

構造物模擬試験体の大気腐食モニタリングと 各部位の大気腐食挙動

物質・材料研究機構 片山英樹

1. はじめに

金属材料の大気腐食の研究は、これまで平板試験片の大気暴露による検討が主体であったが、材料の完成型である構造物を考えた場合、すべての部位が暴露試験と同様の環境(南面30°や45°向き)になっているわけではなく、部位によっては腐食の状況が異なると予想される。

山本らは、橋梁の内桁環境を模擬するため、普通鋼について覆い付きの暴露試験をおこない、腐食速度と飛来海塩粒子量との関係を調べた。その結果、通常暴露試験での腐食速度と覆い付き暴露試験での腐食速度の差は、飛来海塩粒子量が増加するにしたがい大きくなることを示し、覆い付き暴露試験では、降雨による試料表面の洗い流しが起こらないため、飛来した海塩が蓄積し、激しい腐食環境になることを報告している¹⁾。すなわち、海浜地域における橋梁の内桁では、飛来する海塩が蓄積し、激しい腐食環境になっていると考えられる。また、宇佐見らは、海岸線近くに架設され10年以上経過した無塗装耐候性鉄道トラス橋について、保護的なさび層の生成状況と構造詳細との関係を検討した。彼らは、日照降雨が当たる対空面および風通しの良い面では、海岸線近くでも保護的なさび層が形成すること、雨水の当たりにくい対地面では、保護的なさび層が形成されにくいことを示し、構造の違いによって腐食状況が異なることを指摘している²⁾。このように、構造物の場合、たとえ、同じ材料であっても、形状や部位などの構造因子によって、それぞれ異なったマイクロ腐食環境が形成されるため、平板試験片の暴露試験だけでは構造物としての腐食挙動を把握することはできないといえる。

大気腐食は降雨や結露、腐食性物質の吸着などにより表面に形成される薄い水膜下で進行する現象である。そのため、大気腐食速度は1日の中でも変化すると考えられ、時々刻々と変化する大気腐食挙動を正確に把握するためには、短い期間での変化を連続的に測定する必要がある。

著者らは、図1に示すような同心リング型の2電極式センサーを作製し、あらかじめ海塩を付着させた状態で大気暴露試験を行い、2電極間のインピーダンスを連続的にモニターした。これにより、インピーダンスの変化が気象因子の変化とよく対応すること、また、計算による腐食量と実際の腐食量がよく一致することを示し、本測定システムが大気腐食のモニタリングに有用であることを報告した^{3,4)}。

本報告では、約3年間暴露した構造物模擬試験体について、環境の変化にともなう各部位の温度変化と腐食挙動との関係を検討した。さらに、上記、同心リング型2電極式

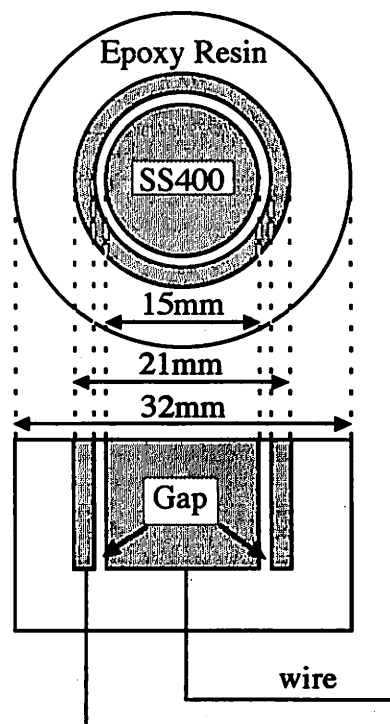


図1 同心リング型2電極式センサー。

センサーによる測定システムを用いて、各部位にピン型電極を埋め込んだH型の構造物模擬試験体各部位の大気腐食速度のモニタリングを行い、各部位における大気腐食挙動について検討した。

2. 実験方法

2.1 構造物模擬試験体各部位における鋼材温度の測定

構造物模擬試験体(以下、模擬試験体)の外観写真を図2に示す。模擬試験体としては、板厚10mmの耐候性鋼(SMA490)製試験体および同じ耐候性鋼で天井部に床版を模擬したコンクリート板を置いた試験体(以下、覆い付模擬試験体)を用いた。模擬試験体はすべて南面に対し90度を向くように設置しており、暴露部位としては南向き部、北向き部、天井部の3部位に分類した。それぞれの部位には熱電対が付けてあり、鋼材内部の温度変化をモニタリングできる。熱電対による温度測定はコンピュータ制御により5分おきに行い、自動的にデータを収集した。

暴露試験は、図3に示す茨城県つくば市の物質・材料研究機構内の高精度腐食試験場で約3年間おこなった。この試験場では、環境因子をリアルタイムに計測し、ネットワークを通じてデータ処理を行うことが可能である。各部位の腐食量については、試験体から切り出した試験片の板厚から暴露試験前に対する板厚減少量を求めた。また、各部位に形成されたさび層構造を調べるため、断面の偏光顕微鏡観察およびさびの定性X線解析をおこなった。

