

ねじの腐食寿命予測と 試験方法の検討



ねじの腐食寿命予測と試験方法の検討

関西ねじ協同組合 研究開発委員会
表面処理グループ

1.概 要

表面処理を施した材料の耐食性評価方法として塩水噴霧試験が行われるのが一般的な方法であります。結果が実曝露試験との相関性が乏しく、屋外で使用される場合に何年後さびが生じるのか予測できない課題がありました。そこで、関西ねじ協同組合では活動の一環として、平成15年から表面処理グループを設け、このような課題に対処するため屋外曝露試験と相関性の高い腐食促進試験方法の試験条件の検討を行ってまいりました。その結果を図1に示します。図から湿潤繰返し試験条件2が従来の塩水噴霧試験方法よりも実曝露と相関性が優れていることがわかりました(相関係数 $r=0.79$)。この条件では使用する試薬も少なく、弱酸性の溶液は僅かな量の重炭酸ソーダで中和するだけでよく、試験による環境負荷も少ないものと考えています。この研究成果の証として知的財産を申請させていただいております(特願2005-21130)が、関西ねじ協同組合ではこの条件で耐食性を評価していただく場合には特許権を請求するものではありません。むしろ多くの方々に積極的ご利用していただき、より一層信頼性の高い評価方法を目指して改良を加えて、最適な表面処理方法の開発に活用したい所存です。

表1 試験条件2の溶液の組成と試験条件

溶液の組成	0.5wt%NaCl+0.1wt%CaCl ₂ +0.0001NH ₂ SO ₄ (pH≒4)
試験条件	試験温度:50℃、噴霧 16 時間+乾燥(噴霧休止)8 時間 噴霧量:JIS Z 2371準拠する。

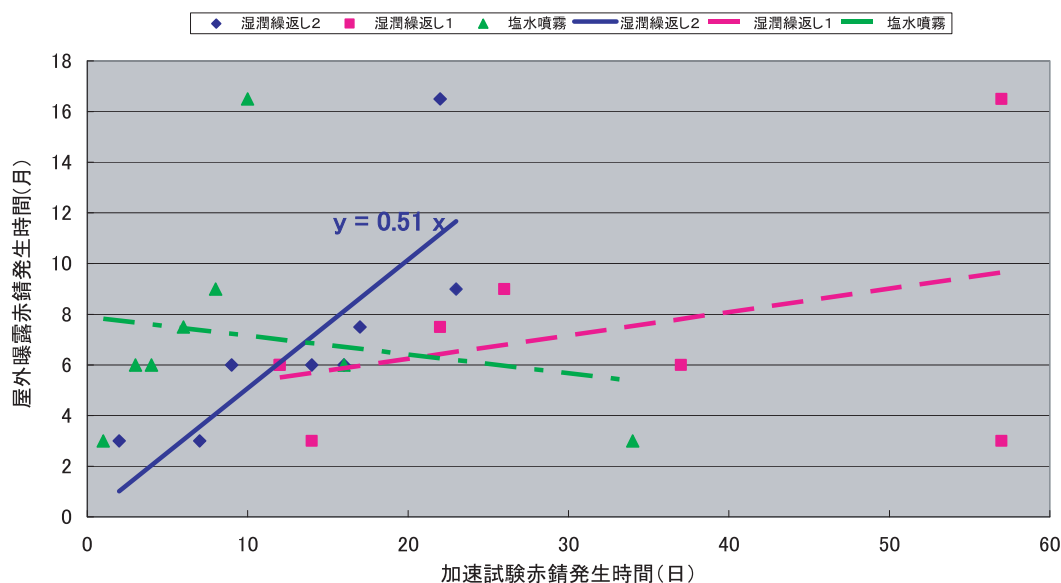


図1 屋外曝露試験と屋内腐食促進試験との相関性

湿潤繰返し試験条件2では、赤錆発生期間を次の式で求めることができます。

$$\text{屋外赤錆発生期間(月)} = 0.51 \times \text{赤錆発生時間(日)}$$

備考) 平成18年度大阪府地域地場産業等振興対策費補助事業対象

2. まえがき

近年、資源・エネルギーなど環境対策およびコスト低減と安全対策のため、金属製の材料や表面処理材料をはじめとする多くの部材や構築物について耐用年数の予測が求められている。さらに、建築構造物の屋根や外壁などを締結するねじ、ファスナーなどの金物についても、10年や20年といった長期間にわたるメンテナンスについての何らかの保証を条件とする契約が求められるようになってきた。一方、ねじやファスナーなどが使用される環境は多種多様にわたるので、それら総てに対応する耐用年数の予測は極めて困難である。しかしながら、ねじやファスナーなどを提供するメーカーにとって、これらの要求に対応する何らかの情報の提供が必要と思われる。

以上のような情勢の下で、関西ねじ協同組合では活動の一環として、平成15年から表面処理グループを設置し、屋外曝露試験と相関性の高い腐食促進試験方法試験条件の検討を開始した。その成果をスガウエザリング¹⁾ 発表した。また、平成18年からこの活動に対し、大阪府地域地場産業等振興対策費補助事業の援助を得るようになった。ここでその研究結果を報告する。

