

# 有機皮膜中シリカの亜鉛めっき鋼板に対する防食挙動

宮内 重明\*・井戸 秀和\*・池田 貢基\*<sup>2</sup>・中元 忠繁\*<sup>3</sup>・梶田 富男\*<sup>3</sup>・今堀 雅司\*<sup>3</sup>

Effect of Silica in Organic Coating on Corrosion Behavior of Galvanized Steel

Shigeaki MIYAUCHI, Hidekazu IDO, Koki IKEDA, Tadashige NAKAMOTO, Tomio KAJITA and Masashi IMAHORI

**Synopsis** : The behaviors of colloidal silica in organic coating on galvanized steel were studied in viewpoints of corrosion resistance. The samples coated with polyolefin resin including colloidal silica showed better corrosion resistance than that coated with resin only. Anodic polarization resistance showed a good relationship with corrosion resistance, and this was improved as colloidal silica increased in quantity or decreased in size. On the other hand, cathodic current density showed not so good correlations. The corrosion potentials of samples coated with resin including colloidal silica dropped once and then rose. On the other hand, those of the samples with only resin coat continue to decline. Colloidal silica in organic coating dissolves in water, and solubility also increased in quantity, as their particles decreased in diameter or pH rose above 8. At the pH below 4, colloidal silica did not dissolve at all. Some evidences to suggest the dissolution of silica in cathodic region and deposit on anodic site on zinc surface could be obtained, and the improvement of corrosion resistance seems to cause the film formation on anodic site.

**Key words** : colloidal silica; corrosion resistance; anodic polarization; cathodic current density; dissolution of silica.

## 1. はじめに

亜鉛めっき鋼板の防錆方法として、クロメート処理が広く適用されているが、皮膜中に六価クロムを含むため、環境問題などから敬遠される傾向が強くなっている。一方、表面処理を施した亜鉛めっき鋼板として、クロメート皮膜にさらに有機樹脂とコロイダルシリカの複合皮膜を被覆した有機被覆鋼板が使用されているが、一般に、皮膜中へのコロイダルシリカ添加が耐白錆性向上に有効であることが報告されており、Cr(VI)を含有しない化成処理鋼板においても、このようなコロイダルシリカ添加が応用されていると考えられる。

有機皮膜中のコロイダルシリカの白錆抑制効果としては、a)腐食促進因子の透過抑制<sup>1)</sup>、b)溶出亜鉛イオンの吸着<sup>2,3)</sup>が報告されているが、クロメート下地がある場合は下地の耐食性が優れているため、コロイダルシリカの防錆効果が相対的に小さく明確な機構は明らかになっていない。

本研究の目的は、有機皮膜中のコロイダルシリカの防食挙動を明らかにすることであり、従来の有機被覆鋼板からクロメート下地を除いた試料を作製して耐食性・電気化学特性などの基本特性を評価するとともに、有機皮膜中のコロイダルシリカの溶出挙動などについて調査した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料作製方法

原板として、亜鉛付着量が20/20 g/m<sup>2</sup>の電気亜鉛めっき鋼板(無処理原板)、および金属クロム換算で付着量15~25 mg/m<sup>2</sup>のクロメート処理亜鉛めっき鋼板を用いた。有機皮膜のベース樹脂としてポリオレフィン系の樹脂を用い、添加するコロイダルシリカは、その粒径および形態に着目して、Table 1に示したA, B, Cの3種類のコロイダルシリカを用いた。これらのうち、タイプA, Bは球形で、その粒径はそれぞれ10~20 nm, 4~6 nmである。一方、タイプCは粒径10~20 nmの球形のコロイダルシリカを鎖状に連結し、全体として約200 nmの粒子としたコロイダルシリカである。

これらコロイダルシリカの種類・添加量に応じて3種類の樹脂塗料を作製した。すなわち、タイプAのコロイダルシリカを5~30 mass%添加した塗料群A, タイプBのコロイダルシリカを10 mass%添加した塗料B, タイプCのコロイダルシリカを10 mass%添加した塗料Cである。

これら塗料をロールコートにて塗布後、約100°Cで乾燥して有機被覆鋼板を作製した。塗膜厚は約1 μmとなるよ

Table 1. Size and Shapes of colloidal silica.

Type	A	B	C
Average diameter [nm]	10-20	4-6	(~200)
Shapes	sphere	sphere	chain

平成14年4月30日受付 平成14年10月21日受理 (Received on Apr. 30, 2002; Accepted on Oct. 21, 2002)

\* (株) 神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Lab., Kobe Steel, Ltd., 1-5-5 Takatsukadai Nishi-ku Kobe 651-2271)

\* 2 (株) コベルコ科研究本部材料評価事業部 (Material Evaluation Div., Technology Group, KOBELCO Research Institute, Inc.)

