人工汚染空気による耐候促進試験の検討 (第2報)

亜硫酸ガス雰囲気での発露条件と腐食量(鋼)*

山 崎 正八郎** 横 井 康 夫**

Accelerated Atmospheric Corrosion Tests in Polluted Air. (2nd Report)

Influence of Dewing on Mild Steel in Sulfur Dioxide Environment.

Shohachiro Yamasaki and Yasuo Yokoi

The influence of quantity of dewing and interval of dew-cycle on the corrosion of mild steel panel exposed in an atmosphere of 20 ppm SO_2 , 95~100% R.H. was investigated and evaluated from the viewpoint of similarity to field test, acceleration of test and reproducibility of test result.

The grade of dewing was classified into the critical dewing (temperature difference between specimen and atmosphere: $TD=0$), the light dewing ($TD=2^\circ\text{C}$) and the heavy dewing ($TD=5^\circ\text{C}$).

As dewing period (min)/drying period (min) 15/15, 30/30, 60/60 and 120/120 were selected, besides continuous dewing during the test period of 24 hr.

In heavy dewing, the shortest interval of 15 min/15 min showed the largest amount of corrosion, but the similarity to the corrosion pattern of field test was weak. The reproducibility under the condition of the cyclic heavy and light dewing was very good, while that in the cyclic critical dewing was unstable. Continuous dewing except critical one had the tendency to reduce acceleration and similarity.

To satisfy the similarity, acceleration and reproducibility in the laboratory test, the condition of light dewing and comparatively rapid dew-cycle as 30 min/30 min was recognized to be optimum.

1. 緒 言

実験室的な腐食試験には一般に、実際との類似性、促進性および試験結果の再現性の3条件が要求されるが、本報においては主として促進性に対する亜硫酸ガスによる汚染環境での裸鋼材の表面における発露と乾燥のくり返し作用(発露サイクル)の効果とその限界についての探索を行ない、その結果から最適条件と考えられるプログラムをとり入れて開発した発露形ウェザテストE形の機能の一部を述べる。

また前報¹⁾において再現性の見地から試料側に対しては、その熱容量または重量とその表面積との比の違いが

発露量、したがって腐食量に差を与えることを報告したが今回さらに発露量の増加が腐食量を促進する場合と逆に抑制する場合があることを確認した。

2. 試験装置と方法

2・1 単式発露試験装置

概要を図1に示す。60×80×1.6 t (mm)の軟鋼板SS 41を1枚、試料室内にその片面の直径50 mm (約19.6 cm²)を露出し裏面にサーミスターをはり付けて温風と冷風の切り換えにより一定の温度に調節されている。

試料の温度は下限35°C、上限50°Cに規定してタイマーの切り換えにより任意のサイクルで上下されて発露と乾燥が行なわれる。35°Cから50°Cの間の加熱あるいは冷却に要する時間は4~5分程度である。

試料室は硬質塩ビ製で内容積は40 l (400×400×250 mm)で送気ポンプ¹⁾から常時400 l/hrの水で飽和した

* 昭和45年10月18日第17回腐食防食討論会(尼崎市)にて発表

** (株)山崎精機研究所(京都市右京区嵯峨二尊院門前住生院町18)

図 1 単式発露試験装置

空気が送られている。試料室内の温度は高温側送気ポンプの水温調節と低温側、高温側送気ポンプの切り換えにより制御されている。試料室内の相対湿度は各温度において 95~100% であった。

亜硫酸ガスは希釈装置 GM-10 形により常時試料室内を 20 ppm の濃度に設定した。

試料の露出面積がわずかに 19.6 cm² と少ないので試料の吸収による濃度低下は無視することができ 17~20 ppm の範囲にあることを北川式ガス検知管により測定しながら

