

© 1986 ISIJ

自動車車体外面錆および孔あき腐食に及ぼす 腐食試験条件の影響

論 文

黒川重男*・番 典二*²・大和康二*・市田敏郎*³

A Study on Cosmetic and Perforation Corrosion Test for Automotive Steel Sheets

Shigeo KUROKAWA, Tenji BAN, Koji YAMATO and Toshio ICHIDA

Synopsis :

The use of a cyclic corrosion tests, consisted of the salt spraying, wet and dry conditions, is desirable in the evaluation of the corrosion of automotive body panels in an accelerated manner.

Defining a wet % as a percentage of a wet period in a total test time, it is required to use the wet % of below 40 for the evaluation of the cosmetic corrosion resistance. This is a reasonable requirement when the corrosion of actual automotive bodies is considered.

In this experiment it was found that zinc coated sheets showed less blisters than cold rolled steel sheets and exhibited good cosmetic corrosion resistance at 40 wet %. When the wet % was above 70, significant blister occurred on the Zn coated sheets with the anodic Zn dissolution.

For the perforation corrosion the percentage of the wet period should be above 50 % since the corrosion proceeds in a wet condition. It was found that the high frequencies of a wet-dry cycle was effective to accelerate the corrosion and that zinc coated steels showed good perforation corrosion resistance.

1. 緒 言

自動車車体における腐食の形態は大別すると2種類に分けられる。すなわち走行中の車体外板塗装面に小石や砂利などがあたってできる塗膜損傷部から塗膜下腐食を起し、赤さびやかさぶた状の腐食を呈する外面錆と乾燥しにくい袋構造部や接合部の内側に泥や塩分を含む水が浸入して発生した腐食が外側まで進行した場合の孔あき腐食とがある。

外面錆ではその起因が多分に偶発的であるが、ひとたび傷が生じると赤さびと周辺に向かって広がる塗膜ふくれが環境の影響を受けて進行する。傷部は直接外気にさらされているので比較的乾燥した状態での腐食である。塗膜のふくれは、ふくれ先端部で塗膜を透過した酸素の還元によつて生じた OH^- が塗装下地のりん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ことによる²⁾と考えられている。

一方孔あき腐食は袋構造部や合わせ目構造部のようになりん酸塩皮膜が形成しにくく電着塗装時のつきまわりが不十分な部位に水分や塩分が泥とともに浸入して生じる比較的湿つた状態での腐食で、一般に酸素濃淡電池によ

る腐食が支配的である⁴⁾と考えられている。

近年、車体防錆を目的に多くの表面処理鋼板が開発され実用化されているが、外面錆と孔あき腐食に対して実車環境をシミュレートした促進腐食試験法は確立されていない。表面処理鋼板の耐食性を評価する場合、従来から広く用いられている塩水噴霧試験法は実車環境と異なることが指摘され⁵⁾塩水噴霧や乾燥、湿潤、冷凍などを組み合わせた多くの複合サイクル腐食試験が実施されている⁶⁾⁷⁾。

本実験では外面錆、孔あき腐食を評価するうえで腐食サイクルの影響、とくにサイクルに占める湿潤時間の割合に着目して実験⁸⁾を行い、1) サイクル腐食試験 (Cyclic Corrosion Test 以下 CCT とする) や大気暴露試験における環境が腐食に及ぼす影響、2) 塗膜傷と腐食の関係、3) 塗装された冷延鋼板および表面処理鋼板の腐食挙動について調べた。

2. 実験方法

2.1 供試材

実験に用いた試験材は冷延鋼板 (CR)、電気亜鉛めつき鋼板 (EG)、合金化溶融亜鉛めつき鋼板 (GA) の3

昭和 60 年 10 月 22 日受付 (Received Oct. 22, 1985)

* 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp., 1 Kawasaki-cho Chiba 260)

*² 川崎製鉄(株)ハイテク研究所 (High-Technology Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

*³ 川崎製鉄(株)鉄鋼研究所 理博 (Iron & Steel Research Laboratories, Kawasaki Steel Corp.)

Table 1. Test specimen.

Symbol	Specimen	Coating weight (g/m ²)		Alloying (%)
		Cosmetic	Perforation	
CR	cold rolled	—	—	—
EG	electrogalvanized	20	40	—
GA	galvannealed	20	45	11

種類である。供試材の詳細を Table 1 に示す。試験片のサイズは 0.8×70×150 mm である。

2.2 化成処理及び塗膜作成条件

外面鍍試験は3コート塗装処理材、孔あき試験はカチオン電着塗装処理材を用いた。処理の仕様は次のとおりである。りん酸塩化成処理は日本パーライジング社のボンデライト 3004 を使用し浸漬処理をした。カチオン電着塗装は日本ペイント社のパワートップ U-30 を使用し、電着塗装は仕上がり膜厚で 20 μm、孔あき試験材は仕上がり膜厚を 5 μm、10 μm、20 μm になるように電気量で制御した。外面鍍試験材はさらにこの電着塗膜上にメラミン/アルキッド樹脂系の中塗り、上塗り塗料をスプレー塗装で中塗り膜厚 30 μm、上塗り膜厚 40 μm 塗布し、この3コート塗装仕上りで膜厚合計を 90 μm とした。

