

[I-31] 自己修復性を有する Si系コーティング剤による溶融亜鉛めっき皮膜の耐食性向上効果

Corrosion resistance of hot-dip galvanized film by Si-based coating agent with self-healing property

○山口 明伸¹、審良 善和¹、佐藤 勝太²、康 諭基泰² (1.鹿児島大学学術研究院、2.株式会社放電精密加工研究所)

○Toshinobu Yamaguchi¹, Yoshikazu Akira¹, Syota Sato², Yukihiro Kang² (1.Kagoshima University, 2.HODEN SEIMITSU KAKO KENKYUSHO CO.,LTD.)

キーワード：クロムフリー、溶融亜鉛めっき、Si系コーティング、塩害、耐食性

chrome-free, Hot dip galvanizing, Si-based coating, Salt damage, Corrosion resistance

溶融亜鉛めっき鋼材には、白錆防止のためにクロメート処理が施される場合があるが、近年、環境問題に配慮して6価クロムを含まないクロメートフリー処理が開発されている。しかし、クロメートフリー処理は、クロメート処理と比較して耐食性の低下が懸念されている。本稿では、耐食性向上を目的にクロメートフリー処理された溶融亜鉛めっきにSi系コーティング剤（クロムフリー）および溶融亜鉛めっきにSi系コーティング剤（完全クロムフリー）を用いた試験体を対象に、中性塩水噴霧複合サイクル試験および腐食部のX線回折の測定結果からその耐食性向上の確認とその防食メカニズムに関する検討結果を報告する。

自己修復性を有する Si 系コーティング剤による溶融亜鉛めっき皮膜の耐食性向上効果

鹿児島大学 正会員 ○山口 明伸

鹿児島大学 正会員 審良 善和

株式会社放電精密加工研究所 正会員 佐藤 勝太

株式会社放電精密加工研究所 正会員 康 諭基泰

1. はじめに

溶融亜鉛めっき鋼材は耐食性に優れた材料で、全めっき鋼材の約 70%を占める年間約 1000 万トン製造されており、主に建材などに使用されている。ただし、湿度や保管状況によっては白錆が発生することがあり、白錆防止処理としてクロメート（6 価 Cr）処理される場合がある。近年、環境問題に配慮して 6 価クロムを含まないクロメートフリー（3 価 Cr）処理や様々な表面処理が開発されている¹⁾。現状、公共工事標準仕様書（2016 年改定）では「後塗装の下地めっき」のみクロメートフリーへ全面切り替えされているが、亜鉛系めっき鋼板関係の JIS 規格（表-1）では、次回改定時にクロメート処理の削除が予定されている²⁾。しかし、クロメートフリー処理は、クロメート処理と比較して耐食性の低下が一部で指摘されている。

表-1 亜鉛系めっき鋼板の JIS 改定内容

規格番号	規格名称	クロメート処理
JIS G3313	電気亜鉛めっき鋼板及び鋼帯	削除
JIS G3314	溶融アルミニウムめっき鋼板及び鋼帯	削除
JIS G3321	溶融55%アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板及び鋼帯	削除
JIS G3302	溶融亜鉛めっき鋼板及び鋼帯	次回改正時に削除予定
JIS G3317	溶融亜鉛-5%アルミニウム合金めっき鋼板及び鋼帯	次回改正時に削除予定
JIS G3323	溶融亜鉛-アルミニウム-マグネシウム合金めっき鋼板及び鋼帯	次回改正時に削除予定

そこで、本検討では、耐食性向上を目的にクロメートフリー処理された溶融亜鉛めっきに Si 系コーティング剤（クロムフリー）および溶融亜鉛めっきに Si 系コーティング剤（完全クロムフリー）を用いた試験体の中性塩水噴霧複合サイクル試験結果および腐食部の X 線回折の測定結果から耐食性向上のメカニズムについて検討した。

