

© 1989 ISIJ

論 文

2 浴法により製造された Zn-Al 系合金めつき
鋼線の耐食性におよぼすめつき層組織の影響落 合 征 雄*・大 羽 浩*²

Influence of Microstructure of Coating on Corrosion Resistance of Zn-Al Alloy Coated Steel Wire Manufactured by Double Hot-Dip Process

Ikuro OCHIAI and Hiroshi OHBA

Synopsis :

In order to clarify the relation between the microstructure and the corrosion resistance of coating for the Zn-Al alloy coated steel wire manufactured by the double hot-dip process, the corrosion behavior of the alloy coated steel wires in the salt spray test has been investigated by varying the aluminum content of coating, the cooling conditions after coating, the reduction of area by drawing, and the bluing temperature after drawing.

(1) The eutectoid phase, which contains approximately 22 mass per cent aluminum and consists of the fine complex mixture of α -Al phase and β -Zn phase, has the dominant effects on the corrosion behavior of the Zn-Al alloy coating.

(2) The preferential corrosion occurs along the boundaries such as β -Zn primary crystals/eutectic phase, β -Zn matrix/eutectoid phase, and eutectic colony boundaries.

(3) The corrosion of the β -Zn phase is preceded by that of the eutectoid phase.

(4) The corrosion rate of coating increases with the increase in the cooling rate after coating.

(5) Either the eutectic structure or the primary dendrite structure grows along the direction of solidification of coating as the cooling rate increases. These structures of the uniform direction from the surface to the base metal are considered to accelerate the corrosion along the preferential corrosion paths resulting in the deterioration of the corrosion resistance of the Zn-Al alloy coating.

Key words : galvanizing ; wire ; microstructure ; corrosion resistance ; Zn-Al alloy ; cooling rate ; drawing ; bluing.

1. 結 言

溶融亜鉛めつき鋼線の耐食性向上, 特に塩分を含む環境で使用されるフェンス, ワイヤロープ, 通信ケーブル支持線, 自動車用インナーワイヤなどの耐食性向上に対する要望が強くなっている。これにともない, 従来のようにめつき付着量を増す以外に, 最近, 鋼線の分野においても, 薄鋼板と同様, Zn-Al 合金めつきの開発が行われるようになった^{1)~3)}。一般に, 鋼線の溶融めつきは薄鋼板の場合と比較して次のような特徴を有する。

(1)めつき付着量が多い。たとえば, 長大橋用ケーブルワイヤの規格によれば亜鉛付着量は 300 g/m² 以上であり, また, 用途によつては 450 g/m² 以上の厚めつきもめずらしくない。このような場合, 付着量の制御は主に

通線速度制御でなされ, めつき表面の平滑性を確保するためにめつき直後に水スプレイ等で急冷される。したがって, 冷却速度は薄鋼板の場合に比べて大きい。(2)厚めつき後, 高い減面率の伸線加工, あるいは, その後, さらにブルーイング (Bluing, 低温焼鈍) の施される場合がある。たとえば, ワイヤロープ素線などでは, 機械的性質と表面の平滑性の向上を目的として, めつき後, 20~70% の減面率で伸線加工が施される。また, ばね用鋼線では, ばね成形後, 耐へたり性を向上させるために 550 K 前後の温度でブルーイングが行われる。

Zn-Al 合金めつきの場合, めつき層組織は β -Zn 相と α -Al 相から構成されているため, めつき後の冷却速度, あるいは, 伸線やブルーイングのような後加工は, めつき層組織の変化を介して耐食性に影響をおよぼすと

昭和 62 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 3 月 3 日受付 (Received Mar. 3, 1988)

* 新日本製鉄(株)君津技術研究部 工博 (Kimitsu R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Kimitsu Kimitsu 299-11)

*² 新日本製鉄(株)君津技術研究部 (Kimitsu R & D Lab., Nippon Steel Corp.)

考えられる。これに関しては、従来、24 mass% 以下の Al を含む比較的薄いめつき層を有する薄鋼板⁴⁾や 50 および 60 mass% の Al を含む Zn-Al インゴット⁵⁾における冷却速度と耐食性の関係が報告されている。しかし、鋼線のめつきのように冷却速度がより大きい場合や、めつき後に加工を行った場合については報告がなく、また、めつき層組織を構成する各相の存在状態とそれらの腐食挙動に関しても、これまで必ずしも十分な観察がなされているとは言えない。

著者らは、Zn-Al 合金めつき鋼線の耐食性におよぼすめつき層組織の影響を明らかにすることを目的に、Al 含有量、冷却条件および後加工条件を変えて製造した合金めつき鋼線について、めつき層組織とその腐食挙動を調査したので、以下結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 鋼線

合金めつき実験に供した鋼線は、焼鈍された直径 3.2 mm の低炭素鋼線 (SWRM 6) および鉛パテンティング後の直径 4.0 mm の高炭素鋼線 (SWRH 77 A) である。Table 1 に鋼線の化学成分を示す。

2.2 合金めつき

Al を含有する合金めつき浴においては、 NH_4Cl を主成分とするフラックスが使用できないため、次に述べるように、通常の溶融亜鉛めつきを行ったのち合金めつき浴に浸漬する方法 (2浴法) で合金めつきを行った。まず、鋼線を酸洗およびフラックス処理したのち、723 K に保持した純亜鉛浴中で溶融亜鉛めつきを行った。次いで、これを合金めつき浴中に連続的に通過させ、浴面に垂直に引き上げた。めつき付着量は 220~375 g/m^2 である。Table 2 に合金めつき浴の組成を示す。少量の

Table 1. Chemical composition of specimens (mass%).

