塗装 55%Al-Zn めっき鋼板用防錆塗料及び 防錆顔料のエッジクリープ抑制能力

松田 英樹*, 大島 孝夫**, 早速 裕**

* 関西ペイント株式会社 R&D 本部 CM 研究所

** 関西ペイント株式会社 工業塗料本部

Edge Creep Control Ability of Rust Prevention Paints and Anticorrosive Pigments for 55% Al-Zn-plated Steel Sheets

Hideki Matsuda*, Takao Ooshima** and Yutaka Hayami**

* R&D Division CM LABO, Kansai Paint Co., Ltd.

** Industrial Coating Division, Kansai Paint Co., Ltd.

To clarify mechanism of corrosion resistance in outdoor exposure tests for 55% Al-Zn-plated steel sheets, behavior in edge creep development was observed in various cyclic corrosion tests. One of cyclic corrosion tests with a relatively longer highly humid period showed similar corrosion behavior to that of an outdoor exposure test conducted in heavily corrosive area with salt damage. Then, electrochemical impedance of the test panels was measured after the cyclic corrosion tests to control the edge creep development. The edge creep development was strongly depended on the following two factors. One is reaction between an anticorrosive pigment and the substrate where the plating has already dissolved away and the other is electrochemical barrier effect given by tightly adhered coating materials. A schematic diagram indicating the edge creep development was proposed and capability of the corrosion control by the used anticorrosive pigments was discussed with the diagram.

Key words : edge creep, corrosion, cyclic corrosion test, 55%Al-Zn, pre-coated steel sheets, paints, anticorrosive pigments, chromate free, impedance, polarization curves

1. 背景と目的

鋼帯に高速塗装された後、切断・加工され使用に供されるプレコート鋼板は、一般部の塗装耐久性や折り曲げ加工部の耐食性はもちろんのこと、切断端部（エッジ部）の耐食性が求められる。プレコート鋼板の中でも長期耐久性が要求される屋外建材用の多くは、屋外ばくろ数年でエッジ部より進行する塗膜下めっき層のフクレ状腐食（エッジクリープ）が停止する特性を有し^{1)~3)}、建材の長寿命化が期待できることから、55%Al-Zn めっき鋼板（ガルバリウム鋼板、以後 GL 材と称す）を母材とし、プライマー塗料にはクロメート系防錆顔料が用いられた塗装鋼板の仕様となっている。なお母材を溶融亜鉛めっき（GI）とした場合、エッジクリープは進行し続けることが知られている。近年、エッジクリープの進行及び停止現象とクロメート防錆顔料の作用機構解明を目的とした研究が種々行われた⁴⁾。今後はこの知見を活かし、有害なクロメート化合物を用いない条件下でのエッジクリープ抑制技術の確立が急務となっている。

このような中で、著者らはクロメート同等の屋外ばくろ試験における耐食性が期待できる非クロム型防錆顔料を独自に開発した⁵⁾。これを適用したプライマー及び裏面塗料を塗装したクロムフリープレコート鋼板は、千葉県南房総市の太平洋岸直近の重塩害地区（飛来海塩量 1.8 mdd）及び新潟県三条市の信濃川流域の寒冷高湿度軒下環境などで従来のクロメート含有系と同等の耐食性を維

持している⁶⁾。良好な耐食性が今後長期にわたり保持できるかどうか、更なる採用拡大のための技術的関心の一つである。

著者らは微力ながら寿命予測への取り組みも行ってきた。特に塩害地区における屋外開放ばくろ試験でのプレコート鋼板の耐食性優劣を的確に促進・再現・評価するためには、促進耐候性試験により塗装表面を親水化させた後に、耐湿（結露）条件を重視したサイクル腐食試験を行うことが有効であることを見いだした⁷⁾。また、表裏のエッジクリープは、表裏に使用する防錆顔料だけでなく表裏塗装仕様全体の影響を受けることなどを明らかにした⁸⁾。これらの結果から、著者らは単品の塗料開発だけでなく総合的な塗装仕様の最適化が、クロムフリープレコート鋼板の防錆管理上重要であると考えている。

