

研究論文

複合サイクル試験による表面処理材の腐食促進試験に関する研究

林直宏*¹、山下勝也*²、小林弘明*²、片岡泰弘*²

Study on Accelerated Corrosion Apparatus of Surface-treated Materials by Combined Cyclic Corrosion Test

Naohiro HAYASHI*¹, Yoshiya YAMASHITA*²,
Hiroaki KOBAYASHI*² and Yasuhiro KATAOKA*²Industrial Research Center*¹*²

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。塩水噴霧試験は試験条件が異なる中性塩水噴霧試験とキャス試験を実施した。その結果、亜鉛めっき鋼板については、複合サイクル試験の方が中性塩水噴霧試験（以下、塩水噴霧試験という）と比較して、腐食促進性が低いことが明らかとなった。また、塩水噴霧試験の1~2日、複合サイクル試験の3~4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。アルマイト処理材については、大気暴露試験（刈谷市、暴露期間360日）、複合サイクル試験（試験時間240hr）においては腐食が起こらず、キャス試験の方が塩水噴霧試験と比較して、腐食促進性が高いことが明らかとなった。

1. はじめに

腐食促進試験に求められる3つの要素は、①市場相関性②促進性③繰り返し再現性である。その中でも最も重要とされるのが市場相関性である。市場相関性とは腐食促進試験時間が市場使用期間（大気暴露期間）のどれ位に相当するかを示した指標である。商品開発には、めっきや塗装などの防食仕様を含めた材料設計段階で材料ごとの腐食の寿命予測が必要であり、そのとき目安となるのが市場相関性である。

そこで本研究では、各腐食試験の市場相関性を定量的に明らかにすることを目的とした。なお、大気暴露試験は、前報で報告した材料SPCC¹⁾との比較を実施した。

2. 実験方法

2.1 試験試料

試料は、①亜鉛めっき鋼板（ノンクロメート処理）、②アルマイト処理材を用いた。試験片サイズは①亜鉛めっき鋼板を150mm×75mm×1mm、②アルマイト処理材を150mm×70mm×1mmとした。試験片をエタノール中にて超音波洗浄し乾燥したのについて秤量し（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た腐食試験片を秤量した（以下、腐食後質量という）。また、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 表面処理皮膜の評価

亜鉛めっき鋼板のめっき付着量(g/m²)は、JIS H 0401(2013)の5.2（間接法）による。アルミニウムの陽極酸化皮膜厚さは、JIS H 8680-1(1998)の顕微鏡断面測定法による。

2.3 腐食試験

2.3.1 大気暴露試験

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、外観観察と腐食増量値、腐食減量値の測定を行った。暴露期間は、平成25年4月1日~平成26年3月27日（暴露日数360日）とした。

2.3.2 腐食促進試験

①塩水噴霧試験

槽内温度35℃の雰囲気、pH6.5~7.2、濃度50g/Lに調整した食塩水を噴霧した。

②キャス試験

槽内温度50℃の雰囲気、酢酸添加によりpH3.0~3.1、塩化銅(II)二水和物0.26g/L、濃度50g/Lに調整した食塩水を噴霧した。

*¹産業技術センター 金属材料室（現環境材料室） *²産業技術センター 金属材料室

③複合サイクル試験

日本自動車技術協会規格 JASO610 (1: 中性塩水噴霧 35°C、pH6.5~7.2、2hr 2: 乾燥 60°C、25%RH、4hr 3: 湿潤 50°C、95%RH 以上、2hr) に準じて1~3の計8hrを1サイクルとした。

塩水噴霧試験とキャス試験、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。

2.4 腐食生成物除去方法の検討

腐食生成物は、腐食試験片を除去溶液に浸漬し、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⁾。以下の規格試験の中から、腐食物を十分に除去でき、かつ母材の溶解量が少ない除去方法の選択を行った。

亜鉛めっき鋼板は、①JIS Z 2371(2000)、JIS H 8502(1999) : 酢酸アンモニウム 100g/L、70°C、2~5min ②JIS Z 2371(2000) : 塩化アンモニウム 100g/L、70°C、2~5min ③JIS Z 2371(2000) : 酸化クロム CrO₃ 200g/L、80°C、1min ④JIS G 0594(2004)、ISO 8407(2009) : グリシン 250g/L、室温 23±2°C、5min の4種類の方法について検討した(以下、①を酢酸アンモニウム法 70°C、②を塩化アンモニウム法 70°C、③を酸化クロム法 80°C、④をグリシン法 25°Cという)。

