

大気の腐食性を決定するための 国際共同試験と我が国の役割

工業技術院 製品科学研究所

外川 靖 人

(ISO/TC156/JWG4主査)

1. はじめに

大気環境下における金属の腐食は、気温、湿度、降水量、結露等によるぬれなどの気象因子、 SO_2 、海塩粒子などの大気汚染物質等によって大きな影響を受けることは周知のとおりである。ISO/TC156(Corrosion of metals and alloys)/WG4(Classification of corrosivity of atmospheres)では、金属の腐食に関与する主要因子として、ぬれ時間、 SO_2 汚染度及び海塩粒子量¹の3因子を取り上げ、これら因子のレベルを表1のようにカテゴリー分類し、Fe、Cu、Zn及びAlを標準金属とし、これら金属の腐食速度によって大気の腐食性を表2のようにカテゴリー分類し、環境因子レベルの組み合わせによって表3のように大気の腐食性を推定することを規格化すべく提案している(DP 9223~9226)。

WG4は、この提案の裏付けとなるデータベースを作成する目的で、1986年からPメンバー14カ国の参加のもとに、52地域で国際共同大気暴露試験と大気環境因子の計測を行っている。我が国では、TC156対策委員会(事務局:ステンレス協会)のJWG4を中心に、日本ウエザリングテストセンター内に「大気の腐食性を決定するための大気暴露試験」委員会を設け、国際共同実験プログラムに基づき国内4箇所²で共同暴露試験を行っている。1年暴露4回、2年暴露1回の試験結果及び環境因子と腐食速度との関係について報告する。

2. 実験方法

2. 1 暴露場所

銚子(銚子市新町: JWTC銚子暴露試験場)

東京(東京都新宿区: スガ試験機(株)6F屋上)

沖縄（沖縄県北谷町宮代：日産自動車（株）沖縄暴露試験場）

大井川沖（駿河湾海洋技術総合研究施設第1デッキ、海面上約
15m）。

2. 2 試験片

(1) 平板試験片 100 × 150 mm、化学組成を表4に示す。

Fe: I S O 630 Fe430-c (英国提供の統一試験片)、
エメリー#600研磨

Cu: J I S H 3100 C1220P (99.85%以上)、溶
剤洗浄

Zn: J I S H 4321 (98.5%以上)、溶剤洗浄

Al: J I S H 4000 A1050P (99.5%以上)、溶剤
洗浄

S U S 304 (2B仕上げ)、溶剤洗浄

(2) ヘリックス試験片 Fe、Cu、Zn及びAlのφ2~3
mm × 1000mmの線材を内径30mmのらせん状に加工し
たもの(図1)。材料は英国提供、西ドイツで加工した
統一試験片

(3) 暴露方法及び暴露期間 平板は南面45度、ヘリックスは
垂直に暴露、暴露期間は1年(6ヶ月ずらして6回繰り返
し)、2年(2回)及び4年(1回)、1986年11月に
試験を開始した。

(4) 環境因子の測定 気温、湿度、ぬれ時間(ぬれ時間計によ
る実測、ISO方式: 0℃以上、80%RH以上の接続
時間から算出)、降水量、SO₂量(PbO₂によるJIS
方式及びISO方式)及び海塩粒子量(JIS方式、
ISO方式: ウェットキャンドル法)。

(5) 評価方法 外観観察、腐食減量測定による腐食速度、Al
とSUSは孔食深さ及び5mm角の基盤目による腐食面
積率

3. 試験結果及び考察

暴露環境因子の測定結果を図2、各環境における暴露試験結果を表5～表7、各国における第1回目の1年暴露の試験結果を表8に示す。

ぬれ時間は、実測値で東京が1,500～2,000hと少なく、沖縄で4,200～4,700hと最も多い。0℃以上、80%RH以上の持続時間から算出するISO方式では実測値より約30～50%高い値が得られることが分かった。

SO₂に関しては、測定方式による差はなかったが、ISO方式（培養皿の底にペーストを塗布し下向きに暴露）はペーストが剥がれ落ちる欠点があることが分かった。また、大井川沖での高い値は、海水中のSO₄イオンによるものと推測される。JIS方式とISO方式との関係を図3に示す。銚子と東京のみの結果であるが、両者間には相関関係は見られない。

