

塩水噴霧試験における55%Al-Zn合金めっき鋼板の切断端面近傍の腐食挙動

松本 雅充*・木本 雅也*・迫田 章人*²・工藤 赳夫*

Corrosion Behavior of 55%Al-Zn Alloy Coated Steel Sheet near its Shear Cut Edge in Salt Spray Test

Masamitsu MATSUMOTO, Masanari KIMOTO, Akito SAKODA and Takeo KUDOU

Synopsis : Hot-dip 55%Al-Zn alloy coated steel sheet has superior corrosion resistance in various atmospheric environments. However, the corrosion often occurs near the shear cut edge in continuous wet environments, for example, salt spray test (SST, JIS Z2371), whose behavior is different from in cyclic corrosion tests including dry process (CCT, ISO 14993). To make clear the behavior and the mechanisms of the corrosion of 55%Al-Zn alloy coated steel sheet near the cut edge in SST, cross-sectional observations after the corrosion tests by SEM and polarization measurements in addition to the corrosion tests were conducted.

The time to the red rust occurrence near the cut edge of 55%Al-Zn coated steel sheet was made longer with increasing the coating weight and decreasing the steel thickness in SST. The corrosion near the cut edge in SST is caused by a galvanic attack between the coating as an anode and the steel exposed at the edge as a cathode.

Moreover, in the case of SST, which has no drying process, the corrosion products almost never formed near the edge, while they were observed to be adhered on the surface in CCT. These differences can be explained by whether these tests have the drying process or not.

Key words : 55%Al-Zn alloy coating; corrosion resistance; corrosion test; cut edge; galvanic corrosion; polarization curve.

1. 緒言

溶融55%Al-Zn合金めっき鋼板は、大気腐食性に優れた建材用表面処理鋼板として、1972年に米国Bethlehem Steel社で量産化された。米国田園地帯、海岸地帯及び工業地帯の各環境において5年間の大気暴露試験が実施され、亜鉛めっきの2~6倍優れた耐食性を有し、端面近傍においても、腐食は軽微であることが報告されている¹⁾。その後、屋外暴露試験は30年間継続され、実用環境において平面部及び端面近傍とも優れた耐食性を発現することが報告された²⁾。これらのことは、多くの研究者により追試され確認されている³⁻⁵⁾。さらに、屋外大気環境における腐食生成物構造についても詳しく調査され、鋼板に対して防食性を有することが報告されている⁶⁾。また、塩害環境を想定して5% NaCl水溶液を2回/日散布する促進屋外暴露試験においても優れた耐食性を発現することが明らかにされている⁷⁾。以上のように、55%Al-Znめっきは、30年以上の実績を有する耐食性に優れた表面処理鋼板として世界中で広く使用されている。

しかしながら、常時湿潤にさらされる環境や塩水噴霧試験などの条件下において、平面部に比べて端面近傍で早期に鉄さび（以下、赤さびと称す）の発生が認められるこ

とがある⁸⁾。このような腐食現象は十分解明されているとは言えず、メカニズムについて研究された報告はない。

本論文では、塩水噴霧試験における55%Al-Znめっき鋼板の切断端面近傍における腐食とそのメカニズムを明らかにすることを目的⁹⁾とする。なお、本論文における切断端面近傍の腐食とは、切断端面に露出した鋼上の腐食ではなく、端面近傍のめっき上の腐食である。

2. 実験方法

2.1 供試材

厚み0.4あるいは0.8mmの鋼板に両面あたりめっき付着量70~170 g m^{-2} に調整した溶融55%Al-Zn合金めっき（以下、AZ70~AZ170と称する）を実機ラインにて製造し、腐食試験に供した。70×150mmにシャーにて切断し、上下端（70mm辺）を10mmずつポリエステルテープにて被覆保護し、左右端を露出して試験片とした。比較のため、左右端も被覆保護した試験片ならびに溶融Znめっき鋼板（両面あたりめっき付着量=250 g m^{-2} 、以下、Z25と称す）も供試した。いずれもクロメート処理、りん酸亜鉛処理などの後処理を施していない。

平成17年3月17日受付 平成17年5月30日受理 (Received on Mar. 17, 2005; Accepted on May 30, 2005)

* 住友金属工業（株）総合技術研究所 (Corporate Research & Development Labs., Sumitomo Metal Industries, Ltd., 1-8 Fuso-cho Amagasaki 660-0891)

