

論 文

溶融アルミニウムめっきステンレス鋼板の耐候性

吉崎 布貴男* 服部 保徳* 三吉 泰史** 清水 剛***

Atmospheric Corrosion Resistance of Hot-dip Aluminized Stainless Steel Sheet

Fukio Yoshizaki, Yasunori Hattori, Yasushi Miyoshi, Takeshi Shimizu

Synopsis:

A 15-year outdoor exposure test has been carried out to investigate atmospheric corrosion behavior of hot-dip aluminized stainless steel sheet in a marine environment. The results obtained are as follows:

- (1) A hot-dip aluminized stainless steel sheet shows excellent corrosion resistance without red-rust even at bare edges and scribes after 15 years of exposure in a marine environment.
- (2) The surfaces of bare edges and scribes of a hot-dip aluminized stainless steel sheet are covered with amorphous corrosion products mainly consisting of Al, S and O.
- (3) These corrosion products cover the surfaces of bare edges and scribes at an early stage of exposure and remain stable for a long period. As a result, an oxygen reduction reaction is remarkably suppressed at the surfaces of bare edges and scribes, leading to excellent corrosion resistance near the bare edges and the scribes.

1. 緒言

中国経済の発展にともない世界的レベルで工業生産に必要な種々の原料の需給逼迫が深刻な問題となってきた。鉄鋼原料も例外ではなく、とくにステンレス鋼の主原料であるNiやMoの高騰は先が見えず、オーステナイト系鋼種からフェライト系鋼種あるいは省Mo鋼種への切り替え検討の動きが盛んになりつつある。しかしながら、NiやMoは塩害耐食性向上¹⁾に有効な元素であり、塩害の厳しい地域では高Cr、高Ni、Moを含有する高耐食ステンレス鋼が使用されることが多い。

筆者らは、Crを11mass%含有するSUH409L鋼を基材に溶融アルミニウムめっきを施した材料が、めっきの無いSUH409L鋼やSUS430鋼に赤錆が発生する厳しい塩害環境において、平坦部だけでなく鋼素地露出部においても優れた耐食性を示すことを見出している²⁾。SUH409L

鋼やSUS430鋼といった11～17mass%程度のCr含有鋼板を基材に溶融アルミニウムめっきを施した材料が、高Cr、高Ni、Moを含有するステンレス鋼板の代替材として展開できれば、安価な材料として期待が持てる。そのためには、その防食機構を十分に理解しておくことが重要である。

本報では、海岸環境で15年の長期にわたる大気暴露試験を行った溶融アルミニウムめっきステンレス鋼板の耐候性を示すとともに、その防食機構について検討した結果を述べる。

2. 実験方法

2.1 供試材

Table 1 に供試材を示す。本実験にはCrを11mass%含有するSUH409L鋼と17mass%含有するSUS430鋼を基材

*技術研究所 表面処理研究部 表面処理第一研究チーム 主任研究員

**技術研究所 表面処理研究部 表面処理第一研究チーム

***技術研究所 表面処理研究部 表面処理第一研究チーム チームリーダー

Table 1 Materials for exposure tests

Specimen	Thickness (mm)	Chemical composition of steel (mass%)						Coating weight (g/m ²)
		C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	
Aluminized SUH409L (11%Cr)	0.65	0.01	0.60	0.28	10.8	-	0.2	47
Aluminized SUS430 (17%Cr)	0.45	0.06	0.53	0.32	17.1	-	-	52
Aluminized steel	0.4	0.04	0.01	0.28	-	-	-	46
SUH409L 2D	1.2	0.01	0.58	0.27	11.4	-	0.3	-
SUS430 2B	0.9	0.06	0.50	0.31	17.2	-	-	-
SUS304 2D	1.0	0.02	0.30	0.97	18.1	9.28	-	-

とし溶融アルミニウムめっきを施した材料（以下、Alめっき11%Cr含有鋼板、Alめっきステンレス鋼板、とそれぞれする）を用いた。比較として低炭素鋼を基材とする溶融アルミニウムめっき鋼板（以下、Alめっき鋼板とする）ならびにSUH409L鋼、SUS430鋼、SUS304鋼の裸材も試験に供した。いずれの溶融アルミニウムめっき材とも連続式溶融めっきラインで製造したもので、Siを9.5mass%含むめっき浴に浸漬後、片面あたりのめっき付着量が約45g/m²になるようにガスワイピングで調整し、その後クロメート処理を施した。

2.2 大気暴露試験

大気暴露試験は、千葉県白浜町と阪神工業地帯に位置する日新製鋼株式会社堺製造所構内の岸壁横で実施した。白浜暴露場は房総半島南端の太平洋岸から約10mに位置する2階建てビルの屋上にある。海塩粒子の影響を強く受ける海岸環境であり、その暴露場所での溶融亜鉛めっき鋼板の腐食速度は年間あたり約20g/m²を示し、沖縄での溶融亜鉛めっき鋼板の腐食速度に匹敵する^{3~5}。

暴露試験片（100^W×200^Lmm）には、内曲げ半径が板厚と等しい180度の曲げ加工（2T曲げ加工）、鋼素地に達するクロスカットおよび5mm高さの張り出し加工を施し、切断端面を露出した状態で試験に供した。暴露試験は、南向きで水平面に対し35°に傾斜した架台にフェノール樹脂製ワッシャーを介して試験片の3隅を固定する方法で行った。白浜での暴露試験は1988年5月から2003年10月までの15年5ヶ月、堺製造所構内岸壁横での暴露試験は2005年5月から1年実施した。

2.3 腐食状態の調査

暴露試験片の平坦部および鋼素地露出部（切断端面、2T曲げ加工部）の色調と腐食生成物の発生程度を目視観察し、平均的な外観を呈する部分のめっき層の断面組織を光学顕微鏡で観察した。腐食生成物は電子線マイク

