

# 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

## Development and Properties of Zn-Mg Galvanized Steel Sheet “DYMAZINC” Having Excellent Corrosion Resistance

新 頭 英 俊<sup>\*(1)</sup> 西 村 一 実<sup>\*(2)</sup> 岡 田 哲 也<sup>\*(3)</sup> 西 村 信 明<sup>\*(4)</sup>  
*Hidetoshi SHINDO Kazumi NISHIMURA Tetuya OKADA Nobuaki NISHIMURA*  
 浅 井 謙 一<sup>\*(5)</sup>  
*Kenichi ASAI*

### 抄録

溶融亜鉛めっき鋼板の長寿命化を狙って、後めっき並みの厚めっきと、めっき層中にMg等の特殊元素を含有することを特長とする極厚目付高耐食性溶融めっき鋼板“ダイマジンク”を開発した。めっき層成分系については、防食効果、加工性、経済性などを総合的に評価し、Zn-0.5%Mg-0.2%Alを基本浴成分とした。このめっき鋼板は、裸耐食性が種々の腐食雰囲気中で優れており、特に現在問題となっている塩害地での耐食性が向上する。また、表面硬度が高いため加工時の耐傷付き性に優れているなど、今後の環境調和省資源型合金めっき鋼板として有望である。

### Abstract

“DYMAZINC”(hot-dip galvanized steel sheet haing with extra thick and high corrosion resistance) were developed, aiming to elongate the lifetime of hot-dip galvanized steel sheet. The characteristics of DYMAZINC are thick coating weight rivaling that of post-dip galvanized steel sheet, and containment of special elements such as Mg in this coating layer. The basic composition were decided Zn-0.5%Mg-0.2%Al, due to investigate corrosion resistance effects, formability and economic merit of Zn-Mg-Al coating. It has excellent corrosion performance in various atmospheres, especially improves corrosion resistance in salt damaged areas, which are problematic now. And, it has superior sliding abrasion in forming due to the high surface hardness. Therefore, it has a promising future as a environmentally-harmonizing and resource-saving coated steel sheet.

### 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、土木と建築用材として広く使われている。溶融亜鉛めっき鋼板は、片面当たりのZnめっき付着量が90~300g/m<sup>2</sup>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5~10g/m<sup>2</sup>/yであり、一方、海岸地帯では、20~30g/m<sup>2</sup>/yと言われている<sup>1)</sup>。塩素濃度が高い場所では、亜鉛めっき鋼板の寿命が不十分な場合が多く、近年、メンテナンスフリーのため更なる寿命延長を要求されている。また、片面450~550g/m<sup>2</sup>レベルの厚めっきは、従来、パ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。一方、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新日本製鐵のスーパージンク(Zn-5%Al-0.1%Mg)や大同鋼板のGalvalume(Zn-55%Al-1.6%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で製造できること
- ・客先工程で特異的な変更なしで使用できること

- ・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、Zn-Mg合金めっき鋼板の研究を行い、極厚目付高耐食性溶融亜鉛めっき鋼板“ダイマジンク”を開発した。その製品特性について耐食性を中心に報告する。

### 2. Mg添加量の決定とめっき層の構成

従来より、Zn中に微量のMgを添加することにより、塩水噴霧試験で耐食性が飛躍的に向上することが知られていた<sup>2)</sup>。その結果を図1<sup>2)</sup>に示す。Mgを0.3%以上添加することにより耐食性が飛躍的に向上することが明確であり、耐食性向上効果、操業性、経済性を総合的に判断し、Mg含有量を0.5%とした<sup>3)</sup>。

図2にめっき層の断面写真を示す。地鉄-めっき界面のZn-Feの合金層が非常に薄いため曲げ加工なども容易に可能である。通常は、特殊クロメート処理などの一次防錆処理が行われて使用される。

\*<sup>(1)</sup> 広畑技術研究部 研究員  
 姫路市広畑区富士町1 ☎671-1188 ☎(0792)36-1164  
 \*<sup>(2)</sup> 鉄鋼研究所 表面処理研究部 主任研究員

\*<sup>(3)</sup> 広畑製鐵所 表面処理工場 マネジャー  
 \*<sup>(4)</sup> 広畑製鐵所 生産技術部 マネジャー  
 \*<sup>(5)</sup> 薄板営業部 マネジャー

