

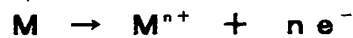
# 大気暴露試験における環境計測の重要性

元 製品科学研究所 外川 靖人

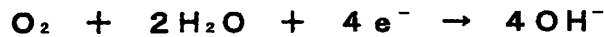
## 1. はじめに

地球表面の自然のままの空気の状態を大気(atmosphere)と言う。この大気環境に暴露された金属材料は、基本的には大気中の水と酸素の存在のもとに電気化学反応により腐食(大気腐食: Atmospheric corrosion)し、金属材料特有の化学的性質、物理的性質が変化し、その性能も低下する。その電気化学反応は、次のとおりである。

\* アノード反応: 金属(M)の溶解反応



\* カソード反応: 溶存酸素の還元反応



清浄な大気の成分は、窒素約 80 %、酸素約 20 %であり、それに微量の炭酸ガスやアルゴンガスが含まれている。しかし、実際の大気中には水分は勿論のこと海洋や地表面における気象現象、微生物の活動、火山活動あるいは工業生産活動、商業活動及び人間の社会生活活動に伴い様々な物質が放出され、大気は汚染されている。金属材料の大気腐食に関与する代表的な汚染物質は、硫黄酸化物(SO<sub>2</sub>)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)、海水ミストである海塩粒子及びじん埃である。その汚染の程度は、その大気環境の立地条件(自然条件、生活活動の様態)によって大きく左右される。

金属材料の腐食は、曝された大気環境の気象条件(温度、湿度、ぬれ時間など)及び大気汚染物質の汚染レベルなどによるその大気環境特有の腐食性に大きな影響を受ける。

本稿では、大気環境下における金属材料の腐食に及ぼす各種環境因子(大気環境の腐食性に関与する環境因子)の挙動を解説する。

## 2. 大気環境の腐食性に関与する環境因子

### 2. 1 温度(気温、熱)・湿度(水分)・降水

温度の作用は、化学反応の促進である。化学反応速度に関するネルンストの式から「温度が 10 °C 上昇すると化学反応速度は 2 倍になる」と言われる。腐食反応は電気化学的反応であるが、これは化学反応の一種であるので、当然温度(気温)が高い環境ほど腐食反応が促進される。

湿度は、大気中に気体の状態で含まれる水分（水蒸気）の量を表示する用語であり、金属材料の腐食反応に必要不可欠な水の供給源である。単位体積当たりの大気中に含まれる水蒸気量（飽和水蒸気量）は、図1に示すように温度によって変化する。湿度の表示単位には通常使用されている相対湿度（Relative Humidity）と絶対湿度がある。相対湿度は、ある温度の大気の単位体積当たりに含まれる水蒸気量（絶対湿度）を、その温度の飽和水蒸気量に対する百分率（%）で表したもので%RHで表示される。図1から分かるように、相対湿度が同じであっても温度（気温）が高い環境ほど単位体積当たりに含まれる水分が多い。国内92カ所の暴露試験実施場所及び気象観測所の月平均気温と月平均湿度との関係を解析した結果、図2<sup>1)</sup>に示すように気温と絶対湿度との間に良い相関関係が認められた。この結果から、我が国においては気温が高い地域（環境）及び季節ほど大気中の水分が多いという特徴があることが明確である。

