

自動車用鋼材の評価・適用技術 (腐食) 自動車用鋼材の防錆と腐食評価技術

Assessment and Application Techniques for Automotive Steel Materials (Perforation) —Techniques of Corrosion Resistance and Perforation Feedback for Automotive Steel Materials—

藤田 栄 FUJITA Sakae JFE スチール スチール研究所 表面処理研究部 主任研究員(部長)・工博
梶山 浩志 KAJIYAMA Hiroshi JFE スチール スチール研究所 表面処理研究部 主任研究員(副課長)
加藤 千昭 KATO Chiaki JFE スチール スチール研究所 表面処理研究部長・Ph. D.

要旨

実車における外観腐食と穴あき腐食に及ぼす亜鉛めっき鋼板の適用効果と腐食機構について解析した。外観腐食はめっき種よりもめっき付着量の増大により抑制された。穴あき腐食は、ジंकリッチプライマを使用したドアヘム部で6年から7年であり、溶融亜鉛めっき鋼板(めっき付着量片面 120 g/m^2)を使用したサイドシル合わせ部で14年以上の耐穴あき寿命を有していることが分かった。穴あき深さの測定と車体に生成した鉄錆組成の解析結果から、溶融亜鉛めっき鋼板の穴あき腐食過程を4つに分割できることを示した。Znの腐食生成物が下地鋼板の腐食を抑制する期間は、融雪塩散布地域における自動車車両腐食において重要であることが分かった。

Abstract:

The effect of zinc and zinc alloy coated steel sheets on perforation corrosion and cosmetic corrosion on actual automobiles and the relevant corrosion mechanism were studied. Main factor affecting under-film corrosion occurred on the outside of outer panels was coating weight of zinc and zinc alloy coating. Perforation occurred in 6-7 years in zinc-rich primer coated steel panels inside of door hems and after more than 14 years in galvanized steel sheets with 120 g/m^2 zinc coating mass in the lapped side-sill. Perforation corrosion of galvanized steel panels can be divided into 4 processes on the basis of measured perforation depths and analyses of iron rust of automobile bodies used in North America. 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.

1. 緒言

北米、北欧では自動車の交通安全を確保するために冬季間に融雪塩を散布してきた。その散布量は年々増加し、1970年代になり融雪塩による自動車腐食が顕在化し社会問題として取り上げられた。自動車交通の安全を確保するために散布した融雪塩が皮肉にも自動車車両の腐食を引き起こし、自動車の安全走行を損なう要因になった。そのため米国や北欧では車体の防錆品質目標、カナダコードI(1978年)、カナダコードII(1981年)、ノルディックコード(1983年)、米国BIG3自主目標(General Motors Corp., Ford Motor Corp., DaimlerChrysler Corp., 1989年)が提示され、融雪塩散布地域における自動車車両の防錆対策が盛

んに行われた。最近、欧州自動車メーカーから「車両12年防錆保証」の防錆目標が提示され、欧米からの自動車防錆品質への要求はますます厳しくなっている。一方、国内に目を向けると、1990年以降スパイクタイヤの使用地域が年ごとに拡大し、道路への融雪塩散布量はこの10年で急激に増大し、自動車への腐食環境は欧米並みに厳しくなっている。

これに対して、防錆品質目標を克服するために自動車の構造改良や、化成処理技術、塗装技術、鋼板の表面処理技術などの開発が行われてきた。当社も、亜鉛めっきをベースとする各種の自動車用表面処理鋼板を開発してきた。商品化されたものだけでも、Zn系めっき鋼板、Zn-Fe系めっき鋼板、Zn-Ni系めっき鋼板、有機複合被覆鋼板を含めて10種類程度ある¹⁾。

融雪塩散布地域における自動車防錆技術の実際の効果を調査することを目的として、欧米において自動車の腐食実態調査が定期的実施され、自動車メーカー別の防錆レベルや亜鉛系めっき鋼板の適用効果、化成処理方法の改善効果について相対的に明らかにされてきた。しかし、防錆鋼板の種類の影響とめっき付着量の効果、ならびに防錆機構については明らかにされていなかった。

そこで当社では、1980年代後半から各種亜鉛系めっき鋼板を試験的に長期間使用した自動車や北米融雪塩散布地域で実際に使用されていた自動車を回収して外観腐食および耐穴あき腐食に及ぼす各種防錆鋼板の効果と防錆機構について研究を実施してきた。ここでは、実車解析に基づいた研究成果を中心に、当社の防錆鋼板の耐食性の考え方について述べる。

