

© 1991 ISIJ

 論 文
 塩水噴霧環境下における Zn, Zn-Fe 合金めっき
 の塗膜下腐食挙動

塩水噴霧環境下における Zn, Zn-Fe 合金めっき の塗膜下腐食挙動

林 公隆*・伊藤 陽一*²・三吉 康彦*³

Behavior of Under-film Corrosion on Zn and Zn-Fe Alloy Coating in Salt Spray Environment

Kimitaka HAYASHI, Yoichi ITO and Yasuhiko MIYOSHI

Synopsis :

The observation and analysis have been carried out at under-film corrosion tip of Zn and Zn-Fe alloy coated steel sheets after salt spray test.

It has been attempted to investigate the coating corrosion mechanism with electrochemical method and to elucidate the correlation between the durability of coating against chlorine penetration and the composition of Zn-Fe alloy coating.

As a result, following five conclusions have been obtained.

- ① Corrosion of coated steel sheets proceeds by coating-precedence corrosion mechanism.
- ② Initial corrosion product of coating is chloride of zinc.
- ③ Durability of coating against chlorine penetration is mainly due to coating itself corrosion resistance.
- ④ Coating corrosion under paint proceeds by charge transfer controlled corrosion mechanism.
- ⑤ Coating corrosion is mainly due to contribution of corrosion current by way of micro circuit between coating and iron substrate.

Key words : under-film corrosion; durability of coating against chlorine penetration; coating-precedence corrosion mechanism; charge transfer controlled corrosion mechanism; micro circuit between coating and iron substrate.

1. 緒 言

これまで乾湿繰返し環境下における Zn, Zn 系合金めっき鋼板の塗膜下腐食はめっき先行型腐食機構で進行¹⁾し, その腐食先端部でのめっきの腐食はめっき上での腐食回路及びめっきと地鉄間の腐食回路形成により進行すること²⁾³⁾が示された。

また, めっきの Cl⁻ 侵入耐久性がめっき自体の耐食性によることも明らかになった^{3)~5)}。

一方, 塩水噴霧試験に代表されるような濡れ環境下での塗膜下腐食は FUNKE らの腐食メカニズムに基づいた研究が多くなされている^{6)~10)}。しかしながら腐食先端に着目し腐食回路形成に言及した報告はないのが現状である。

本報告では, 塩水噴霧環境下における Zn, Zn-Fe 合

金めっき鋼板の塗膜下腐食先端に着目し, 観察を行うと同時に電気化学的手法を用いてそこでのめっき腐食機構を検討し, Cl⁻ 侵入耐久性とめっき組成の関係を明確化することを試みた。

2. 実験方法

2.1 供試鋼板

腐食試験を電気化学測定に用いた供試鋼板を Table 1 に示す。めっき付着量は 20 g·m⁻² である。ただし, 腐食試験には Zn-Fe (15%) めっき (40 g·m⁻²) 鋼板も使用した。一方, 地鉄は 0.8 mm 厚さである。

2.2 腐食試験用サンプル調整

供試鋼板を 150 mm × 70 mm サイズに切断し, りん酸亜鉛系ディップ型化成処理 (PB-L3080M, 日本パーカーライジング製), カチオン型電着塗装 (塗膜厚 20 μm,

平成 3 年 1 月 16 日受付 (Received Jan. 16, 1991)

* 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

*² 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 (現:新日本製鉄(株)調整部) (Steel Research Laboratories, Now Coordination Div., Nippon Steel Corp.)

*³ 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 理博 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

パワートップ u-80, 日本ペイント製) を施して腐食試験用サンプルとした。さらに, 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傷を入れて腐食試験に供した。サンプル構造は Fig. 1 に示す。

2.3 腐食試験

3, 6 週間の塩水噴霧試験 (以下, SST とする。5% NaCl 水溶液噴霧, 35°C にて実施。) を用いて腐食試験とした。

Table 1. Materials used for measurement.

