

ACM(Atmospheric Corrosion Monitor)型腐食センサによる 大気環境の腐食性評価方法

東京大学工学部 篠原 正

1. はじめに

大気環境中における金属材料の耐食性評価、あるいは対象となる地域の大気環境の腐食性評価を目的として、実環境中での暴露試験が行われている。腐食は、実際には、濡れ期間に成長し、乾き期間に停止する。濡れ期間の長さおよび濡れ期間の腐食速度は種々の環境因子に依存することから、暴露試験と併せて各種環境因子を実時間測定し、それらと暴露試験結果との相関を求めることが試みられてきた。しかし、試験結果として得られる腐食度や侵食度あるいは最大侵食深さなどは試験期間全体にわたる腐食の累積であり、また環境因子も代表値（例えば平均値）を採用するため、それらには必ずしもよい相関が得られているとはいえない。

著者らは、Fe-Ag対からなるACM型腐食センサを大気腐食へ適用し¹⁾⁻⁴⁾、その出力と相対湿度との関係から海塩付着量を推定できることを見出した²⁾³⁾。本稿では、このACM型腐食センサについて解説するとともに、それを用いて4箇所の暴露地における大気環境の腐食性評価を試みた例について述べる。

2. Fe/Ag-対ACM型腐食センサ

2. 1 センサの構成

本センサの構成を図1に示す。厚さ0.8mmの鋼板を64mm×64mmに切り出し、基板とした。基板の上に絶縁層となるSiO₂ペースト（30～35μm）を介して、Agペースト（30～40μm）を印刷し、Fe/Ag-対ACM型腐食センサを作製した。

センサ出力の測定範囲は1nA～1.3mA（あるいは13mA）であるが、10nA以上の電流が流れたときに、センサ出力が検出されたとした。

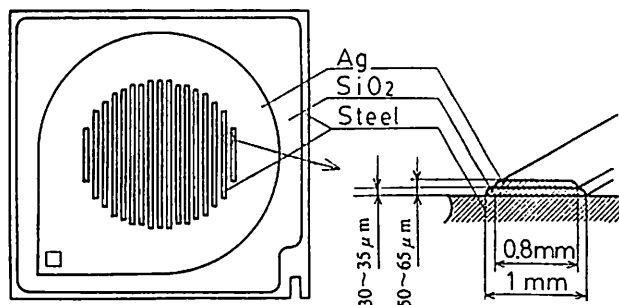


図1 センサの構成

2. 2 種々の湿度下におけるセンサ出力の較正曲線の作成

センサ上にリング（内径40mm、内部面積12.6cm²）を乗せ、この中に実海水を種々の濃度に希釈したものを3mL注いだ。続いてこれを真空デシケータ中で乾燥させた。実海水の塩濃度S=3.53%である。x倍に希釈したとすれば、付着塩量は、8.43ρ/x (mg/cm²)となる。ここでρは希釈液の比重である。

種々の量の海塩を付着させたセンサを恒湿槽中に入れ、所定の湿度に到達後30minにわたってセンサ出力を測定した。続いて設定湿度を5%上げては、所定の湿度に到達後30minにわたってセンサ出力を測定するという操作を繰り返した。

センサ表面に10⁻⁴~10¹mg/cm²の海塩を付着させ、種々の湿度におけるセンサ出力(I)を測定した結果を図2に示す。海塩付着量(Ws)が10⁻⁴mg/cm²の場合には、RH=90%においても、10nAを越える出力は検出されなかった。センサ出力は海塩付着量が多くなるにつれあるいはRHが高くなるにつれて大きくなる。図2をもとに作成した種々の湿度におけるセンサ出力とWsとの較正曲線を図3に示す。

3. 暴露試験

3. 1 暴露地および暴露条件

ACM型腐食センサを、東京商船大学清水臨海実験実習所（静岡県清水市、以下清水）、鹿児島県工業技術センター（鹿児島県隼人町、以下隼人）、琉球大学（沖縄県西原町、以下西原）、および日本ウェザリングテストセンター宮古島試験場（沖縄県宮古郡上野村、以下上野）の4箇所に暴露し、その出力を温度および相対湿度（RH）と併せて連続・自動測定した。

