

沖縄における金属の腐食と環境評価

琉球大学工学部
押川 渡

1. はじめに

沖縄県は、我が国唯一の亜熱帯海洋性気候に属している。平均気温 22.4℃、最高気温の平均 25.1℃、最低気温の平均 20.1℃と 1 年を通じて温暖である。年平均降水量は約 2037mm で全国平均 1618mm を 26% 上回っており、全国でも比較的雨量の多い地域である。また、台風の常襲地であり、過去 44 年間に発生した台風 1206 件のうち、その 4 分の 1 の 320 件が沖縄に接近しており、特に 7 月から 9 月までにその大半が集中している。その台風は多量の高塩粒子を運んでくるため、鋼構造物の腐食環境を一層厳しいものとしている。

このようなことから、沖縄県内には国、県、大学をはじめ自動車や塗料・塗装関連の企業の暴露試験場が多数存在している。大気暴露試験は長期間を要するが、加速試験法が十分確立しているとはいえない現状では、最も重要な試験として実施されている。しかし、暴露する環境、時期等により腐食状況は大きく異なるので、暴露地の腐食環境を正確に把握し評価する必要がある。

我々は Fe と Ag のガルバニックカップルからなる ACM (Atmospheric Corrosion Monitor) 型腐食センサ (以下、ACM センサ) を腐食環境の厳しい沖縄県の複数の屋外に設置し、大気腐食環境の評価を試みた。また宮古島と鉾子市の (財) 日本ウェザリングテストセンターにも同様に設置した結果を併せて報告する。

2. 実験方法

2.1 暴露試験

大気暴露試験は沖縄県西原町にある琉球大学工学部 (海岸からの距離 東 2.5km, 西 4.5km) 暴露場 (以下、西原) および同工学部 4 号館 5 階 (以下、5 階) で主に行った。5 階は東 (太平洋)、西 (東シナ海) 方向が海に向かって吹き抜ける構造を有しており、屋根 (天井) があるため、直接、雨に濡れにくい環境である。また沖縄本島東海岸、西海岸沿いの暴露場においても一部、暴露試験を行なった。宮古島と鉾子市は (財) 日本ウェザリングテストセンター暴露場で行った。図 1 に示す Fe と Ag 対からなる ACM 型腐食センサを各暴露地に南面 30° に向け設置し、1~3 カ月間暴露し、温度、相対湿度 (以下、RH) とともに腐食電流を 10 分間隔で自動測定した。ACM センサの作製方法は既報¹⁾ の通りである。ACM センサを暴露するとともに、センサ基板と同一素材から暴露試験片を作製し、所定の期間暴露した。試験終了後、20% クエン酸二アンモニウム水溶液中で表面の腐食生成物のみを除去し、重量減を求め、腐食速度を算出した。

2.2 環境因子測定

ISO による大気の腐食性分類²⁾では、金属の腐食に関与する主要な因子として、濡れ時間、SO₂、海塩粒子量の 3 因子を取りあげている。そのうちの SO₂ を除く、濡れ時間と海

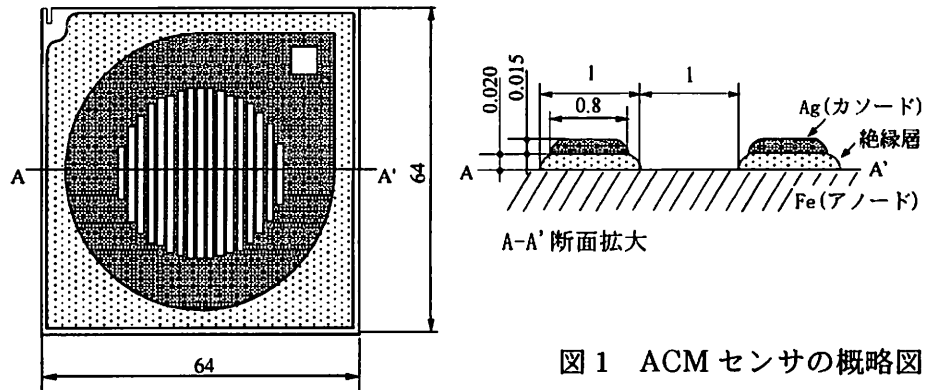


図1 ACM センサの概略図

塩粒子量の測定を行った。濡れ時間の測定には、いくつかの方法が挙げられているが、積算結露時間計 DR-2（スガ試験機製）を用いて測定した。積算結露時間計とは、ガラス管上に2本の白金電極を平行に配置し、その上をガーゼで覆い、両極間が結露あるいは降雨によって短絡するときの電流が流れる時間を測定することで、それぞれ結露時間、降雨時間を記録する装置である。また、ACM センサにより測定された電流値にあるしきい値を設定して、それ以上の電流値に達した時間を濡れ時間として算出し、積算結露時間計のそれと比較した。海塩粒子の測定は JIS のガーゼ法に準拠し、1 カ月間暴露し、塩化物イオンを検量し、NaCl 量 (mdd) として求めた。

2.3 ACM センサ出力の解析

ACM センサ出力の大きさおよびその経時変化から降雨(Rain)、結露(Dew)、乾燥(Dry)の3期間に判定し分類した。また、I-RH 校正曲線より、付着海塩量を推定した。

