



腐食促進試験の歴史と発展 (11)

263号より続く

石川雄一
須賀茂雄

— 湿潤試験 Humidity test —

9. 湿潤試験 Humidity testの起源と試験方法の標準化の潮流

9.1 湿潤試験の目的

製品・部品に用いる材料の特性は、水分あるいは水蒸気の吸収、拡散により影響されることがあるので、水に対する材料の抵抗性（耐湿性）を評価するために湿潤試験を実施する。湿潤試験では、試験する材料に水分を吸着、吸収、さらには浸透させるため、素材を高湿度雰囲気暴露する。水分を吸収しやすい材料は、高湿度の条件では急速に特性が低下することがある。

塗装などの保護被覆は、主に製品・部品の素材と大気中の水分との間にバリアを提供して水分の作用を制御することにより機能する。したがって大気中で使用する保護被覆は水をはじき、そして雨、霧、結露、飛沫、また試験液の使用により、被覆表面に到達した水による劣化に耐える必要がある。代表的な保護被覆の一つである塗装皮膜（塗膜）の耐湿性は、一般的に以下に記す三つの基本的な方法で試験する⁸¹⁾。

- (1) 水蒸気に対する塗膜の透過性の測定、
- (2) 塗膜の外側に結露または噴霧した水の影響の評価、
- (3) 水蒸気や液体の水を透過性のある素材に透過させて、皮膜に膨れを発生。

湿度は、ある温度と圧力のもとで一定体積の空気中に存在する水蒸気の量であり、大気圧での空気中の水蒸気圧とその温度での飽和水蒸気圧の比が相対湿度である。水蒸気の圧力勾配が存在する場合、水蒸気は高圧の領域から低圧の領域へと移動する。このような水蒸気の移動は、多くの素材の表面を通して起こる。水蒸気透過率は、木材、プラスチック、断熱材など、透過性があるとされる一般的な材料のほとんどについて定義されている。また塗料は、水蒸気の透過に抵抗するか、あるいは透過させるように

配合されているのが一般的で、塗膜の透過率は1900年初頭以来多くの方法で測定されている⁸¹⁾。

ここでは、塗膜の外側に結露または噴霧した水の影響を評価するために開発された湿潤試験方法の規格の制定について紹介する。米国陸軍・海軍が合同で開発した金属防錆剤による錆止め評価の湿潤試験槽から始め、米国材料試験協会(American Society of Testing Materials: ASTM)が1960年に最初のASTM規格ASTM D1748を発行した経緯、そして米国での塗膜の外側に結露した水の影響を評価するための湿潤試験方法の標準化、そして国際標準化、さらに日本での標準化について記述する。

9.2 米国での湿潤試験方法の標準化までの潮流

1) 噴霧型湿潤試験

J. A. Cappが1914年に発表した塩水噴霧試験は、その発想の根源は水蒸気を充満させた雰囲気を作成する必要性であり、湿潤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水噴霧試験から塩水噴霧試験に至った経過を述べている¹⁹⁾。大気中の水分に対する塗膜の耐湿性を評価する実験室での方法としても、塗膜に水を噴霧するか、湿度の高い大気中で試料に水を結露させる試験が考えられる。水噴霧試験は試験槽内に置いた塗膜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水をノズルから連続噴霧し、塗膜の劣化挙動を調べる試験方法であり、塩水噴霧試験に用いる噴霧試験槽を利用することができる。このことから水霧試験機を用いた塗膜の耐湿性試験方法が提案され、1960年に標準化されている。これがASTM D1735, Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Water Fog Apparatus（水霧装置を用いた皮膜の水に対する抵抗性試験の作業標準）である⁸²⁾。ただし、純水を噴霧するコストと、噴霧に伴う機械的な問題、そして評価の数値的精度の問題が指摘されている⁸¹⁾。



これらの問題は、塗膜面に結露を発生させる湿潤試験によって解消することができる。使用する試験装置は基本的に蒸留器であり、水を加熱して、水蒸気を発生させ、塗膜面に蒸留水として結露させる。

2) 初期の結露型湿潤試験

1944年、PattersonとSloanは周囲空気を凝縮器として用いた防錆塗料の屋内外での結露試験を報告した⁸³⁾。内側をワックスで防水した木箱の上部を横切るように置いた棒に、試験片の塗膜面を下にして支持した。試験片の数が試験槽の上部をカバーするには不足の時は空試験片を配置した。その上にガラス板を置き、さらに濡れたタオルを載せた。濡れタオルは水の蒸発に伴いガラス板・試験片から熱を奪い、試験片の温度を露点以下に維持した。水分は、試験槽の底に置いた水槽によって供給し、試験片を湿潤と乾燥のサイクルに曝した。温度(5°C、25°C)、サイクル(一日、一週)、酸性結露、顔料などの腐食への影響を調べた。なお水温は必要に応じて浸漬ヒーターによって気温より約5.6°C高く保持した。このような気化凝縮プロセスを採用した試験槽や試験室はその後数多く設計されている。しかし相対湿度100%における試験温度の厳密な制御は容易に達成できるが、熱伝達も制御しない限り、試験結果はしばしば不安定になることが指摘された⁸¹⁾。

