



## 2. 調査方法

### 2.1 供試材

図1にZAMプレコートの断面模式図を示す。原板のZAMは、連続式溶融めっきラインで製造した。めっき母材は板厚0.8mmの低炭素鋼であり、片面あたりの平均めっき付着量は $74\text{g/m}^2$ である。また、同様のめっき母材によるGI（めっき付着量： $78\text{g/m}^2$ ）を比較材用の原板として用意した。

塗装は連続式塗装ラインで実施した。塗装前処理として表面調整および塗布型処理を施した後、下塗り塗膜を乾燥膜厚で $5\mu\text{m}$ 、上塗り塗膜を $15\mu\text{m}$ 設けた。塗膜はいずれもポリエステル樹脂系とし、下塗り塗膜には防錆顔料を配合した。また裏面にも防錆顔料を配合したポリエステル系塗膜を $5\mu\text{m}$ 設けた。なお塗装前処理液と防錆顔料は、クロム化合物を含まないものとした。

図2に試験片の切断端部の断面形状を示す。試験片の切断面は、シャーリング加工機によるせん断方向がおもて面側から裏面側となるように切断して作製し、注積が無い限りバリ（かえり）の方向を下向き（下バリ）にした。試験片の寸法は、促進腐食試験用は $65 \times 150\text{mm}$ 、暴露試験用は $100 \times 200\text{mm}$ とした。

### 2.2 腐食試験

表1に促進腐食試験の条件を示す。促進腐食試験は腐食環境の塩、乾湿の影響を調査するため、JIS Z 2371に規定されている塩水噴霧試験、JIS K 5600-7-2に規定されている湿潤試験、JIS H 8502に規定されている複合サイクル腐食試験を実施した。それぞれの環境下における特徴的な腐食の形態を評価するため、塩水噴霧試験では切断端部からの塗膜膨れ幅に、湿潤試験では切断面の赤錆発生率に着目して調査した。複合サイクル腐食試験では長時間の試験を実施し、めっき母材の腐食の程度について確認した。

また、大気暴露試験を沖縄県中城村にて実施した。試験場は海岸から30mに位置しており、海塩粒子の影響を受けている。年間を通じて気温、湿度が高く、切断端部の腐食が進行しやすい環境である。

### 2.3 腐食生成物の調査

腐食生成物の観察には走査型電子顕微鏡（SEM）を用い、同定にはX線回折（XRD、管球：Cu）を用いた。また切断面の元素分布分析には電子線マイクロアナライザー（EPMA）を用いた。

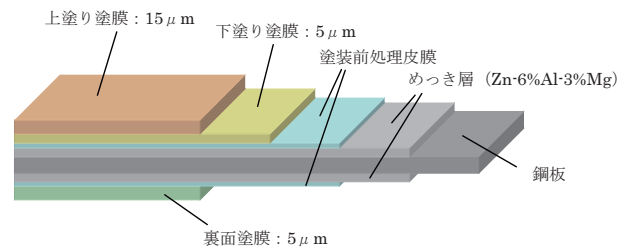


図1 ZAMプレコートの断面模式図

Fig.1 Schematic cross-sectional structure of pre-painted ZAM.

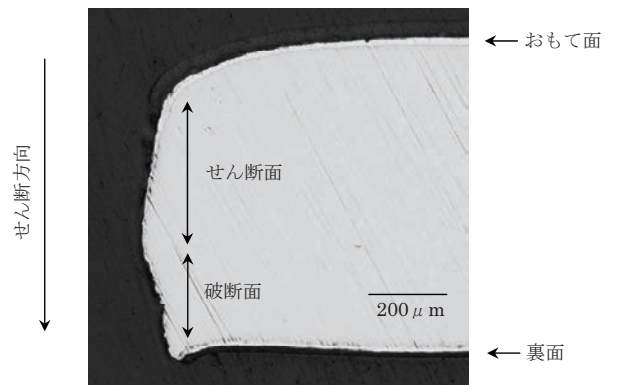


図2 試験片の切断端部の断面形状

Fig.2 Cross-sectional structure of the cut edge portion of specimen.

表1 促進腐食試験条件

Table1 Conditions for accelerated corrosion test

試験名	条件
塩水噴霧試験	35℃, 5%NaCl 噴霧
湿潤試験	50℃, 95%R.H.
複合サイクル腐食試験	塩水噴霧 (35℃, 5%NaCl 噴霧) : 2h →乾燥 (60℃, 25%R.H.) : 4h →湿潤 (50℃, 95%R.H.) : 2h

### 3. 結果および考察

#### 3.1 促進腐食試験結果

##### 3.1.1 塩水噴霧試験結果

図3に塩水噴霧試験における切断端部からの最大塗膜膨れ幅の変化を示す。最大塗膜膨れ幅は、試験片の切断端部から最も塗膜膨れが進行した部位の塗膜膨れ幅と定義した。ZAM プレコートの最大塗膜膨れ幅は試験初期からGIプレコートよりも小さく推移し、960時間後でも3mmであった。図4に塩水噴霧試験960時間後の切断端部の外観および断面を示す。断面からの観察でもZAMプレコートはめっき層の腐食が少ないことが確認され、切断面にも鋼素地の腐食に起因する赤錆は認められなかった。

ZAMプレコートはめっき層から溶出するMgが腐食生成物の安定化作用を示すため、優れた端面耐食性を発

現していると推察している。これについては、後に詳述する。

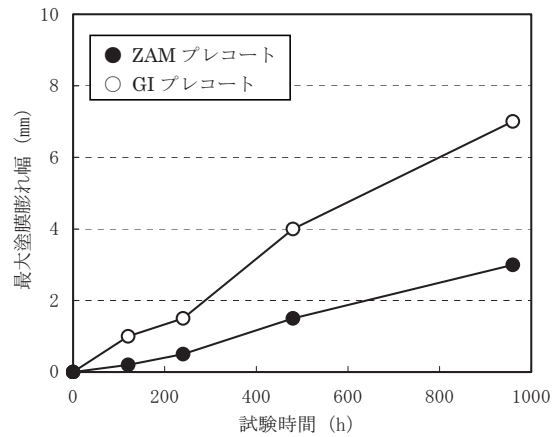


図3 塩水噴霧試験における切断端部からの最大塗膜膨れ幅の変化

Fig.3 Changes in the largest width of the edge creep of specimens under salt-spray-test.

