

© 1986 ISIJ

溶融 Zn-Al 合金めつき鋼板の耐食性に及ぼす めつき層組織の影響

論文

喜安 哲也*・安田 顕*・小林 繁*
市田 敏郎*²・久保 浩士*³

Influence of Microstructure on Corrosion Resistance in Zn-Al Alloy Coating

Tetsuya KIYASU, Akira YASUDA, Shigeru KOBAYASHI,
Toshio ICHIDA and Hiroshi KUBO

Synopsis :

The changes in microstructure of Zn-Al alloy coating according to the alloy composition and the cooling rate after coating were investigated, and the influence of microstructure on corrosion properties was discussed.

- 1) When the specimens were slowly cooled at 5°C/s after coating, zinc-rich primary phase precipitated in the coatings which contained less than 5%Al. On the other hand, the coating became eutectic structure without primary phase when it contained 5.2~5.4%Al.
- 2) Zn-4.5%Al alloy coatings were cooled at various rates after remelting. When the specimen was cooled at 5°C/s~100°C/s, the primary phase precipitated in the coating. The microstructure of the coating became uniform when the specimen was quenched.
- 3) The primary phase in the coating deteriorated the corrosion resistance in the salt spray test. The uniform microstructure without primary phase showed the best corrosion resistance.
- 4) It is effective to adjust Al content precisely at eutectic composition or to cool coated sheets as rapidly as possible for getting the uniform microstructure and the good corrosion resistance.

1. 結 言

Znめつきによる基板の耐食性は、Znが基板に対して、犠牲的に溶解することによつて得られるものである。したがつて、防食性能を高めるには、めつきの付着量を多くしなければならない。近年、Zn系表面処理鋼板の耐食性強化が求められているが、この犠牲防食作用だけでは限界がある。そこで、単に犠牲防食作用だけでなく、めつき層自体の腐食抵抗を高めた表面処理の開発が検討されてきた。

たとえば電気めつきでは、Zn-Fe、Zn-Niなどの合金めつきが開発されている。さらにこのめつき層の上に有機被膜を形成した有機複合被覆鋼板も開発された。

一方溶融めつきにおいても、純Znに比べて薄目付で高耐食性が得られる合金化溶融Znめつき(Zn-Fe)、Zn-Mg合金めつき¹⁾、Zn-Al合金めつき²⁾⁻⁴⁾などが検討された。この中でZn-Al合金めつきは、従来のZnめつきよりも高い腐食抵抗を有することが知られており、特に、合金添加量の影響に関する検討は数多

い、⁵⁾⁻¹⁰⁾。

Zn-Al合金めつきは、合金組成および凝固速度の違いによつて凝固過程で、 α -Al相、 β -Zn相が晶出して、めつき層組織の形態が変化する。特に、Zn-Al系の共晶組成に近い5%Al付近では、5%以下ではZnリッチ相、5%以上でAlリッチ相(Al濃度は50%以下でありAlリッチとは言えないが、本報ではAlリッチ相と記す。)が初晶として晶出する。このようなめつき組織の変化は、めつき層の種々の特性に影響を及ぼすと考えられる。

本報では、このような観点から、組織の変化をひき起こす要因として、めつき浴組成(Al濃度)およびめつき後の冷却速度について検討した。さらにめつき層の特性として、耐食性への影響を検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 浴中 Al 濃度の影響

供試材には低炭素Alキルド冷延鋼板(板厚0.5mm)を用い、50×150mmに切断、脱脂後、Fig. 1に示す縦

昭和60年4月本会講演大会にて発表 昭和60年10月17日受付 (Received Oct. 17, 1985)

* 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*² 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 理博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

*³ 川鉄テクノリサーチ(株)研究開発センター (Research & Development Center, Kawasaki Steel Techno-research Corp.)

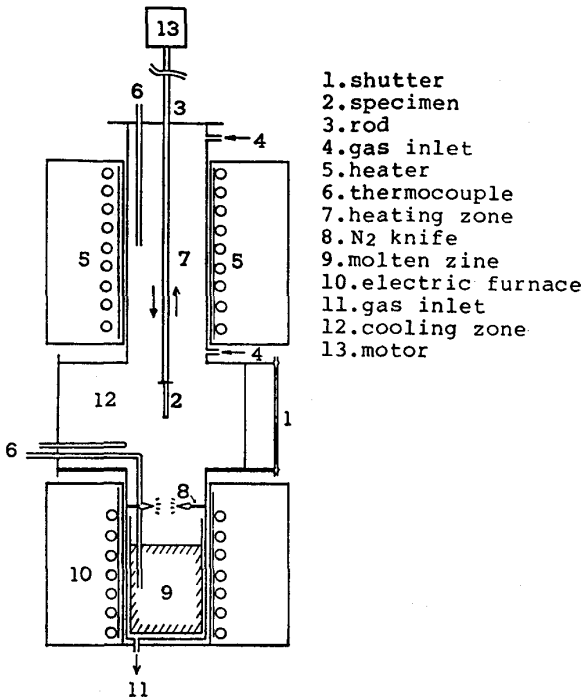


Fig. 1. Vertical galvanizing furnace.