ロアナライザ（EPMA）、視射角15°でコリメータ径を30μmとした微小部X線回折（Cr管球、40kV、150mA）および透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて分析した。TEMによる断面観察用の薄膜試料は、Gaイオン源を用いた集束イオンビーム（FIB）加工により作製した。明視野像は日立製作所製H-9000UHRを用いて加速電圧300kVで撮影した。ナノプローブ電子線回折（ND）およびエネルギー分散型X線分析（EDX）による組成分析は日立製作所製HF-2000にて加速電圧200kV、ビーム

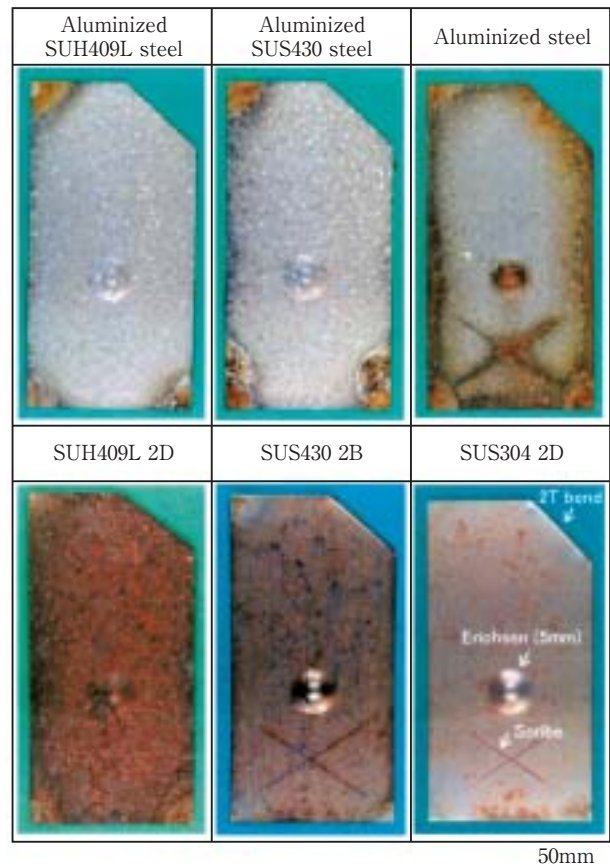


Fig. 1 Surface appearance of specimens after 15 years of exposure.

径5nmで行った。

2.4 分極曲線の測定

暴露試験片から平坦部および鋼素地露出部である切断端面を切り出し、分極曲線の測定に供した。平坦部については測定面が10mm×10mmとなるようにシリコン樹脂でマスキングした。切断端面については、めっきのかぶりの無い破断面だけが測定面となるようにその周囲をシリコン樹脂でマスキングした。このとき切断端面の露出長さは15mmに揃えて分極曲線のデータを採取した。測定液としてはNaClとNa₂SO₄を添加してCl⁻とSO₄²⁻濃度をそれぞれ0.02mass%に調整した水溶液（室温，空気開放，pH5.8）を用い⁶⁾，走査速度を1mV/sとしてアノード・カソード分極曲線をそれぞれ測定した。対極にはカーボン電極，参照極には飽和カロメル電極（S.C.E.）を用いた。また，得られた分極曲線から外挿法により腐食電流密度を求めた。

3. 実験結果

3.1 表面外観および腐食形態

大気暴露15年の表面外観および切断端面と2T曲げ加工部の外観をFig. 1，Fig. 2にそれぞれ示す。Alめっき

11%Cr含有鋼板とAlめっきステンレス鋼板は表面の金属光沢がなくなっているものの，平坦部，鋼素地露出部（切断端面，2T曲げ加工部）に赤錆の発生はみられない。また，鋼素地露出部は白錆で覆われている。Alめっき鋼板の場合もAlめっき11%Cr含有鋼板やAlめっきステンレス鋼板同様，試験片中央の平坦部に赤錆の発生は認められない。しかし，鋼素地露出部には赤錆が発生しており，切断端面から平坦部にかけて5～10mm程度の幅でしみ状に赤錆が広がっている。SUH409L鋼裸材ならびにSUS430鋼裸材では試験片全体に赤錆が発生している。SUS304鋼裸材にも発錆や点状赤錆が全面にみられ，厳しい腐食環境であることがうかがわれる。

Fig. 3に暴露15年のAlめっき11%Cr含有鋼板ならびにAlめっきステンレス鋼板の断面組織を示す。また，Fig. 4に暴露15年のAlめっき鋼板の断面組織を示す。平坦部においてはいずれのめっき鋼板もめっき層中に局部的に腐食が進行している部分がみられるものの，全体的にみると腐食の程度は軽微であり，塩害に対してAlめっき層が高い耐食性能を有していることがわかる。一方，鋼素地露出部になると，Alめっき鋼板の場合，その周辺のAlめっき層は完全に消失し，鋼素地に40μm程度の侵食が認められる部分が観察される。これに対し，Alめっき11%Cr含有鋼板とAlめっきステンレス鋼板では部分的にめっき層が残存しており，鋼素地の腐食はみられ