そこで本報ではこれまでの検討結果を包括しながら、エッジクリープの進行・抑制挙動について比較し、クロムフリー防錆塗料のエッジクリープ停止能力及び腐食機構について考察する。

2. 実験

2.1 塗装仕様

素材は、各種塗装前処理が施された板厚み 0.4 mm の GL 材（目付け 150 g/m²）、及び 0.4 mm の GI 材（目付け 150 g/m²）を用いた。表側はプライマー塗料を乾燥膜厚 5 μm、及び上塗り塗料を乾燥膜厚 13 μm の 2 コート 2 ベークとした。裏側は、防錆顔料を含む塗料を乾燥膜厚 7 μm の 1 コートとした場合（TYPE-1 仕様）と、同様の塗料を乾燥膜厚 5 μm とした上に防錆顔料を含まない塗料を乾燥膜厚 5 μm とした 2 コート 2 ベーク仕様（TYPE-

*, ** 〒254-8562 平塚市東八幡 4-17-1 (4-17-1, Higashi-Yawata, Hiratsuka, 254-8562 Japan)

2仕様)の両者について検討した。防錆顔料はクロムフリータイプ2種(AおよびB)とクロメートタイプ(C)の3種準備し、表側プライマーをPr-A~C、裏側塗料をBack-A~Cとした。防錆顔料Aは、家電用プレコート鋼板や一般の防食塗料用として使用されているリン酸塩およびシリカ混合タイプである。防錆顔料B(V_2O_5 系混合物)は、塩害地域および寒冷地軒下における屋外ばくろ試験での耐食性が良好で、金属に対する耐食皮的膜形成能を有する^{5)~7)}。上塗り塗料は、Tgが60℃近傍の一般的な屋外建材用ポリエステル/メラミン樹脂架橋型塗料(屋外建材向け標準タイプ:Top-a)と、耐紫外線性・耐加水分解性が良好で、各種劣化加速試験において表面が親水化しにくい特殊ポリエステル/メラミン架橋型塗料(Top-b)の2種を用いた。裏側用トップクリヤー塗料は、Top-bに用いたものと同一のポリエステルを基体樹脂成分として用いた。プレコート鋼板の構成をFig.1に、塗装仕様についてTable1に、それぞれに使用した防錆顔料の特徴についてTable2に示した。

2.2 促進試験

本報で用いた促進試験条件をTable3に、試験片の形状についてFig.2に示す。本報におけるエッジクリープは、エッジ有効長さおよそ9cmを4等分し、それぞれのエリアにおけるフクレ進行幅の最大値4点から求めた平均値とした。著者らが評価の中心に用いたHH-CCTサイクル腐食試験は、(i)短時間の塩水噴霧による塩分の付着及び腐食の基点の形成、(ii)高温乾燥による付着塩分の析出、(iii)長時間の耐湿条件により、析出した塩分の潮解及び高濃度で厚さの薄い水膜の形成、といった3つの要素からなり、当然、(iii)では屋外ばくろ試験と同様の結露状態での腐食を高温で促進していることになる。これは、大気下における腐食の大部分は、結露時によるものであるという知見⁹⁾を基にしている。梶山らの開発した試験法¹⁰⁾とも共通する部分があり、腐食生成物の再現性や促進率などの違いはあったとしても、耐食性優劣の順列が逆転するほどの違いはないと考えている。更にサイクル腐食試験前に試験片を任意の促進耐候性試験により表面を親水化させておくことで、(i)で塗装表面に対し均一に塩分を効率よく付着できるようになり、(iii)における塩分の塗膜中への浸透や、塗装表面における樹脂の加水分解が効率よく促進されるために、屋外ばくろでの厳しい耐食性をよりスピーディに再現すると考えている^{7), 8)}。従って、本報においては全ての試料について腐食試験を実施する前に、JIS K 5400 規定条件のサンシ

Fig. 1 Sectional view of pre-coated steel sheets used in this study.

Table 1 Coating specifications including anticorrosive pigments combination.

