

亜鉛めっき表面の大気暴露による 性状変化について

機械金属室 石原金盛
比嘉敏勝
長山純朗

1. はじめに

亜鉛は鉄に対する優れた防錆剤として、わたしたちの身近な所で多くの製品に使われている。

本県のような高腐食地域においては、とくにその傾向が強く、近年、溶融亜鉛めっき工場も立地するようになった。溶融亜鉛めっきはその工程が他のめっき工程に較べて、手軽であり、しかも厚膜が得やすいため、多方面に利用されている。本県内において利用されている主な例をあげると、道路用ガードレール材、米軍基地用金鋼、建築・橋梁用鋼材、農業用ビニールハウス骨材等である。

このように溶融亜鉛めっきは、耐候性、耐食性が良いと言われながら、これに関する実験データはあまり多くはないのが実状である。国内においては、長期にわたり亜鉛の大気中での耐食性について研究を行っている田中鍍金(株)のデータ¹⁾があり、それによると、大気中での亜鉛の腐食減量は海岸地帯の場合、 $11.5 \text{ g/m}^2 \cdot \text{年}$ とされている。この結果からすると 400 g/m^2 はおよそ35年間の耐食性を有するとの計算になるが、実際には沖縄のような地域では結果はいろいろである。

亜鉛めっきは鉄素地の防食という意味ではめっき面に白さびが発生しても、まだその効果は残っているわけであるが、美観の面ではやはり見劣りするものである。防食性に加えて美観が要求される場合は塗装との併用は避けられない。

従来、亜鉛めっき面への塗装については、ジンクリッチペイントを中心に種々の塗料又は塗装系が検討されているが、多くの場合、本県においてはその耐食性(付着性)は満足できないのが実情である。

本研究は、この亜鉛めっき面に対する塗料の付着不良の原因を究明し、より耐食性のすぐれた塗料又は塗装系を見出すことにより、県内防食技術の向上に資することを最終の目的としている。

ここで、亜鉛めっき面とは、溶融亜鉛めっき、電気亜鉛めっきを主とし、亜鉛溶射を従とした表面のことである。

本報告における実験は第1段階であり、上記3種の亜鉛めっきの基礎性状と、これらのめっき表面が大気中に暴露されたとき、時間の経過や塩分環境の差によってどのようにかわるかについて検討したものである。

2. 試験片の種類

試験片は先に行った「金属の塩害に関する調査研究」²⁾において、3か年間大気暴露試験を行ったときの試験片であり、電気亜鉛めっき、溶融亜鉛めっき及び亜鉛溶射の3種類である。

これら3種の試験片を経過月別3種、環境別6種に分けて大気暴露したのものについて、各種の表面性状を測定した。

なお、これらの試験片は、大気暴露後、目視観察を行ったのち、デシケーター中に保存しておいたものであるが、保存中多少の劣化が進んだものと考えられるがこれはネグレクトした。

3. 試験項目及び試験方法

(1) 目視観察

大気暴露後の試験片について、目視によりめっき面の色変化、光沢度、白さび量を観察するとともに、レイティング・ナンバー法（RN法）により、白さびによる劣化状況を判定した。

(2) めっき厚さ

試験片をマイクロカッターで切断し、その断面をナイタールでエッチング後、顕鏡撮影し、写真からめっき厚さを測定した。

(3) 表面粗さ：JIS B 0601にもとずき、中心線平均あらさ（Ra）及び十点平均あらさ（Rz）を測定した。十点平均あらさとは抜き取り部分の平均線に平行な直線のうち、高い方から3番目の山頂を通るものと、深い方から3番目の谷底を通るものを選び、この2点を平均して、表面粗さとして表わしたものである。使用した機器は㈱小坂研究所製万能表面形状測定機（SE-3C型）である。

(4) 重量変化：直示天秤を用いて10^{mg}単位で測定した。

(5) 白さび量の測定：めっき表面の白さび発生状況は、目視観察によりレイティング・ナンバーで評価されたが、ここでは白さびのみを除錆して、その減量から白さび量を定量した。

測定法は50℃に加熱した10%塩化アンモニウム水溶液中に試験片を浸漬して除錆した。

(6) 大気中海塩粒子量：亜鉛めっき試験片が大気暴露された期間内に測定されたデータを活用した。測定法はJIS Z 2381の参考3にもとづくガーゼ法であり、ガーゼ100 cm²に対する1カ月間の付着量を測定して暴露日数で除し、^{mg}/_{dm³}/day（mdd）で表わしたものである。

4. 試験結果及び考察

4-1 暴露環境の塩分量

図2に大気中海塩粒子量の月別、地域別変動状況を示した。県内各地区では、11月と2月の冬場にピークがあり、銚子については3月にピークがみられる。また、地域別には6地区3年平均で見られるように、読谷>糸満>西原>具志川>那覇>銚子の順である。この差は主として海岸からの距離や標高差によるものと思われるが、風向・風速その他、未知の要因も関係しているものと考えられる。ここでは、それぞれの地区における塩分量が各亜鉛めっき表面の特性値にどのような影響を及ぼしているかを検討して、今後の亜鉛めっき表面の保守管理及び塗装技術向上に資することとした。

4-2 試験片の目視観察結果

表3に暴露12カ月時点でのめっき試験片の目視観察結果とレイティング・ナンバー（RN値）および光沢度計による60°鏡面光沢度を示した。表においてみると、めっき面の色変化、黒斑点、白さび量はいずれもめっき面の劣化状況を示す項目であるが定量的な表現がない。これに対し、RN値は同じく目視ながらも、レイティング・ナンバー表にもとづく評価であり、数値化されており、数値の小さいもの程、劣化が大きいことを意味している。また、光沢度は光沢度計による60°鏡面

表1 暴露試験設置場所

地域別	試験片設置場所	Location		番号	海までの距離
		北緯	東経		
那 覇	沖縄県工業試験場機械金属棟屋上	26°12'	127°42'	1	西へ1.8 km
糸 満	沖縄県水産試験場漁具倉庫屋上	26°08'	127°40'	2	南へ0.03 km
西 原	沖縄県企業局南部浄水管理所電気室屋上	26°14'	127°47'	3	東へ1 km
読 谷	読谷村社会福祉協議会センター屋上	26°24'	127°45'	4	西へ2 km
具志川	沖縄県経済連製糖工場食堂屋上	26°20'	127°52'	5	南へ0.15 km
銚 子	(財)日本ウエザリングセンター構内	26°43'	140°45'	6	南へ4 km

