

溶融アルミニウムめっき SUH409L 鋼板の耐候性

吉崎 布貴男*・服部 保徳*・三吉 泰史*・安藤 敦司*

Atmospheric Corrosion Resistance of Hot-dip Aluminized SUH409L Steel Sheet

Fukio YOSHIZAKI, Yasunori HATTORI, Yasushi MIYOSHI and Atsushi ANDOH

Synopsis : A 10-year outdoor exposure test has been carried out to investigate atmospheric corrosion behavior of hot-dip aluminized SUH409L steel sheets in an industrial and a marine environments. Corrosion current density distribution at scribed coating area was measured by scanning vibrating electrode technique (SVET) to study corrosion mechanism. In both environments aluminized SUH409L steel sheets have kept good appearance without red-rust even at bare edges and scribes. Corrosion of aluminized SUH409L steel sheets was slight and the whole surfaces of them including bare edges and scribes were covered with corrosion products mainly consisting of Al, S and O. It was found that these corrosion products adhered to the surfaces suppress the cathodic reaction at bare edges and scribes. It is concluded that the excellent atmospheric corrosion resistance of aluminized SUH409L steel sheets is caused by the sacrificial protection of coatings and the barrier effect of their corrosion products.

Key words: hot-dip aluminized SUH409L steel; atmospheric corrosion; corrosion resistance; corrosion product; outdoor exposure; cut edge; cathodic reaction; polarization curve; scanning vibrating electrode technique.

1. 緒言

溶融アルミニウムめっき鋼板（以下、Alめっき鋼板と記す）は、優れた耐食性、耐熱性、耐候性を有していることから、自動車排気系材料、熱器具材料や建築材料として広く使用されている。とくに建築分野では、工場や倉庫などの屋根、外壁材に用いられている。また、10年以上の大気暴露試験において、Alめっき鋼板は優れた耐食性を示すことが報告され¹⁻⁵⁾、長期耐久性を期待できる材料として認識されている。

近年、自動車分野においては車体の長期保証下にとりなう各部材の長寿命化、建築分野ではウォーターフロント等の厳しい腐食環境におけるメンテナンスフリー化を達成するために、さらなる高耐食材料が望まれるようになってきた。これらの市場ニーズに応えるため、ステンレス鋼板をめっき素地鋼とした溶融アルミニウムめっきステンレス鋼板が開発された⁶⁾。これまでに、溶融アルミニウムめっきステンレス鋼板は、各種の腐食促進試験での評価結果から、優れた耐食性を有すると報告されている⁷⁻⁹⁾。しかし、大気腐食環境下における腐食挙動に関しては、数年間の大気暴露結果しか報告されていない¹⁰⁻¹³⁾。

本報では、Cr含有量 11 mass% の SUH409L 鋼に溶融アルミニウムめっきを施した溶融アルミニウムめっき SUH409L 鋼板（以下、Alめっき SUH409L 鋼板と記す）の工業環境および海岸環境での 10 年間の大気暴露試験後の

腐食状態を調査し、Alめっき SUH409L 鋼板の腐食挙動およびクロスカット部や切断端面の素地鋼露出部の防食機構について検討した。

2. 実験方法

2.1 供試材

Table 1 に供試材の明細を示す。Alめっき SUH409L 鋼板は 11 mass% Cr 鋼に Ti を添加した SUH409L 鋼 (JIS G4321) をめっき素地鋼としたものである。比較材として、低炭素鋼をめっき素地鋼とした Alめっき鋼板を用いた。これらは、連続式溶融めっきラインで製造したもので、Si を 9.5 mass% 添加した Alめっきの付着量を片面あたり約 45 g/m² に調整した後、クロメート処理を施している。また、比較のために SUH409L 鋼、SUS430 鋼の裸材も試験に供した。

Table 1. Materials for exposure tests.

Specimen	Thickness (mm)	Chemical composition of steel (mass%)					Coating weight (g/m ²)
		C	Si	Mn	Cr	Ti	
Aluminized SUH409L	0.6	0.012	0.60	0.28	10.8	0.2	47
Aluminized steel	0.4	0.035	0.007	0.28	—	—	46
SUH409L	1.2	0.009	0.58	0.27	11.4	0.3	—
SUS430	0.9	0.064	0.50	0.31	17.2	—	—

2.2 大気暴露試験および腐食状態の調査

大気暴露試験は尼崎市（兵庫県）と白浜町（千葉県）で実施した。尼崎暴露地は阪神工業地帯に位置する工業環境で、大阪湾からは約 200m 離れた場所にある。白浜暴露地は房総半島南端の太平洋岸から約 10m の場所に位置し、海塩粒子の影響を強く受ける海岸環境である。

暴露試験片 (100^w×200^l mm) には、内曲げ半径を板厚に

等しい半径とした180度の曲げ加工、鋼素地に達するクロスカットおよび5mm高さの張り出し加工を施したものを用い、切断端面を露出した状態で試験に供した。暴露試験は、南向きで水平面に対し35°傾斜した架台にフェノール樹脂製ワッシャーを介して3隅を固定する方法で行った。暴露期間は1988年5月から1998年10月までの10年5ヶ月である。

