

アルミめっきステンレス鋼板の開発と品質特性

Development of Aluminized Stainless Steel Sheet and Its Properties

真木 純⁽¹⁾
Jun MAKI大森 隆之⁽²⁾
Takayuki OMORI麻川 健一⁽³⁾
Kenichi
ASAKAWA樋口 征順⁽⁴⁾
Seijun HIGUCHI岡田 伸義⁽⁵⁾
Nobuyoshi OKADA

抄 録

自動車排気系素材の孔あき寿命向上のために、アルミめっきのカソード防食を利用したアルミめっきステンレス鋼板を開発した。この鋼板は、溶融めっき時にステンレス鋼から拡散するCrのためにめっき層自体の耐食性も向上し、総合的に極めて高い耐食性を発揮し、高級建材としての需要も期待できる。このアルミめっきステンレス鋼板の開発経緯とその品質特性について述べた。

Abstract

Aluminized stainless steel sheet has been developed as long life material for automotive exhaust system. Aluminum layer restrain pitting corrosion of base steel because of its galvanic protection. It has better corrosion resistance itself owing to the effect of Cr diffused from base steel in hot dip process. Therefore aluminized stainless steel sheet has excellent corrosion resistance totally, and is also promising as building materials such as roofing. The present paper describes the processes of its development and its performance characteristics.

1. はじめに

ステンレス鋼板は、周知のように耐食性、耐熱性に優れ、自動車、家庭用品、建材等に使用が広まりつつある。しかし腐食環境によっては孔食と呼ばれる局部腐食を起こす可能性があり、また海浜等の塩分の多い環境では点錆を発生する可能性もある。このようなステンレス鋼板の弱点を補い、かつ新たな特性を付与するためにステンレスめっき鋼板が開発されてきた。

ステンレス鋼板にカソード防食効果を付与する金属をめっきすれば、前記した弱点が克服されることは容易に想像できる。ステンレス鋼板自体の電位は普通鋼に比べて貴であるため、Znめっきは勿論のこと、普通鋼であればカソード防食効果が期待できないAl、Snめっきでもカソード防食効果を発揮する可能性がある。このような背景からステンレス鋼上へのめっきを検討し、耐食性、耐熱性に優れたアルミめっきステンレス鋼板を開発した。本稿においては、この開発経緯とその品質特性について述べる。

2. 開発の考え方

アルミめっきステンレス鋼板は自動車排気系材料、特にマフラー材として開発された。自動車排気系材料としては、古くは冷間圧延

鋼板、あるいはより耐食性に優れたアルミめっき鋼板が使用されていた。しかし1978年の排気ガス規制により排気ガス浄化の三元触媒搭載が義務づけられ、排気ガス組成が変化して腐食環境が厳しくなった。これに加えて、1989年にマフラーの3年または6万kmの寿命保証が導入され、より高耐食性を有するマフラー材料が要求され、このような材料を開発する必要が生じた。

材料開発に当たって、まずマフラー内外面の腐食環境を調査した。マフラー内部には触媒コンバーターで組成が変化した排気ガスが凝結しやすく、この凝結水がマフラー寿命に大きく影響している。一方外面は自動車外板の環境と大差はない。従ってマフラー材の寿命という観点からは内面環境により着目する必要がある。表1にマフラー内面に凝結する凝結水の分析例を示す¹⁾。腐食に影響すると思われる主要な成分はCl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺、有機酸等である。触媒コンバーターを使用することによりNH₄⁺が発生しやすくなるため、液性が酸性から中性側に変化することが見てとれる。また自動車の走行に伴いマフラー内部の温度は上昇し、凝結水が加熱、乾燥される過程でNH₄⁺は飛散してpHは低下する。従ってマフラー材の腐食挙動は自動車の走行状態にも大きく左右される。凝結水のたまりにくい高速走行においては腐食は起こりにくく、運

⁽¹⁾ 技術開発本部 八幡技術研究所 主任研究員⁽²⁾ 八幡製鐵所 品質管理部 掛長⁽³⁾ 技術開発本部 八幡技術研究所 主任研究員

(現 (株)ダイテック)

⁽⁴⁾ 技術開発本部 八幡技術研究所 主幹研究員 工博

(現 日本パーカラライジング(株))

⁽⁵⁾ 八幡製鐵所 薄板部 部長代理

表 1 排気ガス凝結水の分析例(ppm)

