

© 1991 ISIJ

技術報告

自動車用亜鉛合金めっき鋼板の腐食促進
試験法

坂 内 恒 雄*・国 見 均*

Evaluation Method of the Corrosion Resistance of Zinc-alloy-plated
Steel Sheet Applied to Automobile Body

Tsuneo SAKAUCHI and Hitoshi KUNIMI

Synopsis:

There are two typical of corrosion occurring in the areas of the world where automobiles are most susceptible to corrosion. One is characterized as inside-out perforation corrosion caused by salty or muddy water entering places that do not dry readily, such as panel joints and the inner surfaces of closed structures. Another is characterized as cosmetic corrosion caused by paint chipping damage to outer panel surfaces or damage resulting from interference between parts.

Since the anti-corrosion warranty period for automobiles is expected to be further extended in the years ahead, there is a need to establish a life prediction method, based on the use of accelerated corrosion tests, which will allow performance evaluations to be completed in a shorter period.

This paper describes an optimized accelerated test procedure for evaluating the anti-corrosion life of body panels. It also discusses the inside-out perforation and cosmetic corrosion resistance of a Zn-Ni electro-plated steel sheet with a thin organic film, which has been developed on the basis of the results obtained with the optimized test procedure.

Key words: corrosion; corrosion resistance; accelerated corrosion test; procoated product; automobile body.

1. は じ め に

自動車の腐食の生じやすい地域としては、北米、カナダ、北欧などの冬季に融雪塩が散布される塩害地域と、フロリダ、ハワイ、沖縄など、一年中海塩粒子の暴露を受ける高温多湿の海岸地域とがある。こうした地域で生じる代表的な車体の腐食としては、乾燥しにくいパネル接合部や閉断面構造部の内側に塩水や塩泥が侵入して生じる内面腐食と外板塗装面のチップング傷や部品干涉傷から生じる外面腐食とがある¹⁾。これらの腐食に対して多くの防錆材料の適用が検討されてきたが、中でも表面処理鋼板の検討は活発で、従来の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に加えて、Zn-Ni 合金電気めっき鋼板、単層及び二層 Zn-Fe 合金電気めっき鋼板、異種二層合金電気めっき鋼板、有機被覆合金電気めっき鋼板、等多くの新材料の開発が報告されている^{2)~10)}。こうした各種防錆材料の効果を評価す

る方法として最も信頼性が高いのは実車フィールドテストであるが、これは評価に長い期間と多大な労力を必要とするため、今後自動車の防錆保証期間の長期化が予測される中で、急を要する技術的改善や開発に対応しきれない欠点がある。そこで短期間で評価できる腐食促進試験を用いた寿命推定法の確立が必要となり、その重要性は今後さらに高まると予想される。

本報告は、車体の防錆寿命評価用促進試験法の最適化を論じるとともに、その最適試験法を用いて開発した有機被覆 Zn-Ni 合金めっき鋼板の耐食性について述べる。

2. 腐食促進試験による防錆寿命予測

腐食促進試験法を開発する場合の難しさは、促進と市場再現とが両立しにくいところにある。促進性については促進条件を整理し、単純化するとともに、苛酷なレベルで実験すれば大幅に促進するが、その結果は実際の相関性が乏しくなり実際の使用条件での材料選択、防錆

平成 2 年 12 月 17 日受付 (Received Dec. 17, 1990)

* 日産自動車(株)材料研究所 (Materials Research Laboratory, Nissan Motor Co., Ltd., 560-2 Okatsukoku Atsugi Kanagawa pref. 243-01)

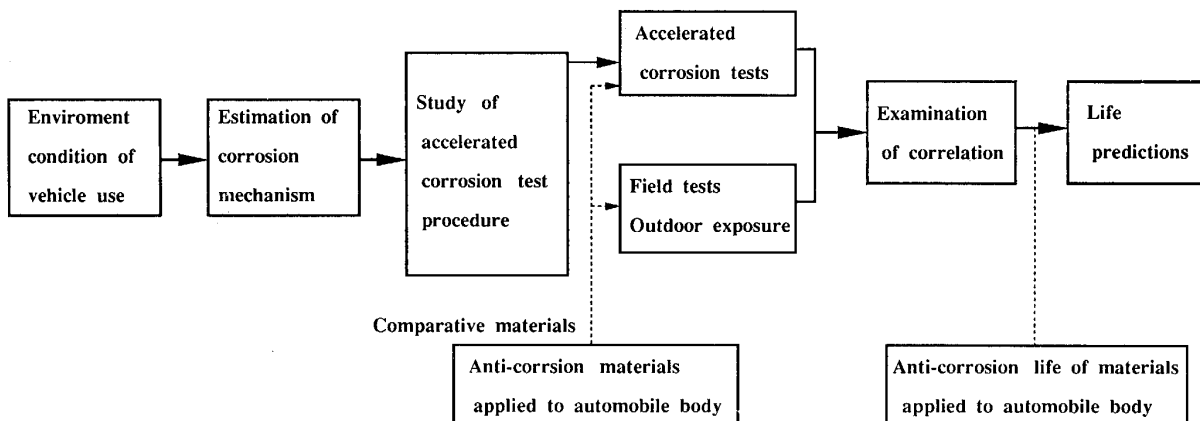


Fig. 1. Anti-corrosion life prediction process based on accelerated corrosion tests.

