

(423)

Zn-Ni系合金電気めっき鋼板の塗膜ふくれに関する一考察

(株)神戸製鋼所 加古川製鉄所

寺田 誠

材料開発センター ○池田貢基 三木賢二 佐藤廣士

1. 緒言

自動車用防錆鋼板の塗膜ふくれ挙動は腐食環境やめっきの種類によって著しく異なる。本報では複合腐食試験下における種々のめっき鋼板の塗膜ふくれ形態、特にZn-Ni系合金めっき鋼板において顕著に現れる球状粗大ふくれ(Photo.1)の成長現象について考察した。

2. 実験方法

供試材としてはZn-11%Ni合金電気めっき鋼板(Zn-Ni, 30g/m²)合金化溶解Znめっき鋼板(CGA, 45g/m²)、電気Znめっき鋼板(EG, 20g/m²)を用いた。これらの電着塗装材についてクロスカットを入れた後、複合腐食試験(CCT)を行い、塗膜ふくれ内の溶液およびふくれ下素地をEPMAにより分析した。また塗膜ふくれ内のガス成分については水上置換で捕集後、質量分析法にて定性分析を行った。

3. 実験結果

(1) 塗膜ふくれ内の溶液組成

いずれのめっき材においても溶液はpH4程度の酸性を示し、ふくれ内部がアノードとなっているものと推定される。またZn-Niでは溶液中からZn, Fe, Na, Clが検出され、Niはほとんど存在しなかった。(Table 1)

(2) 塗膜ふくれ内のガス成分

いずれのめっき材でもH₂が検出され、O₂は認められなかった。(Table 2)

4. 考察

塗膜のふくれの発生・成長過程としては次のように考えられる。

- ① きず部がアノード、塗膜下のカソードとなり塗膜下で生成したアルカリにより塗膜密着性が劣化する。
- ② きず部からのCl⁻の侵入により塗膜下がアノードへと変化する。
- ③ ZnおよびFeの溶解・加水分解が起こりpHが低下し、塗膜ふくれ部(アノード)内のミクロカソードでH₂が発生する。
- ④ 濃度浸透圧による塗膜ふくれ内への水の侵入および塗膜ふくれ内で生成したH₂圧で塗膜ふくれが成長する。

Zn-Niでは他のめっきに比べ、きず・塗膜ふくれ液絡部の腐食が少なく密着性が良好である(Fb大)ため塗膜ふくれ内で発生したH₂が逃げにくく、ふくれ内圧Fcの上昇、塗膜密着性Faの劣化にともない球状粗大ふくれに至るものと考えられる。(Fig.1)

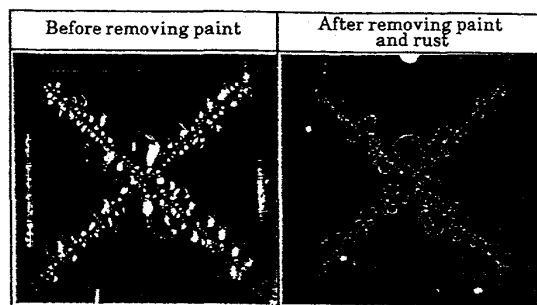


Photo. 1 Spherical blister of Zn-Ni after CCT (30cycle)

Table 1 Components of solution in blister of Zn-Ni

Element	Judgement
Zn	○
Fe	◎
Ni	△~×
P	△
Na	○
Cl	◎

◎ exist in large quantities
○ exist properly
△ difficult to judge
× not to exist

Table 2 Components of gas in blister

Specimen	Component		
	H ₂	N ₂	O ₂
Zn-Ni	+	±	-
CGA	±	-	-
EG	+	+	-

+ exist properly
± difficult to judge
- not to exist

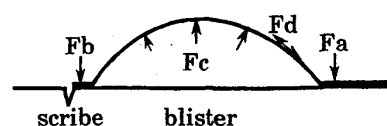


Fig.1 Contribution of forces to blister

Fa:Paint adhesion around blister
Fb:Paint adhesion at linking part between scribe and blister
Fc:Inner pressure of blister
Fd:Flow stress of paint film