

促進劣化試験方法の新しい考え方（案施例に基づいて）

— 金属ベースの場合 —

工業技術院 製品科学研究所

外川 靖人

1. はじめに

金属材料は、各種産業分野でさまざまな使われ方をされ、今日の産業の基盤を形成している。しかし、貴金属を除き用される構造用金属材料のいずれもが、自然界に安定に存在している酸化物などの化合物の状態から精錬などの手段を経て金属単体として精製使用されているため、いわば不安定な状態で使われている。従って、その種類によって時間的な長短はあるものの、自然界のさまざまな要因の影響を受け安定な化合物にもどる（腐食する）性質をもっている。

金属材料は機械的あるいは電気的性質などその使用目的によって材料選定され用されているが、使用環境中での腐食劣化を防止するためめっき、塗装などさまざまな表面処理が施されている。

近年、省資源省エネルギーの重要性が増すにつれ、金属製品の耐久性が今まで以上に重視されるようになり、各種表面処理皮膜の耐食性を評価する促進試験に関心が集まっている。

表面処理した金属の耐食・耐候促進試験は土木、建築、機械、車輛、造船、電気、化学など産業界の各種分野で、それぞれ最も適していると考えられる方法が規定され、それぞれに特長をもちた試験となっている。各産業分野における自然環境を対象とした促進試験方法の規格、基準集が1981年11月腐食防食協会55-1分科会（蔭田泉主査）で集大成報告されている¹⁾。

しかし、現在規格化され用されている各種促進試験は実環境での劣化を再現し、耐久性を予測するには不十分であり、この点を改善するため各分野の専門家が鋭意研究をかまねているがこれといった方法はいまだ確立されていない。

本稿は、鉄・アルミウム製品を対象に大気環境での耐久性を予

測する促進試験の現状と新しい促進試験方法の考え方について、実施例を中心に述べる。

2. 現在規格されている各種促進試験.

2.1 めっき製品を対象とした試験

(1) 中性塩水噴霧試験 Neutral Salt Spray Test (NSS Test)

JIS D 0201, H 8610, H 8611, H 8617, H 8618

H 8619 → 以上は H 0000-00 めっき皮膜の耐食性試験として統一案が審議されている。

G 3312.

ISO 3768-76 (金鍍皮膜), ASTM B 117-73

ASTM B 663-78.

(2) 酢酸酸性塩水噴霧試験 Acetic Acid Salt Spray Test (ASS Test)

JIS H 0000 (審議中), ISO 3769-76, ASTM B 287

-74, BS 1224-70

(3) キャス試験 Copper-Accelerated Acetic Acid Salt Spray Test (CASS Test)

JIS D 0201, H 8617 → H 0000 (審議中), ISO 1456/1457

ISO 3770-76, BS 1224-70, ASTM B 368

(4) コロドコート試験

JIS D 0201, ISO 1456/1457, ISO 4541, ASTM B

380, ASTM B 456, BS 1224

(5) 亜硫酸ガス試験

JIS D 0201-64 (解説-参考), H 0000 (審議中),

ISO/TC 107 DP 6988, JASO 7320-73

2.2 アルミウム製品を対象とした試験.

(1) 酢酸酸性塩水噴霧試験

BS 1615-72

(2) キャス試験.

JIS H 8602, H 8681, BS 1615

(3) アルカリ滴下試験, 起電力試験.

JIS H 8681

(4) 促進耐候試験 (サンシャインウェザー試験 キヤス試験)

JIS H 8602

(5) 亜硫酸ガス試験

BS 1615

(6) 酸性人工海水噴霧試験

ASTM G 43-75

2.3 塗装製品を対象とした試験

(1) 塩水噴霧試験 (NSS Test)

JIS D 0202, K 5400

(2) 糸状腐食試験 Filiform Corrosion Test

ASTM D 2803

(3) 腐食抵抗試験 Corrosion Resistance (Cyclic Method)

ASTM D 2933

(4) 人工海水噴霧試験

BS 3900 Part F4

(5) 耐水性及び耐湿性試験

JIS D 0202, K 5400, ASTM D 1653 (水蒸気透過性),
ASTM D 2247 (耐湿性), BS 3900 Part F2 (結露状態での
耐湿性), Part F7 (耐水性), ASTM D 2246 (湿度と熱サ
イクル試験), ASTM D 1735 (湿度試験)

(6) 耐候性試験.

a). 紫外線ウェザー試験 Enclosed Carbon Arc Weather Meter Test.

