

# 溶融 Zn-Mg めっき鋼板の耐食性

西村 一実\*・新頭 英俊\*・野村 広正\*<sup>2</sup>・加藤 謙治\*<sup>2</sup>

Corrosion Resistance of Hot Dip Zn-Mg Galvanized Steel Sheet

Kazumi NISHIMURA, Hidetoshi SHINDO, Hiromasa NOMURA and Kenji KATO

**Synopsis :** Hot dip Zn-Mg galvanized steel sheet having excellent corrosion resistance was developed aiming to elongate the life time of hot-dip galvanized steel sheet. This pre-coated steel sheet also revealed the customers cost down due to the reduction of post-dip galvanized process. It has excellent corrosion performance in various corrosion tests and atmospheric exposure tests especially improves corrosion resistance in salt damaged area, which are problematic now. And, it has superior sliding abrasion in forming due to the relative high surface hardness. Therefore, this coated steel sheet has a promising future as an environmentally-harmonizing and resource-saving coated steel sheet. The microstructure and corrosion behavior of hot dip Zn-Mg galvanized steel sheet were also investigated by some surface analysis, corrosion tests and electrochemical methods. The corrosion products of Zn-Mg were more compact and stable than that of Zn. For instance, in the case of test environment containing relative high Cl,  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$  formed on Zn-Mg coatings was very stable for a long time. Especially, cathodic reaction (oxygen reduction reaction) was restricted according to the polarization curve.

**Key words:** hot-dip galvanized steel sheet; corrosion resistance; corrosion products; corrosion potential; polarization curve.

## 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きたが、最近、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ってきている。著者らはそれにこたえて高耐食性溶融 Zn-Mg めっき鋼板を開発した<sup>1,2)</sup>。本鋼板は、厚めっきも可能であり、後めっき Zn めっき鋼板の代替としての需要家のコストダウンにも貢献するものである。

従来より、溶融 Zn めっき鋼板への Mg 添加の効果については主に塩水環境下を中心として検討がなされ、高耐食性を有することが知られている<sup>3,4)</sup>。

著者らも既報<sup>5-7)</sup>において塩水噴霧試験 (SST) および腐食サイクルテストを中心として Zn-Mg めっき鋼板の優れた耐食性についてすでに報告している。

本報告では、Zn-Mg めっき鋼板の加工性、耐食性などの実用性能について調査した。特に耐食性については腐食サイクルテスト (CCT) および実暴露試験での平面および切断端面の耐食性について詳細に調査した。さらに、これら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、めっき層の微細構造を詳細に解析すると共に腐食挙動について腐食生成物の構造に着目しながら、基礎的に検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

ラボめっきサンプルとしては、溶融めっきシミュレーターで作成した Zn-Mg めっき鋼板 (Mg: 0.5 mass% (一部 Mg 0.1-3 mass% 変化) (以下, mass% を % と略記する), Al: 0.2%, 付着量 60, 135 g/m<sup>2</sup>) を用いた。比較材としては、同様にラボで作成した溶融 Zn めっき鋼板 (Al: 0.2%) を使用した。また、実機溶融めっきラインで作成した Zn-Mg めっき鋼板 (Mg: 0.5%, Al: 0.2%, 付着量 450 g/m<sup>2</sup>) および比較材として後めっき Zn めっき鋼板 (付着量 550 g/m<sup>2</sup>) を一部の試験で使用した。めっき原板には通常の Al キルド系熱延鋼板 (SPHC) で板厚 1.6-3.2 mm のものを用いた。腐食試験用のサンプルとしては 70×150 mm の未塗装材を用いて平面部、端面部を調査した。

### 2.2 性能評価試験

めっき層の物性試験としては、めっき層の表面硬度測定と摺動性試験を行った。表面硬度はマイクロビッカース硬度計で測定した。摺動性試験としてはヘイドン摩擦係数測定装置を用いて 5 mm 鋼球 (荷重 100 gf) を鋼板表面で 10 回摺動させ、10 回目の摩擦係数を測定した。

