

© 1991 ISIJ

論 文
/////////
/////////

Zn-55%Al めっき鋼板のエッジクリープ現象

岡 襄 二*・高 杉 政 志*²

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

Joji OKA and Masashi TAKASUGI

Synopsis :

The effects of pretreatments and paint coatings on the edge creep performance of prepainted Galvalume were studied by means of salt spray test and outdoor exposure test. Edge creep progress behavior in salt spray test was different from that in outdoor exposure test. According to the results of outdoor exposure test for up to 10 years, the edge creep of prepainted Galvalume is more appreciable than that of the prepainted galvanized steel sheet in the early stages of exposure. However, the edge creep rate of prepainted Galvalume decreases with the lapse of time while that of prepainted galvanized steel sheet is kept almost constant. As the results, edge creep width becomes larger in galvanized steel sheet than in Galvalume in 7 to 9 years of exposure. Meanwhile in salt spray test, edge creep width of prepainted galvanized steel sheet does not exceed that of prepainted Galvalume up to 1000 h of exposure. Effects of pretreatments and coatings were not clearly noticed except that special primer for Galvalume decreased edge creep width of prepainted Galvalume in salt spray test.

Key words : edge creep; prepainted Galvalume; Zn-Al alloy coating; corrosion; atmospheric exposure test; pretreatment; coating.

1. 緒 言

ガルバリウム鋼板は、米国のベスレヘムスチール社 (Bethlehem Steel) が開発した 55%Al-43.4%Zn-1.6% Si 合金めっき鋼板で、日本においても 1982 年以降技術導入され、数社で製造されている。ガルバリウム鋼板が溶融亜鉛めっき鋼板の 4 倍以上の耐食性を有することは、米国のベスレヘムスチール社や豪州の BHP、ジョンライサット社 (John Lysaght) の屋外暴露試験結果などからも明らかである^{1)~3)}。しかし、ガルバリウム鋼板をプレコート塗装した場合には、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⁴⁾⁵⁾。このエッジクリープ現象は、プレコート塗装ガルバリウム鋼板 (以下塗装ガルバリウム鋼板と省略) 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。

ベスレヘムスチール社は、塗装ガルバリウム鋼板に適した化成処理、プライマー塗料をいくつかリコメンドしている。しかし、これらの化成処理、プライマー塗料を用いた塗装ガルバリウム鋼板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ガルバリウム鋼板のエッジクリープにおよぼす化成処理、塗装の効果を明らかにすることを目的に、化成処理を 12 種類、プライマーを 2 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 年を超えた 1~3 次試験について報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 供試原板

Table 1 に示すように、ガルバリウム鋼板と、通常の溶融亜鉛めっき鋼板を用い、2.2 項に示す化成処理および 2.3 項に示す塗装を行った。ガルバリウム鋼板の表面仕上げはレギュラー仕上げとスパンゲルを微細化したエキストラスムース仕上げがある。溶融亜鉛めっき鋼板の仕上げはゼロスパンゲルである。めっき量はガルバリウム鋼板が 150 g/m²、溶融亜鉛めっき鋼板が 300 g/m² である。

2.2 化成処理

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

平成 2 年 11 月 15 日受付 (Received Nov. 15, 1990)

* 新日本製鉄(株)表面処理研究センター 工博 (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp., 20-1 Shintomi Futtsu 299-12)

*² 新日本製鉄(株)表面処理研究センター (Surface Treatment Research Lab., Nippon Steel Corp.)

Table 1. Steel sheets.

	Series 1	Series 2	Series 3
Galvalume Galvanized	Regular-spangled (GL-R) Zero-spangled (GI)	Extra-smooth (GL-S) ←	Regular-spangled (GL-RD) ←

Table 2. Pretreatment.

	Series 1		Series 2		Series 3	
	GL-R	GI	GL-S	GI	GL-RD	GI
Zinc phosphate		PB3305	←	←	GR46N50	←
Cr, etching	AM712	←	←	←	AM1310 AL1225 GRC68 GR92	←
Cr, roll-on					AM1415A ALNR2NX ALNR2N2	←
Complex oxide			MET1303 MET3920	←	←	←

Table 3. Coating.

	Series 1	Series 2	Series 3
Primer	Epoxy 5~7 μm	←	Urethane modified epoxy (P01) 5~7 μm Special urethane modified epoxy (P150) 5~7 μm
Top coat	Acrylic 12 μm	←	Polyester (F80) 12 μm

2.3 塗装

プライマー塗料として、プレコート塗装溶融亜鉛めっき鋼板（以下塗装亜鉛めっき鋼板と省略）に通常使われるウレタン変性エポキシプライマー（P01）と、ガルバリウム鋼板用特殊ウレタン変性エポキシプライマー（P150）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 Table 3 に示す。

2.4 塗膜密着性

20°C の室内において、0~4 T 折曲げを行った後セロテープによるはく離試験を行い、下記判定基準で評価した。

- 判定基準
- 5 塗膜はく離なし
 - 4 塗膜はく離 10%
 - 3 塗膜はく離 11~30%
 - 2 塗膜はく離 31~60%
 - 1 塗膜はく離 61~100%

2.5 塩水噴霧

JIS Z 2371 に準拠し、1 000 h の試験を行い、傷つけ部およ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 の大きさで傷つけ部測定用は切断エッジをすべてシールし、切断エッジ部測定用は試

Table 4. Paint adhesion after 2T bending test.