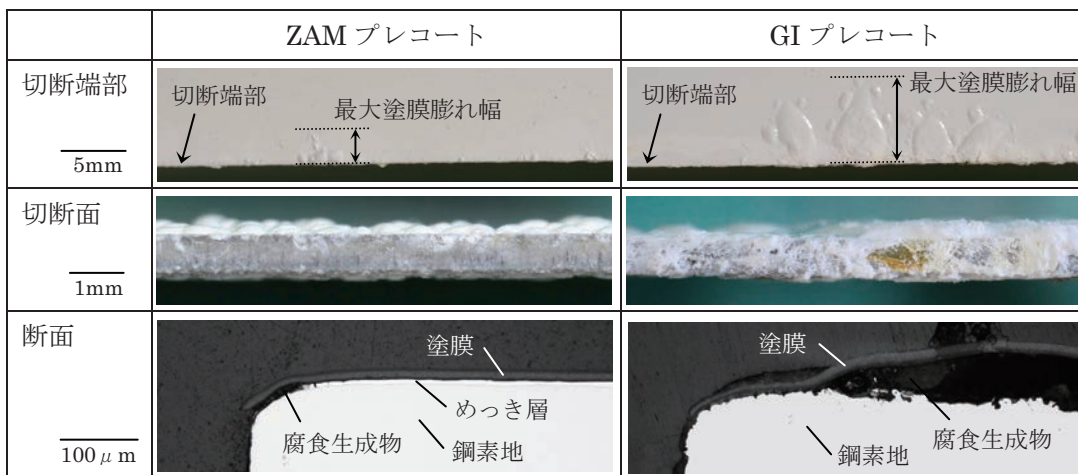


図4 塩水噴霧試験960時間後の切断端部の外観および断面

Fig.4 Appearance and cross-sectional structure of the cut edge portion after salt-spray-test for 960h.

##### 3.1.2 湿潤試験結果<sup>2)</sup>

図5に湿潤試験における切断端部からの最大塗膜膨れ幅の変化を示す。ZAMプレコートの最大塗膜膨れ幅は960時間後でも0.5mmと小さく、塩水噴霧試験と同様にGIプレコートと比較して小さかった。図6に湿潤試験における切断面の赤錆発生率の変化を示す。赤錆発生率は、切断面全体の投影面積に占める赤錆面積の比率と定義した。時間経過とともに赤錆発生率の増加が認められたが、960時間後での赤錆発生率は約20%であり、GIプレコートと比較して非常に少なかった。図7に湿

潤試験960時間後の切断端部の外観および断面を示す。断面からの観察でも、ZAMプレコートのめっき層に腐食はほとんど認められなかった。

湿潤試験では、試験に使用する純水の電気伝導度が塩水噴霧試験の塩水と比較して低いため、めっき層の犠牲防食作用が得られにくい。そのため、湿潤試験では塩水噴霧試験よりも塗膜膨れが進行しにくい反面、切断面の鋼素地露出部で赤錆が生じやすいが、このような環境下でもZAMプレコートはGIプレコートよりも優れた端面耐食性を示した。

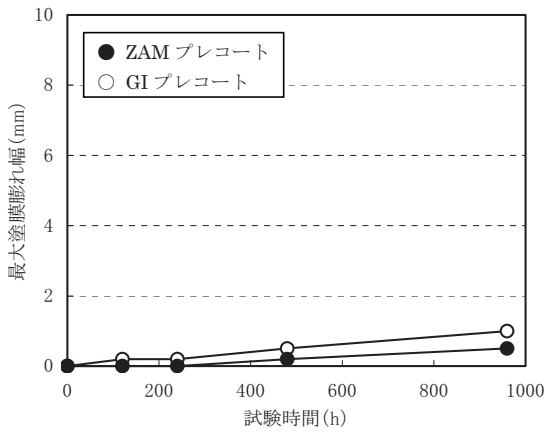


図5 湿潤試験における切断端部からの最大塗膜膨れ幅の変化  
Fig.5 Changes in the largest width of the edge creep of specimens under humidity-cabinet-test.

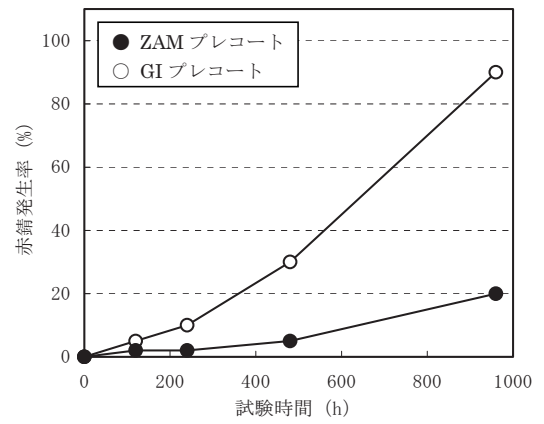


図6 湿潤試験における切断面の赤錆発生率の変化  
Fig.6 Changes in the incidence of red rust of specimens under humidity-cabinet-test.

