

建材用高耐食性溶融Zn-Mg合金めっき鋼板“ダイマジンク”

Highly Corrosion-resistant Zn-Mg Alloy Galvanized Steel Sheet for Building Construction Materials

西村 一実^{*(1)}
Kazumi NISHIMURA

加藤 謙治^{*(2)}
Kenji KATO

新頭 英俊^{*(3)}
Hidetoshi SHINDO

抄 録

土木、建材用部材の長寿命化を狙って開発した高耐食性溶融Zn-Mg合金めっき鋼板(ダイマジンク)のめっき層の微細構造ならびに腐食生成物の構造の特徴を述べた。めっき層中でMgは樹枝状結晶部近傍に多く分布し、Zn-Mgの金属間化合物を形成している。このめっき層がZnめっき鋼板よりも硬くなり、しゅう動性が優れる原因である。また、Zn-Mg合金めっき鋼板の腐食生成物はZnめっき鋼板よりも緻密な性状を有しており、腐食反応のうちカソード反応を主に抑制している。この腐食生成物中でのMgの挙動と併せて高耐食性の要因となっていると思われる。

Abstract

The microstructure and corrosion product structure characteristics of the coating of highly corrosion-resistant Zn-Mg alloy galvanized steel sheet, designated "Dymazinc" and developed to prolong the service life of civil engineering and building construction materials, are described. The magnesium is abundantly distributed near dendrites in the coating and forms a Zn-Mg intermetallic compound. This is the reason that the Zn-Mg alloy coating is harder than galvanized steel and provides superior sliding performance. The corrosion products of the Zn-Mg alloy coated steel are structurally denser than the galvanized steel and mainly inhibit the cathode reaction among the corrosion reactions. Coupled with the behavior of magnesium, the corrosion products are considered to be responsible for the high corrosion resistance of the Zn-Mg alloy galvanized steel sheet "Dymazinc".

1. 緒 言

土木、建材用途において溶融Znめっき鋼板が広く用いられているが、今後、地球環境問題、資源保護の観点から、さらなる長寿命化のための高耐食性めっき鋼板へのニーズが高まることが予想される。

既報¹⁾において報告した通り、新日本製鐵では長寿命化を狙った高耐食性めっき鋼板として、Zn-Mg合金めっき鋼板“ダイマジンク”を開発した。本鋼板は、ミネラルの主成分の一つでもあるMgを合金元素として添加した溶融Znめっき鋼板であり、その優れた特性のみならず、環境にも優しい表面処理鋼板とも言える。本報では、Zn-Mg合金めっき鋼板の優れた性能が発現するメカニズムを明確にするために、めっき層構造及び高耐食性発現に大きく影響していると考えられる腐食生成物の構造についてその特徴を述べる。

2. 実験方法

2.1 めっきサンプル

実験室の溶融めっきシミュレーターで作成したZn-Mg合金めっき鋼板(Mg:0.5%(一部Mg:0~3%変化), Al:0.2%, 付着量:60, 135g/m²)を用いた。比較材として同様に実験室で作成した溶

融Znめっき鋼板(Al:0.2%)を使用した。原板には通常のAlキルド系の熱間圧延鋼板(SPHC)を用いた。

2.2 めっき層の構造解析

めっき層の構造は、主に光学顕微鏡、SEM-EPMAを用いて調べた。また、一部イオンシーリング法で薄片試料を作成し、微細構造を透過電子顕微鏡TEMで解析した。

2.3 腐食挙動の解析

腐食サイクル試験CCT(塩水噴霧→乾燥→湿潤→乾燥)後及び大気暴露試験後の腐食生成物をX線回折、SEM-EPMAを用いて解析した。また、腐食電位、腐食生成物の分極測定などの電気化学的測定も行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 Zn-Mg合金めっき層の特徴及び微細構造

Zn-Mg合金めっき鋼板の表面外観は、めっき層中のMg含有率0.5%程度で白っぽい艶消し外観を呈する。また、図1に示す通り、Zn-Mg合金めっき層の表面硬度はZnめっきよりも大であり、Mg 0.5%を超えるとめっき層の表面硬度の増加は徐々に飽和してくる傾向を示す。このZn-Mg合金めっき鋼板の特徴である表面硬度が通