3. 実験結果

3.1 環境因子測定結果

図2に西原と5階における1994~2002年までのガーゼ法による平均飛来塩分量の経時変化を示す。風向風速等の影響を受け、毎月の値が変動するとともに、各年度毎においてもかなり変動している。これまでの測定結果より、沖縄においては、4月~7月は低い値を示し、季節風の強くなる冬季および台風の時期に多くなる傾向にある。5階は西原に比較して冬季における値が大きく、風の影響と思われる。図3には年間の平均値を沖縄西海岸、東海岸とともに宮古島、銚子と比較した。西原と銚子はほぼ同じで約0.3mdd、5階と宮古で0.4mdd、海岸近くでは約1mddと多いことがわかる。

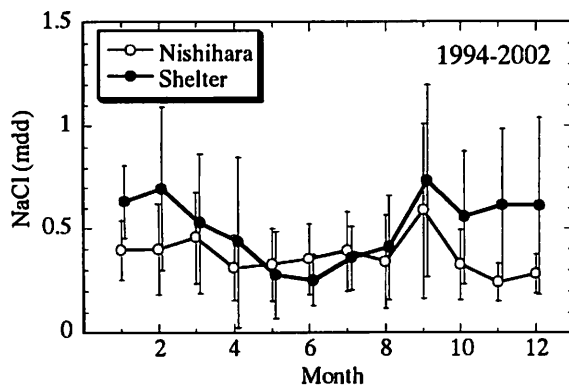


図2 飛来海塩粒子の経時変化

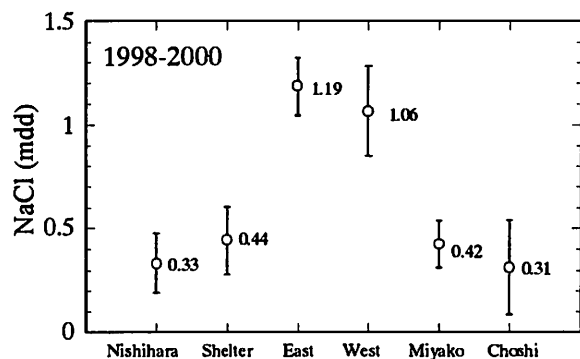


図3 各暴露地における平均飛来海塩粒子量

次に台風時における飛来塩分量の測定結果を表1に示す。7/30-8/2と8/12-8/14の2度の台風期間中に測定したものである。いずれの台風期間中も海塩量は非常に大きな値を示し、7/30~8/2のそれは通常の10~30倍に達する。しかしその台風期間を含む7/30~9/5の海塩量では台風期間中よりも少なくなっており、捕集した海塩が強風等により落下しているものと考えられる。

表1 台風時の飛来塩分量

| | 飛来塩分量 mg (mdd) | | | |
|-----|----------------|-------------|------------|------------|
| | 7/30-9/5 | 7/30-8/2 | 8/12-8/14 | 8/14-9/5 |
| 琉大 | 12.2 (0.16) | 58.1(9.69) | 17.5(0.73) | 2.0(0.05) |
| 5階 | 15.0(0.21) | 19.3(3.22) | 13.1(0.55) | 26.6(0.60) |
| 屋上 | 16.5(0.22) | 66.7(11.1) | 7.61(0.11) | |
| 西海岸 | 11.0(0.15) | 43.5(7.25) | 5.90(0.09) | |
| 東海岸 | 27.9(0.39) | 104.7(17.4) | 17.7(0.27) | |

ガーゼ法による飛来海塩粒子量は、大気中に浮遊し試験片に沈着する可能性のある量であって実際の付着量とは異なる。そこで実際にどの程度の海塩が試験片表面に付着しているかを、試験板付着法（拭き取り法）で測定した。西原と5階において、1,5,15および30日間毎に試験片を回収した。図4に示すように、降雨のかかる西原では1日あたりの付着量はほぼ0.01g/m²であり、期間の経過とともにそれほど増加しない。一方、5階では降雨の影響をあまり受けなため、期間の増加とともに約0.2g/m²まで増加している。降雨による洗浄作用が期待されない場所においては、期間とともに付着量が増加する傾向にあるが、測定期間中の最大付着量は0.3g/m²であった。

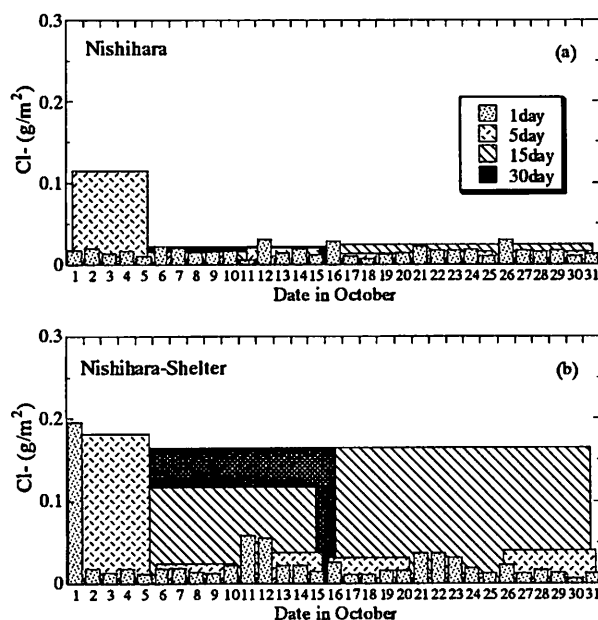


図4 試験板付着法による付着海塩量

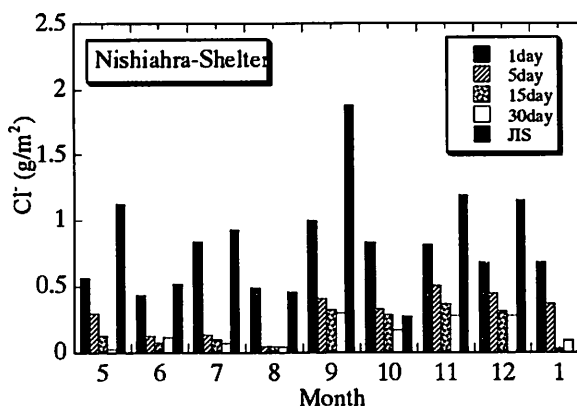


図5 付着海塩量の累積値とガーゼ法の比較

図5には試験板付着法で測定した付着量をそれぞれの期間で1ヵ月分累積し、ガーゼ法の捕集量と比較した。1日毎の累積は、5日、15日の累積より大きいものの、その値はガーゼ法の捕集量の約60%で、1ヶ月間連続の付着量は、降雨等により洗浄され減少する傾