アルマイト処理材は、①JIS Z 2371(2000) : 塩酸 1.1N、20~25°C、1~5min の方法について検討した(以下、塩酸法 25°Cという)。

2.5 腐食の評価

腐食量の指標は、試験片の単位面積あたりの質量減少または質量増加を示す腐食減量値および腐食増量値(g/m²)とした。腐食減量値もしくは腐食増量値は、下記の計算式より算出した。

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

$$\text{腐食増量値 (g/m}^2\text{)} = \frac{(\text{腐食後質量 (mg)} - \text{試験前質量 (mg)}) \times 10^3}{\text{試験片面積}}$$

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。

2.6 腐食促進性の評価

腐食促進性を評価するため、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、腐食減量直線の近似式の傾きの比から腐食促進倍率を算出した。

3. 実験結果および考察

3.1 表面処理皮膜(付着量・膜厚)の測定

表1に試験片に用いた亜鉛めっき鋼板のめっき付着量を調べた結果を示す。N数は10とした。めっき皮膜の密度を7.2(g/cm³)として、平均めっき膜厚を算出した結果、約6.3μmであった。

表1 めっき付着量(g/m²)

材料	付着量 (g/m ²)	平均値 (g/m ²)	標準偏差	変動係数
亜鉛めっき	42~50	45	2.7	6.0

図1に、アルマイト処理材の光学顕微鏡断面写真を示す。断面観察より、アルマイト処理皮膜は約10μmであることを確認した。

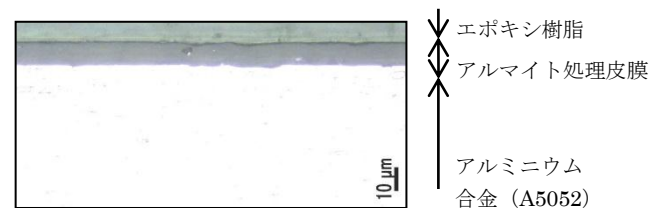


図1 光学顕微鏡写真 (撮影倍率: 500倍)

3.2 腐食生成物除去方法の選択

図2に亜鉛めっき鋼板、アルマイト処理材試験片を各除去溶液に浸漬させた時の試験片の質量変化(溶解量)を示す。

腐食生成物(さび)の除去には、亜鉛めっき、SPCCの溶解量が低く、影響の少ないクロム酸法80°Cもしくはグリシン法25°Cによる方法が適していることがわかった。錆びの除去能力を検討した結果、クロム酸法80°Cは、浸漬1min、3回で錆びが十分除去できたのに対して、グリシン法25°Cは、浸漬5min、6回の作業が必要であったため、クロム酸法80°Cを採用した。アルマイト処理材の腐食生成物の除去には、アルマイト処理皮膜の溶解が殆どみられなかった塩酸法25°Cを採用した。錆びの除去には、浸漬2min、1回で十分であった。

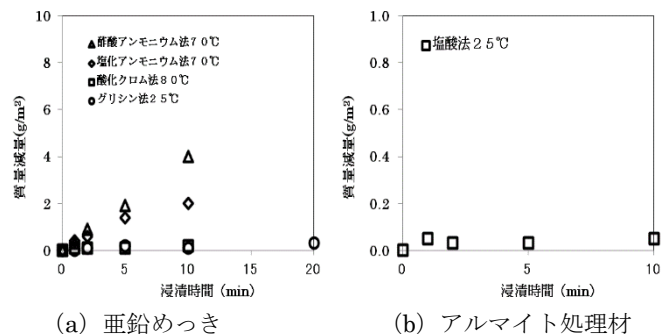


図2 除去方法が及ぼす影響

3.3 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、試験槽に試験片を配置し腐食減量を算出した¹⁾。

亜鉛めっき鋼板は試験槽の 16 箇所に各 1 枚設置し、塩水噴霧 35°C、96hr の腐食試験を実施した。アルマイト処理材も同様に 16 枚設置し、キャス試験 50°C、96hr の腐食試験を実施した。各材料の腐食減量結果を表 2 に示す。

表 2 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
亜鉛めっき	30~65	43	9.8	23
アルマイト処理材	5.8~9.3	8.1	1.2	15

表 2 の結果より、表面処理品は未処理試験片¹⁾と比較して腐食減量値はバラツキが大きく再現性が若干低い結果となった。これは、表面処理の品質（膜厚）や腐食傾向の個体差が影響すると考えられた。