3. 研究目的

表面処理を施した材料の耐食性評価方法として塩水噴霧試験が行われるのが一般的であるがこの試験結果は実曝露試験との相関性が乏しく、屋外で使用される場合に何年後さびが生じるのか予測できない。したがって、実曝露試験のみが信頼できることになるが、この方法は時間と費用がかかる等の問題がある。これらに対応するため、JISK5621、JASO—M609、610、GM9540、VOLVO法などの複合サイクル腐食試験方法がある。これらの試験はJIS規格を除き、主として自動車部材用の耐食性評価に用いられているが、塩水の噴霧、加湿、乾燥の温度や時間などはJISZ2371よりの塩水噴霧試験条件が複雑で、条件に適する装置の価格も高い。そこで、表面処理グループでは、既存の塩水噴霧試験装置の性能範囲内で設定が可能な試験条件を見出し、多くの組合員が活用できる評価方法の開発を検討することにした。

4. 試験方法の決定

4. 1 腐食促進評価方法の現状

実曝露試験と相関性の高い腐食促進試験方法については既に多くの報告がある^{2)~7)}。

これらは、実際の気象条件を考慮して、塩水や人工海水の噴霧と乾燥の繰り返し、及び途中で高温多湿の条件を付与している。また、酸性化している降雨を考慮して噴霧溶液を弱酸性にしたものもある。

代表的な試験条件を表1⁶⁾に示す。

評価する材料はステンレス²⁾、鋼^{3,4,5)}、塗装や表面処理鋼板^{6,7)}などを対象にしている。これらの実曝露試験との相関性は、塩水噴霧試験方法より改善されているが課題は残されている。

表1 酸性雨を考慮した腐食促進試験

No.	試験内容 (要約)	出典
1	複合サイクルサンシャインスーパーロングライフウェザーメーター: 塩水噴霧35~50℃、湿潤35~70%、乾燥20~80℃、シャワーガスSO ₂ ・H ₂ S	佐藤 靖:評価技術[塗料・塗装の講座], 防錆管理, No.8, p.256~263(1984)
2	酸性ミストサイクル:酸性雨溶液噴霧(35℃・2h)→乾燥(60℃・4h)→湿潤(50℃・2h) 溶液コンテント:5%NaClに少量のH ₂ SO ₄ ・HNO ₃ 添加し、pH3.5に調整	須賀 翁:実環境に対応した酸性雨腐食試験, 塗装工学, Vol.28, No.8, p.341~350(1993)
3	日新製鋼方式:デューサイクルウェザーメーター試験40h →SO ₂ ガス腐食試験(100ppm)20h (60h/サイクル)	竹島鋭機, 川野俊範:塗装鋼板の耐久性評価, 塗装工学, Vol.22, No.8, p.324~332(1987)
4	海岸工業地域:(5%塩水噴霧24h→100ppmSO ₂ 24h→ウェザーメーター66h) ×6サイクル 都市工業地域:(100ppmSO ₂ 24h→ウェザーメーター88h)×6サイクル	金属材料研究所:塩水噴霧試験と実際の 腐食との相関性, 材料と環境, Vol.42, p.745 ~746(1993)
5	複合サイクル試験のサイクル条件: ①デューサイクルウェザー試験15h→②熱冷サイクル試験6h→塩水噴霧試験 (噴霧2h・放置15h)→SO ₂ ガス腐食試験(20~25ppm 2h・放置5h)	外川靖人:促進試験方法, 塗装工学, Vol.22, No.8, p.353~362(1987)
6	デューサイクルサンシャインウェザー試験60h(照射30h)→塩水噴霧試験 (5%NaCl噴霧2h・放置1h)→SO ₂ ガス腐食試験(20ppm・40℃・95%RH以上 24h) →湿潤試験18h→乾燥試験2h	外川靖人:塗装鋼板の促進耐候試験機開発 に関する研究, 日本ウェザリングテストセ ンター報告書(1986)
7	ISO/TC107(新提案):ガスSO ₂ 25±5ppm、温度40±1℃、湿度80±5%RH、 試験片角度 鉛直、風速 0.1~0.5m/s	三田村勝昭:塗膜の防食試験機, 塗装工学, Vol.26, No.11, p.513~520(1991)
8	湿潤/乾燥サイクル腐食試験: 「プロヒージョン:Prohesion」溶液:(NH ₄) ₂ SO ₄ 3.5g/L, NaCl0.5g/L 腐食サイクル:乾燥35℃・1h 試験時間:2000h	B.S.Skerry, C.H.Simpson: Accelerated test method for assessing corrosion and weathering of paints for atmospheric corrosion control, Corrosion, Vol.49, No.8, p.663-674 (1993)
9	試験方法:温度20~80℃、湿度30~100%RH、風速0.5~1m/s、SO ₂ 440vppm 人工雨水(主成分):Na ₂ SO ₄ , NaCl, NH ₄ NO ₃ , MgCl ₂ , CaCl ₂ , NaHSO ₄ , (NH ₄) ₂ SO ₄	TNO Centre for Coatings Research, Netherlands, Dec.28(1993)
10	DFD(Dilute Fog Dry Test):試験液(0.05% NaCl+0.35% (NH ₄) ₂ SO ₄ , pH5.0~5.4)噴霧1h(室温)→乾燥1h(35℃)	表面技術協会編:金属のポリマーコート, p.118, 棋書店(1996)
11	アメリカ商務省標準局の人工酸性雨組成(ppm):F ⁻ 0.098, Cl ⁻ 1.0, NO ₃ ⁻ 7.1, SO ₄ ²⁻ 10.9, Na ⁺ 0.42, K ⁺ 0.11, Ca ²⁺ 0.049, Mg ²⁺ 0.051 pH3.5	馬飼野信一:住宅外装材の酸性雨に対する 腐食試験, 材料と環境, Vol.43, p.226~227 (1994)
12	①照射:キセノンロングライフアークランプ、②酸性雨:噴霧塔方式(35~50℃)、 ③乾燥20~80℃、④湿潤60~95%RH(50℃以上)、⑤低温-20~20℃、 ⑥オゾン濃度20pphm、⑦SO ₂ 濃度25pphm	有井敏力:環境を考慮した新しい促進耐候 性試験, ウェザリング技術研究成果発表会 p.45~53(1996)
13	耐酸スポット試験:10%硫酸水溶液を0.3mLずつ30点スポットし、温度を 40~90℃に傾斜させたグラディエントオープンで1h加熱 酸性雨汚れ試験:0.1%硫酸にカーボンブラックを0.1%分散し、60℃で20分加熱	木村 功, 朝倉潤子, 宮崎信幸:フッ素樹脂塗 料の耐酸性の研究, 色材, Vol.67, No.9, p.555~563(1994)