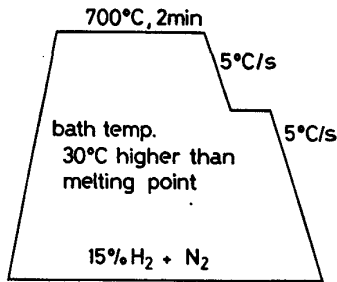


Fig. 2. Annealing and coating conditions of the experiment.

Table 1. Chemical composition of bath (wt%).

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Al	0.3	3.1	3.9	4.8	5.7	7.1	10.2	15.8	20.2	24.1
Si	—	—	—	—	—	—	—	0.3	0.3	0.3
Zn	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.	bal.

型溶融めつき実験炉で焼鈍，めつきをおこなった。焼鈍温度は 700°C，めつき浴温は，各組成での融点 +30°C とした。めつき後の試料の，凝固過程を含めた 400°C から 300°C の温度範囲における平均冷却速度は 5°C/s である。ヒートサイクルおよびめつき条件を Fig. 2 に，めつき浴中の Al 濃度を Table 1 に示す。なお Al を 16% 以上含む浴には，浴中への Fe の過剰な溶解およびめつき層-鋼板界面での，合金層の異常発達を防ぐために Si を 0.3% 添加した。

めつき後の試料は，光学顕微鏡によるめつき層断面観

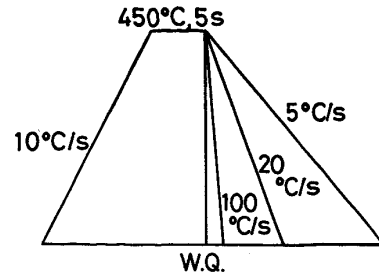


Fig. 3. Heat cycles for the investigation on the influence of cooling condition on microstructure of coating layer.

察をおこなった。また耐食性試験として，裸板および塗装板の塩水噴霧試験 (SST) をおこなった。特に裸板の SST の試料は，めつき厚の不均一によるデータのばらつきを避けるため，めつき厚約 15 μm (Zn にして約 100 g/m²) のものを選んだ。塗装前処理はりん酸亜鉛系の浸漬型化成処理 (BT3300: 日本パーカー製) を施した。さらにエポキシ系プライマー 5 μm，上塗りとしてポリエステル系塗料 12 μm 塗装した。

また，めつき層における共晶組成を求めるため，Al 濃度を変えた合金を作製し，示差熱分析により合金の凝固開始温度を測定した。凝固開始温度は，合金を溶融した後，冷却過程 (5°C/min) での発熱ピーク温度とした。さらに，5% 近傍の Al 量を含むめつき浴によりめつきをおこない，めつき層組織を観察した。

2.2 冷却速度の影響

めつき層を再溶融後，種々の冷却速度で凝固させることにより，冷却速度の影響を調べた。

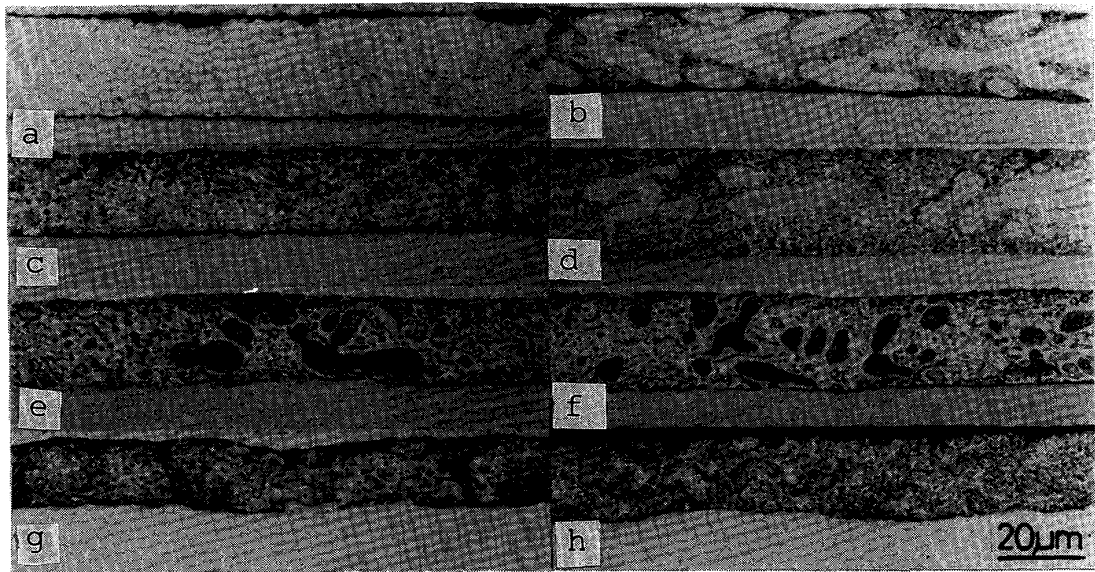
供試材として，Zn-4.5%Al 合金めつき鋼板 (付着量片面当たり約 100 g/m²) を用い，450°C，5s 加熱してめつき層を溶融させた後，種々の冷却速度で冷却凝固させた。冷却速度は試料に熱電対を溶接し，400°C から 300°C の範囲の冷却速度を測定した。加熱には赤外線加熱炉または通電加熱炉を用い，N₂ ガスジェット，ミスト冷却または水中投入により冷却した。Fig. 3 にヒートサイクルを示す。冷却凝固後の試料は，光学顕微鏡によるめつき層断面観察，塩水噴霧試験をおこなった。

