交流インピーダンス法によるポリ塩化ビニル被覆鋼板の耐食性に及ぼす下地鋼板の影響の測定

林 芳夫*, 藤井行治*, 小池一幸*, 神田勝美*, 松田好晴**

Measurement of the Effect of the Base Metals on the Corrosion Resistance of Polyvinylchloride Coated Steel Sheet by the AC Impedance Method

Yoshio HAYASHI*, Kouji FUJII*, Kazuyuki KOIKE*,
Katsumi KANDA* and Yoshiharu MATSUDA**

A study was conducted on the effect of base metals on the corrosion resistance of steel sheet coated with PVC using polyester adhesives. To examine the corrosion behavior at the adhesive/base metal interface, AC impedance measurements were made on steel sheets coated with adhesive only, when immersed in 5%NaCl. Base metals investigated were Zn and Zn-Co-Mo electroplated steel sheets and hot-dipped Zn, Zn-5%Al and Zn-55%Al plated steel sheets. The film resistance and corrosion resistance of the adhesives were affected by the plating of base metal, with Zn-Co-Mo plating showing superior corrosion resistance to Zn plating. In the case of hot-dip plating, steel sheets plated with alloys containing Al showed excellent corrosion resistance. It was considered that the corrosion products, such as Co, Mo and Al compounds, under the adhesives affected the film resistance of adhesives measured by the AC impedance method and corrosion resistance.

Key Words: Polyvinylchloride, Steel Sheet, Corrosion Resistance, AC Impedance

1. 緒 言

鋼板あるいは亜鉛系めっき鋼板などにポリ塩化ビニル樹脂(以下、PVCと略す)を被覆したPVC被覆鋼板は化粧鋼板として広く用いられている¹⁾。筆者らは、フィルム積層法で製造されるPVC被覆鋼板において、従来の接着剤に比べて40~50℃低い温度(180℃)でPVCフィルムを積層可能なポリエステル樹脂系の接着剤^{2), 3)}及び低温硬化が可能な裏面塗料⁴⁾を確立し、すでに報告している。

PVC被覆鋼板が内外装建材などの分野に使用される場合、耐久性が重要となる。そこで、低温で積層されたPVC被覆鋼板の接着剤/下地鋼板界面の腐食挙動に及ぼす接着剤の影響について交流インピーダンス法により研究を行った結果、低温でPVCフィルムが積層可能なポリエステル樹脂系の接着剤を用いたPVC被覆鋼板は、従来の接着剤を用いた場合と比較して、優れた耐久性を示すことが期待できることを示した⁵⁾。

本研究では、各種の下地鋼板を用いた時、PVC皮膜が劣化して腐食液が接着剤層に達した段階でのPVC被

覆鋼板の耐食性に及ぼす下地鋼板の影響を解明するため、ポリエステル樹脂系の接着剤のみを塗布した鋼板について主として交流インピーダンス法により測定した。

2. 実験方法

2. 1 下地鋼板

2. 1. 1 電気亜鉛系めっき鋼板

電気亜鉛系めっき鋼板としては、板厚0.5mmの冷延鋼板に亜鉛めっきあるいはZn-2.0%Co-0.1%Mo系電気めっき⁶⁾(それぞれ目付け量:片面20g/m², 電解クロメート処理:Crとして30mg/m²)を行ったものを用いた。

2. 1. 2 溶融亜鉛系めっき鋼板

溶融亜鉛系めっき鋼板は、板厚0.5mm, 化成処理及び塗油なしの市販品を使用した。溶融亜鉛めっき鋼板(めっき量:両面で300g/m²), Zn-5%Al-0.1%ミッシュメタルめっき鋼板(めっき量:両面で300g/m²)及びZn-55%Al-1.5%Siめっき鋼板(めっき量:両面で150g/m²)の3種類を検討した。

これらの溶融めっき鋼板の塗装下地処理として、塗布型クロメート処理(日本ペイント(株)製サーフコートNRC 300による標準処理, Crとして30mg/m²)を行った時の影響も検討した。

2. 2 接着剤

PVCフィルムが低温で積層可能なポリエステル樹脂

* 東洋鋼板(株) 技術研究所 (〒744 山口県下松市東豊井1296) Toyo Kohan Co., Ltd., Tech. Res. Lab. (1296, Higashi-toyoi, Kudamatsu-shi, Yamaguchi 744)

