

材料劣化の要因と複合促進劣化試験の基本的な考え方

金属材料技術研究所 福島敏郎

1. はじめに

今回のシンポジウムにおいては、第一に、多種類の腐食環境の中で、土中、水中および大気中のような自然環境のうち、主として大気中における腐食を対象とすることにしている。大気腐食の影響因子はつぎのとおり分類される。
屋外における

化学的因子 水、酸素、 CO_2 、海塩粒子、大気汚染（可溶性、不溶性）、微生物、鳥虫類。

物理的因子 温度、光、摩耗、つかれ、熱膨脹収縮、変形、衝撃、凍結

第二に、このシンポジウムでは素地金属として、鉄、亜鉛、アルミニウムを主とし、これらの金属表面に金属被覆または有機被覆を施したものを対象としている。（たがって、セラミック被覆及びその他の金属-合金に関しては別の専門的解説にゆずることにする。

（鉄筋コンクリートの問題については述べる。）

つぎに材料劣化のごく基本的な考え方について述べる。諸種の材料のうちで、金属と有機物はいずれも還元生成物であり、高エネルギーの電子を有している。すなわち、金属は鉱石から製錬によって還元されたものであり、有機物は植物が太陽エネルギーを用いて炭酸ガスを還元してつくられたもので石油と天然ガスの源にもなっている。それゆえ、この電子はエネルギーの低い状態へ遷移する傾向をもつが、その遷移の相手は電気陰性度の大きい酸素であり、すなわち、これらの材料は熱力学的に不安定であり、酸化される傾向を有している。ついでに、セラミックスは塩基性のものを除けば概して安定であるが、融解して製造したガラス質のもの以外は多少とも多孔質なため、水溶液が浸透するので金属に被覆したもつては防食的バリアーとはなり難い。たゞし、セラミック溶射のように、特定の

化学工場ふん囲気において優れた耐食性を示す場合もある。金属と有機物の被覆のように変形し易いため、フレキシブルなセラミックコーティングの場合には少ない。

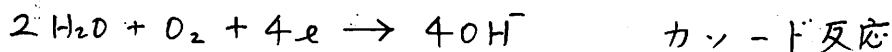
このように、金属と有機物は本来、酸化される傾向にありながらも、酸化に対する抵抗力をもっている物質が材料として使用できる。すなわち、金属表面に生じた酸化皮膜が安定であるかまたは酸化に必要な活性化エネルギーが大きいほどこの抵抗力が大きい。

2. 各影響因子の作用

前記の諸因子が大気腐食の過程でどのような作用を有しているかをつきに述べる。

水は雨、しぶき、結露および人由によって感知できないような僅かな毛細管凝縮という形により金属と接触して腐食する。通常、大気中における金属表面では乾湿が繰返され、完全に乾燥しているれば腐食が起らないのは当然である。

酸素は水に溶解し、水中を拡散して金属表面に達すると、腐食反応の一つであるカソード反応に与かる。水膜が薄いほど、そして水膜が厚いかまたは金属が水に浸せましているような場合には、水が強制対流（かきまぜ、流動）を起している場合には、酸素の移動は容易である。



大気中に含まれる海塩粒子と酸性汚染物質（ SO_x , NO_x , H_2S , HCl など）は水に溶解してアノード反応を促進する。これらの物質の腐食性は各金属の $E-pH$ 図からその可能性を理解でき、実践的には分極曲線からその挙動を知ることができ。

泥などの固形物質が金属表面に付着して水にぬれていると、すき向腐食の原因となる。すき向腐食は酸素濃淡電池および電解質濃淡電池の作用によって生じ、これらの起電力は数 100 mV の値に達する事が確かめられている。

物理的因子のうちで温度は化学反応を促進する。とともに、加熱・冷却による膨脹・収縮によって表面被覆の破壊の原因になる場合がある。凍結・融解も同様に破壊の原因（およびプラスチック）になる。

他の因子の作用については、本文においてその都度説明するにしたい。

3. 暴露試験と促進試験の由来

暴露試験に関する組織的活動は、まず1916年にASTM(米)において鉄鋼の大規模な大気暴露試験が開始され、ついで1920年、Institution of Civil Engineers(英)において海水中における構造材料の劣化に関して世界的規模の試験計画が開始され、同年、大気腐食委員会がInstitute of Metalsに設立、次年度からのプロジェクトはBNFMR Aに移管された。1931年、ASTMにおいて鉄鋼および非鉄金属材料の20年大気暴露試験が各地区で開始された。

