

鋼溶融亜鉛合金めっき塗膜下の糸状腐食のモデル実験と制御法の開拓

研究代表者 北海道大学工学研究科 助教授 安住和久

共同研究者 北海道大学工学研究科 助手 伏見公志

1. 緒言

溶融亜鉛めっき鋼板は自動車、家電、建材などに多用されており、塗膜および亜鉛めっき層のもたらす高い防食効果により長期間にわたる高い材料性能の維持を達成している。塗膜は鉄鋼材料を環境から遮断することにより、また亜鉛層は犠牲防食効果および亜鉛腐食生成物の被覆により下地鉄鋼材料を防食していると考えられる。しかし、材料の加工時・施工時に形成される表面層の損傷部から腐食が発生／進展する場合がある。たとえば打ち抜き加工時に形成されるバリや現場で施工される建材の切断端面などがこれに該当する。建材の切断端面では腐食しやすい鉄鋼面が野外環境に直接暴されないよう施工上の処理が行われることが多いが、それでも腐食の発生・進展が問題となる場合が多い。また端面腐食では、塗膜／下地界面での腐食進展による糸状腐食など特異な現象も発生し、建材の美観や寿命を損ねている。溶融亜鉛めっき後に行われるクロメート処理により形成されるクロメート皮膜は、このような欠陥部からの腐食を抑制することができるが、クロム規制により代替え手段が求められている。本研究では、糸状腐食を含む端面腐食の発生／進展／防食をモデル的に扱えるようにするため、筆者らが開発した電気化学的多分割電極法を端面腐食系に適用した。本年度はまず水溶液中で端面モデル電極系への適応可能性を確認し、次に大気腐食系において本手法が利用できることを実証した。

2. 実験装置

水溶液系の実験で用いた塗装めっき鋼板の構造を **Fig. 1** に示す。試料は日本鉄鋼協会端面腐食研究部会から提供されたものであり、鋼板（厚さ約 0.5mm，サイズ 30mm×15mm），溶融亜鉛めっき層（表面 119 g m^{-2} ，裏面 134 g m^{-2} ）またはガルバニウムめっき層（Zn-55Al, AZ150），クロメート層（表面のみ，Cr 重量 0 または 45 mg m^{-2} ），塗膜（下塗：エポキシ樹脂、膜厚 $3 \mu\text{m}$ ，上塗：ポリエステル樹脂，膜厚 $11 \mu\text{m}$ ，裏面：アルキッド樹脂，膜厚 $6 \mu\text{m}$ ）からなる。実験では、有機溶媒による有機塗膜の溶解除去、硝酸による亜鉛層の化学溶解、機械研磨などにより鉄鋼、亜鉛またはガルバニウムめっき、塗膜の各表面をもつ試料を調整し、**Fig. 2** に示すように4つの試料を試料極（WE; Working Electrodes）として1つのシリコンシートに埋め込んだ。これを、塗装鋼板の端面とみなし、 0.6 mol dm^{-3} NaCl 水溶液（溶液深さ 5mm，大気解放）に浸漬してそれぞれの試料のおかれる電気化学的浸漬状態、およびガルバニック電流を測定した。**Fig. 2** に電極の構造および実験装置の概略図を示す。各試料は低抵抗 Photo-MOS リレーを経由して接地またはオペアンプによる仮想接地状態（i. g.; imaginary ground）におかれた。全ての電極は接地電位、すなわち同一電位となるため、実際の端面試

料と同様電氣的に接触しているのと同じ状態とみなせる。また仮想接地状態におかれた試料では、ガルバニック対形成により他の電極に流れる電流を、オペアンプによる電流／電圧変換回路により測定することができる。各試料の上には Ag/AgCl 参照電極が配置してあり、全てのリレーを開回路状態 (o. c. ; open circuit) として各試料の浸漬電位を独立して測定することにより、各試料毎の腐食状態に関する情報が得られる。複数の参照電極を配置したのは、淡水系のように電気抵抗の低い水溶液を用いることを想定したためである。Fig. 3 に装置の回路図を、Fig. 4 に試料の写真を示す。リレーの制御、電流および電圧測定、系の温度および湿度測定には、マルチファンクションデータ収集ユニット (NI 社製 USB-6009 型, 14bit AD 変換含む) を使い、Cプログラムで制御した。Fig. 5 に測定シーケンスを示す。一定時間間隔で2つの状態 (i. g. : 全ての試料を接地しリレーにより各試料を順次仮想接地状態に切り替えて分担電流を測定する, o. c. : 全ての試料を開回路状態において浸漬電位を測定する) を交互に切り替えた。

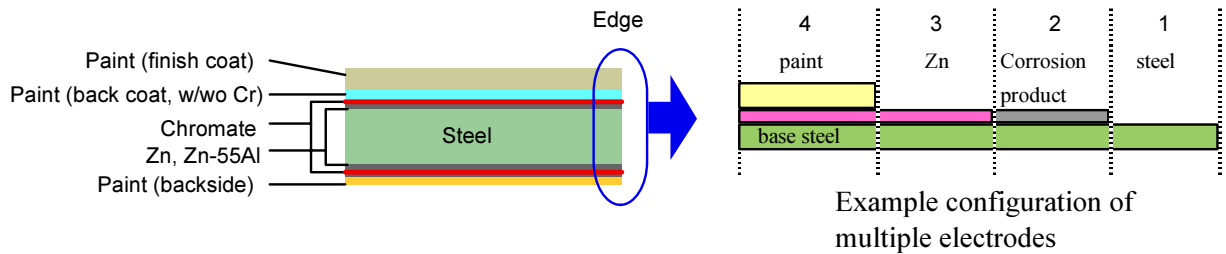


Fig. 1 Preparation of specimen.

