

Zn-55% Al めっき鋼板のエッジクリープ現象

Edge Creep of Prepainted Zn-55%Al Coated Steel Sheet

高 杉 政 志^{*⁽¹⁾} 岡 襄 二^{*⁽²⁾}
Masashi TAKASUGI Joji OKA

抄 録

塗装 Zn-55% Al めっきのエッジクリープ改善のため前処理, 塗料の検討を数次にわたり行ってきた。大気暴露試験結果から, 塗装 Zn-55% Al めっきはエッジクリープ発生が早く暴露初期に目立つが, 年々進行速度が遅くなり 8~9 年で塗装 Zn めっきと逆転する。この腐食機構は EPMA 分析, 電気化学測定により次のように推定した。(1) Zn-55% Al めっき特有の Zn リッチ相と Al リッチ相からなる不均一相に起因し, (2) 暴露初期に Al リッチ相が不動態化し, Zn リッチ相が優先的にアノード溶出し, 虫食い状の腐食が進むため, 腐食の及ぶ範囲が大きくなる。(3) Zn リッチ相が無くなると, Al リッチ相の腐食が始まるが, Al の腐食生成物に腐食抑制効果があり腐食速度が遅くなる。

Abstract

Studies have been conducted on pretreatment and coatings to improve the edge creep of prepainted Zn-55%Al coated steel sheet. According to the results of outdoor exposure test, the edge creep of prepainted Zn-55%Al coated steel sheet occurs in the early stages of exposure. However, the rate of creep slows down year after year and becomes slower than that of prepainted Zn-coated steel sheet after 8~9 years. The mechanism of this corrosion was estimated as described below based on the results of analysis by EPMA and measurement by the electrochemical method. The range of corrosion is enlarged because of the inhomogeneous phase, consisting of Zn-rich and Al-rich phases, which is peculiar to Zn-55%Al coating, and because the Al-rich phase becomes passive in the early stages of exposure and the anodic elution of the Zn-rich phase occurs preferentially, causing vermiculated corrosion. If the Zn-rich phase disappears, the corrosion of the Al-rich phase starts. However, as the corrosion product of Al has a corrosion inhibiting effect, the rate of corrosion becomes slow.

1. 緒 言

Zn-55% Al めっき鋼板(商品名ガルバリウム: 55% Al-43.4% Zn-1.6% Si 合金めっき鋼板)は, 米国の Bethlehem Steel 社で開発された。これは日本にも 1982 年以降技術導入され, 鉄鋼メーカー数社で製造されている。Zn-55% Al めっき鋼板は溶融亜鉛めっき鋼板の 4 倍以上の耐食性を有する。このことは, Bethlehem Steel 社や豪州の John Lysaght 社の屋外暴露試験結果などからも明らかである¹⁻⁴⁾。しかし, Zn-55% Al めっき鋼板をプレコート塗装した場合には, 切断端面から塗膜下で腐食が進行するエッジクリープという欠点を持っていることも, よく知られている^{5,6)}。このエッジクリープ現象は, プレコート塗装 Zn-55% Al めっき鋼板(以下, 塗装 Zn-55% Al めっきと省略)の商品価値を著しく損なうため, 極力抑えることが必要である。

Bethlehem Steel 社は, 塗装 Zn-55% Al めっきに適したいくつかの化成処理, プライマー塗料を推奨している。しかし, これらの化成処理, プライマー塗料を用いた塗装 Zn-55% Al めっきの性能につ

いて報告されたものは少ない。

そこで筆者らは塗装 Zn-55% Al めっきのエッジクリープ改善を目的に, 化成処理を 12 種類変えて, 数次にわたり試験を行っている。本報告ではこれらのうち, 大気暴露期間が 6 年を越えた分について報告する。又, エッジクリープの発生機構を明らかにするため, エッジクリープ腐食部分の EPMA 分析と電気化学測定を行い若干の考察を加えた。

2. 実験方法

2.1 供試原板

表 1 に示すように, 板厚 0.5mm の Bethlehem Steel 社製及び大同鋼板(鋼製 Zn-55% Al めっきと, 通常の溶融亜鉛めっき鋼板(以下, Zn めっきと省略)を用い, 2.2 節に示す化成処理及び 2.3 節に示す塗装を行った。Zn-55% Al めっきの表面仕上げは, レギュラースパングル仕上げとスパングルを微細化したエキストラスムース仕上げがある。Zn めっきの仕上げはゼロスパングルである。めっき量は Zn-55% Al めっきが 150g/m², Zn めっきが 300g/m²である。