Pretreatment	GL-RD		GI	
	P01	P150	P01	P150
Zinc phosphate	5	5	5	5
Ni oxide	—	5	—	5
Cr, etching	4~5	5	4~5	5
Cr, roll-on	5	5	5	5

Rating : 5 (Excellent) ← → 1 (Poor)
P150 primer, polyester top

験面 1 箇所を残し他の切断部をシールした。

2.6 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。塩水噴霧試験と同様、傷つけ部およ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。

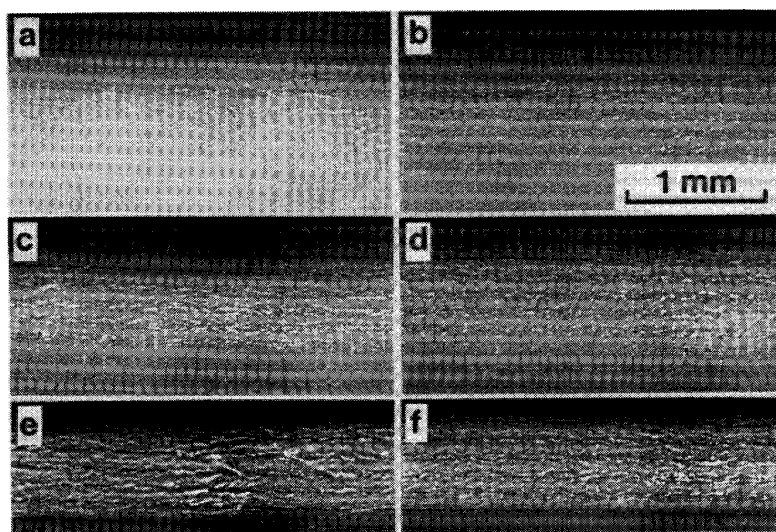
3. 実験結果と考察

3.1 ガルバリウム鋼板の塗膜密着性

第三次試験の塗膜密着性を Table 4 に示す。塗装ガルバリウム鋼板は、2T 折曲げ加工までのテーピングによる塗膜はく離がほとんどなく、塗装亜鉛めっき鋼板と同等の密着性を有している。しかし、塗膜クラックの発生形態は塗装亜鉛めっき鋼板と異なる。Photo. 1 に示すように、塗装亜鉛めっき鋼板は大小クラックが曲げ方向とほぼ平行に発生する。これに比べ塗装ガルバリウム鋼板もクラックの大半は曲げ方向と平行に発生するが、この他に大きなクラックの一部が斜めに発生するケースと、部分的に微細クラックのみ発生するケースがある。これは、ガルバリウム特有の結晶粒界によるものと考えられる。すなわち、ガルバリウム鋼板はスパングルを有しており、結晶粒界からのめっきのクラックが起りやすいこと、結晶方位によってめっき層の加工性に差があることが理由として挙げられる。また、化成処理とプライマー塗料の種類は塗膜の密着性にほとんど影響しない。

3.2 塗装ガルバリウム鋼板の耐塩水噴霧性

第二次試験の傷つけ部および切断エッジ部からの塗膜ふくれ幅を Fig. 1 に示した。傷つけ部は二つの方法で行った。一つは塗膜だけを傷つけ、傷がめっき層の表面に達するもので、もう一つは塗膜とめっき層を傷つけ、傷が鉄素地にまで達するものである。



a : Galvalume 4T bend
b : Galvanized 4T bend
c : Galvalume 2T bend
d : Galvanized 2T bend
e : Galvalume 0T bend
f : Galvanized 0T bend

Photo. 1. Paint adhesion (MET 3920, urethane modified epoxy + polyester).

