

日本鋼管㈱技術研究所 安谷屋武志, 原富啓, 鷺山勝
本間俊之, 渡辺勉

1. 緒言

北米や北欧などの寒冷地においては冬期の路面凍結防止用に散布される岩塩類が自動車車体の腐食環境を苛酷化している。さらに燃費向上を目的とした使用鋼板の薄ゲージ化による車体軽量化は腐食代を減少させている。これらの理由から、自動車車体の防錆対策は自動車業界における重要課題となっており、これまで設計、処理工程、材料に関し総合的対策が進められてきた。特に車体の主要材料である鋼板の防錆性向上は有効であり、従来の亜鉛めっき、合金化亜鉛めっき、プレコート等を施した鋼板に加えて、亜鉛系合金電気めっき鋼板¹⁾も実用化されるに到り、各種防錆鋼板が多量に使用されるようになった。しかし、防錆鋼板の防錆性は形成した皮膜特性に応じて特徴的であり、腐食環境や塗膜欠陥の有無等の条件によって変る。本報では、腐食進行が鋼板を貫通させ、機能劣化をもたらす孔あき腐食について、腐食環境および防錆鋼板の種類の影響を調査し、孔あき腐食に到る過程を考察した。

2. 実験方法

(1) 供試材：供試材は電気亜鉛めっき鋼板 (UZ), 熔融亜鉛めっき鋼板 (PZ), 合金化亜鉛めっき鋼板 (PZA), ジンクリッチプライマー塗装鋼板 (ZRP), 鉄・亜鉛合金電気めっき鋼板 (EZA), ニッケル・亜鉛合金電気めっき鋼板 (EZN), および冷延鋼板 (CRS) である。被覆量および皮膜組成を表1に示した。これらの供試材に、浸漬法によるりん酸塩処理とカチオン電着塗装 20 μ mを施したのち、試験面にはクロスカットを入れ、側面と裏面は絶縁テープでシールしたのち、試験に供した。

(2) 実験：腐食試験として、JIS-Z-2371による塩水噴霧試験 (SST-35 $^{\circ}$ C), 試験温度を50 $^{\circ}$ Cにした塩水噴霧試験, 塩水噴霧, 乾燥, 塩水浸漬を組合せた複合サイクル試験 (CCT) と塩水浸漬と乾燥を組合せた乾湿くり返し試験 (D&D) を行なった。試験条件を表2に示した。試験片は所定時間後に試験機より取り出し、塗膜の密着状態と腐食状況の観察, 全域 pH 試験紙 (東洋濾紙) による塗膜下 pH の測定, 腐食深さと腐食巾を測定した。腐食深さは塗膜をリムーバーで除去したのち, さらにクエン酸 2 アンモニウムで除錆してから, デブスゲージ (先端径 = 0.01 mm) で測定し, 大きいものから5点を選び平均値を表示した。同じ試験片を用いて, クロスカット部より巾方向に広がっている鉄地の腐食巾を大きいもの4点を選び平均値で表示した。一部のめっき皮膜の浸漬電位を 5% NaCl 中で測定した。

Table 1 Specimen

Specimen	Symbol	Coating weight	Composition
Electrogalvanized steel	UZ	40 g/m ²	—
Hot dip galvanized steel	PZ	110 g/m ²	—
Galvanealed steel	PZA	45 g/m ²	Fe : 13wt%
Fe-Zn alloy electroplated steel	—*	20, 40 g/m ²	Fe = 10 ~ 83wt%
Ni-Zn alloy electroplated steel	EZN	20, 40 g/m ²	Ni = 12.5 wt%
Zinc rich primer coated steel	ZRP	15 μ m (Thickness)	—
Cold rolled steel	CRS	—	—

* EZA : Fe = 15 ~ 25 wt%

Table 2 Corrosion Test

Test	Conditions
Salt Spray Test	35 $^{\circ}$ C, 5% NaCl
	50 $^{\circ}$ C, 5% NaCl
Cyclic Corrosion Test	Salt Spray (50 $^{\circ}$ C, 18 Hr) \rightarrow Dry (70 $^{\circ}$ C, 2 Hr) \rightarrow Dip (5% NaCl Sol. (50 $^{\circ}$ C, 2 Hr)) \rightarrow Dry (RT, 2 Hr)
Dip and Dry Test	Dip (5% NaCl Sol. (50 $^{\circ}$ C, 30 Min)) \rightarrow Dry (70 $^{\circ}$ C, 30 Min)