JIS D 0205, K 5400, K 6744, ASTM D 822, G 23.

b). サンシャインウェザーメータ試験 Open-flame Carbon Arc
Weather Meter Test

JIS G 3312, H 8602, D 0205, ASTM G 23

c). デューサイクルウェザーメータ試験 Dew-Cycle Weather Meter Test

JIS Z 9117

d). 大陽追跡暴露試験 Sunfollow Accelerated Outdoor Exposure Test

ASTM E 838-81

f). ブラックボックス試験, Black Box Test

ASTM G 7-77a

3. 大気環境中の劣化要因.

促進劣化試験を考へる場合, 大気環境中の各種要因が劣化にどのような影響しているかをは確していなければ, 真の耐久性を予測し得る促進試験を見い出すことはできない。そこでこの項では金属の腐食に大気環境因子がどう影響しているかを考察する。大気中には基本成分(酸素, 窒素等)の他に水(湿分), 塩類, 亜硫酸ガス等のガス類, ばい煙, じん埃などさまざまな物質が含まれている。これらの含有量は地域によって大きく異なり, 地域特有の大気環境が形成され金属の腐食もそれによって大きな影響を受ける。図1に示すように同じ環境分類の中でも局地的な条件によって金属の腐食量に大きな相違を生ずる。次に環境因子の代表的なものについて述べる。

(1) 大気中の水分

水分は金属の腐食を左右する本質的な要因と考へてよい。大気中に含まれる水蒸気と温度との関係を図2に示す。温度が高いほど単位体積当りに含まれる水分は多くなる。従って高温高湿環境で腐食が多いのは水分が多く, 結露しやすい環境であると同時に, 相対湿度が100%以下であつても金属表面への水分の吸着があり, これが腐食の原因となる。

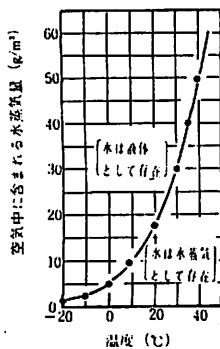


図2 空気中の水蒸気の飽和曲線

あると同時に, 相対湿度が100%以下であつても金属表面への水分の吸着があり, これが腐食の原因となる。

大気暴露試験において, 溶融亜鉛めっきの腐食が相対湿度とよい相関性もつことを図3に示す。また, 結露などによる表面のぬれ時間が長いほど腐食は多い(図4参照³⁾)。この結果などによるぬれ時