* 2 住友金属工業（株）鋼板・建材カンパニー (Steel Sheet, Plate, Titanium & Structural Steel Co., Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

2.2 腐食試験

JIS Z2371に規定されている中性塩水噴霧試験(35°C, 5% NaCl水溶液, 以下, SSTと称す)により腐食試験を行った。また, 比較のため, ISO 14993に規定されている複合腐食試験(以下, CCTと称す)も実施した。CCTのサイクル条件は, 塩水噴霧(SST; 2h:35°C, 5% NaCl水溶液)→乾燥(DRY; 4h:60°C, <30% RH)→湿潤(WET; 2h:50°C, >95% RH)の繰り返しである。

端面からの赤さびの広がり状況を評価するため, 腐食試験120h毎にデジタルカメラにて腐食外観の撮影を行った。デジタル写真をコンピュータに取り込み, 端面からの平均赤さび幅を画像解析にて定量した。

腐食試験後に腐食生成物を化学除去し, 腐食試験前後の重量変化から, めっき層の腐食量を定量した。なお, 化学除去には80°Cの20%クロム酸水溶液を用いて腐食生成物のみを溶解除去した。

めっき層及び鋼の分極挙動をポテンシオ/ガルバノスタット(Solartron製)にて測定した。対極には黒鉛電極, 参照電極には飽和カロメル(SCE)電極を用いた。溶液は35°C, 5% NaCl水溶液を用い, 空気攪拌を行った。試験片を浸漬してから600s後, 浸漬電位から電位走査速度1mV/sにてカソード及びアノード分極を各々別試験片にて行った。空気攪拌の程度はCu上の溶存酸素の還元電流により校正し, 溶存酸素の拡散層厚さを一定として分極曲線を測定した。

3. 実験結果

3.1 平面部の耐食性

めっき付着量を厚み換算で約17 μm にそろえた溶融亜鉛めっき鋼板(Z25)及び溶融55%Al-Znめっき鋼板(AZ120)を腐食試験に供試し, 平面部で赤さびが発生し始める時間をFig. 1に示す。その結果, SST及びCCTのいずれにおいても, Z25は200~300hで赤さびが発生したのに対し, AZ120はSSTでは4000h以上, CCTでは2520h以上経過し

ても, 赤さびの発生が認められなかった。なおCCTの試験時間は, SST, DRY及びWETをすべて含めた時間である。

腐食量 W の経時変化をFig. 2に示す。SST及びCCTのいずれにおいても, 片面Znの腐食量 W はほぼ直線的に増大した。Znの腐食量 W がZ25のZn付着量 $W=125\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ に達する時間は, Fig. 1の赤さび発生時間にほぼ対応した。一方, 55%Al-Zn合金めっきの腐食量 W は非常に小さく, このことは赤さび発生時間の長いことと一致する。

3.2 端面近傍の腐食

めっき付着量を様々に変えた55%Al-Zn合金めっきのSSTにおける端面からの赤さび幅の経時変化をFig. 3に示す。端面近傍において赤さび発生が認められるまでには, 時間遅れが認められ, 以下, 赤さび発生時間と称する。赤さび発生時間は, めっき付着量が増えるにつれて増大した。平面部では4000h以上赤さびが発生しないことは前述したが, 端面近傍では数100hで赤さびが発生することが明らかになった。また, 一旦, 赤さびが発生すると, その後はほぼ一定速度で進展し, 赤さび幅の進展速度に対するめっき付着量依存性は小さい。図では示していないが, 乾湿繰り返しのCCTにおいては, 2520h(DRYの時間を除くと1260h)以上繰り返しても端面近傍から赤さびが発生しないことを確認している。55%Al-Zn合金めっきの端面近傍の腐食はSST特有の現象である。一方, Znめっき

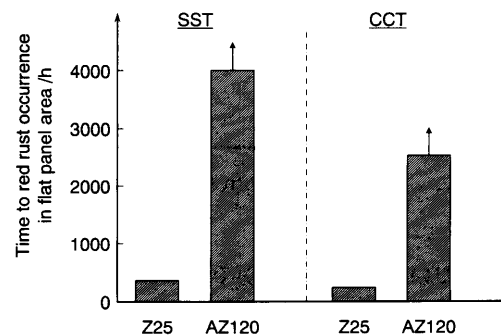


Fig. 1. Corrosion resistance of Zn and 55%Al-Zn in flat panel area.

