

溶融 Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板の 大気暴露腐食生成物

清水 剛*・吉崎 布貴男*・三吉 泰史*・安藤 敦司*

Corrosion Products of Hot-dip Zn-6%Al-3%Mg Coated Steel Sheet Subjected to Atmospheric Exposure

Takeshi SHIMIZU, Fukio YOSHIZAKI, Yasushi MIYOSHI and Atsushi ANDOH

Synopsis : Atmospheric corrosion of hot-dip Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet after 5 years of exposure in a severe marine and a rural sites have been investigated compared with Zn-0.2%Al and Zn-4.5%Al-0.1%Mg alloy coated steel sheets.

The corrosion resistance of Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet is more superior than that of Zn-4.5%Al-0.1%Mg alloy coated steel sheet in both exposure sites. An extensive study using XRD and TEM revealed that the corrosion products consisting of amorphous, fine-crystal $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ and $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ are formed on Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet after 1 year of exposure in a severe marine site. Even after 5 years of exposure the formation of zinc oxide, which have little protective action for coatings, is suppressed on Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet.

It is concluded that the surface of Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet is covered with the protective corrosion products in the early stage of exposure, resulting in the remarkably improvement of atmospheric corrosion resistance.

Key words: Zn-Al-Mg; atmospheric corrosion resistance; corrosion product; TEM; amorphous.

1. 緒言

溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板は溶融 Zn めっき鋼板に比べて耐食性に優れる¹⁾ことから、建築分野をはじめ種々の用途に使用されている。長寿命化やメンテナンスフリー化といったニーズに応えるため、最近、Mg を 3% 程度添加した Zn-Al-Mg 系合金めっき鋼板が開発され^{2,3)}、実用化に至っている。

著者らはこれまでに、複合サイクル腐食試験などの促進試験結果から、Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板には Mg を含有する塩基性塩化亜鉛などの保護性のある腐食生成物が生成し、これが長期間安定に存在することで優れた耐食性を示すことを報告した⁴⁾。しかし、Mg を数%オーダーで添加した Zn-Al-Mg 系合金めっき鋼板の大気暴露環境での腐食について報告された例はない。

本稿では、海岸環境と田園環境で 5 年間大気暴露試験を行った溶融 Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板、溶融 Zn-4.5%Al-0.1%Mg 合金めっき鋼板および溶融 Zn めっき

鋼板の腐食状態を調査し、大気暴露環境で形成される腐食生成物とめっき組成との関連について検討した。

2. 実験方法

2.1 暴露場所

大気環境の異なる桐生市（群馬県）および宜野湾市（沖縄県）を選定して暴露試験を実施した。Table 1 に各暴露試験場の立地条件および年平均の気象条件を示す。桐生市の暴露地は海岸から 100 km 以上離れており、海塩粒子の影響がほとんどない林に囲まれた田園地域である（以下、田園環境と記す）。一方、宜野湾市の暴露地は海岸から約 30 m に位置し、気温、相対湿度ならびに降雨量とも桐生市に比べてかなり高く、厳しい腐食環境にある（以下、海岸環境と記す）。

2.2 供試材および大気暴露試験

供試材には、連続式溶融めっきラインで製造した溶融 Zn-0.2 mass%Al めっき鋼板（以下、Zn-0.2%Al めっき鋼

Table 1. Exposure sites and their environmental conditions.

Exposure site	Environment	Location	The yearly mean		
			Temperature (°C)	Relative humidity (%)	Rainfall (mm)
Kiryu city (Gunma prefecture)	Rural	surrounded by the green zones	14.2	65	1163
Ginowan city (Okinawa prefecture)	Severe marine	30m from the sea coast	22.7	75	2037

平成 14 年 5 月 7 日受付 平成 14 年 10 月 6 日受理 (Received on May 7, 2002; Accepted on Oct. 6, 2002)

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

板と記す)、微量のミッシュメタルを含有する熔融Zn-4.5 mass%Al-0.1 mass%Mg合金めっき鋼板(以下、Zn-4.5%Al-0.1%Mgめっき鋼板と記す)および熔融Zn-6 mass%Al-3 mass%Mg合金めっき鋼板(以下、Zn-6%Al-3%Mgめっき鋼板と記す)を用いた。いずれもめっき母材には板厚0.8mmの低炭素鋼を用い、めっき付着量を片面あたり90 g/m²に調整した。めっき後の後処理は施していない。供試材から100×200mmの大きさに暴露試験片を切り出し、切断端面を塩ビ系塗料で被覆した。その後、南向きで水平面に対し35°傾斜した架台にフェノール樹脂製ワッシャーを介して設置した。Zn-6%Al-3%Mgめっき鋼板は暴露期間が1年と5年のものについて、Zn-0.2%AlとZn-4.5%Al-0.1%Mgめっき鋼板はさらに暴露期間が10年のものについても腐食状態を調査した。

2.3 腐食状態の調査

暴露試験片を目視観察して平均的な外観を呈する箇所から10mm×20mmのサンプルを5個切り出し、走査型電子顕微鏡(SEM)にて各サンプルのめっき層断面組織を500倍で10視野観察した。このように各暴露試験片について50視野の観察を実施し、めっき層断面の平均的な腐食面積から腐食状態を判定した。

