

令和 2 年 6 月 21 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03400

研究課題名(和文) 超ヘテロ構造の組織制御によるZn-Mg-Al合金の高耐食化と耐食性向上指針の確立

研究課題名(英文) Improvement of corrosion resistance of Zn-Mg-Al alloys by texture control

研究代表者

多田 英司 (Tada, Eiji)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：40302260

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ZnおよびZn-Mg合金、Zn-Al-Mg合金を作製し、その電気化学特性および大気腐食特性について評価した。その結果、各合金のアノード反応には違いが見られないものの、特にAlとMgの複合添加によって腐食速度が減少することが示された。また、これらの合金について大気腐食環境において1年間の暴露試験を実施したところ、Znに比べZn-Mg合金、Zn-Al-Mg合金の方が耐食性に優れることが示された。ただし、表面の腐食生成物皮膜については明確な違いが見られなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、Zn系表面処理鋼板の耐食性向上に有効な添加元素であるといわれているMgやAlについて、その耐食性改善の原因について解明を目指したものである。そのため、細かく合金組成を変化させ、その電気化学特性や大気腐食特性を評価した。その結果、AlおよびMgの複合添加によって腐食速度が低下することが明らかになり、今後表面処理鋼板の耐食性向上に資する基礎データとなるといえる。

研究成果の概要(英文)：In this study, Zn and Zn-Mg alloys and Zn-Al-Mg alloys were prepared and their electrochemical and atmospheric corrosion properties were evaluated. As a result, it was shown that although there was no difference in the anodic reaction of each alloy, the corrosion rate was evaluated to be decreased by the combined addition of Al and Mg. In addition, a one-year exposure test was conducted on these alloys in an atmospheric corrosion environments, and it was shown that Zn-Mg alloy and Zn-Al-Mg alloy had better corrosion resistance than pure Zn. However, no clear difference was observed in the corrosion product films formed on the surface.

研究分野：材料加工・処理

キーワード：アノード反応 腐食生成物 大気腐食 電気化学特性

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

Zn めっき鋼板は、自動車や家電などに必須の高級鋼板である。その利用は年々拡大し、近年では欧米に加え、全世界的に利用拡大し、国内高炉各社もめっきラインを現地に建造するなど、供給能力を増強している。Zn/鋼界面の組織制御、めっき層厚の精密制御は、最高難度の製造技術が必須であり、同時に加工・溶接性や耐食性などの機能性も要求されるため、付加価値が高く、我国の技術力を示すバロメータ材料である。

Zn めっきの主目的は下地鋼板の防食（赤さび発生寿命の長期化）であるが、地球環境保全、元素戦略的な観点、さらには高温多湿、沿岸環境など多様な腐食環境での利用も可能とするため高耐食化が重要である。現在、Zn に Al や Mg を添加するなど、新規 Zn 合金めっき鋼板が開発されている。特に Mg 添加は、めっき溶湯の低温化に加え、耐食性向上に極めて有効で、Zn に Mg を 1mass% 添加するだけで腐食量が半減し、6~8% 程度で最も耐食性が高くなる (Prosek ら, Corros. Sci., 2008)。また、Mg と Al の複合添加は耐食性を一層改善できるため (森本ら, 新日鉄技報, 2006)、Zn めっきの高耐食化に Mg, Al は必須である。

しかし、なぜ Mg や Al の添加が耐食性向上をもたらすのかその電気化学反応機構は全く解明されていない。ところで、Zn めっきの耐食性は、アノード反応 (Zn など金属の溶解反応) とカソード反応 (酸素の還元反応) のどちらか遅い反応に支配される。これまでの研究を整理すると、Mg 添加による Zn 系腐食生成物の保護性を増強にとまらうカソード反応の抑制 (Volovitch ら, Corros. Sci., 2011)、Mg を含む Zn 腐食生成物による Zn のアノード溶解抑制 (Kreig ら, Corros. Sci. 2006) などが報告されており、防食機構は未解明である本研究は、Zn 系めっき鋼板の耐食性を革新的に向上させることを目的として、その優れた耐食性が現在注目されている Zn-Al-Mg 合金について、高耐食化機構の解明とさらなる耐食化への指針を得ることを最終的なねらいとし、Mg, Al の作用機構を明らかにする。

