腐食促進試験の歴史と発展(7)

前号より続く

石川雄一
須賀茂雄

―塩水噴霧試験(5)―

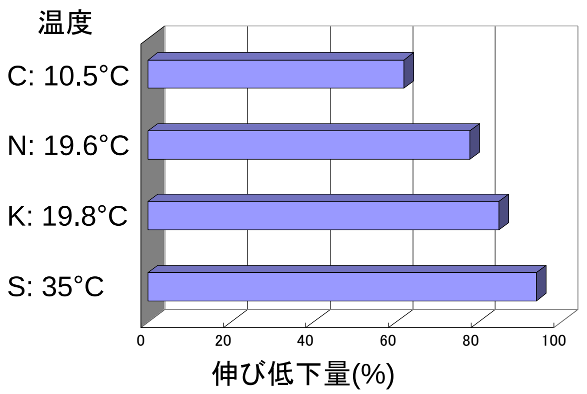
5.5 塩水噴霧試験の塩溶液と試験条件・試験装置

2) 塩水噴霧試験条件・試験装置

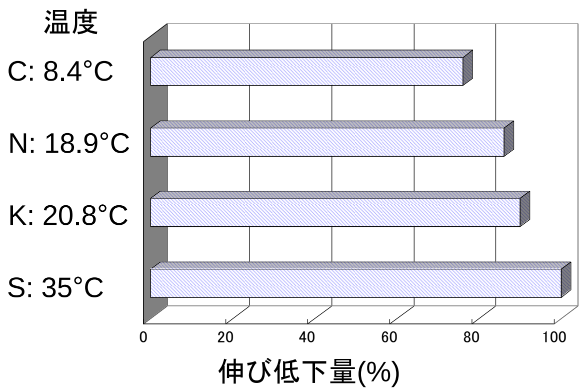
①試験温度

塩水噴霧試験の発明者Capp[19]は試験を室温で実施したが、より高温での試験実施の可能性も示唆していた[19]。しかし、当初試験温度はそれほど重要な試験因子と考えられず、あまり顧みられなかった。1920年代半ばから後半にかけ試験が普及するにつれて、試験装置が冷暖房装置のない部屋や屋外に設置されるケースも散見されるとともに、室温が地域ならびに季節により大きくばらついていることが認識されてきた[25]。しかし一般的には室温が採用されていた。塩水噴霧試験の発明機関であるNBSは、一定温度での試験が標準化には必要との認識から、1930年以降一定温度に制御した部屋に塩水噴霧試験装置を設置して試験を行ってきた[26]。一定温度に制御する場合、実際の試験温度の絶対値は比較的重要でなく、一定でかつ一般的に受け入れやすい温度であることが望まれた。そしてその試験温度は容易に達成でき、比較的簡単に維持できることが必要であった。すなわち盛夏の室温より少し高く、冷却装置が不要で、冬季には簡単な加熱器具で達成・維持可能な温度35℃が採用されていた。

室温のばらつきの試験への影響について、NBSを含む四つの研究所で共同研究を実施した[25]。裸の1mm厚のジュラルミン板を使用して、20%NaCl溶液による塩水噴霧試験の影響を、引張り試験片の強度と伸びの低下量で決定した。四つの研究所の試験期間中（8週間と16週間）の平均室温と伸びの低下量測定結果を**図31**に示す。試験期間中の室温はNBSのみが35℃に制御していた。他の3箇所の温度制御無しの研究所での室温の変化が、試験結果に大きく影響していることを検証した結果である。また室温の制御をしていない研究所では、冬と夏に実施した試験において夏の試験片の伸びの低下量が冬に比べて大きく、季節による室温の変動の影響が示された。ここでも腐食速度が温度の上昇と共に増加する傾向が明らかにされている[26]。



