

論 文

UDC 621.357 : 669.146-122.2-415 : 620.193 : 669.15'5

塗装した合金化 Zn めつき鋼板の耐食性*

三吉 康彦**・吉田 勝可***・生明 忠雄****
金丸 辰也*****・門 智*****

On the Corrosion Behavior of Painted Galvannealed Steel Sheet

Yasuhiko MIYOSHI, Katsuyoshi YOSHIDA, Tadao AZAMI,
Tatsuya KANAMARU, and Satoshi KADO

Synopsis:

Corrosion behavior of electrophoretically coated galvanized-, galvanized-, and cold rolled steel sheet was investigated by salt spray test, cyclic corrosion test, 5% NaCl immersion test and heat cycle test. Galvannealed steel showed the best resistance against rust formation, followed by galvanized steel. Brown rust developed easily on cold rolled steel. Galvannealed steel also has the best resistance against blistering and galvanized steel the worst. This was confirmed by the direct observations of film exfoliation of specimens partly covered with clear lacquer in corrosive environments. According to the electrochemical experiments galvanized steel, although its surface layer consists of Fe-Zn alloy, behaves like galvanized steel on the early stage of corrosion. Zinc corrosion products cover its surface under the film and suppress rust formation.

Scanning electro microscopic observations revealed that on galvanized steel Zn/phosphate interface under the film is attacked by OH⁻ ions formed by cathodic reaction. This results in film exfoliation. On the other hand Fe-Zn/phosphate interface on galvannealed steel is not damaged easily by OH⁻ ions because of the roughness of the Fe-Zn alloy surface, which brings about good film adherence.

1. 緒 言

Zn めつき鋼板は大気暴露環境下での耐食性がすぐれているため、塗装して屋根材等に広く使用されている。これは Zn のもつ耐候性を利用したものであるが、近年、自動車においても塗装の下地鋼板として利用されるようになってきた。北米・北欧の寒冷地における冬期道路凍結防止の目的で散布される岩塩による腐食の増大で自動車体に対する防食対策の重要性が年々高まってきたことがその大きな原因として挙げられる。

Zn めつき鋼板は表面に適当な化成処理を施した後に塗装すれば、冷延鋼板を下地に用いた場合に比較してはるかにすぐれた耐食性を示すが¹⁾、腐食環境下で塗膜にふくれが発生しやすいこと、スポット溶接性が劣る²⁾という欠点がある。これらの点を改良し、塗装後の耐食性

を更に高めたものが合金化 Zn めつき鋼板であり、鋼帯表面に所定の厚さの Zn を溶融めつきした後、熱処理を施して表面層を Fe-Zn 合金に変え製造される。合金層は Fe 濃度 10~11% で δ_1 層 (FeZn₇) が主成分であり、状態図³⁾ から予想されるように δ_1 層と Fe との間には薄い Γ 層 (Fe₃Zn₁₀) が認められる。

本研究は合金化 Zn めつき鋼板について塗装後の耐食性、すなわち塗膜のふくれ、浮き上がり及び錆発生挙動を調べたものである。これに関する報告は数例見受けられるが^{4)~9)}、耐食機構はほとんど検討されていない。表面層が Fe-Zn 合金であることから、比較材としてはめつきのない冷延鋼板と純 Zn をめつきした溶融 Zn めつき鋼板とを用いた。腐食環境としては自動車車体の腐食に対応する Cl⁻ イオン存在下を選び、各種試験によってそれぞれの鋼板の腐食傾向を求めた。塗装材では外部

* 昭和 53 年 10 月 本会講演大会にて発表 昭和 54 年 10 月 25 日受付 (Received Oct. 25, 1979)

** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 理博 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

*** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 工博 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

**** 新日本製鉄(株)製品技術研究所 (Products R & D Laboratories, Nippon Steel Corp.)

***** 新日本製鉄(株)名古屋製鉄所 (Nagoya Works, Nippon Steel Corp.)

***** CBMM 東京支社 理博

の水、酸素等が塗膜を通して侵入し下地金属表面に局部電池が形成されて腐食が始まる。時間の経過とともに塗膜は劣化して電気抵抗が下がり、局部アノード、局部カソードでは塗膜のふくれや浮き上がりが生じて腐食は加速される。そこで塗膜の劣化、ふくれ、浮き上がりに着目した実験も行い、各鋼板間で腐食傾向に差異がある原因について考察した。

自動車用としては通常片面めつき鋼板が使われ、めつき面は車体の内面側にくる。これは内面側はドア、ロッカーパネル等の袋部に見られるように、水分、土壌、ほこり、岩塩がたまりやすく腐食が激しいためである。内面側には車体に適用される塗装のうちプライマーとしての電着塗装のみ施される場合が多いので、電着塗装後の耐食性を主として検討した。

2. 実 験

用いた試料は溶融めつき後熱処理して製造した合金化 Zn めつき鋼板（目付量 30 又は 90 g/m²）及び冷延鋼板、溶融 Zn めつき鋼板（目付量 120 g/m²）である。無塗装試験片の場合は表面をケイ酸ソーダ-炭酸ソーダ系水溶液でスプレー脱脂した。塗装試験片では脱脂後、リン酸亜鉛系の処理液で 1.2~1.6 g/m² の化成皮膜を形成させた上に、アニオン型電着塗料（スチレン-ブタジエン系、電着電圧 120 V 焼付条件 170°C、30 min）を 1~20 μ 又は硝酸セルローズ系透明ラッカーを 30 μ 塗装した。塗装は全表面及び Fig. 1 に示したように 7 mm 幅の線状に塗り残す部分塗装を行つた。試料は片面めつき鋼板であり、裏面、端面はエポキシ系塗料でシールしてある。

平板塗装材の耐食性は 70×150 mm の試験片を用いた 33 日間の塩水噴霧試験、14 日間の 5%NaCl 水溶液浸漬試験による白錆（Zn の錆）赤錆（Fe の錆）発生面積、Zn 溶出量、塗膜最大ふくれ径により判定した。

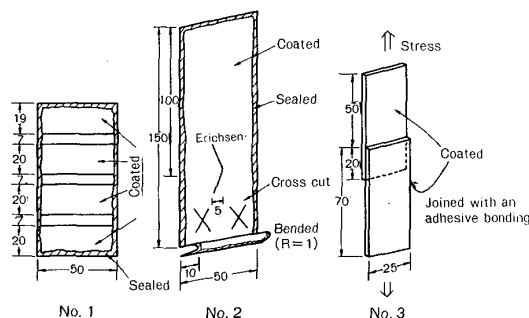


Fig. 1. Specimens (in mm) No. 1 Partly coated sheet for salt spray test and immersion test, No. 2 Bended and erichsen worked sheet, No. 3 Specimen for Instron type tensile test.