寿命予測には役立ちにくい。しかしながら、腐食メカニズムや腐食環境を注意深く解析することにより、実用上問題ない範囲で市場を再現しながら促進性を高めることは可能である。

そこで、短期間で防錆寿命を予測するために、基本的な腐食機構を変えることなく加速できる促進試験法の開発に着手した。Fig. 1 に腐食促進試験法による防錆寿命予測プロセスの一例を示す。

腐食促進試験法の開発は、まず自動車の使用条件、環境の把握及び腐食メカニズムの推定により、腐食の原因、促進要因を明確にし、腐食促進試験法を組み立てる。次いで、使用実績のある防錆材料を比較材として実車による市場走行テストや屋外暴露試験との相関性で検証を行うのが一般的である。車体の腐食としては、前述のように内面腐食と外面腐食とがあり、それぞれ環境も腐食メカニズムも対策材料の種類も大きく異なることから、そのための促進試験法もそれぞれに適した方法を用いるべきである。

3. 内面用腐食促進試験法

3.1 内面腐食環境

内面腐食は、フード、ドアのヘミング接合部のように水のたまりやすい部位やサイドシル、メンバー類のようにりん酸塩皮膜や電着塗膜の付き回りが不十分な部位に集中的に生じる。その腐食の第一の原因は、塩泥路走行により被る塩水ミストや海岸地域の大气に含まれる海塩粒子であるが、さらに乾燥、湿潤等の状態が繰り返し加わることで一段と加速されることが明らかになっている¹⁾。これは暖房設備の整ったガレージに保管される車はそうでない車に比較してはるかに腐食が激しいという調査結果によっても裏付けられる¹¹⁾。従って、環境としては比較的湿った状態で腐食が進行し、一般に通気

差に起因した隙間腐食と電解液濃度差に起因した堆積腐食が支配的であると考えられている¹²⁾¹³⁾。

一方、ヘミング部位においてヘミング接合が甘く、すきまがある場合とヘミング接合がしっかりしてすきまがない場合とで孔あき腐食メカニズムが異なることが知られている¹⁴⁾。これは、腐食促進試験を行う場合、車体の形状、加工条件を重要なパラメーターとして考慮しなければならないことを意味している。

3.2 内面用腐食促進試験法

過去、この種の試験法の検討例は多く、さまざまな腐食促進試験法が提案されてきた¹⁵⁾²³⁾。これらの試験法の内容はいずれも塩水噴霧または塩水浸漬、乾燥、湿潤の組合せからなるサイクル試験である。著者らは Fig. 2 に示す内面用腐食促進試験法を過去に紹介しており¹³⁾、CCT-B は CCT-A に比較して大幅に促進される、つまり完全乾燥状態を確保すれば、そのサイクル数が多いほど促進性は向上すると考えている。一方、各種防錆鋼板を評価する場合、各腐食環境条件の組合せや全体に占める湿潤状態の時間比率(湿潤率)を変えても、腐食形態や腐食速度には違いが生じるものの、防錆鋼板の耐孔あき性の相対順位は結果的には変わらないことが報告されている²⁰⁾。これは内面腐食促進試験法としては基本的に塩水供給、乾燥および湿潤過程が組み入れられていれば、各過程の順序や時間比率などの組合せの自由度は大きいことを意味しており、寿命予測のための条件としては、むしろ前述のように車体の加工条件、形状等をより重要なパラメーターとして考慮すべきであると考ええる。

3.3 有機被覆 Zn-Ni 合金めっき鋼板の耐食性評価

著者らは、化成皮膜、電着塗膜、防錆ワックス等が十分付き回らない部位の防錆を目的とした新たな有機被覆めっき鋼板(Durasteel)を提案した⁷⁹⁾。この鋼板は

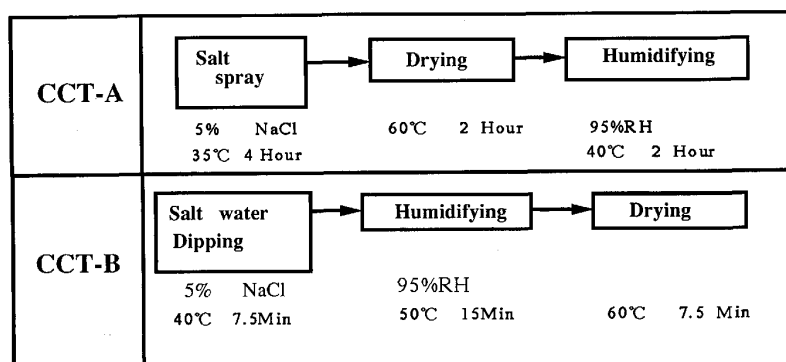


Fig. 2. Conditions for inside-out accelerated corrosion test.