向にあるためさらに少なくなり、ガーゼ法の 10~20%程度しか付着していないことになる。

図 6 に西原と銚子における 2000 年の積算結露時間計による降雨・結露時間と降雨量の測定結果を示す。降雨時間は宮古も含めて 3カ所の暴露地でともに、全体の期間の 10~20%程度と変わらないのに対し、結露時間では大きく異なる。すなわち、銚子の結露時間は冬に短く、夏にかけては月の 30~40%と長くなる傾向にあり、西原、宮古と比べても結露時間が長い。それに対し、西原では 15%程度と短く、季節による変動も小さいといえる。宮古のそれは約 20%で、同様に季節による変動が小さい。したがって、降雨と結露の和を「濡れ」として図中に示したように、濡れ時間は銚子が最も長く、銚子>宮古>西原の順となる。降雨量では年間で宮古>西原>銚子の順であった。各年度別の乾燥・結露・降雨時間を割合(%)で表 2 に示す。

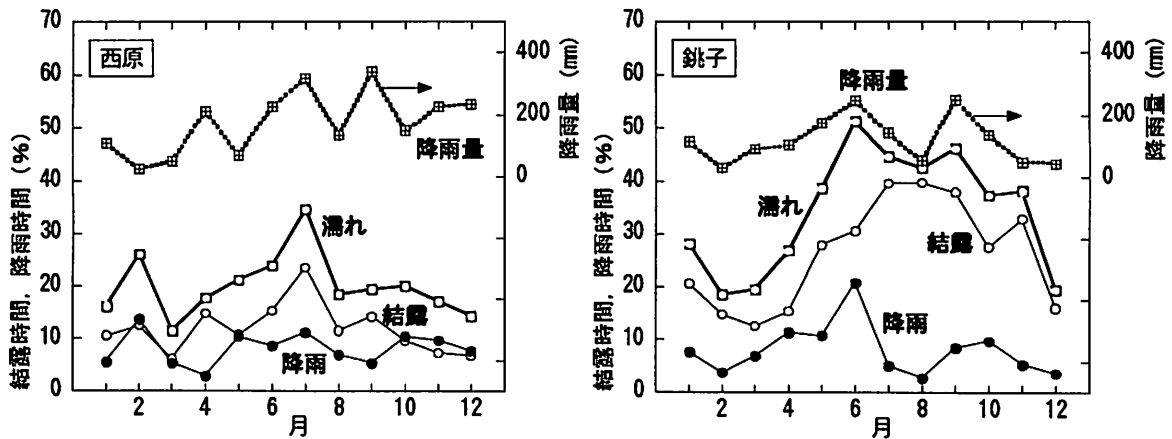


図 6 積算結露時間計出力と降雨量 (西原、銚子)

表 2 積算結露時間計による乾燥・結露・降雨時間

| % | | 乾燥 | 結露 | 降雨 | 結露+降雨 |
|----|------|------|------|------|-------|
| 西原 | 1999 | 76.5 | 14.1 | 9.3 | 23.5 |
| | 2000 | 78.9 | 8.8 | 12.3 | 21.1 |
| | 2001 | 76.8 | 12.3 | 10.9 | 23.2 |
| | 2002 | 85.9 | 5.8 | 8.1 | 14.0 |
| 宮古 | 1999 | 73.9 | 17.4 | 8.7 | 26.1 |
| | 2000 | 72.9 | 19.4 | 7.8 | 27.1 |
| 銚子 | 1998 | 59.9 | 29.6 | 10.5 | 40.1 |
| | 1999 | 66.5 | 24.9 | 8.6 | 33.5 |
| | 2000 | 65.7 | 26.3 | 8.0 | 34.3 |

3. 2 ACM センサ出力

図 7 に ACM センサ出力の一例として 1999 年 5 月の西原と 5 階の経時変化を示す。図中のプロットは、積算結露時間計により得られた降雨(Rain)・結露(Dew)・乾燥(Dry)区分にセンサ出力を対応させて表示した。日中の出力は直射日光および降雨の影響の少ない 5 階の方が変動が小さく、西原の方が大きいことがわかる。センサ出力が一旦上昇すると、5 階ではほぼ 1 μ A 以上、西原では 0.01 μ A 以上の出力を維持しており、常に出力は継続して得られている。5 月 5 日から 9 日までの西原における 5 日間のセンサ出力を図 8 に示す。5 日の夕方から降雨による出力が検出され、また 7 日の早朝にも降雨によるセンサ出