加工部については Fig. 1 に示したようにエリクセン加工 5 mm、曲げ加工 ($r=1$ mm) を施した後で塗装した試験片にクロスカットを入れ塩水噴霧試験 24 h $\rightleftharpoons$ 冷熱サイクル 24 h（常温 $\rightarrow$ -30°C $\rightarrow$ +70°C $\rightarrow$ 常温の工程を 24 h で行う）を繰り返すサイクル腐食試験を実施して評価した。

塗膜密着性の経時変化は 50×100 mm の塗装材についてヒートサイクル試験により判定した。すなわち 100°C 大気中 8 h $\rightleftharpoons$ 50°C 大気中湿度 100%16 h のサイクルを 1~6 週間行われた後にセロテープテストを実施した。セロテープテストとは塗膜に 1 mm 間隔で切りきずを 11 本ずつ平行に縦横ナイフを用いて入れて 1×1 mm のます目 100 個を作り、ます目の部分をエクセリン加工により 5 mm 押し出す。押し出し後セロテープを十分はりつけてから引きはがし、ます目部分の塗膜はく離程度で密着性を判定する。判定は 10 点法により、塗膜が全くはく離しない場合を 10 点、完全にはく離を 1 点とし、中間ははく離面積に応じて 9~2 点を与える。

塗膜の 1 次密着性すなわち腐食試験前の機械的はく離強度を比較するために、Fig. 1 に示したように 2 枚の塗装板を 20×25 mm の部分だけ接着剤ではり合わせて作った試験片をインストロン型試験機にかけ、10 mm/min の一定速度で引張り、はく離に要する荷重を求めた。はく離後の試験片表面は走査型電子顕微鏡及び EPMA で観察し、Fe/表面層/化成皮膜/塗膜各界面のうちでどの部分ではく離を生じたかを調べた。

金属の腐食速度を求める目的で、純 Zn 板、Fe 板を最高 720 h 塩水噴霧試験し、腐食生成物除去後の重量減少の時間変化を測定した。

次に 5%NaCl 水溶液中に於ける無塗装材の定電位分極曲線の測定、合金化 Zn めつき鋼板について 5×10^{-4} A/cm² の定電流アノード電解実験を行つた。電着塗料 20 μ 塗装材に関しても、同溶液に 120 h 浸漬後に定電位分極曲線を求めた。1~20 μ の電着塗装を施した 70×100 mm の試験片を 50×50 mm の部分を残してシールし、同溶液に最高 14 日間浸漬して塗膜電気抵抗の時間変化を平衡ブリッジ法により測定した。

透明ラッカーを 30 μ 塗装した全表面及び部分塗装材を用いて、35 日間又は 100 h の塩水噴霧試験、9 日間の 5%NaCl 浸漬試験を行い、腐食環境下における塗膜浮き上がり、錆成長を肉眼で観察した。部分塗装材については浸漬後の表面を走査型電子顕微鏡で調査した。

20 μ の電着塗装材の耐アルカリ性は、50×100 mm の試験片を常温 5%NaOH 水溶液に 30 min 浸漬後、前述のセロテープテストを行つて判定した。無塗装材につ

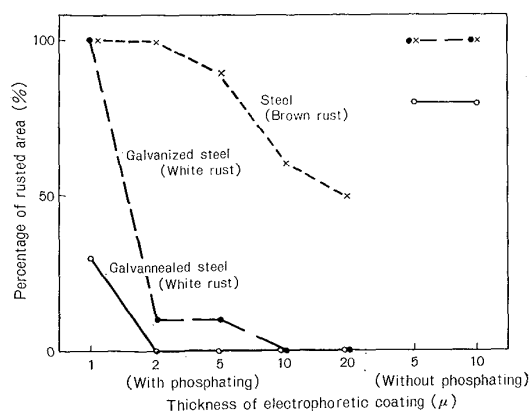


Fig. 2. Percentage of rusted area on specimens as a function of electrophoretic coating thickness after 33 days of salt spray test.

いても同溶液中の定電位分極曲線を求めた。

3. 結 果

3.1 塗装材の耐食性

1~20 μ の厚さに電着塗装を施した平板状試験片について塩水噴霧試験 33 日後の発錆面積を、塗膜厚との関係において Fig. 2 に示した。冷延鋼板では赤錆面積を、Zn 系めつき鋼板 (合金化 Zn めつき鋼板及び溶融 Zn めつき鋼板) では赤錆は認められなかつたので白錆面積をプロットしてある。塗膜が厚いほど錆が発生しにくいこと、化成皮膜の防食効果が大きいことがわかる。鋼種間で比較すると合金化 Zn めつき鋼板が最もすぐれており、溶融 Zn めつき鋼板、冷延鋼板の順になる。特に冷延鋼板では 20 μ の塗装材ですら 50% 赤錆におおわれているのに対し、Zn 系めつき鋼板には赤錆がなく、Zn の防食作用が顕著である。

Fig. 3 は 14 日間の 5% NaCl 浸漬試験によつて液中に溶出した Zn 量を、試料単位表面積当たりの溶出量で表したものである。溶出量は塗膜下で起こる腐食反応

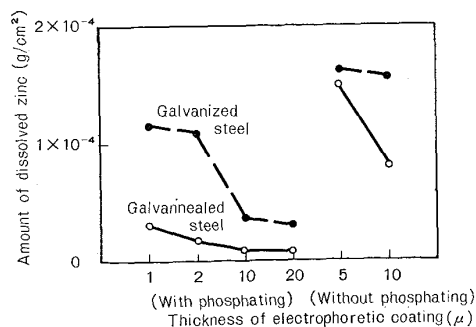


Fig. 3. Amount of zinc dissolved through the coating into the solution after 14 days of immersion in 5% NaCl.

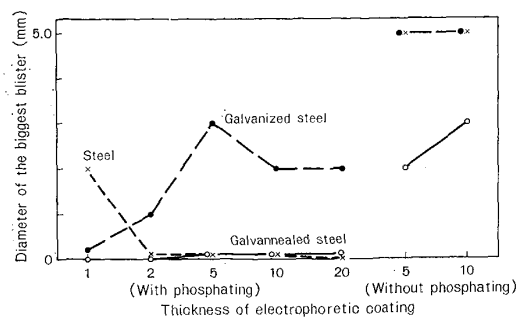


Fig. 4. Diameter of the biggest blister formed after 14 days of 5% NaCl immersion test as a function of electrophoretic coating thickness.

