現状腐食試験法の課題と新腐食試験法の開発

家電製品を模擬した腐食試験法の開発 (2)*

梶山 浩志**, 藤田 栄**, 藤井 和美***, 酒井 政則***

** JFE スチール株式会社 スチール研究所

*** 株式会社日立製作所 材料研究所

Problem of Conventional Accelerated Corrosion Tests, and Development of New Accelerated Corrosion Test

Development of New Accelerated Corrosion Test simulating Electrical Appliances Environment (2)*

Hiroshi Kajiyama **, Sakae Fujita **, Kazumi Fujii *** and Masanori Sakai ***

** Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation

*** Materials Research Laboratory, Hitachi, Ltd.

In order to reduce hazardous substances in electrical appliances, the chromate coating used in zinc-coated steel sheets is being changed to chromate-free coating. The objective of this study was to develop a new accelerated corrosion test method for zinc-coated steel sheets based on the actual environment of electrical appliances, for appropriately evaluating the corrosion resistance of zinc-coated steel sheets with the chromate-free coatings that will be used from now on.

The conventional accelerated corrosion tests, which are the salt spray test (SST) and the combined cyclic corrosion test (JASO M609-91), have been widely used in evaluating the corrosion resistance of zinc-coated steel sheets for electrical appliances. However, these tests showed a low correlation with the actual corrosion behavior of electrical appliances from the perspective of corrosion morphology and the ranking of corrosion resistance. It is suggested that the conventional accelerated corrosion tests (SST, JASO M609-91) cannot be used for appropriately evaluating the corrosion resistance of zinc-coated steel sheets with the chromate-free coatings.

Based on the actual corrosion behavior of electrical appliances and inadequacies of the conventional accelerated corrosion tests, a new accelerated corrosion test for electrical appliances, "ACTE" (ACTE: Accelerated Corrosion Test for Electrical appliances) was developed. A good correlation between ACTE and corrosion in actual environments was demonstrated. ACTE consists of a salt deposition process and cyclic wet/dry process. As distinctive features of ACTE, the test conditions simulate actual environments (use of artificial seawater, constant absolute humidity), and it is possible to estimate the corrosion life of materials in a wide range of use environments by obtaining dependency data on the main corrosion factors (amount of deposited sea salt, etc.) by varying the test conditions. ACTE makes it possible to appropriately evaluate the corrosion resistance of zinc-coated steel sheets with chromate-free coatings.

Key words : accelerated corrosion test, atmospheric corrosion, zinc-coated steel sheet, chromate-free coating, chromate coating, electrical appliances

1. 緒 言

電気電子機器に含まれる特定有害物質の使用制限に関する EU 指令¹⁾ (RoHS 指令; Restriction of the use of certain Hazardous Substances in electrical and electronic equipment) が 2003 年 2 月に発効し、六価クロムを含む 6 物質が 2006 年 7 月 1 日以降製品に使用できなくなることを受けて、家電製品に含まれる環境負荷物質の低減の観点から、家電用表面処理鋼板のクロメートフリー化を進めている^{2)・9)}。

使用実績の短いクロメートフリー鋼板を適正に評価するためには、実際の使用環境を踏まえた腐食試験法が必要である。従来、家電用表面処理鋼板の耐食性評価は、

塩水噴霧試験¹⁰⁾ (Salt Spray Test, 以下 SST と略記) や複合サイクル試験¹¹⁾ (Combined Cyclic corrosion Test, 以下 CCT と略記) など規格化された試験法や独自の腐食促進試験法^{12)・13)} が使用されている。SST は実環境における腐食実態との相関が乏しく、SST と実環境との間で材料間の耐食性の優劣が逆転する場合があります^{14)・17)}、CCT と家電製品の実使用環境における腐食実態との相関も必ずしも明確になっていない。

生活家電製品には、キッチン家電 (冷蔵庫、炊飯器、電子レンジ、調理器具など)、家事・生活家電 (洗濯機、衣類乾燥機、クリーナーなど)、空調・冷暖房 (エアコン、電気暖房機、空気清浄機など)、AV 機器・PC (プラズマ・液晶テレビ、DVD レコーダー、パソコンなど)、住宅設備・その他 (電気温水器、ホームエレベーターなど) があり、各製品の使用環境は多様である。ここで、家電製品の腐食は、筐体や構造部材の腐食と電気・電子部品の腐食に大別できる¹⁸⁾。筐体や構造部材には、製品の種類や適用部位と使用される環境に応じて、塗装鋼板、化成処理鋼板、各種めっき鋼板などの表面処理鋼板が使

