

## 討12

## 合金化処理した熔融亜鉛メッキ鋼板の腐食挙動

新日本製鐵(株)製品技術研究所 門 智○三吉 康彦  
生明 忠雄

## I 緒 言

熔融Znメッキ鋼板は従来より広く利用されてきたが、近年Znメッキ後更に加熱処理を施して表面にFe-Zn合金層を形成せしめた合金化処理鋼板が、そのすぐれた耐食性の故に自動車や家庭電化製品の分野で注目を集めるようになった。特に自動車用の場合、寒冷地の冬期道路凍結防止の目的で散布される岩塩による腐食が大きな問題となりつつあり、合金化処理鋼板が適用されている。この鋼板は裸の状態での耐食性が良好なことは勿論であるが<sup>1)</sup>、塗装後使用されるケースが大部分なので、冷延鋼板、熔融Znメッキ鋼板を比較材として、塗装後の腐食挙動を検討した。

## II 実験方法

用いた材料は板厚0.8mmの冷延鋼板、熔融Znメッキ鋼板(目付量120g/m<sup>2</sup>)及び合金化Znメッキ鋼板(目付量90g/m<sup>2</sup>)である。表面をケイ酸ソーダー炭酸ソーダ系脱脂液でスプレー脱脂後、リン酸Zn系の化成処理を行ない、塗装はアニオン電着塗装(スチレン-ブタジエン系、120V、170℃30分焼付)1~20 $\mu$ または透明ラッカー10~30 $\mu$ を施した。化成処理は特にことわらない限り実施してある。塗装は全表面及び7mm巾で塗り残す帯状塗装を行なった。

実験は、塩水噴霧試験、5%NaCl浸せき試験、5%NaCl中に於ける分極測定、塗膜電気抵抗の測定、定電流アノード電解(1mA/cm<sup>2</sup>)、カソード電解(1mA/cm<sup>2</sup>)や、走査型電顕による表面性状の観察、EPMA面分析を実施した。

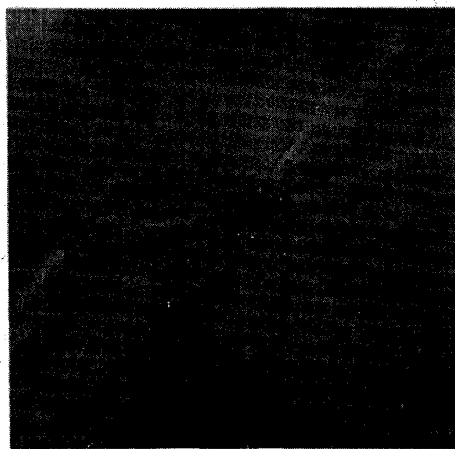
## III 結果及び考察

## 1. 合金化Znメッキ鋼板の性状

写真1に示したように、熔融Znメッキ鋼板表面層は金属Znよりなり、合金層は薄い。

それに対し合金化Znメッキ鋼板の表面層は $\delta_1$ 層(正確には $\delta_{1c}$ ,  $\delta_{1p}$ )より成り、 $\delta_1$ は最表面まで結晶化していて凹凸が激しい。

EPMA面分析結果によれば、後者表面のZn, Fe, Oの分布状態は均一であり、場所による差異は認められなかった。

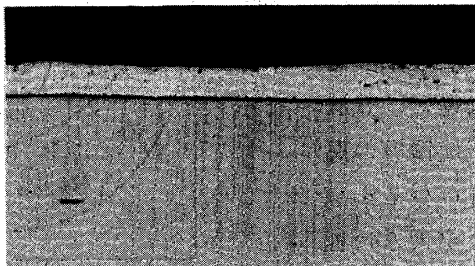


熔融Znメッキ鋼板

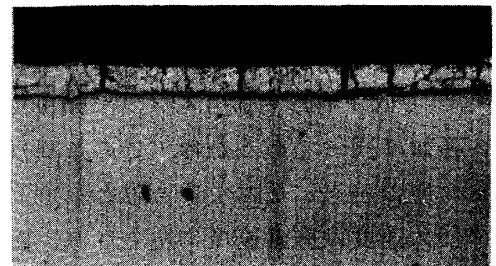


合金化Znメッキ鋼板

表面写真(走査型電顕)