*⁽¹⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 表面処理研究部 主任研究員

*⁽²⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 表面処理研究部 主幹研究員
工博 (現在 日鉄建材工業株)

表 1 供試原板内容

	第一次	第二次	第三次
Zn-55% Al めっき	ベスレヘムスチール社製 レギュラーズバングル(GL-R)	ベスレヘムスチール社製 エクストラスムース(GL-S)	大同鋼板製 レギュラーズバングル(GL-RD)
Znめっき	新日本製鐵製 ゼロスバングル(GI)	←	←

2.2 化成処理

表 2 に示したりん酸亜鉛, 反応クロメート, 塗布クロメート, 複合酸化膜処理を行った。

2.3 塗 装

プライマー塗料として, プレコート塗装 Znめっきに通常使われるエポキシプライマーと, 大同鋼板(株)が Zn-55% Alめっき用に開発した特殊ウレタン変性エポキシプライマーを塗装した。膜厚は 5~7 μm とした。トップ塗料としてアクリル塗料とポリエステル塗料を用いた。膜厚は 12 μm とした。詳細を表 3 に示す。

2.4 大気暴露

川崎市の田園地帯において大気暴露試験を行った。評価は傷つけ部及び切断エッジ部からの塗膜ふくれ幅を測定した。試験片は, 5 cm×10 cm の大きさで行った。

2.5 エッジクリープ発生機構の調査

2.5.1 エッジクリープ断面の EPMA 分析

屋外暴露 7 年経過した塗装 Zn-55% Alめっきのエッジクリープ発生部をサンプリングし, 断面検鏡及び EPMA 分析を行った。

2.5.2 電気化学測定

アルミニウム板及び亜鉛板の自然電極電位と, アルミニウム板と亜鉛板のカップル電流を測定した。測定液は表 4 に示すように, 通常よく使われる 5% NaCl 水溶液の他, 大気環境を想定して 5% Na₂SO₄ 水溶液を用いた。更に塗膜下では酸素の拡散が遅いと考えられるので, その影響を見るために酸素, 空気, 窒素を吹き込んだ 3 水準の酸素濃度下で測定した。

表 2 化成処理内容

鋼板 化成処理タイプ	第一次		第二次		第三次	
	GL-R	GI	GL-S	GI	GL-RD	GI
りん酸亜鉛系		PB3305	←	←	GR46N50	←
反応クロメート系	AM712	←	←	←	AM1310 AL1225 GRC68 GR92	←
塗布クロメート系					AM1415A ALNR2NX ALNR2N2	←
複合酸化皮膜系			MET1303 MET3920	←	←	←

表 3 塗装内容

	第一次	第二次	第三次
プライマー	エポキシ 5~7 μm	←	ウレタン変性エポキシ(P01) 5~7 μm 特殊ウレタン変性エポキシ(P150) 5~7 μm
トップコート	アクリル 12 μm	←	ポリエステル(F80) 12 μm

表 4 電気化学測定条件

溶液	(1) 5% NaCl 水溶液 (2) 5% Na ₂ SO ₄ 水溶液 (屋外環境を想定)
酸素水準	(1) O ₂ 吹き込み (2) 大気中 (3) N ₂ 吹き込み (塗膜下を想定)
温度	20°C

3. 実験結果と考察

3.1 塗装 Zn-55% Alめっき鋼板の大気暴露性能

3.1.1 第一次試験 10年暴露データ

サンプルは Bethlehem Steel 社から提供 (1974年) された Zn-55% Alめっき (レギュラーズバングル) で, 反応クロメート処理 (AM-712) をした。その後, プライマーにエポキシ, トップコートにアクリルを塗装した。

暴露後の傷つけ部ふくれ幅及びエッジクリープを図 1 に示す。塗装 Zn-55% Alめっきの傷つけ部は暴露初期 (~20カ月) が塗装 Znめっきに比べふくれ幅が大きい。このふくれはその後広がり速度が小さくなる。これに比べ塗装 Znめっきは暴露初期にはふくれが発生しない。しかし, 暴露 2 年目以降ふくれが広がり始め, 4 年目で塗装 Zn-55% Alめっきに追いつき, それ以降は逆転する。