腐食試験としては、腐食サイクルテストとして CCT (塩水噴霧 (35°C, 5% NaCl, 6 hr)→乾燥 (50°C, 45% R.H., 3 hr)→湿潤 (50°C, 95% R.H., 14 hr)→乾燥 (50°C, 45% R.H., 1 hr))、JASO 試験 (塩水噴霧 (35°C, 5% NaCl, 2 hr)→乾燥 (60°C, 30% R.H., 4 hr)→湿潤 (50°C, 95% R.H., 2 hr)) を実施

平成 14 年 5 月 14 日受付 平成 14 年 10 月 27 日受理 (Received on May 14, 2002; Accepted on Oct. 27, 2002)

\* 新日本製鐵 (株) 広畑技術研究部 (Hirohata R&D Lab., Nippon Steel Corp., 1 Fuji-cho Hirohata-ku Himeji 671-1188)

\*<sup>2</sup> 新日本製鐵 (株) 鉄鋼研究所 (Steel Research Labs., Nippon Steel Corp.)

した。また、塩水散布大気暴露試験、大気暴露試験（沖縄、広畑（姫路市）で3年間および愛知で6ヶ月間）も実施した。

2.3 めっき層の構造解析

めっき層の構造解析には、主に光学顕微鏡、EDAX機能付走査型電子顕微鏡（JSM840A, 日本電子製）および電子線プローブマイクロアナライザー（EPMA1400, 島津製作所製）を用い、表面および断面共に調べた。また、イオンシーニング法で薄片試料を作成し、微細構造を透過型電子顕微鏡（TEM）（H800, 日立製作所製、加速電圧200kV）で解析した。

2.4 腐食挙動の解析

腐食サイクルテスト後および大気暴露試験後の腐食生成物の解析をX線回折（RINT-1500, リガク製）、SEM-EDAXを用いて行った。

また、塩水濃度の異なる溶液中（0.03%, 3% NaCl）で腐食電位の変化、分極測定（5% NaCl）などの電気化学的測定を行った。

3. 実験結果および考察

3.1 めっき層の表面物性

Fig. 1に示すとおり、Zn-Mgめっき層の表面硬度は、Znめっきよりも大きく、摺動性試験による動摩擦係数はZnめっき鋼板よりも小さい。摺動部の目視観察によりZn-Mgめっき鋼板は、Znめっき鋼板よりも疵がつきにくいことを確認した。このようにZn-Mgめっき鋼板は通常のZnめっき鋼板よりもめっき層が硬く、摺動性に優れることが、実際の造管加工などにおいて、Zn-Mgめっき鋼板が耐疵つき性に優れる原因と思われる。

Fig. 2にめっき層中のMg含有率に伴う表面硬度の変化を示す。めっき層中のMg含有率の増加とともにめっき層の表面硬度は増加し、Mgが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。本めっき鋼板の表面外観は、めっき層中のMg含有率の増加と共に白っぽい艶消し外観を呈する。また、スパンクルも形成しにくくなる傾向が認められた。Zn-Mgめっき鋼板が艶消し外観となり、通常のZnめっき鋼板よりも表面硬度が増加する原因を明らかにするために、Zn-Mgめっき層の表面および断面のマイクロ構造を調査した。

3.2 Zn-Mg めっき層の微細構造

Zn-Mgめっき層（Mg 0.5%, Al 0.2%）の表面および断面をSEM-EPMAで分析した結果をFig. 3およびFig. 4に示す。Zn-Mgめっき層中のMgは、主に結晶粒界近傍および凹凸のある樹枝状晶に多く分布していることがわかる。Mg含有率の増加と共に結晶粒が微細化し、この樹枝状晶へのMg分布は、増加する傾向も認められた。Zn-Mg 2元系平衡状態図<sup>8)</sup>によれば、常温近傍では、Zn中のMgの固溶限

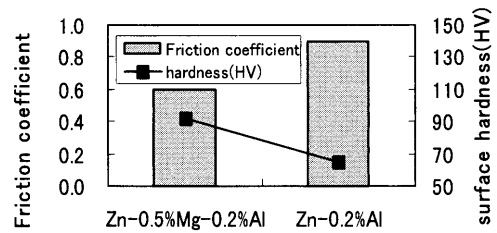


Fig. 1. Surface properties of Zn-Mg coating.

