

論文・解説

24

## 塗装部の耐食性迅速評価技術のモデルベース研究開発

## Model-based Research and Development of Accelerated Evaluation Techniques for Corrosion Resistance of Painted Parts

浅田 照朗<sup>\*1</sup> 佐々木 将展<sup>\*2</sup> 江崎 達哉<sup>\*3</sup>  
Teruaki Asada Katsunobu Sasaki Tatsuya Ezaki  
重永 勉<sup>\*4</sup> 高見 明秀<sup>\*5</sup>  
Tsutomu Shigenaga Akihide Takami

## 要約

自動車の防錆品質は、お客様の安全・安心に直結し非常に重要である。自動車の腐食対策を高精度かつ高効率に実現する技術は、品質の迅速な造り込みに不可欠で、商品価値向上に寄与する。従来の実腐食試験をベースとした防錆技術開発では、市場の代表的な腐食環境に基づき、腐食を促進することで市場 15 年相当のダメージを 2~4ヶ月程度（業界標準）で与え、発生した錆の程度を性能の判断指標としてきた。従来方法では時間が掛かる上に、さまざまな状態の錆を目視で評価するため、結果は定性的であった。この課題を克服すべく、防錆塗膜の性能発現メカニズムに基づいたモデルベース研究開発手法を活用し、塗装部の耐食性を電気化学的に迅速に定量評価する技術を開発した。本報では、この耐食性の迅速評価技術と、その効果について説明する。また、技術適用先として、新規防錆技術の開発へ適用した事例を紹介する。

## Abstract

The rust prevention quality in vehicles is extremely important for the safety and security of customers. Technology that realizes high-precision and high-efficiency measures against automobile corrosion is essential for quality innovation. In addition, it greatly contributes to the improvement of commercial value. In the development of rust prevention technology based on the conventional actual corrosion test, the typical corrosion environment of the market is reproduced in the test chamber, and the damage equivalent to 15 years in the market is given in about 2 to 4 months, and then the degree of rust generated is used as a performance judgment index. The test requires a long period, and the result is qualitative because the rust in various states are visually evaluated. In order to overcome the above-mentioned challenge, electrochemical accelerated-evaluation techniques for corrosion resistance have been developed, utilizing a model-based research and development method based on the performance expression mechanism of the anti-corrosion coating. Electrochemical accelerated evaluation techniques for corrosion resistance have been developed. In this technical report, the evaluation techniques for corrosion resistance and its effects are discussed. In addition, scope of utilization of the techniques and the examples of application to the development of new rust prevention technology are introduced.

**Key words** : Materials, Common infrastructure, Paint, Rust prevention, Measurement/Diagnosis/Evaluation Coating, E-coat, Zinc phosphate

## 1. はじめに

持続可能な社会と産業の発展を実現するとともに、人が安全・安心で豊かな生活を営むためには、強靱な社会基盤が重要である。近年、この社会基盤の老朽化が顕在

化し始めている。社会インフラの効率的な維持管理や耐久性向上は、現代社会に課せられた課題のひとつである。日本国内における腐食対策費は、数々の防錆手段の中でも塗装の割合が6割以上と最も高く、総額で年間約2.3兆円を占める<sup>(1)</sup>。自動車も同様に塗装が主要な防錆手段

\*1~5 技術研究所  
Technical Research Center

である。自動車の防錆品質は、お客様の安全・安心に直結する極めて重要な品質である。この自動車の腐食対策を高精度、高効率に実現する技術は、品質向上に必須で商品価値にも直結する。例えば、今後急速に進むと想定される電動化やそれに伴う軽量化対応で新規部品や材料の防錆品質を迅速に造り込む上でも不可欠である。従来の防錆技術開発では、市場の代表的な腐食環境に基づき、腐食を促進することで、市場 15 年相当のダメージを 2~4ヶ月程度（業界標準）で与え、腐食（錆）の程度を性能の判断指標としてきた。リン酸亜鉛化成処理とエポキシ系電着塗装から成る塗装部の防錆性能は、材料、工法、生産条件など影響する因子が多岐にわたり複雑である。従来、これら複雑な影響因子の制御を実腐食試験に基づき行っていたため、防錆品質の造り込みには数年を要し、評価も最悪条件の代表的な組み合わせに限定された。車両の構造設計に防錆仕様を反映して高い防錆品質を有する車両を高効率に実現するためには、塗装部の耐食性を数日以内に定量できる技術が理想である。弊社では、この技術開発において、防錆塗膜の性能発現メカニズムに基づいたモデルベース研究開発手法を活用し、塗装部の耐食性を電気化学的に迅速に定量評価する技術を実用化した。本報では、この耐食性の迅速評価技術とその効果をさまざまな塗装試験片を用いて複数の腐食評価法を比較検討することで、従来法との相関性や腐食促進性の違いを考察するとともに、新規防錆技術の開発へ適用した場合についても言及する。

