

論 文

溶融Zn-6%Al-3%Mg合金めっき鋼板(ZAM)の大気腐食挙動

清水 剛* 吉崎 布貴男* 三吉 泰史** 安藤 敦司***

Atmospheric Corrosion Characteristics of Hot-dip
Zn-6%Al-3%Mg Alloy Coated Steel Sheet

Takeshi Shimizu, Fukio Yoshizaki, Yasushi Miyoshi, Atsushi Andoh

Synopsis :

Atmospheric corrosion characteristics of a hot-dip Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet were investigated and compared with those of a hot-dip Zn-0.2mass%Al and hot-dip Zn-4.5%Al-0.1%Mg alloy coated steel sheets after 6.5 years of exposure in coastal and rural environments.

Zn-6%Al-3%Mg coated steel sheets have superior corrosion resistance to Zn-0.2%Al and a Zn-4.5%Al-0.1%Mg alloy coated steel sheets in both environments. Extensive analytical studies using SEM, XRD and TEM reveal that the surface of a Zn-6%Al-3%Mg coating is covered with compact corrosion products containing magnesium, composed mainly of amorphous and fine-crystal zinc compounds. These corrosion products exist stably on the surface of the Zn-6%Al-3%Mg coating for long periods. Coarse corrosion products containing zinc oxide on the other hand, are formed on the surface of Zn-0.2%Al and Zn-4.5%Al-0.1%Mg coatings.

Magnesium in the corrosion products therefore plays an important role in keeping the amorphous and the fine-crystal corrosion products stable and inhibiting the formation of zinc oxide. This has the further result of suppressing cathodic reactions and remarkably enhancing the corrosion resistance.

1. 緒言

溶融Zn-6mass%Al-3mass%Mg合金めっき鋼板(以下、Zn-6Al-3Mgめっき鋼板と記す)は優れた耐食性を有する¹⁻⁴⁾ことから、プレハブ住宅の構造材をはじめ道路資材や農業用資材など種々の用途に使用されている。著者らはこれまで、促進腐食試験による耐食試験結果から、Zn-6Al-3Mgめっき鋼板にはMgを含有する腐食生成物が生成し、長期間安定に存在することで優れた耐食性を示すことを報告した¹⁾。

亜鉛系のめっき鋼板では、めっき表面に形成する腐食生成物と耐食性との間には密接な関わり合いがあることが知られている⁵⁻⁸⁾。そこで本稿では、海岸環境と田園

環境で6.5年間の大気暴露試験を行ったZn-6Al-3Mgめっき鋼板の腐食状態を溶融Zn-0.2mass%Alめっき鋼板(以下、Znめっき鋼板と記す)および溶融Zn-4.5mass%Al-0.1mass%Mg合金めっき鋼板(以下、Zn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板と記す)と比較調査し、めっき組成と大気暴露環境下での耐食性および腐食生成物との関連について検討した結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には、連続式溶融めっきラインで製造したZnめっき鋼板、微量のミッシュメタルを含有するZn-4.5Al-0.1Mg

*技術研究所 表面処理研究部 表面処理第一研究チーム 主任研究員

**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 チームリーダー

Table 1 Descriptions of atmospheric corrosion test sites

Atmospheric corrosion test site	Environment	Location	The yearly mean		Annual rainfall (mm)
			Temperature (°C)	Relative humidity (%)	
Okinawa	Coastal	30 m from the Pacific coastline	22.7	75	2037
Gunma	Rural	Surrounded by the green zones	14.2	65	1163

めっき鋼板およびZn-6Al-3Mgめっき鋼板を用いた。いずれもめっき母材には板厚0.8mmの低炭素鋼を用い、めっき付着量は片面あたり $90 \pm 5 \text{ g/m}^2$ に調整し、めっき後の後処理は実施していない。

2.2 大気暴露試験

大気環境の異なる沖縄県中城村と群馬県桐生市にて暴露試験を実施した。Table 1に各暴露試験場の立地条件および年平均の気象条件を示す。沖縄県暴露試験場は海岸から30mに位置し、気温、相対湿度、降雨量とも高く、海塩粒子の影響を強く受ける環境である（以下、海岸環境と記す）。群馬県暴露試験場は海岸から100km以上離れており、海塩粒子の影響がほとんどない林に囲まれた田園地域にある（以下、田園環境と記す）。

供試材から $100 \times 100 \text{ mm}$ の大きさに切り出した暴露試験片を南向きの架台に水平面に対して 35° の角度で取り付け、最長で6.5年間の暴露試験を行った。

2.3 腐食状態の調査

(1) 表面、断面の観察

暴露試験片を目視観察して平均的な外観を呈する3箇所から $10 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ のサンプルを切り出し、走査型電子顕微鏡 (SEM) にて表面形態と断面組織を観察した。

(2) 腐食減量の測定

暴露試験後のめっき層の腐食減量は、以下の手法で求めた。各めっき鋼板の暴露試験片から切り出した3個の

サンプルの各々について、めっき層の断面組織を500倍で10視野観察した。1視野ごとにFig. 1に示す画像処理を施し、めっき層が残存している部分と腐食生成物とを区別した後、平準化処理を施して残存めっき層の厚み (t) を算出した。そして、(1)式と(2)式により、3個のサンプルの腐食減量 (W) をそれぞれ求めた。

$$w_n = W_0 - t_n \cdot \rho \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$W = \left(\sum_{n=1}^{10} w_n \right) / 10 \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、

W_0 (g/m^2) : JIS H 0401に規定する溶解法により求めた供試材のめっき付着量。

t_n (μm) : 画像処理により求めた暴露試験後の残存めっき層の厚み。

n は1サンプルあたりの観察視野数を表す。

ρ (g/cm^3) : めっき層の密度。Znめっき鋼板は7.1,

Zn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板は6.6,

Zn-6Al-3Mgめっき鋼板は6.0の値を用いた。

w_n (g/m^2) : 1視野ごとに求めた腐食減量。

W (g/m^2) : めっき層の腐食減量。

(3) 腐食生成物の同定

腐食生成物を同定するためX線回折 (XRD) (管球: Cu, 電圧: 40kV, 電流: 150mA) および透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を実施した。TEM観察用の薄膜試料は、暴露試験片からマイクロサンプリング法で試料片 (約 $5 \times$

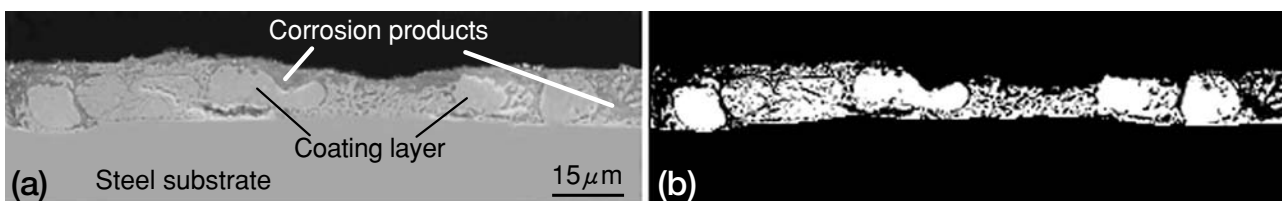


Fig. 1 Pictures before and after image processing. (a) Cross-sectional structure of Zn-4.5Al-0.1Mg coated steel sheet after 3 years of exposure in the coastal environment. (b) the picture after image processing.

