

自動車排ガス凝結水環境下における Al めっき鋼板の耐食性と腐食挙動

//////////
論文
//////////

樋口 征順*・麻川 健一*2

Corrosion Behavior of Aluminized Steel Sheet under Exhaust Gas Condensate Environment in Automotive Muffler

Seijun HIGUCHI and Kenichi ASAKAWA

Synopsis:

The followings are main results of investigation of corrosion behavior of aluminized steel sheet under exhaust gas condensate in automotive muffler.

(1) In neutral or weakly alkaline solution of NH_4 including Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- and HCOO^- which are found in exhaust gas condensate, corrosion of aluminized low carbon steel sheet is enhanced by galvanic corrosion between coating layer and base steel at the site of coating defect.

(2) Galvanic corrosion above is influenced substantially by the corrosion characteristic of coating layer and base steel. In the solution including Cl^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- or HCOO^- ion individually, corrosion of aluminized steel is accelerated by corrosion of base steel. Especially under Cl^- rich condition this phenomenon is remarkable. In the solution including CH_3COO^- or HCOO^- ion, corrosion is accelerated under lower pH corrosion condition which corresponds to ion dissociation at high temperature, but it is restrained by formation of passivation film on base steel in higher pH corrosion condition at room temperature.

Key words: aluminized steel sheet; corrosion resistance; automotive muffler; exhaust gas condensate; galvanic corrosion.

1. 緒 言

溶融 Al めっき鋼板は、耐熱性および耐食性にすぐれているため、自動車排気系用材料として幅広く使用されて来ている。

しかし、近年エンジン機能の改良および排ガス浄化システムの開発にともない、排ガス組成の変化などによって自動車マフラー内の腐食環境が一段と厳しくなり、マフラー用として耐食性のすぐれた Al めっき鋼板の開発が望まれている。

このマフラー内腐食環境における Al めっき鋼板の腐食、防食挙動に関する研究については、従来から行われてきている^{1)~4)}ものの、凝結水に含まれる各種腐食性イオンの影響を対象とした詳細な検討はほとんどなされていない。そこで、本報では耐食性にすぐれた Al めっき鋼板の開発に対する指針を得るため、自動車排ガス凝結水に含まれる各種腐食性イオンの Al めっき鋼板の腐食

挙動におよぼす影響について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材は Table 1 に示す Ti-IF 鋼を真空溶解炉で溶製し、熱間鍛造、冷間圧延により $0.8 \times 80 \text{ mm}$ のストリップに仕上げ、次いで無酸化炉方式の連続溶融めっきラインで、以下に示す条件により Al めっきを行った。

- 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 $\text{H}_2 20\%$

Table 1. Chemical composition of specimens tested.

Content (wt%)								
C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Cr	Cu
0.004	0.02	0.30	0.019	0.015	0.060	0.063	0.00	<0.01

平成 3 年 7 月 29 日受付 平成 4 年 6 月 5 日受理 (Received on July 29, 1991; Accepted on June 5, 1992)

* 新日本製鉄(株)八幡技術研究部(現:日本パーカラライジング(株))工博(Yawata R & D Lab., Nippon Steel Corp., Now Nihon Parkerizing Co., Ltd.)

*2 新日本製鉄(株)八幡技術研究部(Yawata R & D Lab., Nippon Steel Corp., 1-1 Tobihata-cho Tobata-ku Kitakyushu 804)

Table 2. Chemical composition of the corrosive solutions tested.

Corrosive ion identity	Ion concentration (wt%)	Contents of the corrosive solutions	pH of the corrosive solutions	
			At 27°C	At 80°C
Cl ⁻	1% (NH ₄ ⁺ 0.5%)	15.14 g/l NH ₄ Cl was used	8.0*	6.8
NO ₃ ⁻	1% (NH ₄ ⁺ 0.2%)	12 g/l NH ₄ NO ₃ was used	〃	6.7
SO ₄ ²⁻	1% (NH ₄ ⁺ 0.4%)	13.75 g/l (NH ₄) ₂ SO ₄ was used	〃	6.8
CO ₃ ²⁻	1% (NH ₄ ⁺ 0.6%)	16.0 g/l (NH ₄) ₂ CO ₃ was used	9.2	8.0
CH ₃ COO ⁻	1% (NH ₄ ⁺ 0.3%)	13.05 g/l CH ₃ COONH ₄ was used	8.0*	6.8
HCOO ⁻	1% (NH ₄ ⁺ 0.4%)	14.0 g/l HCOONH ₄ was used	〃	〃

* pH of the corrosive solutions was adjusted with NH₄OH.

Table 3. Chemical composition of the synthetic corrosive solution tested.

	Content (wt%)							pH
	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	CH ₃ COO ⁻	HCOO ⁻	
Ion concentration	0.3	0.03	0.015	0.3	0.4	0.1	0.1	8.0 at 27°C
Solution composition	0.454 g/l NH ₄ Cl, 0.19 g/l NH ₄ NO ₃ , 1.375 g/l (NH ₄) ₂ SO ₄ , 2.0 g/l H ₂ SO ₄ , 1.0 g/l CH ₃ COOH and 1.0 g/l HCOOH were mixed. pH of the corrosive solution was controlled with small amount of NH ₄ OH.							7.5 at 80°C

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 ガスワイピングにより付着量調整)

2.2 耐食性試験

排気ガスの凝結水中に含まれる代表的な腐食性イオンは, NH₄⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, CH₃COO⁻, HCOO⁻ などであり, また凝結水の pH は排ガス規制後は中性ないし弱アルカリ性であることが報告されている^{1)~3)}. そこで, 本研究においては, この腐食環境を想定した腐食試験として, Table 2 および 3 に示す組成の腐食溶液を用い, 室温ならびに高温の腐食環境を対象として, 27°C と 80°C の温度条件下で浸漬試験を行った. また, 腐食試験片は, 試料寸法 50 × 150 mm とし, 試験目的に応じて, 次の方法で調整した.

