

論 文

溶融Zn-6%Al-3%Mg系合金めっき鋼板を原板とした塗装鋼板の
高塩濃度環境における端面耐食性

山本郷史* 公文史城** 埴本敏江** 矢野宏和***

Corrosion Resistance at the Cut Edge Portion of Pre-Painted Hot-Dip Zn-6%Al-3%Mg
Alloy Coated Steel Sheet in High Salt Concentration Environments

Satoshi Yamamoto, Fumiki Kumon, Toshie Taomoto, Hirokazu Yano

Synopsis:

Corrosion resistance at the cut edge portion of pre-painted hot-dip Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet in salt spray test (SST) and atmospheric corrosion test were investigated. Pre-painted hot-dip Zn-0.2%Al coated steel sheet was similarly studied for comparison. Pre-painted Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet was found to form less white rust on the cut edge than pre-painted Zn-0.2%Al coated steel sheet.

Fine corrosion products layer containing Mg is formed on the cut edge section of pre-painted Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet.

The cathodic polarization curves of the cut edge sections after SST were measured. The cathodic current density of pre-painted Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet is lower than that of pre-painted Zn-0.2%Al coated steel sheet. It is considered that fine corrosion products formed on the cut edge section of pre-painted Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet suppress reduction reactions of dissolved oxygen.

In the atmospheric corrosion test at a coastal environment, width of edge creep of pre-painted Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet is small. Corrosion behavior in the early stage of atmospheric corrosion test is similar to that of SST.

It is confirmed that pre-painted Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet possesses superior corrosion resistance in high salt concentration environments.

1. 緒 言

溶融亜鉛めっき鋼板は、亜鉛めっき層が鋼素地より優先的に腐食して下地の鋼板を保護する犠牲防食作用を有することから、古くから塗装原板に適用され、屋根・壁材などの建築用材料として使用されてきた。

近年、より一層優れた耐食性を有する材料の開発が進み、当社においては溶融Zn-6mass%Al-3mass%Mg合金めっき鋼板が開発され、建築分野をはじめとして実用化に至っている。その高い耐食性は、めっき層から溶出したMgを取り込んだ安定な保護性の腐食生成物に起因す

るとの報告がなされている¹⁻³⁾。

この溶融Zn-Al-Mg系めっき鋼板は塗装鋼板の原板としても高い耐食性が期待される。塗装鋼板ではめっき層の露出部が切断端面のみとなるため、切断端面部の耐食性が重視される。前述の報告では主に切断面でなくめっき表面について調査されているが、塗装鋼板の切断端面部はめっき表面と異なり、鋼素地の露出部が存在する。このため、その防食機構も異なる可能性がある。これまでに、溶融Zn-Al-Mg-Si系めっき鋼板を原板とする塗装鋼板の端面耐食性が優れるとの報告がなされているが⁴⁾、切断端面部の腐食挙動および防食機構の詳細は明らかとなっていない。

*技術研究所 塗装・複合材料研究部 塗装第一研究チーム

**技術研究所 塗装・複合材料研究部 塗装第一研究チーム 主任研究員

***技術研究所 塗装・複合材料研究部 塗装第一研究チーム チームリーダー

このため、溶融Zn-6mass%Al-3mass%Mg合金めっき鋼板を原板とした塗装鋼板（以下Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板と記す）の切断端面における腐食挙動を、溶融Zn-0.2mass%Alめっき鋼板を原板とした塗装鋼板（以下Znめっき塗装鋼板と記す）と比較調査した。本報では、特に塩害環境を想定し、塩水噴霧試験および海岸環境での大気暴露試験における、切断端面の耐食性および端面に生成した腐食生成物と防食機構との関連について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材の概略をFig. 1に示す。いずれも板厚0.8mmの低炭素鋼を原板として用い、連続式溶融めっきラインにてZn-6Al-3Mgめっき鋼板、Znめっき鋼板を製造した。さらに、連続式塗装ラインにおいて、酸系表面調整およびクロメート系化成処理皮膜を施したのち、ストロンチウムクロメートを含有するエポキシ樹脂系下塗り塗膜を乾燥膜厚で5 μ m、ポリエステル系上塗り塗膜を11 μ m設けた。

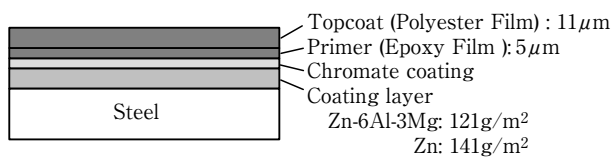


Fig. 1 Schematic structure of pre-painted specimen.

