



# 入門講座

鉄鋼の試験/評価-9

## 大気腐食試験法 Atmospheric Corrosion Test

藤田 栄 JFEテクニサーチ (株)  
フェロー  
Sakae Fujita

### 1 緒言

腐食試験は製品の環境適合性と共に構造体の耐久性や場合によっては資産価値をも決定する重要な試験である。また、腐食試験による蓄積データは新製品の開発にも利用されており、実用化の成否を決定する場合も多い。こうした重要性から、データの客観的な比較利用と判断が行えるように、国内外を問わず早くから規格化が進められてきた。

筆者は10年ほど前に当協会の西山記念技術講座において表面処理鋼板の腐食試験法と寿命予測法<sup>1)</sup>についてまとめたが、本講はその後の約10年間の進歩を取り入れて表面処理鋼板の大気腐食試験法、寿命予測法への適用性ならびに今後の課題についてまとめた。

### 2 腐食寿命予測法の必要性

近年の世界的な経済発展と人口の増大により、資源とエネルギーの使用量が急速に増大している。このまま資源とエネルギーが使用されていくと、数十年単位の近い将来に資源とエネルギーが枯渇することが懸念される。そこで長期的に維持可能な社会を維持するために各国は各種の施策を講じている。その技術的な対策としてライフサイクルシステムを考慮にいたれた材料・製品・構造物の設計がある。ライフサイクルシステムを設計するためには、対象とする材料・製品・構造物の寿命を決定している因子の抽出とその定量的算出が必要となる。図1は、鋼構造物を対象とした寿命の定義を整理したものである<sup>2)</sup>。鋼構造物の寿命は、物理的寿命、機能的寿命、経済的寿命の3つに分類できる。すなわち、「物理的寿命」とは、使用開始後の損傷・磨耗・疲労・腐食・被災などによって、構造物の性能が低下し使用に耐えられなくなる、あるいは外力に抵抗しきれなくなるときの寿命を指す。「機能的寿命」とは、構造物の建設・製造後の社会環境の変化によって

構造物に要求される機能が変化し、期待される機能を満足しきれなくなることによって使用停止が決まる寿命を指す。「経済的寿命」とは、構造物の性能を低下させないあるいは低下した性能を向上させるために必要な費用と取り替えに必要な費用を勘案し、引き続き使用するよりも取り替えを行う方が経済的であると判断されたときの寿命を指す。腐食は物理的寿命を決定する重要な劣化要因である。

腐食寿命を推定する方法は大別して二つの方法がある。一つは過去の実績データを解析して帰納的に寿命予測を行う方法である。構成される要素材料が既存のものであればこの方法が確実である。橋梁などのインフラ構造物ではこの方法がよく使われている。もう一つの方法は腐食促進試験によるものである。新しく開発された材料を市場に投入するときに腐食促進試験を使う。

### 3 腐食試験法の使用目的

図2は、腐食試験法の使用目的の分類を示したものである。腐食試験の使用目的は、品質管理と使用環境での耐食性評価に大別される<sup>3)</sup>。前者は材料あるいは製品の工場出荷検査、受入検査などに使われる規格試験である。短期間に評価結果を必要とするため、多くの場合腐食は加速される。後者は材

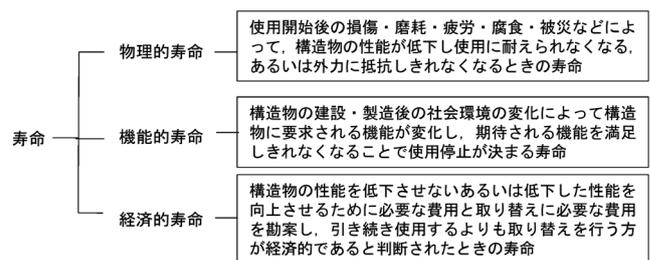


図1 寿命の定義(構造物の例)<sup>2)</sup>



図2 腐食試験の使用目的の分類<sup>3)</sup>

料あるいは製品の使用環境での性能・予測（耐久性評価）や、使用目的に応じた材料・製品の開発試験、使用環境での再現試験、腐食機構説明を目的として使われる。両者の腐食試験法は理想的には相関があるのが望ましいが、実際には乖離していることが多い。腐食は環境と材料との化学反応である。化学反応を促進するということは実際と合わないようにしていることであり、「促進」と「再現」は本質的に二律背反の関係にある。しかし工業的必要性から、腐食促進試験は「促進」と「再現」という矛盾した目的を内在したまま長年にわたって混同して使用されてきた。

## 4 大気腐食試験法

### 4.1 大気腐食試験法規格

表1および表2に、国際標準化機構規格（ISO：International Organization for Standardization、以下ISO規格と称する）と日本工業規格（JIS：Japan Industrial Standard、以下JIS規格と称する）に規格化されている大気腐食試験法のサイクル条件の一覧を示す。ISO（iso）はギリシャ語で平等を意味し、英語ではisometric（同寸法又は同サイズ）、isonomy（法の平等性、すなわち法の前では何人も平等であること）であり、国際間で平等な関係構築を目的として規格統一化を図っていくという理念から成り立っている。日本のJIS規格は国際貿易で障害がないように出来る限りISO規格と一致するように整えられている。

### 4.2 大気暴露試験法

#### 4.2.1 大気腐食のカテゴリー分類

ISO規格では、標準金属を用いた腐食環境の腐食性（ISO 9223<sup>4)</sup>）、腐食減量の測定法（ISO 9226<sup>5)</sup>）が規格化されており、これらの規格に準拠して1年間の暴露試験をすることにより、標準金属材料（炭素鋼、亜鉛、銅、アルミニウム）の腐食カテゴリー（Categories of corrosivity of the atmosphere）を6段階に分類している。上記ISO規格に対応するJIS Z

2381「大気暴露試験方法通則」<sup>6)</sup>は内容的に日本独自のものが多く、ISO規格とは異なっている。ISO規格では上記6分類の腐食カテゴリーにおける標準金属材料の腐食速度の経年変化を長期的に予測するガイドライン（ISO 9224<sup>7)</sup>）が規格化されている。

#### 4.2.2 大気腐食環境因子の測定方法

環境因子の測定法はISO 9225<sup>8)</sup>に規格化されている。またその内容はJIS Z 2382<sup>9)</sup>「大気腐食の腐食性を評価するための環境汚染因子の測定」に反映されている。