(1) めっき層の耐食性

端面および裏面をフッ素樹脂系耐熱絶縁テープ (中興化成工業社製 ASF-110) でシールして腐食試験片を調整した.

(2) めっき層欠陥部の耐食性

端面および裏面をシールした試料に対して, カッターナイフで試験片中央の長手方向にめっき面から基体鋼に達するカット傷をつけて腐食試験片を作成した.

耐食性の評価は, 腐食溶液 500 cc をトルビーカに充填, 腐食試験片をこの溶液中に浸漬し, 上述の各温度条件下で 500 時間保持した. この浸漬試験後試料を濃度 20 g/l の CrO₃ と 32 g/l の H₃PO₄ を含む水溶液中で 88°C, 10 分間の浸漬によりめっき層の腐食生成物を

剝離⁵⁾, さらに機械的な擦過を加えて基体鋼の赤錆を除去して⁶⁾, 腐食試験前後の重量差を求め, これを腐食減量として評価した.

2.3 電気化学的測定

Al めっき鋼板および基体鋼の凝結水環境下における腐食挙動を把握するため, 大気開放下で分極曲線の測定を行った. 対極には白金を, また参照電極には飽和甘汞電極を用い, 日亜計器製 CW-E2 型ポテンシオスタットにより, 溶液に浸漬して浸漬電位を安定させたのち (5 min), 走査速度 1 mV/s の電位走査法により 27°C で測定した. なお, 陰分極, 陽分極は別々の試料を用い, 測定のための前処理は行わず電極面積は 10 × 10 mm² で実験に供した.

次に, めっき層-基体鋼間のガルバニック腐食挙動の検討には, 測定試料を両極として短絡させ, このガルバニックカップル間に流れる電流値を日亜計器製 N-HT-5M 型無抵抗電流計により測定し, これをガルバニック腐食電流値とした. また, このガルバニックカップルにおける各試料の電位を, 岩通製 SC-7501 型高インピーダンス電圧計により測定し, これをガルバニック腐食電位として求めた. 測定は, 参照電極には飽和甘汞電極を用い, 各試料の中央部に対向してルギン管を極く近接させて設置した条件下で, 測定温度 27°C で大気開放下で行った. 電極面積は 20 × 20 mm², 極間距離は 20 mm である.

3. 実験結果および考察

3.1 凝結水腐食環境における Al めっき層の耐食性

Table 2, 3 の各腐食水溶液中における室温および高

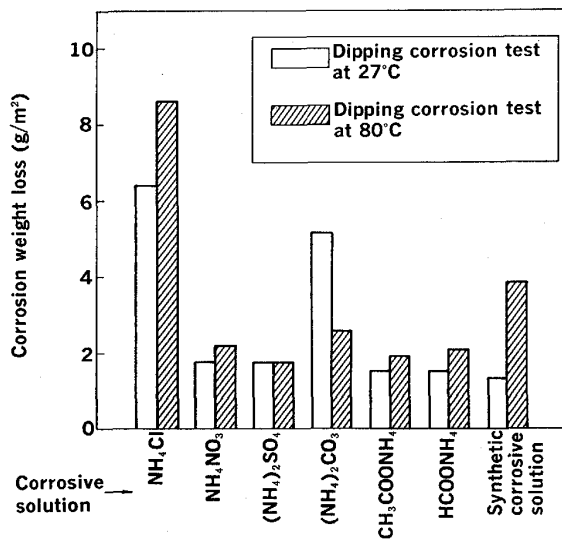


Fig. 1. Corrosion resistance of aluminized steel sheets subjected to the dipping corrosion test for 500 hr in various corrosive solutions. (Each test piece has sealed edge and sealed bottom surface.)

温条件下での耐食性を検討した結果を Fig. 1 に示す。

この結果から、めっき層の耐食性は次のごとくである。

(1) NH₄Cl 水溶液下では、めっき層の腐食は促進され、特に高温腐食条件下で助長される。

(2) NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, CH₃COONH₄, HCOONH₄ 各水溶液の条件下においては、めっき層は室温ならびに高温の両腐食環境下で耐食性にすぐれる。

