日本金属学会誌 第 50 巻 第 11 号 (1986) 969-973

Zn-Al 合金の腐食挙動に及ぼす組織の影響

内山 休男* 羽坂 雅之* 古賀 秀人*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 50, No. 11 (1986), pp. 969-973

Effect of Matrix Structure on the Corrosion Behaviour of Zn-Al Alloy

Yasuo Uchiyama*, Masayuki Hasaka* and Hideto Koga*

To obtain the information about the effect of cooling methods after coating on the corrosion behaviour of Zn-Al alloy coated steel sheet, two Zn-Al alloys, Zn-50 mass%Al and Zn-60 mass%Al, with several matrix structures were immersed in 2% HCl and 3% NaCl solutions at 308 K, and the corrosion behaviour of these alloys was examined.

(1) In the case of HCl solution, the mass of the samples decreases independently of the cooling conditions and the type of the alloy, while in the case of NaCl solution, it increases and a white product is formed.

(2) In the case of Zn-50 mass%Al alloy, the mass loss in HCl solution decreases as the cooling rate becomes slower, while the mass gain in NaCl solution increases.

(3) In the case of Zn-60 mass%Al alloy, the mass loss in HCl solution is highest when the alloy is cooled to room temperature in 15 h, and is smallest when the alloy is held in the α phase region and then is water-quenched.

(4) In each solution, a Zn-rich portion corrodes preferentially to an Al-rich one.

As-mentioned above, the corrosion behaviour of Zn-Al alloy depends on the matrix structure. Therefore, that of Zn-Al alloy coated steel sheet also depends on the cooling conditions after coating.

(Received April 14, 1986)

Keywords : zinc-aluminium alloy, corrosion behaviour, HCl solution, NaCl solution, hot dip alloy coating, structure, heat treatment

I. 緒 言

近年、溶融亜鉛めっきより耐食性の優れた Zn-Al 系の合金めっきが開発されている⁽¹⁾⁻⁽⁶⁾。溶融亜鉛めっきの場合には、亜鉛が腐食され消耗することにより素地鋼板を腐食する。ところが、新しく開発された溶融 Zn-Al 系合金めっきの場合にはそれぞれに特徴のある腐食挙動を取ることが報告されている。例えば、Galvalume と呼ばれる Al-43.5 mass%Zn-1.5 mass%Si 合金めっきの場合には、めっき表面は Al に富んだ樹枝状晶と Zn に富んだ樹枝状晶間合金よりなる 2 相の合金層であり、大気曝露試験の初期にはこの Zn に富んだ領域が優先的に腐食され、そのあとは Al めっきと同じ腐食挙動を示す。また、Zn に富んだ領域が腐食して形成される腐食生成物が樹枝状晶間に蓄積され、腐食剤の侵入を防ぐと言われている⁽¹⁾⁽²⁾。

ところで、著者らの研究によると、Zn-Al 合金の腐食挙動は組成により異なるが、素地組織と密接な関係があると思われる⁽⁹⁾。実際の溶融めっきにおいては、スパンクル調整ほかの理由でめっき後の鋼板の冷却方法が決定されているが、素地組織により腐食挙動が異なるとすれば、めっき後の冷却方法が不適当であるとめっき鋼板の耐食性が十分

発揮されない。逆に、より適切な冷却を行うことによりめっき鋼板の耐食性を向上させ得ると考えられる。そこで、本研究ではめっき鋼板の耐食性に及ぼすめっき後の冷却方法の影響に関する知見を得るため、種々の素地組織を有する Zn-Al 合金の腐食挙動を明らかにした。用いた合金の組成は、50~70 mass%Al において腐食が激しくなる⁽¹⁾⁽⁹⁾ことから 50 mass%Al および 60 mass%Al の 2 種類とした。