##### (1) 二酸化硫黄（SO<sub>2</sub>）の測定

ISO規格では酸化鉛（PbO<sub>2</sub>）プレート法、二酸化鉛（PbO<sub>2</sub>）円筒法、アルカリろ紙法が規格化されている。酸化鉛（PbO<sub>2</sub>）を使用する前者2つの方法は、大気中の二酸化硫黄（SO<sub>2</sub>）を二酸化鉛と反応させて硫酸塩を形成して捕捉する方法である。この方法で使用される二酸化鉛試薬は、硫化水素やメルカプタンのような他の硫黄化合物とも反応し硫酸塩を形成することがあるので注意が必要である。鉛は有害物質に指定されている金属であり、有害試薬を使わないアルカリろ紙法による二酸化硫黄の捕集方法が使われ始めている。アルカリろ紙法は実用性が高いが、アルカリろ紙が風で飛ばされる欠点がある。

##### (2) 大気浮遊塩分（海塩粒子）

大気浮遊塩分の測定にはウェットキャンドル法、ドライガーゼ法が規格化されている。前者はISO規格として長年使用されてきた規格で雨を遮断した状態で湿润状態の一定面積の織物表面に付着した塩化物を分析する方法である。後者は日本側提案で2012年にISO規格に導入された規格で雨を遮断した状態で一定面積の2枚重ねのガーゼ表面に付着した海塩粒子を分析する方法である。

##### (3) 測定法の相関性

ISO 9225-2012には二酸化硫黄飛来量、大気浮遊塩分量の測定法の相関性が記載されている。二酸化硫黄飛来量の測定について、二酸化鉛板の方式と二酸化鉛円筒法の測定法の相関関係は以下の式で示されている。

$$P_{d,p} = 0.67P_{d,c} \dots\dots\dots (1)$$

ここでP<sub>d,p</sub>は二酸化鉛円筒法、P<sub>d,c</sub>は二酸化鉛プレート法、による測定量である。大気浮遊塩分量について、ウェットキャンドル法とドライガーゼ法の測定法の相関関係は以下の式で示されている。

$$S_{d,c} = 2.4S_{d,p} \dots\dots\dots (2)$$

ここでS<sub>d,c</sub>はウェットキャンドル法、S<sub>d,p</sub>はドライガーゼ法による測定量である。

JIS Z 2382「大気環境の腐食性を評価するための環境因子

表1 大気腐食促進試験法の例(ISO)

規格No	規格名	サイクル条件	関連規格
ISO 11130	Corrosion of metals and alloys – Alternate immersion test in salt solution.	SST(5%NaCl, 25±2°C,10min)→Dry(27°C,45%RH, 50min )	JIS対応規格なし
ISO11997-1	Paints and varnishes – Determination of resistance to cyclic corrosion conditions – Part 1:Wet(salt fog)/dry/humidity.	A法: SST(5%NaCl+SO4,NO3、pH3.5), 15-35°C, 2h)→Dry(40±2°C,95+2-3%RH, 20-22h )	JASOM610 JIS H 8502
		B法: SST (5%NaCl, 30±2°C,24h)→Wet (40±2°C, 100%RH, 8h)→Dry (23±2°C, 50±20%RH, 16h )→Wet (40±2°C, 100%RH, 8h)→Dry (23±2°C,50±20%RH, 16h )→Wet (40±2°C, 100%RH, 8h)→Dry (23±2°C, 50±20%RH, 16h )→Wet (40±2°C, 100%RH, 8h)→Dry (23±2°C,50±20%RH, 16h )→Dry (23±2°C,50±20%RH, 48h	VDA621-415
		C法: SST (5%NaCl, 30±2°C,210min)→Wet (40±2°C, 210min)→Wet (40±2°C, 75±15%RH, 1470min)→Dry (30±2°C,102min )→SST (5%NaCl, 30±2°C, 210min) →Wet (30±2°C, 95±100%RH,378min)→Dry (35±2°C,180min )→Dry (25±2°C,120min )	UK規格
		D法: SST (5%NaCl, 30±2°C,0.5h)→Wet (30±2°C, 95%±3RH1.5h)→Dry (50±2°C,2.0h )→Dry (30±2°C, 2h )	JIS K5621
ISO 14993	Corrosion of metals and alloys – Accelerated testing involving cyclic exposure to salt mist, "dry" and "wet" conditions.	SST(5%NaCl, 35±1°C,2h)→Dry(60±1°C,20-30%RH, 4h )→Wet(50±1°C,>95%RH, 2h)	JASOM609
ISO 16701	Corrosion of metals and alloys – Corrosion in artificial atmosphere – Accelerated corrosion test involving exposure under controlled conditions of humidity cycling and intermittent spraying of a salt solution.	A法: SST(5%NaCl,pH4.2, 15min)→Dry(35°C,95-99%RH, 1h 45min)	Volvo規格
		B法: SST (5%NaCl, 35°C,4h)→Wet (35±2°C, 95→50%RH, 2h)→Dry (35°C,2.0h )→Dry (30±2°C, 50%RH, 2h)→Wet (35±2°C, 50→95%RH, 2h)	Volvo規格
ISO 21207	Corrosion tests in artificial atmospheres – Accelerated corrosion tests involving alternate exposure to corrosion-promoting gases, neutral salt-spray and drying.	A法: SST(5%NaCl, 35±1°C,2h)→Dry(室温、室温, 22h)→Gas(NO210ppm+SO25ppm, 25±°C, 95RH, 120h)→Dry(室温、室温)	JIS対応規格なし
		B法: SST(5%NaCl, 35±1°C,2h)→Dry(室温、室温, 22h)→Gas(NO210ppm+SO25ppm, 25±°C,95RH, 48h)→Dry(室温、室温, 22h)→Gas(NO210ppm+SO25ppm, 25±°C,95RH, 72h)	
ISO 16151	Corrosion of metals and alloys – Accelerated cyclic tests with exposure to acidified salt spray, "dry" and "wet" conditions.	A法(酸性): SST(5%NaCl+SO4,NO3、pH3.5), 15-35°C, 2h)→Dry(40±2°C,95+2-3%RH, 20-22h )	JIS H8502
		B法(酸性)SST(0.6%人工海水,pH2.5, 35±1°C, 1h)→Dry(60±1°C,<30%RH, 4h )→Wet(40±1°C,85±5%RH, 3h)	JIS G0594
ISO 16539	Corrosion of metals and alloys – Accelerated cyclic corrosion tests with exposure to synthetic ocean water salt-deposition process – "Dry" and "wet" conditions at constant absolute humidity	A法:塩付着(人工海水、濃度可変) 1回/週→露点一定 "Wet" to "Dry (A)" 2 h 22 min "Dry (A)" to "Dry (B)" 1 h 40 min "Dry (B)" to "Dry (C)" 1 h 22 min "Dry (C)" to "Dry (D)" 1 h 22 min "Dry (D)" to "Dry (E)" 1 h 40 min "Dry (E)" to "Wet" 2 h 22 min A:(49 ± 1), (32 ± 5) % B: (54 ± 1), (25 ± 5) % C: (55 ± 1), (24 ± 5) % D:(54 ± 1),C (25 ± 5) % E:(49 ± 1),C (32 ± 5) %	JIS対応規格なし
		B法:塩付着(人工海水 濃度可変) 2回/週→露点一定 "Dry" 3 h"Wet" 3 h Time to reach the specified conditions: "Dry" to "Wet" 1 h,"Wet" to "Dry" 1 h Dry condition: 60±1°C,(35 ± 5) % ) Wet condition: (40±1°C,85±5%RH)	

