

© 1991 ISIJ

技術報告

走査型振動電極法による亜鉛めっき鋼板
表面の塗装前処理性の評価

福本 博光*・水木 久光*・増原 憲一*2

Application of Scanning Vibrating Electrode Technique for Evaluation of
Chemical Surface Treatment on Zinc Coated Steel Sheets

Hiromitsu FUKUMOTO, Hisamitsu MIZUKI and Kenichi MASUHARA

Synopsis:

Using a scanning vibrating electrode technique (SVET), corrosion current distributions in a dilute sodium chloride solution were measured for chemically treated surfaces of two type of the zinc coated steel sheets (hot-dip galvanized and zinc vapor deposited steel sheets).

The following results were obtained.

① The zinc coated steel sheets with a normal dip-chromating film after painting exhibited excellent paint film adhesion and satisfactory corrosion resistance at cut edges, when anodic current was not detected by SVET over the entire surface of the zinc coated steel sheets after the suitable alkaline surface conditioning treatment and flash chromating.

② The SVET system with a electromagnetic loud speaker unit for vibration proved useful to evaluate the chemically treated film on the zinc coated steel sheet.

Key words: chemical surface treatment; current distribution; scanning vibrating electrode technique; hot-dip galvanized steel sheet; zinc vapor deposited steel sheet; painted zinc coated steel sheet.

1. 緒 言

外装建材用として、溶融亜鉛めっき鋼板を基材とする塗装鋼板が用いられている。近年、長期耐久材料の要求が高まり、上塗り塗料として耐候性に優れたふっ素樹脂系塗料が適用されることが多くなっている。

また一方では、塗装下地鋼板として、溶融亜鉛めっき鋼板よりも耐食性に優れた Zn-Al 系合金めっき鋼板、Al-Si 系合金めっき鋼板、ステンレス鋼板などが適用されている。しかし、塗装下地鋼板の表面層の組成を変え、塗膜との密着性との関係で、塗装前処理の組成、構造を変化させて最適条件を決定する必要がある、塗料系を変化させることより難しい場合が多い。

これまで鋼板系の塗装前処理として最も多く適用されてきたのはりん酸塩処理であり、りん酸塩処理に関する研究の報告は多い^{1)~3)}。ただ、りん酸塩処理は、スラッジの発生が多く、多量の材料を処理する場合には問題と

なる。この対策として、近年、アルカリ溶液での表面調整処理を施した後、塗布型クロメート処理する方式が適用されるようになってきた。りん酸塩処理の場合、顕微鏡で処理表面に析出したりりん酸塩の形態が観察できるので、塗装前処理性を評価しやすい。しかし、表面調整-塗布型クロメート系の塗装前処理では、表面の変化が小さく、顕微鏡では観察できない。

本報では、表面調整-塗布型クロメート系塗装前処理の評価方法として、走査型振動電極法 (SVET) の適用を検討した。

振動電極は、生体細胞間の電流を測定するために生物学者⁴⁾が開発したもので、ピエゾ素子の先端にプラスチック製の電極ホルダーを取り付け、交流電源によりピエゾ素子を振動させて、その振動に対応する電流だけを分離して検出している。これを石川、ISAACS ら⁵⁾が、腐食研究の道具として改造し、さらに、藤本、柴田ら⁶⁾は、振動子として、大きな振幅が得られるスピーカー方式に

平成 2 年 11 月 14 日受付 (Received Nov. 14, 1990)

* 日新製鋼(株)新材料研究所 (現: 日新製鋼(株)塗覆センター) (New Materials Research Laboratories, Now Organic Coated Product Development Center, Nisshin Steel Co., Ltd., 7-1 Koya-shinmachi Ichikawa 272)

*2 日新製鋼(株)新材料研究所 (New Materials Research Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd.)

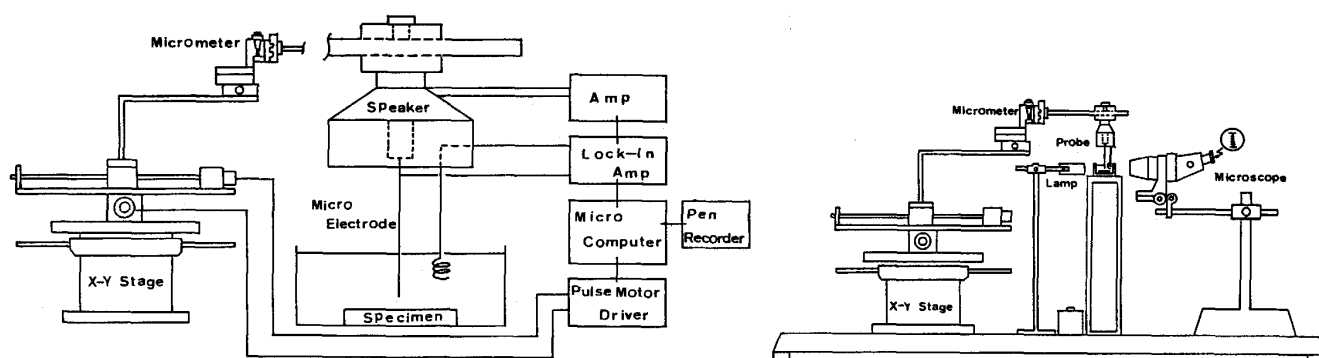


Fig. 1. Schematic drawing of the SVET system.

