

© 1990 ISIJ

論 文

Zn-Fe 合金めっき鋼板の塗膜下腐食に
おける腐食先端部の挙動林 公隆*・伊藤陽一*・加藤忠一*²・三吉康彦*³Behavior at Under-film Corrosion Tips of Zn-Fe Alloy Coated
Steel Sheets

Kimitaka HAYASHI, Yōichi ITŌ, Chūichi KATŌ and Yasuhiko MIYOSHI

Synopsis :

Under-film corrosion behavior of Zn-Fe alloy coating in the tip of corrosion was investigated using the atmospheric exposure test. The better correlation between chlorine penetration distance and paint exfoliation width from scribe was recognized. The formation of deteriorating coating layer due to chlorine ions attacking of coating is an important factor controlling the paint adhesion of zinc alloy coated steel sheets.

The durability of coating against chlorine penetration was affected by the coating weight and total zinc weight in the coating. Zn-Fe (10~20%) alloy coating had better durability against chlorine ion attacking than pure Zn coating because of the difference of coating itself corrosion behavior between these coatings. The effect of Zinc phosphate film was not mainly the controlling factor of durability against chlorine penetration.

Key words : under-film corrosion ; zinc and zinc alloy coatings ; chlorine ion attacking ; chlorine penetration ; deteriorating coating layer.

1. 緒 言

著者らはこれまで自動車用冷延鋼板及び Zn 系合金めっき鋼板の塗膜下腐食機構について検討してきた¹⁾²⁾。塩水散布曝露試験等の湿潤と乾燥繰返し環境（以下乾燥繰返し環境）下において Zn 系合金めっき鋼板のめっき層は、その塗膜下腐食初期に腐食先端へと塗膜傷部から侵入してきた Cl⁻ イオンによって腐食し、めっきの侵食層（Zn の塩化物）が形成する。その後、めっき層が腐食により変化し、犠牲防食能を失うことに起因して地鉄の腐食が開始し、塗膜ふくれが発生する。すなわち、Zn 系合金めっき鋼板の塗膜下腐食はめっき層がまず腐食し次いで地鉄が腐食するいわゆるめっき先行型腐食機構で進行することを明らかにした。合わせて、乾湿繰返し環境下における塗膜下腐食先端部はアノード、その後方部がカソードとなっていることも明らかとなり、これまで報告^{3)~5)}されている Filiform 型腐食に類似の腐食機構であることが結論された。

他方、各種の Zn 系合金めっき鋼板は前述のようにマ

クロ的にはめっき先行型腐食機構で腐食が起こるが、ミクロ的には腐食先端部でのめっき層侵食速度いいかえると Cl 侵入耐久性が異なることがわかっており、このことについての支配要因はまだ不明である。

本報告では、支配要因の明確化を行うために腐食先端部における Zn-Fe 合金めっき層の Cl 侵入挙動を主として現象論的に把握することを目的とし、①塗膜ふくれ及び剥離幅（マクロ腐食評価）と Cl 侵入距離（ミクロ腐食評価）の間の相関性②めっき付着量及び合金めっき組成による Cl 侵入挙動の相違について調査、検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

Table 1 のめっき付着量及び Table 2 の組成のおおの異なる種々 150×70 サイズの Zn-Fe 合金めっき鋼板（0.8mm 厚）にりん酸亜鉛系ディップ型化成処理（PB-L3080 M, 日本パーカー製）、カチオン型電気着塗装（20 μm 厚、パワートップ u-80, 日本ペイント製）を施

平成元年 12 月 23 日受付 (Received Dec. 23, 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)

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

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

して供試材とした。更にカッターナイフを用いてサンプル下部に 70 mm 長の直交したクロスカットを入れて腐食試験を行った。

2.2 腐食試験

供試材は 6 か月間の塩水散布大気曝露試験（以下曝露試験とする。5% NaCl soln. (大気温度) 5 回/7 日の塗膜傷部が濡れる程度の散布を行った。）を用いて腐食試験を行った。

2.3 観察及び評価

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（#1500 エメリー紙）し

サンプル断面を光学顕微鏡を用いて外観観察した。更に微細部を X 線マイクロアナライザー（EPMA）を用いて二次電子線像（SE image）観察及び元素の面分布、線分析を行った。同一サンプルを用いてクロスカット傷部からめっき腐食先端までの Cl 侵入距離を EPMA 及び光学顕微鏡（以下光顕）を用いて測定した。

さらに、同種めっき鋼板の同時期曝露試験終了後の別のサンプルについて通常行われているクロスカット片側からの最大塗膜ふくれ幅測定及びテープテスト後の片側最大塗膜剥離幅測定を行い、Cl 侵入距離との比較を行った。

2.4 化成皮膜形態観察及び復水率測定

めっき組成の異なるサンプル上の化成皮膜を X 線回折法（Cu Target 45 kV 150 mA）による構造解析及び走査型電子顕微鏡（SEM）観察を行った。

一方、各めっき上の化成皮膜の復水率測定を以下のように行った。化成皮膜の電着塗装焼付き時（180°C）及び蒸留水浸漬（40°C, 24 h）後の構造変化を X 線回折法（前述の条件と同じ）で調査し、Fig. 1 に示す方法²¹⁾で復水率算定を行った。

$$2 \text{ 水塩の復水率} = \frac{I_4}{I_2 + I_4}$$

I_2 : 蒸留水浸漬後のりん酸塩皮膜 2 水塩の X 線回折強度

I_4 : 蒸留水浸漬後のりん酸塩皮膜 4 水塩の X 線回折強度

Table 1. Electroplated steel sheets used for measurement.

