

走査振動電極法による 金属素材表面の 電気化学的不均一性

Scanning Vibrating Electrode Study of Metal Substrate Surface for
Electrochemical Heterogeneity



分析センター
第1部
原 義則
Yoshinori
Hara



分析センター
第1部
中井 昇
Noboru
Nakai

SUMMARY

Localized electrochemical properties of cold rolled steel and hot-dip galvanized steel were investigated using electrochemical techniques such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and scanning vibrating electrode technique (SVET). The SVET measurement of potentiostatically polarized steel exhibited interspersion of relatively anodic sites on the hot-dip galvanized steel specimens in contrast with the homogeneous polarization behavior of the cold rolled steel. The EIS study on steel specimens coated with a cationic electro-deposition coating indicated that regions with relatively low insulation by the coating were found on the hot-dip galvanized steel specimens if coating film thickness was insufficient ($5\mu\text{m}$). From these results, it is suggested that these regions with low insulation were strongly depended by the localized electrochemical behavior of the hot-dip galvanized steel.

要 旨

冷間圧延鋼板および合金化溶融亜鉛メッキ鋼板表面の電気化学的特性の分布状態、いわゆる不均一性を走査振動電極法(Scanning Vibrating Electrode Technique; SVET)により評価した。試料鋼板をカソード側に分極させながらSVETにより試料鋼板表面近傍の電流密度を測定することにより、試料鋼板の定電位分極特性の分布を高感度に評価することができた。冷間圧延鋼板表面が電気化学的に均一な特性を示すのに対し、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板表面には相対的に卑な特性を有する局所部位が点在していることがわかった。乾燥膜厚が $5\mu\text{m}$ になるようにカチオン電着塗装したこれらの鋼板を電気化学インピーダンススペクトル法(Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS)およびSVETにより評価した結果、それぞれの鋼板上に形成された電着塗膜の電気絶縁性が異なることがわかった。冷間圧延鋼板上に形成された塗膜は均一で高い塗膜抵抗を示すが、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板上に形成された塗膜には拡散インピーダンスで表される局所的に絶縁性の低い部位が点在することが示唆された。これらのことから、薄膜電着塗装の場合、塗膜中の低絶縁性部位の形成は、鋼板側の電気化学的不均一性の影響を受けていることが明らかになった。

1. はじめに

周知のとおり、近年の自動車関連技術の発展には著しいものがある。その中で耐食性に関しては、素材・表面処理・塗料の各分野での研究成果が活かされており、現在、街中で車体の一般的な部位が腐食により朽ちている乗用車を見る機会は全く無いと言っても過言ではない。この高耐食性能は、加工性など自動車製造ラインへの適応性と耐食性を兼ね備えた合金化溶融亜鉛メッキ鋼板の開発¹⁾、複数の鋼板種からなる車体においてどの素材に対しても十分な性能

を発揮するリン酸亜鉛系化成処理の開発²⁾、そして塗膜下腐食抑制に優れる環境対応型カチオン電着塗料の開発³⁾により得られたものである。

合金化溶融亜鉛メッキ鋼板のメッキ層は、複数のZnとFeの金属間化合物より形成されており、メッキ層/素地鋼界面から表面に近くなるに従って $(\text{Fe}_3\text{Zn}_{10})$ 相、 (FeZn_7) 相、 (FeZn_{13}) 相、そして(Zn)相等がそれぞれ多く分布している。このようなメッキ層の深さ方向の構造解析については、合金化反応の解明およびメッキ相構造が合金化溶融亜鉛メッキ鋼板の加工性・成形性に影響するため、数多くの研究がなさ

れている^{4), 5)}。一方、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板の面方向に対する金属間化合物の分布については、我々の知る限りで報告例はほとんど無い。面方向の金属間化合物の分布すなわち不均一性は、異種金属電池形成に深く関与するため、鋼板の耐食性に関する重要な知見となるはずである。

