

Zn, Zn-Fe 合金めっき鋼板の塗膜下腐食におよぼすめっき付着量及び腐食環境の影響

林 公隆*・伊藤 陽一*²・三吉 康彦*³

Effect of Coating Weight and Corrosive Environment on Under-film Corrosion of Zn and Zn-Fe Alloy Coated Steel Sheets

Kitataka HAYASHI, Yoichi ITO and Yasuhiko MIYOSHI

Synopsis :

Thus far the formulae shown the physical shape of coating corrosion circuit are reported. These are required to describe (1) the effective length (l_c) of steel substrate contributing the formation of corrosion circuit between coating and steel substrate and (2) the distribution ratio (α) of corrosion current by way of circuit on coating to total coating corrosion current.

In this study, the effect of coating weight and corrosive environment on under-film corrosion of Zn, Zn-Fe alloy coated steel sheets is investigated quantitatively to use these formulae.

In Zn coated steel sheet, l_c was independent on coating weight and constant, and α increased with an increase of coating weight on under-film corrosion in exposure environment. In Zn-Fe (15%) alloy coated steel sheet, l_c was decreased and α increased with an increase of coating weight.

On the contrary, the coating corrosion rate and l_c increased and α decreased with an increase of wet time in corrosive environment.

Key words : coating weight ; under-film corrosion ; Zn, Zn-Fe alloy coated steel sheet ; physical shape of coating corrosion circuit.

1. 緒 言

著者らは自動車用 Zn, Zn-Fe 合金めっき鋼板の塗膜下腐食がめっき層先行型腐食機構で進行すること及びめっき層への Cl 侵入耐久性がめっき自体の耐食性に起因することを明らかにした^{1)~5)}。

更に塗膜下腐食先端における Zn-Fe 合金めっきの腐食は二つのマイクロ(めっき上での腐食回路及びめっきと地鉄間の腐食回路)形成により進行し,かつ電荷移動支配型の腐食であることを示した^{5)~8)}。

また,めっき腐食現象を理論的に検討し,①めっきの腐食距離(Cl侵入距離)及び②めっき腐食時のめっきと地鉄間回路形成に寄与する有効地鉄長③めっき腐食電流に占めるめっき上回路を流れる腐食電流の寄与率を定量的に求める式を導出した⁹⁾。これにより腐食先端のめっき腐食回路の物理形状を明確化できた。

本報告では,前述の腐食定量式を用いてこれまで定性

的に知られている塗膜下腐食におけるめっき付着量の効果及び腐食環境の影響について腐食回路の物理形状の観点から定量化を試みた。

2. 実験方法

2.1 供試鋼板

腐食試験に用いた供試鋼板を Table 1 に示す。供試鋼板はすべて硫酸浴中で電気めっきにより作製した。

2.2 腐食試験用サンプル調整

150 mm × 70 mm サイズに切断した供試鋼板にりん酸亜鉛系ディップ型化成処理(PB-L3080M,日本パーカラージング(株)製),カチオン型電着塗装(塗膜厚 20 μm , パワートップ u-80, 日本ペイント(株)製)を施して腐食試験用サンプルとした。

更に,カッターナイフを用いてサンプル上に 70 mm 長のクロスカット傷を入れて腐食試験に供した。

平成 3 年 1 月 29 日受付 (Received Jan. 29, 1991)

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

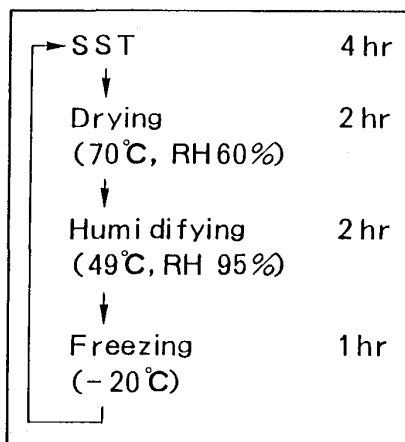
*² 新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 (現:新日本製鉄(株)調整部) (Steel Research Laboratories, Now Coordination Div., Nippon Steel Corp.)

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

Table 1. Materials.

Symbol	Coating weight ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$)
Zn	13.3
	20.0
	25.8
	47.4
	67.6
	81.2
Zn-Fe(15%)	110.3
	13.0
	21.3
	36.9
	58.2
	80.3
	96.8

Table 2. Cyclic corrosion test.



