# 技術論文

# 各種Zn-Al-Mg系めっき鋼板の耐食性

# Corrosion Resistance of Several Zn-Al-Mg Alloy Coated Steels

下田信之\*植田浩平 久保祐治 Nobuyuki SHIMODA Kohei UEDA Yuji KUBO

#### 抄 録

溶融 Zn めっきは優れた耐食性から建材分野をはじめ多くの分野で利用されている。近年,更に耐食性を向上させた AI や Mg を添加しためっきが開発され,利用されるようになった。AI と Mg の添加量を変化させた場合の耐食性を比較し,AI%が高いほど長期の耐食性に優れること,Mg の添加は耐食性を大きく向上させることを示し,AI量は $6\sim8$ %以上,Mg量は3%が望ましいことを明らかにした。

#### **Abstract**

Hot dip galvanized steel sheets are used in many fields including building materials for the excellent corrosion resistance property. Recently, hot dip galvanized steel sheets adding Al or Mg have been developed and are being used for further enhancing the level of corrosion resistance. In this report, the changes in the levels of corrosion resistance are compared as the amount of Al and Mg is changed, and it is demonstrated that the higher the Al%, the longer the corrosion resistance lasts, that the addition of Mg significantly enhances the level of corrosion resistance, and that the optimal amount of Al% should be more than 6-8% and that of Mg should be 3%.

#### 1. 緒 言

溶融 Zn めっき鋼板は、その優れた耐食性により、自動車、 土木、建材など多くの分野で広く使用されている。特に土 木・建材分野では、両面のめっき付着量が 180 g/m² 以上の ものが多く使用されているが、厳しい腐食環境、特に海浜 地帯などでは耐食性が不十分な場合が多く、材料の寿命延 長のため、めっきの耐食性向上が求められてきた。このよ うな要求に対し、亜鉛にアルミニウムを添加することで耐 食性を向上させた溶融 Zn-5 mass %(以後、mass % は%と 表記する)Al 系めっき鋼板が実用化されている。この溶融 Zn-5%Al 系めっき鋼板の2倍以上の裸耐食性を有するり。

しかしながら、近年、住宅を含む建築物のさらなる長寿命化の観点からさらに優れた耐食性を持つめっき鋼板のニーズが高まり、Mg 添加めっきは、Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si(以後、SDと称する)やZn-6%Al-3%Mgが早い段階で商品化を進め $^{2,3}$ 、主に薄板建材分野で広く利用されている。これらのMg 添加めっきは、2012 年 11 月に日本工業規格(JIS)として"G 3323" に登録された。

Mg 含有めっきの開発商品化の動きは近年加速しており、

Al量が  $1\% \sim 3.5\%$ 程度で,建材に限らず自動車分野なども視野に入れている Mg 添加 Zn-Al 系めっきも開発されている  $^{460}$ 。これらのめっきの平衡状態図から予想される初晶は Zn で,6%以上 Al を含むめっきは初晶 Al であり,特性面で相違点がある可能性がある。そこで種々の溶融 Zn-Al-Mg-Si めっき鋼板の平面耐食性を評価した結果を紹介する。

## 2. 実験方法

## 2.1 めっき試作試験

試作めっき鋼板は板厚  $0.8\,\mathrm{mm}$  の極低炭素鋼を還元焼鈍  $(\mathrm{N_2\text{-}}5\%\mathrm{H_2},\$  露点  $-40\,\mathrm{C},\ 800\,\mathrm{C}\times 60\,\mathrm{s})$  後,進入速度  $500\,\mathrm{mm/s}$ ,進入板温は浴温  $+10\,\mathrm{C}$  で,目的とするめっき組成の浴(浴温: $450\,\mathrm{C}$ )に  $3\,\mathrm{s}$  浸漬し,作製した。引抜速度は  $150\,\mathrm{mm/s}$  で, $\mathrm{N_2}$  ワイピングで付着量を片面  $90\,\mathrm{g/m^2}$  に調整した。

#### 2.2 めっき評価試験

作成しためっきの平面部の耐食性を 5%NaCl JASO-CCT で評価した。平面部は、15 cycle、30 cycle、45 cycle で、めっきの外観観察と腐食減量と X 線回析(XRD)、断面観察で評価した。

