

レビュー

Znめっき鋼板ならびに溶融 Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板の防食機構

浦中将明* 清水剛**

Corrosion Resistance Mechanism of Zn Coated Steel Sheet and Hot-dip Zn-6%Al-3%Mg Alloy Coated Steel Sheet

Masaaki Uranaka, Takeshi Shimizu

Synopsis

Zinc coating has a wide range of application, because its production cost is low and it has an effect to protect the steel substrate from rust for a long term. In the early 2000s, a hot-dip Zn-Al-Mg alloy coated steel sheet was developed to improve corrosion resistance. It is utilized for various purposes because of superior corrosion resistance.

In this report, we describe basic properties about corrosion resistance of zinc coated steel sheet. Furthermore, we review the corrosion resistance mechanism of a hot-dip Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet (ZAM) which is developed by nisshin-steel co.,ltd.

1. 緒言

鉄鋼材料には防錆のための措置が不可欠であり、一般的に表面処理が施されることで耐食性やその他機能が付与される。なかでも、Znめっきは製造コストが安価で、かつ長期間、下地の鋼材を錆から護る表面処理として、屋根、壁などの建材をはじめ、自動車、家電、土木などの幅広い分野で適用されている。

1930年代に鋼帯に連続的にZnめっきを施すセンジミアタイプの連続式溶融亜鉛めっき技術¹⁾が確立され、産業分野の発展とともに1970年代以降Znめっき鋼板の使用量は躍進した。その間、さらなる耐食性の向上を目的としたZn-Al系合金めっき鋼板やZn-Ni合金めっき鋼板など種々のZn合金めっき鋼板が開発され、実用化にいたっている^{2)~6)}。2000年に入ると、溶融めっきでは工業化が難しいと考えられていたMgを数%オーダーでめっき層中に含有する溶融Zn-Al-Mg系合金めっき鋼板が開発され^{7), 8)}、その優れた耐食性から種々の用途への展開が図られている。世界的にみると今後もZnめっき鋼板やZn合金めっき鋼板の需要は増加傾向が続くとみられている。

本報ではZnめっき鋼板の防食に関する基本的な特性を述べるとともに、当社が開発した溶融Zn-6%Al-3%Mg合金めっき鋼板(ZAM)の高耐食性機構について概説する。

2. Znめっき鋼板の防食の基本特性

2.1 Znによる犠牲防食作用

Znめっき鋼板の防食の特徴として、図1⁹⁾に示すようにめっき層に傷が付いた部分や打ち抜き端面など、下地の鋼板が露出した部分でもその周囲のZnめっき層が溶解することで鋼板が腐食することを防ぐ犠牲防食作用がよく知られている。Feよりも電位的に卑であるZnが優先的に溶解することで起こる現象であり、Znめっきが周囲に存在している間はその効果により鋼素地の腐食が抑制される。

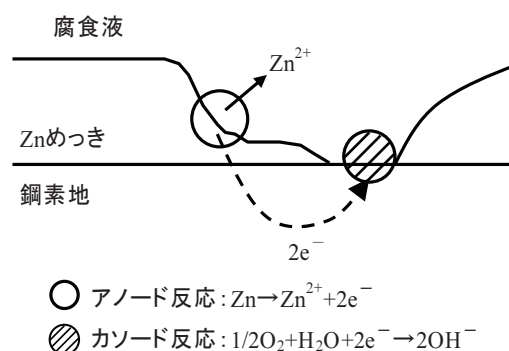


図1 Znめっき鋼板の犠牲防食作用イメージ

Fig.1 Sacrificial protection image of Zn coated steel sheet.

* 表面処理研究部 企画専門職
** 表面処理研究部 チームリーダー

Zn めっきによる犠牲防食範囲の調査結果の一例を図2¹⁰⁾に示す。Zn めっき層の一部を溶解することで10mm以上の長さにわたって下地の鋼板を露出させた試験片を用意し、その表面を水膜で覆ったときの水膜下でのZn めっきと鋼素地境界部の電位分布をケルビンプローブ^{11)~13)}により測定することで犠牲防食範囲を推定している。横軸の0mmがZnと鋼素地の境界を示しており、マイナス側がZn (Zn めっき部)、プラス側が鋼素地露出部の領域である。水膜として純水を用いた場合、Zn めっきとの境界から約2mm離れたところの鋼素地側の電位がZnの電位からFeの電位に遷移している。すなわち、この条件下でのZnの犠牲防食距離は約2mmであることがわかる。一方、水膜の厚みが同じ100 μmでも5%NaCl水溶液を使用した場合には、Feの電位に遷移する距離は約4mmと長くなる。さらに、5%NaCl水溶液で水膜の厚みを1000 μmにすると、Feの電位に遷移する距離は10mmを超える。このように、Znの犠牲防食作用の範囲はその表面に形成する水膜の厚みや電解質濃度に依存し、その効果は水膜の電気伝導度で整理できるとされている¹⁰⁾。一般に大気環境下での犠牲防食距離は2mm程度と考えられており¹⁴⁾、5%NaCl水溶液を噴霧する促進腐食試験での犠牲防食範囲とは異なる。促進腐食試験を用いる評価ではそのような点に気をつけなければならない。

Zn めっき鋼板よりさらに優れた耐食性を有する表面処理鋼板として、溶融Alめっき鋼板も建材分野で多く使用される。しかしながら、図3に示すようにAlめっき鋼板の鋼素地露出部(クロスカット部、切断端面部)ではZn めっき鋼板とは異なり、赤錆の発生が目立つ。これは、大気環境下でAlめっき表面に緻密な酸化皮膜が生成し、Alめっき表面の電位がFeよりも貴化する¹⁵⁾電位の逆転現象が起きるためである。緻密な酸化皮膜の

