

大気環境の腐食性評価 (腐食環境のモニタリングと腐食性の分類に関する考え方)

東京大学工学系研究科 篠原 正

1. はじめに

金属材料の大気腐食は薄い水膜下で進行する。実際には、腐食は降雨時あるいは結露時などのぬれ期間に成長し、乾き期間には停止する。このため、腐食挙動は、金属全体が常に水溶液と接している没水環境中とは異なる。

著者らはこれまで、ACM(Atmospheric Corrosion Monitor)型腐食センサによって、付着物を中心に、種々の環境の腐食性評価を試みてきた¹⁾⁻³⁾。ACMセンサおよびこれによる環境腐食性評価について解説するとともに、腐食性の分類についても解説を加え、大気腐食を理解する上での一助としたい。

2. 環境腐食性のモニタリング—ACMセンサを利用して—

2.1 Fe/Ag—対ACMセンサ

著者らが開発したAg/Fe-対ACM型腐食センサ¹⁾⁻³⁾ (以下ではこれを単にACMセンサとよぶ) の構成を図1に示す。これは、腐食情報を長期にわたって採取できる—センサの寿命が数ヵ月程度であっても、これを更新することで長期にわたる腐食情報の採取を可能にする—ことを目的とし、量産性および再現性に留意したものである。厚さ0.8mmの炭素鋼板を64mm×64mmに切り出し、基板とした。この上に、厚膜IC用精密スクリーン印刷機 (C.W.プライス社製、8010) を用いて絶縁ペースト (厚さ30~35 μ m、グレース・ジャパン社製、アミコンME-990J #MBN (樹脂: エポキシ系、フィラー: BN)) を塗布し、150 $^{\circ}$ C×1hで硬化させた。続いて、導電ペースト (厚さ30~40 μ m、グレース・ジャパン社製、アミコンC-990J #585、樹脂: エポキシ系、フィラー: Ag) を、基板との絶縁が保たれるように、絶縁ペーストのパターン上に積層印刷し、130 $^{\circ}$ C×1hで硬化させた。こうして作製したセンサのうち、乾燥状態で両極間の抵抗が10M Ω 以上のものを合格品として測定に用いた。1回あたりのセンサ作製数128ヶのうち合格品の歩留は90%(116ヶ)以上である。センサ出力の測定範囲は0.1nA~1mAであり、その分解能は0.1nA~10 μ Aでは0.1nA、1 μ A~1mAでは1 μ Aである。

新規に作製したセンサ表面に所定の量

(10^{-4} ~ 10^0 g/m²) の海塩を付着させ、恒湿槽中で測定した各海塩付着量におけるセンサ出力 (I) と湿度(RH)との関係を図2に示す。海塩付着量(W_s)が 10^{-4} g/m²の場合には、RH=90%においても、0.1nAを越える出

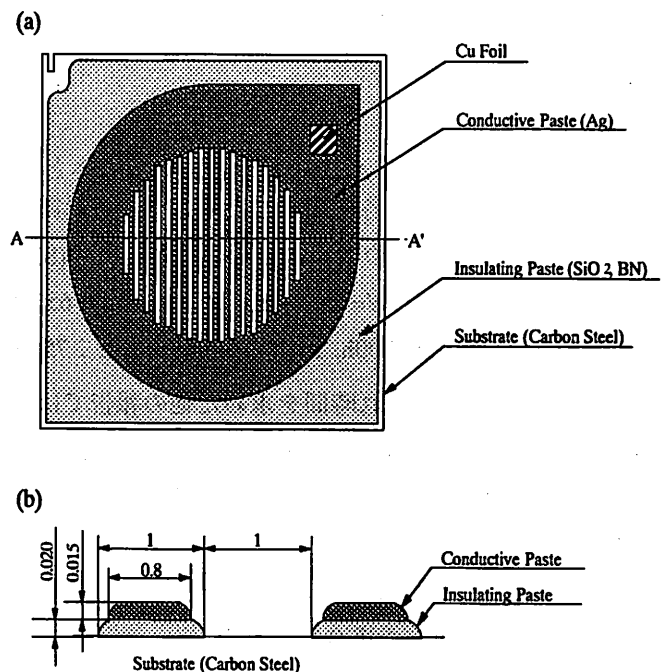


図1 Ag/Fe-対ACM型腐食センサの構成

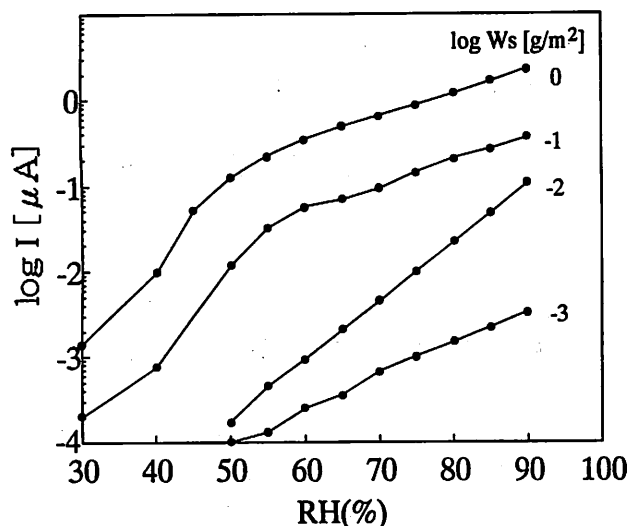


図2 種々の量の海塩を付着させた場合のACMセンサ出力(I)とRHとの関係

力は検出されなかった。以後は、IおよびRHの実測値とこの較正曲線を用いて、海塩相当付着量（以下、「海塩」付着量と記す）を推定した。

2.2 屋外での環境腐食性

ACM型腐食センサを、「比較的穏やかな海洋性大気環境」である清水、「火山灰によって腐食が加速される海洋性大気環境」である鹿児島県工業技術センター（鹿児島県隼人町）および「海塩によって腐食が加速される海洋性大気環境」である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、以下宮古）の3箇所に暴露した。