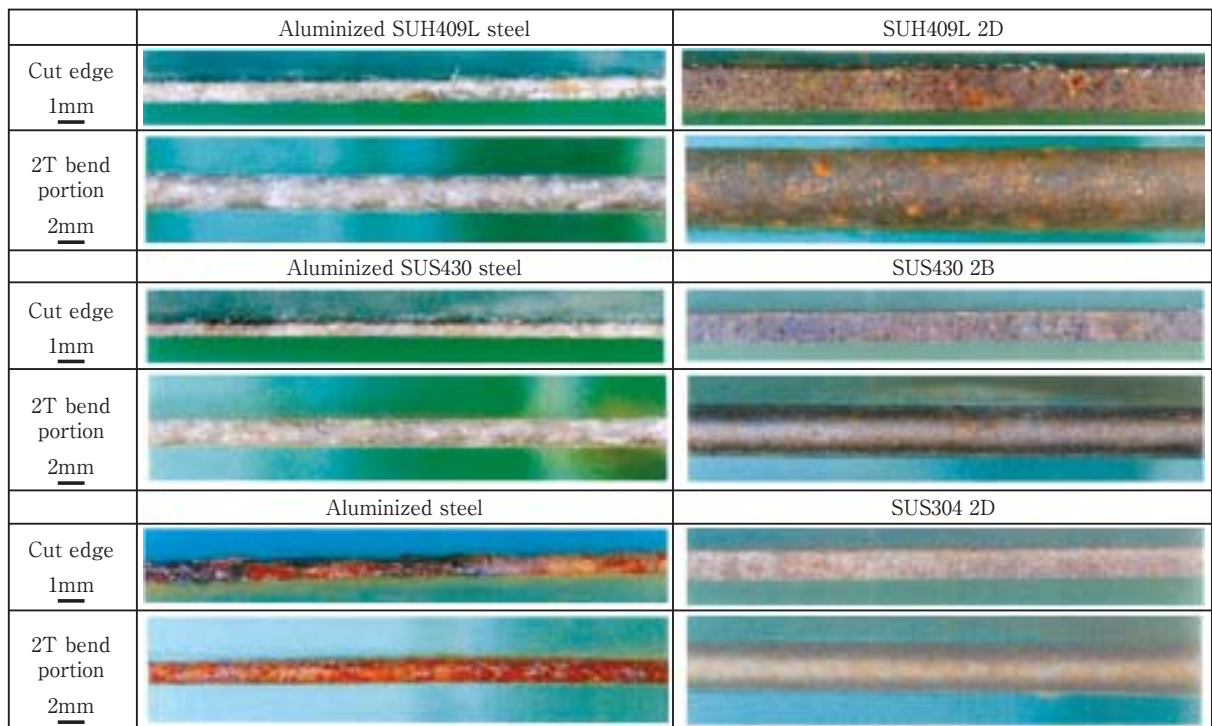


Fig. 2 Appearance of cut edges and 2T bend portions after 15 years of exposure.

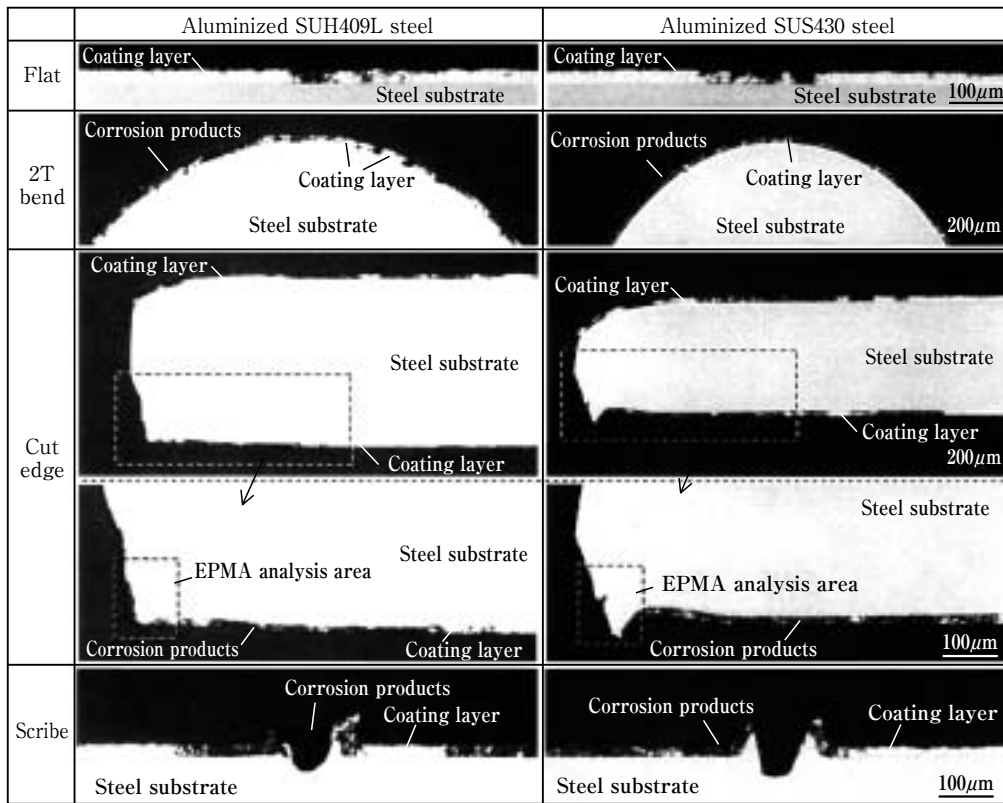


Fig. 3 Cross-sectional microstructures of aluminized SUH409L steel and aluminized SUS430 steel after 15 years of exposure.

ない。それらの鋼素地露出部はめっき層が溶出して生成した腐食生成物により覆われている。

以上のことから、Alめっき11%Cr含有鋼板ならびにSUS430鋼を基材にしたAlめっきステンレス鋼板は、SUS304鋼裸材が腐食する厳しい塩害環境において、いずれの部位にも赤錆の発生がみられず、優れた耐食性を有することが明らかとなった。

3.2 腐食生成物

Fig. 5～7はそれぞれ15年間暴露したAlめっき11%Cr含有鋼板、Alめっきステンレス鋼板およびAlめっき鋼板の切断端面部の断面をEPMAで分析した結果である。ここでは、写真中の左側面が切断端面、下面がめっき面となっている。Alめっき11%Cr含有鋼板とAlめっきステンレス鋼板の場合、鋼素地の腐食は認められず、めっき表面から切断端面にかけてAl、Oを主体とし、S、Clを含んだ腐食生成物が10～20 μ mの厚みで覆っている。これに対し、Alめっき鋼板の切断端面にはSを含むAl、Fe、Oを主体とした腐食生成物が覆っており、鋼素地に近い側ではFe濃度が高く、表層側でAl濃度が高い特徴を有している。