## 2. 実験方法

### 2.1 試験片の調製

塗装部試験片としては、非めっき鋼板（溶接の有無）にリン酸亜鉛化成処理とエポキシ系電着塗装（防錆塗膜）を施し、耐食性への影響が考えられる溶接酸化膜の有無、化成処理の条件、電着塗料の種類と塗装条件を変化させて試験片を作製した（Table1 参照）。

Table1 Specification of Test Pieces

Type of steel		A	B		
Welding		N/A	MAG welding		
Type of descaling		N/A	N/A	C	D
Zinc phosphate	Type	E	F		
	Time	10-120s	120s		
E-coat	Type	G	H	I	J
	Baking	413K×900s -423K×1,200s	423K×1,200s		
	Thickness	2-10μm	30μm		

### 2.2 実腐食試験、及び耐食性の迅速評価方法

#### (1) 複合サイクル腐食試験 (CCT)

塩水噴霧 6 時間（温度 308K, 湿度 100%）、乾燥 3 時間（温度 323K, 湿度 30%）、湿潤 14 時間（温度 323K, 湿度 98%）、送風 1 時間（温度 296K, 湿度 50%）を 1 サイクルとした繰り返しモードで試験を実施した。

#### (2) 湿潤環境試験

電着塗装板に素地に達するスクラッチ傷を付け、スクラッチ傷部に模擬泥としてカオリン ( $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ ) と  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  イオンを含有する混合液 (pH 7) を付着させ、湿潤環境（温度 323K, 湿度 98%）で試験を実施した。

#### (3) 耐食性の迅速評価

塗装部の腐食は、腐食因子が防錆塗膜を透過して素地金属に到達することで開始する。その後、素地金属の溶出に伴い発生した電子を消費する電気化学反応で塗膜腐食は進展する。このことから塗装部の防錆機能は、①腐食抑制期間（塗膜が腐食因子を遮断して錆が抑制される期間）と②腐食進展速度（塗膜下で腐食反応が起きて錆が進展する速度）に分けて整理できると考えられる (Fig. 1 参照)。この双方の機能を個別に定量する試験と評価方法について次に示す。この試験と評価には、弊社で開発した装置を使用した (Fig. 2 参照)。

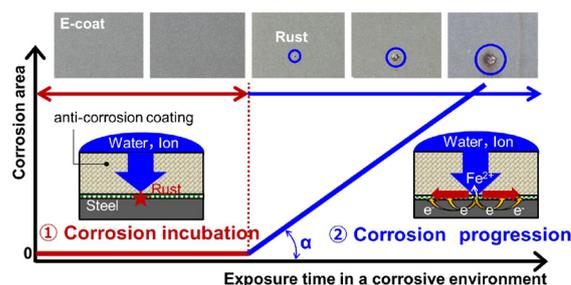


Fig. 1 Functions of Anti-corrosion Coating



Fig. 2 Appearance of Evaluation Equipment

#### a. 腐食抑制期間の迅速評価

塗装面上に電解質溶液（5wt% 塩水）を保ちながら、塗装金属材の鋼板と塗膜表面との間に時間に対して徐々に増大する電圧を印加して（1V/s）、水とイオン物質を強制的に塗膜に透過させ、通電するときの電圧値（以降、絶縁電圧もしくは電圧値と記載）に基づいて耐食性を評価した (Fig. 3 参照)。この電圧値と従来の実腐食試験で塗装金属材に錆が出始めるまでの期間（腐食抑制期間）との関係をあらかじめ求めておくことで、塗装金属材の絶