<sup>\*</sup> 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

## 3. 結果と考察

#### 3.1 腐食生成物の剥離方法

Zn-Al-Mg めっきの腐食生成物の剥離方法として二クロム酸アンモニウム = 20g, 30%アンモニア水溶液 = 500 ml, 蒸留水 = 500 ml の水溶液に、常温で 15 分浸漬する方法(以後、Method-1)で行った。ISO8407-2009 に掲載されている Zn 系めっきの腐食生成物除去方法のうち、よく用いられる 20%クロム酸( $CrO_3$ )水溶液(80°C)に 1 min 浸漬する方法(以後、Method-2)は Mg を含むめっきに対して腐食生成物のみならずめっきそのものへのダメージが大きい。図 1 に腐食させていない SD と 2 Zn-2 Al(以後、GI)を所定の条件で浸漬させたのちの重量変化(以後、ブランクロス 2 Blank 2 loss)を示す。

いずれのめっきも Method-2 は Method-1 と比較してブランクロスは大きく, 特に高 Al-高 Mg めっきの場合顕著であることが分かる。Method-1 ではブランクロスが小さく, 有効と考えることができる。

Method-1 と Method-2 で塩水噴霧試験後の Mass loss を 比較した結果を図2に、断面写真を図3に示す。断面写真 から両者の腐食量は大きく違うことが分かるが、図2に見 られるように Method-2 では差がほとんどない。Method-1

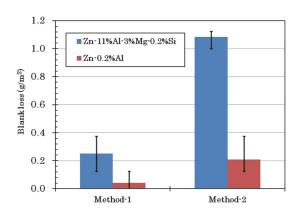


図1 SDとGIのブランクロス Blank loss of Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si coating

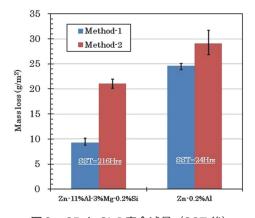


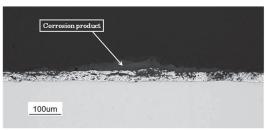
図2 SD と GI の腐食減量(SST 後) Comparison of the mass loss after SST

では優位差が認められる。これより、Method-1 は Method-2 より Al や Mg を含むめっきの腐食生成物除去に有効であると考えられる。従って本検討では腐食生成物除去方法として Method-1 を適用した。

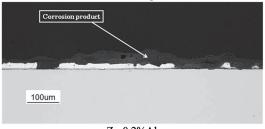
#### 3.2 AI の効果

Mg を 1% に固定して、Al を 1%、3%、6%、8%、11% と変化させためっきを準備し、Mg が存在する場合のめっきの耐食性を評価した。

図4にAI%が変化した際の腐食減量の変化を示す。 15cycleでは1%AIめっき以外は大差がないが、徐々に差



Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si



Zn-0.2%A1

図3 SST 試験後の断面写真 Cross section of the coating after SST

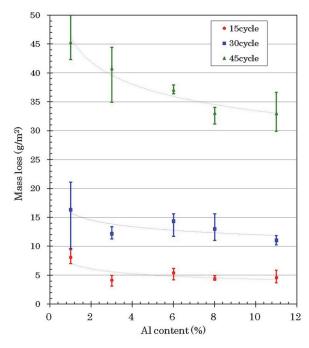


図4 JASO-CCT 試験後の腐食減量 (AI%と腐食減量の関係)

Relationship between AI% and mass loss after JASO-CCT

が広がっていく。図5に cycle 数を横軸,腐食減量(n=3平均値)を縦軸にとると,15 cycle では1%A1 めっき以外はほぼ同等であるが,45 cycle になると6%A1 以上と未満で耐食性に差があることが分かる。なお,2 A1 は15 cycle で部分的に赤錆が発生した。

A1%が6%以上ではA1初晶となるが、このことが耐食性に有利に働いていると考えることができる。これよりA1の添加量を増やすことで長期での耐食性向上が期待できる。

#### 3.3 Mg の効果

Mg 添加量を 1%から増やしためっきを試作して、JASO-CCT の 45 cycle での耐食性を評価した。Mg = 1%の結果と合わせて腐食減量を図6に示す。Mg%を増やすことで腐食減量が大幅に低減し、耐食性の向上が確認できる。A1%の増加の影響は Mg = 1%よりも小さく、45 cycle 程度では差が見えにくいが、90 cycle まで評価を進めると A1%の低いめっきは赤錆が発生する(図7)。1%Mg の結果と同様にA1%の増加は長期での耐食性を向上させることが分かる。

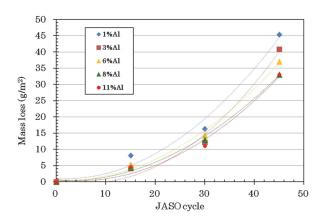


図5 JASO サイクル数と腐食減量の関係 Mass loss vs. JASO cycle number

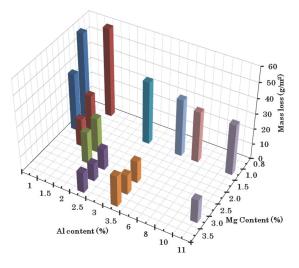
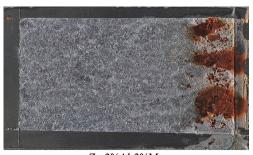


