

き腐食抑制における Zn 系めつき層の役割について考察を加えた。

2. 実験方法

2.1 試験片

供試材としては Table 1 に示す 6 種類の材料を用いた。すなわち、冷延鋼板 (COLD) としては板厚 0.8 mm のキルド鋼板で連続焼鈍を施した市販級材を用いた。電気 Zn めつき鋼板 (EG) は目付量を 40, 80 および 100 g/m² と変化させた市販級材であり、めつき原板は上記と同様の鋼板である。(以下同様) 合金化溶融 Zn めつき鋼板 (CGA) は目付量 45 g/m² のものを用いた。電気 Zn-Ni 合金めつき鋼板 (Zn-Ni) は Ni 含有量 12% の市販級材である。

これらの供試材を Fig. 1 に示すように 70×150 mm の大きさに切り出し、脱脂、水洗、乾燥後裏面および周囲を有機絶縁テープで被覆したものを CCT に供した。

電気化学的特性の測定用としては上記試験片の CCT 後のものを横方向に幅 20 mm で切断し、有効表面積 10

Table 1. Materials tested and their coating weight.

No	Mark	Material	Coating weight (g/m ²)
1*	COLD	Cold rolled steel	—
2	EG40	Electrogalvanizing	40
3	EG80	ibid	80
4	EG100	ibid	100
5	CGA45	Galvanealing	45
6	Zn-Ni	Zn-12%Ni electroplating	30

* Chemical composition of the steel is as follows; C: 0.06, Si: 0.02, Mn: 0.21, P: 0.008, S: 0.010, Al: 0.066, N: 0.006 and Fe: Bal. (wt%)

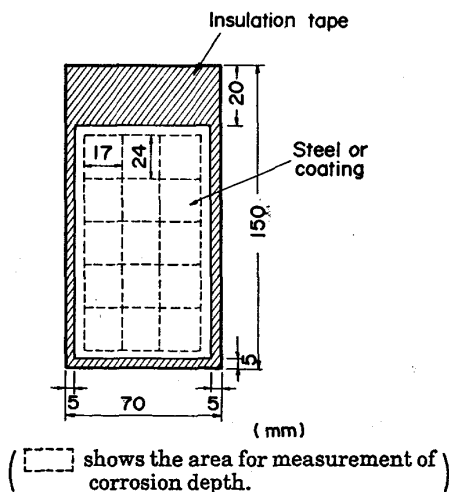
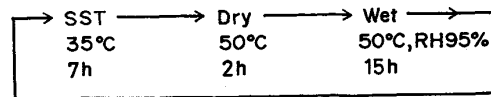


Fig. 1. Dimension of the specimen for CCT (mm).

Table 2. Cyclic corrosion test (CCT).



×10 mm と端子接続部を除いて有機絶縁テープで被覆したものを使用した。

2.2 CCT

穴あき腐食を再現するには、SST のみでなく乾燥過程を組みこんだ CCT を採用すべきとの知見¹⁰⁾¹²⁾をもとに、Table 2 に示すサイクルの CCT を行つた。SST には、pH を 6.5~7.2 に調整した 5% NaCl 溶液を用いた。

所定のサイクル後試験片の絶縁テープを除去したのち、70°C の 10% クエン酸アンモニウム溶液を用いて試験片を除錆処理し、水洗、乾燥した。穴あき腐食深さは細針を設けたダイヤルゲージを用いて測定した。この時の測定精度は ±5/1000 mm である。

なお一部の試験片については腐食生成物を採取し、その組成を同定した。さらに試験片の断面組織を観察し EPMA で腐食生成物の分析を行つた。

2.3 最大穴あき腐食深さの極値解析

同一条件下での CCT に供した同一試験片の数は 3 枚とした。CCT 後これらの各試験片表面の外周部 5 mm 幅を除いて縦 2 列、横 5 行に分割して 17×24 mm の区画を 15 個作成した。(Fig. 1 参照) 各区画内で 5 か所の腐食深さを測定し、測定値のヒストグラムを作成した。続いて最大値の極値統計処理法に従い各区画中の最大値を小さなものから順に 45 個 (15 区画×3 枚) 並べ極値確率紙にプロットした。

2.4 電気化学的試験

各試験片の CCT 後における分極曲線を測定した。試験溶液は常温の 5% NaCl 溶液であり、電位測定用照合電極には飽和 KCl 寒天塩橋を介した Ag/AgCl 電極を用いた。また対極には白金めつきチタン板を用い、ポテンショスタットにより電位走査速度 50 mV/min でアノードおよびカソード分極曲線を測定した。

3. 実験結果

3.1 鋼板の穴あき腐食挙動

CCT を行つた COLD の表面に 15 個の区画を設け、各区画ごとに 5 か所腐食深さを測定した。同一の試験片 3 枚についてこの操作を行い、合計 225 個の測定値を得た。得られた値の分布をヒストグラムの形で CCT サイクル別に Fig. 2 に示す。

