



関西ねじ協同組合



ねじの腐食寿命予測と試験方法の検討(IV)

1. まえがき

一般に、表面処理材の耐食性の評価試験として塩水噴霧試験が行われている。 しかしながら、塩水噴霧試験は品質管理としては優れているが、顧客が求める実環境で の寿命予測を行うことは難しい。一方、世界経済の変遷は企業活動をグローバル化させ、 自社の提供した締結材は、製品に付随して諸外国の異なる環境で使用される状況も想定 される。したがって、国内外にむけても製品の実曝露環境下における寿命予測に関する 情報の提供が必要となっている。

そこで、関西ねじ協同組合では、ねじやファスナーなど締結材の実環境での寿命予測 を行うため、平成14年から活動の一環として表面処理グループを設け、平成15年か ら、大阪(2ヶ所)、名古屋(2ヶ所)、御前崎、宮古島および中国重慶市(2ヵ所)での屋 外曝露試験を行い、国内は3ヶ月毎、国外については1~2回/年の観察を続けてきた。

一方、屋内腐食促進試験には装置として、多くの組合員の活用に配慮して CASS 仕様にも対応できる複合サイクル試験装置(㈱スガ試験機製)を用いた。溶液組成はそれ ぞれの曝露地点の降雨 pH と湿性環境因子のデーター¹⁾、さらに試験に伴う排水にも考 慮して選定した。濃度は凍結防止剤用塩類の腐食特性²⁾を参考にして設定した。また、 多くのねじの素材は鉄とその合金であるステンレス鋼であり、その防食には素地金属に 対して犠牲作用を示す亜鉛系の金属が表面処理として多用されていることから、腐食促 進効果を上げるためには試験溶液の酸性化は不可欠と思われ、次のような試験溶液と試 験条件を考案(以下これを FCK 法と呼ぶ)し、研究成果として特許を取得した。 但し、この特許は研究成果の証しであり使用に際しての特許使用等の請求は一切行わな いものである。

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

温度・試験時間:50℃噴霧16hr+乾燥8hrを1サイクルとする。

この溶液は、pH を除いて Round Robin Test 結果³⁾で実環境と最も相関性がよい SAE J 2334(SAE:Society Automotive Engineers)と組成がよく似ている。

以後、屋内での腐食試験は、この FCK 法や ISO16151(2005.10.15 制定) A 法との比較、および FCK 法のより一層の腐食促進率の向上を目指して検討を加えてきた。

これらの研究開発に対し次のような公的な支援を受け、得られた成果は組合員のみでな く、一般にも広報活動を行ってきた。

> 平成 18 年度:大阪府地場産業等振興対策費補助事業 平成 19 年度:大阪府地場産業等振興対策費補助事業 平成 20 年度:大阪府地場産業等振興対策費補助事業 平成 21 年度:大阪府地場産業等総合活性化補助事業



2. 研究目的

従来からよく行われている塩水噴霧試験(ISO9227、JISZ2371、ASTMB117、 DIN50021 など)は品質管理として普及しているが、実曝露試験との相関性に課題があ り表面処理材の耐食性寿命の予測に繋がらない。また、自動車部品用に開発された多く の腐食促進試験方法を組合員が適用するには装置価格と維持に課題もある。我々が開発 した FCK 法はこのような課題に対応でき、さらに ISO16151(2005 制定)のA法よりも 国内沿岸部の屋外曝露試験結果との相関性がよいことも判った⁴⁾。

これらの信頼性の向上と活用範囲を広げるためさらに次の研究を行った。

- 1) 従来から行っている屋外曝露地点での観察を引き続き実施する。
- 2) 締結する相手材の異種金属接触への影響を調べる。
- 3)一般流通品から無作為に試料を入手し、その耐食性の評価を FCK 法により行う。

3. 実験方法

(1) 屋外曝露試験

1) 試験片

屋外曝露試験を行った試験片の種類と材質および表面処理の一覧表を表1に示す。 試験片の内、A~H は平成16年度から曝露(重慶は平成17年)、I~T は平成18年度 より試験を開始した。

種類		ドリルねじ		六角ボルト
ねじの材質	SWCH18A	SUS410 系	SUS304 系	SWCH10R
	A:ユニクロ 5μm	D: //›››ኣ –ኑ 1		F:3価クロメート 5μm
	Β:ユニクロ 12μm	E:パシベート 2		G:ב=ታם 5 µ m
	C:ユニクロ 20µm			H:溶融亜鉛 20μm
	I:クロムフリー	P:すずめっき	S:SUS305J1	
表面処理	複合皮膜処理 I		パシベート	
	J : クロムフリー	Q:複合皮膜処理 1	T:XM7	
	複合皮膜処理Ⅱ		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:フッ素樹脂			
	N:アクリル樹脂			
	O:水溶性樹脂			