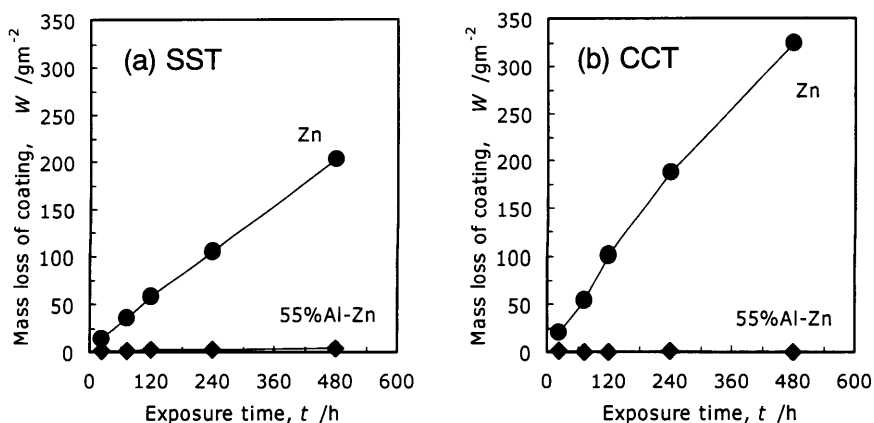


Fig. 2. Time dependence of mass loss of Zn and 55%Al-Zn in flat panel area.

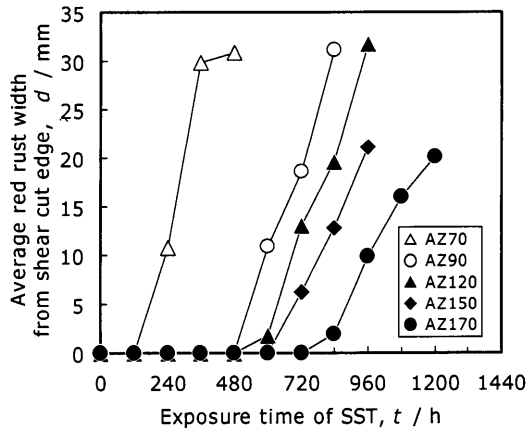


Fig. 3. Time dependence of average red rust width from shear cut edge of 55%Al-Zn coating in SST.

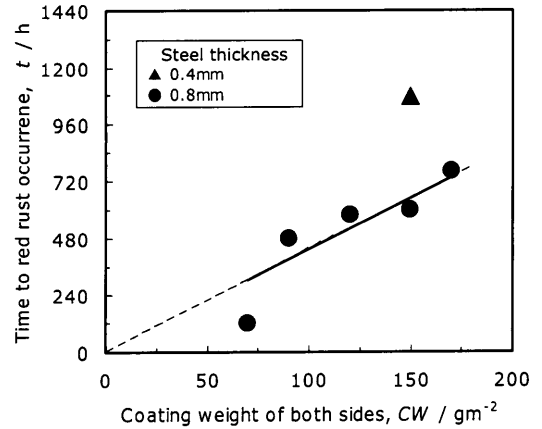


Fig. 4. Relationship between time to red rust occurrence and coating weight of 55%Al-Zn.

