

論 文

亜鉛系合金電気めつき鋼板の塗膜下腐食に
及ぼす腐食条件の影響西村 一実*・三吉 康彦*²・羽田 隆司*Effect of Test Conditions on the Corrosion of Painted Zn-Alloy-
Electroplated Steel Sheets

Kazumi NISHIMURA, Yasuhiko MIYOSHI and Takashi HADA

Synopsis:

Cyclic Corrosion Test (CCT) and Salt Spray Test (SST) for the paint adhesion at cross script were compared using painted Zn and Zn-Fe electroplated steel sheets with various contents of Fe. The changes of paint adhesion with the composition of Zn-Fe electrodeposits largely depended on the testing procedures, CCT and SST. When SST was employed, paint adhesion at cross script was improved with an increase of Fe content of Zn-Fe electrodeposits. On the contrary, in CCT paint adhesion was decreased with an increase of Fe content. In a range of Fe content of 70-90%, paint adhesion was worst. The paint adhesion of Zn-Fe electroplated steel sheets containing a small amount of Fe was superior to pure Zn plated steel sheet. Appearances of cross section of blisters were different in CCT and SST. In CCT, a lot of corrosion products accumulated under blister of specimen showing poor paint adhesion. On the contrary, in SST corrosion products did not appear. Corrosion potentials of blister and script were different in those corrosion tests. pH of the solution in blister in SST showed 10-12 and that of script showed 4-6. In the case of CCT, pH of the solution in blister was 4-6 and that of script showed 10-12. The corrosion behavior in CCT was similar with that of filiform corrosion. It was suggested that paint deadhesion in CCT was caused by lifting up the paint by corrosion products.

Key words: paint adhesion; blister; cyclic corrosion test; Zn-Fe; electrodeposit; pH; corrosion potential.

1. 緒 言

自動車車体の塗膜に傷が入ると、傷部から塗膜下腐食が発生し塗膜密着性が劣化する場合がある。同現象は、従来より、主に塩水噴霧試験 (Salt Spray Test 以下 SST と略す) を中心として多くの検討^{1)~9)} がなされており、筆者らもすでに報告している^{10)~13)}。ところで、北米、カナダ、北欧などのいわゆる塩害地において実車の遭遇する環境は、塩水環境のみならず、乾燥、冷却等の乾燥状態や高湿度状態も有している。すなわち、実車においては塗膜下は湿潤状態と乾燥状態が繰り返される状態にあり、常に湿潤状態にある SST とでは状況が異なる。STANDISH⁴⁾ らは、冷延鋼板及び Zn めつき鋼板を用いて、大気暴露試験、腐食サイクルテスト (CCT) と SST における塗膜下腐食挙動について詳しい調査を

行っている。そして、プリスター部断面の解析結果から、腐食条件により塗膜密着性劣化のメカニズムが異なり、冷延鋼板と Zn めつき鋼板では腐食状態に大きな差異が見られることを報告している。

本研究では、前報¹²⁾と同様に試料として、Zn めつき鋼板及び Fe 濃度を 5~100% の間で変化させた Zn-Fe 合金めつき鋼板を用いることにより、傷部の塗膜密着性劣化挙動について CCT の場合と SST の場合の相違を調べた。また、塗膜プリスター部の pH、電位の経時変化を測定することにより、腐食条件による塗膜下腐食反応の相違について考察した。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

電気 Zn めつき鋼板及び Fe 濃度 5~100% の Zn-Fe

昭和 60 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 60 年 12 月 27 日受付 (Received Dec. 27, 1985)

* 新日本製鉄(株)表面処理研究センター (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp., 5-10-1 Fuchinobe Sagamihara 229)

*2 新日本製鉄(株)表面処理研究センター 理博 (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp.)

