

特別講演

□第175回春季講演大会西山賞受賞記念特別講演
(平成30年3月19日)

表面処理鋼板の耐食性と 高機能化に向けて

Corrosion Resistivity of Surface Treated Steel Sheet
and Trend of Its Functionalization

水流 徹 東京工業大学
名誉教授
Tooru Tsuru



*脚注に略歴

1 はじめに

Zn系表面処理鋼板は粗鋼生産量のほぼ1割を占め、自動車用をはじめ家電、建材など幅広く使用されている。筆者は、大学院生のころから定年退職までの40年余にわたり、腐食を電気化学的に測定し解析することをテーマに研究を続けてきたが、表面処理鋼板を本格的に扱ったのはその後半の約20年である。表面処理鋼板の研究を進めるにあたっての問題意識は次の3点であった。

- (1) 現在広く使用されているZn系表面処理鋼板の耐食性は、Znの耐食性と犠牲防食特性および腐食生成物による環境遮断特性によって説明されているが、果たしてそれだけだろうか？
- (2) 今後使用量が増加するとみられる高張力鋼について、腐食に伴って発生・侵入する水素による水素脆化、遅れ破壊と表面処理の関係はどうなっているだろうか？
- (3) Zn系表面処理鋼板は、耐食性、犠牲防食特性、連続溶解めっきによる高い生産性を有しているが、資源量や水素侵入量などの危惧される面がある。Znに替わる新しい溶解めっき鋼板の可能性はないのだろうか？

本稿では、これらの問題点について筆者らの研究を中心に解説する。なお、溶解Znめっき鋼板の研究と開発の歴史については、安谷屋の解説シリーズ¹⁾に詳細に述べられているので、興味のある読者は参考にいただきたい。

2 Zn系表面処理鋼板の耐食性

表面処理鋼板の防錆機構に関して、本協会の材料の組織と特性部会に1998年度から研究フォーラムを、2001年度から研究会を組織し、全国の大学および企業の研究者による共同研究を行ってきた。研究会では、Zn系表面処理鋼板における腐食生成物の役割と機能に着目し、その生成機構、生成条件、物性・構造の解明、腐食生成物による防錆機構の解明、腐食環境の定量化と防錆機構との関係の解明などを目的として研究を行った。特に、Znめっき鋼板の耐食性に関しては、Znの犠牲防食作用と腐食生成物による環境遮断効果によって説明されてきたが、後者に関してはその役割が十分には解明されていない状態であった。

藤田ら²⁾はZnめっき鋼板の腐食過程について、図1に示すように4段階に区分した。ここで、 τ_1 はZn層が健全でその耐

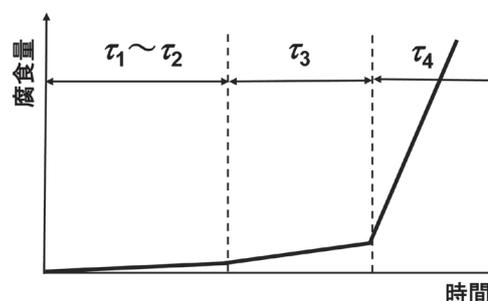


図1 Znめっき鋼板の腐食過程のモデル。 τ_1 : Znの腐食過程、 τ_2 : 犠牲防食による下地鋼板の防食過程、 τ_3 : Znの腐食生成物による防食過程、 τ_4 : 下地鋼板の腐食過程。

* 昭和44年3月東京工業大学理工学部卒業、昭和50年3月同大学院博士課程を修了し、昭和50年4月同大学工学部助手、昭和57年3月同助教、平成2年8月同教授に就任し、平成16～18年に同大学評議員、平成24年4月から同大学名誉教授。

食性が支配する、 τ_2 はZnの一部が消失または損傷し下地鋼板との犠牲防食が作用する、 τ_3 はZn層がすべて消失しその腐食生成物が腐食を抑制する、 τ_4 はZnの腐食生成物が消失し通常の鋼板の腐食と同様に下地鋼板の腐食が進行するものとした。藤田らは、実際に使用された自動車のZnめっき鋼板の腐食状況の調査から、 $\tau_1 \sim \tau_2$ の期間を約5年、 τ_3 を約4年と報告している。また、三吉ら³⁾はZn-Fe合金めっき鋼板の結果から、 $\tau_1 \sim \tau_2$ にあたる期間を約4.5年、 τ_3 にあたる期間を約3.5年と報告している。 τ_3 までの期間をZnめっきによる防食性能の寿命と考え、 τ_3 はそのほぼ半分を占めていることがわかる。