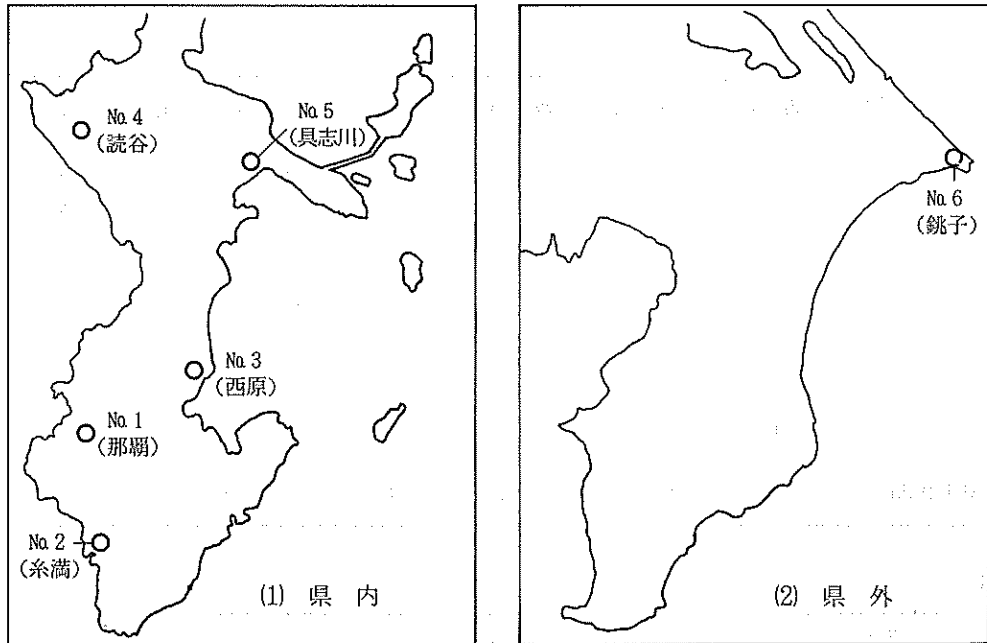


図1 暴露試験片設置場所

表2 暴露試験片の種類・枚数等

	試験片種別	形状 (mm)	記号	1カ所当りの枚数	暴露地の数	合計
金属被覆試験片	電気亜鉛メッキ (30 g/ml)	100×100×2.0	E	12	6	72
	熔融亜鉛メッキ (100 g/ml)	100×100×3.2	F	12	6	72
	亜鉛溶射 (100 μ)	100×100×3.2	G	12	6	72

表3 試験片の目視観察結果(12ヶ月時)

(1)

項目 \ 地区	1. 那 覇	2. 糸 満	3. 西 原	4. 読 谷	5. 具志川	6. 銚 子	試験片
色 変 化	中 2	中 2	小 1	小 1	小 1	大 3	電気亜鉛めっき (E 7.8)
黒 斑 点	中 2	中 2	小 1	小 1	小 1	大 3	
白 さ び	大 3	中 2	小 1	大 3	大 3	大 3	
R N 値	7-1	7-3	9.5-3	7-2	8-2	9.3-5	
光 沢 度	3.8	3.2	3.4	3.4	4.5	6.5	
目視劣化順位	(大きい順) 銚子 > 那覇 > 糸満 > 読谷 = 具志川 > 西原						

(2)

項目 \ 地区	1. 那 覇	2. 糸 満	3. 西 原	4. 読 谷	5. 具志川	6. 銚 子	試験片
色 変 化	小 1	中 2	中 2	中 2	小 1	大 3	溶融亜鉛めっき (F 7.8)
黒 斑 点	小 1	小 1	小 1	小 1	小 1	小 1	
白 さ び	小 1	中 2	中 2	大 3	大 3	大 3	
R N 値	9.3-3	8-3	9.5-3	7.2	7-3	9.5-5	
光 沢 度	2.0	2.0	2.0	-	1.8	2.0	
目視劣化順位	(大きい順) 銚子 = 読谷 > 具志川 > 糸満 = 西原 > 那覇						

(3)

項目 \ 地区	1. 那 覇	2. 糸 満	3. 西 原	4. 読 谷	5. 具志川	6. 銚 子	試験片
色 変 化	小 1	小 1	中 2	中 2	小 1	大 3	亜鉛溶射 (G 7.8)
黒 斑 点	0	0	0	0	0	0	
白 さ び	小 1	小 1	中 2	小 1	小 1	中 2	
R N 値	-	-	-	-	-	-	
光 沢 度	5.7	5.3	4.8	4.8	5.5	3.2	
目視劣化順位	(大きい順) 銚子 > 西原 > 読谷 > 糸満 = 具志川 = 那覇						

光沢度であり、光沢度の大きいもの程劣化が小さいとみなされるものである。

表において、色変化・黒斑点・白さび量を敢えて数値化し、これをRN値や光沢度と比較したときは以下のとおりである。すなわち、目視劣化度ではいずれの試験片においても、銚子の場合が劣化が大であるのに対し、RN値及び光沢度では亜鉛溶射を除いて、両試験片とも逆の値を示している。

G試験片の場合でも、光沢度が比較的小さい値となったのは、劣化ではなく、実際には60°鏡面光沢度の測定には表面あらさが関係し、この場合、光沢度にマイナス効果を与えたことが考えられ、実際とは様子がちがうようである。

何故、目視観察による定性値と機器等による測定値の間に逆転関係がおこってしまったかといえは、定性項目の設定にも原因していると思われる。すなわち、これら3種の試験片は県内各地区における場合よりも、千葉県銚子地区における場合の方が、暴露の初期段階から、表面の色変化が大きく、目視的には劣化が大きいうように観察されたことによる。

この色変化は環境条件のちがいにより、めっきの表面性状が違ったために表われた現象であると思われるが、何がどのようにちがうためなのかが明らかでない。今後、X線回折等の手段により、表面組成を分析し、検討していきたい。

4-3 重量の経時変化(図3)

試験片別にみるとG(亜鉛溶射)は、6地区全体の環境において、いずれも重量が増加する傾向にある。これは溶射面における金属亜鉛が大気中で他の元素と反応し、化合物を生成した結果によるものと判断される。生成物として、酸化亜鉛、塩化亜鉛、炭酸亜鉛等が考えられる。糸満地区や読谷地区の場合、とくに増加傾向が大きいのは両地区の高濃度海塩粒子量との関係すなわち塩化亜鉛の生成が主体であろう。