合金めつき鋼板 (めつき付着量 20 g/m^2) を使用した。めつき浴としては、浴温 60°C , pH 1.3, Zn^{2+} 濃度 $0\sim 70 \text{ g/l}$, Fe^{2+} 濃度 $0\sim 70 \text{ g/l}$ の硫酸酸性浴を用いた。循環セルにより、流速 80 m/min , 電流密度 80 A/dm^2 の条件下でめつき試料を作成した。対極には市販の Pt めつき Ti 板を使用した。150 mm×70 mm の試料を耐食性試験用の供試材とした。

2.2 化成処理及び塗装

めつき試料にまずりん酸亜鉛系のディップ型化成処理 (BT-3030 日本パーカライジング社製) を施した。処理時間は 120 s とし、皮膜重量は約 2.5 g/m^2 とした。続いて、エポキシ系カチオン電着塗装 (パワートップ U-30 日本ペイント社製) $20 \mu\text{m}$ を施し、試料の裏面及び端部を絶縁テープでシールしたものにクロスカットを施し、耐食性試験用の試料とした。

2.3 耐食性試験

腐食サイクル試験 (CCT), 塩水噴霧試験 (SST) を行った。Table 1 に CCT 条件を示す。塗膜密着性の判定は、クロスカット部からの塗膜の最大ブリスト幅の測定により行った。

2.4 塗膜ブリスト下の腐食状態の解析

塗膜ブリスト部の断面を塗膜のついたままで精密切断機で切断し、ポリエステル樹脂で埋め込んだ後、バフ研磨を行い、断面観察用の試料とした。ブリスト部断

面の性状を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。また、腐食部の元素の分布状態を X 線マイクロアナライザー (EPMA) で調査した。

2.5 塗膜ブリスト部腐食電位の測定

CCT 及び SST に供された試験片を一定時間ごとに取り出し、直ちにその塗膜ブリスト部の塗膜に機械的方法で孔をあけ、上方より先端が 5% NaCl 溶液で満たされた電位測定用の直径 1 mm のキャピラリーを差し込み、照合電極である飽和銀-塩化銀電極との電位差を読み取った。比較のために、クロスカット部の腐食電位も測定した。測定はすべて空気中で行った。また、各ブリスト間のキャピラリーの移動を容易にするために、キャピラリーと照合電極とが対構造になった装置を作成した。概略図を Fig. 1 に示す。腐食電位の読み取りには、低ノイズ型のポテンショスタット (HA-501 北斗電工社製) を使用した。

2.6 塗膜下 pH 測定

腐食電位測定の場合と同様に塗膜ブリスト部の塗膜に機械的方法で孔をあけ、直ちに微小複合ガラス電極 (先端直径 1 mm マイクロエレクトロード社製) を挿入してブリスト内の溶液の pH を測定した。なお、直径 1 mm 以下の微小なブリストの場合及びブリスト内の溶液量が微量な場合には、pH 試験紙を使用した。CCT, SST に関して、共に pH の経時変化を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 耐ブリスト性とめつき層組成との関係

電着塗装を施した Zn-Fe 合金めつき鋼板のクロスカット部の塗膜ブリスト幅とめつき層組成との関係を

Table 1. CCT condition.

SST 35°C 6 h	→	Drying 70°C 60% RH 4 h	→	Humidifying 49°C 95% RH 4 h	→	Freezing -20°C 4 h
----------------------------------	---	---	---	--	---	--

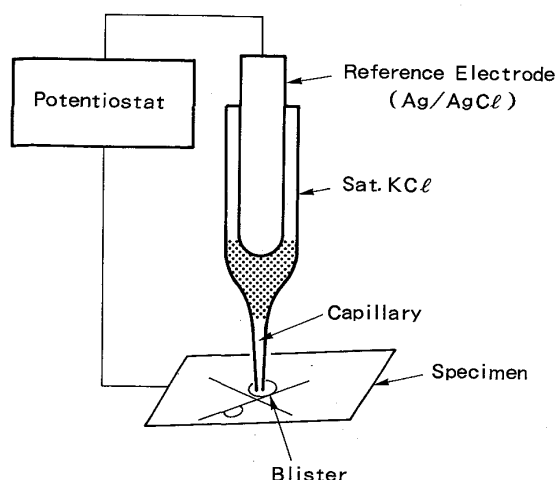
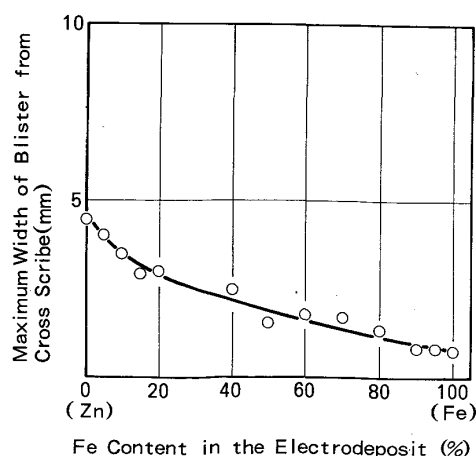
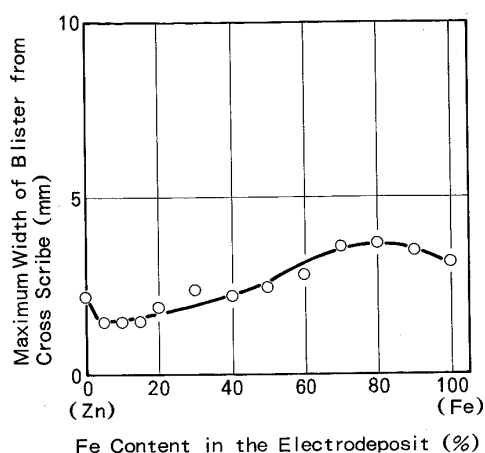