海塩粒子の測定値は、海塩粒子が多いところではISO方式の方が約2倍高い。しかし、少ないところではほぼ同じ捕捉量を示した。その関係を図4に示す。

大気の腐食性については、表から分かるようにFe、Cu及びZnでは沖縄>大井川沖>銚子>東京の順であったが、Al及びSUSでは大井川沖>沖縄>銚子≧東京の順であり、金属の種類によって腐食に及ぼす環境因子の影響が異なることが示唆された。AlとSUSの腐食にはClイオンの影響が特に大きいことが推察される。

また、試験片の形状による腐食速度に大きな差が見られ、特に腐食性の高い地域でその傾向が顕著に現われている（表8）。

平板試験片の表面と裏面の腐食程度は、裏面の方が全般に多いが、金属の種類及び暴露環境によって大きな差があり、特にAlとSUSは東京においてその差が顕著で裏面の腐食面積率が大きく、孔食の深さも裏面の方が深かった。これは腐食性が比較的低い大気では、試験片の表と裏のぬれ時間の違いが大きな要因となっているためと考える。また、沖縄での腐食には東西の方向性が顕著であり、西側の腐食が激しかった。このことは海岸が西側（約20m）にあり、

塩分を含む海からの風の影響が非常に大きいことを示唆している。

暴露1年の腐食速度は、沖縄のFeを除いて4期ともほぼ同じであったが、沖縄の1、2期と3、4期では2倍以上の差が見られる。この原因を月毎の環境因子レベルから検討した。図5に示すようにアレニウスの式により月平均温度が最低の月の反応速度を1、同じ月のぬれ時間、 SO_2 、 Cl^- の値を1として月毎にそれぞれの比(係数A、B、C、D)を計算し、これら係数の関係式を種々検討した結果、関係式から得られた各月の値の各暴露期の総和の比と実測した腐食速度の暴露期ごとの比との関係から、 $(A \times B)^2$ 及び $A^2 \times B^2 + (A \times B \times C)^2 + (A \times B \times D)^2$ の関係式から得られる各月の値の暴露期ごとの総和の比と、実測した腐食速度の比が比較的良く対応することが分かった。その結果、腐食には温度、ぬれ時間が非常に大きな要因として作用していること、沖縄では図6(関係式から求めた月毎の推定腐食速度)に示すように1987年7月の腐食速度が異常に大きかったためにこのような差が発生したものと推測した。また、東京についても同様に解析した結果、図7に示すように1988年8月、9月の腐食速度が非常に多きために腐食速度に大きな相違が発生したものと推察した。

実測した環境因子レベルから、各地の腐食性を表3より推定すると表9のようになり、沖縄C₄、大井川沖C₄、銚子C₃、東京C₂~C₃であり、暴露試験による実測結果とよく一致することが確認された。

4. まとめ

本調査研究は、ISO/TC156/WG4の国際共同暴露実験に、我が国独自の計画を追加して行っているものである。特に亜硫酸ガス汚染量及び海塩粒子の測定方法がJIS方式と異なるためその整合性を検討し、過去のデータを有効に利用できるようにすることも大きな目的である。まだデータ量が少なく明確な関係を得ることができないが、計画が終了する1991年度中には、明らかにしたいと考えている。

国際共同実験の中でも、日本は大きな期待をよせられており、このような共同実験は初めてのことで結果によせられるきたいも大きいことから、調査研究を実施しているメンバー全員が責任を痛感している。今後とも諸兄の御支援をお願いいたします。

最後に、本調査研究を実施するに当たり、御協力、御支援を賜ったステンレス協会、スガウエザリング技術振興財団、日本自転車振興会、日産自動車(株)、日本ペイント(株)、日本テストパネル工業(株)、試験片を提供いただいた軽金属協会、伸銅協会及び日本鉛亜鉛需要研究会の関係機関の方々に深く感謝する。

