

研究論文

亜鉛腐食生成物の腐食挙動に関する研究

小林弘明^{*1}、森田晃一^{*1}、山下勝也^{*1}、松田喜樹^{*1}

Study on Corrosion Behavior of Zn Corrosion Products

Hiroaki KOBAYASHI^{*1}, Koichi MORITA^{*1}, Yoshiya YAMASHITA^{*1}
and Yoshiki MATSUDA^{*1}Industrial Research Center^{*1}

亜鉛めっき鋼板とジンクリッチペイント鋼板に生じた亜鉛腐食生成物の状態を明らかにすることを目的として、電気化学的観点と結晶学的観点から調査した。結果、各鋼板に発生した亜鉛腐食生成物は、鉄系腐食生成物と比較して、カソード反応抑制効果を有していることがわかった。また、亜鉛腐食生成物は腐食促進試験の経過にしたがって、変化又は系外に流出することが示唆された。

1. はじめに

亜鉛は鉄鋼材料の防錆処理として広く用いられている。例えば、亜鉛粉末を多量に添加した塗料は、ジンクリッチペイントと呼ばれ、腐食によって損耗した溶融亜鉛めっき層の補修材料として用いられる¹⁾。亜鉛めっき皮膜とジンクリッチペイント皮膜は、亜鉛を主成分とした皮膜といった観点で共通しているが、その防食機構に差異がある。具体的には、亜鉛めっき皮膜は、連続した金属亜鉛による腐食因子遮断作用を有している一方で、ジンクリッチペイント皮膜は、亜鉛粉末とバインダーとしての樹脂から皮膜が構成されているため、亜鉛めっき皮膜と比較して腐食因子遮断作用が小さいとされる²⁾。

亜鉛めっき鋼板及びジンクリッチペイント鋼板の腐食挙動に関しては、既に多数の研究例があるものの、各鋼板を個別に評価した事例が多く、この両者の腐食挙動を同時に比較検証した研究報告はほとんどない^{3)~5)}。そこで、本報告ではこれらの鋼板に発生した亜鉛腐食生成物に着眼し、その状態を明らかにすることを目的として、電気化学的観点と結晶学的観点から調査、検討した。

2. 実験方法

2.1 試料

亜鉛めっき鋼板(めっき厚 8 μ m、化成処理なし、50×35×1 mm)、ジンクリッチペイント鋼板(付着量 415g/m²、膜厚 約 57 μ m、50×35×0.8mm)、比較材として冷間圧延鋼板(SPCC-DL、50×35×0.8mm)及びアルミニウム合金板(A5052、50×35×0.8mm)を用いた。各試料の中央部 10×10 mm 以外は樹脂フィルムによってマスキングした後、腐食促進試験に供した。

2.2 腐食促進試験

JIS K 5600-7-9 に規定されたサイクル A に準じて複合サイクル試験(スガ試験機(株)製 ISO-3-CY.R、以下 CCT と記す)を実施した。1 サイクルの試験条件は、塩水噴霧工程を試験槽内温度 35℃で 2h、乾燥工程を試験槽内温度 60℃、相対湿度 25%RH で 4 h、湿潤工程を試験槽内温度 50℃、相対湿度 95%RH で 2h とした。

2.3 評価方法

2.3.1 外観観察

CCT 経過に伴う各試料の外観変化を、デジタルマイクロスコープ((株)ニコン製 SMZ1500)によって観察した。

2.3.2 カソード分極測定

各試料に対して電気化学測定装置(ビー・エー・エス(株)製 model2325)を用いてカソード分極を測定した。参照極は 3mol・dm⁻³NaCl 水溶液中の銀塩化銀電極、対極は白金メッシュ電極を用いた。各試料を作用極とし、大気開放、25℃の 5%NaCl 水溶液中に 600s 浸漬後の腐食電位から卑な方向へ 1mV s⁻¹で走査した。そして、カソード分極曲線上にあらわれた拡散限界電流密度を示す直線部分から、腐食電流密度を求めた。なお、カソード分極測定では、溶存酸素が飽和した状態の電解液を用いた。

2.3.3 交流インピーダンス測定

各試料に対して電気化学測定装置(Solartron 社製 SI1280B)を用いてインピーダンスと位相差を測定した。参照極、対極及び作用極は前述のカソード分極測定と同条件とした。各試料を作用極とし、大気開放、25℃の 1%Na₂SO₃ 水溶液中に 600s 浸漬後の腐食電位に対して

