塗 装 鋼 板

福 本 博 光*

Prepainted Steel Sheet

Hiromitsu FUKUMOTO*

Key Words : Prepainted Steel Sheet, Hot-Dip Aluminized Steel Sheet

近年、海岸地域の積極的な開発（ウォーターフロント計画）によって、過酷な腐食環境下で塗装鋼板の適用が進んでいる。本稿では、塗装溶融アルミニウムめっき鋼板の耐食性について、長期暴露試験結果を中心として解説する。

1. 緒 言

表面処理製品とりわけ塗装製品を海岸地域の構造物材として利用する場合、耐食性の議論の対象は塗膜欠損部に集中する。近年、塗装の品質が向上し、塗膜で被覆された部分から腐食などのトラブルがほとんど生じなくなったこと、また、樹脂ごとの劣化状態のデータが示されるようになったことなどにより、塗装面を対象とした研究は少なくなってきたように思う。これに対して塗膜欠損部での腐食に関する研究は、プレコート鋼板メーカー（鉄鋼）、プレコート鋼板のユーザー（家電メーカー）、ポストコート（自動車メーカー）などの立場は異なるが、多くの研究者によって実施されている¹⁾。

塗装鋼板は大別すると、ポストコート材とプレコート材に区別される。ポストコート材では、鋼板を必要な形状に成形した後、塗装される。自動

車、電車車両、船、橋梁などがこれに分類される。プレコート材では、鋼板に予め塗装を施した材料であり、この塗装鋼板を必要な形状に成形する。したがって、切断端面部、傷付き部など塗膜で被覆されていない部分が存在した状態で使用される。

近年、プレコート鋼板が外装建材だけではなく、家電製品向として多量に使用されるようになってきた。家電メーカーでの作業の合理化、コストダウンなどの経営戦略的な意味もあるようだが、プレコート鋼板の品質に対する信頼性が高くなったための傾向と考えられる。

2. 塗装鋼板の腐食に及ぼす塗装系の影響

本論に入る前に、塗装鋼板の腐食に及ぼす塗装系の影響について整理する。塗装は腐食の立場から2タイプに分類できる。1つは、水分、イオンなどを基材から遮蔽する作用を利用するタイプである。内装建材、器物など、比較的マイルドな腐食環境で利用されることが多い。もう1つは、塗料中に防錆顔料を含むタイプである。水分が透過した場合に、防錆顔料が溶出して基材の腐食をインヒビターの作用により抑制したり、腐食性イオンをトラップして防食する方式である。このタイプの塗装では1層で使用されることは少なく、ほとんどの場合2層以上の多層塗膜となる。

塗膜を長時間水溶液に浸せきすると、透水して塗膜が膨潤する。この状態で水溶液に含まれる腐食性イオン（Cl、SO₄など）は、そのイオン径

* 日新製鋼(株)鉄鋼研究所 塗覆装研究部（〒272 千葉県市川市高谷新町7-1）

Nisshin Steel Co. Ltd. Organic Coating Dept.
Steel R&D Lab. (7-1, Koya-shinmachi, Ichikawa-shi, Chiba 272)

図1 表面処理鋼板端面部の腐食モデル¹⁾

(水和イオンの径)および塗膜のイオン透過性能に依じて塗膜中に侵入する。したがって、塗膜が膨潤すると塗膜インピーダンスが低下する。一方、鋼表面には腐食生成物(FeOOH)が生成してインピーダンスが上昇する。結果として、カソード部は切断端面部、傷付き部などで露出している鋼から、塗膜で覆われているめっき金属表面へと変化する(図1)。それ故、塗装鋼板ではめっき層端面部の腐食が、塗膜のインピーダンスの経時変化により決まるといっても過言ではない。塗膜が水分、熱、紫外線などにより経時的に分解し、チョーキングを生じて塗膜厚みが大幅に薄くなったり、樹脂の切断が進行して塗膜割れを生じてめっき金属が部分的に露出したりすると、塗装面からもめっき金属の腐食が進行する。

塗膜がチョーキングにより脱落して薄くなること、塗膜割れを生じてめっき金属が露出することは、すべて塗膜インピーダンスの低下として測定される。したがって、塗装めっき鋼板の端面腐食に及ぼす塗膜の影響は、まず、塗膜の耐候性に起因する塗膜インピーダンスの低下から始まると言える。

