

自動車排ガス凝結水環境下における 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 —*2

The Effect of Chromium in Substrate of Aluminized Steel Sheet on Corrosion Behavior under Exhaust Gas Condensate in Automotive Muffler

Seijun HIGUCHI and Kenichi ASAKAWA

Synopsis :

The following are main results of investigation about the effect of chromium of substrate on corrosion behavior of aluminized steel sheet in neutral or weakly alkaline solution of NH_4^+ which contains Cl^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- and HCOO^- which are found in exhaust gas condensate.

(1) Corrosion resistance of aluminized steel is enhanced if the substrate contains more than 5 wt% of chromium. One reason is cathodic corrosion protection of coating layer at coating defects, and the other is improvement in corrosion resistance of base steel itself.

(2) Improvement in corrosion resistance of base steel is due to the covering effect of Cr_2O_3 oxide film on steel in the ambient air and the effect of being passivated in each solution which contains $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ or HCOONH_4 individually. Substrate chromium steel has more stable cathodic protection than low carbon steel due to these films on the surface.

The effect grows as chromium content increases and is remarkable especially in case of 11 wt% Cr steel.

(3) In the synthetic condensate solution including various ions passivation is generated on the surface of 11 wt% Cr steel even in presence of substantial Cl^- ion.

Therefore aluminized steel sheet with substrate containing more than 11 wt% Cr is judged to show practically excellent corrosion performance for the reasons described in (2).

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

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用いられてきている。

しかし、近年の車体防錆に対する長寿命化指向および排気ガス対策などに起因する排ガス凝結水の関与する腐食環境の悪化に対応して、耐食性にすぐれたマフラー用 Al めっき鋼板の開発が望まれている。

このような背景から、塩害ならびにマフラー内腐食環境下ですぐれた耐食性を示す Al めっき鋼板の開発を目的として、Cr 添加鋼(以下、Cr 鋼)を基体とする Al めっき鋼板の検討を行った。Cr 鋼を用いた Al めっき鋼板の耐食性向上に関する研究については、既に多数報告さ

れている^{1)~6)}。本報告では、既報⁷⁾のごとく塩害腐食環境において耐食性向上効果の著しい 5 wt% および 11 wt% Cr 鋼を基体として用いた Al めっき鋼板の凝結水腐食環境下における耐食性と腐食挙動について検討を行った。

2. 実験方法

2.1 供試材

本実験に用いためっきの基体鋼は Ti 添加 IF 鋼を基本成分として、これに Table 1 に示すように Cr を添加した。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、以下の条件で Al めっきを施し、

平成 3 年 7 月 29 日受付 平成 4 年 5 月 15 日受理 (Received on July 29, 1991; Accepted on May 15, 1992)

* 新日本製鉄(株)八幡技術研究部(現:日本パークライジング(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 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
5% Cr added	0.003	0.08	0.29	0.009	0.006	0.053	0.18	5.20	0.0048
11% Cr added	0.010	0.05	0.27	0.008	0.010	0.022	0.29	10.79	0.0049

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
SO ₄ ²⁻	1% (NH ₄ ⁺ +0.4%)	13.75 g/l (NH ₄) ₂ SO ₄ was used	〃	〃
CH ₃ COO ⁻	1% (NH ₄ ⁺ +0.3%)	13.05 g/l CH ₃ COONH ₄ was used	〃	〃
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

供試した。

- 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 vol%, 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)

また, 基体鋼は H₂-25 vol% N₂ 中において, 800°C-1 min の連続焼鈍を行い, エメリー研磨紙により 1000 番まで段階的に研磨して調整し供試した。

2.2 耐食性試験

マフラー内腐食環境を想定した腐食試験として Table 2 と 3 に示す組成の腐食溶液を用い, 試片寸法 50 × 150 mm とし, 500 cc のトルピーカ内に試片が半没するように浸漬し, 時計皿で蓋をして浸漬試験を行った。また, 試験条件については, 80°C の恒温槽内に 16 時間, 室温の環境に 8 時間保持する条件のサイクル試験を行った。さらに, 腐食溶液組成の変動を極力少なくするため, 24 時間毎に蒸発水分を補給するとともに, 168 時間毎に溶液の更新を行った。一方, 評価試料は, それぞれ試験目的に応じて, 以下に示す方法で試片を調整した。

(1) めっき層

端面と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作成。

(2) めっき被覆層欠陥部

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作成。

(3) 端面部

剪断試料をそのまま使用。

耐食性評価は, 腐食減量の測定および試験評価面に対する外観観察により行った。

腐食減量の測定は, 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 分間の浸漬によりめっき層の腐食生成物を剥離し⁸⁾, さらに濃度 100 g/l の C₆H₆O₇(NH₄)₂ を含む水溶液中で 70°C, 30 分間の浸漬後に機械的な擦過を加えて基体鋼の赤錆を除去して⁹⁾, 腐食試験前後の重量差より求めた。

