

技術資料

湿潤環境下におけるプレコート鋼板の切断端面耐食性におよぼすめっき層成分の影響

高岡真司* 松原和美** 尾和克美** 上田耕一郎***

Effect of Coating Layer Element on Corrosion Resistance at the Cut Edge Portion of Pre-Painted Steel Sheet in Humid Environment

Shinji Takaoka, Kazumi Matsubara, Katsumi Owa, Koichiro Ueda

Synopsis:

Corrosion behavior at the cut edge portion of pre-painted hot-dip Zn-6%Al-3%Mg alloy and Zn-0.2%Al coated steel sheets in humidity cabinet test (HCT) was investigated. Corrosion resistance of pre-painted hot-dip Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet was superior to pre-painted hot-dip Zn-0.2%Al coated steel sheet in humid environment.

The cut edge surface for specimen of pre-painted hot-dip Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet was covered with a steady corrosion product that contained Mg in humid environment. And, that corrosion product had a fine structure compared with pre-painted hot-dip Zn-0.2%Al coated steel sheet.

It is concluded that the corrosion product of pre-painted hot-dip Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet is stabilized by containing Mg at the early stage of the test, and possesses superior corrosion resistance.

1. 緒言

溶融亜鉛めっき鋼板に塗装を施した後、切断・加工して使用されるプレコート鋼板は、成形加工後に塗装を行うポストコート材に比べて低コストであり、生産性にも優れることから、さまざまな用途に使用されている。しかし、プレコート鋼板を使用した場合、切断端面の鋼素地が露出しているため、塗膜フクレ（以下エッジクレープと記す）や赤錆発生などによる外観意匠の低下が危惧される。すなわち、プレコート鋼板を適用する上で切断端面の耐食性は非常に重要である。

当社は従来の溶融亜鉛めっき鋼板に比べて優れた耐食性を有する溶融Zn-6mass%Al-3mass%Mg合金めっき鋼板（以下Zn-6Al-3Mgめっき鋼板と記す）を開発・製品化しており、建築資材、自動車部品など幅広い用途で使用されている。Zn-6Al-3Mgめっき鋼板はMgを取り込んだ保護性の高い腐食生成物を生成することで優れた耐食性を発現すると報告されている^{1,2)}。また、このZn-6Al-3Mg

めっき鋼板はプレコート鋼板の原板としても適用され始めており、高塩濃度環境下においてZn-0.2mass%Alめっき鋼板を塗装原板とするプレコート鋼板（以下Znめっきプレコート鋼板と記す）よりも優れた端面耐食性を示すことが報告されている³⁾。このため、Zn-6Al-3Mgめっき鋼板を原板とするプレコート鋼板（以下Zn-6Al-3Mgめっきプレコート鋼板と記す）は、新しい材料として期待される。一方、プレコート鋼板は、田園環境といった塩化物イオン濃度の低い環境で使用されることも多いため、低塩濃度環境での端面耐食性が必要となる場合もある。これまでに塩化物イオンを含まない環境下におけるZn-6Al-3Mgめっき鋼板の耐食性についての報告はあるが⁴⁾、プレコート鋼板の端面耐食性に関する詳細な報告はない。

そこで本報ではZn-6Al-3Mgめっきプレコート鋼板の塩化物イオンを含まない高湿潤環境下での端面耐食性におよぼすめっき層成分の影響について、高塩濃度環境下での防食機構と比較調査した結果を報告する。

*技術研究所 塗装・複合材料研究部 塗装第二研究チーム

**技術研究所 塗装・複合材料研究部 塗装第二研究チーム 主任研究員

***技術研究所 塗装・複合材料研究部 塗装第二研究チーム チームリーダー

2. 実験方法

2.1 供試材

図1に供試材の断面模式図を示す。塗装原板には連続式溶融めっきラインで製造したZn-6Al-3Mgめっき鋼板、およびZnめっき鋼板を使用した。いずれもめっき母材には板厚0.8mmの低炭素鋼を用いた。塗装は連続式塗装ラインで実施した。製造方法として、塗装原板に酸系表面調整およびクロムフリー塗装前処理を施したのち、クロムフリー防錆顔料を含有するポリエステル樹脂系下塗り塗膜を乾燥膜厚で5 μ m、ポリエステル樹脂系上塗り塗膜を15 μ m設けた。供試材を図2に示すように、切断端面部が下バリとなるように切り出し、促進腐食試験用の試験片を作製した。