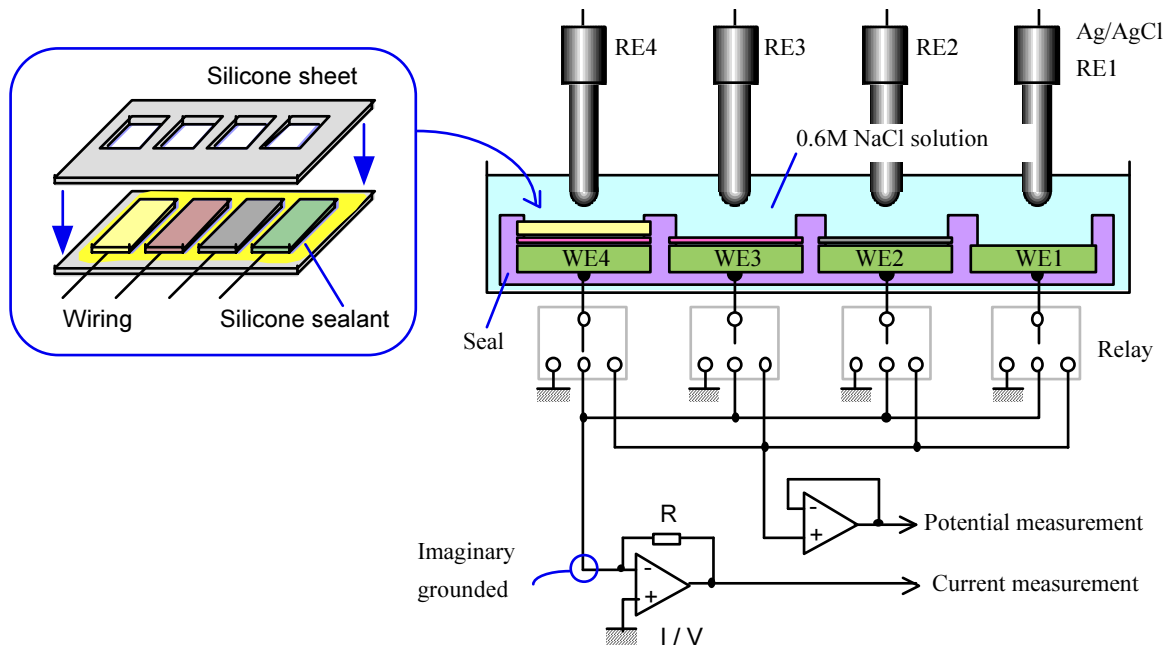


Fig. 2 Schematic representation of electrochemical multi-electrodes system.

