

新加速腐食試験方法(FCK)と国際規格の比較並びに曝露試験片の分析

関西ねじ協同組合
表面処理研究開発グループ

1. まえがき

ねじは締結材料として非常に重要な役割を担っている。しかも、使用される環境も種々である。しかしながら、屋外で使用されるねじには、温湿度の他に塩分と排気ガスなどの酸性物質等の影響を受けているが、塗装のような重防食は施されていない。

その一方で、締結材には、安全設計やコスト低減、およびメンテナンスのため、腐食寿命の予測が強く求められている。さらに、わが国で製造されたねじは経済発展が進む地域や国など環境の異なる場所で使用することも増えてきている。

このようなねじの耐食性の評価として、従来から塩水噴霧試験装置が用いられている。塩水噴霧試験は1914年から塗料や表面処理品の標準的な腐食試験方法として使われ、試験規格としてASTMB117,DIN50021,ISO9227,JISZ2371等が知られている。

しかしながら、その試験結果は実際の大気曝露での耐食性と相関性が低いことも知られている。そのため自動車部品の表面処理の評価を中心に、多くの屋内促進腐食試験方法と装置が開発されてきた^{1),2),3),4)}。これらの方法は、従来の塩水噴霧試験よりも曝露試験との相関性が高いことがRound Robin test⁵⁾で確認してきた。しかし、これらの試験方法は、試験条件が複雑で、使用する装置の価格も高い。

そこで関西ねじ協同組合では、2004年から、環境が異なる国内6ヶ所、海外2ヶ所、計8ヶ所で屋外曝露試験を行ってきた。さらに促進腐食試験装置(スガ試験機株製、型式:ISO-3-CYR)を用いて、屋外曝露試験と相関性の高い試験条件について検討した。その結果、屋外曝露と相関性の高い試験条件(FCK:The Fasteners Cooperative association of Kansai)を考案し、市販されている建築用ねじの耐食性を評価してきた。

それらの成果は既に、報告書No.1～No.6において発表した。

平成25年度は、FCK法の加速腐食性を既存の国際規格と比較、及び平成25年3月で終了した屋外曝露試験後の試験片の化学分析を行った。

2. 既存の加速腐食試験方法

2.1 代表的な加速腐食試験方法

現在、ISOに規定されている代表的な加速腐食試験方法とその試験条件を表1、さらに自動車用部品用の加速腐食試験方法を表2に示す。

表1 代表的なISO規格と試験条件

試験規格	試験条件
ISO 9227	5wt% NaCl, 35 ± 1 °C, 24 h, 連続
ISO 14993	SST(5%NaCl, 35±2°C, 2h) → Dry(60±2°C, 20~30%RH, 4h) → Wet(50±2°C, >95%RH, 2h) →SST 試験条件 SST → Dry: 30min, Dry → Wet: 15min, Wet → SST: 30min 以内
ISO 16151A	噴霧 (5%NaCl + HNO ₃ + H ₂ SO ₄ , pH 3.5, 35±1°C, 2h) → 乾燥 (60 ± 1°C, <30%RH, 4 h) → 加湿 (50 ± 1°C, 95%RH, 2 h) → 噴霧 (噴霧 → 乾燥: 30min 以内, 乾燥 → 加湿: 15min 以内, 加湿 → 噴霧: 30min 以内)
ISO 16151B	噴霧 (0.6%人工海水, pH2.5, 35±1°C, 1h) → 乾燥 (60±1°C, <30%RH, 4h) → 加湿 (40±1°C, 85±5%RH, 3h) → 噴霧 (噴霧 → 乾燥: 30min 以内、乾燥 → 加湿: 15min 以内、加湿 → 噴霧: 30min 以内)
ISO 16701	噴霧 (1%NaCl, pH4.2±0.1, 15min) → 加湿 (35°C, 95-99%RH, 1h45min) → 噴霧 (1%NaCl, pH4.2±0.1, 15min) → 加湿 (35°C, 95-99%RH, (35°C, 95%RH → 50%RH, 2h) → (35°C, 50%RH, 2h) → (35°C, 50→95%RH, 2h) → 噴霧
ISO 21207B	噴霧 (5%NaCl, 35 °C, 2h → 乾燥 (23 °C, 50 % RH, 22h) → Gas (NO ₂ , 10ppm, + SO ₂ , 5ppm, 25 °C, 95%RH, 48h) → 噴霧 (5%NaCl, 35 °C, 2h) → 乾燥 (23 °C, 50%RH, 22h) → Gas (NO ₂ , 10ppm, + SO ₂ , 5ppm, 25 °C, 95%RH, 72h) → 噴霧

表2 自動車部品用加速腐食試験方法と試験条件

試験規格	試験条件
GM9540P	塩水噴霧 (組成: 0.9%NaCl+0.1%CaCl ₂ +0.25%NaHCO ₃ , pH6-8, 25°C, 8h) →湿潤 (50°C, 95%RH, 8h) →乾燥 (60°C, 25%RH, 8h) →塩水噴霧
JASOM609	噴霧 (組成: 5wt%NaCl+0.12vol%HN03+0.173vol%H ₂ SO4+0.228wt%NaOH, pH=3.5, 35°C, 2h) →乾燥 (60°C, <35%RH, 4h) →湿潤 (50°C, >95%RH, 2h)
JASOM610	塩水噴霧 (組成: 5wt%NaCl, 35°C, 2h) →乾燥 (60°C, 20%RH, 4h) → 湿潤 (50°C, >95%RH, 4h) →塩水噴霧
CCT-1	塩水噴霧 (組成: 5wt%, 35°C, 4h) →乾燥 (60°C, <35%RH, 2h) → 湿潤 (50°C, >95%RH, 2h) →塩水噴霧
HONDA	湿潤 (40°C, >95%RH, 2h) →塩水噴霧 (組成: 5wt%NaCl, 35°C, 2h) →乾燥 (60°C, 20%RH, 1h) →湿潤 (50°C, >95%RH, 6h) →塩水噴霧
TOYOTA	塩水噴霧 (組成: 5wt%NaCl, 35°C, 8h) →乾燥 (70°C, 2h) → 湿潤 (50°C, >95%RH, 2h) →冷凍(-20°C, 2h) →乾燥 (室温, 10h) →噴霧
SAE J2334	湿潤 (50°C, >95%RH, 6h) →塩水浸漬 (0.5%NaCl+0.1%CaCl ₂ +0.0075%NaHCO ₃ , 15min) → 乾燥 (60°C, 50%RH, 7h45min) →湿潤

