

1. 一般の複合サイクル試験

従来腐食試験の主流であった連続法の塩水噴霧試験は、品質管理用などには依然効用があるが、屋外あるいは市場との相関性が乏しいことから、自動車関係を中心に複合サイクル試験が広く行われるようになり、(社)自動車技術会では鋼板材料を対象に屋外暴露を含む4カ年に亘る調査研究を行って、この方法を標準化している。⁽¹⁾

複合サイクル試験は、基本的には塩水噴霧、乾燥、湿潤を腐食因子とし、各種のパターンが各社で用いられているが、暴露との対応及び促進性の観点から

塩水噴霧 2 h + 乾燥 4 h + 湿潤 2 h

のサイクルパターンが選定されている。試験条件

を表1に示す。

図1～2に腐食量とWET率の関係を示すが、50%が信頼性を得る限界でそれ以上は腐食の順位が逆転し、WET率100%の塩水噴霧試験は再現性がないことを示している。

A1ダイカスト、ダクロ処理材等を含む自動車用部品に付いても、同一条件の複合サイクル試験の規格⁽²⁾ができています。

表1 試験条件

項目		条件
1	塩水噴霧 (1)温度 (2)塩水の塩濃度	35±1℃ 5±0.5% その他はJIS Z 2371による。
2	乾燥 (1)温度 (2)相対湿度	60±1℃ 20-30%RH
3	湿潤 (1)温度 (2)相対湿度	50±1℃ 95%RH以上
4	1サイクルの時間及び内容	8時間 塩水噴霧 2時間 乾燥 4時間 湿潤 2時間 (それぞれ移行時間を含む。)
5	移行時間 (各条件に移行後、その条件の規定の温度及び相対湿度に達するまでの時間。)	噴霧から乾燥 30分以内 乾燥から湿潤 15分以内 湿潤から噴霧 30分以内 (噴霧は、原則として瞬時)
6	試験片保持角度	垂直に対し15-20°

図 1 腐食量（塗膜ふくれ幅）と W E T 率の関係

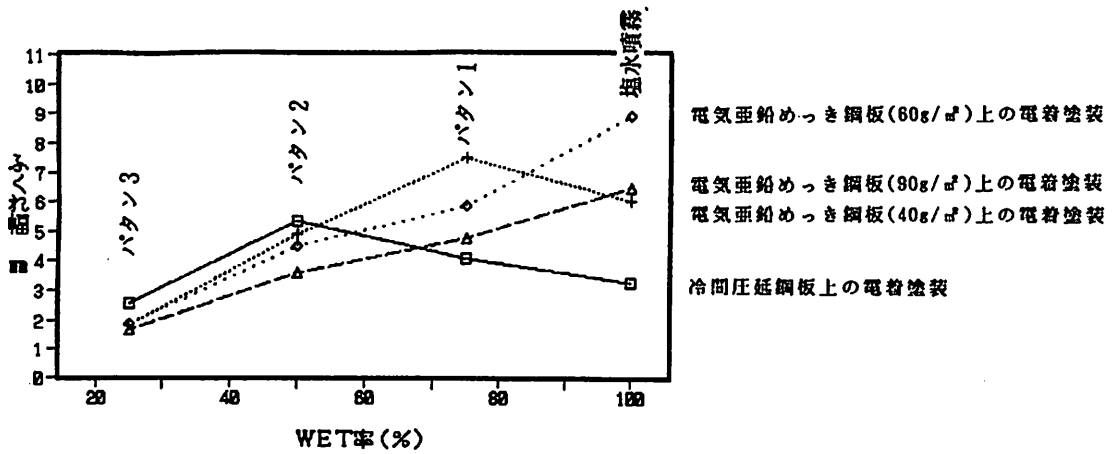
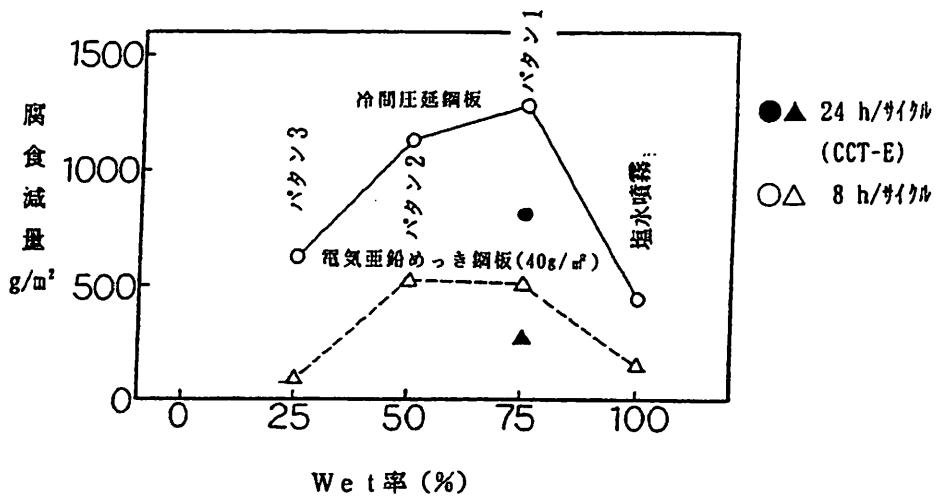