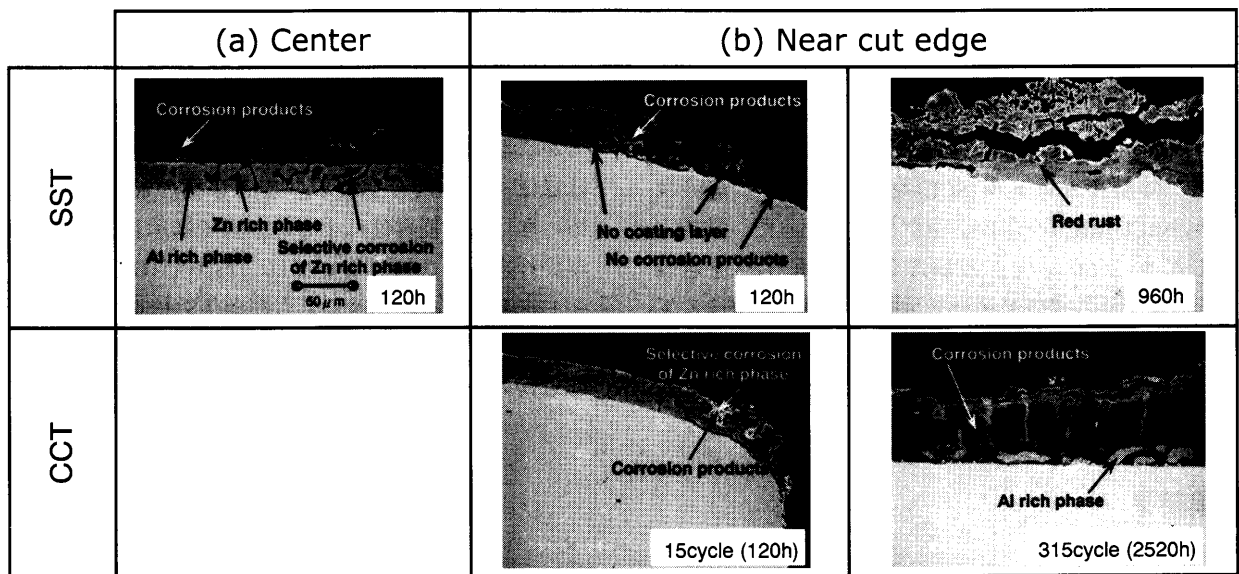


Fig. 5. Corrosion behavior of coating layer of 55%Al-Zn (AZ150) in SST and CCT tests.

ではSSTにおいても端面部近傍での顕著な腐食は認められなかった。この点については考察の章で述べる。

赤さび発生時間をめっき付着量で整理した結果をFig. 4に示す。前に説明したとおり、赤さび発生時間は、めっき付着量とともに増大すること、また板厚0.8mmと0.4mmとの比較から同じめっき付着量の場合、板厚が減少すると赤さび発生時間が増大することが明らかである。

つぎに、めっき層を断面から観察し、腐食状況を調査した。一例をFig. 5に示す。CCTの初期(120h)における端面部近傍では、めっき層中のZnリッチ相が選択的に腐食され、Alリッチ相がスケルトン状に残存した。そして、優先腐食された部分にはZn系腐食生成物が堆積していることが確認された。さらに試験を長時間(2520h)継続すると、Alリッチ相にも顕著な腐食が進展していく状況が観察された。このとき、腐食生成物は鋼表面に固着していた。

一方、SSTにおける端面部近傍においては、120hでめっき層は、Znリッチ相およびAlリッチ相とも腐食消失

している。腐食生成物はほとんど生成しないか、生成しても剥離、脱落し下地鋼が露出したものと思われる。960h後には下地鋼に明らかに赤さびが認められた。

SSTとCCTでは腐食生成物の生成あるいは固着の有無に顕著な違いが認められた。

4. 考察

4.1 端面部近傍の異種金属接触腐食について

上述のように、溶融55%Al-Zn合金めっき鋼板は平面部では優れた耐食性を発現するものの、SSTにおいて端面部を起点として早期に赤さびが発生する現象が認められた。端面部近傍においては、端部に露出している鋼と端面部近傍のめっき層が同時にNaCl水溶液環境にさらされる。また、SSTにおいては水溶液膜の厚さが薄いと考えることから、酸素の拡散は十分大きいものと考えられる。したがって、空気攪拌しながら酸素の拡散限界電流密度を高め

た条件で分極測定を実施した。

平面部においては、カソード反応、アノード反応ともめっき層で生ずる。Znめっき及び55%Al-Znめっきの分極曲線をFig. 6に示す。この図からわかるように、Znめっきのアノード反応のターフェル勾配は非常に小さいため、カソード支配型の腐食である。カソード反応は、Cu上で測定した酸素の拡散限界電流密度にほぼ重なったことから、Znめっきの平面部の腐食は酸素の拡散限界に律速されていると考えられる。

一方、55%Al-Znめっきのカソード反応は、Znめっきに比べて抑制され、酸素の還元反応速度によって律速されていると考えられる。事実、このような現象は、Zn-Fe系の合金めっき鋼板ですでに認められ、表面酸化皮膜が電子の移動を抑制した結果生じており、Dural barrier modelで説明されている¹⁰⁾。

