腐食促進試験の歴史と発展(6)

前号より続く

石川雄一
須賀茂雄

―塩水噴霧試験(4)―

5.5 塩水噴霧試験の塩溶液と試験条件・試験装置

ここまで塩水噴霧試験の発明とその後の標準化の歴史について述べてきた。以下では塩水噴霧試験に用いる塩溶液と試験条件、そしてその装置の変遷についてまとめる。

1） 塩溶液

ここでは塩溶液調製に用いる塩と水、溶液濃度・溶液pHについて述べる。

①塩の種類と塩・水の純度

1914年に塩水噴霧試験の発明を公表したCappは、海岸付近の大気腐食をシミュレートすることをその主目的とした[19]。そして海岸付近の大気には腐食に影響する因子として海塩粒子が存在し、その主成分が塩化ナトリウム(NaCl)であることから、塩溶液調製にはNaClを用いたと述べている。NaClは冬季の道路の凍結防止のためにも散布される。また人間の汗にも多量に含まれており、腐食の原因となることもあり、非常に一般的な腐食因子である。塩水噴霧試験の開発初期の1920年代には、海塩粒子中に少量含まれる塩化カルシウム($CaCl_2$)も塩溶液に用いられ、その腐食性がNaClを上回ることが指摘された[45]。**表1**（本誌No.254, p.15）に示したように、$CaCl_2$がNaClに比べて潮解する湿度ははるかに低いことから、金属表面に付着するとより低い湿度で潮解し、腐食を起こしやすいことから予期されることである。なお$CaCl_2$も冬季の道路の凍結防止のための融雪塩として散布されている。また興味深いことにNaClは有機被覆、塗料による被覆（塗膜）に対してより腐食性が高く、一方$CaCl_2$は金属被覆であるめっき膜に対してより腐食性が高いことが指摘されている[46]。しかしNaCl溶液にとって替わることはなく、$CaCl_2$溶液の利用は継続しなかった。その理由は記録に残っていない[46]。ただしMcMasterはGM社では$CaCl_2$の低い潮解湿度は、塩水噴霧では利点として働かないことから$CaCl_2$溶液の検討を止めたと述べている[21]。

海岸付近の大気をシミュレートすることが目的であったことから、実際の海水または組成的に類似した溶液を使用して噴霧試験を実施する試みも数多く見られた[23)26]。しかし、実海水はどこでも入手できるとは限らないこと、また組成的に海水と同一な人工海水を調製することはNaCl溶液の調製に比べてはるかに複雑で、長時間（1名の作業員で半日～一日）を要することなどが指摘されている。当時、一般的には海水がNaCl溶液に比べて腐食性が高いと仮定されていたが、海水とNaCl溶液の相対的な効果については情報が乏しかったようである[23]。1942年[47]と1950年[48)49]にNaCl溶液の噴霧試験と海水の噴霧試験の比較が公表されている。ここでは、海水噴霧はNaCl溶液噴霧よりも腐食性が低いことが実証された。そして海水が塩水噴霧試験においてNaCl溶液の代替とはなり得なかった。

一例として**図29**にインゴット鉄試験片を用いた塩水噴霧試験（3%NaClおよび20%NaCl溶液使用、35℃、ASTM B117-44T準拠）、海水噴霧試験（天然海水および人工海水使用、35℃）、天然海水浸漬試験、そして大気暴露試験（米国ノースカロライナ州Kure Beachで海岸から25mおよび250m地点）結果を示す[48]。

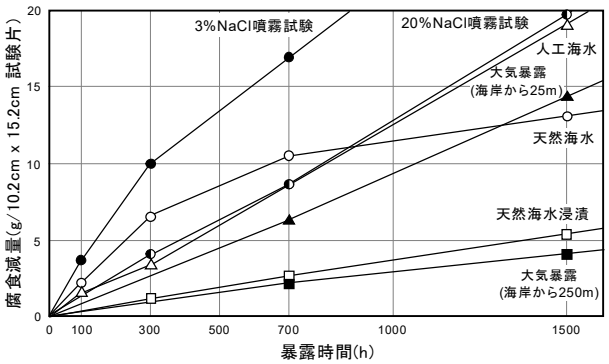

図29 インゴット鉄の塩水噴霧試験、海水噴霧試験、海岸暴露等との試験結果の比較[48]

