

## 高耐食性亜鉛合金めっき鋼線

## Zinc Alloy Coated Steel Wire with High Corrosion Resistance

杉丸 聡<sup>(1)</sup> Satoshi SUGIMARU  
 田中 暁<sup>(2)</sup> Satoru TANAKA  
 疋田 尚志<sup>(3)</sup> Naoshi HIKITA  
 大羽 浩<sup>(4)</sup> Hiroshi OHBA  
 吉江 淳彦<sup>(5)</sup> Atsuhiko YOSHIE  
 西田 世紀<sup>(6)</sup> Seiki NISHIDA

## 抄 録

鋼線の防錆処理として用いられてきたZnめっき、Zn-Al合金めっきの耐食性を向上させる目的で、Zn-Al-Mg合金めっきを開発した。従来の2浴法を製造方法としてMgの適正値を求めた結果、2 mass%が工業生産に最適であることを見出した。付着量200g/m<sup>2</sup>のZn-Al-Mgめっきは3 000時間の塩水噴霧後でもめっきが約60%残存することが確認された。Zn-Al-Mgめっきの耐食性を生かした製品として、めっき表面に凹凸加工を施した粗度付きめっき線を開発した。この粗度付きめっき線を護岸金網の上蓋に適用すると滑りにくくなり、歩行安全性を高める効果が得られる。

## Abstract

To improve the corrosion resistance of Zn coating and Zn-Al alloy coating for steel wires, Zn-Al-Mg alloy has been developed. In this study Mg was added in Zn-Al alloy of double hot-dip process, and we found that 2mass% Mg was desirable for manufacturing. Zn-11mass% Al-2mass% Mg coating of which thickness is 200g/m<sup>2</sup> remains 60% after 3,000 hours salt spraying test. We developed "High corrosion resistance Zn alloy coated steel wire with high friction" coated by newly developed Zn-11%Al-2%Mg alloy. A net made by "High corrosion resistance Zn alloy coated steel wire with high friction" reveals high friction that prevents a man from slipping on the riparian.

蓋として採用されている。

## 1. 緒 言

鋼線の防錆処理としてZnめっきが古くから使われている。その耐食性を向上させる目的で、ZnにAlを添加する方法が用いられている。Zn-Al合金めっきには、Zn-5mass%Al(以下、mass%を%と記述する)、さらに耐食性を向上させるためAl量を増やしたZn-10%Alがよく使われている<sup>1-6)</sup>。Znめっきを行う場合にフラックスが用いられるが、Zn-Al合金めっきでは鋼線に直接めっきする工業生産に適切なフラックスが得られていないため、Znめっき鋼線をZn-Al合金浴にて再めっきする2浴法が用いられることが多い。

Zn-Al合金めっきにおいてこの耐食性をさらに上げるため、Mgを添加することが試みられている<sup>7-8)</sup>。本研究では2浴法におけるZn-Al合金浴にMgを添加し、Zn-Al-Mg合金めっき線を作製し、その特性について調査した。その結果、容易にZn-Al-Mg合金めっき線を製造でき、Zn-Al合金めっき線と比べてその耐食性は著しく向上することが明らかとなった。その高耐食特性を生かし、めっき線表面に凹凸を付与した粗度付きめっき線を製品化した。石詰護岸金網の歩行安全性を高める新商品として、各地の護岸工事にかごマットの上

## 2. 高耐食性めっき成分の開発

## 2.1 実験方法

## 2.1.1 合金めっき

供試材には焼鈍された直径4 mmの低炭素鋼線に、付着量約300g/m<sup>2</sup>、Fe-Zn合金層12μmのZnめっきを施したものをを用いた。用いた低炭素鋼線の成分を表1に示す。このZnめっき鋼線を450℃のZn-Al-Mg合金浴に10秒間浸漬し、垂直に引き上げてめっきを行った。引き上げ後は空冷し凝固完了後水冷した。比較のためZn-10%Al浴を用いて同様の工程にてZn-10%Al合金めっき線を作製した。

