

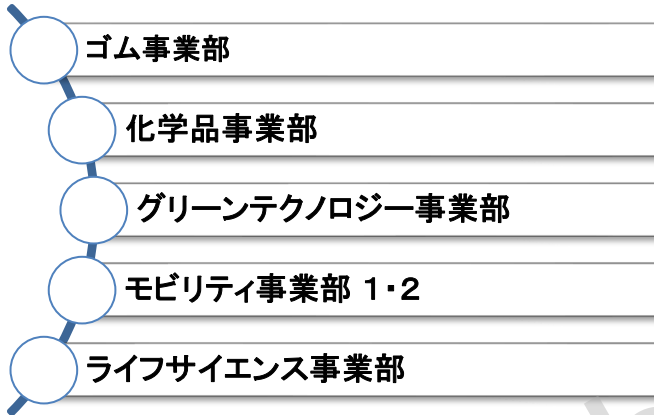
現代のコロージョンテスト Laboratory Corrosion Testing: Realism and Reproducibility with Modern Methods

森田博大
三洋貿易株式会社

ウェビナー動画(録画)を見る

三洋貿易のご紹介

5つの事業部から成る専門商社



設立	1947年5月27日
資本金	10億658万円
証券取引所	東京証券取引所 プライム市場
従業員数	687名
連結売上高	1225億円(2024年9月期)

マテリアルソリューション部

科学機器部



分散安定性評価装置

接触角計



耐候性試験機

ル劣化診断機器



光学式酸素濃度計

科学機器事業部について

理化学機器の輸入販売から据え付けまで

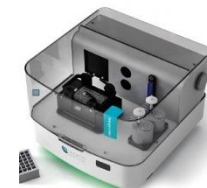
- 海外の先端技術を持ったメーカーから各種分析器・試験機を輸入し、官公庁をはじめとした化学工業、石油化学、製薬、自動車産業様などの研究所や品質管理部門様への販売



複合サイクル試験機

アプリケーションサポート・修理サポート

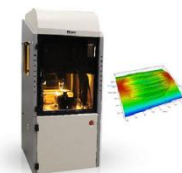
- 装置の基本的な操作トレーニングに加え、お客様に最適な測定・試験方法の技術コンサルティング。アフターサービスにはエンジニア集団の子会社 三洋古江サイエンスの万全なサポート体制



バイオリアクター

業界の海外動向を含めた最新情報のご提供

- 業界の第一線で世界中で活躍している海外サプライヤーの技術者・研究者を国内に招いた定期的なセミナー活動・展示会出展



トライボメーター

会社紹介: Q-Lab Corporation

世界60か国以上の導入実績を誇るグローバル耐候性・腐食試験機メーカー



QUV

紫外線蛍光ランプ式
促進耐候性試験機



Q-SUN

キセノン促進耐候性試験機



Q-FOG

塩水噴霧・複合サイクル
腐食試験機

会社紹介: Q-Lab Corporation

世界最大の屋外暴露試験場での受託試験

- 毎年何百件も耐候性・腐食・屋外暴露受託試験の依頼があるベンチマーク試験場として知られる



試験機の受託試験も行っております

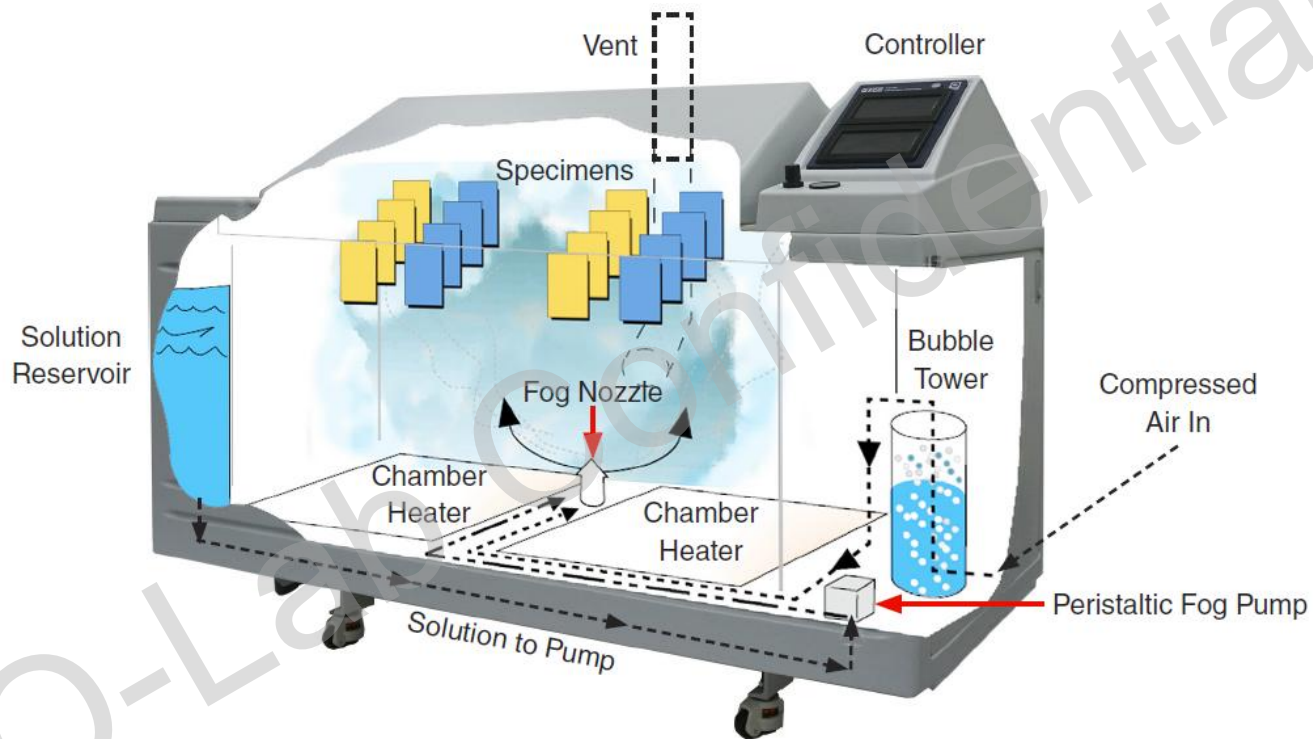
本日の内容

- 促進試験の種類
- 連続塩水噴霧試験（中性 & 酸性）
- 濡れ/乾燥サイクル試験
- 第一世代自動車サイクル試験
- 現代の腐食試験方法

促進腐食試験の種類

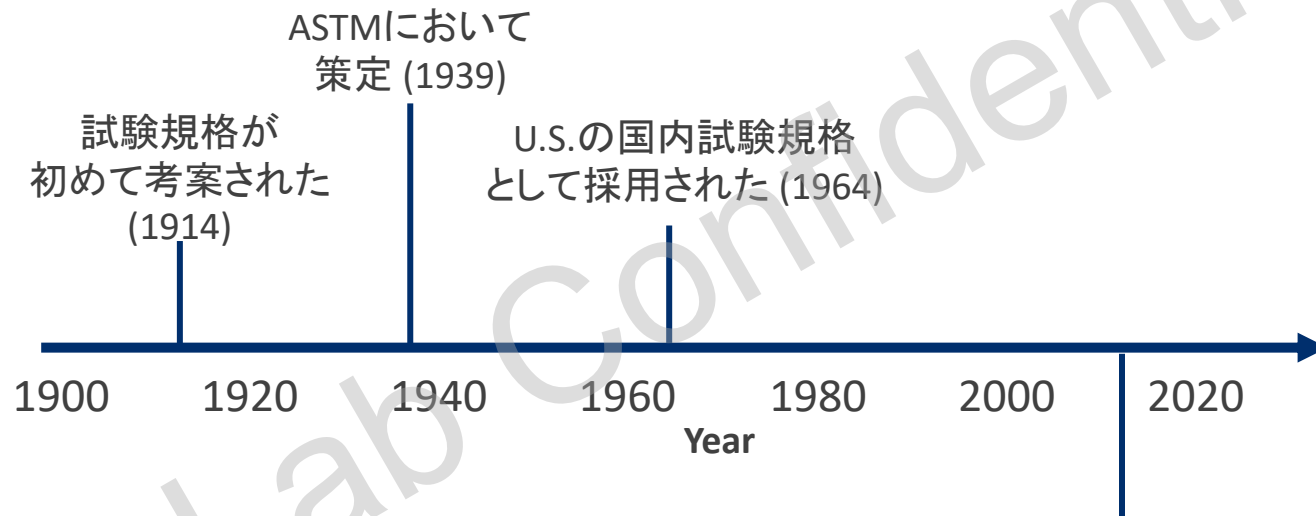
促進試験の種類	試験結果	試験時間	試験結果の比較対象	試験結果の用途
品質管理	合格・不合格	<ul style="list-style-type: none"> 規定される 短時間 	材料のスペック(仕様・規格)	証明書 & 調査研究
品質検証	合格・不合格	<ul style="list-style-type: none"> 規定される 中～長 	標準試験片 もしくは 材料のスペック	証明書 & 開発
相関性	ランクで区別されたデータ	<ul style="list-style-type: none"> 制限なし 中 	ベンチマーク試験場での屋外暴露試験 実施結果	開発
将来予測	耐久性予測	<ul style="list-style-type: none"> 制限はない 長 	試験片の実使用環境下 における結果	開発 & 保証内容

連続的な塩水噴霧



連続的な塩水噴霧

ASTM B117



ASTM B117は現在最も広く使われている腐食試験規格である
主に金属サンプルや金属コーティングの品質管理目的である

連続塩水噴霧試験

ASTM B117

- 5% NaCl 塩水噴霧, 35°C
- pH中性
- 細かい霧 (圧縮空気を用いて霧状にする) によって試験片を間接的に濡らす
- ISO 9227は同様の試験を含む
- 正しく手順通りに行うと、妥当な再現性と繰り返し性
が得られる

酸性塩水噴霧試験

- 酢酸酸性塩水噴霧
- CASS (ASTM B368; ISO 9227)
 - “Copper-Accelerated Acetic Acid-Salt Spray”
- 無機コーティングシステムの品質管理
 - 鉄、亜鉛合金、アルミニウム合金の
Copper/Nickel/Chromium または Nickel/Chromiumメッキ
 - 陽極酸化アルミニウム

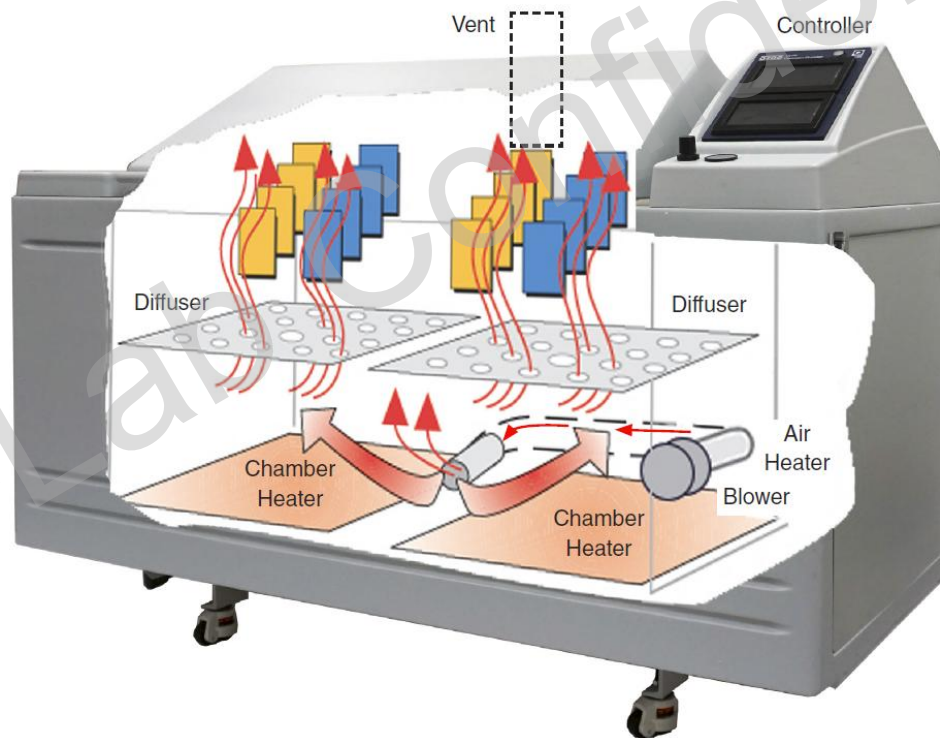
塩水噴霧の限界

- ほとんどの実環境を十分にシミュレーションしない
- 大抵の場合、自然環境下にて引き起こる 腐食劣化とは異なる結果になる
- 屋外腐食試験結果と比較して低い相関性

あくまでも品質管理/合否試験など向け
相関性/将来予測を重視する試験ではない

濡れ/乾燥 サイクル試験

塩水噴霧 -> 乾燥



濡れ/乾燥 サイクル試験

プロヒージョン(*Protection is Adhesion*)

- 噴霧と乾燥の繰り返し試験
- 1960年代イングランドで開発された
(初めて規格化されたのはASTM G85 Annex 5 (1985))
- 希薄なNaCl, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- AAMA(American Architectural Manufacturers Association)はAAMA2605(アルミニウム表面高性能有機塗膜)におけるASTM B117をプロヒージョン試験に置き換えた

