

Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Siめっき鋼板の耐食性

森本 康秀*・黒崎 将夫*²・本田 和彦*³・西村 一実*⁴
田中 暁*⁵・高橋 彰*⁵・新頭 英俊*⁶

The Corrosion Resistance of Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si Hot-dip Galvanized Steel Sheet

Yasuhide MORIMOTO, Masao KUROSAKI, Kazuhiko HONDA, Kazumi NISHIMURA,
Satoru TANAKA, Akira TAKAHASHI and Hidetoshi SHINDO

Synopsis : For the improvement on corrosion resistance of Zn-5mass%-0.1mass%Mg hot-dip galvanized steel sheet, it was investigated that the influence of Al and Mg contents and Si addition in coating on the corrosion resistance of the coating.

It was found that the corrosion resistance of Zn-11mass%Al-3mass%Mg-0.2mass%Si galvanized steel sheet is more than 5 times superior to Zn-5mass%Al-0.1mass%Mg galvanized steel sheet in the corrosion loss after the SST, and also superior to that in the outdoor exposure test.

According to the polarization measurements in the 5mass% NaCl solution, further additions of Al, Mg and Si in the Zn-5mass%Al-0.1mass%Mg coating decreased the both anode and cathode currents. This effect is regarded as one of reasons of enhancement of corrosion resistance in the SST.

It is supposed that the increased polarization is related to the thickness and stability of basic zinc chloride as the corrosion product formed on the Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si coating.

Key word : hot-dip galvanized steel sheet; corrosion; Mg; Si.

1. はじめに

溶融亜鉛めっき鋼板は、その腐食生成物が保護作用を有することと、下地鋼板に対する犠牲防食作用を有することが特徴である。その耐食性をAlの添加量を増大させることによって高めたZn-5mass%（以下断りのないかぎりmass%）Al系めっき鋼板が実用化されている¹⁾。Zn-5%Al系めっき鋼板は、Zn-5%Al-0.01%ミッシュメタル鋼板²⁾とZn-5%-0.1%Mg鋼板³⁾に大別され、両者とも、塩水噴霧試験において溶融Znめっき鋼板の2倍の裸耐食性を有する。そのため、建築、土木、産業機械用途など幅広い分野で使用されてきた。また、Mgを高めたZn-6%Al-3%Mgめっき鋼板や、Alの添加量をさらに高めたAlリッチなZn-55%Alめっき鋼板も実用化されている^{4,5)}。

しかしながら、近年、住宅を含む建築物の長寿命化などの観点から、さらに優れた耐食性を有するZnめっき鋼板に対するニーズが高まってきている。本報ではZn-5%Al-0.1%Mgめっき鋼板の耐食性向上を目的として、塩水噴霧試験、屋外曝露試験における耐食性に及ぼすめっき層中へ

の添加元素の効果を示し、その耐食性向上の機構について述べる。

2. 実験方法

溶融めっき鋼板は商業的には、冷延コイルを連続ライン(CGL)にて還元焼鈍処理およびめっき処理することにより製造されるが、本報で評価に用いためっき鋼板は、比較したZn-5%Al-0.1%Mgめっき（付着量150g/m²）を除いて、CGLの熱サイクルおよび雰囲気シミュレートが可能なラボの縦型溶融めっき装置（Rhesca製）を用いて作製した。板厚0.6mmの原板（低炭Al-killed鋼）を10vol%のH₂を含むN₂雰囲気にて800°Cまで昇温して60秒間保持し、N₂にて500°Cまで冷却後、450°Cのめっき浴に3sec間浸漬し、N₂ガスワイピングにより付着量を70~90g/m²に制御し、冷却を行った。

ラボのめっきで用いためっき浴の組成は、溶融Zn中にAlを5~11%、Mgを0~3%、Siを0~0.2%の範囲で変化させた。めっきの成分はめっき膜を塩酸溶解し、ICPにて分

平成14年4月30日受付 平成14年11月8日受理 (Received on Apr. 30, 2002; Accepted on Nov. 8, 2002)