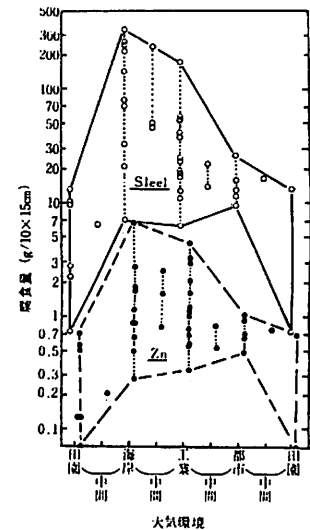


図1. 大気暴露試験(2年)による鋼及び亜鉛の腐食

時は局地的に大きく異なる。また、表1に例示したように同一建築物であってもその部位によって違うことに注目すべきである。

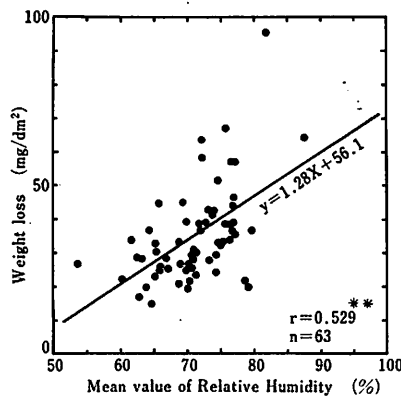


図3. 大気曝露試験(3ヵ月)におけるZn(HCl)めっきの腐食量と相対湿度(3ヵ月平均値)との関係

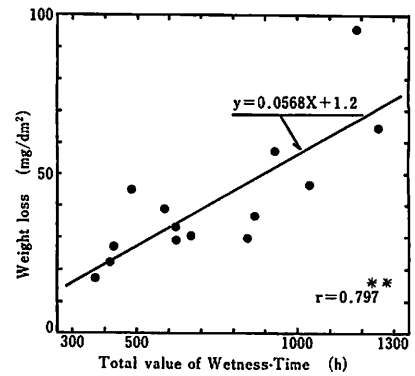


図4. ぬれ時間(3ヵ月総計)とZn(HCl)めっきの腐食量との関係

(2) 海塩粒子

海水ミストである海塩粒子は特に海岸地域での重要な腐食促進因子である。量は海岸からの距離や風向、風速によって異なるが、一般には海岸から離れるにつれて急速に減少し、200m以上離れるとほぼ一定となる。海塩粒子量と腐食との関係を図5に示す。この海塩粒子の測定は、通常ガゼ捕集法により塩素イオンの分析によってNaCl換算で行っているため、塩素化合物(塩酸など)すべてが分析対象となるため、海岸地域以外でもかなり多く検出されることもある。

(3) 大気中の汚染物質

金属の腐食に大きな影響を及ぼす物質として亜硫酸ガス、硫化水素ガス等の腐食性ガスと固体物質としてダスト、降下ばい埃などがあげられる。

1). 亜硫酸ガス: 大気中の代表的な腐食促進物質であり、大気環境規制で排出源からの排出量は減少しているもかなり広範囲に存在している。データは多いが図6に測定値の一例を示す。この亜硫酸ガスは金属に吸着しても直接金属と反応するものではなく、金属表面の水に溶解して、亜硫酸、硫酸となって金属を溶解するので腐食作用は激しい。このように亜硫酸ガスは水分との相乗効果を発揮する

表1 倉庫(カナダ, Trail)の屋根および外壁の亜鉛鋼板表面がぬれている時間の割合(1年間の平均値)4)

方向	西		南		北		
	外壁	屋根	外壁	屋根	外壁	屋根	
測定位置	中間高さ	軒天	軒天近く	中間高さ	軒天	軒天近く	中間高さ
ぬれている時間の割合	%	%	%	%	%	%	%
	23.6	50.3	14.6	18.5	51.1	23.2	21.1

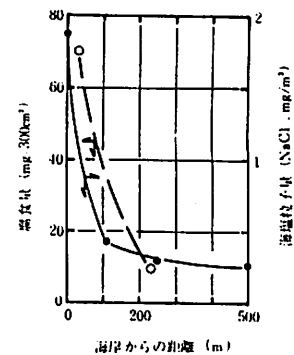


図5 海岸からの距離による海塩粒子量の変化と、腐食量の変化

ので、大気中の相対湿度が高いと吸着量も多くなる。亜硫酸ガス量とフロメート処理した亜鉛めっきの大気腐食との関係を図³⁾に、亜硫酸ガスと相対湿度の変化による鉄の腐食量との関係を図⁶⁾に示す。

ロ) ダスト、降下ばい埃：大気中のダスト及び降下ばい埃は工業地帯あるいは都市に多く、いろいろな化合物を含んでいる。腐食作用の大きいものとしては硫酸イオン、塩素イオンが相当量含まれている。また、ダストなどが金属表面に付着すると、その中に含まれる腐食性物質の作用はもとより、吸湿性の塩類の影響でより低い湿度でも液体の水が吸着したり、毛管凝縮のおこりやすい状態を作り出すため金属はより腐食しやすくなる。

ハ) その他：温泉地域での硫化水素ガス、化学工場地域でのフッ素化合物や塩酸ガスなども腐食作用は大きい。また、気象因子の中でも先に述べた気温及び降水（自浄作用も持つ）も無視できない要因である。

以上代表的な大気環境中の腐食要因について述べてきたが、これら要因が亜鉛の腐食量とどう相関関係があるかについて筆者らが行った大気暴露試験の結果を表³⁾に示す。この例は単相関関係を示したもので、実環境ではこれら多くの腐食性因子が単独で腐食に関与しているのではなく、相互作用を伴って腐食に関与しているわけである。