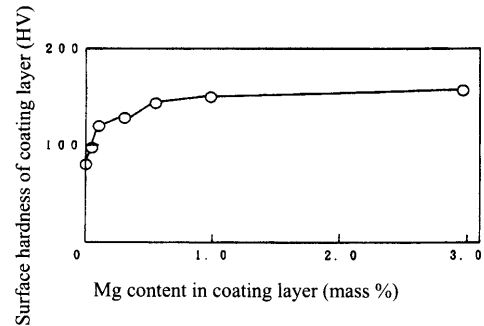


Fig. 2. Surface hardness of Zn-Mg coated layer. (Al 0.2%, coating mass 60 g/m<sup>2</sup>)

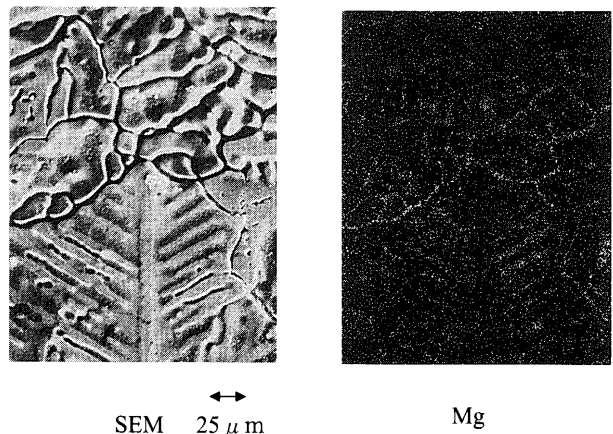


Fig. 3. Surface morphology and EPMA image of Zn-Mg coated layer. (Mg 0.5%, Al 0.2%)

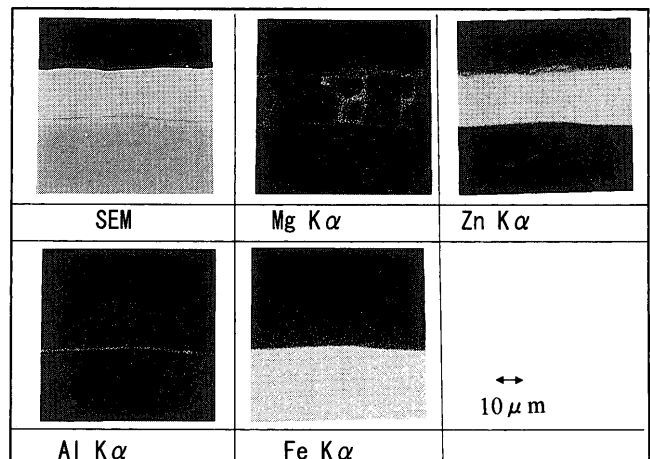


Fig. 4. Cross section and EPMA images of Zn-Mg coated layer. (Mg 0.5%, Al 0.2%, coating mass 135 g/m<sup>2</sup>)

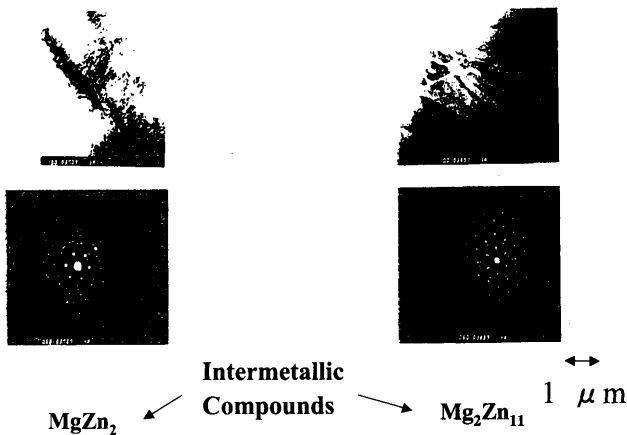


Fig. 5. TEM analysis of Mg concentrated layer near grain boundary in Zn-Mg coated layer. (Mg 0.5%, Al 0.2%)

が小さいため、熔融Znめっきの凝固過程において、Znの結晶粒近傍にMgが吐き出されて濃化したものと考えられる。

さらに、サンプルをイオンシーニング法で薄膜にし、Zn-Mgめっき層のMgが濃化している部分のミクロ構造をTEMで観察した。その代表的回折パターンをFig. 5に示す。

