

自動車車体用 Zn 系めっき鋼板の腐食機構

Study on Corrosion Mechanism of Zinc Alloy Coated Steel Sheet for Automotive Body Use

林 公隆^{*(1)} 伊藤 陽一^{*(1)} 三吉 康彦^{*(2)}
Kimitaka HAYASHI Yoichi ITO Yasuhiko MIYOSHI

抄 録

車体腐食は問題視すべき重要度から塗膜下腐食と孔あき腐食に大別される。従来、これらの腐食について定性的な把握がなされているが、定量的に充分な検討がなされていないのが現状である。本稿では Zn 系めっき鋼板の各種腐食機構とめっきの防食作用の発現という観点から行われた最近の研究成果のうち、(1)腐食傾向が顕著に異なる乾湿繰り返し環境と濡れ環境における塗膜下腐食形態、機構、及び塗膜下でのめっきの腐食回路モデルによる腐食速度の定式化と(2)市場車調査を基に孔あき腐食の腐食形態、機構及び Zn 系めっき鋼板の防食的な役割について述べた。

Abstract

The corrosion of automotive bodies is roughly divided into two types, under-film corrosion and perforation corrosion, based on their importance in corrosion prevention. Hitherto, these two types of corrosion have been qualitatively determined but not fully studied from a quantitative viewpoint. Of the recent studies made on the corrosion mechanism of zinc alloy coated steel sheet and the effect of the coating on corrosion prevention, the present paper describes (1) the form and mechanism of under-film corrosion in wet and wet & dry cycle environments where markedly different corrosion tendencies are exhibited, and the formulation of coating corrosion speed according to the under-film corrosion circuit model and (2) the form and mechanism of perforation corrosion and the role of zinc alloy coating in the prevention of this corrosion on the basis of the results of survey of automobiles on the market.

1. 結 言

北米等の腐食環境の厳しい地域での車体耐久使用をめざし車体防錆目標は高度化し、1980年代の終わりには5-10対応と呼ばれる耐外観腐食5年、耐孔あき腐食10年の要求設定に至った。そもそもは北米、欧州で冬期路上凍結防止のために融雪塩が散布されたのを契機に、塩害腐食が社会問題化し、1970年代後半以降自動車車体に Zn 系めっき鋼板が本格的に使用され始めた。その間、自動車車体用鋼板の腐食機構に関する研究が精力的に行われ、かつ飛躍的な進歩を見るに至った。

事実上、問題視すべき重要度から車体腐食を形態的に分類すると塗膜下腐食 (Under-film corrosion) と孔あき腐食 (Perforation corrosion) に大別される¹⁻⁴⁾。この内、前者は外観腐食 (Cosmetic corrosion) の一種でドアやフェンダーの外表面等直接目に触れる車体外面に発生するものであり、錆を伴った塗膜ふくれである。一方、後者はドア内面のヘム加工部等鋼板合わせ部に起こり易い。

これらの腐食抑制への Zn 系めっき鋼板の適用にあたっては腐食環境と腐食形態、機構の関係を明らかにすることが重要であり、従来

から主として塗膜下腐食については塗膜下の pH 測定を通し、腐食形態の議論⁵⁻⁹⁾、孔あき腐食については市場車調査による鋼板合わせ部の腐食発生部位の議論⁹⁾がなされているが、そのほとんどは定性的であり、特にめっきの防食作用に関する定量的な検討がなされていないのが現状である。

本論文では上記を踏まえて、Zn 系めっき鋼板の腐食に関するこれまでの研究成果のうち、(1)腐食傾向が顕著に異なる乾湿繰り返し環境と濡れ環境における塗膜下腐食形態、機構、及び塗膜下でのめっきの腐食回路、腐食速度の定量化と(2)市場車調査を基に孔あき腐食の腐食形態、機構、及び Zn 系めっき鋼板の防食的な役割について述べる。

2. 塗膜下腐食

2.1 腐食形態及び機構

2.1.1 乾湿繰り返し環境

塗装後の Zn-Fe (15%)、Zn-Ni (11%) 合金めっき鋼板の表面にナイフで地鉄に達するきずを入れた後、大気暴露試験 (ただし、腐食促進のために5回/1週間、5%食塩水をきず部に散布する) を

*⁽¹⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 表面処理研究部 主任研究員

*⁽²⁾ 技術開発本部 鉄鋼研究所 表面処理研究部 主幹研究員
理博

行くと、きず部から塗膜の下を這ってめっきと鋼板の腐食が進行する。暴露6か月目の塗装材の腐食先端近傍の断面観察結果を写真1¹⁰⁾に示す。先端のめっき初期腐食層は塩基性塩化亜鉛 ($ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$) となっており¹¹⁾、この層の直下の地鉄は腐食していないことから、地鉄に先行して犠牲防食的にめっきが腐食先端で腐食し、初期腐食層を形成し地鉄を保護していることがわかる^{10,12,13)}。

一方、腐食先端から後方のきず部近傍の塗膜膨れ部(地鉄が腐食して体積膨張を起こすため、塗膜の押し上げが見られる部位)から塗膜下の錆を採取し、成分分析を行った結果、主体は非常にポーラスな Fe_3O_4 , $FeOOH$ の鉄錆であり、一部めっきの最終腐食生成物と思われる ZnO , $Zn(OH)_2$ が検出された。又、鉄錆の初期生成物は $Fe(OH)_2$ であることが推定されている^{3,4)}。