** 山口大学 工学部 (〒755 山口県宇部市常盤台2557) Fac. of Eng., Yamaguchi Univ. (2557, Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755)

系の接着剤³⁾を用いた。接着剤は、数平均分子量20,000の飽和共重合ポリエステル樹脂100重量部に対して、ブロック剤としてオキシムを用いたMDI系イソシアネート10重量部、イソシアネートの硬化助剤2重量部さらにエポキシ系シランカップリング剤を1重量%配合して作製した。

2. 3 試料の作製方法

下地鋼板の上に、バーコーターを用いてポリエステル樹脂系の接着剤を乾燥皮膜厚 $3\mu\text{m}$ に塗布した後、ガスオーブン中 300°C の雰囲気温度で到達温度 180°C に焼付を行って接着剤のみを塗布した鋼板を作製した。

2. 4 交流インピーダンス測定

交流インピーダンスの測定については、ポテンシオスタット (Solartron 社製1286) と周波数応答解析装置 (Solartron 社製1260) を用いて温度 25°C で行った。標準抵抗: $1\sim 10\text{k}\Omega$, 周波数: $100\text{kHz}\sim 0.01\text{Hz}$ の範囲について3電極法で測定した。印加電圧は接着剤を塗布した鋼板については通常 20mV とし、下地鋼板のみの場合は 10mV とした。電解液は5%NaClとし、参照電極に銀/塩化銀電極 (東亜電波工業(株)製 HS-605C) を用いた。対極は白金板を用い面積は 50cm^2 とした。接着剤を塗布しためっき鋼板の試料面積は既報⁷⁾の条件を参照して 19.6cm^2 とした。接着剤を塗布しない下地鋼板のみのインピーダンス測定時は試料面積 0.79cm^2 とした。

接着剤皮膜の抵抗 R_f は、前報⁵⁾と同様な方法により、コール・コールプロットを円の方程式にカーブフィットして求めた。

2. 5 分極測定

実験に用いた下地鋼板について、2.4項に示したポテンシオスタット、参照電極、対極を用い、温度 25°C で定電位法により分極測定を行った。電解液は5%NaClとし、分極速度は 1.0mV/s で大気開放下で行った。また、試料面積は 1.0cm^2 とした。

3. 結果及び考察

3. 1 接着剤を塗布しためっき鋼板の短期間浸せき試験でのインピーダンス特性

3. 1. 1 電気亜鉛めっき鋼板を下地鋼板に用いた場合

2種類の電気亜鉛めっき鋼板を用いてポリエステル樹脂系接着剤を塗布した鋼板を作製し、5%NaCl溶液中で浸せき試験を行い、インピーダンス特性の経時変化の測定及び試料表面の観察をした。目視による観察では、浸せき3週間までは皮膜のふくれ及び腐食の進行は見られなかったが、インピーダンス特性には明瞭な変化が現れた。インピーダンス測定結果より接着剤皮膜の抵抗 R_f を求めた結果を図1に示す。

浸せき直後の皮膜抵抗値は、電気亜鉛めっき下地に比

Fig. 1 Change of the film resistance of polyester adhesive coated electroplated steel sheets in 5%NaCl.

べて、Zn-Co-Mo系電気めっき下地の方が大きい。また、3週間の経時試験においても電気亜鉛めっき下地の場合は皮膜抵抗が低下する傾向にある。Zn-Co-Mo系電気めっき下地の場合、浸せき開始して数日間は抵抗値が増加しており、その後、2週間目まではほとんど変化が見られず、3週間目になると低下する傾向を示した。

浸せき初期の皮膜抵抗の増加は、浸せき液吸収による接着剤皮膜の膨潤ならびに皮膜の欠陥部が下地鋼板の腐食生成物で覆われるためと考えられ^{8), 9)}、経時による皮膜抵抗の低下は腐食進行による接着剤の欠陥部の拡大によると思われる。実験に用いた試料の接着剤の厚みは $3\mu\text{m}$ と薄く、ミクロ的な欠陥部が多く存在するため、下地鋼板の腐食が浸せき初期から進行し、接着剤/下地鋼板界面に生成した腐食生成物の性質が交流インピーダンス法により求めた接着剤の皮膜抵抗に大きな影響を与えたと考えられる。

