

## 表面処理鋼板の耐食性

座長	東京大学工部	辻川茂	男
副座長	NKK 鉄鋼研究所	鷺山	勝
	新日本製鉄(株)君津技術研究部	平武	敏
		若野	茂

耐食性は、表面処理鋼板に要求される最も基本的特性であるが、近年、自動車などの耐久消費財のライフサイクルの長期化、建材などに見られるメンテナンスフリー・ニーズの高まりを背景に、表面処理鋼板にいつそうの高耐食性が求められている。このため、鋼自体の改質、新しいめっき皮膜の開発、有機皮膜との複合化などの材料開発が活発に展開されるとともに、それらの腐食挙動や耐食機構の解明が積極的に行われている。本討論会では、表面処理鋼板の耐食性向上技術、腐食現象、および耐食機構についての現状知見を集約するとともに、今後の研究課題を探ることを目的として、発表と討論を行った。それらの内容は、材料の観点からは鋼板自体、Zn 系めっき鋼板、Al 系めっき鋼板、および有機被覆鋼板を、また腐食形態の観点からは、未塗装材の腐食、塗膜下腐食、端面腐食、および板合わせ部の腐食を包含するものである。以下に要旨を記す。

(討56) 自動車用鋼板の耐孔あき腐食性に及ぼす合金元素の影響

((株)神戸製鋼所材料研究所 中山武典ほか)

塩害環境を想定した腐食条件下における、鋼板の耐孔あき腐食性に及ぼす合金成分の影響について報告した。極低炭素化のほか、P 添加、あるいは P-Cu 複合添加などは耐候性鋼板と同様の検討結果が実部品を含めて報告された。鍍層の安定化にかなりの時間がかかる点を短縮する、すなわち、積極的に安定化させる必要性の有無などについて討論が行われた。

(討57) 亜鉛系めっき鋼板の耐食性と腐食初期における腐食生成物

(住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 松本雅充ほか)

Zn-Co 合金めっき鋼板の耐食性と腐食生成物の関係を報告した。Zn-Co 合金めっき鋼板の耐食性は、初期の腐食生成物の組成、形態、分布とよい対応を示し、高耐食域では微細で緻密な塩基性塩化亜鉛が表面を被覆するのに対し、低耐食域では粗大な塩基性塩化亜鉛の共存、あるいは加えて酸化亜鉛の存在が認められた。このような腐食生成物の生成に対する Co (は含まない) の役割が Zn-Fe, Zn-Ni の Fe, Ni と同様であるのが興

味深い。

(討58) Al-Mn 合金めっき鋼板の耐食性

(住友金属工業(株)鉄鋼技術研究所 瀬戸宏久ほか)

腐食生成物と分極挙動の観点から検討した。熔融塩電解 Al-Mn 合金めっき鋼板の高耐食性機構を報告した。Al-Mn 合金めっき鋼板は、SST ではパイヤライト主体の、CCT ではそれに Mn 酸化物が混在した腐食生成物を形成する。めっき皮膜の非晶質構造は、孔食電位を変えず卑側の電位でのアノード電流密度を下げる。めっきの腐食形態が Zn 系のそれと異なる点に留意した検討が必要であるとの討論があった。

(討59) 塗装溶融めっき鋼板の大気腐食に及ぼす下地金属の影響

(日新製鋼(株)鉄鋼研究所 福本博光ほか)

塗装した各種溶融めっき鋼板 (Zn, Zn-4% Al-0.1% Mg, Zn-55% Al, Al-9% Si) の長期間にわたる大気暴露試験における腐食挙動を報告した。めっき層中の Al 含有率が増加すると、初期には端部での塗膜ふくれが増大する傾向と赤錆生成が認められた。しかし、経時的な塗膜ふくれ幅の変化は、高 Al を含有するめっきでは停滞する傾向を示した。これらの挙動をめっき相間のガルバニック腐食と腐食生成物の安定性 (Zn 系は流出し、Al 系はとどまる) より考察した。

(討60) 塗装 Al-Zn 合金めっき鋼板のエッジクリープ現象とその腐食機構

(新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 高杉政志ほか)

