

© 1991 ISIJ

論文

塩害腐食環境における Al めっき鋼板の腐食挙動におよぼす基体鋼中 Cr の影響

樋口 征順*・麻川 健一*

The Effect of Chromium in Substrate of Aluminized Steel Sheets on Corrosion Behavior under Salt Corrosive Environment

Seijun HIGUCHI and Ken'ichi ASAKAWA

Synopsis:

The influence of Cr content in substrate steel on corrosion resistance of aluminized steel sheet applied to be the exhaust system of automobile in salt corrosive environment was studied, and the following results were obtained.

(1) Corrosion resistance of aluminized steel became better with increase of Cr content in steel.

(2) Cr in steel diffused into coating layer in aluminizing process. With the effect of Cr, the aluminized steel shows excellent corrosion resistance. Cr in coating layer helps the generation of protective film which restrains cathodic reaction.

Key words: aluminized; chromium bearing steel; substrate; corrosion resistance; salt corrosive environment; automobile; hot dip coating.

1. 緒 言

Al めっき鋼板は他の表面処理鋼板に比べて耐食性、耐熱性がすぐれていることから、特に自動車排気系材料として用いられてきている。しかし近年、特に北米などにおいて道路凍結防止剤として融雪塩の使用量が増加してきており、このため腐食環境として厳しくなってきていている。そのために、排気系材料としての Al めっき鋼板の塩害腐食環境での耐久性の向上が重要となってきている。

すでに Al めっき鋼板の塩害腐食環境での腐食挙動について検討し、Al めっき鋼板の耐食性は、試験条件によって異なり、例えば塩水噴霧試験に比べて乾湿をくり返す複合腐食試験では著しく高耐食性を示し、Al めっき層の腐食速度は腐食過程において生成する腐食生成物の性状が深く関与し腐食生成物の結晶化の進行を抑制することにより腐食が抑えられることを明らかにした¹⁾。

本報では、高耐食性 Al めっき鋼板の開発を目的として Al めっきの基体鋼として、Cr 鋼を用いた場合のめっき層の塩害腐食環境下での耐食性への影響、その腐食挙動などについて検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

本実験に用いた基体鋼は、C 含有量が 0.01% 以下の鋼に、固溶する C と N の固定を目的として Ti を 0.05 ~ 0.3 wt% 含有させた鋼を基本として、Table 1 に示すように Cr を添加したものを用いた。供試材は、電解鉄を原料として真空溶解炉で目標成分に溶製し、熱間鍛造、冷間圧延により 0.8 × 80 mm のストリップに仕上げた。次いで無酸化炉方式の連続溶融めっきラインで、以下に示す条件で Al めっきを施した。

- 無酸化炉での加熱条件：空気比 1.2、加熱温度 600°C

- 還元炉での加熱条件：炉内雰囲気 H₂ 20% + N₂ D. P - 40°C 以下 O₂ 0.5 ppm 以下、最高板温 800°C

- めっき浴：浴組成 Al-9% Si、浴温 650°C

- 片面当たりのめっき付着量：40 g/m² (N₂ ガスワイピング法にて調整)

2.2 耐食性試験

塩害腐食雰囲気下の腐食試験として、JIS Z2371 に準拠した塩水噴霧試験（以下、SST と略す）、Fig. 1 に

昭和 62 年 4 月・63 年 11 月本会講演大会にて発表 平成 2 年 2 月 13 日受付 (Received Feb. 13, 1990)

* 新日本製鉄(株)八幡技術研究部 (Yawata R & D Lab., Nippon Steel Corp., Tobihata-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

Table 1. Chemical composition of specimens tested.

Steel	Content (wt%)								
	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Cr	N
Low C steel	0.004	0.02	0.30	0.019	0.015	0.060	0.063	0.00	0.0021
1.5%Cr added	0.004	0.01	0.21	0.012	0.012	0.019	0.050	1.50	0.0023
3%Cr added	0.003	0.01	0.20	0.011	0.004	0.039	0.11	2.90	0.0027
5%Cr added	0.003	0.08	0.29	0.009	0.006	0.0053	0.18	5.20	0.0048
7%Cr added	0.010	0.05	0.30	0.008	0.010	0.023	0.30	6.95	0.0047
9%Cr added	0.010	0.05	0.30	0.008	0.010	0.023	0.30	8.90	0.0050
11%Cr added	0.010	0.05	0.27	0.008	0.010	0.022	0.29	10.79	0.0049

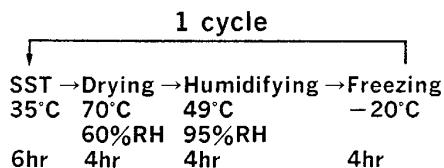


Fig. 1. Flow sheet of cyclic corrosion test.

