

めっきの塗膜下腐食先端における Zn の腐食反応

林 公 隆*・三 吉 康 彦*2

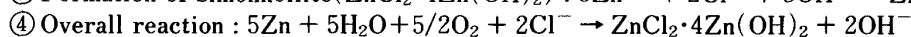
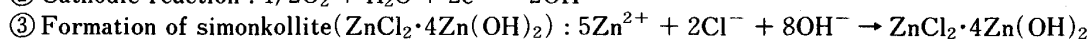
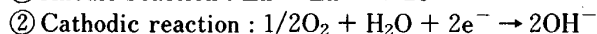
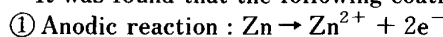
Reaction of Zinc Corrosion at Under-film Corrosion Tips of Coatings

Kimitaka HAYASHI and Yasuhiko MIYOSHI

Synopsis :

The study on corrosion reaction of zinc at under-film corrosion tips of coatings was carried out.

It was found that the following coating corrosion reaction in wet & dry and wet environments occurred.



On the other hand, it was made clear that the layer of $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ formed by the coating corrosion retains weak alkali (pH = 8~9) environment with *in-situ* pH measurement. The zinc phosphate film on the $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ layer exists as undissolved and stable layer with EPMA analysis.

It is considered that the $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ layer is the corrosion protective film with respect to the corrosion of steel substrate because steel substrate has no corrosion under the $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ layer.

Key words : Zn coated steel sheet; corrosion reaction; under-film corrosion; corrosion tip; simonkollite ($ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$); *in-situ* pH measurement; EPMA analysis.

1. 緒 言

これまで著者らは自動車用 Zn, Zn-Fe 合金めっき鋼板の塗膜下腐食について検討を行ってきた。現象論的にはめっき層先行型腐食機構を明らかにし、めっき層への Cl 侵入耐久性がめっき自体の耐食性に因ることを示した^{1)~4)}。塗膜下でのめっき自体の腐食という観点からは腐食先端でめっきが二つのマイクロ回路により腐食(電荷移動支配型)することを電気化学的手法により間接的に結論づけた⁵⁾⁶⁾。更に、理論的展開から式的にこれらのめっき腐食回路の物理形状を表せることを示した⁷⁾。この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対するめっき付着量の効果および腐食環境の影響について腐食回路の物理的概念を明らかにした⁸⁾。他方、Zn のアノード溶解反応についても速度論的検討を行った⁹⁾。

他方、従来から塗膜下腐食機構を論じるための基礎的な知見として塗膜下の pH 測定^{14)~17)}が数多くなされて

いるが、そのほとんどは pH 試験紙等を用いて腐食試験後になされたものであり、腐食進行過程での pH 変化に着目した測定がなされていないのが現状である。

本報告では上記で示した腐食先端での腐食回路に伴うめっき腐食反応の解明をめざし、主に *in-situ* pH 測定を用いて Zn めっき鋼板の塗膜下腐食過程の pH 変化を明らかにし、更に熱力学的検討を加えて腐食先端部でのめっき腐食反応機構の詳細について述べる。

2. 実験方法

2.1 *in-situ* pH 測定

塗膜下腐食の pH 測定法を Fig. 1 に示す。測定の詳細は既に前報¹⁾で報告した方法と同様である。ラボ的に硫酸浴中で電気めっきにより作製した Zn めっき鋼板 (C.W. $20 g \cdot m^{-2}$, 板厚 0.8 mm, サイズ 1.50 mm × 70 mm) にりん酸亜鉛系ディップ型化成処理 (PB-L 3080 M, 日本パーカラライジング製), カチオン型電着塗装 (パワー トップ U-80, 日本ペイント製, 焼付け条件は 180°C,

平成 3 年 8 月 1 日受付 平成 4 年 6 月 5 日受理 (Received on Aug. 1, 1991; Accepted on June 5, 1992)

* 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 理博 (Steel Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

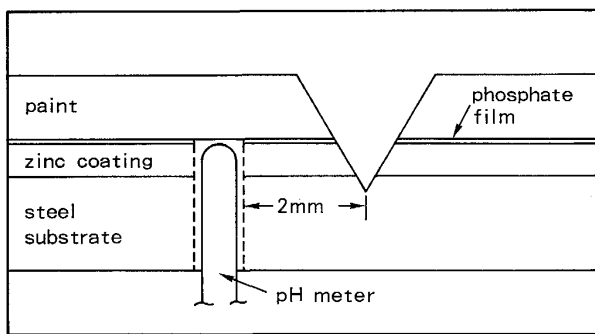


Fig. 1. pH measurement.

