

|||||  
 論 文  
 |||||

## 溶融Zn-Al-Mg系合金めっき鋼板の耐食性

小松厚志\* 泉谷秀房\* 辻村太佳夫\* 安藤敦司\*\*

### Corrosion Resistance of Hot-Dip Zn-Al-Mg Alloy Coated Steel Sheet

Atsushi Komatsu, Hidefusa Izutani, Takao Tsujimura, Atsushi Andoh

#### Synopsis:

Corrosion behavior of hot-dip Zn-6%Al-0~3%Mg alloy coated steel sheets in cyclic corrosion test (CCT) has been investigated.

The corrosion resistance was improved with increasing Mg content in the coating layer, and the highest corrosion resistance was observed at 3%Mg.

In Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet, the formations of zinc carbonate hydroxide and zinc oxide were suppressed for longer duration compared with Zn-0.2%Al and Zn-4.5%Al-0.1%Mg alloy coated steel sheets. As a result, zinc chloride hydroxide existed stable on the surface of the coating layer. From the polarization behaviors in 5%NaCl aqueous solution after CCT, it was found that the corrosion current density of Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet was much smaller than those of Zn-0.2%Al and Zn-4.5%Al-0.1%Mg alloy coated steel sheets. As zinc carbonate hydroxide and zinc oxide had poor adhesion to the coating layer and had porous structures, these corrosion products were considered to have little protective action for the coating layer. Therefore, it was concluded that Mg suppressed the formation of such nonprotective corrosion products, resulting in the remarkable improvement of corrosion resistance.

## 1. 緒言

溶融亜鉛めっき鋼板のめっき層に種々の元素を添加して防錆力を向上させる試みは古くからなされており、これまでにAlを添加したZn-5%Alめっき系（微量のMgやミッシュメタルを含有するものも含む）とZn-55%Al系（約1.5%のSiを含む）が実用化されている。

Al以外の元素ではMgが効果的であることが複数の研究者により報告されているが<sup>1-3)</sup>、これまでMgをパーセントオーダーで添加した溶融Zn-Mg系めっき鋼板は実用化されなかった。これは、Mgが易酸化性であるため、高温に保持されためっき浴表面を常に清浄な状態に維持することが困難であることなど、主に製造上の理由によるものと考えられる。

筆者らは、実験を通してAlがめっき浴表面でのMgの酸化を適度に抑制することを見出し、MgとAlを複合添加した溶融Zn-Al-Mg系合金めっき鋼板の研究開発を推

進してきた<sup>4-8)</sup>。AlとMgを複合添加しためっき鋼板の耐食性およびその防食機構については、これまでほとんど報告されていないため、筆者らは屋外、屋内での大気暴露試験をはじめ、各種促進腐食試験における溶融Zn-Al-Mg系合金めっき鋼板の耐食性を基礎的に研究している。

本稿では、促進腐食試験（複合サイクル腐食試験）における溶融Zn-Al-Mg系合金めっき鋼板の耐食性ならびに防食機構について検討した結果を報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 Zn-6mass%Al-0~3mass%Mg合金めっきの溶融めっき方法

本実験における溶融Zn-Al-Mg系合金めっき鋼板のAl含有率は、既存のめっき浴組成であるZn-5mass%Al（以下、mass%を%と略記）近傍を前提とし、製造性を考慮して6%に設定した。Mg含有率は、めっき層凝

\*技術研究所 表面処理研究部 表面処理第一研究チーム

\*\*技術研究所 表面処理研究部 表面処理第一研究チームリーダー

固時の初晶がAlとなる0~3%の範囲内で変化させた。

溶融Zn-6%Al-0~3%Mg合金めっき試験片（以下、6%Al-X%Mgと略記する）、溶融Zn-0.2%Alめっき試験片（以下、0.2%Alと略記する）および微量のミッシュメタルを含有する溶融Zn-4.5%Al-0.1%Mgめっき試験片（以下、4.5%Al-0.1%Mgと略記する）は、ガス還元型溶融めっき装置を用いて作製した。試験面のめっき付着量は、ガスワイピング法により $90 \pm 5 \text{g/m}^2$ に調節した。ガスワイピング後は、 $\text{H}_2\text{-N}_2$ 雰囲気中に保持された炉内にて平均冷却速度 $15^\circ\text{C/s}$ で室温まで冷却した。めっき後の試験片にはクロメート処理等の化成処理は施さず、所定のサイズに裁断後、促進腐食試験に供した。

### 2.2 促進腐食試験法および耐食性評価方法

促進腐食試験には、塩水噴霧（5%NaCl,  $35^\circ\text{C}$ ）2h→乾燥（ $60^\circ\text{C}$ ，相対湿度30%）4h→湿潤（ $50^\circ\text{C}$ ，相対湿度95%）2hを1サイクルとする自動車技術会の複合サイクル腐食試験JASO M 609-91（以下、CCTと記す）を用いた。なお、一部の試験片については、腐食挙動を調査する目的で塩水噴霧試験JIS Z2371（以下、SSTと記す）を行った。

耐食性は、めっき層平坦部の腐食減量と5%赤錆発生サイクル数で評価した。腐食減量は、試験前の試験片重量と、所定サイクル後の試験片の腐食生成物を $50^\circ\text{C}$ 、10%の塩化アンモニウム水溶液中にて溶解除去した後の重量から求めた。腐食生成物の分析には、電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）ならびにフィールドエミッション型スキャニング・オージェ・マイクロプローブ分析装置（FE-SAM）を用いた。また、腐食生成物の同定は、X線回折法（Cu管球,  $40\text{kV-150mA}$ ）にて行った。

一部の試験片については、5%NaCl水溶液中（空気飽和,  $25^\circ\text{C}$ ）での分極曲線を、電位走査速度 $0.2\text{mV/s}$ の電位走査法にて測定した。対極にはカーボン電極を用い、測定極の電位は飽和カロメル電極（SCE）を参照電極として測定した。電位はSCE基準で $-800 \sim -1800\text{mV}$ の範囲で、腐食電位（以下、 $E_{\text{corr}}$ と記す）より貴および卑な方向にそれぞれ走査した。腐食電流密度（以下、 $I_{\text{corr}}$ と記す）は、得られた分極曲線から外挿法により求めた。

## 3. 実験結果

### 3.1 耐食性に及ぼすめっき層中Mg含有率の影響

Fig. 1にCCTにおける各種めっき鋼板の腐食減量を、Fig. 2にCCT後の表面外観の一例を示す。Fig. 1および2に示すように、6%Al-X%Mgめっき鋼板ではMg

含有率が高いものほど腐食減量が小さく、6%Al-3%Mgが最も良い耐食性を示す。

6%Al-X%Mgめっき鋼板のCCTにおける耐食性を赤錆発生サイクル数で整理した結果をFig. 3に示す。めっき層中のMg添加量の増加とともに耐食性は向上し、6%Al-3%Mgでは200サイクル終了後も赤錆の発生は認められない。

そこで、Mg添加による耐食性向上が最も顕著である6%Al-3%Mgについて、CCTにおける腐食生成物の生成過程と層構造を中心に、0.2%Alおよび4.5%Al-0.1%Mgを比較材として検討した。

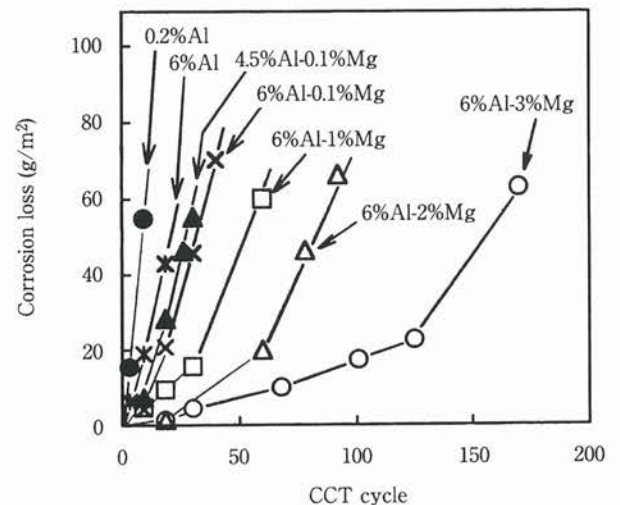


Fig. 1 Corrosion loss of specimens in CCT (JASO M 609-91)

