溶融アルミニウムメッキ線の耐食性について

富岡 敬之*・甘田 勉*

Corrosion Resistance of Hot Dipping Aluminized Wire

Hiroyuki TOMIOKA* and Tsutomu KANDA*

The corrosion resistance of aluminized wire is remarkably higher than that of galvanized wire. However, very few reports have so far been made of the corrosion resistance of the aluminized wire produced in Japan. In this report, the corrosion resistance of aluminized wires produced by the authors was studied in various corrosive conditions.

The following results were obtained.

(1) The corrosion resistance of aluminized wire in acidic solution was higher than that of galvanized wire and somewhat higher also in the atmosphere containing acidic gas. However, the former was lower than the latter in most alkaline conditions.

(2) The corrosion resistance of aluminized wire in hot water was remarkably higher than that of galvanized wire.

(3) The corrosion resistance of aluminized wire in sea water was 2 or 3 times as high as that of galvanized wire. Even in the marine atmosphere or in alternate immersion of sea water and atmospheric exposure, aluminized wire was considered to be more suitable for use as compared with galvanized wire.

1. はじめに

溶融アルミニウムメッキがわが国で実施され始めたのは十数年前からであり、主としてその耐熱特性を生かすことを目的として行なわれてきた。一方、その耐食性が優れていることに着目し、研究^{1)~5)}も種々行なわれてきたが、鉄線や鋼線などへの連続メッキとして実用化され始めたのは、ごく最近になってからである。このため、実際の製品についての耐食性に関するデータが現在のところ非常に少ない。したがって、製品となったアルミニウムメッキ線の各種腐食雰囲気における耐食性について、実験を重ねたり、あるいはこれが実際に使用された場合のデータを得ることは、アルミニウムメッキ線の耐食性を真に生かすためにぜひ必要である。

そこで、実際に生産されたアルミニウムメッキ線が亜鉛メッキ線と比較した場合に、どういう腐食環境に対して優れた耐食性を示すか調査するために、各種の腐食実験を行なった。

2. 実験

2-1 実験試料

* 神鋼鋼線鋼索(株)(兵庫県尼崎市道意町)
Shinko Wire Co., Ltd.

実験試料としては、直径 2.59mm, 2.90mm のアルミニウムメッキ鋼線および直径 3.77mm のアルミニウムメッキ鉄線を使用し、比較試料としては、直径 2.70mm および 3.10mm の亜鉛メッキ鋼線を用いた。なお、アルミニウムメッキ線は、約 3% Si を添加したアルミニウム浴中でメッキされたものであり、亜鉛メッキ線の方は、純亜鉛浴に浸セキしてメッキされたものである。

これらの各試料のメッキ付着量(メッキ厚サ)および機械的性質を第1表に示す。

写真1および写真2は、アルミニウムメッキ線と亜鉛メッキ線のメッキ層の断面を示したものである。

2-2 実験方法

2-2-1 酸・アルカリ浸セキ試験

液の種類; HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, NaOH

濃度; 0.1, 0.4, 0.7, 1.0%

温度; 10, 35, 60°C

上のような条件の下で、各試料の1hごとの腐食減量を g/m² で計測し、その平均値からアルミニウムメッキ線と亜鉛メッキ線の腐食度(g/m²/h)を求めた。

2-2-2 塩酸ガス雰囲気試験

酸洗槽排気ダクト内の塩酸ガス雰囲気中(平均流速 10~15 m/min, 常温)に各試料を放置し、腐食減量を求めた。

2-2-3 亜硫酸ガス雰囲気 試験

5% 亜硫酸水 0.5 l を入れて密閉した 100 l の容器内の亜硫酸ガス雰囲気中に試料を吊るした。容器内の温度は 20~25°C、湿度は 90% であった。なお、腐食による重量減少の測定は 3 日毎に行ない、その度に容器内の亜硫酸水を入れ換えた。