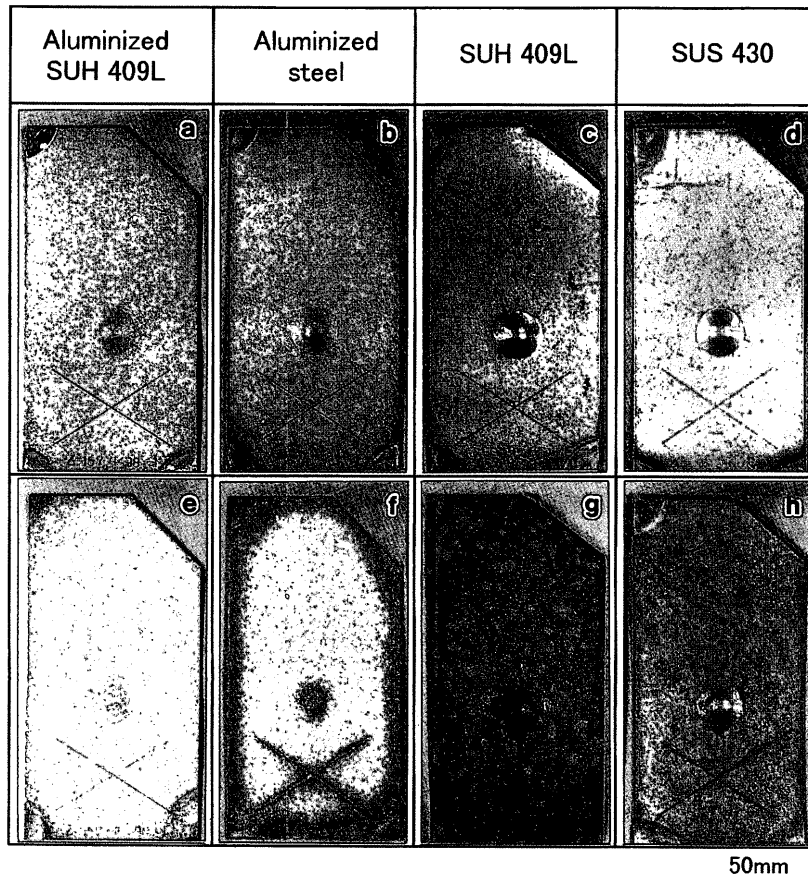


Fig. 1. Surface appearance of specimens after 10 years of exposure. (a)–(d) Industrial site, (e)–(h) marine site.

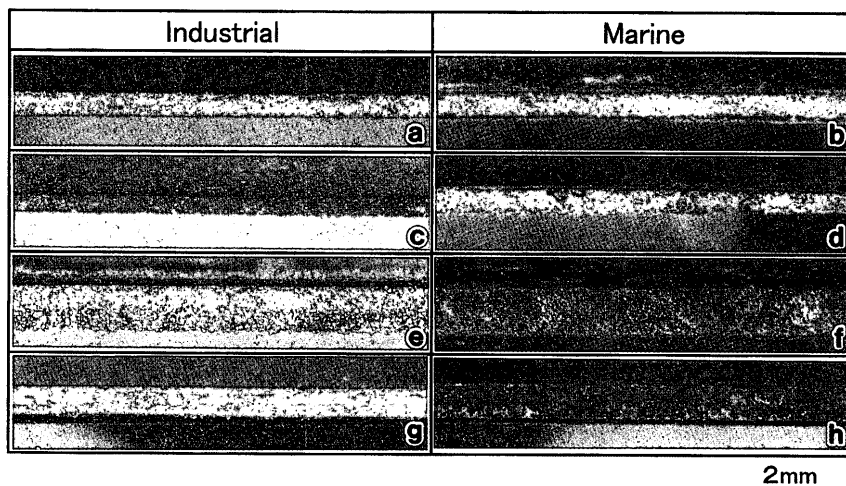


Fig. 2. Appearance of cut edges after 10 years of exposure. (a), (b) Aluminized SUH409L steel, (c), (d) aluminized steel, (e), (f) SUH409L steel, (g), (h) SUS430 steel.