車種	pH	Na	K	Cl ⁻	F	Br ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	HCHO	蟻酸	酢酸	酪酸
A車*	3.9	0.1	0.1	0.2	0.9	1.6	ND(<1)	ND(<1)	3.6	24	12	1.1	60	5.3
B車*	6.4	0.1	0.1	0.3	0.6	26	7.3	3.3	2.2	92	1.7	3.9	ND(<2)	5.3

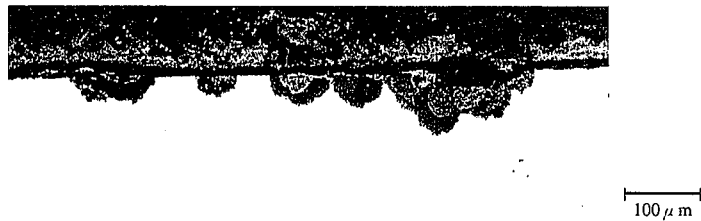
レギュラーガソリン使用し、アイドリング状態で採取

*A車：触媒コンバーター無、(1977製) B車：触媒コンバーター有り(1987製)

転、停止が繰り返される低速での走行時に腐食が進行する²⁾。

写真1に低C鋼を母材としたアルミめっき鋼板、及び11%Cr鋼の実車マフラー内面環境における腐食状況を示す³⁾。低級ステンレス鋼の腐食は孔食状に進行する。一方アルミめっき鋼板は激しい全面腐食が進行している。アルミめっき鋼板の腐食形態は、まずアルミめっき層が腐食され、腐食が合金層に達すると合金層の亀裂を通過して腐食因子が母材に到達し、母材の腐食が発生するという形態をとる。以降は主として合金層の内側で母材の腐食が進行して、最終的に全面腐食に至る。このような腐食形態はマフラー内面腐食環境において、アルミめっき層及び合金層の電位が地鉄に対して貴であることが原因である。

図1は排気系内面凝結水中での鋼の浸漬電位が鋼中Cr量によりどのように変化するかを調査した結果である⁴⁾。Crが約5%以上含有されると、鋼の電位はアルミめっき層のそれと逆転し、この領域ではアルミめっきはめっき母材をカソード防食する。従ってステンレス鋼母材であればカソード防食効果を発揮する。



(a) 11%Cr鋼(裸)

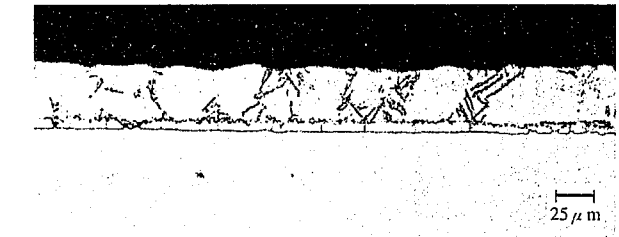
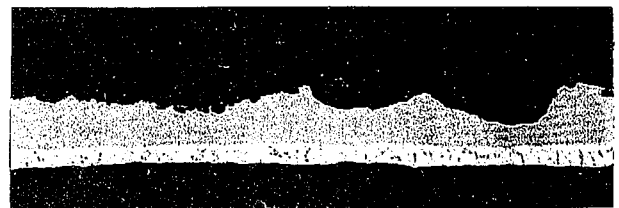


写真 2 溶解アルミめっきステンレス鋼板の断面組織

うにマフラー内部には様々な種類の腐食性因子を含有する凝結水がたまり、かつ湿潤、乾燥、加熱を伴う。このような環境に対する腐食試験法は各自動車会社、鉄鋼会社等で検討され、加熱湿潤複合試験法、半浸漬試験法等が提案されている^{5,6)}。

ここでは表2に示すような加熱・浸漬・乾燥複合試験を適用したり。試料の端面、裏面シールは行っていない。使用した腐食溶液は排気ガス凝結水成分を基に、促進性を考慮して決定した。また乾燥



