

溶融亜鉛めっき鋼板の大気暴露試験と複合サイクル試験との相関

村上 和美*, 湯浅 幸久*, 前川 明弘*

The Relation between Exposure and Acceleration Tests for Galvanized Steels

by Kazumi MURAKAMI, Yukihisa YUASA and Akihiro MAEGAWA

〔要旨〕

溶融亜鉛めっき, 亜鉛-5%アルミニウムめっき, 亜鉛-55%アルミニウムめっきの三種類のめっき鋼板に大気暴露試験と複合サイクル試験および塩水噴霧試験を行い, 光沢度測定および断面観察の結果から, その腐食状況の違いを検討した. 光沢度測定の結果より, 試験後のすべての試料の光沢度は急激に低下し, 表面に腐食生成物が生成されていることがわかった. また, 腐食試験方法の違いにより, 異なった腐食生成物が認められ, 塩水噴霧試験および複合サイクル試験では実環境をシミュレーションすることが困難であることがわかった.

1. はじめに

溶融亜鉛めっきは鉄に対して犠牲防食による防食作用を持っているため極めて有効的な防錆めっきである. 亜鉛は活性な金属であるが, 大気中に暴露すると, 水分や炭酸ガスなどの環境成分と亜鉛が反応して, 水に不溶性の腐食生成物が形成され表面を被覆する. この腐食生成物が, その後に続く腐食反応を抑制し, 耐食性が高くなるといわれている¹⁾. また, 使用環境の変化や適用用途の拡大に伴って亜鉛-アルミニウム系合金めっきも検討されている²⁾. これらの皮膜の耐食性の評価を行う場合, 如何なる試験方法を採用すべきかが問題である. 腐食促進試験としての塩水噴霧試験は, その試験液によって鉄, 亜鉛の腐食は促進されるが, ニッケル, クロム, 銅の腐食は促進されにくい³⁾ことから, CASS試験, 複合サイクル試験などが用いられている⁴⁾. しかし殆どの場合, 様々な分野の材料に対して, 同じ腐食促進試験装置が使用されている⁵⁾. また, 溶融亜鉛めっき皮膜の腐食生成物も依然として不明な点が多くあり, 実環境での知見⁶⁾も少ないため, 腐食促進試験の結果が適当なものか判断しがたい状況にある. そこで本研究では, 溶融亜鉛めっき, 亜鉛-5%アルミニウムめっき, 亜鉛-55%アルミニウムめっき

の三種類のめっき鋼板の大気暴露試験と腐食促進試験を行い, 光沢度測定, 腐食状況の観察結果から, 大気暴露試験と腐食促進試験との相関を検討した.

2. 実験方法

2.1 試料

試料は, 溶融亜鉛めっき, 亜鉛-5%アルミニウムめっき, 亜鉛-55%アルミニウムめっきの三種類のめっき鋼板とした. 基板材料は, SS400 (500×1000×t5mm) を用いた.

2.2 腐食試験

三種類のめっき鋼板を海岸地域(伊勢湾海洋スポーツセンター敷地内, 海岸線より200m:以下, 海岸暴露), 工業地域(三重県工業技術総合研究所敷地内, 海岸線より5000m:以下, 工業暴露)の二箇所において大気暴露試験を行った. 大気暴露試験装置はJIS Z 2381に準拠したものを使用した. 試験片の仰角はいずれも30°とした. 暴露期間は, 平成11年6月1日~8月31日とした. 複合サイクル試験は, 複合サイクル試験機を用いた. 試験片傾斜角は20°とした. 複合サイクル試験はWET率(塩水噴霧試験および湿潤試験の時間/1サイクルに要する時間)の違いで結果が左右されるため, 主にWET率50%程度が推奨されている^{7~8)}. しかしながら, 今回の大気暴露期間中の表面湿潤率(相対湿度70

