Zn および Zn-Al めっき組織と食塩水中におけるその耐食性

田中 順一*, 田村 知憲**, 成田 敏夫*

Microstructure of Zn and Zn-Al Coating and Its Corrosion Resistance in NaCl Solution

Junichi TANAKA*, Tomonori TAMURA** and Toshio NARITA*

The corrosion behavior of Zn and Zn-Al plating samples was investigated based on the measurement of anodic and cathodic polarization curves, the change in potential with use of a constant current of 2 mA, the observation of structures in a cross section after a corrosion test, and the identification of corrosion products in the samples. Two plating samples were examined. One was fabricated by the dipping of the steel in a Zn bath at 743 K for 60 s, and another was fabricated by dipping steel in a secondary Zn-Al bath at 693 K for 60 s after first dipping in a Zn bath. The potentiostatic corrosion was carried out in a 3% by NaCl aqueous solution at 303 K with a potential scan rate of 30 mV/min and Ag/AgCl was used for the reference electrode. The galvanostatic corrosion was carried out in a 0.5% by NaCl aqueous solution with a constant current of 2 mA/dm². The change in the potential of the sample was measured. After the corrosion test, the samples were examined using EPMA and X-RD. Polarization curves obtained indicated that the reaction of Zn and Zn-Al coatings was controlled by control of the cathodic reaction. The rate of the cathodic reaction was faster for the Zn-Al coating than for the Zn coating. The same tendency was observed with Zn-Al alloy layer (Fe₄Al₁₃-Zn) and Zn alloy layer (ζ). During galvanostatic corrosion, corrosion proceeding through the η phase was observed between the lamellar ζ phase in the Zn plating sample. The contrast, the Fe₄Al₁₃-Zn phase dispersed in a Zn-Al matrix in the Zn-Al plating samples, and the corrosion path was more complicated than with in the Zn plating sample. The time to reach galvanostatic corrosion of the base metal is thus believed to be determined by the difference in the corrosion path.

Key Words: Zn-Al Plated, Corrosion, Microstructure

1. 結 言

著者ら^{1),2)}は二段階めっき法によって得られためっき層の形成挙動と組織形態について検討した結果、浴温度と浸漬時間を制御することによって種々の組織をもつめっき層を形成できることを報告した。このZn-Alめっき鋼の特徴はZnめっき鋼に比べ過酷な環境下^{3)~7)}で耐食性に優れていることにある。鉄塔材や道路のガードレールに用いられている鋼構造材料は近年、沿岸周辺の海水飛沫や凍結防止剤の散布などで腐食環境が厳しくなっていることから、より一層の耐食性の向上が望まれている。

酸素を溶存した中性溶液におけるZnの腐食反応^{8),9)}は次のように表される。

アノード反応：

カソード反応：

ここでZn(OH)₂は電気伝導度が小さいので、この皮膜がZn表面に形成されると、酸素の還元反応である(3)式を抑制する。しかし、純Znめっきの場合には、Zn(OH)₂は(2)式の反応でn型半導体であるZnOに変化するので、酸化還元反応は小さいと言われている⁸⁾。岡ら¹⁰⁾は、Znの疑似さびを作製し、Zn(OH)₂中にAl, Mg, Ni, Co, Mnを添加することで、Zn(OH)₂を安定化できることを見だし、この効果により(2)式の反応が抑制されれば、その前駆反応である(1)式の反応、すなわち腐食が抑制されることになることを報告している。一方、内田ら¹¹⁾はZnおよびZn-Alめっき試料を人工海水あるいは3 mass% NaCl溶液中で定電流アノード溶解における電位を測定し、その途中で出現する各相についてアノード・カソード分極曲線および直線分極法を用いて分極抵抗をそれぞれ測定した。その結果、Znめっき試料ではどの部分でも分極抵抗値が2×10²Ω・m²前後であったのに対し、Zn-Alめっき試料では素地/合金層界面に近いほど高い分極抵抗を示し、12~20×10²Ω・m²で推移した。また、合金層の濃度分析から素地界面ほどAl濃度が高く分極抵抗が高くなることを報告している。

* 北海道大学大学院 工学研究科 (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

Graduate School of Eng., Hokkaido Univ. (N 13 W 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060-8628)

** パロマ工業㈱ (〒467-8585 愛知県名古屋瑞穂区桃園町6番)

Paroma Industry Co., Ltd. (6, Momosono-cho, Mizuho-ku, Nagoya-shi, Aichi 467-8585)

これらの結果は鈴木ら¹²⁾によっても示されている。
本研究では、Zn および Zn-7mass% Al めっき鋼の耐食性を評価するために、NaCl 水溶液中におけるアノード・カソード分極特性から皮膜層および合金層の腐食特性を評価した。さらに、通常、局部腐食が優先して発生することが知られていることから、本研究では、腐食の発生形態とその進行経過を組織と対応させて検討した。