(b) 溶解アルミめっき鋼板

写真 1 実車走行マフラーの腐食状況

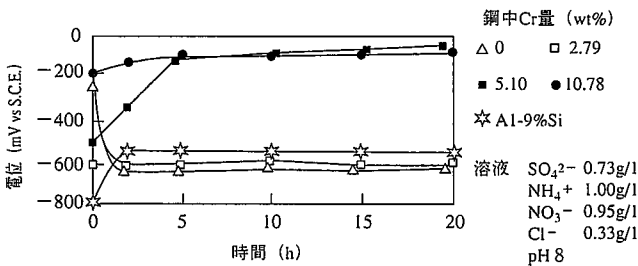


図 1 排気系内面環境における浸漬電位

3. 品質特性

3.1 自動車排気系材料としての特性

溶解アルミめっき鋼板には、耐熱性、加工性に優れたタイプI (Al-10%Siめっき)と耐食性に優れたタイプII (純Alめっき)があるが、国内ではタイプIのみが製造され、今回もタイプIを検討した。写真2にアルミめっきステンレス鋼(11%Cr鋼)の断面組織を示す。アルミめっき層中に針状に分布しているのがSiである。

まずマフラー内面環境中での耐食性について述べる。前述したよ

表 2 マフラー内面耐食性試験方法

○試料調整：アルミめっき鋼板にはクロメート処理

○試験液組成 (ppm)

SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	NH ₄ ⁺	蟻酸	酢酸
1 000	150	300	4 000	3 000	1 000	1 000

上記の液にアンモニア水あるいは硫酸を添加してpH8あるいは3に調整

○試験サイクル(1週間/1サイクル)

No.	試験条件
1	加熱(300℃, 30分)→2/3浸漬(pH8, 80℃, 150分)を2回行う
2	乾燥(100℃, 24時間)
3	2/3浸漬(pH3, 80℃, 24時間)
4	乾燥(100℃, 24時間)
5	2/3浸漬(pH3, 80℃, 24時間)
6	室温乾燥(27℃, 66時間)

○試験期間：20週間

に伴ってpHが変化することから、pH3と8の2種類の溶液に浸漬した。試験結果を図2に示す。低C鋼を母材としたアルミめっき鋼板では露出した端面から内部へ赤錆が進行し、また11%Cr鋼は全面腐食はほとんど起こらないが、ある期間を経過すると孔食による板厚

減が著しい。これに対して11%以上のCrを含有する鋼板にアルミめっきを施した材料は端面からの腐食、孔食による穴あきは発生せず、非常に良好な結果を示す。

一方マフラー外面環境における耐食性であるが、図3に外面環境を模擬した腐食試験の結果を、また試験方法を表3に示す。外面環境は基本的に自動車外板と同様に塩害環境、湿潤、乾燥を含むと考えられ、これらを取り入れたサイクル試験を行った。11%Cr鋼では試験開始後まもなく全面赤錆が発生するのに対して、11%Cr鋼にアルミめっきを施した鋼板は良好な耐食性を有する。

アルミめっきステンレス鋼板が高耐食性を示す理由として次の二つが考えられる。一つは当初期待したアルミめっきによるカソード防食効果である。排気系内面凝結水中において、アルミめっきステンレス鋼板の各層の電位は

アルミめっき層<合金層<地鉄→貴

となるため、母材の腐食が生じにくい。またもう一つの理由はアルミめっき層自体の耐食性が向上することである。図3の350日のデータから明らかなように、ステンレス鋼板をめっき母材とするこ

表3 マフラー内面耐食性試験方法

- 試料調整：アルミめっき鋼板にはクロメート処理
- 腐食溶液：5%NaCl
- 試験サイクル(1日/1サイクル)

No.	試験条件
1	塩水噴霧(35℃, 6時間)
2	乾燥(相対湿度60%, 70℃, 4時間)
3	湿潤(相対湿度95%, 49℃, 4時間)
4	冷凍(-20℃, 4時間)

とにより、低C鋼をめっき原板としたものに比べてアルミめっき層自体の腐食速度が減少している。図4に5%NaCl溶液中における、低C鋼と11%Cr鋼を母材としたアルミめっき層のカソード分極曲線を示す⁸⁾。腐食前は両者に大きな相違はないが、腐食が進展するに従って低C鋼を母材としたアルミめっき層の分極は小さくなるのに対して、11%Cr鋼母材の場合には分極曲線の形はほとんど変化しない。Cr含有鋼板を母材とした場合、溶融めっきの過程で母材からア