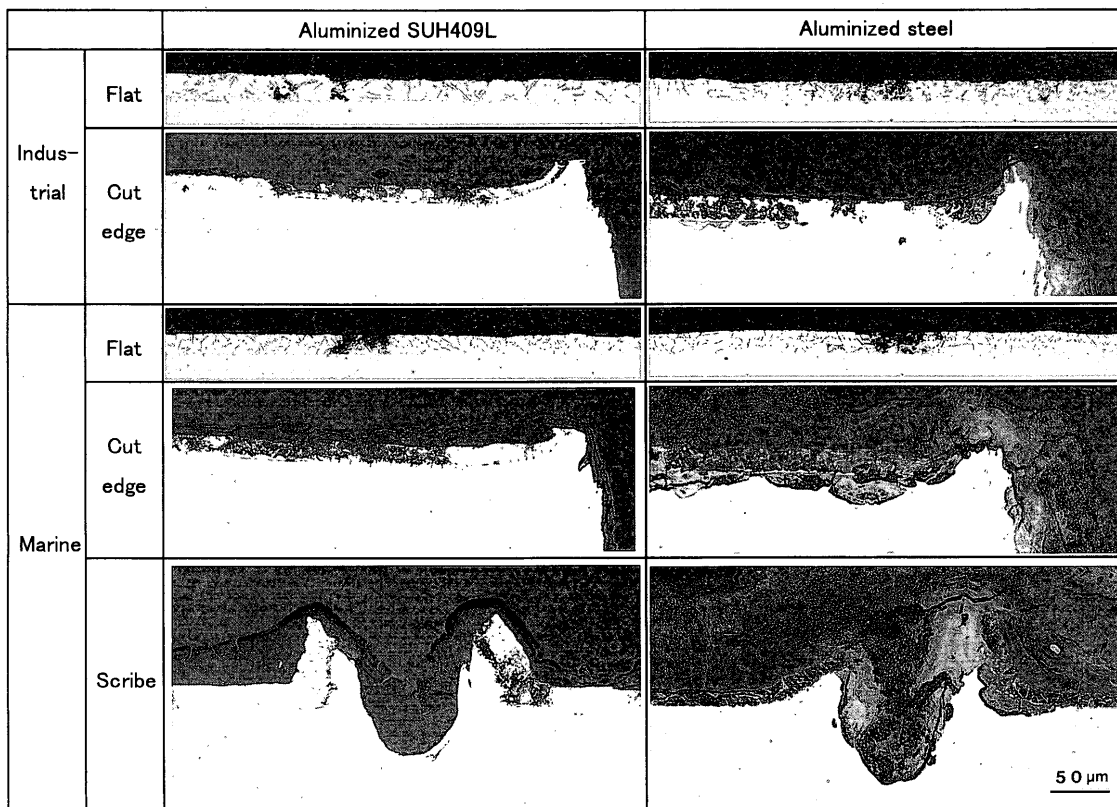


Fig. 3. Cross-sectional microstructures of aluminized SUH409L steel and aluminized steel after 10 years of exposure.

暴露試験後の試験片の平坦部および素地鋼露出部（切断端面，クロスカット部）の色調および腐食生成物の発生程度を目視観察し，めっき層の断面組織を光学顕微鏡で観察した。腐食生成物は視射角15°，コリメータ径を30 μmとした微小部X線回折（Cr管球，40 kV，150 mA）と電子線マイクロアナライザ（EPMA）を用いて分析した。

2・3 電気化学測定

電気化学測定には NaCl (5.6×10⁻³ mol/kg)+Na₂SO₄ (2.1×10⁻³ mol/kg) 水溶液 (200 ppm Cl⁻+200 ppm SO₄²⁻) を用いた。分極曲線は室温に保持した溶液中で電位走査法（電位掃引速度：0.2 mV/s）にて測定した。対極にはカーボン電極，参照極には飽和カロメル電極（S.C.E.）を用い，空気を2l/minで吹き込んで溶液を攪拌しながら測定した。

クロスカット部を含む試験片表面の電流密度分布は走査型振動電極（scanning vibrating electrode technique: SVET）を用いて測定した。電極の振動数および振幅はそれぞれ210 Hz，150 μmとし，試料電極間距離は150 μmとした¹⁴⁾。

3. 実験結果

3・1 表面外観および腐食形態

大気暴露10年後の表面外観および切断端面部の外観をFig. 1, Fig. 2にそれぞれ示す。AlめっきSUH409L鋼板は表面の金属光沢はなくなっているものの，工業環境，海岸環境のいずれの暴露地においても平坦部および素地鋼露出部

に赤錆は認められない。ただし，海岸環境においては曲げ加工部と切断端面にめっき層の腐食にともなう白錆がわずかに認められた。Alめっき鋼板の場合，いずれの暴露環境でもAlめっきSUH409L鋼板と同様に平坦部に赤錆は認められない。切断端面は工業環境では黒灰色の色調となっている。これに対し，海岸環境では，しみ状に赤錆が発生しており，切断端面から平坦部にかけて約3 mm程度の幅で赤錆が認められる。SUH409L鋼裸材は工業環境では点状赤錆が認められ，海岸環境では全面赤錆となっている。SUS430鋼裸材は工業環境では僅かに発錆した程度であるが，海岸環境では発錆および点状赤錆の外観を呈している。

Fig. 3に暴露10年後のAlめっきSUH409L鋼板とAlめっき鋼板の断面組織を示す。両鋼板とも平坦部のめっき層は，局部的に腐食している箇所があるものの，いずれの環境でも腐食程度は軽微であり，めっき層はほぼ健全に残存している。

工業環境において，AlめっきSUH409L鋼板の切断端面の素地鋼には腐食は認められない。切断端面近傍のめっき層は局部的に腐食しており，腐食生成物がめっき層表層と切断端面を数μmの厚さで覆っている。一方，Alめっき鋼板の切断端面は素地鋼が腐食はじめており，写真のコントラストからわかるように2層構造からなる腐食生成物で覆われている。また，切断端面近傍のめっき層が局部的に腐食した箇所で，素地鋼が5μm程度の深さまで腐食して

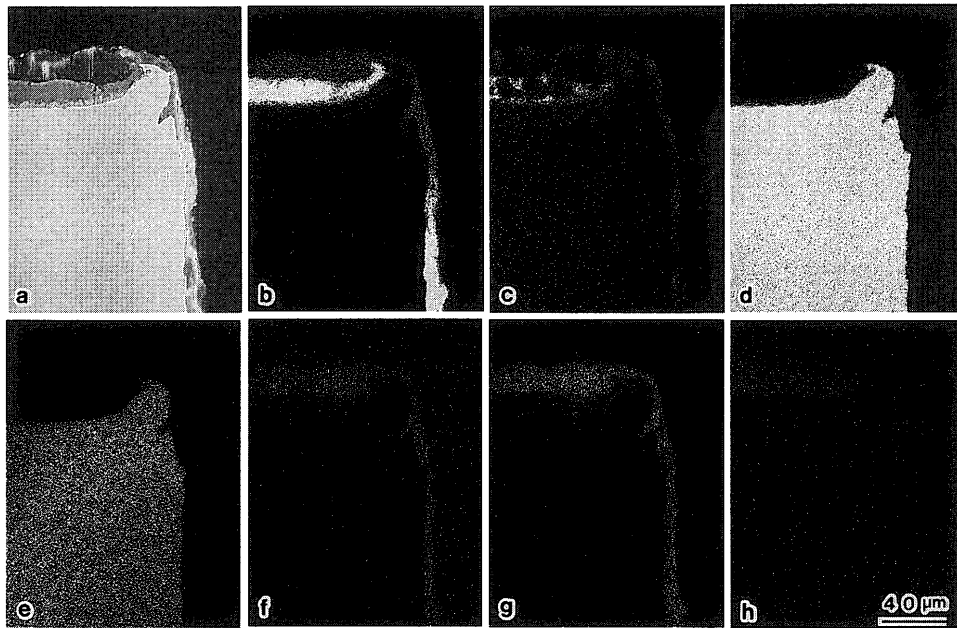


Fig. 4. X-ray images of corrosion products on a cut edge portion of aluminized SUH409L steel after 10 years of exposure in marine site. (a) S.E.I., (b) Al, (c) Si, (d) Fe, (e) Cr, (f) O, (g) S, (h) Cl.