Fig. 2 より穴あき腐食深さは、12 サイクルでは裾野

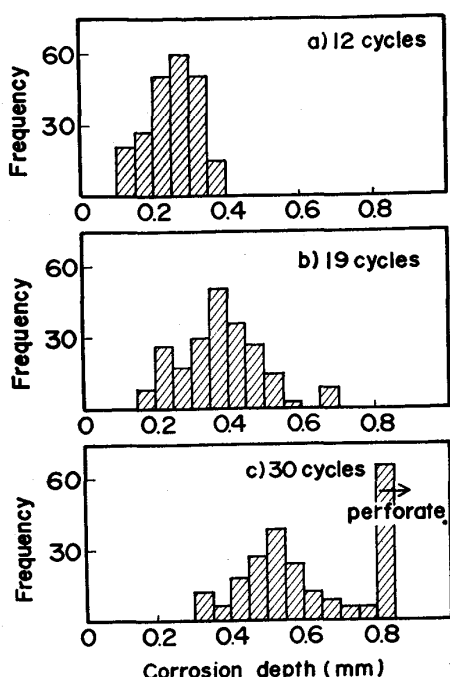


Fig. 2. Histogram of perforation corrosion depth of cold rolled steel after CCT.

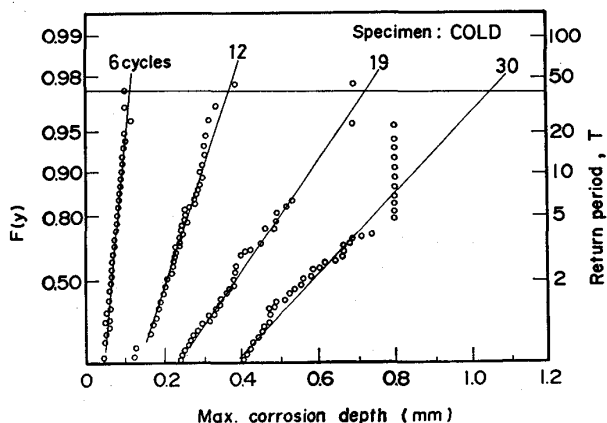


Fig. 3. Doubly exponential probability plots for the maximum perforation corrosion depth of cold rolled steel (COLD).

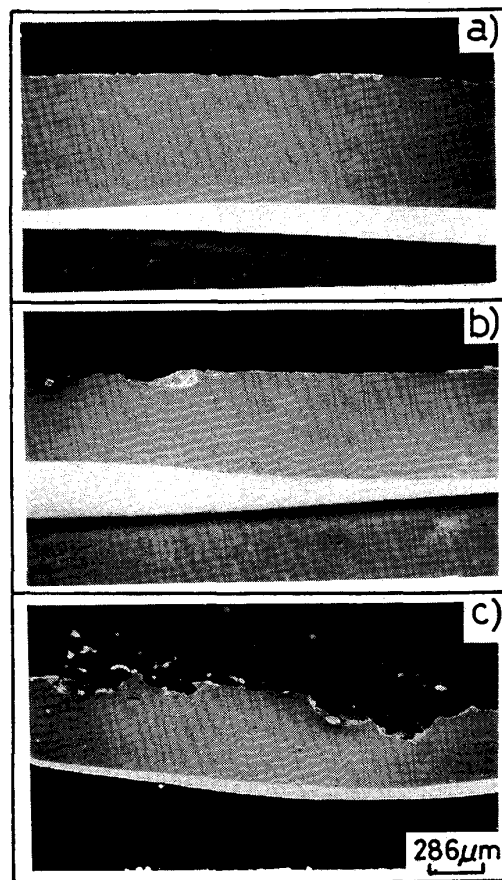
の狭い正規分布となるが、CCT 時間が 19 サイクルになるとヒストグラムの裾野が広がり、正規分布から対数正規分布へと変化することが分かる。さらに 30 サイクルではヒストグラムの中央値が右方向に移行し、貫通孔を除いた腐食深さは同様に裾野の広がりをもった対数正規分布に相当する。このような分布状態は、石油ストレージタンクに用いられた炭素鋼¹³⁾や港湾鋼構造物¹⁴⁾などの腐食深さと同様に指数型の分布と考えられる。したがって、極値としての最大値の分布である Gumbel 分布 (2重指数分布) が適応可能として以下の解析を行った。