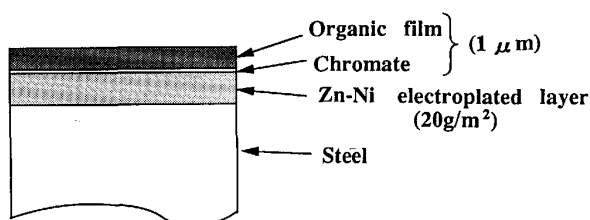
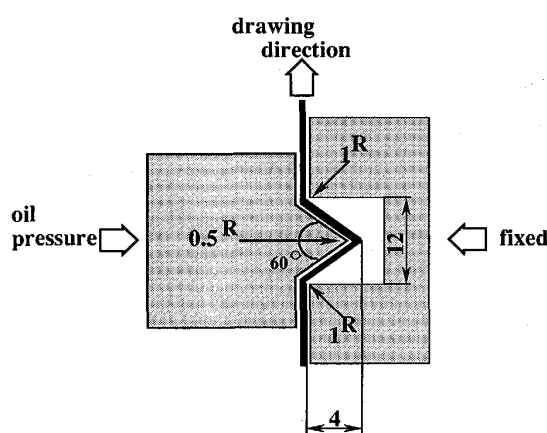


Fig. 3. Structure of Durasteel.

めっき鋼板の中でも特に優れた耐食性を持つ Zn-Ni 系合金めっきをベースに各種有機皮膜を被覆した表面処理鋼板で⁶⁾⁸⁾¹⁰⁾、従来の有機被覆鋼板の欠点であるプレス時の皮膜剥離とそれに伴う耐食性の低下や、連続スポット溶接性の低下の改善を行ったものである。その構成を Fig. 3 に示す。Zn-Ni 合金めっき層は犠牲防食効果による地鉄の保護を目的とし、電気化学的に地鉄よりも若干卑になるように設計されている。有機皮膜はバリア効果によるめっき層の保護を目的としており、クロメート層はめっき層と有機皮膜層との密着性を向上させる役割を果たす。これらの三つの相乗効果により、全体の防食効果が高まり、各層は単独の場合に比べてほぼ二倍の耐食性を有することが明らかになっている²⁴⁾。

しかし有機皮膜層は溶接性、成形性を大きく阻害する要因ともなる。そこで溶接性については、樹脂の種類、金属粉の種類・サイズ・量、潤滑剤の添加等を十分に検討し、皮膜の導電性を向上させることにより対策した。一方、成形性については、従来の有機被覆鋼板は多量の亜鉛末を含む樹脂層が原因でプレス成形時の型かじりやパウダリングを生じるため、上述の有機被覆めっき鋼板では金属粉の量及び皮膜厚を極力抑える方向で設計している。そのため、厳しいドロービード試験によっても良好な耐皮膜剥離性を示している。

この皮膜の傷つきにくさと Zn-Ni 合金めっきの犠牲防食効果により Fig. 4 のように厳しい加工条件の下でも Photo. 1 に示すように耐食性の低下は小さい。



Test specimen : 30 mm W * 240 mm L
 Pressing force : 500 kgf
 Drawing length : 130 mm
 Drawing speed : 200 mm/min
 Lubricant : Corrosion preventing oil

Fig. 4. Simulation testing method of draw-bead.

4. 外面用腐食促進試験法

4.1 外面腐食環境

外面腐食は主に塗装傷を起点に生じる塗膜下腐食であり、大気腐食環境に大きく依存するのが特徴である。この腐食で注目すべきことは、環境の濡れ状態の違いにより 2 とおりの腐食形態を取ることである²⁵⁾。一つは塗膜が濡れ状態にあるかまたは塗膜が薄くて抵抗が低い場合の塗膜剥離であり、そのメカニズムは傷部をアノード、塗膜下金属をカソードとしたマクロセルの形成によりカソード部に O_2 の還元反応による OH^- が生じてアルカリ性になり、化成皮膜が侵され塗膜の密着性が低下するためと考えられている²⁶⁾。他の一つは、塗膜の濡れが不十分または塗膜が厚くて抵抗が高い場合に生じるスキップ錆である。このメカニズムは塗膜ふくれ端部でミクロセルが形成され、 O_2 は主として塗膜傷から供給されるためふくれ端部の先端がアノード、傷側がカソード