* 第 50 回材料と環境討論会 (沖縄, 2003 年) にて発表。

** 〒260-0835 千葉市中央区川崎町 1 番地 (1 Kawasaki-cho, Chuo-ku, Chiba, 260-0835 Japan)

*** 〒319-1292 日立市大みか町 7 丁目 1 番 1 号 (1-1, Omika-cho 7-chome, Hitachi, 319-1292 Japan)

用されている^{19),20)}。しかし、家電製品の腐食事例に関する報告^{21)・26)}は少ないのが現状であり、家電製品における表面処理鋼板の腐食実態や腐食環境も十分に明らかになっていなかった。

そこで本研究では、今後使用されるクロメートフリー鋼板の適正な選択のため、家電製品の使用環境を模擬できる腐食試験法を開発することを目的とした。前報²⁷⁾では、国内各地域から家電製品を回収し、家電製品における表面処理鋼板の腐食実態や使用環境を明らかにした。ここでは、従来から使用されている腐食試験法（SST, CCT）の実環境再現性について比較検討し、家電製品の腐食実態を再現する新腐食試験法 ACTE (Accelerated Corrosion Test for Electrical appliances, 以下 ACTE と略記)を開発したので報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

1) 塗装鋼板

塗装鋼板として電着塗装鋼板、プレコート鋼板（以下 PCM と略記）、エアコン室外ユニットの部品を用いた。電着塗装鋼板は、リン酸塩処理とカチオン電着塗装（塗膜厚さ 20 μm ）を施した。下地鋼板の種類は、電気亜鉛めっき鋼板（以下 EG と略記。片面あたりのめっき付着量 20 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 50 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ）、熔融亜鉛めっき鋼板（以下 GI と略記。片面あたりのめっき付着量 70 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ）、合金化熔融亜鉛めっき鋼板（以下 GA と略記。片面あたりのめっき付着量 45 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ）、電気 ZnNi 合金めっき鋼板（以下 ZnNi と略記。片面あたりのめっき付着量 20 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ）、冷延鋼板（以下 CRS と略記）である。PCM は、下地鋼板の種類が GI（片面あたりのめっき付着量 30 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$, 90 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ）と CRS であるクロメート塗装鋼板である。電着塗装鋼板と PCM はカット部と切断端面を形成して腐食試験に供した。また、エアコン室外ユニットの部品の端部より試験片を切り出し、腐食試験に供した。ここで、エアコン室外ユニットの部品は、GI を部品成形後に塗装を施したポストコート材であり、鋼板端面は塗装で被覆されていた。

2) 化成処理鋼板

化成処理鋼板として下地鋼板の種類が EG（片面あたりのめっき付着量 20 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ ）であるクロメート鋼板とクロメートフリー鋼板を用いた。試験片は端面と裏面をテープシールして腐食試験に供した。

2.2 従来腐食試験法の実環境再現性評価

本研究では、国内 4 地域における家電製品の腐食実態調査²⁷⁾に加えて、調査地域の一つであり代表的な塩害地域である沖縄での暴露試験を実施し、従来の腐食試験法を用いた試験結果と暴露試験結果を比較することにより、従来の腐食試験法の妥当性と実環境再現性について検討した。ここで、沖縄暴露試験は実際に家電製品が多く使用されている那覇市内の離岸距離約 1 km の場所で行った。家電製品の腐食実態調査結果²⁷⁾から、塩害地域では軒下に設置された家電製品は雨掛りに設置されたものに比べて腐食が激しかったことを踏

まえて、この沖縄暴露試験では、一般的な試験材に雨の掛かる暴露試験（雨掛り暴露）に加えて、暴露架台の上に屋根を配置し試験材に直接雨の掛からない暴露試験（軒下暴露）を行った。暴露場の環境測定として、温度、相対湿度、飛来塩分量、付着塩分量の測定を行った。温度と相対湿度の測定は、センサー部を透湿・通気性複合フィルム（積水フィルム（株）製：セルポア）で被覆した温湿度測定器（エスベックミック（株）製：RS-11）を使用し 10 分間隔で温湿度を記録した。飛来塩分量の測定はガーゼ法²⁸⁾に準拠し、ガーゼを軒下暴露用屋根の下に垂直に設置して、1 か月間にガーゼに付着した Cl^- イオンをイオンクロマトグラフィー（日本ダイオネクス（株）製：DX-500）により分析して 1 日あたりの飛来塩分量 ($\text{mdd}/\text{mgNaCl}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$) を評価した。付着塩分量の測定は、1 か月間隔で蒸留水を含浸した脱脂綿で定期的にチタン板表面を拭拭し、脱脂綿への付着した Cl^- イオンをイオンクロマトグラフィー（同上）により分析、単位面積あたりの NaCl 質量 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$) に換算して評価した。ここで、チタン板は塩化物による腐食や表面性状の経時変化が起きにくく付着塩分量のばらつきに及ぼす影響が小さいと考えて使用した。Table 1 に沖縄暴露試験の腐食環境データを示す。軒下暴露は雨掛り暴露に比べて付着塩分量が多いことが分かる。