速度と塗膜を通しての Zn^{2+} イオンの透過しやすさによつて決まる。膜厚が薄い程それらは大きく、溶出量が多い。塗膜の劣化、ふくれも影響を与える。化成皮膜の効果は大である。合金化 Zn めつき鋼板では溶出が少ないことがわかる。

塗膜ふくれに関しては 5% NaCl 浸漬試験に於けるふくれ最大径を測定し、Fig. 4 に示した。膜厚の影響を見ると薄い方がふくれが出にくい傾向にある。O'DRISCOLL¹⁰⁾ も述べているように、薄い塗膜は腐食反応で生じた OH^- イオンや金属イオンが透過しやすく、従つてふくれの原因となる浸透圧作用や電気浸透作用が弱いと思われる。錆発生、Zn 溶出と同様、化成皮膜のふくれ抑制効果が大きい。鋼種別では溶融 Zn めつき鋼板表面の塗膜はふくれやすく、冷延鋼板がそれに次ぎ、合

Table 1. Results of cyclic corrosion test (Salt spray 24h $\rightleftharpoons$ heat cycle 24h) of 10 or 20 μ electrophoretically coated specimens.

Specimen		Corrosion resistance			
		4 weeks		6 weeks	
	Part	10 μ	20 μ	10 μ	20 μ
Galvannealed steel sheet (30 g/m ²)	Flat	4	5	4	5
	Erichsen	4	5	4	5
	Bended	4	4	4	4
	Cross cut	3	3	2	2
Galvanized steel sheet (120 g/m ²)	Flat	4	4	4	4
	Erichsen	4	4	4	4
	Bended	3	4	3	4
	Cross cut	2	2	2	2
Cold rolled steel sheet	Flat	1	1	1	1
	Erichsen	1	1	1	1
	Bended	1	1	1	1
	Cross cut	1	1	1	1

5: Not changed, 4: Blister, 3: White rust, 2: Brown rust
1: Brown rust more than 50%

合金化 Zn めつき鋼板が最もすぐれている。

サイクル腐食試験結果を、平板部、エリクセン加工部、曲げ加工部、クロスカット部など試験片の部位別に 5 点法で評価し、Table 1 にまとめた。評価基準は下に示してある。これは寒冷地で運転される自動車が走行時には道路から岩塩を含んだ水しぶきを浴びるとともに氷点以下の外気で冷却され、車庫の中では暖房によつて暖められることを想定して、塩水噴霧に冷熱サイクルを加えた試験である。冷熱サイクル付加によつて腐食環境は非常に厳しくなり、塩水の噴霧時間が実質的に 1/2 に減少したにもかかわらず、塗装した冷却鋼板は 4 週間で全面赤錆におおわれた。これに対し Zn 系めつき鋼板の耐食性はすぐれ、特に合金化 Zn めつき鋼板の結果は良好である。部位別ではクロスカット部は当然発錆が早いですが、Zn 系めつき鋼板では Zn の電気防食作用の働きで赤錆が著しく抑制されている。曲げ加工部の耐食性が平板部に比較して劣るのはめつき層にクラックが入つたためである。

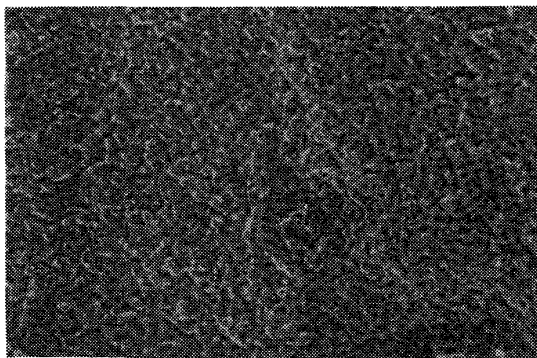
3.2 塗膜密着性

インストロン型引張試験機による 1 次密着性試験を Fig. 1 に示した試験片で行つた場合、接着剤界面での

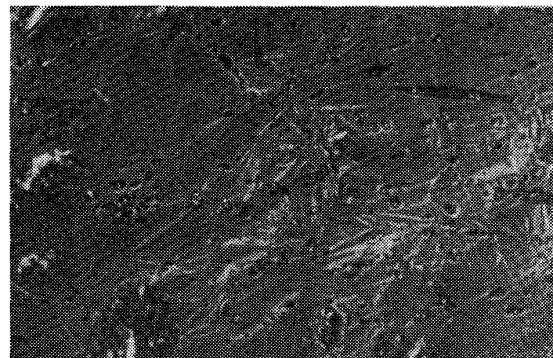
く離が一部見られることがある。そのような試験結果は棄却し、正常にはく離した 4 枚の試験片の平均値と比較すると、鋼種間に有意差はほとんど認められず、はく離に要した全荷重は約 500 kg であつた。なお本研究に適用した型の試験片では、はく離荷重を接着面積で割つた値は接着面積の大きさによつて変化するので¹¹⁾、全荷重を比較した。

試験後の試料表面を走査型電子顕微鏡、EPMA 面分析によつて調査した結果、Photo. 1 に掲げたように溶融 Zn めつき鋼板では Zn 層/化成皮膜界面がはく離している。一方合金化 Zn めつき鋼板では Fe-Zn 合金層/化成皮膜界面の接着強度は強く、はく離は Fe/Fe-Zn 合金層界面で起こつている。これは Photo. 2 に示したように、溶融 Zn めつき鋼板表面は平滑であるのに対し、合金化 Zn めつき鋼板では表面が柱状晶の δ_1 合金から成るために凹凸が激しく、化成皮膜が密着しやすいからだと考えられる。一方 Fe-Zn 合金層は Zn 層に比較すると Fe との密着性が悪く、機械的にはく離しやすい。冷延鋼板の写真は示していないが、化成皮膜/塗膜界面がはく離した。

Fig. 5 はヒートサイクル試験結果である。試験前は各

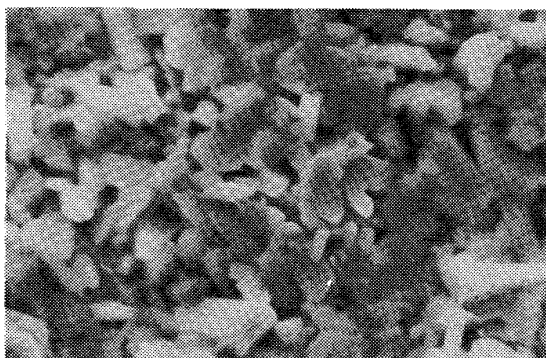


Galvannealed steel



Galvanized steel

Photo. 1. Scanning electron micrographs of fracture surface of specimens after tensile test. $\times 330$



Galvannealed steel



Galvanized steel

Photo. 2. Scanning electron micrographs of the surface of uncoated specimens. $\times 3000$

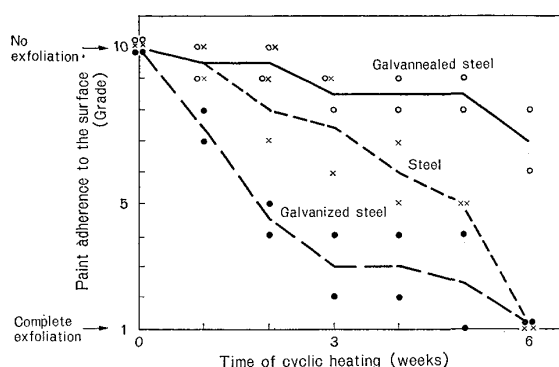


Fig. 5. Variation of paint adherence with time during cyclic heating (100°C 8 h $\rightleftharpoons$ 50°C humidity 100% 16 h) evaluated with a taping method.