E試験片(電気亜鉛)及びF試験片(溶融亜鉛めっき)は具志川地区の場合を除けばほとんど同じような重量変化の傾向を示している。すなわち、那覇、西原、銚子の比較的海塩粒子量の少いところでは両試験片とも重量減少の方向であるが、糸満地区、読谷地区では1カ年時では減少したものが2年時、3年時になるとまた塩加傾向に転じてしまう。これも各環境における存在元素との化学反応生成物が考えられ、表面組成分析の結果に興味を持たれる。

4-4 白さび量の経時変化(図4)

白さび量はいずれの地区においても、多い順に溶融めっき、電気めっき、溶射の順である。3年時点での糸満地区において、溶融めっきと電気めっきが逆転しているのが一般的傾向と異っている。

溶射試験片は目視観察ではいずれの地区においても白さびが発生する状況までには到らず、測定結果もそのことを反映していると言える。

白さび量そのものについては、高塩分地域の糸満、読谷地区に較べて、西原地区と銚子のさび量が大きい傾向を示している。銚子地区の場合、目視観察結果でも、めっきの色変化が大きく、白さび量も大と観察された。しかし、前述したように、光沢度やRN値からすると逆に劣化の少い傾向がみられたが、白さび量の比較で見ると、かなり劣化している傾向にあり、判断に苦しむところである。

4-5 めっき厚さの経時変化 (図5)

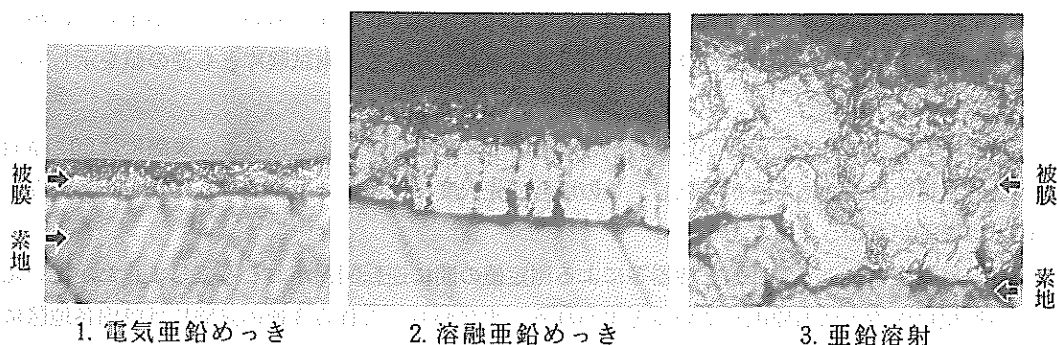


写真1 亜鉛被覆試験片の断面

写真は大气暴露前のE・F・G試験片の断面顕微鏡写真である。E・F・Gの順に厚くなっていくのは当然である。データのバラツキが大きいのは、試験片断面の全体的観察ではなく、部分的な観察データによるせいもあると思われる。G試験片(溶射)についてみると、データのバラツキは、素地面の表面あらさが断面膜厚にそのまま反映されたものと考えられるが、一般的な経時変化の傾向としてみると、膜厚は減少する方向にあるといえる。

F試験片(溶融めっき)とE試験片(電気めっき)はおおむね似たような変動で減少傾向にあり、めっきの剥落を意味していると考えられる。環境別変動は明瞭な差がみられない。

4-6 表面あらさの経時変化 (図6)

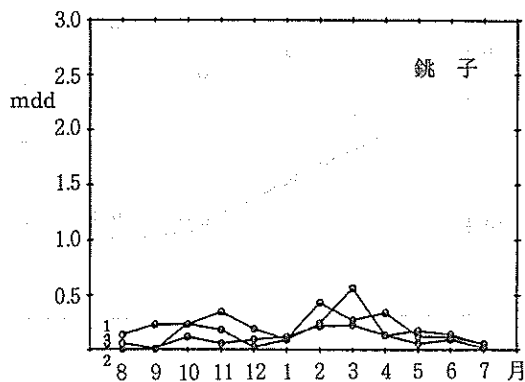
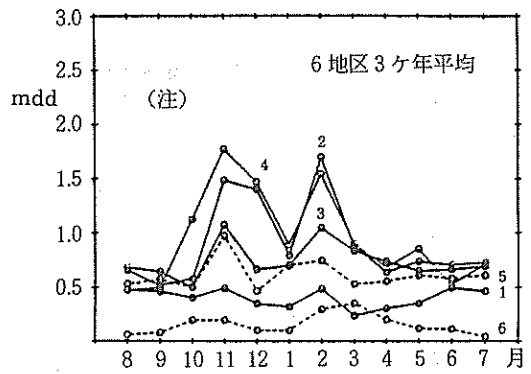
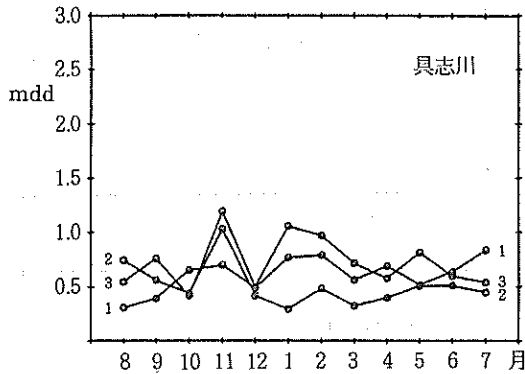
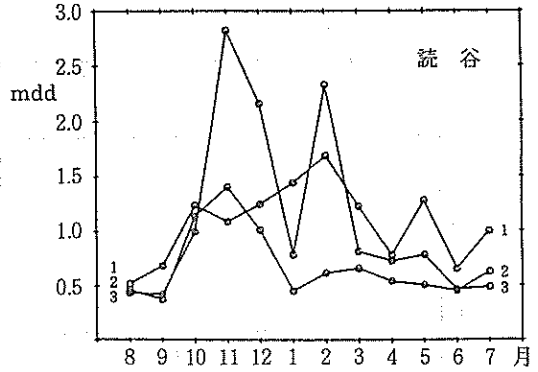
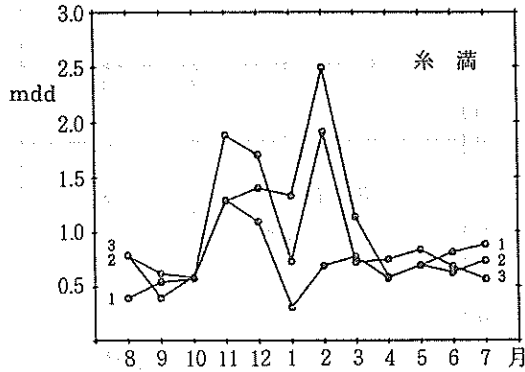
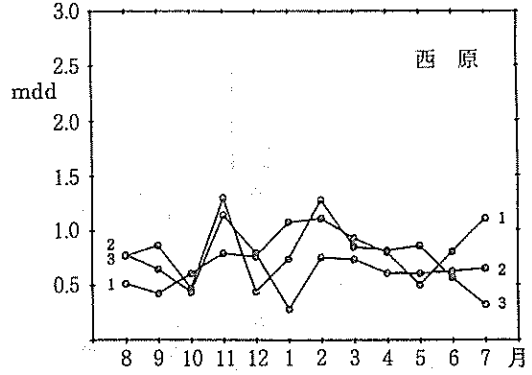
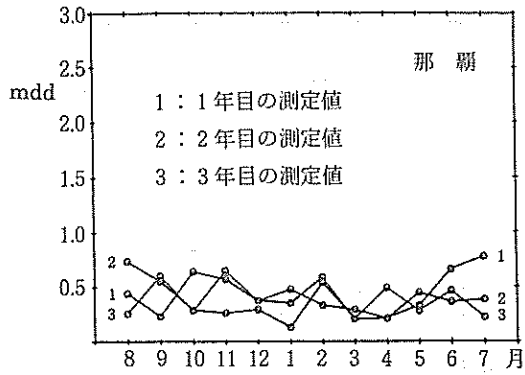
表面あらさは、JIS B 0601に準ずる十点平均あらさ(Rz)で2測線の平均値である。一測線の実長は8mmと短かく、これもデータバラツキの要因と考えられる。各試験片の終時変化はめっき厚さと同様な傾向を示しているが、高塩分地区である読谷ではEとFのあらさ変動がとくに大きい。全体的にEとFは経時により表面は荒れる方向で、この様子は目視観察でも判断がつく程度である。