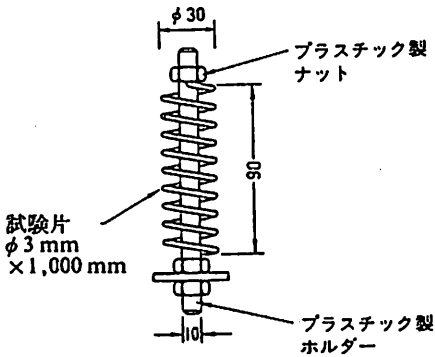


図 / Open Helix 試験片の形状

表 / 主要環境因子のカテゴリー分類

ぬれ時間		SO ₂ 量		Cl ⁻ 量	
記号	h/y	記号	mg/m ² · d	記号	Cl ⁻ mg/m ² · d
τ ₁	≤ 10	P ₀	≤ 10	S ₀	≤ 3
τ ₂	> 10~ 250	P ₁	>10~ 35	S ₁	> 3~ 60
τ ₃	> 250~2,500	P ₂	>35~ 80	S ₂	> 60~ 300
τ ₄	>2,500~5,500	P ₃	>80~200	S ₃	>300~1500
τ ₅	>5,500				

表 2 腐食性カテゴリーにおける大気暴露・最初の1年の腐食速度

腐食性カテゴリー	腐食速度 (r _{corr})			
	単位	炭素鋼	Zn	Cu
C ₁	g/m ² · Y	≤ 10	≤ 0.7	≤ 0.9
	μm/Y	≤ 1.3	≤ 0.1	≤ 0.1
C ₂	g/m ² · Y	10 <~ 200	0.7 <~ 5	0.9 <~ 5
	μm/Y	1.3 <~ 25	0.1 <~ 0.7	0.1 <~ 0.6
C ₃	g/m ² · Y	200 <~ 400	5 <~15	5 <~12
	μm/Y	25 <~ 50	0.7 <~ 2.1	0.6 <~ 1.3
C ₄	g/m ² · Y	400 <~ 650	15 <~30	12 <~25
	μm/Y	50 <~ 80	2.1 <~ 4.2	1.3 <~ 2.8
C ₅	g/m ² · Y	650 <~1500	30 <~60	25 <~50
	μm/Y	80 <~ 200	4.2 <~ 8.4	2.8 <~ 5.6

C₁ : very low

C₂ : low

C₃ : medium

C₄ : high

C₅ : very high

表3 大気の腐食性カテゴリーの推定表 (表中の数値は表のC₁~C₆に対応)

		炭 素 鋼			Zn and Cu		
		P ₀ -P ₁	P ₂	P ₃	P ₀ -P ₁	P ₂	P ₃
τ ₁	S ₀ -S ₁	1	1	1 or 2	1	1	1
	S ₂	1	1	1 or 2	1	1	1 or 2
	S ₃	1 or 2	1 or 2	2	1	1 or 2	2
τ ₂	S ₀ -S ₁	1	1 or 2	2	1	1 or 2	2
	S ₂	2	2 or 3	3	1 or 2	2	3
	S ₃	3 or 4	3 or 4	4	3	3	3 or 4
τ ₃	S ₀ -S ₁	2 or 3	3 or 4	4	3	3	3
	S ₂	3 or 4	3 or 4	4 or 5	3	3 or 4	3 or 4
	S ₃	4	4 or 5	5	3 or 4	4	4
τ ₄	S ₀ -S ₁	3	4	5	3	3 or 4	4 or 5
	S ₂	4	4	5	4	4	5
	S ₃	5	5	5	5	5	5
τ ₅	S ₀ -S ₁	3 or 4	4 or 5	5	3 or 4	4 or 5	5
	S ₂	5	5	5	5	5	5
	S ₃	5	5	5	5	5	5

表4 平板試験片の化学組成

Fe	Cu	Zn	Al	SUS 304
C : 0.056 %	Cu : 99.93 %	Zn : 99.8 %	Si : 0.08 %	C : 0.066 %
Si : 0.060	As : <0.002	Pb : <0.002	Fe : 0.31	Si : 0.58
S : 0.012	Sb : <0.002	Fe : <0.002	Cu : 0.02	Mn : 0.82
P : 0.013	Bi : <0.002	Cd : <0.002	Mg : 0.00	P : 0.029
Cr : 0.02	Pb : <0.002	Sn : <0.002	Zn : 0.00	S : 0.002
Mo : 0.01	S : <0.001		Cr : 0.00	Ni : 8.75
Ni : 0.04	Fe : 0.002		Ti : 0.03	Cr : 18.29
Cu : 0.03			V : 0.00	Mo : 0.14
Nb : 0.01			Al : Re	Cu : 0.14
Ti : 0.01				
Va : 0.01				
Al : 0.02				
Sa : 0.005				
Ns : 0.004				
Mn : 0.39				

