

連続蒸着試験設備により作製した蒸着亜鉛合金めっき鋼板の皮膜構造と耐食性

川福 純司*・加藤 淳*・外山 雅雄*²西本 英敏*³・池田 貢基*³・佐藤 廣士*⁴Structure and Corrosion Resistance of Zinc Alloy Coated Steel Sheets
Obtained by Continuous Vapor Deposition ApparatusJunji KAWAFUKU, Jun KATOH, Masao TOYAMA,
Hidetoshi NISHIMOTO, Kouki IKEDA and Hiroshi SATOH

Synopsis :

New zinc alloy coated steel sheets have been developed by continuous vapor deposition apparatus.

In a deposition chamber, zinc and alloying metal were evaporated individually by Electron-Beam (EB) irradiation, and were deposited on steel strip continuously.

Some properties of Zn-Al, Zn-Cr, Zn-Mg, Zn-Ni and Zn-Ti alloy coated steel sheets were investigated. Crystal orientation of these coatings was affected by alloying metals. Depth profiles of alloy composition in Zn-Al and Zn-Mg coatings are almost uniform. The other coatings had double-layered structure, composed of an intermetallic compound layer and a zinc rich layer. The intermetallic compound phases were not the same as those shown in a equilibrium phase diagram for binary alloys.

Corrosion resistance of Zn-Mg alloy coated steel without painting is excellent in salt spray test. Corrosion product layer of this coating consists of only $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ without ZnO and c-axis of hcp structure of $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ was parallel to the direction of the film growth.

Mg ion dissolved from the coating during corrosion seemed to play a role to form this corrosion product layer.

Key words : vapor deposition; electron beam; zinc alloy coatings; surface structure; depth profiles; corrosion resistance; corrosion products.

1. 緒 言

近年、自動車、家電製品、建材などの一般消費材に対する要求特性はますます高度化、多様化しており、これに対応すべく種々の表面処理鋼板が開発されている。

これらの中で、亜鉛めっき鋼板は安価で優れた防食機能を有することから、その使用量が飛躍的に増加している¹⁾。

とくに、Zn系合金めっき鋼板は、Znの有する犠牲防食機能を損なうことなく、めっき層の長寿命化を図ることを目的として開発、実用化されてきたものであり、

電気めっき法ではZn-Ni合金めっき²⁾³⁾、Zn-Fe合金めっき⁴⁾⁵⁾などが、溶融めっき法ではZn-Al合金めっき⁶⁾⁷⁾、合金化溶融Znめっき⁸⁾⁹⁾などが製造されている。

Znめっき層中の合金元素の役割は、めっき層自身の耐食性向上、または腐食生成物層の緻密化によるめっき層の溶出速度の低減にあり、結果としてめっき層の防食作用を長時間維持することが可能となる。このような目的で上記の各種Zn合金めっきの他に、Mg¹⁰⁾、Cr¹¹⁾、Cd¹²⁾、Pb¹²⁾、Cu¹³⁾、Sb¹⁴⁾、Mn¹⁵⁾などの元素を添加した各種合金めっきの性能および耐食性向上機構などが調査されている。

昭和63年11月本会講演大会にて発表 平成2年11月8日受付 (Received Nov. 8, 1990)

* (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd., 1-3-18 Wakinohama-cho Chuo-ku Kobe 651)

*² (株)神戸製鋼所条鋼開発部 (Steel Wire Rod & Bar Development Department, Kobe Steel, Ltd.)

*³ (株)神戸製鋼所材料研究所 (Materials Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd.)

*⁴ (株)神戸製鋼所材料研究所 工博 (Materials Research Laboratories, Kobe Steel, Ltd.)

一般に、電気めっき法では、水素発生電位との関連で、水溶液中から電析可能な金属の種類に制約が生じるとともに、酸化還元電位が Zn と大きく異なる金属は Zn との共析が困難である。また溶融めっき法では使用する溶融浴の融点および粘性の上昇、溶融亜鉛への溶解度などから浴中に添加される元素の種類、含有量が制限される。

一方、従来の電気めっき法、溶融めっき法に代わる新しい手法として真空蒸着法を利用した蒸着 Zn めっき鋼板の開発、実用化がなされており^{16)~18)}、将来性のある製造プロセスとして注目されている。しかし、真空蒸着法による Zn 系合金めっきの探索については、検討例が少ない。

そこで著者らは、真空蒸着法の中でも、新しい方式として電子ビーム (以下 EB と記す) 加熱方式に着目し、各種合金元素を用いて新しい蒸着 Zn 合金めっき鋼板の作製を試みた。

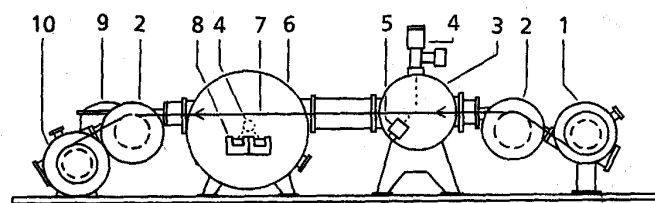
本報では、連続蒸着試験設備の概要および Zn 合金めっきの製造方法を紹介するとともに、作製しためっき層の皮膜構造及び耐食性について報告する。