腐食生成物の元素分析は電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用いて、また、腐食生成物の同定はCuをターゲットにしたX線回折(XRD)によりそれぞれ行った。さらに、透過型電子顕微鏡(TEM)による腐食生成物の断面観察を実施した。TEM観察用の薄膜試料は、暴露試験片からマイクロサンプリング法で試料片(約5×10×2μm)を切り出し、Gaイオン源を用いたFIB法で薄膜化する方法で作製した。TEM観察時の電子線照射により腐食生成物がダメージを受ける可能性があるため、ナノプローブ電子線回折(ND)を行った後に明視野像の撮影とエネルギー分散型X線分析(EDX)を実施した。明視野像は日立製作

所H-9000UHRを用いて加速電圧300kVで撮影した。NDおよびEDXによる組成分析は日立製作所HF-2000にて加速電圧200kV、ビーム径5nmで行った。

3. 実験結果および考察

3.1 めっき層の腐食形態

Fig. 1に5年間暴露した各種めっき鋼板の平均的な腐食状態を表すめっき層断面組織を示す。

田園環境において、Zn-0.2%AlおよびZn-4.5%Al-0.1%Mgめっき鋼板には、局部的にめっき層と素地鋼界面まで腐食が進行している箇所が認められる。ただし、全体的な腐食の進行はZn-0.2%Alめっき鋼板の方が早い。これに対して、Zn-6%Al-3%Mgめっき鋼板は、めっき層の腐食が非常に軽微で、1μm程度の厚みの腐食生成物で表面が一様に覆われている。

海岸環境に暴露したZn-0.2%Alめっき鋼板は、5年でめっき層がほぼ完全に腐食しており、写真中央にみられるような腐食生成物の盛り上がった部分とその周囲の厚みが比較的薄い部分とが混在した腐食形態となっている。Zn-4.5%Al-0.1%Mgめっき鋼板の場合、めっき層は残存しているものの、部分的にめっき層と素地鋼の界面まで腐食が進行しており、めっき層の上に腐食生成物が厚く盛り上がっている箇所も認められる。Zn-6%Al-3%Mgめっき鋼板では、写真左側のようにめっき厚みの半分程度まで腐食している箇所も存在するが、大部分は写真右半分のみみられるようにめっき表面から5μm以内の深さまでしか腐食していない。また、他のめっきのようにめっき表面での腐食生成物の盛り上がりはほとんど認められない。

これらのことから、いずれの環境においても、Zn-0.2%Alめっき鋼板、Zn-4.5%Al-0.1%Mgめっき鋼板、Zn-6%Al-3%Mgめっき鋼板の順で腐食の進行は小さくなり、

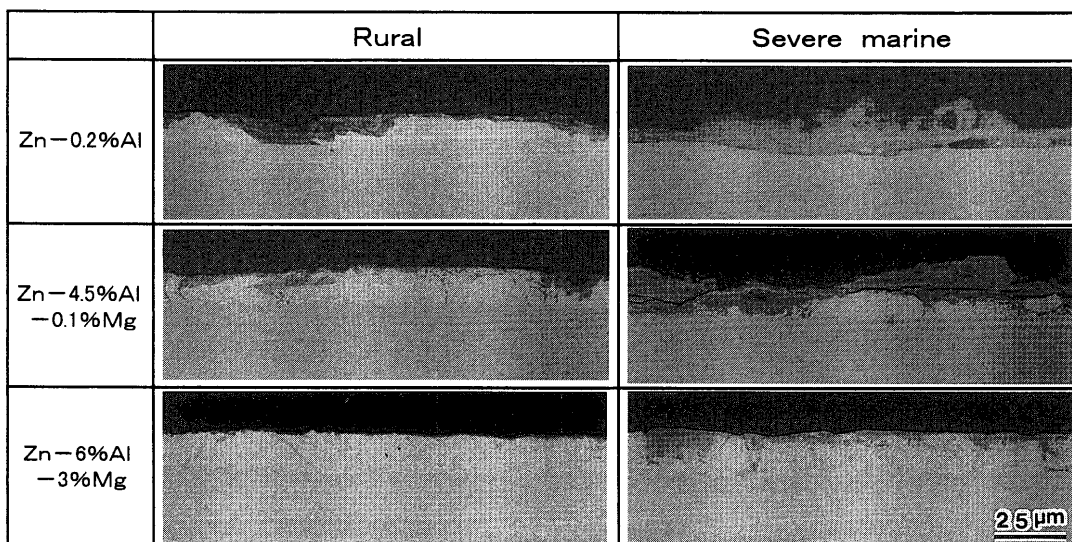


Fig. 1. Cross-sectional microstructures of specimens after 5 years of exposure.

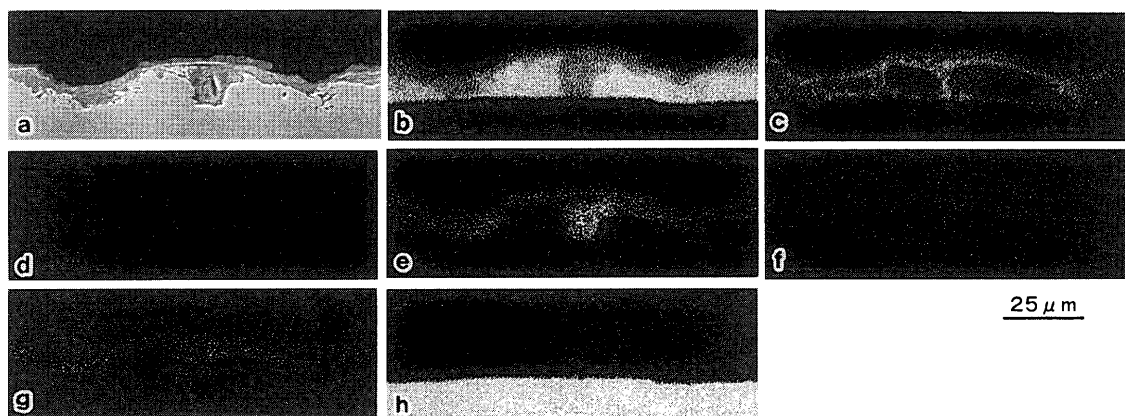


Fig. 2. X-ray images of corrosion products formed on Zn-4.5%Al-0.1%Mg alloy coated steel sheet after 5 years of exposure in a rural site. (a) S.E.I., (b) Zn, (c) Al, (d) Mg, (e) S, (f) Cl, (g) O, (h) Fe.

