

溶融 Zn-Al-Mg 系合金めっき鋼板の促進腐食環境下における耐食性と防食機構

小松 厚志*・泉谷 秀房*・辻村 太佳夫*・安藤 敦司*・橘高 敏晴*²

Corrosion Resistance and Protection Mechanism of Hot-dip Zn-Al-Mg Alloy Coated Steel Sheet under Accelerated Corrosion Environment

Atsushi KOMATSU, Hidefusa IZUTANI, Takao TSUJIMURA, Atsushi ANDOH and Toshiharu KITTAKA

Synopsis : Corrosion behavior of hot-dip Zn-6%Al-0~3%Mg alloy coated steel sheets in cyclic corrosion test (CCT) has been investigated.

The corrosion resistance was improved with increasing Mg content in the coating layer, and the highest corrosion resistance was observed at 3% Mg. In Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet, the formations of zinc carbonate hydroxide and zinc oxide were suppressed for longer duration compared with Zn-0.2%Al and Zn-4.5%Al-0.1%Mg alloy coated steel sheets. As a result, zinc chloride hydroxide existed stable on the surface of the coating layer. From the polarization behaviors in 5% NaCl aqueous solution after CCT, it was found that the corrosion current density of Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet was much smaller than those of Zn-0.2%Al and Zn-4.5%Al-0.1%Mg alloy coated steel sheets. As zinc carbonate hydroxide and zinc oxide had poor adhesion to the coating layer and had porous structures, these corrosion products were considered to have little protective action for the coating layer. Therefore, it was concluded that Mg suppressed the formation of such nonprotective corrosion products, resulting in the remarkable improvement of corrosion resistance.

Key words : hot-dip Zn-Al-Mg alloy coated steel sheet; corrosion product; zinc carbonate hydroxide; zinc oxide; zinc chloride hydroxide; cyclic corrosion test; corrosion resistance; porous structure; protective action.

1. 緒言

亜鉛系めっき鋼板のめっき層に、種々の元素を添加して耐食性を向上させる研究は古くからなされており、これまでに Al を約 5% 添加した Zn-5%Al めっき系（微量の Mg や ミッシュメタルを含有するものも含む）と Zn-55%Al 系（約 1.5% の Si を含む）が実用化されている。

Al 以外の元素では、多くの研究者により、Mg が効果的であることが報告されているが¹⁻³⁾、現在まで Mg をパーセントオーダーで添加した溶融 Zn-Mg 系めっき鋼板は実用化されていない。これは、Mg が易酸化性であるため、高温に保持されためっき浴表面を常に清浄な状態に維持することが困難であることなど、主に製造上の理由によるものと考えられる。

筆者らは、種々の元素を検討した結果、Al がめっき浴表面での Mg の酸化を適度に抑制することを見出し、Mg と Al を複合添加した溶融 Zn-Al-Mg 系合金めっき鋼板の研究を推進している⁴⁻⁸⁾。Al と Mg を複合添加しためっき鋼板の耐食性については、これまでほとんど報告されていないため、筆者らは屋外、屋内での大気暴露試験をはじめ、各種促進腐食試験における溶融 Zn-Al-Mg 系合金めっき鋼板の耐食性を基礎的に検討している。

本稿では、促進腐食試験（複合サイクル腐食試験）における溶融 Zn-Al-Mg 系合金めっき鋼板の耐食性ならびに防食機構について、主に腐食生成物の生成過程と層構造の観点から検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 Zn-6mass%Al-0~3mass%Mg 合金めっきの溶融めっき方法

本実験における溶融 Zn-Al-Mg 系合金めっき鋼板の Al 含有率は、Zn-5mass%Al（以下、mass% を % と略記）近傍を前提とし、製造性を考慮して 6% に設定した。Mg 含有率は、めっき層凝固時の初晶相が Al となる 0~3% の範囲内で変化させた。

溶融 Zn-6%Al-0~3%Mg 合金めっき試験片（以下、6%Al-X%Mg と略記する）、および既存のめっき鋼板である溶融 Zn-0.2%Al めっき試験片（以下、0.2%Al と略記する）、微量のミッシュメタルを含有する溶融 Zn-4.5%Al-0.1%Mg めっき試験片（以下、4.5%Al-0.1%Mg と略記する）は、ガス還元型溶融めっき装置を用いて作製した。試験面のめっき付着量は、所定の浴組成に調整した溶融めっき浴（浴温 450°C）に 3s 浸せきした後、ガスワイピング法により 90±5 g/m² に調整した。ガスワイピング後は、H₂-N₂雰

平成 12 年 2 月 21 日受付 平成 12 年 4 月 19 日受理 (Received on Feb. 21, 2000; Accepted on Apr. 19, 2000)

* 日新製鋼（株）技術研究所 (Steel & Technology Development Laboratories, Nisshin Steel Co., Ltd., 5 Ishizunishimachi Sakai 592-8332)

* 2 日新鋼管（株）西日本事業所 (West Division, Nisshin Kokan Co., Ltd.)