2. 連続蒸着試験設備の概要と蒸着めっき法

2.1 設備構成

本試験設備の概略図を Fig. 1 に示す。本設備は、入側から順次、コイル巻出し室、予熱室、蒸着室、コイル巻取り室により構成されており、各種真空ポンプを用いて全系真空中に保持される。予熱室と蒸着室にはおのの最大出力 80 kW の電子銃が配置され、電子銃から発生する EB によって、鋼板の加熱及びめっき原料の加熱蒸発を行う。蒸着室には、蒸発原料の供給を行うためのワイヤー供給装置が設けられ、蒸発原料ワイヤーが、るつぼ内に連続補給される。

本設備においては、最大板幅 150 mm、板厚 0.1~1.0 mm、長さ約 350 m (板厚 0.7 mm の場合) の鋼板に、1~20 m/min のラインスピードで蒸着めっきが可能であ



1. Winding-off reel chamber 2. Guide roller chamber
3. Preheating chamber 4. Electron-beam gun 5. Ion bombardment gun 6. Deposition chamber 7. Strip 8. Crucible 9. Wire feeder chamber 10. Winding-on reel chamber

Fig. 1. Schematic drawing of continuous vapor deposition apparatus.

る。

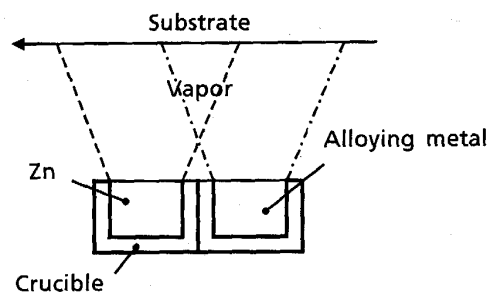
2.2 蒸着めっきプロセス

あらかじめ清浄化された鋼板は、コイル巻出し室に装入され、予熱室へと導かれる。予熱室では、鋼板表面に EB を直接照射することにより、鋼板を所定温度まで加熱すると同時に、マグネトロン型イオンボンバードメント装置による鋼板表面の活性化処理を行う。鋼板は引き続き蒸着室へと導入され、EB 加熱によりるつぼから蒸発した金属蒸気を鋼板表面に蒸着させることによって、真空蒸着めっきが連続的に行われる。蒸着後の鋼板はコイル巻取り室で巻き取られる。

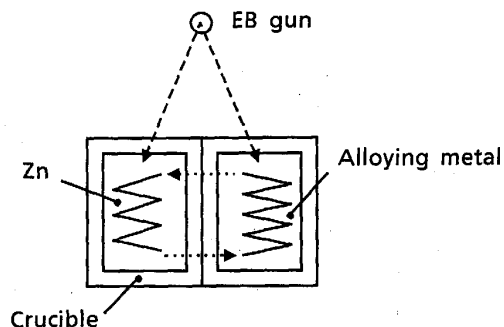
2.3 蒸着 Zn 合金めっき法

蒸着 Zn 合金めっき法の概略を Fig. 2 に示す。蒸着室内に鋼板通板方向に二つのるつぼを近接して配置し、おののるつぼ内に Zn と合金元素を単独に充填する。電子銃から発生した EB は、蒸発原料表面上に照射され、しかも二つのるつぼ間を所定の周期で交互に走査される。加熱蒸発された Zn と合金元素の蒸気はある程度混合された状態で、るつぼ上を走行する鋼板表面に蒸着し、蒸着 Zn 合金めっき層が形成される。

このようにして、合金元素を任意に選択することで、各種蒸着 Zn 合金めっきを得ることが可能である。めっき組成および付着量の制御は、EB のトータル出力、各



<Cross section>



<Plane>

Fig. 2. Vapor deposition method of zinc-alloy coatings.

めっき原料に照射する時間比率及び鋼板のラインスピードを調整することによって行われる。

3. 実験方法

3.1 めっき基板

板厚 0.7 mm の低炭素 Al キルド鋼板をめっき母材として用いた。その化学成分を Table 1 に示す。使用した鋼板は、本試験設備内に装入する前に、アルカリ溶液中での電解脱脂-水洗-乾燥工程を経ることにより、鋼板表面の清浄化を行った。

3.2 各種蒸着 Zn 合金めっきの作製

合金元素として、Al, Cr, Mg, Ni および Ti の 5 種類を選定し、まず EB 出力と各合金元素の付着量との関係を調査した。その結果に基づいて、目標の合金めっき組成及びめっき付着量を得るための蒸着条件を決定し、各種蒸着 Zn 合金めっき鋼板を作製した。

作製した供試材の一覧を Table 2 に示す。また、比較材として電気純 Zn めっき鋼板 (付着量 40 g/m²) を使用した。

なお、供試材の作製にあたり、あらかじめ蒸着前の鋼板温度について検討した。鋼板温度が 220°C を超えると、蒸着された Zn がめっき層から再蒸発する現象が起り始め、目標のめっき付着量およびめっき組成が得られにくく、また 160°C 以下では、めっき密着性が低下し、めっき表面外観が灰色を呈することが明らかとなった。以上の結果から、今回作製した各種蒸着 Zn 合金めっき鋼板の鋼板温度は、200~210°C とした。