3. 1. 2 溶融亜鉛めっき鋼板を下地鋼板に用いた場合

溶融亜鉛, Zn-5%AlあるいはZn-55%Alめっきを施した市販の3種類の溶融亜鉛めっき鋼板にポリエステル樹脂系接着剤の塗布を行い、試料を作製した。塗装前処理として、密着性及び耐食性向上を目的に、通常は化成処理が行われており、化成処理として塗布型クロメート処理を行った。また、めっき層自身の特性をより明確に把握するため、接着剤塗布前に溶剤による洗浄のみ(クロメートなし)を行った場合についても検討した。

接着剤を塗布した鋼板について、5%NaCl溶液中で3週間の浸せき試験を行い、インピーダンス特性の経時による変化を測定した。これより求めた接着剤の皮膜抵抗を図2に示す。クロメート処理なしの場合、溶融亜鉛

Fig. 2 The change of the film resistance of polyester adhesive coated hot dip plated steel sheets in 5%NaCl immersion test.

めっきは経時による接着剤の皮膜抵抗の低下が最も大きく、めっき中のAlの含有量が多くなるにしたがって皮膜抵抗の低下が小さくなる傾向を示した。塗布型クロメート処理を施した場合、いずれのめっき鋼板についても皮膜抵抗の低下が抑制される。また、塗布型クロメート処理を施すことにより、溶融亜鉛めっきとZn-5%Alめっきの差が小さくなった。3種類の中では、Zn-55%Alめっき下地の時が最も接着剤の皮膜抵抗が大きくなった。これらの結果は、塗布型クロメート処理が接着剤/めっき層界面で腐食の進行の抑制効果を示すことによると考えられる。

このように、溶融亜鉛系めっき鋼板を下地鋼板に用いた場合も溶融亜鉛めっき中のAl含有量によってインピーダンス特性が異なり、これは、めっき中のAlが接着剤の皮膜抵抗に大きな影響を及ぼすためと考えられる。

3. 2 長期間浸せき試験での外観変化及びインピーダンス特性の変化

2種類の電気亜鉛系めっき鋼板及び3種類の溶融亜鉛系めっき鋼板（塗布型クロメート処理あり）に、それぞれポリエステル樹脂系接着剤を塗布した鋼板を5% NaCl 溶液中で浸せき試験（電気亜鉛系めっき鋼板下地：

Fig. 3 Appearance of polyester adhesive coated electroplated steel sheets after 9 weeks immersion test in 5%NaCl.

Fig. 4 Appearance of polyester adhesive coated hot dip plated steel sheets after 16 weeks immersion test in 5%NaCl.

Fig. 5 Bode plots of polyester adhesive coated electroplated steel sheets after 9 weeks immersion test in 5%NaCl.

9週間、溶融亜鉛系めっき鋼板下地；4ヶ月）を行った後の試料の外観及びインピーダンス特性をそれぞれ図3～6に示す。

電気亜鉛めっき下地の場合、試料表面に直径3～6 mmの接着剤皮膜のふくれが4個認められ、ふくれの下

Fig. 6 Bode plots of polyester adhesive coated hot dip plated steel sheets after 16 weeks immersion test in 5% NaCl.

には腐食の進行が見られた。また、浸せき初期に比べてインピーダンスの低下が大きく、接着剤の皮膜抵抗が著しく低下している。これに対して、Zn-Co-Mo系電気めっき下地の場合、接着剤皮膜のふくれ及び腐食の進行は斑点状にわずかに認められる程度であり、インピーダンスの低下が小さい。

次に、熔融亜鉛めっき鋼板下地の場合、試料表面に直径6～7 mmの接着剤皮膜のふくれ2個及び腐食の進行が観察され、インピーダンスの低下も大きかった。これに対して、Zn-5%Alめっき及びZn-55%Alめっき鋼板下地の場合、試料表面には接着剤皮膜のふくれ及び腐食は認められず、経時によるインピーダンスの低下も小さい。