最近、複合サイクル試験を含むほとんどすべての加速試験と、5年間にわたる実曝露試験との相関性を評価した Round Robin Test 結果が報告された³⁾。この報告では実曝露との相関性を、相関係数(C) + 再帰係数(R²) = 2を最高点とする方法で評価されている。

その腐食促進試験条件を表2、その評価結果を表3に示す。最高点は SAEJ2334 (SAE:Society Automotive Engineers)であり、これに次いで酸性雨溶液を用いる Acid Rain CCT (CCT:Cyclic Corrosion Test) の相関性が良い。また、表3-2にあるように塩水噴霧試験(ASTM B117)の相関性は極めて低い。

表2 SAE2334 の試験条件

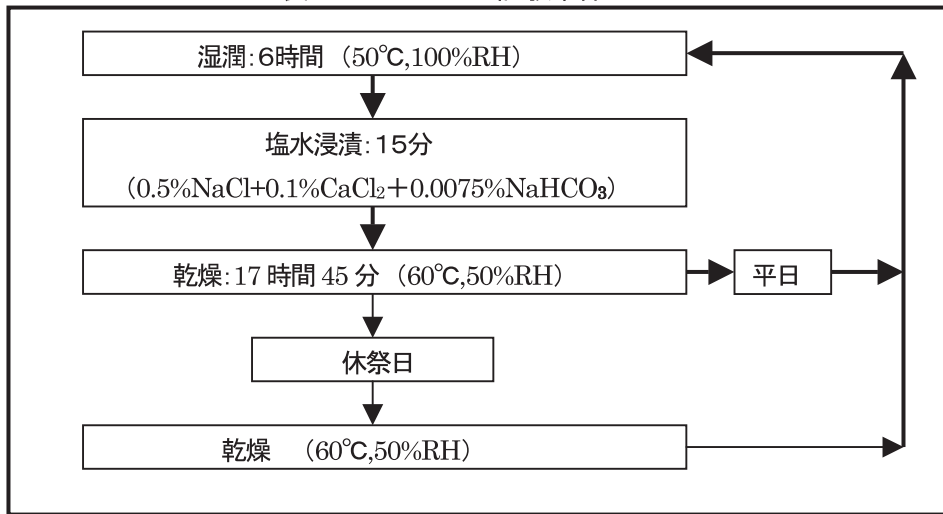


表3-1 相関性の比較(1)

Test	Duration	C	R ²	C+R ²
SAE J2334	80 cycles	0.97	0.96	1.93
Acid Rain CCT	45 cycles	0.97	0.78	1.75
CCT-IV	35 cycles	0.86	0.74	1.6
GM9540P(B) (GM)	50 cycles	0.59	0.84	1.43
JASO M610	45 cycles	0.98	0.44	1.42
AISI-A	50 cycles	0.75	0.46	1.21
AISI-C	50 cycles	0.41	0.74	1.15
Michigan Suburban	24 months	0.51	0.61	1.12
GM9540P(B) (ACT)	50 cycles	0.67	0.44	1.11
Chrysler Chipping	25 cycles	0.56	0.54	1.1
AISI-B	70 cycles	0.29	0.74	1.03
Proving Ground 2	5-yr equivalent	0.39	0.64	1.03
AISI-E	50 cycles	0.38	0.62	1
Proving Ground 3	8-yr equivalent	0.59	0.37	0.96
Hoogovens Method 1	20 weeks	0.91	0.01	0.92