- * 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所(Steel Research Labs., Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 293-8511)
- * 2 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所(現:八幡技術研究部)(Steel Research Labs., now Yawata R&D Lab., Nippon Steel Corp.)
- * 3 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所(現:君津技術研究部)(Steel Research Labs., now Kimitsu R&D Lab., Nippon Steel Corp.)
- * 4 新日本製鐵(株)鉄鋼研究所(現:広畑技術研究部)(Steel Research Labs., now Hirohata R&D Lab., Nippon Steel Corp.)
- * 5 新日本製鐵(株)君津技術研究部(Kimitsu R&D Lab., Nippon Steel Corp.)
- * 6 新日本製鐵(株)広畑技術研究部(Hirohata R&D Lab., Nippon Steel Corp.)

析した。めっきの断面はX線マイクロアナライザー (EPMA) にて面分析を行った。

めっきの裸耐食性の評価は、無処理の試験片に対して塩水噴霧試験 (JIS-Z2371) を行い、試験後に、試料表面の腐食生成物をクロム酸アンモニウム溶液に浸漬して除去後、重量測定し、試験前重量との比較により腐食減量の測定を行うことで評価した。

めっき皮膜の分極挙動をポテンシオ/ガルバノスタット (Solortron製) にて測定した。対極には Pt, 参照電極には Ag/AgCl 電極を用い、5% NaCl 溶液中に3時間浸漬し、浸漬電位を安定させた後、電位走査速度 1 mV/sec にてアノードおよびカソード分極を行った。

また、腐食後の表面の腐食生成物に対してX線回折 (管球: Cu, 管電圧: 50 kV, 管電流: 200 mA) およびグロー放電分光分析 (GDS) を行い、腐食生成物の定性分析を行った。

3. 結果および考察

3.1 めっきの裸耐食性に対する添加元素の影響

Fig. 1 に、塩水噴霧試験 500 時間後のめっき鋼板の腐食減量に対するめっき層中への Al 添加の影響を示す。図中、Zn-5%Al-0.1%Mg 鋼板以外のめっき層中の Mg 含有率は 3% に固定している。図より、めっき層中の Al 含有率を増大させると腐食減量は低下する、すなわち裸耐食性が向上する傾向にあることがわかる。

Fig. 2 に、塩水噴霧試験 500 時間後のめっきの腐食減量に対するめっき層中への Mg 添加の影響を示す。図中、Zn-5%Al-0.1%Mg 鋼板以外のめっき層中の Al 含有率は 11% に固定している。Mg 0% 材は塩水噴霧試験 500 時間後には赤錆が発生しており、鋼板の重量減も図の腐食減量に含まれている。図より、めっき層中の Mg 含有率を増大させることで腐食減量は低下し、めっきの裸耐食性が向上することがわかる。

さらに Fig. 3 に、塩水噴霧試験 500 時間後のめっきの腐食減量に対するめっき層中への Si 添加の影響を示す。図より、Zn-11%Al-3%Mg めっき層中に微量の Si を添加することでめっきの腐食減量は低下しており、裸耐食性がさらに向上することがわかる。Fig. 4 に、塩水噴霧試験 500 時間後のめっき外観を示す。塩水噴霧 500 時間では、いずれのめっきも赤錆の発生はないが、Fig. 4 中 A の Zn-5%Al-0.1%Mg めっき鋼板に比べて、B, C は白錆発生が抑制されている。Zn-5%Al-0.1%Mg 鋼板中の Al, Mg 含有量を高め、さらに Si を添加することで、めっきの裸耐食性が向上していることがわかる。これまでの結果から、塩水噴霧環境における Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si めっきの裸耐食性は、Zn-5%Al-0.1%Mg 鋼板に比べて大幅に改善されることがわかる。