更に、腐食機構解明のために塗膜下腐食の pH 測定を行った。大気暴露試験と同等な腐食環境を恒温恒湿装置で設定し、この中に3コート塗装された Zn めっき鋼板の裏側から先端が $10^{-3}m\phi$ の市販の微小 pH 電極を差し込んで固定されたサンプルを放置し、pH の経時変化を調査した。ただし、試験前にサンプルの表面に pH 電極先端から $2 \times 10^{-3}m$ 離して塗膜きずを入れた。図1¹¹⁾に結果を示す。開始から60日程度までは pH は7近傍の値を保ち、腐食が進行してめっき腐食先端が pH 電極に達すると pH は上昇し弱アルカリ性を示す。これは $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ の形成に伴い、水酸イオンが生成されることを意味する。更に、腐食が進行し、pH 電極先端に地鉄の腐食生成物層が到達すると、急激に pH は降下し酸性を示すようになる。その後 pH は徐々に上昇しはじめ鉄錆層はアルカリ性となっていることがわかる。この地鉄の腐食に伴う pH の変化は冷間圧延(以下、冷延と記す)鋼板を用いた測定からも同様な傾向が確かめられている⁹⁾。

以上から、反応機構のまとめを図2¹⁰⁾に示す。腐食は塗膜きず(欠陥)部から開始し、塗膜下を這うように進行する。この時、腐食先端では先ず地鉄に先行してめっきが腐食する(めっき層先行型腐食機構)。めっきは腐食初期に $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ を形成し、最終的に

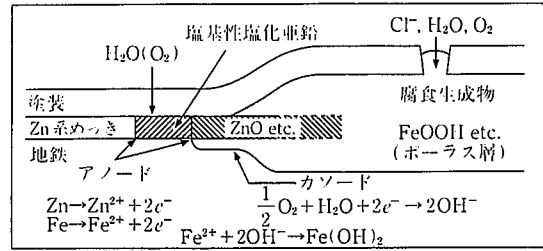
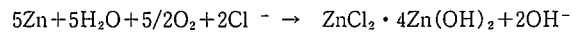


図2 Zn系合金めっき鋼板の塗膜下腐食機構

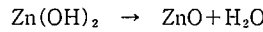
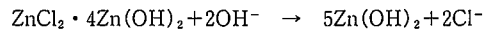
ZnO , $Zn(OH)_2$ へと変化する。 $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ の形成に遅れて地鉄が腐食し始める。地鉄は腐食初期に $Fe(OH)_2$ を生成し、最終的にポーラスな Fe_3O_4 , $FeOOH$ へと変化する。

ここで、めっきの腐食初期においてめっき腐食先端がアノードとなり、Znが溶解し $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ の形成がおこる。カソード反応は酸素還元反応であり、この全反応は次の式で表せる。



この反応は塩基性塩化亜鉛の形成に伴い、pHが上昇する実験事実に基づくものである。

更に、塩基性塩化亜鉛は最終的に $Zn(OH)_2$ を経て ZnO に変化していくものと考えられる。すなわち、反応は以下のように進行する。



上記に示した Zn の腐食反応は、図3^{11,14)}にあるような熱力学による検討結果からも妥当であると考えられる。

2.1.2 濡れ環境

前項と同様な手法で Zn めっき鋼板の SST (塩水噴霧試験 (35°C, 5%食塩水を噴霧)) 環境下での pH 測定を行った。図4¹¹⁾に示される結果より、測定開始から17日目にめっきの初期腐食生成物である塩基性塩化亜鉛の形成に伴って、pHは急激に増加し、9近くまで達した後 pH は数日間停滞する。その後、更に pH は増加し23日目にアルカリプリスター形成のために10.4まで到達した。23日以降、鉄錆層の成長により pH は徐々に減少してゆき約2を示した。ただし、pH 測定と同時にを行ったサンプル断面観察により各 pH 状態での pH 電極と錆層との位置関係は図中の模式図の通りである。

上記から腐食機構は以下のとおりである。腐食は塗膜きず(欠陥)部から開始し、塗膜下を這うように進行する。この時、腐食先端では先ず地鉄に先行してめっきが腐食する。めっきは腐食初期に $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ を形成し、その後、後続する強アルカリのプリスター形成により $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ は安定に存在することができずに溶解して亜鉛酸イオン (ZnO_2^{2-}) となる。更に後続し塗膜きず部下から発生

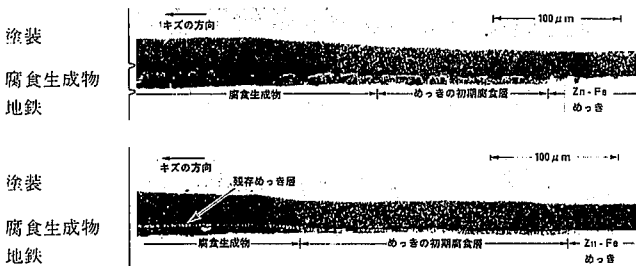


写真1 塗装されたZn系合金めっき鋼板の腐食断面

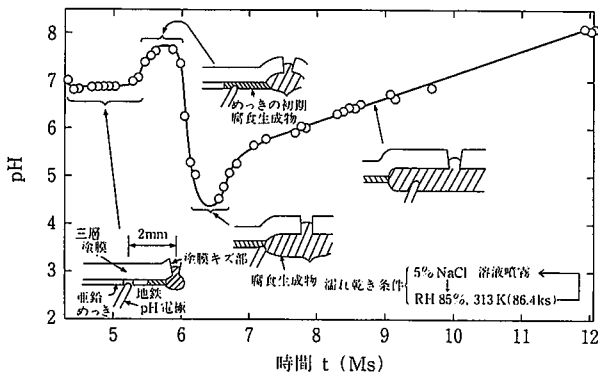


図1 塗膜下腐食のpH経時変化(乾湿繰り返し環境)