3. 実験結果

3.1 めつき層組織

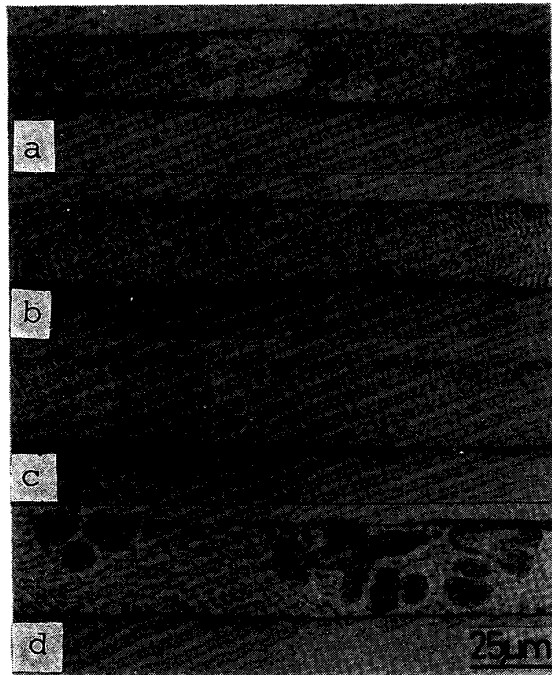
3.1.1 Al 濃度の影響

種々の Al 濃度のめつき浴でめつきした鋼板の，めつき層断面組織を Photo. 1 に示す。めつき層 Al 濃度 0.3%，23.8% では均一な組織であるが，他のめつき層では初晶が晶出した。Zn-Al 系の状態図¹¹⁾ から共晶組



Al contents of coating layers
 a) 0.3% b) 3.0% c), d) 5.0% e) 5.9% f) 7.2% g) 20.3% h) 23.8%

Photo. 1. Influence of Al content on microstructure of coating layer.



Al contents of coating layers
 a) 5.0% b) 5.2% c) 5.4% d) 7.8%

Photo. 2. Cross sectional microstructures of coating layers.

成であり、初晶晶出が起こらないと考えられる 5.0%Al においても、局所的に初晶の晶出が認められた。

初晶は 5%Al を境にして、5% 以下では白っぽい色、5.9% 以上では黒っぽい色となった。Zn-Al 合金の状態図から、5% 以下の初晶は Zn リッチな β 相であり、5.9% 以上の初晶は Al リッチな α 相である。すなわち

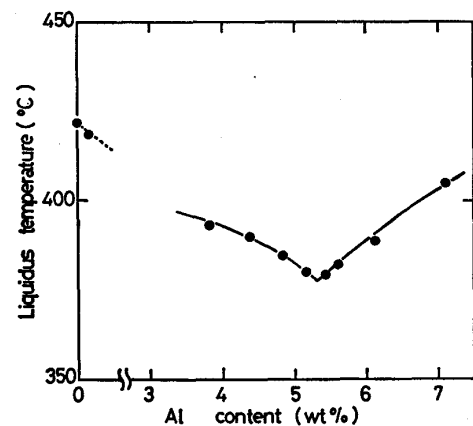


Fig. 4. Liquidus temperature of Zn-Al alloy.

5% 以下では共晶組成よりも Al が少なく、5.9% 以上では Al が過剰となる。初晶のない共晶組織だけのめつき層が得られる組成は、Al 濃度が 5% から 5.9% の間であると考えられる。

Photo. 2 に 5% 近傍の Al 濃度を含むめつき浴でのめつき層組織を示す。めつき層 Al 濃度 5.0% では Zn リッチな初晶が晶出したが、5.2% および 5.4% では初晶の晶出は非常に少なく、均一な共晶組織が得られた。

示差熱分析により測定した Zn-Al 合金の凝固開始温度を、Fig. 4 に示す。凝固開始温度は合金中の Al 濃度によって変化し約 5.3% において最低となった。