したがって、電気亜鉛系めっき鋼板については電気亜鉛めっき下地よりZn-Co-Mo電気めっき下地の方が耐食性に優れており、熔融亜鉛系めっき鋼板については熔融亜鉛めっき下地よりZn-5%Alめっき及びZn-55%Alめっき鋼板下地の方が耐食性に優れている。また、3.1項で示した短期の浸せき試験ではZn-5%Alめっき下地の試料は熔融亜鉛めっきとほぼ同様なインピーダンス特性を示したが、長期浸せき試験ではZn-5%Alめっき下地はむしろZn-55%Al下地に近い挙動を示した。この原因は、長期浸せきにおいては腐食の進行によりクロメート皮膜が破壊され、めっき皮膜の性質が腐食反応を支配するためと考えられる。

3. 3 下地鋼板の分極特性及びインピーダンス特性

接着剤を塗布しためっき鋼板の腐食挙動が下地鋼板の

Fig. 7 The polarization curves of electroplated steel sheets in 5% NaCl.

Fig. 8 Bode plots of electroplated steel sheets in 5% NaCl.

めっきの種類によって異なる結果を考察するために、下地鋼板（接着剤の塗布なし）の分極特性及びインピーダンス特性の測定を行った。

3. 3. 1 電気亜鉛系めっき鋼板

電気亜鉛めっき鋼板及びZn-Co-Mo電気めっき鋼板の5% NaCl溶液浸せき直後の分極曲線及びインピーダンス特性をそれぞれ図7及び図8に示す。

分極曲線より、いずれのめっき鋼板もカソード支配型

の腐食を示すことが分かる。カソード分極曲線よりターフェルの式にしたがって腐食電流密度 I_{corr} を求めた結果、電気亜鉛めっき $0.10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に対して、Zn-Co-Mo系電気めっきは $0.05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ と低い値であり、Zn-Co-Mo系電気めっきの方が腐食速度が小さい。また、インピーダンス測定においても、電気亜鉛めっきに比べてZn-Co-Mo系電気めっきの方がインピーダンスが大きい結果が得られた。ボードプロットにおいて、電気亜鉛めっきは2組の抵抗/容量成分が明瞭に認められ、高周波数側の折れ点はクロメート皮膜に起因し、低周波数側の折れ点はめっき皮膜の腐食反応の進行を示すと考えられる。Zn-Co-Mo系電気めっきについては、2組の抵抗/容量成分の分離が困難である。これはめっき皮膜の腐食反応抵抗が大きいためと考えられる。

これらの結果から、Zn-Co-Mo系電気めっき下地の場合、接着剤を塗布した試料についても浸せき初期はめっき表面に存在するCoあるいはMoの化合物が耐食性の向上に効果を示すものと考えられる。

さらに腐食が進行した段階では、Zn-Co-Mo系電気めっき下地の場合、めっき中に含まれるCo、Moによって塩基性塩化コバルトと $\text{Mo}(\text{OH})_3$ に加えてZnの腐食生成物からなるち密な電気伝導度の低い腐食生成物が形成されることにより¹⁰⁾、接着剤/めっき鋼板界面の密着性低下及び腐食の進行が抑制され、交流インピーダンス法で求めた接着剤皮膜抵抗の低下も抑制されると考えられる。

3. 3. 2 溶融亜鉛系めっき鋼板

3種類の溶融亜鉛系めっき鋼板（塗布型クロメート処理あり）につき、5%NaCl溶液浸せき直後の分極曲線及びインピーダンス特性をそれぞれ図9及び図10に示す。

分極曲線より腐食電流密度 I_{corr} を求めた結果、溶融亜鉛めっき $0.65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、Zn-5%A1めっき $0.89 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、Zn-55%A1めっき $0.05 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となり、Zn-55%A1めっきの腐食速度が著しく小さいことが分かった。また、インピーダンス測定においても、亜鉛めっき及びZn-5%A1めっきに比べて、Zn-A1系めっき鋼板は高いインピーダンスを示した。ボードプロットにおいて、溶融亜鉛及びZn-5%A1めっきは2組の抵抗/容量成分が明瞭に認められた。高周波数側の折れ点はクロメート皮膜に起因し、低周波数側の折れ点はめっき皮膜の腐食反応の進行を示すと考えられる。Zn-55%A1めっきについては、2組の抵抗/容量成分の分離が困難である。これはめっき皮膜の腐食反応抵抗が大きいためであり、めっき表面にA1を含む電気伝導度の低い化合物が存在することによると思われる。

これらの結果から、接着剤を塗布した試料の浸せき初期においては、塗布型クロメート皮膜の密着性及び耐食

Fig. 9 The polarization curves of hot dip plated steel sheets in 5%NaCl.