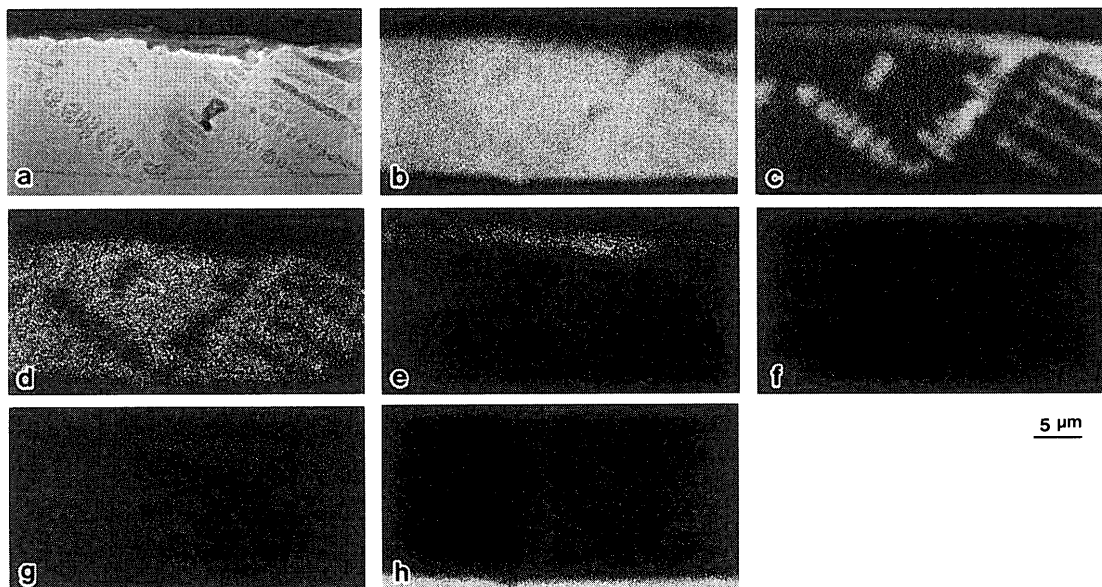


Fig. 3. X-ray images of corrosion products formed on Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet after 5 years of exposure in a rural site. (a) S.E.I., (b) Zn, (c) Al, (d) Mg, (e) S, (f) Cl, (g) O, (h) Fe.

大気暴露環境下でも Zn-6%Al-3%Mgめっき鋼板は良好な耐食性を有することが示唆される。

3・2 腐食生成物

3・2・1 田園環境での腐食生成物

Fig. 2, 3に田園環境で5年間暴露した Zn-4.5%Al-0.1%Mgと Zn-6%Al-3%Mgめっき鋼板のめっき層断面のEPMA分析結果をそれぞれ示す。Zn-4.5%Al-0.1%Mgめっき鋼板には、Zn, S, Oを主体としたAlを含む腐食生成物が生成している。一方、Zn-6%Al-3%Mgめっき鋼板の場合、Zn, Al, Mg, S, Oが腐食生成物中にほぼ一様に分布している。ここで、Fig. 3(c)のAlに着目すると、腐食していないめっき層内では凝固組織に対応するAlの濃度分布がみられるが、腐食生成物層内では多少の濃度差はあるもののAlが一様に存在しているのが特徴的である。

Table 2に田園環境に1年から10年暴露した各種めっき鋼板のXRDで同定された腐食生成物を示す。また、Fig. 4に

Table 2. Results of XRD of corrosion products formed on specimens in a rural site.

	exposure time (× 10 ³ day)		
	0.37	1.83	3.65
Zn-0.2%Al	ZnCO ₃ (OH) ₆ ·H ₂ O	ZnCO ₃ (OH) ₆ ·H ₂ O ZnO	ZnCO ₃ (OH) ₆ ·H ₂ O ZnO
Zn-4.5%Al -0.1%Mg	N.D.	ZnCO ₃ (OH) ₆ ·H ₂ O	ZnCO ₃ (OH) ₆ ·H ₂ O Zn ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O
Zn-6%Al -3%Mg	N.D.	ZnAl ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ ·4H ₂ O	—————

暴露5年目の各種めっき鋼板のXRDパターンを示すが、田園環境下で検出される腐食生成物のXRD強度は全般的に低レベルである。

Zn-0.2%Alめっき鋼板には、暴露1年目から塩基性炭酸亜鉛 [Zn₄CO₃(OH)₆·H₂O] が生成しており、これに加えて暴露5年目以降で酸化亜鉛 (ZnO) が検出される。Zn-4.5%Al-0.1%Mgめっき鋼板は、暴露1年目では腐食生成物