Symbol	Material
Zn, 0	Zn-Fe (0%) coating
9.99	Zn-Fe (9.99%)
14.41	Zn-Fe (14.41%)
21.40	Zn-Fe (21.40%)
36.38	Zn-Fe (36.38%)
51.49	Zn-Fe (51.49%)
64.23	Zn-Fe (64.23%)
CR, 100	Cold rolled steel

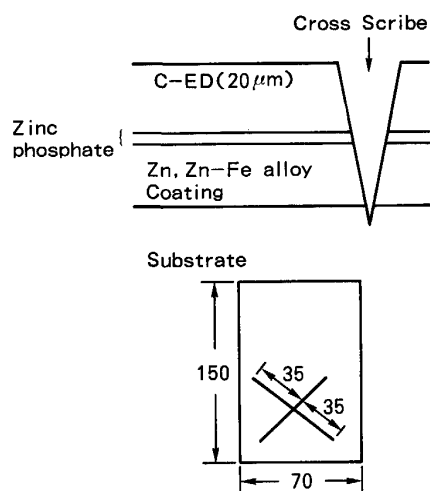


Fig. 1. Sample structure.

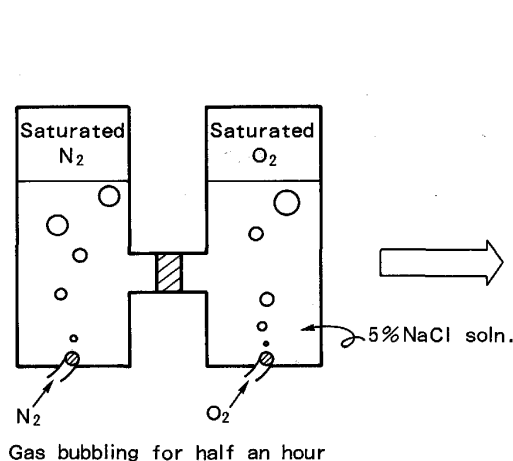


Fig. 2. Couple current measurement.

2.4 観察及び評価

所定期間試験後のサンプルの内, 純 Zn めっき ($20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) 及び Zn-Fe (15%) めっき ($40 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) 鋼板塗装材 (SST 3 週間後) 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, めっき腐食先端近傍を光学顕微鏡及び EPMA (X 線マイクロアナライザー) を用いて観察した。

一方, 上記以外の試験 6 週間後サンプルについては水洗, 常温乾燥後, 塗膜のテープ剝離を実施し, 各サンプルごとにカット傷からの塗膜剝離幅の平均値を測定した。

2.5 電気化学測定³⁾

Fig. 2 に示すような二極室型 (隔壁付き) のガラスセルに 5% NaCl 水溶液を入れ, おのおのの極室に個別に高純度 (99.999%) の N_2 , O_2 ガスを通して 30 min のバブリングを行い, 各極室 (以下, N_2 , O_2 極室) 内の水溶液を溶存ガス飽和状態にした。その直後に, ガスを止めてあらかじめ結線された二枚の試験片 ($50 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ サイズ, 円型測定面となるようにテープシールを行った。ただし, 測定見掛け面積 1 cm^2) をおのおのの極室に自由落下にて浸漬させ, その時流れるカップル電流値と N_2 極室内のサンプル電位をポテンショガルバノスタット (GPIB POTENTIOSTAT/GALVANOSTAT HA-501G, 北斗電工製) 及び高感度オシロスコープ (OS6121A DIGITAL STORAGE SCOPE, 岩通製) を用いて経時測定を行った。

実験には Table 1 に示された供試材を使用した。結線したサンプルの組合せはおのおの N_2 , O_2 極室共に同種のめっき (以下, めっき (N_2)-めっき (O_2) と標記) または, N_2 極室めっき及び O_2 極室冷延鋼板 (以下, めっき (N_2)-CR (O_2) と標記) である。また, 測定温度は室温である。

3. 結果及び考察

3.1 腐食断面観察

SST (3週間) 試験後, 純 Zn めっき ($20 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) 及び Zn-Fe (15%) めっき ($40 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) 鋼板塗装材の腐食先端近傍の光学顕微鏡観察結果を Photo. 1, Photo. 2 に示す. 共に腐食最先端部周辺を観察すると, 金属光沢を有するめっき健全層と黒ずみのある脆いめっき腐食中間層 (劣化層) が存在している. 著者らが報告した乾湿繰返し環境からの腐食形態¹⁾と同様なめっき層先行型腐食が起こっているものと予想される.

乾湿繰返し環境と SST 環境とのめっき腐食形態の類似性を詳細に調べるために, Photo. 1 及び Photo. 2 のめっき腐食先端近傍での元素分布の定性分析結果を Photo. 3 及び Photo. 4 に示す. この結果から明らかなのは, Zn の分布に Cl の分布が重なっており, 光学顕微鏡写真で見られためっき腐食中間層は Zn の塩化物層であることを示唆するものである.