図 2 腐食量（腐食減量）と W E T 率の関係



	パタン	1 サイクルの時間 (h)			WET率 (%)
		塩水噴霧	乾燥	湿潤	
複合サイクル試験	1	2	2	4	75
	2	2	4	2	50
	3	1	6	1	25
塩水噴霧		連続			100

$$W E T 率 = (塩水 + 湿潤) / TOTAL \times 100$$

図3は複合サイクル試験と塩水噴霧試験の熱処理の効果を示すもので、サイクル試験の効果がある事が判る。

図3 a) 熱処理の効果 (カット傷ふくれ外観)
複合サイクルバタン2, Fe-Zn 合金メッキ

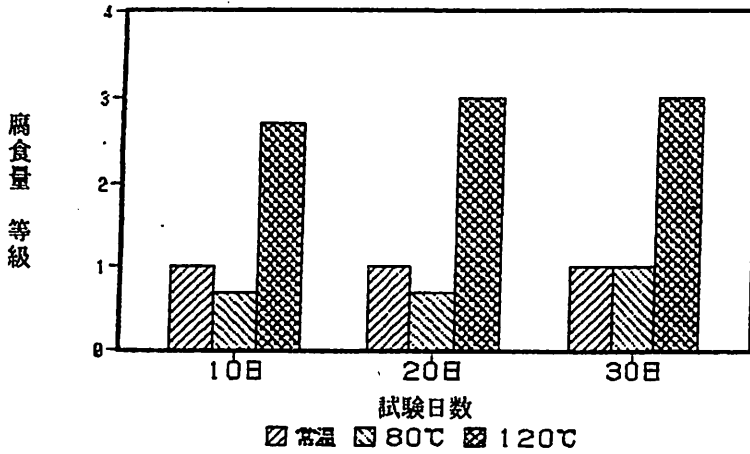
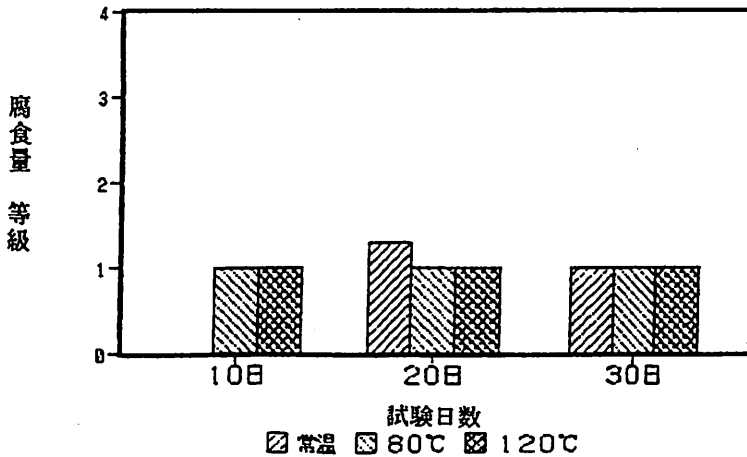


図3 b) 熱処理の効果 (カット傷ふくれ外観)
塩水噴霧, Fe-Zn 合金メッキ



2. 酸性雨試験

酸性雨 (Acid rain) は、今や局地的現象ではなく、地球規模的な現象となっていて、人体影響への問題、環境破壊の問題として、全世界的に大きな関心事となっているばかりでなく、同時に金属材、金属被覆材料等の腐食の問題も同じに重要な課題ある。

