

# 欧米における耐候性規格（屋外暴露と促進劣化）の 最近の動向——複合サイクル試験

スガ試験機㈱ 須賀 翁

## はじめに

促進試験として、従来からウェザーメーター、塩水噴霧、ガス、 $SO_2$ （亜硫酸ガス）等の試験が既に国際規格化され、品質管理、限界の表示、あるいは製品の改良などの目的で、広く使用されている。

ところが、ここ数年前より寿命の予測が云々されるようになった。複合サイクル試験は、こうした背景の下に登場してきたもので、既に規格化されたものもあり、またISOで審議が進行している。

## 1. 複合サイクル試験のユーティリティ

### ① 従来の促進試験の促進

ぬきを例にとれば、技術の進歩に伴って、試験に長時間を要するようになり、例えばニッケル・クロム20 $\mu$ の発錆には塩水噴霧では1000時間かかると言われ、促進と言えなく存している。これへの対応である。

### ② 更用にシミュレートした試験

従来の単一の条件での比較は、その限度内に於ける比較に過ぎず、実際の使用条件下での予測がつかぬことへの対応である。

③ プラスチック材が基材あるいはオーバーコート材として使用される場合には、光の条件が必ずコロージョンの構成要因となる。

## 2. 種類

### (1) 複合試験

この試験は、従来の試験をいくつか組み合わせたものである。

① JIS H 8602「アルミニウム及びアルミニウム合金の陽極酸化塗装複合皮膜」

アルミニウム陽極酸化皮膜上の塗装、即ち有機質に対する効果として、光照射→ガスをきめていて、ガンシャイン試験250時間の後、陽極酸化皮膜6 $\mu$ 、塗膜7 $\mu$ 以上にはガス16時間、陽極酸

化皮膜 $9\mu$ 、塗膜 $12\mu$ 以上にはキヤス48時間としている。

② ISO/TC 22/2 WG8 「ブレーキチューブ試験」 (現在審議中)  
 泥+SO<sub>2</sub>の本試験の前に、前処理として、例えば④光照射、④礫石、④熱(120°C)、④礫石→熱、④オゾン→礫石、④曲げなどが組み合わせられる。

(2) サイクル試験

塩水ミスト、SO<sub>2</sub> などの諸因子を繰返しサイクルで行なう方法で、原則としてそれらを同時に行なわない。(ISO/TC156のDP 7384「大気の促進試験通則」)

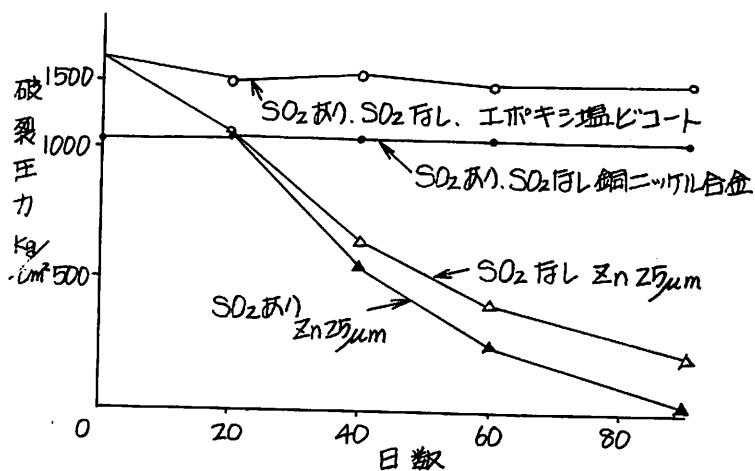


図1 ブレーキチューブ試験 SO<sub>2</sub>あり、なしの効果

前述のブレーキチューブ試験の泥水+SO<sub>2</sub>の、泥水には塩水を入れ、空間にSO<sub>2</sub>を入れており、共存させているが、図1に示す如く、SO<sub>2</sub>ありとなしで差が殆んどないデータも報告されている。

(3) デューサイクル試験

既にJIS Z 9117「保安用シート及びテープ」等に広く採用されている方法。国際的にはNCCA (National Coil Coaters Association) がカラー鉄板の標準試験方法にデューサイクルを決めている。