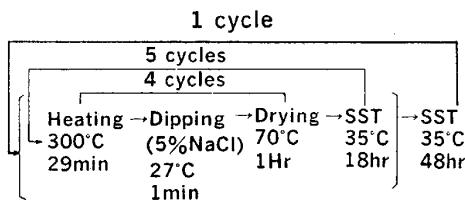


Fig. 2. Flow sheet of cyclic corrosion test with heating cycle.

試験条件を示す複合腐食試験（以後、これを CCT(1) と略す）およびマフラー装置の温度上昇⁹⁾を考慮して、Fig. 2 に示す試験条件の加熱複合腐食試験（以後、これを CCT(2) と略す）を行った。なお、SST、CCT(1) の試片は端面部をパラフィンでマスキングして端面の地鉄の影響を除いた。耐食性の評価は、試験評価試料面に対する白錆の発生割合の目視観察による測定、および腐食減量の測定により行った。腐食減量は、腐食試験後の試料を濃度 20 g/l の CrO₃ と 32 g/l の H₃PO₄ を含む水溶液中で 88°C、10 min の浸漬により腐食生成物を剥離し、腐食試験前後の重量差より求めた¹⁰⁾。

2・3 腐食生成物の同定

腐食生成物の同定はフィリップス製 PW1710-1729 型 X 線回折装置により、Target として Cu を用い、Voltage-current 40 kV-20 mA の条件による粉末法、および日本電子製 JDX-8030 型 X 線回折装置により、Target として Cu を用い、Voltage-current 40 kV-30 mA、入射角 2° の条件で薄膜法により X 線回折を行った。

2・4 電気化学的測定

Al めっき鋼板の 5 wt% NaCl 溶液中における腐食挙動を把握するため、大気開放下にて、参照電極に飽和甘汞電極を用い、27°C にて分極曲線の測定を行った。

なお、分極曲線は日亜計器製 CW-E2 型ポテンシオスタットにより、走査速度 1 mV/s の電位走査法により測定した。電極面積は 10 × 10 mm² である。

2・5 被覆層の化学分析

Al めっき鋼板の耐食性におよぼす被覆層中の含有金属の影響を把握するため、めっき層[†]と合金層および腐食生成物中に含まれる構成金属を高周波誘導プラズマ発光分析装置 (ICP) により分析した。なお、分析のための被覆層および腐食生成物の剥離方法は以下のとおりである。

(1) めっき層[†]の剥離

濃度 100 g/l の NaOH 溶液を用い、温度 80°C で化学溶解して剥離した溶液を分析に供した。

(2) 合金層の剥離

濃度 30 g/l の NaOH と 10 g/l の AlCl₃·7H₂O の水溶液を用い、温度 27°C で塩化銀を参照電極として電流密度 10 mA/cm² の定電流電解でめっき層電位 -0.3 V から合金層に到ると 0.4 V に上昇するので、この電位に到った点を終点としてめっき層を剥離した。ついで、濃度 50 g/l の HCl に 0.25 g/l のアミン系インヒビター（スギムラ化学工業製ヒビロン A-5）を添加した溶液を用い、27°C で合金層を化学溶解して剥離した溶液を分析に供した。

(3) 腐食生成物の剥離

濃度 100 g/l の (NH₄)₂HC₆H₅O₇ 溶液を用い、温度 70°C で 30 min 浸漬後に、機械的な擦過を加えて剥離後分析に供した。

3. 実験結果と考察

3・1 Cr 鋼を基体として用いた Al めっき鋼板の耐食性

SST における Al めっき鋼板の耐食性におよぼす鋼中 Cr 量の影響について調べた結果を Fig. 3 に示す。基体鋼中の Cr 量の増加とともに、めっき層の腐食減量

[†] 一般に溶融めっき鋼板のめっき層は合金層、付着金属を包含しているが本報告書では、合金層は除外し、めっき浴の付着金属 Al-Si 層をめっき層と定義する。

が減少し、めっき層の耐食性が向上する。特に、この傾向は鋼中Cr量5wt%以上で著しい。

つぎに SSTにおいて、耐食性の向上効果が明確に得

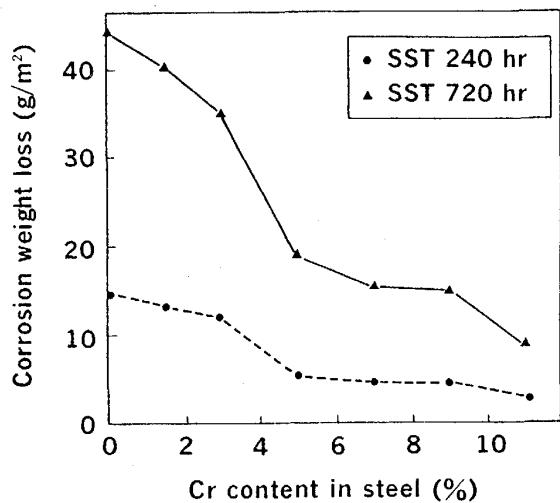


Fig. 3. Effect of Cr content in steel on the corrosion resistance of aluminized steel sheets in salt spray test.