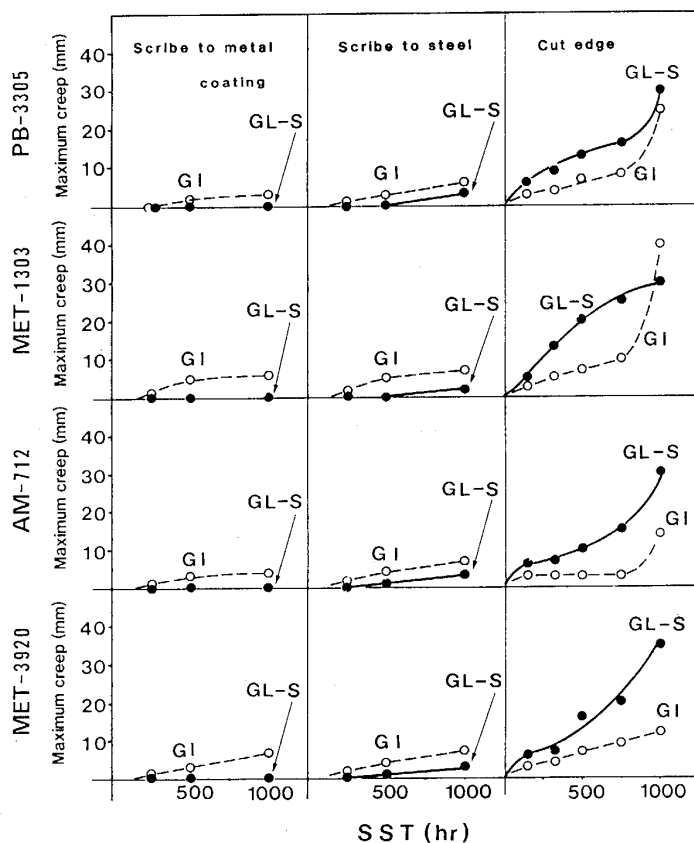
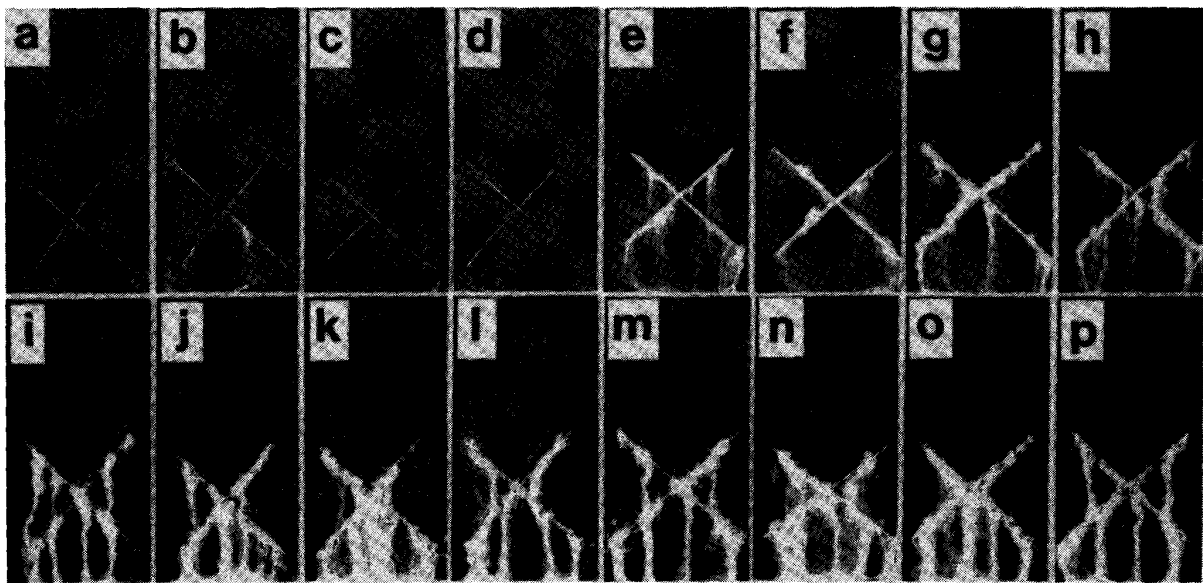


Fig. 1. Salt spray resistance.

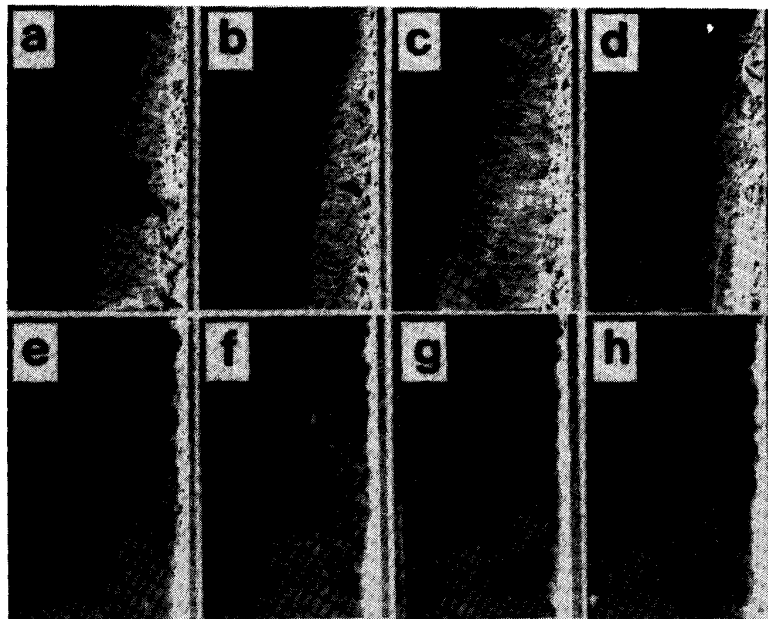
塗装ガルバリウム鋼板は傷つけ部耐食性が優れる。特に傷がめっき層で止まった場合は、塩水噴霧試験 1000 h まで塗膜ふくれが生じない。この様子を Photo. 2 に示す。エッジクリープは傷つけ部と逆の傾向を示し、塗装ガルバリウム鋼板の方が塗装亜鉛めっき鋼板よりふくれ幅が大きい。塩水噴霧試験 500 h のエッジクリープ外観を Photo. 3 に示す。これは傷がめっき層までにしか達しない場合には、めっき金属そのものの腐食特性がふ

