ねじの腐食寿命予測と試験方法の検討（Ⅲ）

関西ねじ協同組合　研究開発委員会
表面処理グループ

１．はじめに

建築構造物の屋根や外壁などを締結するねじなどのファスナー金物は、近年、安全や環境対策およびコスト低減のために、素材や表面処理製品を問わず、多くの部材について、１０年や２０年といった長期間にわたる耐用年数への予測を強く求められている。これに対応する装置は既に開発されているが、設定する試験条件が多く、しかも実環境との相関性に課題がある。また、装置の導入は中小企業への負担ともなる。

さらに、中小企業がこれらに単独で対応すると技術、時間、経費等が過大となり、研究成果についての信頼性を得ることも難しい。

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置し、共同研究を続けてきた。その結果、既存の塩水噴霧試験装置（JISZ2371）の性能範囲内で設定が可能な試験条件を見出し（特願２００５－２１１３０)、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。

その結果、屋外曝露試験と相関性のよい試験条件を見出し、成果を試験評価方法の特許として申請した。

平成 20 年度も更に相関性と加速性を高めるため、引き続き検討を加えることにした。この事業について、平成 20 年度は大阪府の地域地場産業等振興対策費補助事業の支援を受けることが出来た。ここにその事業の成果を報告する。

２．研究目的

研究目標は次の通りである。

１）一般によく設置されている CASS 試験装置や塩水噴霧試験装置をベースとし、この装置の性能範囲内で、屋外曝露と相関性があり促進性と操作性の高い試験条件を見出す。

２）試験に伴う排水などで環境への負荷が少ないこと。

３．実験方法

３．１　促進試験方法の概略

塩水噴霧試験は、屋内腐食試験としてよく知られ、ISO9227、JIS Z2371、ASTM B117、DIN50021 等で規格化されている。試験は 5wt%の中性食塩水（NaCl）を用いて温度 35℃下で連続噴霧され、多くの表面処理や金属製素材の耐食性の評価に使われている。

しかしながら、得られる結果は実使用と相関性が低く、材料の耐食性の寿命予測に繋がらない。そこで実使用との相関性を高めるため、塩水噴霧の温度や時間を変え、湿潤や乾燥の過程を加えるなど試験条件に創意工夫した複合サイクル試験方法が開発され装置として販売されている。

自動車部品用の耐食評価に適用されている主なものを列挙すると、JASO M610、CCT－Ⅰ、CCT－Ⅱ、CCT－Ⅳ、TOYOTA　TSH1555G、HONDA CCT-A、MAZDA　MCT-2M、GM9540P/B、NISSAN　CCTⅣ、VW　PV1210、Volvo STD 1027、および SAE J 2334 などがある。

試験条件の概略を表１に示す。腐食促進試験方法については既に多くの報告がある[1)～6)]

表１　主な試験規格と試験条件の概略

試験規格	試験条件
GM9540P	塩水噴霧（組成：0.9%NaCl,0.1%CaCl,0.25%NaHCO3、pH6-8、25℃）8 時間→湿潤（50℃、95%RH）8 時間→乾燥（60℃、25%RH）8 時間）
JASO610	塩水噴霧（組成：5wt%NaCl、35℃）2 時間→乾燥（60℃,20%RH）4 時間→湿潤（50℃、＞95%RH ）
CCT-1	塩水噴霧（組成：5wt%、35℃）4 時間→乾燥（60℃、＜35%RH）2 時間→湿潤（50℃、＞95%RH）2 時間
HONDA	湿潤（40℃、＞95%RH）2 時間→塩水噴霧（組成：5wt%NaCl、35℃）2 時間→乾燥（60℃、20%RH）1 時間→湿潤（50℃、＞95%RH）6 時間
TOYOTA	塩水噴霧（組成：5wt%NaCl、35℃）8 時間→乾燥（70℃）2 時間→湿潤（50℃、＞95%RH）2 時間→冷凍（－20℃）2 時間→乾燥（室温）10 時間
SAE J2334	湿潤(50℃,＞95%RH）6 時間→塩水浸漬（組成：(0.5%NaCl+0.1%$CaCl_2$＋0.0075%$NaHCO_3$）15 分→乾燥（60℃,50%RH）17 時間 45 分
JASO609	噴霧（組成：5wt%NaCl＋0.12vol%HNO3+0.173vol%HaSO4+0.228wt%NaOH, pH=3.5,35℃)2 時間→乾燥（60℃、＜35%RH ）4 時間→湿潤（50℃、＞95%RH）