a. 試験期間 8 weeks

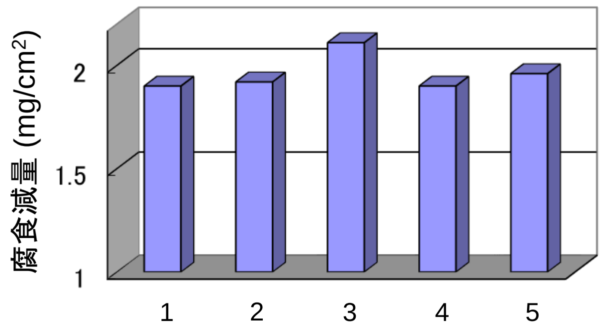


b. 試験期間 16 weeks

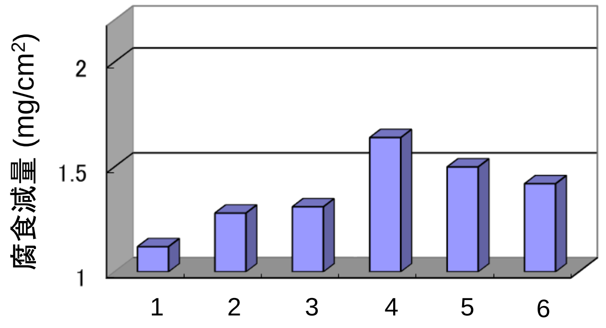
図31 四つの研究所(C, N, K, S)における塩水噴霧試験の試験温度の違いと引張り試験片の伸びの低下量の関係[25]（試験期間8週間と16週間）

こうした一連の研究結果に基づいて米国政府の塩水噴霧試験プロセスの仕様が発行されると共に、米国内の各研究所でも温度制御の重要性を認識し[26]、最初の塩水噴霧試験規格（ASTM B117-39T）では35℃±2℃が試験温度として規定された。しかしそれにも拘わらず、1943年に実施した塩水噴霧試験に関するアンケート調査では、約半数の研究所のみが試験温度35℃を使用、他の研究所では依然として試験温度として室温を使い

続けていた。これはB117-39Tにおいて室温（15〜25℃）もオプションとして採用可能としていたためである。その後、試験温度35℃と22℃（室温）の試験結果への影響が実験により明確に検証された[29]。35℃で5回、22℃で6回塩水噴霧試験を繰り返した、鋼板3枚の腐食減量平均値を**図32**に示す。35℃試験の腐食減量平均値は22℃試験の1.4倍で、またばらつきも小さいことが明らかにされた。そしてB117-44Tにおける改訂で試験温度の室温オプションは規定から削除されて35℃で統一され、今日に至っている。現在はJIS・ISO・ASTMいずれの規格でも試験温度は35℃±2℃である。



a. 試験温度35℃（試験5回の腐食減量平均：1.96mg/cm^2）

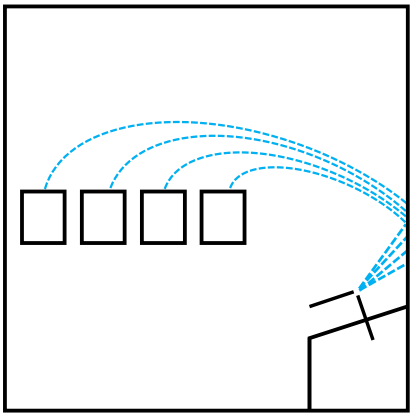


b. 試験温度22℃（試験6回の腐食減量平均：1.38mg/cm^2）

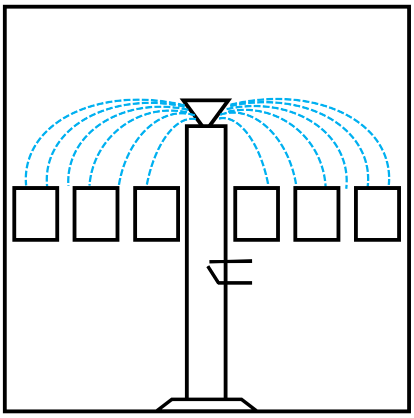
図32　35℃試験と22℃（室温）試験での塩水噴霧の腐食性の対比[29]

②噴霧方式、噴霧の性状と採取量

噴霧は、当初から溶液にオイル・塵埃がフリーの清浄な圧縮空気を吹き込み噴霧ノズルを通して作製し試験槽壁に向けて噴射し、方向性を変えて試験槽内に拡散させ、試験片面に自由落下させるようにしたノズル方式と、1960年代後半に開発され、ASTM B117-73に採用された噴霧ノズルを用いて発生した噴霧を円筒内で上昇させ、円筒先端から試験槽内に拡散させる噴霧塔方式がある。噴霧粒子の均一性が良く、上方空間から粒子が自由落下するのでノズル方式に比べて方向性の問題がないことが特徴である。**図33**にそれぞれの模式図を示す[52]。



a. ノズル方式



b. 噴霧塔方式

図33　噴霧方式の模式図[52]

