

亜鉛鍍金表面の大気暴露による性状変化について(第2報)

—X-線回折を主とする解析—

機械金属室 比嘉敏勝
石原金盛
長山純朗

1. はじめに

亜鉛は鉄に対し、優れた犠牲陽極の特性を有し、鉄の表面を錆から守るために、鍍金材として、鉄と共に使われている。鉄鋼材料に亜鉛鍍金(めっき)をする方法としては、(1)電気亜鉛鍍金、(2)溶融亜鉛鍍金、(3)亜鉛溶射の三方法が一般的である。その製品として、身近なところで乗用車のボデーの裏面の鍍金、家電品、トタン、道路用ガードレール材、橋梁用鋼材、農業用ビニールハウス骨材等に幅広く活用されている。

亜鉛鍍金は、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。国内的には、田中鍍金㈱のデータ¹⁾があり、それによると、海岸地帯の場合、 $11.5 \text{ g/m}^2/\text{年}$ となった。沖縄地域の場合我々のデータは、 $10 \text{ g/m}^2/\text{年}$ から $20 \text{ g/m}^2/\text{年}$ となった。この差は地域、鍍金の方法によってもかなり異なり、亜鉛溶射の場合県内のどの地域においても耐食性は強く、特に海辺の海塩の強い所でも発揮されることが判った。第1報では、目視観察、鍍金厚さ、表面粗さ、重量、白錆量の変化、及び海塩粒子量との関係について報告した。³⁾

今回はX-線回折により試料表面の腐食生成物の同定と成分のX-線強度の経年変化と県内の暴露地点間、及び亜鉛鍍金法の差による腐食生成物の半定量的な比較検討を行った。同時に、塗装との付着力が弱いと言われているので、その改善をめざして試験を行った。

2. 試験方法

2.1 試験片

試験片は先に「金属の塩害に関する調査研究」²⁾において、昭和56年8月1日から昭和59年7月31日までの3年間大気暴露試験を行ったときの試験片であり、電気亜鉛鍍金、溶融亜鉛鍍金及び亜鉛溶射の3種類で、試験台から取り外し、その間はデシケータに保管したものを使用した。暴露試験片の作成、設置方法、場所、及び試験片等については文献(2、3)に詳細に述べてある。なおX-線回折の試料は(50mm×35mm)の一定サイズにカッティングして測定に供した。

2.2 X-線回折測定

装置は「理学電気の蛍光X-線回折測定装置SXガイガーフレックス」を使用した。X-線管球はCu管球を使用した。測定の条件として、電圧35KV、電流35mA、RENGE 2000 cpsで各サンプル一定の条件で、角度 2θ は 70° から 2° までの範囲で測定した。

2.3 チャートの解析

日本電気㈱のパソコンとタデジタイザーによって各ピークの角度 (2θ)、 d -値及びX-線強度を読み取り、更に d -値及びX-線強度から各試料についての d -値及びX-線強度線図を作成し、JCPDSのDATA FILEと照合させピークの帰属を行った。

照合に使用したデータファイルは ZnO 、 $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ 、 $ZnSO_4$ 、 $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 、 $ZnSO_3 \cdot H_2O$ 、 $ZnSO_3 \cdot 5H_2O$ その他1988年版JCPDSのINDEXから $ZnCl_2$ 、 $ZnCl_2 \cdot 1.33H_2O$ 、 $Na_2ZnCl_4 \cdot 3H_2O$ の主ピークとの照合を行った。

3. 結果及び考察

3.1 X-線回折のチャート

チャートは(場所6×試験片の種類3×経年3=54枚)について解析を行った。回折パターンについては大きな変化はみられなかった。なお鍍金方法による回折パターンの差は大きいので、図1に、電気亜鉛鍍金、溶融亜鉛鍍金及び亜鉛溶射のX-線回折チャート例及びその帰属を示した。同時に各試料に観測された腐食生成物を表1に示した。