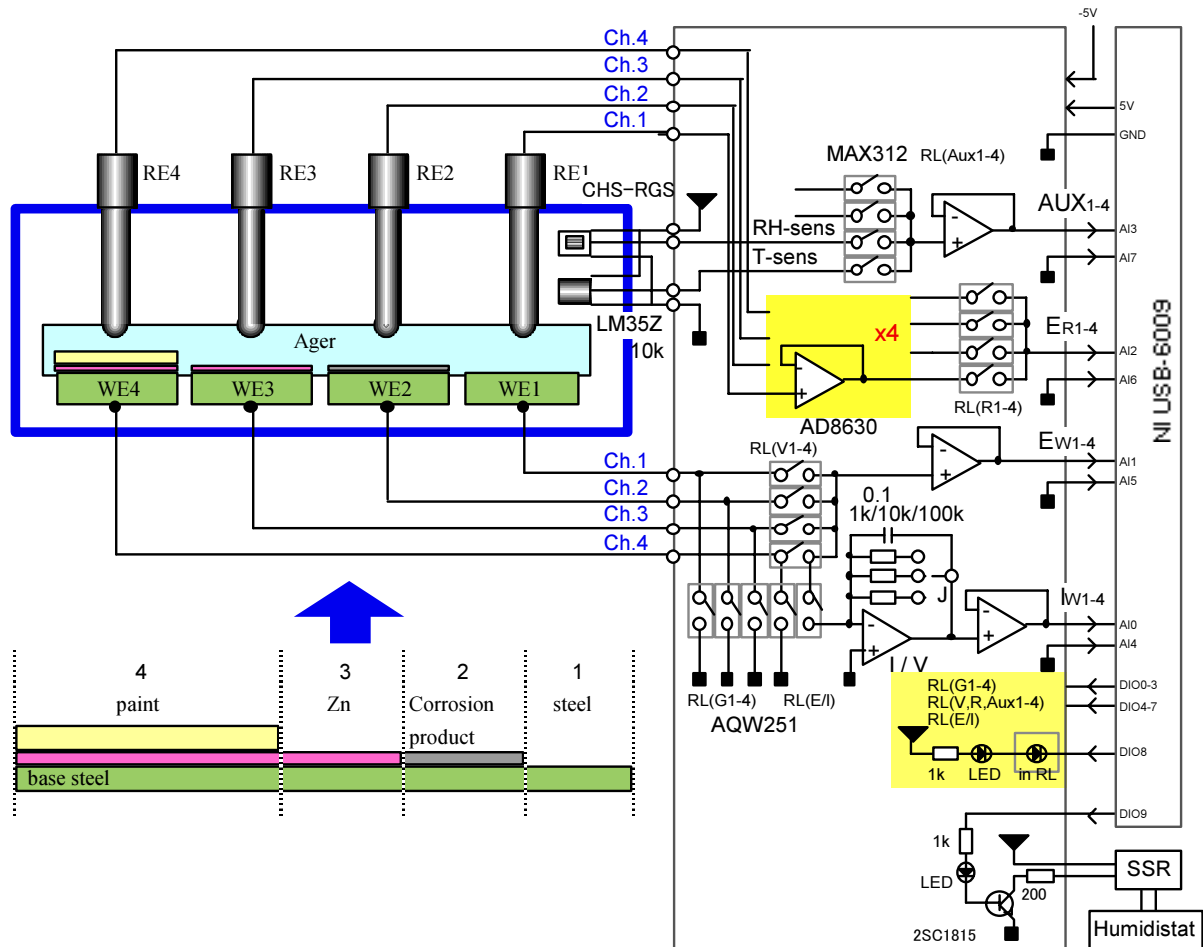


Fig. 3 Electronic circuit of multi-electrode system.

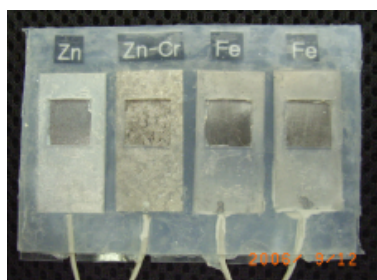
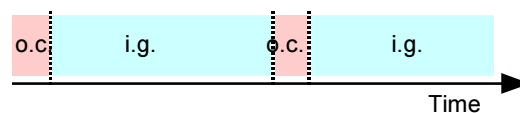


Fig. 4 Experimental setup.



i.g.: imaginary grounded(WE=0), meas. i, RE
o.c. : open circuit(i=i), meas. RE,WE

Fig. 5 Measurement procedure.

Fig. 6 に大気系腐食実験装置の概略を示す。厚さ0.5mmの鋼板および厚さ0.2mmの純亜鉛板を、断面が試料面となるように樹脂に埋め込んで機械研磨し、端面腐食系のモデル試料とした。亜鉛からの距離および亜鉛腐食生成物の被覆による鋼板腐食の抑制効果を調べるため、亜鉛から異なった距離および配置で複数の鋼板を配置した。また試料表面の一端に孔を開け、銀塩化銀参照電極の先端を KCl 飽和寒天とともに埋め込んだ。試料は透明プラスチック製の箱に収め、系内の温度および湿度をセンサにより測定した。系内の加湿には市販の加湿器を用いて系内の湿度が一定時間 100% となるようにした。

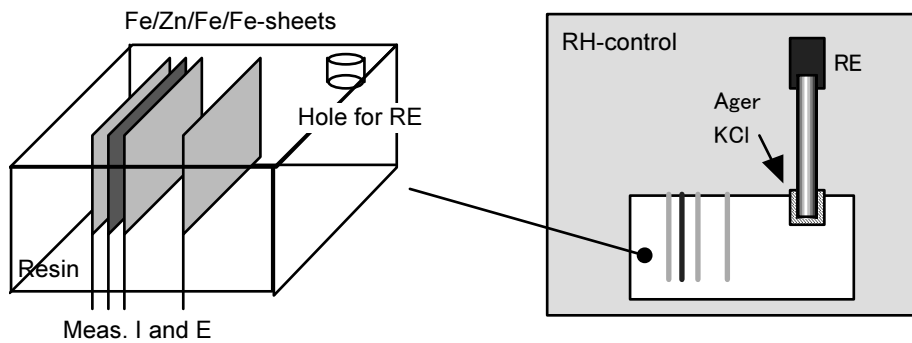


Fig. 6 Setup for atmospheric corrosion experiments.

3. 結果および考察

3-1 水溶液系での結果

大気腐食系での実験に先立ち、測定系の動作確認をする目的でまず水溶液系での実験を行った。Fig. 7 に、Steel/Zn/腐食Zn/塗膜試料を塩水に浸漬した際の各電極の分担電流 i 、電気量 Q 、仮想接地時の浸漬電位 E_{im} 、4つの WE を開回路とした際の各電極の浸漬電位 E_{oc} 、測定系の温度 T の経時変化を示す。Zn 電極の一つは、実験前に食塩水に1日浸漬して腐食させたものである。分担電流はまず腐食 Zn がアノード犠牲陽極となり、130ks 後に Zn がアノード犠牲陽極となった (Fig. 7a)。このことから、腐食 Zn は未処理 Zn よりもアノード溶解しやすいことが確認できる。浸漬実験中、Steel は継続してカソード防食されている。また塗膜試料ではこの時間範囲では腐食が開始していないため、分担電流は観察されない。腐食電位 E_{im} は時間とともに $-1.02V$ から $-0.98V$ まで徐々にシフトしており、2つの Zn 電極表面が腐食生成物で覆われてアノード溶解速度が小さくなることに対応していると考えられる (Fig. 7b)。2つの Zn 電極の E_{oc} は $-1.0V$ 付近であり、アノード/カソード分担状況の違いによる E_{oc} の変化は小さい。これは Zn 電極の分極抵抗が小さいことを表している (Fig. 7c)。一方 Steel 電極の E_{im} は -0.5 ~ $-0.8V$ 付近となっており、この幅は仮想接地 (カソード防食状態) から開回路状態に切り替えた際にアノード方向へ電位がシフトすることによる。Fig. 7d との比較より、各電極のアノード/カソード分担状況および浸漬電位に対する温度の影響はあまり大きくないことがわかる。