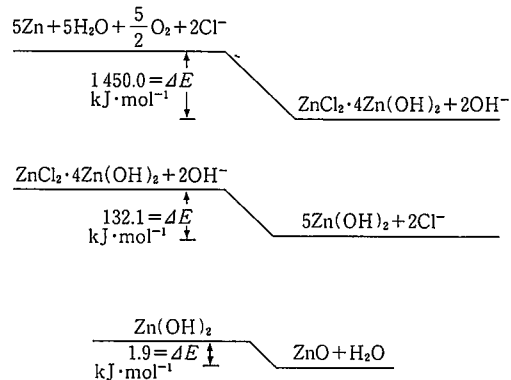


図3 Zn腐食の熱力学的検討

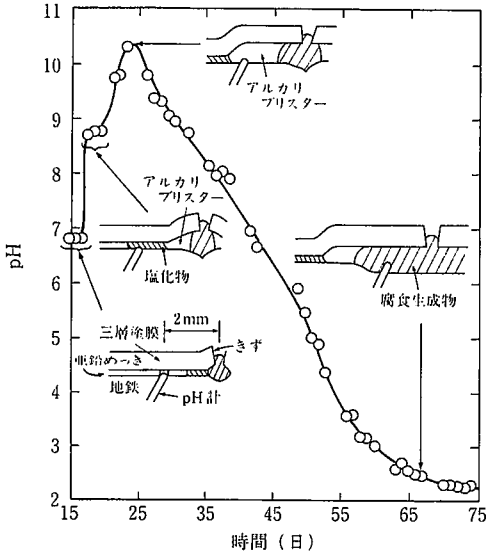
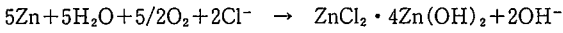


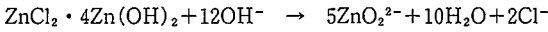
図4 塗膜下腐食のpH経時変化(SST環境)

した鉄錆層が成長する。ここでアルカリプリスターと鉄錆層の形成は地鉄の腐食反応に因るものであり、めっきの腐食反応に直接的に関係しているものではない。この場合、Funkeらが従来から示しているようにアルカリプリスター部では酸素還元反応、塗膜きず部下では地鉄の溶解反応が起こっている。

ここでめっきの腐食初期においてめっき腐食先端がアノードとなり、Znが溶解し $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ の形成がおこる。カソード反応は酸素還元反応であり、この全反応は乾湿繰り返し環境と同様に次の式で表せる。



更に、アルカリプリスターのために反応は以下のように進行する。



上記Znの腐食反応は、図5¹³⁾の熱力学的検討からも妥当であると考えられる。

以上から前述の乾湿繰り返し環境と同様な腐食形態の特徴はめっきの腐食初期に $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ が形成することであり、これはZn系めっき鋼板に共通する現象である。

2.2 めっきの腐食回路及び腐食速度の定量化

実際の塗膜下腐食の進行速度は、定性的にめっきの合金組成、付着量、腐食環境に依存することが知られている。前節で示した大気暴露試験(6か月)とSST環境(6週間)における腐食幅(塗膜きずからめっき腐食先端までの距離)とめっき組成(Zn-Fe合金めっき)の関係をそれぞれ図6¹⁵⁾、図7¹⁶⁾に示す。二つの図の腐食幅(速度)の傾向は明らかに異なっている。めっき種により腐食速度が異なるのは、めっき腐食のマイクロ回路の形成とそこを流れる腐食電流

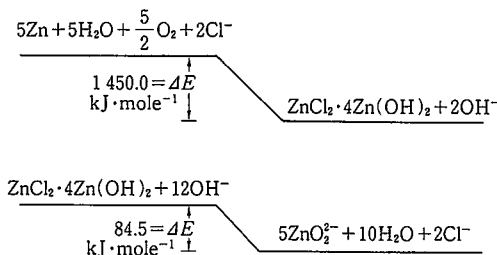


図5 Zn腐食の熱力学的検討

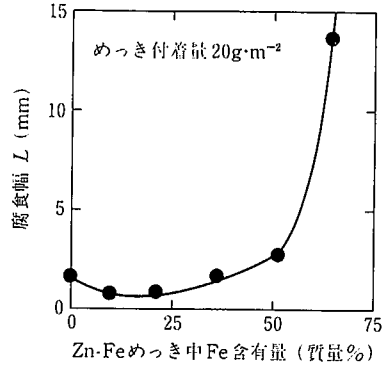


図6 腐食幅とめっき中Fe含有率の関係(暴露6ヶ月)

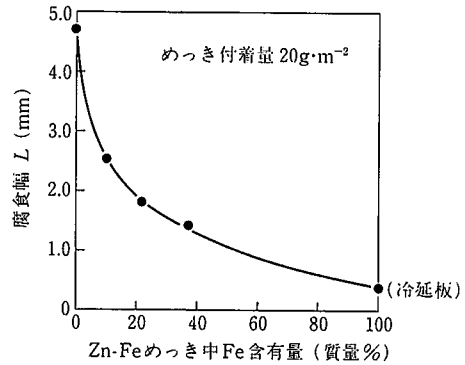


図7 腐食幅とめっき中Fe含有率の関係(SST6週間)