前述の腐食深さの内、各区画ごとに最大値を求め、極値解析の手法¹⁵⁾に従って2重指数確率紙にプロットした。Fig. 3 に6~30 サイクルの CCT を行つた COLD についての結果を示す。Fig. 3 よりいずれのCCT サイクルにおいても比較的良好な直線関係が得られ、COLDの最大穴あき腐食深さが2重指数分布に適合することが明らかである。しかし各直線を詳細にみると CCT サイクルが長くなるほど直線の傾きが小さくなり、腐食深さの各値が直線から偏倚する度合も大きくなる傾向にある。2重指数分布の直線の傾きの逆数 α は、尺度パラメータであり標準偏差 σ との間に次式が成立する。

$$\alpha = (\sqrt{6}/\pi) \cdot \sigma \dots\dots\dots (1)$$

したがって、尺度パラメータの増加は腐食深さのばらつきが大きくなることを意味し、腐食が経時的に不均一化していくことが推察される。

Photo. 1 は 6~19 サイクルの CCT を行つた COLD の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果である。6 サイクル (尺度パラメータ $\alpha=0.014$) では COLD の表面部は極く浅い食孔が認められるものの、おおむね均一に腐食されているが 12 サイクル ($\alpha=$



(a) 6 cycles (b) 12cycles (c) 19 cycles
Photo. 1. Cross sectional SEMs of cold rolled steel after CCT.

0.046) では板厚の均一減少部に隣接して明瞭な食孔が局部的に観察されるようになる。そして 19 サイクル ($\alpha=0.104$) では板厚の減少がいつそう顕著になり表面も極めて不均一に腐食を受けるようになる。このように均一腐食から不均一腐食への腐食形態の変化は尺度パラメータがサイクル数とともに大きくなることと対応している。

さらに Zn 系めつき鋼板について腐食後の断面観察を行ったところ、尺度パラメータが 0.03~0.04 になると不均一腐食が認められ始めることがわかった。

3.2 Zn 系めつき鋼板の穴あき腐食挙動

EG 40 についても COLD と同様に穴あき腐食深さのヒストグラムを作成した。この結果を Fig. 4 に示す。このヒストグラムは Fig. 2 と同様 CCT サイクルが長くなるほど中央値が右に移行し、裾野も広がる傾向を示した。すなわち、EG 40 の穴あき腐食深さの分布も指数型分布に適合することが判明した。EG 80, EG 100, CGA 45 および Zn-Ni についてもほぼ同様の形状を示すヒストグラムが得られたので、これら Zn 系めつき鋼板の最大穴あき腐食深さを 2 重指数分布により解析した。

Fig. 5~Fig. 9 にそれぞれ EG 40, EG 80, EG 100, CGA 45 および Zn-Ni の最大穴あき腐食深さの 2 重指数確率紙へのプロット結果を示す。

まず Fig. 5~Fig. 7 よりいずれの目付量の EG とも分布はほぼ直線に近似され 2 重指数分布が適応できるこ

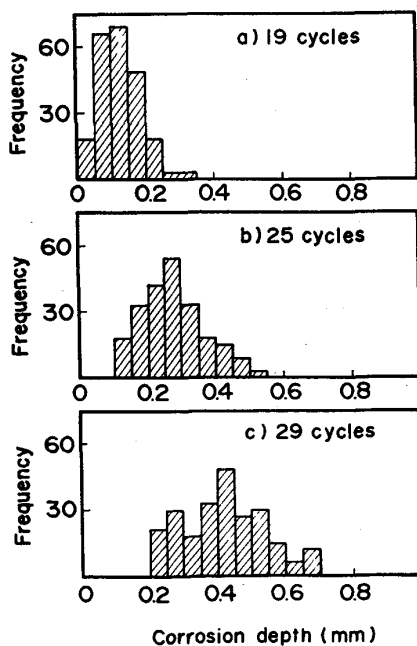


Fig. 4. Histogram of perforation corrosion depth of electrogalvanized steel (EG40) after CCT.

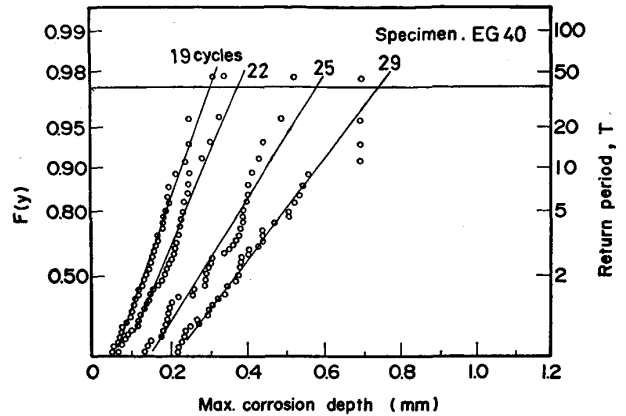


Fig. 5. Doubly exponential probability plots for the maximum perforation corrosion depth of electrogalvanized steel (EG40).