	C	Si	Mn	P	S	Al
SWRM 6	0.05	0.24	0.35	0.018	0.009	0.025
SWRH 77 A	0.77	0.25	0.76	0.016	0.004	0.027

Table 2. Chemical composition of alloy bath (mass%).

Alloy	Al	Si	Mg	Zn
Zn-3 Al	3.02	0.03	0.026	Bal.
Zn-4 Al	3.93	0.04	0.025	Bal.
Zn-4.5 Al	4.52	0.05	0.025	Bal.
Zn-5 Al	5.06	0.05	0.024	Bal.
Zn-6 Al	6.04	0.06	0.024	Bal.
Zn-8 Al	8.11	0.09	0.026	Bal.
Zn-10 Al	9.97	0.11	0.026	Bal.
Zn-12 Al	12.00	0.13	0.026	Bal.

Si および Mg は耐食性とめつき密着性の向上を目的として添加されたものである。詳細な調査は共晶組成に近い Zn-5 Al, 過共晶側の Zn-8 Al および Zn-10 Al について行った。合金めつき浴の温度は Zn-Al 系平衡状態図⁶⁾の液相線温度より 40 K 高い温度とした。合金めつき浴を出た鋼線は 2.0~3.5 s 後にめつき浴直上に設けられたスプレイ装置により約 480 K まで水冷され、その後は空冷されたが、一部の試料は空冷のみとした。なお、めつき後にワイピングは行わなかった。

2.3 伸線およびブルーイング

めつき後の鋼線を単頭伸線機を用いて低炭素鋼線は 1.4 mm (伸線減面率 80.9%) まで、また、高炭素鋼線は 2.0 mm (伸線減面率 75.0%) まで伸線した。

ブルーイングには大気炉を使用し、伸線後の鋼線を 473~623 K の各温度に 10 min 保持したのち水冷した。

2.4 めつき層組織の観察

試料断面を研磨後、3% ナイタルでエッチングし、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いてめつき層組織の観察を行った。また、めつき層組織を構成する各相の組成分析はエネルギー分散 X 線分光分析法 (EDX) により行った。

2.5 塩水噴霧試験

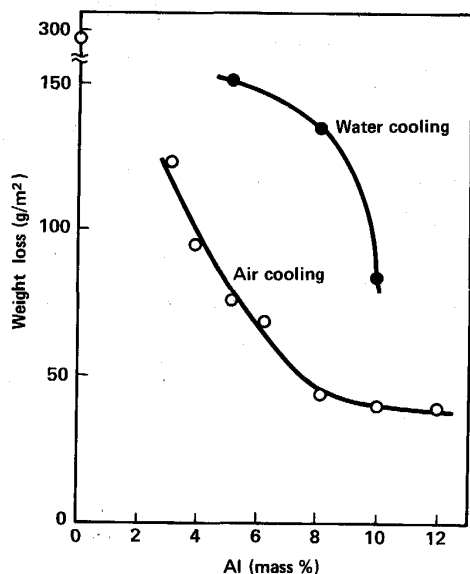
耐食性の評価は塩水噴霧試験により行った。試験方法は JISZ 2371 に準拠し、100 h および 500 h 経過後の腐食減量を測定した。ここで、Zn-Al 合金の腐食生成物は密着性が良いため、試料を飽和酢酸アンモニウム水溶液中に常温で 5 min 浸漬後、流水中で歯ブラシを用いて腐食生成物を除去した。

3. 実験結果

3.1 耐食性におよぼす Al 含有量および冷却条件の影響

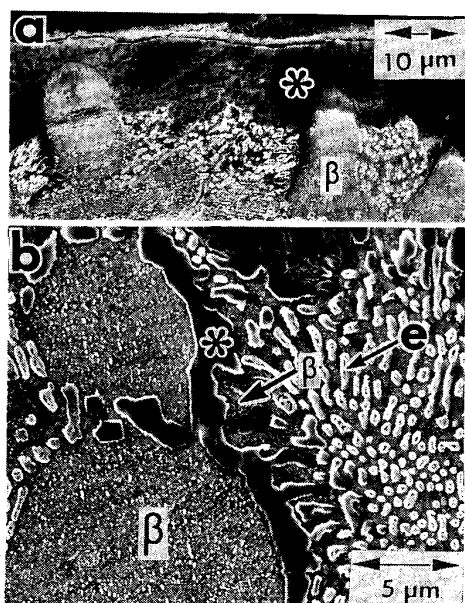
500 h の塩水噴霧試験を行い、腐食減量におよぼす合金めつき浴の Al 濃度およびめつき後の冷却条件の影響を調査した。結果を Fig. 1 に示す。空冷試料においては、約 10 mass% までは Al 含有量の増加とともに腐食減量は減少する。一方、同じ Al 含有量でも水冷試料の耐食性は低く、腐食減量を空冷試料と比較すると、Al 含有量 5 mass% および 10 mass% では約 2 倍、8 mass% では約 3 倍にもなる。

