自動車車両における防錆鋼板の穴あき腐食と防食機構*

藤田 栄**, 梶山 浩志**

** NKK 総合材料技術研究所 マテリアルズ・ソリューション研究センター

Perforation of Coated Steel Panels on Automobiles and its Corrosion Mechanism

Sakae Fujita** and Hiroshi Kajiyama**

** Materials Solution Research Dept., Materials and Processing Research Center, NKK

The effect of galvanized corrosion steel sheets and zinc-rich primer coated steel sheets on the perforation corrosion of actual automobiles and the relevant corrosion mechanism was studied. Perforation occurred in 6-7 years for zinc-rich primer coated steel panels inside of door hems and after more than 14 years for galvanized steel sheets with 120 g/m² zinc coating mass in the lapped side-sill. Perforation corrosion of galvanized steel panels can be divided into 4 corrosion processes on the basis of measured perforation depth and analysis of iron rust for North American automobile bodies. The period in which zinc corrosion controls the corrosion of the steel substrate played a very important role in determining the period until perforation occurs in road salting regions.

Key words : automobile, perforation corrosion, zinc, coating, galvanized steel, zinc-rich primer coated.

1. 緒 言

北米、北欧では、冬季間における自動車の交通確保を目的として高速道路に塩化物系の融雪塩を散布する。そのため、自動車は極めて厳しい腐食環境にさらされており¹⁾、これらの地域では自動車の防錆品質目標が設定されている²⁾。自動車メーカーは、防錆目標を克服するために防錆鋼板の適用や化成処理方法の改善などの各種防錆対策を実施してきた²⁾⁻⁵⁾。1980年代後半に提示された米国 BIG 3 の防錆品質目標「10-5-2-1」²⁾、すなわち、「10年穴あきなし、5年外観さびなし、2年エンジンルーム内発さびなし、1年足廻り部品の外観さびなし」は、世界の自動車メーカーの防錆品質目標として位置づけられてきた⁶⁾。最近では、欧州において「10-5-2-1」よりもさらに厳しい12年穴あきなし「12年防錆保証」が提示されており、自動車車両の長寿命化への要求は年々強まっている。

自動車腐食の厳しい部位は、穴あき腐食が問題となる「鋼板合わせ部」と外観腐食が問題となる「外板外面部」である。とりわけ、車体の鋼板合わせ部は、鋼板と鋼板の合わせ部内部から発生する腐食で補修が難しいことから、自動車車両の防錆対策の最重要部位として位置付けられている。

1990年代以降、欧米において自動車の腐食実態調査が実施され⁷⁾⁻¹⁰⁾、車種別の防錆レベルや亜鉛めっき鋼板の適用効果、化成処理方法の改善効果などが明らかになってきた。しかし、鋼板合わせ部における「穴あき」の発生年数やそれによらず防錆鋼板の種類の影響と防錆機構について明らかになっていない。

そこで著者らは、北米融雪塩散布地域を長期間走行し

た自動車を回収して、耐穴あき腐食におよぼす各種防錆鋼板の効果と防錆機構について検討したので報告する。

2. 実 験 方 法

2.1 供試車体

北米融雪塩散布地域を5年～11年走行した自動車を回収した。Table 1は、各車体の代表的な部位に適用されていた防錆鋼板の種類ならびにめっき付着量を示す。ここで、CRSは冷延鋼板、GIは溶融亜鉛めっき鋼板、EGは電気亜鉛めっき鋼板、ZCMはジンクリッチ系プライマー塗装鋼板¹¹⁾を示す。回収地域は、融雪塩を散布している米国ミシガン州デトロイト市であった。自動車の所有者は融雪塩散布地域に在住であり、自動車はディーラーでの2次防錆処理が行われておらず、いずれの自動車も無事故車であった。回収車のエンジンの排気量は1500～3000 ccであった。

2.2 外観腐食状況の観察方法

回収後、各車体の外観調査を行った。内装はすべて取り外し、以下の3段階で腐食評価した。穴あき腐食の段階 (P)、赤さび発生(径が1 mm以上)の段階 (S)、赤さび発生(点さび程度：径が1 mm以下)の段階 (R)。なお、Table 2中には、各腐食の形態の発生部位を括弧で示した。すなわち、平板部は (f)、鋼板合わせ部は (l)、鋼板合わせ部でもへム部鋼板合わせ部は (h) と記した。たとえば、外板外面の平板部 (f) に径が1 mm以上の赤さび発生が発生している場合にはランキング S (f) と記す。なお、Fig. 1に自動車車両の代表的部位と名称を示す。

2.3 合わせ部内部の亜鉛腐食生成物の同定方法

亜鉛めっき鋼板が適用されていた部位で鋼板と鋼板の重なった「鋼板合わせ部」の隙間部から、白色の腐食生成物を採取して、X線回折により生成物を同定した。

* 第42回腐食防食討論会(札幌, 1995年)で発表

** 〒721-8510 福山市鋼管町1番地 (1 Kokan-cho, Fukuyama, 721-8510 Japan)

Table 1 Materials of automobiles.