結晶粒界および樹脂状晶近傍のZn-Mgは、 $Mg_2Zn_{11}$ あるいは $MgZn_2$ の金属間化合物の形で存在することが確認された。この金属間化合物を形成しているミクロ構造がZn-Mg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。

### 3.3 Zn-Mgめっき鋼板の腐食挙動

#### 3.3.1 腐食サイクルテストにおける腐食挙動

CCTおよび塩水散布大気暴露試験における平面部の腐食減量の経時変化をFig. 6およびFig. 7に示す。Zn-Mgめっき鋼板の耐食性はZnめっき鋼板に比較して優れた耐食性を示す。外観をみるとZn-Mgめっき鋼板は腐食初期から白灰色の腐食生成物に覆われ、長時間安定に存在する様相であった。それに比較して通常のZnめっき鋼板の場合には、初期から白錆の発生が多く、赤錆への移行も早い。

土木部品用途等への適用において、特に板厚が厚い場合には、切断端面部の耐食性が重要である。切断端面の場合には、従来よりめっき層の厚みが大きく影響することが知られている。Zn-Mgめっき鋼板は、製造上、通常のZnめっき鋼板と同様に極厚めっきが可能である特徴を有する。そこで、実機ラインで作成したサンプルを用いて板厚が厚い(3.2mm)場合の耐食性を調査した。厚めっきZn-Mgめっき鋼板(付着量450g/m<sup>2</sup>)の切断端面部の耐食性を後めっき材(付着量550g/m<sup>2</sup>)とJASO試験で比較した結果をFig. 8に示す。本腐食条件下においては、Zn-Mgめっき鋼板の場合には切断端面においても赤錆の発生が少な

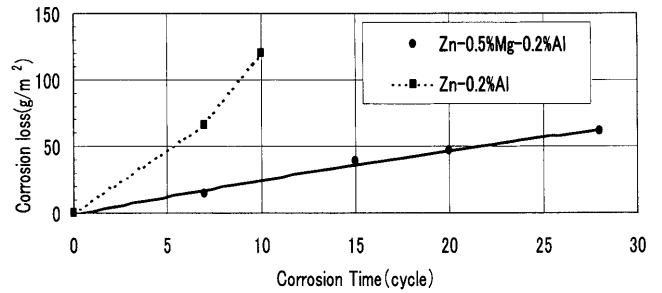


Fig. 6. Corrosion resistance of Zn-Mg coated steel sheets in CCT. (Coating mass 135 g/m<sup>2</sup>)

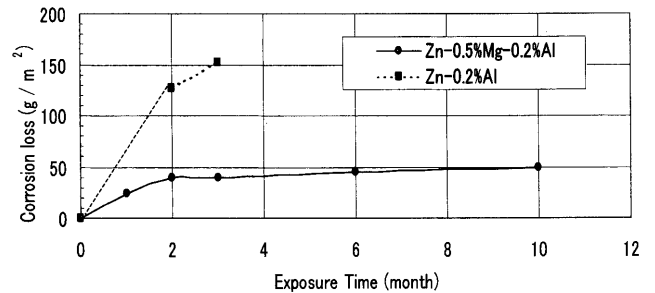


Fig. 7. Corrosion resistance of Zn-Mg coated steel sheets in atmospheric exposure test with salt spray. (Coating mass 135 g/m<sup>2</sup>)

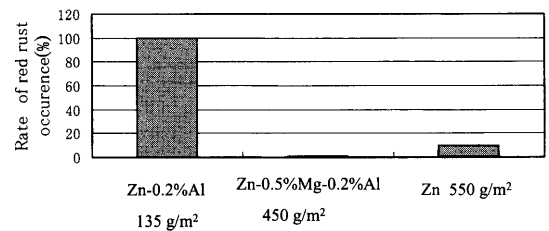


Fig. 8. Corrosion resistance of cut edge of specimens after JASO-CCT 150 cycles. (Thickness of substrate 3.2 mm)