3. 実験結果と考察

3.1 従来の防錆鋼板の孔あき腐食と腐食環境

従来から防錆鋼板として使用されている電気亜鉛めっき鋼板, 溶融亜鉛めっき鋼板, 合金化亜鉛めっき鋼板と塗装鋼板, および比較材としての冷延鋼板の孔あき腐食と腐食環境の関係を調べた。

(1)腐食状態: 腐食試験により密着力の低下した塗膜を除去した後の CCT (30 サイクル), D & D (614 サイクル) 試験材の腐食状態を図 1 に示す。

CCT と D & D の相違は, (1)塗膜剝離は CCT の方が D & D より多い。(2)冷延鋼板のカット部腐食巾は D & D が CCT より著しく広い, 点にある。

塗膜下の pH 測定結果によれば, CCT 試験材ではカット部より離れた部分が広範囲にわたって pH 12 以上のアルカリ性を示した。これはカット部をアノード, 塗膜下をカソードとする腐食反応が進んだ結果である。CCT が SST を主体とする腐食試験であるため, H₂O や O₂ の供給が十分に行なわれてカソード反応が進むので, 塗膜下がアルカリ化するが, 後述する SST の温度効果が加わって CCT では塗膜剝離が顕著である。特に純亜鉛系では塗膜剝離が広範囲にわたって起こり, 塗膜下の亜鉛の腐食が促進されるので, 亜鉛の消失が早まる。合金化亜鉛めっきは純亜鉛に比べると白錆発生が少なく, 皮膜消失が少ない点に特徴がある。塗装鋼板では塗膜剝離がほとんど起こらないが, カット部には冷延鋼板と同様の厚い赤錆が生成している。

D & D で巾方向に赤錆層が広がった冷延鋼板上の pH を測定すると, 赤錆周辺部に生成したブリスト-内は pH = 2 ~ 4 の酸性を, 赤錆上部で pH = 約 10 のアルカリ性を示す。酸性部分はアノードで生成した鉄イオンの加水分解によって生じたと考えられる。アノードが赤錆層の周囲に存在するので, 腐食がカットの巾方向に進行すると考えられる。このような腐食は CCT (30 サイクル) には見られず D & D の特徴である。防錆鋼板の塗膜剝離は D & D の方が CCT より少なくなるが, 防錆鋼板の種類に依る剝離し易さの順は変わらない。しかも, 皮膜自体の腐食は純亜鉛系の方が合金化亜鉛よりも早い傾向も CCT と同じである。

50℃ の SST では塗膜剝離が著しく, CCT の腐食挙動に類似している。しかし, 35℃ の SST では塗膜剝離の程度は減少する。

(2)従来の防錆鋼板の孔あき腐食: 図 2 に SST (35℃), CCT, D & D 試験材の腐食深さ測定結果を示す。これらの結果を総合すると, 耐孔あき性は厚めっきを施した溶融亜鉛めっき鋼板が最も優れ, 続いて合金化亜鉛めっき鋼板, 電気亜鉛めっき鋼板, 塗装鋼板, 冷延鋼板の順である。腐食環境としては D & D が孔あき腐食を最も促進する。続いて CCT, SST の順であり, SST が孔あき腐食環境としては弱い。腐食試験環境の相違により, 腐食形態や腐食速度に違いが生じるものの, 防錆鋼板の耐孔あき性の相対

