

建材向け2%Mg添加55%Al-Zn-1.6%Si合金めっき鋼板 “エスジーエル®”および“塗装SGL”

“55%Al-Zn-2%Mg-1.6%Si Alloy Hot-dip Coated Steel Sheet SGL™” and “Pre-painted SGL” for Building Materials

林田 隆秀* 石井 康太郎 高田 輝生
Takahide HAYASHIDA Koutarou ISHII Teruo TAKATA

抄 録

55%Al-Zn-2%Mg-1.6%Si合金めっき鋼板“エスジーエル®”(以降SGLと称す)を開発した。SGLは、従来の55%Al-Zn-1.6%Si合金めっき鋼板(以降GLと称す)と同様のスパングル模様を有していた。SGLのめっき組織はAl-rich相と共晶部から成り立つことが確認された。めっき中のMgは、共晶部にMgZn₂およびMg₂Siの形態で存在し、Mgの効果によりSGLはGLと比較して、優れた耐食性を有する。本論文では複合サイクル腐食試験と屋外曝露試験によるSGLの耐食性を紹介する。また、SGLを原板に用いた塗装SGLも複合サイクル腐食試験および屋外曝露試験を行い、優れた耐食性を確認した。曝露試験では、海岸近傍かつ軒下(非雨掛り部)という厳しい腐食環境であっても、長期にわたって塗装GLよりも優れた耐食性が認められた。

Abstract

We developed a 55%Al-Zn-2%Mg-1.6%Si alloy hot-dip coated steel sheet (SGL™). SGL has a similar spangled pattern to the 55%Al-Zn-1.6%Si alloy hot-dip coated steel sheet (GL). The metal coating layer of SGL is formed in Al-rich and eutectic phases. Mg exist as MgZn₂ and Mg₂Si in eutectic phase. Superior corrosion resistance by the effect of Mg was confirmed in SGL in both the combined cycle corrosion test and exposure test in comparison with GL. In addition, pre-painted SGL exhibited corrosion resistance superior to pre-painted GL in the combined cycle corrosion examination and exposure examination. Especially in the exposure test, pre-painted SGL was verified as having long-term superior corrosion resistance to that of pre-painted GL in severe corrosion environments such as coastal area and those not protected from rain (under eaves).

1. 緒 言

55%Al-Zn-1.6%Si合金めっき鋼板(以降GLと称す)は優れた耐食性を有しており、めっき鋼板として、またプレコート鋼板の原板として、建材分野で広く使用されている。一方で、屋根壁などの建材分野では建造物の長寿命化や沿岸地域など厳しい腐食環境での使用などのニーズがあり、更なる耐食性の向上が求められている。

Zn-11%Al-3%Mg-0.2%Si合金めっき鋼板(スーパーダイマ®)¹⁾やZn-6%Al-3%Mg合金めっき鋼板(ZAM®)²⁾に代表されるように、日本製鉄(株)はめっき成分にMgを添加したZn-Al-Mg三元めっき鋼板とすることで、耐食性を向上させる技術を確立している。そこで日本製鉄はGLめ

き鋼板の更なる耐食性向上を目的とし、GL組成にMg成分を添加する検討を行った。結果として、GLベース組成では約2%のMgを添加した際に最も耐食性が向上することを見出し³⁾、55%Al-Zn-2%Mg-1.6%Si合金めっき鋼板エスジーエル®(以降SGLと称す)を開発した。

SGLとGLとのめっき組成を表1に示す。

本論文では、SGLめっき鋼板の特徴と耐食性、および

表1 SGLとGLのめっき組成の違い
Coating composition in SGL and GL

Sample	Composition (mass%)				Coating mass
	Al	Zn	Mg	Si	
SGL	55	41	2	1.6	AZ150
GL	55	43	0	1.6	

* 鉄鋼研究所 表面処理研究部 高機能処理研究室 研究第二課 主幹研究員 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

