

研究論文

複合サイクル試験の腐食促進試験への適用

林 直宏*¹、山下勝也*¹、小林弘明*¹、片岡泰弘*¹

Application of Accelerated Corrosion Test by Combined Cyclic Corrosion Test

Naohiro HAYASHI*¹, Yoshiya YAMASHITA*¹, Hiroaki KOBAYASHI*¹
and Yasuhiro KATAOKA*¹Industrial Research Center*¹

腐食試験として代表的な大気暴露試験と腐食促進試験である塩水噴霧試験、複合サイクル試験との関係を明らかにすることを試みた。腐食試験材料は、冷間圧延鋼板 2 種 (SPCC、SPCE) とアルミニウム合金 1 種 (A5052) とした。その結果、圧延鋼板 2 種については、複合サイクル試験の方が塩水噴霧試験と比較して、腐食促進性が 1.6~1.7 倍高いことが明らかとなった。また、塩水噴霧試験の約 2 日、複合サイクル試験の約 1 日が、大気暴露 1 年 (刈谷市、暴露期間 360 日) に相当することが明らかとなった。アルミニウム合金については、塩水噴霧試験の方が複合サイクル試験と比較して腐食促進性が約 3 倍高いことが明らかとなった。

1. はじめに

腐食試験材料に、冷間圧延鋼板 2 種 (SPCC、SPCE) とアルミニウム合金 1 種 (A5052) を用いて腐食試験を行い、外観観察と腐食減量値による評価から各腐食試験の相関関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試験試料

試料は、①冷間圧延鋼板一般用 (SPCC) ②冷間圧延鋼板深絞り用 (SPCE) ③アルミニウム合金 (A5052) を用いた。試験片サイズは全て 150mm×70mm×1mm とした。試験片をエタノール中にて超音波洗浄したものについて秤量し (以下、試験前質量という)、片面を PET 製接着テープで保護したものを腐食試験に供した。腐食試験後、接着テープを剥がし、腐食生成物を取り除いた試験片を秤量した (以下、試験後質量という)。

2.2 腐食試験

腐食試験は、大気暴露試験、塩水噴霧試験、複合サイクル試験を実施した。

大気暴露試験の設置箇所は、産業技術センター5階屋上 (北緯 35 度、東経 137 度、海からの距離が約 16km より準沿岸地域 (2km < ~ ≤ 20km) に該当) にて直接暴露試験を実施した。暴露試験片は、南向き、水平から 45 度の傾斜になるように設置した。試験片を 30 日間隔に抜き取り、外観観察と腐食減量値の測定を行った。SPCC、SPCE の暴露期間は、平成 24 年 6 月 1 日

~平成 25 年 5 月 27 日 (暴露日数 360 日)、A5052 の暴露期間は、平成 24 年 8 月 31 日~平成 25 年 2 月 27 日 (暴露日数 180 日) とした。

塩水噴霧試験と複合サイクル試験は、48hr までは 8hr 間隔、それ以降 10 日までは 1 日間隔で試験片を抜き取り、外観観察と腐食減量値の測定を行った。塩水噴霧試験条件は、中性塩水噴霧 35℃、pH6.5~7.2 の連続噴霧とした。複合サイクル試験条件は、日本自動車技術協会規格 JASO610 (①中性塩水噴霧 35℃、pH6.5~7.2、2hr ②乾燥 60℃、25%RH、4hr ③湿潤 50℃、95%RH 以上、2hr) に準じて①~③の計 8hr を 1 サイクルとした。

2.3 腐食生成物除去

腐食生成物は、腐食試験片を除去溶液に規定の条件のもと浸漬し、減量の変化がなくなるまで洗浄を繰り返して十分に除去した¹⁾。鉄およびアルミニウムの化学的腐食生成物除去方法の選択は、以下の規格試験に準じて実施した。