2.2 促進腐食試験

塩化物イオンを含まない環境を模擬した促進試験として、JIS K 5600-7-2に規定されている湿潤試験（50 $^{\circ}$ C、95%R.H.、以下HCTと記す）を実施した。一方、高塩濃

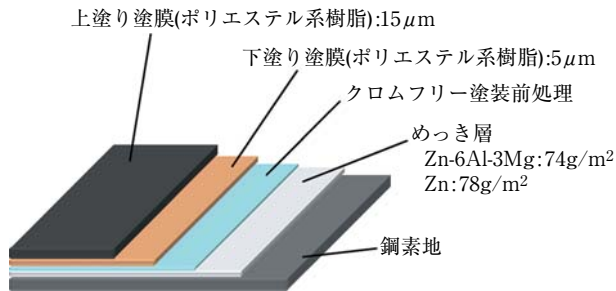


図1 塗装鋼板の断面模式図
Fig.1 Schematic cross-sectional structure of pre-painted specimen.

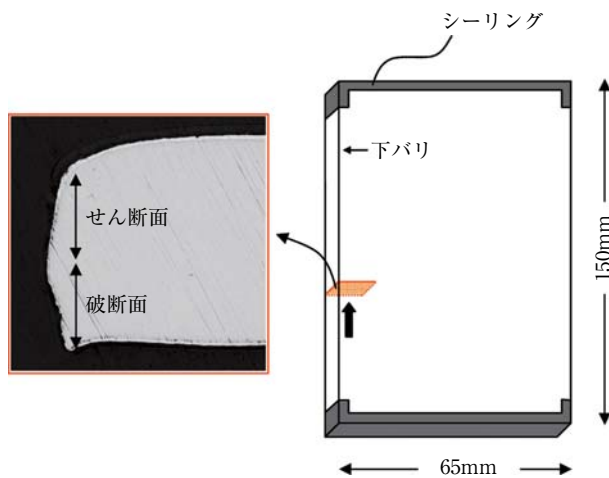


図2 腐食試験片の形状
Fig.2 Shape of the specimen for corrosion test.

度環境を模擬した促進試験としてJIS Z 2371に規定されている塩水噴霧試験（35 $^{\circ}$ C、5%NaCl水溶液、以下SSTと記す）を実施した。

2.3 腐食状態の調査

切断面に発生した腐食生成物の元素分析は電子線マイクロアナライザー（以下EPMAと記す）を用いた。また、切断面における腐食生成物の観察には走査型電子顕微鏡（以下SEMと記す）を用いた。腐食生成物の同定はCuをターゲットとしたX線回折（以下XRDと記す）により行った。

3. 結果および考察

3.1 HCT環境下、SST環境下の腐食挙動

図3にHCT960時間後の切断端面近傍の切断面、端面および断面を示す。なお、断面は赤錆発生量、エッジクリープ幅が平均的な部位を観察したものである。HCT960時間後においてZn-6Al-3Mgめっきプレコート鋼板の切断面に若干赤錆の発生が認められるものの、端面では塗膜上に腐食生成物も認められず、エッジクリープ幅も小さい。また、断面観察結果より、めっき層の侵食はほとんど認められない。一方、Znめっきプレコート鋼板の切断面はほとんど赤錆で覆われている。さらに