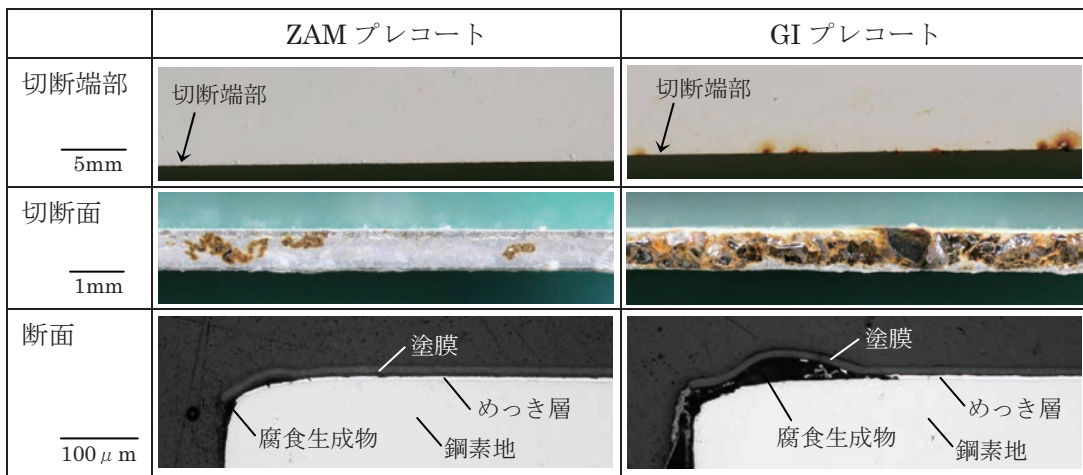


図7 湿潤試験960時間後の切断端部の外観および断面<sup>2)</sup>  
Fig.7 Appearance and cross-sectional structure of the cut edge portion after humidity-cabinet-test for 960h.

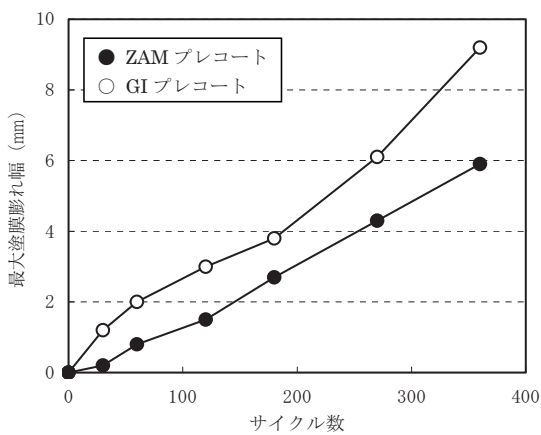


図8 複合サイクル腐食試験における切断端部からの最大塗膜膨れ幅の変化  
Fig.8 Changes in the largest width of the edge creep of specimens under combined-cyclic-corrosion-test.

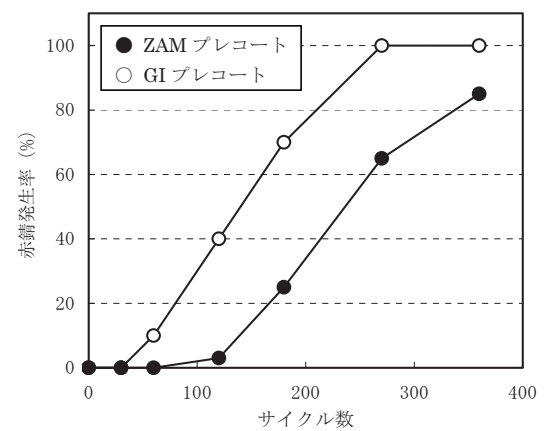


図9 複合サイクル腐食試験における切断面の赤錆発生率の変化  
Fig.9 Changes in the incidence of red rust of specimens under combined-cyclic-corrosion-test.

3.1.3 複合サイクル腐食試験結果

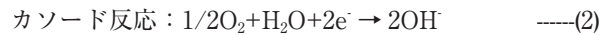
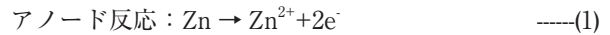
図8に複合サイクル腐食試験における切断端部からの最大塗膜膨れ幅の変化を示す。また、図9に切断面の赤錆発生率の変化を示す。ZAMプレコートの最大塗膜膨れ幅、および赤錆発生率は試験初期からGIプレコートよりも小さく推移し、乾湿の影響が加わる複合サイクル腐食試験でも、塩水噴霧試験、および湿潤試験の結果と同様にGIプレコートよりも優れた端面耐食性を示した。

図10に複合サイクル腐食試験360サイクルまで継続した後の試験片外観と、試験片から塗膜、めっき層、錆を除去した後の外観を示す。ZAMプレコートでは切断端部の一部で赤錆が認められるものの、下バリ端部よりもめっき層の防食効果が得られにくい上バリ端部でも鋼素地の穴あきは認められなかった。一方、GIプレコートでは上バリ、下バリいずれの切断端部とも著しい赤錆が認められ、特に上バリ端部では腐食起因による鋼素地の消失も認められた。ZAMプレコートは、腐食による外観への影響のみならず、長期耐久性の観点でもGIプレコートよりも優れていた。

3.2 腐食挙動に関する考察

以上の通り、腐食の態様が異なるいずれの試験環境においても、ZAMプレコートの切断端部における塗膜膨れ、および原板腐食はGIプレコートよりも少なく、優れた端面耐食性を示した。本節では、切断端部における腐食挙動について考察する。

亜鉛系めっき鋼板を原板とするプレコート鋼板の切断面における腐食は、めっき層をアノード、露出した鋼素地をカソードとした電気化学反応である。



塗膜膨れは切断面での腐食が塗膜と原板界面に進行し、めっき層の腐食生成物が塗膜下に堆積することにより発生する<sup>3)</sup>。したがって、マクロな考え方としては、塗膜膨れの進行抑制は、めっき層の腐食反応の抑制、さらには対極のカソード反応の抑制を行えば良いと言える。他方で、めっき層の腐食により生じる腐食生成物は、塗膜下に堆積するだけでなく、切断面にも溶出して鋼素地を被覆する。プレコート鋼板の切断面では、露出した鋼素地に対する犠牲防食作用によるめっき層の腐食生成物