10×2 μm) を切り出し、Gaイオン源を用いたFIB法⁹⁾で薄膜化する方法で作製した。TEM観察時の電子線照射により腐食生成物がダメージを受ける可能性があるため、ナノプローブ電子線回折(ND)を行った後に明視野像の撮影とエネルギー分散型X線分析(TEM-EDX)を実施した。明視野像は日立製作所H-9000UHRを用いて加速電圧300kVで撮影した。NDおよびEDXによる組成分析は日立製作所HF-2000にて加速電圧200kV、ビーム径5 nmで行った。

(4) 分極曲線の測定

暴露試験前と5年間暴露した試験片から切り出した小片サンプルを測定面が10mm×10mmとなるようにマスクングし、雨水模擬溶液¹⁰⁾(200ppmCl⁻+200ppmSO₄²⁻, pH5.8, 空気開放, 25℃)中で走査速度を1mV/sとしてアノードおよびカソード分極曲線をそれぞれ測定した。対極にはカーボン電極, 参照極には飽和カロメル電極(SCE)を用いた。また, 得られた分極曲線から外挿法により腐食電流密度(以下, I_{corr} と記す)を求めた。

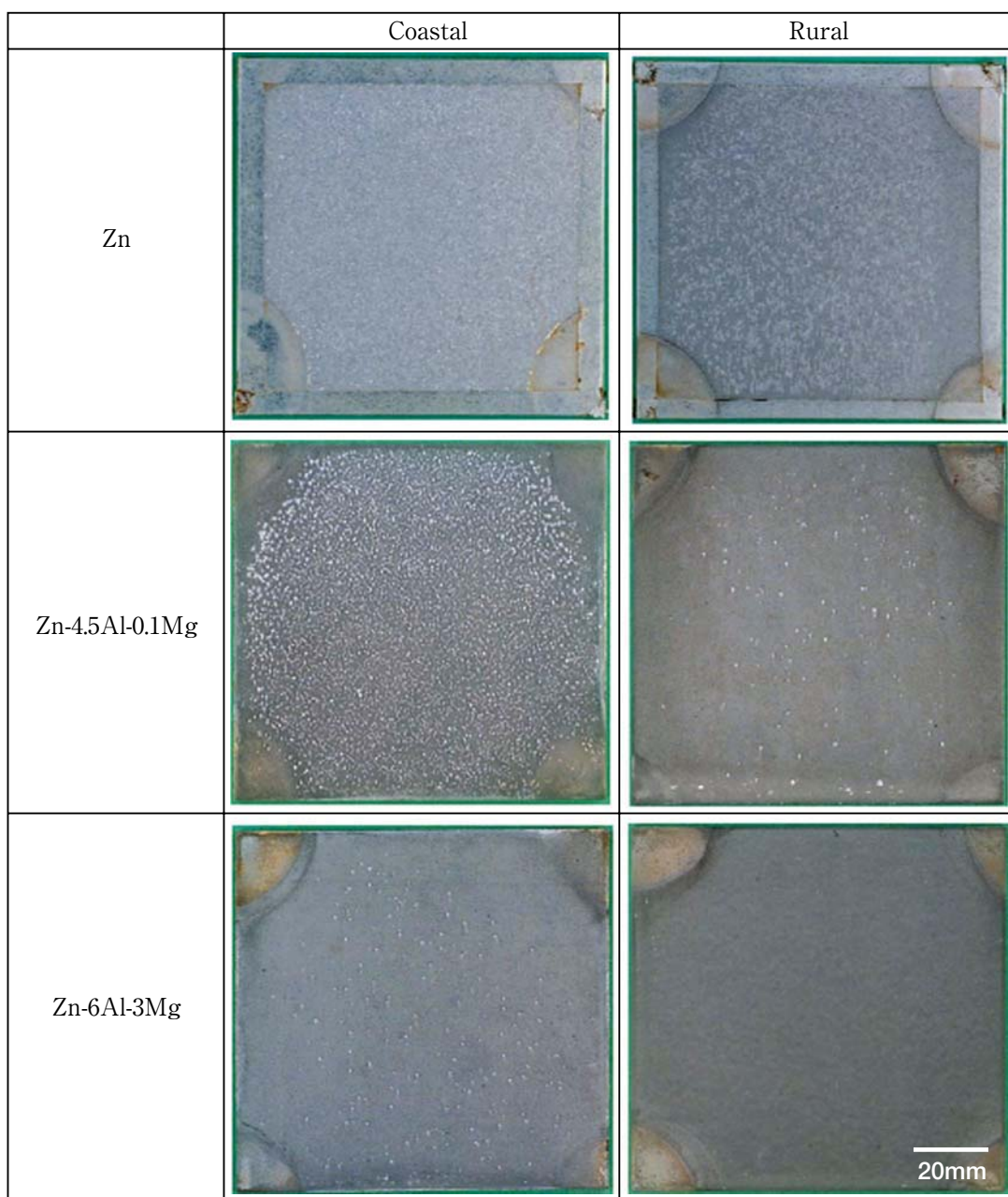


Fig. 2 Surface appearance of each specimen after 5 years of exposure.

3. 実験結果

3.1 めっき層の腐食状態

5年間暴露した各めっき鋼板の表面外観をFig. 2に示す。

海岸環境に暴露したZnめっき鋼板では白錆がその表面全体を覆っている。Zn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板の場合、灰黒色の色調を呈した表面全体に点状の白錆が無数に発生している。Zn-6Al-3Mgめっき鋼板も灰黒色の色調を呈しており、その表面にいくつかの点状白錆の発生が認められる。

田園環境ではいずれのめっき鋼板も灰黒色の色調を

呈しており、Znめっき鋼板とZn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板ではその表面に点状の白錆の発生が認められる。一方、Zn-6Al-3Mgめっき鋼板表面には白錆の発生はみられない。

Fig. 3に5年間暴露した各めっき鋼板の平均的な腐食状態のめっき層断面組織を示す。

海岸環境に暴露したZnめっき鋼板は5年でめっき層がほぼ腐食し、ポーラスな腐食生成物が隆起している部分と元のめっきの厚みよりも薄い腐食層で覆われた部分とが混在した腐食形態を呈している。Zn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板の場合、めっき層は残存しているものの、めっき層と素地鋼の界面まで腐食が進行している部分が多く、めっき層上に腐食生成物が隆起している箇所も認められる。これに対し、Zn-6Al-3Mgめっき鋼板ではめっき厚み

