

## 2浴法により製造された Zn-Al 系合金めつき鋼線の金属間化合物層の構造と腐食挙動

落合 征雄\*・大羽 浩\*<sup>2</sup>

### Microstructure and Corrosion Behavior of Intermetallic Layer of Coating in Zn-Al Alloy Coated Steel Wire Manufactured by Double Hot-Dip Process

*Ikuo OCHIAI and Hiroshi OHBA*

#### Synopsis :

A study has been made on the microstructure and the corrosion behavior of the intermetallic layer of the Zn-Al alloy coating by immersing the conventionally galvanized steel wire in a Zn-Al alloy bath containing 3 to 10 mass% aluminum.

(1) The Zn-Al alloy coating by the double hot-dip process has duplex coating layers. The outer coating layer has the same chemical composition as the alloy bath and the intermetallic layer, which is formed by the diffusion of aluminum from the alloy bath into the Zn-Fe intermetallic layers of the galvanized wire, has a higher content, i. e., approximately 30 mass%, of aluminum than the alloy bath.

(2) The microstructure of the intermetallic layer of the Zn-Al alloy coating consists of the Zn-Al alloy matrix of the quasi-eutectoid phase and the fine, plate-like precipitates of  $Fe_4Al_{13}$  containing some amount of zinc.

(3) The intermetallic layer of the Zn-Al alloy coating exhibits such good drawability that the total reduction in area by drawing can be increased to over 80.9% without any crack occurrence.

(4) The first rusting time of Zn-Al alloy coated steel wire in the salt spray test is over four times longer than that of galvanized wire, and the high corrosion resistance is unchanged after drawing.

**Key words :** Zn-Al alloy coating ; microstructure ; corrosion resistance ; drawability ; intermetallic layer ; wire ; hot-dip galvanizing.

## 1. 緒 言

溶融亜鉛めつき鋼線の耐食性、特に、塩分を含む環境における耐食性の向上を目的として、近年、Zn-Al 合金めつき（以下、合金めつきと言う）の開発が進められている<sup>1)~3)</sup>。しかし、鋼線の溶融亜鉛めつきはほとんどがフラックス法で行われているため、合金めつきを行う場合、Al を含む亜鉛めつき浴に適合したフラックスを開発するか、あるいは、鋼線に通常の溶融亜鉛めつきを施したのち、これを合金めつき浴に浸漬する方法（以下、2浴法と言う）を採用するか、そのいずれかを選択する必要がある。従来、鋼線の合金めつきに関する研究は、主に1浴法で行われており、2浴法に関する研究はほとんど見あたらない。そのため、2浴法で製造された合金めつき鋼線には特異な金属間化合物層 (Intermetallic

layer) の存在することが報告されている<sup>4)</sup>にもかかわらず、その実態についてはほとんど明らかにされていない。

本研究は、2浴法で製造された合金めつき鋼線のめつき層組織の特徴とも言える Al 濃度の高い金属間化合物層の構造を解析し、その形成過程ならびに腐食挙動を考察したものである。

## 2. 実験方法

### 2.1 合金めつき

合金めつき実験には、焼鈍された直径 3.2 mm の低炭素鋼線 (JIS SWRM 6) を使用した。Table 1 に鋼線の化学成分を示す。

はじめに、鋼線を 723 K に保持した純亜鉛浴 (99.99 mass%) 中に連続的に 10~20 s 浸漬する方法で溶融亜

昭和 62 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 63 年 4 月 6 日受付 (Received Apr. 6, 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)

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

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

	C	Si	Mn	P	S	Al
SWRM6	0.05	0.24	0.35	0.018	0.009	0.025

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

Alloy	Al	Si	Mg	Zn
Zn-3 Al	3.02	0.03	0.026	Bal.
Zn-4.5 Al	4.52	0.05	0.025	Bal.
Zn-5 Al	5.06	0.05	0.024	Bal.
Zn-8 Al	8.11	0.09	0.026	Bal.
Zn-10 Al	9.97	0.11	0.026	Bal.

鉛めつきを行った。次いで、熔融亜鉛めつき鋼線を 713 ~ 753 K に保った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。Table 2 に合金めつき浴の組成を示す。少量の 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。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水スプレイ装置により約 480 K まで冷却され、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、めつき付着量の制御は通線速度制御によって行い、ワイピングは行わなかった。