表1, 2のようすに、これらの加速腐食試験では試験条件の管理が厳しく規定されている。

2.2 ISO の加速腐食試験と試験方法の選定

製品の耐食性評価のための加速腐食試験選定ガイドライン⁷⁾に記載されている ISO の加速腐食試験法の概略を表3～表8に示す。

表3に塩水噴霧試験の条件、表4はそれらの炭素鋼と亜鉛への腐食性を示す。表5には ISO の試験名とその適用規格番号および JIS の適合番号を示す。さらに表6～7には耐食性を評価したい金属や表面処理品と適合する試験方法の一覧表を示す。

表3 塩水噴霧試験関係⁷⁾

試験条件	試験名		
	中性塩水 噴霧試験(NSS)	酢酸酸性 塩水噴霧試験(AASS)	キャス試験 (CASS)
温度	35±2°C	35±2°C	50±2°C
噴霧量 (80 cm ²)	1.5ml/h±0.5ml		
塩水濃度	50g/l±5g/l		
pH	6.5～7.2	3.1～3.3	3.1～3.3

表4 炭素鋼と亜鉛への各塩水噴霧試験の腐食性⁷⁾

試験方法	試験時間(h)	炭素鋼質量減(g/m ²)	亜鉛の質量減(g/m ²)
NSS	48	70±20	50±25
AASS	24	40±10	30±15
CASS	24	55±20	50±20

表5 ISO 試験名と適合規格⁷⁾

記号	試験名	適合する国際規格	JIS 規格
A	塩水噴霧試験（連続）	ISO9227, IEC60068-2-11	Z2371、K5600 H8502
B	交互浸漬腐食試験	ISO11130, IEC60068-2-52	
C	複合サイクル腐食試験	ISO11474, ISO14993, ISO11997-1, ISO16151, ISO16701, ISO20340	H8502, K5621
D	低濃度ガス腐食試験（高湿度連続）	ISO10062, IEC60068-2-60	
E	高濃度ガス腐食試験（乾燥、噴霧あり）	ISO21207	
F	高湿度試験	IEC60068-2-78 IEC60068-2-30 NTec025	

表6 金属及び表面処理品の試験方法の適用⁷⁾

金属材料および表面処理品	適用する試験方法					
	A	B	C	D	E	F
金属と合金	N	U	P		P	
Ni, Cr, Cu 等のめっき品	U	U	P		P	
Zn, Al 等のめっき品	N	N	P		P	
Zn あるいは Zn 合金の上に化成処理を施したもの	N	N	P		P	
有機皮膜を施したもの	N	N	P		P	P
一時防錆したもの						P
P:好ましい方法 N:同じ製品の比較に良い						
U:特定の製品比較に用いる(例えば融雪剤の耐食性)						

 表7 応用分野と試験方法の適用⁷⁾

応用分野	部位	環境の腐食性 ⁸⁾	試験方法					
			A	B	C	D	E	F
海洋構造物	海上	C4～C5	N	U	P		P ¹⁾	
	スプラッシュ帯	C2	N	U				
自動車部品	シャーシ	C4～C5	N	U	P			
	エンジン回り	C2～C4	N	U	P			
ビル・建物	車内	C1				P ¹⁾		P
	屋外	C3～C5	N	U	P		P ¹⁾	
	軒下	C2～C4	N	U	P		P ¹⁾	
電子部品	室内	C1～C2				P ¹⁾		
	過酷	GX	U ¹⁾	U ¹⁾	U ¹⁾		P	
	厳しい	G3	U ¹⁾	U ¹⁾	U ¹⁾		P	
マイルドな雰囲気						P		P
P:好ましい方法 N:同じ製品の比較に良い								
U:特定の製品比較に用いる(例えば融雪剤の腐食性)								
P ¹⁾ :電子部品の評価に良い U ¹⁾ :気密試験としても適用される								
腐食性: ISO9223 で分類。温湿度、海塩粒子、SO _x ガス濃度等から分類される								

3. FCK 法の腐食性評価

考案した FCK 法の腐食性を他の ISO 規格と比較するため、冷間圧延鋼板、溶融亜鉛めつき鋼板を用いて腐食試験を行った。前後の質量変化から腐食速度($\text{g}/\text{m}^2/\text{日}$)を求め、文献値⁷⁾の ISO 規格の腐食速度と比較した。

3.1 FCK 法の試験条件

溶液組成 : 0.5wt%NaCl+0.1wt%CaCl₂+0.0001N(H₂SO₄)、溶液pH4

試験時間・温度:50°C噴霧 16hr + 乾燥 8hr (RH20~30%)を1サイクルとする。

溶液噴霧量 : ISO9227 および JISZ2371に準拠する。

試験期間 : 7 サイクル(7 日間)

