

技術論文

スーパーダイマ®を原板に用いたプレコート鋼板 “高耐食性ビューコート®”

Pre-painted SuperDyma™ “High Corrosion Resistance Type VIEWKOTE™”

植 田 浩 平*
Kohei UEDA

古 川 博 康
Hiroyasu FURUKAWA

金 藤 泰 平
Taihei KANETO

抄 録

Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si めっき鋼板である“スーパーダイマ® (SD)”は耐食性に優れるめっき鋼板として知られている。SD を原板に用いたプレコート鋼板（プレコート SD）も、溶融亜鉛めっき鋼板（GI）を原板に用いたものと比べて耐食性に優れ、沖縄で 9.5 年間曝露試験したプレコート SD から赤錆の発生が観察されなかった。この知見を基に、スーパーダイマ® を原板に用いた耐食性と加工性に優れるプレコート鋼板“高耐食性ビューコート®”を開発した。

Abstract

SuperDyma™ (SD) that is Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si alloy hot-dip galvanized steel sheet is well known as high corrosion resistance steel sheet. The pre-painted SD also exhibited the good corrosion resistance rather than that of pre-painted GI (Zn-0.2%Al coated steel sheet) in 9.5 years outdoor exposure test in Okinawa Island. Based on this experimental result, Nippon Steel & Smitomo metal Corporation developed the pre-painted SD “High Corrosion Resistance Type VIEWKOTE™”.

1. 緒 言

家電製品向けプレコート鋼板である“ビューコート®”は、冷蔵庫や洗濯機、エアコンディショナー室外機の外板や薄型テレビジョンのバックパネルなど幅広い製品に使用されている。これらのうち、エアコンディショナー室外機に代表される屋外用途家電製品向けのプレコート鋼板は加工性と長期耐食性が要求される。また、従来のプレコート鋼板は、化成処理にクロメート処理を、プライマー塗膜中の防錆顔料にクロメート系の顔料を用いていた。しかし、6 価クロムを含有するクロメートは環境負荷物質であるため、これらを含まないクロメートフリープレコート鋼板の開発が進められてきた。その結果、加工性と耐食性に優れたクロメートフリープレコート鋼板が開発²⁾され、商品化されている。

一方、耐食性に優れためっき鋼板としては、Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si めっき鋼板（スーパーダイマ®）が開発³⁾され、家電・建材向け材料として幅広く使われている。図 1 にスーパーダイマ®のめっき層の断面走査型電子顕微鏡（SEM）写真を示す。スーパーダイマ®のめっきは Al リッ

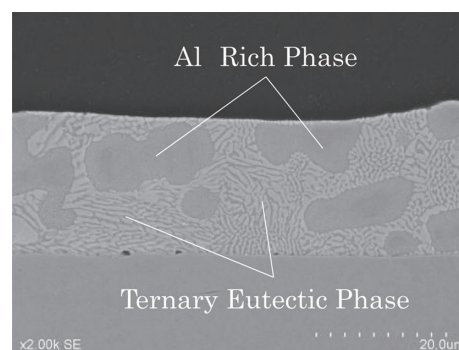


図1 スーパーダイマ®の断面 SEM 像
Cross-sectional SEM image of SuperDyma™

チ層と Zn/Al/Mg₂Zn 三元共晶から構成され、優れた耐食性を発揮することが知られている³⁾。

以上のような経緯の中、我々はスーパーダイマ®を原板に用いたプレコート鋼板の研究を推進し、屋外家電向けに適した耐食性に優れるビューコート®を開発した。本論文では、スーパーダイマ®を原板に用いたプレコート鋼板の耐食性に関する研究例と最終的に開発した耐食性に優れるビューコート®の特徴を紹介する。