最近の文献³⁾で、この沖縄に於ける塗膜の酸性雨によるトラブルが10年前と逆転していると公表されている。また、ナイロンの劣化も報告されている⁴⁾。

自然界の降雨のもとになる海水、河川水の成分及び降雨自体の成分は多くの研究者が測定データを発表しているが(付表参照)、必ず硫酸イオン (SO_4^{--})、硝酸イオン (NO_3^-) が含まれている。

(1) 酸性環境の地域差

ISO/TC156「金属及び合金の腐食試験」は各種材料(鋼鉄、亜鉛、銅、アルミニウム)の腐食量と大気腐食因子を調べて、腐食の世界マップを作成する作業を行っている⁵⁾。表2は4年間暴露の結果をまとめたもので、各場所で大きな差がある。日本の水準は平均値から比べると、沖縄が平均より上にあり、銚子、東京は以下となっている。

米国では図4に示すが、腐食の地域差は、硫酸イオンの量に比例している特徴がみられる。

(2) 酸性雨サイクル試験条件

自動車業界で確立された自動車用材料の複合サイクル試験方法のサイクル(表1)をベースとし、人工酸性雨溶液として、自然の酸性雨に関する多くの研究報告⁶⁾のデータを参照し、5%中性塩化ナトリウム溶液 (NaCl) に次に示す割合で硝酸、硫酸を加え、更に水酸化ナトリウムを添加して pH 3.5 に調整した液を用いる。

硝酸 (HNO_3) 12 ml

硫酸 (H_2SO_4) 17.3 ml

10% 水酸化ナトリウム溶液 317 g

pH 3.5 に調整

表2 世界各地の腐食量, $\mu\text{m}/\text{年}$ (年間平均値, 平板) (1986 (又は1987年) 暴露開始後4年間平均)

No	Country (国名)	Test cite (暴露地)	Al (7% μm /year	Zn (亜鉛) μm /year	Cu (銅) μm /year	Steel (鋼) μm /year	環境因子		
							SO ₂ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	TOW ¹ h/year	NaCl $\text{mg}/\text{m}^2\text{d}$
1	Canada	Boucherville	0.43	1.41	1.12	23.2	15.4	1409	59.8
2	Checho-	Kasp.Hory	0.49	1.89	2.03	26	17.1	3206	*
3	slovakia	Praha	0.61	2.78	1.31	47.4	67.4	2991	*
4		Kopisty	0.68	3.46	3.32	70.7	89.9	2444	*
5	Finland	Helsinki	0.28	1.27	0.72	33.3	20	3482	3.67
6		Otanieni	0.13	0.88	0.82	25.6	15.4	3048	2.5
7		Ahtari	0.08	0.7	0.74	12.8	3.58	3049	*
8	France	St.Denis	1.17	1.48	1.17	36.4	46	4492	26.7
9		Ponteau-Mart	0.98	2.63	2.72	72.4	108	3908	241
10		Picherande	0.28	0.93	1.4	17	13.1	4406	7
11		St.Remy	0.74	1.52	1.8	43	33.7	6353	458
12		Salin de Gir	0.74	4.57	3.17	73	20	3311	112
13		Ostende	1.52	5.13	3.07	99.2	10	5936	171
14		Paris	0.92	3.6	1.24	43.3	53.6	3828	*
15		Auby	1.68	5.6	1.86	106	188	4571	16
16		Biarritz	1.18	4.31	3.69	87.2	*	*	369
17	Germany, W	Bergisch Glad.	0.26	2	0.8	37.9	20.3	4628	*
18	Japan	Choshi	0.16	1.46	1.32	43.7	6.96	5648	55.8
19		Tokyo	0.32	1.4	0.62	40.8	13.7	2097	4.3
20		Okinawa	0.3	3.82	2.26	80.2	5.06	4061	97
21	Norway	Oslo	0.15	1.26	0.63	25.2	14.9	2563	2.16
22		Borregaard	0.62	3.8	1.38	61.7	44	3271	8.8
23		Birkenes	0.1	2.28	1.25	19.7	1.24	4230	*
24		Tanager	0.63	3	1.9	59.6	4	4304	308
25		Bergen	0.13	2.1	0.98	27.9	8.7	4294	6.9
26		Svanvik	0.12	0.83	0.83	20.2	16.5	2535	1
27	Soviet	Murmansk	0.8	1.11	1.69	30.8	5	3227	19
28	Union	Batumi	0.12	1.74	2.11	31.7	25.5	3254	1
29		Vladivostok	0.29	2.32	1.43	25.9	28.6	3921	18.4
30		Oyayakon	0.07	0.44	0.09	0.82	5	381	*
31	Spain	Madrid	0.07	0.58	0.47	27.7	34.6	1905	*
32		El Pardo	0.05	0.5	1.14	15.5	4.83	2859	*
33		Lagoas-Vigo	0.18	1.05	1.01	28	58.5	3120	29.5
34		Baracaldo-Vizcaya	0.23	1.23	1.15	43.9	39.5	4387	25
35	Sweden	Stockholm Vanadis	0.19	0.66	0.57	25.6	9.7	2814	*
36		Kattesand	0.37	1.48	1.69	36	5	3250	75.8
37		Kvarnvik	0.59	1.79	2.72	63.5	5	3250	650
38	United	Stratford	0.93	0.98	0.89	42.3	*	*	*
39	Kingdom	Crowthorne	0.93	0.98	0.89	36.4	*	*	*
40		Rye	*	1.85	1.82	65.9	*	*	*
41		Fleet Hall	0.07	1.56	0.98	39.6	*	*	*
42	USA	Kure Beach	0.28	2.05	2.81	37.9	6.92	4225	102
43		Newark Kearney	0.29	2	2.2	26.4	*	*	*
44		Point Reyes	0.26	1.73	2.42	40.1	*	*	*
45		Research Tri.Park.	0.11	0.83	2.43	23.1	*	*	*
46		Panama Canal Zone	0.6	17.5	6.16	373	*	*	1720
47		Los Angeles	0.51	1.15	1.7	21.4	20	4003	*
48	New Zealand	Judgeford	0.05	0.6	1.32	19.8	*	*	*