2. 実験方法

中性塩水噴霧複合サイクル試験（CCT）では、寸法 3.2mm×30mm×50mm の試験体（株式会社日本スタンダードテストピース社製）に、溶融亜鉛めっき（HDZ55）後、クロメート処理（6 価 Cr）およびクロメートフリー処理（3 価 Cr）したものを用いた。Si 系コーティング剤は、シリカとシランカップリング剤を任意の割合で調製し、酸性条件下で加水分解により得られるもので、特定の分子量の Si 系コーティング膜を形成できる。この Si 系コーティング剤に試験体を 10 秒間浸漬させ、余分な薬液を遠心分離（500rpm）にて落とし、100℃で 30 分乾燥させることで、成膜後の膜厚が約 1μm になるように処理した（以後、Zero Emission Coat：ZEC 処理と称す）。ZEC 処理後にカッターナイフを用いて試験面をクロスカットし、試験面以外は、ポリ塩化ビニル粘着テープにてシールした（図-1）。なお、中性塩水噴霧複合サイクル試験（CCT）は、JIS H 8502(1999)に準じて行った。

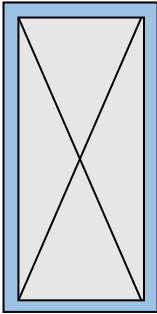


図-1 試験体

X 線回折測定（XRD）には、上記の CCT15 サイクル後の HDZ55 と HDZ55 に ZEC 処理したもの（完全クロムフリー）を用いた。薄膜や微細な腐食物の分析に用いられる微小部 X 線回折計（Rigaku 社製 SmartiLab）にて図-2 に示す損傷部（クロスカット）及び非損傷部の測定を行った。

3. 試験結果

CCT の試験結果を図-3 に示す。クロメート処理（6 価 Cr）は、9 サイクルでクロスカット部に白錆が発生し、30 サイクルで赤錆が発生した。一方、クロメートフリー、溶融亜鉛めっき、Si 系コーティング、塩害、耐食性向上

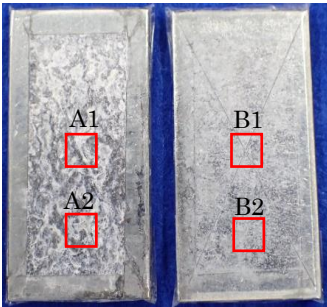


図-2 XRD 試験体
A：HDZ55
B：HDZ55+ZEC

連絡先 〒890-0065 鹿児島県鹿児島市郡元 1 丁目 21-40 Tel:099-285-8478

トフリー処理 (3 価 Cr) は, 3 サイクルで白錆が発生し, 18 サイクルで赤錆が発生した. クロメート処理と比較して耐食性がやや低下する傾向であった. クロメートフリー+ZEC は, 18 サイクルでクロスカット部に白錆が発生したが, 30 サイクルまで赤錆は発生しなかった. クロメート処理と比較して約 2 倍以上の耐食性を有することを確認した. また, HDZ55+ZEC は, 30 サイクルでクロスカット部を中心に白錆が発生したが, 赤錆は発生せず, クロメート処理以上の耐食性を有することを確認した.

CCT15 サイクル後の HDZ55 および HDZ55+ZEC の XRD 試験結果を図-4 および図-5 にそれぞれ示す. HDZ55 は, クロスカット部のみ塩基性塩化亜鉛 *simonkolleite* [$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] が検出された. HDZ55+ZEC は, クロスカット部のみ炭酸亜鉛 *smithsonite* [ZnCO_3] が検出された. また, HDZ55 と HDZ55+ZEC の非損傷部に大きな違いはみられなかった. 表面電荷状態から中性溶液中で Cl^- は亜鉛表面に容易に吸着するが, SiO_2 表面には吸着することが難しく Cl^- に対して高い物質透過抵抗性を持つことが報告されている³⁾. 特に HDZ55 の損傷部は亜鉛表面に Cl^- の攻撃を受けて塩基性塩化亜鉛 *Simonkolleite* [$\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] が生じ, クロスカット部から全体に腐食が進行したと推察される⁴⁾. 一方, HDZ55+ZEC の損傷部は炭酸亜鉛 *smithsonite* [ZnCO_3] により, 非損傷部は Si 系コーティングにより Cl^- の侵入を防ぎ, 全体の腐食の進行を抑制したと考えられる.

耐食性向上のメカニズムについて次のようなことが考えられる. Si 系コーティングは, Cl^- に対して高い物質透過抵抗性を有し, 腐食を進行させる損傷部においても腐食の進行を遅らせる腐食生成物により耐食性が向上した.

4. まとめ

(1)実環境に近いとされる複合サイクル試験においてクロメートフリー処理でも Si 系コーティングによりクロメート処理以上の耐食性が付与される.

(2) 溶融亜鉛めっき+ZEC (完全クロムフリー) は, クロメート処理以上の耐食性を示した.

