

# 亜鉛系表面処理鋼板の大気腐食性とその評価

物質・材料研究機構 片山英樹

## 1.はじめに

自動車用や建設用など幅広く実用化されている亜鉛系表面処理鋼板は、めっきの金属コーティングによる下地鋼板の保護作用を有するだけでなく、そのコーティングに欠陥が生じ母材鋼が露出した場合でも亜鉛の犠牲陽極作用により良好な耐食性を示す材料である。そのため、亜鉛系表面処理鋼板の防食機構についてはこれまでも多くの研究が報告されている。三吉ら<sup>1)</sup>は母材鋼の腐食はある潜伏期間の後に開始し、めっきが消失した後も亜鉛の腐食生成物により母材鋼の腐食が抑制されると報告しており、また、藤田ら<sup>2)</sup>も防錆鋼板が穴あき腐食に至るまでの腐食過程について4段階に分割したモデルを提案し、めっきが消失し母材鋼が露出した後は亜鉛の犠牲陽極作用および腐食生成物の保護作用により母材鋼の腐食が抑制されるとしている。しかしながら、従来の研究の多くは長期間の暴露試験や促進試験の結果の解析や腐食生成物の同定およびそれらの生成機構に着目したものが多く、大気環境下における亜鉛系表面処理鋼板の詳細な腐食および防食機構については不明な点が多い。

本研究では、めっき部に欠陥をもつ亜鉛系表面処理鋼板について、腐食試験および表面電位測定、光走査型化学顕微鏡(Scanning Chemical Microscopy; SCHEM)による表面 pH 分布測定を行い、溶液浸漬環境下および大気腐食環境下での亜鉛めっき鋼板の腐食挙動の違い、大気腐食環境下での亜鉛めっき鋼板の防食挙動、大気腐食におよぼす Al 添加の効果について調査し、亜鉛系表面処理鋼板の腐食機構について検討した。

## 2.実験方法

### 2.1 試料

試料には、めっき厚が約 20  $\mu\text{m}$  の熔融亜鉛めっき鋼板 (Zn めっき鋼板) および熔融 Zn-55%Al めっき鋼板 (Zn-55%Al めっき鋼板) を用いた。10 x 10mm あるいは 10 x 20mm のサイズ (母材鋼の厚さ; 約 0.7mm) に切り出した後、めっき部に巨視的な欠陥がある状態を模擬するため、めっき部の約半分を適当な濃度の硫酸水溶液により溶解して母材鋼を露出させた。Fig.1 に巨視的な欠陥を模擬した試料の外観を示す。

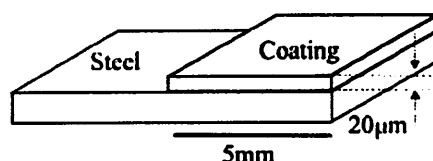


Fig.1 巨視的な欠陥を模擬した亜鉛系表面処理鋼板試料の模式図。

### 2.2 腐食試験

溶液浸漬環境下での腐食試験は、Zn めっき鋼板を対象にめっき部を一部溶解した面以外をエポキシ樹脂で被覆した後、298K、60%RH に設定した恒温恒湿室内で 0.5M NaCl 水溶液中に浸漬しておこなった。一方、模擬大気環境下における腐食試験はあらかじめ試料表面に

0.5M NaCl 水溶液 0.2ml あるいは人工海水(八洲薬品製 アクアマリン)0.1ml を滴下した後、所定の環境に設定した恒温恒湿室内に保持することによりおこなった。設定環境として、NaCl 水溶液では温度 298K, 相対湿度 40%, 人工海水では 298K, 60%RH あるいは 298K, 90%RH の一定環境とした。それぞれについて、所定の時間腐食試験を行った後、試料の外観観察をおこなった。

### 2.3 電位分布測定

表面電位の測定<sup>3)</sup>は、人工海水を用いた大気腐食試験と同時に表面反応測定装置(ヒロコン株式会社製 RM-101K)により行った。本装置の測定原理は、振動容量法として知られるケルビン法とほぼ同様であり、本装置では静電気チョッパーによりプローブと試料金属との間に形成されるコンデンサーの容量を変化させている。この測定法の特徴はケルビン法と同様、被測定物に対し非接触で表面の電位を測定できることであり、大気腐食環境のような液薄膜下においても腐食系の状態を乱すことなく金属材料の腐食電位を測定できる。Fig.2 に測定システムの模式図を示す。