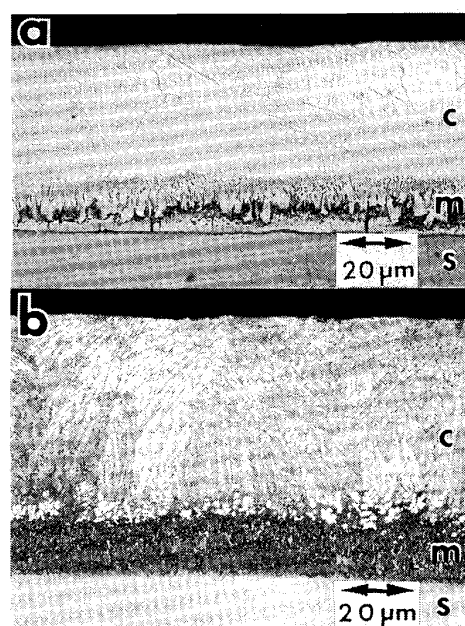
## 2.2 めつき層組織の調査

めつき層組織の観察は、試料断面を研磨後、3 vol% 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) を用いて行った。めつき層断面の成分分布の測定は、ビーム径 3  $\mu\text{m}$  の EPMA により、また、金属間化合物層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。

金属間化合物層の構造は、X 線回折法および透過型電子顕微鏡により調査した。この場合、鋼線試料では測定が困難であるため、これと同一の組成を有する厚さ 4 mm の薄鋼板試料を用い、2浴法により合金めつきを行った。めつき後、アスベストワイピングおよびバフ研磨により金属間化合物層以外のめつき層 (以下、表層 Coating layer とする) を除去したのち、Cu を対陰極とする X 線回折を行った。また、X 線回折試料より電解研磨 (氷酢酸 9 + 過塩素酸 1) で金属間化合物層の薄膜を作製し、透過型電子顕微鏡で内部構造を観察した。

## 2.3 耐食性の評価

耐食性の評価は、JIS Z 2371 に規定された塩水噴霧試験により行い、腐食減量および赤錆発生時間を測定した。Zn-Al 合金の腐食生成物は密着性が良いため、腐食減量の測定にあたっては、試料を飽和酢酸アンモニウム水溶液中に室温で 5 min 浸漬後、流水中で歯ブラシを



(a) Before second dipping (Galvanized wire)  
 (b) After second dipping  
 c : Coating layer  
 m : Intermetallic layer  
 s : Steel substrate

Photo. 1. Change in microstructure of coating by second dipping in Zn-4.5Al alloy bath for 5s at 713 K and subsequent water cooling.

用いて腐食生成物を除去した。塩水噴霧試験は、めつきままならびに伸線加工後の鋼線について、各試験水準につき 5 本行い平均値を求めた。なお、伸線機は単頭伸線機で、1パスあたりの減面率は約 24% とした。

## 3. 実験結果

### 3.1 めつき層組織

熔融亜鉛めつき鋼線を Zn-4.5 Al 合金めつき浴中に 713 K  $\times$  5 s 浸漬した場合のめつき層組織の変化を Photo. 1 に示す。熔融亜鉛めつき鋼線の亜鉛層 ( $\eta$  相) は Zn-Al 合金で置換され、また、短時間浸漬にもかかわらず、Zn-Fe 金属間化合物層の組織にも明瞭な変化がみとめられる。

### 3.2 めつき層の成分分布

めつき層断面の線分析結果を Fig. 1 に示す。表層は合金めつき浴と同一の組成であるが、金属間化合物層には Al が著しく濃化している。金属間化合物層における Al 濃度のピーク値におよぼすめつき浴の Al 濃度の影響を Fig. 2 に示す。ピーク値は浴の Al 濃度にはほとんど依存しない。同様に、Al 濃度のピーク値におよぼす浸漬時間の影響を Fig. 3 に示す。浸漬時間 5 s で、Al 濃度のピーク値は約 30 mass% に達し、その後は浸漬

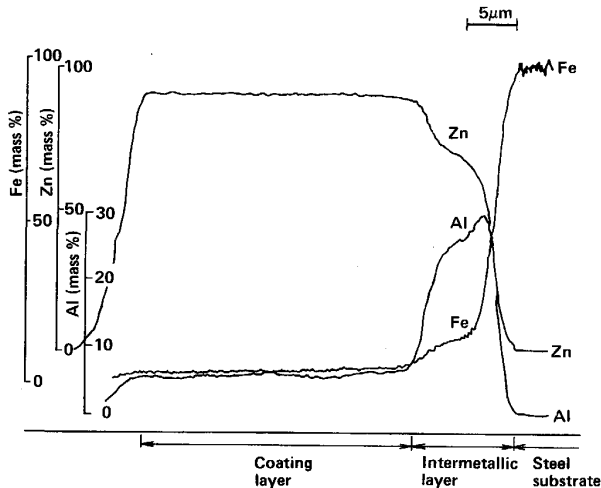


Fig. 1. Electron probe microanalysis on transverse section of Zn-Al alloy coating (Second dipping : Zn-4.5Al, 713 K  $\times$  5s, water cooling).