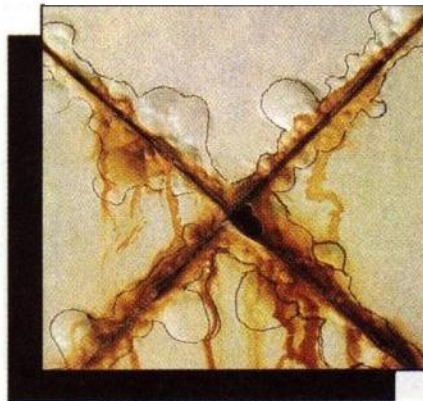
耐候性/腐食 組み合わせ試験

- 塗膜は紫外線によって劣化すると、耐腐食性が劣化してしまいます
- シャーウィン・ウィリアムズは1980年代にUV+腐食複合サイクルを開発し、規格化しました

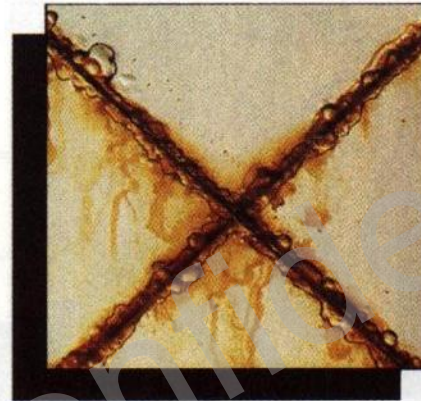


腐食/耐候複合試験 vs 屋外暴露

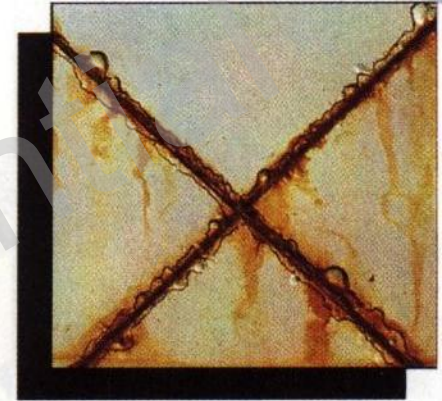
Epoxy



Alkyd



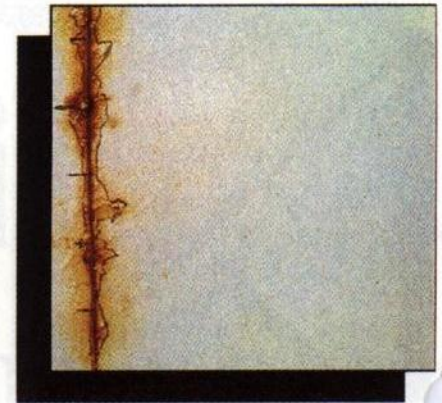
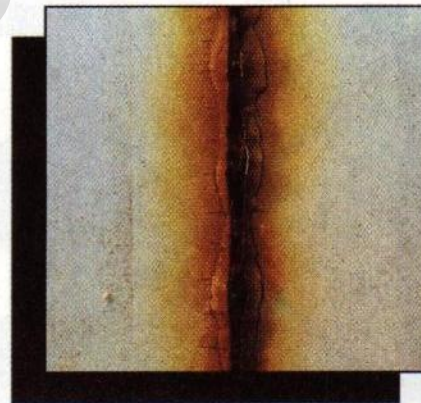
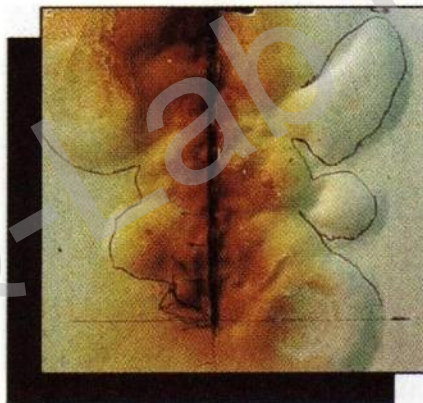
Latex



QUV + Q-FOG
ASTM D5894

ASTM D5894 - QUV & Q-FOG 2000時間

屋外



屋外沿岸環境27 か月

濡れ/乾燥サイクル試験 ケーススタディ

SSPC (Society for Protective Coatings)

- 15種類の異なる塗装システム
- 屋外 vs. 促進試験
 - 31 か月
- 促進試験
 - 塩水噴霧 5%
 - プロヒージョン
 - 2種類の浸水サイクル試験
 - 腐食/耐候性試験の複合試験










SSPC 試験結果

試験機による試験法	相関性 (過酷な沿岸環境)
連続塩水噴霧	-0.11
プロヒージョン	0.07
浸水サイクル試験	0.48
UV照射・浸水サイクル試験	0.61
腐食/耐候サイクル試験	0.71

複合試験からよい相関性が得られる

耐候性/腐食繰り返し試験

ISO 12944-6 (and -9)

Day 1	Day 2	Day 3	Day 4	Day 5	Day 6	Day 7
UV/condensation — ISO 16474-3			Neutral salt spray — ISO 9227			Low-temp. exposure at (-20 ± 2) °C
						

- 4 時間 UVA-340, 0.83 W/m²/nm
at 340 nm, 60 °C
 - 4 時間 暗黒条件, 50 °C
- 合計: 72時間

- 連続塩水噴霧 35°C
- 合計: 72時間
- その後冷凍環境 (-20°C) 24時間



濡れ/乾燥 サイクル試験の制限

- 再現性と繰り返し性が低い
- 場合によっては低い相関性
 - 自動車
 - スチールへの工業用塗料
- 相関性と繰り返し精度を得るための試み...
 - ウェットボトム試験 (チャンバー下部に水を溜める)
 - バブルタワーの温度調整
 - いずれも精確なRH制御技術が当時無かったため回避策

First-Generation Cyclic Automotive Tests

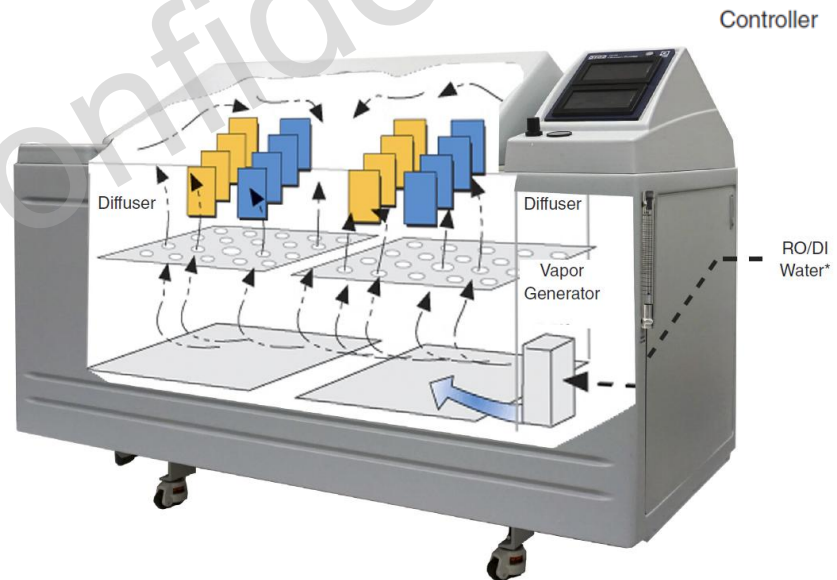
Salt Fog → Dry-Off → Wetting (Humid)

複合サイクル試験-第一世代-

(塩水噴霧→乾燥→湿潤)

Wetting specimens
after dry-off
reinitializes corrosion

乾燥後にサンプルを濡らすことで、
腐食を再初期化する



First-Gen Cyclic Automotive Tests

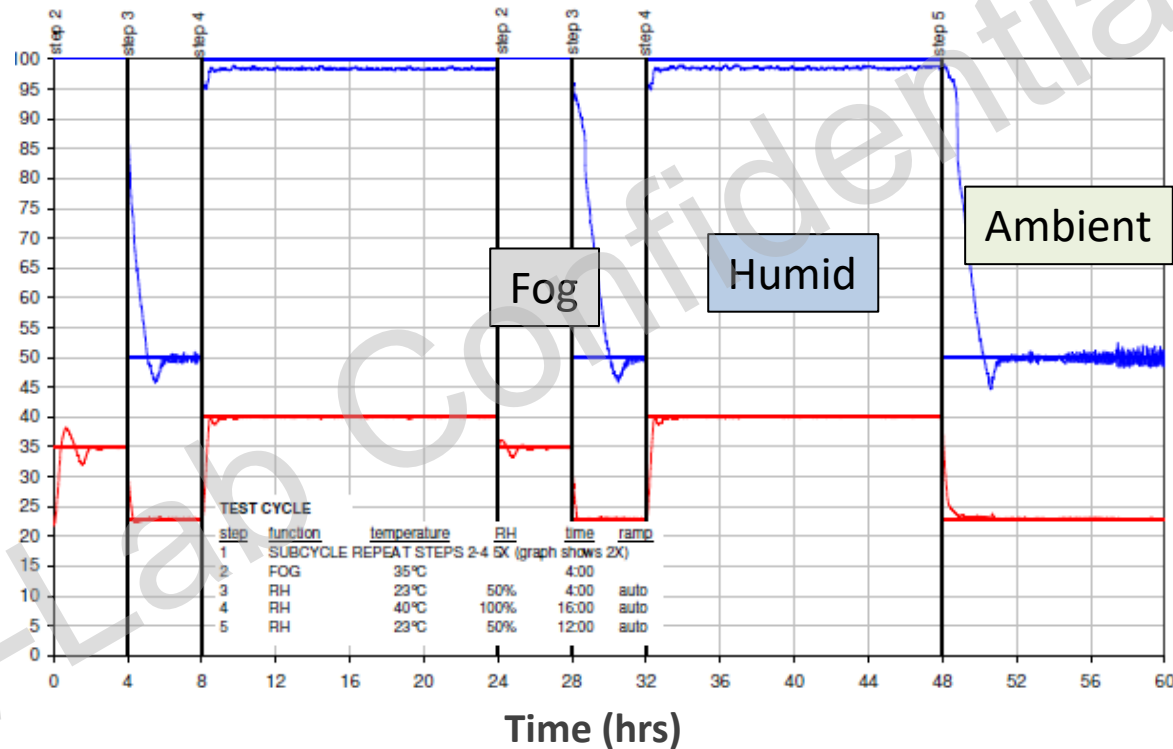
Salt Fog → Dry-Off → Wetting (Humid)

- **Electrolyte:** NaCl, CaCl₂, others to simulate road salts
NaClやCaCl₂、のほか融雪剤の再現を目的とした塩
- **Solution:** applied by either direct Spray or Fog
塩水シャワーと塩水スプレー
- **Cycle:** Salt spray applied intermittently in “ambient” conditions
室温環境状態の槽内で塩水スプレーは行われた
- **Verification:** Use of **corrosion coupons** to minimize test variability
試験のばらつきを抑えるため、コロージョンクーポンを使用

First-Gen Cyclic Corrosion test

複合サイクル試験 第一世代の一例

RH (%)
Temp (°C)



複合サイクル試験第一世代の試験条件

Cycle	Solution	Spray Type	RH < 50%	50%≤RH<7 6%	RH ≥76%
GM 9540P	NaCl 0.9% CaCl ₂ 0.1% NaHCO ₃ 0.075% pH uncontrolled	Shower or Fog	25%	18%	56%
VW PV1210	NaCl 5.0% pH = 7	Fog	9%*	7%	85%
JASO M609;1991	NaCl 5.0% pH = 7	Fog	48%	3%	49%

Precise transition times are not controlled; can vary from chamber to chamber

正確な移行時間は規定されていないため、試験機によってバラバラ

Transitions are fast for reproducibility, but there is little time in the middle RH zone

再現性のため、移行時間を短く規定したが、中間湿度の時間が非常に短い

CCT第一世代の問題点-低再現性-

- **Problems observed (当時の問題点)**

- Different corrosion chambers produced different results 試験機毎に結果が異なる
- Corrosion rates varied among metals from test to test 試験ごとに金属の被腐食時間が異なる

- **Reasons / Areas for Improvement (改善のための課題点)**

- Only full wetting, dry, uncontrolled room/ambient conditions possible 条件が完全な乾燥・湿潤・成行き（室温）に限定
- No control of RH transition times 湿度移行時間が制御できなかった
- Variable specimen dry-off rates バラバラな試験片の乾燥速度
- No RH values in critical transition zones (DRH) 潮解湿度での湿度設定をしていない
- Slow application of salt solution from fog 噴霧での塩水負荷では時間がかかる
- Little time for dry-off and re-wetting of specimens サンプルの乾燥・湿潤の時間が限られる

腐食要因

Natural & artificial sources of salt deposition

(自然/人工的な要因にて発生する塩堆積物)

Deliquescence of salts

(塩の潮解)

Galvanic corrosion

(ガルバニック腐食)

Influence of relative humidity

(相対湿度)

