

大気の腐食性を分類するための国際共同暴露試験（その2）

工業技術院 製品科学研究所
外 川 靖 人

1. はじめに

大気環境下における金属材料の腐食は、気温、湿度、降雨及び結露などによる表面のぬれ時間等の気象因子、硫黄酸化物及び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な因子として、ぬれ時間、SO₂汚染量及び海塩粒子量の3因子を取り上げ、これら因子のレベルを表1に示すようにぬれ時間は5段階、SO₂汚染量及び海塩粒子量はそれぞれ4段階にカテゴリー分類し、さらにFe、Cu、Zn及びAlを標準金属として1年間の腐食速度を表2に示すようにそれぞれ5段階にカテゴリー分類する。次に各大気環境のこれら3因子のカテゴリー分類レベルの組み合わせによって、表3からその環境の腐食性を決定することを規格化すべく提案している (DIS 9223~9226)¹⁾。

WG4では、このISO規格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13カ国の参加を得て、48地域で4年間の国際共同大気暴露試験と環境因子の計測を行っている。我が国では、TC156国内対策委員会（事務局：ステンレス協会）のJWG4委員を中心に調査研究委員会（事務局：日本ウェザリングテストセンター、主査：筆者）を設け、国際共同実験プログラムに基づき国内4地域で共同暴露試験を行うと共に、ISOがDISとして提案しているぬれ時間、硫黄酸化物及び海塩粒子の計測方法と国内で従来からJIS規格に基づき実施しているこれら因子の計測方法との関係を把握するための環境計測を行った。1年暴露6回、2年暴露2回、4年暴露1回の全プログラムを終了したので、前回の報告²⁾に引き続き暴露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。

表1 主要環境因子のカテゴリー分類

ぬれ時間		SO ₂ 量		海塩粒子量	
カテゴリー記号	h/y	カテゴリー記号	mg/m ² ・d	カテゴリー記号	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
τ ₅	>5,500				

表 2 腐食性カテゴリーにおける最初の1年暴露の腐食速度

腐食性カテゴリー		金属の腐食速度			
		鋼	亜鉛	銅	アルミ
C ₁	g/m ² /y μm/y	<10 <1.3	<0.7 <0.1	<0.9 <0.1	neg.
C ₂	g/m ² /y μm/y	10~200 1.3~25	0.7~5 0.1~0.7	0.9~5 0.1~0.6	<0.6
C ₃	g/m ² /y μm/y	200~400 25~51	5~15 0.7~2.0	5~12 0.6~1.3	0.6~2
C ₄	g/m ² /y μm/y	400~650 51~83	15~30 2.0~4.2	12~25 1.3~2.8	2~5
C ₅	g/m ² /y μm/y	>650 >83	>30 >4.2	>25 >2.8	>5

表 3 大気の腐食性カテゴリーの推定表 (表中の数字は表 2 の C₁~C₅ に対応)

鋼	r ₁			r ₂			r ₃			r ₄			r ₅		
	S ₀ -S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ -S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ -S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ -S ₁	S ₂	S ₃	S ₀ -S ₁	S ₂	S ₃
P ₀ -P ₂	1	1	1-2	1	2	3-4	2-3	3-4	4	3	4	5	4	5	5
P ₂	1	1	1-2	1-2	3-4	3-4	3-4	3-4	4-5	4	4	5	5	5	5
P ₃	1-2	1-2	2	2	3	4	4	4-5	5	5	5	5	5	5	5
亜鉛及び鋼															
P ₀ -P ₁	1	1	1	1	1-2	3	3	3	3-4	3	4	5	4	5	5
P ₂	1	1	1-2	1-2	2	3	3	3-4	4	3-4	4	5	5	5	5
P ₃	1	1-2	2	2	3	4	3	3-4	4	4-5	5	5	5	5	5
アルミニウム															
P ₀ -P ₁	1	2	2	1	2-3	4	3	3-4	4	3-4	3-4	5	4-5	5	5
P ₂	1	2	2-3	1-2	3-4	4	3	4	4-5	3-4	4	5	4-5	5	5
P ₃	1	2-3	3	2-4	4	4	3-4	4-5	5	4-5	5	5	5	5	5

2. 実験方法

2. 1 暴露場所

銚子 (銚子市新町 1065: J W T C 銚子暴露試験場)

東京 (東京都新宿区新宿 5-4-14: スガ試験機 (株) 6F 屋上)