られたCr鋼を基体としたAlめっき鋼板の代表例として、5wt%および11wt%Cr鋼また、比較として極低C鋼を用いたAlめっき鋼板の塩害腐食雰囲気を想定した、各種腐食試験による耐食性を検討した。SSTの結果はFig. 4、CCT(1)の結果はFig. 5、またCCT(2)の結果はFig. 6にそれぞれ示す。これらの図にみられ

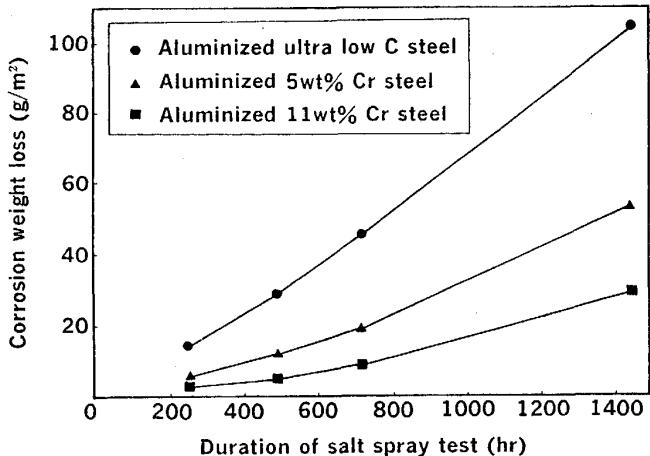


Fig. 4. Corrosion resistance of aluminized steel sheets with different Cr content in salt spray test.

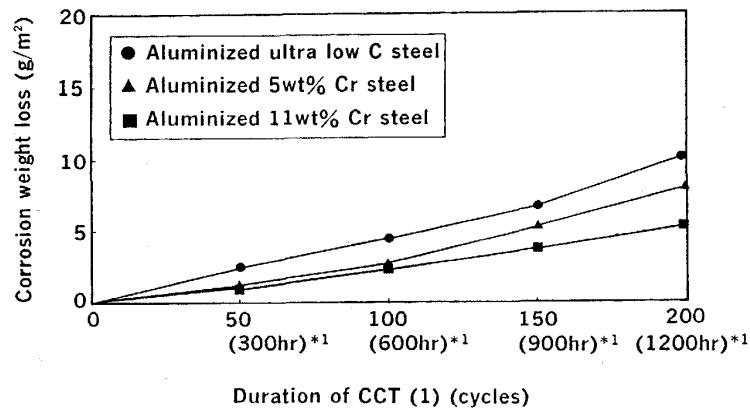
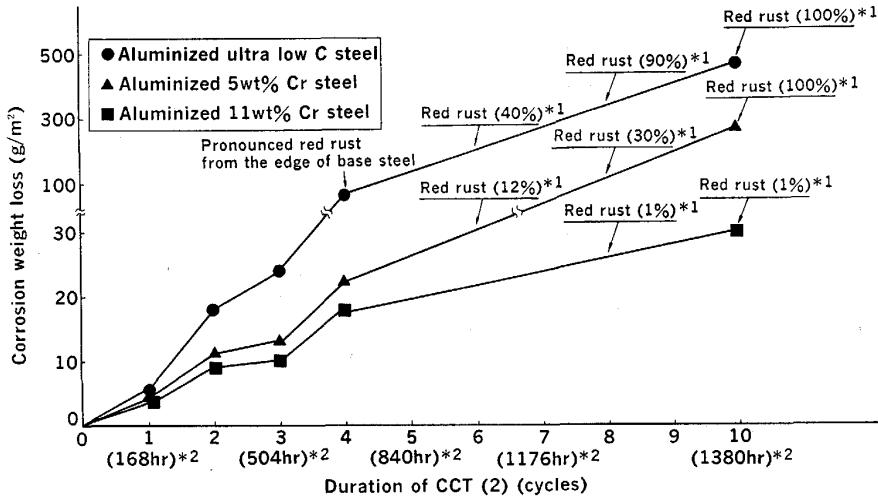


Fig. 5. Corrosion resistance of aluminized steel sheets with different Cr content in CCT (1).

*1 () denotes the total salt spray time.



*1 Red rust area (%) on the plane of test specimen

*2 () denotes the total salt spray time.

Fig. 6. Corrosion resistance of aluminized steel sheets with different Cr content in the CCT (2).

