

新商品紹介

耐隙間腐食性に優れたZn-Niめっきステンレス鋼

原田 和加* 森本 憲一** 多々納 政義***

Zn-Ni Electroplated Stainless Steel with Crevice Corrosion Resistance

Wakahiro Harada, Kenichi Morimoto, Masayoshi Tatano

1. 緒言

ステンレス鋼は耐食性に優れることから、その用途は多岐にわたっている。しかし、ステンレス鋼といえども環境や構造によっては腐食する場合がある。SUS 304 (18Cr-8Ni) やSUS 316 (17Cr-11Ni-2Mo) に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼は高温の塩害環境で応力が掛かると応力腐食割れを生じる場合がある。一方、SUS 436L (18Cr-1Mo) やSUS 444 (19Cr-2Mo) などのフェライト系ステンレス鋼は塩害環境に曝されると、隙間腐食を生じる場合がある。

そこで、ステンレス鋼にも塗装やめっきなどの防食処理を施し、さらに耐食性を高めて利用される場合がある。その例として、北米などの寒冷地で融雪塩が付着する環境においては自動車の部品にも高い耐食性が要求されるために、SUS 436Lにカチオン電着塗装を施した給油管が採用されている¹⁾。

めっきステンレス鋼の代表的なものに、屋根材や自動車排気系部材に用いられる溶融アルミめっきステンレス鋼や屋根用溶融亜鉛めっきステンレス鋼がある^{2,3,4)}。特にステンレス鋼の耐隙間腐食性を改善するためには、亜鉛めっきを施すことが有効であることがわかっている⁵⁾。

亜鉛系のめっき鋼板としては溶融亜鉛めっきや電気亜鉛めっきおよび電気Zn-Ni合金めっきがある。電気Zn-Ni合金めっき鋼板は電気亜鉛めっき鋼板よりも、耐食性や溶接性に優れ、自動車車体用表面処理鋼板に適用されていた⁶⁾。その優れためっき層の特性をステンレス鋼の課題である隙間腐食や溶接部の耐食性向上に利用し、開発

したものが電気Zn-Ni合金めっきステンレス鋼である⁷⁾。その製品特性について紹介する。

2. 製品構成

図1に電気Zn-Ni合金めっきステンレス鋼の製品構成を示す。めっき素材は特に鋼種を限定せず、SUS 430LX (17Cr-Ti) などを用いることができる。Zn-13mass%Niを片面当り20g/m²めっきしている（以降、めっき付着量は片面当りで表記する）。電気Zn-Ni合金めっきは異常型共析であり、析出組成を維持しやすく、かつ耐食性が得られるZn-13mass%Ni組成とした⁸⁾。板厚は0.5~1.5mmである。

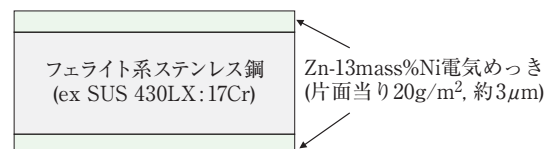


図1 電気Zn-Ni合金めっきステンレス鋼の製品構成
Fig. 1 Structure of Zn-Ni electroplated Stainless steel.

3. 耐食性

3.1 加工部

電気Zn-Ni合金めっきステンレス鋼の溶接部や疵部の耐赤さび性を塩乾湿複合サイクル試験（以下CCTと称

*技術研究所 ステンレス・高合金研究部 材料第二研究チーム チームリーダー

**技術研究所 ステンレス・高合金研究部 材料第二研究チーム 主任研究員

(現 マーケット開発部 ステンレス箔開発チーム 主任部員)

***技術研究所 表面処理研究部 表面第二研究チーム 主任研究員

す)で評価した。図2にCCTの条件を示す。試験片には付着量20g/m²の電気Zn-Ni合金めっきSUS 430LXを用いた。

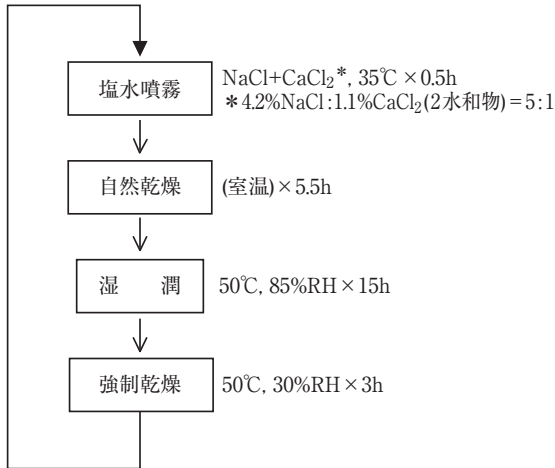


図2 CCT条件
Fig. 2 Condition of cyclic corrosion test.