沖縄 (沖縄県中頭郡北谷町宮代 2-63: 日産自動車 (株) 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

低炭素鋼: ISO 630 Fe 430-c (英国提供の統一試験片)

エメリー #600 研磨、溶剤洗浄

Cu : JIS H 3100 C1220P (99.8% 以上)

溶剤洗浄

Zn : JIS H 4321 (98.5% 以上)、溶剤洗浄

Al : JIS H 4000 A1050P (99.5% 以上)

溶剤洗浄

ステンレス鋼：SUS 304（2B仕上げ）、溶剤洗浄

（2）オープンヘリックス試験片

低炭素鋼、Cu、Zn及びAlの $\phi 2 \sim 3 \times 1000$ mmの線材を内径3 mmのら線状に加工した試験片（図1参照）。線材は英国が提供、西ドイツで加工した統一試験片

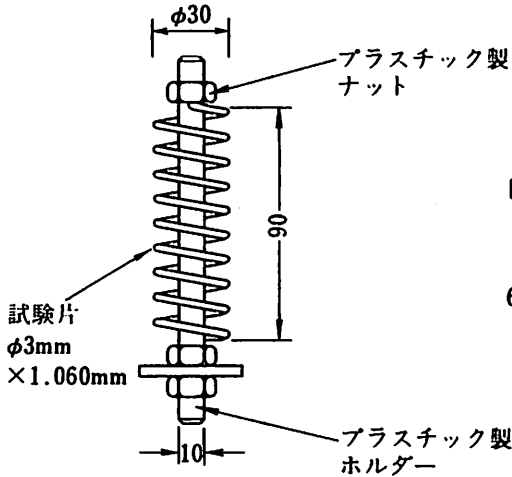


図1 オープンヘリックス試験片の形状

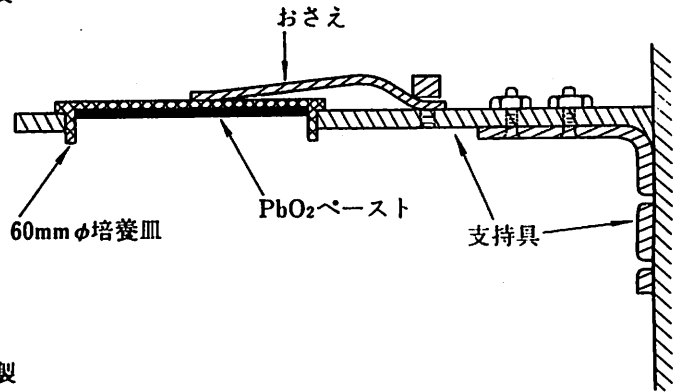


図2 ISO方式SO₂捕集具

2. 3 暴露期間及び暴露方法

平板は南面45度、オープンヘリックスは垂直に暴露、暴露期間は1年（6カ月ずらして6回繰り返す）、2年（2回）及び4年（1回）で、1986年11月に暴露試験を開始した。ただし、大井川沖ではオープンヘリックスの暴露は実施していない。

2. 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：銚子と東京ではスガ試験機（株）製のぬれ時間計、沖縄では英弘精機（株）製のぬれ時間計を使用、ISO方式：気温0℃以上で80%RH以上の持続時間）、SO₂（PbO₂によるJIS方式とISO方式、図2参照）、海塩粒子（JIS方式：乾式ガーゼ捕集法とISO方式：ウェットキャンドル方式、図3参照）