* 応用材料グループ

%以上の日および降水日の和/実施日数)は75%であったため、この湿潤率に近いWET率73%の複合サイクルパターン(1年相当=塩水噴霧試験3時間、外気導入試験2時間、湿潤試験15時間、乾燥試験3時間、外気導入試験1時間)を採用した。試験時間は大気暴露試験の三ヶ月と比較するため、この1年相当の1/4倍の試験時間とした。塩水噴霧試験は、同じく複合サイクル試験機を用い、試験条件はJIS Z 2371に準拠し、試験時間は、塩水噴霧試験の促進性は複合サイクル試験の約1/3程度であることから⁹⁾三ヶ月相当を18時間とした。

2. 3 分析

それぞれの試験後、光沢度測定、断面および表面観察を行った。光沢度測定は、デジタル変角光沢計を用い、入射角60°、受光角60°で行った。断面および表面観察は、電界放射型走査電子顕微鏡を用いて行った。また、元素分析は、エネルギー分散型X線分析装置を用いて行った。

3. 実験結果および考察

図1に試験前の三種類のめっき鋼板のX線回折結果を示す。試料に現れるピークは亜鉛、アルミニウム、 Mg_2Zn_2 のピークであった。なお、 Mg_2Zn_2 はめっき浴に含まれていたマグネシウムが亜鉛と反応することによって形成されたものと考えられる。図2に、各腐食試験項目と三種類のめっき鋼板の光沢度割合との関係を示す。縦軸には光沢度割合(試験後の光沢度/試験前の光沢度)が、横軸には試験項目がとってある。

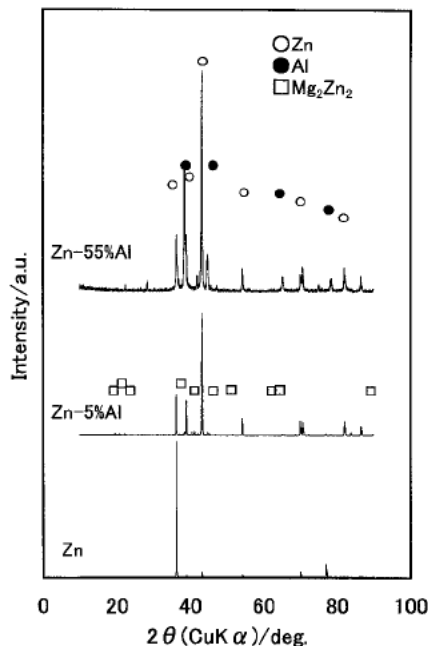


図1 試験前の各試料のX線回折結果

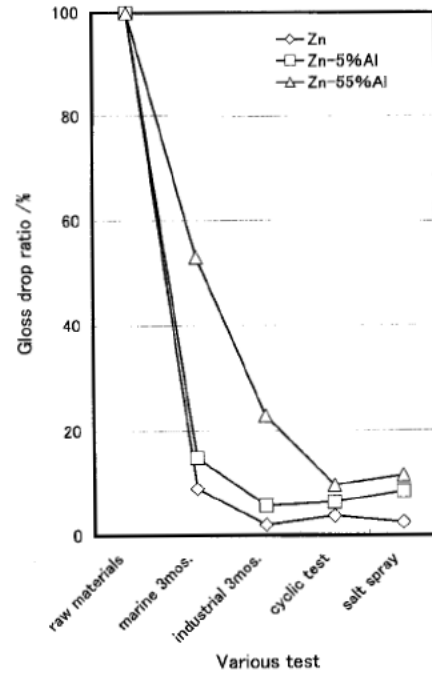
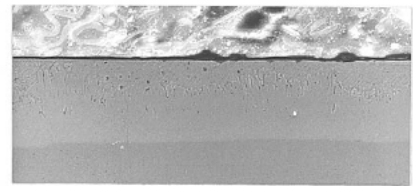
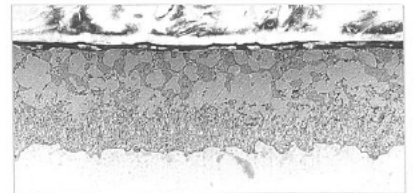