^{*(1)} 鉄鋼研究所 表面処理研究部 主幹研究員
千葉県富津市新富20-1 ☎293-8511 ☎(0439)80-2261

^{*(2)} 鉄鋼研究所 表面処理研究部 主任研究員 (現 鋼材第二研究部)

^{*(3)} 広畑技術研究部 主任研究員

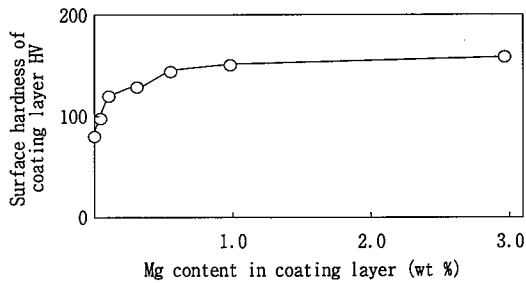


図1 めっき層の表面硬度

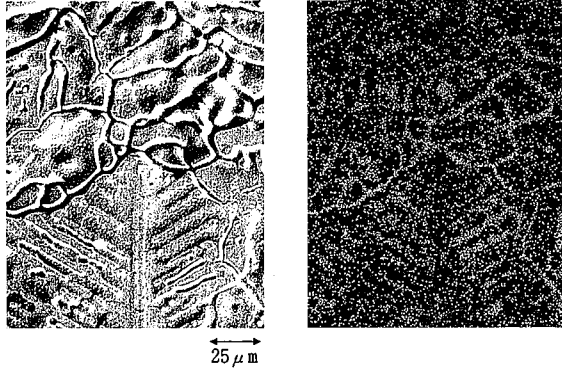


図2 めっき層の表面性状とMg分布

常のZnめっき鋼板よりも増加する原因を明らかにするために、Zn-Mg合金めっき層の表面及び断面のミクロ構造を調査した。Zn-Mg合金めっき層表面には樹枝状結晶が認められる。また、めっき層中のMg含有率の増加と共に結晶粒が微細化する傾向も認められた。

Zn-Mg合金めっき層(Mg:0.5%, Al:0.2%)表面をSEM-EPMAで解析した結果を図2に示す。溶融Zn-Mg合金めっき層表面のMgは、主に樹枝状結晶の樹枝状部近傍に多く分布していることがわかる。この樹枝状部へのMg分布面積は、Mg含有率の増加と共に増加する傾向も認められた。Massalskiら²⁾によるZn-Mg二元系状態図によれば、Zn-Mgは状態図上で常温近傍ではMgの固溶限が小(0.1%未満)であり、このため、溶融Znめっきの凝固時においてZnの結晶粒近傍にMgが吐き出されるものと考えられる。

さらにこの樹脂状部近傍のZn-Mgのミクロ構造を明確にするため、めっき層を表面方向からイオンシーリング法で薄膜にし、TEMで観察した結果、樹脂状結晶部近傍のZn-Mgは、 $MgZn_2$ あるいは一部 Mg_2Zn_{11} の金属間化合物の形で存在することも確認された³⁾。この樹脂状結晶部近傍での金属間化合物を形成しているミクロ構造がZn-Mg合金めっき層がZnめっき層よりも表面硬度が大になる原因と思われる。

3.2 Zn-Mg合金めっき層の防食挙動

Zn-Mg合金めっき鋼板は前報^{1,4)}でも報告した通り、特に腐食サイクルテストあるいは塩水散布大気暴露試験等の塩分の多い環境で顕著に高耐食性を示す。また、塩分の少ない大気暴露環境下においても、塩分の多い場合よりは顕著ではないものの高耐食性を示すこともわかっている。このZn-Mg合金めっき鋼板の高耐食性のメカニズムを検討するために、各種環境下でのZn-Mg合金めっき鋼板の腐食生成物の挙動を調査した。