るよう、5 wt%Cr および 11wt%Cr 鋼を基体として用いた Al めっき鋼板の塩害腐食環境を対象とした各腐食試験における耐食性は、以下のように特徴づけられる。

(1) SST では、Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板は、腐食の進行が極低 C 鋼を基体とする Al めっき鋼板に比べて著しく少ない。SST 後の腐食生成物の粉末法による X 線回折結果が Fig. 7 で、この結果から腐食を促進する結晶性の腐食生成物、特にバイヤライト (Bayerite, $\beta\text{-Al(OH)}_3$) の(111)面の X 線強度でその生成量を比較すると、極低 C 鋼を基体とする Al めっき鋼板に比べて 5 wt%Cr 鋼および 11 wt%Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板の生成量は抑制されている。しか

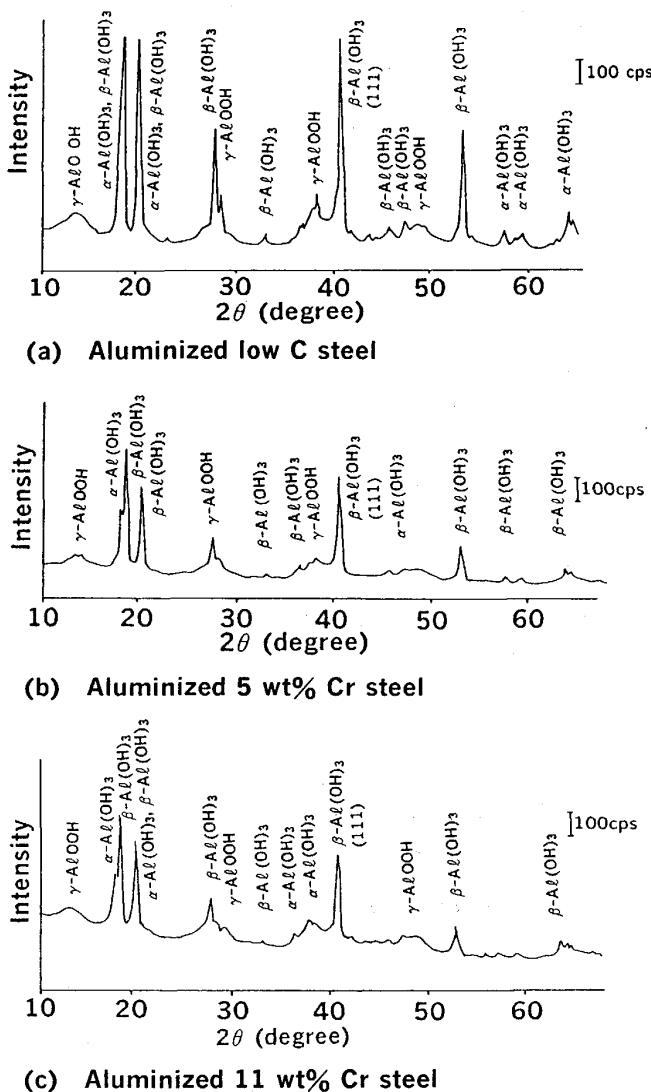
も基体鋼中 Cr 量が多いほど、その効果が大きい。また Fig. 7 の結果で腐食生成物としてバイヤライトの他にペーマイト (Boemite, $\gamma\text{-AlOOH}$)、ギブサイト (Gibbsite, $\alpha\text{-Al(OH)}_3$) がいずれの試料にも生成しており、これらの腐食生成物の X 線回折強度が鋼中 Cr 量が多いほど弱くなっている。このことは逆に鋼中 Cr 量が多くなると腐食生成物として結晶質が少なく、非晶質の物質が多く生成していることを示している。

(2) CCT(1)では、SST と湿潤雰囲気での腐食環境のもとで非晶質の Al 水和酸化物を主体とする腐食生成物が生じ、この腐食生成物が塩水環境下でのめっき層に対する保護皮膜として作用するため全般的に腐食速度を減じ Al めっき鋼板の腐食が著しく抑制される¹⁾。しかし基体鋼によって腐食減量に差があり Cr 添加鋼の方が少なく、かつ鋼中 Cr 量が多い方が耐食性にすぐれている。

(3) CCT(2)では、高温加熱状態から塩水浸漬の過程で粗雑な海綿状の腐食生成物が剥離されるため腐食外観は、緻密で、その腐食生成物は Fig. 8 に X 線回折結果を示すごとくダイアスボア (Diaspore, $\beta\text{-AlO(OH)}$) であり、極低 C 鋼を基体とする Al めっき鋼板は、この皮膜の欠陥部からの孔食が発生しやすい。しかし Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板の耐食性は、この欠陥部からの腐食が抑制され、その結果 Fig. 6 に示すごとく基体鋼の腐食による赤錆の発生を抑制する。この耐食性向上の効果は、鋼中 Cr 量の多いほど著しい。

