

(技術資料)

薄膜塗装鋼板の耐食性におよぼす下地溶融亜鉛めっき鋼板表面性状の影響

Effect of Surface Condition of Hot Dipped Zinc Coating on Corrosion Resistance of Chromate-free Coated Hot-dip Galvanized Steel Sheet



千田 実*1
Minoru CHIDA



入江広司*1
Hiroshi IRIE

In recent years, chromate-free hot-dip galvanized steel sheet has been developed for reducing environmental pollution. Many studies on chromate-free coating have been reported. However, there are not many studies concerned with the effect of the surface condition of a zinc-coated layer on the performance of chromate-free hot-dipped galvanized steel sheet. This study revealed that aluminum oxide on the surface of a zinc-coated layer strongly affects the corrosion resistance of chromate-free coated hot-dipped galvanized steel sheet and adhesion between the zinc-coated layer and chromate-free coating.

まえがき＝クロメート処理は安価で優れた耐食性能を有し、亜鉛めっき鋼板やAl合金、Mg合金などの一次防錆(ぼうせい)および塗装下地として広く用いられてきた。しかし近年、環境汚染などの問題を背景として、6価クロムを含まないクロメートフリーの薄膜塗膜によって鋼板表面を被覆した薄膜塗装鋼板の開発が進んでいる。このクロメートフリー薄膜塗膜についてはさまざまな検討がなされており、当社においても電気亜鉛めっきや合金化溶融亜鉛めっき、溶融亜鉛めっき(以下、GIという)をベースとしたクロメートフリー薄膜塗装鋼板(以下、薄膜塗装鋼板という)の開発、実用化を行っている^{1)~4)}。クロメートフリー薄膜塗膜そのものについてはこれまで数多くの研究がなされているが、ベースとなる亜鉛めっき鋼板の表面性状が薄膜塗装後の特性におよぼす影響については、これまでほとんど検討されていない。そこで今回、GIをベースとした薄膜塗装鋼板を対象にめっき層の表面性状の影響を調査した。亜鉛めっき表面は一般的に自然酸化膜で覆われているが、GI材の場合、めっき層と素地鋼板の合金化反応を抑制する目的からめっき層中に少量のAlを含有していること、および商業生産においては通常、めっき後に調質圧延(Skin Pass, 以下SKPという)が実施されることから、酸化膜の組成や形態がこれらの影響を受ける。本稿ではこの点に着目して検討を行った結果を報告する。

1. 供試材および調査項目

1.1 供試材

連続溶融亜鉛めっきラインでSKPを施さないGI材(以下、NO-SKP材という)を採取し、評価に供した。めっき原板は冷延軟鋼で板厚は0.8mmとし、めっき付着量は

片面60g/m²とした。めっき層中に含有されるAlは0.43wt%(1.04at%)であった。また、NO-SKP材にダルロールを用いた圧延を行い、ラボSKP材を作製した。伸び率は1.0%とした。

GI材表面の初期酸化皮膜の影響を調査するため、強アルカリ水溶液にGI材を浸漬し、めっき表層を溶解除去した材料(以下、表層除去材という)を作製した。表層除去材の作製手順は、純水1リットルにNaOH 40gを溶かして60℃に保持した後、これにNO-SKP材を10秒間浸漬して水洗、温風乾燥した。

1.2 薄膜塗装鋼板の作製

薄膜塗装鋼板は、表面の汚れや油分を事前に除去したNO-SKP材、ラボSKP材、および表層除去材に対し、スチレン-アクリル系樹脂に無機成分を添加した処理液をロールで塗布し、温風乾燥して作製した。塗膜付着量は0.5g/m²狙いとし、塗膜中の無機成分を蛍光X線で測定し、この値から換算して付着量を求めた。

1.3 調査項目

1.3.1 GIめっき層の調査

1.2節で作製した各種GI材を対象にめっき表面におけるZn, Al, OのEPMA(Electron Probe Microanalyzer)マッピングを行い、各元素の分布状態を調査した。また、ラボSKPで圧下されたSKP圧延領域、および未圧下ままのNO-SKP領域においてオージェ電子分光分析を行い、微小領域におけるめっき表面からめっき層深さ方向の元素分布の調査および酸化膜厚を測定した。酸化膜厚は、O濃度(at%)が最高濃度とベース濃度の差の1/2になる深さと定義した。

1.3.2 耐食性(白錆発生率)

1) JIS Z 2371に準拠して塩水噴霧試験(Salt Spray

*1 鉄鋼事業部門 技術開発センター 薄板開発部

表1 CCT条件
Table 1 Conditions of cyclic corrosion test

Salt spray (2 hours, 35±5°C, 5%NaCl)
Dry (4 hours, 60±5°C, 20~30%RH*)
Wet (2 hours, 50±1°C, >95%RH*)