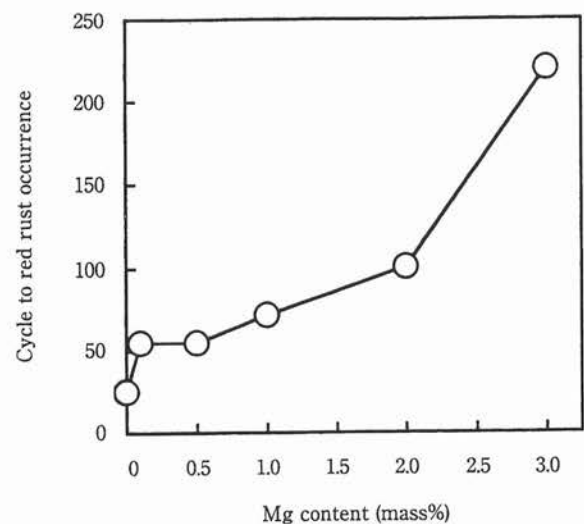


Fig. 3 Cycles to red rust occurrence on Zn-6%Al-Mg alloy coated steel sheets in CCT (coating weight ;  $90 \pm 5 \text{g/m}^2$ )



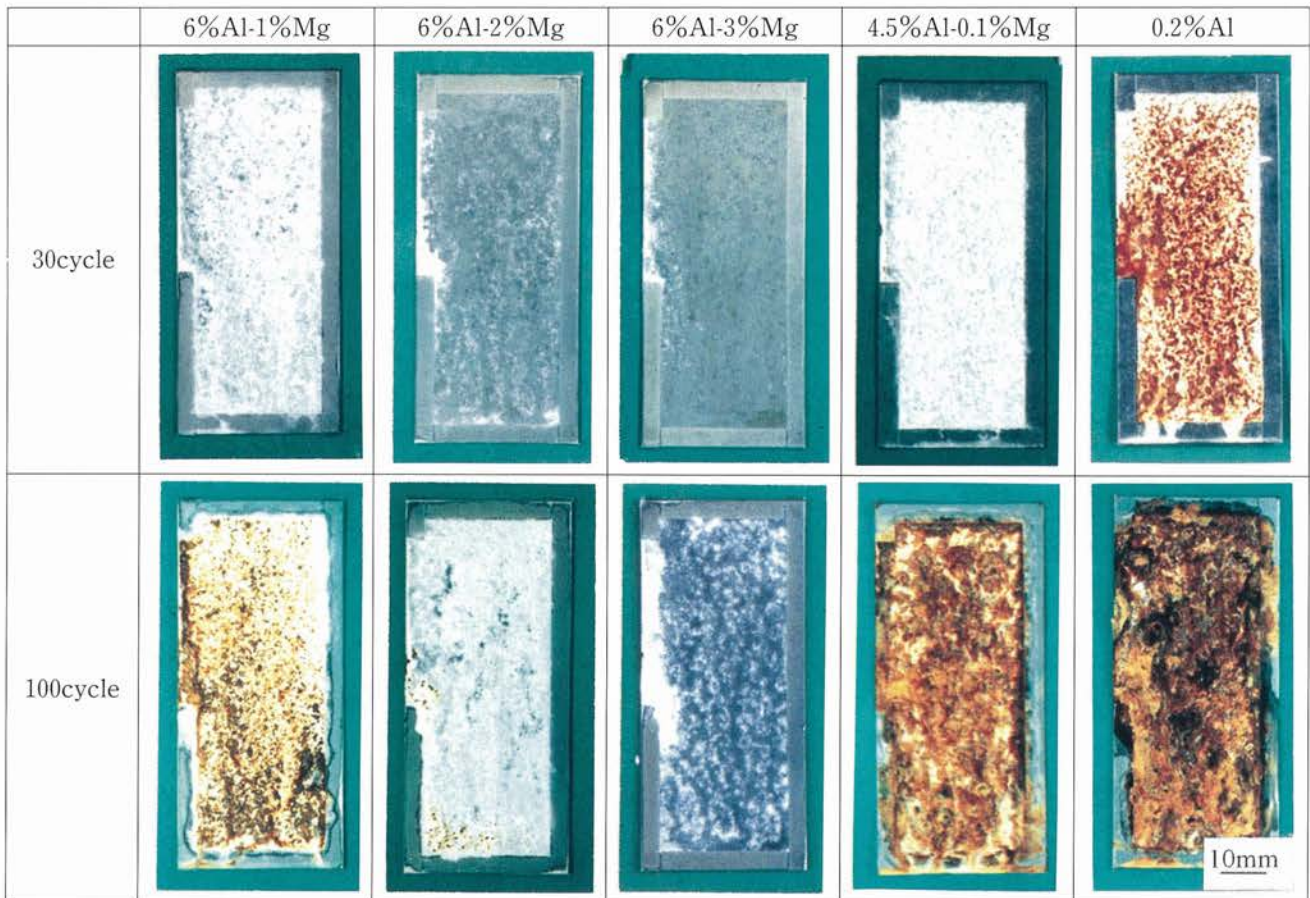


Fig. 2 Change of surface appearances of specimens in CCT

### 3.2 腐食生成物の生成挙動

Fig. 4 に、CCT20サイクル後までの6%Al-3%Mgならびに比較材の酸化亜鉛 ( $d=2.814\text{\AA}$ )、塩基性炭酸亜鉛 ( $d=6.900\text{\AA}$ ) および塩基性塩化亜鉛 ( $d=3.580\text{\AA}$ ) のX線回折強度変化を示す。

6%Al-3%Mgでは、20サイクル後まで塩基性炭酸亜鉛 ( $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) および酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) とともに認められない。0.2%Alでは3サイクルですでに両者とも生成している。一方、4.5%Al-0.1%Mgの場合は、3サイクルでは塩基性炭酸亜鉛および酸化亜鉛とも認められないが、10サイクルで両者とも生成しはじめ、20サイクルで急激に増大する。

塩基性亜鉛 ( $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) は、0.2%Alでは3サイクル時点で強度が飽和し、4.5%Al-0.1%Mgではサイクル数の増加とともに単調に増加する。これに対し、6%Al-3%Mgでは20サイクル後も強度は低いレベルにあることから、比較材に比べ塩基性塩化亜鉛の成長が抑

制されているといえる。

### 3.3 腐食過程におけるMg, Alの挙動と腐食生成物の層構造

CCT後のめっき層断面の腐食状況を調査した結果、4.5%Al-0.1%Mgおよび6%Al-3%Mgでは腐食生成物が層構造となることがわかった。Fig. 5にCCT100サイクル後、Fig. 6にCCT200サイクル後の6%Al-3%Mgめっき層断面のEPMA面分析結果を示す。また、Fig. 7にCCT40サイクル後の4.5%Al-0.1%Mgめっき層断面のEPMA面分析結果を示す。

腐食生成物中のAlの分布に着目すると、Fig. 5c, 6c および 7cに示すように、Alは外層に生成した腐食生成物中には少なく、当初めっき層であった部分に生成した内層側の腐食生成物に多く存在している。4.5%Al-0.1%Mgの場合も腐食速度は異なるが、基本的には6%Al-3%Mgと同じ層構造となる。

