

Fig. 6.25. Under-film corrosion mechanism of zinc-alloy plated steel sheets for autobody. (K. Hayashi: *Tetsu-to-Hagané*, 76 (1990), p. 1317)

化合物が核発生する機構に関しては、いくつかの説が提唱されてはいるものの、現在のところ定説はなく、今後の解明に期待したい。

従来から、Zn-Fe 二元系の反応では地鉄側から Γ , Γ_1 , δ_1 および δ_2 となる Fe-Zn 系金属間化合物が形成されることが知られている。合金化溶解亜鉛めっき鋼板では皮膜自体が薄く、しかも δ_1 相主体の皮膜であるため、特に地鉄界面近傍の皮膜構造に関しては必ずしも統一した見解が得られていなかった。しかし、最近の研究により Ti-IF 鋼では Γ_1 相が 823 K 以下の温度域で δ_1 相と Γ 相の界面に形成されることが、P 添加鋼では Γ 相の発生が遅延される結果、 Γ_1 相が先に現れることなどが報告されている。さらに、分析電子顕微鏡を用いた界面構造の研究も国内外で行われるようになってきた。このように、本分野における最近 10 年の研究の進歩は皮膜解析手法の進歩に負うところが大きく、今後も新たな視点からのアプローチが望まれる。なお、 δ 相についても包晶温度以下の温度域で発生・成長することが報告されており、合金化溶解亜鉛めっき鋼板製造プロセスにおける反応機構が次第に明らかになりつつある。

最後に、高強度合金化溶解亜鉛めっき鋼板における合金化反応について述べる。これまで、鋼中 Si, Mn, P などの強化元素が合金化反応へ及ぼす影響に関して多くの検討がなされている。特に P 添加により合金化速度が著しく低下し、上述したように Γ 相の成長も抑制されることが報告されており、P の粒界偏析により Outburst 反応が抑制されるためと説明されている。しかしながら、鋼中 P 量の増加に伴って、 δ 相の発生状態も変化するところから、地鉄フェライト粒上に形成される Fe-Al-Zn 金属間化合物自体が変化しているとの報告もなされている。

このように、ここ 10 年の間に溶解亜鉛と地鉄との界面反応機構がしだいに明らかになってきたが、得られた知見の多くは着実に実操業に生かされつつある。さらに、Fe-Zn 合金化反応を速度論的(定量的)に記述する試みも国内外で行われており、実操業への応用が期待される。

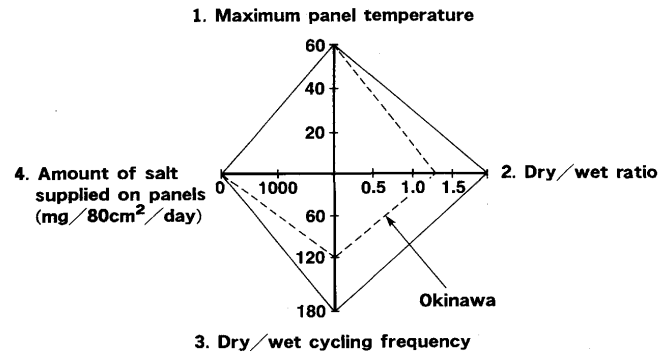


Fig. 6.26. Concept of simulating actual environments. (Exposure in Okinawa island) (T. Sakauchi: Proc. Galvatech '89, (1989), p. 528)

6.5.3 腐食機構と評価法

(1) 自動車車体用表面処理鋼板の腐食

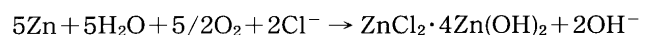
北米などの腐食環境の厳しい地域での車体耐久使用をめざし車体防錆目標は高度化し、1980 年代の終わりには 5-10 対応と呼ばれる耐外観腐食 5 年、耐孔あき腐食 10 年の要求設定に至った。そもそもは北米、欧州で冬期路上凍結防止のために融雪塩が散布されたのを契機に、塩害腐食が社会問題化し、1970 年代後半以降自動車車体に Zn 系めっき鋼板が本格的に使用され始めた。その間、自動車車体用鋼板の腐食機構に関する研究が精力的に行われ、かつ飛躍的な進歩を見るに至った。