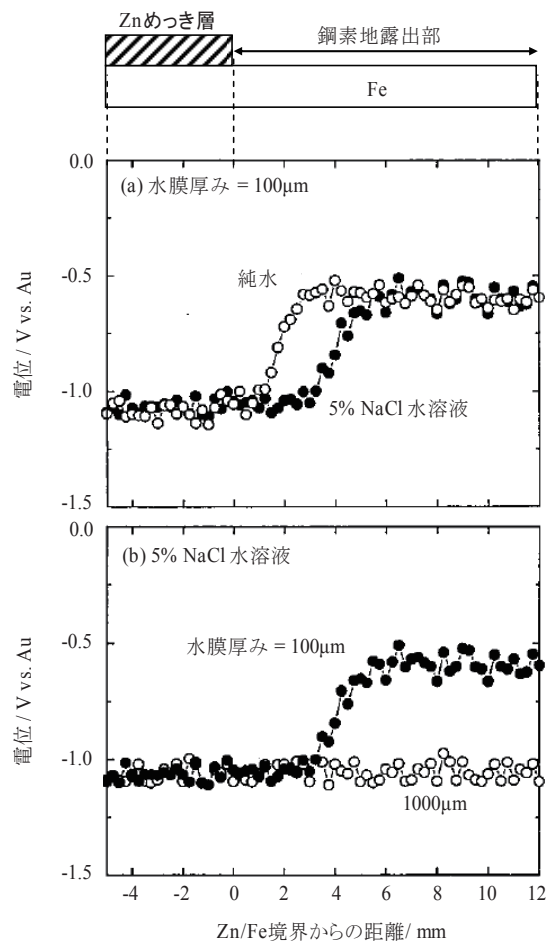


図2 Zn/Fe 境界近傍における電位分布
 (a) 溶液の影響 (b) 水膜厚みの影響
 Fig.2 Potential distributions near Zn/Fe boundary.
 (a) Influence of solutions
 (b) Influence of solution film thickness

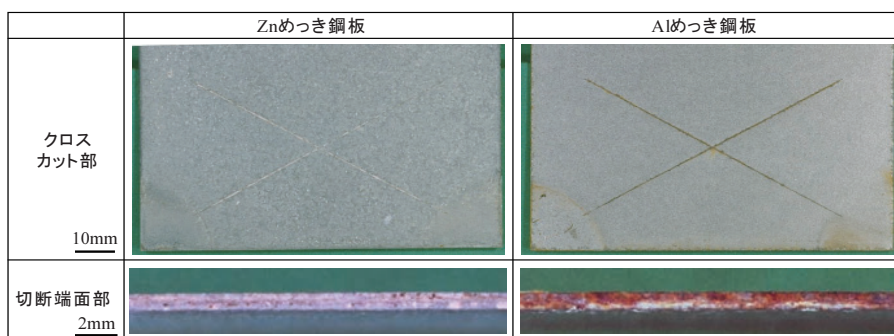


図3 大気暴露試験1年後におけるZnめっき鋼板とAlめっき鋼板のクロスカット部および切断端面部外観(沖縄県宜野湾市、海岸から約200m地点)
 Fig.3 Appearance of the cross-cut and cut edge of Zn coated steel sheet and Al coated steel sheet after atmospheric exposure test for a year.
 (Okinawa-ken Ginowan-shi, about 200m spot from the shore)

生成がめっき面の高い耐食性を出現させる反面、犠牲防食作用を阻害することになる。一方、大気環境下で Zn めっきの表面にも酸化皮膜が生成するが、これが Zn めっきの表面電位を著しく貴化させることにはならず、Zn めっき鋼板では鋼素地に対して安定した犠牲防食作用が示される。

2.2 腐食生成物による腐食抑制

Zn は Fe に比べて活性な金属であるにもかかわらず、大気中で Fe よりも優れた耐食性を示す。長期大気暴露試験における Zn 板と鋼の腐食厚みを図 4¹⁶⁾ に示す。グラフの傾きから求められる鋼の腐食速度の 62 μm/年に対し、Zn 板の腐食速度は 1/10 以下の 1.2 μm/年に抑制されている。長期耐食性でこのような違いが現れる要因として、Zn 表面に生成する亜鉛腐食生成物が重要な役割を果たしている。

大気暴露試験 3 年後の Zn めっき鋼板と冷延鋼板の腐食状態の観察結果を図 5 に示す。冷延鋼板の表面にはポーラスで下地との密着性に乏しい鉄さびが生成しているのに対し、Zn めっき鋼板の表面は緻密で下地 (Zn めっき層) と密着した亜鉛腐食生成物で覆われている。

大気暴露試験前後の Zn めっき鋼板のアノード・カソード分極曲線を図 6 に示す。暴露後の亜鉛腐食生成物で覆われた Zn めっき鋼板のカソード (酸素還元反応) 電流が著しく抑制されていることから、めっき表面に生成した亜鉛腐食生成物が、酸素還元反応 ($1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$) を抑制することで Zn の腐食速度を減少させていることがわかる。それに対し、アノード分極曲線か

ら、亜鉛腐食生成物は Zn の溶解反応 ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$) の抑制に与える影響は小さいといえる。したがって、めっき表面が亜鉛腐食生成物で覆われても犠牲防食作用は損なわれない。

Zn めっき鋼板の表面に生成する腐食生成物と Zn めっき鋼板の耐食性との間には密接な関係があることを述べたが、曝される環境により表 1^{17), 18)} に示すような種々の亜鉛腐食生成物が生成し、それにより耐食性への影響も異なることが知られている。中性環境において (1) 式の反応により生成する水酸化亜鉛 [$Zn(OH)_2$] は保護性の腐食生成物であるといわれており、酸素還元反応を抑

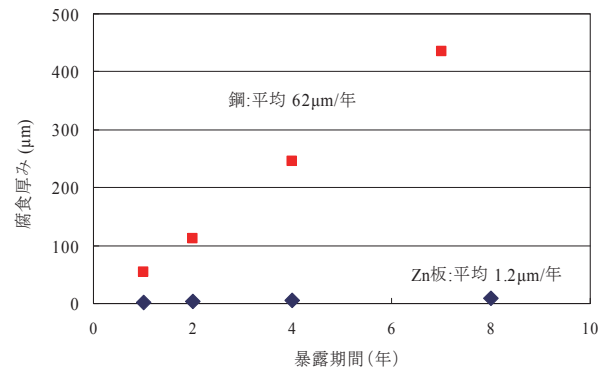


図 4 大気環境下での Zn 板および鋼の暴露期間と腐食厚みの関係 (米国ノースカロライナ州キュアー海岸より 270m 地点)

Fig.4 Corrosion rate of Zn sheet and low carbon steel under atmospheric environment. (270m spot from the Kure Beach, North Carolina in United States)