囲気に保持された炉内にて平均冷却速度 $15^{\circ}\text{C}/\text{s}$ で室温まで冷却した。めっき後の試験片にはクロメート処理等の化成処理は施さず、所定のサイズに裁断後、促進腐食試験に供した。

2.2 促進腐食試験法および耐食性評価方法

促進腐食試験には、塩水噴霧 (5% NaCl, 35°C) 2h → 乾燥 (60°C , 相対湿度 30%) 4h → 湿潤 (50°C , 相対湿度 95%) 2h を 1 サイクルとする自動車技術会の複合サイクル腐食試験 JASO M 609-91 (以下, CCT と記す) を用いた。なお、一部の試験片については、腐食挙動を調査する目的で塩水噴霧試験 JIS Z2371 (以下, SST と記す) を行った。

耐食性は、めっき層平坦部の腐食減量と赤錆発生面積率が 5% となるサイクル数にて評価した。腐食減量は、試験前の試験片重量と、所定サイクル後の試験片の腐食生成物を 50°C , 10% の塩化アンモニウム水溶液中にて溶解除去した後の重量から求めた。腐食生成物の分析には、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いた。また、腐食生成物の同定は、X線回折法 (Cu 管球, $40\text{kV}-150\text{mA}$) にて行った。

一部の試験片については、5% NaCl 水溶液中 (空気開放, 25°C) での分極曲線を、電位走査速度 $0.2\text{mV}/\text{s}$ の電位走査法にて測定した。対極にはカーボン電極を用い、測定極の電位は飽和カロメル電極 (SCE) を参照電極として測定した。電位は SCE 基準で $-800 \sim -1800\text{mV}$ の範囲で、腐食電位 (以下, E_{corr} と記す) より貴および卑な方向にそれぞれ走査した。腐食電流密度 (以下, I_{corr} と記す) は、得られた分極曲線から外挿法により求めた。

3. 実験結果

3.1 耐食性に及ぼすめっき層中 Mg 含有率の影響

Fig. 1 に CCT における各種めっき鋼板の腐食減量を示す。6% Al ベースのめっき鋼板では、Mg 含有率が高いものほど腐食減量が小さく、6%Al-3%Mg が供試材中で最も良い耐食性を示した。

6%Al- X %Mg めっき鋼板の CCT における耐食性を赤錆発生サイクル数で整理した結果を Fig. 2 に示す。めっき層中の Mg 添加量の増加とともに、めっき層の耐食性は向上し、6%Al-3%Mg では 200 サイクル後も赤錆の発生は認められない。

そこで、Mg 添加による耐食性向上が最も顕著である 6%Al-3%Mg について、CCT における腐食生成物の生成過程と層構造を中心に、0.2% Al, 4.5%Al-0.1%Mg を比較材として検討した。

3.2 腐食生成物の生成過程

Fig. 3 に、CCT20 サイクル後までの 6%Al-3%Mg ならびに比較材の酸化亜鉛 (100) 面、塩基性炭酸亜鉛 ($d=6.90\text{\AA}$) および塩基性塩化亜鉛 (015) 面の X線回折強度変化を示す。

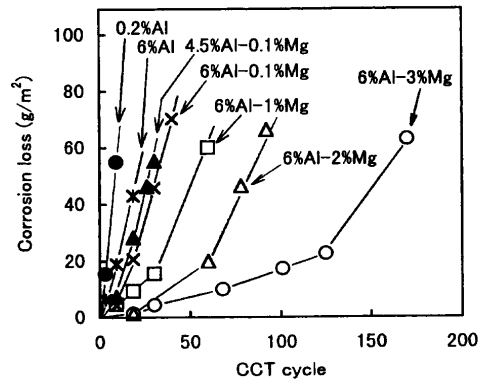


Fig. 1. Corrosion loss of specimens in CCT (JASO M 609-91).

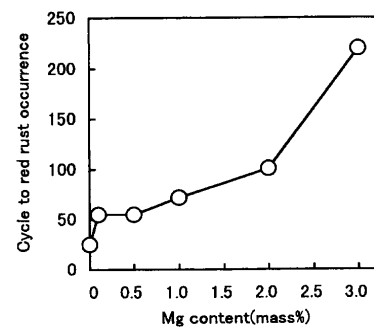


Fig. 2. Cycles to red rust occurrence on Zn-6%Al-Mg alloy coated steel sheets in CCT. (coating weight; $90 \pm 5\text{g}/\text{m}^2$)

6%Al-3%Mg では、20 サイクル後まで塩基性炭酸亜鉛 ($\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、酸化亜鉛 (ZnO) とともに認められない。ところが、0.2% Al では 3 サイクルですでに両者とも生成している。4.5%Al-0.1%Mg の場合は、3 サイクルでは塩基性炭酸亜鉛、酸化亜鉛とも認められないが、10 サイクルで生成しはじめ、20 サイクルでは急激に増大した。

塩基性塩化亜鉛 ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) は、0.2% Al では 3 サイクル時点で強度が飽和し、4.5%Al-0.1%Mg ではサイクル数の増加とともに単調に増加した。これに対し、6%Al-3%Mg では 20 サイクル後も急激な強度の増加は認められず、塩基性塩化亜鉛の生成、成長が抑制されている。

3.3 腐食過程における Mg, Al の挙動と腐食生成物の層構造

CCT 後のめっき層断面の腐食状況を調査した結果、4.5%Al-0.1%Mg, 6%Al-3%Mg では腐食生成物が層状に生成していることがわかった。Fig. 4 に CCT100 サイクル後、Fig. 5 に CCT200 サイクル後の 6%Al-3%Mg めっき層断面の EPMA 面分析結果を示す。

腐食生成物中の Al の分布に着目すると、Fig. 4c, Fig. 5c に示すように、Al は外層に生成した腐食生成物中には少なく、当初めっき層であった部分に生成した内層側の腐食生成物に非常に多く存在している。4.5%Al-0.1%Mg の場合も基本的には 6%Al-3%Mg と同じ層構造となる。