表2 大気腐食促進試験法の例(JIS)

規格No	規格名	腐食条件	関連規格
JIS Z 2381	大気暴露試験方法通則	直接暴露試験方法:大気環境下で直接暴露	ISO 8565 ISO 9225 ISO 9226
		アンダーグラス暴露試験方法:板ガラスを透過した太陽放射光に暴露	
		遮へい暴露試験方法:遮へい構造物の下、中または屋内に試料を設置	
		ブラックボックス暴露試験方法:黒色処理した金属製試験箱の上面に試料取り付け	
		太陽追跡光暴露試験方法:太陽放射光の光軸方向を追跡し、フレネル反射鏡を用いて太陽放射光を反射集光する部位に試料を設置	
JIS Z 2371	塩水噴霧試験方法	中性塩水噴霧試験:5%NaCl, pH6.5~7.2, 35±2°C	ASTM B 117 ISO 9227
		酢酸塩水噴霧試験:5%NaCl+酢酸, pH3.1~3.3, 35±2°C	
		キヤス試験:5%NaCl+塩化銅(Ⅱ), pH3.1~3.3, 50±2°C	
JIS H 8502	めっきの耐食性試験方法	直接暴露試験:大気環境下で直接暴露	JIS Z 2381 ISO 8565
		遮へい暴露試験:遮へい構造物の下、中または屋内に試料を設置	
		中性塩水噴霧試験:5%NaCl, pH6.5~7.2, 35±2°C	ASTM B 368 ISO 9227
		酢酸塩水噴霧試験:5%NaCl+酢酸, pH3.1~3.3, 35±2°C	
		キヤス試験:5%NaCl+塩化銅(Ⅱ), pH3.1~3.3, 50±2°C	
		中性塩水噴霧サイクル試験:SST(5%NaCl, 35±1°C,2h)→Dry(60±1°C,20-30%RH, 4h)→Wet(50±1°C,>95%RH, 2h)	JASO M609 ISO 14993
		A法:人工酸性雨サイクル試験:SST(5%NaCl+HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH3.5, 35±2°C,2h)→Dry(60±1°C,20-30%RH, 4h)→Wet(50±1°C,>95%RH, 2h)	ISO 14993
		コロドコート試験:コロドコート泥を塗布。Wet(38±2°C, 80-90%RH, 1サイクル16h)	ASTM B380 ISO 4541
		二酸化硫黄ガス腐食試験:ガス濃度(体積比)条件A1:0.5ppm, A2:10ppm, A3:25ppm, 40±1°C,75-85%RH	ISO10062
		硫化水素ガス腐食試験:ガス濃度(体積比)条件B1:0.1ppm, B2:3ppm, B3:10ppm,40±1°C,75-85%RH	IEC 60068
		塩素ガス腐食試験:ガス濃度(体積比)条件C1:0.02ppm, C2:0.1ppm, 40±1°C,75-85%RH	IEC 60062
混合ガス腐食試験:ガス濃度(体積比)条件D1:H <sub>2</sub> S 0.1ppm, SO <sub>2</sub> 0.5ppm, D2:SO <sub>2</sub> 0.2ppm, NO <sub>2</sub> 0.5ppm, D3:HS 0.1ppm, SO <sub>2</sub> 0.5ppm, Cl <sub>2</sub> 0.02ppm, 40±1°C,75-85%RH	IEC 60062		
JIS G 0594	無機被覆鋼板のサイクル腐食促進試験方法	B法(酸性)SST(0.6%人工海水,pH2.5, 35±1°C, 1h)→Dry(60±1°C,<30%RH, 4h)→Wet(40±1°C,85±5%RH, 3h)	ISO 16151 B
		C法(中性)SST(0.1%NaCl, 35±1°C,1h)→Dry(60±1°C,20-30%RH, 4h)→Wet(40±1°C,90±5%RH, 3h)	ISO対応規格なし
JIS K 5600 7-8	塗料一般試験法 7部塗膜の長期耐久性8節 サイクル試験方法		ISO 11997-1
JIS K 5600 8-1	塗料一般試験法 8部塗膜劣化の評価9節一般的な原則と等級	上記 腐食試験後の評価基準	ISO 4628-1
JIS K 5621	一般用さび止めペイント	耐複合サイクル防食性:サンシャインウエザ-60h+CCT28サイクル [SST(5%NaCl, 30±2°C,0.5h)→Wet(30±2°C, >95%±3RH1.5h)→Dry(50±2°C,2h)→Dry(30±2°C, 2h)]	ISO対応規格なし
JIS C0022	環境試験方法(電気・電子)高温高湿(定常)試験方法	定温定湿:40±2°C, 90+2-3%RH(4, 10, 21, 56日)	IEC68-2-3
JIS C0023	環境試験方法(電気・電子)塩水噴霧試験方法	5±1%NaCl, 35±2°C	IEC68-2-11
JIS 0024	環境試験方法-電気・電子-塩水噴霧(サイクル)試験方法	中性:SST(5%NaCl, 15-35°C, 2h)→Dry(40±2°C,95+2-3%RH, 20-22h)	ISO11130 IEC60068-2-52
JIS C0027	環境試験方法-電気・電子-温湿度サイクル(12+12時間サイクル)試験方法	25±3°C(95-100%RH)→40 or 50±2°C(90-100%RH)を基本とする高温サイクル(温度湿度時間設定が複雑)	IEC-68-2-30
JIS C0028	環境試験方法-電気・電子-温湿度組み合わせ(サイクル)試験方法	Wet(25±2°C, 93±30%RH)→Wet(65±2°C,93±30%RH)→Wet(25±2°C, 80-96%RH)を基本とする温湿度サイクル(時間設定が複雑)	IEC-68-2-38

の測定<sup>9)</sup>に両環境因子の測定法に関する相関性が記載されている。二酸化硫黄飛来量と大気浮遊塩分量の両方について、測定法の相関性は国内環境において低いと報告されている<sup>9)</sup>。したがって、二酸化硫黄飛来量と大気浮遊塩分量の文献データを比較する際には環境因子の測定方法を調べるのが肝要である。