図2 暴露環境因子の測定結果

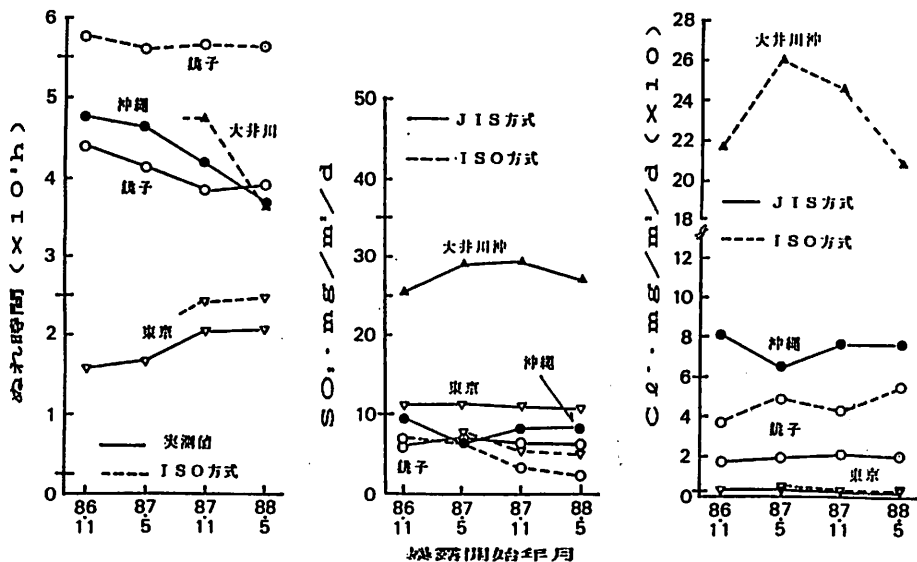


表5 暴露試験結果(炭素鋼の腐食速度 $\mu\text{m}/\text{Y}$)

1年暴露 期 間	平 板				ヘリックス		
	銑子	東京	沖縄	大井川	銑子	東京	沖縄
'86.11~87.11	44.0	38.0	114.9	43.0	—	—	—
'87.05~88.05	40.9	28.2	131.9	42.2	101.9	27.4	163.3
'87.11~88.11	45.3	48.8	54.7	47.6	97.8	46.6	101.2
'88.05~89.05	39.6	32.1	55.2	56.0	90.4	38.8	125.5
分類記号	C ₃	C ₃	C ₄ ~C ₅	C ₃ ~C ₄	C ₃	C ₃	C ₃
2年暴露							
'86.11~88.11	34.0	29.9	100.5	36.9	—	—	—
'87.05~89.05	—	—	—	—	82.1	23.4	119.5

分類記号: 表2の腐食性カテゴリーの分類記号

表6 暴露試験結果(銅の腐食速度 $\mu\text{m}/\text{Y}$)

1年暴露 期 間	平 板				ヘリックス		
	銑子	東京	沖縄	大井川	銑子	東京	沖縄
'86.11~87.11	1.3	0.6	2.2	1.6	—	—	—
'87.05~88.05	1.4	0.6	2.6	1.7	2.3	1.0	4.7
'87.11~88.11	1.2	0.6	2.1	1.5	2.3	1.0	3.3
'88.05~89.05	1.4	0.6	2.5	1.6	1.9	1.1	6.0
分類記号	C ₃ ~C ₄	C ₂	C ₄	C ₄	C ₄	C ₃	C ₃
2年暴露							
'86.11~88.11	0.9	0.5	1.5	1.4	—	—	—
'87.05~89.05	—	—	—	—	1.4	0.9	4.6