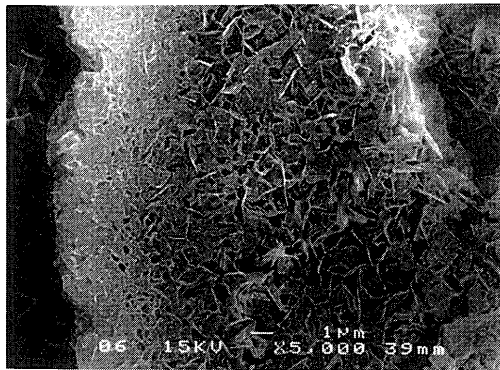
くZn腐食生成物の白錆で覆われており、後めっきのZnめっき鋼板に比較しても切断端面の耐赤錆性がより優れることがわかる。腐食サイクルテストの経時変化を観察すると、ごく初期には微量な地鉄の赤錆が発生するものの徐々にZn腐食生成物である白錆で覆われ、Zn-Mgめっき鋼板の場合には、端面であってもいったん白錆が覆うと平面部と同様に白錆が長時間安定であり、耐食性が良好となる様相であった。

このようにZn-Mgめっき鋼板は、腐食サイクルテストおよび塩水散布大気暴露等の厳しい腐食環境下において優れた耐食性を示す。

さらに、Zn-Mg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めっき鋼板の腐食生成物の解析を行った。

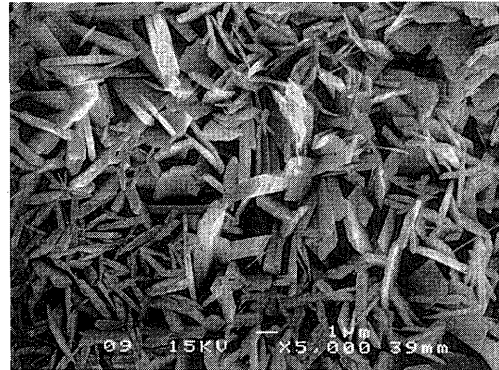
#### 3.3.2 腐食サイクルテスト条件下の腐食生成物の解析

まず、腐食サイクルテスト初期(CCT5サイクル後)におけるZn-Mgめっき鋼板(135g/m<sup>2</sup>, Mg 0.5%, Al 0.2%)と



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

Fig. 9. SEM images of corrosion product formed on specimens after CCT 5 cycles.

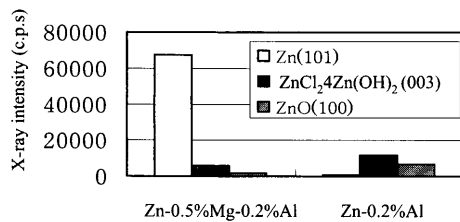


Fig. 10. Residual Zn and Zn corrosion products after CCT5 cycles.

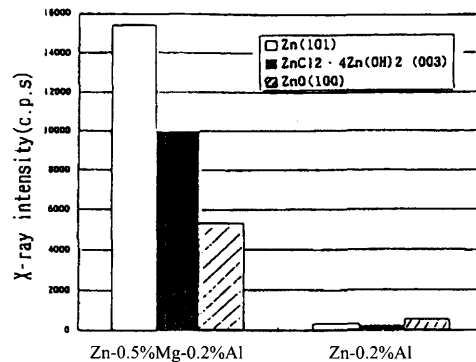


Fig. 11. Residual Zn and Zn corrosion products after 10 months of atmospheric exposure test with salt spray.

Znめっき鋼板 (135 g/m<sup>2</sup> Al 0.2%) の腐食生成物の表面性状の相違を調査した結果が Fig. 9 である。Zn-Mg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。腐食生成物の構成成分としては、Zn-Mgめっき鋼板の方が Znめっき鋼板に比べて Clの割合が Oの割合よりも高い。同様に CCT後の腐食生成物の X線回折の結果を Fig.10 に示す。Zn-Mgめっき鋼板の場合には、Znめっき鋼板に比較して Zn(101) のピーク強度が高い。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-Mgめっき鋼板上の腐食生成物では、塩基性塩化亜鉛 ZnCl<sub>2</sub>·4Zn(OH)<sub>2</sub>(003) の割合が多く、酸化亜鉛 ZnO(100) の割合が少ない。(ZnCl<sub>2</sub>·4Zn(OH)<sub>2</sub>/ZnO比：4.5)これに対して、溶融 Znめっき鋼板では、酸化亜鉛の割合が多い(ZnCl<sub>2</sub>·4Zn(OH)<sub>2</sub>/ZnO比：1.7)。