本来、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板はカチオン電着塗装すると、亜鉛メッキ層のない冷間圧延鋼板を電着塗装したものに比べて格段に優れた耐食性を示す。しかし、電着膜厚が10 μ m未満の薄膜になった場合、これらの鋼板種による耐食性の差は小さくなるばかりか、腐食促進試験で合金化溶融亜鉛メッキ鋼板の方が先に発錆する場合も少なくない。この原因として、鋼板種により電着初期の樹脂析出性が異なり、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板上で形成される塗膜の絶縁性が冷間圧延鋼板上のものに比べ不均一になっていることが考えられる。この樹脂析出挙動も合金化溶融亜鉛メッキ鋼板の面方向に対する金属間化合物の分布の影響を受けていると我々は考えている。また、高電圧で電着塗装した場合、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板では局所でガス発生および火花放電が起こり、電着塗膜にクレータリング(ガスピン)と呼ばれる鋼板まで達するようなピンホール状の欠陥が生ずる現象も知られており、これも鋼板の不均一性によるものと考えられている^{6), 7)}。

そこで本研究では、薄膜電着塗装鋼板の耐食性に影響を及ぼす鋼板素材の不均一性評価について検討を行った。腐食反応が関与することから、評価手法として微小振動電極を2次元に走査することにより電流密度分布を測定する走査振動電極法(Scanning Vibrating Electrode Technique; SVET)⁸⁾⁻¹³⁾を適用し、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板と冷間圧延鋼板の電気化学的不均一性評価の検討を行った。

2. 実験

2.1 試料

金属試料として冷間圧延鋼板(JIS G 3141)および合金化溶融亜鉛メッキ鋼板(JIS G 3302)を化成処理は行わず、脱脂のみ行ったものを用いた。塗装鋼板試料は、カチオン電着塗料(関西ペイント株式会社製品)を用い、乾燥膜厚が $5 \pm 0.3 \mu\text{m}$ および $10 \pm 0.3 \mu\text{m}$ になるように定電流法でこれらの鋼板に電着塗装・焼付け乾燥を行い調整した。

2.2 腐食電流密度分布測定

金属試料の不均一性による局所腐食を評価するために、 10^{-2} mol/L酢酸ナトリウム水溶液に浸漬した金属試料の腐食電流密度分布をSVET(北斗電工 謹 HV-301)により測定を行った。SVETの装置概略を図1に示す。電位勾配の存在する希薄電解質溶液中で微小電極を振動させると、振幅の両端での電位差が「その場」の*i*R降下により生じる電位勾配に相当する交流信号が発生する。その周波数の交流電圧の大きさをロックインアンプにより計測すれば、バックグラウンドノイズが大きくても「その場」での電位勾配を求めることが可能で、試験液の電気伝導度が既知ならば、オームの法

則より電流密度に換算することができる¹²⁾。SVETは、この微小振動電極を金属試料表面近傍で2次元に走査することにより電流密度分布を測定する手法である¹³⁾。電極には直径50 μ mの白金-イリジウム電極を用い、金属試料表面から50 μ mの位置で、振幅1 μ m、周波数470Hzで振動させ、10mm四方の腐食電流密度分布を測定した。試料鋼板の大きさは35 \times 70 \times 0.8mmで、測定面以外はエポキシポリアミド樹脂で電気的にシールドした。

2.3 定電位制御SVET測定

通常のSVET測定では、試験液に浸漬した金属試料の不均一性を起因に形成される局所電池の成長を評価している。合金化溶融亜鉛メッキ鋼板の場合、鋼板表面はほぼZnであり、メッキ層内部にZnとFeの金属間化合物が分布していると考えられるので、試験液に浸漬しただけではこの不均一性による電流分布の計測は難しいはずである。そこで、外部から試料鋼板に電位差を与えれば、メッキ層内部の金属間化合物はそれぞれの電気化学的特性に応じて分極するので、その時の電流分布から試料鋼板の電気化学的不均一性を評価することができると考えた。対極に白金電極を用い、ポテンショスタット(Solartron SI1287)を用いて試料鋼板をカソードとして電位差1000mVを与えたときの電流密度分布をSVETにより測定した(図1)その他のSVET測定条件は前述の通りである。

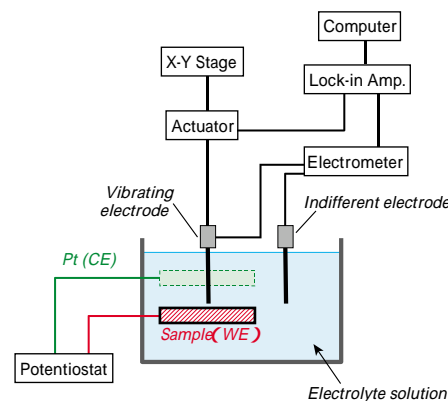


図1 走査振動電極法(SVET)の装置概略図
[ポテンショスタットは定電位制御のために使用]