2.3 電気化学的測定

分極曲線の測定は大気開放下で, 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-E 2 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, 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, 各試料の中

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、このガルバニック間に流れる電流値を日亜計器製 N-HT-5 M 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。測定は、参照電極には飽和甘汞電極を用い、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 Cr 鋼を基体として用いた Al めっき鋼板の耐食性

自動車マフラー内の腐食環境は、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻、CH₃COO⁻、HCOO⁻ などを含む中性ないしは弱アルカリ性のアンモニウム塩腐食溶液によって形成されている^{10)~12)}。

そこで、Table 2 と 3 に示す組成の腐食水溶液中での Al めっき鋼板の耐食性におよぼす鋼中 Cr 量 5 wt% および 11 wt% の基体鋼の影響について検討した。Fig. 1 に Al めっき層の耐食性試験結果を、Fig. 2 にめっき層欠陥部を設けた Al めっき鋼板のそれと外観観察結果を示す。これらの結果から、5 wt% および 11 wt% Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板の耐食性には、次のような特徴がみられる。

(1) Cr 鋼および低炭素鋼（以下、低 C 鋼）を基体とする Al めっき鋼板めっき層の腐食は、気-液界面を中

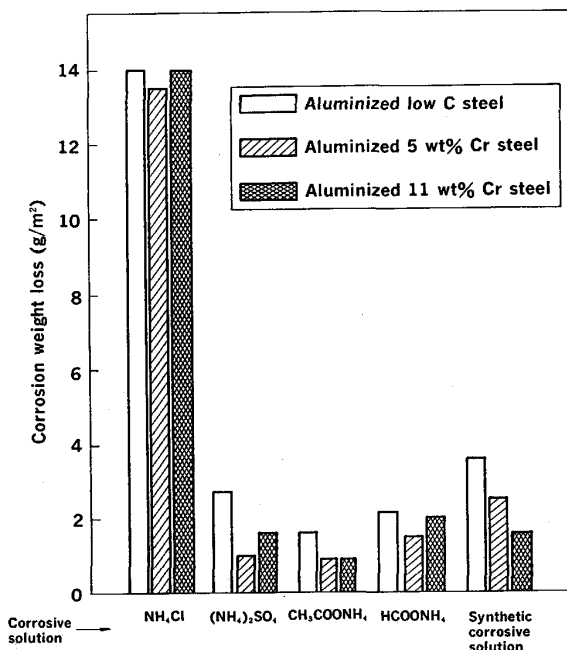
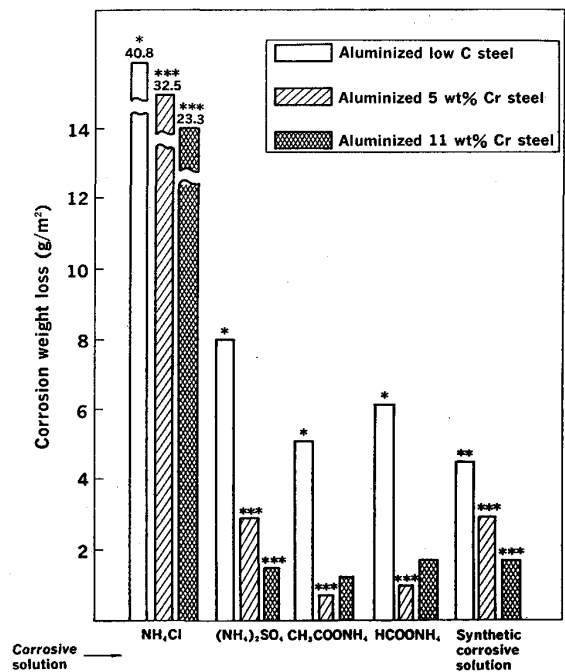


Fig. 1. Corrosion resistance of aluminized steel sheets using Cr contained base steel subjected to the dipping corrosion test for 500 hr in various corrosive solutions. (Each test piece has sealed edge and sealed bottom surface.)



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

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

心に進行し、NH₄Cl 水溶液下で著しく、他の水溶液下では抑制される。すなわち、前報¹³⁾に示したように Cl⁻ の多く含まれる NH₄Cl 水溶液の条件下では、Al めっき層の溶解が促進され、まためっき層が不動態化される他の腐食水溶液の条件下では、その腐食は抑制される。このように、めっき層の腐食速度におよぼす基体鋼成分の影響は少ない。

(2) Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板は、めっき層欠陥部における赤錆の発生をともなう基体鋼の腐食が抑制されるため、耐食性が向上する。特に、鋼中 Cr 量の多い 11 wt% Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板において著しい。このように、めっき層に欠陥部を有する Al めっき鋼板の耐食性は、基体鋼組成の影響が著しい。