* 君津技術研究部 主幹研究員 博士（工学） 千葉県君津市君津 1 〒 299-1141

2. スーパーダイマ[®]を原板に用いたプレコート鋼板の長期耐食性⁴⁾

スーパーダイマ[®] (SD) と溶融亜鉛めっき鋼板 (GI) を原板に用いたプレコート鋼板 (それぞれ “プレコート SD”, “プレコート GI” と称す) を沖縄で 9.5 年間曝露試験した。図 2 に曝露年数とエッジクリープ幅, 赤錆幅との関係, 図 3 に沖縄で 9.5 年間曝露試験したサンプルの外観写真を示す。なお, これらプレコート鋼板の塗装仕様は SD, GI いずれも同じものであり, めっき鋼板上にクロメートフリー化成処理を施した後に表面にはクロメートフリー防錆顔料を含むポリエステル系プライマー塗膜を 5 μ m, アイボリー色の高分子ポリエステル系トップ塗膜を 15 μ m 塗装したものである。裏面にはグレー色のポリエステル系バックコート 5 μ m を塗装した。めっき鋼板は連続亜鉛めっきライン (CGL) で製造したものに, 実験室でバーコーターにて化

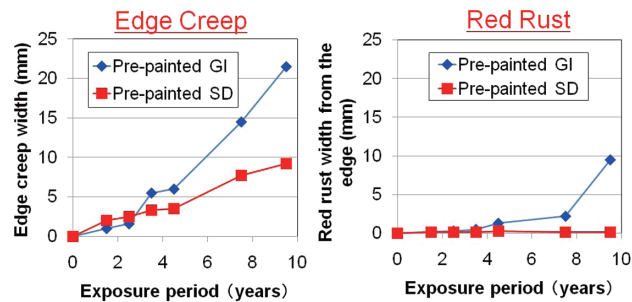


図 2 沖縄曝露試験サンプルの腐食幅⁴⁾
Corrosion width of exposed sample in Okinawa

成処理と各塗料を施したものである。めっき付着量は SD, GI 共に 50 g/m² とした。

プレコート GI とプレコート SD のエッジクリープは, 沖縄曝露 3 年以降で顕著な差が見られ, 沖縄曝露 9.5 年ではプレコート SD のエッジクリープ幅はプレコート GI のエッジクリープの半分程で, 非常に優れた耐食性を有していた (図 2)。また, プレコート SD は端面から赤錆が殆ど発生していないこともわかる。これらの傾向は図 3 の沖縄曝露 9.5 年経過したサンプルの外観写真からも観察された。

