

# 自動車用 Zn 及び Zn 系合金めっき鋼板の塗膜下腐食挙動

林 公隆\*・伊藤陽一\*・加藤忠一\*<sup>2</sup>・三吉康彦\*<sup>3</sup>

## Under-film Corrosion Behavior of Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheets for Automobiles

Kimitaka HAYASHI, Yōichi ITŌ, Cyūichi KATŌ and Yasuhiko MIYOSHI

### Synopsis:

The behavior of under-film corrosion of zinc and zinc alloy coated steel sheets for automobiles in cyclic wet and dry environments was investigated by EPMA and X-ray diffraction.

It is recognized that a deteriorated corrosion intermediate of zinc and zinc alloy coatings due to attacking by chlorine ion was formed between a sound coating and corrosion products under paint → regardless of a variety of coatings.

On the other hand, the final corrosion products of coatings observed were  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ ,  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$ .

Therefore, it was considered that zinc in the coatings is transformed once into chloride and subsequently the chloride is transformed into  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ ,  $ZnO$ ,  $Zn(OH)_2$ .

As a result it was found that corrosion resistance of zinc and zinc alloy coated steel sheet was attributable to resistance to attacking by chlorine ion.

**Key words:** under-film corrosion; zinc and zinc alloy coatings; corrosion mechanism; deteriorating intermediate; chlorine ion.

## 1. 緒 言

自動車用鋼板の耐食性能については自動車メーカーによる耐外観錆5年-耐孔明き腐食10年(米国)の自主的目標が設定されており、特に冬期に岩塩などの凍結防止剤が多量に散布される寒冷地において自動車車体の耐食性は重要な課題である。

自動車車体の防錆対策として鋼板は冷延鋼板に代えてより耐食性のよい電気 Zn 系合金めっき鋼板や合金化熔融 Zn めっき鋼板が広く利用されており、更に最近では有機塗装鋼板の使用も増えつつあるのが現状である。

自動車車体の腐食の内、塗膜傷を起点とする外観腐食に関しては、従来 FUNKE ら<sup>1,2)</sup>の塗膜下腐食機構が通説とされていた。しかしながら、実車走行環境に相当する乾湿繰返し環境下での Zn 系めっき鋼板の塗膜下腐食について報告<sup>3,4)</sup>は少なく、いまだ不明な点が多い。

本報告では Zn 及び Zn 系合金めっき鋼板の塗膜下腐食先端での腐食挙動に着目し、めっき層の腐食特性について検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

電気めっき鋼板 ( $10 \sim 20/g \cdot m^{-2}$ )、電気 Zn-11% Ni 合金めっき鋼板 ( $20/g \cdot m^{-2}$ )、電気 Zn-15% Fe 合金めっき鋼板 ( $20 \sim 30/g \cdot m^{-2}$ ) にりん酸亜鉛系のディップ型化成処理 (PB-L3080M, 日本パーカラライジング製、ただし処理条件は  $40 \sim 46^\circ C$ , 120 s 浸漬, 皮膜重量約  $2.5/g \cdot m^{-2}$  である) または電解クロメート (Cr 換算で  $60/mg \cdot m^{-2}$ ) + エポキシ系クリアー塗装 ( $1 \mu m$  厚) を行った。

更に、電解クロメート + クリアー塗装されたサンプルには  $20 \mu m$  厚のエポキシ系カチオン電着塗装 (以下

平成元年 10 月 5 日受付 (Received Oct. 5, 1989)

\* 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)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)中央研究本部 工博 (Central R & D Bureau, Nippon Steel Corp.)

\*<sup>3</sup> 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.)

ED 塗装. パワートップ u-80, 日本ペイント製) を焼付け条件 180°C, 20 min で行い, また, りん酸亜鉛系化成処理後のサンプルには 90 μm 塗膜厚の 3 コートを行い, おおのこの上に市販のカッターナイフにより 70 mm 長のクロスカットを入れて供試材とした. ただし, 3 コートは ED 塗装 20 μm (同上), 中塗り塗装 35 μm (ルーガベーク KT×36 シーラホワイト, 関西ペイント製), 上塗り塗装 35 μm (ルーガベーク B531, 関西ペイント製) である.

2.2 腐食試験

実車走行時の乾湿繰返し環境をよく再現できると考えられる塩水散布大気暴露試験 (以下大気暴露試験. 5% NaCl soln. を 5 回/1 週間の散布, 相模原市内で期間 5 か月, 6 か月, 1 年, 2 年) 及び Table 1 に示すようなサイクル腐食試験 (以下 CCT) を用いた.

2.3 塗膜下腐食断面観察

所定期間試験後のサンプルのクロスカット部を切り出

し, 樹脂埋込みを行った後研磨しサンプル断面を光学顕微鏡を用いて観察した. 更に微細部を EPMA (X 線マイクロアナライザー) を用いて二次電子像 (SE Image) 観察及び元素の面分布分析, 線分析を行った.

2.4 めっき腐食生成物測定

塩水散布大気暴露試験及び CCT 後の塗膜下腐食生成物を回収し, X 線回折 (Cu target 45 kV, 150 mA) で成分の同定を行った.