30 min) 20 μm を施した後, 2 mm ϕ の表裏面の貫通孔あけを行った. サンプル孔のおもて面から市販のセロハンテープ (3 mm 角) でシールした後アルキッド系中塗り塗装 (アシラックシーラ, 関西ペイント製) 35 μm 及び上塗り塗装 (アシラックホワイト, 関西ペイント製) 35 μm を施した. ただし, 各々の焼付け条件は 140°C, 30 min である. Fig. 1 に示すように孔から 2 mm 離して直線カット傷を入れた後, 塩化ビニル製の架台に取り付け微小 pH 電極 (最大端径 1 mm ϕ , SE-1700 GC, 富士化学計測製) の先端をサンプル裏面から孔に固定した. また, 同様に調整した別の 8 枚のサンプルを用いて pH 変化に対する腐食状況の断面観察を行った.

pH 測定に用いた腐食環境は乾湿繰返し環境と濡れ環境の二種類である. 前者は恒温恒湿器で 40°C, RH 85% の環境設定を行い, その中に置かれたサンプルの塗膜カット部には 5 回/1 週間の割合で 5% NaCl Soln. 散布を行うものである¹⁾. 一方, 後者は塩水噴霧環境 (SST) 条件である.

2.2 塩水散布大気暴露試験

板厚 0.8 mm の冷延鋼板 (150 mm \times 70 mm サイズ) から, ラボ的に硫酸浴中で作製された電気 Zn めっき (20 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) 鋼板, 電気 Zn-15% Fe 合金めっき鋼板 (20 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) の各々に前述の化成処理, 電着塗装, 中塗り・上塗り塗装を施した後, 市販のカッターナイフを用いて 70 mm 長のクロスカットを入れて供試材とした.

各サンプルを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 週間の散布割合で行い相模原市内で期間 4.5 年実施) で腐食試験した後, 市販のセロハンテープで塗膜剥離し腐食先端部の元素分布状態を EPMA を用いて面分布測定した.

3. 結果及び考察

著者らはこれまでに塗装された亜鉛めっき鋼板の屋外暴露後の腐食先端部にはめっきの塩化物²⁾が存在し, こ

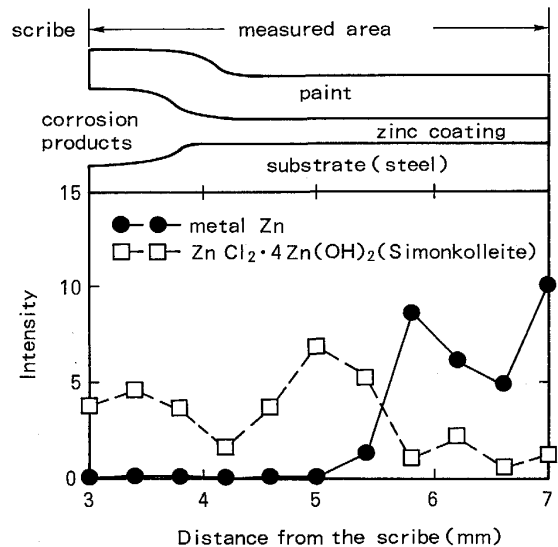


Fig. 2. Distribution of zinc and initial corrosion product under paints.

れは塩基性塩化亜鉛¹⁰⁾であることを示した (Fig. 2 参照). 一方, 塩水噴霧のような濡れ環境下でも腐食先端部にめっきの塩化物⁶⁾が存在することから, これは暴露と同様に塩基性塩化亜鉛と考えられる.

上記を基に以下では乾湿繰返し及び濡れ環境での塗膜下腐食におけるめっきの腐食反応機構について述べる.

3.1 乾湿繰返し環境でのめっき腐食

3.1.1 *in-situ* pH 測定

乾湿繰返し環境下での Zn めっき鋼板の塗膜下腐食挙動を解明するために *in-situ* pH 測定を行った. Fig. 3 に測定結果を示す.

測定開始から 62 日目以降に pH は徐々に増大してゆき, 70 日目に約 7.7 に達した後に急激に減少してゆく. 77 日目に約 4.4 まで降下した. その後, pH は又徐々に増加しアルカリ性を示すようになった. pH 測定と同時にに行ったサンプルの断面観察による各 pH 状態での pH 電極と鍍層との位置関係は図中の模式図の通りである. pH 電極先端は測定 70 日目にはめっきの塩化物層内, 77 日目には地鉄腐食の先端, 更に 77 日目以降は鍍層内に達していた. 既報¹⁾と同様に地鉄鍍の先端が pH 電極に達した時に pH は急激に低下し, 約 4.4 になったことから, 地鉄の腐食先端部はアノードであり, この後部の地鉄/鍍界面がカソードであることを示唆するものである.