(3) (NH₄)₂CO₃ 水溶液下では、めっき層の腐食は pH 値の高い室温環境下では促進される。一方、pH 値の低下する高温環境下ではその腐食は抑制される。

(4) 上述の各腐食性イオンが混合した合成凝結水中では、めっき層の腐食は室温環境下で抑制されるが、高温環境下で促進される傾向が大きい。

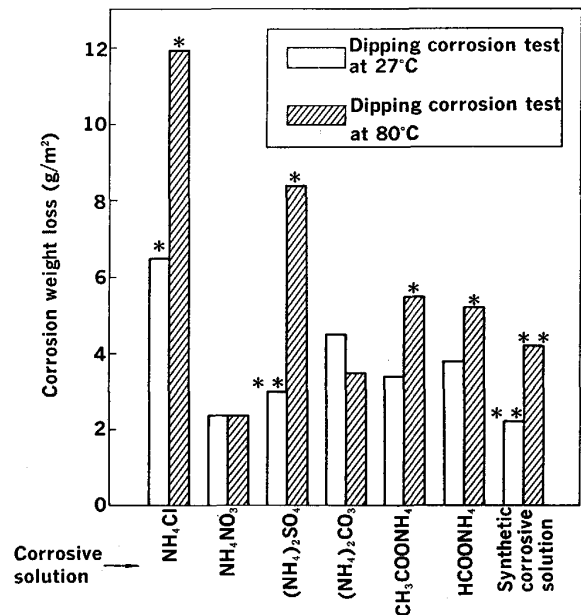
3.2 凝結水腐食環境における Al めっき層欠陥部の耐食性

人工的にめっき層表面から基体鋼に達する傷をつけた Al めっき鋼板の腐食性について検討を行った結果を Fig. 2 に示す。その腐食性は、以下のように要約される。

(1) NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄ の各水溶液および合成凝結水の条件下では、めっき層欠陥部における基体鋼の腐食が、室温ならびに高温の腐食環境下で促進される。

(2) NH₄NO₃, (NH₄)₂CO₃ の各水溶液下では、めっき層欠陥部における基体鋼の腐食は、室温および高温の両腐食環境下でめっき層によりカソード防食される。

(3) CH₃COONH₄ あるいは HCOONH₄ 水溶液下では、めっき層欠陥部の基体鋼の腐食は、室温の腐食環境下では抑制されるが、高温環境下では、腐食の進行が著



* Denotes that the formation of red rust was pronounced from the base steel.

** Denotes that the formation of red rust was relatively small amount from the base steel.

Fig. 2. Corrosion resistance of aluminized steel sheets subjected to the dipping corrosion test for 500 hr in various corrosive solutions. (Each scratched test piece has sealed edge and sealed bottom surface.)

しい。

3.3 凝結水腐食環境下の Al めっき層の腐食挙動

Al めっき層の腐食性が、腐食水溶液の成分および温度条件により異なる挙動を示す原因を明らかにするため検討を行った。なお、Al めっき鋼板のめっき層は、Al と約 9% の Si を含む共晶組織で構成されている。Si は Al に比して電位的に貴で安定であるので⁷⁾、Al めっき層の腐食は主成分である Al を主体に進行すると考えられる。したがって、以下の検討は Al の腐食反応について行った。

Fig. 3 に室温および高温の腐食環境に相当する pH 条件下の各腐食水溶液中における Al めっき鋼板の分極曲線の測定結果の代表例を示す。これらの結果は、以下のように示される。すなわち、

(1) NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, CH₃COONH₄, HCOONH₄ の各水溶液中においては、室温および高温の腐食環境に相当する各 pH の条件下で、Al めっき層の腐食電位は Al の腐食電位 -2.19 V (S.C.E) より非常に貴な腐食電位を示すと同時に、アノード分極により不動態化が起こる。この傾向は、pH の低下する高温腐食環境に相当する条件下で著しい。従来からの研究によれば、Al は水と反応するとまず非晶質性の Al の水和酸化物を生成