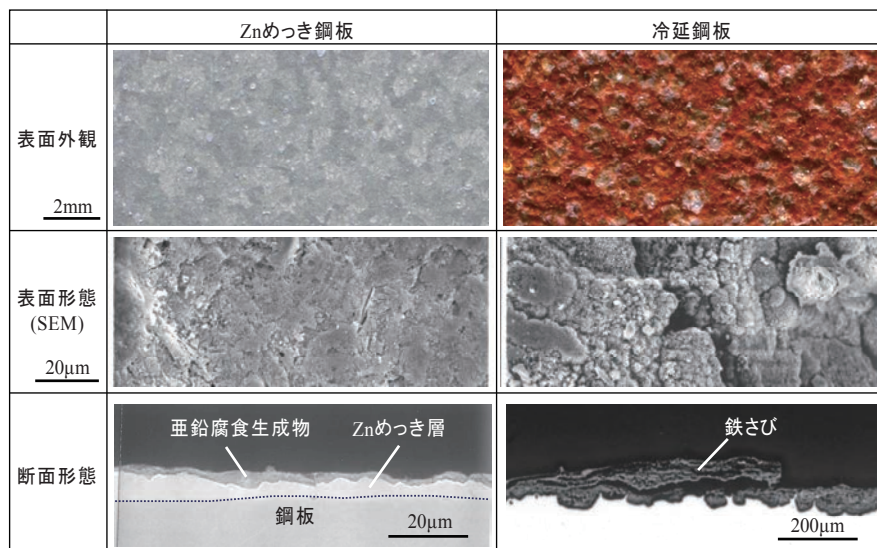


図 5 大気暴露試験 3 年後における Zn めっき鋼板および冷延鋼板の腐食状態 (大阪府堺市、臨海工業地帯)

Fig.5 Corrosion appearance of Zn coated steel sheet and cold-rolled steel after atmospheric exposure test for 3 years. (Osaka-fu Sakai-shi, coastal industrial zone)

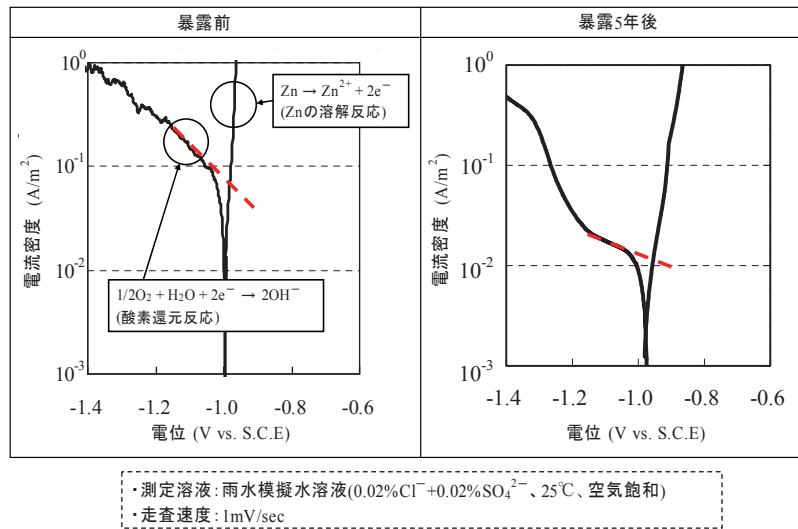


図6 大気暴露試験前後における Zn めっき鋼板のアノード・カソード分極曲線 (群馬県桐生市, 海岸より約 100km の田園地帯)

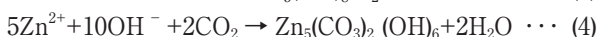
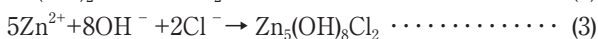
Fig.6 Polarization curves of Zn coated steel sheet before and after atmospheric exposure test for 5 years. (Gunma-ken Kiryu-shi, rural zone of about 100km from the shore)

表 1 亜鉛腐食生成物とその特徴

Table1 Zinc corrosion products and properties

亜鉛腐食生成物		環境因子	特徴
酸化亜鉛	ZnO	-	保護効果小。素地との密着性悪く、酸素還元反応抑制効果なし (n 型半導体)
水酸化亜鉛	Zn(OH) ₂	-	保護効果大。緻密で素地との密着性良好、酸素還元反応抑制、pH 緩衝作用で自らが安定な pH に環境を維持
塩基性塩化亜鉛	Zn ₅ (OH) ₈ Cl ₂ · H ₂ O	Cl ⁻ の存在	水酸化亜鉛と類似の保護効果あり
塩基性炭酸亜鉛	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	マイルドな中性環境	水酸化亜鉛と類似の保護効果あり
硫酸亜鉛	ZnSO ₄ · 6H ₂ O	SO _x の存在	可溶性で保護性なし
硝酸亜鉛	Zn(NO ₃) ₂ · 2H ₂ O	NO _x の存在	不溶性で保護効果あり

制する効果がある。しかし、(2) 式に示すように脱水反応が進行すると酸化亜鉛 [ZnO] に変化する。ZnO は n 型半導体の特性を示すことから酸素還元反応を抑制する効果に乏しいといわれており、防食の観点から ZnO の生成はあまり好ましくないとされている。一方、Cl⁻ イオンを取り込んだり、水溶液中に溶け込んだ CO₂ ガスを介して (3)、(4) 式にしたがい生成する塩基性塩化亜鉛 [Zn₅(OH)₈Cl₂ · H₂O] や塩基性炭酸亜鉛 [Zn₅(CO₃)₂(OH)₆] の腐食生成物は絶縁性で、Zn(OH)₂ と同様の保護効果が得られる。



2.3 Zn 合金めっき鋼板の耐食性

Zn めっき鋼板の耐食性向上を目的に種々の Zn 合金めっき鋼板が開発されている。図 7 および図 8 に電気 Zn-12% Ni 合金めっき鋼板、溶融 Zn-5% Al 合金めっき

鋼板と同付着量の Zn めっき鋼板との耐食性を比較した結果をそれぞれ示す。耐食性試験は 35℃, 5% 塩水噴霧 × 2h → 60℃ 乾燥 × 4h → 50℃, 95% 湿潤 × 2h を 1 サイクルとする複合サイクル腐食試験 (CCT, JIS H8502 中性塩水噴霧サイクル試験) で行った。

Zn めっき鋼板に対し、いずれの Zn 合金めっき鋼板とも赤錆の発生、すなわち鋼素地の腐食が抑制されており、耐食性が優れている。CCT20 サイクル後の電気 Zn めっき鋼板、電気 Zn-12%Ni 合金めっき鋼板上に生成していた亜鉛腐食生成物の X 線回折強度を図 9¹⁹⁾ に示す。電気 Zn めっき鋼板に対して電気 Zn-12%Ni 合金めっき鋼板は保護性を有するとされる Zn₅(OH)₈Cl₂ · H₂O が多く生成し、保護効果に乏しい ZnO の生成が抑制されているのがわかる。同様に、溶融 Zn-5%Al 合金めっき鋼板も ZnO の生成が抑制されている²⁰⁾。