3.2 腐食形態

SST 環境下における Zn, Zn-Fe 合金めっきの塗膜下腐食は以下のように起こるものと考えられる. 腐食先端では塗膜傷部から塗膜下を通して水と共に侵入してき

た Cl^- 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する. すなわち, 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^{2+} イオンの塩化物形成がほぼ同時に起こっていることを示唆するものである. ただし, めっき中 Zn と Cl^- 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めっきの Cl^- イオン侵食耐久性 (Cl^- 侵入耐久性) を解明する上で重要と考えられる.

上記のことから現象論的に乾湿繰返し環境と SST 環境における塗膜下腐食先端におけるめっき腐食形態はほぼ類似しているものと結論される.

3.3 Cl 侵食挙動

著者らが報告⁵⁾したように塗膜剥離幅と Cl 侵入距離の間には密接な関係があることから, Cl 侵食挙動は塗膜剥離幅を用いて検討できるものと考えられる.

各種めっき (付着量 $20 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) 鋼板の SST 環境下での Cl 侵食挙動を調査するために SST 6 週間後の塗膜平均剥離幅とめっき中 Fe 含有率の関係を Fig. 3 に示す.

全体的な傾向として, めっき中 Fe 比率の増加に伴って塗膜剥離幅 (腐食距離) は減少, すなわち Cl 侵食耐久性は向上することがわかる. これは塩水散布大気暴露

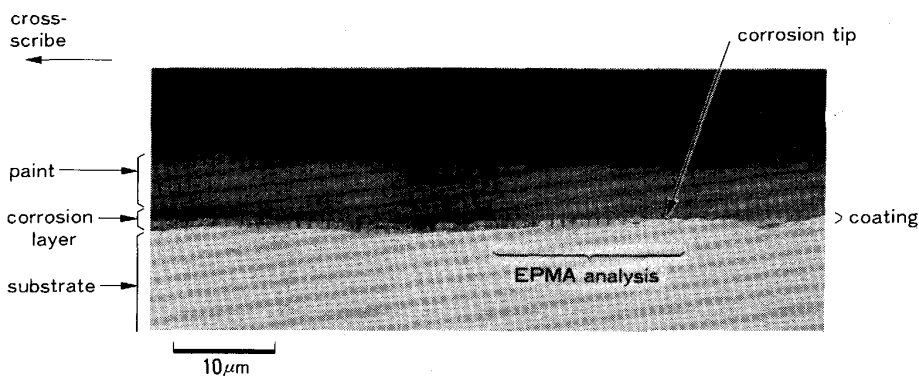


Photo. 1. Cross section of ED-painted Zn coated ($20 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) steel sheet after SST (3 weeks).

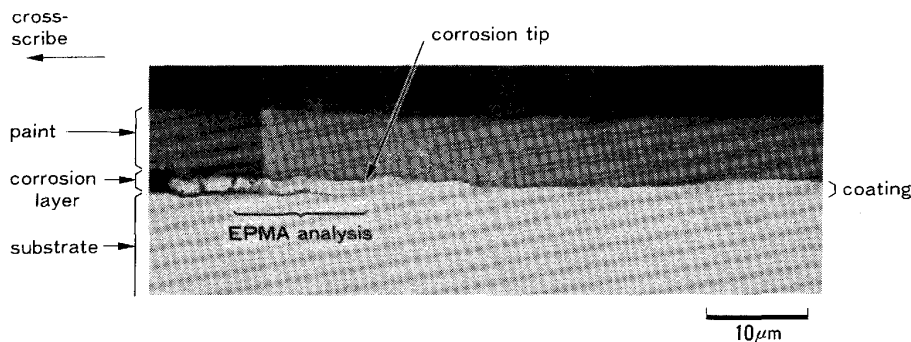


Photo. 2. Cross section of ED-painted Zn-Fe alloy coated ($40 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) steel sheet after SST (3 weeks).