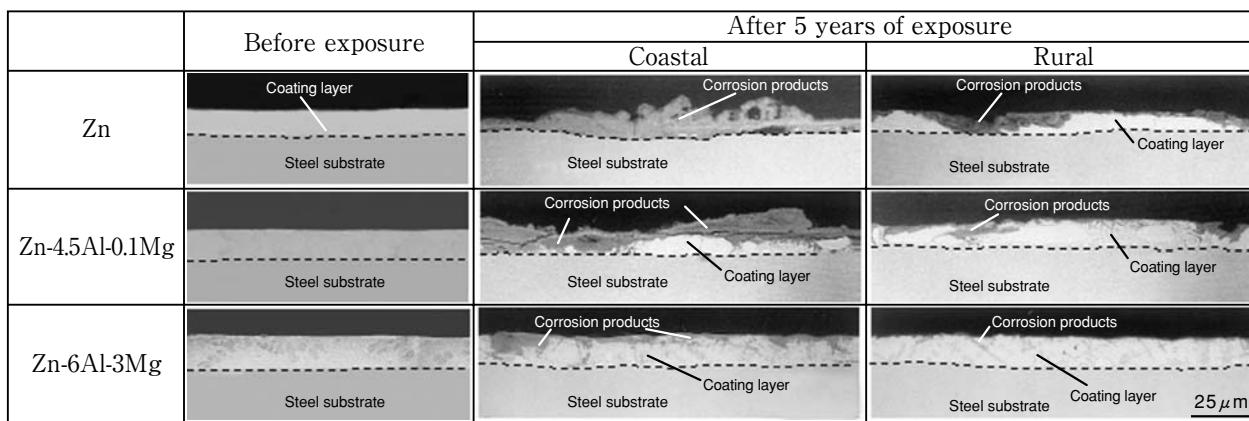


Fig. 3 Cross-sectional structure of each specimen before exposure and after 5 years of exposure.

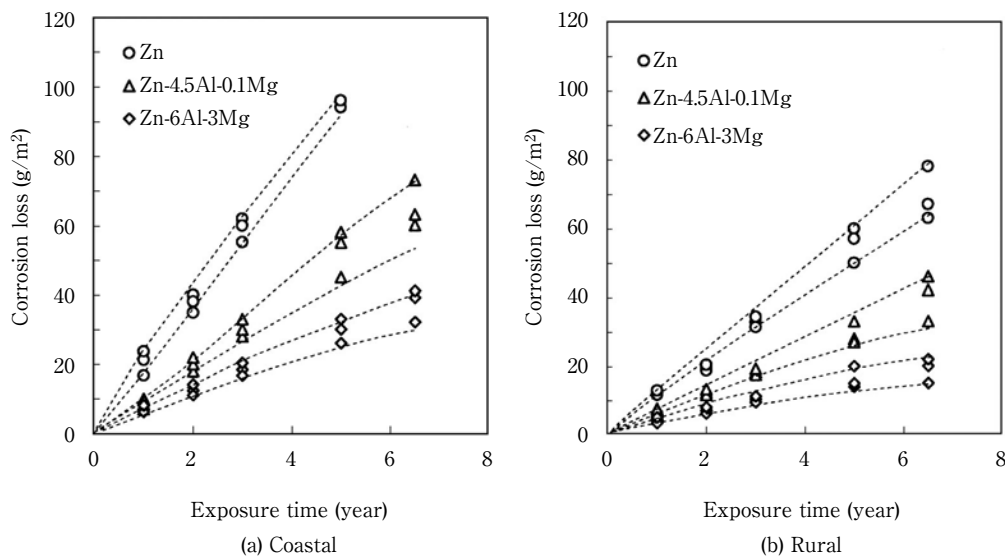


Fig. 4 Corrosion loss of coating layer of each specimen after the atmospheric exposure test.

の半分程度まで腐食が進行している箇所も存在するが、大部分はめっき表面から5 μ m以下の深さまでしか腐食しておらず、なかには腐食がほとんど進行していない箇所も部分的に観察される。また、他のめっき鋼板と異なり、めっき表面で腐食生成物が隆起している箇所は少ない。

田園環境になるといずれのめっき鋼板も海岸環境に比べ

て腐食の程度は軽くなるが、Znめっき鋼板とZn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板では腐食がめっき層と素地鋼の界面まで達している箇所が認められる。Zn-6Al-3Mgめっき鋼板は1 μ m程度の厚みの腐食生成物層で覆われており、めっき層はほぼ健全な状態を維持している。

Fig. 4 に海岸環境と田園環境における各めっき鋼板の

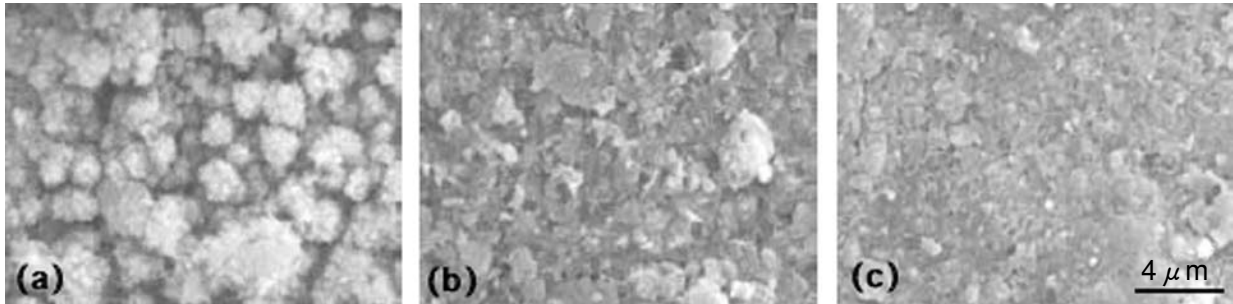


Fig. 5 Surface morphology of corrosion products formed on each specimen after 5 years of exposure in the coastal environment. (a) Zn, (b) Zn-4.5Al-0.1Mg, (c) Zn-6Al-3Mg.

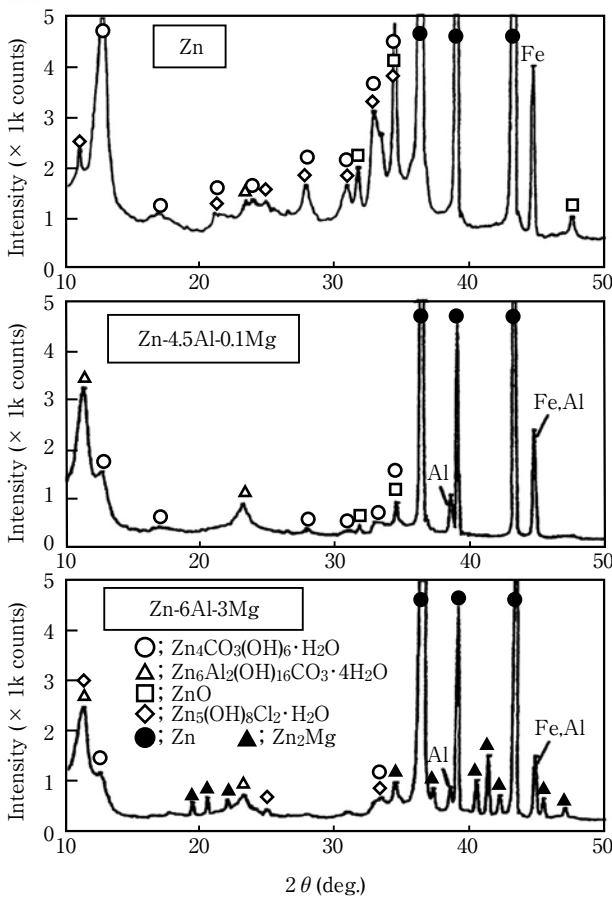


Fig. 6 X-ray diffraction pattern of each specimen after 5 years of exposure in the coastal environment.