4.2.3 腐食カテゴリーの誘導式 (Dose Response Function)

ISO 9223で規格化されている炭素鋼の腐食速度の誘導式 (Dose Response Function) を以下に示す。

Carbon Steel

$$r_{corr} = 1.77 \cdot P_d^{0.52} \cdot \exp(0.02 \cdot RH + f_{St}) + 0.102 \cdot S_d^{0.62} \cdot \exp(0.033 \cdot RH + 0.040 \cdot T) \quad (3)$$

$$f_{St} = 0.150(T - 10) \text{ when } T \leq 10^\circ\text{C}; \text{ otherwise } -0.054 \cdot (T - 10) \quad (4)$$

$$N = 128, R^2 = 0.85 \quad (5)$$

この誘導式は10℃をピークとする腐食速度の温度依存性を示す。

(独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構は平成9年度(1997)に新発電システムに標準化に関連する要素機器・部品・周辺機器等の耐久性、防錆・防食性等の長期耐久性及び寿命予測の標準化のための調査研究<sup>10)</sup>を開始した。本プロジェクトは塗料系分科会、金属系分科会、高分子系分科会、製品分科会の4つの分科会から構成された。金属分科会はISO 9223で推奨されている標準金属の国内大気暴露試験を実施した。平成17年度(2005)に本プロジェクトの開発成果標準化のフォローアップ等標準化調査研究事業<sup>11)</sup>において炭素鋼(JIS G 3106)と亜鉛(純度99%以上)の全国25か所での暴露試験を行い、ISO 9223の腐食カテゴリー分類法の国内へ適用性を評価した。本プロジェクトにおいて、ISO 9223の腐食カテゴリー分類法を日本にそのまま適用することが難しいことが明らかとなり、新腐食カテゴリー分類法のJIS案が作成された。しかし本案は残念ながらJIS規格には至っていない。図3<sup>12)</sup>はフォローアッププロジェクトの暴露1年目の炭素鋼の腐食量とISO 9223のDose Response Functionによる推定腐食量との関係を筆者が整理したものである。図から腐食量が多くなると、Dose Response Functionにより推定した腐食量が実測の腐食量より小さな値に見積もられていることが分かる。腐食カテゴリーC2、C3の地域でも腐食量が半分くらいに見積もられるところもあり、現状のDose Response Functionでは日本の腐食度(1年間の腐食速度)を正確に予測することは難しいことが分かる。したがって、現段階では、標準金属の1年暴露試験を行って、対象とする地域の腐食カテゴリーを決定する方が安全である。

4.3 大気腐食促進試験

4.3.1 塩水噴霧試験法とその功罪

腐食環境を厳しくして腐食を促進する試験を腐食促進試験あるいは腐食加速試験という。以下、本鋼では腐食促進試験の用語を用いる。

塩水噴霧試験法はISO 9227<sup>13)</sup>、JIS Z 2371<sup>14)</sup>に規格化されている。塩水噴霧試験法は5mass% NaCl水溶液を試験表面に噴霧する非常に簡易な試験法である。そのことから、製品出荷試験、受入試験などの品質試験として様々な産業分野で広く普及している。しかし1980年頃から様々な用途分野で塩水噴霧試験は実際の大気腐食を再現していないことが明らかにされた<sup>15,16)</sup>。たとえば黒川らは沖縄海岸暴露における自動車用の塗装表面処理鋼板の塗膜膨れ幅の経年変化と同塗装鋼板の塩水噴霧試験による結果を比較した結果、沖縄の海岸暴露では冷延鋼板を下地とした塗装鋼板に発生した塗膜膨れ幅が最も大きく、亜鉛めっきを施すと塗膜膨れが抑制されるのに対して、塩水噴霧試験では、亜鉛めっきを下地とする塗装鋼板の塗膜膨れ幅が最も大きく、冷延鋼板が最も小さくなり、実際の暴露の結果と亜鉛めっきを付与した効果が逆転していることを明らかにした<sup>16)</sup>。

1980年代に自動車用の各種合金電気めっき鋼板の開発競争が盛んに行われた。しかし、実車で耐食性を示して実用化したものは極まれであった。それは実験室での基本腐食試験として塩水噴霧試験を用いたためである。塩化物に起因する大気腐食であるので、塩水を連続的に噴霧していれば、融雪塩散布地帯などの腐食を再現できるのだらうという安易な初期判断がその後の材料選択に大きな禍根を残した一つの教訓である。

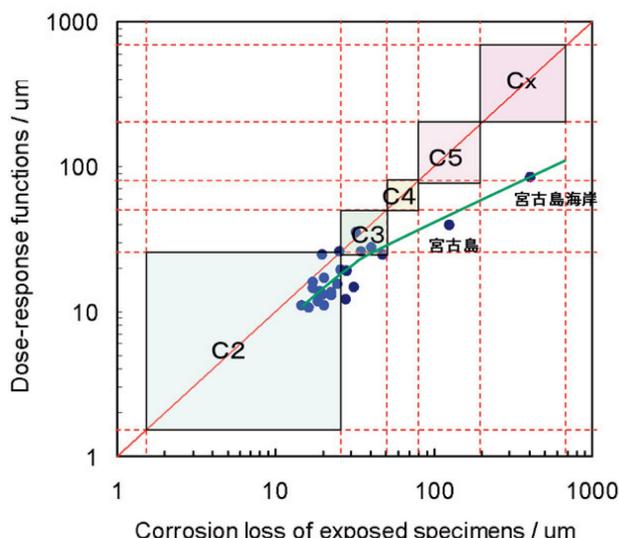


図3 国内25か所暴露地における各種環境因子(温度、相対湿度、二酸化硫黄飛来量、塩化物飛来量)の測定値をDose Response Function (ISO 9223-2012)に入力して求めた腐食量と暴露試験により測定した腐食量との関係<sup>12)</sup>  
(図中C2,C3,C4,C5,CxはISO 9223の腐食カテゴリーの分類)

### 4.3.2 各種産業分野で用いられる代表的な腐食促進試験法

#### (1) 自動車分野

自動車分野の多くはそれぞれの自動車メーカーが独自に開発している。公開されているものはほとんどない。表3に自動車分野で国の規格あるいは業界規格として公開されている腐食試験法の例を示す。また、表4に自動車腐食試験法で公開されている企業規格一の例を示す。自動車腐食試験法は車体外板外面の外面腐食を評価する外観腐食試験と、鋼板と鋼板との間に発生する穴あき腐食を評価する穴あき腐食試験(孔あき腐食試験とも言う)とに分類される。以下に、外観腐食試験法と穴あき腐食試験法の概要を紹介する。