くれ発生の多少または大小を決定するため、腐食速度の小さなガルバリウム鋼板のふくれが小さいものと考えられる。切断エッジでは鉄面が露出するので、これを犠牲防食するためのめっき層のアノード溶解が起こる。ガルバリウムの自然電極電位は熔融亜鉛めっき鋼板のそれに比べ貴のため、ガルバリウム鋼板のアノード溶解量は熔融亜鉛めっき鋼板のそれに比べわずかに小さい。しかし、ガルバリウム鋼板のめっき層は亜鉛リッチ相とアルミニ



a, e : Galvalume (PB3305) b, f : Galvalume (MET1303) c, g : Galvalume (AM712) d, h : Galvalume (MET3920)
 i, m : Galvanized (PB3305) j, n : Galvanized (MET1303) k, o : Galvanized (AM712) l, p : Galvanized (MET3920)

Photo. 2. SST 1000 h (a~d, i~l) are scribed to metal coating, and (e~h, m~p) are scribed to steel (epoxy+acrylic).



a : Galvalume (PB3305)
 b : Galvalume (MET1303)
 c : Galvalume (AM712)
 d : Galvalume (MET3920)
 e : Galvanized (PB3305)
 f : Galvanized (MET1303)
 g : Galvanized (AM712)
 h : Galvanized (MET3920)

Photo. 3. SST 500 h, cut edge (epoxy+acrylic).

ウムリッチ相が混在する不均一相であり、虫喰い状に粒界腐食が起こる。したがって、腐食のおよぶ範囲が大きくなり、ふくれ幅が大きくなるものと考えられる。鉄素地まで傷をつけた場合も、切断エッジと同様の腐食形態が考えられるが、切断エッジとは逆に塗装亜鉛めっき鋼板のふくれ幅の方が大きくなる傾向と、ふくれ幅の絶対値が小さいことが特徴である。ふくれ幅の絶対値が小さい理由は、露出した鉄面積が小さいことで説明できる。傷つけ部では腐食生成物が傷部を埋めるため、腐食生成

物による防食効果を考えることができる。亜鉛-アルミニウム合金めっきの腐食生成物は酸素還元反応を抑制する効果があるので⁶⁾、ガルバリウム鋼板ではこの腐食生成物により腐食が抑制されるため、ふくれ幅が小さくなったのではないかと考えられる。

第三次試験では、エッジクリープ改善を狙い、特殊プライマーの効果について調べた。Fig. 2 に化成処理とプライマー塗料を変えた場合の塩水噴霧試験 1000 h までの腐食状況を示す。特殊プライマーを用いると塗装ガル

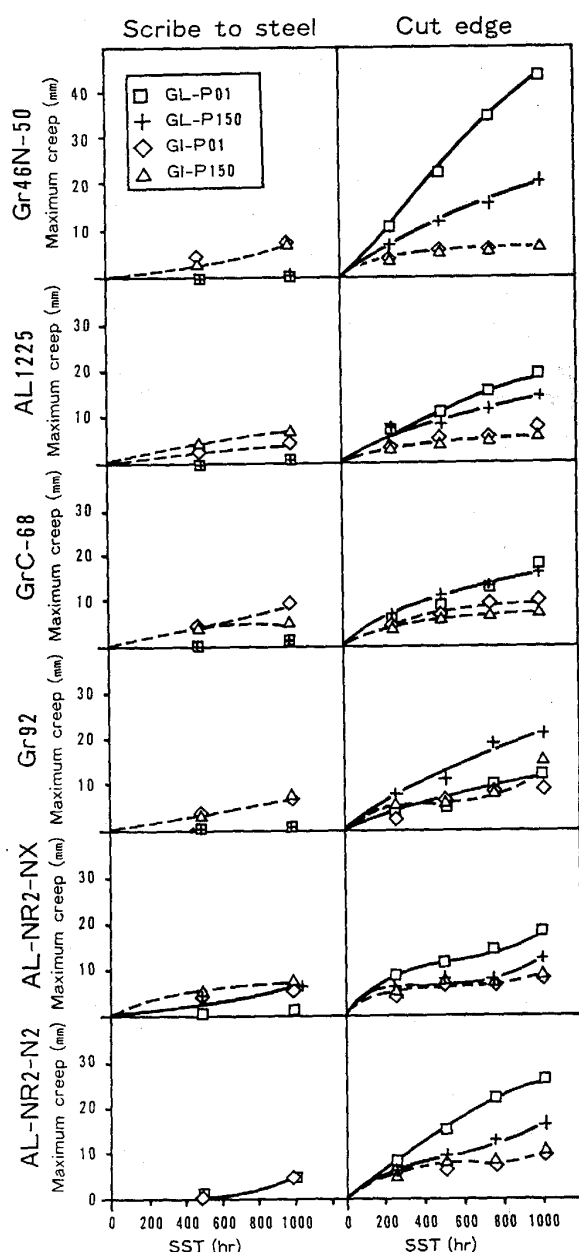


Fig. 2. Salt spray resistance.