塩の挙動と濡れ時間

- Salts ***deliquesce*** (塩潮解性) - they absorb moisture from the atmosphere until they dissolve and form a solution.
(塩は空気中の湿度を吸収し、潮解。電解質溶液を形成する)
- All soluble salts will create a liquid solution for RH values <100%
(可用性塩は特定の湿度下<100%にて溶液を形成する。)
- This leads to increased **time of wetness** and increased **corrosion**
(上記の潮解特性は濡れ時間の伸長や腐食促進に影響を与える)

相対湿度と潮解性(DRH)

Salt	DRH
Potassium Chloride (KCl)	85%
Ammonium Sulfate (NH ₄) ₂ SO ₄	81%
Sodium Chloride (NaCl)	76%
Sodium Nitrate (NaNO ₃)	74%
Magnesium Chloride (MgCl ₂)	33%
Calcium Chloride (CaCl₂)	31%

if the environment is above this RH, a liquid salt solution will form

相対湿度が上記の数値を超える場合、塩類溶液が形成される

ガルバニック腐食

Active (Anode)
卑(陽極)



Noble (Cathode)
貴(陰極)

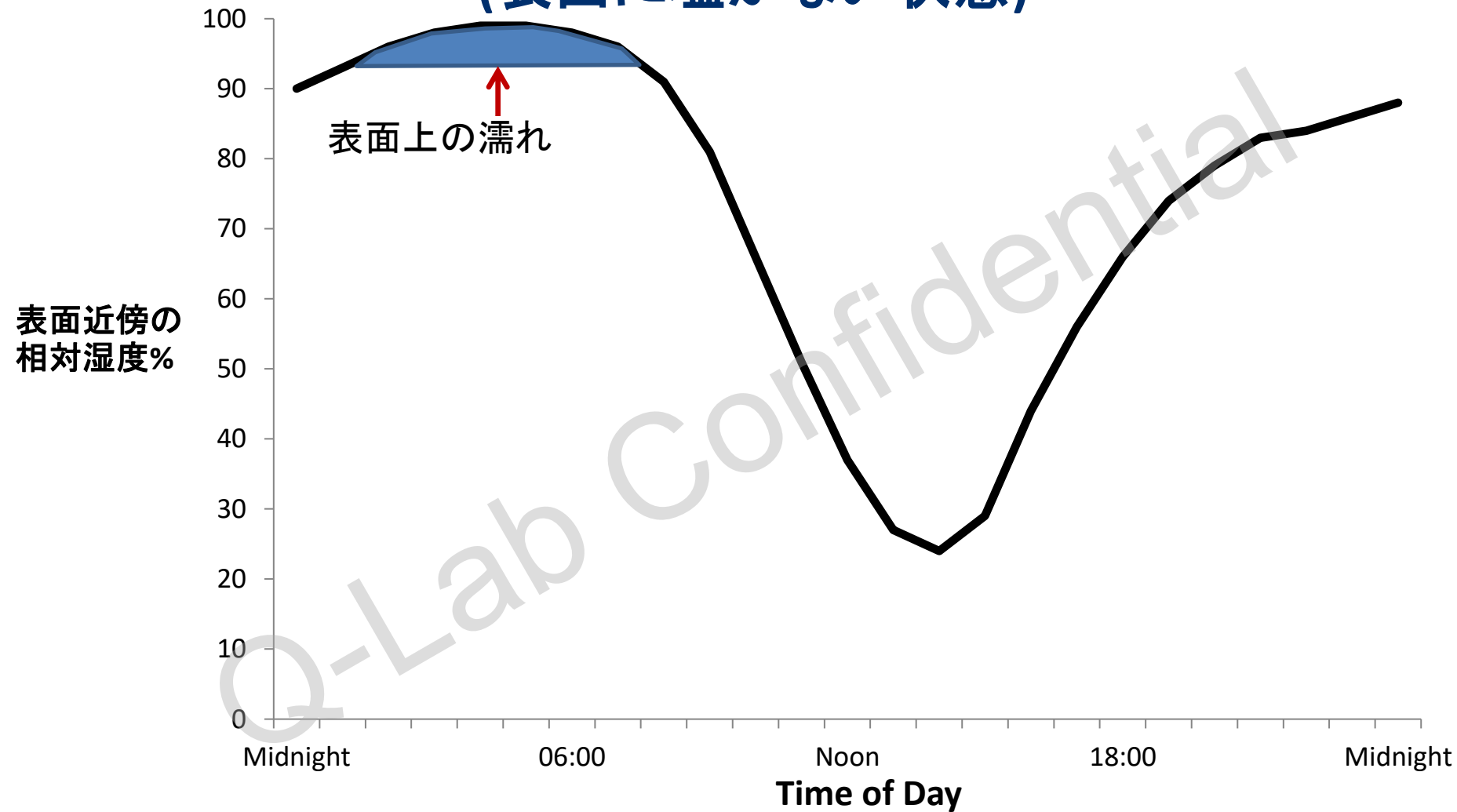
Magnesium
Zinc
Aluminum
Cast Iron/low carbon steel
Steel (low alloy)
Brass
Copper
Nickel
Stainless Steel (passive)
Silver
Gold
Platinum

ガルバニック腐食



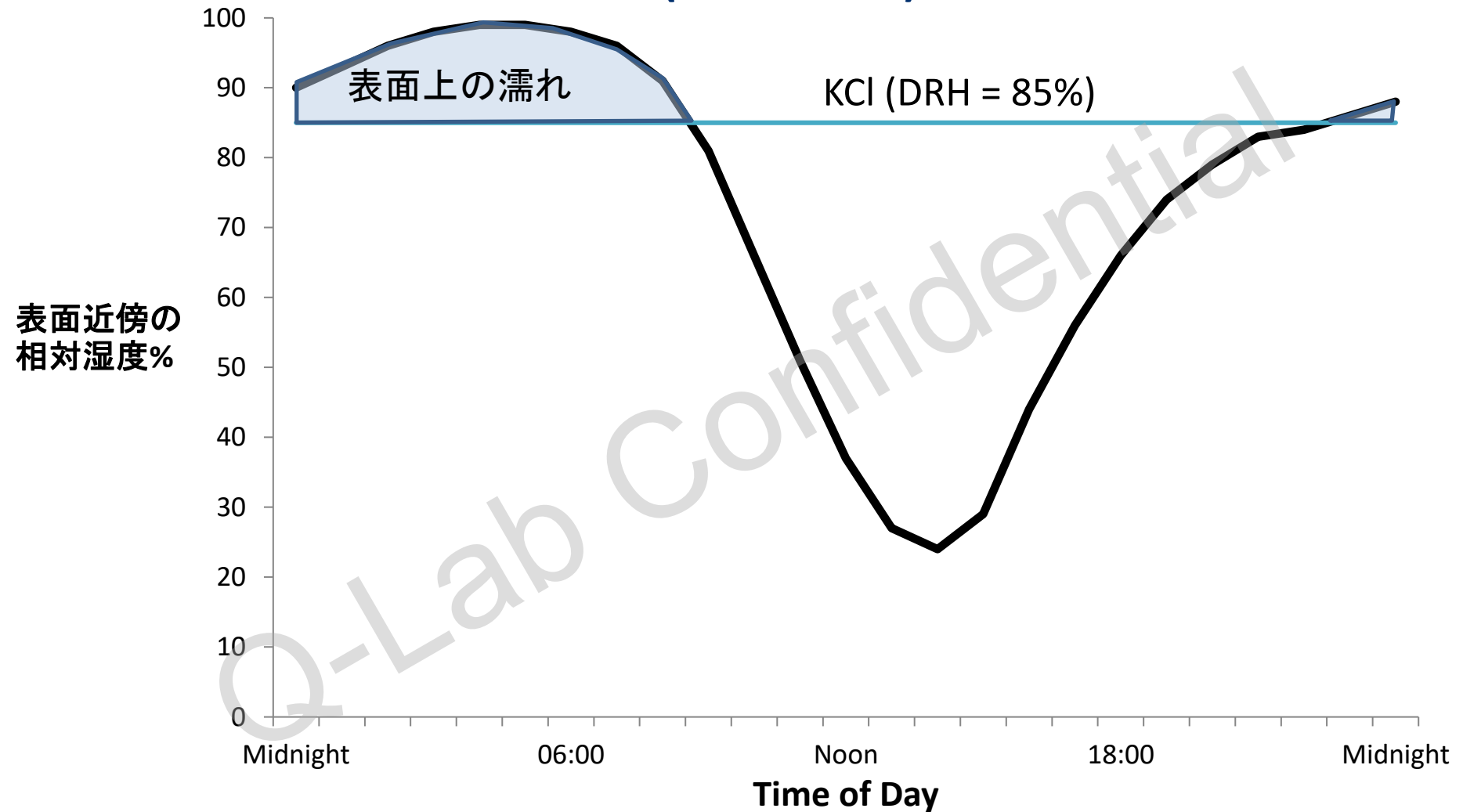
- より卑金属（電気化学的に負な）金属が腐食する
- 貴金属（ステンレス、金、銀など）は腐食されにくい
- 金属は電氣的に接触関係にある必要がある

相対湿度と濡れ時間 (表面に塩がない状態)



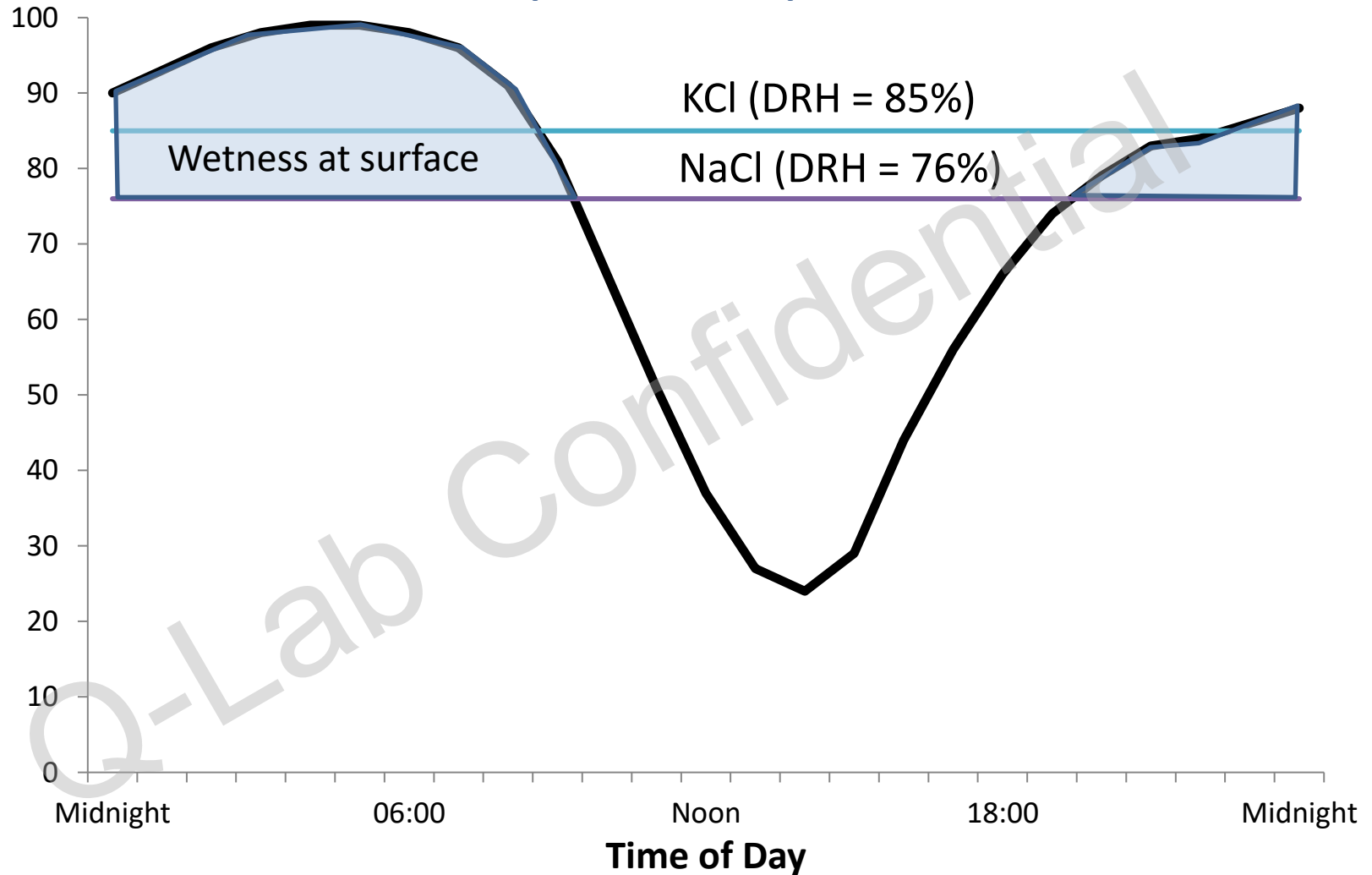
相対湿度と濡れ時間

KCl (DRH = 85%)