図 4 にプレコート SD の端面腐食部の断面 SEM 像及び

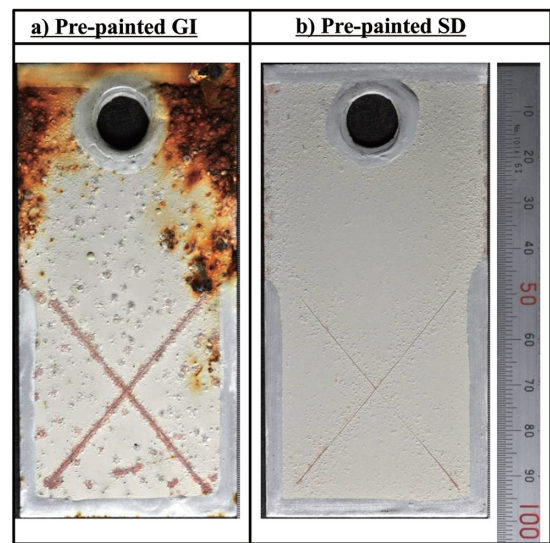


図 3 沖縄曝露 9.5 年後の曝露サンプル外観⁴⁾
Exposed sample after 9.5y exposure in Okinawa

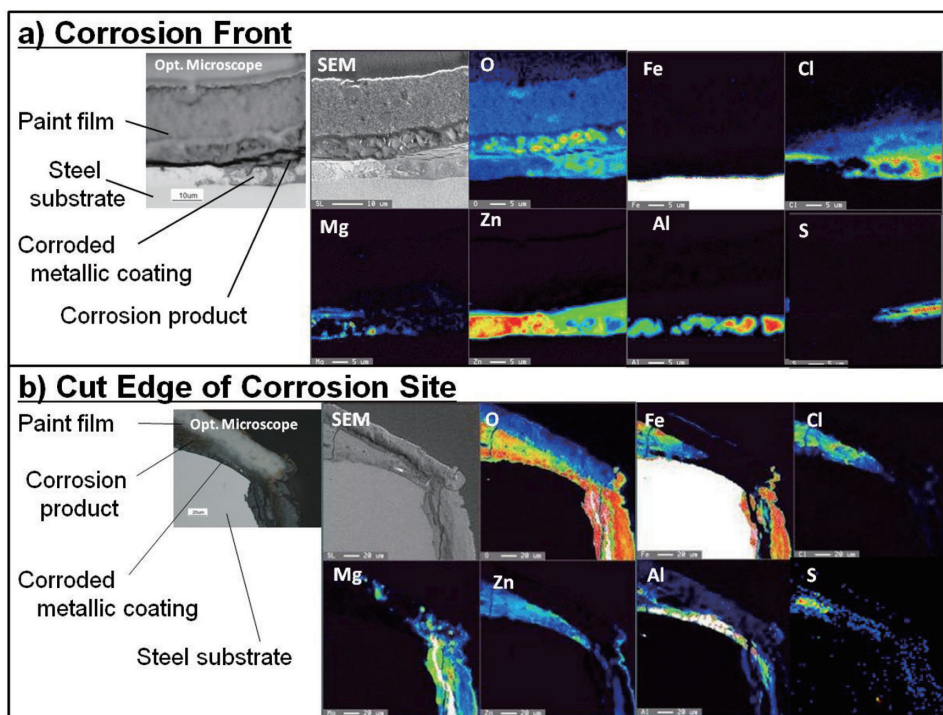


図 4 沖縄曝露 9.5 年のプレコート SD の断面 EPMA 元素マッピング⁴⁾
Cross-sectional EPMA element mapping of pre-painted SD after 9.5y exposure in Okinawa

断面の Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) 元素マッピングを示す。図4-a)の腐食先端部付近の分析結果をみると、腐食先端部の腐食しためっき層では、Alリッチ相が残存しており、このAlリッチ相の周りに存在した三元共晶相の部分からはZn, Clが検出された。一方でMgは僅かにしか検出されず、腐食によりMgが消失したことがわかる。また、腐食しためっき層の上には腐食生成物が堆積しており、この腐食生成物からはZn, Cl, Sが検出された。X線回折による分析を行ったところ、腐食先端部の腐食生成物はSimonkolleite ($\text{Zn}_3(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)とGordaite ($\text{NaZn}_4(\text{SO}_4)_4\text{Cl}(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)であった。プレコートSDが腐食すると、めっき層中のAlリッチ相が残存するとともに腐食抑制効果の高いと思われる腐食生成物が塗膜下で形成されていた。

一方、図4-b)の切断端面付近では、塗膜下に腐食生成物が堆積しており、これらからはZn, Cl, Sが検出された。また、Alリッチ相も残存していた。しかし、切断端面付近の塗膜下の腐食生成物からMgは殆ど検出されず、切断により露出した鋼板の上の腐食生成物からOと共にMgが強く検出された。図5は同材料の切断端面全体のEPMA分析結果である。切断により露出した鋼板の上には腐食生成物が堆積しており、この腐食生成物からはMgが強く検出された。腐食しためっき層からはMgが検出されていないため、プレコートSDが腐食するとアノードであるめっき層からMgが溶出し、カソードである鋼板の上に腐食生成物として堆積したものと推定される。

プレコート鋼板の腐食は切断端面部から進むため、切断端面付近は最も腐食が進行している箇所である。しかしな

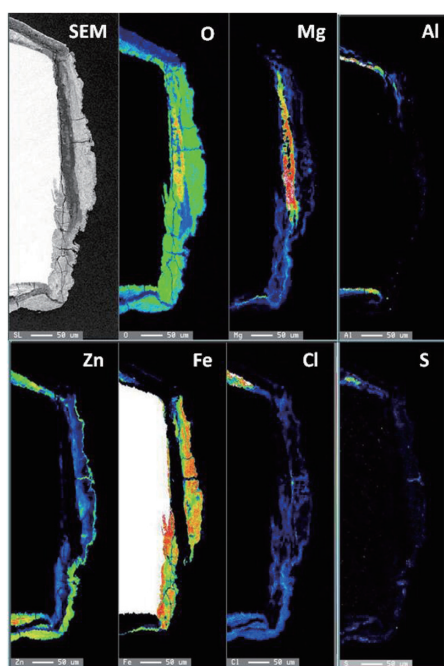


図5 沖縄曝露9.5年のプレコートSDの断面EPMA元素マッピング⁴⁾
Cross-sectional EPMA element mapping of pre-painted SD after 9.5y exposure in Okinawa