2.2.1 ぬれ時間

図3に示したように、ACMセンサ出力の大きさと経時変化は降雨時と結露時とで異なるため、結露・乾燥および降雨の各期間を検出できる。各暴露地における結露時間(T_{dew})・乾燥時間(T_{dry})および降雨時間(T_{rain})を求め、結果を図4に示す。1年(8760h)について見積もると、各暴露地でのぬれ時間(Time of wetness, $TOW = T_{dew} + T_{rain}$)は、清水：6570h(70.1%、 T_{rain} : 1910h、 T_{dew} : 4230h)、隼人：5530h(63.1%、 T_{rain} : 1700h、 T_{dew} : 3830h)、宮古：7550h(86.2%、 T_{rain} : 2700h、 T_{dew} : 4850h)である。各種ぬれセンサによりぬれ時間を求めた他の報告では、Seredaらによるカナダでの30.3~44.1%⁴⁾、Tomashovらによる旧ソ連での15.3~36.1%⁵⁾などがある。

ところで、ISOによると、ぬれ時間(TOW)は「気温0℃以上、湿度80%以上の継続時間」と、温度と湿度という気象条件だけで決まるとしている。すなわち：

$$TOW(ISO) = T_{dew}(ISO) + T_{rain}(ISO)$$

ACMセンサで測定した場合のそれを

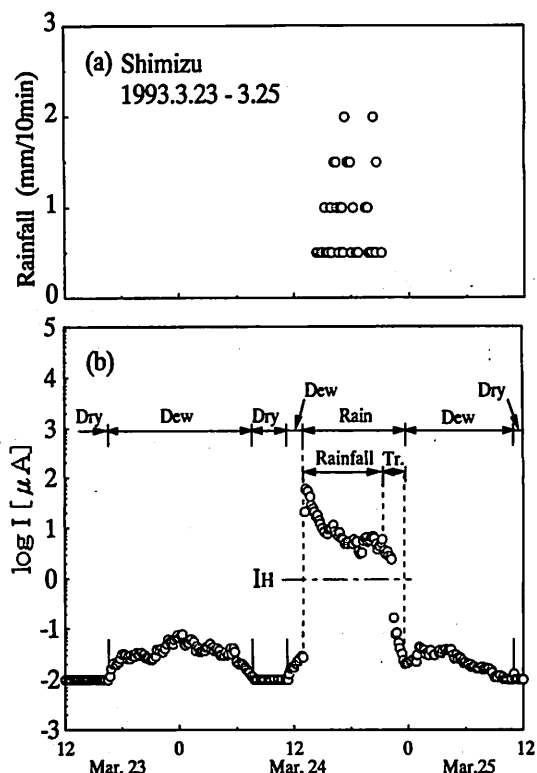


図3 ACMセンサ出力と降雨量と経時変化測定例

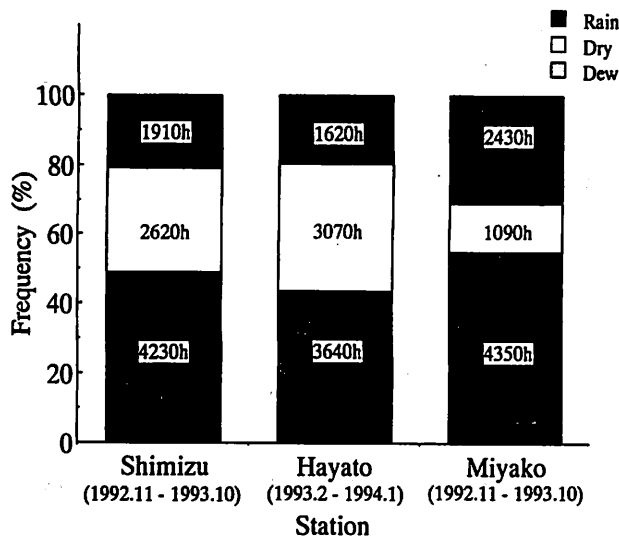


図4 各暴露地における結露時間(T_{dew})・乾燥時間(T_{dry})および降雨時間(T_{rain})

$$TOW(ACM) = T_{dew}(ACM) + T_{rain}(ACM)$$

とすると、降雨期間では $RH \geq 80\%$ であって、 $T_{rain}(ACM) = T_{rain}(ISO)$ としてよく、従って

$TOW(ISO)$ と $TOW(ACM)$ との差は

$T_{dew}(ISO) = T_{dew} + dry(RH \geq RH_{th} = 80\%)$ と

$T_{dew}(ACM)$ との差となる。図5は清水の1年

(1993年)と1箇月(同年2月)におけるぬれ・

乾燥期間($T_{dew+dry}$: ○)での湿度分布と、結露

期間(T_{dew} : ●)での湿度分布を表わしたものである⁶⁾。図中には、ISOで規定されている $RH_{th} = 80\%$

を実線で、また、 $T_{dew}(ACM) = T_{dew+dry}(RH \geq RH_c)$ となる湿度 RH_c を波線で示した。1年間で見ると

$RH_c = 78\%$ であってISOでの値 $RH_{th} = 80\%$ とほぼ等しいが、2月では $RH_c = 63\%$ とかなり低い。また、隼

人および宮古における1年間での RH_c はそれぞれ58%および60%であった⁷⁾。このように、ISO方式を満たす一定の RH_{th} は80%ではないし、80%以外にも存在しない。