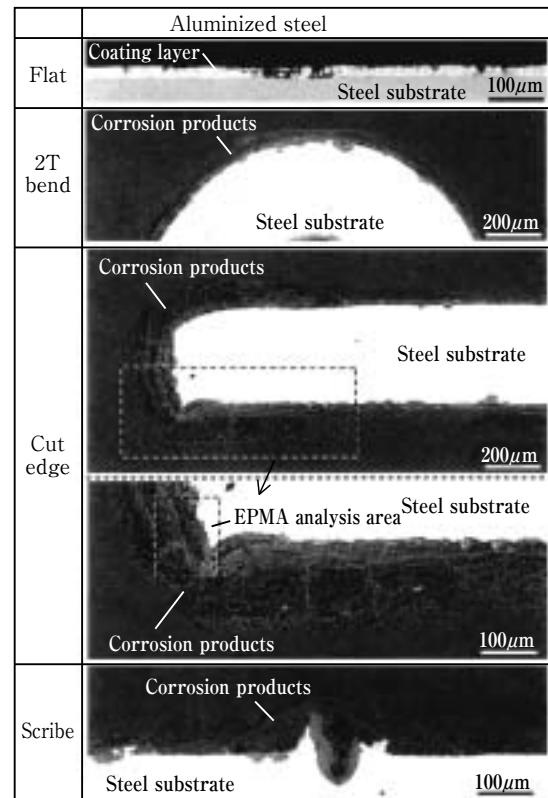


Fig. 4 Cross-sectional microstructures of aluminized steel after 15 years of exposure.

Fig. 8 は暴露15年後の切断端面の鋼素地露出部における微小部X線回折図形である。Alめっき11%Cr含有鋼板とAlめっきステンレス鋼板の切断端面からは鋼素地の回折ピークのみが検出され、腐食生成物の回折ピークは検出されない。このことから、切断端面を覆っているAl, O主体の腐食生成物は結晶性に乏しいと考えられる。Alめっき鋼板の場合、Alに関わる腐食生成物の回折ピークは同様に認められないものの、鋼素地の腐食による α -FeOOHと Fe_3O_4 の生成が認められる。

以上示したように、Alめっき鋼板の鋼素地露出部に

生成する腐食生成物とAlめっき11%Cr含有鋼板やAlめっきステンレス鋼板の鋼素地露出部に生成する腐食生成物には構造、組成に違いがみられる。これらの腐食挙動の違いがAlめっき11%Cr含有鋼板やAlめっきステンレス鋼板の鋼素地露出部で高い耐食性が示される要因と考えられる。

4. 考 察

長期間の暴露試験に供したAlめっき11%Cr含有鋼板

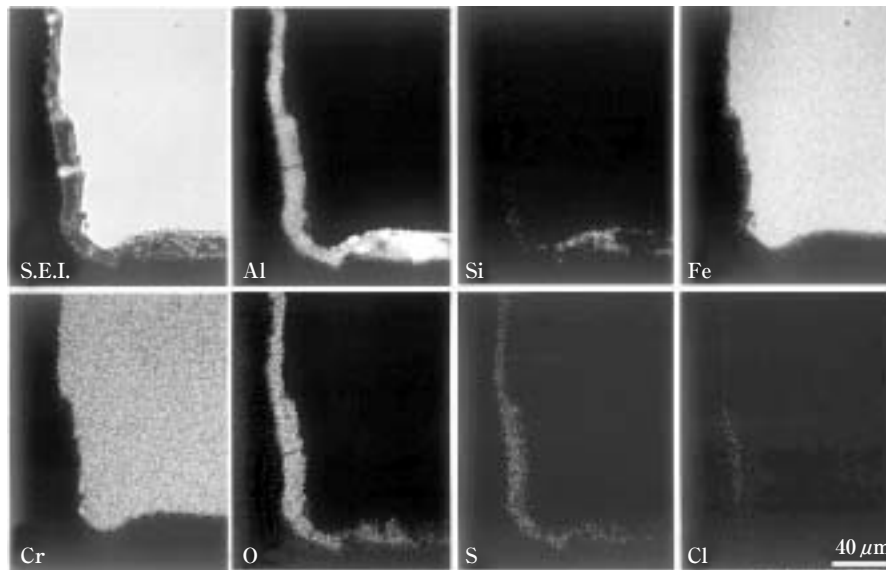


Fig. 5 EPMA analysis of corrosion products on a cut edge portion of aluminized SUH409L steel after 15 years of exposure.

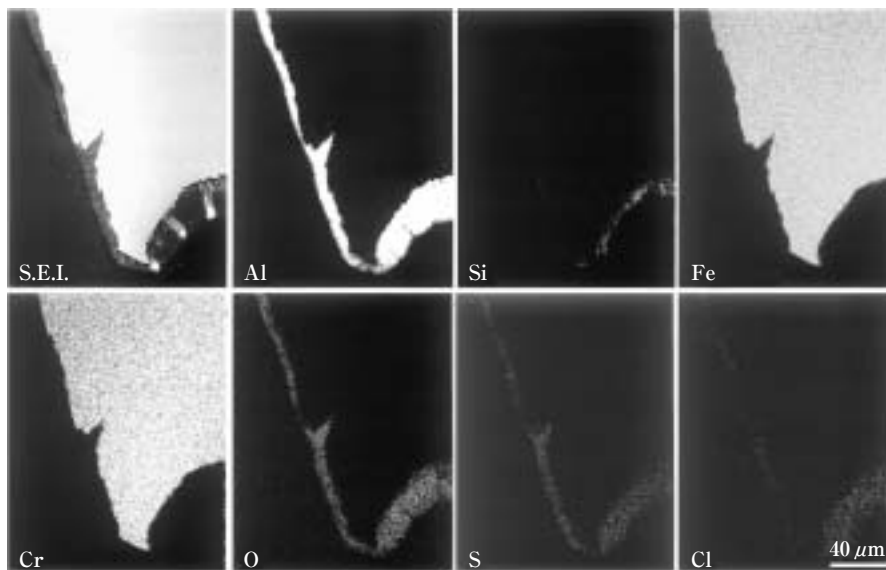


Fig. 6 EPMA analysis of corrosion products on a cut edge portion of aluminized SUS430 steel after 15 years of exposure.