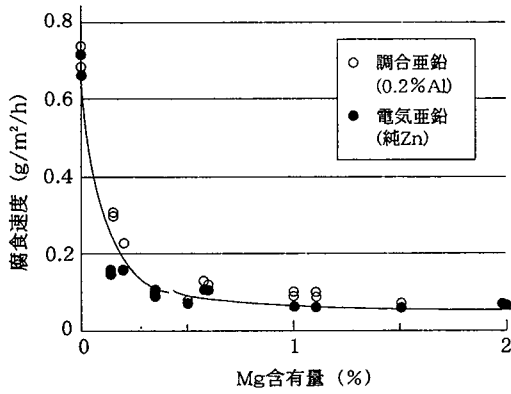


図1 Mg含有量と耐食性の関係<sup>2)</sup>

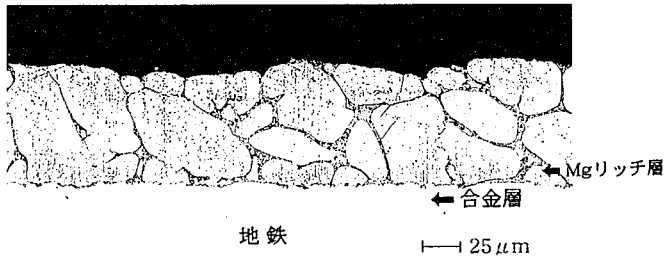


図2 Zn-0.5%Mgめっき層(片面450g/m²)の断面写真

### 3. 実験方法

#### 3.1 試料調整方法

市販の黒皮熱間圧延鋼板を酸洗した後、研究室自動溶融めっき装置を用いて、浴中Mg濃度(0.5%), Al濃度(0.2~0.3%), 残部が亜鉛よりなるめっき浴中(450°C)で溶融めっきを行い、試料を作製した。付着量はガスワイピングにより制御し、150g/m²を標準とした。尚、比較材として同付着量の純亜鉛めっき鋼板を用いた。

#### 3.2 耐食性評価

供試材の耐食性の検討は、1)塩水噴霧試験(以下、SSTと略す)、2)大気暴露試験(新日本製鐵広畑技術研究部暴露場と出光興産愛知製油所構内)、3)大気腐食促進法(週に2回、5%NaClを散布する方法)、4)複合腐食サイクル試験(CCT:塩水噴霧→乾燥→湿潤→乾燥)を用いて実施し、薬剤(2%CrO<sub>3</sub>+12.5%NH<sub>3</sub>)で腐食生成物を除去した後、重量減少を測定した。また、構造解析には、主に光学顕微鏡、SEM-EDAを用いた。また、腐食挙動を把握するため、腐食試験後にX線回折及び電気化学的測定を行った。

#### 3.3 耐傷つき性評価

ヘイドン摩擦係数測定装置により10mm鋼球(荷重100gf)を用いて鋼板表面を10回摺動させ、10回目の摩擦係数を測定した。同時に表面硬度測定も行った。

#### 3.4 塗装性

本鋼板を表1に示す市販の処理剤を用いて塗装性能を評価した。

### 4. 実験結果

#### 4.1 耐食性試験

##### 4.1.1 SST耐食性

片面当たりのめっき付着量と赤錆発生するまでの時間を図3に示す。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

表1 塗装性試験結果一覧 素材: Zn-0.5%Mgめっき鋼板(無処理)

|       | 薬品  | 評価項目                       | 評価                         |
|-------|---|----------------------------|----------------------------|
| 化成処理性 | りん酸亜鉛処理<br>PB3113*1   | 皮膜重量<br>スケールの有無            | 合格<br>なし                   |
| 塗装性   | 化成(PB3113)<br>+アクリル<br>粉体塗装   | 基盤目試験<br>耐沸騰水試験<br>耐グリスター性 | 100/100*3<br>100/100<br>なし |
|       | プライマー:<br>ウレタン変性エポキシ<br>(P01*2)<br>トップコート:<br>ポリエステル系塗料<br>(NSC655*2) | 基盤目試験<br>耐沸騰水試験<br>耐グリスター性 | 100/100<br>100/100<br>なし   |