2.2.2 附着海塩量

清水および琉球大学工学部(沖縄県西原町)両暴露地において、5日以上降雨がなかった期間を選び出し、そこでの海塩附着量の経時変化例を図6¹⁾に示す。清水では3~4日で一定になり、その定常値は $1.3 \times 10^{-2} g/m^2$ である。西原では、清水より早く、1~2日で一定になる。また、その定常値は $1.9 \times 10^{-1} g/m^2$ と清水の約10倍である。

このように、海塩はいったん雨で洗い流されても、清水ではおよそ3日で回復する。そこで、各暴露地において3日以上雨が降らなかった期間を検出し、その3日目以降の定常的附着海塩量(Ws)を求

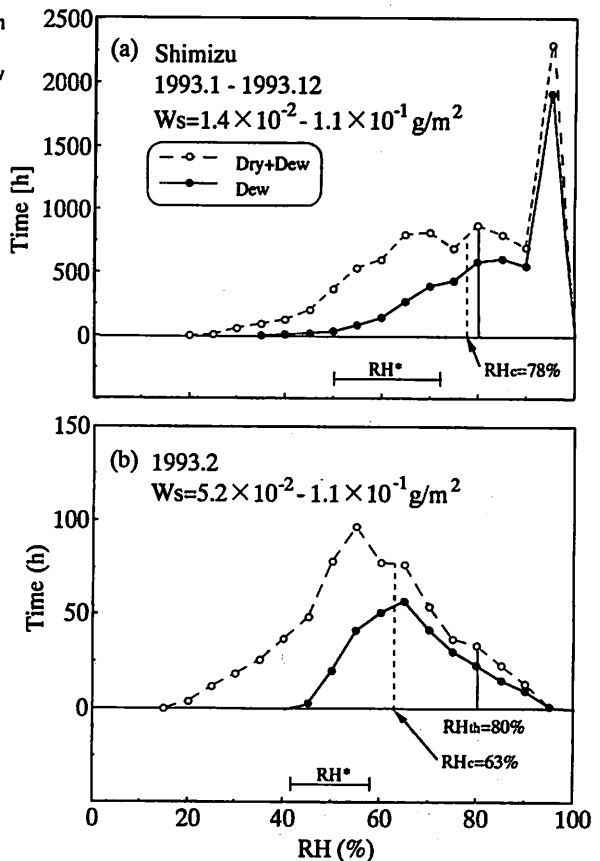


図5 清水の1年(1993年, (a))と1箇月(同年2月, (b))におけるぬれ・乾燥期間($T_{dew+dry}$: ○)と結露期間(T_{dew} : ●)での湿度分布

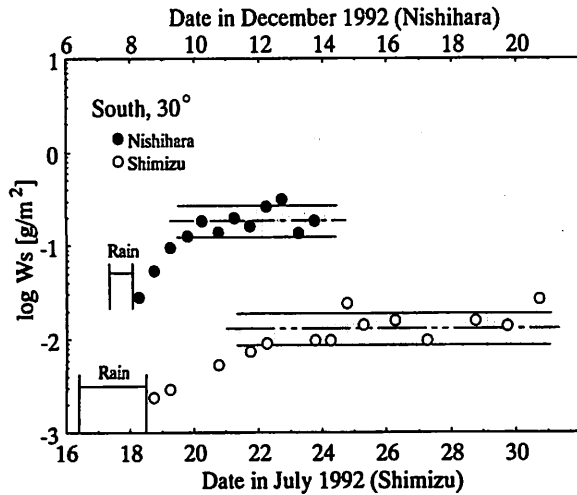


図6 清水および西原における海塩付着量の経時変化例

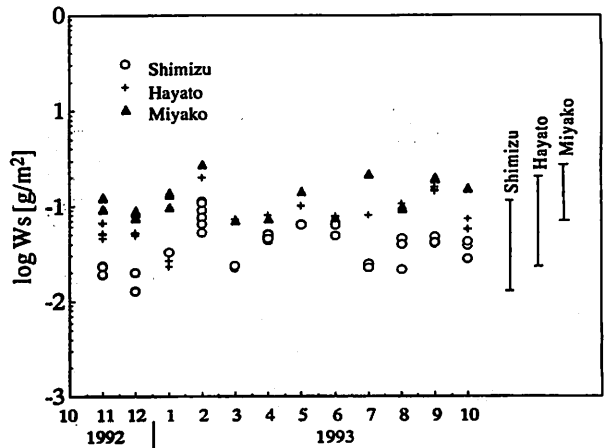


図7 各暴露地における月毎の定常的付着海塩量(Ws)