3.2 凝結水腐食環境における基体鋼の耐食性向上におよぼす鋼中 Cr の作用機構

Cr 鋼を基体として用いた Al めっき鋼板の耐食性向上は、Al めっき層による基体鋼のカソード防食効果とともに、Fig. 3 に示すように基体鋼の耐食性向上に起因する効果が大きいと考えられる。この耐食性向上にお

よばす鋼中 Cr の作用機構を明らかにするため、腐食水溶液中における各基体鋼の分極曲線の測定を行った。前報¹³⁾に示したように、めっき層欠陥部において基体鋼

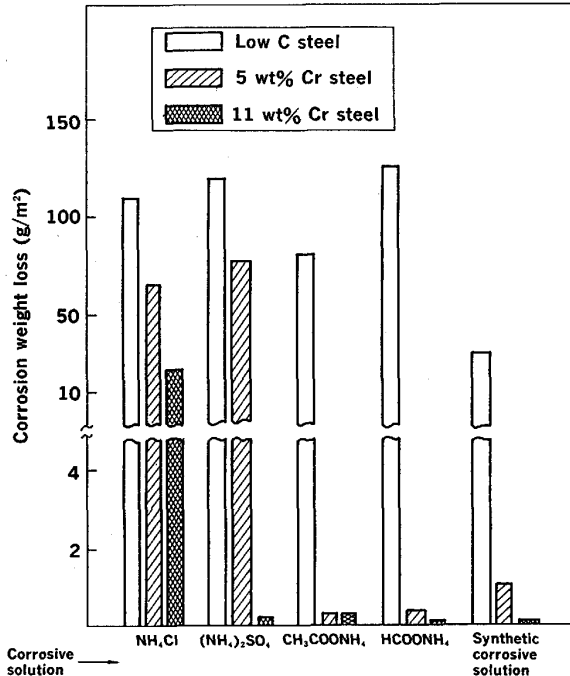


Fig. 3. Corrosion resistance of base steel subjected to the dipping corrosion test for 500 hr in various corrosive solutions.

からの腐食が進行する NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液、合成凝結水の室温の腐食環境に相当する pH 8.0 の条件下および HCOONH_4 水溶液[†] の高温の腐食環境に相当する pH 6.8 の条件下で、各基体鋼の分極曲線の測定を行った。その測定結果を Fig. 4 に示す。

一方、Cr 鋼は表面に Cr_2O_3 系皮膜が生成されるが、この皮膜の被覆性は Cr 量の増加とともに増大する¹⁴⁾。

これらの結果から、基体鋼の耐食性向上におよぼす鋼中 Cr の作用は次のように考えられる。

(1) NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の各水溶液中では、低 C 鋼は卑な腐食電位を示し、またそのアノード分極およびカソード分極はともに小さい。これに対して、基体 Cr 鋼の腐食電位は低 C 鋼に比べてかなり貴であり、しかも鋼中 Cr 量の増加とともにより貴な方向に移行する。しかし、分極は各水溶液中で異なる挙動を示す。すなわち、 NH_4Cl 水溶液中では、Cr 鋼のアノード分極は低 C 鋼と同じように小さいが、カソード分極は鋼中 Cr 量の増加とともに幾分か大きくなる。また、カソード分極により酸素還元反応の進行が明瞭に認められるようになる。

一方、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中では、基体 Cr 鋼はアノード分極により不動態化される。この不動態化は、11 wt%

[†] HCOONH_4 と $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 水溶液下では、ほぼ同じような腐食挙動を示すと考えられる¹³⁾ため、本研究では HCOONH_4 水溶液下での検討結果を代表例として示す。