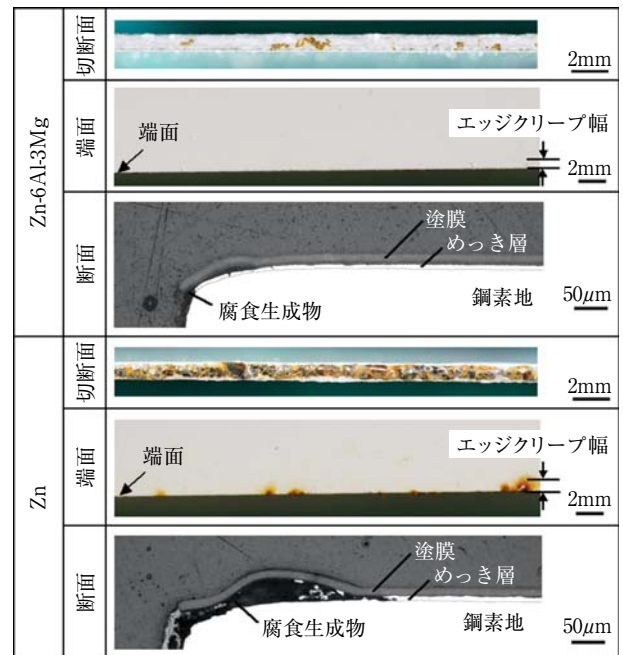


図3 HCT960時間後の切断端面部の外観および断面観察結果
Fig.3 Appearance and cross-sectional microstructure of the cut edge portion of specimens after HCT for 960h.

端面においても塗膜上に赤錆が堆積しており、外観意匠の低下が認められた。また、断面観察結果より、めっき層の腐食が進行している。

図4にSST960時間後の切断端面近傍の外観および断面を示す。いずれのプレコート鋼板もHCT960時間後の試験片と比べ、切断面での赤錆発生量は少ないものの、端面のエッジクリープ幅が大きい。さらに断面観察結果より、めっき層の腐食量も多いことが確認できる。しかし、Zn-6Al-3Mgめっきプレコート鋼板の切断端面におけるめっき腐食量は、山本ら³⁾の結果同様、Znめっきプレコート鋼板に比べて少なく、また赤錆発生量も少ない。

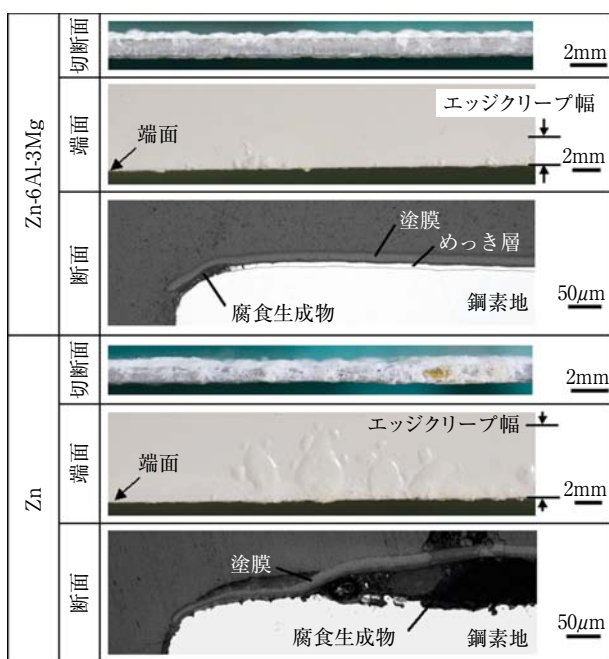


図4 SST960時間後の切断端面部の外観および断面観察結果
Fig. 4 Appearance and cross-sectional microstructure of the cut edge portion of specimens after SST for 960h.

以上の結果より、腐食環境により腐食量は異なるものの、Zn-6Al-3Mgめっきプレコート鋼板はZnめっきプレコート鋼板に比べて端面耐食性に優れることが確認できた。Zn-6Al-3Mgめっきプレコート鋼板は高塩濃度環境下において、めっき層成分であるMgを含有する保護性の高い腐食生成物が切断面を被覆することにより、優れた端面耐食性を発現することが明らかになっている³⁾。したがって、HCT環境下におけるZn-6Al-3Mgめっきプレコート鋼板とZnめっきプレコート鋼板の端面耐食性の差異もZn-6Al-3Mgめっき鋼板のめっき層成分であるMgが影響している可能性が高い。そこで、HCT後の切断面におけるめっき層成分溶出挙動と生成する腐食生成物から、湿潤環境下での端面耐食性におよぼすめっき層

