

討27 自動車車体用鋼板の耐食性評価法¹⁾

新日本製鐵(株)

表面処理研究センター

北山 実 ○三吉康彦

伊藤陽一 小屋原英雄

I 緒 言

自動車用鋼板の開発・改良のためには、その耐食性を正しく評価する必要がある。塩害他に於ける車体腐食は、車体構造、塗装などの防錆処理、塩分などの環境因子等によって影響を受けるため複雑であり、従って統一的な評価法は確立されていないのが現状である。車体腐食は例えばFig. 1 のように分類できるが、本報告ではこの内最も重要な塗膜密着性及び孔あき性について、評価方法を検討した。走行中の車は凍結防止塩以外に、乾燥、冷却などの腐食因子にさらされるから、その環境をシミュレートするために、通常はサイクル腐食条件下で試験が行われる。サイクル腐食試験(CCT)条件を先ず定め、次いで個々の試験条件を決定した。

II 実験方法

用いた試料は冷延鋼板(SP), 溶融Znめっき鋼板 90g/m²(GI)及び合金化溶融Znめっき鋼板(AS)である。これらは浸漬型化成処理を施した後、孔あき試験片は20μのカチオン型ED塗装を施し、外観錆試験片については更にアミラック系中塗及び上塗塗装を施して合計塗膜厚を90μとした。CCT条件の決定には裸材試験片も用いた。

孔あき試験片としては、Fig. 2 に示したように、塗装後クロスカットを入れた平板材、ヘム型に加工後塗装を施したヘム型材及び5×50mmを残して塗装した後2枚の板を0~1.0mm間隔で合わせた合せ材を用いた。外観錆試験片は塗装まま及びクロスカット入りの両方である。試験片の端面、裏面は2回塗りエポキシ塗料でシールしてある。

CCTは塩水噴霧35°C→乾燥60°C, RH 60%→湿潤49°C, RH > 95%→結露49°C, RH > 95% (試験片裏面水冷)→冷却-20°Cのくり返しを標準とし、各工程を1つずつ抜いた条件で試験を行なって、それぞれの工程が腐食に及ぼす影響を求めた。そのデータを基にしてCCT条件を決定した。

孔あき試験はCCTによって30サイクルを標準として行ない、クロスカット部又は合せ部の最大板厚減少の値を測定した。外観錆試験としては、浸漬試験及びCCTを実施した。浸漬試験では40°C, 0~20% NaCl溶液中に試験片を10日間浸漬した後、クロスカット入り試験片はテープテストを行なって塗膜はく離面積を求めた。クロスカット無し試験片は2mm角10×10の基盤目テープテストを実施して、塗膜はく離個数を数えた。CCTではクロスカット入り試験片を用い、30サイクル後テープテストによって塗膜密着性を評価した。密着性は、クロスカットを対角線とする50×50mmの正方形を基準とし、測定した塗膜はく離面積の基準面積に対する割合を%表示して示した。

Cosmetic corrosion	Red rust formation Scab corrosion Paint exfoliation Paint adhesion Wet adhesion Chipping
Perforation	Perforation Paint exfoliation

Fig.1 Classification of car body corrosion

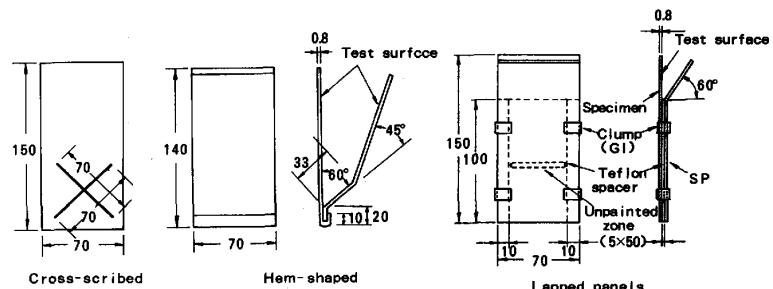


Fig.2 Specimens for perforation test (in mm)

III 結果及び考察

1. CCT 条件

塩害地に於いて実車が遭遇する各種腐食要因の影響を定量的に把握するため、塩水噴霧、乾燥、湿潤、結露、冷却を12 hr を1サイクルとして繰り返す試験を標準とし、各々の工程を抜いた条件下での試験を比較として行なった。裸材の腐食減量及びクロスカット入り3コート材の塗膜密着性試験結果を、SPとGIについてFig. 3, 4に示した。

図の横軸は時間でありサイクル数で表示してある。標準条件では、各腐食工程間の遷移時間を加えると1サイクルが12 hr となる。塩水噴霧のみの試験の場合は、4 hr を1サイクルとして数えた。