図2 試験項目と光沢度低下割合との関係

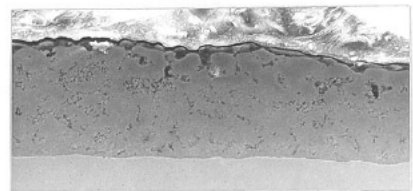
Zn



Zn-5%Al



Zn-55%Al



60 μm

図3 試験前の各試料断面のSEM観察

この図から、いずれの試料も光沢度割合は小さくなり、表面が腐食されていることがわかる。図3に、試験前の三種類のめっき鋼板の断面観察結果を示す。めっき層は、三種類とも60μm程度であった。亜鉛-アルミニウム系の合金めっきは冷却された状態ではα相とβ相の混合層となるため、この図の断面も混合層の状態を示し

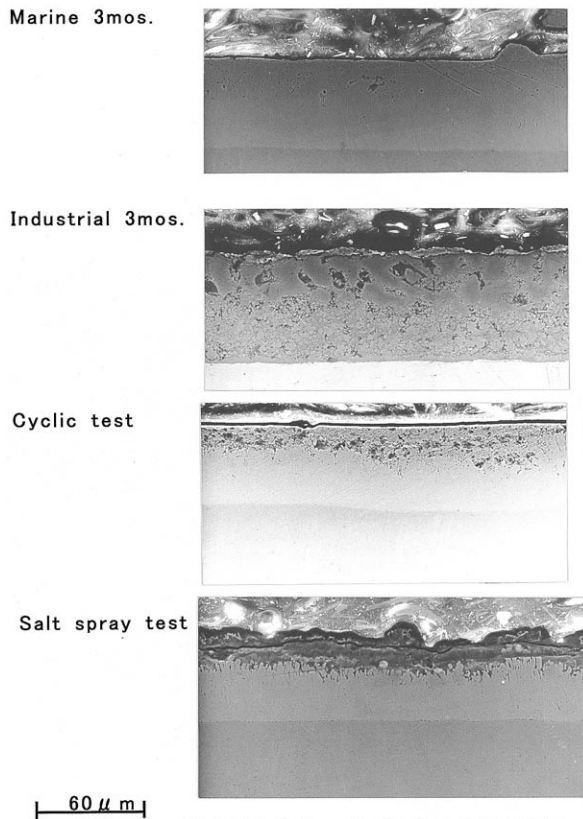


図4 試験後の溶融亜鉛めっき断面のSEM観察

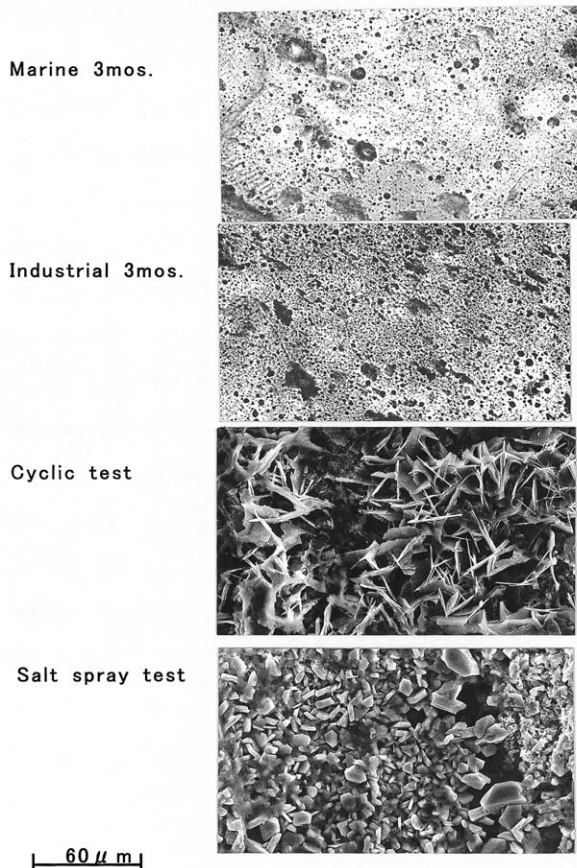


図5 試験後の溶融亜鉛めっき表面のSEM観察

ている．このことは，前図（図1）においてそれぞれのピークが独立して検出されたことから確認できる．

図4に，各腐食試験後の溶融亜鉛めっきの断面観察結果を示す．腐食促進試験（複合サイクル試験，塩水噴霧試験）の試料表面には腐食生成物層が認められた．さらに，この層からは数％の塩素イオンが認められ，表面には塩素系の腐食生成物が生成しているのではないかと考えられる．大気暴露試験（工業暴露，海岸暴露）の試料には，試料表面に明確な腐食生成物層は認められなかった．このことは，暴露地が海岸地域であっても，腐食生成物としての塩基性塩化亜鉛は高い塩素イオン濃度でないと生成されにくい¹⁰⁾ことによるものだと思われる．