また、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[7)]。この報告では実暴露との相関性を、相関係数（C）＋決定係数（R^2）＝２を

最高点とする方法で評価されている。

評価結果を抜粋したものを表２に示す。最高点は SAEJ2334（SAE:Society Automotive Engineers）である。ついで酸性雨溶液を用いる Acid Rain CCT（CCT:Cyclic Corrosion Test）の相関性が良いが、塩水噴霧試験（ASTMB117）の相関性は極めて低い。

表２　加速試験方法と屋外暴露との相関性[2)]

試験方法	C+R²
SAEJ2334	1.93
Acid Rain CCT	1.75
CCT－Ⅳ	1.60
GM9540P(B)	1.43
JASO M610	1.42
CCT－Ⅰ	0.77
Salt Spray B117	0.24
備考：Round Robin Test 結果より抜粋した。	

３．２．試験

３．２．１　屋内試験の条件

（１）ISO 16151 A 法

噴霧溶液：5wt%NaCl　pH≒3.5（硝酸、硫酸の混合酸性溶液）

液の調整方法：

5wt%NaCl 溶液：１０L

硝酸（HNO3、密度：1,42 g/ml）12mL、

硫酸（H2SO4、密度：1,84 g/ml）17,3 ml、

10wt%NaOH で pH が 3.5±0.1 になるように調整する。(約 300mL 必要)

試験条件：次の条件を 1 サイクルとする。

酸性食塩水溶液噴霧（35℃±1℃、2 時間）→乾燥（60℃±1℃、4 時間）→湿潤（50℃±1℃、2 時間)。

試験時間：90 サイクル（30 日間）

（２）改良腐食試験方法

腐食試験で試験溶液の腐食性を高める方法として、溶液の酸性化と酸化剤の添加がある。しかし、塩化第二銅のような金属系の酸化剤は噴霧により試料表面を汚染させるおそれがある。そこで、液の安定性に課題があるが塩類溶液の腐食性を高める過酸化水素を添加した噴霧溶液を改良腐食溶液とした。

溶液の組成：

0.2wt%MgCl2+0.2wt%CaCl2+0.1wt%NaCl,pH≒４（0.0001N 硫酸）

調整液として試薬特級の過酸化水素を約１vol%添加する。

試験条件：

温度；50℃±2℃、

溶液噴霧16Hr＋乾燥8Hr（湿度20～30%RH）⇒1サイクル

試験時間:20 サイクル＋30 サイクル、計 50 サイクル試験。

（３）特許申請法（以下 FCK 法（関西ねじ協同組合法）と呼ぶ）

噴霧溶液:0.5wt%NaCl＋0.1wt%CaCl2、pH≒4　（0.0001N 硫酸）

温度；50℃±2℃、

溶液噴霧16Hr＋乾燥8Hr（湿度20～30%RH）⇒1サイクル

試験時間：40 サイクル

（４）異種材料接触による影響試験

１）ねじの種類

表３のねじを異種金属接触の影響を調べるために用いた。

表３　異種金属接触試験用ねじの種類

ねじの種類	材質と表面処理	ねじ寸法
A	SWCH18A、ﾕﾆｸﾛ5μm	8x35mm
E	SUS410、パシペート1	7x16mm
K	SWCH18A、複合皮膜処理1	8x35mm