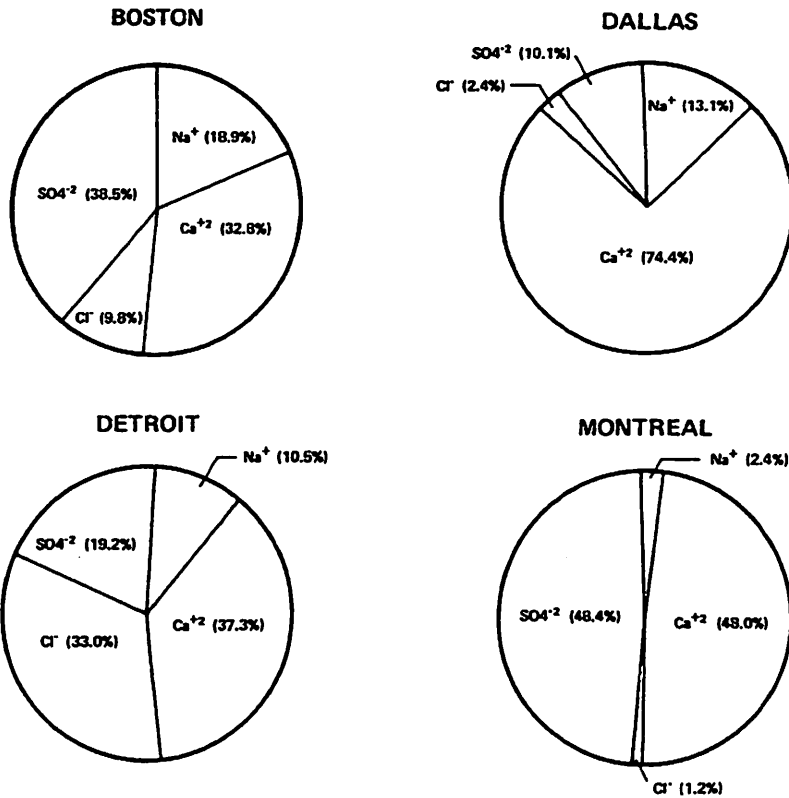
平均 0.46 2.26 1.66 47.7 28.5 3544 164

注1 TOW = Time of wetness : 全ぬれ時間

2 * はデータなし

3 アンダーライン下線は、ISO分類のC4 (激しい)、~~~~は C5 (非常に激しい)。Zn,Cu,Steel の場合。

図 4 道路塩と酸のイオン濃度⁷⁾



腐食量 MONTREAL > BOSTON > DETROIT > DALLAS

3. 屋外との関連

(1) 一般サイクル試験

鋼板に付いては45サイクルが沖縄暴露約1年、塗装材に付いては180サイクルが沖縄暴露の1年6カ月にほぼ相当するとのデータが得られている¹⁾。

(2) 酸性雨サイクル試験

a) 金属材料及び皮膜

前述のISO/TC156における国際実験に用いたものと同種の標準金属材料(銅、亜鉛、アルミニウム、鉄)を用いて、比較実験を行った結果を表3に示すが、酸性雨サイクル試験(45サイクル)の腐食順位は、

鋼 > 亜鉛 > 銅 > アルミニウム

で、腐食レベルはISOの腐食状況に対応した妥当性のある結果が得られた。沖縄暴露は約1年に相当する。

表3 酸性雨サイクル試験—ISO/TC 156 標準板による腐食減量 (g/m²) (45サイクル)

		Steel [鋼] (g/m ²)	Zn [亜鉛] (g/m ²)	Cu [銅] (g/m ²)	Al [アルミ] (g/m ²)
酸性雨サイクル		1016.20	30.91	17.95	0.89
酸性雨サイクル別法		904.70	22.86	16.93	0.87
ISO 暴露 1ヶ年	東京	300.25	10.80	5.38	0.81
	銚子	347.41	10.08	12.54	0.27
	沖縄	903.90	29.52	23.30	0.81
	世界平均	408.72	18.07	16.74	1.35

注. 酸性雨サイクル条件

(1) 1サイクル: 8h

内訳 人工酸性雨噴霧 35℃ 2h
↓
乾燥 60℃ 4h
↓
湿潤 50℃ 2h

(2) 溶液コンテンツ: [5%塩水 (pH7) + 硝酸 (HNO₃) + 硫酸 (H₂SO₄)]
水酸化ナトリウムによりpH3.5に調整

