ステンレス鋼の発錆性に与える乾湿繰り返し腐食試験条件の影響

西村 俊弥*, 清水 義明*

* NKK 総合材料技術研究所

Effect of Wet and Dry Test Condition on Tarnish of Stainless Steel

Toshiyasu Nishimura* and Yoshiaki Shimizu*

* NKK Technical Research Center

The quantitative evaluation of tarnish (stain and rust) of type 304 stainless steel was carried out using Computer Image Analysis. The shapes and degree of tarnish could be evaluated by several parameters such as total area of tarnish, ratio of red rust to stain one, and average size of rust particles. Effect of wet and dry test condition after salt spray at cyclic corrosion test on tarnish has been studied by these parameters, and main results are as follows. Total area of tarnish and average size of rust particles depend mainly on the relative humidity (RH) in the constant humidity process after salt spray, and they indicate maximum value at 70% RH. Ratio of red rust to stain one increases with the duration time in wet cycles. Red rust and stain one are also FeO(OH) in structure, and Fe-Cr-Ni ratio is nearly same as the stainless steel. To control the condition, cyclic corrosion tests were able to simulate tarnish (area and ratio of red rust) of one year seaside exposure tests.

Key words : stainless steel, image analyzer, tarnish, rust, wet, dry, relative humidity, accelerated corrosion test

1. 緒 言

ステンレス鋼薄板は、美しい金属表面を持ち、優れた耐食性を有することから、屋根や外装材等のような建築用材料として広く使用されているが、海塩粒子の多い地域においては、表面の発錆が問題となる場合がある。このため、ステンレス鋼の耐候性を把握するために大気暴露試験が実施されている^{1)~4)}。しかし、暴露試験は、長期間を要し、結果の定量的な評価が難しいなどの欠点があるために、ステンレス鋼の耐候性を迅速に評価できる試験法が必要である。これまでに、多くの試験法が提案されているが、試験条件因子とステンレス鋼の発錆性との関係に関しては、まだ十分には理解されていない^{5)~7)}。このため、迅速試験結果と暴露結果との整合性に関しても不明な部分が多く残されているようである。

特に、複合サイクル腐食試験 (Cyclic Corrosion Test : CCT) は最も一般的な試験法であるが、塩水噴

霧、乾燥、湿潤条件を種々に組み合わせて発錆性を体系的に検討している報告はあるものの⁸⁾、各過程が発錆性にどのような影響を与えているかを基礎的に検討しているものは少ない。

一方、最近では、コンピュータの著しい発展に伴い、画像処理法を利用した腐食解析が試みられている^{9)~12)}。これにより、ステンレス鋼のさび形態を詳細に解析することが容易になり、試験条件因子と発錆性との関係が理解できるものと期待できる。

本研究においては、複合サイクル腐食試験における乾燥および湿潤条件因子がステンレス鋼の発錆性に与える影響に関して、画像処理法を用いて解析することを試みた。

2. 実験方法

2.1 高速自動画像処理システム

ステンレス鋼の発錆状況を解析するために、カラー画像処理機 (日本アビオニクス SPICCA-ACE) を応用して、自動処理システムを構築した。画像入力部には、照明むらを除くために、①拡散板などを用いて均一光を照射し、不必要な光は遮断する、②カメラ自体が試験片

* 〒210 川崎市川崎区南渡田町 1-1 (1-1, Minami-watarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki, 210 Japan)

Fig.1 Cyclic corrosion test (CCT) conditions.

に写らないようにシフトレンズを用いるなどの光学的な工夫を行った。本システムにより、これまで難しいとされていた鏡面ステンレス鋼の直接画像入力が可能となった。

処理プログラムは、画像入力からカラー2値化、特徴量測定、統計処理、ファイル化などの一連の工程を自動的に連続処理することを可能とし、さらに、パラメータ設定の変更などが必要な工程においては、マニュアル測定を可能とした。

2.2 画像入力条件

画像入力では、ランダムノイズを除去するために256回の積分入力を行い、必要に応じて画像の平坦化処理を行うことで輝度ムラ補正を施した。また、マスキング処理を行い、試料のエッジ部などを測定領域から除去した。