No. of specification (anticorrosion pig. Combination)	1	2	3	4	5
Top coat on front side	Top-a (STD) or Top-b (Excellent in hydrolysis resistance)				
Primer on front side	Pr-A			Pr-B	Pr-C
Back coat	Back-A	Back-B	Back-C	Back-B	Back-C
Back top clear	None (TYPE-1) or Coated (TYPE-2)				

Table 2 Characteristics of anticorrosive pigments.

	Solubility (in water)	pH	Capability to form anticorrosive layer*
Pig-A (Silica & phosphate)	1.5~2 g/L	9.0	×
Pig-B (Vanadate compounds)	1.5~2 g/L	6.2	○
Pig-C (Chromate)	2~3 g/L	7.5	○

*: The result is obtained from dipping test using anticorrosive pigment and/or NaCl solution.^{9), 11)}

ヤインカーボンアーク式促進耐候性試験(SWOM)を480時間施した。こうした試験前後における表裏塗装表

Table 3 Test condition of SST & CCT.

		NaCl %	SST%	BBT%
JIS K5621	30°CSS → 30°CBB → 50°CDRY → 30°CBB 0.5Hr 1.5Hr 2Hr 2Hr	5 wt%	8.3	25
JASO-M609	35°CSS → 60°CDRY → 50°CBB 2Hr 4Hr 2Hr	5 wt%	25	25
HH-CCT	35°CSS → [60°CDRY → 50°CBB] 1H 1.5H 4H × 2	5 wt%	8.3	66.7

SS : Salt spray test , DRY : 20% RH> , BB : 90%RH< (Blister box test)

Fig. 2 A test panel for the corrosion tests.

Table 4 Change of surface hydrophilicity during the series of test. (Change of dynamic contact angle of water droplet)

	Initial	After SWOM 480H	After HH 1680H
Top-a	75	17	5>
Top-b	73	44	26
Back-A	72	41	20
Back-B	71	42	18
Back-C	71	42	21
Back clear top coat	73	44	37

面について、拡張収縮法による後退水接触角を Table 4 に示した。

2.3 電気化学インピーダンス

エッジクリープは塗装鋼板の切断エッジ面からのめっき溶解により進行する。しかしその一方で、一般部では水分や塩分などの腐食促進物質が浸透する。その結果、エッジクリープ先端より先の一般部塗膜下にカソードが形成されることも、エッジクリープ進行に対する促進要因の一つと考えられている^{11)~13)}。従って、このカソードの形成を阻害するためには上塗り塗膜の耐候性を向上させ、塗膜表面からの腐食因子の浸透阻止能（バリアー性）を高めることが有効であると考えられている¹³⁾。そのため著者らは上塗り塗料の膜厚を厚くすることは当然として、耐加水分解性の良い樹脂系を用い、表面を疎水性に保つことで安定な塩分潮解水膜を形成させないことも有効であると考えている⁸⁾。これらを踏まえて本検討では、塗装表面ではなく塗膜下の状態を直接的に評価するために2極式交流インピーダンス測定を行った。

測定はエッジクリープ先端よりすぐ先の目視正常部（計測部面積 1 cm²）とし、5%塩化ナトリウム水溶液を電解質とし、振幅 1 V、周波数 0.1 Hz~1 MHz を掃引した。種々の劣化済み塗装鋼板のインピーダンス比較はその時点における塗膜の膨潤及び塗膜下腐食状態の比較とされ

Fig. 3 Development of edge creep width in cyclic corrosion tests. (Top-a/anticorr. No.5/TYPE-1)

るが、湿潤環境における一般部塗膜下の腐食は塗膜表面より浸透する腐食因子により引き起こされる。また測定により観察される種々の電気化学的現象は、塗膜中あるいは塗膜下に浸透したイオンや水分の誘電・導電特性を反映する。従って、本検討ではインピーダンスの比較を測定時点における電気化学的にみたバリアー性の比較として捉えた。また山本らは GL 塗装鋼板を -1.4 V (vs. Ag/AgCl) に保持したカソード電解剥離試験を行い、耐アルカリ付着性が屋外ばくろ試験における耐食性を決める主要因である可能性を指摘した¹⁴⁾。このような研究事例を参考とし、本検討では試験板をカソード側に 0.5 V バイアス印加した状態で振幅を 0.5 V（つまり、試験片に対する対極電圧が 0~1 V 間でのスイープ）としたときのインピーダンスについても測定し、これを測定時点での一般部塗膜下におけるカソード反応に対する抵抗性と考えた。