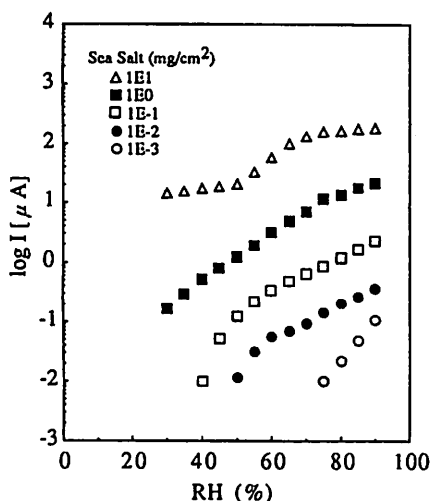


図2 センサ出力におよぼす海塩付着量の影響

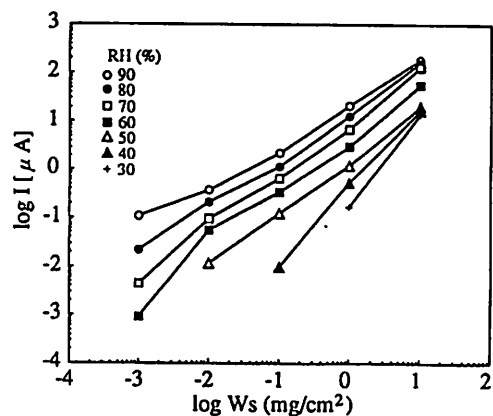


図3 各湿度におけるセンサ出力と海塩付着量との較正曲線

清水では、'92.3.31から暴露を開始した。海側（西北西）上向き30° および下向き30° に2ケずつセンサを設置し、そのうちの一組（各向き1ケずつ）には1日に1回海水を散布した。隼人および上野では、'92.11から暴露を開始した。西原での暴露方向は、南面上向き30°・下向き30°、水平上向き・下向き、および東西南北各面90°（直接雨が当たらない）である。また、上野での暴露方向は、南面上向き45°・下向き45°、水平上向き・下向き、および東西南北各面90°（直接雨が当たる）である。隼人では、'93.2から暴露を開始し、その暴露方向は、南面上向き30°・下向き30°、水平上向き・下向きである。

いずれの暴露地においても、月初めあるいは月末にセンサの暴露を開始し、1カ月毎に更新した。

3. 2 暴露試験での性能

暴露試験における本センサの基本的性能を調べるため、一カ月間（'93.4.2~'93.5.8）にわたり、4枚のセンサ（センサC1~C4）を暴露した。また、これらと比較するため、1カ月前（'93.3.4）あるいは2カ月前（'93.2.2）から暴露を開始したもの（それぞれセンサAあるいはB）についても更新せず、測定を続けた。

センサ間の出力の差

'93.4.2~'93.5.8におけるセンサC1とC2の出力の比較を図4に示す。出力が0.05 μA 以上の場合には両者の値はほぼ等しくなっている（平均値 0.92、変動幅 0.67~1.6）。同様にして求めた、センサC1を基準としたときのセンサC2~C4の出力を表1に示す。出力が0.05 μA 以上であれば、センサごとの出力の差は10%以内（平均値で比較）である。4. 3で述べる海塩付着量の推定もセンサ出力が0.05 μA 以上の範囲で行った。