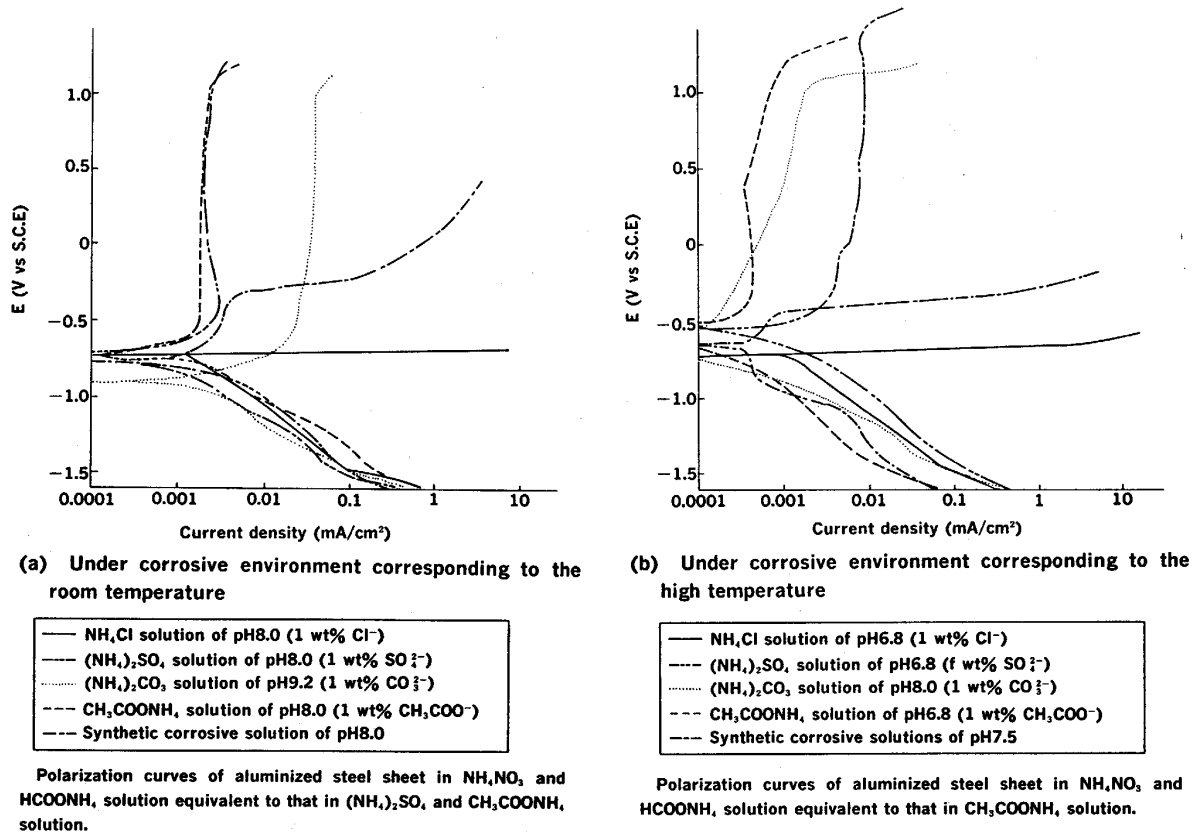


Fig. 3. Polarization curves of aluminized steel sheet in various corrosive solutions.

し、腐食の進行とともに結晶性の水和酸化物が生成されることが知られている⁸⁾。また、Alの水和酸化物の溶解度は、pH5.1以上の領域ではpH値の低下とともに指数函数的に減少する⁹⁾。

したがって、上述の腐食条件下でめっき層に生成されるAlの水和酸化物は、溶解度が小さく、めっき層の腐食を抑制する保護皮膜、すなわち不動態皮膜としての作用を有するものと考えられる。このように、これらの腐食水溶液下においては、めっき層の腐食は不動態皮膜の形成により抑制される。

(2) pH9.2の $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ の室温の腐食条件下では、Alめっき層の腐食電位は、Alの腐食電位 -2.26 V (S.C.E.)より貴であるが、前述(1)の各水溶液中に比べてかなり卑に移行する。また、Alめっき層には、アノード分極により不動態化が起こるが、その不動態化電流密度およびその保持電流密度は前述(1)の各水溶液下に比べて著しく増大する。また、カソード分極は、前述(1)の各水溶液下に比べ小さくなる。すなわち、この腐食条件下では、前述(1)の各水溶液下に比較して、Alめっき層のアノードおよびカソードの両反応とも促進され、その腐食性が増大する。このように、pHの高い $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液下でめっき層の腐食性が増大する理

由は、Alの水和酸化物の溶解度が増加し、めっき層の腐食を抑制する安定な水和酸化物皮膜の生成が阻害されるためと考えられる。

一方、pH8.0に低下する高温の腐食環境に相当する $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 水溶液中では、めっき層の腐食電位は同一pHの前述(1)の各水溶液下に比べて貴に移行する。また、アノード分極によりさらに小さな電流密度で不動態化が起こり、その維持電流密度はかなり小さくなる。したがって、この腐食条件下では、前述(1)の水溶液下と同じ理由により、めっき層の腐食性は抑制される。

(3) NH_4Cl 水溶液中では、室温および高温の腐食環境に相当する各pHの条件下で、Alめっき層の腐食電位は、前述(1)の室温腐食条件下とほぼ同等の貴な電位を示す。また、めっき層のアノードおよびカソード分極とも前述(1)の各水溶液下に比べて小さく、アノードおよびカソードの両反応が促進される。すなわち、めっき層の活性溶解が促進されるため、腐食性は著しく増大する。

Cl^- 存在下でのAlの腐食に関する従来の研究によれば、 Cl^- はAlの表面に生成した酸化皮膜の欠陥部を通じて皮膜とAlの金属界面に到達し腐食を促進し、皮膜欠陥部で孔食を優先的に生じさせることが知られてい

る^{10)~12)}。したがって、 NH_4Cl 水溶液下では、室温および高温の両腐食条件下とも、めっき層表面にまず Al の水和酸化物が生成される。しかし、 Cl^- はこの皮膜の欠陥部を通じてめっき層表面に到達し、孔食をとまなうめっき層の腐食を促進させるものと思われる。また、この水溶液下では、イオンの解離および Cl^- の移動が活発化する高温の腐食環境下において、めっき層の腐食が一層助長される。

(4) 前述の各腐食性イオンの含有される合成凝結水中では、室温および高温の腐食環境に相当する各 pH の条件下において、めっき層の腐食電位は各水溶液下の場合と同じように貴な電位を示す。また、アノード分極により、めっき層は不動態化されるが、前述(1)の各水溶液下に比べて、著しく低い電位で過不動態溶解を起こすようになる。この傾向は、腐食性イオンの解離が進行する高温の腐食環境に相当する pH 7.5 の条件下でより助長される。すなわち、合成凝結水中において、めっき層表面に生成される Al の水和酸化物は、溶解度が小さく、めっき層の腐食を抑制する保護皮膜としての作用を有する。しかし、水溶液に含まれる Cl^- の影響により、この皮膜が破壊されるとめっき層の腐食が促進される。したがって、室温の腐食条件下においては Fig. 3 に示すように、 Cl^- の作用による不動態皮膜の破壊が比較的抑制されることから判断して、めっき層表面の水和酸化物皮膜の効果により、めっき層の腐食が Fig. 1 に示すように抑制される。一方、高温の腐食環境下では、pH の低下による Cl^- の解離が進行して不動態皮膜の破壊が促進されるとともに、温度の上昇により Cl^- の移動が活発化されるため、めっき層の腐食性が增大する。