Symbol	Coating weight ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)
Zn	13.3
	25.8
	47.4
	67.6
	81.2
110.3	
Zn-Fe(15%)	13.0
	21.3
	36.9
	58.2
	80.3
	96.8

Table 2. Electroplated steel sheets used for measurement.

Symbol	Zinc content (wt%)	Iron content (wt%)
Zn-Fe C. W. 20 ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)	100	0
	90.0	10.0
	78.6	21.4
	63.6	36.4
	48.5	51.5
35.8	64.2	

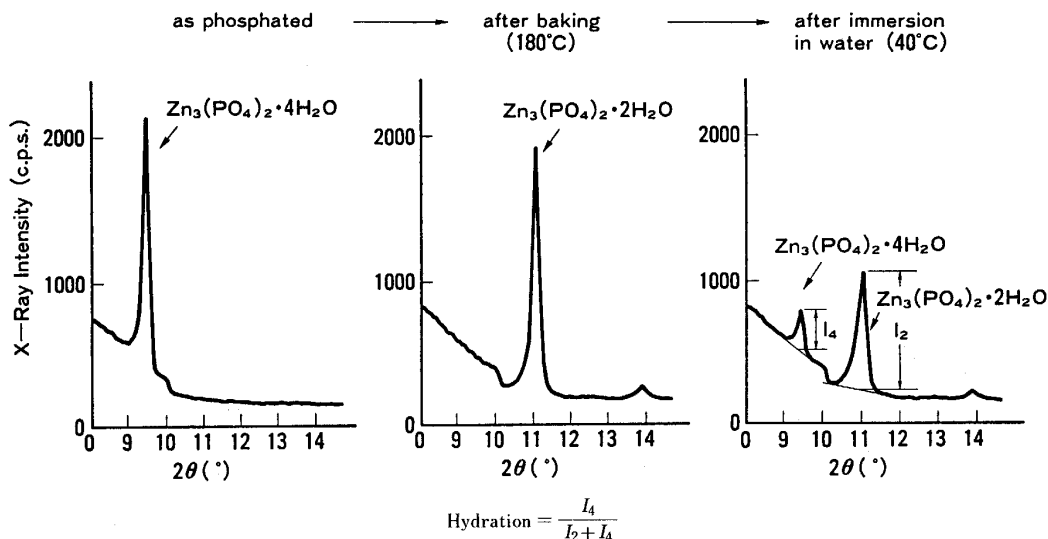


Fig. 1. Measurement of hydration of zinc phosphate dihydrate.

3. 結果及び考察

3.1 めっき層の Cl 侵食挙動

Photo. 1 に曝露試験後の塗膜下腐食先端部光顕観察写真を示す。Zn めっき付着量にかかわらず、めっき健全部と腐食劣化部の界面は明確であることがわかる。Zn-Fe 合金めっきについても同様の結果が得られた。EPMA の分析結果から、この劣化層は Cl の存在が認められており、Zn の塩化物層である。これより、めっき層への Cl 侵食が起こっていることがわかる。クロスカット傷部（以下塗膜傷部）からめっき健全部と劣化部の界面までの距離を測定し、塗膜の片側最大ふくれ幅及び剥離幅との関係を調べた。Fig. 2 に Zn-Fe 合金めっき ($20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 付着) 鋼板の曝露 6 か月後の結果を示す。

図中○印は塗膜ふくれ、□印は塗膜剥離を表す。ただし、めっき組成は省略した。いずれの Zn-Fe 合金めっき組成においても図から明らかなように Cl 侵入距離と塗膜ふくれ幅及び剥離幅の間にはよい相関性が認められる。これより、塗膜ふくれ幅、剥離幅測定値はめっき層への Cl 侵入距離と密接な関係があることがわかる。すなわち、Cl 侵入挙動を明確にすることが、外観腐食機構を解明する上で重要であることを意味する。

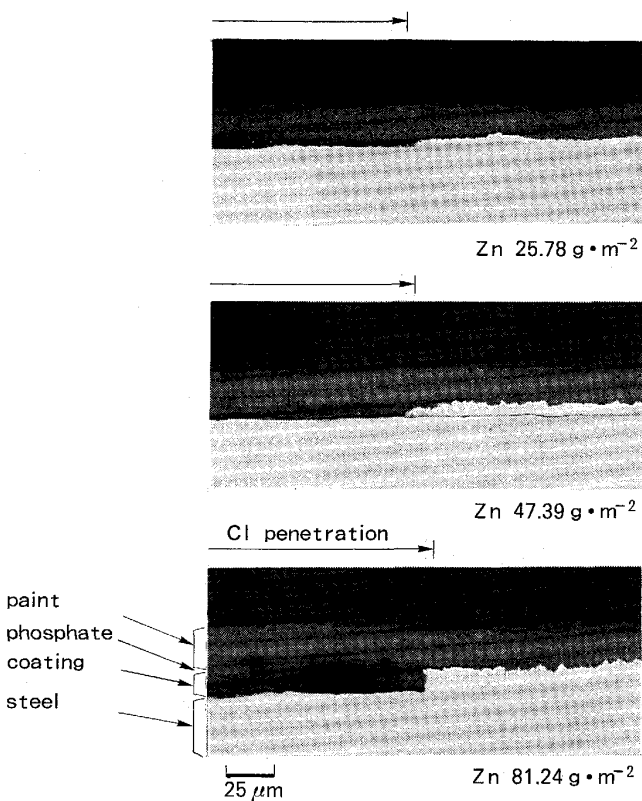


Photo. 1. Cross section of painted Zn coated steel sheet after weathering test.