## 2.1.2 めっき層の組織観察

線の長手方向に垂直な断面の樹脂埋め込み試料を鏡面研磨した。その後、EPMA装置にて二次電子線像(以下、SEIと記述する)を撮影

表1 鋼の化学組成(mass%)  
Chemical composition of the steel (mass%)

C	Si	Mn	P	S
0.036	0.3	0.27	0.02	0.01

\*<sup>(1)</sup> 大阪支店 棒線グループ マネジャー  
 大阪府大阪市北区中之島3-2-4 〒530-0005 TEL:(06)6223-6266  
 \*<sup>(2)</sup> 新潟支店 鋼材グループ マネジャー  
 \*<sup>(3)</sup> 君津製鐵所 条鋼工場 線材管理グループ マネジャー

\*<sup>(4)</sup> 君津製鐵所 条鋼工場 線材技術グループ 調査役  
 \*<sup>(5)</sup> 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部 部長 工博  
 \*<sup>(6)</sup> 君津技術研究部 主幹研究員

した。プローブとしてビーム直径  $3\ \mu\text{m}$  の電子線を用いて Zn, Al, Mg, Fe それぞれのマッピングを行った。

### 2.1.3 耐食性の評価

約 120mm に切断されためっき線を脱脂し、電子天秤を用いて 1mg まで重量測定後、試験部分が 100mm になるよう両端を樹脂にてシールした。作製したサンプルを JIS に基づいて表 2 に示す条件で塩水噴霧試験(以下、SST と記述する)を行った。その後、試験片を表 3 に示す溶液に 5 分間浸漬した後、流水中で腐食生成物を除去し、腐食生成物除去後、再び重量測定を行った。SST 前後の重量差から腐食による減量を求めた。

腐食生成物除去方法については、通常使われる  $200\text{g/l CrO}_3$  水溶液  $80^\circ\text{C}$  による方法では Zn-Al-Mg 系めっきの場合、腐食されていないめっきの過剰な溶け出しがおこるため採用しなかった。また、室温

の重クロム酸アンモニウム水溶液を使用した方法は腐食生成物のみをゆっくりと除去することが可能であるが、この方法では時間がかかり作業中にアンモニアが発生するため採用しなかった。

## 2.2 実験結果と考察

### 2.2.1 めっき組織

#### 2.2.1.1 Mg 添加による組織の変化

めっき浴組成を Zn-10%Al, Zn-11%Al-1%Mg, Zn-11%Al-3%Mg としためっき線について外観写真を図 1 に示す。Mg を添加しためっき線は Zn-10%Al のものと同様に光沢があるものが得られる。

めっき線の断面について SEI ならびに元素の分布状況を図 2 に示す。Zn-10%Al の場合、黒く見える領域は Al を多く含む層であり、凝固時に初晶として  $\alpha$  相が晶出し、粒状晶として成長する。白く見える領域(図中 Eutectic)は残りの液相部分が共晶温度にて  $\alpha$  相と  $\beta$  相

表 2 塩水噴霧試験条件  
Salt spraying test condition

Concentration of salt	4.8-5.15%
pH	6.8-6.9
Spraying quantity	1.7-1.8 l/min
Temperature	$35^\circ\text{C}$

表 3 腐食生成物除去方法  
Conditions to remove corrosion products

Solution	$300\text{g CrO}_3$ in water solution 1 liter
Temperature	Room temperature ( $25^\circ\text{C}$ )
Dipping time	5 minutes