めっき層の腐食減量を示す。なお、海岸環境に6.5年間暴露したZnめっき鋼板では、腐食が鋼板素地まで到達し赤錆が発生しているため、めっき層の腐食減量はプロットしていない。いずれの環境においても腐食減量はZnめっき鋼板が最も大きく、Zn-6Al-3Mgめっき鋼板が最も小さい。また、暴露5年後の腐食減量を比較すると、Zn-6Al-3Mgめっき鋼板はいずれの環境でもZnめっき鋼板の約1/4、Zn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板の約1/2の値を示し、大気暴露環境下でもZn-6Al-3Mgめっき鋼板は良好な耐食性を有することが確認された。海岸環境では、Znめっき鋼板とZn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板の腐食減量が暴露期間に比例してほぼ直線的に増加するのに対し、Zn-6Al-3Mgめっき鋼板では暴露期間の経過とともに腐食速度が徐々に低下する。田園環境の場合、Znめっき鋼板の腐食減量は暴露期間に比例して増加しているが、Zn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板とZn-6Al-3Mgめっき鋼板では暴露期間の経過にともない腐食速度が低下している。

3.2 腐食生成物

3.2.1 海岸環境での腐食生成物

Fig. 5 に海岸環境で5年間暴露した各めっき鋼板表面のSEM像を示す。Znめっき鋼板の表面には粒状でポーラスな腐食生成物が成長している。これに比べて

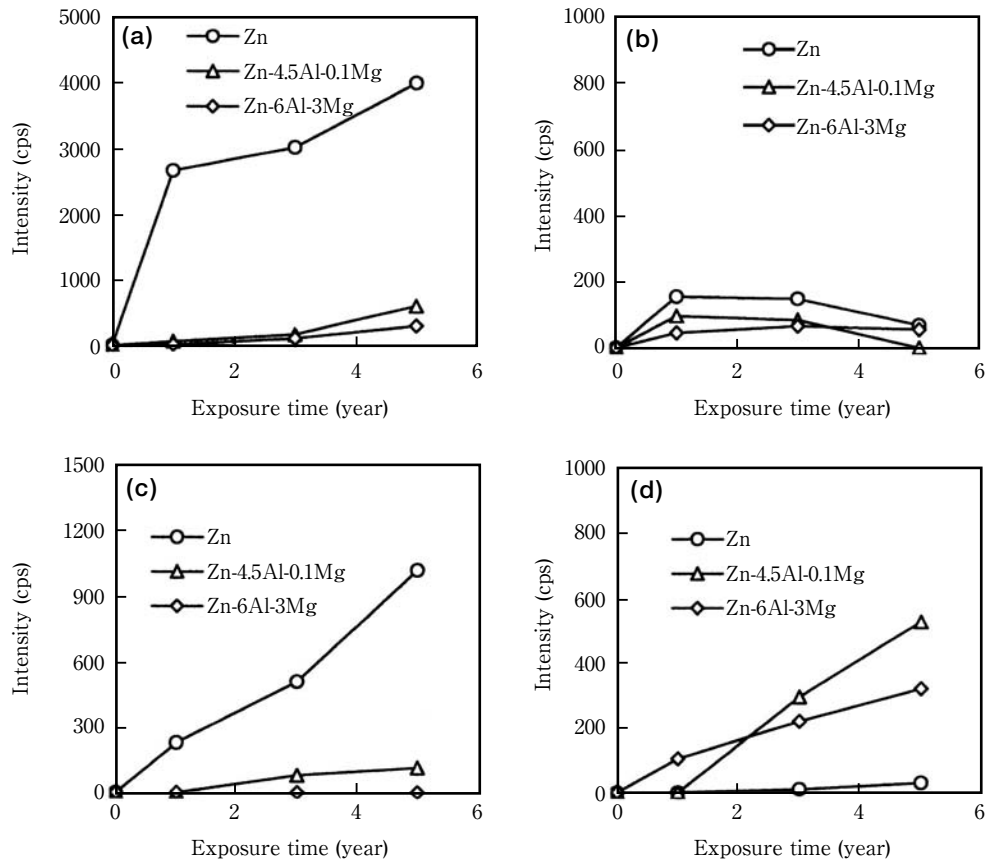


Fig. 7 Change in XRD intensity of corrosion products formed on each specimen in the coastal environment exposure. (a) $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ ($d=0.69nm$). (b) $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ (015). (c) ZnO (100). (d) $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (006).

Zn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板上の腐食生成物は緻密であるが、局部的に粒状の腐食生成物も観察される。一方、Zn-6Al-3Mgめっき鋼板上にはZn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板よりも緻密で平滑性を有する腐食生成物が生成している。

Fig. 6 に海岸環境で5年間暴露した各めっき鋼板のXRDパターンを示す。また、Fig. 7 は暴露5年までの腐食生成物のXRD強度の経時変化を示したものである。ここでは、腐食生成物として検出された $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ 、 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 、 ZnO ならびに $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ について、前報¹⁾と同様に各物質の単独ピークの回折強度を示している。

Znめっき鋼板では、暴露1年目から $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ 、 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 、 ZnO のピークが認められ、暴露期間の経過とともに $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ と ZnO のピーク強度の増大がみられる。暴露5年後のZnめっき鋼板上には

$Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ を主体とし、 ZnO と $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ が生成しているのがわかる。

Zn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板の場合、暴露1年目にみられた $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ のピークは5年後に認められなくなる。一方、暴露3年で $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ および ZnO のピークがみられるようになり、暴露期間の経過とともにそれらのピーク強度は増大する。暴露5年後のZn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板上には $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ を主体に $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ と ZnO を含んだ腐食生成物が生成している。

Zn-6Al-3Mgめっき鋼板では、暴露1年目でも $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ と $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ のピークが認められ、暴露期間の経過とともに $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ のピーク強度が増大する。一方、他のめっき鋼板で暴露早期に検出された ZnO のピークは暴露5年後も認められず、Zn-6Al-3Mgめっき鋼板上には $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ を

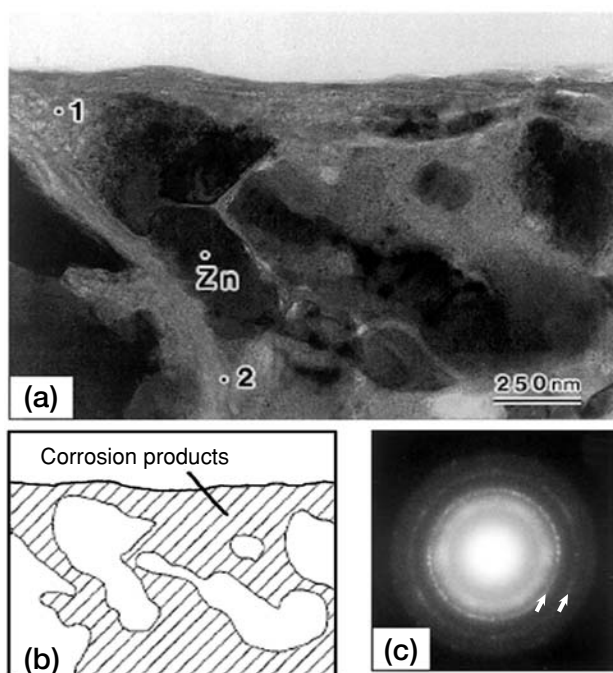


Fig. 8 TEM micrograph and diffraction pattern of corrosion products formed on Zn-4.5Al-0.1Mg coated steel sheet after 5 years of exposure in the coastal environment. (a) Bright field image, (b) schematic figure of the bright field image, (c) nano-diffraction pattern for position 1 in the bright field image.