一方, 前報¹⁾で示した冷延鋼板と比べて Zn めっき鋼板での pH 挙動の大きな差異は, Zn めっき初期腐食層である Zn の塩化物層内の pH 値がアルカリ性を示すことである. このことはめっき腐食先端部で Zn がアノー

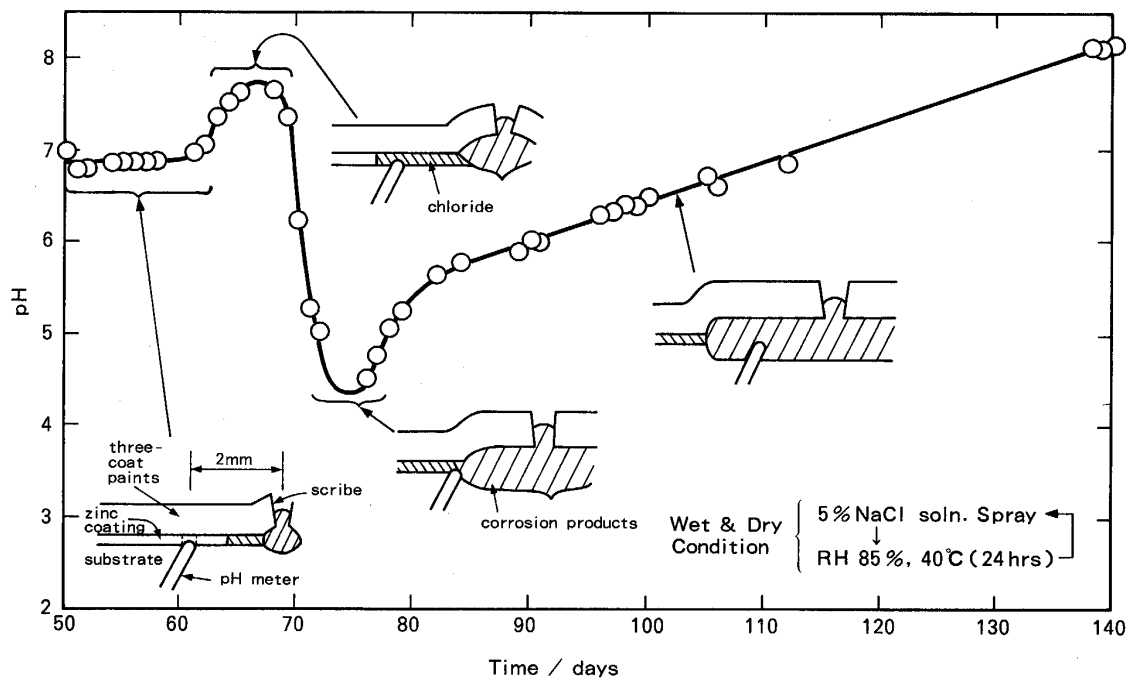


Fig. 3. Time dependence of pH. (Under-film corrosion in wet & dry environment)

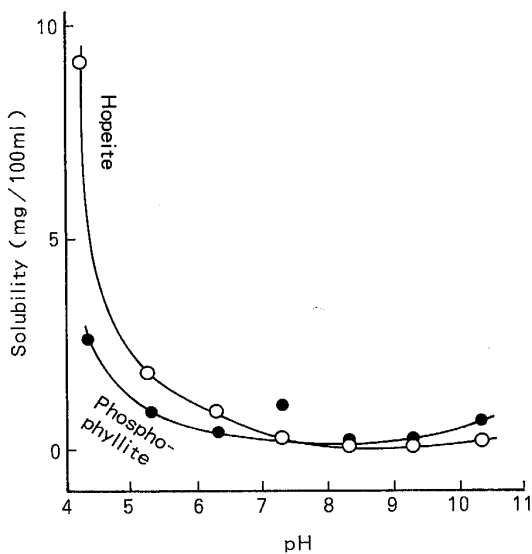


Fig. 4. Effect of pH on solubility of phosphophyllite and hopeite. pH value is adjusted by NaOH and H_3PO_4 .

ド溶解して $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ を生成する時に同時に OH^- イオンの生成が起こっていることを示唆するものである。

3.1.2 めっき腐食先端での化成皮膜状態

前項の pH 測定結果から Zn の塩化物層内が $pH \approx 8$ となっていることを示した。一方, Fig. 4 で示されるように小嶋¹¹⁾らは $pH 5 \sim 11$ の間においてはりん酸亜鉛

皮膜は安定であり, ほとんど溶解しないことを報告している。これより, $pH \approx 8$ 程度では化成皮膜はほとんど溶解せず, Zn の塩化物層が形成されても, その上層にはほぼ健全に残っていることが予想される。このことを実証するために大気暴露試験後の Zn-15%Fe 合金めっき鋼板塗装材のテープ剥離後に EPMA による元素面分布測定を行った。塗膜剥離後の鋼板側及び塗膜側の結果を Photo. 1, 2 に示す。ここでは Zn めっき鋼板の結果については示さないが, これは純 Zn めっきの塩化物層は他の Zn 合金めっきのものに比べて非常に脆く, テープ剥離を行った際に塩化物層内で割れが生じやすく, 化成皮膜観察を精度高く行うことが難しかったためである。