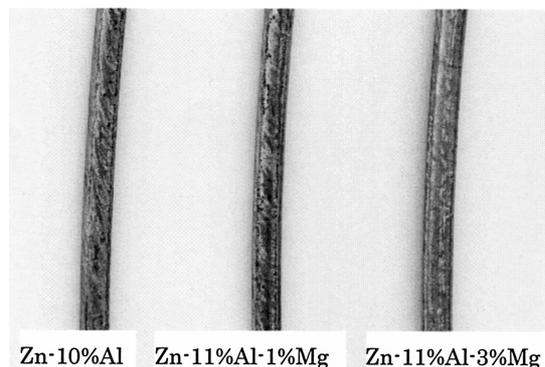


図 1 めっき線の外観  
Appearance of coated wires

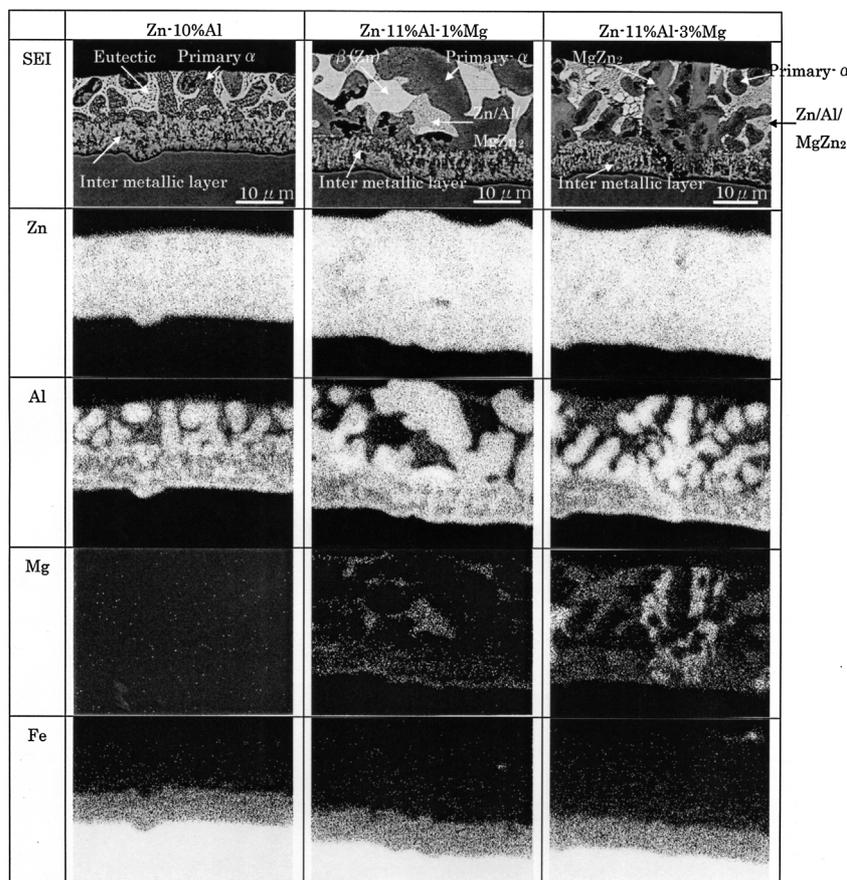


図 2 二次電子線像および組成像  
SEI and chemical elements image of the samples

(Zn)の共晶として凝固した層である。 $\alpha$ 相は共析温度にてZnとAlに分離した組織となる。このZn-10%Alめっき線は、加工性が良好である。また、元のZnめっきに存在したFe-Zn合金相は、浸漬時間が短いにもかかわらず、Al濃度が約30%まで増加する。これは金属間化合物がFe-ZnからFe-Alに変化し、 $Fe_4Al_{13}$ にZnが固溶したものに変わるためである。Zn-Alめっきで形成される金属間化合物はFe-Znめっきのものより、よい加工性を有する<sup>9)</sup>。以下、本稿では初晶として晶出する $\alpha$ 相が凝固後変態したAlが高い領域を $\alpha$ 層と記述する。