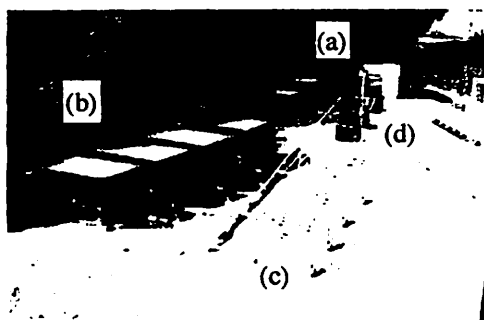


図3 高精度腐食試験場(茨城県つくば市); (a)測定室, (b)覆い付暴露試験, (c)通常暴露試験, (d)構造物模擬試験体。

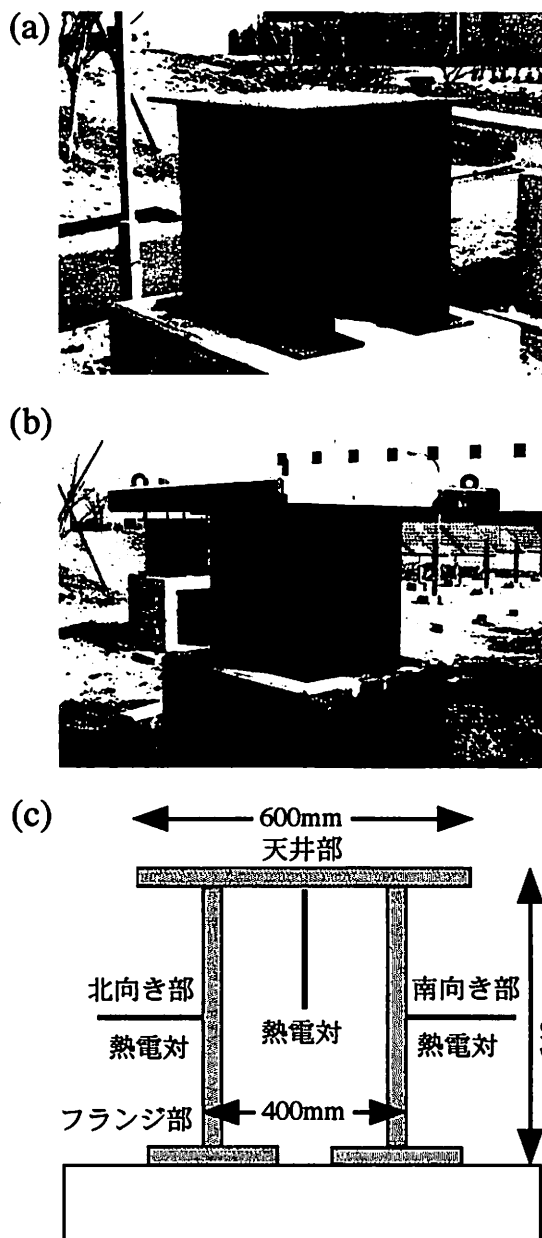


図2 構造物模擬試験体((a)模擬試験体, (b)覆い付模擬試験体)の外観写真および熱電対の設置状況(c)。

2.2 構造物模擬試験体各部位における大気腐食速度のモニタリング

普通鋼(SM490)製のH型構造物模擬試験体(以下、H型試験体)の外観および埋め込んだピン型電極部分を拡大した模式図を図4に示す。ピン型電極は、構造物模擬試験体に穴あけ加工した後、テフロン製のギャップ(100 μ m)を介して埋め込んだ。ピン型電極の埋め込み部位は、天井部の表裏、南向き部、北向き部およびフランジ部の表裏の6箇所である。暴露試験は、図3に示した本機構内の暴露試験場で、2000年4月よりおこなった。

腐食速度の測定にはマルチチャンネルの腐食モニター(理研電子; CT-5)を用い、H型試験体とピン型電極間での2電極間で連続的に測定した。図5に測定システムを示す。H型試験体から腐食モニターまでのケーブルの長さは約10mであるが、ケーブルの長さなどによる測定時のノイズについては、標準抵抗の連続測定により影響がないことを確認している。2電極間の印加電圧は10mVで、測定周波数は10kHzおよび10mHzの2周波数とした。ここで、10kHzのインピーダンスは溶液抵抗(R_s)、10mHzのインピーダンスは溶液抵抗(R_s)と分極抵抗(R_p)の和に相当し、両周波数でのインピーダンスの差から分極抵抗(R_p)を求めることができる。