*1 RH: Relative Humidity

Test, 以下 SST という) を行い, 試験開始から 240 時間後の薄膜塗装鋼板平板部の白錆 (しろさび) 発生率を目視評価した。

2) JASO (日本自動車技術会規格: Japanese Automotive Standards Organization) M609-91に準拠して複合サイクル試験 (Cyclic Corrosion Test, 以下 CCT という) を行い, 試験開始から10日 (30 サイクル) 後の薄膜塗装鋼板平板部の白錆発生率を目視評価した。表1にCCT条件を示す。

なお, 両試験とも評価部分以外からの白錆混入を防止するため, 薄膜塗装鋼板の裏面およびエッジ部分のテープシールを行った。

1.3.3 めっき層表面とクロメートフリー薄膜塗膜の密着性

ラボ SKP 材および表層除去材をベースとした薄膜塗装鋼板に, バークォータによって白色のアクリル系塗料 (関西ペイント製マジクロン1000) を膜厚 20 μm に塗装後, 160°C で20分間焼付け乾燥を行った。この供試材の塗装面に対し, カッタ押付荷重200gで1mm角100個の碁盤目状切込みを入れ, 平板のままおよび6mmの高さにエリクセン押出し加工を行った。碁盤目部にスリオンテック製フィラメントテープを貼付けて引きはがし, テープに付着した塗膜の面積を測定して鋼板上の塗料残存率を求めた。

なお, アクリル系塗料を塗布した理由は, クロメートフリー薄膜塗膜が無色透明で剥離 (はくり) の有無が判別しにくいためである。アクリル系塗料と薄膜塗膜自体の密着性は良好であり, 鋼板上から塗料が剥離した箇所を観察すると, めっき層表面と薄膜塗膜の界面で剥離していた。

1.3.4 めっき層の電気化学測定

めっき層の分極挙動をポテンショ・ガルバナスタットを用いて測定した。対極にPt, 参照電極にAg/AgCl電極を使用し, 空気飽和で静止状態の5%NaCl水溶液 (室温, pH7) 中にて電位走査速度1mV/sでアノードおよびカソード分極測定を行った。

2. 評価結果

2.1 EPMA マッピングおよびオージェ電子分光分析結果

NO-SKP状態のGIめっき表面SEM写真とZn, Al, OのEPMAマッピング結果を図1に示す。Alのマッピング結果から, AlはZnのスパングルの結晶粒界と結晶粒内に分散していることがわかる。Oのマッピング結果からも同様にZnスパングルの結晶粒界と粒内にOが分散

していることがわかる。

図2にラボSKP材のめっき表面SEM写真およびZn, Al, OのEPMAマッピング結果を示す。SEM写真中の矢印は, SKPによる圧下領域を示す。AlおよびOのマッピング結果より, いずれもSKP圧下領域において検出強度が強くと分布濃度が高くなっていることがわかる。

図3は, NO-SKP領域のめっき層深さ方向のオージェ電子分光分析結果を示す。Alはめっき表面に30at%程度濃化している。一方, 表面のZnの量は10at%程度である。また, この領域の酸化膜厚は約5nmであった。EPMAおよびオージェ電子分光分析結果より, NO-SKP状態のGIめっき表面には, Al系酸化物主体の極薄い酸化皮膜が存在していると考えられる。

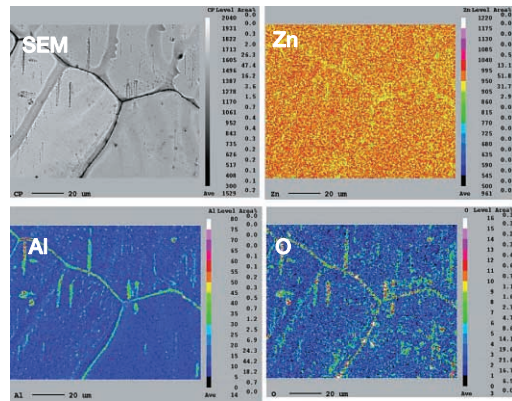


図1 NO-SKP材表面SEM写真およびZn, Al, OのEPMAマッピング結果

Fig. 1 Micrograph of no-skin-pass GI surface and EPMA mapping image of Zn, Al and O