めつき層組織およびその腐食挙動について調査したが、以下共晶組成に近い Zn-5 Al および過共晶組成の Zn-10 Al について結果を述べる。なお、本実験のように 2 段階めつき法で合金めつきを行った場合には、地鉄との境界に Fe-Zn-Al-Si 系合金層が生成するが、その構



Salt spray test for 500 h

Fig. 1. Effects of aluminum content of bath and cooling condition after coating on corrosion resistance of Zn-Al alloy coating.



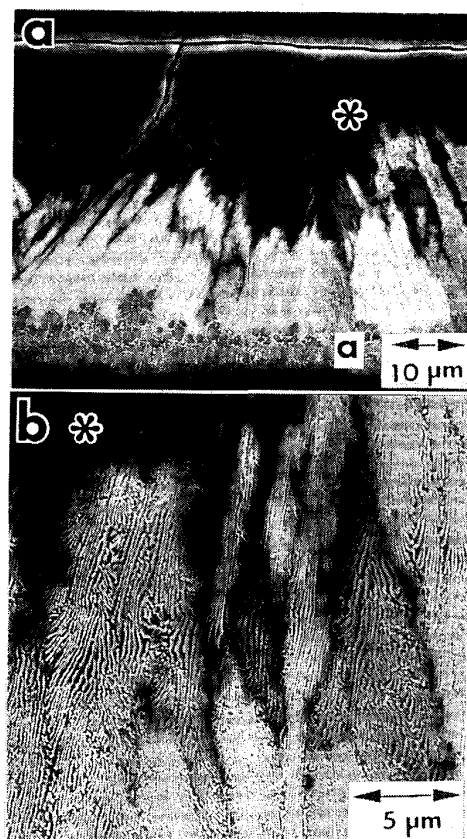
(a) Zn-5Al (air cooling)
 (b) Enlargement of (a)
 β : β -Zn phase
 e: Eutectoid phase
 *: Corrosion products

Photo. 1. Microstructure of alloy coating after 500 h salt spray test (SEM micrographs).

造と腐食挙動については別報で報告する⁷⁾.

3.1.1 Zn-5 Al (空冷)

Photo. 1 に示すように、めつき層は大型の初晶とそ
 の間を埋める共晶から構成されている。やや亜共晶側の



(a) Zn-5Al (water cooling)
 (b) Enlargement of (a)
 a: Intermetallic layer
 *: Corrosion products

Photo. 2. Microstructure of alloy coating after 500 h salt spray test (SEM micrographs).

組成であるため初晶は β -Zn 相である。また、共晶は β -Zn 相をマトリックスとし、これに共析変態後の α_1 相 (以下、共析相という。Al を約 22 mass% 含有する。) が分散した形態をとっている。

腐食は、はじめ初晶と共晶の境界に沿つてめつき層深く進入し、次いで、 β -Zn 相と共析相の境界に沿つて共晶内部へと広がっている。ここで注目されることは、共析相は常に β -Zn 相に優先して腐食されることである。このため、 β -Zn 相の初晶を残して共晶の腐食が先行する腐食形態が観察される。

3.1.2 Zn-5 Al (水冷)

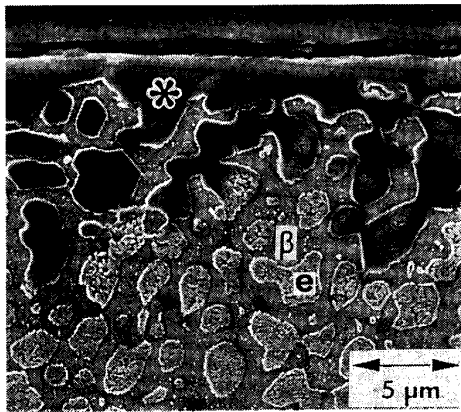
Photo. 2 に示すように、めつき層組織全体が β -Zn 相と共析相から構成される微細ラメラ組織となつている。また、共晶粒界 (Eutectic grain boundary)⁸⁾、共晶コロニー境界 (Eutectic colony boundary)⁸⁾、およびラメラ組織はいずれも表面から内部へ、すなわち、凝固方向に成長し、強い方向性を有する組織を形成している。