#### (a) 外観腐食試験法

日本自動車技術会は1980年代後半に実車適合性の高い外観

腐食試験法を開発するプロジェクトを開始した。各種表面処理鋼板の無塗装材、塗装材を供試材として、沖縄暴露試験との相関から試験条件を絞り込み、1991年に「自動車材料腐食試験方法」、JASO M 609-1991<sup>17)</sup>を規格化した。同規格は1999年にJIS規格「めっきの耐食性試験方法 (JIS-H8502-1999)」の中性塩水噴霧サイクル試験<sup>18)</sup>、また2001年にISO規格「塩化物を含んだ乾湿環境における腐食促進試験法”Corrosion of metals and alloys - Accelerated testing involving cyclic exposure to salt mist, "dry" and "wet" conditions. (ISO 14993-2001”)」にそれぞれ規格化された<sup>19)</sup>。米国では、米国自動車技術者協会と米国鉄鋼協会が1980年代後半に外観腐食試験法開発の共同プロジェクトを開始した。北米およびカナダで試験材を自動車に取り付けて走行する on-vehicle 試験と19種類の腐食試験を

表3 世界の自動車腐食試験法の規格・業界規格の例

規格No	機関	規格名	試験条件	関連規格
JIS Z 2371	日本工業規格 (日本)	塩水噴霧試験方法	中性塩水噴霧試験 5%NaCl水溶液,35°C, 6.5 < pH < 7.2	ISO 9227
			酢酸塩水噴霧試験 5%NaCl + 酢酸, 3.0 < pH < 3.1, 35°C	
			キヤス試験 5%NaCl + 塩化銅 + 塩化銅(II)水和物, 3.0 < pH < 3.1, 35°C	
JASO M609	日本自動車工業会 (日本)	自動車用材料腐食試験方法	SST (5%NaCl, 35±1°C, 2h)→Dry (60±1°C, 20-30%RH, 4h)→Wet (50±1°C, >95%RH, 2h)	JIS H8502 ISO 14993
JASO M610	日本自動車工業会 (日本)	自動車部品外観腐食試験方法	同上	
SAE J 2334	Society of Automotive engineers Standards (米国)	Laboratory Cycles Corrosion Test	[Daily]:Wet(50°C, 100%RH, 6h) →Salt application-Dip, Fog or Spray(0.5%NaCl+0.1%CaCl <sub>2</sub> +0.075%NaHCO <sub>3</sub> , 25°C, 15min)→Dry (60°C,60%RH, 17h 45min )→Weekend and Holiday only: Dry (60°C,20-30%RH, 48hrs )	
VDA 621-415	Verband der Deutschen Automobilindustrie (ドイツ)	Testing of Corrosion Protection of Vehicle Paint by Alternating Cycles Test	[Weekly]Monday:SST(5%NaCl,35°C,24h)→Tuesday to Friday:Wet(40°C,95%RH, 8h)→Wet(23°C,50%RH, 16h) →Sturday&Sunday:(23°C,55%RH, 24h ) 全部で10週間で終了	ISO 11997-1 B

表4 自動車用腐食試験法の企業規格の例

規格No	企業名	規格名	試験条件
GM9540P	General Motors (米国)	Accelerated Corrosion Test	[Daily]:Ambient climate (directSST×4times,25°C, 40-50%RH,8h )→Wet(49°C,100%RH, 8h )→Dry (60°C,<30%RH, 8h)→Weekend and Holiday only: ambient climate 塩水噴霧はambient climate8時間内に4回行う
Japan Auto Maker	CCT-4 (日本)	外観腐食試験法	[Main test cycle]SST(35°C,10min )→Dry (60°C, 2hr35min )→Dry (60°C,95%RH, 1hr15min )→ 【Sub test cycle】Dry (60°C,2hr40min)→Wet (60°C,95% RH,1hr20min) main test cycle を行った後に Sub test cycle を5回繰り返す
ECC-1	Renault (フランス)	Corrosion test with automatic changeover of humidity & drying phases	[Main test cycle]Contamination (NaCl1%,35°C,30min,pH4 )→Flush(35°C,5min)→Wall rinsing(35°C,5min)→Flush(35°C,5min)→Forced drying (35°C,20%RH, 1hr35min )→Drying(35°C, 55%RH, 1hr35min )→【Sub test cycle】Humidity (35°C,90%RH,1hr20min)→Drying (35°C,55%RH,2hr40min) main test cycleを行ったのち
STD1027,1375	VOLVO (スウェーデン)	Accelerated Atmospheric Corrosion Test- Volvo Indoor Corrosion Test (VICT)	Humid stage(35°C,90%RH,7hr)→Transition stage(35°C, 90→45%RH,30min)→Dry stage(35°C, 45%RH,4hr)→Transition stage(35°C, 45→90%RH,30min)→【Every 84 hours(7wet/dry cycles)】Salt dip(1wt%NaCl,1hr)

12年間行い<sup>20)</sup>、1998年にCosmetic Corrosion Lab Test (SAE J2334-1998)<sup>21)</sup>を規格化した。この試験法は、めっき鋼板の種類および化成処理の種類によらず、実車の腐食と高い相関性を示したことが報告されている。

(b) 鋼板あわせ部の穴あき腐食試験法

公開されている規格で穴あき腐食試験法として用途を限定しているものはない。自動車メーカーごとに社内規格として規格化されている。米国自動車技術者会は、外観腐食試験法SAE J2334が試験片の形状を穴あき腐食に適した構造に変更することにより穴あき腐食試験方法として適用できることを報告している<sup>22)</sup>。水野らは鋼板と鋼板との間から発生する鋼板穴あき腐食試験法の使用環境での再現性を評価する指数として、鉄の腐食速度に対する亜鉛の腐食速度の比率(正確には亜鉛腐食生成物の防食している期間を含む)、PCI (Perforation Corrosion Index) を提案した。図4<sup>23)</sup>にPCIと各種亜鉛合金めっきのPCIと各種合金めっきの亜鉛めっきに対する耐食性効果(亜鉛めっきに対する)を評価した結果を示す。図の縦軸は0.7mmの鋼板を用いたときの溶融亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板ならびにZn-Ni合金めっき鋼板のめっき層の寿命比率である。図上部のT<sub>1</sub>~T<sub>5</sub>は、自動車用の各種腐食促進試験法のPCIの位置を示している。T<sub>1</sub>およびT<sub>2</sub>は国内自動車メーカー、T<sub>3</sub>はJAS0609 (JIS8502)、T<sub>4</sub>はSAE J2334-5 days type、T<sub>5</sub>はSAE J2334-7days typeの腐食促進試験法である。その比率が高いほどめっきの効果が大きいことを示している。図中斜線は溶融亜鉛めっき鋼板の寿命の比率を示している。実車で求められたPCIは82である。試験法の中では実車と比較して極めて小さな低PCIがあることが分かる。またZn-Niめっき鋼板や合金化溶融亜鉛めっき鋼板は高PCIでは目付量相当分の耐食性を示すが、低PCIでは同じ付着量の亜鉛めっきに対して数倍の寿命比率を示すことが分かる。すなわち低PCIの腐食試験法