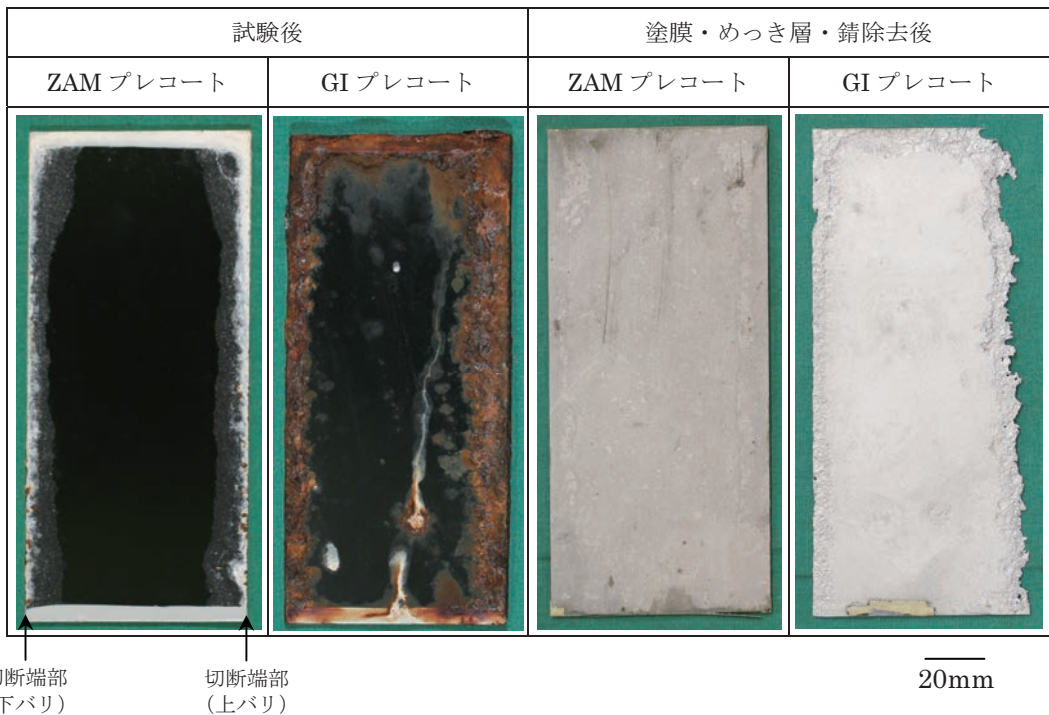


図10 複合サイクル腐食試験360サイクル後の外観

Fig.10 Appearance of the specimens after combined-cyclic-corrosion-test for 360 cycles.

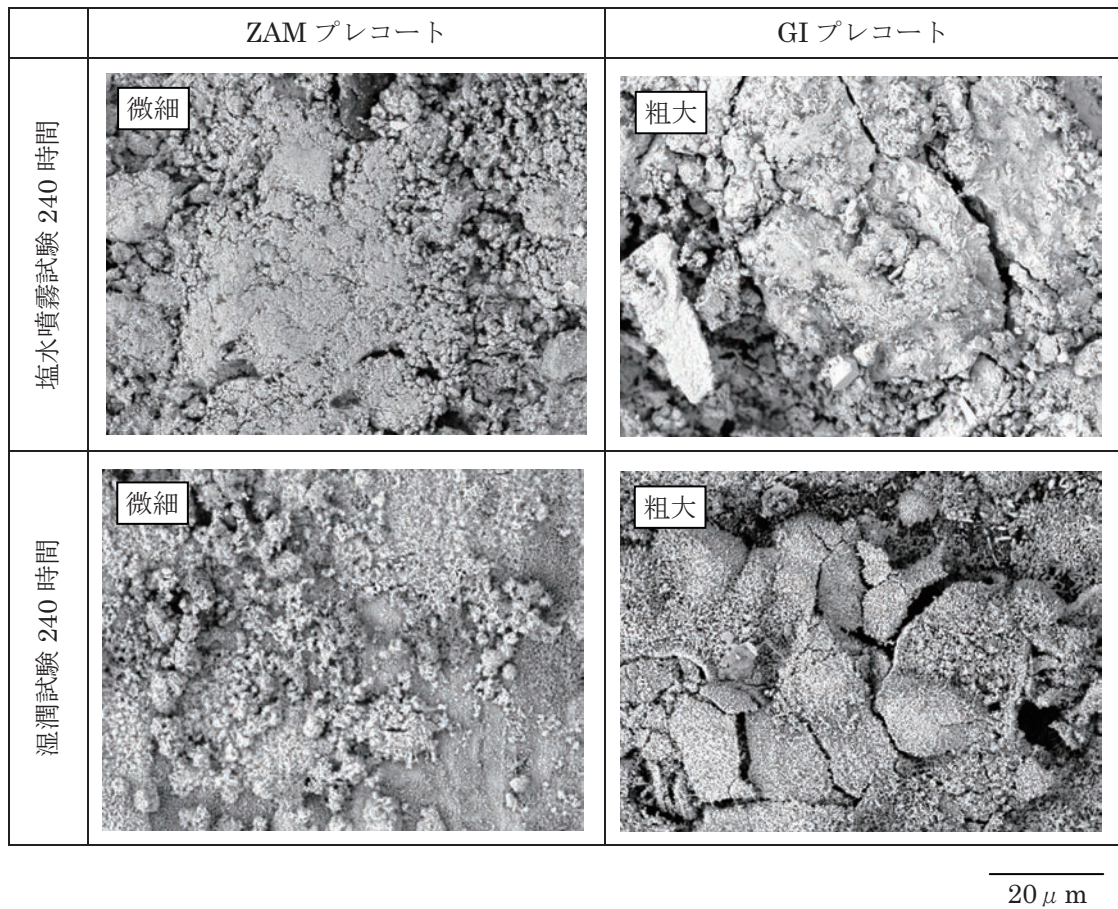
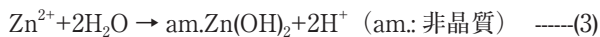


図 11 塩水噴霧試験および湿潤試験 240 時間後の切断面における腐食生成物の表面形態<sup>2)</sup>

Fig.11 Morphologies of corrosion products formed on the cut edge of specimens after salt-spray-test and humidity-cabinet-test for 240h.

