

研究論文

塗装した溶融 55%Al-Zn 合金めっき鋼板の腐食評価

小林弘明*¹、森田晃一*¹、山下勝也*¹、片岡泰弘*¹

Corrosion Evaluation of Painted Hot-dip 55%Al-Zn Alloy Coated Steel Sheets

Hiroaki KOBAYASHI*¹, Koichi MORITA*¹, Yoshiya YAMASHITA*¹
and Yasuhiro KATAOKA*¹Industrial Research Center*¹

溶融 Zn 合金めっき鋼板に塗装することで、高耐食性の実現、意匠性の改善や周囲景観との調和が可能となる。塗装した溶融 Zn 合金めっき鋼板の腐食挙動に関しては多くの研究報告がある。しかしながら、これらの材料における塗膜下腐食挙動は明確になっていない。そこで、本研究では、塗装した溶融 55%Al-Zn 合金めっき鋼板の腐食挙動を、電気化学的評価と組織学的評価から調査、検討した。その結果、塗装溶融 55%Al-Zn 合金めっき鋼板の腐食生成物は、塗装溶融 Zn めっき鋼板とは大きく異なり、このことが耐食性に影響を与えている可能性が高いことがわかった。

1. はじめに

溶融 Zn めっきは、鉄鋼材料に対して優れた犠牲防食作用を示すため、屋外鋼構造物をはじめとした各種部材に用いられる。過酷な腐食環境においては溶融 Zn めっき鋼板よりも耐食性に優れた溶融 Zn 合金めっき鋼板が適用される¹⁾。溶融 Zn 合金めっき鋼板としては、溶融 Zn-5mass% (以下、mass%を%と記す) Al 合金めっき鋼板、溶融 55%Al-Zn 合金めっき鋼板、溶融 Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板や溶融 Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si 合金めっき鋼板がある^{2)~5)}。これらの溶融 Zn 合金めっき鋼板は、無塗装でも優れた耐食性を示すが、耐食性のさらなる向上、周囲景観との調和や意匠性の改善を目的として、塗装を施すことがある。この場合の期待耐用年数は、塗装単独の場合における耐用年数と、めっき単独の場合における耐用年数を足し合わせた期間の約 1.5 倍以上と言われている⁶⁾。

塗装した各種溶融 Zn 合金めっき鋼板の腐食挙動に関しては、古くから研究されており、多くの研究報告がある^{7)~10)}。しかしながら、これらの材料における腐食挙動の研究は、主に組織学的観点から考察されており、電気化学的観点からの評価や考察は未だ不十分だと考える。特に電気化学インピーダンス法等の電気化学反応に基づいた非破壊評価法によって、塗装した溶融 Zn 合金めっき鋼板の腐食挙動を調査した研究報告は少ない。

そこで、本研究では塗装した溶融 55%Al-Zn 合金めっき鋼板の腐食挙動を、電気化学的評価と組織学的評価によって調査、検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

母材は、溶融 55%Al-Zn 合金めっき鋼板 (めっき厚: 25 μ m) と、比較材として溶融 Zn めっき鋼板 (めっき厚: 10 μ m) を用いた。母材の大きさは、150×70×2mm とした。

塗装は、各母材に対してブラスト処理後、バーコート法によって行った。上塗り塗料は、ポリアミド硬化形エポキシ樹脂塗料、下塗り塗料はアミンアダクト硬化形エポキシ樹脂塗料を用いた。塗装の厚みは、上塗り塗装が 10 μ m、下塗り塗装が 10 μ m とした。以下、塗装した溶融 55%Al-Zn 合金めっき鋼板を試料 A、塗装した溶融 Zn めっき鋼板を試料 B と記した。

2.2 腐食促進試験

JIS K 5600-7-9: 附属書 C 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) 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°C で 2h、乾燥工程を試験槽内温度 60°C、相対湿度 25%RH で 4h、湿潤工程を試験槽内温度 50°C、相対湿度 95%RH で 2h とした。

2.3 評価方法

2.3.1 外観観察

各試料に対してカッターを用いて、めっき層に達する傷を付与した。傷の大きさは、長さ 60mm、幅 0.1mm であり、傷の方向は鉛直方向とした。試料中央の 120×40mm 以外はマスキングテープによって被覆した。腐食促進試験に伴う傷部からの最大塗膜膨れ幅を、デジタ