ら実験を行なった。

2・2 発露形ウェザテスター E-12WG 形

従来の山崎式ウェザテスター E-12W 形¹⁾をさらに改良した E-12WG 形を写真 1 に、またその構造を図 2 に示す。

紫外線灯冷却用の空気系統を紫外線透過ガラスでできたシリンダーによって試料室内の雰囲気と分離し、また

写真 1

A : かくはん機
Hd : 試料台ドラム
AP : 1,000 l/hr 送気ポンプ
H : ヒーター
P : 冷却水ポンプ
M : 試料台モーター

FG : 紫外線透過ガラス筒
UV : 紫外線ランプ
IL : 赤外線ランプ
S : 試 料
Sr : 照合用試料
B : 冷却ブロー

Ex : 排 気
Ph : 照射室測温体
Pw : 冷却水測温体
Pc : 試料室測温体
G : SO₂ ガス入口
Dp : ドレインパイプ

図 2 発露形ウェザテスター E-12WG 形

試料室内に攪拌機を設けてガス濃度および雰囲気温度の均一性と安定性を向上させている。

送気ポンプから送られる流量 1,000 l/hr の高温多湿空気により一定温度、湿度（95～100% R.H.）に保持された硬質塩ビ製の試料室内で12角形の試料台ドラムが1回転30分あるいは60分速度で回転している。

中空軸から送り込まれる冷却水により試料台ドラムの下半分が冷却されてその表面に取り付けられた試料の温度を試料室内空気の露点温度あるいはそれ以下に冷却して表面に露を発生させる。試料台の回転につれて上部にきた試料は紫外線灯および赤外線灯からのふく射熱により加熱され乾燥される。

図3に試料台ドラムにはり付けた試料の温度変化をサーミスターにて測定した結果の一例を示す。試料室内の設定温度（35℃）以下にある a-b 間で発露し、b-c 間で乾燥が行なわれている。亜硫酸ガス濃度は希釈装置を使用して20または40 ppm に設定した。

紫外線の効果については本実験では特に評価の対象にはしていないが、試料台ドラムの最上位にある試料面に対する照射エネルギーの測定値を表1に示す。

測定は紫外線灯より30cmの距離で行ない、試料表面との最短距離の12.5cmにおける強度に換算した。

測定器は Ultra-Violet Product 社の Blak-Ray Ultra-

violet Meter を使用し短波長用（230～270 mμ）および長波長用（300～400 mμ）の感知器により μW/cm² の単位で読み取った。

試料台ドラムとは別に試料室の下部の紫外線等の直接照射しない場所に同一試料をつり下げて同じ雰囲気での恒温試験を同時に行ない発露サイクル試料に対する照合用試料とした。ドラムには60×80×1.6（mm）のSS 41材に裏面をフッ素樹脂系のフィルムでシールしたものを9枚取り付け、照合用試料としては同一寸法のを両面露出の状態で4枚を常時供試した。この場合の試料の全表面積は816 cm² である。

以上、前述の単式発露試験の場合とも、試料はガラスビーズ（東芝GB 707）によるドライホーニング機により仕上げられ、メタノール洗浄後、秤量のうえ供試した。

腐食量の比較は試験後のさび層による重量増加、あるいはインヒビター入り HCl によるさび落し後の重量減から行なった。

2・3 山崎式発露形腐食試験装置 D-100R 形

前報¹⁾において紹介した山崎式発露形腐食試験装置 D-100R形を使用して亜硫酸ガスによる恒温湿潤試験を行なった。

3. 結果と考察

単式発露試験における試料室内温度を40℃、37℃、35℃、30℃の4種類に設定し、試料の最低温度の35℃に対応した発露量から、40℃の場合を重発露、37℃を軽発露、35℃を臨界発露、そして常に雰囲気よりも試料温度の方が高く乾燥したままの30℃の場合を無発露と呼び、それぞれ24時間後の腐食量を求めた。無発露以外の結果を図4に示す。

なお腐食量の比較は原則としてさび層のままの重量増加により行なったが、連続発露においては露の滴下に伴う鉄イオンの流出がみられるため、インヒビター入りの

表 1 紫外線照射特性

試料室内温度 (°C)	照射室温度 (°C)	最上位試料に対する照射エネルギー (μW/cm ²)	
		230～270 mμ	300～400 mμ
35	50	32,200	10,930
40	45	34,500	12,940
40	45	34,240	12,360