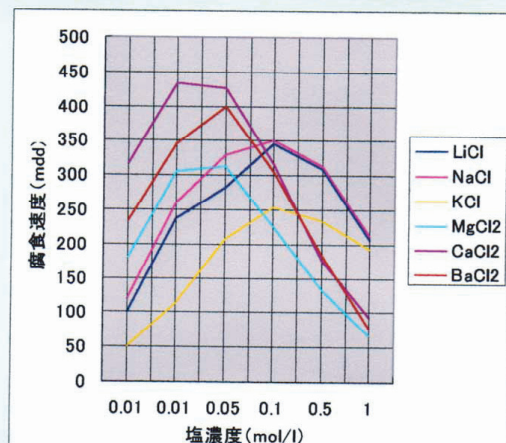
表2-2 相関性の比較(2)

Test	Duration	C	R ²	C+R ²
Montreal	24 months	0.28	0.62	0.9
Michigan Rural	24 months	0.19	0.68	0.87
AISI-D	70 cycles	0.41	0.45	0.86
West Virginia	24 months	0.25	0.58	0.83
QUV-Prohesion	12 weeks	0.2	0.62	0.82
Proving Ground 1	10-yr equivalent	0.72	0.1	0.82
CCT-I	60 cycles	0.21	0.56	0.77
Michigan Urban	24 months	0.15	0.61	0.76
South Florida	24 months	0.4	0.34	0.74
Navistar CCT	100 cycles	0.24	0.49	0.73
Philadelphia	24 months	0.23	0.49	0.72
GM9511P	20 cycles	0.18	0.35	0.53
Hoogovens Method 2	20 weeks	0.37	0.02	0.39
B117 Salt Spray	4 weeks	0.05	0.19	0.24
CCT-III	960 cycles	0	0	0

4. 2 乾湿繰り返し条件と塩の腐食性

佐藤等は種々の塩類溶液の乾湿繰り返し条件下における鋼の腐食特性を調べ、図3のような結果を得ている⁹⁾。

塩類溶液の腐食性(乾湿交互腐食試験方法による)



試験条件 浸漬...25±2℃、1分 試験片:冷間圧延鋼板
乾燥...35±2℃、5分

図 3 塩類濃度と腐食特性

図に示すように、乾湿繰り返し条件下での食塩(NaCl)の最大腐食濃度は約 0.1mol(およそ 0.5wt%)である。また、CaCl₂ は 0.01~0.05mol 付近に最大腐食腐食速度を示している。

4. 3 腐食試験条件

SAEJ2334 および佐藤等の結果から、屋内で塩水噴霧試験装置を用いる腐食促進試験の実曝露試験との相関性を高めるには乾湿繰り返しの条件が不可欠と思われた。この乾湿繰り返して、付着した塩類などの腐食性物資の濃縮が起こり、塩や酸素濃淡による腐食促進効果が期待できる。また、試験温度を高めることで表面処理として最も多く使われている亜鉛の腐食速度を上げる効果も得られると判断した。さらに、大気環境調査結果なども考慮して次のように試験条件を決めた。

なお、試験装置はスガ試験機株式の CASS 装置を行い、塩水噴霧量は JIS Z2371 に準拠した。

表3 試験条件

試験条件	試験溶液	1 サイクルの条件
湿潤繰り返し1	0.5wt%NaCl+0.001N(H ₂ SO ₄ +HNO ₃)pH3.5	50℃、噴霧 8 時間+乾燥 16 時間
湿潤繰り返し2	0.5wt%NaCl+0.1wt%CaCl ₂ +0.0001NH ₂ SO ₄	50℃、噴霧 16 時間+乾燥 8 時間

4. 4試験片の種類と観察方法

試験片:試験片の素材と表面処理の種類を表4に示す。表のように、浸炭処理を施した鋼製ドリルねじ 3 種類、窒化処理後パシベート処理したステンレス製ドリルねじ 2 種類、さらに熱処理を行っていない六角ボルト 3 種類、計 8 種類である。めっき品のめっき厚さは頭部で評価し、±1 μm 以内の誤差のものを 5 本選り出し、アクリル板(70x150x5t)の中央に取り付けた。

表4 試験片の種類

ねじの種類	ドリルねじ		六角ボルト
ねじの材質	SWCH18A	SUS410	SWCH10R
表面処理	A:ユニクロ 5 μ m	D:パシベート 1	F:3価クロメート 5 μ m
	B:ユニクロ 12 μ m	E:パシベート 2	G:ユニクロ 5 μ m
	C:ユニクロ 20 μ m		H:溶融亜鉛 20 μ m

観察方法:屋外は3ヶ月毎、屋内は原則24時間(土日祭日を除く)毎に頭部のみを評価し、肉眼で1箇所でも赤錆が認められると腐食と判断し、腐食したねじの本数(例1本:1/5))を記録し、写真撮影も行った。重慶の曝露地点も同様であるが、観察を研究所の研究員に委ねている関係から1年毎とした。