*¹ 産業技術センター 金属材料室

ルマイクロSCOOP（株）ニコン製 SMZ1500）によって計測した。各試料について 35 サイクル、64 サイクル、115 サイクル、214 サイクル、313 サイクル、439 サイクルごとに試験槽から取り出し、同一試料を継続評価した。

2.3.2 付着力測定

塗膜表面に傷を付与していない試料を別途作製して、JIS-K-5600-5-7 に準じて付着力試験機（Defelsko 社製 Posi test AT-A）によって付着力を測定した。引張試験治具（接着面形状φ10mm）を、2液エポキシ樹脂接着剤（Defelsko 社製 Posi test AT-A 付属品）を用いて各試料表面にはりつけた。そして、35℃に設定した恒温槽で 24 時間以上養生した後、引張試験治具周囲にめっき層に達する切り込みを入れた。その後、付着力試験機によって引張速度 1MPa s^{-1} で引張試験治具を垂直方向に引張り、塗膜の付着力を測定した。

付着力測定は、腐食促進試験前、35 サイクル後、71 サイクル後、125 サイクル後、237 サイクル後の各試料に対して実施した。なお、引張試験治具の接着は、目視により塗膜膨れの発生がない箇所に対してのみ行った。このため繰り返し測定回数は $1 \leq n \leq 6$ とした。

2.3.3 電気化学測定

外観観察と同一試料に対して電気化学測定システム（Solratron 社製 SI1280B）を使用して、腐食電位と電気化学インピーダンスを大気開放、室温にて測定した。図 1 に電気化学測定系模式図を示す。参照極は 3mol dm^{-3} NaCl 水溶液中の銀塩化銀電極（以下、本文では V vs. Ag|AgCl (3mol dm^{-3} NaCl) を略して V と記す）、対極は白金メッシュ電極を用いた。電解液は 0.5mol dm^{-3} NaCl 水溶液を用いた。

腐食電位の測定開始後、1800s で腐食電位は安定した。このため、このときの値を腐食電位として用いた。

電気化学インピーダンスの測定は、印加電圧を腐食電位に対して $\pm 10\text{mV}$ として、周波数を 20kHz から 1mHz まで変化させた。そして、インピーダンスが周波数依存性を示す領域に対してのみカーブフィッティングすることで静電容量 C を算出した。

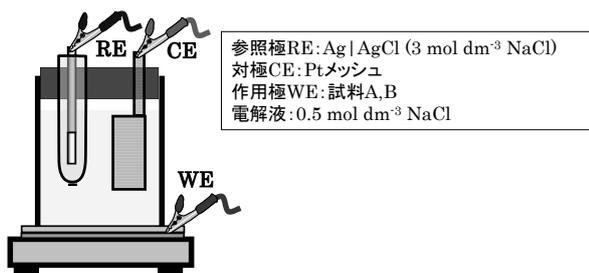


図 1 電気化学測定系模式図

3. 実験結果及び考察

3.1 外観観察

図 2 に腐食促進試験経過に伴う傷部からの最大塗膜膨れ幅の推移を示す。また、図 3 に 115 サイクル後、214 サイクル後、439 サイクル後の各試料外観写真を示す。試験サイクルの経過にしたがって、傷部からの最大塗膜膨れ幅の増大が認められた。439 サイクル後の最大塗膜膨れ幅に着目すると、試料 B のそれは試料 A と比較して 3.6 倍大きい。

一般に、傷部からの最大塗膜膨れ幅が小さい程、耐食性が良好と判断される。したがって、本研究において、試料 A は試料 B と比較して優れた耐食性を示していると考えられる。