\*1 日本バーカライジング製 \*2 日本ペイント製 \*3 残存率/基盤目数

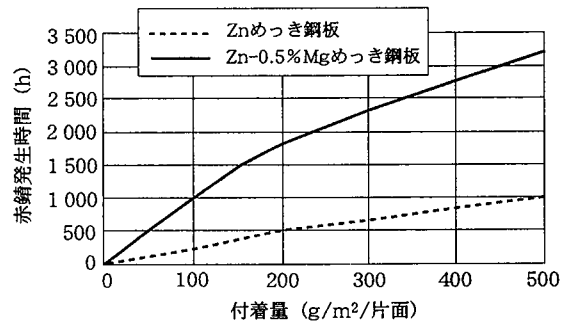


図3 SST耐食性に及ぼすめっき付着量の影響

450g/m²、板厚4.3mm)の外観写真を図4に示す。平面部ではZn-Mgめっき鋼板は全く赤錆発生がない。切断断面においては、Zn-Mgの腐食生成物が覆い、地鉄の腐食を抑制している。

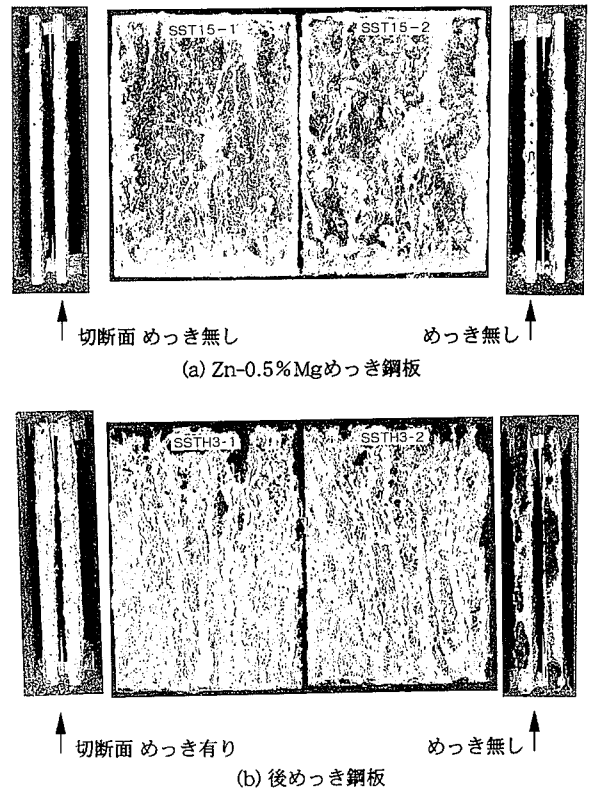


図4 SST1000h後の外観写真(各写真は板2枚を表示)

4.1.2 大気暴露試験

図5、図6<sup>4)</sup>にそれぞれ広畑技術研究部暴露試験場、愛知精油所構内に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。尚、暴露地環境はそれぞれ、比較的緩やかな環境と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、いずれにおいてもZn-Mgめっきの優れた耐食性が示された。