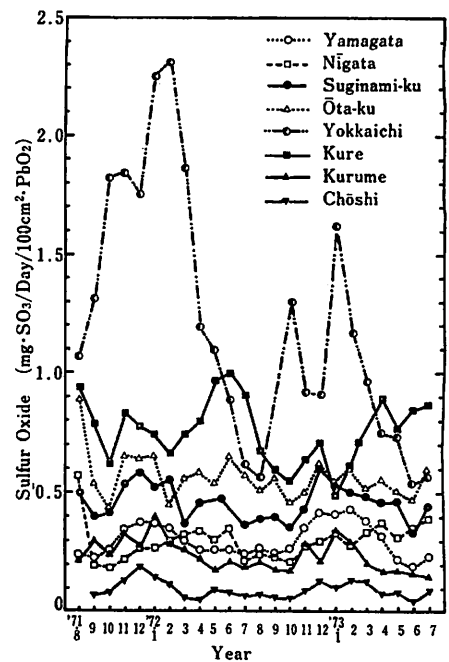


図6. 大気中の亜硫酸ガス量

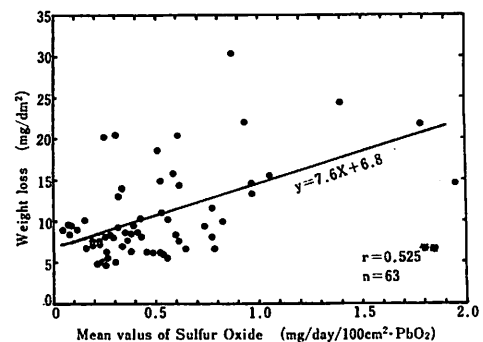


図7. フロメート処理した亜鉛めっきの大気腐食(3ヶ月)と亜硫酸ガスとの関係

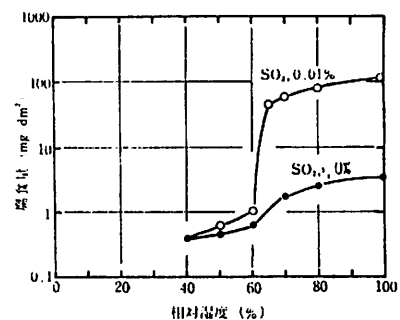


図8 大気相対湿度とFeの大気腐食量

4. 促進試験の実施例 表2. 亜鉛めっきの大气腐食量と環境因子との相関.

現在JISなどの規格に制定されている一般的な促進試験は、先に述べた腐食性因子のうち1~3つを因子として取り入れた試験が大部分

Exposure Time	Kinds of Coating	Factor		Temperature	Relative Humidity	Precipitation	Sulfur Oxide	Sea Salt
3 Months	Elect. Zn (Chromate Treated)	5μm	5μm	0.09	0.19	0.37**	0.44**	0.44**
		13μm	13μm	0.08	0.12	0.39**	0.49**	0.41**
		20μm	20μm	0.08	0.13	0.36**	0.52**	0.36**
	Hot-dip Zn	50μm	50μm	0.39**	0.53**	0.38**	0.02	0.21
6 Months	Elect. Zn (Chromate Treated)	5μm	5μm	-0.02	-0.10	0.33	0.72**	0.29
		13μm	13μm	-0.00	-0.07	0.36 *	0.71**	0.30
		20μm	20μm	-0.01	-0.11	0.33	0.74**	0.32
	Hot-dip Zn	50μm	50μm	0.03	0.04	0.22	0.14	0.25

3 Months : n = 63
6 Months : n = 31

** : 99% Significant
* : 95% Significant

で、実環境でおこる相互作用(因子間の)腐食反応と促進条件の中でおこる反応とメカニズムが違っているために、実際と対応した結果が得られないものと考えらる。そこで実環境との対応性を高める目的でいろいろな試験を組合せた複合試験が各方面で実施検討されているので、それらを紹介する。

4.1 塗装を対象とした例

1). JSSC耐候促進試験: 表3に示したようにA法は発露型腐食促進試験法を用いて試験条件をサイクルで設定するサイクル試験。B法は既往の規格化された試験装置を組合せ、装置間で試験片を移動させて行う複合(組合せ)サイクル試験。A法B法とも対象環境によってそれぞれ所定の条件を設定する方法で、各種試験片の劣化順位が大气暴露試験のそれと比較的よく一致すると云われている。この試験はいずれも管理試験方法として位置づけられており、汚染大