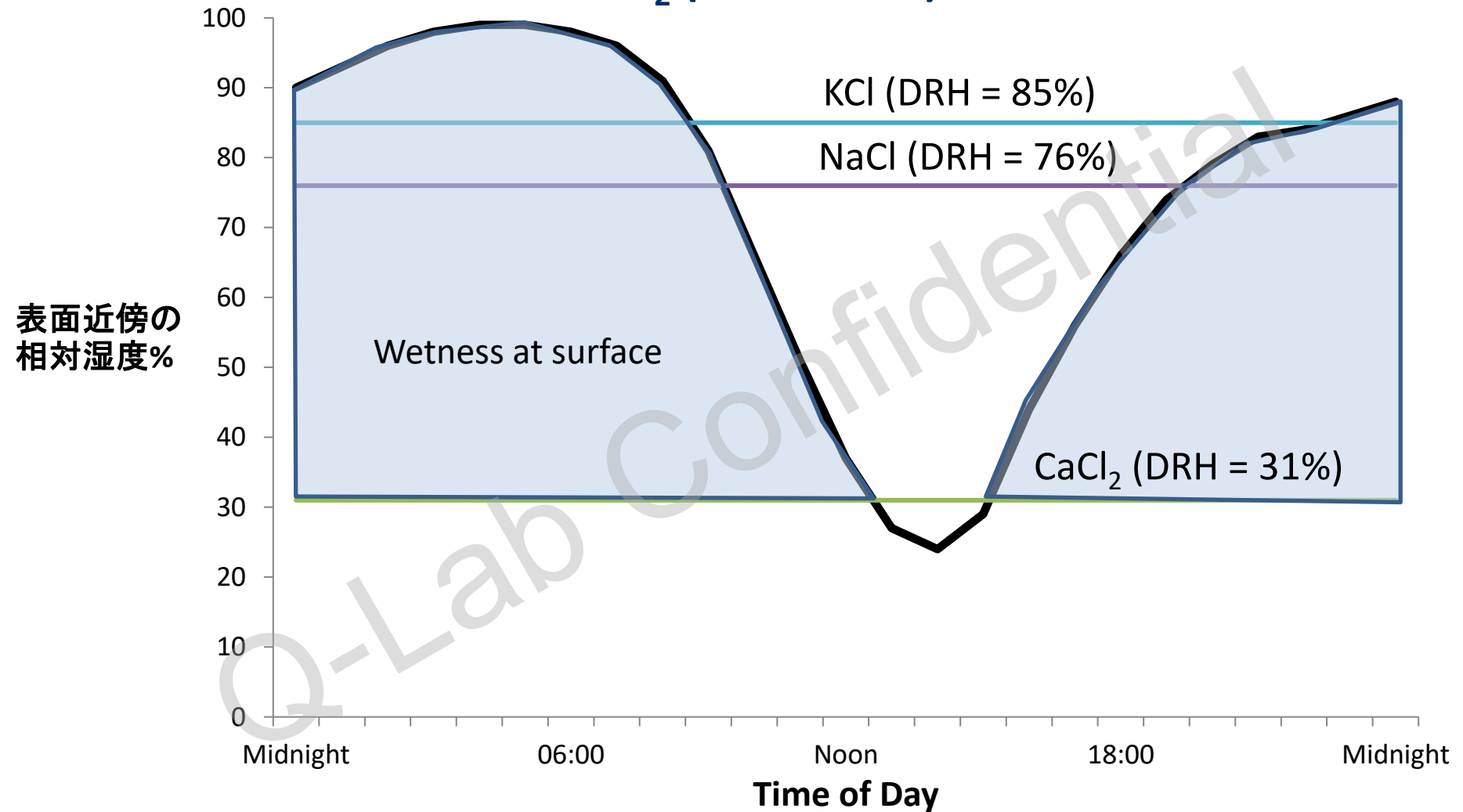
相対湿度と濡れ時間

NaCl (DRH = 76%)



相対湿度と濡れ時間

CaCl_2 (DRH = 31%)



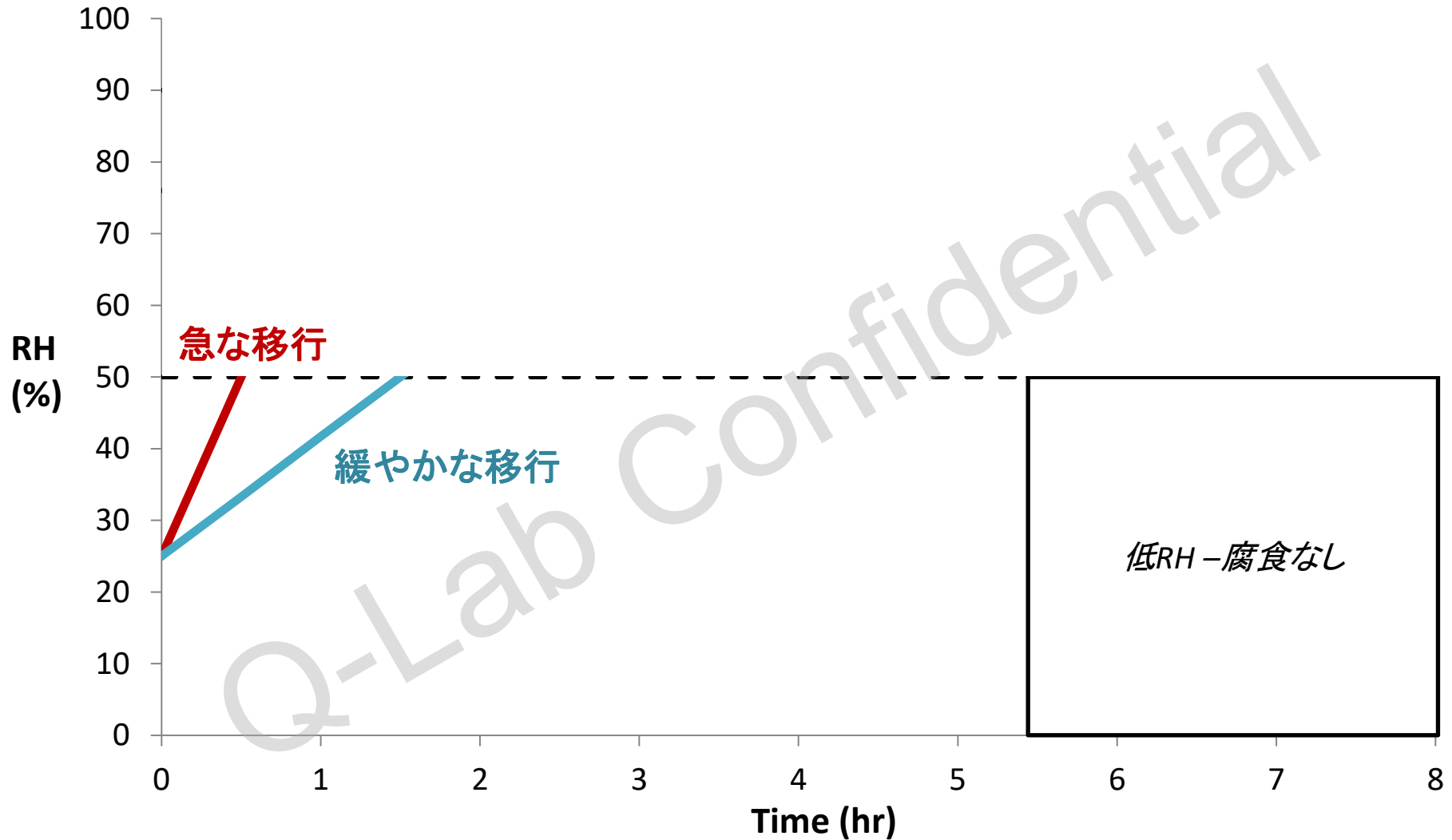
相対湿度と腐食の関係性 (NaCl)

Condition (状態)	RH Range (相対湿度)	Result (結果)
Dry (乾燥)	$\leq 50\%$	Very little corrosion from NaCl (ほとんど腐食は発生しない)
Electrolytic cells around salt crystals; film formation as RH increases (RHの上昇に伴う電解質膜の形成: 塩粒子周辺の微粒電解溶液の発生)	50-76%	<ul style="list-style-type: none"> Corrosion of steel (maximum corroded area ~70% RH) and aluminum 鉄 (最大腐食 ~70%) ・アルミによる腐食 AL-Steel galvanic couple broken AL-鉄間でのガルバニック関係の解消
Uniform Electrolytic Film formation (均一な電解質膜の形成)	$\geq 76\%$	<ul style="list-style-type: none"> Maximum cathode area for steel; deeper non-uniform corrosion スチールの幅広い部分が陰極となり、不均一な腐食が形成 Al corrosion in galvanic couple with steel アルミニウムのガルバニック腐食