エッジクリープでも同様の傾向があり, 暴露 9 年目で Znめっきが Zn-55% Alめっきに追いつき, それ以降は逆転する。

平面部は塗装 Zn-55% Alめっきが優れ, 塗装 Znめっきにみられる点状ふくれがない。

3.1.2 第二次試験 8年暴露データ

サンプルは Bethlehem Steel 社から提供 (1980年) された Zn-55% Alめっき鋼板 (エクストラスムース) で, 化成処理としてりん酸亜鉛処理 (PB-3305), コバルト複合酸化皮膜処理 (MET-1303), 反応クロメート処理 (AM-712), ニッケル複合酸化皮膜処理 (MET-3920) を行った。その後, エポキシプライマー塗料とアクリルトップコート塗料を塗装した。

傷つけ部, 切断エッジからのふくれ発生幅を図 2 に示す。塗装 Zn-55% Alめっきのエッジクリープ現象は塗装 Znめっきとの比較で, 前述した 10 年暴露の傾向と一致している。暴露初期では塗装 Zn-55% Alめっきのふくれ幅が塗装 Znめっきに比べ大きい (写真 1 参照)。このふくれ幅は傷つけ部, 暴露 2 年目で塗装 Znめっきと逆転する。

エッジクリープは現在 8 年目ではほぼ塗装 Znめっきのそれと同程度になっており (写真 2 参照), あと数年で逆転するものと推定できる。塗装 Zn-55% Alめっきのエッジクリープに及ぼす化成処理の違いによる影響は顕著ではない。

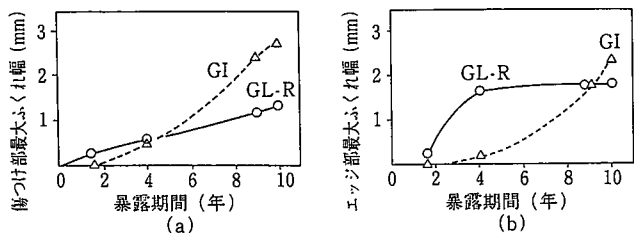


図 1 大気暴露による傷つけ部及びエッジ部の塗膜膨れ経時変化・一次試験
GL-R: 塗装 Zn-55% Alめっき GI: 塗装 Znめっき

3.1.3 第三次試験 6年暴露データ

化成処理を数種類変え、通常プライマーと特殊プライマーにポリエステルトップコートに施した塗装 Zn-55% Al めっき鋼板の暴露結

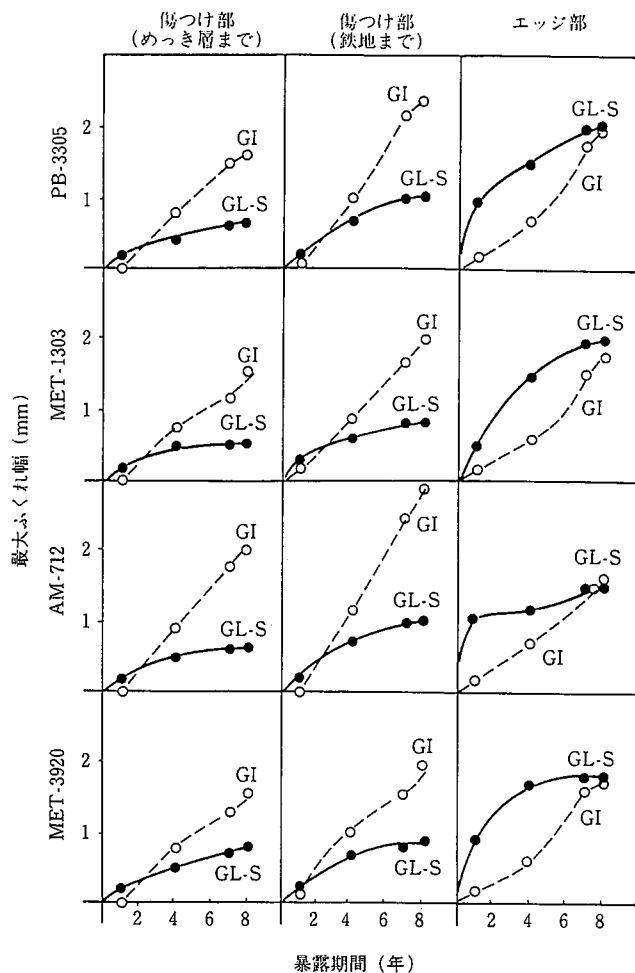
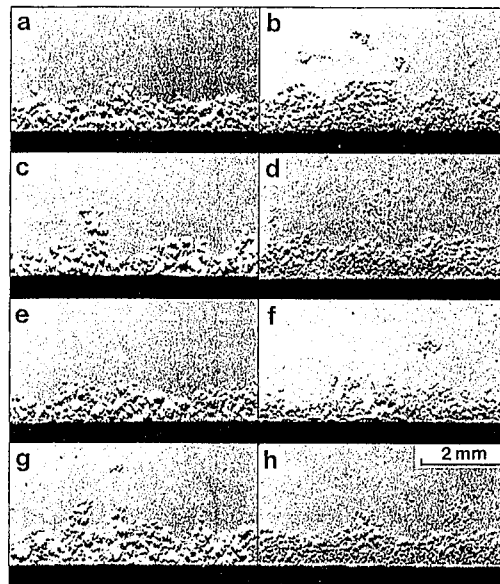