表3 JSSC耐候促進試験法

試験条件	想定地域		
	海岸地域	海岸工業地域	都市および都市工業地域
試験時間	6週間		
発露条件, wet/dry比	50℃/30℃加熱冷却サイクルを基準とし、1サイクルの時間は任意でよいが、wet/dry比(発露時間/乾燥時間の比)はなるべく1:4に近づける。		
紫外線照射条件	紫外線灯、水銀灯、キセノンランプ等を用い、試験期間中連続照射を行なう。		
塩水噴霧	0.5%食塩水エアゾル方式またはシャワー方式を用い、噴霧時間は4時間中5分とする。	同左	—
SO ₂ ガス	—	SO ₂ 濃度40ppmに調整し槽内に連続供給する。	同左
試験時間	下記1サイクル(1週間)を6回反復、計6サイクル(6週間)とする。		
ウェザーメータ (JIS K 5400準拠)	試験の標準サイクルとして下記を1サイクルとし、6サイクル反復する。	試験の標準サイクルとして下記を1サイクルとし、6サイクル反復する。	試験の標準サイクルとして下記を1サイクルとし、6サイクル反復する。
塩水噴霧 (JIS Z 2371に準拠)	塩水噴霧24hr (ウェザーメータ88hr) (注1)	塩水噴霧24hr (ウェザーメータ24hr) (注2)	SO ₂ テスト24hr (ウェザーメータ88hr) (計112hr/サイクル)
SO ₂ ガス濃度	100ppm wet/dry比=1:4	—	—

(注1) SO₂テストについては wet/dry比を1:4(即ち5hr wet/19hr dry)に調整し、wet/dryサイクルは1日1サイクルとする。
この場合 wet.....100% RH
dry.....75% RH 以下

(注2) ウェザーメータの時間はカーボンアークの場合で示したもので、電極を22hrごとに交換することを考慮して22hr×4回=88hrで算定してあり、この間試験板は試験槽内に懸架のままとする。(ただし海岸工業地域の場合は66hとする)なおキセノンランプなどでは96hr連続とする。

気環境で腐食に最も影響する環境因子としての①亜硫酸ガス，②海塩粒子，③結露（湿度－温度），④紫外線強度をあげている。

2). アルミ表面処理技術研先組合で行った組合せ試験

アルミ＝ウムの複合皮膜を対象に既存の試験法を組合せた促進試験を行い，大気暴露試験結果との対応関係について検討している。

その組合せ試験は次のとおりである。

a). サンシャインウエザー試験（200, 250, 300, 400h）→キヤス試験（24, 50h）

b). 紫外線ウエザー試験（250, 300, 400, 500h）→キヤス試験（8, 16, 24h）

c). 紫外線ウエザー・キヤス交互試験：キヤス試験4h → 紫外線ウエザー試験18hを1サイクルとして17サイクルの試験。

これらの組合せ試験はいずれも特徴ある結果を呈し，促進性もかなり向上しており，完全な屋外との対応関係は得られなかったが，塗膜の劣化傾向，腐食の発生状態など外観的な変化にある程度屋外での変化と類似した点も見受けられると報告されており，今後の促進試験のあり方を考へる上によい資料となっている。

3). 複合環境腐食促進試験（土木研究所試験案）

この試験は温度，湿度，光，塩水，酸性ガスの塗膜劣化要因を組合せたサイクル試験で，自然環境での劣化を人工的に促進，再現しようという目的で土木研究所で提案された方法。キセノンランプによるウエザリング槽，塩水噴霧槽，ガス腐食槽，恒温恒湿槽の4槽をプログラム制御で試験片の移動させる試験であるが，データは発表されていない。

4). 自動車関係における促進試験

自動車関連業界ではカナダユードをフリーとするために，既存の試験方法では対応できず各社それぞれに対応策は考へていようであるが，資料が公表されていないためくわしいことは不明である。しかし，実車試験も含め大型の試験装置によって実環境のシミュレーション精度をよくなり，実際との対応性を高める複合サイクル試験を

実施しているようである。

4.2 めっき及び陽極酸化アルミニウムを対象とした例

めっき皮膜及びアルミニウム陽極酸化皮膜の耐食性については、その項目及びその項に列挙した促進試験が実施されているのみで、筆者らが行った試み以外に新しい方法の試みはなされていない。筆者らの試験方法と屋外との対応関係を図9及び表4に示す。