図5に，各腐食試験後の溶融亜鉛めっきの表面観察結果を示す．大気暴露試験では脱落痕のような空隙が認められた．このことは，密閉空間で行う腐食促進試験と比較すると，大気暴露試験では，塩化物イオンの影響よりも大気中に存在するガス（ CO_2 , SO_2 , NO_2 など）の影響が大きいのではないかと考えられる．これらのガスの中で， SO_2 および NO_2 は，亜鉛上に $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の腐食生成物を生成する．しかしながら， $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は不溶性塩であるのに対し， $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ は可溶性塩であるため降雨などによって流出する¹¹⁾．このことから，大気暴露試験では SO_2 による腐食生成物が主に生成され，その腐食生成物が間欠的に流出したために，明確な腐食生成物が認められず脱落痕のような空隙が認められたのではないかと考えられる．さらに，大気暴露試験の中でも，工業暴露は海岸暴露の試料よりも多くの空隙が認められた．このことは，自動車等の排気ガスの影響により大気中に存在する SO_2 濃度が高い工業暴露の試料の方が，腐食生成物の流出後， SO_4^{2-} の侵入が早期おこり，素地の亜鉛と直接反応し，さらに多くの亜鉛硫化物皮膜を生成したのではないかと考えられる．

次に，複合サイクル試験後の表面には大きさの不均一な針状結晶が認められた．塩素系の腐食生成物である $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ は，大きさの不均一な針状結晶であり灰色外観を呈する¹²⁾ことおよびこの腐食生成物層より数％の塩素が検出されていることから，複合サイクル試験後の表面には塩素系の腐食生成物である $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ が主に生成されるのではないかと考えられる．