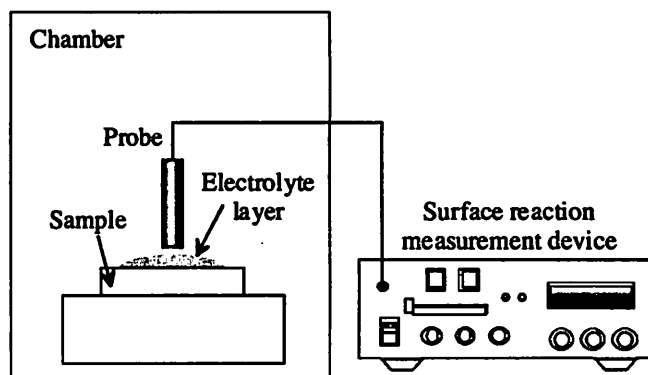


Fig.2 表面電位測定システムの外観図。

### 2.4 pH 分布測定

表面の pH 分布測定<sup>4)</sup>には Fig.3 に示す SCHEM(堀場製作所製 SCHEM-100)を用いた。SCHEM では、半導体と絶縁体をはりあわせた pH センサー上に電解質を介して試料をセット

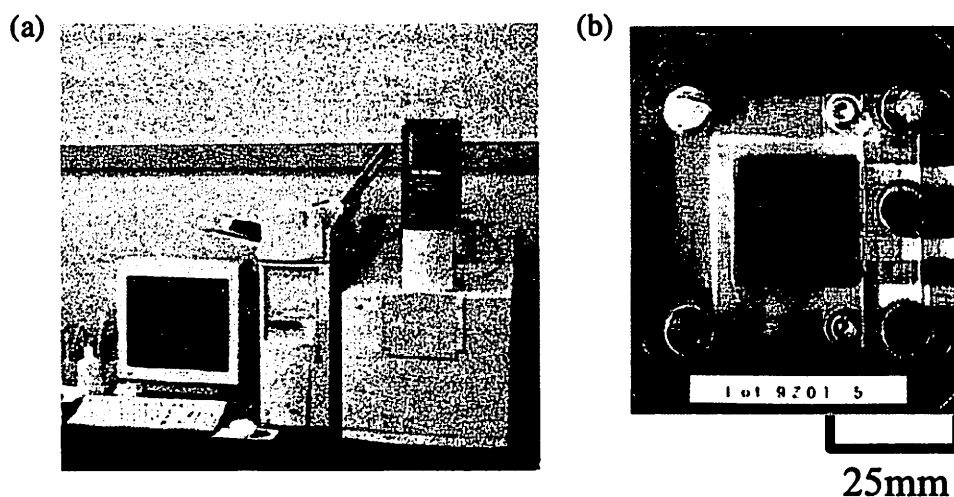


Fig.3 (a)光走査型化学頭微鏡(SCHEM)と(b)pH センサーの模式図。

した後、pH センサーと試料との間に一定のバイアス電圧を印加した状態でレーザー光が照射される。このとき発生する光電流の値は、あらかじめ測定した光電流値と pH 値との関係から pH の値に変換することができる。さらにレーザー光の径を絞ることにより局所的な pH を測定でき、これを試料面に対し走査することで 2 次元的な pH 分布測定が可能である。試料 / 電解質 / pH センサーの関係を Fig.4 に示す。電解質には溶液浸漬環境として 0.5M NaCl 水溶液、大気腐食模擬環境として 1mol/l の KCl を含む寒天を用いた。pH 分布の測定は 15 分間隔で行い、4 時間以上経過するまで連続的にこなった。

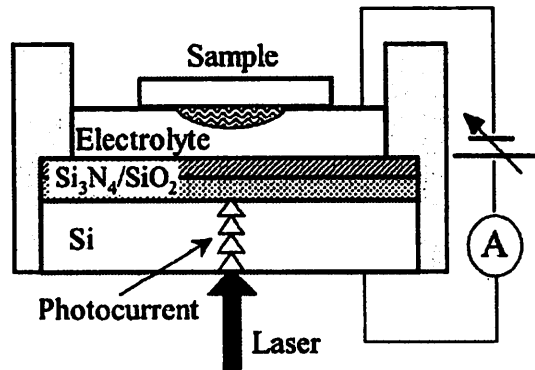


Fig.4 pH センサーへの試料の設置図.

