# 腐食促進試験の歴史と発展(8)

前号より続く

石川雄一
須賀茂雄

## ―塩水噴霧試験(6)―

### 6 二つの塩水噴霧試験およびコロードコート試験の開発と発展

ここまで5回にわたり述べてきた塩水噴霧試験は、現在の規格JIS Z 2371ならびにISO 9227に規定されている、溶液のpH範囲が6.5～7.2にある中性塩水噴霧試験についてである。今回はその溶液の腐食性を強めるために酢酸を加えてpHを3.1～3.3に調整した酢酸酸性塩水噴霧試験と、酢酸を加えてpHを3.1～3.3に調整した溶液に銅塩化物を加えて腐食性をさらに強化したキャス試験の二つの塩水噴霧試験法、ならびに道路凍結防止に散布する融雪塩による自動車の装飾めっき部品の試験への適用を目的に開発されたコロードコート試験の開発と発展について紹介する。

中性塩水噴霧試験の標準化が進むにつれて、めっき部品の受け入れ仕様として「32～72時間の中性塩水噴霧試験でほとんどさび発生を認めないこと」が品質管理の一環として採用された[54]。その結果、このめっき部品の仕様を満足すれば、品質的に十分であると解釈されるようになった。しかし第二次世界大戦後の自動車業界の発展に呼応して、二重クロムめっき、二重ニッケルめっきなどの装飾めっきが開発されてくると、これらのめっきは500時間の試験でも腐食せず、試験時間ばかりかかる中性塩水噴霧試験は腐食促進試験とは言えないことになった[55]。さらに自動車の外装用の装飾めっき部品（主にクロムめっき）がデトロイト市内で1年間以内に美観を損ねるさび発生を起こすことが指摘された[54]。これは溶液のpHが中性の塩水噴霧試験では、めっき皮膜にピンホール、キズ、割れなどの欠陥の存在の大小が漠然と推定されるのみで、銅、ニッケル、クロムなどのめっき皮膜そのものをほとんど腐食しないため、品質管理の一応の目安になるものの、これらめっき皮膜の耐食性を判断するには信頼性が乏しかったためである[56]。

### 6.1 酢酸酸性塩水噴霧試験(Acetic acid salt spray test: AASS)

1939～1943年にかけて、ゼネラルモーターズのC. F. Nixonは自動車の外装部品に永続性のある美観を保証するための装飾めっきの品質向上とその評価法について検討していた[54]。特に関心を向けたのは、ドアハンドルとテールランプのハウジングに用いたクロムめっきを施した亜鉛ダイカスト部品における膨れの防止であった。この評価法として、短時間で再現性がある結果を与え、耐食性を測ることが可能な腐食促進試験が望まれた。すなわち、噴霧液にクロムめっき皮膜の皮膜構成金属であるクロム、ニッケル、銅を侵食する腐食性が必要となった。溶液のpHが6.5～7.2の中性塩水噴霧試験では、素地金属である鋼や亜鉛を侵食する能力はあるものの、クロム、ニッケル、銅などのめっき皮膜を侵食する能力に乏しかった。そこでNixonは塩水噴霧試験の発明者のCappの文献[19]にあった塩溶液のpH調整による噴霧の腐食性の制御の可能性に関する示唆に着目し、当時のASTM規格B117-41Tにある中性の20%NaCl溶液のpHを酸性化して、噴霧の腐食性を向上させた塩水噴霧試験の開発に着手した[54]。そして20%NaCl溶液に少量の酸を添加することで噴霧の腐食性が向上し、市場で起こる亜鉛ダイカスト上のクロムめっき皮膜の膨れが24時間以内に生じることを発見した。酸としては塩酸、硫酸などに比べて、pHを自分で緩衝する自己緩衝作用を有する酢酸を選んだ[54]。酢酸の自己緩衝作用はpH3.5付近から発生し、NaCl溶液に0.06～0.4%の氷酢酸を添加すれば、pHは3.2近辺を維持できる。なおpH3.5は臨界的なpHで、それ以上では腐食性が不足し、また3.0以下では異常な腐食が発生した。Nixonはこの方法を「亜鉛ダイカスト用に修正した塩水噴霧」と題して1945年の米国電気化学会で発表した[57]。溶液のpHが3.2になるよう