SGLを塗装原板として用いた塗装SGLの耐食性について紹介する。

2. エスジーエル® (SGL®) めっきの特徴

めっき外観を図1に示す。SGLはGLと同様にスパンゲル模様を発現し、意匠性に優れることが特徴である。SGLの断面EPMA(電子線マイクロアナライザー)の結果を図2³⁾に示す。めっき層は、Al-rich相を主相とし、Zn-rich相、Mg/Si相がその隙間を縫うように存在することが分かる。図3³⁾はSGLのX線回折(XRD)(線源Cu-Kα)分析の結果を示す。通常のGLで観察されるAl、Zn相のピーク以外にMg化合物として、Mg₂Si、MgZn₂のピークが観察された。以上から、SGLのめっき構造は、Al-rich相(Al相)の隙間を、Zn-rich相、MgZn₂相、Mg₂Si相が埋める三次元網目構造であると認められた。

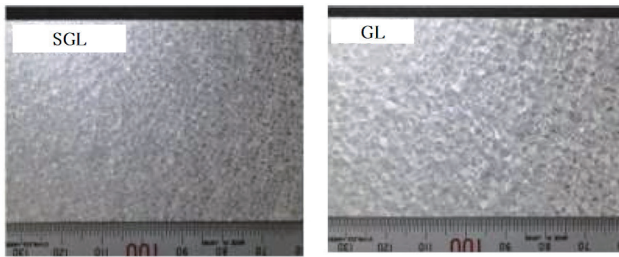


図1 めっき鋼板外観
The appearance of coating steel sheets

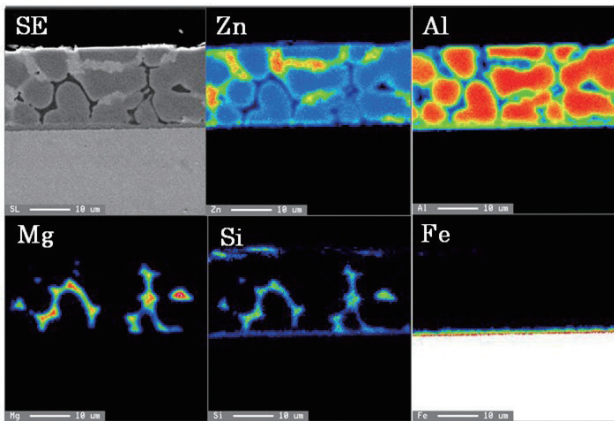


図2 SGLの断面EPMA³⁾
Sectional element mapping of SGL coating layer by EPMA³⁾

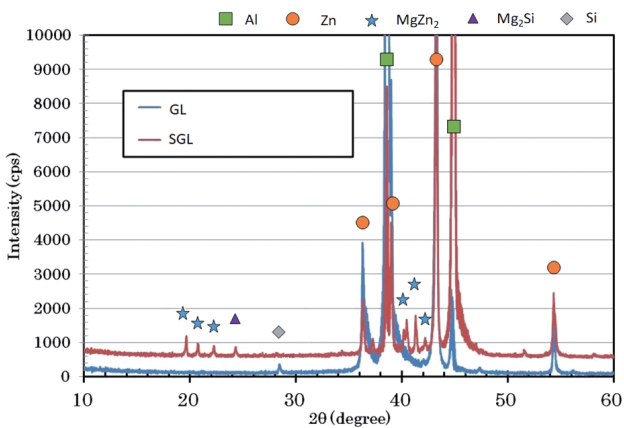


図3 SGLおよびGLのXRD分析³⁾
X-ray diffraction spectrum of SGL and GL³⁾

外にMg化合物として、Mg₂Si、MgZn₂のピークが観察された。以上から、SGLのめっき構造は、Al-rich相(Al相)の隙間を、Zn-rich相、MgZn₂相、Mg₂Si相が埋める三次元網目構造であると認められた。

GLはAl-rich相とZn-rich相の三次元網目構造により成り立つことが知られている。GLのスパンゲル模様は、Al-rich相のデンドライト成長に起因すると考えられており、SGLもGLと同様にAl-rich相を主相とするため、スパンゲルが発現していると推定される。