() : Coating weight (outside / inside, g/m²)

		A	B,C	D	E	F,G
Manufactured year		1980	1980	1983	1983	1986
The used period		11years	11years	8years	8years	5years
Hood	Outer	CRS	CRS	ZCM	ZCM	EG (70/70)
	Inner	CRS	CRS	CRS	ZCM	GI (120/120)
Front fender		CRS	CRS	CRS	ZCM	EG (70/70)
Door	Outer	CRS	ZCM	ZCM	ZCM	ZCM
	Inner	CRS	CRS	CRS	CRS	CRS
Side-sill	Outer	CRS	GI (120/120)	GI(120/120)	ZCM	GI (120/120)
Rear quarter	Outer	CRS	EG (0/90)	EG(0/90)	ZCM	EG (0/90)
Trunk rid	Outer	CRS	CRS	CRS	ZCM	EG (0/90)
	Inner	CRS	CRS	CRS	CRS	CRS
Roof		CRS	CRS	CRS	CRS	CRS
Floor		CRS	CRS	CRS	ZCM	GI (120/120)

CRS: Cold rolled steel sheet, ZCM: Zinc-rich primer coated steel sheet

GI: Hot dipped galvanized steel sheet, EG: Electrogalvanized steel sheet

Table 2 Corrosion attacks on outer panels of automobiles.

Vehicle		A	B	C	D	E	F	G
Used period		11 years	11 years	11 years	8 years	8 years	5 years	5 years
Hood		P(h)	S(h)	P(h)	R(h)	P(h)	R(h)	R(h)
Front fender	left	P(f)	P(f)	P(f)	S(f)	R(f)	R(f)	S(f)
	right	P(f)	S(f)	S(f)	S(f)	S(f)	R(f)	R(f)
Front door	left	P(h)	P(h)	P(h)	S(h)	P(h)	S(h)	R(h)
	right	P(h)	P(h)	S(h)	P(h)	S(h)	S(h)	R(h)
Rear door	left	—	—	P(h)	S(h)	—	S(h)	S(h)
	right	—	—	P(h)	S(h)	—	R(h)	R(h)
Side sill	left	P(l)	S(l)	S(l)	R(l)	P(l)	R(l)	R(l)
	right	P(l)	S(l)	S(l)	R(l)	S(l)	R(l)	R(l)
Rear quarter	left	P(l)	S(l)	P(l)	S(l)	P(l)	R(l)	R(l)
	right	P(l)	S(l)	P(l)	S(l)	P(l)	R(l)	R(l)
Rear quarter /Side sill	left	—	S(l)	S(l)	S(l)	P(l)	R(l)	S(l)
	right	—	S(l)	S(l)	R(l)	S(l)	R(l)	S(l)
Trunk rid		P(h)	P(h)	S(h)	R(h)	S(h)	R(h)	S(h)
Roof		S(f)	P(f)	S(f)	R(f)	R(f)	R(f)	R(f)
Floor		P(f)	P(f)	P(f)	S(f)	R(f)	R(f)	R(f)

Types of corrosion

P : Perforation

S : Surface rust(diameter > 1mm)

R : Surface rust(diameter<1mm)

Corroded portion ()

h : Hem portion

l : Lapped portion

f : Flat portion

Fig. 1 Panels on automobile.

2.4 腐食深さの評価方法

車体の鋼板合わせ部（ヘム部の鋼板合わせ部も含む）を分解し塗膜の剝離および腐食生成物の除去を行った後、鋼板合わせ部の内部を単位区画（10 mm×50 mm）に区切った。先端がとがったマイクロメータを用いて各単位区画に発生した腐食孔で深そうな腐食深さを測定し、正常部の板厚との差から各区画の腐食深さを求めた。健全な部分の鋼板板厚分布のばらつきとマイクロ

メーターの測定精度とから、測定誤差は±15 μmである。外板外面側から塗膜下腐食により腐食が生じた部位は測定対象から除外した。

各単位区画の腐食深さ3点から、その最大値を求め、(1)式のGumbel分布¹²⁾により、各部位に発生する最大腐食深さの極値解析を行った。

$$F(x) = \exp(-\exp(-(x-\lambda)/\alpha)) \quad (1)$$

ここで、 x は単位区画あたりの最大腐食深さ、 λ は位置

Fig. 2 Specimen used for evaluation of effect of zinc corrosion products on corrosion of sheet steel in the crevice of lapped portion.