蒸着めっき時の真空度については、蒸着室内に窒素ガスを導入し、約 0.1 Pa に調整した。

また、Zn 及び Mg の蒸発用つばとしてはグラファイト用つばを、Ti については水冷式銅製の用つばを、他

の金属についてはアルミナを主成分とするセラミック系用つばを使用した。

3.3 めっき表面及び断面観察

走査型電子顕微鏡で各種蒸着 Zn 合金めっき層の表面観察及び断面観察を行った。また、EPMA によるライン分析によって、Zn 及び合金元素のめっき深さ方向の断面プロフィールを調査した。なお、めっき層の断面観察にあたっては、試料を研磨面に対して垂直に樹脂に埋め込み、アルコールを用いて湿式研磨した。

3.4 めっき層の結晶構造

X 線回折 (ターゲット: Cu-K α) により、各種蒸着 Zn 合金めっきの結晶構造を同定した。

3.5 耐食性評価

各種蒸着 Zn 合金めっき鋼板の裸耐食性は、塩水噴霧試験 (JIS Z2371, 以下 SST と記す) による初期赤錆発生時間により評価した。

また、SST 48 h 後 (蒸着 Zn-Mg 合金めっきについては 216 h 後も実施) のめっき層表面に形成された腐食生成物を X 線回折により同定した。

4. 結果及び考察

4.1 蒸着条件の決定

Fig. 3 に EB 出力と各元素のめっき付着量との関係を示す。各元素ともめっき付着量は、照射する EB 出力の増加とともに直線的に増加することが明らかとなった。

とくに、Zn 及び Mg は EB が低出力の場合でも、かなりのめっき付着量を得ることができ、これら両金属が真空中で容易に蒸発することを示している。

また、Al, Cr 及び Ni は、Zn 及び Mg に次いで蒸発しやすく、Ti は供試した合金元素の中で最も蒸発しに

Table 1. Chemical composition of base steel (mass%).

C	Si	Mn	P	S
0.04	0.02	0.19	0.013	0.015

Table 2. Materials tested and their coating weight.

Mark	Materials		Coating weight (g/m ²)
ZA ZC ZM ZN ZT	Vapor deposition	Zn-10.7%Al Zn-10.0%Cr Zn-10.0%Mg Zn-9.7%Ni Zn-9.8%Ti	20
EG	Electrogalvanizing		40

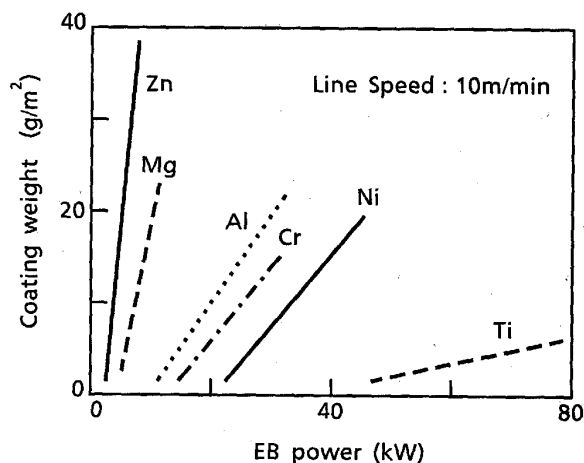


Fig. 3. Relation between coating weight of metals and electron-beam power.

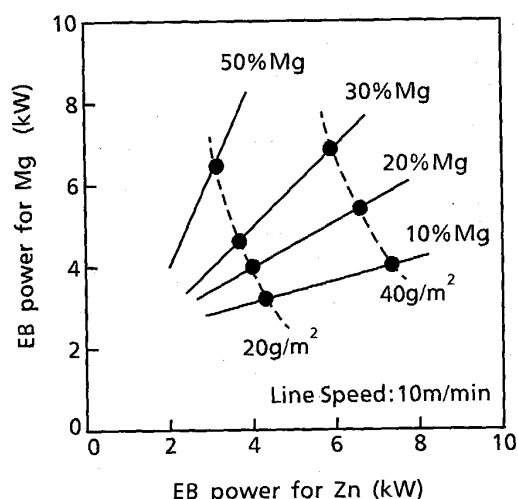


Fig. 4. Effect of EB power on Mg content of Zn-Mg alloy coatings.

くことがわかった。この理由は、Ti は蒸気圧が小さい金属の部類に属していること、さらに Ti 浴表面に照射された EB のエネルギーが水冷銅るつぽに伝導されて、加熱効率が低下することに起因すると考えられる。なお、上記合金元素の中で Mg と Cr については、EB 加熱によって固体原料表面から直接金属蒸気が発生する昇華性を示した。他の元素については加熱により熔融浴を形成し、浴表面から蒸発した。

