

家電用表面処理鋼板の新耐食性試験法「ACTE」

New Accelerated Corrosion Test “ACTE” for Zinc-Coated Steel Sheets Used in Electrical Appliances

梶山 浩志 KAJIYAMA Hiroshi JFE スチール スチール研究所 表面処理研究部 主任研究員(副課長)
 藤田 栄 FUJITA Sakae JFE スチール スチール研究所 表面処理研究部長・工博
 鷺山 勝 SAGIYAMA Masaru JFE スチール スチール研究所 研究技監・工博

要旨

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、実環境との相関性が高い家電用表面処理鋼板の新耐食性試験法「ACTE」を開発した。新試験法 ACTE は塩分付着工程と乾湿繰り返し工程とで構成され、その特徴は、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 ACTE 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。

Abstract:

Based on the actual corrosion behavior of electrical appliances and inadequacies of the conventional accelerated corrosion tests, which are salt spray test (SST) and combined cyclic corrosion test (JASO M609-91), a new accelerated corrosion test for electrical appliances, “ACTE (Accelerated Corrosion Test for Electrical Appliances)” has been developed. A good correlation between ACTE and corrosion in actual environments was demonstrated. ACTE consists of a salt deposition process and a cyclic wet/dry process. As distinctive features of ACTE, test condition simulates actual environment (use of artificial seawater, constant absolute humidity), and it is possible to estimate the corrosion life of materials in a wide range of use environment by obtaining dependency data on the main corrosion factors (amount of deposited sea salt, etc.) by varying the test condition. ACTE makes it possible to appropriately evaluate the corrosion resistance of zinc-coated steel sheets with chromate-free coating.

1. はじめに

家電製品には、白物家電（エアコン、洗濯機、冷蔵庫）、電化製品（掃除機、炊飯器、電子レンジ、石油暖房機器、空気清浄機など）、住宅設備機器（換気扇、ガス機器、温水器など）、映像・音響・情報機器（テレビ、ビデオ、パソコンなど）があり、各製品の使用環境も多様である。家電製品の腐食は、筐体や構造部材の腐食と電子部品の腐食とに大別できる¹⁾。筐体や構造部材には、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多く使用されており、製品の種類や部位、使用環境などに応じて、さまざまな材料が使用されている^{2,3)}。

一方、家電製品などの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⁴⁾ (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、Cr(VI) 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 Cr(VI) フリー（以

下、クロメートフリーと表記）化を進めている^{5~12)}。

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適正な腐食促進試験法が必要である。実環境との相関性の低い試験法による評価では、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、想定した設計寿命に至る前に腐食が発生する可能性があるためである。

従来、家電用表面処理鋼板の耐食性評価には、塩水噴霧試験¹³⁾ (SST: salt spray test) や複合サイクル試験¹⁴⁾ (CCT: combined cyclic corrosion test) など規格化された腐食促進試験法や家電メーカー独自の腐食促進試験法が使用されている。SST は実環境における腐食実態との相関性が乏しく、SST と実環境との間で材料間の耐食性の優劣が逆転する可能性があることが指摘されている^{15~18)}。一方、CCT と家電製品の実使用環境における腐食実態との相関性は、必ずしも明確になっていなかった。また、家電製品の腐食事例に関する報告も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、JFE スチールは、(株)日立製作所日立研究所と共同で、クロメートフリー鋼板の適用拡大を視野に、同鋼板を含めた家電用表面処理鋼板の適正な選択を行うため、家電製品における表面処理鋼板の腐食実態と従来の腐食促進試験法 (SST, CCT の一種である JASO M609-91) の課題を踏まえて、実環境との相関性が高い新耐食性試験法 ACTE (Accelerated Corrosion Test for Electrical Appliances) を開発したので報告する¹⁹⁻²⁸⁾。

2. 家電製品の腐食実態^{19-23,25)}

まず初めに、塩害地域である沖縄本島 (沖縄県)、太平洋沿岸 (千葉県銚子市)、日本海沿岸 (新潟県新潟市)、および、塩害の影響の小さい内陸部 (茨城県つくば市周辺) から、家電製品 (エアコン室外機、洗濯機、冷蔵庫) を回収して、家電製品における表面処理鋼板の腐食実態と離岸距離や付着塩分量の影響について詳細な調査を行った。**Fig. 1** に回収した家電製品の腐食部位の模式図^{19,20)}を示す。エアコン室外機では、サイドカバー通気口、前カバー通気口、底板の上面、鋼板端面などに、腐食が観察された^{19,25)}。洗濯機では、外箱端部や合わせ目周辺の塗装鋼板や、内部部品として使用されている化成処理鋼板に腐食が観察された^{20,21)}。これに対して、冷蔵庫では、10年以上経過したもので外箱に使われていた塗装鋼板の下部に赤錆