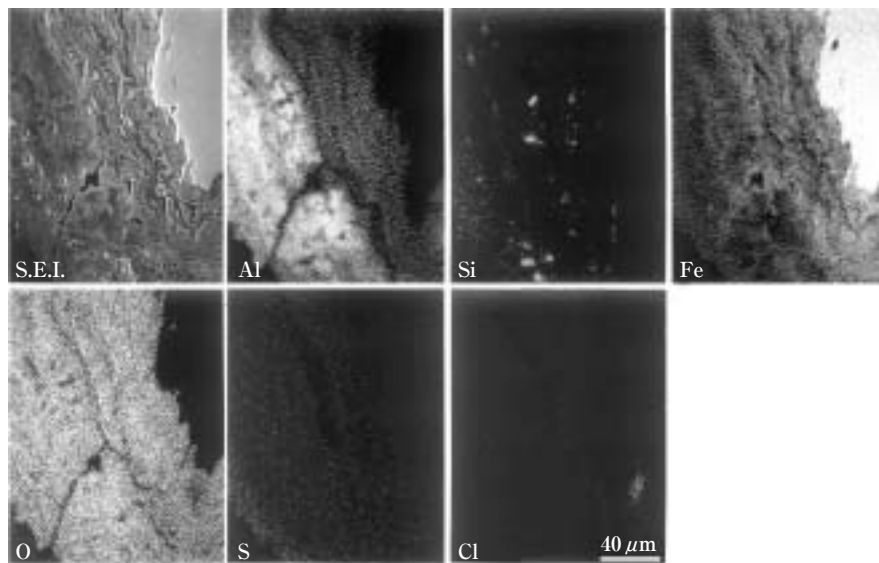


Fig. 7 EPMA analysis of corrosion products on a cut edge portion of aluminized steel after 15 years of exposure.

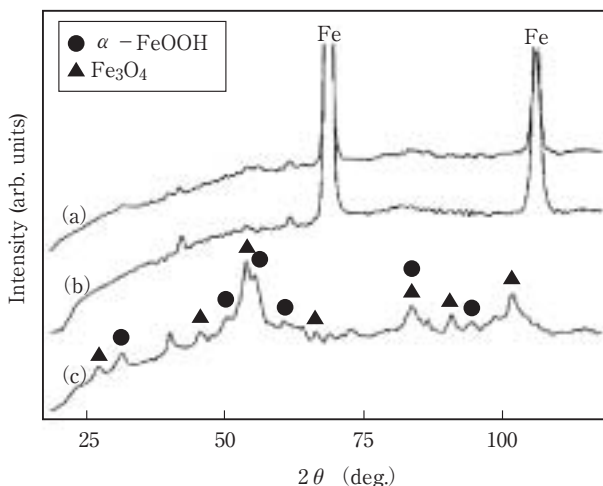


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of corrosion products on a cut edge portion of specimens after 15 years of exposure. (a) Aluminized SUH409L steel, (b) aluminized SUS430 steel, (c) aluminized steel.

ならびにAlめっきステンレス鋼板は、鋼素地露出部で鋼素地の腐食がみられず、かつ、その周辺のめっき層の腐食はAlめっき鋼板のそれよりも緩やかに進行することがわかった。そこで、Alめっき11%Cr含有鋼板とAlめっき鋼板の鋼素地露出部における腐食挙動を詳細に比較検討することで、溶融アルミニウムめっきステンレス鋼板の高耐食機構の解明を試みた。

4.1 鋼素地露出部の腐食状態

Alはきわめて活性な金属であり、Feに対して一般には

卑な自然電位を示すが、大気環境下では表面に緻密な酸化皮膜を生成し電位は貴化する⁷⁾。このためAlめっき層が鋼素地に対し貴な電位を示し、暴露初期はめっき層の犠牲防食作用が働かず鋼素地の腐食が進行する^{8,9)}。その後、鋼素地上にFe錆が生成し電位が逆転すると、Alめっき層の犠牲防食によりめっき層が溶出し、鋼素地上をAl系の腐食生成物が覆うようになる²⁾。Fig. 7でみられた切断端面を覆う腐食生成物が、鋼素地側でFe濃度が高く表層側になるとAl濃度が高くなるのは、このような腐食過程に起因するものと考えられる。これに対し、Alめっき11%Cr含有鋼板ならびにAlめっきステンレス鋼板は、Alめっき層に対してもともと鋼素地の電位が貴であり、暴露初期からAlめっき層の犠牲防食作用が働くと考えられる。しかし、15年の長期にわたる暴露試験をしたAlめっき11%Cr含有鋼板やAlめっきステンレス鋼板の鋼素地露出部において、鋼素地の腐食が一切みられないこと、また、Alめっき鋼板に比べてAlめっき11%Cr含有鋼板やAlめっきステンレス鋼板の方が電位差によるめっき層の腐食が起こりやすいと考えられるにもかかわらず、実際にはめっき層の腐食が軽微であること、これらの点において、犠牲防食作用の効果の差だけで溶融アルミニウムめっきステンレス鋼板の高耐食機構は説明できない。