鋼板とも塗膜密着性は良好である。湿潤、乾燥のくり返しによって塗膜は劣化し、下地金属も腐食する。その上、金属と塗膜との熱膨張係数の差に基因する応力が作用するから、塗膜と下地金属との密着力は試験時間とともに低下し、テープテストによつてはがれやすくなる。密着性の悪化は合金化 Zn めつき鋼板が最も少なく、冷延鋼板、溶融 Zn めつき鋼板の順になつていて、前述した Fig. 4 の結果によく一致している。

Zn めつき鋼板塗装材は腐食環境にさらした場合の塗膜密着性が冷延鋼板よりも劣ると言われているが、合金化処理によりその欠点は改良される。

3.3 塩水噴霧試験による金属 Zn, 金属 Fe の腐食速度

腐食環境下では塗膜を通して外部の水、酸素、イオンが侵入し下地金属を腐食させる。そこで無塗装状態での金属 Fe, 金属 Zn の腐食速度を求め Fig. 6 に示した。Fe, Zn の腐食速度はほぼ等しく $1 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$ 程度であり、モル数換算値は Fe $1.8 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2\cdot\text{h}$, Zn $1.6 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^2\cdot\text{h}$ で大差はない。反応は時間に対して直線的に進行している。よく知られているように塩水噴霧試験における腐食反応速度は、金属表面に保護皮膜が形成されない限り、試験片表面に常時供給される薄い塩水膜中の酸素の拡散支配であり、金属種に依存しないはずである。Fe, Zn とともに表面に形成される腐食生成物は多孔質であつて強い保護作用は期待できず、Fig. 6 の結果となつた。従つて無塗装状態での冷延鋼板の赤錆発生と Zn めつき鋼板の白錆発生とは、塩水噴霧試験ではほぼ同一速度で進行することになる。

3.4 定電位分極曲線

Fig. 7 は 5%NaCl 水溶液中で測定した無塗装材の定電位分極曲線である。カソード分極曲線には酸素の限界拡散電流が認められ、その値は 3 鋼種間で差がなく $5 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 程度である。このことは塩水噴霧試験に

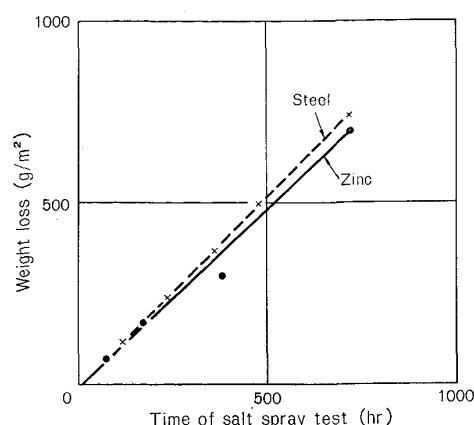


Fig. 6. Corrosion rate of steel and zinc metal by salt spray test.

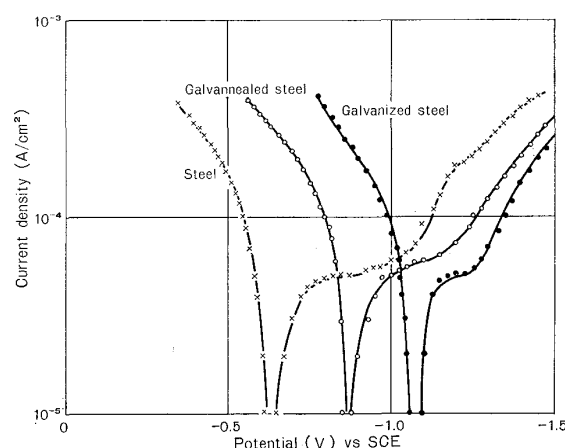


Fig. 7. Current density-potential curves for uncoated specimens in 5% NaCl (100mV/min).

において Fe と Zn との腐食速度がほぼ等しいという前述の Fig. 6 の結果に対応する。ただし浸漬を続けると Zn 表面に保護性のある水酸化亜鉛や塩基性炭酸亜鉛が沈積し、腐食速度は Fe よりも低くなる¹²⁾¹³⁾。

合金化 Zn めつき鋼板を同溶液内で $5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ の電流密度で 7000 s アノード電解し溶液を分析したところ、流した電気量に対応する量の Zn のみ検出された。更に電解を続けて表面層に Fe が濃縮されれば Fe の溶出も始まるが、初期には Zn のみ溶出する。従つて合金化 Zn めつき鋼板を腐食させた場合、表面層は Fe-Zn 合金であるにもかかわらず初期のアノード反応は Zn の溶出であると考えられる。塗装材の場合も同様と推定される。

20μ の電着塗装材を同一溶液に浸漬し分極曲線を測定した。浸漬直後は再現性のある分極曲線が得られにくいので、120 h 浸漬後の測定結果を Fig. 8 に示した。浸漬直後に比べると曲線の勾配は急になり、この過電圧範囲で電流値は最大でほぼ 1 桁高い。Fig. 8 を無塗装材

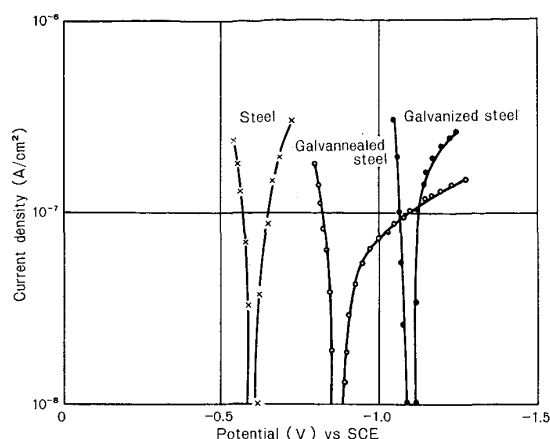


Fig. 8. Current density-potential curves for 20μ electrophoretically coated specimens after 120 h immersion in 5% NaCl (100 mV/min).