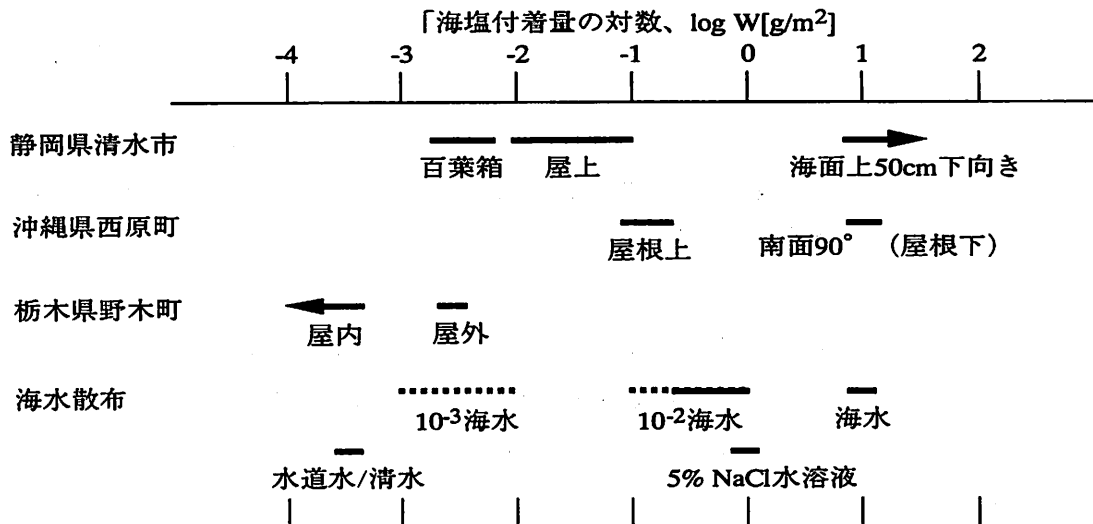
めた結果を図7(2)6)7)に示す。各暴露地でのWsは、清水では $1.2 \times 10^{-2} \sim 1.1 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、隼人では $2.3 \times 10^{-2} \sim 2.0 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、宮古では $7.4 \times 10^{-2} \sim 2.8 \times 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、である。

2.3 直接雨が当たらない環境での腐食性評価

2.3.1 種々の環境での「海塩」付着量

塩水散布は付着物を与える加速試験の一手段としてよく採用される。表1は、種々の濃度に希釈した海水、あるいはNaCl水溶液を散布した際の「海塩」付着量をACMセンサを用いて測定し、実環境中でのそれと比較したものである。塩水散布によって実海水では 10 g/m^2 、5% NaCl水溶液では 1 g/m^2 の「海塩」が付着したとみなせる。同様にして100分の1、1000分の1に希釈した海水を散布した時の

表1 種々の環境での「海塩」付着量



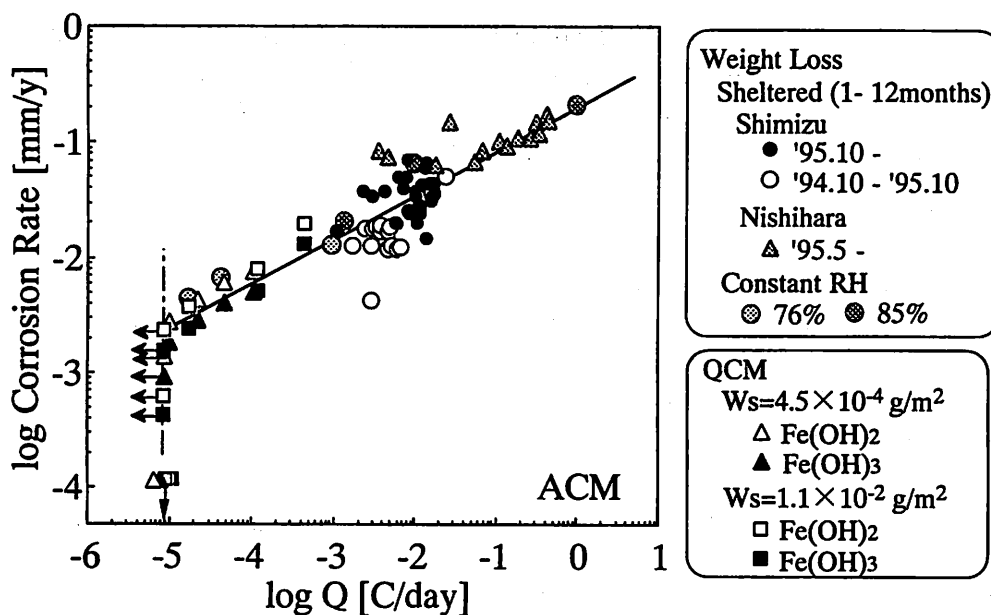


図8 種々の環境での腐食速度とACMセンサ出力の日平均電気量(Q)との関係

海塩付着量は、それぞれ $10^{-1} \sim 10^0 \text{ g/m}^2$ 、 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ g/m}^2$ であった。

ACMセンサを屋外などに自然暴露したときはどうであろうか。静岡県清水市の東京商船大学臨海実験実習所に面した海岸地域(以下清水という)の屋根上では降雨による洗浄作用があるので $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ g/m}^2$ にとどまるが、内海の海面上50cmの高さに下向き(海面向き)におくと 10^1 g/m^2 以上にもなることがある。このような値は、沖縄の雨が当たらない部位でのそれに相当する。

2.3.2 付着物と湿度による腐食性評価

種々の環境での鉄の腐食速度とACMセンサ出力の日平均電気量(Q)との関係を図8⁸⁾に示す。QCMの適用を必要とするような穏和な環境から、西原の様な厳しい環境まで、腐食速度と日平均電気量(Q)との関係はほぼ1本の直線に乗る。このことは、海塩付着量や湿度条件などの環境条件によらず、Qから腐食速度を推定できることを示す。