### 3. 結果および考察

#### 3.1 溶液浸漬環境下および大気腐食環境下での亜鉛めっき鋼板の腐食挙動

溶液浸漬環境下における亜鉛めっき鋼板の腐食試験結果および表面 pH 分布変化を Fig.5, 6 に示す。腐食試験 3 時間後、鋼露出部 / 亜鉛めっき部界面近傍の鋼露出部分に白色の沈殿物が観察された。さらに腐食が進行すると、亜鉛めっき部はさらに溶解し、50 時間経過後では亜鉛めっき部に白色沈殿物が観察され、鋼露出部上に白色沈殿物はほとんど認められなかった。一方、表面の pH 分布において、溶液浸漬直後は、亜鉛めっき部と鋼露出部における pH の差はほとんどみられなかったが、時間が経過するにつれて鋼露出部分の pH は徐々に高くなり、鋼露出部がカソード、めっき部がアノードに分かれ腐食が進行するのが確認された。

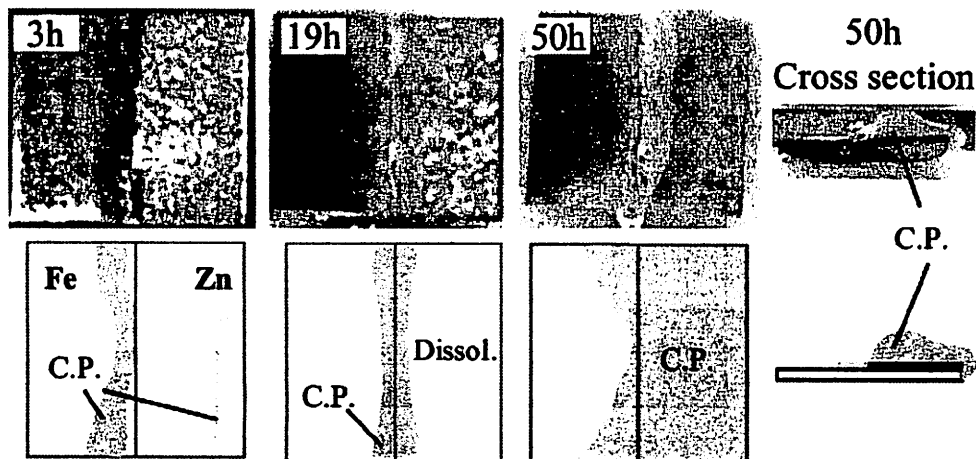


Fig.5 0.5M NaCl 水溶液中で腐食試験した後の Zn めっき鋼板の外観写真。右側がめっき部であり、“Dissol.”および“C.P.”はそれぞれめっきが溶解した領域と腐食生成物の堆積した領域を示す。

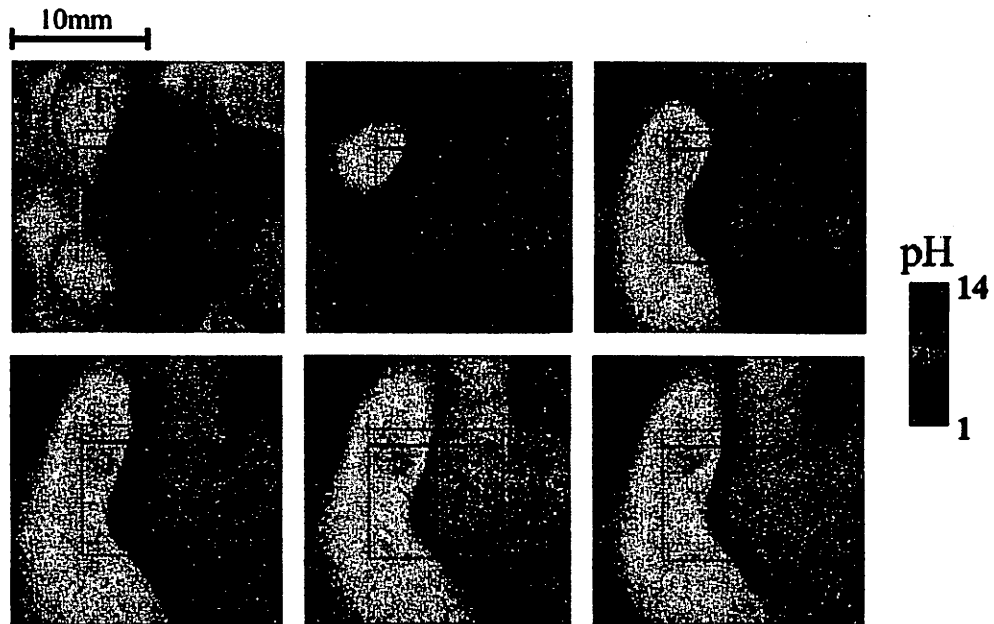


Fig.6 巨視的な欠陥を模擬した Zn めっき鋼板の 0.5M NaCl 水溶液中での表面 pH 分布変化. 点線四角部が試料部を示す.