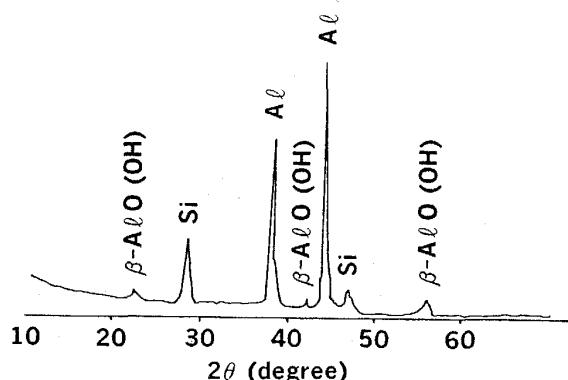
3・2 Cr 鋼を基体として用いた Al めっき鋼板のめっき被覆層組成

Cr 鋼を基体として用いた Al めっき鋼板は耐食性が向上するが、その要因を明らかにするため、めっき層と



Target : Cu Voltage current : 40 kV-20 mA
Powder X-Ray diffractometry

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the corrosion product of aluminized steel sheets with different Cr content after salt spray for 1440 h.



Target : Cu Voltage current : 40 kV-30 mA
Low incident angle parallel method

Fig. 8. X-ray diffraction pattern of the corrosion product of aluminized 5 wt% Cr steel sheet after CCT (2) for 3 cycles.

合金層における基体鋼中のCr量の影響を検討した。めっき層と合金層の構成金属についての化学分析結果をTable 2に示す。表から明らかなように、溶融Alめっき過程において基体鋼からの拡散によりめっき層中には

微量のCrが、また合金層中にはかなりの量のCrの存在が検出された。また、合金層は、5wt%以上のCr鋼では、Alに対するSi含有比率が高く、反面Fe含有比率の低い組成になっている。

Table 2. Chemical analysis of aluminized coating layer formed on the steel sheets different Cr content.

Base steel	Analysis of coating layer (%)				Analysis of intermetallic layer (%)			
	Cr	Fe	Si	Al	Cr	Fe	Si	Al
Ultra low C steel	0.005 (0.00006)	0.24 (0.00265)	7.80 (0.0848)	Bal.	0.120 (0.0024)	38.00 (0.7510)	11.30 (0.2233)	50.60
1.5%Cr	0.015 (0.00016)	0.132 (0.00143)	7.46 (0.0807)	Bal.	0.624 (0.0137)	40.34 (0.8879)	13.60 (0.2994)	45.43
3%Cr	0.036 (0.00039)	0.20 (0.00217)	7.80 (0.0848)	Bal.	1.280 (0.0267)	37.20 (0.7782)	13.70 (0.2866)	47.80
5%Cr	0.050 (0.00043)	0.188 (0.00204)	7.76 (0.0843)	Bal.	1.805 (0.0373)	33.33 (0.6891)	16.49 (0.3409)	48.37
7%Cr	0.051 (0.00056)	0.209 (0.00228)	8.07 (0.0880)	Bal.	2.006 (0.0424)	34.64 (0.7224)	16.09 (0.3405)	47.26
9%Cr	0.064 (0.00070)	0.235 (0.00256)	7.88 (0.0358)	Bal.	4.154 (0.0852)	32.18 (0.6604)	16.26 (0.3430)	47.40
11%Cr	0.082 (0.00089)	0.291 (0.0316)	7.65 (0.0832)	Bal.	4.467 (0.0965)	33.21 (0.7177)	16.05 (0.3469)	46.27

* Numerical value in () denotes the ratio of the content of each constituent to that of aluminum.