この期間の腐食抑制機構については、従来からZnの腐食生成物による環境遮断効果(バリアー効果)によって説明されてきた。しかしながら、筆者らは図2に示すように Zn^{2+} あるいは $Zn^{2+} + Mg^{2+}$ イオンを少量含む溶液ではFeのアノード溶解が抑制されること、定常的なFeのアノード溶解電流がFe表面への Zn^{2+} イオンの供給のon/offに伴って減少/増加すること、乾湿の繰り返し過程で模擬的な腐食生成物を乗せたFeの腐食速度が低下することなどを報告し、 Zn^{2+} および Cl^- との錯イオンのFeへの吸着による腐食抑制機構を提案した⁴⁾。通常の乾湿繰り返し過程における腐食では、腐食生成物から溶出する Zn^{2+} イオンの量は少なくとも、溶液の量が少ないことから十分な濃度に達して腐食抑制効果が発揮されるものと思われる。

同研究会では、腐食生成物上での酸素の還元反応について原ら⁵⁾はPt上に形成したZnO上で、Yadavら⁶⁾は腐食生成物で覆われたZn上で、いずれも酸素の還元反応が抑制されて腐食のカソード反応が低下し腐食速度の低下要因となることを報告している。また、腐食生成物の溶解度(沈殿特性)やその形状と腐食特性との関係、あるいは腐食生成物の半導体特性などについても論じられ、Zn系めっき鋼板における腐食生成物の役割の重要性が指摘された。

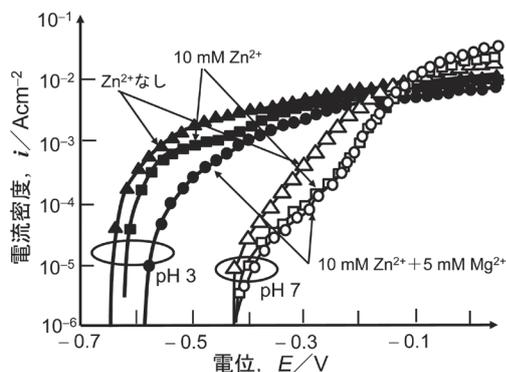


図2 塩化物溶液中でのFeのアノード分極曲線におよぼす Zn^{2+} および Mg^{2+} イオンの影響。

3 表面処理鋼板の腐食に伴って侵入する水素の定量

中性溶液あるいは大気腐食環境における鋼材の腐食では、カソード反応の大部分は溶液中に溶存する酸素の還元反応であるが、腐食電位に対応して水の分解に伴う少量の水素発生反応が起こる。発生する水素の一部は鋼材中に侵入・蓄積し、高張力鋼では水素脆化・遅れ破壊の要因となる。一般に、Znめっき鋼板ではその腐食電位が-1.0 V前後で、通常の鋼板の腐食電位-0.6 Vに比べてかなり低いことから、水素侵入量が大幅に増加することが危惧される。

金属材料に侵入・拡散する水素を定量する方法にDevanathanらによって提案された電気化学的水素透過法⁷⁾がある。図3に示すように、腐食のカソード反応で生じた水素の一部が鋼材表面に吸着し、鋼材中に侵入・拡散する。侵入の反対側の面をアノード分極し、拡散により到達した水素原子を H^+ イオンに酸化すれば、酸化によるアノード電流が拡散する水素のフラックス(流束)に対応する。この方法では、腐食の状況により侵入する水素の量の変化を連続的に非破壊的に計測・モニタリングできる利点がある。

図4(a)は、厚さ1 mmの炭素鋼に0.5M NaClの液滴を置き乾燥させ、その後同量の蒸留水を置いたときに観測された水素透過量(電流値)と腐食電位を示したもので、液滴でぬれた面積当たりの電流密度のピーク値は43 nA/cm²を示している。一方、下地鋼板に至る幅1 mmのスクラッチを付けたZnめっき鋼板に同量のNaClの液滴を置き、その後同量の蒸留水を与えた場合の水素透過量と腐食電位の変化を図4(b)に示した。Znめっき鋼板で溶液に接する下地鋼板の面積当たりの電流密度のピーク値は7.67 μ A/cm²であり、全般に炭素鋼の100~200倍の水素侵入量であることがわかる。