従来の腐食促進試験法として、SST¹⁰⁾、および CCT の一種である自動車技術者協会規格試験（JASO M609-91 規定。以下 JASO 試験と略記）を実施した。各試験条件は、SST [35 , 5%NaCl], JASO 試験 (SST [35 , 5%NaCl, 2 hr] 乾燥 [60 , 20~30%RH, 4 hr] 湿潤 [50 , >95%RH, 2 hr]) である。

腐食試験後の塗装鋼板は、鋼板端面とカット部からの塗膜の膨れ幅測定と腐食形態観察を行った。また、沖縄から回収した家電製品（エアコン室外ユニット、冷蔵庫）における塗装鋼板の腐食形態²⁷⁾との比較を行った。ここで、冷蔵庫（屋内、19 年使用）には塗装冷延鋼板（ポストコート材）が使用されていた。また、エアコン室外ユニット（屋外、10 年使用）には塗装亜鉛めっき鋼板（ポストコート材）が使用されていた。

また、腐食試験後の化成処理鋼板については、外観観察により平面部の腐食形態の観察と亜鉛めっきの腐食発生面積率 (%) の評価を行った。ここで、腐食発生面積率は化成処理鋼板の平面部に発生した点状や面状の腐食（亜鉛めっきの白さびや灰色のさび、下地鋼板の赤さび）の面積率を目視によって評価した。

Table 1 Corrosion environment of exposure test in Okinawa.

Period	2002/1~2004/12
Average temperature	24.6 °C
Average relative humidity	71.5 %
Average time of wetness*	33.4 %
Average amount of airborne sea salt	0.41 mdd ($\text{mgNaCl}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$)
Average amount of deposited sea salt	Opened: 16 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$ Sheltered: 101 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}$

*ratio of time that relative humidity is greater than 80%

Fig. 1 Typical test condition of new accelerated corrosion test (ACTE)

2.3 家電用新腐食試験法 ACTE

Fig. 1 は、開発した新腐食試験法 ACTE の試験条件の一例を示す。新試験法は、被試験体の表面に定期的に塩化物イオンを含む塩分の付着を行う工程（塩分付着工程）と、恒温恒湿槽内で温度と相対湿度を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）とで構成される。以下に各工程の特徴を示す。

塩分付着工程

従来の腐食試験法（SST, JASO 試験）では 5 mass% NaCl 水溶液を長時間噴霧しているのに対し、新試験法における塩分付着では、実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噴霧または塩水浸漬により被試験体の表面に塩分の付着を短時間で行うこととした。ここで、家電製品の腐食実態調査結果²⁷⁾ から付着塩分量が家電製品の腐食状況に影響を及ぼしていることを踏まえて、付着塩分量は付着させる塩分濃度や塩水量を制御することにより、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ことができる。また、付着塩分量を数水準に設定し、材料の耐食性に及ぼす塩化物の影響を同時に評価することも可能である。

乾湿繰り返し工程

実環境における温度と相対湿度の変化挙動²⁷⁾を踏まえ、乾湿繰り返し工程の乾燥・湿潤条件は絶対湿度一定条件

の組み合わせとした。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工程と湿潤工程の間に一定の移行時間を含むサイクルとした。乾燥温度は亜鉛と鉄の電位の逆転現象²⁹⁾を生じない温度範囲とした。湿潤における相対湿度は結露水による塩分の脱落が生じない相対湿度に設定した。Fig. 1 の試験条件では、湿潤率（相対湿度 80% 以上の時間比率）は約 50% に設定している。