塗装めっき鋼板の端面腐食では、めっき金属が

アノードで、鋼の端面部がカソードになるが、塗膜インピーダンスが低下すると、塗膜で覆われためっき面もカソードとなる。端面部の鋼の面積は端面部のめっき金属(アノード)の面積の100倍程度であるが、塗装面までがカソードとなるとカソード面積は無限大になり、めっき金属は、その環境での最大速度で腐食するようになる。さらに、塗装面がカソードとなると、塗膜下のめっき金属表面でカソード反応である酸素の還元反応が進行し、OH⁻が生成して塗膜はく離を生じさせる起爆剤となる。OH⁻によってZnが腐食してその結果として塗膜はく離が生じると考えることもできるが、まだ定説はないようである。塗膜はく離が生じると塗膜はく離部で塗膜下腐食が進行して塗膜とめっき層の界面に沿ってめっき金属が腐食する。そのため更に塗膜はく離が拡大することになる。

塗膜下腐食の進行に対しては、塗膜とめっき層との密着性、塗膜下金属の耐アルカリ性などが影響すること、すなわち、塗装前処理としての化成処理が重要であることがわかってくるが、塗膜下腐食に及ぼす塗装前処理の影響に関する報告は少ない²⁾。

塗膜インピーダンスの経時変化による防食性能の低下を改善する方法としては、厚膜方式と高耐候性塗膜方式がある。厚膜方式の代表的なものは塩ビ鋼板である。塩化ビニールは特別に耐候性に優れた樹脂ではないが、安価でかつ厚膜化しやすい塗料である。塩化ビニール塗膜を200 μm以上の膜厚にすることにより、チョーキングにより消失する膜厚を差し引いても、10年以上、高インピーダンスを保持できるように設計されている。高耐候性塗膜方式はフッ素樹脂系塗装鋼板で代表される。フッ素樹脂は耐候性に優れ、20年近い屋外暴露実績がある。最近、メンテナンスフリー材料として、使用量が増加する傾向にある。

3. 塗装鋼板の端面腐食に及ぼすめっき金属の影響

塗装下地として使用されるめっき金属にはZn系が最も多く、Zn-Ni系、Zn-Fe系が自動車に、

Zn-Al系が外装建材に主として適用されている。ここでは、溶融Zn-Al系めっき鋼板について示す³⁾。

めっき鋼板に塗装を施した場合、暴露初期には図1に示したように、鋼に対するガルバニック作用がめっき層端面部に集中する。塗装を施した溶融Zn-Al系めっき鋼板の切断端面部における腐食状態を図2、3に示す。

① 塗装溶融Znめっき鋼板

塗装を施した溶融Znめっき鋼板では、塗膜下のZnめっき層が端面から内側に向かって均一に腐食が進行し、塗膜ふくれ（エッジクリープ）の進行速度はZnめっき層の体積減少量に比例している。腐食生成物の堆積が腐食部の先端部に認められるが、この腐食生成物が可溶性であるため堆積が少なく、Znめっき層が腐食性イオンに接し

やすくなり腐食が継続しやすくなる。3年間の大気暴露試験では鋼板に腐食が認められないことから、Znの犠牲防食作用が継続していると推定される。

② 塗装Zn-5%Al系合金めっき鋼板

塗装を施したZn-5%Al系合金めっき鋼板およびZn-4%Al-0.1%Mg系合金めっき鋼板では、大気暴露試験における端面腐食によるエッジクリープ量は、図4に示すように、塗装溶融Znめっき鋼板とほぼ同等であった。

図2 大気暴露試験した各種塗装鋼板の切断端面部の断面組織³⁾ (市川3～4年)

図3 塗膜下腐食の進行の模式図³⁾

図4 大気暴露試験した各種塗装鋼板の切断端面部のエッジクリーピング³⁾

ただ、Zn-5%Al系合金めっき鋼板では、Zn-Al共晶部とZn単相部との2相組織となるため、共晶部のZn-rich相が選択的に腐食する傾向が認められた。

③ 塗装溶融 Zn-55%Al系合金めっき鋼板

塗装を施した溶融 Zn-55%Al系合金めっき鋼板では、Zn-Al共晶部とAl単相部との2相組織となり、共晶部のZn-rich相が選択的に腐食する傾向を示す。腐食が進行すると、めっき層と合金層との界面に沿ってZn-rich相の腐食が生じる。Zn-rich相が溶出した後に、Al単相部および共晶部のAl-rich相が残存する。この難溶性の部分に腐食生成物がトラップされた状態で体積膨張するため塗膜が持ち上げられ塗膜ふくれが生じる。このように、塗装溶融 Zn-55%Al系合金めっき鋼板では、暴露初期に腐食生成物の持ち上げによる塗膜ふくれ（エッジクリープ）が目立ちやすい欠点があるが、腐食の進行は経時的に低下し、鋼板の機能に与える影響は少ないと考えられる。

