

## レビュ－

## 高耐食溶融 Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板「ZAM」の開発

辻 村 太 佳 夫\*

Development of Hot-dip Zn-6%Al-3%Mg Alloy Coated Steel Sheet, "ZAM"

Takao Tsujimura

## 1. はじめに

高耐食溶融 Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板「ZAM」の開発の端緒は 1990 年代にさかのぼる。その当時、当社では住宅用途向けの表面処理鋼板として、溶融 Zn めっき鋼板に加え、より耐食性に優れた溶融 Zn-5%Al 系合金めっき鋼板を製造し、それらは鉄骨系プレハブ住宅の構造材に多く使用されていた。図 1 に鉄骨系プレハブの躯体の構造例を示す。

一方、住宅業界では、ライフサイクルコストの低減と解体廃棄物の削減による環境負荷低減を目指し、住宅の長寿命化が検討されていた。そのため、鉄系構造部材のさらなる高耐食化・長寿命化のニーズは着実に高まりつつあった。このような状況から、従来材よりも格段に優れた耐食性を有し、溶融 Zn-5%Al 系合金めっき鋼板に置き替わることが可能な新めっき鋼板の開発へ向けて当社のチャレンジが始まった。

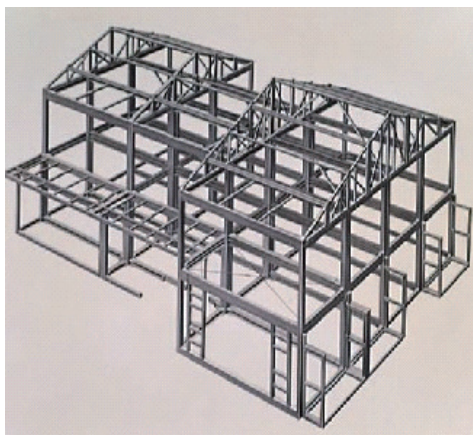


図 1 鉄骨系プレハブ住宅の躯体例

Fig.1 Skelton of a steel frame prefabricated house.

本稿では、めっき層の基本組成を Zn-6%Al-3%Mg に決定した経緯を中心に、開発の着手から工業生産化、そして現在の多方面での採用に至るまで、ZAM の開発の歴史を振り返ってみた。

## 2. 技術的背景

## 2.1 合金元素添加による耐食性向上

高耐食化を目指し、Zn めっき鋼板への合金元素添加は国内外で古くから検討されていた。主に建材用として、Zn めっき層への Al 添加により耐食性を高めた溶融 Zn-Al 系合金めっき鋼板（溶融 Zn-55%Al 合金めっき鋼板<sup>1,2)</sup>、溶融 Zn-5%Al 系合金めっき鋼板<sup>3,4)</sup>）が開発されていた。また、北米などで道路に散布される融雪塩による塩害腐食環境下での自動車の長寿命化ニーズを背景に、車体用防錆鋼板として電気 Zn-Ni 合金めっき鋼板など多数の新めっき鋼板が主に国内の鉄鋼メーカーから生み出されていた<sup>5)</sup>。

これらの過去の開発競争において、実に多種多様な元素添加が、数多くの研究者により検討されていた。そのため、Mg 添加により、Zn めっき鋼板の耐食性が向上することはよく知られていた<sup>6,7)</sup>。当社においても、過去に蒸着めっきプロセスによる Zn めっき鋼板への Mg 添加の検討を行い、蒸着 Zn-3%Mg 合金めっき鋼板が蒸着 Zn めっき鋼板の約 10 倍の耐食性を有することを明らかにするなど、高濃度の Mg が添加された Zn 系合金めっき鋼板に関して多くの技術知見を得ていた<sup>8)</sup>。これらの知見から、高い耐食性を得るには 3% 程度の Mg 添加が必要であることが示唆された。

\* 表面処理研究部表面処理第二研究チーム 主任研究員

2.2 Mg を添加した溶融 Zn めっき鋼板と課題

溶融めっきプロセスによる Mg 添加型 Zn めっき鋼板の工業生産化の例として、溶融 Zn-0.2%Al-0.5%Mg 合金めっき鋼板が挙げられる。このめっき鋼板は溶融 Zn めっき鋼板の約 5 倍の耐食性を有していた<sup>9)</sup>。一方、ZAM の開発に着手した当時、1%以上の Mg 添加については既に検討されていたものの、生産された実績はなかった<sup>10,11)</sup>。その理由は、易酸化元素である Mg をめっき浴に添加すると添加量の増加にしたがって、めっき浴表面で酸化ドロスの生成が著しく増大すること、および、めっき層が凝固を完了するまでの間にめっき層表面の酸化皮膜の成長が進み、これがシワ状の模様となり良好な外観が得られない点にあるとされていた<sup>11)</sup>。