緑電圧から腐食抑制期間を求めることができる<sup>(2)</sup>。複合サイクル腐食試験では、サイクル数 (X 軸) と腐食発生面積率 (Y 軸) との関係において、腐食発生率 1~5% の範囲における近似式と X 軸の交点を腐食抑制期間と定義した。

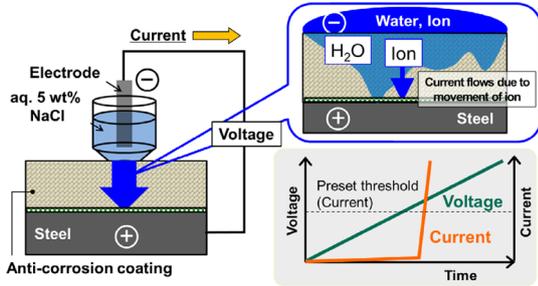


Fig. 3 Evaluation Method of Corrosion Incubation

b. 腐食進展速度の迅速評価

塗装部にポンチもしくは小型カッター (エヌティー (株) 製, 小型 A 刃 (BA-160), 刃幅 0.38mm) を用いて素地に達する人工傷を付与した。これにより、塗膜による腐食抑制期間をあらかじめ除いて、腐食進展速度を評価した。ポンチによる点傷からの膨れ径 A1 (m), または、カッター刃で付けた線傷からの最大膨れ幅 A2 (m) を電流印加時間 t (s) で除したものを腐食進展速度 (m/s) と定義した。塗装面上に電解質として、カオリンと Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> イオンを含有する混合液 (pH 7) を保持した。電解質液の温度は試験片をヒーターにより加熱して 338~348K に制御した。また、塗膜に十分に電解質液を浸透させるための時間として試験片をヒーターで加熱して 1,800s 保持した。その後、アノードとカソード間に 1mA の定電流を 1,800~3,600s 印加し、カソード側に発生した塗膜膨れから、腐食進展速度を試算した (Fig. 4 参照)。

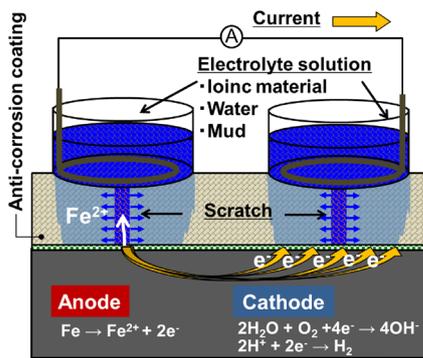


Fig. 4 Evaluation Method of Corrosion Progression

3. 実験結果と考察

3.1 腐食抑制期間の迅速評価

塗装部の防錆機能は、①腐食抑制期間と②腐食進展速度に分けて整理できることは前述した。ここでは、①腐食抑制期間の影響因子について検討した。塗装部の腐食抑制モデルを示す (Fig. 5 参照)。自動車の電着塗料は、

主にエポキシ樹脂により構成される。膜厚が厚く、膜質がよいものほど、腐食因子である水やイオン物質の遮断性が高く、錆の発生が遅いと考えられる。膜質とは、ガスピンホールなどの塗膜欠陥がなく、樹脂同士が密に架橋を形成したものがよいと考えられる。一般に、樹脂の架橋 (硬化反応) の程度を示す指標として、ゲル分率 (%) が用いられるが、このゲル分率は、加熱によって樹脂の架橋 (硬化) 反応を進行させる自動車用の電着塗料において、樹脂の熱劣化が起こらない加熱温度範囲 (413~463K 程度) であれば、加熱温度が高く、加熱時間が長いほど高くなる (Fig. 5 参照)。本検討では、膜厚や膜質 (樹脂の硬化度) を塗装条件によって、それぞれ 2~10μm, 84.8~93.0% に制御した。膜厚と絶縁電圧、加熱条件と絶縁電圧の関係を示した (Fig. 6 参照)。本検討の範囲内では同一膜厚 (10μm) において、加熱温度が高く、加熱時間が長いほど絶縁電圧は高くなった。また、加熱条件が同一 (413K×1,200s) の場合には、膜厚が厚いほど絶縁電圧は高くなった。複合サイクル腐食試験で 40 日経過後の試験片外観を合わせて示した。絶縁電圧が高い試験片ほど腐食が抑制されていることがわかる。これは、加熱温度が高く、時間が長くなったことで、樹脂の架橋が進み水やイオン物質の遮断性が向上したこと、膜厚の増加でも同様に遮断性が向上したことによると考えられ、想定とおりの結果が得られた。