さらに Fig. 2 で明らかなように、塗膜剥離幅は塗膜ふくれ幅より大きく、Cl 侵入距離と相関性が高い。このことは塗膜剥離がめっき健全部と劣化部の界面近傍で起こること、並びに塗膜ふくれはめっき劣化層に後続する地鉄腐食層形成による塗膜押上げに起因する。

以上から、めっき層への Cl 侵入による劣化層形成が塗膜密着性に影響を与える重要な要因となっていることが判明した。

3.2 Zn, Zn-Fe 合金めっき層への Cl 侵食挙動

3.2.1 Cl 侵食に対するめっき付着量及び Zn-Fe 合金めっき組成の効果

曝露 6 か月後における塗膜傷部からめっき侵食層先端までの距離と Zn, Zn-Fe (15%) 合金めっき付着量と

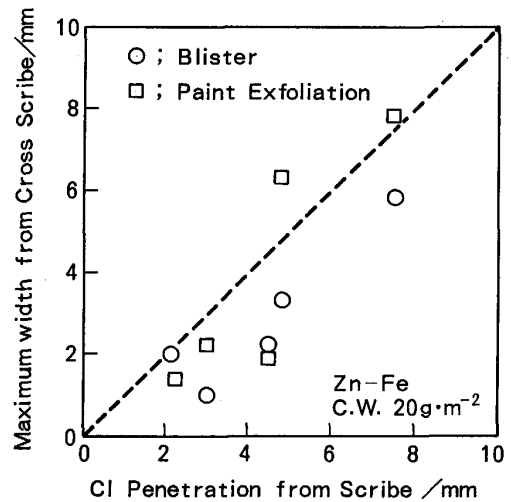


Fig. 2. Relation between Cl penetration and paint adhesion after 6 months of weathering test with salt water sprinkle.

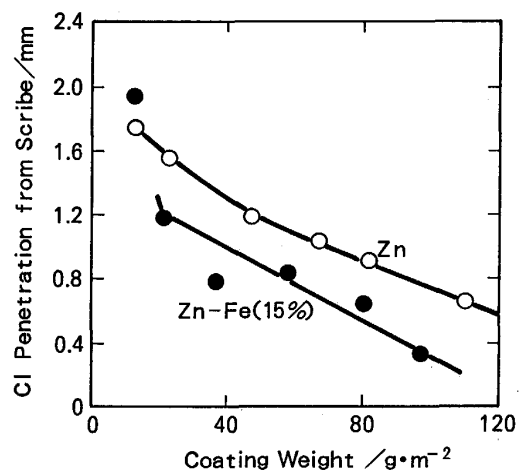


Fig. 3. Relation between Cl penetration and Zn, Zn-Fe coating weight after 6 months of weathering test.

の関係を Fig. 3 に、また Zn-Fe 合金めっき組成との関係を Fig. 4 に示す。

Fig. 3 から純 Zn 及び Zn-Fe (15%) 合金めっき共に付着量の増加に伴い、めっき層の表面方向への Cl 侵入速度(侵食速度)が遅くなる傾向があり、めっき付着量の増加は耐食性の向上に効果があることがわかる。

また、Zn-Fe (15%) 合金めっきは純 Zn めっきよりも侵食速度が遅く、純 Zn めっきに比較して耐食効果を有することが明らかである。

他方、Fig. 4 から Fig. 3 同様に純 Zn めっきに比較して Zn-Fe (10~20%) 合金めっきは侵食速度が遅く、合金めっきの耐食効果が認められた。また、Zn-Fe 合金めっき中 Fe 含有率 10% 以上のめっき組成において

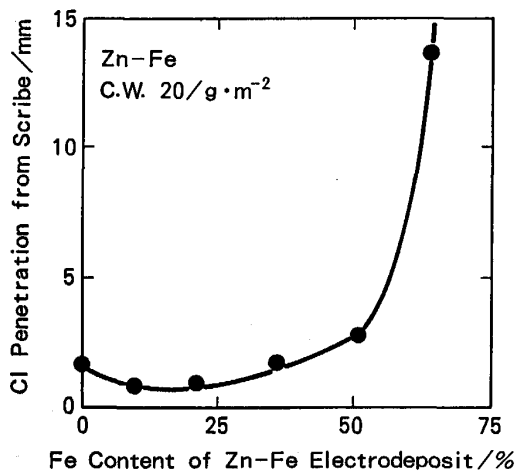


Fig. 4. Relation between Cl penetration and composition of Zn-Fe electrodeposits after 6 months of weathering test.