模擬大気環境下における亜鉛めっき鋼板の腐食試験結果を Fig.7 に示す。腐食試験 1 時間後、鋼露出部と亜鉛めっき部界面近傍の亜鉛めっき部から亜鉛の一部溶解がみられ、このとき鋼露出部には、白色の沈殿物が観察された。腐食が進行すると、亜鉛はさらに溶解し、鋼露出部における白色沈殿物の堆積領域は広がった。7 時間経過後では、液滴はほぼ乾燥し、白色沈殿物以外に塩の析出が観察されたが、下地鋼板からの腐食はみられなかった。

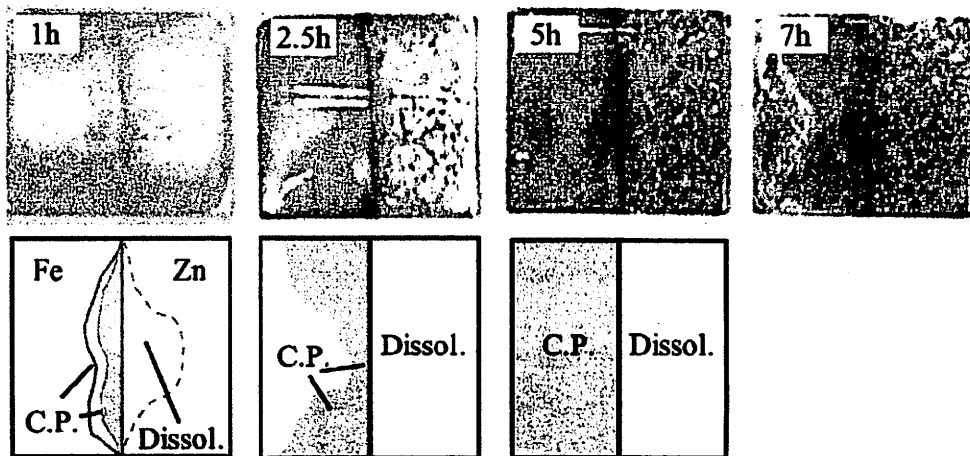


Fig.7 0.5M NaCl 液滴下で腐食試験した後の Zn めっき鋼板の外観写真. 右側がめっき部であり、“Dissol.”および“C.P.”はそれぞれめっきが溶解した領域と腐食生成物の堆積した領域を示す.

大気腐食環境を模擬した環境下での亜鉛めっき鋼板の表面 pH 分布を Fig.8 に示す。試験開始直後から亜鉛めっき部と鋼露出部における pH 分布は完全に分離し、鋼露出部の pH は亜鉛めっき部と比較して高い値を示した。この pH の分離は(1)式および(2)式に起因するものであり、母材鋼とめっきとの間にガルバニックカップルが形成され、めっき部で(1)式の反応、鋼露出部で(2)式の反応が起こっていることを示す。Zn めっき鋼板においてさらに腐食が進行すると、めっき部は中性から酸性へ、鋼露出部はアルカリ性から中性へそれぞれ移行するのが観察された。これはめっき部での(3)式および鋼露出部での(4)式の反応により説明できる。すなわち、めっき部では  $Zn^{2+}$  の加水分解反応で生じた  $H^+$  により酸性を示し、鋼露出部では拡散してきた  $Zn^{2+}$  がカソード反応で生じた  $OH^-$  と反応し  $Zn(OH)_2$  が生成・沈殿することで中性を示したと考えられる。なお、腐食生成物の生成・沈殿については、試験後の外観観察から鋼露出部上に白色の腐食生成物が存在することを確認している。