試験装置 : スガ試験機(株)製、型式:ISO-3-CYR

3.2 FCK 法の腐食性評価結果

FCK 法の冷間圧延鋼板および溶融亜鉛めつき鋼板への腐食性を、文献値⁷⁾と比較した結果を、図1、図2に示す。

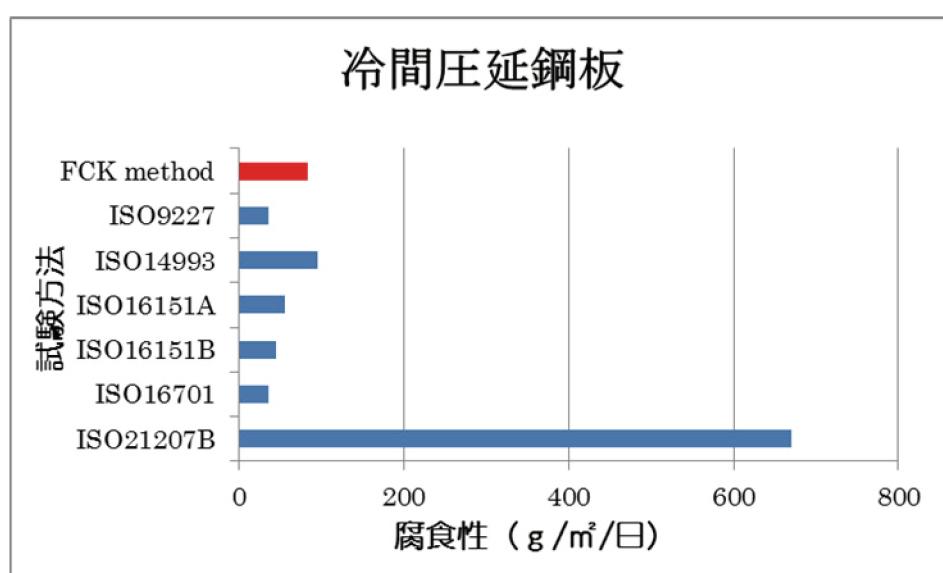


図1 鋼板への腐食性の比較

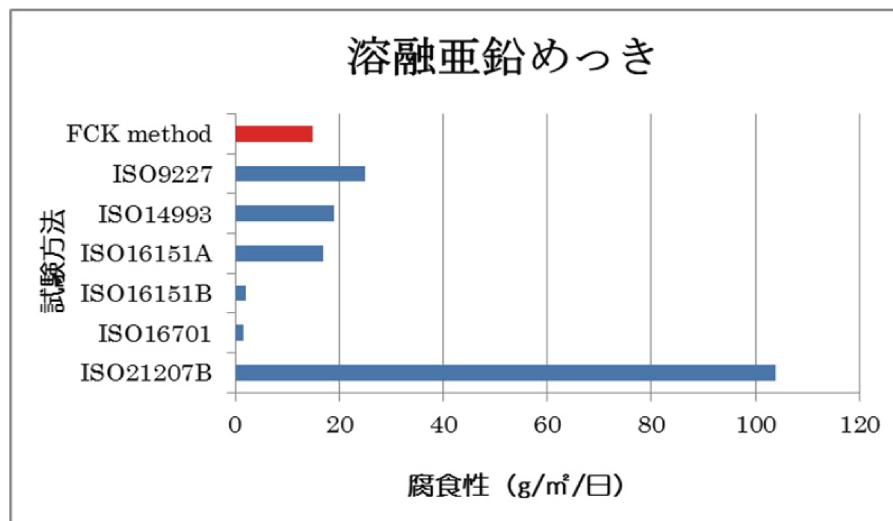


図2 亜鉛(亜鉛めっき鋼板)への腐食性の比較

図1、2よりFCK試験法の腐食性は、ISO14993 や ISO16151Aに近いものといえる。

4. 曝露試験後の試料の分析

4.1 曝露場所の一覧と曝露期間

表8に曝露した場所と期間示す。曝露した試料(中国を除く)はすべて回収し、回収した試料に付着している物質の分析を行った。曝露した試料の一覧表は表9に示す。

表8 屋外曝露地点と曝露期間

場所	所在と環境	曝露期間
静 岡	御前崎(静岡県)、海岸	2004.02～2009.01
名古屋 1	名古屋市南区、都市部	2004.02～2013.02
〃 2	〃 工業地帯、1より南 2km	2004.02～2013.02
大阪 1	大阪市内、都市部	2004.02～2011.02
〃 2	〃、都市部、1より南 1.5km	2004.02～2013.02
宮古島	宮古島(沖縄県)	2007.07～2009.07
中国 1	重慶市、都市部	2005.02～2010.10
中国 2	重慶市江津区、都市部、1より南西 20km	2006.02～

4.2 分析用試料

分析に用いた曝露試験後の試料の一覧表を表9に示す。

表9 分析試料の一覧表

種類	ドリルねじ		六角ボルト
ねじの材質	SWCH18A	SUS410 系	SWCH10R
表面処理	A:ユニクロ 5 μm	D:ハバード 1	F:3価加メート 5 μm
	B:ユニクロ 12 μm	E:ハバード 2	G:ユニクロ 5 μm
	C:ユニクロ 20 μm		H:溶融亜鉛めつき 20 μm

4.3 分析項目

曝露した試料の分析項目の一覧を表10に示す。

表10 分析項目の一覧表

試料名	曝露地点			
	名古屋	大阪	御前崎（静岡）	宮古島（沖縄）
A	P	P, X	P, X	P, X
B	P, I, S	P, I, S	P, I, S	P, I, S
C	P	P	P	P
D	P, I, S	P, I, S	P, I, S	P, I, S
E	P, I, S	P, I, S	P, I, S	P, I, S
F	P	P	P	P
G	P	P	P	
H	P, I, S	P, S	P, I, S	
備考	P : 写真撮影 I : イオンクロマトグラフによる可溶性成分の分析 S : 走査型電子顕微鏡による形態観察と分析 X : X線回折装置による腐食生成物の構造解析 (試料より採取した腐食生成物を分析)			