Znめっき鋼板では、犠牲防食作用によりかなりの量の水素が侵入することは示されたが、この程度の水素量で高張力鋼の水素脆化は起こるのであろうか？

図5は、Znめっきした1.5 GPa級の高張力鋼を $10^{-6} s^{-1}$ の低

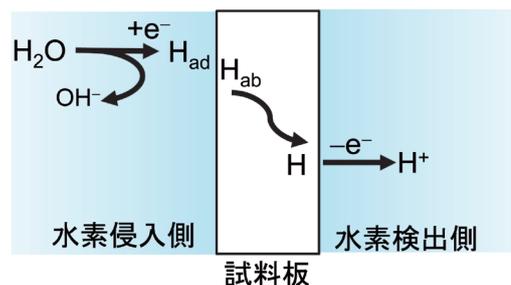


図3 電気化学的水素透過法(Devanathan法)における水素侵入と検出過程。

ひずみ速度で引張試験 (SSRT) を行ったときの応力-ひずみ曲線で、空気中での結果とひずみ量5.5%まで空気中で変形しその後0.5M NaClに浸して引張試験を行ったもので、溶液中では破断ひずみが減少し破面にも脆性破面が観察された。この結果は、Znによる犠牲防食作用によって侵入する水素が高張力鋼の水素脆化を起こしていることを示している。

鋼材、例えば炭素鋼、高張力鋼、Znめっき鋼板などが実際に使用される環境において、どのように、どの程度の水素が侵入するかを知ることは機器や設備の材料選定において極めて重要な情報である。Devanathanが提案したセルはかなり大掛かりなものであったが、筆者らは縦横5 cm、高さ2 cmで4個の測定セルを備える装置と測定器を提案し、その中の1個のセルはシール材で環境遮断して参照極とすることによって-20~40°Cまでの温度範囲での温度補正が可能なシステムを提案した^{8,9)}。現在、この装置を大型トレーラーの下部に装着して北欧の公道でモニタリングを継続しており、その結果の一部が発表されている¹⁰⁾。今後、さらに多くの条件でのデータが集積・公表されることが期待される。

4 Znに替わる溶融Al合金系めっき鋼板

21世紀に入り、中国のレアアースの輸出制限に端を発し、希少資源の代替や使用量の削減を目指す「元素戦略」プロジェ

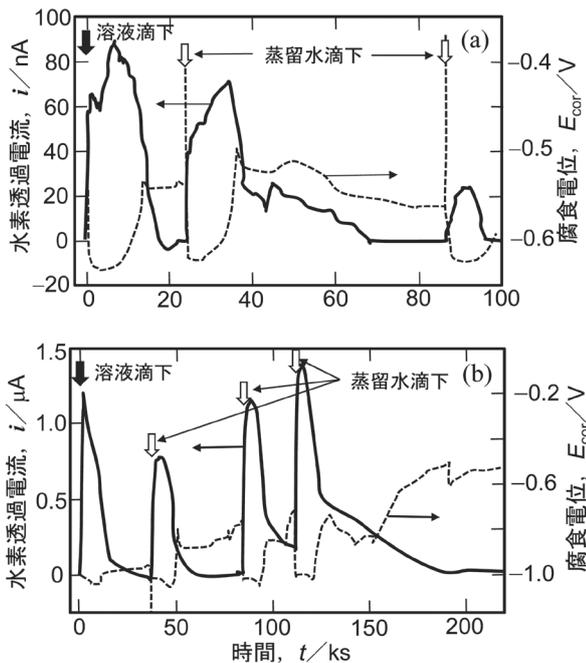


図4 NaCl液滴による腐食に伴って侵入する水素透過電流と腐食電位。(a) 厚さ1 mmの炭素鋼(接液面積1.67 cm²)、(b) 同じ厚さのZnめっき鋼板でZnめっき層に幅1 mmの下地鋼板に達するスクラッチを付けた場合(鋼板の接液面積0.15 cm²)。

クトが文部科学省と経済産業省の後押しで始められた。Znについても、2005年から2007年にかけて資源価格が4~5倍に急騰し、当時の米国資源局の発表では20~30年でZn鉱石の埋蔵量が枯渇するとされていた。

筆者らは、(1) 表面処理鋼板のZnを無害で豊富に存在する金属に替えること、(2) 高張力鋼への適用ができること、(3) 現在の高効率の生産プロセス(連続溶融めっき)に大幅変更を要しないことを目標に研究グループを組織し、筆者を研究代表者として「元素戦略」プロジェクトに参加した^{11,12)}。