2. 自動車用鋼板の腐食試験法の現状

塩水噴霧試験は古くから金属材料の腐食試験法として一般的に使われてきた試験法である。現在、塩水噴霧試験法を自動車用鋼板の腐食試験法としての材料評価の主規格として位置付けている自動車メーカーはないが、古くはこの試験法が自動車用鋼板の腐食試験法の基本として使われていた。当社では Fig. 1²⁾ に示す塩水噴霧試験および沖縄海岸での暴露試験により自動車用電着塗装を施した各種塗装鋼板の塗膜膨れ幅の調査を行い、塩水噴霧試験が実環境を再現していないことを定量的に明らかにした。実際の環境では、冷間圧延鋼板（CRS：cold rolled steel）を下地とした塗装鋼板に発生した塗膜膨れ幅が最も大きく、亜鉛めっきを施すと塗膜膨れが抑制される。しかし、塩水噴霧試験では、亜鉛めっきを施すと塗膜膨れが最も大きくなる。この原因は、塩水噴霧試験では鋼板表面が常時濡れているのに対して、実環境では濡れている期間が比較的短い乾湿繰り返しであることにありと推定した。塩水噴霧試験法は融雪塩を散布する地域における自動車の腐食を再現していないことから、自動車メーカーは各社独自に腐食試験法の開発・規格化を行ってきた^{3,4)}。

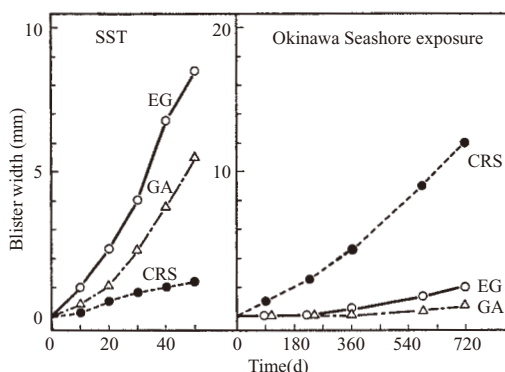


Fig. 1²⁾ Growth of the blister widths in the SST and Okinawa Seashore exposure

3. 実車における自動車用表面処理鋼板適用の防錆効果

3.1 外観腐食

当社は1987年に各種亜鉛系めっき鋼板を試験的に使用した自動車を自動車メーカーと共同で製造し、JFE スチール東日本製鉄所京浜地区の原料バースにおいて8年間使用し、自動車の耐食性に及ぼす防錆鋼板の種類、めっき付着量の影響と耐食機構の解析を行ってきた^{5,6)}。Fig. 2⁶⁾ は試験自動車の塗装外面に発生した塗膜膨れ幅と各種防錆鋼板のめっき付着量との関係を示したものである。図から分かるように、自動車の外板外面の塗装耐食性に及ぼす亜鉛めっきのFeとNiによる合金化の効果は小さく、めっき付着量の効果が支配的であることが実車走行試験で明らかになった。

3.2 穴あき腐食

穴あき腐食が外観から判明したときには、外板内側から外板外面に腐食による穴あき（貫通）が起きており、補修が非常に難しい。穴あき腐食は、自動車防錆において最重要課題として位置付けられている。Photo 1^{7,8)} は、北米

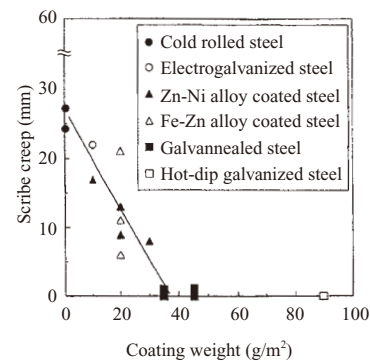


Fig. 2⁶⁾ Relationships between scribe creep and coating weight after actual 10 years use at the seaside of Kawasaki City in Japan

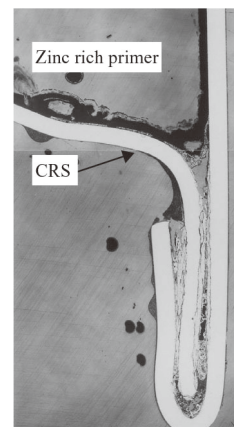


Photo 1⁸⁾ Cross section of door hem in automobile used in North America for 5 years