2.3 腐食試験片の作成

2.3.1 外面鍍試験片

外面鍍試験は3コート塗装面に2種類の傷を入れて試験した。第1の傷は素地鋼板に達する線状傷をカッターナイフおよびけがき針で入れたもので、第2の傷はチップング傷を想定して、点状傷をアローチップングとグラベロチップングで入れた。おのおのの傷の状態は次のようである。けがき針とカッターナイフで入れた傷は塗膜とめつき層が破壊され地鉄まで達している。アローチップングは1gの硬合金製アローを150cmの高さから30°の角度にセットした試験片上に落下させて傷をつけたもので、傷周囲の塗膜は盛り上がり点状の傷は素地鋼板に達し、めつき層はわずかにえぐられている状態である。グラベロチップングは5~15mmの御影石の破片150gを2kg/cm²の圧縮空気でショットしたもので、石の当たる角度により傷の大きさが異なるが、めつき層は残っている場合が多い。

2.3.2 孔あき腐食試験片

孔あき腐食は電着塗膜がつきにくい部位で発生することを想定して次のような試験片を作成した。ドアなどのへム部の電着塗膜がつきまわらない部分を想定し、試験片の中央部を幅10mmのテープでマスキングし、化成処理、電着塗装を施したのちテープを除去して塗膜焼付

Table 2. The cyclic conditions for corrosion tests.

CCT. No	SST	1	2	3	4	5		
Wet(%)	100	80	75	66	50	38	(35)	(35)
SST	Conti- nuous	17h	4h	2h	2h	0.5h	Seashore exposure at Chiba +Sea-water spray Seashore exposure at Okinawa	
Dip		3h						
Dry		2h×2	2h	2h	2h×2	2.5h		
Hum			2h	2h	2h	1h		
Freeze				2h				
Cycles day		1	3	3	3	6		

けを行い裸部と電着塗装面とが共存する試験片、さらにいまひとつの試験片はそれらの面を内側にし、0.5mm厚のテフロンスペーサーを間に入れて2枚合わせにした試験片、また袋構造部の内側のように電着塗膜のつきまわりが少ない部分を想定して傷は入れないで電着塗膜厚を5μm、10μm、20μmにした試験片、20μmの電着塗装面にカッターナイフで線状傷を入れた試験片を作成した。

2.4 CCT 条件

CCT 条件を Table 2 に示す。塩水噴霧試験 (Salt Spray Test 以下 SST と称す) は JIS Z 2371 に準じて行つた。塩水浸漬試験には 50°C の 5% NaCl 溶液を用い、湿潤は 50°C、95% RH 以上、乾燥は 70°C 以下、冷凍は -20°C に設定した。CCT の湿潤率とは、1 サイクル中に占める SST や浸漬、湿潤時間の割合を示す。冷凍期間は除湿と同時に湿潤時に塗膜や腐食反応生成物に含有された水分の凍結による体積膨脹を生ずるため塗膜および腐食反応生成物への影響は大きい腐食反応においては乾燥状態に相当するののか、湿潤状態なのか不明なので湿潤率の計算では除外した。実環境として沖縄での海岸暴露と千葉海岸地区で海水を1週間に2回じようろで1minほど散布する大気暴露試験を実施した。沖縄や千葉の湿潤率は Table 3 に示すように1982年の理科年表から1mm以上の降雨日の年間割合から算出すると、35%程度である。

2.5 試験片の評価法

本報告では腐食による塗膜ふくれをすべてプリスターと呼び、塗膜損傷部からのプリスター幅を測定し評価値として最大幅及び大きいものから10点の平均値を採用した。さらにプリスター部の断面観察を行つた。板厚減少の評価値は腐食試験片の塗膜と鍍を除去したのち板厚減少部をポイントマイクロメーターで板厚を測定し、最大板厚減少値と板厚減少の大きいところから10点の平均値を採用した。

Table 3. Time-of-Wetness fraction (%) of total exposure time at seashore districts.

	Dew condensation hours		Rain fall days of more than 1 mm	
	Choshi	Miami	Choshi	Okinawa
'82. 1	141.5		7	12
2	58.4		9	11
3	184.9		12	11
4	180.4		11	10
5	299.5		12	13
6	325.5		12	13
7	341.1		9	10
8	336.7		7	14
9	296.0		11	11
10	288.4		12	9
11	250.2		10	9
12	249.5		7	10
Total	2952.1	2254.7	117	132
Time-of-Wetness fraction	34%	26%	32%	36%

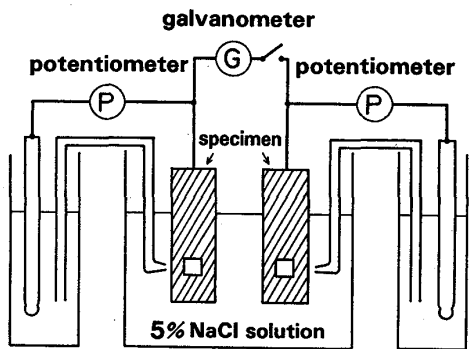


Fig. 1. Schematic of the electrochemical cell to measure the couple current.