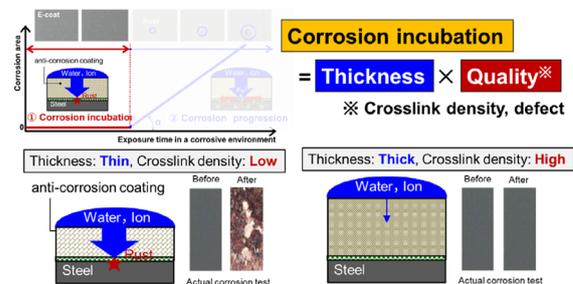


Fig. 5 Corrosion Incubation Model

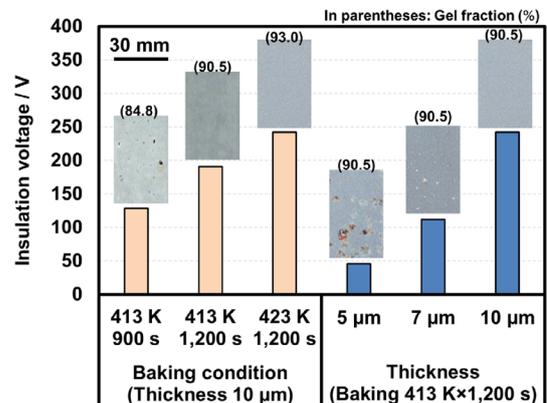


Fig. 6 Relationship between Insulation Voltage and Baking Conditions, Film Thickness, and Appearance of Test Piece after 40 Cycles in CCT Test, Steel: A, Zinc Phosphate: E (Time: 120s), E-coat: G (Baking: 413K×900s-413K×1,200s, Thickness: 5-10μm).

次に、実腐食試験における発錆サイクル数と絶縁電圧の関係を示す (Fig. 7 参照)。今回の試験片の作製条件において、膜厚が厚く、樹脂の熱劣化が起こらない加熱温度範囲であれば、加熱温度が高く、加熱時間が長い試験片ほど発錆までの期間は遅くなった。塗膜の腐食因子遮断性を示す絶縁電圧は、錆の発生が遅い試験片で高い傾向を示した。この絶縁電圧と実腐食試験における錆発生までの期間には高い相関 ( $R^2=0.92$ ) が認められた。このことは、本評価法で電着塗装の膜厚と膜質が影響する腐食抑制期間を精度良く測定できたことを示している。本評価法では1測定当たり、例えば絶縁電圧 300V (本研究で実施した複合サイクル腐食試験で3ヶ月経過後に発錆する電着塗装) のものであれば、約5分で電着塗装部の腐食抑制期間を評価することができる。以上のことから、本評価法により腐食抑制期間を定量的に短時間で評価できることが分かった。

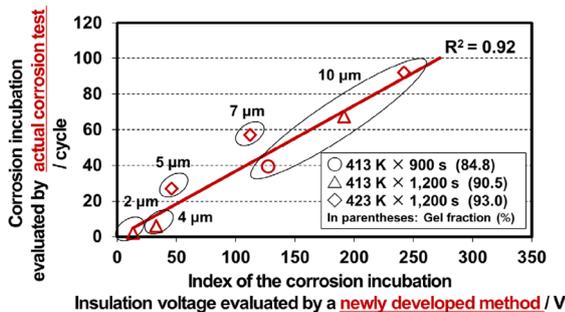


Fig. 7 Relationship between Cycle Number of Rust Formation at CCT Test and Insulation Voltage Evaluated by Newly Developed Method, Steel: A, Zinc Phosphate: E (Time: 120s), E-coat: G.