\* 3 (株) 神戸製鋼所加古川製鉄所技術研究センター (Research & Development Lab., Kakogawa Works, Kobe Steel, Ltd.)

うに塗布条件を調整した。これらの塗料を電気亜鉛めっき鋼板に塗布した試料をサンプル1、クロメート処理鋼板に塗料群Aを塗布した試料、すなわち従来の有機被覆処理に対応した比較材をサンプル2、さらに電気亜鉛めっき鋼板にコロイダルシリカを含まない樹脂を塗布した試料をサンプル3と区別する。

## 2.2 耐食性および電気化学特性評価方法

作製した有機被覆鋼板を50×120mmの大きさに切断し、裏面および周囲をテープシールした後、35°C、5mass%塩化ナトリウム溶液による塩水噴霧試験(JIS Z2371)に供し、白錆発生面積率にて耐食性を評価した。

また、電気化学特性の評価には評価面積10×10mmを残してマスキングした試料を用いた。試験液は5mass%塩化ナトリウム溶液(25°C)で測定は大気解放下で行った。参照電極には飽和カロメル電極を用い、分極時の走査速度は50mV/minである。

## 2.3 有機皮膜におけるコロイダルシリカの溶出量測定

前述の有機樹脂に平均粒径がそれぞれ5, 10, 15, 45nmのコロイダルシリカを30mass%添加した塗料をプラスチック板に塗布・乾燥後、剥離し所定の大きさに切断後、pH12の0.01N水酸化ナトリウム溶液に20分間浸漬し、浸漬液中のSi濃度を誘導結合高周波プラズマ分光分析(ICP)により測定した。評価面積は24cm<sup>2</sup>で、得られたSiの量から単位面積あたりの溶出コロイダルシリカの重量を求めた。さらに、同様の方法で作製した自立膜を、水酸化ナトリウムでpH調整した5mass%塩化ナトリウム溶液に20分間浸漬してpHによるコロイダルシリカの溶出量の変化を求めた。

## 3. 結果

### 3.1 耐食性

Fig. 1にタイプAのコロイダルシリカを添加した有機被覆鋼板の72時間後の白錆発生率を示す。無処理原板を使用したサンプル1ではコロイダルシリカの添加量が増加すると白錆面積が減少し、特に添加率が20~30mass%でこの傾向が著しい。一方、クロメート処理原板を使用したサンプル2では、白錆はほとんど発生していない。これは下地クロメートの防食性能が高いためと考えられる。

Fig. 2に左からそれぞれタイプA, B, Cのコロイダルシリカを10%添加した有機被覆鋼板(サンプル1)の72時間後の白錆発生面積を示す。粒径10~20nmのコロイダルシリカ(タイプA)を添加した試料に比べて、粒径4~6nmのコロイダルシリカ(タイプB)を添加した試料で著しい白錆発生量の減少が認められた。一方、タイプAと同じ10~20nmの球形コロイダルシリカを鎖状に連結したタイプCのコロイダルシリカを添加した試料についてはタイプAと同様の白錆発生面積を示し、形状による耐食性の違い

は認められなかった。

Fig. 3にタイプAのコロイダルシリカを添加した有機被覆鋼板(サンプル1およびサンプル2)において、白錆発生率が1%になるまでの時間を示す。クロメート処理鋼板

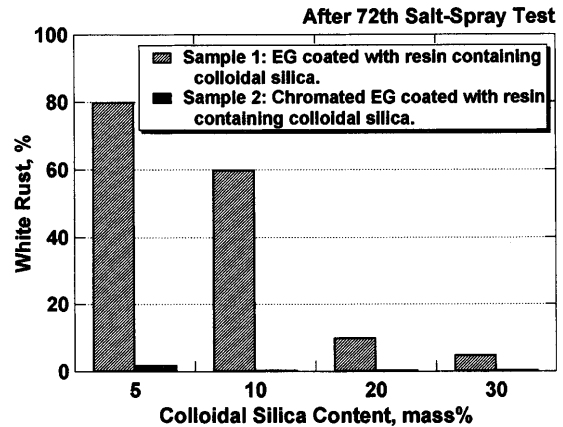


Fig. 1. Effect of colloidal silica content (Type A) on corrosion resistance.