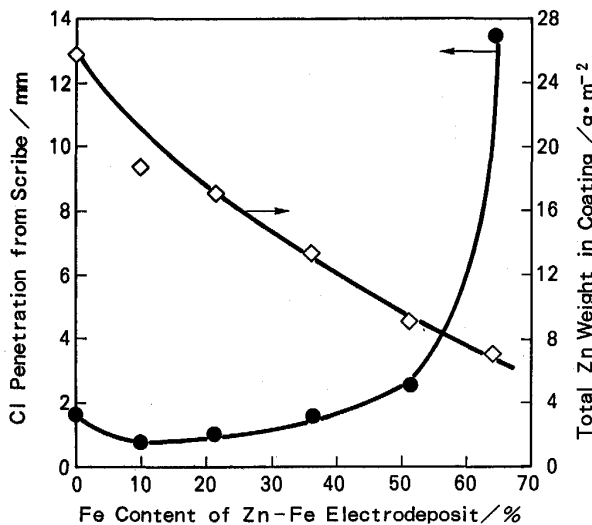


Fig. 5. Relation between composition of electrodeposits and total Zn weight in coating, Cl penetration.

Fe 含有率の増加と共にめっき層中への Cl 侵入速度は増大する傾向が認められる。以上から現象的に Zn めっき中への低濃度 Fe 含有は純 Zn めっきの耐食性の向上に有効であることがわかる。

上記までの Cl 侵食挙動を解明するためには以下の三つの Cl 侵入支配要因が考えられる。すなわち、

- ①めっき層中 Zn 量の効果
- ②めっき層自身の耐食性
- ③りん酸亜鉛皮膜の影響

以下の項ではおのおのの支配要因について考察した。

3.2.2 めっき層中 Zn 量の効果

Fig. 5 に Zn-Fe 合金めっき組成と Cl 侵入距離及び各組成めっき中含 Zn 量の関係を示す。Fig. 3, Fig. 5 からめっき付着量の増加及び Zn-Fe 合金めっき中 Fe 含有率の減少により Total Zn 付着量は増加する。このため、Cl⁻ イオンによる Zn 侵食に起因するめっき面方向のめっき侵食速度は減少するものと考えられる。ただし、Zn-Fe (15%) 合金めっきが純 Zn に比べて侵食速度が遅いのは Zn 付着量の相違だけでは説明することができず、めっき自体の耐食性や化成皮膜の影響によるものと考えられる。

3.2.3 めっき自体の耐食性の効果

めっき自体の耐食性が Cl 侵食に影響を与えているか否かを明確にするために Fig. 6 に示す。腐食先端の破線部位での SEM 観察を行った。曝露 6 か月後の Zn 及び Zn-Fe 合金めっき鋼板についての結果を Photo. 2 に示す。

上段は Zn めっき (100/g·m⁻²) 鋼板、下段は Zn-Fe (14.1%) 合金めっき (80/g·m⁻²) 鋼板であり、おのおのの写真の右側に塗膜きずがある。写真の白く見えるめっき層は健全部、黒く見える層は劣化部であり、二つのサンプルの比較から明らかなように劣化層の形成され方は相違している。すなわち、Zn めっきではめっき厚方向に比較的むらがなく腐食先端方向へ向かって侵食が進行しているのに対し、Zn-Fe (14.1%) 合金めっきで

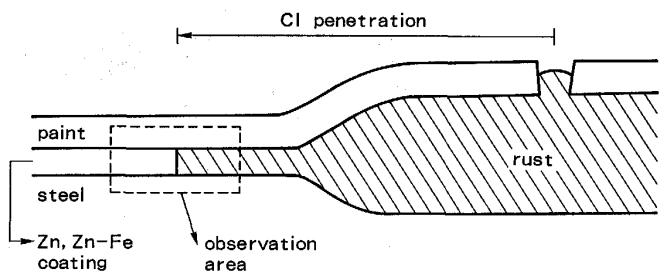


Fig. 6. Observation area of cross section of painted Zn, Zn-Fe (14.1%) coated steel sheet after weathering test.

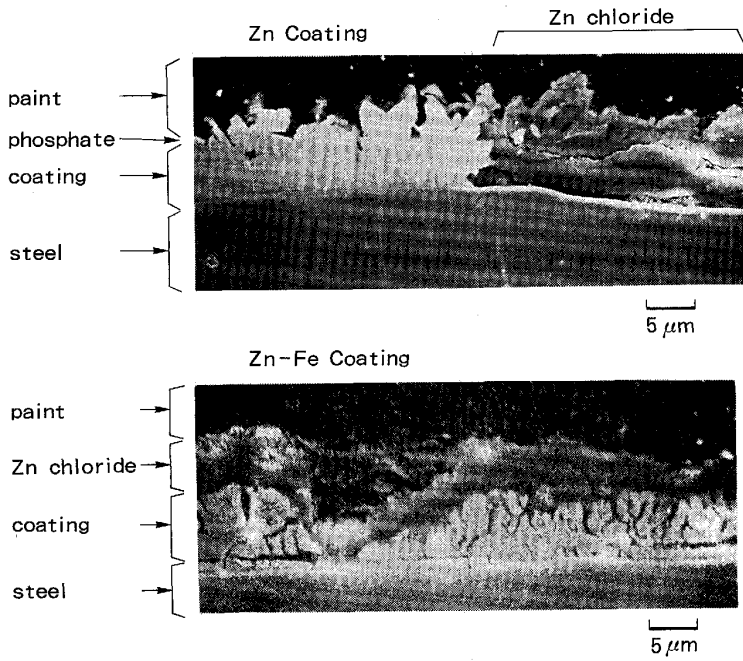


Photo. 2. Cross section of painted Zn, Zn-Fe (14.1%) coated steel sheet after 6 months of weathering test.