4.1.3 大気促進暴露試験

大気促進暴露試験(5%NaCl散布:2回/週)におけるZn-Mgめ

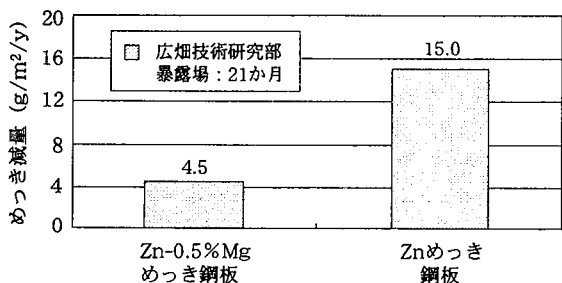


図5 大気暴露試験におけるめっき腐食減量

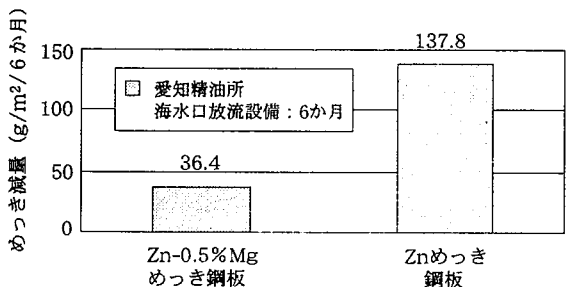


図6 大気暴露試験におけるめっき腐食減量<sup>4)</sup>

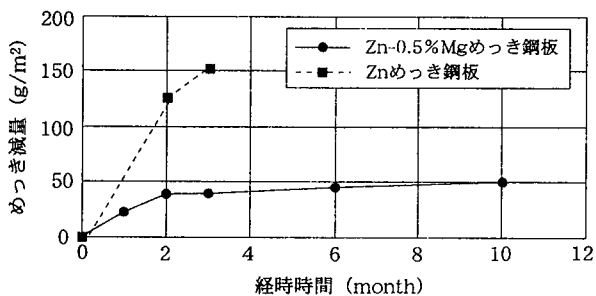
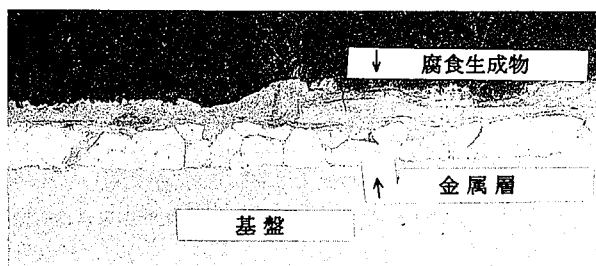


図7 大気促進暴露試験におけるめっき減量<sup>5)</sup>

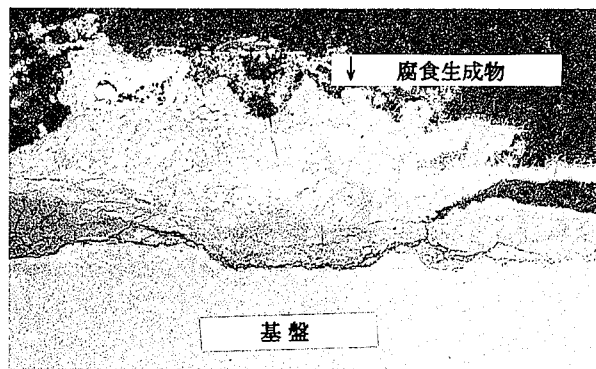
き鋼板とZnめっき鋼板のめっき腐食減量を図7<sup>5)</sup>に示す。Zn-Mgめっきは、Znめっきに比べてより優れた耐食性を示す。すなわち、Znめっきの腐食減量は3か月で150g/m<sup>2</sup>以上で赤錆が発生するのに対し、Zn-Mgめっきの腐食減量は10か月でも50g/m<sup>2</sup>程度であった。また、Zn-Mgめっきの腐食速度が経時変化に伴い低くなっていくことが判明した。

この原因を解明するために腐食生成物の断面解析を行った。その結果を図8に示す。Zn-Mgめっきの腐食生成物が非常に薄く、緻密であった。この腐食生成物皮膜の保護作用により、腐食因子である水、Cl<sup>-</sup>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。

また、板厚2.0mmの鋼板の切断部を観察した結果(図9参照)、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。この経時変化を模式的に図10に示す。