Zn-15%Fe 合金めっき鋼板の鋼板側の結果 (Photo. 1) から, Zn と Cl の分布が重なっており $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ の存在が示唆される。他方, 剥離塗膜側の結果 (Photo. 2) から $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ がやや塗膜に付着していることが予想される。又, 化成皮膜の残存を示す P の分布が塗膜側に高いことがわかる。SE 像中で塗膜上に微粒子状のものが若干確認されるが, これが化成皮膜であろうと思われる。

以上からめっき腐食先端で $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ が形成された部位は化成皮膜溶解が起こらないような pH であることが確認された。

3.1.3 めっき腐食反応及び熱力学的検討

ここまでの結果から乾湿繰返し環境でのめっき腐食先

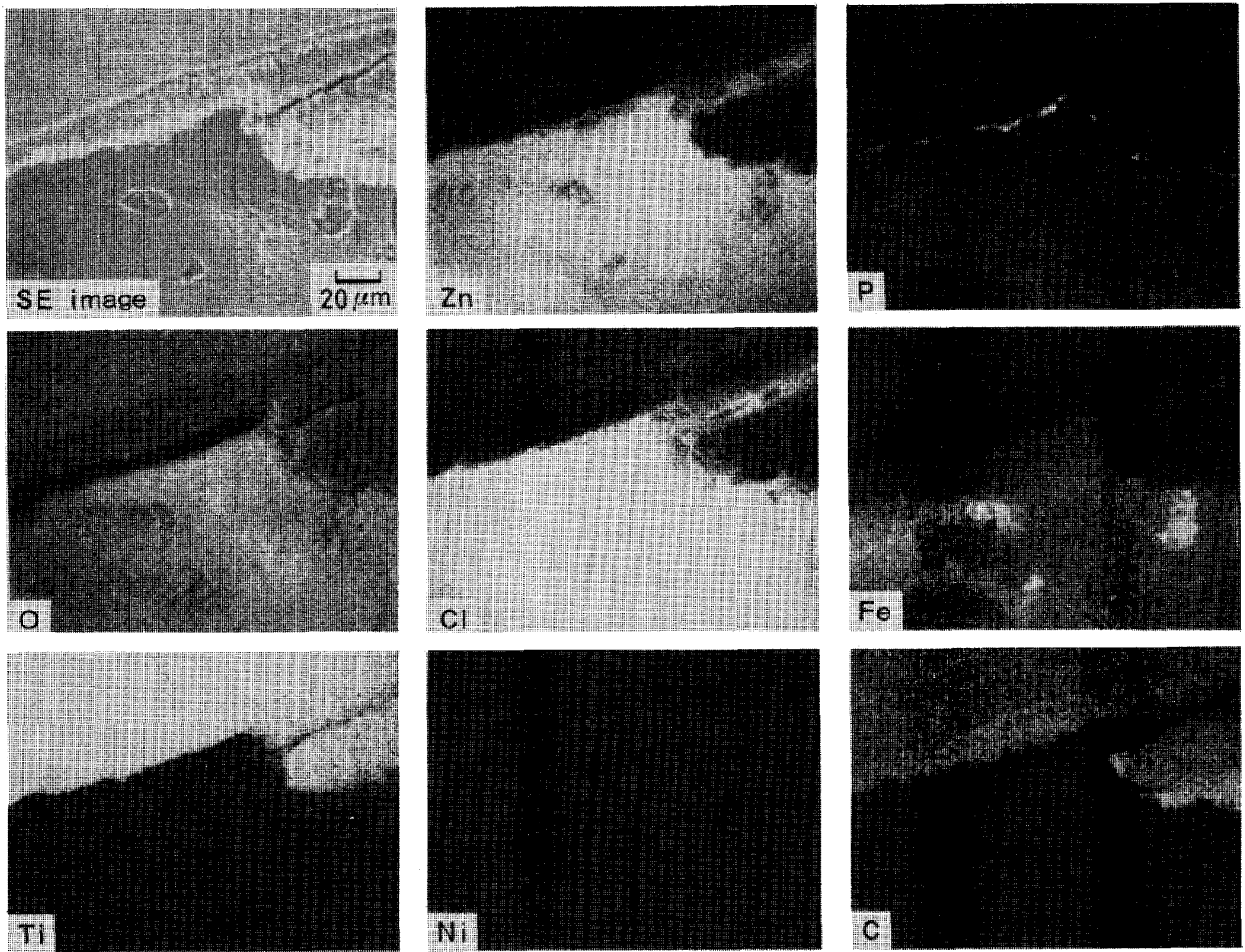
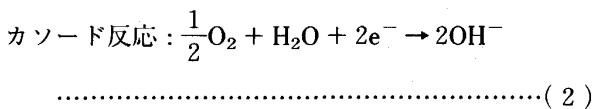
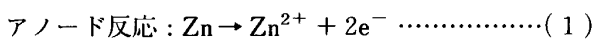


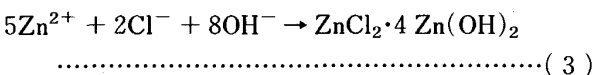
Photo. 1. EPMA analysis on coated steel surface after paint exfoliation of painted Zn-Fe (15%) coated steel sheet in accelerated atmospheric exposure for 4.5 years.