Fig. 1. Schematic figure for measuring corrosion potential of blister.



Salt spray test of 2 weeks

Fig. 2. Relation between blister width and composition of Zn-Fe electrodeposits.



Cyclic corrosion test of 2 weeks

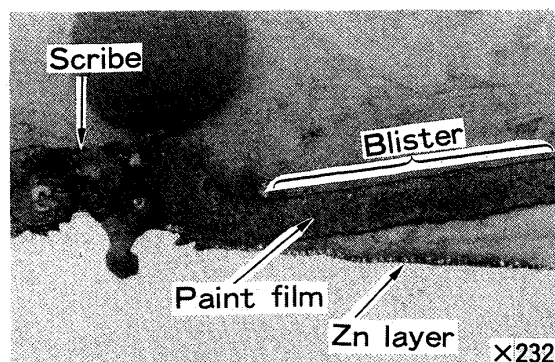
Fig. 3. Relation between blister width and composition of Zn-Fe electrodeposits.

Fig. 2 及び Fig. 3 に示す。Fig. 2 が SST の場合、Fig. 3 が CCT の場合である。SST の場合には、めつき層中の Fe 比率の増加と共に耐ブリスター性は良好となる。これに対して CCT の場合には、耐ブリスター性とめつき層組成との関係に SST の場合とは大きな相違が見られる。すなわち、めつき層中の Fe 比率 5~15% で耐ブリスター性は最も優れ、15% を越えると Fe 比率の増大と共に耐ブリスター性は劣化する。さらにめつき層中の Fe 含有率約 70~90% の領域で最も耐ブリスター性が劣る。

3.2 ブリスター部の腐食状態

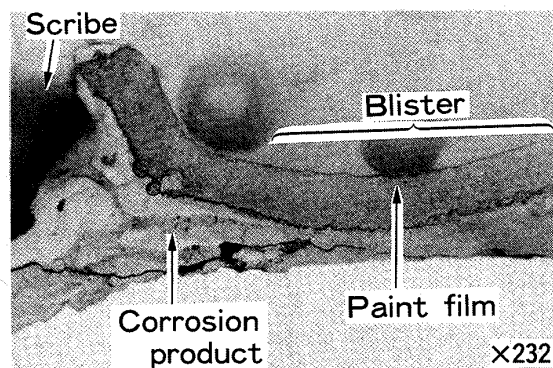
SST, CCT 両試験法における塗膜ブリスターの代表的断面写真を Photo. 1, Photo. 2 に示す。いずれも下地は純 Zn めつき鋼板であり、Photo. 1 が SST 3 週、Photo. 2 が CCT 3 週の場合である。SST の場合には、Zn めつき層が残存しており、塗膜との間は中空になっているが、試験中にはこの部分には腐食性の液が充満していた。Zn-Fe めつき鋼板においても同様な様相を呈していた。すなわち、従来から報告されているとおり^{1)~4)}の浸透圧ブリスターの様相を呈している。それに対して CCT の場合には、めつき層の溶解や地鉄の侵食が進行しており、傷部近傍の塗膜下に腐食生成物が蓄積している。EPMA により存在する元素分布を調べた結果が Photo. 3 である。腐食生成物中には Zn が多く残留しており、また Na の分布も見られる。また、ブリスター先端部においては Cl の濃縮が認められた。腐食生成物を X 線回折により調査したところ、主な成分は、 ZnCl_2 , $4\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnO , Fe_3O_4 , $\beta\text{-FeOOH}$ であった。

また、CCT において、ブリスター幅が比較的小さか



Zn : 20 g/m²

Photo. 1. Cross section of blister after 3 weeks of SST.