3. 溶融 Zn-Al-Mg 三元系合金めっき鋼板の開発

3.1 ドロス抑制方法の検討

本開発ではめっき付着量を増加させることが容易で生産性に優れる溶融めっきプロセスを前提に開発を進めることとし、まずは Mg を添加した場合の Zn めっき浴のドロスの抑制方法について検討することとした。

図 2<sup>12)</sup> に示す Zn-Mg 二元系状態図からわかるように、Mg 添加量が 3% までは液相線温度が低下する。すなわち、3% までの Mg 添加では、めっき浴温を上昇させる必要がなく、低下させることも可能である。そこで、通常の Zn めっき浴 (Zn-0.18%Al) を黒鉛るつぽに建浴し、Mg を 0.1 ~ 3% 添加して大気中で通常の Zn めっき浴の温度 (450℃ 程度) より低い 420℃ に保持した場合のドロス発生量を調べた。めっき浴表面に発生した酸化ドロスを採取し、その質量をめっき浴表面積 (110cm<sup>2</sup>) で除した値をドロス発生量とした。図 3 に 3 時間および 24 時間経過後のドロス発生量を示す。Mg の増加に伴って

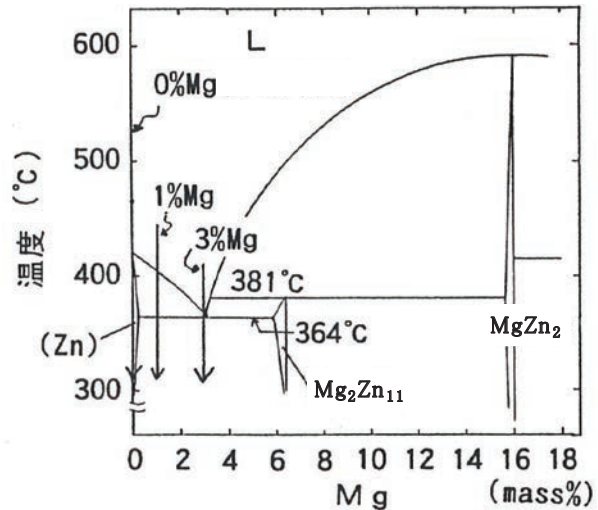


図 2 Zn-Mg 二元系合金状態図 (Zn コーナー側)  
Fig.2 Phase diagram of the Zn-Mg binary alloy system. (Zn-rich area)

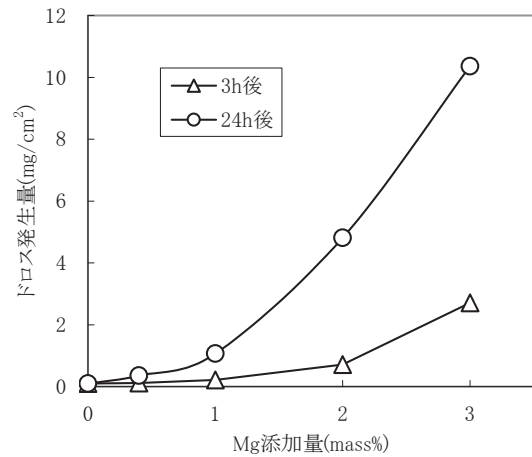


図 3 Zn-0.18%Al めっき浴における表面酸化ドロス発生量に及ぼす Mg 添加の影響  
Fig.3 Effect of Mg addition on the surface cross generation in Zn-0.18%Al bath.

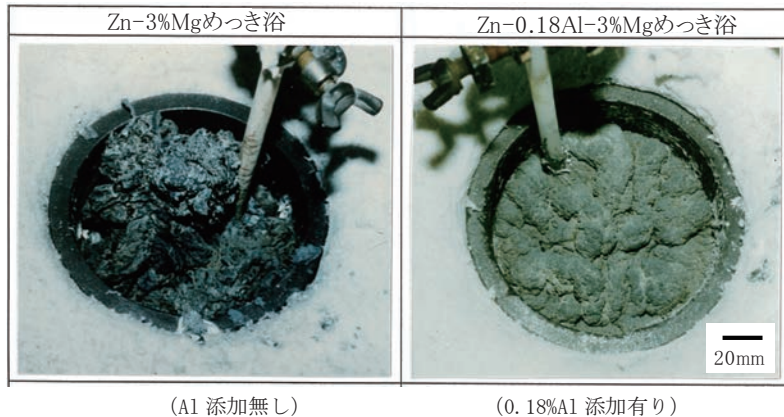


図 4 Mg を 3% 添加した Zn めっき浴の 24 時間経過後の表面状態  
Fig.4 Surface of Zn bath containing 3% Mg after 24 hours.