CCT100サイクル後の6%Al-3%Mgに生成した外層の

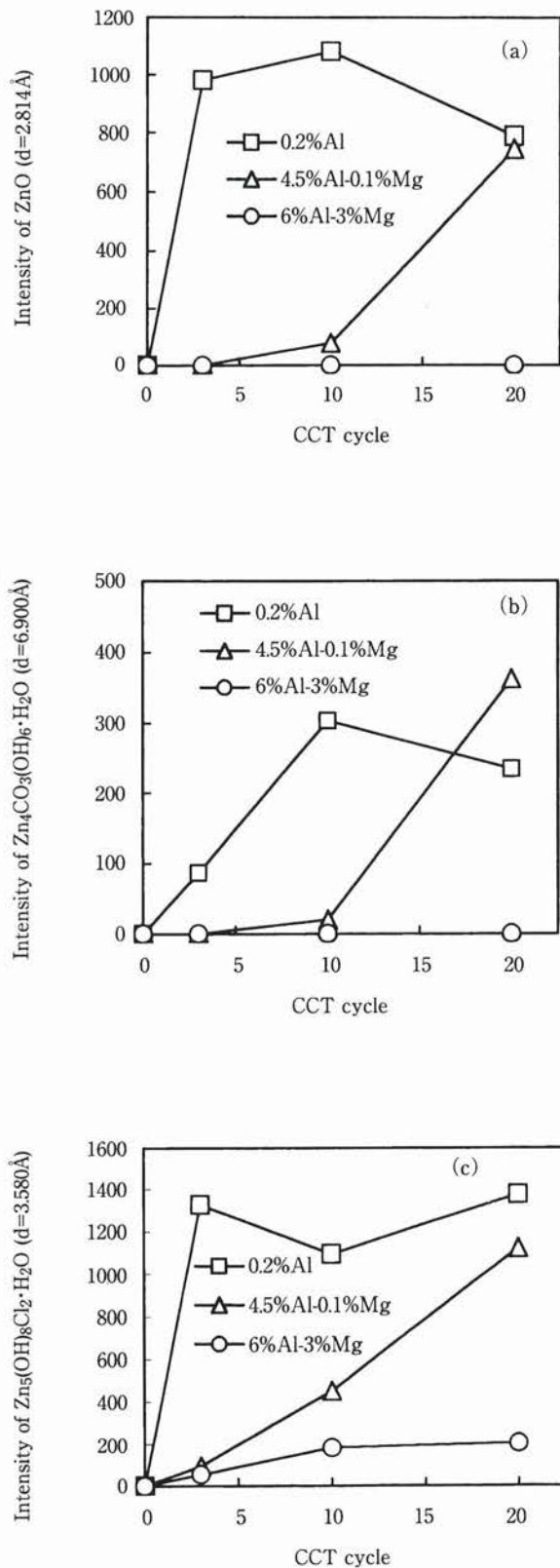


Fig. 4 Changes in XRD intensities of corrosion products formed in CCT

Zn系腐食生成物を塩化アンモニウム水溶液中で溶解除去し、内層の腐食生成物を表面に露出させ、X線回折にて分析した結果をFig. 8に示す。この結果から、内層に生成した腐食生成物は塩基性炭酸亜鉛アルミニウム ( $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ) と判断できる。なお、200サイクル後の試験片ではめっき層はほぼ完全に腐食されているが、素地鋼の腐食はまだ抑制された状態にある。

MgはAlの挙動とは異なり、Fig. 5 dに示すように塩基性炭酸亜鉛アルミニウム中にもある程度存在しているが、主として外層のZn系腐食生成物中に多く存在している。しかし、Fig. 6 dに示すように200サイクル後には極微量しか検出されていないことから、MgはCCTサイクル数の経過とともに系外に流出するものと考えられる。

腐食過程におけるAlとMgの挙動を明確にする目的で、CCTで200サイクルまで試験した6%Al-3%Mg試験片に付着している腐食生成物と残存めっき層中に含まれる総Al量と総Mg量を定量分析した。Fig. 9に示すように、総Mg量は時間とともに単調に減少するが、総Al量は試験前後で大きく変化していない。この結果は、Fig. 5および6の分析結果と合致している。すなわち、Mgは主として外層のZn系腐食生成物に取り込まれ、やがて消失するのに対し、Alは内層に塩基性炭酸亜鉛アルミニウムを形成し、200サイクル後も大部分鋼板上に残存することを示している。

次に、腐食生成物の形態を見ると、Fig. 5 aの二次電子像 (S.E.I.) のA部に生成した腐食生成物は空隙を有する粗な構造であるのに対し、B部の腐食生成物は比較的緻密であることが窺える。B部ではClが非常に強く検出されていることから、この腐食生成物は塩基性塩化亜鉛と推定される。そして、Clの少ないA部は塩基性炭酸亜鉛もしくは酸化亜鉛と考えられる。このような腐食生成物の微細構造は、その電気的性質とともに腐食生成物によるめっき層の保護効果を左右する重要な因子と考えられる。

### 3.4 CCT後の試験片の分極挙動

Fig. 10にCCT10サイクルおよび20サイクル後の試験片の5%NaCl水溶液中での分極曲線を示す。腐食反応はすべてカソード支配型となっており、いずれのめっき種も  $E_{corr}$  は約-1050mVとほぼ同じ値を示す。しかし、腐食速度を支配する  $I_{corr}$  や  $E_{corr}$  近傍でのカソード電流密度に顕著な差が認められる。

0.2%Alの場合、10および20サイクル後の試験片ともに  $E_{corr}$  よりわずかに卑な電位で限界電流に達し、約-1300mVより卑な電位では急激に電流密度が増大する。  $E_{corr}$  からこの電位付近までの主なカソード反応は溶存酸素の還元反応であることが報告されており<sup>9)</sup>、これよりさらに卑な電位では水の分解による水素発生反



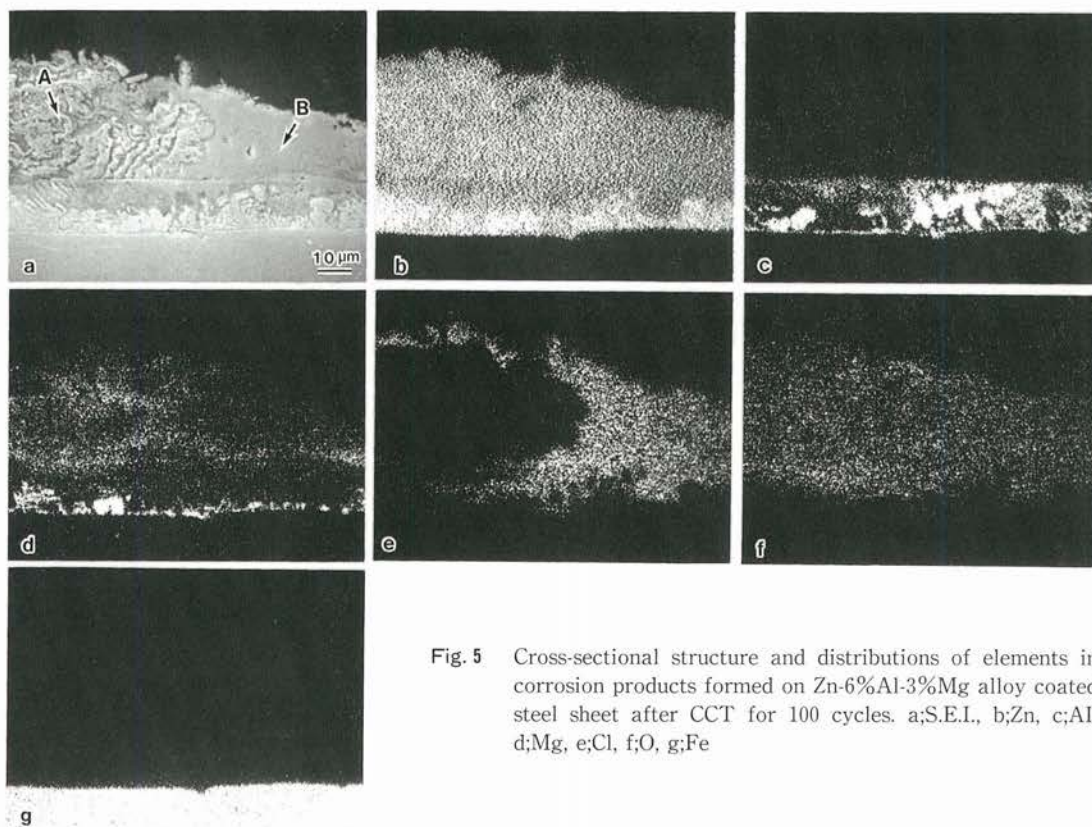


Fig. 5 Cross-sectional structure and distributions of elements in corrosion products formed on Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet after CCT for 100 cycles. a;S.E.I., b;Zn, c;Al, d;Mg, e;Cl, f;O, g;Fe