3. エスジーエル® (SGL®) の耐食性

3.1 エスジーエル® (SGL®) の促進腐食試験

図4に0.5%複合サイクル腐食試験(JIS H 8502に準拠。以下、0.5% CCTと記す)のサイクル条件を示す。0.5% CCT180サイクル後、および360サイクル後の腐食減量を図5³⁾に示す。SGLの腐食減量は小さくGLの約1/3以下であり、SGLの優れた耐食性が示された。図6³⁾には0.5% CCT180サイクル後のXRD分析結果を示す。SGL、GLと

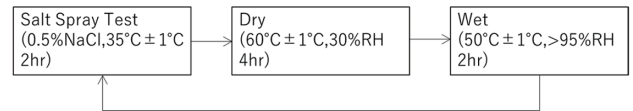


図4 0.5% CCT 試験条件
Conditions for 0.5% CCT

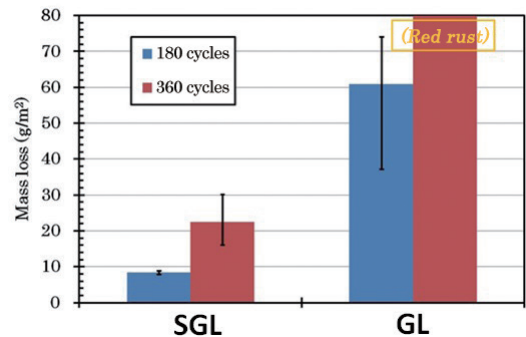


図5 0.5% CCT後の腐食減量³⁾
The mass loss of SGL and GL after 0.5% CCT³⁾

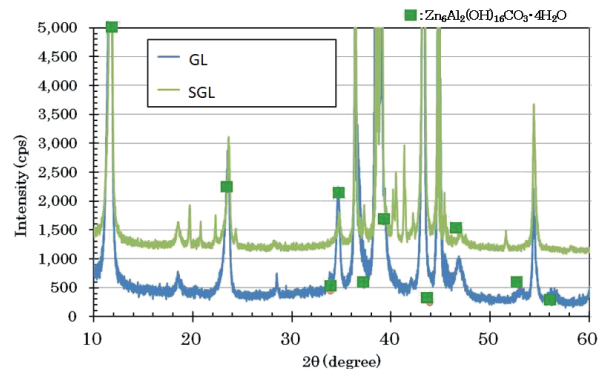


図6 0.5% CCT後のXRD分析³⁾
X-ray diffraction spectrum of SGL and GL after 0.5% CCT³⁾

もに $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ のピークが確認され、腐食生成物に違いは認められなかった。また、SGL の腐食生成物に Mg 化合物に由来するピークは確認できなかった。Zn-Al 合金と Zn-Al-Mg 合金の腐食挙動に関する先行研究によると、腐食生成物の構成相が同じでも Mg の存在により、腐食生成物がより緻密となり、高い耐食性が得られることが報告されている³⁾。SGL と GL の腐食生成物の構成相に顕著な差が見られない一方で、SGL が耐食性に優れる理由は、同様のメカニズムによると推測される。

3.2 エスジーエル[®] (SGL[®]) の屋外曝露試験

海浜環境における耐食性を評価するため、沖縄県にて屋外曝露試験を実施した。金属材料の腐食は、直接曝露と比較して雨がかからない遮蔽環境で厳しいことが知られることから、試験片は屋根に覆われた遮蔽環境に設置した。曝露試験 1 年後の SGL および GL の腐食減量を図 7³⁾ に示す。SGL は GL よりも腐食減量が小さく、屋外環境においても耐食性に優れていることが認められた。図 8³⁾ には曝露 1 年後の SGL 断面 EPMA 分析結果を示す。SGL の Al-rich 相には顕著な腐食は認められず、三次元網目構造に起因する Zn-rich 相が優先的に腐食している様子が観察された。