Dante, J & Macha, E, Southwest Research Institute

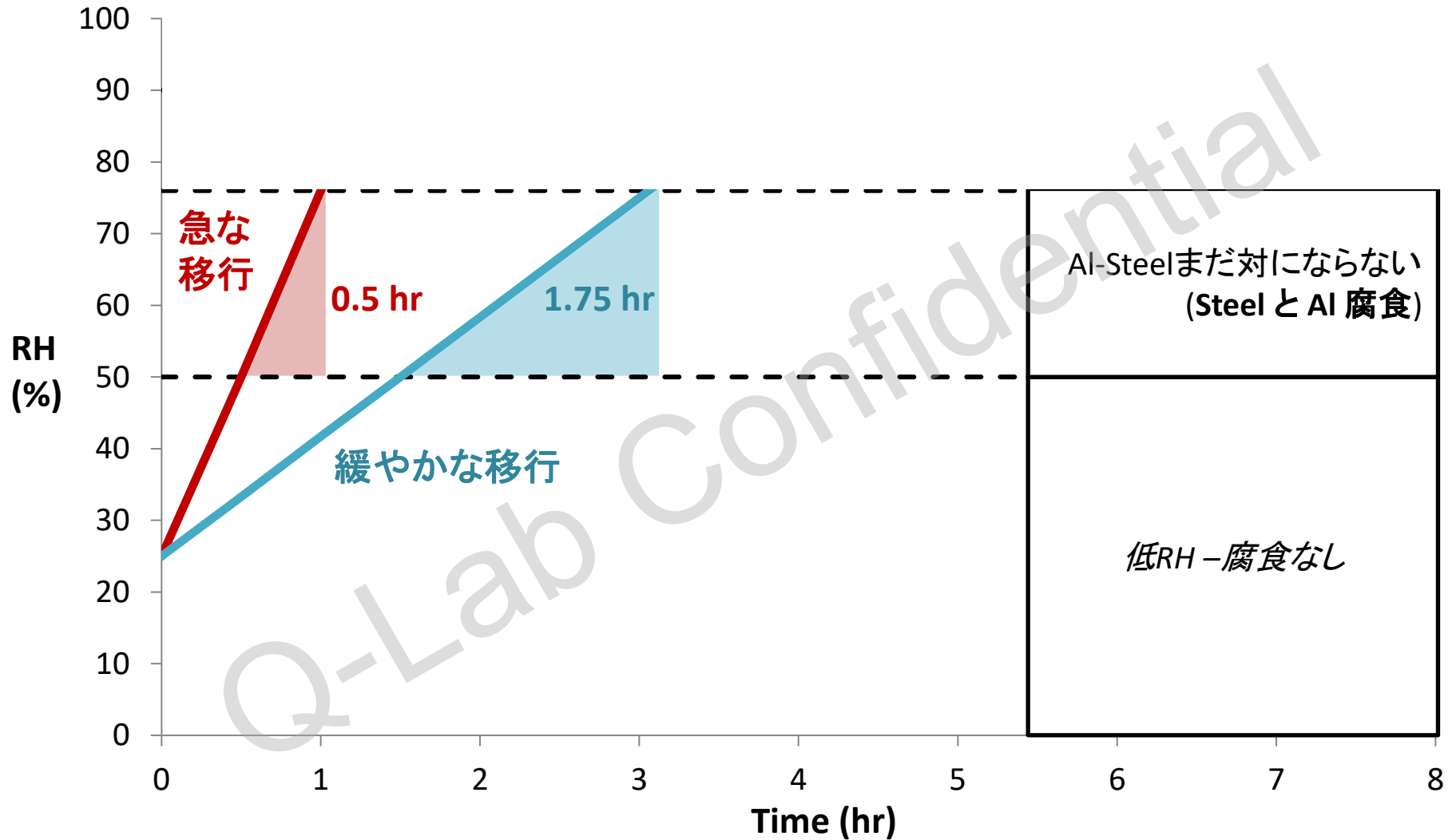
移行中のガルバニック腐食

Low RH, <50%



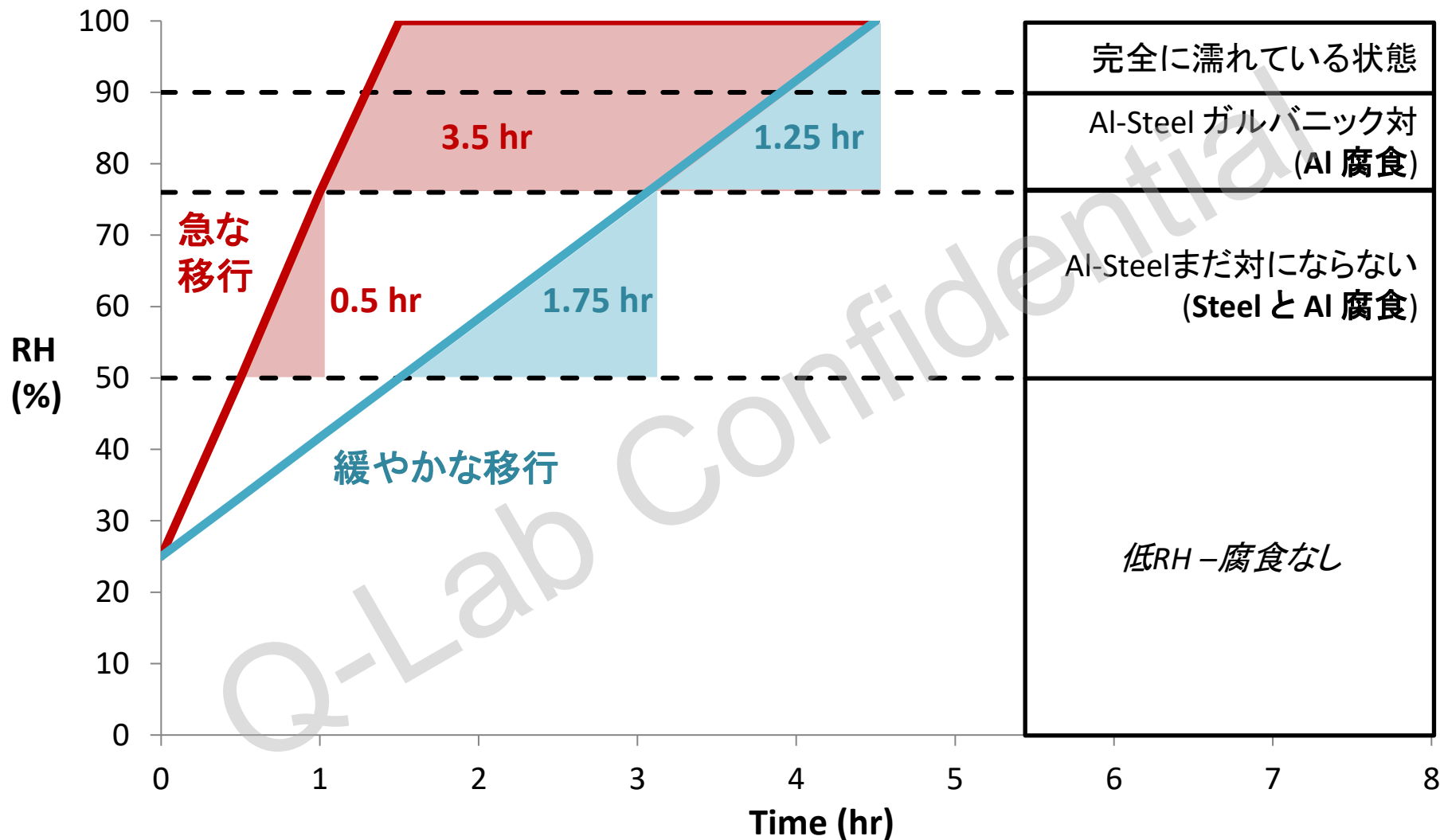
移行中のガルバニック腐食

$50\% < RH < 76\%$



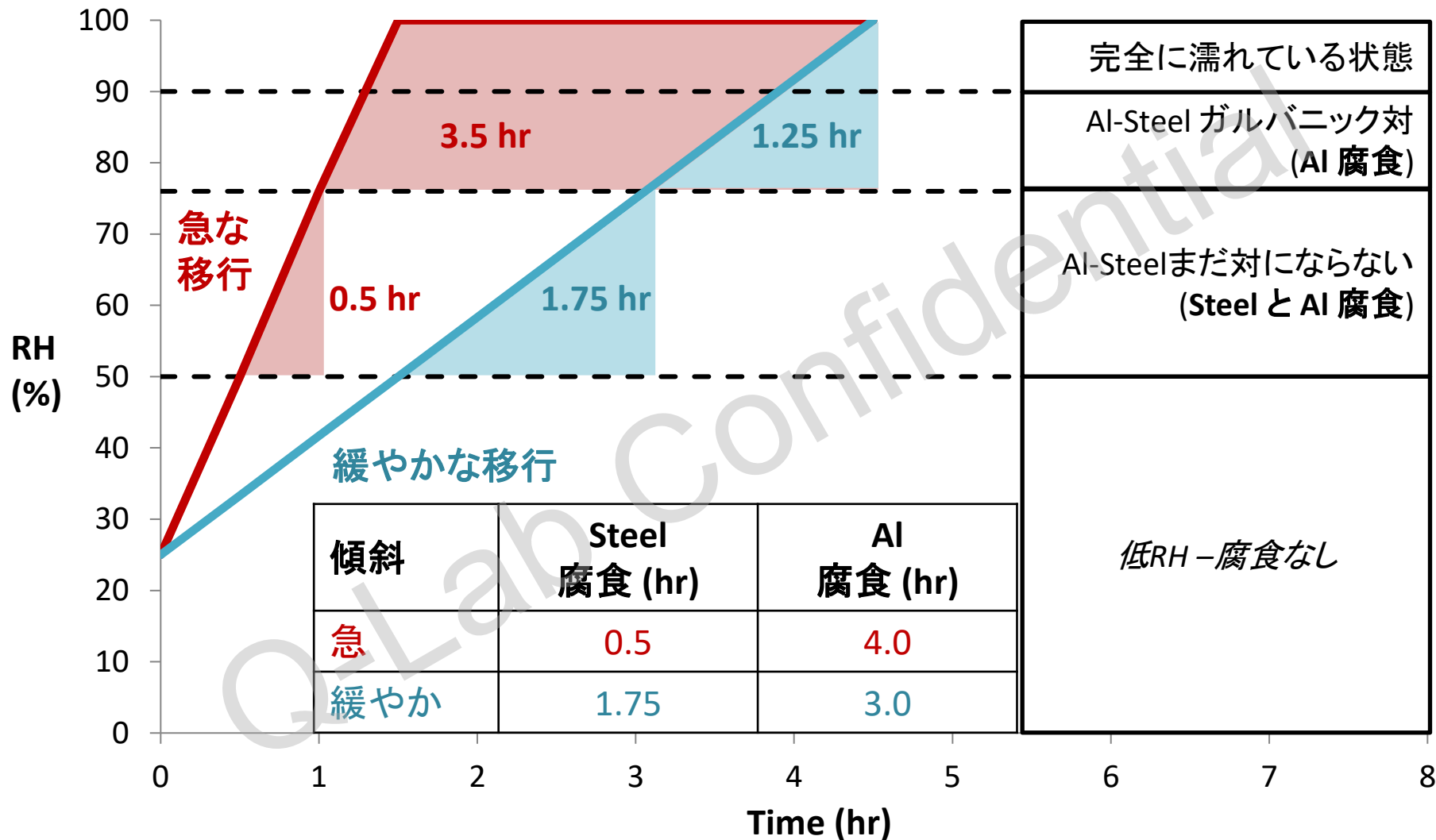
移行中のガルバニック腐食

High RH > 76%



移行中のガルバニック腐食

High RH > 76%



相対湿度と腐食 条件移行時間の制御

線形移行 (Linear)

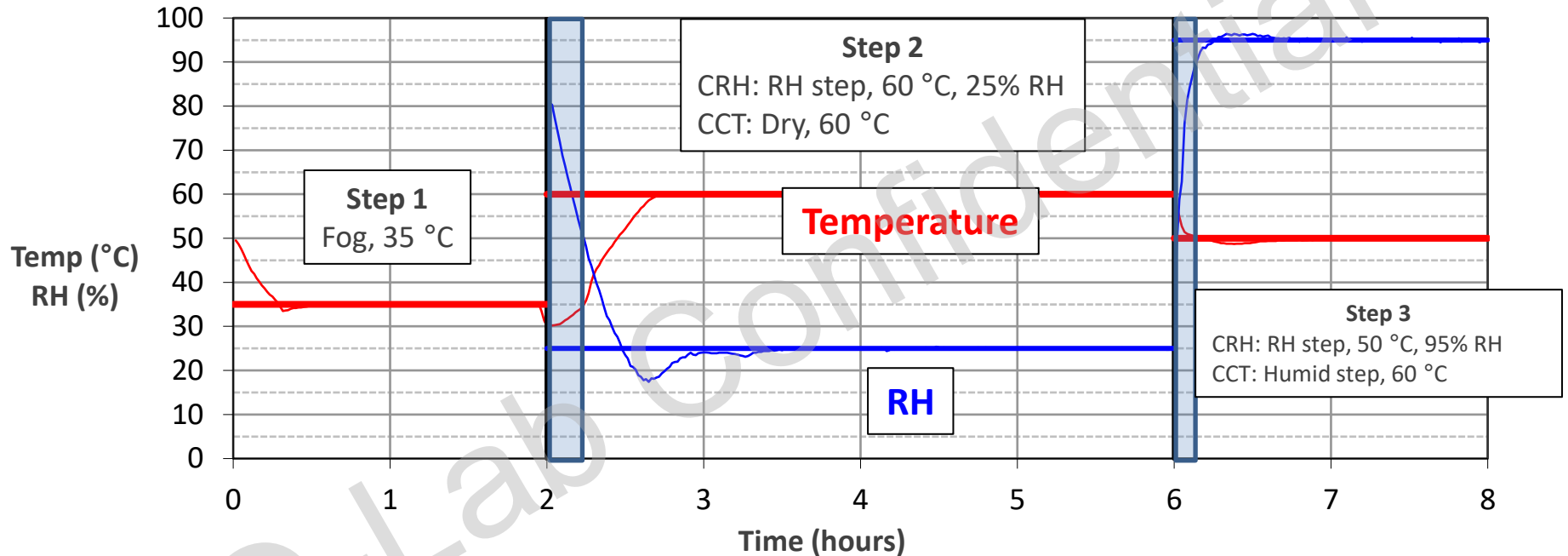
- － 時間を規定
- － 移行前後で直線的に温湿度が移行するように調整しながら制御する

短時間移行 (Less Than)

- － 時間を規定
- － 規定時間内に特定の状態にできる限り早く移行するように制御する

短時間移行試験例

JASO M609



ケーススタディ

SAE J2334

塩水溶液

0.5% NaCl

0.1% CaCl₂

0.075% NaHCO₃

(GP9540P GMW 14872とほぼ同様の組成)

塩水負荷方法

- ・ 浸漬（研究開発で使用）
- ・ 噴霧
- ・ シャワー（今日で最もメジャー）

サイクル

< 周期 >

① 5 days/week (Manual)

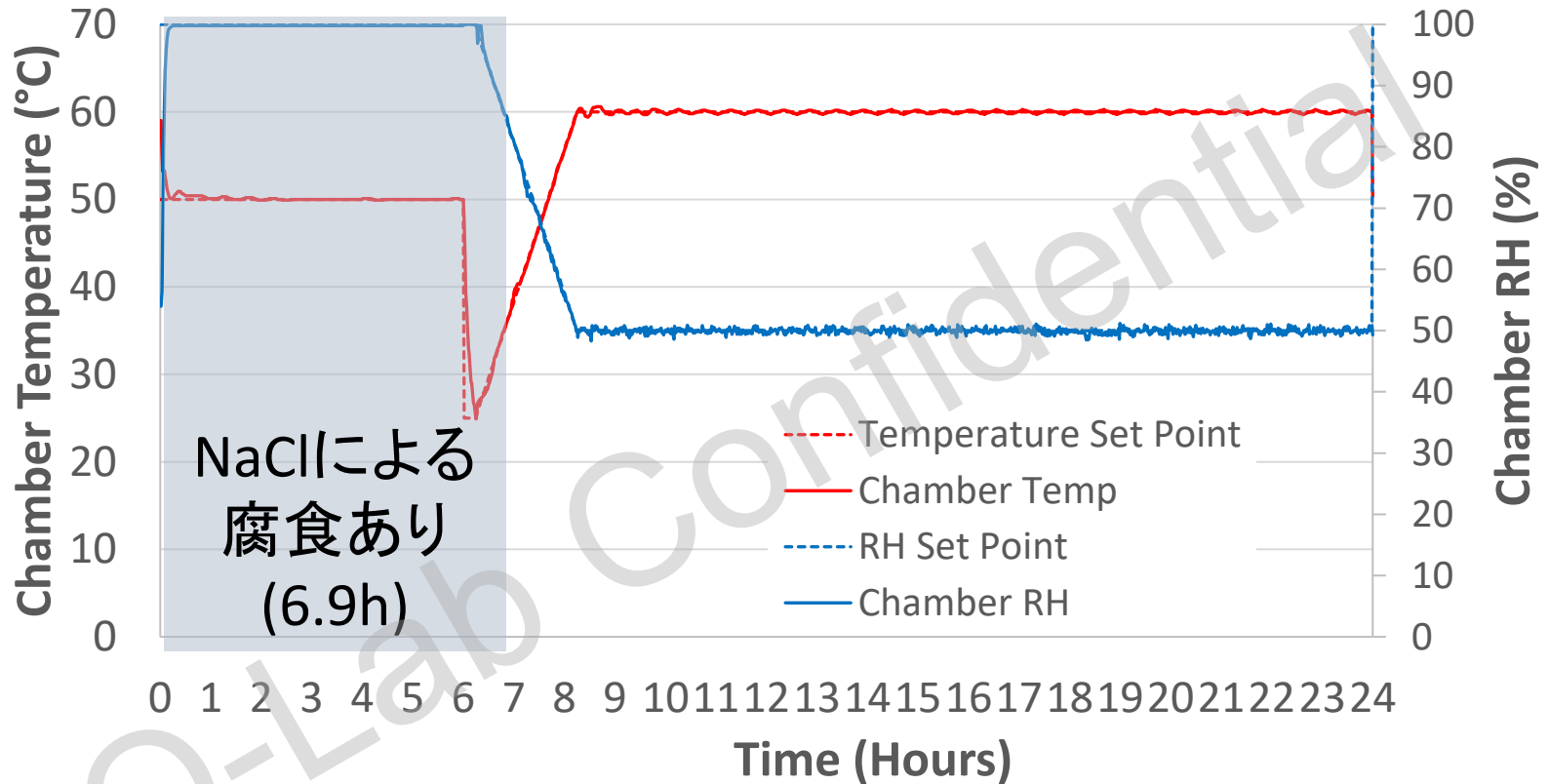
② 7 days/week (Auto)