わが国では1955年、軽金属協会においてアルミニウム合金板の50年大気暴露試験が全国17箇所で開催され、20年後の結果がとりまとめられてゐる。また、1960年、陸上鉄骨構造物防食研究会(陸防研)では各種金属材料および防錆被覆の大気腐食について研究が開始され、腐食速度と気象因子との相関についての重回帰式が提案された。

近年、金材技研ではインド国立金属研究所との間で大気暴露試験に関する共同研究を実施し、腐食速度(炭素鋼)と環境因子との相関式をこしらえてゐる。両国の代表的地区における裸鋼と金属被覆鋼、およびアルミニウムの耐食性を調べてゐる。

その他、各国において10年以上の長期暴露試験の必要性が強く認識されてゐる。

一方、促進腐食試験の発展経路についてみると、1914年Cappによって塩水噴霧試験がはじめて紹介され、その後、試験結果の再現性を得ることを主な目的として、試験条件と装置などの改良に関

す、試行が続けられた。すなわち、食塩水濃度、温度、噴霧圧力、ノズルの形状、試験片の設置角度、噴霧液の補集容積など試験条件の改良が続けられた。

酸性ガス試験機による方法は電子機器の屋内腐食について利用されていゝが、 SO_2 試験は屋外腐食の面でも実用化されていゝことは周知のとおりである。

昭和15年発行の塗料という書物(岩井信次著)によると、(1)紫外線 (2)湿潤 (3)乾燥 (4)高温 (5)低温 などの条件を交互に作用させるため、石英水銀灯により紫外線を照射し、塗料試験板はドラム中を回転しつつ、表面を水にて湿されつつ、紫外線を終始照射するを記されていゝ。 O_3 , SO_2 , CO_2 , H_2S , NH_3 , 水蒸気を作用させる試験も行われていゝたようである。

4. 塩水噴霧試験の由来

大気腐食に関する諸種の腐食試験のうちで、塩水噴霧試験は中心的地位を占めてきたことは事実であり、それだけに、この試験と実際の暴露との相関性の良否についても沢山の議論がされてきた。

先般、JIS Z 2371 (塩水噴霧試験方法)の見なおしが終わり、この方法の必要性が再認識されたのであるが、一方、この方法の意義と適用性について復習しようという声も聞かれる。そこで、これに関する技術解説(久松敬弘、設楽正太郎、金属表面技術、8巻、No. 7, p. 240 (1957))をここに紹介するにとした。(以下原文引用)

JIS Z 2371 - 1955の

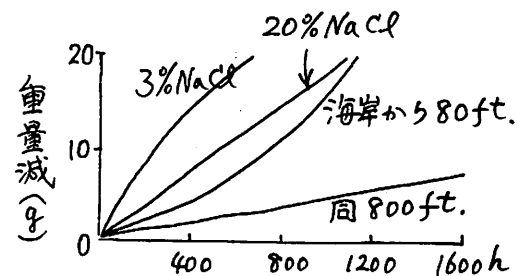


図1. 塩水噴霧と大気暴露の比較 (鋼板 6" x 4")

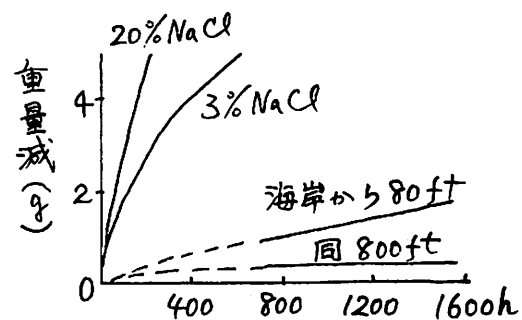


図2. 塩水噴霧と大気暴露の比較 (亜鉛板 6" x 4")

制定のさし基準となった ASTM B 117-54 T の制定までの ASTM における本法の変遷の歴史をふりかえってみよう。

1914年(原文では1917年)、J. A. Capp によつてはじめて紹介され、食塩飽和溶液を用いて100%湿度で行ったと称している。

1918年、A. N. Finn が装置に関して報告しており、彼は噴霧圧力6~7 psi, 20%食塩水を用い、試片は鉛直に吊している。

1924年、Rawdon, Kryniak & Finkeldey は装置の方法を定め、噴霧装置を改良している。

1925年、非鉄金属の腐食に関する B-3 分科会で研究を開始し、6%溶液を提案している。

1932年、同分科会は研究成果をまとめており、これははノズル形状の影響、集容率 (collection rate) などが述べられており、濃度は20%が試験がやり易いとしている。