3.2 腐食進展速度の迅速評価

腐食進展モデルを示す (Fig. 8 参照)。腐食因子が素地金属に到達した後に素地金属が溶出 (アノード反応) に伴い発生した電子を消費する電気化学反応 (カソード反応) で塗膜下の腐食は進展する。【図中 (A)】素地金属の溶出し易さは主に鋼板種に依存し、不働態被膜の形成や腐食生成物の形成等がその影響因子となる。【図中 (B)】電着塗膜の膜質は塗料の種類や塗装条件に依存し、塗膜の保水量に影響を与える。保水しやすいものほど塗膜下に水やイオン物質、溶存酸素が供給され易いと考えられる。【図中 (C)】電子を消費するカソード反応の起こり易さは、反応サイトの量 (化成被覆率) などに依存し、素地金属の露出が多いほど腐食電流の遮断性能は劣る。このカソード反応は、塗膜下のアルカリ化を引き起こす。化成結晶の耐アルカリ性は、結晶構造などに依存することが報告されている<sup>(3-5)</sup>。化成結晶は、主に Hopite ( $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ) と Phosphophyllite ( $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ) があり、後者の方が耐アルカリ性に優れる。また、電着塗膜と化成被膜とのアンカー効果による付着力

は、化成結晶の形状に依存し、塗膜との接触面積が大きいと高いと考えられる。このように腐食進展速度は鋼板と化成、電着の種類や塗装条件に依存し、それらに影響を及ぼす因子は多岐に亘る。

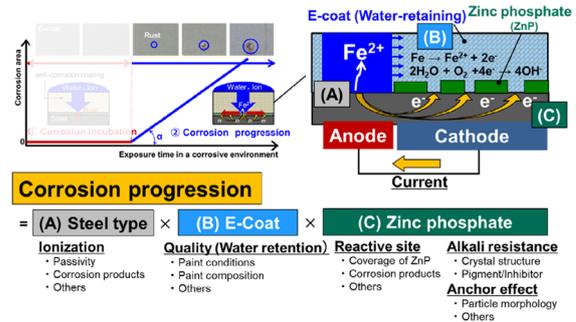


Fig. 8 Corrosion Progression Model

実験的にカソード反応サイトの量 (化成被覆率) と結晶形状を処理条件で変化させた試験片を用いて、腐食進展速度を定量評価した (Fig. 9 参照)。腐食環境に晒して電流を印加した時間に対して、発生した塗膜膨れの径が大きくなる傾向が認められ、想定とおり化成被覆率が低く、結晶の形状的に塗膜との接触面積が小さい付着力の低いと考えられる試験片でグラフの傾きが大きく、腐食進展速度が速いことが認められた。

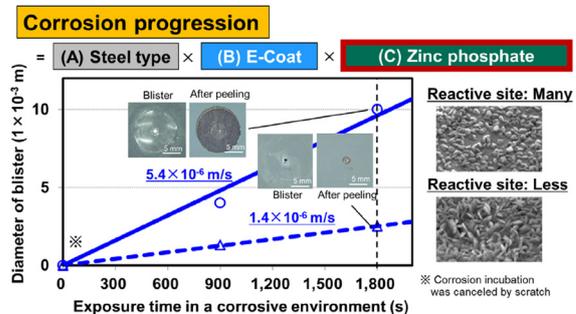


Fig. 9 Differences in Corrosion Progression Evaluated by Newly Developed Method Due to Changes in Coating Specifications of Zinc Phosphate, Steel: A, Zinc Phosphate: E (Time: 10 and 90s), E-coat: G (Baking: 413K×1,200s, Thickness: 10μm).