③ 塗装溶融 Al-Si系合金めっき鋼板

塗装を施した溶融 Al-Si系合金めっき鋼板では、暴露初期にAlめっき層の腐食が生じ、この腐食に伴うエッジクリープが発生する。暴露初期のエッジクリープは図5に示したように、塗装溶融 Znめっき鋼板の場合よりも大きい、その後の進行が遅く、7年経過以降では塗装溶融 Znめっき鋼板の場合より小さくなる。

塗装溶融 Al-Si系合金めっき鋼板は塗装溶融 Zn-55%Al系合金めっき鋼板の場合と同様に、長期的には塗装溶融 Znめっき鋼板の場合より耐エッジクリープ性に優れている。

これは、Alを含むインピーダンスの高い腐食生成物が塗膜下に充てんされた状態になり、腐食性イオンを遮蔽して、めっき金属の腐食を抑制すること、端面部に露出している鋼板がこの腐食生成物で保護されることによると推察される。

4. 塗装鋼板の端面腐食に及ぼす腐食環境

大気腐食の因子の1つである雨水の分析結果を表1に示す。雨水の採取は千葉県市川市の海岸地域で4階建の屋上で行った。海岸からの距離は約800mの所である。1地点でのデータであるが、降り始めの雨水と降り始めてから1～2時間経過後の雨水とでは含まれるアニオンの濃度が異なること、海岸から800mの所であるがアニオンの濃度が意外に低いことがわかる。

このように、大気腐食の環境は、海岸地域とはいえ、海水のような高Cl濃度の溶液に浸せきした環境ではなく、水道水程度の低Cl濃度の溶液に浸せきした環境に近いことがわかる。

図5 塗装溶融亜鉛めっき鋼板および塗装溶融アルミニウムめっき鋼板の大気暴露試験結果⁴⁾ (海岸地域)

表1 雨水の分析結果（日新・新材料研究所屋上で採取）⁵⁾

降雨採取年月日	雨水分析結果 (ppm)			pH	備 考
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃		
1988. 3. 1	18.80	27.2	17.60	—	降り始めから 1～2 h
	3.80	5.2	2.42	—	
1989. 3～1989. 5	3.77	13.2	3.44	—	
	4.69	12.8	3.41	—	
	3.17	17.8	6.62	—	
	4.97	12.8	2.92	5.04

図6 自然電位に及ぼす腐食液組成の影響

浸せきする溶液のアニオン濃度を変動させて、金属の自然電位を測定した結果を図6に示す。18000ppmと高Cl濃度の溶液中では、Fe(鋼板)はAl(アルミめっき鋼板)やZn(亜鉛めっき鋼板)に比較して貴な電位を示すが、200ppm、5ppmとCl濃度を下げ、SO₄を添加した溶液中では、FeはAlより卑な電位を示し、AlがFeに対して

犠牲防食作用を示さない。
低Cl濃度の雨水によって生じる大気腐食では、めっきする金属の自然電位がめっき鋼板の腐食挙動に影響を及ぼすことが容易に推測される。本論ではここに注目し、塗装を施した熔融Znめっき鋼板および溶融Al-Si系合金めっき鋼板を海岸からの距離の異なる3地区で暴露し、腐食現象を追跡した。

大気暴露試験は、比較的平坦な地形でかつ海岸からの距離を大きく変えられる関東平野の3地点を選んだ。この3地点は千葉県白浜町と市川市および群馬県桐生市であり、ほぼ同一経度(139°~140度)で、海岸からの距離の差による腐食現象を観察しやすい所である。白浜町は、海岸から10m北側の建屋(2F)屋上で、海塩粒子の影響を強く受ける海岸環境に相当する。また、市川市は東京湾から800m北側の当社新材料研究所屋上(4F)で、海岸、工業環境に相当し、桐生市は

図7 大気暴露試験した塗装溶融アルミニウムめっき鋼板の表面外観の変化⁵⁾

東京湾から約100km北西側の林にかこまれた工場内緑地の中にあり、田園環境に相当する。

切断端面部の塗膜ふくれ（エッジクリープ）の進行状態を図7，8に示す。溶融Znめっき鋼板，溶融Al-Si系合金めっき鋼板とも海岸からの距離が近いほど，腐食速度が大きいことがわかる。すなわち，海岸から10mの安房白浜では，暴露10年経過後に4～5mm程度のエッジクリープが観察された。海岸から800mの市川では1～2mm，海岸から100kmの桐生では0.5～1mmであった。