腐食は、このような共晶粒界や共晶コロニー境界に沿

つてめつき層内部に進行している。

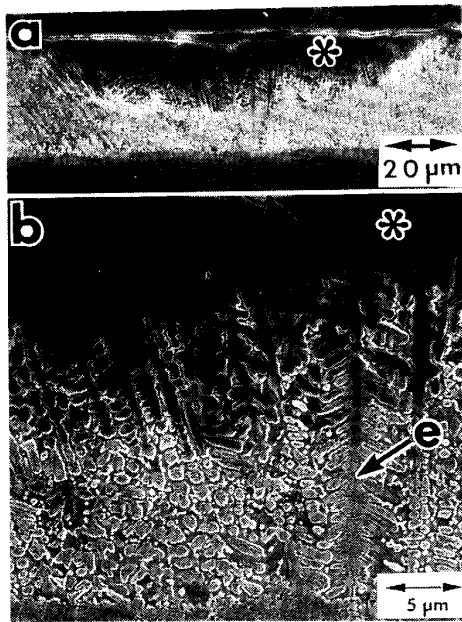
3.1.3 Zn-10 Al (空冷)

Photo. 3 に示すように、めつき層組織は β -Zn 相をマトリックスとし、これに共析相が粒状分散したものとなっている。この場合、初晶は共析相であるが、亜共晶組成における初晶である β -Zn 相に比べて小さく、このため、共晶を構成する共析相と明確に区別することは困難である。



β : β -Zn phase
e: Eutectoid phase
*: Corrosion products

Photo. 3. Microstructure of alloy coating after 500 h salt spray test (Zn-10Al, air cooling, SEM micrograph).



(a) Zn-10Al (water cooling)
(b) Enlargement of (a)
e: Dendritic primary crystals (Eutectoid phase)
*: Corrosion products

Photo. 4. Microstructure of alloy coating after 500 h salt spray test (SEM micrographs).

腐食は、3.1.1 と同様、マトリックスである β -Zn 相に対して共析相が優先的に腐食される。その結果、腐食は共析相を順次連結するモードでめつき層内部に進行するため蜂の巣状の腐食形態が観察される。

3.1.4 Zn-10 Al (水冷)

めつき層組織は、Photo. 4 に示すように、凝固方向、すなわち、表面より内部に向かって成長した共析相のデンドライトとそれらの樹間を埋める共晶から構成されている。

腐食はデンドライトに沿つてめつき層内部に進行している。

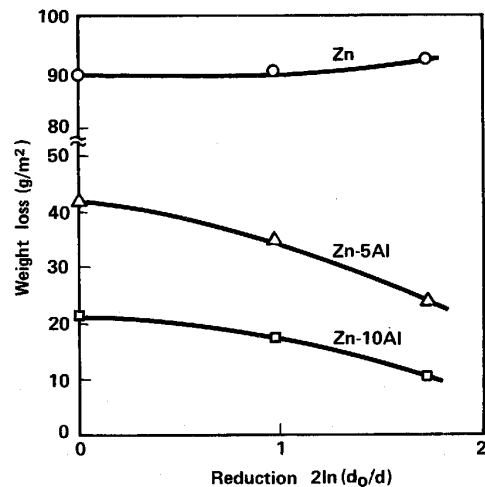
3.2 耐食性におよぼす伸線加工の影響

Fig. 2 に、100 h 塩水噴霧試験における腐食減量におよぼす伸線減面率の影響を示す。Zn-5 Al および Zn-10 Al いずれの試料とも、伸線減面率の増加にともない腐食減量は減少する。これに対して、溶融亜鉛めつき鋼線においては伸線減面率の増加にともない腐食減量は若干増加する。

本実験で用いた合金めつき鋼線はいずれも水冷試料であるため、前節 3.1 で述べたように、めつき層組織には表面より内部に向かう強い方向性が存在した。しかし、Photo. 5 に示すように、伸線加工の効果として、Zn-5 Al のラメラ組織は分断され、マトリックスである β -Zn 相に共析相が粒状分散した組織となり、また、Zn-10 Al のデンドライトは伸線方向に向きを変え、伸線前のめつき層組織が有していためつき厚方向への強い方向性は消滅している。