端での反応機構を考える。

<めっき腐食反応>

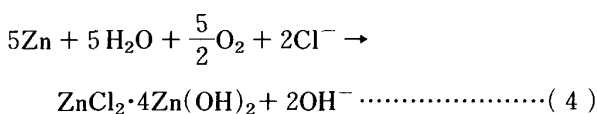


<塩基性塩化亜鉛の生成反応>



式(1)~(3)を用いて $5 \times (1) + 5 \times (2) + (3)$ より

<Overall>



したがって、上式から $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ の生成に伴い、pH の上昇が起こることが示唆される。式(4)は *in-situ*

pH 測定結果を支持する形となっている。

一方、 $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ の直下の地鉄は腐食していないことから、 $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ 層は地鉄に対して防食性のある Protective な皮膜となっているものと考えられるが、その詳細は今後の重要な検討課題である。

ここでめっき腐食反応の熱力学的な検討結果を Fig. 5, 6 に示す。ここでのエネルギー計算には標準生成 Gibbs エネルギー ΔG_f° を用いた¹²⁾。ただし、 $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ の ΔG_f° は $ZnCl_2$ と $Zn(OH)_2$ の値の化学量論的な加算により求まるものと仮定した。

Fig. 5 の Reaction I は前述の式(4)の反応を表すもので、 $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ を生成するときの反応系と生成系のエネルギー差 ΔE は $1450.0 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ となる。この値は比較的大きな値であり、 $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ 及び OH^- イオンの生成は熱力学的に起こりうることが示唆される。更に Reaction II の反応で $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$