表1 試験片の種類



2) 屋外曝露場所

曝露は従来と同じ調査地点である。場所と曝露試験の開始時期を表2に示す。

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	11
大 阪 1	大阪市東成区都市部	11
<i>n</i> 2	<i>n</i> 都市部、1より南 1.5km	11
重慶1	重慶市環境科学研究所、都市部	平成 17 年 2 月
重慶2	江津市、西南工業技術研究所 曝露場,1より南西 20km	平成 18 年 2 月
宮古島	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

表2曝露場所と試験開始

3) 観察方法:国内の曝露地点では3ヶ月毎に頭部を目視観察する。国外は1~2回/年 程度とし、必要に応じて観察回数を増やした。腐食の程度は、顧客からのクレームを 考慮して、目視によりねじ頭部に一部でも赤さびが認められる時間(これを赤さび発 生時間とする)と本数(例1本:1/5)を記録し、同時に写真撮影を行った。

(2) 異種金属接触の影響

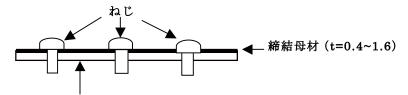
ねじは素材と異なった材料に取り付けられて使用されることが多い。そこでは異種金 属材料との接触による腐食、いわゆる電食が生じる可能性がある。電食は顧客からの問 い合わせ案件の中でもかなり多く、これらに対する情報の提供が必要である。

そこで、市販の建築用金属板にねじを取り付け、FCK 法で評価した。締結材とねじ 部の組み合わせを表3、方法を図1に示す。ねじと締結相手材の腐食状態を観察した。

締結母材	ねし	こ部材	
アルミサッシ(アルミ板)	t=1.60		
電気亜鉛めっき鋼板	電気亜鉛めっき鋼板 t=0.37		
ステンレス鋼板	t=0.38	素材	表面処理
(SUS304-2B)		SWCH18A	ユニクロ
ZAM 鋼板	t=0.35	SUS410	パシベート
カラー鋼板	t=0.55	SUSXM7	パシベート
ガルバ鋼板(素地)	t=0.62		
ガルバ鋼板(カラー)	t=0.45]	
銅板	t=0.40		

表3 異種金属接触用試験片の種類





支持板:変性ポリエチレンテレフタレート(3mm)

図1 異種金属接触試験片取り付け方法

(3)市場流通品の耐食性の評価

ねじは数千本~数十万本を1ロットとして生産する。生産工程上のばらつきや梱包、 運搬時の損傷により耐食性にもばらつきを生じることが予想される。

そこで市場に流通しているドリルねじを無作為に入手しその耐食性を評価した。なお、 入手試料はメーカーへの商品確認は行っていない。

1) 試料

表4 市場品の種類

	衣4 印笏印07座短	
試料番号	処理内容	素材
1	金属亜鉛、アルミフレーク入り複合皮膜	SWCH 低炭素鋼
3	SUS410M1 パシベート	SUS410 系
4	クロム系亜鉛アルミ複合皮膜	SUS410 系
5	三価ユニクロ20µm	SWCH 低炭素鋼
9	金属亜鉛、アルミフレーク入り複合皮膜	SWCH 低炭素鋼
10	金属亜鉛、ノンクロム系化成処理、複合有機皮膜	SWCH 低炭素鋼
11	Zn-Ni めっきクロム系有機皮膜	SWCH 低炭素鋼
15	金属亜鉛、クロム系化成処理、複合有機皮膜	SWCH 低炭素鋼
17	金属亜鉛、クロム系化成処理、複合有機皮膜	SWCH 低炭素鋼
18	SUS410 550 パシベート	SUS410 系
19	SUS410 パシベート	SUS410 系
20	三価ユニクロ20µm	SWCH 低炭素鋼
21	金属亜鉛、クロム系化成処理、複合有機皮膜	SWCH 低炭素鋼
22	金属亜鉛、アルミフレーク入り複合有機皮膜	SWCH 低炭素鋼
23	SUSXM7 パシベート	SUS304 系
24	SUS305J1 パシベート	SUS304 系
25	金属亜鉛、アルミフレーク入り複合皮膜	SUS410 系
26	Zn, Sn, Al 含有複合無機皮膜	SWCH 低炭素鋼
27	クロム系亜鉛アルミ複合皮膜	SUS410 系
28	ノンクロム系亜鉛アルミ複合皮膜	SWCH 低炭素鋼