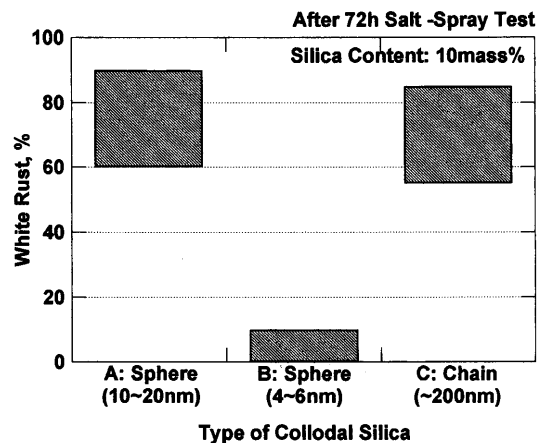


Fig. 2. Effect of size and shape of colloidal silica on corrosion resistance.

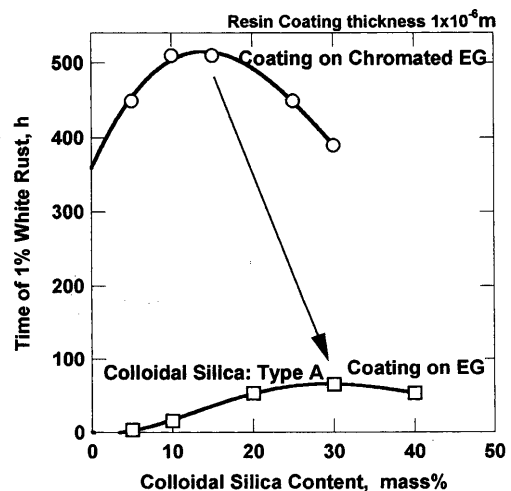


Fig. 3. Relationship between colloidal silica content and corrosion resistance.

(サンプル2) ではコロイダルシリカの添加量が10~20 mass%で白錆発生がもっとも抑制されており、これは堺らの報告<sup>4)</sup>と一致している。一方、無処理原板を使用したサンプル1は、30 mass%でもっとも耐食性が高く、最適添加量はクロメート下地がある場合に対して高濃度側に变化した。

### 3.2 電気化学特性

Fig. 4にタイプAまたはBのコロイダルシリカを10 mass%含有した塗料を塗布した亜鉛めっき鋼板(コロイダルシリカ含有有機被覆鋼板, サンプル1), 同様にタイプAのコロイダルシリカを10 mass%含有した塗料を塗布したクロメート処理鋼板(コロイダルシリカ含有有機被覆クロメート処理鋼板, サンプル2), コロイダルシリカを含有しない樹脂を塗布した亜鉛めっき鋼板(樹脂単独有機被覆

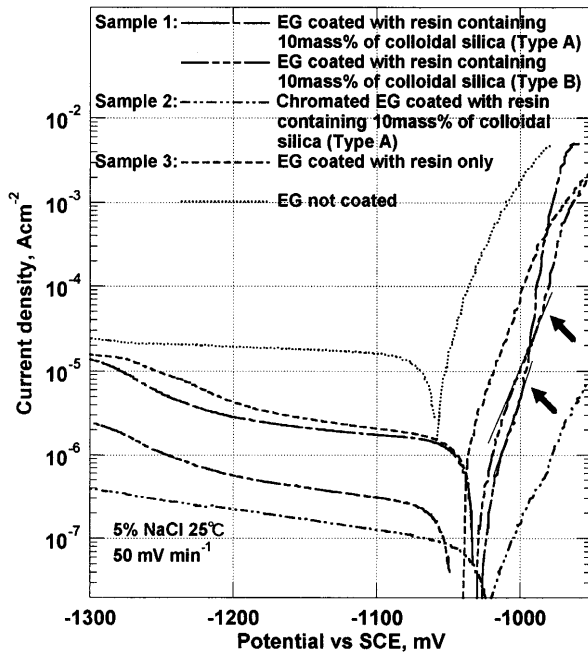


Fig. 4. Polarization curves of resin coated EG.

鋼板, サンプル3), および有機被覆が施されていない亜鉛めっき鋼板(無処理亜鉛めっき鋼板, EG)の分極曲線を示す。サンプル1~3の有機被覆を施された試料においては、無処理亜鉛めっき鋼板(EG)と比較して、カソード電流密度およびアノード電流密度の低減が認められる。さらにコロイダルシリカが添加された有機被覆鋼板(サンプル1)においては矢印の箇所で分極曲線の屈曲が認められ、不動態から活性溶解への遷移に類似した分極挙動の変化が認められる。