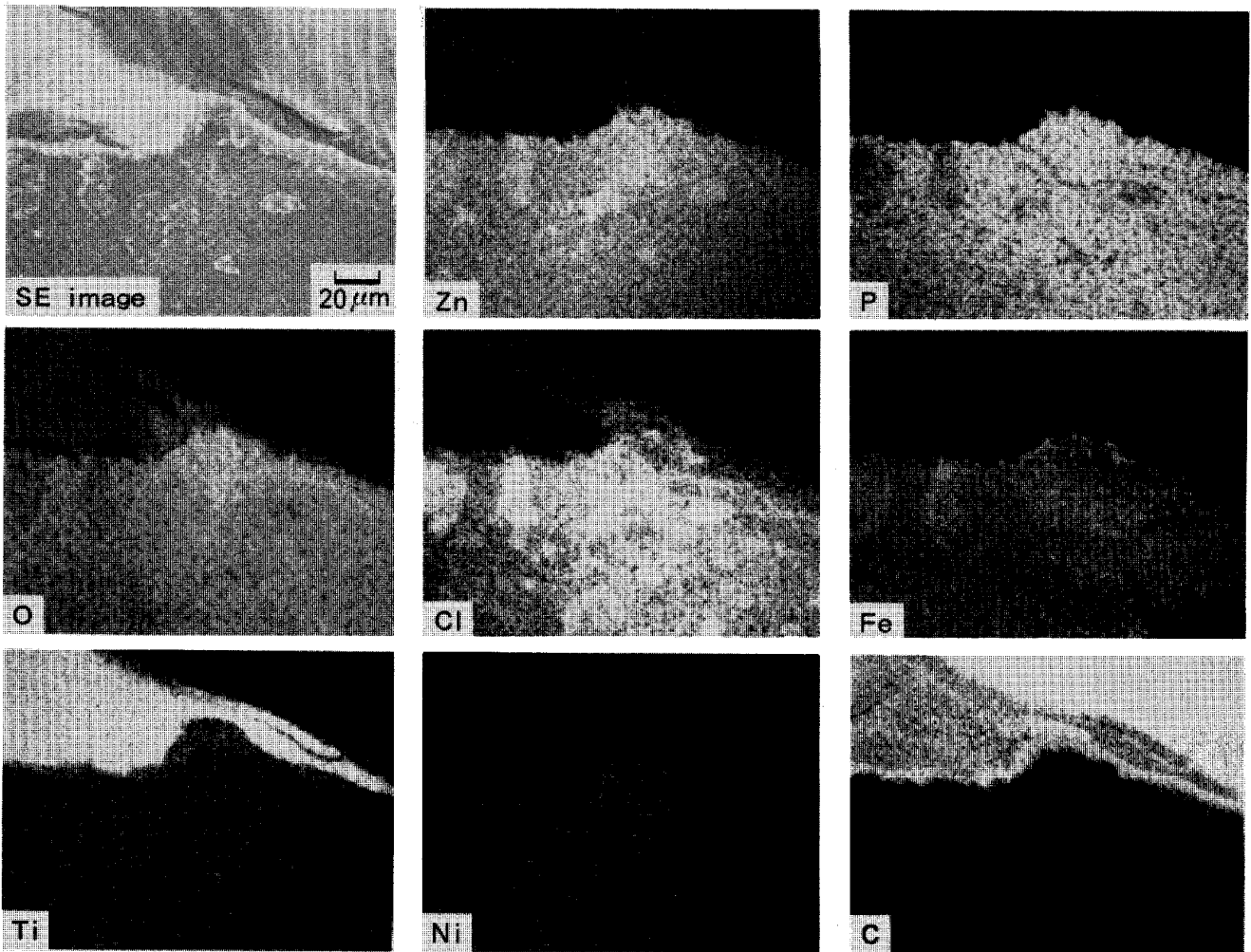


Photo. 2. EPMA analysis on paint surface after paint exfoliation of painted Zn-Fe (15%) coated steel sheet in accelerated atmospheric exposure for 4.5 years.

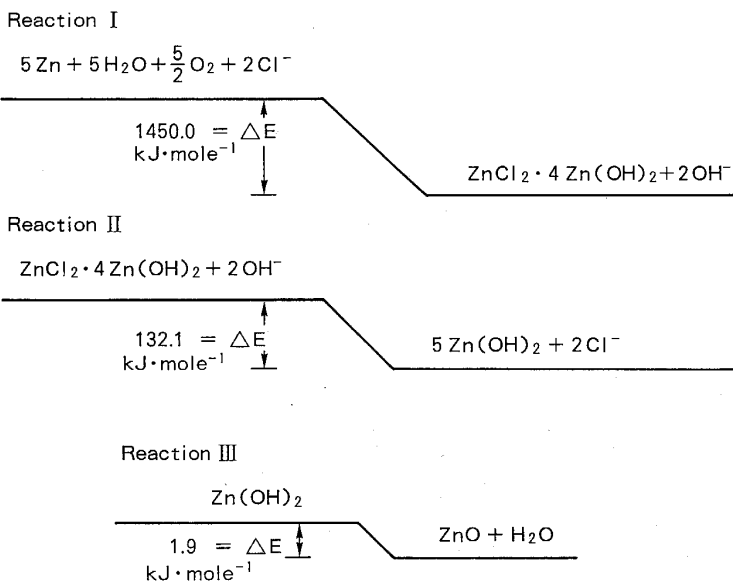


Fig. 5. Application of thermodynamics on zinc dissolution reaction. (Under-film corrosion in wet & dry environment)

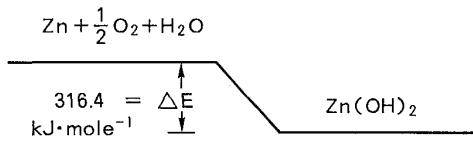


Fig. 6. Application of thermodynamics on zinc dissolution reaction.

と OH⁻ イオンが、Zn(OH)₂ と Cl⁻ イオンに変化してゆくものとするとその ΔE = 132.1 kJ·mole⁻¹ となり、この可能性を示唆する。又、Zn(OH)₂ は Reaction III により、ZnO に変化することが ΔE = 1.9 kJ·mole⁻¹ から示される。一方、Fig. 6 に示す Zn(OH)₂/Zn 反応は ΔE = 316.4 kJ·mole⁻¹ であり Reaction I と比較して ΔE は小さく、Cl⁻ イオンの存在環境では腐食初期に ZnCl₂·4Zn(OH)₂ が必ず形成されることから、Zn が直接 Zn(OH)₂ へ変化するような反応は起こらないものと考えられる。

以上から、乾湿繰返し環境下でめっきの腐食が Reaction I から II を経て III への過程で進行し、腐食生成物は段階的に変態してゆくものと考えられる。この結果は著者らのこれまでの報告²⁾を支持するものである。

3.2 濡れ環境下でのめっき腐食

3.2.1 in-situ pH 測定

前節と同様に濡れ環境下での Zn めっき鋼板の塗膜下腐食挙動を解明するために in-situ pH 測定を行った。Fig. 7 に測定結果を示す。

測定開始から 17 日目に pH は急激に増加し、8.7 に達した。その後 pH は数日間の停滞の後に又急に増加し 23 日目に、10.4 にまで到達した。23 日以降 pH は徐々に減少してゆき約 2.2 を示すようになる。pH 測定と同時にに行ったサンプル断面観察により各 pH 状態での pH 電極を鍍層との位置関係は図中の模式図の通りである。Zn の塩化物層内は pH ≈ 9 となっており、前節の乾湿繰返し環境での pH 値と同様にアルカリ性環境であることが判明した。前節の測定結果と大きく異なる点として SST 環境下では、Zn の塩化物の後方にアルカリプリスター及び Fe 鍍層が存在するためアルカリプリスターが pH 電極を通過する時、pH 値はアルカリ性を示し Fe 鍍層が成長して pH 電極が鍍内に位置する時、pH 値は酸性を示すことが観察されたことである。