3.4 凝結水腐食環境における Al めっき層-基体鋼間のガルバニック腐食挙動

めっき層に欠陥部の存在する Al めっき鋼板の腐食性が、腐食水溶液の成分により異なる挙動を示し、また、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 、 HCOONH_4 水溶液下では腐食環境の温度条件により特に異なる挙動を示す原因を明らかにするため検討を行った。この腐食の進行に対しては、めっき層-基体鋼間のガルバニック腐食の影響が大きく、またこのガルバニック腐食はめっき層と基体鋼の腐食挙動により左右されると考えられる。

そこで、基体鋼の腐食挙動について知るために、上述の腐食環境に相当する条件で分極測定を行った結果の代表例を Fig. 4 に示す。この結果から、 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中でアノード分極を行うと活性溶解後 $-0.45 \sim -0.55 \text{ V (S.C.E)}$ の狭い電位域においてアノード電流が減少したのち、それより貴な電位域で再び活性溶解が

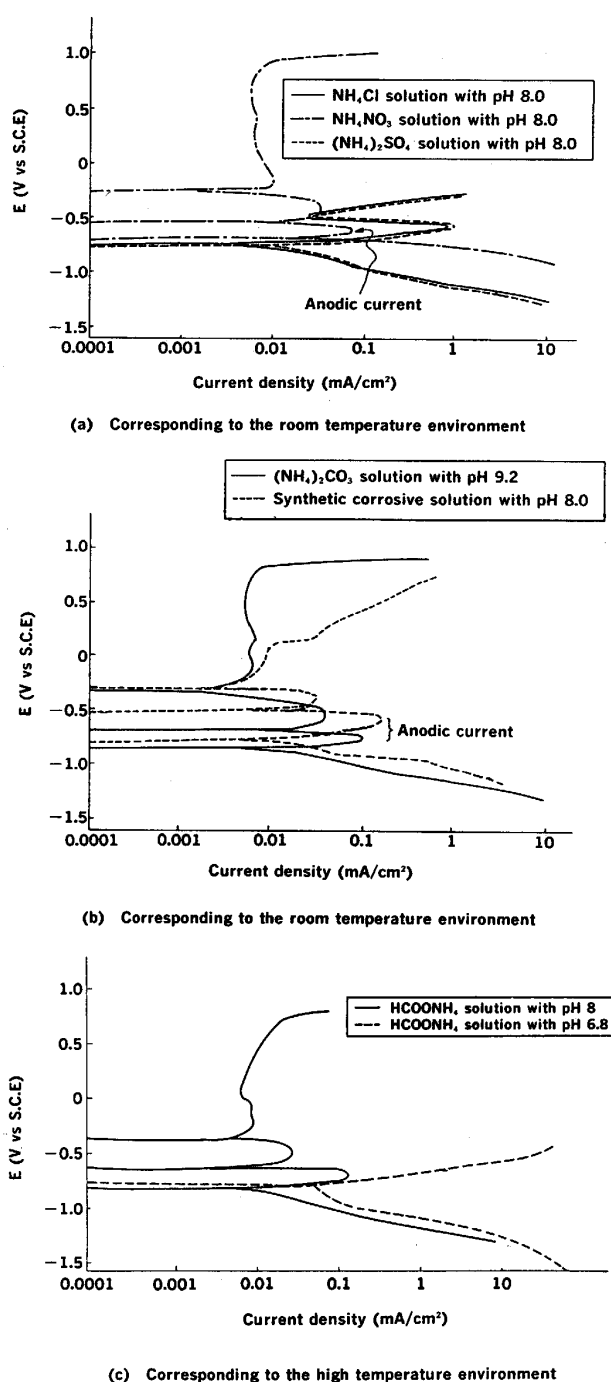


Fig. 4. Polarization curves of low C steel in various corrosive solutions.

起こっている。このことから NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 両水溶液中では不動態化しないことがわかる。上述の電位は、 FeO すなわち $\text{Fe}(\text{OH})_2$ と水和 Fe_2O_3 の平衡電位 -0.446 V (S.C.E) ⁹⁾ にほぼ相当する。すなわち、これらの水溶液下では、基体鋼の溶解と同時に $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、さらには水和 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ からなる腐食生成物が生成されると考えられる。しかし、これらの腐食生成物は、基体鋼の腐食を抑制する効果がなく、基体鋼の腐食は促進さ

れる。

室温の腐食条件下の NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{CH}_3\text{COO}\text{NH}_4$, HCOONH_4 あるいは合成凝結水の各水溶液中では、基体鋼の腐食電位は前述の水溶液下に比べ著しく貴である。また、アノード分極によりそれぞれ不働態化が起こるが、合成凝結水中では過不働態化が起こりやすい。一方、カソード分極される場合には、まずカソード電流が流れて、基体鋼表面に腐食水溶液中に浸漬すると同時に生成されると考えられる腐食生成物が還元溶解¹³⁾されて清浄な Fe 面が生成される。次いで、この電位の領域では Fe は安定に存在しえないため⁹⁾、アノード電流が流れて Fe の溶解反応により Fe の酸化還元平衡電位に至ったのち、再びカソード電流が流れて水素の発生反応あるいは酸素の還元反応が進行するようになる。