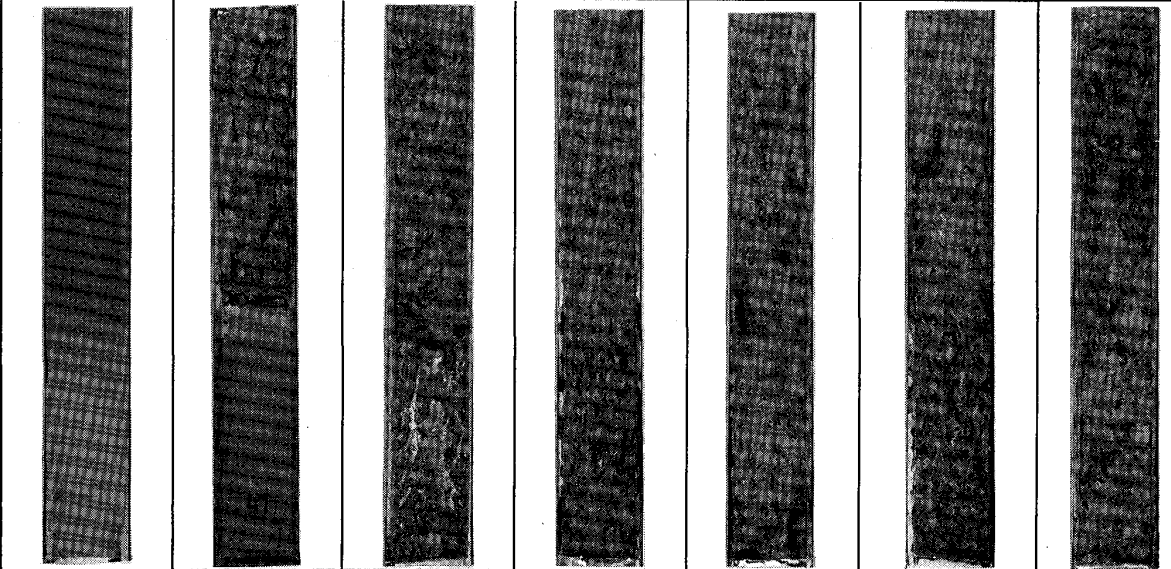
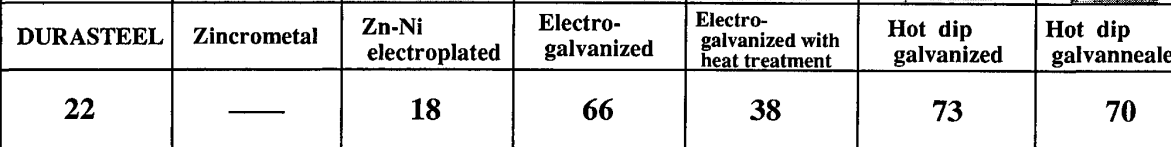
Peeled -off							
							
Unpeeled							
Specimen	DURASTEEL	Zincrometal	Zn-Ni electroplated	Electro- galvanized	Electro- galvanized with heat treatment	Hot dip galvanized	Hot dip galvannealed
Metal plating weight(g/m ²)	22	—	18	66	38	73	70

Photo. 1. Cycle corrosion test (CCT-A, 150 cycles) results for peeled specimens.

となり両側の反応生成物が容易に反応して作られた塗膜下の腐食生成物の体積膨張により塗膜が持ち上げられるものと考えられている²⁷⁾。

さらに腐食環境の湿潤率が変わると素材の種類によって塗膜のふくれ程度が異なり、冷延鋼板は低湿潤側で電気亜鉛めっきは高潤側でのおおの塗膜ふくれが大きくなること²⁸⁾、および湿潤時間を一定にし、いくつかの乾燥時間で乾湿繰返し試験を行うと、冷延鋼板に塗装した場合、乾湿過渡環境および乾燥環境のいずれでも腐食進行が認められるが、亜鉛めっきに塗装した場合、乾燥時間を長くすると、乾燥環境で腐食抑制反応が現れることが知られている²⁹⁾。これは亜鉛の安定な腐食生成物である $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ の生成に強い関連性を持っていると考えられる³⁰⁾。これらの事実は外面用腐食促進試験条件を決定するときは、湿潤率などの環境因子が最も重要なパラメーターになることを意味している。

4.2 外面用腐食促進試験法

4.2.1 腐食促進因子

前述のように、外面腐食は大気腐食環境に大きく依存することから促進試験法を検討するのに、腐食の厳しい特定の地域の大気環境を基準に考え、その中から主たる腐食促進因子を選定し基本的な腐食機構を変えずに加速できる条件を組み立てるのが一つの有効な方法である。我々は対象地域として過去の市場調査の経験より海洋性

気候の沖縄がふさわしいと判断した。沖縄は年間を通じて高温多湿で日射量、降雨量も多く、大気中の海塩粒子も加え腐食を促進させるのにふさわしい環境であり、著者らの実測によると鉄の年間腐食量は $0.6 \text{ g/cm}^2/\text{year}$ と非常に大きい。これらの沖縄の環境と塗膜下腐食メカニズムから考察して主たる腐食促進因子として「パネル温度」、「湿潤率」、「乾燥/湿潤繰返し数」、「塩の供給量」を取り上げた。「湿潤率」及び「乾燥/湿潤繰返し数」は湿度センサーと濡れセンサーを用い、98% RH 以上を湿潤と定義して、実測値より求めた。

(1) パネル温度

反応速度論的に温度の上昇に伴い腐食反応は進行するが塗膜の防食性はその塗膜のガラス転移温度を境に大きく変化することを考えると、その条件設定は実測値をベースに決定することが望ましい。

(2) 湿潤率

特に亜鉛めっきの塗膜下腐食の促進および抑制に大きな影響を及ぼす因子であり実測値をベースに決定することが望ましい。

(3) 乾燥/湿潤繰返し数

乾燥と湿潤の繰返しは腐食速度を早める。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、体積膨張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