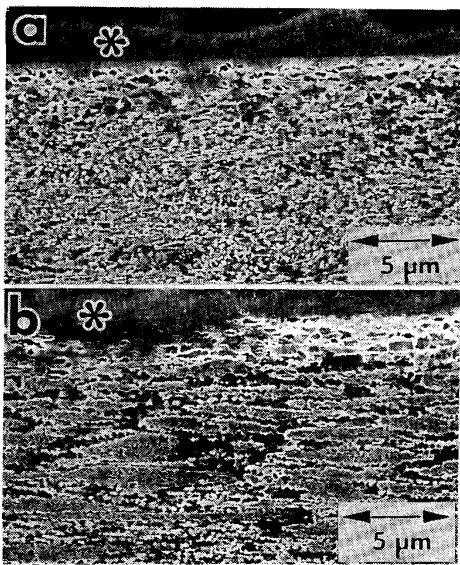
3.3 耐食性におよぼすブルーイングの影響

SWRH 77A の Zn-5 Al 合金めつき鋼線 (めつき後、



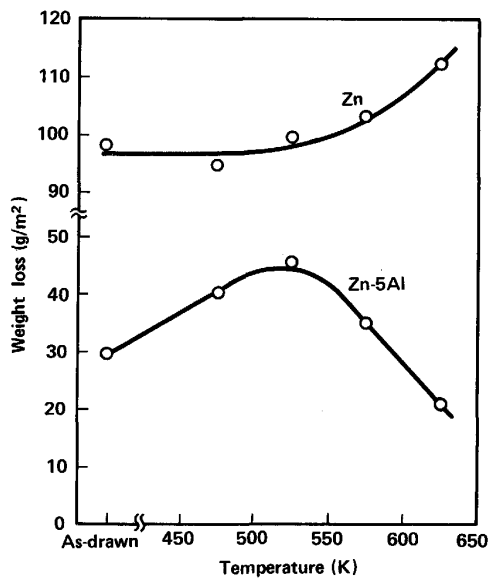
Salt spray test for 100 h

Fig. 2. Effect of reduction of area in drawing on corrosion resistance of Zn-Al alloy coating.



(a) Zn-5Al
(b) Zn-10Al
* : Corrosion products (White rust)

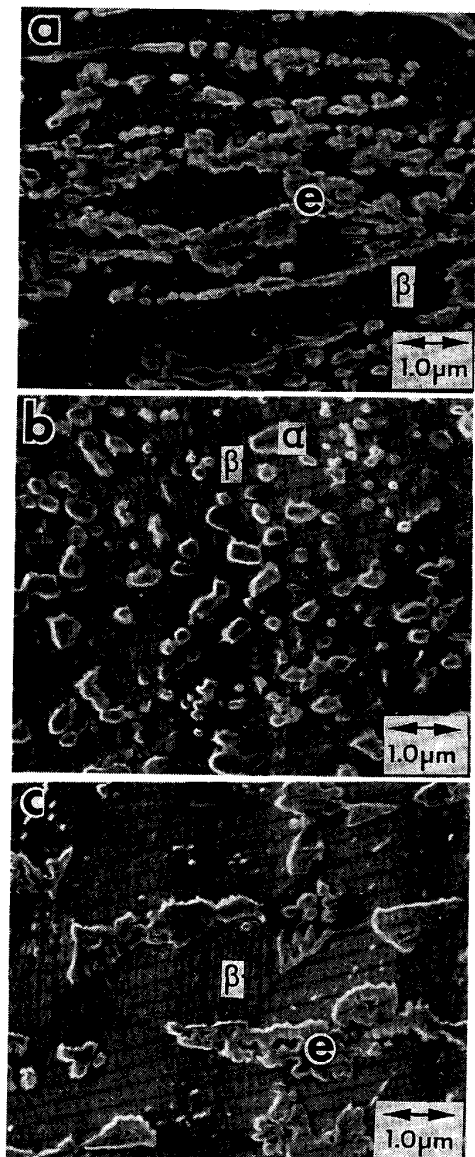
Photo. 5. Microstructures of alloy coating after 80.9% drawing (Water cooling, 100 h salt spray test, SEM micrographs, longitudinal section).



Reduction : 75% Bluing time : 10 min Salt spray test : 100 h

Fig. 3. Effect of bluing temperature on corrosion resistance of Zn-Al alloy coating.

水冷)を直径4mmより2mmに伸線した。これを各温度で10minブルーイングしたのち水冷し、100hの塩水噴霧試験を行い腐食減量を測定した。結果をFig.3に示す。523K以下ではブルーイング温度の上昇とともに腐食減量は増加するが、それ以上では逆に減少する。これに対して、溶融亜鉛めつきの場合、523K以下

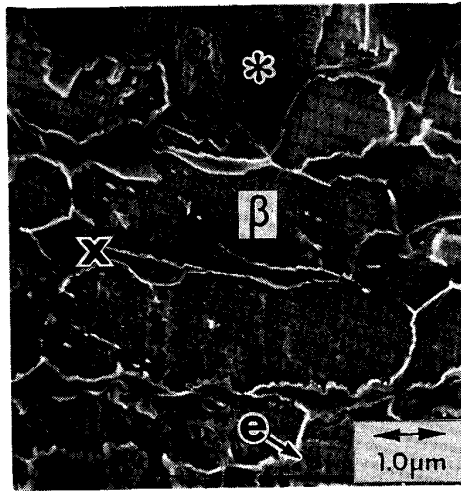


(a) As-drawn (Red. of area : 75%)
(b) 523 K×10 min
(c) 623 K×10 min
α : α-Al phase
β : β-Zn phase
e : Eutectoid phase

Photo. 6. Microstructures of alloy coating after bluing (Zn-5Al, SEM micrographs, longitudinal section).