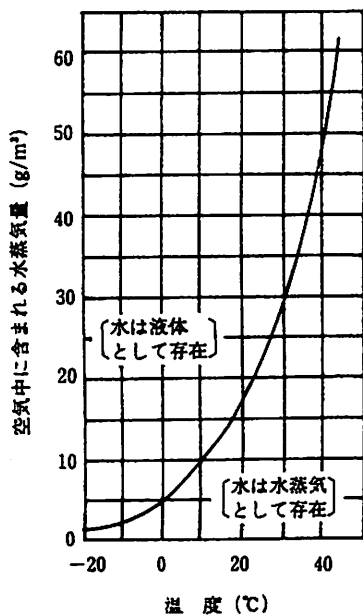


図1 空気中の水蒸気の飽和曲線

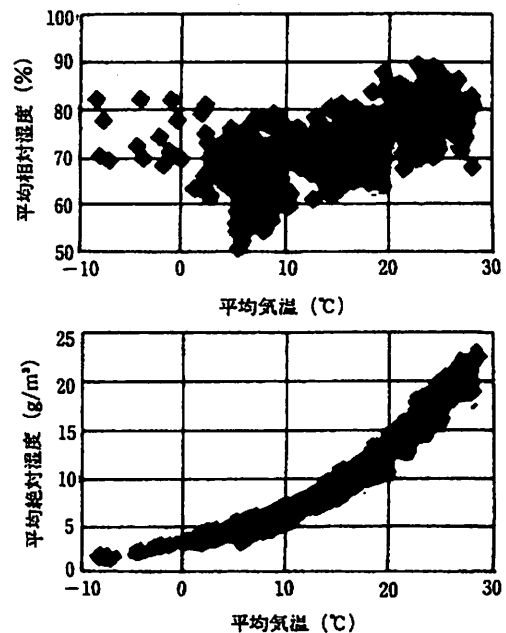


図2 国内92カ所の月平均気温と月平均湿度との関係<sup>1)</sup>

大気環境で金属材料の腐食原因である水が金属材料表面に供給される挙動は、相対湿度が100%RH以下で起こる大気中の水分の吸着凝縮である。この吸着凝縮は、図3<sup>2)</sup>に示すように60%~70%RH付近から急激に増大している。すなわち湿度が高くなるに従い材料表面に連続した薄い水膜が形成され、水膜も次第に厚くなる。この水膜の厚さと腐食速度との関係については、鉄鋼の初期大気腐食速度についてN.D.Tomashovが提示した図4<sup>3)</sup>が有名である。図4の領域Ⅰは乾き大気腐食と言われ連続した水膜が存在しないときの大気腐食で、おそらく相対湿度が60%RH以下の腐食と考えてよい。相対湿度が60%RHを越えて上昇すると肉眼では見えない連続した水膜が形成され、湿り大気腐食と言われる領域Ⅱになり、カソード反応に必要な水(H<sub>2</sub>O)の供給が多くなりそれに伴い腐食速度が増大する。水膜が厚くなり約1μmで腐食速度は最大となる。これ

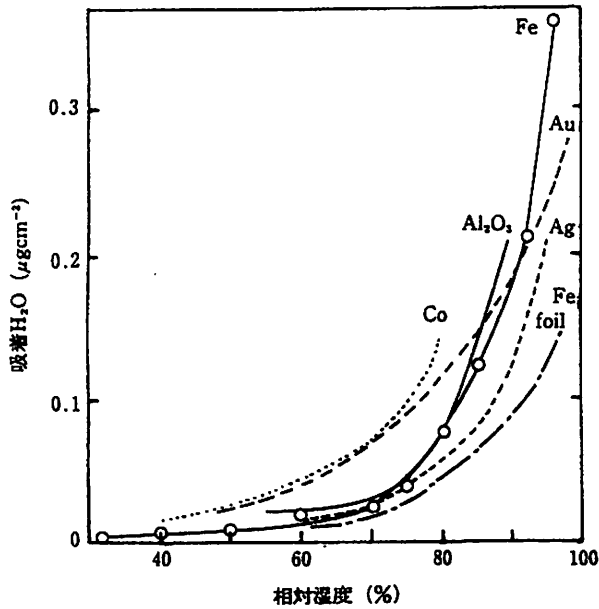


図3 蒸着金属膜表面における水の吸着等温線<sup>2)</sup>

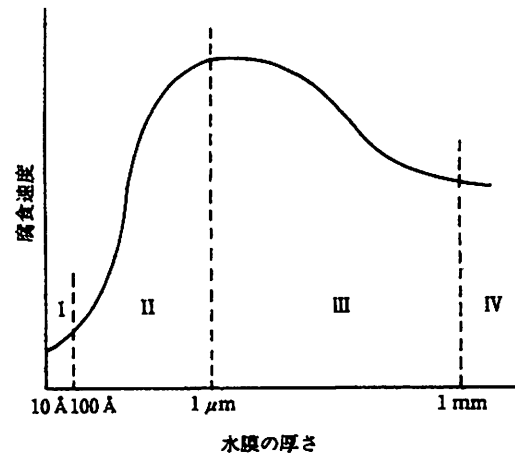


図4 鉄鋼の初期大気腐食速度と水膜の厚さとの関係<sup>3)</sup>

以上に水膜が厚くなるとぬれ大気腐食と言われる領域Ⅲになり、水膜が厚くなるに従い腐食速度は金属材料表面への酸素の供給が遅くなり腐食速度も低下する。この領域Ⅲでの水の供給は結露、降水、霧などである。