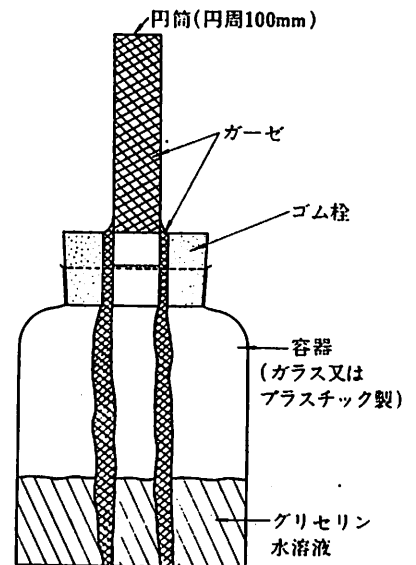


図3 ウェットキャンドル式捕集具

2. 5 評価方法

外観観察、腐食減量測定による腐食速度及びA IとS U Sについては孔食深さの測定と5 mm角の基盤目による腐食面積率の測定

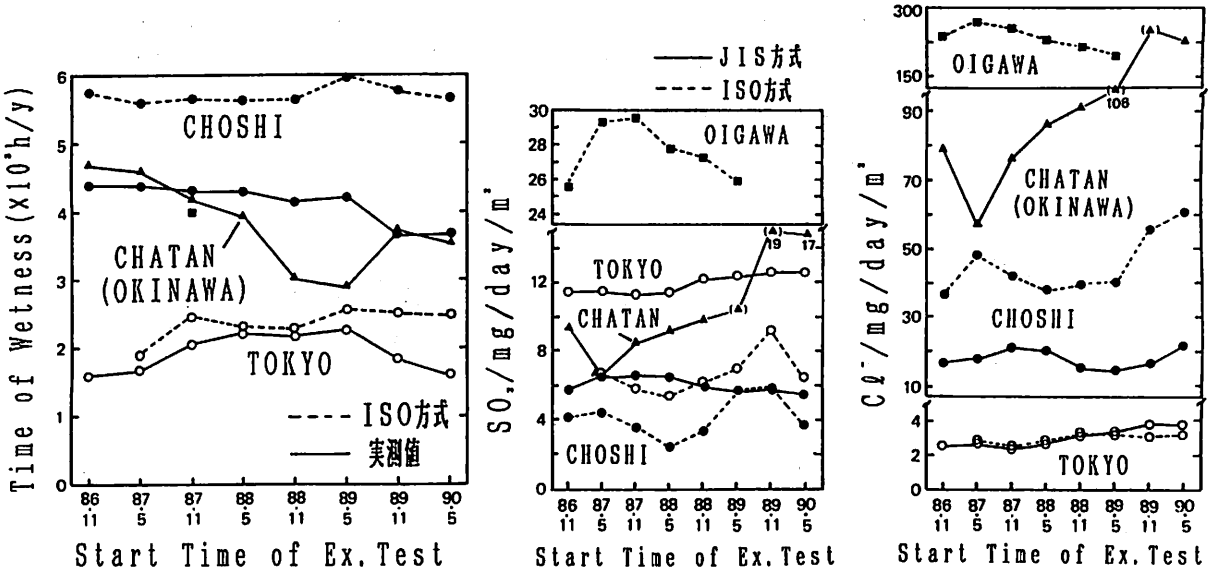


図4 各暴露地における環境因子の測定値

3. 試験結果及び考察

環境因子の測定結果を図4に示す。実測したぬれ時間は東京では1500~2000 h、銑子では3500~4400 h、沖縄では3000~4700 hで沖縄でのぬれ時間変化が大きかったことがうかがえる。ただし、沖縄の実測値は銑子、東京と計測方式が異なるので直接比較はできないことに注意されたい。0℃以上で80%RH以上のときをぬれ時間とするISO方式で算出したぬれ時間と同じ計測方式の銑子、東京における実測値を比較すると、実測値より約40%高い値であり、実測値と高い相関関係(図5、 $r = 0.882$)が得られた。硫酸化合物と海塩粒子の異なる