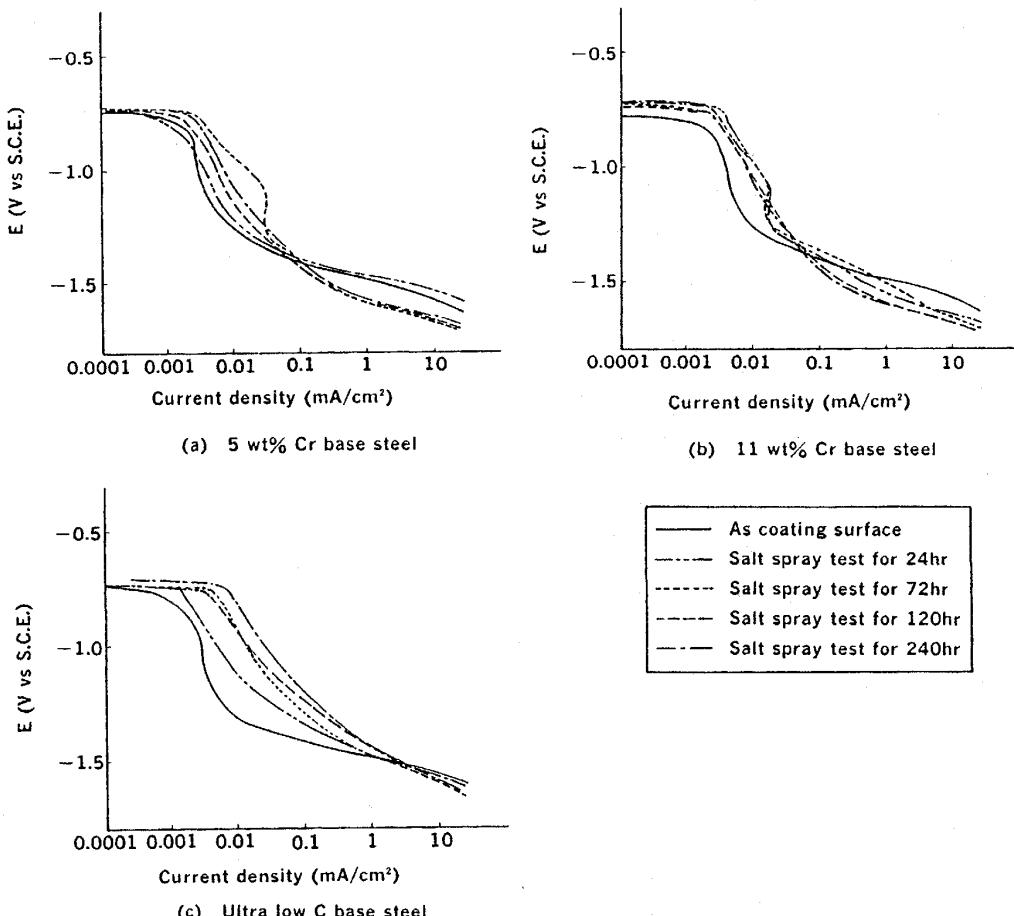


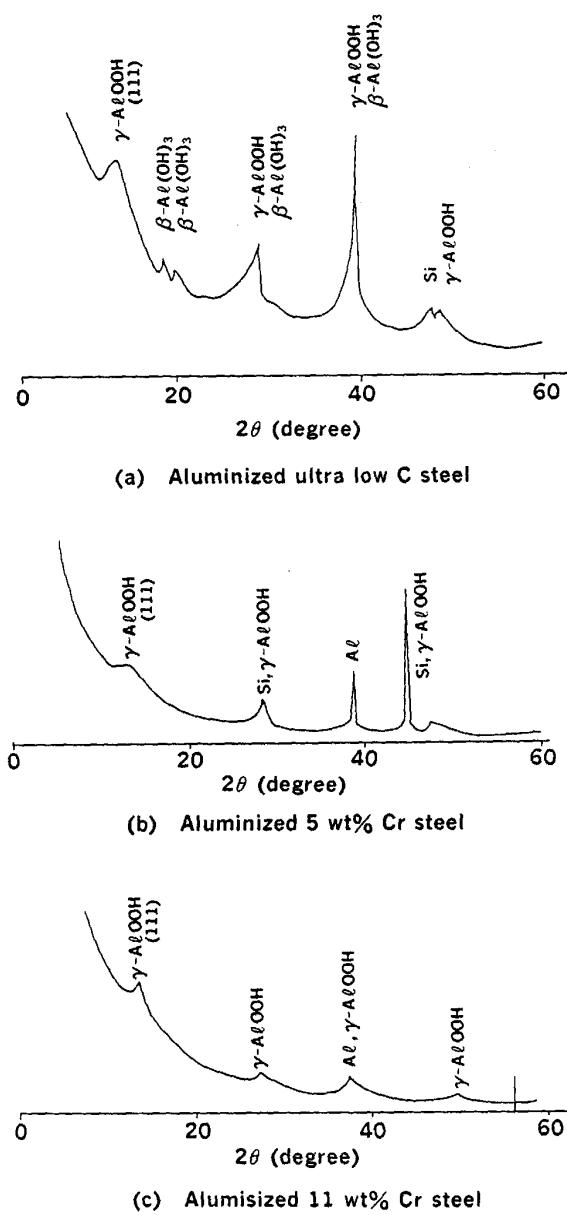
Fig. 9. Cathodic polarization curves of aluminized steel sheets using Cr contained base steel subjected to salt spray for various time in 5%NaCl solution.