増大するためである²⁴⁾³¹⁾。従って乾燥/湿潤繰返し数は極力多くすることが望ましい。

(4) 塩の供給量

塩素イオンは水の電気伝導度の増大とアノード反応の促進作用を及ぼすが、必ずしも塩の量と腐食反応とは比例関係にはないことからこの因子も実績値をベースに決定することが望ましい。

4・2・2 最適促進条件

Fig. 5 に沖縄暴露試験と従来の促進試験法との腐食

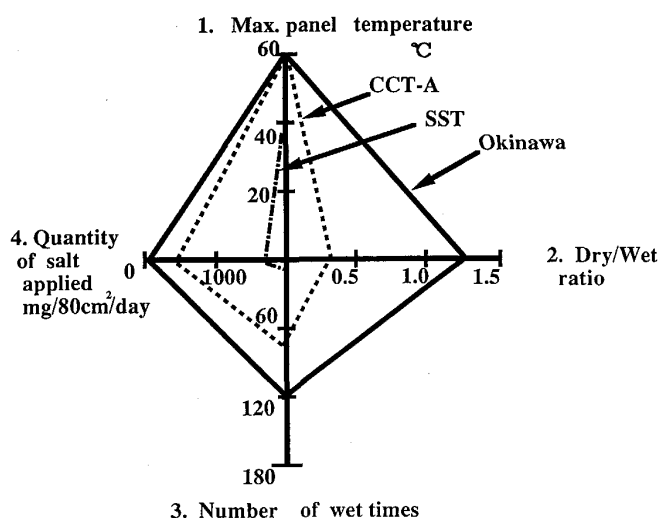


Fig. 5. Comparison of corrosion acceleration factor between Okinawa exposure test and inside-out accelerated corrosion test.

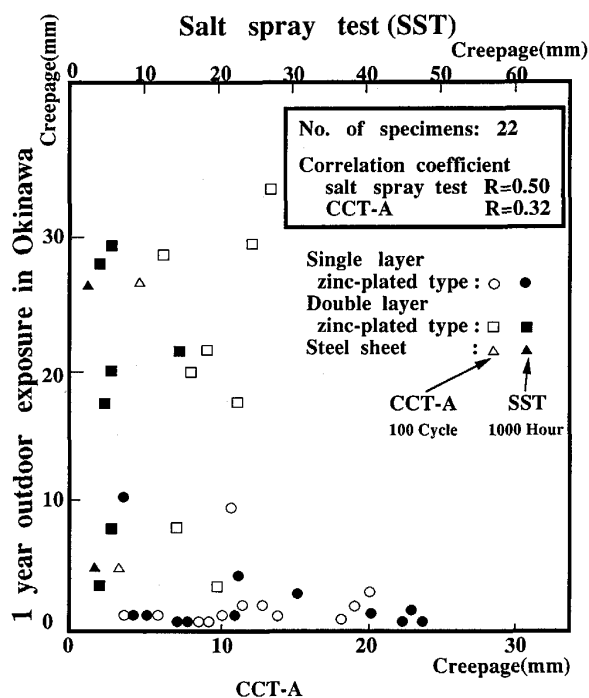


Fig. 6. Correlation between inside-out accelerated corrosion test and Okinawa exposure test (1 year).

促進因子比較を示す。CCT-A は比較的湿潤状態の時間比率が小さい試験法として、また SST は最も大きい試験法として選定した。比較的湿潤状態の時間比率が小さい CCT-A でも、沖縄暴露試験に比べるとその値は大きく、塩の供給量も多い。SST は更にその傾向が著しく、沖縄暴露試験とは全く異なる。さらに Fig. 6 に冷延鋼板および各種めっき鋼板に車体外板用塗装を施した標準テストピースを用いてカット傷からの塗膜下腐食の広がり傾向を比較した結果を示す。沖縄暴露試験では、冷延鋼板及び上層に Fe リッチの Fe-Zn 合金めっき層を持つ一部の 2 層めっき鋼板が著しく腐食しているが、単層 Zn 系めっき鋼板の腐食はかなり抑えられているのに対して、CCT-A では全く逆の結果が得られている。これらより明らかなように沖縄暴露試験と CCT-A との間には負の相関が生じており SST とではその傾向がさらに強くなっている。

そこで沖縄暴露試験との相関を損なわずに促進性を高めるため Fig. 7 に示すようにパネル温度、湿潤率および塩の供給量を沖縄に近付けると同時に乾燥/湿潤繰返し数を極力多くすることにより Fig. 8 に示す CCT-C 法を組んだ。試験条件の組合せ、順序、時間については従来試験法を基本にして、思考錯誤により決定した。CCT-C 法は外観上も錆汁の量が少ないスキップ状の錆として沖縄の錆を良く再現しており、腐食生成物の X 線回折による構造解析結果でも α -FeOOH、 γ -FeOOH 及びアモルファスの比率がほぼ同じで類似した錆が認められている。そして Fig. 6 と同様に各種めっき鋼板の同時評価においても Fig. 9 のように沖縄と高い正の相関が得られている。さらに促進性の面では Fig. 10 のよう