2.6 カップル電流, 電位測定

Fig. 1 に示した装置を用いて 5%NaCl 溶液中への常温浸漬と乾燥を繰り返し行い, 浸漬時のカップル電流は無抵抗電流計で, 電位は飽和カロメル電極を標準として電位差計で測定した。

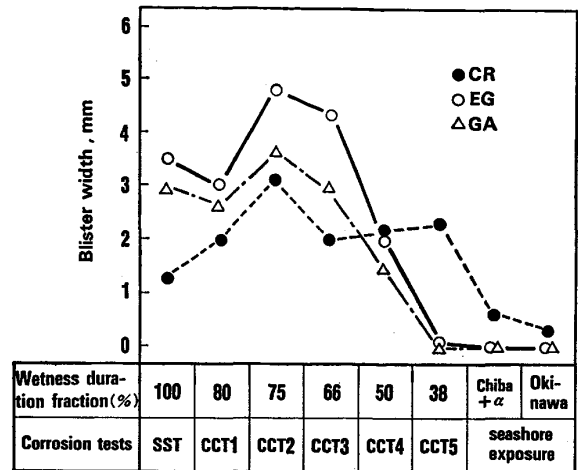
3. 実験結果

3.1 外面錆試験

3.1.1 ブリスター幅に及ぼす CCT 条件と鋼種の影響

Fig. 2 に各 CCT 1 か月後のナイフカット傷での平均ブリスター幅を示す。1 か月後のブリスター幅は腐食条件によつて異なるが冷延鋼板と EG, GA のブリスター幅の関係は, 湿潤率 66% 以上では冷延鋼板より EG, GA の方が大きい, 50% で同程度となり, 40% 前後では逆に冷延鋼板のブリスター幅が大きく, EG, GA では小さくなる。このように冷延鋼板と EG, GA のブリスター幅は湿潤率によつて大きく影響されることがわかる。

Fig. 3 に SST と沖縄暴露試験でのブリスター幅の成長速度を示す。常に塩水が散布され濡れ状態が続く



α : Sea-Water spray twice a week

Fig. 2. Blister widths after one-month exposure in the various corrosion tests.

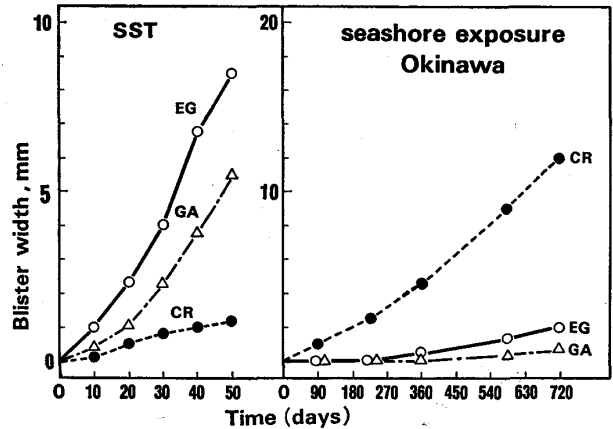


Fig. 3. Growth of the blister widths in the SST and Okinawa seashore exposure.

SST では EG, GA でのブリスター幅の成長が速く, 冷延鋼板では遅い。逆に実車環境に近い沖縄暴露試験 2 年間の結果では冷延鋼板のブリスター幅の成長は著しいが EG, GA では非常に小さい。自動車の車体外面は常に湿潤状態にあるとは考えにくいので湿潤の長い SST のような試験は, 実車環境をシミュレートしていないといえる。

3.1.2 ブリスター幅に及ぼす塗膜傷の影響

Fig. 4 に沖縄暴露試験の 2 年間の塗膜傷の違いによるブリスター幅を示す。ブリスター幅の成長度合いは傷によつても影響される。すなわちけがき針やナイフ傷のように素地鋼板の損傷が大きい場合はブリスター幅の成長が速いが, 損傷の小さいグラブチップやアローチップの傷ではブリスター幅の成長が遅い。EG, GA では素地鋼板に達する傷が大きい場合, Fe の露出部がカソード, Zn めつき部がアノードとなる Zn の犠牲防食作用によつて Zn の溶解が速くなるのでブリスター幅の成

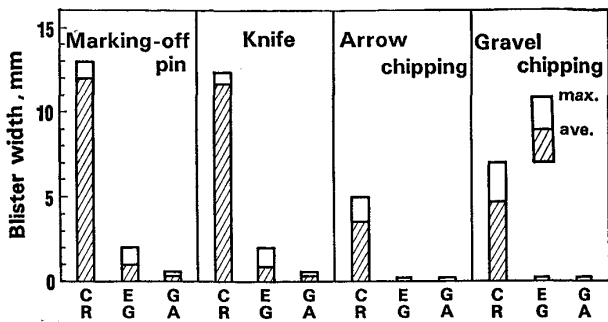


Fig. 4. Influences of damaging methods on blister formation after 2 years of Okinawa seashore exposure.