Fig. 8 では、アノード極として Zn およびクロメート化成皮膜を有する Zn を、カソード極として2つの Steel を用いた。200ks 程度までは Zn のアノード電流が優勢である。クロメート Zn のアノード電流はクロメート皮膜の耐食作用により10ks まで極めて小さく、その後増加するが 200ks までは Zn よりも小さい。200ks 以降は先に優先溶解していた Zn 上を腐食生成物が被覆するため、アノード電流はクロメート Zn の方が優勢となる。450ks 以降は Zn の防食効果が低下するため、浸漬電位が上昇し Steel 上で腐食が発生した。このようにクロメート処理は Zn 表面の腐食を抑制するが、塗装鋼板端面ではクロメート Zn 層でも裸の Zn が露出するため、Zn の犠牲防食効果が発揮されるものと推定される。

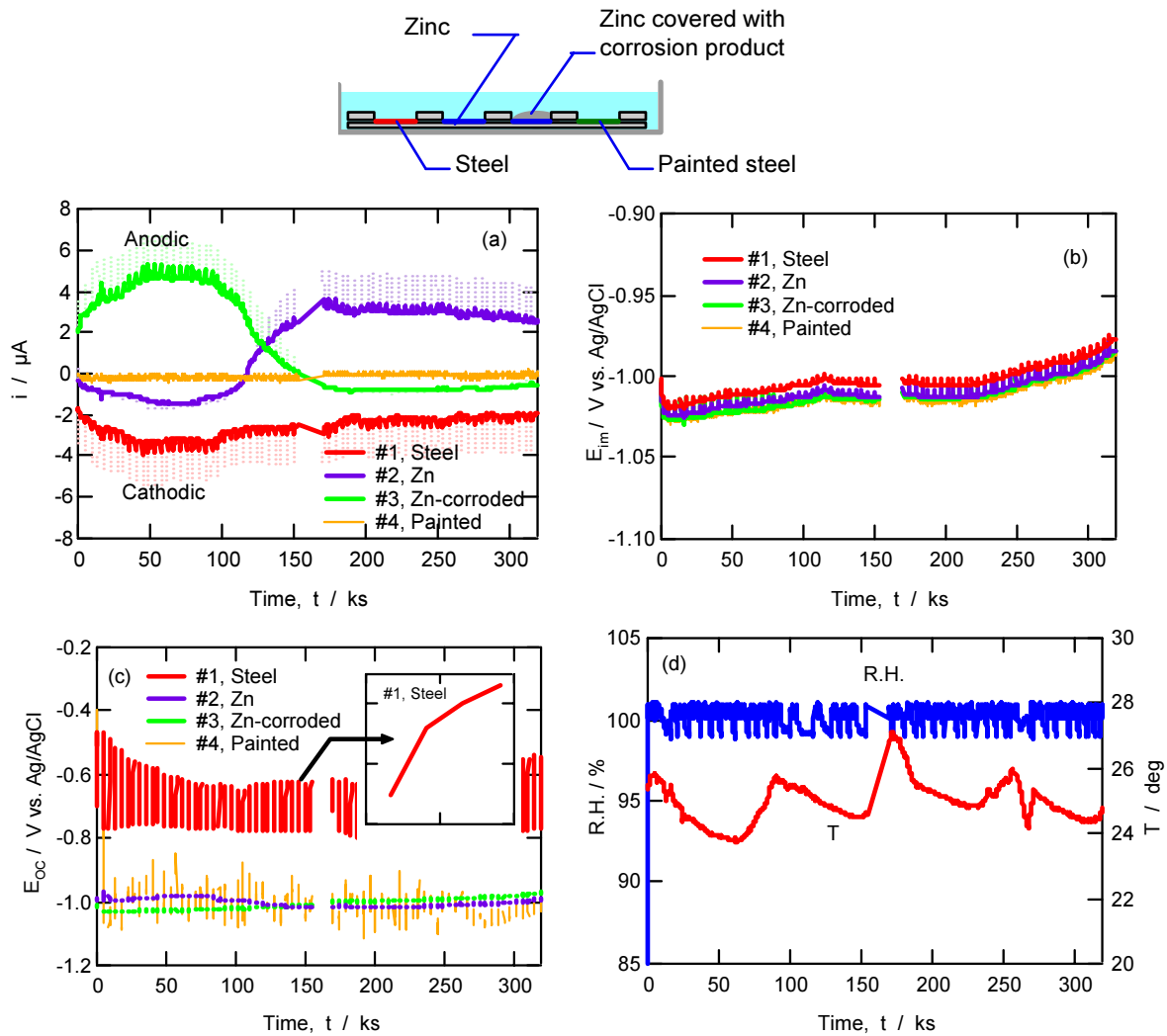


Fig. 7 Changes in polarization current, i (a), immersion potential, E_{im} (b), open circuit potential, E_{oc} (c), temperature, T , and relative humidity, RH (d) of multi-electrodes constructed from steel, zinc, corroded zinc and painted steel immersed in $0.6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ solution.