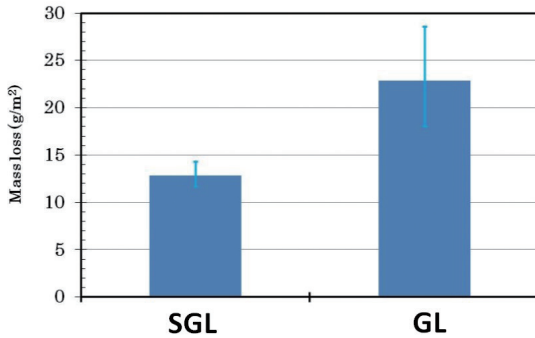


図 7 沖縄曝露 1 年経過後の腐食減量³⁾
The mass loss of SGL and GL after outdoor exposure test in Okinawa³⁾

また、腐食生成物はめっき層の上に厚く堆積しており、腐食生成物中には Mg が認められた。これは遮蔽環境では雨水が試験片に直接かからず、腐食生成物が流されにくかったためと考えられる。腐食生成物は、Zn, Cl, O が存在する領域と、Zn, S, Cl, O が存在する領域があり、前者の領域には塩化物、後者の領域には塩化物と硫酸塩の複合化した塩が存在すると推定される。腐食生成物の XRD 分析結果を図 9³⁾ に示す。SGL には促進腐食試験と同様に、 $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ が認められ、その他に $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ 、 $NaZn_4(SO_4)Cl(OH)_6 \cdot 6H_2O$ が確認された。一方、GL では $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ と $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ が確認された。

保護性の高い腐食生成物である $Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$ は Mg により安定化することが知られている⁹⁾。SGL の腐食生成物は GL よりも、その強度が強いことから、促進腐食試験の結果と同様に、Mg の効果により保護性の高い緻密な腐食生成物が安定化することで、耐食性が向上していると推測される。

4. 塗装 SGL の耐食性

SGL をめっき原板として用いた塗装 SGL の耐食性を評価した。塗装鋼板は、クロメート処理を行った板厚 0.35 mm

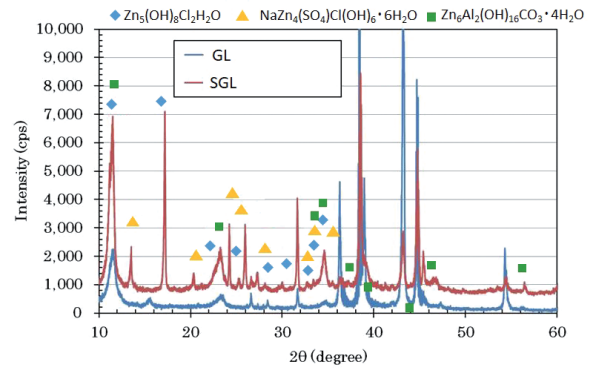


図 9 沖縄曝露試験 1 年後の SGL および GL の XRD 分析³⁾
XRD analysis of SGL and GL after outdoor exposure test in Okinawa³⁾

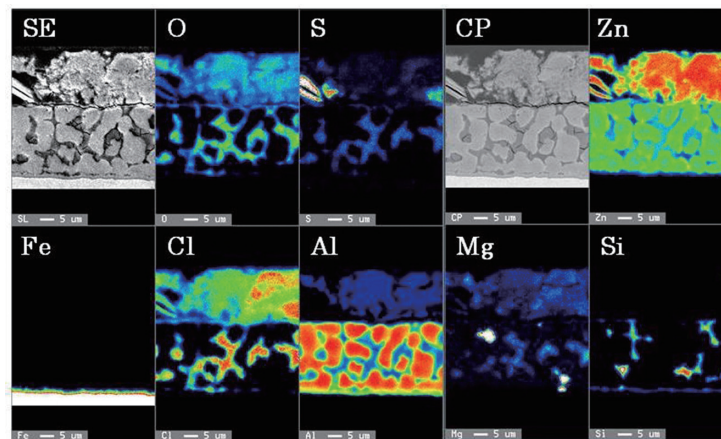


図 8 沖縄曝露 1 年後の SGL の断面 EPMA³⁾
Cross section of EPMA analysis of SGL coating after outdoor exposure test in Okinawa³⁾