バリウムのエッジクリープが小さくなる傾向が見られる。しかし、それでも塗装亜鉛めっき鋼板と比べると依然としてエッジクリープが大きい。また、特殊プライマーは塗装亜鉛めっき鋼板の耐食性向上には効果がない。化成処理の効果は Fig. 1, 2 のデータで見る限りあまり大きくないが、塗布クロメートの AL-NR2NX が比較的良好な結果となっている。

傷つけ部では、塗装ガルバリウム鋼板の耐食性が塗装亜鉛めっき鋼板に比べ優れている。これらの部分では化成処理の差はなく、特殊プライマーを用いても耐食性の向上はみられなかった。

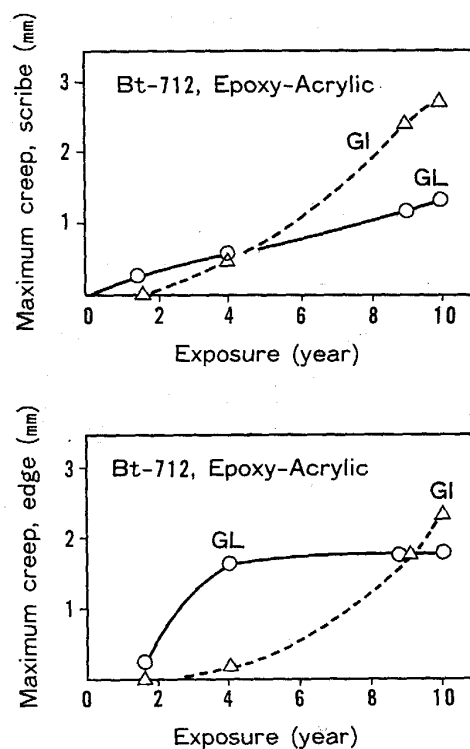
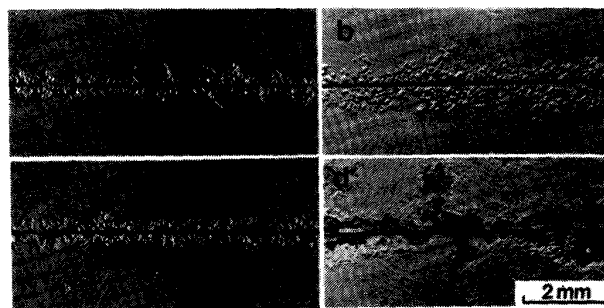


Fig. 3. 10 years outdoor exposure result.



a, b : Galvalume (AM712, epoxy + acrylic)
c, d : Galvanized (PB3305, epoxy + acrylic)

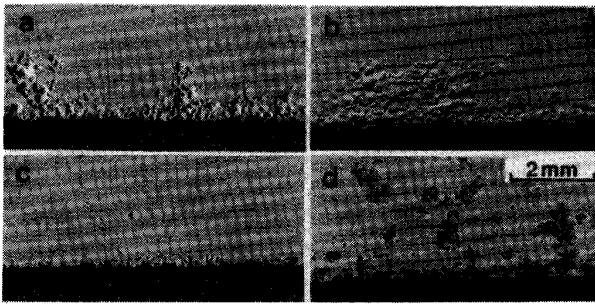
Photo. 4. Outdoor exposure (a, c) 4 years, and (b, d) 10 years, scribe.

3.3 塗装ガルバリウム鋼板の大気暴露性能

3.3.1 第一次試験 10 年暴露データ

暴露後の傷つけ部ふくれ幅およびエッジクリープを Fig. 3 に示した。塗装ガルバリウム鋼板の傷つけ部は暴露初期(～20 か月)が塗装亜鉛めっき鋼板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。これに比べ塗装亜鉛めっき鋼板は暴露初期にはふくれが発生しない。しかし、暴露2年目で以降ふくれが広がり始め、4年目で塗装ガルバリウム鋼板に追いつき、それ以降は逆転する。その様子を Photo. 4 に示す。

エッジクリープでも同様の傾向があり、暴露9年目で塗装亜鉛めっき鋼板が塗装ガルバリウム鋼板に追いつき、それ以降は逆転する。4年目、10年目のエッジクリー



a, b : Galvanized (AM712, epoxy+acrylic)
c, d : Galvanized (PB3305, epoxy+acrylic)

Photo. 5. Outdoor exposure (a, c) 4 years, and (b, d) 10 years, cut edge.