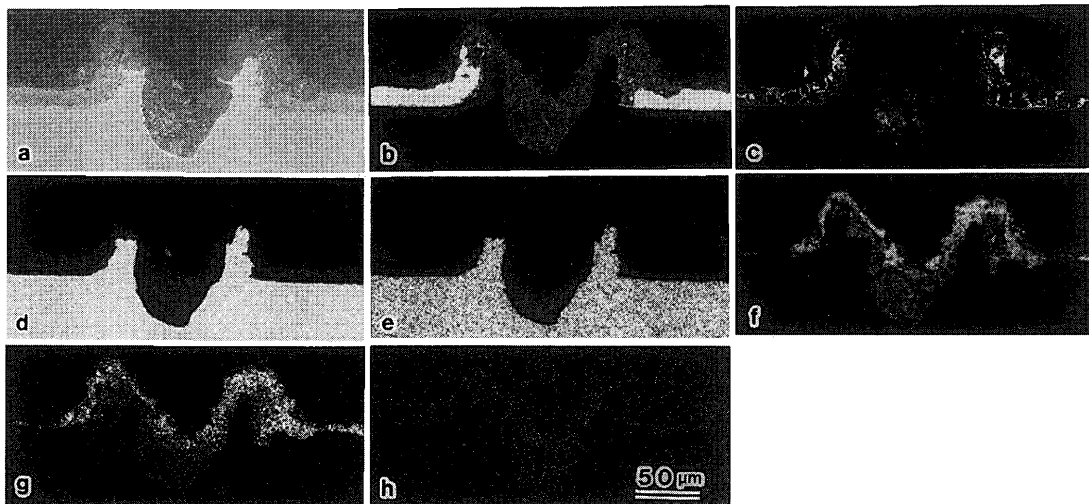


Fig. 5. X-ray images of corrosion products on a scribed portion of aluminized SUH409L steel after 10 years of exposure in marine site. (a) S.E.I., (b) Al, (c) Si, (d) Fe, (e) Cr, (f) O, (g) S, (h) Cl.

いる。

海岸環境において、AlめっきSUH409L鋼板の切断端面の素地鋼には腐食は認められない。この近傍のめっき層は工業環境の同一部位に比べて腐食が進行しており、約10~20 μm の厚みの腐食生成物がめっき表層と切断端面を覆っている。これに対し、Alめっき鋼板ではめっき層はほとんど腐食生成物となっており、最大で20 μm 程度の深さまで素地鋼が腐食している。クロスカット部の腐食状態をみると、AlめっきSUH409L鋼板の場合、素地鋼の腐食は認められず、めっき層の腐食生成物がめっき表層と素地鋼露出部を覆っている。Alめっき鋼板ではクロスカット部周辺のめっき層はほぼ消失しており、素地鋼の腐食が認められる。

以上のことから、AlめっきSUH409L鋼板はSUH409L鋼裸材やSUS430鋼裸材が腐食する、あるいはAlめっき鋼板の素地鋼露出部から赤錆が発生する環境においても、優れた耐食性を有していることが明らかとなった。

3.2 腐食生成物

Fig. 4は海岸環境で10年間暴露したAlめっきSUH409L鋼板の切断端面近傍の断面をEPMAで分析した結果である。ここでは、写真中の右側面が切断端面、上面がめっき面となっている。素地鋼の腐食は認められず、めっき表面から切断端面にかけてAl, S, Oを主体とし、Clを含んだ腐食生成物が10~20 μm の厚みで覆っている。