ドロス発生量が増加することが確認された。さらに、通常の Zn めっき浴に添加されている微量 Al の影響を調べるために Al を一切添加しない Zn 浴 (99.99% 以上) に Mg を 3% 添加した場合と Al を 0.18% 添加した場合と比較した。それらの 24 時間経過後のめっき浴の表面の状態を図 4 に示す。Zn-3%Mg は Zn-0.18%Al-3%Mg の場合と異なり、めっき浴全量が酸化ドロスとなることがわかった。次に、Mg 添加量を 3% 一定にして Al 添加量を増加させた場合のドロス発生量を調査した。その結果を図 5 に示す。Al 添加量の増加に伴ってドロス発生量は減少し、Al 添加量を Mg 添加量と同量の 3% にすれば、ドロス発生量を通常の Zn めっき浴と同等まで抑制できることがわかった。これは、めっき浴表面上に形成された Al を含む酸化皮膜により Mg の酸化が抑制されたためと考えられた。そこで、めっき層の基本組成を Zn-Al-Mg 三元系とすることを前提に、適正なめっき浴組成を探索することとした。

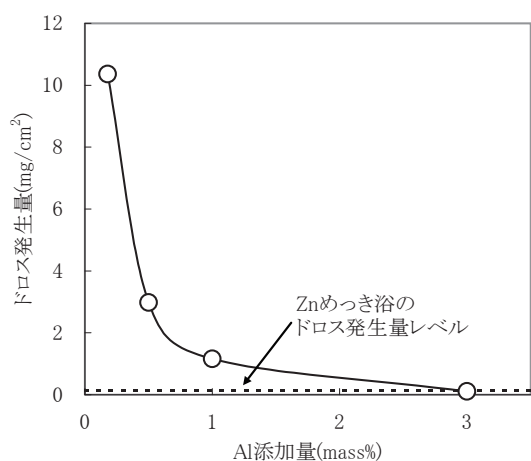


図 5 Mg を 3% 添加した Zn めっき浴における表面酸化ドロス発生量に及ぼす Al 添加量の影響

Fig.5 Effect of Al addition on the surface dross generation in Zn bath containing 3% Mg.

### 3.2 適正 Mg 組成の検討

Al の添加量は、ドロス発生量を十分に抑制することができる 6% に固定し、Mg 添加量を 0.1 から 3% まで変化させてラボめっき試験片を作製した。試験片の作製は、製造ラインと同様に鋼板を  $H_2-N_2$  雰囲気ガス中で還元加熱した後にめっきすることが可能なガス還元型の溶融めっき試験機を用いた。めっき付着量を  $150 \pm 10g/m^2$  に調整して作製したラボめっき試験片の耐食性を複合サイクル腐食試験 (以下 CCT と略す, JASO M609-91 (現在の JIS H 8502 中性塩水噴霧サイクル試験に対応)) により評価した。図 6 に腐食減量を測定した結果を示す<sup>13)</sup>。また、図 7 に、めっき付着量を  $90 \pm 5g/m^2$

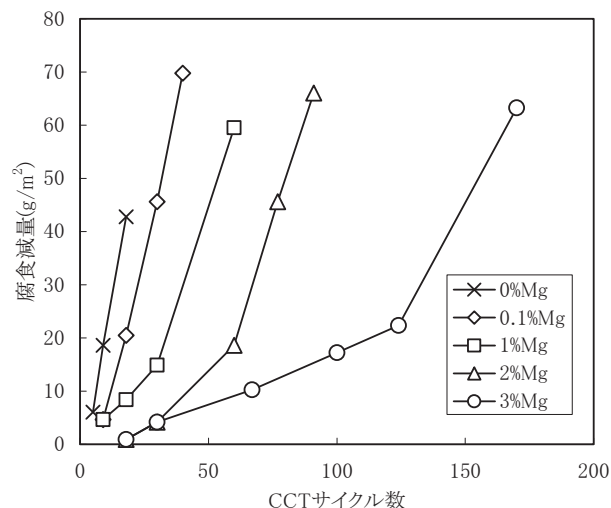


図 6 Zn-6%Al-Mg めっき鋼板の腐食減量に及ぼす Mg 添加量の影響 (JASO M609-91(JIS H 8502) 複合サイクル腐食試験)

Fig.6 Effect of Mg addition on the corrosion loss of Zn-6%Al-Mg coated steel sheets. (JASO M609-91(JIS H 8502)cyclic corrosion test)