２）締結相手材

締結相手材として次の２種類を用いた。

アルミニウム板（AL）：1000 番台のアルミ板（寸法：約 1x70x100mm）

ガルバリウム鋼板（AZ）：アルミ・亜鉛の合金めっき

（寸法：約２ x 70x100mm）

３）締結方法：

板の中央部にねじを首下まで確実に締結したのち、板の各端面を耐水のシールテープで被覆した。締結方法を写真１に示す。

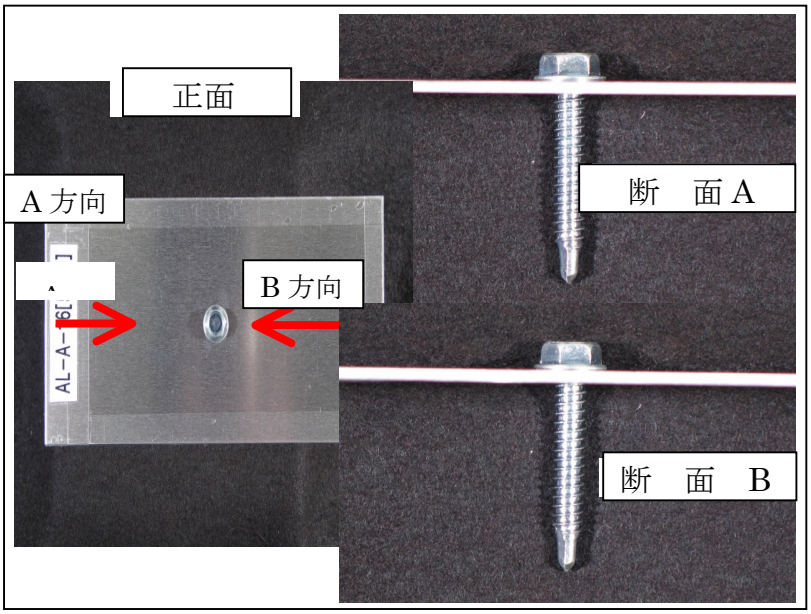


写真１　締結方法の外観

4）試験方法と条件：

試験方法：特許申請法（FCK 法）による。

試験時間：30 サイクル（30 日間）

（５）試験装置と噴霧条件

試験装置；スガ試験㈱製　型式；ISO-3-CYR 型

溶液噴霧条件：JISZ2371、塩水噴霧試験方法に準拠した。

写真２　　装置の外観

（６）評価方法

ねじの耐食性の寿命は、使用目的から本来は締結力の低下で判断すべきである。しかしながら、大多数の顧客からメーカへは締結力の低下ではなく目視によるさびの発生でクレームとなることが多い。

そこで、ねじの耐食性の評価は、暴露したサンプル 5 本中 1 本でも赤さびが目視で認められた時間をさび発生時間（寿命）として評価し、写真に記録することにした。

３．３　試験片の種類

試験片は従来の A～H のほかに I～T の試料を追加した。

種類とねじの材質および表面処理を表４、５に示した。そのうち、G および H の試料は準備の都合上、宮古島と屋内腐食試験には暴露できなかった。したがって、今年度は総計 18 種類となった。

これらの試料のめっき厚みは全て頭部で測定し、規定の膜厚のものだけを試験用の試料として選別した。

表４　　継続試験片の種類

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　5μm	D：ﾊﾟｼﾍﾞｰﾄ　1	F:３価ｸﾛﾒｰﾄ 5μm
	B:ユニクロ 12μm	E：ﾊﾟｼﾍﾞｰﾄ　2	G:ﾕﾆｸﾛ５μm
	C：ユニクロ 20μm		H:溶融亜鉛 20μm

表５　　新規試験片の種類

ねじの種類	ドリルねじ		
ねじの材質	SWCH18A	SUS410	18-8 ステンレス
表面処理	I:ｸﾛﾑﾌﾘｰ複合皮膜処理Ⅰ	P:すずめっき	S:SUS305J1 パシベート
	J:ｸﾛﾑﾌﾘｰ複合皮膜処理Ⅱ	Q:複合皮膜処理 1	T:XM7 パシベート
	K:複合皮膜処理 1	R:複合皮膜処理 2	
	L:複合皮膜処理 2		
	M:ふっ素樹脂		
	N:アクリル樹脂		
	O:水溶性樹脂		