2) 耐食性評価方法

ねじ 5 本を樹脂製の板(アクリル板、70×150×3 t) に取り付け、耐食性を FCK 法により評価した。赤さびの発生程度は土日祭日を除き、ほぼ毎日観察した。

4 試験結果と考察

1)実曝露試験場の観察結果

A) : A \sim H

平成16年2月から継続している屋外曝露試料、A~Hの観察結果を図2に示す。 図中、棒グラフの無い試料は平成21年12月現在赤さびの認められない地点である。 宮古島では、当初よりG,H試料の曝露を実施していない。また、この地点は2009年7 月をもって2年間の曝露を終了した。

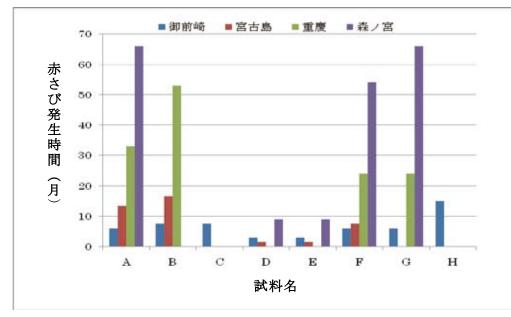


図2 各調査地点の赤さび発生までの時間

調査地点の腐食性の順位は御前崎>宮古島>重慶>大阪である。

SUS410 (D,E) は国内では 10 カ月以内で赤さびが発生するが、重慶において 5 年以 上経過しても赤さび発生が認められない。

B) : $I \sim T$

平成 18 年から表1の I~T 試料について屋外曝露試験を御前崎、宮古島、中国重慶 で引続き実施してきた。各地点の約2年後のそれぞれのねじ外観写真を表4に示す。 試料S及びTは、国内の露地点すべてで赤さびが認められるのに対し、中国重慶では5 年間曝露でも腐食は認められない。一方薄いユニクロ処理は、重慶では急速に腐食され るが国内の腐食速度は低い。このように表面処理材の腐食傾向は地域により異なること が判った。



試料名					曝	露場所									
		御育	贠崎				宮古	島				重慶	E 2		
Ι	0	0	0	0		۲	0		0	0	0		0	0	0
J	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	9	9	0	0
K	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	•	•	0
L	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
М	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N	0	0	0		0	0	Q	0	0	6	0	0	0	9	9
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		0	0	9	9
Р	0	0	0		9			0			0	0	0	٥	٥
Q	8	0	8	1	8	R		R	*	*	B	8	3	8	۲
R	8	2	8	8	3	P	8	×	8	×	Ð	8	æ	8	۲
S	0	0	۲	0	3		-	-			3	8	3	3	3
Т	8	8	3	3	۲			•	•		0	8	8	3	3
備考		時間: :200			2]: 2 07.7					: 2		月

写真1 曝露試験後の試験片の外観



2) 異種金属接触試験結果

各締結母材にねじを取り付け、腐食促進試験を実施した。結果を写真2,3に示す。

板の材質	ユニクロめっき	パシペー	- ト処理
	(SWCH18A)	SUS410	SUSXM7
ZAM 鋼板	28-2	29-1	29-3
銅板	81-2	30-1	2012/07/2010/01-12 2012 30-3
表 面 処 理 鋼 板	31-2	8004100/10/1005 800 81-1	31-3
電気亜鉛 めっき鋼板	22-2		
ア ル ミ ニ ウ ム板 (素地)	SPECIAL 325 791	83-1	33-3
SUS304 鋼板	BREALAS YOU CAN AND AND AND AND AND AND AND AND AND A	BILLETERIAN AND AND AND AND AND AND AND AND AND A	1992-1992 - 1992
ガルバリウ ム 鋼板 (素地)	35-2	85-1	35-3
" (塗装)	8-2	1000000/10/00-1 1000/0000000000000000000	8 - 3 36-3

写真2 異種金属接触の影響(FCK法、25日間試験)



板の材質	ユニクロめっき	パシヘ	《一卜処理
	(SWCH18A)	SUS410	SUSXM7
ZAM 鋼板	28-2	23-1	29-3
銅板	30-2	30-1	
表 面 処 理 鋼 板	19-2 31-2	10 (0 (0 (0 (0 (0 (0 (0 (0 (0 (0 (0 (0 (0	31-3
電気亜鉛 めっき鋼板	22-2	22-1	
アルミニウ ム板 (素地)	Surger (14.4.2.5.9) 2 × (2 × (2 × (2 × (2 × (2 × (2 × (2 × (2 × (2 × (2 × (2 ×	33-1	33-3
SUS304 鋼板	Stichlinka 12-78 31-21 State (SISCIDI-200) 	Star (10-00/06-5- 17-2-5-18 (RSCC04-20)	815530777712744-B 2792124800128201-201 20 20 34-3
ガルバリウ ム 鋼板 (素地)	35-2	Stationorea examples 35-1	35-3
" (塗装)	8	884100000-0-0 () 38-1	36-3