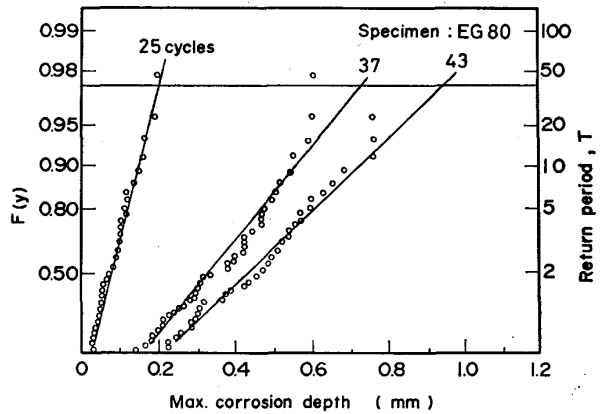


Fig. 6. Doubly exponential probability plots for the maximum perforation corrosion depth of electrogalvanized steel (EG 80).

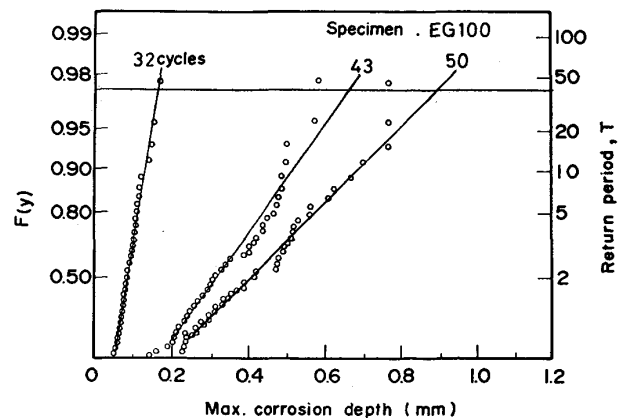


Fig. 7. Doubly exponential probability plots for the maximum perforation corrosion depth of electrogalvanized steel (EG 100).

とを確認した。個々の直線を見ると CCT サイクル数が長くなるほど傾きの逆数 (尺度パラメータ) は大きくなるとともに各データの直線からの偏倚度合も大きくな

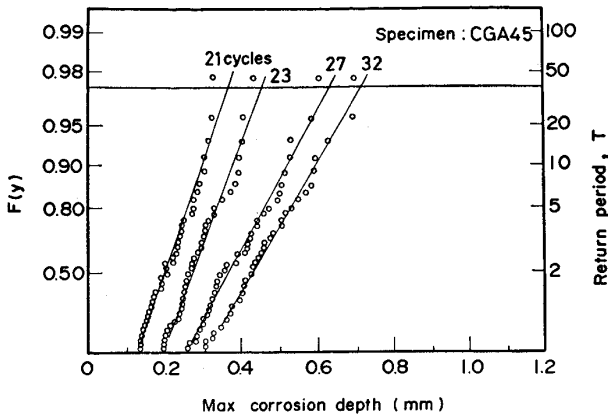


Fig. 8. Doubly exponential probability plots for the maximum perforation corrosion depth of galvanized steel (CGA45).

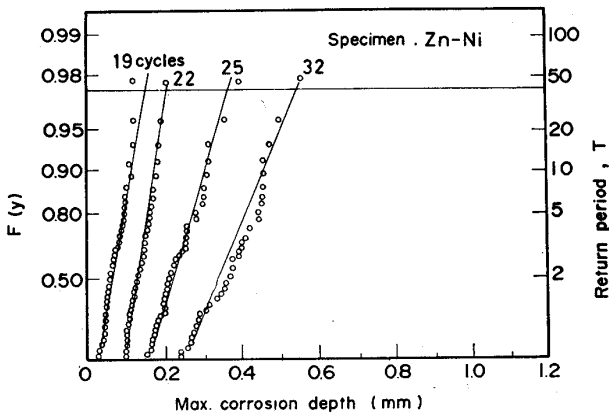


Fig. 9. Doubly exponential probability plots for the maximum perforation corrosion depth of Zn-Ni electroplated steel (Zn-Ni).

り、穴あき腐食の初期段階では比較的均一な腐食を受けるが、その後しだいに不均一腐食が起こり表面が粗化することがうかがわれる。いつぼう、目付量の影響をみると当然のことながら目付量が 40 から 100 g/m² と増えるにしたがって直線は左方向に移行し穴あき腐食寿命が改善される。

Fig. 8 に示した CGA 45 については、EG 40 と酷似した分布を示しており、目付量が同程度であれば両者の穴あき腐食挙動はほぼ同様とみなすことができる。

Fig. 9 の Zn-Ni についても 2 重指数分布は直線となりその傾きがサイクル数とともに小さくなる傾向はほかの Zn 系めつき鋼板と同様であるが、各データの直線への適合度合は 22 サイクルまでは非常に良好であり、しかも直線の傾きの低下もほとんど見られない。すなわち、この段階までは Zn-Ni は均一な腐食を受けることになる。しかし 25 サイクル以上になると傾きの低下やデータのばらつきが見られるようになり不均一な腐食が進行し始めることが推察される。