３．４　屋外曝露試験

３．４．１　曝露場所

引続き、従来の場所で腐食状況を定期的に観察し続けた。

表６に暴露地点の所在と試験開始の時期を示す。

表６　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　1	中国重慶市環境科学研究所、都市部	平成 17 年 2 月
重　慶　2	中国、四川省重慶（江津市）都市部 重慶市内より南西 20km	平成 18 年 2 月
宮古島	沖縄県宮古島市、（財）日本ウェザリングテストセンター曝露場	平成 19 年 7 月

備考）重慶１：試料 A～H、重慶２：試料 I～S を曝露

３．４．２　曝露場所の環境

（１）気象環境：表７に国内各地の気象データを示す。

中国、重慶での温湿度および降水量は宮古島と類似していた。

表７　国内各地の気象データ

項目	宮古島	大阪	名古屋	御前崎
平均温度（℃）	24	17.6	16.6	17
平均湿度（%）	75	61	61	74
降水量（mm/年）	1950	962	1269	1958
日射時間（Hr）	2009	2124	2125	2252

出展：気象庁データ

（２）環境因子

１）pHおよび電導度

暴露地点の雨水に含まれる電解質等は、EANET（2007）の公開資料および各府県の環境白書から引用した。また EANET の宮古島は観測地点でなく、沖縄本島北部の辺戸岬のデータを参考とした。

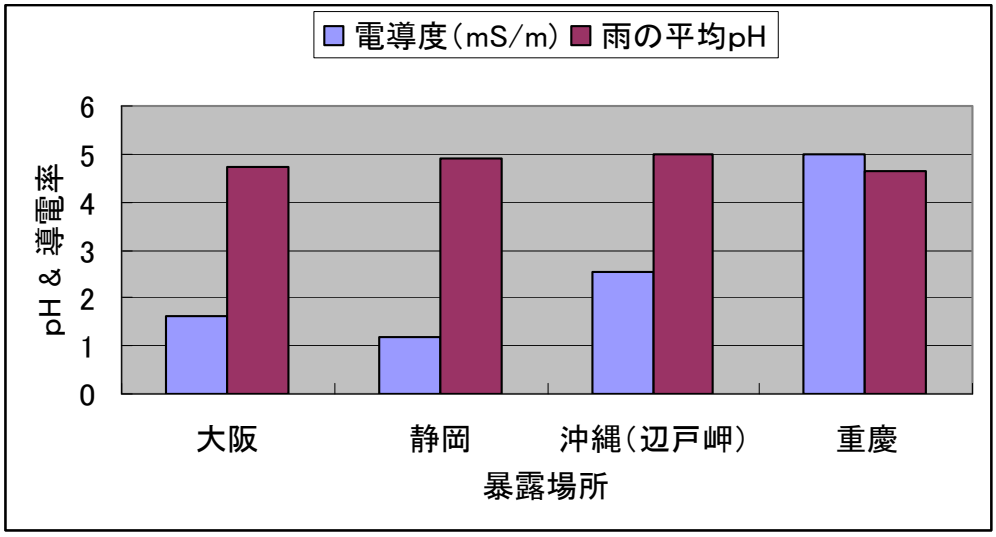


図１　pHおよび電導度（mS/m）

図１のように、雨水のｐＨは 4.65～4.99 のすべて弱酸性で、大阪と重慶はほぼ同じである。しかし、重慶は暴露地点の中で雨に含まれる電解質の総量が最も多い場所で、大阪や静岡の約３倍、沖縄のおおよそ２倍である。