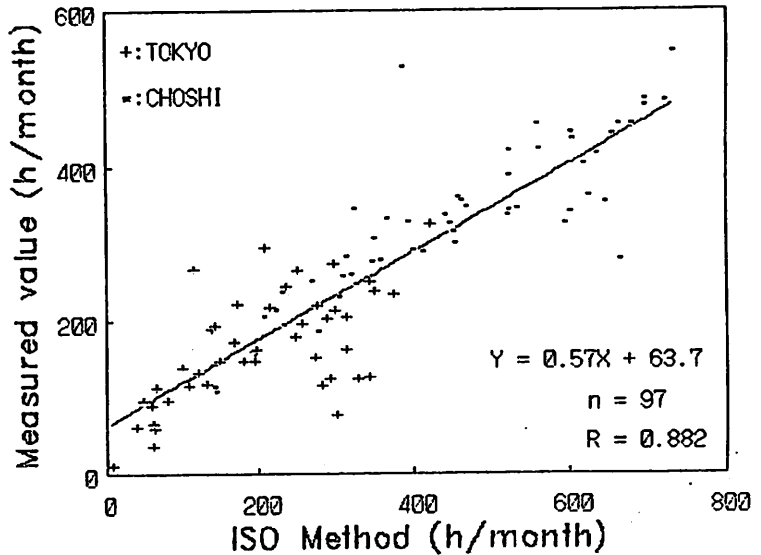


図5 ぬれ時間測定値のISO方式と実測値との関係

測定法の間には図6に示すような比較的良好な相関関係があり、硫酸化物測定ではJIS方式が約2倍、海塩粒子測定ではISO方式（ウェットキャンドル法）が約2倍捕集量が多いことが分かった。ただし、地域ごとにその関係を見ると相関係数はかなり低くなる。なお、大井川沖の海上ステーションで硫酸化物が多いのは海水中のSO₄イオンによるものと推察する。