が、さらに切断面を被覆してカソード反応を抑制することによって防食効果を発現していると考えられる。一般に亜鉛めっき鋼板の腐食生成物については、その形態が微細であるほど溶存酸素や腐食因子の遮へい効果が高いと言われている<sup>46)</sup>。また中性環境における溶出亜鉛と水による単純な腐食生成物の生成反応は、次式のように示される。



ここで、非晶質な Zn(OH)<sub>2</sub> から変化して生じる ZnO は n 型半導体で導電性の高い物質であり、腐食反応の抑制効果は乏しいと考えられている<sup>7,11)</sup>。これらの観点に沿って、ZAM プレコートの端面に生じた腐食生成物を調査し、GI プレコートのそれと比較した。

図 11 に塩水噴霧試験および湿潤試験 240 時間後の切断面に生じた腐食生成物の表面形態を示す<sup>2)</sup>。いずれの試験においても ZAM プレコートの腐食生成物は GI プレコートのそれと比較して微細な粒状を呈しており、腐食因子の遮へい効果が大きいと推察される。

図 12 にこれら腐食生成物の X 線回折結果を示す<sup>2)</sup>。

ZAM プレコートの切断面には、塩水噴霧試験では Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O のみが生じており、湿潤試験では Zn(OH)<sub>2</sub> と Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> の生成が認められ、いずれの試験においても腐食抑制効果の低い ZnO の生成は認められなかった。一方、GI プレコートの切断面には、塩水噴霧試験では Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O に加えて ZnO の生成が認められ、湿潤試験の腐食生成物も ZnO が主体であった。そのため GI プレコートの端面耐食性は、ZAM プレコートと比較して劣っていたと考えられる。

ZAM プレコートの切断面に ZnO が生成しない理由として、合金元素である Al と Mg の影響が考えられる。岡ら<sup>7)</sup>は、Al と Mg には Zn(OH)<sub>2</sub> の ZnO への変化を抑制する効果があると報告している。Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>・H<sub>2</sub>O や Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub> が Zn(OH)<sub>2</sub> の複塩であることを考えると、ZAM プレコートの切断面ではめっき層から溶出した Al や Mg の効果で ZnO の生成が抑制されていると考えられる。さらに清水ら<sup>12)</sup>は、ZAM と溶融 Zn-4.5%Al-0.1%Mg 合金めっき鋼板の大気暴露試験で生じた腐食生成物を比較調査した結果から、特に Mg が ZnO の生成を抑制していると推察している。そこで、

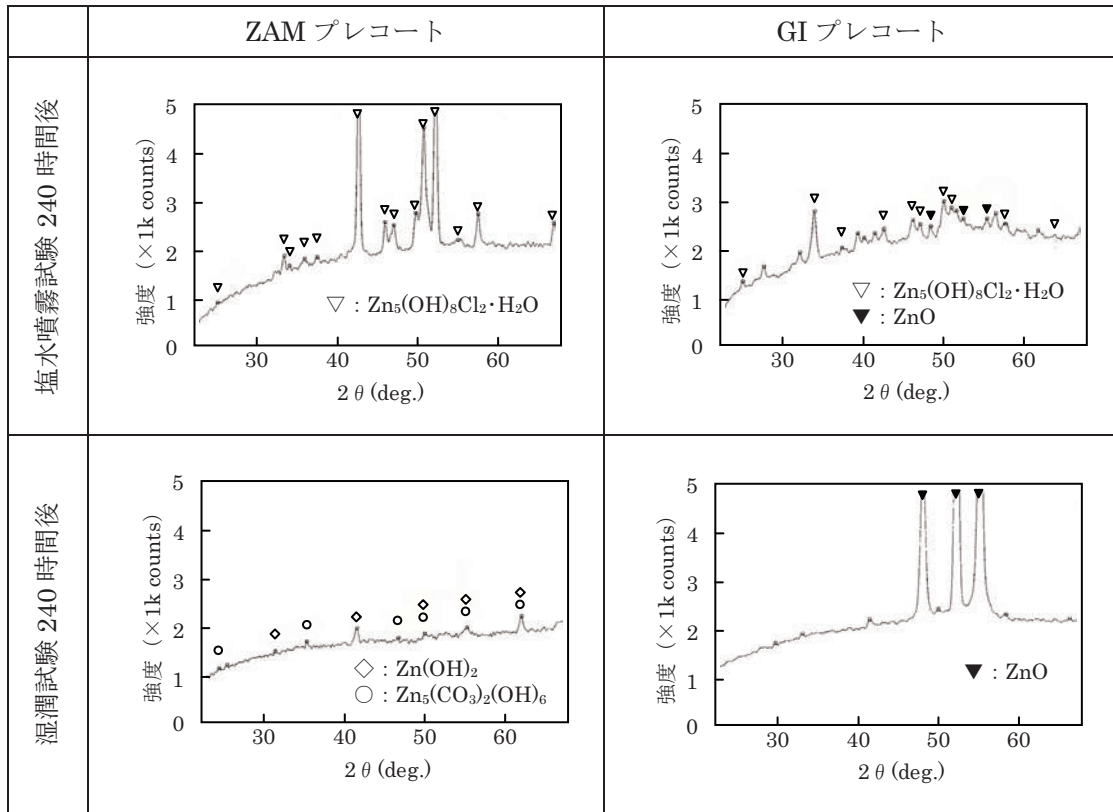


図 12 塩水噴霧試験および湿潤試験 240 時間後の切断面における腐食生成物の X 線回折結果<sup>2)</sup>

Fig.12 X-ray diffraction patterns of corrosion products formed on the cut edge of specimens after salt-spray-test and humidity-cabinet-test for 240h.