事実上、問題視すべき重要度から車体腐食を形態的に分類すると塗膜下腐食 (Under-film corrosion) と孔あき腐食 (Perforation corrosion) に大別される。この内、前者は外観腐食 (Cosmetic corrosion) の一種でドアやフェンダーの外表面等直接目に触れる車体外面に発生するものであり、錆を伴った塗膜ふくれである。一方、後者はドア内面のヘム加工部など鋼板合わせ部に起こりやすい。

① 塗膜下腐食機構

これまで車体に使用されている各種 Zn 系めっき鋼板に共通する大気中での腐食機構を Fig. 6.25 に示す。腐食は塗膜キズ(欠陥)部から開始し、塗膜下を這うように進行する。この時、腐食先端ではまず地鉄に先行してめっきが腐食する。めっきは腐食初期に $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ (塩基性塩化亜鉛) を形成し、最終的に ZnO , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ へと変化する。 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ の形成に遅れて地鉄が腐食し始める。地鉄は腐食初期に $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を生成し、最終的にポーラスな Fe_3O_4 , FeOOH へと変化する。

ここで、めっきの腐食初期においてめっき腐食先端がアノードとなり、めっき中から主として Zn がアノード溶解し $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ の形成が起こる。また、腐食先端近傍でのカソード反応は酸素還元反応であり、この全反応は次の式で表せる。



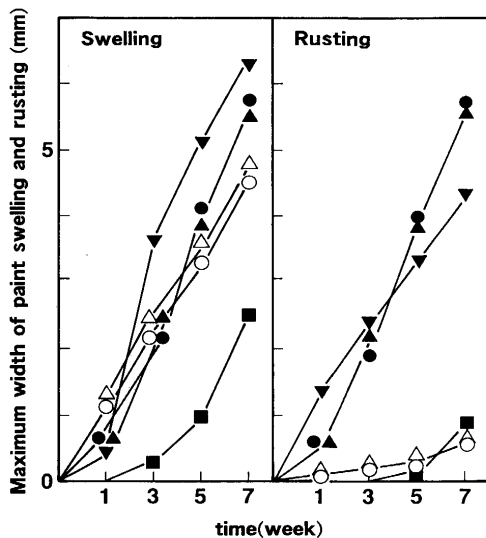
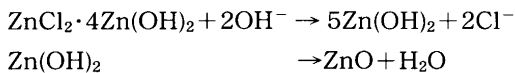


Fig. 6.27. Swelling of paint films and occurrence of rust on the edge in CCT. Sheets for GI: ○, PCM-A; △, PCM-B. Sheets for GA: ●, PCM-A; ▲, PCM-B; ■, P1; ▼, P2. PCM: Precoated steel sheets. (H. Kanai: *Bosei Kanri*, 36 (1992), No. 6, p. 1)

この反応は $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ の形成に伴い、pHが上昇する (pH=8~9) 実験事実に基づくものである。

さらに、 $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ は最終的に $Zn(OH)_2$ を経て ZnO に変化していくものと考えられる。すなわち、反応は以下のように進行する。



上記の Zn の腐食反応は、熱力学的にも妥当である。一般に、Zn 系めっき鋼板の腐食の進行がめっき組成やめっき厚み、腐食環境に依存することが知られているが、これについても実験事実に基づいて腐食モデルをたて定量的な解釈がなされている。

② 孔あき腐食機構

これまで試みられた市場車解体調査から腐食機構は次のようになる。まず酸素、水、塩化物イオン、泥などの腐食因子が窓などを通しドア内部に侵入し、またはヘムエッジの腐食部を通し直接ヘム部に供給され、局部防錆剤の施工不良や経時劣化または鋼板との接着不良が起こっていれば Zn めっき層が腐食し始める。ヘム内部はほぼ無塗装状態であるため腐食しやすい。特に、ヘム内部と外気との温度差があるためヘム内面は結露しやすく、雨水などの侵入水が消失した後も腐食は継続する。この傾向はアウターパネルで顕著であるため、アウターパネルの方が腐食も激しい。Zn めっき層が腐食すると直下の地鉄が腐食し始める。地鉄の腐食生成物の形成に伴い体積膨張が起こるため、ヘム部の隙間は広がり腐食因子の供給が容易となって腐食は加速される。孔あきはヘム内面から外側に向かって進行する。いったん孔が開けば腐食因

