

大気暴露試験と促進試験

財団法人 日本ウエザリングテストセンター
銚子暴露試験場 伊藤 哲司

1. はじめに

炭素鋼，耐候性鋼，銅，亜鉛，アルミニウム合金，ステンレス鋼等の各種金属材料を大気環境の異なる銚子，宮古島，西原（沖縄本島），マイアミ，旭川，宮古島海岸で大気暴露試験を行い，その腐食挙動及び腐食傾向を把握した。これらの結果と腐食に大きく関与する主要な環境因子データとの関係について解析し，その環境の腐食性について検討した。また，腐食に影響する主な腐食性因子の相乗作用を考慮し，炭素鋼と耐候性鋼の腐食量が大气暴露試験結果と相関のある促進腐食試験方法について紹介する。

2. 大気暴露試験

2.1 試験方法

2.1.1 試験実施場所：6か所

- (1) 銚子：(財) 日本ウエザリングテストセンター 銚子暴露試験場
- (2) 宮古島：(財) 日本ウエザリングテストセンター 宮古島暴露場
- (3) 西原（沖縄本島）：琉球大学工学部 構内
- (4) マイアミ：Everglades Testing Laboratory
- (5) 旭川：(財) 日本ウエザリングテストセンター 旭川暴露場
- (6) 宮古島海岸：(財) 日本ウエザリングテストセンター 宮古島海岸暴露場

2.1.2 環境因子の計測：以下の項目について測定

- (1) 気温：℃（最高，最低，月平均）
- (2) 相対湿度：%R.H（最高，最低，月平均）
- (3) 降水量：mm(mm/月)
- (4) ぬれ時間：時間(h/月)
- (5) 硫黄酸化物汚染量： $\text{SO}_2 \cdot \text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$
- (6) 海塩粒子量： $\text{NaCl} \cdot \text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$

2.1.3 試験材料：8種類の金属板(100×150mm)

- (1) 炭素鋼：JIS G 3106 (SM400B)
- (2) 耐候性鋼：JIS G 3114 (SMA490BW)
- (3) 銅：JIS H 3100 (C1220P りん脱酸銅)
- (4) 亜鉛：旧 JIS H 4321-1953 1種
- (5) アルミニウム：JIS H 4000(A1050P)
- (6) アルミニウム合金：JIS H 4000(A5052P)
- (7) ステンレス鋼：JIS G 4305 (SUS304,2B)
- (8) ステンレス鋼：JIS G 4305(SUS329J4L,2B)

2.1.4 評価項目

- (1) 外観観察：目視観察，写真撮影，SEM 観察
- (2) 腐食度： $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{y})$ 及び $\mu\text{m}/\text{y}$
- (3) 腐食面積率：アルミニウム及びアルミニウム合金，ステンレス鋼

- (4) 孔食深さ(μm)：アルミニウム及びアルミニウム合金，ステンレス鋼
- (5) 変色（測色計によるL*a*b*）：銅，アルミニウム及びアルミニウム合金，ステンレス鋼
- (6) その他：腐食生成物のX線回折分析，さび層の安定度，光沢変化など

2.1.5 大気暴露試験結果

(1) 銑子，宮古島，西原（沖縄本島），マイアミにおける7年間の各種金属材料の腐食量と累乗回帰式を図1～図8に，銑子，宮古島，宮古島海岸，旭川における3年間の腐食量と累乗回帰式を図9～図13に示す。