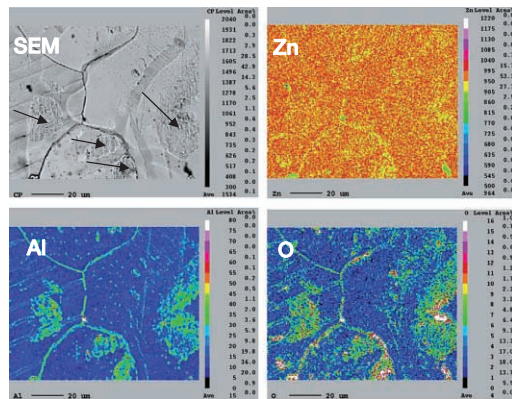


図2 ラボSKP材表面SEM写真およびZn, Al, OのEPMAマッピング結果 (矢印はSKP圧下領域を示す)

Fig. 2 Micrograph of skin-pass rolled GI surface and EPMA mapping image of Zn, Al and O (Arrows show skin-pass rolled area)

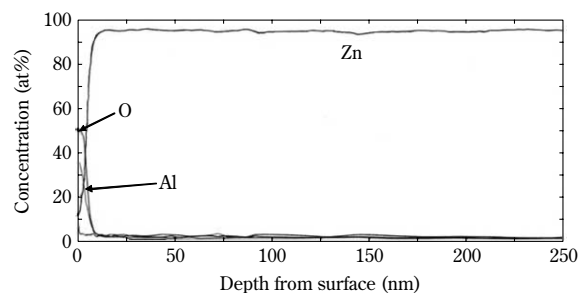


図3 NO-SKP領域のオージェ分光分析結果

Fig. 3 AES depth profile of no-skin-pass area

図4にラボSKP材圧下領域のオージェ電子分光分析結果を示す。めっき表面のAlの濃化量は30at%程度、Znは10at%程度であり、NO-SKP部とほとんど同じである。このことから、SKP圧下領域においてもめっき表面はAl系酸化物主体の酸化皮膜が存在していると考えられる。西原らは、溶融亜鉛系めっき材の表面に形成される自然酸化膜について、ZnめっきへのAlの添加量に関係なくその表層の最大成分はAl酸化物であると述べている⁵⁾。NO-SKP領域およびSKP圧下領域のめっき表面におけるオージェ電子分光分析結果はこの報告と一致している。また、めっき表面から深さ方向におけるAl、Oの分布量は両元素ともにNO-SKP部より増大しており、図2に示したEPMAによるAl、Oの検出強度が図1より強く、分布濃度が高くなっている結果とも一致している。この部分の酸化膜厚は約11nmであった。

SKP圧下領域においてAl、Oの検出強度が強くなる理由は明らかになっていない。実際に多くなっているのか、表面粗度などの影響を受けたことによる分析上の問題であるのかについては今後検討が必要である。

図5に表層除去材のめっき表面SEM写真およびZn、Al、OのEPMAマッピング結果を示す。SEM写真に示すように、この状態ではZnのスパングルの結晶粒界は確認できなかった。また、EPMAマッピング結果ではAl、Oの分布に偏りは見られずほぼ均一な表面状態となっている。図6は表層除去材におけるめっき層深さ方向のオージェ電子分光分析結果であり、表面のAl濃化量は10at%程度、Zn量は30at%程度であった。酸化膜厚は約4nmであり、この状態ではZn系酸化物が主体の酸化皮膜がめっき表面に存在しているものと考えられる。

2.2 薄膜塗装鋼板の耐食性におよぼすめっき表面性状の影響

以上の結果から、GI材のめっき表面は、NO-SKP材およびラボSKP材ではAl系酸化物主体の酸化皮膜で覆われており、表層除去材ではZn系酸化物主体の酸化皮膜で覆われていると考えられる。そこで、酸化物形態が薄膜塗装鋼板の耐食性におよぼす影響をSSTおよびCCTによって調査した。SST 240時間後およびCCT 30サイクル後の白錆発生率を図7に示す。NO-SKP材ベースの薄膜塗装鋼板はSST、CCTともにもっとも良好な耐食性を示した。ラボSKP材ベースの場合はSST、CCTともに耐食性は劣化し、表層除去材ベースの薄膜塗装鋼板ではSST、CCTともにさらに耐食性が劣化した。

NO-SKP材ベースと表層除去材ベースの薄膜塗装鋼板の耐食性の違いは、めっき表面を覆う酸化物がAl系主体の酸化物(図3)かZn系主体(図6)かの違いによるものと考えられる。ラボSKP材ベースの薄膜塗装鋼板の耐食性がNO-SKP材ベースより劣化する理由については後述する。