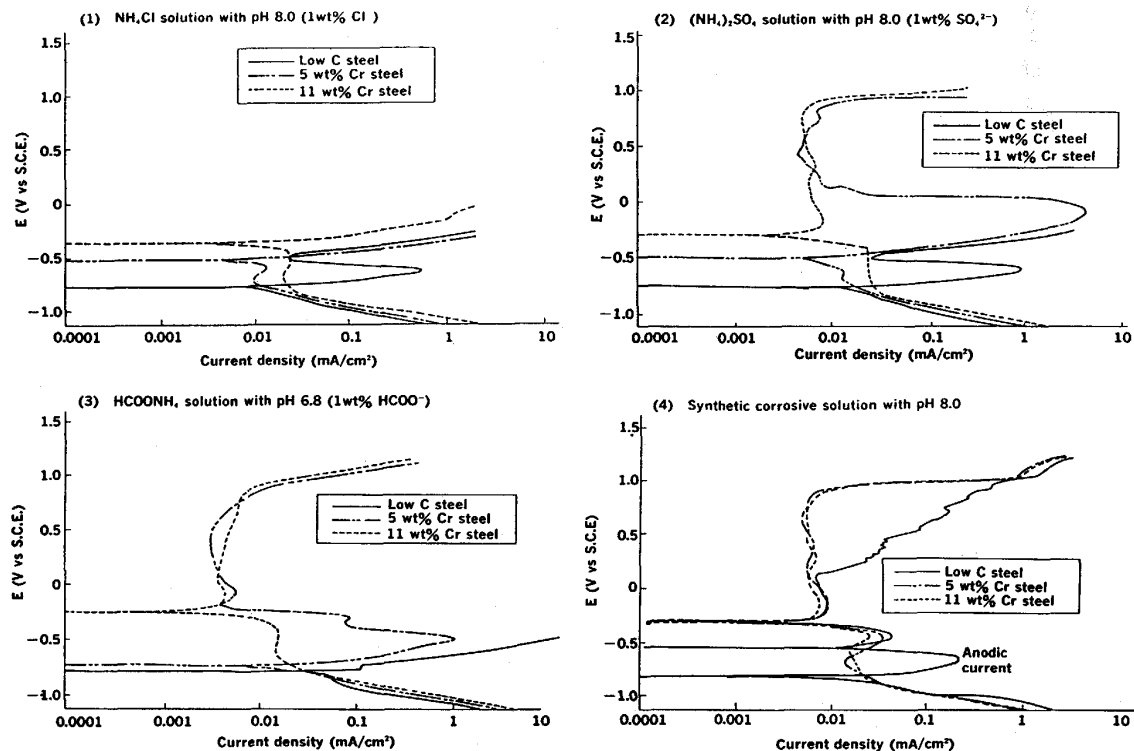


Fig. 4. Polarization curves of steels of different Cr content in various corrosive solutions.

Cr 鋼ではアノード分極により容易に起こるのに対し、5 wt%Cr 鋼では著しく高い電流密度での分極により生じる。また、5 wt%Cr 鋼の不動態化電位は非常に貴であり、不動態化が起こるまでのアノード分極は低 C 鋼と同じように小さい。一方、Cr 鋼のカソード分極は低 C 鋼に比べて大きくなり、特に 11 wt%Cr 鋼においてその傾向が著しい。

Cr 鋼においては、 Cr_2O_3 系皮膜がカソード、その他の領域がアノードとなり進行すると考えられる。また、前報¹³⁾に示したように、低 C 鋼にこれらの水溶液中で生成する腐食生成物は、鋼板の腐食を抑制しない。一方、 SO_4^{2-} の存在する水溶液下では、鋼中 Cr 量 5 wt% 以上の Cr 鋼には不動態皮膜が形成されることが知られている¹⁵⁾。

したがって、 NH_4Cl 水溶液中における Cr 鋼の腐食は、 Cr_2O_3 系皮膜の被覆効果によるアノード領域の減少により、鋼中 Cr 量の増加とともに、低 C 鋼に比べて抑制される。 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中では、基体 Cr 鋼は、上述のアノード領域における腐食の進行により Cr の濃化領域が生成されると不動態化が起こると考えられる。すなわち、鋼中 Cr 量が多く、また Cr_2O_3 系皮膜の被覆性にすぐれる 11 wt%Cr 鋼は、 Cr_2O_3 系皮膜と水和酸化クロム¹⁵⁾からなる不動態皮膜が容易に形成され、耐食性に著しくすぐれる。一方、5 wt%Cr 鋼は、鋼中 Cr 量が少なく、また Cr_2O_3 系皮膜の被覆性が必ずしも十分でないため、Fig. 4 に示すように不動態化が非常に起こりにくい。すなわち、5 wt%Cr 鋼の腐食は、 NH_4Cl 水溶液下と同じように Cr_2O_3 系皮膜の被覆効果により抑制されるにすぎないといえる。

(2) 高温の腐食環境に相当する pH 6.8 の HCOONH_4 水溶液中では、低 C 鋼は卑な腐食電位を示す。またそのアノード分極およびカソード分極は、pH 8.0 の前述の水溶液下に比べてさらに小さく、したがって鋼板の活性溶解が促進される。これに対して、5 wt%Cr 鋼は低 C 鋼に比べてわずかに、また 11 wt%Cr 鋼は著しく、それぞれ貴な腐食電位を示す。さらに、各 Cr 鋼はアノード分極により不動態化される。この不動態化は、11 wt%Cr 鋼ではわずかのアノード分極により起こるが、5 wt%Cr 鋼ではかなり高い電流密度での分極により生じる。しかし、5 wt%Cr 鋼の不動態化は、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液下に比べて非常に小さな電流密度で生じ、またその電位は 11 wt%Cr 鋼とほぼ同じである。一方、Cr 鋼のカソード分極は低 C 鋼に比べて大きく、特に 11 wt%Cr 鋼においてその傾向が著しい。