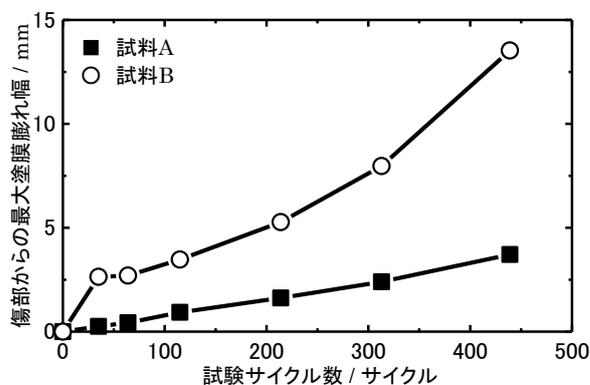


図 2 腐食促進試験経過に伴う傷部からの最大塗膜膨れ幅の推移

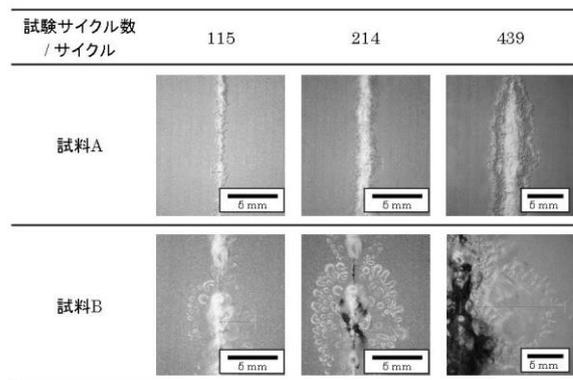


図 3 腐食促進試験後の各試料外観写真

3.2 付着力測定

図 4 に腐食促進試験経過に伴う付着力の推移を示す。腐食促進試験前の付着力は、試料 A、B とともに約 2MPa となった。腐食促進試験後の付着力は、試験期間が長くなっても大きな変化はなく、試料 A、B とともに約 1.5MPa となった。付着力測定後の破壊面を観察した結果、全ての試験結果において、下塗り塗装の凝集破壊であり、塗膜/めっき層の界面破壊は生じなかった。図 5 に一例として試料 A の付着力測定後における破壊面外

観写真を示す。

付着力の参考値としては、JIS A 6909-2003 建築用仕上塗材がある。この規格では防水形外装薄塗材の付着力は、標準状態において 0.7MPa 以上とされている¹¹⁾。下地材料が本研究とは異なる点に留意する必要があるが、本研究において各試料ともに腐食促進試験の有無にかかわらず、付着力は 1MPa 以上であったことから、塗膜/めっき層界面における付着力は良好な状態であったと考えられる。

一般的な塗装の場合、塗膜表面に水分が付着すると、比較的短時間に塗膜内部に水分が浸透するとの報告がある¹²⁾。したがって、腐食促進試験後の付着力が、腐食促進試験前と比較して 25%低下した原因としては、腐食促進試験によってエポキシ系塗膜内部に一定量の水分が浸入したためだと推察する。

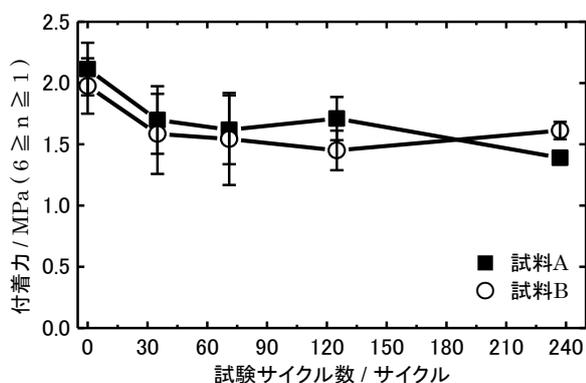


図4 腐食促進試験経過に伴う付着力の推移

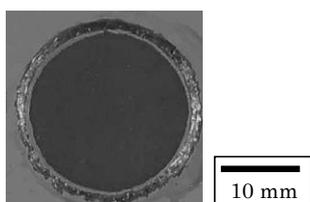


図5 付着力測定後の破壊面外観写真
(試料：A、試験サイクル数：71 サイクル)

3.3 電気化学測定

図6に腐食促進試験経過に伴う腐食電位の推移を示す。試料 B の腐食電位は、試験サイクルの経過にしたがって貴に推移することが確認された。一方、試料 A の腐食電位は、試験サイクルの前後でほとんど変化しなかった。439 サイクル後の腐食電位を比較すると、試料 A は約 -1.0V、試料 B は約 -0.5V となった。