が一部発生する程度であった²⁰⁾。腐食形態については、沖縄から回収した冷蔵庫では塗装冷間圧延鋼板に糸状錆の発生が、沖縄から回収したエアコン室外機では塗装亜鉛めっき鋼板に微小塗膜膨れの集合体の発生が認められた^{19,23,25)}。後者は、SST などで認められるプリスター (水泡状塗膜膨れ) とは明らかに異なる形態であった。

さらに、家電製品の腐食と離岸距離や付着塩分量の関係について解析を行った結果、エアコン室外機では沿岸部の雨に掛かりにくい軒下に設置されたエアコン室外機は雨掛に設置されたものに比べて腐食が激しいこと、内陸部では沿岸部に比べて全体的に腐食が軽微であることが分かった^{19,25)}。沿岸部の軒下に設置されたエアコン室外機の腐食について見るとバラツキが大きく離岸距離の影響は明確ではなかったが、**Fig. 2** に示すように付着塩分量で整理すると付着塩分量の影響が大きいことが分かった²⁵⁾。同様に、洗濯機について外箱の塗装鋼板の腐食速度と付着塩分量との関係を調べた結果、洗濯機の腐食についても付着塩分量が腐食に影響を及ぼしていることが分かった^{20,21)}。一方、

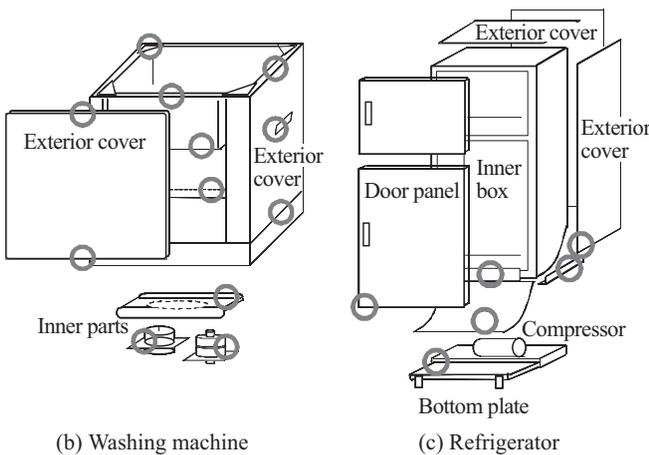
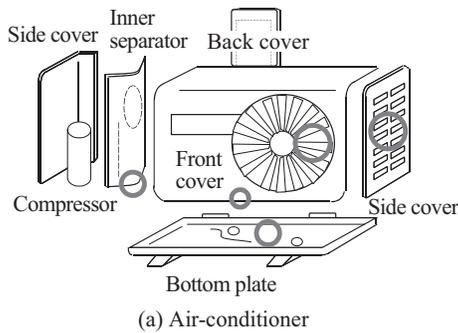


Fig. 1 Location of parts of electrical appliances with high susceptibility to corrosion^{19,20)}

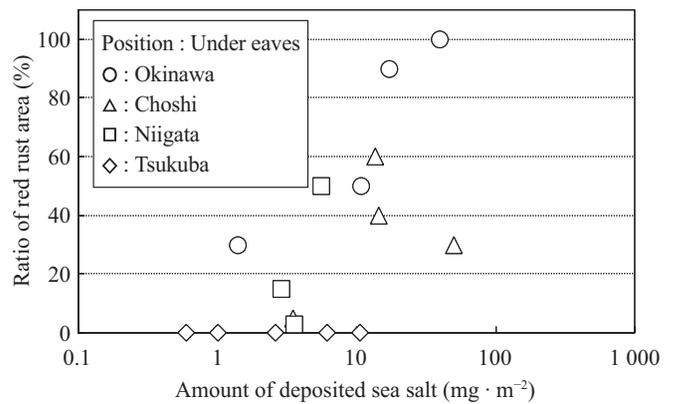


Fig. 2 Relationship between amount of deposited sea salt and corrosion of collected air-conditioners (air vent of side cover)^{23,25)}