### 2. 研究の目的

溶製した各種 Zn-Mg, Zn-Al-Mg 合金の耐食性評価を行う。そのため、溶製した各種合金 (7 水準) に対して、電気化学特性評価を実施した。また、工学的な材料応用を考えたときには、汎用、既存のめっき鋼板と耐食性を実暴露環境で比較することが重要となるために、大気暴露試験を行い、電気化学特性と大気環境中での耐食性評価を比較した。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 Zn 合金試料の作製

試料は、純 Zn, Zn-xMg 合金 (x=1~5), Zn-2Al-yMg 合金 (y=1, 3) である、これらの合金は、真空溶解により作製した (図 1)。図 1 に示すインゴット中の Al および Mg 量は、融合結合プラズマ発光分光分析法 (ICP-OES) によって分析した結果、Table のような組成となった。所望の組成の合金がほぼ得られた。

これらのインゴットから、機械加工によって、.5 cm x 1.5 cm x 3 mm<sup>1</sup> の形状の試料を採取した。その後、耐水研磨紙によって #600 まで乾式研磨し、アセトン中で超音波洗浄した後で以下の電気化学測定および大気暴露試験に用いた。

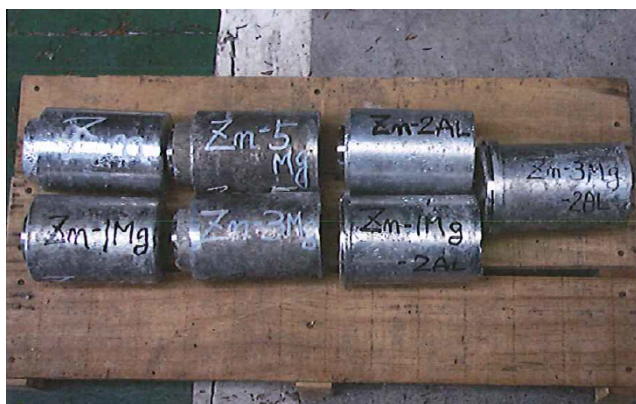


図 1 真空溶解によって作製した Zn, Zn-Mg, および Zn-Al-Mg 合金インゴット

Table 作製した Zn, Zn-Mg, Zn-Al-Mg 合金の分析値 (mass%)

	Mg	Al	Zn
Zn	-	-	bal.
Zn-1Mg	1.04	-	bal.
Zn-3Mg	2.96	-	bal.
Zn-5Mg	5.37	-	bal.
Zn-2Al	-	1.98	bal.
Zn-2Al-1Mg	1.01	2.04	bal.
Zn-2Al-3Mg	2.97	2.04	bal.

#### 3.2 Zn 合金試料の電気化学特性評価

溶液への暴露面積 0.48 cm<sup>2</sup> であった。試験溶液は、0.5 M の NaCl 水溶液であった。これらの試験溶液は、すべて特級試薬と超純水 (Milli-Q 水, 18 MΩcm @ 25 °C) により調整され、室温、

非脱気条件で使用した。アノード分極測定を行った。測定は3電極式の電気化学セルを用いた。試料極には上記の手順で準備したZnおよびZn-Mg合金、補助電極にはPt板、参照極にはAg/AgCl電極(飽和KCl, 以下SSE)を用いた。アノード分極曲線は、電位掃引を浸漬電位より20mV卑な電位からスタートし、掃引速度 $0.5\text{ mVs}^{-1}$ で測定した。電気化学インピーダンス測定は、腐食電位測定後に実施した。測定は腐食電位で行い、交流電位振幅は10mV(rms)、周波数範囲は100kHz~10MHzとした。