入力した画像は、色彩距離変換法を用いて、赤色に近いほど高輝度（数値はゼロに近づく）として256階調で示した。今回の試験において、ステンレス鋼表面に生じているさびには、赤さびとしみ状のさびが存在している。全発錆部分（赤さび+しみ状さび）を抽出する場合には、しきい値を65、赤さび部分だけを抽出する場合には、しきい値を40として2値化を行った。1画素は、 $0.1\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ であり、2値画像画面において、 0.5 mm^2 (50画素)以下の微小粒子を除去した後、発錆面積率やさび粒子の形状測定などを行った。

2.3 複合サイクル試験条件

複合サイクル試験にはスガ試験機(株)製の20 L-CYH試験機を用いた。試験室内 (1 m^3)には、塩水噴霧塔および試料保持台が設置されている。塩水はガラスノズルから一定速度 ($0.2\text{ l/m}^2\text{ h}$)で噴霧され、ミストが試料上空から自然落下することにより、均一な塩水粒子が試料表面に付着するようになっている。また、試験室の空気は、送風機により循環され、温度および湿度調

節装置により所定の恒温恒湿条件に設定される。試験片には、304-2 B 仕上げ材 ($150 \times 70\text{ mm}$)を用い、30度の傾きで試験に供した。

Fig. 1は、複合サイクル試験の条件である。試料表面がNaCl水溶液で完全に濡れた状態（相対湿度：RH > 90%）から、雰囲気中の相対湿度が低い状態に変化した場合（乾燥する場合と濡れを維持する場合がある）における発錆への影響を調べるために、1時間の塩水噴霧（SST：5% NaCl, 35°C）後、恒温恒湿状態に2時間放置する過程（Process 1）を1サイクルとした試験（CCT-1）を実施した。恒温恒湿過程における設定温度は60°Cで一定とし、設定湿度を30から80%RHまで変化させて、ステンレス鋼の発錆性に与える恒温恒湿過程の設定湿度の影響を検討した。

また、試料表面のNaClが乾燥した状態（DRY）から、大気中の水分により潮解した状態（湿潤状態：WET）に変化した場合における発錆への影響を調べるために、1時間の塩水噴霧（35°C）後、60°C, 60%RHで乾燥し、次いで湿潤条件として35°C, 95%RHの雰囲気中で放置（0~8時間）することを1サイクルとした試験（CCT-2）を実施した。ここで、乾燥過程においては、ステンレス鋼表面を完全に乾燥させるために、十分な保持時間をとった。1サイクルを24時間とし、SST（1時間）およびWET（0~8時間）以外の時間をDRYとした。また、比較的短時間にNaClを潮解させるために、湿潤過程における湿度は、95%RHと高い値に設定した。

2.4 表面解析

複合サイクル試験によってステンレス鋼表面に生じたさびは、オージェ電子分光法および薄膜X線回折法によって解析した。オージェ電子分光法では、アルゴンスパッタにより、表面から深さ方向の成分元素のプロフィールを調べた。薄膜X線回折法では、X線の入射角を1度とすることにより、表層部の物質同定を行った。

3. 結 果

3.1 発錆性に与える恒温恒湿過程の設定湿度の影響

CCT-1の条件では、SST過程において40分ほどでステンレス鋼表面は完全に塩水でぬれた状態（> 90% RH）となる。60分後より恒温恒湿過程に移行し、所定の設定湿度に従って塩水の濃化および乾燥などが生じる。恒温恒湿過程の開始120分後にステンレス鋼表面を観察すると、設定湿度が30~60%RHでは、完全に乾燥し、NaClの結晶が生じていた。設定湿度が70%RHでは、表面が湿ったような状態であり、80%RHでは、完全に表面がぬれたままであった。このようなステ

ンレス鋼表面の状態は、恒温恒湿過程開始 24 時間後においても保持されていた。

Fig. 2 は、CCT-1 条件において、6 日 (48 サイクル) 後の発錆表面をしきい値 65 で 2 値画像処理して全発錆部分 (赤さび+しみ状さび) を示した結果である。CCT-1 条件において、恒温恒湿過程の設定湿度 (RH : %) が異なることにより、さび形態が大きく異なっているのが分かる。以下では、さび形態を画像処理のパラメータで整理して検討する。