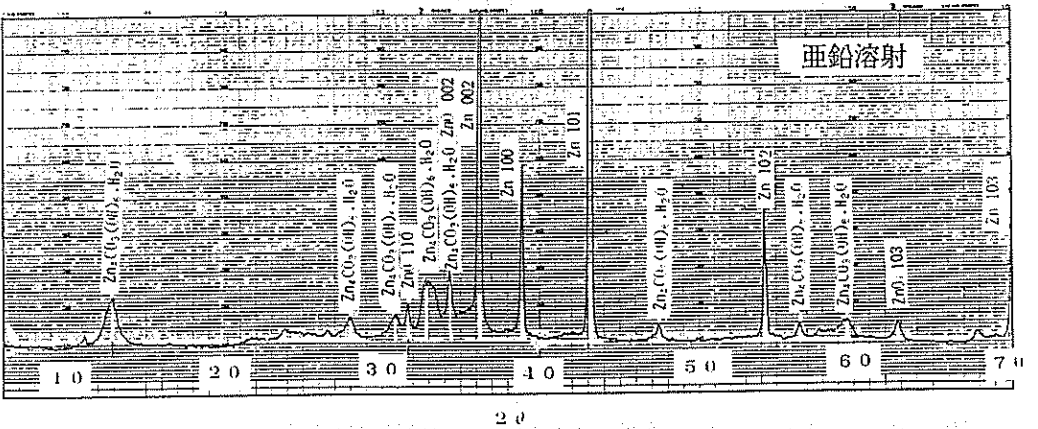
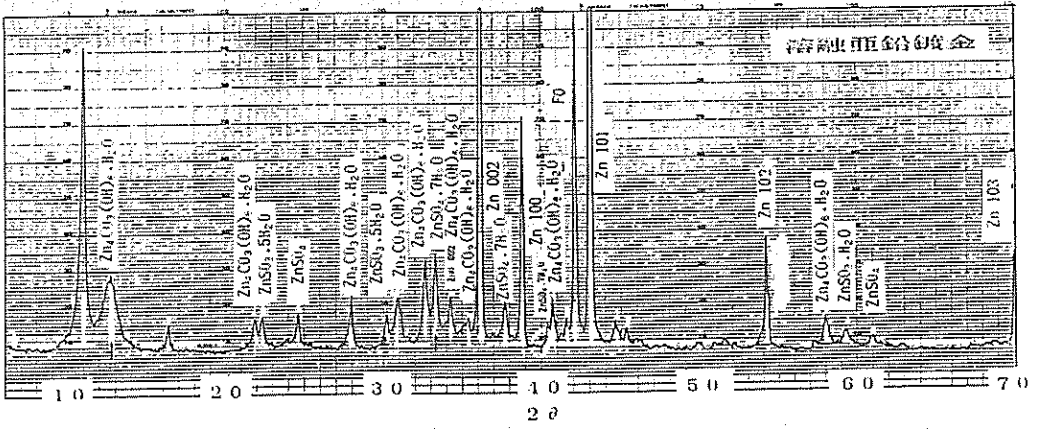
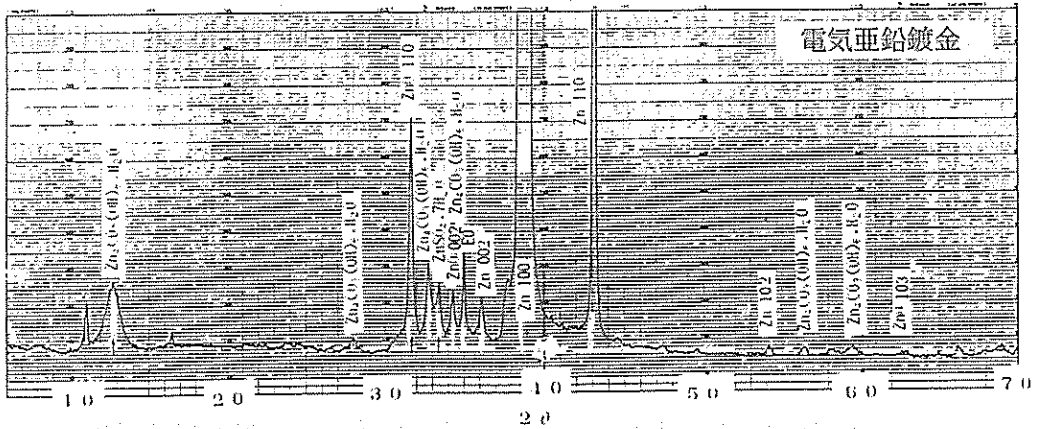