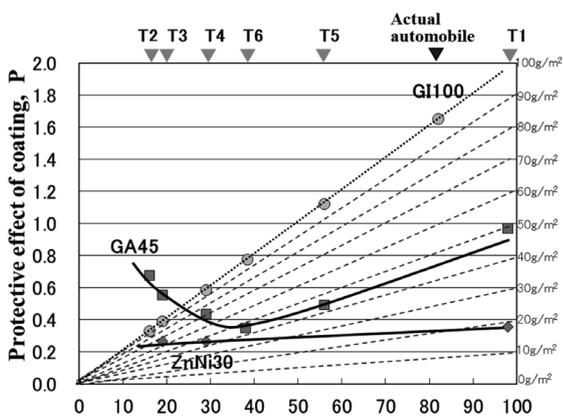


図4 穴あき腐食指数(Perforation Corrosion Index)による自動車穴あき腐食試験法の実車再現性評価<sup>23)</sup>

では実車以上に合金めっきの添加効果が異常に大きくなることが示された。試験法別にみると、国内自動車メーカーでT<sub>1</sub>のPCIを持つ腐食促進試験法と、米国の自動車用外観腐食試験法、Cosmetic Corrosion Lab Test、SAE J2334-1998 (7日間サイクル、PCI=56)は実車の穴あき腐食を比較的良く再現していることが明らかにされた。

(2) 家電分野

家電分野における腐食試験法としては、塩水噴霧試験 (JIS Z 2371) が一般的に普及している。また、「めっきの耐食性試験方法」(JIS H 8502) も家電分野で使われている。藤井らは、家電腐食の実態調査を実施した結果、国内の使用環境では腐食の主要因子は飛来塩化物であり、絶対湿度はほぼ一定であることを明らかにした<sup>24)</sup>。また、梶山らは、使用環境の腐食を再現する、絶対湿度一定で広範囲の海塩を付着させた新試験法を開発した<sup>25)</sup>。図5<sup>25)</sup>に本試験法の腐食条件の概要を示す。本試験法は被試験体の表面に定期的に人工海水の付着を行う工程(塩化物付着工程)と恒温恒湿槽内で温度と相対湿度を絶対湿度一定で変化させて被試験体に乾燥と湿潤を繰り返す工程(乾湿繰り返し工程)とを組み合わせた試験法である。本試験法では使用環境における飛来海塩の影響を考慮して人工海水を用いた塩水散布により塩分付着を行っている。付着塩分量は、海岸地帯から田園地帯、さらに屋外から屋内までの腐食環境を想定して広範囲に制御する。また、乾燥-湿潤間の移行過程の相対湿度を規定せず到達点の絶対湿度を一定に保持する。また試験機種ごとの機差を少なくするため、乾湿繰り返し工程は乾燥と湿潤の間に一定の移行時間を含む。なお本試験法は2012年にISO 16539-B法として規格化された<sup>26)</sup>。

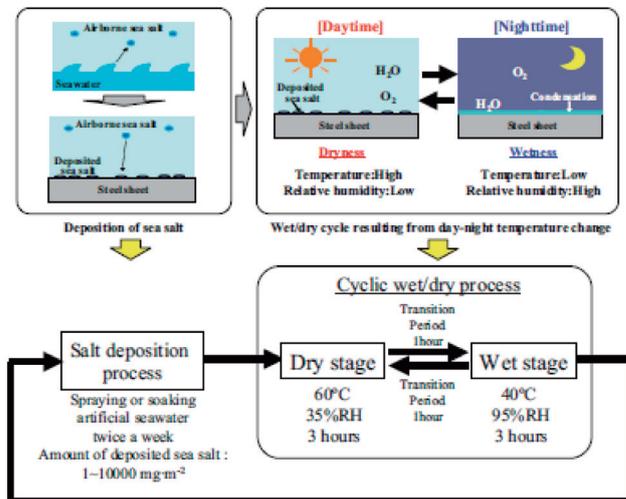


図5 ISO16539-B法の腐食サイクルの模式図<sup>25)</sup>

### (3) 建材分野

塗料一般試験方法—第7部：塗膜の長期耐久—第9節：サイクル腐食試験法 (JIS K 5600-7-9)<sup>27)</sup> に塗装耐食性を評価する腐食試験法が網羅されている。本試験法には塩水噴霧試験を組み込んだ4種類の試験法 (A~D) が規格化されている。一般用さび止めペイント (JIS K 5621)<sup>28)</sup> では K 5600-7-9 に規格化されたサイクルD法により腐食評価を行う。JIS K 5621は、日本塗料検査協会が推奨したもので、普通鋼の上に油性の「さび止め塗料」を塗布した系について腐食促進試験法の条件を変え、屋外暴露結果との相関を調べて、選定された腐食試験条件である。水木ら<sup>29)</sup> は、塩水噴霧試験が使用環境を再現しないことから、新促進試験法として、Dip (Cl<sup>-</sup> : 20ppm, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> : 20ppm, 50°C×5min) -Dry (10% RH, 60°C×40min) -Humidity (96% RH, 50°C×15min) を提案した。また、岡ら<sup>30,31)</sup> は塗装55% Al-Znめっき鋼板のエッジクリープ現象に着目して、使用環境との相関性の高い試験法として、[塩水噴霧6h] → 1h (移行時間) → [70°C, RH 60% 4h] → 2h (移行時間) → [49°C, RH 98% 4h] → 2h (移行時間) → [20°C, 2h] → 1h (移行時間) を提案した。日本建材産業協会は、経済産業省の「鉄鋼系社会資本材料の耐候性・耐食性評価方法に係る調査研究」に含まれる経済産業省工業技術院委託研究：「鉄鋼系社会資本材料の耐候性・耐食性試験評価方法に係る調査研究」<sup>32)</sup> において、国内4カ所で実施された冷延鋼板、溶融亜鉛めっき鋼板、Zn-5% Alめっき鋼板、55% Al-Znめっき鋼板の暴露試験を実施した結果に基づいて、大気暴露腐食試験の結果と腐食速度比が比較的近い塩害腐食促進試験法を開発した。本試験法では使用環境を再現するために、塩水噴霧では塩水濃度を0.1mass% NaClとして、さらに湿潤過程は相対湿度を90% RH±5% RHと、通常の湿潤試験で設定される相対湿度 (98%以上) より低く設定した。また、日本鉄鋼連盟標準化センターに耐食性評価規格専門委員会を設置して<sup>33)</sup>、上述の両プロジェクトの成果である「塩害腐食試験法」に「酸性雨腐食試験法」を含む形で、2004年3月に「無機被覆鋼板のサイクル腐食促進試験方法 (JIS G0594)」<sup>34)</sup> が規格化された。また、酸性雨の試験法は、2002年度にISO 16151 "Corrosion of metals and alloys — Accelerated cyclic tests with exposure to acidified salt spray, "dry" and "wet" conditions"としてJIS化に先立って規格化された。梶山らはISO16539-B法を用いて建材用表面処理鋼板、亜鉛めっき鋼板、Zn-5% Alめっき鋼板、55% Al-Znめっき鋼板、Alめっき鋼板の使用環境での耐食性の再現性を評価した結果、ISO 16539-B法は家電用途以外に建材用途にも適用できると報告している<sup>36)</sup>。