4. 考 察

4.1 穴あき腐食発生過程と金属めつき層の役割

各試験片の 2 重指数確率プロットの直線を外挿し再帰期間 T における試験片全体の最大穴あき腐食深さを推定した。 T は測定に供した 3 枚の試験片の全面積 S (3 枚 \times 50 \times 115 mm = 17 250 mm²) と 1 枚の試験片に設けた単位区画の面積 s (17 \times 24 mm = 408 mm²) とで次のように決定される。

$$T = S/s = 42.3 \dots\dots\dots (2)$$

各試験片ごとに得られた最大穴あき腐食深さの推定値を CCT サイクル数との関係でプロットした結果を Fig. 10 に示す。この図より直線を腐食深さゼロの点まで外挿するといずれの試験片ともある一定期間後に穴あき腐食が進行することがわかる。今この期間を t_i とし、Fig. 3 および Fig. 5~Fig. 9 で示した直線の傾きの逆数すなわち尺度パラメータのサイクル数による変化をあわせて考慮すると、穴あき腐食は潜伏期間 t_i 後に進行し、その後 4~5 サイクルは均一な腐食となるがすぐに不均一腐食へと変化していくものと思われる。

鋼板の不均一腐食は、給排水用鋼管¹⁶⁾や蒸気配管¹⁷⁾での事故例に見られるように鉄錆の厚さや組成に影響されることが知られている。

本試験において鋼板表面に生成した錆は Fe₃O₄ および α , β , γ -FeOOH を主成分とするものであり、サイクル数が増えるにしたがって FeOOH の量が増大する傾向にあつた。これらの錆の腐食保護性を比較すると Fe₃O₄ より FeOOH の方が劣っていることが確認されている。それゆえ CCT 初期においては鋼板表面は保護性のすぐれた Fe₃O₄ を主成分とする鉄錆で覆われるが、

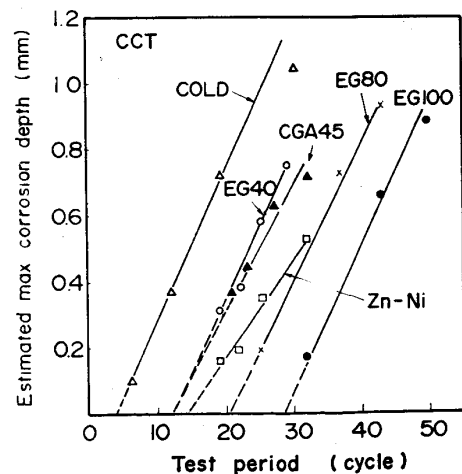
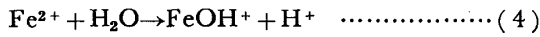
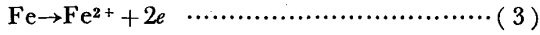


Fig. 10. Relationship between estimated maximum perforation corrosion depth of cold rolled steel and galvanized steels and CCT period.

錆層が厚く成長すると FeOOH の増大などともなる組成や性状の不均一性が生じ、外部から酸素の補給されやすい所とされにくい所とが存在するようになり、いわゆる酸素濃淡電池が形成されるものと推測される。このような場合には酸素欠乏部がアノードとなり下記の反応が進行する。



(4) 式の反応の到達平衡 pH は 4.75¹⁸⁾ とされており当初の SST 溶液の pH 6.5~7.2 より酸性化するため局部的な鋼板の腐食速度が増大するものと思われる。ちなみに CCT 19 サイクル直後の鋼板表面に付着した湿潤錆層の pH を実測した結果 4~5 程度の値であり、上記推定の妥当性が確認された。

つぎに Fig. 10 における Zn 系めつき鋼板の t_i に注目すると、Fig. 11 に示すようにめつき目付量が増えるほど t_i は長くなる。しかも t_i は EG, CGA および Zn-Ni のめつき種類に多少依存するが、目付量によりほぼ一義的に決定されると考えられる。

安谷屋ら⁹⁾ も鋼板の穴あき腐食が t_i を持ち、Zn 系めつきの付与により t_i が長くなることを報告しているが、 t_i は同じ目付量のめつき鋼板でも Zn 系めつきの組成すなわち Fe や Ni の含有量により大きく変化するとしており、本研究結果とは異なつた結果を得ている。この差異についての詳細原因は不明であるが、試験片表面への電着塗装やクロスカットの有無、腐食環境の相違などに起因しているものと思われる。

いずれにしても、Fig. 10 に示した COLD の t_i が Zn 系めつきの付与により長くなるのはめつき層が素地鋼板より卑な電位を有するため鋼板に対して犠牲防食効果を発揮することに起因している。ちなみに 10 サイクル後の EG 40, CGA 45 および Zn-Ni の常温 5% NaCl 溶

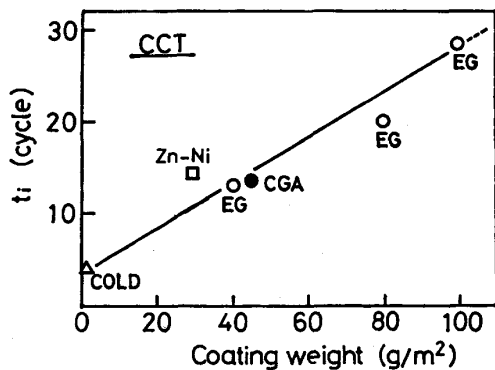


Fig. 11. Effect of coating weight on the initiation period t_i of perforation corrosion for cold rolled steel and galvanized steels.