^{*1}産業技術センター 金属材料室

$\pm 20\text{mV}$ の交流電位を印加した。交流電位の周波数は 10kHz から 1mHz まで連続的に変化させた。

一般に交流インピーダンス測定によって得られたデータの解析には、等価回路解析法が適用される。この方法は、インピーダンスと位相差の周波数依存性から、各等価回路素子を算出し、物理的意味を明らかにしたうえで、実際に生じている腐食現象を議論する。この他の方法として、高周波数領域と低周波数領域の 2 点周波数におけるインピーダンスの差を算出する方法がある。この方法は、前述の等価回路解析法と比較して、解析が容易であるため、簡易的な腐食モニタリング法として利用されている。高周波数側と低周波数側の各インピーダンスの物理的意味は、前者は電解液抵抗、後者は電解液抵抗と分極抵抗の和に相当する。このため、この両者の差から分極抵抗に相当する値を求めることができる。このように簡易的に算出した分極抵抗は、等価回路解析によって算出した分極抵抗とは完全に一致しないものの、実構造物における腐食状態と良好な相関を示すとの報告がある⁶⁾。また、 NaCl 水溶液中における亜鉛皮膜の耐食性評価として、低周波数側のインピーダンス測定が有効との報告がある⁷⁾。

これらの既報を参考にして、本報告では、各試料の分極抵抗を比較するため 10kHz と 1mHz における各インピーダンスの差を算出することとした。なお、交流インピーダンス測定中における試料の不変性を考慮し、飽和溶存酸素濃度がゼロの電解液を用いた。

2.3.4 放射光 X 線回折

亜鉛腐食生成物は、腐食環境によって様々な腐食生成物を形成することが知られている³⁾。このため、電気化学測定によって求めることができる腐食生成物のカソード反応抑制効果とともに、その結晶相を把握しておく必要がある。代表的な結晶相を同定する方法として Labo-XRD がある。通常の Labo-XRD で粉末試料を測定する場合、数百 mg 以上の試料を要する。このため、腐食生成物を対象とした結晶相解析では、腐食生成物層の平均的な結晶相を把握するにとどまる。一方、放射光を利用した SR-XRD は、Labo-XRD と比較して光源の輝度が数桁高いため、数 mg 程度の試料でも短時間で高分解能の XRD パターンを取得できる。このため、試料の採取方法次第では、腐食生成物層の表層部と深部など局所的な腐食生成物の結晶相を把握できる可能性がある。そこで、本報告では、基礎実験として亜鉛腐食生成物に対する SR-XRD の適用可能性を検証した。

CCT 経過にしたがって亜鉛めっき鋼板及びジンクリッチペイント鋼板の表面に発生した亜鉛腐食生成物をスパチュラによって採取した後、乳鉢で粉砕した。そして、

均一に粉砕した粉末試料を、ガラス製キャピラリー (WJM-Glas/Muller GmbH 社製ホウケイ酸ガラス、 $\phi 0.3\text{mm}$) の先端部から約 20mm の高さまで充填した。粉末試料を均一に充填するために、超音波洗浄機及び粉末試料充填装置 (HUBER 社製 Capillary boy) を用いた。粉末試料の充填状態は、実体顕微鏡を用いて確認した。その後、ガラス製キャピラリーの先端部から約 30mm の高さの部位を火炎によって焼き切ることで封止した。なお、SR-XRD 測定では比較試料として酸化亜鉛粉末 (和光純薬工業(株)製) を用いた。SR-XRD の測定は、あいちシンクロtron光センター (愛知県瀬戸市) のビームライン 5S2 にて行った。X 線エネルギーは $12.4\text{keV}(\lambda=0.1\text{nm})$ 、X 線ビームサイズは幅 0.5mm 高さ 0.35mm とし、4 連装 Pilatus 検出器を用いて、Pilatus 閾値を 11eV 、測定時間を 108s として回折パターンを得た。

3. 実験結果及び考察

3.1 外観観察

図 1 に CCT 経過に伴う各試料の外観写真を示す。亜鉛めっき鋼板はジンクリッチペイント鋼板と比較して短期間で赤さびが発生しており、CCT21 サイクル時点で評価対象面積の約 2 分の 1 に赤さびが発生した。亜鉛めっき鋼板は、この時点で犠牲陽極作用はほとんど消失していると考えられるため、CCT21 サイクルで試験を終了した。ジンクリッチペイント鋼板は CCT21 サイクルまでは赤さびの発生はなく、CCT101 サイクル時点で評価対象面積の一部に赤さびの発生が認められた。比較試料として用いた冷間圧延鋼板は、CCT21 サイクル時点で評価対象面積の全面に赤さびが発生した。アルミニウム合金板は CCT101 サイクル時点でも腐食生成物の発生は認められなかった。