4.2 鋼素地露出部の電気化学的挙動

Alめっき11%Cr含有鋼板ならびにAlめっきステンレス鋼板において15年の大気暴露試験経過後も鋼素地露出部周辺のめっき層の腐食が軽微である状態を考える

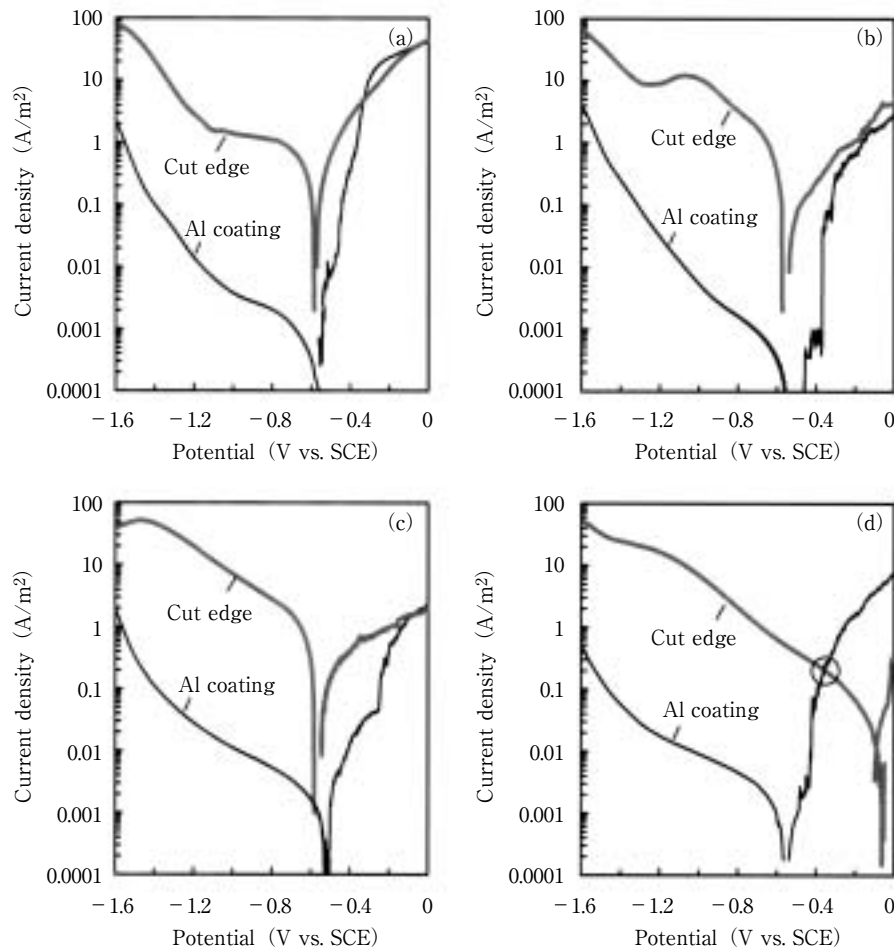


Fig. 9 Polarization curves for Al coating and a cut edge portion of aluminized steel in aqueous solution containing 0.02 mass% chloride ion and 0.02 mass% sulfate ion. (a) Before exposure, (b) after 2 weeks of exposure, (c) after 3 months of exposure, (d) after 1 year of exposure.

と、両めっき鋼板の鋼素地露出部では暴露開始後の早い時期にめっき層の腐食の進行が抑制されている可能性が高い。そこで、日新製鋼(株)堺製造所構内の岸壁横で2週間～1年と比較的短い期間の暴露試験を実施した試験片による調査を行った。

4.2.1 Alめっき鋼板

Fig. 9は暴露前および2週間～1年の暴露試験に供したAlめっき鋼板の平坦部 (Alめっき面) と切断端面部のアノード・カソード分極曲線である。暴露前から暴露3ヶ月後まで切断端面部の自然電位はAlめっき面のそれよりわずかに卑な値を示す。暴露1年が経過すると切断端面部とAlめっき面の自然電位は逆転し、切断端面部の方が貴な値を示すようになり、犠牲防食によるAlめっき層の溶出が起こり始めると理解できる。Fig.10にその時の切断端面部の外観を示す。2週間と3ヶ月の暴露材の切断端面部には赤錆だけがみられるが、暴露1年材になると白錆の混在が確認でき、Fig. 9の自然電位の変化に対応していることがわかる。なお、切

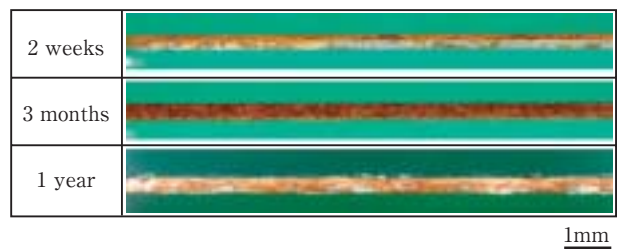


Fig.10 Appearance of cut edges of aluminized steel after exposure.

断端面部の自然電位の変化は、暴露の経過とともに鋼素地上を覆っているFe錆の緻密さが増したため¹⁰⁾と考えられる。

次に、切断端面部のカソード反応をみると、暴露後にカソード電流密度が増加している。この結果はFe錆が生成すると大きなカソード電流が流れる^{11,12)}とした従来知見の挙動と一致する。微小部X線回折の結果から切断端面部には γ -FeOOHを主体とし、わずかに α -FeOOHを含むFe錆の生成を確認している。 γ -FeOOHは還元さ