Zn-Al浴に1%Mgを添加した場合、黒く見えるAlが高い粗大な $\alpha$ 層、白く見えるZnが多い粗大な領域、細かい層の集合からなる領域の3層からなる。白く見えるZnが多い領域は初晶 $\alpha$ 相に引き続き晶出する $\beta$ 相(Zn)であり、粒成長の結果粗大化する。 $\alpha$ 、 $\beta$ が晶出した後に残る液相が3元共晶(Zn/Al/MgZn<sub>2</sub>)となって凝固が完了すると考えられる。晶出した $\alpha$ 相はZn-10%Alの場合と同様に共析温度にて変態すると考えられる。

Mg添加量が3%の場合は、黒く見えるAlが高い粗大な $\alpha$ 層、灰色に見えるZnとMgからなる粗大な領域、細かい層の集合からなる領域の3層からなる。灰色に見える領域は凝固初期に晶出し粒成長したものと考えられ、組成分析結果とZn-Mg 2元系状態図の金属間化合物相からMgZn<sub>2</sub>と推定される。 $\alpha$ 、MgZn<sub>2</sub>が晶出した残りの液相が3元共晶(Zn/Al/MgZn<sub>2</sub>)となって凝固が完了すると考えられる。凝固完了後共析温度にて $\alpha$ 相からZnが析出したと推定される $\alpha$ 層中にはMgは確認できなかった。1%Mg添加の場合は、Mgは三元共晶中のMgZn<sub>2</sub>相に存在する。Mg量が3%の場合、Mgは凝固初期に晶出した粗大なMgZn<sub>2</sub>と三元共晶中のMgZn<sub>2</sub>に存在する。

SEI写真からZnめっき線においてFe-Zn金属間化合物相だった部分を除いためっき層について $\alpha$ 層(図中Primary- $\alpha$ )、凝固初期に晶出し粗大に成長した $\beta$ 相(Zn)(図中 $\beta$ (Zn))またはMgZn<sub>2</sub>(図中MgZn<sub>2</sub>)、3元共晶(図中Zn/Al/MgZn<sub>2</sub>)それぞれの相の割合を測定した結果を図3に示す。なお、元のZnめっき線でFe-Zn金属間化合物相だった領域には分析の結果Mgがめっき浴とほぼ同じ濃度で固溶していると考えられる。

### 2.2.1.2 冷却方法による組織の変化

Zn-10%Al、Zn-11%Al-3%Mgについて、めっき浴から引き上げ凝固完了前に水冷した場合(以下水冷材)と空冷し凝固してから水冷した場合(空冷材)の組織を図4に示す。Zn-10%Alは水冷した場合にはAlが高い初晶 $\alpha$ 相が柱状晶として成長するが、空冷した場合には粒状晶として成長する。いずれも共析温度にて残る液相がZnと $\alpha$ 相となり、共析温度にて $\alpha$ 相が変態する。

Mgを添加した場合には、水冷材では $\alpha$ 層が粒状であり空冷材の

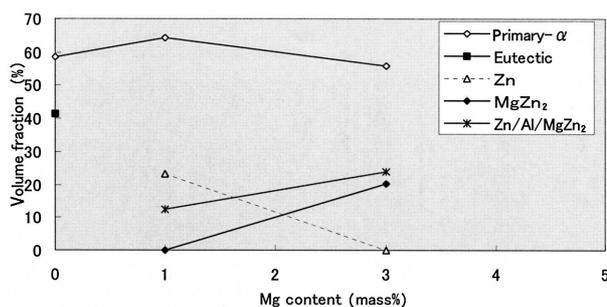


図3 めっき線中の相の体積率に及ぼすMgの影響  
Influence of Mg to volume fraction of phase in coating metal