2. 実験方法

めっき試料には 20×15×3 mm³ の低炭素鋼¹⁾を用い、743 K の Zn 浴(一次)に 60 s 浸漬し、連続的に Zn-7 mass% Al 浴(二次)に 693 から 743 K の浴温度で 60 s 浸漬させる二段階めっき法により作製した。なお、これらの前処理は溶融 Zn めっき工程¹³⁾に用いられているものと同じである。
腐食試験における試料の露出面積は 1 cm²(角形)とし、その他の部分はエナメルで絶縁シールした。腐食試験液は 3 mass% NaCl 水溶液を 303 K の温度に保持し、電位走査速度は 30 mV/min、参照電極は Ag/AgCl 電極、めっき皮膜層の分極測定はめっきしたままの表面に対して行った。Fe-Zn 合金層に含まれる δ 相および Fe-Al-Zn 合金層の Fe₄Al₁₃-Zn 相は以下のように作製した。すなわち、めっき試料を 10mass% HCl に浸漬し H₂ ガスの発生状況を見ながら δ 相や Fe₄Al₁₃-Zn 相が露出するまで表層の Zn 層および Zn-Al 層を溶解して作製した。一方、定電流電解法では試料表面の白錆の生成を極力抑える目的から、腐食試験液として 0.5mass% NaCl 水溶液を使用し、2 mA の一定電流を通じながら電極電位の経時変化を追跡した。組織は測定終了後、断面を研磨し、SEM で観察した。また、EPMA で酸素濃度の分析、XR-D で腐食生成物の同定を行った。

3. 結果および考察

3. 1 めっき層および各相の腐食電位とアノード・カソード分極特性
Zn めっきおよび Zn-Al めっきの皮膜層の分極測定に用いた試料は、一次 Zn 浴に 743 K で 60 s 浸漬後、723 K の二次 Zn-7 mass% Al 浴に 60 s 浸漬して作製した。図 1 は 3 mass% NaCl 溶液中に 72 hr 自然浸漬した時の、めっき層表面の腐食形態を SEM で観察した結果を示す。Zn めっき試料の表面層の白錆は何層にも積もって形成し、非常に柔らかく手で触れると剥がれる状態にあった。また、溶液中には白い沈殿物が多く観察された。しかし、Zn-Al めっき試料の白錆は一樣に試料を覆って糊状の形態を示し、溶液中に白い沈殿物は確認できなかった。この腐食生成物を X 線回折した結果、Zn めっき試料では Zn(OH)₂ および ZnO であり、Zn-Al めっき試料では Zn(OH)₂、ZnCl₂・4 Zn(OH)₂、Al(OH)₃、で

あった。
図 2 は Zn めっき試料の皮膜層(η 相)と Zn-Al 合金皮膜層のアノード・カソード分極曲線を示す。Zn めっき皮膜層のアノード側の分極曲線は図中に示すように、電位をわずかに貴に掃引するだけで電流は急速に増加した。しかし、カソード分極では電位を卑に掃引すると -1050 mV 付近で停滞した後、電位が -1200 mV 付近から再び

Fig. 1 SEM photographs of the surfaces of coatings after immersion in 3 mass% NaCl aqueous solution at 303 K for 72 hr.
(a) Zn coating (b) Zn-Al coating

Fig. 2 Cathodic and anodic polarization curves of Zn and Zn-Al coatings.

Fig. 3 Cathodic and anodic polarization curves of ζ phase and $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ -Zn phase.

立ち上がった。本系のような中性溶液のカソード反応は、溶存酸素の還元反応であることから、この停滞は酸素還元反応の拡散限界電流に対応するものと考えられる。一方、Zn-Al めっき試料の皮膜層の分極曲線は、アノード側ではZn めっき皮膜層と同じ傾向を示したが、カソード側では相違が見られた。すなわち、電位を卑に掃引するとほぼ直線的に電流が増加する傾向にある。これは、Zn めっき皮膜層に比較してZn-Al めっき皮膜層の抵抗が大きいためと考えられる。このように、両者の皮膜層のアノード反応にはほとんど分極が見られないことから、カソード支配型の腐食反応^{(12),(14)}であることが分かる。また、Zn めっき皮膜層に比較して、Zn-Al めっきではカソード反応速度が小さいことが分かる。

図3はZn合金層(ζ 相)とZn-Al合金層($\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ -Zn相)のアノード・カソード分極曲線を示す。 ζ 相および $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ -Zn相をアノード側に分極すると電位をわずかに貴に掃引するだけで、電流は急激に増加した。一方、 ζ 相の自然電位は -1010mV であったが電位をカソード側に掃引すると -1200mV 付近まで $\log i$ と電位との間に直線関係が認められ、これは鷲山ら⁽¹⁵⁾の結果と一致する。また、 $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ -Zn相も自然電位 -1020mV から電位を卑に掃引すると同じ傾向が見られたが ζ 相のカソード反応速度に比較的小さいことが分かる。