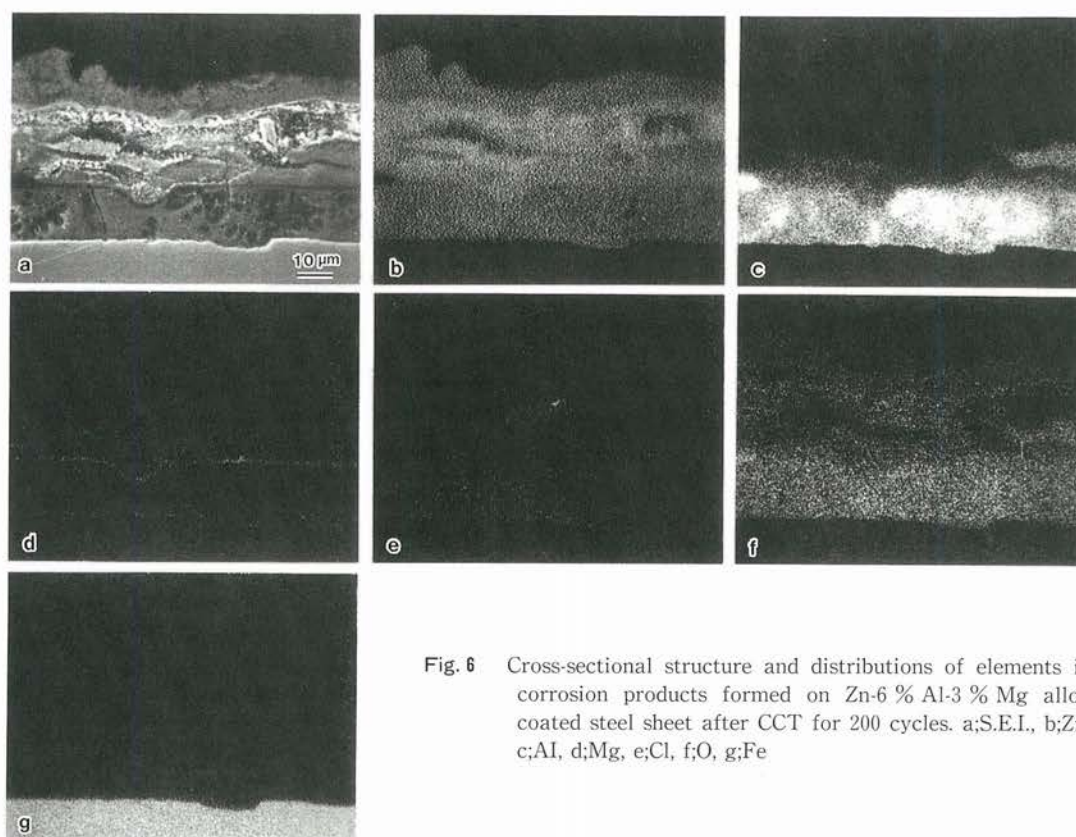


Fig. 6 Cross-sectional structure and distributions of elements in corrosion products formed on Zn-6 % Al-3 % Mg alloy coated steel sheet after CCT for 200 cycles. a;S.E.I., b;Zn, c;Al, d;Mg, e;Cl, f;O, g;Fe

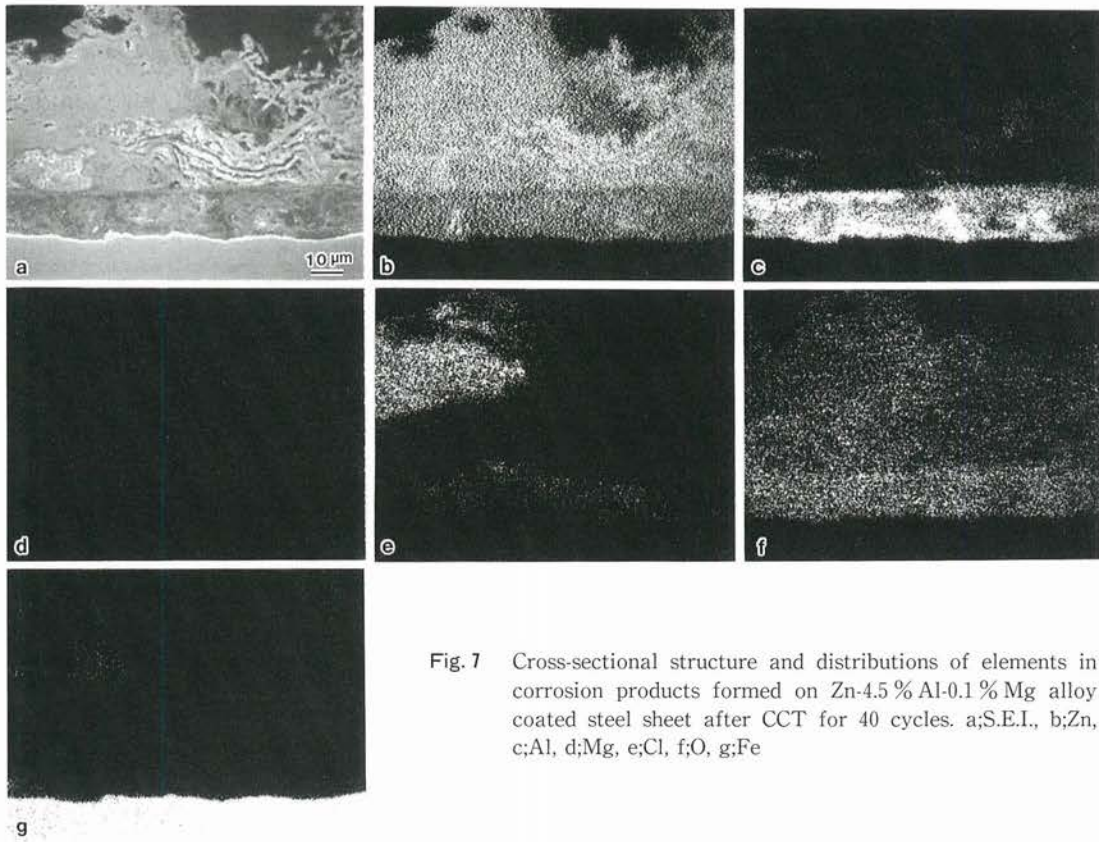


Fig. 7 Cross-sectional structure and distributions of elements in corrosion products formed on Zn-4.5 % Al-0.1 % Mg alloy coated steel sheet after CCT for 40 cycles. a;S.E.I., b;Zn, c;Al, d;Mg, e;Cl, f;O, g;Fe