さらに、SSTに2520h供試した後の試験片を用い、腐食生成物が生成した状態で分極曲線を測定した結果、Fig. 7に示すようにアノード反応に抑制傾向が認められた。これは、腐食生成物による作用であり、腐食速度の抑制に寄与している。

一方、端面近傍においては、端部に露出した鋼と端面

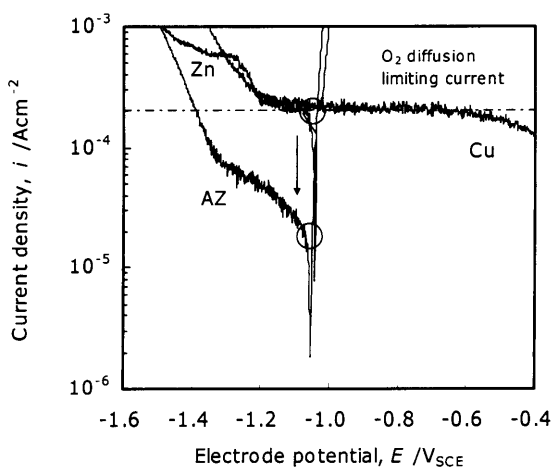


Fig. 6. Polarization curves of Zn and 55%Al-Zn coating.

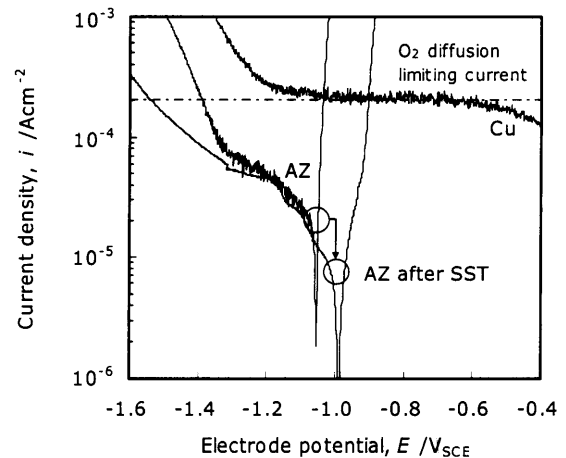


Fig. 7. Effect of corrosion products of 55%Al-Zn on polarization curves.

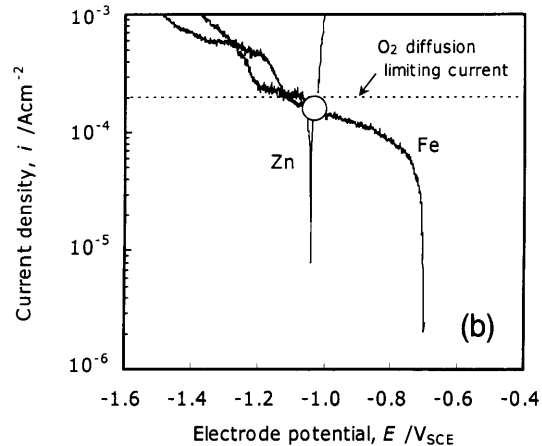
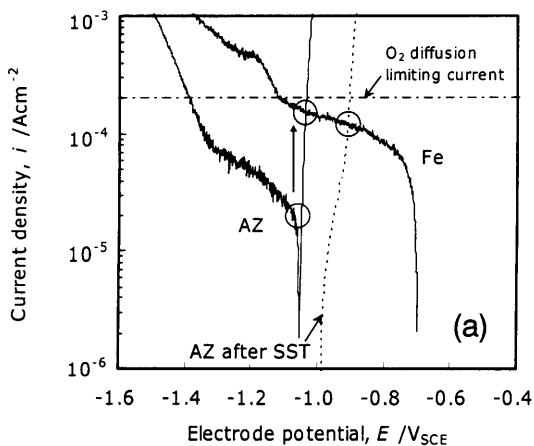


Fig. 8. Electrochemical mechanism for corrosion near cut edge of (a) 55%Al-Zn and (b) Zn coatings.