### 3.3 大気暴露試験による腐食特性評価

3.2の電気化学評価とは別に、Zn-MgおよびZn-Al-Mg合金の大気腐食特性について評価した。そのため、日本ウエザリングテストセンターの銹子暴露試験場および宮古暴露試験場において1年間の暴露試験を行った。図2は、都暴露試験場における滝腐食試験の様子である。7種類のZnおよびZn-Mg, Zn-Al-Mg合金をアクリル板に貼り付け、45度の角度で暴露架台に設置した。所定の暴露期間後に採取した試料は、SEMによる表面観察および顕微ラマン分光分析を行い、腐食評価および表面腐食生成物の堆積状況の評価を行った。



図2 各種Zn合金材の大気暴露試験の様子(宮古島試験場)。

## 4. 研究成果

### 4.1 Zn, Zn-Mg合金, Zn-Al-Mg合金の電気化学特性評価

図3および図4は、0.5M NaCl中におけるZn, Zn-Mg合金, Zn-Al-Mg合金のアノード分極曲線を示したものである。まず、図3より、ZnおよびZn-Mg合金では、Mg濃度に応じて、アノード分極曲線は卑な方向シフトする傾向が若干確認された。しかし、全体的にはアノード分極挙動に大きな違いはなく、活性溶解を示す電流の変化をしていた。電流増加からターフェル勾配をもとめると、いずれの材料についても約 $27\text{ mV/dec}$ であり、Znのターフェル勾配として提案されているHeusler機構に近い値であった。

また、図4はZn, Zn-Al合金, Zn-Al-Mg合金のアノード分極挙動を示したものである。図より、Zn-2Al合金では、アノード分極曲線が貴な方向にシフトしたが、Mgの添加量が増加すると再度卑な方向にシフトした。全体的な分極特性は、図3に示すZnおよびZn-Mg合金のアノード分極挙動と大きな違いはないが、Alが添加された合金の方が全体的にアノード反応が抑制されるにあること傾向がわかった。以上のことから、Zn-Mg合金およびZn-Al-Mg合金の溶解機構は、基本的にはZnと同じであるが、AlおよびMgの添加量に応じて若干の違いが生じた。

図5および図6は、0.5M NaCl中において、腐食電位において測定されたZn, Zn-Mg合金, Zn-Al-Mg合金の電気化学インピーダンス測定結果である。図からわかるように、インピーダンス挙動は1つの単純な時定数で表すことができず、低周波側には容量性や誘導性の挙動が観察された。高周波数側の容量性軌跡はZnの腐食反応速度を示し、一方低周波数の挙動は、表面の吸着反応や、腐食生成物の形成、さらに拡散もしくはその他の過程に対応するインピーダンス挙動が確認されたといえる。しかし、低周波数側は腐食系の不変性が経時変化によって保たれていない可能性もあるため、明確な解析ができなかった。そこで、中間周波数である100mHzにおけるインピーダンスの値から、腐食電位におけるアノード反応の電荷移動抵抗を評価した。さらに、その逆数を腐食速度の指標として、Zn合金種間の違いを整理した。その結果を図7に示す。図から、ZnにくらべMg合金の腐食速度は小さくなるが、Alとの複合添加によって腐食速度が大きく減少することがわかった。このことは、図3および4におけるアノード分極曲線の挙動から類推できるものであるといえる。Alの添加によってカソード反応の抑制が予測されるが、同時にアノード溶解反応も抑制されることが示唆された。

### 4.2 Zn, Zn-Mg合金, Zn-Al-Mg合金の大気暴露試験結果

大気暴露試験によって、Zn, Zn-Mg合金, Zn-Al-Mg合金の耐食性について評価した。図8は、ZnおよびZn-Mg合金を1年間銹子暴露試験場において大気暴露したあとの表面SEM観察結果