4.4 分析の手順

曝露試験後の回収した試料は、次のような手順で分析を行った。

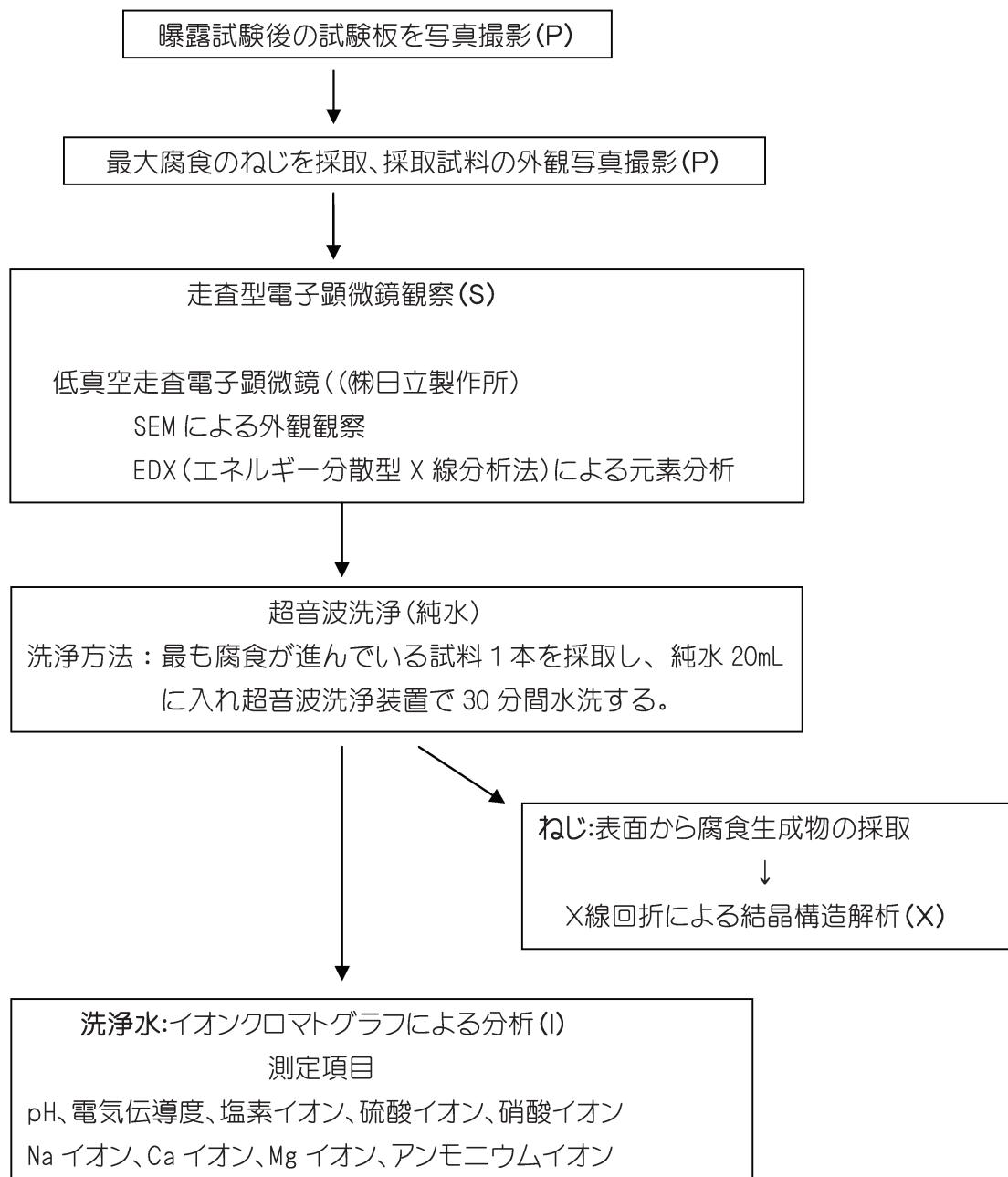


図3 分析の手順図

5. 分析結果

5.1 外観

分析用試料の外観写真を写真1示す。

曝露地点 (曝露期間)	B (ユニクロ $12 \mu\text{m}$)	D (SUS410)	H (溶融亜鉛めっき)
名古屋 (9年)			
大阪 (9年)			
御前崎 (5年)			
宮古島 (2年)			曝露せず

写真1 分析用試料の外観

5.2 洗浄水の pH と電気伝導度

洗浄水の pH および電気伝導度の測定結果を図 4 に示す。洗浄水の pH は炭素鋼ではほぼ中性、ステンレスねじでは pH=5 以下の弱酸性を示している。この傾向は曝露地点が異なっても同様であり、ステンレス特有の現象と思われる。この pH 低下がステンレスの腐食進行に影響を及ぼしている可能性がある。電気伝導度は、御前崎や宮古島など海塩粒子の影響を受ける曝露地点では高い。