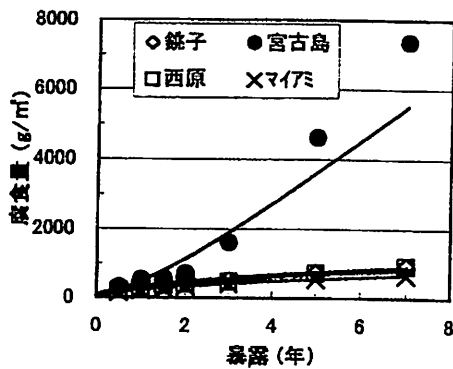


図1. 炭素鋼 (SM400B) の腐食量

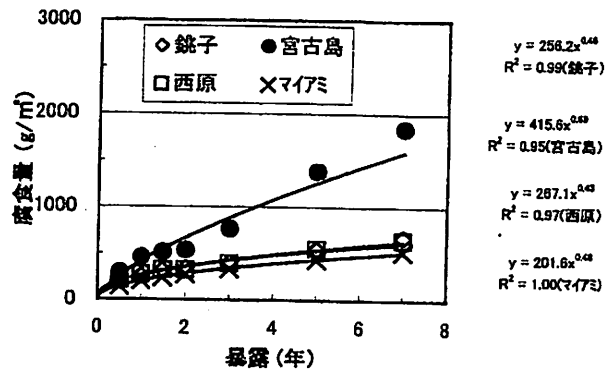


図2. 耐候性鋼 (SM490BW) の腐食量

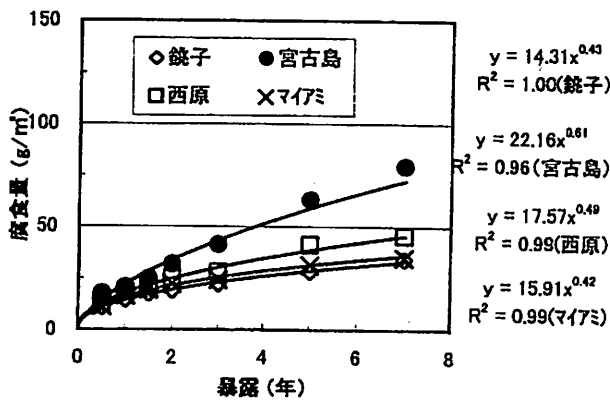


図3. 鋼 (C1220P) の腐食量

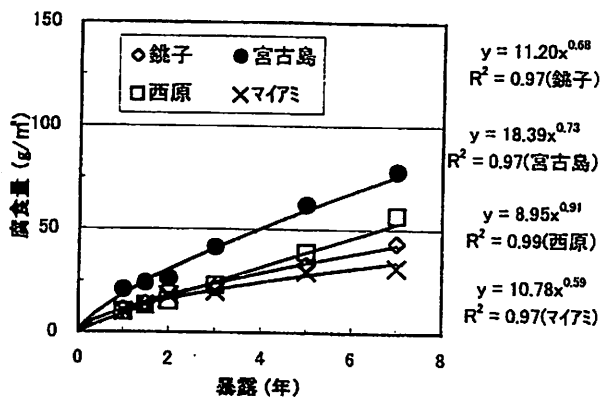


図4. 亜鉛 (旧 JIS H 4321) の腐食量

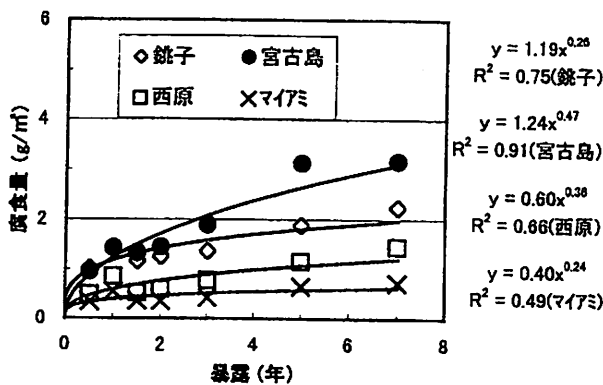


図5. アルミニウム (A1050P) の腐食量

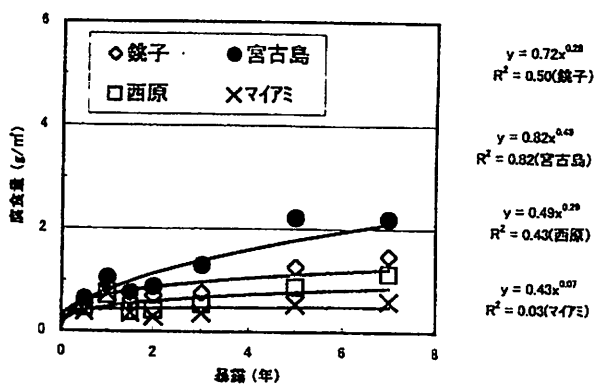


図6. アルミニウム (A5052P) の腐食量

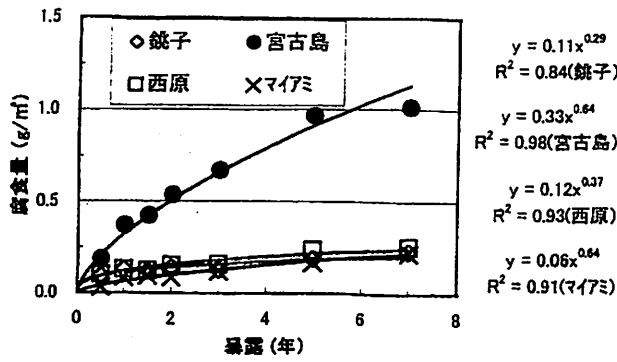


図7. ステンレス (SUS304) の腐食量

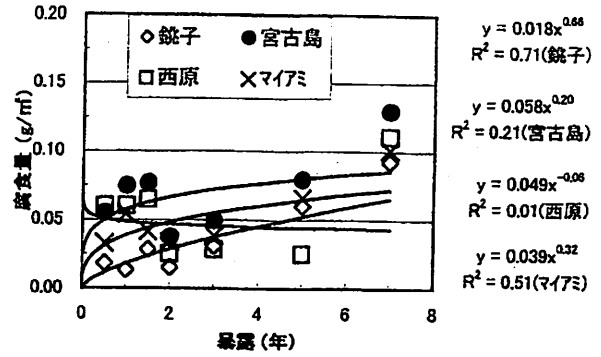


図8. ステンレス (SUS329J4L) の腐食量

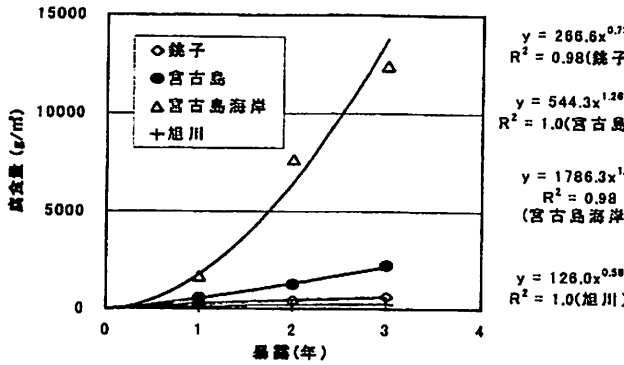


図9. 炭素鋼 (SM400B) の腐食量

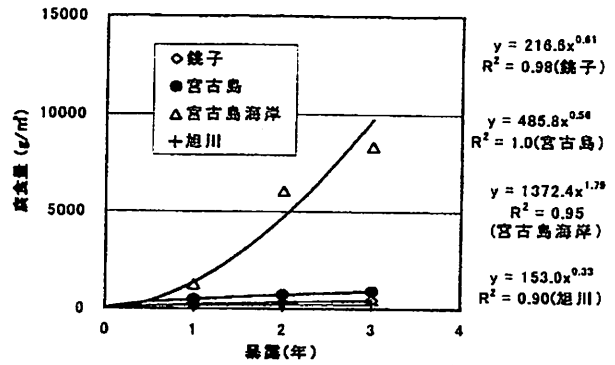


図10. 耐候性鋼 (SM490BW) の腐食量

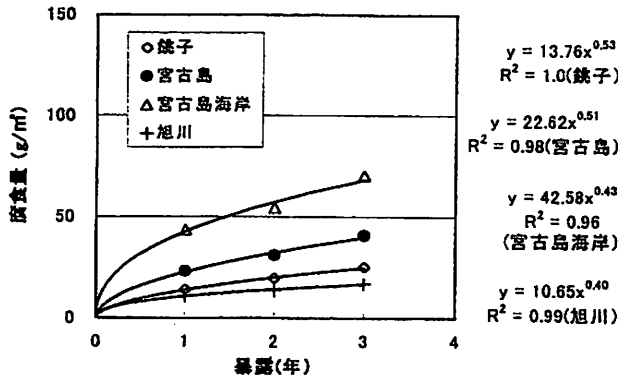


図11. 鋼 (C1220P) の腐食量

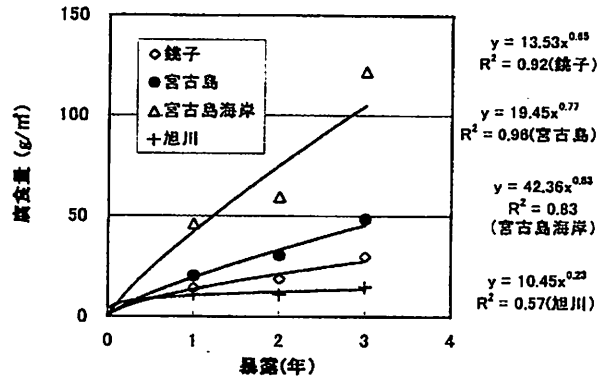


図12. 亜鉛 (旧 JIS H 4321) の腐食量

2.1.6 大気暴露試験の考察

(1) 各種金属材料の腐食傾向

① 大気暴露試験7年間の結果 (銚子, 宮古島, 西原 (沖縄本島), マイアミ)