成分の影響について調査した。

3.2 端面耐食性におよぼすめっき層成分の影響

図5にHCT240時間後における切断面の元素分布状態を示す。Zn-6Al-3Mgめっきプレコート鋼板の切断面においては、せん断面のみならず、破断面にもめっき層成分であるMgが分布している。一方、Znめっきプレコート鋼板の破断面からはZnとOが強く検出される。山本ら³⁾、SST環境下において、Zn-6Al-3Mgめっきプレコート鋼板の切断面はMgが均一に分布し、Znめっきプレコート鋼板の切断面ではZnとOが強く検出されることを報告しており、HCT環境下とSST環境下における切断面のめっき層成分の元素分布状態は近似していることが確認できた。

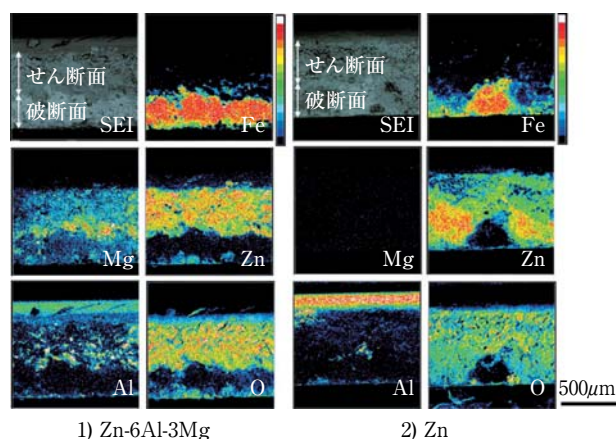


図5 HCT240時間後における切断面の元素分布状態
Fig. 5 Distribution of elements on the cut edge surface of specimens after HCT for 240h.

図6にHCT240時間後の切断面の腐食生成物の表面形態を示す。Zn-6Al-3Mgめっきプレコート鋼板の切断面に発生した腐食生成物は緻密な粒状形態である。一方、Znめっきプレコート鋼板の切断面に発生した腐食生成物は

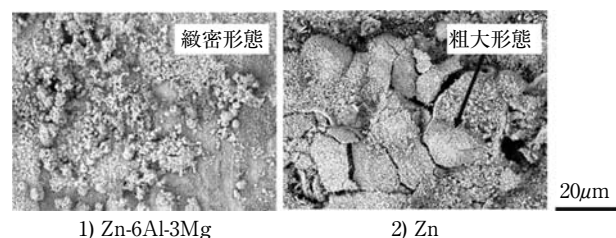


図6 HCT240時間後の切断面の腐食生成物の表面形態
Fig. 6 Morphologies of corrosion product formed on the cut edge of specimens after HCT for 240h.

塊状の粗大な形態である。図7にHCT240時間後での切断面腐食生成物のXRD分析結果を示す。Zn-6Al-3Mgめっきプレコート鋼板の切断面に発生した腐食生成物は水

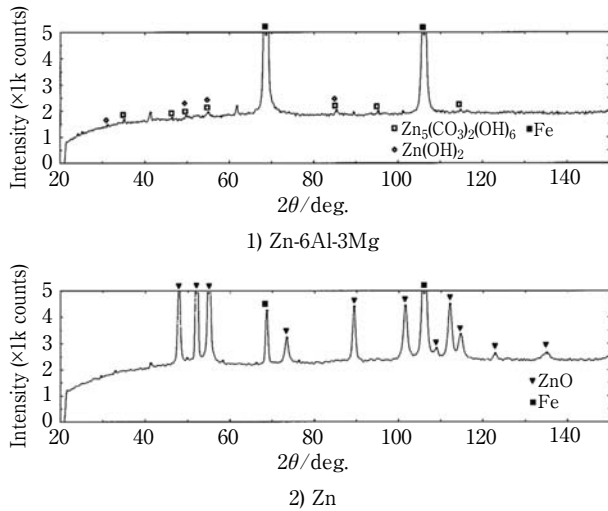


図7 HCT240時間後での切断面腐食生成物のXRD分析結果
Fig. 7 X-ray diffraction patterns of corrosion products formed on the cut edge of specimens after HCT for 240h.