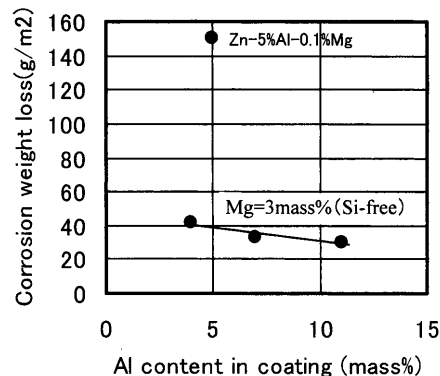


Fig. 1. Effect of Al addition to the coating on corrosion resistance. (After the 500 h SST)

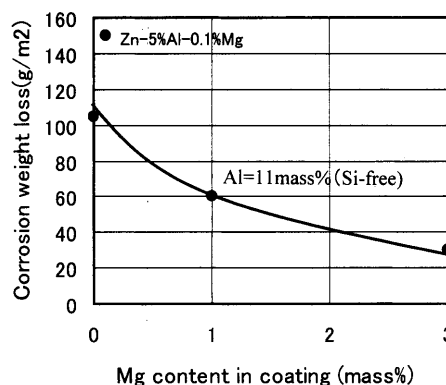


Fig. 2. Effect of Mg addition to the coating on corrosion resistance. (After the 500 h SST)

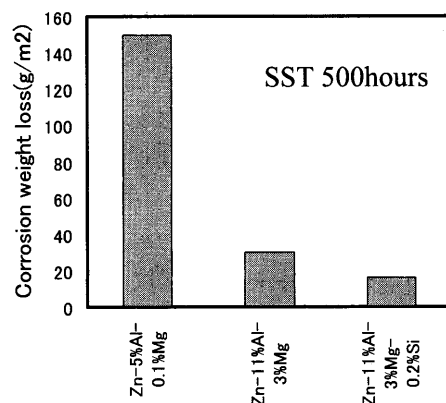


Fig. 3. Effect of Si addition to the coating on corrosion resistance. (After the 500 h SST)

Fig. 5 に、Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si めっき鋼板の断面 SE 像および EPMA による元素分布を示す。めっき層は Al リッチ層, Zn/Al/Zn₂Mg 三元共晶から構成されていることが特徴である。

3.2 塩水噴霧試験環境における腐食生成物

Fig. 6 に、Zn-5%Al-0.1%Mg, Zn-11%Al-3%Mg および Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si めっきの 5% NaCl 水溶液中における分極挙動を示す。図より、Zn-5%Al-0.1%Mg めっき中の

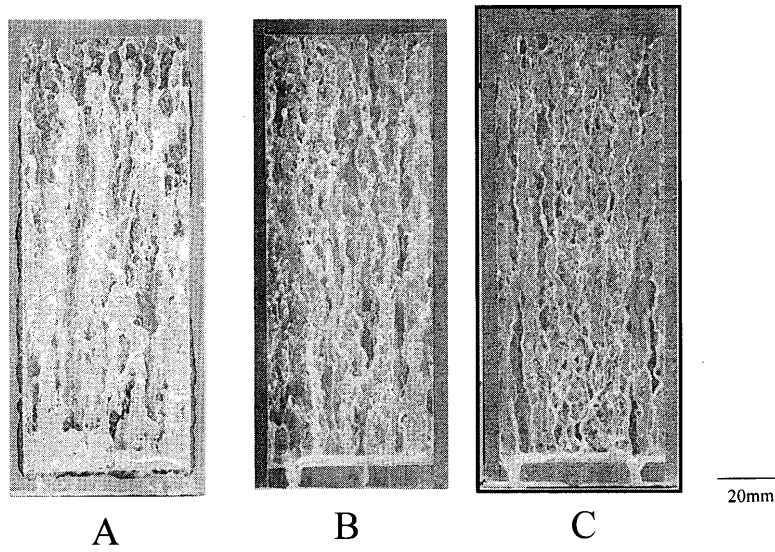


Fig. 4. The appearance of specimens after the 500 h SST. A: Zn-5%Al-0.1%Mg, B: Zn-11%Al-3%Mg, C: Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si.