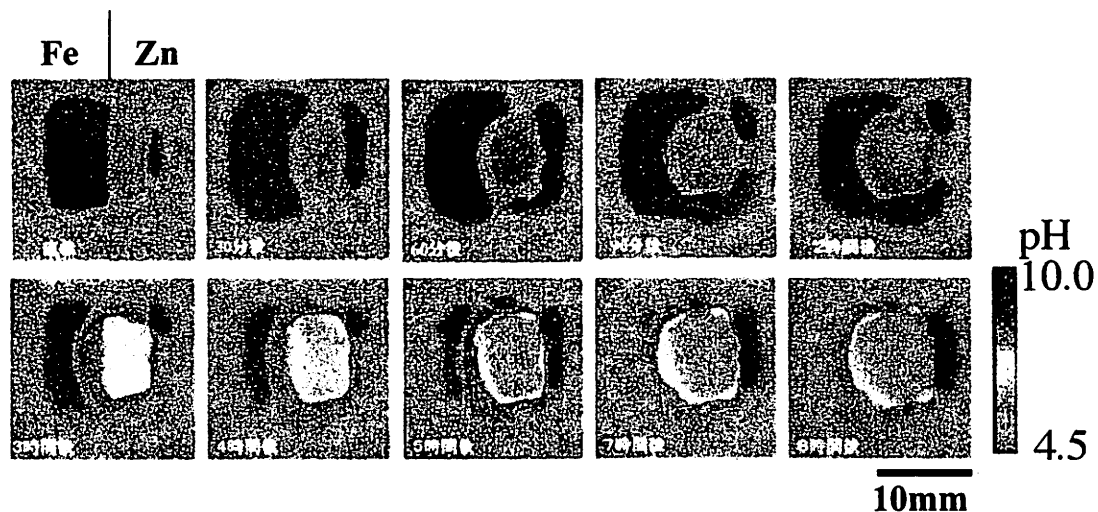
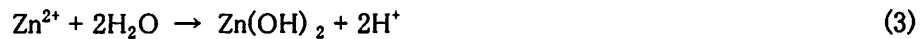


Fig.8 巨視的な欠陥を模擬した Zn めっき鋼板の大気腐食模擬環境下での表面 pH 分布変化。

溶液浸漬環境下では、腐食が進行しても鋼露出部と亜鉛めっき部の pH の差は大気腐食環境下より小さく、広い範囲でガルバニックカップルが形成されていると考えられる。外観観察からは、亜鉛めっき上により多くの亜鉛の腐食生成物が堆積していたにもかかわらず、腐食試験後の亜鉛めっき鋼板において下地鋼板からの腐食が観察されていないことから、亜鉛

めっき上に形成される亜鉛の腐食生成物は亜鉛の溶解を妨げないと考えられる。一方、大気腐食環境下では腐食開始直後に pH の分離が生じ、さらに、腐食が進行すると、鋼露出部での白色沈殿および亜鉛めっき部での pH の低下がみられた。しかしながら、腐食試験後において下地鋼板からの腐食は観察されておらず、大気腐食環境下では、亜鉛の犠牲防食作用以外に亜鉛の腐食生成物が鋼露出部において保護的に働き防食されると考えられる。

### 3.2 大気腐食環境下における亜鉛めっき鋼板の電位分布と防食挙動

亜鉛めっきが消失し母材鋼が露出した時に生じるめっきの犠牲防食作用は、海水中などの環境下では防食電流が十分流れるため大きな効果がある。しかしながら、大気環境のように非常に薄い水膜下で腐食が進行する場合、電流線分布の影響などにより海中環境ほど十分な防食電流は流れないと考えられ、大気環境下での亜鉛系表面処理鋼板の犠牲防食効果は比較的小さいと予想される。

試験溶液として人工海水を用い相対湿度の異なる大気環境下に約 1 日保持したときの Zn めっき鋼板の表面電位測定結果を Fig.9 に示す。90%RH 環境下に保持された Zn め

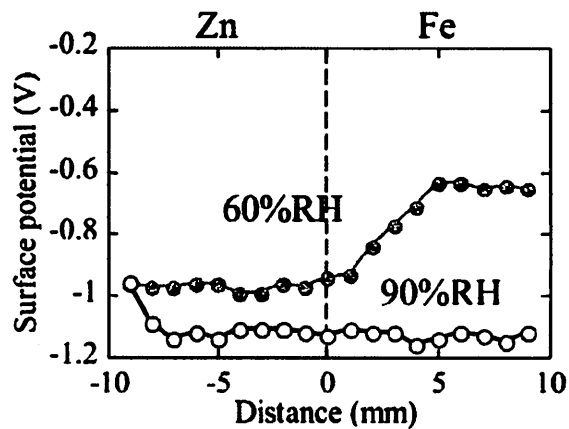


Fig.9 人工海水を用い相対湿度の異なる大気環境下に約 1 日保持したときの Zn めっき鋼板の表面電位分布。

き鋼板の鋼露出部の電位は、全領域において Zn めっきの電位とほぼ同じ値を示しており、鋼露出部が Zn めっきの犠牲防食効果により防食されているのがわかる。しかしながら、60%RH 環境下では Zn めっきから数 mm 離れた鋼露出部に Zn めっきより約 400mV 貴な電位を示す領域が観察されており、60%RH 環境下では 90%RH 環境下での犠牲防食距離より短くなることが示唆された。