ACMセンサ表面に種々の量の「海塩」を乗せ、所定の湿度環境に置いたとすると、図2のI-RH関係で求められるセンサ出力が

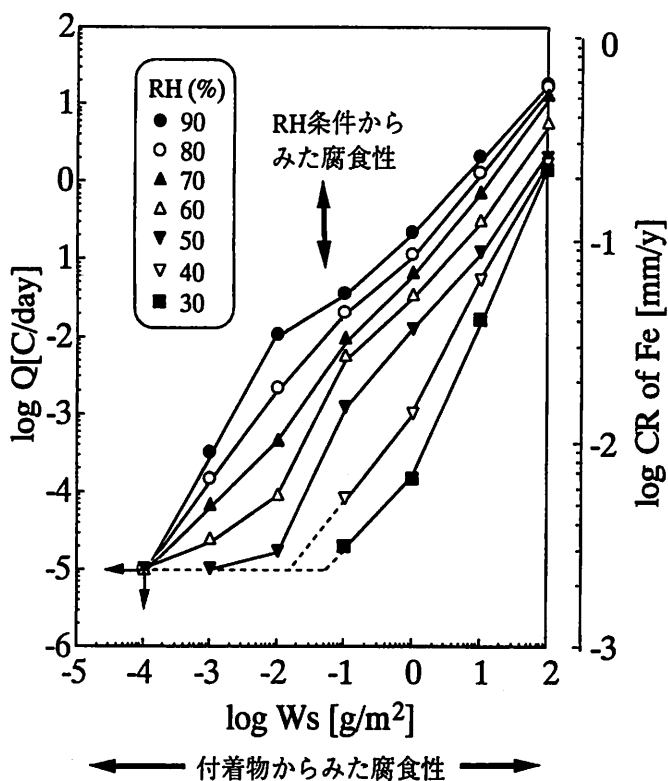


図9 種々の湿度条件下での日平均電気量(Q)と海塩相当付着量(Ws)との関係

検出されるはずである。これを日平均電気量(Q)に換算し、海塩相当付着量(W_s)との関係として図9に示す。また、図中右縦軸に目盛ったのは、図8から求めた、左縦軸のQに対応する鉄の腐食速度である。RHと W_s の大まかな値がわかれば、図9よりQおよび鉄の腐食速度が推定できる。実際環境ではRHが変動するが、長期にわたる腐食量は図9から得られる腐食速度の累積であるから、湿度分布の実測データから推定できる⁸⁾。

2.4 ステンレス鋼の発錆環境条件の検討⁹⁾

本ACM型腐食センサおよびステンレス鋼(22Cr-0.8Mo鋼)試片を国内の2箇所の海洋性大気環境に暴露し、センサ出力を気温およびRHと併せて10分毎に測定した。

各Site・部位および暴露期間(以下、Condition:Cond.という)について半日毎の付着海塩量(W_s)を求めた。この W_s が半日間で変化しないとして、 W_s と10分毎のRHとを、図10に示したようなメッシュ内に割り振った。こうして、暴露期間内で所定の頻度(Frequency:以下Freq.)以上出現するメッシュ(W_s, RH)を取り出し、「発錆有り」のCond.ではそのメッシュを「×」、そうでない場合は「○」とする。これらの(W_s, RH)の集合について、「○」の場合はこれに含まれるどの(W_s, RH)も「発錆なし」、「×」の場合は発錆条件がこの集合内の一部に含まれると考える。これに基づいて以下のように、発錆条件を求めた。

- (1)共に「発錆なし」(○)であるCond.同士の重ね合わせは、それらの和集合が「発錆なし」(○)となる。
- (2)共に「発錆有り」(×)であるCond.同士の重ね合わせは、それらの和集合が「発錆有り」(×)となる。
- (3)「発錆有り」(×)と「発錆なし」(○)のCond.同士の合成では、「発錆なし」(○)に含まれる領域がすべて「発錆なし」(○)になる。
- (4)工学的な考察により、一定のRHで高 W_s 側に「発錆なし」(○)がある場合はそれより低い W_s 条件での「発錆有り」(×)は「発錆なし」(○)と判定する。

以上(1)~(4)の条件により求めた22Cr-0.8Mo鋼の発錆領域を図10中にまとめた。これによると W_s は 1g/m^2 以上、RHは60%以下が発錆条件ということになる。この低湿度側のみにおいて発錆が認められるという結果は、鋼種は異なるものの実験室的に求めた報告¹¹⁾と矛盾しないものである。

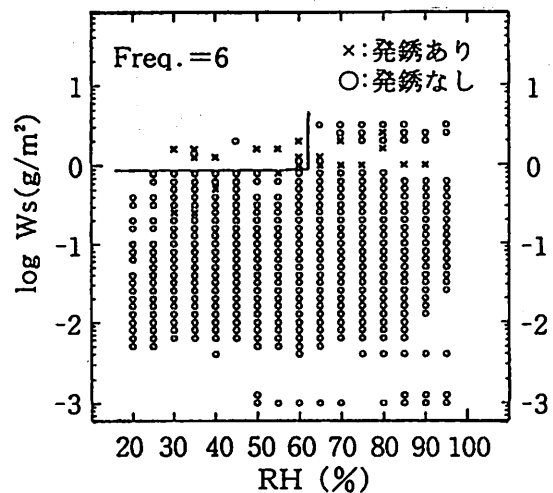


図20 海塩付着量(W_s)と湿度(RH)とで整理した22Cr-0.8Mo鋼の発錆領域

3. 環境腐食性の評価

3.1 風の影響

気象因子については最も近接した気象官署の観測データを用いてもよいことになっており、これらは気象庁監修でCD-ROM化され、「アメダス観測年報」あるいは「気象庁年報」として入手できる。図11は、ACMセンサを用いて測定した、千葉県で東京湾に面した構造物(海から500m)の軒天における海塩付着量と次式から算出される海風エネルギー比例数¹²⁾との関係例を示したものである：