3.2.1 Zn-Mg合金めっき鋼板の腐食生成物の構造

まず、腐食サイクルテストにおけるめっき層中のMg含有率による赤錆発生時間の変化を図3に示す。Mg含有率の増加に伴って、

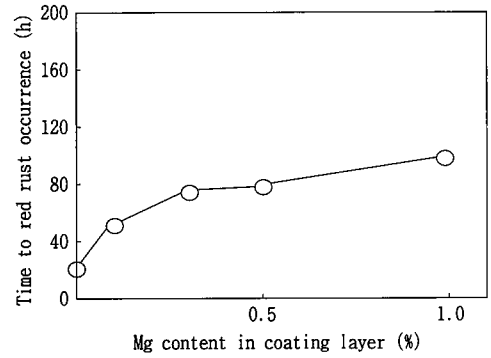
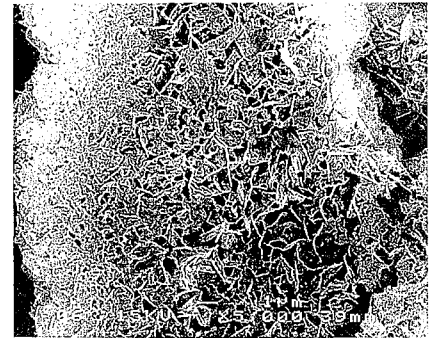
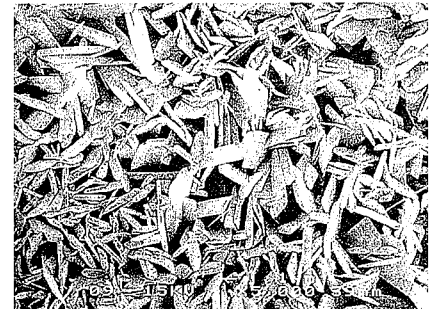


図3 Zn-Mg合金めっき鋼板の裸耐食性(Al:0.2%, 60g/m², CCT)



Element	K Ratio	Weight %	Atomic %
O K	0.0671	13.256	35.815
MgK	0.0084	2.057	3.658
SiK	0.0061	0.914	1.406
ClK	0.0634	6.417	7.823
FeK	0.0165	1.314	1.017
ZnK	0.8385	76.042	50.281
Total		100.000	100.000

Zn-0.5%Mg-0.2%Al



Element	K Ratio	Weight %	Atomic %
O K	0.1694	26.525	59.360
SiK	0.0018	0.255	0.325
ClK	0.0020	0.197	0.199
CaK	0.0000	0.000	0.000
FeK	0.0171	1.306	0.837
ZnK	0.8097	71.717	39.279
Total		100.000	100.000

Zn-0.2%Al

図4 腐食生成物の表面性状

Znめっき鋼板(Mg:0%)よりも耐赤錆性が向上する。

腐食初期(96h)におけるZn-Mg合金めっき鋼板(Mg:0.5%, Al:0.2%)とZnめっき鋼板(Al:0.2%)の腐食生成物の表面性状及び成分の相違を調査した結果を図4に示す。Zn-Mg合金めっき鋼板の腐食生成物はZnめっき鋼板の場合よりも緻密な様相を呈している。成分的には、Zn-Mg合金めっき鋼板の場合の方がZnめっき鋼板よりもClの割合がOの割合よりも高い。また、X線回折で調べたところ、Zn-Mg合金めっき鋼板の場合には、Znめっき鋼板に比較して腐食生成物中の塩基性塩化亜鉛 $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ ((100)面)の割