続いて、電着膜質の腐食進展速度に対する影響を明確にするために、化成処理の条件に加えて、電着の塗装条件を変化させた試験片を用いて同様の評価を実施した。試験片の調整条件は、リン酸亜鉛化成処理の時間を10s~120s、電着塗料の加熱条件を413K×900s~423K×1,200sとした。また、実腐食試験 (湿潤環境試験) に基づき評価した腐食進展速度と本技術で評価した腐食速度との関係を比較した (Fig. 10 参照)。電着塗装条件について、今回の試験片の作製条件において、樹脂の熱劣化が起こらない加熱温度範囲であれば、加熱温度が高く、加熱時間が長い試験片ほど腐食進展速度が遅い傾向が認

められた。化成処理の条件については、同様の電着塗装条件であれば、先に確認したのと同様に処理時間が長い試験片ほど腐食進展速度は遅くなった。このことは、電着塗膜の架橋密度が低いほど塗膜が保水し易く、塗膜下に水やイオン物質、溶存酸素が供給され易いこと、化成処理時間が短いものほど被覆率が悪化して塗膜下で腐食電流が流れ易いことに起因すると考えられる。実腐食試験に基づき評価した腐食進展速度と本技術により評価した腐食進展速度との間には  $R^2=0.98$  と高い相関が認められた。本技術の腐食の加速性は、従来の実腐食試験と比較して約 800 倍であり、極めて迅速に評価を行うことができる。代表的な試験片の試験後のカソード部を観察した (Fig. 11 参照)。この写真は塗膜膨れをテープ剥離した後のものである。今回の塗装条件の範囲において、化成処理の時間が長く、更に電着塗料の加熱温度が高く、加熱時間も長い右下の試験片ほど、試験後の塗膜剥離面積 (径) が小さく、腐食進展速度が遅いことがわかる。以上のことから、本評価法により腐食進展速度を定量的に短時間で評価できることが分かった。

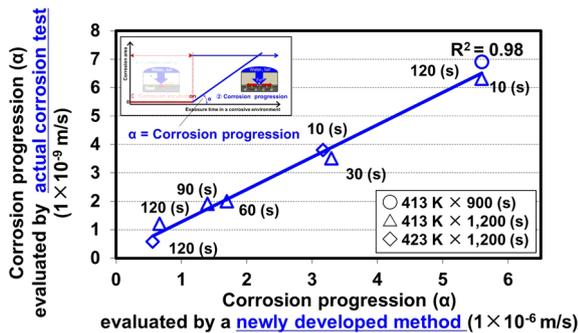


Fig. 10 Differences in Corrosion Progression Evaluated by Newly Developed Method Due to Changes in Coating Specifications, Steel: A, Zinc Phosphate: E (Time: 10-120s), E-coat: G (Baking: 413K×900s-423K×1,200s, Thickness: 10μm).

		Zinc phosphate (ZnP) treatment		
		10 (s)	60 (s)	120 (s)
Baking condition of E-coat	413 K × 900 (s)	—	—	
	413 K × 1,200 (s)			
	423 K × 1,200 (s)		—	

Fig. 11 Peeling State of Coating on Test Pieces after the Test Due to Changes in Coating Specifications, Steel: A, Zinc Phosphate: E (Time: 10-120s), E-coat: G (Baking: 413K×900s-423K×1,200s, Thickness: 10μm).

### 3.3 本技術の効果から考えられる技術適用先

本評価技術は、塗料や塗装前処理の研究開発、製造工場での品質管理から市場調査と幅広い領域で活用が可能である (Table 2 参照)。例えば、研究開発では従来の錆の程度を確認する定性的な技術開発から、塗装部の防錆機能を定量的、かつ迅速に評価する技術開発にプロセス変革できることから、新塗装材料の設計やその機能発現メカニズムの解明、制御技術の飛躍を実現できる。次に、製造現場での日々の品質管理においては、従来は不可能であった防錆品質の日々管理が可能となり、より緻密に品質変動を制御・最小化できる。専門性が不要で一般作業従事者も評価可能である。また、本技術は塗装鋼板を主として使用する自動車業界以外の運輸、電気、家電、建設、プラント、土木、住宅等の全産業界での応用が期待できる。ただし、室外での塗膜の劣化調査などへの展開を考慮すると、試験環境温度の管理方法など改善が必要な項目がある。