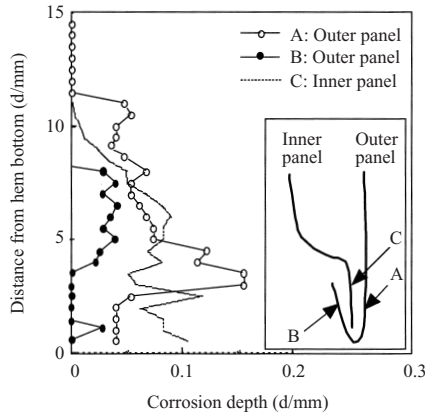


Fig. 3⁸⁾ Corrosion depth profiles in the crevice of lapped portion of door hem in automobile used in North America for 5 years

融雪塩散布地域において5年間使用した自動車のドアヘム部の断面を示したものである。ここで、ドアヘム部では外板内面にジンクリッチ系プライマー（ZRP：zinc rich primer，皮膜厚さ8-10 μm）が、内板に冷間圧延鋼板が適用されている。また Fig. 3^{7,8)} に、同部位の外板内面（ZRP適用面）および内板（CRS）の腐食深さの分布を示す。なお、内板の腐食深さは、板厚減少を1/2にした値である。図から明らかなように走行5年で外板内面、ならびに内板の鋼板合わせ部の腐食が進行していることが分かる。走行試験車の鋼板合わせ部（ヘム部の鋼板合わせ部も含む）を分解し、塗膜の剥離および腐食生成物の除去を行った後、正常部の板厚との差から腐食深さを求め、(1)式のGumbel分布⁹⁾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。

$$F(x) = \exp \left\{ - \exp \frac{-(x - \lambda)}{\alpha} \right\} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、 x は単位区画あたりの最大腐食深さ、 λ は位置パラメータ（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。Fig. 4⁸⁾ は、ドアヘム部の外

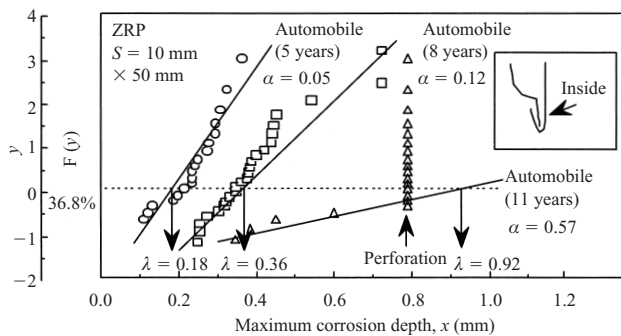


Fig. 4⁸⁾ Gumbel distribution of maximum corrosion depth measured in the crevice of door hem (zinc-rich primer type coating) in automobiles used for 5 years, 8 years, and 11 years respectively

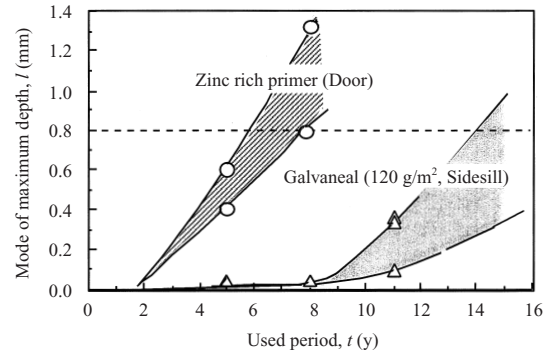


Fig. 5⁸⁾ Estimation of maximum corrosion depth in the crevice of lapped panels of side sill (galvaneal) and door hem (zinc-rich primer) using double exponential probability

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。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）、ばらつきが大きくなっている（ α の増大）ことを意味している。Fig. 5⁸⁾ に、Gumbel 分布の極値統計により解析した各部位に発生する腐食の最大深さの最頻値を示す。板厚を 0.8 mm と仮定した場合、ドアヘム部外板におけるジンクリッチ系プライマーの穴あき腐食寿命は 6 年 - 7 年で、またサイドシル合わせ部（アウター）における厚目付の溶融亜鉛めっき鋼板の穴あき腐食寿命は 14 年以上と推定された。