3・3 塩水環境におけるめっき層の耐食性向上におよぼすめっき層中 Cr の効果

1 節において述べたように、基体として Cr 鋼を用いた Al めっき鋼板は SST において、そのめっき層の腐食速度が著しく抑制され耐食性が向上する。これはめっき層中に含まれる微量 Cr の効果と考えられる。

そこで、Cr 鋼を基体として用いた Al めっき鋼板の耐食性向上にめっき層中 Cr がどのように寄与しているかを知るために、耐食性向上に明確な効果を表した 5 wt% および 11 wt% Cr 鋼を用いためっき鋼板の塩水環境における腐食挙動について検討した。一般に Al めっき鋼板の耐食性向上には、Al めっき層表面にカソード反応抑制皮膜が生成されることが効果的であり¹⁾、Cr 鋼を基体とした Al めっき鋼板の耐食性向上がめっき層中 Cr によりカソード反応抑制皮膜形成を助長するものであるか否かについて調べた。

そこで、SST 時間を変えた Al めっき鋼板のカソード分極曲線を測定した。その結果を Fig. 9 に示す。各試料ともそのカソード分極は、腐食試験前のカソード分極に比べて小さくなるが、その傾向は Al めっき鋼板の基体鋼組成によって異なる。すなわち、極低 C 鋼を基体とする Al めっき鋼板は、SST で結晶性のベーマイトとバイヤライトを主体とする腐食生成物が生成されやすく、そのためにカソード反応が促進され、腐食生成物の欠陥部を主体にアノード反応が活発になる。その結果、SST 時間の増加につれカソード反応を促進する粗雑な海綿状のバイヤライトの生成量が増し、さらに腐食速度が増加する傾向を示す¹⁾。これに対して、5 wt% および 11 wt% Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板の腐食初期のカソード分極は、極低 C 鋼を基体とする Al めっき鋼板のそれに比べてかなり大きくなる。さらに、このカソード分極は、SST 時間を増して腐食生成物の生成量を増加させても、ほとんど変わらずほぼ同じ大きさである。この結果は、Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板では、SST によりカソード反応を抑制する腐食生成物の存在を示している。すなわち、この腐食生成物は、腐食を抑制する保護皮膜としての作用を有している。このような腐食生成物皮膜の鋼中 Cr 量による差異を知るために極低 C 鋼、5 wt% および 11 wt% Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板の 120 h SST 後の腐食生成物の X 線回折結果を Fig. 10 に示す。この X 線回折結果から極低 C 鋼を基体とする Al めっき鋼板はベーマイト、バイヤライトが生成しているが、5 wt% Cr 鋼、11 wt% Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板にはベーマイトのみが検出され、しかも(111)面の X 線強度で比較すると Cr 鋼に生



Target : Cu Voltage current : 40 kV-30 mA
Low incident angle parallel method

Fig. 10. X-ray diffraction pattern of aluminized steel sheet using Cr contained base steel subjected to the salt spray test for 120 h.

成したベーマイトの量は少なく、Fig. 7 の結果と併せて考えると非晶質の Al 水和酸化物を主体とする皮膜が生成しているものと考えられる。

ところで Al は一般に水と反応すると非晶質の Al 水和酸化物が生成し腐食の進行に伴い結晶性のベーマイト、次いでバイヤライトが生成することが知られている¹⁹⁾。従って Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板の SST では、結晶性の腐食生成物ベーマイトあるいはバイヤライトの生成が抑制され、非晶質性の Al の水和酸化物を主体とする皮膜が生成しやすく、この皮膜が腐食

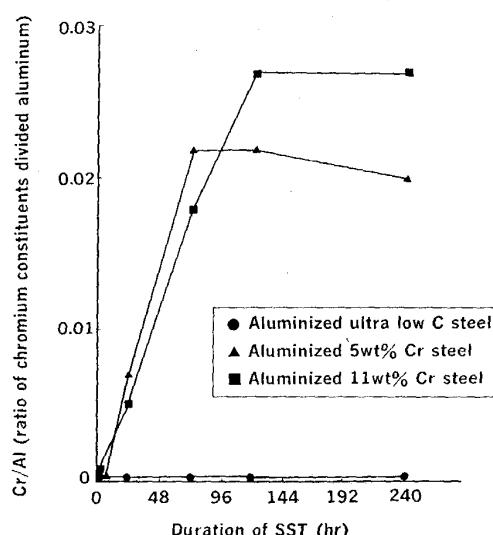


Fig. 11. Dissolved chromium contents in the corrosion product of aluminized steel sheets using the steels of different Cr content subjected to the salt spray test for various time.

の進行を抑制する作用を有するものと考えられる¹⁾。この効果は、鋼中Cr量の多い11wt%Cr鋼において特に著しい。

以上のように、5wt%および11wt%Cr鋼を基体とするAlめっき鋼板は、その腐食過程で腐食の進行を抑制する保護皮膜としての機能を有する非晶質性のAl水和酸化物の形成を促進し、その結果、結晶性の腐食生成物の生成を抑制して、耐食性が向上するものと考えられる。

Fig. 11は、めっき層の腐食生成物中Cr量のSST時間依存性を示すが、この図に明らかなようにCrは、SSTによる腐食生成物中に濃縮している。Crが腐食生成物中に含まれることによって、非晶質のAl水和酸化物性の皮膜を形成させ結晶性の腐食生成物の生成が抑制されるものと考えられる。