2.4 電気化学インピーダンススペクトル測定

電着塗装鋼板の塗膜絶縁性を電気化学インピーダンススペクトル法(Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS)により評価した。参照電極に飽和カロメル電極(SCE)、対極に白金電極を用い、試験液として0.5mol/L塩化ナトリウム水溶液を調整した。EIS測定は、ポテンショスタット(Solartron SI1287)および周波数応答アナライザ(Solartron 1255B)を用い、試験液浸漬6時間後、開回路電位に交流電圧20mVを印加し、周波数範囲100kHz~10mHzで行った。

3. 結果および考察

3.1 腐食初期過程での鋼板の腐食電流密度分布

鋼板の不均一性による局所電池形成を評価するために、腐食初期過程での鋼板の腐食電流密度分布測定を行った。図2、3は、冷間圧延鋼板および合金化溶融亜鉛メッキ鋼板を酢酸ナトリウム水溶液に浸漬してから20min後の腐食電流密度分布をそれぞれ示したものである。冷間圧延鋼板では、非常に微小な電流密度がランダムに分布し、全

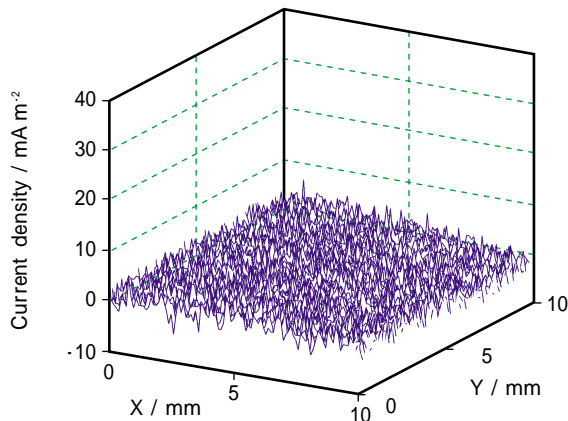


図2 冷間圧延鋼板表面の腐食電流密度分布

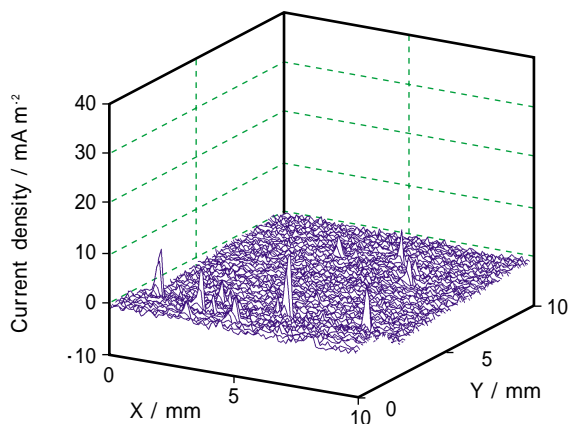


図3 合金化溶融亜鉛メッキ鋼板表面の腐食電流密度分布

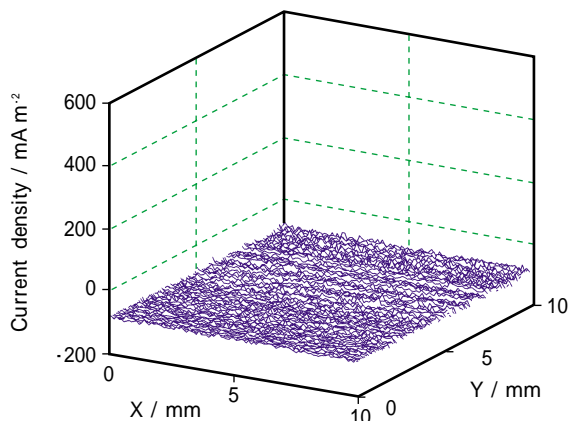


図4 カソード分極している冷間圧延鋼板表面の電流密度分布
[対極：白金電極、電位差：1000mV]

体的に見ると均一な特性を示していることがわかる。これに対し、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板では、全体的に電流密度はさらに低く安定しているが、所々にアノード電流ピークが現れることが認められた。これは、冷間圧延鋼板表面で形成される腐食初期過程の局所電池は、比較的活性で電流密度も高いが、鋼板表面特性が均一であるために特異な位置に形成されることなくランダムに分布していることを表している。一方の合金化溶融亜鉛メッキ鋼板では、特異の位置に相対で卑な部分が点在するため、それらが腐食初期過程でアノードサイトとなり鋼板表面に固定された局所電池を形成し、図3のような腐食電流密度分布を示すと考えられた。