3.2.2 めっき腐食反応及び熱力学的検討

めっきの腐食初期に形成された ZnCl₂·4Zn(OH)₂ は

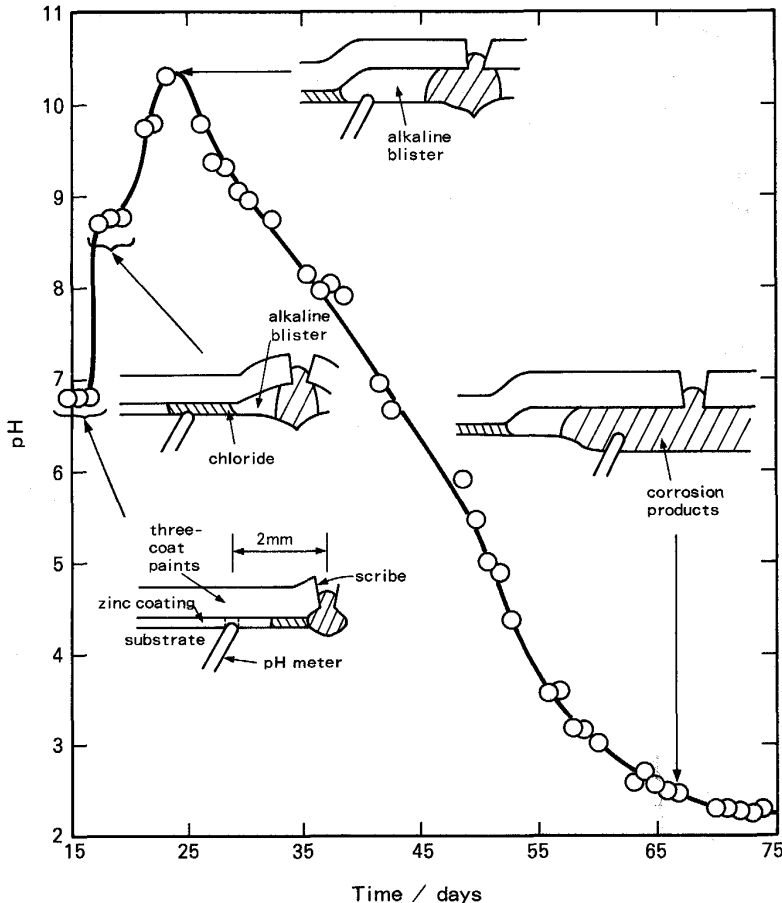


Fig. 7. Time dependence of pH. (Under-film corrosion in SST)

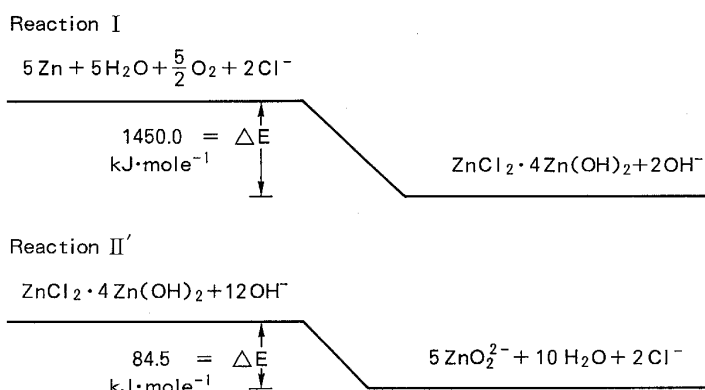


Fig. 8. Application of thermodynamics on zinc dissolution reaction. (Under-film corrosion in SST)

アルカリプリスター内では消失していることが断面観察から知見された。これはアルカリプリスター内がやや強アルカリ性であるため、めっき腐食の進行に伴い $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ が安定に存在していることができずに溶解して亜鉛酸イオン (ZnO_2^{2-}) になるためと考えられる。アルカリプリスターと塗膜キズ下の錆層の形成は、濡れ環境での冷延鋼板の塗膜下腐食の特徴的環境と考えられ、これまでも Funke¹³⁾ らも同様な報告を行っている。本研究からも SST 環境下で確認されたアルカリプリスターと塗膜キズ下の錆層形成は地鉄の腐食反応に因るものであり、めっきの腐食反応が直接的に関係しているものとは考えられない。この場合、アルカリプリスター部では O_2 還元反応、塗膜キズ部下では地鉄の溶解反応が起こっていることになる。

ここでめっき腐食反応の熱力学的な検討結果を Fig. 8 に示す。エネルギー計算は前節と同様な方法で行った。

Fig. 8 の Reaction I は Fig. 5 と同一反応であり、めっき腐食初期の Zn から $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ への変化による $\Delta E = 1450 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ である。後続して $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ はアルカリプリスターの進行によりアルカリ溶解が起こると考えられるため、図の Reaction II' の $\Delta E = 84.5 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$ のエネルギー差が示すように $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ は強アルカリ性の OH^- イオン過剰状態では ZnO_2^{2-} に変化した方が熱力学的に安定状態であることが示唆される。