改良した。著者らは、スピーカー方式の走査型振動電極システムを試作し、モニター用実体顕微鏡を設置して振幅が大きく、かつ、横ブレの少ない振動が得られるように改良した。その結果、電解質濃度の稀薄な水溶液中で測定できるようになり、比較的活性な亜鉛の腐食状態を経時的に追跡できるようになった。

2. 実験方法

2.1 走査型振動電極装置

試作したスピーカー方式のシステムの概要を Fig. 1 に示す。スピーカー（直径；50 mm ϕ ，出力；1 W）のコーンの中央部に、先端部を除いて樹脂コーティングしたクロム特殊鋼線（0.1 mm ϕ ）を垂直に取り付け、周波数変動可能な発振器に接続して振動させた。測定中はスピーカーで振動させた電極を X-Y 方向に走査させた。電極で検出した信号（電位差； E_{out} ）は、スピーカーへの出力（P）を同期信号としてロックインアンプ（NF 回路設計ブロック製 5610）に入力し、スピーカー出力と同一周波数の信号のみをマイクロコンピュータに取り込み、画像処理をして3次元分布図に表した。

2.2 走査型振動電極装置の特性

（1）スピーカーの出力周波数（F）と電極の振幅（A）との関係

スピーカーの出力を一定にした状態で周波数（F）を変動させ、各周波数ごとの電極の振幅（A）を実体顕微鏡に内蔵したマイクロメーターで読み取った。

今回使用したスピーカーでは、周波数（F）が 220 Hz の時に電極の振幅が最大値 150 μm を示した（Fig. 2）。220 Hz 以外で、電極の振幅が小さい値を示すのは、電極先端が左右に振動し、上下の振動が妨げられたためである。

（2）試料と電極との距離（D）の影響

試料表面と電極の最下点との距離（D）を変動させ、

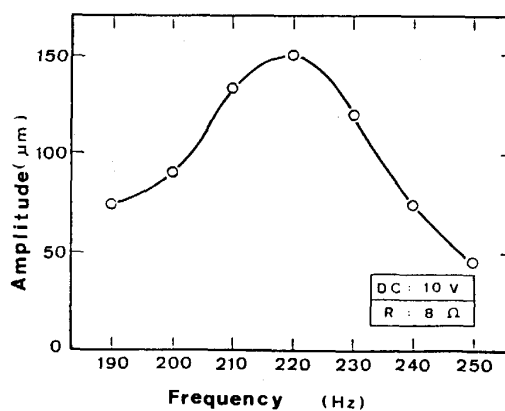
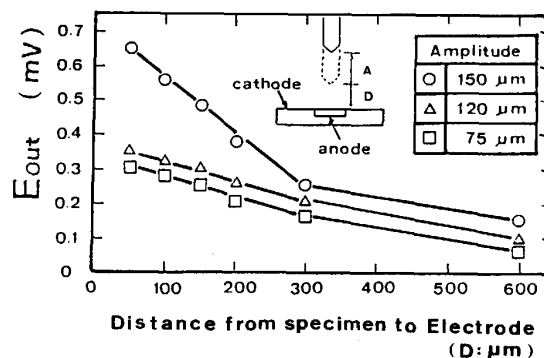


Fig. 2. Relation between frequency and amplitude of the SVET system.

Fig. 3. Relation between E_{out} and distance from specimen to electrode of the SVET system.

200 ppm Cl^- の食塩水中で、溶融 Al めっき鋼板の中央に 1.5 mm ϕ のドリルで傷を付けた試料を測定した。

電極を試料に近づけるほど、検出信号（ E_{out} ）が大きくなる傾向を示した（Fig. 3）。

（3）検出信号（ E_{out} ）と電流密度（I）との関係

SUS304 の板（1 cm $\times$ 1 cm）を 2 枚平行に 1 cm 間隔で設置し、ガルバノスタットで既知の電流を流し、 E_{out} との関係測定した。電解質には、NaCl で Cl^- 濃度

を調整した溶液と水道水（市川市上水道）を用いた。

Cl^- 濃度を 20, 200, 1000 ppm に調整した溶液では、 Cl^- 濃度が低いほど印加電流密度 (I) に対して E_{out} が大きくなる傾向を示した (Fig. 4)。また、どの溶液でも、印加電流 (I) と E_{out} とは良好な直線関係があり、 E_{out} を電流密度に換算可能であることがわかる。

2.3 走査型振動電極装置での測定条件

2.2 項の特性から測定条件を Table 1 のように決めた。

スピーカの出力周波数 (F) は 220 Hz, 電極の振幅 (A) は 150 μm , 試料と電極との距離 (D) は 150 μm , 電解液は NaCl で Cl^- 濃度を 200 ppm に調整した水溶液