3.1.2 冷却速度の影響

450°C で再溶融後、種々の冷却速度で冷却凝固させた試料のめつき層断面組織を Photo. 3 に示す。再溶融に

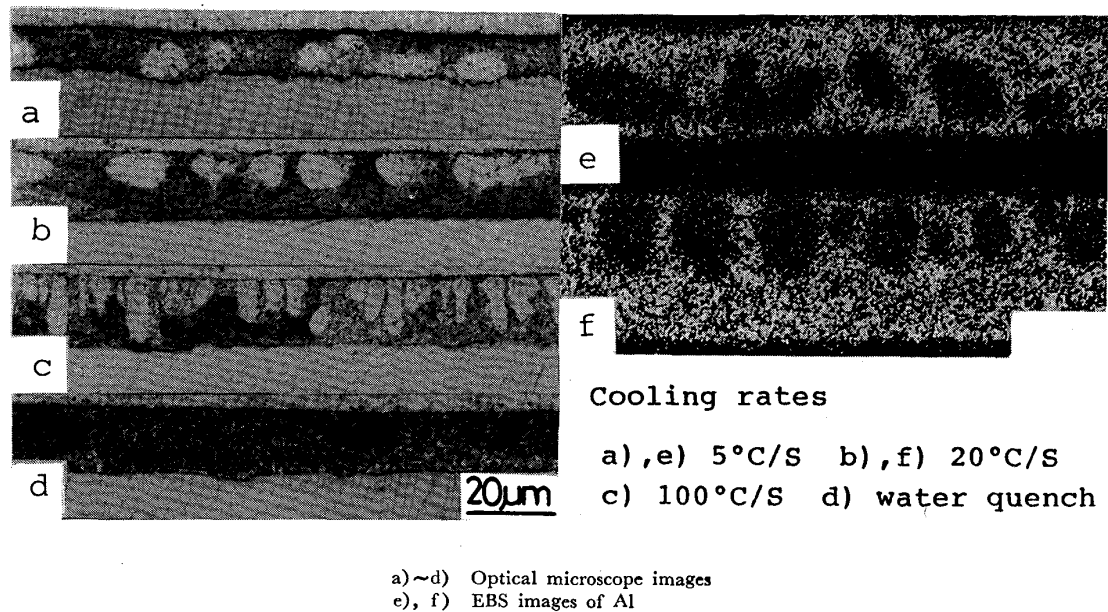
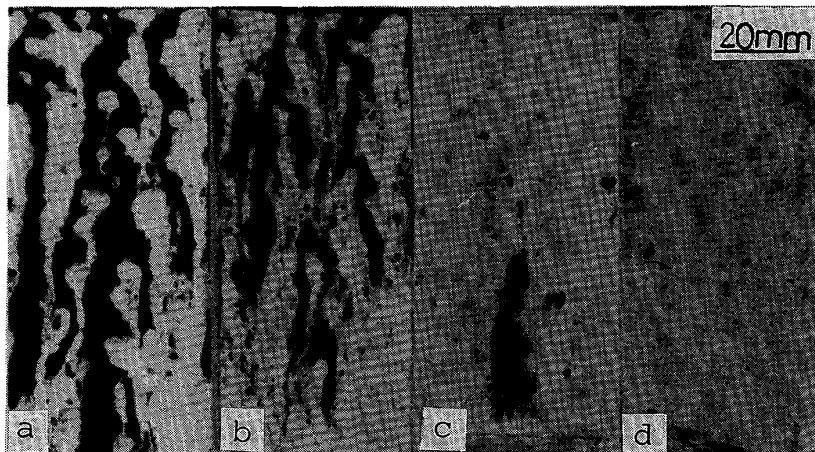


Photo. 3. Cross sectional microstructures of Zn-4.5% Al alloy coatings cooled at various cooling rates after remelting at 450°C.



Al contents of coating layers
a) 3.0% b) 5.0% c) 5.9% d) 7.2%
Coating weights
a) 102g/m² b) 101g/m² c) 98g/m²
d) 103g/m²

Photo. 4. Appearance of specimens containing various amounts of Al after the salt spray test for 40 days.

よる合金層発達は認められなかつた。100°C/s 以下の冷却速度では、晶出形態はそれぞれ異なるが、めつき層内に Zn リッチな初晶が数多く晶出した。

すなわち 5°C/s で徐冷した試料では、鋼板とめつき層の界面付近に、初晶が多く晶出する傾向がある。一般にこの冷却速度は、通常連続溶融めつきラインにおけるものと同様であり、したがってそのめつき層組織もよく類似したものとなつた。