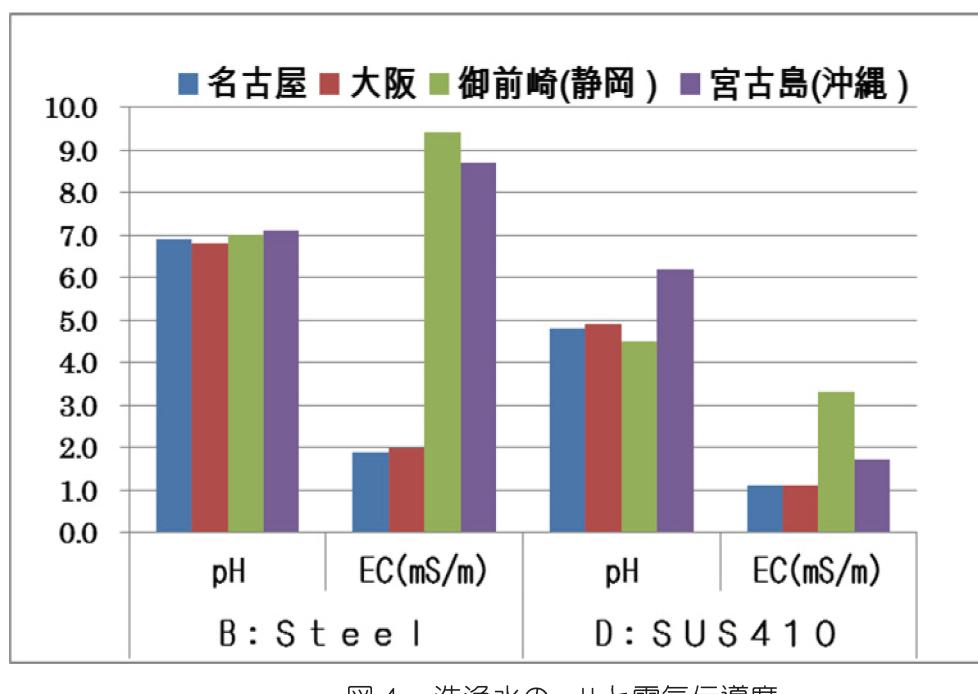


図 4 洗浄水の pH と電気伝導度

5.3 洗浄水のイオンクロマトグラフ分析結果

ねじに付着し、水に可溶したイオン種のイオンクロマトグラフの測定結果をそれぞれ図 5-1、図 5-2 に示す。イオン濃度は腐食されやすい試料ほど高い。

図 5-1 のカチオニイオン成分では、御前崎や宮古島など海塩粒子の飛来が予想される地点でナトリウムイオンおよびマグネシウムイオンの濃度が高く、都市部ではわずかである。また、ごく僅かであるがすべての地点にアンモニウムイオンが含まれている。図 5-2 にアニオニイオン成分の濃度を示す。塩素イオンと硫酸イオンは全曝露地点に含まれ、硝酸イオンは宮古島を除き含まれている。塩素イオンは海塩粒子の影響を受ける御前崎や宮古島では、特に多い。

Na と Cl の濃度変化が連動しているので NaCl が付着していることになる。

以上のように可溶性成分をイオンクロマトグラフで分析すると、試料が設置されていた地域の環境の推定に役立つ。しかし、腐食量が多いと表面に付着する電解質も多くなることに留意が必要となる。