センサC1の出力（ I_{C1} ）と1カ月前から暴露を開始したセンサBの出力（ I_B ）

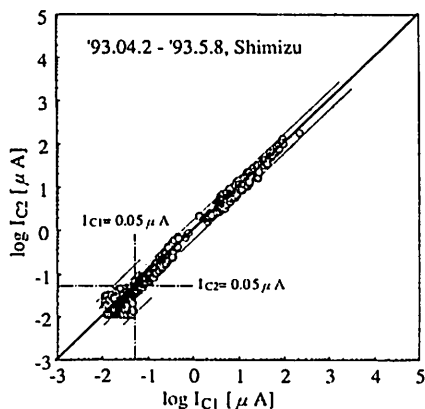


図4 センサC1およびC2の出力（ I_{C1} および I_{C2} ）の比較

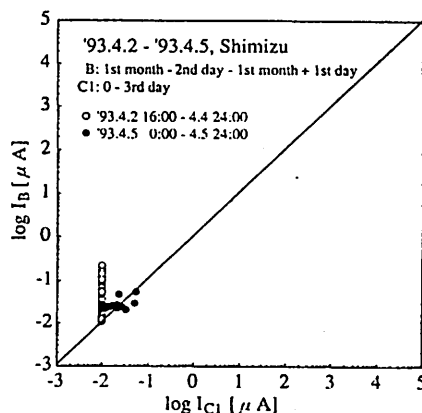


図5 センサC1の出力（ I_{C1} ）と1カ月前から暴露を開始したセンサBの出力（ I_B ）との関係（センサC1暴露後4日目まで）

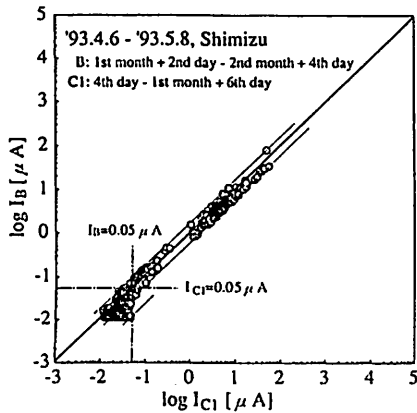


図6 センサC 1の出力 (I_{C1}) と1カ月前から暴露を開始したセンサBの出力 (I_B) との関係 (センサC 1 暴露後5日目から1カ月まで)

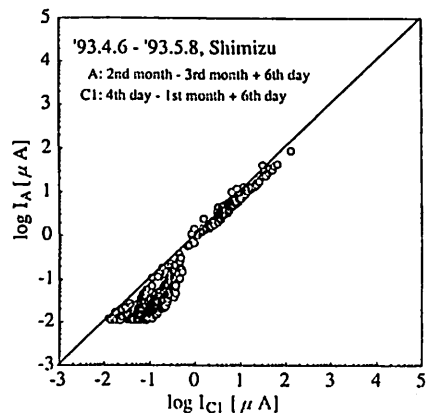


図7 センサC 1の出力 (I_{C1}) と2カ月前から暴露を開始したセンサAの出力 (I_A) との関係

表1 センサC 1を基準としたときのセンサC 2～4の出力

センサ	センサ1の出力	
	0.01～0.05 μA	0.05 μA～
C 2	0.30～3.3	0.92 (0.67～1.6)
C 3	0.29～3.7	1.01 (0.61～1.7)
C 4	0.25～2.0	1.00 (0.60～1.7)

との比較を図5および6に示す。図5はセンサC 1 暴露直後から4日間 ('93.4.2～5) で、図6は5日目から1カ月 ('93.4.6～5.8) で、それぞれ比較したものである。図5によると、'93.4.2～4.4ではセンサBの出力は検出されたが、センサC 1のそれは検出されなかった。センサC 1の出力は'93.4.5の夜半になって初めて検出された。これは、センサ出力が検出されるのに十分な量の海塩が付着するまでに、3日以上かかったためと考えられる。'93.4.5の夜半以降のI_{C1}はI_Bとほぼ同レベルであり、図6によると両者の出力はほぼ等しい (平均値 0.91、変動幅0.61～1.6)。

このように、新規に暴露されたセンサであっても、3～4日以降であれば、既に暴露されたものと差はなく、暴露期間の影響は小さいといえる。

センサの寿命

センサC 1の出力 (I_{C1}) と2カ月前から暴露を開始したセンサAの出力 (I_A) との比較を図7に示す。出力が1 μA以上の場合には両者の出力はほぼ一致するが、出力が1 μA以下の場合にはI_Aが小さくなり、I_{C1}が検出されてもI_Aが検出されない場合がある。従って、本センサの寿命を2カ月とした。