3. 結果及び考察

3.1 腐食断面観察

5 か月間の大気暴露試験後の電気 Zn めっき鋼板 (20/g·m<sup>-2</sup>) 塗装 (ED 20 μm) 材の腐食先端近傍を光学顕微鏡を用いて断面観察を行った結果を Photo. 1 に示す. 腐食最先端部周辺を観察すると, 金属光沢を有する Zn めっき健全層と黒ずみのある脆いめっき腐食中間層が存在し, 塗膜ふくれは見られない. このことは中間層がアルカリプリスターのような塗膜ふくれを伴うカソード反応によって形成されためっき劣化層ではないことを示している. 一方, クロスカット傷近傍では地鉄の腐食層が存在し, 塗膜ふくれが観察された.

Photo. 2 に示す Zn-Fe (15%) 及び Zn-Ni (11%) めっき (20/g·m<sup>-2</sup>) 塗装材 (大気暴露試験 6 か月後) 腐食先端部の断面光学顕微鏡写真からも同様の知見が得られる.

めっき劣化挙動を詳細に調査するために, Photo. 1 の実線四角で囲んだめっき劣化先端部に相当する部位での元素分布分析を行った. Photo. 3 に Zn めっき鋼板塗

Table 1. Cyclic corrosion test.

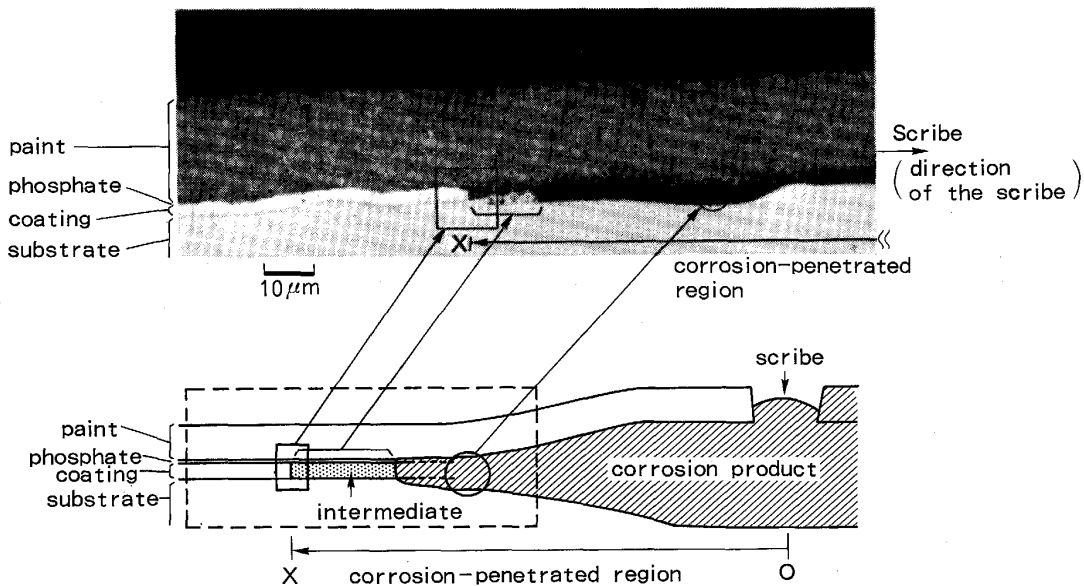
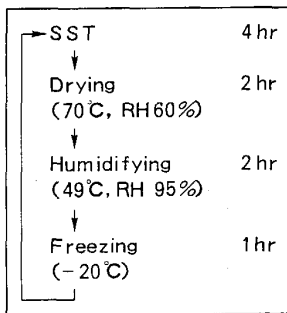


Photo. 1. Cross section of Zn coated steel sheet subjected to accelerated atmospheric exposure.