新腐食試験法 ACTE を実施するにあたり、塩分付着工程における人工海水は八洲薬品(株)製アクアマリン（金属腐食試験用）を使用した。ここで、塩水濃度の影響を調べるため蒸留水を用いて人工海水を 10～1000 倍に希釈した溶液も使用した。また、乾湿繰り返し工程における恒温恒湿槽はエスベック(株)製恒温恒湿器 PR-2KP を使用した。新腐食試験法 ACTE の妥当性と実環境再現性について、2.2 の従来腐食試験法の実環境再現評価と同様の方法により検討した。

3. 結果と考察

3.1 実環境での腐食と従来腐食試験法との相関

Fig. 2 は塗装鋼板の腐食形態について、従来の腐食試験法（SST, JASO 試験）と実環境における家電製品の腐食形態²⁷⁾の比較を行った結果を示す。実環境（冷蔵庫・沖縄）では塗装冷延鋼板に糸状さびの発生が認められたが、SST と JASO 試験では塗装冷延鋼板に糸状さびの発生は認められなかった。また、実環境（エアコン室外ユニット・沖縄）では塗装亜鉛めっき鋼板にブリストア（水泡状塗膜膨れ）の発生は認められなかったが、SST と JASO 試験においては塗装亜鉛めっき鋼板にブリストアの発生が認められた。従来の腐食試験法（SST, JASO 試験）は塗装鋼板の腐食形態の点で実環境と異なっていた。

Fig. 3 は下地のめっきの種類を変化させた電着塗装鋼

	Collected electrical appliances	SST	JASO	New accelerated corrosion test (ACTE)
Painted cold-rolled steel sheet	[mm] (Refrigerator, Okinawa, 19years)	[mm] (240 hours)	[mm] (30 cycles)	[mm] (42 days)
Painted zinc-coated steel sheet	[mm] (Air conditioner, Okinawa, 10years)	[mm] (240 hours)	[mm] (30 cycles)	[mm] (42 days)

Fig. 2 Comparison of corrosion morphology of painted steel sheets.

板の塗膜膨れ幅について暴露試験と従来腐食試験法（SST, JASO 試験）とで比較した結果である．暴露試験における塗膜膨れ幅と従来試験法における塗膜膨れ幅の序列は異なり，従来の促進試験法と実使用環境との相関性が低いことがわかった．

Fig. 4 は化成処理鋼板の腐食発生面積率について沖縄暴露試験（軒下暴露 1 年間）と従来試験法（SST, JASO 試験）とを比較した結果である．ここで用いた試料の表面処理としては，クロメート処理とクロメートフリー処理の両者が含まれている．また，従来試験法の試験時間は，1 年間の沖縄暴露試験で最も耐食性が劣るサンプル A に赤さびが発生した試験時間を基準にして，その時点での材料間の耐食性を比較した．暴露試験における腐食発生面積率の序列と比較して，SST 及び JASO 試験は耐食性の序列が異なり，従来の促進試験法と実使用環境との相関性が低いことが分かる．

Fig. 5 は化成処理鋼板の腐食形態について沖縄暴露試験（軒下暴露 1 年間）と従来試験法（SST, JASO 試験）とを比較した結果である．暴露試験では細かい点状の白さびが発生していたのに対し，SST や JASO 試験では全面が白さびに覆われており，特に SST では白さびが流されたような形態が観察され，実環境における腐食形態と異なっていた．この腐食形態が全く異なる理由は，従来試験法（SST, JASO 試験）では，塩水噴霧中に腐食した亜鉛めっきが流れ落ちる現象が見られるのに対して，実環境では亜鉛めっきが腐食しても腐食生成物として鋼板上に付着したままであるためと考えられる．

従来から SST による評価結果は実環境との相関が低いことが指摘されている^{14)・17)}が，複合サイクル試験の一種である JASO 試験による評価結果も実環境との相関が低いことが確認された．以上の結果は，使用実績の短いクロメートフリー鋼板を評価する場合，SST や JASO 試験による評価では実環境で十分な耐食性を有する材料を過小評価して選定しない場合や，逆に実環境で耐食性を示さない材料を選定し，想定した設計寿命

Fig. 3 Comparison of corrosion behavior of edge creep of painted steel sheets.

Fig. 4 Comparison of corrosion behavior about zinc-coated steel sheets with chemical conversion coatings.

Fig. 5 Comparison of corrosion morphology of zinc-coated steel sheets with chemical conversion coatings.