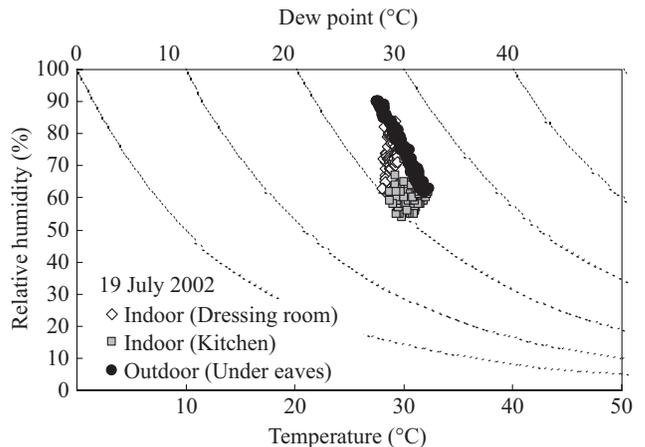


Fig. 3 Relationship between temperature and relative humidity in actual environment where electrical appliances were used

沖縄から回収した冷蔵庫はエアコン室外機や洗濯機に比べて腐食は軽微であったが、冷蔵庫外面の付着塩分量は $1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 未満と少なかった¹⁹⁾。以上の結果から、家電製品（エアコン室外機、洗濯機、冷蔵庫）の腐食因子としては、付着塩分量の影響が大きいものと考えられる。

さらに、これら家電製品の使用される環境の温湿度をモニタリングした結果、**Fig. 3** に示すように温湿度は露点温度の曲線に沿って変化、すなわち、絶対湿度がほぼ一定の状態に変化していることが分かった²³⁾。

3. 家電用新耐食性試験法 ACTE の開発^{24~28)}

3.1 新試験法 ACTE の特徴

実環境における家電製品の腐食実態調査結果を踏まえ、従来の腐食促進試験法（SST, CCT の一種である JASO M609-91）が実環境との相関性が低いことを確認するとともに、実環境との相関性が高い家電用表面処理鋼板の新耐食性試験法 ACTE を開発した。**Fig. 4** に ACTE の試験条件