Fig.10 に腐食が進行した後の Zn めっき鋼板の表面電位および表面の外観写真を示す。約 4 日経過した後も 90%RH 環境下に保持された鋼露出部の電位は Zn めっきの電位とほぼ同じ値を示しており、さらに 15 日経過後においても鋼露出部から赤さびは観察されなかった。しかしながら、60%RH 環境下では 10 日経過後に Zn めっきから数 mm 離れた鋼露出部から赤さびが発生しており、このとき表面電位の測定においても鋼露出部の電位が鉄の腐食電位に近くなっていることが確認された。

海塩粒子の吸水量は相対湿度の上昇とともに増加する<sup>9)</sup>ことから、この防食効果の違いは試料表面に形成される水膜厚さに起因するものと考えられる。すなわち、大気環境下における犠牲防食距離は表面に形成される水膜厚さが厚いほど長くなるといえる。また、腐食試験後の外観写真において、鋼露出部のうち赤さびが発生していない領域のほとんどは腐食生成物で覆われており、腐食試験や pH 分布測定で得られた腐食生成物による保護作用を指示する結果となっている。

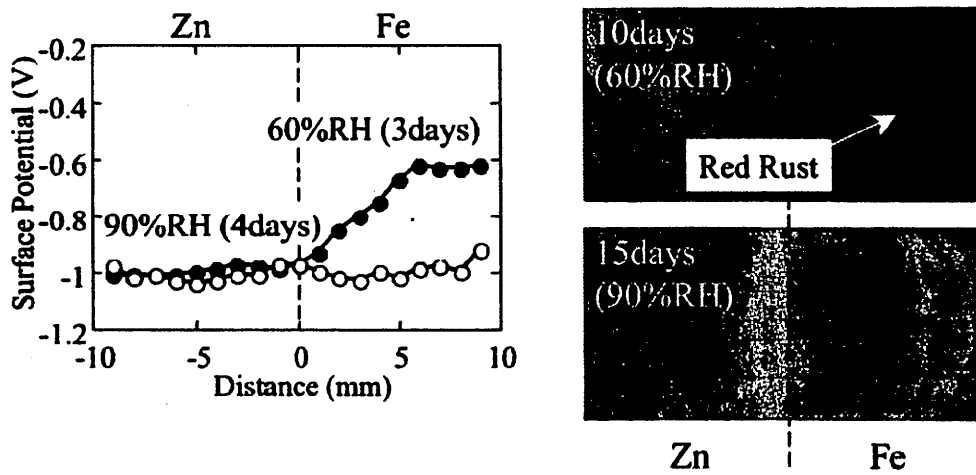


Fig.10 異なる相対湿度下で腐食が進行した後の Zn めっき鋼板の表面電位分布と外観写真.

### 3.3 大気腐食におよぼすめっき中 Al 添加の効果

模擬大気環境下における Zn-55Al めっき鋼板の腐食試験結果を Fig.11 に示す。Zn めっき鋼板と同様の腐食挙動(Fig.7)が観察されたが、腐食試験後の外観観察から腐食生成物の生成量は Zn めっき鋼板に比べて少量であることが確認された。7 時間経過後、液膜はほぼ乾燥し塩の析出が確認されたが、下地鋼板からの腐食はみられなかった。

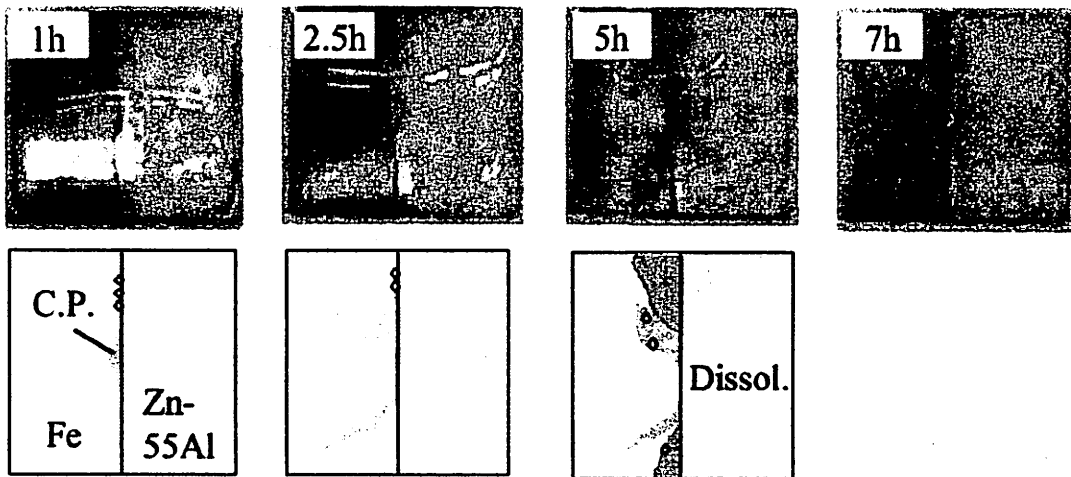


Fig.11 0.5M NaCl 液滴下で腐食試験した後の Zn-55Al めっき鋼板の外観写真。右側がめっき部。“Dissol.”および“C.P.”はそれぞれめっきが溶解した領域と腐食生成物の堆積した領域を示す。

