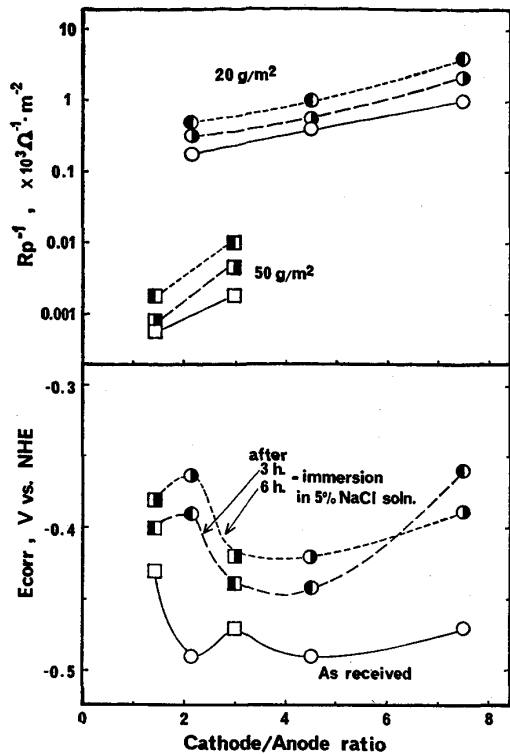


Fig. 7. Relationship between the Cathode/Anode ratio and corrosion behavior of the plated layer in the case of Zn-Ni alloy electroplated steel sheet.

抵抗は初期より高水準を維持し、腐食の進行に伴う腐食電位の変化も小さい。

このように、亜鉛-鉄合金めつきが塗膜損傷部におけるカソード/アノード面積比により相異なる腐食機構を示すことは非常に興味深い。カソード/アノード面積比が3ないしは4を境界として小さい場合には、アノード支配型の腐食が生じるが、一方、大きい場合にはカソード支配型の腐食が生じるものと考えられる。カソード支配型への移行は、合金化により活量が低下し腐食に対して不活性となった亜鉛がカソードによる強い酸化力に抗し切れず活性化される過程と理解できよう。

(2) 亜鉛-ニッケル合金めつき鋼板についても同様の実験を行い、種々のカソード/アノード面積比を有する塗膜損傷部の腐食電位および分極抵抗を測定した。その結果を Fig. 7 に示す。

亜鉛-ニッケル合金めつき皮膜の腐食挙動において特徴的な点は、耐食性がめつき付着量に強く依存し、付着量の増大により耐食性が向上することである。

このように耐食性の付着量依存性が生じる理由は現在のところ不明であるが、合金めつき皮膜の結晶構造と密接な関係にあるものと推定される。すなわち、合金めつきの腐食機構に関して腐食速度が結晶欠陥を利用した固相内拡散に律速されるとの考え方<sup>5)</sup>を適用すると、付着量の増大に伴って亜鉛-ニッケル合金めつき皮膜中の結

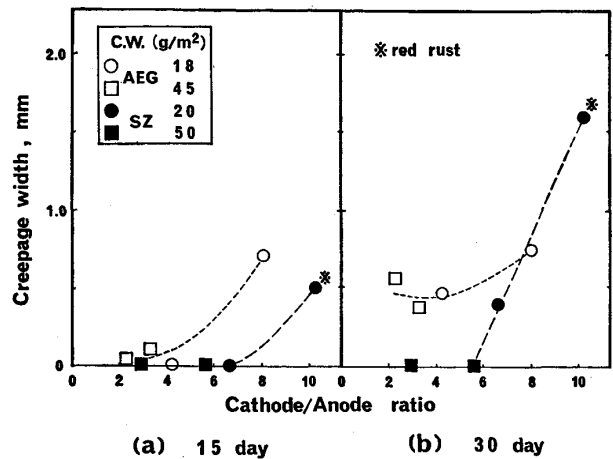


Fig. 8. Effect of the Cathode/Anode ratio on paint creepage width of alloy electroplated steel sheet.