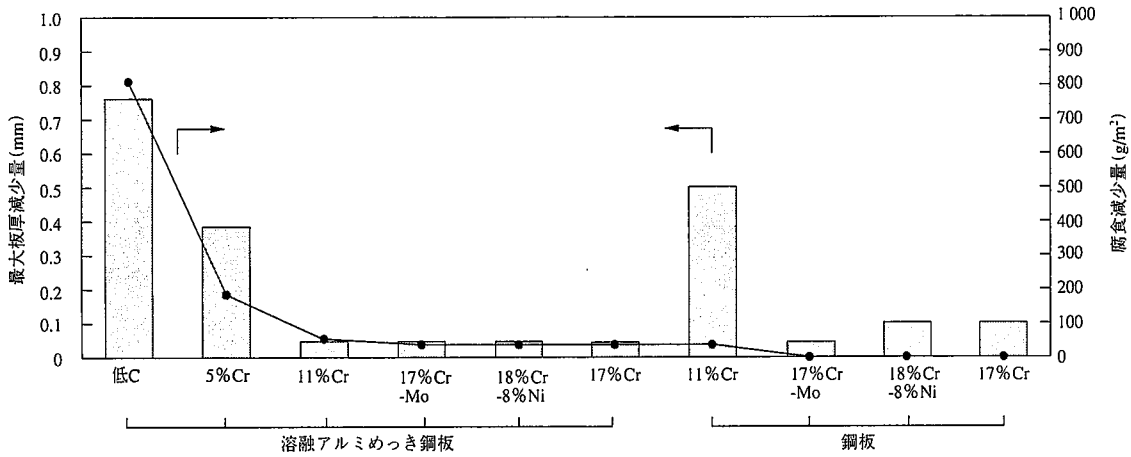


図2 マフラー内面耐食性試験結果

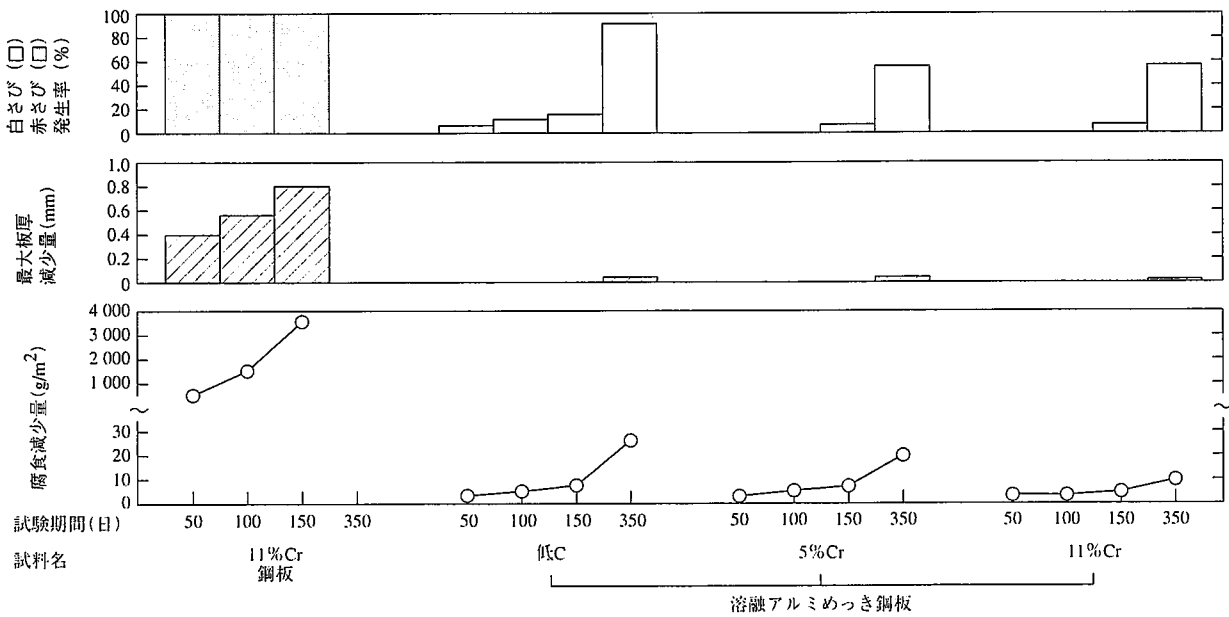


図3 マフラー外面耐食性試験結果

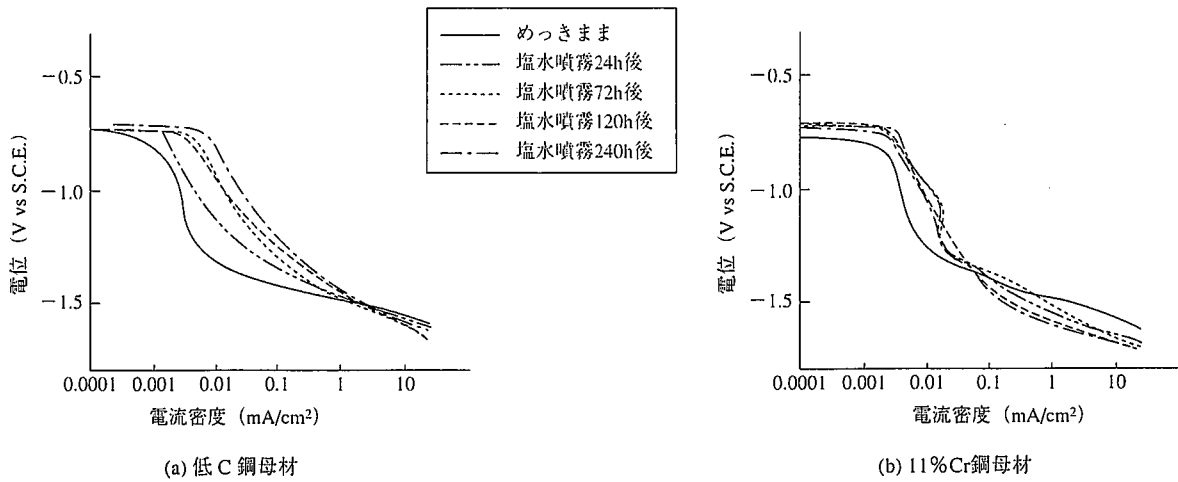


図4 アルミめっき層のカソード分極曲線

アルミめっき層中にCrが0.1%程度拡散する。図5に塩水噴霧試験による腐食生成物中のCrの濃化挙動を示す⁸⁾。腐食に伴い短期間で腐食生成物中にCrが濃化する様子がうかがえる。Crが濃化することでアルミの腐食生成物が非晶質化して欠陥の少ないものに変化し、腐食性因子の拡散を抑制することでカソード分極を保持してアルミめっき層の耐食性を維持するとされている。

3.2 建材としての特性

アルミめっきステンレス鋼板はもともと排気系材料として開発されたが、美しい外観と優れた熱反射性を有することから最近では高級建材としての利用も増加する傾向にある。建材として用いる場合には、アルミめっきの付着量を両面200g/m²とし、最表面に疵付き防止の透明樹脂塗装を施している。