3. それぞれの単一条件の設定

(1) 光照射

太陽光の波長の立ち上りは図2に示す。  
 有機物への効果は、繊維などが可視に弱く、紫外線が行くとも退色するものは除き、一般の耐久資材は表1に示すごとく300~400nmの波長に吸収帯がある。  
 太陽の分光分布によく合っている波長及びエネルギー分布を持つ

光源は、現在図2に示すアメリカ・日本で採用のガンシャインカーボン、及びこれに対抗してヨーロッパで使われているキセノンアークがあり、いずれも促進光源としてオーソライズされている。

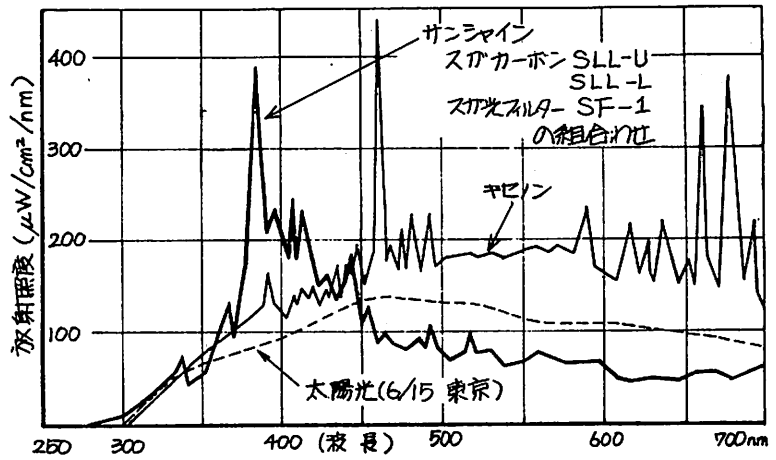


図2 各光源の分光組成

①ガンシャインカーボンアーク

ISO 4892 は300~750nmで、400W/cm<sup>2</sup>を超えないことを規定している。(前掲のJIS H 8602では360±40W/cm<sup>2</sup>)

②キセノンアーク

ISO 4892 は、300~890nmで、1000±200 W/cm<sup>2</sup>としている。キセノンは、使用に伴いエネルギーが低下するので、士を設けてそのレベルを一定にしなければならぬ。また、キセノンアーク光源として、最近ショートアーク方式のものを使用する例を聞くが、ISOを初め、規格でいうキセノンランプはロングアークである。

ショートアークは300nm以下の短波長エネルギーをカットして、太陽分光分布に近似させるのに適したフィルターシステムが現在見成しておらず、また配光曲線がアンバランスのため、試験片面エネルギーの均一性をも重視する劣化試験には不適當である。

(2) 5%塩水ミスト又はキャス液ミスト

この条件は、コロージョンの試験に最も使用される条件で、ISO

ポリマー	劣化最大波長(nm)
ポリエステル(各種配合)	325
ポリステレン	318.5
ポリプロピレン(熱安定剤付)	300
PVC ホモポリマー	320, 455
塩ビ ビコポリマー	327, 364
塩ビ フィルム	280
ポリカーボネートフィルム	285~305, 330~360
ポリエチレン	300
セルロース, アセテート, アクリルフィルム	295~298
ステレン-アクリルニトリルフィルム	290, 325
テトロン, マイラー	320以下

\*R.C.Hirt and N.Z.Searle 文献(2) 61~83(1967)

表1 最大の劣化をひき起こす波長(最大の吸収波長)\*

では、最近塩水ミストと表現されている。

噴霧の方式に、噴霧塔方式とノズル方式の二つがある。10年程前から国際的に噴霧塔方式が専ら用いられて

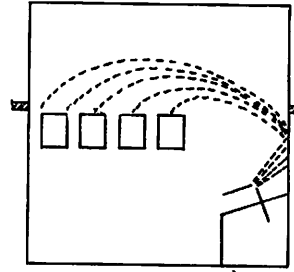


図3 ノズル方式

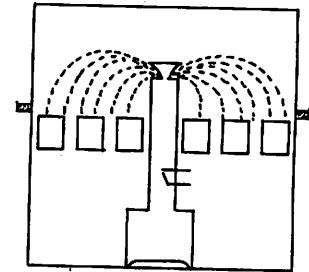


図4 噴霧塔方式

ている。ノズル方式は、現在日本のみが残しているに過ぎない。

ノズル方式は、図3に示すように方向性を持っている。

噴霧塔方式では、図4に示すように方向性がない。

現在の試験片の保持角度は、図5のデータから、如何に不安定な角度で判定が行われているかが判る。また、これらの角度では、腐食効果も悪く、 $50^\circ$ 以上の角度にした方が腐食速度も早く、試験時間が短縮できることも判る。