$$\text{海風エネルギー比例数}(\alpha_{H^*}) = \sum_{k=1}^N (V_k^2 \cdot A_k)$$

$$A_k = \cos \theta_k \quad (|\theta_k| \leq 90^\circ)$$

$$A_k = 0 \quad (|\theta_k| > 90^\circ)$$

ここで、Nは所定の日々のデータ数、 V_k は風速、 θ_k は海方向と風向とのなす角度であり、これらのデータは「アメダス観測年報」中のものを採用した。海塩付着量(Ws)と α_{H^*} とに密接な関係があり、Wsが多くなるのは α_{H^*} が特に大きくなった日(図中、1995年4月23日)に限られる。

以上のように、風のデータをもとに、海風エネルギー比例数(α_{H^*})を求め、Wsが多くなる日を推定できた。しかし、'95.7.3には、 α_{H^*} が'95.4.23と同程度であったにもかかわらず、海塩付着量が増大しなかった。これは、 α_{H^*} の算出に用いた風データ(V_k, θ_k)が1hの平均値であるため、 α_{H^*} が実際の海風エネルギー比例数より小さく見積もられたためと考えられる。今後、連続的な一少なくとも10分間隔の一風向・風速のデータの採集・公表が望まれる。

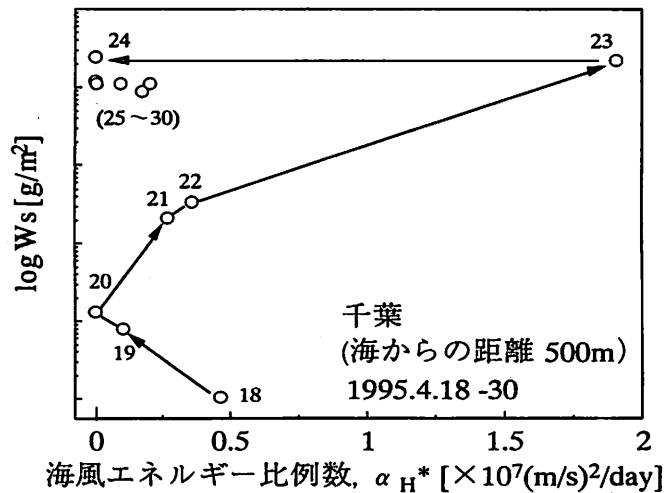


図11 実構造物軒天部の海塩付着量と海風エネルギー比例数との関係
(プロットに付記した数字は日付けを示す。)

3.2 日本国内腐食性の区分

ISOによって、世界各地の腐食性分類が試みられたが、1区分の範囲が広く、日本国内はほとんど1区分に入ってしまう。以下では、日本国内でのデータを区分けすることを念頭におき、それらデータの統計処理を行った。

1) 気象因子

「アメダス観測年報」より、国内80箇所における温度、湿度および降水量のここ十年間の平均値を求め、正規確率プロットあるいは対数正規プロットしたものを図12~14に示す。温度および湿度は正規分布に、また降水量は対数正規分布に従う。図中のmおよびsはそれぞれ平均値および標準偏差である。また、対数正規確率プロットでmおよびsの右にの()内に示した値はそれぞれに対応する実際の値(10mおよび10s)で、10sは標準偏差(基準化変数の差が"1")ごとに何倍変わるかを示している。たとえば、降雨の場合(図14)、平均値は1666mmで、1.39倍の変化が標準偏差(あるいは基準化変数"1"の変化)となる。図15および16の結果をもとに各地での絶対湿度の平均値を求め、正規確率プロットとして図15に示す。

2) 環境因子

全国44箇所での飛来海塩粒子量¹³⁾および硫酸化物量¹³⁾の対数正規プロットを、暴露地の分類と併せて図16および17に示す。飛来海塩粒子量は海浜地帯で、また硫酸化物量は都市部で、それぞれ多く、田園地帯および山間部では両因子とも少ない。こうした暴露地の区別は、両因子とも、ほぼ累積確率50%を境にして行なえるようである。