AlめっきSUH409L鋼板の海岸環境10年暴露材のクロスカット部断面のEPMA分析結果をFig. 5に示す。Fig. 4の

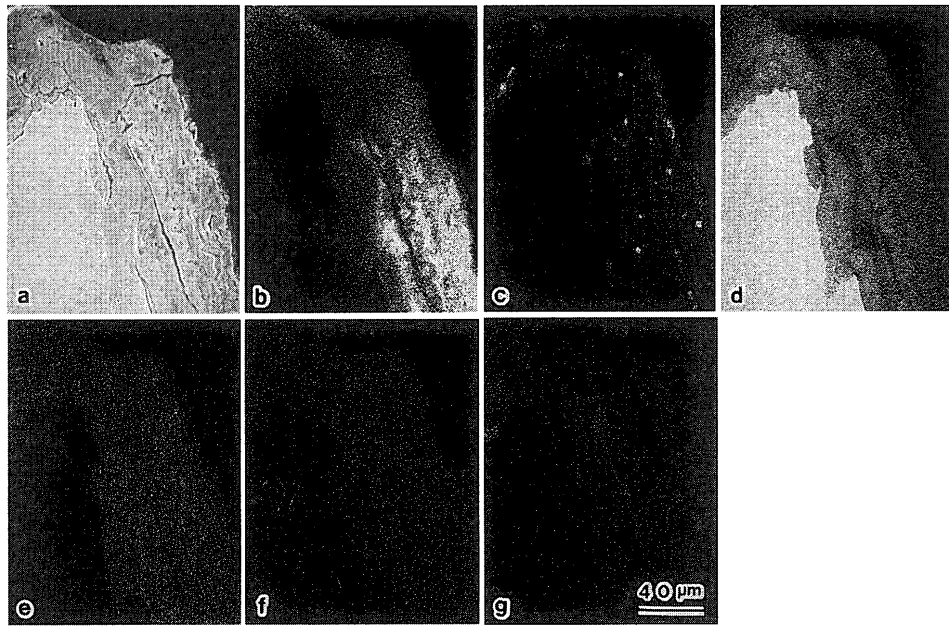


Fig. 6. X-ray images of corrosion products on a cut edge portion of aluminized steel after 10 years of exposure in marine site. (a) S.E.I., (b) Al, (c) Si, (d) Fe, (e) O, (f) S, (g) Cl.

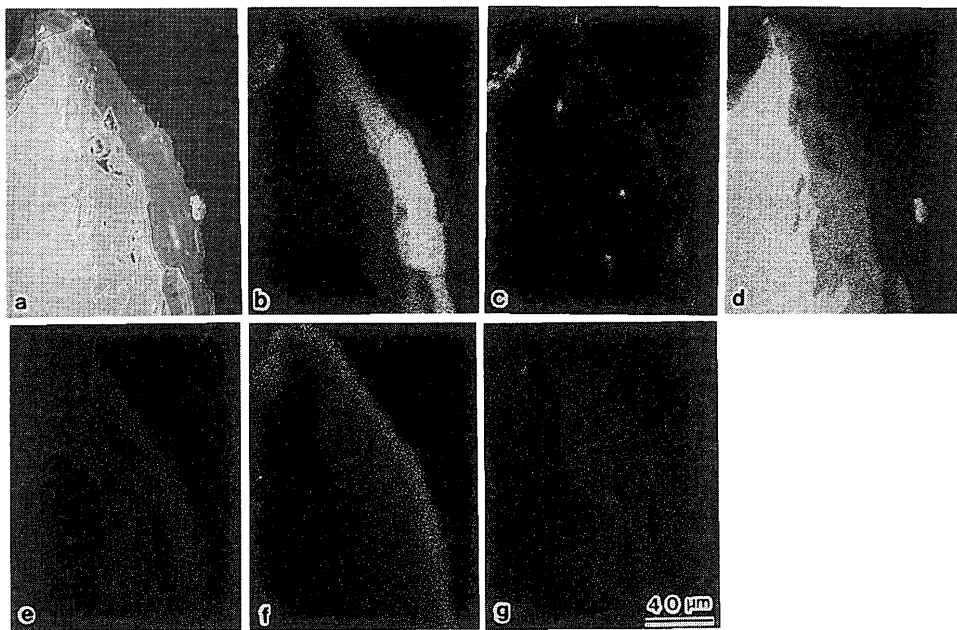


Fig. 7. X-ray images of corrosion products on a cut edge portion of aluminized steel after 10 years of exposure in industrial site. (a) S.E.I., (b) Al, (c) Si, (d) Fe, (e) O, (f) S, (g) Cl.

切断端面の場合と同様に、クロスカット部は Al, S, O を主体とする腐食生成物で覆われており、素地鋼の腐食は認められない。

Fig. 6, Fig. 7 は、海岸環境と工業環境でそれぞれ10年間暴露した Alめっき鋼板の切断端面近傍の断面を EPMA で分析した結果である。海岸環境において、切断端面は Al, S を含む Fe 主体の腐食生成物に覆われており、腐食生成物の表層側で Al 濃度が高い傾向が認められる。工業環境では切断端面は2層構造の腐食生成物で覆われており、素地鋼側に Al, S を含む Fe 主体の腐食生成物、その外側に

Al, S, O を主体とした腐食生成物が存在している。

つぎに、切断端面の素地鋼露出部に生成した腐食生成物を微小部 X 線回折により同定した。その結果を Fig. 8 にまとめて示す。(a), (d) の回折図形から明らかなように、いずれの環境でも Alめっき SUH409L 鋼板の切断端面からは素地鋼の回折ピークのみが検出され、腐食生成物の回折ピークは検出されない。このことから、切断端面を覆っている Al, S, O 主体の腐食生成物は結晶性に乏しいと考えられる。工業環境での Alめっき鋼板の切断端面には α -FeOOH, γ -FeOOH および Fe_3O_4 が生成している(b)。表面外観で点状

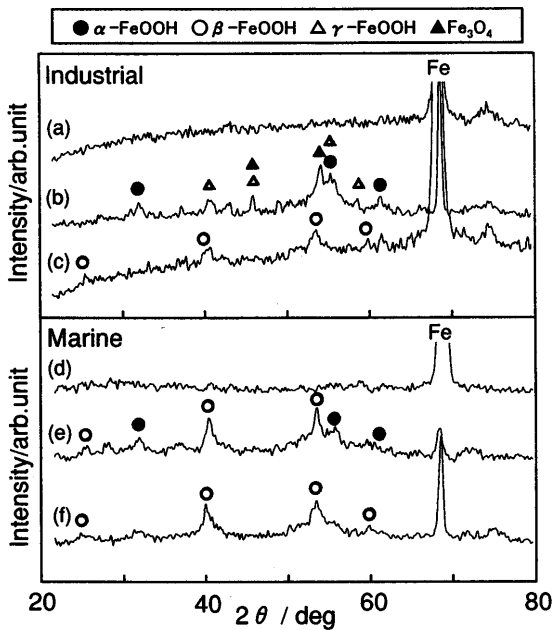


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of corrosion products on a cut edge portion of specimens after 10 years of exposure. (a), (d) Aluminized SUH409L steel, (b), (e) aluminized steel, (c), (f) SUH409L steel.