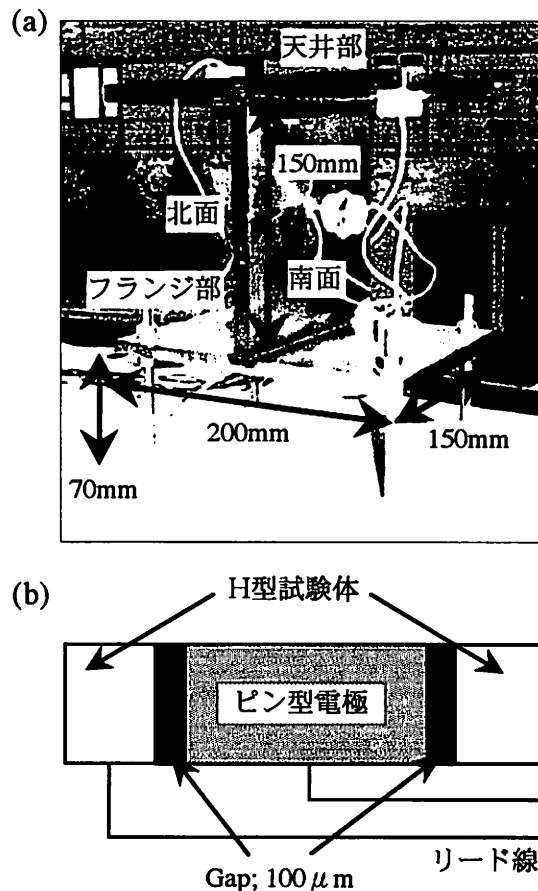


図4 普通鋼(SM490)製のH型構造物模擬試験体の外観(a)および埋め込んだピン型電極部分の拡大図(b)。

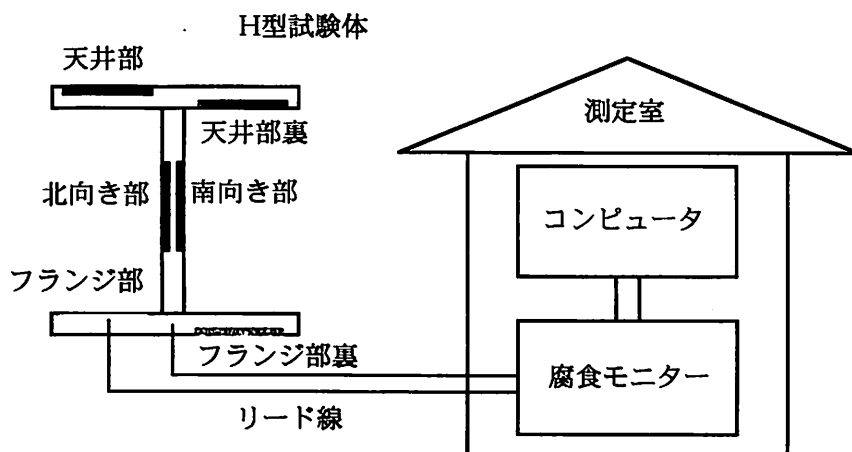


図5 H型試験体各部位における大気腐食速度のモニタリング測定システム。

3. 結果および考察

3.1 模擬試験体各部位における大気腐食挙動

3.1.1 模擬試験体各部位の腐食量

図6に約3年間、大気暴露試験した後の模擬試験体各部位の板厚減少量を示す。天井部は北向き部や南向き部と比較して、板厚減少量が多く、およそ0.6mmの板厚減少量であった。これは、模擬試験体の場合、各部位によってミクロな腐食環境が異なることに起因すると考えられる。

3.1.2 模擬試験体各部位における鋼材の温度変化

構造物各部位のミクロな腐食環境に影響をおよぼす因子として、鋼材の温度が考えられる。鋼材の温度は、結露に対して重要な因子であり、鋼材の温度が露点(相対湿度が100%になり表面に露を結ぶ温度)を下回った場合、結露により鋼材表面に濡れが生じ、このとき、腐食が進行する。

鋼材温度におよぼす環境因子の影響を調べるため、模擬試験体の天井部、南向き部および北向き部の1日における温度変化を測定した。結果を気温および日射量とあわせて図7に示す。気温および日射量の変化との対応をみると、どの部位も日射量の変化に対応した温度変化を示し、特に、天井部では正午頃の日射量の変化に対応する顕著な温度変化がみられた。北向き部についても直接、日照の影響のない部位にもかかわらず、日射量の影響がみられるが、南向き部の温度変化や気温の変化から、これは天井部からの熱伝導に起因するものと考えられる。

図8に、模擬試験体の各部位における1日での鋼材温度の変化(晴れの日)を示す。ここでは、各時間の気温および気温と相対湿度から計算により求めた露点もあわせて示した。各部位の鋼材温度は、日の出から上昇しはじめ、12時近くで最も高い温度を示した。特に天井部の温度は非常に高く、気温と比較しておよそ20℃以上も高い値を示している。また、日の当たる南向き部は北向き部と比較して温度変化が速く、午前中は温度が高いが、午後には逆に低くなっている。覆い付模擬試験体の天井部については、コンクリート板により直接、日照の影響がないため、温度の上昇が緩やかであり、夜間になっても温度の低下が抑えられている。