ではブルーイング温度の影響はみとめられないが、これ以上の高温測ではZn-Fe合金層が成長するためブルーイング温度の上昇とともに腐食減量は増加する。

Zn-5Al合金めつき層のブルーイング後の組織をPhoto.6に示す。共析温度(548K)以下では、ブルーイングにより共析相を構成するα-Al相とβ-Zn相の分離が進み、β-Zn相はマトリックスのβ-Zn相に吸収される。このため、Photo.6bに示すように、β-Zn相



β: β-Zn phase
e: Eutectoid phase
x: Eutectoid phase corroded
*: Corrosion products

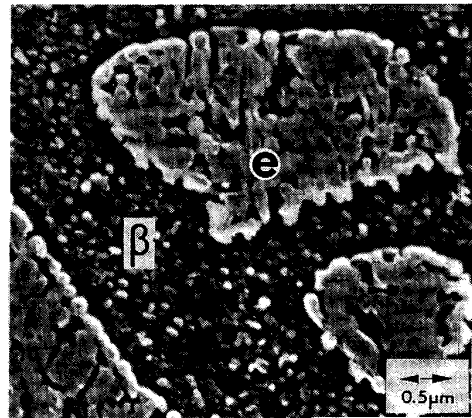
Photo. 7. Microstructure of alloy coating after 500 h salt spray test (Zn-5Al, 623 K × 10 min bluing, SEM micrograph).

のマトリックスに α-Al 相が微細分散した組織となっている。しかし、共析温度を超えると、加熱時に α₁ 相が生成するため、Photo. 6c に示すように、再び共析相があらわれる。この場合の腐食の進行状況を Photo. 7 に示す。共析相が優先的に腐食されるため、腐食は Zn-10 Al の空冷試料の場合と同様、粒状に分散した共析相を順次連結するモードで進行する。

4. 考 察

4.1 共析相の腐食挙動

腐食の進行過程に関する観察結果が示すように、めつき条件や後加工条件によらず、共析相は常に β-Zn 相に優先して腐食される。そこで、共析相の組織をより詳細に調べるために、Zn-8 Al の空冷試料のめつき層を 3 % ナイタルで軽くエッチングしたのち、SEM を用いて観察した。その結果、Photo. 8 に示すように、共析相は二相の微細複合組織であり、EDX 分析によれば、白色部が α-Al 相、黒色部が β-Zn 相であることがわかった。共析相がこのような微細結晶粒から構成されていることは、共析相が組成的には Zn-22 mass% Al 超塑性合金⁹⁾ と同一であることから十分推定できることである。また、Photo. 8 および Zn-Al 系平衡状態図が示すように、共析相の α-Al 相と β-Zn 相の体積比率はほぼ等しい。したがって、共析相においては、電極電位の異なる二つの微細な相が複雑に入りこんでいるため異種金属接触腐食効果により腐食が加速され、これが共析



β: β-Zn phase (matrix)
e: Eutectoid phase

Photo. 8. Microstructure of alloy coating (Zn-8Al, air cooling, SEM micrograph).

相の耐食性を劣化させる原因であると考えられる。これに対して、初晶および共晶を構成する β-Zn 相が比較的良好な耐食性を示すのは、従来報告されているように¹⁰⁾、β-Zn 相が Al を含むために、腐食生成物のほとんどすべてが電気伝導度の低い Zn(OH)² として存在し、純亜鉛の場合のように伝導性を有する ZnO に変化しにくく、これがカソード反応を抑制するためと考えられる。

共析相の耐食性が β-Zn 相に比べて劣ることは、従来報告されているめつき層の光学顕微鏡写真⁴⁾¹¹⁾ で、亜共晶組成における初晶 (β-Zn 相) がほとんどエッチングされないにもかかわらず、過共晶組成における初晶 (共析相) が強くエッチングされるという事実とも符合する。従来、ダイキャスト用 Zn-Al 合金あるいは Zn-Al 合金めつき鋼板の種々の環境における腐食挙動が報告されているが、優先腐食される相については金属組織の観点に立つた統一的な理解がなされているわけではなく、めつき層各部分の相対的な成分差にもとづいて、Zn に富んだ相とする意見⁵⁾¹²⁾¹³⁾ と、逆に Al に富んだ相とする意見^{14)~17)} に分かれていた。しかし、これらの報告で用いられた試料の組成を検討すると、優先腐食される部分は亜共析組成ではいずれも Al に富んだ相であり、過共析組成ではいずれも Zn に富んだ相であることがわかる。これは、換言すれば、優先腐食される相は常に共析相であることを意味しており、本実験結果と良い整合性を有す。