建材用の耐食性促進試験は未だ開発されておらず、耐食性は専ら屋外暴露試験で評価されている。この際耐食性に影響する環境要因としては、降雨量、結露状態、風速、気温、日照時間、雨水成分、浮遊物等がある。アルミめっきステンレス鋼板の建材としての性能を調査するために、八幡製鐵所構内、海岸より約500m、という比較的厳しい環境で暴露試験を行った。この際素材そのものの耐食性を評価するために、透明塗膜は施していない。南面30°で5年間暴露した後の外観を写真3に示す。比較材として低C鋼を母材としたアルミめっき鋼板、及び裸の11%Cr鋼も評価した。写真3から明らかなように、低C鋼を母材としたアルミめっき鋼板は端面から徐々に内部へ腐食が進行している。また腐食により色調が暗く変化している。11%Cr鋼も比較的短期間に表面に赤錆が発生し、5年経過するとかかり赤錆が目立つ。これに対して、11%Cr鋼母材のアルミめ

き鋼板は5年経過しても端面からの腐食も表面の色調変化も殆ど認められない。写真4には低C鋼と11%Cr鋼母材のアルミめっき鋼板の5年暴露後の端面の二次電子像を示す。低C鋼母材では鉄錆が厚く成長しているのに対し、11%Cr鋼母材では端面の腐食生成物はほとんど生成していない。わずかに生成した白っぽい腐食生成物は