金属 M/金属イオン Mn^+ 系の標準電極電位では、Fe は Zn や Al と比較して貴な電位となる¹³⁾。このことから推察すると、試料 B の腐食電位が試験サイクルの経過にしたがって貴に推移した原因は、めっき層の消失に

伴う Fe 素地の露出と考えられる。また、試料 A の腐食電位が試験サイクルの前後で変化しない原因は、めっき層の腐食がほとんど進行していないためだと考えられる。このことは、図3に示した外観観察の結果から考えても妥当と言える。

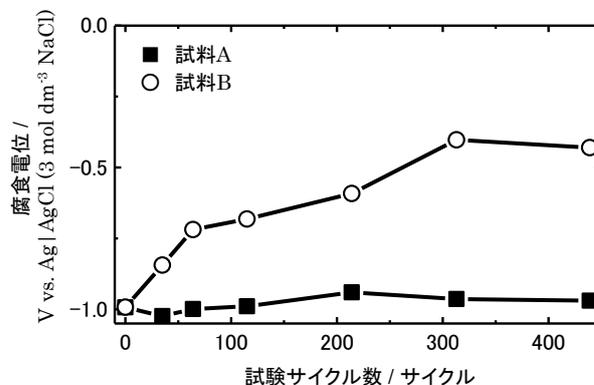


図6 腐食促進試験経過に伴う腐食電位の推移

図7に腐食試験経過に伴う静電容量 C の推移を示す。試料 A、B の静電容量 C を比較すると、試料 A のそれは試料 B よりも小さい傾向にある。

一般に静電容量 C は次式で表される。

$$C = \epsilon S l^{-1} \quad (1)$$

ϵ は誘電率、 S は電極面積、 l は電極間距離を表す。

試料 A、B の静電容量 C が異なる要因を式 (1) から推察すると、誘電率 ϵ の差だと考えられる。特に腐食系では、比誘電率の大きい水の存在が重要となる¹⁴⁾。

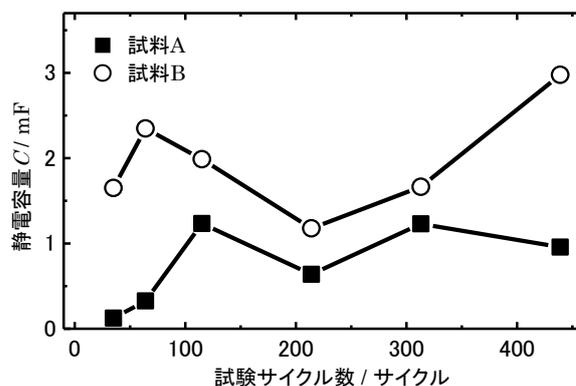


図7 腐食促進試験経過に伴う静電容量成分 C の推移

腐食生成物は、その組成比によって水分や酸素等の腐食因子遮断性が異なるとの報告がある⁵⁾。そこで、439 サイクル後の試料の一部を切断、樹脂包埋、機械研磨した後、SEM-EDX (日本電子 (株) 製 JSM-6510A、加速電圧 ; 20kV) によって分析した。

図8、図9に試料 A、B の断面 SEM-EDX 分析結果を示す。試料 A の腐食生成物は、Zn、O、Cl を主要成分とするものと、Al、Zn、O、Cl を主要成分とするも

の 2 種類が存在している。試料 B の腐食生成物は Zn、O を主要成分とするものと、Fe、O を主要成分とするものの 2 種類が存在している。これより、試料 A、B の腐食生成物は大きく異なっていることがわかる。したがって、試料 A、B の静電容量 C に差が生じたのは、試料 A、B における腐食生成物の違いによって、腐食生成物中の含水量に差があったためだと考えられる。