共析相と β-Zn 相の腐食挙動の差は腐食生成物についてもみとめられる。すなわち、腐食減量測定の際、共析相の多い試料ほど腐食生成物は安定で、その除去は困

難である。また、塩水噴霧試験後の合金めつき試料の表面には、Zn の溶出にともなう軟らかい白錆が観察されるが、SEM で観察すると、Photo. 1~4 に示すように、白錆の下には Al を含む Zn の厚く強固な腐食生成物の被膜がみとめられる。従来の研究によれば¹⁸⁾、Zn および Zn-Al 共析系超塑性合金の塩水噴霧試験を行った場合、前者では腐食による質量の減少が、一方、後者では質量の増加がみとめられている。また、同様な現象は 50~60 mass% Al の Zn-Al 合金でも報告されている⁵⁾¹³⁾。この場合、合金組織は Al-rich 相と Zn-rich 相（本報告でいう共析相にほぼ近い相）から構成されているが、Zn-rich 相は優先的に腐食される一方、腐食生成物は安定で Al-rich 相間に蓄積されて腐食液の侵入を防ぐとされている。これらのことを総合すると、共析相の腐食生成物は β -Zn 相に比べて機械的安定性が高いと考えられるが、今後、組成分析ならびに物性面からの詳細な解析が必要である。

4.2 耐食性におよぼす Al 含有量の影響

従来の研究によれば¹³⁾¹⁹⁾、大気曝露試験における Zn-Al 合金めつき鋼板の腐食減量は、Al 含有量 4~10 mass% までは減少するが、それを超えると Al 21 mass% 前後までは逆に腐食減量は増加する。本実験においても、Fig. 1 に示すように、空冷試料の腐食減量は Al 含有量の増加にともなって低下するが、Al 含有量約 10 mass% でその効果は飽和する。

亜共晶組成領域においては、実験結果 3.1.1 で述べたように、腐食は初晶/共晶境界に沿って優先的に進行するため、Al 含有量の増加により耐食性の低い共析相の比率が増加しても、優先腐食経路の減少する効果の方が大きいと耐食性が向上すると考えられる。これは、Al 含有量および冷却速度を選択することにより初晶の晶出を抑制し、すべて共晶組織とすることが耐食性向上に有効であるとした従来の報告⁴⁾とも一致する。

一方、過共晶組成領域においては、実験結果 3.1.3 で述べたように、腐食は共析相を順次連結するモードで進行する。したがって、Al 含有量の増加による共析相比率の増加は、共析相相互間の距離を短縮するため腐食速度が増大すると考えられる。これは、後述するように、ブルーイング後の試料における耐食性と共析相間隔の関係からも容易に推定されることである。しかし、これとは逆に、前節で述べたように、共析相の腐食生成物は機械的な安定性が高く、このため、腐食液の供給は抑制され、腐食速度は低下すると考えられる。したがって、Al が共晶組成を超えても、共析相の相反する腐食特性がバランスする約 10 mass% までは、依然として耐食

性の向上傾向がつづくと考えられる。

4.3 耐食性におよぼす冷却速度の影響

水冷試料のめつき層組織の特徴は強い方向性を有することである。共晶組成に近い Zn-5 Al について言えば、本実験の場合のように、めつき浴に第 3 元素が含まれ、また、めつき後の冷却速度が大きい場合には、凝固方向に平行に共晶コロニーが成長し、ひいては共晶粒界も方向性を有することになる⁸⁾。隣接するコロニーのマトリックス (β -Zn 相) はほぼ同じ結晶方位関係にあるため、共晶コロニー境界を共晶粒界と同一に考えることはできないが、第 3 元素および Pb などの不純物が偏析していることから、実験結果で述べたように、腐食は共晶粒界のみならず共晶コロニー境界においてもすみやかに進行すると考えられる。また、過共晶組成の Zn-10 Al においては、急冷による温度勾配の増大は熱流方向に平行なデンドライトの成長を促進する。実験結果 3.1.4 で述べたように、腐食はデンドライトに沿って優先的に進行するため、この場合も Zn-5 Al と同様、めつき層内部の腐食は加速される。以上のように、水冷試料においては、共晶、過共晶を問わず腐食は優先腐食経路に沿ってすみやかにめつき層内部に進入するため耐食性が低下すると考えられる。一方、空冷試料においては、腐食は粒状ないしは板状で方向性の乏しい共析相を順次連結するモードでめつき層内部に進行するため、必然的に腐食速度は水冷試料に比べて小さくなると考えられる。薄鋼板の Zn-4.5 mass% Al 合金めつきに関する従来の研究によれば⁴⁾、めつき後の冷却速度を上げることにより耐食性の向上することが報告されているが、これは、冷却速度を上げることにより初晶の晶出、すなわち、優先腐食経路の形成が抑止されることを意味するもので、この場合の冷却速度は本実験の場合のように共晶組織に方向性の生じるほど大きくはない。

水冷試料でも、上述の優先腐食経路を破壊するか、あるいは、腐食モードを空冷型に変えることにより耐食性の向上が期待できる。たとえば、本実験におけるめつき後の伸線加工およびブルーイング処理がこれに相当すると考えられる。すなわち、Photo. 5 に示すように、伸線減面率の増加にともなって粒界や相境界は伸線方向に向きを変え、その結果、めつき厚方向に向かう優先腐食経路が遮断されるために耐食性が向上する。一方、ブルーイングに関しては、Fig. 3 に示すように、適正温度領域が存在する。共析温度以下の 473 K および 523 K、共析温度直上の 573 K でブルーイングを行った場合には、共析相やその分解によって生成した粒状の α -Al 相が微細であるため、それら相互の間の距離が短い。このため、