裸材については、SPの場合はFig. 3左図が示すように、塩水噴霧を抜いた条件下では腐食量が著しく減少するが、他の工程を抜いてもほとんど変化しない。従って塩水噴霧の影響が非常に大きいことがわかる。しかしながら塩水噴霧単独試験の腐食量は標準条件の $\frac{1}{3}$ となっており、それ自身は影響の少ない他工程との組合せによって、腐食が増大すること、すなわち組合せ効果が高いことがわかる。

GIの場合はSPとは異なり、乾燥、湿潤、冷却も影響を与える。

塗装材の結果はFig. 4の通りであって、複雑である。SPでは塩水噴霧に比べて標準条件下での塗膜はく離は大きいが、GIでは逆の傾向を示す。いずれの場合でも塩水噴霧、乾燥、湿潤、冷却はそれぞれ大きな影響を及ぼす。

CCT条件は実車が遭遇する腐食要因を含み、しかも実車腐食を促進する必要がある。実験結果よりTable 1のように定めた。結露工程を省いたのは、影響が小さく、しかも湿潤工程で代用できると考えたからである。乾燥条件を70°C, 2 hrとした理由は次の通りである。温度については、標準条件の60°CではFig. 3左図に示すように、腐食量-時間関係が直線とはならないが、70°Cに上げると直線となることを考慮して、70°Cとした。時間については、Fig. 2に示した合せ試験体を用いる場合、1hrでは内部の乾燥が不充分なため、2 hrに伸ばした。上記以外に、紫外線照射による塗膜劣化及び塩水浸漬についても検討したが、前者は腐食による塗膜劣化に比べて程度が小さく、後者は塩水噴霧で代用可能なことが確認されたので、CCT条件には加えなかった。

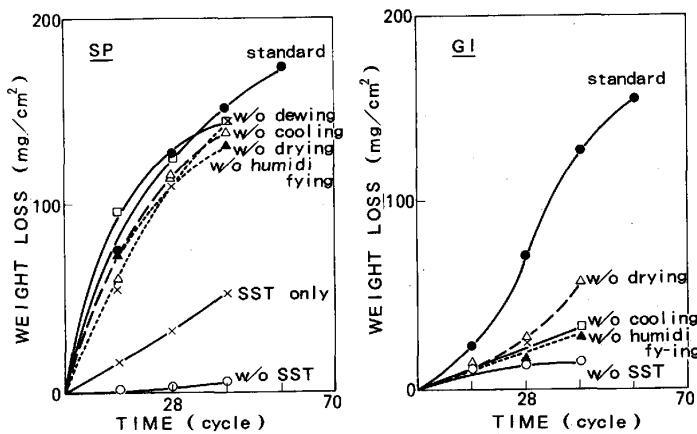


Fig.3 Corrosion of unpainted specimens in various circumstances
(Standard: SST → drying → humidifying → dewing → cooling)
4hr 1hr 2hr 1hr 1hr

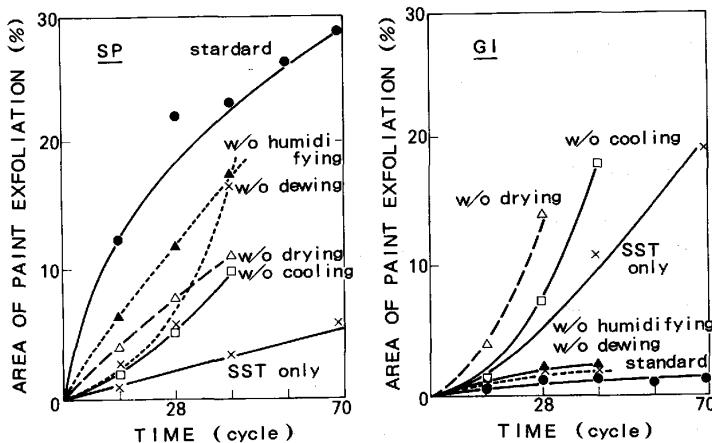


Fig.4 Paint adhesion of 3-coat painted specimens in various circumstances (Tape tested) w/o:without

Table 1 CCT conditions

→Salt spray	35 °C	4hr
↓Drying	70 °C	2hr
↓Humidifying	49 °C	2hr
↓Cooling	RH 95%	-20 °C 1hr