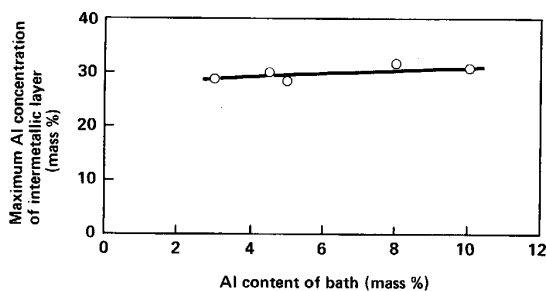


Fig. 2. Relationship between aluminum content of bath and maximum aluminum concentration of intermetallic layer of Zn-Al alloy coating (Thickness of Zn-Fe intermetallic layers of galvanized wires : 8  $\mu$ m. Second dipping : 713 K  $\times$  10s, water cooling).

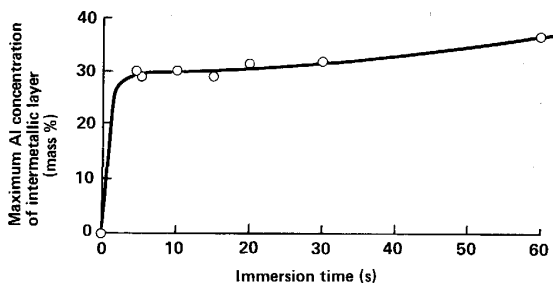
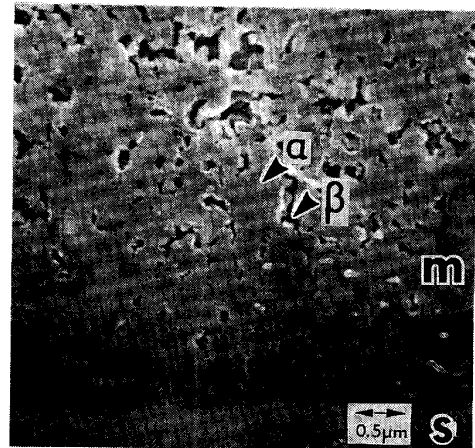


Fig. 3. Relationship between immersion time in Zn-Al alloy bath and maximum aluminum concentration of intermetallic layer of Zn-Al alloy coating (Thickness of Zn-Fe intermetallic layers of galvanized wires : 8  $\mu$ m. Second dipping : Zn-4.5 Al, 713 K, water cooling).



m : Intermetallic layer  
s : Steel substrate  
 $\alpha$  : Aluminum-rich phase  
 $\beta$  : Zinc-rich phase

Photo. 2. Microstructure of intermetallic layer of Zn-Al alloy coating (Second dipping : Zn-4.5 Al, 713 K  $\times$  5s, water cooling. SEM micrograph).

時間の影響は小さい。

### 3.3 金属間化合物層の組織

合金めつきの金属間化合物層をSEMで観察した結果をPhoto. 2に示す。金属間化合物層は微細な二相の複合組織であり、EDX分析によれば、白色部はAlに富むZn-Al相、黒色部はほとんどZnに近い組成であった。

熔融亜鉛めつき鋼板試料を、Zn-4.5 Al合金めつき浴中に713 K  $\times$  20 s浸漬した場合に形成される金属間化合物層のX線回折結果をFig. 4に示す。回折ピークはZn, Al, および $Fe_4Al_{13}$ であり、熔融亜鉛めつきの主体となる金属間化合物である $FeZn_{13}$ ( $\delta$ 相)や $FeZn_7$ ( $\delta_1$ 相)はみとめられない。回折パターンにおよぼす浸漬時間の影響は、本実験の範囲内(80 s以下)ではみとめられなかった。

上述の試料の金属間化合物層を透過型電子顕微鏡で観察した結果をPhoto. 3に示す。EDX分析によれば、マトリックスはZn-Al合金であり、その中に幅0.2~0.3  $\mu$ m、長さ0.3~0.5  $\mu$ mのFe-Al金属間化合物の微細板状結晶が試料板面にはほぼ平行に析出している。制限視野電子線回折の結果、析出物はすべて斜方晶系ないしは単斜晶系の $Fe_4Al_{13}$ であり、他のFe-Al金属間化合物<sup>6)</sup>、たとえば、 $Fe_2Al_5$ あるいは $FeAl_3$ などは検出されなかった。また、Photo. 3bのEDX分析結果が示すように、 $Fe_4Al_{13}$ は相当量のZnを固溶していると考えられる。浸漬時間が長くなるにともない析出物が成長し、80 s浸漬では幅0.7  $\mu$ m、長さ2  $\mu$ m程度となるが、析