Table 2 TEM-EDX intensity ratios of X/Zn at the positions (1, 2) in the bright field image of Fig.8

Analysis position	Al/Zn	Mg/Zn	O/Zn	S/Zn	Cl/Zn
1	0.12	—	0.50	0.03	0.02
2	0.27	0.01	0.72	0.04	0.02

主体に $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ と $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ を含む腐食生成物が生成している。

Fig. 8 は海岸環境で5年間暴露したZn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板のめっき表層の明視野像とND図形である。Zn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板の場合、めっき層内部まで腐食が進行しており、腐食生成物とZn相が混在した形態となっている。Fig. 8 (a)の分析位置1のND図形にはハローパターンとZnOの1.91 Åと2.47 Åのリングパターン[Fig. 8 (c) 矢印]が認められる。なお、 $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ は、その主要パターンがハローパターンと重なりND図形では存在が確認できない。Table 2にFig. 8 (a)の分析位置1, 2でのTEM-EDX分析結果を示す。腐食生成物からはZn, Al, O, S, Clと部分的に微量のMgが検出され

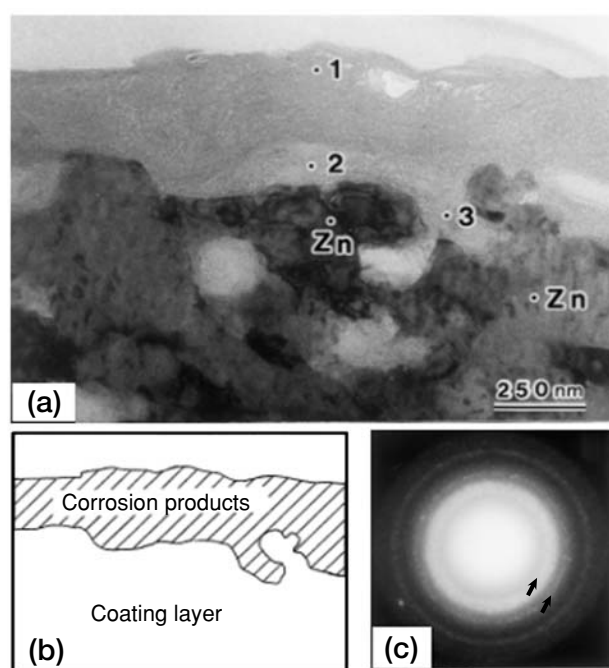


Fig. 9 TEM micrograph and diffraction pattern of corrosion products formed on Zn-6Al-3Mg coated steel sheet after 5 years of exposure in the coastal environment. (a) Bright field image, (b) schematic figure of the bright field image, (c) nano-diffraction pattern for position 1 in the bright field image.

Table 3 TEM-EDX intensity ratios of X/Zn at the positions (1-3) in the bright field image of Fig.9

Analysis position	Al/Zn	Mg/Zn	O/Zn	S/Zn	Cl/Zn
1	0.10	0.07	0.45	0.02	0.01
2	0.16	0.19	0.57	0.03	0.02
3	0.27	0.21	0.84	0.06	0.02

る。以上の結果から、Zn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板上には $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ を主体とし、結晶質および非晶質からなる腐食生成物が生成しているといえる。

Fig. 9 は海岸環境に5年間暴露したZn-6Al-3Mgめっき鋼板のめっき表層の明視野像とND図形である。TEM観察した試料のめっき表層には厚み約350nmの腐食生成物層が存在する。Fig. 9 (a)の分析位置1におけるND図形では、非晶質を示すハローパターンと $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ の2.02 Åと2.94 Åのリングパターン [Fig. 9 (c) 矢印]が認められる。分析位置1～3のTEM-EDX分析結果をTable 3に示すが、腐食生成物層はZn, Al, Mg, O, S,

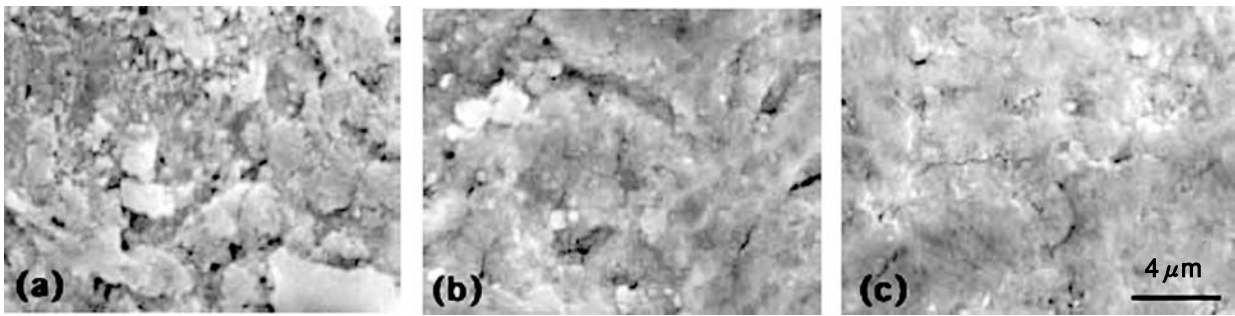


Fig.10 Surface morphology of corrosion products formed on each specimen after 5 years of exposure in the rural environment. (a) Zn, (b) Zn-4.5Al-0.1Mg, (c) Zn-6Al-3Mg.