合金系としては資源量が豊かなAl-Mg-Siを選択した。図6はAl-Mg-Siの3元状態図のAl側を示したもので、太い実線と●はAl-Mg₂Si擬2元系とその共晶点を示している。これらの合金の金属組織は、Mg側の亜共晶組成では塊状のAl₃Mg₂が、過共晶側では塊状の初晶Mg₂Siが析出し、これらの析出物周辺で不均一な腐食や孔食が発生することが分かった。一方、擬2元共晶点では微細で均一な共晶組織となり、腐食速度も小さくほぼ均一な溶解をすることが分かった。

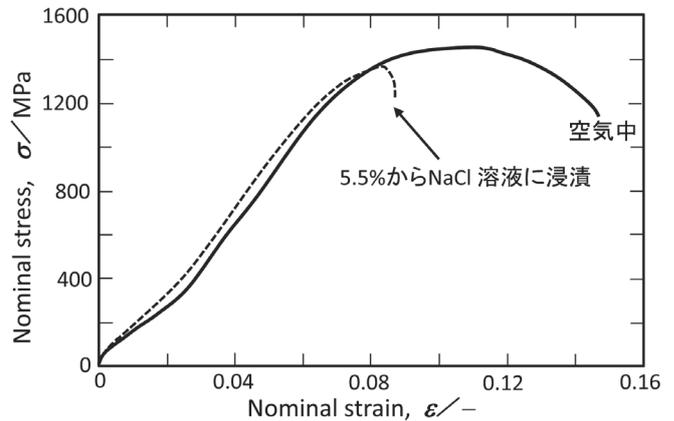


図5 1.5 GPa級の高張力鋼の低ひずみ速度引張試験(ひずみ速度10⁻⁶ s⁻¹)における応力-ひずみ曲線。破線は5.5%まで予ひずみを与えたのちNaCl溶液中で引張試験したものの。

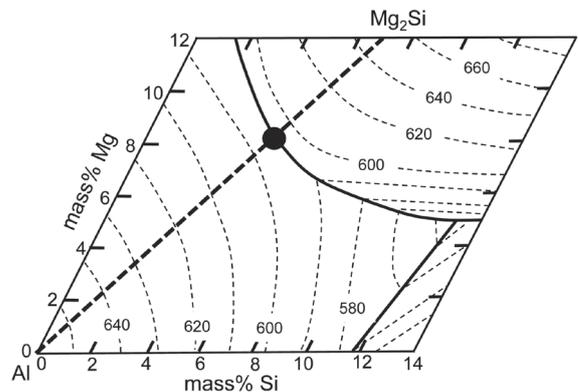


図6 Al-Mg-Si 3元状態図のアルミ側部分。破線はAl-Mg₂Siの擬2元系で●印はその共晶点。

無塗装のAl-Mg-Si合金の1年間の曝露試験による腐食量はZnおよびZnめっき鋼板の数十分の一であった。また、塗装しためっき鋼板に下地鋼板に届くスクラッチ（塗膜傷）を与えて沖縄で1年間曝露した試験では、Al-Mg-Siめっき鋼板では傷部に赤錆が見られず、塗膜の剥離幅は同時に試験したZnめっき鋼板と同等またはかなり小さくなっていた。これらのことから、Al-Mg-Siめっき鋼板はZn系めっき鋼板と同等またはそれ以上の耐食性と犠牲防食特性を有することが示された。また、めっき鋼板の乾湿繰り返し試験において、犠牲防食に伴って鋼材に侵入する水素量はZn系めっき鋼板の1/5から数十分の一に減少し、その腐食電位はほぼ-0.7 V vs. SSEであった。

Al-Mg₂Si擬2元共晶点の融点温度は600℃よりやや低い温度であり、現状のZn系の連続溶融めっき浴の温度よりやや高くなっている。連続溶融めっき浴は常に鋼板が浸漬されていることから、めっき浴にはFeが溶解し、最大ではその飽和濃度に達することになる。Feを飽和まで溶解させたAl-Mg-Siめっき浴からめっきを行うと、Al-Fe化合物（ α -Al₃Fe₂Si、 β -Al₃FeSiなど）が塊状に析出し、析出物の周辺でめっきの不均一な溶解が起こる。これらの塊状析出物は、めっき温度と時間、めっき後の冷却速度の制御と微量の添加元素により、Al-Mg₂Si-AlFe化合物の擬3元共晶組織にすることによって微細で均一な組織となり、局所的な溶解を抑制できることが示された。