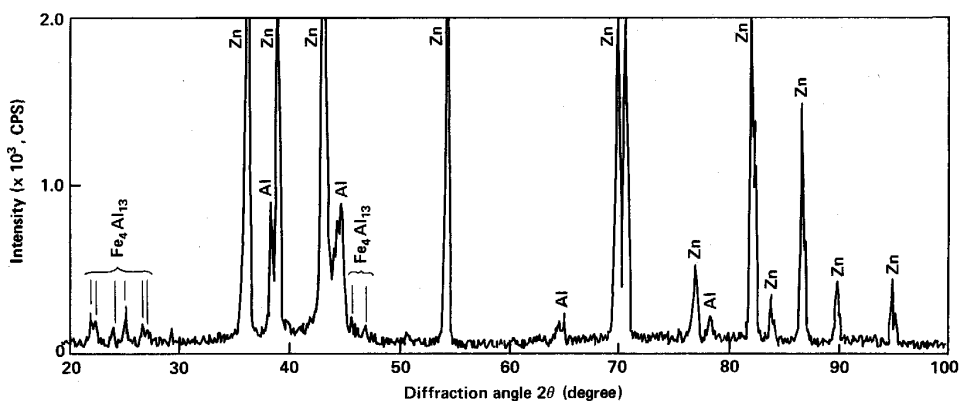
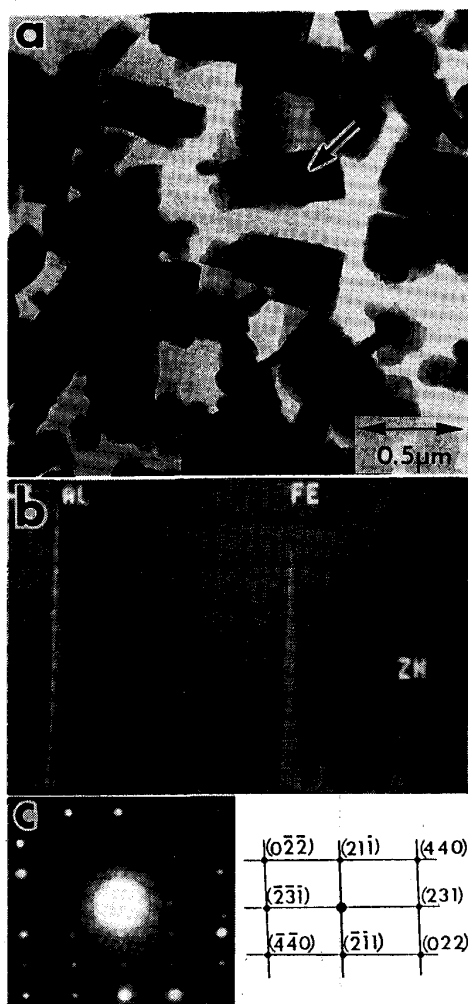
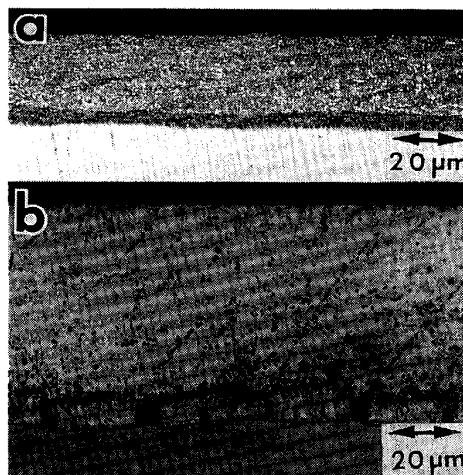


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of intermetallic layer of Zn-Al alloy coating (Second dipping : Zn-4.5Al, 713 K × 20s, air cooling).



(a) Precipitates observed in sample dipped in Zn-4.5Al alloy bath for 20s at 713 K  
 (b)(c) EDX spectrum and electron diffraction pattern of precipitate pointed by arrow in (a)  
 Orthorhombic Fe<sub>4</sub>Al<sub>13</sub>

Photo. 3. Transmission electron micrographs of precipitates in intermetallic layer of Zn-Al alloy coating.



(a) Zn-5Al alloy coated wire  
 (Reduction in area by drawing : 80.9%)  
 (b) Galvanized wire  
 (Reduction in area by drawing : 23.4%)

Photo. 4. Microstructure of longitudinal section of coatings after drawing.

出物の種類に関しては、X線回折結果と同様、浸漬時間の影響はみとめられなかった。

### 3.4 金属間化合物層の伸線加工性

熔融亜鉛めつき鋼線の金属間化合物層は脆く、Photo. 4bに示すように、伸線初期にクラックが発生する。これに対して、合金めつき鋼線の金属間化合物層の延性は高く、Photo. 4aに示すように、伸線減面率 80.9%でもクラックはみとめられない。

### 3.5 合金めつき鋼線の耐食性

塩水噴霧試験結果を Table 3 に示す。ここで、合金めつきの熔融亜鉛めつきに対する耐食性倍率 (Superiority ratio) を次のように定義する。

(1) 腐食減量にもとづく耐食性倍率

Table 3. Corrosion resistance of galvanized and Zn-Al alloy coated steel wires in salt spray test (As-galvanized wires)\*<sup>1</sup>.