図1 三年暴露後の亜鉛鍍金材料のX線回折チャート例

表1 各暴露試験片に観測される腐食生成物

亜鉛鍍金の種類	腐 食 生 成 物			
(A) 電気亜鉛鍍金	$Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$	ZnO	ZnSO ₄	ZnSO ₄ · 7 H ₂ O
(B) 熔融亜鉛鍍金	$Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ ZnSO ₃ · H ₂ O	ZnO	ZnSO ₄ ZnSO ₃ · 5 H ₂ O	ZnSO ₄ · 7 H ₂ O
(C) 亜鉛溶射鍍金	$Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$	ZnO		

表2には各試料に現れる腐食生成物として同定された代表的なd-値と相対強度を掲載しているが、最も関心を寄せていた亜鉛塩化物については観測することができなかった。それは、亜鉛塩化物が、潮解性が強く雨水に洗いがされたためだろう。硫酸塩、亜硫酸塩はそれと比較して、溶解度が小さいため、残留したことが考えられる。

硫酸塩及び亜硫酸塩の生成には試験片によって特徴がみられ、亜鉛溶射皮膜には両塩とも観測されなかった。また、熔融亜鉛鍍金表面には亜硫酸塩、及び硫酸塩の両塩が観測された。一方、電気亜鉛鍍金表面には硫酸塩は観測されるが、亜硫酸鉛は観測されなかった。電気亜鉛鍍金の場合後処理にクロメート処理が施されているため、第一段階では亜鉛と亜硫酸ガスの反応により亜硫酸塩が生成し、次の段階で、クロム酸と空気の酸化作用を受け、速やかに硫酸塩の生成に至ることが考えられる。熔融亜鉛鍍金の場合は表面での酸化作用が弱いため、亜硫酸塩と硫酸塩が混在すると考えられる。亜鉛溶射表面に両塩の存在は確認されない、この表面は亜硫酸に強いことは判かった。

3.2 白錆量、暴露試験場所、経年変化及びその材料特性について

図2は白錆量、試験場所及び経年変化を鍍金処理法別に示したもので、図2、Aの電気亜鉛鍍金において、白錆の発生量は過去3年間において糸満が最も高く29.5g/cm²となって、大差はないが（読谷、西原、具志川、銚子）と並び、少し離れて、那覇の順となった。図2.Bの熔融亜鉛鍍金においては大きな差はないが西原（過去3年間において40.9g/cm²）が最も高く（読谷、具志川、銚子と並び）>糸満>那覇の順となった。図2.Cの亜鉛溶射は全般的に白錆量は前の二者に比べて少なく、かなりの高耐食性を示した。過去3年間の白錆量は那覇が大きく17.4g/cm²で>（西原、具志川と銚子）次に（糸満と読谷）がほとんど零であった。両地点共に海塩量の大きい地点であるが、この図から観る限りにおいて、亜鉛溶射は潮風に強いことが判った。白錆量は亜鉛溶射<電気亜鉛鍍金<熔融亜鉛鍍金の順に大きく溶射膜が最も良い耐食性を示した。白錆量は地域的に観ると西原>具志川、那覇、読谷>銚子>糸満の順となった。

3.3 酸化亜鉛 ZnO の X-線強度、場所、経年変化及びその材料特性について

図3は酸化亜鉛（ZnO）のd=2.816近傍のX-線強度を表1を基に場所及び経年の変化についてグラフに示した。図3.Aは電気亜鉛鍍金について調べたもので、X-線強度は各地点とも経年的な増加を示した。また、場所による差としては、西原>糸満>読谷>銚子>那覇>具志川の順になった。図3.B熔融亜鉛鍍金について調べたもので、X-線強度としては銚子>（那覇、西原）>（糸満、読谷）>（具志川）=零となった。図3.Cの溶射鍍金については各地点とも経年的にX-線強