最近では、部材をテストするケースが多くなってきているが、角度に対する補正係数を求めることにより、各部を同じベースで評価できることになる。

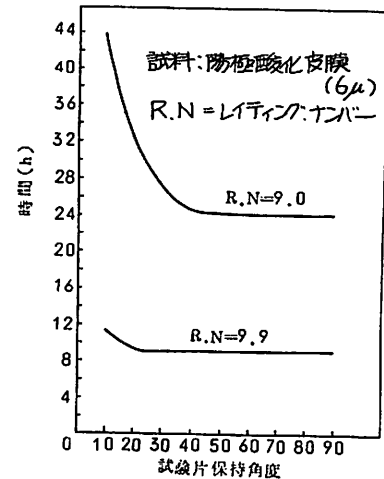


図5 保持角と耐食性

これらのことは、噴霧塔方式について言えることで、ノズル方式の場合は、前述の通り噴霧の方向性があるので、あてはまりない。

これは噴霧塔方式の優れた特徴である。

### (3) 温度

温度については、コロージョンに關与する温度と、光照射における温度の二つに分けて考える必要がある。

①光劣化試験の場合。通常は紫外線の効果のみを見るため、他の条件は低くおさえられる。温度については、空気温度は約 $40^\circ\text{C}$ 、ブラックパネル温度としては約 $63^\circ\text{C}$ とされ、これを超えないとの原則が規格に付している。しかし自動車への適用では、例えば織物について、ブラックパネル温度 $85^\circ\text{C}$ 、あるいは $90^\circ\text{C}$ と言った条件が用

いられている。

②コロージョンの場合、塩水噴霧試験が35℃、キヤス試験では50℃があるが図6の5% NaCl による普通鉄板の腐食例では、腐食の臨界温度は60℃である。

(4) 湿 潤

図7に示されるように、60% RH 以上で、一般的には50℃、95% RH が最低の条件である。

国によっては、85~90% RH あるいは93% RH におさえる処もある。

(5) 乾 燥

乾燥の条件は、2つの意味を含んでいる。(SAE J 1047)

① WETからDRYの条件への移行が徐々に行われることが重要で、この過程が腐食の効果をして大きく作用する。

② 10~15% RH の乾燥、いわゆる絶乾という極めて高いDry条件が重要である。

(6) 結 露

この結露を条件に組入れることは、促進とともに実用のシミュレーションに大変関係が深い。

表2の日本ウェガリングテストセンター及びびさが(新宿)

結露 2844h	降雨 1000h	於日本ウェガリング テストセンター
962h	569h	於スガ試験機

表2 結露と降雨のデータ(1979.4~1980.4の場合)

のデータに見られるように、結露のライトは大きい。

(7) SO<sub>2</sub> ガス

現在、試験法にオーソライズされているSO<sub>2</sub>濃度には3つある。

- ①自動車関係 1000 ppm (JASO 7320)
- ②電子、電機関係 25 ppm (IEC Pub 68-2-42 kc)