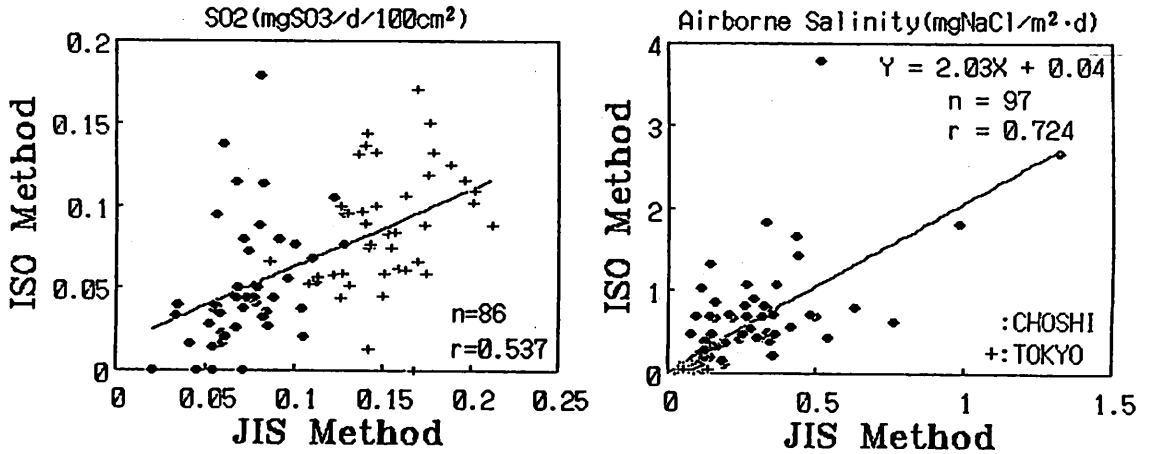


図6 硫酸化物及び海塩粒子のISO方式とJIS方式による測定値の関係

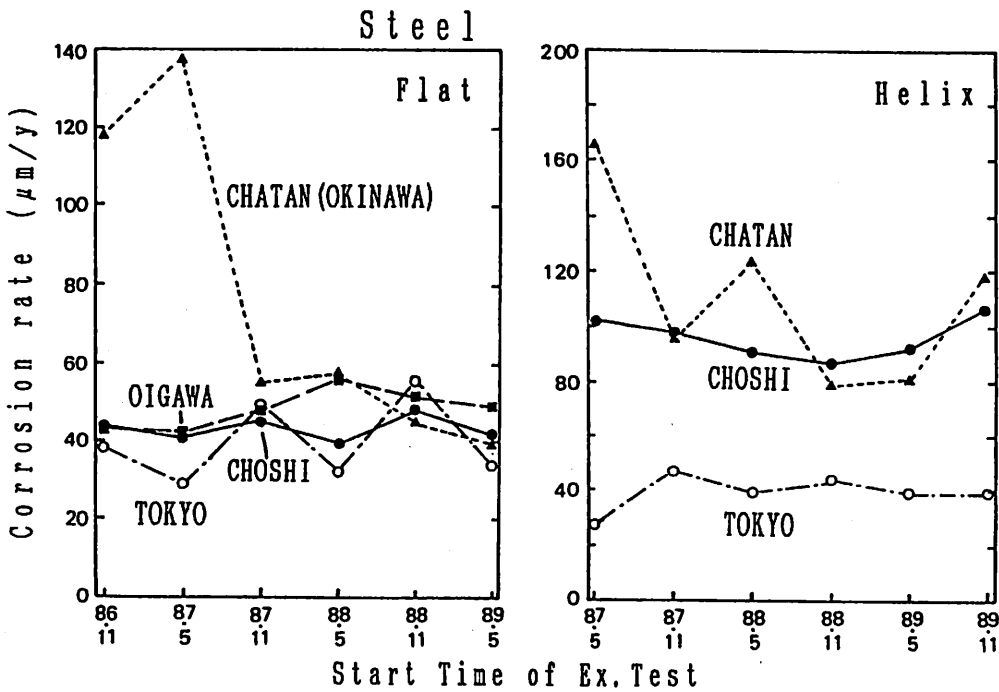


図7 大気暴露1年の低炭素鋼の腐食速度

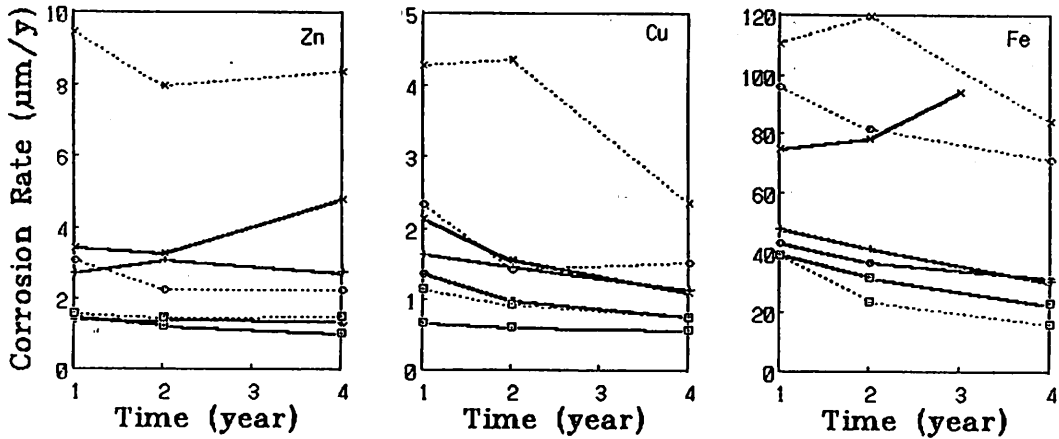


図8 大気暴露試験による低炭素鋼、Cu、Znの腐食速度、○：銚子、□：東京、×：沖縄、+：大井川沖、実線：平板試験片、点線：ヘリックス試験片

Feの1年暴露の腐食速度を図7に、Fe、Cu及びZnの1年、2年及び4年の腐食速度を図8に示す。1年暴露の結果を見ると沖縄におけるFeの腐食速度の変化が大きく第3回目から急激に少なくなっている、これはZnの腐食速度にも見られた現象で周辺環境の変化が原因であると推察するが、環境データの変化から明確に説明することはできなかった。東京では、Feの腐食速度に暴露開始時期の影響が見られ11月開始の方が5月開始より腐食速度が大きかった。同様な暴露開始時期の影響はCuの腐食速度でも見られ、東京を除く3つの地域で11月開始の方が腐食が多い結果が得られた。図8は暴露期間による腐食速度を平均値で示したものである。沖縄のFe及びZnを除き暴露期間が長いほど平均腐食速度がわずかに減少しており腐食生成物の保護作用がうかがえるが、沖縄のように腐食の激しい環境では、金属の種類によって腐食生成物による保護作用はなくかえって腐食が促進されることが示唆された。

SUS304の暴露試験1年の孔食深さを図9に示す。AlとSUSの腐食は孔食であるが、あえて腐食速度で評価した結果では、Alについては大井川沖>東京>銚子、沖縄の順に腐食減量が大きく、すべての地域で暴露裏面の腐食が多くこの傾向は東京で顕著であった。平均孔食深さ(20点平均)は、大井川沖で15~20µm/yと最も深く、最大孔食深さも大井川沖で70µm/yであった。SUSは、腐食減量、平均孔食深さ及び最大孔食深さとも大井川沖>沖縄>銚子≧東京の順であり、大井川沖では暴露裏面の孔食が深く平均22µm/y、最大66µm/yであった。