1933年、Margerum はステンレス鋼についての分科会の報告で、ステンレス鋼の腐食試験については4%の方がよいと述べている。

1935年から規格上電気めっきに対する塩水噴霧試験は均一性の試験とされているが、これはこの試験法の根本的弱点——主として実際の相関性の乏しいこと——が認識された結果である。

1937年、Dix & Bawman は規格制定を要求し、20%より3.5%の方が試験しやすいと述べている。

1939年 B 117-39 T が出、15~20°C または 35±2°C のいずれでもよいとしている。

その後出た銅素地 Ni-Cu めっきについての A 166-40 T, A 166-41 T では20%食塩水、温度は 95±5°F を規定している。

1943~4年に種々の討論があつて、B 117-44 T では食塩水濃度を3.5%に下げ、同時に試験条件の細かい多くの点を詳細にきめ、

1948年、Darsey & Cavanagh が20%食塩水についての広範なすぐれた研究を発表したので、これに基づいて B 117-49 T が規定された。これは塩水濃度が20%である点を除けば現在のものとは同じである。

一方、1945年よりB-3委員会は44-T制定後、この試験につき種々の問題があったので協同研究を行って、多くの点でDarseyの結果と一致したが、塩水濃度については5%の方が良いとの結果を得た。結局、20%食塩水は酸素の溶解度が他の低濃度のものより温度による変化が少ないので、試験結果の再現性の上には温度の影響が少ない利点はあるが、20%食塩水の飽和湿度は85%に過ぎないから、ノズルの閉塞——ノズル孔をつまりせなくとも、側面などに結晶が析出して空気のすじ道に変化を与えて霧が出なくなる——をおこしやすく、また霧が乾きやすいため結果の再現性が良くなるなどの欠点をもつ。それでB117-54Tでは5%食塩水を採用するに決めた。

以上の経過からもわかるように、^{この}試験規格はかなり暫定的色彩の濃いものである。筆者の見解では、実地との相関性を良くするためには対象に応じて少くとも溶液の種類を変える必要がある。この意味では、めっきや陽極酸化、りん酸塩処理、アルミニウムなどに対する酢酸添加、耐食鋼の孔食試験に対する人工海水の使用などの例がみられる。現在のところ塩水噴霧試験は、少なくとも品質管理や受入試験などのふるい分け試験として十分な再現性のもてるように、試験条件を厳密に規定しようとしているものと解される。

このあと、筆者らは試験条件と試験装置の変転について述べるとともに、筆者らの装置による実験結果について、装置、温度分布、霧の分布と状態を解説した。みがき鋼板(C 0.075%, S 0.0247%, Cu 0.207%, 50×80×1mm, 片面露出, 鉛直より20°の傾斜)の腐食減量は24, 48, 72hでは時間に対して直線的に増加し、

5%塩水噴霧試験の腐食度は平均386.7 mdd (σ 20.23)

20% " " " " 220 mdd であった。

5. 塩水噴霧試験と暴露試験との比較

Kure海岸における比較試験の結果が1950年に報告されている。図1、図2に示すように、食塩水濃度の重量減に対する影響が

鋼と亜鉛とで逆になっており、腐食液の電気伝導度と酸素の溶解度および腐食生成物の性状（溶解度積）が異なるために、金属の種類と食塩水濃度によって促進率が異なると考えられていた。

鋼上には Ni, Cu, Cr のような cathodic coating を電気めっきした場合、塩水噴霧試験による点食の数は少なく、これらに集中して腐食が激しく起るが、これとは異なり、海岸地帯に暴露した場合には無数の点食が発生し、全面ほぼ一様に腐食される。このような次第で CASS 試験法が開発されてきた。

鋼上には Zn, Cd のような anodic coating を電気めっきした場合には、Zn, Cd の犠牲陽極的溶解がおきるので、腐食形態からみた実地と促進試験との相異はみられない。

Zn グイカストに Cu・Ni・Cr めっきを施した場合、中性塩水噴霧試験による、酸性の工業地帯で氷結防止用塩水を散布した道路上における自動車の部品にみられるようなフクレ（水素発生による）と推測される）を再現することはできなかったが、酢酸酸性塩水噴霧試験（AASS）による再現に成功した（1945年）。これによる pH 変化がほとんどなく（また分布も均一にできやすいように）試験操作がずっと楽になるといわれている。