次に、高塩分環境を想定した塩水散布大気暴露試験 10ヶ月後の Zn-Mgめっき鋼板 (135 g/m<sup>2</sup>) および Znめっき鋼板 (135g/m<sup>2</sup>) の腐食生成物の X線回折結果を Fig.11 に示す。CCTの場合と良く対応しており、Zn-Mgめっき鋼板の場合には、Znめっき鋼板に比較して Znのピーク強度が高い。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腐食生成物のピーク強度が全体的に高く、

Zn腐食生成物も Znめっき鋼板よりも多く残存している。Zn-Mg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さい。

これに対して、溶融 Znめっき鋼板では、Znおよび Zn腐食生成物のピーク強度が低く、赤錆が試験片表面の大部分を覆っている外観と対応している。めっき層の Znはほとんど残存しておらず残存白錆部は酸化亜鉛の割合が多い。

塩水散布大気暴露試験で得られた Zn-Mgめっき鋼板の腐食生成物の断面の性状を SEM、元素分布を EPMA で調べた結果を Fig.12 に示した。Zn-Mgめっき鋼板の腐食生成物中の Clの分布に着目すると、Clが Zn腐食生成物の内層側に分布し、外層側から Oが強く検出されることが特徴的であり、外層が酸化亜鉛、内層が塩基性塩化亜鉛主体の腐食生成物で構成されているものと推察する。また、Mgは Zn腐食生成物中 (表層部近傍) に多く認められ、一部濃化しているようにも見える。

Pourbaix<sup>9)</sup>の電位-pH図によれば、Mgは本塩水中のよう

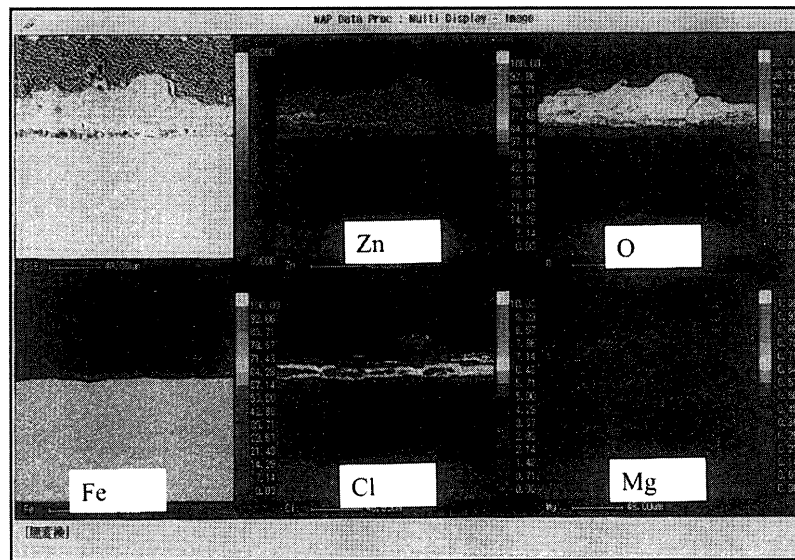


Fig. 12. EPMA images of Zn corrosion product after 10 months of atmospheric exposure test with salt spray. (Mg 0.5%, Al 0.2%)

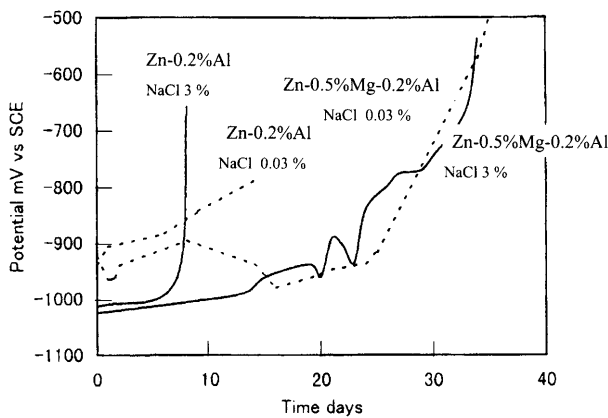


Fig. 13. Time dependence of corrosion potential.

