

腐食促進試験の歴史と発展(4)

前号より続く

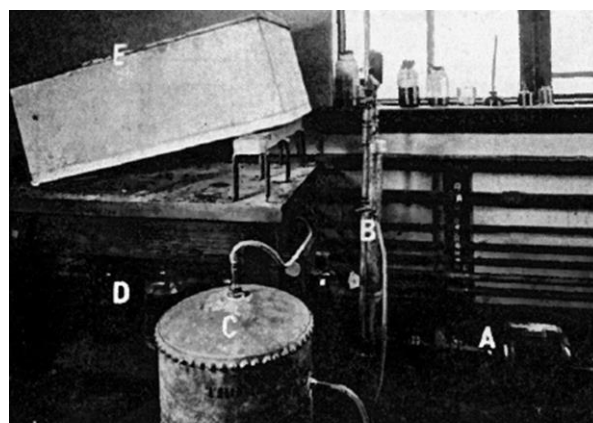
—塩水噴霧試験(2)—

5.3 塩水噴霧試験方法の米国での標準化までの潮流

ここでは、塩水噴霧試験の試験条件の変転と試験装置としての確立までの約50年に及ぶ歴史を、現在のNaCl溶液濃度 5%の決定の立役者である米国ゼネラルモーターズ(General Motors Company: GM)の研究者 W. D. McMaster の1955年および1965年発表の2編の論文²⁰⁾、²¹⁾を参考にして説明する。

塩水噴霧試験方法および装置の開発は1914年以降もこの試験方法の可能性に着目した米国標準局(National Bureau of Standards: NBS)で進められ、1918年にはA. N. Finnが鉄鋼の表面処理皮膜、特に亜鉛皮膜に適用可能な試験装置を開発した²²⁾。これは20%濃度のNaCl溶液を用い、空気圧6~7 psi (4.25~5.0 kPa)で溶液を噴霧し、垂直に吊した亜鉛めっきパネルを試験したものである。ここではNaClの飽和水溶液は噴霧ノズル先端などにNaClの結晶を析出しやすく、ノズルが閉塞し噴霧が継続できなかったため、NaCl濃度を飽和状態の約26%から20%に変更した。なお、塩水噴霧試験の発明者であるJ. A. Cappも、同様な経験からNaCl飽和水溶液を海水中のNaCl濃度(3~4%)に相当する3%濃度のNaCl溶液の使用に切り替えていたとの指摘もある²³⁾。Finnの装置は、別のNBSの研究者らの論文²⁴⁾に外観写真付きで紹介されているので、**図23**に示す。この装置には、オイル・塵埃フリーの空気を得るためのフィルターの設置(**図23**のB)や、塩水を噴霧するための空気に水蒸気を飽和させる工夫(**図23**のD)、ガラスならびにオリフィス径の調節可能な金属製噴霧ノズルなどに工夫がみられるが、試験中の装置の温度制御は試みられていない。

塩水噴霧試験は、NBSでは鉄鋼の表面処理皮膜の腐食促進試験として開発された試験であったが、その後確立した標準化試験方法としてASTM規格に制定され



A. モーターとエアコンプレッサー
B. オイル除去フィルターへの接続部
C. 貯蔵タンク

D. 洗浄瓶
E. 噴霧箱

図23 NBSにおいてFinnが製作した塩水噴霧試験装置の外観写真²⁴⁾

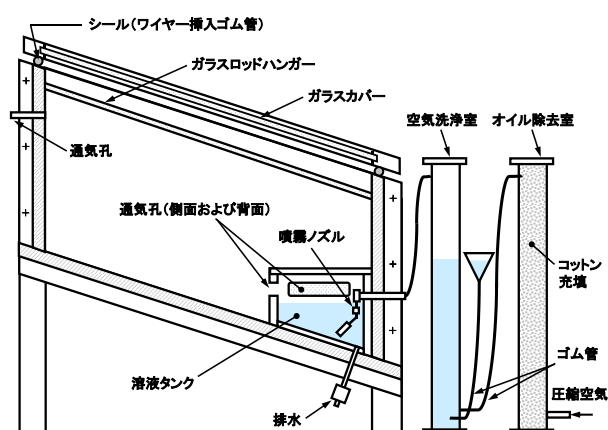
るまでには、特に試験手順に関してASTMの非鉄金属ならびに合金の腐食に関するB-3委員会(ASM Committee B-3: Corrosion of Non-Ferrous Metals and Alloys)における研究開発活動に負うところが多いことは興味深い。B-3委員会では、航空機用材料の受け入れ試験ならびに実験室試験への適用を考慮したアルミニウム合金の研究開発者達が主となって、塩水噴霧試験の試験手順の詳細を検討した。その結果、個々の試験の実施者の手順が異なることにより、異なった試験結果となることが明らかとなった²¹⁾。