図 2 大気暴露による傷つけ部およびエッジ部の塗膜膨れ経時変化・二次試験



a: Zn-55% Alめっき (PB3305), b: Znめっき (PB3305),
c: Zn-55% Alめっき (MET1303), d: Znめっき (MET1303),
e: Zn-55% Alめっき (AM712), f: Znめっき (AM712),
g: Zn-55% Alめっき (MET3920), h: Znめっき (MET3920)
写真 2 大気暴露8年のエッジクリープ状況・二次試験

果を図3に示す。

エッジクリープに対する特殊プライマーの効果は、暴露1年目で化成処理が Gr.46N50, Gr.92, AL.NR2N2の場合少し認められる。この効果は暴露6年目になると小さくなり、通常プライマーとの差が縮小する傾向がみられる。いずれも塗装 Zn めっきに比べるとエッジクリープが大きい。化成処理の影響は顕著ではないが Gr.46N50が若干良い結果となっている。

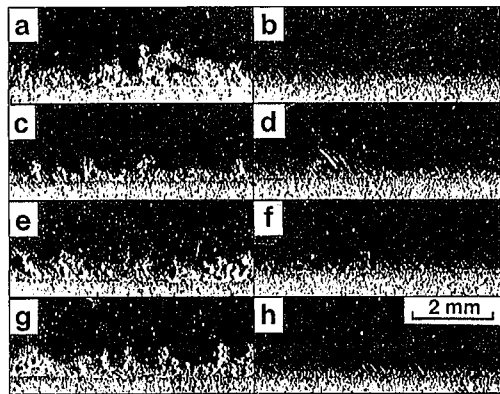
傷つけ部のふくれ幅は塗装 Zn-55% Al めっきが塗装 Zn めっきに比べ小さい。塗装 Zn-55% Al めっきのふくれ幅に対する化成処理、プライマーの効果はみられない。

3.1.4 エッジクリープ性能まとめ

以上、プレコート塗装 Zn-55% Al めっきのエッジクリープ、傷つけ部からのふくれ発生について塗装 Zn めっきとの比較で調べた結果を述べてきた。今回調査した暴露材のエッジクリープ及び傷つけ部ふくれ幅を図4にまとめて示した。

今回の実験データを総合すると以下のようなことがいえる。

- (1) 塗装 Zn-55% Al めっきは塗装 Zn めっきに比べエッジクリープ発生が早く、6~24か月の暴露初期段階に大きく目立つ。その後、塗装 Zn-55% Al めっきのエッジクリープは広がりスピードが小さくなる傾向がみられる。逆に塗装 Zn めっきは年々同じスピードで広がっていき、今回調査の範囲では8~9年目で塗装 Zn-55% Al めっきに追いついている。
- (2) 傷つけ部ふくれも塗装 Zn-55% Al めっきの方が早く発生するが、2~4年目で塗装 Zn めっきと逆転する。
- (3) 塗装 Zn めっきは5年目以降平面部にもふくれが発生するが、塗装 Zn-55% Al めっきに10年目でもこのような現象は見られない。
- (4) 以上のことから耐久性プレコート塗装鋼板としては、塗装 Zn-55% Al めっきのほうが優れていると言える。
- (5) 化成処理やプライマー塗料の工夫で塗装 Zn-55% Al めっきのエッジクリープを軽減することは難しい。



a: Zn-55% Alめっき (PB3305), b: Znめっき (PB3305),
c: Zn-55% Alめっき (MET1303), d: Znめっき (MET1303),
e: Zn-55% Alめっき (AM712), f: Znめっき (AM712),
g: Zn-55% Alめっき (MET3920), h: Znめっき (MET3920)