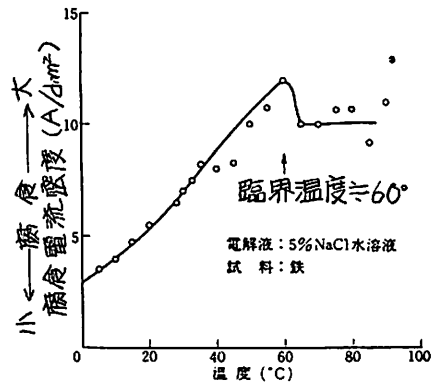


図6 腐食と温度との関係

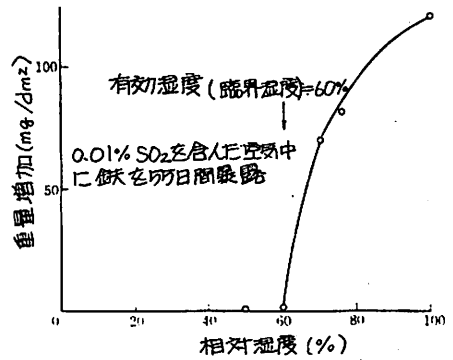
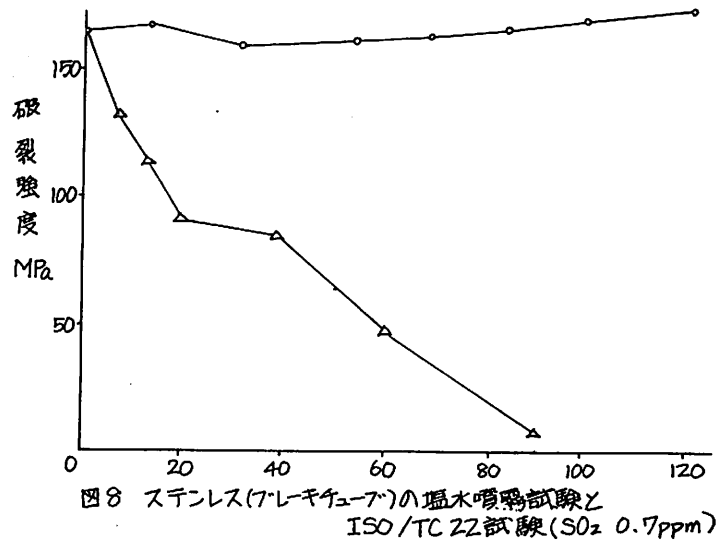


図7 腐食と相対湿度との関係(Verrou) による

③最近の傾向として、0.7ppmの低濃度が適当な濃度として用いられる。(温度35℃以下)

この0.7ppmの濃度は、既にステンレスに効果があることが報告されている。即ち、図8に見られるように、従来の塩水噴霧で約3000時間かけて変化ないものが、0.7ppmのSO<sub>2</sub>では効果が明確に現われている。濃度が高い程、効果が大きくなるとは言えない。



### (8) 浸漬

この条件は、前記SAEの規格で見られるように、Dewの希溜による水分の影響を想定している。例えば、建築物の外壁の内側、自動車のドアの内側などが対象とされる。この条件は、前述した乾燥との関係が大きい。

溶液としては、現在塩化ナトリウム液5%が一般的である。

### (9) 泥水

自動車関係で採り上げられる条件で、車が高速走行時、そのボディに泥が付着し、腐食を起すことによる。

ISO/TC 22の原案では、組成は表3に示す如く、珪砂、カオリンの混合した

種類	重量	中心粒径 mm	粒径範囲 mm
珪砂 (シリカ質) A	56%	0.65	0~1.6
B	13	0.30	0~0.6
C	25	0.18	0~0.35
カオリン	6	<0.01	

泥100g+(水1L+塩150g) 10ml  
[≒13%]

表3 泥の組成

ものに塩溶液を入れて、泥水を作り、雰囲気としてSO<sub>2</sub>濃度を0.7±0.2ppm、温湿度を35±2℃、95±3%RHを設定している。

この槽内の泥水の分析と、実際の道路上のそれを表4に示すが、

比較すれば判るように、現在では実際の条件はずっとシビアである。

型	水分%	Cl	SO <sub>4</sub>			Cl	SO <sub>4</sub>
		mg/g	mg/g			mg/g	mg/g
上	13.54	4.72 = 0.47%	0.430 = 0.04%	塩散布地	普通	10~4	1.5~0
下	15.70	5.31 = 0.5%	0.404 = 0.04%			1~0.1	1.15~0

表4 空気中のSO<sub>2</sub>との関係 (SO<sub>4</sub>で換算)

(10) 温度ショック

(11) オゾン (JIS D 0205, JASO 7320)

この条件をサイクル中に組み入れることは一般化されていはいが、有機物を対象とする場合には、この条件も考慮に入れる必要がある。表5は塗膜のデータであるが、塗膜もオゾンによって劣化する。