の相違に起因するものと考えられる^{17,18)}。

塗膜下でのめっき腐食のカソード反応は酸素還元反応であると考えられるが、めっきの腐食回路については未だ明らかにされていなかった。これはカソード部位の所在が明確ではないためである。そこで以下の二つの仮定のもとで、めっき腐食速度の定量化式を導出し、めっきの腐食速度とめっき組成、付着量、腐食環境の関係を統一的に解釈することを試みた。

<仮定1>図8¹⁴⁾に示されるように、めっき腐食の先端に二つの腐食回路、すなわちめっき上回路(めっき上にアノード、カソードが存在する回路)とめっき/地鉄間回路(めっき上にアノード、めっき近傍の地鉄上にカソードが存在する回路)が存在し、これらの混在によりめっきの腐食が起こる。

<仮定2>腐食は酸素拡散律速支配でない腐食電流により進行する。

これらの仮定の基で腐食速度について以下の定量化式¹⁴⁾が導かれる。

$$\frac{L}{t} = \frac{M_{Zn} i_0^{P-P}}{nF\rho_{Zn}} \left[1 + \left(\frac{l_c}{l_a} \right) \left(\frac{i_0^{P-S}}{i_0^{P-P}} \right) \frac{m_a + m_c}{m_a} \right] \frac{m_a}{m_a + m_c}$$

ただし、上式中の使用記号の内容は本項の末尾に一覧した。

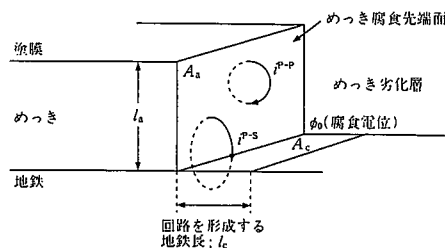


図8 腐食先端でのめっき腐食の回路モデル

上式から、基本的にめっきの腐食速度はカップル初期電流密度 (i_0^{P-P} , i_0^{P-S}) と l_c/l_a の関数で表されることがわかる¹⁷⁾。ここでは、カップル初期電流密度の物理的意味や測定手法の詳細は述べないが、これらは各回路を流れる腐食電流に相当する値であり、図9¹⁵⁾に示されるように主としてめっき合金組成に依存する値である。めっきの電防距離に相当する l_c は主に腐食環境に依存し、乾き度合いが増すと減少する¹⁹⁾。又式中の m_a , m_c も厳密にはめっき組成等に依存する値であるが、ここでは定数 ($m_a=3.5, m_c=0.5$) とし¹⁵⁾、図10¹⁴⁾に上記の式によってシミュレートされる L/t と l_c/l_a の関係を示す。図中には特に、めっき中の Fe 含有率が0~36%のめっき鋼板に関する例を示した。これより1) L/t と l_c/l_a の関係はめっき組成により異なり、2) めっきの腐食速度 L/t は l_c/l_a の減少(乾き度合いが大又はめっき厚が大)と共に低下することがわかる。

又、 l_a が一定(附着量 $20 \times 10^{-3} \text{kg/m}^2$ の Zn 換算でめっき厚さ $2.8 \times 10^{-6} \text{m}$)での図6、7中の L/t の実測値と定量式を用いて算出された l_c/l_a は図11¹⁵⁾で示されるように大気暴露試験で0.05, SST では0.9となる。防錆鋼板が使用される実際の環境は大気暴露試験のような比較的乾き度合いが高い環境であり、 l_c 値が極めて小さいものと予想される。すなわち $l_c/l_a=0.05$ の条件下ではめっき中の Fe % が10~20%の低合金でめっき腐食速度が最も小さくなることが図10から理論的に予測される。現在使用されている合金化熔融亜鉛めっき鋼板や電気 Zn-Fe 合金めっき鋼板のめっきはこの組成領域に設計されており、耐食性上は最適なめっき設計となっていることがわかる。

なお、ここでは述べないが、Zn めっき腐食の速度論²⁰⁾、めっきの附着量の耐食性への効果¹⁹⁾、めっき鋼板の耐食性評価法²¹⁻²³⁾についても詳細検討が行われた。

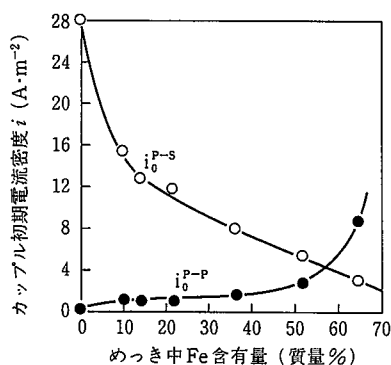


図9 カップル初期電流密度とめっき中Fe含有率の関係

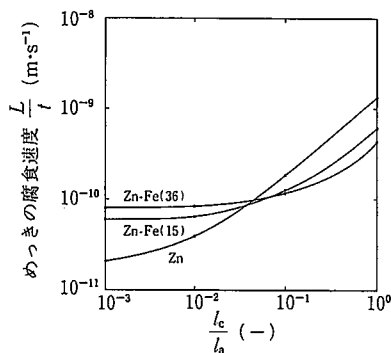


図10 めっきの腐食速度と l_c/l_a の関係

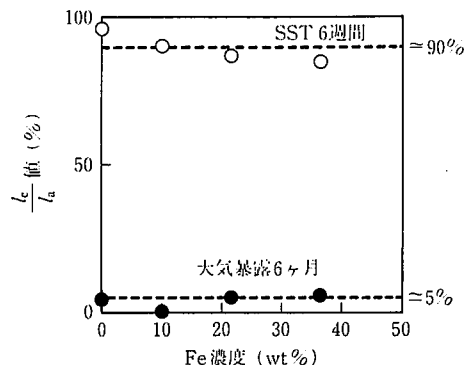


図11 l_c/l_a とめっき中 Fe 含有率の関係 (めっき附着量 20g/m^2)