Cr 鋼では、 Cr_2O_3 系皮膜がカソード、その他の領域

がアノードとなり進行すると考えられる。また、前報¹³⁾に示したように、この水溶液の pH 8.0 の条件下では、低 C 鋼に生成される腐食生成物は、鋼板の腐食を抑制する保護皮膜としての作用を有する。一方、 HCOONH_4 のイオン解離が進行する pH 6.8 の条件下では、腐食生成物の鋼板に対する腐食抑制効果がなく、鋼板の腐食は著しく促進される。したがって、 Cr_2O_3 系皮膜の被覆性が十分とはいえない 5 wt%Cr 鋼は、アノード領域での腐食の進行が著しく、それにとまなうアノード領域の拡大が予想される。その結果、腐食電位は、前述の水溶液下に比べて卑な値を示すと考えられる。これに対して、 Cr_2O_3 系皮膜の被覆性にすぐれる 11 wt%Cr 鋼では、この影響が少なく、腐食電位は貴な値を示す。また、5 wt%Cr 鋼は、アノード領域における腐食の進行による多量の腐食生成物および Cr の濃化領域の生成により、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液下に比較して、不動態化が起こりやすい。すなわち、pH 8.0 の条件下では腐食生成物が鋼板の腐食を抑制する皮膜としての作用を有することから判断して、アノード領域に HCOO^- との反応により消費される以上に腐食生成物が生成される時には、pH の低い条件下でも鋼板の腐食を抑制する作用を有すると考えられる。したがって、5 wt%Cr 鋼は、 Cr_2O_3 系皮膜、水和酸化クロムおよび腐食生成物により不動態化されるため、その腐食がかなり抑制される。この傾向は、アノード領域の減少および鋼中 Cr 量の増加する 11 wt%Cr 鋼において著しい。そのため、11 wt%Cr 鋼の耐食性は極めて良好である。

(3) 各種の腐食性イオンを含む合成凝結水の中では、各基体鋼の腐食電位は約 -0.30 V(S. C. E) であり、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 HCOONH_4 の各水溶液中における 11 wt%Cr 鋼と同じく非常に貴である。また、アノード分極により、各基体鋼は不動態化されるが、低 C 鋼は Cr 鋼に比べて著しく低い電位で過不動態化が起こる。一方、カソード分極により、前報¹³⁾に示したように、低 C 鋼は表面の腐食生成物からなる皮膜の還元溶解が進行する。この傾向は、基体 Cr 鋼についても認められるが、非常に小さいといえる。すなわち、カソード分極により、Cr 鋼表面の皮膜は還元溶解が抑制されるとともに、その表面で酸素の還元反応が主反応として進行する。

以上の結果から、 Cr_2O_3 系皮膜が安定して存在する合成凝結水の条件下では、Cr 鋼のアノード領域は低 C 鋼に比べて減少する。そのため、この環境下で Fe の腐食を抑制する保護皮膜として作用する腐食生成物、すなわち $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は、同一の腐食条件下では、Cr 鋼のアノード領域に厚く生成されると考えられる。さらには、

アノード領域に水和酸化クロムからなる皮膜の生成も予想される。この水溶液下で Cr 鋼に生成される皮膜は、Fig. 4 に示すように安定なため、Cr 鋼は耐食性にすぐれる。

3.3 凝結水腐食環境下のめっき層-基体鋼間のガルバニック腐食挙動におよぼす鋼中 Cr の影響

各腐食水溶液中におけるめっき層-基体鋼間のガルバニック腐食電流の測定結果を、Fig. 5 に示す。さらに、これらの水溶液中における 5 wt% および 11 wt% Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板の分極曲線を測定した。測定結果の一例として、11 wt% Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板のそれを Fig. 6 に示す。この測定および前述の各基体鋼の分極曲線の測定から求めた Al めっき層と基体鋼の腐食電位の測定結果を Table 4 に示す。

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。しかし、Si は Al に比して電位的に貴で安定であるので¹⁶⁾、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、以後の検討は Al の腐食反応について行った。

これらの結果から、ガルバニック腐食挙動におよぼす鋼中 Cr の影響は、以下のように示される。

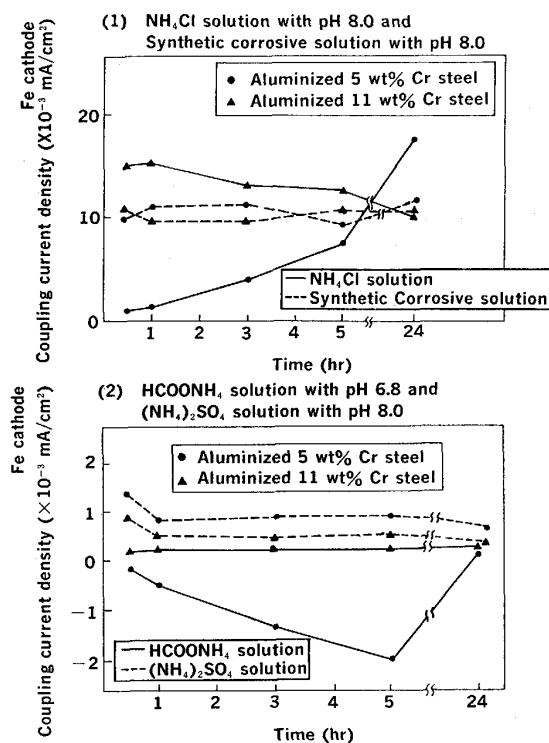


Fig. 5. Corrosion current density for the coupling of coating layer and base steel of aluminized steel sheets having different Cr content in various corrosive solutions.