に至る前に腐食が発生する可能性があることを示唆している。

3.2 家電用新試験法 ACTE の実環境再現性

Fig. 2 中には、新試験法における塗装鋼板の腐食形態を併せて示した。新試験法においても、実環境と同様に塗装冷延鋼板に糸状さびの発生が認められ、また、塗装亜鉛めっき鋼板にプリスターの発生は認められなかった。塗装鋼板の腐食形態の点で、新試験法 ACTE と実環境での腐食との相関が認められた。Fig. 3 中に下地のめっきの種類を変化させた電着塗装鋼板について新試験法による耐食性評価を行った結果を併せて示した。新試験法による耐食性評価では、SST や JASO 試験と実環境との材料間の耐食性序列の逆転現象は認められず、新試験法と実環境との良好な相関が得られていた。

Fig. 4 中には新試験法における化成処理鋼板の腐食発生面積率を併せて示した。沖縄暴露試験結果と比較すると、新試験法における耐食性序列は化成処理鋼板の種類（クロメート処理、クロメートフリー処理）に関係なく実環境（沖縄暴露試験）との良好な相関が得られていることがわかる。Fig. 5 中には新試験法における化成処理鋼板の腐食形態を併せて示した。新試験法における化成処理鋼板の腐食形態は、表面に細かい白さびが発生しており、実環境（沖縄暴露試験、家電製品の腐食実態²⁷⁾）における腐食形態と同様であった。

3.3 腐食試験法と実環境の腐食環境の比較

大気腐食は材料表面に形成される薄い水膜下で進行する。水膜の組成や水膜厚さは、表面に付着した塩分や周囲の相対湿度に応じて変化して材料の腐食挙動に影響を及ぼす。Fig. 6 は、実環境（沖縄で回収した家電製品の使用されていた環境、沖縄暴露試験）と腐食試験法（新試験法、SST、JASO 試験）の試験環境を示した図である。ここで、新試験法の試験条件は、Fig. 1 に示した条件である。縦軸の湿潤率は、実環境（沖縄における家電製品の腐食環境調査結果²⁷⁾、沖縄暴露試験）と新試験法では相対湿度 80% 以上の時間比率を、従来腐食試験法（SST、JASO 試験）では塩水噴霧と湿潤の合計時間の時間比率を示す。横軸の付着塩分量は、実環境（沖縄で回収した家電製品²⁷⁾、沖縄暴露試験）では実際の付着塩分量の測定結果の範囲をプロットした。また、従来の腐食試験法（SST、JASO 試験）では、5 mass% NaCl 水溶液を長時間噴霧して過剰な塩分供給を行うことを考慮して、塩水（5 mass% NaCl 水溶液）噴霧液量の規定値の平均（1.5 ml / 80 cm² / 1 時間）より 1 日あたりの塩分降下量を算出し付着塩分量相

当量としてプロットした。

従来の腐食試験法（SST、JASO 試験）の腐食環境は、付着塩分量相当量が実環境の付着塩分量の 10³ ~ 10⁶ 倍程度も高いことが分かる。ここで、元田らは ACM 型腐食センサーを用いた付着塩量の推定結果から、塩害地域の屋外では 1 ~ 4 日で付着塩量が一定になり³⁰⁾、内陸部の工業化住宅では屋内屋外共に約 170 ~ 200 日でほぼ定常的付着量に達していた³¹⁾と報告しており、これらを考慮すると従来の腐食試験法の塩分量は更に多く見積もることできる。また、特に SST では湿潤率が 100% であり実環境の腐食環境と大きく異なっていることが分か

Fig. 6 Comparison among new accelerated corrosion test (ACTE), conventional accelerated corrosion tests, and actual environment.

Fig. 7 Comparison of time to white rust initiation with new accelerated corrosion test (ACTE) and SST.

る。一方、新試験法の腐食環境は、塩分付着量は従来の腐食試験法（SST, JASO 試験）に比べてより実環境に近い付着塩分量を設定しており、塩水濃度を変化させることにより広範囲にわたる腐食環境を想定することができる。湿潤率は約 50% に設定しており、実環境に近い腐食環境であることが分かる。