3.2 鋼板の定電位制御SVET測定による評価

腐食初期過程の腐食電流密度分布測定で見られた合金化溶融亜鉛メッキ鋼板のアノードサイトでの電流密度は絶対的に微弱であり、その局所分極の原因としては電気化学的な不均一性以外に物理的形状や汚染等も考えられる。電気化学的な不均一性をより明確に評価するために、外部電極を設置して試料鋼板に電位差を与えた状態でSVET測定を行えば、定電位分極による電流密度分布が得られ、試料鋼板の分極特性の分布としての評価が可能になるはずである。本報では、希薄電解質溶液中でのSVET測定のために参照電極は用いないで、試料電極をカソードとして対極(白金電極)との電位差を一定(1000mV)に制御することで分極を行った。

定電位制御SVET測定による冷間圧延鋼板の電流密度分布を図4に示した。局在化も認められず様なカソード電流密度分布を示していることから、冷間圧延鋼板の電気化学的特性は均一であることがわかった。図5に合金化溶融亜鉛メッキ鋼板の定電位制御SVET測定結果を示した。冷間圧延鋼板と異なり、多くの電流密度ピークの分布が認められた。全体的に見ると合金化溶融亜鉛メッキ鋼板は設定通りカソード側に分極しているが、局所的にアノード電流密度ピークを示す点が存在している。前述の腐食電流密度分布測定(図3)においても、微弱な電流密度ではあるが同様の結果を示しており、これらのことから合金化溶融亜鉛メッキ鋼板にはバルクと比較してアノード的な特性を持つ領域が存在し、不均一な電気化学的特性を有していることが明らかになった。同条件で複数の合金化溶融亜鉛メッキ鋼板を測定した結果、他に比べ特にアノード電流密度の高い点が1枚あたり2~4ヶ所認められた。このアノード的部位を明らかにするために走査電子顕微鏡(SEM)および電子プローブマイクロ分析法(EPMA)による合金化溶融亜鉛メッキ鋼板の表面分析を行ったが、定電位制御SVET測定結果を反映するような表面形状および元素分布の不均一性は特に認められなかった。これは、定電位制御SVET測定が合金化溶融亜鉛メッキ鋼板のメッキ層内部での電気化学特性分布を評価したことを示唆している。

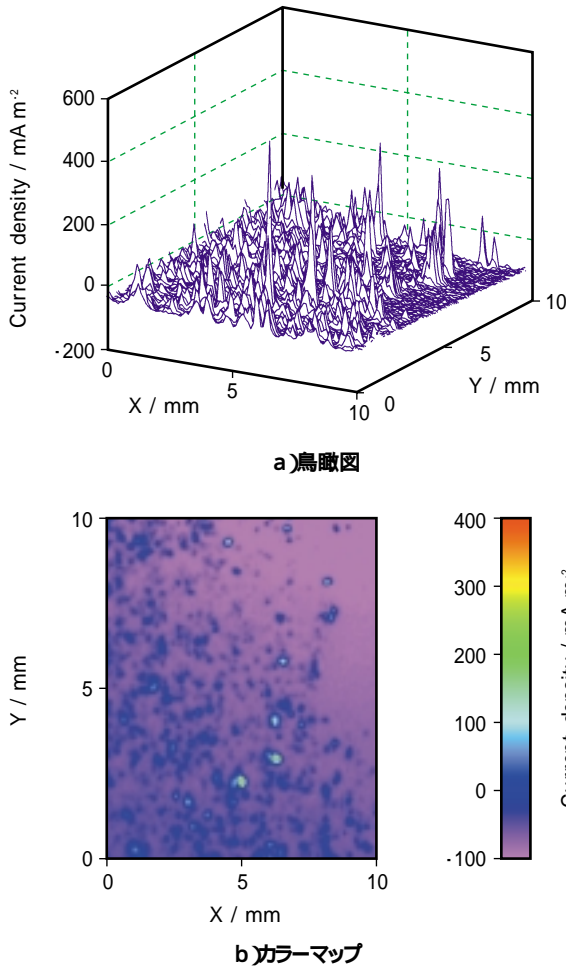


図5 カソード分極している合金化溶融亜鉛メッキ鋼板表面の電流密度分布
[対極：白金電極、電位差：1000mV]