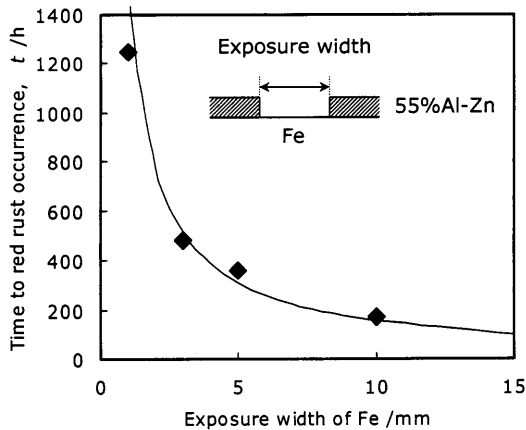


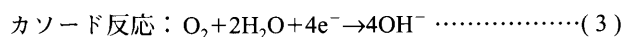
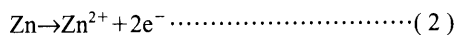
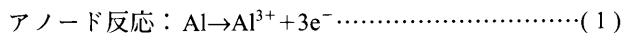
Fig. 9. Galvanic couple model test for red rust occurrence near cut edge of 55%Al-Zn (AZ150) in SST.

が、アノード反応であるめっき層の溶解反応に釣り合うことから、赤さび発生時間はめっき付着量に比例すると容易に推定される。板厚に反比例する現象について、モデル実験によって確認することを試みた。Fig. 9に示すように板厚を変える代わりに、一定幅のめっき層を直線的に研削して下地鋼を露出させることにより種々の板厚に見立てた。このようにすることで、端面という特殊な形状を、平面として扱うことができる。露出幅を1~10mmまで変えた試験片(AZ150)についてのSST試験結果を同図に示すように、板厚に相当する露出幅の増大とともに赤さび発生時間は急激に減少し、5mm以上でその減少は穏やかとなる。

4.2 SSTとCCTでの端面腐食挙動の相違について

Zn合金めっきの腐食生成物が、Zn-Ni, Zn-Al-Mg系などで腐食反応を抑制することはすでに報告されている¹¹⁻¹⁴⁾。Fig. 7においても、55%Al-Zn合金めっきのSST 2520h試験後の分極曲線の測定から、腐食生成物はカソード反応の抑制にはほとんど影響が認められなかったが、アノード反応を抑制することは明らかである。

ところで、腐食反応としては、



また、腐食生成物の沈殿反応においては、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 等の影響を考えない場合、(4)及び(5)式の平衡式¹⁵⁾が成り立つ。

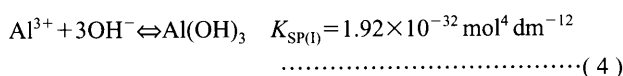


Fig. 9に示した試験片(鋼露出幅=10mm)を用い、SST 24h後の平面部、鋼露出部近傍ならびに鋼露出部のpHをpH試験紙で測定したところ、それぞれ約pH 6.5、pH 4及

びpH 9.5であった。

平面部ではアノード反応(1)及び(2)式ならびにカソード反応(3)式が同じ部位で生じ、かつ腐食速度が小さいため、その結果(4)及び(5)式との関係でpH 6.5という中性で平衡に達したものと思われる。一方、鋼露出部近傍の合金めっき上では、主に(1)及び(2)式のアノード反応が起こり、 OH^- の生成反応は起こらないので、pH 4に収れんし、平衡に達したものであろう。

(4)式及び(5)式から溶解度を求めると、pH 6.5を示した平面部では Zn^{2+} の溶解度は 0.4 mol dm^{-3} 、 Al^{3+} の溶解度は $6.07 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ と見積られる。一方、pH 4の弱酸性を示した鋼露出部近傍においては、 Zn^{2+} ならびに Al^{3+} の溶解度はそれぞれ $4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 、 $1.92 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ と大きくなるため、平面部に比べて沈殿皮膜を形成しにくいことが容易に推察できる。なお、 Cl^- 存在下での腐食生成物については、Zn- Cl^- - H_2O 系pCl-pHダイヤグラム¹⁶⁾が知られている。このダイヤグラムによれば、pH 6.5で、 $\text{Cl}^- = 0.85 \text{ mol dm}^{-3}$ (≒5% NaCl水溶液)のとき、 Zn^{2+} の溶解度は $1.19 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ に低下し、より沈殿皮膜が形成しやすくなるが、pH 4のとき Zn^{2+} の溶解度は依然 12.0 mol dm^{-3} と大きく沈殿物を形成しにくいことが分かる。