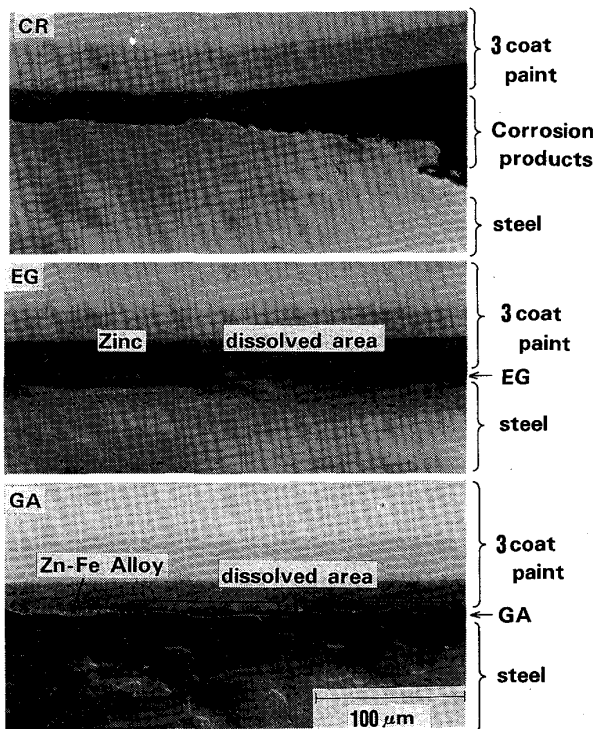
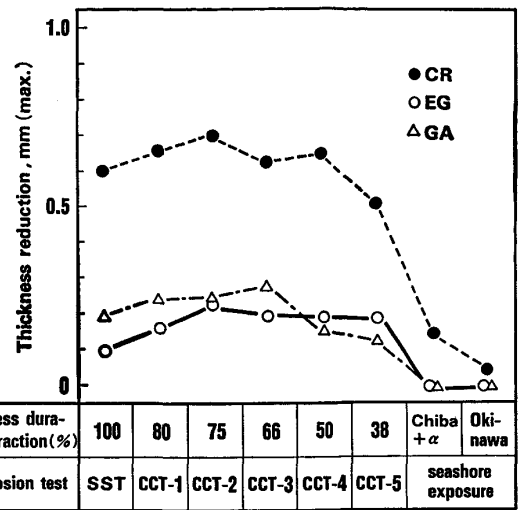


Photo. 1. Optical photomicrographs of the cross sections of the 3-coat painted specimens after two-month exposure in CCT 2, showing corrosion product layers between the paint and the base steels.

長が速くなる。しかし、傷が小さく Fe が露出していない場合は、Zn のアノード溶解量が少なくなるので幅の成長も遅くなる。また犠牲防食作用の持続期間は Zn の付着量に比例する。事実、付着量 60 g/m² の EG は、2 年間の沖縄暴露試験でもブリストーは発生しなかつた。

3.1.3 腐食部の形態

湿潤率が 75% の CCT におけるブリストー先端部の断面を Photo. 1 に示す。冷延鋼板では塗膜損傷部の下が深く腐食し、ブリストーの先端まで腐食反応生成物が形成されているが、EG と GA は塗膜損傷部の腐食は少なく、ブリストー先端部の Zn めつき層が溶解している。これは冷延鋼板では腐食反応生成物による塗膜の破



Wetness duration fraction (%)	100	80	75	66	50	38	Chiba + α	Okinawa
Corrosion test	SST	CCT-1	CCT-2	CCT-3	CCT-4	CCT-5	seashore exposure	

α : Sea-Water spray twice a week

Fig. 5. Thickness reduction after one month exposure in the various corrosion tests.

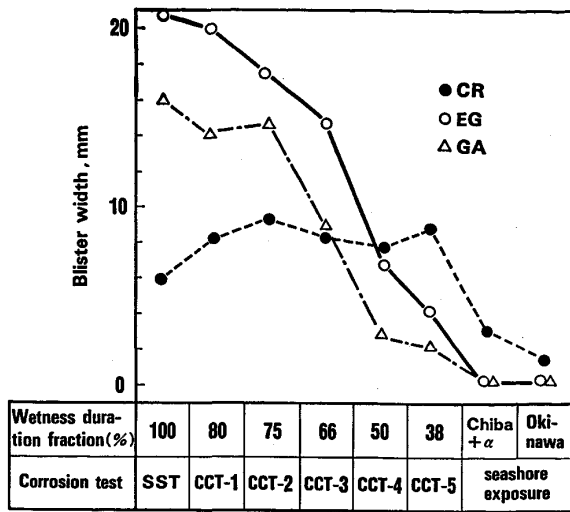
壊がブリストーを成長させているが、EG や GA では Zn のアノード溶解によつてブリストーが成長していることを示唆している。またこのときの腐食反応生成物を X線回折によつて同定したところ、CR は Fe₃O₄、α-β-γ-FeOOH が、EG は ZnCl₂·4Zn(OH)₂、ZnO が、GA は ZnCl₂·4Zn(OH)₂、ZnO、ZnO·Fe₂O₃ が検出された。また成分比率は明確でないが、腐食が進むほど Fe₃O₄、ZnO、ZnO·Fe₂O₃ の比率が高くなつた。一方湿潤率が 38% の CCT5 における腐食部の形態は、冷延鋼板では湿潤率 75% のときと同じくブリストーの先端部まで腐食反応生成物が形成されていたが、EG、GA ではブリストー先端部の Zn めつき層の溶解がみられず、腐食の進行もほとんどなかつた。このことは湿潤率の低い腐食環境では塗膜、腐食反応生成物ともに比較的乾燥した状態なので Zn の犠牲防食作用によるアノード溶解が少なく、かつ安定な腐食反応生成物である Zn(OH)₂ の流出も少ないので Zn の保護作用が長期間働くためと考えられる。