表2 暴露試験後の亜鉛鍍金表面の腐食生成物

試験片	年数	X線分析に観測される亜鉛鍍金表面の腐食生成物							
		ZnO		Zn ₂ CO ₃ (OH) ₂ ·H ₂ O		ZnSO ₄ ·7H ₂ O		ZnSO ₄ ·H ₂ O	
		d ₍₁₁₀₀₎	ln	d ₍₁₁₀₀₎	ln	d ₍₁₁₂₁₎ (240)	ln	d ₍₁₁₂₁₎	ln
		2.816	71	6.9	100	2.68	32	1.855	90
0E0	0		0		0		0		0
1E0	1	2.831	5.3	6.926	6.9	2.684	6.1		0
2E0	1	2.830	9.2	6.986	14.2	2.688	3.9		0
3E0	1	2.832	10.0	6.964	8.9	2.681	5.9		0
4E0	1	2.829	7.0	6.970	13.0	2.687	8.7		0
5E0	1	2.830	5.7	6.931	8.4		0		0
6E0	1	2.833	9.1	6.964	10.5	2.691	8.0		0
0F0	0		0		0		0		0
1F7	1		0		0		1.853	6.2	
2F7	1		0		0		1.854	6.3	
3F7	1		0		0		1.851	8.2	
4F7	1		0		0			0	
5F7	1		0		0			0	
6F7	1	2.859	10.3	6.856	12.8		0		0
0G0	0		0		0		0		0
1G0	1	2.834	4.6	6.953	7.6		0		0
2G0	1		0	6.926	11.0		0		0
3G0	1		0	7.008	4.3		0		0
4G0	1		0	6.936	5.2		0		0
5G0	1		0	6.921	7.3		0		0
6G0	1		0	6.964	9.6		0		0
1E10	2	2.833	12.1		0	2.685	8.5		0
2E10	2	2.832	25.0	6.905	15.3	2.684	14.8		0
3E10	2	2.831	25.5	6.957	13.3	2.685	12.2		0
4E10	2	2.838	26.5	6.953	13.7	2.686	13.7		0
5E10	2	2.830	13.3	6.970	11.8	2.684	7.4		0
6E10	2			6.420	14.1	2.654	12.6		0
1F10	2	2.837	5.6	7.003	9.6		0		0
2F10	2		0	7.025	15.6		0		0
3F10	2	2.843	6.0	7.008	17.0		0		0
4F10	2	2.870	10.4	6.947	22.0		0		0
5F10	2		0		0		0		0
6F10	2	2.890	8.3	6.997	16.3		0		0
1G10	2		0	6.996	11.6		0		0
2G10	2	2.829	7.4	6.804	12.5		0		0
3G10	2	2.833	3.7	6.986	8.3		0		0
4G10	2	2.829	5.5	6.937	9.4		0		0
5G10	2	2.837	3.6	6.960	9.9		0		0
6G10	2	2.905	5.7	6.975	12.1		0		0
1E12	3	2.833	29.2	6.909	8.5	2.680	13.5		0
2E12	3	2.849	62.9	6.909	16.7	2.682	17.4		0
3E12	3	2.853	79.2	6.972	13.8	2.686	16.6		0
4E12	3	2.847	53.1	6.940	17.9	2.689	15.0		0
5E12	3	2.830	28.7	6.980	15.0	2.685	13.8		0
6E12	3	2.829	36.6	6.925	13.4		0		0
1F11	3	2.881	7.1	7.047	3.0	2.692	5.1		0
2F11	3	2.901	12.7	6.953	18.6	2.691	24.1		0
3F11	3	2.872	5.6		0		1.855	6.2	
4F11	3		0		0		1.855	3.3	
5F11	3		0		0		1.852	3.4	
6F11	3	2.869	12.6	6.937	1.3		0		0
1G11	3	2.836	8.1	6.931	11.4		0		0
2G11	3	2.828	9.7	6.872	12.1		0		0
3G11	3	2.834	4.3	6.964	8.7		0		0
4G11	3	2.835	10.2	6.931	11.0		0		0
5G11	3	2.832	13.4	6.894	9.7		0		0
6G11	3	2.906	6.5	6.964	12.6		0		0