外観観察による耐食性を相対的に比較すると、その序列は耐食性が優れている順に、アルミニウム合金板>ジンクリッチペイント鋼板>亜鉛めっき鋼板>冷間圧延鋼板となる。この要因は、各金属材料が有する物理的性質と腐食生成物層の緻密性の違いによるものと考えられる。アルミニウム合金は緻密な自然酸化皮膜を形成することが知られている。この自然酸化皮膜は、酸化アルミニウム及び酸化アルミニウムの水和物から構成されており、優れた絶縁性を示すことに特徴がある。したがって、アルミニウム合金は、このような自然酸化皮膜に起因した腐食因子遮断性によって優れた耐食性を示したと考えられる。ジンクリッチペイント鋼板と亜鉛めっき鋼板は、皮膜として存在する亜鉛が、素地鋼板の鉄に対して犠牲陽極作用を示すことと、亜鉛腐食生成物による腐食因子

遮断性によって比較的良好な耐食性を示したと推察する。一方、冷間圧延鋼板に発生した鉄腐食生成物は粗雑であることから、亜鉛腐食生成物と比較して腐食因子遮断性がほとんどないと考えられるため、最も耐食性に劣る結果を生じたと思われる。なお、ジンクリッチペイント鋼板が亜鉛めっき鋼板と比較して優れた耐食性を示したのは、亜鉛皮膜の厚さの差、すなわち、ジンクリッチペイント鋼板の膜厚約 $57\mu\text{m}$ は、亜鉛めっき鋼板のめっき厚 $8\mu\text{m}$ の約 7 倍であることが耐食性に大きく影響を及ぼしたと考える。

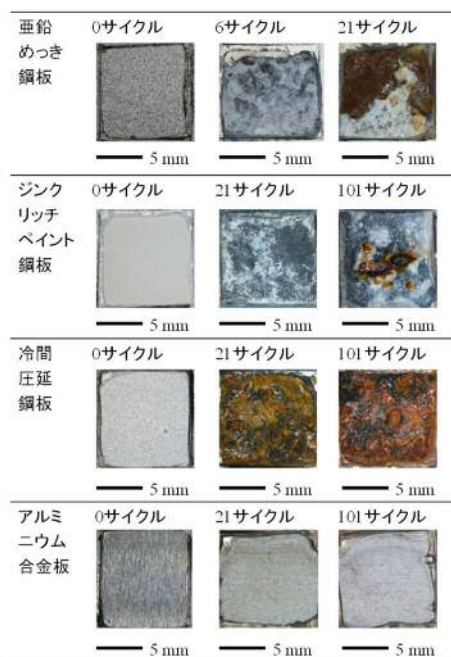


図 1 CCT 経過に伴う各試料の外観写真

3.2 カソード分極測定

図 2 に各試料のカソード分極曲線から算出した CCT 経過に伴う腐食電流密度を示す。各試料の腐食電流密度を CCT 前後で比較すると、亜鉛めっき鋼板、ジンクリッチペイント鋼板及び冷間圧延鋼板では、CCT 後の腐食電流密度は、CCT 前の腐食電流密度と比較して 1 桁～2 桁増加した。一方、アルミニウム合金板では、CCT 後の腐食電流密度は、CCT 前の腐食電流密度と比較して約 2 桁減少した。

CCT 前の腐食電流密度は、各試料と電解液間の反応性を意味する。CCT 後の腐食電流密度は、CCT 経過に伴って各試料表面に発生する腐食生成物層または自然酸化皮膜の腐食因子遮断性を意味しており、腐食電流密度が小さいほど、腐食生成物層または自然酸化皮膜の腐食因子遮断性が優れていると言える。このため、CCT 後の腐食電流密度に着目して耐食性の序列を示すと、耐食性に優れている順に、アルミニウム合金板>ジンクリッ