3. 結果と考察

3.1 耐食性試験に関する検証

促進試験に関する検証を行うために、GL 材、GI 材両者で市場実績のある、上塗り Top-a/TYPE-1（裏側 1 コート）/防錆顔料組み合わせ No.5（表裏ともにクロメート系）を供試塗装仕様として選択し、各種サイクル腐食試験を実施した。サイクル腐食試験中のウェット時間（塩水噴霧+耐湿）に対するエッジクリープの変化を Fig.3 に示した。切断面は、バリが手前（評価面側）に向く側（以後、上バリ）としてある。CCT-JIS 法・JASO 法では、GL を素材としたときに比較して GI の方が試験開始初期から常にエッジクリープが大きく、また GL、GI の場合共に、エッジクリープは試験時間の経過と共に増大し続けた。HH-CCT におけるエッジクリープの変化は、GI を素材とした場合では進み続けたのに対し、GL の場合は初期の進行が大きいものの途中から明らかな停止傾向となり、試験開始初期と後期ではエッジクリープ量の大小が逆転した。HH-CCT360 時間および 1200 時間における上バリ側エッジクリープの外観比較を Fig. 4 に示した。素材を GI とした場合、目視白さび量は 360 時間から多いもののこの時点でのエッジクリープは素材を GL とした場合より小さい。1200 時間経過時点でのエッジク

Fig. 4 Edge creep appearances of surface direction after HH-CCT. (Top-a/anticorr. No.5/TYPE-1)

リープの最大～最小フクレ幅の分布という観点から観察すると、GLに比較してGIではその分布が広がった (Fig. 4 中に点線でそのフクレの及んだ範囲を示した)。これは、GL系プレコート鋼板ではエッジクリープの初期最大幅は大きくなるが、経時では最大幅をほぼ一定として最小幅が増大し、最終的にはフクレ進行幅の分布が均一化していくのに対し、GI系プレコート鋼板では初期における最大～最小幅の分布を保ったまま進行を続けるという、既報の屋外ばくろにおけるエッジクリープの発生外観³⁾を再現していると考えられる。GLについてHH-CCT 1200時間終了後のエッジクリープ先端近傍の断面SEM及び元素マッピング (Fig. 5) をみると、エッジクリープ部ではZnリッチ相の減量が認められ、フクレ内部の腐食生成物は主にAlの酸化物と判断できる。つまり、野村らの屋外ばくろ15年の断面観察結果³⁾、田原による宮古島ばくろ5年後の断面観察結果¹²⁾ともに、屋外ばくろにおけるエッジクリープは、主にZnリッチ相の溶失とAl酸化物によるフクレ形成によるとされた特徴もよく再現できていた。

著者らは、促進耐候性試験とHH-CCTの組み合わせがGL系プレコート鋼板の塩害地区における屋外ばくろ試験におけるエッジクリープ結果優劣の序列を再現することを述べてきた^{6)~8)}が、更に本検討ではめっき違いによる屋外ばくろ試験でのエッジクリープ進行・停止傾向の違いやフクレ外観も良好に再現することが明らかとなった。このことより以後は、HH-CCTによるエッジクリープの挙動解析を行った。

3.2 表側エッジクリープの進行挙動

HH-CCTにおけるウェット時間と表側上バリのエッジクリープの関係をFig. 6に示した。表側上塗りをTop-aから相対的に疎水性を維持するTop-bとした場合 (Table 4)、特にPr-A塗装系 (No. 1~3) ではエッジクリープは小さくなる傾向が見られた。裏側は2コートとするより

Fig. 5 Microscopic view and distribution of elements around edge creep after HH-CCT 1200 hours. (Top-a/anticorr. No.5/TYPE-1)