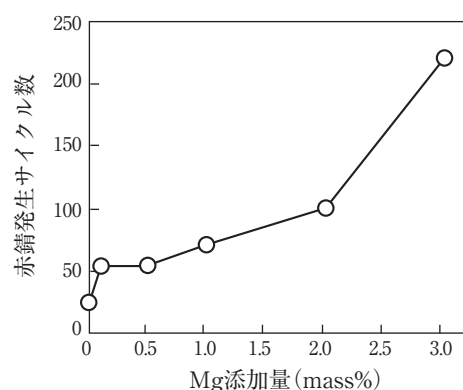


図 7 Zn-6%Al-Mg めっき鋼板の赤錆発生サイクル数に及ぼす Mg 添加量の影響 (JASO M609-91 (JIS H 8502) 複合サイクル腐食試験)

Fig.7 Effect of Mg addition on the cycles for red rust occurrence in Zn-6%Al-Mg coated steel sheets. (JASO M609-91(JIS H 8502)cyclic corrosion test)

に調整して作製したラボめっき試験片の耐食性を、CCT で赤錆が発生するまでのサイクル数で評価した結果を示す<sup>14)</sup>。いずれの結果からも、Mg 添加量の増加により耐食性が向上することがわかった。なお、Mg が 4% を超えると液相線温度の上昇によりめっき浴温度を上げる必要があり、ドロス酸化量の増大を招くため、適正な Mg 添加量は 3% とした。

### 3.3 適正 Al 組成の検討

次に、Mg 添加量を 3% に固定し、Al 添加量を 0.18%



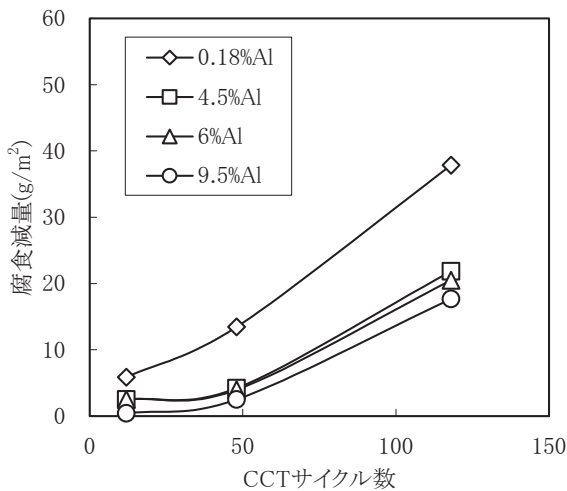


図8 Zn-Al-3%Mg めっき鋼板の腐食減量に及ぼす Al 添加量の影響 (JASO M609-91 (JIS H 8502) 複合サイクル腐食試験)

Fig.8 Effect of Al addition on the corrosion loss of Zn-Al-3%Mg coated steel sheets. (JASO M609-91(JIS H 8502)cyclic corrosion test)

から9.5%まで変化させ、耐食性の評価を行った。図8に、めっき付着量を  $150 \pm 10 \text{ g/m}^2$  に調整して作製したラボめっき試験片の CCT における腐食減量を測定した結果を示す。Al 添加量 4.5% は 0.18% に比べて耐食性が大幅に向上するが、4.5% から 9.5% までは添加量を増加させても、耐食性の向上はわずかであった。したがって Al 添加量は 4.5% 以上であればよいことがわかった。

一方、Zn-4.5%Al-3%Mg の場合、図9の液相面図<sup>15)</sup>

(めっき層凝固では生成しない  $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$  の包共晶反応を省略<sup>16)</sup>した非平衡状態図)に示されるように三元共晶点 Zn-4%Al-3%Mg に近い組成のため、めっき層の凝固時に微小なへこみ模様(凝固引け)が形成された。このため、表面外観の観点からは三元共晶組成を避けることが好ましいことがわかった。

また、Al 添加量が増加するほど、凝固開始温度(図9での液相面温度)が高くなるため、めっき浴温を高くしなければならない。しかし、凝固終了温度は三元共晶凝固温度であり、組成によって変化しないため、めっき直後から凝固終了まで時間が長くなり、酸化皮膜の成長とめっき層の垂下によって、めっき表面にシワ状の波打ち模様が増加した。この面からは、Al 添加量は低いほうが好ましいことがわかった。

以上から、耐食性、表面外観、製造性のバランスを考慮して、適正 Al 添加量を 6% とし、めっき層の基本組成を Zn-6%Al-3%Mg に決定した。

#### 4. Zn-6%Al-3%Mg のめっき層組織

##### 4.1 めっき層の凝固組織

図10に Zn-6%Al-3%Mg のラボめっき試験片のめっき層断面組織(走査型電子顕微鏡(SEM)の二次電子像)を示す<sup>17)</sup>。基本組成が三元系のため、めっき層は複雑な組織をしており、粒状に存在する「初晶 Al 相」と、それ以外の部分を占める縞状の「Zn/Al/MgZn<sub>2</sub>の三元共晶組織」から構成される。二次電子像では原子量の大小