(1) NH_4Cl 水溶液中では、Al めっき層より腐食電位の貴な基体 Cr 鋼をカソード防食する方向に、めっき層から基体鋼に大きな防食電流が流れる。

このように、 NH_4Cl 水溶液中で安定に存在する Cr_2O_3 系皮膜の被覆効果により、基体 Cr 鋼は前報¹³⁾に示した低 C 鋼とは逆にめっき層によりカソード防食される。したがって、Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板の腐食は、めっき層欠陥部における基体鋼の腐食が抑制されるとともに、ガルバニック腐食の進行によるめっき層の消耗後も基体鋼の耐食性向上効果により、低 C 鋼を基体とする Al めっき鋼板に比べて抑制される。しかし、この条件下のガルバニック腐食においてアノードとなる Al めっき層のアノード分極は、Fig. 6 に示すように、他の水溶液下に比べて著しく小さい。したがって、ガルバニック腐食によるめっき層の消耗は著しい。また、

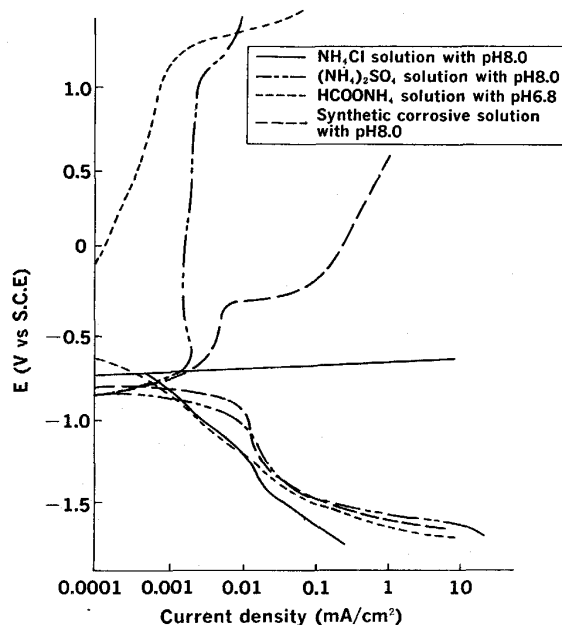


Fig. 6. Polarization curves of aluminized 11 wt% Cr steel in various corrosive solutions. (Polarization curves of aluminized 5 wt% Cr steel equivalent to that of aluminized 11 wt% Cr steel)

Table 4. Corrosion potential concerning aluminized coating layers and steels of different Cr content by measurement of polarization curves in various corrosive solutions.

Corrosive solutions	pH of the corrosive solutions	Aluminized coating layer	5 wt% Cr steel	11 wt% Cr steel
		(V vs. S.C.E)	(V vs. S.C.E)	(V vs. S.C.E)
NH_4Cl	8.0	-0.715	-0.505	-0.395
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	8.0	-0.860	-0.510	-0.290
HCOONH_4	6.8	-0.525	-0.730	-0.260
Synthetic corrosive solution	8.0	-0.820	-0.295	-0.295

基体鋼の腐食も他の水溶液下に比べて促進される。以上のように、この条件下における Al めっき鋼板の腐食は、他の水溶液下よりも著しく進行する。

(2) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液中では、Al めっき層より腐食電位の貴な基体 Cr 鋼をカソード防食する方向に、めっき層から基体鋼に前述(1)より小さな防食電流が流れる。

したがって、この水溶液中では、5 wt% Cr 鋼は Cr_2O_3 系皮膜の効果により、また 11 wt% Cr 鋼はこの皮膜ならびにこの皮膜と鋼中 Cr に起因して生成される不働態皮膜の効果により、前報¹³⁾に示した低 C 鋼とは逆にめっき層によりカソード防食される。さらに、この条件下のガルバニック腐食においてアノードとなる Al めっき層は、Fig. 6 に示すように、アノード分極により不働態化される。したがって、このガルバニック腐食反応における Al めっき層の腐食は、前述(1)の条件下に比べて著しく抑制されるといえる。そのため、めっき層欠陥部における基体鋼はめっき層により長期間にわたりカソード防食される。このように、Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板は、耐食性にすぐれる。特に、11 wt% Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板は、ガルバニック腐食によるめっき層の消耗後も不働態皮膜が容易に生成される基体鋼の耐食性向上効果により、その腐食が著しく抑制される。