3.3 薄膜電着塗装鋼板のEISによる評価

冷間圧延鋼板と比較して、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板に薄膜電着塗装したものが初期耐食性に劣る傾向を示す原因としては、鋼板種により電着樹脂の析出状態が異なり、焼付乾燥後の塗膜絶縁性が結果として異なってしまうことが考えられた。そこで薄膜電着皮膜の絶縁性を評価するため、塗装鋼板のEIS測定を行った。図6にそれぞれの電着塗装鋼板(乾燥膜厚5μm)のインピーダンススペクトルをBode線図で表し、図7の等価回路でフィッティングした解析結果を併せて示した。冷間圧延鋼板に塗装した電着塗膜は、塗膜抵抗 R_f と塗膜容量 C_f の単純並列回路で表せることから、均一な絶縁性皮膜が形成されていることがわかった。一方、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板に塗装した電着塗膜の等価回路には、拡散現象により生じるWarburgインピーダンス Z_W が含まれており、その直流抵抗成分をあらわすパラメータ R_W の値が十分に大きいことから、この塗膜には明らかな欠陥ではないが、絶縁性の低い局所的な部位が存在していることが示唆された。図8に乾燥膜厚10μmの電着塗装鋼板のインピーダンススペクトルを示した。鋼板種によらずどちらの塗膜の等価回路も単純RC並列回路(図7のModel(I))で表すことができ、均一な絶縁性皮膜が形成されていることがわかった。合金化溶融亜鉛メッキ鋼板の場合、乾燥膜厚5μmで見られた拡散現象が認められなくなったことから、薄膜電着塗装したものが初期耐食性に劣る原因は絶縁性の低い局所的な部位が存在するためであり、10μm塗装によりこの低絶縁性部位の発現を被覆により抑制できることがわかった。EIS測定により、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板上に絶縁性の低い局所部位を有する電着塗膜が形成されることを明らかにできたが、それが鋼板の電気化学的不均一性により生じたものかどうかは明らかにできない。

合、乾燥膜厚5μmで見られた拡散現象が認められなくなったことから、薄膜電着塗装したものが初期耐食性に劣る原因は絶縁性の低い局所的な部位が存在するためであり、10μm塗装によりこの低絶縁性部位の発現を被覆により抑制できることがわかった。EIS測定により、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板上に絶縁性の低い局所部位を有する電着塗膜が形成されることを明らかにできたが、それが鋼板の電気化学的不均一性により生じたものかどうかは明らかにできない。

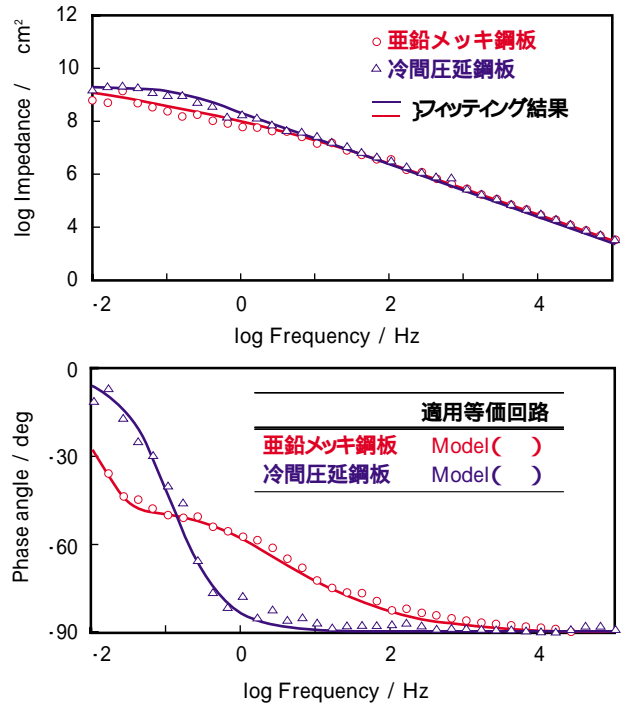
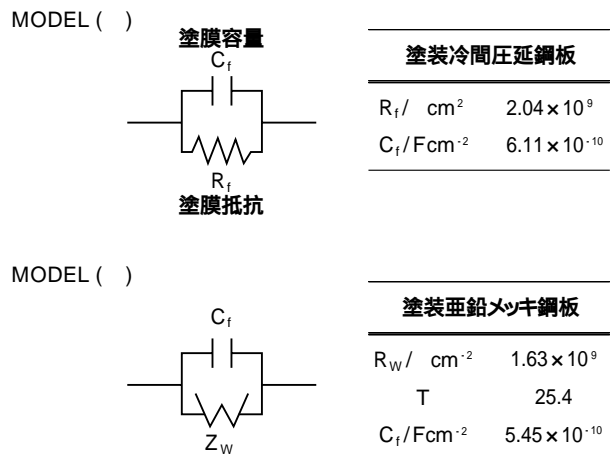