SPCC、SPCE については、①JIS Z 2371(2000) : クエン酸水素二アンモニウム 20%、75~90℃、20min②JASO M 609-91(1991) : クエン酸水素二アンモニウム 20%、70℃、30min③ISO 9227(2006) : クエン酸水素二アンモニウム 20%、20~30℃、10min④ISO 9227(1990)、JIS Z 2371(2000) : 50vol%HCl+3.5g/L ヘキサメチレンテトラミン、20~25℃、10min の 4 種類の方法について検討した (以下、①をクエン酸法 80℃、

*¹ 産業技術センター 金属材料室

②をクエン酸法 70℃、③をクエン酸法 25℃、④を塩酸・ヘキサメチレンテトラミン法という)。

A5052 については、①JIS Z 2371(2000)：リン酸 50ml/L、酸化クロム CrO₃ 20g/L、90℃煮沸、5～10min②JIS Z 2371(2000), JIS H 8502(1999)：硝酸 原液、20～25℃、1～5min の 2 種類の方法について検討した(以下、①をクロム酸法 90℃、②を硝酸法 20℃という)。

除去方法については、腐食物を十分除去でき、かつ母材の溶解量が少ないものを選択した。

2.4 腐食の評価

腐食量の指標は、腐食による試験片の単位面積あたりの質量減少(腐食減量値(g/m²))とした。腐食減量値(以下、腐食減量という)は、下式の計算式より算出した。

$$\text{腐食減量値(g/m}^2\text{)} = \frac{(\text{試験前質量(mg)} - \text{試験後質量(mg)}) \times 10^3}{\text{試験片面積(150mm} \times \text{70mm)}$$

また、腐食試験片の外観観察により、腐食の生成メカニズムの解析を行った。

2.5 腐食促進性(腐食促進倍率)の算出

各腐食試験に対して横軸に腐食試験時間、縦軸に腐食減量をプロットした。腐食減量直線の近似式の傾きは、単位時間あたりの腐食減量を示し、傾きが大きいく、腐食速度が大きい。腐食減量直線の近似式の傾きの比から腐食促進性(腐食促進倍率)を算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 腐食生成物除去方法の選択

図1に SPCC、A5052 試験片を各除去溶液に浸漬させた時の母材の質量変化(溶解量)を示す。

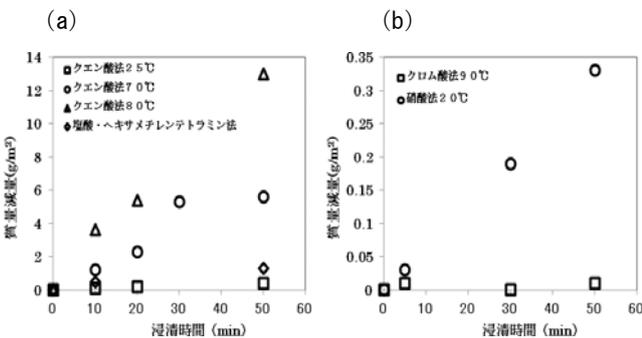


図1 除去方法が及ぼす影響 (a) SPCC (b) A5052

腐食生成物(さび)の除去には、母材である SPCC、SPCE の溶解量が低く、影響の少ないクエン酸法 25℃による方法が最も適していることがわかった。ただし、さびの除去が困難な場合のみ、塩酸・ヘキサメチレンテトラミン法も併用した。

Al 合金は種別にもよるが A5052 は耐食性に優れているため、わずかな腐食量を定量的に評価するには、母材の溶解が起こらない除去法の選択が極めて重要となる。A5052 の腐食生成物の除去には、除去能力が十分あり、母材である Al の溶解量が殆どないクロム酸法 90℃が適していることが分かった。

3.2 腐食量の再現性と試験槽設置箇所の影響

試験片の試験槽設置箇所による影響や同一試験条件における腐食量のバラツキや再現性を確認するため、

図2に示すように試験片を配置し腐食減量を算出した。



図2 試験片の設置箇所

SPCC は同一箇所にも各 2 枚(計 32 枚)、SPCE は各 1 枚(16 枚)設置し、塩水噴霧 35℃、48hr の腐食試験を実施した。A5052 は同一箇所にも各 1 枚(計 16 枚)設置し、塩水噴霧 35℃、96hr の腐食試験を実施した。各材料の腐食減量結果を表1に示す。