### 4.3.3 腐食試験の使用目的を考慮にいたした試験法の選定方法 (再現と促進)

腐食試験法は使用目的によって品質管理と使用環境での耐食性評価に分類されることを述べた。腐食を促進するということは実際の腐食と合わなくすることであり、腐食の「促進」と「再現」とは二律背反の関係にある。したがって、腐食試験は「再現」をする試験と「促進」する試験とを分けて使用するべきである。

腐食の再現試験を設計するには、材料因子と併せて使用環境における環境因子をモニタリングして、使用環境での腐食機構を解明することが重要である。塩化物環境での再現試験としてISO 16539の例を紹介したが、本試験は使用環境の環境因子の詳細が調査を行って設計した再現を主眼に設計した腐食促進試験法である。使用環境を再現しようとするとして一般に促進率は低く抑えられる。ISO 16539も例外ではなく従来の促進試験法に比較して促進率が低い。もし適当な腐食再現試験法がなければ、急がば回れではないが対象とする用途分野での実環境暴露試験を実施すべきである。

腐食の促進試験を設計するには、腐食サイクルを出来る限り用途分野に近いものを選定するのが良いが、基本的に実環境を再現していないので品質管理試験としての割り切りが必要である。腐食促進試験を品質管理試験として使用する場合には目標値±α (許容値) で管理すべきである。他の品質管理試験と同じである。しかし腐食試験の目標値の多くは目標値「以上」と設定されることが多い。こうなるとこの腐食試験は耐久性評価試験としての性格を持つ。品質管理試験の原点に戻るべきである。腐食促進試験の目標値に許容差を設定するだけで腐食促進試験法は大きく正常化するであろう。

対象物表面への塩化物供給の観点で現状の大気腐食促進試験法は二つに大別されるであろう。一方は塩水噴霧工程で塩化物供給と腐食を同時に行う方法である。他方は塩化物の供給と腐食とを分離する方法である。図6<sup>12)</sup> に塩水噴霧工程を組み入れている例としてJIS規格「めっきの耐食性試験方法 (JIS-H8502)<sup>17)</sup>、塩化物の供給と腐食とを分離する例としてISO 16539-B法のそれぞれの腐食条件の概念を模式的に示した。図中上部には、NaClとMgCl<sub>2</sub>を含む水膜の状態を模式的に示している。前者の塩水噴霧工程では、塩水噴霧は2時間行うため全行程の主要な腐食は塩水噴霧過程で起きる。金属表面の塩化物濃度は5mass% NaClで一定である。一方、後者の塩化物の供給と腐食とを分離する腐食試験法では、塩化物付着工程が数秒間の短時間であり、その工程での腐食は全期間では無視できる。腐食はその後に続く乾燥、湿潤工程において塩化物を含む水膜下で進行する。

図7<sup>36)</sup> は各種腐食試験法の温度-湿度制御の状況を概略的にまとめたものである。上述したISO 16539 (A法：ステン

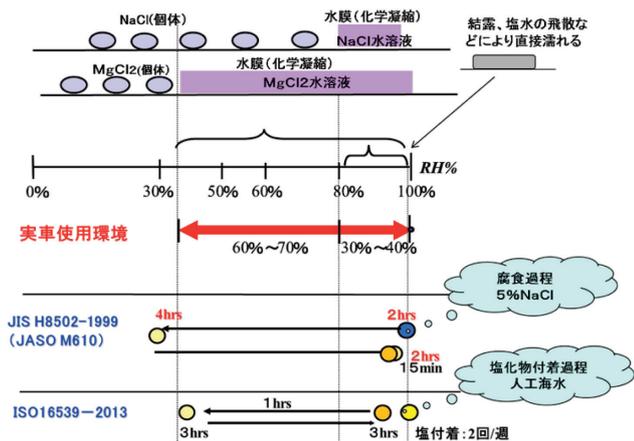


図6 大気腐食試験法の塩化物供給方法の違い<sup>12)</sup>

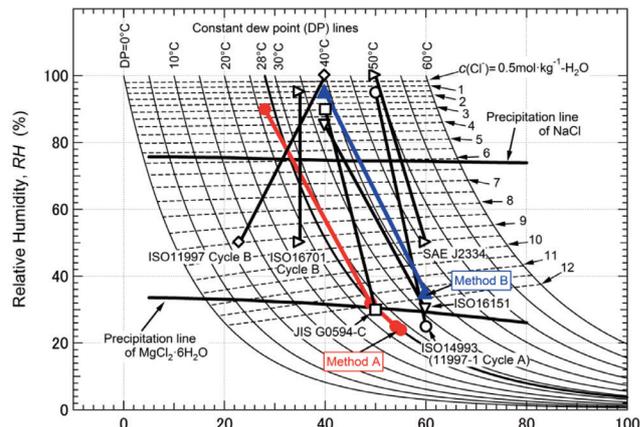


図7 各種腐食試験法の温度—湿度の露点制御の状況<sup>36)</sup>

レス鋼等、B法：表面処理鋼板等）は定露点（絶対湿度一定）で温度湿度が制御されている試験法である。米国自動車技術協会が推奨する SAE J2334 も多少異なるが絶対湿度一定（定露点）の試験法である。温度と湿度が定露点で制御されていても、塩水噴霧を使用してさらにその期間が長い試験法は使用環境再現性が低い。それぞれの腐食試験法の特徴を生かして、品質管理と使用環境での腐食の再現とに於いて腐食試験法を使用するのが良いであろう。