2.3 腐食試験

各サンプルは6か月間の塩水散布大気暴露試験(以下暴露試験とする。5回/7日, 5%NaCl soln. 散布, 相模原市内, サンプルは南向きで傾斜角 0° (垂直)とした。)及び3週間のサイクル腐食試験(以下CCTとする), 6週間の塩水噴霧試験(以下, SSTとする。5%NaCl soln. 噴霧, 35°C にて実施。)を用いて腐食試験された。CCTの試験条件をTable 2に示す。

2.4 腐食距離測定

暴露試験及びCCTの各腐食試験後のサンプルは, 既報⁴⁾と同様の手法を用いてCl侵入距離を測定し(10点の平均値を使用)し腐食距離とした。一方, SST試験後のサンプルも既報⁸⁾と同様な方法で平均塗膜剝離幅を測定し腐食距離とした。

2.5 電気化学測定

既報⁶⁾と同様の手法を用いてカップル初期電流値を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 腐食形態の経時変化

暴露試験における塗装後Znめっき($20\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$)鋼板

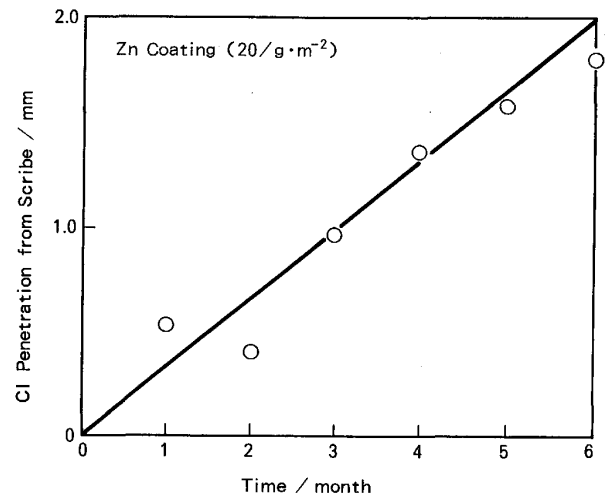


Fig. 1. Time dependence of Cl penetration from scribe in accelerated atmospheric exposure test.

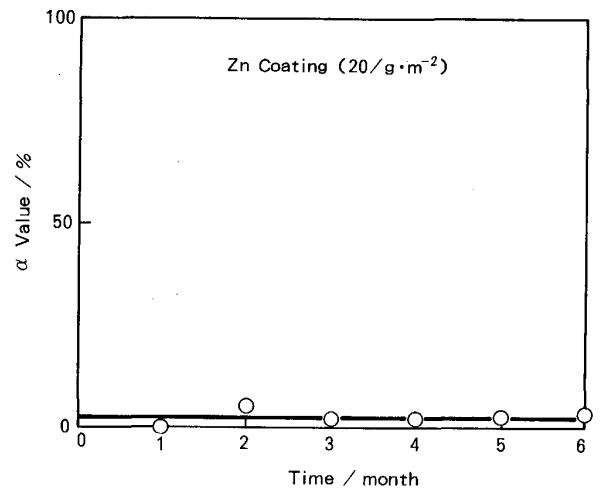


Fig. 2. Relation between α value and time in accelerated atmospheric exposure.

のCl侵入距離の経時変化をFig. 1に示す。6か月間の試験実施期間内ではほぼ一定の腐食速度で塗膜下腐食が進行したものと考えられる。

この図を基に, 前報⁶⁾⁹⁾で示しためっき腐食電流に対するめっき上回路電流の寄与率(α)を計算した結果がFig. 2である。 α 値もほぼ一定の値となっており, $\alpha \leq 5\%$ の範囲で示される。同様にFig. 1を基にめっき厚み(l_a)に対するめっきと地鉄間回路形式に寄与する有効地鉄長(l_c)の比率の計算結果をFig. 3に示す。暴露1か月目の l_c/l_a が他の値に比べてやや大きいものの, 2か月目以降の平均が $l_c/l_a \approx 0.72\%$ 程度であり, 前報⁶⁾⁹⁾までの報告同様に l_c 値は6か月の暴露試験期間内, 極めて小さいことがわかった。