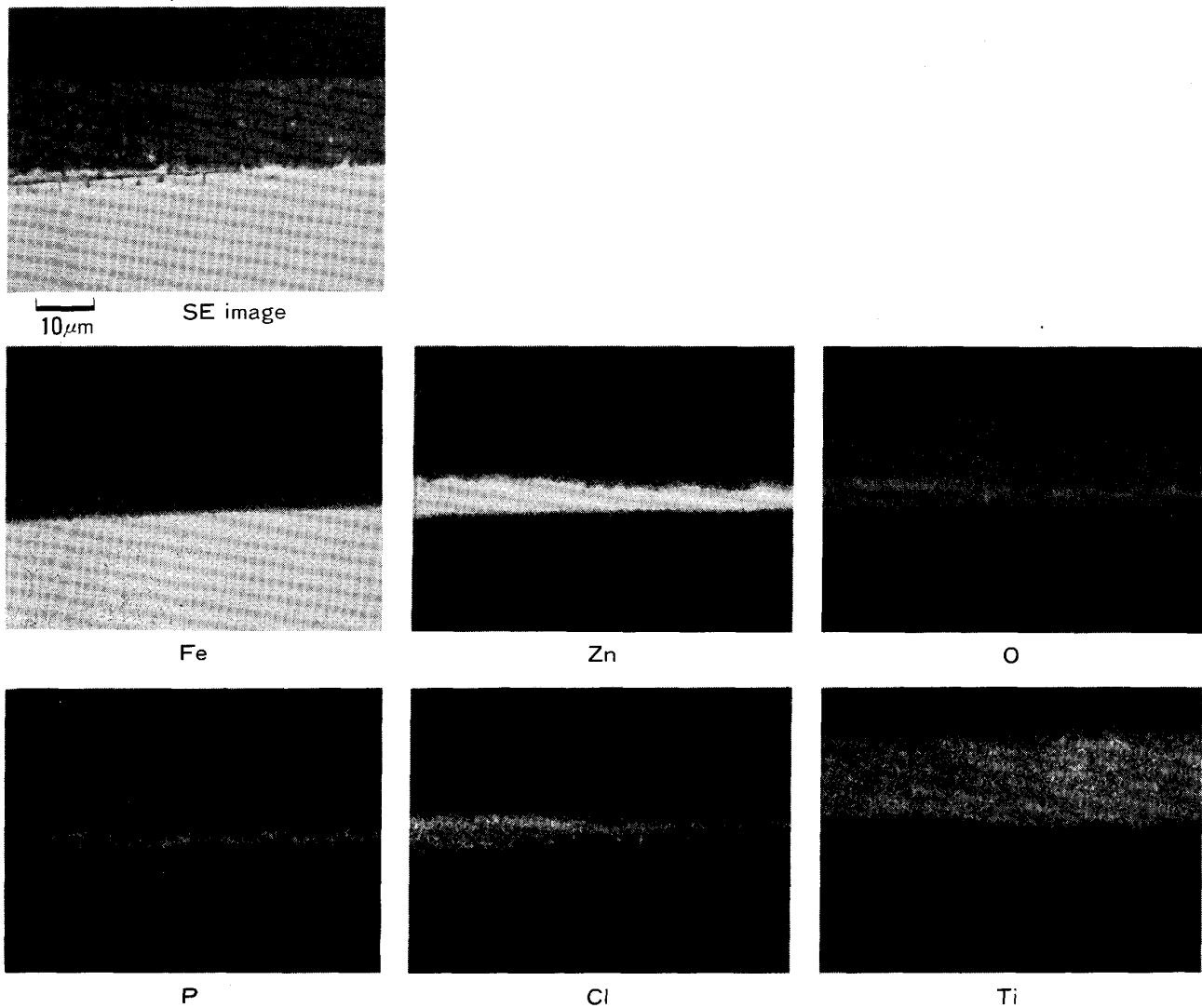


Photo. 3. SE image and EPMA map of the cross section of ED-painted Zn coated steel sheet after SST.

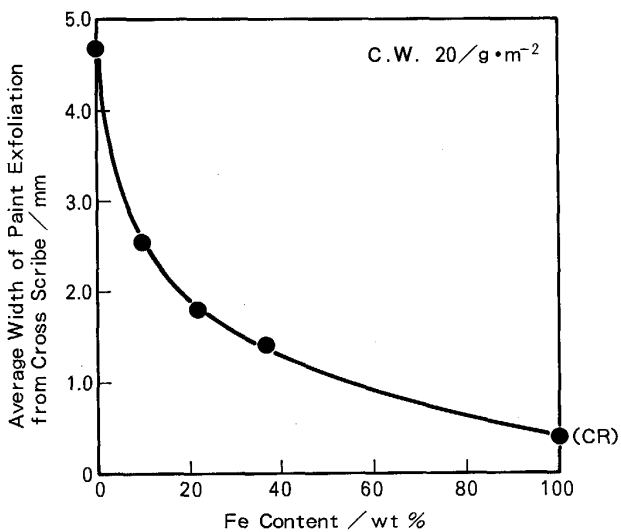


Fig. 3. Relation between average width of paint exfoliation and Fe content (SST6w).