試験片の大きさは、約 10cm×15cm で裏面は塗装したもので、所定試験時間後の質量減少を縦軸に、経過時間を横軸に示した。天然海水には Kure Beach の海水を用いた。3% NaCl 噴霧試験が最も腐食性が厳しく、20% NaCl 噴霧試験と人工海水噴霧試験の腐食性を大きく上回った。天然海水噴霧試験はそれらより腐食性が低いが海岸近辺（80ft：約 24m）での暴露試験と同程度であった。海水浸漬と海岸から離れた場所（800ft：約 240m）での暴露はそれらよりさらに腐食性が低かった。試験方法によるこのような腐食性の傾向は鋼試験片[48]、塗装鋼試験片[49]で確認された。

次に溶液に使用する NaCl と水の純度である。Capp は食塩と水を使用とのみ記しており[19]、それらの純度については言及していない。その後 1937 年の論文で NaCl と水の純度について言及があり、純粋な NaCl（バターまたはチーズ用食塩フレーク）と蒸留水の使用を推奨[25]、また不純物が溶液の腐食性に影響することを指摘して、不純物少量含有の化学的に純粋な ACS（米国化学会）試薬認証グレードの NaCl と蒸留水の使用を推奨している[26]。その後塩水噴霧試験において使用する NaCl と水の純度について一致が見られていないことから、ASTM 規格では 1944 年の ASTM B117-44T において、ACS 試薬認証グレード(99.98%)および高純度(99.8%)の NaCl が使用できるように、全不純物 0.2%以下、ヨウ化ナトリウム(NaI)0.1%以下とし、さらに Cu, Ni をほとんど含まないこととした。水は蒸留水を多量に使用するのは実用的でないことから、全固形物含有量 200ppm 以下の水も使用可能とした[23)26]。なお米国では NaI が固結防止剤として NaCl に添加されているため、ここで明示されている。さらに 1954 年の ASTM B117- 54T では、各試験実施機関の資材部門から NaCl の純度が実用的でないとの指摘を受けて全不純物量を 0.3%に緩和した。1955 年の JIS 規格 (JIS Z 2371-1955) では、これを参考に国内事情を考慮して、NaCl は JIS K 8150 に規定している NaCl 1 級（純度 99.5%以上）相当品とし、日本専売公社の精製塩（純度約 98%）も使用可能とした。水については蒸留水の使用を奨め、水道水の使用も可とした。これは全国の水道水の全固形物含有量が、主要都市では 200ppm 以下が多かったためである。ただし、有機塗料による被覆を塩水噴霧試験の対象とした場合は蒸留水が望ましいとしていた。

1971～1972 年にかけての ASTM の専門委員会による 66 ヶ所の研究機関における塩水噴霧試験条件のアンケート調査[50]では、NaCl は多い順に ACS 認証＞食品用グレード＞バターフレーク＞その他が使用され、水は蒸留水＞脱イオン水＞水道水の順であった。

現在の JIS 規格 JIS Z 2371:2015 では、JIS K 8150 に規定した特級の NaCl または JIS 特級と同等以上の固結防止剤を含んでいない NaCl の使用、そして水は電気伝導率 20μS/cm 以下の脱イオン水または蒸留水の使用を規定している。ただし電気伝導率 1μS/cm 以下の水の使用を推奨している。対応する ASTM 規格、ISO 規格における NaCl と水の規格をそれぞれ**表 7** と**表 8** にまとめる。大きな違いはないことが分かる。

表 7　現時点の塩水噴霧試験規格における溶液調製用 NaCl の規定の比較

NaCl	JIS Z 2371:2015		ISO 9227:2017	ASTM B117-19
	JIS K 8150 特級	JIS 特級と同等以上の NaCl		
純度	≥99.5%	>99.5%	>99.5%	>99.7%
固結防止剤	規定なし	含まないこと※1	規定なし※2	含まないこと※3
ヨウ化物(I)	試験適合 (約≤0.002%)	≤0.1% (ヨウ化ナトリウムとして)	≤0.1% (ヨウ化ナトリウムとして)	<0.1% (塩化物以外のハロゲン化物)
銅(Cu)	≤0.0002%	<0.001%	重金属(銅、ニッケル、鉛) ≤0.005%	<0.00003%
ニッケル(Ni)	規定なし	<0.001%		規定なし

※1 「固結防止剤は、腐食の促進又は抑制として働く懸念があるため含有してはならない」と本文にあり。
※2 「固結防止剤を含む NaCl は、腐食抑制剤または促進剤として作用することがある」と注記にあり。
※3 「固結防止剤を含む NaCl は、腐食抑制剤として作用する可能性があるため、使用してはならない」と本文にあり。