-参考文献-

- 1)吉村 国浩: 容器, 内装建材向け表面処理鋼板のクロメートフリー化の状況, 表面技術, Vol.68, pp21-25, (2017)
- 2)日本鉄鋼連盟: ファインスチール秋, 10, (2017)
- 3)伊藤 徹: ドライコーティングによるステンレス鋼の表面処理, 表面技術, Vol.41, pp249-253, (1990)
- 4)小林 弘明: 亜鉛腐食生成物の腐食挙動に関する研究, あいち産業技術センター研究報告, pp18-21, (2018)

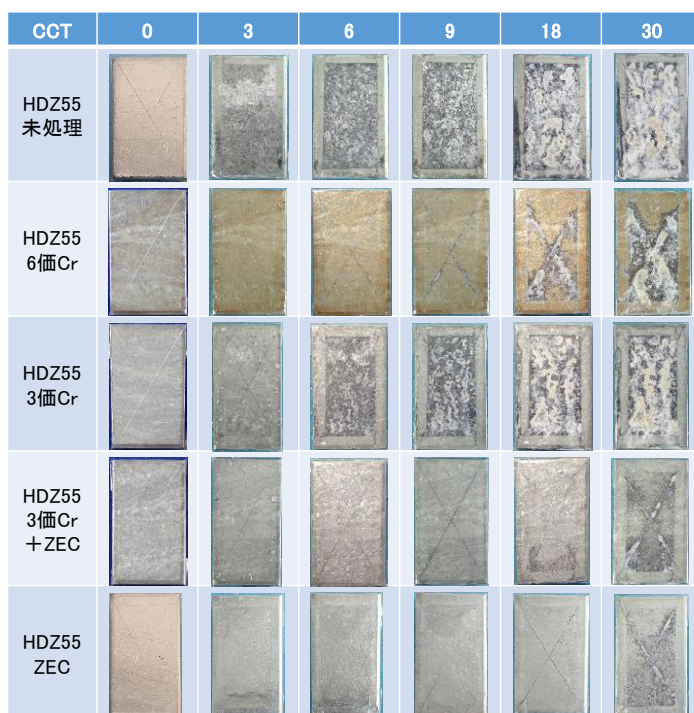


図-3 CCT の試験結果

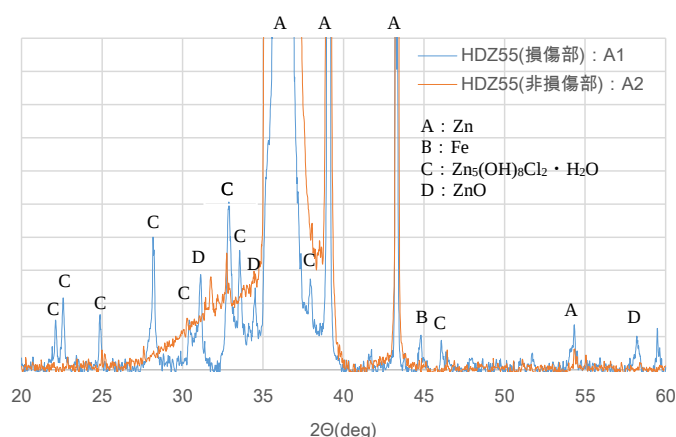


図-4 XRD の測定結果(HDZ55)

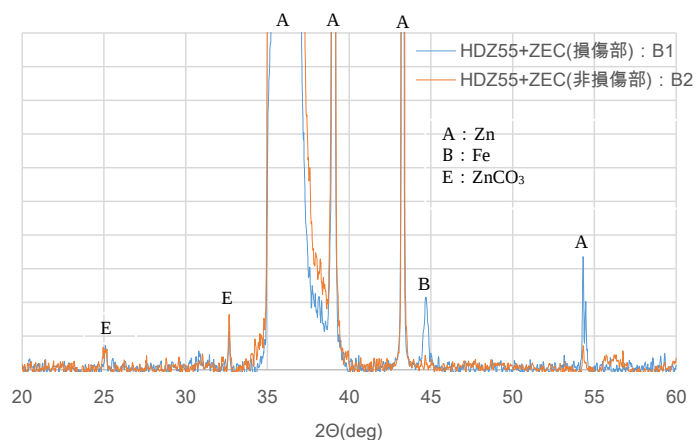


図-5 XRD の測定結果(HDZ55+ZEC)