液中における自然電位はいずれも $-0.60 \sim -0.65\text{V}$ (vs Ag/AgCl) の範囲にあり、鋼板の自然電位 $-0.55 \sim -0.58\text{V}$ より卑な値を示した。また、めつき目付量を増やすことは素地鋼板の露出時間を遅くすることにより t_i を長くする役割を果しているものと考えられる。

以上のように t_i が穴あき腐食開始の潜伏期間であることを考察したが、 t_i 以降の穴あき腐食進行過程を示す直線の傾きについて以下に考察する。

4.2 穴あき腐食進行過程とめつき腐食生成物の役割

Fig. 10 より COLD, EG 40, EG 80 および EG 100 の直線の傾きはほぼ同等であるが、これらに比べて CGA 45 や特に Zn-Ni の直線の傾きが小さいという差異が生じた。この事実は鋼板上への電気純 Zn めつきはいつたん穴あき腐食が進行し始めるとめつき目付量に関係なく鋼板とほぼ同じ速度で進行するが、合金化溶融 Zn めつきはわずかに、そして Zn-Ni めつきはかなり穴あき腐食速度を低減できることを示している。

このことを確認するために、COLD, EG 40, CGA

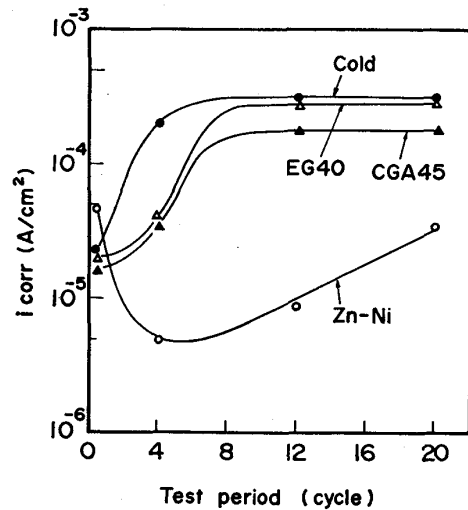
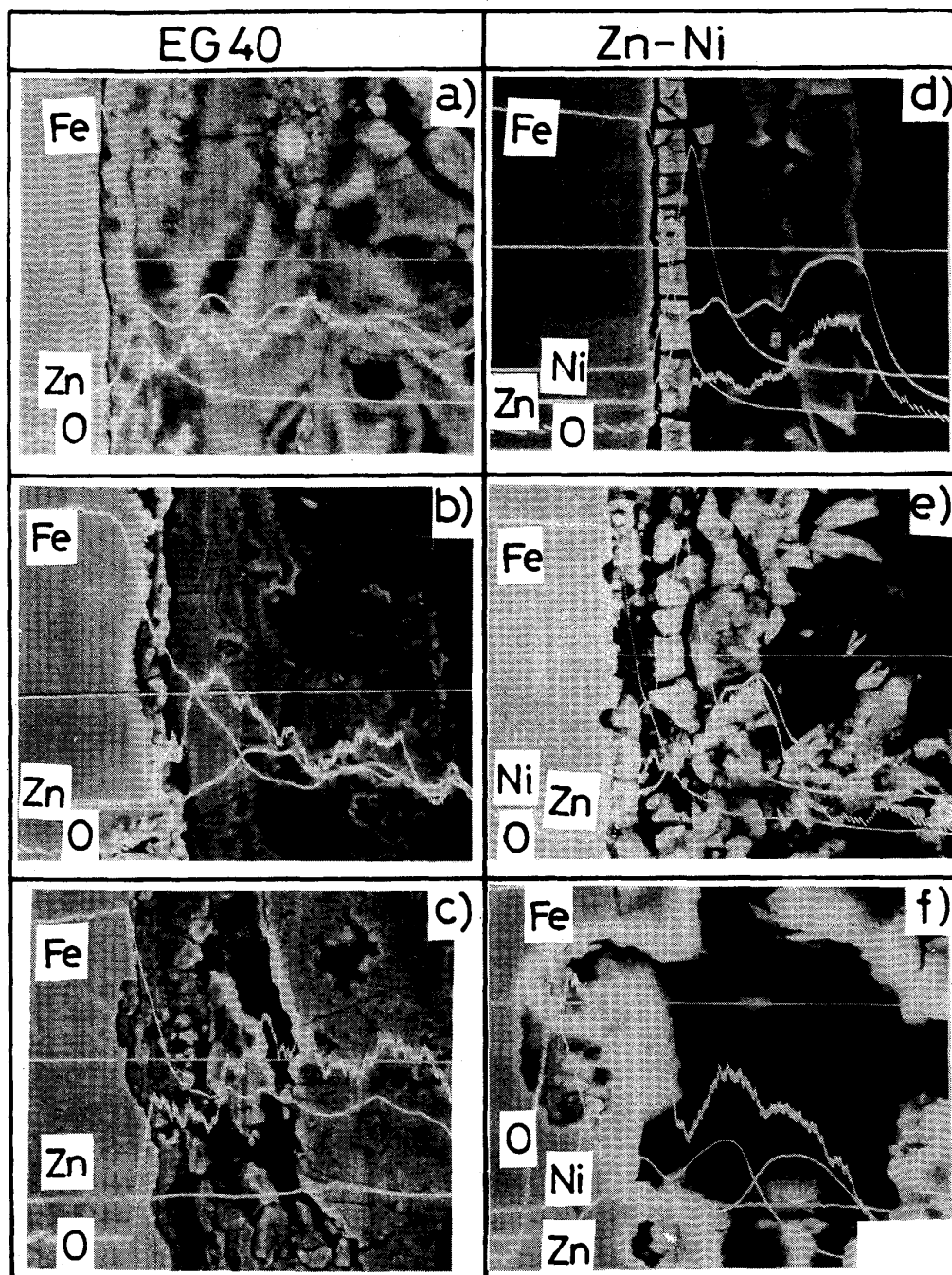