2.2 腐食試験方法および耐食性評価方法

促進腐食試験には、塩水噴霧試験（JIS Z2371に準ずる。以下SSTと記す）を用いた。サンプルには切断端面として下バリ部を設けた。Fig. 2に示すように、下バリ部の切断面はせん断面と破断面からなる。切断の際、せん断面にはめっき層が追従するが、破断面は鋼素地が露出する。

大気暴露試験は千葉県市川市で実施した。暴露試験場は東京湾から約5mの距離にあり、海塩粒子の影響を強く受ける環境である。切断端面を有する試験サンプルを、南向きの暴露架台に水平面に対して35°の角度で取り付け、試験を行なった。

切断面の腐食生成物の観察には走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた。腐食生成物の元素分析には電子線マイクロアナライザー（EPMA）を用いた。腐食生成物の同定は、X線回折（Cr管球を使用、以下XRDと記す）により実施した。

分極曲線の測定には電位走査法を用いた。試験片の形

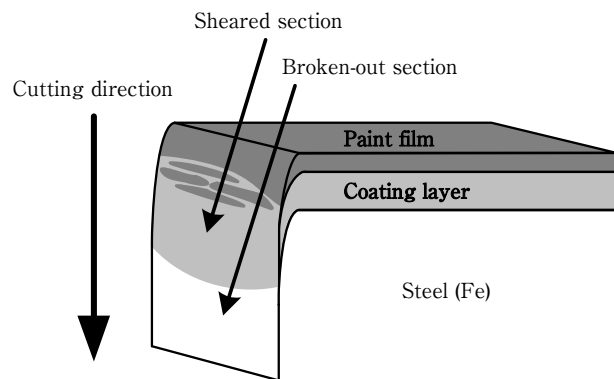


Fig. 2 Schematic structure of the cut edge portion. (Downward burr)

状をFig. 3に示す。供試材から25×15mmの小片を試験片として切り出し、導線を溶接したのち、25×0.8mmの下バリ切断面以外をシリコン樹脂で被覆した。この試験片をpH:5.6の1000ppmCl⁻水溶液中で電位走査速度1mV/s、大気開放下の条件にて分極曲線を測定した。試験液の塩濃度はSSTの濃度とは異なるが、これは、測定準備中に腐食が進行し、端面の腐食状態が変化することを避けたものである。対極には白金電極を用い、参照電極として飽和カロメル電極（SCE）を使用した。電位はSCE基準で腐食電位から-1500mVまで、卑な方向へ走査した。なお、腐食生成物の分析、分極曲線の測定などにはSST96時間後の試験片を用いた。これらは比較的短時間ながら切断面の腐食挙動の差が顕著に現れてお

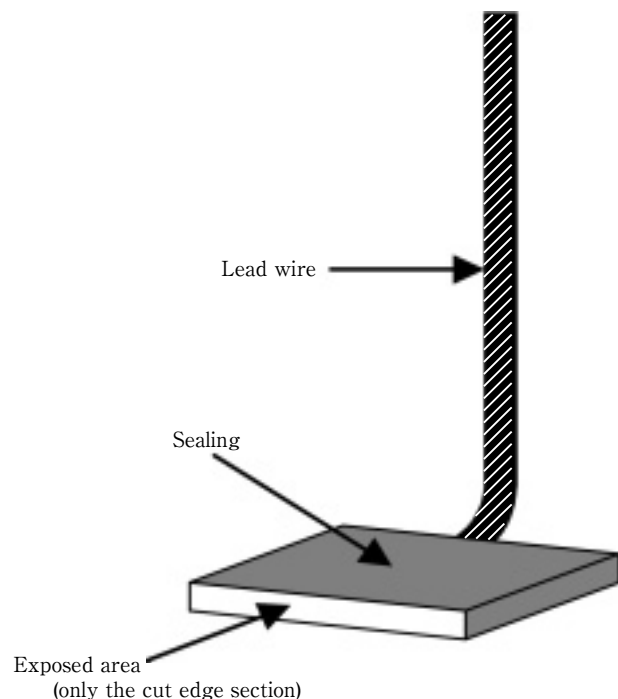


Fig. 3 Schematic of electrochemical measurement specimen.

り、また、SST1000時間後のサンプルではZnめっき塗装鋼板の腐食生成物の量が多く、試料作製時等に脱落してしまうためである。

3. 実験結果

3.1 促進腐食試験結果

3.1.1 SST環境下の腐食挙動

SSTによる切断端面の最大塗膜膨れ幅の経時変化をFig. 4に示す。Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板は1000時間後においても膨れ幅が2mmと小さく、7mmに達するZnめっき塗装鋼板と比べて腐食の進行が遅い。また、SST1000時間後のサンプルの表面外観をFig. 5に示す。

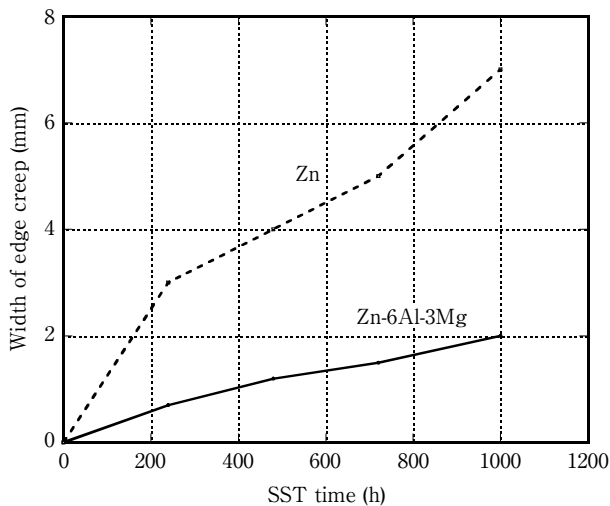


Fig. 4 Changes of the largest width of the edge creep for specimens in SST.