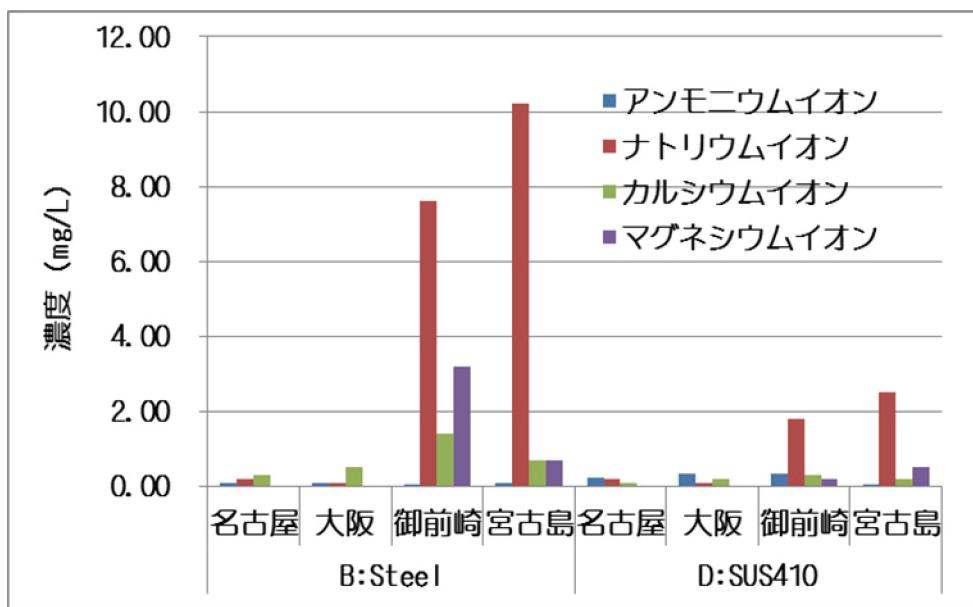


図 5-1 洗浄水のカチオニイオン成分

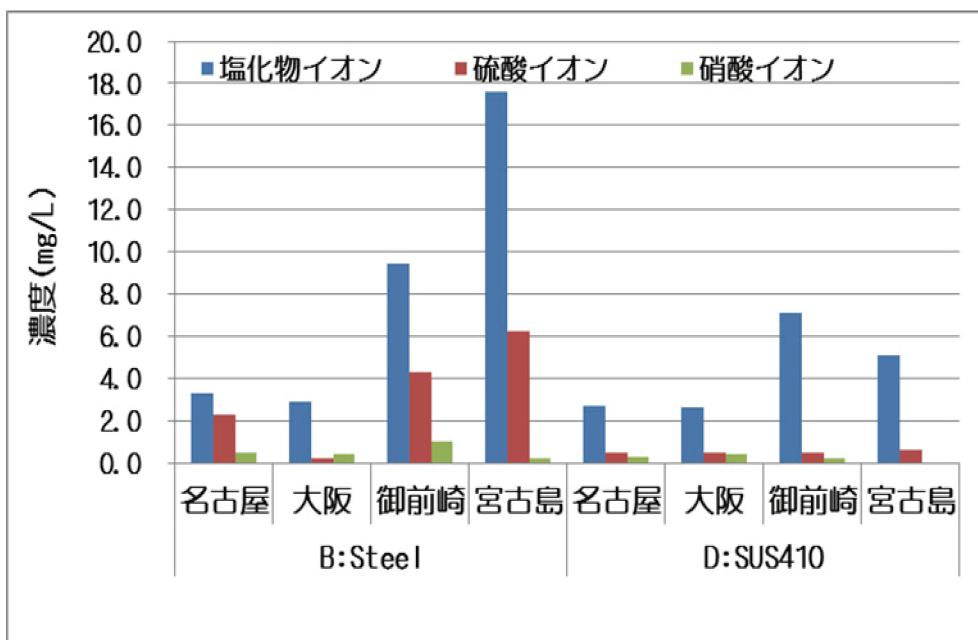


図 5-2 アニオニイオン成分の測定結果

5.4 走査型電子顕微鏡の EDX による成分分析結果

曝露した試験板から取り外したねじは、表面に通電性処理を施さず、そのまま低真空走査型電子顕微鏡の試料室にセットし、形態観察 (SEM) とエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) により元素分析を行った。炭素鋼（試料：B）の主要元素の測定結果を図 6-1 に示す。図 6-2 は主要以外の元素分析結果である。

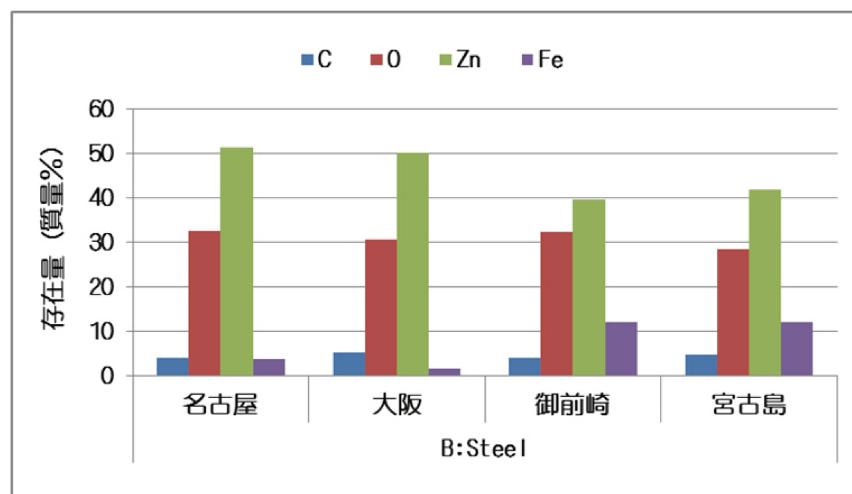


図 6-1 EDX による分析結果（試料 B）

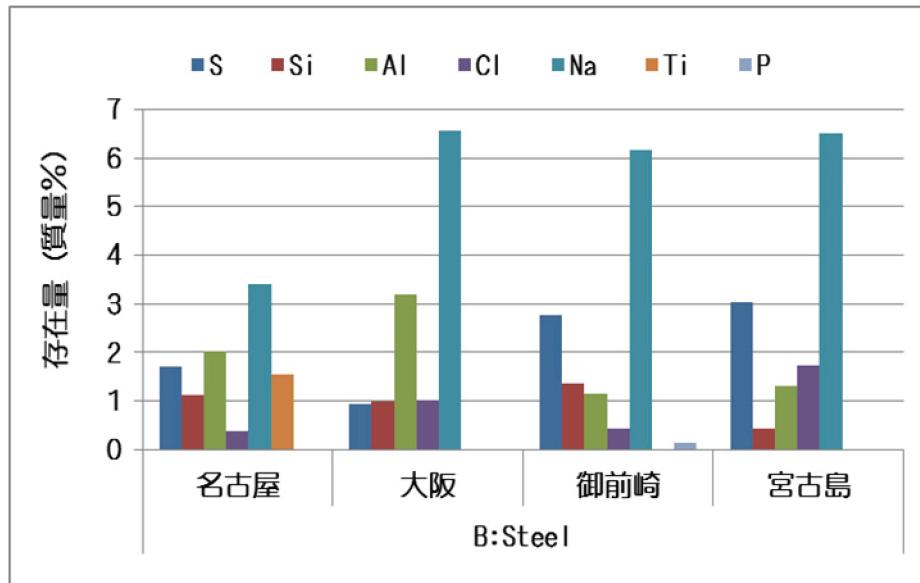


図 6-2 EDX による微量成分の分析結果（試料：B）

試料 B は、ねじ用に亜鉛めっきが施されており、従って亜鉛が主成分となる。腐食が進行すると O、Fe が増え、Zn 量は減少する。腐食性の強い御前崎や宮古島ではこの傾向が強い。Na、Cl、S も検出される。その他の元素 (Al、Si、Ti など) も認められた。