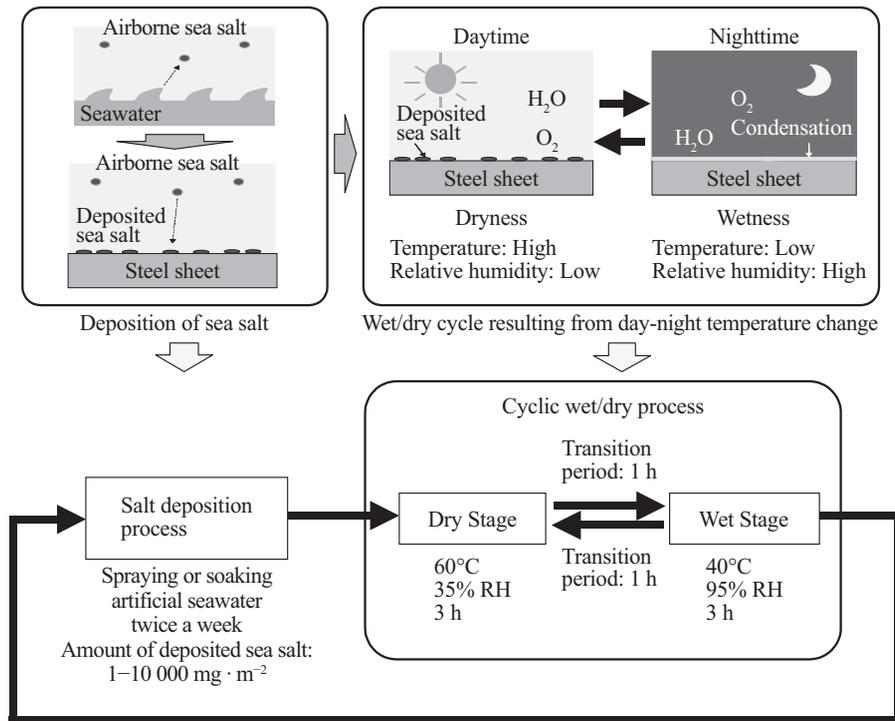


Fig. 4 Example of test conditions of new accelerated corrosion test "ACTE"²⁴⁻²⁸⁾

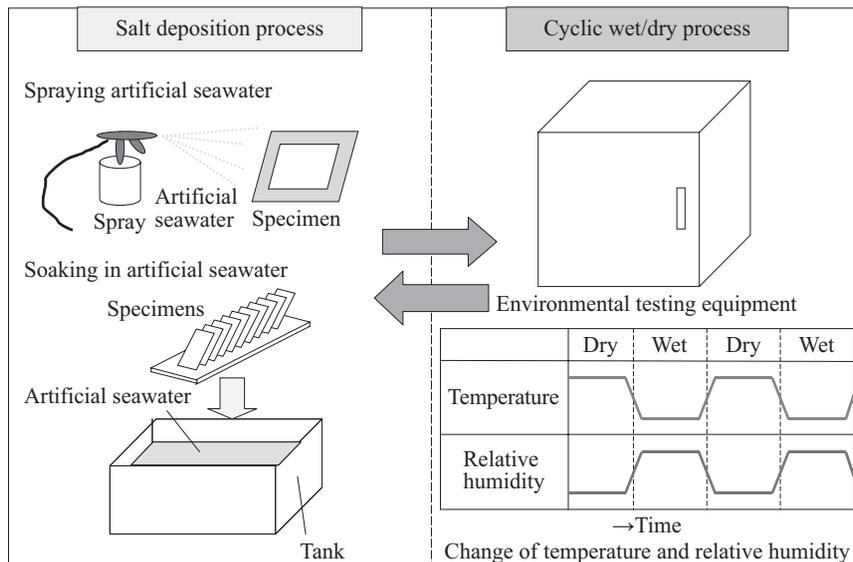


Fig. 5 Illustration of ACTE test method

の一例^{24~28)}を、Fig. 5にACTEの試験方法の模式図を示す。ACTEの試験条件は、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。従来の腐食促進試験法(SST, CCTの一種であるJASO M609-91)では5 mass% NaCl水溶液を噴霧しているのに対し、ACTE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塩分付着を行う。付着塩分量は、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設定する。また、乾湿繰り返し工程の乾燥・湿潤条件は昼夜の温度変化による乾湿繰り返しを模擬して絶対湿度一定条件とし、試験機種毎の機差を少なくするため乾湿繰り返し工程は乾燥と湿潤の間に一定の移行時間を含むサイクルとした。

また、新試験法ACTEは、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。たとえば、表面処理鋼板の耐食性に及ぼす塩化物量の依存性のデータを取得することにより、広範囲の塩化物量における耐食性(腐食量や腐食発生までの期間など)の推定が可能になる。塩化物量と耐食性の関係から、高塩化物量における評価結果を基に低塩化物量における耐食性を外挿により求めることもできる。さらに、表面処理鋼板の耐食性に及ぼすめっき付着量や塗膜厚さなどの依存性を調べることで、使用環境に応じた材料の最適防錆設計を行うことができる。

3.2 新試験法 ACTE の実環境再現性

ACTEによる評価結果の妥当性を検証するため、沖縄暴露試験における腐食挙動との比較を行うことにより、実環境再現性を検討した。

供試材として、塗装鋼板と化成処理鋼板を用いた。塗装鋼板は、下地鋼板の種類が溶融亜鉛めっき鋼板(GI:めっき付着量 $30 \sim 90 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$)と冷間圧延鋼板(CRS)であるクロメート系プレコート鋼板(PCM)を用いた。塗装鋼板は、切断端面を形成して腐食試験に供した。また、化成処理鋼板は、電気亜鉛めっき鋼板(EG: $20 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$)を下地としたクロメート鋼板とクロメートフリー鋼板であり、端面と裏面をテープシールして腐食試験に供した。