※試験片

1 ↑ 場所
E ↑ 鍍金方法
7 ↑ 年数番号

場所

- 1: 那覇
- 2: 糸満
- 3: 西原
- 4: 読谷
- 5: 具志川
- 6: 銚子

鍍金方法

- E: 電気亜鉛鍍金
- F: 溶融亜鉛鍍金
- G: 亜鉛溶射

年数

- 7、8: 1年目
- 10: 2年目
- 11、12: 3年目

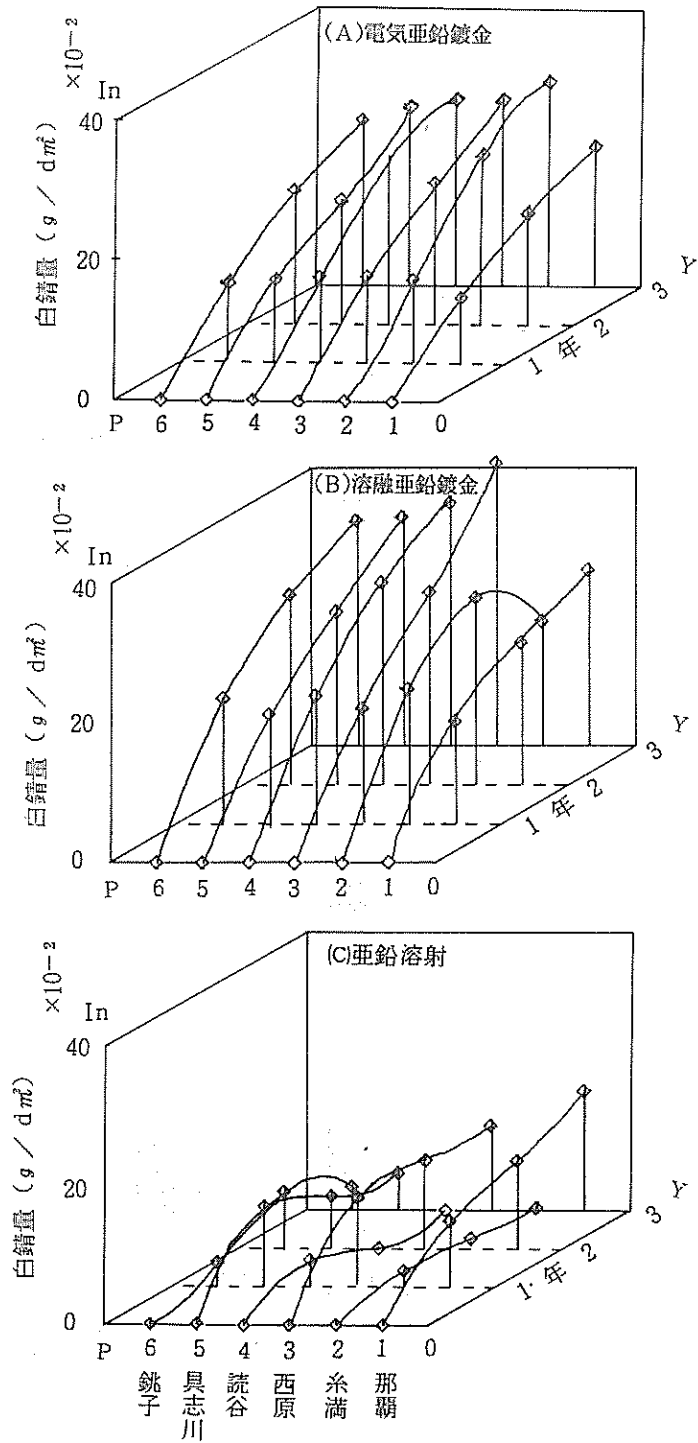


図2 各地点に於ける各亜鉛鍍金材料の暴露試験後の白錆量 (g / cm^2) の経年変化