パラメータ（単位区画あたりの最大腐食深さの最頻値）， α は尺度パラメータを示す。

2.5 合わせ部モデル試験

合わせ部内部の腐食におよぼす亜鉛の腐食生成物の影響を検証するために、Fig. 2 に示した構造の合わせ部試験片を腐食試験に供した。合わせ部試験片は、一方が冷延鋼板からなり、これに対して $40\ \mu\text{m}$ のポリエチレンフィルムを2枚挟んでアクリル板を合わせている。合わせ部内部には、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 Fe_3O_4 、 ZnO 、 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ の粉末試料を単独あるいは2種を等量混合して総量 $0.3\ \text{g}$ を均一に充填した。腐食試験は、 $5\ \text{wt}\%$ NaCl 水溶液浸漬 (25°C , 1時間)–室内放置 (25°C , 23時間) のサイクル腐食試験条件で行った。20 サイクルおよび40 サイクルの腐食試験を行った後、合わせ試験片内部に生成した腐食生成物を採取して、X線回折の内部標準法¹³⁾ により鉄さびを定量解析した。また同試験片の腐食減量を併せて測定した。

3. 結 果

3.1 腐食外観

Fig. 3-a, b に、自動車車両に発生した代表的な腐食外観を示す。鋼板と鋼板とが合わさる部位や運転席側のフロアで激しい腐食が発生していることが分かる。Table 2 に、回収車の腐食状況の目視観察結果を示す。以下に、走行年数と使用材料に着目して各走行年車の腐食外観の特徴を示す。

a) 11 年走行車(車体 A)

—全冷延鋼板使用—

車体 A には、Table 1 に示したように防錆鋼板は全く使用されていなかった。サイドシルの鋼板合わせ部、リアークォーターの鋼板合わせ部、サイドシル/リアークォーター鋼板合わせ部や、ドアやフードヘム部の鋼板合わせ部ではそのほとんどが穴あき腐食を起こしていた。一部の部位では、腐食のために鋼板合わせ部が消失しているものもあった。内装を解体したところ、フロアでも腐食が

進行し、穴あきが観察された。また外観腐食も激しく、車体外側全体にわたってチッピング傷が原因と思われる外観さびが多数発生し、チッピング損傷部の中には穴あきにまで進行しているものもあった。

b) 11 年走行車(車体 B, C)

—冷延鋼板、一部亜鉛めっき鋼板、ジンクリッチ系プライマー鋼板使用—

車体 B, C には、一部亜鉛めっき鋼板、ジンクリッチ系プライマー鋼板が使用されていた。冷延鋼板が外板に使用された部位の鋼板合わせ部では、そのほとんどで穴あきが発生していた。冷延鋼板が使用されていたフロア (Fig. 3-a) にも穴あきが発生していた。外板内面にジンクリッチ系プライマー鋼板が適用されていたドアヘム部では、ヘム部内部から腐食が進行しており、合わせ部が消失している部分が観察された (Fig. 3-b)。溶融亜鉛めっき鋼板 (めっき付着量, $120\ \text{g}/\text{m}^2$) が適用されていたサイドシルの鋼板合わせ部は合わせ部に赤さびが発生している程度であった。

冷延鋼板が使用されていた外板外面部は、フード先端にチッピング傷によって発生した塗膜膨れや、鋼板の端面及びその付近からの腐食の発生が多く、穴あきまで進行しているものもあった。溶融亜鉛めっき鋼板を使用していたサイドシル外面には赤さびの発生はなかった。

c) 8 年走行車(車体 D)

—冷延鋼板、一部亜鉛めっき鋼板、ジンクリッチ系プライマー鋼板使用—

車体 D には一部亜鉛めっき鋼板、ジンクリッチ系プライマー鋼板が使用されていた。冷延鋼板が外板に使用された部位の鋼板合わせ部、フロア、ドアヘムで穴あきが発生していた。一方、溶融亜鉛めっき鋼板 (めっき付着量, $120\ \text{g}/\text{m}^2$) が適用されていたサイドシルは部分的に赤さびが発生している程度であった。

冷延鋼板が使用されていた外板外面部は、フード先端にチッピング傷によって発生した塗膜膨れや、鋼板の端面およびその付近からの赤さびが発生していたが、外観さびから穴あきに至る現象は認められなかった。溶融亜鉛めっき鋼板を使用していたサイドシル外面には赤さびの発生はなかった。

d) 8 年走行車(車体 E)

3-a Door
(Automobile B)

3-b Floor
(Automobile C)

Fig. 3 Appearances of corrosion attacks that occurred on automobiles.

—冷延鋼板，ジンクリッチ系プライマー鋼板使用—
 車体 E には，防錆鋼板としてジンクリッチ系プライマー鋼板が使用されていた。フロントフェンダー，サイドシル，リアクォーターなどの鋼板合わせ部と，フード，ドアのヘム部鋼板合わせ部に穴あきが発生していた。フロアーの腐食は，軽微で赤さびが発生している程度であった。冷延鋼板が使用されていた外板外面部は，フード先端にチッピング傷によって発生した塗膜膨れや，鋼板の端面及びその付近からの腐食の発生が観察されたが，外観さびから穴あきに至る現象は認められなかった。溶融亜鉛めっき鋼板を使用していたサイドシル外面には赤さびの発生はなかった。

e) 5 年走行車(車体 F, G)