Fig. 3 は、CCT-1 条件において、6 日 (48 サイクル) 後の全発錆面積率 (R. A. %), 赤さびの発錆面積

Fig.2 Binary image of total tarnish after 6 days (48 cycles) in CCT-1.
One cycle : 3hrs.
SST 1 h→Process 1 (60°C) 2 h

率 (red : %) および全さび粒子 (赤さび+しみ状さび) の平均サイズ (Avr : mm²) を示したものである。横軸は、恒温恒湿過程における設定湿度である。R. A. の値が最大を示した湿度は 70%RH で、その値は約 20 %となっている。R. A. は、湿度 30~60%において、10%程度ではほぼ一定値となり、湿度 80%では、6%と小さな値となっている。一方、Avr は、湿度 70%において最も大きな値となっている。つまり、湿度 70%においては、他の湿度に比較してさび粒子のサイズが大きくなることにより、発錆面積率が大きくなっている。湿度 30~60%においては、Avr の値もほぼ同じであり、さびの形態に差が認められない。湿度 80%においては、Avr は 10 mm² 程度あり、湿度 30~60%の場合と同程

Fig.3 Effect of relative humidity (RH : %) at process 1 on total area of tarnish (R. A. : %), red rusting (red : %) and average size of rust particles (Avr : mm²) after 6 days in CCT-1.

Fig.4 Distribution of long diameters (ML : mm) and short diameters (MW : mm) of rust particles after 6 days in CCT-1. (A) 40%RH, (B) 80% RH at process 1.

Fig.5 Binary image of total tarnish after 6 days (6 cycles) in CCT-2.
One cycle : 24 hrs.
(DRY Time) + (WET Time) = 23 hr
SST 1 h → DRY (60° C, 60 % RH) → WET (35° C, 95%RH)

度であるが、さびの個数が少ないために発錆面積率が小さくなっている。

赤さび部分の発錆面積率 (red : %) は、湿度 70% において最も高く、全さびに対する赤さびの比率も高い。30~60% においては、red は 2% 以下の値であり、しみ状さびの比率が高いことが分かる。湿度 80% においては、発錆面積率は小さいものの、赤さびの比率が高くなっている。

Fig. 4 は、全さび粒子 (赤さび + しみ状さび) の形状を測定したものである。各さび粒子において最大長径 (ML : mm) および直交幅 (MW : mm) を求めて、横軸に MW、縦軸に ML をとってプロットしたものである。恒温恒湿過程における設定湿度が 40% の場合には、プロットの傾きが 45 度に近く、さび形状が円形に近いことが示唆される。一方、設定湿度が 80% の場合には、MW が小さく、ML が大きい測定点が観察される。これは、湿度 80% においては、長細い形状のさびがあることを示している。さらに、定量的な比較をするために、各湿度において ML および MW の平均値を求め、(ML/MW) の値を計算した。湿度 80% の場合においてのみ (ML/MW) の値が 2.5 程度と大きくなり、他の設定湿度では 1.5 程度の値を示した。

3.2 発錆性に与える湿潤過程の影響

Fig. 5 は、CCT-2 条件において、6 日 (48 サイクル) 後の発錆表面をしきい値 65 で 2 値画像処理して全発錆部分 (赤さび + しみ状さび) を示した結果である。WET 過程における保持時間が異なることにより、さび形態が異なることが分かる。

Fig.6 Effect of a WET time in CCT-2 on total area of tarnish (R. A. : %), red rusting (red : %) and average size of rust particles (Avr : mm²) after 6 days.

Fig. 6 は、CCT-2 条件で腐食試験を 6 日間行った後の全発錆面積率 (R. A. : %), 赤さびの面積率 (red : %) および全さび粒子の平均サイズ (Avr : mm²) を WET 時間 (Time: hour) で整理したものである。WET 時間が 0 時間の場合に比較して、1, 3, 8 時間では、R. A. が徐々に増加している。Avr は、0 と 1 時間では差が少ないが、3 時間において急激に増加している。R. A. が 3 時間においてそれほど急激には増加していないことより、さび個数はむしろ減少していることが分かる。このことから、3 時間においては、サイズの小さいさびは再不動態化し、比較的大きいさびが成長したものと考えられる。8 時間では、さびの成長 (Avr の増加) にともなって R. A. が増加している。