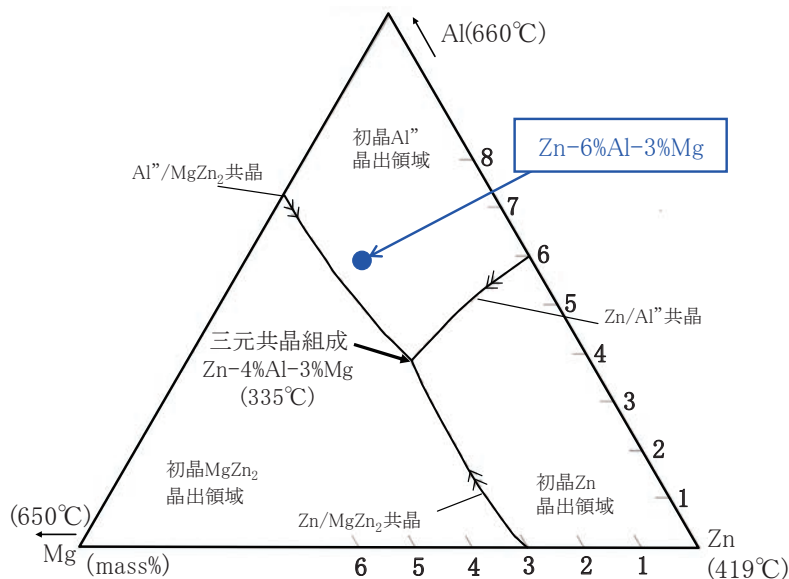


図9 Zn-Al-Mg 三元系合金状態図の液相面図 (Zn リッチ側)

Fig.9 Liquidus surface of phase diagram of the Zn-Al-Mg ternary alloy system. (Zn-rich area)

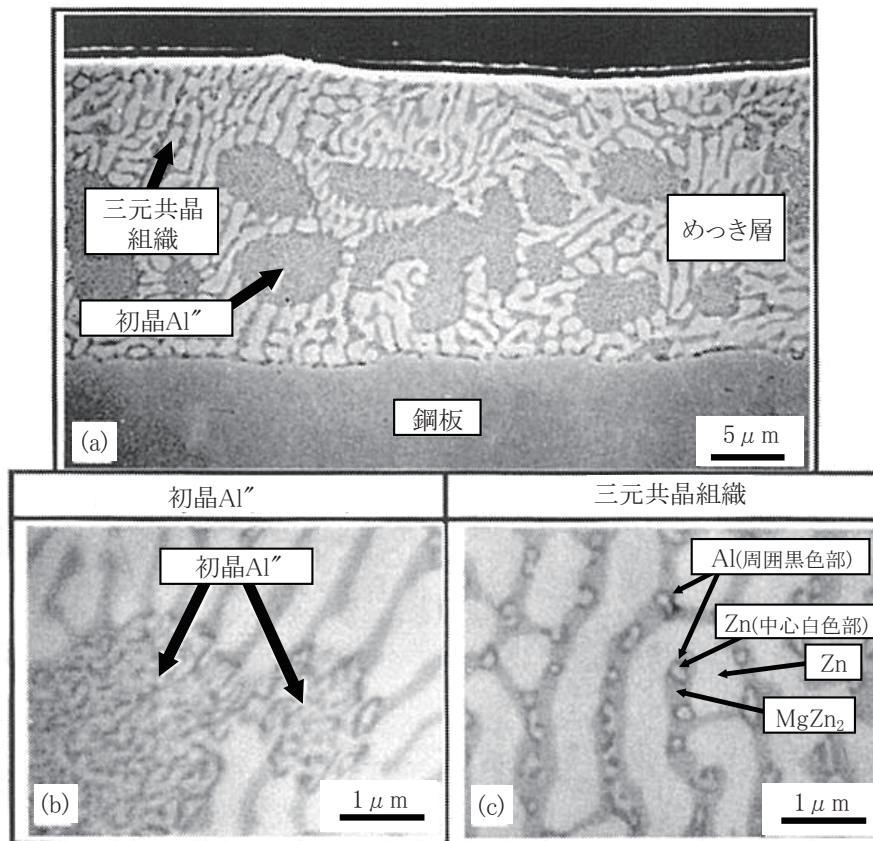


図 10 溶融 Zn-6%Al-3%Mg 合金めっき鋼板のめっき層断面組織 (SEM)

Fig.10 Cross-section of coating layer of hot-dip Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet. (SEM)