氷酢酸を添加した 20%NaCl 溶液を 50℃で噴霧したものであった。

その後、ASTM B117 の NaCl 濃度を 20%から 5%への変更を主導していたゼネラルモーターズの McMaster が Nixon に協力し、試験温度（35℃と 50℃）と NaCl 濃度（20%と 5%）の比較を含めた酢酸酸性塩水噴霧の共同試験を 4 か所で実施、その結果（**図 36**）を ASTM B-3 委員会に 1949 年に報告した。試験片は、ニッケルと銅の下地めっきにクロムめっきを施した亜鉛ダイカストで、下地めっきの厚みが異なる 2 種類を試験した。そしていずれの試験温度、NaCl 濃度でも溶液の酸性化が有効であり、B117 の試験温度 35℃、NaCl 濃度 5%に合わせることが実用的であると判断された。

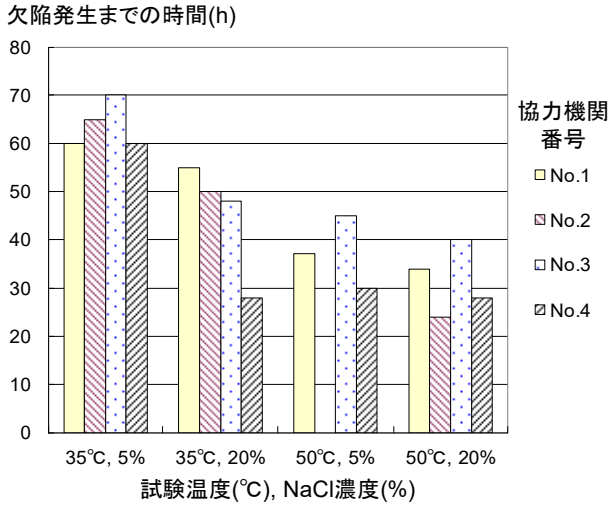


**図 36　酢酸酸性塩水噴霧試験における試験温度と NaCl 濃度の欠陥発生までの時間への影響** [54)]

ラウンドロビンテストのタスクフォースが B-3 委員会に組織され、温度 50℃、NaCl 濃度 20%に比べてやや時間がかかるものの、温度 35℃、NaCl 濃度 5%の酢酸酸性塩水噴霧試験の有用性が実証された。1951 年春から 1952 年にかけて、ゼネラルモーターズ、クライスラーとパーカー社が建物屋根、自動車前面バンパーにおける試験片暴露を含めたラウンドロビンテストを実施した。めっき亜鉛ダイカストのみでなくめっき鋼試験片、陽極酸化アルミニウム合金試験片を含めて実施し、酢酸酸性塩水噴霧試験が中性塩水噴霧試験より短時間で市場でのめっき膨れ再現に有効なことを示した [54)]。

そして 1954 年 2 月の ASTM B-3 委員会では、NaCl 濃度 5%で採取した噴霧液の pH が 6.5～7.2 である中性塩水噴霧試験、および NaCl 溶液に酢酸を添加し採取した噴霧液の pH が 3.2 ± 0.1 である以外は中性塩水噴霧試験と同一条件の酢酸酸性塩水噴霧試験の両方が ASTM 規格として採用され、それぞれ暫定規格 B117-54T、B287-54T として発行された。酢酸酸性塩水噴霧試験は 1955 年に発生した実車のバンパーにおけるめっき膨れと発錆（デトロイトで 4～6 週間屋外放置）を 72 時間以内で再現した。また酢酸酸性塩水噴霧試験で 192 時間耐えるめっき皮膜は 1 年間の屋外暴露に耐えると考えられた。B287 は 1962 年に本規格として改訂され、その後 1987 年まで単独規格として存在した。さらに、ASTM は 1985 年に B287 と 4 種類の塩水/亜硫酸ガス試験とを統合した ASTM G85 "Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing"（修正塩水噴霧試験の作業標準）を発行した。酢酸酸性塩水噴霧試験は Annex A1 として規定され現在に至っている [58)]。

なお酢酸酸性塩水噴霧試験はめっき部品の受け入れ試験には 192 時間と時間がかかり過ぎることから、後述するキャス試験ならびにコロードコート試験が開発されるが、めっき製品の品質の判断に有効で、腐食の発生経過を段階を追って観察できるので、めっきのプロセス改良などの研究開発のツールに適していることが指摘されている [56)]。このことは現在の ASTM G85 においても留意点として記載されている [58)]。しかし、国内では 1955 年に発行した JIS Z 2371 の中性塩水噴霧試験と後述するキャス試験の中間の試験と考えられ、ほとんど関心を持たれなかったようである [43), 59)]。なお国際規格 ISO では、1976 年に中性塩水噴霧試験 ISO 3768、酢酸酸性塩水噴霧試験 ISO 3769、そしてキャス試験 ISO 3770 を発行したが、1990 年に三つの規格を統合して塩水噴霧試験規格 ISO 9227 を発行し、現在に至っている。