吸着凝縮以外に100%RH以下で水分の凝縮が起こる現象に毛細管凝縮と化学凝縮がある。毛細管凝縮は金属材料表面に付着したごみ、ばい塵など個体状の物質の細孔及びその下部に形成されたすき間、表面のさび層の細孔や割れ目に起こる水分の凝縮で、この現象は低い相対湿度で起こり、大量の水が供給される。化学凝縮は表面に付着した塩類による吸湿現象である。この現象による吸湿は付着した塩類の吸湿性に依存する。表1に代表的な塩類の飽和水溶液の平衡湿度を示す。大気環境の相対湿度が付着した塩の平衡湿度以上であれば塩は飽和水溶液になるまで吸湿し、塩の水溶液（電解質膜）を形成し腐食を増大させる。平衡湿度が低い塩ほど低い相対湿度から吸湿を開始する。これら2つの凝縮現象による凝縮水は、部分的に水膜を形成し局部腐食の原因になる。

表1 各種塩類の飽和水溶液の平衡湿度

塩の種類	平衡湿度 (%RH)	塩の種類	平衡湿度 (%RH)
ZnCl <sub>2</sub>	10	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	81
CaCl <sub>2</sub>	32	KCl	86
MgCl <sub>2</sub>	34	ZnSO <sub>4</sub>	91
NaCl	76	KNO <sub>3</sub>	93
NaNO <sub>3</sub>	77	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	99

大量に水を供給（目に見える水膜の形成）するのは結露と降水である。結露は、大気中の水蒸気量とその温度の飽和水蒸気量より多くなったとき（温度の低下など）、その多い分の水蒸気が液体の水として材料表面に析出する現象（図1の曲線の上側）である。高温で相対湿度の高い大気環境ではわずかな温度低下で結露が生じる。降雨は、表面に

腐食の原因となる水膜を形成する、さらには相対湿度の上昇の原因となる。反面、材料表面に付着したごみ、じん埃及び塩類などを洗い流すクリーニング効果がある。構造物で雨が直接当たらない部位、例えば、軒下及び軒天井の部位の腐食が激しいのは、降雨によるクリーニング作用がないためである。

## 2. 2 海塩粒子

海塩粒子は、海岸の波打ち際あるいは海上で波頭が砕けた際発生する海水ミストが風に運ばれて飛来したものであり、金属表面に付着すると腐食反応を激しく促進する因子であることはよく知られている。海塩粒子の大きさは約  $0.01 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$  である。海岸からの距離と飛来量との関係を図5に、また、海塩粒子の付着機構の推定模式図<sup>4)</sup>を図6に示す。発生した海水ミストは、風で運ばれる過程で粒子の大きなものから順に落下し、1Km 以上離れると極微少な粒子のみが遠くまで運ばれる。しかし、台風など強風が吹き荒れるときは、海岸から10数Km 以上の内陸まで大量に飛来し塩害をもたらす。山本によると図6で、凝縮(結晶: NaCl)の周りに形成されているしぶき状の微少粒子は  $\text{MgCl}_2$  の飽和溶液である。一度付着した海塩粒子は、乾燥して風などのより脱落することが確認されている。

海塩粒子は、もとが海水ミストであるところからその成分は約75%がNaCl、他に  $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$  などを含んでいる。従って、海塩粒子が付着した表面では表1に示した平衡湿度の低い塩が存在する。その結果、低い相対湿度(約33%RH)から吸湿を開始し、NaClの平衡湿度(76%RH)以上で液滴状になり、厚い電解質水膜を形成するた