試験（6か月後）から得られた Zn-Fe（10～20%）合金めっきで最も Cl 侵食耐久性が良好となるような傾向⁵⁾とは大きく異なっている。

一方、めっき中 Fe 含有率の変化により腐食距離が異なることは、従来から考えられている酸素ガス拡散支配型の腐食機構では説明がつかない。

3.4 カップル初期電流測定³⁾

塗膜下腐食先端でのめっき腐食が Fig. 4 に示されるような二つの腐食回路（めっき上回路とめっきと地鉄間回路）形成により進行するものと考え、この二つの腐食回路を流れる腐食電流をカップル電流の初期値、すなわちカップル初期電流でシミュレーションすることを試みた。

ここで、めっき上回路を流れる腐食電流が N₂ ガス、O₂ ガス極室共に同種のめっき組合せ（めっき (N₂)-めっ

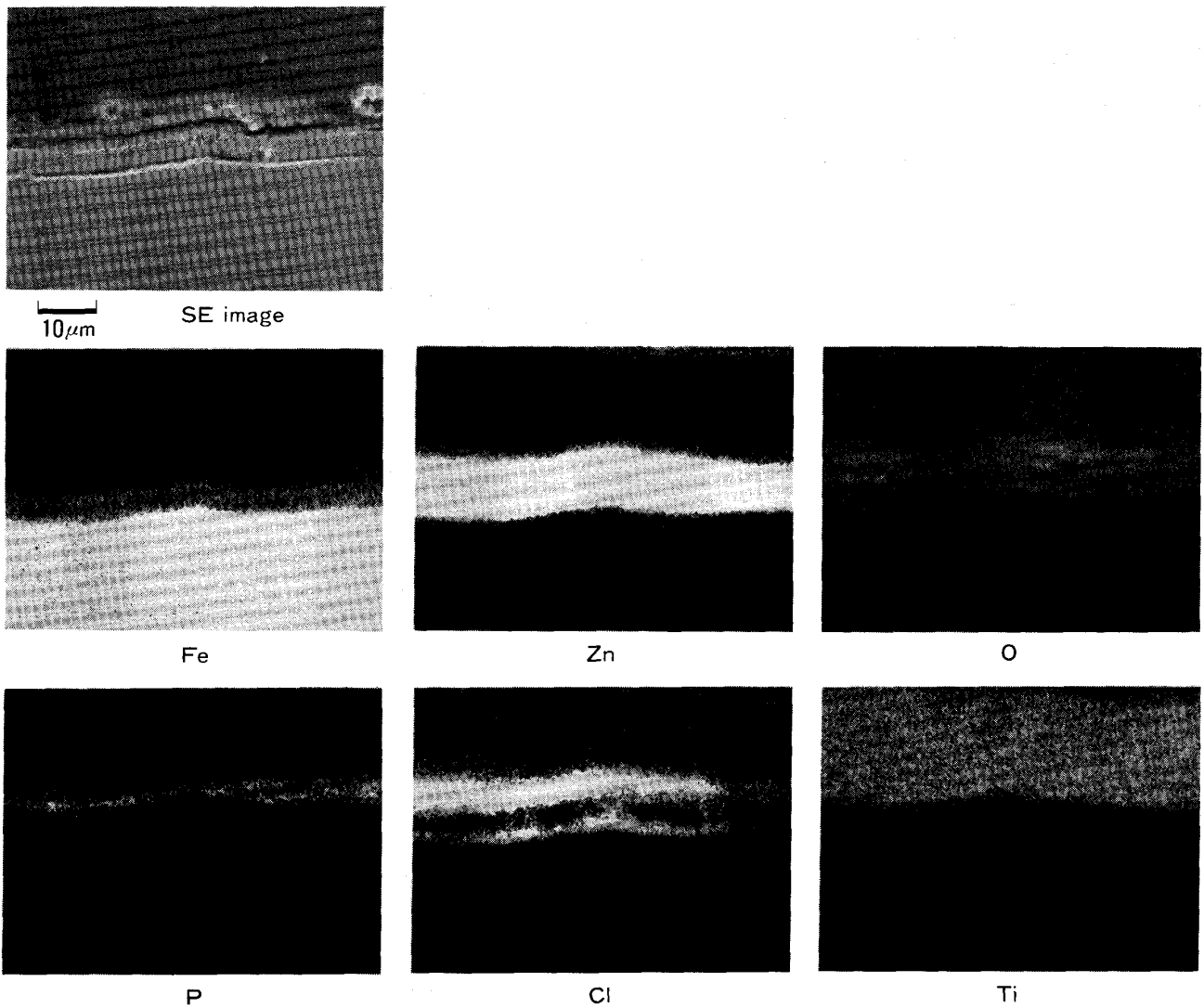


Photo. 4. SE image and EPMA map of the cross section of ED-painted Zn-Fe alloy coated steel sheet after SST.

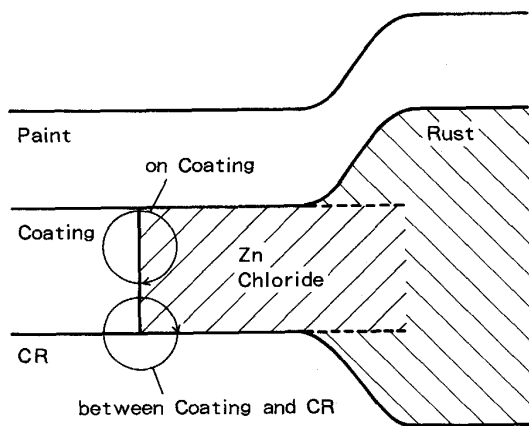


Fig. 4. Coating corrosion microcell.