巨視的な欠陥をもつ Zn-55Al めっき鋼板の大気環境下における表面 pH 分布の経時変化を Fig.12 に示す。Zn めっき鋼板と同様、試験開始直後からめっき部と鋼露出部における pH

は完全に分離し、めっき部は中性、鋼露出部はアルカリ性を示した。pH の分離については Zn めっき鋼板と同様であると考えられ、めっき部で(1)式の反応、鋼露出部で(2)式の反応が起きていることを示す。

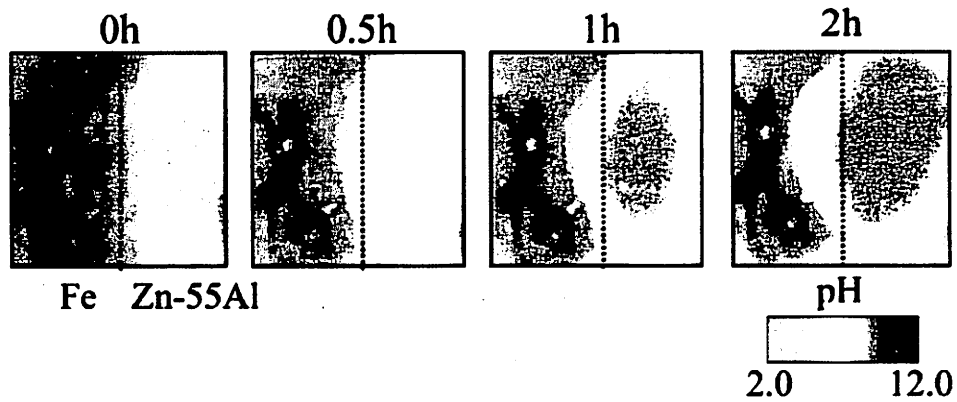


Fig.12 巨視的な欠陥を模擬した Zn-55Al めっき鋼板の大気腐食模擬環境下での表面 pH 分布変化.

Zn-55Al めっき鋼板の場合、腐食試験において腐食生成物量は少量であり、また表面 pH の変化は Zn めっき鋼板と比較して緩やかであった。これは、下地鋼板まで達する欠陥が生じガルバニックカップルが形成されるような状況下でも Zn-55Al めっき鋼板の耐食性は良好であることを示す。Zn-55Al めっき鋼板の耐食性については表面に分布する Al の影響が大きいと考えられ、特に欠陥がないときの耐食性はめっき表面に形成される Al の酸化物によるものと考えられる。しかしながら、2 時間経過後の Zn-55Al めっき部の pH は、(5)式の

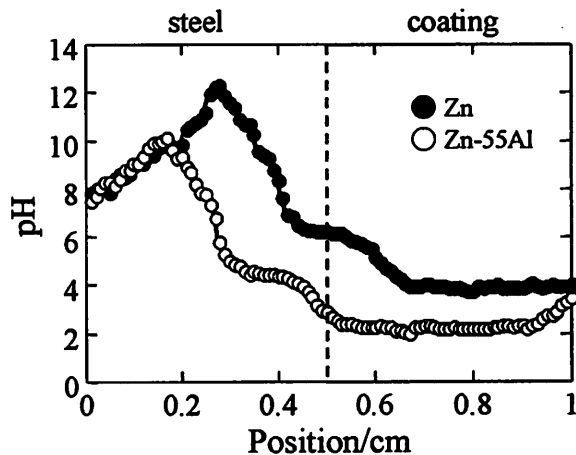


Fig.13 大気腐食模擬環境下で約 2 時間腐食試験した後の Zn 系表面処理鋼板の表面 pH ラインプロファイル.

