



腐食促進試験の歴史と発展 (14)

前号より続く

石川雄一
須賀茂雄

— サイクル腐食試験(1) —

10. サイクル腐食試験の歴史と発展

10.1 サイクル腐食試験とは

本講座の第3回から第10回にかけて紹介した塩水噴霧試験方法は、世界各国で広く利用されている最も一般的な腐食促進試験法で、JIS規格をはじめ世界各国で規格化されるとともに国際規格であるISO規格、IEC規格においても規格化されている。塩水噴霧試験の発明者であるCappは、潮風にあたる海岸近くの大気暴露の腐食促進試験として塩水噴霧試験を着想した¹⁹⁾。本講座第3回の図22に模式的に示したように、塩水噴霧試験では常に新鮮な塩化ナトリウムを含む霧が試験片を覆うように降り続け、試験片表面に形成した液膜は常に更新される環境で、腐食は進行していく。一方、屋外大気中では、雨が降り続くことはあってもいつかは止み、試験片表面は乾燥する。そして腐食は雨、結露による濡れた状態と乾燥する状態の繰り返しで進行する。この大気腐食の進行過程を模擬するために、塩水噴霧試験における連続噴霧に、乾燥段階および湿潤段階を導入した腐食促進試験がサイクル腐食試験 (Cyclic corrosion test) である。塩水噴霧試験に比べて、促進性、市場再現性がより良い試験方法とされている。日本では、噴霧段階、乾燥段階、湿潤段階を基本的な腐食因子として複合的に組合せて、周期的に行うサイクル試験を複合サイクル試験と呼び、自動車産業を中心として開発が検討され、サイクルパターンおよび条件の異なる各種の複合サイクル試験が開発されている^{44), 52), 99)}。本稿では、塩水浸漬から始め、塩水噴霧段階、乾燥段階、湿潤段階を繰り返す複合サイクル試験の開発に至る経過について概説する。

10.2 腐食促進試験における腐食因子について

腐食促進試験において腐食を促進する重要な因子は付与する腐食性媒体である。腐食性媒体には、塩水溶液、腐食性ガス (例えばSO₂)、腐食性の泥 (コロイドコートなど) を主に使用する。その組成・濃度、

付与時の条件、乾燥段階、湿潤段階の条件も重要となる。また光照射、風、シャワーを加えることもある。ここでは塩水溶液とその付与方法、乾燥段階および湿潤段階の条件について検討する。図58にサイクル腐食試験における基本的な腐食因子の役割を示すとともに以下にそれらの概要を記述する。

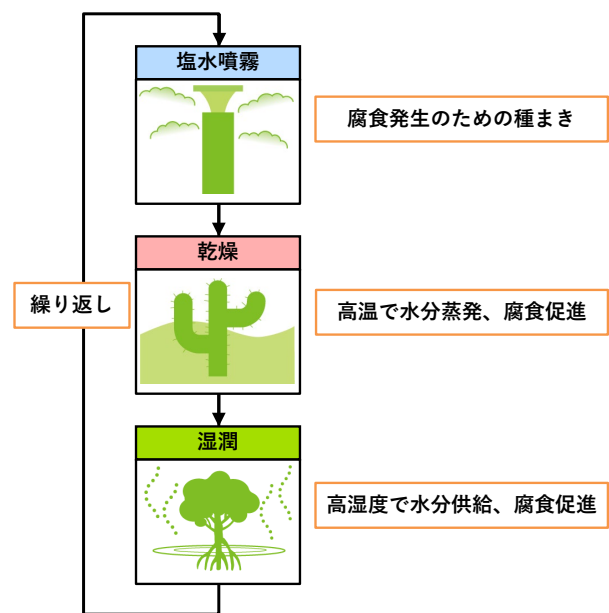


図58 サイクル腐食試験における基本的な腐食因子とその役割

1) 塩水溶液とその付与方法

ここで塩水溶液は試験片に腐食を発生させるため‘種まき’として必要であり、塩水の化学作用により金属表面に腐食反応を発生させる。最も多く用いられる塩水溶液は5%NaCl溶液である。組成的に海水と同一の人工海水や融雪塩汚染環境を模擬した混合塩水溶液を使用することもあるが、これらは調整に手間と費用がかかる。付与方法としては、試験片に塩水を噴霧する方法が主であり、塩水のシャワー噴射、または塩水中に浸漬して付与方法もある。表19にサイクル腐食試験に用いる主な塩水溶液とその成分・濃度、pH、そして付与方法の一例をまとめる。