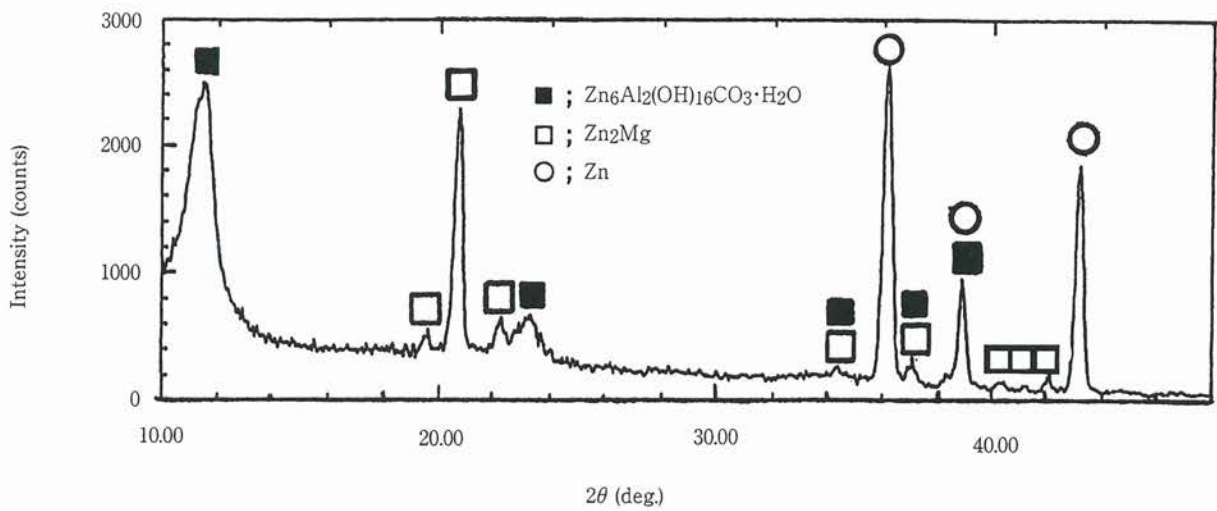


Fig. 8 X-ray diffraction patterns after removal of outer Zn corrosion products formed on Zn-6% Al-3% Mg coated steel sheet at 100 cycles in CCT.(Cu target, 40kV-150mA)

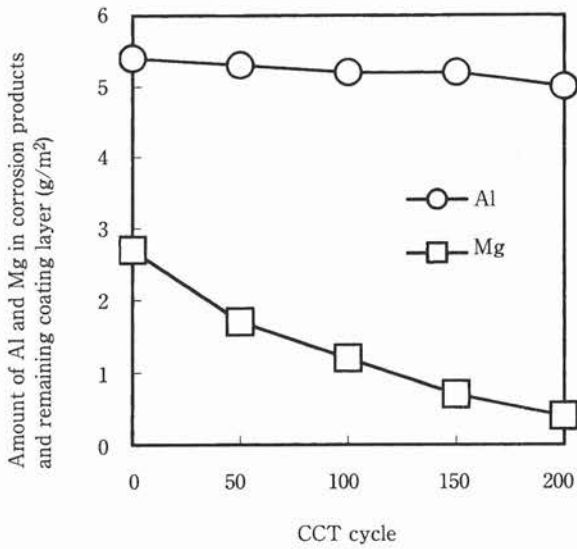


Fig. 9 Change in amount of Al and Mg in corrosion products and remaining coating layer of Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet after CCT (coating weight;  $90 \pm 5 \text{ g/m}^2$ )

応が生じると考えられる。したがって、0.2%Alでは  $E_{corr}$  よりわずかに卑な電位で直ちに溶存酸素還元反応の限界拡散電流に達したものと解釈できる。

これに対し、Fig. 10aの10サイクル後の4.5%Al-0.1%Mgおよび6%Al-3%Mgでは、明らかに溶存酸素還元反

応が抑制されている。Fig. 10bの20サイクル後の4.5%Al-0.1%Mgの場合、 $E_{corr}$  近傍の電位でカソード電流密度が増大しているが、6%Al-3%Mgでは10サイクルと同様にカソード反応は抑制されている。

分極曲線から外挿法により求めた  $I_{corr}$  を、CCTサイクル数を横軸として整理した結果をFig. 11に示す。めっ

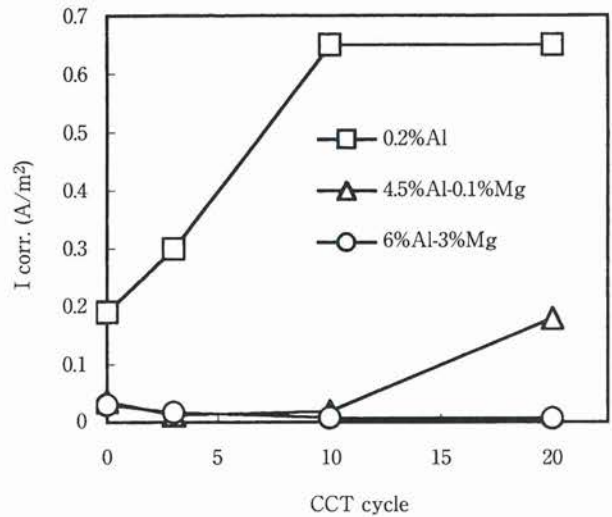


Fig. 11 Changes in corrosion current density of specimens after CCT

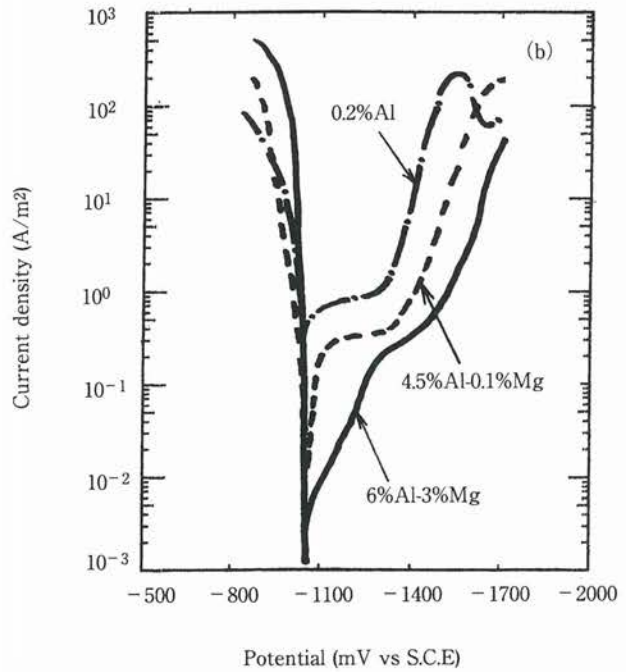
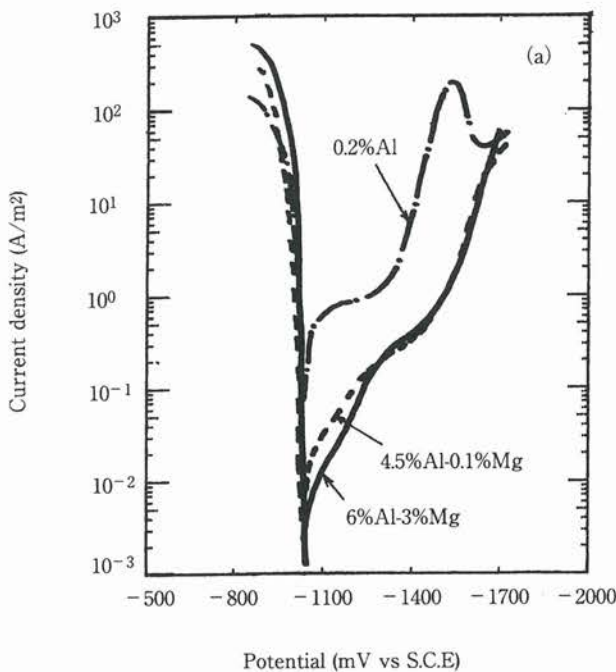