塗装 Al-Zn (55% Al) 合金めっき鋼板の大気暴露におけるエッジクリープ (端部からの塗膜ふくれ) 挙動とその腐食機構を報告した。塗装 Al-Zn 合金めっき鋼板のエッジクリープは暴露初期に大きく成長するが、経時的に停滞する傾向を示す。この挙動は Al リッチ相と Zn リッチ相のガルバニック腐食挙動の変化などを考慮することにより説明され、エッジクリープの停滞は Al の腐食生成物が腐食抑制作用をもたらすために起こると推察した。めっき皮膜のマイクロ組成や実験室的再現のための CCT 条件に関する質疑応答がなされた。

(討61) PVC 被覆鋼板の耐久性に及ぼす皮膜中の Al 粉末配合の影響

(東洋鋼板(株)技術研究所 神田勝美ほか)

PVC 皮膜中に無機粉末を添加することによる PVC 被覆鋼板の耐久性改善方法と PVC 被覆鋼板の劣化機構を報告した。各種金属、ステンレス鋼、酸化物などの無機粉末添加の中で、りん片状 Al 粉末添加が耐久性向上に最も大きな効果をもたらした。その原因は、PVC 皮膜の光と熱による酸化劣化や収縮歪みの抑制、及び腐食生成物が寄与すると推察した。粉末形状の効果や Al 添加による皮膜強度の変化に関する質疑応答が行われた。

(討62) サイクル試験における腐食反応に影響する因子

(東京大学工学部 孫 旭臨ほか)

塗装 Zn/Fe ガルバニック対に塗膜傷としてマイクロホールを導入し、ここに与えた種々の溶液が塗膜下腐食発生に及ぼす腐食条件の影響を報告した。塗膜下腐食の発生は、NaCl 濃度、ZnCl<sub>2</sub> 濃度、相対湿度、浸漬時間などの腐食条件を変化させても全期間電気量が 6.3 mC 以上に至った時点で起こる。しかし、NaCl 溶液中に NiCl<sub>2</sub> を添加すると、塗膜下腐食は上記より低い電気量で発生した。塗膜下腐食の進行過程に関する質疑応答が行われた。

(討63) Zn 系めっき鋼板の塗膜下腐食機構

(新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 林 公隆ほか)

Zn 系めっき鋼板の塗膜下腐食について、めっき先端部の腐食を想定した電気化学的基礎実験によりメカニズムを組み立て、定量的に塗膜下腐食を論じた。塗膜下腐食先端部での Zn 系めっきの腐食進行は、めっき上回路とめっき・地鉄間回路を考慮することにより説明できる。さらに後者の回路でカソードとなる有効地鉄長を理論的に求め、これが腐食環境の濡れ性に依存することを示した。カップル初期電気測定における電極反応、およびそれと実腐食との相関性などが討論された。

(討64) 有機複合めっき鋼板の防食機構

(新日本製鉄(株)鉄鋼研究所 新藤芳雄)

有機複合めっき鋼板の防食性に及ぼす皮膜各層(有機皮膜、クロメート皮膜、Zn-Ni 合金皮膜)特性の影響と防食性を得るための総合皮膜設計の考え方を報告した。有機樹脂のイオン透過性の高い場合と低い場合とで、SiO<sub>2</sub> や防錆顔料の添加効果、およびクロメート皮膜特性の影響が異なる。高い防食性を得るためには、これらの挙動を認識して皮膜の組合せを最適化することが必要である。SiO<sub>2</sub> 添加効果や腐食生成物の効果などが議論された。

(討65) ヘムモデルを用いた各種表面処理鋼板の腐食試験

((株)神戸製鋼所加古川製鉄所 岩井正敏ほか)

ヘムモデルを用いて検討したヘム部の腐食挙動について報告した。自動車ドア内部にヘムモデルを取り付け、暴露環境にさらした条件では、合わせ内部をカソード、上端部をアノードとするセル、および塗膜下の腐食生成物/鋼板界面をカソード、めっき先端部をアノードとするセルの形成により、腐食が進行する。しかし、CCT では異なる挙動が認められた。pH 測定に及ぼす Fe<sup>3+</sup> イオンの加水分解反応の影響や CCT の Wet 比率に関する質疑応答がされた。

(討66) 亜鉛系めっき鋼板の合わせ目腐食

(NKK 鉄鋼研究所 藤田 栄ほか)