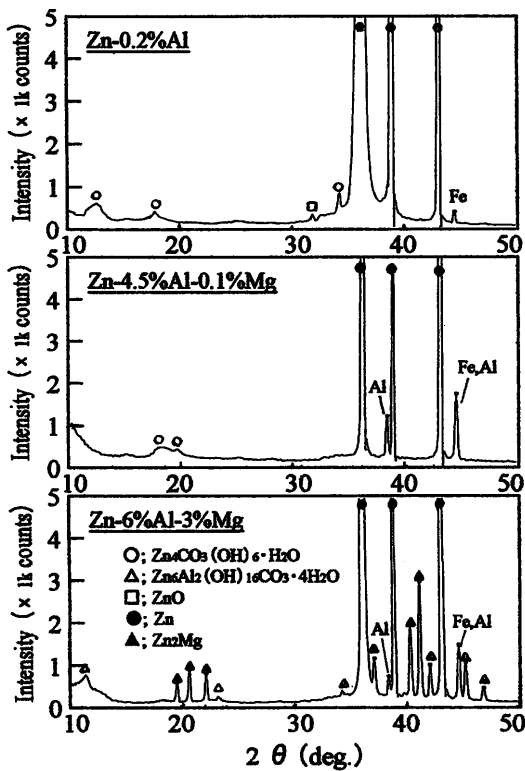
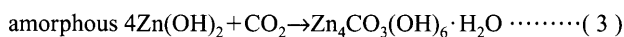
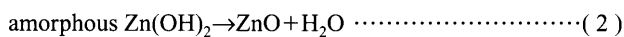
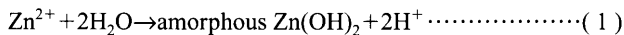


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of specimens after 5 years of exposure in a rural site.

の回折ピークは検出できない。暴露5年目になると塩基性炭酸亜鉛が認められ、暴露10年では塩基性炭酸亜鉛アルミニウム $[Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$ も認められるようになる。Zn-6%Al-3%Mgめっき鋼板の場合、暴露1年目では腐食生成物の回折ピークは検出できないが、暴露5年目で塩基性炭酸亜鉛アルミニウムが生成している。

海塩粒子の影響が少ない大気環境下では、亜鉛の腐食生成物の生成反応は、(1)~(3)式にしたがい進行するとされている⁵⁻⁸⁾。



すなわち、(1)亜鉛の腐食によるアモルファス水酸化亜鉛の生成、(2)脱水反応によるアモルファス水酸化亜鉛からの酸化亜鉛の生成、(3)水を介した大気中の炭酸ガスとの接触による塩基性炭酸亜鉛の生成、である。Zn-0.2%Alめっき鋼板では、暴露5年目で塩基性炭酸亜鉛と酸化亜鉛の両腐食生成物が認められるのに対して、Zn-4.5%Al-0.1%Mgめっき鋼板の場合、暴露5年目で初めて塩基性炭酸亜鉛の生成が認められ、Zn-6%Al-3%Mgめっき鋼板になるといずれの腐食生成物とも生成されない。このようにZn-4.5%Al-0.1%MgとZn-6%Al-3%Mgめっき鋼板において(2)、(3)式で示す腐食生成物の生成が起こりにくい

のは、腐食生成物中に存在するめっき層成分のAlやMgがamorphous $Zn(OH)_2$ を安定化^{1,4,9,10)}するためと推定される。とくに、酸化亜鉛はn型半導体でカソード反応を抑制する効果がなく、素地との密着性にも乏しいため、防食の点からその腐食生成物が生成するのは好ましくないとされており⁹⁻¹²⁾、酸化亜鉛の腐食生成物が生成するZn-0.2%Alめっき鋼板において耐食性が他のめっき鋼板より劣る結果になったことは理解される。一方、暴露5年目のZn-4.5%Al-0.1%MgとZn-6%Al-3%Mgめっき鋼板に生成する腐食生成物を見ると、前者では塩基性炭酸亜鉛、後者では塩基性炭酸亜鉛アルミニウムが生成している。このような違いが生じた原因については、今回、明らかにすることはできなかったが、塩基性炭酸亜鉛アルミニウムの腐食生成物の生成は耐食性を向上させるとしている報告^{1,4,13)}がある。そのことから、Zn-4.5%Al-0.1%MgとZn-6%Al-3%Mgめっき鋼板の耐食性の差は、塩基性炭酸亜鉛アルミニウムの腐食生成物の生成時期に関連していると推定される。

3.2.2 海岸環境での腐食生成物

Fig. 5, 6に海岸環境に5年間暴露したZn-4.5%Al-0.1%MgとZn-6%Al-3%Mgめっき鋼板のめっき層断面のEPMA分析結果を示す。Zn-4.5%Al-0.1%Mgめっき鋼板に生成した腐食生成物は、Zn, Al, S, Cl, Oからなっているが、Alは、めっき層のZn-Al共晶部が存在していたとみられる箇所に偏在している。また、腐食生成物が盛り上がっている部分からは、ZnとOが強く検出される。Zn-6%Al-3%Mgめっき鋼板の場合、腐食生成物を構成するZn, Al, Mg, S, Cl, Oは腐食生成物層内にほぼ一様に分布している。

Fig. 7に海岸環境で1年および5年間暴露した各種めっき鋼板に生成した腐食生成物のXRD同定結果を示す。ここでは、腐食生成物として検出された塩基性炭酸亜鉛($d=6.90 \text{ \AA}$)、塩基性塩化亜鉛(015)面、酸化亜鉛(100)面および塩基性炭酸亜鉛アルミニウム(006)面の回折強度の経時変化を示している。また、Fig. 8に暴露5年目の各種めっき鋼板のXRDパターンを示すが、田園環境の時と比べて腐食生成物のXRD強度は全般的に高くなっている。