岡ら²¹⁾ は亜鉛の擬似さびを用いた実験で、Zn(OH)₂ の沈殿結晶生成時に表 2 中に○で示している元素を共沈させた場合、その後に 150℃ の加熱を与えても ZnO に変化せず、Zn(OH)₂ として安定に存在することを確認し

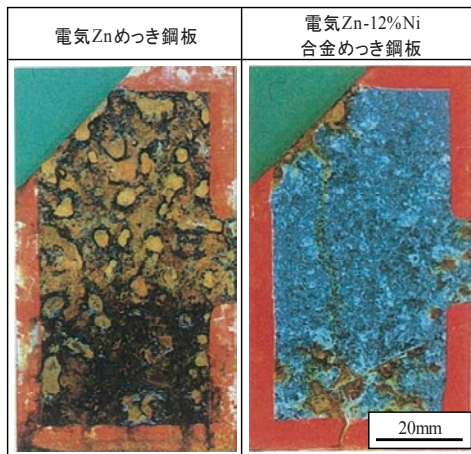


図7 CCT30サイクル後の電気Znめっき鋼板と電気Zn-12%Ni合金めっき鋼板の表面外観
(めっき付着量：20g/m²)

Fig.7 Surface appearance of Zn electroplating steel sheet and Zn-12%Ni alloy electroplating steel sheet after CCT for 30 cycles.
(Coating weight: 20g/m²)

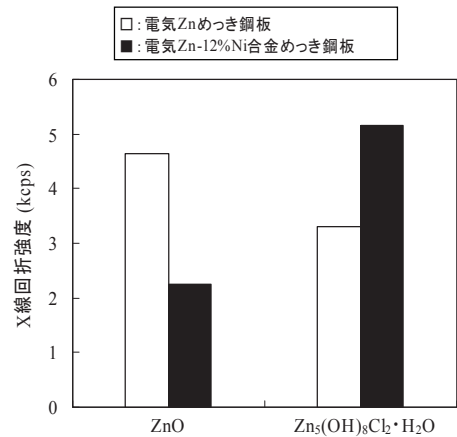


図9 CCT20サイクル後の電気Znめっき鋼板と電気Zn-12%Ni合金めっき鋼板上に生成していた亜鉛腐食生成物のX線回折強度

Fig.9 XRD intensity of Zn corrosion products formed on Zn electroplating steel sheet and Zn-12%Ni alloy electroplating steel sheet after CCT for 20 cycles.

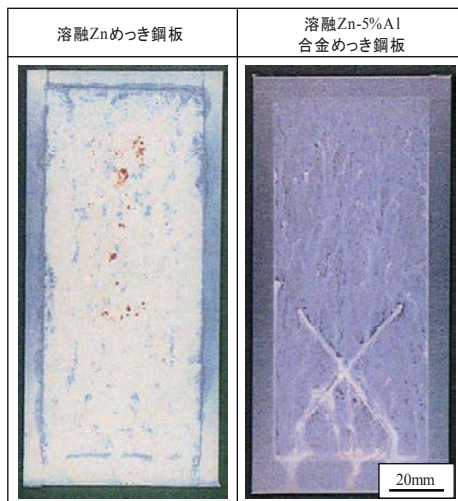


図8 CCT20サイクル後の溶融Znめっき鋼板と溶融Zn-5%Al合金めっき鋼板の表面外観
(めっき付着量：90g/m²)

Fig.8 Surface appearance of hot-dip galvanized steel sheet and hot-dip Zn-5%Al alloy coated steel sheet after CCT for 20 cycles.
(Coating weight: 90g/m²)

ている。このことから、亜鉛腐食生成物中にZnめっき層中の合金成分が取り込まれることにより、保護性の高い亜鉛腐食生成物〔Zn(OH)₂など〕が安定化すると考えられている。

2.4 注意すべき使用環境

Znめっき鋼板はめっき表面に保護性を有する亜鉛腐食生成物が生成することで優れた長期耐食性が得られる。言い換えれば、保護性を有する亜鉛腐食生成物が生成しにくい環境ではZnめっき鋼板本来の長期耐食性が得られない場合がある。

Znの腐食速度は図10²²⁾に示すように接触する溶液のpHに依存する。中性から弱アルカリ性のpH領域ではZn(OH)₂の溶解度が小さく、めっき表面がZn(OH)₂で覆われることで腐食速度は抑制されるが、それ以外のpH領域になると腐食速度は増大する。

中性の水溶液中でもZnの腐食速度は水温の影響を大きく受ける。図11²³⁾に示すようにZnを水溶液に浸せきした時の腐食速度は、50℃付近で急激に腐食量が増大する。この理由として、めっき表面に生成する亜鉛腐食生成物が粒状で密着性のない非保護的な腐食生成物に変

表2 擬似さび実験におけるZn(OH)₂の安定化におよぼす添加元素の影響

Table2 Influence of additive elements on the stabilization of Zn(OH)₂ in artificial rust experiment

Fe	Al	Mg	Ni	Cr	Co	Mn
×	○	○	○	○	○	△

< 150℃×1h加熱後のX線回折結果 >
○：Zn(OH)₂のみ検出 △：Zn(OH)₂+ZnO検出 ×：ZnOのみ検出

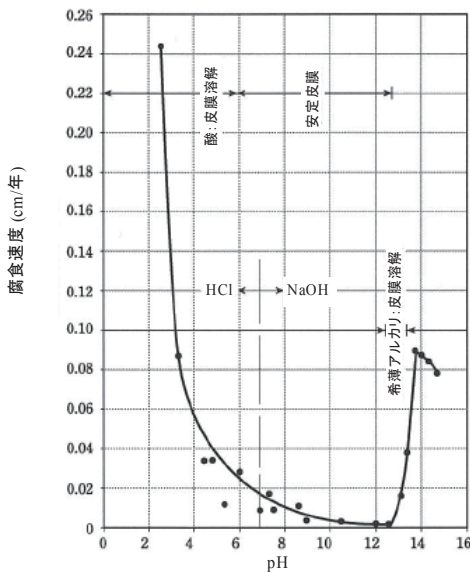


図 10 Zn の腐食速度におよぼす pH の影響
 Fig.10 Influence of pH on the corrosion rate of Zn.