以上の実験において、Zn から流出した白色腐食生成物が隣接する Steel 上を覆ったが、その際 Steel 極のアノード電流が減少することはなかった。Zn 腐食生成物の被覆が Steel を防食するという考え方もあるため、**Fig. 9** に示した実験を行った。ここでは、Zn 極の両側に Steel を配置し、試料全体を傾斜させることにより Zn から流出する腐食生成物を Steel 上に蓄積させた。分担電流および浸漬電位測定では、120ks 程度まで防食効果が持続したが、Steel の位置の違いによるアノード電流の違いはほとんど無かった。Fig. 9a の写真では、Zn 腐食生成物は Steel#2 上を覆っているが、試料面積が比較的大きいため、試料中央部は被覆量が少なく、この部分で腐食の発生が著しい。一方他電極ではむしろ全面的に腐食していた。これらの結果より、Zn 腐食生成物の被覆下では腐食がある程度抑制される可能性はあるものの、全体としての抑制効果は確認できなかった。

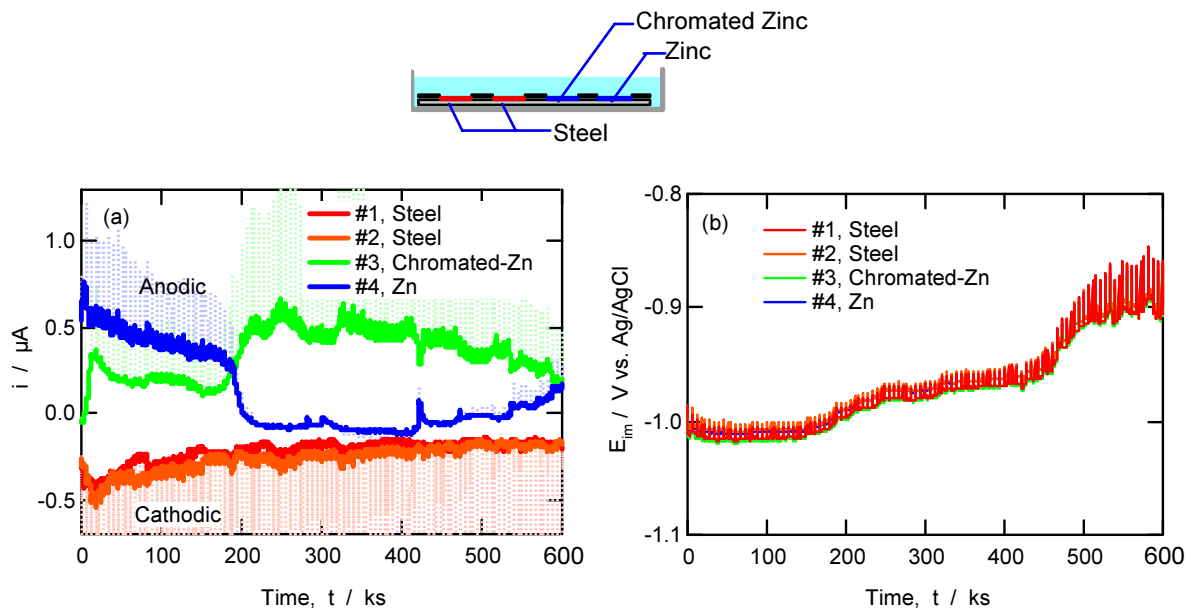


Fig. 8 Changes in polarization current (a) and immersion potential (b) of multi-electrodes of steel, steel, zinc, chromated zinc configuration immersed in $0.6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ solution.

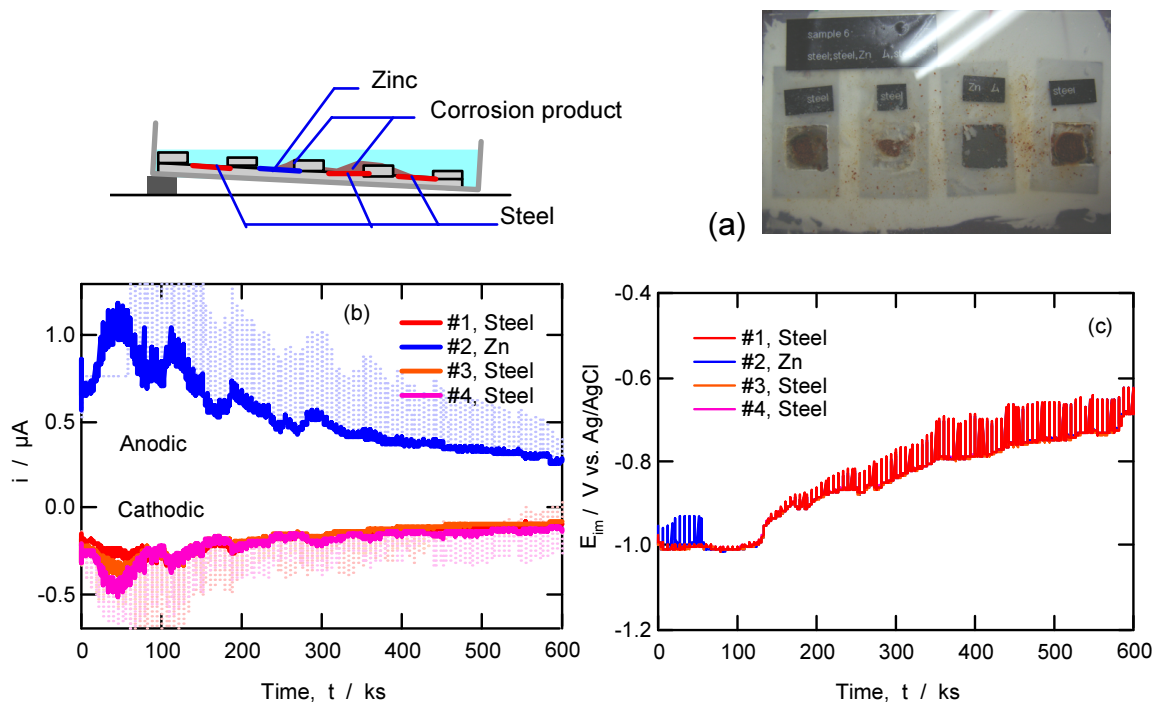


Fig. 9 Changes in polarization current (b) and immersion potential (c) of multi-electrodes constructed from steel, zinc, steel and steel with tilt immersed in $0.6 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ solution. (a) Photo image of specimen after immersion experiments.