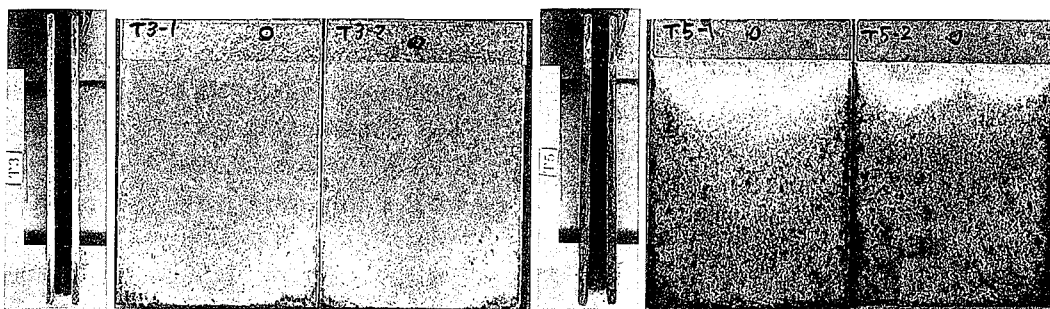


(a) Zn-0.5%Mgめっき鋼板



(b) Znめっき鋼板

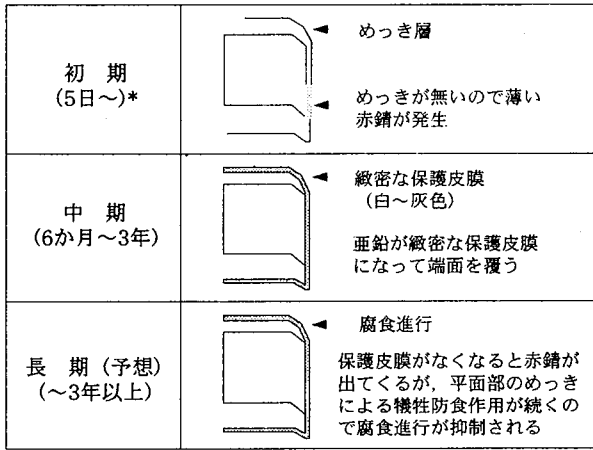
図8 腐食生成物断面写真(大気促進暴露試験1か月後)<sup>5)</sup>



(a) Zn-0.5%Mgめっき鋼板

(b) Znめっき鋼板

図9 腐食後外観(大気促進暴露試験9か月後、板厚2.0mm)



\* ( )内の年数は大気暴露における推定

図10 切断面の腐食経時変化(模式図)

#### 4.1.4 複合腐食サイクル試験及び腐食生成物の解析

同様な結果を得た腐食サイクル試験結果を図11に示す。つまり、Zn-Mgめっきの腐食減量は、Znめっきに比べ5分の1程度であった。

Zn-Mgめっきが耐食性が優れる原因を解明するため、CCT5サイクル後の試料を用いて腐食生成物組成を同定したところ、Znめっきでは酸化亜鉛(ZnO)が主体腐食生成物であるのに対し、Zn-Mgめっきでは腐食生成物量そのものが低く、その組成も塩基性塩化亜鉛( $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ )比が高いことが判明した(図12参照)。また、同試料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めっきよりもカソード反応(酸素還元反応)が抑制されていた(図13参照)<sup>6)</sup>。これは腐食生成物の緻密さ(図8参照)と組成の差異によるものと考えられる。

#### 4.2 加工性

ボールインパクト試験、1T・2T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(摺動抵抗)を摩擦係数測定により評価した結果を図14に示す。Zn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が、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。

#### 4.3 塗装性

表1に塗装性試験の結果を示す。既存の溶融Znめっきと同等の特性を示し、特別な設備変更なしで塗装することが可能である。

#### 4.4 厚目付製造技術の確立

Mg添加による鋼板自身の耐食性向上に加えて、従来連続ラインでは製造不可能であった片面付着量 $450g/m^2$ 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ケースが多く、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秒)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。

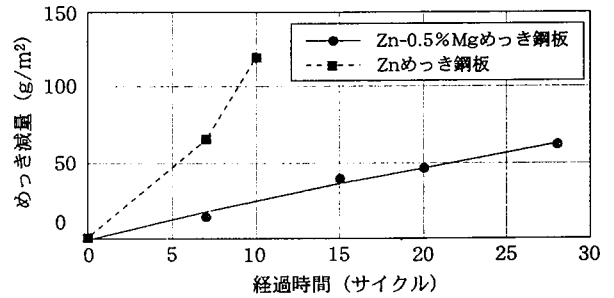


図11 CCTにおけるめっき減量<sup>3)</sup>

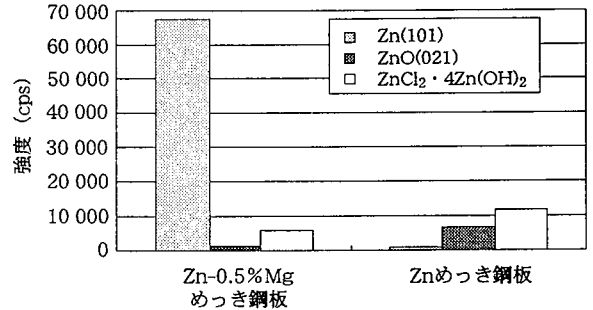


図12 腐食生成物のX線回折結果(CCT5サイクル後)