Fig. 12. Change in corrosion current density i_{corr} of galvanized steels after CCT in a 5% NaCl solution at room temperature with CCT period.

Table 3. X-ray peak ratio of $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ to ZnO formed on galvanized steels after CCT.

Specimen	CCT period (cycle)	X-ray intensity (cps)		C = $\frac{A}{B}$
		Ⓐ $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$	Ⓑ ZnO	
EG40	4	2 400	4 500	0.53
	20	3 300	4 650	0.71
CGA45	4	3 000	2 250	1.33
	20	3 860	2 340	1.65
Zn-Ni	4	4 650	2 100	2.21
	20	5 150	2 240	2.30



(a) & (d): 7 cycles, (b) & (c): 19 cycles, (e) & (f): 32 cycles

Photo. 2. Cross sectional SEMs of electrogalvanized steel (EG40) and Zn-Ni electroplated steel after CCT.

45 および Zn-Ni について最高 20 サイクルの CCT を行つた後常温の 5% NaCl 溶液中にてアノードおよびカソード分極曲線を測定し、両者から PEARSON の方法により腐食電流密度 i_{corr} を求めた。 i_{corr} と CCT サイクル数との関係を Fig. 12 に示す。この図から COLD, EG 40 および CGA 45 は 12 サイクル後一定な i_{corr} を示すが CGA 45 は COLD や EG 40 に比べわ

ずかにその値が小さくなる。また Zn-Ni の i_{corr} の経時変化はほかの試験片とは異なつた傾向をとり 4 サイクルで最少値を示し、サイクル数が増すほど i_{corr} は増大した。しかし 20 サイクルにおいても Zn-Ni の i_{corr} は COLD, EG 40 および CGA 45 の約 1/10 であり、Zn-Ni 上に生成する腐食生成物が極めて良好な腐食保護能力を有していることがうかがわれる。

そこでこれら試験片表面に生成した腐食生成物をX線回折により解析した。X線回折パターンからは多くのピークが検出されたが、一般に Zn 系めつき鋼板では ZnO を主成分とする腐食生成物に比べ $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ を主成分とするものが生成した際に耐食性がすぐれると言われている¹⁹⁾。そこで両物質のX線カウント数を測定しその比を求めた。この結果を Table 3 に示す。Table 3 より $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2/\text{ZnO}$ のX線ピーク比 C は、EG 40 が最も小さく、ついで CGA 45 となり Zn-Ni の C は非常に大きくなった。この結果は OKADA ら²⁰⁾による Zn 中の Ni が $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の ZnO への変質を抑制するとの報告に一致している。

$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ の防食機構としては、この電気伝導性が劣るため表面の電気化学反応を抑制することに起因していると説明されているが、これだけでは Zn-Ni の穴あき腐食速度がほかのめつき鋼板より小さいことを十分に説明できない。