次に SUS410 (D) の EDX の分析結果を図 7-1、図 7-2 に示す。

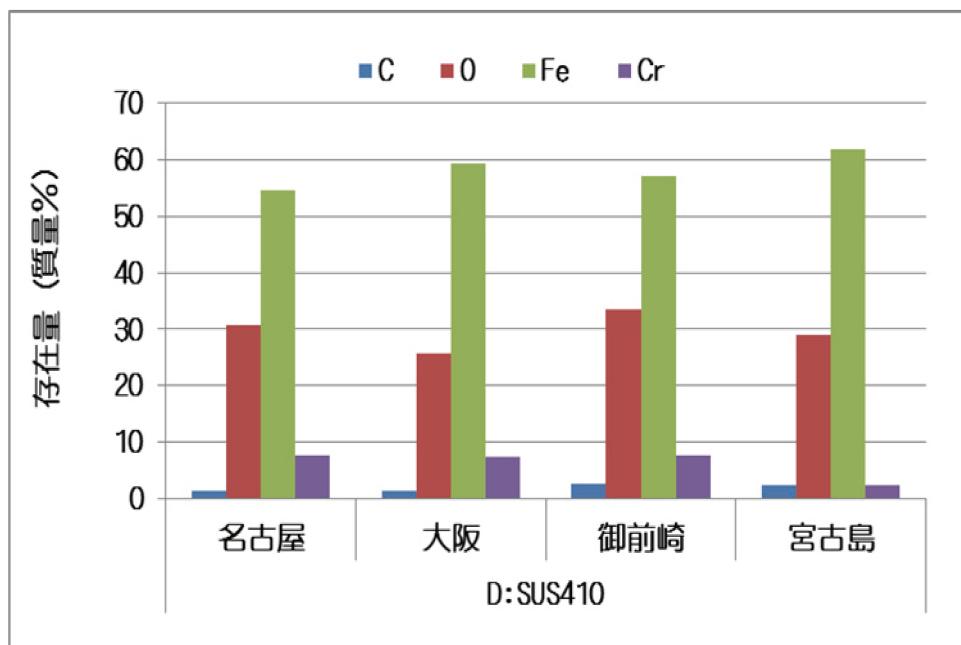


図 7-1 EDX による主要元素の分析結果（試料：SUS410 (D)）

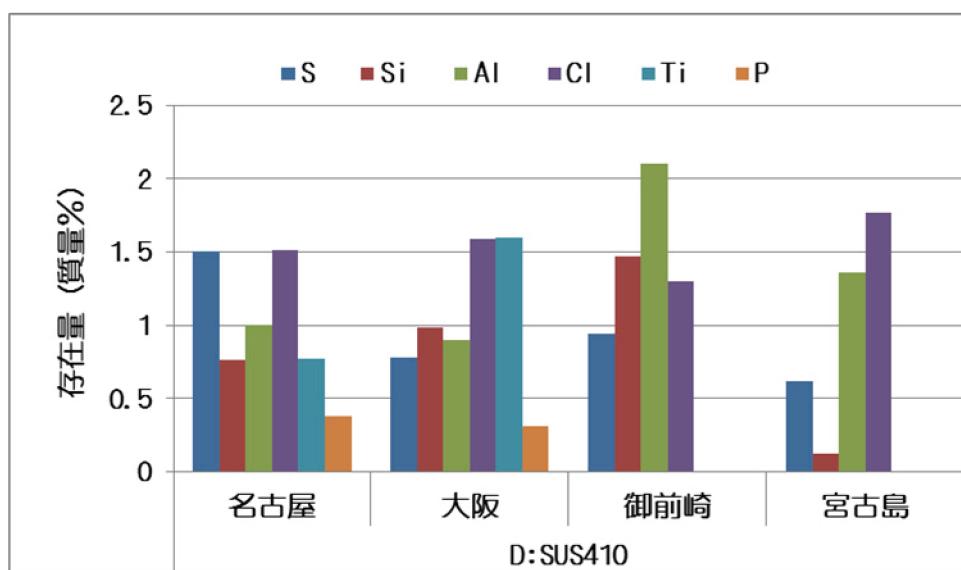


図 7-2 EDX による分析結果（試料：SUS410 (D)）（低濃度の存在量）

試料 D では、素材が SUS410 であるので Fe, Cr が含まれ、曝露されると腐食の進行と共に Cr 量が減り、さびの組成元素である Fe, O が増える。
 S, Cl, は全ての曝露地点に存在し、Si は宮古島では少ないが名古屋、大阪、御前崎では多い。