(3) 別法は通常の塩水噴霧条件における噴霧粒子よりも微細な粒子が噴霧するようにしたこと以外は酸性雨サイクル試験と同一条件である。

(4) ISO暴露1年の数値はμm/年より換算

また、自動車技術会試料を用い、比較実験を行った。試験時間は既に複合サイクル試験45サイクルが沖縄約1か年に相当との実験データが得られていることから、本実験では45サイクルとその倍の90サイクルを行った。腐食減量は表4に示すとおりで、45サイクルが沖縄暴露1年に対応する結果が得られた。

表4 酸性雨サイクル試験—鋼板及び亜鉛めっき鋼板の腐食減量

鋼板の種類	サイクル数	質量		質量減 (g)	補正後 減少量 (g/m ²)
		(試験前) (g)	(試験後) (g)		
冷間圧延鋼板 (SPCC)	45	63.4170	55.5890	7.8280	904.7
	90	63.7256	49.2833	14.4423	1669.9
電気亜鉛めっき鋼板 (40g/m ²) (EG40)	45	64.6774	59.6394	5.0380	597.5
	90	64.6234	51.3404	13.2830	1617.9
電気亜鉛めっき鋼板 (60g/m ²) (GI60)	45	65.8309	62.0822	3.7487	469.3
	90	65.4388	54.6699	10.7689	1347.0
電気亜鉛めっき鋼板 (90g/m ²) (GI90)	45	67.1329	63.9465	3.1864	383.6
	90	67.2576	57.1992	10.0584	1242.9

b) 塗装板

自動車技術会試料と同種の、鋼板(原板)及び亜鉛めっき鋼板をベースにした塗装板を用いて比較実験を行った。この実験では、酸性雨サイクル試験とともに、複合サイクル試験(5%塩化ナトリウム液噴霧)、屋外暴露として東京近郊、沖縄各1年の暴露、及び促進屋外暴露1年(いわゆるボルボテストでJIS塩と岩塩使用)を行った。

各試験後の試験片の外観を写真1に示す。酸性雨サイクル試験の45サイクルが、写真に見られるように、屋外暴露試験(沖縄)と近似した腐食外観を示し、両者の対応が得られた。

写真2は、酸性雨サイクル試験の45サイクル及び90サイクルで酸性雨欠陥として見られる塗膜変化(雨じみ)を再現したが欠陥は初期に発現した。酸性雨対策処理を施した塗膜では、その発生は見られない。