10 $\mu$ 

熔融Znメッキ鋼板



合金化Znメッキ鋼板

写真1 裸板の性状

断面写真(光顕)

100 $\mu$

## 2. 全表面塗装材の耐食性

1～20 $\mu$ の電着塗装を全表面(70×150 mm)に施した試験材について、塩水噴霧試験および5% NaCl浸せき試験結果を表1に示す。なお試験片端面および裏面はエポキシ系塗料を用いてシールし、スクラッチ加工は施していない。

表1より次のことがわかる。

表1 全表面塗装材の耐食性(電着塗装1～20 $\mu$ )

a)耐食性の順序は合金化Znメッキ鋼板>溶融Znメッキ鋼板>冷延鋼板の順になる。

b)塗膜ふくれは溶融Znメッキ鋼板が最も出易く、冷延鋼板がそれに続く。

c)白錆および赤錆は塗膜が薄いほど発生し易い。

d)それに対し、塗膜ふくれは非常に薄い塗膜では生じにくい。これはふくれを生ずる圧力に耐え切れず破壊されてしまうためと考えられる。

e)化成処理の効果が顕著である。

表1には33日の塩水噴霧試験結果を示したが、化成処理を施さない鋼板では赤錆または白錆は200hrで50%以上の面積に発生する。すなわち発錆に関しては塩水噴霧試験は浸せき試験に比較してはるかに激しく、これはカソード反応に寄与する酸素供給量の違いに基因している。

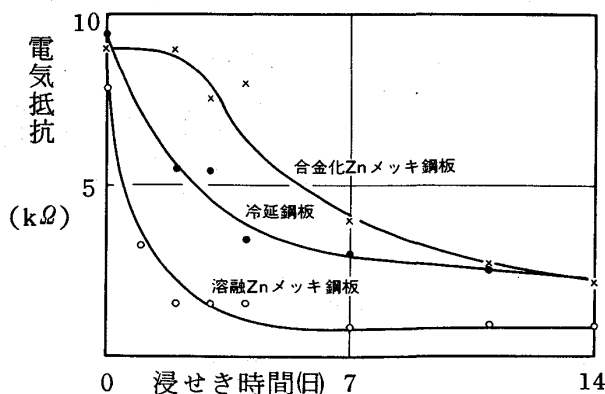
一方、塗膜ふくれは浸透圧によってもたらされる<sup>2)</sup>ため、浸せき試験によっても明瞭に認められる。合金化Znメッキ鋼板と溶融Znメッキ鋼板とでは、塗膜ふくれ挙動の差異が大きい。

## 3. 塗膜の劣化

5%NaCl中に塗装鋼板を浸せきすれば、H<sub>2</sub>O、イオン、O<sub>2</sub>が塗膜中に侵入して劣化せしむると同時に下地鋼板を腐食させる。塗膜の劣化は電気抵抗の低下として表われると考えられたので、平衡ブリッジ法でその変化を測定し図1に示した。電気抵抗は浸せき時間とともに低下するが、溶融Znメッキ鋼板では早く低下し、合金化Znメッキ鋼板では遅い。塗膜の種類は同一であるから、この差異は下地鋼板の腐食速度の差異に基因すると思われる。H<sub>2</sub>Oやイオンの侵入速度は腐食速度に左右され、腐食が大きい程侵入量も多い。<sup>2)</sup>

下地鋼板の影響を更にくわしく検討する目的で 図1 塗装電気抵抗の時間変化(電着塗装20 $\mu$  5%NaCl 表面積25 cm<sup>2</sup>)