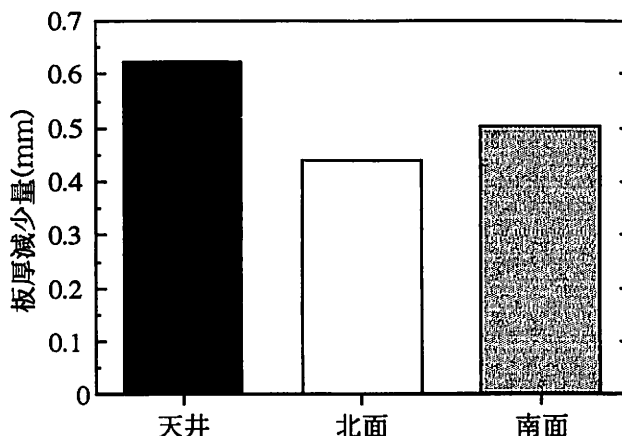


図6 大気暴露試験約3年間後の模擬試験体各部位の板厚減少量。

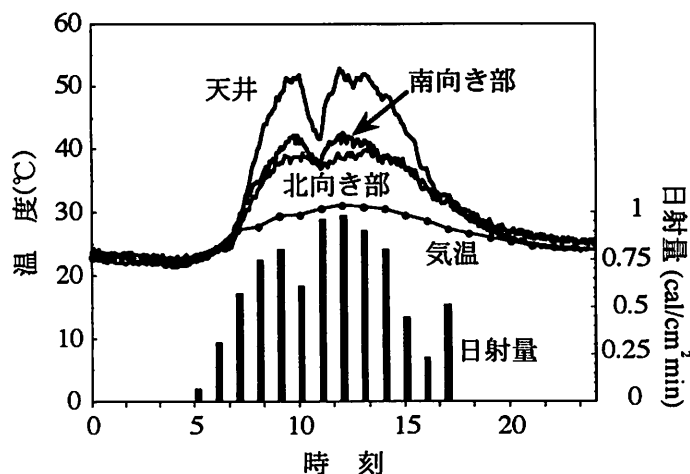


図7 鋼材温度におよぼす環境因子の影響。

一方、暴露試験場で測定した気温および相対湿度から計算した露点と鋼材温度とを比較すると、天井部のみ鋼材温度が露点より低くなる時間帯が夜間に観察された(図中、下向き矢印)が、他の部位ではみられなかった。鋼材温度が露点より低くなる場合、結露により鋼材表面に濡れが生じることから、この時間帯では腐食が進行していると考えられる。別の晴れの日についても、天井部の温度のみが露点を下回ることが多く、結露による濡れという点で、天井部は他の部位と比較して厳しい腐食環境であると考えられ、これは、腐食量(図6)の結果と一致する。しかしながら、露点をあまり下回らない南向き部や北向き部でも腐食は進行しており、その量も天井部と比較して小さくない。このことは、露点、すなわち大気環境での熱力学的な濡れと鋼材表面で実際に起こる腐食現象には違いがあることを示している。

以上のように、模擬試験体の各部位におけるミクロな腐食環境に影響をおよぼす因子として、各部位の鋼材温度について調べたが、鋼材温度の1日での変化だけをみても部位によって大きく異なっており、構造物の場合、各部位でミクロな大気腐食環境が異なることがわかった。

3.1.3 模擬試験体各部位におけるさび層構造

大気暴露試験3年後の模擬試験体各部位におけるさび層の断面偏光顕微鏡写真を図9に示す。すべての部位において、外側に偏光層、内側に消光層が観察され、田園環境などの耐

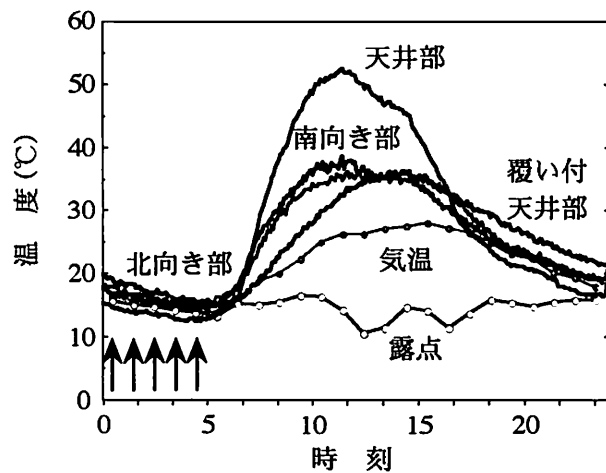


図8 模擬試験体の各部位における1日での鋼材温度の変化(晴れの日).

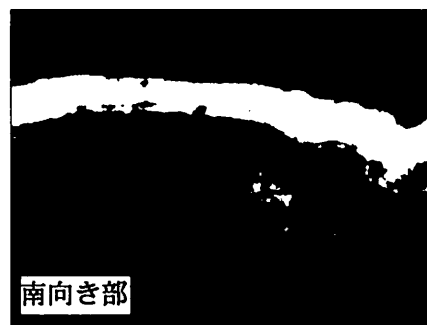
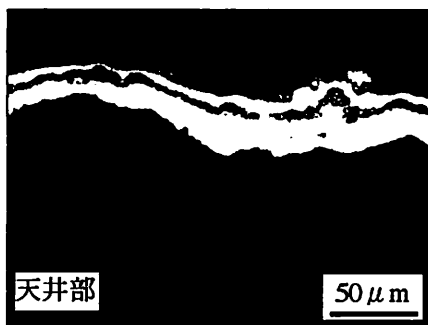


図9 大気暴露試験約3年後の模擬試験体各部位におけるさび層の断面偏光顕微鏡写真.