4.5 曝露場所

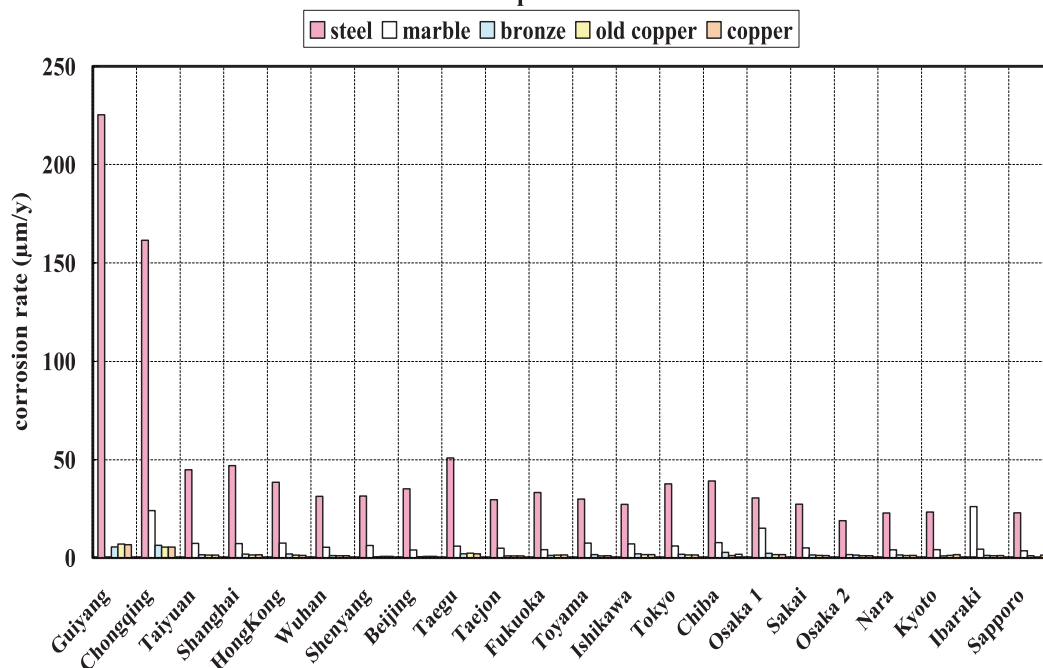
屋外曝露は、気象や大気環境などの情報が得られやすい次の場所で行った。

表5 屋外曝露地点と開始時期

場 所	所 在 と 環 境	曝露開始
静 岡	御前崎、(財)日本塗料検査協会曝露場	平成16年2月
名古屋 1	名古屋市南区 都市部、 周辺住宅地	〃
〃 2	〃 工業地帯、 1より南2km	〃
大 阪 1	大阪市東成区 都市部	〃
〃 2	〃 都市部、1より南1.5km	〃
重 慶	重慶市環境科学研究所屋上、都市部	平成17年2月

参考資料1 東アジアの材料の腐食速度^{10) 11)}

Corrosion rates of the materials exposed to outdoor air in Asian countries

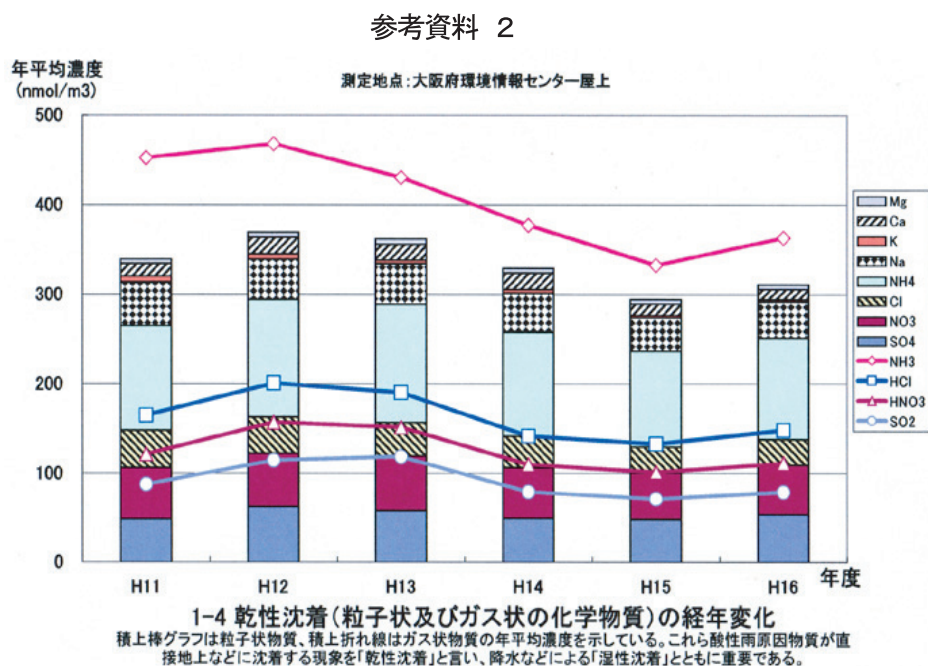


重慶は上海からおおよそ1000km西であるので、日本のように海塩粒子による影響は少ないと思われるが鋼の腐食速度は日本の約6～8倍に達している。これは主に排ガス等や粉塵の影響と考えられる。