Clから構成されており、Mgを除けば構成元素の強度比はZn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板の腐食生成物と類似した値となっている。以上のことから、Zn-6Al-3Mgめっき鋼板上には $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ を主体とし、結晶質と非晶質の腐食生成物から構成されるMgを含んだ腐食生成物層が形成しているといえる。

3.2.2 田園環境での腐食生成物

Fig.10に田園環境で5年間暴露した各めっき鋼板表面のSEM像を示す。田園環境ではいずれのめっき鋼板にも海岸環境に比べて緻密な腐食生成物が生成する。その中でもZn-6Al-3Mgめっき鋼板上に生成した腐食生成物が最も緻密で、平滑性を有している。

Fig.11には暴露5年後の各めっき鋼板のXRDパターンを示す。各めっき鋼板とも海岸環境に比べて腐食生成物のピークはブロードで、ピーク強度も低い。Fig.12は暴露5年までの腐食生成物のXRD強度の経時変化である。Znめっき鋼板上では $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ とZnOの腐食生成物の生成がみられる。Zn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板の場合、わずかに $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ の生成がみられ

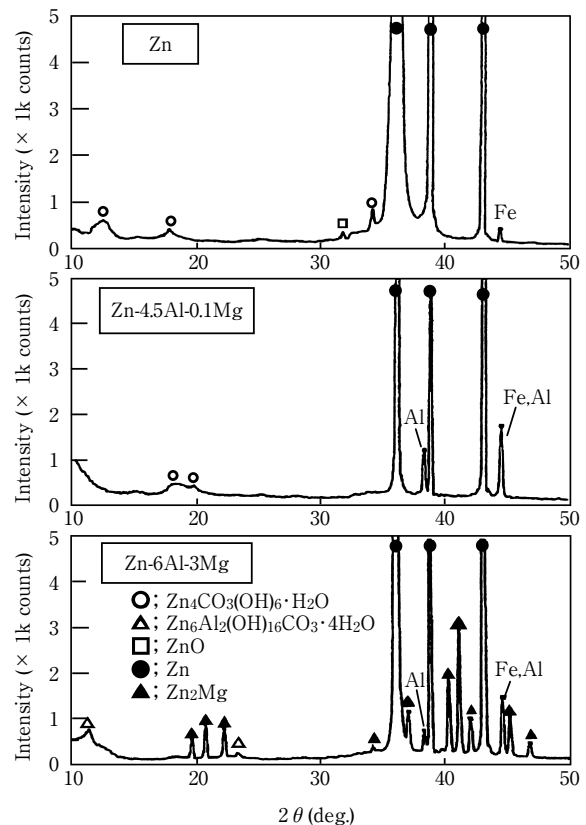


Fig.11 X-ray diffraction pattern of each specimen after 5 years of exposure in the rural environment.

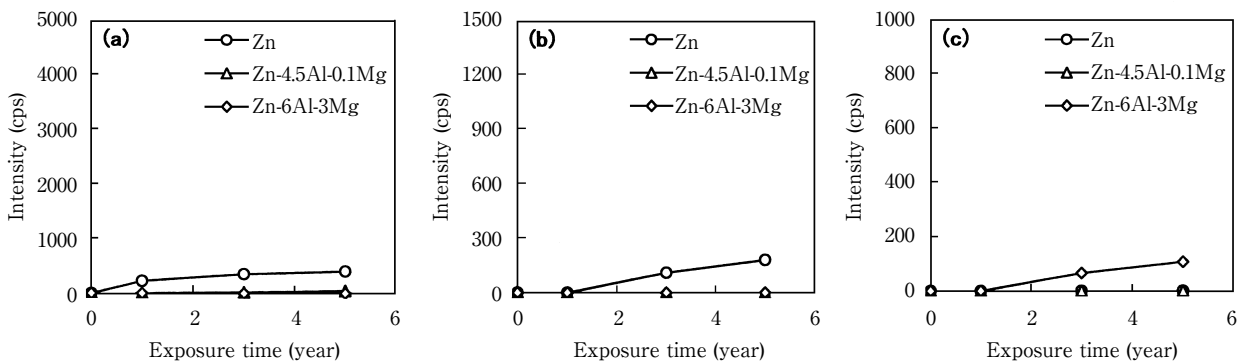


Fig.12 Change in XRD intensity of corrosion products formed on each specimen in the rural environment exposure. (a) $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ (d=0.69nm), (b) ZnO (100), (c) $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (006).

る程度である。Zn-6Al-3Mgめっき鋼板では、暴露1年目で腐食生成物の回折ピークは検出できないが、暴露3年以降に $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ が検出されるようになる。

Fig.13に田園環境で5年間暴露したZn-6Al-3Mgめっき鋼板のめっき表層の明視野像とND図形を示す。また、Fig.13(a)の分析位置1～4のTEM-EDX分析結果をTable 4に示す。腐食生成物からはZn, Al, Mg以外に

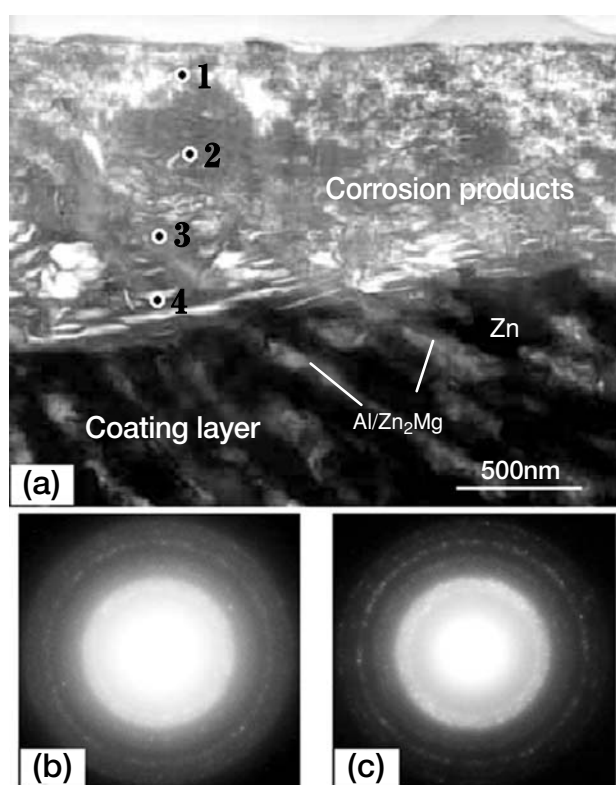


Fig.13 TEM micrograph and diffraction patterns of corrosion products formed on Zn-6Al-3Mg coated steel sheet after 5 years of exposure in the rural environment. (a) Bright field image, (b) nano-diffraction pattern for position 1 in the bright field image, (c) nano-diffraction pattern for position 3 in the bright field image.

Table 4 TEM-EDX intensity ratios of X/Zn at the positions (1-4) in the bright field image of Fig.13

Analysis position	Al/Zn	Mg/Zn	O/Zn	S/Zn
1	0.38	0.02	0.58	0.12
2	0.23	0.02	0.44	0.09
3	0.29	0.10	0.53	0.14
4	0.30	0.08	0.39	0.11

O, Sが検出され、海岸環境に比べるとSの濃度が高い傾向にある。Fig.13(a)の分析位置1, 3のND図形 [Fig.13(b), (c)] は、ハローパターンと結晶性の腐食生成物に相当するリングパターンを示している。さらに、分析位置3の箇所で高分解能TEM観察を行った結果をFig.14に示す。腐食生成物は結晶粒径が約5nmの微結晶と結晶性の乏しい腐食生成物で構成されている。これらの結果から、田園環境のZn-6Al-3Mgめっき鋼板上に生成した腐食生成物層は、Mgを含む微結晶および非晶質の腐食生成物で構成されているといえる。



Fig.14 High resolution TEM micrograph of corrosion products formed on Zn-6Al-3Mg coated steel sheet at the position 3 in the bright field image of Fig.13.