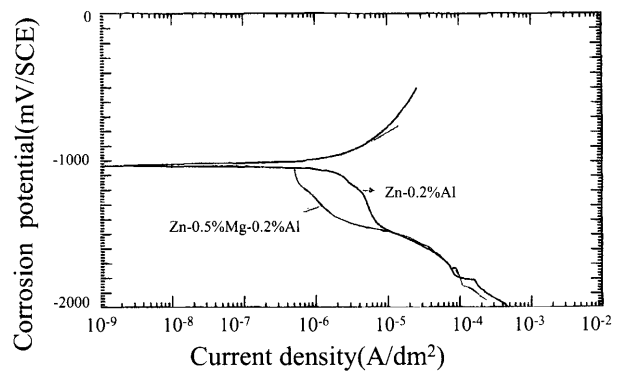


Fig. 14. Polarization curves of specimens after CCT 5 cycles.

な中性領域ではイオン領域であるからめっき層中のMgが腐食反応初期に微少なアノードとして溶出し、Zn腐食生成物（塩基性塩化亜鉛）の生成と共にZn腐食生成物中に取り込まれた可能性がある。小松ら<sup>10)</sup>はめっき層中のMgはZn腐食生成物中に取り込まれた後、試験時間の経過と共に系外に流出すると報告しており、本実験においてもFig.12の腐食生成物中のMgとClの分布位置が異なっていることからするとMgが系外に流出し始めている段階とも考えられる。

### 3.3.3 腐食生成物の電気化学的挙動

高塩水環境および低塩水環境を考慮してZn-Mgめっき鋼板の3%および0.03% NaCl中での腐食電位の変化をFig.13に示す。Zn-Mgめっき鋼板の腐食電位はZnめっき鋼板の場合とほとんど同じであり、Znの電位がZnめっき鋼板よりも長時間保持される。また、CCT5サイクル後の腐食生成物で覆われた試験片の分極曲線を調べた結果をFig.14に示す。Zn-Mgめっき鋼板はZnめっき鋼板よりもカソード反応（酸素還元反応）が極めて小であった。前述

したZn-Mgの腐食生成物がZnに比較してコンパクトであることおよび塩基性塩化亜鉛（非伝導性）が残存し、割合的には酸化亜鉛（伝導性）よりも割合が多いことに起因しているものと考えられる。これが、Zn、Mg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、アノード電流密度は若干ながらZn-Mgめっきの方が、Znめっきよりも大きい傾向が認められた。詳細は明確ではないが、Zn腐食生成物中のMgの存在状態とも考え合わせると、Mgは本塩水中のような中性領域ではイオン領域であるからめっき層中のMgが一部が微少なアノードとして溶出反応に寄与している可能性が示唆された。この結果は、腐食初期にめっき層からMgが一部溶出し、溶出したMgがZn腐食生成物（塩基性塩化亜鉛）中に取り込まれる可能性を示唆している。このため岡田ら<sup>3)</sup>の知見のように、Znの腐食生成物が長時間安定化し、カソード反応の抑制効果に貢献するものと考えられる。

### 3.3.4 大気腐食環境下での腐食挙動

次に各種環境における大気暴露環境下でのZn-Mgめっ

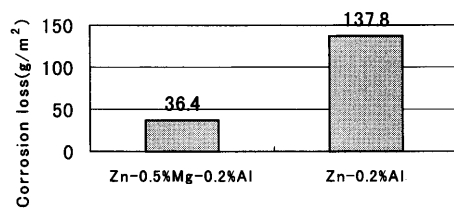


Fig. 15. Corrosion loss of coating layer after 6 months in atmospheric exposure at near sea water splash zone in oil plant area.

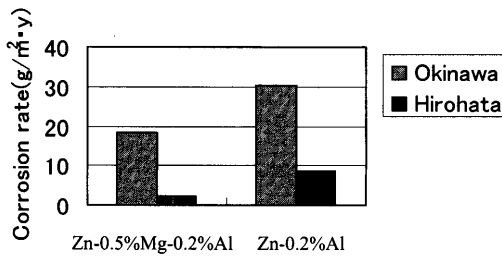


Fig. 16. Corrosion rate of specimens in atmospheric exposure tests in Okinawa and Hirohata.