JIS では、1982 年に発行された JIS H 8502 めっきの耐食性試験方法において、各種めっきの耐食性を評価す

る試験方法の一つとして、酢酸酸性塩水噴霧試験が規定された。JIS Z 2371 は、1955 年の発行から中性塩水噴霧試験のみを規定していたが、2000 年の改正で ISO 9227:1990 に国際整合させるにあたり、酢酸酸性塩水噴霧試験とキャス試験が追加され、現在に至っている。

### 6.2 コロードコート試験とキャス試験

1952 年に米国電気めっき協会（American Electroplaters Society: AES）はめっき皮膜の耐食性を短時間（24 時間以内）に判断できる市場再現性のよい腐食促進試験の開発を目指したプロジェクト No.15 を発足させた[60]。プロジェクトにはゼネラルモーターズ、クライスラーとパーカー社などの技術者も参加し、20 種類以上にのぼる試験法を取り上げて詳細な検討を行った。この中で有望とされたコロードコート試験はクライスラーが、またキャス試験はゼネラルモーターズが担当し、多角的な研究開発が実施された。

#### 1）コロードコート試験(Corrodkote test)

カオリン（粘土）と水のスラリー状混合物に少量の腐食性物質を添加して試験片表面に塗布し、高湿度状態に保持して装飾めっきを施した鉄鋼または亜鉛ダイカストの耐食性を判定する方法で、Houdaille 工業が提案し、プロジェクトではクライスラーがさらなる検討を加えた。スラリーに加える腐食性物質を選定するにあたりデトロイト周辺の雨水中の金属イオンと大気中の粒子状物質の定量分析を行った。次に検出した各種の金属塩をスラリーに添加して塗布実験を行い、鉄塩は主に割れを銅塩は割れとピットを生じることが分かった。また鉄と銅の塩化物はデトロイトの大気暴露でめっき膜に現れる大きな割れを生じる傾向があった。そしてアンモニウム塩に最も腐食性が大きかった銅塩と鉄塩を添加した 29 種の配合のスラリーを試験した。その結果、**表 9** に示す配合のスラリー（以後現在の JIS 規格での呼称に合わせてこれをコロードコート泥と呼ぶ）が試験用として最適であると判断した。このコロードコート泥をペンキ刷毛で試験片表面に塗布して室温で 1 時間自然乾燥後、38℃で 90～100%rh の恒温恒湿槽に最大 20 時間保持してから、塗布物を水で洗い流して試験片表面の腐食状態を判定した[61]。コロードコート泥は冬季に道路表面の凍結防止のため散布する融雪塩による自動車外装の腐食を促進するもので、非常に腐食性が高い。

**表 9　コロードコート泥の配合[61]**

| 化合物 | 重量/容量 |
|---|---|
| 硝酸銅(II)三水和物<br>$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ | 0.035 g |
| 塩化鉄(III)六水和物<br>$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ | 0.165 g |
| 塩化アンモニウム<br>$NH_4Cl$ | 1.0 g |
| カオリン | 30 g |
| 蒸留水 | 50 ml |

コロードコート試験はクライスラーにおけるめっき部品の受け入れ試験となり、そして 1961 年に ASTM 規格に B380-61T として採用された。その概要は、**表 9** の配合のコロードコート泥を試験片に塗布し、乾燥後 38℃で 80～90%rh の恒温恒湿槽に 20 時間放置する。これを 1 サイクルとし、1 サイクルごとに槽より取り出して素地金属が腐食し始めるまでの時間と一定時間試験後の錆の広がり方を判定する。その後 1966 年に本規格になり、最新版は B380-97 が再承認されている。また ISO 規格では 1978 年に ISO 4541 を発行し、この初版が現在まで承認されている。日本でも自動車メーカーが試験に採用し、1965 年に JIS D 0201 自動車部品の電気めっき通則にキャス試験などとともに併載された。その後、1982 年に前述の JIS H 8502 において、めっき試験の一つとして規定された。現在の JIS D 0201 では、コロードコート試験は JIS H 8502 の規定を引用している。コロードコート泥の塗布厚さ、試験槽の相対湿度、また 1 サイクルの時間、判定方法はそれぞれの規格により少し異なっている。