Fig. 10 Polarization curves of specimens after CCT for 10 and 20 cycles. (a) 10 cycles, (b) 20 cycles



きままの状態測定したIcorr.にめっき種による差が認められる。これは鷺山ら<sup>9)</sup>が指摘したように、初期酸化皮膜内の電子の移動性に起因していると考えられる。

0.2%AlではCCTサイクル数の経過とともにIcorr.が増大しており、腐食生成物による溶存酸素還元反応の抑制効果は認められない。4.5%Al-0.1%Mgでは、3サイクル後で若干Icorr.が減少し、10サイクル後まで低電流密度を維持するが、20サイクル後になると約0.2A/m<sup>2</sup>まで増加する。これに対し、6%Al-3%Mgでは、20サイクル後まで低いIcorr.を維持している。

#### 4. 考察

##### 4.1 分極挙動と腐食生成物の生成過程との相関

Fig. 11に示したIcorr.のCCTサイクル数に伴う変化と、Fig. 4に示した腐食生成物の生成挙動には相関が認められる。CCTで塩基性塩化亜鉛主体の腐食生成物を形成している試験片が小さなIcorr.を示すことから、塩基性塩化亜鉛がカソード反応である溶存酸素還元反応の抑制に寄与していると解釈できる。そして、塩基性炭酸亜鉛や酸化亜鉛が成長しはじめるとIcorr.は増大する。

従来、酸化亜鉛はn型半導体的性質を示すことから、カソード反応抑制効果に乏しく、めっき層に対する保護効果は期待できないとの議論がある<sup>10)</sup>。加えて、CCTで生成する酸化亜鉛は、粉状に剝離しやすく保護被膜になり得ないと考えられる。また、塩基性炭酸亜鉛は、屋

外暴露環境では亜鉛めっきの保護的腐食生成物として知られている<sup>11)</sup>が、CCTで生成する塩基性炭酸亜鉛は酸化亜鉛同様の白錆であり、めっき層に対する密着性に乏しく、その性状からめっき層に対する保護性は期待できない。したがって、これらの白錆は溶存酸素の腐食反応界面への拡散を抑制する効果が小さく、その生成とともに腐食速度が急激に増大するものと考えられる。

##### 4.2 塩基性塩化亜鉛の生成に及ぼすMg,Alの影響

Fig. 11のIcorr.には大きな差が認められないが、Fig. 4cに示すように4.5%Al-0.1%Mgと6%Al-3%Mgの10サイクル後では、塩基性塩化亜鉛の強度に明らかな差が認められる。本研究で採用しているCCTはSST→乾燥→湿潤を繰り返すサイクル腐食試験であり、塩基性塩化亜鉛はSST工程で生成する。そこで、この現象を詳しく調査するために、SST初期における各種めっき鋼板の腐食挙動を調査した。

Fig. 12にSST4h後における各種めっき鋼板の表面形態を示す。また、Fig. 13には6%Al-3%Mgに生成した腐食生成物最表層のFE-SAMによる定性分析結果を示す。X線回折パターンは省略するが、SST4h後ではいずれのめっき鋼板においても、腐食生成物としては塩基性塩化亜鉛のみが同定された。0.2%Alでは粗大な板状、4.5%Al-0.1%Mgでは薄片状の結晶形態を有する塩基性塩化亜鉛が観察される。一方、6%Al-3%Mgではめっき層表面に微小な凹凸が形成されている。また、FE-SAMではZn, Mg, O, Cl, Cが検出されている。X線回折

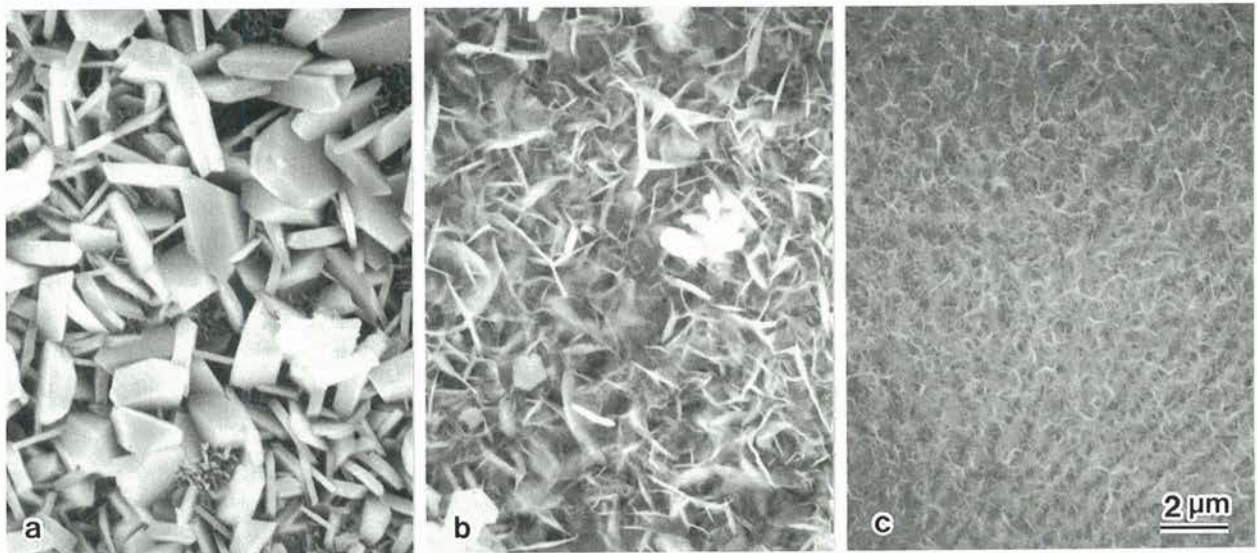


Fig.12 Surface morphology of specimens after SST for 4h. a;Zn-0.2%Al, b;Zn-4.5%Al-0.1%Mg, c;Zn-6%Al-3%Mg



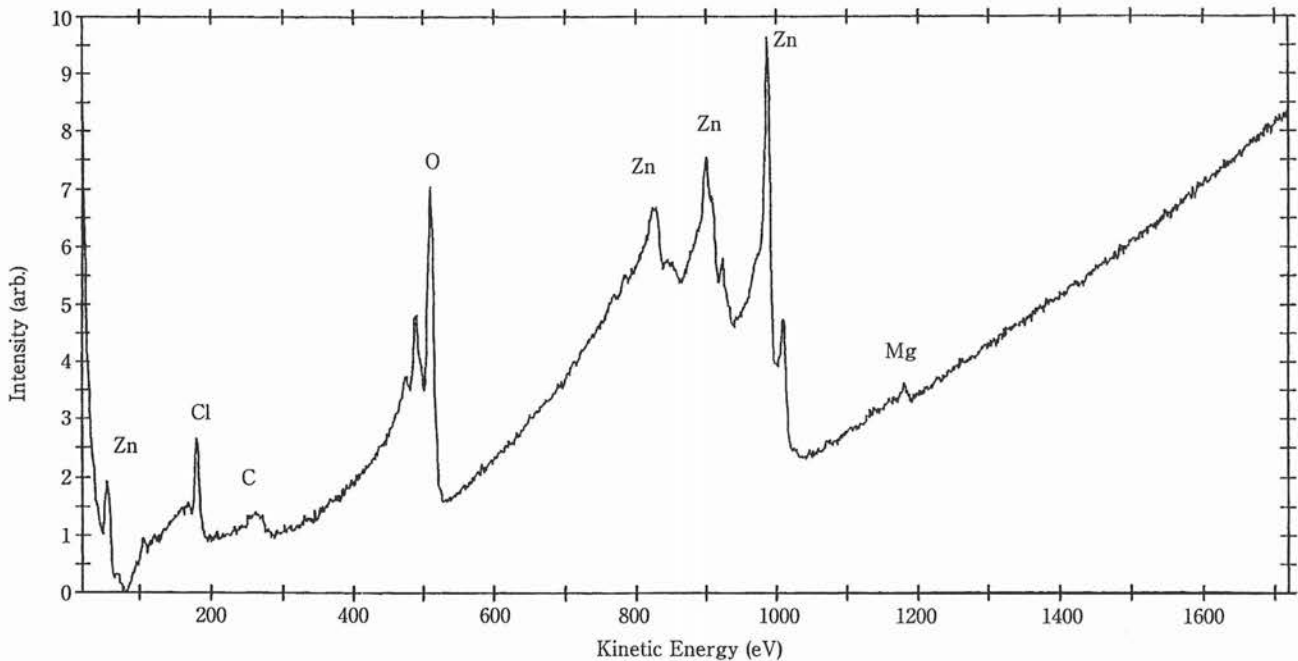


Fig.13 Result of FE-SAM analysis of the corrosion products formed on 6%Al-3%Mg after SST for 4h