表 8　現時点の塩水噴霧試験規格における溶液調製用水の規定の比較

水	JIS Z 2371:2015	ISO 9227:2017	ASTM B117-19
種類	脱イオン水または蒸留水	脱イオン水または蒸留水	ASTM D1193 規定の Type IV water
電気伝導率 （μS/cm at 25°C）	20 μS/cm 以下 （1μS/cm 以下を推奨）	20 μS/cm 以下	5.0 μS/cm 以下※ （ASTM D1193 Type IV water の規定値） ※ 電気伝導率 1.0μS/cm 以下の水は、一部の機器に損傷を与え、pH 測定の安定に問題が生じる恐れがある、との注記あり。

②溶液濃度・pH

溶液濃度の変遷は、塩水噴霧試験の歴史そのものである。溶液濃度は飽和溶液濃度の 26.6%から始まり、その後 40 年間海水中の塩分の含有量に近い 3%から飽和溶液に近い 20%にまでばらついていた状況を経て 1954 年に現在の 5%濃度を規定するに至っている。

まず、溶液濃度による腐食性の違いについて、35℃の曝気した異なる NaCl 濃度(0.03～11.5%)の溶液に浸漬した鉄の腐食速度を例にして**図 30** に示す[51]。

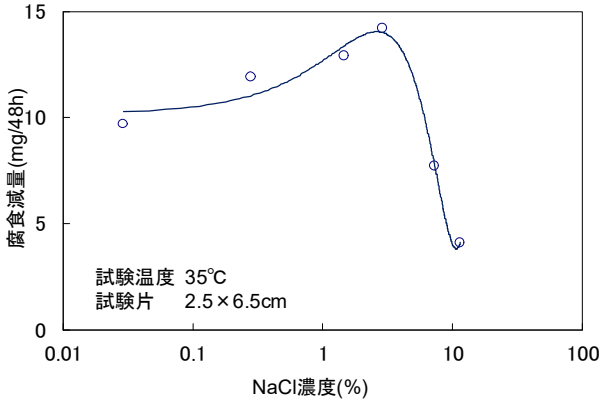

図 30　鉄の腐食速度に及ぼす NaCl 濃度の影響[51]

NaCl 濃度の上昇とともに腐食速度は増加する。これは溶液の電気伝導率と塩化物イオンによる腐食保護皮膜の破壊に基づくものである。水の電気伝導率は純水の 1 $\mu\Omega^{-1}$/cm 以下から河川水の 100～300 $\mu\Omega^{-1}$/cm と高くなり、海水では 4×10^4 $\mu\Omega^{-1}$/cm に、そして NaCl 飽和溶液濃度 26.6%では 4×10^5 $\mu\Omega^{-1}$/cm と上昇する。腐食速度は海水に大体相当する NaCl 濃度 3%付近で最大値を示した後、さらなる濃度上昇とともに低下していく。この腐食速度の低下は、塩溶液中への酸素の溶解度が溶液濃度の上昇とともに減少することによるものである。すなわち酸素の溶解度(20℃)は純水中の約 9ppm から海水の約 5ppm、そして NaCl 濃度 26.6%で約 1ppm に低下する。

さて塩水噴霧試験は飽和濃度 26.6%で始まったが、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、その後すぐに濃度を 3%に変更している。しかし、Finn は濃度が出来るだけ飽和濃度に近く連続運転に適した濃度として 20%を選び、**図 23**（本誌 No. 256、p.10）に示した塩水噴霧試験装置を開発した[22]。この頃の一般的知見としては、溶液濃度 20%はそれ以下の濃度の溶液と比べて、腐食性を狭い範囲で維持でき、さらに温度変化の影響がより小さい利点もあった。これは、20%溶液中への酸素の溶解度があまり温度の影響を受けないためと考えられた。なお試験片または噴霧ノズルに NaCl の結晶を析出しやすい傾向を指摘し、濃度 20%使用を反対する意見も見られたが、これは水分を十分含んでいない空気の使用、または空気と溶液の比が過大であったことなど、試験操作が不適であったと判断され、却下された。

その後、溶液濃度 20%は政府機関の仕様に採用され、20 年以上主に電気めっき被覆(Zn, Cd, Cu-Ni, Cr)を対象として標準的に使用されていたが、3~6%の希薄溶液による噴霧試験の腐食性が 20%よりも高いことがステンレス鋼[20]、アルミニウム合金[25]、塗装パネル[21]などで示され、ASTM 規格では 1939 年の 3.5%の併用を経て、そして遂に 1954 年には 5%濃度の採用となった。