写真3 異種金属接触の外観(FCK法、72日間試験)



異種金属接触による影響.をさらに詳細に調べるため側面からも観察した。 その結果を写真4に示す。

板の材質	ユニクロめっき	パシペー	卜処理
	(SWCH18A)	SUS410	XM 7
ZAM 鋼板		11	1
銅板	1 1	1 1	11
表面処理鋼板	1 1	11	TT
電気亜鉛			
めっき鋼板			V
アルミニウム板 (素地)	î î	tt	1 1
SUS304 鋼板	11	1 1	1 1
ガルバリウム			
鋼板(素地)	L L		EL I
" (塗装)	1	T	TT

写真4 異種金属接触後の横断面写真. (FCK 法:25 日間試験)

これらの異種金属接触試験から、ねじは締結する相手材の腐食を促進する一方で、締結する相手材からも影響を受けることが判った。

目視観察による異種金属接触試験の結果を纏めると表5の通りであった。



			20 户门时代购天/			
締結相手母材	ユニクロめっき	SUS410	SUSXM7			
ZAM 鋼板	×	×	0			
銅板	×× (ねじ腐食)	×× (ねじ腐食)	Ø			
表面処理鋼板	×	×	×			
電気亜鉛めっき鋼板	0	0	0			
アルミニウム板	××	××	××			
(素地)						
SUS304 鋼板	×× (ねじ腐食)	×× (ねじ腐食)	0			
ガルバリウム鋼板	$\times \times \times \times$	$\times \times \times$	$\times \times \times$			
(素地)						
" (塗装)	××	×	×			
備考 ◎:十分に使用可能 ×:少し影響あり ××:影響あり						
O:使用可	 〇:使用可 ×××:かなり影響する ××××:影響大 					

表5 異種金属接触腐食試験の結果

(FCK法:25日間試験)

写真2~3および表5に示すように、FCK 法による異種金属接触の影響評価では、使用したねじ部材は、いずれも締結相手材に何らかの影響を及ぼすことが判った。

また、銅板および SUS304 板は取り付けた SUSXM7 を除き、ねじの腐食を促進してい る。このような異種金属接触による影響のガイドラインとして MIL-STD-171A(海軍 規格)がよく知られており、それによると異種金属間に電位差が 0.1V 以上ある場合に は、接触している卑な電位の金属に影響を与える恐れがあるとされている。

アメリカ溶融亜鉛めっき協会などの資料によると、その影響は、郊外、工業地帯、海岸 などの使用環境で異なることを提示している⁵⁾。

これらの報告事例と今回の腐食試験結果から、ねじと締結相手材の異種金属接触による 影響は使用環境によって左右されるが、FCK 法は都市や海岸部での異種金属接触によ る影響評価にも適用の可能性のあることが判った。

3)市場流通品の耐食性評価結果

品質管理が整っているメーカーで製造されたねじ部材は、梱包され異なる流通経路や 保管条件を経てユーザーに供給される。ユーザーの手元にあるねじ部材の品質は、輸送 による振動や摩擦などで製造時の品質が保持されているかどうかは不明である。

そこで、市場で販売されているねじを無作為に入手しその耐食性を FCK 法で 72 日 間試験して評価した。

試験後(72日試験)の各試料の腐食程度を写真5~7に示す。



さらに、それぞれの試料に目視で赤さびが一部でも認められる時間、すなわち赤さび 発生時間(日)の観察結果を図3に示す。

試料	処理内容の概略	外 観
1	金属亜鉛、アルミフレーク入り複合皮膜	
9	金属亜鉛、アルミフレーク入り複合皮膜	0000000
5	三価ユニクロ20μm	
20	三価ユニクロ20μ ^m	OD O OB
15	金属亜鉛、クロム系化成処理、 複合有機皮膜	SAA A
21	金属亜鉛、クロム系化成処理、 複合有機皮膜	
17	金属亜鉛、クロム系化成処理、 複合有機皮膜	
11	Zn-Ni めっきクロム系有機皮膜	
10	金属亜鉛、ノンクロム系化成処理、 複合有機皮膜	
22	金属亜鉛、アルミフレーク入り 複合有機皮膜	DDDDD.
26	Zn,Sn,Al 含有複合無機皮膜	X X X X X
28	ノンクロム系亜鉛アルミ複合皮膜	x x x x