きい元素が白く見え、白い部位が Zn に、黒い部位が Al に、中間のコントラストの部位が  $MgZn_2$  に、それぞれ対応している。

#### 4.2 耐食性に及ぼすめっき層組織の影響

Mg 添加により耐食性の向上が認められる原因には、単なる Mg 添加量の増加だけではなく、めっき層の組織構造が大きく関与していると考えられている<sup>17)</sup>。すなわち、三元共晶組織が非常に微細であり、耐食性向上元素である Mg がサブミクロンサイズでめっき層内に均一に分散しているためと考えられている。

### 5. ZAM の工業生産化

基本合金組成の決定後、工業生産化を目指して連続式溶融めっきラインでの製造プロセスの検討<sup>18,19)</sup>が繰り返され、さらに多岐にわたる品質特性の評価が行われた。例えば、ガスワイピングに窒素ガスを用いることで、Mg 添加時の課題の一つであったシワ状の波打ち模様の防止が可能となった<sup>18)</sup>。これらの検討の末、1997 年に

は工業的生産規模で連続製造することに成功した。

その後 1998 年から 1999 年にかけて、少量の試験販売ながら、世界初の高 Mg 含有溶融 Zn-Al-Mg 合金めっき鋼板の販売が開始された。なお、この新発売にあたり、商品名を「ZAM」と名づけ、商標登録を行った。

さらに翌 2000 年には東予製造所（愛媛県／西条市）に新設した溶融めっきライン（HCGL（Hot & Cold Continuous Galvanizing Line））において本格的な ZAM の営業生産が開始された<sup>20)</sup>。図 11 に ZAM の出荷量の推移を示す。当初の出荷量は約 5 千トン／月であったが、現在では、東予製造所のほかに堺製造所（大阪府／堺市）、ならびに市川製造所（千葉県／市川市）にも ZAM 対応の生産ラインを有し、出荷量を約 5 万トン／月まで伸ばしている。

### 6. ZAM の用途展開と将来展望

#### 6.1 ZAM の採用事例

ZAM は当初のターゲットである住宅用鋼材はもちろん

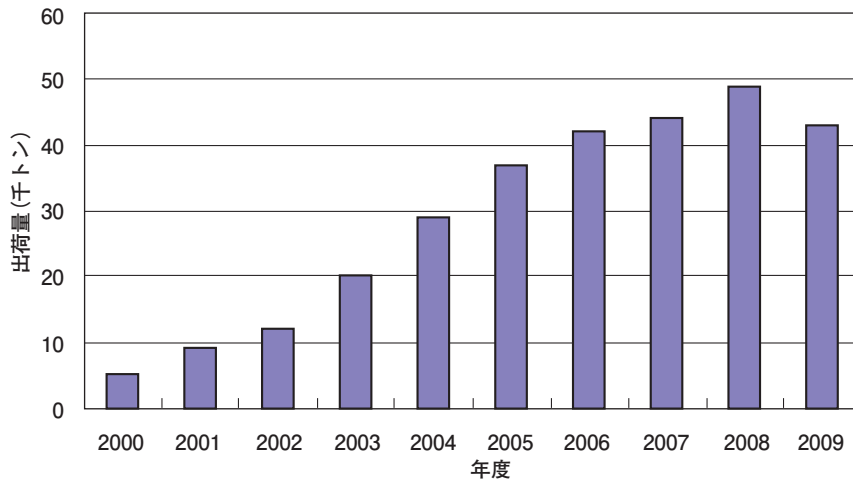


図 11 ZAM の出荷量の推移

Fig.11 Change in the monthly average shipment of ZAM.

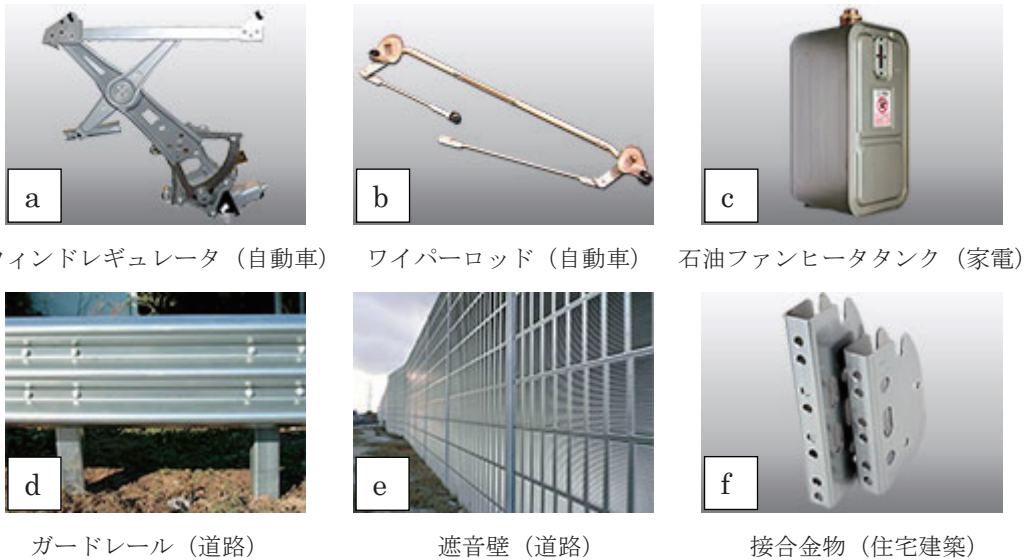


図 12 ZAM の採用事例

Fig.12 Typical applications of ZAM.