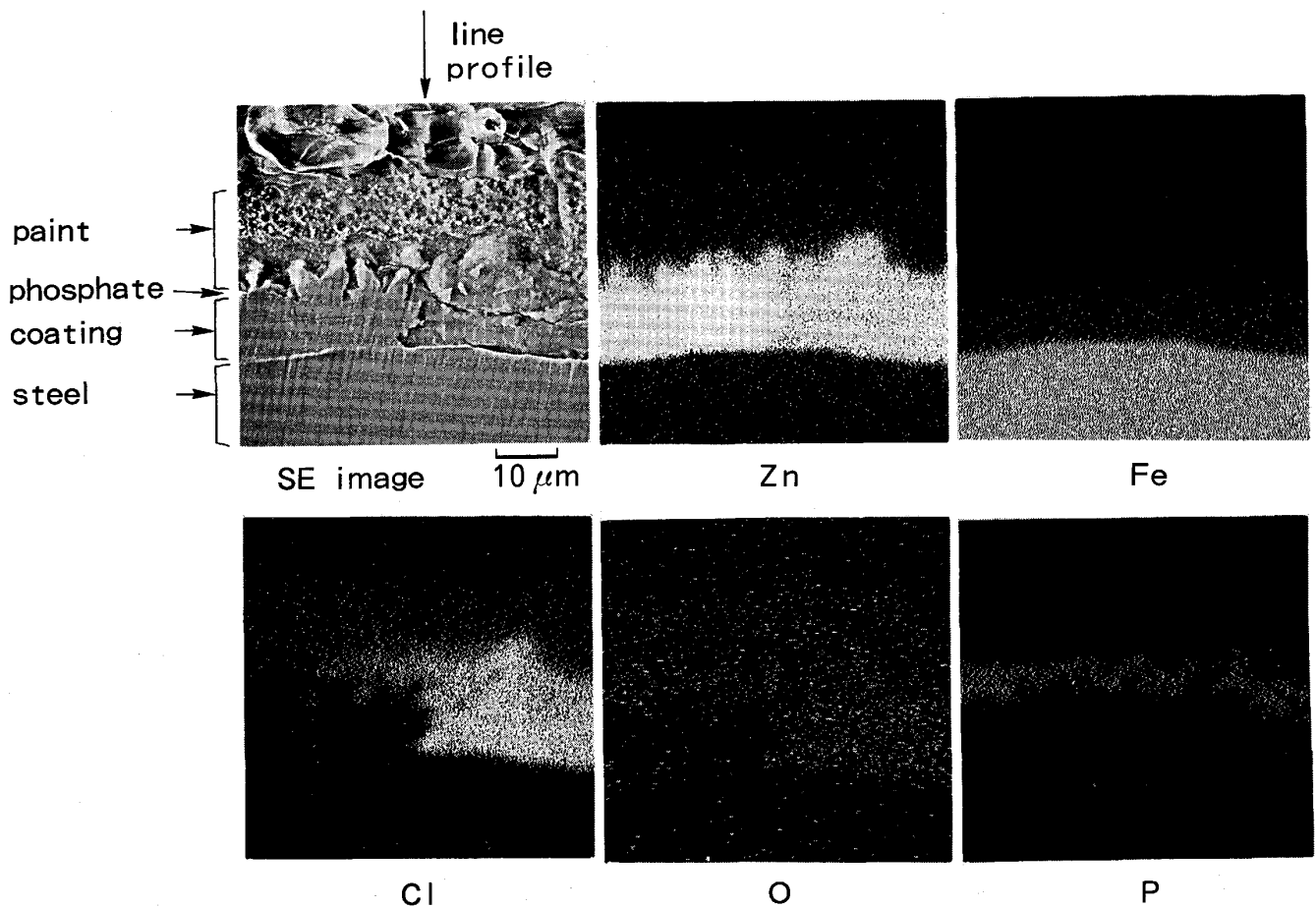


Photo. 3. EPMA analysis of painted Zn coated steel sheet after 6 months of weathering test.

は、塗膜とめっき健全層との間に劣化層が存在しており、腐食先端部におけるめっきの侵食がめっきの上層部から起こりながら進行していることが予想される。

さらに詳細に見るために、Photo. 2と同位置におけるEPMA分析を行った。Znめっきの結果をPhoto. 3, Fig. 7, Zn-Fe (14.1%)合金めっきの結果をPhoto. 4,

Fig. 8 におのおの示す. Zn めっきについて Photo. 3 中の Zn と Cl の位置は重なっており, 劣化部の存在を表すものである. この位置での O がわずかしか存在しておらず, Fe, P の分布に乱雑さが見られないことから, これまで報告²⁾ されているように劣化層はめっきの塩化物であると考えられる. このことは写真の中央での線分析結果 Fig. 7 からも明らかである. また, めっき厚方向の Zn と Cl の分布はほぼ重なっていることから, Photo. 2 で述べたように劣化層の形成速度はめっき厚方向に依存しない.

一方, Zn-Fe (14.1%) 合金めっきについては Photo. 4 中の Zn と Cl は Photo. 3 同様に重なっており, O もわずかしか存在していない. また, Fe の分布状態はめっきと地鉄の位置を表すものであり, 乱れが見られない. P については Photo. 3 における分布とは大きく異なり, SE 像の劣化層の位置と重なる分布状態である.