また、この結果を腐食状態モニタリングの観点から考えると、非破壊評価法である電気化学測定によって、塗膜下腐食状態を評価できる可能性があると考えられる。

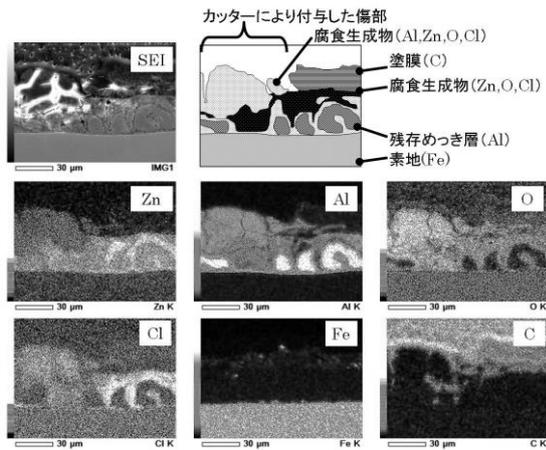


図 8 試料 A (傷部) の断面 SEM-EDX 分析結果

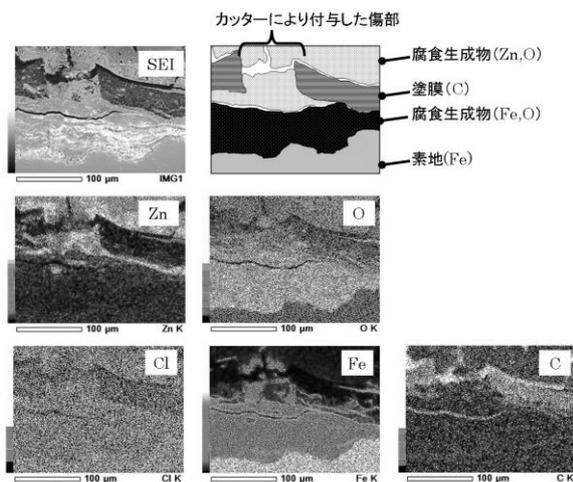


図 9 試料 B (傷部) の断面 SEM-EDX 分析結果

4. 結び

塗装した溶融 55%Al-Zn 合金めっき鋼板と溶融 Zn めっき鋼板の腐食挙動について検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 塗膜表面に付与した傷部からの最大塗膜膨れ幅によって耐食性を評価した場合、塗装溶融 55%Al-Zn 合金めっき鋼板は、塗装溶融 Zn めっき鋼板と比較して、良好な耐食性を示した。
- (2) 塗膜の付着力は、腐食促進試験を実施することで腐食促進試験前と比較して 25%低下した。ただし、塗膜の破壊モードは下塗り塗装の凝集破壊であった。
- (3) 塗装溶融 55%Al-Zn 合金めっき鋼板と塗装溶融 Zn めっき鋼板における腐食生成物の組成は大きく異なる。このことが耐食性の差異に影響を与えている可能性がある。
- (4) 電気化学測定によって、塗膜下における残存めっき層や腐食生成物の状態を評価できる可能性がある。

文献

- 1) 日本道路協会編：鋼道路橋防食覧，PIV-5(2014)，丸善
- 2) J.Pelerin, B.Bramaud, D.Coutsouradis, S.Radtko : 金属表面技術, **33**(10), 474(1982)
- 3) D.J.Blickwede : 鉄と鋼, **66**(7), 821(1980)
- 4) 清水 剛, 吉崎布貴男, 三吉泰史, 安藤敦司 : 鉄と鋼, **89**(1), 166(2003)
- 5) 森本康秀, 黒崎将夫, 本田和彦, 西村一実, 田中暁, 高橋 彰, 新頭英俊 : 鉄と鋼, **89**(1), 161(2003)
- 6) 日本溶融亜鉛鍍金協会編：「さびを防ぐ」技術講演会講演集, P19(2013)
- 7) 山本郷史, 公文史城, 坪本敏江, 矢野宏和 : 日新製鉄技報, **89**, 1(2008)
- 8) 尾和克美, 高岡真司, 上田耕一郎 : 日新製鋼技報, **92**, 72(2011)
- 9) 野村広正, 金井 洋, 高杉政志 : 鉄と鋼, **89**(1), 196(2003)
- 10) 西方 篤, 津田豊史, 水流 徹 : 鉄と鋼, **95**(7), 565(2009)
- 11) 日本工業規格 : JIS A 6909-2003
- 12) 春山志郎 : 表面技術者のための電気化学, P247(2006), 丸善
- 13) 電気化学会編 : 電気化学測定マニュアル基礎編, P60(2008), 丸善
- 14) 河合 登, 谷 純一, 永井昌憲, 田邊弘往 : 電力中央研究報告, Q08031(2009)