—亜鉛系めっき鋼板，一部ジンクリッチ系プライマー鋼板使用，冷延鋼板—

溶融亜鉛めっき鋼板 (120 g/m^2) が使用されていたサイドシルの鋼板合わせ部は点さびが観察される程度であった。溶融亜鉛めっき鋼板が使用されてフロアーは，亜鉛の腐食生成物と思われる点状の白さびが発生する程度で腐食は極めて軽微であった。ジンクリッチ系プライマー鋼板の適用部位であるドアヘムでは，ヘム合わせ部に赤さびが発生しヘムが一部膨れていた。

外板外面部はいずれも赤さびの発生はなかった。

3.2 鋼板合わせ部内部の亜鉛腐食生成物

車体 F, G のサイドシル合わせ部より採取した白色の腐食生成物を X 線回折により解析した結果，白色の腐食生成物は， ZnO ， $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ ， $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であることが分かった。

3.3 鋼板合わせ部の腐食状況

Fig. 4 は，走行 5 年の車体 F のドアヘム部の断面を示したものである。また，Fig. 5 に，同部位の外板内面 (ZCM) および内板 (CRS) の腐食深さの分布を示した。なお，内板の腐食深さは，両面の板厚減少を $1/2$ にした値である。ここで，車体 F のドアヘム部では外板内面にジンクリッチ系プライマー (皮膜厚さ $8 \sim 10 \mu\text{m}$)，内板に冷延鋼板が適用されている。車体 B, C, D, E, F, G のドアヘム部も同種の組み合わせでジンクリッチ系プライマー鋼板と冷延鋼板が使用されている。Fig. 5 から明らかなように走行 5 年で外板内面，ならびに内板の腐食が進行していることが分かる。

Fig. 6 に車体 B のサイドシル部断面を示した。また，Fig. 7 にサイドシルの外板内面における腐食分布を示した。車体 B のサイドシル部では内板および外板両面に溶融亜鉛めっき鋼板 (めっき付着量 120 g/m^2) が適用されており，車体 B, C, D, F, G のサイドシル部も同種の防錆鋼板が使用されている。溶融亜鉛めっき鋼板を使用したサイドシルでも，鋼板合わせ部内部に腐食の発生が 2 ヶ所認められたが，その腐食深さは 0.1 mm 以内と軽微であった。

以上のように，塗装が廻っている外部の塗装部は健全であるのに対して，鋼板合わせ部では腐食が進行して，さびが発生していることが断面観察や板厚の減少から確認された。

Fig. 4 Cross section of door hem on automobile F.

Fig. 5 Corrosion depth profiles in the crevice of lapped portion of door hem on vehicle F.

Fig. 6 Cross section of side sill on automobile B.

3.4 鋼板合わせ部の最大腐食深さ

Fig. 8 は，車体 B (11 年走行車)，D (8 年走行)，F

Fig. 7 Corrosion depth profiles in the crevice of lapped portion of side sill on vehicle B.

(5年走行)のドアヘム部の外板内面の単位区画あたりに発生した最大腐食深さを Gumbel 分布の累積確率分布図にプロットした結果である。なお、車体 B は測定区画 20 のうち 16 カ所で穴あきが発生していたため、16 カ所の最大腐食深さは便宜上元板厚 0.78 mm でプロットした。また、車体 E および F では穴あきは発生していなかったため、それぞれの測定区画数は 24 および 18 であった。車体 E および F は、いずれも最大腐食深さは Gumbel 分布にしたがって分布していることが分かる。これらの極値プロットから、尺度パラメータ (α) と位置パラメータ (λ) を求めた。なお車体 B については、穴あきが発生していない区画から外挿してそれぞれの値を求めた。図中にその値を記した。走行年数の増大にともなって、位置パラメータおよび尺度パラメータともに大きくなっていることが分かる。これは、走行年数の増大にともなって、最大腐食深さの分布が大きい方に移行し (位置パラメータの増大)、ばらつきが大きく

Fig. 8 Gumbel distribution of maximum corrosion depth observed in the crevice of door hem on automobile B, D, F.

Fig. 9 Gumbel distribution of maximum corrosion depth observed in the crevice of side sill on automobile B.

なっている (α の増大) ことを示している。

次に、Fig. 9 に車体 B (11 年走行) のサイドシル外板内面の単位区画あたりに発生した最大腐食深さを Gumbel 分布の累積確率分布図にプロットした結果を示した。この部位では、内板外板ともに溶融亜鉛めっき鋼板が使用されている。車体 B に発生した腐食の最大深さは、ほぼ Gumbel 分布にしたがって分布していることが分かる。なお、同じく溶融亜鉛めっき鋼板がサイドシルに適用されていた車体 D (8 年走行) および車体 F (走行 5 年) の鋼板合わせ部内部に微小に赤さびが発生していたが、その板厚減少の測定値は測定誤差の範囲内 (15 μ m) であり、腐食による板厚の減少を正確に測定できなかった。