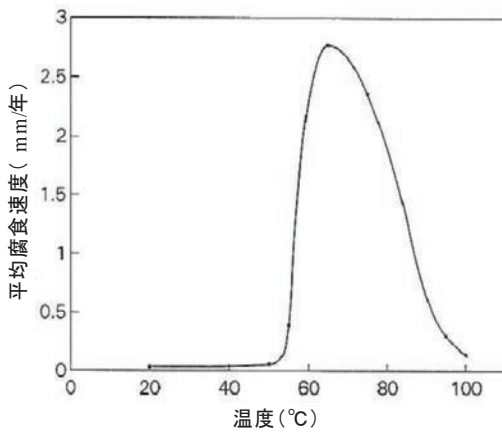
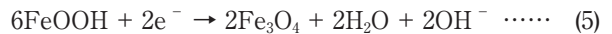


図 11 Zn の腐食速度におよぼす水温の影響
 Fig.11 Influence of water temperature on the corrosion rate of Zn.

化するためと説明されている。なお、70℃以上で腐食量が減少するのは水中の溶存酸素量の低下に起因している。また、水温が20℃であっても水溶液中でのZnの腐食速度は20 μm/年であり、大気中腐食速度の1.2 μm/年(図4)に対し、腐食量は著しく増量する。これもやはり、大気中で乾湿を繰り返しながら生成する亜鉛腐食生成物に比べて、水溶液中で生成する亜鉛腐食生成物は緻密性に劣ることが原因である。したがって、常に水と接触するような環境での使用は注意が必要である。

流出した鉄さびや飛来してきた鉄粉がZnめっき表面に付着すると、その部分のZnの腐食が急激に進行する。これは付着した鉄さびが(5)式²⁴⁾のカソード反応を起こし、それにともないその周囲でアノード反応としてZnの溶解反応($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$)が進行するためである。2.2節で説明したように亜鉛腐食生成物はZnの溶解反応に対してはほとんど抑制効果がないことから、保護性に優れた亜鉛腐食生成物が表面を覆っていたとしても、そこに鉄さびが付着するとZnの溶出が進行することになる。また、ステンレス製ボルトなどのZnより貴な金属を直接Znめっき面に接触させて使用する場合も、電位差腐食によりZnめっきの消耗が促進される。



3. ZAMの高耐食性機構

2.1節で溶融Alめっき鋼板はZnめっき鋼板より高い耐食性を有する反面、犠牲防食性能に劣ることを説明した。溶融Zn-Al合金めっき鋼板においてもめっき層中のAl濃度を高めていくと耐食性は向上するが、犠牲防食性能が低下するトレードオフの関係がある。ZAMは図12のイメージ図に示すようにZnめっきとほぼ同等の犠牲防食性能を維持させながら、かつ溶融Zn-5%Al合金めっき鋼板より高い耐食性を目指して開発された表面処理鋼板である。

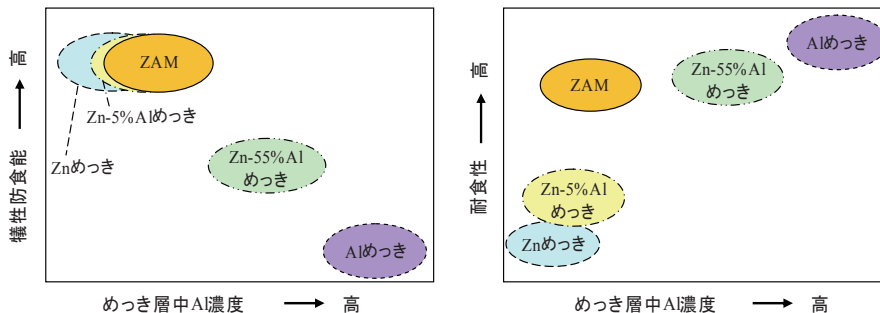


図 12 犠牲防食能および耐食性からみた各種めっき鋼板の位置付け (イメージ図)
 Fig.12 Position of various coated steel sheets judging from sacrificial protection performance and corrosion resistance. (Image figure)

3.1 耐食性能

ZAM, 溶融 Zn-0.18%Al めっき鋼板 (GI) ならびに溶融 Zn-5%Al 合金めっき鋼板 (GF) の CCT 結果を図 13²⁰⁾ に示す。GI は 30 サイクル, GF は 100 サイクルで試験面全面に赤錆が発生しているのに対し, ZAM の試験面は切断端面近傍も含め 100 サイクル後でも白錆の発生しか認められない。

Zn-6%Al 組成を一定とし, めっき層中の Mg 濃度と CCT により赤錆が発生するサイクル数との関係を図 14²⁰⁾ に示す。耐食性能の著しい向上に Mg が寄与していることがわかる。

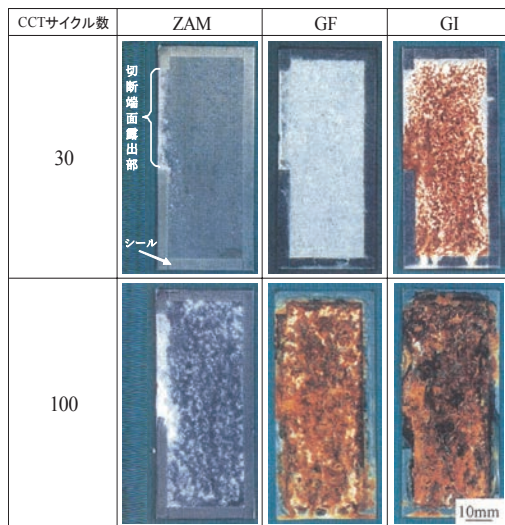


図 13 CCT 後の各種めっき鋼板の表面外観 (めっき付着量: 90g/m²)

Fig.13 Surface appearance of various coated steel sheets after CCT. (Coating weight: 90 g/m²)

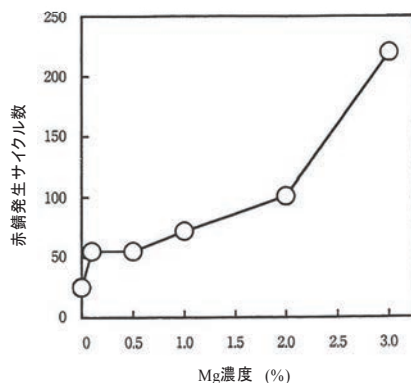


図 14 CCT における Zn-6%Al-0 ~ 3%Mg 合金めっき鋼板の赤錆発生サイクル数 (めっき付着量: 90g/m²)