3.3 腐食先端でのめっき腐食反応機構

前項までの結果から乾湿繰返し及び濡れ環境における塗膜下腐食先端でのめっき腐食反応は共通の現象で後続する反応が腐食環境により異なることがわかった。ここでは塗膜下腐食先端でのめっき腐食反応機構を Fig. 9 に示す。

めっきの腐食先端では Zn のアノード溶解が起こり、同時にめっき/Zn の塩化物界面とめっき近傍の地鉄表面の両サイト上で O_2 カソード還元が起こる⁵⁾。Zn のア

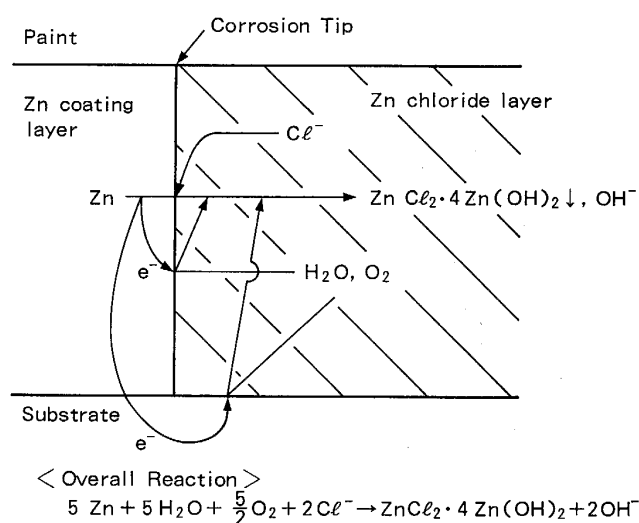


Fig. 9. Corrosion reaction of under-film corrosion tip.

ノード溶解反応は中性弱アルカリ性近傍の環境下では Cl^- イオン濃度に 3 次の反応次数を有する機構で進行する⁹⁾。生成した Zn^{2+} イオンは電気的中性条件のために OH^- , Cl^- イオンの泳動を誘起し、同時に熱力学的に安定と考えられる $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ を形成し、地鉄上に堆積する。 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 直下の地鉄は腐食していない²³⁾ことから $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ は地鉄に Protective な保護皮膜となっているものと考えられる。 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ と同時に OH^- イオンが生成されるため、Zn の塩化物層内はややアルカリ性の環境になっていることが実験的に確かめられた。

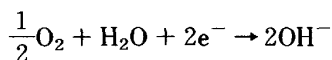
4. ま と め

塗膜下めっき腐食先端における Zn の腐食反応を検討し以下の知見を得ることができた。

(1) 乾湿繰返し及び濡れ環境下における塗膜下腐食先端では以下のめっき腐食反応が起こる。(めっき腐食反応)

めっき上におけるアノード反応: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

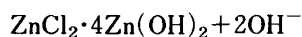
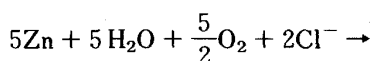
めっき及び近傍の地鉄上におけるカソード反応:



(塩基性塩化亜鉛の生成反応)



(めっき腐食反応の Overall)



(2) *in-situ* pH 測定により $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 形成層内は弱アルカリ性 (pH = 8~9) になっていることが判明した。

(3) $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 層上の化成皮膜は溶解せず安定に存在していることが確認された。

(4) $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 層下の地鉄は腐食していないことから $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ は地鉄に対する Protective な保護皮膜となっているものと考えられる。

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深く感謝いたします。

文 献

- 1) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1309
- 2) K. Hayashi: J. Mater. Prod. Technol., **6** (1991), p. 9
- 3) 林 公隆, 伊藤陽一, 加藤忠一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **76** (1990), p. 1317
- 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: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 1122
- 6) 林 公隆, 伊藤陽一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 1688
- 7) 林 公隆, 伊藤陽一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 1695
- 8) 林 公隆, 伊藤陽一, 三吉康彦: 鉄と鋼, **78** (1992), p. 127
- 9) 林 公隆, 三吉康彦: 鉄と鋼, **78** (1992), p. 601
- 10) 能勢幸一, 川崎宏一, 森川博文, 林 公隆, 佐々木聡: 第 109 回日本金属学会講演概要 (1991), p. 289
- 11) 小嶋隆司, 置田 宏, 松島安信: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 924
- 12) 化学便覧 (日本化学会編) (1975), p. 953 [丸善]
- 13) W. Funke: Prog. Org. Coatings, **91** (1981), p. 29
- 14) 三木賢二, 下郡一利, 佐藤広士, 池田貢基, 野村伸吾, 寺田 誠: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1090
- 15) 池田貢基, 三木賢二, 佐藤広士, 寺田 誠: 鉄と鋼, **73** (1987), S 1161
- 16) 西村一実, 三吉康彦, 羽田隆司: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 892
- 17) 黒川重男, 番 典二, 大和康二, 市田敏郎: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1111