き鋼板の耐食性を調査した結果について述べる。

まず、Fig.15は腐食の激しい部品への適用を考慮して、石油プラント（愛知）の近くの海水のスプラッシュが吹かかる場所で6ヶ月間暴露試験を行った結果である。Zn-Mgめっき鋼板は、Znめっき鋼板に比較して、優れた耐食性を示すことがわかる。腐食サイクルテストや塩水散布大気暴露試験の結果ともよく対応する。Zn-Mgめっき鋼板はこのような厳しい環境での部品等への適用が有用である。

さらに、通常の大気暴露環境下での耐食性を調査するために沖縄と広畑（姫路市）での暴露試験3年を行い腐食速度を測定した結果をFig.16に示す。暴露地による差異は認められるものの、Zn-Mgめっき鋼板はZnめっき鋼板よりも耐食性が良好である。

このように通常の外暴露試験においても塩分の多い腐食促進試験環境下ほど顕著ではないものの、両方で腐食挙動に差異が認められ、Zn-Mgめっき鋼板の優れた耐食性が明らかになった。

以上の実験結果より、Zn-Mgめっき鋼板の腐食促進テストおよび大気暴露環境下での高耐食性が明確になった。また、高耐食性の原因としては、腐食生成物の形態およびMgの分布および溶解挙動が関与していることが示唆された。

#### 4. 結言

(1) Zn-Mgめっき層はZnめっき鋼板よりも表面硬度

が高く、動摩擦係数が小である。このため耐疵つき性が良好である。

(2) めっき層中のMgは主に結晶粒界および樹枝状晶に多く分布する。

(3) めっき層中のMgは、TEMで解析した結果、主に $Mg_2Zn_{11}$ あるいは $MgZn_2$ として存在する。

(4) Zn-Mgめっき鋼板は腐食サイクルテスト、塩水散布大気暴露試験において優れた耐食性を示す。

(5) Zn-Mgめっき鋼板の腐食生成物は、塩基性塩化亜鉛の割合が酸化亜鉛よりも多く、その形態はZnめっき鋼板よりも緻密である。

(6) 高塩分環境下の腐食試験において、Zn-Mgめっき層中のMgは、上層の腐食生成物である酸化亜鉛の部分に主に濃縮しており、下層の塩基性塩化亜鉛の部分にはほとんど存在しない。

(7) Zn-Mgめっき鋼板の腐食電位はいずれの塩素イオン濃度でもZnめっき鋼板とほぼ同じ電位を示し、Zn-Mgめっき鋼板の方が長時間安定にその電位に保持される。また、CCT5日後の腐食生成物で覆われた状態の試験片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小であった。また、アノード反応は若干ながら、Zn-Mgの方がZnよりも大である傾向も認められた。

(8) Zn-Mgめっき鋼板は、大気暴露試験においても優れた耐食性を示し、塩水のスプラッシュがかかるようなプラント地区および通常の大気暴露環境（沖縄、広畑）において優れた耐食性を示す。

#### 文 献

- 1) H.Shindo, K.Nishimura, T.Okada and K.Asai: *Shinmittetsu Giho*, **369** (1998), 61.
- 2) K.Nishimura, H.Shindo, T.Okada, K.Asai and K.Kato: *Shinmittetsu Giho*, **371** (1999), 84.
- 3) H.Okada, K.Yamamoto and I.Ito: Proc. 5th Int. Cong. on Metallic Corrosion, NACE, Houston, (1972), 275.
- 4) M.Nakayama and T.Kanamaru: *Tetsu-to-Hagané*, **67** (1981), S990.
- 5) H.Shindo and K.Nishimura: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 1277.
- 6) K.Nishimura and H.Shindo: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 1278.
- 7) K.Nishimura, H.Shindo, K.Kato, Y.Morimoto and S.Funaki: Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (GALVATECH '98), ISIJ, Tokyo, (1998), 437.
- 8) M.Hansen: *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, (1958), 928.
- 9) M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, London, (1966), 141.
- 10) A.Komatsu, H.Izutani, T.Tsujimura, A.Andoh and T.Kittaka: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 534.