3.2 孔あき腐食試験

3.2.1 孔あき腐食に及ぼす CCT 条件の影響

中央部に幅 10 mm の裸部を作り 10 μm のカチオン電着塗装を施した試験片における CCT 条件と裸部の最大板厚減少との関係を Fig. 5 に示す。CCT 条件により裸部の板厚減少値は変わるが、すべての条件で冷延鋼板の板厚減少が大きく、EG、GA の板厚減少は小さい。この関係は湿潤率の変化によつて影響されない。

裸部から塗装部への腐食の拡がりを見るため 3 か月試験後で裸部と塗装部の境界線からの塗膜下腐食の幅を測定した。Fig. 6 に結果を示す。冷延鋼板の場合、裸部の



α : Sea-Water spray twice a week

Fig. 6. Blister widths measured on electropainted (cationic) specimens after three-month exposure in the various corrosion tests.

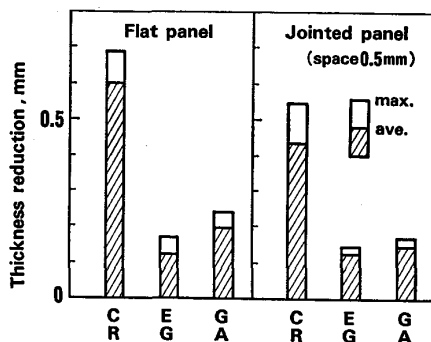


Fig. 7. Thickness reduction after one month exposure in CCT 1.

板厚減少は大きいが横方向への拡がりは少ない。EG と GA の場合は裸部の板厚減少は小さいが横への拡がりが大きい。この傾向は湿潤率の高い CCT で特に著しい。このように湿潤率の高い腐食環境で、EG, GA は Zn の犠牲防食作用により Zn めつき層が溶解するため、ブリストアを発生しやすいが、孔あきは遅くなる。逆に CR は塗膜損傷部や欠陥部の孔あきは速いが、塗膜下の腐食は遅くなる。

3.2.2 孔あき腐食に及ぼす試験片形状の影響

中央部に幅 10 mm の裸部を作り 20 μm のカチオン電着塗装を施した試験片同士を 0.5 mm のスペーサを間にして向かい合わせにした合わせ試験片を使用し湿潤率 80% の CCT1 で試験した。1 か月後の板厚減少値を Fig. 7 に示す。平板試験片と合わせ試験片の板厚減少は、ほとんど変わらないことがわかる。しかし合わせ試験片の方が EG, GA の塗装部のブリストアが大きかった。これは内部が乾燥しにくいとと考えられる。

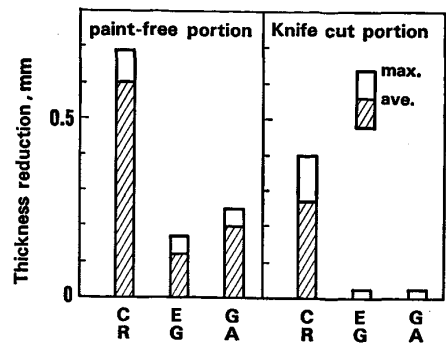


Fig. 8. Thickness reduction after one-month exposure in CCT 1.

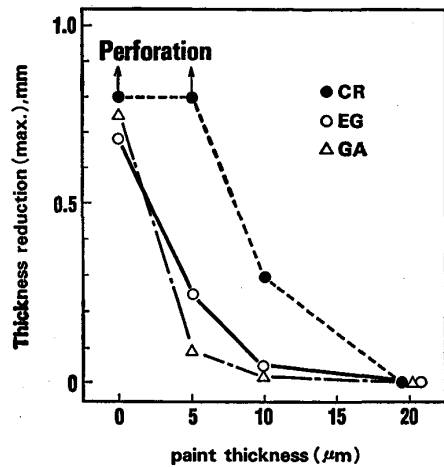


Fig. 9. Effect of the paint thickness on the steel thickness reduction measured after five-month exposure in CCT 3.

3.2.3 孔あき腐食に及ぼす塗膜傷の影響

カチオン電着塗膜厚が 20 μm で中央部に 10 mm 幅の裸部が存在する試験片と塗膜厚は同じで中央にナイフカット傷が存在する試験片との板厚減少を CCT1 で比較した。Fig. 8 に結果を示す。裸部に対してナイフカット傷の腐食は非常に遅くなる。カット傷の場合、アノード面積が少なく Zn 溶出量が少ないうえ、腐食反応生成物が傷部に沈着し保護するため腐食が抑制されるものと考えられる。

3.2.4 孔あき腐食に及ぼす塗膜厚の影響

塗膜に傷を入れないで塗膜厚みを 5 μm , 10 μm , 20 μm にした試験片を冷凍を含む CCT 3 で試験した結果を Fig. 9 に示す。EG と GA は塗膜が薄く、塗膜欠陥部にブリストアが発生しても板厚減少は少ない。また塗膜厚みが 10 μm 以上になるとブリストアも少なくなり、板厚減少も非常に少なくなる。冷延鋼板は塗膜が 10 μm 以下のときは塗膜欠陥部に点状の腐食が発生し急激に孔あきへと進行する。しかし塗膜が厚くなると塗膜欠陥が少なくなり、20 μm ではまったく腐食が発生しない。