4. 海塩による大気環境の腐食性評価

4. 1 環境因子の測定

清水では、降水量、風向および風速も併せて連続・自動測定した。また、ガーゼ法によって飛来海塩量を測定した。ガーゼ(50mm×150mm、両面、面積: 150cm²)をシ

エルター中にいれ、これをガーゼの一方の面が海面方向を向くように暴露台に設置し、1ヵ月間暴露した。回収したガーゼに付着していた海塩を所定の量の脱イオン水中に溶解させ、 Mg^{2+} および Na^+ の濃度をICPおよび原子吸光法によって測定した。これらのイオンが $NaCl$ および $MgCl_2$ に由来するとしてそれぞれの塩の量を算出し、それらの和を飛来海塩量とした。

4. 2 海塩付着量の推定

清水におけるセンサ出力 (I) とRHとの関係例をそれぞれ図8(a)~(d)に示す。図8(a)はヒステリシスが見られない例であり、このI-RHの関係と較正曲線(図3)とから付着海塩量を推定した。図(b)は夏(7~8月)に見られた例で、RH>90%の高湿度側で急激に出力が大きくなっている。これは、夜間の結露のためと考えられる。一方、明け方から午前中にかけては、湿度の低下とともに出力が低下し、RH<90%では湿度上昇時のI-RH曲線とほぼ一致している。この場合は、ヒステリシス見られない湿度範囲(図の例では90%以下)で、海塩付着量を推定した。図(c)は冬に多く見られた例で、日の出以降の気温の上昇による湿度の低下に伴い、急激に出力が低下している。この場合には湿度上昇時のI-RH曲線から海塩付着量を推定した。図(d)は2月に見られたもので、ヒステリシスはないものの、図中↓で示したRH~75%を境として、それ以上では出力が急激に増大し、較正曲線から大きくずれた。これは、日没以降の気温の低下に伴う急激な湿度の上昇によるものと考えられるが、詳しいことはわかっていない。この場合には、較正曲線にのる範囲内のI-RH曲線から海塩付着量を推定した。