「元素戦略」プロジェクトにおいては、Al-Mg-Si合金の溶融めっきおよびめっき鋼板に関して、金属組織とその制御、耐食性と犠牲防食特性、腐食に伴い侵入する水素量、めっき鋼板の加工・変形におけるめっき層の剥離過程の解明、めっきの前処理における高温酸化・還元過程での鋼材表面の酸素ポテンシャル測定法の確立などの成果があり、このめっき鋼板と製造に関する基礎的な情報を集積することができた¹³⁾。

5 表面処理鋼板の高機能化に向けて

表面処理鋼板の用途と需要はますます拡大しつつあり、要求される性能も多岐にわたり一段と高い性能を求められつつある。このような高性能化の要求に対して従来のZn系溶融めっき鋼板だけで対応することには限界があるものと思われる。また、下地鋼板についても多様な品種への対応が必要になるものと思われる。例えば、高張力鋼について現在では多様な用途に対応して多くの材質、製造・加工・熱処理方法が提案され、実用化されつつあり、表面処理法もそれぞれに対応した最適化が必要で、今後さらに多様な表面処理法の開発が期待されている。

とはいえ、ここで様々な方法について検討することはでき

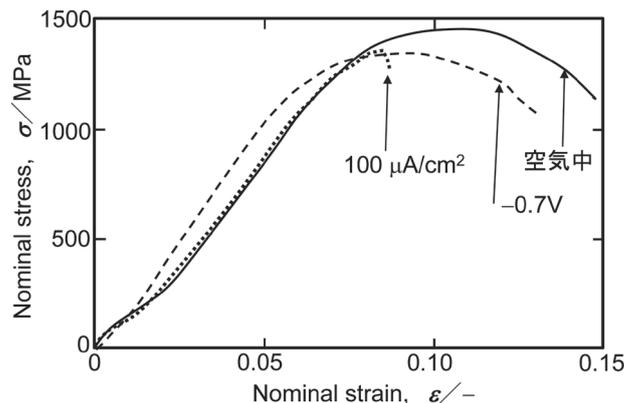


図7 1.5 GPa級の高張力鋼の低ひずみ速度引張試験（ひずみ速度 10^{-6} s^{-1} ）における応力-ひずみ曲線。点線は $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ （水素侵入電流としては数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に相当）で、破線は -0.7 V でそれぞれ分極しながら引張試験したもの。

ないので、本稿では表面処理した高張力鋼の水素脆化の軽減の方向性について検討する。

図5に示したZn系めっき鋼板（高張力鋼）のSSRTによる破断ひずみの減少、すなわち水素脆化は図4 (b) に示すように腐食電位がほぼ-1.0~-0.9 V vs. SSEの電位において発生しており、水素侵入速度（電流）は数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ を示している。一方、めっきしていない炭素鋼の腐食電位は-0.6 V前後で、腐食過程での水素の侵入量はZnめっき鋼板の1/100~1/200となっている。図7は1.5 GPa級のめっきしていない鋼板をひずみ速度 10^{-6} s^{-1} で引張試験した場合の応力-ひずみ曲線である。100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の定電流でカソード分極（鋼材への水素侵入電流では数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に相当）した場合には、顕著な破断ひずみの減少が見られる。一方、 -0.7 V の定電位で分極した場合には、破断ひずみの一定の減少は見られるものの破断面には顕著な脆性破面は観察されなかった。このことは、高張力鋼に水素脆化が生じるには、水素発生反応速度を支配する腐食電位の制御が重要であることを示している。

この関係を模式的な分極曲線によって検討しよう。図8は中性水溶液中での分極曲線を示し、太い破線は酸素の還元電流および水素発生電流でその和がFe上のカソード電流となる。直線①でFeのアノード電流が表される場合には腐食電位は E_{cor} （約-0.6V）となり、Feのアノード電流（腐食電流）はaの○印で示され、Fe上での水素発生電流はbの●印となる。Znのアノード電流が②のとき、FeとZnを短絡した場合の電位は $E_{\text{pro},1}$ （-1.0~-0.9 V）となり、Feの腐食電流はこの電位の①直線の延長上となり極めて小さくなるが、Fe上の水素発生電流はcの●印となり大幅に増加することがわかる。ここで、③のアノード電流を示す犠牲防食材料を使用し、腐食電位 $E_{\text{pro},2}$ が約-0.7 Vになった場合を考える。①の直線の勾配は40~60 mV/decであることからFeのアノード電流は