写真 1 大気暴露1年のエッジクリープ状況・二次試験

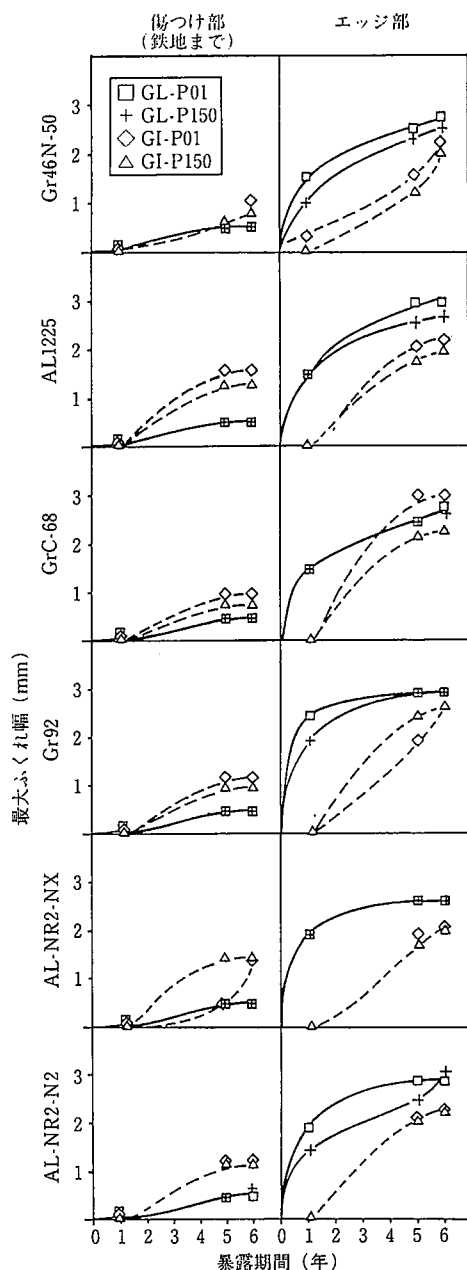


図3 大気暴露による傷つけ部及びエッジ部の塗膜膨れ経時変化・三次試験

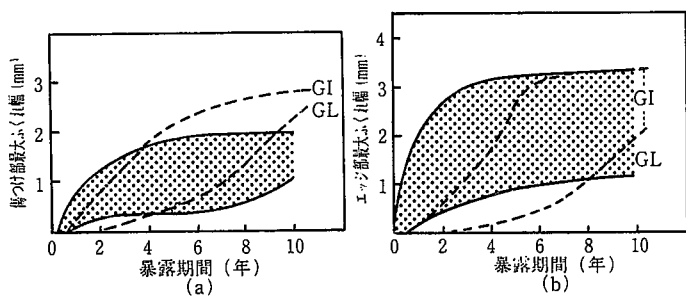


図4 大気暴露による傷つけ部及びエッジ部の塗膜膨れ経時変化・全データ

3.2 エッジクリープ発生機構調査

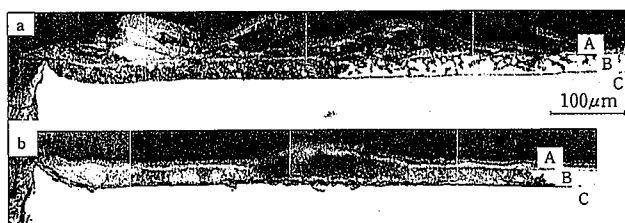
屋外暴露によりエッジクリープが発生した部分を断面検鏡で見ると写真3に示すように、塗装亜鉛めっきは切断面からほぼ均一にめっき層の腐食が進行している。これに対し塗装 Zn-55% Alめっきは、塗膜下でめっき層が虫食い状に腐食を起し、腐食の及ぶ範囲が大きくなり、その腐食生成物が塗膜との界面に堆積し、塗膜を押し上げてエッジクリープを大きくしていることが分かる。この Zn-55% Alめっき特有の虫食い状の腐食現象がどのようにして起こるのかを明らかにするため、エッジクリープ部分の EPMA 分析及び電気化学測定を行った。