5. 研究結果

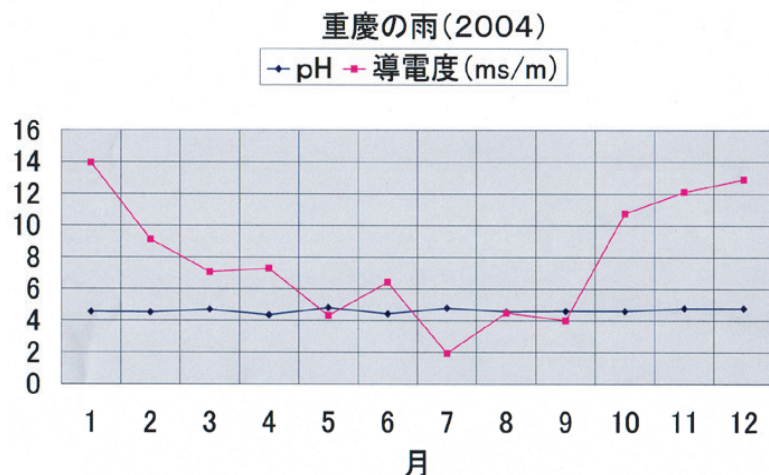
5. 1 屋外曝露環境

曝露地点である大阪市東成区の曝露環境は、大阪府環境情報センターの資料より次のような環境であった。なお、pH4.6～4.8に推移していた。



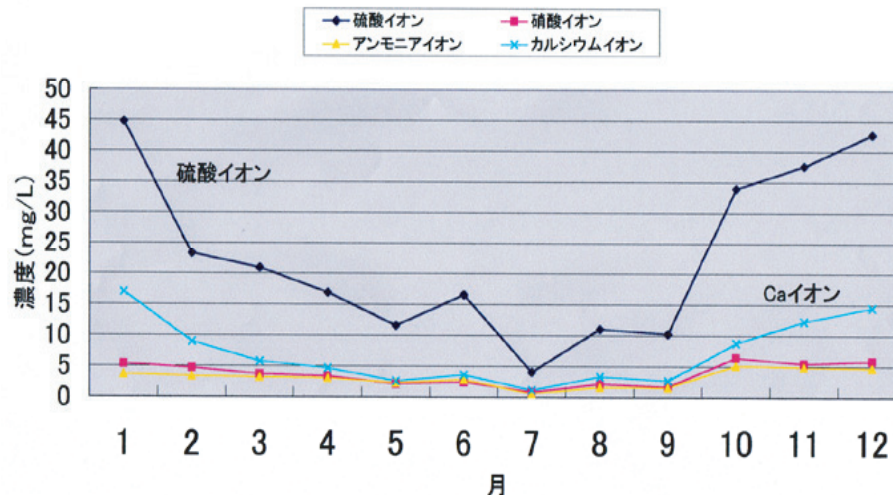
また、重慶で公表されている環境資料は次のとおりであった。

参考資料 3



参考資料 4

重慶の降雨中電解質濃度(2004)



5. 2 曝露試験結果

屋外試験結果: 各地曝露地点で 2 年間試験した結果を図4に示す。日本では、マルテンサイト系ステンレス鋼(D,E)は何れ地点でも早い時期から腐食が認められる。海岸に近い御前崎では特に早い。しかしながら、その後の進行は遅く、2 年経過後ではめっき処理品の赤錆が激しいにもかかわらず錆の進展は少ない。御前崎の 9 ヶ月、重慶の 2 年経過後の腐食状況をそれぞれ写真1、2示す。

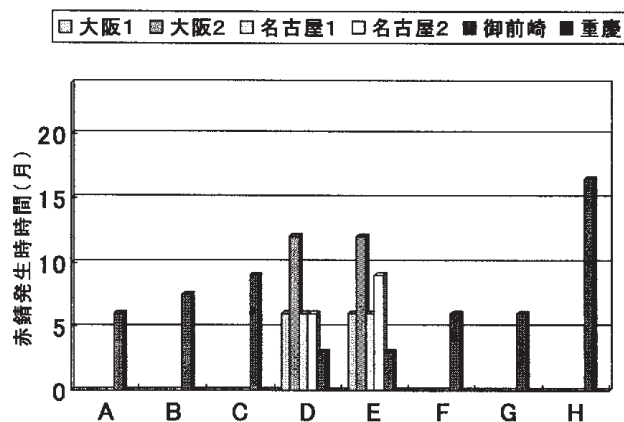


図5 屋外曝露試験結果

写真1 の上 3 種類はドリルねじでめっき厚は上から $5\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ である。9 ヶ月経過すると肉眼では $20\mu\text{m}$ を除き赤錆が発生している。下の 2 種類はステンレスねじであるが、写真では赤錆の発生は多いように思われるが実際は薄い点錆である。

写真2は大阪と重慶の2年後の腐食状況である。写真のとおり、顕著に差が見られたのはステンレスねじである。ステンレスねじは大阪でところどころ赤錆が認められるが、重慶では赤錆がまったく認められない。また、重慶では写真以外の試料にも、膜厚のある溶融亜鉛めっき以外は赤錆が認められるようになり進行してきた。一方、大阪ではクロメート $5\mu\text{m}$ 、3価クロメートに変色程度(赤錆? 不明)の異常が見られるようになった。

