

討25 車体外面腐食におよぼす塗膜傷および腐食環境因子の影響

川崎製鉄 技術研究所 黒川重男 ○番 典二
理博 市田敏郎 入江敏夫

1. まえがき

自動車における腐食の形態は2種類に大別して考えられている。すなわち、腐食液の侵入しやすい袋構造部や接合部の内側から発生した腐食が孔食となる場合と、走行中の車体外板塗装面に小石、砂利などがあたってできた損傷部から塗膜下腐食を起し、かさぶた状を呈する場合である。後者に属する腐食では、その起因が多分に偶発的ではあるが、ひとたび傷が生じると塗膜のふくれは、素材と腐食環境の影響を受けて進行する。損傷部から周辺に向かってひろがる塗膜の剥離は、ふくれ先端部で塗膜を浸透した酸素の還元によって生じたOH⁻が塗装下地(リン酸塩皮膜)を溶解することによる^{1), 2), 3)}か、あるいは塗膜自体を破壊する²⁾ことによると考えられている。

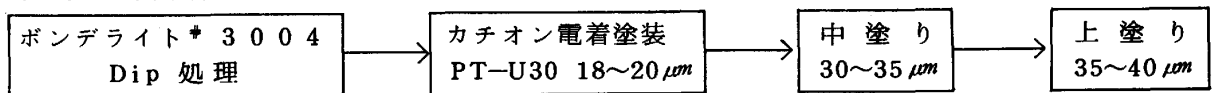
本実験では車体外面錆に関して、(1)塗膜傷の形と塗膜ふくれ速度との関係、(2)サイクル腐食試験(CCT)、大気暴露試験などにおける腐食環境の相違とふくれ速度の関係、(3)塗装された冷延鋼板および表面処理鋼板における塗膜ふくれ機構について調べることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 供試材

一般冷延鋼板SPCC(CR)と片面電気亜鉛めっき鋼板(EG)および片面合金化亜鉛めっき鋼板(GA)の3種を使用した。めっき鋼板のZn付着量はいずれも $20g/m^2$ ⁴⁾である。

2.2 化成・塗装条件



2.3 塗膜傷の入れ方

Table 1 に塗膜傷の入れ方を示す。素地鋼に達する線状傷2種(ケガキ針およびナイフによる傷)と点状傷1種(アローチップ)および素地に達する塗膜傷を生じない衝撃傷(デュポン衝撃傷)の合計4種類について試験した。

Table 1 Scribing and injuring methods for painted test panels

tools	means	degree of injury	remarks
marking-off pin	by hand with inclination angle of 60°	strong	linear scribe into base steel
knife	ibid.	weak	ibid.
arrow	fall an arrow of hand tool steel (1φ) from the height, 150cm on the panel inclined 30°	weak	point scribe into base steel
du Pont impact	impact with the punch (300φ) of 3/8 inch φ from 5cm high	no injury	dent

2.4 サイクル腐食試験(CCT)条件

Table 2 にサイクル腐食試験条件を示す。塩水濃度はすべて5%である。この他に塩水噴霧試験(SST・JISZ2371)、塩水浸漬(Dip・5%NaCl 35°C)試験を行った。また大気暴露試験として、千葉港内(生浜)の海岸暴露を行った。

2.5 腐食試験後塗膜ふくれ部の測定

損傷部からの塗膜ふくれ幅(片側)をスケールで測定し、その最大ふくれ幅と10点の平均を求めた。さらにふくれ部の断面観察も行った。

2.6 塗膜損傷部、ふくれ部先端のpH測定

湿潤状態の試験片を取り出し、直ちに測定した。塗膜損傷部は腐食生成物の上に直接pH試験紙を押しつけて測定し、ふくれ先端部は、ナイフで塗膜に傷をつけ、ふくれ内部の液をpH試験紙に吸収させ

て測定した。

2.7 板厚減少の測定

CCT 1, CCT 2 について3ヶ月試験後の塗膜, 錆を除去し, 板厚減少値と腐食幅(傷つけ部の両側)をマイクロメーターで測定し, 板厚減少値(mm)/腐食幅(mm)の比を求めた。

2.8 カップル電流の測定

5% NaCl 溶液(常温)で1日浸漬, 1日乾燥を繰返し, 一定時間経過後塩水中で冷延鋼板(spcc・1cm)とカチオン電着塗装を施した供試材(50cm)とのカップル電流を測定した。供試材側がアノードのとき正の電流が流れるように結線した。

Table 2 The cycling sequences for corrosion tests.