も1コートとした方が全体に表側エッジクリープは小さくなり、表裏のエッジクリープは表裏互いに影響しあっているとした既報⁸⁾を再現した。また、表側上塗りの種類によらず、裏側のトップコート有り無しに関係なく、表裏どちらかに防錆顔料BあるいはCを使用する塗料が塗装されていれば (No. 2~5)、試験時間の経過と共にエッジクリープの進行は鈍化し停止傾向となった。すなわち、HH-CCTにおいてエッジクリープの進行速度は表裏の防錆顔料種だけでなく総合的な塗装仕様の影響を受け、経時で進行を続けるか停止するかについては表裏それぞれの防錆顔料種に依存した。

裏側1コート仕様とし、プライマーおよび上塗りを変動したサンプル (No. 1, 4, 5) についてHH-CCT 1680時間終了後の表側のインピーダンス測定結果をFig. 7に示した。上塗りTop-b塗装系の場合、いずれも差異なく高いインピーダンスを示し、Top-b塗装系におけるエッジクリープ先端より先に存在する一般部は、試験終了時点においても塗膜下腐食は抑制された状態にあったことから電気化学的に見たバリエーション性は良好であったといえる。従って、Top-b塗装時のエッジクリープの優劣は、表裏それぞれの防錆顔料のめっき溶解部に対する直接的な腐食抑制能に強く依存し、Fig-C, B, Aの順に優れていると考えられる。

上塗りがTop-aのときはプライマーの違いによりインピーダンスの差がみられた。Pr-A (No. 1) は通常のインピーダンス測定、カソードバイアス条件による測定ともに最もインピーダンスが低かったことから、一般部塗膜下への腐食因子の浸透が容易で塗膜下腐食が起きている状態にあり、またカソードが形成された場合の電極反応に対する抵抗性も3者の中で最も劣っていた (なお、HH-CCT 780時間からこの傾向が認められていた)。Pr-B (No. 4) は、通常条件のインピーダンスは良好で塗膜下は健全な状態にあった。またカソードバイアス条件下におけるインピーダンスは3者の中で最も高かったことから、一般部塗膜下のカソード反応に対する抵抗性は3者の中で最も優れていると考えられる。Pr-C (No. 5) は通常条件のインピーダンスは最も高く、塗膜下は試験終了時において3者中最も健全な状態であった。しかしカソードバイアス条件下でのインピーダンスはPr-Bよりも小さかったことから、仮に一般部塗膜下がカソードと

Fig. 6 Relation between edge creep width (front side-upward burr) and total wet time in HH-CCT.

Fig. 7 Impedance of general area near from the edge creep area after HH-CCT 1680 hours. (Near the upward burr on the front side)

して固定された場合の電気化学的抵抗性は、Pr-B に比較して劣ると考えられた。なお、カソードバイアス条件での測定について Pr-A 及び C は明らかなインダクタンス性を示した。交流インピーダンス測定で観察されるインダクタンス性について検討した板垣らの報告¹⁵⁾⁻¹⁷⁾を参考にすると、本測定条件においては塗膜下 GL めっき面をカソード極とした酸素還元反応が、何らかの逐次的な反応 (例えば、GL めっき面への酸素の吸着過程が律速化された、あるいは酸素の還元反応が過酸化水素を経由する 2 段階反応となり、律速化されたなど) であることが

示されたのではないかと考える。測定条件の最適化を含め今後の検証課題ではあるものの、一般部塗膜下めっき面をカソードとし定常的に腐食進行しているときの電気化学的バリエーションが Pr-B 塗装系に比較して劣っていることは明確である。

3.3 裏側エッジクリープの進行挙動

前節同様に HH-CCT によるウェット時間と裏側上パリのエッジクリープの関係を Fig. 8 に示した。裏側のエッジクリープは、1 コート仕様 (TYPE-1) に比較して相

Fig. 8 Relation between edge creep width (back side-upward burr) and total wet time in HH-CCT.