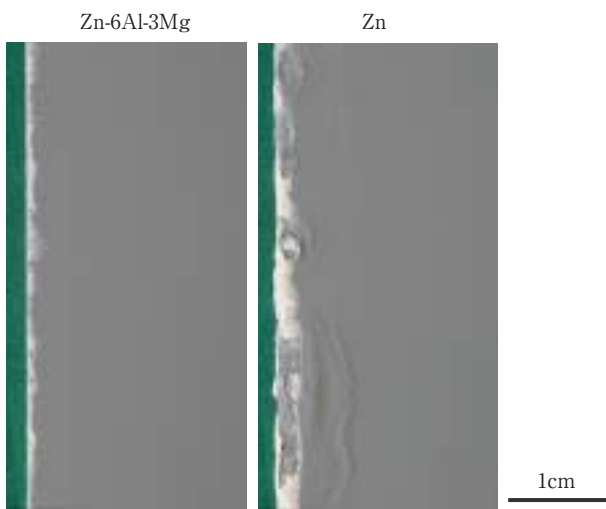


Fig. 5 Surface appearance of the cut edge portion for specimens at 1000h in SST.

Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板は切断面からの腐食生成物（白錆）の発生が少なく、塗膜膨れ幅も小さいことが確認できる。

SST1000時間後の切断端面の断面写真をFig. 6に示す。これにより切断面から腐食先端部まで全体の腐食状況を把握できる。写真は、塗膜膨れ幅の平均的な部分を観察したものである。Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板は腐食量が少なく、切断端面の塗膜下には健全なめっき層が多く残存しているが、Znめっき塗装鋼板では腐食が端面から内部へと進行し、腐食生成物により塗膜が押し上げられている（塗膜膨れ）。

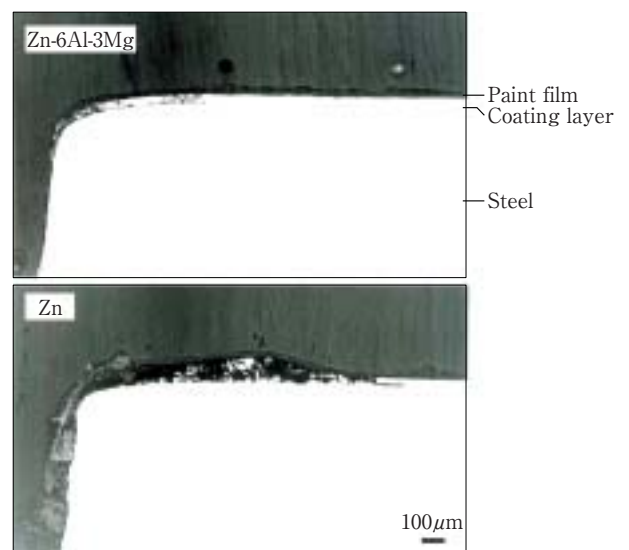


Fig. 6 Cross-sectional microstructure of the cut edge portion for specimens at 1000h in SST.

SST1000時間後におけるサンプルの切断端面を、断面からEPMAにより面分析した結果をFig. 7に示す。Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板では、切断面全体がめっき成分のZnとMgを含有する比較的薄い腐食生成物層によって覆われている。一方、Znめっき塗装鋼板ではZnを主成分とする多量の腐食生成物が切断端面全体を覆っており、めっき層中のZnが犠牲防食作用に伴って著しく消費されていることがわかる。

このように、Znめっき鋼板とZn-6Al-3Mgめっき鋼板を比較すると、塗装鋼板の原板としてもZn-6Al-3Mgめっき鋼板の方が高塩濃度環境下において優れた耐食性を有することが確認できた。

3.1.2 腐食生成物の解析

SST96時間後の切断面の外観写真をFig. 8に示す。両サンプルとも、切断面に赤錆の発生は見られないが、全

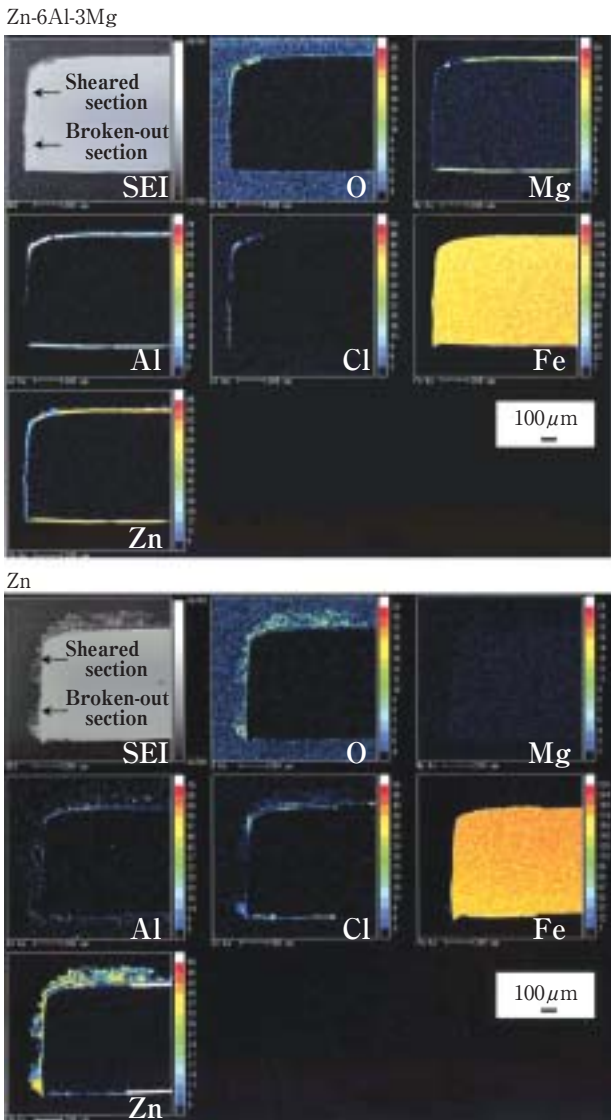


Fig. 7 Distributions of elements of the cut edge portion at 1000h in SST.