ん、自動車、家電、産業機械、土木資材など、数多くの用途分野で採用が拡大してきた。図 12 に採用事例を示す。

ZAM の生産開始から現在までほぼ 12 年が経過し、ZAM が使用された多くの製品や部品が長期間実環境下で使用されている。例えば、ガードレールおよび支柱などの道路用資材の中には、既に 9 年以上をえている施工物件もあり、外観や腐食状況を定期的に調査し、ZAM が良好な耐食性を発揮していることを確認している。また、北米の融雪塩害地を走行した自動車の ZAM 製部品を回収し、腐食状況を調査している。図 13 にケベックシティ (カナダ) で 3 年間に約 45,000km 走行した車輛のエンジンルームから取り外した ZAM 製ラジエーターファンモーターカバーの外観を示す。赤錆の発生は無く、

鋼素地に達するようなめっき層の腐食も生じていない。これらの調査結果と促進耐食性評価との比較データの蓄積から、適正なめっき付着量のスペックや新規用途の提案が行なえるようになってきた。

### 6.2 ZAM の環境対応性能

ZAM はエコマテリアルとしての要件を数多く備えた環境に優しい材料である。すなわち、これまでの溶融 Zn めっきなどに代えて耐食性の高い ZAM を用いれば、製品の長寿命化が図れ、鋼材と Zn の省資源化に貢献できる。さらに、保管時の外観維持、あるいは加工性や耐指紋性付与のために ZAM の表面に施す後処理として各種クロムフリー処理<sup>21)</sup>が開発されており、この面からも環境に優しい材料になっている。また、他の鉄鋼材料



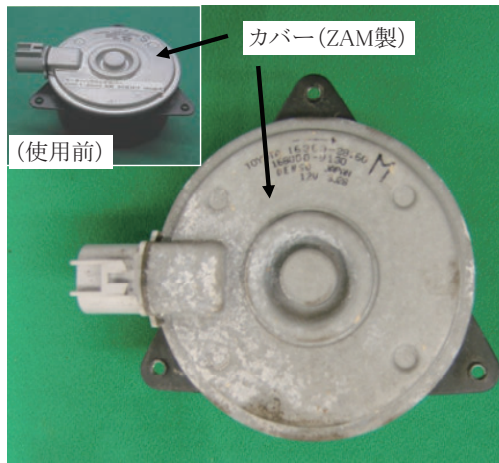


図 13 ZAM 製ラジエーターファンモーターカバーの外観 (カナダ・ケベックシティで3年間 (45,000km) 車載走行後)

Fig.13 Appearance of a radiator fan motor cover made of ZAM. (Driven for 3years, 45,000km, in Quebec City(Canada))

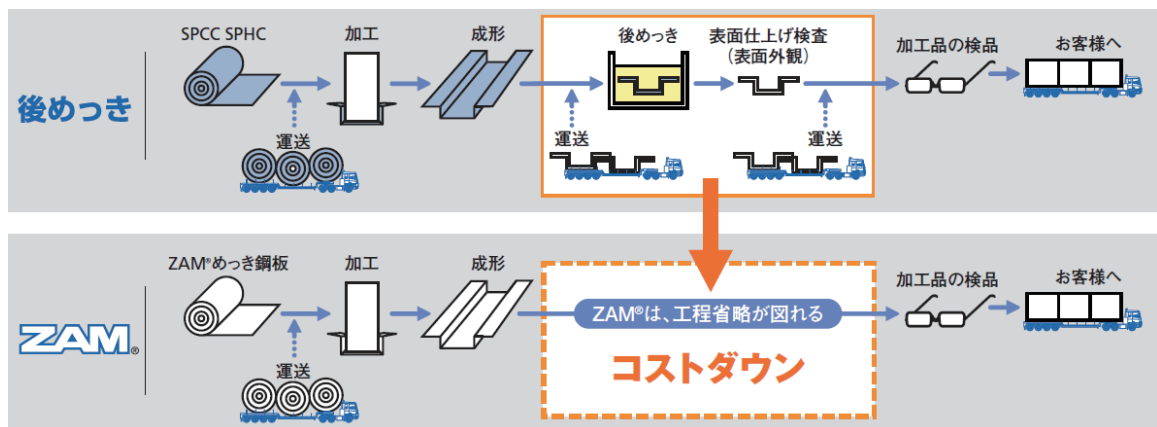


図 14 ZAM 適用による後めっき工程の省略

Fig.14 Omission of post-plating process after forming by using ZAM.