の測定結果 Fig. 7 と比較して見ると、同一過電圧における電流密度は 2 桁以上小さく、塗膜の効果が現れている。岡田ら¹⁴⁾¹⁵⁾は塗装材と無塗装材では腐食電位に差異があると述べているが、本研究で用いた塗料ではその差異は誤差の範囲に入る程度の大きさであった。

塗装した合金化 Zn めつき鋼板のカソード分極曲線の勾配は他鋼種に比較して緩やかであり、耐食性が良好な事実に対応する。

3.5 塗膜電気抵抗の時間変化

Fig. 9 は 20μ の電着塗装材について 5%NaCl 水溶液中で測定した塗膜電気抵抗の時間変化である。塗膜の劣化にともなつて塗膜中には不連続点が生じ電気抵抗は下がると言われている¹⁶⁾。特に溶融 Zn めつき鋼板では劣化が激しく、抵抗値は一週間以内で本測定法の限界値にまで低下した。

MAITLAND¹⁷⁾ らは水溶液浸漬による塗膜抵抗の変化を fast change と slow change とに分け、前者は水分

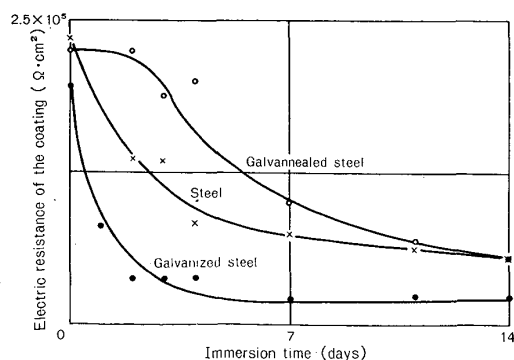


Fig. 9. Variation of electric resistance of electrophoretic coating on specimens with time during immersion in 5% NaCl.

子の侵入、後者はイオンの侵入が原因であるとした。彼等の用いた塗膜は抵抗値が $10^7 \sim 10^9 \Omega \text{ cm}^2$ と高いものであつたが、本研究のそれは $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ 程度で低く、そのため溶融 Zn めつき鋼板表面の塗膜には容易にふくれを生じた。ふくれ部は塑性変形しており、不連続点が増加して電気抵抗は低くなつていと考えられるから、Fig. 9 の結果には水分子、イオンの侵入以外に、塗膜ふくれの影響も現われていると思われる。

3.6 腐食環境下における塗膜の浮き上がり

3.6.1 全表面塗装材

塗装材を腐食環境にさらすならば水、酸素、イオンが塗膜を通して侵入し、下地金属表面に局部電池が形成されて腐食が始まる。局部電池は塗膜の弱い部分に形成されやすいと思われる。腐食反応の進行に伴つて生じた金属イオンや OH^- イオンが塗膜下にたまれば、浸透圧作用や電気浸透作用が働いて水分子は更に侵入し、ふくれを生じる¹⁸⁾。特に局部カソードでは OH^- イオンが塗膜を下地金属より分離する作用を及ぼすので、ふくれ、浮き上がりが生じやすい。これらが生ずれば腐食速度は増大する。

塗膜の浮き上がりや塗膜下の錆生成を肉眼観察する目的で、全表面に 30μ の透明ラッカー塗装を施した試験片を 35 日間塩水噴霧試験した。溶融 Zn めつき鋼板を例として Fig. 10 に腐食進行の様子を写真で示す。端部及び中央部の 2, 3 ヶ所においてまず塗膜の浮き上がりが認められ、それが徐々に周辺へ広がる。いわゆるふくれにはならず塗膜が一樣に浮き上がつてゆく。広がるにつれて基点だつた部分では鋼種に応じて白錆又は赤錆が塗膜下で明瞭に観察できるようになり、錆面積は時間とともに増大する。錆量が更に増加すれば表面をおおつていた塗膜は破損してしまう。

すなわち塗膜弱点部に局部アノード、その周辺に局部

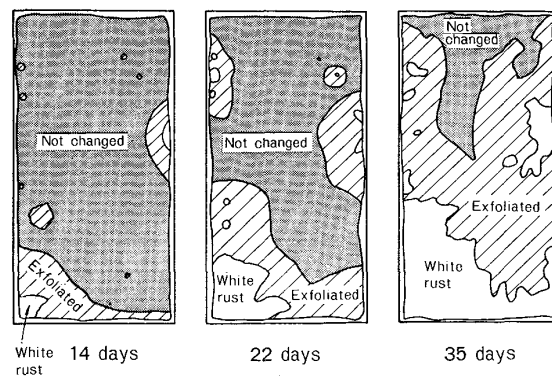


Fig. 10. Appearance of galvanized steel sheet coated with clear lacquer in 30μ after salt spray test.

カソードが形成されて腐食が始まる。カソード部の塗膜は OH^- イオン、浸透圧、電気浸透の作用で浮き上がる。ふくれにはならず一様に浮き上がるため、アノード部の溶液とカソード部の溶液とは容易に混合し、その結果局部カソードの位置は更に周辺へ移り、塗膜は次々に浮き上がる。一方腐食反応で生じた金属イオンは OH^- イオンや酸素と反応して腐食生成物となり、塗膜下で沈積する。塗膜が浮き上がった部分ではアノード反応により次々に金属イオンが形成されるから、腐食生成物の量も増えて体積膨張効果が現れ、塗膜は機械的に破壊される。

なお Fig. 10 は白錆部と塗膜浮き上がり部とに分けて描いてある。前者は肉眼で白錆が明瞭に厚く観察できる部分を指すが、後者といえども塗膜を通して薄い白色沈積物が認められるから、両者は明確に区別できるものの名称は便宜的なものである。

鋼種間で比較すると、合金化 Zn めつき鋼板は塗膜が浮き上がりにくく、従って錆部（白錆と赤錆の混合）の面積も小さくて溶融 Zn めつき鋼板の 1/7 にすぎなかった。冷延鋼板では赤錆部面積は溶融 Zn めつき鋼板の白錆部面積と同程度であり、浮き上がり部は小さい。

3.6.2 部分塗装材

全表面塗装材では局部アノードの形成に偶然の要素が入りやすく、試験結果が多少ばらつく恐れがある。この点を考慮してあらかじめ局部アノードを人工的に作った試験片で実験を行った。このような場合、一般には塗膜にクロスカットを入れた試験片が用いられ、本研究においても Table 1 の実験に採用した。しかしながら厳密に言えば、Zn めつき鋼板ではカットきず深さによつてカット部で露出するめつき層と下地 Fe との割合が異なり、特に短時間の実験では結果が影響を受ける可能性がある。そこで Fig. 1 に示した透明ラッカー 30μ を部

分塗装した試験片を用い、100 h の塩水噴霧試験と9日間の 5%NaCl 浸漬試験を実施した。この試験片では、塗装部との境界に近い非塗装部に境界に添って局部アノードが、境界に近い塗装部に同じように局部カソードが形成され、少なくとも腐食初期には各鋼種で同様の局部電池が存在するはずである。腐食は前述の全表面塗装材と同じプロセスで進行すると思われる。