候性鋼によくみられる保護的なさび層が形成されていた。

図9と同じ模擬試験体各部位のさび層のX線分析結果を図10に示す。さび層からは α 、 γ -FeOOHとマグネタイト(Fe_3O_4)が検出されたが、各部位によるさび層構造の顕著な差はみられなかった。

さびが付着した鋼の腐食については、さび層の還元がカソード反応となって素地の腐食(アノード反応)の進行に寄与し、還元された鉄さびが大気中で再酸化されて再度、腐食反応に寄与するという電気化学的モデルがEvans^{5,6)}によって報告されている。また、一般に、鉄のさびについて α -FeOOHは安定で還元されにくく、 γ -FeOOHは比較的容易にマグネタイトに還元されることが知られている⁷⁾。ここでは、模擬試験体の各部位におけるミクロな腐食環境の違いがさび層構造に影響をおよぼし、そのさび層構造の違いが、部位ごとの腐食量(図6)の違いを生じさせていると予想されたが、今回の研究では、暴露試験サイトであるつくば市がマイルドな腐食環境であったためか、各部位によるさび層構造の顕著な差やその腐食におよぼす影響などはみられなかった。

3.2 H型試験体の各部位における大気腐食速度のモニタリング

3.2.1 大気暴露試験後のH型試験体の外観変化

暴露試験1週間後および2ヶ月後のH型試験体の外観写真を図11に示す。H型試験体は、

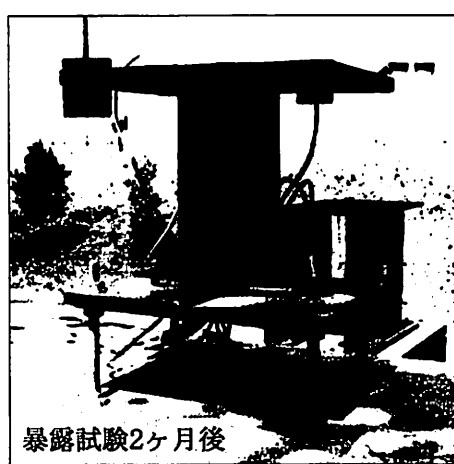


図11 暴露試験1週間後および2ヶ月後のH型試験体の外観写真。

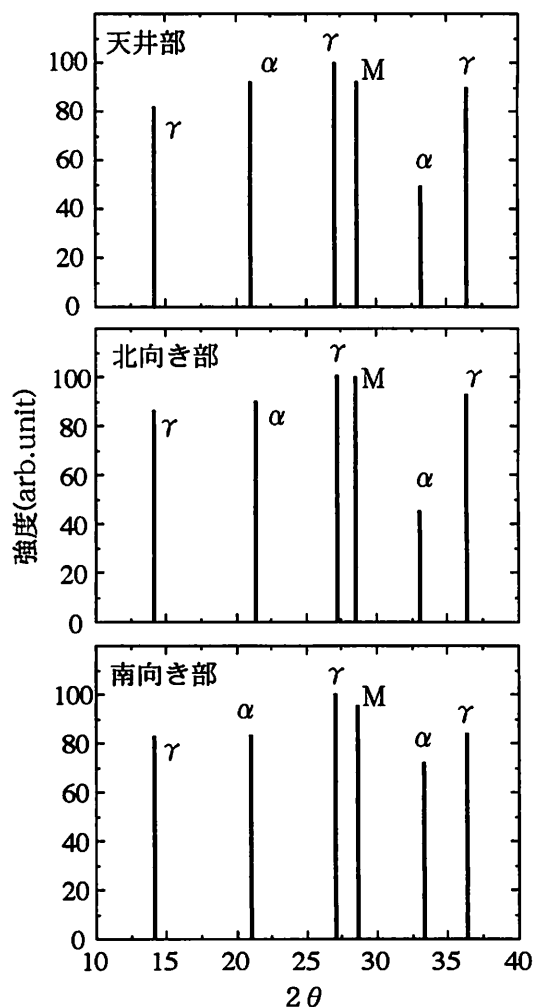


図10 大気暴露試験約3年後の模擬試験体各部位のさび層のX線分析結果。

暴露試験開始1週間後では、点さび状で金属光沢が残っていたが、2ヶ月後にはすべての部位が全面的にさびで覆われており、ギャップの部分についてもさび層が堆積していた。

3.2.2 大気環境因子に対するインピーダンスの応答

H型試験体の天井部について、気温、相対湿度および降雨量の変化に対する溶液抵抗(R_s)と分極抵抗の逆数($1/R_p$)の1日での変化を測定した。その結果を図12に示す。 $1/R_p$ は腐食速度に比例する値であり⁹⁾、 $1/R_p$ が大きい場合、腐食速度が高いことを表している。1日における変化をみると、夜間、腐食速度は高く、溶液抵抗は低い値を示している。この日は前日から夜間にかけて降雨が観測されており、これは降雨の影響により表面が濡れ(低い溶液抵抗)、腐食が進行(高い腐食速度)していたことを示している。一方、昼間は天気は回復し、若干の日射量が観測された。このとき、溶液抵抗は、気温の上昇および相対湿度の低下にともない緩やかに上昇し、電極表面が徐々に乾燥していることがわかる。さらに、電極表面が完全に乾燥すると、溶液抵抗は最大値を示し、このとき、腐食速度は低い値を示す。これは、昼間は腐食がほとんど進行していないことを表している。