この酸性雨試験は、現在ISO規格化の審議が行われている。

4. 光を含む酸性雨サイクル試験

写真 1

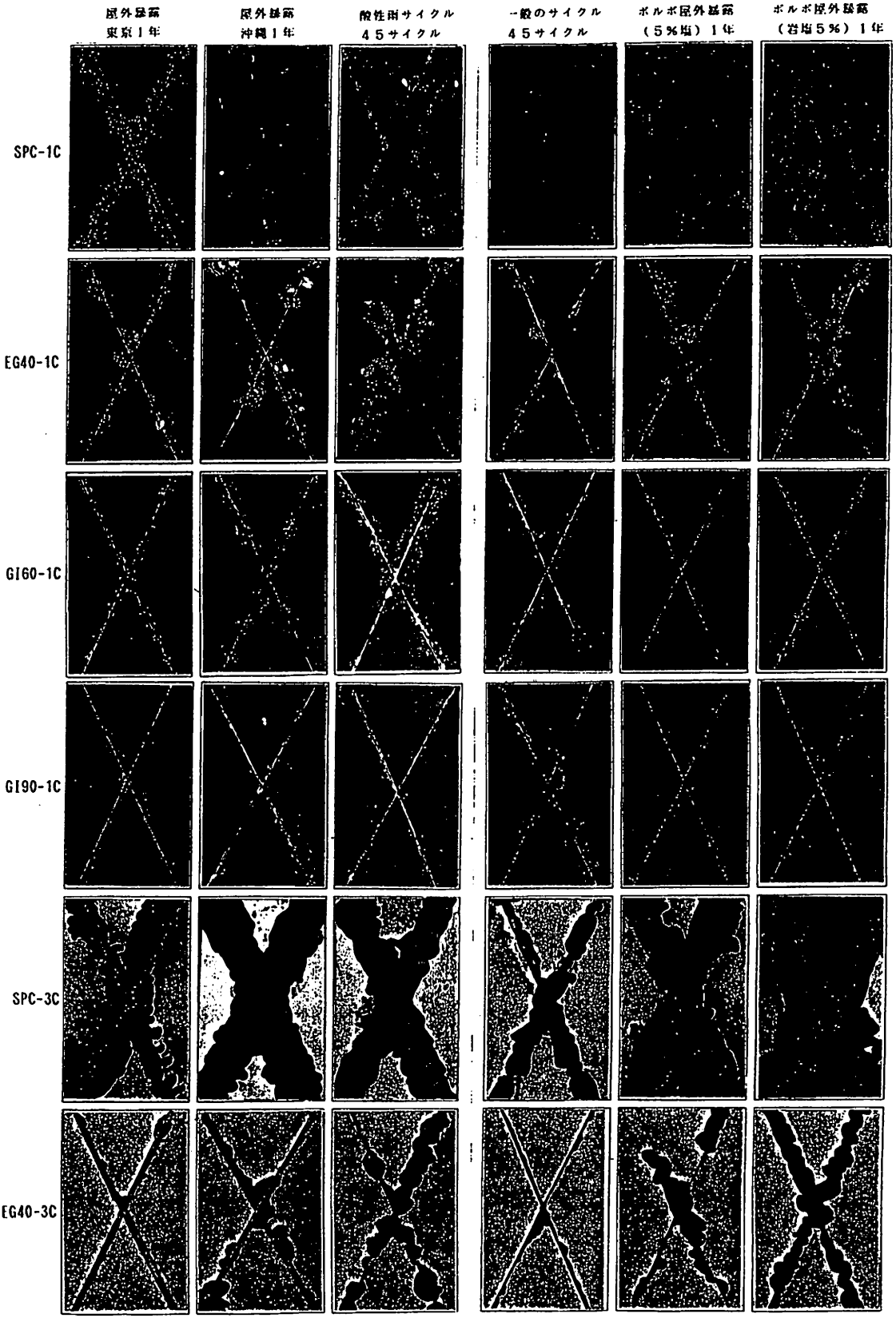
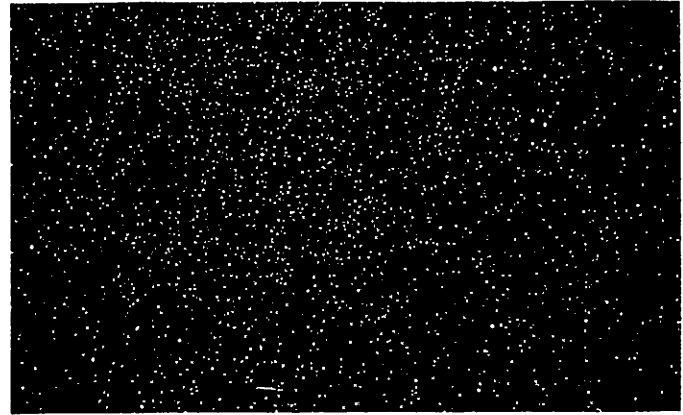