Zn : 20 g/m²

Photo. 2. Cross section of blister after 3 weeks of CCT.

つた Fe 比率 15% の Zn-Fe 合金めつき鋼板と、不良であつた Fe 比率 50% の Zn-Fe 合金めつき鋼板の塗膜下の腐食状態を示したのが Photo. 4, Photo. 5 である。Fe 比率 15% の場合には、ブリスター部の腐食生成物の存在量は少なく、めつき層も一部残存している。それに対して、Fe 比率 50% の場合には、腐食の進行が激しくめつき層はほとんど消滅しており、腐食生成物が多量に存在している。STANDISH ら¹⁴⁾は、冷延鋼板と Zn めつき鋼板を用いて、本実験と同様なブリスター断面の解析結果から、Fe 鍍層は、CCT における Cl^- イオンを含んだ湿潤過程において溶出し難く、塗膜下に蓄積され、体積膨張により塗膜を押し上げ塗膜密着性を劣化させるが、Zn 腐食生成物層は溶出しやすいため、塗膜密着性は劣化しにくいことを報告している。本研究における Zn-Fe 合金めつき鋼板においては、Photo. 5 に示したとおりめつき層中の Fe 比率が高いと塗膜下に多量の腐食生成物が形成され、塗膜ブリスター形成の要因となつていことが考えられる。