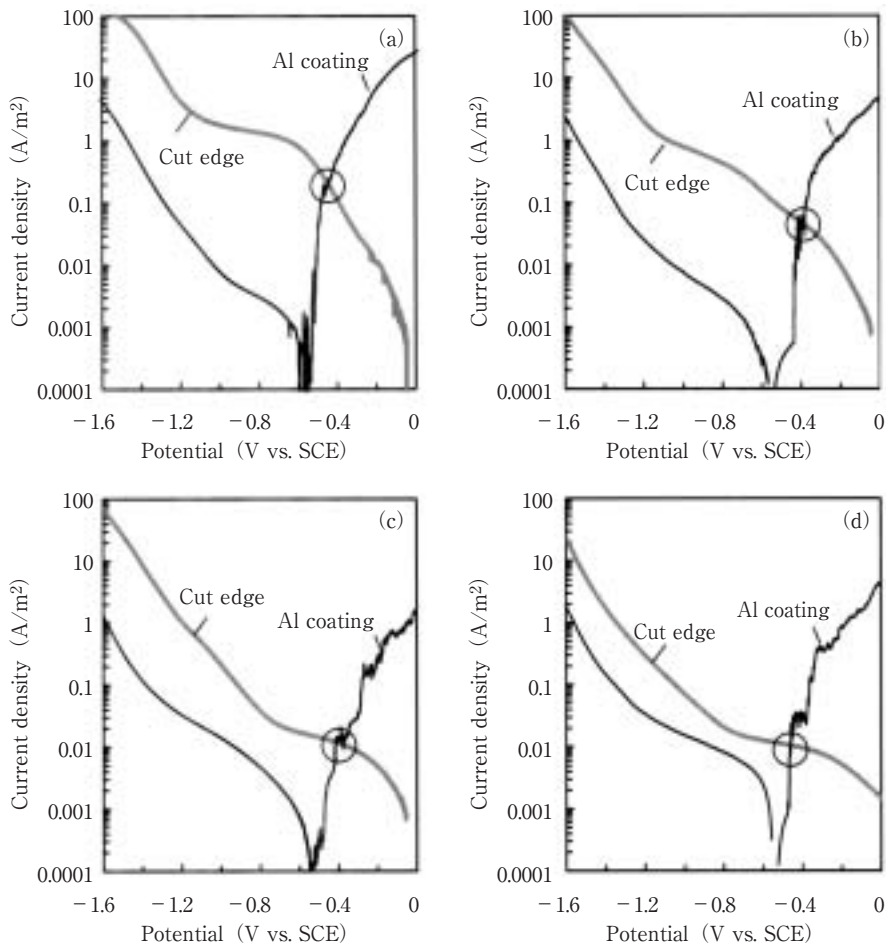


Fig.11 Polarization curves for Al coating and a cut edge portion of aluminized SUH409L steel in aqueous solution containing 0.02 mass% chloride ion and 0.02 mass% sulfate ion. (a) Before exposure, (b) after 2 weeks of exposure, (c) after 3 months of exposure, (d) after 1 year of exposure.

れやすい^{13~15)}といわれており、カソード電流密度の増大は、生成した γ -FeOOHの還元反応によるものと推察される。なお、2週間と3ヶ月の暴露材に比べて暴露1年材のカソード電流密度がわずかに減少したのは、めっき層の犠牲防食作用により溶出したAlが腐食生成物を生成して切断端面部を覆い始めたためとみられる。

Alめっき層の犠牲防食作用が発現し始めた暴露1年において、Alめっき層のアノード分極曲線と切断端面のカソード分極曲線の交点から求められる腐食電流密度は約 $2 \times 10^{-1} \text{ A/m}^2$ であり、この値は、Alめっき面のアノード、カソード分極曲線を外挿して求められる腐食電流密度： $2 \times 10^{-3} \text{ A/m}^2$ と比較して著しく大きい。すなわち、Alめっき鋼板の場合、平坦部に比べて鋼素地露出部周辺をめっき層の腐食が促進されるといえる。

4.2.2 Alめっき11%Cr含有鋼板

Fig.11は暴露前および2週間～1年の暴露試験に供し

たAlめっき11%Cr含有鋼板のAlめっき面のアノード・カソード分極曲線および切断端面部のカソード分極曲線を示す。Alめっき11%Cr含有鋼板の場合、暴露前から切断端面部の自然電位はAlめっき面の自然電位より貴な値を示しており、切断端面部では常にAlめっき層の犠牲防食作用が働くとみられる。Fig.12に2週間～1

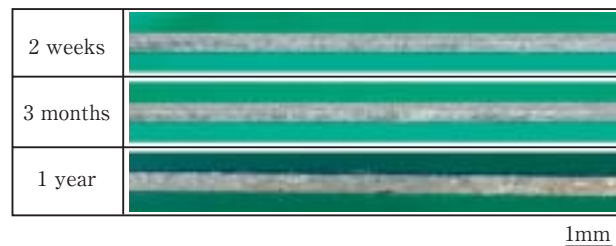


Fig.12 Appearance of cut edges of aluminized SUH409L steel after exposure.

年の暴露試験に供した切断端面の外観を示すが、赤錆の発生はなく、上述の推測を裏付けている。

次に、切断端面部のカソード反応に注目する。切断端面部での酸素還元反応は暴露の経過とともに抑えられる。Alめっき面のアノード分極曲線と切断端面部のカソード分極曲線の交点から求められる腐食電流密度は、暴露前に約 $2 \times 10^{-1} \text{A/m}^2$ であったものが、暴露後3ヶ月で約 $1 \times 10^{-2} \text{A/m}^2$ となり、短期間の暴露で著しい低下が認められる。それにともない、切断端面近傍のAlめっき層の溶出反応（アノード反応）が抑制されることになる。

4.3 腐食生成物のTEM観察

Alめっき11%Cr含有鋼板の暴露3ヶ月後の切断端面部をTEMにより断面観察した結果をFig.13に示す。明視野像(b, c)から、鋼素地の表面全体を厚さ0.1~0.2 μm 程度の薄い皮膜が覆っているのが観察される。この皮膜のND図形(d, e)はハローパターンを示しており、結晶性に乏しい皮膜であることがわかる。Table 2はその皮膜のEDX分析結果を示したもので、鋼素地成分であるFeとCrは検出されずAl, S, Oで構成されていることから、Alめっき層が溶出して生成した結晶性に乏しいAl

Table 2 Results of TEM-EDX analysis of corrosion products at the positions (1, 2) in the bright field image of Fig.13 (c) (mol%)

Analysis position	O	Al	Si	S
1	65.0	28.1	1.2	5.7
2	60.6	31.2	1.1	7.1

系腐食生成物の皮膜といえる。大気環境下でAlめっき表面に生成する結晶性に乏しいAl系腐食生成物は固着性があり安定に存在することが知られている^{8, 16)}。また、暴露15年後のAlめっき11%Cr含有鋼板ならびにAlめっきステンレス鋼板の切断端面部にも同様のAl系腐食生成物が観察される (Fig. 5, 6, 8) ことから、暴露初期に鋼素地表面を覆う皮膜は長期にわたり非常に安定な皮膜として存在していると考えられる。

以上の結果をまとめると、溶融アルミニウムめっきステンレス鋼板の鋼素地露出部で高耐食性が発現するのは、①暴露初期段階からのAlめっき層の犠牲防食作用、②Al系腐食生成物の被覆による鋼素地表面での酸素還元反応の抑制、③Al系腐食生成物の長期安定性、の3