3.2.1 エッジクリープ部の EPMA 分析

写真4は腐食試験前の塗装 Zn-55% Alめっきのめっき層断面を EPMA で元素の分布を測定した結果である。これにより、アルミニウムリッチ相(以下、Alリッチ相と省略)と亜鉛リッチ相(以下、Znリッチ相と省略)が、三次元方向に絡み合った不均一相になっているのが分かる。Bethlehem Steel社の調査では Alリッチ相が80% Al-20% Zn、Znリッチ相が78% Zn-22% Alと報告されている。Zn-55% Alめっき特有の虫食い状の腐食現象は、Alリッチ相と Znリッチ相の不均一相から、局部電池形成が起こり、進行するものと考えられる。

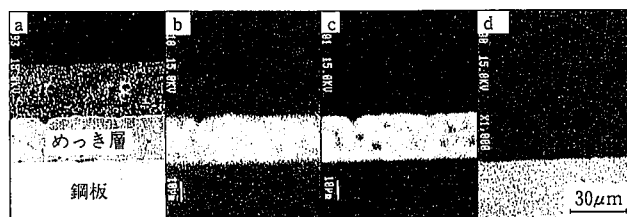
写真5は7年間大気暴露した塗装 Zn-55% Alめっきのエッジクリープ断面を EPMA で線分析した結果である。腐食の少ない部分(酸素検出の少ない部分)は Zn と Al の検出量から Alリッチ相であると推定できる。一方の Znリッチ相は酸素の検出強度が高く、Znの強度が極端に低くなっていることから腐食していると考えられる。

写真5と同様の方法でエッジクリープ断面の数箇所について EPMA 線分析を行った。腐食していない Znリッチ相の Al/Zn強度比(以下、Al/Zn比と省略)と、腐食した Znリッチ相の Al/Zn比をピーク強度比で比較した結果を表5に示す。腐食していない Znリッチ相の Al/Zn比に比べ、腐食した部分は Al/Zn比が大きくなっていることが分かる。この結果は次の二つの場合に起こりうる。一つは Znが優先的に溶解する場合である。もう一つは Znリッチ相の腐食は均一に進むが、Znの腐食生成物が Al腐食生成物に比べ溶解



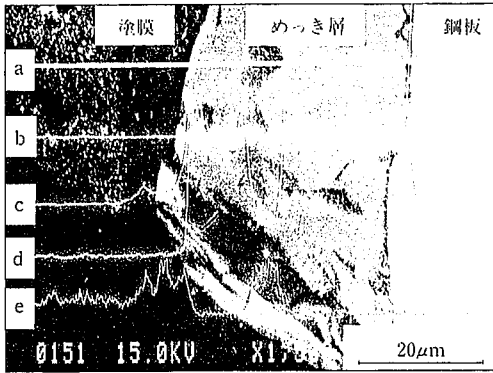
a: Zn-55%Alめっき, b: Znめっき
(A/塗膜, B/めっき層, C/鋼板)

写真3 大気暴露7年のエッジクリープ発生部断面



a: SE像, b: Zn, c: Al, d: Fe

写真4 Zn-55%Alめっき断面のEPMAによる元素分布



a: 走査線, b: Fe, c: Al, d: Zn, e: O

写真5 大気暴露7年の塗装Zn-55%Alめっき断面のEPMAラインプロファイル

表5 屋外暴露7年の塗装ガルバリウム鋼板断面のEPMAラインプロファイル分析によるAl/Zn比

分析部位		Al/Zn比			備考
		最低	最高	平均	
Znリッチ相	健全部	0.03	0.44	0.16	酸素X線強度低い
	腐食部	0.60	2.10	1.13	高い
Alリッチ相	健全部	0.40	2.10	1.31	低い

しやすいため、Znの腐食生成物が系外に溶出しAlの腐食生成物が多く残存する場合である。

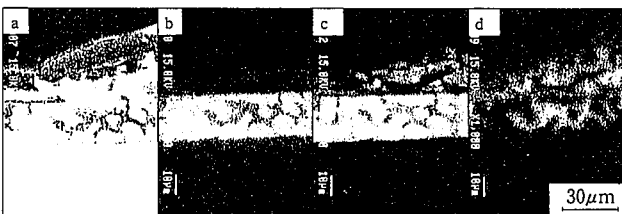
写真6は7年間大気暴露した塗装Zn-55%Alめっきのエッジクリープ断面をEPMAで元素の分布を測定した結果である。SE像で腐食が確認される部分に酸素が検出され、写真4に見られたZnのX線強度が強いZnリッチ相が消失しているのが分かる。塗膜界面に堆積した腐食生成物にはAlが検出され、Znはほとんど含まれていない。これはZnリッチ相の腐食生成物の中でAlの腐食生成物に比べ、Znの腐食生成物は、系外に溶出しやすいためと考えられる。