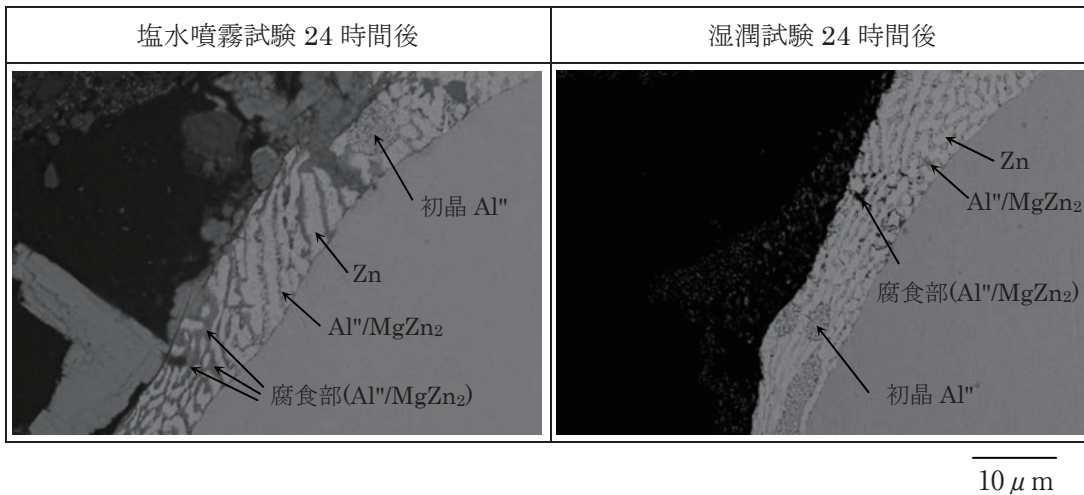


図 13 塩水噴霧試験および湿潤試験 24 時間後における切断端部の断面<sup>2)</sup>

Fig.13 Cross-sectional structure of the cut edge portion of specimens after salt-spray-test and humidity-cabinet-test for 24h.

ZAM プレコートの切断面における Mg の挙動に着目して調査を行った。

図 13 に塩水噴霧試験および湿潤試験 24 時間後における切断端部の断面を示す。ZAM のめっき層は初晶

Al'' と Zn/Al'' /MgZn<sub>2</sub> 三元共晶主体のめっき組織で構成されており、三元共晶部は Zn 相と Al'' /MgZn<sub>2</sub> 相のラメラ組織をなしている<sup>13)</sup>。いずれの試験環境においても腐食は Al'' /MgZn<sub>2</sub> 相で優先的に生じていること

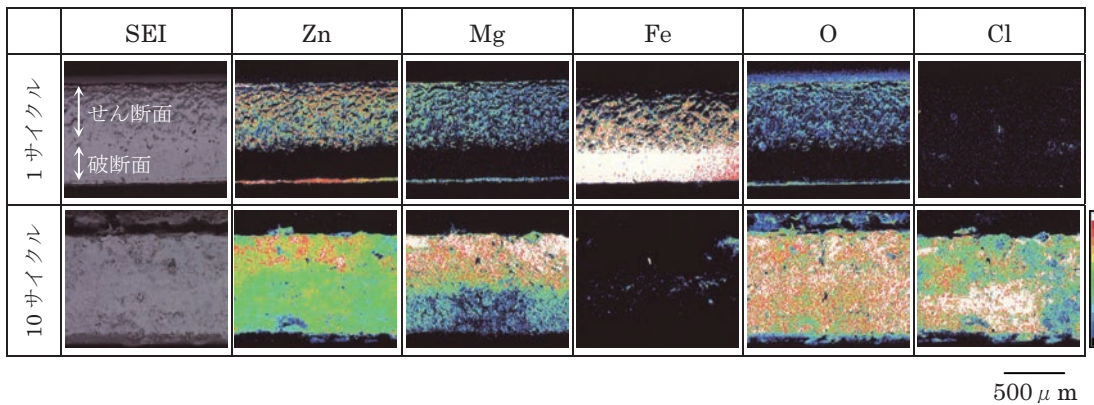


図 14 複合サイクル腐食試験 1 および 10 サイクル後における切断面の元素分布

Fig.14 Distribution of elements on the cut edge surface of specimens after combined-cyclic-corrosion-test for 1 cycle and 10 cycles.

が観察された。図 14 に複合サイクル腐食試験 1 サイクル後と 10 サイクル後における切断面の元素分布を示す。Mg は 1 サイクル後ではせん断面のみに検出されているが、比較的早期である 10 サイクル後には鋼素地が露出している破断面にも明らかに存在が認められた。このことより、ZAM プレコートの切断面では腐食初期から Mg が溶出して、Mg を含む塩基性亜鉛腐食生成物が生成することで、ZnO の生成が抑制されていると考えられる。その結果、切断面の被覆による腐食因子の遮へい効果はもとより、カソード反応の抑制にともなう対極のめっき層腐食も抑制され、塗膜膨れが進行しにくいものと推察する。

### 3.3 大気暴露試験結果

図 15 に沖縄沿岸での大気暴露試験における切断端部からの最大塗膜膨れ幅の変化を示す。ZAM プレコートの 6 年経過時の塗膜膨れ幅は 1.5mm と小さく、3mm に達した GI プレコートと比較して腐食は少なかった。図 16 には切断面の赤錆発生率の変化を示す。6 年経過時の ZAM プレコートの切断面の赤錆発生率は 5% であり、90% とほぼ全面が赤錆で覆われた GI プレコートと比較して明らかな優位性が認められた。以上、前述の各種促進腐食試験で明らかとなった ZAM プレコートの高い端面耐食性は、大気暴露試験でも同様に確認された。