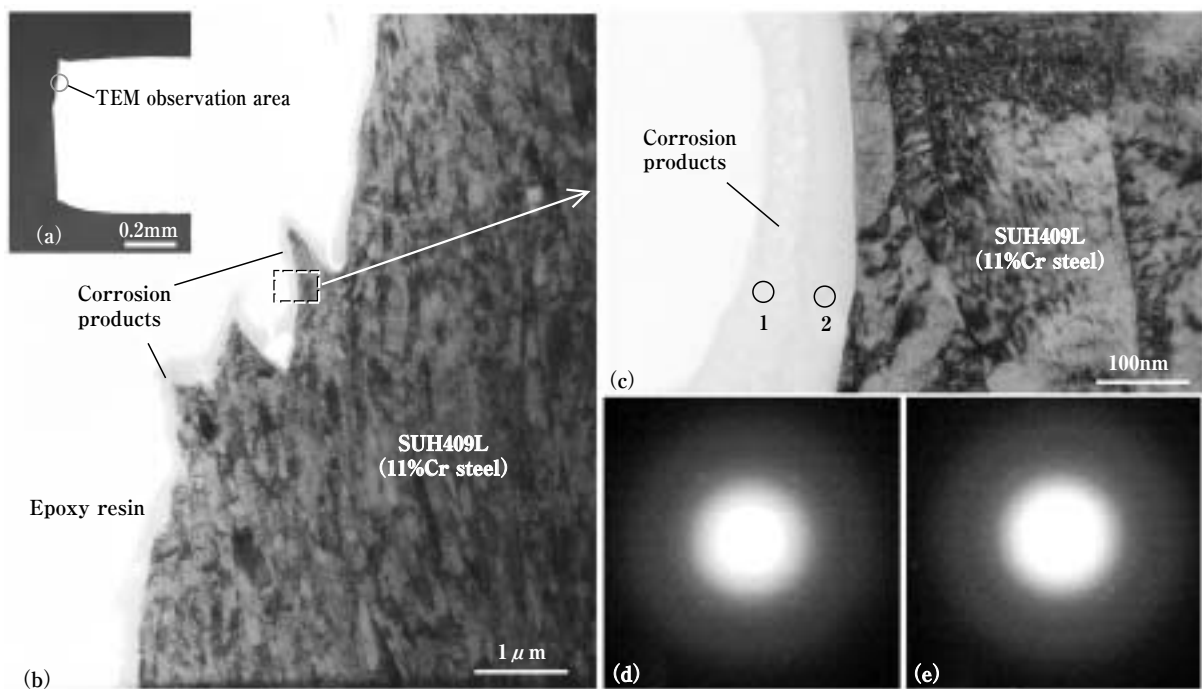


Fig.13 Cross-sectional TEM micrographs and nano-diffraction patterns of corrosion products formed on a cut edge portion of aluminized SUH409L steel after 3 months of exposure. (a) Optical microscope image, (b) and (c) TEM bright field images, (d) nano-diffraction pattern for position 1 in the bright field image (c), (e) nano-diffraction pattern for position 2 in the bright field image (c).

つの相乗効果によるものと考える。

5. 結 言

SUH409L鋼とSUS430鋼を基材とする溶融アルミニウムめっき鋼板の海岸環境における暴露試験15年後の腐食状況を調査するとともに、その防食機構について検討した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) 海岸環境での暴露15年後において、Alめっき11%Cr含有鋼板ならびにAlめっきステンレス鋼板は平坦部および切断端面などの鋼素地露出部に赤錆の発生はみられず、かつ、鋼素地露出部近傍のめっき層の腐食は軽微であり、優れた耐食性を有する。
- (2) 溶融アルミニウムめっきステンレス鋼板の鋼素地露出部では暴露開始直後からAlめっき層の犠牲防食作用が働き、短期間のうちに鋼素地露出部は結晶性に乏しいAl系の腐食生成物に覆われる。
- (3) Al系の腐食生成物が鋼素地露出部を覆うと、その部分では酸素還元反応（カソード反応）が著しく抑制され、それにともないその近傍のAlめっき層の溶出反応（アノード反応）が抑えられる。さらに、Al系の腐食生成物は長期間にわたって安定的に鋼素地表面に存在するため、その結果として鋼素地露出部近傍のめっき層の溶出も長期にわたり抑えられ、優れた耐食性が発現する。

参考文献

- 1) ステンレス鋼便覧第3版, ステンレス協会編, 日刊工業新聞社, 東京, (1995), 309.
- 2) F. Yoshizaki, Y. Hattori, Y. Miyoshi and A. Andoh : Tetsu-to-Hagane, 89 (2003), 180.
- 3) 高野嘉彦, 阿部信浩, 畑野剛志 : 鉛と亜鉛, 213 (2000), 27.
- 4) 青木智久, 三吉泰史, 橘高敏晴 : 日新製鋼技報, 72 (1995), 21.
- 5) 鉄骨造建築物の耐久性向上技術, (財) 国土開発技術研究センター建築物耐久性向上技術普及委員会編, 技報堂出版, 東京, (1986), 85.
- 6) 公文史城, 福本博光 : 日新製鋼技報, 68 (1993), 1.
- 7) 腐食防食ハンドブック, 腐食防食協会編, 丸善, 東京, (2000), 321.
- 8) 内田幸夫, 三吉泰史, 広瀬祐輔 : 日新製鋼技報, 55 (1986), 26.
- 9) 公文史城, 福本博光, 出口武典 : 日新製鋼技報, 65 (1992), 108.
- 10) 鹿島和幸, 原修一, 岸川浩史, 幸英昭 : Zairyo-to-Kankyo, 49 (2000), 15.
- 11) 西本昭彦, 能登谷武紀, 石川達雄, 緑川林造 : 防食技術, 17 (1968), 389.
- 12) 松島巖, 上野忠之 : 防食技術, 17 (1968), 458.
- 13) J.T. Keiser, C.W. Brown and R.H. Heiderbach : J. Electrochem. Soc., 129 (1982), 2686.
- 14) 小玉俊明 : Zairyo-to-Kankyo, 49 (2000), 3.
- 15) M. Stratmann, K. Bohnenkamp and H.-J. Engell : Corros. Sci., 23 (1983), 969.
- 16) J. J. Friel : Corrosion, 42 (1986), 423.