合わせ内部の腐食速度に影響すると考えられる合わせ内部の環境条件と 2 交流式腐食モニター法で測定した腐食速度のその場測定より検討した合わせ目腐食挙動について報告した。合わせ内部では、酸素濃度の低下、アル

カリ化、腐食生成物の形成により、合金化溶融亜鉛めっき鋼板の腐食速度は開放系に比べて低下する。合わせ目部における孔あきまでの寿命に対する、めっき層と鋼板自体の寄与率に関する討論がされた。

(討67) 表面処理鋼板のスポット溶接部における腐食挙動

(川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 黒川重男ほか)

スポット溶接によるめっき層の破壊状態と耐食性への影響について報告した。スポット溶接部ではビックアップなどによりめっき皮膜が損傷を受けるが、化成皮膜や電着塗膜が完全に形成されれば、耐食性の劣化は少ない。しかし、外ちり発生による突起物の付着は電着塗膜厚を局部的に低減させ、耐食性低下をまねく。腐食挙動に関する質疑応答がされた。

(討68) 自動車用防錆鋼板の端面腐食

(NKK 鉄鋼研究所 吉見直人ほか)

防錆鋼板の端面腐食に及ぼす打抜き条件とめっき種の影響を報告した。打抜きで生じたバリは、その高さに応じてバリ先端部近傍と端面でのめっき被覆状態を変化させ、端面腐食に影響を及ぼすが、概して高いバリは腐食を促進する。めっき種は、バリ先端部近傍でのめっき被覆状態の相違をもたらすことと、犠牲防食効果を変化させることにより、端面腐食に影響するが、耐プリスター性、耐赤錆性ではそれぞれ厚目付きの GA と GI が優れた。バリの先端角度、化成処理によるバリ部亜鉛の消失の有無などについて質疑応答が行われた。

(討69) プレコート鋼板の端面耐蝕性に及ぼす塗膜の機械的性質の影響

(川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 尾形浩行ほか)

プレコート鋼板の剪断面被覆率に及ぼす塗膜の機械的性質の影響と剪断面被覆率と端面耐食性の関係について報告した。剪断面被覆率は剪断時の塗膜の抗張力によって支配され、抗張力が大きいほど高まることを明らかにした。端面の耐食性は、剪断面被覆率の増加により、向上する。

(総合討論)

まず、個別の討論で議論が尽くせなかった点を追加討論し、討論会参加者の認識を深めた。この中で塗膜下腐食の定量的取扱いに関する討論が活発に行われた。また、合わせ腐食に関して、孔あき腐食に至るまでの寿命に対する、めっき皮膜と鋼板自体の寄与率が討論されたが、具体的調査結果をもとにした議論が必要であり、上記論点の解明は今後の課題と考えられた。

つぎに、共通の議論として、塗膜下腐食におけるアノード部・カソード部の位置、および Zn の犠牲防食性の及ぶ距離について討論した。これらの点については講演者間で認識の相違が見られ、解析的手法で上記の点を明らかにすることが今後の課題の一つと考えられた。

最後に、高耐食化を図るための表面処理皮膜設計のポ

イントについて講演者の見解をうかがった。合金めっきをさらに高機能化するために多層めっきが、耐食性と加工性をバランスするうえで有機皮膜との組合せが、また塗膜中に遅効性の防錆剤を添加することなどが必要であることが提示された。

本討論会には 250 名以上が参加し、活発な討論が行われ、時間的に多少不足気味であった。表面処理鋼板の耐食性研究も電気化学的挙動、腐食生成物解析をベースとしたものに発展し、メカニズムを共通に議論できるようになった。表面処理皮膜設計を行ううえで、腐食メカニズム解明や腐食制御の考え方の構築はますます重要になっている。討論すべき点はまだ多いので、今後、研究をさらに充実させ、近い将来にあらためて討論する機会を持ちたいと感じるしだいである。