紫外線灯：東芝 H-400F 形

図 3 発露形ウエザテスター E-12WG 形における試料温度
冷却水温度：25℃、試料室内温度：35℃、照射室温度：60℃、
赤外線灯電圧：100V、試料台回転数：1 rph

図 4 20 ppm SO₄, 24時間後の単式発露試験結果

写真 2

希塩酸によるさび落し後の重量減量をも併記した。

単式発露試験の場合、酸洗時において非試験面を多少腐食させることが避けられないため、再現性などの評価は重量増加で行なうのが妥当と考える。

無発露条件の場合は24時間後においてもさびの発生はまったく認められなかったが、試料を取り出して大気中(室内)に数日放置しておいたところ写真2に示すように試料室内に露出していた所のみさびの発生がみられたことから SO₂ ガスの吸着だけは行なわれていたことを意味している。

図4から次のことが言える。

1) 発露サイクル条件の場合はいずれも延べ時間で言って24時間中その半分の12時間のみ発露しているのに対し、24時間中発露している連続発露のほうがいずれも腐食量は少なくなっている。

すなわち発露サイクルの促進性への効果が明確である。

2) 発露サイクル試験ではサイクルが早くなるほど腐食量が増加する傾向を示している。

発露状態において試料表面に吸収された汚染生成物が乾燥状態にうつるとき濃縮され、また酸素の供給も多くなって腐食を促進する回数が増加するためと考えられる。さらにまた、本実験の試料は鉄材料であることから、乾燥中に酸化されて生成した3価のさびが発露のときには復極剤として働いて還元され、これに対応して鉄素地の腐食を促進し、再び乾燥することによりこの部分が再酸化されることをくり返す²⁾というさび層をもった鉄材料の大気腐食特有の機構との相乗効果が大きい。

3) 軽発露および臨界発露において比較的早いサイクルのとき腐食量の最大値を示しさらに早くなるとむしろ減少するのは雰囲気と試料との温度差が少ないほど発露速度が小さくなり、その温度差に相当する発露量に達するまでに次の乾燥サイクルに入ってしまうためと考えられる。

4) 重発露および軽発露の条件における腐食量を重量増加からみると各サイクルとも、毎回再現性の良い結果が得られている。

しかし臨界発露の条件においては不安定で特に比較的大きい腐食量を示す 30/30 min および 60/60 min においてバラツキが大きい。

これは雰囲気温度と試料表面との温度差が臨界条件であることから露の発生の有無あるいは成長に対して偶発的因子が多く、さらに試験前の試料自身のもの、たとえば初期電位 (E_0) と自動還元時間 (τ)³⁾ とか直接被膜の接触電気抵抗であらわす SQ 値⁴⁾ などの測定でも明らかな表面特性のバラツキが初期さびの発生および成長に対して大きく影響するものと考えられる。

5) 連続発露における腐食量を重量増加でみると重発露 < 軽発露 < 臨界発露の順になっているのに対し、実際の腐食減量においては全く逆の重発露 > 軽発露 > 臨界発露となっていて発露量の大きい重発露ほど重量増加と減量との差が大きいことから鉄イオンの流出をとまなう露の滴下量の多いことがわかる。

しかし重発露になるほど発露サイクル条件における腐食量の最大値に比べて連続発露の腐食量との差が大きいことから露の成長による試料表面の汚染生成物の希釈が行なわれ、さらに露の滴下と成長の交互作用による洗浄効果が大きく、したがって逆に腐食速度を抑制する作用

写真 3

写真3に単式発露試験における代表的な5種類の発錆パターンを示す。

Aは自然暴露においてみられるさびに最も類似した茶カッ色を主体とした外観を呈し、微細な結露によるち密で固着性の強いさび層を形成している。

臨界発露における全域および軽発露における早い発露サイクルの 15/15 min と 30/30 min の比較的腐食量の大きなところで得られた。

Bは露が多少成長して小さな水滴が点在する条件の場合で、黒味を帯びた茶カッ色の中に直径 3 mm から 6 mm 程度の小さな黄色のはん点（写真では白くみえる）が一面にみられる。実際との類似性はやや劣るといえる。