がら、本分析の結果、沖縄で9.5年経過してもプレコートSDの切断端面付近の塗膜下は、めっき層中のAlリッチ相が残存し、その周囲では腐食抑制効果の高いと思われる腐食生成物が形成されていた。更に、鋼板が露出した切断部分ではMgリッチな腐食生成物に覆われていた。これらの結果からプレコートSDの端面腐食メカニズムを推定すると図6ようになる。

以上の結果から、スーパーダイマ®を原板に用いたプレコート鋼板は、溶融亜鉛めっき鋼板を原板に用いたものと比べて優れた耐食性を有することがわかった。

3. スーパーダイマ®を原板に用いた高耐食性ビューコート®

上記の知見を基にスーパーダイマ®を原板に用いたクロメートフリータイプの高耐食性ビューコート®(高耐食性VK)を開発した。開発したビューコート®の断面構成を図7に示す。従来の溶融亜鉛めっき鋼板を原板としたビューコート®(標準タイプVK)と比較した試験結果を図8～10に示す。これらの試験で用いためっき鋼板は、いずれも板厚0.7mm、めっき付着量40mg/m²のものである。開発した高耐食性VKは沖縄曝露7年で標準タイプVKと比べて端面やカット部からの膨れ幅や赤錆幅が小さく、優れた

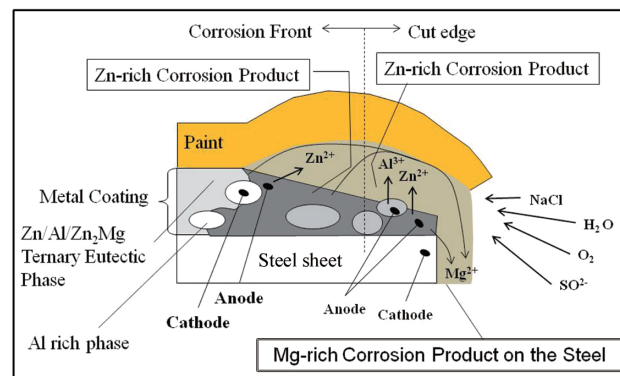


図6 プレコートSDのエッジクリープ発生メカニズムの推定図

Schematic image of estimated edge creep mechanism on the pre-painted SD

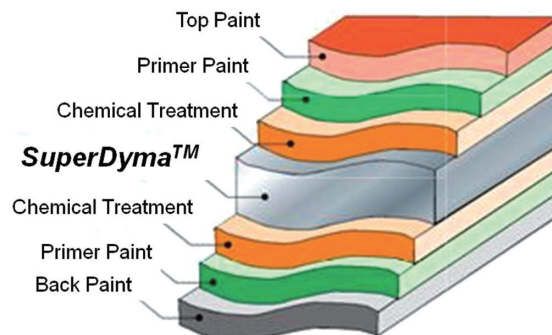


図7 高耐食性ビューコート®の断面構成図
Cross-sectional image of high corrosion resistance type VIEWKOTE™