< 特徴 >

移行方法は自由

（瞬時移行/線形移行/成行き 等任意）

線形移行



右はSAE J2334を行う際のQ-Labのデフォルトの線形移行

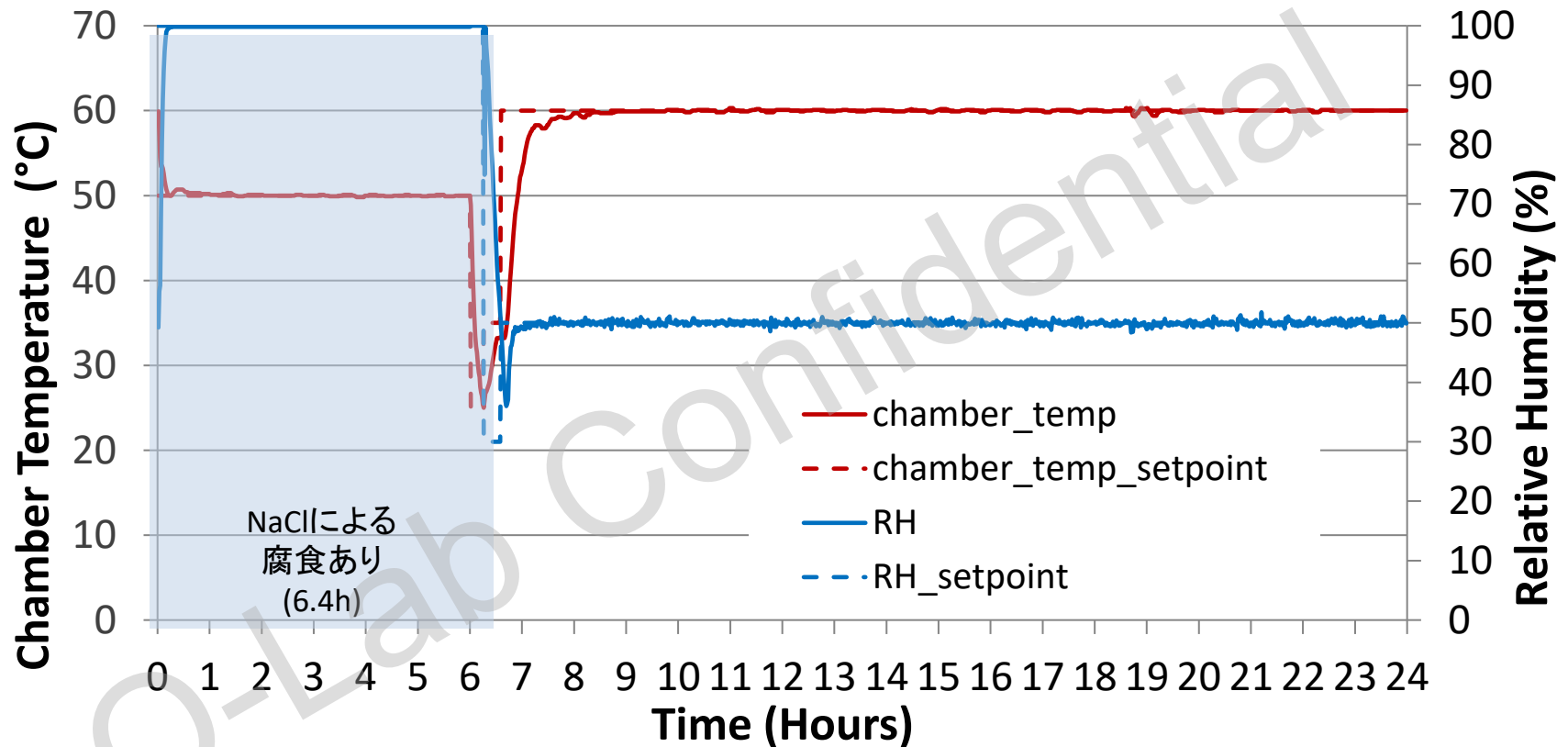
移行中、NaClの潮解RHを超えているのは1時間

瞬時移行(急激な乾燥移行)

Programming Cycle

Step	Function	Chamber Air Temp (°C)	RH (%)	Step Time (hh:mm)	Ramp
1	RH	50	100	6:00	Auto
2	SHOWER	25		0:15	
3	RH	35	30	0:20	
3	RH	60	50	17:25	Auto
4	Final Step - Go To Step 1				