Zn-0.2%Alめっき鋼板の場合、暴露1年目から塩基性炭酸亜鉛、塩基性塩化亜鉛 $[Zn_3(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O]$ 、酸化亜鉛が認められる。5年暴露材になると酸化亜鉛と塩基性炭酸亜鉛が増加し、塩基性塩化亜鉛は減少している。Zn-4.5%Al-0.1%Mgめっき鋼板では、暴露1年目に検出された塩基性塩化亜鉛は5年後には認められなくなる。そして、塩基性炭酸亜鉛アルミニウムが増大し、塩基性炭酸亜鉛、酸化亜鉛の生成も認められる。Zn-6%Al-3%Mgめっき鋼板の場合、暴露1年目から塩基性炭酸亜鉛アルミニウムが生成し、5年後にはさらに増加している。また、塩基性塩化亜鉛も5年後まで安定に存在している。一方、酸化亜鉛は検出されず、塩基性炭酸亜鉛もわずかに認められる

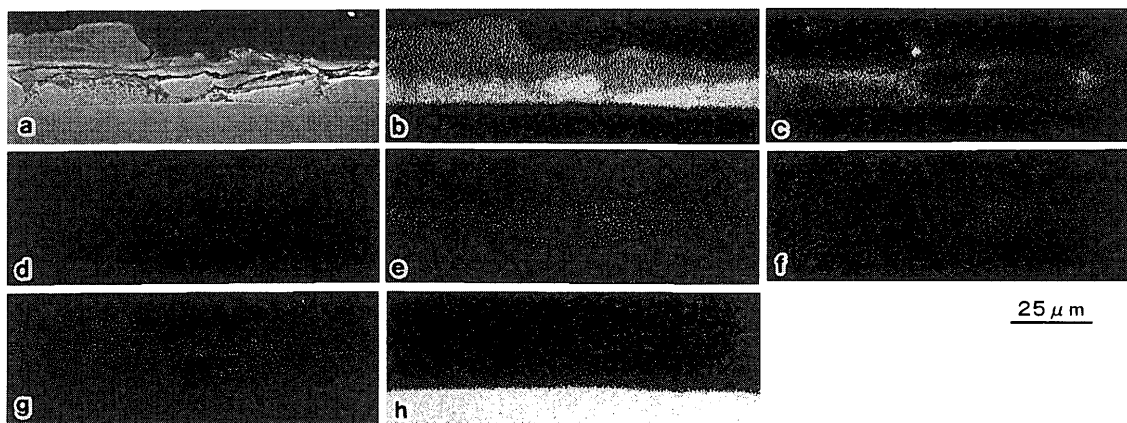


Fig. 5. X-ray images of corrosion products formed on Zn-4.5%Al-0.1%Mg alloy coated steel sheet after 5 years of exposure in a severe marine site. (a) S.E.I., (b) Zn, (c) Al, (d) Mg, (e) S, (f) Cl, (g) O, (h) Fe.

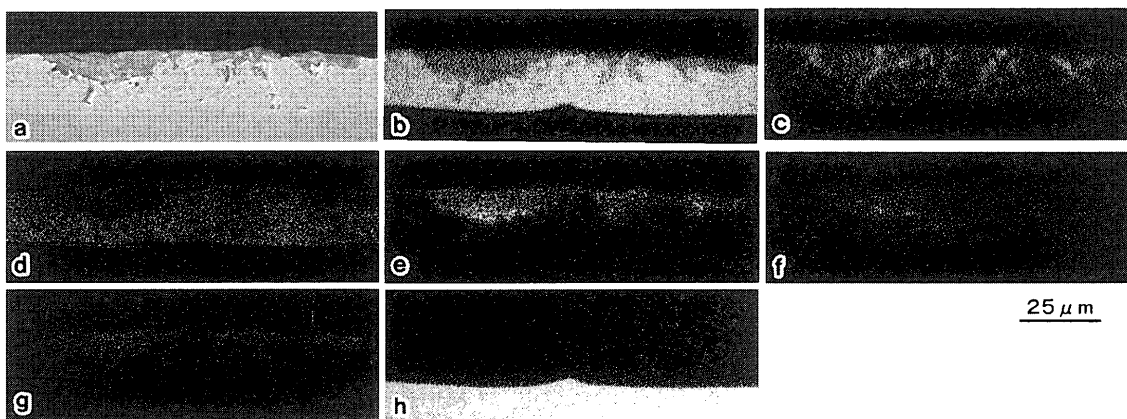


Fig. 6. X-ray images of corrosion products formed on Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet after 5 years of exposure in a severe marine site. (a) S.E.I., (b) Zn, (c) Al, (d) Mg, (e) S, (f) Cl, (g) O, (h) Fe.