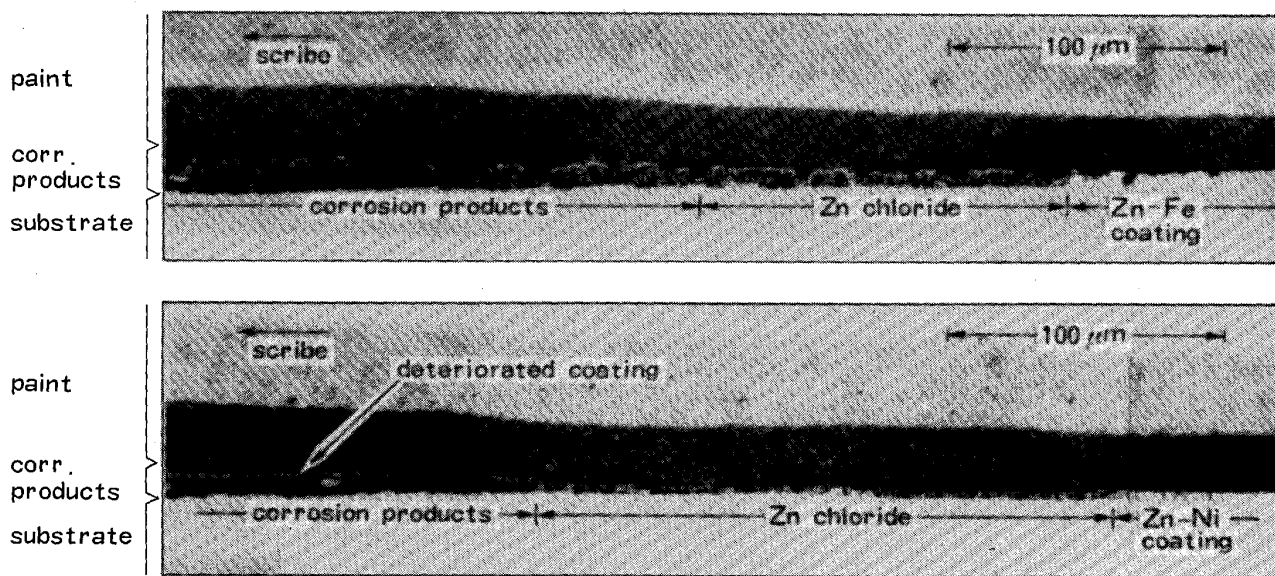


Photo. 2. Cross section of painted zinc alloy coated steel sheets in accelerated atmospheric exposure for 6 months.

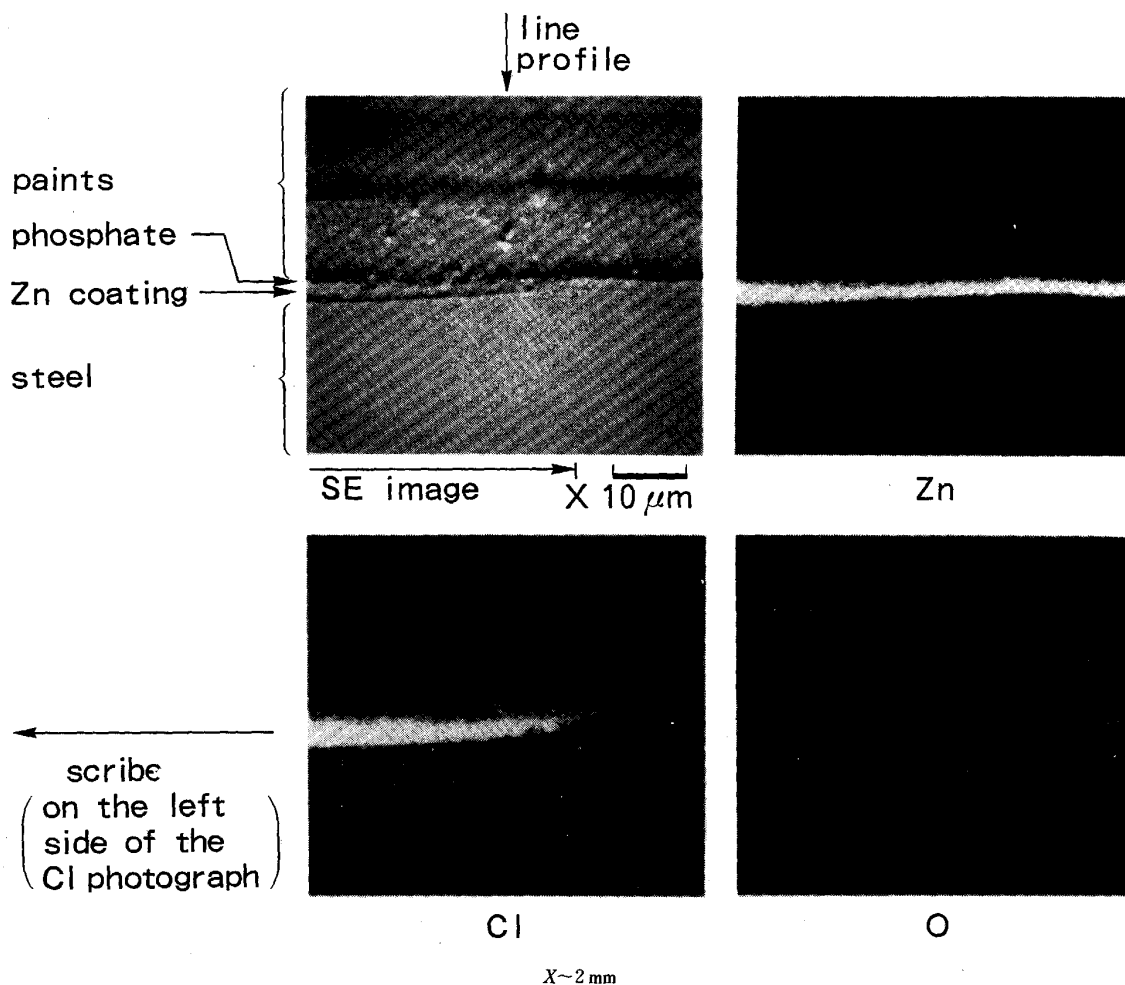


Photo. 3. EPMA analysis of painted Zn coated steel sheet exposed to accelerated atmospheric exposure test for 5 months.