以上から, 一定速度で進行している塗膜下腐食のめっき腐食回路の物理形状は常に一定に保たれていることが

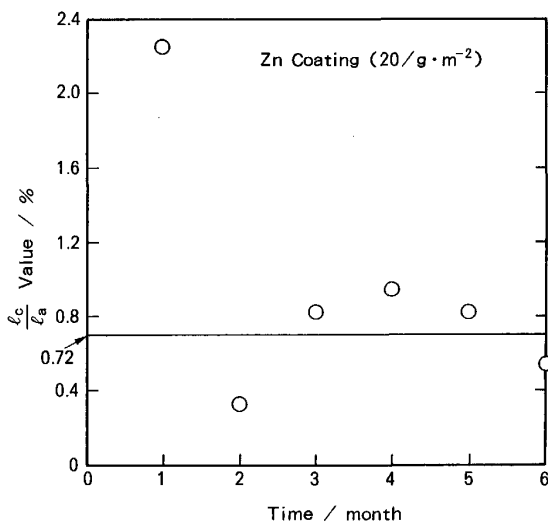


Fig. 3. Relation between $\frac{l_c}{l_a}$ value and time in accelerated atmospheric exposure.

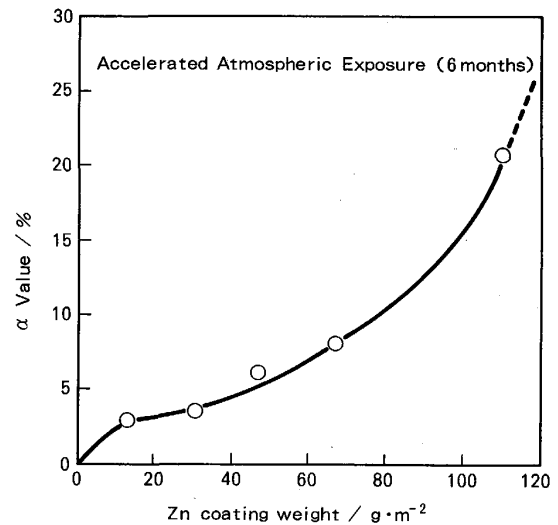


Fig. 5. Relation between α value and Zn coating weight.

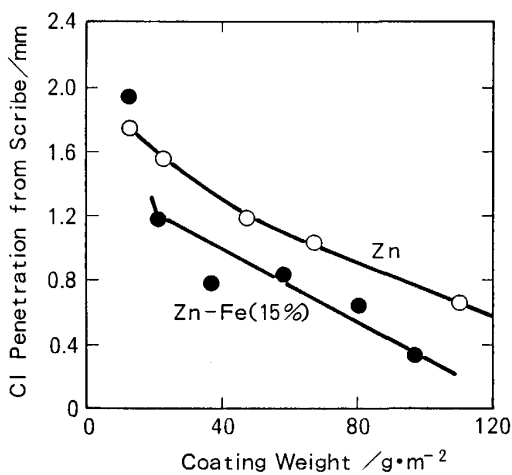


Fig. 4. Relation between Cl penetration and Zn, Zn-Fe coating weight after 6 months of accelerated atmospheric exposure.

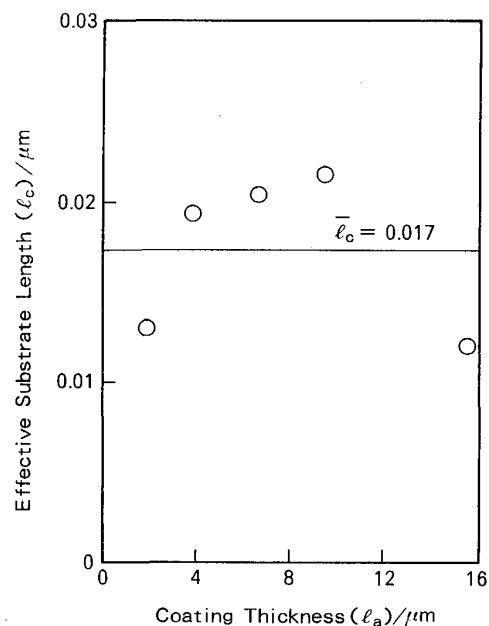


Fig. 6. Relation between effective substrate length and coating thickness of Zn coated steel sheet.