6. 塗膜および高分子材料への水溶液浸透

塗膜やプラスチックの劣化に影響する因子は、光、熱、水であり、塗装金属の劣化にはこれら以外に腐食性物質すなわち、海塩、大気汚染が考えられる。いずれにしても、これらの材料の劣化機構として水とイオンの浸透が重要である。

(1) 浸透機構

ポリマーセグメント (segment) の熱エネルギー吸収による振動によって、局部的に低密度な部分や hole が生じ、そこに低分子化合物が入って拡散してゆくと考えられている。

イオンの浸透は膜の誘電率すなわち水の含有量に依存する。膜がほとんど水を含んでいないと膜の誘電率は小さく、ポリマーのチエ

インに固定されたイオン性の基が、拡散してきた水的作用によりイオン化し、これと反対の電荷をもつイオンが透過する。膜がかなり水を含むと、膜の誘電率は大きくなる。そして、ポリマーのチェーンに沿って通路が形成され、そこを大きな水とイオンが透過できる。

(2) 透過量の測定法

a. 2室を膜で区切り、気体は圧力変化、容積変化を、液体は濃度変化を測定する。

b. 重量法 液体および気体（真空天秤を使用）の吸収量を測定する。（図3）

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = \frac{4}{l} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2}$$

M_{∞} : 平衡時の吸収量 l : 膜厚
 M_t : 時間 t における吸収量
 D : 拡散係数 $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$

c. IR

d. アイントーフ

e. acid base indicator 断面観察

(3) 各種物質の透過性

H₂O Feの腐食に必要な量以上に透過する。表1に各種のビニルについて塗膜の水蒸気透過速度を示す。（23~25°C）

O₂ Feの腐食に必要な量及びそれ以下

Cl⁻, SO₄²⁻ H₂Oに比べて非常に少ない。それゆえ、塩が被覆したMgは、飽和食塩水溶液よりも蒸留水による方が腐食速度は大きい。

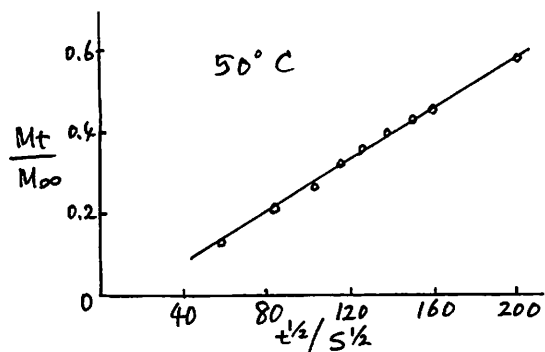


図3 アミン硬化エポキシの吸水率

OH⁻ OH⁻はほとんど透過しない。それゆえ、裸鋼はNaOH水溶液中で腐食しないが、塗装鋼をNaOH中に浸せきすると、H₂Oが透過して腐食する。

Fe²⁺ 20~30 μmの塗膜でFe²⁺の透過は観察されていらない。

酸化により沈殿する。

HCl, HNO₃, HF, P₂O₅
その他の揮発性電解質の溶液

かなりの速度で透過、非解離分子として透過する。水も同時に拡散し、透過速度は化合物の活量の減少とともに急速に減少する。

H₂SO₄, H₃PO₄, 塩の溶液
 ほとんど透過せず、水だけが拡散する。

SO₂ 比較的早く透過。
 free の SO₂ 分子として拡散すると考えられている。

NaCl や Na₂SO₄ の共存によって SO₂ の拡散速度は変る。SO₂ 水溶液中に H₂SO₃ は検出されないという IR, Raman 分光分析の結果が知られている。そして少量の HSO₃⁻, HS₂O₅⁻ が存在するとみられている。

表1. 塗膜の水蒸気浸透速度

ビニクル	mg cm ⁻² day ⁻¹
アセチルセルロース	36
エポキシポリアミド	5
塩化ゴム A	3.5
アルキド A	2.3
” B	2.1
ポリウレタン	1.4
ポリエステル	1.3
フェノール樹脂	1.1
タールエポキシ	1.1
塩化ゴム B	1.0
アルキド C	0.6~1.7
塩化ビニル	0.4~0.8