(3) pH 6.8 の高温腐食環境に相当する HCOONH_4 水溶液中では、5 wt% Cr 鋼の腐食電位は Al めっき層のそれより卑であり、また 11 wt% Cr 鋼はめっき層より貴な腐食電位を示す。一方、ガルバニック腐食電流は、5 wt% Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板については、腐食の初期には基体鋼からめっき層をカソード防食する方向に流れる。さらに、腐食の進行とともに電流の流れる方向が逆転してめっき層から基体鋼をカソード防食する方向に電流が流れるようになる。これに対して、11 wt% Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板については、めっき層から基体鋼をカソード防食する方向に小さな腐食電流が流れる。

以上の結果から、5 wt% Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板については、そのめっき層-基体鋼間のガルバニック腐食の初期には腐食電位の卑な基体鋼がアノードとなる腐食が進行する。しかし、このガルバニック腐食により、 Cr_2O_3 系皮膜の被覆されていない領域での腐食が進行すると、前述のように基体鋼は不働態化される。その結果、基体鋼の電位がめっき層より貴な方向に移行し、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ると判断される。この腐食反応においてアノードとな

る Al めっき層は、アノード分極により不働態化される。そのため、ガルバニック腐食反応におけるアノード反応は抑制されると考えられる。このように、5 wt% Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板は、腐食の初期にはめっき層欠陥部において基体鋼の腐食が進行するが、その腐食が進行するとともに基体鋼がめっき層により長期間にわたりカソード防食されるようになるため、耐食性にすぐれる。

一方、11 wt% Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板は、前述(2)の水溶液下と同じ機構により耐食性にすぐれる。特に、この条件下の Al めっき層の不働態保持電流密度は、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 水溶液下に比べて、かなり小さい。そのため、ガルバニック腐食反応におけるアノード反応がさらに抑制され、めっき層によるカソード防食期間が増大する。

以上のように、Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板の腐食は、 Cr_2O_3 系皮膜と鋼中 Cr に起因する基体鋼の不働態化により、低 C 鋼とは異なりめっき層によるカソード防食とめっき層消耗後の基体鋼の耐食性向上効果により、Fig. 2 に示すように著しく抑制される。

(4) 合成凝結水中では、Al めっき層より貴な腐食電位の基体 Cr 鋼をカソード防食する方向に、めっき層から基体鋼に大きな防食電流が流れる。

したがって、この水溶液下におけるめっき層-基体鋼間のガルバニック腐食は、めっき層がアノードとなり進行する。 Cl^- の少量含まれるこの条件下の Al めっき層は、前述の(2)および(3)の水溶液に比べて、その不働態保持電流密度がかなり大きく、また著しく低い電位で過不働態化が起こる。すなわち、ガルバニック腐食反応においてアノードとなる Al めっき層の腐食は促進されるので、ガルバニック腐食電流は大きくなる。しかし、前述のように Cr 鋼に生成される不働態皮膜は、前報¹³⁾に示した低 C 鋼とは異なり、 Cr_2O_3 系皮膜および鋼中 Cr の効果によりカソード条件下で安定して存在しうる。したがって、この条件下では、めっき層欠陥部におけるめっき層の腐食は前述(2)および(3)の水溶液中におけるよりも助長されるが、基体鋼はめっき層により安定にカソード防食される。このように、Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板は、めっき層によるカソード防食と基体鋼の耐食性の相剋効果により、耐食性にすぐれる。

以上のように、各腐食水溶液中における Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板のめっき層-基体鋼間のガルバニック腐食挙動は、基体鋼の組成に起因する鋼板表面の皮膜性状ならびにその腐食性によって左右される。したがって、Al めっき鋼板の耐食性は、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、

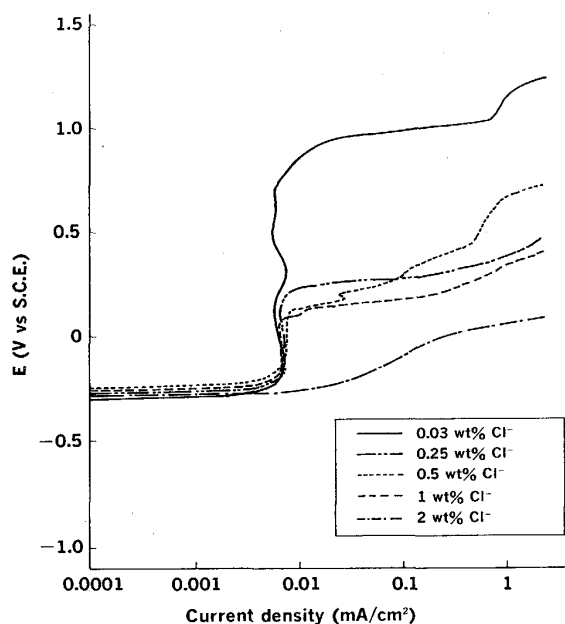


Fig. 7. Influence of Cl^- concentration on the anodic polarization curves of 11 wt% Cr steel in synthetic corrosive solution with pH 8.0.