写真5 SWCH 低炭素鋼+表面処理品の外観(72日間試験)



試 料	処理内容	外観
3	SUS410M1 パシベート	
18	SUS410 550 パシベート	
19	SUS410 パシベート	
23	SUSXM7 パシベート	
24	SUS305J1 パシベート	

写真6 ステンレス鋼の外観(72日間試験)

試料	処理内容	外観
4	クロム系亜鉛アルミ複合皮膜	× + + × ×=
27	クロム系亜鉛アルミ複合皮膜	* * + + *
25	金属亜鉛、アルミフレーク入り 複合皮膜	

写真7 ステンレス鋼+表面処理品の外観(72日間試験)



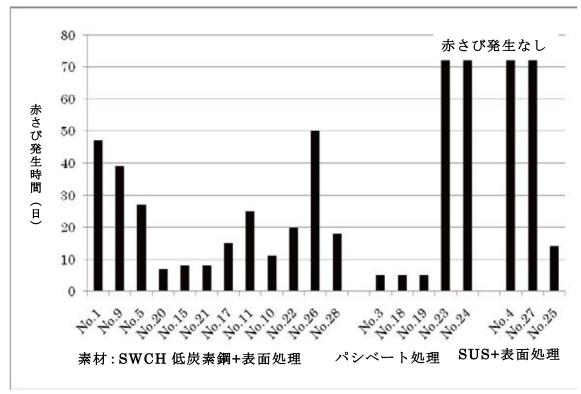


図3 各試料の赤さび発生までの時間(日)

以上のように FCK 法の試験条件で最も耐食性に優れた市場品は、素材に SUS410 を使 用し表面にクロム亜鉛アルミ複合処理を施した No.4、No.27 および SUS304 系の SUS305J (No.23),SUSXM7 (24) のパシベート処理品であった。次いで No.1、No.9、 No.22 のようにアルミフレーク入り皮膜も耐食性がよい。しかし、下地に薄い金属亜鉛 層が存在しても化成処理の耐食性は低かった。また、これらの結果から FCK 法は耐食 性の皮膜開発にも応用が可能と思われた。

5 まとめ

以上の研究結果から次のような知見が得られた。

- 1)屋外曝露の調査地点の腐食性の順位は御前崎>宮古島>重慶>大阪であった。 日本では薄いユニクロでも耐食性を示すが、中国重慶での腐食は早い。一方でマル テンサイト系(SUS410)の耐食性は日本では数か月以内で赤さびが発生するが、 中国重慶では5年間曝露試験後も腐食は認められない。このように表面処理材の腐 食傾向は地域により異なるので供給先の使用環境の把握が必要と思われた。
- 2) FCK 法による異種金属接触の影響調査では次のような結果を得た。 使用したねじ部材は、締結相手材に何らかの影響を及ぼしている。また、銅板およ



び SUS304 板に取り付けるとねじの腐食が促進されることが判った。

3) 市場品から入手したねじを FCK で評価したところ、重防食の程度に見合う結果が 得られ、FCK 法は耐食性の皮膜開発にも応用が可能であると思われた。

引用文献

- 1) 東アジア酸性雨モニタリングシステム、EANET
- 2) 佐藤幸弘:大阪府工業奨励館報告、No.47(1969)
- 3) US Army Corrosion Summit 2002
- 4) 関西ねじ協同組合 研究開発委員会表面処理グループ報告(2009)
- 5) British Standards Institution,pp.6484:1979,Table23

	企業名	氏名
1	八尾市中小企業サポートセンター	佐藤 幸弘
2	フジテック(株)	藤原 廣二
3	(株)コクブ	大場 康弘
4	(株)ヤマヒロ	奥村 和久
5	ケーエム精工(株)	北井 敬人
6	ケーエム精工(株)	竹田 聖
7	フジテック(株)	東野 宏治
8	㈱丸ヱム製作所	出羽 弘
9	(株ミヤガワ	北野 克史
10	(株ミヤガワ	芝本 和治
11	(剤アールケイ興産	松田 敏雄
12	サカモト工業㈱	佐野 芳和
13	田中熱工㈱	四宮 尚士

委員会メンバー (順不同・敬称略)

活動の記録

発表:H21.10.29(社)日本防錆技術協会管理士会西日本支部、大阪



関西ねじ協同組合

〒537-0025 大阪市東成区中道3丁目15番16号 毎日東ビル5階 515号室 TEL.06-6974-0531 FAX.06-6975-2181 E-mail:info@kansaineji.com URL:http://www.kansaineji.com