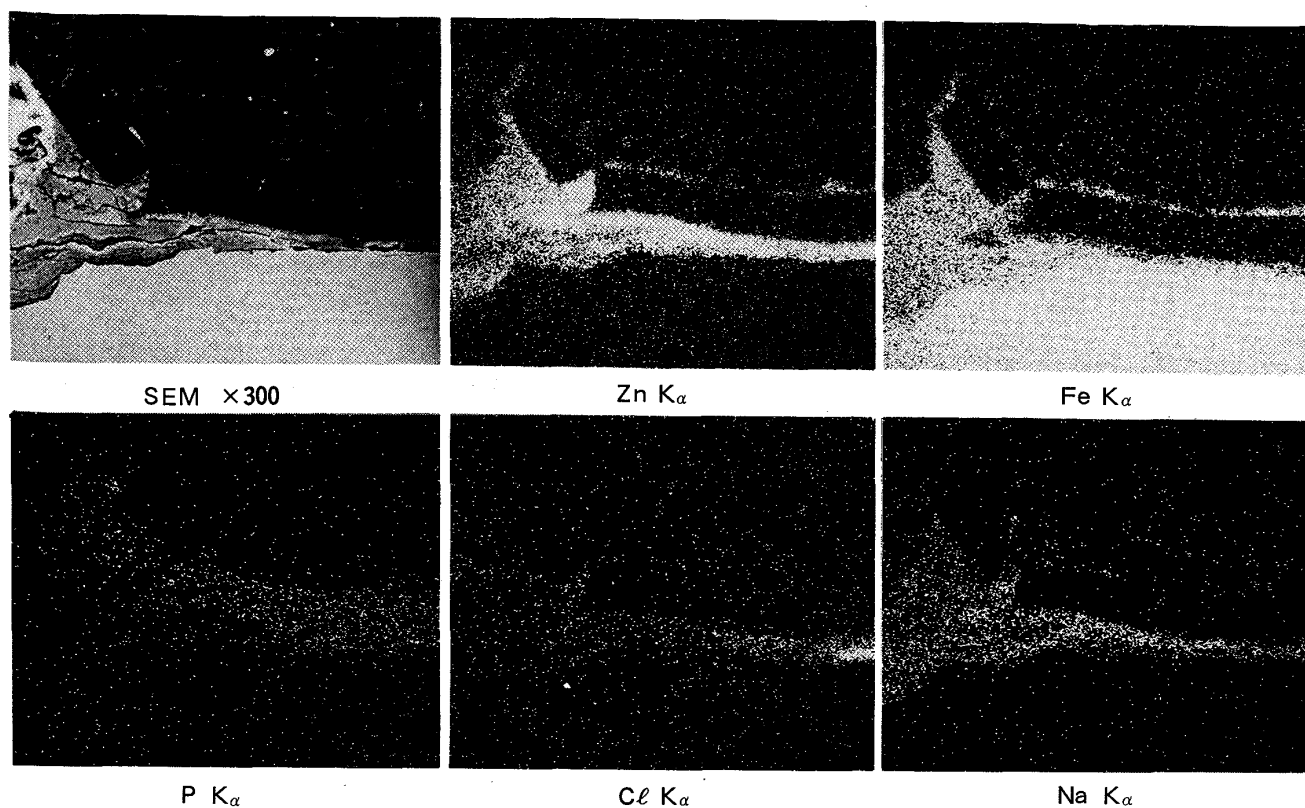
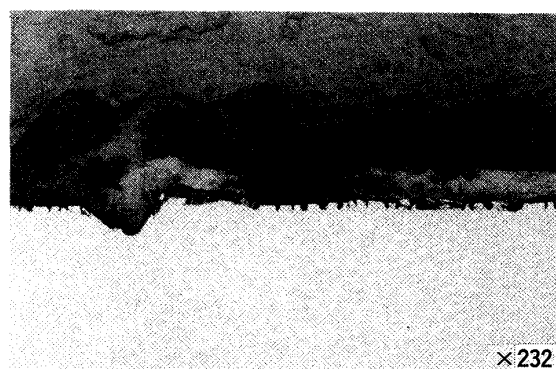
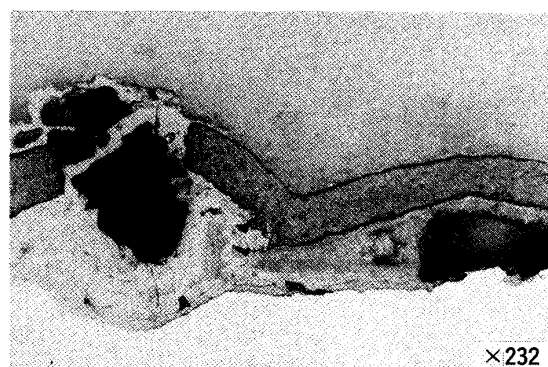


Photo. 3. EPMA images of cross section of blister after 3 weeks of CCT.



Zn-Fe (15%)

Photo. 4. Cross section of blister after 3 weeks of CCT.



Zn-Fe (50%)

Photo. 5. Cross section of blister after 3 weeks of CCT.

3.3 塗膜ブリスター部腐食電位の経時変化

CCT と SST における塗膜下腐食反応の相違をさらに明確にするためにブリスター部電位及び pH の測定を行った。試料は Zn めつき鋼板を使用した。まず Zn めつき鋼板の塗膜ブリスター部及びクロスカット部の腐食電位の経時変化を Fig. 4, Fig. 5 に示す。Fig. 4 が SST の場合、Fig. 5 が CCT の場合である。SST 初期においては、ブリスター部、クロスカット部共に Zn の腐食電位を示す。時間の経過と共にクロスカット部は

Fe の電位へと変化するが、ブリスター部は、本試験時間範囲内では、Zn の腐食電位を示す。

一方、CCT においては、腐食初期には、SST の場合と同様にブリスター部、クロスカット部共に Zn の電位を示すが、時間の経過と共に、ブリスター部、クロスカット部共に急激に貴な電位へと変化する。この SST 及び CCT におけるブリスター部の電位変化は、Photo. 1, Photo. 2 で示したように、SST においては塗膜下に Zn が残存していること及び、CCT においては、塗膜