さび層の固着性は黄色のはん点がこまかいほど強い。Cはさらに発露量が増して大きな水滴に成長した場合で、Bと同じような黄色味を呈する大きなはん点が大部分を占め、黒色および茶カッ色のさびが境界を埋めている。

Dは最も腐食量の大きい重発露の15/15 min あるいは30/30 min の早いサイクルにおいてみられる形態で、乾燥時間が発露量に比べて短いため部分的にさび層内に水分を含んだまま再び発露をくり返しているようである。

も大きいものと考えられる。

なお、このような過発露ともいうべき状態での腐食の抑制効果からいえば、図4の連続発露での腐食減量は、重発露<軽発露<臨界発露の順序になると一見考えられるが、本実験では発露量を増すために雰囲気温度を高くしているので温度上昇による腐食の反応速度の増加のほうが強調されているために逆に出るものと思われる。

この点から発露量と腐食量の関係については同一温度において比較する必要がある、このことについては後述する。

	発露サイクル				連続発露
	15/15	30/30	60/60	120/120	
重発露 35~50°C/ 40°C	■	×	■	×	■
軽発露 35~50°C/ 37°C	■	○	△	×	■
臨界発露 35~50°C/ 35°C	■	○	△	○	○

腐食量比較尺

○ 実際のさびとの類似性良好
△ 実際のさびとの類似性やや悪い
× 実際のさびとの類似性悪い

図 5 発錆パターンの分類

したがって外観は黒味を帯びたもろい表皮状のさびが目立ち連続した黄色のさびが枝状に介在している。

Eの写真は軽および重発露における連続発露条件に見られるさびで素地との固着性は非常に弱く、少しの風でも吹きとぶほどで写真にも一部脱落した所がみられる。

以上の単式発露試験から得られた各発錆パターンを図5のように分類した。

一般に行なわれる一定温度における雰囲気試験は連続臨界発露に相当し促進性、再現性の点では多少問題はあるが類似性は良好で、このような汚染空気による耐候促進試験としては有効な手段の一つと言える。

しかし試料室内における温度分布や温度調節の安定の悪い場合とか試験の開始において試料室内の温度よりも低い温度の試料を入れた場合は連続軽発露または重発露の条件に陥りやすいことになる。

図 6 発露形ウエザテスター E-12WG 形による結果 (1)

冷却水温度: 35°C, 試料室内温度: 37°C, 照射室温度: 50°C, 40 ppm SO₂, 1,000 l/hr

図 7 発露形ウエザテスター E-12WG 形による結果 (2)

冷却水温度: 35°C, 照射室温度: 50°C, 試料台回転数: 1 rph, 20 ppm SO₂, 1,000 l/hr, 試料室内温度: C, C'=35°C, H, H'=40°C, U, U'=45°C, C', H', U' は照合用試料

以上の結果から外観的ではあるが自然さびとの類似性、促進性および再現性の点において最適条件と考えられるのは軽発露における比較的早いサイクル 30/30 min の付近とみなすことができる。

発露形ウエザテスター E-12WG 形はこのサイクルを取り入れて設計されている。

図6は発露形ウエザテスター E-12WG 形の試料台ドラムの回転速度が 1 rph すなわち 30/30 min の発露サイクルの場合と 2 rph すなわち 15/15 min の場合との腐食量の比較で軽発露に相当する条件にあることから 30/30min のほうが多いことを示している。

図7は同じく E-12WG 形において試料の最低温度を一定にして、それぞれ雰囲気温度を変えることにより発露量を変えた場合の腐食量を重量増加で示したもので図6, 図7から次のことがわかる。

1) 前述の単式発露試験における連続発露に相当する照合用試料の腐食量はいずれの場合も試料台ドラムに取り付けた発露サイクルのそれより少ない。

2) 照合用試料の腐食量は $U' > H' > C'$ と雰囲気温度の上昇とともに多くなっている。

しかし試料台ドラムに取り付けた発露サイクル条件における腐食量の順位をみると $H > C \geq U$ となり過発露状態のUの値が低下する傾向を示している。

図7は重量増加を示しているため過発露における鉄イオンの滴下流出が考えられるので、腐食減量からも検討したがやはり $C \geq U$ なる関係にあることを確認している。