２）雨水中の各イオン種の濃度

腐食には雨水に含まれるイオンが影響を及ぼす。

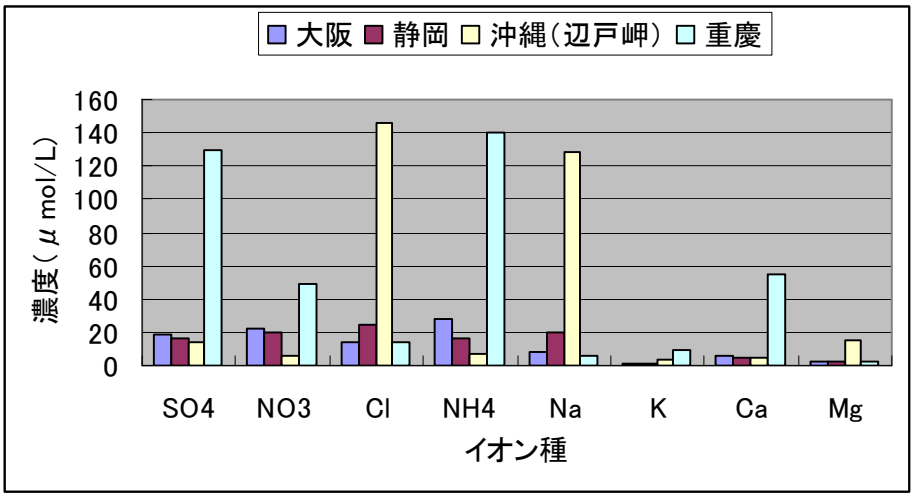


図２　雨水中の各イオン種の濃度

雨水に含まれるイオン種は図２のとおりである。重慶ではアンモニウムイオン、硫酸イオン、硝酸イオンの多いことが特徴である。沖縄では海塩粒子組成の Na,Cl が多く、これらが沖縄と重慶の雨水の電導度を上げている。また、沖縄をはじめとして国内では Mg が多いことが特徴である。（例えば重慶 2.8μmol/L、沖縄 14.8μmol/L）

４．試験結果

４．１　屋外暴露試験結果

宮古島：宮古島で暴露した試料の写真を写真３に示す。写真は下が北側になるので、試料の腐食は右上、北東側が腐食していることになる。この暴露地点では他の試料にもこのような腐食傾向が見られた。

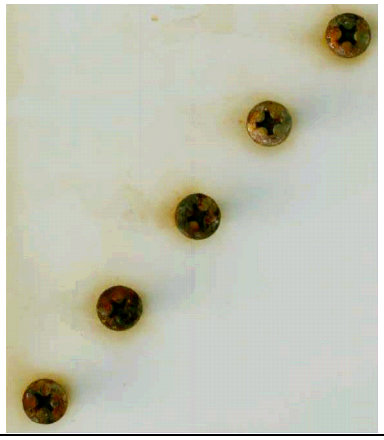
試料 A	試料 D
	

写真３　宮古島の屋外曝露試験結果（15 ヶ月曝露）

重慶と大阪：重慶と大阪の暴露試験結果を写真４に示す。

大阪の SUS410 のさびは、暴露後数ヶ月で現状のように腐食したものである。現在、僅かに増えたがそれほど多く進展していない。

重慶では写真に示すように、現在でも腐食は見当たらない。

ユニクロ処理した試料は、大阪ではねじ部で腐食があるものの、写真のように、頭部にはさびの発生がない。一方、重慶ではユニクロ厚み 12μm 以下の総ての試料が写真のように腐食し、18μmでも 5 本中 2 本に腐食が認められている。大阪と重慶の腐食傾向の相違については調査中である。

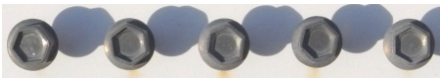
場所	試料 A（ユニクロ５μm）	試料 D（SUS410,パシベート１）
大阪		
重慶		
備考：暴露期間、重慶：53 ケ月　大阪：57 ヶ月		

写真４　重慶と大阪の腐食状況

御前崎：（財）日本塗料検査協会の御前崎暴露試験場に暴露した試料（I～T）の外観を写真５に示す。

赤さびの腐食程度は、I,K,P≫N,O＞L,M,T＞J,Q,S＞R である。

この暴露地点では J,L,Q,R,のような有機物+無機質の複合処理材が耐食性を示している。また Q,R のように素地がステンレス（SUS410）の場合にはさらに耐食性は向上する。しかし、試料 P のように Sn めっきは素地に対してほとんど防食効果がない。