装材の大気暴露試験5か月後のEPMA分析結果を示す。観察部位は腐食の最先端部であり、SE像にみられるめっき腐食中間層と面分析から得られたZn, Clの分布は重なっている。Clの分布状態からClの侵入経路はきず部から塩水散布により供給されたCl<sup>-</sup>イオンが塗膜下を通してめっき層に供給されているものと考えられる。同様な現象をOoiら<sup>3)</sup>, SHASTRYら<sup>4)</sup>, JOSSICら<sup>5)</sup>も報告しているが、統一的な解釈はなされていない。また、めっき腐食中間層近傍ではOのかすかな分布が見られ、地鉄上にはCl, Oがほとんど分布していないことからFeの腐食生成物は存在していないと思われる。

更に各元素分布の位置関係を明確にするために、Photo. 3の観察部位の中央で線分析を行った。結果をFig. 1に示す。めっきに相当するZnのピークとClのピークはほぼ重なっており、Photo. 3からの知見をほぼ支持する結果となっている。同様に、CCT 28サイクル(2週間)後のZnめっき鋼板塗装(電解クロメート+クリアー塗装+ED塗装)材の腐食最先端を面分析及び線分析した結果をPhoto. 4, Fig. 2に示す。大気暴露試験からの知見と同じようにCCTの場合にもZnとClの元素分布は重なっており、塩水噴霧過程で供給されたCl<sup>-</sup>イオンが、めっき層中へ侵入していくことを示すものである。

Photo. 5, Photo. 6にZn-Fe, Zn-Ni合金めっき鋼板塗装材の大気暴露試験後のEPMA断面観察結果を示す。双方とも、ZnとCl分布位置が重なっており、こ

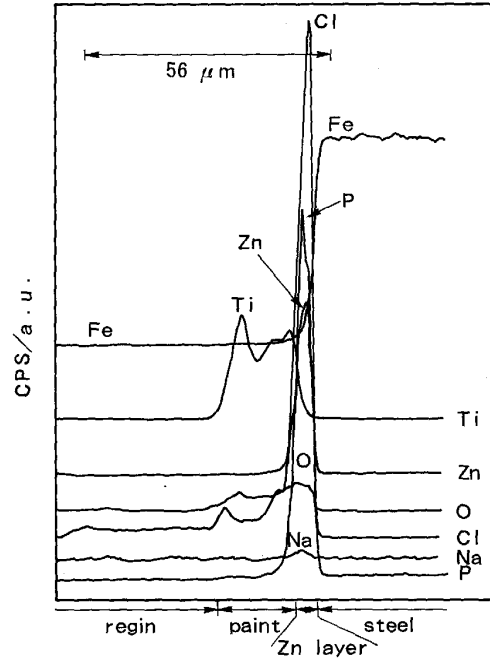
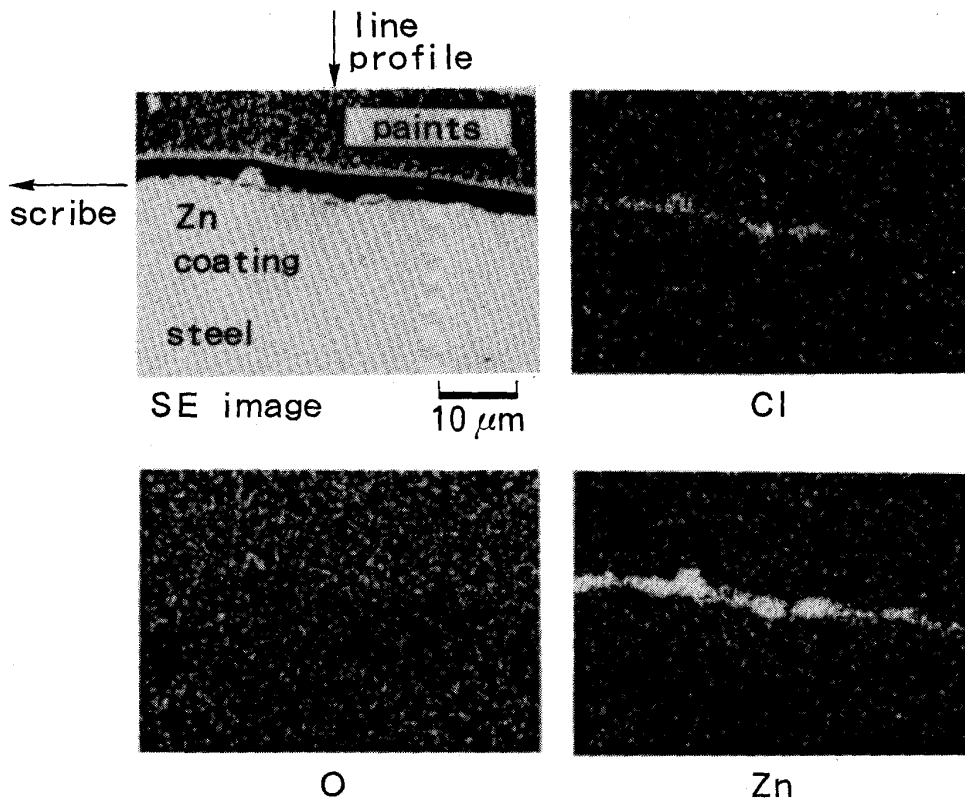
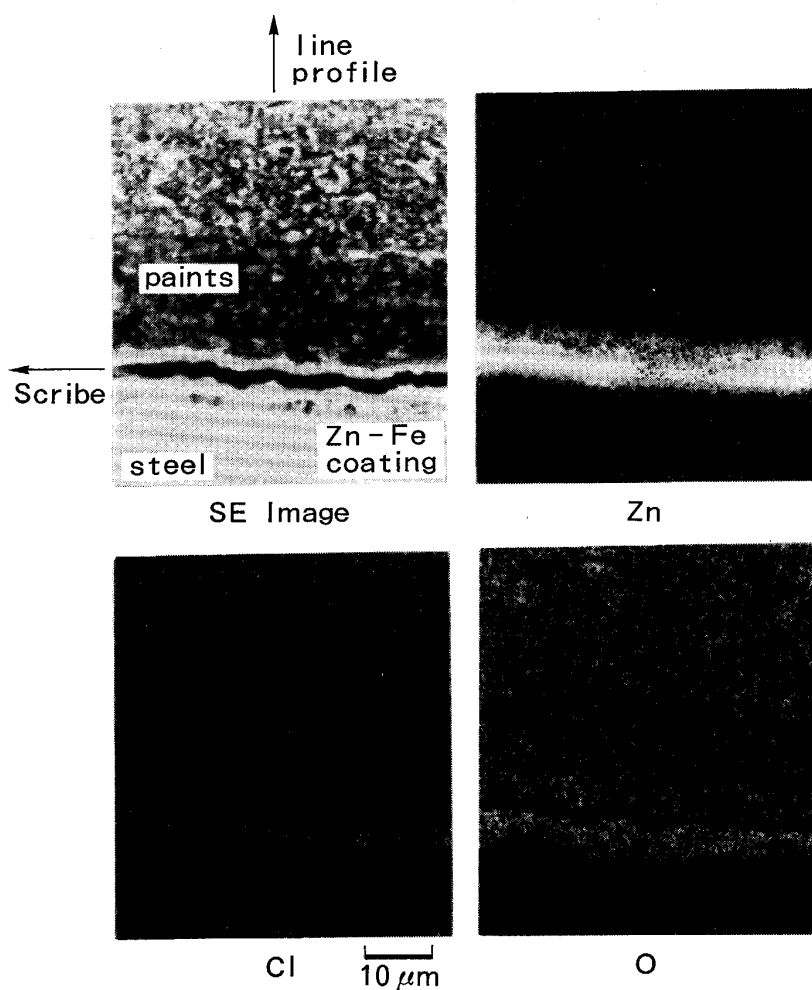