また、WET 時間が増加するに従って、赤さびの面積率は増加している。全さびに対する赤さびの比率は WET 時間とともに増加し、WET 時間が、3, 8 時間では、それぞれ 30%, 58% 程度に達する。これは、ぬれた状態が長く保持されるために赤さびの比率が増加することを示していると考えられる。

4. 考 察

4.1 赤さびおよびしみ状さびの分析

赤さび (Red rust) およびしみ状さび (Stain rust) は、恒温恒湿過程の湿度がそれぞれ 70% および 40% の CCT-1 試験により 6 日間腐食試験をしたサンプルから採取した。Table 1 に表面分析結果をまとめて示す。

赤さびおよびしみ状さびは、薄膜 X 線回折法により同定を行った。X 線の入射角度を 1 度としたが、母材から強い回折ピークが得られた。そのピーク以外では、どちらのさびも β -FeO(OH) のピークでおおむね説明できることが分かった。つまり、赤さびもしみ状さびも構造的には、FeO(OH) であり、同一である。

Table 1 Result of surface analysis of red rust and stain one in CCT-1.

	Red rust	Stain rust
CCT condition of each sample	SST→Process1(70%RH) 6 days / 48 cycles	SST→Process1(40%RH) 6 days / 48 cycles
XRD	β -Fe O (OH)	β -Fe O (OH)
Auger Analysis	Oxide film : > 1 μ m chemical composition : (13Cr-7Ni-Fe) Oxide	Oxide film : < 0.3 μ m chemical composition : (16Cr-9Ni-Fe) Oxide

オージェ分析結果では、赤さびの酸化層の厚さは、1 μ m 程度以上の厚さがあり、しみ状さびの酸化層の厚さは 0.2 μ m 程度で、赤さびに比較して非常に薄いことが分かった。ただし、酸化層における Cr および Ni の比率は、赤さびもしみ状さびも母材の組成の値に近い。これは、赤さびもしみ状さびも同じ物質を主体としていることを示している。つまり、塩分が濃化した溶液中において母材ステンレス鋼の侵食が生じ、溶出した金属イオンが酸化する過程は、赤さびでもしみ状さびの場合でも同様と考えられる。ただし、酸化皮膜の厚さが 1 μ m 以上になると赤さびとなり、0.2~0.3 μ m 程度まででは、しみ状さびとなるものと考えられる。また、赤さびとしみ状さびの中間的なさびが観察されるが、これは、酸化皮膜の厚さが 0.3~1.0 μ m 程度のさびと推察される。さらに、どちらの場合でも、FeO(OH) は β 型であったが、これは、環境の塩分濃度が著しく高いことに関係すると考えられる。

4.2 発錆過程の検討

(1) 雰囲気中の湿度が低下する場合における発錆

ステンレス鋼の表面が塩水で濡れた状態から、雰囲気中の湿度が低下する場合に生じる発錆過程を、CCT-1 におけるさび形態の観察から以下のように推定した。

まず、塩水噴霧過程においては、ステンレス鋼表面は 5%NaCl 溶液で濡れている (>90%RH)。この塩水噴霧を 5 日間継続した場合においてもステンレス鋼は発錆しなかった。つまり、ステンレス鋼の表面が塩水で濡れた状態のままでは発錆しにくいと言える。

塩水噴霧過程 1 時間後の恒温恒湿過程では、各設定湿度に従って NaCl 溶液の濃縮が生じると考えられる。設定湿度が 30~60% においては、NaCl は完全に乾燥しているのが観察されたが、これは、NaCl が潮解する湿度 (75%RH 程度) より十分低いためである。ここで、NaCl の乾燥速度が大きいために発錆の終了が早いことが推測される。このため、侵食部からの溶出金属量が少なく、結果として、酸化層が薄くなることにより、さび形

態は、しみ状さびを主体とし、発錆面積率は小さくなるものと考えられる。

設定湿度が 70% においては、NaCl 溶液で湿った状態が長く継続するのが観察されたが、設定湿度が NaCl の潮解する湿度に近いために、NaCl 溶液の濃度が高い状態であったことが推測される。これにより、溶出金属量が多くなり、結果として酸化層は厚くなり、赤さびを主体とし、発錆面積率および個々のさび粒子サイズは大きくなるものと考えられる。また、さび形状が円形に近いことから、液滴の孤立化が生じるものと考えられる。