Fig. 8 Surface appearance of the cut edge for specimens at 96h in SST.

体が白錆で覆われていた。Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板は、切断面を覆う腐食生成物の量が少なかったが、Znめっき塗装鋼板の切断面はより多くの白錆で覆われており、めっき層の腐食の進行が早いことがわかる。

SST前後における切断面のEPMAによる面分析結果をFig. 9に示す。Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板において、試験前はせん断面のめっき層にのみ存在していたMgが、SST96時間後には破断面も含めた切断面全体にほぼ均一に分布している。一方、Znめっき塗装鋼板は、SST96時間後の切断面全体からZnおよびOが強く検出され、破断面のFeの検出強度が弱くなっていた。

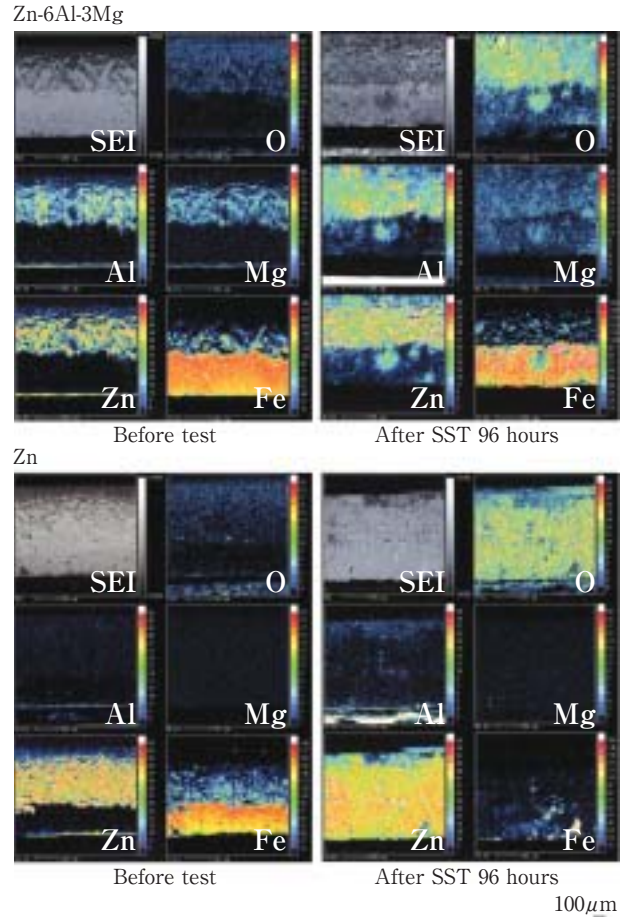


Fig. 9 Distributions of elements of the cut edge surface for specimens before and after SST 96h.

SST96時間後の破断面における腐食生成物のSEM観察結果をFig.10に示す。Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板切断面の腐食生成物は直径約1µmの微細な粒子から構成されているが、Znめっき塗装鋼板の腐食生成物は直径10~30µmの塊状粒子であった。

これらの腐食生成物のXRDパターンをFig.11に示す。Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板の腐食生成物は塩基性塩化亜鉛および塩基性炭酸亜鉛が主成分であり、酸化亜鉛の生成は認められないのに対して、Znめっき塗装鋼板の腐食生成物は酸化亜鉛が主成分であった。

以上のことから、SST96時間後、Zn-6Al-3Mgめっき

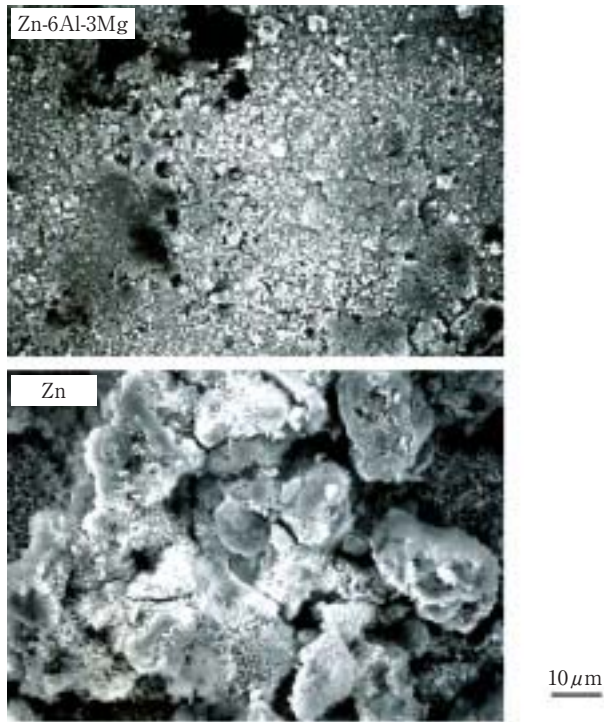


Fig.10 Morphologies of corrosion products formed on the cut edge of specimens at 96h in SST.