3. 2 定電流法による腐食挙動の検討

Zn めっき層の組織は ζ 相が素地界面から表面に向かって柱状に成長し、 ζ 相間隙部には η 相が介在している形態となっている⁽¹⁾。一方、Zn-Al めっき試料のめっき層は一次Zn めっきで形成された ζ 相が、Zn-Al 融液中のAlと反応して $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ -Zn相に変化する。その変化の過程で組織は分断され合金層内に流れ込んだZn-Al 融液中に分散する^{(1),(2)}。すなわち、Zn-Al めっき試料

Fig. 4 Changes in the potential of Zn and Zn-Al plating samples with time at 0.2 A/dm^2 .

の合金層はZn-Alマトリックス中に $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ -Zn相が分散状態にある。

図4は浴温度 743 K 、浸漬時間 60 s で作製したZn めっき試料と、一次浴温度 743 K 、浸漬時間 60 s 、二次浴温度が 743 K 、浸漬時間 60 s で作製したZn-Al試料に対して一定電流(2 mA)を付加した時の電位の時間変化を示す。なお、測定最終はZn めっき試料では急激に電位が貴に移行し平坦となった時点、Zn-Al めっき試料ではこの平坦部と同一電位に到達した時点それぞれ終了点とした。Zn めっき試料には、図中に示すように大きく3点の変曲点が見られた。これは、 743 K でZn めっきした時に得られる、素地界面から浴方向に向かって成長する δ_1 相、 ζ 相、 η 相の組織の範囲に対応して考えられる、また、急激に貴に移行して平坦になった地点は鉄の腐食電位 -440 mV に近い。一方、Zn-Al めっき試料での経時変化は腐食の先端がZn-Al皮膜層を通過したと思われる時点で一つの変曲点が見られる以外に明確な変曲点は現れない。しかし、Zn めっき試料より短時間で電位が貴な方向に移行し、徐々に鉄の腐食電位に近づいていく特徴を示した。

3. 2. 1 腐食後の試料組織の観察

腐食試験終了後の試料の断面組織をSEMで観察した結果を図5に示す。Zn めっき試料では合金層は鉄素地からはく離し、また、合金層内にも縦に腐食が進行した様子が観察された。一方、Zn-Al めっき試料の合金層のクラックは規則的な経路を示さないで横や縦に複雑に発達していた。この両者の違いは形成された合金層の性質によるものと理解される。すなわち、Zn めっきで形成される合金層は ζ 相が主体で、素地界面から垂直に浴方向に柱状に成長する。この ζ 相の間隙には η 相が凝固し、この相が進行経路となるため縦に亀裂が入る。一方、Zn-Al めっき試料の合金層はZn-Alマトリックス中に $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ -Zn相が分散し、マトリックス中のZnが優

Fig. 5 SEM photographs of the cross section of the coatings after corrosion under the galvanostatic electrolysis.

(a) Zn coating (b) Zn-Al coating

先に腐食することにより複雑な腐食経路になると思われる。

図6と図7にはEPMAで濃度分布を測定した結果を示す。なお、腐食は酸素が合金層内部に進行している程度で判断した。酸素はZnめっき試料の素地界面にまで達しており、めっき層を形成する η 相や δ 相をも溶解しながら腐食が進行しているのがわかる。一方、Zn-Alめっき試料の合金層内での酸素は、Zn-Al皮膜層と $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ -Zn相の界面付近で濃化していた。この間隙部が一番割れや腐食進行の経路になっていることがわかる。しかし、酸素は $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ -Zn相の内部には達しておらず、この相の溶解は進行していないことがわかる。また、合金層内の $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ -Zn相が分散したZnとAlのマトリックス部に腐食が進行した履歴が断面写真などから判別された。

これらの結果から、Znめっき鋼に比べZn-Alめっき鋼の耐食性は優れていることがわかった。しかし、Zn-Alめっき鋼の合金層の組織形態はZn-Alマトリックス中に $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ -Zn相が分散状態にあるために、その組織形態によって腐食の進行も変化する可能性がある。すなわち、Zn-Alめっき鋼の最初の腐食は皮膜相中のZnであり、次には内部の合金層内のZn-Alマトリックス内のZnである。したがって、Znが介在する間隙部の強化が、Zn-Alめっき試料の耐食性をより高める要因とな

Fig. 6 Oxygen X-ray images in the cross section of the Zn coating after corrosion under the galvanostatic electrolysis.

Fig. 7 Oxygen X-ray images in the cross section of a Zn-Al coating after corrosion under the galvanostatic electrolysis.