結果と併せて考えると、この微小な凹凸は、塩基性塩化亜鉛の微結晶と推察される。また、凹凸がない部分でも下地のめっき層凝固組織が二次電子像で鮮明に観察されないことから、この部分にも二次電子が透過しう程度の非常に薄い腐食生成物層が存在すると推察される。

Fig. 4 と Fig. 12 を併せて考えると、めっき層中に Mg を添加することで、塩基性塩化亜鉛の生成あるいは成長が抑制されるといえる。

Cl-存在下における塩基性塩化亜鉛の生成について、Graedel<sup>12)</sup> は以下の反応式を提案している。



また、Feitknecht<sup>13)</sup> は ZnO を種結晶として塩基性塩化亜鉛が形成する反応や、溶液から直接析出する反応を提案している。塩基性塩化亜鉛が、Graedel や Feitknecht の提案したように、Zn(OH)<sub>2</sub> あるいは ZnO を種結晶として生成するのであれば、Mg は腐食初期に Zn とともに溶解し、Zn(OH)<sub>2</sub> あるいは ZnO 中に取り込まれ、塩基性塩化亜鉛に変化する反応を抑制する機構、あるいはさらに、生成した塩基性塩化亜鉛中に Mg が共存することでその成長が抑制される機構が考えられる。0.2%Al と 4.5%Al-0.1%Mg との比較から、Al も Mg ほど顕著ではないが、同様の効果を有するものと推察される。

#### 4.3 酸化亜鉛、塩基性炭酸亜鉛の生成に及ぼす Mg, Al の影響

4.1 節で示したように、I<sub>corr</sub> は酸化亜鉛と塩基性炭酸亜鉛の生成に伴い急激に増大する。本節では、酸化亜鉛と塩基性炭酸亜鉛の生成機構について考察する。

迫田ら<sup>14)</sup> は、SST における酸化亜鉛の生成について、局部腐食を起こした素地鋼露出部近傍において、亜鉛めっき皮膜の腐食速度増大により、酸化亜鉛の生成条件(低 Cl 濃度, 高 pH) が満たされると推定している。筆者らも、SST では腐食が素地鋼まで到達している部分を起点として酸化亜鉛が生成することを見出している<sup>5)</sup>。したがって、6%Al-3%Mg のような腐食速度の小さなめっき鋼板では、この機構による酸化亜鉛の生成は起こりにくい<sup>5)</sup>。

しかし、CCT では乾燥工程が入ることから、乾燥時の腐食生成物の変化を考慮する必要がある。岡ら<sup>10)</sup> は、疑似錆を使った実験で、水酸化亜鉛に種々の元素を添加し、150°C, 1h 乾燥時の酸化亜鉛への変化挙動を調査している。その結果、Al や Mg はいずれも水酸化亜鉛を安定化し、酸化亜鉛への変化を抑制することを明らかにした。

CCT で生成する塩基性炭酸亜鉛と塩基性塩化亜鉛は、それぞれ炭酸亜鉛、塩化亜鉛と水酸化亜鉛との複塩と考

えられることから、これらの腐食生成物中にAlやMgが含まれた場合、酸化亜鉛への変化が抑制されるものと考えられる。したがって、AlやMgをめっき層中に含む4.5%Al-0.1%Mgおよび6%Al-3%Mgでは、CCTの乾燥工程での酸化亜鉛の生成反応が抑制されると考えられる。

一方、促進腐食試験における塩基性炭酸亜鉛の生成挙動については不明な点が多い。筆者らは、SSTにおいてではあるが、塩基性炭酸亜鉛の生成に関し興味ある現象を見出した。

Fig. 14にSST168h後における6%Al-3%Mgの表面形態の一例を、Fig. 15にはX線回折結果を示す。Fig. 14から粒状の塩基性塩化亜鉛結晶の一部が不定形な腐食生

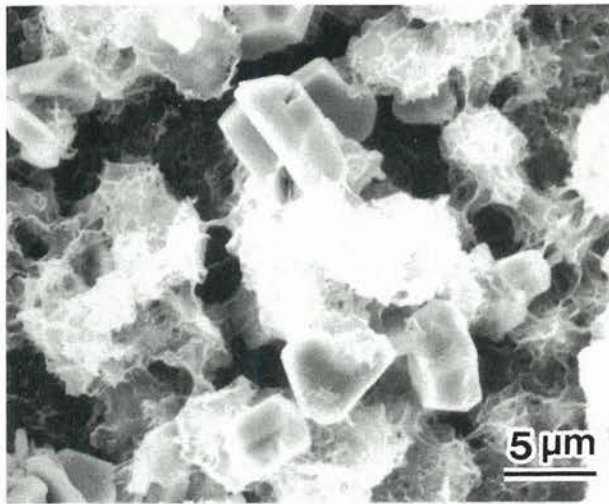


Fig.14 Surface morphology of Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet after SST for 168h

成物に変化している様子が窺える。X線回折結果と併せて考えると、塩基性塩化亜鉛結晶の一部が、塩基性炭酸亜鉛に変化しているものと理解できる。SST環境における上記反応はこれまでに報告されていないが、Odnevall<sup>15)</sup>らは、田園地区の屋外暴露で生成した塩基性炭酸亜鉛上に塩化物を置き、さらに暴露を続けると、短期間で塩基性炭酸亜鉛が塩基性塩化亜鉛に変化することを見出し、これらの腐食生成物が平衡関係にある可能性を示した。また、反応速度が大きい点に関しては、結晶構造の類似性を指摘し、ClがCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>を置換することで速やかに反応する機構を提案している。

SSTではClリッチであるために、塩基性塩化亜鉛の生成が先行するが、その後、溶存炭酸ガスと一部の塩基性塩化亜鉛が反応して塩基性炭酸亜鉛が生成することは十分考えられる。CCTでは、SST工程以外に湿潤工程でも上記反応が生じる可能性がある。

CCTではFig. 4bに示したように、6%Al-3%Mgでは塩基性炭酸亜鉛の生成が、他のめっき鋼板より遅延する。これは、塩基性塩化亜鉛中にMgが共存することで、塩基性塩化亜鉛から塩基性炭酸亜鉛への変化が抑制されたものと推察する。

#### 4.4 塩基性炭酸亜鉛アルミニウムによる素地鋼の腐食抑制効果

腐食生成物の内層側に生成する塩基性炭酸亜鉛アルミニウムについては、青木ら<sup>16)</sup>が10年間屋外暴露したZn-5%Alめっき鋼板に存在することを見出している。沖縄における暴露試験結果によれば、切断端面近傍ではめっき金属はほぼ完全に腐食しているにもかかわらず、素地鋼