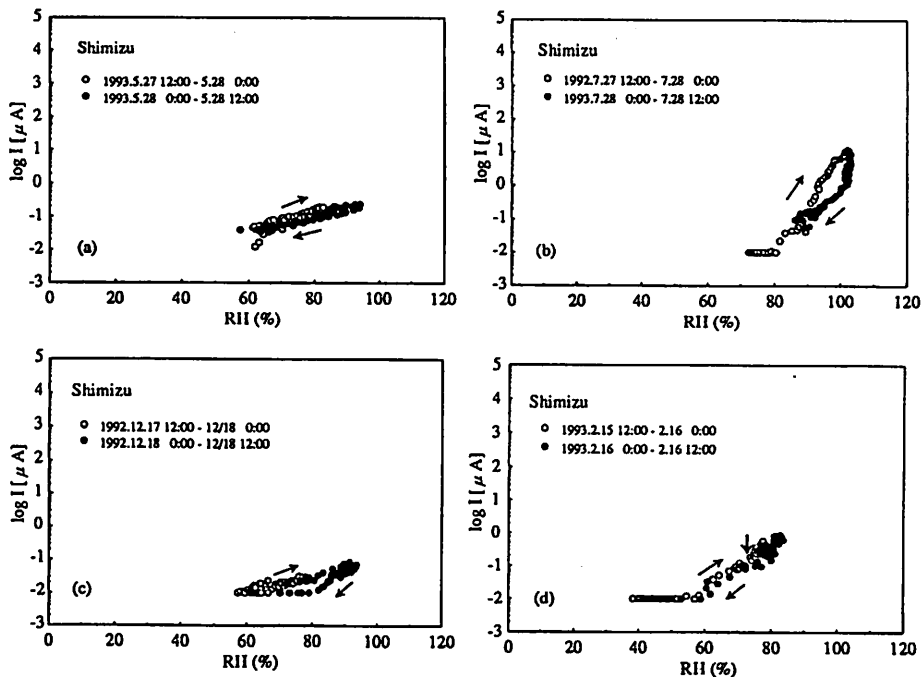


図8 清水におけるセンサ出力 (I) と相対湿度(RH) との関係例

隼人、西原および上野におけるI-RH曲線は図8(a)~(c)のいずれかの形をとるので、同様の手続きによって海塩付着量を推定した。

4. 3 各暴露地の大気環境の腐食性評価

4. 3. 1 清水の場合

海塩付着量

図9は、'93.7.16~18の降雨後、湿度の上昇に伴うセンサ出力が検出された7.18~30のセンサ出力とRHとの関係を示したものである。7.18(a)から7.26(c)までは、センサ出力は日数が経過するとともに大きくなる。これは、雨で流された海塩が時間の経過とともに再び付着するためと考えられる。しかし7.26(c)での出力は、7.30(d)でのそれとほぼ等しかった。

4. 2で述べた手続きによって'92.7.18~7.31の海塩付着量を推定し、その経時変化を図10に示す。海塩付着量は日数の経過とともに増加し、3~4日で一定になる。定常に達した場合の海塩付着量は $1.5 \times 10^{-3} \text{mg/cm}^2$ である。

1992.4~1993.7の各月において3日間以上雨が降らない期間を検出し、そこでの海塩付着量の定常値を求めた結果を図11に示す。海塩付着量の定常値は冬に多く、夏に少なくなる傾向があるが、おおむね $1.1 \sim 7.5 \times 10^{-3} \text{mg/cm}^2$ の範囲にある。

飛来海塩量

1992.4~1993.6での飛来海塩量の月変化を図12に示す。飛来海塩粒子量は冬(1~2月)に多く、夏(8月)に少ない。飛来海塩量に影響を与える環境因子として風向およ

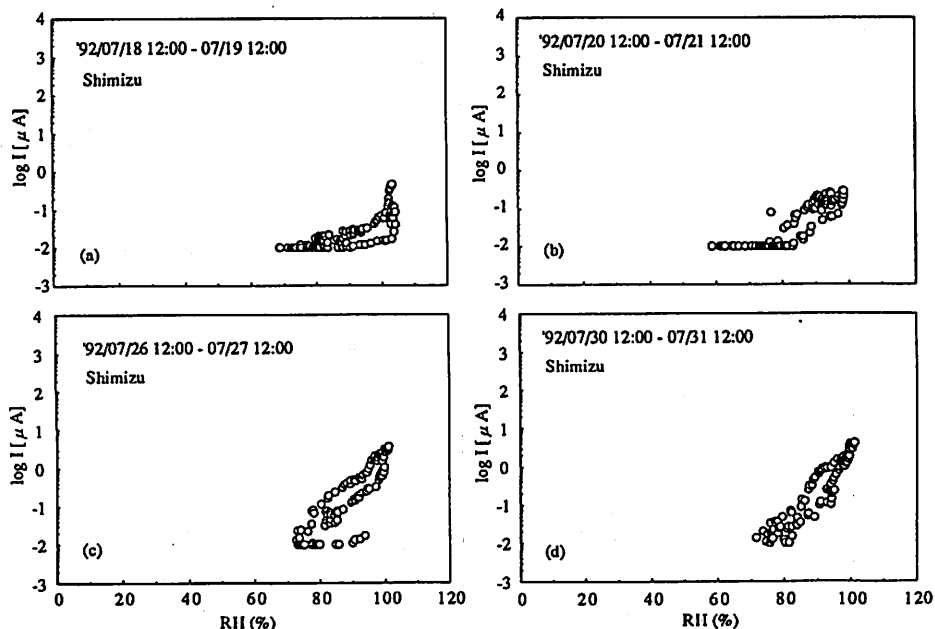


図9 清水におけるセンサ出力 (I) と相対湿度(RH) との関係例 ('93.7.18~7.30)

図10 清水における海塩付着量の経時変化
(92.7.18~7.31)