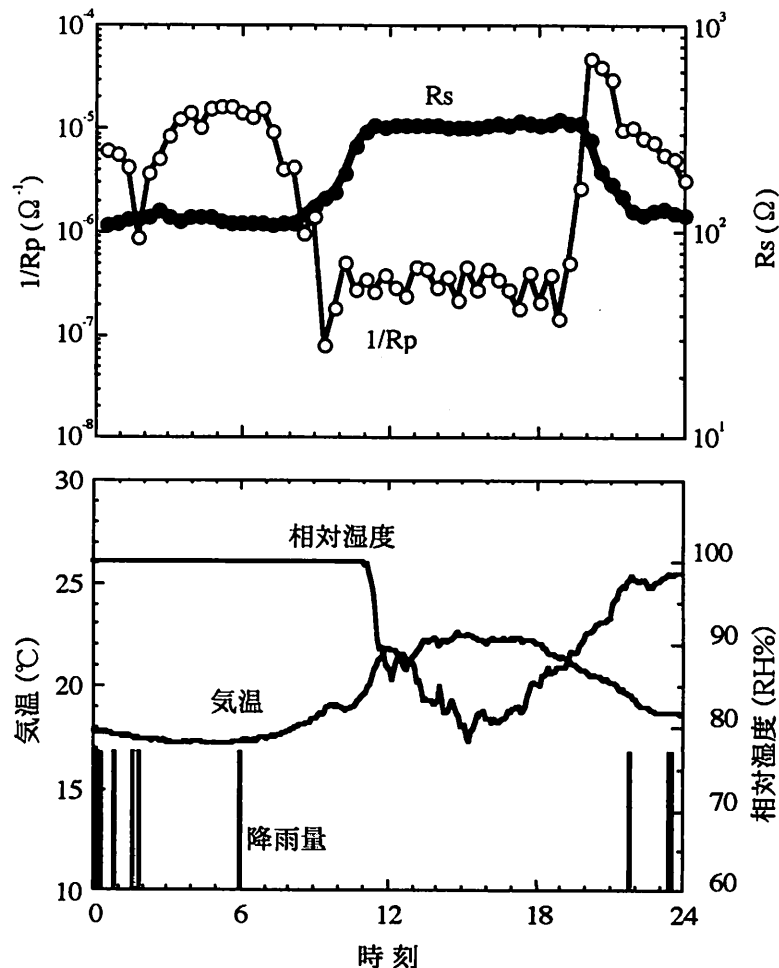


図12 H型試験体天井部の気温、相対湿度および降雨量に対する溶液抵抗(R_s)と分極抵抗の逆数($1/R_p$)の1日での変化。

3.2.3 H型試験体の各部位における腐食速度の変化

図12と同じ日におけるH型試験体各部位の $1/R_p$ の変化を図13に示す。すべての部位において、夜間、降雨による電極表面の濡れに対応する高い腐食速度が測定されている。なお、天井部およびフランジ部の裏側は、雨の日での観察の結果、直接雨がかかっているのではなく、さびの毛細管現象などにより表側からさび層を通して濡れが生じているのが観察された。

腐食が進行していると考えられる夜間での部位ごとの腐食速度を比較すると、地面に対して垂直な部分である北向き部の腐食速度は、水平部分である天井部やフランジ部より低い値を示していた。これは、垂直部分では降雨があっても雨が流れてしまうため、その表面が十分に濡れないことに起因すると考えられる。また、天井部とフランジ部の腐食速度

は、降雨により濡れている場合は、ほとんど同じ腐食速度を示していた。しかしながら、夜間から昼間にかけて表面が濡れていると考えられる(腐食速度が高い)時間をみると、フランジ部の方が長くなっており、フランジ部の方が乾きにくく腐食が進行している時間が長いことがわかる。

一方、天井部およびフランジ部の裏側については、それぞれの表側と比較して夜間の腐食速度は高く、また、濡れている時間も長くなっていった。濡れている時間については、天井部やフランジ部の表側での日照の有無の影響が大きいと考えるが、腐食速度については、表側からさびを通して表面に形成される水膜の厚さの影響が大きく起因していると考えられる。腐食速度におよぼす水膜厚さの影響についてはいくつかの研究報告があり、Tomashov⁹⁾は最大腐食速度を示す水膜厚さを約 $1\mu\text{m}$ と概念的に説明しており、Nishikataら¹⁰⁾は銅電極において $\text{pH}=3$ の酸性溶液中では数十 μm の水膜厚さのとき腐食速度が最大になると報告している。また、最近では、Stratmannら¹¹⁾や山下ら¹²⁾がKelvin法を大気腐食研究に適用し、 $10\mu\text{m}$ 程度の水膜厚さのときに腐食速度が最大になると報告している。