Fig. 5にFig. 4に示した試料の浸漬電位の時間変化を示す。無処理亜鉛めっき鋼板(EG), コロイダルシリカ含有有機被覆クロメート処理鋼板(サンプル2) および樹脂単独有機被覆鋼板(サンプル3)は浸漬電位が連続して低下している。一方、コロイダルシリカ含有有機被覆鋼板(サンプル1)では、浸漬電位はいったん低下した後、再び上昇しており、このような電位の変化はコロイダルシリカを添加した樹脂をEG上に塗布した試料に特異的に認められた。

### 3.3 有機皮膜におけるコロイダルシリカの溶出量

Fig. 6にコロイダルシリカの粒径と溶出量の関係を示す。粒径が増加すると溶出量が減少した。また、Fig. 7に浸出液のpHと溶出量の関係を示す。浸出液のpHが4以下ではほとんど溶出しないが、pH 8を越えると溶出量が増加した。これは水溶液中のケイ酸の溶解挙動と一致している<sup>5)</sup>。

以上より、コロイダルシリカ含有有機被覆鋼板の耐食性・電気化学特性および有機皮膜中のコロイダルシリカの溶出挙動に関して以下のことが明らかになった。

- (1) 有機皮膜中のコロイダルシリカの添加量が多いほうが、また、粒径が小さいほうが耐食性が向上する。またその効果は形状によらない。
- (2) 有機被覆によりカソード電流密度、アノード電流密度が減少する。
- (3) 有機皮膜中にコロイダルシリカが含有されると、

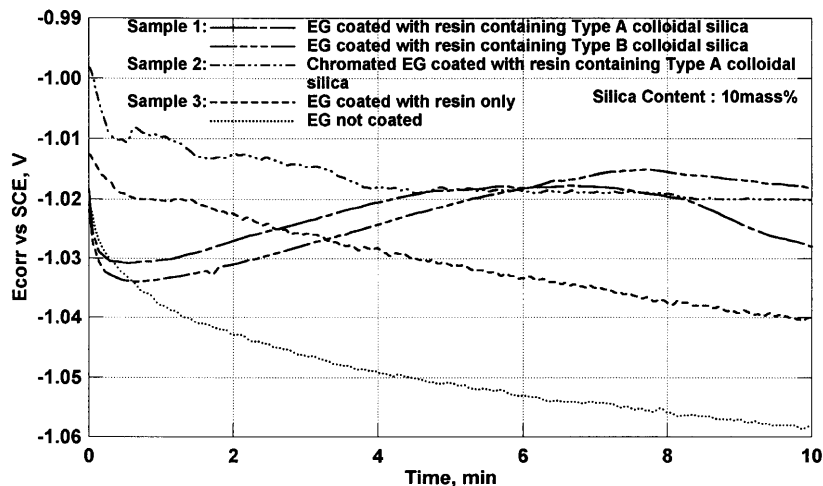


Fig. 5. Time dependence of corrosion potentials of resin coated EG.

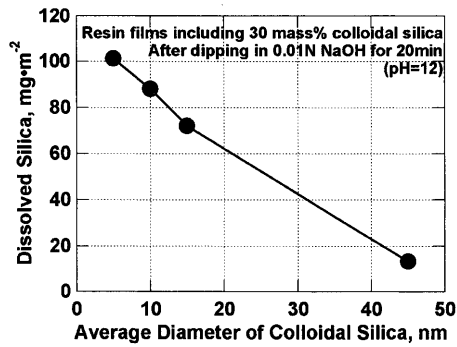


Fig. 6. Relationship between size of colloidal silica and the amount of dissolved silica.

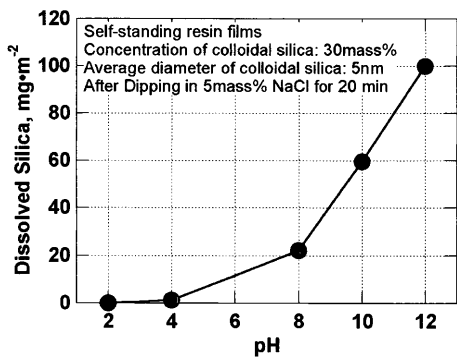


Fig. 7. Relationship between pH and the amount of dissolved silica.

