

大気腐食の評価とモニタリング技術

篠原 正*

元 国立研究開発法人 物質・材料研究機構

Evaluation and Monitoring Methods for Atmospheric Corrosion

Tadashi Shinohara*

Formerly, National Institute for Materials Science

*責任著者 (Corresponding Author) 〒 263-0021 千葉県稲毛区轟町 1-3-1 (1-3-1 Todoroki-cho, Inage-ku, Chiba, 263-0021, Japan)
Email: ts-shino@ab.auone-net.jp

Conventional electrochemical methods were considered difficult to apply to atmospheric corrosion with hardly to provide an electric current path. Recently, many sensors and measurement methods have been proposed to overcome that problem in corrosion monitoring under atmospheric environmental conditions. In this review, methods and techniques to monitor and evaluate atmospheric corrosion are introduced including an ACM (Atmospheric Corrosion Monitor) type corrosion sensor, which was developed by the authors. For the ACM sensor, it is shown that by analyzing the magnitude and time variation of the sensor output (I), it is possible to detect the periods of dew, drying, and rainfall and to measure their durations (T_{rain} , T_{dew} , T_{dry}). And it is also shown that by referencing to the empirical I-RH calibrating curve, it is possible to estimate the amount of sea salt deposition (W_s). Effects of those environmental factors – RH, W_s , T_{rain} , T_{dew} and T_{dry} , and so on – on the corrosion behaviors of steels – carbon steel, galvanized steel and stainless steels – are discussed. Moreover, the equations to estimate corrosion rate of carbon steel are suggested with those factors and electricity of ACM sensor output.

Key words : atmospheric corrosion, monitoring, ACM sensor, environment factor, corrosion rate.

1. はじめに

ビル、橋梁などの社会資本に使われる構造材料や電気・電子材料の多くは大気環境中で使われることが多く、腐食は薄い水膜下で進む。このような腐食形態は「大気腐食」と呼ばれ、腐食は、降雨時や高湿度下での結露時などのぬれ期間に成長し、乾き期間には停止する。したがって、種々の環境条件下(温度、湿度、付着物の種類や量、腐食性ガス濃度、など)での腐食挙動の把握や、腐食挙動の実時間測定が必要となる。しかしながら、大気中においては、電流経路を確保することが難しく、従来のような電気化学的手法の適用が困難であるとされてきた。近年、これを克服するための多くの測定手法が提案され、腐食挙動の解析あるいはモニタリングに適用されるようになってきた。

本稿では、そうした環境腐食性のモニタリング・評価技術を紹介しつつ、それらによって明らかにされてきた大気腐食の特徴について解説する。なお、本稿は、岡本剛記念講演を基にした解説記事¹⁾を再構築したものである。また、大気腐食評価技術については別途解説²⁾しているため、そちらを参考にしていただきたい。

2. 大気腐食の測定法・評価法

大気腐食に適用されてきた測定法・評価法を Table 1¹⁾にまとめた。

2.1 腐食挙動のモニタリング

2.1.1 ACM 型腐食センサ法

ACM (Atmospheric Corrosion Monitor) 型腐食センサ^{1), 3), 4)}とは、炭素鋼(アノード)の上に絶縁層を介して

Ag ペースト(カソード)を印刷したもので、この異種金属対に流れる短絡電流を測定することにより、環境に関する情報を実時間的に測定することができる (Fig. 1^{1), 3), 4)}。以下ではこのセンサを単に **ACM センサ**と呼び、3. 項で詳しく述べる。