Fig. 9 Impedance of general area near the edge creep area after tested HH-CCT 1680 hours. (Near the upward burr on the back side)

対的に疎水性を維持した2コート仕様 (TYPE-2) とした方が (Table 4) 多くの場合において小さくなった。また表側がTop-a塗装系に比較して疎水性となるTop-b塗装系の方が裏側のエッジクリープは大きくなる傾向となり、既報⁸⁾を再現した。すなわち、表側を疎水性とし裏側を1コート化する仕様は、裏側エッジクリープにとっては不利となる。しかしPr-A及びBack-Aの組み合わせとなる塗装系 (No.1) については、1コート・2コート仕様とも裏側のエッジクリープは増大し続ける結果となり、Back-B塗装系 (No. 2, 4) 及びBack-C塗装系 (No.

3, 5) については1コート・2コート関係なく途中から鈍化し、停止傾向が認められた。つまり裏側塗装に关していえば、エッジクリープの大小と停止傾向とは相関せず、適切な塗料設計により1コートであってもエッジクリープは停止傾向となることがわかった。なお、裏側下バリについても同様の結果であった。

HH-CCT 1680 時間終了後の試験板 (No. 1~3) について、表側同様にエッジクリープ先端近傍の一般部についてインピーダンス測定を行った結果を Fig. 9 に示した。裏側2コート仕様系はいずれもインピーダンスに差はな

く、電気化学的バリエーション性が良好な状態にあった。

裏側 1 コートとした場合はインピーダンスに差異が見られた。上塗りの無い単純な塗装系であるから、この差異は塗膜中に分散・固定化された防錆顔料の電気化学的な抵抗性あるいは塗膜下腐食抑制能の差といえる。防錆顔料 A を使用した裏側 Back-A (No. 1) の 1 コート塗装系は、通常の交流条件及びカソードバイアス条件ともにインピーダンスが低かったことから、一般部塗膜下への腐食因子の供給が容易で塗膜下腐食が起きており、更にカソード反応に対する抵抗性も失われていた。Back-C (No. 3) の場合、通常条件・カソードバイアス条件ともに Back-A (No. 1) に比較して高いものの、2 コート仕様と比較すればインピーダンスは低かった。従って、エッジクリープの進行はほぼ停止していたものの、一般部塗膜下における種々の腐食は起こりやすい状態にあったといえる。つまり Back-C 塗装面のエッジクリープの停止傾向は、Fig-C のめっき露出・溶解部に対する直接的な防錆能力に強く依存した結果と考えられる。Back-B (No. 2) の場合は通常条件・カソードバイアス条件ともにインピーダンスが高く、2 コートに近いレベルにあった。従って、Fig-B のめっき溶解部に対する防錆能力は Fig-C に劣るものの、塗膜下腐食の抑制能力が高いことや、裏側塗装面であるため耐食性試験において塩水噴霧が直接あたらない向きで行われたことなどが相乗的に作用し、Back-B の 1 コート塗装面のエッジクリープは Back-C に比較してやや進んだところで停止傾向となったと考えられる。なお、Back-A 及び C 塗装系についてインダクタンス性が見られたことについては、3.2 節で述べた理由と同じと考える。

3.4 エッジクリープ進行状態の回路について

従来知見及び本検討結果から、エッジクリープ進行モデルを Fig. 10 のように考えると現象を把握しやすい。時間経過あるいは腐食進行の程度により図中の各素子の容量や抵抗が変化すると考えると、既出の種々の見解との一致性も高い。以下に説明する。

塗装表面の劣化が少なく表面が疎水性を保っている初期塗膜は絶縁状態にある (R4, C4 が非常に大きい)。従ってエッジクリープは系内で最も電位差の大きな組合せとなる切断面 Fe 部とめっき部 (Zn リッチ相) のカップ

Fig. 10 Circuit diagram in edge creep progress process.