また，塗装溶融Al-Si系合金めっき鋼板の腐食状態を図9，10に示す。海岸から10mの安房白浜では鋼素地の腐食が20μm程度であるのに対し，

図9 海岸および田園地域で大気暴露試験した塗装溶融アルミニウムめっき鋼板の断面組織（7年）⁵⁾

図8 大気暴露試験した塗装溶融アルミニウムめっき鋼板の外観（10年）⁵⁾

図10 塗装溶融アルミニウムめっき鋼板の大気暴露試験（7年）における鋼の腐食深さ¹⁾

(A：海岸地域，B：海岸の工業地域，C：田園地域)

海岸から100kmの桐生では70 μ mと3.5倍の腐食深さが観測された。

鋼にCr含有させたCr合金鋼の自然電位を図11に示す。9%Cr合金鋼から材料の自然電位が急上昇し、10%以上のCr合金鋼ではSUS430とほぼ同等の自然電位を示す。この自然電位の図に、めっき金属の自然電位を重ねてみると、Znは、鋼およびCr合金鋼に対して卑な電位を示すが、Al-Si系合金はめっき後の酸化皮膜に優れた耐食性があるため、鋼に対して貴な電位を示す。したがって、鋼板にAl-Si系合金をめっきしても環境によっては防食作用が期待できないことが予測される。桐生のようにマイルドな環境で、端面部に鋼の赤錆が早々に観察されることと対応している(図12)。

ところで、鋼にCrを添加すると、9%以上でAl-Si系合金と自然電位が逆転してAl-Si系合金

が卑となりガルバニック作用が期待できるようになる。また、AlはCl濃度により腐食性が変化する。Cl濃度の高い環境では、鋼に対してガルバニック作用を示して鋼の急速な溶解を抑制する。Cl濃度の低い環境では、Alはほとんど溶解しないで、鋼のみが鋼自身の腐食速度でゆっくり腐食する。このAlめっき鋼板の基材にCrを添加すると、海岸地域でも、田園地域でも優れた耐食性を示す材料が得られることになる。Cl濃度の異なる全ての環境において耐食性を示す材料が必要な場合には、Cr合金鋼にAl-Si系合金めっきを施すことも1つの方法であるといえる。

図12 塗装鋼板の端面腐食に及ぼす鋼の材質による影響¹⁾

(A) アノード，(C) カソード

図11 Cr合金鋼のCr濃度による自然電位の変化¹⁾

(自然電位の測定は、20℃の溶液中に45Hr浸せき後に行った。)

5. 結 言

- (1) 塗装鋼板を海岸地域の構造部材として利用する場合、Znめっき鋼板よりも Zn-Al 系合金めっき鋼板あるいは Al-Si 系合金めっき鋼板を塗装下地鋼板に使用した方が、長期的な耐食性が得られることを示した。

また、プレコート鋼板では、切断端面部のような塗膜欠損部で、初期に白錆（めっき金属の腐食）、赤錆（鋼板の腐食）が生じる。この初期の錆を受け入れることができない用途には、Al-Si 系合金めっきステンレス鋼板を塗装下地鋼板に使用することが有効である。

- (2) 海岸地域での耐食性を評価する方法として、海水に浸せきすることが考えられるが、大気暴露試験のデータを示し、海岸といえども、希薄な塩濃度の水溶液を使用すべきであることを示した。今後、促進試験方法として、耐候試験（例：サンシャインウエザーメーター）と耐食試験（例：乾湿繰り返し試験）を組合

わせた複合サイクル試験の整備が必要になってくる。表面処理を研究する者が、大気暴露試験のデータを公表しあって、大気腐食現象をシミュレートできる試験方法を定めたいものである。

(1992-8-7 受理)

文 献

- 1) たとえば
・ ㈱鋼材倶楽部防せい特別委員会；防食技術セミナー [XI] テキスト、
・ 増原憲一：第138回・第139回西山記念技術講座（日本鉄鋼協会編）（1991）
- 2) 福本博光，水木久光，増原憲一；腐食防食'88 A302（1989）
- 3) 公文史城，内田和子，増原憲一；日新製鋼技報，No.58，p.85（1988）
- 4) 公文史城，福本博光，出口武典；材料とプロセス，No.4，p.1648（1991）
- 5) 公文史城，福本博光，出口武典；日新製鋼技報，No.65，p.108（1992）