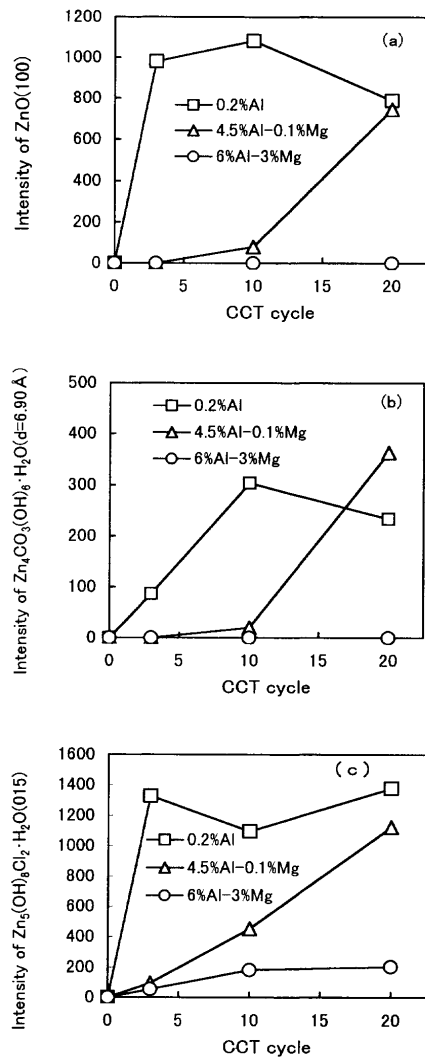


Fig. 3. Changes in XRD intensities of corrosion products formed in CCT.
(a) ZnO (100), (b) Zn₅CO₃(OH)₆·H₂O ($d=6.90 \text{ \AA}$),
(c) Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O (015)

外層のZn系腐食生成物を塩化アンモニウム水溶液中で溶解除去し、内層の腐食生成物を表面に露出させ、X線回折にて分析した結果、100、200サイクルで生成しているこの腐食生成物は塩基性炭酸亜鉛アルミニウム ($\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)と判明した。なお、200サイクル後の試験片ではめっき層はほぼ完全に腐食しているが、素地鋼の腐食は認められない。

MgはAlの挙動とは異なり、Fig. 4dに示すように塩基性炭酸亜鉛アルミニウム中にもある程度存在しているが、主として外層のZn系腐食生成物中に多く存在している。しかし、Fig. 5dに示すように200サイクル後には極微量しか検出されていないことから、Mgは試験の経過とともに系外に流出するものと考えられる。

腐食過程におけるAlとMgの挙動をさらに明確にするために、CCTで200サイクルまで試験した6%Al-3%Mg試験片に付着している腐食生成物と残存めっき層中に含まれる総Al量と総Mg量を定量分析した。Fig. 6に示すように、

総Mg量は時間とともに単調に減少しているが、総Al量は試験前後で大きく変化していない。この結果は、Fig. 4, Fig. 5の分析結果と合致し、Mgは主として外層のZn系腐食生成物に取り込まれ、やがて消失するのに対し、Alは内層に塩基性炭酸亜鉛アルミニウムを形成し、200サイクル後も大部分鋼板上に残存することを示している。

次に、腐食生成物の形態を見ると、Fig. 4aの二次電子像(S.E.I.)のA部に生成した腐食生成物は空隙を有する粗な構造であるのに対し、B部の腐食生成物は比較的緻密であることが窺える。B部ではClが非常に強く検出されていることから、この腐食生成物は塩基性塩化亜鉛と推定される。そして、Clの少ないA部は塩基性炭酸亜鉛もしくは酸化亜鉛と考えられる。このような腐食生成物の微細構造は、電気的性質とともに腐食生成物の保護性を左右する重要なファクターと考えられる。

3.4 CCT後の試験片の分極挙動

Fig. 7にCCT10サイクルおよび20サイクル後の試験片の5% NaCl水溶液中での分極曲線を示す。腐食反応はすべてカソード支配型となっており、いずれのめっき種も E_{corr} は約 -1050 mV とほぼ同じ値を示した。しかし、腐食速度を支配する I_{corr} や E_{corr} 近傍でのカソード電流密度に顕著な差が認められた。

0.2% Alの場合、10、20サイクル後の試験片ともに E_{corr} よりわずかに卑な電位で限界電流に達し、約 -1300 mV より卑な電位では急激に電流密度が増大した。 E_{corr} からこの電位付近までの主なカソード反応は溶存酸素の還元反応であることが報告されており⁹⁾、これよりさらに卑な電位では水の分解による水素発生反応が生じると考えられる。したがって、0.2% Alでは E_{corr} よりわずかに卑な電位で直ちに溶存酸素還元反応の限界拡散電流に達したものと解釈できる。

これに対し、Fig. 7aの10サイクル後の4.5%Al-0.1%Mgおよび6%Al-3%Mgでは、明らかに溶存酸素還元反応が抑制されている。Fig. 7bの20サイクル後の4.5%Al-0.1%Mgの場合、 E_{corr} 近傍の電位でカソード電流密度が増大しているが、6%Al-3%Mgでは10サイクルと同様にカソード反応は抑制されている。

分極曲線から外挿法により求めた I_{corr} を、CCTサイクル数を横軸として整理した結果をFig. 8に示す。めっきままの状態で測定した I_{corr} にめっき種による差が認められるが、これは鷺山ら⁹⁾が指摘したように、初期酸化皮膜内の電子の移動性に起因していると考えられる。

0.2% AlではCCTサイクル数の経過とともに I_{corr} が増大しており、腐食生成物による溶存酸素還元反応の抑制効果は認められない。4.5%Al-0.1%Mgでは、3サイクル後で若干 I_{corr} が減少し、10サイクル後まで低電流密度を維持するが、20サイクル後になると約 0.2 A/m^2 まで増加した。これに対し、6%Al-3%Mgでは、20サイクル後まで低い I_{corr} を