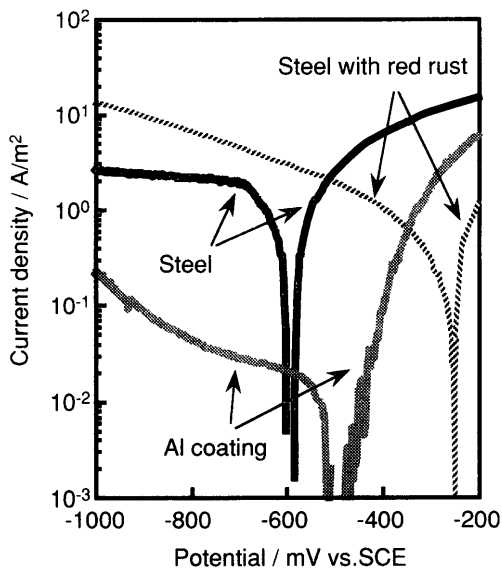


Fig. 9. Polarization curves for Al coating, low carbon steel and low carbon steel with red rust in aqueous solution containing 200 ppm chloride ion and 200 ppm sulfate ion.

赤錆が認められるSUH409L鋼からは β -FeOOHが検出された(c)。海岸環境においては、Alめっき鋼板の端面には β -FeOOHを主体とし、 α -FeOOHを含む腐食生成物が生成している(e)。SUH409L鋼には β -FeOOHが生成しており、そのピーク強度は工業環境よりも高くなっている(f)。これらの結果は、 β -FeOOHは飛来塩分量の多い環境において生成しやすいという報告¹⁵⁾と一致している。

3.3 電気化学測定

素地鋼露出部近傍の腐食挙動を検討するために電気化学

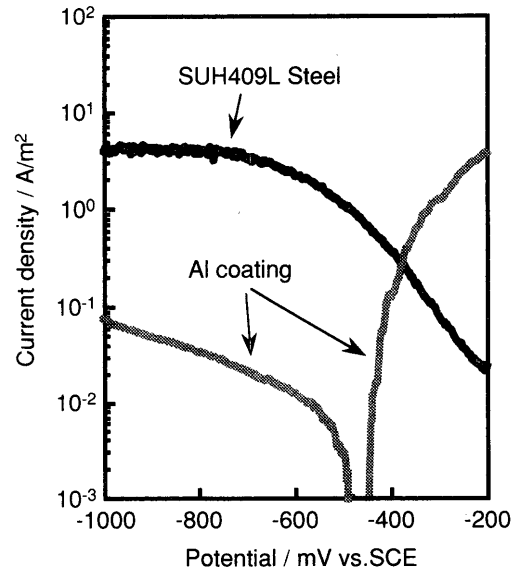


Fig. 10. Polarization curves for Al coating and SUH409L steel in aqueous solution containing 200 ppm chloride ion and 200 ppm sulfate ion.

測定を行った。Alめっき鋼板のめっき層および低炭素鋼の分極曲線をFig. 9に重ねて示す。さらに、赤錆が表面に生成した低炭素鋼の分極曲線を併せて示す。Alめっき鋼板の素地鋼露出部近傍の初期腐食を想定し、Alめっき層と低炭素鋼の組み合わせを考えると、低炭素鋼のほうが腐食電位が卑であり、めっき層の犠牲防食作用は働かない。しかし、素地鋼の腐食がある程度進んで鉄系腐食生成物が生成すると、赤錆が生成した低炭素鋼の分極曲線からわかるように、低炭素鋼の腐食電位は貴側にシフトしAlめっき層と電位が逆転する。この段階では、めっき層の犠牲防食作用が働くようになる。Alめっき層のアノード分極曲線と赤錆の発生した低炭素鋼のカソード分極曲線の交点から求めた電流密度は $7 \times 10^{-1} \text{ A/m}^2$ であり、Alめっき層単独での腐食電流密度 $1 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ の70倍に増大する。このことから、素地鋼露出部で赤錆が発生すると、その近傍のめっき層の消耗が速くなると考えられる。

Fig. 10にAlめっきSUH409L鋼板のめっき層の分極曲線とSUH409L鋼のカソード分極曲線を重ねて示す。AlめっきSUH409L鋼板の場合、腐食電位が卑なAlめっき層がアノードとなり、SUH409L鋼はめっき層により防食される。Alめっき層のアノード分極曲線とSUH409L鋼のカソード分極曲線の交点から求めた電流密度は $2.5 \times 10^{-1} \text{ A/m}^2$ であり、Alめっき層単独での腐食電流密度の約31倍になる。この結果から、AlめっきSUH409L鋼板の素地鋼露出部には腐食初期からめっき層の犠牲防食作用が働き、この近傍のめっき層の腐食が促進される。

4. 考察

AlめっきSUH409L鋼板は、いずれの環境においても素

地鋼露出部において素地鋼が腐食せず、かつ、その近傍のめっき層の腐食はAlめっき鋼板のそれよりもゆるやかに進行することが明らかとなった。そこで、素地鋼露出部の防食機構について考察する。