表5. 塗膜のオゾン

劣化及び耐光試験

試料	色	試験方法	試験時間 およびオ ゾン濃度	L	a <sub>L</sub>	b <sub>L</sub>	色差 ΔE	60°G <sub>s</sub>	光沢 残存率
ラ ッ カ ー エ ナ メ ル	ピン ク	オゾン劣化	200時間 50ppm	69.5/69.8	30.4/29.8	0/0.1	0.7	66.4/48.7	73.3
		フェードメーター	624時間	69.5/70.4	30.6/27.7	0/0	3.0	65.6/63.0	96.0
	ライ エ ト ロ ー (LY)	オゾン劣化	200時間 50ppm	90.1/89.9	-7.2/-7.2	23.9/23.9	0.2	70.8/51.7	73.0
		フェードメーター	624時間	90.2/88.6	-7.4/-6.1	24.1/22.4	2.7	66.4/67.1	104.2
	ラ ブ イ ル ト ー (LB)	オゾン劣化	200時間 50ppm	70.7/69.6	-8.9/-10.1	-27.4/-24.0	3.6	56.2/42.2	75.1
		フェードメーター	624時間	69.4/68.6	-8.9/-9.5	-29.0/-27.2	2.1	55.2/58.9	106.7
ア ミ ノ ア ル キ ド エ ナ メ ル	ピン ク (MR)	オゾン劣化	200時間 50ppm	72.5/72.8	27.5/26.9	0/1.0	1.2	89.2/80.7	90.5
		フェードメーター	624時間	72.4/74.1	27.5/24.9	0/0	3.1	86.8/76.0	87.6
	ライ エ ト ロ ー (LY)	オゾン劣化	200時間 50ppm	91.2/90.8	-6.5/-5.7	25.4/25.6	0.9	91.8/82.5	89.9
		フェードメーター	624時間	91.4/91.9	-6.4/-5.7	25.4/24.7	1.1	87.6/80.5	91.9
	ラ ブ イ ル ト ー (LB)	オゾン劣化	200時間 50ppm	73.7/73.6	-7.7/-8.3	-21.9/-19.5	2.5	90.6/81.0	89.4
		フェードメーター	624時間	73.9/73.8	-7.7/-7.5	-22.9/-22.3	0.7	86.8/76.1	87.7
ア ル キ ド エ ナ メ ル	ピン ク (MR)	オゾン劣化	200時間 50ppm	62.2/62.4	36.1/35.6	11.9/13.4	1.6	86.0/83.5	97.1
		フェードメーター	47時間	62.3/64.2	36.3/32.8	11.8/10.9	4.1	82.2/78.3	95.3
	ライ エ ト ロ ー (LY)	オゾン劣化	200時間 50ppm	89.1/88.0	-3.1/-2.4	26.6/26.7	1.3	89.4/83.1	93.0
		フェードメーター	624時間	89.3/88.4	-2.8/-2.2	27.0/25.6	1.8	85.6/70.3	82.1
	ラ ブ イ ル ト ー (LB)	オゾン劣化	200時間 50ppm	68.3/67.9	-10.2/-10.7	-18.0/-16.1	2.0	87.0/84.0	96.6
		フェードメーター	488時間	68.2/69.6	-9.2/-9.6	-20.9/-15.5	5.6	83.4/59.6	71.5

複合試験、あるいはサイクル試験は、これら各種条件を組み合わせ、試験の対象物及びその使用条件に合うように種々のパターンが作られることに付るが、ここで、試験装置がこれらの基本条件を正確に再現させていることを確認して行ないと、1つのオーソライズされた信頼性高い試験が行なえないことも銘記されなければ行ない。