4. 亜鉛系表面処理鋼板の実車防錆機構

4.1 外観防錆機構

Photo 2^{6,8)} は、JFE スチール東日本製鉄所京浜地区の原料パスにおいて 8 年間使用した自動車外板の塗膜下に成長した下地腐食の進行状況を観察した結果である。試験前に外板外面塗装面にカッターナイフで人工的に損傷を加えている。写真から、冷間圧延鋼板では糸状腐食が進行し

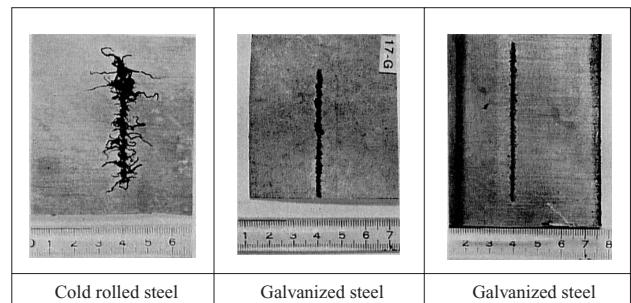


Photo 2^{7,8)} Appearance of scab corrosion (where the paint was removed) on the upper surface of CRS, GI coated steel outer panel surfaces of the automobile body after 8 years use at the seaside of Kawasaki City in Japan

ているが、合金化溶融亜鉛めっき鋼板と溶融亜鉛めっき鋼板には糸状腐食は発生していない。亜鉛めっき皮膜は糸状腐食の発生を抑制していることにより塗膜下腐食の成長を抑制していることが分かる。

4.2 穴あき防錆機構

無塗装の亜鉛めっき鋼板の耐食性は、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、溶融亜鉛めっき鋼板（めっき付着量：120 g/m²）を適用したサイドシルでは、走行5年目から鋼板合わせ部内部の一部分に点状赤錆が発生するが、走行8年でも赤錆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めっき鋼板の腐食過程を Fig. 6⁸⁾ に示した4段階に分割することにした（ τ_1 ~ τ_4 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板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：下地鋼板がめっきを施さない時と同じ速度で腐食する段階（ τ_4 ）

(1) Stage 1, 2

溶融亜鉛めっき鋼板（めっき付着量：120 g/m²）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錆が発生しており、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/m²）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。

$$\tau_1 + \tau_2 \approx 5 \text{ (年)} \dots\dots\dots (2)$$

下地鋼の腐食速度は Stage 4 の腐食期間（5年）と鋼板厚さ（0.78 mm）から 0.78 mm/5年であり、仮に鉄の腐食と同電気量で亜鉛が犠牲的に腐食したとす

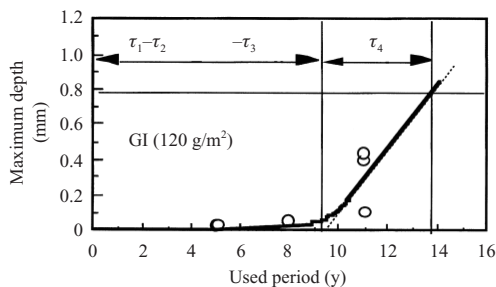


Fig. 6^{7,8)} Schematic corrosion process in the crevice of lapped panels in automobiles

ると、亜鉛の犠牲防食による腐食速度は、約 1 424 g/m²・年と計算される。

Stage 1 における亜鉛めっきの腐食速度を v_1 (g/m²・年) とすると、めっきの腐食速度とめっき付着量との間には次式の関係が成立する。

$$\tau_1 \cdot v_1 + 1\,424 \tau_2 = 120 \text{ (g/m}^2\text{)} \dots\dots\dots (3)$$

$\tau_1 \cdot v_1 > 0$ 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。

$$\tau_2 < 0.08 \text{ (年)} \dots\dots\dots (4)$$

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。

$$4.92 < \tau_1 < 5.0 \text{ (年)} \dots\dots\dots (5)$$

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、両者を合わ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。

(2) 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、Zn-Fe 系のめっき鋼板を例に報告されている¹⁰⁾。その防錆機構として、塩基性塩化亜鉛（ZnCl₂・4Zn(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。著者らは回収車のサイドシル内部で検出された ZnO や ZnCl₂・4Zn(OH)₂ と鉄錆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た^{7,8)}。合わせ部試験片は、一方が冷間圧延鋼板からなり、これに対して 40 μm のポリエチレンフィルム 2 枚を挟んでアクリル板を合わせている。合わせ部内部には、 α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH、Fe₃O₄、ZnO、ZnCl₂・4 Zn(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 g を均一に充填した。腐食試験は、5 mass% NaCl 水溶液浸漬（25 ℃, 1 時間）室内放置（25 ℃, 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¹¹⁾により鉄錆を定量解析した。また同試験片の腐食減量を合わせて測定した。Fig. 7^{7,8)} 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 Fe₃O₄ 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。し