リング形成によりスタートする (部分回路①) と考えて差し支えない。しかし腐食の進行によりめっきの溶解及び後退が進むと、堆積する腐食生成物 (白さび) が多くなり、更に電極間距離が離れるためにカップリング状態を保てなくなり、やがて初期の腐食電池としての役割は終わる¹¹⁾。これは主に R1, C1 及び R5 成分それぞれの抵抗、容量の増大に相当する。従って、ある程度エッジクリープが進行し停止するのか、又は更に進行を続けるのかといったメカニズム¹⁸⁾ は、部分回路②及び③、すなわちめっき露出・溶解部へ溶出し直接的に腐食抑制する (→回路図中 (1) 部位 R2, R3, C2, C3 に対応するインピーダンス) 作用と、一般部塗膜下をカソードとした電気化学的抵抗性 (→回路図中 (2) 部位 R4, C4 及び L)、腐食性水膜の溶液抵抗からほぼ説明できることになる。例えば表側に限定した場合、上塗り塗膜の耐水性向上 (Top-b 適用) によるエッジクリープ抑制は、(2) 部位 R4, C4 の増大効果と解釈される。しかし Top-b を適用しても表裏ともに Pig-A 系 (No. 1) とした場合のエッジクリープは増大し続けたことから、ショートカット可能な回路である必要があり、これは回路③に相当する。R2 及び C2 が大きくなると相対して部分回路②に流れる電流は大きくなり、逆にこれらが小さくなると相対的に部分回路②に流れる電流は小さくなる (部分回路③に流れる電流が大きくなる) ことから、R2 及び C2 はいわば部分回路②に流れる電流の流量調節弁のような役割であるといえる。またクロメート系防錆顔料の溶解成分は、めっき溶解部における Zn のアノード溶解の抑制や Al リッチ相と Zn リッチ相間の電位差を小さくする作用が明らかにされている¹⁹⁾ が、これも本回路図 (1) 部位の各素子に対する増大作用と起電力の低下作用 (→すなわち、部分回路③に対する作用) として理解できる。

Pig-B はクロムフリーでありながら良好なエッジクリープ抑制能力を持つこと、その理由は (2) 部位の各素子の値が大きいためであることを述べてきた。しかしエッジクリープの「停止傾向」を説明するためには Pig-B の (1) 部位 (→すなわち、部分回路③) に対する作用も吟味する必要がある。そこで、5%塩化ナトリウム水溶液に Pig-A~C を飽和溶解させた理想的に防錆顔料が溶出した場合の腐食雰囲気想定液を作成した。ここに 24 時間浸漬した後に乾燥した GL めっき面の分極特性 (2%塩化ナトリウム水溶液中、室温、大気開放) を測定した結果を Fig. 11 に示した。ブランク及び Pig-A の場合に比較し、Pig-B 又は C 溶解成分が共存した想定液に浸漬後の GL めっき表面の腐食電位は卑にシフトし、腐食電流は 1 桁低下した。つまり両者ともブランク及び Pig-A に対してアノード反応をやや活性にし、カソード反応を大きく抑制していることがわかった。従ってエッジクリープ進行場面を考えると、Pig-B 及び C は Pig-A に比較して R2, C2 を増大し回路③に流れる電流を小さくする作用を持つ可能性を示唆している。

分析的・解析的な種々の検討を更に推し進め、回路の妥当性の検証や各素子それぞれの作用機構をより明確にすることでクロムフリー防錆塗料の更なる性能向上に努めたいと考える。

Fig. 11 Polarization curves of the GL specimen* measured in 2 wt% NaCl solution after the dipping test. (* : The specimens were immersed into aq. solution with anticorrosive pigments and NaCl.)

4. 結 論

モデル的な塗装仕様におけるサイクル腐食試験及び電気化学インピーダンス評価を行うことにより、プレコート鋼板用防錆塗料のエッジクリップ抑制・停止能力に関して以下の知見を得た。これらを考慮した塗料設計及び塗装仕様設定を行うことで、クロムフリー型の防錆塗料及び塗装システムであっても実環境におけるエッジクリップ停止とその防食耐久性は期待できると考える。

(1) HH-CCT法は、めっき違いによるエッジクリップ進行・停止挙動、フクレ発生外観を含め、プレコート鋼板の屋外ばくろ試験結果の優劣をよく再現することができる。従ってプレコート鋼板の品質評価及び予測に適している。