3.2.5 孔あき腐食に及ぼす乾湿繰り返しの影響

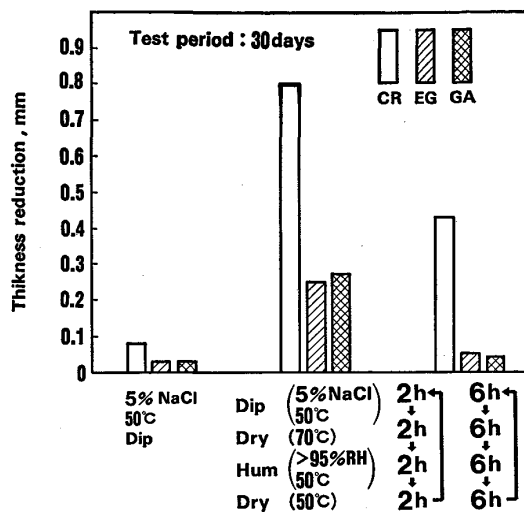


Fig. 10. Thickness reduction of steel sheets without coupling in various corrosion test cycles.

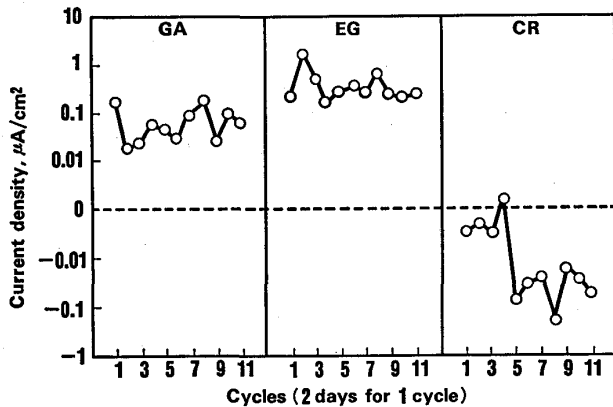


Fig. 11. Galvanic currents for the couple, electro-painted (cathodic) test specimen-cold rolled sheet.

CCT 条件は同じで繰り返し回数を 1:3 にし、板厚減少におよぼす乾湿繰り返しの影響について調べた結果を Fig. 10 に示す。乾湿の繰り返し回数が増えると冷延鋼板、EG、GA とも板厚減少が大きくなる。しかし常時浸漬した試験では板厚減少が少ない。

3.3 カップル電流

周囲をテープシールした冷延鋼板 (裸部の面積 1 cm²) と 10 μm のカチオン電着塗装を施した無傷の状態の冷延鋼板、EG、GA (面積 15 cm²) とをカップリングして室温で 5% NaCl 溶液に浸漬 1 日、室温乾燥 1 日のサイクルで繰り返し、浸漬時の初期の電流を測定した結果を Fig. 11 に示す。正の電流は塗装鋼板がアノードであることを示す。塗膜に傷をつけていないため測定される電流値は非常に小さいが、カチオン電着塗装を施した EG、GA は裸の冷延鋼板に対して腐食初期からアノードとなる。このことはカチオン電着塗装を施しても EG、GA では素地鋼板が露出した傷部周辺の Zn がアノードとなり犠牲

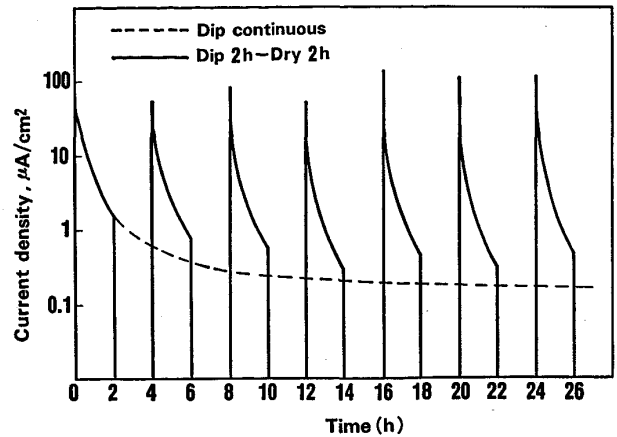


Fig. 12. A typical couple current on cold rolled steel.

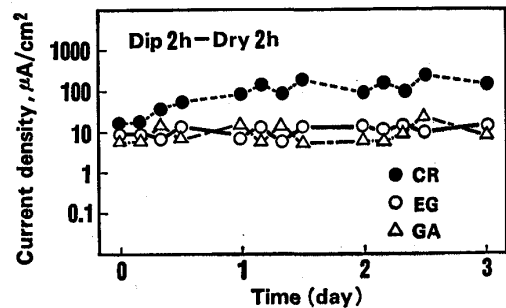


Fig. 13. Initial stage of couple current in dip 2h-dry 2h cycle.