以上、屋外暴露材のEPMA分析結果から塗装Zn-55%AlめっきのエッジクリープはZnリッチ相の虫食い腐食が先行する。それによって生じたAl腐食生成物が塗膜界面に堆積して起こるものと分かった。しかし、AlはZnよりも卑な金属なので、電気化学的にAlリッチ相の方が先に腐食するのが自然である。この点を明らかにするため次の電気化学測定を行った。

3.2.2 電気化学測定

Zn-55%AlめっきのAlリッチ相とZnリッチ相は、数μm~10μm程度のマイクロ組織である。そのため、それぞれの相あるいは2相間での測定は困難なので、Al板とZn板を用いモデル実験を行った。

(1) 自然電極電位測定



a: SE像, b: Zn, c: Al, d: O

写真6 大気暴露7年の塗装Zn-55%Alめっき断面のEPMAによる元素分布

5% NaCl水溶液及び5% Na₂SO₄水溶液中における、AlとZnの自然電位の時間変化を図5、6に示す。Znは試験溶液に浸漬した直後から-1.0V vs Ag/AgClの電位を示し、その値は時間経過にかかわらず一定である。一方Alは浸漬直後は-1.3~-1.4V vs Ag/AgClとZnより卑な電位を示す。しかし、時間の経過とともに電位は次第に貴の方向に変化し、ついにはZnより貴な電位となる。これはAlの表面に酸化皮膜が形成され不動態化するためと考えられる⁷⁾。Alの電位変化は酸素濃度が高いほど早く起こる。窒素吹込みした場合にも電位変化が起こるのは、測定中に窒素吹込みを止めているため、空気中の酸素が少しずつ溶液に溶け込むためと考えられる。又、Na₂SO₄水溶液の方がNaCl水溶液より電位変化が早い。これはClイオンの存在によって、Al表面に不動態の酸化皮膜が、形成されにくいいためと考えられる。

(2) カップル電流測定

5% Na₂SO₄水溶液中でAlとZnをカップルして、カップル電流を測定した結果を図7に示す。浸漬直後は、カップル電流の流れる方向から、Alがアノードとして溶解していることが分かる。しかし、時間の経過とともにカップル電流は小さくなり、ある時間を過ぎると電流の方向は逆転し、Znがアノードになったことを示す。カップル電流の方向が逆転するまでの浸漬時間は、溶液中の酸素濃度が高いほど早い。又、カップル電流の逆転する時間は、図6に示す自然電位の時間変化曲線において、Alの電位がZnの電位より貴になるまでの時間と一致する。