次に、具体例として溶接部周辺の耐食性改善を目指した塗料や塗装前処理の研究開発に本技術を活用した事例を示す (Fig. 12 参照)。溶接ビード周辺の酸化皮膜の除去や塗料の改良によって、実腐食試験において錆の程度が抑制されていることが分かる。本技術を用いて評価を行うと、目視の定性的な評価ではなく、腐食抑制期間は一般塗料 (タイプ H) と比較して改良塗料 (タイプ I や J) では約 2~3 倍、腐食進展速度は酸化皮膜の除去を行ったタイプ C や D では、未除去のものと比較して 1/2~1/8 倍であることが定量的に確認できた。

Table2 Scope of Utilization of a New Accelerated Evaluation Method for Corrosion Resistance

	① Evaluation of Corrosion incubation	② Evaluation of Corrosion progression
1. Research on new materials	○ E-coat	○ Pretreatment of painting ○ Inhibitor
2. Quality control	○ Manufacturing conditions ○ Daily check	○ Manufacturing conditions ○ Daily check
3. Market survey and analysis	○ Deterioration	△ Deterioration

○ Practical level, △ Practical examination level

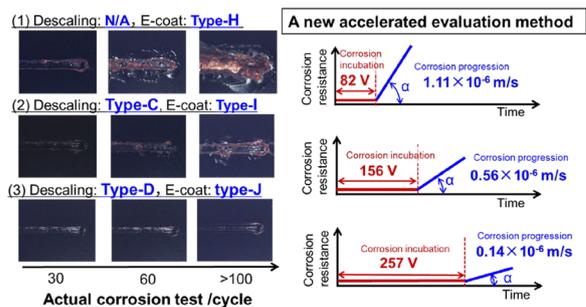


Fig. 12 Examples of Technology Utilization for Research and Development of New Rust Preventive Technologies Such as Paints and Pre-treatment of Painting

#### 4. おわりに

塗装部の防錆機能は、①腐食抑制期間（塗膜が腐食因子を遮断して錆が抑制される期間）と②腐食進展速度（塗膜下で腐食反応が起きて錆が進展する速度）で整理でき、その双方を塗膜の性能発現メカニズムに基づいた、モデルベース研究開発手法を活用して定量評価する技術を開発した。腐食抑制期間は、塗装面上に電解質溶液を保ちながら、塗装金属材の鋼板と塗膜表面との間に時間に対して徐々に増大する電圧を印加し、水とイオン物質を強制的に塗膜に透過させ、通電により塗膜が絶縁破壊するときの電圧値に基づいて定量評価できることがわかった。塗装仕様をさまざまに変化させた試験片を用いた検討から、この絶縁電圧と実腐食試験における錆発生までの期間には高い相関 ( $R^2=0.92$ ) が認められ、電着塗装の膜厚と膜質（架橋密度）が影響する腐食抑制期間を本評価技術で精度良く測定できることがわかった。腐食進展速度は、塗装面上に電気化学的にアノードとカソードを個別に形成し、腐食を促進させ、カソード側に発生した塗膜膨れの大きさと電流印加時間との関係に基づき定量評価できることがわかった。腐食進展速度に影響を及ぼすと考えられる電着塗装の膜質の影響に加え、化成処理条件の違いによる性能差も定量的に評価可能であることが分かった。

#### 参考文献

- (1) 腐食コスト調査委員会：わが国の腐食コスト，材料と環境，Vol.50, pp.490-512 (2001)
- (2) 浅田照朗ほか：塗装部の新規耐食性短期評価法の開発，及び防錆技術開発・品質管理への活用，自動車技術会学術講演会講演予稿集，No.42-17, pp.1148-1151 (2017)
- (3) 石井均：自動車車体用リン酸亜鉛処理，表面技術，Vol.61, No.3, pp.232-238 (2010)
- (4) 石井均：リン酸塩処理の基礎，表面技術，Vol.61, No.3, pp.216-222 (2010)
- (5) 中山隆臣：塗装前処理としてのリン酸塩処理，表面技術，Vol.64, No.12, pp.640-644 (2013)

#### ■著者■



浅田 照朗



佐々木 将展



江崎 達哉



重永 勉



高見 明秀