高耐食性 Zn-Mg 合金めっき鋼板 「ダイマジンク」の開発と製品特性

西村 一実¹⁾ 新頭 英俊²⁾ 岡田 哲也³⁾
西村 信明⁴⁾ 浅井 謙一⁵⁾

1. 緒 言

溶融亜鉛めっき鋼板は、その優れた耐食性のために、土木と建材の用途に広く使われている。溶融亜鉛めっき鋼板は、片面あたりの Zn めっき付着量が、90~300 g/m² のものが使用されている。環境の緩やかな地域では、亜鉛めっきの腐食速度は、年間 5~10 g/m² であり、一方、海岸地帯では、年間 20~30 g/m² と言われており⁽¹⁾、塩素濃度が高い場所では、亜鉛めっき鋼板の寿命を延長できない場合が多く、近年、更なる寿命延長によるメンテナンスフリーを要求されている。また、片面 450~550 g/m² レベルの厚めっきは、従来、バッチ式の後めっきでしか製造できず、コスト高などの問題があった。従来から薄目付けで長寿命化を狙った亜鉛系合金めっき鋼板として当社のスーパージグ(Zn-5%Al-0.1%Mg)や大同鋼板㈱の Galvalume(Zn-55%Al-1.5%Si)がある。著者らは長寿命化を狙った亜鉛系合金めっき鋼板として、

- 亜鉛めっき鋼板と同様のプロセスが使用できること
 - 客先工程での特異的な変更なしで使用できること
 - 経済性の観点から、通常の亜鉛めっき鋼板に対してコストが大幅に増加しないこと
 - 後めっき相当の耐食性が得られること
- を前提条件として、研究開発を行ってきた結果、極厚目付タ

イプの高耐食性溶融 Zn-Mg めっき鋼板「ダイマジンク」を開発した⁽²⁾⁽³⁾。本報ではその製品特性について耐食性を中心に報告する。

2. 開発の考え方

まず、本めっき鋼板のめっき層構成の考え方について述べる。

従来、擬似鍍の実験により、表 1 に示すように Zn の腐食生成物中に Mg, Al, Ni, Co を添加することにより、亜鉛の腐食生成物 Zn(OH)₂ が安定化され、塩水環境での耐食性が向上することが知られていた⁽⁴⁾。著者らは、その安定化元素のうち、Mg がミネラル成分でもあり、環境にやさしい元素である点と微量で耐食性に効果があることに着目した。すな

表 1 Zn(OH)₂ 安定化元素の選択。

添加元素	Zn のみ	Al	Mg	Sn	Fe	Ni	Co	Cr	Mn
ZnO	+	-	-	+	+	-	-	-	+
Zn(OH) ₂	-	+	+	-	-	+	+	+	+

[(Zn, M)SO₄→アルカリ中和沈澱→濾過→水洗→150°C-1 h 乾燥→X 線回析 +: 存在, -: なし]

図 1 Mg 含有量と耐食性の関係。

* 新日本製鐵株式会社

技術開発本部：1) 広畑技術研究部主幹研究員

2) 広畑技術研究部主任研究員

広畑製鐵所：3) 表面処理工場マネージャー

広畑製鐵所：4) 生産技術部マネージャー

本社：5) 薄板営業部マネージャー

Development and Properties of Zn-Mg Galvanized Steel Sheet "DYMAZINC"; Kazumi Nishimura, Hidetoshi Shindo, Tetuya Okada, Nobuaki Nishimura, Kenichi Asai (Nippon Steel Corporation)

2000年12月 8 日受理

わち、図1に示すように純ZnおよびAl0.2%含有した溶融Znめっきの範囲ではMgを0.1%程度微量に添加することにより耐食性が飛躍的に向上し、ほぼ0.5%程度でその効果が飽和することが明確である⁽⁵⁾。耐食性向上効果・操作性・経済性を総合的に判断し、Mg含有量を0.5%とした。通常は、特殊クロメート処理などの1次防錆処理が行われて使用される。

さらには、Mg添加による鋼板自信の耐食性向上に加えて、厚目付製造技術の確立も本めっき鋼板開発のポイントの一つである。従来連続ラインでは製造不可能であった片面付着量450 g/m²以上のめっき付着量の製造も検討した。連続ラインで製造されるプレめっき鋼板の場合、めっき後に加工する場合が多く、Zn-Fe合金層発達によるめっき剥離等を抑える必要があった。そこで著者らはめっき浴中漬浸時間を短く(1~3 s)すること等により、プレめっき鋼板として初めての厚目付化も達成した。

3. 本めっき鋼板の製品特性

(1) 耐食性

(a) SST耐食性

図2は、片面あたりのめっき付着量と赤錆発生するまでの時間を示したものである。明らかにZn-Mgめっき鋼板が優れることが分かる。SST1000時間でのZn-Mgめっきと後めっき品(どちらも片面450 g/m²、板厚4.3 mm)の外観を調べたところZn-Mgめっき鋼板は、平面部では、全く赤錆発生がない。また、切断端面においては、Znの腐食生成物が覆い、地鉄の腐食を抑制している。

図2 SST耐食性に及ぼすめっき付着量の影響。

図3 大気暴露試験におけるめっき腐食減量。

(b) 大気暴露試験

図3に新日鐵広畑技研暴露試験場暴露した結果を示す。図から明らかなように実環境における暴露試験においてもZn-Mg層は耐食性に優れることが判明した。また、出光興産(株)愛知精油所構内に暴露した結果もどうようであった。