結果を Fig. 11 に写真で示した。溶融 Zn めつき鋼板表面の塗膜は明らかに浮き上がりやすい。合金化 Zn

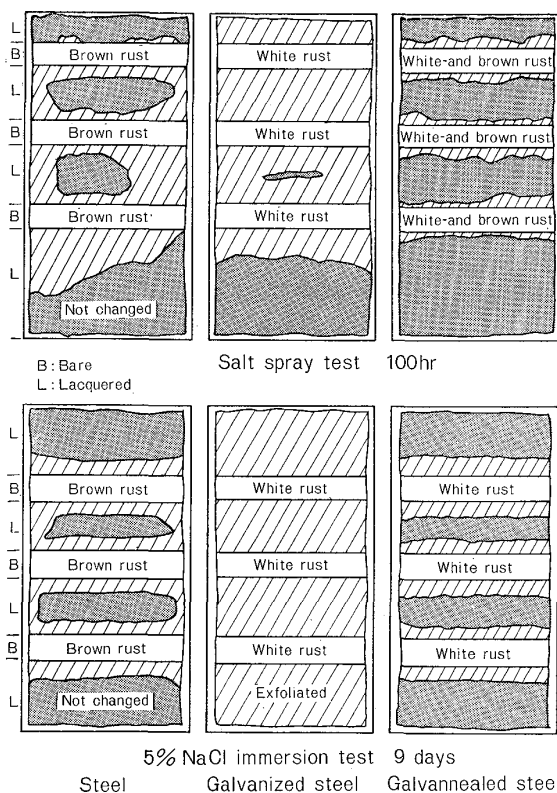
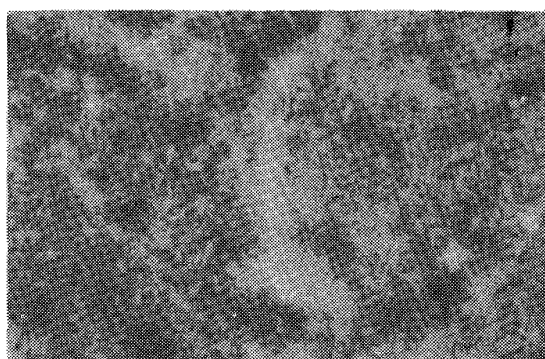


Fig. 11. Appearance of specimens partly coated with clear lacquer in 30μ after corrosion tests.



Galvannealed steel



Galvanized steel

Photo. 3. Scanning electron micrographs of white rust formed under the film on partly coated specimens after 9 days of 5% NaCl immersion test.

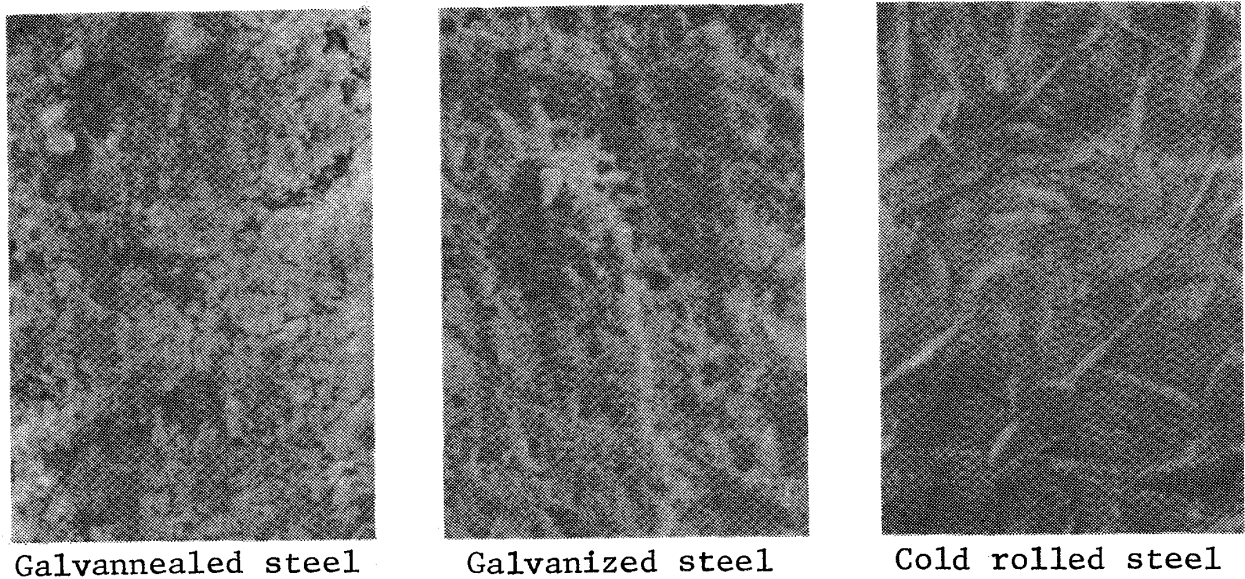


Photo. 4. Scanning electron micrographs of the surface of partly coated specimens after removal of the exfoliated coating film after 9 days of 5% NaCl immersion test. $\times 1000$

めつき鋼板が最も良好であり、それに比較して冷延鋼板は浸漬試験で同程度、塩水噴霧試験では劣っている。

浸漬試験後、浮き上がり部の塗膜を機械的にはく離し、走査型電子顕微鏡で下地金属表面を観察した。非塗装部に近い部分では肉眼でもかなりの量の白錆が認められたが、Photo. 3 に示したように合金化 Zn めつき鋼板、熔融 Zn めつき鋼板ともに同様の針状腐食生成物が沈積している。合金化 Zn めつき鋼板では腐食の初期には Zn のみ溶出するはずであるという 3.4 の記述が正しかったことになる。これら腐食生成物は下地金属を保護し、腐食を抑制すると考えられる。

Photo. 4 は周辺に近い部分の写真である。腐食生成物は少ない。冷延鋼板では化成皮膜が存在しているのに対し、Zn めつき鋼板ではめつき面が侵されていて化成皮膜は認められない。3.2 で示したようにインストロン型引張試験に際して、冷延鋼板では化成皮膜/塗膜界面が、熔融 Zn めつき鋼板では Zn/化成皮膜界面がはく離する事実を考え合わせると、 OH^- イオンの作用による塗膜と下地との分離は、冷延鋼板では化成皮膜/塗膜界面で、Zn めつき鋼板ではめつき層/化成皮膜界面で起こることになる。カソード反応は金属/化成皮膜界面の金属上で起こって OH^- イオンを生じるが、Zn めつき鋼板ではその界面が侵され、冷延鋼板では OH^- イオンが塗膜との界面にまで動いて塗膜に作用し、分離せしめる。