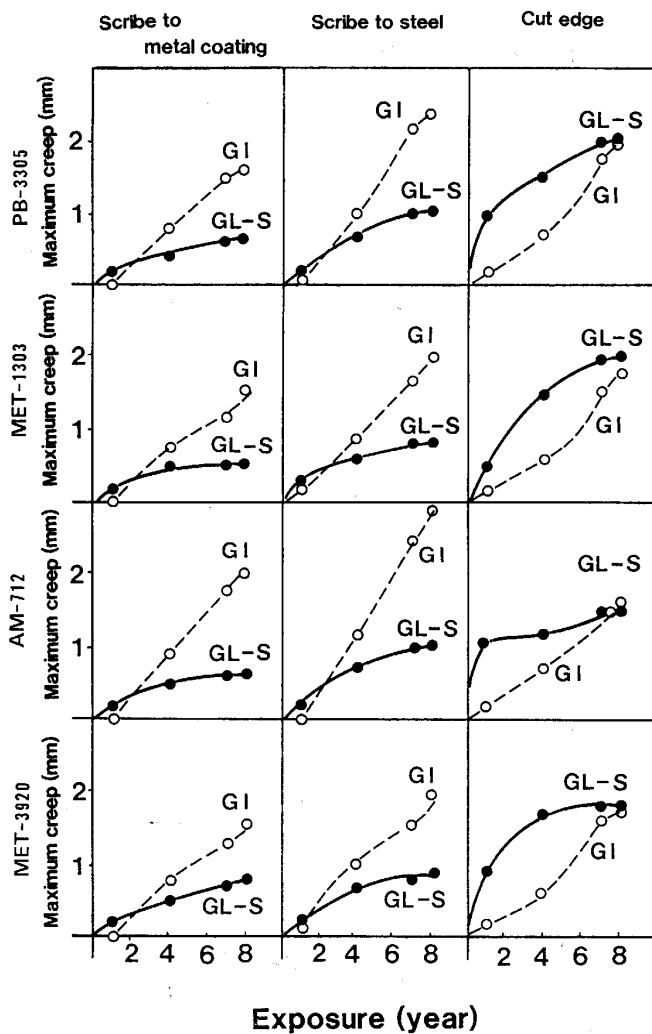


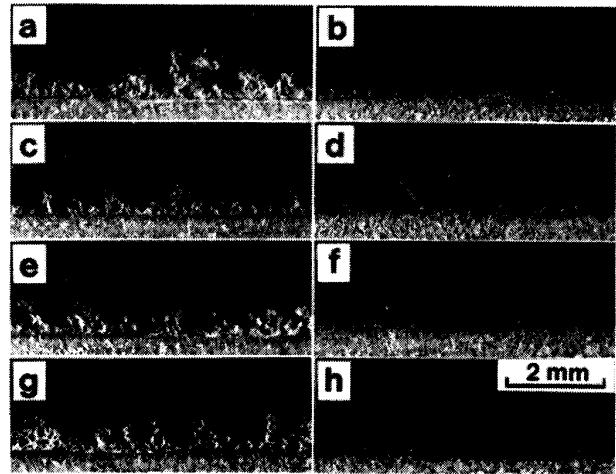
Fig. 4. 8 years exposure with different pretreatment.

プの状況を Photo. 5 に示す。

平面部は塗装ガルバリウム鋼板が優れ、塗装亜鉛めっき鋼板にみられる点状ふくれがない。

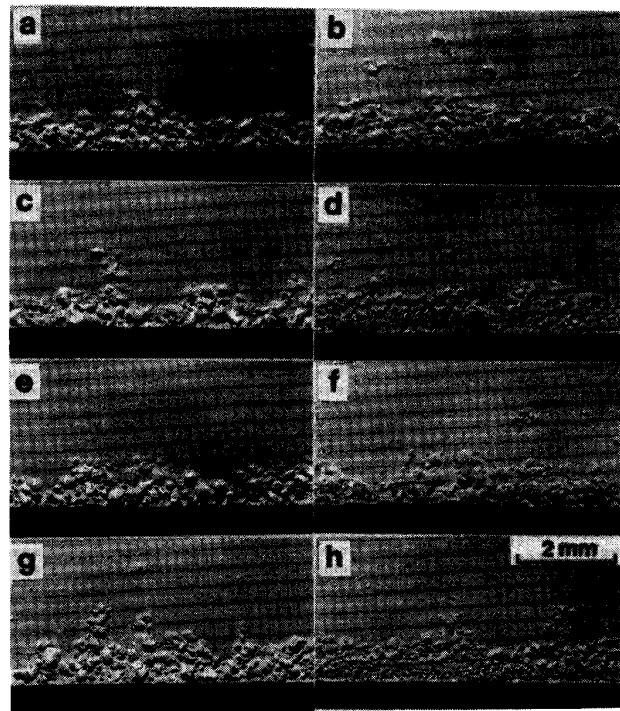
3・3・2 第二次試験8年暴露データ

傷つけ部、切断エッジからのふくれ発生幅を Fig. 4



a : Galvalume (PB3305) b : Galvanized (PB3305)
c : Galvalume (MET1303) d : Galvanized (MET1303)
e : Galvalume (AM712) f : Galvanized (AM712)
g : Galvalume (MET3920) h : Galvanized (MET3920)