Fig. 1. EPMA line profile of painted Zn coated steel sheet after accelerated atmospheric exposure test for 5 months.



Zn 10/g·m<sup>-2</sup> | chromate | paints CCT 28 cycles X-10 mm

Photo. 4. SE image and X-ray map showing distribution of elements at leading edge of Cl distribution.



Zn-Fe alloy coating | zinc phosphate | 90 μm three coat paints, 1 year accelerated atmospheric exposure, X~4 mm  
 Photo. 5. SE image and X-ray maps showing distribution of elements.

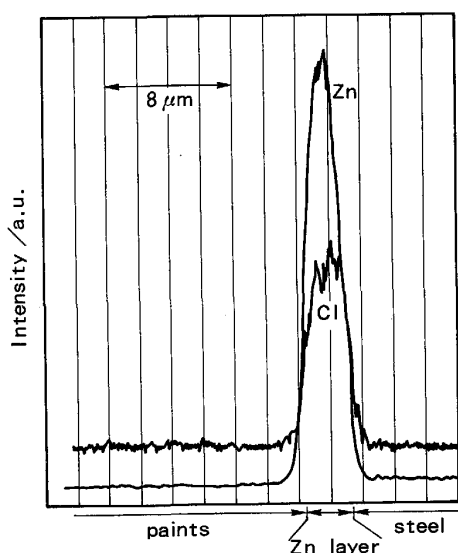


Fig. 2. EPMA line profile of painted Zn coated steel sheet after CCT.

のことはめっき層上への Cl 進入が起こっていることを示すものであり、Zn めっきの場合と同様な結果となっ

ている。更に Zn-Fe, Zn-Ni 合金めっき鋼板塗装材の CCT 後の観察結果を Photo. 7, Photo. 8 に示す。大気暴露試験の結果同様、めっき層中への Cl 進入を示唆するものである。

### 3.2 腐食機構

Photo. 3~4, Fig. 1~2 の比較及び Photo. 5~8 から、乾湿繰返し環境下における Zn めっき鋼板の塗膜下腐食の初期には塗膜傷部から塗膜下を通して水と共に進入してきた Cl<sup>-</sup> イオンがめっき層を侵食し Zn と化合してめっき腐食中間層を形成していると考えられる。

福田ら<sup>6)</sup>、羽木ら<sup>7)</sup>は、塩基性塩化亜鉛が NaCl 環境下で形成されることを示しており、本研究におけるめっき腐食中間層は ZnCl<sub>2</sub>·4Zn(OH)<sub>2</sub> または ZnCl<sub>2</sub> であると考えられる。

更にめっき層が Zn の塩化物を形成するためには腐食先端で Zn のアノード溶解と Zn<sup>2+</sup> イオンの塩素化が同時に起こっていることを示唆するものである。