酸化亜鉛および塩基性炭酸亜鉛である。一方、Znめっきプレコート鋼板の切断面に発生した腐食生成物は防食効果に乏しい酸化亜鉛⁵⁻⁸⁾である。

Zn系めっき鋼板において発生する腐食生成物は緻密なほど溶存酸素や腐食因子の遮蔽効果が高く、耐食性が向上するといわれている^{2,3),9-11)}。さらに、岡ら⁵⁾は水酸化亜鉛にAlやMgが共存すると水酸化亜鉛を安定化し、酸化亜鉛への相変化を抑制すると報告している。水酸化亜鉛と平衡関係にある塩基性炭酸亜鉛^{2,3),11)}についてもMgを含有することにより、安定化されている可能性が高い。

以上のことからHCT環境下におけるZn-6Al-3Mgめっきプレコート鋼板の切断端面部では、SST環境下同様、Zn系腐食生成物中にMgが共存することで粗大な形態で防食効果に乏しい酸化亜鉛への相変化が抑制されるため、優れた耐食性を示すものと推察された。そこで、試験初期におけるめっき層成分の溶出挙動をMgに着目して調査した。

3.3 切断端面部におけるめっき層成分の溶出挙動

図8にHCT24時間後、SST24時間後における切断端

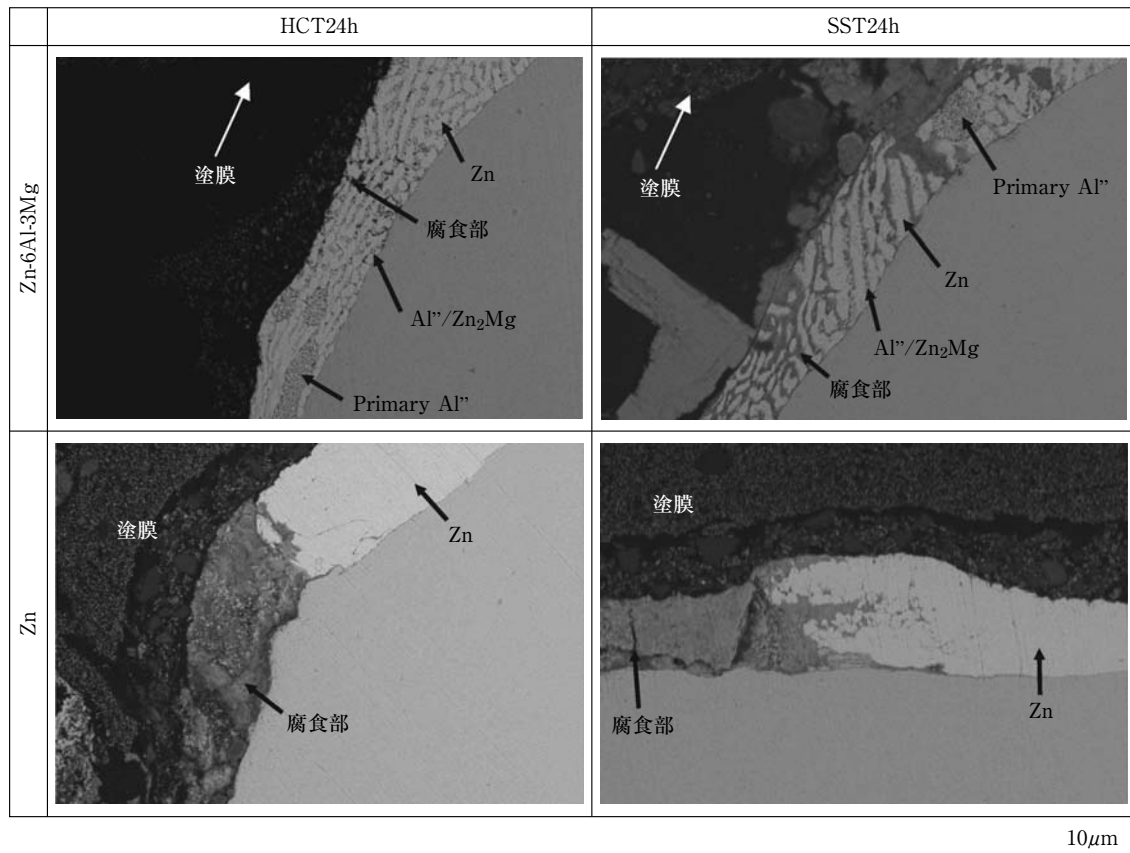


図8 HCT, SST24h後における切断端面部の断面観察結果
Fig. 8 Cross-sectional microstructure of the cut edge portion for specimens after HCT and SST for 24h.

面部の断面を示す。Zn-6Al-3Mgめっき鋼板のめっき層は初晶相であるAl⁺とZn/Al⁺/Zn₂Mgの三元共晶から構成されているが¹²⁾、Zn-6Al-3Mgめっきプレコート鋼板の切断端面は、いずれの腐食環境においてもAl⁺およびZn₂Mg組織が優先的に腐食している。