4-7 RN値(腐食度合)の経時変化

RN値はASTMの塗膜の発錆度判定基準表に準じて、白さびの発生度を判定したものである。図7はRN値表現を改め、腐食度合に変換するため、Y軸を「10-RN値」としたものである。なおG試験片はレイティング・ナンバーで表現できる程度の白さび発生はみられなかったので判定を省略した。どの地区においても、白さびが増える傾向の経時変化であるが、那覇地区と銚子地区の比較が目される。海塩粒子量では那覇の約半分である銚子において、腐食度の大きな増加がみられるからである。ただし、ここで、白さびの形態についてみると、県内の場合と銚子地区の場合とでは様子がちがってくる。県内の場合、ゴマ粒状の白さびに対し、銚子はうすい綿状の白さびを呈し、素地の色も黒っぽい変化を示す。これが外観上、腐食度が大きいように判断される要因となる。このように白さび発生や色変化のちがいは塩分濃度のちがいでなく、総合的な環境の差を現わしているものであろう。

4-8 海塩粒子量と白さび量の関係

図8はX軸に海塩粒子量測定値の36ヶ月間累積値をとり、Y軸に白さび量の測定値をとったもの



(注) 1 : 那覇
 2 : 糸満
 3 : 西原
 4 : 読谷
 5 : 具志川
 6 : 銚子

図2 海塩粒子量の地域別・月別変動

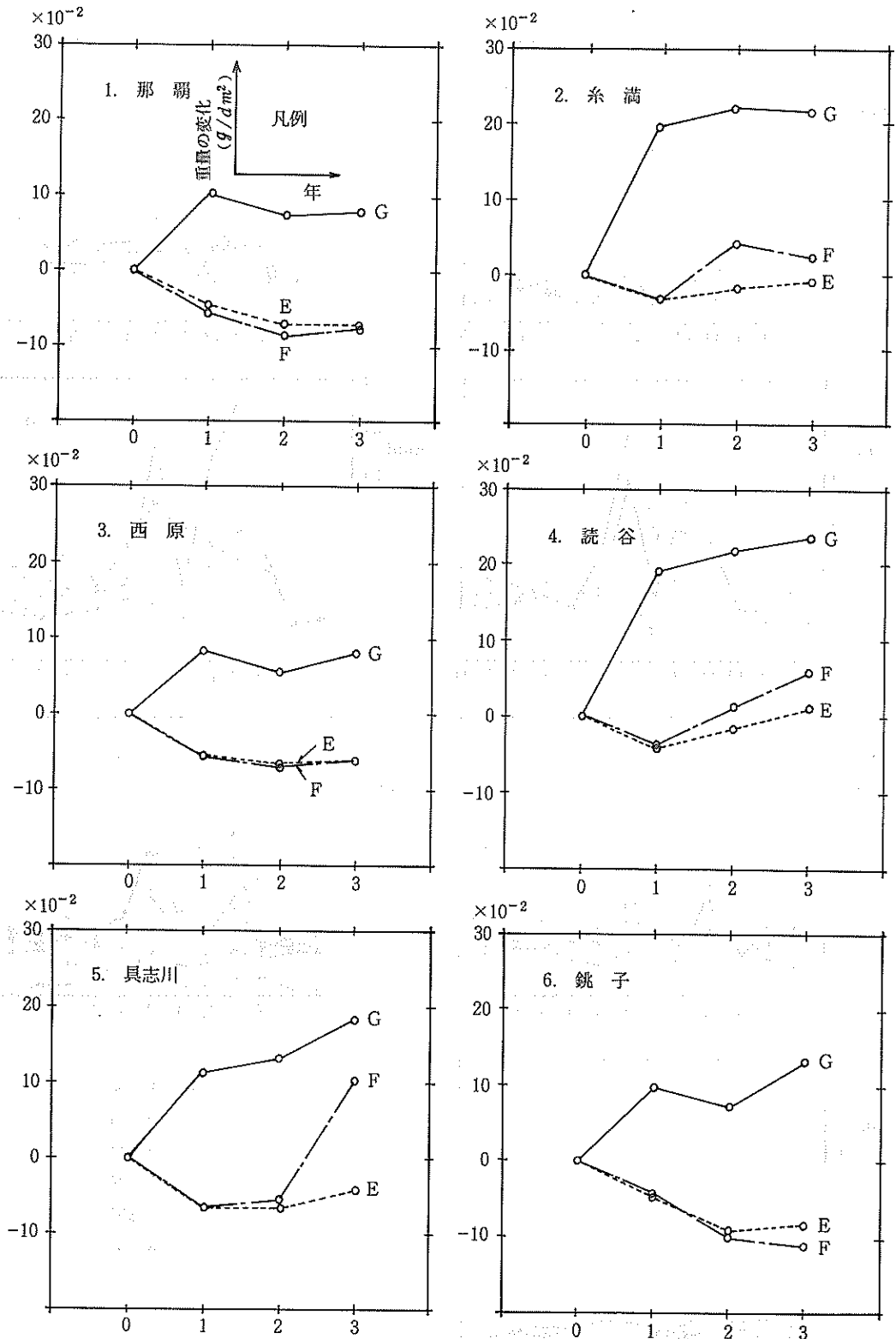


図3 試験片重量の経時変化

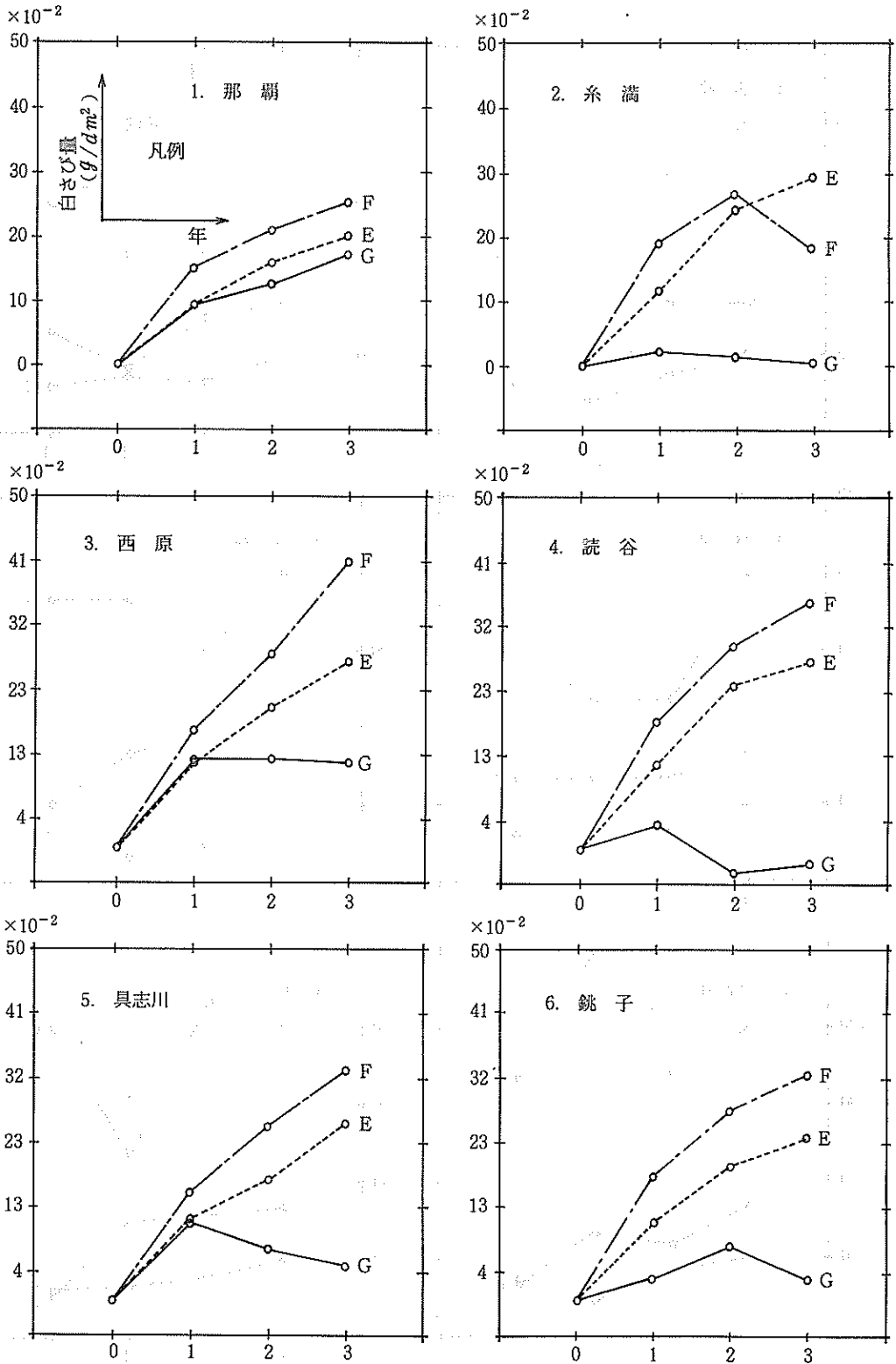


図4 白さび量の経時変化