度は増加して、具志川>>読谷>糸満>（西原、銚子、那覇）の順となった。材料間を比較した場合には電気亜鉛鍍金>（溶融亜鉛鍍金、亜鉛溶射）の順となった。

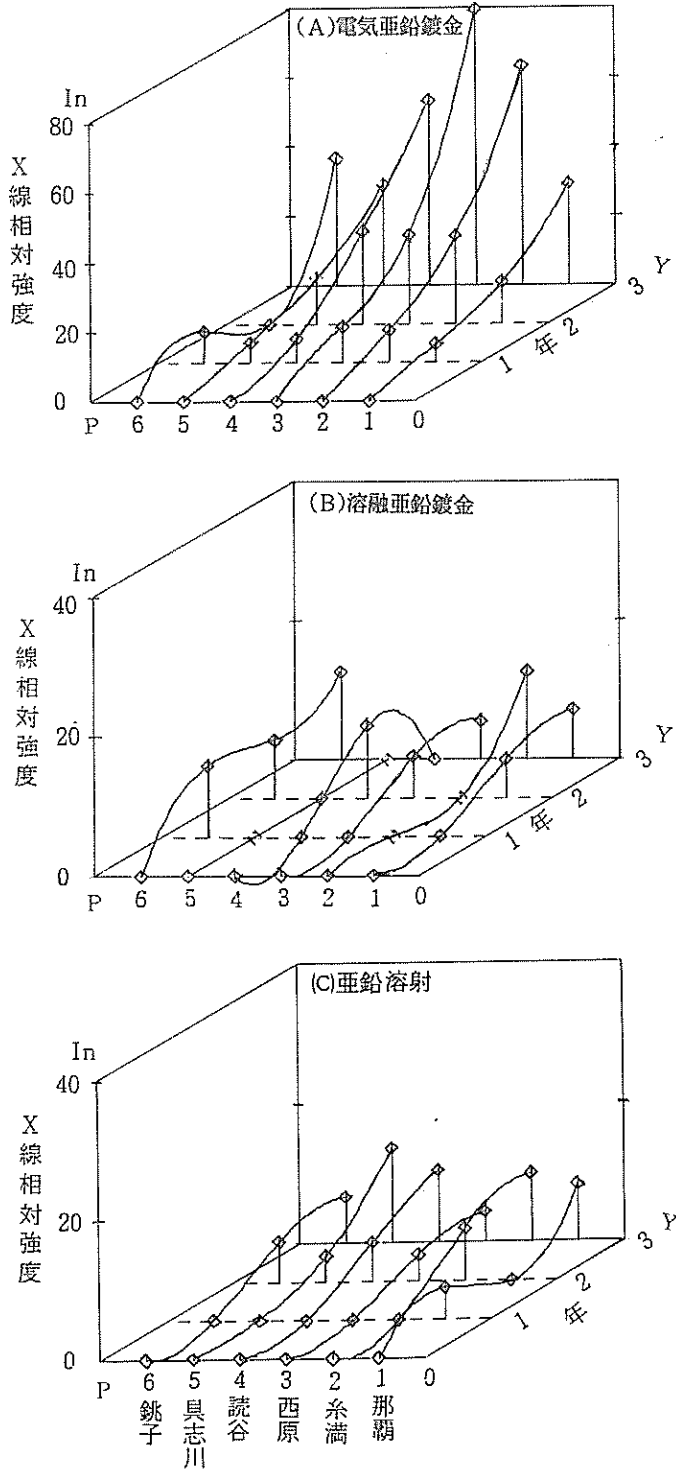


図3 各地点に於ける各亜鉛鍍金材料の暴露試験後のX-線相対強度 (ZnO:d(100))の経年変化

3.4 塩基性炭酸亜鉛 ($Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$) のX線強度、場所、経年変化及びその材料特性について