II. 実験方法

1. 試料作製方法

黒鉛ルツボ中に市販の純亜鉛 (99.9%) および純アルミニウム (99.99%) を Zn-50 mass%Al あるいは Zn-60 mass%Al 組成となるように入れ、約 500 g の 2 種類の Zn-Al 合金を溶製した。各々の合金を Fig.1 に示す 6 種の冷却条件により室温まで冷却した。これらの冷却処理を Fig.1 の番号を付して TR1, TR2, ……と呼ぶ。以上の 6 処理のほかに、603 K に 15 日間保持して α 相単一相としたのち水焼入れ (TR7) あるいは炉冷 (TR8) の 2 処理をも行った。

作製されたインゴットから 3 mm × 20 mm × 15 mm の試

* 長崎大学工学部材料工学科 (Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagasaki University, Nagasaki)

Fig.1 Thermal history of Zn-50 mass%Al alloy. (1: water-quenched, 2: air cooled, 3-6: furnace cooled).

試験片を切り出し、エポキシ系の樹脂に埋め込み、研磨により試験片の 20 mm×3 mm の面を試験面として露出させ、鏡面にして 3%HF 水溶液で腐食して顕微鏡観察を行い、その後再度鏡面に仕上げて腐食試験に供した。

2. 腐食試験

試薬特級の塩酸および NaCl を蒸留水に溶かして 2% HCl 水溶液および 3%NaCl 水溶液を作製して腐食試験液とした。いずれの水溶液も溶存酸素の除去は行わなかった。これらの腐食試験液をビーカーに入れ、308 K に保持

した。続いて作製した試験片をこのビーカーの中に浸漬し、一定速度で撹拌を続け、所定時間経過後に取り出して秤量することにより、2%HCl 水溶液の場合には腐食による減量の、3%NaCl 水溶液の場合には増量の経時変化を追跡した。

III. 実験結果

1. 素地組織

8 種類の冷却処理により得られた Zn-50 mass%Al 合金の素地組織を Fig.2 に示す。TR1~TR6 の場合には、Fig.2(a)~(f) に示す通り α 相の初晶が樹枝状に形成され、樹枝状晶間は $\alpha+\beta_2$ 相組織が存在する⁽¹⁰⁾。 α 相の樹枝状晶は、冷却速度が最も速い TR1 の場合には小さく、冷却速度が遅くなるにつれて大きくなる。 α 相領域に保持したのち水焼入れした場合には、 α 相の結晶粒界に β 相が少量存在する組織が得られる (Fig.2(g))。また、 α 相領域に保持したのち炉冷した場合には、 α 相結晶粒界の β 相の量が多くなる (Fig.2(h))。一方、Zn-60 mass%Al 合金の場合、1 から 6 までの冷却処理により、Fig.2(a)~(f) と同様の素地組織が得られるが、 α 相の樹枝状晶は Zn-50 mass%Al 合金に比べて大きい。TR7 の場合には、Zn-50 mass%Al 合金のような明瞭な α 相の結晶粒界および粒界の β 相は存在せず、 $\alpha+\beta_2$ 相組織が得られる。TR8 の場合にも、 $\alpha+\beta_2$ 相組織が得られる。

Fig.2 Matrix structures of Zn-50 mass%Al alloy. (a) TR1, (b) TR2, (c) TR3, (d) TR4, (e) TR5, (f) TR6, (g) TR7, (h) TR8.

2. 2% HCl 水溶液中での腐食試験

Figs.3 および 4 に 2% HCl 水溶液中で腐食試験した場合の Zn-50 mass%Al 合金および Zn-60 mass%Al 合金の質

Fig.3 Relation between the change in mass of Zn-50 mass%Al alloy and corrosion time. (2% HCl , 308 K, stirring, no removal of dissolved oxygen).

量変化を示す。いずれの合金の場合にも質量減少が認められる。Zn-50 mass%Al 合金の場合、TR1 の場合が最も

Fig.4 Relation between the change in mass of Zn-60 mass%Al alloy and corrosion time. (2% HCl , 308 K, stirring, no removal of dissolved oxygen).