Sample No.	Alloy	Coating* <sup>2</sup> weight (g/m <sup>2</sup> )	Coating thickness		Weight loss in 100 h (g/m <sup>2</sup> )	Time to first rusting (h)	Superiority ratio of Zn-Al alloy to Zn	
			Coating layer (μm)	Intermetallic layer (μm)			(1) Weight loss	(2) Time to first rusting
1	Zn	475	57	9	90	1 080		
2	Zn-5 Al	191	18	10	45	3 650	2.0	8.4
3	Zn-5 Al	334	38	10	56	3 790	1.6	5.0
4	Zn-5 Al	438	51	9	60	4 180	1.5	4.2
5	Zn-8 Al	161	13	10	41	3 670	2.2	10.0
6	Zn-10 Al	143	11	10	22	3 840	4.1	11.8

\*<sup>1</sup> Water-cooled after second dipping \*<sup>2</sup> Coating layer + Intermetallic layerTable 4. Corrosion resistance of galvanized and Zn-Al alloy coated steel wires in salt spray test (As-drawn wires)\*<sup>1</sup>.

	Diameter of wire (mm)	Coating* <sup>2</sup> weight (g/m <sup>2</sup> )	Coating thickness		Time to first rusting (h)	Superiority ratio of Zn-Al alloy to Zn
			Coating layer (μm)	Intermetallic layer (μm)		
Galvanized	1.6	230	26	6	144	
Zn-5 Al alloy coated	1.6	207	24	5	2 060	15.9

\*<sup>1</sup> Reduction in area by drawing : 75% \*<sup>2</sup> Coating layer + Intermetallic layer

$$= \frac{\text{Zn の腐食減量}}{\text{Zn-Al の腐食減量}}$$

(2) 赤錆発生時間にもとづく耐食性倍率

$$= \frac{\text{Zn-Al の赤錆発生時間}}{\text{Zn の赤錆発生時間}}$$

$$\times \frac{\text{Zn のめつき付着量}}{\text{Zn-Al のめつき付着量}}$$

Table 3 に示すように、両者は傾向的には一致するが、合金めつきの赤錆発生時間は腐食減量から予想される値よりかなり長く、特に、めつき付着量の少ない場合に顕著である。

Table 3 の溶融亜鉛めつき鋼線 (No. 1) および Zn-5 Al 合金めつき鋼線 (No. 4) を直径 1.6 mm まで伸線後塩水噴霧試験を行った。結果を Table 4 に示す。赤錆発生時間より合金めつきの耐食性倍率を求めると、めつきままの状態に比べてかなり高い。

#### 4. 考 察

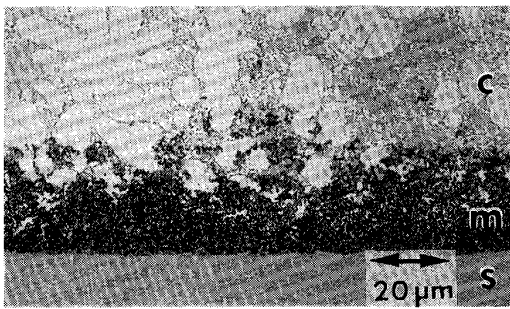
##### 4.1 金属間化合物層の形成機構

実験結果で述べたように、合金めつきの金属間化合物層形成過程における Al の拡散速度は大きく、次に述べるように、融液相の存在を仮定しなければ現象を説明することができない。すなわち、合金めつき浴の Al 濃度を  $C_0$ 、Al の体拡散 (Bulk diffusion) の拡散係数を  $D_0$  とすると、浸漬時間  $t$ 、Zn-Al 金属間化合物層の深さ  $x$  における Al 濃度  $C(x, t)$  は (1) 式で表されるが、

$$C(x, t) = C_0 \left( 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_0 t}} \right) \dots\dots\dots (1)$$

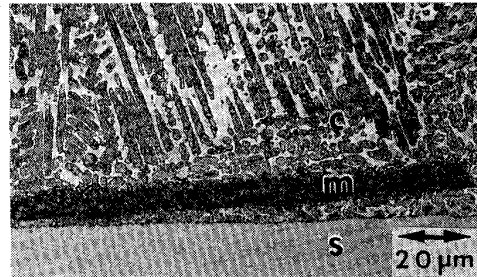
いま、 $D_0$  を概略  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}^{7)}$ 、 $t$  を 5 s、 $x$  を 10 μm とおいて、地鉄との境界附近の Al 濃度を計算すると  $0.002 C_0$  となり、Fig. 1 の実験結果を説明することができない。しかし、 $D_0$  の代わりに液体 Al の自己拡散係数  $D_l$  ( $\approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}^{8)}$  を用いて融液中の拡散として計算すると (合金めつき浴は十分攪拌されているものとする)、Al 濃度は  $0.92 C_0$  となり、次に述べる Fe と Al の反応速度や化学ポテンシャル勾配等を考慮に入れない近似計算ではあるが、実験結果を定性的に説明することができる。