表4. Ni-Cr系めっきの大気腐食(30年)と各種促進試験との相関関係

Exposure Site	Salt Spray Test 120 h	CASS Test 120 h	SO ₂ Corrosion Test 2 Cycles			Accelerated Atmospheric Corrosion Test			
			0.27%	0.5%	0.82%	A Cycle		B Cycle	
						3 Cycles	7 Cycles	3 Cycles	5 Cycles
Yamagata	0.393	0.432	0.483	0.723**	0.630*	0.689**	0.740**	0.572	0.494
Nigata	0.435	0.394	0.434	0.740**	0.563	0.747**	0.646 *	0.546	0.462
Suginami-ku	0.281	0.309	0.645*	0.644**	0.561	0.740**	0.743**	0.555	0.633 *
Ōta-ku	0.491	0.488	0.543	0.771**	0.661*	0.825**	0.788**	0.692 *	0.585 *
Yokkaichi	0.301	0.334	0.658*	0.670 *	0.509	0.823**	0.614 *	0.505	0.650 *
Kure	0.520	0.467	0.453	0.802**	0.689*	0.813**	0.761**	0.710**	0.515
Kurume	0.344	0.351	0.443	0.708**	0.587*	0.638 *	0.712**	0.503	0.439
Chōshi	0.195	0.120	0.495	0.656 *	0.494	0.626 *	0.585 *	0.386	0.479

n=12 * : 95% Significant, ** : 99% Significant

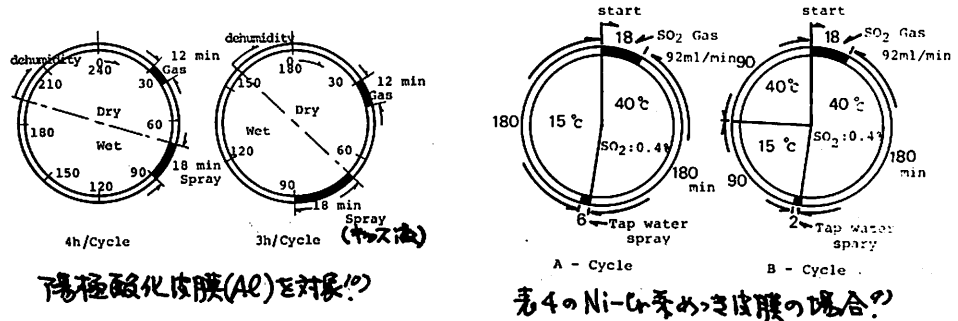


図9. サイクル試験の一例

5. 促進劣化試験の今後の課題

従来から実施されている各種促進試験は管理試験として重要な役割をはたしてきており、今後とも促進試験としては必要である。しかし、さらに進んだ耐久性予測試験としては十分でなく、昨今は耐久性を的確に予測できる試験が要望されている。それには実環境での劣化メカニズムを解明し、それを促進試験で再現してやることである。

筆者はめっき皮膜の腐食に及ぼす環境因子の影響について、大気暴露試験により①温度、②湿度、③ぬれ(結露、降水)時間、④亜硫酸が

ス、①海塩粒子、②乾湿くり返しなどの因子が腐食に大きな影響を及ぼしていることを見出し、この6つの因子を1つの試験槽内で組合せ条件設定できる装置を作り、図9のようなサイクル試験を行い促進性が良く、かつ、外観的な劣化状態の対応性がよい促進試験結果を得た。^{8), 9)}これに降雨による自浄作用を入れてやることによりさらには良い結果が得られることが判明した。このように環境因子をなるべく多く取り入れるシミュレーション精度を上げるという考之に立却した複合サイクル試験を開発することによって耐久性を予測するに十分な試験方法を確立することができると確信している。

また、塗装製品については、実環境での劣化をみると影響度が大きいと云われる紫外線だけでなく、上記した環境因子も塗膜の劣化にかなり大きな要因として作用していることが知られる。従って、上記6因子に光の因子を加えた複合サイクル試験を考えていく必要がある。

参考文献

- 1). 暴露試験及び促進試験に関する規格、基準集；腐食防食協会'82
- 2). J. B. Mohler ; *Plating*, 61, 62-65 ('74)
- 3). 外川靖人, 他; *金属表面技術*, 32, 336-342 ('8)
- 4). P. J. Soroda ; *ASTM. Spec. Tech. Pub.* 558, 7-22 ('74)
- 5). Larrabee ; *Corrosion*, 15, 566~569 ('59)
- 6). W. Vernon ; *Trans. Faraday Sci.*, 23, 113 ('27)
- 7). JSSC耐候促進試験法について, *JSSC*, Vol. 10, No 107, 15-37 ('74)
- 8). アルミ-ウムの用金開発に伴う各種環境における耐久性に関する研究, アルミ表面処理技術研究組合技術委員会 ('79)
- 9). 外川靖人, 他; *金属表面技術*, 32, 324-351 ('81)
- 10). 松下静夫, 他; *金属表面技術*, 30, 392-397 ('79)