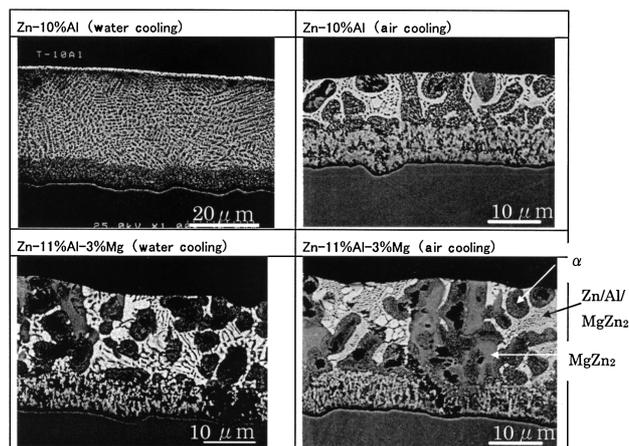


図4 めっき線断面の構造 (EPMA-二次電子線像)  
Cross-sectional structure of coated wires (EPMA-SEI)

$\alpha$ 層より小さくなっている。また、MgZn<sub>2</sub>も $\alpha$ 層と同様の結果となっている。この冷却では初期の晶出相である $\alpha$ 相とMgZn<sub>2</sub>が柱状晶となる温度勾配が存在しなかったと考えられる。しかし、冷却速度が大きいため、粒状晶が成長する前に共晶温度またはそれ以下まで液相の温度が低下し、共晶反応が進むため、共晶領域が大きくなっている。

### 2.2.2 めっき組成による耐食性の差

めっき組成による耐食性の差をSST250時間により評価した結果を図5に示す。Znめっき、Zn-10%Alめっきの線についてはめっき浴から引き上げた直後に凝固温度近傍でめっき線を水冷したものを使用した。同じZn-10%Al組成であっても、空冷の方が水冷よりも腐食減量が小さく、耐食性が高い。この結果は落合らの知見<sup>9)</sup>と一致している。

Mgを添加することにより腐食減量が小さくなり耐食性が向上する。Mgの添加量が1%と3%の腐食減量を比較すると、ほとんど差がないことがわかる。Mg添加によりMgZn<sub>2</sub>が形成されることにより耐食性が向上すると考えられる。凝固初期に晶出する粗大なMgZn<sub>2</sub>が確認されないZn-11%Al-1%Mgでも耐食性がZn-11%Al-3%Mgとほとんど差がないことから、3元共晶で形成される細かいMgZn<sub>2</sub>でも耐食性向上効果は十分にあり、その形態には依存していないと考えられる。

### 2.2.3 Zn-11%Al-2%Mg

以上の結果から、耐食性に及ぼすMgの効果は1%と3%とでは差は小さい。凝固初期に晶出すると推定される粗大なMgZn<sub>2</sub>の量を減らすためMg添加量を2%とし、共晶のMgZn<sub>2</sub>量を増やすためにやや強い空冷を行い、2.3mmのZn-11%Al-2%Mgめっき鋼線を作製し、評価を行った。