試験槽内に存在する噴霧の量が暴露した試験片の腐食に影響することは1930年代に認識され、噴霧トラップなど種々の測定法が提案され試された[26]。また噴霧量に加えて噴霧の性状（ウェットまたはドライ）も腐食性に重要であることが指摘された[26]。ここでのウェットまたはドライとは、試験槽内に存在する空気の相対湿度の高低を問題にしたものである。これは1930年代後半から1940年代初めにかけての20%NaCl濃度の塩溶液を使用する塩水噴霧試験のASTM規格化において、試験の再現性の議論の中心となり、遂には噴霧の採取による性状の確認を規格に含めるに至った。

20%NaCl 濃度では、塩溶液と平衡にある空気の平衡相対湿度は 84%である。さて試験槽内の空気の相対湿度が 84%以下になると、噴霧された噴霧粒子は試験槽内の空気に水分を与えて平衡を維持することになる。すると噴霧粒子の NaCl 濃度は上昇し、20%以上となるため、空気の平衡相対湿度はさらに低下する。このように試験槽内の空気の平衡相対湿度が 84%以下に低下した状態における噴霧をドライな噴霧、平衡相対湿度 84%以上での噴霧をウェットな噴霧と呼んだ。試験槽内に存在する空気の湿度は試験片表面の濡れ性に影響し、それが腐食に影響するため、試験片表面を直ちに湿らすウェットな噴霧の生成が望まれた。そしてウェットな噴霧はドライな噴霧に比べて腐食性が高いことも認識された [28)]。すなわち、噴霧を作製する空気の湿度は噴霧の性状を決定し、腐食性を左右する重要な因子であること、試験槽内に噴霧された微細な噴霧粒子は直ちに試験槽内の空気との間での水分のやり取りを起こし、試験槽内の空気は NaCl 濃度に依存する平衡相対湿度の値に落ち着くことが認識された [28)]。各 NaCl 濃度での平衡相対湿度の計算 [28)] に基づいた塩水噴霧試験温度 35℃における各溶液濃度での平衡相対湿度を**図 34** に示す。

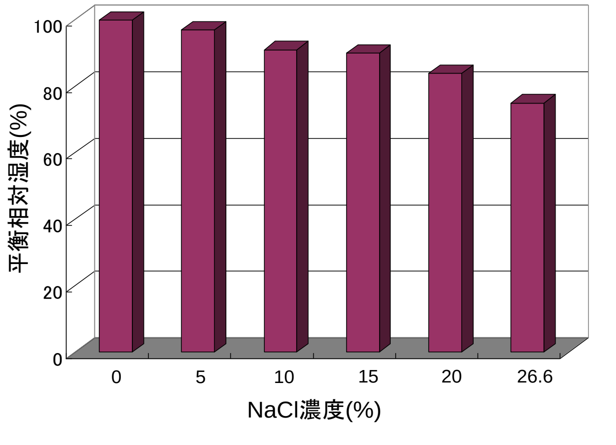


図 34　NaCl 濃度と平衡相対湿度の関係 [28)]

20%NaCl 濃度の溶液の平衡相対湿度は 84%であり、試験槽内の空気の相対湿度が 84%以下であると噴霧された噴霧粒子は、試験槽内の空気に水分を与えて平衡を維持することになる。すると噴霧粒子は水分を失い NaCl 濃度が上昇し平衡相対湿度が低下するため、ドライな噴霧になり易くなるとともに水蒸気の蒸発による冷却効果で試験温度を低下させる可能性も生じる。もし試験槽内の相対湿度が 84%以上であれば、噴霧粒子は逆に水分を空気から受け取り、希釈されて NaCl 濃度が低下することになる。そのため噴霧用の空気は 90%以上の相対湿度に維持できるように加湿することが推奨されていた [28)]。なお相対湿度は空気中の水分量と空気の温度の関数であるから、試験槽の温度が高過ぎるとドライな噴霧ができやすくなる。

さて噴霧粒子と試験槽内の空気間の水分のやり取りの実態は、噴霧を採取してその溶液濃度を測定して知ることができる [26)]。例えば、採取した噴霧の濃度が 20%以上になっていれば噴霧試験が平衡状態で試験しておらず噴霧から試験槽内の空気に水分を供給し、ドライな噴霧になっていることが分かる。こうして噴霧の採取量と採取した噴霧液の NaCl 濃度から噴霧の腐食性を検知できることが認識され、噴霧液の採取器具が考案され測定が行われるようになった。