次に、夜間、結露が生じる時間帯におけるH型試験体各部位の腐食速度の変化を図14に示す。この日の気温や相対湿度の変化は、典型的な晴れの日と同様であった。図14には、結露計による測定データもあわせて示した。結露計により結露の応答がある時間帯では、どの部位も腐食速度が高くなっており、表

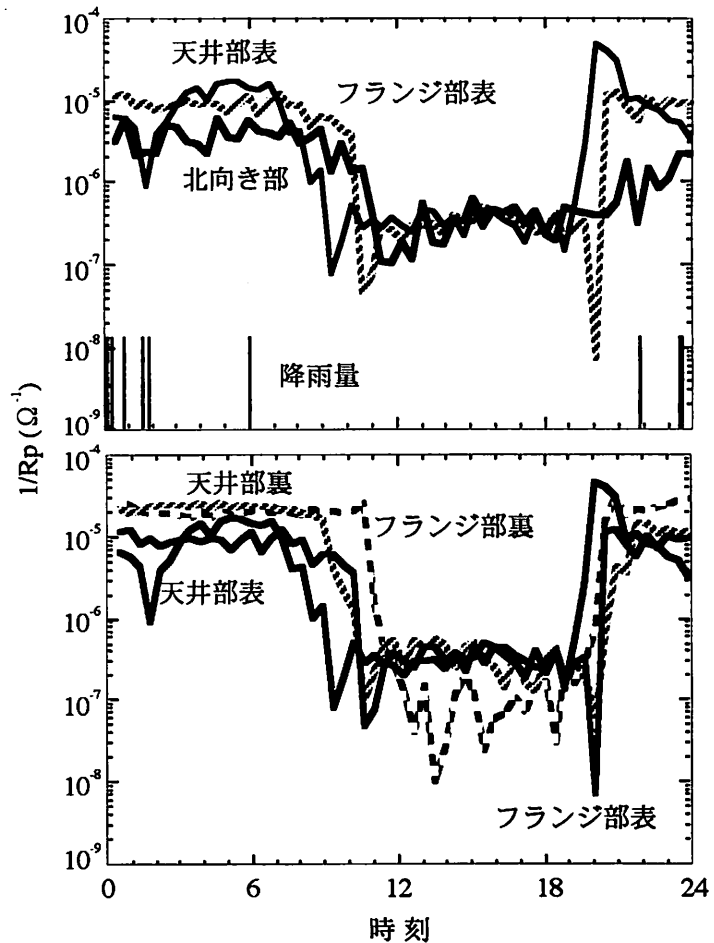


図13 H型試験体各部位の $1/R_p$ の変化(温度および相対湿度の変化は図11と同じ)。

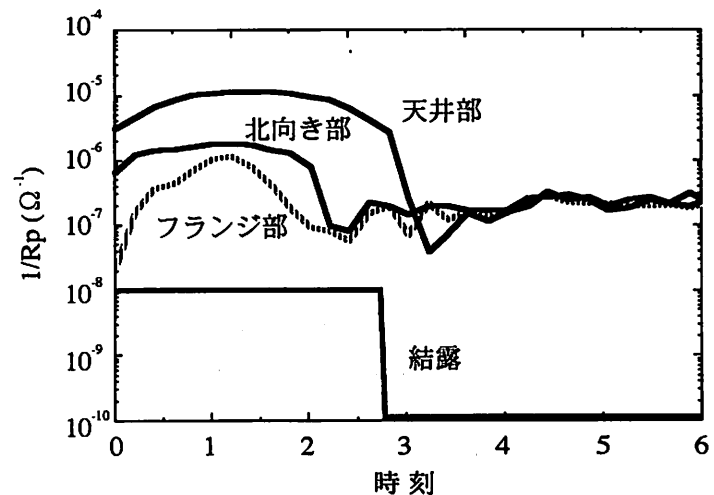


図14 結露によるH型試験体各部位の腐食速度の変化(晴れの日)。

面が濡れていることが示唆される。このときの腐食速度を比較すると、天井部が最も大きく、次いで、北向き部、フランジ部の順になっていた。特に、結露時の天井部の腐食速度は、降雨時(図12の夜間)とほとんど同じ値を示しており、結露で濡れが生じているときでもかなり腐食速度が大きくなると考えられる。また、高い腐食速度を示している時間、すなわち結露により濡れが生じている時間については、天井部が最も長くなっており、天井部は腐食が進行している時間が長いことを示している。この結果は、模擬試験体の各部位における鋼材温度の変化と熱力学的な露点との関係で、天井部の温度が露点を下回る頻度が多かったことと対応する。さらに、鋼材温度と熱力学的な露点との比較では、ほとんど露点を下回らなかった北向き部について、大気腐食速度のモニタリングにより腐食が進行していることが示され、大気環境での熱力学的な濡れ(結露)と鋼材表面で実際に起こる腐食現象とは大きく違いがあることが明らかになった。