以上のことから、再現試験と促進試験を以下の手順で機能分離をして使用することを提案する。①再現試験を実施する。再現性を重視した腐食促進試験（たとえば ISO 16539）によって、材料の使用環境の性能を評価・判定する。時間があれば対象とする用途分野での暴露試験を実施する。次に、②材料の出荷、受け入れの品質管理試験として促進性を重視した腐食促進試験を行う。その腐食促進試験法は出来る限り用途環境に対応した腐食サイクルを採用する。出来れば一つの促進試験法ではなく、条件が大きく異なる試験法を2種類以上採用するのが望ましい。また品質管理値として目標値に許容差を設定する。さらに安定した評価結果を得るために、腐食試験槽内の対象物表面への塩化物供給、湿度、風が出来る限り均一になるような腐食試験機を採用する。

## 5 結言

表面処理鋼板に係る大気腐食試験法の動向を紹介した。腐食試験は製品の環境適合性と共に構造体の耐久性や場合によっては資産価値をも決定する重要な試験である。本講で述べたが腐食試験の使用目的は品質管理と使用環境での耐食性評価に大別されるので、それぞれの目的に応じた試験法の選定が肝要である。

前述したが再現試験と促進試験とを分離して腐食試験の手

順を設計すると良いであろう。すなわち腐食再現試験により使用分野で耐食性を発揮する材料を適正に選定し、次に腐食促進試験法により安定した腐食品質を備えた材料を管理する手順である。これにより工業的に腐食寿命予測が可能となり、最終的にはインフラ構造物や耐食性を必要とする設備、装置の長期耐久性を支えられることになるであろう。今後の大気腐食試験法の適正な使い方に期待したい。

## 参考文献

- 1) 藤田栄：第186・187回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会，東京，(2005)，123.
- 2) 鋼構造物の寿命検討委員会，日本鋼構造協会編，鋼構造物の寿命に関する調査，東京，(平成3年8月)，30.
- 3) 第3版鉄鋼便覧Ⅲ，日本鉄鋼協会編，丸善，東京，第4章2編4・8・5 (1980)
- 4) ISO 9223-2012：corrosion of metals and alloys -Corrosivity of atmospheres-Classification, determination and estimation.
- 5) ISO 9226-2012：corrosion of metals and alloys -Corrosivity of atmospheres-Determination of corrosion rate of standard specimens for the evaluation of corrosivity.
- 6) JIS Z 2381-2001：大気暴露試験方法通則 (General requirements for atmospheric exposure test)
- 7) ISO 9224-2012：corrosion of metals and alloys -Corrosivity of atmospheres- Guiding values for the corrosivity categories.
- 8) ISO 9225-2012：corrosion of metals and alloys -Corrosivity of atmospheres-Measurement of environmental parameters affecting corrosivity of atmospheres.
- 9) JIS Z 2382-1998：大気環境の腐食性を評価するための環境因子の測定 (Determination of pollution for corrosivity)

- of atmospheres)
- 10) 日本ウェザリングテストセンター, 平成9年度成果報告書経済産業省工業技術院委託新発電システムの標準化に関する調査研究(新発電関連要素機器の長期田一級性及び寿命予測の標準化), 平成10年3月, (1998)
  - 11) 日本ウェザリングテストセンター, 平成17年度成果報告書開発成果標準化フォローアップ等標準化調査研究事業(新発電関連要素機器の長期耐久性及び寿命予測の標準化に関する調査研究), 平成18年3月, (2006)
  - 12) 藤田栄: 鉄鋼材料の大气腐食と促進試験法の現状と課題, 腐食防食学会中国・四国支部材料と環境研究発表会, 広島, 平成27年3月4日, (2015)
  - 13) ISO 9227-2012: Corrosion tests in artificial atmospheres - Salt spray test
  - 14) JIS Z 2371-2015: 塩水噴霧試験法
  - 15) 松雄左千夫, 塩田俊明, 高谷勝, 西原実, 林豊: 鉄と鋼, 68 (1982), S1183.
  - 16) 黒川重男, 番典二, 大和康二, 市田敏郎: 鉄と鋼, 72 (1986) 8, 1111.
  - 17) 自動車工業会自動車規格自動車材料腐食試験方法, M609-91.
  - 18) JIS H 8502-1999: めっきの耐食性試験方法の中性塩水噴霧サイクル試験
  - 19) ISO 14993-2001: Corrosion of metals and alloys - Accelerated testing involving cyclic exposure to salt mist, "dry" and "wet" conditions. (ISO 14993: 2001 (E))
  - 20) H.E.Townsend and D.C.McCune: Proceeding of ACPC SP-1265 Warrendale, Pa., Paper No.970734, (1997), 53.
  - 21) SAE J2334-1998: Cosmetic Corrosion Lab Test, (1998)
  - 22) H.E.Townsend, D.D.Davidson and M.R.Ostermiller: Galvatech98, (1998), 659.
  - 23) 水野大輔, 星野克弥, 大塚真司, 藤田栄: 材料と環境, 60 (2011), 202.
  - 24) 藤井和美, 大橋健也, 梶山浩志, 藤田栄: 材料と環境, 55 (2006) 8, 349.
  - 25) H.Kajiyama and S.Fujita: Galvatech'07, ISIJ, Tokyo, C-6-3 (2007) .
  - 26) ISO 16539-2012: corrosion of metals and alloys - Accelerated cyclic corrosion tests with exposure to synthetic ocean water salt-deposition process - "Dry" and "wet" conditions at constant absolute humidity
  - 27) JIS K 5600-200: 塗料一般試験方法-第7部: 塗膜の長期耐久-第9節: サイクル腐食試験法
  - 28) JIS K 5621-2002: 一般用さび止めペイント
  - 29) 水木久光, 福本博光, 片山喜一郎: 鉄と鋼, 86 (1986), S-425.
  - 30) 岡襄二, 高杉正志: 鉄と鋼, 77 (1991) 7, 272.
  - 31) 高杉正志, 岡襄二: CAMP-ISIJ, 5 (1992), 614.
  - 32) 日本建材産業協会: 通商産業省工業技術院委託研究「鉄鋼系社会資本材料の耐候性・耐食性試験評価方法に係る調査研究」平成11年度報告書, (平成12年3月)
  - 33) 日本規格協会・日本鉄鋼連盟: 新エネルギー・産業技術開発機構研究受託研究「表面処理鋼板の耐食性試験評価方法の標準化」平成11年度報告書, (2000年3月)
  - 34) JIS G 0594: 無機被覆鋼板のサイクル腐食試験方法
  - 35) 梶山浩志, 平澤淳一郎, 藤田栄: 第53回材料と環境討論会, C202 (2006), 315.
  - 36) I.Muto, S.Fujita, H.Kajiyama, K.Fujii and S.Suga: 材料と環境, (2009), A307.

(2017年2月6日受付)