Fig.5 Surface appearances of sample after corrosion test in 2% HCl at 308 K for 90 ks. (a) TR1, (b) TR2, (c) TR3, (d) TR4, (e) TR5, (f) TR6, (g) TR7, (h) TR8.

腐食による減量が大きく、TR2, TR3, ……と冷却速度が小さくなるにつれて減量が少なくなり、TR4~TR6においてはほぼ同じ腐食減量となる。TR7およびTR8の場合には、TR4~TR6の場合より僅かに腐食減量が多い。一方、Zn-60 mass%Al 合金の場合には、TR3 の場合が最も質量減少が大きく、続いてTR8, TR1の順であり、TR2, TR4, TR5, TR6 はほぼ同じ減量であり、TR7 の場合が最も減量が少ない。

Fig.5 に2% HCl 水溶液中に25時間浸漬した後のZn-50 mass%Al 合金試験片の外観を示す。TR1~TR6 までには、いずれの処理においても樹枝状晶の間が腐食されている。TR7 の場合には、Zn に富んだ β 相が存在する α 相結晶粒界がクレバス状に腐食されている。TR8 の場合にも、Zn に富んだ β 相の部分が α 相領域より腐食されている。

Fig.6 Relation between the change in mass of Zn-50 mass%Al alloy and corrosion time. (3% NaCl, 308 K, stirring, no removal of dissolved oxygen).

Fig.7 Relation between the change in mass of Zn-60 mass%Al alloy and corrosion time. (3% NaCl, 308 K, stirring, no removal of dissolved oxygen).

3. 3% NaCl 水溶液中での腐食試験

Figs.6 および 7 に 3% NaCl 水溶液を用いて腐食試験を行った場合のそれぞれの合金の質量変化を示す。いずれの合金の場合にも質量増加が認められる。Zn-50 mass%Al 合金の場合、TR1~TR6 を比較すると、冷却速度が遅いほど質量増加が大きい傾向がある。また、この傾向はTR7 と TR8 の場合にも当てはまる。Zn-60 mass%Al 合金の場合には、いずれの冷却処理においても質量増加には大きな差は無い。いずれの合金の場合にも、試験片の表面には全面に白色の腐食生成物が認められる。

IV. 考 察

Al-Zn 合金は従来からダイキャスト合金として知られている。この Al-Zn 合金の蒸気浴中での腐食挙動について、Löfberg ら⁽¹¹⁾および Piontelli ら⁽¹²⁾は Al に富んだ相が優先的に腐食すると報告している。また、Burghardt⁽¹³⁾は共晶、Brauwer ら⁽¹⁴⁾は Zn の固溶体が腐食されると述べている。一方、Borbe ら⁽¹⁵⁾は Zn-4 mass%Al 合金を蒸気浴中で腐食させると共晶が、Zn-10 mass%Al 合金を 1% HCl 溶液中で腐食させると Al に富んだ相が腐食されると述べている。また、金子ら⁽¹⁶⁾は、Zn-Al 共析合金を大気中に放置すると黒化し易いと述べている。

Zn-Al 系の合金めっき鋼板の腐食挙動についても、いくつかの報告がなされている。渡辺ら⁽¹⁷⁾は、Zn-55 mass%Al 合金めっき皮膜を水道水で濡らした場合には黒色の β - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が形成され、Zn の腐食生成物は形成されないと報告している。Walter⁽¹⁸⁾は、Zincalume を蒸留水または Cl イオンを $85 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 含む水に漬けた場合、Zn に富んだ部分が優先的に腐食されると報告している。また、Craen ら⁽⁸⁾は、Zn-55 mass%Al 合金めっき鋼線を 3.5 年間田園および海洋環境に曝露したときに生成される腐食生成物を SIMS により分析し、Zn がまず溶解することを明らかにした。