沖縄暴露試験は、那覇市内の離岸距離約1kmの場所で行った。暴露場における平均飛来塩分量は $0.41 \text{ mdd} (\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{day}^{-1})$ である。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。それぞれの暴露における平均付着塩分量は、雨掛暴露が $16 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ 、軒下暴露が $101 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2}$ であった。比較として、SST(JIS Z 2371)、CCTの一種であるJASO試験(JASO M609-91)を実施した。各試験条件は、SST: 35°C における5% NaCl水溶液の連続噴霧、JASO試験:SST(35°C , 5% NaCl, 2h)→乾燥(60°C , 20~30% RH, 4h)→湿潤(50°C , >95% RH, 2h)を1サイクルとした繰り返しサイクルである。

Photo 1は、塗装鋼板に発生する腐食形態について新試験法ACTEと沖縄暴露試験とを比較したものである。沖縄から回収した家電製品(冷蔵庫, エアコン室外機)における塗装鋼板の腐食形態と同様に、沖縄暴露試験では塗装冷間圧延鋼板には糸状錆が発生し、塗装亜鉛めっき鋼板には微小膨れが発生した。また、後者にプリスター(水泡状塗膜膨れ)の発生は認められなかった。ACTEでは塗装冷間圧延鋼板と塗装亜鉛めっき鋼板ともに実環境と同様の腐食形態が再現されていた。一方、従来の腐食促進試験法(SST, JASO試験)では、塗装冷間圧延鋼板に糸状錆の発生は認められず、塗装亜鉛めっき鋼板にプリスターの発生が認められたことから、塗装鋼板の腐食形態の点で実環境