分類記号: 表2の腐食性カテゴリーの分類記号

表7 暴露試験結果(亜鉛の腐食速度 $\mu\text{m}/\text{Y}$)

1年暴露 期 間	平 板				ヘリックス		
	銑子	東京	沖縄	大井川	銑子	東京	沖縄
'86.11~87.11	1.6	1.0	6.5	3.1	—	—	—
'87.05~88.05	1.4	1.4	4.1	2.7	3.5	1.6	7.3
'87.11~88.11	1.5	1.4	3.7	1.9	3.0	1.2	7.2
'88.05~89.05	1.4	1.5	3.0	2.7	2.6	1.3	16.6
分類記号	C ₃	C ₃	C ₄ ~C ₅	C ₃ ~C ₄	C ₄	C ₃	C ₃
2年暴露							
'86.11~88.11	1.3	1.1	4.5	3.0	—	—	—
'87.05~89.05	—	—	—	—	2.3	1.4	7.9

分類記号: 表2の腐食性カテゴリーの分類記号

表8 I S O 共同暴露試験結果(炭素鋼の腐食速度 $\mu\text{m}/\text{Y}$)

1986年又は1987年より1年間暴露

国	暴露場所	大気の種類	腐食速度	
			平板	ヘリックス
カナダ	Boucherville	moderate	25.5	28.9
チェコ	Kasperske	rural	27.1	53.6
	Praha	urban	62.4	76.1
	Kopisty	Hev. Indust.	87.9	124.7
フィンランド	Helsinki	urban	37.5	49.3
	Otaniemi	Small town	30.9	42.9
	Ahtari	rural	16.7	19.5
フランス	Auby	industrial	101.0	153.0
ノルウェイ	Oslo	urban	26.1	40.5
	Borregaard	industrial	68.4	101.3
	Brikenes	rural	21.4	34.1
	Tannanger	marine splash	60.9	83.2
	Bergen	marine-urban	27.2	33.5
	Svanvik	cold-zone	21.5	32.3
スウェーデン	Stockholm	urban	28.0	44.0
	Bohus Malmon	marine	43.0	66.0
	Kattesand			
	Kvarnvik		68.0	80.0
日本	銑子	rural	40.9	101.9
	東京	urban	28.2	27.4
	沖縄	sea side	131.9	163.3