Photo. 6. Outdoor exposure test, 1 year, cut edge (epoxy+acrylic).



a : Galvalume (PB3305) b : Galvanized (PB3305)
c : Galvalume (MET1303) d : Galvanized (MET1303)
e : Galvalume (AM712) f : Galvanized (AM712)
g : Galvalume (MET3920) h : Galvanized (MET3920)

Photo. 7. Outdoor exposure test, 8 years, cut edge (epoxy+acrylic).

に示した。塗装ガルバリウム鋼板のエッジクリープ現象は塗装亜鉛めっき鋼板との比較で、前述した10年暴露の傾向と一致している。暴露初期では塗装ガルバリウム鋼板のふくれ幅が塗装亜鉛めっき鋼板に比べ大きい

(Photo. 6 参照). このふくれ幅は傷つけ部では暴露 2 年目で塗装亜鉛めっき鋼板と逆転する. エッジクリープは現在 8 年目ではほぼ塗装亜鉛めっき鋼板のそれと同程度になっており (Photo. 7 参照), あと数年で逆転するものと推定できる.

塗装ガルバリウム鋼板のエッジクリープに及ぼす化成

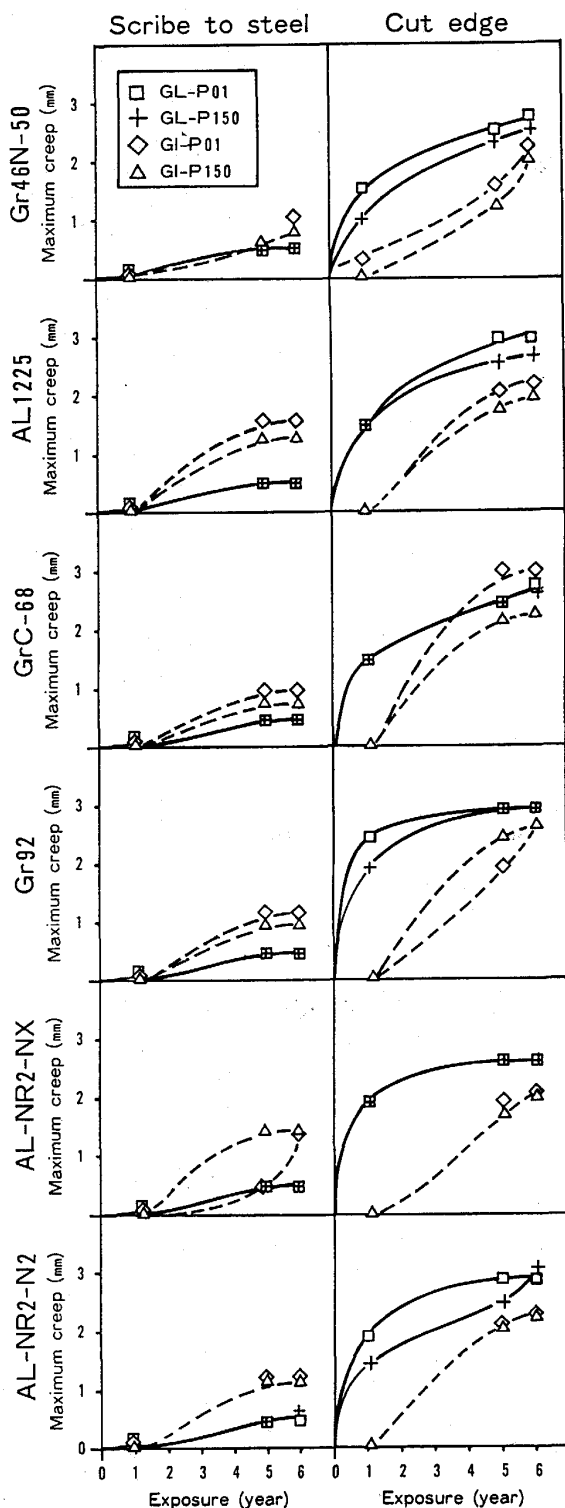


Fig. 5. 6 years exposure with different pretreatment.

処理の影響は顕著ではない.

3.3.3 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を施した塗装ガルバリウム鋼板の暴露結果を Fig. 5 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.

いずれも塗装亜鉛めっき鋼板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ガルバリウム鋼板が塗装亜鉛めっき鋼板に比べ小さい. 塗装ガルバリウム鋼板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.

化成処理の種類の違いによるふくれ幅の差はほとんど認められない.

3.4 エッジクリープ性能まとめ

以上, プレコート塗装ガルバリウム鋼板のエッジクリープ, 傷つけ部からのふくれ発生について塗装亜鉛めっき鋼板との比較で調べた結果を述べてきた. 大気暴露に的を絞り, 今回調査した暴露材のエッジクリープおよび傷つけ部ふくれ幅を Fig. 6 にまとめて示した.