3.5 模擬試験片による合わせ部シミュレーション試験結果

亜鉛腐食生成物が下地鋼板の腐食に及ぼす影響を合わせ部モデル試験により検証した。鋼板合わせ部の内部に、何も充填していない場合、各種の鉄さびのみを充填した場合、ZnO や $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ などの亜鉛化合物のみを充填した場合、鉄さびと亜鉛化合物との混合物を充填した場合の 4 種類の鋼板合わせ部を作成した。Fig. 10 に、腐食試験における腐食減量を示す。図から、合わせ部にあらかじめ結晶性のオキシ水酸化鉄や Fe_3O_4 を充填すると無充填のものに比較して腐食が促進された。一方、鋼板合わせ部にあらかじめ ZnO や $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ を充填すると下地鋼の腐食は 1/3~1/2 程度抑制されること、また鉄さびに $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ を充填したときも同様に鉄さび単独の充填にくらべて 1/3~1/2 程度に腐食が抑制されることが明らかとなった。Table 3 に、腐食試験 20 サイクル目における鉄さび組成の解析結果を示した。鋼板合わせ部においても、何も充填していないものでは、 α -FeOOH (49 %), β -FeOOH (15

Fig. 10 Effect of zinc corrosion-products on corrosion of sheet steels in the crevice of lapped portion.

%), γ -FeOOH (1%), Fe_3O_4 (13%) が生成していた。これに対して, ZnO あるいは $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ を充填した合わせ部では, 下地鋼板が腐食しても α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH, Fe_3O_4 の結晶さびは生成せず, すべて非晶質さびであった。

4. 考 察

4.1 防錆鋼板の耐穴あき寿命

単位区画あたりの尺度パラメータ α と位置パラメータ λ (最頻値) から, 単位区画 (10 mm×50 mm) の A 倍の面積における最大腐食深さの最頻値 λ' を次式により推定することができる。

$$\lambda' = \lambda + \alpha \ln A \quad (2)$$

なおここで求める最大腐食深さの最頻値 (λ') は, その値より大きい腐食深さが対象とする部位に存在する確率が 63.2%であることを意味している。ここでは, 車体 1 台の各部位を推定対象面積 (50×10×A mm²) としして各部位あたりに発生する腐食の最大腐食深さの最頻

値を求めた。Fig. 11 は, ドアヘム部およびサイドシル部の各部位あたりに発生する最大腐食深さの最頻値の走行年数による変化を示したものである。下地鋼の腐食進行が溶融亜鉛めっき鋼板とジンクリッチ系プライマー鋼板とで同じであると仮定して, ここでは溶融亜鉛めっき鋼板の走行 11 年以上における最大腐食深さの extrapolation はジンクリッチ系プライマー鋼板を適用したときの最大腐食深さの傾きに出来る限り添うように行った。ジンクリッチ系プライマー鋼板を使用したドアヘム部の鋼板合わせ部における最大腐食深さの最頻値は走行 5 年で 0.42 mm と 0.61 mm, 走行 8 年で 0.81 mm と 1.35 mm と推定された。仮に外板の板厚が 0.8 mm の場合, Fig. 11 から, ジンクリッチ系プライマー鋼板を適用したドアヘム部では使用期間が約 6~7 年で穴あき発生が起きることが分かる。一方, 厚目付の溶融亜鉛めっき鋼板 (120 g/m²) を使用したサイドシル合わせ部 (外板) では, 走行 11 年目で最大腐食深さの最頻値は 0.10 mm, 0.41 mm, 0.42 mm と推定された。外板の板厚が 0.8 mm の場合, 溶融亜鉛めっき鋼板は, サイドシル部で少なくとも 14

Fig. 11 Estimation for mode of maximum corrosion depth that were observed in the crevice of lapped panels of side sill and door hem by using double exponential probability.

Table 3 Composition of iron rust collected from crevice of lapped after corrosion testing.

packed products	α -FeOOH	β -FeOOH	γ -FeOOH	Fe_3O_4	Remainder
-----	49	15	1	13	22
α -FeOOH	42	2	2	4	50
β -FeOOH	42	1	2	9	46
γ -FeOOH	25	5	17	7	46
Fe_3O_4	21	2	2	22	53
ZnO	0	0	0	0	100
$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$	0	0	0	0	100
α -FeOOH + $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$	34	0	0	0	66
β -FeOOH + $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$	0	15	0	0	85
γ -FeOOH + $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$	0	0	23	0	77
Fe_3O_4 + $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$	0	0	0	22	78

----- No product was packed in the crevice of lapped panels

Fig. 12 Inside appearance of galvanized sheet steels in the lapped portion of side sill on automobile F that was used for 5 years.

Fig. 13 Inside appearance of galvanized sheet steels in the lapped portion of side sill on automobile B that was used for 8 years.