とした。

2.4 供試材

供試材は溶融 Zn めっき鋼板 (No. 1: H. D. G.) と蒸着 Zn めっき鋼板 (No. 2: Z. V. D.) であり、その構成を Table 2 に示す。この材料に塗装を前提とした化成処理を施した。化成処理は Fig. 5 に示したように表面調整処理 (S. C. T.), クロメート処理の順に実施し、走査型振動電極装置での測定には、それぞれの工程でサンプリングしたものを供した。ここで使用した表面調整処理は、処理剤の主成分が NaOH で金属キレート剤 (Co, Fe) が配合された系である。NaOH により Zn の酸化皮膜を溶解し、Co, Fe を Zn めっき表面に置換析出さ

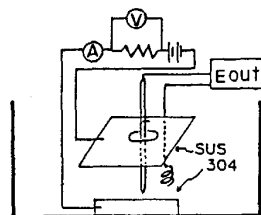
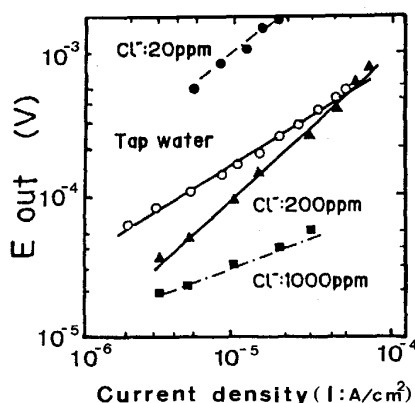
Table 1. Measuring condition for the SVET.

Item	Condition
Frequency of speaker output (F)	220 Hz
Amplitude of electrode (A)	150 μm
Distance from specimen to electrode (D)	150 μm
Electrolytic solution	200 ppm Cl^-
Scanning area	10 $\times$ 10 mm
Scanning pitch	0.5 mm

Table 2. Composition of specimens.

No.	Zinc layer thickness	Composition (wt%)			
		Fe	Al	Pb	Zn
No. 1	7 μm	1.4	0.9	0.01	The rest
No. 2	5 μm	0.8	Tr.	Tr.	The rest

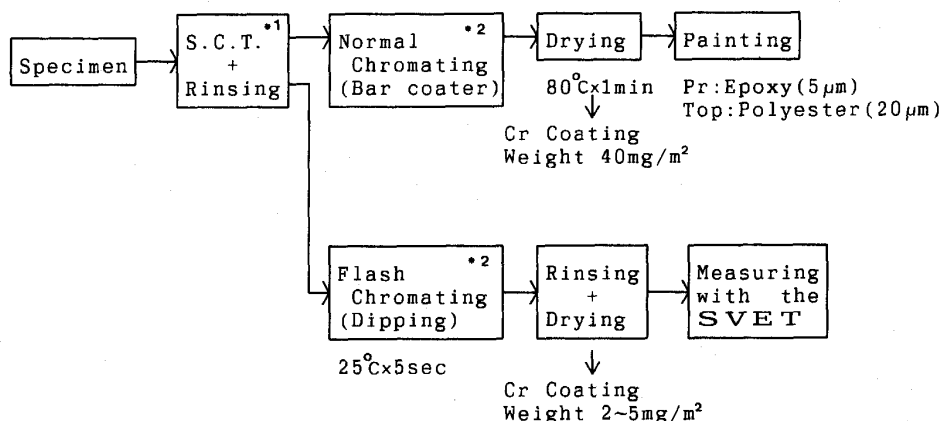
* Base steel thickness : 0.5 mm



*Amplitude: 150 μm

*Distance: 150 μm

Fig. 4. Relation between current density and E_{out} of the SVET system.



*1. S.C.T: Surface Conditioning Treatment.

*2. Composition of Chromating Solution.

0.1%Cr SiO_2 and Acrylic resin

Fig. 5. Flow of pretreatment for painting and measuring.

せる複合酸化膜タイプである。クロメート処理は Cr 濃度が 0.1% 程度のクロメート溶液により行った。なお、クロメート溶液は、 SiO_2 およびアクリル樹脂を含む塗布型クロメート溶液である。

2.5 実験手順

供試材を $30 \times 30 \text{ mm}$ にカットした後、粘着テープで裏面および切断端面をシールした (Fig. 6)。この材料を Fig. 1 に示したようにアクリル製の透明電解槽に入れ、照明装置と実体顕微鏡で観測しながら、試料-電極間距離を設定した後に測定を開始した。

3. 実験結果および考察

3.1 Zn めっき表面の電流分布

めっきままの溶融 Zn めっき鋼板 (No. 1) および蒸着 Zn めっき鋼板 (No. 2) を 200 ppm Cl^- 溶液中に浸漬し、走査型振動電極装置により表面に発生した腐食電流に相当する検出信号 (E_{out}) を測定した。

溶融 Zn めっき鋼板では、Photo. 1 に示したように、ほとんど E_{out} が認められなかった。これに対して、蒸着 Zn めっき鋼板では、Photo. 2 に示したように、 E_{out} が認められ、試料の全面にアノード電流が検出された。カソード電流は認められなかったが、 E_{out} が 0 に近い

領域が局部的に認められた。この E_{out} が 0 に近い領域がカソード部と推測されるが、本装置では微小面積の分離に限界があり、分解できなかったものとする。

溶融 Zn めっき鋼板 (No. 1) と蒸着 Zn めっき鋼板 (No. 2) の表面を XPS および AES により分析すると、両者には組成・状態に差異が認められる。すなわち、溶融 Zn めっき鋼板では、Fig. 7 に示したように、Zn 以外に O, Al のピークが強く認められ、表層が Zn, Al

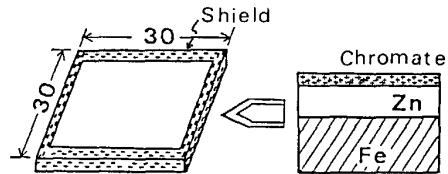


Fig. 6. Shape of specimens.