不働化処理を行ったオーステナイト系ステンレス鋼（S,T）のねじの耐食性は S＞T であり、XM7（試料 T）は SUS305 より耐食性が劣った。

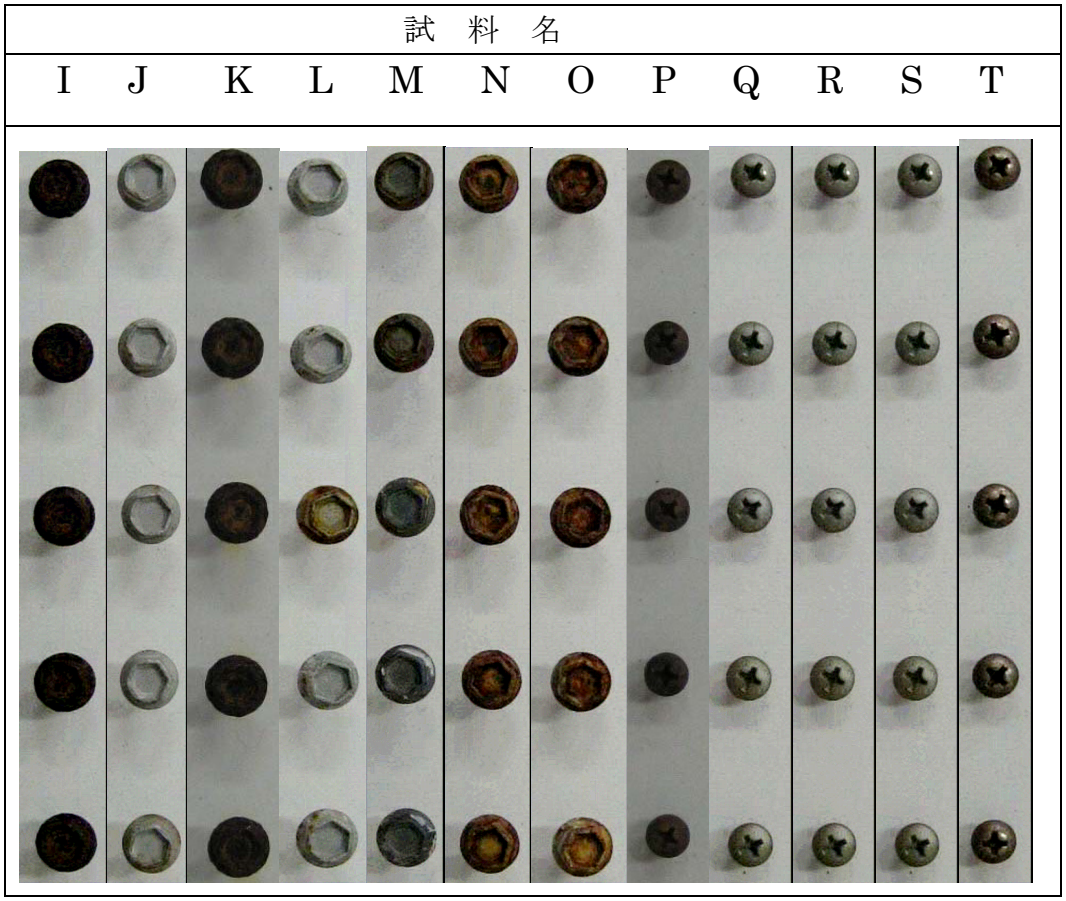


写真５　御前崎の腐食状況（33 ヶ月暴露）

４．２　屋内加速試験の結果

４．２．１　改良腐食試験およびISO16151A法の腐食促進性

1）ユニクロめっきの腐食特性

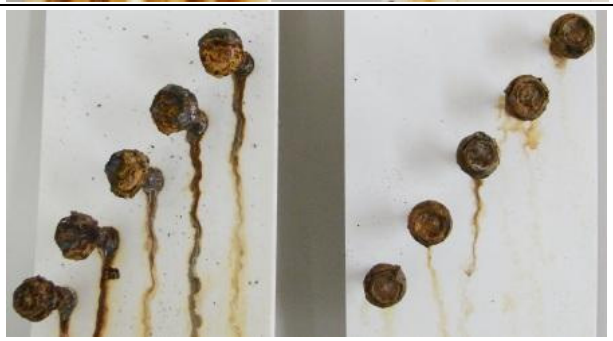
試料名	試験方法	
	改良腐食試験	ISO16151　A法
A ﾕﾆｸﾛ ５μｍ		
B ﾕﾆｸﾛ １２μｍ		
C ﾕﾆｸﾛ １８μｍ		