#### 4. 組み合わせのパターン例

① 5%塩水ミスト2h → 乾燥(60℃)2h → 湿潤(50℃、95%以上)4h 計8hを1サイクル

図9は塩水噴霧と複合条件の組み合わせによる試験例を示すものである。

塩水噴霧は直線性はあるが、複合は促進が速い。

図10及び図11は、ばく露との対応を示すものである。

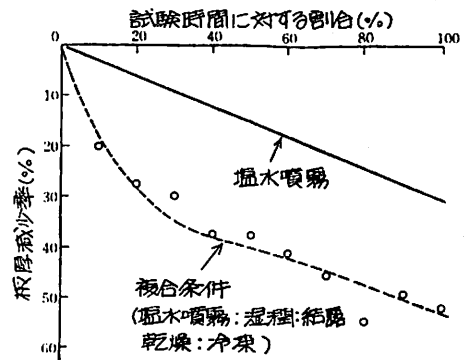


図9 腐食因子の組み合わせによる試験

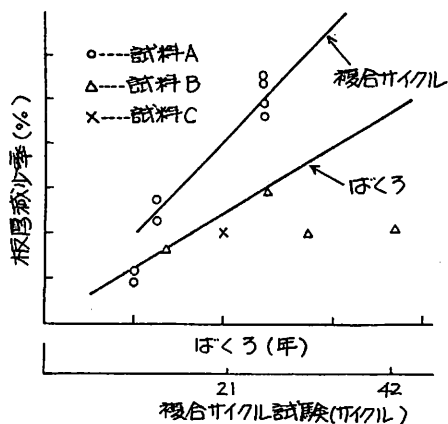


図10 ばく露及び複合サイクル試験の対応

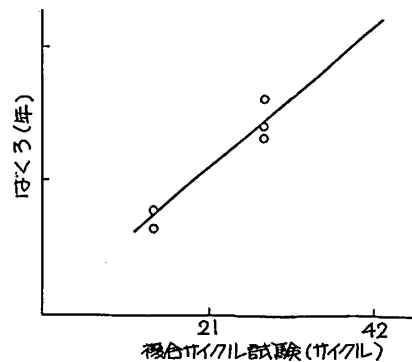


図11 ばく露及び複合サイクル試験(サイクル)との対応

② 浸漬(5%塩水)15分 → 湿潤(50℃、95%以上)30分 → 乾燥(60℃)15分 計1hを1サイクル



図12は、この組み合わせ条件での試験で時間を変えた場合の結果を示す。30分サイクルAのように、時間を短くすると促進性は増すが直線性は失われる。これは条件が正確に再現されていないこと、時間が短いため、各条件が規定の条件に達しえないうということに起因している。

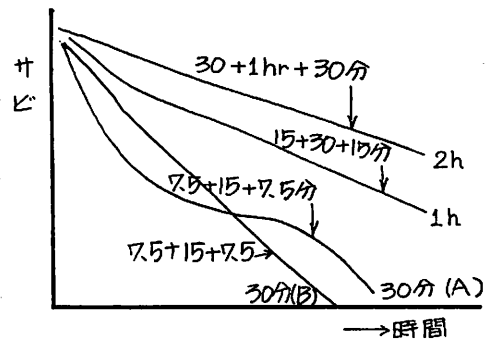


図12 サイクル時間の違いと試験時間

前に述べた如く、10~13% RHの乾燥条件を適確に再現できる適切な装置では、これが是正され、30分サイクルBのように、促進性は失われず直線性が良くなる。

③ 光照射(サンシャインアーク、水噴射60分中12分) → 冷却(-20℃) → 常温放置 → 温水浸漬(60℃) → 常温放置 → 乾燥(80℃) これを1サイクルとする。

### 5. 塗膜の物性試験

#### (1) クラック発生促進試験(デュエパネルウェザーメーター試験)

ASTM G 53 をベースとして、紫外線蛍光灯ランプと、湿潤条件のサイクル、例えば8時間—4時間を1サイクルとする試験が、最近塗膜のクラック発生試験に用いられている。

しかし、従来はランプの使用に伴うエネルギー低下は、図13に見られる如く極めて大きく、当然再現性が乏しいとの不満が強かった。

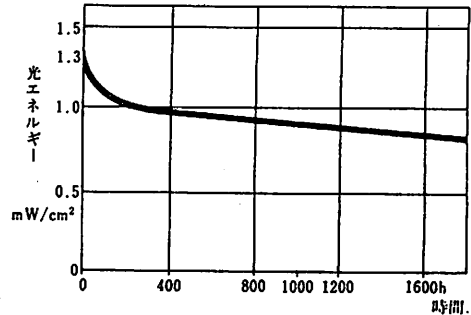


図13 紫外線蛍光灯ランプのエネルギーの変化

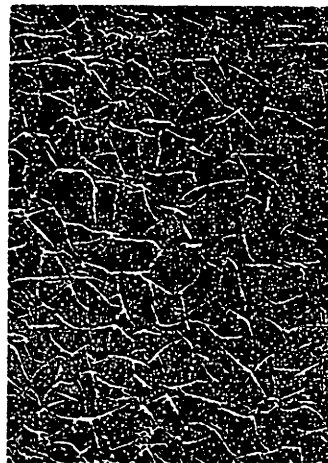


写真1 (5.5倍)