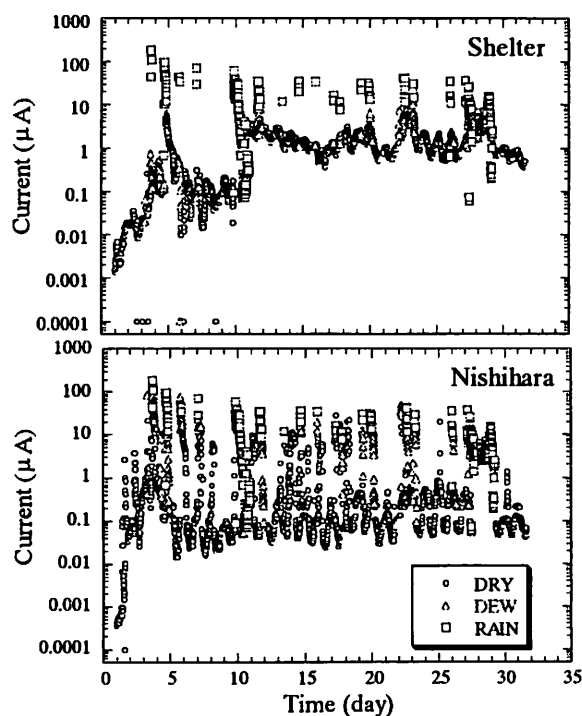


図7 ACM センサ出力例 (5階、西原)

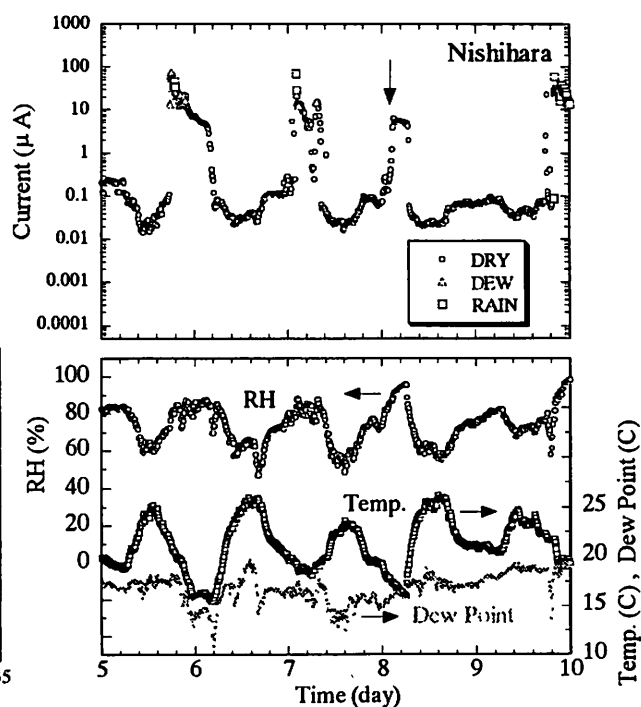


図8 西原の ACM センサと温度湿度

力の急上昇が観測される。昼間は気温の上昇および RH の低下に伴い、センサ出力は $0.05 \mu A$ のほぼ一定値を示していたが、降雨により $10 \sim 100 \mu A$ にも達することがわかる。しかし、8日の深夜からのセンサ出力の急上昇（図中↓）の際には、積算結露時間計は反応しておらず、その時間帯は乾燥(Dry)状態を記録している。図8には気温と RH の変化および気温と RH から計算によって求めた露点温度も示してある。図より、その時刻には気温が露点温度に達しており、その結果、センサ出力が上昇したものと推測される。このような挙動は深夜から早朝にかけて検出されることが多いが、積算結露時間計では結露を検出できてないことがわかった。すなわち、ACM センサの方が感度が良いといえる。5階の場合は、夜間のセンサ出力の上昇は小さいが、センサ出力そのものが大きいため、常時 $1 \mu A$ 以上記録している。これには、前述したように、飛来した塩分が洗浄されにくく、センサ表面に堆積しやすいためと考えられる。

図7のセンサ出力を I-RH 校正曲線¹⁾に当てはめて、付着海塩量(W_s)を推定した。その結果を図9に示す。暴露5日目あたりから、ほぼ一定量の付着海塩量となり、5階で約 $0.3g/m^2$ 、西原では約 $0.05g/m^2$ である。図9では付着海塩はほぼ定常に達しているが、通常の屋外の測定においてはかなり変動することもある。同様の操作を行い、各暴露地毎に1カ月間のほぼ定常値に達した値を正規確率紙にプロットして、図10に示した。静岡県清水で $1 \times 10^{-2} \sim 6 \times 10^{-2} g/m^2$ 、西原と銚子はほぼ同じで $3 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-1} g/m^2$ 、5階と宮古では $4 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-1} g/m^2$ の付着海塩量になる。沖縄県の西海岸に隣接する高さ50mの鉄塔の40mの部位で測定した付着海塩量の値も図に示した。海からの距離も近く、高さ40mの位置では風速も強く感じられた。そのため季節による変動も大きい、 $6 \times 10^{-2} \sim 1.7 \times 10^0 g/m^2$ と非常に多い。屋外なので降雨による洗浄が期待できそうではあるが、洗浄