年は穴あき腐食が発生しないことと推定される。

4.2 防錆鋼板の合わせ部防錆機構

4.2.1 溶融亜鉛めっき鋼板合わせ部の防錆機構

亜鉛めっき鋼板の無塗装平板の耐食性は、一般的には亜鉛めっきが全面を被覆していて、亜鉛金属自体による腐食過程、下地金属が露出して亜鉛金属が下地鋼を犠牲防食する過程、下地鋼が腐食する過程の3段階に分割される。しかし、自動車の鋼板合わせ部では、Fig. 12, 13に示したように、溶融亜鉛めっき鋼板 (120 g/m^2) を適用したサイドシルでは走行5年目 (Fig. 12) から鋼板合わせ部内部の一部分に点状赤さびが発生するが、走行8年 (Fig. 13) でも赤さびの成長は抑制されており、下地鋼の腐食が開始しても腐食が抑制される期間が存在している。そこで、自動車の鋼板合わせ部における亜鉛系めっき鋼板の腐食過程を以下のように分割することにした (括弧内は腐食期間)。

Stage 1: 防錆鋼板のめっき皮膜が全面被覆しそのめっき皮膜が腐食する段階 (τ_1),

Stage 2: めっき面が部分的に消失し下地鋼をめっき皮膜が犠牲防食する段階 (τ_2),

Stage 3: 下地鋼板が腐食するが腐食が抑制される段階 (τ_3)

Stage 4: 下地鋼がめっきを施さないときと同じ速度で腐食する段階 (τ_4)

Fig. 14 にその模式図を示した。以下に、それぞれの腐食過程について考察する。

a. Stage 1, Stage 2

Fig. 14 Schematic for corrosion process in the crevice of lapped panels on automobile.

溶融めっき鋼板 (めっき付着量 120 g/m^2) が使用されたサイドシル合わせ部内部では、走行5年程度で局部的に赤さびが発生しており、亜鉛の犠牲防食過程 (Stage 2) を終了していることが分かる。したがって溶融めっき鋼板 (めっき付着量 120 g/m^2) における Stage 1 と Stage 2 の腐食期間 ($\tau_1 + \tau_2$) は約5年であり、全寿命約14年の約1/3である。

$$\tau_1 + \tau_2 < 5 (\text{year}) \quad (3)$$

下地鋼の腐食速度は stage 4 の腐食期間 (5年) と鋼板板厚さ (0.78 mm) から $0.78 \text{ mm}/5 \text{ 年}$ であり、仮に鉄腐食と同等の電気量の亜鉛が犠牲的に腐食したとすると、亜鉛の犠牲防食による腐食速度は、約 $1424 \text{ g/m}^2/\text{年}$ と計算される。

Stage 1 の亜鉛めっきの腐食速度 $v_1 (\text{g/m}^2 \cdot \text{year})$ とすると、めっきの腐食速度とめっき付着量とは次式の関係が成立する。

$$\tau_1 \cdot v_1 + 1424 \tau_2 = 120 \text{ g/m}^2 \quad (4)$$

$\tau_1 \cdot v_1 > 0$ であることから、めっきの犠牲防食期間、 τ_2 に関して次の関係が成立する。

$$\tau_2 < 0.08 \text{ year} \quad (5)$$

が導き出される。さらに、亜鉛めっき自体の腐食期間、 τ_1 に関して次の関係が成立する。

$$4.92 < \tau_1 < 5.0 \text{ year} \quad (6)$$

すなわち、仮に Stage 2 において亜鉛が下地鋼の腐食速度と当量分犠牲的に腐食したとすると、両者を併せた腐食期間は、ほとんどめっき自体の腐食期間、 τ_1 により支えられており、全腐食過程において犠牲防食過程の期間は短いと考えられる。

b. Stage 3

亜鉛の腐食生成物の存在により下地鋼の腐食が抑制されることは、Fe-Zn 系のめっき鋼板を例に報告されている¹⁴⁾。その防錆機構として、塩基性塩化亜鉛 ($\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$) の安定な生成により腐食環境がアルカリ化し、そのアルカリ環境への変化により下地鋼板の腐食が抑制されると説明されている。そこで、著者らは回収車のサイドシル内部で検出された ZnO や $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ と鉄さびを腐食試験前にあらかじめ充填した合わせ部模擬試験を行ってみたが、Fig. 10 に示したように ZnO と $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ とで腐食抑制効果は同じであった。亜鉛腐食生成物の種類が異なっている、下地

鋼板の腐食に与える影響は変わらないことが分かった。一方、鉄鋼の大気腐食は、鉄(III)のオキシ水酸化鉄と、 Fe_3O_4 などの鉄(III)より価数の低い鉄さびとの酸化還元反応により進行する^{15)~26)}。Evans モデル¹⁶⁾は以下の3つの式の反応式で表される。

[湿潤過程～鉄のアノード溶解およびさびの還元反応]

[乾燥過程～さびの空気酸化反応]

鋼板合わせ部に生成した鉄系腐食生成物の組成は、Table 3 に示したように何も充填していないものでは各種結晶性のオキシ水酸化鉄(III)と Fe_3O_4 が生成しているが、 ZnO や $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ が充填されると生成した鉄さびはすべて非晶質であった。以上のことから、 ZnO や $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ などの亜鉛系の腐食生成物は下地鋼が腐食して生成した鉄さびの酸化還元反応を抑制し、下地鋼の腐食を腐食する作用をしているものと推定される。さらに ZnO と $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ とで腐食抑制効果は同じであることから、亜鉛イオンがその腐食抑制の要因になっているものと推定する。

c. Stage 4

自然環境中で生成する鉄さびは、主に α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH、 Fe_3O_4 および非晶質さびである。各種鉄さびの酸化還元の特徴と北米車体での鉄さび組成の結果から、著者らは北米車体で検出された鉄さびを鉄の酸化還元反応を考慮した3元系(I:「 α -FeOOH」、II:「 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \gamma$ -FeOOH」、III:「非晶質さび+ β -FeOOH」)^{27),28)}に分類することを考案した。その根拠を以下に述べる。