溶接部の耐食性を評価するために、試験片の中央部にレーザー溶接を施した。比較にSUS 430LX無垢材を用いた。図3にCCT30サイクル後のレーザー溶接試験片

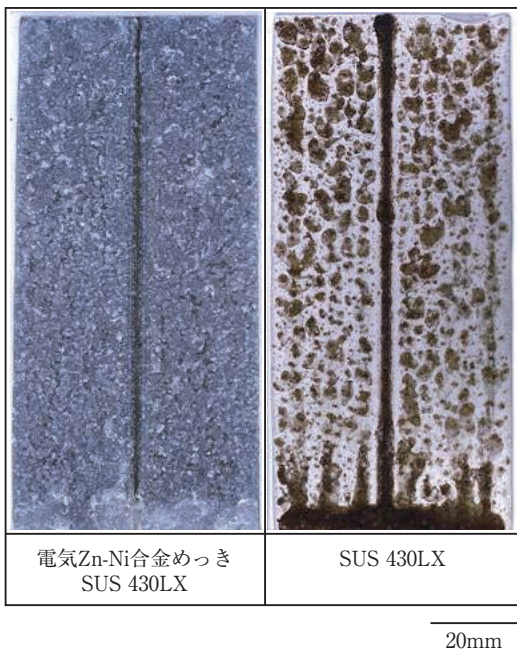


図3 電気Zn-Ni合金めっき430LXレーザー溶接試験片のCCT30サイクル後の腐食状態
Fig. 3 Appearance of laser beam welded Zn-Ni electroplated SUS 430LX after 30 cycles of CCT.

の外観写真を示す。SUS 430LX無垢材は溶接部やそれ以外の部分も赤さびが認められるが、電気Zn-Ni合金めっきSUS 430LXは溶接部でも赤さびは認められなかった。

スクラッチ疵を入れて部分的にめっき層を除去することにより、疵部の耐食性を評価した。試験片の中央部に幅1mm, 3mm, 5mmのスクラッチ疵を入れた。比較に同めっき付着量の電気亜鉛めっきSUS 430LXを用いた。図4に試験片のCCT150サイクル後の腐食状態を示す。電気Zn-Ni合金めっきの場合には5mmの疵部でも赤さびは認められなかったが、電気Znめっきの場合には5mmの疵部では全面的に赤さびが発生し、3mmの疵部においても赤さびが認められた。電気Zn-Ni合金めっきにおいては、めっき層から2.5mm離れても防食能を有することがわかった。

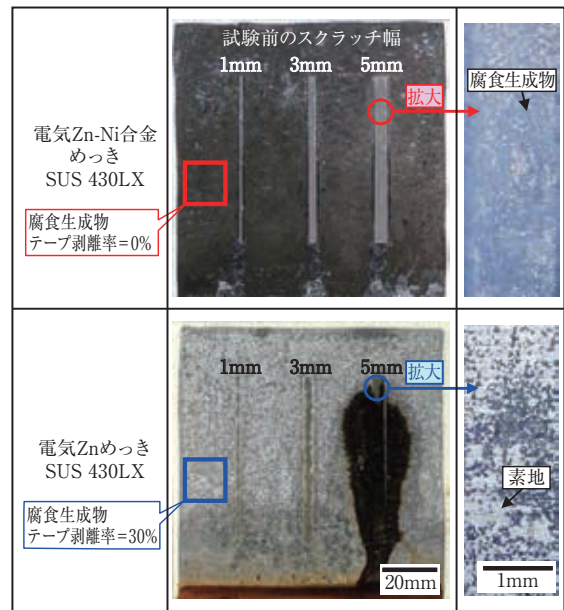


図4 CCT150サイクル後の電気Zn-Ni合金めっき430LXの疵部の腐食状態
Fig. 4 Appearance of scratch parts of Zn-Ni and Zn electroplated SUS 430LX after 150 cycles of CCT.