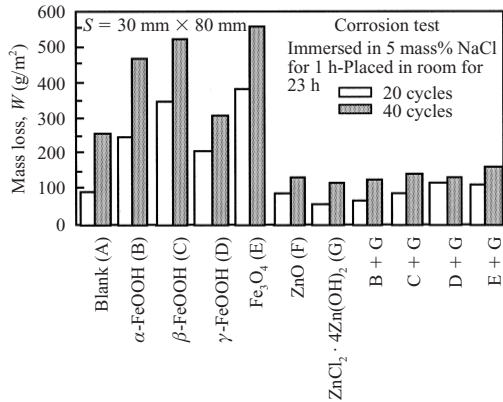


Fig. 7.8) Effect of zinc on corrosion of steel sheets in the crevices of lapped portions

Table 1^{7,8)} Composition of iron rust after 20 cycles of the test at the crevice part of the lapped steel sheets

Packed products	(mass%)				
	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
$ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$	0	0	0	0	100
α -FeOOH + $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$	34	0	0	0	66
β -FeOOH + $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$	0	15	0	0	85
γ -FeOOH + $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$	0	0	23	0	77
Fe_3O_4 + $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$	0	0	0	22	78

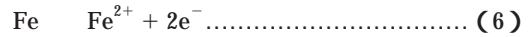
— : No product was packed in the crevice of lapped panels.

かし、鋼板合わせ部にあらかじめ ZnO や $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ 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、また鉄錆に $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ を充填した時も同様に鉄錆単独の充填に比べて 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 1^{7,8)} に、腐食試験 20 サイクル目における鉄錆組成の解析結果を示す。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 mass %), β -FeOOH(15 mass %), γ -FeOOH(1 mass %), Fe_3O_4 (13 mass %) が生成していた。これに対して、ZnO あるいは $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ 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 の結晶錆は生成せず、すべて非晶質錆であった。

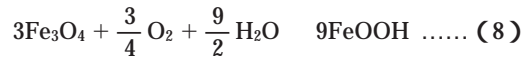
鉄鋼の大気腐食は、Fe(III) のオキシ水酸化鉄と、 Fe_3O_4 などの Fe(III) より価数の低い鉄錆との酸化還元反応により進行する¹²⁻²³⁾。Evans モデル^{13,14)} は以

下の 3 つの反応式で表される。

湿潤過程（鉄のアノード溶解および錆の還元反応）:



乾燥過程（錆の空気酸化反応）:



鋼板合わせ部に生成した鉄系腐食生成物の組成は、Table 1 に示すように、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 $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ が充填されると生成した鉄錆はすべて非晶質であった。以上のことから、ZnO や $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ 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錆の酸化還元反応を抑制し、下地鋼を防食する作用をしているものと推定される。さらに ZnO と $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ 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考えている。

(3) Stage 4

自然環境中で生成する鉄錆は、主に α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH, Fe_3O_4 および非晶質錆である。各種鉄錆の酸化還元の特徴と北米車体での鉄錆組成の結果から、北米車体で検出された鉄錆を鉄の酸化還元反応を考慮した 3 元系 (I: α -FeOOH, II: Fe_3O_4 + γ -FeOOH, III: 非晶質錆 + β -FeOOH)²⁴⁾ 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錆の中で、 α -FeOOH は大気環境中で熱力学的に安定であり、(7)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、これを他の鉄錆と分離した。これに対して、 γ -FeOOH は湿潤過程の段階で (7)式に示す反応により Fe_3O_4 に還元されることから、 γ -FeOOH と Fe_3O_4 を同一の錆グループとして分類した。これらの鉄錆に比較して、 β -FeOOH は α -FeOOH や Fe_3O_4 に変化しやすい物質であるが、その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、非晶質錆と合わせてその他の錆として分類した。穴あき腐食の腐食過程 (Stage 1-4) の解析結果と鉄錆の組成変化とを合わせて、亜鉛めっき鋼板の鋼板合わせ部における穴あき腐食過程の概念図を Fig. 8^{8,25)} 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、鉄錆は非晶質錆が主体で、一部結晶質の鉄