以下、金属間化合物層の形成過程を考察する。溶融亜鉛めつき鋼線を Zn-Al 合金めつき浴に浸漬すると、表層 (亜鉛層) は溶出し、Zn-Fe 金属間化合物層は合金めつき浴と直接接触するようになる。そのため、浴中の Al は金属間化合物層表面に拡散し、ここで、Fe と反応して Fe-Al 金属間化合物を生成する。その結果、Zn-Fe 金属間化合物の Fe が不足し、Zn-Fe 系平衡状態図<sup>5)</sup> が示すように、Zn の融液相が生成する。以後、浴中の Al は新たに生成した融液相を拡散して後退しつつある Zn-Fe 金属間化合物層表面に到達し、上述の反応が継続される。このようにして、Zn-Al 合金マトリックス中に Fe-Al 金属間化合物の析出した新しい合金めつき層が形成されると考えられる。これが、いわゆる合金めつきの金属間化合物層である。すなわち、合金めつきの金属間化合物層は Zn-Fe 金属間化合物層などとは異なり、正しい意味での金属間化合物層ではない (本報告では慣用的な用語としてこれを使うこととする)。な



c : Coating layer  
m : Intermetallic layer  
s : Steel substrate

Photo. 5. Photomicrograph showing irregular interface of coating/intermetallic layers of Zn-Al alloy coating (Second dipping : Zn-4.5Al, 713 K × 5s, air cooling).



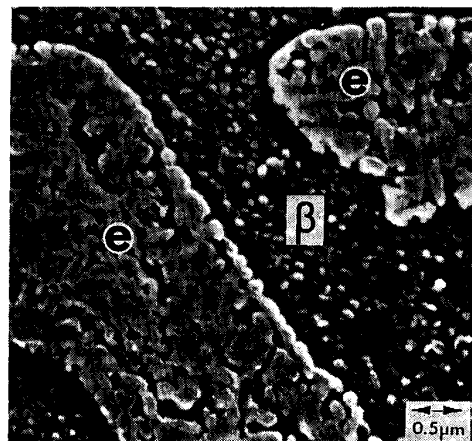
c : Coating layer  
m : Intermetallic layer  
s : Steel substrate

Photo. 6. Photomicrograph showing intermetallic layer detached from steel substrate (Second dipping : Zn-10Al, 753 K × 8s, water cooling).

お、素地鋼と金属間化合物層の間には新たな金属間化合物が生成すると考えられるが、本実験では十分な解析を行うことができなかつた。Photo. 5 は、浸漬直後に浴中で振動を与えた試料の組織で、表層に接する金属間化合物層の分離する状況が観察され、金属間化合物層の形成過程で融液相の生成することが実験的に確認される。

溶融めつき温度における Zn の Fe 溶解度は約 0.008 mass% と低い<sup>5)</sup> が、Zn-Al 合金浴における Fe の平衡濃度は比較的高く、773 K において約 0.3 mass% と報告されている<sup>6)10)</sup>。上述の Zn-Fe 金属間化合物の分解過程においては、生成した Zn-Al 合金融液は共存する Zn-Fe 金属間化合物より Fe を供給されるため、浴に比べて Fe 濃度が高いと考えられる。Al と Fe の化学的親和力は大きいので、Fe 濃度の高い Zn-Al 合金融液相における Al の化学ポテンシャルは低く、ポテンシャル勾配を埋めるための Al が浴から拡散侵入するため逆拡散 (Up-hill diffusion) 現象がみとめられる。

しかし、融液相は Al 濃度の上昇により必然的に融点が高くなるため、再び固相に変化する。その結果、Al の拡散速度が低下するため、以後、金属間化合物層内への Al の拡散侵入は急激に減少する。したがって、浴温が一定の場合、Fig. 2 および Fig. 3 に示すように、金属間化合物層における Al 濃度のピーク値は浴の Al 濃度に依存せず、また、浸漬時間の影響も小さい。Photo. 6 は、曲率の大きいシンカーロールを用いて浴中の鋼線に強い曲げひずみを与えた場合のめつき層組織で、金属間化合物層が地鉄より剥離する現象がみとめられる。これは、浸漬直後に融液相になった金属間化合物層が、浴中で再び固相になるという上述の考え方を支持するものである。



β : β-Zn phase  
e : Eutectoid phase (Light area : α-Al phase, Dark area : β-Zn phase)

Photo. 7. Microstructure of coating layer of Zn-Al alloy coating (Second dipping : Zn-8Al, 743 K × 10s, air cooling. SEM micrograph).