| 素材         | 化成処理<br>(○あり<br>×なし) | 電着塗装<br>膜厚( $\mu$ ) | 塩水噴霧試験(33日) |           |            | 浸漬試験(14日)  |
|------------|----------------------|---------------------|-------------|-----------|------------|------------|
|            |                      |                     | 白錆発生面積(%)   | 赤錆発生面積(%) | 最大ふくれ径(mm) | 最大ふくれ径(mm) |
| 冷延鋼板       | ○                    | 1                   | /           | 100       | 1.0        | 2.0(赤錆)    |
|            | ○                    | 2                   |             | 100       | 1.0        | 0.1(赤錆)    |
|            | ○                    | 5                   |             | 90        | 1.0        | 0.1        |
|            | ○                    | 10                  |             | 60        | 1.0        | 0.1        |
|            | ○                    | 20                  |             | 50        | 2.0        | <0.1       |
|            | ×                    | 5                   |             | 100       | 5.0        | 5.0(赤錆)    |
| 溶融Znメッキ鋼板  | ×                    | 10                  |             | 100       | 5.0        | 5.0(赤錆)    |
|            | ○                    | 1                   | 100         | 0         | 0.2        | 0.2        |
|            | ○                    | 2                   | 10          | 0         | 0.5        | 1.0        |
|            | ○                    | 5                   | 10          | 0         | 1.0        | 3.0        |
|            | ○                    | 10                  | 0           | 0         | 3.0        | 2.0        |
|            | ○                    | 20                  | 0           | 0         | 4.0        | 2.0        |
| 合金化Znメッキ鋼板 | ×                    | 5                   | 100         | 0         | 2.0        | 5.0        |
|            | ×                    | 10                  | 100         | 0         | 2.0        | 5.0        |
|            | ○                    | 1                   | 30          | 0         | <0.1       | <0.1       |
|            | ○                    | 2                   | 0           | 0         | <0.1       | <0.1       |
|            | ○                    | 5                   | 0           | 0         | 0.3        | 0.1        |
|            | ○                    | 10                  | 0           | 0         | 1.0        | 0.1        |
| 合金化Znメッキ鋼板 | ○                    | 20                  | 0           | 0         | 1.0        | 0.1        |
|            | ×                    | 5                   | 80          | 0         | 1.0        | 2.0        |
|            | ×                    | 10                  | 80          | 0         | 1.0        | 3.0        |



化成処理後、透明ラッカーを塗装した鋼板を用い5% NaCl中に於ける分極曲線の時間変化を測定し、図2に示した。図2は、下地鋼板表面および塗膜の分極抵抗を電表わしているが、浸せき初期には鋼板間の差異が小さい。流 $10^{-5}$ 浸せき時間の経過にともなう塗膜は劣化し、腐食速度密度も増大するため、分極抵抗は減少する。減少の程度は溶融Znメッキ鋼板が最も大きく、冷延鋼板、合金化Znメッキ鋼板の順になっている。

すなわち分極抵抗の時間変化から見ても、合金化Znメッキ鋼板は塗装後の耐食性がすぐれている。

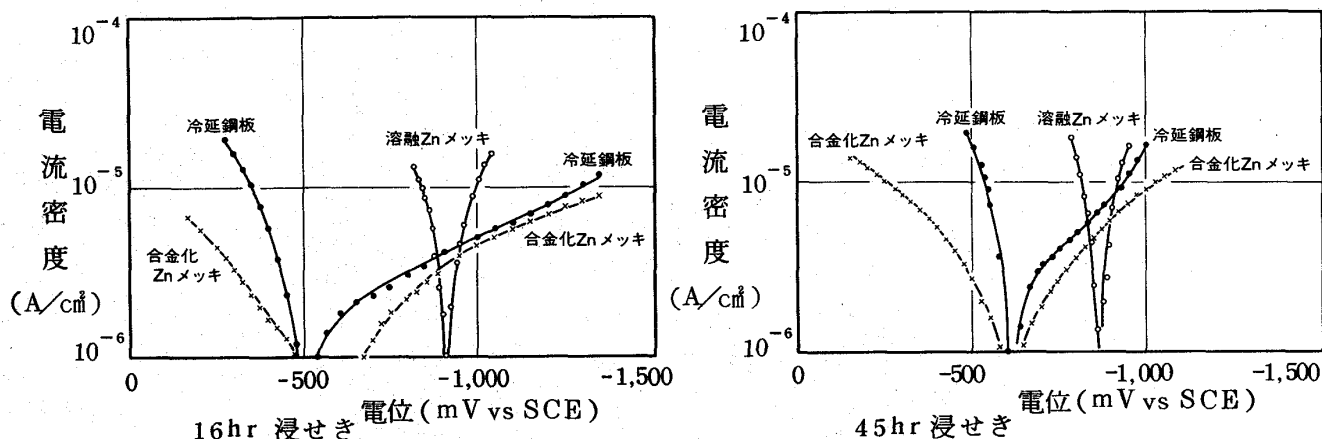


図2 分極曲線の時間変化 (5% NaCl, ラッカー  $10\mu$  塗装)