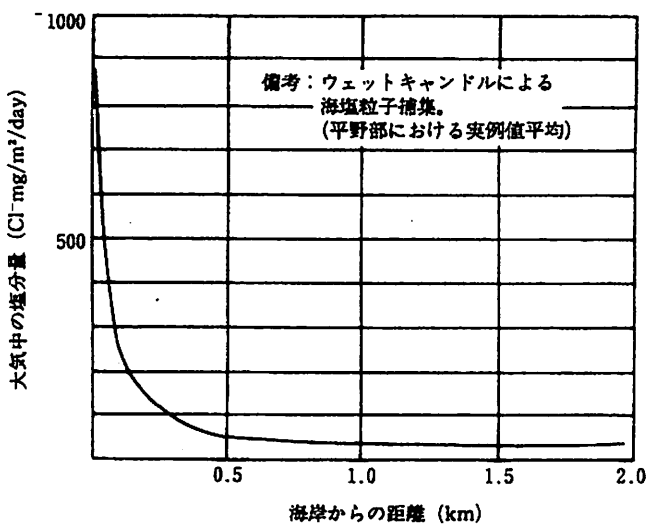


図5 海岸からの距離と海塩粒子飛来量

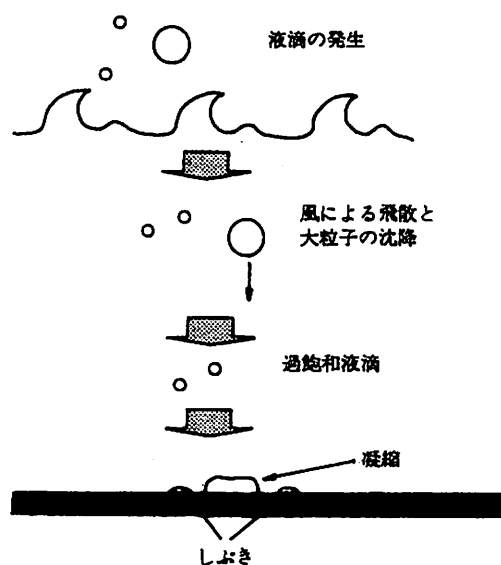


図6 海塩粒子の付着機構の模式図<sup>4)</sup>

め電気化学反応が容易になり、腐食速度が増大する。また、海塩粒子には、大量の塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) が含まれておりこの塩化物イオンによる直接的な腐食作用により、その腐食生成物は水可溶性で保護皮膜を形成しない。この塩化物イオンは、ステンレス鋼、アルミニウム合金などの不動態被膜を破壊する作用が強い。

海塩粒子の他に腐食に大きく関与する塩分として、近年自動車の腐食で問題になっている凍結防止氷雪融解剤がある。この凍結防止氷雪融解剤の主成分は NaCl (岩塩) であるので、金属表面に付着すると海塩粒子と同様な厳しい腐食環境を形成する。

### 2. 3 大気汚染物質

大気汚染物質には、ガス状のものと同体状のものがある。一般大気中での代表的なガス状汚染物質は、二酸化硫黄ガス (SO<sub>2</sub>) と窒素酸化物 NO<sub>x</sub> ガス (一酸化窒素 NO と二酸化窒素 NO<sub>2</sub>) である。

SO<sub>2</sub> ガスは水溶性が高い (気体の水への溶解度の指標であるヘンリー一定数が 1.3mol/L/atm<sup>5)</sup>) ことから、ガス状で水に溶解し各種酸化剤 (金属酸化物、酸素など) によって酸化され硫酸 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) として作用する。硫酸は、金属やその腐食生成物と反応して水可溶性の硫酸塩 (Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O など) を生成するので腐食作用が激しい。

NO<sub>x</sub> ガスは、水に難溶性 (ヘンリー一定数が NO で 0.009mol/L/atm, NO<sub>2</sub> で 0.012mol/L/atm<sup>6)</sup>) であるため、大気中で光化学的に酸化され硝酸 (HNO<sub>3</sub>) ガスになってから水に取り込まれ、水膜中で硝酸として金属と反応し腐食を促進する。しかし、NO<sub>x</sub> ガスと金属の腐食との関係についてはまだ明確にされていない。

近年、地球規模の環境汚染として問題になっている酸性雨の主な原因物質は、SO<sub>2</sub> と NO<sub>x</sub> である。我が国では、pH が 5.6 (大気中で炭酸ガスが飽和した pH 値) 以下の降雨を酸性雨としている (米国では SO<sub>2</sub> の自然発生量を考慮して pH5.0 以下)。この酸性雨が金属の腐食にどのように影響しているかについては定量的な説明は行われていない。これは屋外に設置されたブロンズ製のモニュメントなどの腐食以外、酸性雨が原因であることが特定できないためである。

今後、金属材料の腐食に関して注目しなければならないのは、酸性霧の発生である。酸性霧は局地的に発生するもので、その注目すべき点は、①霧は地表面付近に浮いている大気汚染物質を大量に取り込み酸性化する。②材料への影響を考えると、酸性雨の場合は最初に汚染された雨が降っても、その後に清浄な雨が降って洗い流される場合が多いが、霧の場合は材料表面に付いても洗い流されることなく長時間作用する。③しかも、一個の粒子が雨滴に比べると小さく pH 値が低い (観測値には pH 2 台がある) ことである。また、酸性霧の発生は全国的な現象であると言われている<sup>6),7)</sup>。

#### 参考文献

- 1) (社) 日本建材産業協会：鉄鋼系社会資本材の耐候性・耐食性試験評価方法に係る調査研究報告書—気象データグラフ集(1998.03), p.2
- 2) 腐食防食協会編：材料環境学入門(1994), p.170
- 3) N.D.Tomashov: Theory of corrosion protection of metals, MacMillan, (1966), p.369
- 4) 山本正弘：防錆管理, 43 [9], (1999), p.345
- 5) 前田泰昭, 竹内規訓：材料と環境, 40(1991), p.619
- 6) 野村健太郎：THE HITACHI SCIENTIFIC INSTRUMENT NEWS, 34 [4], (1994), p.3
- 7) 野村健太郎：防錆管理, 41 [5], (1997), p.139