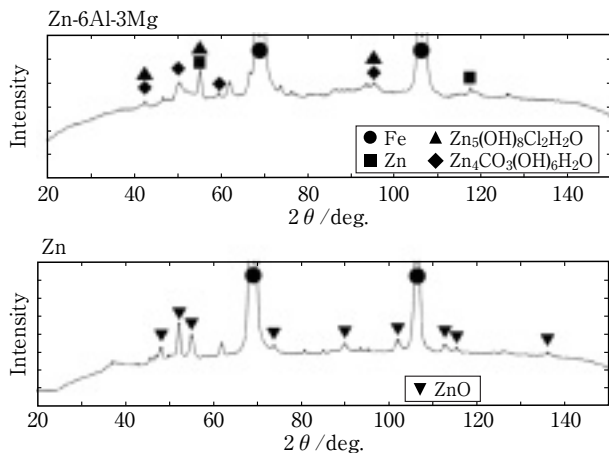


Fig.11 X-ray diffraction patterns of corrosion products formed on the cut edge of specimens at 96h in SST.

塗装鋼板の切断面にはMgを含んだ微細な塩基性Zn系腐食生成物が少量生成し、一方で、Znめっき塗装鋼板の切断面には、酸化亜鉛を主体とする塊状粒子の腐食生成物が比較的多量に発生していることが確認された。

また、XRDにおいて、Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板の腐食生成物からMg化合物は検出されなかった。EPMAによる面分析では明らかにMgの存在が確認できるが、化合物の詳細は今回の実験ではわからなかった。

3.1.3 電気化学的解析

塗装鋼板の切断端面におけるめっき層の腐食反応は、切断面に露出した鋼素地のカソード反応を対極反応とする。このカソード反応の挙動を調査するため、サンプルの切断面に対して分極曲線の測定を行った。

SST前後の切断面のカソード分極曲線をFig.12に示

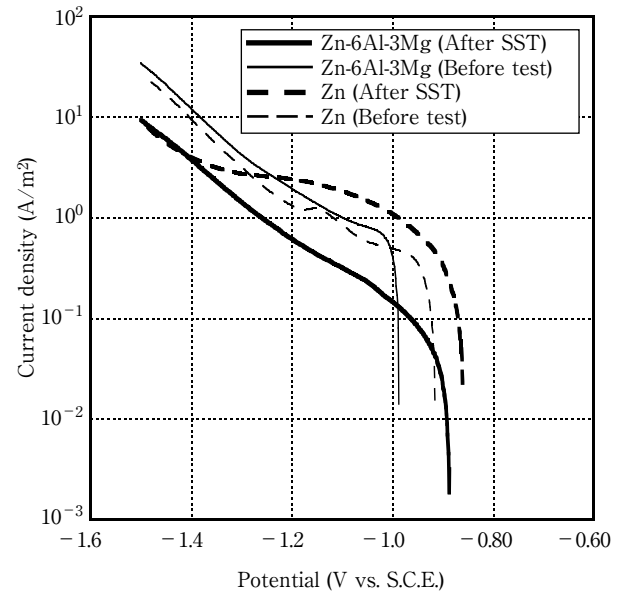


Fig.12 Cathodic polarization curves of the cut edge section for specimens before and after SST 96h.

す。腐食生成物に覆われたSST96時間後のZn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板切断面のカソード電流密度は、試験前と比較して減少しており、腐食生成物に防食作用(カソード反応抑制効果)があることが示された。Mgを含んだZn系腐食生成物がカソード反応を抑制することは、めっき鋼板表面における研究でも報告されている⁵⁾。また、SST後のZnめっき塗装鋼板と比較して、特に腐食電位からおよそ-1300mVまでの電位範囲においてZn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板のカソード電流密度が低くなっている。この電位領域におけるカソード反応は溶存酸素還元反応であると報告されていることから⁶⁾、Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板の腐食生成物は鋼素地上に堆積し溶存酸素還元反応を抑制する効果があると推察される。

一方、SST後のZnめっき塗装鋼板のカソード電流密度は試験前とほぼ同等であり、Znめっき塗装鋼板の腐食生成物にはZn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板のような防食作用はないと推察される。

3.2 大気暴露試験結果

海岸環境での大気暴露試験における、切断端面部の最

大塗膜膨れ幅の経時変化をFig.13に示す。Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板は4年間の暴露試験においても最大塗膜膨れ幅は1.5mmと小さいが、Znめっき塗装鋼板の最大塗膜膨れ幅は6mmに達しており、大気暴露試験においてもZn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板はZnめっき塗装鋼板に比べて腐食の進行が遅かった。

暴露4年材の外観写真をFig.14に示す。Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板は塗膜膨れが小さく塗膜の脱落等も認められないが、Znめっき塗装鋼板の端面は塗膜が脱落しており、赤錆が発生していた。塗膜の脱落は、切断面か