き (O₂) と表示) によるカップル電流, 一方, めっきと地鉄間回路を流れる腐食電流が N₂ ガス極室にめっ

き, O₂ ガス極室に CR の組合せ (めっき (N₂)-CR(O₂) と表示) によるカップル電流と対応するものと考えた.

Fig. 5 にめっき (N₂)-CR(O₂) のカップル電流の経時変化を示す. 測定の初期電流 (カップル初期電流) はめっき中 Fe 含有率の増加と共に減少していくのがわかる. 測定から, 1 min 以降はめっき種にかかわらず, カップル電流は, $\approx 100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (酸素ガス拡散限界電流) の一定値になる. ここで初期電流は電荷移動支配型機構, これ以降は酸素ガス拡散支配型機構による電流である.

Fig. 3 に示されためっき組成による腐食距離の違いは腐食先端における二つの腐食回路を流れる腐食電流の相違によるものと考えられることから, めっき組成に依存するカップル初期電流に着目することにした.

カップル初期電流と Zn-Fe 合金めっき組成の関係を

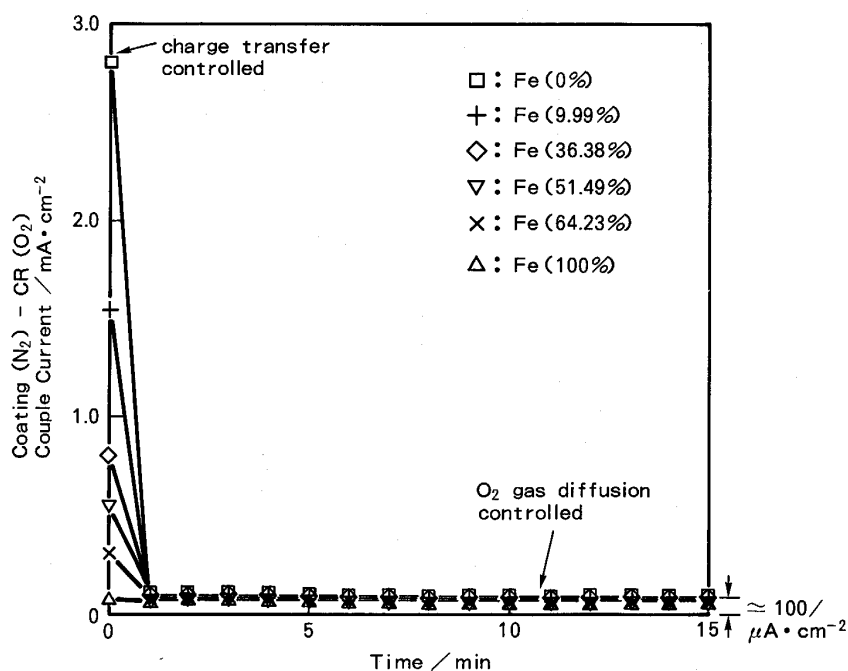


Fig. 5. Time dependence of couple current.