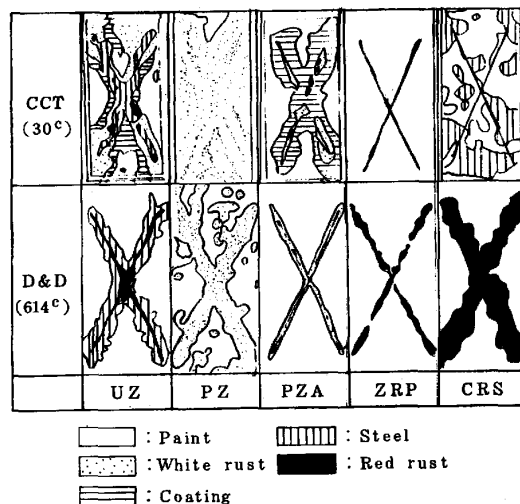


Fig.1 Surface appearance of testpanels exposed to CCT and D&D

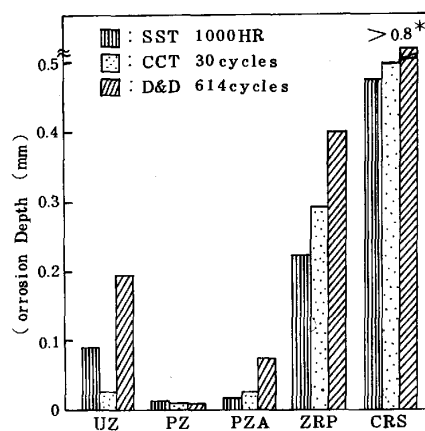


Fig.2 Corrosion depth of precoated steel
*: Per foration

的順位は結果的に変わらない。

図3に腐食巾測定結果を示す。熔融亜鉛めっきは鉄地の腐食に到っていないので、検討対象から除く。SSTとCCTの腐食巾は同じ防錆鋼板の場合ほとんど差がないが、防錆鋼板の種類によって異なる。すなわち、電気亜鉛めっきの腐食巾が最も大きく、合金化亜鉛めっき、塗装鋼板、冷延鋼板では腐食巾が小さい。電気亜鉛めっき、合金化亜鉛めっきの腐食巾はカット部周辺に生成したブリストア下部の鉄地腐食巾に対応する。大きなブリストアが生成し易い電気亜鉛めっきが最大の腐食巾を示す結果となる。ブリストア下部で鉄地の腐食が進むのは、アルカリ環境下で亜鉛が溶解し易いために皮膜が消失すると共に、塗膜の局部的破壊、周囲の亜鉛皮膜の後退によるカソード防食作用の消滅などが起こるためと考えられる。

D & Dでは、CCTに比べて電気亜鉛めっきや合金化亜鉛めっきの腐食巾が狭い。腐食深さと腐食巾を考慮すると、D & Dは防錆鋼板の深さ方向の腐食を優先的に進行させる傾向がある。

3.2 合金電気めっき鋼板の孔あき腐食

Fe-Zn合金電気めっき鋼板 (Fe=20%), Ni-Zn合金電気めっき鋼板の耐孔あき性をCCTにより試験した。結果を図4に示した。Fe-Zn合金電気めっき鋼板は合金化亜鉛めっき鋼板と同等の耐孔あき性を示す。一方、Ni-Zn合金電気めっき鋼板は耐孔あき性の点でFe-Zn合金電気めっき鋼板よりも劣るが、塗装鋼板と同等ないし、やや良好な水準にある。

3.3 孔あき腐食に到る過程

Fe含有率が10~83%のFe-Zn合金電気めっき鋼板, Ni-Zn合金電気めっき鋼板, および冷延鋼板をCCTで試験し腐食深さの経時変化を求めた。結果を図5に示した。実測の曲線より外挿して初期の腐食深さを推定した部分は破線で示してある。これより、防錆鋼板の孔あき腐食は皮膜組成によって決まるinitiationの時期を経て進行することがわかる。このinitiationが起こるまでの時間を τ とすると、 τ が防錆鋼板の耐孔あき性の程度を示していると言える。塗膜下腐食の知見と本報の実験結果より考察すると、孔あき腐食は次の過程を経て進行すると考えられる。