1937年のシカゴ地区におけるASTMの腐食試験手順に関するシンポジウムで、米国アルミニウム会社(Aluminum Company of America: Alcoa)のF. H. DixとJ. J. Bowmanは、塩水噴霧試験結果が不一致であるのは未制御の因子と標準化の欠如に依ることをデータで示し、試験手順の標準化の必要性を指摘した²⁵⁾。また標準化を達成するために必要な制御項目として、機械的因子、化学的因子、そして試験結果の評価の三つに分けて説明した。**表4**に必要な制御項目と試験因子の分類の例を示す²⁵⁾。

表 4 必要な制御項目と試験因子の分類

制御項目	試験因子	備考
機械的因子	塩水噴霧試験箱	木・磁器・ガラス製、排気弁 別置き溶液貯蔵タンク、噴霧ノズル・噴霧器
	試験片・暴露方法 試験サイクル	短冊形・引張り試験片 垂直暴露、連続噴霧（通常）・間欠噴霧
化学的因子	塩溶液	濃度 20%（高純度 NaCl・蒸留水使用）
	空気供給系	オイル・塵埃除去フィルター、水分飽和器
	試験温度	35°C推奨（抵抗加熱・暖気供給）
試験結果の評価	試験片観察・測定	目視・顕微鏡観察、質量減少、機械的特性変化（伸び・強度・硬度） 照合試験片

また 1938 年には、NBS でも同様に種々の試験因子を検討した結果についてまとめている²⁶⁾。NBS ではこれらの試験因子に噴霧密度を加えた。噴霧は、十分濃く試験片の表面を均一に濡らすことで、NaCl 溶液の薄い皮膜が表面を覆うこととしている。そして試験箱内の噴霧密度を規定することならびにその決定方法、そして噴霧密度は試験箱のサイズ、同じサイズでも空気圧力、オリフィス径、そしてオリフィスの位置で変動することなどを指摘している。さらに米国陸軍と海軍では、NBS の推奨に従い、航空機用金属材料の塩水噴霧試験に用いる装置、材料、手順に関し、詳細な要求を記述した仕様書を発行している²⁶⁾。当時の多くの塩水噴霧試験装置はこれらの仕様に準拠して製作された。この仕様書では、陸海軍仕様装置、Alcoa 装置、NBS 装置、および海軍研究所の高温用装置の特徴と詳細図面が紹介されている。ここでは米国陸軍仕様の塩水噴霧試験装置の概略図を図 24 に示す²⁶⁾。

図 24 米国陸軍仕様の塩水噴霧試験装置の概略図²⁶⁾

1939 年に ASTM の B-3 委員会は、試験条件を統一するためにこれまでの研究成果をまとめて、非鉄金属材料試験用の塩水噴霧試験方法と題する最初の ASTM 暫定規格 B117-39T “Salt spray fog testing for non-ferrous metals”（ここで T は Tentative: 暫定を意味する）を発行した²⁷⁾。この規格に適した試験箱と噴霧ノズルの設計に言及するとともに、圧縮空気は運転温度で水分飽和すること、また、試験片は垂直配置（但し傾斜も可）とすることを規定している。NaCl 溶液濃度は 3.5%または 20%そして試験温度は $35 \pm 2^\circ\text{C}$ または $15 \sim 25^\circ\text{C}$ といずれも選択可能とした²¹⁾。また 2 種のノズルについてそれぞれの圧縮空気圧力を 10～15 psi (7.1～10.6 kPa)および 30～50 psi (21.3～35.5 kPa)と規定した。付録では、直径 2 インチの蒸発皿に降下した噴霧の量を秤量し、噴霧の採取量を $0.1 \sim 0.2 \text{ g/4 h}$ に制御することを推奨している²¹⁾。

第 2 次世界大戦に突入し、膨大な金属材料を海外に送付することが必要となるにつれて、種々の金属を塩水や塩を含む空気による腐食環境が想定される船上、海岸設置、海洋雰囲気保管するニーズが出現し、必要な材料を腐食から保護することを目的とした実験研究が直ちに開始された。塩水噴霧試験はこの目的に使用されることから、試験により厳格な制御が要求されることになった。また ASTM では、鉄鋼の電気めっき被覆に関する B-8 委員会ならびに塗料の D-1 委員会も、塩水噴霧試験法の発展に寄与し始めた。ASTM 暫定規