わかった。

3.2 めっき付着量と腐食形態の関係

暴露6か月後におけるCl侵入距離とZn, Zn-Fe(15%)合金めっき付着量との関係をFig. 4⁴⁾に示す。Zn及びZn-Fe(15%)合金めっき鋼板共に付着量の増加に伴いCl侵入速度(腐食速度)が遅くなる傾向があることがわかる。すなわち、めっき付着量の増加により耐食性が向上する。

Fig. 4を基に計算された α 値とZnめっき付着量の関係をFig. 5に示す。めっき付着量の増加と共に徐々に α 値が増大することがわかる。同様に計算により求められた l_c 値と l_a 値の関係をFig. 6に示す。 l_c 値の増加に

比べ l_c 値の変化は小さく、 l_c 値はめっき厚に依存せずほぼ一定とみなせる。 l_c 値の平均値($\bar{l}_c = 0.017 \mu\text{m}$)を求め、既報の腐食距離(L)を表す理論式⁹⁾に代入し計算された L 値と実測の L 値の関係を示したものがFig. 7である。図中の実線が実測値、破線が計算値を表す。実測値と計算値の間にはよい一致性がみられる。

一方、Fig. 4を基に計算された α 値とZn-Fe(15%)合金めっき付着量の関係をFig. 8に示す。 α 値はめっき付着量の増加と共に急激に増大している。更に、 l_c 値

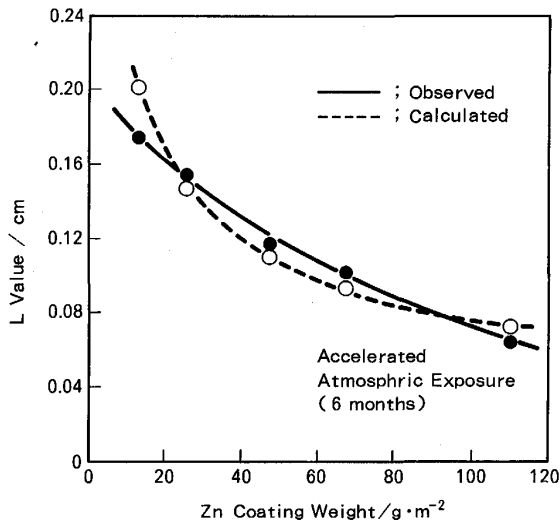


Fig. 7. Relation among Zn coating weight, observed and calculated L value.

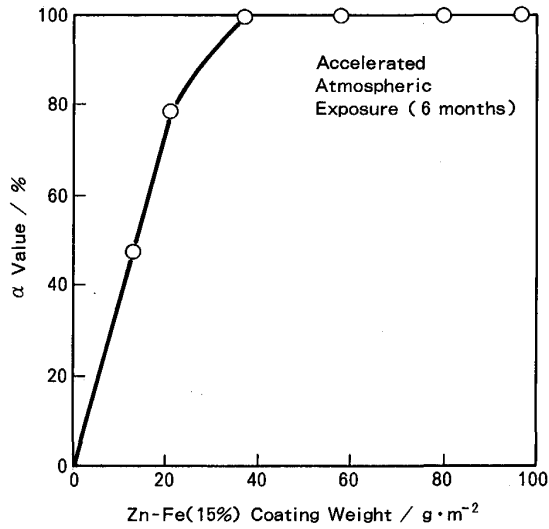


Fig. 8. Relation between alpha value and Zn-Fe (15%) coating weight.

と l_a 値の関係を Fig. 9 に示す. l_a 値の増加と共に急激に l_c 値は減少していることがわかる.

以上の結果から, 暴露試験環境下における Zn, Zn-Fe (15%) 合金めっきの塗膜下腐食機構をまとめたものが Fig. 10 である. 図中のⒶはめっき中からの Zn のアノード溶解反応 ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$) を, Ⓑは酸素のカソード還元反応 ($\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$) をおのおの表す.

これまで著者らは Zn めっきの腐食については, 腐食状態観察から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めっきの侵食が進行していること⁴⁾ 及び電気化学的な検討からめっきと地鉄間回路形成による腐食が主体であること⁶⁾ を報告してきた. 更に Zn-Fe