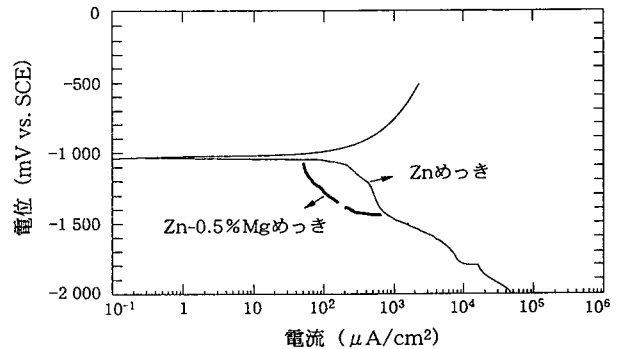


図13 腐食生成物の分極曲線(CCT5サイクル後)<sup>6)</sup>

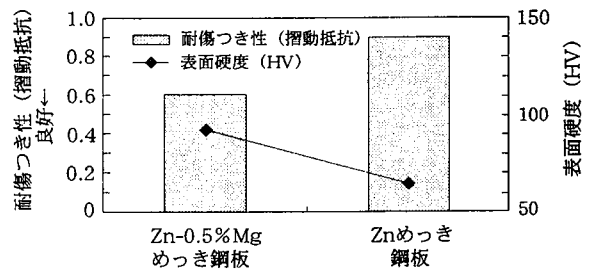


図14 開発品の耐傷つき性(摺動抵抗)<sup>5)</sup>

### 5. 特性のまとめ

- ・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。
- ・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、耐食性が向上した。
- ・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。
- ・溶融Zn-Mgめっき鋼板は既存溶融亜鉛めっき鋼板使用の塗装工程で塗装することも可能である。
- ・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。

## 6. 商品化

以下に記述する概要の極厚目付溶融Zn-Mgめっき鋼板を商品化した。

商品名：ダイマジンク

商品の概要

目付：表2に示す。

板厚：1.2～6.0mm

材質：一般用，構造用(340～500MPa級)

## 7. 対象市場

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。その結果表3に示すの市場に需要を期待できることが明らかになり、既に数社での実用化も決定された。用途としては当初狙った後めっき代替の他、コンクリート、木材の代替としても有望な需要があることがわかった。

表2 めっき付着量

| めっきの付着量記号 | 片面最小付着量<br>(g/m <sup>2</sup> ) |
|-----------|--------------------------------|
| M45       | 450                            |
| M90       | 900                            |
| M110      | 1 100                          |

表3 本鋼板の市場用途

| 分野   | 主用途                  | 性格             | 市場規模<br>(t/month) |
|------|----------------------|----------------|-------------------|
| 土木   | フィットフレーム<br>(のり面止圧板) | コンクリート<br>代替   | 1 200             |
|      | 防風雪棚                 |                | 500～700           |
| 電力通信 | ケーブルラック              | 後めっき代替         | 1 000             |
| 建築材他 | エキスパンドメタル、<br>金物等    | 後めっき代替<br>木材代替 | 2 000             |

## 8. 結言

土木・建築用材料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低コスト製造が困難であ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、今後様々な分野での適用拡大が期待され、併せて種々の環境での暴露試験のデータ収集を行っていく必要があると考える。

## 9. 謝辞

本研究の大気暴露試験は出光興産 屋敷孝志様，出光エンジニアリング 石本裕保様の御協力のもとに行った結果であり，心から謝意を表します。

### 参考文献

- 1) 橋高敏晴：第167/168回西山記念講座，1988，日本鉄鋼協会，p.76
- 2) 中山元宏 ほか：CAMP-ISIJ，S990(1981)
- 3) 日本特許出願公開 特平4-147955，1992，5，21
- 4) 新頭英俊 ほか：第18回防錆防食技術発表大会講演予稿集，1998，p.13
- 5) 新頭英俊，西村一実：CAMP-ISIJ，9，1277(1996)
- 6) Nishimura, K., Shindo, H. et al. : GALVATECH '98 Conference Proceedings, 1998