3.4 腐食試験

3.4.1 大気暴露試験

図 3 に前報で報告した SPCC¹⁾ の大気暴露試験について、腐食減量と腐食増量を算出した結果を示す。

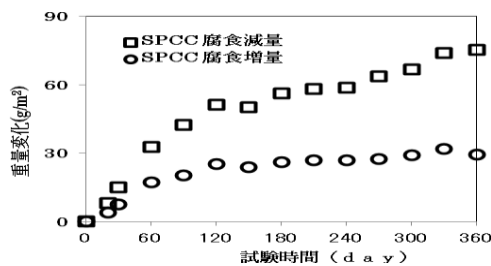


図 3 大気暴露試験 (SPCC)

図 3 より、暴露期間 360 日の腐食減量は 75.4g/m²、腐食増量が 29.4g/m² と腐食減量が腐食増量より大きくなった。SPCC の腐食生成物の主成分は、赤さび (Fe₂O₃、分子量 160) である。腐食環境により腐食生成物組成に多少の違いは生じるが、腐食減量は、消失した鉄の質量とほぼ同等である。また、腐食増量は、鉄と化合した酸素の質量とほぼ同等とみなすことができる。仮に腐食により消失した鉄が全て赤さびとなった場合、腐食減量/腐食増量は常に一定値 (2.3=112/48) を示すことが予測される。360 日の暴露結果より腐食減量/腐食増量=2.5 (75.4/29.4) となり、腐食生成物の主成分が赤さびであり、腐食生成物が試験片に固着して残存していることが推定される。

図 4、5 に亜鉛めっき鋼板、アルマイト処理材の腐

食減量と腐食増量結果を示す。図 4 より、亜鉛めっき鋼板の暴露期間 360 日の腐食減量は 6.3g/m²、腐食増量が -2.6g/m² と腐食増量が負の値を示した。腐食減量が経過日数に応じて徐々に大きな値を示すことから、腐食によって亜鉛の消失が起こっていることが予測される。腐食増量が負の値を示していることから、亜鉛の腐食生成物は水溶性であり、錆びが試験片に固着せずに雨水で流れ落ちたと推測される。

図 5 より、暴露期間 360 日の腐食減量は -0.01g/m²、腐食増量が 0.30g/m² であり試験期間中は概ね腐食減量が負の値を示した。アルマイト処理材は高耐食性であり、アルマイト処理材の腐食は外観では認められなかった。腐食減量が負の値を示したことから、腐食は全く起こっていないと推定される。これは、錆び除去作業によっても落ちないようなものが付着したか、もしくは化学反応（酸化反応など）によって経過日数に応じて試験体の重量が増加したと推定される。

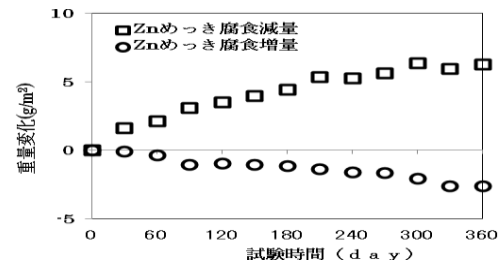


図 4 大気暴露試験 (亜鉛めっき鋼板)

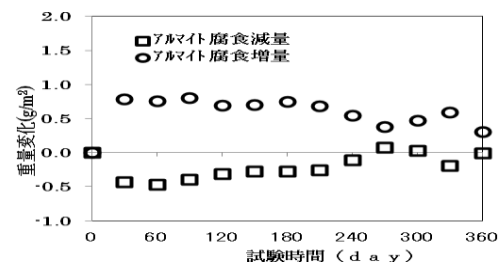


図 5 大気暴露試験 (アルマイト処理材)

3.4.2 腐食促進試験

図 6 に亜鉛めっき鋼板の腐食減量結果を示す。

亜鉛めっき鋼板の外観観察から、明らかな赤さびの発生が認められる時点は、塩水噴霧試験 144hr、複合サイクル試験 240hr、キャス試験 72hr であった。赤さび発生時における腐食減量は塩水噴霧が 38g/m²、複合サイクルが 63g/m²、キャスが 41g/m² であった。亜鉛めっき付着量の平均値が 45g/m² であるので個体差のバラツキも考慮すると概ね亜鉛めっきが消失して赤さびが発生している。赤さびが試験片に付着していると酸素の質量だけ増加するため、腐食による質量減少を相殺し、腐食減量値が見掛け上、小さい値を示すことになる。ただし、亜鉛による腐食生成物の除去作業時、赤さびも物理的に

試験片から脱落してしまうため、腐食試験時間が長くなる程、腐食減量の誤差が大きくなりバラツキが発生する。腐食促進試験において、赤さびが発生していない試験時間 48hr までの腐食減量を図 7 に示す。比較的直線性があり純粋に亜鉛めっきによる腐食生成物の腐食量を評価していると考えられる。腐食促進倍率は、キャス≫塩水噴霧>複合サイクルの順に高くなった。