大気環境下での Mg の溶出挙動については、山本ら<sup>1)</sup>が短期大気暴露試験による調査を行っている。海岸から 5m の高塩濃度環境に 8 日間暴露した ZAM プレコートの切断面には、図 17 に示すような微細な腐食生成物が生成していた。また図 18 に示すとおり、ZAM プレコートの切断面は全体が Mg で覆われていたと報告しており、前述の促進腐食試験結果からの推察と同様に、大気環境下でも腐食初期の段階から Mg が溶出していると考えられる。なお、図 18 の GI プレコートの切断面に認

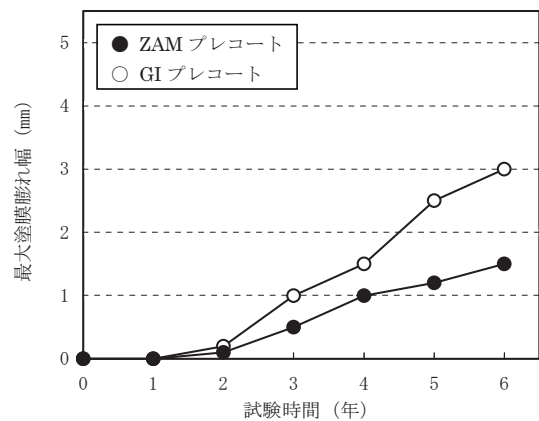


図 15 沖縄沿岸での大気暴露試験における切断端部からの最大塗膜膨れ幅の変化

Fig.15 Changes in the largest width of the edge creep of specimens under the atmospheric exposure test in Okinawa.

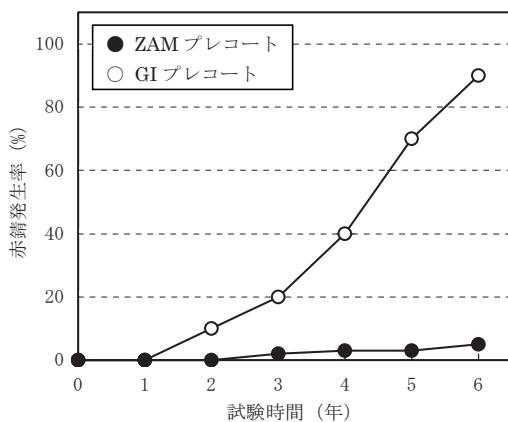


図 16 沖縄沿岸での大気暴露試験における切断面の赤錆発生率の変化

Fig.16 Changes in the incidence of red rust of specimens under the atmospheric exposure test in Okinawa.



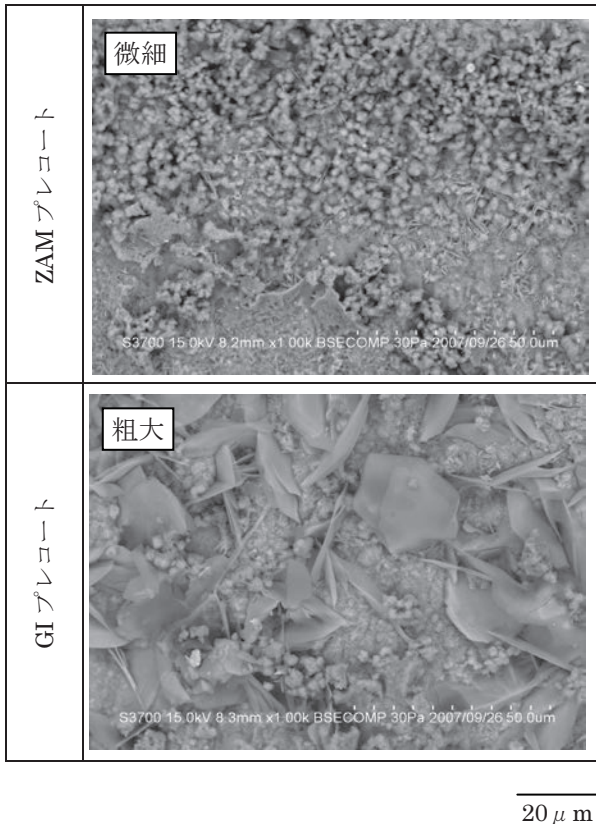


図 17 大気暴露 8 日後の切断面における腐食生成物の表面形態<sup>1)</sup>

Fig.17 Morphologies of corrosion products formed on the cut edge of specimens after atmospheric exposure for 8 days.

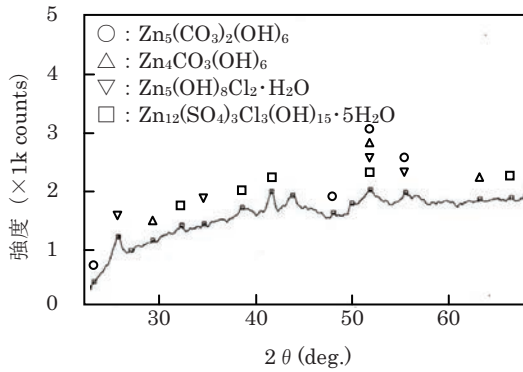


図 19 沖縄沿岸での大気暴露 2 年後の切断面における腐食生成物の X 線回折結果

Fig.19 X-ray diffraction pattern of corrosion products formed on the cut edge of pre-painted ZAM after atmospheric exposure for 2 years in Okinawa .