前述したように新試験法の特徴の一つとして、飛来海塩の影響を考慮した人工海水の使用を挙げることができる。ここで、武藤ら³²⁾は $\text{NaCl} \cdot \text{MgCl}_2$ 系状態図を用いて海水と同じ組成比の $\text{NaCl} \cdot \text{MgCl}_2$ 水溶液の乾燥・吸湿過程を調べ、298 K では 74.5% で NaCl の析出が開始し、32% で $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ が析出し溶液は完全に乾燥することを示している。この海水成分による吸湿乾燥の挙動が濡れ時間に影響を及ぼすことや、 Mg^{2+} イオン、 Ca^{2+} イオン、 SO_4^{2-} イオンなど NaCl 以外の海水成分が腐食生成物の生成などの腐食メカニズムに影響を及ぼす可能性があり、飛来海塩の影響を受ける実環境と 5 mass% NaCl 水溶液を使用している従来の腐食試験法（SST, JASO 試験）との相違の一因となっていると考えられる。

3.4 新試験法と SST による化成処理鋼板の耐食性評価結果の比較

Fig. 7 に、クロメート鋼板とクロメートフリー鋼板の白さび発生までの期間について新試験法と SST とを比較した結果を示す。クロメート鋼板については新試験法と SST との間である程度の相関が認められたが、クロメートフリー鋼板についてはクロメート鋼板の相関から外れる傾向が認められ、材料の耐食性の序列が入れ替わっているものもあった。クロメート鋼板では、クロメート皮膜の耐食性が白さび発生時間を支配しており、同一の防錆機構であるため、SST でも耐食性の序列を変えずに材料間の耐食性が評価できていたのに対して、クロメートフリー鋼板では表面処理の防錆機構が各表面処理鋼板により異なるため、評価方法により腐食機構が異なり、Fig. 7 に示したような耐食性の序列が変わる可能性があるものと考えられる。この結果は、クロメート鋼板については SST により実環境と相関のある評価結果が得られていた可能性があるが、クロメートフリー鋼板を評価する場合、SST による評価では実環境を反映していない耐

Fig. 8 Relationship between edge creep of painted steel sheets and concentration of artificial seawater.

Fig. 9 Corrosion from the edges of painted steel sheets after exposure test in Okinawa (1 year).

食性評価をしてしまう可能性があることを示唆している。以上のように、新試験法を適用することにより、実環境を反映したクロメートフリー鋼板の適正評価が可能となった。

3.5 表面処理鋼板の耐食性に及ぼす塩化物量の影響

Fig. 8 は新試験法における塗装鋼板（PCM）の切断端部からの塗膜膨れ幅と塩水濃度の関係を示す。ここで、塩水濃度は塩水浸漬時の人工海水濃度である。塩水濃度が高いほど塗膜膨れ幅が大きくなる傾向が認められた。ここで、Fig. 9 に比較として沖縄暴露試験における塗装鋼板（PCM）の切断端部からの塗膜膨れ幅を示す。沖縄暴露試験では軒下暴露の方が雨掛り暴露に比べて膨れ幅が大きかった。この軒下暴露と雨掛り暴露との違いは Table 1 の付着塩分量の違いが影響していると考えられ、新試験法により、実環境における付着塩分量の影響を再現することが可能であると考えられる。一方、下地鋼板が冷延鋼板の PCM に比べて下地鋼板が GI の PCM の方が全塩水濃度範囲において塗膜膨れ幅が小さく、また、高塩分濃度では GI のめっき付着量が $90 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ の PCM の方が $30 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ の PCM に比べて塗膜膨れ幅が小さかった。このように塗装鋼板の耐食性について、広範囲の塩化物量における亜鉛めっきの効果やめっき付着量の効果

Fig. 10 Relationship between the corrosivity of chemical converted Zn-coated steel sheets and concentration of artificial seawater.

を適正に評価することができる。

Fig. 10 は新試験法における化成処理鋼板の白さび発生までの期間と塩水濃度の関係を示す。ここで、塩水濃度は塩水浸漬時の人工海水濃度である。塩水濃度が高いほど白さび発生までの期間が短くなる傾向が認められた。また、材料によって塩化物に対する感受性が異なり、サンプル B と G のように塩分濃度によって材料間の序列が逆転するものもあった。

3.6 新試験法による寿命予測と最適材料選定

従来の腐食試験法 (SST, JASO 試験) は、高塩化物濃度、かつ、高湿潤の条件でのみ試験されるため、実環境における腐食形態、すなわち腐食メカニズムや、耐食性序列を再現できないことが明らかになった。このことから、従来の腐食試験法で得られた腐食速度や腐食発生までの期間のデータから、直接実環境における腐食寿命を推定することは困難であると考えられる。一方、今回開発した新試験法は、実環境における腐食形態や耐食性序列を再現できることから、実環境における耐食性を適正に評価し、腐食寿命を推定することが可能になると考えられる。

Fig. 11 は、表面処理鋼板の腐食に及ぼす影響因子の依存性を模式的に示した図である。新試験法では、腐食に

Fig. 11 Schematic diagram of evaluation of corrosion resistance of zinc-coated steel sheets by new accelerated corrosion test (ACTE).