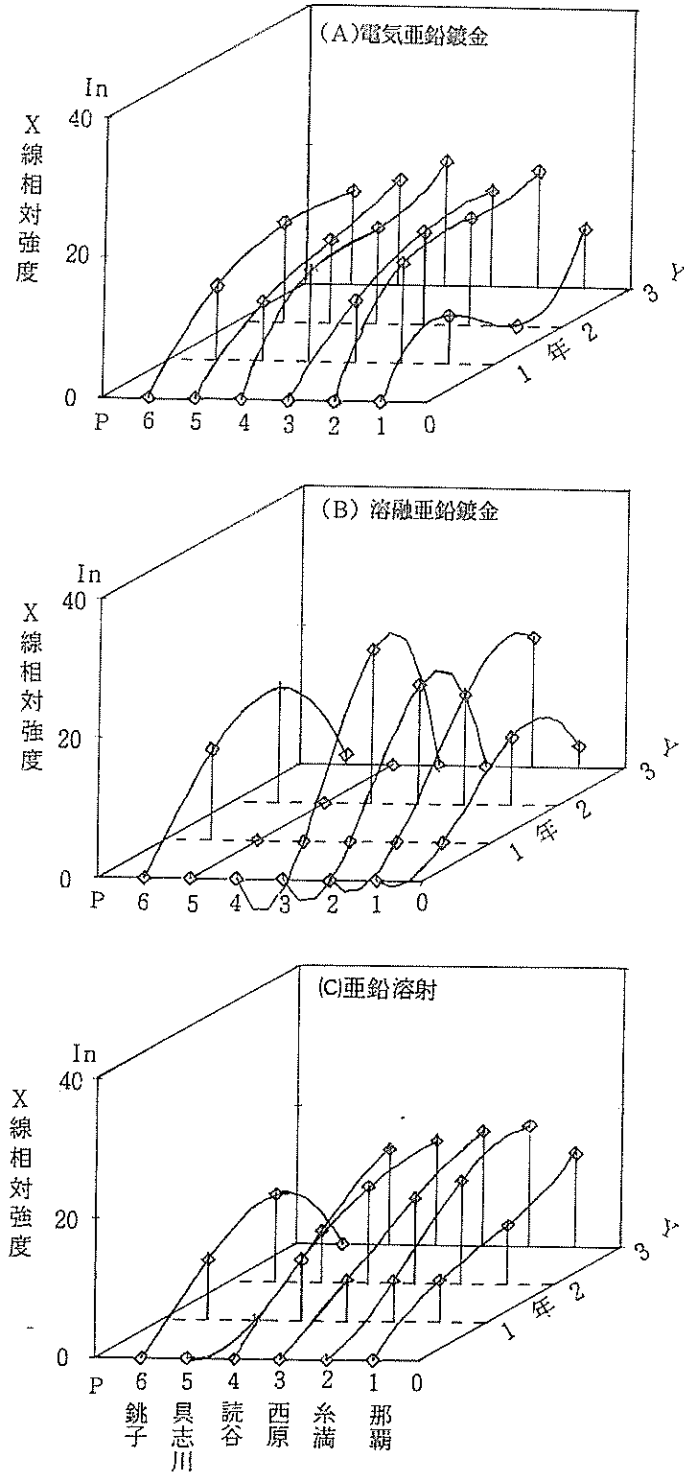


図4 各地点に於ける各亜鉛鍍金材料の暴露試験後のX線相対強度 ($Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O : d=6.9$) の経年変化

これについては、図4に示す。図4.Aは電気亜鉛鍍金について調べたもので各地点とも経年的にX線強度は増加して、場所によるX線強度の差としては、読谷>糸満>具志川>(銚子、西原)>那覇の順になった。図4.Bは溶射亜鉛鍍金について調べたもので、糸満は経年的に増加した。ほかは増加してまた減っているがメカニズムについては判らない。図4.Cは亜鉛溶射について示したもので、経年と共に順調な増加を示した。ただ銚子については3年目が零になった。地域差としては、(糸満、西原、読谷、具志川)>(那覇、銚子)の順となった。材料としては、(電気亜鉛鍍金、亜鉛溶射)>溶融亜鉛鍍金の順となった。

3.5 亜硫酸亜鉛 ($ZnSO_3 \cdot H_2O$) の X線強度、場所、経年変化及びその材料特性について

図5は溶融亜鉛鍍金について示したもので、強度は経年との相関性はない。また亜硫酸鉛が観測されるのは那覇、糸満、読谷、西原及び具志川の県内の試験片で銚子では観測されなかった。亜鉛溶射においては、この硫酸塩、亜硫酸塩共に観測されなかった。