20°C/s の冷却速度では、初晶はめつき表層に集中的に晶出した。さらに 100°C/s となると、初晶は表層から内部へと伸びた柱状となつた。

冷却速度が最大となる水中投入試料では、融液状態が凍結されて、初晶のない均一組織となつた。

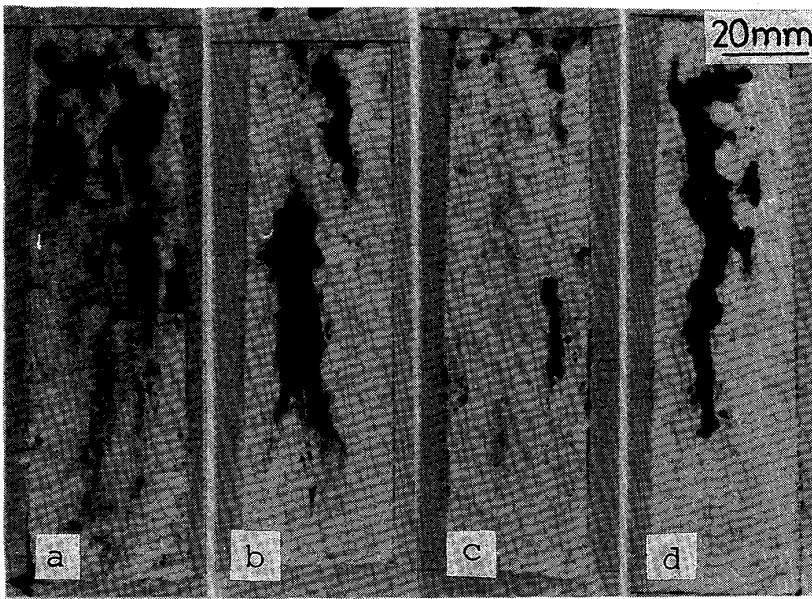
3.2 耐食性

3.2.1 裸板の耐赤錆性

Photo. 4 に Photo. 1 に示した試料の裸板での塩水噴霧試験 40 日後の外観を示す。これらの試料はいずれも初晶を含む。3.0% から 7.2% の Al 濃度の範囲では、Al 濃度が高くなるほど耐赤錆性が良好となつた。

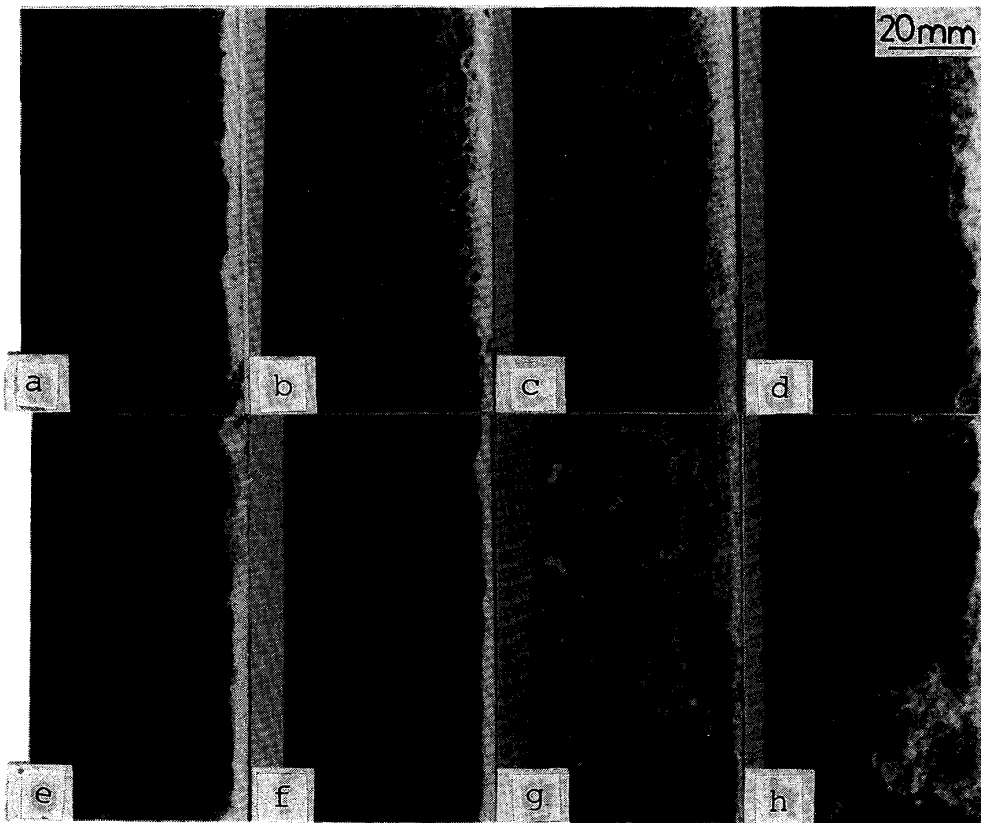
Photo. 5 に 5% 近傍におけるめつき試料の塩水噴霧試験後の外観を示す。初晶の存在する 5.0%, 7.8% に比べて初晶の少ない 5.2%, 5.4% の耐食性が優れていることがわかる。

冷却速度を変えた試料の塩水噴霧試験における赤錆発生面積率を Fig. 5 に示す。この図から、冷却速度が大きくなるほど耐赤錆性が向上することがわかる。5°C/s および 20°C/s の試料は、ともにめつき層内に初晶が存在するが、初晶が表層に晶出している 20°C/s の方が、耐食性が良好であつた。めつき層内に初晶の無い水中投入試料は、最もよい耐食性を示し、800 h 後においても、



Al contents of coating layers
 a) 5.0% b) 5.2% c) 5.4% d) 7.8%
 Coating weights
 a) 102g/m² b) 105g/m² c) 103g/m²
 d) 103g/m²

Photo. 5. Appearance of specimens containing near 5% Al after the salt spray test for 1000h.