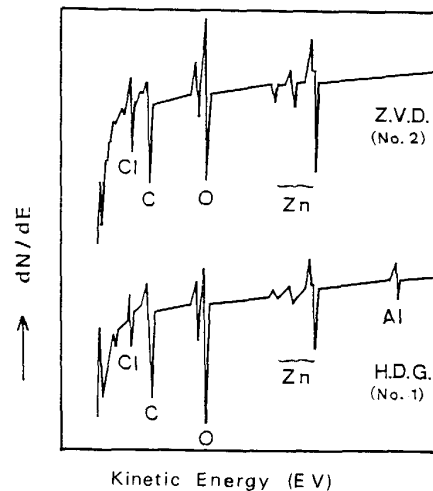
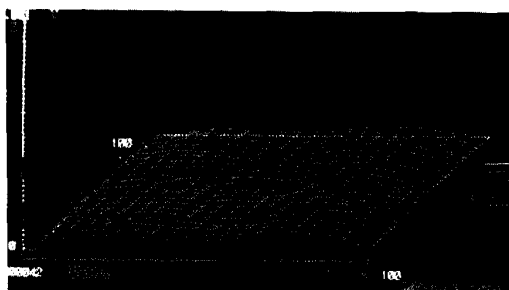
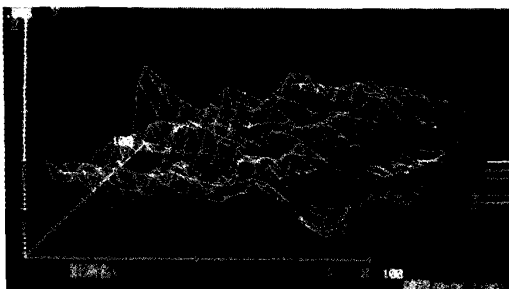


Fig. 7. AES spectra of Zn for Zn coated surface.



$Z = E_{out}$: Full Scale = 1 mV
 X, Y = Distance: 10 mm

Photo. 1. Potential difference map of a specimen (No. 1: H.D.G.) before pretreatment.



$Z = E_{out}$: Full Scale = 5 mV
 X, Y = Distance: 10 mm

Photo. 2. Potential difference map of a specimen (No. 2: Z.V.D.) before pretreatment.

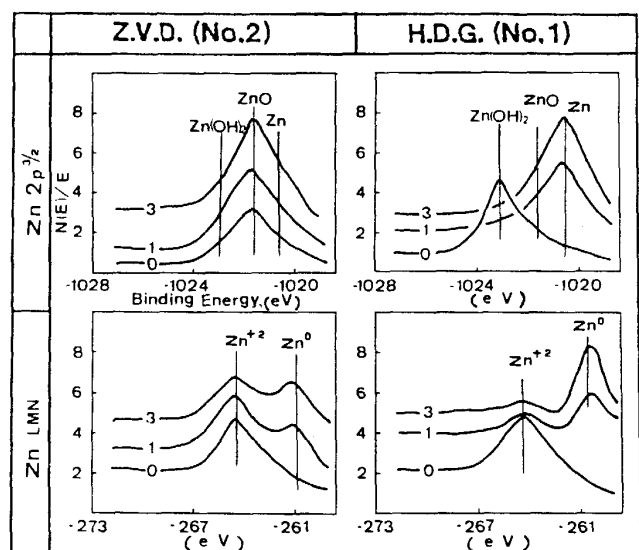


Fig. 8. X.P.S spectra of Zn for Zn coated surface.

の酸化物で形成されていること、また、Fig. 8 から酸化物は水酸化物が主成分であることがわかる。さらに広瀬ら⁷⁾の報告によると、溶融 Zn めっき鋼板の極表層には、めっき層が凝固する時の選択酸化によって 200~300 Å 厚さの酸化皮膜が形成され、極表層の断面は、最外表面から $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $(\text{Zn}, \text{Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$, SiO_2 および ZnO などが部分的に不連続な形の層状になっていると推定されている。この極表層の酸化皮膜があるため、溶融 Zn めっき鋼板が 200 ppm Cl^- 溶液中で電気化学的に不活性状態を示し、 E_{out} が検出されなかったと推定される。一方、蒸着 Zn めっき鋼板では、Fig. 7 から表層が Zn の酸化物のみで形成されていること、また、Fig. 8 から酸化物が ZnO が主成分であることがわかる。この ZnO を主成分とする酸化皮膜では、200 ppm Cl^- 溶液中で活性を示し、 E_{out} が高い値を示したものと推察される。