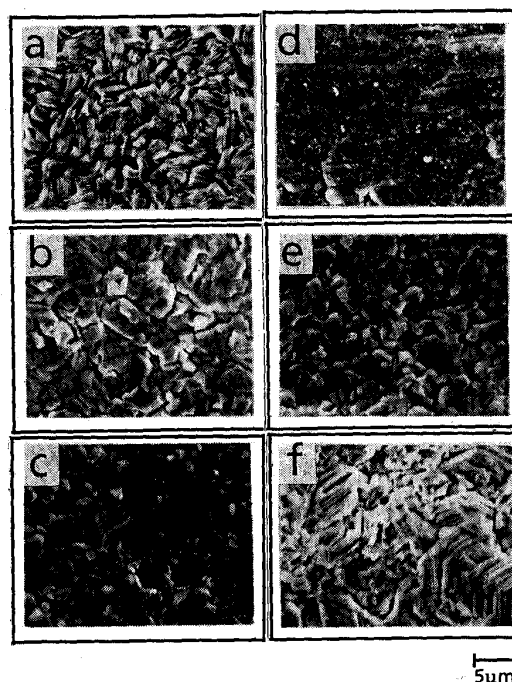
次に、Fig. 3 で示した関係に基づき、各種蒸着 Zn 合金めっきにおける目標のめっき組成およびめっき付着量を得るための蒸着条件を求めた。一例として、蒸着 Zn-Mg 合金めっきの蒸着条件を Fig. 4 に示す。例えば、Mg 含有量 10%、付着量 20 g/m^2 を得る場合は、ラインスピード 10 m/min のもとで、EB 出力を Zn 原料に約 4 kW、Mg 原料に約 3 kW の割合で配分することで目標のめっきが得られた。

このようにして他の蒸着 Zn 合金めっきについても蒸着条件を求め、Table 2 に示す供試材を作製した。

4.2 めっき表面観察

Photo. 1 に各種蒸着 Zn 合金めっきの表面 SEM 像を示した。蒸着 Zn-Cr、Zn-Mg、Zn-Ti 合金めっきの場合は、主として六方晶の結晶が、基板に対し平行に成長している。これに対して、蒸着 Zn-Al 合金めっきの結晶構造は電気純 Zn めっきと類似しており、六方晶の結晶がめっき基板に対して斜めに配向していることがわかる。蒸着 Zn-Ni 合金めっきは、他のめっきとは異なる微細な結晶が生成されており、個々の結晶粒が明確に認められにくい。

一般に Zn の真空蒸着めっきの場合には、得られる表



a: Zn-10.7%Al b: Zn-10.0%Cr c: Zn-10.0%Mg
d: Zn-9.7%Ni e: Zn-9.8%Ti f: EG

Photo. 1. Surface observation of zinc and zinc alloy coatings by SEM.

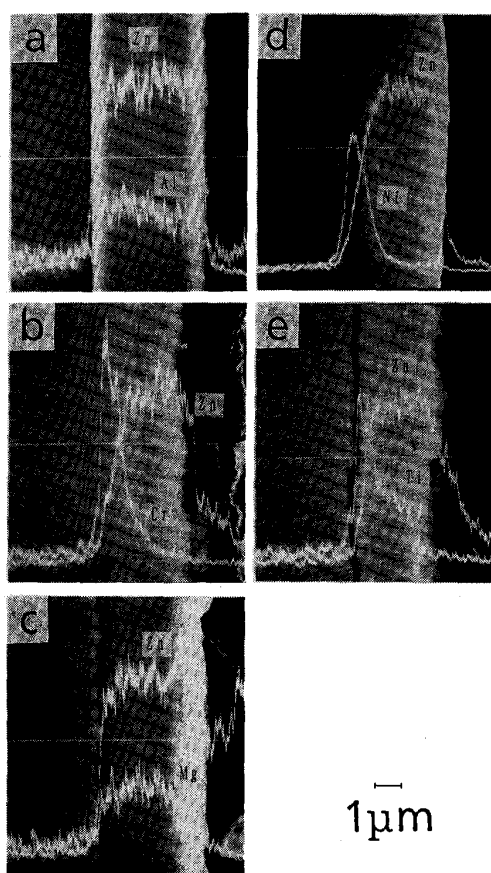
面結晶状態が基板温度、めっき付着量、蒸着室内真空度などによって影響されることが明らかにされているが¹⁹⁾、Zn と合金元素を同時蒸着させた Zn 合金めっきの場合においては、上記因子以外に合金元素の種類によっても得られる表面の結晶状態が異なることが明らかとなった。

4.3 めっき層の断面観察

Photo. 2 に各種蒸着 Zn 合金めっきの断面 SEM 像および EPMA によるライン分析結果を示す。各めっき層の深さ方向におけるプロフィールは大別して 2 種類に分類されることがわかる。

一つは、めっき深さ方向に対して Zn と合金元素のプロフィールがほぼ均一なめっき層が形成されている場合であり、Zn-Al 及び Zn-Mg 合金めっきがこれに属する。他の一つは、めっき表面側に Zn リッチな層が形成され、めっき基板側に Zn と合金元素からなる合金層が形成された 2 層構造を有する場合で、Zn-Cr、Zn-Ni 及び Zn-Ti 合金めっきがこれに属する。

このように合金元素の種類によっては、2 層構造に近いものが得られる場合がある。この理由として、蒸着 Zn 合金めっきの製造方法が Fig. 2 に示すように、二つのるつぽから、おのおのの金属蒸気が発生させてめっき層を形成させる方法であるため、両元素の蒸気があらかじめ十分に混合されないままめっき層を形成し、蒸着後



a: Zn-10.7%Al b: Zn-10.0%Cr c: Zn-10.0%Mg
d: Zn-9.7%Ni e: Zn-9.8%Ti

Photo. 2. Cross-sectional structure of zinc alloy coating layers.