2-2-4 石灰水浸セキ試験

飽和石灰水 (pH=12.7, 常温) 中に各試料を浸セキし、各試料の腐食減量を平均して、アルミニウムメッキ線および亜鉛メッキ線の腐食減量を求めた。

2-2-5 温水浸セキ試験

75 ± 3°C の温水中 (pH = 6.4 ± 0.2) に各試料を浸セキし、腐食減量を求めた。

2-2-6 人工海水浸セキ試験

人工海水の成分を第 2 表に示す。試験は常温で行ない、液は 1000 h 毎に取換えた。なお、液の pH は調整時で 6.8 ± 0.2 であったが、1000 h 後には 7.5 ± 0.2 となっていた。

2-2-7 過酸化水素水添加の食塩水浸セキ試験

5% 食塩水に過酸化水素水を 1% 添加した溶液中 (常温) に各試料を浸セキし、腐食減量を求めた。

2-2-8 塩水噴霧試験

槽内の温度を 35°C に保持し、溶液濃度 5% の食塩水

第 1 表 試料のメッキ付着量と機械的性質

試料の種類	線径 mm	平均 付着量 g/m ²	平均 厚さ μ	引張り 強さ kg/mm ²	伸び (スパン=254mm) %	ねじり 回数 (100 d)
Alメッキ銅線 (0.75% C)	2.59	114	42	132	5.5	21
Alメッキ銅線 (0.77% C)	2.90	155	57	130	6.5	19
Alメッキ鉄線 (0.20% C)	3.77	164	60	62	13.5	40
Znメッキ銅線 (0.65% C)	2.70	280	39	150	6.5	31
Znメッキ銅線 (0.63% C)	3.10	348	49	150	5.5	33

第 2 表 人工海水の成分

NaCl	25.0 g	KI	0.05g
Na ₂ SO ₄ ・10H ₂ O	9.0 g	KCl	0.6g
MgCl ₂ ・4H ₂ O	10.0 g	CaCl ₂ ・2H ₂ O	1.5g

水を加えて 1 l とする。

を使用して噴射圧 1 kg/cm² で 8 h 噴霧し、16 h 放置を繰返した。各試料につき、実噴霧時間による腐食減量の変化を測定すると同時に、表面に初サビおよび面積比で 50% のサビが発生するまでの時間を調査した。

なお、各試験における腐食減量の測定は、次のような方法で行なった。

酸・アルカリ浸セキ試験、塩酸ガス試験では、水洗いするだけで腐食生成物が簡単に除去できた。したがって、水洗い・乾燥後ヒョウ量して減量を測定した。亜硫酸ガス試験、石灰水および温水浸セキ試験では、水洗いするだけでは腐食生成物が除去できないため、アルミニウムメッキ線は 5% H₂SO₄ に 1 min、亜鉛メッキ線は 10% NH₄Cl に 2 min 浸セキし、水洗い乾燥後ヒョウ量した。また、人工海水および過酸化水素水添加の食塩水浸セキ試験、塩水噴霧試験では、ヒョウ量前に電解洗浄によって腐食生成物を除去した。これは、次のようにして行なった。アルミニウムメッキ線、亜鉛メッキ線ともに 5% H₂SO₄ を使用し、試料を陰極にして 20 A/dm² の電流密度で約 1 min 常温にて電解洗浄した。陽極にはカーボンを使用した。電解洗浄による重量損失は、アルミニウムメッキ線の場合は無視できるほど少なかったが、亜鉛メッキ線の場合はいくぶん損失が認められたので、ブランケットテストにより補正した。しかし、その後種々確認試験を行なった結果、亜鉛メッキ線の場合には H₂SO₄ の代わりに 5% NaOH 液を用いて電解洗浄すれば、電解による重量損失がほとんどなく、腐食生成物が完全に除去できることが判明した。したがって、海水浸セキ試験、塩水噴霧試験などは、この方法を採用した方がよいと考えられる。

写真 1 アルミニウムメッキ層 ×400×0.83

写真 2 亜鉛メッキ層 ×400×0.83

3. 実験結果および考察

3-1 酸性およびアルカリ性雰囲気における耐食性

アルミニウムメッキ線および亜鉛メッキ線を、液温 10°C, 35°C および 60°C, 濃度 0.1~1.0% の範囲の各種酸溶液中に浸セキして、その耐食性をそれらの腐食度 ($\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$) と液の濃度および液温との関係をもって図示したのが、第1図 (a~d) である。