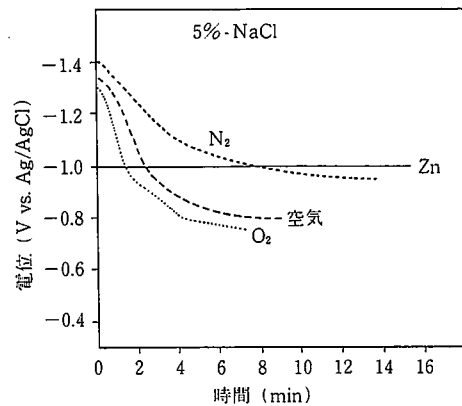


図5 5%NaCl水溶液中のAlおよびZnの自然電極電位の経時変化

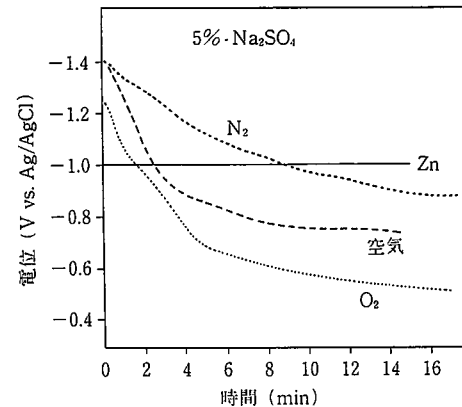


図6 5%Na₂SO₄水溶液中のAl及びZnの自然電極電位の経時変化

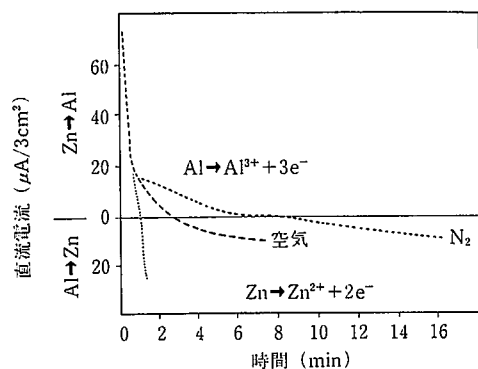


図7 5%Na₂SO₄水溶液中のAl-Znカップル電流変化

このことから、当初、Alが優先的に腐食するが、Alの表面は次第に酸化皮膜で覆われ、それに伴って電位が貴となるため、Znの腐食が始まるものと考えられる。

3.2.3 エッジクリープ発生機構まとめ

これまで述べた電気化学測定、EPMA分析の結果からZn-55%Alめっきのエッジクリープは次のようにして進むと推定される。

第一段階 腐食の初期では電気化学的に卑なAlリッチ相が腐食する。

第二段階 Alリッチ相の表面が薄い腐食生成物で覆われ不動態化する。

第三段階 不動態化したAlリッチ相より卑なZnリッチ相の腐食が始まる。Znの腐食生成物は水に溶解しやすいので、Znリッチ相の腐食が進む。

第四段階 Znリッチ相がなくなるとAlリッチ相の腐食が始まる。Alの腐食生成物は水に溶解しにくいので堆積する。

第五段階 堆積したAlの腐食生成物は腐食抑制効果があり、エッジクリープの進行速度が遅くなる。

4. 結 言

塗装Zn-55%Alめっきについて大気暴露試験によるエッジクリープ現象と、EPMA分析、電気化学測定によるエッジクリープ発生機

構の調査を行い、以下のような結論を得た。

(1)塗装Zn-55%Alめっきは、塗装Znめっきに比べエッジクリープ発生が早く、大気暴露試験では特に6~24か月の初期に目立つ。これはめっき層に混在するZnリッチ相と、Alリッチ相からなる不均一相に起因している。腐食の初期段階で、Alリッチ相が腐食不動態化し、Znリッチ相のアノード溶出が優先的に始まり、虫食い状の選択腐食が進行するため、塗装Znめっきに比べ腐食の及ぶ範囲が大きくなると考えることができる。

この後、塗装Zn-55%Alめっきのエッジクリープは広がりスピードが徐々に小さくなる傾向がある。これは虫食い状の選択腐食が進行してZnリッチ相がなくなると、Alリッチ相の腐食が始まるが、水に溶解しにくいAlの腐食生成物が腐食抑制効果を発揮するものと推定できる。これに比べ塗装Znめっきはめっきが均一に腐食溶出し、エッジクリープが一定スピードで広がるため、8~9年目で塗装Zn-55%Alめっきに追いつき逆転する。

(2)化成処理やプライマー塗料を工夫することにより、塗装Zn-55%Alめっきのエッジクリープを軽減する効果は若干得られる。しかし、効果は今回実験した範囲で依然として塗装Znめっき鋼板よりも大きい。これは塗装Zn-55%Alめっきのエッジクリープが、めっき層に特有な不均一相に大きく依存するためである。既存の化成処理やプライマー塗料の工夫の範囲では、根本的な対策にはならないと考える。平面部の優れた耐食性を活かして、更に総合耐久性を高めるためには、化成処理あるいは塗料メーカーの開発に期待すると共に、切断法、施工法などの利用方法の工夫をすることも必要と考える。

参 照 文 献

- 1) Zoccola, J.C., Townsend, H.E., Borzillo, A.R., Horton, J.B.: Paper ASTM Symposium on Atmospheric Corrosion. (1976)
- 2) Iezzi, R.A.: Paper NCCA Fall Meeting. (1979)
- 3) Horton, J.B., Borzillo, A.R., Harver, G.J., Reynolds, J.: Paper 6th International Congress on Metallic Corrosion. Sydney, 1975
- 4) 日本鉛亜鉛需要研究会: 鉛と亜鉛. (92), p.15 (1979)
- 5) Boge, E., Richards, P.N.: Paper Inter ZAC.81, (1981)
- 6) 藤井治城: 防錆管理. 27(7), p.9 (1983)
- 7) ブルーベ: 電位-pH ダイアグラム.