腐食促進試験の歴史と発展(3)

前号より続く

石川雄一
須賀茂雄

―塩水噴霧試験(1)―

5. 塩水噴霧試験の起源と試験方法の標準化の潮流

5.1　塩水噴霧試験とは

なるべく短時間に大気暴露での材料の耐食性を評価するために、さまざまな腐食促進試験が開発されている。なかでも塩水噴霧試験はその開発から 100 年以上経過し、再現性が良いことから世界的にも広く利用されている腐食促進試験である。さらに塩水噴霧試験は装置としても試験方法としても確立しており、また世界各国で標準化が進んでいることからも金属材料、めっき、塗膜等の表面処理を施した金属材料の受け入れ検査などでデータ添付を求めることも多く、また品質管理の一環として利用されることもある。

日本において初めて塩水噴霧試験を標準化した日本工業規格 JIS Z 2371:1955 の解説では、「塩水噴霧試験においては、適当な濃度の食塩水を圧縮空気で密閉室内に霧として吹き込み、その中に塩分をもつ霧を充満させる。[16]」と説明している。図 18 および図 19 に、ガラス製の試験槽による塩水噴霧試験の噴霧状況と試験片表面に付着した塩粒子の状況を写真で示す（スガ試験機所蔵写真より）。この試験槽の中に試験片として裸の炭素鋼板を設置すると数分でさびが現れてくる。しかし鋼板にめっき、塗膜などの表面処理が施してあると、直ぐにはさびは現れず、表面処理皮膜の品質が良ければよい程、さびが出るには裸の鋼板とは比較にならぬほど長時間を要することになる。ここで噴霧は直接試験片に噴霧するのでなく、できるだけ霧を垂直に自然落下させ、傾斜して設置した試験片表面に形成する薄い溶液の液膜を絶えず更新することによって、腐食の促進を意図した点がキーポイントである。その後、試験槽内における噴霧分布の均一化を目指し、噴霧塔により上部から発生した霧を室内に拡散させ、噴霧分布の均一化を向上させた設計の試験装置が開発されている。図 20 に噴霧塔を備えた試験槽による塩水噴霧試験の一例を示す。

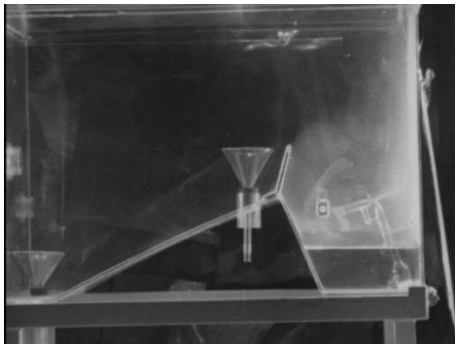

図 18　ガラス製試験槽による塩水噴霧試験の噴霧状況

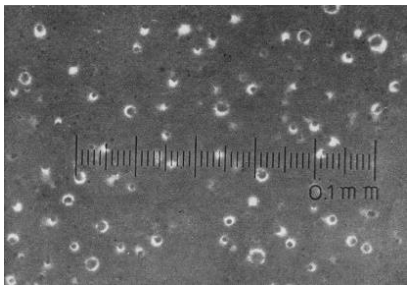

図 19　塩水噴霧試験により試験片表面に付着した塩粒子

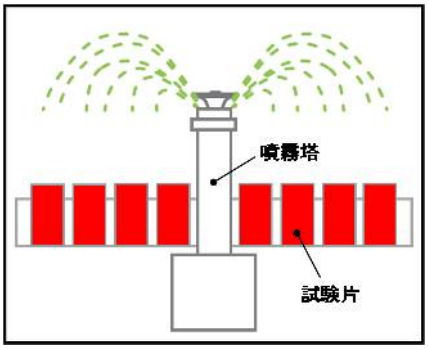

図 20　噴霧塔方式の試験槽による塩水噴霧試験の一例

現在日本での塩水噴霧試験の標準化としては、国際規格の ISO 9227:2012[17]に国際整合化させた日本産業規格 JIS において塩溶液の pH と添加物質の異なる 3 種類の塩水噴霧試験方法を一つの規格に集録している。これが日本産業規格 JIS Z 2371:2015[18]で、塩化ナトリウムを水に溶解させた中性の塩溶液を用いる中性塩水噴霧