北米車体で検出されたさびの中で、 α -FeOOHは大気環境中で熱力学的に安定であり、(8)式のような還元反応を起こしにくい最終オキシ水酸化物として取り扱うことができるのでこれを他の鉄さびと分割した。これに対して、 γ -FeOOHは湿潤過程の段階で(8)式で Fe_3O_4 に還元されることから、 γ -FeOOHと Fe_3O_4 を同一のさびグループとして分類した。これらの鉄さびに比較して、 β -FeOOHは、 α -FeOOHや Fe_3O_4 に変化しやすい物質であるが、この成分量が北米走行車体の解析結果では極めて微量であることから、非晶質さびと合わせてその他のさびとして分類した。Fig. 15^{26),27)}は、各回収車の各部位に生成した鉄さびの定量分析結果を上述の鉄の酸化還元反応を考慮した三元状態図にプロットした結果である。腐食生成物の組成は鋼板の「鋼板合わせ部」と「外観部」とでそれぞれ特徴的な領域が認められる。鋼板合わせ部は3元状態図の中央部に位置している。Fig. 16^{26),27)}は、各回収車で亜鉛めっき鋼板を適用していた部位に生成した鉄さびの定量分析結果を、上述の鉄の三元状態図にプロットした結果を示す。亜鉛めっきを施した部位では初期には β -FeOOHと非晶質を主体と

Fig. 15 Ternary diagram for the rust composition on the parts of ungalvanized steel panels on automobile A,B and C.

Fig. 16 Ternary diagram for the rust composition at the portion where galvanized steel sheets were applied on vehicles B,C and F.

する鉄さび組成で、最終的には β -FeOOHは消失し、上記の鋼板合わせ部のさび組成領域に到達する。

穴あき腐食の腐食過程(Stage 1~Stage 4)の解析結果と鉄さびの組成変化とを合わせて、亜鉛めっき鋼板が鋼板合わせ部における穴あき腐食過程の概念図をFig. 17に示す。まず、亜鉛自体の腐食(Stage 1)と亜鉛の犠牲防食段階(Stage 2)を経過し、Stage 3において局部的に下地鋼の腐食が開始する。亜鉛腐食生成物が存在する環境では、鉄さびは非晶質さびが主体で、一部結晶質な鉄さびとして β -FeOOHが生成する。この段階で亜鉛腐食生成物が存在し、亜鉛腐食生成物が鉄さびの酸化還元反応の抑制効果を有している期間は β -FeOOHは、その還元物質である Fe_3O_4 や、最終的な鉄さび組成であるオキシ水酸化物 α -FeOOH、あるいは γ -FeOOHに変化しない。亜鉛腐食生成物の下地鋼腐食抑制効果が失われたあと、下地鋼は鉄さびの酸化還元反応による腐食により、 Fe_3O_4 や、オキシ水酸化物 α -FeOOH、 γ -FeOOHが生成され腐食が促進される。

4.2.2 ジンクリッチ系プライマー鋼板の防食機構

ジンクリッチ系プライマー塗装皮膜が付与していた外

Fig. 17 Schematic for Changes in the rust composition and corrosion process of steel panels on automobile.

板内面は皮膜がいたるところで剥離していた。このことから、ドアヘム部外板にジンクリッチ系プライマーを適用した場合加工時にジンクリッチ系プライマーの皮膜が剥離し、本来持っている塗装としての機能が失われたものと考えられる。すなわちジンクリッチ系プライマーの塗装による防食期間は短く、ジンクリッチ系プライマー鋼板の穴あきに至るまでの腐食期間は、下地鋼板の腐食期間 (τ_4) によって支えられていたものと考えられる。

5. 結 言

北米融雪塩散布地域を5年から11年走行した車体を回収して、その腐食外観調査ならびに極値統計による防錆鋼板の穴あき寿命の解析の結果、以下のことが明らかとなった。

1) 車体の穴あき腐食は、ドアヘム部、サイドシル合わせ部などの鋼板合わせ部で多く発生していた。

2) 厚目付けの溶融亜鉛めっき鋼板 (付着量 120 g/m²) の耐食性は良好であり、穴あき寿命はサイドシル合わせ部で約14年であった。

3) 亜鉛めっき防錆鋼板の腐食過程は、以下の4段階に分割できると考えられる。

Stage 1: 防錆鋼板のめっき皮膜が全面被覆しそのめっき皮膜が腐食する段階 (τ_1)