の両元素の拡散が十分に進行しない場合に、2層に近い構造を有するようになると考えられる。

4.4 めっき層の結晶構造

Fig. 5 に蒸着 Zn-Mg, Zn-Ni, Zn-Ti 合金めっきの X 線回折パターンを示す。

蒸着 Zn-Mg 合金めっきについては、六方晶構造の $MgZn_2$ 金属間化合物相、および Zn の η 相 (以下 η 相と記す) の存在が認められた。

Fig. 6 に Zn-Mg 合金の平衡状態図²⁰⁾の一部を示す。めっき層中の Mg 含有量が 10 mass% であることから判断すれば、得られる金属間化合物として Mg_2Zn_{11} (Mg: 6.3 mass%) 及び $MgZn_2$ (Mg: 15.7 mass%) の 2 種類がめっき層中に存在する可能性が高い。しかし、実際に得られためっき層中には、 Mg_2Zn_{11} 相の存在を明確に認めることができなかった。これは、 Mg_2Zn_{11} の生成自由エネルギーが $MgZn_2$ 相に比べて小さいために、 $MgZn_2$ が優先的に形成され、 η 相と $MgZn_2$ 相が共存する構造になったものと推定される。蒸着 Zn-Ni 合金めっきについては、立方晶構造の Ni_5Zn_{21} 金属間化合物相、

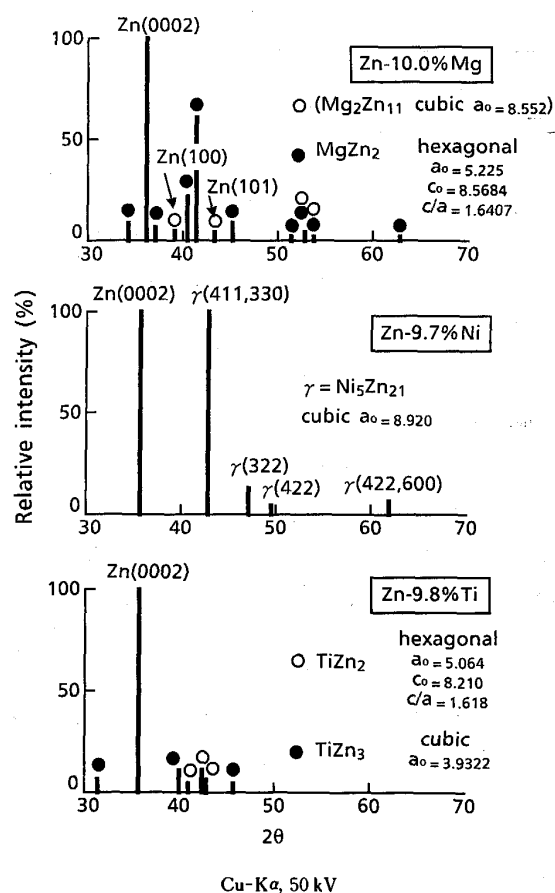


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of vapor deposited coatings.

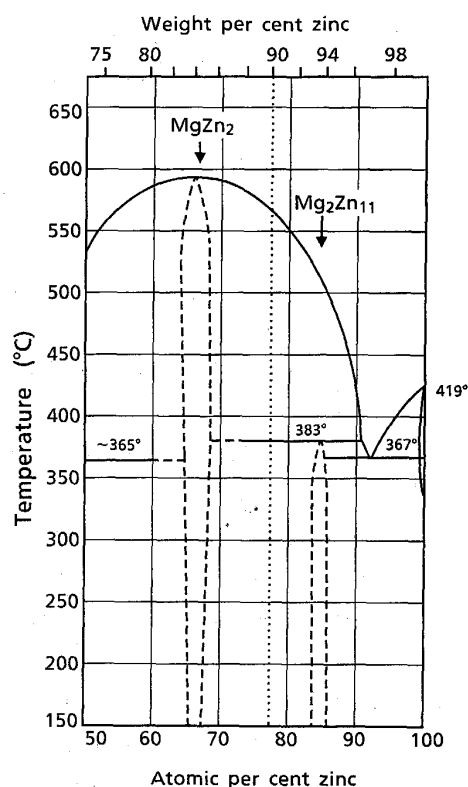
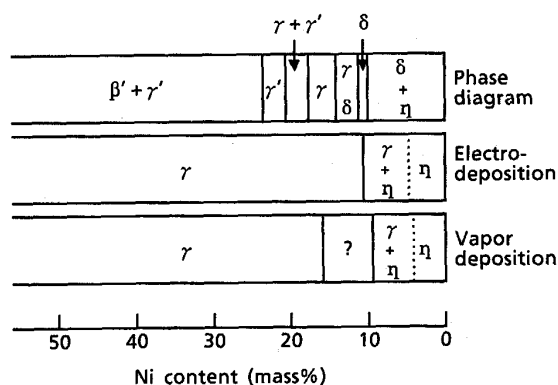


Fig. 6. Zn-Mg phase diagram.



η : hcp Zn δ : hcp $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ γ : bcc $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ γ' : Distorted γ
 β : bcc NiZn

Fig. 7. Phase of Zn-Ni alloys.