2. 塗膜密着性

a) 塩水浸漬試験³⁾

クロスカット入り3コートSP材を40°Cに保った0~20%NaCl溶液中に10日間浸漬した後、テープテストを実施した。結果をFig.5に示す。塗膜はく離はNaCl濃度の上昇とともに大きくなるが、5%を超えると低下する。良くなっているようにNaCl溶液中に於ける鉄の腐食は、濃度の上昇とともに電気伝導度及びCl⁻イオン量が増大するため激しくなり、濃度が3~5%を超えると溶存酸素濃度が低下するため緩やかになる。Fig.5の結果は、その傾向と一致しており、従って塗膜下腐食が塗膜はく離の原因であることがわかる。

Fig.5 Paint Adhesion of 3-coat painted cold rolled sheet without an X-scribe in various NaCl solutions.(40°C 10days)
であることがわかる。溶液中にN₂ガスを吹込むとはく離にくくなることも、その推定を裏付けている。
以上の結果から、クロスカット入りの試験片を用いる塩水浸漬試験のNaCl濃度は5%とした。

b) 温水浸漬試験³⁾

クロスカット無しの3コートSP材について、上記同一条件下で浸漬し、2mm角の基盤目テープテストを実施して、結果をFig.6に示した。Fig.5とは異なり、蒸溜水中に於いてはく離が最も激しく、又N₂吹込みは影響が小さい。従ってこの場合は腐食以外の要因の寄与が大きいと考えられる。

塩水浸漬とは異なる試験である。

c) CCT

3コート材の塗膜密着性をCCTによって測定した結果をFig.7に示した。SPの場合、初期の潜伏期間経過後は、塗膜はく離面積は時間に対して直線的に増大する。

GIの塗膜はく離が非常に少ない。塩水噴霧など試験片が常時濡れ状態にある試験では、GI表面の塗膜は容易にはく離することが知られているが、CCTのごとく乾湿をくり返す条件下では、塗膜の密着性は良好である。一方、SPの場合は、腐食速度の高いCCTでは赤錆の発生が多くなり、塗膜がはく離し易い。

車体外面の塗膜はく離機構には、上述のごとく腐食が関与するものと、関与しないものがある。GIはCCTには強いが、温水浸漬試験に弱いため、外面に用いられるケースは少ない。

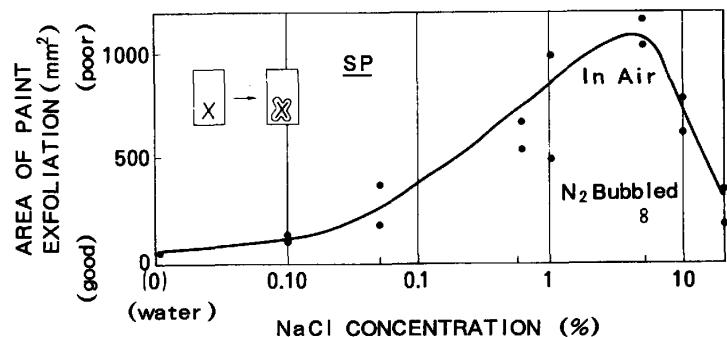


Fig.5 Paint Adhesion of 3-coat painted cold rolled sheet without an X-scribe in various NaCl solutions.(40°C 10days)

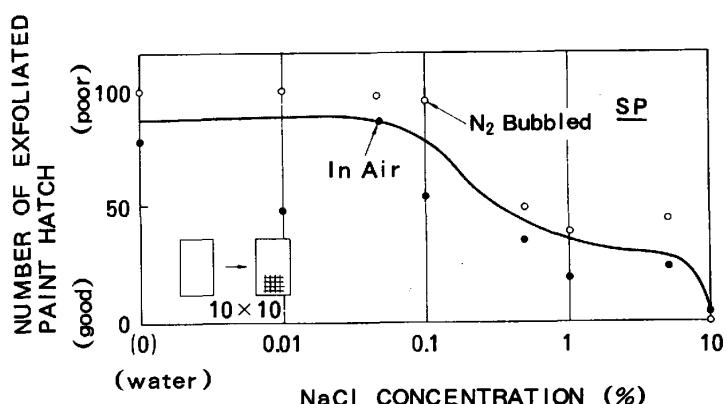


Fig.6 Wet adhesion of 3-coat painted cold rolled sheet without an X-scribe in various NaCl solutions.(40°C 10days)