チペイント鋼板、亜鉛めっき鋼板>冷間圧延鋼板となる。この傾向は、外観観察の結果を支持するものである。なお、ジンクリッチペイント鋼板と亜鉛めっき鋼板では、CCT 後の腐食電流密度に、明確な差異が認められない要因は、次のように説明できる。カソード分極測定は直流法であるため評価対象面積の一部に欠陥が生じた場合、その欠陥部に電流が集中する。したがって、カソード分極測定から、評価対象面積全体を評価することは困難である。外観観察からもわかるとおり、ジンクリッチペイント鋼板と亜鉛めっき鋼板の腐食状態は不均一であった。このため、局所的に赤さびの発生した部位、すなわち、腐食因子遮断性の低い部位に、腐食電流密度が集中した結果、評価対象面積全体の腐食電流密度を求めることができなかったと思われる。

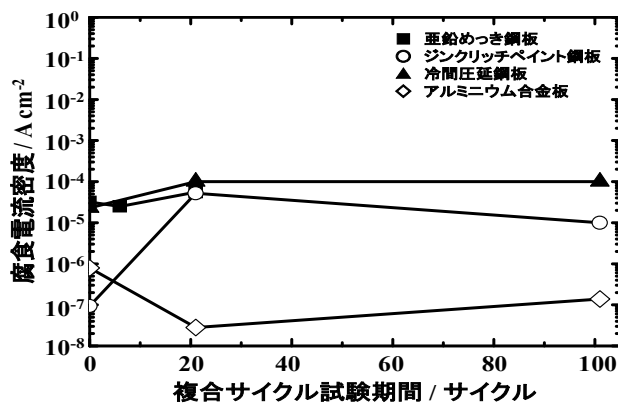


図 2 CCT 経過に伴う各試料の腐食電流密度

3.3 交流インピーダンス測定

図 3 に CCT 経過に伴う 10kHz と 1mHz のインピーダンスの差(以下 $Z_{1\text{mHz}-10\text{kHz}}$ と記す)を示す。各試料の $Z_{1\text{mHz}-10\text{kHz}}$ を CCT 前後で比較すると、亜鉛めっき鋼板、ジンクリッチペイント鋼板及び冷間圧延鋼板では、CCT 後の $Z_{1\text{mHz}-10\text{kHz}}$ は、CCT 前の $Z_{1\text{mHz}-10\text{kHz}}$ と比較して 3 桁～5 桁減少した。一方、アルミニウム合金板では、CCT 後の $Z_{1\text{mHz}-10\text{kHz}}$ は、CCT 前の $Z_{1\text{mHz}-10\text{kHz}}$ と比較して約 2 桁増加した。

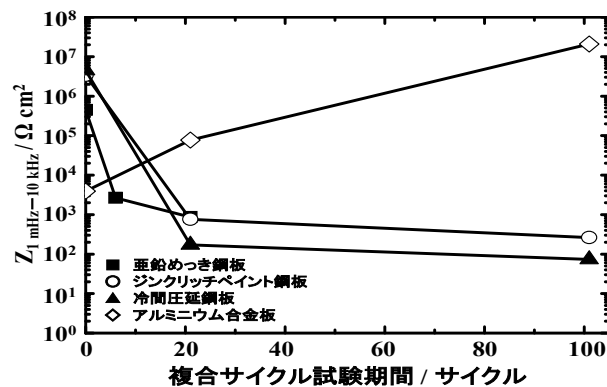


図 3 CCT 経過に伴う各試料の $Z_{1\text{mHz}-10\text{kHz}}$

前述したカソード分極測定と同様の理由で、CCT 後の $Z_{1\text{mHz}}-10\text{kHz}$ に着目して耐食性の序列を示すと、耐食性が優れている順に、アルミニウム合金板>ジンクリッチペイント鋼板、亜鉛めっき鋼板>冷間圧延鋼板となる。この傾向は、外観観察及びカソード分極測定の結果を支持するものである。なお、交流法であっても低周波数領域では近似的に直流電解とみなすことができるため、前述したカソード分極測定と同様の理由でジンクリッチペイント鋼板と亜鉛めっき鋼板において CCT 後の $Z_{1\text{mHz}}-10\text{kHz}$ に、明確な差異が認められなかったと考えられる。