以上、水溶液系の予備実験より、以下のことが明らかとなった。(1) 多分割電極法を用いて、異種材料が環境中に曝露される端面腐食をモデル化し、腐食電流分布をある程度評価できた (2) Zn 溶解による防食機能の持続時間は、Zn / Steel 面積比に大きく依存するが、これを分担電流測定および浸漬電位測定より評価できた (3) 端面をカソード防食するために必要な Zn のアノード溶解速度は、表面の腐食状況、クロメート被覆等に依存した (4) Steel が Zn 腐食生成物で被覆されることによる防食効果は確認できなかった。また、以下の課題が明らかとなった。(5) 本実験で用いた電極面積が比較的大きいため、単一試料内での不均一腐食、Zn 腐食生成物の不均一な被覆などが起こり、腐食表面の状態の違いによる分担電流を正確に分離評価することはできなかった。このため、腐食試料をより小さなサイズに分割する必要がある。

3-2 大気腐食系への応用

水溶液系で本装置の有効性が確かめられたため、次に湿度を制御した大気腐食系への応用を試みた。水溶液系の実験では比較的面積の大きな電極を用いたが、同一電極内でも部分的に腐食が発生する場合があったため、ここでは試料片側面を電極として用いた。Fig. 6 に示したように、Zn 1 枚および Steel 3 枚を樹脂埋めし、断面を研磨してケース内に接地した。また樹脂面の一端に孔をあけ、KCl を含んだ寒天とともに Ag/AgCl 電極先端を配置した。ケース内の湿度は加湿器により一定時間加湿／乾燥を繰り返し、このときの各試料の分担電流、電極電位、相対湿度 RH および温度 T を測定した。清浄な表面の試料では分担電流は観察されず、また腐食も発生しなかったため、測定前に試料表面に塩水を噴霧、乾燥させた状態で用いた。Fig. 10 に結果の例を示す。この試料では、実験初期から Zn のアノード電流に対して 3 つの Steel 試料が同程度のカソード分担電流を示した。また実験中の目視観察から、試料表面の塩が吸湿して水滴を形成していた。これは参照電極系の寒天中の水分が湿度を与えたために RH があまり下がらず、また KCl が溶出して表面塩濃度を上昇させたためと考えられる。寒天が乾燥するにつれて RH が低下して分担電流が小さくなり、100ks 以降では乾燥時にカップリング分担電流がほとんど観察されなくなった。またこのときから乾燥時の電極電位のノイズが大きくなった (Fig. 10b)。Fig. 10c は、開回路状態における Zn 電極を基準とした各 Steel 電極の電位である。開回路状態では各電極の腐食状態に応じた電位へとシフトするが、Zn との距離が大きく表面イオン電流が小さい Steel 電極ほど貴方向へのシフトが大きいことが確認できる。

Fig. 10 では分担電流と浸漬電位を測定したが、参照電極部の乾燥により長期間の電位測定が困難であったこと、塩橋から溶出する KCl の影響が大きかったため、Fig. 11 では参照電極を用いず分担電流のみ測定した。曝露初期 20ks 付近から Zn と Steel#2 との間でわずかな分担電流が見られ、70ks 付近から分担電流が明瞭になった。カップリング形成が遅いのは試料間隔が広いためであり、加湿時の塩分吸湿により離れた位置にある試料との間にイオン伝導パスが形成されるまでに時間を要する。Steel#1 と Steel#2 は Zn からほぼ同じ位置にあるが、Steel#1 では 300ks 付近までカソード分担電流は見られず、またその値は Steel#2

よりもかなり小さい。両者の違いは、Fig. 11b の写真に見るように、Zn の腐食生成物が Zn と Steel#2 とのあいだでブリッジを形成し、これを経由してイオン電流が流れたためである。このブリッジは目視では幅 0.5mm 程度であった。実際の腐食状況は Zn とカップルした Steel#1 が最も良くカソード防食されており、Steel#2 はより腐食していた。これに対して離れた位置にある Steel#3 は最後まで分担電流が見られず、腐食も激しかった。これらの結果より、Zn 腐食生成物は、環境側のイオン・パスを形成することによりカップリングのための電流ループを完成させ、カソード防食を効率的に達成することが確認できた。Fig. 11b より、同一試料内に発生した腐食のサイズは 0.5～1mm 程度であった。従って、幅 5mm 程度の試料でも腐食状況に応じたアノード／カソード分担電流分布を分離することはできないため、1mm 程度のサイズの微小試料を多数組み合わせた多分割電極を使用することが望ましい。

以上、大気腐食系の測定において、以下の点が明らかとなった。(1) 多分割電極法は大気腐食系における分担電流測定に適用可能であることを実証した (2) Zn / Steel ガルバニック対形成は試料表面のイオン伝導性に大きく依存することが確認できた (3) Zn 腐食生成物は、表面水分（および塩分）を保持することにより表面イオン伝導性を確保し、カソード防食を有効とする (4) Zn から近い位置にある Steel はカソード防食を受けやすく、離れた位置にある Steel は受けにくいことが確認できた。端面腐食では基本的に Zn と Steel が極めて近い位置で曝露しているため、Zn めっき層によるカソード防食効果が極めて発揮されやすい状況にあると思われる。