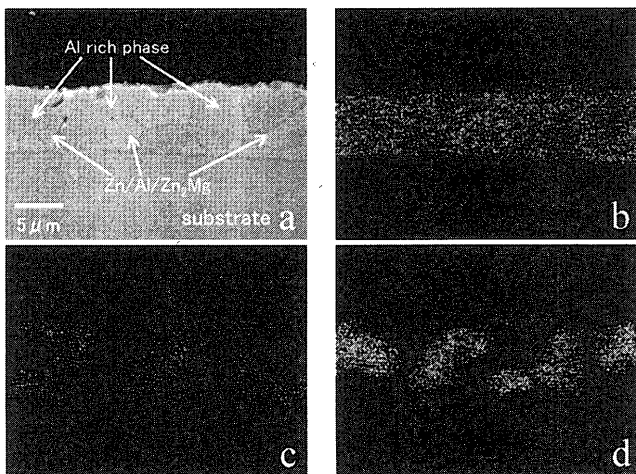


Fig. 5. Cross-sectional image of Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si coating. a: SE image, b: Zn c: Mg d: Al.

AlおよびMg含有率を高め、さらにSiを添加することで、アノード電流、カソード電流がともに低下している。つまり、アノード反応であるめっき皮膜の溶解反応、カソード反応である酸素の還元反応の両者が抑制されていることがわかる。

Fig. 7に、Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Siめっき鋼板の塩水噴霧試験24時間後のGDSによる深さ方向の分析結果を示す。図より、めっきの表層から深さ1μmはMg, SiおよびOの濃化がみられる。その下層には主としてAlが存在することがわかる。このことから、めっきの最表層はMgとSiを含有した腐食生成物で覆われており、その下層にAlリッチ層が存在するものと考えられる。

めっき皮膜の塩水噴霧試験24時間後における表面のSEM観察結果をFig. 8に示す。いずれのめっきも塩水噴霧試験前の外観は平坦であるが、試験後の表面は凹凸が存在する外観となっており、いずれのめっきも全面が腐食生成

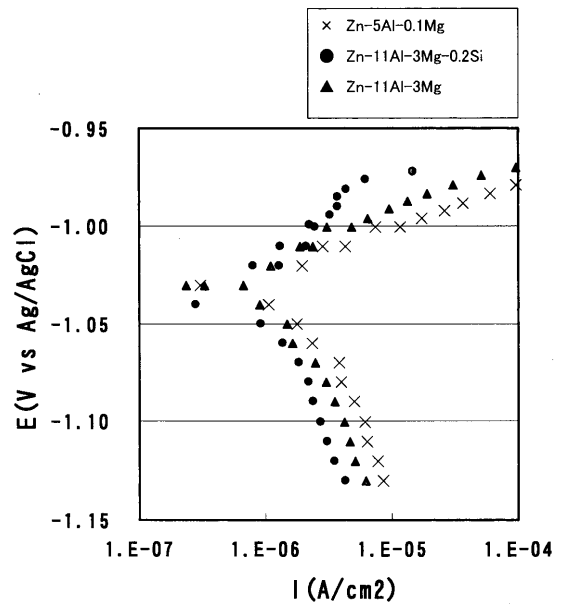


Fig. 6. Polarization curves of the specimens after the immersion in 5% NaCl solution for 3 h.