Fig.14 Cycles to red rust occurrence on Zn-6%Al-0 ~ 3%Mg alloy coated steel sheets in CCT. (Coating weight: 90g/m²)

3.2 めっき組織

走査電子顕微鏡 (SEM) により観察した ZAM のめっき層断面組織を図 15²⁰⁾ に示す。めっき層は主に初晶 Al^{II} と Zn/Al^{II}/MgZn₂ の三元共晶で構成されている。初晶 Al^{II} 相は室温まで冷却されると図 15(b) に示すように Zn と Al に分離する。また Zn/Al^{II}/MgZn₂ の三元共晶部では図 15(c) に示すように Zn 相と MgZn₂ 相のラメラ組織中に Al^{II} 相が微細に分散して存在している。このことから, Zn/Al^{II}/MgZn₂ の三元共晶が大半を占める ZAM では, 耐食性を向上させる Mg がめっき層のほぼ全体にサブミクロンオーダーで存在しているといえる。図 14 で Mg 濃度が 2% から 3% に増加するとき耐食性の向上効果が大きくなるが, めっき層中に占める三元共晶組織の増加と対応しており, 単に Mg 濃度の増加だけではなくめっき組織の構造も耐食性の向上に寄与していると考えられている²⁵⁾。

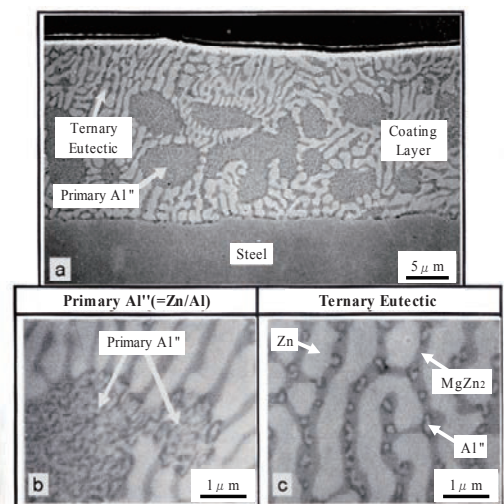


図 15 ZAM のめっき層断面組織 (a) めっき層全体 (b) 初晶 Al^{II} 相 (c) Zn/Al^{II}/MgZn₂ 三元共晶

Fig.15 Cross-sectional structure of coating layer of ZAM. (a) Whole of the coating layer (b) Primary Al^{II} (c) Zn/Al^{II}/MgZn₂ ternary eutectic

3.3 高耐食性機構

ZAM, GI および GF の CCT10 および 20 サイクル後の表面 SEM 観察結果を図 16²⁴⁾ に示す。促進腐食試験環境下では GI の表面にはポーラスな腐食生成物が生成する。GF では初期は微細で緻密な腐食生成物が生成しており Zn-Al 合金めっきの効果が見られるが, 20 サイクル後になると亜鉛腐食生成物はポーラスな形状へ変化する。一方, ZAM は 20 サイクル後でも微細で緻密な腐食生成物の生成が観察される。

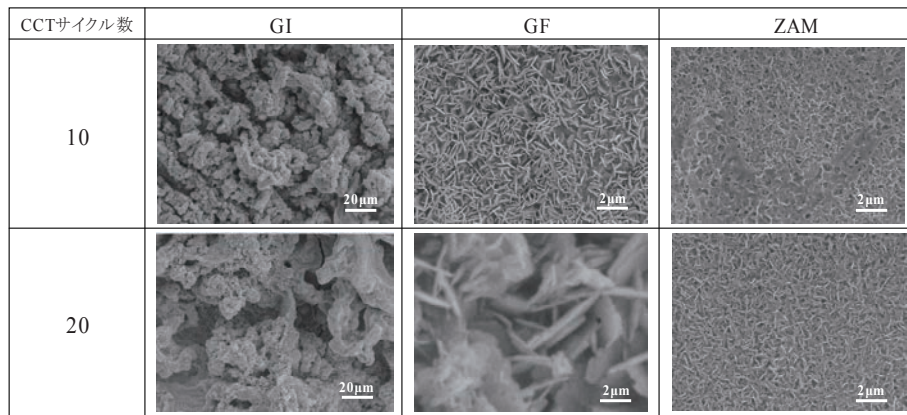


図 16 各種めっき鋼板上に生成した CCT10 および 20 サイクル後の腐食生成物の形態
 Fig.16 Surface morphology of corrosion products formed on various coated steel sheets after CCT for 10 and 20 cycles.

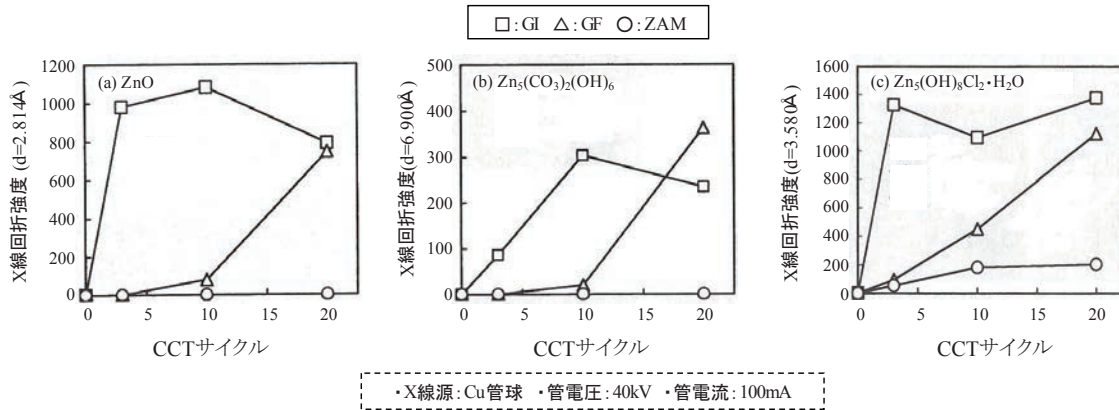
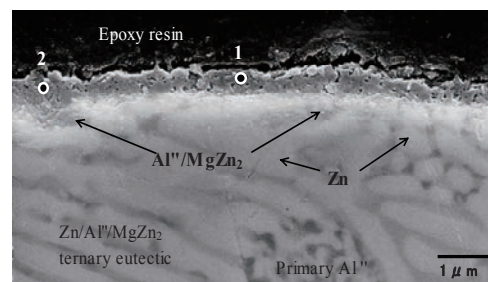


図 17 CCT において各種めっき鋼板上に生成した腐食生成物の X 線回折強度の経時変化
 Fig.17 Changes in XRD intensity of corrosion products formed on various coated steel sheets in CCT.