CCT-No.	1	2	3	4	5
SST	35°C 17h		2h	2h	2h
Dip	50°C	2h	2h		
Dry	70°C	3h	2h	2h	
	30°C	2h	2h		2h
Hum.	50°C		2h	2h	2h
Freeze	-35°C			2h	
	-30°C				2h

3 実験結果

3.1 サイクル腐食試験条件と塗膜ふくれ速度との関係

Fig. 1 に各種サイクル腐食試験での塗膜ふくれ状態を示す。

(1) 塩水温度, 乾燥温度とも高いほどふくれ速度が速い。

CCT 2 > CCT 3, CCT 4 > CCT 5

(2) EG は冷凍サイクルが入ると塗膜剥離を生ずる。

CCT 4, 5

(3) EG は湿潤状態(SST・Dip・Hum.)

の比率が長くなると冷延鋼板より塗膜ふくれが大きくなる。

1 サイクル中に占める湿潤状態の比率(湿潤率%)によって,

EG と CR に生じる塗膜ふくれの関係を Fig. 2 に示したが, EG と CR の塗膜ふくれは湿潤率が 50% で同じになり, 75% 以上では EG が大きくなる。30% では逆に EG が小さくなる。

3.2 塗膜傷と塗膜ふくれ速度との関係

Fig. 3 に CCT 2, 2ヶ月後の塗膜傷の違いによる塗膜ふくれ状態を示す。

(1) 傷が素地に達していれば, 線状傷はケガキ針, ナイフカットなどの手段によらず塗膜のふくれ速度が同じである。

(2) アローチップでの点状傷は腐食が深さ方向に進むため, 塗膜のふくれ速度はナイフカットより遅く, CR と EG, GA の差が明瞭である。

(3) 塗膜に亀裂を生じていないデュポン衝撃による塗膜傷では腐食, 塗膜ふくれとも発生しない。

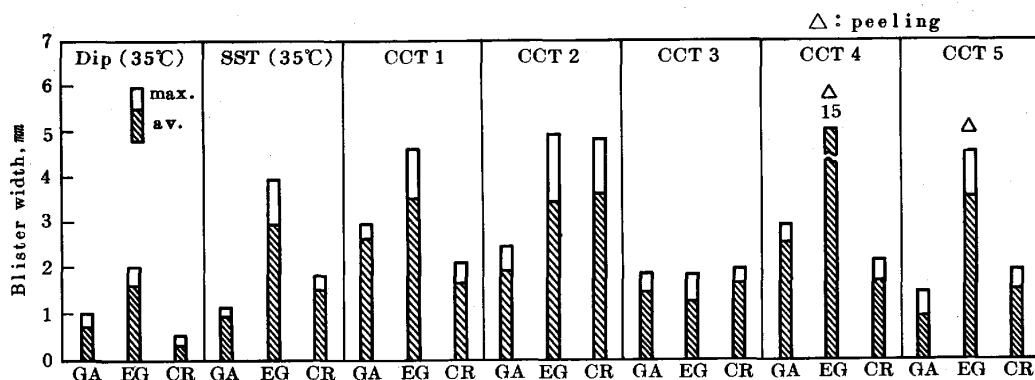


Fig. 1 Blister width by corrosion tests; 1 month. The 3-coated surface was scribed by a marking-off pin.

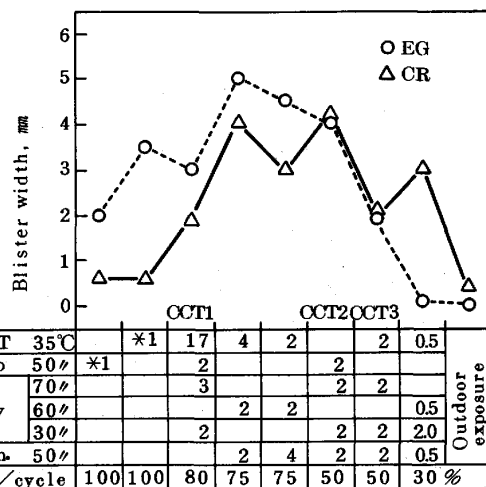


Fig. 2 Relations between blister width and the wetness in exposure environment.(1 month).

*1 continuously

3.3 腐食部の状態

CCT1, CCT2 3ヶ月後腐食部の pHを測定した結果, 塗膜損傷部の pHは1.0以上のアルカリ性を示し, ふくれ先端部は pH 4 以下の酸性を示した。腐食部の表面および断面観察の結果, CRは塗膜損傷部の下が深く腐食し, 塗膜ふくれの先端まで腐食生成物が形成されている。EGでは塗膜損傷部の腐食は少ないが, ふくれが大きく, ふくれ部の下の Znが溶出している。GAは塗膜損傷部の腐食が少なく, かつふくれも小さい(photo1)