Stage 2: めっき面が部分的に消失し下地鋼をめっき皮膜が犠牲防食する段階 (τ_2)

Stage 3: 亜鉛腐食生成物により下地鋼板の腐食が抑制される段階 (τ_3)

Stage 4: 下地鋼がめっきを施さないときと同じ速度で腐食する段階 (τ_4)

鋼板合わせ部では、Stage 3の存在が特徴的である。

4) Stage 3の段階で、ZnOやZnCl₂・4Zn(OH)₂は、結晶性の鉄さびの生成を抑制する。鋼板合わせ部にこれらの腐食生成物が生成すると、鉄さびの酸化還元反応が抑制され、下地鋼の腐食が抑制されることをモデル実験により検証した。

5) ジンクリッチ系プライマー鋼板を適用したドアヘム部の穴あき寿命は、約6年～7年であった。

6) ジンクリッチ系プライマー鋼板では、プライマー

塗装が塗装/鋼板界面で剥離して、その塗装の下で下地鋼板の腐食が発生していた。プライマー塗装は使用初期から防食機能を有していなかったものと推定される。

参 考 文 献

- 1) F.O. Wood, Corrosion/78, Paper No.7, NACE, Houston (1978).
- 2) 菅沼 明: 防錆技術セミナー [IX], (社) 鋼材倶楽部防錆特別委員会編, p.134, 東京 (1990).
- 3) N. Sato: Proc. of The Int. Conf. on Zinc and Zinc Coated Steel Sheer (GALVATECH), p.214, ISIJ, Tokyo (1989).
- 4) T. Mottate: ibid, p.625.
- 5) A. M. Kalsen, Jr: ibid, p.271.
- 6) 金丸辰也: 第138, 139回西山記念講座, p.167, 日本鉄鋼協会編, 東京 (1991).
- 7) P. Elliott: Corrosion/'91, Paper No.378, NACE, Cincinnati (1991).
- 8) S. Hedlund: *Automotive Corrosion & Prevention (ACAP)*, SAE, Dearborn, p.255 (1993).
- 9) T.C. Simpson, A.W. Bryabt, G. Hook, R.J. Swinko and R.W. Miller: Corrosion/95, Paper No.394, NACE, Orlando (1995).
- 10) M. Nakazawa, Y. Miyoshi and D. Davidson: Corrosion/95, Paper No.375, NACE, Orlando (1995).
- 11) L.A. Roudabush, H.E. Townsend and D.C. McCune: SAE Int. Proc. of the 6th Automotive Corrosion and Prevention Conference, Paper no. 932334, Dearborn (1993).
- 12) E.J. Gumbel: "Statistics of Extremes", Columbia Univ. Press (1958); 河田滝夫, 岩井重久, 加藤滋男訳, 「極値統計学—極値理論とその工学的応用」復刻版, 生産技術センター新社 (1978).
- 13) 平林 真, 岩崎 博共訳: 「X線結晶学の基礎」: 丸善株式会社, p.529 (1973).
- 14) 三吉康彦, 吉田 誠, 小田島寿男, 金丸辰也, 新藤芳男: 新日鉄技報, 347, 16 (1992).
- 15) 三沢俊平 (T. Misawa): 防食技術 [Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)], 32, 657 (1983).
- 16) U.R. Evans: *Corros. Sci.*, 9, 813 (1969).
- 17) 三沢俊平: 日本材料学会腐食防食部門委員会資料, 30 [165] part 6, 9 (1991).
- 18) A.K. Singh, T. Ericsson and Haggstrom: *Corros. Sci.*, 25 [10] 931 (1985).
- 19) J. Kassim, T. Baird and J.R. Fryer: *Corros. Sci.*, 22 [2] 147 (1982).
- 20) T. Misawa, M. Yamashita, H. Miyuki and H. Nagano: Proceedings of 12th Int. Corros. Cong., p.612, Houston (1993).
- 21) U. Schwertmann and R.M. Cornell: "Iron Oxides in the Laboratory", p.10, Weinheim, New York, Basel and Cambridge (1991).
- 22) T. Misawa: *Corros. Sci.*, 13, 659 (1973).
- 23) J.T. Keiser, C.W. Brown and R.H. Heidersbach: *J. Electrochem. Soc.*, 129, 2686 (1982).
- 24) Y. Maeda, Y. Matsuo, S. Sugihara, N. Momoshima and Y. Yakashima: *Corros. Sci.*, 33 [10] 1557 (1992).
- 25) M. Stratmann, K. Bohnkamp and H.J. Engell: *Corros. Sci.*, 23 [9] 969 (1983).
- 26) 岡田秀弥, 細井祐三, 湯川憲一, 内藤浩光: 鉄と鋼, 55 [5] 355 (1969).
- 27) 藤田栄, 梶山浩志, 山下正明, 西本昭彦: 鉄と鋼, 81 [12] 1162 (1995).
- 28) S. Fujita and H. Kajiya: Corrosion/95, Paper No. 378, NACE international, Orlando (1995).

(Manuscript received September 13, 2000;
in final form December 25, 2000)