防食作用が働くことを示す。またそのときの電流は EG より GA が小さい。冷延鋼板の場合は、逆にカチオン電着塗装を施した面がカソードとなり、傷部がアノードとなつて腐食が進行することを示している。また中央部 10×10 mm を残し周囲をテープシールした同一試料同士をカップリングして常時浸漬と 2h 間隔で乾燥と湿潤を繰り返した場合のカップル電流を測定した。結果を Fig. 12 に示す。Fig. 12 は冷延鋼板同士のカップルに流れた電流値を示す。連続浸漬の場合は浸漬時間の経過とともに電流は減少してしまいほとんど流れなくなる。これはカップリングした試料同士が平衡電位に達し、電位が均一になってしまうためであろう。一方乾燥と湿潤を繰り返すと浸漬初期に大きな電流が測定されるが時間とともに減少してくる。しかし、また乾燥過程が入ると浸漬初期に大きな電流が流れるようになり、このパターンを繰り返す。このパターンは EG、GA でも同じであった。これは常に一定な腐食環境では酸素供給、腐食反応生成物の組成も一定となり電位が平衡状態に達してしまうが、乾燥と湿潤を繰り返すと乾燥時に酸素の供給が十分となり腐食反応生成物の酸化が進み、組成が変化するため体積膨脹やクラックを生じたりして電位が不均一になる。そして次の湿潤時に腐食反応生成物の抵抗が小

さくなりより大きな腐食電流が流れるようになるため、腐食が増大することを示唆している。

乾燥と浸漬を2h間隔で繰り返し、浸漬初期の電流値をプロットしたものがFig. 13である。EG, GAとも冷延鋼板と同様のパターンを示すが、EG, GAは浸漬時の電流が冷延鋼板より小さい。このことはEG, GAに形成される腐食反応生成物が $Zn(OH)_2$ を含み電気伝導性が小さい⁹⁾ことや比較的安定であることを示唆している。

4. 考 察

4.1 外面錆試験

自動車用鋼板の外面錆試験にSSTや塩水浸漬、乾燥、湿潤、冷凍などからなるCCTを用い、実車環境をシミュレートするには湿潤状態の時間の割合に注意する必要がある。すなわちFig. 2からも明らかなように湿潤状態が全サイクル時間の半分以上を占める場合には、EG, GAの方が冷延鋼板よりブリストア幅が大きくなる。自動車の外面に対する腐食環境としてはTable 3に示すように実際の降雨日数や結露時間から推定すると湿潤状態の占める割合が50%以上になるとは考えられない。塩害地域での車体外面の湿潤率がどのくらいであるかは興味があるが、実車テストの結果¹⁰⁾¹¹⁾ではZnめつき鋼板の外面錆防止効果が大きいなどのことから外面錆を促進評価するCCT条件としては湿潤率を40%前後にするのが望ましい。CCTにおける腐食機構は次のように考えられる。Fig. 11に示したカップル電流の測定結果からも明らかなようにZnめつき層は塗装されてもFe素地に対してアノードとなるが、冷延鋼板は塗装面がカソードとなる。またCCT 2におけるEG, GAでのブリストア部のpHを湿潤時にpH試験紙を用いて測定した結果、ブリストアの先端部はpH 4~5の酸性を示し、中心部の腐食反応生成物の上はpH 10~12のアルカリ性を示した。これはブリストアの先端部はアノードとなりZnが溶解している領域であり、傷部の錆はカソードを意味することからFig. 14に示すようなモデルが考えられる。A, aは局部アノードでaはAより貴な電位を示し、Cはカソードを示す。矢印はカップル電流の測定対と同じように腐食電流の方向を示す。EG, GAの場合は腐食環境の湿潤率が高く電解質溶液が浸透するとZnめつき層がアノードとして溶解するためブリストアが激しく進行することになる。しかし湿潤率が低く比較的乾燥した時間が長い場合は腐食反応生成物の流出もなく、安定な腐食反応生成物である $Zn(OH)_2$ に覆われるためブリストアが進行しにくいものと考えられる。一

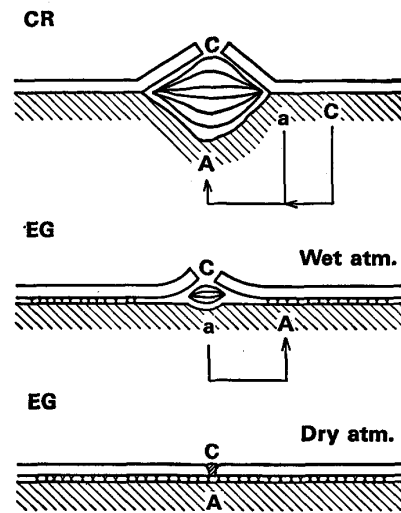


Fig. 14. Schematic representation of scab corrosion for CR and EG. Arrows show the galvanic current.

方冷延鋼板の場合は腐食初期に傷部がアノード、塗装部がカソードとなり腐食が進行し、傷部が錆で覆われてくると錆がカソード、錆の下がアノードとなる酸素濃淡電池が形成されることにより腐食が進行する。このため腐食部には錆が充満しており、錆によつて塗膜が押し上げられブリストアが大きくなる。このように冷延鋼板ではブリストアの大きさは腐食速度に依存する。すなわち適度の乾燥繰り返しサイクルで最も劣化が著しく、大気暴露や常に湿つたSSTでは逆に腐食が進まずブリストアの進行は遅くなる。