されてもすぐに付着するものと思われる。なお、30mでの付着海塩量は40mと差はなかった。

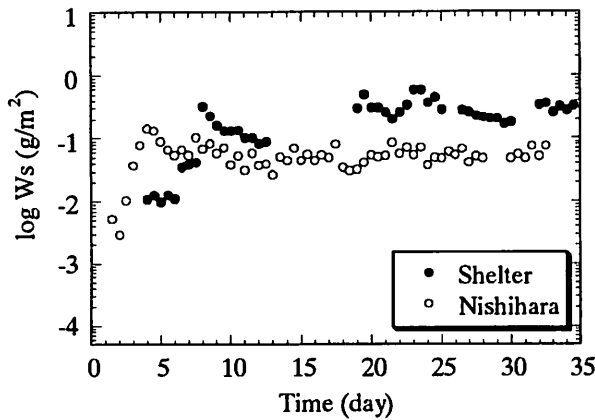


図9 付着海塩量の推定

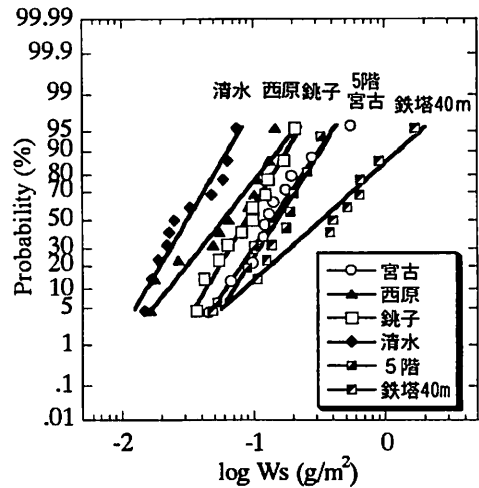


図10 各暴露地の付着海塩量の定常値の正規確率プロット

3.3 降雨・結露・乾燥時間の比較

センサ出力の大きさとその経時変化から降雨・結露・乾燥の3区間に分類することが可能である¹⁾。ここで、センサの出力範囲は0.1nA~1mAである。有意な信号を1nA以上とすると、住宅内のように雨に濡れず、飛来塩分量も非常に少ないマイルドな環境であれば、乾燥期間が存在するであろうが、屋外のほとんどの暴露地では乾燥期間は存在しない結果となることが予想される。また、降雨の判定開始のしきい値(1 μ A)が、沖縄での測定データに適用可能かどうか検討する必要がある。

そこで、積算結露時間計の降雨・結露区分との比較を行った。まず、降雨時のしきい値の選定を行う。積算結露時間計で得られる降雨時間と等しくなるような時間を、年間のセンサ出力の分布から求めると、10 μ A以上の時間に相当することが判明した。次に乾燥時のしきい値であるが、結露時のセンサ出力が図7に示したように0.1 μ A~100 μ Aということより、降雨からの乾燥過程が終了する値は0.1 μ Aとなる。そこで0.1 μ A以下を乾燥、0.1 μ A~10 μ Aを結露期間と設定することにした。このようにして、西原、宮古、銚子における3区間の1カ月に占める割合(%)を毎月計算した。その結果を図11に示す。

西原では季節による変動があまり見られないが、銚子では夏場にかけて降雨と結露時間

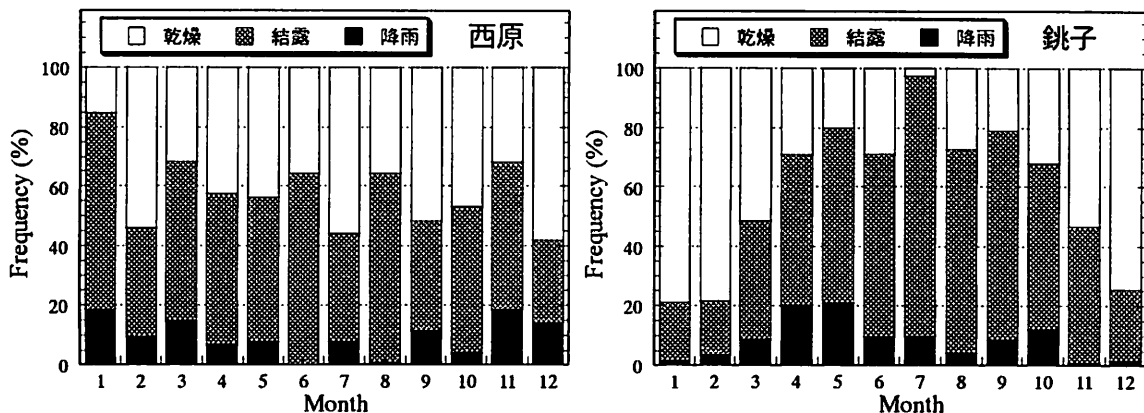


図11 ACMセンサによる降雨・結露・乾燥時間(西原、銚子)

の和、すなわち濡れ時間が長くなる傾向にある。図 12 は 1 年間の割合をみたものである。ACM センサで得られた降雨時間は各暴露地でほぼ同じで、積算結露時間計の降雨時間とも良く一致している。結露時間は、宮古が最も長く、西原と銚子はほぼ同様である。ACM センサで測定した方が長くなるのは、感度の違いを考慮すると、妥当であると考えられる。