#### 4. 腐食による塗膜はく離

塗膜下で腐食反応が起こればカソード部にOH<sup>-</sup>イオンが生成され、OH<sup>-</sup>イオンは塗膜と下地鋼板とをはく離せしめる。はく離が生ずればその隙間にH<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>等が侵入し、下地鋼板の腐食は更に進行する。塗膜はく離を観察する目的で、化成処理後透明ラッカーを  $30\mu$  塗装した鋼板の腐食試験を行なった。

塩水噴霧試験100hr後、全表面塗装材は塗膜はく離・発錆とも認められないのに対し、図3に示したような带状塗装材では、裸部には当然白錆または赤錆が発生するが、塗膜の浮き上がりが裸部周辺に生

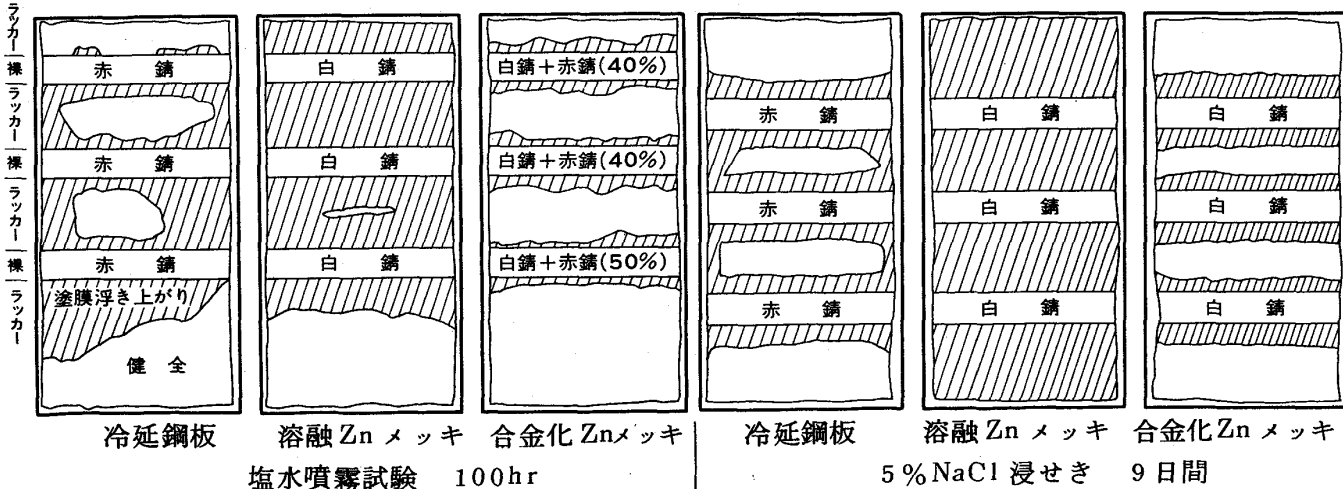
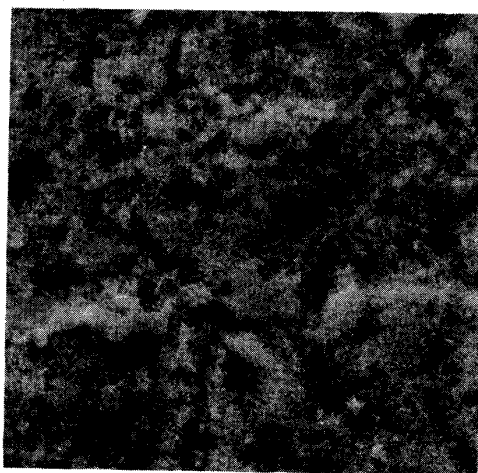


図3 带状塗装材の腐食挙動 (ラッカー  $30\mu$  50×100mm, 端面・裏面はエポキシでシール)