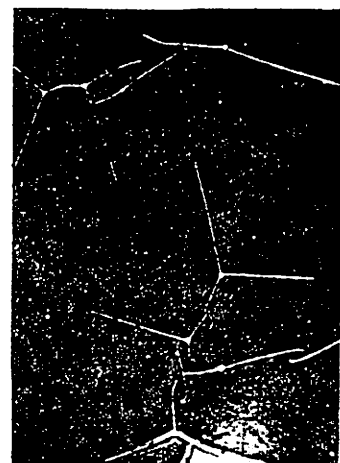


写真2 (2.5倍)

そこで、これを改良し、エネルギーを2.8 mW/cm<sup>2</sup>の一定レベルに自動コントロールするシステムが開発され、既に実用化されている。写真1は本試験の377時間、写真2は実用5ヶ月の結果を示す。

(2)耐摩耗性能の低下

既に、アルミニウム陽極酸化皮膜(JIS H 8682)、硬質クロムめっき(JIS H 8617)等で規格化されている平面摩耗試験は、従来の各方法に比し、再現性に優れているため、これらの対象はもとより、それ以外にも応用が拡大されている。

この方法を用いて、耐摩耗性能(摩耗初期)の低下を見ることにより、図14、15に示すごとくチョーキング、あるいはクラッキング発生の予兆をすることができる。

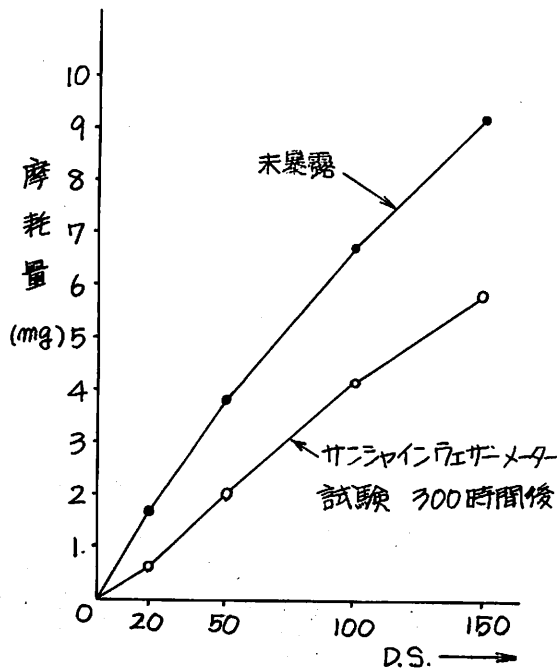


図14 塗膜試験：チョーキングあり

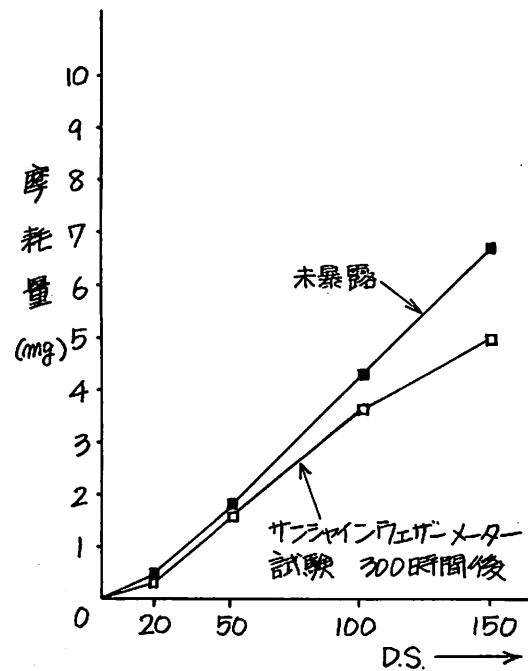


図15 塗膜試験：チョーキングなし