## 機械構造用高強度非調質鋼

座 長 (株)神戸製鋼所鉄鋼技術研究所  
井 上 毅  
副座長 大同特殊鋼(株)特殊鋼研究所  
並 木 邦 夫

近年地球環境問題や CAFE 法案にともなう自動車の軽量化の要求を受け、自動車用鋼材の高強度化のニーズが強まっており、機械構造用鋼もその例外ではない。特に従来焼入れ焼きもどしにより高強度、高靱性を得ていた鋼の熱処理を省略して、圧延または鍛造ままで達成しようとする本討論会のテーマである「機械構造用高強度非調質鋼」は自動車の燃費改善という観点からも、また熱処理省略による省エネルギー、CO<sub>2</sub> 抑制の面からも時代のトレンドにあった鋼であるといえる。このような背景のもとに討論会が開かれ、まずユーザー側から「鍛造用非調質鋼の現状と将来」と題する依頼講演がなされ、続いて鉄鋼メーカー側から 8 件の講演があり、活発な討論がなされた。なお、メーカー側からの講演は使用時の鋼の組織によりフェライト・パーライト型とベイナイト・マルテンサイト型に大別できるので、それぞれをまとめて総合討論を行った。以下に、講演要旨と討論の概要を述べる。

### (討70) (依頼講演) 鍛造用非調質鋼の現状と将来

(日産自動車(株)第二技術部 小島久義)

鍛造部品は自動車重量の 10% を占め、環境対策面からも自動車の高性能・高機能化からも高強度化、軽量化、コスト低減の要求が強い。軽量化も単に材料の高強度化だけでなく、表面処理技術などとの組合せで考えるべきであり、また高強度化にともなう切削性の悪化などに対応したトータル技術としてとらえるべきである。非調質

鋼は熱処理省略というだけでなく、中間在庫の削減、製造エネルギーの削減からも効果大きい。

従来非調質鋼は炭素鋼調質材の代替としての 780 MPa 級の V 添加鋼に代表されるものが主流であったが、衝撃特性が低く用途が限定されていたが、結晶粒微細化や 980 MPa 級ベイナイト組織非調質鋼の開発などで足回り部品などへ適用範囲を広げつつある。

さらに、自動車メーカーにおける採用例としてクランクシャフト、コンロッド、ホイールハブ、ナックルスピンドル、冷鍛リヤスピンドルについて具体的に示し、現状と将来についてまとめた。

### I フェライト・パーライト型非調質鋼

#### (討71) フェライトパーライト型熱間鍛造用非調質鋼強靱化の研究

(新日本製鉄(株)室蘭技術研究部 高田啓督ほか)

フェライト・パーライト組織をもつ熱間鍛造非調質鋼の強度と靱性を向上させる手段として組織の微細化方法について報告がなされた。Al 脱酸鋼で Sol. Al を調整することにより酸化物を核として MnS を微細に晶出させることができ、これがオーステナイト結晶粒の微細化と鍛造後のフェライトの核生成サイトとしての役割を持ち組織の微細化に寄与することを述べた。さらに、これらの手段を使って 800~1000 MPa 級の自動車足回り部品として十分な靱性を確保できることを示した。この発表に対し、酸化物の晶出制御手段等について討論がなされた。

#### (討72) 熱間鍛造用の高靱性非調質鋼と高強度非調質鋼の特性

((株)神戸製鋼所神戸製鉄所 松島義武ほか)

低炭素 Mn 鋼に S を増量添加して微細なフェライト・パーライト組織が得られる高靱性非調質鋼の開発例の紹介がなされた。微細な MnS は加熱時にオーステナイト結晶粒の成長を抑制するとともに、鍛造後の冷却時に粒内の核となり多数の初析フェライトを生成せしめパーライトコロニーの成長を抑制する。また、V を増量して疲れ限度比を高め、快削性を改善した 1000 MPa 級の高強度非調質鋼も報告された。

#### (討73) 中炭素非調質鋼の疲れ強さにおよぼす化学成分の影響

(大同特殊鋼(株)特殊鋼研究所 中村貞行)

含 V-0.35~0.50% C 系非調質鋼の疲れ強さに及ぼす主要元素および S, Pb 等の快削元素の影響を調べ、疲れ強さと被削性に富む最適組成を検討した。快削元素を含まない場合、硬さの増加にともない疲れ限度も上昇するが、快削鋼においてはその介在物が起点となるため、Mn や Cr 量の増加によるマトリックスの靱性改善が有効である。これに対して、介在物の影響度と基地組織および結晶粒度等の相関について討論がなされた。

#### (討74) 高強度非調質鋼の疲労特性に及ぼす合金元素と