である。図からわかるように、一部の試料では研磨傷が確認されていることから、全体的には腐食生成物の堆積量は少なく、減肉も少ないと予想される。実際、重量変化も極めてわずかであった。4.1 で示したように、溶液中における腐食特性、溶解特性からでは、大きな速度で腐食が進行すると推測できるが、Zn がもつ大気環境での耐食性の良さに由来して、1 年の暴露では腐食生成物皮膜によってある程度腐食が抑制されているといえる。Zn に比べ、Zn-Mg 合金の方が、研磨傷の残存が明確であり、大気環境における耐食性に優れることが示されている。Mg 濃度と耐食性との関係は明確ではなかった。Zn-Al-Mg 合金についても Zn-Mg 合金と同様に激しい腐食劣化は見られず、大気環境における耐食性が優れていることが示された。ただし、表面には局部的な腐食痕が見られており、局部腐食が板厚方向に進行していることが予想されるので断面観察等が必要であるといえる。

図 9 および図 10 は、1 年間銹子暴露試験場で試験した Zn, Zn-Mg 合金, Zn-Al-Mg 合金の表面に形成した腐食生成物の顕微ラマン分光分析結果である。図からわかる様に、すべての材料で明確なスペクトルの違いは見られず、腐食生成物の違いは明確でなかった。スペクトルからは、酸化亜鉛 (Zincite) や塩基性炭酸亜鉛 (Hydrozincite) のピークが確認されるものの、塩基性塩化亜鉛 (Simonkolleite) や水酸化マグネシウム (Brucite) のピークは観察されなかった。表面腐食生成物では明確な違いがないものの、耐食性に違いが見られていることについてはさらなる表面観察や表面皮膜の分析が必要であると示唆された。

#### 4.3 本研究の成果のまとめ

本研究では、Zn および Zn-Mg 合金, Zn-Al-Mg 合金を作製し、その電気化学特性および大気腐食特性について評価した。その結果、各合金のアノード反応には違いが見られないものの、特に Al と Mg の複合添加によって腐食速度が減少することが示された。また、これらの合金について大気腐食環境において 1 年間の暴露試験を実施したところ、Zn に比べ Zn-Mg 合金, Zn-Al-Mg 合金の方が耐食性に優れることが示された。ただ、表面の腐食生成物皮膜については明確な違いが見られなかった。今後、Zn に Mg や Al を添加することによって大気腐食特性が改善する結果について表面皮膜解析を中心に解析する必要があるといえる。