物に覆われていることがわかる。Zn-5%Al-0.1%Mgめっきの腐食生成物が粒状で粗な外観であるのに対し、Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Siめっきの腐食生成物は緻密な形態をしていることがわかる。このことから、Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Siめっきは腐食初期にめっき表層に生成する、MgとSiを含有する腐食生成物が緻密であり、めっきに対する保護作用を有するため、塩水噴霧環境における耐食性がZn-5%Al-0.1%Mgめっきに比べて向上していると考えられる。

3.3 屋外曝露試験におけるめっきの腐食挙動

Fig. 9に、沖縄にて1.5年間屋外曝露されたZn-5%Al-0.1%Mg鋼板、Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Siめっき鋼板の外

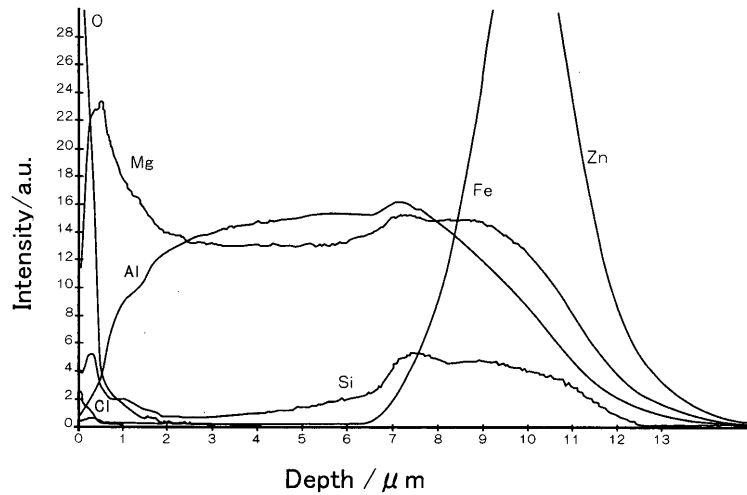


Fig. 7. GDS depth profile of Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si after the 24 h SST.

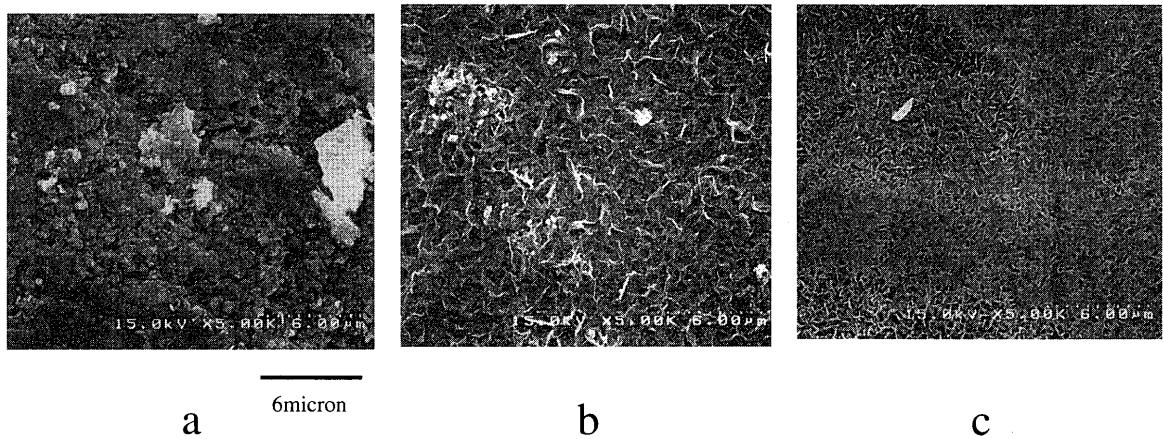


Fig. 8. Surface SE images of the specimens after the 24 h SST. a: Zn-5%Al-0.1%Mg, b: Zn-11%Al-3%Mg, c: Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si.

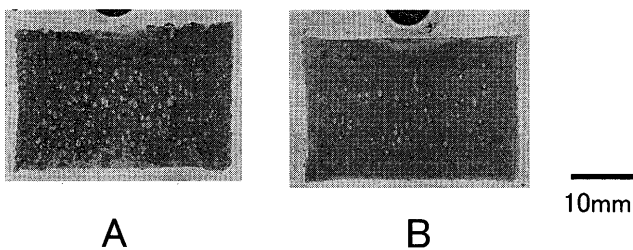


Fig. 9. The appearance of outdoors exposed specimens at Okinawa for 1.5 years. A: Zn-5%Al-0.1%Mg, B: Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si.