図6 乾燥膜厚5μmのカチオン電着塗装鋼板のインピーダンススペクトル



Warburg Impedance ; Z_W

$$Z_W = \frac{R_W \tanh(iT)^{0.5}}{(iT)^{0.5}}$$

図7 等価回路および図6で解析に用いたパラメーター

3.4 薄膜電着塗装鋼板の定電位制御SVET測定による評価

塗膜の絶縁性の低い部位の分布を評価するために、各種鋼板に薄膜電着塗装した試料の定電位制御SVET測定を行った。図9、10に乾燥膜厚5 μmの電着塗装鋼板の定電位制御SVET測定による電流密度分布を示した。図9に示したように、冷間圧延鋼板に電着塗装した試料からは電流密度が検出されなかった。これは、形成された電着塗膜が均一で高絶縁性のため、塗膜下での鋼板の分極による電流密度が非常に小さくなっていることを表しており、先のEIS評価を反映しているものと判断できた。一方の合金化溶融亜鉛メッキ鋼板の場合、局所的に大きなアノード電流密度ピークの分布が認められた(図10) 電流密度が大きいということは塗膜絶縁性が低いことを表すので、この電流密度ピークを示している部位がEIS評価で認められた拡散現象を伴う塗膜の低絶縁性部位を表していると考えた。また、図5の未塗装鋼板の定電位制御SVET測定結果と比較すると、塗装鋼板のこれらの部位がアノードサイトであることとその頻度が未塗装鋼板の特性と同じ傾向を示すことから、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板に電着塗装した場合、鋼板側の電気化学的不均一性を反映して樹脂析出性が異なり、特に薄膜の系では、その部位に低絶縁性塗膜が形成されることが推察された。

4. まとめ

冷間圧延鋼板と合金化溶融亜鉛メッキ鋼板の電気化学的不均一性をSVETにより評価した。酢酸ナトリウム希薄水溶液に浸漬した冷間圧延鋼板には明確な腐食電流密度分布が認められなかったのに対し、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板には不均一性を反映するような腐食電流密度分布が認められた。しかし、電流密度が微弱であるため感度的に十分でないことがわかった。

白金電極を対極として試料鋼板をカソード側に一定の電位差を与えながらSVET測定すると、試料鋼板の定電位分極特性分布を高感度に評価できることがわかった。本手法により、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板には相対的に卑な特性を有する局所部位が点在していることがわかった。

薄膜電着塗装鋼板のEIS評価により、冷間圧延鋼板上では均一な塗膜が形成されるのに対し、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板上に形成される塗膜には絶縁性の低い局所的な部位が存在することがわかった。定電位制御SVET評価から、この低絶縁性部位の分布と電気化学的特性を明らかにすることができた。以上の結果から、合金化溶融亜鉛メッキ鋼板の電着薄膜における低絶縁性部位は、鋼板の電気化学的不均一性を反映して形成されることが推察された。