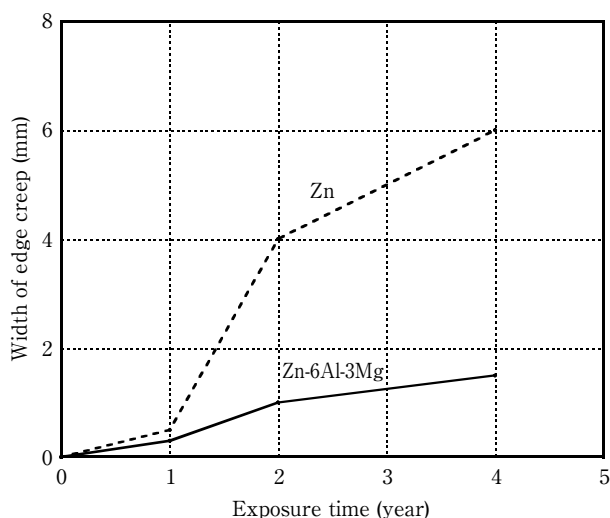


Fig.13 Changes of the largest width of the edge creep for specimens in atmospheric corrosion test.

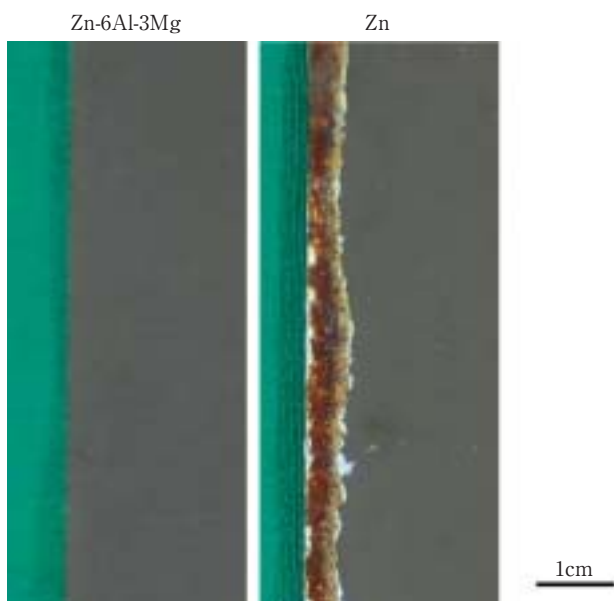


Fig.14 Surface appearance of 4-year atmospheric corrosion specimens.

ら腐食が進行してめっき層が失われた端面において、塗膜が鋼板との密着性を失ってめくれ上がり、耐候劣化および風雨などの物理的外力が加えられて起こるものと考えられる。

XRDにより破断面の腐食生成物を分析したところ、両サンプルとも水酸化鉄および酸化鉄を主成分とする腐食生成物が確認され、めっき成分に起因する腐食生成物は確認できなかった。また、EPMAによる面分析を行なったが、促進試験で顕著な挙動の差異として認められたMgは、両サンプルとも切断面全体に分布していた。これは、海塩粒子に微量の塩化マグネシウムが含まれるためと考えられる。

暴露4年材では腐食挙動の調査が十分にできないと考えられたため、短期暴露材の調査を行なった。暴露4年材と同じ場所、同じ取り付け方法で8日間暴露した試験片の切断面のEPMAによる面分析結果をFig.15に示す。Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板はめっき層から溶出したと推察される多量のMgが切断面全体を覆っていた。一方、Znめっき塗装鋼板では微量のMgしか検出されなかった。このMgは海塩粒子が起因と推定される。

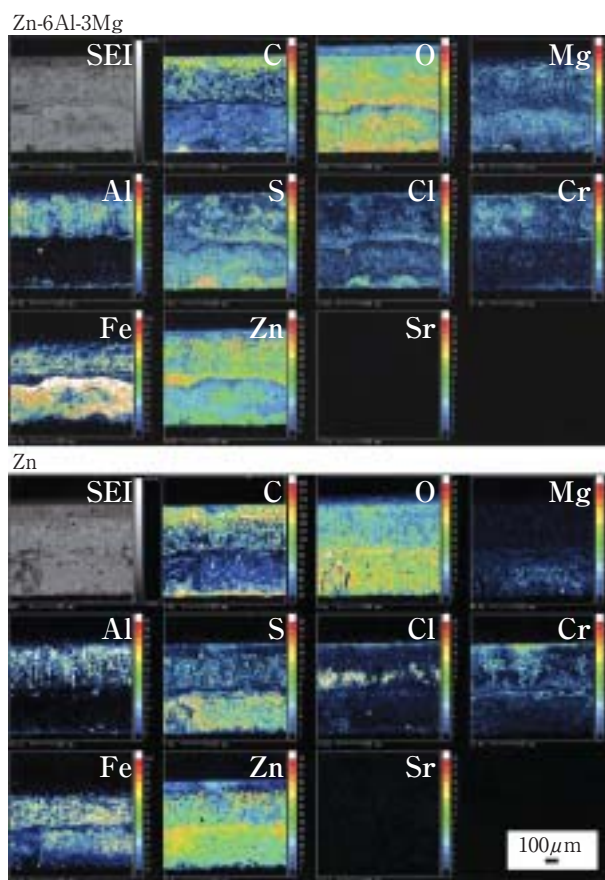


Fig.15 Distributions of elements of the cut edge surface after 8-day atmospheric corrosion.