亜鉛メッキ線では、酸の種類にかかわらず腐食度が大きく、液の濃度および液温が高くなるほど激しく腐食され、短時間浸セキただけでメッキ層はなくなる。アルミニウムメッキ線は、塩酸に対しては相当腐食されるが、その他の酸に対しては、酸の濃度が薄く常温付近の温度であれば、かなり優れた耐食性を示す。アルミニウムメッキ線と亜鉛メッキ線の腐食度を、メッキ厚の減少度に換算して比較すると、アルミニウムメッキ線は、塩酸に対して亜鉛メッキ線より数倍腐食の度が少ない。それ以外の酸に対しては数十倍も少ない。

湿った塩酸ガスおよび亜硫酸ガス雰囲気中に、アルミニウムメッキ線、および亜鉛メッキ線を放置し、それらの腐食減量を求めた結果を、第2図および第3図に示す。

アルミニウムメッキ線は、亜鉛メッキ線と比較すると、酸溶液に浸セキした場合ほどの相違はないが、約1.5倍も腐食に対する抵抗が強い。したがって、亜硫酸ガスのような酸性ガスを含む工業地帯の雰囲気では、アル

ミニウムメッキ線の方が有利である。

アルカリ性溶液に対しては、第4図および第5図に示すとおり、アルミニウムメッキ線はほとんど耐食性がない。すなわち、アルカリ性の環境においては、アルミニウムメッキ線は適さず、むしろ亜鉛メッキ線の方が期待できる。

以上のように、亜鉛メッキ線と比較した場合に、アルミニウムメッキ線が酸性側の溶液に対して優れた耐食性

第1図 酸溶液浸セキ試験における酸濃度と温度による腐食度の変化

第2図 塩酸ガス雰囲気における腐食減量

第3図 亜硫酸ガス雰囲気における腐食減量

を示し、アルカリ性側で劣る。また、液温があがるとその腐食度が大きくなる。このことは多賀谷・伊佐の研究結果¹⁾とだいたい合致している。

アルミニウムメッキ線が、濃度の低い弱酸性

溶液中で優れた耐食性を示すのは、その表面に水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ の緻密な皮膜を生じ、そしてこれが非常に難溶であって、その溶解積 $[\text{Al}^{+++}][\text{OH}^-]$ が小である結果、わずかな水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ では、水酸イオン濃度 $[\text{OH}^-]$ を減少させて、これを溶解し得ないからであるといわれている。アルカリ性溶液では、濃度が低くてもほとんど耐食性を示さないが、これは溶液中の水酸イオンによって、アルミン酸イオン $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ を生じ、すみやかに溶解するためである。

3-2 中性溶液および海水中における耐食性

アルミニウムメッキ線および亜鉛メッキ線を、75°Cの温水中に浸セキし、腐食減量によりその耐食性を比較した結果を第6図に示す。

温水中においては、亜鉛メッキ線よりアルミメッキ線の方がはるかに優れている。すなわち、約3ヶ月温水中に浸セキしても、アルミニウムメッキ線の腐食減量は全付着量の5%以下であるのに対し、亜鉛メッキ線の場合には40~50%も腐食され、合金層だけが残っており、一部には点状のサビが発生していた。この結果によって温水の場合には、亜鉛メッキ線よりアルミニウムメッキ線の方がはるかに優れていることが明らかである。

温水中で、亜鉛メッキ線の耐食性がアルミニウムメッキ線より著しく劣るのは、亜鉛そのものが65~75°Cの範囲の温水中で、表面に生成する粒状皮膜が多孔質に

第4図 カセイソーダ溶液浸セキ試験における濃度と温度による腐食度の変化

なり、腐食がもっとも速い¹⁾ためである。アルミニウムメッキ線も、温水中では溶解が速く²⁾なるが、その度合は亜鉛メッキ線に比べるとはるかに小さい。

第5図 飽和石灰水浸セキ試験結果

第7図に、常温の人工海水にアルミニウムメッキ線と亜鉛メッキ線を浸セキし、それらの腐食減量を求めた結果を示す。

第8図は、食塩水に過酸化水素水を添加した溶液に浸セキした加速試験の結果である。

塩水噴霧試験における、アルミニウムメッキ線および亜鉛メッキ線の腐食減量、ならびに表面に初サビおよび面積比50%のサビが発生するまでの時間を調査した結果を第9図に示す。