図3

硫酸酸化物の捕集方法間の相関関係

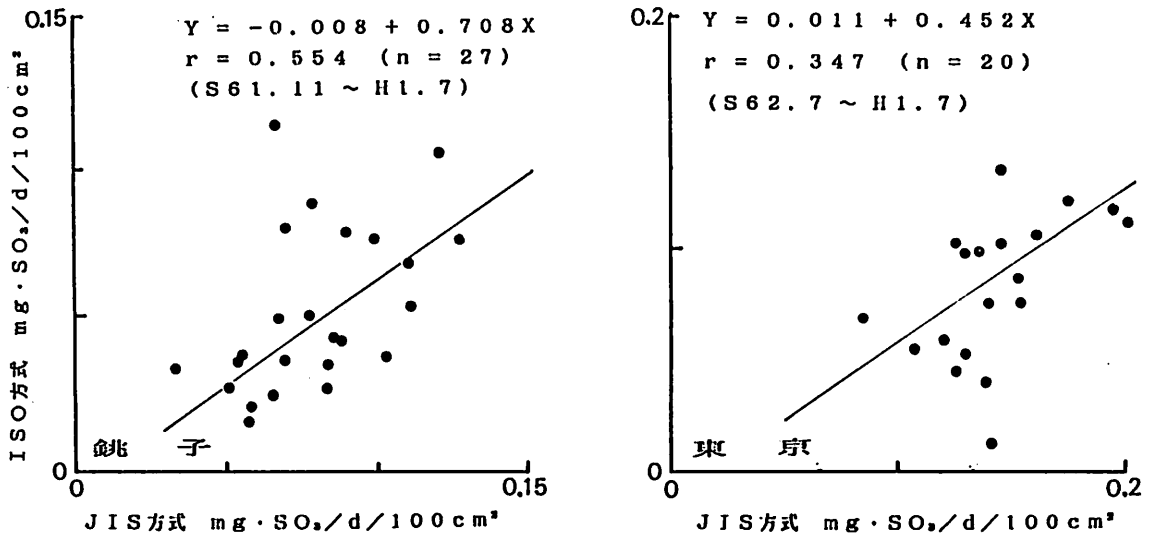


図4

海塩粒子の捕集方法間の相関関係

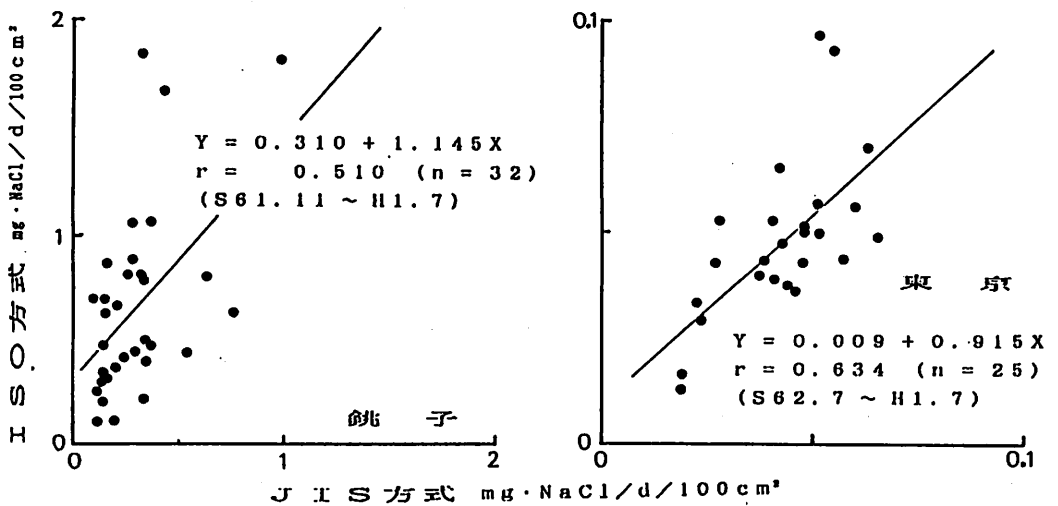


図5

環境因子の係数化

A: 気温(月平均)による反応速度係数

アレニウスの式($K = a e^{-E/T}$)により平均気温が
最低の月の反応速度を1と仮定し、月毎の比

$$A = K_i / K_j$$

K_j : 月平均気温が最低の月の反応速度
($E = 10$ と仮定した)