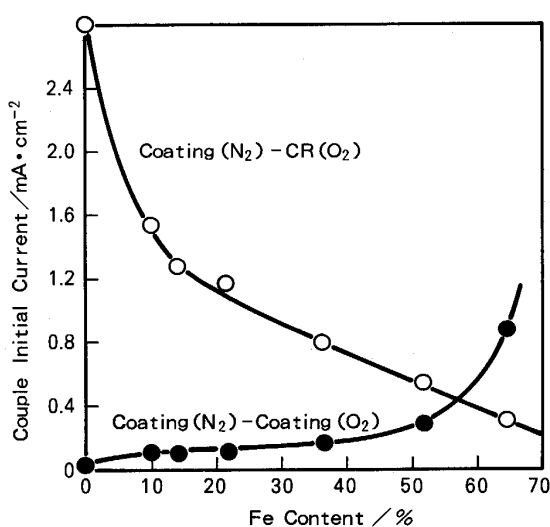


Fig. 6. Relation between couple initial current and Fe content.

Fig. 6 に示す。めっき中の Fe 比率の増加に伴い、めっき (N₂)-めっき (O₂) のカップル初期電流は徐々に増大し、めっき (N₂)-CR(O₂) のカップル初期電流は急激に減少することがわかる。

3.5 腐食挙動の解析

前出の Zn-Fe 合金めっき鋼板の SST 試験後の塗膜平均剝離幅 (Fig. 3 参照) とカップル初期電流 (Fig. 6) との間の相関性を検討した。Fig. 7 で示されるように腐食距離とめっき (N₂)-めっき (O₂) のカップル初期電流との間には相関性が見られない。

一方、Fig. 8 で示されるようにめっき (N₂)-CR(O₂)

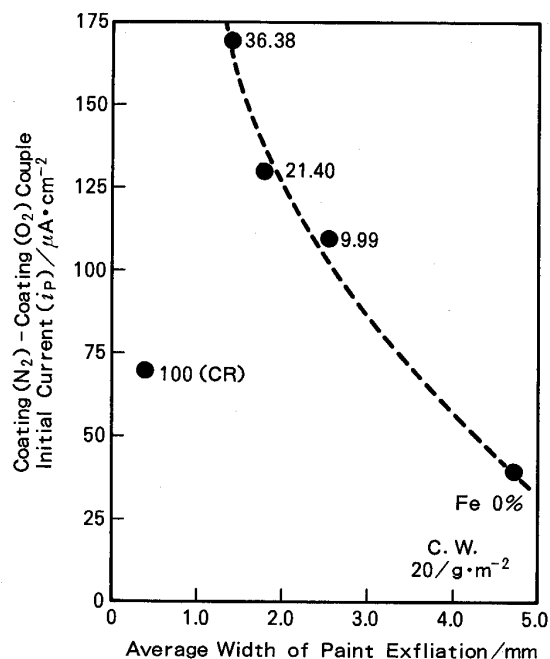


Fig. 7. Relation between couple initial current and average width of paint exfoliation (SST6w).

のカップル初期電流と腐食距離の間には明瞭な相関性が認められる。ここで、Fig. 7, 8 中の ●, ○印の添え字は実験に用いためっきの Fe 含有率を示している。

以上から、SST 環境下の Zn, Zn-Fe 合金めっきは、めっき上回路の寄与が小さく、めっきと地鉄間回路主体の腐食が起こることがわかる。しかも、Fig. 8 の直線の傾きを基に腐食距離から換算された腐食時間は約 42 日であり、SST 試験期間 42 日 (6w) とほぼ一致する

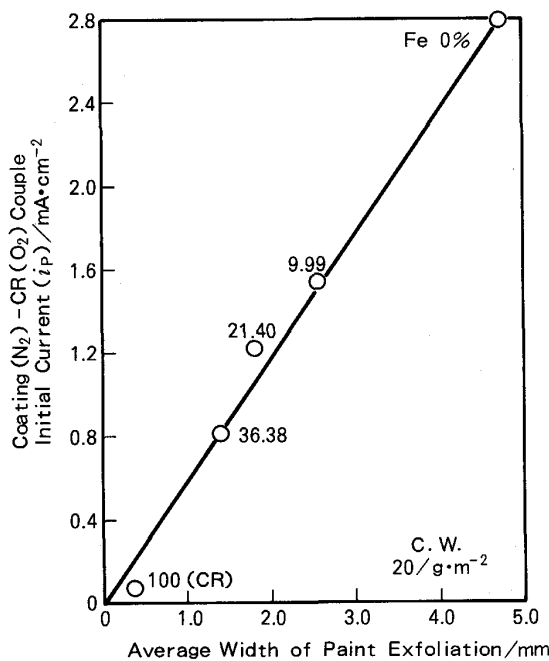


Fig. 8. Relation between couple initial current and average width of paint exfoliation (SST6w).