2.1.2 電気化学インピーダンス法

腐食系の要素(溶液抵抗(R_s), さびの抵抗(イオン透過抵抗), 分極抵抗(腐食速度の逆数に比例: R_p), 電気二重層容量, 塗膜の抵抗と容量, など)を交流の電気的要素(抵抗, 容量, など)に置き換えて、その系の周波数応答(インピーダンススペクトル)を測定することによって、それら要素の大きさや接続状況を推定するのが電気化学インピーダンス法(EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy)⁵⁾⁻⁷⁾である。この手法は、従来から水溶液中で適用されてきたが、大気環境中では電流経路を確保することが難しく、適用が困難とされた。しかし、伝送線回路モデルを適用するによって、大気環境中でも測定が行われるようになってきた。インピーダンス法でのセンサは2枚の同種金属を向かい合わせるだけなので、構造が簡単であり、低合金鋼⁵⁾や銅⁶⁾、あるいは亜鉛⁷⁾など均一に腐食が進む金属への応用が容易である。ただし、電流経路を確保するために、センサの形状などに種々の工夫がなされている (Fig. 2^{5), 8)}。Fig. 3は炭素鋼(CS)および耐候性鋼(WS, NiWS)を電極としたセンサでの実測例である⁵⁾。なお、図中では各抵抗の逆数($1/R_s$, $1/R_p$)を縦軸にとっている。降雨時、結露時に対応する R_p , R_s が検出され、降雨時には比較的厚い水膜によって R_s がかなり小さくなっている ($1/R_s$ が大きくなっている)。

Table 1 Methods to evaluate corrosivities in atmospheric environments.

		method	technique	factors
Corrosion behavior	Electrochemical monitoring	ACM (Atmospheric Corrosion Monitor) sensor	Corrosion rate, CR Time-of-Wetness, TOW	
		Impedance	Corrosion rate, CR Time-of-Wetness, TOW	
		Kelvin probe	Electrode potential	
	Electric/mechanical monitoring	Potential difference	Corrosion rate, CR (cross section)	
		QCM (Quartz Crystal Microbalance)	Weight change ($>1 \sim 10\text{ng/cm}^2$)	
		Strain measurement	Corrosion rate, CR (cross section)	
Optical monitoring	Direct observation	Corrosion rate, CR (cross section)		
Environmental factors	Meteorological factors	Instrumental measurement	meteorological equipment	Temp, RH, rain fall Wind (direction, velocity)
		Chemical analysis	collection	air pollutant, pH of rainwater
		Electrochemical monitoring	ACM sensor	Time duration of rain pH of rainwater
	pH meter		pH of rainwater	
	Deposits	Chemical analysis	Dry gauze (JIS) Wet candle (ISO)	Airborne sea salt
			wiping	Amount/composition of deposits
		Electrochemical monitoring	ACM sensor	Amount of deposits
		Electric/mechanical monitoring	QCM	Amount of deposits

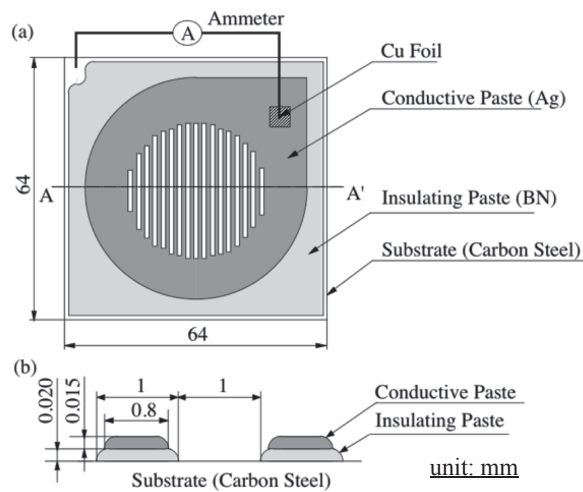


Fig. 1 Schematic representation of the ACM sensor^{1),3),4)}, (a) plane view and (b) enlarged view of cross section along the line A-A'.