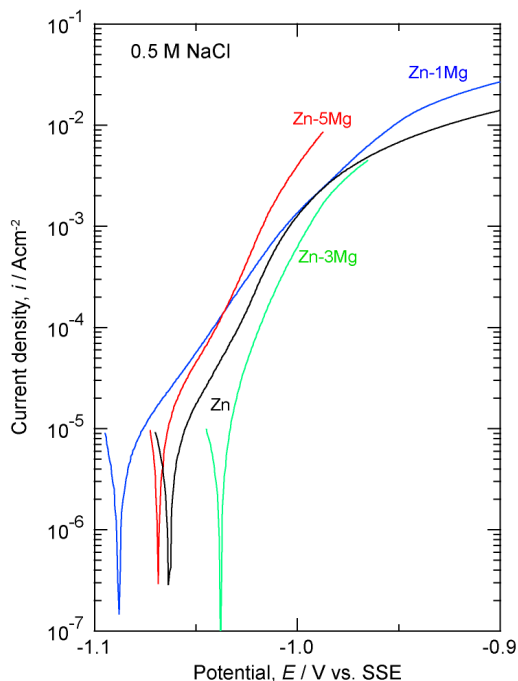


図 3 純 Zn および Zn-Mg 合金のアノード分極曲線。

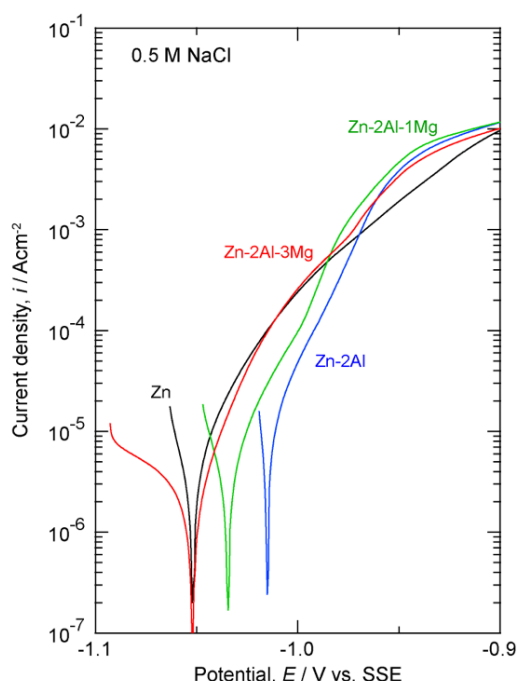


図 4 純 Zn および Zn-Mg 合金のアノード分極曲線。

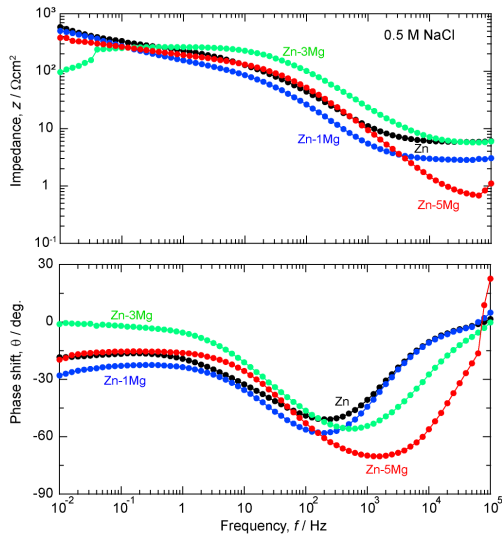


図5 純ZnおよびZn-Mg合金の電気化学インピーダンス結果 (@腐食電位).

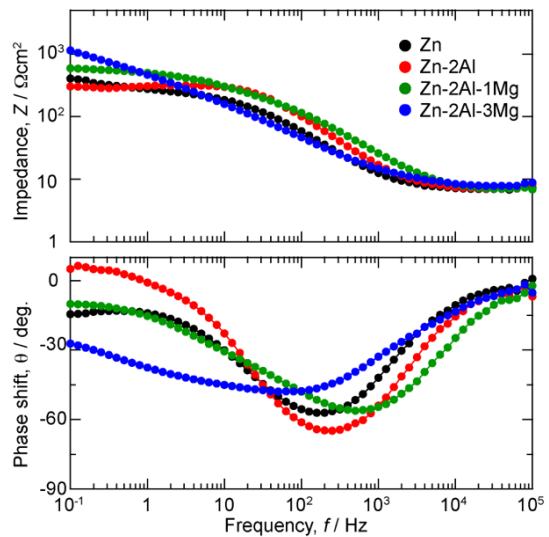


図6 純ZnおよびZn-Al-Mg合金の電気化学インピーダンス結果 (@腐食電位).

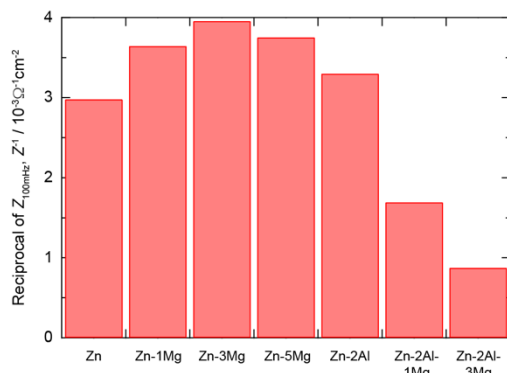


図7 各種ZnおよびZn合金で測定された100mHzにおけるインピーダンスの逆数.