表19 サイクル腐食試験に用いる塩水溶液とその付与方法の一例

塩水溶液	組成・濃度	pH	付与方法	溶液を規定する主な規格
NaCl水溶液	NaCl 5%	中性 6.5~7.2	噴霧	JASO M 609: 1991 ISO 14993 JIS H 8502, 箇条 8.1
	NaCl 3.5%	中性	浸漬	ISO 11130
	NaCl 5% + HNO ₃ 12 mL/10L H ₂ SO ₄ 17.3mL/10L	酸性 3.5	噴霧	ISO 16151, Method A JIS H 8502, 箇条 8.2
人工海水	海水模擬組成	規定なし	噴霧	BS2011:2.1Kb(1977)
	海水模擬組成 0.6%	酸性 2.5	噴霧	ISO 16151. Method B
	海水模擬組成	弱アルカリ性 8.2	浸漬	ISO 11130, A.3
融雪塩水溶液	NaCl 0.9% CaCl ₂ ·2H ₂ O 0.1% Na ₂ SO ₄ 他 少量	弱アルカリ性 9.3	浸漬	ISO 11130, A.1

2) 乾燥段階

乾燥段階の温度は通常塩水付与時より高温とすることが多い。腐食速度は本講座第2回の気温の項で指摘したように、温度に依存して増大する。また表面に付着した塩水溶液の水分の蒸発によって、その液濃度が高くなり、腐食を促進する方向に作用する。また物理的作用により保護被覆の亀裂、剥がれ、膨れの増大も起こる。さらに材料間の熱膨張係数の違いにより、被覆と素地との間にすき間が発生し、発生した腐食反応を継続、かつ促進する。乾燥段階の温度は40°C~70°Cで、60°Cが多く使われている。乾燥段階の湿度は10%以下の絶対乾燥が有効であるが、達成が容易な相対湿度20%~50%とすることが多い。

3) 湿潤段階

湿潤段階では、乾燥段階で固化した塩水溶液を再び液化し、保護被覆内部への侵入を促し腐食反応を促進する。ここでは、乾燥により生じた腐食液の固化物が再び空気中の水分を吸収し、液状化して腐食反応を起こす。また膨潤状態で浸透圧により水分が被覆中に侵入し、その水分が電解質溶液の役目をして腐食反応を促進する。湿潤段階の温度は30°C~50°Cで、湿度は相対湿度90%~95%とすることが多い。

4) サイクルパターン

これら1)~3)の段階を組み合わせ、サイクル腐食試験のサイクルパターンを形成することになる。腐食性媒体付与→乾燥→湿潤の三段階で構成するサイクルパターンが最も多いようである。一例を表20に示

す。このサイクルは、塩水噴霧試験規格JIS Z 2371に準拠した塩水噴霧（NaCl濃度5%、pH 6.5~7.2、温度35°C）2hで始まり、温度60°C、湿度20~30%または<30%の乾燥段階4hを経て、温度50°C、湿度≧95%の湿潤段階2hの一サイクル8hで構成するサイクルパターンである。乾燥を二段階、湿潤を二段階としたサイクルパターン、冷却段階を追加したサイクルパターンもある。また塩水付与段階を開始点とするサイクル試験が最も多いが、湿潤段階から開始するサイクル試験もある。

表20 サイクル腐食試験のサイクルパターンの一例 (JASO M 609:1991, JIS H 8502, ISO 14993)

段階	条件	時間
塩水噴霧	NaCl濃度: 5% pH: 6.5~7.2 温度: 35°C	2h
乾燥	温度: 60°C 湿度: 20~30% or <30%	4h
湿潤	温度: 50°C 湿度: ≧95%	2h

サイクル時間は、腐食促進試験としてはなるべく短縮したいところであるが、あまりに短すぎると試験装置の追従が不可能となるケースがあることが塩水浸漬+乾燥+湿潤段階の30分サイクルで指摘されている⁵²⁾。また各段階間の移行時間もサイクル時間に含まれる。移行時間に10分~15分以上費やすと1時間以内のサイクルを組むことは困難になる。なお移行時間を規格に規定している試験もある。