試験片の形状による腐食速度は、環境によって異なり腐食の激しい地域ではオープンヘリックスが平板の約1.5~2倍であった。この傾向は他の国の結果でも同じであった。

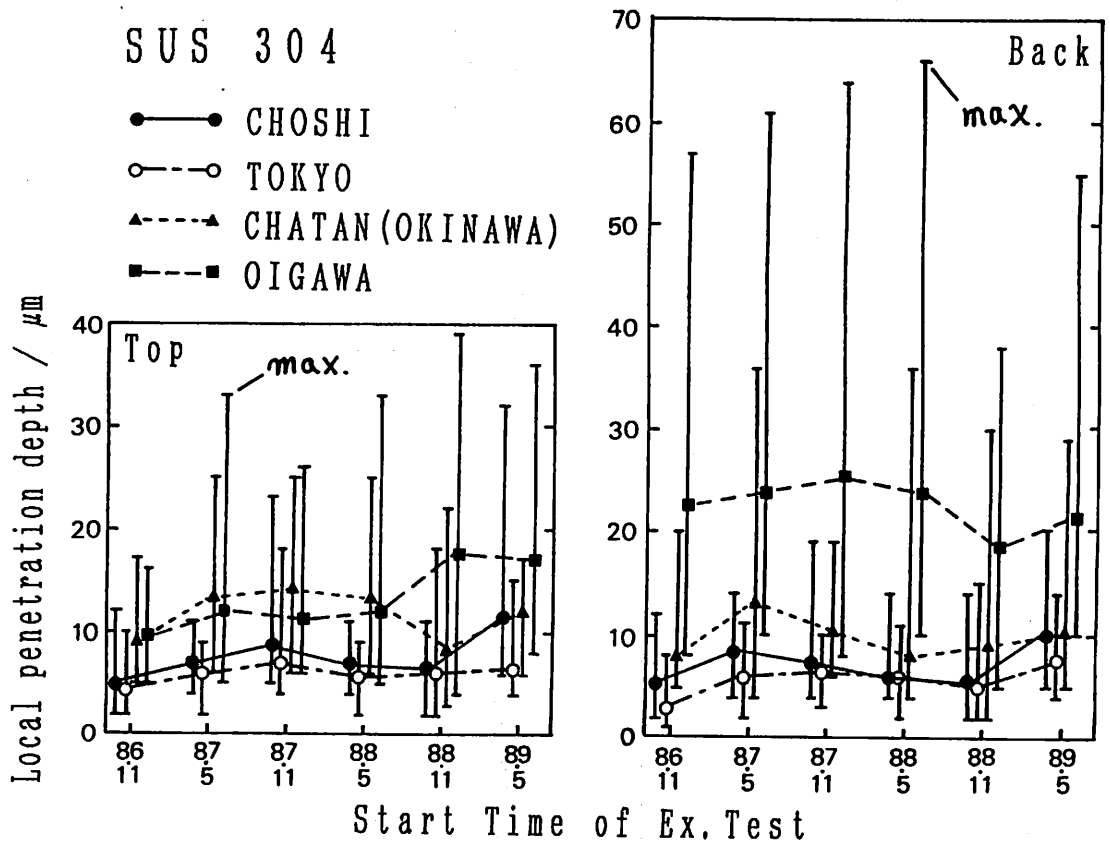


図9 暴露試験1年のSUS304に発生した孔食の深さ

各金属の腐食速度と平均気温、硫黄酸化物、海塩粒子及びぬれ時間の環境因子との単相関係数を表4に示す。国内4カ所の関係を見ると、平均気温はFe、Zn、Cuで、硫黄酸化物はAlとSUS ($r=0.785$)で、海塩粒子はCu、

表4 環境因子と腐食速度との相関係数(暴露1年)

金属の種類 環境因子		Fe		Zn		Cu		Al	
		n	r	n	r	n	r	n	r
平均気温	国内	24	0.546**	24	0.635**	24	0.737**	24	-0.352
	I S O	104	0.495**	154	0.441**	154	0.232**	142	0.572**
硫黄酸化物	国内	24	0.088	24	0.394	24	0.465*	24	0.686**
	I S O	104	0.348**	105	0.073	105	0.529**	104	0.237**
海塩粒子	国内	24	0.488**	24	0.366	24	0.664**	24	-0.603**
	I S O	158	0.424**	160	0.260**	164	0.411**	159	0.255**
ぬれ時間	国内	24	0.488**	24	0.366	24	0.664**	24	-0.603**
	I S O	158	0.424**	160	0.260**	164	0.411**	159	0.255**