4.1 素地鋼露出部の初期腐食挙動

Fig. 3 に示したようにAlめっき鋼板の切断端面近傍のめっき層は平坦部に比べて腐食が進行しており、素地鋼露出部に対してめっき層の犠牲防食作用が働いていると考えられる。Fig. 6, Fig. 7 において切断端面がAl, Sを含むFe主体の腐食生成物に覆われており、その表層側でAl濃度が高いのは、暴露初期に生成したFe系腐食生成物に、その後のめっき層の腐食にともなって溶出したAlが混入したためと推察する。したがって、Alめっき鋼板の場合には、Fig. 9 に示したように腐食初期にはめっき層の犠牲防食作用は働かず、素地鋼の腐食が進行する。その後、Fe系腐食生成物の生成に伴いめっき層の犠牲防食作用が発現する。

AlめっきSUH409L鋼板には10年暴露後も素地鋼露出部にFe系腐食生成物が認められない。Fig.10に示したように、腐食電位の貴なSUH409L鋼に対してめっき層の犠牲防食作用が働き、腐食の初期段階から素地鋼の腐食が抑制されるためと考えられる。また、腐食初期にめっき層の犠牲防食が十分に働きにくく、素地鋼露出部で腐食反応が進む場合には、低炭素鋼に比べて耐食性の良好なSUH409L鋼¹⁶⁾を素地鋼に用いることで、Fe系腐食生成物の生成が抑制される効果もあると推察する。

4.2 Alめっき層の腐食生成物による腐食抑制効果

いずれの環境においても暴露10年後のAlめっきSUH409L鋼板の素地鋼露出部はめっき層の腐食生成物で覆われている。そこで、本節ではこの腐食生成物が素地鋼露出部を被覆する効果を検討する。

Fig.11はAlめっきSUH409L鋼板の暴露前と海岸環境10年暴露後のめっき層の分極曲線である。暴露後には腐食電位はやや卑側にシフトするが、めっき層の腐食電流密度は $1.2 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ と暴露前のそれにほぼ近い値を示す。

Fig.12に暴露前と海岸環境10年暴露後のAlめっきSUH409L鋼板のクロスカット部を挟む幅1mmの領域の分極曲線を示す。暴露後の試験片では、カソード反応が大幅に抑制されており、暴露後の腐食電流密度は $1.5 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ と暴露前の約1/33に減少している。この暴露後のクロスカット部の腐食電流密度はFig.11に示した暴露後のAlめっき層の腐食電流密度とほぼ同じ値を示している。

AlめっきSUH409L鋼板のクロスカット部周辺の電流密度分布をSVETにて測定した結果をFig.13に示す。暴露前の試験片のクロスカット部からはカソード電流が、その周辺のめっき層からはアノード電流が検出され、素地鋼露出部に対してめっき層の防食作用が働いていることがわかる。これに対し、海岸環境10年暴露後の試験片ではクロ

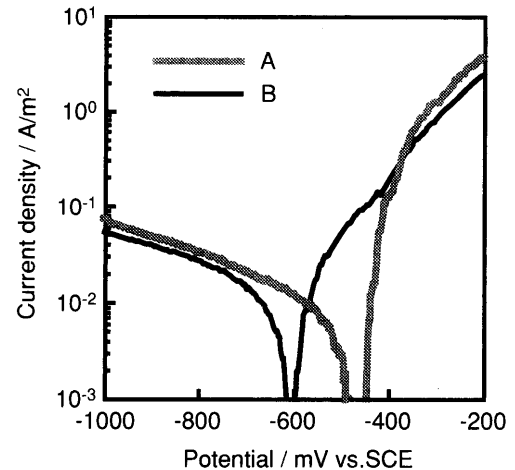


Fig. 11. Polarization curves for Al coating and 10-year-exposed Al coating in aqueous solution containing 200 ppm chloride ion and 200 ppm sulfate ion. (A) Al coating before exposure, (B) Al coating after 10 years exposure in marine site.

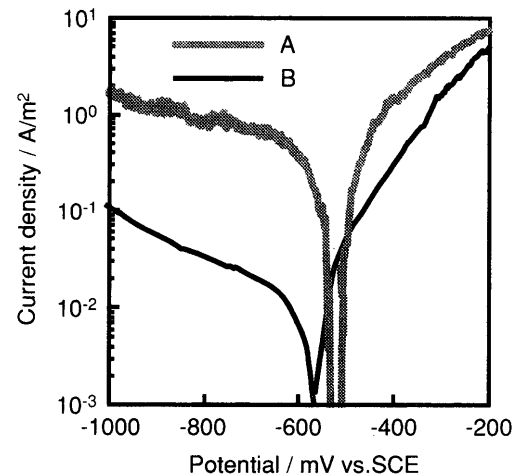


Fig. 12. Polarization curves for a scribed area of Al coating and 10-year-exposed Al coating in aqueous solution containing 200 ppm chloride ion and 200 ppm sulfate ion. (A) Al coating before exposure, (B) Al coating after 10 year exposure in marine site.