Al contents of coating layers
 a) 0.3% b) 3.0% c) 4.2% d) 5.0% e) 5.9% f) 7.2% g) 20.3% h) 23.8%

Photo. 6. Appearance of painted sheets after the salt spray test for 1000h.

赤錆の発生は認められなかった。

3.2.2 塗装後耐食性

Photo. 6 に塗装板における塩水噴霧試験 1000 h 後の外観を示す。すべての試料において、シールをしてい

ない切断端面からの塗膜ふくれが生じた。ふくれが比較的小さいのは、Al 濃度が 5%、5.9% の時であり、その他の試料では、端部から中央部まで大きなふくれが生じていた。

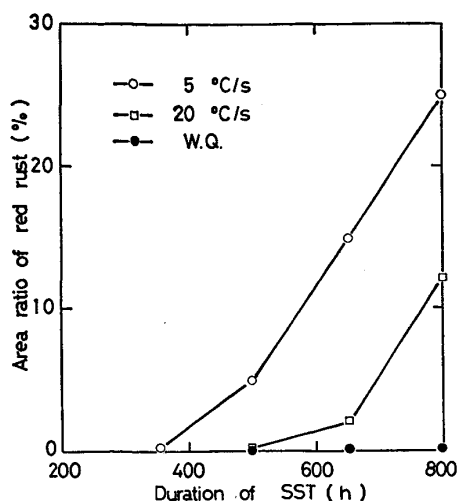


Fig. 5. Area ratio of red rust spreading the salt spray test for specimens cooled at various cooling rates. Al contents of specimens are 4.5%.

Fig. 6 に Al 濃度と端面からのふくれ幅の関係を示す。ふくれ幅は、Al の増加とともに大きくなり、3% で極大となった。Al 量が 4% を超えると、ふくれ幅は急激に小さくなり、6% で極小となり、その後徐々に増大する。Al 量が 16% を超えると、再びふくれ幅が急激に増大し、20% で極大を示した。3% Al 付近はめつき層中に初晶の晶出が起りやすい領域である。また 20% Al では共析変態のために、めつき層は不均一である。すなわち、ふくれはめつき層が不均一となる Al 濃

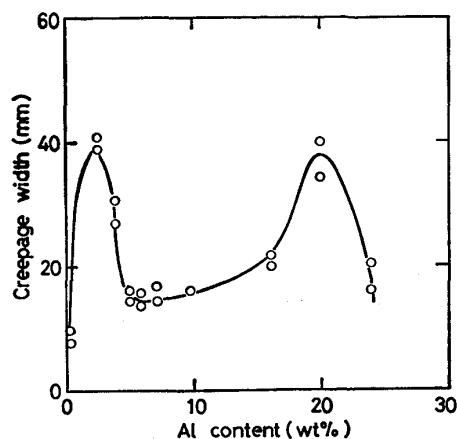
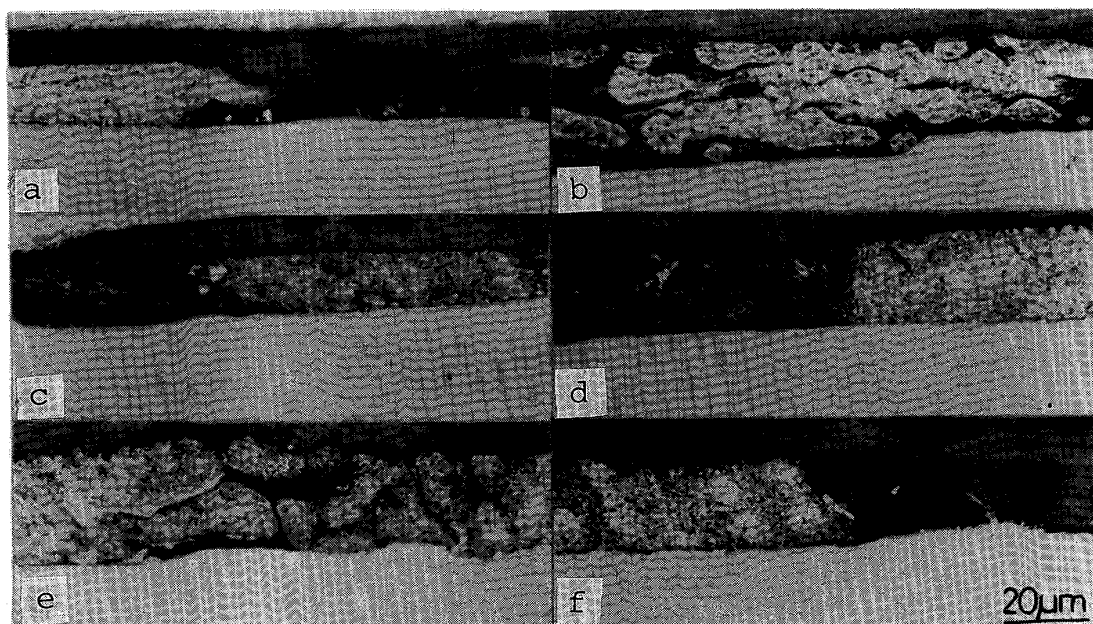


Fig. 6. Influence of Al content in molten Zn bath on creepage of painted sheets after the salt spray test for 1000h.