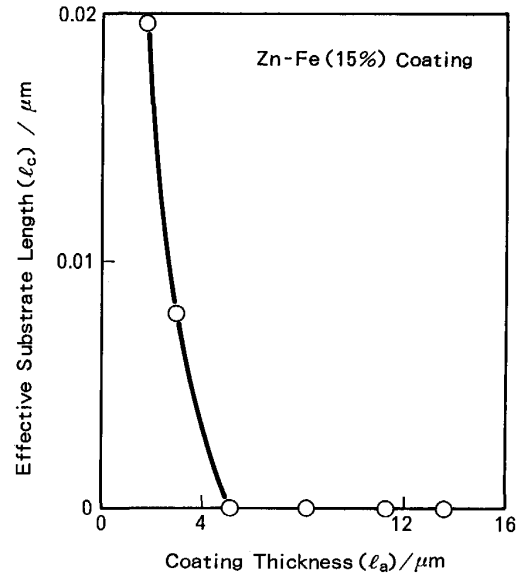


Fig. 9. Relation between effective substrate length and coating thickness of Zn-Fe(15%) coated steel sheet.

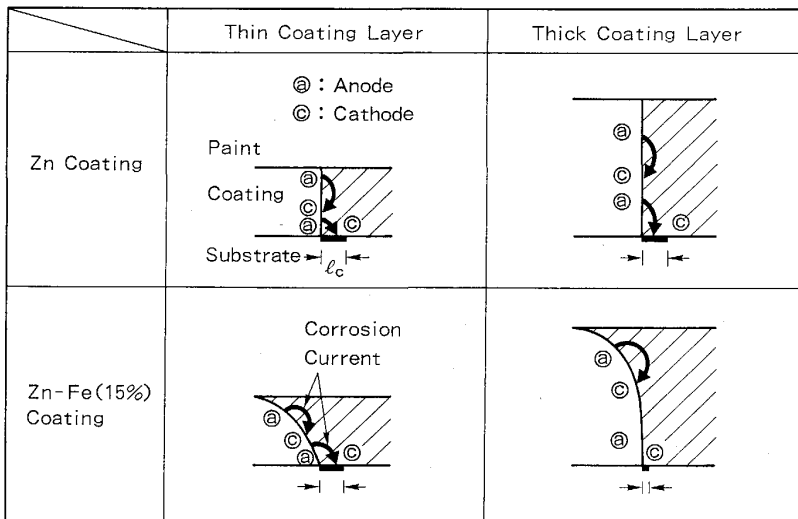


Fig. 10. Summary on under-film corrosion mechanism of coating.

(15%) 合金めっき鋼板の腐食については、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⁴⁾及びめっき上回路形成による腐食が主体であること⁶⁾も報告してきた。

本研究から新たに以下のことがわかった。Zn めっき鋼板の腐食においてめっき厚 (l_a) に依存せずめっきと地鉄間回路形成に寄与する有効地鉄長 (l_c) はほぼ一定であり、かつ l_a 値の増加に伴ってめっき腐食電流に対するめっき上回路電流の寄与率 (α) は徐々に増大する。 l_c との関係で α のめっき付着量依存性を説明すると次のようになる。 l_c は一定であるため、めっきと地鉄間を流れる腐食電流が一定となる。また、めっき付着量の増加に伴い l_a は増大する。このため、めっき上回路による全腐食電流量は増加する。これらの現象により α はめっき付着量の増加に伴って徐々に増大するものと考えられる。

他方、Zn-Fe (15%) 合金めっきの腐食において l_a の増加と共に l_c は急激に減少し、かつ α は急激に増大する。これは以下のように考えられる。 l_c が l_a の増加に伴い、急激に減少するためにめっきと地鉄間を流れる腐食電流も急激に減少する。一方、 l_a の増加に伴いめっき上回路を流れる全腐食電流量は増加する。このため、めっき付着量の増加に伴って α は急激に増大するものと思われる。

以上のように、Zn と Zn-Fe (15%) 合金めっき鋼板とではマイクロ腐食形態に及ぼすめっき付着量の影響の違いが見られることがわかった。塗膜を透過してくる水が、めっき腐食回路の物理形状に寄与していると考えられるならば、これらの腐食形態の違いは次のように説明することができる。

Zn めっき鋼板の腐食はめっき上よりもめっきと地鉄間を流れる腐食電流が主体であるため腐食状態はめっき厚方向にむらがなく腐食の進行が起こるものと考えられる。この間、めっき厚にかかわらず l_c が一定となるように外界から塗膜を通してめっき腐食先端への水の定常供給が起こっているものと思われる。