一方，塩水噴霧試験後の表面には， NaCl の結

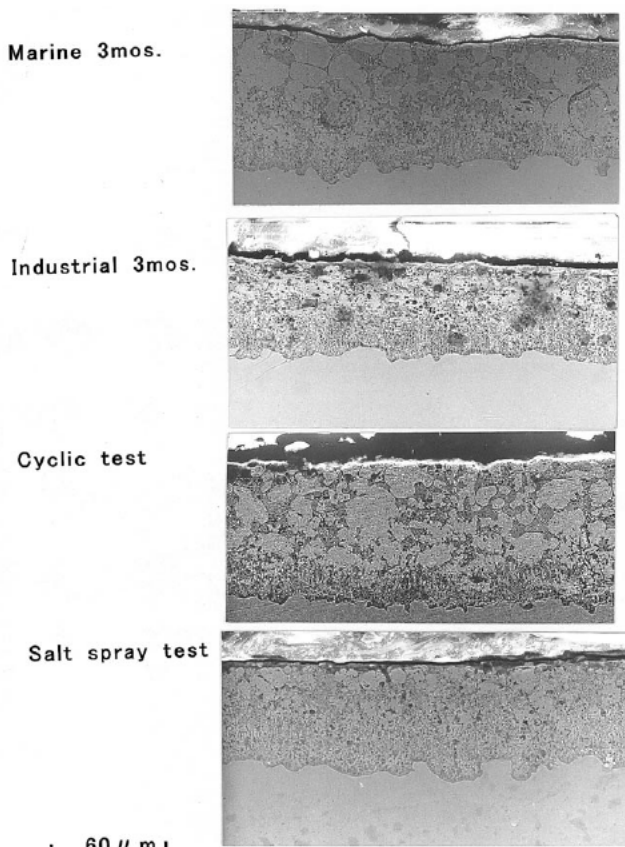


図6 試験後のZn-5%Alめっき断面のSEM観察

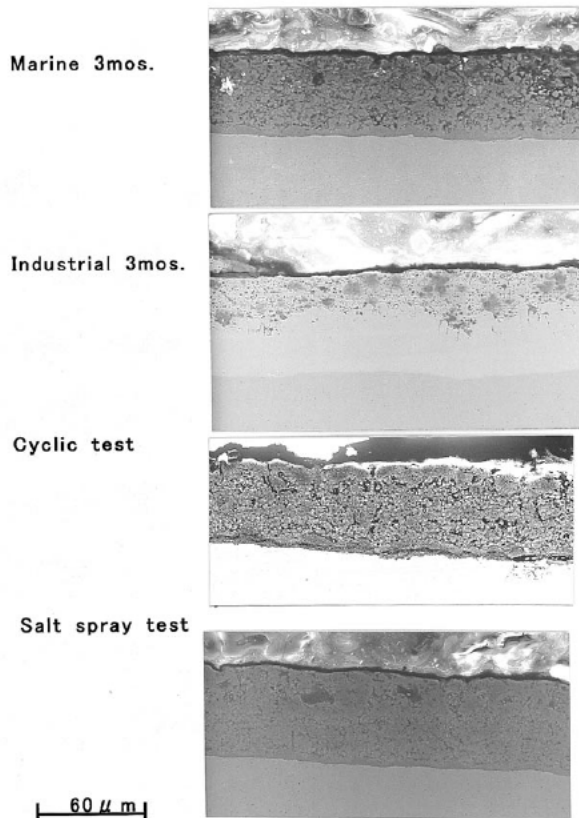


図7 試験後のZn-55%Alめっき断面のSEM観察

晶と思われる生成物が認められ、亜鉛との腐食生成物層の上にNaClが積層されていくのではないかと考えられる。このことは前図において腐食生成物の層から塩素が検出されたことおよびその層が複合サイクル試験後の腐食生成物層と比較すると厚さが厚いことから確かめられる。

図6に各腐食試験後の亜鉛-5%アルミニウムめっき鋼板の断面観察結果、図7に各腐食試験後の亜鉛-55%アルミニウムめっき鋼板の断面観察結果をそれぞれ示す。それぞれの試料の海岸暴露および工業暴露の表面には、熔融亜鉛めっきの試料と同じく明確な腐食生成物層は認められなかった。また、腐食促進試験の試料には、熔融亜鉛めっきの試料と同じく腐食生成物層が認められた。腐食生成物の生成状況は熔融亜鉛めっきにアルミニウムが加わっても同様の傾向を示すのではないかと考えられる。

4. まとめ

三種類の亜鉛めっき鋼板を用いて大気暴露試験と腐食促進試験を行い、その腐食状況の観察から、大気暴露試験と腐食促進試験との違いを検討した結果、大気暴露試験では、いずれの試料においても明確な腐食生成物層は認められなかった。次に、複合サイクル試験では、塩素系の腐食生成物層が表面に生成される。一方、塩水噴霧試験では、亜鉛との腐食生成物層の上にNaClが積層されていくことがわかった。

参考文献

- 1) 小端高行, 佐藤正康, 小林俊幸: 安治川鉄工建設株式会社技術研究所年次研究報告,p35(1995)
- 2) 産業技術サービスセンター編: 実用表面改質技術総覧,p94(1993)
- 3) G.L.Sukes: Metal Finishing,vol57,p.12(1959)
- 4) 職業訓練教材研究会編: めっき科,p.367(1997)
- 5) 峰松陽一: 防錆管理,5,p.176(1992)
- 6) 例えばI.Odnevall,C.Leeeygraf: Corrosion Science,34,8,p.1213(1993)
- 7) 須賀 翁: 防錆管理,4,p.143(1994)
- 8) 自動車技術協会編: JASO M 609の解説 (自動車用材料腐食試験方法(1991))
- 9) 柳田和夫: 防錆管理,2,p.28(1992)
- 10) 三吉泰史, 橘高敏晴, 内田幸夫, 広瀬祐輔: 材料とプロセス,3,p.1522(1990)
- 11) 日本亜鉛需要研究会編: 亜鉛ハンドブック, p.90(1977)
- 12) 迫田章人, 薄木智亮, 若野茂, 西原実: 表面技術,40,p.164(1989)