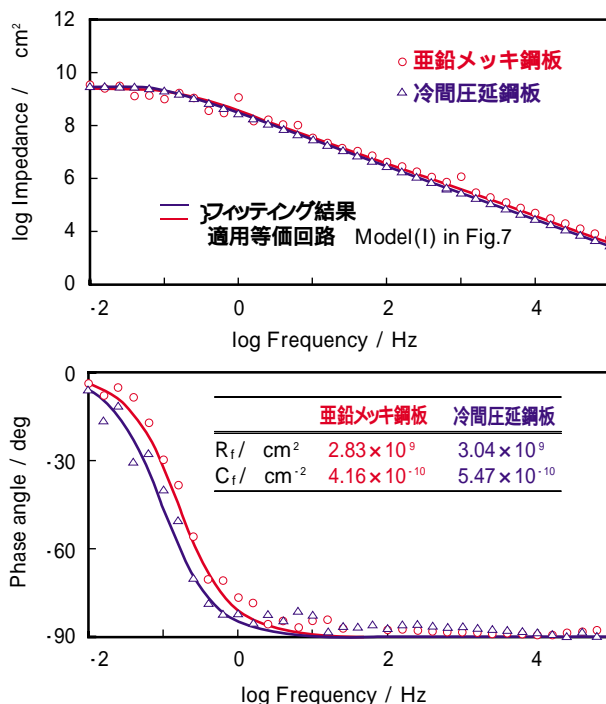


図8 乾燥膜厚10μmのカチオン電着塗装鋼板のインピーダンススペクトル

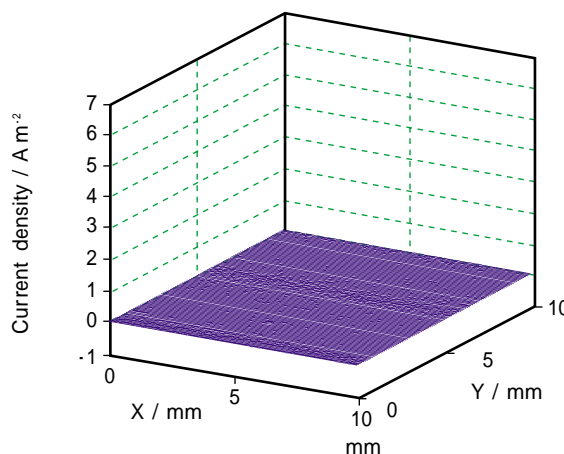


図9 カソード分極しているカチオン電着塗装鋼板表面の電流密度分布 [素材：冷間圧延鋼板、乾燥膜厚：5μm]

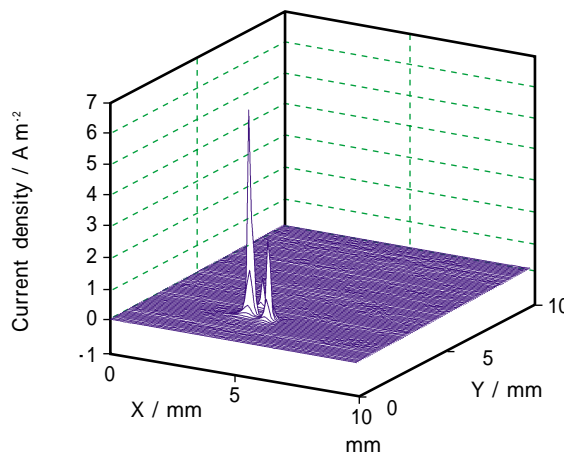


図10 カソード分極しているカチオン電着塗装鋼板表面の電流密度分布 [素材：合金化溶融亜鉛メッキ鋼板、乾燥膜厚：5μm]

参考文献

- 1) 有村光史 : 第98回腐食防食シンポジウム資料、p.5 (1994) .
- 2) 佐藤 登 : 表面技術、45、259(1994) .
- 3) 平木忠義、室伏重雄、原 義則 : 塗料の研究、132、53 (1999) .
- 4) 坂 公恭 : 表面科学、22、113(2001) .
- 5) 黒沢 進 : 表面技術、45、234(1994) .
- 6) 平木忠義、加藤 清 : 塗料の研究、127、73(1996) .
- 7) 佐藤 登 : “ 自動車の腐食・防食技術と車体外観品質の向上策 ”、p.62、応用技術出版(1992) .
- 8) J. He, V.J. Gelling, D.E. Tallman, G.P. Bierwagen : Polym. Preprints、41、1774(2000) .
- 9) M. Khobaib, A. Rensi, T. Matakis, M.S. Donley : Prog. Org. Coat.、41、266(2001) .
- 10) I. Sekine, M. Yuasa, N. Hirose, T. Tanaki : Prog. Org. Coat.、45、1(2002) .
- 11) A.M. Monsada, Y. Sekiyama, M. Yuasa, I. Sekine : J. Jpn.Soc. Colour Mater.(SHIKIZAI)、73、282 (2000)
- 12) 早瀬仁則、福泉敦尚、青木 繁 : 材料、46、690 (1997) .
- 13) 石川雄一、I.S. Isaacs : 表面科学、15、426(1994) .