観について示す。図より、屋外曝露環境においても Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si めっき鋼板は Zn-5%Al-0.1%Mg 鋼板に比べて白錆の発生が少なく、良好な耐食性を示すことがわかる。

Fig.10 に、曝露試験片の腐食生成物を X線回折によって分析した結果を示す。Zn-5%Al-0.1%Mg 鋼板については塩基性塩化亜鉛および塩基性炭酸亜鉛の他に酸化亜鉛が腐食生成物として存在するが、Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si においては腐食生成物中に酸化亜鉛が検出されないことが特

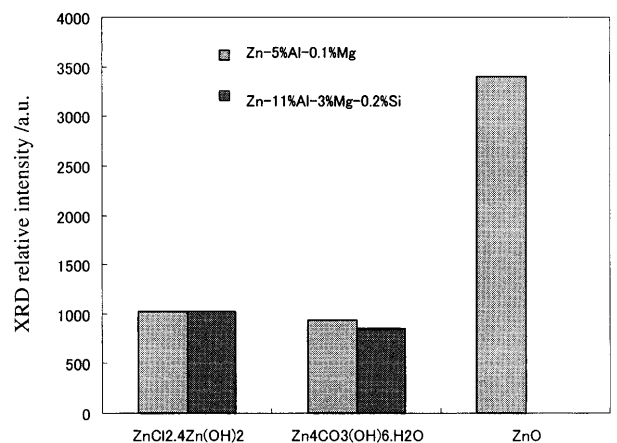


Fig. 10. XRD intensity of corrosion products after outdoors exposed at Okinawa for 1.5 years.

徴である。Zn の溶解によって生成する腐食生成物は初期は塩基性塩化亜鉛であり、塩基性塩化亜鉛が導電性を有する酸化亜鉛に変化することで腐食生成物の保護性が弱まる⁶⁾。この結果から、Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si めっき鋼板においては塩基性塩化亜鉛が Zn-5%Al-0.1%Mg 鋼板に比

較して安定的に存在するということがわかる。塩水噴霧環境で生成した腐食生成物のGDSの結果を考慮すると、腐食生成物中に含まれるMg, Siが塩基性塩化亜鉛の安定化に寄与していると考えられる。

4. 結論

(1) 塩水噴霧試験においてZn-5%Al-0.1%Mg鋼板にAl, Mgを添加することで裸耐食性が大幅に向上し、さらにSiを添加することで、より耐食性が向上することが明らかとなった。

(2) Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Siめっきの塩水噴霧環境における腐食生成物は、表層にMgとSiを含有した腐食生成物、その下層にAlリッチ層が存在する2層構造から成っており、上層の腐食生成物が緻密で保護作用を有することが耐食性向上の一因と考えられる。

(3) 5% NaCl水溶液中における電気化学測定の結果か

ら、Zn-11%Al-3%Mg-0.2%SiめっきはZn-5%Al-0.1%Mg鋼板に比べてアノードおよびカソード電流がともに低下しており、塩水噴霧環境における耐食性向上の一因と考えられる。

(4) 屋外曝露環境においても、Zn-11%Al-3%Mg-0.2%SiめっきはMg, Siにより塩基性塩化亜鉛が安定化するため、Zn-5%Al-0.1%Mgに比べて良好な裸耐食性を示すことが明らかとなった。

文 献

- 1) U.S. Patent No.4029478, (1977).
- 2) K.Tano and S.Higuchi: *Seitetsu Kenkyu*, **315** (1984), 34.
- 3) J.Pelerin, B.Bramaud, D.Coutsouradis and S.Radtke: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **33** (1982), 474.
- 4) A.Komatsu, H.Izutani, T.Tsujimura, A.Andou and T.Kittaka: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 534.
- 5) D.J.Brickwede: *Tetsu-to-Hagané*, **66** (1980), 821.
- 6) Y.Miyoshi, J.Oka and S.Maeda: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **23** (1983), 574.