10.3 サイクル腐食試験の起源と潮流

1) 塩水浸漬腐食試験と亜硫酸ガス腐食試験

Cappが塩水噴霧試験を開発してから10年後の1924年のASTMの会合で、米国標準局の研究者R. S. Rawdonらは金属の大気中ならびにその他の雰囲気での腐食試験装置として、塩水噴霧試験を含む四つの試験方法について解説している²⁴⁾。これらの試験方法は、(1)連続浸漬試験(Continuous immersion test)、(2)間欠浸漬試験(Interrupted immersion test)、(3)大気腐食模擬試験(Simulated atmospheric corrosion test)、そして(4)塩水噴霧試験であった。(1)の連続浸漬は単純浸漬とも言い、通常の浸漬試験装置で試験中の腐食液の変質、曝気、スライムの発生などに関する留意点が示してある。(2)の間欠浸漬は反復浸漬(Repeated immersion)とも呼ばれ、試験片を一定時間腐食液に浸漬後、大気中に取り出して保管・乾燥させる過程を繰り返す試験である。ASTMでは非鉄金属ならびに合金の腐食に関するB-3委員会において、1944年に非鉄金属の交互浸漬腐食試験方法の暫定規格ASTM B192-44Tを発行した¹⁰⁰⁾。これは試験片を濃度3.5%のNaCl溶液中に10分間浸漬、50分間大気中で乾燥する合計1時間のサイクルを繰り返す試験であった。ウェブ情報によれば、この規格は1963年に取り下げられたようである。その後1975年にASTM G44, Standard Practice for Exposure of Metals and Alloys by Alternate Immersion in Neutral 3.5 % Sodium Chloride Solution(金属と合金の中性3.5%NaCl溶液中の交互浸漬暴露に関する作業標準)として復活し、現在に至っている¹⁰¹⁾。ISO規格では、1999年に発行のISO 11130, Corrosion of metals and alloys — Alternate immersion test in salt solution(金属と合金の腐食—塩水溶液中の交互浸漬)で標準化されている¹⁰²⁾。腐食液は中性の3.5%NaCl溶液が主であるが、融雪塩の腐食効果を模擬した混合塩溶液が附属書に挙げられている。また1953年に塩水溶液に浸漬後に湿度サイクルを与える浸漬乾湿試験¹⁰³⁾が提案された。1979年にASTM規格ASTM G60, Standard Practice for Conducting Cyclic Humidity Exposures(結露を伴うサイクル湿度暴露に関する作業標準)として標準化されている¹⁰⁴⁾。(3)の

大気腐食模擬試験は55°Cに加熱した水で加湿した亜硫酸ガス(SO₂)1%と炭酸ガス(CO₂)5%の混合ガス雰囲気中に試験片を10h暴露し、その後2h水噴霧により洗浄し、室温の大気中で12h乾燥する。24hを一サイクルとして、鉄鋼下地に顕著な錆びを発生させるのに必要なサイクル数が、大気腐食に関する材料の耐食性の尺度を表現するとした。この試験はその後四半世紀注目を浴びなかったが、ドイツで1950年頃復活した。ドイツでは開発者の名を付けてケステルニツヒ試験と呼ばれ、ドイツ規格DIN 50018として1957年に標準化された¹⁰⁵⁾。

2) 塩水噴霧試験：連続噴霧と間欠噴霧

塩水噴霧試験は塩水の連続噴霧を前提としているが、間欠噴霧の有用性は1937年に既に指摘されている²⁵⁾。ここでは、16h連続して塩水を噴霧し、8h室温で大気中に放置する一日のサイクルの塩水噴霧試験が、海岸地域の腐食に類似した結果を与えることを指摘している。このためかどうかは不明だが、1939年に制定された最初の塩水噴霧試験のASTM規格、ASTM B117-39Tでは、噴霧は連続でも間欠でも良いとしている²¹⁾。しかしその後の規格改正では、噴霧は連続噴霧のみが規定されるようになり、これは現在の塩水噴霧試験規格に継承されている。例えば、1955年発行のJIS Z 2371初版では、規定時間だけ連続で行うこと、途中休んで作動時間の合計が規定時間になるのではいけないと明言している¹⁰⁶⁾。しかし日本での1960年代における個々のめっき規格では、試験をJIS Z 2371に準拠しているにも拘わらず、夜間の連続運転を嫌ったか、または作業の便宜性を優先させたためか、8h塩水噴霧の後、16h休止の間欠試験を推奨していた¹⁰⁷⁾。噴霧休止時の雰囲気については、温度は15~35°Cの範囲に保持することとしているが、湿度については明示されていない。このため間欠噴霧は休止時間中の温度、湿度のばらつきにより再現性が劣ることが指摘されていた¹⁰⁸⁾。こうした個々のめっき規格における塩水噴霧試験の連続運転に関する不統一は、個々に規定されていためっきの耐食性試験方法が1982年にJIS H 8502⁷¹⁾制定により体系化した際になくなったようである。