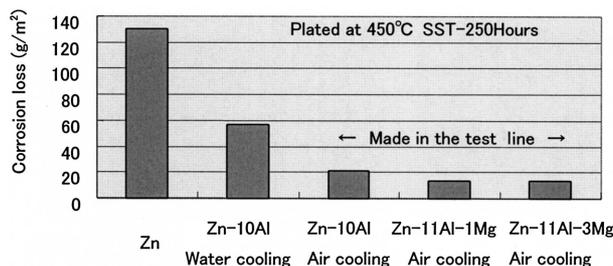


図5 めっき線の腐食減量  
Corrosion loss of coated wires

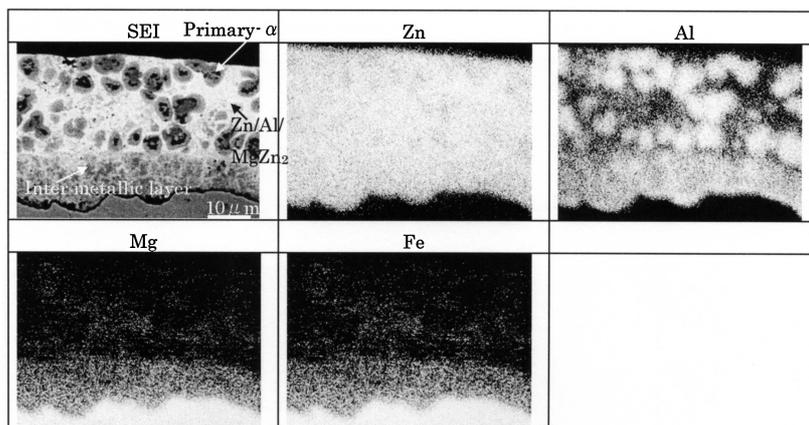


図6 Zn-11%Al-2%Mgめっき線の二次電子線像および組成像  
SEI and chemical element image of the Zn-11%Al-2%Mg coated samples

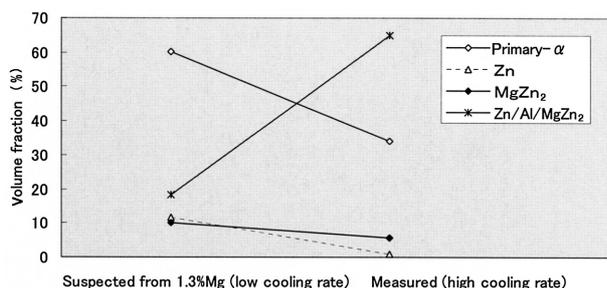


図7 めっき合金中の相の体積率に及ぼす冷却の影響  
Influence of cooling to volume fraction of phase in coating metal

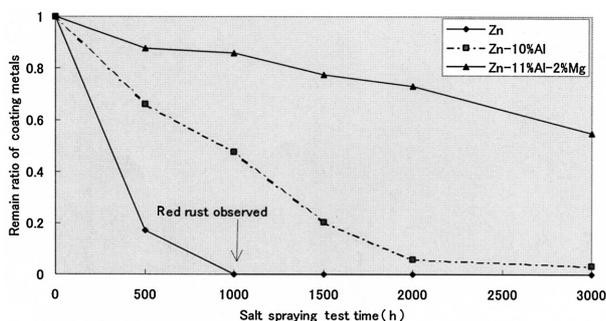


図8 塩水噴霧試験後のめっきの残存率  
Remain ratio of coating metals after salt spray test

得られた組織を図6に示す。α層(図中Primary-α)は細かい粒状を示し、凝固初期に晶出したと考えられる粗大なMgZn<sub>2</sub>はほとんど認められない。また、凝固初期に晶出したと考えられる粗大なZnも認められなかった。

前述のゆっくりとした空冷の1%、3%Mg添加と同じ方法で組織を定量し、1%、3%添加の結果から推定される各層の量と比較した結果を図7に示す。ほぼα層と共晶からなる組織となっており、α層はゆっくりとした空冷の場合より減少し共晶に変化したと考えられる。

このめっき線についてSST試験を3000時間まで行った。SST試験後に腐食生成物を除去して、めっき残存量(=めっき付着量-腐食減量)を元のめっき付着量に対する割合で示した結果を図8に示す。付着量はZn、Zn-10%Alが約300g/m<sup>2</sup>、Zn-11%Al-2%Mgが200g/m<sup>2</sup>である。Znめっきは1000時間ではめっき部分がすべて腐食生成物に変化し、元のめっき層はなくなっていた。Zn-10%Alも2000時

間ではほぼ全量が腐食生成物に変化し、元のめっき層がない。しかし、Zn-11%Al-2%Mgは3000時間後でも腐食減量は元のめっき層の0.4であり、0.6は元のめっき層が残っていることがわかる。