および η 相が存在している。Fig. 7 は、蒸着めっき法ならびに電気めっき法にて得られる Zn-Ni 合金めっきの相構造²¹⁾²²⁾を平衡状態図²⁰⁾と比較した結果である。平衡状態図によれば、Ni 含有量が約 10 mass% で $\text{Ni}_3\text{Zn}_{22}$ (δ 相)、約 15~20 mass% 付近で $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$ (γ 相)なる金属間化合物が存在し、 η 相中には Ni がほとんど固溶されないことがわかる。しかし、蒸着 Zn-Ni 合金めっきの相構造は、Ni 含有量が約 4 mass% 程度までは η 相のみが存在し、Ni 含有量が 4 mass% 以上になると γ 相と η 相が共存した状態になる。また、Ni 含有量が 16 mass% を超えた付近から γ 相のみが存在する構造となる。このように Ni 含有量に伴う蒸着 Zn-Ni 合金めっきの相構造の変化の挙動は、電気 Zn-Ni 合金めっきの場合と非常に類似していることがわかる。電気 Zn-Ni 合金めっき層の析出が高電流密度、高過電圧下での非平衡状態下で進行するのと同様に、蒸着 Zn-Ni 合金めっきの場合においても、めっき層の形成過程が非平衡に近い状態で進むものと考えられる。

蒸着 Zn-Ti 合金めっきについては、 TiZn_2 (Ti: 26.8 mass%) 相、 TiZn_3 (Ti: 19.6 mass%) および η 相が共存した構造を有している。Zn-Ti 合金系の平衡状態図²⁰⁾によれば、Ti 含有量が少ない領域で、 TiZn_{10} 、 TiZn_{15} なる組成の金属間化合物の存在が明らかにされているが、得られためっき層の X 線回折パターンからは、その存在を明らかにすることができなかった。よって、蒸着 Zn-Ti 合金めっきの場合においても、めっき層の形成過程が非平衡状態下で進行しているものと考えられる。

各種蒸着 Zn 合金めっきの相構造を調査した結果を Table 3 にまとめて示す。蒸着 Zn-Al 合金めっき層は、Zn (β 層) と Al (α 相) の共晶構造からなっており、溶融 Zn-Al 合金めっき層の相構造²³⁾に類似していること

Table 3. X-ray diffraction of materials tested.

Mark	Materials	Phase
ZA	Zn-10.7% Al	β -Zn, α -Al
ZC	Zn-10.0% Cr	η -Zn, Cr, (θ)
ZM	Zn-10.0% Mg	η -Zn, Zn_2Mg , ($\text{Zn}_{11}\text{Mg}_2$)
ZN	Zn-9.7% Ni	η -Zn, $\text{Ni}_5\text{Zn}_{21}$
ZT	Zn-9.8% Ti	η -Zn, Zn_2Ti , Zn_3Ti

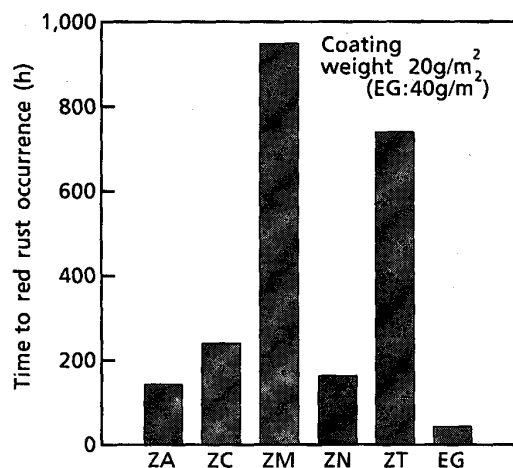


Fig. 8. Results of salt spray test.

が明らかとなった。また、蒸着 Zn-Cr 合金めっきについては、 η 相及び Cr 以外の回折ピークが存在し、Zn-Cr 金属間化合物 (θ 相) が形成されているものと推定される。なお、Cr の X 線回折ピークが得られた理由としては、Photo. 2 で示したように Cr のプロフィールがめっき深さ方向に均一でなく、その一部が、Zn との金属間化合物を形成せずに、鋼板との界面に存在することによるものと考えられる。

4.5 裸耐食性と腐食挙動

各種蒸着 Zn 合金めっきの裸耐食性を調査するために塩水噴霧試験を行い、初期赤錆発生時間で評価した。結果を比較材の電気純 Zn めっきとあわせて、Fig. 8 に示す。

今回供試した蒸着 Zn 合金めっきの中で、最も裸耐食性に優れていたものは、蒸着 Zn-Mg 合金めっきであり、初期赤錆発生時間が約 950 h 程度であった。次いで、蒸着 Zn-Ti 合金めっき鋼板が優れており、他の合金めっきについては初期赤錆発生時間が 200 h 程度であった。比較材である電気純 Zn めっきは、めっき付着量が 40 g/m^2 と蒸着 Zn 合金めっきの 2 倍であるにもかかわらず、初期赤錆発生時間は 50 h 程度であった。裸耐食性に関しては、今回選定したすべての合金元素について Zn めっきの耐食性改善効果を有し、とくに Mg と Ti について顕著に認められた。

さらに、塩水噴霧試験 48 h 後のめっき表面に形成さ

Table 4. X-ray peak ratio of ZnO to $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ formed after SST 48 h.