及ぼす影響因子、今回の実験では付着塩分量を実環境レベルに設定して評価しており、付着塩分量を変化させたデータを取得することにより、広範囲にわたる使用環境での表面処理鋼板の耐食性 (塗膜膨れ幅、白さびまたは赤さびが発生するまでの期間など) を評価できる。また、このような付着塩分量と耐食性の関係から、高付着塩分量における評価結果を基に低付着塩分量における耐食性を外挿することもできる。更に、表面処理鋼板の防錆仕様、例えば、表面処理の種類、めっき付着量、塗膜厚さなどの影響を、付着塩分量依存性のデータと共に取得することにより、使用環境に応じた防錆仕様を見極め、表面処理鋼板の防錆仕様を最適することが可能になると考えられる。同様に、温度や湿潤率などの付着塩分量以外の腐食影響因子を変化させたデータを取得し、表面処理鋼板の耐食性に及ぼす影響を明らかにすることにより、より広範囲の使用環境での耐食性を評価することが可能になると考えられる。そして、新試験法と実環境との相関 (促進率) をあらかじめ算出しておくことにより、新試験法で求めた表面処理鋼板の腐食速度や腐食発生までの期間から、実環境における腐食速度や腐食発生までの期間、すなわち、実環境における腐食寿命を推定することが可能になると考えられる。

4. 結 言

1) 従来の腐食試験法 (SST, JASO 試験) は、材料の耐食性序列や腐食形態の点で実環境における腐食との相関が低かった。従来の腐食試験法によりクロメートフリー鋼板を評価する場合、実環境を反映しない耐食性評価をしてしまう危険性がある。

2) 実環境における家電製品の腐食実態と従来の腐食促進試験法の課題を踏まえ、実環境との相関が高い家電用表面処理鋼板の新腐食促進試験法 ACTE を開発した。新試験法により、クロメートフリー鋼板の適正評価が可能となった。

3) 新試験法は、試験条件を変化させて主要腐食因子の依存性のデータを取得することにより、広範囲にわたる使用環境における材料の耐食寿命推定が可能である。更に、製品の使用環境に応じた最適防錆仕様の選択が可能になる。

謝 辞

暴露試験及び家電製品の調査にご協力頂いた日立コンシューマ・マーケティング(株)九州社沖縄支店の関係各位に深く感謝いたします。本研究を進めるにあたり、JFE スチール(株) 鷲山勝博士、水野大輔主任研究員、元(株)日立製作所 諏訪正輝博士、(株)日立製作所 前田邦裕博士、大橋健也博士にご助言を頂いたことを記して謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) Official Journal of EU, L37/19