の SGL (AZ150) 材にプライマーとしてクロメートタイプのエポキシ系塗料を 4 μ m, トップコートとしてポリエステル系塗料を 20 μ m 塗装・焼付けした。比較材として, 板厚 0.35 mm の GL (AZ150) 材に同じ処理・塗装を施したサンプルを用いた。

塗装 SGL の耐食性を図 10 に示す 5% 複合サイクル腐食試験 (JIS H 8502 に準拠。以下, 5% CCT と記す) で評価した。図 11⁷⁾ に 300 サイクルまでの最大エッジクリーブ (切断端部からの最大塗膜膨れ幅) 経時変化, 図 12⁷⁾ に 300 サイクル後の試験片外観を示す。塗装 GL と比較して塗装 SGL のエッジクリーブが小さく, 耐食性が良好であることが分かった。

塗装 SGL の実環境における耐食性を評価するため, 新潟県にある住宅の同一壁面に塗装 SGL と塗装 GL の成形

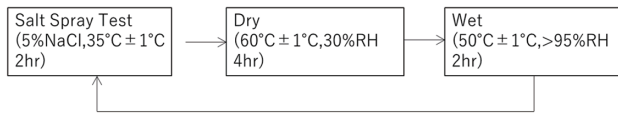


図 10 5% CCT 試験条件
Conditions for 5% CCT

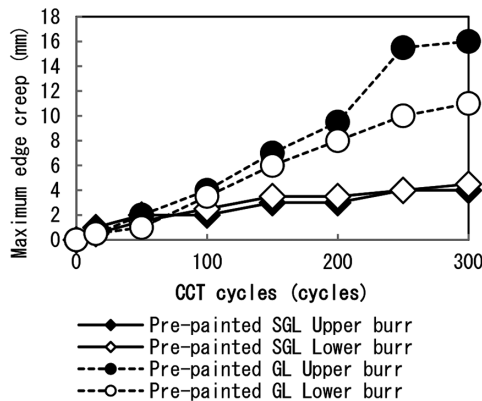
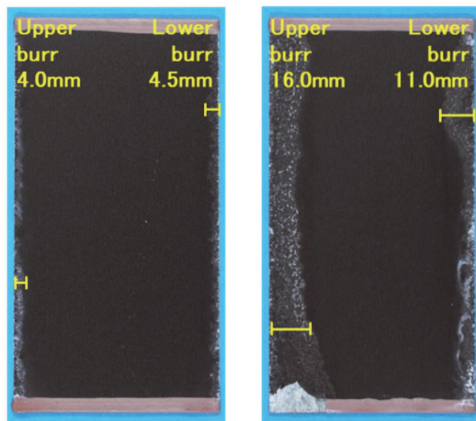


図 11 5% CCT における最大エッジクリーブの経時変化⁷⁾
Time dependence of maximum edge creep in 5% CCT⁷⁾



(a) Pre-painted SGL (b) Pre-painted GL

図 12 5% CCT 300 サイクル後の外観⁷⁾
Appearance of the specimens after 5% CCT for 300 cycles⁷⁾

品を施工し, 10 年の経過観察を行った。結果を図 13 に示す。なお, 本曝露試験の環境は, 離岸距離 60m という厳しい塩害地である。雨がかりにくく, より腐食が進みやすい軒下⁸⁾に着目すると, 塗装 GL では施工後 2~3 年で平面部, 曲げ加工部に点状の白錆が認められるのに対し, 塗装 SGL では白錆の発生はほとんどなく, 腐食の進行を抑制していることが確認できた。また, 5 年経過時点ではその差はより明確となっており, 10 年経過後も塗装 SGL の優位性は変わらなかった。実環境での屋外曝露試験結果から, 塗装 SGL は長期にわたり優れた耐食性を有していると認められた。