Mark	Coatings	X-ray intensity (cps)		$C = \frac{\text{B}}{\text{A}}$
		A ZnO	B $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$	
ZA	Zn-10.7% Al	16	180	11.3
ZC	Zn-10.0% Cr	15	800	53.3
ZM	Zn-10.0% Mg	0	1 000	∞
ZN	Zn-9.7% Ni	12	65	5.4
ZT	Zn-9.8% Ti	13	200	15.4
EG	Zn	57	82	1.4

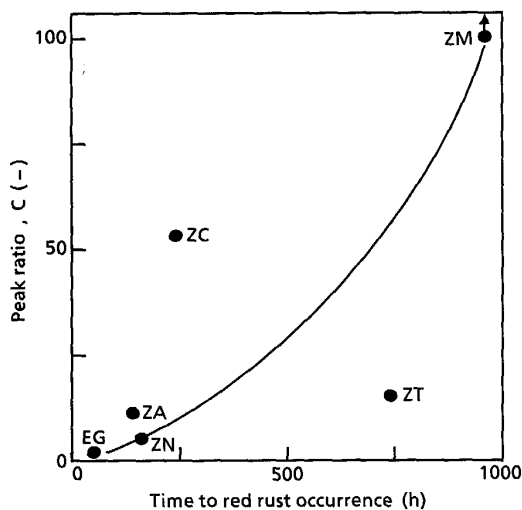
ZnO : (100) $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$: (0003)

Fig. 9. Relation between peak ratio of corrosion products by XRD and time to red rust occurrence by SST.

れた腐食生成物を採取し、X線回折測定を行った結果を Table 4 に示す。最も裸耐食性に優れた蒸着 Zn-Mg 合金めっきの場合は、 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ のみが形成され、ZnO は認められなかった。一方、電気純 Zn めっきの場合は、 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 以外に、多量の ZnO が形成されていることが明らかとなった。

めっき鋼板の初期赤錆発生までの時間と、2種類の腐食生成物の X線回折ピーク強度比 ($\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ の (0003) 面 / ZnO の (100) 面のピーク強度比) の関係を Fig. 9 に示す。今回供試した Zn 系めっき鋼板の裸耐食性と腐食生成物の X線回折ピーク強度比の間には、とくに明確な相関関係が認められず、蒸着 Zn-Ti 合金めっきについては、初期赤錆発錆時間は長い、蒸着 Zn-Mg 合金めっきのように、X線回折ピーク強度比はさほど大きくないことがわかる。

本報の緒言でも述べたように、Zn めっき層中の合金元素による耐食性改善効果は、大別すれば以下の二つの理由が考えられる。

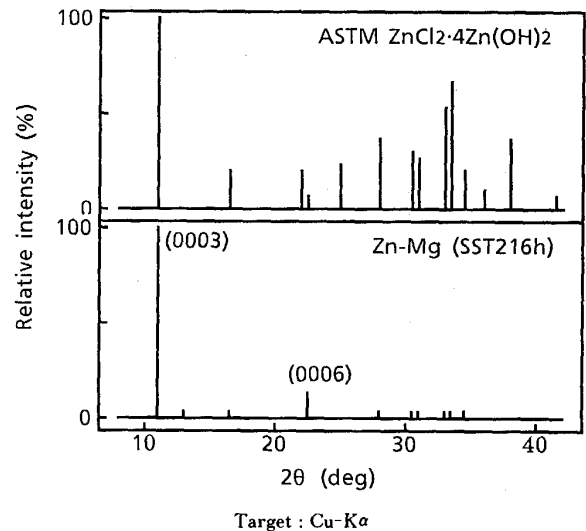


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of corrosion products.

①純 Zn めっき層の有する犠牲防食能を維持したまま、めっき層自身の溶出速度を低下させる。

②めっき層表面に電気伝導性の低い $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2 \cdot (\text{OH})_6$ などの腐食生成物層を緻密に形成させることによって、腐食性イオンの侵入に対してめっき層を保護する、または酸素還元反応を抑制する。

そこで、蒸着 Zn-Mg 合金めっき鋼板について、塩水噴霧試験 216 h 後の X線回折結果を ASTM による $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 回折パターンとあわせて Fig. 10 に示す。六方晶である $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ の c 軸がめっき基板に対して垂直に成長した強い配向性が認められた。

以上の結果から、蒸着 Zn-Mg 合金めっきの裸耐食性が優れる理由として、電気伝導性の低い $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ の六方晶の結晶構造として最も稠密な底面がめっき層表面を覆うことにより、めっき層を腐食環境下から保護する働きを有するためと推察される。また、蒸着 Zn-Ti 合金めっきについては、腐食生成物による保護作用よりも、主として Zn と Ti との合金相形成によるめっき層自身の溶出速度の低下に起因するものと推定される。

なお、別途に実施した化学分析の結果から、蒸着 Zn-Mg 合金めっきの場合には、形成された腐食生成物中及びめっき層中に Mg が経時的に濃化するような現象は認められなかった。以上のことから考えて、合金元素としての Mg の役割は、めっき層中から溶解した Mg が Mg イオンとなり、これが何らかの作用によって、底面が基板に対して平行に配向した $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ からなる腐食生成物層を維持し続け、ZnO に変化するのを抑制する働きをするものと考えられる。