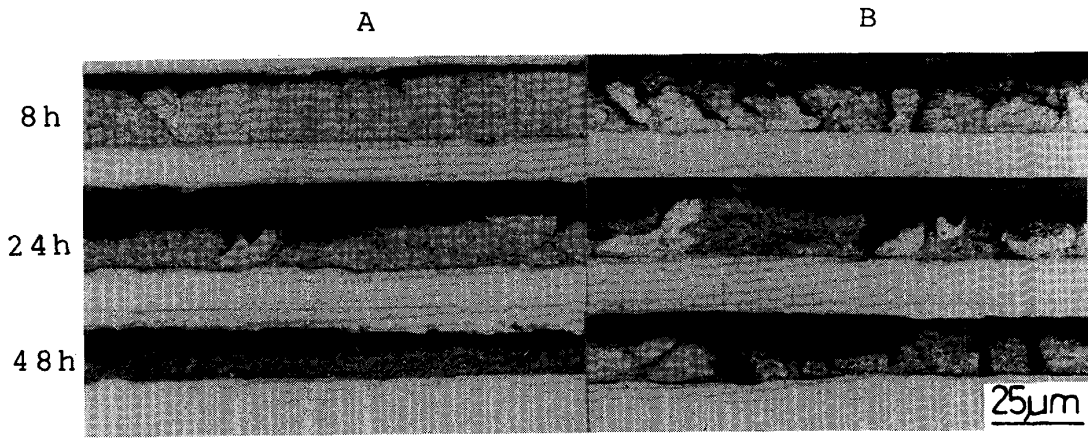
度域において非常に大きくなった。

Photo. 7 に塩水噴霧試験後の、ふくれ部と正常部との境界部分におけるめつき層断面を示す。腐食が進んだ部分は、めつき層が腐食生成物に変わり黒くなっている。0.3%、5% および 5.9% は、めつき層全体が一樣に腐食されていた。これに対してふくれが非常に大きい 3% および 20.3% では、めつき層の母相 (共晶部) が選択的に腐食を受け初晶だけが層内に残っていた。すなわち、Al 濃度にかかわらず母相の選択腐食が起こっていた。



Al contents of coating layers
a) 0.3% b) 3.0% c) 5.0% d) 5.9% e) 20.3% f) 23.8%

Photo. 7. Microstructures of creepage in cross section of painted sheets after the salt spray test for 1000h.



A) Uniform structure B) Duplex structure

Photo. 8. Cross sectional microstructures of specimens after the salt spray test. Al contents of coating layers are 5.0%.

4. 考 察

4.1 めつき層組織変化

Zn-Al 合金めつき鋼板のめつき層組織は、めつき浴組成、めつき後の凝固速度の影響を受け、晶出する初晶の相および晶出形態が変化した。特に、めつき層として共晶組織が得られる Al 濃度が、状態図における共晶組成 (5% Al) よりも、高 Al 側にずれることが特徴的である。

溶融めつきでは、冷却速度が比較的大きく過冷状態になりやすく、平衡状態を保ちつつ冷却凝固することはできない。このため、共晶組成が状態図からずれることは十分考えられる。またその他の要因として、めつき層と地鉄の界面での、Al 富化によるめつき層内 Al 濃度の低下、さらに地鉄からの鉄の溶解の影響なども考えられるが、現在のところ、その主因は明らかでない。しかし、非常に大きい冷却速度を与えることなく、浴組成の制御により均一な共晶組織を得るためには、Al 濃度を 5.2~5.4% と、5% よりも高くする必要がある。

めつき層再溶融後に、速度を変えて冷却する場合の組織の変化は、次のように考えることができる。

溶融しているめつき金属を、5°C/s のようにゆっくり冷却すると、めつき層は内部で温度差を生じることなく、全体として一様に冷却される。この時初晶は、めつき層内の任意の場所に晶出するが、特に地鉄との界面に晶出しやすくなる理由の一つとして、界面はエネルギーが高く、結晶核生成が起りやすい場所であることが考えられる。また別の要因として、界面での Fe-Al 間の反応により Fe-Al 金属間化合物が形成され、この結果、界面に近いめつき層内の Al 濃度が低下することが考え

られる。この二つのいずれか一方、あるいは両者のために、界面層に初晶が多く晶出する。

これに対して、ガスジェットまたはミストによる急冷の場合には、めつき層は内部で温度勾配を生じる。このために、初晶は層内で最も温度の低い部位、めつき表層に晶出すると考えられる。さらに冷却速度が大きくなる水中投入では、初晶の無い均一な融液状態が凍結されるため、初晶は晶出しない。

4.2 耐食性

Zn-Al 合金めつき鋼板の裸板での耐食性は、めつき層組織形態に大きく影響された。最も耐食性が良好なのは、Photo. 1, 4, 5 に示したように、均一な共晶組織であり、初晶の晶出はこれを低下させた。