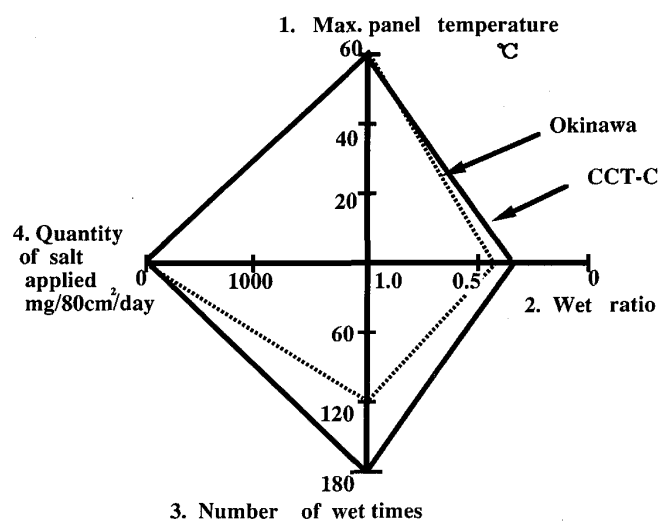


Fig. 7. Corrosion acceleration factors with CCT-C test procedure.

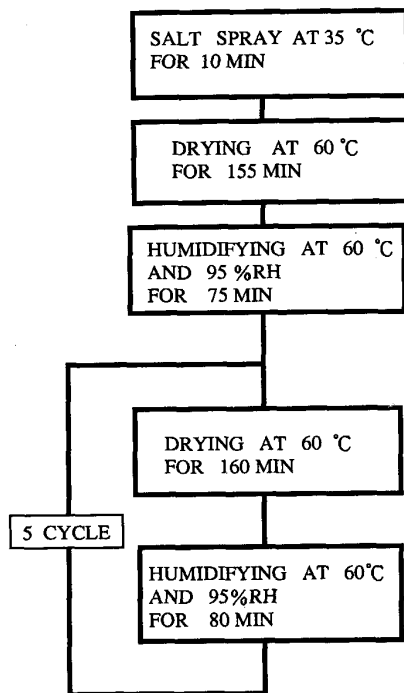


Fig. 8. Condition of CCT-C test procedure.

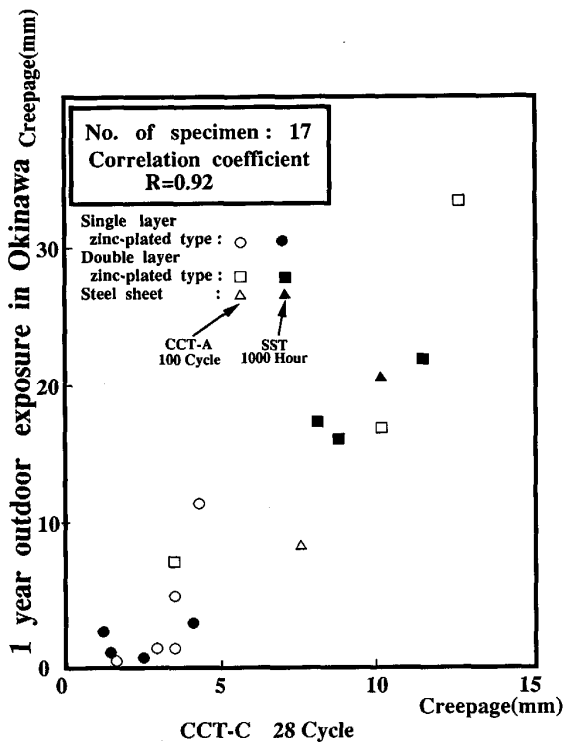
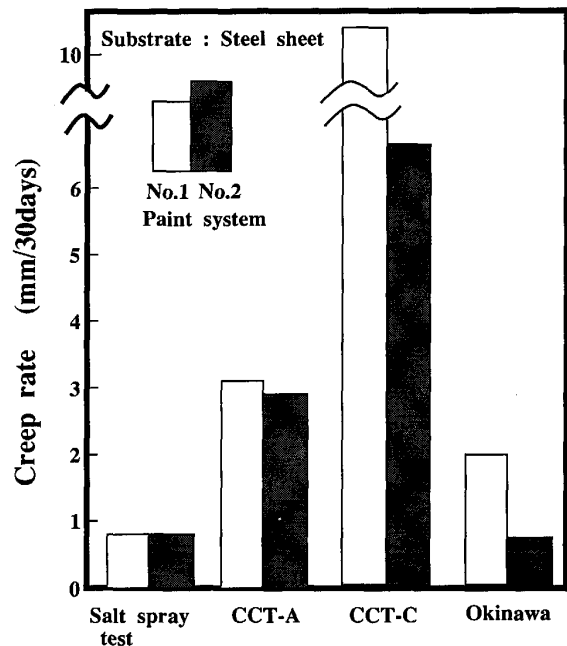


Fig. 9. Correlation between CCT-C test and Okinawa exposure test.