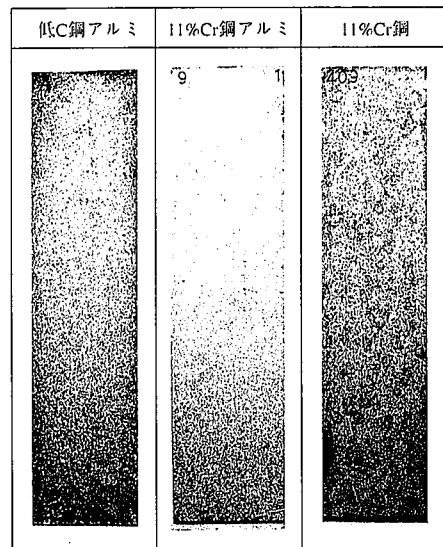


写真3 5年間暴露試験後の外観

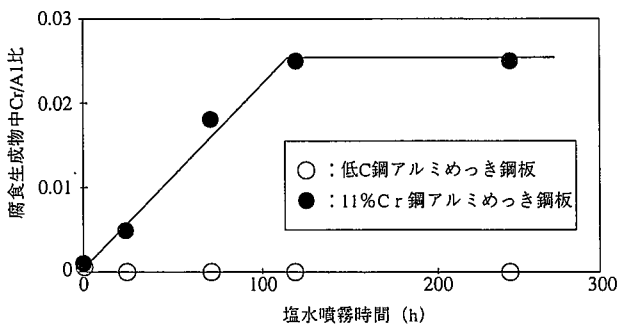


図5 腐食生成物中のCrの濃化挙動

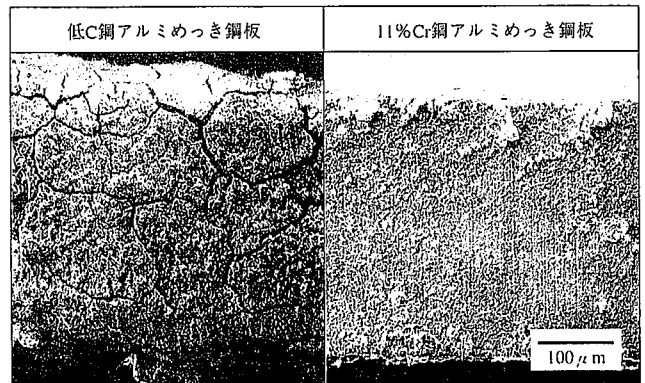


写真4 アルミめっき鋼板5年暴露後の断面二次電子像

EPMA分析の結果、Alの腐食生成物であった。これらは表裏のめっき面近傍で発生し、アルミのカソード防食効果が十分発揮されて赤錆発生が抑制されていることを示唆している。

図6に腐食減少量と色調の測定結果を示す。11%Cr鋼母材のアルミめっき鋼板の腐食速度は、低C鋼母材のそれと比べて約25%減少している。これは前項で述べためっき層中に拡散したCrの効果であると考えられる。暴露試験の経時によるめっき面の色調(明度)変化は、アルミめっき層の腐食に伴い腐食生成物、外部からの飛来物質がめっき面に付着するためであると思われる。従ってより耐食性に優れためっき層であれば明度変化も小さくなることが予想できる。実際図6(b)に示すように、11%Cr鋼母材のアルミめっき鋼板は低C鋼母材のものに比べてアルミめっきの腐食が抑制されるため、明度(L*値)の低下も抑制されている。