3.7 耐アルカリ性

3.7.1 5%NaOH 水溶液中における無塗装材の定電位分極曲線

測定結果を Fig. 12 に示した。5%NaCl 水溶液中で

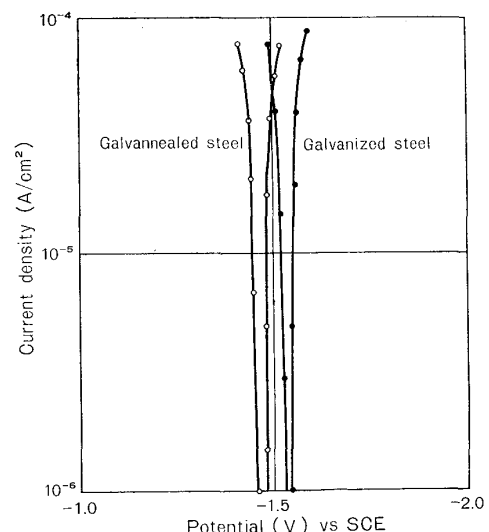


Fig. 12. Current density-potential curves for uncoated specimens in 5% NaOH (100 mV/min).

の曲線 (Fig. 7) に比較すると、Zn 系めつき鋼板の腐食電位は less noble 側へずれ、かつ曲線の勾配が急である。電位-pH 図¹⁹⁾によれば、Zn は $\text{pH} > 12$ の溶液中には亜鉛酸イオンのかたちで容易に溶出し、平衡電位も中性域に比べて less noble 側にあるが、Fig. 12 はそれから予想される通りの結果となつている。合金化 Zn めつき鋼板の分極曲線は腐食電位、曲線の勾配とも熔融 Zn めつき鋼板に類似しており、表面層の Fe-Zn 合金はアルカリ中では Zn と同じ挙動をすることがわかる。

3.7.2 塗膜の耐アルカリはく離性

OH^- イオンによる塗膜のはく離しやすさを鋼種間で

Table 2. Results of 5% NaOH immersion test (30 min) of 20 μ electrophoretically coated specimens evaluated with a taping method.

Specimen	Grade
Galvannealed steel	8, 5, 3, 2
Galvanized steel	1, 1, 1, 1
Cold rolled steel	9, 9, 9, 8

10 : No film exfoliation

1 : Complete exfoliation

比較する目的で、20 μ の電着塗装材を常温の 5%NaOH 水溶液に浸漬した。30 min 後に引き上げて水洗し、セロテープテストを行って塗膜密着性を評価し Table 2 に示した。溶融 Zn めつき鋼板表面の塗膜は水洗時に全面はく離した。アルカリの作用に対して最も弱い。冷延鋼板表面塗膜ははく離しにくい。この試験では塗膜を通して侵入する OH⁻ イオンが作用を及ぼすが、冷延鋼板で良い結果が得られたことは、Fe と Zn との耐アルカリ性の差異に関係があると思われる。

4. 考 察

合金化 Zn めつき鋼板は、塗装後の耐食性すなわち錆発生及び塗膜ふくれ、浮き上がりに対する抵抗性が比較材よりもすぐれていることが明らかになった。この理由について考察するには、まず冷延鋼板と溶融 Zn めつき鋼板との差異を明確にする必要がある。

錆発生に関しては Fig. 2, Table 1 に示したように溶融 Zn めつき鋼板は冷延鋼板よりもすぐれている。無塗装材の塩水噴霧試験のごとく金属表面に保護皮膜が形成されない環境では Fe と Zn との腐食速度は変わらないが (Fig. 6), 塗装材では事情が異なる。塗膜は水、酸素などの侵入をほとんど妨げないが、イオンの侵透を抑制することが知られている²⁰⁾²¹⁾。従って塗膜下では Zn 表面の保護皮膜形成を妨害する Cl⁻ イオン濃度が外雰囲気よりも低いなど腐食雰囲気が異なると考えられ、水酸化亜鉛や塩基性炭酸亜鉛が表面に沈積し¹⁹⁾、Zn の腐食速度は低くなる²²⁾。腐食反応で形成された Zn²⁺ イオンが塗膜に遮られて外部へ溶出しにくいことも、これらの沈積を容易にしている。塗膜による腐食抑制作用は、金属面に形成される局部電池の両極間に高抵抗を挿入して腐食電流を低減させることだと言われているが²³⁾²⁴⁾、冷延鋼板と溶融 Zn めつき鋼板とで錆発生挙動が異なるのは、その効果以外に Zn の腐食生成物皮膜による保護作用が加わるためだと思われる。加工部やクロスカット

部など下地 Fe が露出する程度に Zn めつき層に損傷を受けた部分では、周知の通り塗装後耐食性に対して Zn の犠牲防食作用が関与する^{25)~27)}。

塗膜のふくれ、浮き上がりは Fig. 4, 5, 11 に示したように溶融 Zn めつき鋼板の方が起こりやすい。これらは金属/化成皮膜界面の金属表面でのカソード反応により生じる OH⁻ イオンの作用に、浸透圧と電気浸透作用とが重なって起こる²⁸⁾。カソード反応基因の塗膜ふくれ内溶液の pH は 13 であったという報告¹⁰⁾²⁹⁾からも推定されるように、界面は高 pH 雰囲気となり Zn は亜鉛酸イオンのかたちで容易に溶解する。一方 Fe は溶解しにくく、このような耐アルカリ性の相違が塗膜のふくれ、浮き上がり挙動の差異を生ずる。すなわち溶融 Zn めつき鋼板では Photo. 1, 4 に示したように Zn/化成皮膜界面が侵されて離れ、塗膜は分離する。冷延鋼板では Fe/化成皮膜界面は侵されにくいので、OH⁻ イオンは塗膜と反応し³⁰⁾、化成皮膜との界面で分離が起こる。(Photo. 4) Table 2 によれば前者のタイプのはく離は後者のタイプよりも容易に生ずる。

合金化 Zn めつき鋼板には溶融 Zn めつき鋼板と同様、Zn の腐食生成物による保護作用や犠牲防食作用が働らき (Fig. 7, Photo. 3) しかも塗膜ふくれが少ない。(Fig. 4, 5, 11) 無塗装状態での耐アルカリ性は溶融 Zn めつき鋼板と変わらない。(Fig. 12) ところが Photo. 2 より明らかなように表面の凹凸に著しい差異があり、その上に化成処理を施すならば、表面が平滑な溶融 Zn めつき鋼板に比較して化成皮膜の付着面積はるかに広がる。塗装材をアルカリ雰囲気にとらした場合、塗膜を通して侵入するアルカリは前述のごとくめつき層/化成皮膜界面を侵食するが、めつき層自体の耐食性は変わらないものの界面の面積が異なるため、侵食速度に大きな差が生じる。これは Table 2 に示したとおりであつて、塗膜のはく離しにくい原因と考えられる。腐食に際してカソード反応によりめつき層表面に OH⁻ イオンが形成される場合も同様である。塗膜ふくれ、浮き上がりは腐食を促進するから、それらが少ない合金化 Zn めつき鋼板は錆発生も少なくなる。腐食が更に進行して Fe-Zn 合金層から Zn 以外にも Fe も溶出するようになった場合には、形成される腐食生成物は Zn 単独の腐食生成物よりも保護作用が強いと言われており⁴⁾、その効果も加わる。