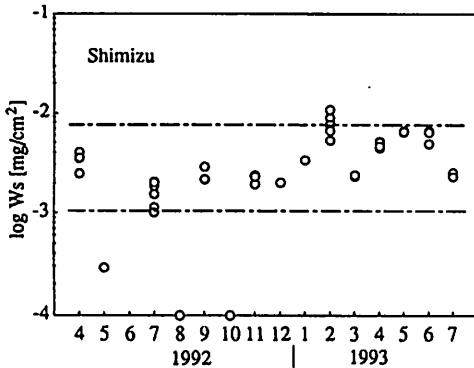
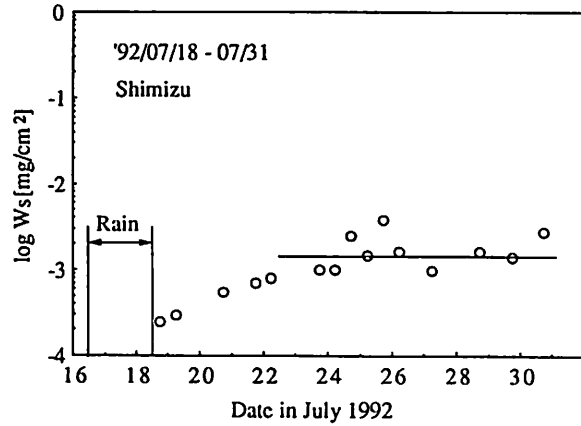


図11 清水における海塩付着量の月変化
(92.4~93.7)

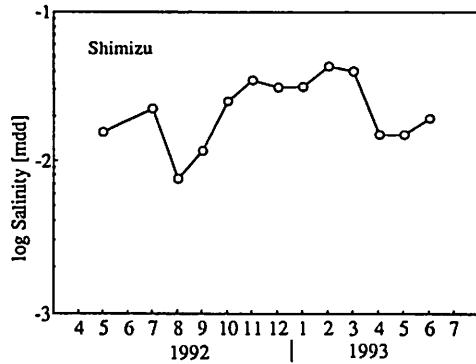
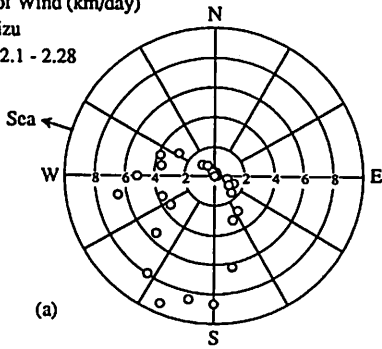


図12 清水での飛来海塩量の月変化(92.4~93.7)

び風速に着目した。1993.2および1993.6における風程—Run of Wind、単位時間当たりの空気の移動距離—の方位依存性を図13に示す。飛来海塩量が多い2月では、海面方向からの風程がかなり大きいのにに対して、飛来海塩量が少ない6月では、風程全体が小さくなっている。海面方向から45°以内の方位から吹いてくる風を海塩の付着に有効であると、1日当たりのその方位から風が吹いてくる時間(T_{eff})および風程(ROW_{eff})を求め、その結果を図14に示す。両者とも冬に大きく、夏に小さくなっており、飛来海塩量の月変化(図12)とよい対応を示している。図15は飛来海塩量と ROW_{eff} との関係を示したものであり、両者はほぼ比例関係にある。

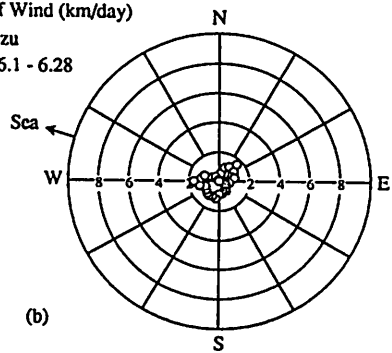
海塩付着量の定常値(図11)と飛来海塩量との関係を図16に示す。海塩付着量は、飛来海塩量が多いほど多くなる傾向があるが、ばらつきがかなり大きく、他の環境因子にも影響されるものと考えられる。それらの関係についても、今後調査を進めていく予定である。

Run of Wind (km/day)
Shimizu
1993.2.1 - 2.28



(a)