試験(neutral salt spray test: NSS)、中性の塩溶液に氷酢酸を添加した酢酸酸性塩水噴霧試験(acetic acid salt spray test: AASS)、そして AASS の溶液に塩化第二銅を添加したキャス試験(copper-accelerated acetic acid salt spray test: CASS)のバリエーションがある。表 3 に現在の JIS Z 2371 におけるこれら 3 種類の塩水噴霧試験の主な試験条件である、溶液の濃度・添加物質、温度、噴霧液の pH を示す。AASS と CASS は共に溶液を酸性化させて腐食性を上げ、CASS では銅イオンを添加してさらに腐食性を上げている。NSS で耐食性評価に長時間かかる耐食性に優れた表面処理皮膜へ適用するため開発された試験方法である。

表 3　塩水噴霧試験の種類と主な試験条件
（JIS Z 2371:2015）

試験方法	濃度・添加物質	温度 (°C)	pH*
中性塩水噴霧試験 (NSS)	50 ± 5 g/l NaCl	35 ± 2	6.5-7.2
酢酸酸性塩水噴霧試験 (AASS)	50 ± 5 g/l NaCl + CH_3COOH	35 ± 2	3.1-3.3
キャス試験 (CASS)	50 ± 5 g/l NaCl + 0.26 ± 0.02 g/l $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ + CH_3COOH	50 ± 2	3.1-3.3

＊試験槽内で噴霧された塩溶液を25°C±2°Cで測定したときの値

ここでは、1914 年の塩水噴霧試験の起源から始め、金属材料およびめっき、有機・無機皮膜などの表面処理皮膜を施した金属材料の耐食性評価のための標準試験方法として米国材料試験協会(American Society for Testing and Materials: ASTM)が 1939 年に最初の ASTM 規格 ASTM B117-39T を発行した経緯、そして米国での試験方法の標準化への継続した研究開発、さらに日本および世界各国における現在の塩水噴霧試験方法に至る標準化の変遷を記述する。

5.2　塩水噴霧試験の起源

塩溶液を用いた塩水噴霧試験は 1914 年に米国標準局(National Bureau of Standards: NBS)の研究者、J. A. Capp により ASTM の年会で公表された [19]。Capp はその発想が 1899 年頃に検討していた電線の絶縁材料の耐候性と耐久性の評価にあったと述べている。また当初は腐食促進試験として水中浸漬試験、散水試験を検討し、そして水蒸気を充満させた雰囲気を作成することが必要であることに気が付き、試験槽内で噴霧器を使用して水分で飽和した雰囲気を創る試験に至った経過を述べている。この水噴霧試験をめっきなどの表面処理皮膜に適用し、長時間かかるものの皮膜の良否判定に利用できることを明らかにした。さらにより短期間での皮膜の良否判定法を模索している際、海岸付近に沿った懸垂トロリー線に使用している機器が内陸での使用と比べるとより多く故障を経験していることに気がついた。そして噴霧用の水に代えて塩溶液を使用することを思い立ち、塩水噴霧試験を提案したものである。海岸付近の大気には海塩粒子が含まれており、これが腐食に影響していると考え、海塩粒子の主成分である塩化ナトリウムを使用することに結びついたものである。