4.2 孔あき腐食試験

孔あき腐食は一般に酸素濃淡電池の形成による腐食が支配的であるといわれている⁴⁾。すなわち袋構造部の下部に塩を含んだ埃や泥が堆積し、堆積物の下部をアノード、周辺部をカソードとする局部電池が形成される場合や鋼板合わせ部やヘム部のように酸素の供給に不均一が生じ酸素濃淡電池が形成される場合がある。いずれも雨水や泥水が浸入すると乾燥しにくい部位なので、比較的湿つた状態で腐食が進行する。さらに袋構造部や合わせ部は化成皮膜も形成しにくく、電着塗膜のつきまわりも少ない部分なので塗膜欠陥の多い部位でもある。このように孔あき腐食は高い湿潤環境にさらされた塗膜欠陥部に発生すると考えられる。裸部と塗装部が共存する試験片での腐食状態をみるとFig. 5とFig. 6に示したように腐食条件によつて腐食速度に変化は認められるもののZnの犠牲防食作用はいずれの腐食環境でも十分に発揮されており、孔あき防止にZn付着量を多くすることは有効であることがわかる。また塗装による防食効果は顕著であり、塗膜が完全ならば腐食しにくいのは当然であるが、EG, GAの場合は高い湿潤環境でブリストア

を発生しても腐食速度は著しく遅くなる。これは腐食反応生成物の流出, Zn めつき層の溶出が塗膜によつて抑制されるため, Zn の犠牲防食作用が長期にわたつて持続されるためと考えられる。一方冷延鋼板はブリストアが発生せず裸部や塗膜損傷部がアノードとなり, 周囲の塗装部や鍍部がカソードとなつて腐食が進行するので, 腐食の横への拡がりや孔あきが速くなる。塗膜傷や試験片の形状を変えても腐食速度は変化するが腐食状態は同じであり, CCT における乾燥と湿潤の繰り返しは腐食速度を速める。これは乾燥時に腐食生成物の酸化が進み ZnO や Fe_3O_4 の比率が高くなり不均質になるとともに体積膨脹やクラックを生じて電位変化が大きくなり, 次の湿潤時により大きな腐食電流が流れ腐食が増大するためと考えられる。

最近では構造上の改善を加え塗装のつきまわり性やシーラーの使用, 水抜き改善など設計上の配慮がなされてきている¹²⁾ので, 袋構造部でも塗装欠陥が少なく, 乾燥しやすくなつてきている。このため Zn の犠牲防食作用が強く働きブリストアが発生しやすい湿潤率の高い試験よりも, 湿潤率 50% 程度で乾燥繰り返し回数が多い試験が促進試験法として望ましいと考えられる。

5. 結 言

自動車車体の外面鍍や孔あき腐食を評価する促進試験として, 主に湿潤率に注目し, サイクル腐食条件の影響を調べた結果, 次のことがわかつた。

- (1) 外面鍍試験と孔あき腐食試験とは湿潤率の違うサイクル条件で試験する必要がある。
- (2) 外面鍍に関しては, 車体外面は比較的乾燥した状態での腐食であると推定されるので, 外面鍍試験では湿潤率を 40% 前後にすることが望ましい。
- (3) 湿潤率によつて, Zn めつき鋼板と冷延鋼板のブリストア発生状況に違いを生ずる。湿潤率が高い場

合, EG, GA は冷延鋼板よりブリストアが大きい, 湿潤率が低くなると EG, GA は冷延鋼板よりブリストアが発生しにくくなり, すぐれた耐外面鍍性を示す。

(4) EG, GA のブリストアは先端部アノード, 傷部の腐食反応生成物がカソードの関係によつて進行すると考えられる。

(5) 孔あき腐食は比較的湿つた環境での腐食であるから, 外面鍍よりも湿潤率の高い条件で試験する必要がある。

(6) 孔あき腐食試験としては湿潤率 50% 以上で乾燥と湿潤の繰り返しを多くすることが腐食を促進する上で有効である。

(7) EG, GA はめつき層の Zn の犠牲防食作用によつて, 湿潤率に関係なく孔あき腐食は抑制され, すぐれた耐孔あき性を示す。

文 献

- 1) 前田重義: 色材, 54 (1981), 8, p. 517
- 2) T. R. ROBERTS, T. KOLTS and J. H. STEELE, Jr.: SAE, 800443 (1980)
- 3) R. A. IEZZI and H. LEIDHEISER Jr.: Corrosion NACE, 37 (1981) 1, p. 28
- 4) R. BABIAR: SAE, 820338 (1982)
- 5) J. V. STANDISH, G. W. WHELAN and T. R. ROBERTS: SAE, 831810 (1983)
- 6) 北山 實: 第106・107回西山記念技術講座 (日本鉄鋼協会編) (1985), p. 101
- 7) 三吉康彦: 実務表面技術, 32 (1985), 6, p. 319
- 8) 黒川重男, 番 典二, 市田敏郎, 入江敏夫: 鉄と鋼, 70 (1984), A96
- 9) 岡 襄二, 朝野秀次郎, 高杉政志, 山本一雄: 鉄と鋼, 68 (1982), A57
- 10) E. T. NOWAK, L. L. FRANKS and G. W. FROMAN: SAE, 820427 (1982)
- 11) J. B. VRABLE: SAE, 850002 (1985)
- 12) 沼田充弘, 鬼沢浩二, 嶋田功三, 石田 亘, 伊藤和俊: 自動車技術, 39 (1985), 4, p. 340