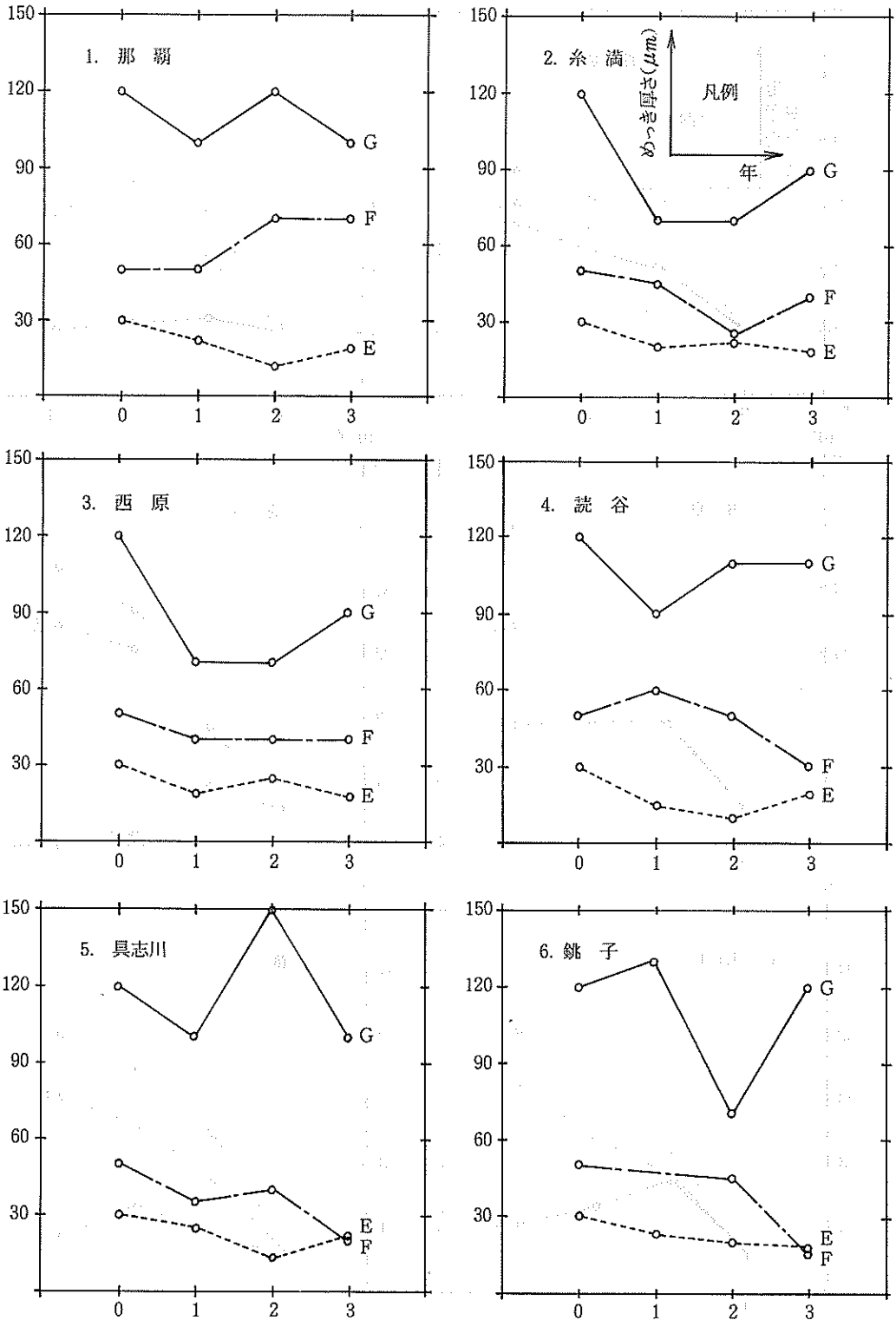


図5 めっき厚の経時変化

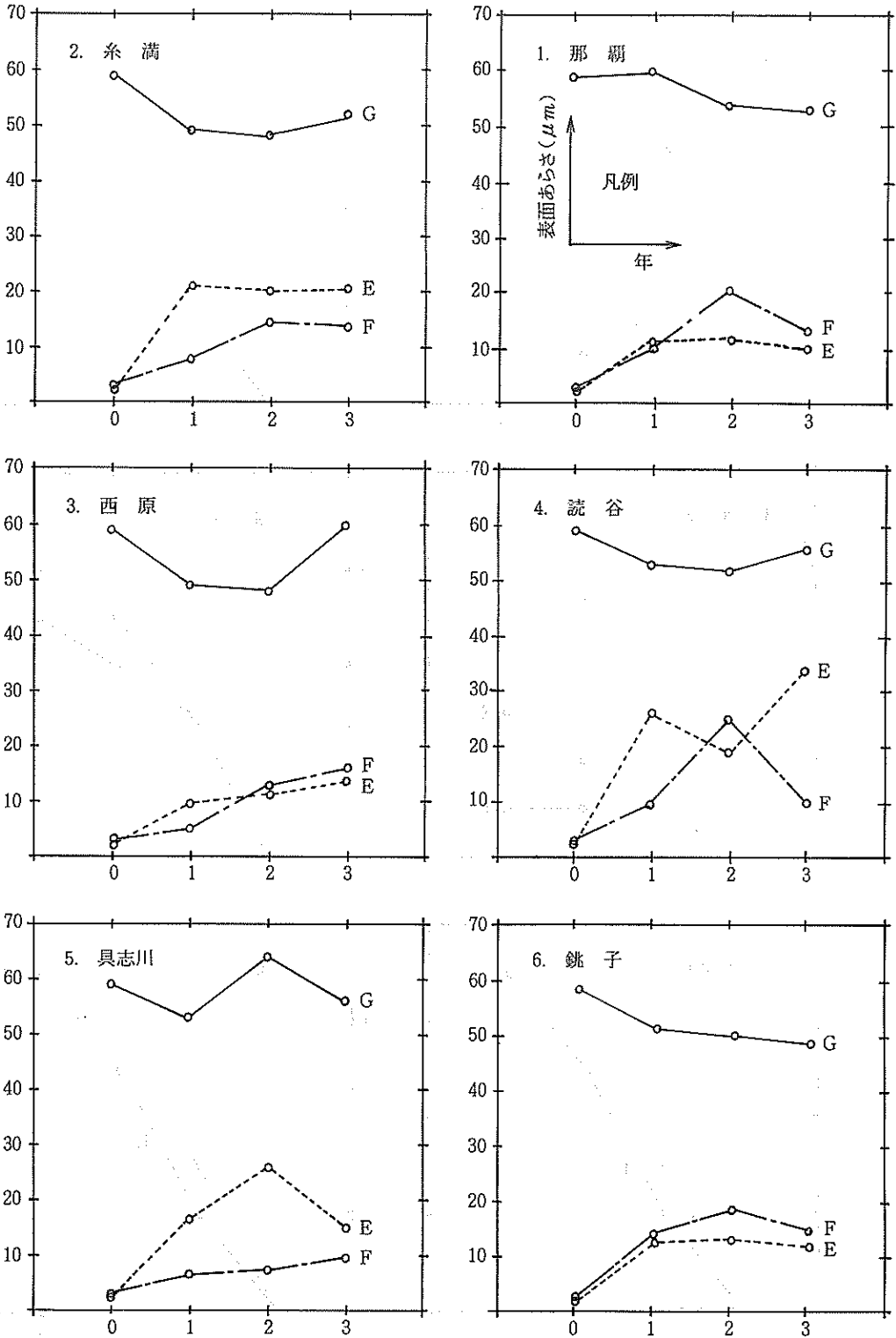


図6 表面あらさ(Rz)の経時変化

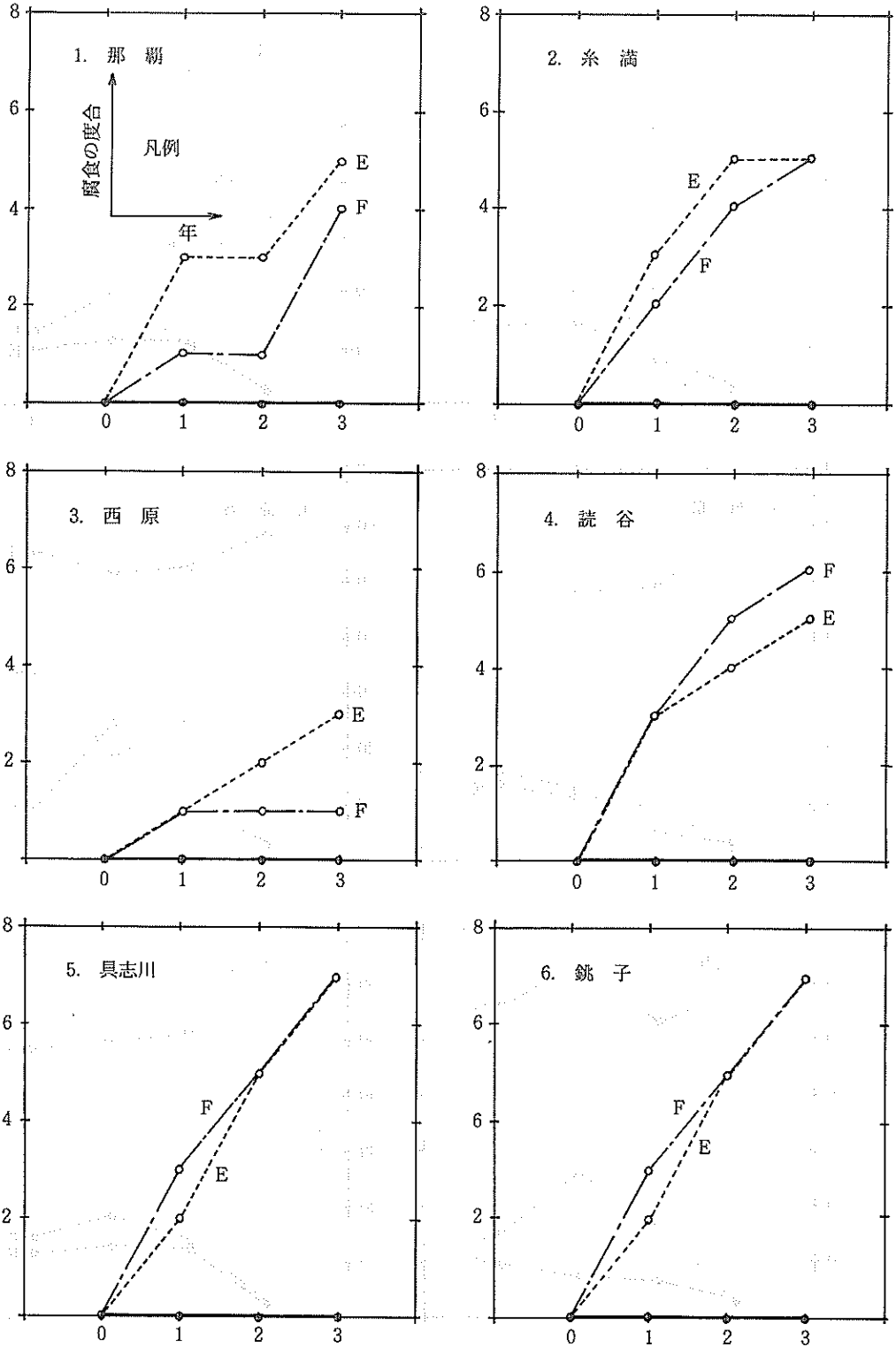


図7 腐食度合の経時変化

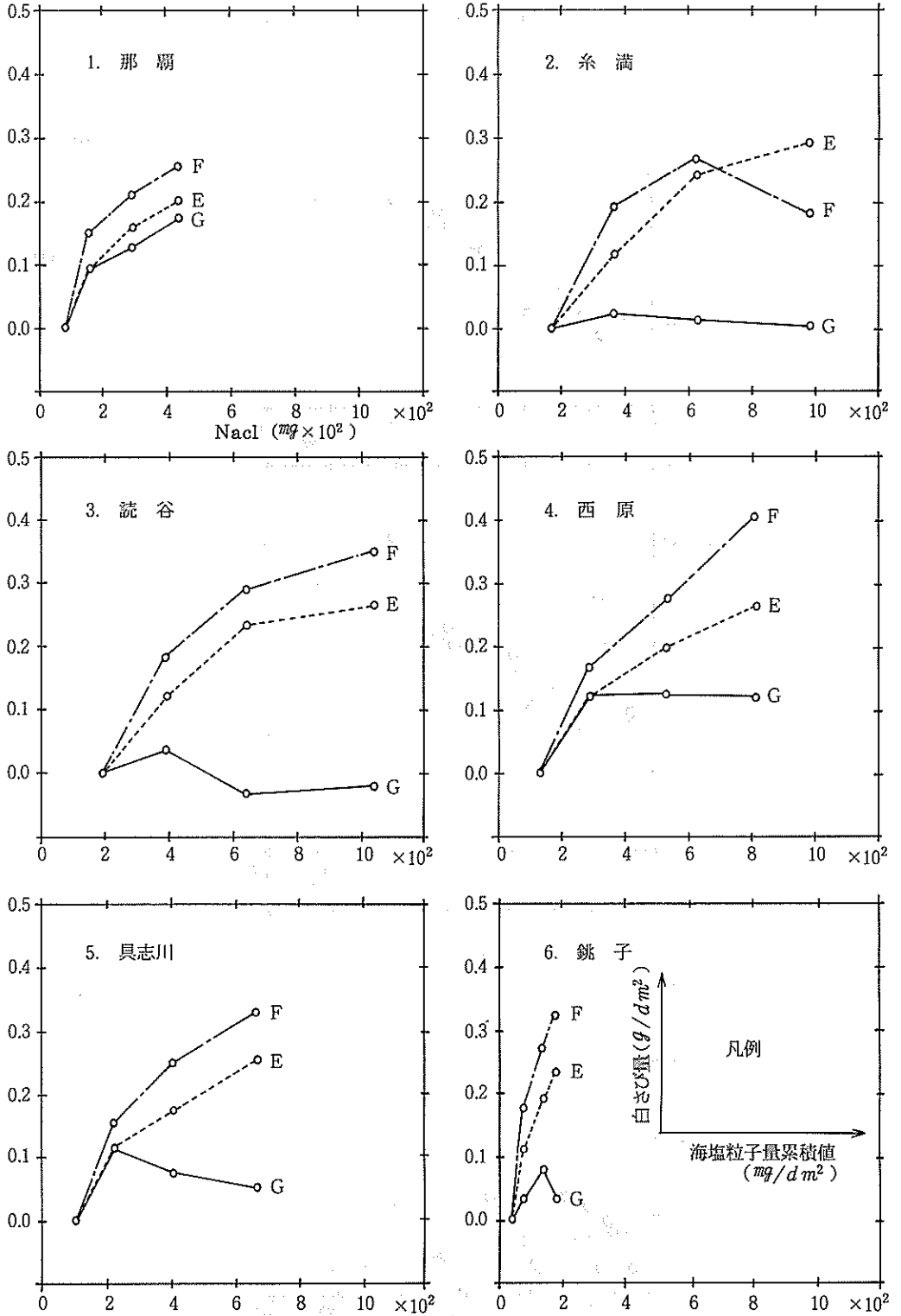


図8 海塩粉子量と白さび量の関係 (1)