- (1) 塗膜を通してH₂OとO₂が塗膜下に拡散してカソードとなり、カット部のアノードと局部電池を形成する過程

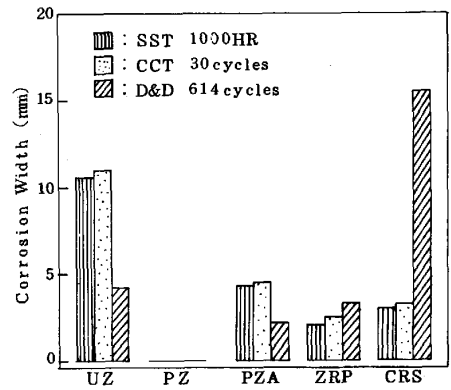


Fig. 3 Corrosion width of pre-coated steel

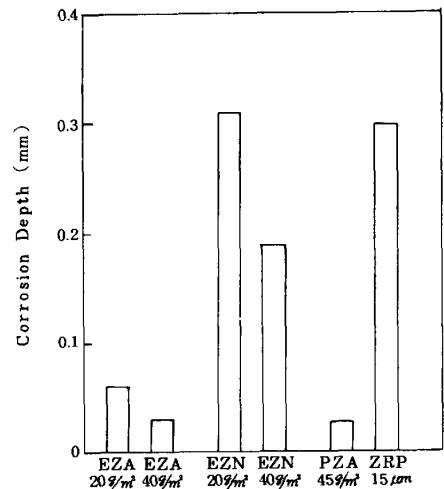


Fig. 4 Corrosion depth of alloy electroplated steel

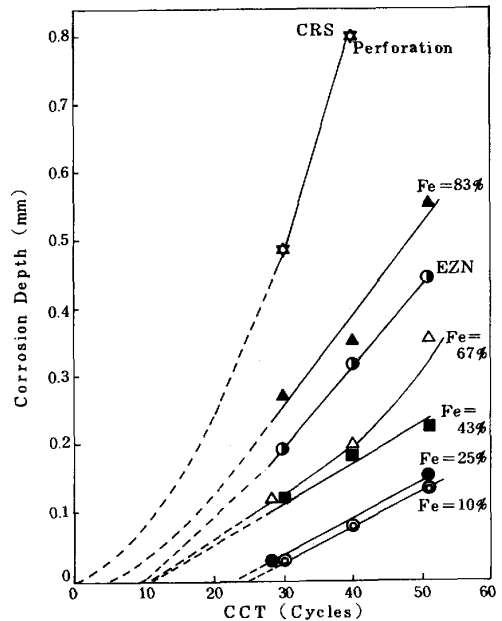


Fig. 5 Change of corrosion depth with test cycle.

(2)めっき皮膜や腐食生成物の保護作用により、カット部や塗膜の局部的破壊を起こしたブリスター下部の鉄地の腐食が抑制されている過程

(3)めっき皮膜の溶解、保護皮膜の流出等により、鉄地が保護され得ず、鉄地の腐食が進行する過程

τ は(3)の過程が開始する時期であるから、この間(1)と(2)の過程が進行している。カットのある場合、(1)の過程は短く、 τ の長さを決めるのは(2)の過程である。

合金化亜鉛めっき鋼板やFe-Zn合金電気めっき鋼板の優れた耐孔あき性は腐食生成物がめっき皮膜の腐食を抑制すると同時に、図6に示すように犠牲防食作用を持つために、 τ が長く持続されるためであると考えられる。

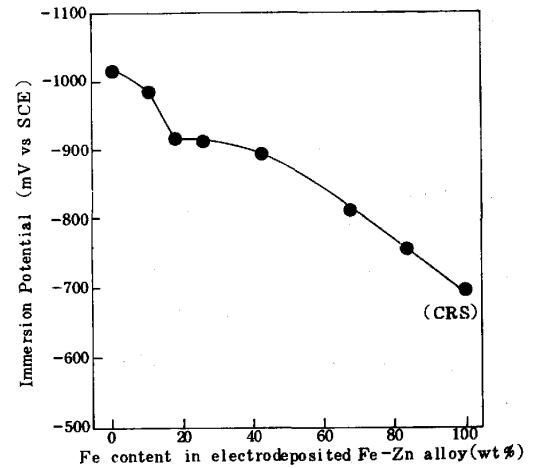


Fig. 6 Immersion potential of electrodeposited Fe-Zn alloy in 5% NaCl

4. 結論

自動車用防錆鋼板の孔あき腐食について調査した結果、次のことが明らかになった。

- (1) SST, CCT, D & Dで従来の防錆鋼板の耐孔あき性を評価すると、いずれの試験法でも融融亜鉛めっき鋼板 (110 g/m^2) > 合金化亜鉛めっき鋼板 (45 g/m^2) > 電気亜鉛めっき鋼板 (40 g/m^2) > 塗装鋼板 > 冷延鋼板の順となった。
- (2) Fe-Zn合金電気めっき鋼板は合金化亜鉛めっき鋼板と同等の優れた耐孔あき性を示す。Ni-Zn合金電気めっき鋼板の耐孔あき性はFe-Zn系よりも劣るが、塗装鋼板と同等ないしはやや良好である。
- (3) D & DはSSTや本報告で採用したCCTと異なる腐食状況を生じさせる。すなわち、冷延鋼板のクロスカット部の腐食は、SSTや本報告で採用したCCTでは深さ方向に優先的に進行するのに対し、D & Dではカット部から巾方向にも進行する。
- (4) 孔あき腐食には initiation までの期間があり、この長さが耐孔あき性を決める。initiation までの時間 τ は皮膜組成などによって決まる。

参考文献

- 1) 鉄と鋼 66 (1980), 167 鋼材の表面処理特集号