すなわち、上述の腐食水溶液下では、基体鋼の溶解と同時にその表面に生成される $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が基体鋼の腐食を抑制する保護皮膜として作用するため、基体鋼は耐食性にすぐれる。しかし、合成凝結水下では、水溶液に含まれる Cl^- , SO_4^{2-} の影響により不働態皮膜が破壊されると基体鋼の腐食が促進される。また、上述の各腐

食水溶液中で基体鋼がカソードとなる腐食条件下では、基体鋼の腐食が促進される危険性を有する。

高温の腐食環境に相当する pH の低下する $\text{CH}_3\text{COO}\text{NH}_4$, HCOONH_4 水溶液中では、基体鋼の腐食電位は室温条件の水溶液下より著しく卑な方向に移行する。また、両分極とも小さく、アノードおよびカソード反応は促進される。すなわち、pH の低下によりアンモニウム塩の解離が進行し、基体鋼は CH_3COO^- あるいは HCOO^- により腐食が促進されるようになる。

次に、前記の腐食環境に相当する pH 条件の各腐食水溶液におけるめっき層-基体間のガルバニック腐食電流の測定結果の代表例を Fig. 5 に、めっき層と基体鋼の分極曲線の測定から求めた腐食電位を Table 4 に示す。また、これらの測定結果より得られた、特異なガルバニック腐食挙動を示す NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, HCOONH_4 , 合成凝結水中におけるガルバニック腐食電位の測定結果を Fig. 6 に示す。この測定においては、めっき層と基体鋼の各腐食電位の差は数 mV 以下であるため、図には両者の平均値を示した。以上の結果および前述のめっき層と基体鋼の腐食挙動についての検討結

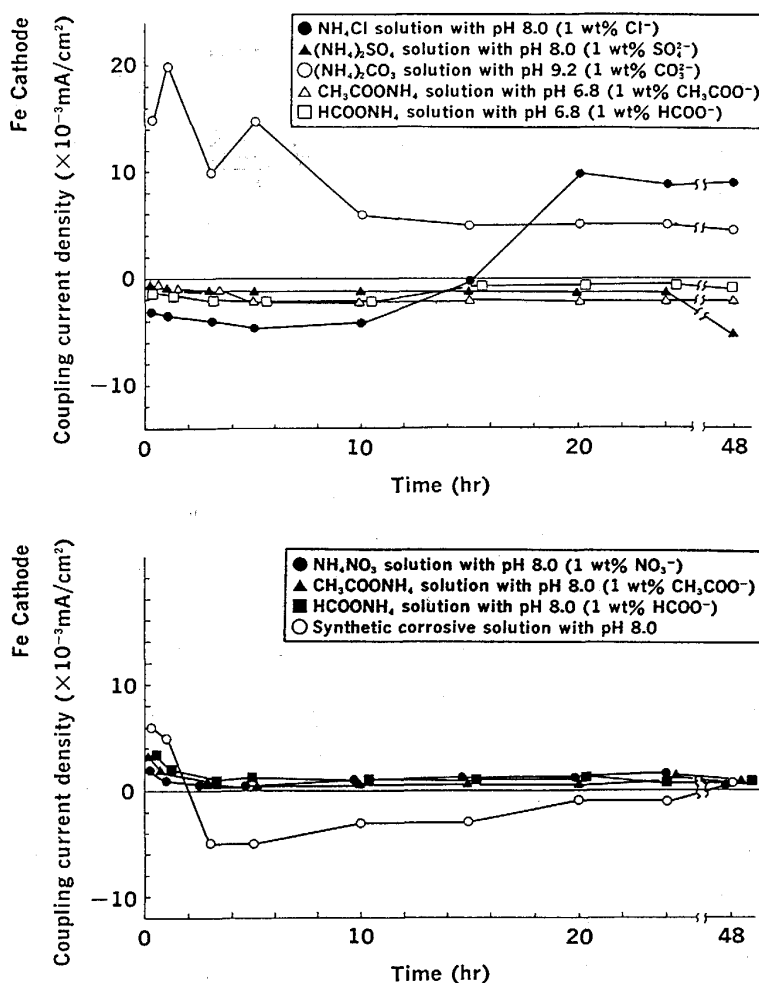


Fig. 5. Corrosion current density for the coupling of coating layer and base steel of aluminized steel sheets in various corrosive solutions.

Table 4. Corrosion potential concerning aluminum coating layer and low C steel by measurement of polarization curves in the corrosive solutions with various pH.

Corrosive solutions	pH of the corrosive solutions	Aluminum coating layer	Low C steel
		(V vs S.C.E)	(V vs S.C.E)
NH ₄ Cl	8.0	-0.735	-0.760
NH ₄ NO ₃	8.0	-0.680	-0.270
(NH ₄) ₂ SO ₄	8.0	-0.760	-0.765
(NH ₄) ₂ CO ₃	9.2	-0.915	-0.295
CH ₃ COONH ₄	8.0	-0.720	-0.280
	6.8	-0.555	-0.765
HCOONH ₄	8.0	-0.720	-0.295
	6.8	-0.530	-0.785
Synthetic corrosive solution	8.0	-0.760	-0.300

Remark; Corrosion potential was measured after immersion in the corrosive solution for 5 minutes.