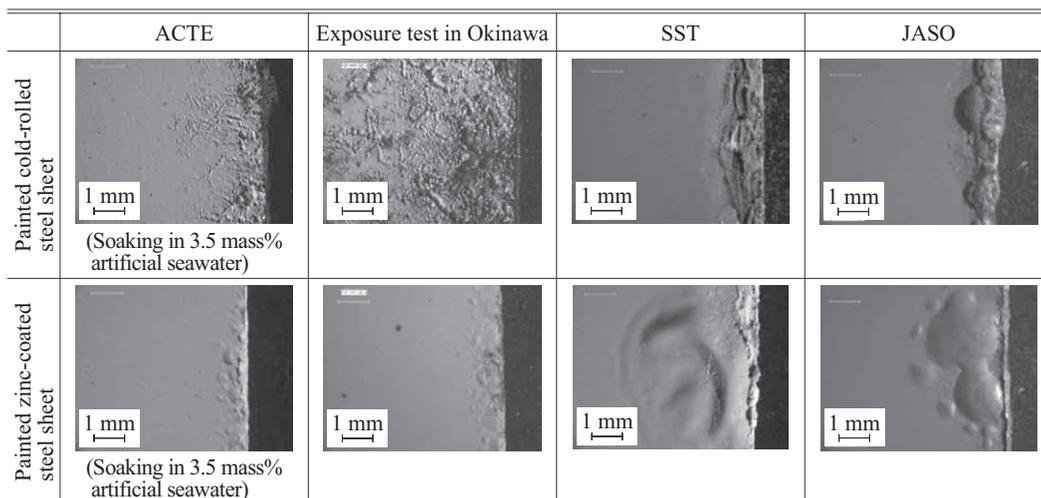


Photo 1 Comparison of corrosion morphology of painted steel sheets

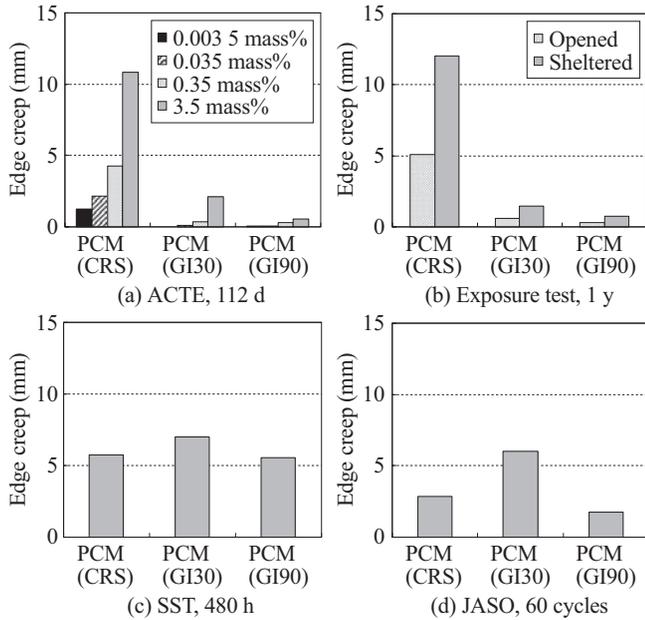


Fig. 6 Comparison of corrosion from edges of painted steel sheets²⁷⁾

との相関が低いことが分かる。

Fig. 6²⁷⁾ は、塗装鋼板の切断端面からの塗膜膨れ幅について、新試験法 ACTE、沖縄暴露試験の結果を比較したものである。ここで、ACTE の塩水濃度は塩水浸漬時の人工海水濃度である。ACTE、沖縄暴露試験ともに下地鋼板のめっき付着量が増えると膨れ幅が小さくなる傾向が認められた。沖縄暴露試験では付着塩分量が相対的に多い軒下暴露の方が雨掛暴露に比べて膨れ幅が大きかった。ACTE では、塩水濃度が高いほど膨れ幅が大きくなる傾向が認められ、沖縄暴露試験における挙動と傾向的に一致した。一方、SST、JASO 試験では試験材間の耐食性序列に逆転が認められ沖縄暴露試験との相関性が低かった。

さらに、クロメートフリー鋼板を含む各種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1年）と各種腐食試験結果とを比較した結果、ACTE は化成処理の種類に関係なく沖縄暴露と良好な相関性が得られたが、SST、JASO 試験はいずれも沖縄暴露試験と耐食性の序列が一致しないことが分かった²⁵⁾。

以上の結果から、新試験法 ACTE は腐食形態、腐食量、耐食性序列、塩化物量の影響の点で実環境との相関性が高いことが確認された。一方、従来から SST による評価結果は実環境との相関性が低いことが指摘されていた¹⁵⁻¹⁸⁾ が、本研究においても腐食形態、耐食性序列の点で実環境との相関性が低いことが認められた。さらに、CCT の一種である JASO 試験による評価結果も実環境との相関性が低いことが確認された。すなわち、クロメートフリー鋼板のような使用実績の短い材料を評価する場合、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

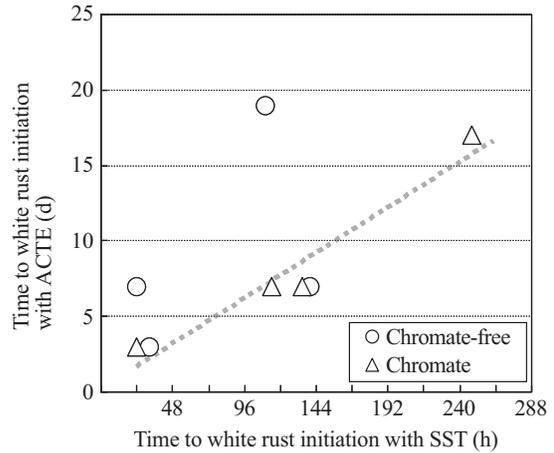


Fig. 7 Comparison of time to white rust initiation with ACTE and SST²⁴⁾

性を示さない材料を選定し、想定した設計寿命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。新試験法 ACTE 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。

3.3 新試験法 ACTE による クロメートフリー鋼板の耐食性評価例

Fig. 7²⁴⁾ に、化成処理鋼板（クロメート鋼板とクロメートフリー鋼板）の白錆発生までの期間について新試験法 ACTE 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 ACTE と SST との間である程度の相関性が認められたが、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性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。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性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の評価する場合、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。

4. おわりに

- (1) 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、実環境との相関性が高い家電用表面処理鋼板の新耐食性試験法 ACTE を開発した。新試験法 ACTE 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を含めた家電用表面処理鋼板の実環境を反映した耐食性を適正に評価することが可能となった。
- (2) 従来の腐食促進試験法（SST、JASO M609-91）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性が低かった。このため、これらの方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。

(3) 新試験法 ACTE は、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。さらに、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。