井口ら<sup>8)</sup>はアルカリ中におけるめっき皮膜のアノード反応(活性アノード溶解)速度は Cl<sup>-</sup> イオン濃度の増

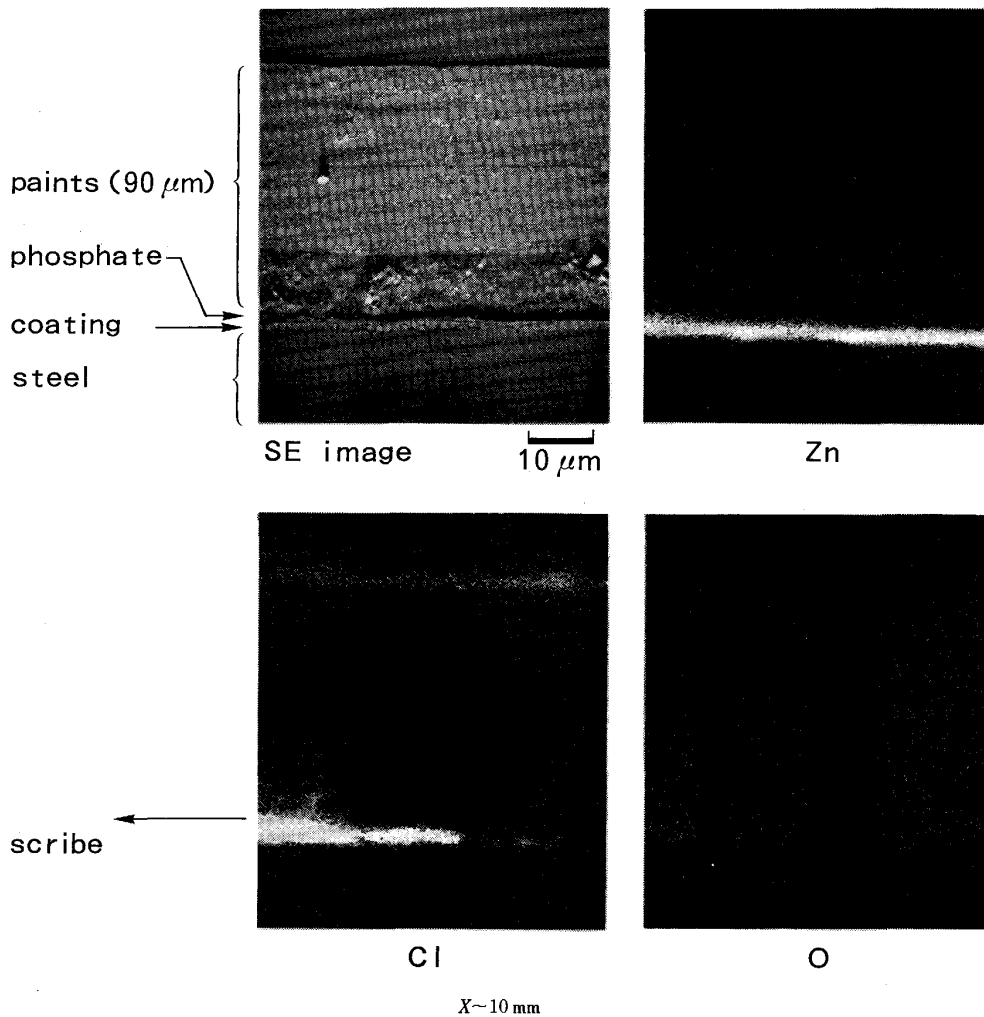


Photo. 6. EPMA analysis of painted Zn-Ni alloy coated steel sheet exposed to accelerated atmospheric test for 2 years.

Table 2. X value.

Sample	Test	X value (Cl penetration)	Photograph
Zn 20/g·m <sup>-2</sup>  zinc phosphate paints	AAT 5 months	≒ 2 mm	Photo. 3
Zn-Fe 30/g·m <sup>-2</sup>  zinc phosphate paints	AAT 1 year	≒ 4 mm	Photo. 5
Zn-Ni 20/g·m <sup>-2</sup>  zinc phosphate paints	AAT 2 years	≒10 mm	Photo. 6
Zn 10/g·m <sup>-2</sup>  chromate paints	CCT 28 cycles	≒10 mm	Photo. 4
Zn-Fe 20/g·m <sup>-2</sup>  chromate paints	CCT 28 cycles	≒10 mm	Photo. 7
Zn-Ni 20/g·m <sup>-2</sup>  chromate paints	CCT 84 cycles	≒30 mm	Photo. 8

AAT : Accelerated Atmospheric Exposure Test CCT : Cyclic Corrosion Test (2 cycles/day)