3.4 放射光 X 線回折

図 4 に SR-XRD パターンを示す。亜鉛めっき鋼板は、CCT 6 サイクル後と CCT21 サイクル後で異なる回折パターンを示した。また、ジンクリッチペイント鋼板についても、CCT21 サイクル後と CCT101 サイクル後では回折ピークに違いが認められた。主要な回折ピークに着目すると、CCT6 サイクル後の亜鉛めっき鋼板と CCT21 サイクル後のジンクリッチペイント鋼板の回折ピークはほぼ一致し、定性分析の結果、主要な腐食生成物は、塩基性塩化亜鉛であることがわかった。なお、CCT21 サイクル後のジンクリッチペイント鋼板の回折パターンで認められた 27degrees 付近における回折ピークは亜鉛であり、この時点でジンクリッチペイント鋼板の皮膜中に未腐食部が存在していたと考えられる。また、CCT21 サイクル後の亜鉛めっき鋼板と CCT101 サイクル後のジンクリッチペイント鋼板の回折ピークはほぼ一致し、主要な腐食生成物は酸化亜鉛であることがわかった。なお、CCT21 サイクル後の亜鉛めっき鋼板の回折パターンで認められた 28degrees 付近における回折ピークは鉄の酸化物であることが示唆された。

本研究で適用した CCT の工程には、5%NaCl 水溶液噴霧工程が含まれており、これに由来した塩化物イオンの存在によって、塩基性塩化亜鉛が生じたと考えられる。

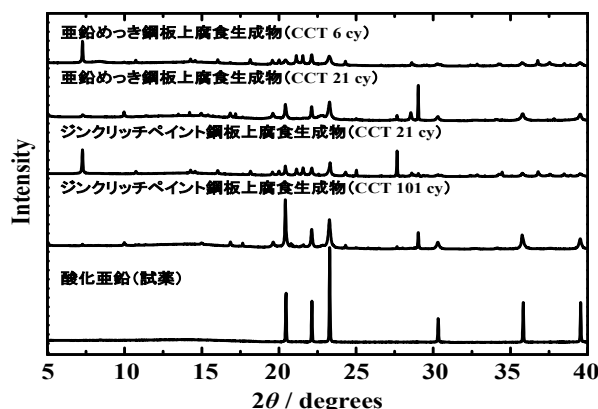


図 4 各試料の SR-XRD パターン

また、CCT 経過に伴って塩基性塩化亜鉛の一部が脱水反応を生じたことで、酸化亜鉛に変化した可能性がある。また、CCT における温湿度変化に起因した亜鉛腐食生成物の膨張、粗雑化や流水などによって亜鉛腐食生成物が系外へ流出した可能性がある。

4. 結び

亜鉛めっき鋼板及びジンクリッチペイント鋼板の表面に発生した亜鉛腐食生成物の状態を、電気化学的観点と結晶学的観点から検証した。また、本研究では、比較材として冷間圧延鋼板及びアルミニウム合金板を用いて、これらの耐食性を比較した。結果、以下の結論を得た。

- (1) 亜鉛腐食生成物は、鉄腐食生成物と比較して、カソード反応抑制効果を有していることがわかった。
- (2) 放射光 X 線回折によって、亜鉛腐食生成物は CCT 経過に伴い変化または系外へ流出する可能性があることがわかった。
- (3) 結晶学的観点から相対的に耐食性を比較した結果と、電気化学測定によって定量的に耐食性を比較した結果は、ほぼ一致することがわかった。

謝辞

本研究の放射光利用実験は、(公財)科学技術交流財団 あいちシンクロトロン光センターの施設横断合同研修会を利用して、ビームライン 5S2 で実施しました(実験番号 201806045)。放射光利用実験にあたっては、コーディネーター及びビームラインスタッフにご支援いただきました。ここに記して厚くお礼申しあげます。

文献

- 1) 日本道路協会編：鋼道路橋防食便覧，PIV-5(2014)，丸善出版
- 2) 伊藤尚：防蝕技術，**17**(2)，79(1968)
- 3) 林 公 隆，辻 川 茂 男：Zairyo-to-Kankyo，**50**(6)，292(2001)
- 4) 朝野秀次郎，朝野秀次郎，伏野哲夫，斎藤隆穂，関屋武之，岡裏二，三吉康彦，米野 実，北沢良雄，樋征順，北島之夫：製鉄研究，**304**，13776(1981)
- 5) 田辺弘往，篠原稔雄，佐藤靖，新居博，星野稔，伊丹慶輔：防食技術，**29**(6)，290(1980)
- 6) A.Nishikata, Q.Zhu, T.Tada: Corrosion.Sci., **87**，80(2014)
- 7) 徳武皓也，伊藤大輔 横山隆，岡崎慎司，大谷貴彦，河内光弘，中里道明，東山隆男：Zairyo-to-Kankyo，**60**(2)，75(2011)