B: ぬれ時間(月総計)の係数

$$B = (\text{各月のぬれ時間}) / (\text{平均気温最低月のぬれ時間})$$

C: SO₂の係数

$$C = (\text{各月のSO}_2\text{量}) / (\text{平均気温最低月のSO}_2\text{量})$$

D: Cl'の係数

$$D = (\text{各月のCl'量}) / (\text{平均気温最低月のCl'量})$$

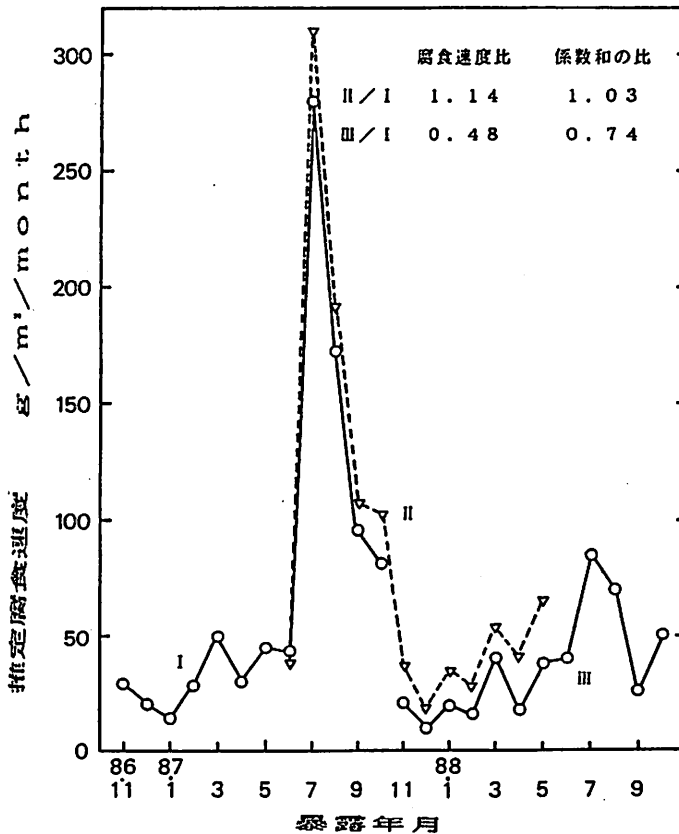


図6 沖縄における月別腐食速度の推定 (Fe)
[(A × B) × C × D]

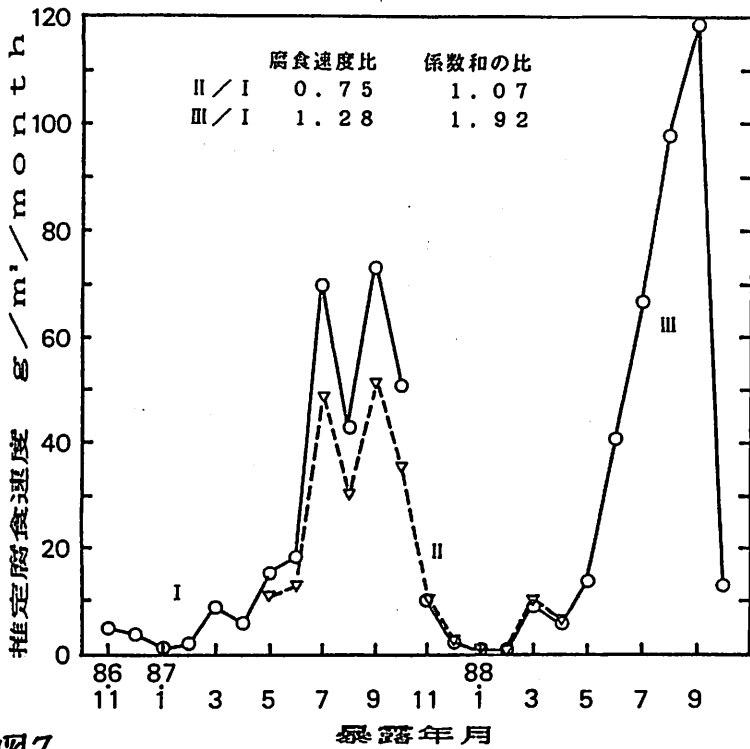


図7 東京における月別腐食速度の推定 (Fe) $[(A \times B)^1]$

表9 各地域の環境因子のカテゴリー分類と腐食速度

		ぬれ時間 (ISO)	SO ₂	Cl ⁻	推定速度	実測速度		
						Fe	Cu	Zn
銚子	I	τ4 (τ5)	P0	S1	C3 (~C4)	C3	C3	C3
	II	τ4 (τ5)	P0	S1	C3 (~C4)	C3	C4	C3
	III	τ4 (τ5)	P0	S1	C3 (~C4)	C3	C3	C3
	IV	τ4 (τ5)	P0	S1	C3 (~C4)	C3	C4	C3
東京	I	τ3	P1	S0	C2~C3	C3	C2	C3
	II	τ3	P1	S0	C2~C3	C3	C2	C3
	III	τ3	P1	S0	C2~C3	C3	C2	C3
	IV	τ3	P1	S0	C2~C3	C3	C2	C3
沖縄	I	τ4	P0	S2	C4	C5	C4	C5
	II	τ4	P0	S2	C4	C5	C4	C4
	III	τ4	P0	S2	C4	C4	C4	C4
	IV	τ4	P0	S2	C4	C4	C4	C4
大井川沖	I	—	P1	(S2)	—	C3	C4	C4
	II	(τ4)	P1	(S2)	C4	C3	C4	C4
	III	(τ4)	P1	(S2)	C4	C3	C4	C3
	IV	(τ4)	P1	(S2)	C4	C4	C4	C4