3) サイクル腐食試験

さて塩水噴霧試験における休止時間中の温度、湿度を定め、恒温・恒湿に保持して試験片、部品を格納する試験が、1963年に制定された英国規格BS 2011, Part 2Kの塩水噴霧試験である¹⁰⁹⁾。噴霧溶液に人工海水を用い、 $20\pm 5^{\circ}\text{C}$ で2h噴霧し、相対湿度90%~95%、温度 $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ に保持した恒温恒湿槽に一定時間(22hまたは7日)格納するサイクルを繰り返す試験であった。すなわち塩水噴霧段階より保管段階に重点をおいた規格であった。この規格は、その後英国規格における国際統合化により、1984年に国際電気標準会議IECの塩水噴霧サイクル試験規格、IEC 68-2-52として発行された。IECの委員会で1980年から1982年にかけて、噴霧溶液(人工海水、5%NaCl水溶液)などが議論された結果、5%NaCl水溶液を噴霧液とした¹¹⁰⁾。この試験は、塩水噴霧試験後に湿潤試験を行うことで一サイクルを構成している。

その後、類似した試験方法2件が、塗装した金属材料の評価のためにASTM D-1塗料と関連する皮膜および材料の技術委員会で規格化された。一つは、糸状腐食(Filiform corrosion)と呼ぶ特殊な腐食形態に対応した試験方法ASTM D2803, 耐糸状腐食試験で、1969年に暫定規格として発行され、1970年に正式規格となった¹¹¹⁾。糸状腐食は、主に塗装した鋼板、アルミニウムの表面にミミズが這ったような跡を残して進行する腐食形態で、塗膜の欠陥部または端部から発生し、表面に沿って塗膜下を線状に伸びていく¹¹²⁾。発生には、誘起剤となる塩類や酸が必要で、またある相対湿度範囲内(約60~85%RH)、および温度範囲内($20\sim 35^{\circ}\text{C}$)で起こることが特徴である。一サイクルは、塩水噴霧試験(ASTM B117準拠)4~24h、水洗、湿潤試験($25\pm 1.7^{\circ}\text{C}$ 、 $85\pm 2\% \text{RH}$)で構成された。168h間隔で腐食発生を観察し、通常の試験期間は6週間(1008h)である。糸状腐食のこの規格は2002年に廃止となったが、2003年にISO規格における試験方法を取り込んだ形で復活している。

二つ目は、ASTM D2933, 塗装鋼板の動的耐食試験方法である¹¹³⁾。1972年に暫定規格として発行、1974年に正式規格となり、1990年に廃止された。この試験

の特徴は、塩水噴霧試験・湿潤試験に凍結試験を加えたことである。一サイクルは、塩水噴霧試験(ASTM B117準拠)4h、湿潤試験(37.8°C 、100%RH)18h、凍結試験($-23.3\pm 2^{\circ}\text{C}$)2hで構成された。有機皮膜に対する試験期間は5~35サイクルで、5サイクルごとの試験片の観察を推奨している。

(次号へ続く)

【参考文献】

- 99) 須賀茂雄, 渡辺真, めっきの耐腐食性評価試験の原理・方法について, 表面技術, 63, (11), (2012), pp.12-18
- 100) ASTM B192-44T, Method of Alternate Immersion Corrosion Testing of Non-Ferrous Metals.
- 101) ASTM G44-99, Standard Practice for Exposure of Metals and Alloys by Alternate Immersion in Neutral 3.5% Sodium Chloride Solution.
- 102) ISO 11130:2017, Corrosion of metals and alloys - Alternate immersion test in salt solution.
- 103) A. J. Opinsky, R. L. Thompson, A. I. Boegehold, A cyclic humidity accelerated corrosion test for sheet steel, ASTM Bulletin, January 1953.
- 104) ASTM G60-01, Standard Practice for Conducting Cyclic Humidity Exposures.
- 105) DIN 50018:1997, Sulfur dioxide corrosion testing in a saturated atmosphere.
- 106) JIS Z 2371:1955, 塩水噴霧試験方法.
- 107) 苗村富七, メッキ試験法(2), 金属表面技術現場パンフレット, 12, (1), (1965), pp.23-34.
- 108) 斎藤困, メッキ用腐食試験の問題点, 金属表面技術現場パンフレット, 11, (9), (1964), pp.12-16.
- 109) BS 2011: Basic environmental testing procedures: Part 2.1 Tests, Test Kb. Salt mist: 1977.
- 110) IEC 68-2-52:1984, Basic environmental testing procedures: Part 2: Tests, Test Kb Salt mist, cyclic.
- 111) ASTM D2803-70 (Reapproved 1974), Standard test method for filiform corrosion resistance of organic coating on metal.
- 112) 前田重義, 糸状腐食, 防食技術, 30, (7), (1981), pp.421-422.
- 113) ASTM D2933-74, Standard method of testing Coated steel specimens dynamically for resistance to corrosion.