4. 今後の課題

本研究では、糸状腐食を含む材料端面の腐食のモデル化と多分割電極法を用いたその定量解析を試み、水溶液系ならびに大気腐食系での定量解析への応用が可能であることを実証した。一方、端面を含む腐食分布をより正確に把握するためには、腐食試料を、同一分割電極内で不均一腐食が起きない程度にさらに小さく分割する必要があることが明らかとなった。この目的のために、現在 100ch 程度の電極数に対応できる測定装置を設計中である。

参考文献

- 1) 表面処理鋼板の端面（切断面）の腐食対策—原理と実際（自動車・家電・建材を対象として）、（社）建材倶楽部 防錆特別委員会（1991）

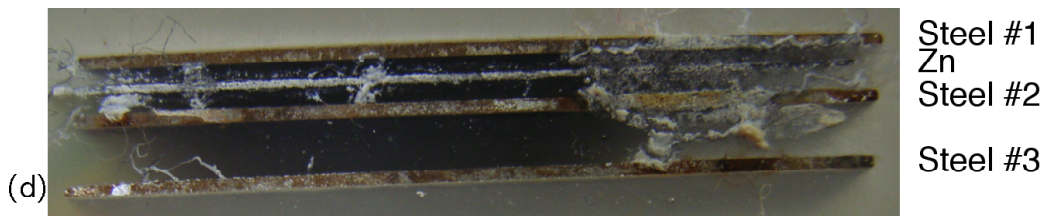
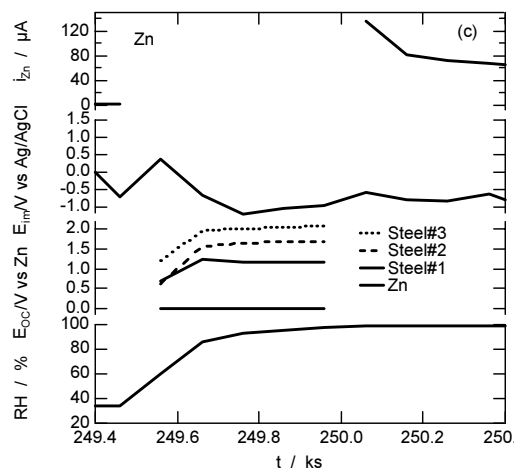
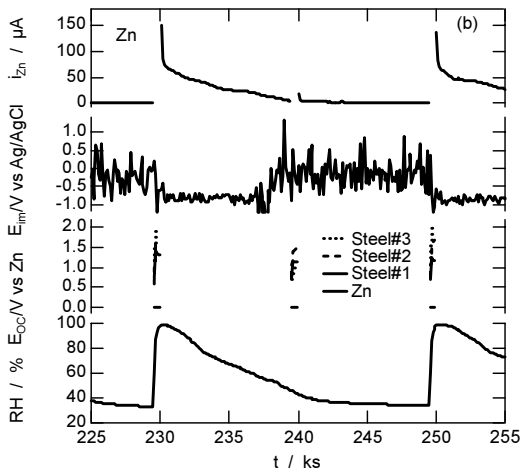
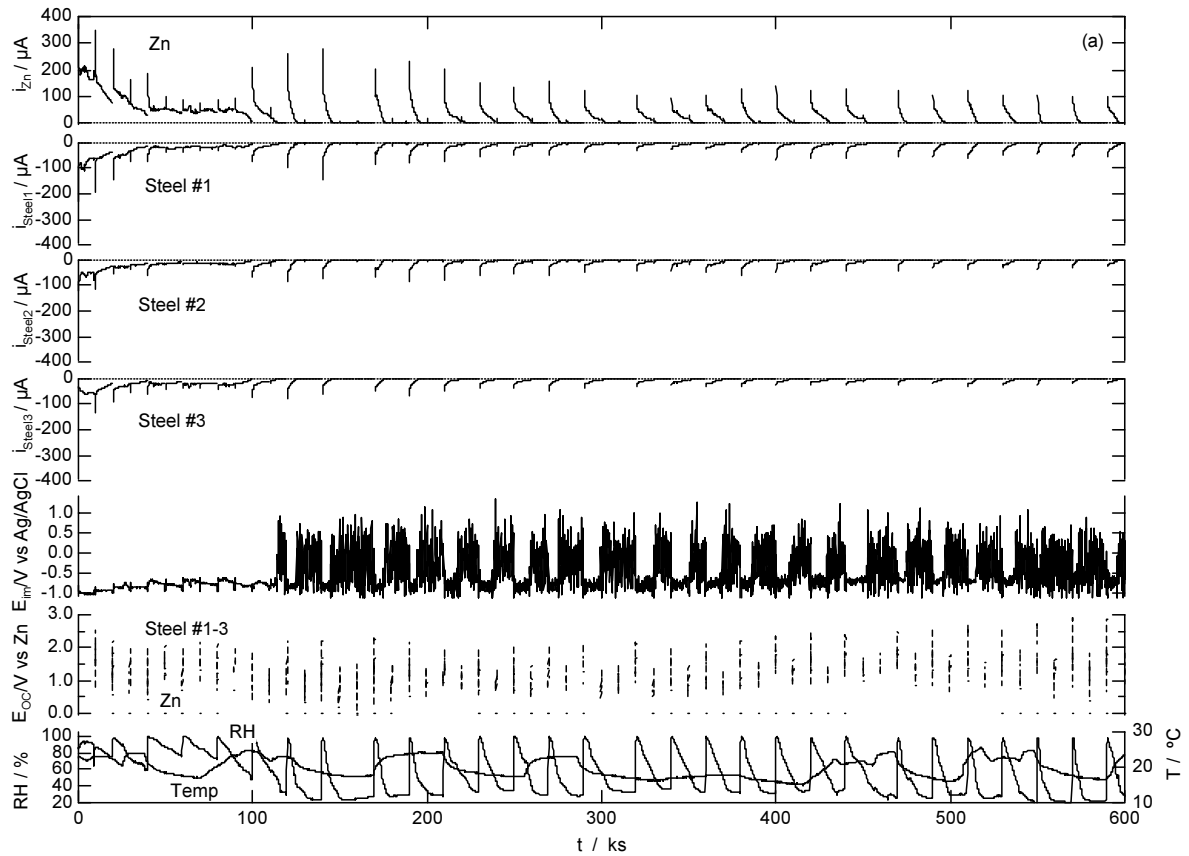