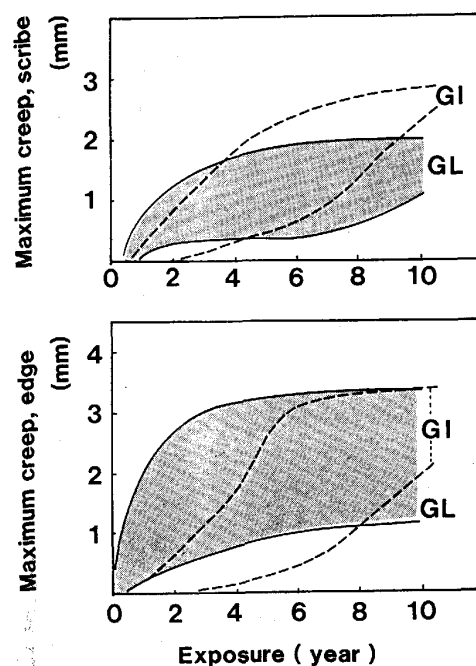


Fig. 6. Creep extension characteristic on pre-painted Galvalume and Galvanized (outdoor exposure).

今回の大気暴露データを総合すると以下のようなことが言える。

(1) 塗装ガルバリウム鋼板は塗装亜鉛めっき鋼板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。この後、塗装ガルバリウム鋼板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。逆に塗装亜鉛めっき鋼板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7~9年目で塗装ガルバリウム鋼板とエッジクリープの幅が同じになる。

(2) 傷つけ部ふくれも塗装ガルバリウム鋼板の方が早く発生するが、2~4年目で塗装亜鉛めっき鋼板と逆転する。

(3) 塗装亜鉛めっき鋼板は5年目以降平面部にもふくれが発生するが、塗装ガルバリウム鋼板には10年目でもこのような現象は見られない。塩水噴霧試験でのエッジクリープ挙動は大気暴露の場合と若干異なり、1000 h 後でも依然として塗装ガルバリウム鋼板のエッジクリープ幅が大きく、塗装亜鉛めっき鋼板との逆転現象は見られない。従って塩水噴霧試験だけで塗装ガルバリウム鋼板のエッジクリープ性能を評価することには問題があると考ええる。

(4) 以上のことから耐久性プレコート塗装鋼板としては、塗装ガルバリウム鋼板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ガルバリウム鋼板のエッジクリープを軽減することは難しい。

4. 結 言

塗装ガルバリウム鋼板について塩水噴霧試験および大気暴露試験によるエッジクリープ現象の調査を行い、以下のような結論を得た。

(1) 塗装ガルバリウム鋼板は、塗装亜鉛めっき鋼板に比べエッジクリープ発生が早く、大気暴露試験では6~24 か月の初期に目立つ。これはめっき層に混在する亜鉛リッチ相とアルミニウムリッチ相からなる不均一相に起因した虫喰い状の粒界腐食が進行するため、溶融亜鉛

めっき鋼板に比べ腐食のおよぶ範囲が大きくなるものと考えることができる。この塗装ガルバリウム鋼板に特有の虫喰い状の腐食機構については、別の機会に報告する予定である。

この後、塗装ガルバリウム鋼板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。これに比べ塗装亜鉛めっき鋼板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、7~9年目で塗装ガルバリウム鋼板に追いつき逆転する。しかし、塩水噴霧試験では1000 h でも塗装ガルバリウム鋼板のエッジクリープ幅が大きく、塗装亜鉛めっき鋼板との逆転現象はみられない。

(2) 化成処理やプライマー塗料を工夫することにより、塗装ガルバリウム鋼板のエッジクリープを軽減する効果が若干は得られるものの、今回実験した範囲では依然として塗装亜鉛めっき鋼板よりも大きい。これは塗装ガルバリウム鋼板のエッジクリープは、前述したガルバリウムのめっき層に特有な不均一相に大きく依存するため、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。平面部や加工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。

文 献

- 1) J. C. ZOCCOLA, H. E. TOWNSEND, A. R. BORZILLO and J. B. HORTON: Paper ASTM Symposium on Atmospheric Corrosion (1976), R. A. IEZZI: Paper NCCA Fall Meeting (1979)
- 2) J. B. HORTON, A. R. BORZILLO, G. J. HARVER and J. REYNOLDS: Paper 6th International Congress on Metallic Corrosion, Sydney (1975)
- 3) 日本鉛亜鉛需要研究会: 鉛と亜鉛, **92** (1979) 11, p. 15
- 4) E. BOGE and P. N. RICHARDS: Paper Inter ZAC81 (1981)
- 5) 藤井治城: 防錆管理, **27** (1983) 7, p. 9
- 6) Y. MIYOSHI, J. OKA and S. MAEDA: Trans. Iron Steel Inst. Jpn., **23** (1983), p. 974