写真６　試験後のユニクロめっきの外観

写真のようにユニクロに対して、改良腐食試験法はISO16151A法より腐食の加速率は高い。何れの試験条件でもめっき厚による耐食性の差異がよく現れている。

２）ステンレス鋼の腐食特性

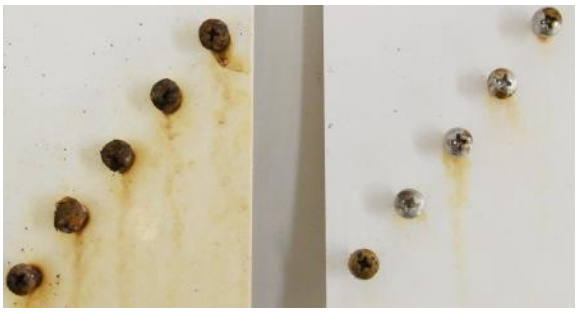
試料名	試験方法	
	改良腐食試験	ISO16151　A 法
D SUS410 パシベート（1）		
E SUS410 パシベート（2）		

写真７－１　ステンレスの試験後の外観

試料名	ISO16151A 法	改良腐食試験	FCK 法
S SUS 305J1			
T SUS XM 7			

写真７－２　各試験法の腐食促進の程度

各試験法の腐食の加速性は、改良腐食試験＞FCK 法＞ISO16151A 法であった。また、ステンレスの腐食の加速には過酸化水素の添加が有効であった。

３）複合皮膜の腐食特性

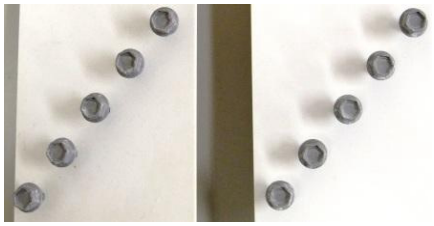
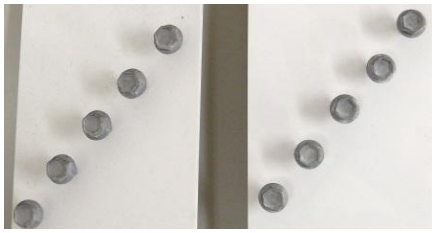
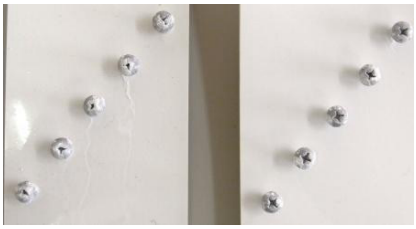
試料	試験方法 改良腐食試験　　ISO16151　A 法	試料	試験方法 改良腐食試験　　ISO16151　A 法
I		M	
J		N	
K		O	
L		P	
Q		R	

写真８　複合皮膜処理材の試験後の外観

写真のように、I~L、Q、R の複合皮膜処理では試験法による差が少ないが、M、N、O の樹脂皮膜および P では ISO16151A 法よりも改良腐食試験方法の方に腐食の促進性が見られる。

4）異種金属接触腐食

試験方法：FCK 法(関西ねじ協同組合の促進腐食試験方法による)

ねじの種類	アルミニウム板（AL）	ガルバリウム鋼板（AZ）	ねじの単独暴露
A SWCH18A ユニクロ5μm			
E SUS410 パシベート1			
K SWCH18A ダクロ PLUS1			

写真９　ねじの下地金属に及ぼす影響（試験時間：40 日間）

写真９に示すように、ねじの耐食性が低いと溶出した鉄イオンによって、アルミニウム板（Al)、ガルバリウム鋼板（AZ）にかなりの影響を及ぼしている。しかし、AZ 板はその影響が少ない。

また、SUS410 も同様に下地へ影響を及ぼし下地の金属に白さびの発生が見られる。しかし、鉄イオンの溶出がないので A 試料より少ない。

ねじの試料単体曝露では K（複合皮膜処理１）はセットとあまり変りはないが A および E の材料は下地金属と接触することにより腐食が軽減され、下地材料による防食効果が認められる。