Fig. 10 Bode plots of hot dip plated steel sheets in 5%NaCl.

性に及ぼす効果が大きいため Zn-5%A1めっきと亜鉛めっきはほぼ同様な挙動を示すものと考えられる。

さらに腐食が進行した段階では、クロメート皮膜が破壊されめっき層の性質が腐食の進行を支配していると思われる。Zn-A1系めっき鋼板の腐食については、Znの腐食生成物が ZnO に変化せずに $\text{Zn}(\text{OH})_2$ のまま存在しやすいことが報告されている¹¹⁾。特に、高A1含有域では、表面にち密な Al_2O_3 形成されるとともに、Zn

リッチな領域が腐食して生成する腐食生成物が α -Alの樹枝状晶間に蓄積され保護層として作用し¹²⁾、密着性の低下及び腐食の進行を抑制すると考えられる。

4. 結 論

PVCフィルムを低温(180℃)で積層できるポリエステル樹脂系接着剤を用いたPVC被覆鋼板の接着剤／下地鋼板界面の腐食挙動に及ぼす下地鋼板の影響を主として交流インピーダンス法により検討した結果、次のことがわかった。

- (1) 交流インピーダンス法で測定される皮膜抵抗には下地鋼板のめっきが大きく影響を及ぼす。また、5% NaCl 浸せき試験では、接着剤／下地鋼板界面に生成した腐食生成物が皮膜抵抗に影響を及ぼすと考えられる。
- (2) 電気めっきでは、Zn-Co-Moめっき下地の方がZnめっき下地に比べ5%NaCl浸せき初期及び長期の浸せきでの皮膜抵抗が高く耐食性に優れる。これは、めっき中のCo及びMoの化合物あるいはこれらの腐食生成物の効果によると考えられる。
- (3) 熔融めっき下地について、5%NaCl浸せき初期では、Znめっき下地とZn-55%Al下地はほぼ同様な挙動を示した。これは、塗布型クロメート処理の影響によると考えられる。また、Zn-55%Al下地は最も高い皮膜抵抗を示した。
- (4) 熔融めっき下地について、5%NaClへの長期の浸せ

きでは、Zn-55%Al及びZn-5%Al下地は比較的高いインピーダンスを示し、耐食性に優れる。Znめっき下地はインピーダンスの低下が大きく、耐食性も劣る。長期の浸せきでは、クロメート皮膜が破壊され、腐食反応速度に対してめっき層自身の性質が支配的となり、めっき中のAlの化合物あるいはこれらの腐食生成物が密着性及び耐食性を向上させると考えられる。

(Received April 20, 1994 ; Accepted June 6, 1994)

文 献

- 1) 沖 慶雄；ポリマーダイジェスト，32，(11)，2 (1980)
- 2) 林 芳夫，中本哲男，神田勝美；表面技術，42，541 (1991)
- 3) 神田勝美，林 芳夫，中本哲男，清水和浩；東洋鋼鋳，29，17 (1991)
- 4) 林 芳夫，中本哲男，小池一幸，神田勝美；表面技術，45，93 (1994)
- 5) 林 芳夫，藤井行治，小池一幸，神田勝美；表面技術，45，818 (1994)
- 6) 有賀慶司，神田勝美；東洋鋼鋳，23，29 (1977)
- 7) 梅山謙介，岡田光範，水流 徹；第36回腐食防食討論会講演集，p.247 (1989)
- 8) 水流 徹，須藤ひろし，春山志郎；電気化学，51，(1)，408 (1983)
- 9) 水流 徹，浅利満頼，春山志郎，須藤ひろし；腐食防食協会春季学術講演大会予稿集，p.203 (1983)
- 10) 神田勝美；金属表面技術，37，229 (1986)
- 11) 保母芳彦；表面技術，42，160 (1991)
- 12) D. J. Blickwede；鉄と鋼，66，821 (1980)