- (2003. 2. 13).
- 2) N. Yoshimi, S. Ando, A. Matsuzaki, T. Kubota and M. Yamashita, *GALVATECH2001*, p.655 (2001).
 - 3) N. Yoshimi, S. Ando, A. Matsuzaki, T. Kubota, T. Horisawa and K. Okamoto, *NKK Tech.Rep.*, 170, 29 (2000).
 - 4) N. Yoshimi, K. Yoshida, A. Matsuzaki, K. Sasaki, T. Horisawa and K. Kotani, *NKK Tech.Rep.*, 178, 11 (2002).
 - 5) N. Yoshimi, T. Kubota, K. Yoshida and M. Yamashita, *Bosei Kanri (Rust Prev. Control)*, 6, 223 (2002).
 - 6) M. Yamashita, T. Kubota, N. Yoshimi, S. Ando, A. Matsuzaki, T. Horisawa and K. Okamoto, *proc. 105th J.Surf.Fin. Soc.Jpn.*, p.461 (2002).
 - 7) N. Yoshimi, A. Matsuzaki, S. Ando, T. Kubota and M. Yamashita, *Tetsu-to-Hagane*, 89, 80 (2003).
 - 8) S. Umino, H. Ogata and C. Kato, *Tetsu-to-Hagane*, 89, 86 (2003).
 - 9) N. Yoshimi, A. Matsuzaki and M. Yamashita, *J.Surf.Fin. Soc.Jpn.*, 54, 345 (2003).
 - 10) JIS Z 2371
 - 11) JASO M609-91, JIS K 5621, etc.
 - 12) H. Kanai, T. Itahara and J. Oka, *Bosei Kanri (Rust Prev. Control)*, 36, 208 (1992).
 - 13) H. Miyoshi, I. Hirata and S. Kawanaka, *Proceedings of 26th Japan Corrosion Conference, JSCE*, p.98 (1979).
 - 14) S. Kurokawa, T. Ban, K. Yamato and T. Ichida, *Tetsu-to-Hagane*, 72, 1111 (1986).
 - 15) E. Habu and A. Shibata, *Bosei Kanri (Rust Prev. Control)*, 34, 435 (1990).
 - 16) S. Fujita, 5th The Iron and Steel Institute of Japan-Japanese Society of Steel Construction Joint Symposium, Tokyo, p.33 (2002).
 - 17) I. Kage, Y. Sakamoto, H. Takasaka, and S. Fujita, *Tetsu-to-Hagane*, 89, 188 (2003).
 - 18) *Corrosion Handbook (Jpn.)*, p.892, Maruzen, Tokyo (2000).
 - 19) H. Naganuma, *Boushoku-gijutsu Seminar (IX)*, Kozai-Club, Tokyo, p.82 (1990).
 - 20) Y. Hobo, Y. Sagikawa, M. Hirayama, S. Taniguchi, T. Ito and T. Shibuya, *Sumitomo Met.*, 48, 11 (1996).
 - 21) Bosei Boshoku Gijutsu Binran (Jpn.), p.838, Sangyo-Gijyutsu Service Center, Tokyo (2000).
 - 22) H. Oguro, *Bosei Kanri (Rust Prev. Control)*, 29, 380 (1985).
 - 23) H. Oguro, *Science and Industry*, 61, 444 (1987).
 - 24) H. Oguro, *Boshoku-Gijutsu (presently Zairyo-to-Kankyo)*, 38, 438 (1989).
 - 25) K. Shimamoto and K. Kamisaka, *Material Life*, 3, 141 (1991).
 - 26) M. Ikegaya, *Jitsumu-Hyomen-Gijutsu (Metal Finishing Practice)*, 35, 46 (1988).
 - 27) K. Fujii, K. Ohashi, H. Kajiya and S. Fujita, *Zairyo-to-Kankyo* 55, 349 (2006).
 - 28) JIS H 8502, Appendix 1.
 - 29) *Corrosion Engineer's Handbook (Jpn.)*, p.189, Nikkan-Kogyo-Shinbun, Tokyo (1986).
 - 30) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara, Y. Kojima, S. Tsujikawa, W. Oshikawa, S. Itomura, T. Fukushima and S. Izumo, *Zairyo-to-Kankyo*, 43, 550 (1994).
 - 31) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara and S. Tsujikawa, *Zairyo-to-Kankyo*, 47, 651 (1998).
 - 32) I. Muto and K. Sugimoto, *Zairyo-to-Kankyo*, 47, 519 (1998).

(Manuscript received January 25, 2006;
in final form April 17, 2006)

要 旨

環境への配慮から家電製品に使用されている表面処理鋼板のクロメートフリー化を進めている。本研究は、今後家電製品に使用されるクロメートフリー表面処理鋼板の耐食性を適正に評価するため、適正な腐食試験法を開発することを目的とした。従来の腐食試験法（SST, JASO M609-91）は、材料の腐食形態や耐食性序列の点で実環境における腐食との相関が低かった。従来の腐食試験法によりクロメートフリー鋼板を評価する場合、実環境を反映しない耐食性評価をしてしまう危険性がある。そこで、実環境における家電製品の腐食実態と従来の腐食促進試験法の課題を踏まえ、実環境との相関が高い家電用表面処理鋼板の新腐食試験法 ACTE (Accelerated Corrosion Test for Electrical appliances) を開発した。新試験法は塩分付着工程と乾湿繰り返し工程とで構成される。新試験法の特徴は、実環境を模擬した試験条件（人工海水の使用、絶対湿度一定）であることと、試験条件を変化させて主要腐食因子（付着塩分量など）の依存性のデータを取得することにより、広範囲にわたる使用環境における材料の耐食寿命推定が可能であることである。新試験法を適用することにより、実環境を反映したクロメートフリー鋼板の適正評価が可能となった。

キーワード 腐食試験法, 大気腐食, 表面処理鋼板, クロメートフリー, クロメート, 家電製品