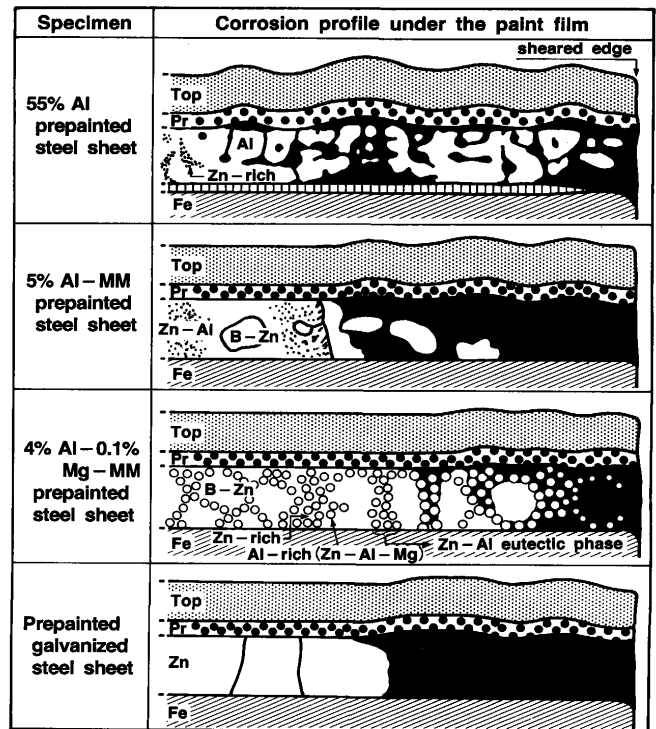


Fig. 6.28. Section profiles illustrating the progress of corrosion under prepainted layer. (K. Masuhara: *Proc. Galvatech '89*, (1989), p. 596)

子はここからも供給されるから腐食はさらに加速される。

このときヘム部の鋼板合わせ部での耐孔あき腐食における Zn めっきの役割は次のように考えられる。すなわち、鋼板上の Zn めっきは地鉄を電気防食するだけでなく、溶解することで環境を弱アルカリ性 (pH=8~9) に安定的に保ち、保護性の $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ 皮膜を表面に形成することで自己溶解をも抑制しているために耐孔あき腐食に有効である。

③ 腐食評価法

上記の腐食に対してめっき鋼板の漸次改良がなされたが、改良に際しては、耐食性評価が重要な役割を果たしたのは言うまでもない。一般に実験室的な評価としては乾湿繰り返しを伴う腐食サイクル試験 (CCT) が用いられてきた。CCT 条件は実環境をシミュレートかつ促進するように決定される。沖縄暴露を例にその考え方を Fig. 6.26 に示す。暴露地での乾燥/湿潤時間比や試験片に供給される塩化物濃度などの実測値に合わせることで環境をシミュレートし、乾燥/湿潤サイクル回数を実環境よりも高めることで腐食の促進を図っている。CCT 条件の妥当性は腐食形態や腐食生成物などから確認される。

(2) 家電用表面処理鋼板の腐食

家電用としてはめっき鋼板を加工後にポストコートしたものとプレコート鋼板が主体である。特に、プレコート鋼板の耐食性は加工部、切断端面部での錆、塗膜膨れの発生程度により評価される。端面部の CCT を用いた評価の一例を Fig. 6.27 に示す。これまで、これらの腐食は塩水噴霧試験 (SST)

Table 6.4. New surface characterization techniques available for coated steels.

Characterization techniques	Informations available	Examples of their application to coated steels
Scanning Tunneling Microscopy (STM)	Nano-meter scale surface topography	• Surface topographic observation of chromating films
Atomic Force Microscopy (AFM)	Nano-meter scale surface topography	• Surface topographic observation of zinc phosphating films of can stock
Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)	Atomic structure of coating films	• Structure analysis of zinc phosphating films of can stock
Glow Discharge Emission Spectroscopy (GDS)	In-depth profiles of elements of coating films	• Analysis of coating weights and elements of various plated steels
Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET)	Current density of localized corrosion in the solution	• <i>In-situ</i> observation of underfilm corrosion of painted steel
Acoustic Microscopy (AM)	Image of deterioration of underfilm corrosion	• Observation of underfilm corrosion and tip of filiform corrosion of painted steels
Photo Acoustic Spectroscopy (PAS)	Image of deterioration of underfilm corrosion	• Non-destructive evaluation of underfilm corrosion of painted steel