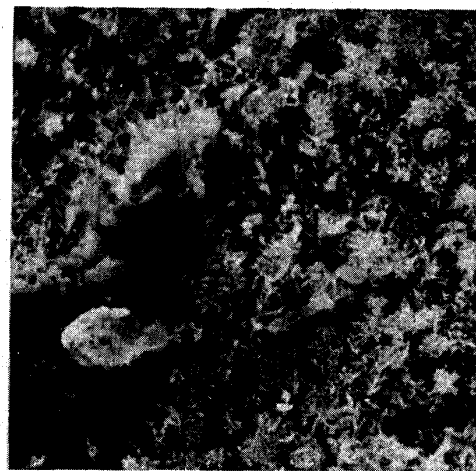
ずる。図3には、斜線でその様子を描いてある。5% NaCl 浸せき試験9日後の外観も示した。いずれの場合にも、熔融 Zn メッキ鋼板に比較して合金化 Zn メッキ鋼板は塗膜はく離による浮き上がりが少ない。

浮き上がり部の下地鋼板を詳細に観察すれば、大部分は白錆または赤錆に被われているが、はく離部/非はく離界面に0.2~0.5mm巾で錆に被われていない層が存在している。従っていわゆる filiform corrosion に類似したメカニズム<sup>3)</sup>ではく離が進行するものと推定される。初期には裸部の腐食反応で生じた  $\text{OH}^-$  イオンが塗膜を浮き上がらせ、ある程度進行した後では、先端部がカソード、その内側がアノードとなって腐食反応が起こり、カソード部で生じた  $\text{OH}^-$  イオンが塗膜をアタックし、アノード部で生じた  $\text{Fe}^{2+}$  や  $\text{Zn}^{2+}$  は水酸化物となって沈積する。

合金化 Zn メッキ鋼板の裸板を  $1\text{mA}/\text{cm}^2$  の電流密度で5% NaCl 中でアノード電解し、溶液を分析した結果、 $\text{Zn}^{2+}$  イオンのみ溶出することが判明した。浸せき試験で裸部表面に白錆のみ生じた(図3)理由もこれからわかる。写真2は塗膜浮き上がり部の下地鋼板表面を示しているが、熔融 Zn メッキ鋼板、合金化 Zn メッキ鋼板ともに、同一の腐食生成物 ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$  とと思われる) が沈積している。



熔融 Zn メッキ鋼板



合金化 Zn メッキ鋼板

写真2 塗膜はく離部の下地鋼板表面(走査型電顕)

10  $\mu$

$\text{OH}^-$  イオンによる塗膜はく離作用に対する抵抗性を検討するために、帯状塗装材を用いて、裸部/塗装部界面長さ25mm 当たり1mAの電流で5% NaCl 中で1hrカソード電解した。その結果、はく離に対する抵抗性は合金化 Zn メッキ鋼板が最も大きく、熔融 Zn メッキ鋼板、冷延鋼板の順であった。

合金化 Zn メッキ鋼板は熔融 Zn メッキ鋼板に比較して塗装後の耐食性がすぐれている。両者を比較すると塗膜ふくれ性の差異が大きい、ふくれは浸透圧によって生じ、その原因は腐食反応とそれによる塗膜の劣化である。塗膜下の腐食反応は塗膜と下地鋼板とがはく離するにつれて進行するはずであるから両者のアノード反応生成物が同一であるにもかかわらず耐食性の差異が大きい原因は、 $\text{OH}^-$  イオンによるはく離作用に対する抵抗性の相違だと思われる。

#### IV ま と め

塩水噴霧試験や5% NaCl 浸せき試験の結果、塗装後の耐食性は合金化 Zn メッキ鋼板>熔融 Zn メッキ鋼板>冷延鋼板の順であった。5% NaCl 中における塗膜の劣化度や分極抵抗の変化にも差異が認められた。塗膜下の腐食反応は、腐食によって生じる  $\text{OH}^-$  イオンが塗膜をはく離することによって進行するはずであり、はく離作用に対する抵抗性の大きさが塗装後の耐食性に影響を与えるものと考えられる。

#### 引用文献

- 1) 吉田, 鈴木, 北島: 金属表面技術, 21, №8 430(1970)
- 2) 植木: 塗料物性入門, 1969 理工出版
- 3) H. H. Uhlig: Corrosion and Corrosion Control 1971, John Wiley & Sons.