5. ま と め

従来の電気めっき法, 溶融めっき法に代わる新しいめっき法として, EB 加熱方式による真空蒸着法を応用した連続蒸着試験設備により, 5 種類の蒸着 Zn 合金めっき鋼板を作製した。その結果, 以下のことが明らかとなった。

1) 電子ビーム加熱により, 近接された二つのるつぼから, Zn と合金元素を同時蒸発させることによって, 連続的に鋼板表面に蒸着 Zn 合金めっき層を形成することが可能である。

合金めっきのめっき付着量及びめっき組成の制御は, 電子ビームの出力, 照射時間配分及びラインスピードを調整することによって可能である。

2) めっき層の表面結晶状態は, 合金元素の種類によって異なり, 六方晶の結晶が基板に対して平行に配向するものと, 斜めに配向するものとに大別された。ただし, 蒸着 Zn-Ni 合金めっきについては, 明確な結晶粒が認められなかった。

3) めっき深さ方向の合金組成のプロフィールについても, 合金元素の種類によって異なり, Zn と合金元素のプロフィールがほぼ均一な構造を有する場合と, 2 層に近い構造を有する場合とがある。

4) Zn と合金元素とによってめっき層中に得られる金属間化合物相は, 合金元素が Al の場合を除き, 平衡状態図から想定される相がほとんど存在しない。これは, 本真空蒸着法によって得られる蒸着 Zn 合金めっき層の形成過程が, 非平衡に近い状態で進行するためと考えられる。

5) 今回作成した蒸着 Zn 合金めっきの中では, Zn-Mg 合金めっきと Zn-Ti 合金めっきが優れた裸耐食性を示した。

また, 塩水噴霧試験による蒸着 Zn-Mg 合金めっきの腐食生成物層は, 六方晶の底面が基板に対して配向した $\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{Zn}(\text{OH})_2$ から形成されていることが明らかと

なった。

蒸着 Zn-Mg 合金めっきの裸耐食性は, 腐食生成物層によるめっき層の保護作用によるものと考えられ, めっき層中から溶解した Mg イオンは, このような腐食生成物層を維持し続ける働きを有するものと推察される。

文 献

- 1) 鉄鋼界報 1497 号 (1990), p. 5
- 2) 羽木秀樹, 井口孝介, 林 安德, 東 敬: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1730
- 3) 斎藤隆穂, 平気亮介, 岡 襄二, 北山 実: 製鉄研究 (1984) 315, p. 6
- 4) 羽田隆司, 金丸辰也, 中山元宏, 荒井勝利, 藤原俊朗, 末光敬正, 佐藤道夫, 小川 裕: 製鉄研究 (1984) 315, p. 16
- 5) 安谷屋武志, 本間俊之, 大久保豊, 渡辺 勉, 木村 勝, 阿南達郎: 日本鋼管技報, **90** (1981), p. 289
- 6) 住谷次郎, 内田幸夫, 石川半二, 広瀬祐輔: 日新製鋼技報 (1986) 54, p. 1
- 7) 田野和廣, 樋口征順: 製鉄研究 (1984) 315, p. 34
- 8) S. E. HADDEN: J. Iron Steel Inst., **171** (1952), p. 121
- 9) W. RADEKER: Metalloberfläche., **12** (1958), p. 102
- 10) И. Л. Ройх, Л. Н. Колтунова, В. Е. Толкачев and В. П. Кириченко: Доклады Академии наук СССР, **159** (1964), p. 413
- 11) 福塚敏夫, 降矢 喬, 堺 裕彦: 神戸製鋼技報, **24** (1974) 4, p. 64
- 12) H. BABLIK: Galvanizing (Hot-Dip), 3rd Edition (1950) [E & F. N. SPON Ltd., London]
- 13) W. RADEKER and W. FRIEHE: Bänder Bleche Rohre, **8** (1967), p. 13
- 14) W. RADEKER and W. FRIEHE: 7th Int. Conf. on Hot Dip Galv., Paris (1964), p. 167
- 15) 浦川隆之, 鷺山 勝, 安谷屋武志, 原 富啓: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 968
- 16) S. SCHILLER, H. FÖRSTER, G. HÖTZSCH, G. JÄSCH and K. SCHMIDT: Metalloberfläche., **38** (1984), p. 299
- 17) J. F. BUTLER: J. Vac. Sci. Technol., **7** (1970) 6, p. 52
- 18) 岩城敏雄, 井田文博, 出口武典, 広瀬祐輔, 伊藤武彦, 中村和生: 日新製鋼技報 (1988) 58, p. 104
- 19) 森田有彦, 伊藤武彦, 下里省夫: 水曜会誌, **20** (1985), p. 316
- 20) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys (1958)
- 21) 渋谷敦義, 栗本樹夫, 是川公毅, 野路功二: 鉄と鋼, **66** (1980), p. 771
- 22) M. SAGIYAMA, T. ADANIYA and T. HARA: Nippon Kokan Tech. Bull. (1985) 242, p. 55
- 23) 喜安哲也, 安田 顕, 小林 繁, 市田敏郎, 久保浩士: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 1005