アノード分極に不働態類似の特性が現れ、かつ、浸漬電位が一度低下した後上昇するという特有の挙動を示す。

(4) コロイダルシリカの粒径が小さいほど、皮膜からのコロイダルシリカ溶出量が増加する。また浸漬された溶液のpHが上昇すると、コロイダルシリカ溶出量が増加する。

#### 4. 考察

金属の腐食は、電気化学的にはカソード反応、またはアノード反応のいずれか（または両方）を抑制することによって抑制される。Fig. 4に示したカソード分極特性より、有機被覆鋼板におけるカソード反応は酸素拡散により律速されていることがわかり、腐食時のカソード反応電流密度はカソード分極曲線の平坦部を浸漬電位まで外挿して求めることができる。このようにして求めたカソード反応電流密度  $I_{\text{cath}}$  と有機皮膜中のコロイダルシリカの粒径および量の関係を整理した。Fig. 8に添加量10mass%におけるコロイダルシリカの粒径および種類とカソード反応電流密度  $I_{\text{cath}}$  の関係を示す。粒径が小さいタイプBのコロイダルシリカが添加された試料でカソード反応電流密度  $I_{\text{cath}}$  が小さく、コロイダルシリカの粒径と耐食性の関係とよい対応を示す。Fig. 9にタイプAのコロイダルシリカ添加量とカソード反応電流密度  $I_{\text{cath}}$  の関係を示す。コロイダルシリカ

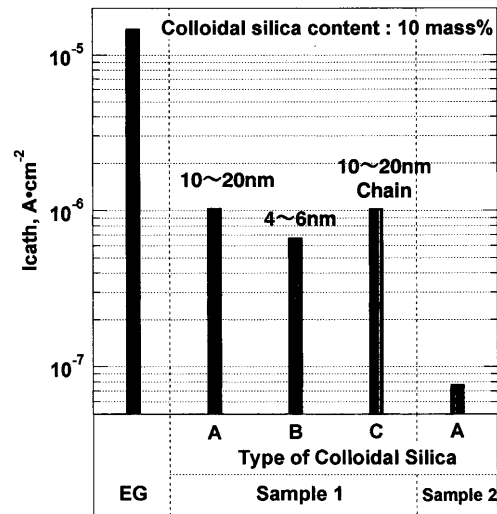


Fig. 8. Effect of size and shape of colloidal silica on cathodic corrosion current,  $I_{\text{cath}}$ . Sample 1: EG coated with resin including colloidal silica, Sample 2: Chromated EG coated with resin including colloidal silica.

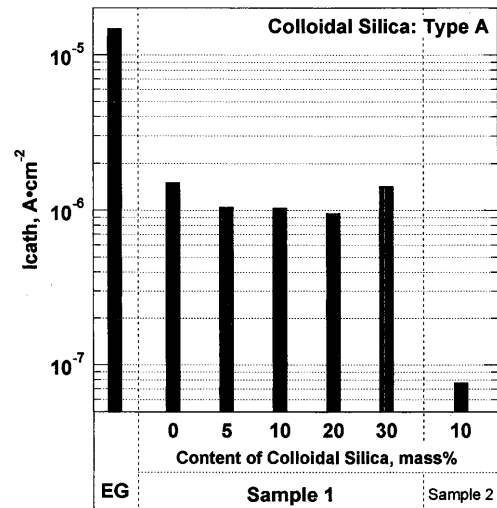


Fig. 9. Effect of colloidal silica content (type A) on cathodic corrosion current,  $I_{\text{cath}}$ . Sample 1: EG coated with resin, Sample 2: Chromated EG coated with resin including colloidal silica.

量の増加に従いカソード反応電流密度  $I_{\text{cath}}$  の低減が認められるが、30mass%の添加で再びカソード反応電流密度  $I_{\text{cath}}$  が増加した。堺ら<sup>4)</sup>により、コロイダルシリカを30mass%添加すると有機皮膜中でクラックが発生し透水性が増加すること、またコロイダルシリカ粒径の減少により膜が緻密化し、塩化物イオンなどの腐食促進因子の透過を抑制されることが示唆されているが、前述のカソード反応電流密度  $I_{\text{cath}}$  の挙動はこれらの膜の特性変化に対応すると考えられる。しかし、カソード反応電流密度  $I_{\text{cath}}$  の挙動とFig. 3に示した耐食性の傾向とは対応しないため、コロイダルシリカによる耐食性向上はカソード反応の抑制だけでは説明できない。

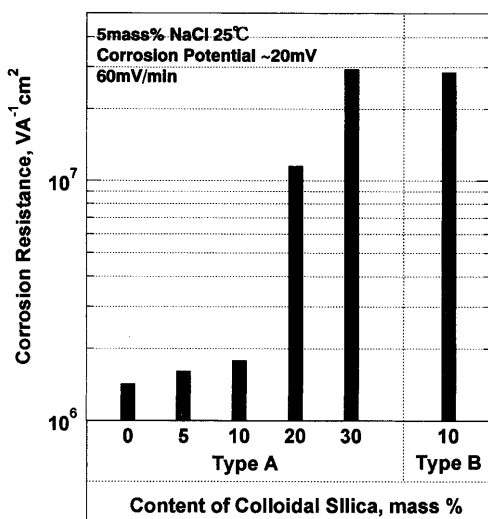


Fig. 10. Effect of content and size of colloidal silica on anodic polarization resistance.