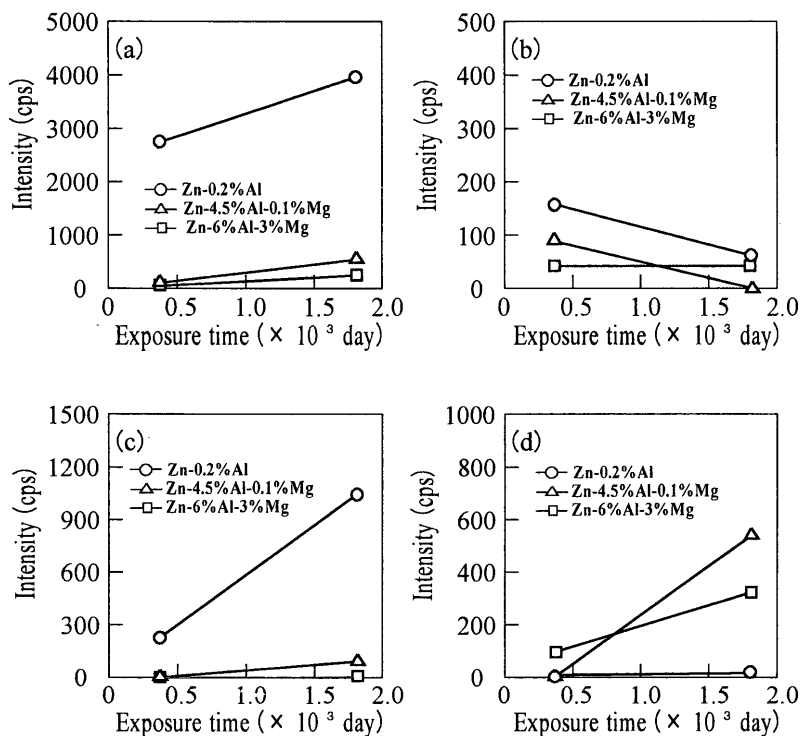


Fig. 7. Changes in XRD intensities of corrosion products formed on specimens in a severe marine site. (a) $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot H_2O$ ($d=6.90 \text{ \AA}$), (b) $Zn_3(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ (015), (c) ZnO (100), (d) $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (006).

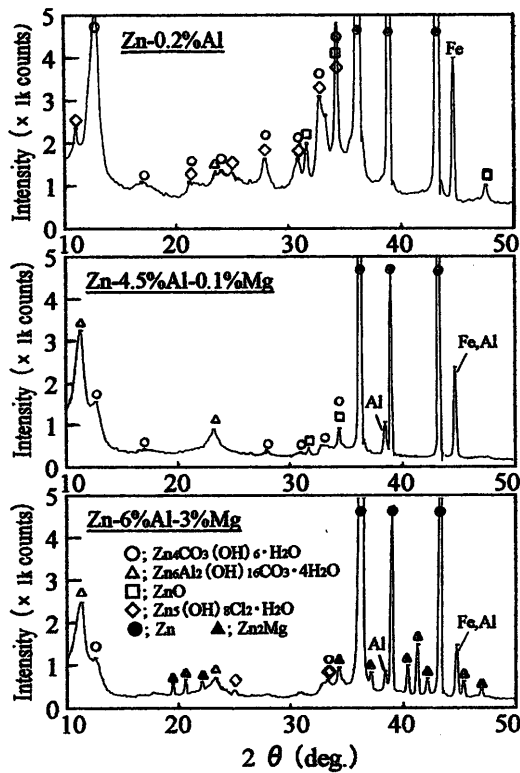


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of specimens after 5 years of exposure in a severe marine site.

程度である。

以上の結果から、海岸環境において、Zn-6%Al-3%Mgめっき鋼板では腐食抑制効果の高い塩基性塩化亜鉛^{4,6)}の腐食生成物が暴露初期に生成し、その後も安定に存在する。さらに、海岸環境においても田園環境同様、Zn-4.5%Al-0.1%Mgめっき鋼板に比べて早期に塩基性炭酸亜鉛アルミニウムの生成が認められる。これらが、Zn-6%Al-3%Mgめっき鋼板の腐食の進行を遅らせていると考えられる。

3.3 腐食生成物のTEM観察

XRD結果から、海岸環境に暴露されたZn-6%Al-3%Mgめっき鋼板の腐食生成物中には塩基性塩化亜鉛が安定に存在することがわかった。そこで、塩基性塩化亜鉛の安定性とめっき層成分との関連を詳細に知るため、TEMによる腐食生成物の微細観察を実施した。

Fig. 9に海岸環境に1年間暴露したZn-6%Al-3%Mgめっき鋼板のめっき最表層の明視野像とND図形を示す。また、図中の1~3の位置で腐食生成物のTEM-EDX分析をそれぞれ行った。その結果をTable 3に示す。めっき表面は腐食生成物で覆われており、薄いところでは約20nm、めっき層が腐食した箇所では約140nmの厚みとなっている。腐食生成物のND図形からは、ハローパターンと塩基性塩化亜鉛の面間隔に帰属する2.02Åと2.94Åのリングパターンが確認できる。EDX分析では、いずれの分析位置においてもO以外にZn, Al, Mg, S, Clが検出されている。これらの結果から、Zn-6%Al-3%Mgめっき鋼板には、暴露初期か

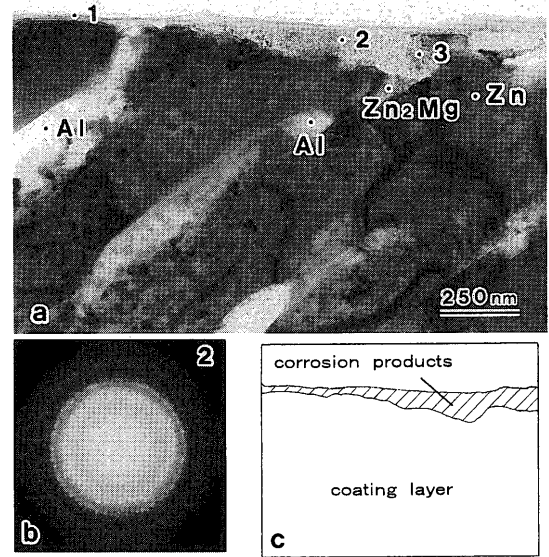


Fig. 9. TEM micrograph and diffraction pattern of Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet after 1 year of exposure in a severe marine site. (a) Bright field image, (b) diffraction pattern of position 2 showing amorphous and fine-crystal $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, (c) schematic figure of bright field image. (1~3) show analysis positions of TEM-EDX.