また、SSTという試験法の場合、常に噴霧液が供給されており、そのため沈殿物が鋼上に固着しにくい状況をつくっているものと思われる。

CCTにおいても塩水噴霧の期間は、SSTと同様の条件であるが、乾燥期間に溶液中の Al^{3+} 及び Zn^{2+} は濃縮される結果、沈殿物が生じやすくなり鋼上に固着するようになると思われる。SSTとCCTにおける沈殿皮膜の形成状況の相違はFig. 5に示したとおりであり、これらの相違がSSTにおける端面近傍の腐食の発生に影響したものと考えられる。

以上の結果が、SSTで切断端面近傍の腐食を生じ、CCTで起きていない大きな理由と考えられる。しかし、Fig. 8(a)に示したように、腐食速度は端部に露出した鋼上のカソード反応によってほぼ決定されるので、分極曲線からはめっき上の腐食生成物の効果はあまり大きくないと推定される。今後はカソード反応に着目し、鋼露出部上へ沈殿析出した垂鉛系腐食生成物の影響についても検討してゆく予定である。

5. まとめ

熔融55%Al-Zn合金めっき鋼板及び熔融Znめっき鋼板について、SSTならびにCCTを用いて耐食性を評価した。

(1) SST及びCCTのいずれの試験においても、55%Al-Znめっき鋼板の平面部は優れた耐食性を発現し、Znに比べ10倍以上の耐食性を有する。

(2) SSTにおいて、55%Al-Znめっき鋼板の端面近傍で赤さびの発生が観察された。乾燥過程を有するCCTでは、端面を起点とする顕著な腐食は認められなかった。

(3) 55%Al-Zn合金めっき鋼板の端面近傍における赤さび発生時間は、めっき付着量の増大とともに、また鋼板厚の減少とともに増大する。

(4) SSTにおける端面近傍の激しい腐食は、端部に露出している鋼をカソードとし、端面近傍のめっき層をアノードとする異種金属接触腐食が主な原因である。そして、55%Al-Znで端面近傍腐食が生じるのは、55%Al-Zn上のカソード反応に比べて、鋼上で増大するためである。

(5) 55%Al-Znめっきの端面近傍では、SSTにおいて、腐食生成物が生成・固着しにくい現象が認められた。これは異種金属接触腐食によるpH低下ならびにSSTでは乾燥による溶出イオンの濃縮過程を含まないことが原因と考えられる。CCTに比べて、SSTにおいて端面近傍腐食が生じやすいのは、腐食生成物が生成・固着しにくいことが一因と考えられる。

文 献

- 1) D.J.Blickwede: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), No. 7, 821.
- 2) H.E.Townsend and A.R.Borzillo: *MP*, **4** (1996), 30.
- 3) T.Ooi, A.Takase, M.Sagiyama and Shimada: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), No. 6, 1281.
- 4) T.Ooi, M.Yamashita and Shimada: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), No. 6, 1231.
- 5) M.Matsumoto: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), No. 3, 601.
- 6) Y.Uchida, Y.Miyohi and Y.Hirose: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **55** (1986), 26.
- 7) H.Yoshimori, T.Matsunaga, Y.Kitayama, H.Tahara, F.Takeuchi and S.Bando: *Bosei Kanri*, **3** (1998), 81.
- 8) 村上三千博, 上村 泰, 坂東誠治: 第50回材料と環境討論会, 腐食防食協会, 東京, (2003), 321.
- 9) M.Matsumoto and M.Kimoto: *CAMP-ISIJ*, **17** (2004),
- 10) M.Sagiyama, A.Hiraya and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), No. 2, 244.
- 11) Y.Miyoshi, J.Oka and S.Maeda: *Trans Iron Steel. Inst. Jpn.*, **23** (1983), No. 11, 974.
- 12) A.Komatsu, H.Izutani, T.Tsujimura, A.Andoh and T.Kittaka: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), No. 8, 534.
- 13) Y.Morimoto, M.Kurosaki, K.Honda, K.Nishimura, S.Tanaka, A.Takahashi and H.Shindo: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), No. 1, 161.
- 14) K.Nishimura, H.Shindo, H.Nomura and K.Katoh: *Tetsu-to-Hagané*, **89** (2003), No. 1, 174.
- 15) 化学便覧, 日本化学会編, 丸善, 東京, (1993).
- 16) K.Hayashi and S.Tsujikawa: *Zairyo-to-Kankyo*, **50** (2001), 292.