HCOONH_4 あるいは合成凝結水の条件下では、Cr 量 5 wt% 以上の鋼板を使用することにより著しく向上する。一方、 Cl^- が単独に含まれる NH_4Cl 水溶液下では、この効果は減少する。

次に、実用的な意味から実凝結水を想定した合成凝結水の環境下における 11 wt% Cr 鋼の不動態化におよぼす Cl^- の影響について検討した結果を Fig. 7 に示す。 Cl^- 量の増加とともに不動態化領域は減少するが、含有量 1 wt% 以下では他の含有イオンの作用により不動態化される。したがって、実際のマフラー内腐食環境では、 Cl^- の濃縮が生じる苛酷な条件下において、11 wt% Cr 鋼単独では孔食を発生する危険性を有するが、11 wt% 以上の Cr 鋼を基体とする Al めっき鋼板は、めっき層による安定なカソード防食効果によりすぐれた耐食性が得られる。

4. 結 言

自動車排気ガスから生成される凝結水に含まれる Cl^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- 及び HCOO^- を主成分とする中性ないしは弱アルカリ性のアンモニウム塩腐食溶液下における Al めっき鋼板の腐食挙動におよぼす基体鋼中 Cr の影響について検討を行い、以下の結果が得られた。

(1) Al めっき鋼板の耐食性は、めっきの基体として Cr 量 5 wt% 以上の鋼板を使用することにより向上する。この耐食性の向上は、低 C 鋼を基体とする Al めっき鋼板の腐食が促進される NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,

$\text{CH}_3\text{COONH}_4$, HCOONH_4 の各水溶液中および各種の腐食性イオンが含まれるアンモニウム塩腐食水溶液中、すなわち合成凝結水中において著しく、特に NH_4Cl 水溶液以外の環境下で著しい。この効果は、めっき層欠陥部において、基体鋼のめっき層によるカソード防食と基体鋼の耐食性向上の相乗効果によるものである。

(2) 基体 Cr 鋼の耐食性向上は、 NH_4Cl 水溶液中では大気中で鋼表面に生成される Cr_2O_3 系酸化膜の被覆効果により、また他の水溶液中ではこの効果と鋼中 Cr に起因して基体鋼が不動態化されることによる。それにともない、Cr の含有される基体鋼は、低 C 鋼に比べてめっき層によりさらに安定にカソード防食される。

これらの効果は、鋼中に Cr が多く含まれ、また Cr_2O_3 系皮膜の被覆性にすぐれる 11 wt% Cr 鋼において著しい。

(3) 各種の腐食性イオンが含まれる合成凝結水の環境下では、 Cl^- がかなり多く濃縮される場合においても、11 wt% Cr 鋼は不動態化される。そのため、Cr 量 11 wt% 以上の鋼板を基体とする Al めっき鋼板は、実用的にはすぐれた耐食性が得られると判断される。

文 献

- 樋口征順, 麻川健一, 大森隆之, 藤永 実, 山本二三夫, 実原幾雄: 鉄と鋼, **71** (1985), p. 481
- 大森隆之, 麻川健一, 樋口征順, 山本二三夫, 岡田伸義: 鉄と鋼, **72** (1986), p. 450
- 服部保徳, 安藤敦司, 内田幸夫, 広瀬祐輔: 鉄と鋼, **73** (1987), p. 1192
- 大森隆之, 麻川健一, 樋口征順: 材料とプロセス, **1** (1988), p. 1621
- 内田幸夫, 服部保徳, 広瀬祐輔: 日新製鋼技報 (1989) 60, p. 122
- 服部保徳, 内田幸夫, 広瀬祐輔: 材料とプロセス, **2** (1989), p. 1684
- 樋口征順, 麻川健一: 鉄と鋼, **77** (1991), p. 266
- 田島 栄, 佐藤不二生, 馬場宣良, 福島敏郎: 電気化学, **27** (1959), p. 647
- 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
- 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
- R. L. Chance and R. G. Ceselli: SAE Technical paper, 830585 (1983), p. 133
- 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
- 樋口征順, 麻川健一: 鉄と鋼, **78** (1992), p. 1561
- 樋口征順, 片山俊則: 本誌投稿中
- Katsuhisa Sugimoto and Shiro Matsuda: Mater. Sci. Eng., **42** (1980), p. 181
- 電気化学便覧 (電気化学協会編) (1955), p. 71 [丸善]