ZAM, GI および GF 上に生成した腐食生成物の X 線回折強度を図 17²⁰⁾ に示す。GI では腐食の初期段階から、GF も 20 サイクル後には保護性に乏しいとされる ZnO の生成が多く認められる。それに対し、ZAM は 20 サイクル後でも Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O の生成だけであり、ZnO の生成が抑制されている。

CCT20 サイクル後の ZAM 表面の断面組織と腐食生成物の SEM - EDX による組成分析結果を図 18²⁰⁾ に示す。めっき表面には Al と Mg を含む緻密な亜鉛腐食生成物が生成していることが確認できる。

上述の結果をまとめると、ZAM の表面では GI や GF に比べて微細で緻密な亜鉛腐食生成物が長期間安定に存在し、かつ保護性に乏しいとされる ZnO の生成が抑制されている。これらの挙動は、腐食生成物中に取り込まれた Al と、とくに Mg の作用によるものとされている。このような亜鉛腐食生成物の挙動により、GI や GF に比べて ZAM では図 19²⁰⁾ に示すようにカソード（酸素還元反応）電流が低く抑えられることで、高耐食性が発



SEM-EDX分析結果(分析箇所: 上記写真1, 2)

Analysis position	Al	Mg
1	0.10	0.14
2	0.14	0.15

* (Al or Mg)% / (Zn + Al + Mg)%

図 18 CCT20 サイクル後に ZAM 上に生成した腐食生成物の断面組織と SEM-EDX 組成分析結果

Fig.18 Cross-sectional structure and SEM-EDX analysis results of corrosion products formed on ZAM after CCT for 20 cycles.

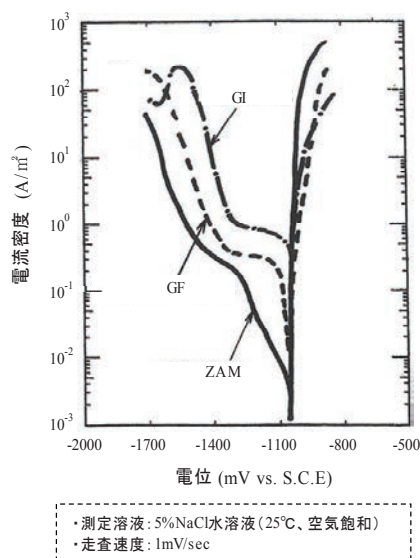


図 19 CCT20 サイクル後の各種めっき鋼板のアノード・カソード分極曲線

Fig.19 Polarization curves of various coated steel sheets after CCT for 20 cycles.

現すると考えられている。

耐食性におよぼす Mg の効果を調べることを目的として、Prosek らは種々の組成の Zn-Mg 合金を 20℃, 80%RH 雰囲気中で 28 日間暴露後にそれらの腐食減量を測定している。その結果を図 20²⁶⁾ に示す。合金中の Mg 濃度の増加とともに腐食減量は減少するが、Mg 濃度 8% を境にそれ以上の濃度では増加傾向を示し、Mg 濃度 32% の Zn-Mg 合金はむしろ純 Zn の腐食量より大きな値を示す。腐食量が少ない Mg 濃度 8% 以下の Zn-Mg 合金では X 線回折で亜鉛系の腐食生成物しか検出されなかったことから、Mg 含有 Zn めっき鋼板の高耐食性は Mg の作用により保護性の高い亜鉛系腐食生成物が生成するためと考察しており、Mg 系腐食生成物の生成による効果ではないことを述べている。

ここまで ZAM の防錆機構について述べてきたが、その高耐食性はめっき表面に生成する亜鉛腐食生成物により出現するものであり、基本的には Zn めっき鋼板の防錆機構と変わらない。したがって、ZAM においても Zn めっき鋼板と同様に、2.4 節で示したような環境での使用には注意が必要となる。

3.4 大気環境下での耐食性

大気暴露試験における ZAM, GI および GF の腐食減量を図 21²⁴⁾ に示す。大気暴露環境においても ZAM は GI や GF より優れた耐食性を示す。

ZAM, GI および GF の大気暴露試験 5 年後の SEM による表面観察結果を図 22²⁴⁾ に示す。GI の表面には粒状でポーラスな腐食生成物が生成しており、GF でも粒

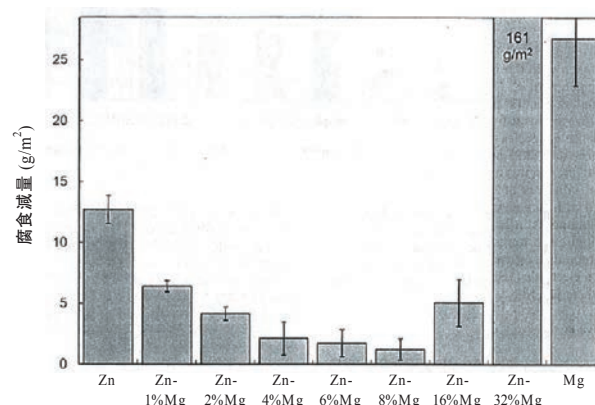


図 20 Zn-Mg 合金の腐食減量 (20℃, 80%RH にて 28 日間暴露)

Fig.20 Corrosion loss of Zn-Mg alloys. (Exposed to humid air at 20℃ and at 80% RH for 28 days)

状の腐食生成物が局部的に観察される。それに対し、ZAM では緻密で平滑性のある腐食生成物が生成している。CCT で生成する腐食生成物とは形態が異なるが、ZAM で最も緻密な腐食生成物が生成するといった点は同様の傾向である。また TEM-EDX 組成分析および電気化学測定から、ZAM の表面に生成する腐食生成物中に Mg と Al が存在し、GI, GF と比較してカソード電流を抑制する効果が高いことを確認している²⁴⁾。

促進腐食試験と同様、ZAM では緻密で微細な亜鉛腐食生成物が長期間安定に存在することで大気環境下でも優れた耐食性が発揮される。

4. 結 言

Zn めっき鋼板の防食に関する基本的特性についての知見を述べた。Zn めっき鋼板の耐食性とその表面に生成する腐食生成物との間には密接な関係があり、表面に生成する腐食生成物の特性が重要となる。ZAM でも Zn めっき鋼板と同様、腐食生成物の特性によって耐食性が左右されるため、その特性を把握した上で ZAM の高耐食性が活かせるような部位に適用していく必要がある。