表1 腐食試験材料の腐食減量

材料	腐食減量 (g/m ²)	平均値 (g/m ²)	標準偏差	変動係数
SPCC	83~98	90	3.0	3.4
SPCE	78~87	81	2.1	2.6
A5052	1.1~1.4	1.3	0.1	5.7

表1の結果より、試験槽設置箇所による影響やバラツキが少ないことが確認できたため腐食の定量的な評価が可能であると判断した。

3.3 腐食試験

3.3.1 大気暴露試験 (SPCC、SPCE、A5052)

図3に大気暴露試験を実施したときの腐食減量結果を示す。

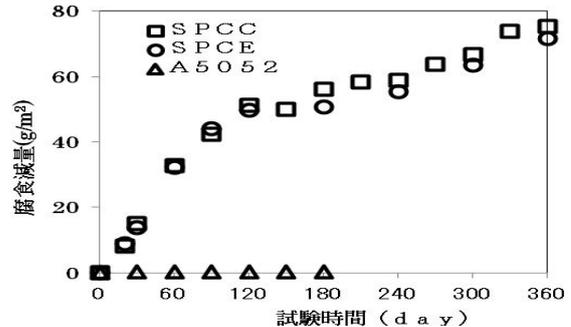


図3 大気暴露試験(産業技術センター5階屋上(刈谷市))

同じ冷間圧延鋼板であっても、暴露期間 360 日の腐食減量は SPCC が 75.4 g/m^2 、SPCE が 71.7 g/m^2 とわずかに SPCC の方が腐食量が大きくなった。後述する腐食促進試験でも同様の傾向がみられた。A5052 の腐食量は 180 日の腐食減量が 0.24 g/m^2 と圧延鋼板と比較すると数 100 分の 1 であった。

3.3.2 腐食促進試験 (SPCC、SPCE、A5052)

図 4, 5 に塩水噴霧試験、複合サイクル試験の腐食減量結果を示す。

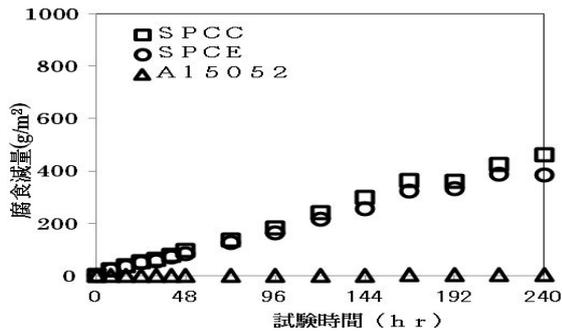


図 4 塩水噴霧試験

塩水噴霧試験 240hr の腐食減量は SPCC が 460 g/m^2 、SPCE が 385 g/m^2 とわずかに SPCC の方が腐食量が大きくなった。A5052 の腐食減量は 2.7 g/m^2 と低い値を示し、圧延鋼板と比較すると 100~200 分の 1 であった。

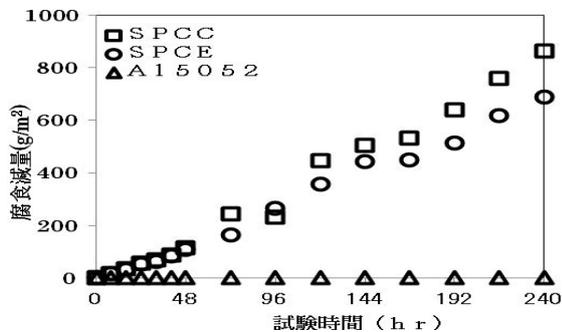


図 5 複合サイクル試験

複合サイクル試験 240hr の腐食減量は SPCC が 863 g/m^2 、SPCE が 689 g/m^2 と SPCC の方が有意に腐食量が大きくなった。A5052 の腐食減量は 0.7 g/m^2 と極めて小さな値を示した。腐食促進試験結果から SPCC、SPCE については、複合サイクル試験の方が塩水噴霧試験より腐食促進性が高いことが明らかとなった。それに対して、A5052 については、塩水噴霧試験の方が複合サイクル試験よりも腐食促進性が高いという結果となった。