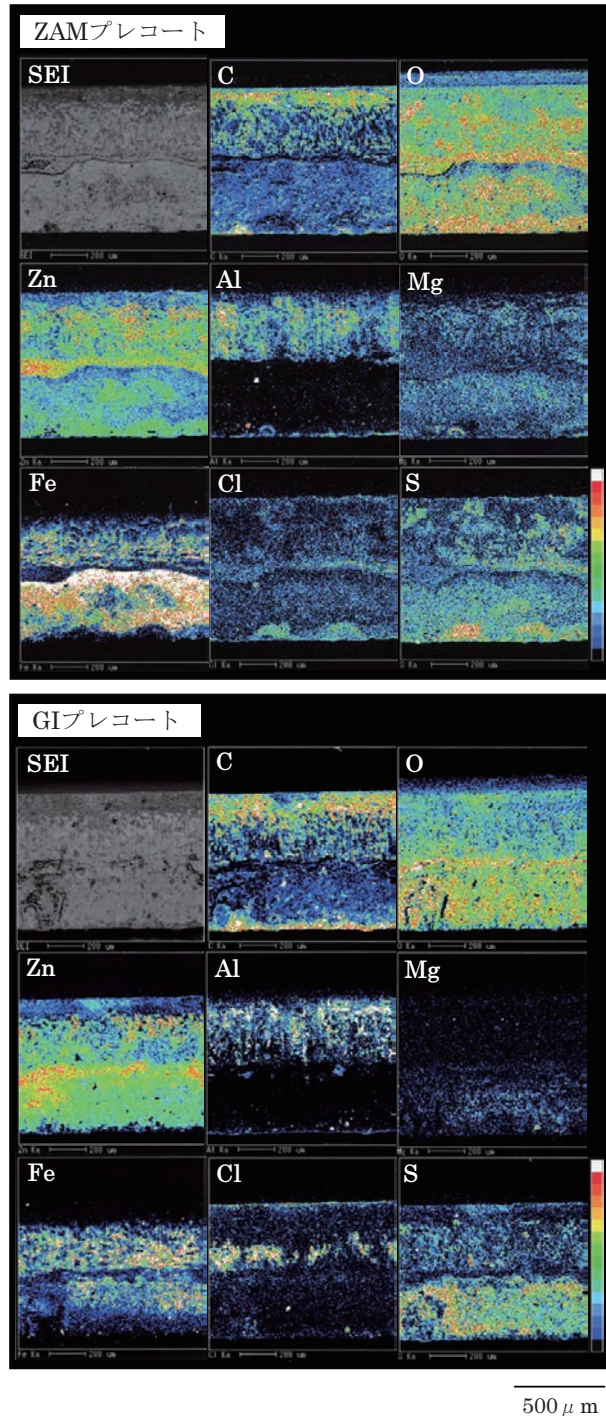


図 18 大気暴露 8 日後における切断面の元素分布<sup>1)</sup>

Fig.18 Distribution of elements on the cut edge surface of specimens after atmospheric exposure for 8 days.

められる微量の Mg は、海塩粒子に由来するものとされている。

図 19 に沖縄沿岸での大気暴露 2 年後の ZAM プレコートの切断面における腐食生成物の X 線回折結果を示す。切断面には、 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  などの塩基性塩化亜鉛と  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  などの塩基性炭酸亜鉛を主体とした腐食生成物が生成しており、促進腐食試験後の腐食生成物の調査結果と同様に ZnO は認められなかった。ZAM プレコートは、大気環境下においても切断面に Mg を含む塩基性亜鉛腐食生成物からなる保護的な皮膜を形成して、優れた端面耐食性を発現しているものと推察される。

#### 4. 結 言

溶融 Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板を原板としたプレコート鋼板を各種促進腐食試験と大気暴露試験に供し、端面耐食性についてこれまでに得られた知見を整理した。

- (1) 促進腐食試験における ZAM プレコートは、さまざまな腐食環境下でも GI プレコートより腐食の進行が遅く、優れた端面耐食性を示す。
- (2) ZAM プレコートの切断面に生じる腐食生成物は、GI プレコートと比較して微細な粒状を呈する。塩水噴霧試験 240 時間後の腐食生成物は  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 、湿潤試験 240 時間後の腐食生成物は  $Zn(OH)_2$  と  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  であり、いずれの試験においても ZnO は生成されない。
- (3) ZAM プレコートの切断面では、 $Al^{III}/MgZn_2$  相が優先的に腐食し、試験初期から Mg が切断面に溶出する。この Mg により ZnO への変化を抑制された微細な粒状の亜鉛系腐食生成物が切断面を被覆することにより、腐食因子が遮へいされると同時にカソード反応が抑制される。これにより対極のめっき層腐食が抑制され、塗膜膨れが進行しにくくなると推察する。
- (4) ZAM プレコートは、大気暴露試験においても GI プレコートよりも優れた端面耐食性を示す。沖縄沿岸 2 年暴露材の腐食生成物にも ZnO の生成は認められず、大気環境下においても切断面に Mg を含む塩基性亜鉛腐食生成物からなる保護的な皮膜を形成して、優れた端面耐食性を発現しているものと推察される。

#### 参考文献

- 1) 山本郷史, 公文史城, 埜本敏江, 矢野宏和: 日新製鋼技報, 89(2008), 1.
- 2) 高岡真司, 松原和美, 尾和克美, 上田耕一郎: 日新製鋼技報,

- 91(2010), 34.
- 3) 山本茂樹, 山口英宏, 水野賢輔: 塗装工学, 44(2009), 20.
- 4) W.Feitknect: Chemistry and Industry, 36(1959), 1102.
- 5) T.Ishikawa, K.Matsumoto, A.Yasukawa, K.Kandori, T.Nakayama and T.Tsubota: Corros.Sci., 46(2004), 329.
- 6) X.G.Zhang: Corrosion and Electrochemistry of Zinc, Plenum Press, New York and London, (1996), 157-181
- 7) 岡襄二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄: 鉄と鋼, 68(1982), A57.
- 8) 沼倉行雄, 北山実, 三吉康彦: 鉄と鋼, 70(1984), S1114.
- 9) 鷺山勝, 平谷晃: 材料と環境, 42(1993), 721.
- 10) 迫田章人, 薄木智亮, 若野茂, 西原寛: 表面技術, 40(1989), 164.
- 11) 浜田秀樹, 出口武典: 防錆管理, 12(1994), 15.
- 12) 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.
- 13) 清水剛: 防錆管理, 9(2009), 8.