また試験中の試験槽内の湿度を測定するよりも採取液の NaCl 濃度を測定する方が容易であることが理解された。なお噴霧の採取量は規定の当初の最小と最大の比が 6 倍にも及ぶ広範囲の 0.5~3.0ml/h/80cm^2 から、徐々に現在の狭い範囲の採取量範囲 1.0~2.0ml/h/80cm^2 に変更されている（本誌 No.256、p.13 の**表 5**）。

図 34 に示したように、希薄 NaCl 溶液は濃厚溶液に比べて平衡相対湿度が高い。現在規格に採用されている 5%NaCl 濃度の溶液の平衡相対湿度は 97%であり、純水の平衡相対湿度 100%と大きく変わらない。したがって作製した噴霧は濃厚溶液よりも試験片を濡らす能力も十分大きく、供給空気を試験温度より高い温度で水分飽和させておけば、ドライな噴霧を発生する懸念は小さく、過剰な水分で希釈される可能性も低い。このため 5%NaCl 濃度が 20%NaCl 濃度に替わった 1954 年以降、噴霧の性状（ウェットまたはドライ）の区別は問題とされなくなった。

③試験片の調製とその配置

塩水噴霧試験の普及の当初は、試験片の調製については特に言及されていない。現在の JIS 規格に記述されているように、試験片は汚れ、きずなどはあってはならず、あらかじめ表面に付着したオイル・塵埃は除去していたものと考えられる。普及が進むにつれて試験結果の再現性が問題になり始めた 1940 年代に至り、初めて試験片の作製、研磨、そして検査が重要であることが認識された。また試験片の調製に配慮を欠くと正しくない結果や再現性の劣る結果をもたらすことが指摘されている[23)]。被覆材の素地が露出するようなきずを人工的に作ることもこの時期と考えられる[21)]。

試験片の配置についても、当初は特に言及されていないが、噴霧の均一になる領域に非金属製または非金属被覆の棒で吊り下げるのが通常であったと考えられる。塩水噴霧試験の最初の ASTM 規格 B117-41T では試験片は垂直配置と規定され、傾斜することも許容されていた。しかしこの場合垂直に吊り下げた試験片と自由落下する噴霧粒子との接触機会を偶然に任せていること、そして腐食損傷が試験片端面から流れ出る錆によりマスクされてしまうこともあり、1940 年代半ばに試験片の角度の影響についての研究が行われた[21)]。その結果、試験片角度が鉛直面から 15~30°の角度で、最大の腐食性が得られた[21)]。この結果は試験温度の室温から 35℃への統一、NaCl 濃度の 20%から 5%への変更と共に ASTM 規格 B117-54T で試験片角度として規定されて、今日まで維持されている。一方 JIS 規格では、1955 年の発行当初は ASTM 規格 B117-54T に合わせて 15~30°としていたが、1988 年の改正で ISO 9227 に整合させ 20±5°と変更し、今日に至っている。なお、最近の鋼板照合試験片を用いた JIS 規格設定値公差の検証試験結果[53)]では、**図 35** に示すように、角度 20°で最大腐食性（腐食減量）が得られ、また公差範囲内の角度ではピーク値の 10%以内の値が得られている。

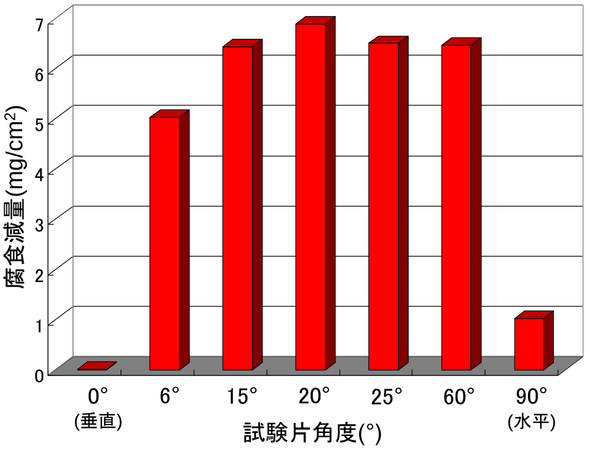


図 35　塩水噴霧試験における試験片設置角度と腐食減量の関係[53)]

【参考文献】

52) 須賀蓊，塗膜耐久性試験の現状と将来，色材協会誌, 57, (5), (1984), pp.259-271

53) 渡辺真，腐食促進試験の基礎と屋外暴露との相関研究（第一報）―促進耐候性試験と腐食促進試験との組合せ試験の有効性―，第 63 回・第 64 回スガウェザリング学術講演会要旨, (2016), pp.143-154