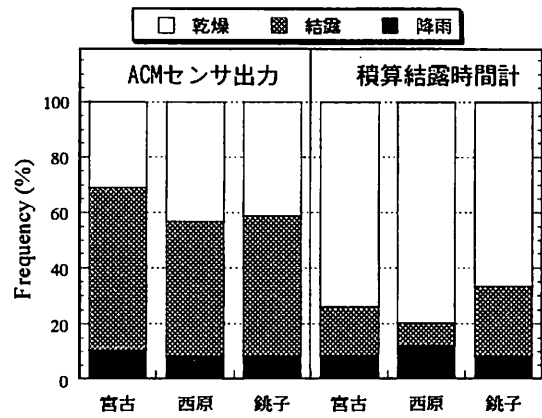


図 12 ACM センサ出力と積算結露時間計による濡れ時間の比較

3. 4 金属の腐食

西原、5 階における 1997~2002 年までの炭素鋼の 1 ヶ月暴露の腐食速度の経時変化を図 13 (a) に示す。西原と 5 階を比較すると、5 階は屋根があるため、直接降雨に濡れにくい環境になっているが、1 カ月暴露では西原より若干侵食量は大きい。1、2、3 ヶ月の短期暴露では暴露時期の影響を大きく受ける。特に台風時期の腐食量は極めて大きく、通常の数倍にも達する。一方、図 13(b)に示すように銚子では、図 11 に示した濡れ時間同様、夏場にかけて侵食量も大きくなり、冬場は小さい傾向にあり、台風の影響が小さいためか、バラツキも小さい。西原、5 階では図 14 に示すように、暴露期間が長期に及ぶとその差が大きくなる傾向にある。これは降雨による洗浄作用があまり行われなため、飛来した塩分が堆積することになり、その結果として結露時間が長くなり侵食量に大きな差を生じるものと考えられる。

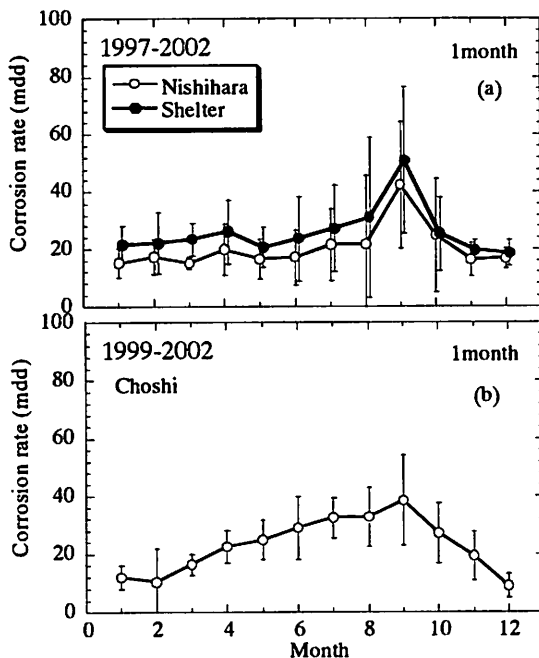


図 13 1 カ月暴露の腐食速度の経時変化

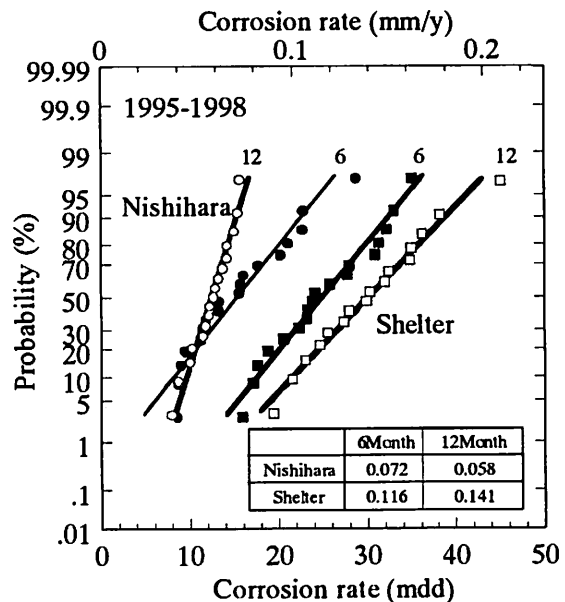


図 14 6 カ月、12 ヶ月暴露の腐食速度

さらに長期間の炭素鋼の暴露試験結果を示す。銑子と西原ではほぼ同様の経時変化を示し、7年経過で約0.12mmの侵食量となる。宮古と5階の傾向も同様でありほぼ直線的に増加し、抑制効果がみられない。宮古の海岸では、波しぶきが強く剥離が生じているものと考えられる。

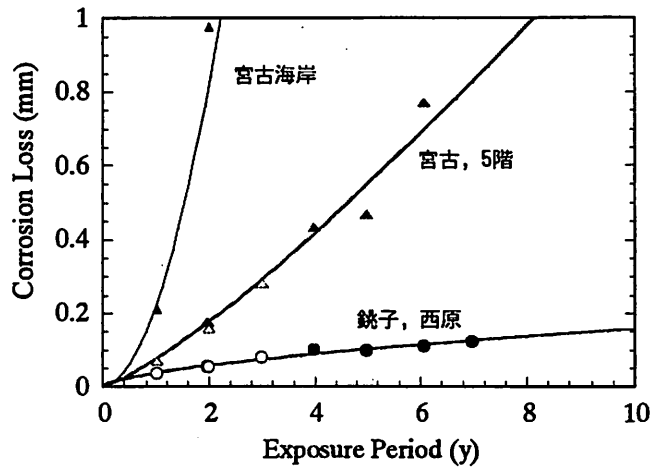


図 15 炭素鋼の長期間暴露試験結果

図 16 に西原と5階におけるステンレス鋼の暴露試験の結果を示す。2B仕上げ材7種のうち、SUS410、430、304について、5mm方眼の格子で腐食した格子の比率（格子点率）と腐食数との関係を暴露初期の1年間について経過時間で示したものである。西原では、格子点率は10%程度であるのに腐食数が多い結果となっている。これに対し、5階では腐食数はほぼ停滞し、格子点率だけが增加している。すなわち、西原では腐食（孔食）数が増加するだけであるが、5階ではそれぞれの腐食箇所が大きくなっていくことを示している。暴露4年経過時点での孔食深さを図 17 に示した。西原ではSUS410でも約50 μ mであり、SUS304では約20 μ mと浅いままである。それに対し5階では、SUS410では全面腐食状態にあり、孔食深さは約220 μ mにも達する。SUS304やSUS316では約30 μ m程度である。PI値(Cr+3.3Mo+16N)が大きくなるほど、孔食深さは小さくなる傾向にある。5階の方が孔食深さが深いのは、飛来した塩分が降雨による洗浄作用を受けにくいいためと考えられる。