1949年に金属の防錆剤の防錆効果評価の標準試験方法として、米国陸海軍合同仕様書 (Joint Army-Navy Specification: JAN) の JAN-H-792, Humidity Cabinet, Operation of (湿潤試験機)に規定された試験槽は、金属内張りの木製試験槽で、主に防錆油の試験用に設計された。空気空間の温度は、水中の浸漬ヒーターによって $48.9 \pm 1.1^\circ\text{C}$ に制御される。空気は、円形のマニホールドとディフューザーを使って、水中にバブリングする。通気量は $0.878 \pm 0.028 \text{ m}^3/\text{h}$ である。試験槽内の水量は約94Lで、水位は $20.3 \pm 0.64 \text{ cm}$ に保持する。使用する水のpH範囲、塩化物、硫酸塩量などが規定されている。防錆油を塗った鋼板試験片を吊り下げたフレームは $0.33 \pm 0.03 \text{ rpm}$ の速度で回転する。試験槽の上部には飛行機用の布が2枚張られており、試験槽から自由に空気を逃がすことができる。

熱は、暖かく湿った空気が、 $24.1 \pm 5.5^\circ\text{C}$ に制御し、乾燥した部屋の空気に流れることで伝わる。従って、通風、室温、室内の湿度レベルはすべて、熱伝達に影響を与えることで試験条件を変化させる。本試験法は、ASTMの石油製品及び潤滑油に関するD-2委員会 (ASTM Committee D-2 on Petroleum Products and Lubricants)により1960年に暫定規格として発行された ASTM D1748-60T, Standard test method for rust protection by metal preservatives in the humidity cabinet (湿潤試験槽における金属の防錆剤による錆止めの標準試験方法)に、防錆油の高湿度下での鋼板の錆止め効果の相対的評価を測定する手段として規定された⁸⁴⁾。しかし再現性のある試験結果が得られず、また実地試験との相関がなかった。そこで様々な研究所がこの湿潤試験槽の運転に影響を与える要因を特定するためのプログラムに参加した。ラウンドロビン試験などにより、試験片の表面仕上げ、洗浄技術、試料の組成、水のpH等の要因が厳密に定義されたものの、試験結果の再現性と反復性を確立することはできなかった⁸¹⁾。

JAN-H-792に規定された湿潤試験槽を初めとしてほとんどのタイプの装置では、試験片は熱伝達を無視してラックに収納されているため、結露量と試験結果は不安定になった。水蒸気が凝縮する時には、1gにつき約2.5kJも熱を放出する。すなわち、一定量の水を凝縮させるには、水蒸気が凝縮器に一定量の気化熱に相当する熱量を与える必要がある。結露量はこの放出される熱量に比例することになる。

3) 結露型湿潤試験の発展

ASTM D1748では、防錆油を塗った鋼板試験片を 49°C の湿潤雰囲気中に曝し、定期的に観察して錆が出始める時間を測定する。この試験の問題点は、試験時間が長くなること、さらに正確さが不足したことであった。試験時間が長いのは、試験片上への結露量が少なかったためで、試験片の下方に置いた受け皿に、試験期間中に貯まる結露水は $0 \sim 5 \text{ ml/day/panel}$ であったことが指摘されている⁸⁵⁾。