以上述べたように、Zn-Al 系の合金および Zn-Al 系の合金めっき鋼板の腐食挙動については種々の意見が報告されており、組成・組織あるいは腐食環境により優先的に腐食される部分が異なり、かつ腐食生成物が異なる。

本研究の結果、Zn-Al 合金は HCl 水溶液中では Al に富んだ初晶の樹枝状晶よりは Zn に富んだ樹枝状晶間の部分が優先的に腐食され (Fig.5 (a)~(f))、 α 相は腐食されにくい (Fig.5 (g)) ことが分かる。この結果は Borbe ら⁽¹⁵⁾の Zn-10 mass%Al についての結果とは異なるが、Zoccola ら⁽¹⁾、Blickwede⁽²⁾および Walter⁽¹⁸⁾の結果とは一致する。Fig.3 より、Zn-50 mass%Al 合金の場合、HCl 水溶液中では冷却速度が遅いほど質量減少が小さい。Fig.2 (a)~(f) より、素地組織について考えると、冷却速度が遅いほど大きな樹枝状晶が形成されている。また、Fig.5 より、冷却速度が速い場合には、樹枝状晶間の領域が完全に溶解し去

り、樹枝状晶がスケルトン状に残っている。したがって、特に TR 1 のように樹枝状晶が小さい場合には、樹枝状晶間が溶解することにより樹枝状晶まで溶液中に出てしまうと考えられる。さらに、 α 相の格子定数を調べたところ、冷却速度が遅いほど Al の格子定数に近いことが分かった。以上のことから、TR 1~TR 6 のように Al に富んだ相が樹枝状に形成され、その間を Zn に富んだ相が埋める場合には、 α 相が Al をより多く含み、十分に発達した場合ほど耐食性が優れており、樹枝状晶の形態・組成および樹枝状晶間の領域の組成により全体の腐食挙動が左右されていることが分かる。また、本研究の結果より、Zoccola ら⁽¹⁾が Al 濃度による HCl 水溶液中での Zn-Al 合金の耐食性が 70 mass% Al において劣化するのは、ある特定の冷却条件下についての結果と言うことができる。

Zn-50 mass% Al および Zn-60 mass% Al 両合金を比較すると、TR 1, TR 2, TR 5 および TR 7 においては両合金ともほぼ同じ質量変化を示すが、TR 3, TR 4, TR 6 および TR 8 の場合には Zn-60 mass% Al 合金のほうが Zn-50 mass% Al 合金よりも質量減少が 3~7 倍大きい。 α 相の耐食性が主として表われていると考えられる TR 7 の場合、質量減少は Zn-50 mass% Al 合金より Zn-60 mass% Al 合金の方が少ない。したがって、Al に富んだ α 相の方が耐食性が良いことが分かる。つまり、Zn-60 mass% Al 合金の TR 3, TR 4, TR 6 および TR 8 の場合には、樹枝状晶の組成より素地組織および樹枝状晶間の領域の組成の方が耐食性に大きな影響を及ぼしていると考えられる。

一方、NaCl 水溶液中での腐食挙動について見ると、いずれの合金においても腐食による質量増加が認められ、Zn-50 mass% Al 合金の場合には冷却速度が遅いほど質量増加が多い傾向がある。試料表面には白色の腐食生成物が形成されるが、これを除去して表面を観察すると、HCl 水溶液中と同様に樹枝状晶の間が優先的に腐食されている。緒言で述べた Galvalume 合金めっきの腐食挙動と同様に、腐食生成物が樹枝状晶間を埋め、腐食液の侵入を妨害する⁽¹⁾⁽²⁾とすれば、樹枝状晶間の狭い場合の方が広い場合よりこの効果が大きいと考えられる。したがって、Zn-50 mass% Al 合金の冷却速度が遅いほどこの効果が大きく腐食減量が少なく、樹枝状晶が大きく成長した Zn-60 mass% Al 合金の場合にはこの効果がそれほど現われず、樹枝状晶間の組成はかきの因子が大きく寄与したと考えられる。Zn に富んだ部分が優先的に腐食される結果は、鈴木ら⁽¹⁹⁾の Zn-22 mass% Al 共析合金の 3% NaCl 水溶液中でのアノード分極での腐食挙動についての結果と一致している。