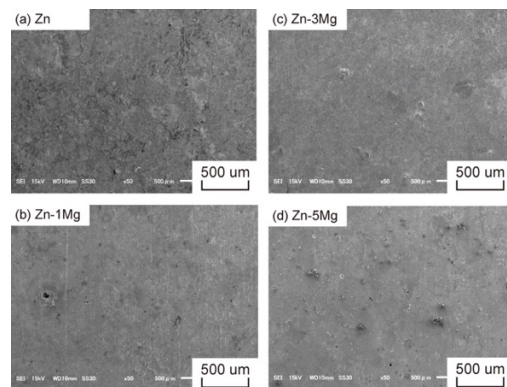


図8 1年間大気暴露したZnおよびZn-Mg合金の表面状態.

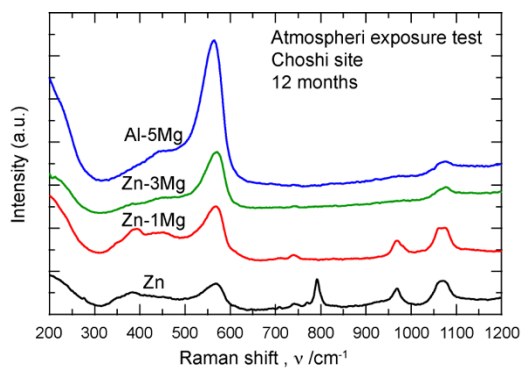


図9 1年間大気暴露したZnおよびZn合金の腐食生成物の顕微ラマン分光分析結果.

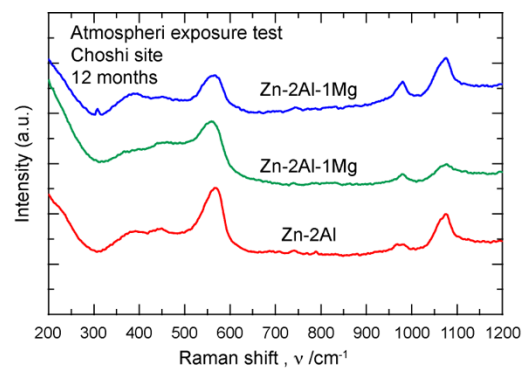


図10 1年間大気暴露したZn-Al-Mg合金の腐食生成物の顕微ラマン分光分析結果.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 多田英司	4. 巻 86
2. 論文標題 亜鉛系めっき鋼板の腐食と防食機構解析	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 電気化学	6. 最初と最後の頁 211-219
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.5796/denkikagaku.18-FE0021">https://doi.org/10.5796/denkikagaku.18-FE0021</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 E.Tada, S.Katakami, A.Nishikata	4. 巻 16
2. 論文標題 Galvanic Corrosion of Zn/Steel Couple in Aqueous MgCl <sub>2</sub>	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Corros. Sci. and Tech.	6. 最初と最後の頁 183-186
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.14773/cst.2017.16.4.183">https://doi.org/10.14773/cst.2017.16.4.183</a>	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 多田英司, 鶴巻佑実子, 大井梓, 西方篤
2. 発表標題 MgCl <sub>2</sub> 水溶液中におけるZnのアノード溶解反応機構
3. 学会等名 日本金属学会2018年秋期講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 多田英司, 鶴巻佑実子, 大井梓, 西方篤
2. 発表標題 亜鉛の腐食挙動におよぼすMg <sup>2+</sup> イオン濃度の影響
3. 学会等名 日本金属学会2017年終期講演大会 (第161回)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Eiji Tada, Yumiko Tsurumaki, Azusa Ooi, Atsushi Nishikata
2. 発表標題 EIS behavior of Zn in aqueous solutions containing Mg <sup>2+</sup>
3. 学会等名 AEIS 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 多田英司, 大井梓, 西方篤
2. 発表標題 MgCl <sub>2</sub> 水溶液中における炭素鋼のカソード反応におよぼすZn <sup>2+</sup> イオンの影響
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期 (第165回) 講演大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----