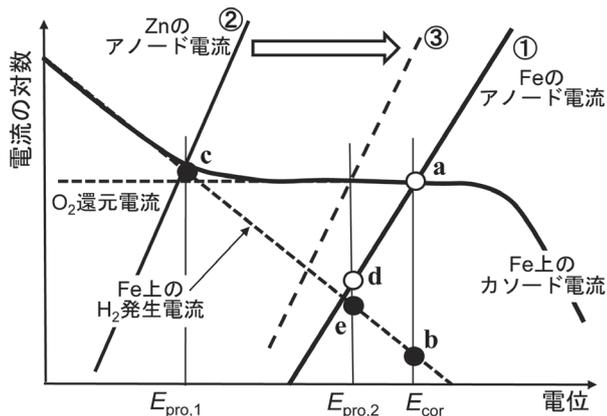


図8 表面処理銅板のアノード、カソード分極曲線と犠牲防食作用によるFe上での水素発生量の相違。

ほぼ1/100に減少する (dの○印)。一方、②の直線の勾配は100~150 mV/decであることから、Fe上の水素発生電流はeの●印となり、数十分の一から1/100以下に減少することがわかる。水素侵入に敏感でない鋼材の場合には、Zn系の犠牲防食作用でほぼ完全に防食することができるが、水素侵入に敏感な高張力鋼などでは、防食作用を少し犠牲にしても水素の侵入量を抑制する電位域に腐食電位を制御することが必要であろう。

6 おわりに

これまでの表面処理銅板はZnの優れた耐食性と犠牲防食作用、連続溶融めっきや合金化処理などの高効率な生産技術によって、多彩な用途や高収益性を示してきた。しかしながら、さらなる発展のためには鋼材の機能としての機械的性質や生産性・加工性などの特性と同様に、耐食性や表面機能などを含めた材料や処理法の開発が必要である。

電気化学的な立場から鋼材の耐食性や腐食機構、表面の機能性の研究を続けてきた者として、表面の機能を含めた形で鉄鋼材料のさらなる発展を期待したい。

謝辞

今回の西山賞の受賞は、恩師である春山志郎先生、学界、産業界の多くの先輩のご指導と東京工業大学 西方 篤教授をはじめ大学、企業の多くの研究者との協力と相互研鑽、また研究室の多くの学生、卒業生に支えられたもので、これらの方々に心から感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 安谷屋武志：金属, 78 (2008) 8, 823, 78 (2008) 9, 913, 78 (2008) 10, 999, 78 (2008) 11, 1097, 78 (2008) 12, 1189, 79 (2009) 1, 67, 79 (2009) 2, 161, 79 (2009) 3, 273.
- 2) 藤田栄, 梶山浩志, 山下正明：第42回腐食防食討論会, (1995), B-214, 265.
- 3) 三吉康彦, 吉田誠, 小田島寿男, 金丸辰也, 新藤芳雄：新日鉄技報, (1992) 347, 16.
- 4) 水流徹, 金杉勇一郎, 西方篤：表面処理銅板の防錆機構解明および寿命設計研究会報告書, 日本鉄鋼協会, (2005), 127.
- 5) 原信義, 小池充, 杉本克久：表面処理銅板の防錆機構解明および寿命設計研究会報告書, 日本鉄鋼協会, (2005), 101.
- 6) A.P.Yadav, A.Nishikata and T.Tsuru : J. Electroanal. Chem., 585 (2005), 142.
- 7) M.A.V.Devanathan and Z.Stachurski : Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 270 (1962), 90.
- 8) 多田英司, 鄭 傳波, 西方篤, 水流徹, 大塚真司, 中丸裕樹, 杉本芳春, 藤田栄：CAMP-ISIJ, 25 (2012), 509.
- 9) S.Ootsuka, S.Fujita, E.Tada, A.Nishikata and T.Tsuru : Corros. Sci., 98 (2015), 430.
- 10) 大塚真司, 多田英司, 西方篤, 藤田栄, 水流徹：鉄と鋼, 103 (2017) 1, 27.
- 11) 水流徹：金属, 78 (2008) 1, 14.
- 12) 水流徹：未来材料, 59 (2008) 1, 68.
- 13) 元素戦略／希少金属代替材料開発 <第4回合同シンポジウム> 講演要旨集, 同合同戦略会議, (2011.2), 18.

(2018年4月4日受付)