本論文は、(株)日立製作所殿と JFE スチールとの共同研究で得られた成果を含んでいる。本研究を進めるにあたり、(株)日立製作所 前田邦裕博士、大橋健也博士、酒井政則博士、藤井和美主任研究員、元(株)日立製作所 諏訪正輝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) 腐食防食ハンドブック. 腐食防食協会編. VII-8-4, 2000-02.
- 2) 長沼仁. 自動車・家電向け表面処理鋼板の防錆対策と今後の課題. 防食技術セミナー [IX]. 鋼材倶楽部, 1990, p. 82.
- 3) 保母芳彦, 鷺川泰典, 平山三千男, 谷口史朗, 伊藤恒男, 渋谷俊昌, 住友金属. vol. 48, no. 3, 1996, p. 11.
- 4) Official Jour. of EU. L37/19, 2003-02-13.
- 5) Yoshimi, N.; Ando, S.; Matsuzaki, A.; Kubota, T.; Yamashita, M. GALVATECH2001. 2001, p. 655.
- 6) 吉見直人, 安藤聡, 松崎晃, 窪田隆広, 堀澤輝雄, 岡本幸太郎. NKK 技報. no. 170, 2000, p. 29.
- 7) 吉見直人, 吉田啓二, 松崎晃, 佐々木健一, 堀澤輝雄, 小谷敬彦. NKK 技報. no. 178, 2002, p. 11.
- 8) 吉見直人, 窪田隆広, 吉田啓二, 山下正明. 防錆管理. vol. 6, 2002, p. 223.
- 9) 山下正明, 窪田隆広, 吉見直人, 安藤聡, 松崎晃, 堀澤輝雄, 岡本幸太郎. 表面技術協会. 第 105 回講演大会講演要旨集. 2002, p. 461.
- 10) 吉見直人, 松崎晃, 安藤聡, 窪田隆広, 山下正明. 鉄と鋼. vol. 89, 2003, p. 80.
- 11) 海野茂, 尾形浩行, 加藤千昭. 鉄と鋼. vol. 89, 2003, p. 86.
- 12) 吉見直人, 松崎晃, 山下正明. 表面技術. vol. 54, 2003, p. 345.
- 13) JIS Z 2371.
- 14) たとえば JASO M609-91, JIS K 5621.

- 15) 黒川重男, 番典二, 大和康二, 市田敏郎. 鉄と鋼. vol. 72, no. 8, 1986, p. 1111.
- 16) 土生英司, 柴田晃. 防錆管理. vol. 34, no. 10, 1990, p. 435.
- 17) 藤田栄. 第 5 回日本鉄鋼協会・日本鋼構造協会合同シンポジウム資料. 2002, p. 33.
- 18) 鹿毛勇, 坂本義仁, 高阪廣作, 藤田栄. 鉄と鋼. vol. 89, no. 1, 2003, p. 188.
- 19) 藤井和美, 大橋健也, 酒井政則, 前田邦裕, 梶山浩志, 水野大輔, 藤田栄, 鷺山勝. 第 50 回材料と環境討論会講演集. A-304, 2003, p. 91.
- 20) 藤井和美, 大橋健也, 酒井政則, 前田邦裕, 梶山浩志, 水野大輔, 藤田栄, 鷺山勝. 第 24 回防錆防食技術発表大会講演予稿集. 2004, p. 25.
- 21) 藤井和美, 大橋健也, 酒井政則, 前田邦裕, 梶山浩志, 藤田栄, 鷺山勝. CAMP-ISIJ. vol. 17, 2004, p. 1136.
- 22) 藤井和美, 大橋健也, 梶山浩志, 藤田栄. 材料と環境 2005 講演集. 2005, p. 157.
- 23) 藤井和美, 大橋健也, 梶山浩志, 藤田栄. 材料と環境. 投稿中.
- 24) 梶山浩志, 水野大輔, 藤田栄, 鷺山勝, 藤井和美, 大橋健也, 酒井政則, 前田邦裕. 第 50 回材料と環境討論会講演集. A-305, 2003, p. 95.
- 25) Kajiyama, H.; Fujita, S.; Fujii, K.; Sakai, M. Galvatech '04 Conf. Proc. 2004, p. 149.
- 26) 梶山浩志, 水野大輔, 藤田栄, 鷺山勝, 藤井和美, 大橋健也, 酒井政則, 前田邦裕. 第 24 回防錆防食技術発表大会予稿集. 2004, p. 29.
- 27) 梶山浩志, 藤田栄, 藤井和美, 高橋克仁. 材料と環境 2005 講演集. 2005, p. 153.
- 28) 梶山浩志, 藤田栄, 藤井和美, 酒井政則. 材料と環境. 投稿中.



梶山 浩志



藤田 栄



鷺山 勝