と同様に鉄系スクラップとしてリサイクルも容易である。

ZAM の優れた特長の一つに、加工部や切断端面の耐食性が高いことが挙げられる。この特長により、鋼材を加工した後に防錆のために実施される後めっき工程を、ZAM の適用に代替することができる。図 14 に、製品・部材メーカーで ZAM を使用した場合に、加工品の輸送、後めっき（電気めっきや溶融めっき）およびその検査工程を省略できる様子を示す。また、後めっきに伴う廃水や廃棄物の処理が不要になる。これらにより、製品・部材メーカーにおいてはエネルギーや環境負荷物質の大幅な低減が可能である。さらに、工程省略によるトータルコスト低減が期待できる。

## 7. おわりに

以上に述べたように、ZAM は高耐食性、環境対応性、製品製造の効率化など多くのメリットを同時に提案することができる優れた材料である。これらの優れた性能が評価された結果、近年では太陽電池パネルの住宅屋根用設置架台にも広く採用されている。発売以来の出荷量の増大と採用実績の拡大により、ZAM は溶融めっき鋼板の分野で Zn 系、Al 系、Zn-Al 系に次ぐ「Zn-Al-Mg 系」<sup>22,23)</sup> という新しいカテゴリーの溶融めっき鋼板として市場に浸透しつつある。今後も幅広い分野で使用されていくことが期待される。

## 参考文献

- 1) D.J.Blickwede: Tetsu-to-Hagané, 66 (1980), 821.
- 2) 古賀慎一, 植竹正之, 正木克彦, 小手川純一: 日新製鋼技報, 74 (1996), 85.
- 3) J.Pelerin, B.Bramaud, D.Coutsourdis and S.Radtke: 金属表面技術, 33 (1982), 474.
- 4) 田野和廣, 樋口征順: 製鉄研究, 315 (1984), 35.
- 5) 羽田隆司: Tetsu-to-Hagané, 81 (1995), 394.
- 6) 岡襄二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄: Tetsu-to-Hagané, 68 (1982), A57.
- 7) 川福純司, 加藤淳, 外山雅雄, 西本英敏, 池田貢基, 佐藤廣士: Tetsu-to-Hagané, 77 (1991), 995.
- 8) 福居康, 田中宏, 斎藤実, 出口武典: 日新製鋼技報, 78 (1998), 18.
- 9) 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, 369 (1998), 61.
- 10) 島田聰一, 安谷屋武志, 原富啓, 荒川晴美: Tetsu-to-Hagané, 71 (1985), S1229.
- 11) 酒井完五, 齊藤勝士, 日戸元, 金丸辰也, 中山元宏: Tetsu-to-Hagané, 67 (1981), S990.
- 12) T.B.Massalsk and H.Okamoto: Binary Alloy Phase Diagrams Second Ed. Vol.3, ASM International, Ohio, (1990), 2572.
- 13) 小松厚志, 泉谷秀房, 辻村太佳夫, 安藤敦司, 橘高敏晴: Tetsu-to-Hagané, 86 (2000), 534.
- 14) 辻村太佳夫, 小松厚志, 安藤敦司, 橘高敏晴: CAMP-ISIJ, 12 (1999), 554.
- 15) G.Petzow and G.Effenberg: Ternary Alloys Vol.7, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, (1993), 64.
- 16) 本田和彦, 山田亘, 潮田浩作: 日本金属学会誌, 72 (2008), 51.
- 17) T.Tsujimura, A.Komatsu and A.Andoh: Proc. of 5th Int.Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'01), ed. by M.Lamberights, Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, (2001), 145.
- 18) K.Nagata, S.Masui and R.Yamashita: Proc. of 6th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH'04), ed. by M.A.Baker, Association for Iron & Steel Technology, Pennsylvania, (2004), 185.
- 19) 安藤敦司: 金属, 74 (2004), 566.
- 20) 永田勝顕, 山下竜一, 増井誠二, 時重和明: 日新製鋼技報, 85 (2004), 23.
- 21) 松野雅典, 古川伸也, 上田耕一郎, 武津博文: 日新製鋼技報, 85 (2004), 61.
- 22) 安谷屋武志: 金属, 79 (2009), 67.
- 23) 西方篤: 表面技術, 62 (2011), 2.