Alの耐食性におけるクロメート(Chromate, CrO_4^{2-})やダイクロメトイオン(Dichromate, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)の作用については、従来から多くの研究がなされており、Alの表面皮膜の欠陥部に対する補修作用を有することが報告されている^{11)~17)}。また、このクロメートやダイクロメトイオンの補修作用に対する機構についてはそれらが皮膜内に侵入して素地のAlと反応して Cr_2O_3 のような3価のCr塩の生成による皮膜の補修および皮膜上に吸着して可溶性のAlイオン種の生成を抑える機構¹⁴⁾¹⁵⁾あるいはクロメトイオンが単分子層で酸化皮膜表面に吸着して皮膜中への水分子の侵入を防ぐことにより皮膜の水和を抑制する機構¹⁷⁾などが

提案されている。

一方、本研究のめっき層中に含まれているCrはSSTにおいて、AlがAlイオンの生成ならびその水和反応により水和酸化物が生成される過程において、同じように Cr^{3+} が生成されて、それが $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の形態¹⁸⁾で腐食生成物中に濃縮されると考えられる。Cr鋼を基体とするAlめっき鋼板は、腐食生成物中に含まれる水和 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の作用によって、短時間のSSTで欠陥の少ない非晶質性の腐食生成物が形成され、その結果、結晶性の腐食生成物ベーマイトとバイヤライトの生成が抑制されるものと考えられる。

以上、Cr鋼を基体とするAlめっき鋼板のSSTなどの塩水環境におけるめっき層の耐食性の向上は、Cr含有腐食生成物のめっき層に対する保護作用により結晶性の腐食生成物の生成を防止することによる。また、この耐食性向上の効果は、めっき層中、したがって腐食生成物中に含まれるCr量が多くなる11%Cr鋼の場合に著しくなる。

4. 結 言

塩害腐食環境においてすぐれた耐食性を有するAlめっき鋼板の開発を目的として、Cr鋼を基体としたAlめっき鋼板の耐食性および腐食生成物の性状の影響について検討を行い、次の諸点を明らかにした。

(1)めっき基体としてCr鋼を使用することによりAlめっき鋼板の耐食性は向上し、その効果は鋼中Cr量の増加とともに向上する。これは溶融Alめっき過程において基体からのめっき層中に拡散したCrによる。

(2)めっき層中に含まれるCrは、腐食の初期過程において腐食生成物中に溶出して濃化することにより、カソード反応を抑制する腐食生成物を形成して、めっき層の腐食速度を減少させる。

文 献

- 1) 橋口征順、麻川健一: 鉄と鋼, 77 (1991), p. 258
- 2) 大森隆之、麻川健一、橋口征順、山本二三夫、丸田昭憲: 鉄と鋼, 72 (1986), S450
- 3) 服部保徳、安藤敦司、内田幸夫、広瀬祐輔: 鉄と鋼, 73 (1987), S1192
- 4) 大森隆之、麻川健一、橋口征順: 材料とプロセス, 1 (1988), p. 1622
- 5) 内田幸夫、服部保徳、広瀬祐輔: 材料とプロセス, 1 (1988), p. 1623
- 6) 橋口征順、麻川健一、大森隆之、藤永実、山本二三夫: 特開昭 61-231152
- 7) 内田幸雄、服部保徳、広瀬祐輔: 特開昭 61-147865
- 8) 橋口征順、麻川健一、梅野耕司、藤永実、大森隆之: 特開昭 64-467
- 9) 山村英俊、田原広光、山本祥三: 自動車技術会“学術講演会前刷集87”(1987), p. 651

-
- 10) 田島 栄, 佐藤不二生, 馬場宣良, 福島敏郎: 電気化学, **27** (1959), p. 647
 - 11) M. F. A. RABBO, J. A. RICHARDSON, G. C. WOOD and C. K. JACKSON: Corros. Sci., **16** (1976), p. 677
 - 12) M. A. HINE, D. S. KEIR and M. J. PRYOR: J. Electrochem. Soc., **112** (1965), p. 24
 - 13) M. A. HINE and M. J. PRYOR: J. Electrochem. Soc., **114** (1967), p. 1001
 - 14) K. KAWANO, N. BABA and S. TAJIMA: Denki Kagaku, **40** (1972), p. 40
 - 15) K. KAWANO, N. BABA and S. TAJIMA: Denki Kagaku, **14** (1972), p. 632
 - 16) J. A. RICHARDSON and G. C. WOOD: J. Electrochem. Soc., **120** (1973), p. 193
 - 17) 金野英隆, 小林史朗, 高橋英明, 永山政一: 北海道大学工学部研究報告, **102** (1981), p. 103
 - 18) M. POURBAIX: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (1966), p. 256 [Pergamon Press]
 - 19) R. K. HART: Tras. Faraday Soc., **53** (1957), p. 1020