Fig. 4 に試験3ヶ月後の塗膜損傷部の板厚減少値を示す。傷部の板厚減少はCRで大きく, EG GAでは小さい。また板厚減少/腐食幅の比率を Fig. 5 に示す。CRと比較すると板厚減少はCCT1もCCT2においても同じであるが, 板厚減少/腐食幅の比はCCT1よりもCCT2の場合に小さい。これはCCT条件の湿潤率が大きく関与しているものと考えられる。また実車のスキップを測定した結果, CCT2の場合よりも, さらに小さいことがわかった。

腐食生成物を X線回折によって同定した結果を Table 3 に示す。CCTでは β -FeOOHが生成するが国内走行車の錆には存在しない。またカナダ走行車の錆にはわずかに存在することがわかった。

3.4 カップル電流

Fig. 6 に測定結果を示す。

- (1) カチオン電着塗装を施したGA, EGは裸のCRに対して腐食初期からアノードとなる。
- (2) カチオン電着塗装を施したCRは, 裸のCRに対してカソードとなる。

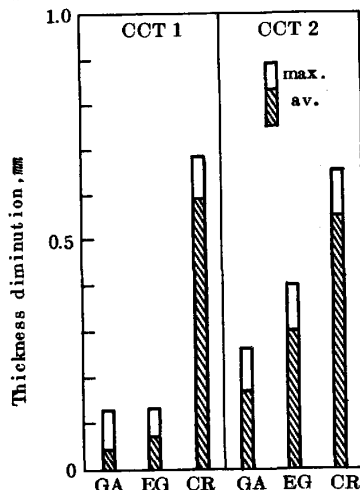


Fig. 4 Steel thickness diminution after 3 months' corrosion tests. CCT1 and CCT2.

4 考察

自動用鋼板の外表面錆試験に通常の塩水浸漬, SST, 乾燥, 浸潤などからなるサイクル腐食試験を採用する場合には湿状態の時間の割合に注意しなければならない。すなわち, Fig.2から明らかなよ

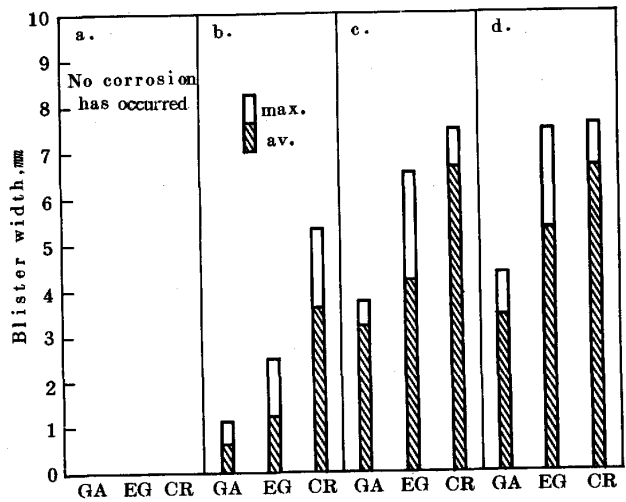


Fig. 3 Influence of scribing on blister formation by CCT2 after 2 months. Scribing by a. du Pont impact, b. arrow chipping, c. knife d. marking-off pin.

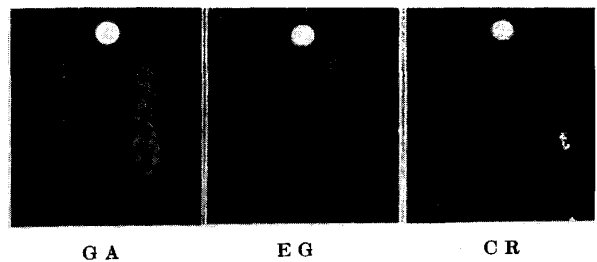


Photo 1 Appearances after paint film removal of corrosion test specimens for CCT1 (3 months).

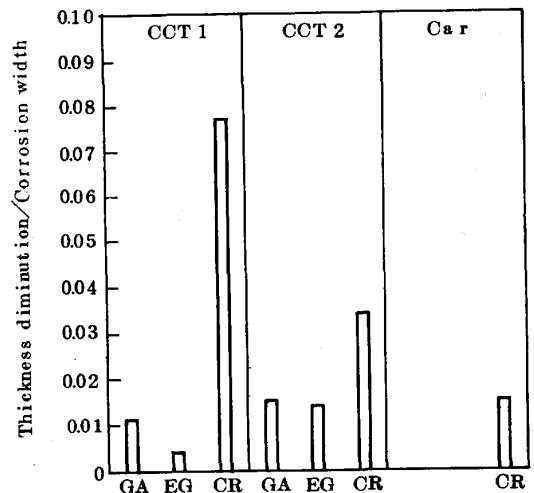


Fig. 5 The thickness diminution/corrosion width ratio for the corrosion test specimens and a car body panel.