塗装 SGL の腐食状態を調査するため, 施工後 5 年経過時点における軒下 (非雨掛り部) の一部を採取し, 加工部断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) および EPMA (波長分散型 X 線分析法: WDX) により観察・分析した。結果を図 14 に示す。めっき成分である Zn および Mg を含む腐食生成物が, 成形加工の曲げ部分で生じた塗膜とめっきの割れ部を覆うように分布していることが確認できる。これは 3.2 項で述べたように, Mg によって Zn 系腐食生成物が緻密化し耐食性が向上していることを示唆する。この現象は平面部で発生する塗膜下腐食でも同様のことが生じていると推測される。そのため, 塗装 GL に比べ, 塗装 SGL の方が平面部・曲げ加工部ともに長期にわたって優れた耐食性を示すものと考えられる。

5. まとめ

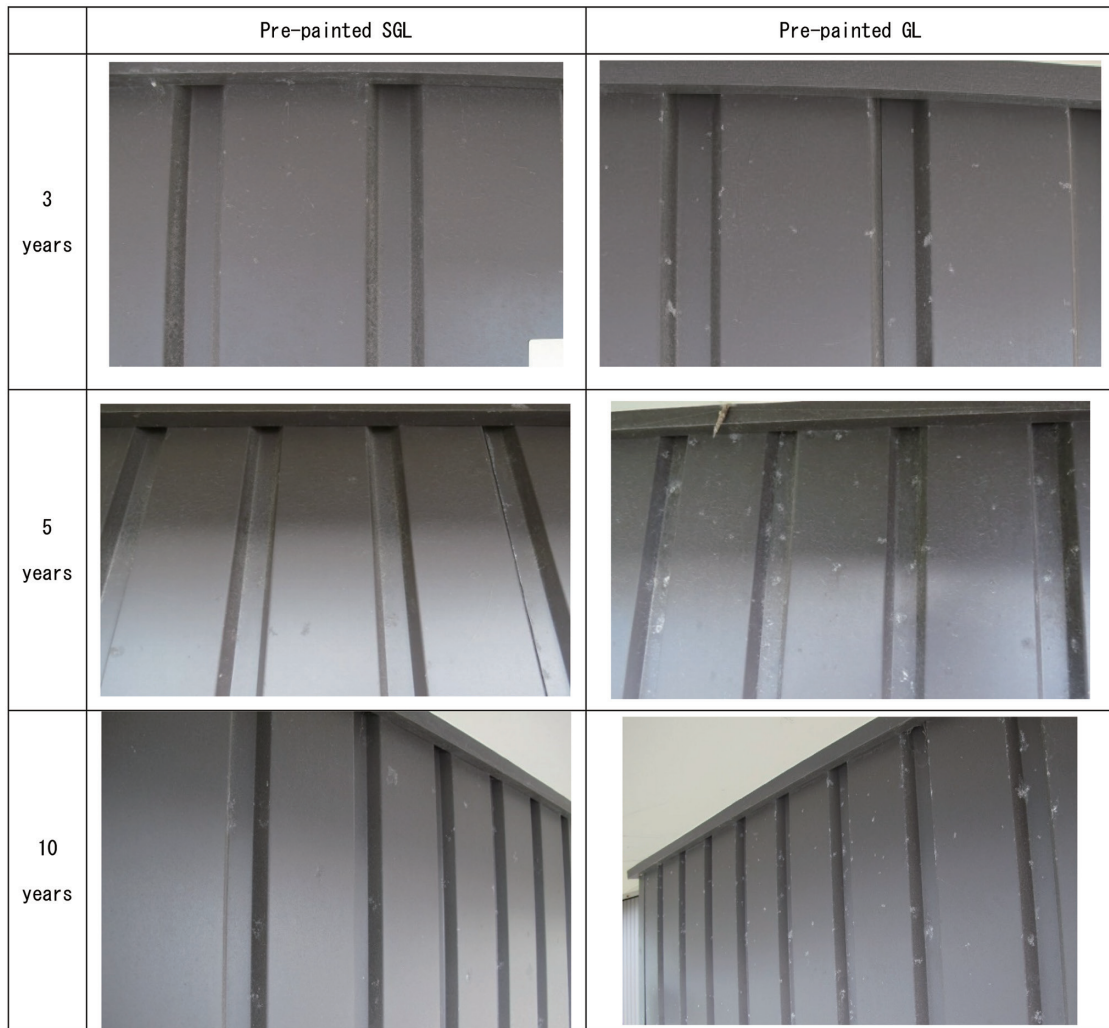
SGL のめっき表面は, GL と同様のスパンゲル模様を持ち, そのめっき組織は Al デンドライトと共晶部から成り立つことが確認された。Mg は, 共晶部に MgZn₂ および Mg₂Si の形態で存在し, SGL は GL と比較して, 促進サイクル腐食試験, 曝露試験のいずれでも優れた耐食性を示すことが確認された。これはめっき中 Mg の効果により, 緻密な腐食生成物が形成され, 耐食性が向上していると考えられる。