銚子の腐食量を1として各暴露地の腐食量比を表1に示す。すべての金属とも宮古島の腐食が激しいことが明確である。宮古島では炭素鋼の腐食は暴露2年目以降激し

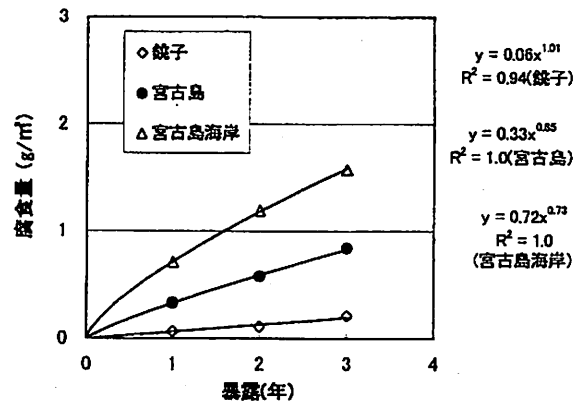


図13. ステンレス (SUS304) の腐食量

表1 各金属材料の銹子の腐食量を1とした腐食倍率（暴露5年，暴露7年）

	銹子		宮古島		西原		マイアミ	
	5年	7年	5年	7年	5年	7年	5年	7年
炭素鋼（SM400B）	1	1	6.2	7.7	1.0	1.0	0.8	0.7
耐候性鋼（SMA490BW）	1	1	2.5	2.7	1.0	1.0	0.8	0.8
アルミニウム（A1050P）	1	1	1.7	1.4	0.6	0.7	0.4	0.3
アルミニウム（A5052P）	1	1	1.8	1.5	0.7	0.8	0.4	0.4
銅（C1220P）	1	1	2.2	2.3	1.5	1.3	1.1	1.0
亜鉛（旧JIS H 4321）	1	1	1.9	1.8	1.2	1.3	0.9	0.7
ステンレス鋼（SUS 304）	1	1	5.1	4.4	1.3	1.1	0.9	1.0
ステンレス鋼（SUS329J4L）	1	1	1.3	1.4	0.5	1.2	1.1	1.1

く直線的に進行し、暴露7年では腐食量が7000g/m²となったが、耐候性鋼は腐食量が2000g/m²程度であり、ある程度耐候性鋼の機能を発揮していることが確認できた。宮古島における銅（1220P）と亜鉛（旧JIS H 4321）の腐食量はほぼ同程度である。

また、環境によって金属材料の腐食傾向が異なることが示唆されている。すなわち、鉄鋼系材料ではマイアミ≦西原（沖縄本島）＝銹子<<宮古島の順に腐食が激しく、アルミニウム合金ではマイアミ<西原（沖縄本島）<銹子<宮古島、銅及び亜鉛ではマイアミ<銹子<西原（沖縄本島）<宮古島の順に腐食が大きい傾向であり、この傾向は暴露5年と7年でほぼ同様であったが、炭素鋼の宮古島暴露は5年より7年の方が銹子との腐食量比が増大している。このことは金属材料によって腐食に関与する環境因子の影響度合いが大きく異なることを示唆している。どの環境因子が各金属材料の腐食にどのように影響しているかは不明であるが今後各金属材料の腐食量と環境因子との解析により明確になるものと思える。

② 大気暴露3年間の結果（銹子，宮古島，宮古島海岸，旭川）

銹子の腐食量を1として各暴露地の腐食量比を表2に示す。

表2 各金属材料の銹子の腐食量を1とした腐食倍率（暴露3年）

	銹子	宮古島	宮古島海岸	旭川
炭素鋼（SM400B）	1	3.6	20.1	0.4
耐候性鋼（SMA490BW）	1	2.0	19.1	0.5
銅（C1220P）	1	1.6	2.8	0.7
亜鉛（旧JIS H 4321）	1	1.6	4.1	0.5
ステンレス鋼（SUS 304）	1	4.0	7.5	—

すべての金属材料とも宮古島海岸の腐食が激しいことが明確である。特に炭素鋼と耐候性鋼は銹子の20倍程度の腐食倍率であり、ステンレス鋼も7倍程度の腐食倍率である。

宮古島海岸の暴露場は海岸から近いところで約8メートル程度で波の高い時は海水の飛沫がかかる場所であり、海塩粒子の影響を直接受けたものである。また、旭川は銹子の1/2程度の腐食倍率である。

(2) 炭素鋼，耐候性鋼のさび層の組成定量分析

各暴露地の炭素鋼，耐候性鋼について、さびの内部標準XRD法による構成成分の定量分析結果を表3に、さび層の厚さと $\{\alpha+am\}/\gamma^*$ の関係を図14に示す。

この表から、工業地帯の比較的マイルドな環境で得られるとされている α/γ と腐食速度の相関は、海岸地帯の暴露が主である今回のケースでは得られないことが示唆された。

表3 炭素鋼 (SM400B), 耐候性鋼(SM490BW)のさび層の組成定量分析結果 (暴露7年)

試験片		さび厚 (μm)	状態	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\beta\text{-FeOOH}$	$\gamma\text{-FeOOH}$	Fe_3O_4	am	α/γ	α/γ^*	$(\alpha+\text{am})/\gamma^*$	$\alpha/(\alpha+\text{am})$	
炭素鋼 (SM400B)	銚子 GT-21	表面	88	安定化傾向	18.96	0	43.28	2.60	35.16	0.44	0.41	1.18	0.35
		裏面	138	安定化傾向	15.52	0	30.01	5.06	49.41	0.52	0.44	1.85	0.24
	宮古島 MT-21	表面	1179	異常腐食	10.29	4.25	13.28	14.89	57.29	0.77	0.32	2.08	0.15
		裏面	1132	異常腐食	5.18	3.98	4.94	23.06	62.84	1.05	0.16	2.13	0.08
	西原 OT-21	表面	90	安定化傾向	22.45	2.68	27.05	3.73	44.09	0.83	0.67	1.99	0.34
		裏面	111	安定化傾向	14.81	4.06	25.65	7.02	48.46	0.58	0.40	1.72	0.23
77ミ FT-21	表面	100	安定化傾向	13.74	0	32.49	2.25	51.52	0.42	0.40	1.88	0.21	
	裏面	101	安定化傾向	18.36	0	42.93	8.86	29.85	0.43	0.35	0.93	0.38	
耐候性鋼 (SM490BW)	銚子 CTO-21	表面	100	安定化傾向	12.26	0	30.78	2.57	54.39	0.40	0.37	2.00	0.18
		裏面	126	安定化傾向	13.67	0	31.43	2.47	52.43	0.43	0.40	1.95	0.21
	宮古島 MTO-21	表面	1096	異常腐食	15.28	6.58	21.50	2.53	54.11	0.71	0.50	2.27	0.22
		裏面	925	異常腐食	8.12	15.36	22.65	7.60	46.27	0.36	0.18	1.19	0.15
	西原 OTO-21	表面	78	安定化傾向	17.86	0	29.77	2.86	49.51	0.60	0.55	2.06	0.27
		裏面	112	安定化傾向	12.04	1.83	27.70	1.59	56.84	0.43	0.39	2.21	0.17
77ミ FTO-21	表面	84	安定化傾向	15.48	0	41.70	7.06	35.76	0.37	0.32	1.05	0.30	
	裏面	91	安定化傾向	12.70	0	34.80	2.03	50.67	0.37	0.35	1.73	0.20	