めっき表面に生成している腐食生成物はZn₅(OH)₈Cl₂・H₂Oが主体であり、疵部にも存在していた。これらの腐食生成物は濡れ環境において流れ、疵部に存在するものと考えられる。めっき面に付着した腐食生成物はテープ剥離試験においても剥離しないほど固着していた⁹⁾。溶接部においても同様に腐食生成物が溶接部に流れ出し、表面に固着することにより防食に作用すると考える。

3.2 隙間部

スポット溶接試験片を用いて、溶接部の耐隙間腐食性を評価した。図5に試験片の形状を示す。めっき付着量20g/m²の電気Zn-Ni合金めっきSUS 430LXとSUS 436Lを用いた。比較にはSUS 430LX, SUS 436LおよびSUS 304の無垢材を用いた。いずれの試験片も板厚は1mmで

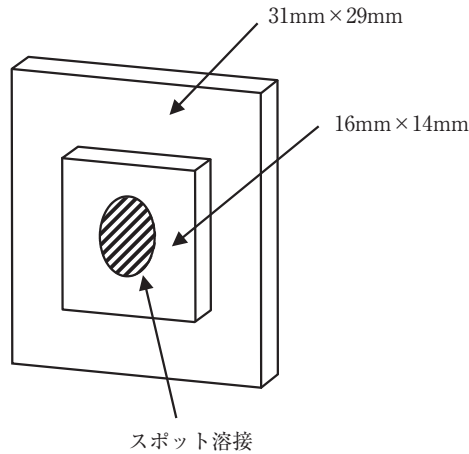


図5 スポット溶接試験片の形状
Fig. 5 Specimen for the evaluation of crevice corrosion resistance.

ある。図6にCCT60サイクル後の隙間腐食深さを、図7に試験後の隙間内の外観写真を示す。侵食深さは顕微鏡焦点深度法により測定した。SUS 430LXやSUS 436Lの無垢材は0.3mmを超える隙間腐食を生じたが、電気Zn-Ni合金めっき材の隙間腐食は0.05mm以下であった。

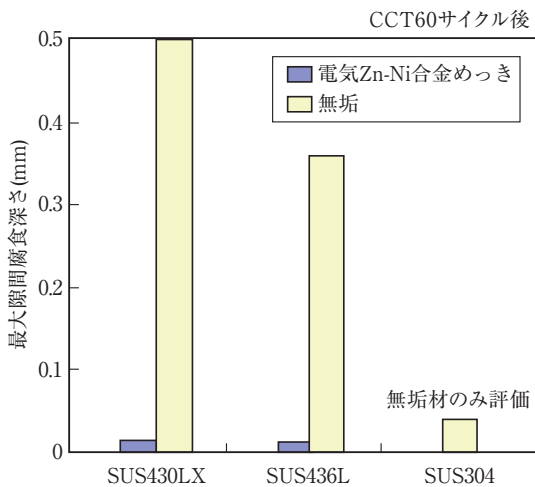


図6 電気Zn-Ni合金めっきステンレス鋼の耐隙間腐食性
Fig. 6 Crevice corrosion depth of Zn-Ni electroplated Stainless steels after 60cycles CCT.

*SCC=Stress Corrosion Cracking (応力腐食割れ)

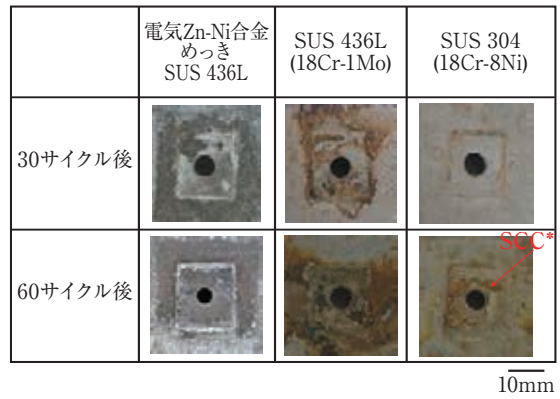


図7 腐食試験後の隙間内の外観
Fig. 7 Appearance of crevice corrosion of Zn-Ni electroplated SUS 436L after 30 and 60 cycles of CCT.