3.2.4 H型試験体の各部位における腐食量

図15に、約1年間、大気暴露試験した後のH型試験体各部位の腐食量の比を北向き部の値を1として示す。ここで腐食量は、インピーダンスの測定データ $1/R_p$ を大気暴露時間で積分することにより計算で求めた。H型試験体各部位での腐食量を比較すると、垂直面である北向き部や南向き部の腐食量よりも水平面である天井部やフランジ部での腐食量の方が大きいことがわかった。また、天井部よりフランジ部、表面よりも裏面の腐食量の方が大きくなっており、これは、構造物の場合、乾きにくく、濡れている時間が長い部位は腐食量が大きくなることを示すとともに、各部位によってマイクロな腐食環境が異なることで、その腐食挙動も異なることを示唆している。

4.まとめ

約3年間、つくばで大気暴露試験した模擬試験体の各部位における大気腐食挙動について、板の温度変化やさび層の構造を調べた。また、各部位にピン型電極を埋め込んだH型試験体について、交流インピーダンス法によりピン型電極と試験体間で大気腐食速度のモニタリングをおこなった。その結果、以下のことがわかった。

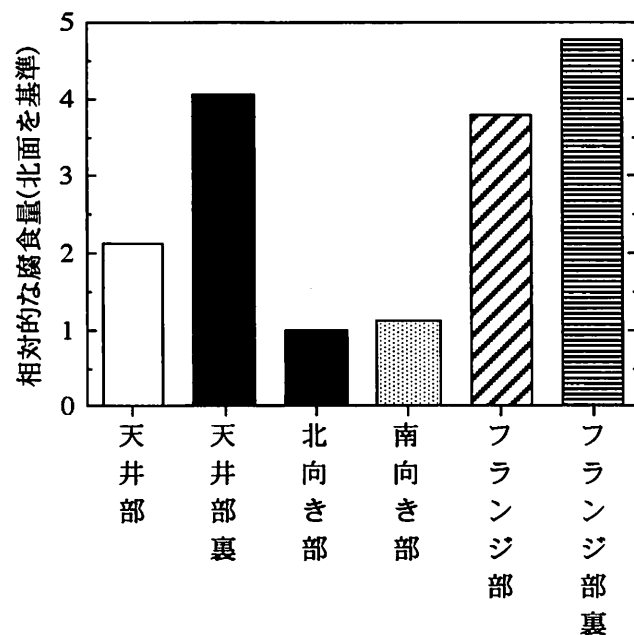
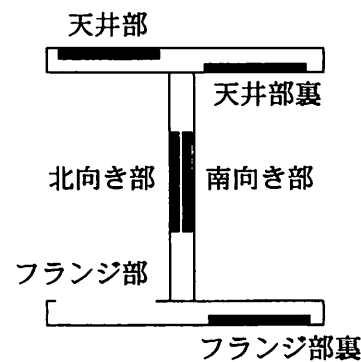


図15 約1年間、大気暴露試験した後のH型試験体各部位の腐食量の比(北向き部の値を1)。

- (1)結露に関係すると考えられる模擬試験体の板の温度変化は部位によって異なり、特に、天井部はその温度変化の大きさから結露しやすい。
- (2)模擬試験体の天井部の腐食は、北向き部や南向き部などの垂直面より大きい、さび層構造の各部位による違いはみられない。
- (3)降雨や結露などによる濡れ時間は、構造体の各部位の腐食挙動に影響をおよぼす要因の1つである。
- (4)腐食量は、フランジ部、天井部、側面部の順に大きく、また、表面より裏面の方が腐食環境が厳しい。
- (5)模擬試験体にピン電極を挿入し、ピン電極と試験体間で2電極法により交流インピーダンス測定をおこなうことで、構造物の各部位における大気腐食挙動の違いをとらえることが可能である。

参考文献

- 1)山本, 山口, 紀平, 宇佐見, 田辺, 増田, 井上, 溝口, 都築 ; 材料とプロセス, 9, 1289(1996).
- 2)宇佐見, 富田, 楠, 田辺, 市川 ; 材料とプロセス, 10, 1238(1997).
- 3)片山, 野田, 山本, 小玉 ; 日本金属学会誌, 65, 4, 298(2001).
- 4)山本, 片山, 小玉 ; 日本金属学会誌, 65, 465(2001).
- 5)U.R.Evans ; *Corros. Sci.*, 9, 813(1969).
- 6)U.R.Evans and C.A.Taylor ; *Corros. Sci.*, 12, 227(1972).
- 7)M.Kohen and K.Hashimoto ; *J. Electrochem. Soc.*, 121, 42(1974).
- 8)M.Stern and L.Geary ; *J. Electrochem. Soc.*, 104, 56(1957).
- 9)N.D.Tomashov ; *Corrosion*, 20, 7t(1964).
- 10)A.Nishikata, Y.Ichihara and T.Tsuru ; *Corr.Sci.*, 37, 897(1995).
- 11)M.Stratmann and H.Streckel ; *Ber.Bunsenges.Phys. Chem.*, 92, 1244(1988).
- 12)山下, 長野 ; 日本金属学会誌, 61, 721(1997).