V. 結 言

種々の冷却条件下で作製した Zn-50 mass% Al 合金および Zn-60 mass% Al 合金を用い、HCl 水溶液中および NaCl 水溶液中におけるこれらの合金の腐食挙動と素地組

織との関係を明らかにした。得られた結果を要約すると、次の通りである。

(1) いずれの合金、いずれの冷却処理においても、HCl 水溶液中では腐食による質量の減少が観察され、NaCl 水溶液中では腐食により白色の腐食生成物が形成され、質量が増加する。

(2) Zn-50 mass% Al 合金の場合には、冷却速度が遅い程、HCl 水溶液中での質量減少が少なく、NaCl 水溶液中での質量増加が多い。

(3) Zn-60 mass% Al 合金の場合、15 時間かけて融液から室温まで冷却した場合が最も HCl 水溶液中での質量減少が多く、 α 均一相にしたのもち水焼入れした場合が最も質量減少が少ない。

(4) いずれの水溶液においても、Al に富んだ領域より Zn に富んだ領域が優先的に腐食される。

以上のように、Zn-Al 合金は素地組織を変えることにより腐食挙動が異なり、Zn-Al 系合金めっきはめっき後の冷却条件を変えることにより耐食性が異なると考えられる。

最後に本研究の遂行にあたり御協力いただきました河西洋一、川下 浩、松原 登の各氏に心より感謝いたします。

文 献

- (1) J.C.Zoccola, H.E.Townsend, A.R.Borzillo and J.B.Horton : ASTM Spec. Tech. Publ., [646] (1978), 165.
- (2) D.J. Blickwede : Prod. Use Coil-coated Strip, (1981), 44, 156.
- (3) S.F.Radtke : Metall., **35**(1981), 909.
- (4) D.C.Herrschaft, S.F.Radtke, D.Coutsouradis and J.Pelerin : Spec. Publ. Soc. Automot. Eng., [sp-538] (1983), 67.
- (5) 塚塚敏夫, 浦井正章, 西本英敏, 真鍋真一 : 神戸製鋼技報, **30**(1981), 72.
- (6) 吉原敬久, 木村 肇, 原田敏一 : 鉄と鋼, **66**(1980), 779.
- (7) 田野和広, 岡 襄二, 蒲田 稔, 大部 操 : 金属表面技術, **33**(1982), 516.
- (8) M.V.Craen, G.Haemers and F.Adams : Intern. J. Mass Spectro. Ion Physics, **46**(1983), 531.
- (9) 内山休男ほか : unpublished data.
- (10) A.A.Presnyakov, Yu.A.Gorban and V.V.Chervyakova : Zhur. Fiz. Khim., **35**(1961), 1289.
- (11) 例えば, K.Löbberg : Metallkde., **33**(1941), 213.
- (12) R.Piontelli and F.Cremascoli : ibid., **33**(1941), 245.
- (13) A.Burghardt : Technologie der Zinklegierungen, Springer-Verlag, Berlin, (1937).
- (14) H.E.Brauer and W.M.Peirce : Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng., **68**(1923), 796.
- (15) P.C.Borbe, F.Erdmann-Jesnitzer and E.J.Jun : Metallwissen. und Technik, **32**(1978), 1231.
- (16) 金子富士男, 柴田孝夫, 長坂秀雄 : 茨城大学工学部研究集報, **27**(1979), 87.
- (17) 渡辺 孝, 垂水英一, 津田精三 : 防食技術, **25**(1976), 561.
- (18) G.W.Walter : Annu. Conf. Australas Inst. Met., 30th, Session 7A, 7(1977).
- (19) 鈴木隆三, 柴田孝夫, 長坂秀雄 : 金属表面技術, **30**(1979), 595.