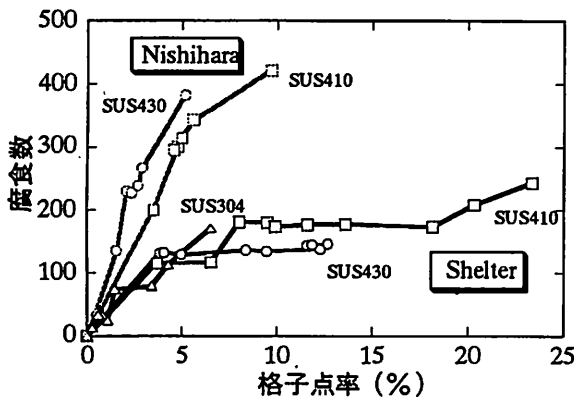


図 16 格子点率と腐食数の関係

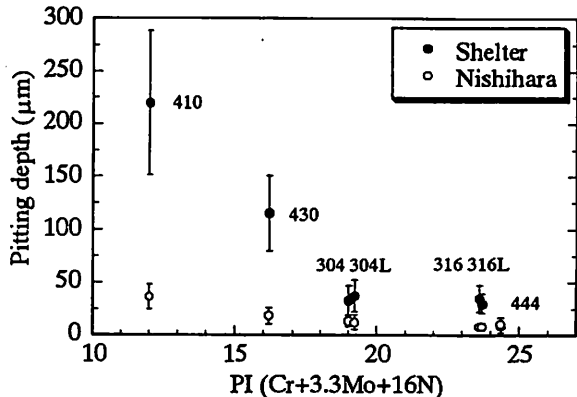


図 17 PI値と孔食深さの関係(4年目)

3.5 ACM センサ出力と腐食速度の関係

ガルバニック対を用いたセンサの出力と暴露試験片の腐食量との関係は、セルフファクターとして検討されており⁴⁾⁵⁾、実際の暴露試験片の腐食量に比べてセンサ出力から計算した腐食量は小さく、セルフファクターは 0.2~0.5 であると報告されている。

まず、降雨の影響の少ない環境下においてセンサ出力と腐食速度の関係を検討した⁶⁾。図 18 にセンサ出力から一日当たりの平均電気量 (C/day) を算出し試験片の侵食量との関係を示した。これは清水市における雨の当たらない環境での暴露試験 (シェルター暴露試験)、5 階での暴露試験および ng/cm² オーダーの微小な重量変化を測定可能な QCM と ACM センサを併用した恒湿槽内暴露試験の結果から得られたものである。QCM の適用を必要とする様な穏やかな環境から、5 階のような厳しい環境までほぼ一本の直線で示すことができる。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、センサ出力から腐食速度を推定できることを示す。

一方、実際の屋外におけるセンサ出力では降雨時の出力が大きく、暴露期間の全電気量に占める割合は降雨時の電気量がほとんどである。したがって、結露による腐食の影響が現れなくなる。降雨時のセンサ出力と実際の暴露試験片の腐食量を検討することは、屋外におけるセンサ出力と腐食量との関係を検討する上で、今後の課題の一つであろう。

そのような状況下で濡れ時間に着目してみた。一般に、屋外のような厳しい環境下においては、濡れ時間と腐食量との関係が求められてきた。そこで、西原、宮古、銚子における最長 20 カ月暴露試験の腐食量とセンサの濡れ時間の関係を検討した。図 19 に暴露期間と腐食量との関係を示す。図 20 にはセンサ出力から得られた濡れ時間 (0.1 μA 以上の時間) と腐食量との関係を示した。濡れ時間は 1 カ月間の濡れ時間を積算した。図 20 より ACM センサ