したがって、Zn-6Al-3Mgめっきプレコート鋼板の切断面においては、試験初期からMgが溶出することにより、早期段階からZn系腐食生成物の酸化亜鉛への相変化を抑制する効果が発現されると推察する。一方、めっき層がほぼ均一な組織からなるZnめっきプレコート鋼板の切断端面においては、めっき層の選択的な腐食は発生していない。

図9にHCT240時間後、SST240時間後における切断端面の断面を示す。Zn-6Al-3Mgめっき鋼板の切断端面においては、いずれの腐食環境とも試験初期同様、Al⁺およびZn₂Mg組織が優先的に腐食している。腐食が進行した段階においても、Zn系腐食生成物中にめっき層から溶出するMgが継続的に供給され続けることによって、長期間に渡り酸化亜鉛への成長が抑制されているものと推察する。

4. 結 言

Zn-6Al-3Mgめっきプレコート鋼板、Znめっきプレコート鋼板の塩化物イオンを含まない高湿潤環境（HCT）での端面耐食性におよぼすめっき層成分の影響について、高塩濃度環境下（SST）での防食機構と比較調査した結果を以下に示す。

- (1) Zn-6Al-3Mgめっきプレコート鋼板はZnめっきプレコート鋼板に比べて、腐食環境により腐食量は異なるものの、いずれの環境においても端面耐食性に優れる。
- (2) HCT環境下においてZn-6Al-3Mgめっきプレコート鋼板の切断端面では、SST環境下同様、Zn系腐食生成物中にMgが共存することで防食効果に乏しい酸化亜鉛への相変化が抑制されるため、優れた耐食性を示すものと考えられる。
- (3) Zn-6Al-3Mgめっきプレコート鋼板のめっき層の腐食先端部では、Zn₂Mg組織が優先的に腐食していた。このことから試験初期よりMgがZn系腐食生成物に取