設定湿度が 80% においては、NaCl が潮解する湿度より高く、ステンレス鋼表面がぬれた状態が長く継続するのが観察されたが、塩水噴霧状態 (>90%RH) に比較すると設定湿度が低いために NaCl 溶液の濃化が少し進むことが推測される。このため、ステンレス鋼表面において侵食される部分が生じ、金属イオンが流れて、さび形状は細長くなるものと考えられる。ステンレス鋼表面が NaCl 溶液で連結しているために、食孔の個数が少なく、全発錆面積率は小さくなるものと考えられる。少ない食孔部では、溶出金属量が多くなり、赤さびの比率が高くなることが推測される。

(2) 雰囲気中の湿度が増加する場合における発錆

CCT-2 においては、(塩水噴霧→乾燥→湿潤) のサイクルとなっている。DRY 過程 (設定湿度 60%RH) が終了した段階においてステンレス表面上に堆積した NaCl の結晶が、WET 過程において潮解し始めて発錆するものと考えられる。WET 時間が短い場合には、発錆が十分には進行しないため、塩水噴霧と乾燥だけのサイクルのさび形態とあまり変わらない。WET 時間が長くなってくると、発錆が十分に進行することが可能となると推測される。しかし、さらに WET 時間が長いと、NaCl 溶液が連結を始め、また、濃度も下がってくる。このとき、食孔の一部は再不動態化するために発錆個数が減少し、残った発錆点はさらに成長し、赤さびの比率が増加してくるものと考えられる。

また、今回、CCT-2 の湿潤過程における湿度は、95%RH に設定したが、80%RH に設定した場合においては、試験後の発錆量は、95%RH の場合より小さくなる傾向を示した。これは、設定湿度が 80%RH でも NaCl の潮解は生じるものの、潮解するまでの時間が、95%RH の場合より遅いためと推察される。このように、複合サイクル試験では、工程の間の遷移過程における NaCl 濃度などに発錆が左右される場合があると考えられる。

4.3 複合サイクル試験結果と実暴露結果の比較

ステンレス鋼のさび形態は、発錆面積率、赤さびの比率、粒子サイズや形状 (ML/MW) などによってお

Table 2 Result of exposure tests of TYPE 304 stainless steel at seashores.

	Miyako-jima	Chousi
sample	304-2B	304-2B
exposure time	1 year	1 year
Ratio of tarnish area (R.A. %)	14.5	0.54
Ratio of red rust area (red %)	7.2	0.11
red / R.A. %	50	21
average size of rust particles (Avr : mm ²)	3.85	1.50
ML / MW	1.83	1.90

むね整理できると考えられる。Table 2 は、304-2 B 仕上げ材を宮古島（沖縄県）および銚子（千葉県）に 1 年間暴露したサンプルについてさび形態をまとめたものである。宮古島での暴露サンプルは、銚子のサンプルに比較して、発錆面積率が大きく、赤さびの比率が高くなっている。この原因として、飛来塩分量は、銚子では年間 7 g/m²程度、宮古島ではその 2 倍程度と差があり、その他、気温や年間雨量などの差が関係していると考えられる。このように、暴露地によってさびの形態が大きく異っている。現状では、基準となる暴露地や、暴露期間が規定されていないため、複合サイクル試験においては、種々のさび形態をシミュレートすることが要求されることが考えられる。ここで、さび形態を厳密にシミュレートするためには膨大なデータが必要であるが、以下では一例として複合サイクル試験結果と実暴露結果を比較検討してみる。

Fig. 7 は、CCT-2 おいて WET 時間を 1 時間とした新しいサイクル (SST 1 h→DRY 2 h→WET 1h) を用いて、304-2 B 仕上げ材の全発錆部分の経時変化を 2 値画像画面で示したものである。Fig. 8 は、Fig. 7 より、全発錆面積率の経時変化を調べたものである。試験時間が 1 日（6 サイクル）において既に銚子の 1 年間の暴露結果と同等以上の発錆面積率を示している。また、宮古島の暴露結果と同等の発錆面積率を得るためには、6 日（36 サイクル）以上の試験時間が必要であることが分かる。また、発錆面積率が大きいほど赤さびの比率も高い。例えば、発錆面積率および赤さびの比率は試験時間が 1 日では、それぞれ、1.3％、25％、試験時間が 6 日では、10％、50％となっている。これは、実暴露の結果でも同様の傾向を示しており、例えば、発錆面積率および赤さびの比率は、銚子では、それぞれ、0.5％、20％、宮古島では、15％、50％となっている。さらに、