５）相関性

試料毎に屋外暴露と屋内加速試験との相関係数（R^2）を求めた。

その結果を表８に示す。

表８　屋内加速試験と屋外暴露試験の相関係数（R^2）

暴露場所	ISO16151A 法	改良腐食試験	FCK 法
御前崎（A~T）	0.201	0.440	0.520
〃　（A~F）	0.167	0.999	0.623
〃　(I～T)	0.126	0.679	0.913
宮古島（A~T）	0.257	0.079	0.126
〃　（A～F）	0.120	1	0.950
〃　（I～T）	0.393	0.119	0.964

相関係数は、暴露地点、屋内腐食試験条件および表面処理の種類によって変化している。この相関係数の変化は次のようなことが要因と思われる。

1）環境因子による劣化機構の変化。

2）評価方法。

表面処理層が溶解し流失する基本的な腐食因子は水、酸素、塩類であるが、実際にはイオンの種類と濃度、温湿度、酸素供給などの多くの環境因子や物理的な制御が金属の腐食反応に影響を及ぼしており、それぞれの因子の関与の状態はよく解らない。腐食試験は、試料と試験条件や曝露地点での環境因子の組み合わせより成り立ち、試験条件により前処理の効果が逆転した報告もあるので[8)]、多少の相関係数の変化もやむを得ないと思われる。

また、研究グループでは、顧客クレーム内容に基づき『5 本中に 1 本のねじに赤さびが見られた時を寿命とする』の定義に決めたことも相関性を低くする要因と考えられる。

そこで、相関性の総合評価を Round RobinTest の報告による、$C+R^2$ で評価することにした。その結果を表９に示す。今回実施した試験条件では特許申請を行った FCK 法の相関性が最もよかった。

表９　Round Robin test 法による相関性評価

試験方法	$C+R^2$
ISO16151A 法	0.613
改良腐食試験	1.353
FCK 法	1.402

５．まとめ

以上の研究結果から次のような知見を得た。

１．FCK 法は国内での屋外暴露場との相関性が他の促進試験条件よりよい

２．FCK 法はねじの寿命予測試験法の標準評価法として推奨できる。

３．実際の使用状態を模擬して、アルミニウム板やガルバリウム鋼板にねじを締結してＦＣＫ法による加速試験を実施したところ、耐食性の比較的低いねじで、下地金属と接触することにより、腐食が軽減された。

４．加速性については更なる検討が必要である。

５．実際に流通している量産されたねじで、同一赤錆発生寿命が再現されるか確認が必要である。

引用文献

１）武藤　泉、杉本　克久：材料と環境、４７、ｐ５１９～５２７（１９９８）

２）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）

３）斎藤　誠、守屋　進：防錆管理、４５、（１１）、ｐ１～７（２００１）

４）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）

５）木村　肇、大熊俊之：防錆管理、４６、（１１）、ｐ１～７（２００２）

６）梶山浩志、藤田　栄、鷺山　勝：ＪＦＥ技法、１２、（5）、ｐ３６～４１（２００６）

７）US　Army　Corrosion　Summit　2002

８）奥村　美明　：TECHNO-COSMOS　ｐ３９、Vol.２１（２００８）

表面処理研究メンバー（敬称略）

奥村和久（㈱ﾔﾏﾋﾛ）、大場康弘（㈱コクブ）、北井敬人、竹田聖（ｹｰｴﾑ精工㈱）、
北野克史（㈱ミヤガワ）、北尾八三一（日産ネジ㈱）、上岡優（日本ﾊﾟﾜｰﾌｧｽﾆﾝｸﾞ㈱）、
佐野芳和（ｻｶﾓﾄ工業㈱）、田中良典（田中熱工㈱）、出羽弘（㈱丸ｴﾑ製作所）、
豊田正喜（㈱巴製作所）、藤原廣二、東野宏治（フジテック㈱）、
松田敏雄（㈲ｱｰﾙｹｲ興産）

活動の記録

会合：H20.5.9、H20.8.6、H20.11.25、H20.3.2　全体会合

発表：H20.9.17　（社）大気環境学会、金沢