#### 2）キャス試験(Copper-accelerated acetic acid salt spray test: CASS)

ゼネラルモーターズでは酢酸酸性塩水噴霧試験より短時間で結果が出る塩水噴霧の延長線上にある腐食促進

試験を模索した。コロードコート試験の開発中に鉄と銅の塩が腐食性を高める作用が認識され、酢酸酸性塩水溶液にこれらの塩の添加が示唆された。Nixon の部下の J. D. Thomas が試験したところ、酢酸酸性塩水噴霧試験の 8～10 倍の加速になり、コロードコート試験と同様に一晩で結果が出ることが明らかになった。しかし添加した鉄は噴霧の際に析出したので、鉄を除き塩化銅(II)のみの添加を検討した。Nixon と McMaster は酢酸酸性塩水噴霧試験の開発時に認めたより加速性の高い試験温度の 50℃で、5%NaCl 溶液に 0.25g/l の塩化銅(II)二水和物 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ を添加し、氷酢酸で pH を 3.0～3.2 に調整した。そして噴霧採取量、採取した噴霧液の pH は酢酸酸性塩水噴霧試験と同様の条件で試験を行った。その結果、陽極酸化したアルミニウムとクロムめっき（Cu-Ni-Cr）鋼で 16～48 時間で酢酸酸性塩水噴霧試験 192 時間の結果と同様な市場経験を再現する良い結果が得られた。さらにキャス試験を酢酸酸性塩水噴霧試験ならびに中性塩水噴霧試験と対比させて検討し、1958 年 12 月にゼネラルモーターズの装飾めっきの品質管理基準にキャス試験 16 時間で錆発生なしが採用された。その後キャス試験は 1960 年に ASTM B-3 委員会に提案され、1961 年 6 月に暫定規格 ASTM B368-61T として認められた [60]。1964 年に本規格となり、現在の最新規格は B368-21 である。ISO 規格では、酢酸酸性塩水噴霧試験と同様に 1976 年に ISO 3770 として発行された後、1990 年に ISO 9227 に統合された。また、日本におけるキャス試験は、1964 年に JIS D 0201 に採用され、その後 JIS H 8681 や JIS H 8617、前述の JIS H 8502 などの各種めっきの耐食性試験として規定された。JIS Z 2371 には 2000 年に採用されている。

### 6.3 終わりに

以上のような優れた腐食促進試験法の出現によって、めっき部品の耐食性に関する研究が活気を帯びてきたようである。当時、めっきの種類、厚みの違いなどがこれら腐食促進試験や大気暴露試験結果にどのような影響を及ぼすかを検討し、腐食促進試験と屋外大気暴露試験との関連性を調べた複数の国内の研究がある [62)-66)]。種類と厚みの異なる電気クロムめっきを、4 種類の腐食促進試験（塩水噴霧試験、キャス試験、コロードコート試験、$SO_2$ 試験）、そして海岸工業地域および都市地域での 1 年間の屋外暴露試験で検討した結果から一例を**図 37** に示す [64]。鋼素地 Cu-Ni-Cr めっき (20μm)の屋外暴露試験と各種腐食促進試験の比較で