る。

3. 2. 2 腐食生成物のX線回折

腐食終了後の試料の表面を観察した結果、Znめっき試料の表面には鉄錆が覆い全面が茶褐色となっていたが、Zn-Alめっき試料の表面には黒色部分と白錆が発生して

Fig. 8 X-ray diffraction pattern of the surface of a Zn coating after corrosion under the galvanostatic electrolysis.

Fig. 9 X-ray diffraction pattern of the surface of a Zn-Al coating after corrosion under the galvanostatic electrolysis.

いるのが観察され、茶褐色の鉄錆の発生は観られなかった。図8と図9は試料の表面をX線で回折した結果を示す。鉄錆が表面に析出したZnめっき試料では Fe_2O_3 とZnOが生成していることが分かった。また、Fe-Zn合金層のピークは見られなかったことから、試料中の皮膜層や合金層のZnが腐食され、鉄素地に達した結果、鉄の腐食生成物が表面を覆ったと考えられる。

一方、Zn-Alめっき試料のX線回折結果から、ZnOと $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ -Zn相のピークが確認された。したがって、腐食の進行を合金層が阻止していると考えられる。図1で観られた自然浸漬腐食で得られた表面腐食生成物のX線回折ではZnめっき試料表面で $\text{Zn}(\text{OH})_2$ とZnOが、Zn-Alめっき試料の表面には $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ が腐食生成物として確認されており、定電流電解法によって得られた試料表面の腐食生成物とは違いが生じた。これは、定電流電解法では強制的に電流を流すために試料全面にわたって腐食が進行する結果として腐食生成物が剥がれやすく溶液中に沈降する。し

かし、自然浸漬の場合には試料表面の局部アノード、局部カソード部位で反応が進行するので、腐食生成物の密着性が良好である。また、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の生成は、Znに比較しAlが卑なことからAlが優先溶解し、直ちに水酸化物を形成し生成されたものと考えられる¹¹⁾。

4. 結果

ZnおよびZn-Alめっき鋼の腐食進行過程と組織の関係について評価した結果、次の知見が得られた。

- (1) 3 mass% NaCl水溶液に自然浸漬すると、腐食生成物はZnめっき鋼では綿状を呈しはく離し、Zn-Alめっき鋼の腐食生成物は糊状で密着性に優れていた。
- (2) 分極特性から、Zn皮膜層およびZn-Al皮膜層の反応はカソード支配であり、同じ電位で比較すると電流密度はZn-Alめっき鋼が小さい値を示した。
- (3) 定電流法で腐食の進行にともなう組織の変化を観察すると、Znめっき鋼は ξ 相間に存在する η 相を介して腐食が進行する縦型腐食経路となる。一方、Zn-Alめっき鋼ではZn-Alマトリックス中に $\text{Fe}_4\text{Al}_{13}$ -Zn相が分散した組織のために複雑な腐食経路を示した。この腐食経路の差が素地界面に達し赤錆が発生するまでの時間変化、すなわち耐食性を決めているものと思われる。

(Received February 18, 2000 ; Accepted October 5, 2000)

文 献

- 1) 田中順一, 成田敏夫, 他; 表面技術, 48, 929 (1997)
- 2) 田中順一, 成田敏夫, 他; 表面技術, 48, 1012 (1997)
- 3) J. C. Hudson and J. F. Stanners: Appl. Chem., 3, 86 (1953)
- 4) J. C. Hudson: Sixth Report of the Corrosion Committee, Iron and Steel Inst., London 176 (1976)
- 5) 中田潮雄, 稲垣博巳; 第35回腐食防食討論会講演集 183 (1988)
- 6) 伊藤伍朗; 腐食科学と腐食技術 (コロナ社, 1981)
- 7) 腐食防食協会編; 防食技術便覧, p. 217 (日刊工業新聞社, 1986)
- 8) 田野和広, 岡 襄二, 蒲田 稔, 大部 操; 金属表面技術, 33, 516 (1982)
- 9) H. Okada, K. Yamamoto, I. Ito; Proceeding International Congress on Metallic Corrosion 275 (1972)
- 10) 岡 襄二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄; 鉄と鋼, 68[2] 57 (1982)
- 11) 内田進午, 望月一寿, 近 忠夫, 谷 輝男, 盛永康文, 橘 考二; 電気化学会研究部会報告集 (1995)
- 12) 鈴木隆三, 柴田孝夫, 長坂秀夫; 金属表面技術, 30, 595 (1979)
- 13) 亜鉛ハンドブック; 日本鉛亜鉛需要研究会, 308 (1993 改訂版)
- 14) 吉原, 木村; 川崎製鉄技報, 12, 625 (1979)
- 15) 鷺山 勝, 平谷 晃, 渡辺 勉; 鉄と鋼, 77, 244 (1991)