冷延鋼板に比較して錆が発生しにくい理由は、腐食生成物の作用に帰せられる。塗膜ふくれに関しては、耐アルカリ性は劣るものの腐食速度が小さいために OH⁻ イオンの生成量が少なく、その結果、冷延鋼板と同程度又

はそれ以上に良好になるものと考えられる。

5. 結 言

(1) 電着塗装材の塩水噴霧試験, サイクル腐食試験の結果, 合金化 Zn めつき鋼板は錆 (白錆) 発生が最も少なく, 熔融 Zn めつき鋼板, 冷延鋼板 (赤錆) の順であった。

(2) 腐食環境における塗膜の密着性に関しては, いずれの試験でも合金化 Zn めつき鋼板が最も良好であり, 熔融 Zn めつき鋼板が最も劣っていた。

(3) 透明ラッカーを塗装した試験片を用いて腐食環境下で塗膜浮き上がり, 塗膜下の錆発生を直接肉眼で観察した試験, 及び無塗装部を帯状に残すことによつて局部アノードをあらかじめ人工的に作った試験片を用いた試験においても, 同様の結果が得られた。

(4) 塩水噴霧試験に際し, 金属 Zn と金属 Fe の腐食速度はほぼ等しいが, 塗装材では Zn 表面に沈積する腐食生成物が保護作用を及ぼすため, 熔融 Zn めつき鋼板は冷延鋼板に比較して腐食速度が小さく, 錆発生が少ない。

(5) 塗膜はく離は, 主として金属/化成皮膜界面の金属表面におけるカソード反応で生じる OH^- イオンの作用で起こる。熔融 Zn めつき鋼板では Zn がアルカリに溶出しやすいため, この界面が侵食されて離れる。一方冷延鋼板では Fe の耐アルカリ性が良好な故にこの界面は侵されにくく, 腐食環境下の塗膜密着性がすぐれている。

(6) 合金化 Zn めつき鋼板は表面層が Fe-Zn 合金であるにもかかわらず, 腐食初期には熔融 Zn めつき鋼板と同様の挙動を示し, 塗膜下では Zn 腐食生成物による保護作用が働いて錆発生が少ない。

(7) Fe-Zn 合金層は柱状晶の δ_1 層から形成されている表面凹凸が激しい。これに対し熔融 Zn めつき鋼板表面は平滑であるから, めつき層/化成皮膜界面の面積に著しい差異がある。Fe-Zn 合金は Zn と同様アルカリに侵されるが, 合金化 Zn めつき鋼板では上記界面の面積が広いこと OH^- イオンによる侵食作用の進行が遅く, 従つて塗膜密着性が熔融 Zn めつき鋼板よりも良好になる。

(8) 腐食反応が原因で塗膜はく離が生ずるから, その少ない合金化 Zn めつき鋼板は塗膜密着性が冷延鋼板以上となっている。

文 献

- 1) H. SCHWARZ, R. SCIMAR, A. SEILS and A. TOUSSAINT: *Deutsch Farben Z.*, 30 (1976) 8, p. 317
- 2) P. A. WALLGREN: *Conf. Corros. Mot. Veh.*, (1976) p. 78
- 3) J. MACKOWIAK and N. R. SHORT: *Internat. Metal. Rev.*, (1979), p. 1
- 4) 吉田勝可, 鈴木章平, 北島之夫: *金属表面技術*, 21 (1970), p. 430
- 5) 吉田勝可, 北島之夫, 東 光郎: *金属表面技術第44回講演大会要旨集* (1971), p. 96
- 6) 垂水英一, 渡辺 孝, 高橋靖男: *自動車技術*, 31 (1977), p. 848
- 7) 目黒 明, 山本 司, 相川 潤: *トヨタ技術*, 27 (1978), p. 553
- 8) 吉田勝可, 金丸辰也: *日本鉄鋼協会東海支部講演大会* (1978)
- 9) 北島之夫: *金属*, 49 (1979), p. 66
- 10) W. G. O'DRIGOLL: *JISI* 167 (1951), p. 353
- 11) 川崎博信, 寺前 章, 内田 弘: *金属表面技術第40回講演大会要旨集* (1969), p. 86
- 12) J. R. DAESON: *鉛と亜鉛*, 80 (1977), p. 1
- 13) 日本学術振興会: *金属防蝕技術便覧* (1961), p. 402 [日刊工業新聞社]
- 14) 岡田辰三, 吉沢四郎, 日根文男, 川田 修: *色材*, 28 (1955), p. 293
- 15) 岡田辰三, 吉沢四郎, 日根文男, 根岸 信, 脇本三郎: *色材*, 29 (1956), p. 82
- 16) F. WORMWELL and D. M. BRASHEN: *JISI*, 164 (1950), p. 141; 169 (1951), p. 228
- 17) C. C. MAITLAND and J. E. O. MAYNE: *Offi. Dig.*, 34 (1962), p. 972
- 18) 佐藤 靖: *金属表面技術*, 16 (1965), p. 215
- 19) 久松敬弘: *日本船用機関学会誌*, 12 (1977), p. 252
- 20) J. E. O. MAYNE: *Offi. Dig.*, 24 (1952), p. 127
- 21) 佐藤靖: *電気化学*, 28 (1960), p. 538
- 22) 田中 忠: *色材*, 49 (1976), p. 174
- 23) 佐藤 靖, 神岡正男, 根本雄平: *電気化学*, 26 (1958), p. 84
- 24) 大藪権昭: *金属表面技術*, 20 (1969) 4, p. 186
- 25) 田中 忠, 山本一雄, 浅井恒敏: *金属表面技術第48回講演大会要旨集* (1973), p. 156
- 26) 田中 忠, 山本一雄, 浅井恒敏: *第20回腐食防食討論会講演要旨集* (1973), p. 141
- 27) 山本一雄, 浅井恒敏, 田中 忠: *金属表面技術第49回講演大会要旨集* (1974), p. 64
- 28) R. R. WIGGLE, A. G. SMITH and J. V. PETROCELL: *J. Paint Tech.*, 40 (1968) p. 174
- 29) 清水義明, 玉田明宏: *腐食防食討論会春期講演大会要旨集* (1977), p. 42
- 30) U. R. EVANS: *Trans. Electrochem. Soc.*, 55 (1929), p. 243