により評価されてきたが、めっき鋼板間の腐食の序列が実環境とは異なることが知られてきており、CCTの方がSSTより実環境に近い結果が得られることがわかってきた。

(3) 建材用表面処理鋼板の腐食

建材用途に、溶融 Zn めっき鋼板、溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板、溶融 Al-Zn 系合金めっき鋼板、溶融 Al めっき鋼板が使用されている。これらのめっき鋼板に塗装を施した塗覆装鋼板に発生する腐食の形態は ①塗膜、めっき無欠陥部 ②折曲げ加工後のめっき、塗膜割れ部 ③外傷によるめっき、塗膜キズ部 ④切断、穴開け加工部の切り口端面、からの腐食に分類される。この内、切断端面部の腐食機構は Fig. 6.28 のような塗膜下腐食で示される。特に、アルミニウム含有率が高い溶融 Al-Zn 系合金めっき鋼板や溶融 Al めっき鋼板は初期に端面部の素地鋼に赤錆が生じやすく、また溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板も含めるとエッジクリープ（塗膜下を這ってめっきの腐食が進行）の発生が問題である。ただし、エッジクリープは初期に目立つが長期的には溶融 Al 系めっき鋼板は溶融 Zn めっき鋼板に比べて優れた耐食性を示す。この理由として、溶融 Al 系めっき鋼板の耐食性はアルミニウム特有の不動態皮膜形成と不活性な腐食生成物の生成に起因するため、これらの鋼板のエッジクリープは塗膜下に安定なアルミニウムを含む腐食生成物が長期に存在し、この腐食生成物の腐食抑制作用で腐食進行が遅くなるためと考えられている。

腐食評価試験として家電用と同様にこれまで SST が用いられてきたが、実環境での腐食形態に近づけるために CCT の検討がなされつつある。

6.5.4 新しい表面キャラクタリゼーション

鋼板の表面処理技術のめざましい進歩を可能にした大きな要因の一つに表面皮膜の組成・構造解析技術、いわゆる表面キャラクタリゼーション技術の向上が挙げられる。表面皮膜中の微量元素はオージェ電子分光分析 (AES) や二次イオン

質量分析 (SIMS) で定量化され、皮膜の組成・構造は X 線光電子分光分析 (XPS) やレーザーラマン分光分析 (LRS)、薄膜 X 線回折 (TFXD)、透過電子顕微鏡 (TEM) などで同定され、しかも深さ方向の情報も比較的簡単に得られている。これらの手法は汎用技術として完全に定着しており、得られた情報と耐食性や潤滑性、意匠性などの性能との関係を求めることにより、皮膜組成や構造の最適化がなされている。

そのほか、深さ方向の迅速分析が可能なことを特徴とするグロー放電発光分光法 (GDS) によるめっき層の分析やエネルギー分散型 X 線分光器 (EDX) を備えた分析電子顕微鏡 (AEM) によるめっき層断面の極微小領域の分析なども盛んに行われている。さらに、拡張 X 線吸収微細構造法 (EXAFS) や電子スピン共鳴法 (ESR) などによる自動車用表面処理鋼板のリン酸塩皮膜原子の局所構造解析も行われている。

また、最近、新しい原理に基づく走査プローブシステムが考案され、表面処理鋼板の局所分析や水溶液中でのその場観察が可能な新しい手法が次々と出現している。ちなみに、走査トンネル顕微鏡 (STM) および原子間力顕微鏡 (AFM) は固体表面を原子レベルの分解能で観察可能な新手法である。両手法ともに、初期には真空中、大気中での測定であったが、溶液中でも測定可能であることが示され、電析過程について多くの観察結果が報告されている。また、クロメート皮膜やリン酸塩処理膜の解析などにも活用されている。一方、超音波探傷法の原理を応用して開発された超音波顕微鏡 (AM) では、超音波の焦点位置（深さ）を変えて走査することにより、塗膜・コーティング層下での欠陥や腐食状況が検出され、深さ方向の分布も測定されている。同様の原理で、試料表面をレーザー光で走査し、発生する熱弾性波の変化を試料裏側で測定する光音響法 (PAS) では、塗膜下での腐食の進行過程を追跡できることが示されている。また一方で、レーザー光の局所加熱効果によって試料表面の溶解速度の差異をマッピングする走査レーザー電解顕微鏡法 (SLEEM) では、コーティング膜