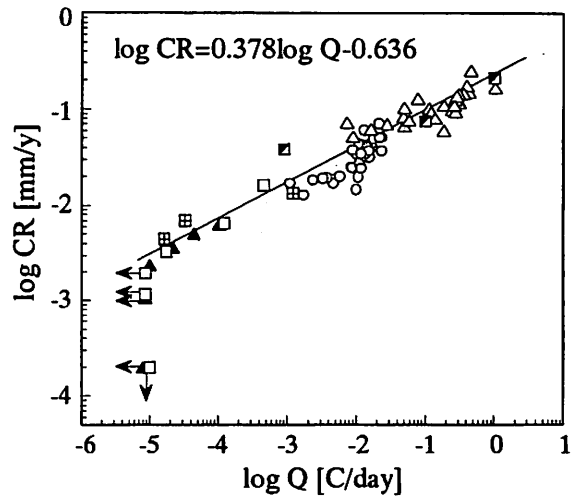


図 18 直接雨が当たらない環境下でのセンサの日平均電気量と侵食量の関係

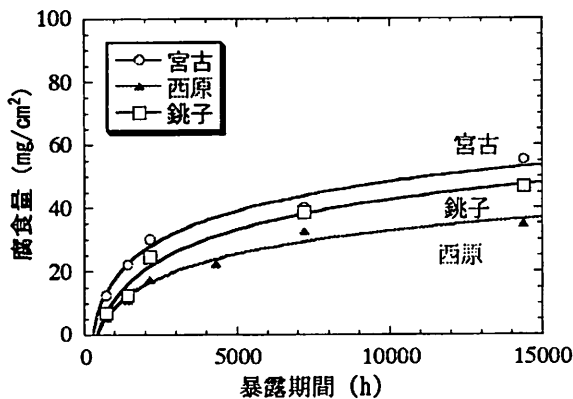


図 19 暴露期間と腐食量の関係

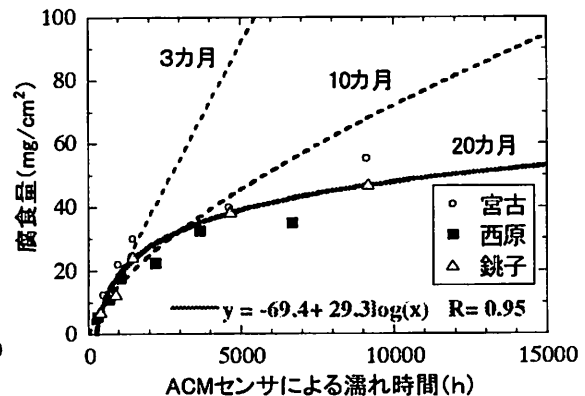


図 20 ACM センサの濡れ時間と腐食量との関係

ンサから得られた濡れ時間と腐食量との間には良い相関関係があることがわかる。短期間における回帰曲線でも近似したが、長期間で近似する場合の方が相関関係は良好であった。この結果より、濡れ時間が求めれば、腐食量が推定可能となる。ただし、この関係がどこまで適用可能であるかは検討する必要がある。

また、濡れ時間で整理できるということは、それ以上のセンサ出力であっても実際の試験片の腐食速度は一定とみなしていることに相当する。センサ出力が大きいなら試験片の腐食速度も大きいと仮定して、全電気量と腐食量の関係を求めてみた。すなわち $Q=Q_{dew}+Q_{rain}$ で全電気量を計算する。図 21 に 2002 年の 1~3 ヶ月暴露の西原のデータの解析例を示す。電気量は 1 カ月毎の和で計算した。西原の場合は、電気量と腐食量との間に直線関係が成立している。ただし、他のデータを同様に解析した場合には直線関係が得られておらず、今後、詳細な検討が必要である。

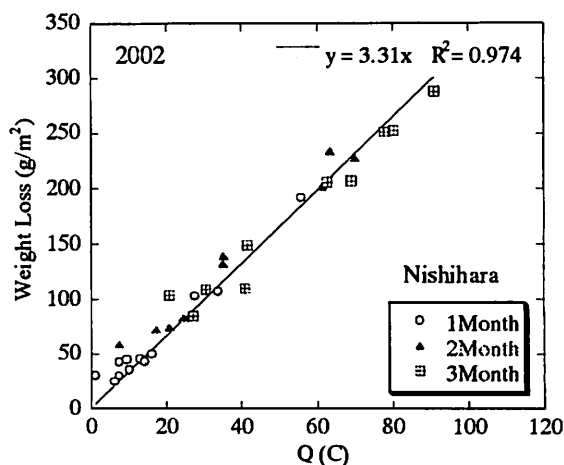


図 21 全電気量と腐食量の関係

4. まとめ

- 1) ガーゼ法による飛来海塩粒子量は、台風等の強風下では正確な測定はできていないが、年間を通じて西原と銚子では 0.3mdd、5 階と宮古では 0.4mdd である。
- 2) 試験板付着法で測定した付着海塩量は、ガーゼ法の約 10~20% 程度であり、降雨の洗浄作用の少ない場合は最大 0.3g/m² であった。
- 3) ACM センサから推定される付着海塩量は、西原で $3 \times 10^{-2} \sim 2 \times 10^{-1} \text{g/m}^2$ 、5 階と宮古では $4 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^{-1} \text{g/m}^2$ であり、海岸近くの高さ 40m の鉄塔では $6 \times 10^{-2} \sim 1.7 \times 10^0 \text{g/m}^2$ であった。
- 4) 西原の濡れ時間は年間の約 58% で、銚子と同等であり、宮古では約 68% であった。
- 5) 雨に濡れないような環境下においては、センサの日平均電気量と侵食量との間に良好な関係があった。
- 6) 雨に濡れる屋外においては、センサ出力が 0.1 μA 以上の時間を濡れ時間とすると、腐食量との間に良好な関係が得られた。
- 7) 炭素鋼の腐食量は短期暴露では暴露時期により大きく異なる。長期間の暴露試験の結果では、西原と銚子、5 階と宮古はほぼ同様に推移する。しかし、5 階と宮古では腐食生成物による抑制効果がみられず、直線的に増加する傾向にある。
- 8) 降雨による洗浄作用の少ない場所では、付着海塩量が多くなり、ステンレス鋼の耐候性に大きく影響を与える。

参考文献

- 1) 元田慎一, 鈴木揚之助, 篠原 正, 兒島洋一, 辻川茂男, 押川 渡, 糸村昌祐, 福島敏郎, 出雲茂人: 材料と環境, 43, 550(1994).
- 2) 外川靖人: 防錆管理, 37, 55(1993).
- 3) 元田慎一, 鈴木揚之助, 篠原 正, 辻川茂男, 押川 渡, 糸村昌祐, 福島敏郎, 出雲茂人: 材料と環境, 44, 218(1995).
- 4) V. Kucera & E. Mattsson : Corrosion in Natural Environment, ASTM SPT 558, p.239(1974).
- 5) F.Mansfeld & S.Tsai : Corrosion Science, 20, 853(1980).
- 6) 押川 渡, 糸村昌祐, 糸村昌祐, 辻川茂男: 材料と環境, 51, 398(2002).