溶液濃度が20%から5%に移行するまでには、NaCl濃度のみでなく噴霧の性状（ウェットまたはドライ）が腐食性に重要なことが認識された[23]。発生した噴霧が試験片をすぐに湿らすか、湿らさないかで霧の状態を区別し、湿らす霧をウェットと呼び、試験片が濡れるのに時間がかかり、かつ乾きやすい霧をドライな噴霧と呼んだ。噴霧の性状についての詳細は次節の噴霧に関する項で詳述する。5%濃度の採用に関しては、1940年代半ばASTMに要請されてB-3委員会のリーダーとして塩水噴霧試験の再現性、一致性を改良する役割を果たしたMcMasterの尽力に依ることが大である。この頃20%試験が陽極酸化アルミダイキャストおよびめっきダイキャストのブリーディング（ミルク状滲出物）抵抗の試験に多く利用され、その結果が試験実施箇所毎に異なる現象が頻発した。McMaster はその原因が20%溶液の使用によるドライな噴霧の発生にあり、溶液濃度を5%にすれば解決可能と推定した。そして20%と5%溶液を用いて10箇所の研究所間で数回のラウンドロビンを実施し、20%溶液を使用した多くの装置で空気の加湿不足（空気を加熱した水中を通過させていないか、温度が高い）のため、ドライな噴霧を発生していることを確認した[20]。またGMの協力機関における5%溶液と20%溶液の検討においても腐食程度に大きな差異はないこと、5%溶液の使用はNaCl使用量を1/4、調製時間を1/6に低下すること、そして溶液濃度の加湿空気による希釈の心配がないことも実証された。その後5%溶液の標準化のための詳細な研究が多数の協力機関で実施され[21]、溶液濃度に加えて、噴霧の採取量が噴霧液の腐食性の重要な因子であることが確認された。

McMaster は5年間の5%と20%の試験の比較検討、そして5%試験の詳細な試験因子の検討結果を経て、1950年にASTM規格B117-49Tの溶液濃度20%を5%に変更することを提案した[20]。5%溶液の利点である調製時間の短さ、NaCl使用量の低減、ノズル閉塞の起こりにくさ、ウェットな噴霧の形成しやすさ、容易な試験制御、有機被覆材・リン酸塩処理化成皮膜への適用性、自動車、塗料業界での使用などを強調した。1954年にはNBSが5%に変更することを承認、軍もフォロー、そしてASTMの年次総会での承認に至り、ASTM B117-54Tは5%NaCl濃度で発行された。以来5%NaCl濃度が塩水噴霧試験の標準として各国規格、国際規格で使用されている。

溶液pHは当初水道水または蒸留水のpHで決まることからpH 6~7の範囲と考えられ、あまり言及されていなかった。しかし、pH範囲が6.8~7.2 (25℃)の溶液を試験槽内に噴霧すると、採取した噴霧液のpH範囲が8.4~8.7 (35℃)に変化する事実が報告され[29]、溶液に含まれていたCO_2が温度上昇に伴い溶液から放出することが理解され、採取した噴霧液のpH範囲が6.5～7.2 (25℃)と規定されるようになった。前もって水を沸騰する、または噴霧試験槽の温度35℃で塩溶液を調製することなどが行われるようになった。

【参考文献】

45） H. C. Mougey, Calcium chloride testing of electrodeposited metals, Trans. ECS, 58, No. 1, (1930)

46) T. S. Doppke, A. W. Bryant, The salt spray test – past, present and future, SAE Trans., 92, (4), (1983), pp.57-72

47) C. C. Heuser, Comparison of salt spray and ocean spray testing, Proc. Am. Electro. Soc., June (1942). Quoted by L. J. Waldron (ref. 23)

48) T. D. May, A. F. Alexander, Spray testing with natural and synthetic seawater, Part I, Proc. ASTM, 50, (1950), pp.1131-1141

49) T. D. May, A. F. Alexander, Spray testing with natural and synthetic seawater, Part II, Proc. ASTM, 50, (1950), pp.1144-1149

50) S. J. Ketcham, History of ASTM B117 Salt spray test, ASTM RR G01-1003, (1972)

51) C. W. Borgmann, Initial corrosion rate of mild steel, Influence of the cation, Ind. Eng. Chem. 29, (1937), pp.814-821