一方、コロイダルシリカを添加した有機被覆鋼板では、前述のように、特徴的にアノード曲線に不動態類似の特性が認められ、また浸漬電位が一度低下してから上昇するという挙動を取る。一般に浸漬電位の上昇はカソード反応の活性化、またはアノード反応の抑制によって生じる。浸漬直後の電位低下はいずれの試料でも生じており、これは亜鉛の溶出が増加していること、すなわちアノード反応の活性化に対応していると考えられる。一方、Fig. 4に示したように、有機被覆によりカソード反応は抑制されるので、コロイダルシリカを含有した有機被覆鋼板におけるその後の浸漬電位の上昇は、アノード反応の抑制によって生じていると考えられる。

前述したように、コロイダルシリカは溶液中で有機皮膜より溶出し、その量はコロイダルシリカの粒径が小さいほど大きい。さらにその溶解量は、腐食時にpHが上昇するカソード領域で大きく、pHが低下するアノード領域では小さいことを考えると、コロイダルシリカ含有有機被覆鋼板で観察された浸漬電位の挙動は、亜鉛の腐食で発生したカソード部でのpH上昇によるコロイダルシリカの溶解、およびpHが低下したアノード部でのシリカ再析出によるアノード反応抑制によって生じていると推測できる。

そこで、アノード反応の抑制を検証するため、浸漬電位測定において再び電位が上昇した、浸漬6分後のアノード分極抵抗を評価した。試料浸漬6分後にアノード分極を開始し、60 mV/minの掃引速度で浸漬電位よりアノード側20 mVまで分極を行い、得られた電流-電位曲線の傾きをアノード分極抵抗とした。Fig.10にタイプAのコロイダルシリカを5~30mass%添加した有機被覆鋼板、およびタイプBのコロイダルシリカを10mass%添加した有機被覆鋼板の分極抵抗を示す。添加量の増加に対応して分極抵抗が増加し、添加量30mass%において最大値を示した。またタイプBのコロイダルシリカを添加した試料では添加量が

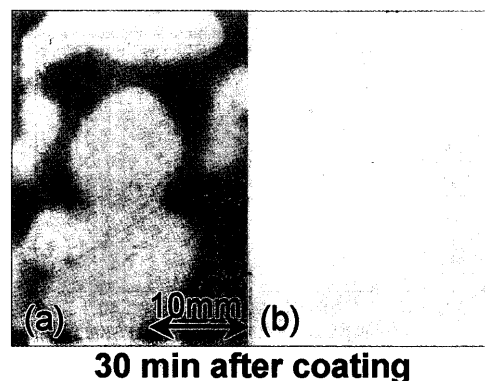


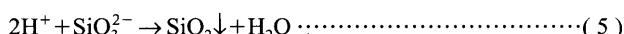
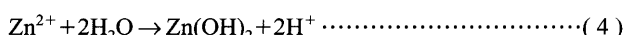
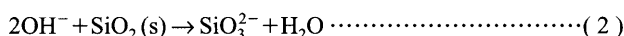
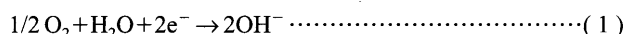
Fig. 11. Comparison of the pH distribution on EG coated with paste containing pH indicator and 5 mass% NaCl. a) EG coated with paste only, b) EG coated with paste containing 6 mass% of colloidal silica in diameter 5 nm.

10 mass%であるにもかかわらず、タイプAの添加量30 mass%に相当する分極抵抗を示しており、前述の耐食性の傾向と良好な対応を示す。

次にコロイダルシリカの溶出および再析出を検証するため、以下の検討を行った。

#### 4.1 亜鉛めっき鋼板腐食時における表面近傍の溶液pH変化

5 mass%塩化ナトリウム溶液にpH指示薬としてチモールブルーを加え、さらにデンプンを加えて糊状にした試験液を亜鉛めっき鋼板上に塗布し、pH指示薬の色調変化を観察した。さらに、この試験液に粒径5 nmのコロイダルシリカ6 mass%を加えた試験液を塗布して同様の観察を行い、コロイダルシリカの効果を調査した。Fig.11に塗布後30分における色調を示す。チモールブルーはpHが9.6以上で青色、8.0以下で黄色と呈するが、コロイダルシリカを含まないFig.11(a)では青色の領域と黄色の領域に大きく分離するのに対して、コロイダルシリカを含有するFig.11(b)ではほぼ均一に薄紫色を示している。これは、カソード部では、式(1)に従って生じた水酸化物イオンによるpH上昇が式(2)に示したコロイダルシリカの溶解によって抑制されるとともに、アノード部では、式(3)、(4)に従って生じた水素イオンが式(5)に示したシリカの析出により消費されてpH低下が抑制されることによると考えられ、コロイダルシリカの溶解・再析出を示唆している。