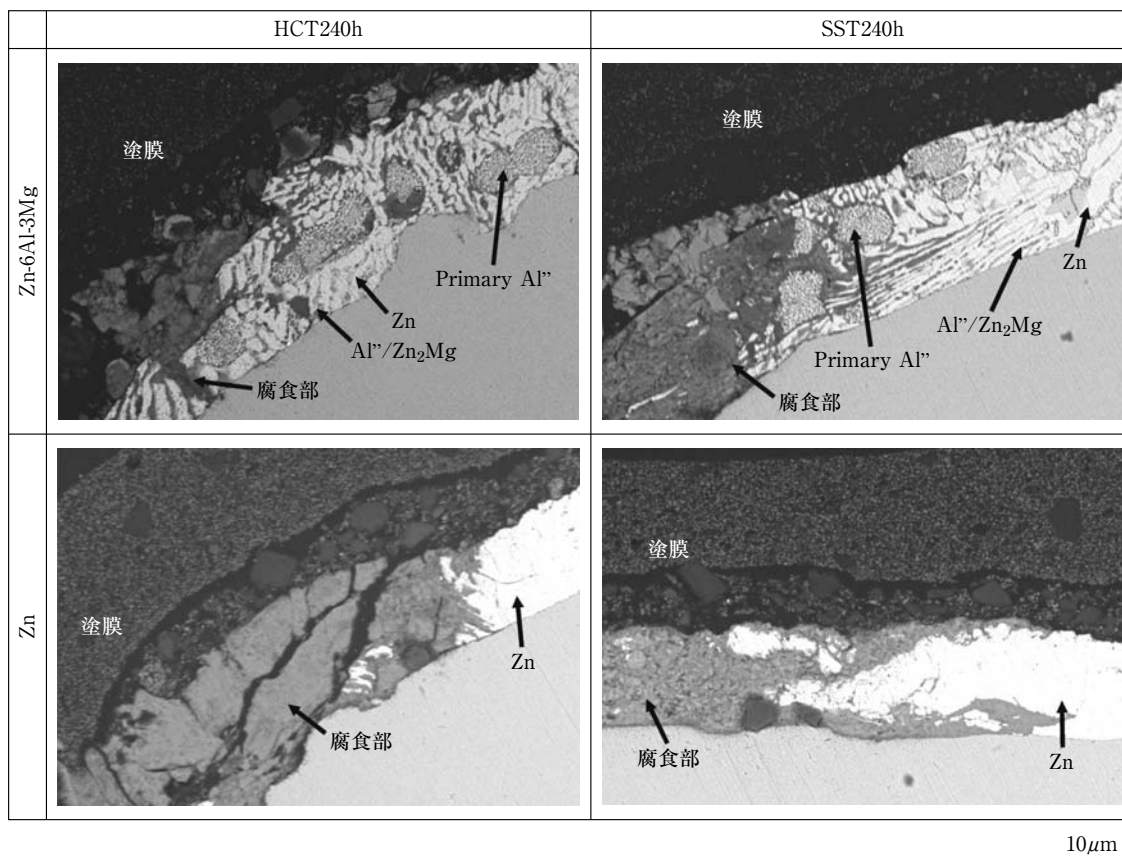


図9 HCT, SST240h後における切断端面の断面観察結果

Fig. 9 Cross-sectional microstructure of the cut edge portion for specimens after HCT and SST for 240h.

り込まれ、また、継続的にMgが供給され続けることで長期間に渡り、酸化亜鉛への相変化が抑制され、優れた端面耐食性を示すものと考えられる。

参考文献

- 1) 小松厚志, 泉谷秀房, 辻村太佳夫, 安藤敦司, 橘高敏晴 : 鉄と鋼, 86 (2000), 534.
- 2) 清水剛, 吉崎布貴男, 三吉泰史, 安藤敦司 : 日新製鋼技報, 85 (2004), 11.
- 3) 山本郷史, 公文史城, 埜本敏江, 矢野宏和 : 日新製鋼技報, 89 (2008), 1.
- 4) 小松厚志, 辻村太佳夫, 泉谷秀房, 安藤敦司, 橘高敏晴 : CAMP-ISIJ, 12 (1999), 1346.
- 5) 岡襄二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄: 鉄と鋼, 68 (1982), A57.
- 6) 沼倉行雄, 北山実, 三吉康彦 : 鉄と鋼, 70 (1984), S1114.
- 7) 鷲山勝, 平谷晃 : 材料と環境, 42 (1993), 721.
- 8) 迫田章人, 薄木智亮, 若野茂, 西原寛 : 表面技術, 40 (1989), 164.
- 9) W.Feitknect : Chemistry and Industry, 36 (1959), 1102.
- 10) T.Ishikawa, K.Matsumoto, A.Yasukawa, K.Kandori, T.Nakayama and T.Tsubota : Corros.Sci., 46 (2004), 329.
- 11) X.G.Zhang : Corrosion and Electrochemistry of Zinc, Plenum Press, New York and London, (1996), 157-181
- 12) 清水剛 : 表面技術, 61 (2010), 64.