破断面の腐食生成物のSEM観察結果をFig.16に示す。Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板の腐食生成物は直径約1 μ mの微細な粒子、Znめっき塗装鋼板の腐食生成物は直径約30 μ mの塊状粒子から構成されており、SSTにおける腐食生成物と同様の形態を示していた。

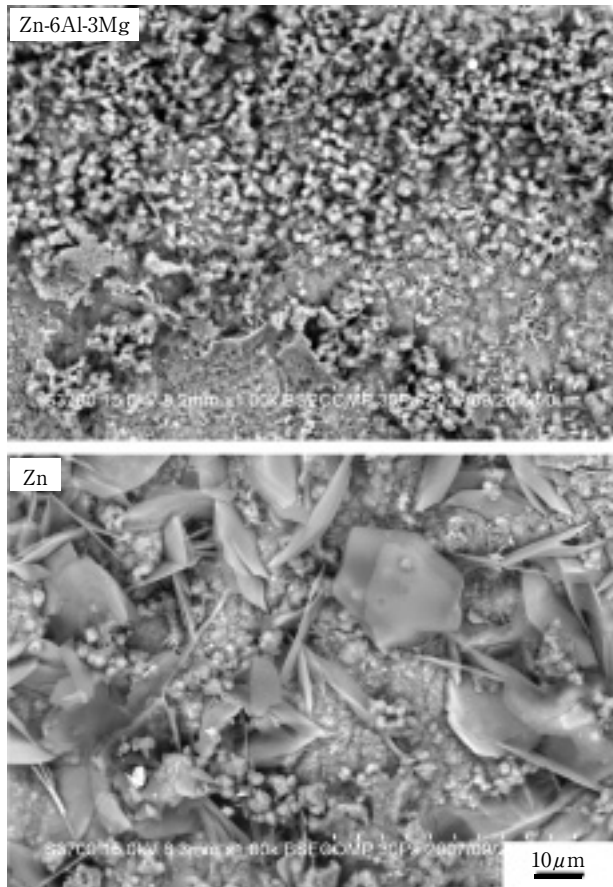


Fig.16 Morphologies of corrosion products formed on the cut edge of specimens after 8-day atmospheric corrosion.

これらの腐食生成物のXRDパターンをFig.17に示す。両サンプルの腐食生成物からはともに塩基性塩化亜鉛および塩基性炭酸亜鉛が検出された。Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板はSSTと同様の成分が検出されたが、Znめっき塗装鋼板ではSSTで検出された酸化亜鉛は検出されなかった。

4. 考察

4.1 SST環境下の防食機構

SST後の切断面の観察 (Fig.7, Fig.9) から、SST後のZn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板の切断面は、Mgを含ん

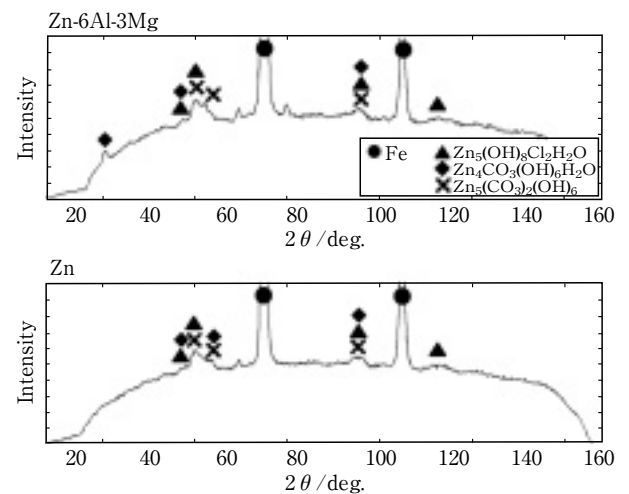


Fig.17 X-ray diffraction patterns of corrosion products formed on the cut edge of specimens after 8-day atmospheric corrosion.

だZn系腐食生成物で覆われていることが確認できた。小松らによると、Zn-6Al-3Mgめっき鋼板表面の腐食において、Mgは塩基性塩化亜鉛をはじめとするZn系腐食生成物に取り込まれ、これらの生成、成長を抑制すると報告されている⁷⁾。鋼素地が露出している切断端面においてもめっき層が鋼素地より優先的に腐食されることから、腐食生成物はMgを含んだZn系腐食生成物となると推察される。このMgが腐食生成物の成長を抑制した結果、Fig.10に示すように微細な腐食生成物がZn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板の破断面に形成されたと考えられる。

また、亜鉛系のめっき鋼板において、腐食生成物が緻密なほど溶存酸素や腐食因子に対する遮蔽効果が高く、耐食性が向上するといわれている⁸⁻¹⁰⁾。Fig.12に示すように、SST後には溶存酸素還元反応と考えられるカソード電流密度が減少していたことから、Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板の破断面における微細な腐食生成物は、防食効果の高い緻密な層を形成していると考えられる。

次に、XRDの結果 (Fig.11) から、Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板破断面の腐食生成物は、塩基性塩化亜鉛および塩基性炭酸亜鉛であることがわかった。岡ら¹¹⁾によると、Mgには水酸化亜鉛を安定化し、酸化亜鉛への変化を抑制する効果があるとされている。塩基性塩化亜鉛および塩基性炭酸亜鉛は水酸化亜鉛の複塩であることから、Mgによりその酸化亜鉛への変化が抑制されていると考えられる。酸化亜鉛はn型半導体として用いられる導電性の高い物質であるため、酸化亜鉛の生成が抑制された結果、電気化学反応である腐食反応が抑制される。