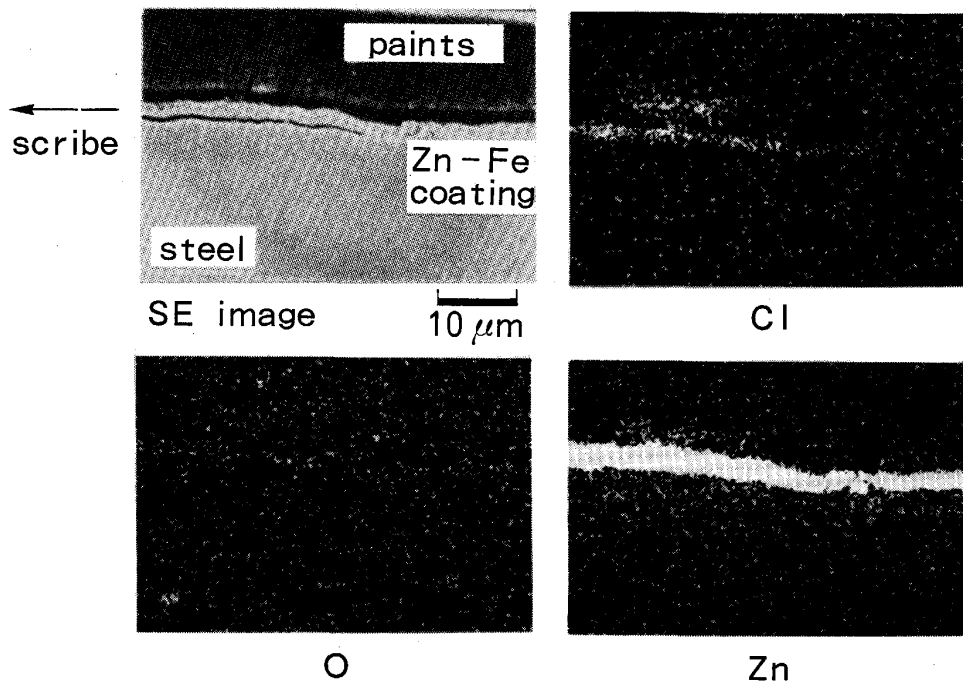
加で増大することを示した。また、一般的に Cl<sup>-</sup> 添加が腐食促進性に要因することは既知であることから、今後めっき中 Zn と Cl<sup>-</sup> イオンとの反応について速度論的關係を明確化することが Cl<sup>-</sup> イオンに対するめっきの耐侵食性能すなわちめっきの Cl<sup>-</sup> イオン侵食耐久性を解明する上で重要と考えられる。

他方、めっき中への Cl 進入速度を塗膜傷部から Cl の存在する腐食最先端までの距離 (X 値) で表し、各サンプル、腐食条件ごとに整理すると Table 2 で示され

る。サンプルのめっき種と付着量及び化成皮膜の違いはあるものの CCT は大気暴露試験と比較して、Cl<sup>-</sup> イオン進入速度が大きく、このためめっき腐食の促進性を有するものと考えられる。また、この傾向は常に再現性が見られ普遍的である。

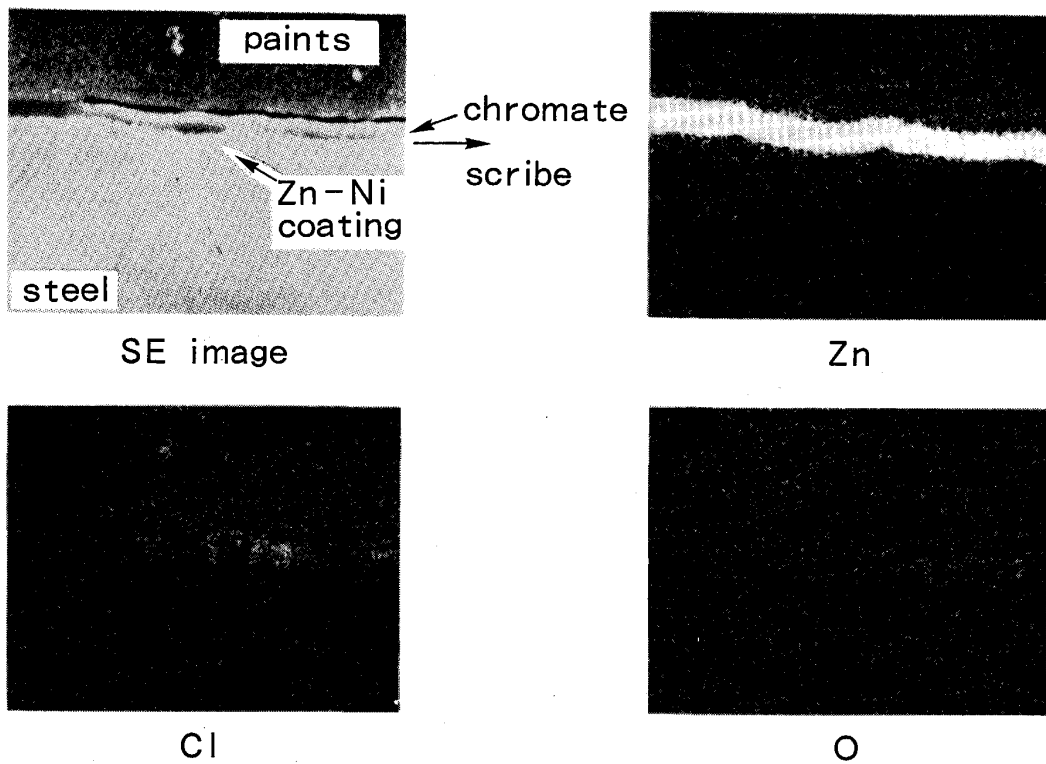
Zn と Zn 系合金めっき鋼板の Cl<sup>-</sup> イオン進入挙動の違いはおおのこの耐食性の相違と関係があるものと考えられるが、詳細については今後の検討課題である。

Zn 系合金めっき鋼板の腐食形態の特徴として、



Zn-Fe alloy coating | chromate | paints CCT 28 cycles X~10 mm

Photo. 7. SE image and X-ray map showing distribution of elements at leading edge of Cl distribution.



X~30 mm

Photo. 8. EPMA analysis of painted Zn-Ni alloy coated steel sheet subjected to the CCT for 84 cycles.