3・2 表面調整処理面の電流分布

溶融 Zn めっき鋼板 (No. 1), 蒸着 Zn めっき鋼板 (No. 2) に表面調整処理を施した後、200 ppm Cl^- 溶液

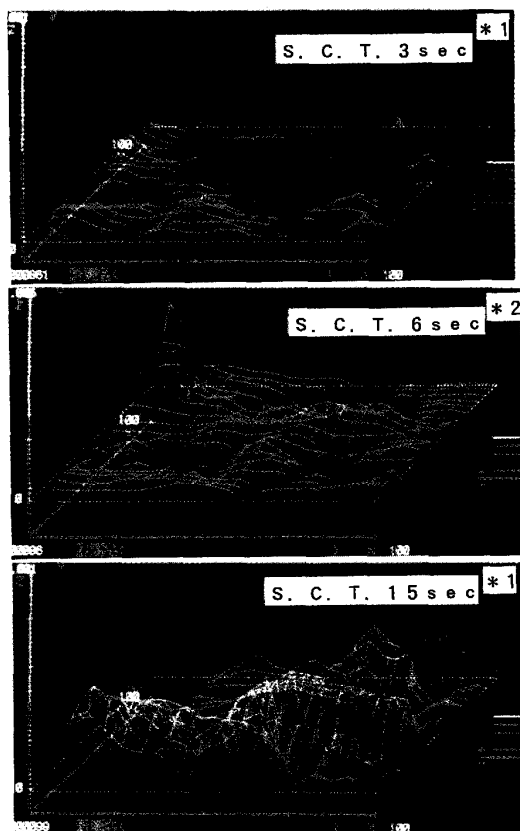
に浸漬し、走査型振動電極装置により E_{out} を測定した。

溶融 Zn めっき鋼板 (No. 1) では、Photo. 3 に示したように、表面調整処理時間 6 s 処理材では、アノードとカソードがはっきり区別できる電流分布を示した。

溶融 Zn めっき鋼板表面に表面調整処理を施すと、Fig. 9 に示したように Zn に対する Al の強度比が、処理時間に応じて低下する。極表層に形成された電気化学的に不活性な Al を含有した酸化皮膜が、表面調整処理液の主成分である NaOH によりエッチングされ、活性に変化することと、 E_{out} が明瞭に検出されることが対応している。

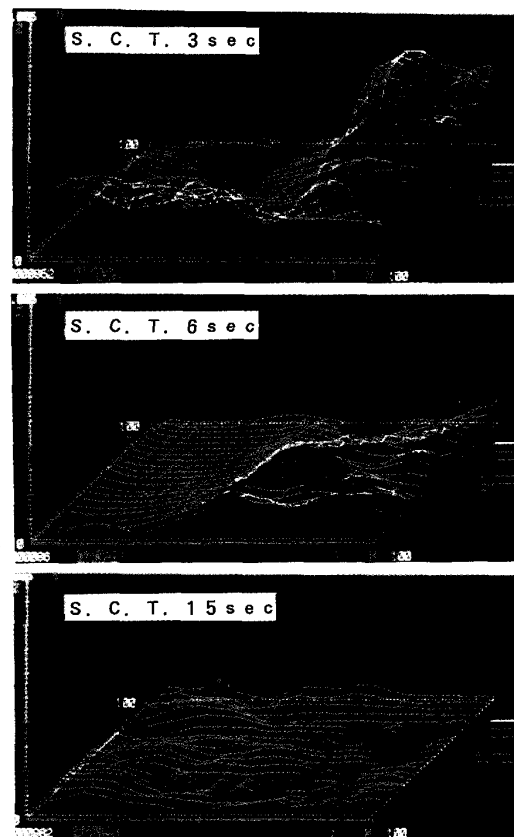
また、表面調整処理時間を 6 s よりもさらに長くすると、局部的に認められていた大きなアノード電流が、小さくなる傾向を示した。

表面調整処理後の Zn めっき表面に析出した Co 量を測定すると、Fig. 10 に示したように、処理時間が長くなるほど Co 析出量が増加する傾向を示す。溶融 Zn めっき鋼板 (No. 1), 蒸着 Zn めっき鋼板 (No. 2) とも Co が析出することにより、Zn めっき表面が 200



Z = E_{out} : Full Scale = *1: 1 mV, *2: 5 mV
X, Y = Distance: 10 mm

Photo. 3. Potential difference maps of specimen (No. 1: H.D.G.) after surface conditioning treatment.



Z = E_{out} : Full Scale = 5 mV
X, Y = Distance: 10 mm

Photo. 4. Potential difference maps of specimen (No. 2: Z.V.D.) after surface conditioning treatment.