ことから、試験サンプルはほぼ SST 試験期間中塗膜下の濡れ状態を保っていることになる。試験期間中塗膜下腐食先端では、カップル初期電流に相当するめっきと地鉄間回路主体の腐食電流によりめっきの腐食が進行しているものと考えられる。以上のことから、SST 環境下のめっきの Cl⁻ 侵入耐久性がめっき自体の耐食性によることが判明した。

他方、腐食先端でのめっき腐食回路の物理形状については更に定量的な検討が必要であり、今後の課題である。

3.6 腐食機構

SST 環境下における Zn, Zn-Fe 合金めっき鋼板の塗膜下腐食機構をまとめたものが Fig. 9 である。

従来から知られているように SST 環境下では塗膜傷下の地鉄上をアノード、その周囲の塗膜下をカソードとするようなマクロ回路が存在し腐食の進行が起こるものとされてきたが、本研究から更に、腐食先端ではめっきと地鉄間回路を主体とするめっき層先行型腐食が起こり Zn の塩化物が生成することが知見された。ただし、めっき腐食のアノード部位とカソード部位はおのおのめっき上とめっきに隣接の地鉄上である。

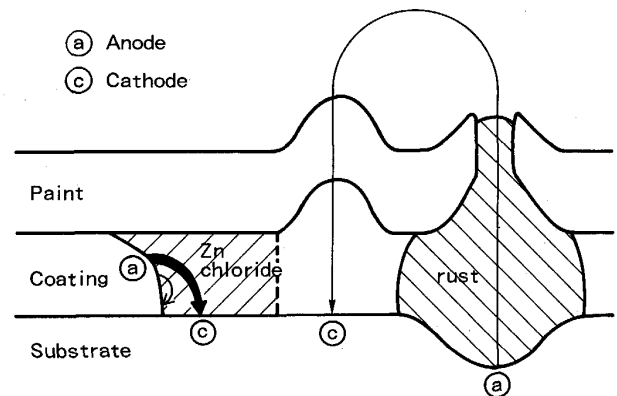


Fig. 9. Schematic figures of under-film corrosion (SST).

4. ま と め

SST 環境下の塗膜下腐食最先端における Zn, Zn-Fe 合金めっきの腐食挙動を検討し、以下の知見が得られた。

(1) Zn, Zn-Fe 合金めっき鋼板の腐食はめっき層先行型腐食機構により進行する。

(2) めっきの初期腐食生成物は Zn の塩化物である。

(3) めっきの Cl⁻ 侵入耐久性が、めっき自体の耐食性によることが明確化できた。

(4) めっきの腐食は酸素ガス拡散支配型ではなく、電荷移動支配型の腐食機構で進行するものと考えられる。

(5) めっきの腐食はめっきと地鉄間の回路を流れる腐食電流の寄与が大きい。

本研究をまとめるにあたり、貴重な助言をいただきました東京大学教授辻川茂男博士に感謝いたします。

文 献

- 1) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, 76 (1990), p. 1317
- 2) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 材料とプロセス, 2 (1989), p. 1689
- 3) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, 77 (1991), p. 1122
- 4) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 材料とプロセス, 2 (1989), p. 664
- 5) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, 76 (1990), p. 1496
- 6) R. W. ZULLILLA: Corrosion Control by Coatings, ed. by H. LEIDHEISER, Jr. (1979), p. 243
- 7) H. LEIDHEISER, Jr.: Corrosion, 39 (1983), p. 189
- 8) J. D. SCANTLEBURY, A. GUSEPPI-ELIE, D. A. EDEN and L. M. CALLOW: Corrosion, 39 (1983), p. 108
- 9) 増子 昇: 防食技術, 30 (1981), p. 699
- 10) 前田重義: 鉄と鋼, 69 (1983), p. 1388