溶融亜鉛めつき(H)の分析結果を図 8-1, 8-2 に示す。

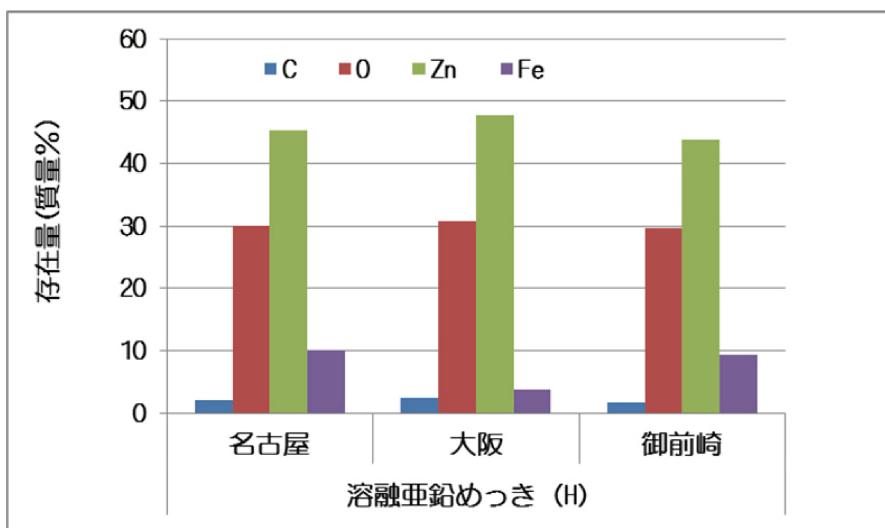


図 8-1 EDX の分析結果（試料 : H）

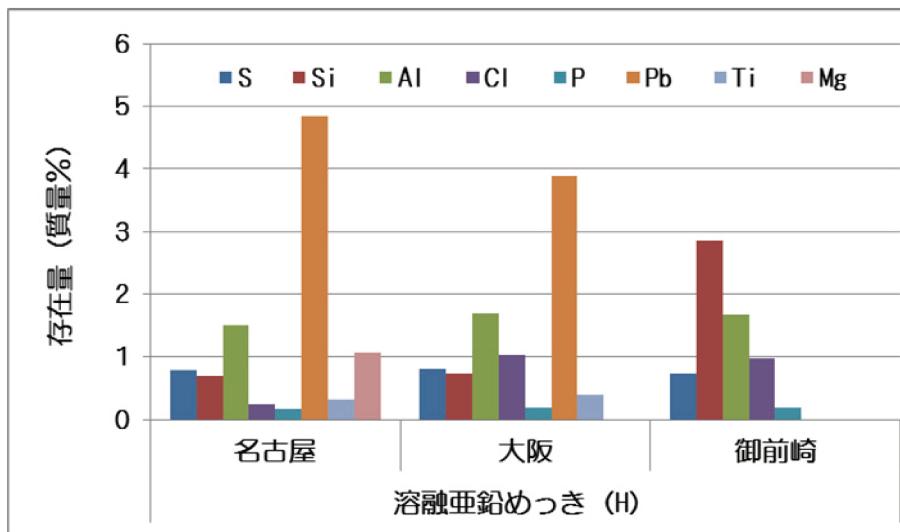


図 8-2 EDX の分析結果（試料 : H）

図 8-2において、名古屋、大阪で曝露した試料から鉛成分が検出しているが、腐食性の高い御前崎では溶出して検出しない。Si は御前崎 > 大阪、名古屋となり炭素鋼や SUS410 と同様の傾向で、御前崎特有の現象である。

6. さびの構造

鏽の結晶は環境で左右され、結晶構造調べることで、原因と対策が可能となる。そこで曝露試料の表面に生成した腐食生成物を採取して、X 線回折を行った。サンプル量がわずかで、明瞭なスペクトルが得られなかつたが、次のようなことが判った。化合物としては、ゲーサイト (α FeOOH)、レピドクロサイト (γ FeOOH)、などの鉄さび成分で

ある水和酸化鉄やマグネタイト(Fe3O4)に近い化合物も存在することが判った。

さらに、御前崎および宮古島の試料には塩素イオンの存在下で生成されるアカゲナイト(β FeOOH)も存在するようであった。

7. まとめ

これまでの結果を要約すると FCK 法について、下記のようなことが判った。

1) 屋内加速腐食試験(FCK 法)と実曝露試験との相関性

FCK 法と屋外曝露試験との相関性は次の通りであった。

都市部(大阪+名古屋) $Y=4.36X$ ($r=0.64$)

海岸部(御前崎(静岡)+宮古島(沖縄)) $Y=0.77X$ ($r=0.62$)

X:FCK 法試験時間(日)

Y:屋外曝露における赤錆発生時間(ヶ月)

r:相関係数

市場に流通しているねじ等を FCK 法で評価したところ、都市部において 20 年間以上の耐食性が予想される商品も存在した。さらに新表面処理の開発にも有効であることが判った。

2) 他の試験法との相関性の比較

表11に他の試験方法と実環境との相関性を比較する。試験条件や試験手順の操作性を考慮すると、FCK は操作が単純にもかかわらず相関性に優れていると言える。

表11 実環境との相関性の比較

試験方法	$C+R^2$
SAEJ2334	1.93
Acid Rain CCT	1.75
CCT-IV	1.60
GM9540P(B)	1.43
JASO M610	1.42
FCK 法	1.40
CCT-I	0.77
Salt Spray B117	0.24

3) 経済のグローバル化への対応が可能となる

最近、アフリカ、中近東、インド、東南アジアなどで金属材料の屋外曝露腐食試験と環境調査を行った Johan Tidblad⁹⁾等の報告、さらにパラグワイを除く南米とイベリア半島(スペイン、ポルトガル)での M.Morcillo¹⁰⁾等の調査結果から、これらの地域では経済と工業の発展に伴って金属材料の腐食速度が増加していることが判った。FCK 法は、これらの地域で使用される締結材の開発と開発された商品のさび発生までの寿命予測も可能と思われる。

研究開発メンバー

関西ねじ協同組合	佐藤 幸弘	ケーエム精工株式会社	竹田 聖
株式会社コクブ	大場 康弘	株式会社竹中製作所	森 章
フジテック株式会社	藤原 廣二	フジテック株式会社	東野 宏治
株式会社丸エム製作所	出羽 弘	三喜鉄螺株式会社	岡本 昌之
帝国製鉄株式会社	鈴木 典和	株式会社ミヤガワ	北野 克史
株式会社巴製作所	豊田 裕司	株式会社ミヤガワ	芝本 和治
有限会社三協鉄工所	田中 栄史	サカモト工業株式会社	佐野 芳和
マツダ株式会社	松田 英男	サカモト工業株式会社	北野 広志
株式会社ヤマヒロ	奥村 和久	田中熟工株式会社	四宮 尚士

(敬称略)

引用文献

- 1) 武藤 泉、杉本克久:材料と環境、47、p519(1998)
- 2) 西村俊弥、片山英樹、野田和彦、児玉俊明:材料と環境、49、p45(2000)
- 3) 木村 肇、大熊俊之:防錆管理、46、(11)、p1(2002)
- 4) 梶山浩志、藤田 栄、鷺山 勝:JFE 技報、12、(5)、p36(2006)
- 5) US Army Corrosion Summit (Round Robin test) 2002
- 6) 佐藤幸弘:大阪府工業奨励館報告、No.47(1969)
- 7) NORDTEST Technical Report,TR-597(Approved 2006-04)
- 8) ISO 9223
- 9) Johan Tidblad,:17th International Corrosion Congress Paper No.2682(2008)
- 10) M.Morcillo etc, MICAT Ibero-American Testing Network (2012)