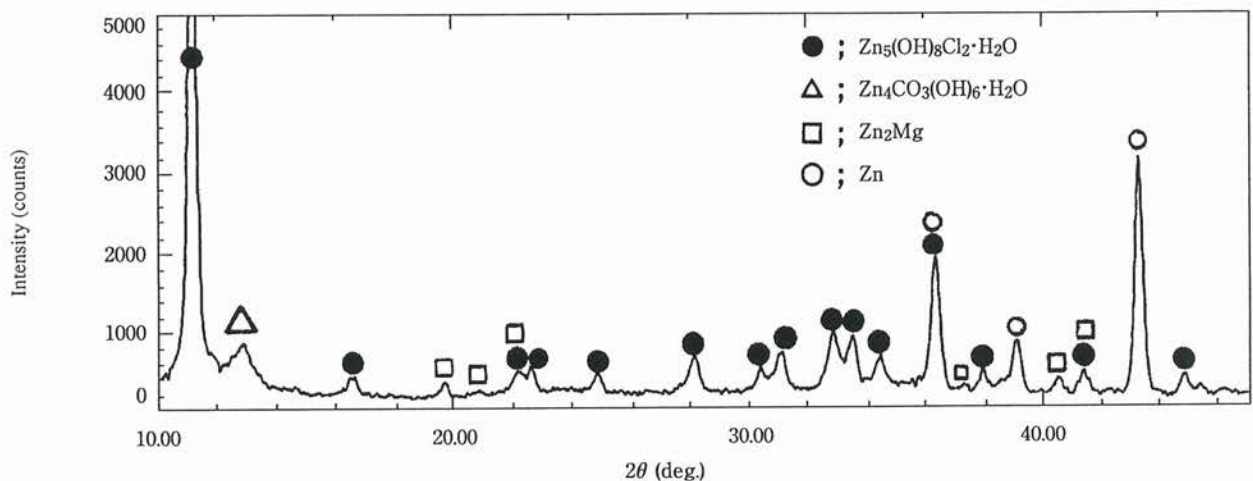


Fig.15 X-ray diffraction patterns of Zn-6%Al-3%Mg coated steel sheet after SST for 168h (Cu target, 40kV 150mA)



上に付着している塩基性炭酸亜鉛アルミニウムが素地鋼の腐食を抑制すると報告している。このような塩基性炭酸亜鉛アルミニウムによる素地鋼の腐食抑制効果はFig. 6に示したようにCCTでも観察される。

塩基性炭酸亜鉛アルミニウムによる素地鋼の腐食抑制機構は現在のところ未解明であるが、この腐食生成物はFig. 5～7および青木らの報告<sup>16)</sup>から明らかのように、CCTや屋外暴露環境下で、極めて難溶性であり、長期間安定に存在し得る。Fujita<sup>17)</sup>は、塩基性塩化亜鉛および酸化亜鉛が素地鋼の腐食を抑制することを実験室的検討で示し、これらの腐食生成物は鉄錆の酸化還元反応を抑制すると推察している。

腐食生成物による素地鋼の腐食抑制期間は、Fujita<sup>17)</sup>が提案した亜鉛めっき鋼板の腐食段階における $\tau_3$ に相当するが、塩基性炭酸亜鉛アルミニウムは、Zn系腐食生成物よりもさらにこの期間を延長する効果があるものと考えられる。

以上の結果から、Zn-6%Al-3%Mg合金めっき鋼板は、以下に記す複数の機構によりCCTにおける耐食性が向上すると結論づけられる。

- 1) 腐食の初期段階において溶出したMgがZn(OH)<sub>2</sub>あるいはZnOに取り込まれ、塩基性塩化亜鉛への変化を抑制する、あるいはさらに、生成した塩基性塩化亜鉛中にMgが共存することでその成長が抑制される。
- 2) 酸化亜鉛は局部腐食部における亜鉛の溶出速度増大およびCCT乾燥工程における脱水反応により生成すると考えられるが、Mgはそれらの反応を抑制する。
- 3) SST結果からの類推ではあるが、塩基性塩化亜鉛から塩基性炭酸亜鉛への変化がMgとの共存により抑制されると考えられる。
- 4) Alの効果として難溶性の塩基性炭酸亜鉛アルミニウムが内層側に形成し、素地鋼の腐食を抑制する。

## 5. 結 言

溶融Zn-6%Al-0～3%Mg合金めっき鋼板の促進腐食試験 (CCT) における耐食性および防食機構を基礎的に検討し、以下の知見が得られた。

- (1) 本合金系のめっき鋼板では、Mg含有率が高いものほど腐食減量が小さく、6%Al-3%Mg合金めっき鋼板が最も優れた耐食性を示す。
- (2) 6%Al-3%Mg合金めっき鋼板では、塩基性炭酸亜鉛および酸化亜鉛の生成が抑制され、塩基性塩化亜鉛主体の腐食生成物が長期間安定に存在する。
- (3) めっき層中のMgは、主として外層に生成するZn系腐食生成物中に取り込まれ、試験時間の経過とともに徐々に系外に流出する。一方、Alはめっき層からほとんど流出せず、難溶性の塩基性炭酸亜鉛アルミニウムを形成し、長期間鋼板上に存在し、素地鋼の腐食を抑制する。

(4) CCT後の試験片の分極挙動と腐食生成物には相関が認められる。塩基性炭酸亜鉛および酸化亜鉛が生成し始めると、溶存酸素還元反応によるカソード電流が増大し、腐食電流密度が増大する。これは、CCTで生成する塩基性炭酸亜鉛および酸化亜鉛が粉状に剝離しやすい非保護的な構造であることに起因すると考えられる。したがって、めっき層中のMgはこのような非保護的腐食生成物の生成を長期間抑制することで耐食性を向上させるものと結論づけられる。

## 参考文献

- 1) 沼倉行雄, 北山 実, 三吉康彦: 鉄と鋼, 70 (1984), 1114.
- 2) 川福純司, 加藤 淳, 外山雅雄, 西本英敏, 池田貢基, 佐藤廣士: 鉄と鋼, 77 (1991), 995.
- 3) H. Shindo, K. Nishimura and K. Saito: Proc. of 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech'98), ISIJ, Chiba, (1998), 433.
- 4) 辻村太佳夫, 小松厚志, 安藤敦司, 橋高敏晴: 材料とプロセス, 12 (1999), 554.
- 5) 小松厚志, 辻村太佳夫, 泉谷秀房, 安藤敦司, 橋高敏晴: 材料とプロセス, 12 (1999), 555.
- 6) 小松厚志, 辻村太佳夫, 泉谷秀房, 安藤敦司, 橋高敏晴: 材料とプロセス, 12 (1999), 556.
- 7) 小松厚志, 辻村太佳夫, 泉谷秀房, 安藤敦司, 橋高敏晴: 材料とプロセス, 12 (1999), 1346.
- 8) 小松厚志, 辻村太佳夫, 安藤敦司: 材料とプロセス, 13 (1999), 589.
- 9) 鷲山 勝, 平谷 晃, 渡辺 勉: 鉄と鋼, 77 (1991), 58.
- 10) 岡 襄二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄: 鉄と鋼, 68 (1982), A57.
- 11) 亜鉛とその耐食性改訂版, 日本鉛亜鉛需要研究会編, 広研出版, 東京, (1985), 8.
- 12) T.E.Graedel: J. Electrochem. Soc., 136 (1989), 193.
- 13) W. Feitknecht: Chem. Ind., 36 (1959), 1102.
- 14) 迫田章人, 薄木智亮, 若野 茂, 西原 實: 表面技術, 40 (1989), 164.
- 15) Odnevall: Atmospheric corrosion of field exposed zinc, Ph.D. Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, (1994).
- 16) 青木智久, 三吉泰史, 橋高敏晴: 日新製鋼技報, 72 (1995), 21.
- 17) S. Fujita: Proc. of 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech '98), ISIJ, Tokyo, (1998), 686.