記号：

- i^{P-P} ：めっき上回路を流れる腐食電流密度
- i^{P-S} ：めっきと地鉄間回路を流れる腐食電流密度
- i_0^{P-P} ：めっき-めっきのカップル初期電流密度
- i_0^{P-S} ：めっき-地鉄のカップル初期電流密度
- l_a ：めっき厚み
- l_c ：めっきと地鉄間回路形成に寄与する有効地鉄長(電気防食距離)
- m_a ：(亜鉛のアノード溶解の Tafel 勾配の逆数) $\times 2.303RT/F$
- m_c ：(酸素ガスのカソード還元 Tafel 勾配の逆数) $\times 2.303RT/F$
- F：ファラデー定数
- n：亜鉛の放電電荷数
- ρ_{Zn} ：亜鉛の密度
- M_{Zn} ：亜鉛の原子量
- L：腐食幅(塗膜きずからめっきの腐食先端までの距離)
- t：腐食時間

3. 孔あき腐食

3.1 腐食形態

孔あき腐食は北米等の塩害地を走行した車のドア-ヘム部で最も激しいことが知られている。カナダ市場10年走行車ドア-を解体調査した結果を写真2²⁴⁻³²⁾に示す。同一ドア-内でも部位により腐食

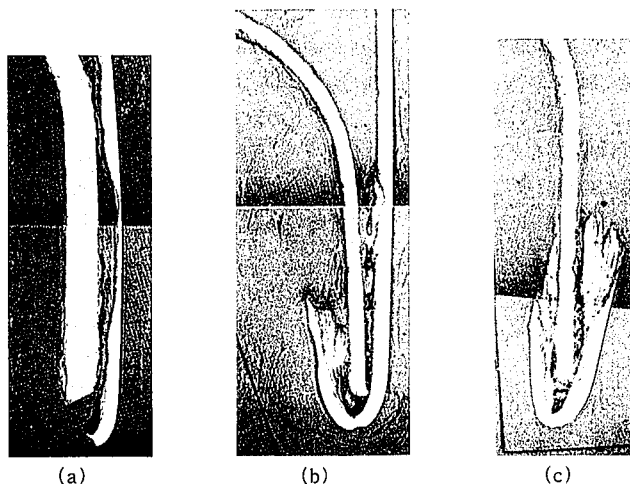


写真2 カナダ市場10年走行車のドア-ヘム部 (a, b, cは同一ドア-で場所が異なる)

の程度は異なる。孔あき腐食が生じる位置は、従来から言われていたヘム上部の開口部ではなく、ヘム内部の鋼板合わせ部からである。又ドアの内外板にめっき付着量が約 $90 \times 10^{-3} \text{kg/m}^2$ のZnめっき鋼板を用いた市場走行4.5年の車のドアを光学顕微鏡やEPMA等により詳しく観察した結果、ヘム内部に塗料が入り込んだり、アドヒーズ等の局部防錆剤が施工されている場合には、これらに被覆されためっき表面では腐食の程度は軽微であることがわかった³⁰⁻³²⁾。すなわち、孔あき腐食が生じやすい部位は塗膜や局部防錆剤に覆われていない裸の部分であり、このことはめっき鋼板の裸耐食性が耐孔あき性を決定しているといえる。4.5年走行車のヘム部で、地鉄の腐食は見られずにZnめっき層が腐食して完全に消失した部分が確認された。このことは $94.81 \times 10^{-3} \text{kg/m}^2$ のめっき層の市場寿命がヘム内部において最低4.5年であると推定される。更に、めっき厚み方向での腐食速度を算定してみる。Znめっき厚みは 10^{-3}kg/m^2 当たり $0.14 \times 10^{-6} \text{m}$ であるから、市場におけるめっきの腐食速度は $94.81/4.5 \times 0.14 \times 10^{-6} \text{m/年} = 2.95 \times 10^{-6} \text{m/年}$ で約 $3 \times 10^{-6} \text{m/年}$ となる。一方、市場における冷延鋼板の孔あきに至る寿命は約2.5年(板厚 $0.7 \times 10^{-3} \text{m}$)と言われており、これを基に冷延鋼板の板厚方向の腐食速度を算定すると約 $3 \times 10^{-4} \text{m/年}$ となる²⁹⁾。従って、鋼板とめっき層の厚み方向の腐食速度比は100:1となり、鋼板に比べZnめっき層の腐食速度は極めて遅いことがわかる。

他方、10年カナダ走行車のヘム合わせ部内面のめっき層のみが腐食している部位での腐食生成物をX線回折で調べた結果、 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ が形成されており、腐食の程度が厳しい部位ほど $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ が減少しZnOが増加していた。又、地鉄の腐食がかなり進行したところではめっきの腐食生成物はほとんどZnOとなっていた。以上から実走行車のヘムフランジ部ではZnめっき鋼板の腐食初期にめっき中のZnが $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ に変わり、更に腐食の進行に伴いZnOへと変化したものと結論づけられる²⁹⁾。このことは前章の図5に示されたような熱力学的検討からも起こり得ることを示唆するものである。