曝露期間中、重慶と大阪の気象環境は降雨量、pH、温湿度は大阪と大差が認められなかった。



写真1 御前崎9ヶ月暴露

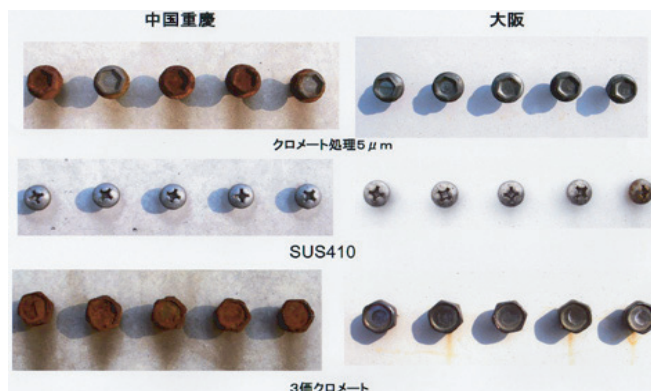


写真2 重慶2年間暴露

上の写真のように重慶では粉塵が多いが重慶市からは粉塵に関するデータが入手できないので、アクリル板上に付着した粉塵を採取し無機質組成を蛍光X線分析した。分析結果を表5に示すが大阪府環境情報センターの沈着粉塵の組成と比較すると重慶では海塩粒子由来のNa,Mgが少ない。

表5 アクリル板付着粉塵の組成

成分名	測定条件	スペクトル	X線強度 (kcps)	分析結果 (mass%)
SiO ₂	Si00	Si-KA	4.4470	29
Cl	Cl00	Cl-KA	2.0992	20
TiO ₂	Hv00	Ti-KA	1.2304	15
CaO	Ca00	Ca-KA	9.7351	13
Al ₂ O ₃	Al00	Al-KA	1.5989	8.5
S	S00	S-KA	1.3665	5.1
Fe ₂ O ₃	Hv00	Fe-KA	2.2177	4.9
P ₂ O ₅	P00	P-KA	0.5040	1.8
K ₂ O	K00	K-KA	1.4915	1.6
MgO	Mg00	Mg-KA	0.0537	1.2
Na ₂ O	Na00	Na-KA	0.0055	0.32

屋内腐食促進試験結果:従来の塩水噴霧試験、新規に考案した試験条件で腐食促進試験を行った。その結果を図6に示す。ユニクロ亜鉛めっき(A~C)において赤錆発生までの耐食性は、亜鉛付着量に比例するが、その他の試料については赤錆発生時間と少し異なることがわかった。