図6 JASO 試験後の腐食減量(45 サイクル) (AI%, Mg%と腐食減量の関係)

Relationship among Al%, Mg% and mass loss after JASO-CCT (45cycle)

このことから、A1%は $6\sim8\%$ 以上、Mg%は3%程度添加することでめっきの耐食性を高めることができる。

また、A1%が 2.5%、3.5%では Mg%が 2.5%から 3.5%へ増えると腐食減量が増え、耐食性が低下していることが分かる。この領域では、Mg%の増加に伴い、初晶が Zn からMgZn、に変化する(図8)ため、これが一因と推測される。

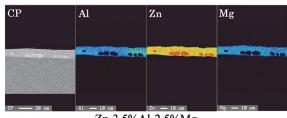


Zn-3%Al-3%Mg

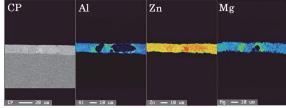


Zn-11%Al-3%Mg

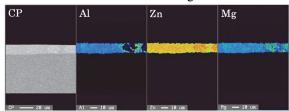
図7 JASO 試験後の外観写真(90 サイクル) Appearance after JASO-CCT (90cycle)



Zn-3.5%Al-2.5%Mg |Al | Zn



Zn-3.5%Al-3%Mg



Zn-3.5%Al-3.5%Mg

図8 Zn 初晶と MgZn<sub>2</sub> 初晶の断面 EPMA (Electron Prove Micro Analyser)

EPMA data of Zn and MgZn, primary phase

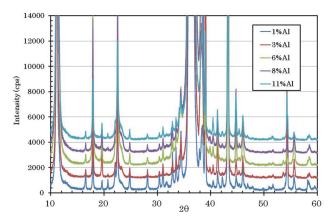


図9 JASO 後の Zn-X%Al-1%Mg めっきの XRD 結果 (45 サイクル) XRD after the JASO-CCT of 1% Mg coating

# 3.4 腐食生成物の解析

1%Mg で Al%を変化させためっきの JASO-CCT 腐食試験後の XRD 結果を図9に示す。いずれも腐食生成物は  $Zn_s(OH)_8Cl_2\cdot H_2O$  が主体で、腐食生成物に大きな違いがないことが分かる。90 cycle での結果を図10に示す。3%Al 以上では  $Zn_sAl_s(OH)_{16}CO_3\cdot 4H_2O$  の生成が確認できる。

いずれも Mg を含む腐食生成物の存在は確認できず、Mg が耐食性向上に寄与するメカニズムの確認はできなかった。

#### 4. 結 言

- (1) 腐食生成物除去方法として二クロム酸アンモニウムを 使用する方法が Zn-Al-Mg 系めっきには適していることが確認できた。
- (2) A1%の増加とともに、耐食性が向上するが長期の試験になるほど A1添加の効果が明らかになることが分かった。
- (3) Mgの添加はAlの添加以上の効果があるが、同じ

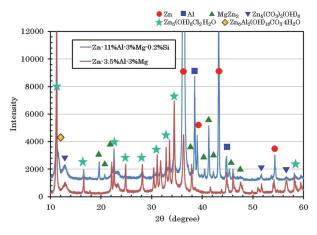


図 10 JASO 後 SD と Zn-3.5%Al-3%Mg の XRD 結果 (90 サイクル) XRD data after JASO-CCT (90cycle)

Mg%ならば、A1%が多いほど耐食性が高く、A1%は6~8%以上、Mg%は3%添加が最適であることが分かった。

(4) Zn 初晶から MgZn<sub>2</sub> 初晶へ変わると耐食性が低下する 可能性がある。

#### 参照文献

- 1) 田野和廣, 樋口征順:製鉄研究. (315), 34 (1984)
- 2) 小松厚志 ほか:鉄と鋼. 86,534 (2000)
- 3) 森本康秀 ほか:鉄と鋼. 89, 161 (2003)
- Volts, M. et al.: Proceeding of 8th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheets. 2011
- Riener, C. K. et al.: Proceeding of 8th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheets. 2011
- Prosek, T. et al.: Proceeding of 8th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheets. 2011



下田信之 Nobuyuki SHIMODA 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



植田浩平 Kohei UEDA 君津技術研究部 主幹研究員 博士 (工学)



久保祐治 Yuji KUBO 鉄鋼研究所 表面処理研究部長