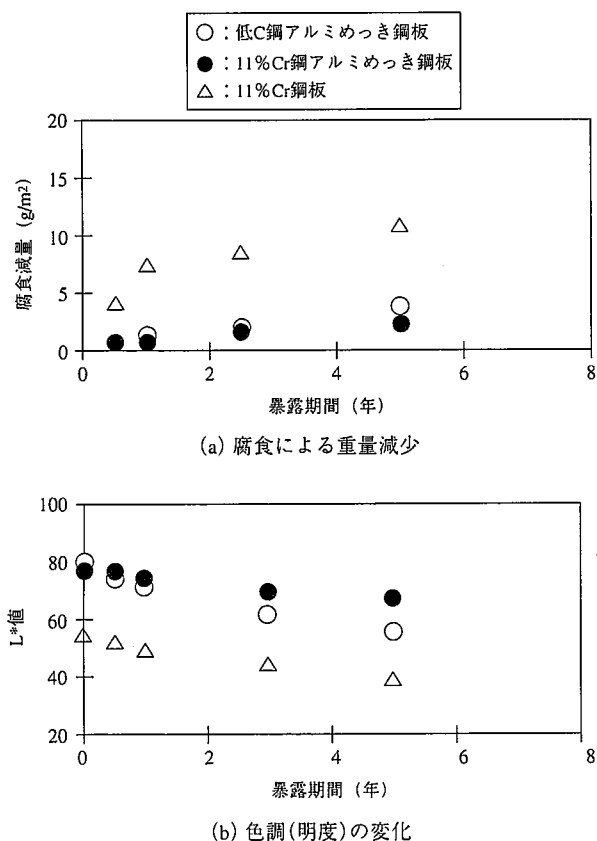


図6 暴露試験による耐候性評価結果

4. 建材への施工例

前節で述べたように、アルミめっきステンレス鋼板は、排気系環境を始め、屋外暴露環境においても非常に優れた耐食性を有している。建材として使用したとき、アルミめっき層がカソード防食効果を有し、かつアルミめっき層自体の腐食速度も0.5g/m²/年/片面程度と非常に小さいために、片面100g/m²の付着量を考えると数十年のめっき寿命を持ちうるかと推定される。アルミめっき層は特に塩害環境での耐食性に優れるため、SUS304級のステンレス鋼板でも赤錆が発生しやすいような海浜環境でもアルミめっき層自体が良好な耐食性を発揮すると考えられる。このような優れた耐食性と、意匠性から、近年アルミめっきステンレス鋼板の建材、特に屋根材への適

用が進みつつある。現在(1996年6月)まで合計で約20件、最長では約6年の使用実績があるが、その腐食状況は概して暴露試験の結果と同様に良好である。写真5に一例として11%Cr鋼を母材としたアルミめっきステンレス鋼板製屋根の最近の施工例を示す。

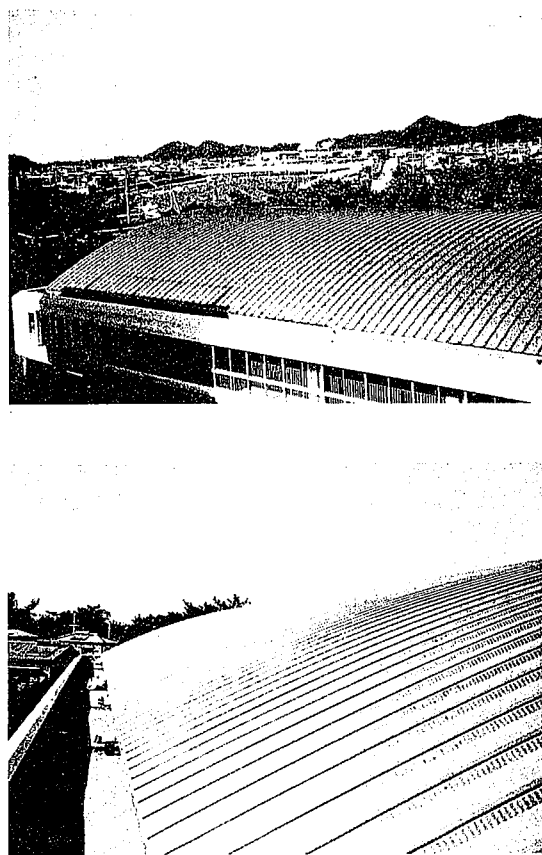


写真5 溶融アルミめっきステンレス(11%Cr鋼)鋼板の施工例

5. おわりに

ステンレス鋼板を母材としためっき鋼板として、アルミめっきステンレス鋼板を開発した。その特長はステンレス鋼に対して電位が卑である金属をめっきすることでステンレスの孔食発生、赤錆発生を抑制したことにある。更に鋼中Crのアルミめっき層への拡散によりめっき自体の耐食性も大幅に向上し、排気系内外環境、暴露環境において非常に良好な耐食性を発揮する。この製品は自動車排気系用途、建材用途に広がりつつあり、今後の更なる発展が期待できる。

参考文献

- 1) 大森隆之：防錆管理. 37(4), p.168(1993)
- 2) 佐藤栄次 ほか：新日鉄技報. (354), p.11(1994)
- 3) 自動車技術会テクニカルペーパー. TP-92004, p.102(1992)
- 4) 樋口征順 ほか：新日鉄技報. (320), p.8(1986)
- 5) 内田幸夫 ほか：日新製鋼技報. 60, p.122(1989)
- 6) 富士川高男 ほか：材料とプロセス. 2, p.720(1989)
- 7) 大森隆之 ほか：材料とプロセス. 1, p.1621(1988)
- 8) 樋口征順 ほか：鉄と鋼. 77(2), p.266(1991)