ここにおいても過発露の条件は雰囲気温度を 45°C と臨界発露の 35°C に比べて 10°C も高くしているため温度上昇による腐食の反応速度の増加と過発露による抑制

作用とが相殺していることにより顕著に腐食量の差としてあらわれていないものと考えられる。

同一温度において発露量を変える方法として前報⁵⁾において紹介した発露形腐食試験装置D-100R形を使用して乾燥を伴わない恒温湿潤条件をつくり、試料の熱容量(比熱×重量)すなわち同一材料ではその重量(Wg)と表面積(Acm^2)との比 W/A が大きくなるほど発露量が多くなることを利用して発露量のおよぼす腐食量の影響をみた。

図8は2種類の多少異なる材質および試験条件ではあるが発露量と腐食量の関係をよくあらわしている。

$W/A < 1$ においては発露量の増加にともない腐食量も多くなっている。

$W/A > 2$ に至っては逆に露による希釈、洗浄による腐食の抑制効果が明確である。

乾燥を行わない恒温試験では W/A の比較的小さいところで腐食量の最大がみられ、またその値も小さい

① : SS 41, 45°C 一定, 20 ppm SO₂
② : S 30 C, 30°C 一定, 40 ppm SO₂

図8 発露量と腐食量

① : 発露乾燥サイクル試験
② : 乾燥を伴わない湿潤試験

図9 発露サイクル試験と恒温湿潤試験

が、同じD-100R形により発露サイクル試験を行なえば、その原理上 W/A の増大は発露状態から乾燥への効果が顕著となり発露サイクルにおける過発露に至るまではかなりのところまで腐食量の極大値を上げることができる。その傾向を図式的に示すと図9のようになるものと考えられる。

4. 結論

人工汚染空気による実験室的な耐侯促進試験を実施するに当たり、実際との類似性、促進性および再現性の立場から裸鋼材の亜硫酸ガス雰囲気での腐食結果によりその最適条件についての検討を試みた結果次のことがわかった。

1) 前報と同様に発露サイクル試験の促進性への効果が明確である。

2) 類似性、促進性、再現性に対して最適条件と考えられるのは軽発露における比較的早い発露サイクルの30/30 minあるいは60/60 min 付近の条件であった。

3) 臨界発露における発露サイクルは非常に悪い再現性を示すことがわかった。

試験条件としては避けるべきである。

4) 雰囲気と試料との温度差、あるいは試料の熱容量または重量とその表面積の W/A の増大による発露量の増加と腐食量との関係にはピークが存在し、過発露による腐食の抑制作用が認められた。

5) 乾燥をともなわない連続発露(恒温試験)においては上述のピークは発露サイクルのそれより低い。

6) 重発露における早い発露サイクルは最大の腐食量を示したが類似性において問題がある。

これは乾燥中の条件(時間、温度、湿度、光線など)に対する配慮を加えることにより改善できる可能性があり、今後の課題としたい。

7) 本実験は裸鋼材の比較的初期のさび層形成量から検討を行なっているが、さらに長時間後の厚いさび層に成長した時点とか表面処理、特に有機被膜の存在する場合など他の材料に対する最適条件とは必ずしもすべてにおいて一致するとは考えられず、今後個々について検討を加える必要がある。(昭和46年4月6日受理)

文 献

- 1) 山崎, 横井: 防蝕技術, **19**, No. 8, 335 ~ 339 (1970).
- 2) 松島, 上野: *ibid.*, **17**, No. 10/11, 458 ~ 464 (1968).
- 3) 朝野, 前田: *ibid.*, **19**, No. 5/6, 243 ~ 247 (1970).
- 4) 山崎: 機械学会誌, **63**, No. 439 (1960).
- 5) 山崎, 横井: 防蝕技術, **19**, No. 8, 335 ~ 339 (1970).