写真2



酸性雨サイクル 45 サイクル



酸性雨サイクル 45 サイクル (酸性雨対策処理品)



酸性雨サイクル 90 サイクル



酸性雨サイクル 90 サイクル (酸性雨対策処理品)

付表 酸性雨等の含有成分

No	区分	成分	検出	硫酸	硝酸	塩素	アンモニア	カルシウム	マグネシウム	カリウム	ナトリウム	臭素	亜硝酸	亜硫酸	炭酸	ホルムアルデヒド	有機酸	酢酸	シリカ	鉄	pH
		単位	H ⁺	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ₂ ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Br ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCHO	HCOOH	CH ₃ COOH	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	
1	酸性雨 (1984~87 福岡)	mg/㎡ /年	24.50	3127	1505	2646	598	905	184	176	1256										4.8
		(換算) mg/l		2.7	1.3	2.3	0.5	0.8	0.16	0.15	1.1										
2	酸性雨	mg/l		2以下	1.4	1.0		1.0													5.0
3	自動車 排気及雨水	mg/l		104	8.5	4.1	85					2	36.6	2	180	0.3	5.2	2			
4	河川水 (日本)	wt %		14.99	1.63	8.21		12.46	2.70	1.68	9.41				21.6				26.81	0.48	
5	河川水 (世界)	wt %		12.14		5.68		20.39	3.41	2.21	5.79				35.15				11.67	2.75	
6	海水 (大島)	wt %		7.73		55.44		1.17	3.72	1.11	30.83										
7	岩塩 (北米)	wt %		0.22		60.71		0.16	0.08	0.01	38.82										
8	岩塩 (カナダ)	wt %		0.01		60.93		0.02	0.08	0.01	38.95										
9	岩塩 (西独)	wt %		0.35		60.55		0.05	0.21	0.13	38.71										
10	精製塩 (専売公社)	wt %		0.04		60.62		0.03	0.04	0.13	39.14										

スガ試験機株式会社

引用文献・試料

- (1) J A S O M 6 0 9 - 9 1 自動車用材料腐食試験方法
自動車技術会 1 9 9 1 年発行
- (2) J A S O M 6 1 0 - 9 1 自動車用部品腐食試験方法
自動車技術会 1 9 9 2 年発行
- (3) 岩戸 進, “塗料と塗膜の欠陥・劣化対策” 第32回塗料入門講座, (社)色材協会関東支部, 7. 1 9 9 1
- (4) K.E.Kyllo and C.M.Ladisich, “ Acid Rain Degradation of Nylon ”, ACS Symposium 318, P343
- (5) ISO/TC 156/WG 4/N211, ISO CORRAG (International Co-operative Program)
- (6) G.Haynes & R.Baboian, “ Effects of Acid Rain on Exterior Anodized Aluminium Automotive Trim, Materials Degradation caused by Acid Rain”, ACS Symposium 318, P213 ”
- (7) R.C.Turcotte, T.C.Comeau, and R.Baboian, “ Effects of Acid Deposition on Poultice-Induced Automotive Corrosion ”, Materials Degradation caused by Acid Rain, ACS Symposium 318, P200

その他参考文献資料など

- (1) 村野健太郎, “酸性雨の現状と分析法”防錆管理, 7. 1 9 9 1
- (2) 松井春夫, “酸性雨による被害の現状とわが国への影響”, 3. 1 9 9 1
- (3) 名倉 修, “自動車塗装の動向とこれからの課題”ポリファイル, 1. 1 9 9 1
- (4) 名倉 修, “自動車塗装”別冊塗装技術, 5. 1 9 9 0