Run of Wind (km/day)
Shimizu
1993.6.1 - 6.28



(b)

図13 清水における風程の方位依存性

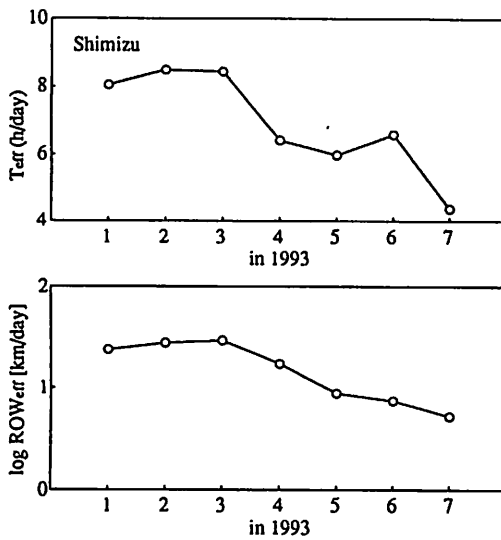


図14 清水における T_{eff} と ROW_{eff} の月変化

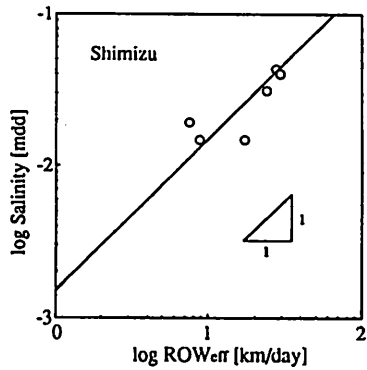


図15 飛来海塩量と ROW_{eff} との関係

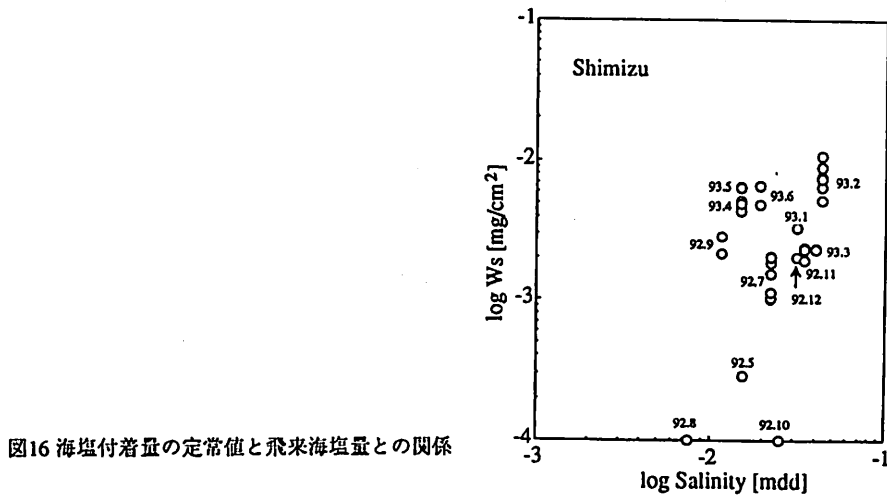


図16 海塩付着量の定常値と飛来海塩量との関係

4. 3. 2 西原における海塩付着量

西原における南面上向き30°でのセンサ出力と湿度(RH)との関係例を図17に示す。また、この間の海塩付着量の経時変化を図18に示す。海塩付着量は1~2日で一定になる。定常に達した場合の海塩付着量は $1.9 \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^2$ であり、清水に比べ10倍程度多い。

4. 3. 3 各暴露地における海塩付着量

1993.2および1993.7における各暴露地での海塩付着量の定常値を図19に示す。図中には図11に示した清水におけるばらつきも併せ示した。西原および上野ではばらつきが小さく、それぞれの値は $7.0 \sim 9.9 \times 10^{-3}$ および $2.1 \sim 2.8 \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^2$ である。隼人における1993.2の海塩付着量は1993.7のその2.3倍と、多くなっている。この時期における隼人での桜島降灰量は、それぞれ8および 0 g/m^2 であることから、火山灰の影響で海塩付着量が多く見積もられたものと考えられる。