また、当時は米国陸軍仕様 (U. S. Army Specification) 2-126準拠のBox型試験槽が広く用いられていた。湿潤



槽内の木製ラックの溝に試験片を設置し、100°F (38°C)または120°F (49°C)の高湿度・結露環境に曝すことで防錆剤や防腐潤滑油を評価する試験であったが、試験時間がかかりまた再現性が低いという問題があった⁸⁰⁾。そこで、試験時間を短縮し、より再現性に優れた方法にするため、1958年にRodenは、20ユニットの鋼管を試験片とし、鋼管を耐熱ガラス製のセルに入れた密閉セル型の結露試験を考案した。これは、鋼管を中に入れたガラスセルを温度調節されたウォーターバスに垂直に浸漬することで、鋼管の外側で安定した高湿度条件を維持しながら、鋼管内に冷却水を循環させ試験片を外側の雰囲気より低い温度に保つことができる装置である⁸⁰⁾。そして、Box型試験槽での試験 (38°C) と密閉セル型試験装置での試験 (雰囲気温度38°C/冷却水温度32°C) で、10種類の防錆潤滑油の錆発生時間を、各油につき10本以上の試験片を用いて評価した。2種の試験装置による錆発生時間の平均値、標準偏差をまとめて図52に示す。密閉セル試験の錆発生時間の平均時間はBox型試験の約60%まで短縮し、ばらつきも小さかった。これは密閉セル試験により、試験片上の結露が増加し、錆の発生が促進されたためである。これまでの湿潤試験は結露量について言及していないが、結露量の重要さと試験片の表面状態を規定することが必要であることを指摘している。

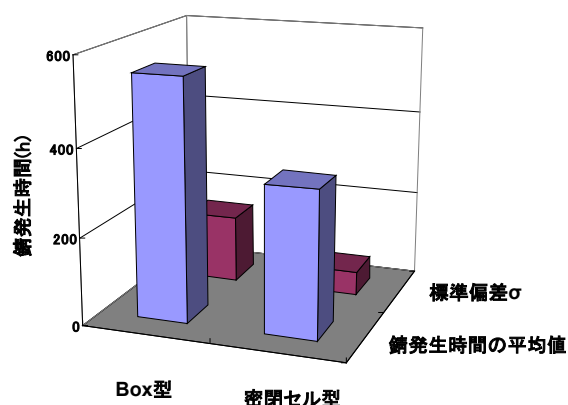


図52 Box型と密閉セル型の湿潤試験槽の錆発生時間とそのばらつきの比較⁸⁰⁾

また短期間で、さらに正確さも十分あり、防錆剤用の品質管理試験として適した方法の開発を目的に、Diemanら⁸⁵⁾は、JAN-H-792湿潤試験機を改良し、内部に冷却水を循環させた中空パネルを使用した。この

加速結露腐食試験機における結露量を湿潤試験槽内の雰囲気と冷却水との温度差の関数として図示した結果を図53に示す。そして、12 ml/h/panelと比較的結露量が多い温度差11°Cでの試験は、錆の発生が早く、再現性が高いことを示した。また冷却水の温度を32°Cに制御することは、試験の信頼性と精度を向上させる重要な要因であり、より低温の水道水を冷却水に使用した場合、より多くの結露が形成されるが、結果は不安定で、反応速度が低くなるためより長い時間を要することが予想された。このほかにも多くの結露試験槽が熱伝達を改善するため、冷却コイル式試験槽を改造し、冷却水温度を試験温度より数度だけ低くすることで、迅速で再現性の高い試験が可能になった。

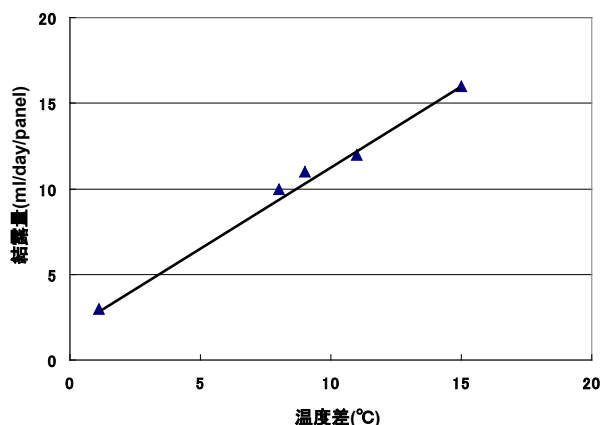


図53 Diemanらの加速結露腐食試験機における温度差 (雰囲気－冷却水) と結露量の関係⁸⁵⁾

このような様々な研究者の研究と設計を組み合わせることで、結露試験においていくつかの条件を満たす必要性が示された⁸¹⁾。

1. 結露を形成するには熱の伝達が必要である。
2. 均一な熱伝達には、水蒸気温度と試験片温度の両方を制御することが必要となる。すなわち雰囲気温度と試験片の放射熱伝達と伝導熱伝達を制御することが必要である。
3. 塗装の膨れや劣化は、温度が10°C上昇すると反応速度が2倍になるという一般的な法則に従うため、結露温度を上昇させることにより、反応速度を上げ、試験を加速することができる。

そして、これらの条件を満たすために、試験片の塗膜面を湿潤雰囲気に接し、もう一方の面を外側の雰



囲気に接するよう配置できる構造としたクリーブランド結露試験機というシンプルな装置が開発された。

4) クリーブランド結露制御型湿潤試験機

1959年、J. P. Teasは、塗装試験片の塗膜面を下向きに温水槽の上部に載せ、塗膜面を高湿度雰囲気暴露し直接結露させる簡易結露試験機を製作した。クリーブランド塗装技術協会は、この試験機について次のような調査を行った⁸⁸⁾。