注) am : X線の非晶質, $\gamma^* = \gamma + \beta + \text{Fe}_3\text{O}_4$

α/γ^* 値 ($\gamma^* = \gamma + \beta + \text{Fe}_3\text{O}_4$) についても同様であった。さびの保護性を高めているのは従来からX線の非晶質さび(amと記す)とされているので、反応性の低い α との和($\alpha+\text{am}$)と γ^* との比をとり、さびの反応活性をあらわす第一近似的手法が提案¹⁾されているので、その提案図上に得られたデータをプロットしてみた。まず、さび厚さ(約300 μm)で仕分けするので、異常さびか否かは明確に把握できることがわかった。さらに炭素鋼と耐候性鋼のデータを比較すると、耐候性鋼の方が全般にさびの反応活性が低い状態にあることも判明した。系統的試験片に本手法を適用してその結果を評価したのは今回が初めてであるが、傾向として本評価法導出過程での考察した事項と得られた結果との間にはよい整合性があった。

(3) 炭素鋼と耐候性鋼のさび層の安定度

暴露7年間の炭素鋼, 耐候性鋼のさび層の状態をさび層安定度センサー(RST法・新日鉄(株)製)で評価した。一例として炭素鋼の銚子, 宮古島の結果を図15, 図16に示す。表面のさびは宮古島を除いて外観上大きな問題はなく, 暴露期間-腐食度曲線からもさびが安定化しつつある傾向がつかめてきたが, RST法での評価結果では, 多少バラツキがあるもののさび厚さが厚くならず(約300 μm 以下)イオン透過抵抗値が上昇する傾向が明確になった。一方, 宮古島の場合, 炭素鋼, 耐候性鋼とも2年目位でさびは一旦擬似的な保護性を示したのち, 層状はく離を

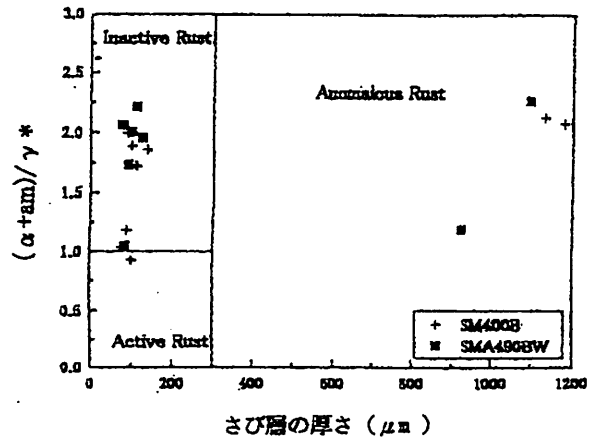


図14 炭素鋼, 耐候性鋼のさび安定度
(さび層の厚さと $(\alpha+\text{am})/\gamma^*$ の関係)

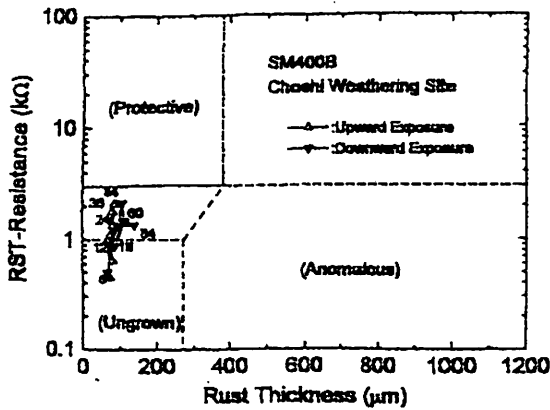


図15 炭素鋼のさび層の安定度(RST法)
(銑子)

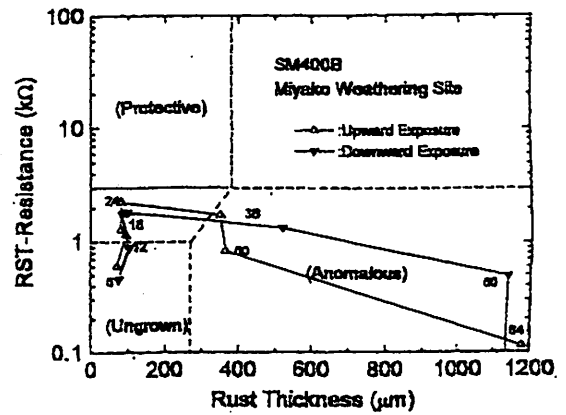


図16 炭素鋼のさび層の安定度(RST法)
(宮古島)

起こしてさび厚さの成長がおき、異常さび領域に入っていることが明らかとなった。異常さび領域にはあるものの耐候性鋼の方が腐食進展が遅いこととよい相関があり、添加された合金元素による防食作用が現れているものと考えられる。

(4) 銅の腐食生成物の同定

暴露7年の銅の腐食生成物の組成をX線回折法により解析した。表面近傍からの情報を多く取り入れるため、X線の入射角を底角度(5°)で固定する方法を採った。X線回折ピークから腐食生成物の主成分はCu₂O(亜酸化銅)とCuCl₂·3Cu(OH)₂(塩基性塩化銅)であった。銑子、西原(沖縄本島)、マイアミではCu₄SO₄(OH)₆(塩基性硫酸銅)の生成が認められ、さらにマイアミではCu₈S₅と考えられるピークも検出されている。(このピークはCuClのピークとも考えられるが腐食生成物の色が他の暴露地の試験片に比べて黒っぽい色をしているため硫化物と考えられる)。このことは、暴露環境の特徴を表しており、マイアミの暴露場周辺には硫化水素などの硫黄化合物

が比較的多いことが考えられる。塩化物を含む腐食生成物{CuCl₂·3Cu(OH)₂}に対する各種腐食生成物のピーク比を図17に示す。硫酸塩を含む腐食生成物は宮古島では認められないが、西原(沖縄本島) < 銑子 < マイアミの順に多くなっており、亜硫酸ガスの影響が考えられる。(マイアミでは硫化水素などの影響も考えられる)。また、この図から海塩による影響は、マイアミ < 銑子 < 西原(沖

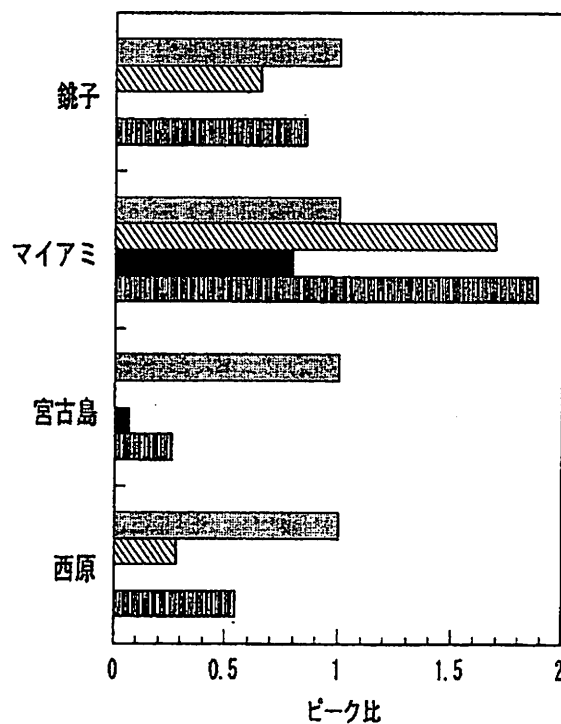


図17 暴露7年の銅に生成する腐食生成物のX線ピーク比

縄本島) < 宮古島の順で大きくなっていると思われる。(図における塩化物を含む腐食生成物に対する各種腐食生成物のピーク比が宮古島 < 西原 (沖縄本島) < 銑子 < マイアミの順で大きくなっている)。