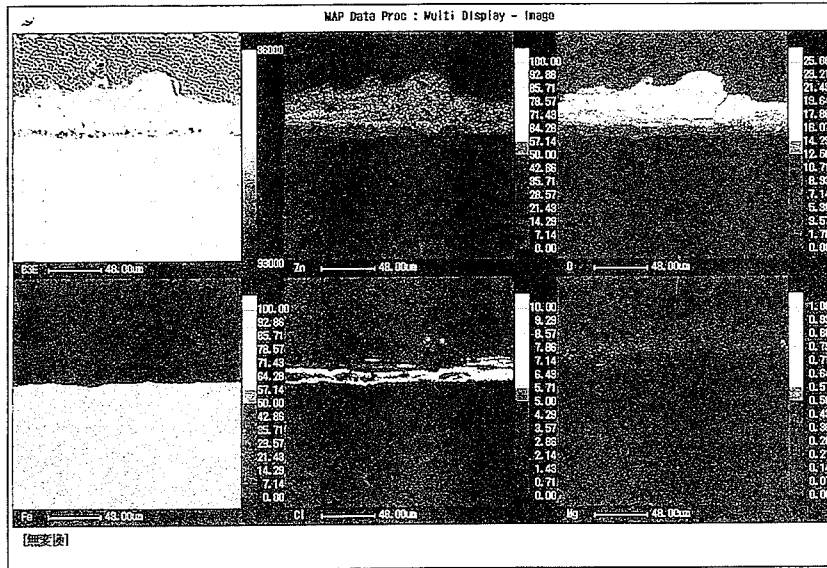


図6 腐食生成物中のMgの分布

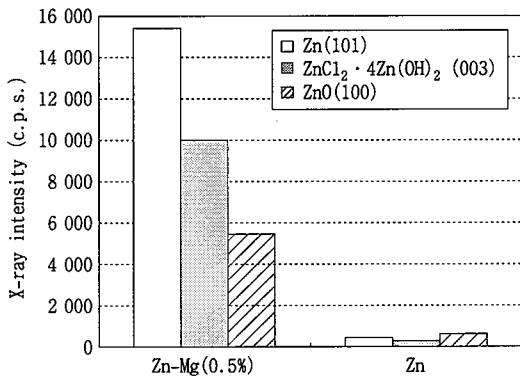


図5 腐食生成物のX線回折結果(塩水散布大気暴露試験10か月後)

合が大きく、酸化亜鉛ZnO((021)面)の割合が小であることが確認された³⁾。

次に、塩水散布大気暴露試験10か月後のZn-Mg合金めっき層及びZnめっき層の腐食生成物のX線回折結果を図5に示す。Zn-Mg合金めっき鋼板の場合には、Znめっき鋼板と比較してZnのピークが大である。すなわち、めっき層が多く残存していることがわかる。また、Zn腐食生成物も全体的にX線ピーク強度が高く、Zn腐食生成物もZnめっき鋼板よりも残存量が大である。さらにZn-Mg合金めっき鋼板の腐食生成物では塩基性塩化亜鉛の割合が大きく、酸化亜鉛の割合が小である。これに対して、通常の溶融Znめっき鋼板ではX線ピーク強度が低く、外観的に赤錆が大部分発生している様相と良く対応する。めっき層Znは殆ど残存しておらず残存白錆部はZnOの割合が大である。

これらの結果より、Zn-Mg合金めっき鋼板のZn腐食生成物は非常に緻密な性状を呈しており、構造的にも従来より人工錆を用いた実験で言われている通り、Mg添加により生成されるZn腐食生成物の塩基性塩化亜鉛が長時間安定化することが確認できた。これが高耐食性発現の一つの要因と考えられる。

さらに、本塩水散布大気暴露試験で得られたZn-Mg合金めっき鋼板の腐食生成物の断面の性状をSEMで、元素分布をCMAで調べた結果を図6に示す。Zn-Mg合金めっき鋼板の腐食生成物は、ClとOの分布に着目すると表層のZnOの下層部に塩基性塩化亜鉛が十分残

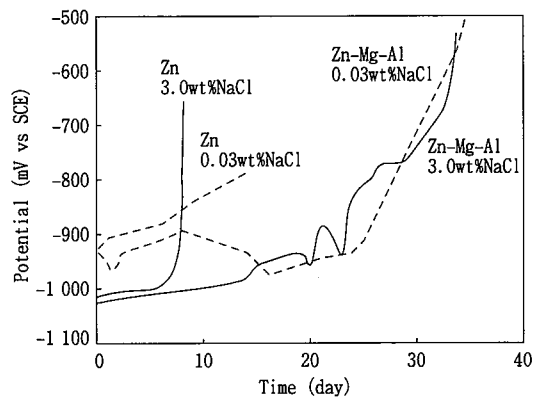


図7 腐食電位の経時変化

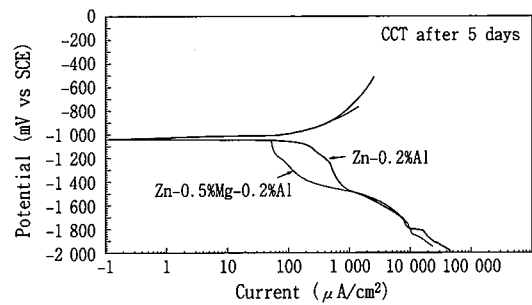


図8 腐食生成物の分極挙動

存している様相を呈している。また、Mgは下層の塩基性塩化亜鉛側には殆ど認められず、表層部(ZnO)側で多く認められ、濃化しているようにも見える。溶出したMgが表層部で水酸化物として析出した⁵⁾可能性もある。