格 B117 はこの時期の多くの研究結果を受けて、1941 年そして 1944 年に改正された。1944 年の改正では、溶液濃度は 20% に、そして運転温度は 95°F (35°C)、温度制御範囲 +2 or -3°F (+1.1 or -1.7°C) に統一するとともに、溶液の pH 範囲を 6.5~7.2 に規定した²⁸⁾。1944 年の ASTM 春の総会において、V. H. Darsey は、誰もが使える唯一の塩水噴霧試験規格が存在すべきで、噴霧の採取量と形成する噴霧のタイプ (wet fog および dry fog) の重要性を指摘した²⁸⁾。また L. J. Waldron は、この試験方法を“salt spray test”とするのは誤称であり、試験片は spray でなく fog あるいは mist に暴露されることから“salt spray (fog) test”と呼ぶこと、非鉄金属材料のみでなく全ての金属材料ならびに有機、無機皮膜に適用可能とすることを提唱した²³⁾。これ以来、ASTM 規格では Waldron が提唱したこの名称を使用している。さらに Waldron は、塩水噴霧試験の基本的因子として、温度、溶液、噴霧の三つを挙げて詳細に議論し、それらの制御が必須であることを示唆した。またより均一で再現性よい試験結果を得るため、V. H. Darsey と W. R. Cavanagh は ASTM 暫定規格 B117-44T に基づき、温度、溶液の pH、空気圧、噴霧の採取量、試験片の位置などの因子について詳細な実験研究を行い、1948 年に発表した²⁹⁾。しかし、こうした努力にも拘わらず、試験結果の再現性と不一致の問題は塩水噴霧試験につきまとった。これは、1940 年代初期に塩水噴霧試験の需要が大幅に増大し、多数の市販の塩水噴霧試験装置が種々の目的に使用されたことにもよる²¹⁾。

そこで、ASTM と米国電気めっき協会 (American Electroplaters Society: AES) は米国の有力な自動車会社である GM の協力を得て、再現性の良い試験方法の開発を行った。1945 年に GM の McMaster は、10 の研究所による NaCl 溶液濃度に関するラウンドロビンをテストを実施した²⁰⁾。ラウンドロビンをテストで用いた NaCl 溶液濃度は 20% と 5% で、試験結果はほぼ一致した。また適正な噴霧の採取量は 0.2~3.0 ml/h/80cm² の範囲であることを明らかにした。McMaster はその後の GM

と ASTM の研究結果で、NaCl 溶液濃度 5% が 20% よりも試験因子の制御が容易であり、ノズル先端が詰まることも少なく、得られる結果はいずれの溶液濃度でも同一で再現性に優れていることを確認した。そして自動車・塗料業界、米国政府・軍関連機関の支援を受け、1950 年に McMaster は ASTM 暫定規格 B117-49T における溶液濃度 20% を 5% に、そして噴霧の採取量を 1.0~2.0 ml/h/80cm² に変更することを提案した²⁰⁾。その後 5% 溶液濃度を使用していた ASTM D-1 委員会も賛同、そして 1954 年には NBS も溶液濃度の変更に賛成した。この間の ASTM B-3 委員会での議論を経て、遂に塩水噴霧試験規格は 1954 年に 5% 溶液濃度を採用した ASTM 暫定規格 B 117-54T “Tentative methods of salt spray (fog) testing” に改正された³⁰⁾。

ASTM 暫定規格 B 117-54T で規定された主な試験条件は、塩溶液の清浄な噴霧を形成するため、試験槽内における噴霧の状態を以下の範囲に収めることである。

- 1) 試験片を置く暴露域の温度を、95°F (35°C)、+2 or -3°F (+1.1 or -1.7°C) の範囲に保持すること。
- 2) 採取する噴霧の量は 0.5~3.0 ml/h/80cm² となること。
- 3) この採取した噴霧の溶液濃度が 5±1% であり、pH の範囲が 6.5~7.2 であること (稼働 16h 以上の平均)。
- 4) 試験片を置く角度を垂直から 15~30° 傾斜とすること。

その他試験装置として具備する条件と試験片の調整、調製する NaCl と水の純度、空気の供給条件などを守る必要がある。試験装置の構成は、塩水噴霧試験槽、溶液貯蔵タンク、適宜調整した圧縮空気供給系、1 個以上の噴霧ノズル、試験片保持具、試験槽加熱設備、そして必要な制御機器である。図 25 に一例を示す³⁰⁾。この後、規定した範囲が余りにも広いとの批判から、噴霧の採取量の範囲は 1957 年の改正で 0.75~2.0 ml/h/80cm² に、そして 1964 年の改正で 1.0~2.0 ml/h/80cm² に狭められた²¹⁾。この 1.0~2.0 ml/h/80cm² の噴霧の採取量範囲は、元々 McMaster が塩水噴霧試験に精通していない試験者でも失敗しない範囲と考えて