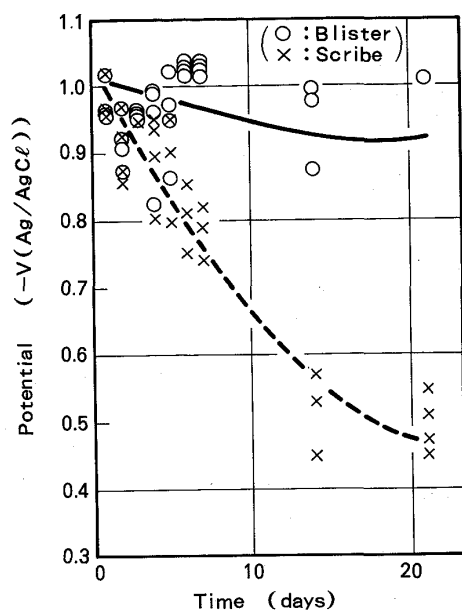
Zn: 20 g/m²

Fig. 4. Time variation of potential under blister at SST.

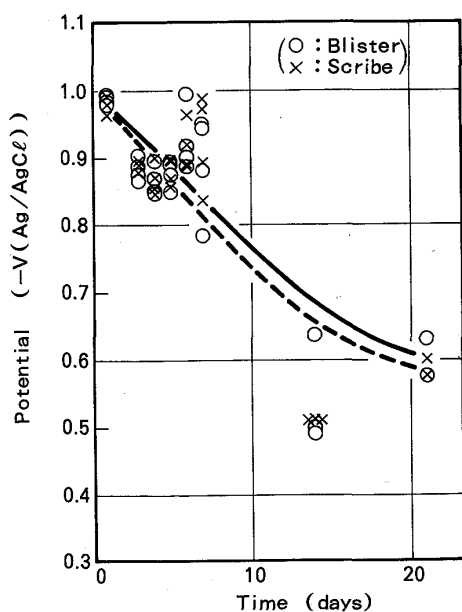
Zn: 20 g/m²

Fig. 5. Time variation of potential under blister at CCT.

下に Fe 錆が形成している事実とはほぼ対応していると思われる。

3.4 塗膜ブリスター部 pH の経時変化

Zn めつき鋼板の塗膜ブリスター部の pH の経時変化を Fig. 6, Fig. 7 に示す。Fig. 6 が SST の場合, Fig. 7 が CCT の場合である。SST においては, ブリスター内溶液の pH は 10~12 のアルカリ性を示し, カット部

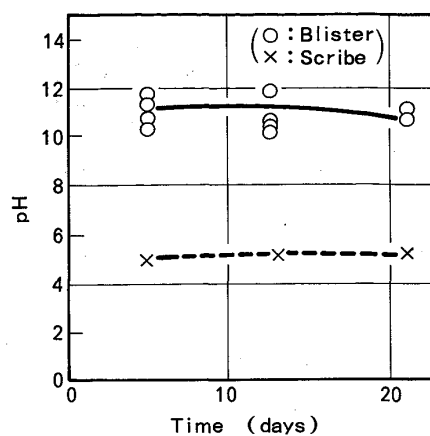
Zn: 20 g/m²

Fig. 6. Time variation of pH under blister at SST.

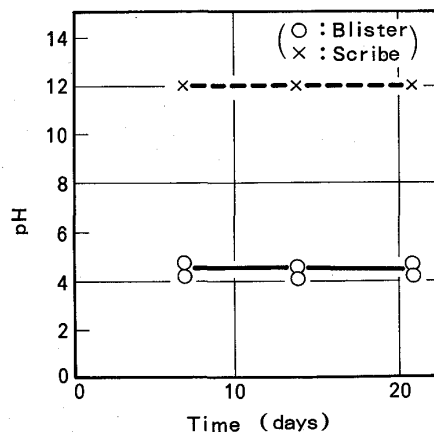
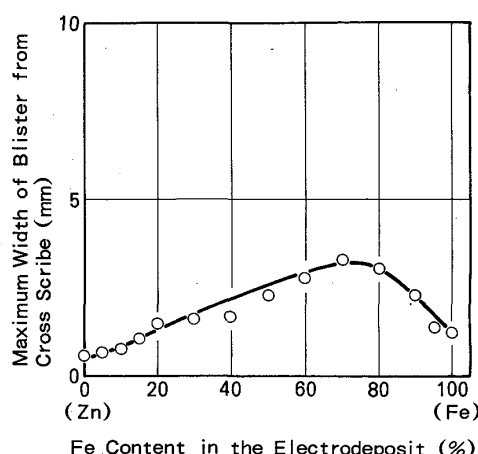
Zn: 20 g/m²

Fig. 7. Time variation of pH under blister at CCT.