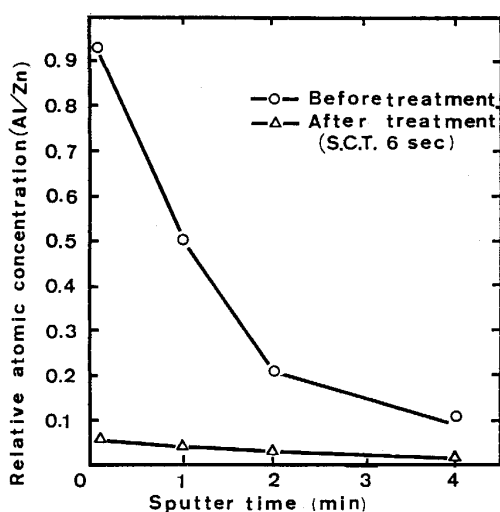


Fig. 9. Relative value of Al for the surface of specimen (No. 1) measured by X.P.S. before and after treatment.

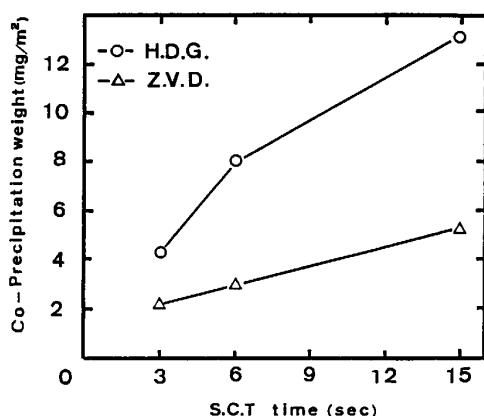


Fig. 10. The results of Co-precipitation weight by I.C.P.

ppm Cl^- 溶液中で電気化学的に不活性となり、 E_{out} の値が低くなったものと推察される。

蒸着 Zn めっき鋼板 (No. 2) では、Photo. 4 に示したように、表面調整処理時間を長くするほど E_{out} が低くなる傾向を示した。

これは、蒸着 Zn めっき鋼板表面の酸化皮膜が ZnO を主成分とする皮膜であり、NaOH でエッチングされやすく、処理直後から Zn が溶出し、同時に Co が析出して表面を被覆することと対応していると考えられる。

なお、Fig. 10 では、溶融 Zn めっき鋼板 (H. D. G.) の Co 析出量が蒸着 Zn めっき鋼板 (Z. V. D.) より多い結果になっている。表面の活性度は Z. V. D. の方が高いが、H. D. G. では表層にある Al を NaOH でエッチングした後は、Z. V. D. よりめっき金属の溶出量が多

く、その溶出量に対応した Co 析出があったものと考えられる。

3.3 塗布型クロメート処理面の電流分布

溶融 Zn めっき鋼板 (No. 1) および蒸着 Zn めっき鋼板 (No. 2) に任意の条件で表面調整処理を施し、その上に塗布型クロメート処理を施した後、乾燥してクロメート皮膜を形成させた。この試料を 200 ppm Cl^- 溶液に浸漬し、走査型振動電極装置により E_{out} を測定した。

しかしながら、どの試料も塗布型クロメート処理を施して乾燥すると、まったく E_{out} が検出されず、処理条件による差異を調査することができなくなった。

そこで、Zn めっき鋼板を表面調整処理を施し、その上に塗布型クロメート処理を施した直後に水洗し、短時間にクロメート処理反応を終わらせた試料を作成した。この短時間クロメート処理材を試料とした E_{out} 測定結果を Photo. 5, Photo. 6 に示した。

3.3.1 溶融 Zn めっき鋼板の場合

溶融 Zn めっき鋼板 (No. 1) では、Photo. 5 に示したように、表面調整処理を施さないで短時間クロメート処理を施した場合、表面調整処理前のめっきままの E_{out} に等しい測定結果であった。次に、表面調整処理を 3 s 行った後、短時間クロメート処理を施すと、表面調整処理で酸化皮膜が部分的に溶解した部分がクロメート処理液と反応して電気化学的に安定なクロメート皮膜を形成し、カソードとなっていた。酸化皮膜が溶解していない部分はクロメート処理液と反応しておらず、アノードとなっていた。また、表面調整処理を 6 s 行った後、短時間クロメートを施すと、Zn 表面の酸化皮膜が全面溶解した後にクロメート処理されるので、全面が電気化学的に安定なクロメート皮膜で被覆され、測定の結果 E_{out} の値は大部分が負の値でカソード電流が検出された。さらに表面調整処理時間を長くして 15 s 処理した後に短時間クロメート処理を施すと、アノード、カソードの混在した E_{out} の分布を示した。

3.3.2 蒸着 Zn めっき鋼板の場合

蒸着 Zn めっき鋼板 (No. 2) では、Photo. 6 に示したように、表面調整処理を施さないで短時間クロメート処理を施した場合、全面からカソード電流が検出された。全面が電気化学的に安定なクロメート皮膜で被覆されたものと推測された。表面調整処理を 3 s 以上行った後に短時間クロメート処理を施すと、小さな値ではあるが正の E_{out} (アノード) と負の E_{out} (カソード) が混在した分布を示した。表面調整処理により析出した Co, Fe などが、不均質な面を形成していると推測された。