その結果として、Fig.12に示されるように、SST後の塩基性のZn系腐食生成物層で覆われたZn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板の切断面のカソード電流密度は、酸化亜鉛主体の腐食生成物層で覆われたZnめっき塗装鋼板よりも小さく、優れたカソード反応抑制効果を持つと考えられる。

以上のことから、Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板の切断端面における腐食挙動は以下のように推察される。SSTにおいて、めっき層からZn系腐食生成物が生成する際、Mgを取り込むことで微細な塩基性Zn系腐食生成物が生成する。これはカソードとなる破断面の鋼素地上に緻密な保護層を形成し、カソード反応を抑制する。カソード反応の抑制に伴い、その対極反応であるめっき層の腐食反応も抑制される。結果として、Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板は切断面からのめっき層の腐食の進行が遅く、Znめっき塗装鋼板と比べて優れた端面耐食性を示すものと考えられる。

4.2 大気環境下の防食機構

Fig.15, Fig.16, Fig.17に示したように、初期の大気暴露試験の結果、Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板はMgの切断面全体への分布、腐食生成物の形態、組成においてSSTと同様の挙動を示した。このことから、高塩濃度の大気環境においても、腐食初期段階でMgを含んだ微細で緻密な塩基性Zn系腐食生成物層が破断面の鋼素地上に形成されることにより、腐食反応が抑制されていると推察される。

一方、Znめっき塗装鋼板は、腐食生成物の形態はSSTと同様に大径の粒状であったが、組成はSSTとは異なり酸化亜鉛が検出されなかった。これは、腐食のごく初期段階である大気暴露8日の時点においては塩基性Zn系腐食生成物が酸化亜鉛に変化していなかったためと考えられる。しかし、比較的早い段階で酸化亜鉛が生成され、防食効果が弱まっていくものと推察される。

実際、Fig.13, Fig.14に示したように、長期の大気暴露試験ではZn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板とZnめっき塗装鋼板との端面耐食性の差は顕著となっており、結果として、Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板は高塩濃度の大気環境下において、長期的に高い端面耐食性を有すると推察される。

5. 結 言

溶融Zn-6mass%Al-3mass%Mg合金めっき鋼板を原板とした塗装鋼板の腐食挙動を、溶融Zn-0.2mass%Alめっき鋼板を原板とした塗装鋼板と比較調査し、以下の知見が得られた。

- (1) SSTにおいて、Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板はZnめっき塗装鋼板と比較して優れた端面耐食性を示す。
- (2) SST96時間後のZn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板の切断面全体にMgが分布している。腐食生成物は微細で、主成分は塩基性塩化亜鉛および塩基性炭酸亜鉛である。Znめっき塗装鋼板とは異なり、酸化亜鉛の生成は認められない。
- (3) SST96時間後のZn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板切断面のカソード電流密度は試験前よりも減少する。また、Znめっき塗装鋼板と比較して腐食電位からおよそ-1300mVまでの電位範囲における電流密度が低くなっている。
- (4) 海岸環境での暴露試験においても、Zn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板は試験初期の切断面のMgの分布、腐食生成物の形態、組成においてSSTと同様の結果を示しており、Znめっき塗装鋼板よりも優れた端面耐食性を有する。
- (5) 高塩濃度環境におけるZn-6Al-3Mgめっき塗装鋼板の切断端面では、Mgを取り込んだ微細なZn系腐食生成物からなる緻密な保護層が形成されることによって、鋼素地上の溶存酸素還元反応が抑制され、結果としてめっき層の腐食反応が抑制されるものと推察される。

参考文献

- 1) 小松厚志, 泉谷秀房, 辻村太佳夫, 安藤敦司, 橘高敏晴: 鉄と鋼, 86 (2000), 534.
- 2) 清水剛, 吉崎布貴男, 三吉泰史, 安藤敦司: 日新製鋼技報, 85 (2004), 11.
- 3) T. Tsujimura, A. Komatsu and A. Andoh: Galvatech'01, (2001), 145.
- 4) 森本康秀, 本田和彦, 西村一実, 田中暁, 高橋彰, 新頭英俊, 黒崎将夫: 新日鉄技報, 377 (2002), 22.
- 5) 小松厚志, 辻村太佳夫, 泉谷秀房, 安藤敦司, 橘高敏晴: 材料とプロセス, 12 (1999), 556.
- 6) 鷲山勝, 平谷晃, 渡辺勉: 鉄と鋼, 77 (1991), 244.
- 7) 小松厚志, 泉谷秀房, 辻村太佳夫, 安藤敦司: 日新製鋼技報, 81 (2001), 10.
- 8) X.G. Zhang: Corrosion and Electrochemistry of Zinc, Plenum Press, New York and London, (1996), 157-181.
- 9) W. Feitknecht: Chemistry and Industry, 36 (1959), 1102.
- 10) T. Ishikawa, K. Matsumoto, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Nakayama and T. Tsubota: Corros. Sci., 46 (2004), 329.
- 11) 岡裏二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄: 鉄と鋼, 68 (1982), A57.