が酸性を示す。これは、従来の説^{1)~9)}あるいは著者らも報告しているとおり^{10)~13)}, クロスカット部がアノード, ブリスター部がカソードとなるマクロセルが塗膜を通して形成されていることを示している。SST 時間がさらに経過すると, 一部 pH 4~6 の酸性ブリスターの存在が認められた。

一方, CCT の場合には, ブリスター内溶液は pH 4~6 の酸性を示し, 傷部の錆層がアルカリ性を示す。Zn-Fe めつき鋼板の場合も同様の pH 値であった。RUGGERI ら¹⁵⁾は冷延鋼板を用いて, 湿度 60~85% で生じる Filiform 発生のメカニズムを提出している。すなわち, 傷部から進行する Fe 錆層の部分がカソードとなり, Filiform の先端がアノードとなる。そのため, Filiform 先端部の溶液は酸性を示す。CCT における塗膜下の腐食状態及び pH の測定結果から推察すると, 本



Filiform test of 2 weeks

Fig. 8. Relation between blister width and composition of Zn-Fe electrodeposits.

研究における CCT の場合には塗膜下に形成される腐食セルは Filiform に近似しているものと思われる。Filiform 発生の腐食条件として SST (35°C 1 日)→湿潤 (85% 40°C 5 日)→室内放置 (1 日) を選び、Zn-Fe 合金めつき層組成と耐ブリストア性の関係を調べた結果を Fig. 8 に示す。めつき層中の Fe 含有率 50~90% 付近の領域で耐ブリストア性が劣るが、これは、CCT の結果とほぼ対応する。

以上のような、めつき層組成による塗膜密着性の変化、ブリストア部の腐食状態、腐食電位、pH の経時変化に基づいて、CCT, SST 両者における Zn 系めつき鋼板の塗膜下腐食挙動の相違を考察した。

3.5 CCT, SST における塗膜下腐食挙動の相違

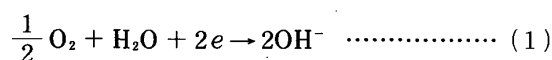
SST における塗膜下腐食メカニズムについては、従来より多くの報告^{1)~13)} がなされている。塗膜及び塗膜下では常に湿潤状態にあるため、傷部をアノード、そのまわりをカソードとする塗膜を通したマクロセルが形成され、塗膜下はアルカリ性になる。著者らは前報¹³⁾ において、SST におけるアルカリブリストリング現象には、塗膜下で、未塗装材よりも卑に分極された状態でのめつき層の耐アルカリ性が関与していることをすでに報告している。

一方、CCT においては、STANDISH ら¹⁵⁾ が、塗膜下に形成される腐食生成物による塗膜の押上げが塗膜密着性劣化の重要な要因であり、また、Fe 腐食生成物は Zn 腐食生成物よりも溶出し難いため塗膜下に蓄積されやすく塗膜密着性劣化の原因となると報告している。さらには、腐食サイクル中の Cl⁻ を含んだ湿潤時間におけるめつき層の耐食性が重要な役割を果たしていることも指

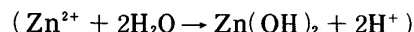
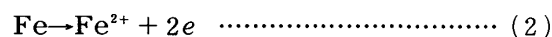
摘している。本実験結果と考え合わせると、Zn-Fe 合金めつき層のめつき層組成による耐ブリストア性変化の原因には次のように推定される。めつき層中の Fe 比率が増加するほど耐ブリストア性が劣化するの、めつき層中の Zn が少ないほど、塗膜下で Fe 腐食生成物が生成しやすいことによるものと考えられる。Photo. 4, Photo. 5 で示したとおり、めつき層中の Fe 比率が高い場合の方が塗膜下に Fe 腐食生成物が多く生成している事実がこれに対応する。純 Zn 層に比較して、少量の Fe (5~15%) を含有する Zn-Fe めつき層の耐ブリストア性が良好であること、また、純 Fe めつき層よりも、微量に Zn を含有した Zn-Fe めつき層 (Fe 70~90%) の耐ブリストア性が劣ることには、STANDISH の考え方に従えば、CCT における SST の工程の影響が考えられるが、これについては、CCT の各工程間の経時変化の測定等、さらに検討する必要がある。