なお、暴露地環境は、年平均雨水中海塩濃度が0.5%と非常に高い場所であるが、Zn-Mgめっきの優れた耐食性が示された。

(c) 大気促進暴露試験

図4には、大気促進暴露試験(5%NaCl散布:2回/週)におけるZn-Mgめっき鋼板とZnめっき鋼板のめっき腐食減量を示した。

その結果、Zn-Mgめっきは、Znめっきに比べて、より優れた耐食性を示す。すなわち、Znめっきの腐食減量は、3ヶ月で150 g/m²以上であり、赤錆が発生するのに対し、Zn-Mgめっきの腐食減量は、10ヶ月でも50 g/m²程度であった。また、Zn-Mgめっきの腐食速度が、経時変化に伴い低くなっていくことが判明した。

また、板厚2.0 mmの鋼板の切断部を観察した結果、Zn-Mgめっき層を平坦部に有する場合、初期では軽微な赤錆が発生するが、次第に腐食生成物の保護皮膜がFe露出端面を覆い、Feの露出部分を保護する作用がある。

腐食生成物の断面解析を行った結果、Zn-Mgめっきの腐食生成物は非常に薄く、緻密であった。その組成も塩基性塩化亜鉛比がZnめっきより高いことが判明した。この腐食生成物皮膜の保護作用により、腐食因子である酸素、水、Cl⁻の進入を防ぐと推定され、その結果、Zn-Mgめっき層の耐食性が良好になるものと推定される。

(d) 腐食サイクル試験による腐食生成物の解析および分極挙動

Zn-Mgめっきが耐食性が優れる原因を基礎的に解明するため、腐食サイクルテスト(CCT)5サイクル後の試料を用いて腐食生成物組成を解析したところ、ZnがZnOを主体とする腐食生成物であるのに対し、Zn-Mgは、ZnCl₂・4Zn(OH)₂が主体で腐食生成物量そのものが低く表面が緻密な腐食生成物で覆われていた。この腐食生成物の分極特性を調査した結果、Zn-Mgめっきは、Znよりもカソード反応(酸素還元反応)が抑制されていた(図5)⁽⁶⁾。これは腐食生成物の緻密さ差異によるものと考えられる。

図4 大気促進暴露試験におけるめっき減量。

図5 腐食生成物の分極特性(CCT 5days).

図6 開発品の耐傷つき性(摺動抵抗).

図7 めっき層の断面構造.

(2) 塗装性

一般の溶融 Zn めっきと同等の特性を示し、特別な設備変更なしに本鋼板を用いて塗装することが可能である。

(3) 加工性

本鋼板は、ボールインパクト試験・1 T・2 T 曲げ試験において Zn-Fe 合金層が非常に薄いため通常の亜鉛めっき鋼板と同等の加工性を示す。また、耐傷つき性を評価した結果を図6に示す。亜鉛めっきは柔らかい金属であるため造管加工時に一部のめっき表面が削れる場合があったが、本 Zn-Mg めっきは表面硬度が高いため削れにくく、傷が付きにくい特性も示した。図7に示す通り、ミクロ構造的に Mg がめっき層中で金属間化合物を構成していることに起因していると思われる⁽⁶⁾。

4. 結 言

(1) 実環境を含む各種腐食環境において、溶融 Zn-Mg めっき鋼板は、耐食性の向上による寿命延長がはかれる。

(2) 溶融 Zn-Mg めっき鋼板は、腐食生成物が薄く、緻密であり、その組成が塩基性塩化亜鉛を主体とするものであるため、カソード反応を抑制し、耐食性が向上するものと思われる。

(3) 溶融 Zn-Mg めっき鋼板は、表面硬度が向上するため、加工時のめっき損傷が減少し、耐傷つき性に優れる。これはめっき層中で Mg が粒界近傍で金属間化合物を形成することに起因していると思われる。

(4) 溶融 Zn-Mg めっき鋼板は塗装性においても一般溶融亜鉛めっき使用の塗装工程で処理することが可能である。

(5) Zn-Fe 合金層の発達を抑制することにより、加工可能な厚目付化を達成した。

5. 商品化状況

以上のように極厚目付溶融 Zn-Mg めっき鋼板を商品化した。1997年7月から試用販売品として用途開拓を実施してきた。その結果、フィットフレーム、防風雪柵、エキスパンドメタルなどの土木市場、石油タンク屋根などへ実用化された。用途としては当初狙った後メッキ代替の他、コンクリート・木材の代替としても有望な需要がある。また、1999～2000年には、日本建築センターと土木研究センターから技術審査証明を取得し公的にも認められるに至っている。土木・建材分野での長寿命化要望に対応して、めっき層自身の耐食性向上と従来製造できなかった厚目付化を同時に達成したことが本技術の特徴である。尚、本鋼板は溶接も可能であり、今後も様々な分野での適用拡大が期待される。

6. 工業所有権

日本国特許第2783453号、第2825671号、第2639890号他出願中3件。

文 献

- (1) 橘高敏晴：第167/168回西山記念講座，(1998)，p. 76.
- (2) 新頭英俊，西村一実，岡田哲也，西村信明，浅井謙一：新日鉄技報，No. 369(1998)，61.
- (3) 西村一実，新頭英俊，加藤謙治：新日鉄技報，No. 371(1999)，84.
- (4) H. Okada, K. Yamamoto and I. Ito: Proc. Int. Con., Metal Corrosion, (1972), 275.
- (5) 中山元宏，金丸辰也：CAMP-ISIJ, S990 (1981).
- (6) K. Nishimura, H. Shindo, K. Kato, Y. Morimoto and S. Funaki: Proc. GALVATECH 98, (1998), 437.