2.3 薄膜塗膜とめっき表面との密着性におよぼすめっき表面性状の影響

薄膜塗膜とめっき表面との密着性におよぼすめっき表面性状の影響を調査した。結果を図8に示す。平板碁盤目試験ではいずれの表面性状でもめっき表面と薄膜塗膜

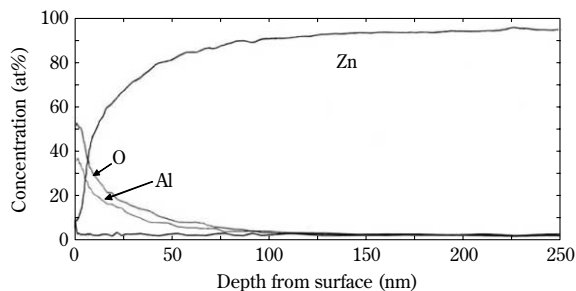


図4 ラボSKP材圧下領域のオージェ分光分析結果
Fig. 4 AES depth profile of skin-pass rolled area

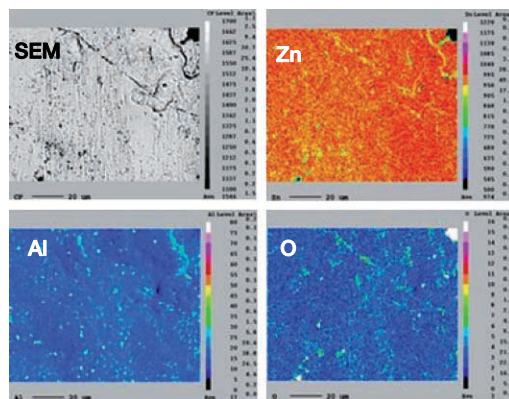


図5 表層除去材表面SEM写真およびZn、Al、OのEPMAマッピング結果
Fig. 5 Micrograph of GI after removing surface layer and EPMA mapping image of Zn, Al and O

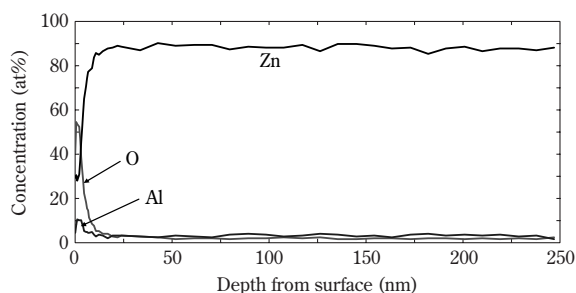


図6 表層除去材のオージェ分光分析結果
Fig. 6 AES depth profile GI after removing surface layer

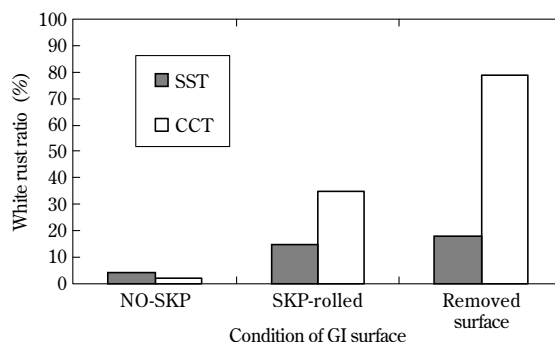


図7 SST240時間後およびCCT30サイクル後の平板部白錆発生率
Fig. 7 White rust ratio on flat plate area after SST(240 hours) and CCT(30 cycles)

は剥離せず密着性は良好であった。しかしながら、より試験条件の厳しいエリクセン押出試験ではラボSKP材との密着性は著しく劣った。これに対し、表層除去材と薄膜塗膜はほとんど剥離せず、良好な密着性を示した。これらの理由については後述する。

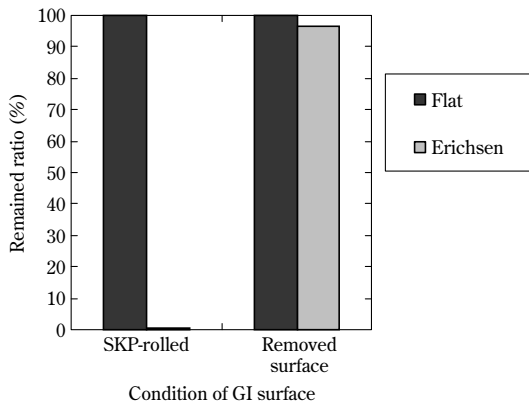


図8 碇盤目試験によるSKP材および表層除去材とクロメートフリー薄膜塗膜の密着性

Fig. 8 Adhesion between GI surface and chromate-free coating layer by cross-cut test