瞬時移行



SAE J2334試験を行う場合の他の試験機（USラボ使用）の結果

移行中、NaClの潮解RHを超えている時間は約10分

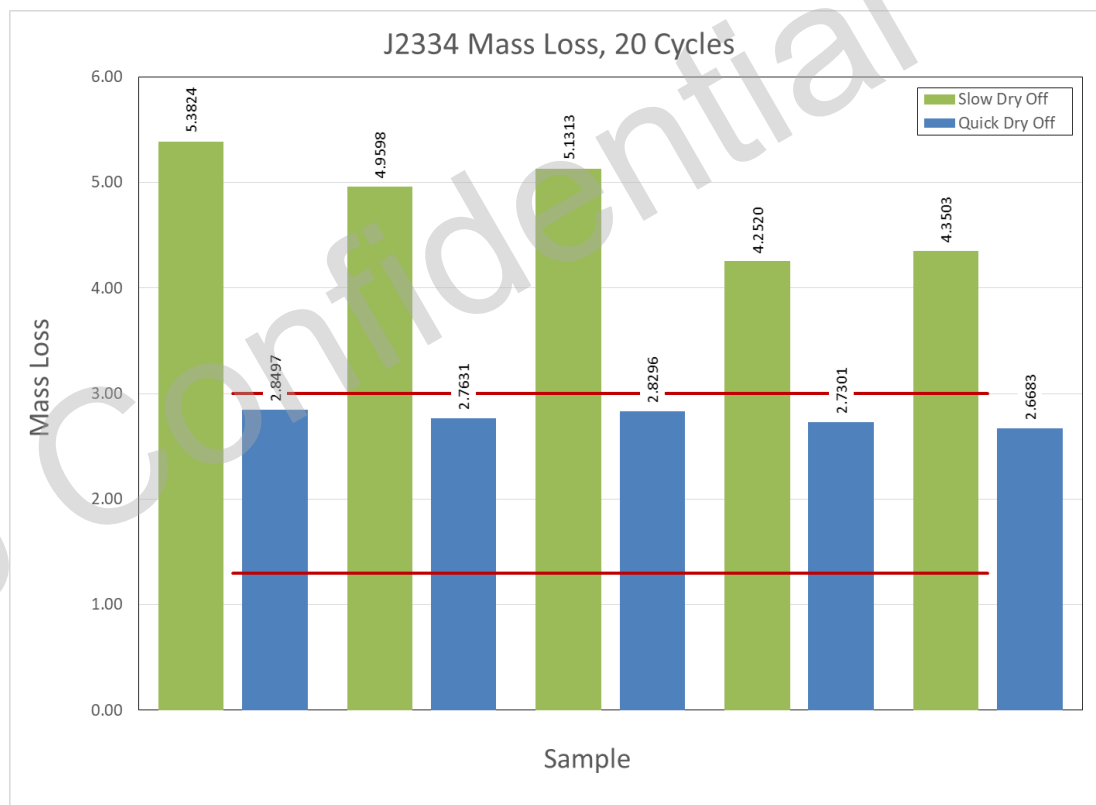
マスロス値

緑：線形移行時のマスロス値

青：瞬時移行時のマスロス値

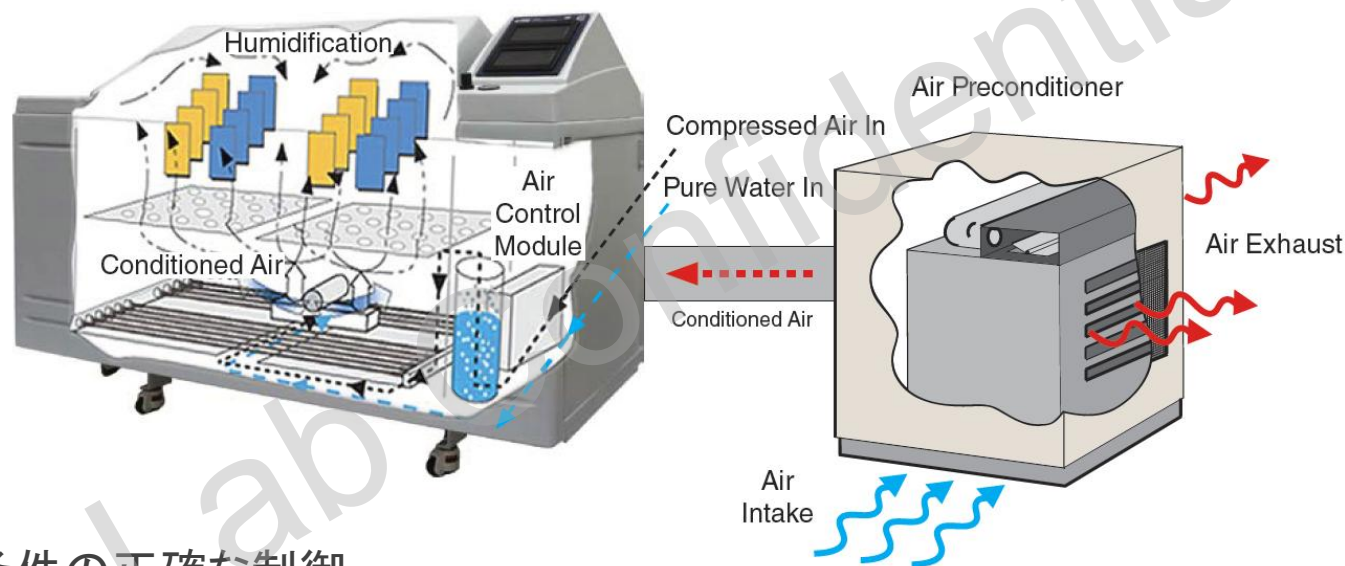
赤線：OEM規格の許容値

青の試験時、パネルは再度試験に合格した



現代の複合サイクル腐食試験機

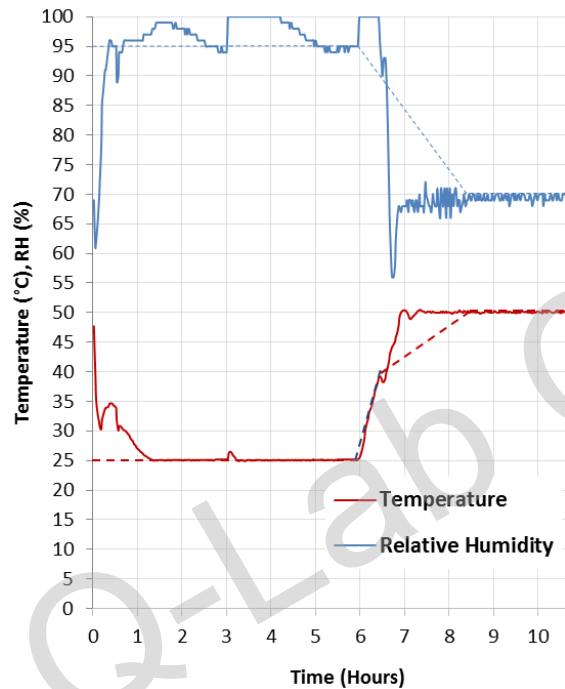
エアープレコンディショナ



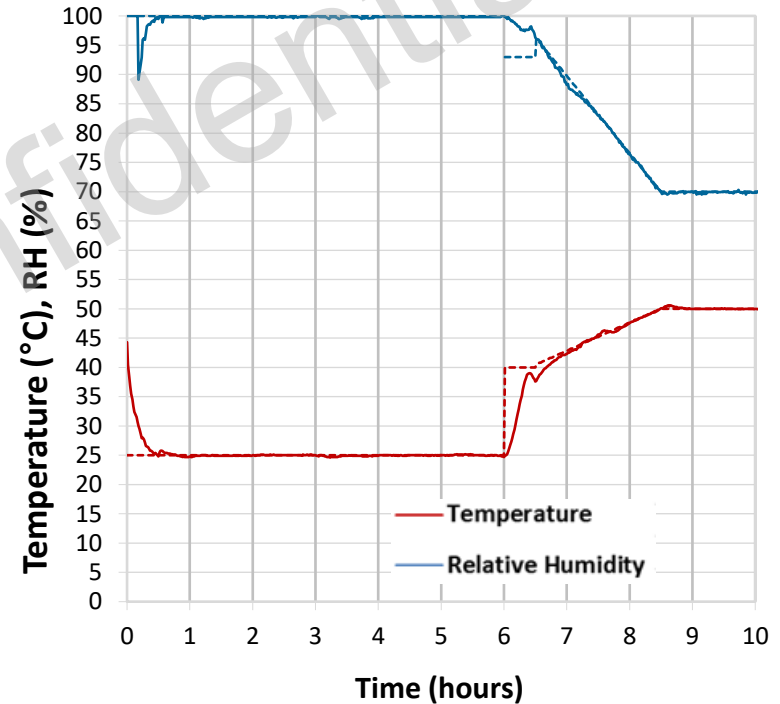
- 大気条件の正確な制御
- 温湿度移行時の正確な制御

エアプレコンディショナー有無による 精度の違い

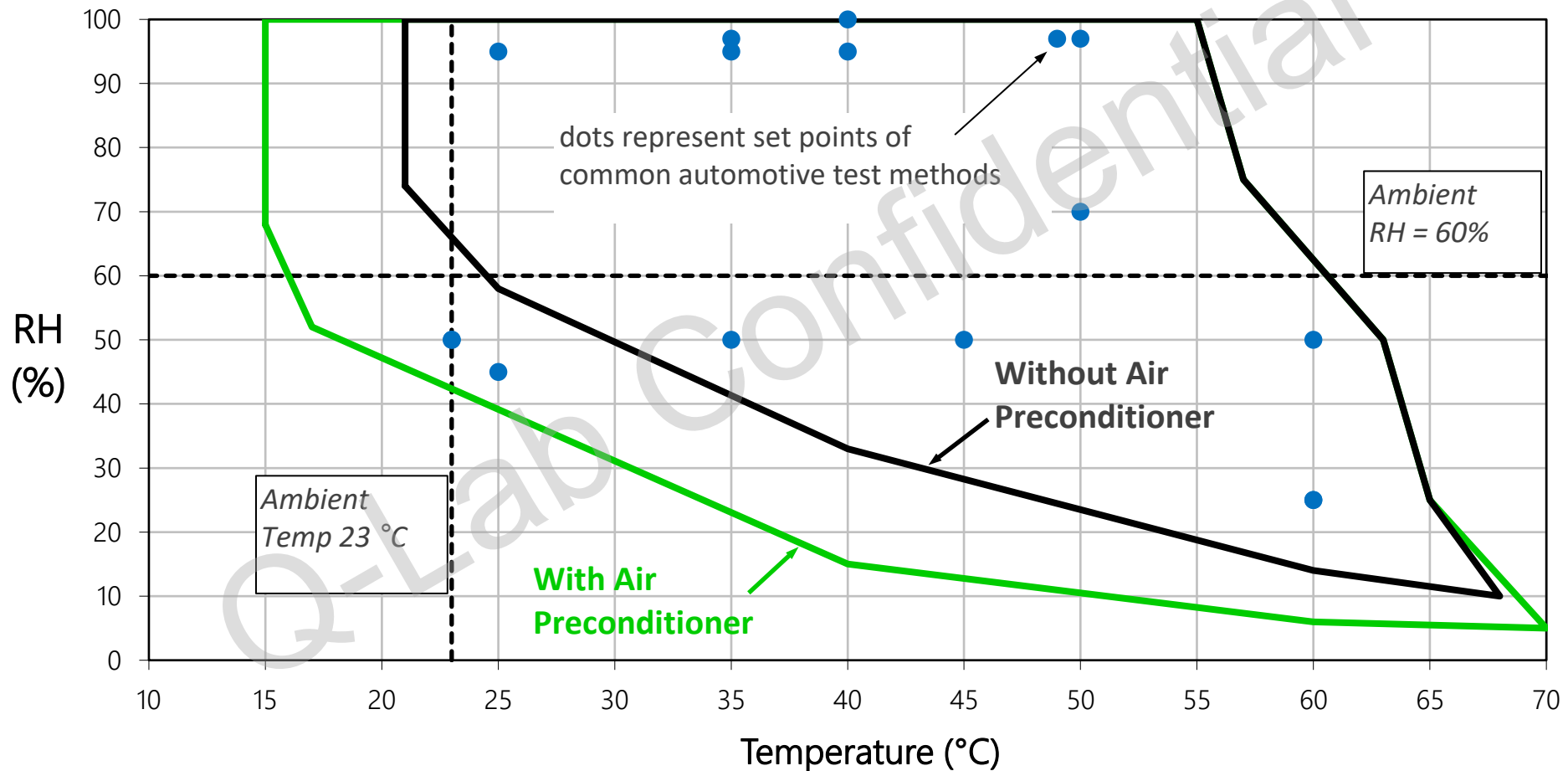
No Air Preconditioner



With Air Preconditioner



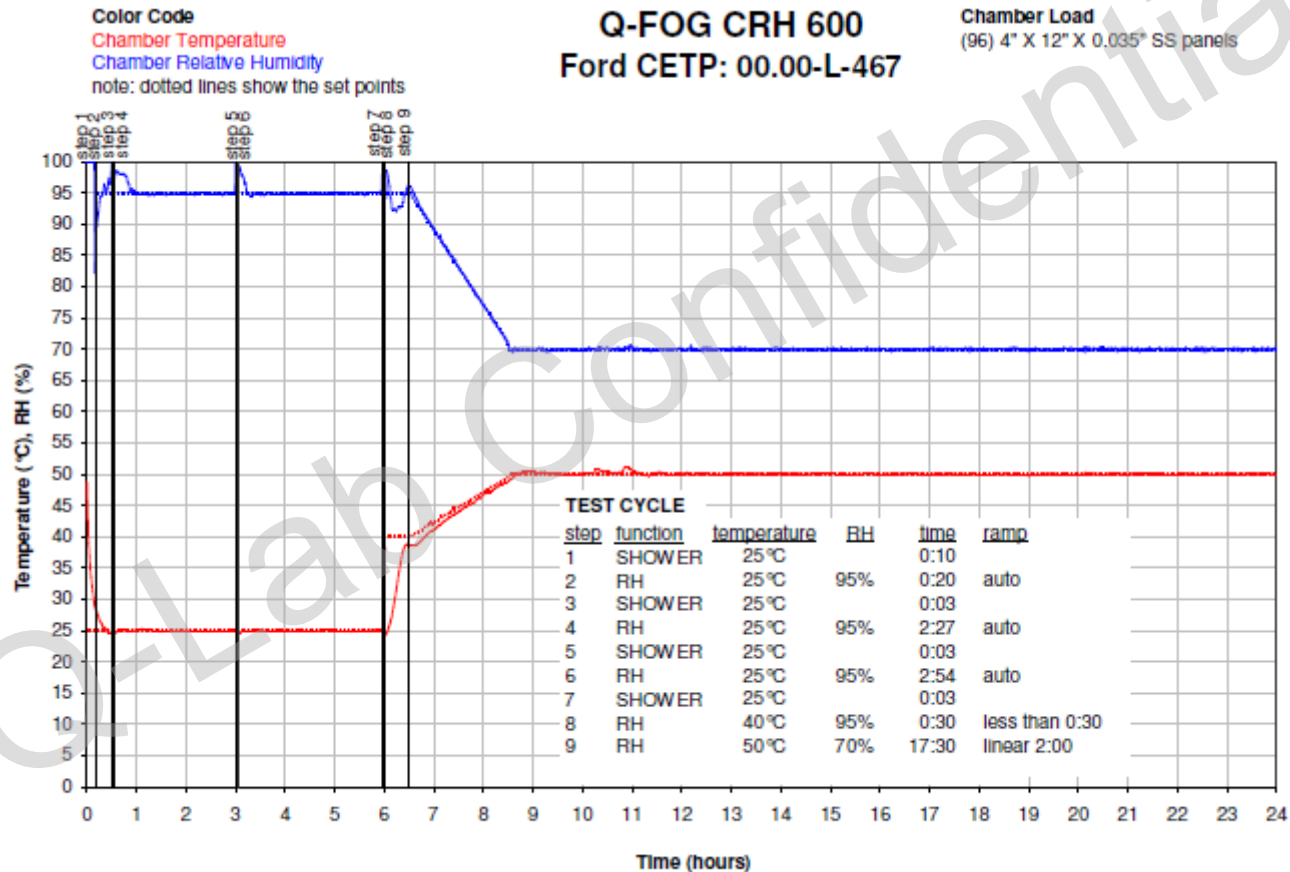
エアプレコンディショナー有無による 試験規格適合性の違い



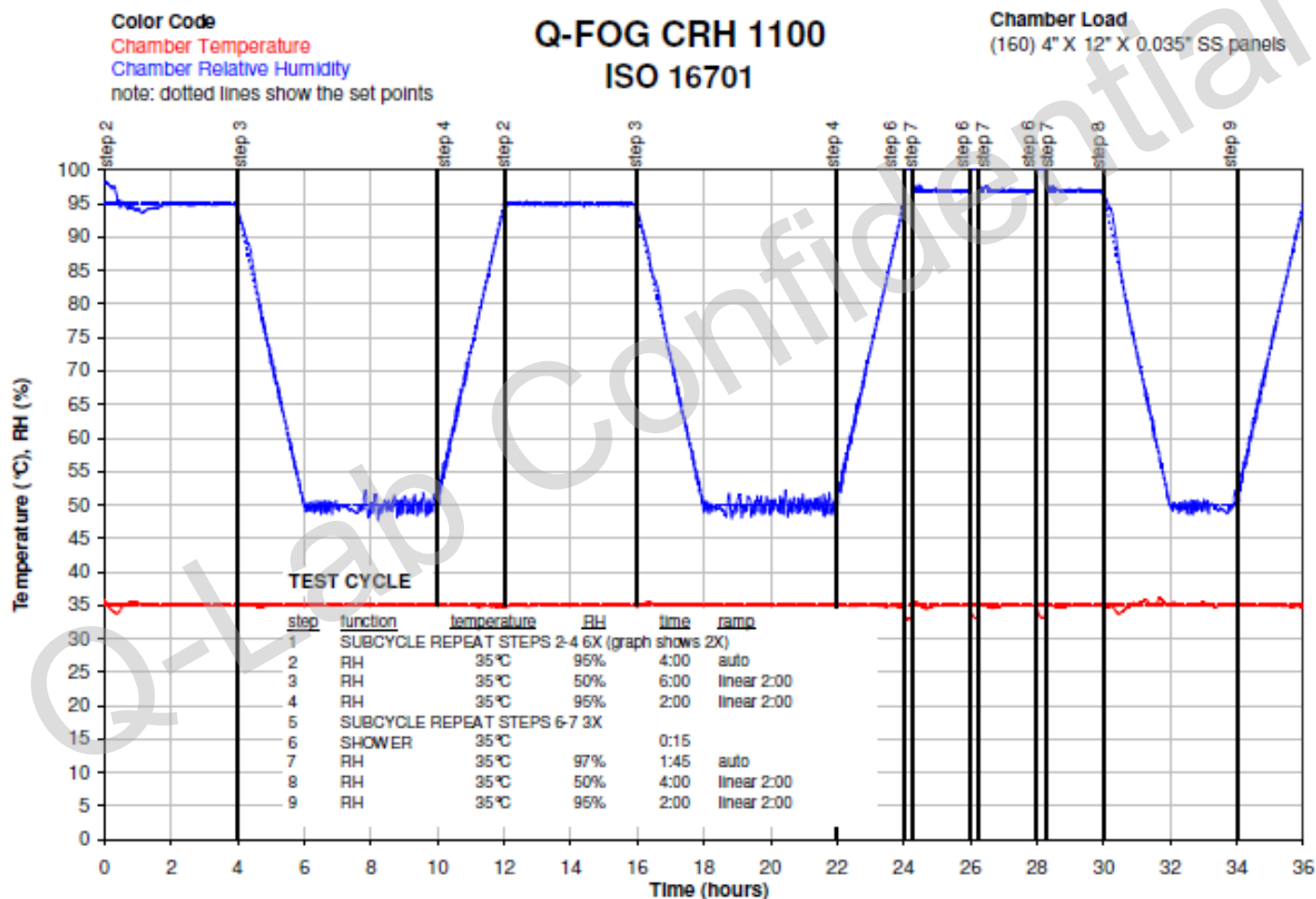
最新の試験規格

Q-Lab Confidential

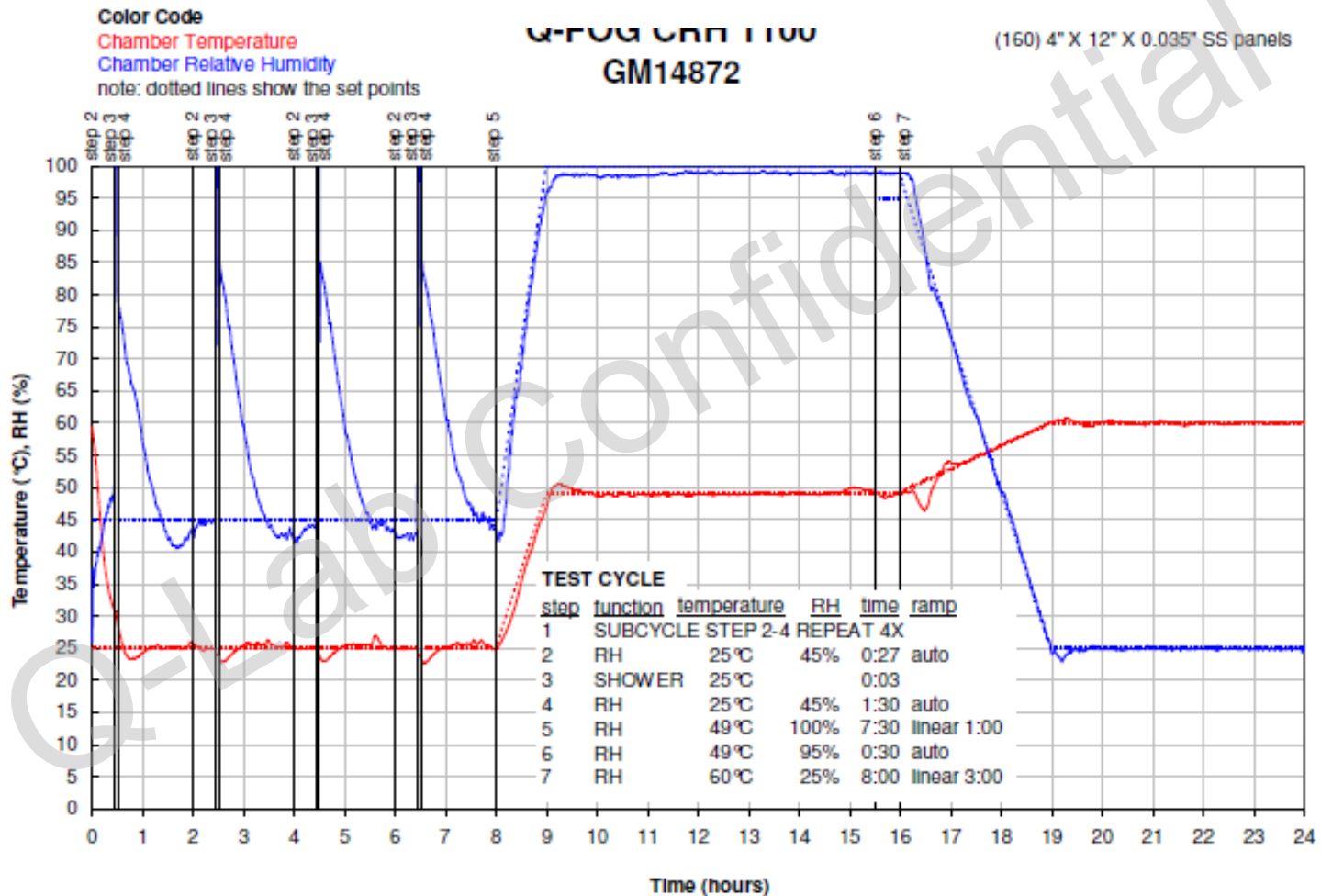