Al の加水分解反応により Zn めっき部の pH と比較して低い値を示しており(Fig.13), 巨視的な欠陥がある Zn-55Al めっき鋼板は環境によって耐食性が大きく変化することが示唆される。



$$\text{pH} = 3.2 - 0.3 \log a_{\text{Al}^{3+}} \quad (6)$$



Fig.14 に液薄膜下で約 4 日経過した後の Zn-55Al めっき鋼板の表面電位および表面の外観写真を示す。Zn-55Al めっき鋼板では Zn めっき鋼板(Fig.10)と異なり、腐食が進行するにつれて 90%RH 環境下でも Zn-55Al めっきから数 mm 離れた鋼露出部の電位が Zn-55Al めっきより貴な値を示し、15 日経過後の外観写真では赤さびが観察された。これは、Zn-55Al めっき鋼板ではめっきの溶解性が Zn めっき鋼板より低いために鋼露出部に形成される腐食生成物量が少なくなり、保護される領域が小さくなることに起因する。これについては、60%RH 環境下における鋼露出部の赤さび発生領域にも見られており、Zn-55Al めっき鋼板の方が Zn めっき鋼板より母材鋼の防食される距離が短くなることを示す。

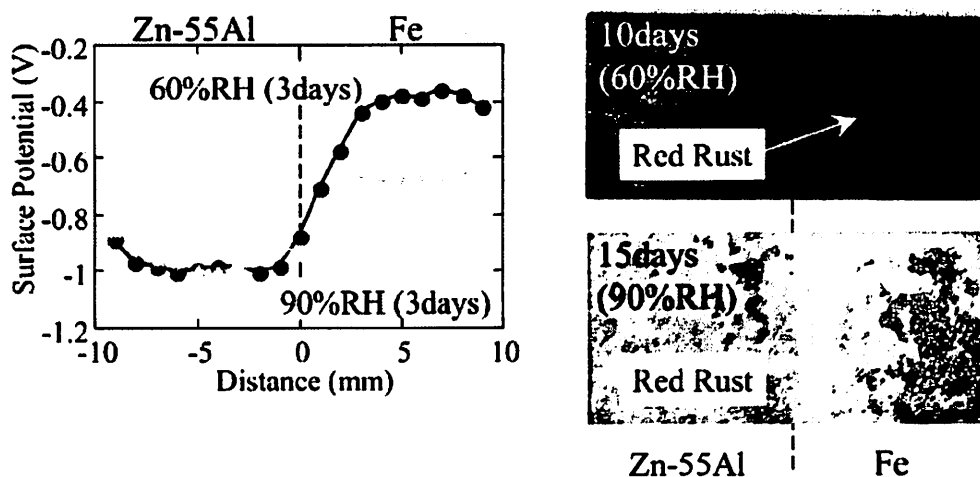


Fig.14 異なる相対湿度下で腐食が進行した後の Zn-55Al めっき鋼板の表面電位分布と外観写真。

#### 4.まとめ

大気環境下における亜鉛系表面処理鋼板の腐食機構を解明することを目的として、薄い水膜下での腐食試験、表面電位測定および光走査型化学顕微鏡による表面 pH 分布測定をおこなった。その結果、以下のことがわかった。

- 1.巨視的な欠陥のある Zn-55Al めっき鋼板は腐食初期には良好な耐食性を示すが、腐食の進行とともに耐食性能は低下する。
- 2.犠牲防食効果は表面に形成される水膜厚さに依存し、水膜厚さが薄くなるにしたがって防食距離は短くなる。
- 3.巨視的な欠陥をもつ亜鉛系表面処理鋼板は腐食開始時から pH の分布が生じ、めっき部表面は酸性化、鋼露出部はアルカリ化する。さらに腐食が進行すると、鋼露出部は白色の腐食生成物で覆われ、弱アルカリから中性を示す。

4. 大気腐食環境下ではめっきによる犠牲防食作用以外に亜鉛の腐食生成物による保護作用も鋼露出部の防食に大きく寄与する。

5. SCHEM(光走査型化学顕微鏡)による亜鉛系表面処理鋼板の pH 分布測定は、大気腐食環境下における防食機構を検討する上で、非常に有用である。

#### 参考文献

- 1) Y. Miyoshi, M. Yoshida, Y. Odazima T. Kanemaru and Y. Shindo: Nippon Steel Gihou, 347(1992), 16.
- 2) S. Fujita, H. Kajiyama and M. Yamashita: CAMP-ISIJ, 9(1996), 1283.
- 3) H. Katayama, K. Noda and H. Masuda: Hyomen Gijutsu, 54(2003), 1022.
- 4) H. Katayama, T. Ono, K. Noda and H. Masuda: J. Jpn. Soc. Colour Mater., 77(2004), 535.
- 5) M. Yamamoto, H. Masuda and T. Kodama: Zairyo-to-Kankyo, 48(1999), 633.