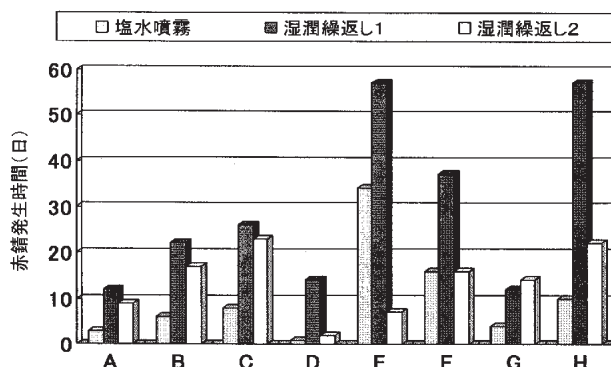


図6 加速腐食試験結果

6. 考察

以上の結果から、屋外曝露試験と屋内の腐食促進試験との相関性を求めた。
得られた結果を図7に示す。

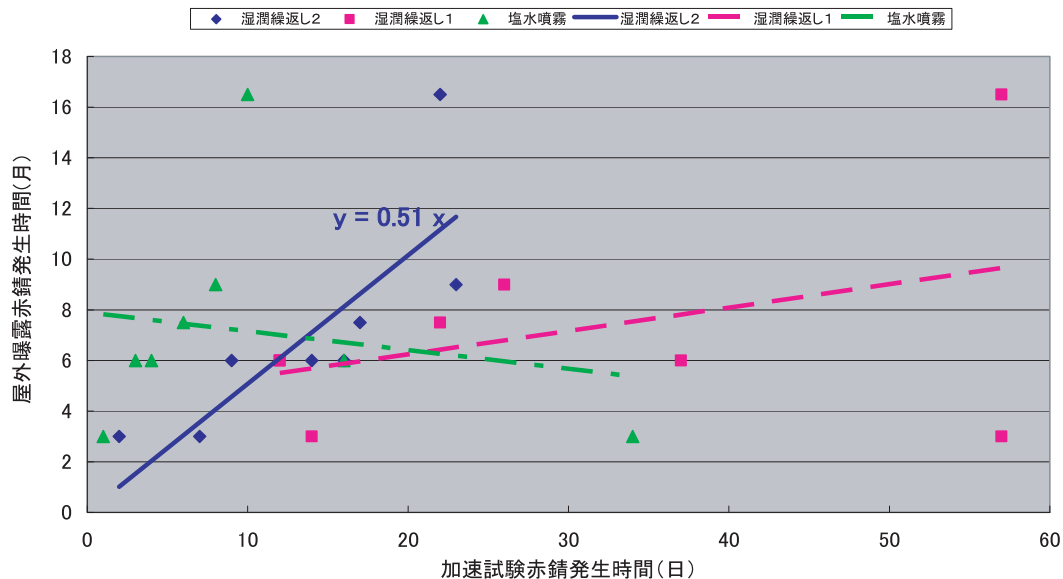


図7 屋外曝露試験と屋内腐食促進試験との相関性

図から湿潤2が御前崎の結果と高い相関性があることが判った。屋内の試験結果から次の式で御前崎での赤錆発生期間を求めることが出来る。

$$Y(\text{屋外赤錆発生期間、ヶ月}) = 0.51 \times \text{試験条件2の赤錆発生時間(日)}$$

$$\text{相関係数 } r = 0.79$$

7. あとがき

曝露と屋内促進試験を行い、相関性を求めた結果御前崎については屋内腐食試験と高い相関が得られた。しかし、今後さらに他の地域での腐食や環境の挙動との検討の重ねることで、信頼性の高い表面処理や材料の腐食寿命予測が可能な促進試験方法を見出し、それをより最適な表面処理方法の開発に活用したい。

なお、今回考案した加速試験方法については、より多くの方々への有効利用をはかるため、関西ねじ協同組合で特許を出願中である。(特願2005-21130)

文献

- 1) 北井敬人：第44回 財団法人スガウエザリング学術講演会要旨p11～12(2006)
- 2) 武藤 泉、杉本 克久：材料と環境、47、p519～527(1998)
- 3) 西村俊弥、片山英樹、野田和彦、小玉俊明：材料と環境、49、p45～51(2000)
- 4) 斎藤 誠、守屋 進：防錆管理、45、(11)、p1～7(2001)
- 5) 黒沢勝登志、伊藤哲司、戸川靖人、紀平 寛、梅原博行：防錆管理、46、(5)、p1～7(2002)
- 6) 木村 肇、大熊俊之：防錆管理、46、(11)、p1～7(2002)
- 7) 梶山浩志、藤田 栄、鷺山 勝：JFE技法、12、(5)、p36～41(2006)

- 8) US Army Corrosion Summit 2002
- 9) 佐藤幸弘: 大阪府立工業奨励館報告、No.47(1969)
- 10) 佐藤幸弘他: 防錆管理、41、p1～11(1997)
- 11) 古明地、辻野、前田、佐藤他: 大気環境学会誌、38、(4)、258(2003)

表面処理グループのメンバー(敬称略)

佐藤幸弘(八尾市中小企業サポートセンター)
 奥村和久(株式会社ヤマヒロ)、北井敬人、竹田聖(ケーエム精工株式会社)、
 北尾八三(日産ネジ株式会社)、北野克史(株式会社ミヤガワ)、
 上岡優(日本パワーファスニング株式会社)、佐野芳和(サカモト工業株式会社)、
 出羽弘(株式会社丸エム製作所)、豊田正喜(株式会社巴製作所)、
 藤原廣二、東野宏治(フジテック株式会社)、松田敏雄(有限会社アールケイ興産)

活動の記録

第1回(H15.6.6)～第2回(H15.7.29)

研究テーマの選定、文献データの収集

第3回(H15.7.29)～第4回(H15.12.9)

試験サンプルの作成、加速試験条件の決定

第5回(H16.2.24)

屋外暴露試験片の設置状況説明、塩水噴霧加速試験結果報告

第6回(H16.5.25)

湿潤繰り返し加速試験結果、屋外暴露試験3ヶ月後結果報告

第7回(H16.8.26)

屋外暴露試験6ヶ月後結果報告、ステンレス腐食進行試験内容検討

第8回(H16.11.2)

屋外暴露試験9ヶ月後結果報告、湿潤繰り返し試験条件の見直し

第9回(H17.2.22)

屋外暴露試験1年後結果報告、改良湿潤繰り返し試験の相関性検討

第10回(H17.5.13)

屋外暴露試験1年3ヶ月後結果報告

第11回(H17.7.28)

屋外暴露試験1年6ヶ月後結果報告、特許申請

第12回(H17.11.8)

屋外暴露試験1年9ヶ月後結果報告、腐食減量調査報告、追加試験検討

第13回(H18.2.10)

屋外暴露試験2年後結果報告

第14回(H18.5.12)

屋外暴露試験2年3ヶ月後結果報告、追加試験経過報告

第15回(H18.8.8)

屋外暴露試験2年6ヶ月後結果報告、追加試験結果報告

第16回(H18.11.6)

屋外暴露試験2年9ヶ月後結果報告、追加試験片頭部観察結果

第17回(H18.12.18)

屋内加速試験条件の決定

成果発表

H18.11.6: スガウエザリング学術講演会

講師: 北井敬人(ケーエム精工)

H19.2.2: 関西ねじ協同組合主催普及講演会

講師: 佐藤幸弘(八尾市中小企業サポートセンター)