(a) Complete view

図 13 新潟県での実環境曝露試験結果 (外壁軒下, 離岸距離 60m)

Results of field exposure test in Niigata (outer wall under eaves)



(b) Results of observation

図 13 新潟県での実環境曝露試験結果 (外壁軒下, 離岸距離 60m) (続き)
Results of field exposure test in Niigata (outer wall under eaves) (continued)

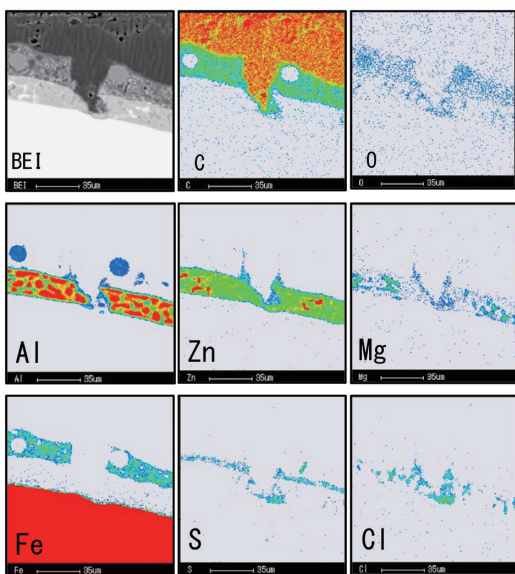


図 14 屋外曝露サンプルの曲げ加工部断面の SEM 像と元素マッピング (5年経過材)
SEM images and element mapping images of bending cross-section area in outdoor exposure specimens (5 years)

塗装 SGL は 5% CCT および屋外曝露試験において塗装 GL よりも優れた耐食性を示した。特に曝露試験では、海岸近傍かつ軒下 (非雨掛り部) という厳しい腐食環境においても、長期にわたって塗装 GL よりも優れた耐食性が認められた。

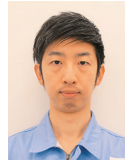
今後、更なる高耐食性が求められる建材用途において、SGL および塗装 SGL の適用が進むことを期待している。

参考文献

- 1) 森本 ほか：鉄と鋼. 89 (1), 161 (2003)
- 2) 小松 ほか：鉄と鋼. 86 (8), 534 (2000)
- 3) Fujii, S., Shimoda, N.: Galvatech 2015
- 4) 安田 ほか：高機能溶融亜鉛めっき被膜創成とナノ解析, 岡山, 2019-09, 日本鉄鋼協会
- 5) 篠崎 ほか：日本金属学会誌. 73 (7), 541 (2009)
- 6) 浦中 ほか：日新製鋼技報. (92), 9 (2011)
- 7) 杉谷：第 170 回秋季講演大会, 福岡, 2015-09, 日本鉄鋼協会
- 8) 高田 ほか：防錆技術講演大会. 37 (2016)



林田隆秀 Takahide HAYASHIDA
鉄鋼研究所 表面処理研究部
高機能処理研究室 研究第二課 主幹研究員
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



高田輝生 Teruo TAKATA
日鉄鋼板(株)
鋼板開発技術部 西日本鋼板開発課



石井康太郎 Koutarou ISHII
鉄鋼研究所 表面処理研究部
めっき研究室 研究第一課 主任研究員