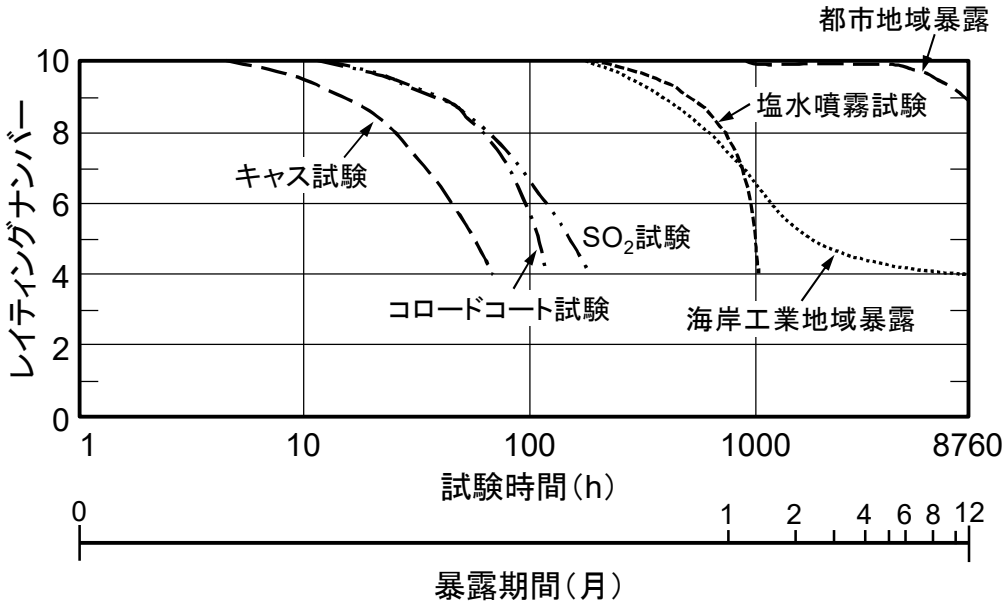


**図 37　屋外暴露試験と各種腐食促進試験の比較の一例(鋼素地 Cu-Ni-Cr めっき 20μm 厚) [64]**

ある。腐食状況は 3 人または 4 人による ASTM B-8 委員会のレーティングナンバーの点数の平均で評価した。腐食促進性は、高い方からキャス試験、コロードコート試験、$SO_2$ 試験、塩水噴霧試験の順であったが [62]、この順はめっきの種類や厚みによって変わった。こうした傾向は他の研究結果 [66] にも示されている。

**表 10** にこれまで述べてきた三種の塩水噴霧試験およびコロードコート試験の主要条件をまとめて示す。

**表 10　塩水噴霧試験およびコロードコート試験の主要条件**

| | 中性塩水噴霧試験<br>(ISO 9227:2017) | 酢酸酸性塩水噴霧試験<br>(ISO 9227:2017) | キャス試験<br>(ISO 9227:2017) | コロードコート試験<br>(ISO 4541:1978) |
|---|---|---|---|---|
| 溶液 | NaCl: 50±5 g/l | NaCl: 50±5 g/l<br>氷酢酸: 噴霧後の pH が 3.1~3.3 になるよう添加 | NaCl: 50±5 g/l<br>$CuCl_2 \cdot 2H_2O$: 0.26±0.02 g/l<br>氷酢酸: 噴霧後の pH が 3.1~3.3 になるよう添加 | 泥の組成<br>$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$: 0.035 g<br>$FeCl_3 \cdot 6H_2O$: 0.165 g<br>$NH_4Cl$: 1.0 g<br>カオリン: 30 g<br>蒸留水: 50 ml |
| pH(噴霧後) | 6.5~7.2 | 3.1~3.3 | 3.1~3.3 | — |
| 温度(°C) | 35±2 | 35±2 | 50±2 | 38±1 |
| 相対湿度(%) | — | — | — | 80~90 |

【参考文献】


54) W. D. McMaster, A history of the salt spray test, General Motors Research Laboratories Research Publication, GR-697 (1965), pp.30-52.

55) 須賀蓊, CASS Test 酢酸銅塩水噴霧試験法, 金属表面技術現場パンフレット, No. 3, (1961), pp.10-13.

56) 斎藤囲, 装飾クロムメッキの耐食性について, 金属表面技術, 12, (2), (1961), pp.63-69.

57) C. F. Nixon, A modified salt spray for zinc-base die castings, Monthly Review #32, November, (1945), p.11, quoted by ref. 54).

58) ASTM G85-19, Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing.

59) 岸松平, 渡辺博, 新たに制定されためっきの耐食性試験方法規格, 実務表面技術, 20, (11), (1982), pp.484-489.

60) W. D. McMaster, A history of the salt spray test, General Motors Research Laboratories Research Publication, GR-697 (1965), pp.52-60.

61) W. L. Pinner, AES Research Project No. 15 Accelerated corrosion tests in the performance of plated coatings, Plating, July (1957), pp.763-766.

62) 須賀蓊, 電気めっきの腐食促進試験と屋外ばく露試験の関連性について(1), 金属表面技術, 16, (10), (1965), pp. 441-448.

63) 須賀蓊, 電気めっきの腐食促進試験と屋外ばく露試験の関連性について(2), 金属表面技術, 16, (11), (1965), pp. 489-492.

64) 須賀蓊, 電気めっきの腐食促進試験と屋外ばく露試験の関連性について(3), 金属表面技術, 17, (1), (1966), pp. 3-7.

65) 斎藤囲, 鋼素地上の銅―ニッケル―クロムメッキと二重ニッケル―クロムメッキの腐食試験結果, 金属表面技術, 14, (5), (1963), pp.168-173.

66) 高松秀夫, 二層ニッケルメッキと各種腐食試験法の比較, 金属表面技術, 15, (12), (1964), pp.493-497.