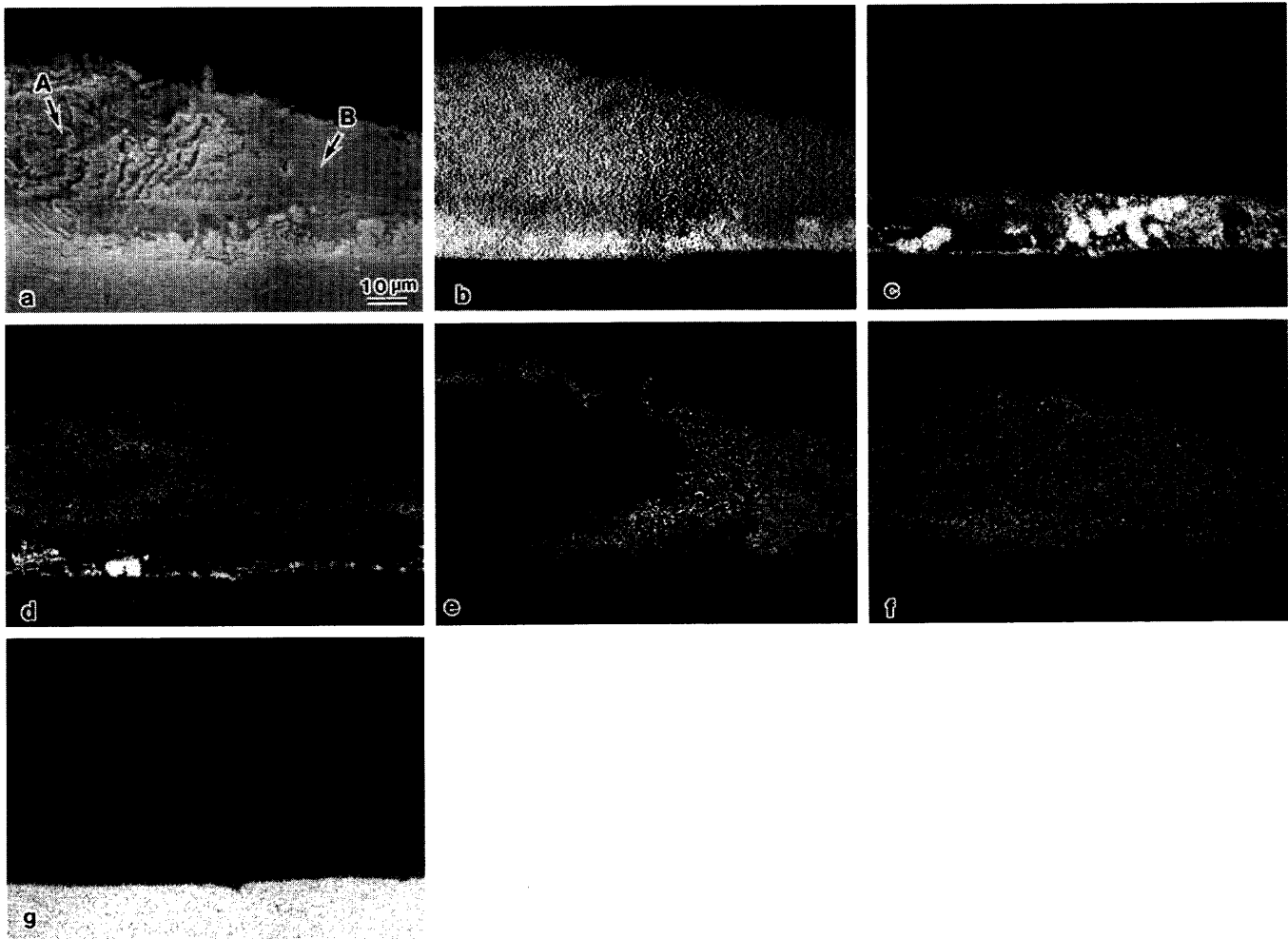


Fig. 4. Cross-sectional structure and distributions of elements in corrosion products formed on Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet after CCT for 100 cycles. a; S.E.I, b; Zn, c; Al, d; Mg, e; Cl, f; O, g; Fe

維持している。

4. 考察

4.1 分極挙動と腐食生成物の変化過程との相関性

Fig. 8に示した I_{corr} のCCTサイクル数に伴う変化と、Fig. 3に示した腐食生成物の生成挙動には相関が認められる。CCTで塩基性塩化亜鉛主体の腐食生成物が形成されている試験片が小さな I_{corr} を示すことから、塩基性塩化亜鉛がカソード反応である溶存酸素還元反応の抑制に寄与していると解釈できる。そして、塩基性炭酸亜鉛や酸化亜鉛が成長しはじめると I_{corr} は増大する。

従来、酸化亜鉛はn型半導体的性質を示すことから、カソード反応抑制効果に乏しく、めっき層に対する保護的効果は期待できないとの議論がある¹⁰⁾。加えて、CCTで生成する酸化亜鉛は、粉状に剥離しやすく保護被膜になり得ないと考えられる。また、塩基性炭酸亜鉛は、屋外暴露環境では亜鉛めっきの保護的腐食生成物として知られている¹¹⁾が、CCTで生成する塩基性炭酸亜鉛は酸化亜鉛同様の白錆であり、めっき層に対する密着性に乏しく、その性状か

らめっき層に対する保護性は期待できない。したがって、これらの白錆は溶存酸素の腐食反応界面への拡散を抑制する効果が小さく、その生成とともに腐食速度が急激に増大するものと考えられる。