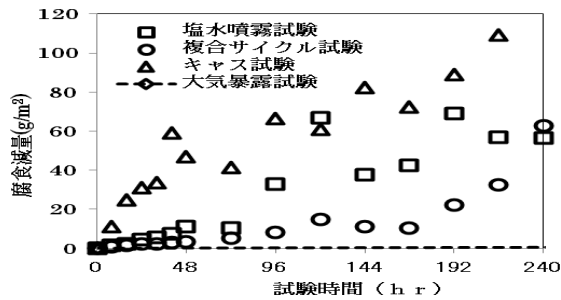


図 6 亜鉛めっき鋼板の腐食減量

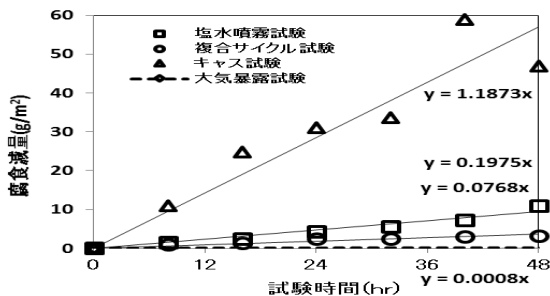


図 7 亜鉛めっき鋼板の腐食減量 (48hr)

図 8 にアルマイト処理材の腐食減量結果を示す。アルマイト処理材の試験時間 240hr における腐食減量は、キャスが 27g/m²、塩水噴霧が 1.2g/m²、複合サイクルが 0.3g/m² とキャス試験の腐食量が極めて大きくなった。

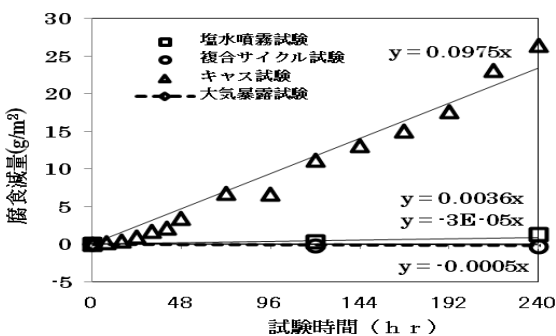


図 8 アルマイト処理材の腐食減量

塩水噴霧ではわずかに白色腐食生成物が確認できたが、複合サイクル試験では、大気暴露試験同様に負の値を示し、全く腐食が認められなかった。腐食減量プロットの傾きから、腐食促進性は、キャス≫塩水噴霧>複合サイクルの順に高くなった。アルマイト処理材の腐食促進試験は促進性の高さという観点からは、キャス試験が極めて有効であることが示唆された。

3.4.3 腐食促進性と相関性の解析

表 3 に各材料の腐食促進性、括弧内に暴露試験（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 360 日までの腐食減量に基づいて算出した。

表 3 腐食促進性

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
亜鉛めっき	247(1 日)	96(4 日)	0.39
アルマイト処理材	複合サイクル・暴露腐食なし		1 未満

亜鉛めっき鋼板の大気暴露試験に対する腐食促進性は、塩水噴霧試験で 247 倍、複合サイクル試験で 96 倍であり、塩水噴霧試験が約 2.6 倍腐食促進性が高い結果となった。この亜鉛めっき鋼板は、亜鉛上にノクロメート処理がしてあり、この表面処理被膜が腐食試験に影響を与えた可能性は否定できない。

全く異なる製造メーカーの溶融亜鉛めっき鋼板（亜鉛上にノクロメート処理などの表面処理なし）では、1000hr 時点における腐食減量が塩水噴霧試験で 395g/m²、複合サイクル試験で 384g/m² とほぼ同等な腐食促進性の値を示した。今後、ノクロメート処理被膜が与えた影響についても検討していく。

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) 亜鉛めっき鋼板（ノクロメート処理）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、腐食促進性が低く、塩水噴霧試験の 1~2 日、複合サイクル試験の 3~4 日の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) アルマイト処理材については、大気暴露試験（暴露期間 360 日）、複合サイクル試験（試験時間 240hr）においては腐食が起らず、キャス試験の方が塩水噴霧試験と比較して、腐食促進性が高いことが明らかとなった。
- (3) 本研究で用いた腐食試験材料については、キャス試験≫塩水噴霧試験>複合サイクル試験の順に腐食促進性が高い結果となった。

文献

- 1) 林, 山下, 小林, 片岡: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **2**, 20-23(2013)