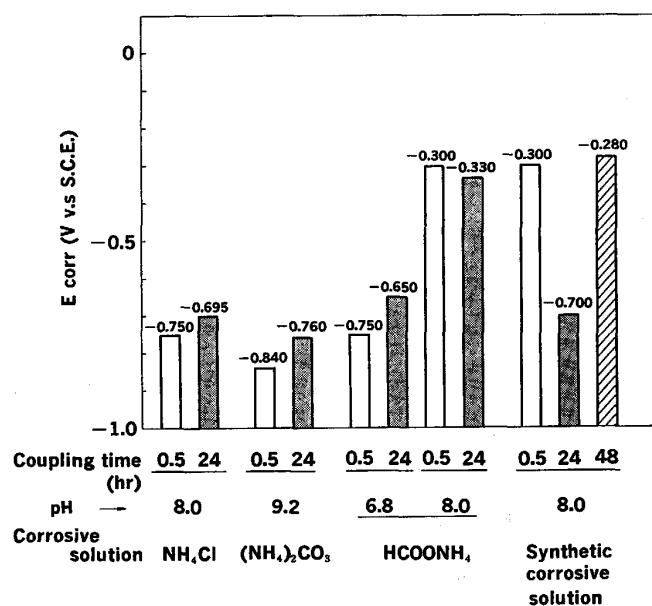


Fig. 6. Galvanic corrosion potential for the coupling of coating layer and base steel of aluminized steel sheets in various corrosive solutions.

果から、めっき層-基体鋼間のガルバニック腐食挙動は、次のように考察される。

(1) NH₄Cl, (NH₄)₂SO₄ 水溶液および高温の腐食環境に相当する pH 条件下の CH₃COONH₄, HCOONH₄ 水溶液中では、基体鋼からめっき層をカソード防食する方向にガルバニック腐食電流が流れる。これらのうち、NH₄Cl 水溶液下における腐食電流は、他の水溶液下に比べてかなり大きく、腐食時間の経過とともに電流の流れる方向が逆転するようになる。一方、他の水溶液中で

は、比較的小さなガルバニック腐食電流が継続して一定方向に流れる。

したがって、これらの腐食環境下では、腐食電位の卑な基体鋼がアノードとなるガルバニック腐食により、めっき層欠陥部における基体鋼からの腐食が進行する。特に、ガルバニック腐食電流の大きい NH₄Cl 水溶液下では、他の水溶液下に比べて基体鋼の腐食が促進される。すなわち、ガルバニック腐食の進行とともに、基体鋼表面に水和酸化鉄からなる多量の腐食生成物が生成される結果、その腐食電位はめっき層より貴な電位を示すようになる。そのため、めっき層から基体鋼にカソード防食電流が流れるようになり、めっき層の腐食の進行が著しいこの条件下では、さらにめっき層の腐食が促進される。このように、Al めっき鋼板の腐食は、NH₄Cl 水溶液下では著しく増大し、また他の条件下でも基体鋼の腐食により促進される。

(2) 室温の腐食条件下の NH₄NO₃, (NH₄)₂CO₃, CH₃COONH₄, HCOONH₄ の各水溶液中では、めっき層から基体鋼をカソード防食する方向にガルバニック腐食電流が流れる。この腐食電流は、(NH₄)₂CO₃ 水溶液下では大きな電流であり、他の水溶液下では比較的小さな電流である。したがって、これらの条件下では、表面に水和 Fe₂O₃ からなる皮膜が生成される基体鋼の腐食電位はめっき層より貴なため、めっき層がアノードとなるガルバニック腐食が進行する。この腐食反応において、アノードとなるめっき層のアノード反応は、NH₄NO₃, CH₃COONH₄, HCOONH₄ の各水溶液下では、安定な不動態皮膜の生成により抑制される。(NH₄)₂CO₃ 水溶液中におけるアノード反応は、これらの水溶液下に比べて著しく促進される。一方、カソードとなる基体鋼のカソード反応は、Fig. 4 に示したカソード分極曲線から判断して、ガルバニック腐食の進行する腐食電位により異なる挙動を示す。すなわち、NH₄NO₃, CH₃COONH₄, HCOONH₄ の各水溶液下では、基体鋼のカソード反応は基体鋼に生成される不動態皮膜の還元溶解領域で進行する。また、(NH₄)₂CO₃ 水溶液中におけるそれは、基体鋼に生成する不動態皮膜が還元溶解された Fe 面のカソード反応領域で進行する。したがって、NH₄NO₃, CH₃COONH₄, HCOONH₄ の各水溶液下ではアノード反応が抑制されるためガルバニック腐食電流が小さく、カソード反応による基体鋼の還元反応が抑制される。すなわち、めっき層欠陥部における基体鋼の腐食はめっき層により小さな防食電流で長期間カソード防食される。その結果、Al めっき鋼板の腐食は著しく抑制される。これに対して、(NH₄)₂CO₃ 水溶液中では、アノード反

応が促進され、基体鋼表面の不動態皮膜は還元溶解されるものの、基体鋼は大きな防食電流でめっき層によりカソード防食される。したがって、この水溶液下では、めっき層の腐食は促進されるが、基体鋼の腐食は抑制される。