3.2.3 腐食生成物の分極挙動

Zn-Mg合金めっき鋼板の0.03及び3%塩水中での腐食電位の経時変化を図7に示す。Zn-Mg合金めっき鋼板の腐食電位は塩水濃度によらず、それぞれの塩水濃度におけるZnめっき鋼板の場合と殆ど同じであり、Znの腐食電位がZnめっき鋼板と比較して長時間保持される。これは、腐食試験におけるZn-Mg合金めっき鋼板のZn腐食生成物が長時間安定に保持されることと良く対応する。本Zn-Mg合金めっき鋼板は、実際の使用に際してはZnの犠牲防食効果が長

時間継続できることを意味する。

次に、腐食試験初期のZn腐食生成物の分極曲線を調べた結果を図8に示す³⁾。Zn-Mg合金めっき鋼板の腐食生成物はZnめっき鋼板よりもカソード反応(酸素還元反応)の限界拡散電流が小さかった。前述したZn-Mgの腐食生成物がZnに比較して非常に緻密であるために酸素の拡散障壁となっていることが考えられる。これがZn-Mg合金めっき層の耐食性向上の大きな原因の一つと考えられる。またアノード反応はZnとほぼ同等であった。前述の腐食生成物が薄く保たれ、腐食生成物上層部近傍にMgが多く認められることと考え合わせると、一方では、腐食生成物中のMgが微少なアノードとして反応に寄与している可能性も考えられる。

以上の一連の実験結果より、本Zn-Mg合金めっき鋼板の高耐食性発現の原因としては、その独特の腐食生成物の緻密性及び腐食生成物中のMgの挙動が関与していることが示唆された。

4. まとめ

土木、建材用途に開発した高耐食性Zn-Mg合金めっき鋼板(ダイマジンク)のめっき層のミクロ構造及び腐食挙動を調査した結果、次の結論を得た。

- 1) Zn-Mg合金めっき層中のMgは主に樹枝状晶の樹枝部近傍に多く分布する。
- 2) めっき層中の樹枝状晶に存在するZn-Mgは、TEMで解析した結果 $MgZn_2$ あるいは一部 Mg_2Zn_{11} の形態で存在する。これが本めっき鋼板独特のめっき層の硬度が通常Znめっき鋼板よりも高く、しゅう動性を高める要因と思われる。
- 3) Zn-Mg合金めっき鋼板の腐食生成物は、塩基性塩化亜鉛の割合がZnOよりも大であり、Znめっき鋼板よりも非常に緻密な構造である。

- 4) 高塩素雰囲気での腐食試験において、Zn-Mg合金めっき鋼板の腐食生成物で、Mgは上層のZnOの部分に主に濃縮しており、下層の薄い塩基性塩化亜鉛部分には殆ど存在しない。
- 5) Zn-Mg合金めっき鋼板の腐食電位はZnめっき鋼板の電位と殆ど同じであり、Znの電位が長時間保持される。腐食生成物の分極挙動は、腐食反応のうちカソード反応がZnめっき鋼板の腐食生成物よりも極端に低い。
- 6) Zn-Mg合金めっき鋼板の高耐食性の原因としては、その独特の腐食生成物の形態及び腐食生成物におけるMgの挙動が関与していることが示唆された。

5. 結言

本Zn-Mg合金めっき鋼板(ダイマジンク)は高耐食性を有し、長寿命化が期待でき、環境保護、地球資源の保護に今後重要な役割を果たしていくことが期待できる。用途としても土木、建材用途の後めっき代替の他、コンクリート、木材の代替材料としても有望であると考えられる。

参考文献

- 1) 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), 61 (1998)
- 2) Massalski, B. T. et. al: Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd ed. 1986, p.2572
- 3) Nishimura, K. et. al: Proc. GALVATECH98, 437(1998)
- 4) 新頭英俊, 西村一実: CAMP-ISIJ. 9, 1277(1996)
- 5) Pourbaix, M.: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. London, New York, Pergamon Press, 1996