金属間化合物層の組織 (Photo. 2) は、Photo. 7 に示す表層の共析相の組織と類似しており、組織相互の対比および EDX 分析結果より Al に富む相は α-Al 相、また、Zn に富む相は β-Zn 相であると考えられる。共析相組織との相違は、金属間化合物層の方が α-Al 相の占める割合が高いことで、マトリックスの Al 濃度は共析組成より若干高 Al 側であると推定される。これは、浴温 (713 K) における固相線の Al 濃度が約 28 mass% であること<sup>9)</sup>とも整合性を有している。金属間化合物層から Fe<sub>4</sub>Al<sub>13</sub> を分離した Zn-Al マトリックスの詳細な分析が今後の課題である。

#### 4.2 合金めつき層の腐食挙動

2 浴法で製造された合金めつき鋼線の塩水噴霧試験に

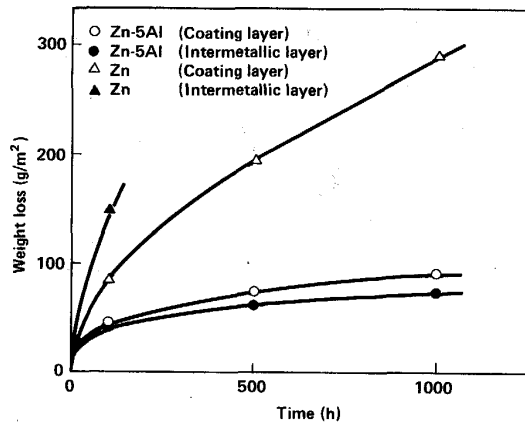
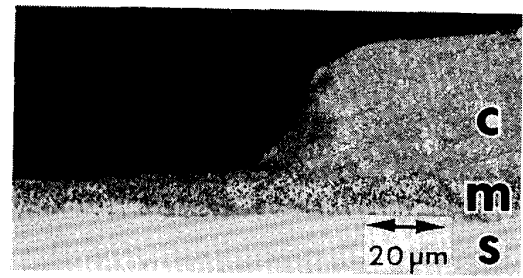


Fig. 5. Corrosion resistance of coating and intermetallic layers in salt spray test.

における赤錆発生時間は、Table 3 に示すように、表層の腐食速度から予想される値に比べてかなり長い。そこで、熔融亜鉛めつきおよび合金めつきそれぞれについて、長時間塩水噴霧試験における表層および金属間化合物層の腐食挙動を調査した。ここで、金属間化合物層については次の方法で試料を調製した。厚い金属間化合物層（厚さ約  $32\ \mu\text{m}$ 、付着量に換算して約  $227\ \text{g/m}^2$ ）を有する直径  $3.2\ \text{mm}$  の熔融亜鉛めつき鋼線を製造し、ワイピングにより表層の Zn を除去して Zn-Fe 金属間化合物層のみとし、また、これを  $713\ \text{K}$  に保持した Zn-5 Al 合金めつき浴に  $10\ \text{s}$  浸漬後、ワイピングにより金属間化合物層のみを残して表層を除去した。これらの塩水噴霧試験結果を Fig. 5 に示す。表層に関しては、試験時間の経過にともない熔融亜鉛めつきと合金めつきの腐食減量差、すなわち、腐食速度の差が増大している。これは、熔融亜鉛めつきの場合、Zn の腐食生成物が容易に流出するのに対して<sup>11)</sup>、合金めつきにおいては、表層組織を構成する共析相の腐食生成物の安定性が高く<sup>12)</sup>、強固な腐食生成物の被膜が形成される<sup>11)13)</sup> ことに起因すると考えられる。一方、金属間化合物層については、熔融亜鉛めつきの金属間化合物層の腐食減量が表層に比べて約 40% 多いのに対して、合金めつきの場合は、逆に、約 20% 少ない。これは、前述したように、合金めつきの金属間化合物層が共析組成より高 Al 側の Zn-Al 合金をマトリックスとしているためと考えられ、従来報告されている<sup>14)</sup> Zn-Al 合金の腐食挙動とも一致する。

500 h の塩水噴霧試験を行った合金めつき試料 (Table 3 の No. 4) について、腐食生成物を除去したのち、腐食の進行状況を観察した。結果を Photo. 8 に示す。この試料の場合、冷却速度のばらつきのため、腐食速度は表層各部で大きく異なり<sup>15)</sup>、厚い表層を有するにもか



c : Coating layer  
m : Intermetallic layer  
s : Steel substrate

Photo. 8. Microstructure of Zn-Al alloy coating after salt spray test for 500 h (Sample : No. 4).