(5) 金属の腐食度と環境因子との関係

暴露 0.5, 1, 1.5, 2 及び 3 年の銑子, 西原 (沖縄本島), 宮古島の腐食度と環境因子との相関関係について解析した。暴露 0.5~3 年の異なる暴露期間の腐食度データをベースにしていることから, 環境因子データは暴露期間を考慮して以下の積算値を用いた。すなわち, 温度及び湿度はそれぞれ月平均気温及び月平均湿度の暴露期間ごとの積算値, 海塩粒子量及び硫酸化物量は暴露期間ごとの積算値(mg/100cm²), ぬれ時間及び降水量は暴露期間ごとの総計値である。各金属材料の腐食度と環境因子との単相関係数を表 4 に示す。

表4 大気暴露試験の環境因子と腐食度との単相関係数

環境因子	単相関係数							
	炭素鋼 SM400B	耐候性鋼 SMA490BW	アルミニウム A1050P	アルミニウム A5052P	銅 C1220P	亜鉛 旧 JISH4321	ステンレス鋼 SUS304	ステンレス鋼 SUS329J4L
気温	0.7672**	0.8000**	0.3255**	0.2714	0.9416**	0.8047**	0.5955*	0.0805
相対湿度	0.6492**	0.6749**		0.2295	0.8133**	0.7059**	0.3946	-0.2056
海塩粒子量	0.9412**	0.9675**	0.7080**	0.6440**	0.9418**	0.9719**	0.8882**	0.0734
硫酸化物量	0.6463**	0.6795**	0.5306*	0.3574	0.7434**	0.7279**	0.415	-0.3037
ぬれ時間	0.6737**	0.7096**		0.2462	0.8297**		0.4365	-0.1503
降水量	0.6270**	0.6707**		0.2120	0.8070**	0.6981**	0.3858	-0.1142

備考) 気温: 月平均気温の積算値
相対湿度: 月平均湿度の積算値
降水量: 総計値

海塩粒子量: mg/d/1002 の積算値
硫酸化物量: mg/d/1002 の積算値
ぬれ時間: 総計値

その結果, 炭素鋼, 耐候性鋼, 銅及び亜鉛においてはすべての環境因子と危険率 1 % で高度な単相相関関係が認められた。しかし, アルミニウム合金, ステンレス鋼については海塩粒子量との関係を除き相関関係は認められなかった。これらの結果から, 環境因子の中では特に海塩粒子量について相関係数が高く, 金属の腐食に対し飛来塩分量が支配的因子として作用していると推察できる。各金属材料の腐食度と海塩粒子量の積算値との相関関係を図 18~23 に示す。