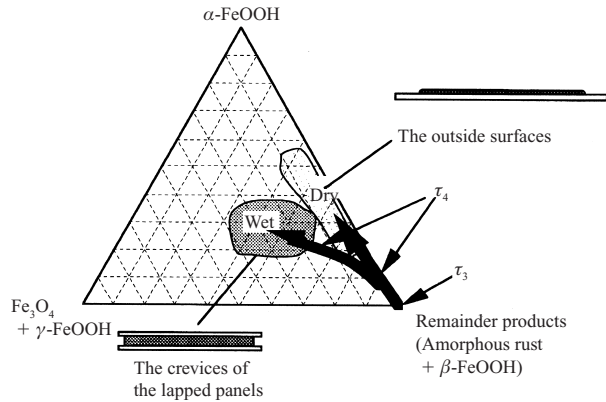


Fig. 8²⁵⁾ Change in rust composition and corrosion process of steel panels in automobile

錆として 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錆の酸化還元反応の抑制効果を有している期間では、 β -FeOOH はその還元物質である Fe_3O_4 や、最終的な鉄錆組成である α -FeOOH、あるいは γ -FeOOH には変化しない。亜鉛腐食生成物の下地鋼腐食抑制効果が失われた後、下地鋼は鉄錆の酸化還元反応による腐食により、 Fe_3O_4 、 α -FeOOH、 γ -FeOOH が生成され、腐食が促進されると考えている。

亜鉛めっき鋼板の Stage 1-3 までの亜鉛めっき皮膜 120 g/m^2 の存在による防食期間 9 年、残りの 5 年で下地鋼の腐食で貫通すると計算すると、亜鉛めっき皮膜の腐食速度は $13 \text{ g/m}^2 \cdot \text{年}$ 、下地鋼板の腐食速度は 0.16 mm/年 である。腐食速度を板厚減少で比較すると、鋼板合わせ部で冷間圧延鋼板の腐食は亜鉛の約 $1/80$ の腐食速度であることが分かる。米国で一般的に使われている板厚 0.7 mm の溶融亜鉛めっき鋼板のめっき付着量 70 g/m^2 で計算すると、 τ_1 から τ_3 までの防錆期間は 5.4 年、 τ_4 が 4.5 年となり、穴あきに至るまでの期間は約 10 年と予測される。これが実車防錆の亜鉛めっき鋼板の実力と考えている。近年、サイドシル内部に衝突安全向上のための補強材が入られており、電着膜厚の確保が課題となっているが、構造が変更された後もこれまでの電着膜厚が確保されているとすると、上述の寿命での防錆設計が可能であると考えている。

5. 腐食試験法の適正化

自動車用鋼板の腐食試験法が各社各様で規格化されていることから、規格化の検討が行われつつある。自動車の外観腐食試験法は国内外においていくつか規格化されている。国内では自動車用外観腐食試験法の規格として 1991 年に JASOM 609-91 が制定された。また、1999 年に SAE-J2334 が米国自動車技術会において規格化された³⁾。しかし、鋼板合わせ部の腐食試験法はいまだに規格化まで

至っていない。当社では、実車調査の結果を参照に、自動車の腐食現象を再現する腐食試験法の検証を行ってきた。試験法の再現性の妥当性を検定する指標として、(1) 実車腐食解析で得られた実車鋼板合わせ部の亜鉛めっき鋼板と下地鋼板との腐食速度比、(2) 鋼板合わせ部に生成した鉄系腐食生成物の類似性を比較した。その結果、現在、公的機関で規格化されている腐食試験法の中では、SAE-J2334 が外観腐食試験とともに鋼板合わせ部試験法としても実車再現性の高い実用的な試験法であると判断している。