4. 考察

4.1 大気暴露材の分極挙動

Fig.15に暴露前と海岸環境に5年間暴露した各めっき鋼板のアノードならびにカソード分極曲線の測定結果を示す。また、それらの分極曲線から外挿法により求めた I_{corr} をTable 5に示す。いずれのめっき鋼板も暴露後はアノード、カソードの両分極が増大し、 I_{corr} は暴露前より小さくなる。これは、大気暴露環境下でめっき表面に生成した腐食生成物によりもたらされたものと考えられる。暴露後も腐食反応はカソード反応である酸素還元反応が律速しており、酸素還元反応に注目すると、Zn-6Al-3Mgめっき鋼板でその反応が最も抑制されていることがわかる。なお、Fig.15(a)で暴露後のZnめっき鋼板の浸漬電位が暴露前に比べて0.1V以上貴側にシフトしているのは、Fig. 3に示したように、暴露5年でめっき層の大部分が腐食し、素地鋼の影響が出たためと考えられる。

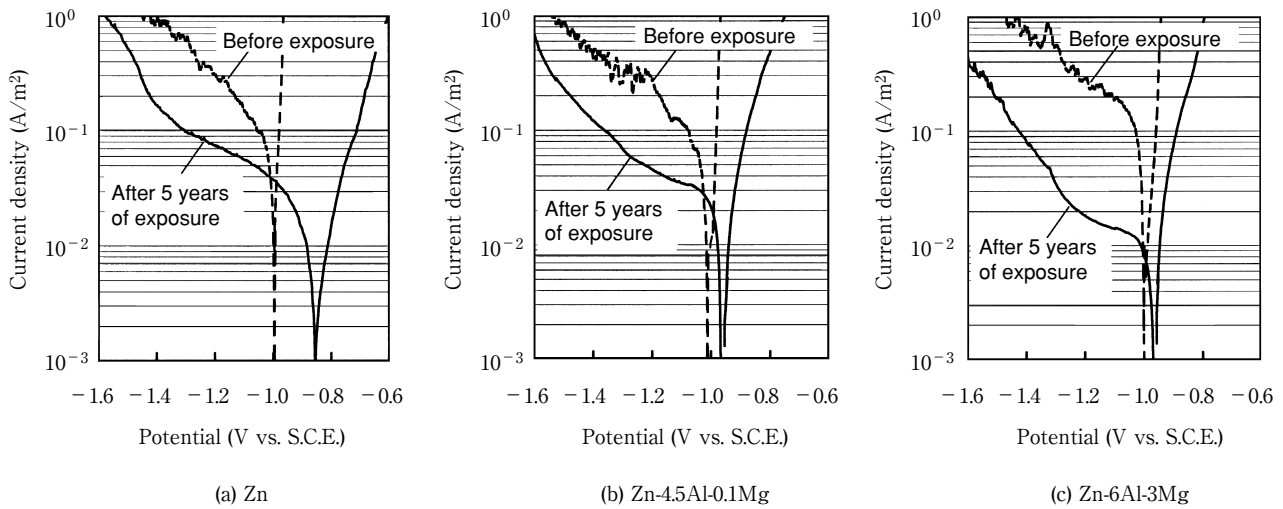


Fig.15 Polarization curve of each specimen unexposed and exposed to the coastal environment for 5 years, in artificial rain water at 25°C.

田園環境に5年間暴露した各めっき鋼板のアノードならびにカソード分極曲線の測定結果をFig.16に示す。海岸環境と同様にいずれのめっき鋼板も暴露後は両分極が増大し、とくに田園環境暴露材ではカソード分極の増大が顕著である。そのため、Table 6に示す田園環境暴露材の I_{corr} は海岸環境よりもさらに小さい値となる。そして、田園環境においてもZn-6Al-3Mgめっき鋼板の I_{corr} が最も小さいことがわかる。

これらの結果から、Zn-6Al-3Mgめっき鋼板が良好な耐食性を示すのは、大気暴露環境下で生じる腐食生成物層による酸素還元反応の抑制効果が他のめっき鋼板に比べて大きいためと考えられる。また、各めっき鋼板の I_{corr} の値を比較すると、海岸環境、田園環境のいずれにおいてもZn-6Al-3Mgめっき鋼板は、Znめっき鋼板の約1/3~1/4、Zn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板の約1/2の値であり、3.1項で示したZn-6Al-3Mgめっき鋼板と他のめっき鋼板との腐食減量比と良く対応している。このことも、Zn-6Al-3Mgめっき鋼板の良好な耐食性が腐食生成物層による酸素還元反応の抑制効果により発現するものとした考えを支持するものと考えられる。

4.2 耐食性に及ぼすめっき層成分の効果

ZnOはn型半導体でカソード反応を抑制する効果が小さく、素地との密着性にも乏しいため、防食の点から腐食生成物としてZnOが生成するのは好ましくないとされている¹¹⁻¹⁴⁾。海岸環境、田園環境において、他のめっき鋼板に比べてZnOの生成が顕著なZnめっき鋼板は、腐食生成物の固着性が乏しく、酸素還元反応の抑制作用

Table 5 I_{corr} of each specimen unexposed and exposed to the coastal environment for 5 years (A/m^2)

	Zn	Zn-4.5Al-0.1Mg	Zn-6Al-3Mg
Before exposure	8.0×10^{-2}	7.5×10^{-2}	1.0×10^{-1}
After exposure	3.0×10^{-2}	2.4×10^{-2}	1.1×10^{-2}

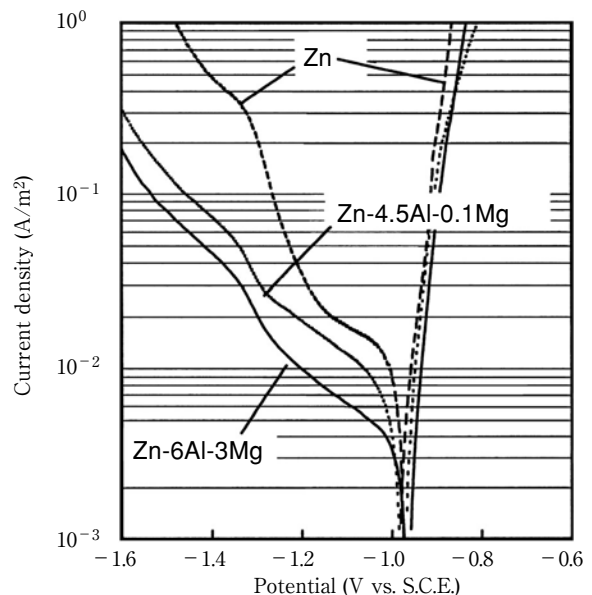


Fig.16 Polarization curve of each specimen exposed to the rural environment for 5 years, in artificial rain water at 25°C.