に沖縄暴露に比較して極めて高い促進性を得ると同時に冷延鋼板上における塗膜下腐食を抑制する化成皮膜中の重金属の効果（Bタイプ）も明確に再現することができた。



Paint system No. 1 : Type A phosphate + CED (20 μ m)
+ surface (40 μ m) + topcoat (40 μ m)
No. 2 : Type B phosphate + CED (20 μ m)
+ surface (40 μ m) + topcoat (40 μ m)

Fig. 10. Comparison of corrosion acceleration under paint film.

4・2・3 塗膜傷つけ条件

塗膜傷の形状も重要なパラメーターである。特に亜鉛めっき鋼板の塗膜損傷部の腐食挙動はカソード支配であり、カソード/アノード面積比と塗膜下腐食との関係は大きく、カソード/アノード面積比つまり傷部における地鉄露出面積/めっき露出面積の比が小さいほど腐食電流密度が低下することが知られている²⁴⁾³²⁾。従って寿命をなるべく正確に評価するためには腐食促進試験前の塗膜傷形状も実際の形状に近付ける必要がある。著者らは実車のチッピング傷の再現性や精度を向上させる目的で1/20カラットのダイヤモンド結晶を圧縮空気により50～200 km/hの速度で塗膜表面に衝突させるダイヤモンドショット法を開発した³³⁾。この方法により得られる傷は市場で生じる傷を良く再現している。

4・2・4 大気腐食環境の地域差

Fig. 11に、各代表暴露地におけるめっき鋼板と冷延鋼板とのクリープ幅比を示す。すべての暴露地でクリープ幅比が1.0以下つまり、めっき鋼板の耐食性が冷延鋼板に比較して優れる傾向にあるもののその差は0.07～0.7と大きい。大気腐食環境が異なれば腐食形態も異なるため、対象地域によって試験法の内容を変える必要があるが、実用上は、今回提案した方法で全地域の評価に適用可能と考える。

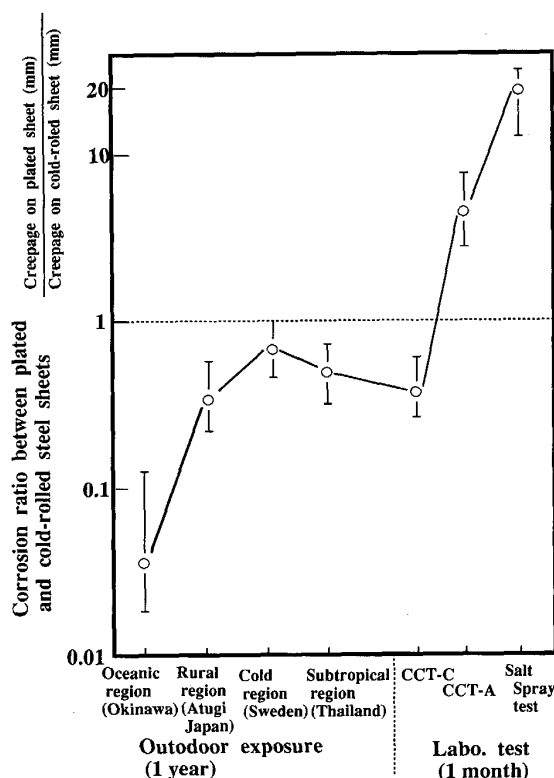


Fig. 11. Comparison of differences among exposure test areas.

4.3 外面用 Zn-Ni 合金めっき鋼板の評価

4.3.1 促進試験による評価

Fig. 12 のように冷延鋼板に比較して亜鉛めっき鋼板の塗膜下腐食抑制効果は大きい。特に Zn-Ni 合金めっき鋼板は目付け量が少ないにもかかわらず良好な耐食性がえられている。

5. ま と め

(1) 自動車車体の腐食は内面と外面とで腐食環境もメカニズムも大きく異なるため寿命評価用にはおのおの最も適した促進試験法を適用しなければならない。

(2) 内面腐食は基本的に塩分供給, 乾燥, 湿潤過程を組み込まれた試験法にて評価可能であり, 内面腐食寿命を評価するにはむしろ実車の加工条件や形状をパラメーターにすべきである。

(3) 外面腐食は大気腐食環境に大きく依存するため, 外面腐食寿命を評価するには腐食の激しい特定の地域を基準にしたパネル温度, 湿潤率, 乾燥/湿潤繰返し数, 塩の供給量等の環境因子を最重要パラメーターにすべきである。

(4) 内面用および外面用台上腐食促進試験法により各

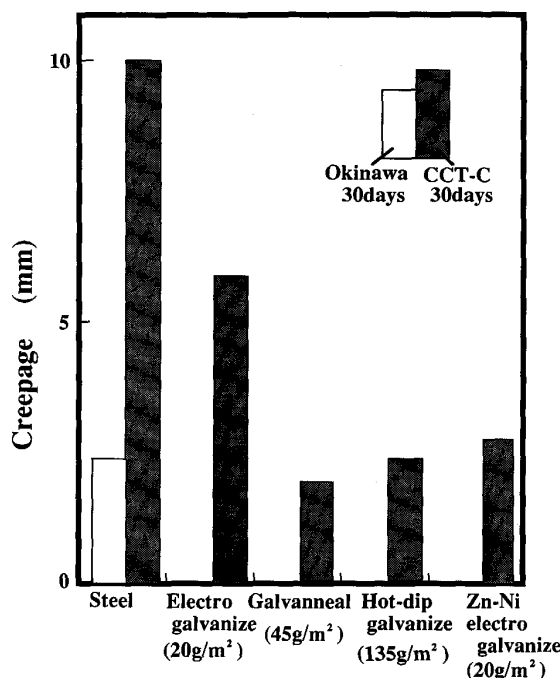


Fig. 12. Corrosion resistance at place of cross-cut damage.