一方、Zn-Fe (15%) 合金めっき鋼板の腐食はめっきと地鉄間よりもめっき上回路を流れる腐食電流が主体であるため、腐食状態としては、水の透過が起こる塗膜側すなわちめっきの上層部からめっきの侵食が起こるものと考えられる。このような腐食進行状態に起因し、めっき厚の増加に伴い地鉄への水の供給が減少し、 l_c が急激に減少するものと考えられる。ただし、この詳細については水の塗膜透過性及びめっき腐食先端部での水膜状態等の把握が必要であり、今後の検討課題である。

3.3 腐食環境と腐食形態の関係

塗装後 Zn めっき ($20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$) 鋼板の各種腐食試験後の腐食試験期間 (t) と Cl 侵入距離 (L) との関係を表 3 に示す。表中の L を t で除算してめっき腐食速度 (V) を算出し、 V と各腐食試験との関係を Fig. 11 に示す。ここで濡れ時間率を試験時間に対する濡れ時間と定義すると、SST, CCT, 暴露試験の順に 100%, 67%, < 67% となり濡れ時間は減少する。これらの値と Fig. 11 の V の関係を比較すると、濡れ時間率の増大により Zn めっきの腐食速度は著しく増大することがわかる。

腐食試験環境と腐食速度の関係を明らかにするために α , l_c/l_a の計算を行い、めっき腐食の物理的回路形状を検討した。Fig. 12 に α 値と各腐食試験との関係を示す。 α 値は暴露に比べて SST, CCT 共に非常に小さな値となっていることがわかる。更に l_c/l_a 値と各腐食試験との関係を Fig. 13 に示す。図から明らかなように SST, CCT, 暴露試験の順に l_c/l_a 値は小さくなる傾向を示している。

各腐食環境における Zn めっきの塗膜下腐食機構をまとめたのが Fig. 14 である。ただし、図中の記号等は Fig. 10 と同様の内容を表している。Fig. 12, Fig. 13 よ

Table 3. Result of corrosion test.

	SST	CCT	Accelerated atmospheric exposure
t : Period	6 weeks	3 weeks	6 months
L : Cl penetration	0.470 cm	0.152 cm	0.155 cm

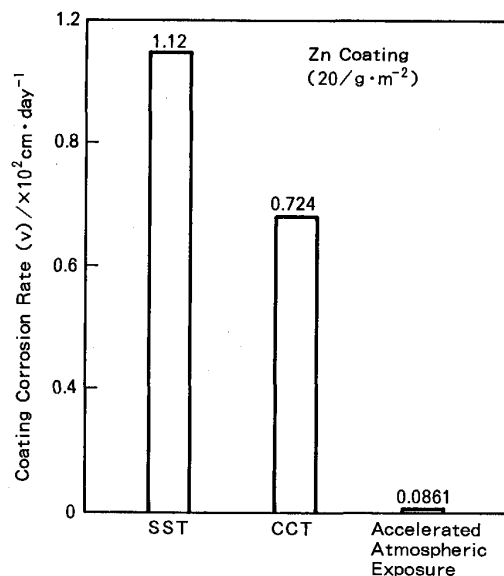


Fig. 11. Relation between coating corrosion rate and corrosion test.

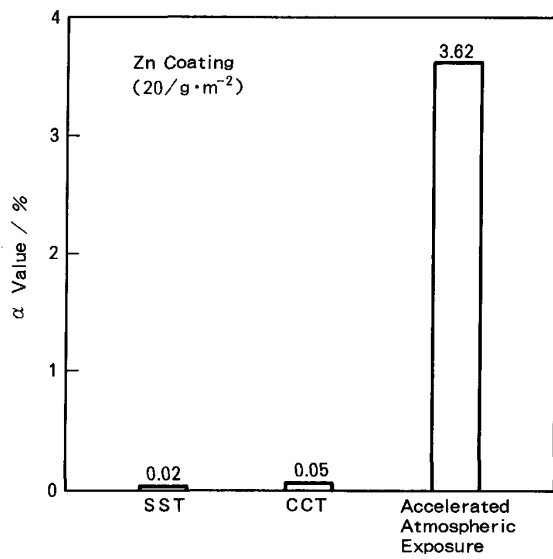


Fig. 12. Relation between α value and corrosion test.