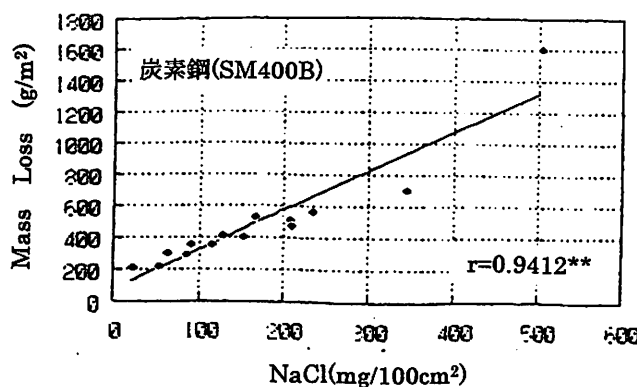


図 18 炭素鋼(SM400B)と積算海塩粒子量との相関関係

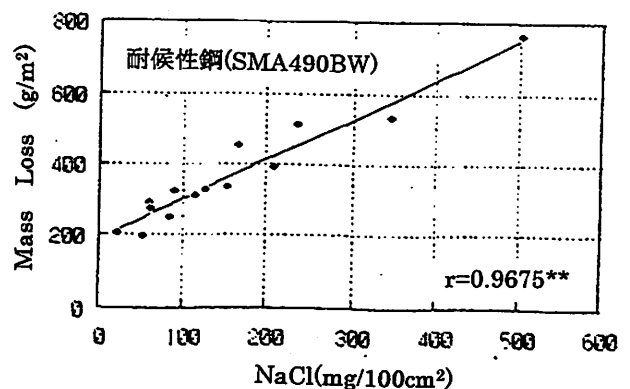


図 19 耐候性鋼(SMA490BW)と積算海塩粒子量との相関関係

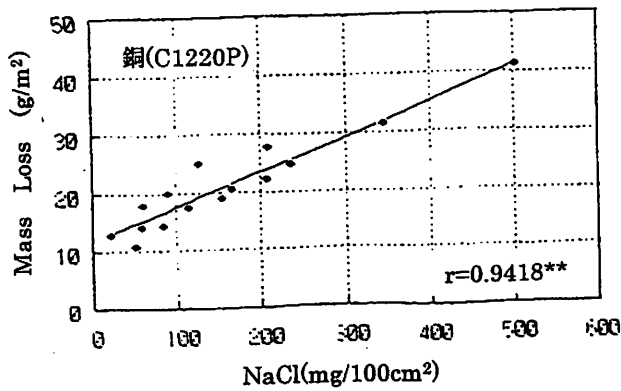


図 20 銅(C1220P)と
積算海塩粒子量との相関関係

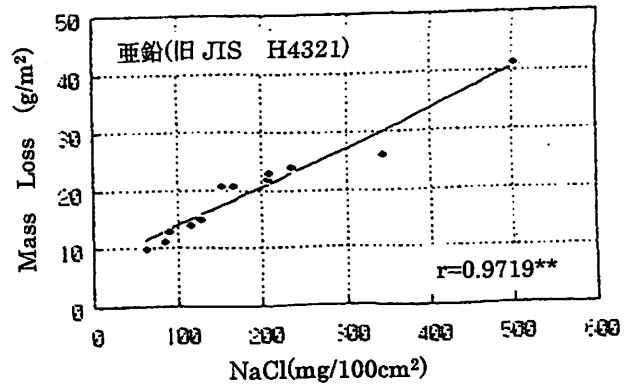


図 21 亜鉛(旧 JIS H4321)と
積算海塩粒子量との相関関係

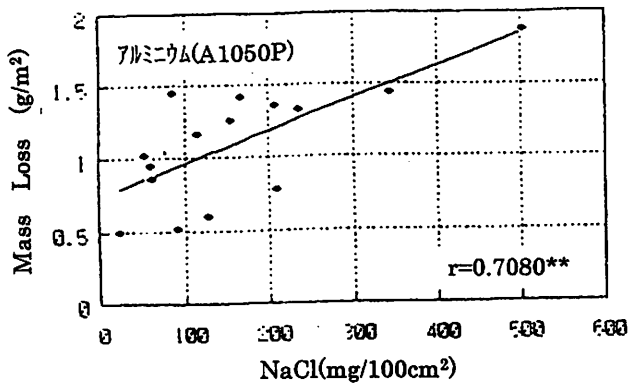


図 22 アルミニウム(A1050P)と
積算海塩粒子量との相関関係

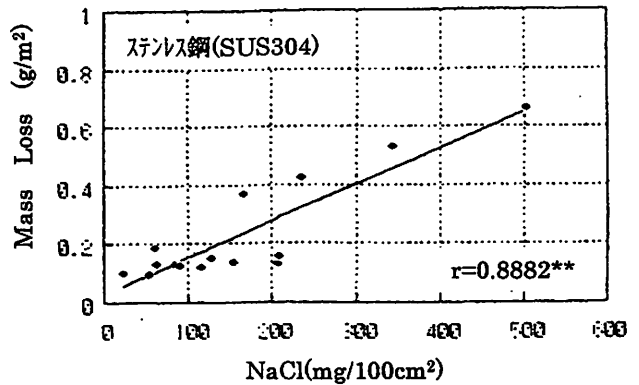


図 23 ステンレス鋼(SUS304)と
積算海塩粒子量との相関関係

2.1.7 大気暴露試験のまとめ

- (1) 暴露環境によって、金属材料の腐食傾向が異なることが明らかとなった。

暴露7年の結果、鉄鋼系材料ではマイアミ≦西原（沖縄本島）＝銚子<<宮古島、アルミニウム合金ではマイアミ<西原（沖縄本島）<銚子<宮古島、銅及び亜鉛ではマイアミ<銚子<西原（沖縄本島）<宮古島の順に腐食が大きい傾向であった。

暴露3年の結果、すべての金属材料とも旭川<銚子<宮古島<宮古島海岸の順に腐食が大きい傾向であった。

- (2) すべての金属材料とも宮古島での腐食が激しく、この地域では保護性の腐食生成物層が形成されにくい環境であることが明確になった。
- (3) 炭素鋼及び耐候性鋼に生成したさびの状態をさび安定度センサーで測定した結果、銚子、西原（沖縄本島）及びマイアミでは保護性のさびへと移行している。一方、宮古島では一旦保護性のさびの領域に入ったものの、その後異常さびに移行し、さびが層状にはく離した。
- (4) 銅の腐食生成物の組成をX線回折法により解析した結果、腐食生成物の主成分は Cu_2O （亜酸化銅）と $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ （塩基性塩化銅）であった。銚子、西原（沖縄本島）、マイアミでは $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ （塩基性硫酸銅）の生成が認められ、さらにマイアミでは Cu_8S_5 と考えられるピークが検出され、マイアミの暴露場周辺には硫化水素などの硫黄化合物が比較的多いことが考えられる。
- (5) 腐食度と環境因子との相関関係について解析した結果、炭素鋼、耐候性鋼、銅及び亜鉛においてはすべての環境因子と危険率1%で高度な単相関関係が認められた。特に、環境因子の中では海塩粒子量の相関係数が高く、金属の腐食に対し飛来塩分量が支配的因子として作用していると推察できる。

3. 促進腐食試験

3.1 試験方法

平成5年度から金属材料を対象にした JASO M 610 をベースに、これを修正した各種の複合サイクル（以下、CCT）試験を行った結果、塩水噴霧サイクルにおいて噴霧された食塩は、腐食生成物中に蓄積され、金属の腐食を促進し、腐食生成物形成に影響を及ぼすことが明確となり、塩水噴霧－湿潤－乾燥サイクルのみの連続の試験では大気環境下での腐食量との相関が得られないことが判明したので、次の4つの基本条件を満たす促進腐食試験を実施すべきであるとの結論を得た。

- ① 耐候性鋼は、ある程度試験サイクル数が進んだ時点で腐食速度が減少する。
- ② 乾燥時間と湿潤時間の比は、銹子の気象条件を基準として1:1(WET率:50%)とする。
- ③ 1サイクルは、8時間とする。
- ④ 試験片設置場所の相違による試験機の槽内温度、風速、塩分付着量、ぬれなどの違いを無視できるような試験条件を見出すこと。

そこで、ある一定サイクル数まで湿潤－塩水噴霧－湿潤－乾燥の CCT を行い、その後引き続いて湿潤－乾燥サイクル試験（以下、W/D）のみの試験を炭素鋼、耐候性鋼、銅、溶融亜鉛めっき鋼板の腐食に及ぼす影響を検討した。CCT 試験は1%-NaClを用いた。

3.1.1 試験片

炭素鋼(SM400B)、耐候性鋼(SMA490BW)、銅(C1220P)、溶融亜鉛めっき鋼板(Z25)

3.1.2 試験片の寸法

140×65×1～6 mm

3.1.3 評価対象面

表面の127×55mm（マスキングテープで端面及び裏面を保護）

3.1.4 試験片の設置角度

垂直に対し20度

3.1.5 促進腐食条件

(1) A法・CCT：湿潤－1%塩水噴霧－湿潤－乾燥サイクル（8h/1サイクル）

- ① 湿潤：35℃，90～100%R.H，30min
- ② 塩水噴霧（1%-NaCl噴霧）：35℃，30min
- ③ 湿潤：35℃，90～100%R.H，60min
- ④ 乾燥：40℃，50%R.H，360min→①へ

(2) B法・W/D：湿潤，乾燥の繰返し試験（8h/1サイクル）

- ① 湿潤：35℃，90～100%R.H，2h
- ② 乾燥：40℃，50%R.H，6h→①へ

上記(1)試験後(2)を実施

(1) A法・CCT，12サイクル試験後→B法・W/D

（サイクル水準：0,24,48,72,120,168サイクル）

対象金属材料：炭素鋼(SM400B)、耐候性鋼(SMA490BW)

(2) A法・CCT，18サイクル試験後→B法・W/D

（サイクル水準：0,24,48,72,120,168サイクル）

対象金属材料：炭素鋼(SM400B)，耐候性鋼(SMA490BW)

(3) A法・CCT，24 サイクル試験後→B法・W/D

(サイクル水準：0,24,48,72,120,168 サイクル)

対象金属材料：炭素鋼(SM400B)，耐候性鋼(SMA490BW)，銅(C1220P)，

溶融亜鉛めっき鋼板(Z25)

3.1.1 結果及び考察

A法・CCT12,18, 24, 36 及び 60 サイクル試験後→B法・W/D の炭素鋼及び耐候性鋼の腐食量の経時変化と回帰分析結果を図 24~図 28 に示す。