かわらず、局部的には腐食は金属間化合物層に到達している。しかし、金属間化合物層内部への腐食の進行は抑制され、隣接して存在する表層の腐食が先行する。従来報告されているように<sup>16)17)</sup>、3 mass% 食塩水中における Zn-Al 合金の腐食電位は Al 濃度の増加にともなうて上昇する。したがって、金属間化合物層の電位は表層に対して貴となるため、表層の犠牲防食効果により金属間化合物層内部への腐食の進行が抑制されると考えられる。以上述べたように、2 浴法で製造された合金めつき鋼線の赤錆発生時間が長い理由は、金属間化合物層自体の耐食性が高いことに加えて、表層と金属間化合物層間の電気化学的作用により、金属間化合物層内部への腐食の進行が抑制され、このため、局所的な腐食による赤錆の発生が防止されるためと考えられる。

Table 4 に示すように、熔融亜鉛めつきと異なり、合金めつきの赤錆発生特性は伸線後も維持される。これは、合金めつき後の急冷により生成した表層の優先腐食経路が伸線により遮断されること<sup>12)</sup>、また、合金めつきの金属間化合物層のマトリックスが、組成的には Zn-22 mass% Al 超塑性合金に近く<sup>18)</sup>、微細な  $\alpha$ -Al 相と  $\beta$ -Zn 相から構成されているため高い加工性を有し、伸線中にクラックの発生のないことが原因と考えられる。

## 5. 結 言

2 浴法で製造された 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、通常の熔融亜鉛めつき鋼線を 3~10 mass% の Al を含む Zn-Al 合金めつき浴に浸漬する方法で合金めつき鋼線を製造し、金属間化合物層の構造と耐食性について調査した。得られた結果を要約すると、以下ようになる。

(1) 2 浴法で製造された合金めつき鋼線のめつき層は

2層構造をとる。表層の組成は合金めつき浴と同じであるが、金属間化合物層の Al 濃度は合金めつき浴組成によらず約 30 mass% と高い。

(2) 金属間化合物層は熔融亜鉛めつきの Zn-Fe 金属間化合物層に合金めつき浴の Al が拡散することにより形成されたものであり、その形成過程において Zn-Al 合金の融液相が生成すると考えられる。

(3) 金属間化合物層の構造は、共析組成より若干 Al 濃度の高い Zn-Al 合金をマトリックスとし、これに  $Fe_4Al_{13}$  の微細板状結晶が析出したものである。 $Fe_4Al_{13}$  金属間化合物は斜方晶系ないしは単斜晶系で Zn を固溶している。

(4) 金属間化合物層は高い伸線加工性を有し、伸線減面率 80.9% でもクラックの発生はない。

(5) 2浴法で製造された合金めつき鋼線の塩水噴霧試験における赤錆発生時間は、熔融亜鉛めつき鋼線の 4 倍以上である。また、伸線加工による耐食性の劣化はみとめられない。

本研究を実施するにあたり、多大の御協力をいただきました日亜鋼業(株)ならびに日曹金属化学(株)の関係者のかたがたに対して、深い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) R. NÜNNINGHOFF and K. SCZEPANSKI: *Wire*, 37 (1987), p. 240
- 5) M. HANSEN: *Constitution of Binary Alloys* (1958), p. 737 [McGraw Hill Book Co., Inc.]
- 6) W. KÖSTER and T. GÖDECKE: *Proc. 9th Int. Conf. on Hot Dip Galvanizing (ZDA)* (1971), p. 128 [Industrial Newspapers Ltd.]
- 7) P. GUIRALDENQ 著, 平野賢一, 岡田 健訳: 技術者の拡散入門 (1984), p. 69 [共立出版]
- 8) P. GUIRALDENQ 著, 平野賢一, 岡田 健訳: 技術者の拡散入門 (1984), p. 35 [共立出版]
- 9) M. HANSEN: *Constitution of Binary Alloys* (1958), p. 148 [McGraw Hill Book Co., Inc.]
- 10) E. H. RENNHACK: *Trans. Metall. Soc. AIME*, 221 (1961), p. 775
- 11) 本橋嘉信, 柴田孝夫: *金属表面技術*, 37 (1986), p. 625
- 12) 落合征雄, 大羽 浩: *鉄と鋼*, 75 (1989), p. 290
- 13) 内山休男, 羽坂雅之, 古賀秀人: *日本金属学会誌*, 50 (1986), p. 969
- 14) D. J. BLICKWEDE: *鉄と鋼*, 66 (1980), p. 821
- 15) 大羽 浩, 落合征雄, 橋本達児, 寺島清隆: *材料とプロセス*, 1 (1988), p. 719
- 16) 鈴木隆三, 柴田孝夫, 長坂秀雄: *金属表面技術*, 30 (1979), p. 595
- 17) 田野和広, 岡 襄二, 蒲田 稔, 大部 操: *金属表面技術*, 33 (1982), p. 516
- 18) 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]