4.2 塩基性塩化亜鉛の生成挙動に及ぼすMg, Alの影響

Fig. 8の I_{corr} には大きな差が認められないが、Fig. 3cに示すように4.5%Al-0.1%Mgと6%Al-3%Mgの10サイクル後では、塩基性塩化亜鉛の強度に明らかな差が認められる。本論文で採用しているCCTはSST→乾燥→湿潤を繰り返すサイクル腐食試験であり、塩基性塩化亜鉛はSST工程で生成する。そこで、この現象を詳しく調査するために、SST初期における各種めっき鋼板の腐食挙動を調査した。

Fig. 9にSST 4h後における各種めっき鋼板の表面形態を示す。X線回折パターンは省略するが、この時点ではいずれのめっき鋼板においても、腐食生成物としては塩基性塩化亜鉛のみが同定された。0.2% Alでは粗大な板状、4.5%Al-0.1%Mgでは薄片状の結晶形態を有する塩基性塩化亜鉛が観察される。一方、6%Al-3%Mgではめっき層表面に微小な凹凸が形成されている。X線回折結果と併せて考えると、この微小な凹凸は、塩基性塩化亜鉛の微結晶と

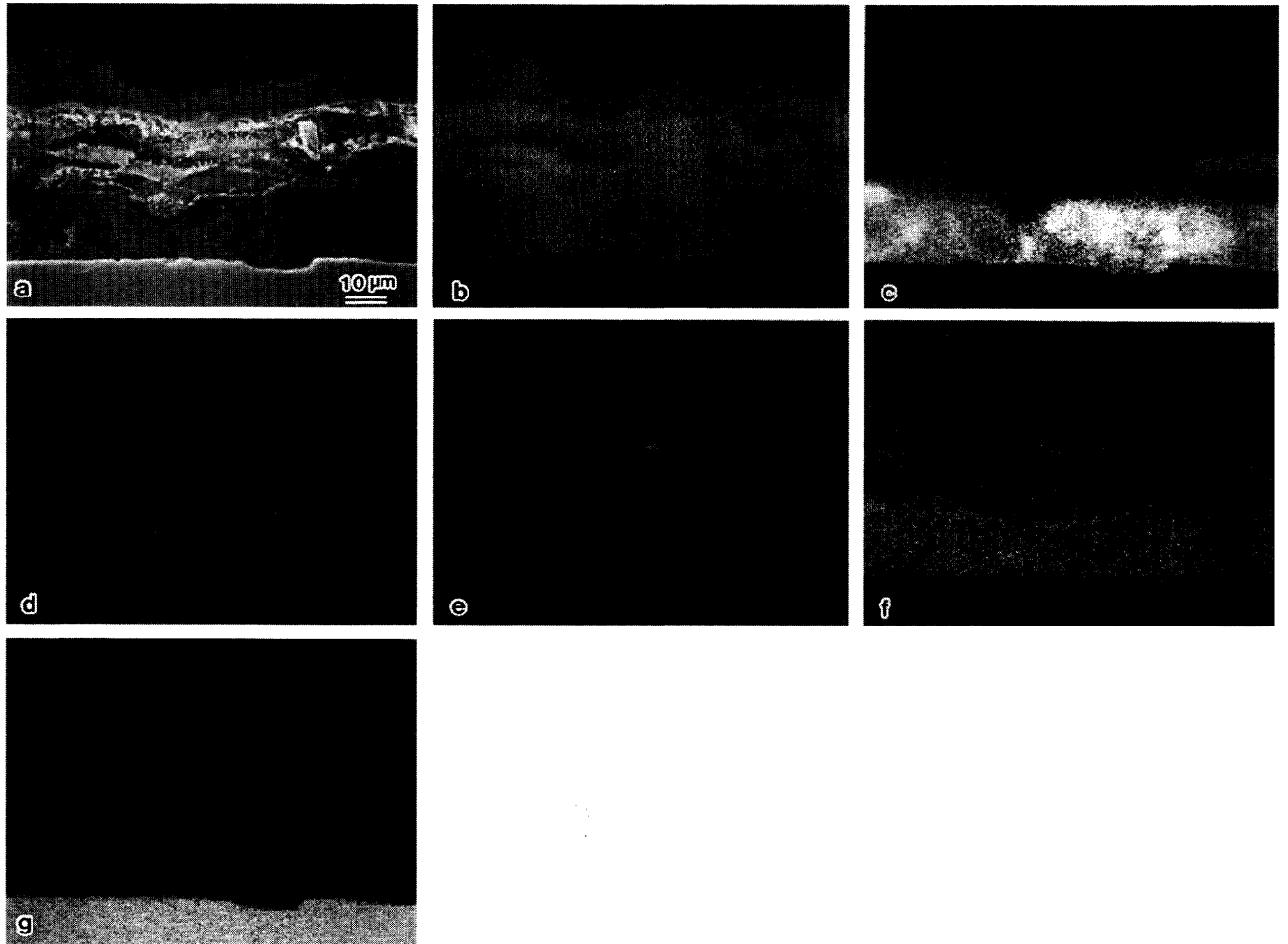


Fig. 5. Cross-sectional structure and distributions of elements in corrosion products formed on Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet after CCT for 200 cycles. a; S.E.I., b; Zn, c; Al, d; Mg, e; Cl, f; O, g; Fe

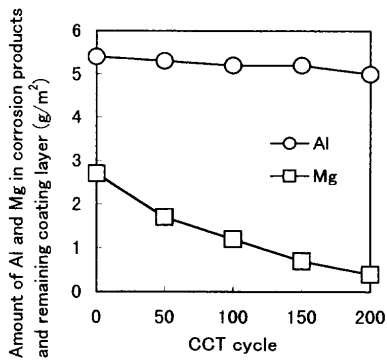


Fig. 6. Change in amount of Al and Mg in corrosion products and remaining coating layer of Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet after CCT. (coating weight; $90 \pm 5 \text{ g/m}^2$)