うに、湿状態が全サイクル時間の半分以上を占める場合にはEGの方がCRよりふくれ幅が大きい自動車の外面对する腐食環境としては湿状態の占める時間の割合がこのようには高くはないと考えられるので、試験サイクルとして湿った状態の時間を50%以上にするのは妥当でない。30%以下のとき、EGにもふくれが発生しないことがとくに注目される。アローチップで点状の傷を入れた場合、犠牲防食能のあるめっき層を有しないCRでふくれ幅が大きいのは中心の傷に向けて周辺より腐食電流が集中するため、すなわち小面積アノードが形成されたことによるものと考えられ、線状傷の場合とは腐食の形態が異なる。

鋼板の塗装に傷があり腐食が進行する場合、傷部とふくれ部の近傍ではFig. 7に示したような分極が生じているものと考えられる。A、aは局部アノードで、aはAより貴な電位を示し、Cは局部カソードである。矢印はカップル電流の測定対と同じ関係で腐食電流の方向を示している。塗膜ふくれの先端に近い部分ではpHの測定で酸性を示していることからアノードとして素地が溶解している領域である。すなわち傷のついた塗膜にふくれの進行する過程では傷部の錆がカソード、ふくれ先端に近い素地表面がアノードとなり、錆形成の初期からこの関係が維持されていることがカップル電流の測定結果から推定される。とくにEGの場合には電解質溶液が浸透するとZnめっき層がアノードとして溶解するため塗膜ふくれが激しく進行する。

5. まとめ

- (1) 外面錆試験のためには素地に達する点状および線状傷を入れるのが望ましい。素地に凹みを与えるだけのデュポン衝撃は妥当でない。
- (2) 塗膜ふくれは先端部アノード、傷部の腐食生成物がカソードの関係によって進行すると考えられる。
- (3) 傷部の腐食生成物は国内走行車では Fe_3O_4 、 α -、 γ - $FeOOH$ からなり、塩水噴霧もしくは塩水浸漬を含む複合腐食試験片およびカナダ走行車では、さらに β - $FeOOH$ も存在する。
- (4) 外面錆試験の腐食サイクルとしては湿潤（SST、塩水浸漬、水蒸気を含む）期間の割合を1/2以下にするのが好ましい。

Table 3 Corrosion products identified by X-ray diffraction

	Car		Corrosion test	
	Canada	Domestic	CCT 1	CCT 2
Fe_3O_4	○	○	○	○
α - $FeOOH$	○	○	○	○
β - $FeOOH$	△	×	○	○
γ - $FeOOH$	○	○	○	○

○ present
△ scarcely present
× not present

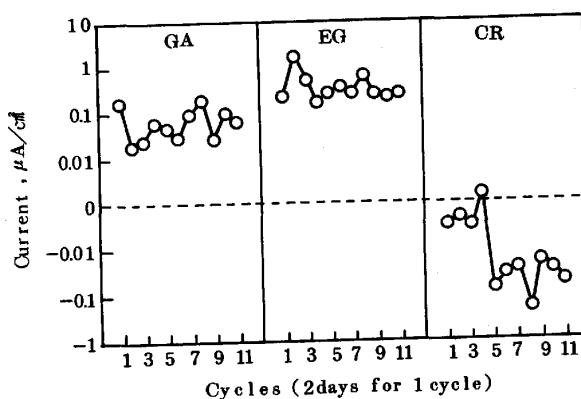


Fig. 6 Galvanic currents for couples, electropainted(cationic)and cold rolled sheets.

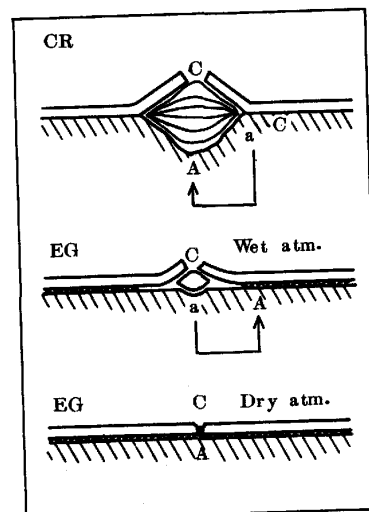


Fig. 7 Schematic representation of scab corrosion for CR and EG. Arrows show the galvanic current.

参考文献

- 1) 前田重義, 色材 54(8)517(1981)
- 2) T.R. Roberts, T. Kolts, J.H. Steele, Jr., SAE Technical Papers Series, 800443(1980)
- 3) R.A. Iezzi, H. Leidheiser, Jr., Corrosion NACE, 37(1)28(1981)
- 4) S. Kobayashi, H. Koumura, M. Himeno, T. Irie, Y. Fujita, K. Sato, T. Yusa, Trans. ISIJ, 23, 939(1983)