SUS 304の隙間腐食はSUS 430LXやSUS 436Lのそれより浅いものの、溶接部近傍に応力腐食割れが認められた。

亜鉛系の腐食生成物は隙間内に残存することで、隙間内の環境のpH低下を抑制するとともに、隙間外の腐食生成物がカソード反応を抑制するために、隙間腐食が抑制される⁵⁾。

3.3 自動車給油管の構造加工部

図8に自動車給油管を模擬した加工品を示す。板厚0.8mm^t、めっき付着量20g/m²の電気Zn-Ni合金めっきSUS 430LXを連続高周波造管ラインにおいて35.0mmφに造管した。給油管の構造を模擬するために、管の片側を52.0mmφに拡管し、拡管部にTIG溶接部を設けた。実験室的にカチオン電着塗装を施したものと無塗装品を用いた。直管部にはカチオン電着塗装鋼材製部品をネジ止め取り付け、隙間構造を形成するとともに、直管部に飛石試験機により小石をチップングし、ゴムホースを取り付けた。比較材に高周波造管普通鋼管のカチオン電着塗装品とレーザー造管SUS 436L管に実験室的にカチ

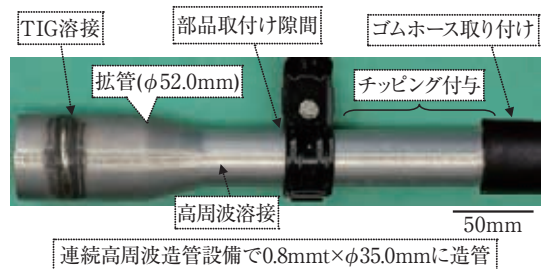


図8 自動車給油管模擬加工品
Fig. 8 Specimen imitates the fuel pipe.

オン電着塗装を施した同じ構造の加工品を用いた。
 図9にCCT180サイクル後の給油管模擬加工品の腐食

状態を、図10に各部位の腐食深さを示す。電気Zn-Ni合金めっきSUS 430LXのカチオン電着塗装品にはチップ



図9 CCT180サイクル後の自動車給油管模擬加工品の腐食状態
 Fig.9 Appearance of specimens imitates the fuel pipes after 180 cycles of CCT.

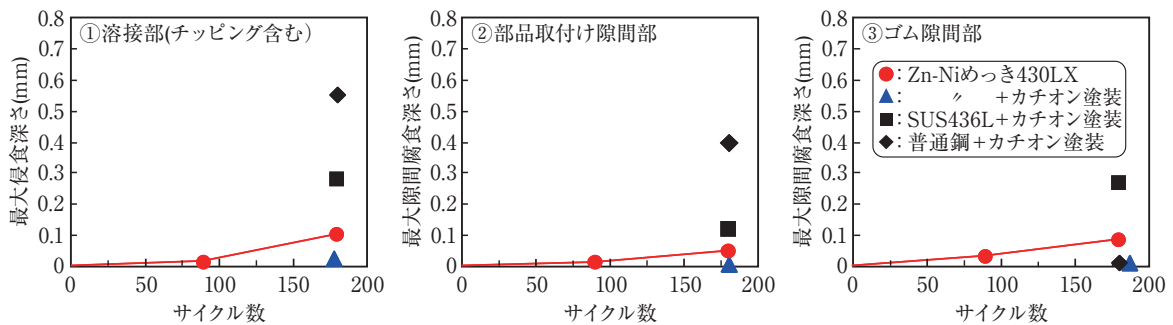


図10 CCT180サイクル後の自動車給油管模擬加工品の腐食深さ
 Fig.10 Corrosion depth of specimens after 180 cycles of CCT.

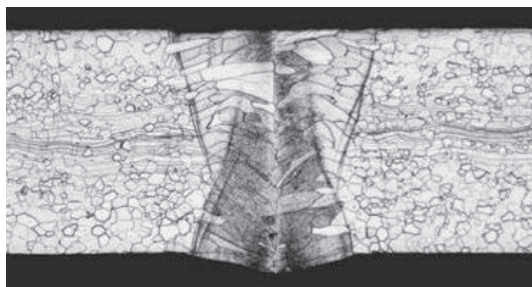
ング部に白さびが認められたが、溶接部や隙間部において顕著な腐食が認められなかった。また、無塗装の電気Zn-Ni合金めっきSUS 430LXには溶接部で赤さび、全体的に白さびが認められるものの、隙間部においても0.1mm程度の腐食であり、比較のSUS436Lのカチオン電着塗装品より腐食が浅かった。普通鋼管のカチオン電着塗装品は赤さびも顕著であり、溶接部の腐食が深かった。

以上の結果より電気Zn-Ni合金めっきを施したフェライト系ステンレス鋼は自動車給油管用素材として、無塗装でも現行品相当の耐食性を有することが期待され、塗装を施すことにより品質の更なる向上が期待される。