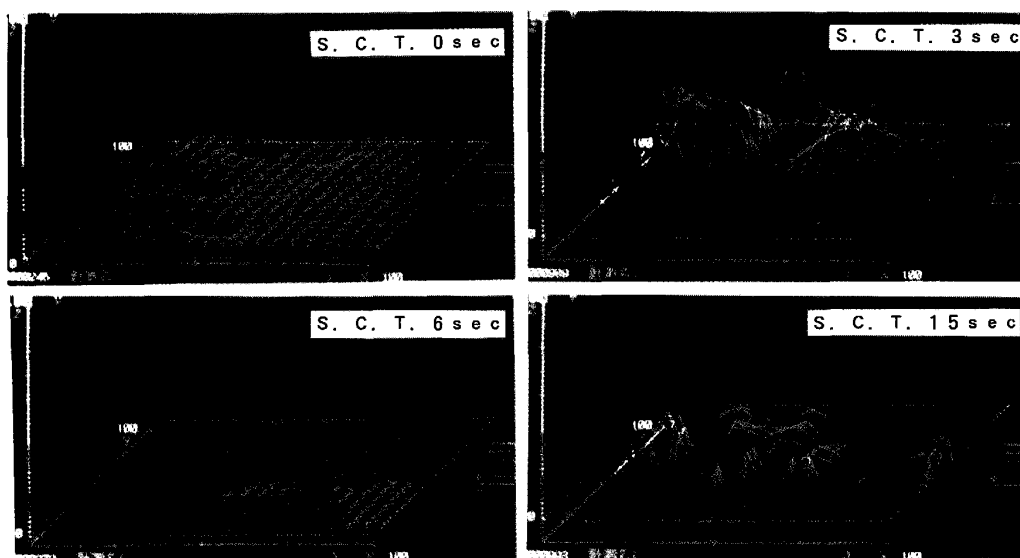
3・4 塗装材の塗膜密着性と耐食性

溶融 Zn めっき鋼板 (No. 1), 蒸着 Zn めっき鋼板 (No. 2) に種々の条件で表面調整処理を施し, 短時間処理ではなく, 通常塗装前処理として必要な条件で塗布型クロメート処理を施した後, エポキシ系の下塗り塗料を塗膜厚が $5\mu\text{m}$ になるように塗装-焼付けし, その上にポリエステル系の上塗り塗料を塗膜厚が $20\mu\text{m}$ になるように塗装-焼付けした. これらの試料を塗膜密着性は 180° 折曲げ試験 (0t, 2t, 4t) で, 耐食性は塩水

噴霧試験に 240 h 供した後の平坦部, カット部, および切断端面部の腐食状態により評価した. 評価結果を Table 3 に示した.

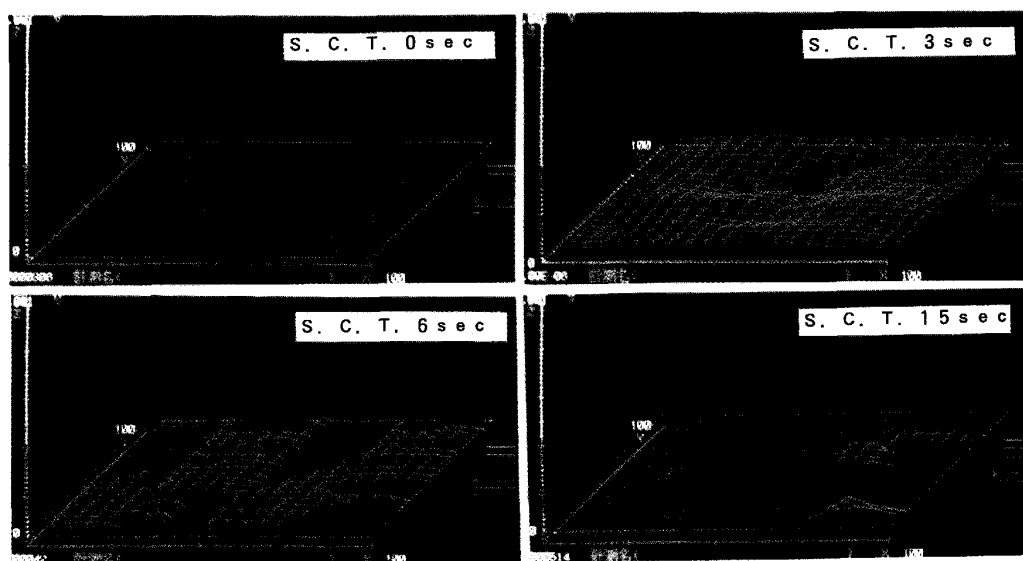
3・4・1 溶融 Zn めっき鋼板の場合

溶融 Zn めっき鋼板 (No. 1) では, 表面調整処理を施さずに所定の塗布型クロメート処理を施した場合, 塗膜の密着性は, まったく得られなかった. また塩水噴霧試験において切断端面部に腐食が生じ, 端面から 4 mm の幅で塗膜ふくれが認められた. 一方, 表面調整処理を



$Z = E_{out}$: Full Scale = 1 mV X, Y = Distance: 10 mm

Photo. 5. Potential difference maps of specimen (No. 1: H.D.G.) after chromate and rinse treatment.



$Z = E_{out}$: Full Scale = 1 mV X, Y = Distance: 10 mm

Photo. 6. Potential difference maps of specimen (No. 2: Z.V.D.) after chromate and rinse treatment.