以上から, Zn-Fe 合金めっきは腐食先端部でめっき層から脱 Zn 腐食により塗膜とめっきの間に塩化物の劣化層を形成するものと考えられる. このことは, めっき

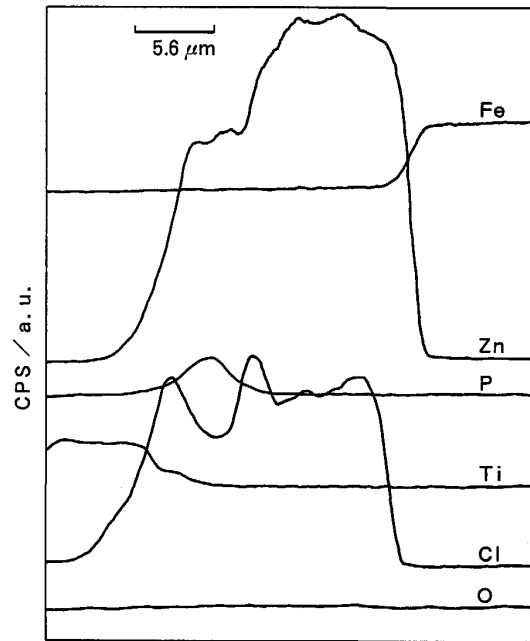


Fig. 7. EPMA line profile of painted Zn coated steel sheet after 6 months of weathering test.

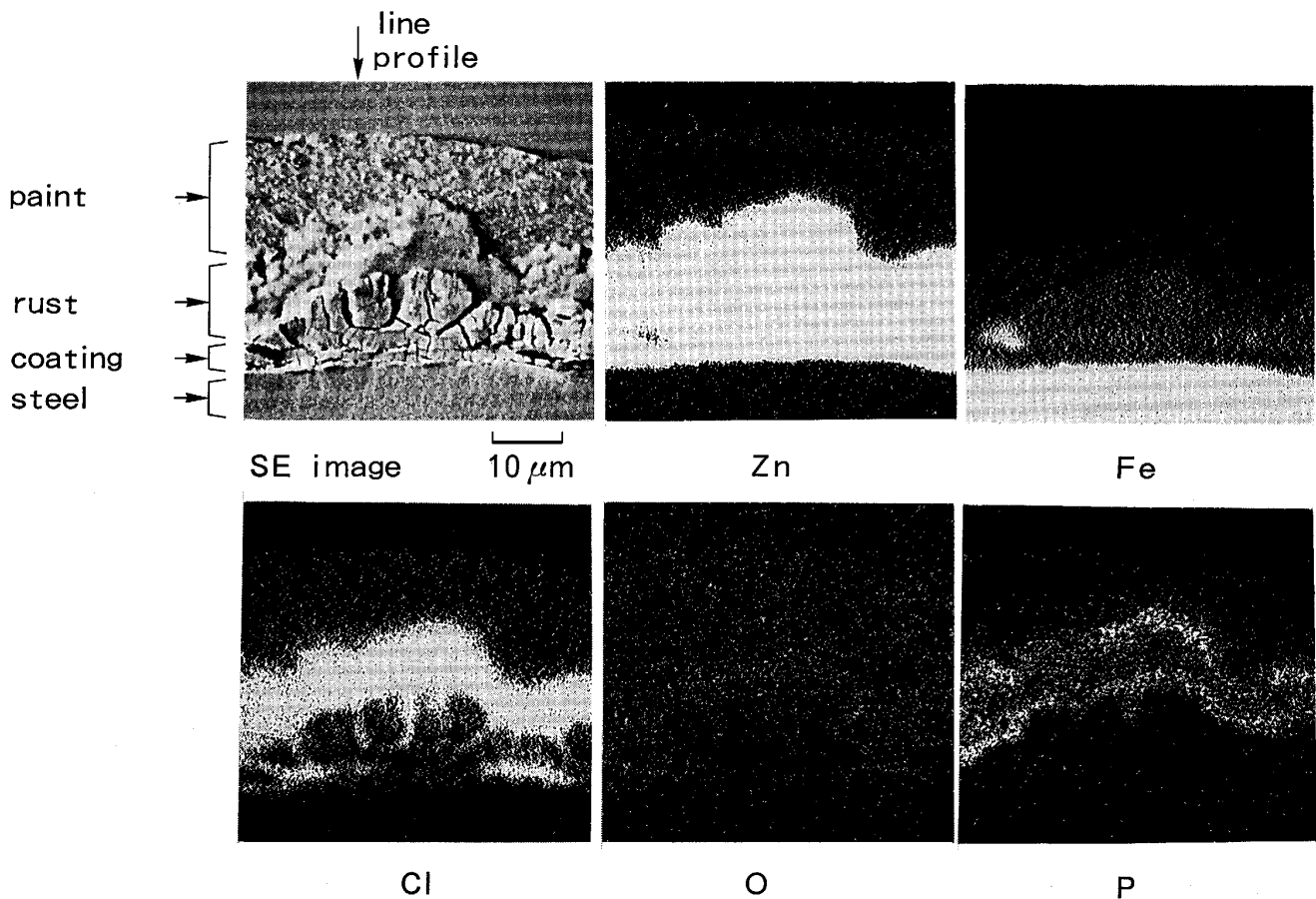


Photo. 4. EPMA analysis of painted Zn-Fe(14.1%) coated steel sheet after 6 months of weathering test.