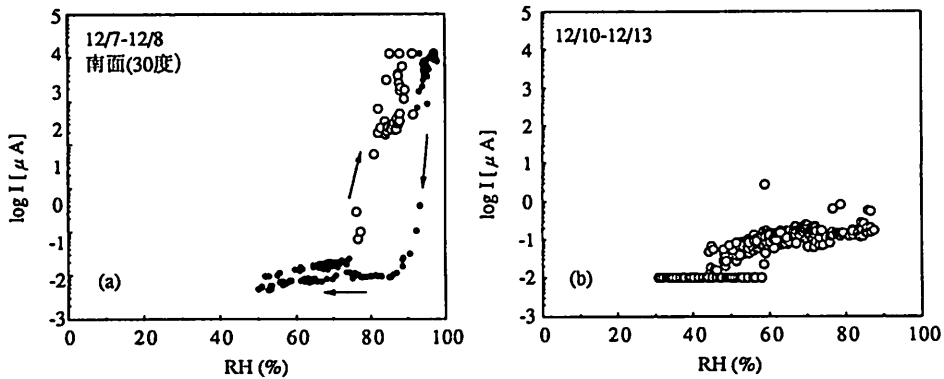


図17 西原(南面上向き30°)におけるセンサ出力(I)と相対湿度(RH)との関係例

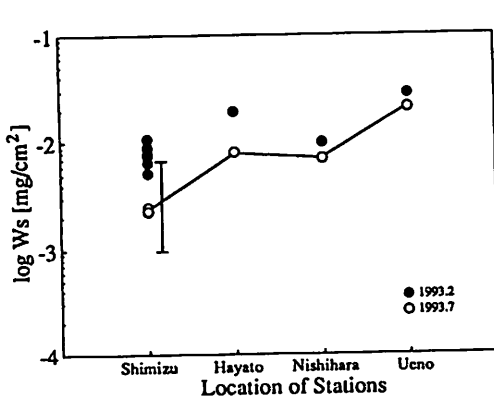


図18 西原(南面上向き30°)での海塩付着量の経時変化

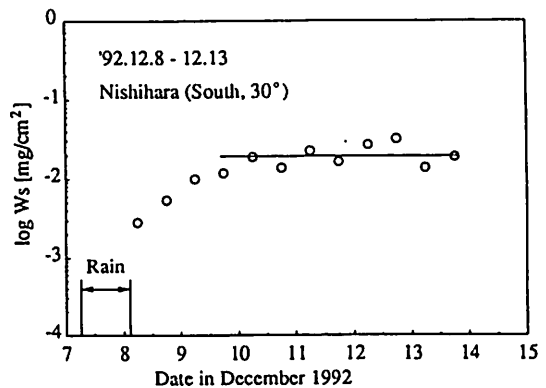


図19 各暴露地での1993.2および1993.7における海塩付着量の定常値

4. まとめ

ACM型腐食センサについて解説するとともに、それを用いて4箇所の暴露地における大気環境の腐食性評価を試みた例について述べた。ここで示した例は暴露開始後約1年間のデータをまとめたものであり、各地の環境腐食性評価を行うのに十分なデータを得たとは言えない。今後も、各種環境因子のパターン解析⁴⁾を含めて、長期のデータ採取・解析を行っていく予定である。

文献

- 1) 篠原 正、藤野陽三、辻川茂男：第37回腐食防食討論会講演集、p.279(1990).
- 2) 押川 渡、福島敏郎、元田慎一、鈴木揚之助、出雲茂人、篠原 正、辻川茂男：腐食防食'93、p.101(1993)
- 3) 篠原 正、辻川茂男、押川 渡、福島敏郎、元田慎一、鈴木揚之介、出雲茂人：第40回腐食防食討論会講演集、C-307(1993)
- 4) 元田慎一、鈴木揚之介、篠原 正、辻川茂男、押川 渡、福島敏郎、出雲茂人：第40回腐食防食討論会講演集、C-308(1993)