Zn めっき鋼板の使用量は今後も世界規模で増加することが予想されるが、Zn の資源としての寿命は 20 年前後であるといわれており²⁷⁾、Zn の枯渇を懸念した対策を検討する動きがみられる。そうした中で、同付着量で GI, GF よりも優れた耐食性を示す ZAM は Zn の省資源化を可能とするめっき鋼板であり、今後さらに種々の

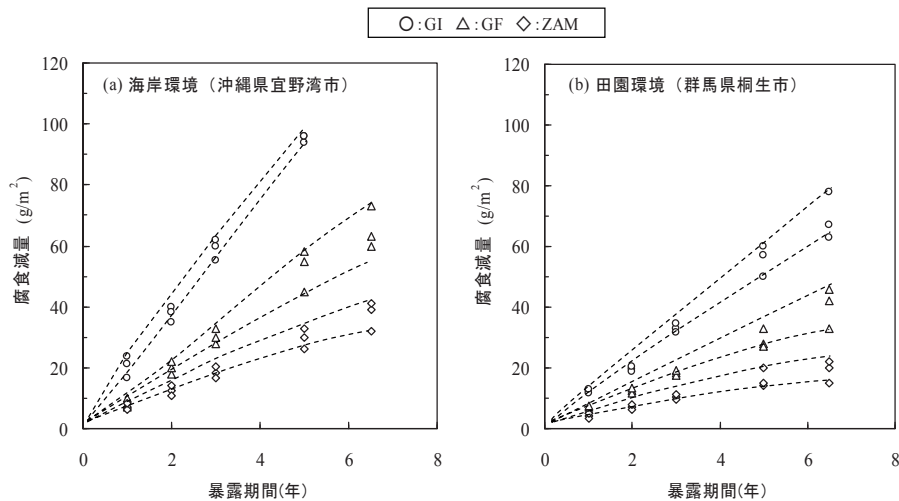


図 21 大気暴露試験後の各種めっき鋼板のめっき層腐食減量

Fig.21 Corrosion loss of various coated steel sheets after atmospheric exposure test.

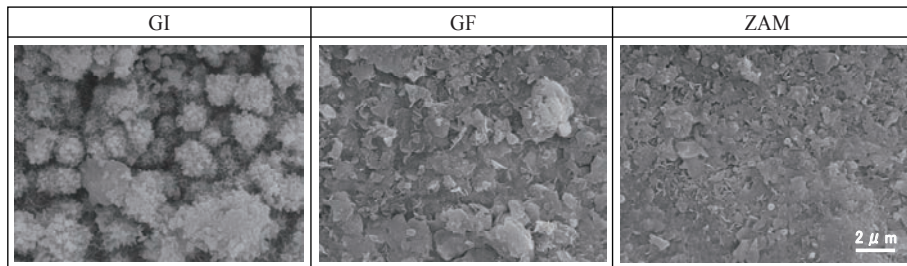


図 22 大気暴露試験5年後の各種めっき鋼板上に生成した腐食生成物の形態（海岸環境）

Fig.22 Surface morphology of corrosion products formed on various coated steel sheets after atmospheric exposure test for 5 years. (Marine environment)

用途への展開が期待される。その一方で、耐食性におよぼす Mg の効果について現象論的には種々報告されているが、直接的な作用に関しては不明な点が多く、その解明が進むことを期待したい。

参考文献

- 1) T. Sendzimir : U. S. Patent 2, 110 (1983), 893.
- 2) J. Pelerin, B. Bramaud, D. Coutsouradis, S. Radtke : 金属表面技術, 474 (1982), 33.
- 3) 田野和廣, 樋口征順 : 製鉄研究, 34 (1984), 315.
- 4) D. J. Blrickwedge : 鉄と鋼, 66 (1980), 821.
- 5) H. E. Townsend, A. R. Borozillo : Mater. Perf., 35 (1996) Apr., 30.
- 6) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路功二 : 鉄と鋼, 66 (1980), 771.
- 7) 森本康秀, 黒崎将夫, 本田和彦, 西村一実, 田中暁, 高橋彰, 新頭英俊 : 鉄と鋼, 89 (2003), 161.
- 8) 清水剛, 吉崎布貴男, 三吉泰史, 安藤敦司 : 鉄と鋼, 89 (2003), 166.

- 9) 市田敏郎 : ふえらむ, 1 (1996), 868.
- 10) 田原晃, 小玉俊明 : Zairyo-to-Kankyo, 46 (1997), 721.
- 11) R. Gomer, G. Tryson : J. Chem. Physics, 66 (1977), 4413.
- 12) M. Stratmann : Corros. Sci., 27 (1987), 27.
- 13) S. Yee, R. A. Oriani, M. Stratmann : J. Electrochem. Soc., 138 (1991), 55.
- 14) 首藤治三 : 鉛と亜鉛, 182 (1994), 10.
- 15) 腐食防食ハンドブック, 腐食防食協会編, 丸善, 東京, (2000), 323.
- 16) 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), 31-32.
- 17) 浜田秀樹, 出口武典 : 防錆管理, 12 (1994), 453.
- 18) 安藤敦司 : 第 28 回鉄鋼工学セミナーテキスト (材料・圧延コース), 日本鉄鋼協会, (2002), 6.
- 19) 亜鉛系表面処理鋼板の防錆機構フォーラムの活動記録 : 社団法人日本鉄鋼協会, 材料の組織と特性部会, (2001), 181.
- 20) 清水剛 : 防錆管理, 53 (2009), 328-335.
- 21) 岡襄二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄 : 鉄と鋼, 68 (1982), A57.
- 22) B. Roethibi, G. Cox, W. Littreal : Metals and Alloys, 3 (1932),

- 73.
- 23) G. Cox : Ind. Eng. Chem., 23 (1931), 902-904.
- 24) 福沢秀刀 : 防錆管理, 46 (2002), 106.
- 25) T. Tsujimura, A. Komatsu, A. Andoh : Proc. of 5th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH01), (2001), 145.
- 26) T. Prosek, A. Nazarov, U. Bexell, D. Thierry, J. Serak : Corrosion Science, 50 (2008), 2220.
- 27) 安谷屋武志 : 金属, 79 (2009), 275.