### 3. 粗度付きめっき線の開発

#### 3.1 粗度付きめっき線

施工後の金網上を人間が乗って歩いても滑りにくい特性を持たせることを目的として、めっき鋼線の表面に微小な凹凸をつけた製品を開発した。めっき鋼線の表面に凹凸をつけた場合、塩水噴霧による耐食性が1/2程度に低下するが、Zn-Al-Mg合金を使用することにより従来の粗度がないZn-10%Alめっき線よりも高耐食性を実現した。図9に粗度付きめっき線の外観と粗度測定結果を示す。めっき線の表面に微小な凹凸をつけることは、金網での摩擦を大きくするための樹脂加工が不要である点や、金網の編み方が従来どおりでよい点などで優れている。

#### 3.2 金網の耐すべり性の評価

金網の摩擦係数評価方法は(財)土木研究センター(英文名:Public Works Research Center)によって指定されている<sup>9)</sup>。また、金網の上

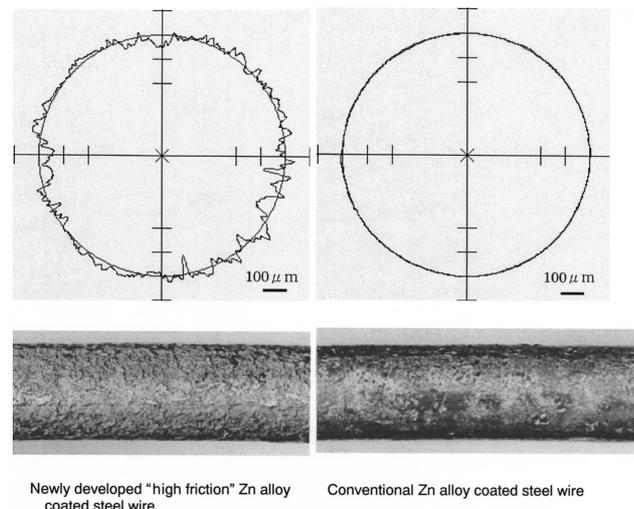


図9 新開発の高摩擦Zn合金めっき鋼線と従来のZnめっき鋼線の外観と粗度測定結果  
Appearance and roughness of newly developed high friction Zn alloy coated steel wire and conventional Zn coated steel wire

を実際に歩くときの滑りにくさは、履いている靴、金網の濡れ方などの影響を大きく受ける。実際に歩いた時の滑りにくさを評価する方法が土木研究センターから報告されている<sup>10)</sup>。水平面では滑りにくさは体感しにくく、斜面にて評価することが重要である。

年齢が10代から60代までの男女100人について、滑りにくさの体感評価と摩擦係数測定結果の関係が土木研究センターから示された<sup>11)</sup>。その結果を図10に示す。大多数の方が滑りにくいと感じたとの報告となっている。

### 3.3 適用例

紹介した高摩擦を有する亜鉛合金めっき鋼線は図11に示す護岸金網のいずれにも適用可能であり、特にSlope typeの上蓋部分に使用することで大きな効果を発揮する。