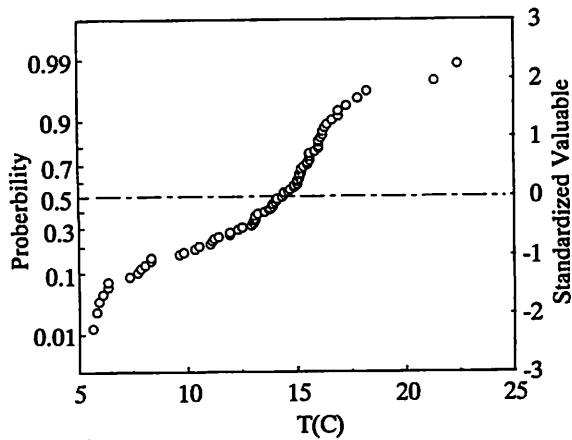


図12 国内における温度の正規確率プロット

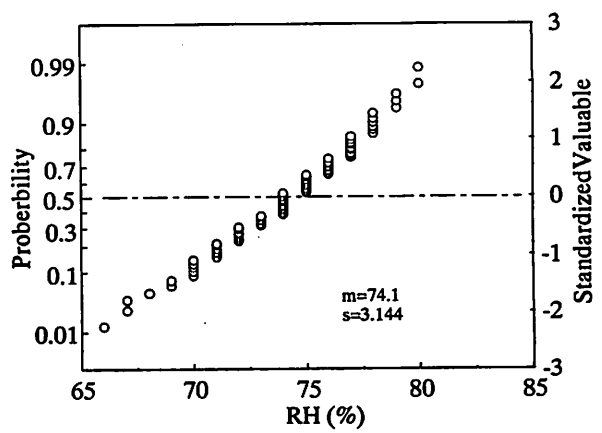


図13 国内における相対湿度(RH)の正規確率プロット

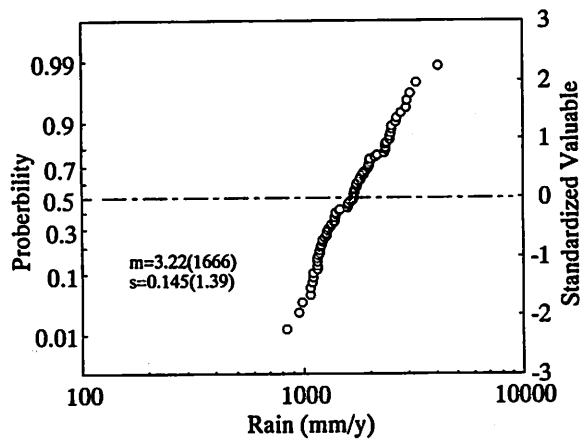


図14 国内における降水量の対数正規確率プロット

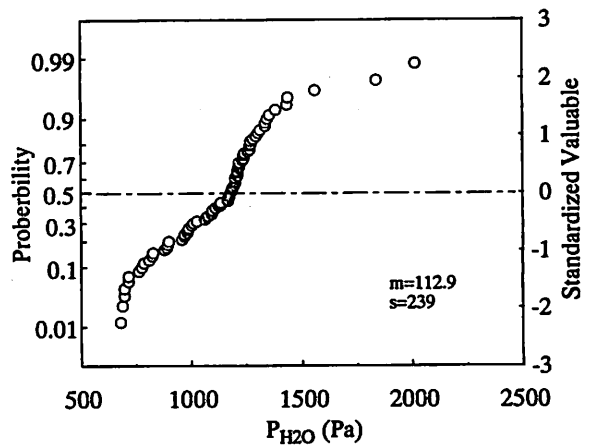


図15 国内における絶対湿度の正規確率プロット

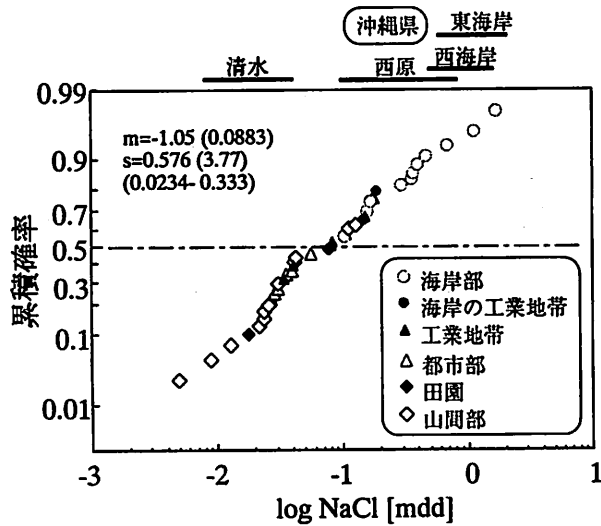


図16 国内における飛来海塩粒子量¹³⁾の対数正規プロット

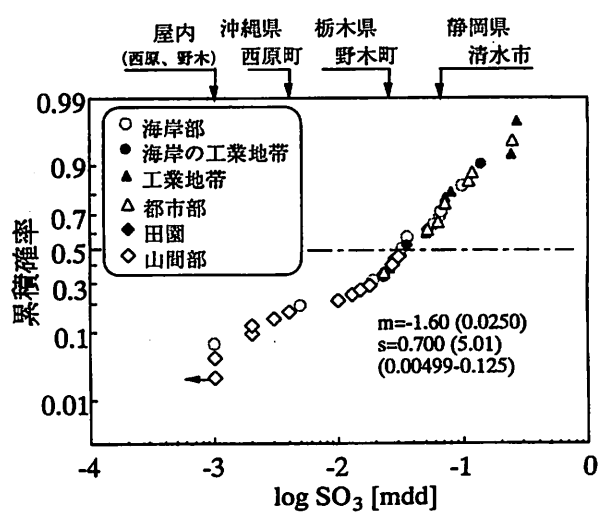


図17 国内における硫黄酸化物量¹³⁾の対数正規プロット

3) 腐食量

国内でのFe¹³⁻¹⁵)およびZn¹⁴⁾¹⁵)の腐食速度測定結果を対数正規プロットとして図18に示す。平均値はFeの方がZnより約20倍大きいが、標準偏差はともに約0.3 (約2倍) とほぼ等しい。

以上のように、国内での各因子データは、正規分布あるいは対数正規分布として分類・整理できることが分かった。これらを基に、統計学的に意味のある標準偏差や標準化変数(図中右縦軸)、あるいは理解が容易な「割合」を用いることにより、数段階の区分けが可能であろう。