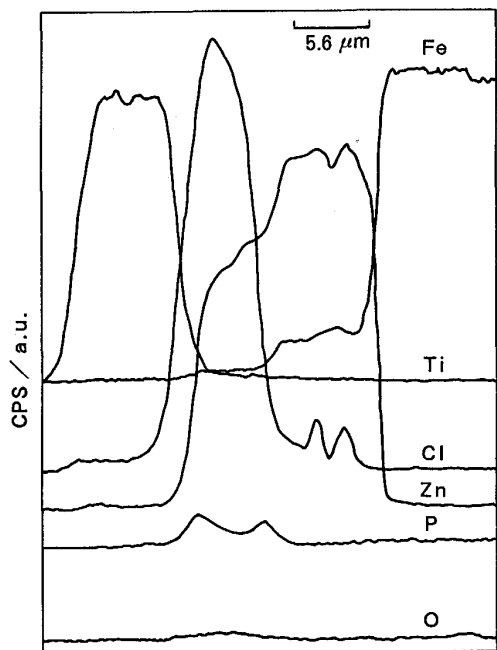


Fig. 8. EPMA line profile of painted Zn-Fe (14.1%) coated steel sheet after 6 months of weathering test.

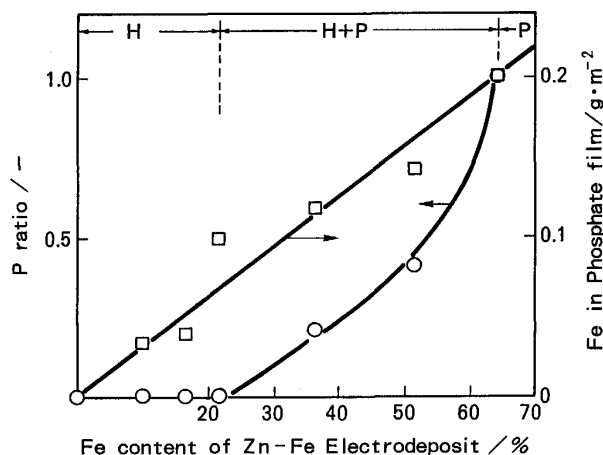
侵食がめっき上層部側から開始し、進行することを表すものである。これは Fig. 8 の線分析結果からも示される。

上記の Zn と Zn-Fe (14.1%) 合金めっきの比較からその腐食先端部におけるめっきの腐食形態には顕著な相違が見られた。このミクロ腐食形態の違いが、Zn に比べて Zn-Fe 合金めっきの方が Cl 侵入耐久性にすぐれていることに起因しているものと考えられるが、これについての報告はまだない。Cl 侵入耐久性の詳細についてはめっきの電気化学的特性等の検討が必要であろう。

3.2.4 りん酸塩皮膜による影響

純 Zn めっきに比べ Zn-Fe 合金めっきの Cl 侵入耐久性が良い要因として、めっき自体の耐食性の他に Cl の侵入経過として化成皮膜特性の影響が考えられる。これまでめっき組成の変化に伴い化成皮膜も変化することが知られており⁶⁾⁷⁾、特に腐食初期においては塗膜密着性に化成皮膜特性も影響するものと考えられている⁸⁾⁻¹⁸⁾。初めに化成皮膜の基本特性を比べるために、Zn-Fe 合金めっき組成と化成皮膜形態との関係を調べた。

Fig. 9 中で、めっき組成と化成皮膜中の Fe 含有量との関係を□印、同様に P 比²¹⁾ はめっき層中 Fe 含有率 0~20% においてほぼ 0 であり、この組成範囲で化成皮膜成分が Hopeite ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 主体であることがわかる。しかしながら、めっき層中の Fe 含有率の増



H; $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ P; $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Fig. 9. Relation between composition of electrodeposit and P ratio in phosphate film.

加と共に化成皮膜中の Fe 量はほぼ連続的に変化しているため、Fe 量換算から Fe 含有率 0~20% においても化成皮膜中に微量に Phosphophyllite ($\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) が含有しているものと考えられる。

Hopeite 主体の皮膜がめっき組成の変化に伴い形態変化を起こすかどうかを SEM 観察を行った。結果を Photo. 5 に示す。

Fe 比率 0~21.4% の範囲では化成皮膜結晶は針状であり、形状・結晶サイズに関する大きな相違は見られない。

次に温水浸漬前後の化成皮膜の構造変化について検討した。化成皮膜は電着塗装焼付時に 2 水塩へと変化し、温水浸漬時に再び 4 水塩へと復水することが知られており¹⁹⁾、Zn-Fe 合金めっき鋼板の場合に、2 水塩の安定化が塗膜密着性の大きな要因となっていることが報告²⁰⁾²¹⁾されている。一方、本研究において 2 水塩から 4 水塩への復水は体積膨張を伴うため Cl 侵入を起りやすくすると考えられることから、化成皮膜の復水現象がめっき上への Cl 侵入耐久性に影響を与えているが否かを明確化するためにめっき層中 Fe 含有率 0~21.4% における Cl 侵入距離と復水率の関係を調査した。