Ford L-467 / Volvo VCS 1027, 1449



ISO 16701



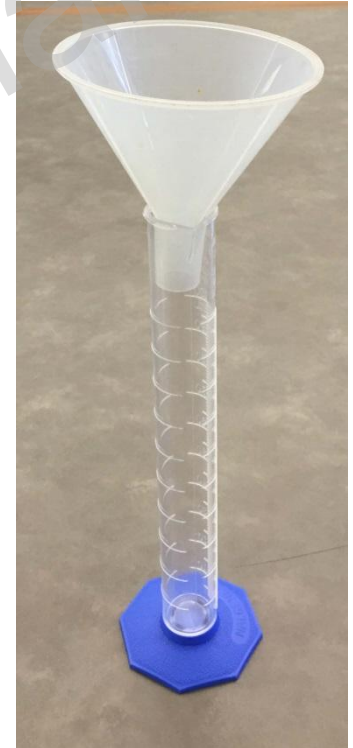
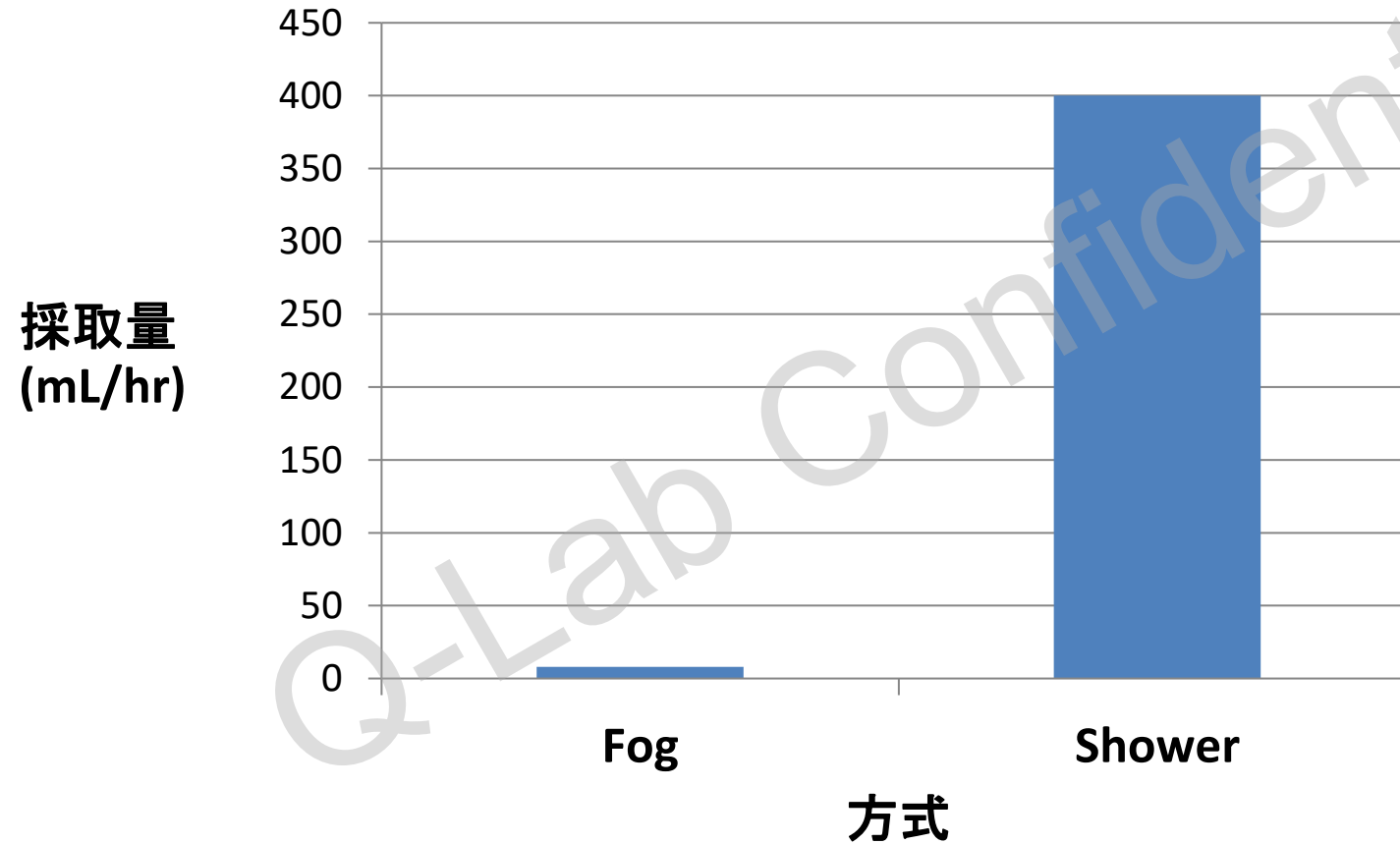
GMW 14872



現代の腐食試験における 試験機環境の制御について

採取量

毎時最大採取量

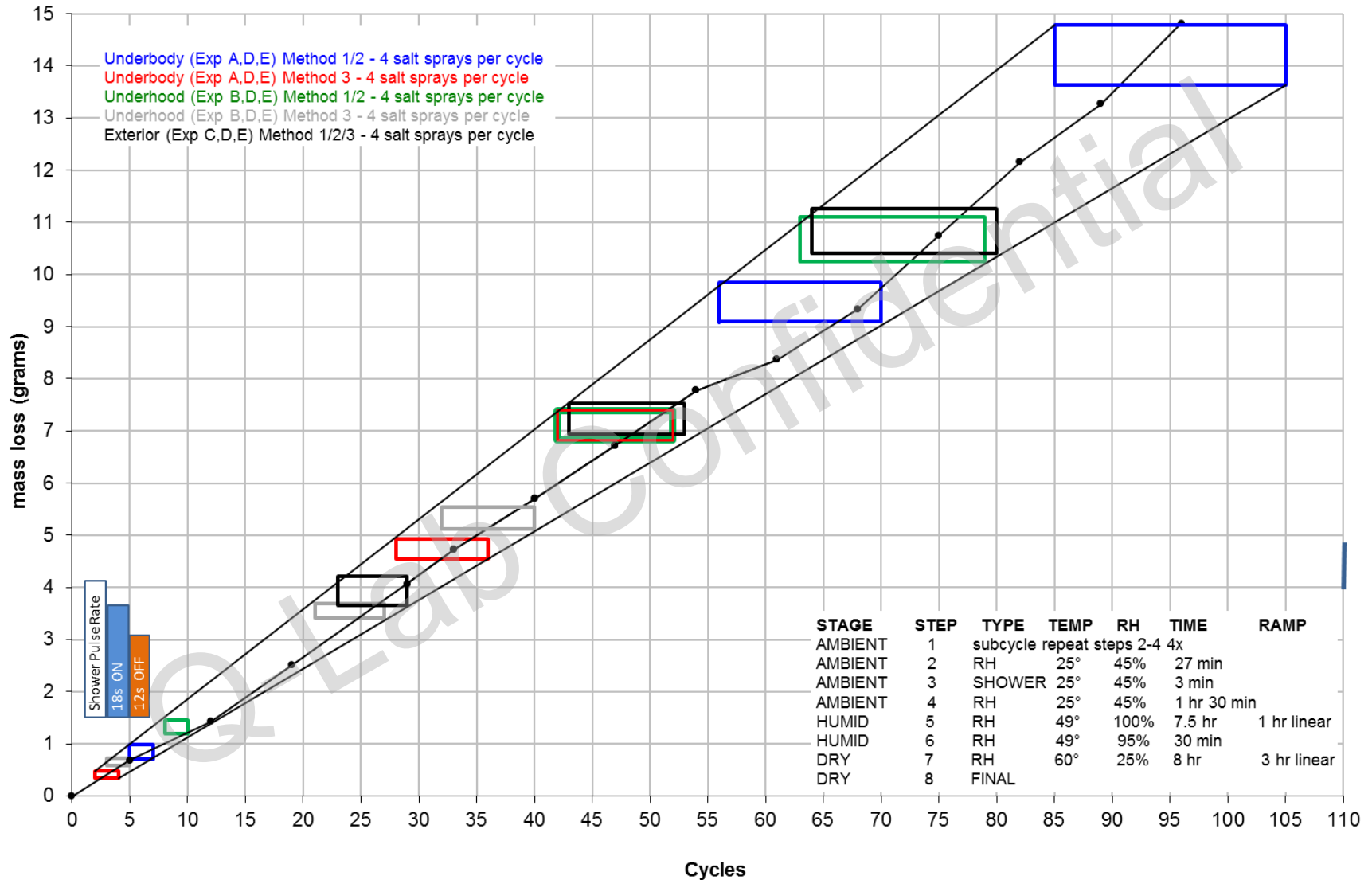


腐食試験片



- 標準金属試験片
- 腐食による質量減量を測定する
- GMW 14872は試験を通じて特定の質量減量を要求している
- 腐食試験機が適切な状態であり、実験者が正しく試験を行えているかを確認している

質量減量試験: GMW 14872



まとめ

- 塩水噴霧試験は合否判定・スクリーニング試験に有効
- 濡れ/乾燥試験は、一部の系においては比較試験として有効だが、再現性があまり良くない
- 耐候性/腐食複合試験は一部の材料において良い屋外相関性を生み出す
- 初期の自動車サイクル試験は、比較試験として有効だが、ラボ間において再現性が乏しい場合がある
- 現代の自動車腐食試験はより現実的かつ再現性と繰り返し性に優れた試験を提供している

ご静聴ありがとうございました！

三洋貿易株式会社
科学機器事業部

お問い合わせ先: info-si@sanyo-trading.co.jp

Q-Lab Corporation

Contact: info@q-lab.com