推察される。また、凹凸がない部分でも下地のめっき層凝固組織がS.E.M.で鮮明に観察されないことから、この部分にも二次電子が透過しうる程度の非常に薄い腐食生成物層が存在すると推察される。

Fig. 3とFig. 9を併せて考えると、めっき層中にMgを添加することにより、塩基性塩化亜鉛の生成あるいは成長が抑制されるといえる。

Cl^- 存在下における塩基性塩化亜鉛の生成について、Graedel¹²⁾は以下の反応式を提案している。



また、Feitknecht¹³⁾はZnOを種結晶として塩基性塩化亜鉛が形成する反応や、溶液から直接析出する反応を提案している。塩基性塩化亜鉛が、GraedelやFeitknechtの提案したように、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ あるいはZnOを種結晶として生成するのであれば、Mgは腐食初期にZnとともに溶解し、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ あるいはZnO中に取り込まれ、塩基性塩化亜鉛に変化する反応を抑制する機構、あるいはさらに、生成した塩基性塩化亜鉛中にMgが共存することでその成長が抑制される機構が考えられる。0.2% Alと4.5%Al-0.1%Mgとの比較から、AlもMgほど顕著ではないが、同様の効果を有するものと推察される。

4.3 酸化亜鉛，塩基性炭酸亜鉛の生成に及ぼすMg, Alの影響

4.1節で示したように、 I_{corr} は酸化亜鉛と塩基性炭酸亜鉛の生成に伴い急激に増大する。本節では、酸化亜鉛と塩基性炭酸亜鉛の生成過程について考察する。

迫田¹⁴⁾らは、SSTにおける酸化亜鉛の生成について、局部腐食を起こした素地鋼露出部近傍において、亜鉛めっき皮膜の腐食速度増大により、酸化亜鉛の生成条件（低Cl濃度、高pH）が満たされると推定している。筆者らも、SSTでは腐食が素地鋼まで到達している部分を起点として酸化亜鉛が生成することを見出している⁵⁾。したがって、6%Al-3%Mgのような腐食速度の小さなめっき鋼板では、この機構による酸化亜鉛の生成は起こりにくい⁵⁾。

CCTでは乾燥工程が入ることから、乾燥時の腐食生成物の変化を考慮する必要がある。岡ら¹⁰⁾は、疑似鍍を使った実験で、水酸化亜鉛に種々の元素を添加し、150°C、1h乾燥時の酸化亜鉛への変化挙動を調査している。その結果、Al、Mgはいずれも水酸化亜鉛を安定化し、酸化亜鉛への変化を抑制することを明らかにした。

CCTで生成する塩基性炭酸亜鉛と塩基性塩化亜鉛は、それぞれ炭酸亜鉛、塩化亜鉛と水酸化亜鉛の複塩と考えられることから、これらの腐食生成物中にAlやMgが含まれた場合、酸化亜鉛への変化が抑制されるものと考えられる。

したがって、Al、Mgをめっき層中に含む4.5%Al-0.1%Mg、6%Al-3%Mgでは、CCT乾燥工程での酸化亜鉛の生成反応が抑制されると考えられる。

一方、促進腐食試験における塩基性炭酸亜鉛の生成挙動については不明な点が多い。筆者らは、SSTにおいてではあるが、塩基性炭酸亜鉛の生成挙動に関し以下の興味ある現象を見出した。

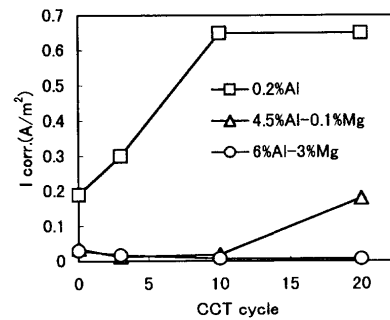


Fig. 8. Changes in corrosion current density of specimens after CCT.

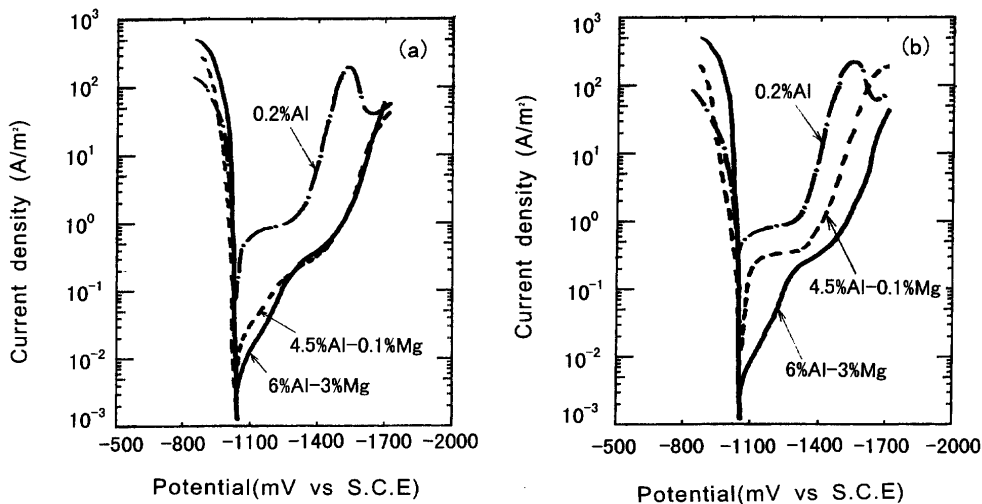


Fig. 7. Polarization curves of specimens after CCT for 10 and 20 cycles. (a) 10 cycles, (b) 20 cycles