実噴霧1000h後の亜鉛メッキ線の腐食減量は、全付着量(280~350 g/m²)の80~100%であるのに対し、アルミニウムメッキ線のそれは、全付着量(110~160 g/m²)の30~45%である。また、亜鉛メッキ線は200h前後で初サビが発生し、600~800h後に50%のサビが発生したが、アルミニウムメッキ線の方は、写真3によって明らかなように、1000h後でも発錆が認められなかった。

アルミニウムメッキ線および亜鉛メッキ線を、広島湾江田島沖の海水中で昭和39年4月から昭和40年3月までの約1年間使用して、腐食減量を測定すると同時にサビの発生状況を観察した結果、

亜鉛メッキ線(数種類)

全付着量(270~370 g/m²)の70~100%の腐食減量を示し、面積比で50~100%のサビが発生していた。

アルミニウムメッキ線(1種類)

腐食減量は全付着量(105 g/m²)の40%以下で、

第6図 温水浸セキ試験結果

第7図 人工海水浸セキ試験結果

サビの発生
はまったく
認められな
かった。
上述の人工海
水浸セキ試験、
塩水噴霧試験お
よび海水中での
実用実験の結果

第8図 5% NaCl + 1% H₂O₂ 水浸セキ試験結果

から、アルミニウムメッキ線は海水や塩水に対する耐食性が非常に優れており、メッキ厚サの減少にすると、亜鉛メッキ線より2倍から3倍近く腐食が少なくなることになる。また、海洋性雰囲気とか海水あるいは塩水をかぶるような所でも、アルミニウムメッキ線は優れた耐食性を示すと考えられる。Vernon⁷⁾によると、1% NaCl 溶液中のアルミニウムと亜鉛の腐食減量は、厚サの減少にして約2.5倍亜鉛の方が多く、また、Merritt および Fee の報告⁸⁾によると、アームコ社の第2種のアルミニウムメッキ板は、亜鉛メッキ板の3倍の寿命があるということとは、上の計算とはほぼ一致している。

4. 結 言

実際に生産されたアルミニウムメッキ線の各種腐食雰囲気における耐食性に関するデータを得るために、亜鉛メッキ線を比較材として、各種の腐食試験や海水水中での実用実験を行なった結果、次のことが明らかになった。

1) アルミニウムメッキ線は、亜鉛メッキ線と比較すると、常温付近の弱酸性溶液中では非常に優れた耐食性を示す。また、酸性ガスを含む大気中においても、亜鉛メッキ線より有利である。しかし、アルカリ性雰囲気での耐食性は期待できない。

2) 温水中におけるアルミニウムメッキ線の耐食性は、亜鉛メッキ線とは比較にならないほど優れている。

3) 海水や塩水の中では、アルミニウムメッキ線は優れた耐食性を有しており、亜鉛メッキ線に比較して2倍から4倍近い防食力がある。また、海洋性雰囲気あるいは

第9図 塩水噴霧試験結果

5% NaCl, 35°C, 8 h 噴霧, 16 h 休止 (1000 h 後)

写真3 塩水噴霧試験結果

海水をかぶるような所でも、優れた耐食性が期待できる。

(1965. 9. 24 受理)

(昭和40年6月第31回金属表面技術協会講演にて発表)

文 献

- (1) 多賀谷・伊佐, 本誌, **7**, 267 (1956)
- (2) "・", "・", **10**, 441 (1959)
- (3) "・", "・", **11**, 685 (1960)
- (4) 堀口・大野, 本誌, **11**, 41 (1960)
- (5) 伊佐重輝, 鉄鋼の連続溶融アルミニウムメッキに関する研究, p. 38
- (6) G. L. Cox, Ind. Eng. Chem., **23**, 902 (1931)
- (7) W. H. J. Vernon, Trans. Faraday Soc., **31**, 1668 (1935)
- (8) J. C. Merritt & W. E. McFee, Iron Age, 173, Dec. 27, p. 60 (1956)