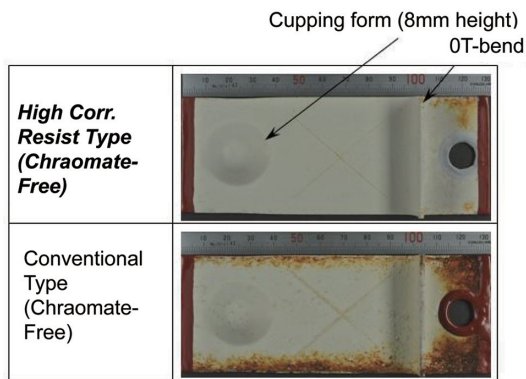


図8 沖縄で7年曝露したビューコート® サンプル
Exposed VIEWKOTE™ sample after 7 years in Okinawa

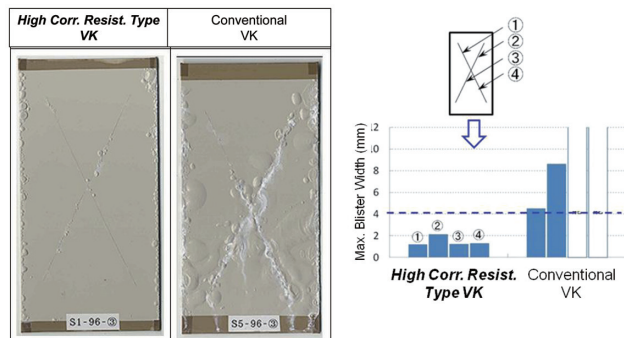


図9 SST960時間後のビューコート® サンプル写真と端面
ブリスター幅
VIEWKOTE™ sample photo. and data of blister width from
the scratch after SST 960h

耐食性を有することがわかる (図8)。また、SSTのようなウェット率の高い環境で960h試験すると、標準タイプVKでは端面やカット部から激しいブリスターが発生するが、高耐食性VKはこれらブリスターが小さい (図9)。更に、開発した高耐食性VKは加工性にも優れ、従来の溶融亜鉛めっき鋼板を原板にした標準タイプVKと同等である (図10)。

4. 結 言

耐食性に優れるスーパーダイマ®を原板に用いた高耐食性ビューコート®を開発した。本報では、スーパーダイマ®を原板に用いたプレコート鋼板の長期耐食性調査結果と開発したビューコート®の性能を紹介した。内容を以下にまとめる。

- スーパーダイマ®を原板に用いたプレコート鋼板は、溶融亜鉛めっき鋼板 (GI) を原板に用いたものと比べて、沖縄曝露9.5年で優れた耐食性を示していた。
- スーパーダイマ®を原板に用いたプレコート鋼板は腐食するとアノード部でMgとZnが溶け出し、溶出したMgはカソード部である切断端面で露出した鋼板上にMgリッチな腐食生成物として沈着し、溶出したZnは塗膜下に腐食効果の高い腐食生成物 (塩基性塩化亜鉛など)

	High Corr. Resist. Type VK	Conventional VK
Drawability *1hr of Boiling water test after forming	No peeling	No peeling
Bendability *OT-bend at 20°C	No peeling & No Cracking	No peeling & No Cracking
Bendability *V-bend at 20°C	No peeling & No Cracking	No peeling & No Cracking

図10 ビューコート®の加工性
Workability of VIEWKOTE™

を形成していた。

- めっき層中のAlリッチ相はめっきが腐食しても鋼板上に残存していた。
- 塗膜下及び露出した鋼板上に安定した腐食生成物を形成し、且つ、めっき層からはAlリッチ相が消失せずに残存することが、プレコートSDの腐食抑制に効果を発揮し、優れた耐食性を付与しているものと推定する。
- 開発したスーパーダイマ®を原板とした高耐食性ビューコート®は、従来の溶融亜鉛めっき鋼板を原板とした標準タイプと比べて、耐食性に優れ、加工性も同等であった。

参考文献

- 植田浩平：色材. 72 (8), 525 (1999)
- 植田浩平 ほか：新日鉄技報. (377), 25 (2002)
- 森本康秀 ほか：新日鉄技報. (377), 22 (2002)
- Ueda, K. et al.: Investigation of Corrosion Resistance of Pre-painted Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si Alloy Coated Steel Sheet Through Outdoor Exposure Test in Okinawa. Proceeding of Galvatech '11. Genoa, 2011



植田浩平 Kohei UEDA
君津技術研究部 主幹研究員 博士 (工学)
千葉県君津市君津1 〒299-1141



古川博康 Hiroyasu FURUKAWA
君津技術研究部 主幹研究員 博士 (工学)



金藤泰平 Taihei KANETO
鉄鋼研究所 表面処理研究部 主任研究員