Table 3. TEM-EDX peak to peak ratio of X/Zn in corrosion products corresponding to Fig. 9.

analysis position	Al/Zn	Mg/Zn	O/Zn	S/Zn	Cl/Zn
1	0.22	0.13	1.13	0.03	0.01
2	0.14	0.08	0.62	0.03	0.01
3	0.19	0.04	0.46	0.02	0.01

らZn, Al, Mgを含んだ非晶質の腐食生成物中に微結晶の塩基性塩化亜鉛が分散した腐食層が形成されていると理解される。

Fig.10は海岸環境で5年間暴露したZn-6%Al-3%Mgめっき鋼板の明視野像とND図形である。また、図中の1~3の位置でTEM-EDX分析を行った結果をTable 4に示す。めっき表層には厚み約350nmの腐食生成物層が認められる。ND図形は1年暴露材と同様に、ハローパターンと塩基性塩化亜鉛の面間隔に帰属するリングパターンとなっている。Table 4のEDX分析結果において、腐食層からはO以外にZn, Al, Mg, S, Clが検出されている。このことから、1年暴露材と5年暴露材の腐食生成物は同様の構造を有し、構成元素としてZn, Al, Mgを含んでいることがわかる。さらに、腐食生成物中に塩基性塩化亜鉛が安定に存在していることも裏付けられた。

つぎに、海岸環境で5年間暴露したZn-4.5%Al-0.1%Mgめっき鋼板のめっき層の明視野像とND図形をFig.11に示す。また、図中の1, 2の位置でのTEM-EDX分析結果を

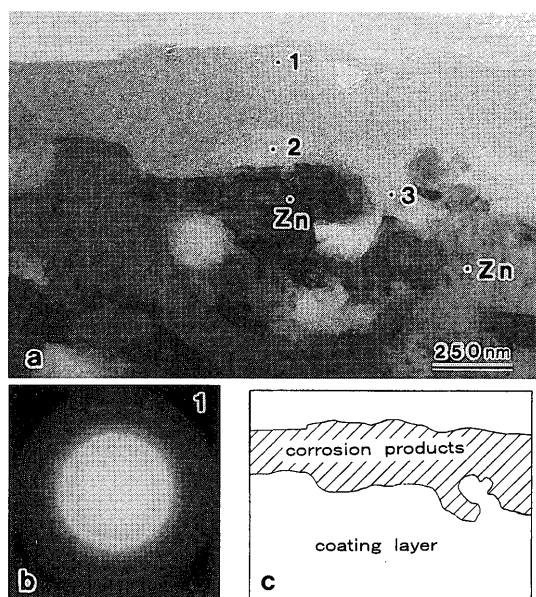


Fig. 10. TEM micrograph and diffraction pattern of Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet after 5 years of exposure in a severe marine site. (a) Bright field image, (b) diffraction pattern of position 1 showing amorphous and fine-crystal $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, (c) schematic figure of bright field image. (1~3) show analysis positions of TEM-EDX.

Table 4. TEM-EDX peak to peak ratio of X/Zn in corrosion products corresponding to Fig. 10.

analysis position	Al/Zn	Mg/Zn	O/Zn	S/Zn	Cl/Zn
1	0.10	0.07	0.45	0.02	0.01
2	0.16	0.19	0.57	0.03	0.02
3	0.27	0.21	0.84	0.06	0.02

Table 5に示す。Zn-4.5%Al-0.1%Mgめっき鋼板は、めっき層内部まで腐食が進行しており、腐食生成物とZn相が混在した形態となっている。ND図形には、ハローパターンと酸化亜鉛の面間隔に帰属する1.91 Åと2.47 Åのリングパターンが認められる。EDX分析結果をみると、腐食生成物はZn, Al, S, Cl, Oと微量のMgから構成されており、Mgを除けば、構成元素の強度比はZn-6%Al-3%Mgめっき鋼板の腐食生成物と類似した値となっている。これらのことから、Zn-4.5%Al-0.1%Mgめっき鋼板に生成する腐食生成物は、Zn, Alを含んだ非晶質の腐食生成物中に酸化亜鉛の微結晶が分散した構造になっていると考えられる。

海岸環境の5年暴露材でみると、Zn-6%Al-3%Mgめっき鋼板では塩基性塩化亜鉛を含んだ腐食生成物が形成しているのに対し、Zn-4.5%Al-0.1%Mgめっき鋼板には暴露1年目にXRDで検出された塩基性塩化亜鉛はなく、酸化亜鉛を含む腐食生成物が生成している。塩基性塩化亜鉛は酸化亜鉛と(4)式⁶⁾に示す平衡関係にあり、腐食生成物中でCl⁻イオン濃度が低下したり、乾燥などによる脱水作用がある