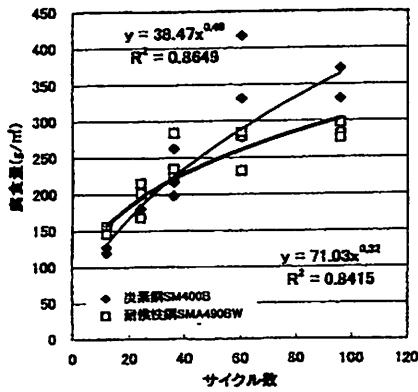


図 24 A法・CCT12 サイクル→W/D における腐食量の経時変化と累乗回帰式

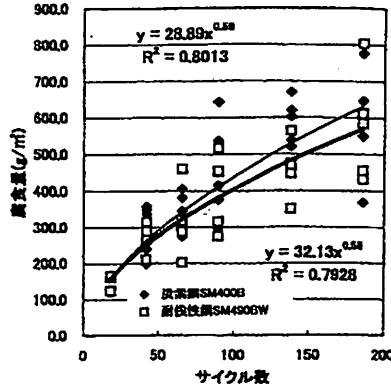


図 25 A法・CCT18 サイクル→W/D における腐食量の経時変化と累乗回帰式

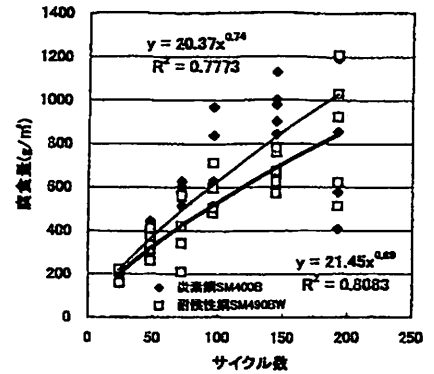


図 26 A法・CCT24 サイクル→W/D における腐食量の経時変化と累乗回帰式

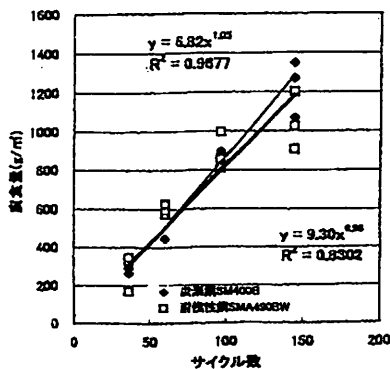


図 27 A法・CCT36 サイクル→W/D における腐食量の経時変化と累乗回帰式

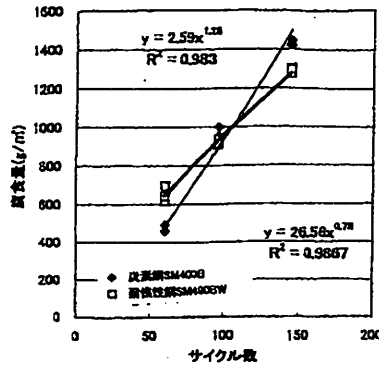


図 28 A法・CCT60 サイクル→W/D における腐食量の経時変化と累乗回帰式

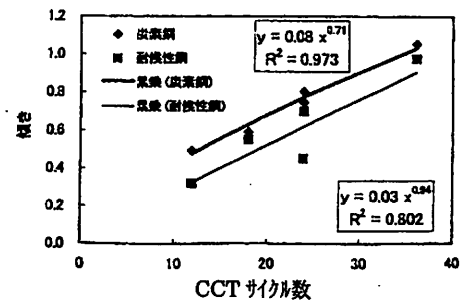


図 29 CCT サイクル数と係数bの関係

(1)のA法・CCT12 サイクルでは目標とした銹子暴露3年の炭素鋼の腐食量である 500g/m²に達しないことが判明した。そこで、(2)、(3)のA法・CCT18, 24 サイクル試験後→B法・W/D を実施した。累乗関数 $y = a X^b$ と仮定し、係数 a, b を求めた。その結果、A法・CCT18 サイクルでは 70~80 サイクル、A法・CCT24 サイクルでは 50~60 サイクルの試験で目標値に達した。このように食塩の供給量が多くなれば腐食は促進され、短時間で目標値に達することが判明した。

また、5%NaCl のような腐食促進物質を多量に供給使用した場合は、大気暴露における腐食量の経時変化との相関性が低かったり、生成したさび層が金属素地からはく離するといった現象が起こった。CCT サイクル数と、図 24~図 27 で得られた回帰曲線の傾き b の関係を図 29 に示す。炭素鋼と耐候性鋼の傾きが 1 以上になるのは、40 サイクル以上の CCT サイクル数であることが判断できる。40 サイクル数以上になると腐食量とサイクル数の関係が直線になるか、または下に凸の曲線になり、大気腐食の曲線と相関しない。一方、銑子の大気暴露による炭素鋼の腐食量と暴露期間の関係における回帰曲線の係数 b は 0.56 である。以上のことから促進腐食試験の CCT サイクル数は、20~40 サイクルが適当である。

塩分供給の多い A 法・CCT24 サイクル→B 法・W/D が A 法・CCT18 サイクル→B 法・W/D よりも回帰式の係数 b が大きく、A 法・CCT24 サイクル→B 法・W/D の炭素鋼は 0.74 となった。そして決定係数 R^2 は A 法・CCT18 サイクル→B 法・W/D と比較すると A 法・CCT24 サイクル→B 法・W/D の方がやや低い。A 法・CCT サイクル→B 法・W/D の炭素鋼に生成したさび層の表面及びはく離面の X 線回折結果を図 30、腐食生成物の β - γ 比を図 31 に示す。