Table 6 I_{corr} of each specimen exposed to the rural environment for 5 years (A/m^2)

	Zn	Zn-4.5Al-0.1Mg	Zn-6Al-3Mg
	1.2×10^{-2}	7.0×10^{-3}	3.5×10^{-3}

が小さいために耐食性が劣るものとする。

つぎに、Zn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板とZn-6Al-3Mgめっき鋼板の腐食挙動を比較する。海岸環境においてZn-6Al-3Mgめっき鋼板上には暴露5年後も $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ を含んだ腐食生成物が生成している。それに対し、Zn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板では、暴露3年目まで検出された $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ は5年後には認められなくなり、新たにZnOが検出されるようになる。 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ とZnOは平衡関係¹⁴⁻¹⁶⁾にあり、腐食生成物中で Cl^- イオン濃度の低下や乾燥などによる脱水が生じると、 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ はZnOに相変化する。したがって、Zn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板で暴露初期にみられた $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ はZnOに相変化した可能性がある。岡ら¹¹⁾は、擬似錆を使った実験で、水酸化亜鉛に種々の元素を添加して150℃、1時間乾燥後のZnOの生成を調査した結果、AlとMgはいずれも水酸化亜鉛を安定化し、ZnOへの相変化を抑制することを報告している。 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ や $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ といった亜鉛化合物が水酸化亜鉛との複合塩⁸⁾であることを考えると、これらの亜鉛化合物もAlやMgの存在により安定化されることは十分に考えられる。Table 2, 3のTEM-EDXの分析結果を比較すると、Mg以外の各元素の強度比はZn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板とZn-6Al-3Mgめっき鋼板でほぼ同じであるにもかかわらず、Zn-6Al-3Mgめっき鋼板上には $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ が安定に存在する。このことから、 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ といった亜鉛化合物の安定化にMgが大きく関与しており、Mgが共存することで安定性がさらに増し、ZnOの生成が抑制されると推察する。

田園環境に5年間暴露したZn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板とZn-6Al-3Mgめっき鋼板では、XRDでZnOの生成が認められないものの、酸素還元反応の抑制効果や耐食性に大きな差異がみられる。これらの事実、ZnOの有無以外に耐食性能に影響をおよぼす腐食生成物の作用があることを示唆している。亜鉛系のめっき鋼板では、生成する腐食生成物が緻密なほど腐食因子(Cl^- イオンなど)や溶存酸素に対する遮蔽効果が高まり、耐食性が向上するといわれている^{8, 16, 18)}。このことは、Fig. 5とFig.10に示したように、緻密で平滑性のある腐食生成物層を有するZn-6Al-3Mgめっき鋼板で最も良好な耐食性が得られた本実験結果と良く一致する。したがって、緻密な腐食生成物層を長期にわたって維持できることも耐食性を高めるための重要な要因と考えられる。腐食生成物中に取り込まれたAlやMg、とくに

MgはZnOの生成を抑制するだけでなく、非晶質の腐食生成物の結晶化や腐食生成物中の各種亜鉛化合物の微細結晶の粒成長を抑えることで、緻密な腐食生成物の性状を長期にわたって維持する効果も有すると推察する。

5. 結 言

海岸環境と田園環境で6.5年間の大気暴露試験を実施し、溶融Zn-6%Al-3%Mg合金めっき鋼板の大気腐食環境下での耐食性と形成する腐食生成物との関連について検討した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) Zn-6Al-3Mgめっき鋼板は、いずれの環境においてもZnめっき鋼板およびZn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板に比べて腐食の進行は遅く、優れた耐食性を有する。
- (2) Zn-6Al-3Mgめっき鋼板には、Znめっき鋼板およびZn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板に比べて緻密で平滑な腐食生成物が生成する。
- (3) 海岸環境におけるZn-6Al-3Mgめっき鋼板には、Mgを含んだ非晶質と微結晶の $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ および $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ からなる腐食生成物が生成する。これに対し、Znめっき鋼板とZn-4.5Al-0.1Mgめっき鋼板の腐食生成物にはZnOの生成が認められる。
- (4) 田園環境におけるZn-6Al-3Mgめっき鋼板には、Mgを含んだ非晶質と粒径5nm程度の微結晶から成る腐食生成物が生成する。
- (5) 暴露試験片による雨水模擬溶液中での分極測定において、Zn-6Al-3Mgめっき鋼板は他のめっき鋼板に比べてカソード反応(酸素還元反応)が抑制される。
- (6) Zn-6Al-3Mgめっき鋼板では、腐食生成物中に取り込まれたAlとMg、とくにMgがZnOの生成を抑制し、かつ緻密な腐食生成物を安定に保持する。これらにより酸素還元反応の抑制と腐食因子に対する遮蔽効果が長期にわたって維持されるので、腐食の進行が遅くなるものとする。

参考文献

- 1) 小松厚志, 泉谷秀房, 辻村太佳夫, 安藤敦司, 橋高敏晴 : 鉄と鋼, 86 (2000), 534.
- 2) T.Tsujimura, A.Komatsu and A.Andoh : Proc. of 5th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '01), ed. by M.Lamberights, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (2001), 145.
- 3) 清水 剛, 吉崎布貴男, 三吉泰史, 安藤敦司 : 鉄と鋼, 89 (2003), 166.
- 4) F.Yoshizaki, T.Shimizu, Y.Miyoshi and A.Andoh : Proc. of 6th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '04), ed. by M.A.Baker, Association for Iron & Steel Technology, Pennsylvania, (2004), 1025.
- 5) H.Satoh, K.Shimogori, H.Nishimoto, K.Miki, K.Ikeda, M.Iwai, H.Sakai and S.Nomura : Society of Automotive Engineers Automotive Corrosion and Prevention Conference, Dearborn, Michigan, (1986), SAE Technical Paper No.862018.
- 6) A.Yasuda, S.Umino, K.Kyono and K.Yamato : ASM Corrosion-Resistant Automotive Sheet Steels Conference, Chicago, (1988), 31.
- 7) 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.
- 8) X.G.Zhang : Corrosion and Electrochemistry of Zinc, Plenum Press, New York and London, (1996), 157-181.
- 9) M.H.Hong and H.Saka : Proc. of 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '98), ed. by N.Masuko, The Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo, (1998), 248.
- 10) 公文 史城, 福本 博光 : 日新製鋼技報, 68 (1993), 1.
- 11) 岡 襄二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄 : 鉄と鋼, 68 (1982), A57.
- 12) 沼倉行雄, 北山 実, 三吉康彦 : 鉄と鋼, 70 (1984), S1114.
- 13) 鷺山 勝, 平谷 晃 : 材料と環境, 42 (1993), 721.
- 14) 迫田章人, 薄木智亮, 若野 茂, 西原 實 : 表面技術, 40 (1989), 164.
- 15) T.E.Graedel : J. Electrochem. Soc., 136 (1989), 193.
- 16) W.Feitknecht : Chemistry and Industry, 36 (1959), 1102.
- 17) 浜田秀樹, 出口武典 : 防錆管理, 38 (1994), 453.
- 18) T.Ishikawa, K.Matsumoto, A.Yasukawa, K.Kandori, T.Nakayama and T.Tsubota : Corros. Sci., 46 (2004), 329.