種表面処理鋼板を評価した結果, 車体用表面処理鋼板として有機被覆 Zn-Ni 合金めっき鋼板が優れていることが明らかになった。

今後さらに防錆長寿命化が進むとともに適材適所を基本としたきめ細かい防錆対策が求められ, 地域別, 車両部位別の最適促進試験法の確立がさらに必要になると考えられる。

文 献

- 1) 田代綾夫, 小山 浩, 南山正美, 中尾泰弘, 坂内恒雄: 日産技報, 15 (1979), p. 174
- 2) M. R. LAMBERT, R. G. HART and H. E. TOWNSEND: SAE, 831817 (1983)
- 3) J. B. VRABLE: SAE, 850002 (1985)
- 4) T. WATANABE, M. OHMURA, T. HONMA and T. ADANIYA: SAE, 820424 (1982)
- 5) I. KOKUBO, S. NOMURA, H. SAKAI, M. SAKAGUCHI and M. IWAI: SAE, 8305181198
- 6) 岡 襄二, 岩倉英昭, 高杉政志, 寺崎典男: 鉄と鋼, 68 (1982), S1094
- 7) 坂内恒雄, 三浦俊勝, 山田登喜男, 松本和勝, 中尾泰弘, 綾部典秀: 自動車技術会 84 年春季講演予稿集 (1984), 841033
- 8) S. TSUGAWA, T. MOHRI, S. KOBAYASHI and T. ICHIDA: SAE, 850004 (1985)
- 9) T. FURUBAYASHI, A. SATO and H. HIRANO: IDDRG Paper (1986), p. 285
- 10) 山下正明, 江夏 亮, 安谷屋武志, 原 富啓: 鉄と鋼, 72 (1986), p. 1038
- 11) P. ASANTI: Inst. Mech. Eng., London (1968)
- 12) J. C. BITTENCE: Machine Design, Part I, 7 (1976) Oct., p. 108, Part II, 11 (1976) Nov., p. 146

- 13) R. BABIAR: SAE, 820338 (1982)
- 14) E. VOS: Programme Québécois anti-rouille (1979)
[Delplace Ltd., Mantreal]
- 15) S. TSUGAWA, T. MOHRI, S. KOBAYASHI and T. ICHIDA:
SAE, 850004 (1985)
- 16) G. D. KENT, K. J. HACIAS and N. A. FOTINOS: SAE, 831812
(1983)
- 17) E. T. NOWAK, L. L. FRANKS and G. W. FROMAN: SAE,
820427 (1982)
- 18) 鶴田光男, 保科和宏: 色材, **54** (1981), p. 706
- 19) 下郡一利, 三木賢二, 池田貢基, 野村伸吾, 寺田 誠:
鉄と鋼, **70** (1984), A100
- 20) 安谷屋武志, 原 富啓, 鷺山 勝, 本間俊之, 渡辺 勉:
鉄と鋼, **70** (1984), A92
- 21) 本庄 徹, 京野一章, 大和康二, 市田敏郎: 鉄と鋼, **70**
(1984), S1193
- 22) T. KURIMOTO, Y. HOBOSH, H. OISHI and K. YANAGAWA: SAE,
831837 ©19 (1983)
- 23) 北山 実, 三吉康彦, 伊藤陽一, 小屋原英雄: 鉄と鋼, **70**
(1984), A104
- 24) 黒川重男, 番 典二, 大和康二, 市田敏郎: 鉄と鋼, **72**
(1986), p. 1111
- 25) Y. MIYOSHI, M. KITAYAMA, K. NISHIMURA and S. NAITO:
SAE, 850007 (1985)
- 26) W. FUNKE: Corrosion Control by Organic Coatings, ed.
by H. LEIDHEISER, Jr. (1981), p. 97 [NACE]
- 27) R. T. RUGGERI and T. R. BECK: Corrosion, **39** (1983),
p. 452
- 28) 黒川重男, 番 典二, 市田敏郎, 入江敏夫: 鉄と鋼, **70**
(1984), A96
- 29) 北山 実, 米野 実, 増田一広, 岡 襄二: 鉄と鋼, **71**
(1985), p. 749
- 30) 小田, 山本: 色材, **35** (1983)
- 31) U. R. EVANS: Corrosion Science, **9** (1969), p. 813
- 32) 迫田章人, 若野 茂, 西原 実: 鉄と鋼, **72** (1986),
p. 1106
- 33) H. KOYAMA and T. SAKAUCHI: FISITA (1982) Nov.,
8~12