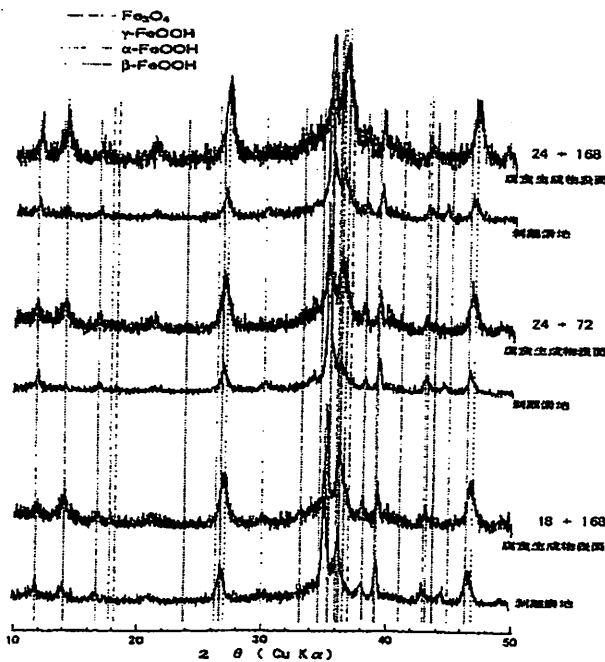


図 30 A 法・CCT→B 法・W/D による炭素鋼の表面及びはく離面の X 線回折

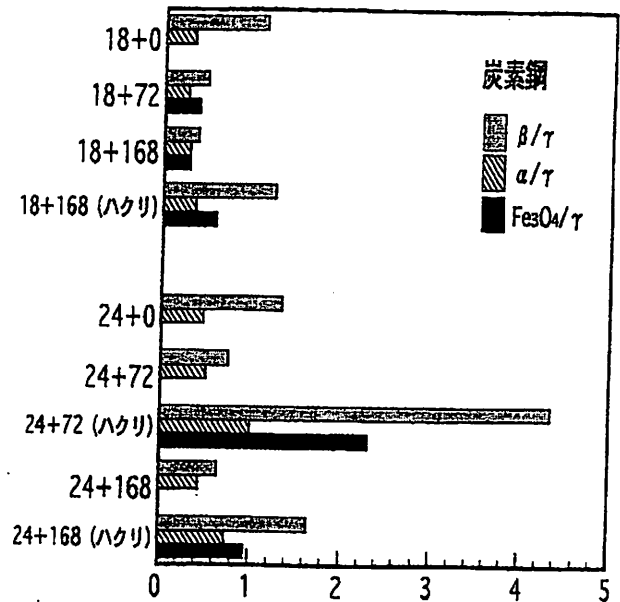


図 31 A 法・CCT→B 法・W/D による炭素鋼の腐食生成物の β - γ 比

X 線回折結果、腐食生成物中には α -FeOOH、 β -FeOOH、 γ -FeOOH が同定された。はく離面は通常のさび層と同様な結晶成分であるが、ピークの高さがやや小さく結晶化の進行が遅れる傾向が認められた。素地近傍には Fe_3O_4 が多く非晶質物質が多量に存在していることを示唆している。

銑子の大気暴露試験による炭素鋼と耐候性鋼の腐食量と暴露期間の関係及び累乗回帰式を図 32 に示す。銑子における炭素鋼の係数 b は、0.56 である。これらのことから、促進腐食試験の塩分供給量は、促進腐食試験の塩分供給量は CCT24 サイクルが適当と考えられ、現状では A 法・CCT24 サイクル→B 法・W/D が優れた促進腐食試験方法であると考えられる。

図 33 は、A 法・CCT24 サイクル→B 法・W/D における熔融亜鉛めっき鋼板(Z25)の腐食量の経時変化を示す。

NaCl の供給を停止すると亜鉛の腐食はほとんど進行しないことが明らかとなった。この理由は溶解度積の非常に小さい塩基性塩化亜鉛が生成するため、Cl-イオンを腐食生成物中に固定し、W/D において Cl-イオンが腐食性物質として機能しないためと考えられる。

図 34 は、A 法・CCT24 サイクル→B 法・W/D における銅の腐食量の経時変化を示す。

累乗回帰式に回帰することが判明したが、炭素鋼と比較して腐食量は 1/100 程度であった。

促進腐食試験のまとめ

- (1) 炭素鋼と耐候性鋼の腐食量の経時変化に差異が認められ、累乗関数に回帰した場合、いずれの試験も 99% 有意で、決定係数 R^2 の値も大きかった。
- (2) 亜鉛の腐食量は、W/D ではほとんど変化せず銅の腐食量は、W/D サイクルによって累乗関数に回帰した。
- (3) 炭素鋼と耐候性鋼の断面観察を行った結果、両者の差異はほとんど認められず、さび層に大小無数の亀裂があり、また、鋼素地からはがれたものや脱落したさび層の跡が認められた。
- (4) 炭素鋼と耐候性鋼のさび層には、 Fe_3O_4 が多いことが確認された。
- (5) 炭素鋼と耐候性鋼の腐食速度に有意差が認められたが、耐候性鋼のさび層は安定領域に達せず、大気暴露したさび層とは相違することが明らかとなった。
- (6) 炭素鋼、耐候性鋼、銅の促進腐食試験方法として A 法・CCT24→B 法・W/D は腐食量の推定に利用できるものとする。

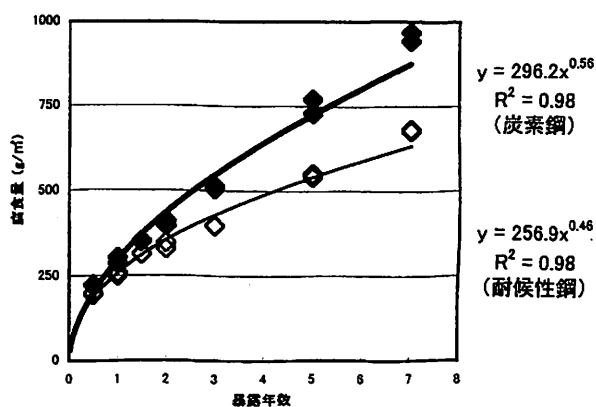


図 32 銑子の大気暴露試験による腐食量と暴露期間の関係 (炭素鋼, 耐候性鋼)

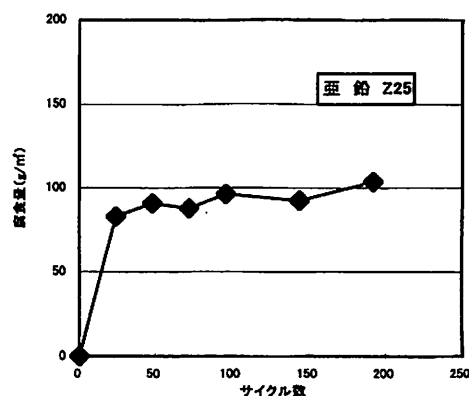


図 33 A 法・24 サイクル→B 法・W/D における熔融亜鉛めっき鋼板の腐食量の経時変化

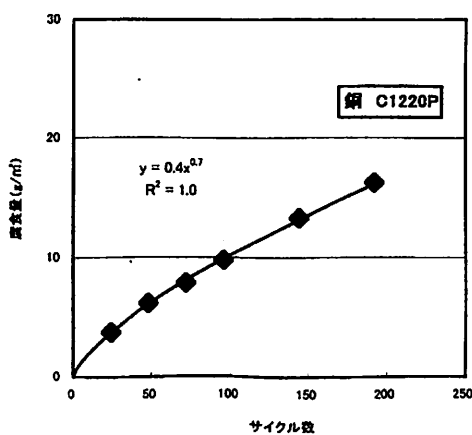


図 34 A 法・24 サイクル→B 法・W/D における銅の腐食量の経時変化

現状では、大気暴露と腐食機構が完全に一致する促進腐食試験方法の開発は困難であるが、大気暴露と腐食傾向が一致し、材料間の耐食性の順位相関が類似している試験方法であれば、利用価値があるものと考えらる。

本調査研究は、通商産業省工業技術院（現、経済産業省）から委託された「新発電システムの標準化に関する調査研究・金属系分科会」で実施したもので、積極的にご協力戴いた金属系分科会委員並びに関係各位の方々に深謝する。

参考文献

- (1) 建設省土木研究所, (社) 鋼材倶楽部, (社) 日本橋梁建設協会: 耐候性鋼材の橋梁への適用に関する共同研究報告書 (Ⅷ) - 全国暴露試験のまとめ (概要編), 平成 5 年 3 月
- (2) J W T C : 新発電システムの標準化に関する調査研究報告書 (平成 5 年度~平成 11 年度)
- (3) 岩田, 中山, 泊里, 竹内, 横井, 森: 腐食防食, '95, C-306,P341(1995)
- (4) 紀平: 材料と環境, 第 48 巻, 第 11 号, P697~700(1999)
- (5) 清水, 田中, 西村: 材料と環境, 44,436(1995)