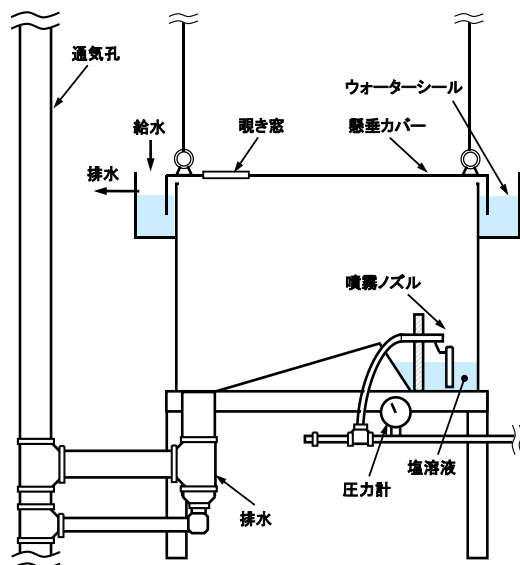


図 25 ASTM 暫定規格 B 117-54T が例示した
塩水噴霧試験装置の概略図³⁰⁾

いた噴霧の採取量の推奨範囲であった²⁰⁾。なお、規格番号の年号の後ろに付いていた暫定的を意味する T は、この 1964 年の改正時に削除されたと考えられる。また、この年代の ASTM 規格で試験温度が上下範囲に偏りを維持している理由について、McMaster は瞬時的な温度の揺らぎは制御のメカニズムからも正常であるが、より高い温度はより低い温度よりも強く拒否すべきであるという論理的かつ実用的な指針であると指摘している²¹⁾。この後、2007 年の改正で、試験温度の公差は華氏摂氏ともに上下同じ値に改正されたが、その他の

試験の主要条件に大きな変更はなく、現在の ASTM 規格 B117-19 に至っている。本節のまとめとして塩水噴霧試験の主要条件の経年的推移を表 5 にまとめて示す。

【参考文献】

- 20) W. D. McMaster, The five percent salt spray and its acetic acid modification, ASTM Bull., January, (1955), pp.62-69.
- 21) W. D. McMaster, A history of the salt spray test, General Motors Research Laboratories Research Publication, GR-697 (1965).
- 22) A. N. Finn, Method of Making the Salt Spray Corrosion Test, Proc. American Society for Testing of Materials (1918).
- 23) L. J. Waldron, Basic requirements in the standardization of the salt spray corrosion test, Proc. ASTM, 44, (1944), pp.654-652.
- 24) H. J. Rawdon, A. I. Krynsky, W. H. Finkelday, Types of apparatus used in testing in corrodibility of metals, Proc. ASTM, 24, (1924), pp.717-734.
- 25) F. H. Dix, J. J. Bowman, Salt spray testing, in “Corrosion testing procedures”, ASTM STP 37, (1937), pp.57-65.
- 26) W. H. Mucher, P. W. C. Strausser, R. W. Buzzard, Salt spray test, NBS Circular, No. 530 (1938).
- 27) Ref. 20), p. 5.
- 28) V. H. Darsey, The salt spray test, ASTM Bull., May, (1944), pp.31-34.
- 29) V. H. Darsey, W. R. Cavanagh, Apparatus and factors in salt fog testing, Proc. ASTM, 48, (1948), pp.153-166.
- 30) ASTM B 117-54T, “Tentative methods of salt spray (fog) testing”, (1954)

表 5 米国における塩水噴霧試験の主要条件の推移

年	溶液濃度 (%)	温度 (°C or °F)	噴霧の採取量 (ml/h/80cm ²)	備考
1914	26	室温	—	J. A. Capp (NBS) ASTM 年会で発表
1939	3.5 or 20	35 ± 2°C or 15 to 25°C	—	ASTM 暫定規格 B117-39T 付録で噴霧の採取量に言及
1944	20	95 +2 or -3°F*	0.5-3.0	ASTM 暫定規格 B117-44T
1949	20	95 +2 or -3°F*	0.5-3.0	ASTM 暫定規格 B117-49T
1954	5	95 +2 or -3°F*	0.5-3.0	ASTM 暫定規格 B117-54T
1957	5	95 +2 or -3°F*	0.75-2.0	ASTM 暫定規格 B117-57T
1964	5	95 +2 or -3°F*	1.0-2.0	ASTM 規格 B117-64
2007	5	35 ± 2°C (95 ± 3°F)	1.0-2.0	ASTM 規格 B117-07a
2019	5	35 ± 2°C (95 ± 3°F)	1.0-2.0	ASTM 規格 B117-19

*摂氏換算で約 35 +1.1 or -1.7°C