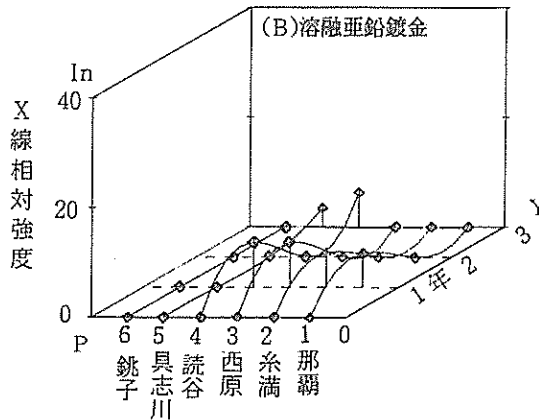


図5 各地点に於ける各亜鉛鍍金材料の暴露試験後のX線相対強度 ($ZnSO_3 \cdot 5H_2O : d = 1.855$) の経年変化

3.6 硫酸亜鉛 ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) の X線強度、場所、経年変化及びその材料特性について

図6は電気亜鉛鍍金について示したもので、強度は経年と共に銚子以外は順調な増加を示した。その強度は(糸満、西原、読谷、具志川)>那覇、銚子の順となった。

このことから、材料別に腐食生成物を分類してみると、電解亜鉛鍍金及び溶融亜鉛鍍金のように酸性の硫酸亜鉛が混在するもの、「酸性膜」、また溶射亜鉛鍍金のように、塩基性炭酸亜鉛と酸化亜鉛のみを有するのを「アルカリ性膜」として分類することができる。そのことから鍍金面の下塗り塗料選定に有用であろう。すなわち、電気亜鉛鍍金と溶融亜鉛鍍金には酸性と馴染みのいい塗料、また、亜鉛溶射にはアルカリ性と馴染む塗料を選定すると良いことが考えられる。

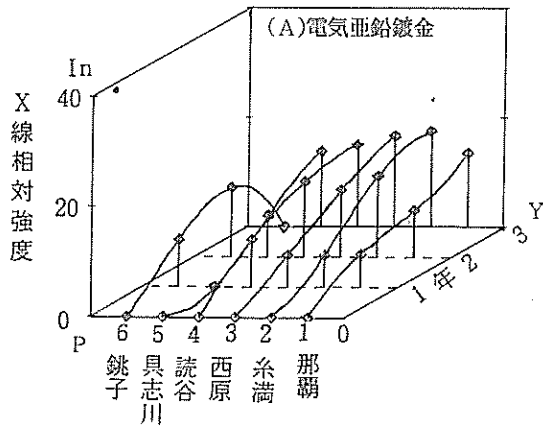


図6 各地点に於ける各亜鉛鍍金材料の暴露試験後のX線相対強度
($ZnSO_3 \cdot 7H_2O : d(141, 240)$)の経年変化

4. まとめ

1) 白錆量は亜鉛溶射<電気亜鉛鍍金<熔融亜鉛鍍金の順に大きく溶射膜が最も良い耐食性を示し、亜鉛溶射膜は比較的耐食性が良好であることが判った。白錆量を地域的に観ると西原>(具志川、那覇、読谷、銚子、糸満)の順となったが、全般的には、大きな差はなかった。

2) X線チャートの解析から酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛、硫酸亜鉛及び亜硫酸亜鉛の腐食生成物が確認された。関心もって、調べた亜鉛塩化物は観測できなかった。

酸化亜鉛及び塩基性炭酸亜鉛については殆どの試料で確認されたが、亜硫酸塩、及び硫酸塩は熔融亜鉛鍍金に、また硫酸塩は電気亜鉛鍍金のみを観測された。

3) 酸化亜鉛、炭酸亜鉛及び硫酸亜鉛については電気亜鉛鍍金と溶射亜鉛鍍金についてはそれらのX線強度は経年と共に増加がみられるが、熔融亜鉛鍍金については強度的にランダムになる傾向がある。

4) 材料間の腐食生成物の差から、電気及び熔融亜鉛鍍金のような硫酸系腐食生成物が混在するものを「酸性膜」と呼び、亜鉛溶射膜のように、塩基性炭酸亜鉛、酸化亜鉛からなるのを「アルカリ性膜」と分類し、下塗り塗料の選定に役立てたい。

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」 「熔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、他2名：金属の塩害に関する調査研究(第1報から第4報)沖工試業務報告第9号、第10号、第11号、第12号
- 3) 石原、比嘉、長山：「亜鉛めっきの大気暴露による性状変化について」沖工試業務報告第15号これを第1報とする。

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。