Fig.7 Binary image of total tarnish in a new CCT.
One cycle : 4 hrs.
SST 1 h→DRY (60°C, 60%RH) 2 h→WET (35°C, 95%RH) 1 h

Fig.8 Effect of total testing time (day) on total area of tarnish (R.A. : %) and red rusting (red : %) in a new CCT.
One cycle : 4 hrs.
SST 1 h→DRY (60°C, 60%RH) 2 h→WET (35°C, 95%RH) 1 h

WET 時間を変化させた試験条件を検討することにより、赤さびの比率を調整することが可能であると考えられる。また、発錆面積率は、試験サイクル数を決定することで調節可能である。さび粒子形状は、試験片の傾角度などで制御できるものと考えられる。このように、複合サイクル試験における試験条件を上記のさび形態のパラメータに着目して検討することにより、実暴露結果との整合性を高めることが可能であると考えられる。

以上のように、複合サイクル試験では、雰囲気中の湿度が低下する場合および増加する場合における発錆を解析することにより、ステンレス鋼のさび形態をおおむね制御することが可能であることが分かった。しかし、複合サイクル試験は、ステンレス鋼表面の NaCl 濃度を直接的に制御しているのではないので、試験機器間において、乾燥速度が異なるなどにより、発錆性に差ができることも考えられる。この点に関しては、今後、さらに体

系的な検討が必要であると考えられる。

5. ま と め

(1) カラー画像処理法を応用することにより、ステンレス鋼のさび形態は、発錆面積率、赤さびの比率、さび粒子のサイズおよび形状などのパラメータによって解析が可能となった。

(2) 複合サイクル試験においては、恒温恒湿過程の設定湿度によりステンレス鋼の発錆性が異なる。設定湿度が70%RHにおいて、発錆面積率およびさびの平均サイズが最も大きくなり、赤さびの比率が高くなる。また、湿潤過程においては、保持時間が長くなるに従って、赤さびの比率が高くなる。

(3) 複合サイクル試験によりステンレス鋼の表面に生じた赤さびおよびしみ状さびは、どちらも構造的には、 $\text{FeO}(\text{OH})$ であり、組成も母材組成に近い値を示す。酸化皮膜厚さが厚く生成した場合には、赤さびとなり、薄い場合には、しみ状さびとなる。

(4) 複合サイクル試験中の恒温恒湿過程における設定湿度および湿潤過程における保持時間を調節することによって実際の海岸地域で暴露したステンレス鋼と同等の発錆面積率や赤さびの比率を得ることが可能であると考えられる。

(Manuscript received January 26, 1994 ; in final form July 19, 1995)

参 考 文 献

- 1) 遅沢浩一郎：防錆管理, p.34, (1983).
- 2) 小林未子夫：日本ステンレス技報, p.157, (1984).
- 3) ステンレスの実海域ばくろ試験結果報告書, ステンレス協会腐食専門委員会編.
- 4) Y. Satoh, K. Furumi and S. Kaneko : Proceeding of Conference on Stainless Steel, p. 324, (1991).
- 5) 武藤 泉, 佐藤英次, 伊藤 勲：材料と環境, **42**, 211 (1993).
- 6) Y. Fujiwara, R. Nemoto, A. Kurimoto, S. Kaneko, S. Kiya, M. Ogaya : Proceeding of Conference on Stainless Steel, p.367, (1991).
- 7) 木谷 滋, 御所窪賢一：腐食防食 89 講演集, p. 203, (1989).
- 8) 吉井紹泰, 伊藤健次郎, 野上 誠：日新製鋼技報, 第 59 号, p.1, (1988).
- 9) 駒井謙治郎, 箕島弘二：防食技術, **37**, 758 (1988).
- 10) 佐藤幸弘, 森脇耕介：防錆管理, p.92, (1991).
- 11) 中田淳二, 柴田俊夫, 小田 勉：腐食防食 94, p.357, (1994).
- 12) 武藤 泉, 紀平 寛：腐食防食 94, p.353, (1994).