6. 結言

国内海岸地帯および北米融雪塩散布地域を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を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 外板外面に発生する塗膜下腐食は、冷間圧延鋼板では糸状腐食により進行し、亜鉛めっきを施すと糸状腐食の発生が抑止され、めっき種に係わらずめっき付着量の増大により抑制された。
- (2) 厚目付けの溶融亜鉛めっき鋼板（めっき付着量： 120 g/m^2 ）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、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（Stage 1）、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（Stage 2）、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（Stage 3）、下地鋼がめっきを施さない時と同じ速度で腐食する段階（Stage 4）に分割できる。
- (4) Stage 3 の段階で、 ZnO や $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$ は、結晶性の鉄錆の生成を抑制する。鋼板合わせ部にこれらの腐食生成物が生成すると、鉄錆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。厚目付亜鉛めっき鋼板では、Stage 3 が重要な役割を果たしている。
- (5) 上記、実車腐食解析に基づいて、自動車腐食試験法の実車再現性の検定を実施した。

自動車メーカーの世界的なアライアンスの中で自動車腐食試験法の検討が活発に行われており、当社提案の適正化検証を行うことでさらに実車再現性の高い自動車用腐食試験法の開発に役立つものと確信している。

参考文献

- 1) たとえば金丸辰也・第 138 回西山記念技術講座・東京、日本鉄鋼協会、1991、p. 165.
- 2) 黒川重男、番典二、大和康二、市田敏郎・鉄と鋼・vol. 72、no. 8、1986、p. 223.

- 3) たとえば北山実．第106回西山記念技術講座．東京，日本鉄鋼協会，1985，p. 121．
- 4) Townsend, Herbert E.; Davidson, D. D.; Ostermiller, M. R. Proc. 4th Int. Conf. on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet (Galvatech' 98). N. Masuko, ed. Tokyo, ISIJ. 1998, p. 659.
- 5) 佐々井圭三，馬淵晃，藤田栄，梶山浩志，山下正明．材料とプロセス．vol. 9，1996，p. 474．
- 6) 藤田栄．日本材料学会腐食防食部門委員会研究集会資料．no. 53，2003，p. 10．
- 7) 藤田栄，梶山浩志，山下正明．第42回腐食防食討論会．B-214，1995，p. 265．
- 8) 藤田栄，梶山浩志．材料と環境．vol. 50，2001，p. 115．
- 9) 腐食防食協会編．装置材料の寿命予測入門．第2刷，東京，丸善，1985，p. 162．
- 10) Miyoshi, Y.; Yoshida, M.; Odajima, Y.; Kanamaru S.; Shindo, Y. Nippon Steel Technical Report. no. 347, 1992, p. 16.
- 11) 平林真，岩崎博共訳．X線結晶学の基礎．丸善，1973，p. 529．
- 12) 三沢俊平．防食技術．vol. 32，1983，p. 657．
- 13) Evans, U. R. Corrosion. Sci. vol. 9, 1969, p. 813.
- 14) 三沢俊平．日本材料学会腐食防食部門委員会資料．vol. 30，no. 165，part 6，1991，p. 9．
- 15) Singh, A. K.; Ericsson, T.; Haggstrom, L. Corr. Sci. vol. 25, no. 10, 1985, p. 931.
- 16) Kassim, J.; Baird, T.; Fryer, J. R. Corr. Sci. vol. 22, no. 2, 1982, p. 147.
- 17) Misawa, T.; Yamashita, M.; Miyuki, H.; Nagano, H. Proc. of 12th Int. Corr. Cong. Houston, 1993, p. 612.
- 18) Schwertmann, U.; Cornell, R. M. Iron Oxides in the Laboratory. Weierheim, New York, Basel and Cambridge, 1991, p. 10.
- 19) Misawa, T. Corr. Sci. vol. 13, 1973, p. 659.
- 20) Keiser, J. T.; Brown, C. W.; Heidersbach, R. H. J. Electrochem. Soc. vol. 129, 1982, p. 2686.
- 21) Maeda, Yonezo; Matsuo, Yutaka; Sugihara, Shuji; Momoshima, Noriyuki; Yakashima, Yoshimasa. Corrosion Science. vol. 33, no. 10, 1992, p. 1557.
- 22) Stratmann, M.; Bohnekamp, K.; Engell, H. J. Corr. Sci. vol. 23, no. 9, 1983, p. 969.
- 23) 岡田秀弥，細井祐三，湯川憲一，内藤浩光．鉄と鋼．vol. 55，no. 5，1969，p. 355．
- 24) 藤田栄，梶山浩志，渡辺豊文．CAMP-ISIJ．1994，p. 599．
- 25) Fujita, Sakae; Kajiya, Hiroshi. CORROSION/95. NACE. Orlando, Florida, 1995, Paper no. 378.



藤田 栄



梶山 浩志



加藤 千昭