試験槽内に置いた裸の金属材料や表面処理を施した試験片に直接には当たらないよう注意して圧縮空気の噴射により塩化ナトリウムの飽和水溶液（約 26%NaCl 濃度）をノズルから連続噴霧し、それらの試験片の腐食挙動を調べる試験方法であった。試験槽内ならびに塩溶液は室温であった。そして本試験を溶融亜鉛めっきならびにシェラダイジング（亜鉛粉末を鋼表面に拡散浸透させた表面処理皮膜で最近はほとんど使われない）などの炭素鋼の表面処理皮膜の耐食性評価に適用し、表面処理皮膜作成プロセスの良否判定に利用した。皮膜の品質に応じて、品質が劣る皮膜では塩水噴霧時間が数時間から 1 日以内で赤さびが発生するのに比べて、品質が優れた皮膜では赤さびが発生するのに 1 週間以上の長期間を必要とすることを実証した。図 21 に表面処理皮膜の品質の優劣に応じた腐食状況の対比を模式的に示す。2 週間試験しても赤さびを生じない皮膜は実用的に寿命が無限であると考えた。その他水蒸気の導入による試験槽の温度の上昇や酸、アルカリの添加による塩溶液の pH の変化による溶液の腐食性の制御の

可能性についても示唆した。

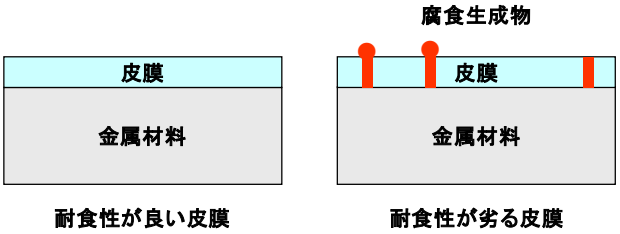

図 21　表面処理皮膜の品質比較の模式図
（塩水噴霧試験 X 時間後）

Capp は、潮風にあたる海岸近くの大気暴露の腐食促進試験として塩水噴霧試験を着想した訳であるが、図 22 に模式的に示すように、塩水噴霧試験では常に新鮮な塩化ナトリウムを含む霧が試験片を覆うように降り続け、試験片表面に形成した液膜は常に更新される環境であり、雨が降り続いてもいつかは止む大気暴露条件に比べて腐食環境は非常に厳しい。また空気中の酸素も十分に溶液微粒子の液滴に吸着、溶解し、これらが試験片上に液膜を作るので溶液に浸漬した環境よりも腐食性が強くなる。問題は塩水噴霧試験と実際の海岸近くでの大気暴露との相関性が定量的に明らかでなく、どの程度の腐食促進条件になっているかが必ずしも明確にされていない点である。塩水噴霧試験の発展には、この課題、すなわち試験条件が現実的でないとの批判が試験結果の再現性に関する批判とともに常につきまとった。

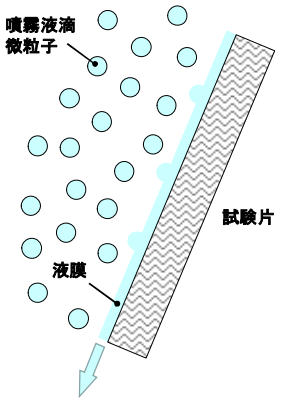

図 22　塩水噴霧試験中の試験片表面での液膜更新状況

塩水噴霧試験方法は世界的に広く利用され、金属材料の受け入れ検査や品質管理に利用される試験である。次号も引き続き、日本および世界各国における現在の塩水噴霧試験方法に至る標準化の変遷を解説する。

【参考文献】

16)　JIS Z 2371:1955 塩水噴霧試験方法 解説
17)　ISO 9227:2012, Corrosion tests in artificial atmospheres — Salt spray tests（最新版は 2017 年）
18)　JIS Z 2371:2015 塩水噴霧試験方法
19)　J. A. Capp, A rational test for metallic protective coatings, Proc. ASTM, 14, (1914), p.474-478.

スガ試験機が提供する腐食促進試験専用の塩化ナトリウム　SUGA Super Salt™

腐食促進試験専用の高純度の塩化ナトリウム（試薬・NaCl）です。
中性塩水噴霧試験をはじめ、酢酸酸性塩水噴霧試験、
キャス試験、複合サイクル試験に最適です。

■特長
・ISO 9227, ASTM B 117, JIS Z 2371 など各種腐食促進試験規格に適合しています。
・固結防止剤は含んでおりません。
・ロットごとに ISO/IEC 17025 認定の試験機関で成分分析を実施した試験成績書付きです。