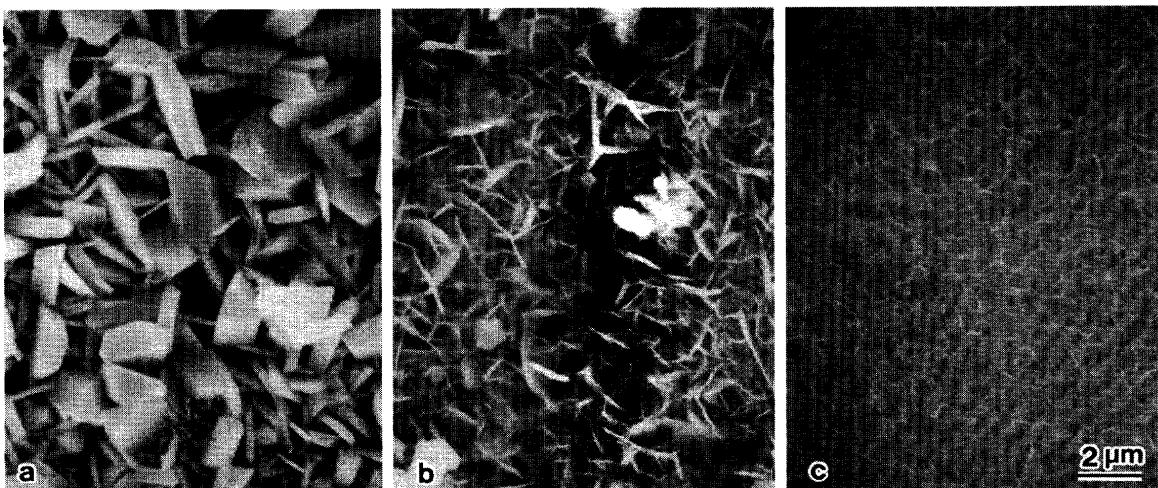


Fig. 9. Surface morphology of specimens after SST for 4 h. a; Zn-0.2%Al, b; Zn-4.5%Al-0.1%Mg, c; Zn-6%Al-3%Mg

Fig.10にSST 168h後における6%Al-3%Mgの表面形態の一例を、Fig.11にはX線回折結果を示す。Fig.10から粒状の塩基性塩化亜鉛結晶の一部が不定形の腐食生成物に変化している様子が窺える。X線回折結果と併せて考えると、塩基性塩化亜鉛結晶の一部が、塩基性炭酸亜鉛に変化しているものと理解できる。SST環境における上記反応はこれまでに報告されていないが、Odnevall¹⁵⁾らは、田園地区の屋外暴露で生成した塩基性炭酸亜鉛上に塩化物を置き、さらに暴露を続けると、短期間で塩基性炭酸亜鉛が塩基性塩化亜鉛に変化することを見出し、これらの腐食生成物が平衡関係にある可能性を示した。また、反応速度が大きい点に関しては、結晶構造の類似性を指摘し、 Cl^- が CO_3^{2-} を置換することで速やかに反応する機構を提案している。

SSTでは Cl^- リッチであるために、塩基性塩化亜鉛の生成が先行するが、その後、溶存炭酸ガスと一部の塩基性塩化亜鉛が反応して塩基性炭酸亜鉛が生成することは十分考えられる。CCTでは、SST工程以外に湿潤工程でも上記反応が生じる可能性がある。

CCTではFig. 3bに示したように、6%Al-3%Mgでは塩基性炭酸亜鉛の生成が、他のめっき鋼板より遅延する。これは、塩基性塩化亜鉛中にMgが共存することで、塩基性塩化亜鉛から塩基性炭酸亜鉛への変化が抑制されたものと推察する。

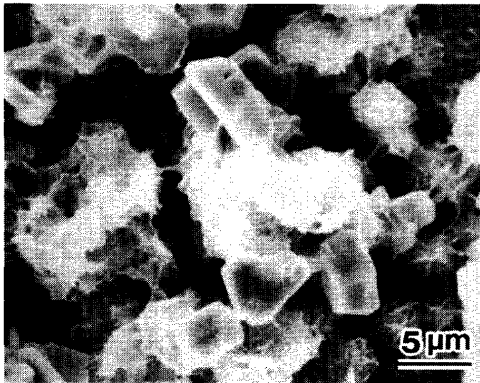


Fig. 10. Surface morphology of Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet after SST for 168 h.

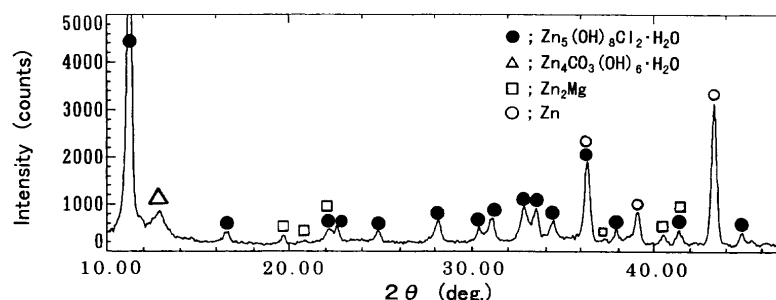


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of Zn-6%Al-3%Mg coated steel sheet after SST for 168 h. (Cu target, 40 kV-150 mA)