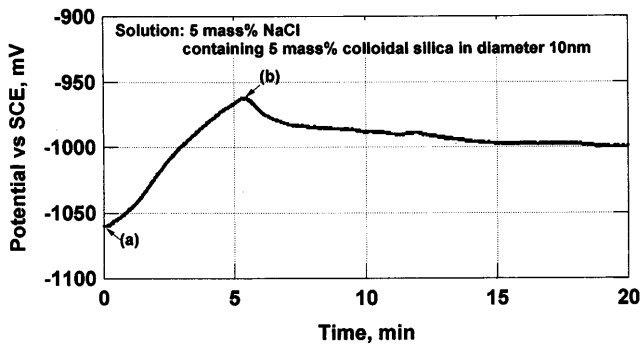


Fig. 12. Time dependence of potential under anodic polarization level of  $i = 1 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ .

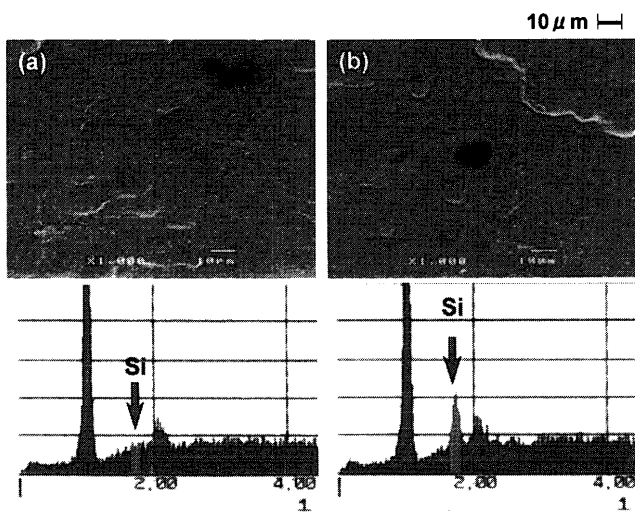


Fig. 13. Change of surface morphology and Si content on surface. (a) SEM photograph and EDX spectra corresponding to (a) in Fig.12, (b) SEM photograph and EDX spectra corresponding to (b) in Fig.12.

#### 4.2 コロイダルシリカ含有溶液中における亜鉛めっき鋼板アノード表面の状態分析

コロイダルシリカが溶解している水溶液中のアノードでの反応を再現するために、粒径10nmコロイダルシリカを5mass%溶解した5mass%塩化ナトリウム溶液中で、亜鉛めっき鋼板の定電流アノード電解を行った。電解電流密度は $1 \times 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$ で、電解時の試料の電位を記録した。結果をFig.12に示す。電位は-1060mVという低い電位から次第に上昇しており、コロイダルシリカ含有有機被覆鋼板を浸漬した場合の電位変化と類似している。電解前(Fig.12中の矢印a)、および電解後(Fig.12中の矢印b)における試料表面の走査型電子顕微鏡(SEM)写真、およびSEM写真全領域を測定したエネルギー分散型蛍光X線分析(EDX)の結果をFig.13に示す。電解後(Fig.13(b))の表面にSiが検出され、アノード電解によりシリカ皮膜が形成されていると考えられる。

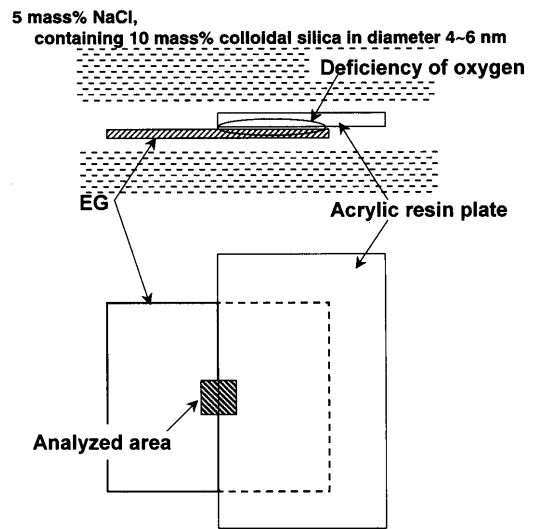


Fig. 14. Schematic diagram of specimen for verification of silica deposition on anodic region.