次節ではヘム内部での上記腐食現象を解釈するために、Znの腐食特性及びZnとFeのカップル挙動を検討し、耐孔あき腐食に対するZnめっき層の役割を明らかにする。

3.2 耐孔あき腐食に対するZnめっきの役割

Znの腐食特性を各種濃度の食塩水及びHCl, NaOHを用いて調整された各種pHの溶液100cm³中での50cm²の純Zn板の腐食観察等(腐食生成物の同定、溶液pH経時測定)から検討した。図12からNaCl濃度が1%以上の溶液中でZnの腐食生成物として $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ とZnOが生成されることがわかる。このことからヘム部がNaCl濃度1%以上の環境に曝されたことが予想される。又、図13から各pH溶液(NaCl含まず)中でのZn溶解に伴い、初期pH5~12の溶液が

試料	成分	NaCl (wt%)							
		0	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1	5	10	20
サンプル表面	Zn	←————→							
	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$	←————→							
	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	←————→							
	ZnO	←————→							
溶液中残液	$\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$	←————→							
	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	←————→							
	ZnO	←————→							

図12 Znの腐食生成物とNaCl濃度の関係

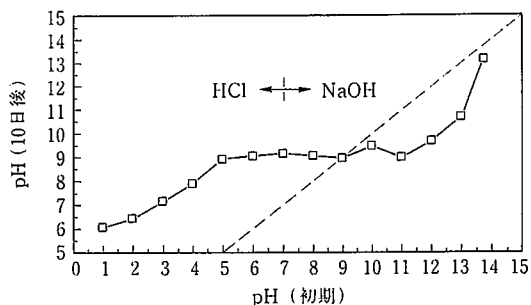


図13 Zn溶解におけるpHの変化

測定10日目にほぼpH9となっており、Zn溶解に伴い溶液pHの安定効果が認められる。これは $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 又は $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ の溶解度積K_pから求められるpH8.5又は9とほぼ同様な値となっている。

更に、めっき鋼板(アウター)と冷延鋼板(インナー)のヘム部(又はアウターパネル内面のめっきとめっき消失部位の露出地鉄間)での電気化学的カップル挙動を調べるために以下のように検討を行った。

まず各種濃度のNaCl溶液中で溶存酸素量を測定した。図14で示されるように化学便覧値と近い値となっており、実測値の信頼性は極めて高い。例として5% NaCl溶液中における実測の溶存酸素量(約4ppm)を用いてFickの第一法則から静止浴での酸素拡散限界電流密度を求めると約 $100 \times 10^{-2} \text{A/m}^2$ となることがわかる。この値から更にヘムフランジ部での犠牲防食可能範囲を求めたものが図15である。アウター/インナー板間電位差はアウター内面のめっき及び冷延板のそれぞれの静止電位の差とした。計算に各濃度NaCl中の当量導電

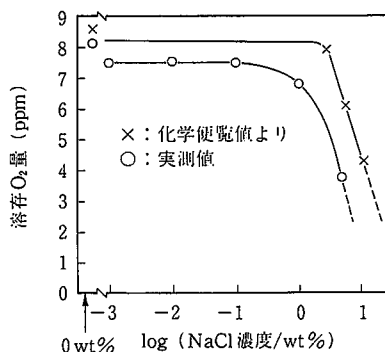


図14 溶存O₂量のNaCl濃度依存性(25°C)

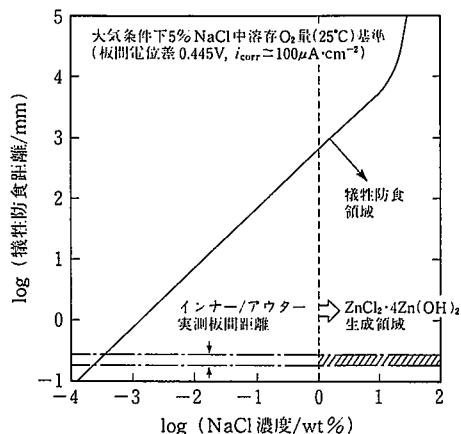


図15 車体ドアヘムフランジ部での犠牲防食可能範囲

率として化学便覧値を用いた。北米走行車のインナー／アウターの板間距離は実測で $180\sim 200\times 10^{-6}\text{m}$ 程度であった。Zn腐食生成物として $\text{ZnCl}_2\cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ が存在する条件を考慮してNaCl濃度1%以上の溶液がヘムフランジ部内に存在したとすると図の斜線領域で示されるようにアウターとインナーの間で十分に犠牲防食が起こり得ることを示唆する。そこでNaOHで調整された各種pHの5% NaCl溶液(100 cm^3)中での測定面積1 cm^2 のZn(純Zn板)とFe(冷延鋼板)の電気化学的カップル挙動(混成電位及び電流の測定)を調べた。図16にpHとカップル電流・静止電位の関係を示す。pHが7近傍から12の範囲でカップル電流は小さく $20\sim 40\times 10^{-2}\text{A}/\text{m}^2$ となるが、この値は溶存酸素量から想定される $100\times 10^{-2}\text{A}/\text{m}^2$ よりも小さな値となっている。12以上の範囲では急激な電流増加が見られる。カップル状態での静止電位もpH7~12では-1Vよりやや卑な電位でほぼ一定であるが、pH12以上では急激に卑となる。この結果を電位-pH図上に示したものが図17である。図中の実測点(○)は図16の電位の平均値である。一方、Fe単独の静止電位の実測点(×)は大気解放の5% NaCl溶液中での値である。Fe単独の実測点がFeの活性溶解領域にあるのに比べ、pHが中性~弱アルカリの領域でFeとZnのカップルにより静止電位が卑となりFeはimmunity, Znはpas-