注) **: 99%有意、*: 95%有意、

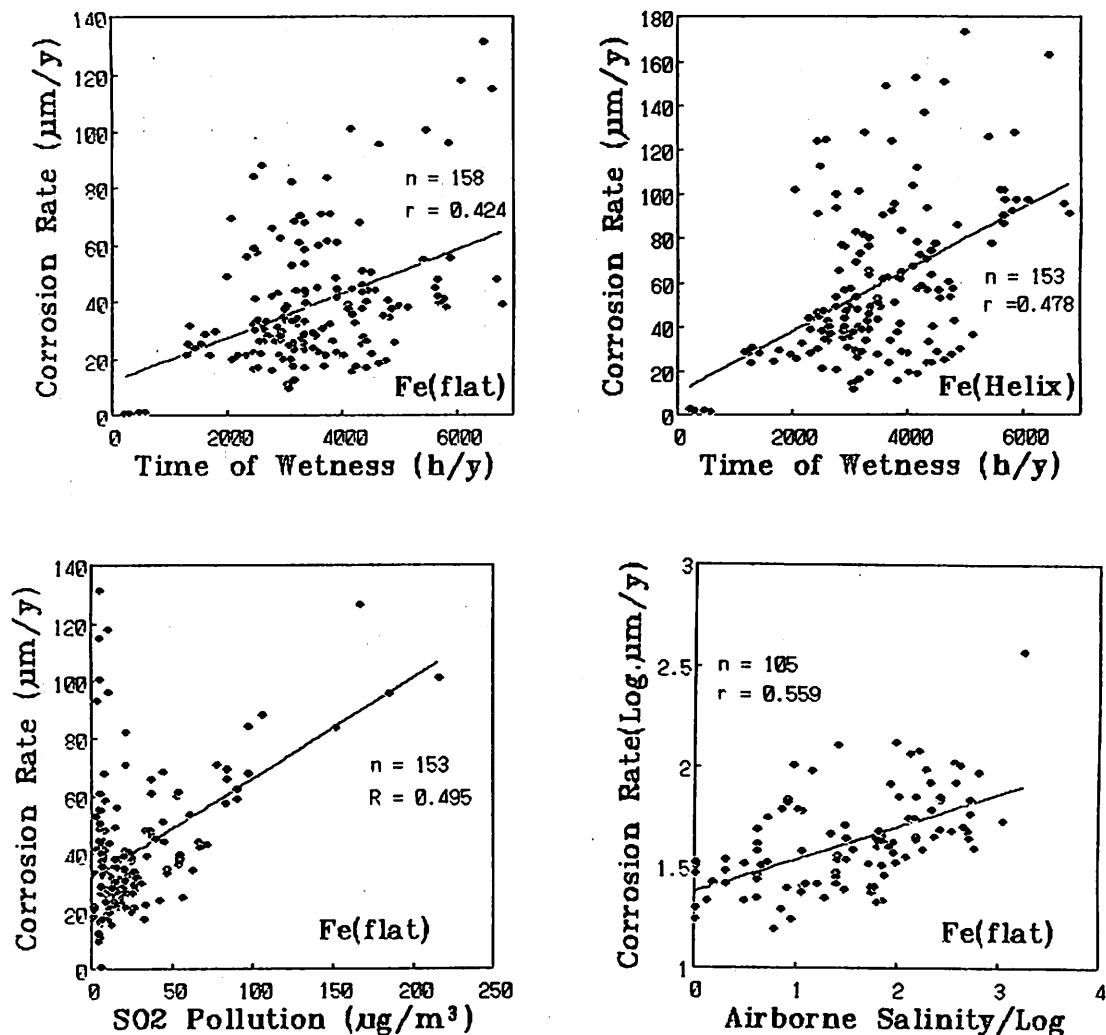


図 10 低炭素鋼の腐食速度と環境因子との関係

A1、SUS ($r=0.937$) で、ぬれ時間は Fe、Cu で 95% 以上の有意差で正の単相関係係数が認められた。これらの結果から、金属の種類によって腐食に及ぼす環境因子の影響の度合いが異なることが示唆された。特に酸化物皮膜で保護され耐食性の良い A1、SUS では硫黄酸化物及び海塩粒子の影響が大であることが明きらかである。なお、表 4 には ISO 関連の 48 カ所のデータを基に単相関係数を計算した結果を同時に示した。また、各因子と Fe の腐食速度との相関係数を図 10 に示す。亜鉛と海塩粒子との関係を除き相関係数は小さいが、いずれも 99% 有意で単相関係係数が得られている。なかでも相関係数が比較的大きいのは、Fe は硫黄酸化物とぬれ時間、亜鉛は海塩粒子、銅は海塩粒子とぬれ時間、A1 は硫黄酸化物であった。海塩粒子量と各金属の腐食速度を対数に変換して相関係数を検討した結果、平板試験片では相関係数が Fe