(2) 上記促進試験法において、塗膜一般部の電気化学的バリアー性の向上（塗膜下腐食の抑制）はエッジクリップを効果的に抑制する。しかし進行し続けるか停止傾向となるかは、めっき溶解部に対する防錆顔料の溶解成分による直接的な作用に依存する。

(3) V_2O_5 系防錆顔料（Pig-B）を塗料に添加し塗膜とした場合、めっき溶解部に対する腐食抑制能力はクロメート系防錆顔料（Pig-C）に近く、特に塗膜下腐食の抑制能力に優れる。

参 考 文 献

- 1) H. Kumon and H. Fukumoto, *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **68**, 1 (1993).
- 2) H. Kanai, T. Yamazaki, H. Nomura and R. Nishioka, *Coating Technology*, **32**, 212 (1997).
- 3) H. Nomura, H. Kanai and M. Takasugi, *Tetsu-to-Hagane*, **89**, 196 (2003).
- 4) Research report for cut edge corrosion mechanism and life predictions of pre painted steel sheets for residential use (建材用塗装鋼板の端面防錆機構解明及び寿命予測研究会報告書), ISIJ (2009).
- 5) H. Matsuda, A. Sakamoto, T. Kojima and Y. Hayami, *Research on Coatings*, **151**, 93 (2009).
- 6) H. Matsuda and T. Ooshima, Preprints of the 25th conference on Paint and Coating Technology, p.65 (2010).
- 7) H. Matsuda, *Coating Technology*, **44**, 175 (2009).
- 8) H. Matsuda and T. Ooshima, *Coating Technology*, **44**, 438 (2009).
- 9) T. Shinohara, *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **11**, 215 (2006).
- 10) H. Kajiyama, S. Fujita, K. Fujii and M. Sakai, *Zairyo-to-Kankyo*, **55**, 356 (2006).
- 11) T. Tsuda, A. Nishikata and T. Tsuru, *Tetsu-to-Hagane*, **95**, 565 (2009).
- 12) A. Tahara, Research report for cut edge corrosion mechanism and life predictions of pre painted steel sheets for residential use, ISIJ, p.9 (2009).
- 13) H. Fukumoto, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **43**, 913 (1992).
- 14) S. Yamamoto, H. Yamaguchi and K. Mizuno, *CAMP-ISIJ*, **22**, 948 (2009).
- 15) M. Itagaki, K. Watanabe and N. Koura, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **49**, 900 (1998).
- 16) M. Itagaki, M. Imamura, A. Taya and K. Watanabe, *Zairyo-to-Kankyo*, **50**, 400 (2001).
- 17) M. Itagaki, H. Hasegawa, K. Watanabe and T. Hachiya, *Electrochemistry*, **72**, 550 (2004).
- 18) T. Shinohara, Research report for cut edge corrosion mechanism and life predictions of pre painted steel sheets for residential use, ISIJ, p.98 (2009).
- 19) I. Muto, Research report for cut edge corrosion mechanism and life predictions of pre painted steel sheets for residential use, ISIJ, p.59 (2009).

(Manuscript received April 21, 2010;
in final form June 24, 2010)

要 旨

55%Al-Zn めっき系プレコート鋼板の屋外ばくろ試験における耐食性を説明するために、サイクル腐食試験による検証を行った。まず、促進耐候性試験と耐湿条件を重視したサイクル腐食試験の組合せは、プレコート鋼板の塩害地区における屋外ばくろ挙動を再現することを示した。続いて、腐食試験を終了した塗装鋼板の電気化学インピーダンスを測定し、エッジクリップの停止能力について考察した。エッジクリップ進行挙動は、防錆顔料がめっき溶解部に対して直接的に腐食抑制する能力と、塗膜下平面部における電気化学的バリアー性に依存した。エッジクリップ進行状態を示す回路図を提案し、検討に用いた防錆顔料の腐食抑制能力について考察を加えた。

キーワード エッジクリップ、腐食、サイクル腐食試験、55%Al-Zn、プレコート鋼板、塗料、防錆顔料、クロメートフリー、インピーダンス、分極曲線