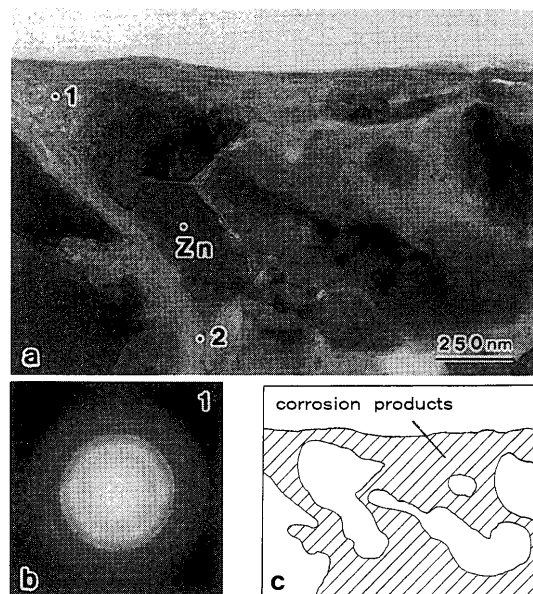
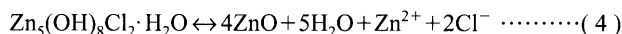


Fig. 11. TEM micrograph and diffraction pattern of Zn-4.5%Al-0.1%Mg alloy coated steel sheet after 5 years of exposure in a severe marine site. (a) Bright field image, (b) diffraction pattern of position 1 showing amorphous and fine-crystal ZnO, (c) schematic figure of bright field image. (1, 2) show analysis positions of TEM-EDX.

Table 5. TEM-EDX peak to peak ratio of X/Zn in corrosion products corresponding to Fig. 11.

analysis position	Al/Zn	Mg/Zn	O/Zn	S/Zn	Cl/Zn
1	0.12	—	0.50	0.03	0.02
2	0.27	0.01	0.72	0.04	0.02

と塩基性塩化亜鉛は酸化亜鉛に相変化する。



したがって、Zn-4.5%Al-0.1%Mgめっき鋼板で暴露初期にみられた塩基性塩化亜鉛は酸化亜鉛に相変化した可能性が高いとみられる。一方、TEM-EDX分析結果を比較すると、腐食生成物中のClの強度比はZn-4.5%Al-0.1%MgとZn-6%Al-3%Mgめっき鋼板でほぼ同じであるにもかかわらず、Zn-6%Al-3%Mgめっき鋼板では塩基性塩化亜鉛が安定に存在する。このことから、塩基性塩化亜鉛の安定化にはMgが大きく関与しており、Mgが共存することでCl⁻イオン濃度の低下あるいは脱水作用などによる酸化亜鉛への相変化が抑制されるものと推察される。

4. 結言

Zn-6%Al-3%Mgめっき鋼板およびZn-0.2%Alめっき鋼板、Zn-4.5%Al-0.1%Mgめっき鋼板を田園環境と海岸環境で5年間暴露試験を行い、大気腐食環境下で形成される腐

食生成物とめっき組成との関連について検討した。得られた結果は以下の通りである。

(1) Zn-6%Al-3%Mgめっき鋼板は、いずれの環境においてもZn-4.5%Al-0.1%Mgめっき鋼板に比べてめっき層の腐食は軽微であり、良好な耐食性を有する。

(2) 田園環境に5年間暴露したZn-6%Al-3%Mgめっき鋼板の表面は、Zn, Al, Mg, S, Oからなる1 μ m程度の厚みの腐食生成物で覆われている。腐食生成物として塩基性炭酸亜鉛アルミニウムが生成している。

(3) 海岸環境に暴露したZn-6%Al-3%Mgめっき鋼板の腐食生成物は、Zn, Al, Mg, S, Cl, Oからなり、塩基性塩化亜鉛と塩基性炭酸亜鉛アルミニウムが暴露1年目以降、安定に存在している。

(4) TEMによる断面観察の結果、海岸環境で5年間暴露したZn-6%Al-3%Mgめっき鋼板には、塩基性塩化亜鉛の微結晶を含む非晶質の腐食生成物が生成している。それに対し、海岸環境に5年間暴露したZn-4.5%Al-0.1%Mgめっき鋼板では、酸化亜鉛の微結晶を含む非晶質の腐食生成物が生成している。

文 献

- 1) T.Aoki, Y.Miyoshi and T.Kittaka: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **72** (1995), 21.
- 2) T.Tsujimura, A.Komatsu and A.Andoh: Proc. 5th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '2001), Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (2001), 145.
- 3) S.Tanaka, K.Honda and A.Takahashi: Proc. 5th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '2001), Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (2001), 153.
- 4) A.Komatsu, H.Izutani, T.Tsujimura, A.Andoh and T.Kittaka: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 534.
- 5) I.Odnevall and C.Leygraf: *Am. Soc. Testing Mater.*, **1239** (1994), 215.
- 6) H.Hamada and T.Deguchi: *Bosei Kanri (Rust Prev. Control)*, **12** (1994), 15.
- 7) R.Gauer: *Werkst. Korros.*, **31** (1980), 837.
- 8) W.Feitknecht: *Chem. Ind.*, **36** (1959), 1102.
- 9) J.Oka, S.Asano, M.Takasugi and K.Yamamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), A57.
- 10) Y.Numakura, M.Kitayama and Y.Miyoshi: *Tetsu-to-Hagané*, **70** (1984), S1114.
- 11) M.Sagiyama and A.Hiraya: *Zairyo-to-Kankyo*, **42** (1993), 721.
- 12) A.Sakoda, N.Usuki, S.Wakano and M.Nishihara: *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **40** (1989), 164.
- 13) A.Komatsu, T.Tsujimura, H.Izutani, A.Andoh and T.Kittaka: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 1346.