4.4 塩基性炭酸亜鉛アルミニウムによる素地鋼の腐食抑制効果

腐食生成物の内層側に生成する塩基性炭酸亜鉛アルミニウムについては、青木ら¹⁶⁾が10年間屋外暴露したZn-5%Alめっき鋼板に存在することを見出している。沖縄における暴露試験結果によれば、切断端面近傍ではめっき金属はほぼ完全に腐食しているにもかかわらず、素地鋼上に付着している塩基性炭酸亜鉛アルミニウムが素地鋼の腐食を抑制すると報告している。このような塩基性炭酸亜鉛アルミニウムによる素地鋼の腐食抑制効果はFig. 5に示したようにCCTでも観察される。

塩基性炭酸亜鉛アルミニウムによる素地鋼の腐食抑制メカニズムは現在のところ未解明であるが、この腐食生成物はFig. 4, 5および青木らの報告¹⁶⁾から明らかのように、CCTや屋外暴露環境下で、極めて難溶性であり、長期間安定に存在しうる。藤田¹⁷⁾は、塩基性塩化亜鉛および酸化亜鉛が素地鋼の腐食を抑制することを実験室的検討で示し、これらの腐食生成物は鉄錆の酸化還元反応を抑制すると推察している。

腐食生成物による素地鋼の腐食抑制期間は、藤田¹⁷⁾が提案した亜鉛めっき鋼板の腐食段階における τ_3 に相当するが、塩基性炭酸亜鉛アルミニウムは、Zn系腐食生成物よりもさらにこの期間を延長する効果があるものと考えられる。

以上の結果から、Zn-6%Al-3%Mg合金めっき鋼板は、以下に記す複数の機構によりCCTにおける耐食性が向上すると結論づけられる。

(1) 腐食の初期段階において溶出したMgが Zn(OH)_2 あるいは ZnO に取り込まれ、塩基性塩化亜鉛への変化を抑制する、あるいはさらに、生成した塩基性塩化亜鉛中にMgが共存することでその成長が抑制される。

(2) 酸化亜鉛は局部腐食部における亜鉛の溶出速度増大およびCCT乾燥工程における脱水反応により生成すると考えられるが、Mgはそれらの反応を抑制する。

(3) SST結果からの類推ではあるが、塩基性塩化亜鉛から塩基性炭酸亜鉛への変化がMgとの共存により抑制されると考えられる。

(4) Alの効果として難溶性の塩基性炭酸亜鉛アルミニ

ウムが内層側に形成し、素地鋼の腐食を抑制する。

5. 結言

溶融 Zn-6%Al-0~3%Mg 合金めっき鋼板の促進腐食試験 (CCT) における耐食性および防食機構を基礎的に検討し、以下の知見が得られた。

(1) 本合金系のめっき鋼板では、Mg 含有率が高いものほど腐食減量が小さく、6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板が最も優れた耐食性を示した。

(2) 6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板では、塩基性炭酸亜鉛および酸化亜鉛の生成が抑制され、塩基性塩化亜鉛主体の腐食生成物が長期間安定に存在する。

(3) めっき層中の Mg は、主として外層に生成する Zn 系腐食生成物中に取り込まれ、試験時間の経過とともに徐々に系外に流出する。一方、Al はめっき層からほとんど流出せず、難溶性の塩基性炭酸亜鉛アルミニウムを形成し、長期間鋼板上に存在し、素地鋼の腐食を抑制する。

(4) CCT 後の試験片の分極挙動と腐食生成物には相関が認められる。塩基性炭酸亜鉛および酸化亜鉛が生成し始めると、溶存酸素還元反応によるカソード電流が増大し、腐食電流密度が増大する。これは、CCT で生成する塩基性炭酸亜鉛および酸化亜鉛が粉状に剥離しやすい非保護的な構造であることに起因すると考えられる。したがって、めっき層中の Mg はこのような非保護的腐食生成物の生成を長期間抑制することで耐食性を向上させるものと推察さ

れる。

文 献

- 1) Y.Numakura, M.Kitayama and Y.Miyoshi: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), S1114.
- 2) J.Kawafuku, J.Katoh, M.Toyama, H.Nishimoto, K.Ikeda and H.Satoh: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 995.
- 3) H.Shindo, K.Nishimura and K.Saito: Proc. of 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech'98), ISIJ, Tokyo, (1998), 433.
- 4) T.Tsujimura, A.Komatsu, A.Andoh and T.Kittaka: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 554.
- 5) A.Komatsu, T.Tsujimura, H.Izutani, A.Andoh and T.Kittaka: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 555.
- 6) A.Komatsu, T.Tsujimura, H.Izutani, A.Andoh and T.Kittaka: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 556.
- 7) A.Komatsu, T.Tsujimura, H.Izutani, A.Andoh and T.Kittaka: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 1346.
- 8) A.Komatsu, T.Tsujimura and A.Andoh: *CAMP-ISIJ*, **13** (1999), 589.
- 9) M.Sagiyama, A.Hiraya and T.Watanabe: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 58.
- 10) J.Oka, S.Asano, M.Takasugi and K.Yamamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), A57.
- 11) 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), 8.
- 12) T.E.Graedel: *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989), 193.
- 13) W.Feitknecht: *Chem. Ind.*, **36** (1959), 1102.
- 14) A.Sakoda, N.Usuki, S.Wakano and M.Nishihara: *Hyomen-Gijutsu*, **40** (1989), 164.
- 15) Odnevall: Atmospheric corrosion of field exposed zinc, Ph.D. Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, (1994).
- 16) T.Aoki, Y.Miyoshi and T.Kittaka: *Nissin Steel Tech. Rep.*, **72** (1995), 21.
- 17) S.Fujita: Proc. of 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech'98), ISIJ, Tokyo, (1998), 686.