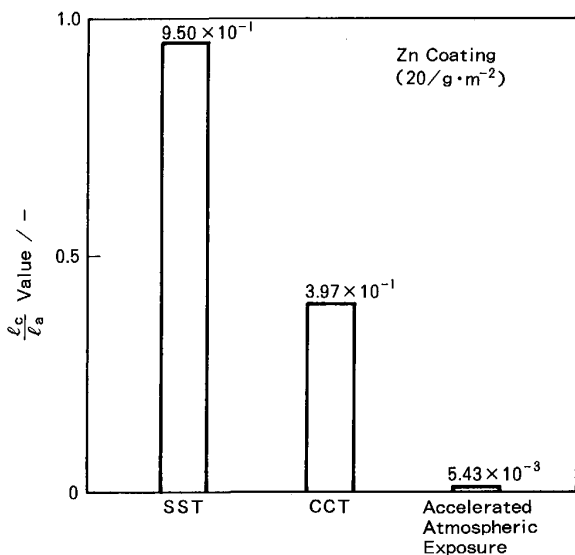


Fig. 13. Relation between $\frac{l_c}{l_a}$ value and corrosion test.

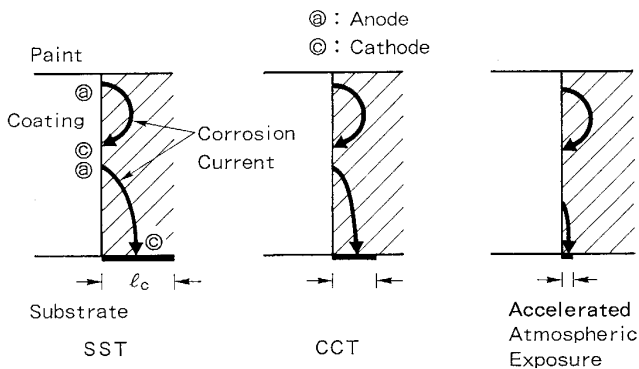


Fig. 14. Under-film corrosion mechanism of Zn coating in corrosive environment.

り暴露試験, CCT, SST の順で l_c/l_a 値は増大し, 同時に α 値は減少する傾向がある. この傾向は以下のように解釈することができる. 各試験で用いられた供試材はすべて同じものを使用している. このため l_a は一定なので腐食時のめっき上での腐食電流量は各腐食環境に依存せず一定と考えることができる.

一方, 環境の濡れ時間率の増加により l_c 値が増大することから, 環境の濡れ状態に依存して塗膜を通す水透過量が異なり, これに起因して l_c 値が変化するものと考えられる.

濡れ時間率の増加による l_c 値の増大は, めっきと地鉄間を流れる腐食電流量を増加させる. 従って, めっきの腐食電流に対するめっきと地鉄間を流れる電流の寄与が大きくなるため, α は減少することになる.

本研究から, 各腐食環境におけるめっき腐食回路の物理形状が明らかになり, CCT 環境中のめっき腐食形態は SST 環境と暴露環境との中間的な形態となっていることが定量的に示された.

4. 結 論

Zn, Zn-Fe (15%) 合金めっき鋼板の塗膜下腐食におけるめっき付着量効果及び腐食環境の影響について腐食回路形状の観点から定量化を試み, 以下の知見が得られた.

(1) 一定速度で進行している塗膜下腐食のめっき腐食回路形状は常に等しい.

(2) 暴露環境下 Zn めっき鋼板の塗膜下腐食において, めっき付着量に依存せずめっきと地鉄間回路形成に寄与する有効地鉄長 (l_c) は一定であり, めっき付着量の増加に伴ってめっき腐食電流に対するめっき上回路電流の寄与率 (α) は徐々に増大する.

(3) 暴露環境下 Zn-Fe (15%) 合金めっき鋼板の塗膜下腐食において, めっき付着量の増加に伴って l_c は急激に減少し, α は急激に増大する.

(4) 暴露試験, CCT, SST の順に Zn めっき鋼板の塗膜下腐食速度及び l_c は増大し, α は減少する.

本研究を遂行するにあたり, 適切な御助言をいただきました東京大学教授辻川茂男博士に深く感謝いたします.

文 献

- 1) 林 公隆, 伊藤陽一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **73** (1987), S1155
- 2) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1317
- 3) 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

-
- 4) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1496
- 5) 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
- 6) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 1122
- 7) 林 公隆, 伊藤陽一, 三吉康彦: 材料とプロセス, **3** (1990), p. 670
- 8) 林 公隆, 伊藤陽一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 1688
- 9) 林 公隆, 伊藤陽一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 1695
-