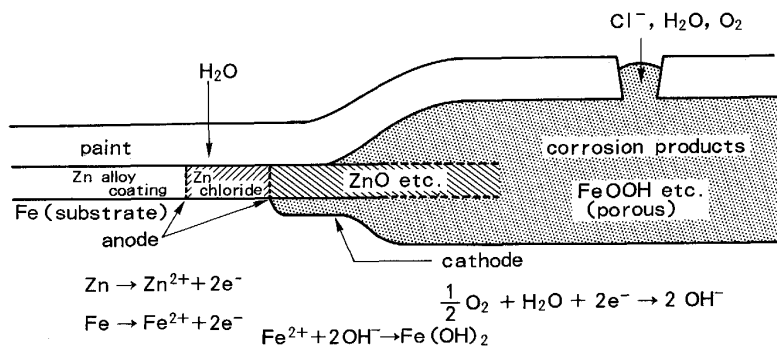


Fig. 3. Under-film corrosion mechanism.

Table 3. Under-film corrosion products in accelerated atmospheric exposure (X-ray diffraction).

Corrosion product of zinc
ZnO
Zn(OH) <sub>2</sub>
ZnCl <sub>2</sub> ·4Zn(OH) <sub>2</sub>

Photo. 2 より Zn-Ni (11%) めっき鋼板の場合には地鉄腐食層に明確なめっき層が残存している。三木ら<sup>10)</sup>、渋谷ら<sup>11)</sup>は、めっき層からの脱亜鉛腐食現象により、めっき表面の Ni 濃度が高くなり自然電位を貴に移行させるため、めっき層自体の耐食性を向上させるとしている。Photo. 2 の Zn-Ni (11%) めっき層の残存は同様な現象として説明することができる。

以上をまとめると、乾湿繰返し環境下における Zn 及び Zn 系合金めっき鋼板の塗膜下腐食はめっき層のみが地鉄に先行して Cl<sup>-</sup> イオンにより溶出していく反応機構すなわちめっき層先行型腐食機構で進行し、めっきの耐食性は主として塗膜傷部から塗膜下を進入してきた Cl<sup>-</sup> イオンに起因するめっき侵食耐久性に依存するものと考えられる。また、めっきの腐食によりめっき層は塩化物層に変化するため、直接的な塗膜密着性低下の要因となると考えられる。

更に Table 3 に Zn 及び Zn 系合金めっき鋼板塗装材の大気暴露試験後の腐食層から採取した腐食生成物の X 線回折結果を示す。めっき中 Zn の腐食生成物は Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>·4Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnO であり、これらの成分はめっきの最終的な腐食生成物である。

以上から、Zn 及び Zn 系合金めっき鋼板の腐食機構についてまとめると、Fig. 3 のようになる。塗膜下のめっき腐食先端でアノード溶解により生成した Zn<sup>2+</sup> イオンは進入してきた Cl<sup>-</sup> イオンと化合して塩化物を形成し、その後、酸化物、水酸化物に変化していき、錆層として塗膜下に堆積すると考えられる。また、地鉄腐食層が存在する領域での、地鉄の腐食機構については著者

ら<sup>9)</sup> が詳細に検討している。

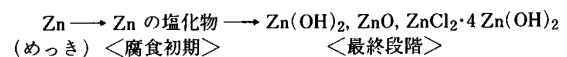
#### 4. ま と め

Zn 及び Zn 系合金めっき鋼板の乾湿繰返し環境 (塩水散布大気暴露試験及び CCT) 下における塗装後腐食挙動について検討し、以下の知見が得られた。

(1) Zn, Zn 系合金めっき鋼板の腐食はめっき層先行型腐食で進行する。

(2) Zn, Zn 系合金めっき鋼板の腐食先端部には、塗膜ふくれを伴わないめっき劣化部が存在する。この劣化層は Zn の塩化物からなるものと考えられる。

(3) めっき層の腐食は次の反応で進む。



(4) めっき鋼板の耐食性は Cl<sup>-</sup> イオンによるめっき侵食耐久性によるものと考えられる。

(5) めっき上への Cl<sup>-</sup> イオン進入速度を表す X 値は CCT の方が大気暴露試験より大きいことから、CCT はめっき腐食の促進性を有するものと考えられる。

#### 文 献

- 1) W. FUNKE: Prog. Org. Coatings, **91** (1981), p. 29
- 2) W. FUNKE: Corrosion Control by Coatings, ed. by H. LEIDHEISER, Jr. (1979), p. 35 [Science Press]
- 3) W. J. VAN OOLJ and H. ANDERSON and G. STROM: CORROSION 88, Paper No. 51 (1988) [NACE]
- 4) C. R. SHASTRY and H. E. TOWNSEND: CORROSION 88, Paper No. 50 (1988) [NACE]
- 5) T. JOSSIC, J. C. CHARBONNIER and D. DANHELLE: CORROSION 88, Paper No. 355 (1988) [NACE]
- 6) 福田安生, 土谷康夫, 寺坂正二, 中岡一秀, 原 富啓: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1782
- 7) 羽木秀樹, 井口孝介, 林 安德, 東 敬: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1730
- 8) 井口孝介, 鷺山 勝, 小池哲弘, 本間俊之, 渡辺 勉: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 699
- 9) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1309
- 10) 三木賢二, 下郡一利, 佐藤広工, 池田貢基, 野村伸吾, 寺田 誠: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1090
- 11) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 早川公毅, 野路功二: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 771