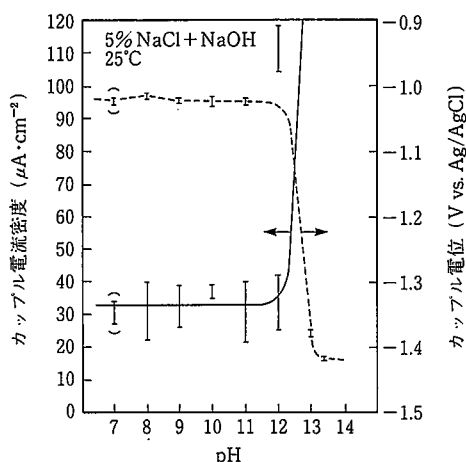


図 16 ZnとFeとのカップル挙動

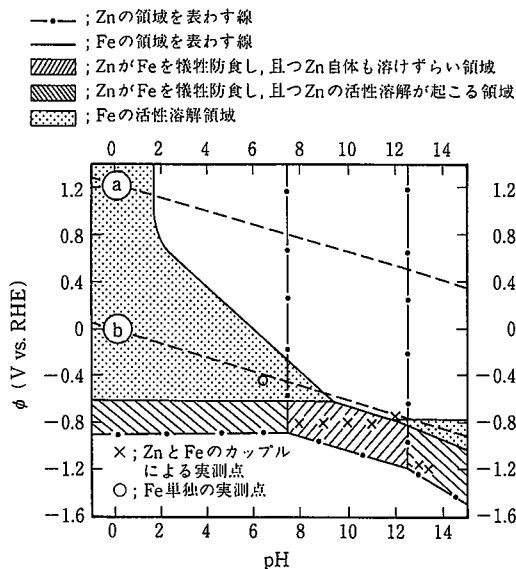


図 17 ZnとFeの電位-pH図

sivationの領域に保たれていることが予想される。pHが中性~弱アルカリの領域でカップル電流が酸素拡散限界電流よりも小さいことから、要因としては久松³³⁾が示した様な保護性のあるZnの腐食生成物皮膜形成によるものと考えられ、前節の美走行車調査結果とラボ検討から $\text{ZnCl}_2\cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ がこれに相当するものと予想される。

以上よりヘム部の鋼板合わせ部での耐孔あき腐食におけるZnめっきの役割³⁴⁾は次のように考えられる。すなわち、鋼板上のZnめっきは地鉄を電気防食するだけではなく、溶解することで環境を弱アルカリ性に安定的に保ち、保護性の $\text{ZnCl}_2\cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 皮膜を表面に形成することで自己溶解をも抑制しているために耐孔あき腐食に有効である。このことは、前節の腐食形態で示したようにめっきの腐食生成物として $\text{ZnCl}_2\cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ が存在し、これにより冷延鋼板とめっき層の腐食速度比が100:1となるものと解釈される。

他方、ヘム部腐食のシミュレート法である図18の工程における合わせ試験片²²⁾の評価結果から図19に示されるような耐孔あき腐食に対するめっき付着量の効果が得られた²⁹⁾。図中で各種めっき鋼板の直線は原点を通らず一定の潜伏期間が存在する。その期間は付着量が多いほど長いことから、この間はZnめっき層のみが腐食していると考えられる。潜伏期間が終了すると、直線が立ち上がり、その勾配は冷延鋼板よりもめっきの方が小さく、かつめっき量が多いほど小さい。これはめっき層消失後も地鉄の腐食挙動が冷延鋼板と異なることを示し、この傾向は平板では見られない現象である。合わせ試験片を開いて観察すると、腐食は局部的に起こっており、地鉄が腐食している部分とめっきが残存している部分が共存している。又、合わせ試験片ゆえにZnを含む腐食生成物が容易に流出せず鋼板表面を覆っていることがわかった。これは前述のように隣接するZnめっきの電気防食作用と腐食生成物の保護作用に因るものと解釈される。実車の場合でも写真2のように局部的な腐食が起こり、腐食生成物がヘム内部から容易に流出しないものと考えられるため、合わせ試験片と同様な現象が起こっているものと推定される。

3.3 腐食機構

市場車解体調査^{24-32,35)}から得られた知見は以下のようである。1)

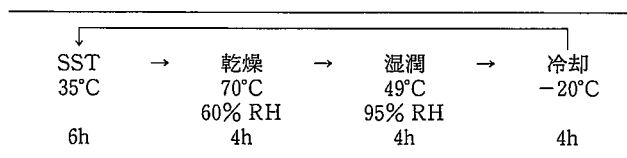


図 18 サイクル腐食試験条件

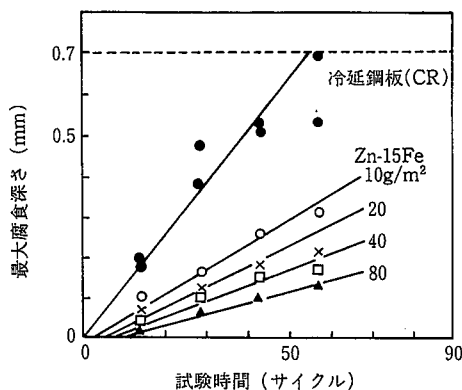


図 19 平板合わせ試験片による孔あきサイクル腐食試験結果

孔あきはへム部内面から外側に向けて進行するものと、へムエッジで発生した腐食がへム内部に進行する場合がある。特に、アドヒーズが不完全施工状態の場合には前者、アドヒーズが充分でもシーラーが不十分な施工状態では後者が起こり易い。2) アウターパネルはインナーパネルよりも腐食が激しい。3) へム内部に腐食生成物が溜まってくると体積膨張によってへムの隙間が広がる。