そこで CCT を行つた Zn-Ni の断面を SEM および EPMA で観察し腐食生成物の生成状況と穴あき腐食状況を観察した。その結果を Photo. 2 に示す。この写真には比較材として EG 40 の結果もあわせて示した。まず EG 40 についてみると (a) の7サイクルでは Zn めつきの上に Zn の腐食生成物が密に堆積して素地鋼板の腐食状況も均一である。しかし 19 サイクルでは (b) に示すように腐食生成物が鋼板に密着している部分では鋼板の腐食状況は比較的均一であるが、(c) のように腐食生成物が鋼板から剝離した所に鋼板の局部的侵食が起こっていた。また Zn-Ni についても EG 40 と同様の傾向であり (d) の7サイクルでは均一腐食であるが 32 サイクルになると (e) と (f) から明らかのように腐食生成物の鋼板への密着または剝離により腐食状況が均一腐食と不均一腐食に変化する。

以上のように穴あき腐食は腐食生成物の組成のほか鋼板への密着度にも大きく依存していると思われる。密着性を支配する因子としては、腐食生成物組成の均一性、素地に対する保護性などがあげられるが、その詳細については未検討である。しかし CCT 後の除錆処理時に Zn-Ni 上に生成した腐食生成物は EG や CGA に比べ剝離しにくいという現象が観察されたことから、Zn-Ni 上に生成した腐食生成物は素地への密着性がすぐれていることも穴あき腐食速度が小さいことの一因であると考えられる。

5. 結 言

鋼板および Zn 系めつき鋼板の CCT を行い穴あき

腐食挙動を最大穴あき腐食深さの極値解析により解析した。得られた結果を要約すると以下のようになる。

- (1) 鋼板および Zn 系めつき鋼板の最大穴あき腐食深さは2重指数分布 (Gumbel 分布) に対応し、その直線の傾きは CCT サイクル数が増大するほど小さくなる。すなわち、穴あき腐食深さの分布が大きくなる。
- (2) 穴あき腐食は CCT 初期には均一腐食が主体であるが、経時的に不均一腐食へと変化していく。
- (3) 穴あき腐食の潜伏期間 t_i は Zn 系めつきの付与により大幅に長くなる。これはめつきの種類よりむしろめつき目付量に比例するものと考えられる。
- (4) t_i 後の穴あき腐食速度は COLD, EG とほぼ同等で、CGA がわずかに小さいが Zn-Ni はかなり小さい値を示す。
- (5) Zn-Ni の小さな穴あき腐食速度は、 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ を主体とする腐食生成物が生成することおよび腐食生成物の素地鋼板への密着性がすぐれていることに由来しているものと思われる。

文 献

- 1) Aktiebolaget Svensk Bilproving: Cars Go Rusty (1973), p. 12
- 2) 小西健吉: 自動車技術, 32(1978), p. 24
- 3) 三吉康彦, 門 智: 防食技術, 28(1979), p. 645
- 4) 小山 浩: 防食技術, 30(1982), p. 34
- 5) 黒川重男, 市田敏郎, 本庄 徹, 大和康二: 鉄と鋼, 71(1985), S 433
- 6) 安谷屋武志, 原 富啓, 鷺山 勝, 本間俊之, 渡辺 勉: 鉄と鋼, 70(1984), A 92
- 7) 三吉康彦: 実務表面処理, 32(1985), p. 319
- 8) S. KOBAYASHI, T. IRIE and H. TAKAHASHI: Spec. Pub. Soc. Automot. Eng., SP-538 (1983), p. 23
- 9) 高尾研治, 安田 顕, 小林 繁, 市田敏郎, 入江敏夫: 鉄と鋼, 71(1985), S 435
- 10) 下郡一利, 三木賢二, 池田貢基, 野村伸吾, 寺田誠: 鉄と鋼, 70(1984), A 100
- 11) 尾家義弘, 米野 実, 増田一広, 岡 襄二, 新藤芳雄: 鉄と鋼, 69(1983), S 404
- 12) 須賀 蒔: 第 53 回腐食防食シンポジウム資料, 表面処理鋼板の腐食と評価 (1984)
- 13) 三浦周敏: 第 41 回腐食防食シンポジウム, 22 (1982)
- 14) 伊藤 毅, 佐藤栄次, 村田朋美: 第 28 回腐食防食討論会予稿集 (1981), p. 113
- 15) たとえば, 腐食防食協会編: 装置材料の寿命予測入門 (1984), p. 81 [丸善]
- 16) 石川雄一, 尾崎敏範, 保坂信義, 西田 脩: 防食技術, 29(1980), p. 502
- 17) 松島 巖, 酒井潤一, 正村克身, 橋瓜修司: 第 30 回腐食防食討論会予稿集 (1983), p. 191
- 18) 小若正倫: 日本材料学会腐食防食部門委員会資料 (1980), p. 18
- 19) P. T. GILBERT: J. Electrochem. Soc., 99 (1952), p. 16
- 20) H. OKADA, K. YAMAMOTO and I. ITO: Proc. International Congress on Metallic Corrosion (1972), p. 275