は $r = 0.559$ 、Cu は $r = 0.708$ 、Zn は $r = 0.360$ 、Al は $r = 0.527$ と大きくなりかなり高い相関関係が得られた。

国内4カ所におけるISO提案の環境因子のカテゴリー分類ランクと腐食速度との関係を表5に示す。3つの環境因子レベルの組み合わせから推定した腐食速度と実測した腐食速度との関係は、多少のバラツキがあるが比較的よく一致している。この結果から、ある地域の環境因子の内、ぬれ時間、硫黄酸化物汚染量及び海塩粒子量が明きらかであれば、その環境の腐食性を予測することが可能であるとの示唆を得た。

表5 各暴露地の環境因子のカテゴリー分類ランクと腐食速度

項目 暴露地	ぬれ 時間	SO ₂	Cl ⁻	推定 腐食速度	実測腐食速度		
					Fe	Cu	Zn
銚子	r5	P0	S1	C3~C4	C3	C3~C4	C3
東京	r3	P0	S0~S1	C2~C3	C3~C4	C2~C3	C3
沖縄	r4	P0	S2	C4	C3~C5	C4	C3~C5
大井川沖	r4	P0	S2	C4	C3~C4	C4	C3~C4

注) 銚子、東京、大井川沖のぬれ時間はISO方式、沖縄は実測値

4. まとめ

4年間にわたる繰り返し暴露試験及び環境因子の計測を行った結果、以下の知見が得られた。

(1) 環境因子の計測法について、

ぬれ時間：ISO方式による算出時間と計器による実測値との間には良い相関関係があり、ISO方式の方がスガ試験機(株)製の計測器による測定値より約40%高い値であった。

硫黄酸化物：JIS方式はISO方式の約2倍の捕集量であった。また、ISO方式は、特に乾燥期にPbO₂ペーストが捕集具から落下する欠陥があることが分かった。

海塩粒子：ISO(ウェットキャンドル)方式がJIS方式より約2倍の捕集量であり、特に海塩粒子の多い地域での捕集量が多いことが分かった。また、両者間の捕集量の相関係数は地域ごとにみると低い、国内3地域全体で見ると比較的高い正の相関関係が得られた。

(2) Fe、Znの腐食速度は、同一地域であっても環境因子の変化で大きく変動する。

(3) 同一地域でのCu、Al、SUSの腐食速度は、環境因子の変化による変動は比較的小さい。

(4) 地域によりFe及びCuの腐食速度に暴露開始時期の影響がみられ、11月開始の腐食速度が大きかった。

- (5) A1とSUSは裏面の腐食が特に多い。
- (6) 試験片の形状によって腐食速度が大きく異なり、オープンヘリックスは平板より約1.5～2倍の腐食速度であった。この傾向は特に腐食の激しい環境で顕著である。
- (7) 環境因子と腐食速度との相関関係は、国内の地域別にみると明確ではないが、ISO関係48全地域をまとめてみると相関係数は低い为正の相関関係が確認できた。
- (8) 金属の種類によって腐食速度への環境因子の影響の度合いが異なる。特にA1、SUSは硫黄化合物及び海塩粒子の影響が大きい。
- (9) ISO提案の方式により、ぬれ時間、硫黄酸化物及び海塩粒子の3因子のそれぞれのレベルを組み合わせることによって、その環境の腐食速度を推定することが可能であることが実証できた。

最後に、本調査研究に当たり、日本自転車振興会、ステンレス協会、スガ試験機㈱、日産自動車㈱、日本ペイント㈱、日本テストパネル工業㈱、(社)軽金属協会、日本伸銅協会、日本鉛亜鉛需要研究会、(財)土木研究センターに多大な支援協力を得たことを深謝する。

参考文献

- 1) 外川靖人; 防食技術、37(1988)、167
- 2) 外川靖人; ウェザリング技術研究成果発表会テキスト(1989. 11)、28
- 3) 外川靖人、ほか; 第36回腐食防食討論会講演集(1989)、217