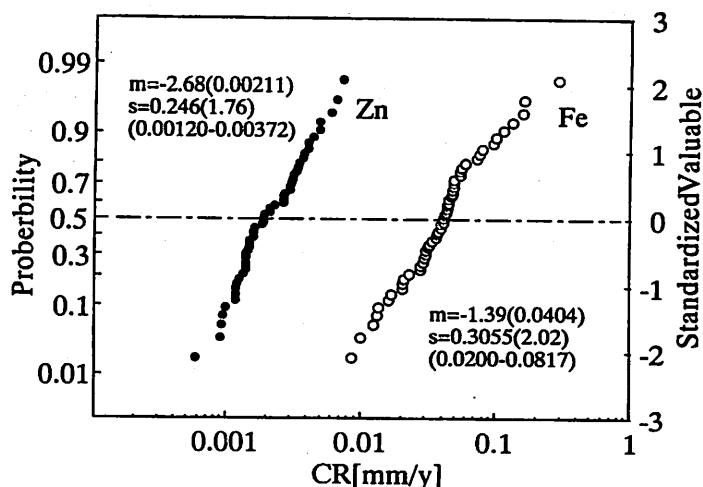


図18 国内でのFe¹³⁻¹⁵)およびZn¹⁴⁾¹⁵)の腐食速度の対数正規プロット

4. まとめ

大気腐食を理解する上での一助として、Ag/Fe-対ACM型腐食センサによる、付着物を中心とした環境腐食性評価法について解説した。

雨が直接かかる屋外においては、センサ出力の大きさと経時変化とから、結露・乾燥・降雨の各期間を検出でき、それらの時間を測定できる。こうして求めたぬれ時間(結露時間+降雨時間)は湿度だけでなく付着海塩量にも依存し、「温度0℃以上で湿度80%以上」と気象条件だけで決まるとするISO方式では求めることができない。

雨が直接かからない環境では、鉄の腐食速度とACMセンサ出力の日平均電気量(Q)とはよい対応関係があり、海塩付着量や湿度条件などの環境条件によらず、Qから鉄の腐食速度を推定できる。また、当該環境の腐食性は、縦軸: ACMセンサ出力の日平均電気量—あるいはこれに対応する鉄の腐食速度—、横軸: 海塩相当付着量という図中での位置により、よく表示できる。縦軸方向の変動はRH条件に依存する。今後は、こうしたセンサ出力と腐食速度に関する解析を屋外環境にまで広げていくことを考えている。

大気腐食に関する各種因子について、日本国内での区分けを念頭におき、それらデータの統計処理を行った。各因子データは、正規分布あるいは対数正規分布として分類・整理できそうである。

文献

- 1) 元田、鈴木、篠原、兒島、辻川、押川、糸村、福島、出雲: 材料と環境, **43**, 550 (1994).
- 2) 篠原、辻川、元田、鈴木、押川、糸村、福島、出雲: 第41回腐食防食討論会講演集, p.345 (1994).
- 3) 元田、鈴木、篠原、辻川、押川、糸村、福島、出雲: 材料と環境, **44**, 218 (1995).
- 4) P.J.Sereda: ASTM Bulletin No. 228, p.53(1958); *ibid.*, No. 238, p.61(1958); *ibid.*, No. 246, p.47(1960).
- 5) N.D. Thomashov: Theory of Corrosion and Protection of Metals, MacMillan, New York, p.367(1966).
- 6) T.Shinohara, S.Tsujikawa, S.Motoda, Y.Suzuki, W.Oshikawa, S.Itomura, T.Fukushima and S.Izumo: Proc. Intern. Symposium on Plant Aging and Life Predictions of Corrodible Structures, Sapporo, Ed. by T.Shoji and T.Shibata, NACE International, p.453(1997).
- 7) 篠原、辻川、元田、鈴木、押川、糸村、福島、出雲: 第41回腐食防食討論会講演集, p.345(1994).
- 8) 篠原、辻川、元田、鈴木: 腐食防食'96, (1996), p.293; 元田、鈴木、篠原、辻川: 第111回腐食防食シンポジウム資料、腐食防食協会, p.1 (1994).

- 9) 元田、鈴木、篠原、辻川、押川、糸村、福島、出雲：第42回腐食防食討論会講演集, p.159(1995).
- 10) 押川、糸村、篠原、辻川：第111回腐食防食シンポジウム資料、腐食防食協会、 p.7 (1994)；篠原、辻川、押川、糸村：材料と環境'97, p.75(1997).
- 11) 押川、糸村、福島、篠原、辻川：第40回腐食防食討論会講演集、 p.345(1993).
- 12) 田中 誠、町田洋人、江成孝文、遠藤三朗：腐食防食'96、腐食防食協会、 p.417(1996).
- 13) 建設省土木研究所、(社)鋼材倶楽部、(社)日本橋梁建設協会編：耐候性鋼材の橋梁への適用に関する共同研究報告書(X)－暴露試片の第三回および四回不食料調査結果－(1989).
- 14) 中村：防蝕技術：12, 56(1963)；堀川、瀧口、石津、金指：ibid., 16, 154(1967)；中村、尾間、菅野、平井：ibid., 16, 468 (1967).
- 15) ISO/TC 156/JWG 4、外川：第36回腐食防食討論会講演集、 p.217(1989)；外川、伊藤、ISO/TC 156/JWG 4：第38回腐食防食討論会講演集、 p.157(1991).