Fig. 10 (a) Changes in participating currents, i , immersion potential, E_{in} , open circuit potential, E_{oc} , relative humidity, RH , and temperature, T , measured for multiple electrodes composed of steel/zinc/steel/steel plates during atmospheric corrosion experiment. Salt water was splayed to the specimen surface and dried before experiment. (b,c) Time-expansion of Fig. a. (d) Photo image of specimen after experiment.

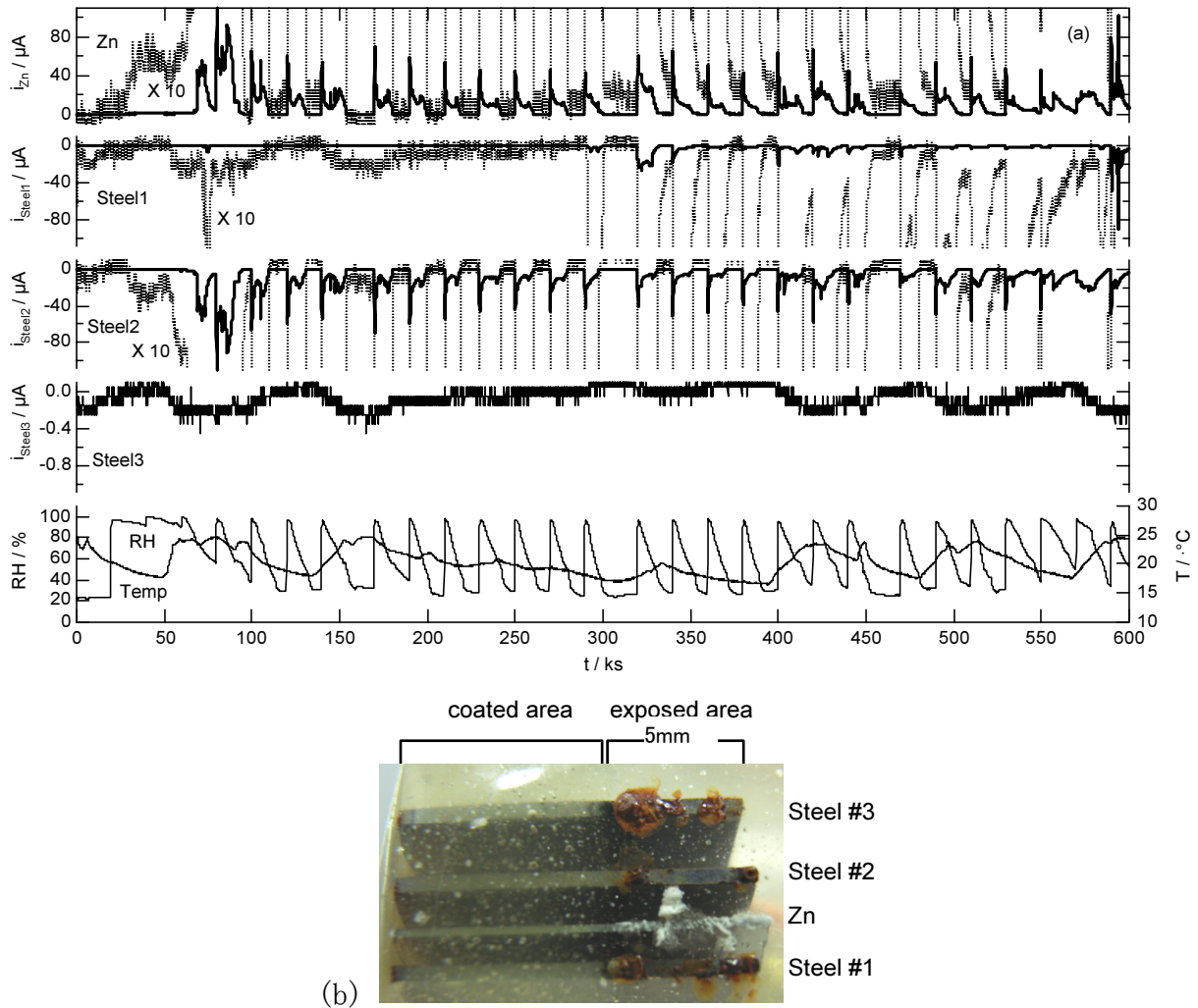


Fig. 11 (a) Changes in participating currents, i , relative humidity, RH , and temperature, T , measured for multi-electrodes composed of steel/zinc/steel/steel plates placed during atmospheric corrosion experiment. Salt water was sprayed to the specimen surface and dried before experiment. (b) Time-expansion of Fig. a. (c) Photo image of specimen after experiment.