1. 一つの槽内のすべての位置で同じ暴露条件が存在するかどうかを判定する。
2. 様々な研究所がこの装置を複製し、類似の結果を得られるかどうかを判断する。
3. 水蒸気温度や湿潤・乾燥サイクルの長さなどのさまざまな運転条件の影響を調べる。

そして1963年に、クリーブランド結露試験機による6種類の塗装系の統計的プログラムによる評価試験が、参加した三つの研究所間で再現可能であり、研究所内でも再現可能であること、および槽内のすべての位置が同等であることを報告した⁸⁸⁾。

さらに検討を続けて2年後、使いやすく改良した設計が発表された⁸⁹⁾。試験槽は便宜上二列構造に変更され、試験槽の上部は試験片によって形成され、側面は試験片支持部として機能した。側面のスロットは、空気が槽内に入ることを可能にした。槽の底に加熱ヒーターを入れた水槽を配置した。室温 $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ で水蒸気温度が $38\pm 1^{\circ}\text{C}$ になるように入熱を調整した。この制御方法により、水蒸気温度が室温の変動によって変化しても、結露を駆動する温度差が保証され、結露量をかなり一定に保つことができた。図54に二列構造のクリーブランド結露試験機の概略図を示す⁸⁹⁾。この試験槽が再現性のある結果をもたらすことを再度実証するため、6つの研究所がラウンドロビン試験に参加した。そして複数の試験片を屋外で暴露した結果と比較した。研究所のラウンドロビン試験結果は、屋外暴露の三つの場所で得られた相対劣化と関連することがわかった。また試験片を定期的に乾燥させることで、より現実的な試験を行うことができた。

これは、クリーブランド塗装技術協会が行っているように、単に数時間試験からパネルを取り外すか、

自動タイミング装置とブロワーを使用して加熱空気ですの場で乾燥させることで行うことができる。クリーブランド結露試験機の簡便さと、結露液の温度を上げるだけで試験を加速できる手軽さから、多くの国で塗料試験に使用されることになった。

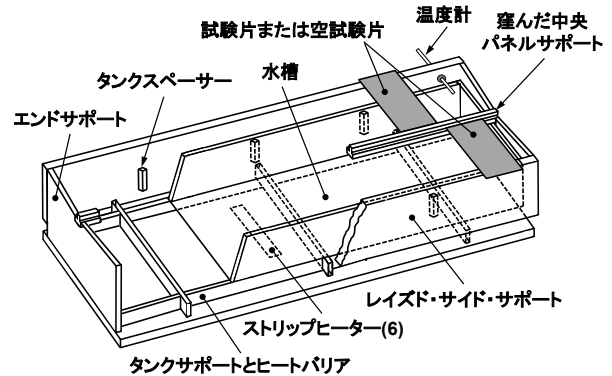


図54 二列構造のクリーブランド結露試験槽⁸⁹⁾

(次号へ続く)

【参考文献】

- 81) G. W. Grossman, Resistance to water vapor and liquid in the atmosphere, Paint testing manual, G. G. Sword, ed., ASTM STP 500, 13th edition, (1972), pp.341-350.
- 82) ASTM D1735 Standard practice for testing water resistance of coatings using water fog apparatus.
- 83) G. D. Patterson and C K. Sloan, Laboratory evaluation of corrosion-inhibitive pigments Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 16, (4), (1944), pp.234-238.
- 84) ASTM D 1748-60T, Standard test method for rust protection by metal preservatives in the humidity cabinet.
- 85) E. A. Dieman, J. W. Gaynor, Accelerated condensation corrosion test for evaluating rust preventives, Corrosion 14, (6), (1958), pp.60-62.
- 86) H. Roden, ASTM Bulletin, Controlled moisture condensation apparatus for evaluation of rust preventive oils, No. 223, (1958), pp.55-61.
- 87) U. S. Army Specification 2-126, Oil, Engine preservative (6 Aug., 1946). 本仕様は廃版となり、軍仕様 MIL-I-21260, Lubricating oil, Internal combustion engine preservative (8 Feb., 1954)に改正.
- 88) N. J. Focking, Cleveland condensing type humidity cabinet, Official Digest, 35, No. 467, (1963), pp.1318-1332.
- 89) W. A. Higgins, Cleveland condensing type humidity cabinet II, Official Digest, 37, No. 470, (1965), pp.1392-1404.