3.3.3 腐食促進性 (腐食促進倍率) と相関性の解析

図 6~8 に各腐食試験の腐食減量結果を示す。

ただし、大気暴露試験については、SPCC、SPCE は、

暴露期間 360 日、A5052 は暴露期間 180 日までのデータに基づくものである。図 3 から暴露期間が長くなる程、腐食速度が遅くなる傾向にあるため、長期試験のデータから算出する程、暴露試験より得られる近似式の傾き値が小さくなることが予測される。これより、客観的なデータを算出するには最低 1 年間の暴露試験が必要であることが予測される。

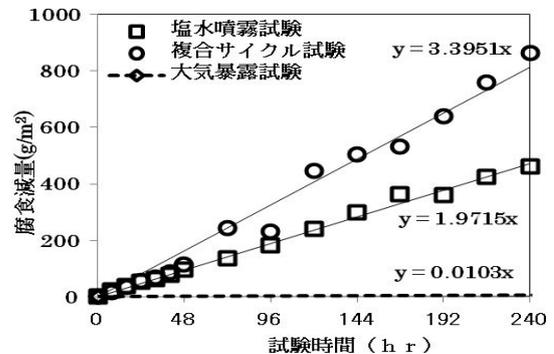


図 6 腐食試験 (材料: SPCC)

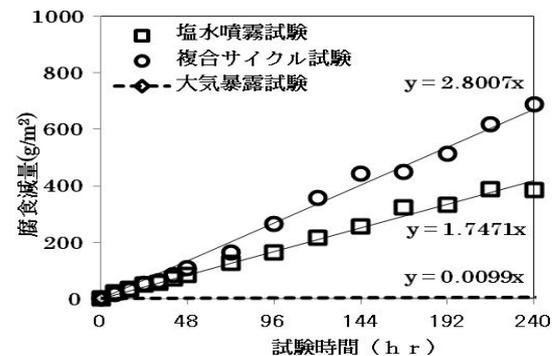


図 7 腐食試験 (材料: SPCE)

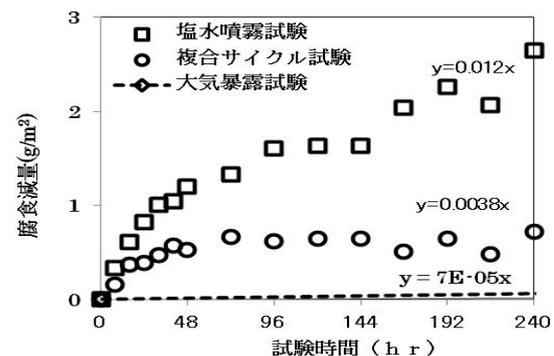


図 8 腐食試験 (材料: A5052)

SPCC、SPCE については図 6, 7 より腐食促進試験 240hr までは直線性があり腐食速度がほぼ一定であることがわかる。A5052 は、図 8 より塩水噴霧試験については 48hr までは腐食速度が速いが、それ以降は傾きが緩やかになり腐食速度が遅くなる傾向にある。複合サイクル試験は、48hr までは比較的一定の腐食速度であるが、それ以降はほとんど横ばいの状態であり、腐食が進行しなかった。

表 2 に各材料の腐食促進性（促進倍率）、（）内に暴露試験（刈谷市）1 年相当に必要な腐食促進試験の日数（小数点以下四捨五入）を示す。ただし、大気暴露期間は SPCC、SPCE については 360 日、A5052 については 180 日までの腐食減量に基づいて算出した。

表 2 腐食促進性（促進倍率）

材料	塩水噴霧/ 大気暴露	複合サイクル/ 大気暴露	複合サイクル/ 塩水噴霧
SPCC	191(2 日)	330(1 日)	1.7
SPCE	176(2 日)	283(1 日)	1.6
A5052	171(2 日)	54(7 日)	0.32