Fig. 10 で斜線の棒グラフは Cl 侵入距離、斜線なしの棒グラフは化成皮膜の復水率をおのおの表している。二つの比較を行うと、顕著な相関性は見られない。

4. 結 論

塩水散布大気曝露試験環境下における Zn 及び Zn-Fe 合金めっき鋼板の塗膜下腐食について塗膜ふくれ及び剥離幅と Cl 侵入挙動との相関、めっき付着量及び組

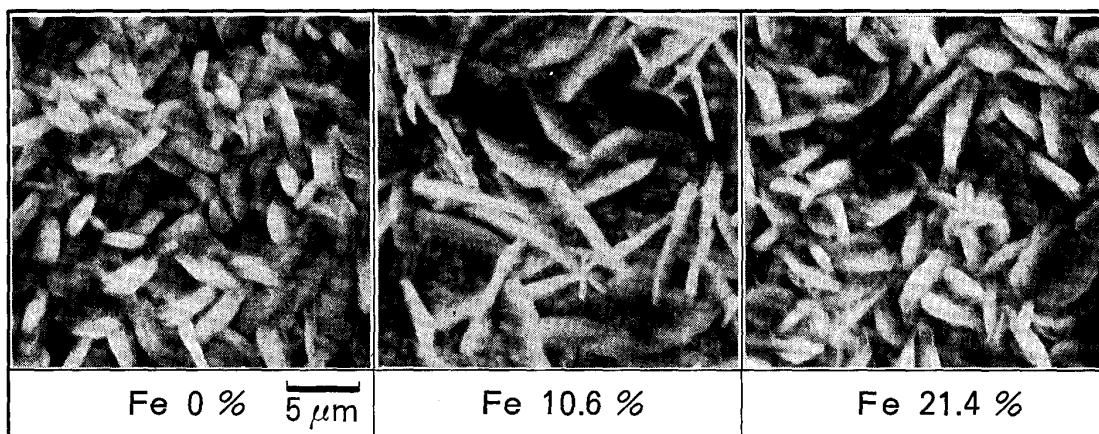


Photo. 5. SEM of phosphate film on Zn-Fe electroplated steel sheets with various Fe content.

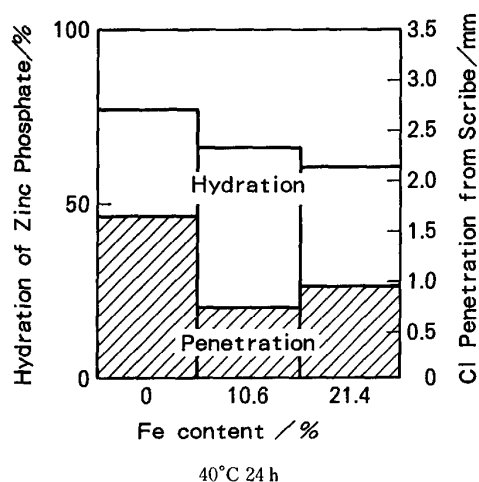


Fig. 10. Hydration of baked phosphate film in water.

成による Cl 侵入挙動の相違について調査した結果、次のことが知見された。

(1) Cl 侵入距離と塗膜ふくれ幅及び剥離幅の間にはよい相関性が認められることから、めっき層中への Cl 侵入による劣化層形成が塗膜密着性に影響を与える重要な要因となっている。

(2) めっき付着量及びめっき層中 Zn 量の増加により、めっきへの Cl 侵入耐久性は向上する。

(3) 純 Zn めっきに比べて Zn-Fe 合金めっきの Cl 侵入耐久性は良好であり、めっき中、適正 Fe 含有率範囲は 10~20% である。

(4) りん酸亜鉛皮膜はめっきへの Cl 侵入耐久性の影響に対する主たる要因ではない。

文 献

- 1) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **76**(1990), p. 1309
- 2) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **76**(1990), p. 1317
- 3) R. T. RUGGERI and T. R. BECK: *Corrosion*, **39** (1983), p. 452
- 4) H. KAESCHE: *Werks. Korros.*, **11** (1959), p. 668
- 5) R. St. J. PRESTON and B. SANYAL: *J. Appl. Chem.*, **6** (1956), p. 26
- 6) 齊藤隆穂, 和気亮介, 岡 襄二, 北山 實: 製鉄研究, **315** (1984), p. 6
- 7) 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
- 8) 前田重義, 浅井恒敏, 岡田秀弥: 防食技術, **31** (1982), p. 268
- 9) T. YOSHIHARA and H. OKITA: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23** (1983), p. 990
- 10) Y. MIYOSHI, J. OKA and S. MAEDA: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23** (1983), p. 974
- 11) C. R. SHASTRY and H. E. TOWNSEND: *Corrosion* **88**, Paper No. 50, NACE (1988)
- 12) 内田和子: 日新製鋼技報, **48** (1983), p. 32
- 13) 前田重義: 色材, **54** (1981), p. 517
- 14) R. A. IEGGI and H. LEIDHEISER, Jr.: *Corrosion NACE*, **37** (1981), p. 28
- 15) D. G. ANDERSON: *J. Coat. Technol.*, **50** (1978), p. 646
- 16) Y. MIYOSHI, M. KITAYAMA, K. NISHIMURA and S. NAITO: *SAE Technical Paper Series*, 850007 (1985)
- 17) W. FUNKE: *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **59** (1976), p. 398
- 18) T. JOSSIC, J. C. CHARBONNIER and D. DAUCHEHE: *Corrosion* **88**, Paper No. 355, NACE (1988)
- 19) 北山 實, 小田島寿男, 齊藤隆穂, 平野吉彦: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 1351
- 20) 吉岡克昭, 吉田佑一, 渡辺ともみ: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1125
- 21) 西村一実, 伊藤陽一, 三吉康彦, 羽田隆司: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1119