Table 3. The results of investigation of paint film adhesion and corrosion resistance.

No.	S. C. T. (s)	Chromate	Adhesion after 180° bend test			Corrosion resistance (SST 240 h)		
			0 t	2 t	4 t	Flat	Cut	Edge
No. 1	0	Treated	×	×	×	△	△	△
	3		△	△	○	○	○	△
	6		○	○	○	○	○	○
	15		○	○	○	○	○	△
No. 2	0	Treated	○	○	○	○	○	○
	3		○	○	○	○	○	○
	6		○	○	○	○	○	△
	15		○	○	○	○	○	△

* Good ← ○ > △ > × → Poor

3 s, 6 s, 15 s 処理した後、所定のクロメート処理を施して塗装した場合には、試料のすべてが良好な密着性を示した。また、切断端面部での腐食は、3 s 処理材が端面から 2 mm の幅で塗膜ふくれが認められた以外は微小であった。ただ、15 s 処理材では切断端面部に赤さびが認められた。以上の結果から、溶融 Zn めっき鋼板では 6 s 表面調整処理後、所定の塗布型クロメート処理を施す塗装前処理が、最適条件であるといえる。

なお、塗布型クロメート処理は、非反応型に分類されるが、実際にはめっき表面と反応しており、初期段階の反応が、均一なクロメート皮膜形成を左右し、切断端面部の耐食性に影響を及ぼしていることがわかる。

3.4.2 蒸着 Zn めっき鋼板の場合

蒸着 Zn めっき鋼板 (No. 2) では、表面調整処理を施さずに所定の塗布型クロメート処理を施した場合、良好な塗膜密着性を示し、切断端面部での腐食量も微量であった。一方、表面調整処理を 3 s, 6 s, 15 s 処理した後、クロメート処理を施して塗装した場合には、塗膜密着性は優れていたが、切断端面に腐食が認められた。

以上の結果から、蒸着 Zn めっき鋼板では、表面調整処理を施さずに、直接所定の塗布型クロメート処理を施す塗装前処理が、最適条件であるといえる。

さらに、蒸着 Zn めっき鋼板においても、溶融 Zn めっき鋼板の場合と同様に、短時間クロメート処理を施した場合に、SVET でアノードが検出されない処理条件が、優れた塗膜密着性、切断端面部の耐食性を示す塗装鋼板を製造する場合に重要であることがわかる。

4. ま と め

亜鉛めっき鋼板といっても、めっき方法が異なると、表面の酸化皮膜の組成・構造が異なり、塗布型クロメート処理前にどの程度酸化皮膜をエッチングすればよいかが重要な Know how となる。これまでは、エッチング減量、Co・Fe などの析出量、クロメート皮膜量およびクロメート皮膜中の Cr 濃度などを測定するとともに、種々の条件で表面調整処理を施した試料に塗布型クロメート処理を施し、塗装した後、塗膜密着性、耐食性などの確性試験をして評価してきた。

本報では、表面調整-短時間クロメート処理前後の表面に発生する腐食電流を 200 ppm Cl⁻ 溶液中で走査型振動電極装置により測定し、得られた電位差分布図と、塗装後の塗膜密着性および腐食性との関係を比較検討した。そして、次のような結果が得られ、走査型振動電極法が、塗装前処理の特に表面調整処理の適性を評価する方法として適用可能であることがわかった。

(1) 亜鉛めっき鋼板の場合、塗布型クロメート処理前の表面状態として、短時間クロメート処理後の表面からアノード電流が検出されないように表面調整処理を選定することにより、塗膜密着性が良好で、耐食性に優れた塗装鋼板が得られた。

(2) すなわち、溶融 Zn めっき鋼板では、6 s 表面調整処理を施した後に、所定の塗布型クロメート処理を施すこと、また、蒸着 Zn めっき鋼板では、表面調整処理を施さずに所定の塗布型クロメート処理を施すことが、塗装前処理として最適な条件であるといえる。

(3) 短時間クロメート処理後の SVET による腐食電流測定結果と、所定の塗布型クロメート処理をした塗装鋼板の切断端面部の耐食性とが良好な対応を示した。これは、塗布型クロメート処理の初期段階の反応が、均一なクロメート皮膜形成を左右していることを示すものと推察された。

文 献

- 1) 福田昭光: 塗装技術 10 月増刊号 (1982), p. 185
- 2) 前田靖治, 鈴木 勝, 今村 勉, 出口武典, 片山喜一郎: 日新製鋼技報, **51** (1984), p. 39
- 3) 松島安信, 藤崎重起男: 塗装工学, **20** (1985), p. 318
- 4) L. F. JAFFE and R. NUCCITELLI: J. Cell Biology, **63** (1974), p. 614
- 5) 石川雄一, H. S. ISAACS: 防食技術, **33** (1984), p. 147
- 6) 藤本慎司, 柴田俊夫: 第 59 回腐食防食シンポジウム資料 (1985), p. 81
- 7) 広瀬祐輔, 石田英明, 伊藤武彦: 日新製鋼技報, **35** (1976), p. 35