2.4 めっき層の電気化学測定結果

図9にNO-SKP材、ラボSKP材および表層除去材の分極測定結果を示す。ターフェルプロットにおいてアノード分極測定結果は、全てのサンプルで電位と電流値の対数の関係が急峻かつ直線的であった（図中には代表としてラボSKP材のアノード分極曲線を示す）。一方、カソード分極測定結果では、全てのサンプルにおいて酸素の拡散律速と思われる停滞が見られた。これにより、GIめっきの分極はカソード支配であると判断できる。

カソード分極測定において、酸素還元反応が支配的な-1.1V付近の電流密度はNO-SKP材が一番低い値を示し、次いでラボSKP材、表層除去材の順に高くなっている。この結果は、薄膜塗装鋼板の耐食性評価結果と一致している。これより、NO-SKP状態でGI材表面に生成するAl系酸化物主体の酸化皮膜の耐食性は良好であり、Zn系酸化物主体の酸化皮膜では耐食性は劣ると考えられる。図3および図4に示したように、NO-SKP材およびラボSKP材はともにAl系酸化物を主体とする酸化物が表面に生成しているが、NO-SKP材の方がより酸素還元反応を抑制していることから、ラボSKP材より緻密で安定した酸化皮膜を形成しているものと考えられる。一方、ラボSKP材はSKPによってめっき時に生成したAl系酸化物主体の酸化皮膜が一部破壊されたことから、酸素還元反応のカソード電流密度が増加したものと考えられる。この原因についても今後、EPMAマッピング結果やオージェ電子分光分析結果と合わせて検討を進めていく。

-1.4V付近に見られる表層除去材のショルダは、めっき表面に生成しているZnOの還元反応に起因している⁶⁾

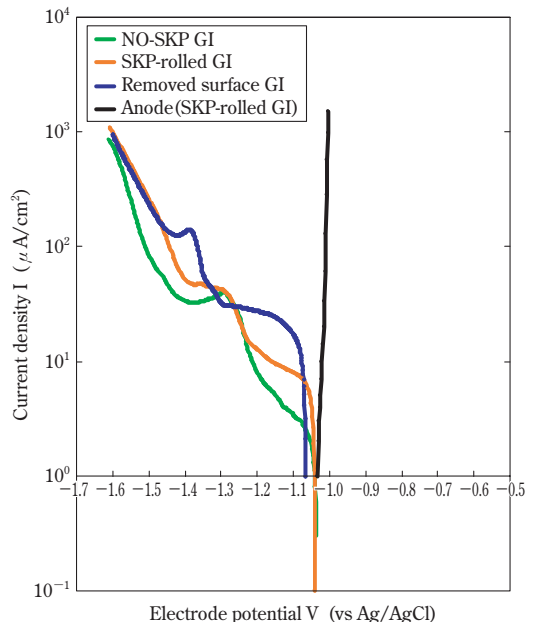


図9 アノード、カソード分極測定結果

Fig. 9 Anode and cathode polarization curves of GI

と考えられる。また、表層除去材では薄膜塗膜との密着性が向上した（図8）理由は、めっき表面の水酸基（Me-OH）が薄膜塗膜中の官能基（例えば-COOH）と結合し、これが密着性の向上に寄与したことが考えられる⁷⁾。

NO-SKP材とSKP材では-1.3V付近で同一電流密度でのショルダが見られる。これは、高温で形成された亜鉛系酸化物に起因する可能性がある。

むすび= GI材のめっき表面にはAl系酸化物が主体の酸化皮膜が存在し、これが薄膜塗装鋼板の耐食性に加えてめっき表面と薄膜塗膜自体との密着性に影響することが明らかとなった。今後は、高耐食性でかつ塗膜密着性を含む他の特性にも優れた溶融亜鉛めっき系薄膜塗装鋼板を開発するため、Al系酸化物による耐食性向上効果を活用しつつ、最適なめっき層表面性状の検討および薄膜塗膜の改善を進めていく。

参考文献

- 1) 宮内重明ほか：CAMP-ISIJ, Vol.13 (2000), p.1323.
- 2) 中元忠繁：防錆管理, Vol.46, No.5 (2002), p.181.
- 3) 中元忠繁：R&D 神戸製鋼技報, Vol.55, No.2 (2005), p.36.
- 4) 中元忠繁：環境研究 2009, No.155, p.18.
- 5) 西原克浩ほか：材料と環境, Vol.57, No.2 (2008), p.76.
- 6) 鈴木一郎ほか：鉄と鋼, Vol.72, No.8 (1986), p.924.
- 7) 前田重義：腐食センターニュース, No.27 (2003).