4. レーザー溶接による造管性

レーザー溶接はフェライト系ステンレス鋼の溶接部の結晶粒粗大化が抑制されるために、拡管性が要求される自動車の排気系や給油系向け電縫管として最適な造管技術である¹⁰⁾。電気Zn-Ni合金めっきステンレス鋼のレーザー溶接による造管性を検討した。

板厚が0.8mmのめっき付着量20g/m²の電気Zn-Ni合金SUS 430LXを用いて、連続造管ラインで28.6mmφレーザー溶接を行った。図11にレーザー造管溶接部の金属組織を示す。溶着部には割れやブローホールはなく、健全な溶接組織を示した。



0.1mm

図11 電気Zn-Ni合金めっき430LX鋼管のレーザー溶接部の金属組織
Fig.11 Optical microstructure of laser beam welded parts of Zn-Ni electroplated stainless steel pipe.

表1にレーザー造管品の機械特性を示す。比較に自動車給油管に用いられているSUS 436Lレーザー管も評価した。引張特性や溶接部の硬さなどは現行のSUS 436L管と同等であり、80%拡管も可能であった。

亜鉛系のめっき層は溶接など高温に曝される部位で、亜鉛の液体金属脆化による粒界割れを誘発する場合は

表1 電気Zn-Ni合金めっき430LXレーザー管の機械特性

Table 1 Mechanical properties of Zn-Ni electroplated SUS 430LX pipe

	引張特性			断面硬さ		拡管性 (80%)
	YS (N/mm ²)	TS (N/mm ²)	El (%)	母材	溶接部	
電気Zn-Ni合金めっき SUS 430LX レーザー管	385	438	48	146HV ₂	194HV ₂	可能
SUS 436L レーザー管	394	463	48	151HV ₂	195HV ₂	可能

0.8mm^t×28.6mmφ

るが¹¹⁾、電気Zn-Ni合金めっきステンレス鋼は溶接を考慮した組成やめっき付着量とすることで、割れを生じることなくレーザー溶接による造管が可能である。

5. 用途例

電気Zn-Ni合金めっきステンレス鋼は、現在、自動車の給油管に採用されている。図12に電気Zn-Ni合金めっきステンレス鋼製給油管(0.8mm^t×28.6mmφ製)を示す。めっき素材には自動車のマフラーなどに用いられるNSS 439(17Cr-Ti)を用いて、レーザー造管を行っている。お客様において黒塗装が施されるが、表面にめっき層があるために化成処理性が良好で、目的やコストに応じて粉体塗装やカチオン電着塗装などを実施できる。またろう付けも可能である。



図12 電気Zn-Ni合金めっきステンレス鋼製自動車給油管
Fig.12 Appearance of automobile fuel pipe of Zn-Ni electroplated stainless steel.

6. 結言

電気Zn-Ni合金めっきステンレス鋼は当社の主力製品であるステンレス鋼と表面処理技術を駆使した独自商品である。ステンレス鋼の弱点である耐隙間腐食性を改善した商品である。塩害の影響を受けやすく、部品の軽量化が望まれている自動車や産業機械の燃料タンク素材と

しても特性を有すると考える。今後も本商品が様々な用途に適用されるのを期待する。

参考文献

- 1) ステンレス鋼の化学と最新技術, ステンレス協会編, (2011), 241
- 2) 吉崎布貴男, 服部保徳, 三吉泰史, 清水剛: 日新製鋼技報, 87 (2006), 1.
- 3) 内田幸夫, 服部保徳, 広瀬祐輔: 日新製鋼技報, 60 (1989), 122.
- 4) 原田和加大, 大橋秀次, 伊東建次郎, 足立俊郎: 日新製鋼技報, 65 (1992), 87.
- 5) 原田和加大, 伊東建次郎, 足立俊郎: 日新製鋼技報, 68 (1993), 31.
- 6) 安藤敦司, 圓谷浩ら: 鉄と鋼, 89 (2003), 5
- 7) 浜田秀樹, 泉谷秀房, 菊井紀秋, 橋高敏晴: 日新製鋼技報, 68 (1993), 21.
- 8) 秋山徹也, 福島久哲, 東敬: 鉄と鋼, 8 (1986), 33
- 9) 井上学: 防錆管理, 1 (2007), 34.
- 10) 森裕章, 阿部大輔, 西本和俊: 溶接学会全国大会講演概要, 83 (2008), 164.
- 11) T. Shinohara and K. Matumoto: Corros. Sci, 22 (1982), 723.