Photo. 8 に、塩水噴霧試験後のめつき層断面組織を示す。めつき層に初晶が存在すると、まず、初晶と共晶組織の境界が腐食されていた。一方、初晶が存在しない時は、表層から一様に腐食が進行していた。

すなわち、めつき層中における初晶は、初期に腐食を起しやすい場所を提供し、このため全体としての腐食抵抗を低下させる。初晶が地鉄との界面層に存在する場合は、腐食された部位が早く地鉄に到達するため、耐食性が劣化すると考えられる。

塗装鋼板における端面からのふくれは、めつき層が不均一になりやすい 3% および 20% Al 付近で非常に大きくなった。この時のめつき層は、母相が選択的な腐食を受けていた。

3% Al において初晶は Zn リッチな β 相であり、母相は初晶よりも Al リッチである。この時に母相が選択的に腐食されるのは、次のように考えることができる。

塗膜下の腐食では、カソード反応で生じる OH^- がふ

くれの周辺に蓄積する¹²⁾。また腐食生成物が流出しないで蓄積され、腐食液に溶解する。このため、この部分の pH が上昇してアルカリ性となる。Al は、中性および酸性溶液中では、Zn よりも貴な電位を示すが、アルカリ性では逆に卑となり、Al の腐食が促進される¹³⁾。初晶が β -Zn 相であり、母相の Al が高い時に、母相が選択的に腐食を受けるのはこのためである。

一方 20% Al では、3% Al と異なり母相は Zn リッチであるが、この場合にも母相の選択腐食が起こる。Zn-Al 合金めつきにおいて、22% Al の共析組成は耐食性が劣ることが知られている⁵⁾。共析と共晶の組織形態の相違によるものと考えられる。20% Al における母相は、腐食抵抗の小さい共析相となり、選択的な腐食を受けたものと推定される。

5. 結 言

Zn-Al 合金めつき鋼板について、めつき浴組成、めつき後冷却速度によるめつき層組織変化を調べ、この組織変化がめつき層の耐食性に及ぼす影響を検討して、以下の知見を得た。

(1) Al 濃度が 5% 以下では、めつき層中に Zn リッチな初晶が、6% 以上では Al リッチな初晶が晶出した。初晶の無い共晶組織は、状態図上の共晶組成よりもやや高 Al の 5.2~5.4% 付近で得られた。

(2) めつき層の凝固速度が変わると Zn-4.5% Al めつき鋼板のめつき層組織も変化した。5°C/s の徐冷では、初晶はめつき層内、特に地鉄との界面付近に多く晶出した。20°C/s では、初晶はめつき表層に晶出した。溶融したまま水中投入すると、初晶の無い共晶組織となった。

(3) 塩水噴霧試験における裸板の耐食性は、めつき

層組織に影響された。Al 濃度を初晶の晶出しにくい濃度 (5.2~5.4%) にすることにより耐食性は向上した。また同じ Al 濃度 (4.5%) では、急冷されて初晶 (β -Zn 相) の無い共晶組織が、最も優れていた。

(4) Zn-Al 合金めつき鋼板に塗装を施し、塩水噴霧試験をおこなうと、シールをしていない切断端面からの塗膜ふくれが生じた。特にふくれが激しいのは、めつき層が初晶や共析により不均一となる場合 (3% Al, 20% Al) である。塗膜ふくれに対しても、初晶の無い共晶組織が最も優れていた。

文 献

- 1) L. M. VAUGHT and C. R. SCHRIEBER: *Materials Protection*, 3 (1964), p. 48
- 2) S. F. RADTKE: 日本特許公表公報 昭 57-500475 号
- 3) A. R. BORZILLO and J. B. HORTON: 日本特許公告公報 昭 46-7161 号
- 4) 田野和広, 岡 襄二, 蒲田 稔, 大部 操: 金属表面技術, 33 (1982), p. 516
- 5) D. J. BLICKWEDE: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 821
- 6) 福塚敏夫, 浅井正章, 西本英敏, 真鍋真一: 神戸製鋼技報, 30 (1980), p. 72
- 7) F. E. GOODWIN and S. F. RADTKE: GALFAN Galvanizing Alloy & Technology Second Edition (International Lead Zinc Research Organization Inc.) (1983)
- 8) 田野和広, 大和哲次, 高橋 洋, 沢入 泰, 永井新二, 大部 操: 鉄と鋼, 66 (1980) S 1012
- 9) 沼倉行雄, 北山 實, 三吉康彦: 鉄と鋼, 70 (1984), S 1114
- 10) K. ICHIYAMA, J. KOBAYASHI and S. SUGIMOTO: *Proc. 14th Int. Galvanizing Conf.* (1985)
- 11) M. HANSEN: *Constitution of Binary Alloys* (1958), p. 148
- 12) H. H. UHLIG: 腐食反応とその制御 (第 2 版) (1974), p. 241 [産業図書]
- 13) M. TAGAYA: *J. Met. Finishing Soc. of Japan*, 11 (1960), p. 506