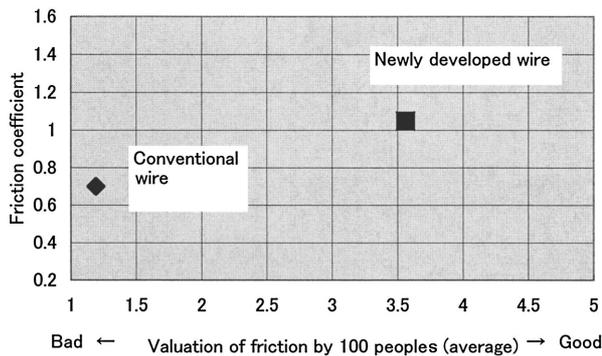


図10 100人による体感評価結果  
Valuation of friction by 100 peoples

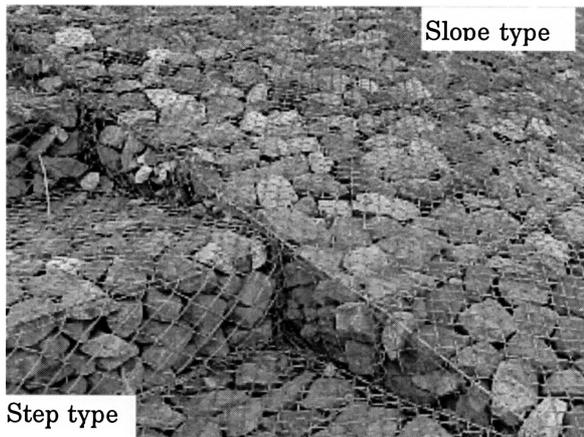


図11 かごマットの種類  
Type of the riparian works

## 4. 結 言

従来のZn-10%Alめっきより耐食性が高いZn-11%Al-Mg系めっき鋼線を開発した。このめっき線の特長について調査した結果、以下のことがわかった。

- (1) 2浴法を用いてZn-11%Al-1~3Mg合金めっきが可能である。
- (2) Mgが1~3%添加しためっき成分において凝固初期に晶出すると推定される粗大なMgZn<sub>2</sub>の有無は250時間SSTの耐食性に影響しなかった。
- (3) 粗大なMgZn<sub>2</sub>が存在すると加工性が低下する傾向が認められた。
- (4) 粗大なMgZn<sub>2</sub>を抑制するためMg量と冷却速度を調整したZn-11%Al-2%Mgめっき線は優れた耐食性を示した。
- (5) Zn-11%Al-2%Mgめっき線の高耐食性を生かした粗度付きめっき線を開発した。このめっき線をかごマット上蓋に適用した結果、優れた耐すべり性を示し、歩行安全性に寄与することが示された。

### 参考文献

- 1) Ochiai, I., Ohba, H.: Influence of Microstructure of Coating on Corrosion Resistance of Zn-Al Alloy Coated Steel Wire Manufactured by Double Hot-Dip Process. Tetsu-to-Hagané. 75(2), 290-297(1989)
- 2) Ochiai, I., Ohba, H.: Microstructure and Corrosion Behavior of Intermetallic Layer of Coating in Zn-Al Alloy Coated Steel Wire Manufactured by Double Hot-Dip Process. Tetsu-to-Hagané. 75(2), 298-305(1989)
- 3) Goodwin, F. E., Roman, M. P., Hogan, J. J.: Recent Developments in Galvan-coated Wire, Wire Journal International. 23(10), 58-62(1990)
- 4) Nuenninghoff, R., Szczepanski, K.: Galfan-an Improved Corrosion Protection for Steel Wire Part1: Improvement of Metallic Corrosion Protection for Steel Wire. Wire. 37(3), 240-243(1987)
- 5) Nuenninghoff, R., Szczepanski, K.: Galfan-an Improved Corrosion Protection for Steel Wire Part2: Application of Aluminium-Zinc Coated Steel Wires and Tests with Coated Products, Wire. 37(4), 321-324(1987)
- 6) Stavros, A. J.: Galvalume Wire, Wire Journal International. 15(7), 66-71(1982)
- 7) Komatsu, A., Izutani, H., Tsujimura, T., Andoh, A., Kitaura, T.: Corrosion Resistance and Protection Mechanism of Hot-dip Zn-Al-Mg Alloy Coated Steel Sheet under Accelerated Corrosion Environment, Tetsu-to-Hagané. 86(8), 534-54(2000)
- 8) Tanaka, J., Ono, K., Hayashi, S., Ohsasa, K., Narita, T.: Effect of Mg and Si on the Microstructure and Corrosion Behavior of Zn-Al Hot Dip Coatings on Low Carbon Steel, ISIJ International. 42(1), 80-85(2002)
- 9) <http://www.pwrc.or.jp/tessen/menteki.html>
- 10) <http://www.pwrc.or.jp/tessen/taikan.html>
- 11) <http://www.pwrc.or.jp/tessen/sentei.html>