さらに、これらの腐食条件下では、ガルバニック腐食によりめっき層が消耗しても、基体鋼には不動態皮膜が形成されるため、Al めっき鋼板は耐食性にすぐれる。

(3)合成凝結水中においては、ガルバニック腐食電流は、腐食初期にはめっき層から基体鋼をカソード防食する方向に流れる。腐食の進行とともに電流の流れる方向が逆転して基体鋼からめっき層にカソード防食電流が流れ、さらに腐食時間の経時とともに電流の流れる方向が再逆転する。また、この電流はいずれも大きな防食電流である。したがって、ガルバニック腐食の初期には、不動態皮膜の形成される腐食電位の貴な基体鋼がカソードとなるガルバニック腐食が進行する。この腐食反応は、Fig. 3 に示すようにめっき層の過不動態電位 -0.31 V (S.C.E) とほぼ同じ電位で進行する。すなわち、このガルバニック腐食反応におけるアノード反応は、少量含まれる Cl^- によりめっき層の不動態皮膜が破壊される領域で進行する。そのため、めっき層から基体鋼に大きなカソード防食電流が流れる腐食反応の進行により、カソードとなる基体鋼表面の不動態皮膜が還元溶解される。その結果、Fig. 6 に示す腐食電位から判断して、基体鋼がアノード、めっき層がカソードとなる腐食反応が進行するようになり、カソード防食電流は基体鋼からめっき層に流れる。しかし、この水溶液の条件下では、Fig. 4 に示すようにアノード分極により鋼表面に不動態皮膜が容易に形成されるため、ガルバニック腐食反応の進行とともにアノードとなる基体鋼の表面に不動態皮膜が生成されるようになると考えられる。それにともない、Fig. 6 に腐食電位を示すようにめっき層がアノードとなるガルバニック腐食反応が再度進行するようになり、カソード防食電流の流れる方向も逆転する。このように、合成凝結水下におけるめっき層に欠陥部の存在する Al めっき鋼板は、欠陥部における基体鋼からの腐食が断続的に進行するため、孔食をとともう腐食が促進されるといえる。

4. 結 言

自動車排ガス凝結水中に含まれる Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- および HCOO^- を主成分とする pH 6.8~9.2 のアンモニウム塩腐食溶液によって形成され

るマフラー内腐食環境における Al めっき鋼板の耐食性と腐食挙動におよぼす各腐食性イオンの影響について検討した結果が得られた。

(1) Al めっき層の腐食は、凝結水中に含まれる NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , CH_3COO^- あるいは HCOO^- の各イオンが存在する pH 6.8~8.0 の腐食環境下では、めっき層の不動態化により抑制される。一方、pH 9.2 の OH^- が増加する条件下では、Al の水和酸化物の溶解度が増大し、また Cl^- が多く含まれる場合には、めっき層の活性溶解が促進され、Al めっき層の腐食はそれぞれ増大する。

(2) めっき層に欠陥部の存在する Al めっき鋼板の腐食は、基体鋼ならびにめっき層に不動態皮膜の生成する NO_3^- , CO_3^{2-} あるいは pH 8.0 の室温の腐食条件下の CH_3COO^- , HCOO^- の各イオンが存在する腐食環境下では、めっき層のカソード防食効果と基体鋼の耐食性がすぐれ、著しく抑制される。一方、基体鋼に不動態皮膜が生成されずに活性溶解の促進される Cl^- , SO_4^{2-} あるいは pH 6.8 に低下する高温腐食条件下の CH_3COO^- , HCOO^- の存在する環境下では、めっき層欠陥部において基体鋼からの腐食が促進され、Al めっき鋼板の腐食は増大する。特に、 Cl^- が多く含まれる条件下では、基体鋼およびめっき層の腐食も促進され、Al めっき鋼板の腐食は著しく増大する。

文 献

- 1) 山村英俊, 田原広光, 山本祥三: 自動車技術会学術講演大会前刷集 87 (1987), p. 651
- 2) R. L. Chance and R. G. Ceselli: SAE Technical paper, 830585 (1983), p. 133
- 3) 窪田信雄, 佐野 実, 菅谷英明: 自動車技術会学術講演大会前刷集 85 (1985), p. 185
- 4) 服部保徳, 内田幸夫, 広瀬祐輔: 材料とプロセス, 2 (1989), p. 1684
- 5) 田島 栄, 佐藤不二生, 馬場宣良, 福島敏郎: 電気化学, 27 (1959), p. 647
- 6) 三木賢二, 下郡一利, 佐藤広士, 池田貢基, 野村伸吾, 寺田 誠: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 1090
- 7) 電気化学便覧 (電気化学協会編) (1985), p. 71 [丸善]
- 8) R. K. Hart: Trans. Faraday. Soc., 53 (1957), p. 1020
- 9) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions (1966) [Pergamon Press]
- 10) M. F. A. Rabbo, G. C. Wood, J. A. Richardson and C. K. Jackson: Corros. Sci., 14 (1974), p. 645
- 11) M. F. A. Rabbo, J. A. Richardson, G. C. Wood and C. K. Jacson: Corros. Sci., 16 (1976), p. 677
- 12) J. A. Richardson and G. C. Wood: J. Electrochem. Soc., 120 (1973), p. 193
- 13) 金野英隆, 永山政一, H. Leidheiser Jr and R. D. Granta: 金属表面技術, 35 (1984), p. 402