空冷型の腐食モードであつても耐食性は低い。しかし、ブルーイング温度を α_1 相が十分成長する 623 K まで上げれば、共析相も大型化し、その結果、耐食性が回復し、ブルーイング前を上まわる耐食性が得られる。

5. 結 言

2浴法により製造された Zn-Al 合金めつき鋼線のめつき層組織と耐食性の関係を明らかにすることを目的に、Al 含有量、めつき後の冷却条件、伸線およびブルーイング条件を変えて製造した合金めつき鋼線について塩水噴霧試験を行い、その腐食挙動を調査した。

(1) 約 22 mass% の Al を含有し、微細な α -Al 相と β -Zn 相の複合組織である共析相の腐食挙動を考慮に入れることにより、Zn-Al 合金めつき層の腐食挙動を統一的に理解することができる。

(2) 腐食は、初晶 (β -Zn 相)/共晶、共析相/ β -Zn 相、共晶コロニー境界、および共晶粒界に沿って優先的にめつき層内部に進入する。

(3) 共析相は β -Zn 相に優先して腐食される。

(4) めつき後水冷を行つた場合、耐食性は低下する。これは、共晶組織あるいは初晶デンドライトに、凝固方向、すなわち、表面から内部に向かって強い方向性が生じ、その結果、相境界や粒界を優先経路とする腐食のめつき層内部への進入が促進されるため耐食性が低下すると考えられる。一方、めつき後空冷した場合、腐食は粒状ないしは板状で方向性の乏しい共析相を順次連結するモードでめつき層内部に進行するため、水冷の場合に比べて腐食速度は小さく、高い耐食性が得られる。

(5) めつき後、伸線加工を行つた場合、伸線減面率の増加にともない、上述の優先腐食経路が遮断されるために耐食性は向上する。

(6) 伸線後、 α_1 相が十分成長する温度でブルーイン

グを行つた場合、大型の共析相が粒状分散した組織となるため、耐食性は向上する。

終わりに、本研究の遂行にあたり多くの有益な助言をいただきました新日本製鉄(株)君津技術研究部の新藤芳雄博士および壁屋元生氏に感謝いたします。また、めつき実験に御協力を賜りました日亜鋼業(株)ならびに日曹金属化学(株)に対して深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) A. J. STAVROS: *Wire Journal*, **15** (1982) 7, p. 66
- 2) H. KAWAKAMI, M. URAI, H. FUKINBARA and K. SATO: *Wire Journal*, **17** (1984) 10, p. 64
- 3) F. GOODWIN, D. COUTSOURADIS, G. VIART and J. PELERIN: *Wire Journal*, **17** (1984) 11, p. 69
- 4) 喜安哲也, 安田 顕, 小林 繁, 市田敏郎, 久保浩士: *鉄と鋼*, **72** (1986), p. 1005
- 5) 内山休男, 羽坂雅之, 古賀秀人: *日本金属学会誌*, **50** (1986), p. 969
- 6) M. HANSEN: *Constitution of Binary Alloys* (1958), p. 148 [McGraw Hill Book Co., Inc.]
- 7) 落合征雄, 大羽 浩: *鉄と鋼*, **75** (1989), p. 298
- 8) R. W. KRAFT: *J. Met.*, **4** (1966), p. 192
- 9) たとえば, *超塑性と金属加工技術* (超塑性研究会編) (1980), p. 56 [日刊工業新聞社]
- 10) 岡 襄二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄: *鉄と鋼*, **68** (1982), A 57
- 11) 広瀬祐輔: 第 106 回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1985), p. 181
- 12) J. C. ZOCCOLA, H. E. TOWNSEND, A. R. BORZILLO and J. B. HORTON: *ASTM Spec. Tech. Publ.*, **646** (1978), p. 165
- 13) D. J. BLICKWEDE: *鉄と鋼*, **66** (1980), p. 821
- 14) K. LÖHBERG: *Z. Metallkd.*, **33** (1941), p. 213
- 15) R. PIONTELLI and F. CREMASCOLI: *Z. Metallkd.*, **33** (1941), p. 245
- 16) A. BURGHARDT: *Technologie der Zinklegierungen* (1940) [Springer-Verlag]
- 17) P. C. BORBE, F. ERDMANN-JESNITZER and E. J. JUN: *Metallwissen. und Technik*, **32** (1978), p. 1231
- 18) 本橋嘉信, 柴田孝夫: *金属表面技術*, **37** (1986), p. 625
- 19) 田野和広, 岡 襄二, 蒲田 稔, 大部 操: *金属表面技術*, **33** (1982), p. 517