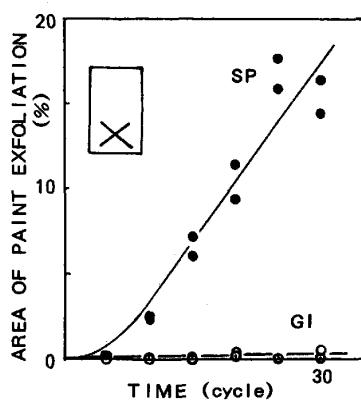


Fig.7 Paint adhesion of 3-coat painted specimens with an X-scribe in CCT

3. 耐孔あき性

a) 平板試験片

ED塗装したクロスカット入り試験片のCCTに於ける最大侵食深さをFig.10に示した。SPでは時間と共に侵食が深くなる。GIはZnの保護作用のために、30サイクル後も板厚減少は僅かである。耐孔あき性に関して平板部では両者の間に大きな差異がある。しかしながら実車に於いて孔あき腐食が進行し易い部分は平板部でなく合せ部だと言われているから、合せ部のテストも実施する必要がある。

b) ヘム型試験材

実車に於ける孔あき腐食を再現するために、孔あきが生じ易いヘム部に似せたヘム型試験材を作成し、CCTを行なって試験後解体し板厚減少を測定した。腐食が最大の場所は2枚の板が重なった部分であったが、最大侵食深さの測定値は試験体作成過程の僅かな違いの影響を受けて大きくばらついた。すなわちこの試験材は実車腐食をよく再現するが、測定値がばらつくという欠点を有している。

c) 合せ試験材⁴⁾

ヘム型試験体の作成過程のばらつきを無くすため、一定間隔のスペーサーをはさんだ合せ試験材

を考慮した。この試験材は実車孔あき腐食機構と言われている酸素濃淡電池型腐食をよく再現できる。

Fig.8に示したように、最大侵食深さの値は合せ間隔によって異なる。間隔が0.5mmの場合の経時変化をFig.9に載せた。GIが最も耐食性が良好で、ASがそれに次ぐ。

IV まとめ

塗膜はく離機構には、塗膜下腐食が関与するものと、関与しないものの2通りがあって、両方の試験を実施する必要がある。腐食環境としてのCCT条件も定めた。耐孔あき性試験としては、合せ試験材を用いたCCTが適当だと考えられる。

V 参考文献

- 1) Y. Miyoshi, J. Oka and Maeda : Trans. ISIJ. 23(1983), 974.
- 2) Y. Miyoshi, Y. Oie, M. Amano and H. Koyahara : SAE No. 820334(1982)
- 3) 伊藤陽一, 小屋原英雄, 三吉康彦, 尾家義広: 鉄と鋼, 69(1983)S. 461
- 4) 伊藤陽一, 北山 実, 三吉康彦, 森 隆: 鉄と鋼, 69(1983)S. 1178

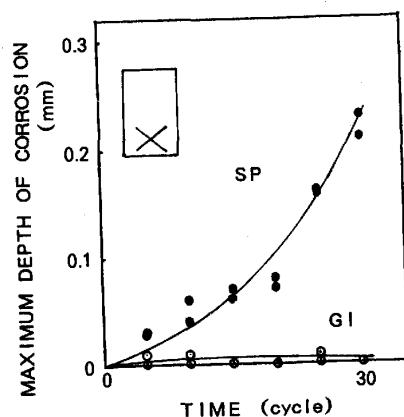


Fig.10 Corrosion of ED-painted specimens with an X-scribe in CCT

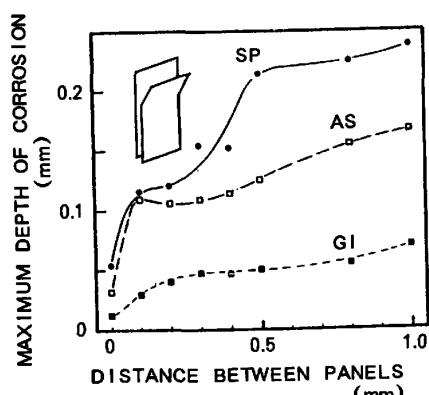


Fig.8 Effect of the distance between panels on the corrosion of lapped specimens in CCT for 28 cycles

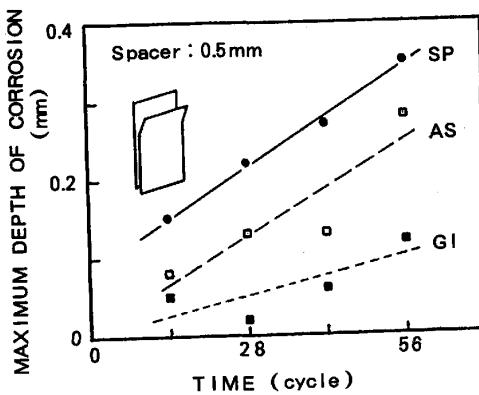


Fig.9 Corrosion of lapped panel specimens in CCT