スコット部に集中したカソード電流は認められず、クロスカット部は周囲のめっき層とほぼ同じアノード電流密度分布となっている。また、工業環境10年暴露材においても同様の結果となることを確認している。ここで、暴露後のクロスカット部にはカソード電流が認められないが、アノード電流の小さい領域が局部的に存在しており、この領域がカソード部と推察する。カソード部が本測定条件における分解能以下の微小領域のために、分離できなかったものと考えられる¹⁷⁾。

これらの電気化学測定結果は、Alめっき層の腐食生成物がクロスカット部に堆積するとバリアー皮膜として作用し、クロスカット部におけるカソード反応である溶存酸素の還元反応を抑制する効果があることを示している。Al

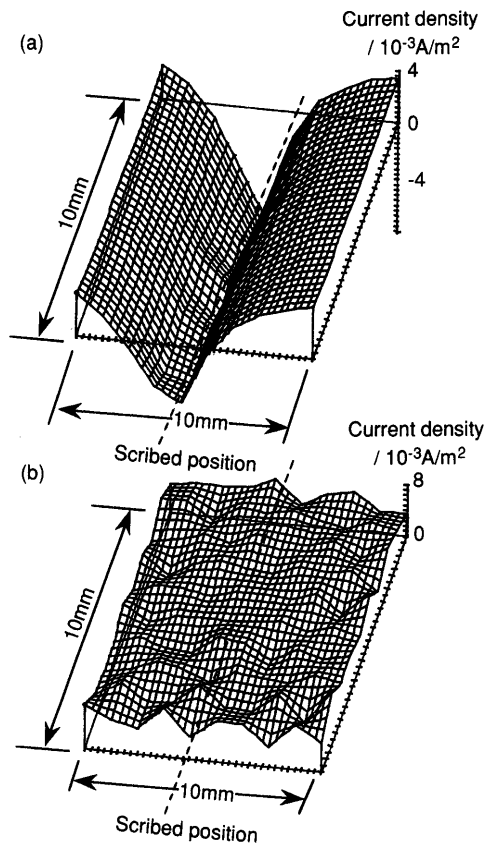


Fig. 13. Current density maps at a scribed area of aluminumized SUH409L steel in aqueous solution containing 200 ppm chloride ion and 200 ppm sulfate ion. (a) Before exposure, (b) after 10 year exposure in marine site.

めっきSUH409L鋼板の場合には、めっき層の腐食生成物が素地鋼露出部に堆積してカソード反応を抑制するので、その近傍のめっき層の腐食速度が著しく遅くなり、平坦部のめっき層のそれとほぼ同じレベルになる。したがって、長期間にわたって素地鋼露出部近傍のめっき層が残存するものと考えられる。

以上の結果をまとめると、AlめっきSUH409L鋼板が素地鋼露出部においてAlめっき鋼板よりも優れた耐食性、耐候性を有するのは、(1)めっき素地鋼自体の耐食性向上効果、(2)Alめっき層による犠牲防食作用、(3)Alめっき層の腐食生成物堆積によるカソード反応抑制効果、の3つの相乗効果によるものと結論づけられる。

5. 結言

AlめっきSUH409L鋼板を工業環境と海岸環境で10年間

暴露試験に供し、大気腐食挙動を調査した。得られた結果は以下の通りである。

(1) AlめっきSUH409L鋼板はいずれの環境においても、平坦部や切断端面などの素地鋼露出部において赤錆の発生は無く、素地鋼の腐食は認められない。

(2) 10年間暴露したAlめっきSUH409L鋼板の素地鋼露出部には、Al, S, Oを主体とした結晶性の乏しい腐食生成物が堆積している。素地鋼露出部近傍のめっき層の腐食はAlめっき鋼板の同一部位に比べて軽度であり、めっき層が広範囲にわたって残存している。

(3) AlめっきSUH409L鋼板のクロスカット部周辺に分極測定、SVET測定の結果、腐食初期には素地鋼露出部にカソード電流が集中し、めっき層の犠牲防食作用が働くが、その後、素地鋼露出部にめっき層の腐食生成物が堆積すると、素地鋼露出部のカソード反応が著しく抑制されることがわかった。

文 献

- 1) Y.Uchida, Y.Miyoshi and Y.Hirose: Proc. 4th Asian-Pacific Corrosion Control Conf., (1985), 483.
- 2) Y.Uchida, Y.Miyoshi and Y.Hirose: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **55** (1986), 26.
- 3) F.Kumon, H.Fukumoto and T.Deguchi: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **65** (1992), 108.
- 4) H.Kawaguchi, Y.Miyoshi and T.Kittaka: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **78** (1998), 52.
- 5) J.Maki, T.Izaki and K.Tano: *Hyomen Gijutsu*, **51** (2000), 1229.
- 6) Y.Uchida, Y.Hattori and Y.Hirose: *Nisshin Steel Tech. Rep.*, **60** (1989), 122.
- 7) Y.Uchida, Y.Hattori and Y.Hirose: *CAMP-ISIJ*, **1** (1988), 1623.
- 8) Y.Hattori, Y.Uchida and Y.Hirose: *CAMP-ISIJ*, **2** (1989), 1684.
- 9) A.Ando, Y.Hattori, N.Hatanaka and T.Kittaka: CORROSION/91, NACE, Houston, (1991), paper No. 384.
- 10) N.Hatanaka, Y.Hattori, Y.Miyoshi, Y.Uchida and Y.Hirose: Proc. Int. Conf. on Evaluation of Materials Performance in Severe Environments (EVALMAT 89), ISIJ, Tokyo, (1989), 341.
- 11) T.Ohmori, K.Asakawa, S.Higuchi, M.Tomita, K.Nishimura and F.Yamamoto: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 672.
- 12) T.Aoki, Y.Miyoshi and T.Kittaka: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1571.
- 13) T.Ohmori and J.Maki: *CAMP-ISIJ*, **7** (1994), 1517.
- 14) H.Fukumoto, H.Mizuki and K.Masuhara: *Tetsu-to-Hagané*, **77** (1991), 1034.
- 15) T.Misawa: *Bosei Kanri (Rust Prev. Control)*, **38** (1994), 408.
- 16) R.J.Schmitt and C.X.Mullen: *ASTM STP*, **454** (1969), 124.
- 17) T.Shinohara, K.Ozaki and S.Tsujikawa: *Corros. Eng. Jpn.*, **39** (1990), 688.