従って、孔あき腐食メカニズムは次のように考えられる。まず酸素、水、塩化物イオン、泥等の腐食因子が窓等を通してア内部に侵入し、又はへムエッジの腐食部を通し直接へム部に供給され、局部防錆剤の施工不良や経時劣化又は鋼板との接着不良が起こっているればZnめっき層が腐食し始める。へム内部はほぼ無塗装状態であるため腐食し易い。特に、へム内部と外気との温度差があるためへム内面は結露し易く、雨水等の侵入水が消失した後も腐食は継続する。この傾向はアウターパネルで顕著であるため、アウターパネルの方が腐食も激しい。Znめっき層が腐食すると直下の地鉄が腐食し始める。地鉄の腐食生成物の形成に伴い体積膨張が起こるため、へム部の隙間は広がり腐食因子の供給が容易となって腐食は加速される。孔あきはへム内面から外側に向かって進行する。いったん孔が開けば腐食因子はここからも供給されるから腐食は更に加速される。

耐孔あき腐食に関しては、局部防錆が有効であるが、その実際上の施工の不完全さを考慮すると、Znめっき鋼板の適用は必須であり、今後もその使用は続くものと考えられる。

4. 結 言

防食の観点から、自動車車体への適用が目的でZn系めっき鋼板の研究開発が急速に進み、現在各種めっき鋼板が使用されている状況にある。将来的にZn系めっき鋼板の開発や既存の各種鋼板の適材使用を前提とするならば、本質的にはめっきの腐食機構や防食的な役割を明らかにすることが肝要であると考えられる。本稿ではZn系めっき鋼板の各種腐食機構とめっきの防食作用の発現という観点から最近の研究成果について述べた。

参 照 文 献

- 1) 三吉康彦：防食技術, 35(1), 38(1986)
- 2) 三吉康彦：第138, 139回西山記念講座。東京, 大阪, 1991, 日本鉄鋼協会, 139-164
- 3) 林 公隆：日本接着学会誌, 26(5), 194(1990)
- 4) 林 公隆 ほか：鉄と鋼, 76(8), 1309(1990)
- 5) Jossic, T. et al.: CORROSION88, No.355, NACE(1988)
- 6) 三木賢二 ほか：鉄と鋼, 72(9), 1090(1986)
- 7) 池田賢基 ほか：鉄と鋼, 73, S1161(1987)
- 8) 西村一実 ほか：鉄と鋼, 73, 892(1987)
- 9) Vos, E.: Programme quebecois anti-rouille. Delplace Ltd., Montreal, (1979)
- 10) 林 公隆 ほか：鉄と鋼, 76(8), 1317(1990)
- 11) 林 公隆 ほか：鉄と鋼, 78(10), 1577(1992)
- 12) 林 公隆 ほか：鉄と鋼, 76(9), 1496(1990)
- 13) Hayashi, K.: J Mater Product Tech. 6(1), 9(1991)
- 14) 林 公隆：日本金属学会会報, 32(2), 86(1993)
- 15) 林 公隆 ほか：鉄と鋼, 77(10), 1695(1991)
- 16) 林 公隆 ほか：鉄と鋼, 77(10), 1688(1991)
- 17) 林 公隆 ほか：鉄と鋼, 77(7), 1122(1991)
- 18) 伊藤陽一 ほか：鉄と鋼, 77(7), 1133(1991)
- 19) 林 公隆 ほか：鉄と鋼, 78(1), 127(1992)
- 20) 林 公隆 ほか：鉄と鋼, 78(4), 601(1992)
- 21) Miyoshi, Y. et al.: SAE 820334. 1982
- 22) Miyoshi, Y. et al.: SAE 840210. 1984
- 23) Miyoshi, Y. et al.: SAE 850007. 1985
- 24) Ito, Y. et al.: SAE 892580. 1989
- 25) Miyoshi, Y.: ISIJ International. 31(1), 1(1991)
- 26) Miyoshi, Y.: ISIJ International. 31(2), 122(1991)
- 27) 三吉康彦：自動車技術, 45(9), 5(1991)
- 28) Hayashi, K. et al.: SAE 912279. 1991
- 29) Miyoshi, Y. et al.: Proc. GALVATECH'92. Amsterdam, 1992-9, CRM, 528
- 30) 三吉康彦 ほか：新日鉄技報, (347), 16(1992)
- 31) Miyoshi, Y. et al.: Nippon Steel Tech. Rep. (57), 16(1993)
- 32) Miyoshi, Y.: AESF SUR/FIN'93. Anaheim, 1993-6, 1
- 33) 久松敬弘：鉄と鋼, 71(10), 1719(1985)
- 34) 林 公隆 ほか：第39回腐食防食討論会講演集, 443(1992)
- 35) Nakazawa, M. et al.: SAE 932367. 1993