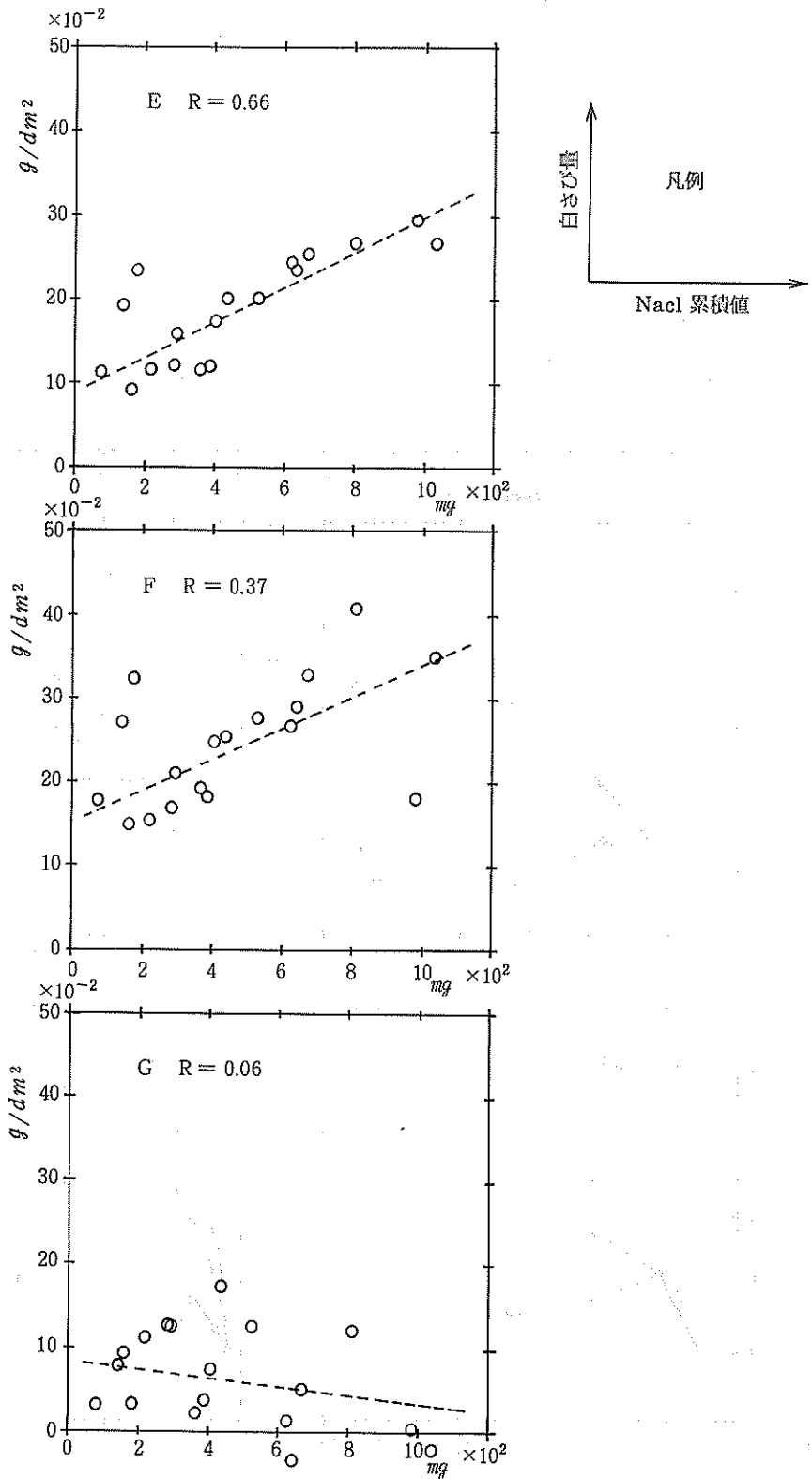


図9 海塩粒子量と白さび量の関係 (2)

である。これらの測定値を6地区3カ年分=18組を各試験片について整理し、両者の相関々係を検討した結果は以下のとおりである。

EおよびFはそれぞれ危険率1%と10%で海塩粒子との相関を示すのに対し、Gは全く相関々係がない。ここでE（電気亜鉛めっき）試験はめっき後処理として、クロメート処理がなされているが、海塩粒子量の増加とともに白さび量も増加している。西原地区や読谷地区ではその傾向が明らかである。具志川地区、那覇地区、銚子地区の場合、海塩粒子量が比較的少ない地区での白さび発生状況を示しているが、銚子の場合、海塩粒子量の割には白さび発生量が特に大きい。

G試験片は海塩粒子量と殆んど関係なく白さび量は少ない。しかし、この場合、試験片の初期条件であるめっき厚さが大きくちがっており、(E = 30 μ m、F = 50 μ m、G = 120 μ m)、結果の判断にはこの点にも注意する必要がある。

5 まとめ

- 1) 電気亜鉛めっき、溶融亜鉛めっきおよび亜鉛溶射のうち、比較的丈夫な面は亜鉛溶射面であり、溶融亜鉛めっきは比較的劣化しやすい結果を示した。
- 2) 亜鉛めっき表面が塩分量等の違った環境で大気暴露されたとき、その劣化程度は、電気亜鉛めっきの場合、環境の塩分濃度と高度な相関を示し、溶融めっきも一応の相関を示すのに対し、亜鉛溶射は全くこれとの相関を示さず丈夫である。
- 3) 環境別では、糸満、読谷等の高塩分地域では一般的に亜鉛めっき表面は劣化が大きい。また県内と県外の差で見ると、銚子地区は塩分濃度の割には亜鉛めっき表面の劣化度が大きいと判断される。

なお、表面の化学成分組成については、今後、機器等による分析を行い、これらのデータを蓄積して、亜鉛めっき表面塗装技術への活用につなげたい。

参考文献

- 1) 鉛亜鉛需要研究会技術委員会「亜鉛の耐食性調査分科会」：「溶融亜鉛めっき鋼板の耐食性について」（総論と文献集）
- 2) 石原、比嘉、ほか2名：金属の塩害に関する調査研究（第1報）～（第IV報）

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。