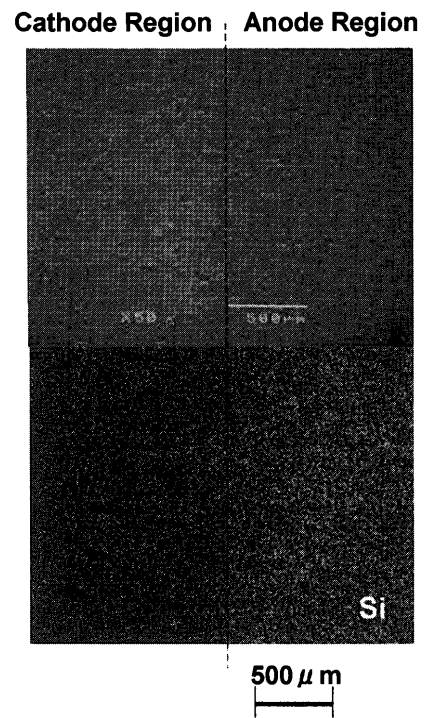


Fig. 15. Surface morphology and silicon distribution of partly covered EG immersed in NaCl solution including colloidal silica.

#### 4.3 アノード部およびカソード部におけるコロイダルシリカの濃度変化測定

Fig.14に示したように、亜鉛めっき鋼板の一部をアクリル板で覆い、粒径4~6nmのコロイダルシリカを10mass%添加した5mass%塩化ナトリウム溶液に15分浸漬した後、アクリル板被覆境界部分についてSEM観察およびEDXによるSiの面分析を行った。結果をFig.15に示す。Fig.15の右半分がアクリル板で覆われた領域で、Siの濃縮が認められる。この領域は溶液からの酸素供給が不足して、左半分

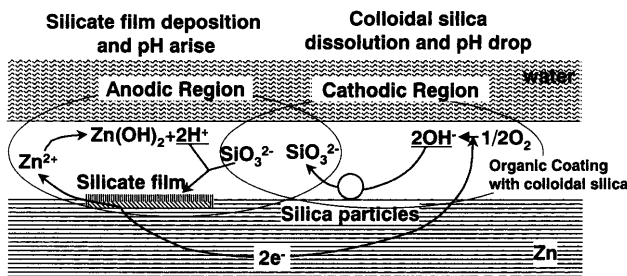


Fig. 16. Schematic illustration for corrosion-resistant mechanism of colloidal silica.

の領域と酸素濃淡電池のアノード領域を形成すると考えられ、アノード領域においてシリカが再析出したことを示していると考えられる。

以上の結果から、カソード領域におけるコロイダルシリカの溶出、アノード領域における再析出が示唆される。コロイダルシリカの防食機構をFig.16にまとめる。

クロメート上のコロイダルシリカ含有有機皮膜においても同様の現象が起こっていると考えられるが、クロメート下地の環境遮断性など耐食性に寄与する割合が大きいためコロイダルシリカによる影響が得られにくいものと考えられる。

## 5. 結論

有機皮膜中のコロイダルシリカの防錆挙動について電気

化学特性やコロイダルシリカの溶解・再析出挙動の観点から調査し、次のことが明らかになった。

- (1) コロイダルシリカの添加量が多いほど、粒径が小さいほど耐食性は良好となる。
- (2) コロイダルシリカの粒径が小さく、添加量が多いほどアノード分極抵抗は大きくなる。
- (3) コロイダルシリカの粒径が小さいほど、溶液のpHが高い程溶出量が多く、pH 4以下ではほとんど溶出しな
- (4) コロイダルシリカは、亜鉛の腐食が生ずると、カソード部では溶解してpH上昇を抑制し、アノード部ではケイ酸イオンが再析出してpH低下を抑制し、さらにシリカ皮膜を形成してアノード分極を増大させることにより防食効果を呈する。

## 文 献

- 1) T.Hara, M.Ogawa and M.Yamashita: *Nippon Kokan Tech. Rep.*, **91** (1981), 386.
- 2) M.Yamashita, A.Enatsu, T.Adaniya and T.Hara: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), 1038.
- 3) S.Nomura, H.Sakai and K.Nakamura: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **39** (1989), 6.
- 4) H.Sakai, K.Miki, T.Nakamoto, M.Nakamura and K.Miyamoto: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **40** (1990), 93.
- 5) M.Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, Oxford, (1966), 458.