晶欠陥密度が減少し、このことによりめつき皮膜断面における腐食電流密度が低下し高耐食性が発現するものと推定される。

一方、腐食電位の経時変化について見ると、付着量が  $20 \text{ g/m}^2$  の場合に腐食電位の貴方向への変化が速やかに生じている。亜鉛-ニッケル合金めつき皮膜と素地鋼板との間には、元来大きな腐食電位差は存在せず、従って、このような貴方向への電位変化は素地鋼板に対する犠牲防食能の喪失を招くことが懸念される。

### 3.2.2 塗膜損傷部における塗膜剥離挙動

亜鉛-鉄合金めつき鋼板 (AEG) および亜鉛-ニッケル合金めつき鋼板 (SZ) の塗膜損傷部において塗膜剥離挙動について調べた結果を Fig. 8 に示す。

合金めつき鋼板はいずれも亜鉛めつき鋼板に比してすぐれた耐食性を示すが、損傷部におけるカソード/アノード面積比が大きい場合に、①亜鉛-鉄合金めつき鋼板の塗膜剥離が比較的早期に生じること、また、②亜鉛-ニッケル合金めつき鋼板 ( $20 \text{ g/m}^2$ ) において赤錆の早期発生が見られることがわかる。これらのことは、前項で述べた電気化学測定結果と対応するもので、それぞれ、①亜鉛-鉄合金めつき皮膜の脱亜鉛腐食、②亜鉛-ニッケル合金めつき皮膜の犠牲防食能の喪失によるものと考えられる。

### 3.2.3 めつき付着量と耐外面腐食性との関係

亜鉛-ニッケル合金めつき鋼板の耐外面腐食性に及ぼすめつき付着量増大の効果は Fig. 8 においても明らかであり、付着量:  $50 \text{ g/m}^2$  の場合に極めてすぐれた耐食性を示す。  $20 \text{ g/m}^2$  の付着量では、めつき皮膜自体の耐食性が劣ること、更にカソード/アノード面積比の大きい損傷が形成されやすいことにより、外面腐食に対する

十分な抑制効果が得られない。

一方、亜鉛-鉄合金めつき鋼板においては、損傷部のカソード/アノード面積比の増大による脱亜鉛腐食を阻止することが塗膜剝離の抑制に有効である。付着量が小さい場合には、容易にカソード/アノード面積比が増大するため耐外面腐食性の改善効果が十分でないものと考えられ、従つて、めつき付着量の増大により耐外面腐食性の向上が達せられる。

#### 4. 結 言

亜鉛めつき、亜鉛-鉄合金めつきおよび亜鉛-ニッケル合金めつきの付着量と塗膜損傷部における耐食性との関係について調べた結果から以下のことが明らかとなった。

(1) 亜鉛めつき鋼板の塗膜損傷部における腐食挙動はカソード支配型であり、めつき付着量の増大によるカソード/アノード面積比の低下により腐食電流密度が減少する。このことにより塗膜剝離の発生を遅延させることが可能である。

(2) 亜鉛-鉄合金めつき鋼板は亜鉛めつき鋼板に比してすぐれた耐外面腐食性を示すが、カソード/アノード

面積比の増大によりかなり急激な脱亜鉛腐食が生じ塗膜剝離の早期発生に至る。

(3) 亜鉛-ニッケル合金めつき鋼板においては、付着量の増大によつてめつき皮膜自体の耐食性が向上する。20 g/m<sup>2</sup> の付着量ではすぐれた耐食性が発現せず、更にカソード/アノード面積比の大きい場合に素地鋼板に対する犠牲防食作用も減じてしまう。しかしながら、50 g/m<sup>2</sup> の場合には極めてすぐれた耐外面腐食性を示す。

(4) 以上のことから、自動車外面腐食に対しては亜鉛系合金を相当量付着させためつき鋼板の適用が望ましいものと考えられる。

#### 文 献

- 1) 保母芳彦, 栗本樹夫, 大石公志: 鉄と鋼, 71 (1985), S 1262
- 2) S. Wakano, A. SAKODA, M. NISHIHARA, T. KURIMOTO and Y. HOBOH: Proc. 1985 ASM International Conference on Surface Modifications and Coatings
- 3) 迫田章人, 若野 茂, 西原 實: 鉄と鋼, 71 (1985), S 434
- 4) 迫田章人, 若野 茂, 西原 實: 金属表面技術協会第 71 回講演大会・講演要旨集 (1985), p. 140
- 5) H. W. PICKERING and C. WAGNER: J. Electrochem. Soc., 114 (1967), p. 698