大気暴露試験に対する腐食促進性は、同じ圧延鋼板でも SPCC の方が大きな値を示した。SPCC の方が不純物含有量の規定値がゆるく、高含有量まで許されるため、塩水に対する溶解性が大きくなり耐食性が低下したものと考えられる。腐食促進試験の促進比（複合サイクル試験/塩水噴霧試験）は SPCC、SPCE ともにほぼ同じ値を示し、複合サイクル試験の方が約 1.6~1.7 倍、腐食促進性が高い。しかし、アルミニウム合金 A5052 については、逆に塩水噴霧試験の方が複合サイクル試験よりも腐食促進性が約 3 倍高い結果となった。これは、アルミ表面に生成される不動態酸化被膜が塩水噴霧試験では絶えず破壊されるため、耐食性の低下に繋がったと推測される。

3.3.4 腐食外観 (SPCC、A5052)

試験材料 SPCC、A5052 の大気暴露試験後（左から 0,30,60,180 日）、塩水噴霧・複合サイクル試験後（左から 8,24,48,240hr）の外観写真と腐食減量を **表 3** に示す。SPCE については、SPCC と腐食外観はほとんど同じであった。

表 3 外観写真と腐食減量

		SPCC				A5052			
大気暴露									
	減量	0	15.0	32.7	56.2	0	0.19	0.20	0.24
塩水噴霧									
	減量	21.6	52.1	94.5	460	0.33	0.82	1.20	2.65
複合サイクル									
	減量	15.4	54.5	116	863	0.16	0.39	0.52	0.72

SPCC の外観観察より、大気暴露試験片は、腐食が点状に発生しており試験片に付着した水分や付着物（粉塵や塩や腐食性ガスなど）が起点となって、腐食が点状に生成・進行したと推測される。塩水噴霧試験片は赤さびが縦方向に川が流れるように発生し、時間経過にともないその彫が深くなっていることから、塩水の流れに沿って腐食の生成が進行したと推測される。複合サイクル試験片は、こぶ状の赤さびが点状に発生し、時間経過にともない層状に腐食の生成が進行している。複合サイクル試験による腐食試験片は、錆びが点状に生成したという点で大気暴露試験片とよく似ており、腐食生成メカニズムについて大気暴露との相関性が高いと考えられる。

A5052 の外観観察より、大気暴露試験片は、暴露期間 180 日においても全く腐食生成物の発生は認められなかったが、外観的には、光沢がなくなり白濁した様子が観察された。塩水噴霧試験では、白色生成物が塩水の流れに沿って生成し、240hr においては、全面が白色生成物で埋まる位に腐食が進行した。複合サイクル試験片においては、白色腐食生成物である粉っぽい粉末状のものは全く認められなかった。外観的には、斑な白色模様を観察されたが、腐食減量の低さからも推察されるように、あまり腐食が進行していないことがわかった。

これより、A5052 のように、耐食性が高い材料については、大気暴露試験期間を長く確保し、経過観察を継続していくことが必要であることがわかった。

4. 結び

本研究の結果をまとめると、以下のとおりである。

- (1) 冷間圧延鋼板 SPCC、SPCE については、複合サイクル試験の方が塩水噴霧試験に比べて約 1.6~1.7 倍腐食促進性が高く、約 1~2 日の腐食促進試験で大気暴露期間（刈谷市）1 年相当を再現できることがわかった。
- (2) アルミニウム合金 A5052 については、塩水噴霧試験の方が複合サイクル試験よりも腐食促進性が約 3 倍高いことが明らかとなった。
- (3) 一般的には、複合サイクル試験の方が塩水噴霧試験よりも腐食環境が自然状態に近く、腐食促進性が高いといわれているが、材料によってその程度は異なり、また逆転現象も起こりうるため、材料ごとの腐食促進試験の検証が必要であることが明らかとなった。

文献

- 1) 神戸徳蔵，須賀蒔：表面技術，58(9)，526(2007)