さらに、塗膜下 pH の測定結果から推定すると CCT においては、ブリストア先端部がアノード、鍍層がカソードとなっており、Filiform 的な¹³⁾ マクロセルが次式に従って形成されているものと思われる。

(鍍層におけるカソード反応)



(ブリストア先端部におけるアノード反応)



以上の結果より、CCT においては、SST とは塗膜下腐食挙動が異なり、腐食生成物による塗膜の押上げが塗膜ブリストア形成の主因と考えられる。

4. 結 言

組成の種々変化した Zn-Fe 合金めつき鋼板を用いて、CCT と SST における塗膜下腐食挙動の相違を検討したところ次のことが判明した。

1) CCT と SST とでは、耐ブリストア性とめつき層組成との関係が異なる。SST の場合には、めつき層中の Fe 比率の増大と共に Zn-Fe 合金めつき鋼板の耐ブリストア性が良好となる。それに対して、CCT の場合には耐ブリストア性は、Fe 比率 5~15% で最良となり、15% を越えると Fe 比率の増大と共に耐ブリストア性は劣化する。さらに Fe 比率 70~90% の領域で最も不良となる。

2) CCT の場合と SST の場合とでは、塗膜ブリス

ター下の腐食状態が著しく異なる。SST の場合には、下地の腐食は少なく、プリスター内に溶液が充満している。それに対して、CCT の場合には、傷部近傍から塗膜下に腐食生成物が蓄積している。特にめつき層中の Fe 比率が高い場合に腐食生成物の蓄積量が多い。

3) SST の場合には、プリスター内溶液の pH は 10～12 のアルカリ性を示し、傷部が pH 4～6 の酸性を示す。これに対して、CCT の場合には、プリスター内溶液は pH 4～6 の酸性を示し、傷部の鍍層がアルカリ性を示す。CCT の場合には、鍍層をカソード、まわりをアノードとする Filiform 的なマクロセルを形成している可能性がある。

4) CCT においては、SST と異なり、腐食生成物による塗膜の押上げが、塗膜プリスター形成の主因と考えられる。

文 献

- 1) W. FUNKE: Corrosion control by organic coatings, ed. by H. LEIDHEISER, Jr. (1981), p. 97 [NACE]
- 2) P. W. ZURILLA: Corrosion control by coatings, ed. by H. LEIDHEISER, Jr. (1979), p. 243 [Science Press]
- 3) H. LEIDHEISER, Jr.: corrosion, **39** (1983), p. 189
- 4) J. D. SCANTLEBURY, A. GUISEPPI-ELIE, D. A. EDEN and L. M. CALLOW: Corrosion, **39** (1983), p. 108
- 5) 増子 昇: 防食技術, **30** (1981), p. 699
- 6) 前田重義: 鉄と鋼, **69** (1983), p. 1388
- 7) H. TAKAHASHI, Y. SHIROGANE, K. MATSUDO, T. ADANIYA and M. OMURA: SEA Technical Paper (1980), p. 6
- 8) H. LEIDHEISER, Jr.: Corrosion, **38** (1982), p. 374
- 9) J. J. RITTER and J. KRUGER: Corrosion control by organic coatings, ed. by H. LEIDHEISER, Jr. (1981), p. 28 [NACE]
- 10) 三吉康彦, 吉田勝可, 生明忠雄, 金丸辰也, 門 智: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 858
- 11) Y. MIYOSHI, M. KITAYAMA, K. NISHIMURA, S. NAITO: SAE Technical Paper (1985) 850007
- 12) 西村一実, 北山 實, 三吉康彦: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 101
- 13) 西村一実, 北山 實, 三吉康彦: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 107
- 14) J. V. STANDISH, G. W. WHELAN and T. R. ROBERTS: SAE Technical Paper (1983) 831810
- 15) R. T. RUGGERI: Corrosion, **39** (1983), p. 452