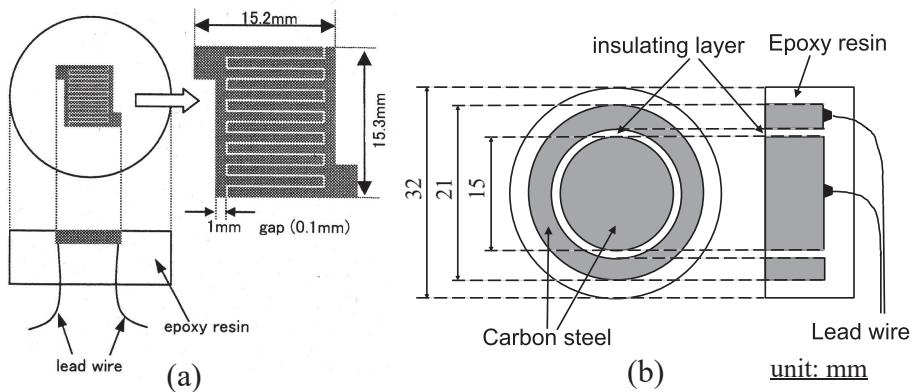


Fig. 2 Examples of sensors for electrochemical impedance measurements. (a) comb type⁵⁾, (b) : concentric ring type (edited from Ref. (8))

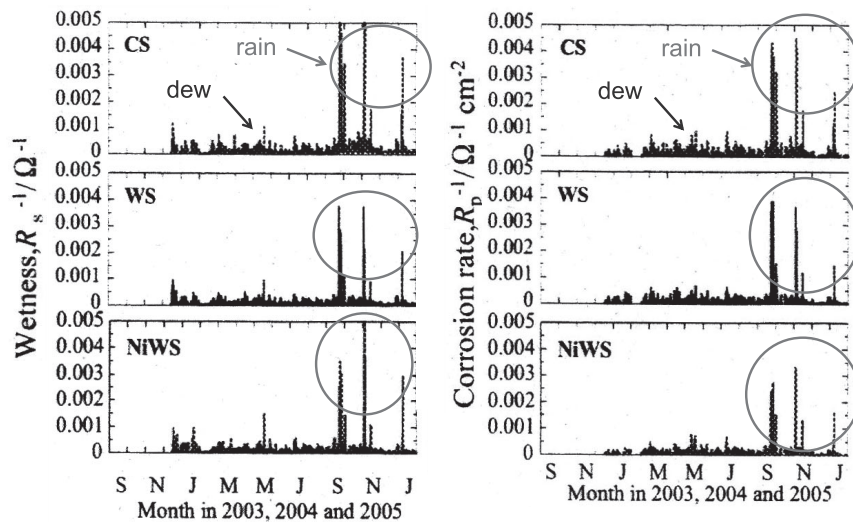


Fig. 3 Examples of electrochemical impedance measurement. (edited from Ref. (5))
(CS : carbon steel, WS : weathering steel, NiWS : Ni added weathering steel)

2.1.3 ケルビン法

空気中にある電極(R:以下,プローブという)と水膜に覆われた金属(M)とを,導線で接続して向かい合わせたとすると,両者のフェルミレベルが等しくなるため,電極間には両金属の仕事関数の差($\Delta\phi_{MR}$)に相当する接触電位差($V_{MR} = \Delta\phi_{MR}/e$)が生じる.ここで, V_{MR} と水膜下の金属の電極電位(E)との間には

$$E = V_{MR} + (\text{定数}) \quad (1)$$

という関係があるので,予め E と V_{MR} の関係(すなわち定数)を求めておけば, V_{MR} から E を求めることができる.

ケルビン(Kelvin)プローブ⁹⁾は,上述のように,試験片/プローブ間の接触電位差を測定することで,試験片の電極電位を求める手法であり,プローブが空気中にあるために,非接触で測定が行える,という特徴を持つ. Fig. 4¹⁰⁾は,種々の海塩付着量(W_s),および相対湿度(RH)条件下における,照射下での TiO_2 被覆および炭素鋼の電位(E_{TiO_2} , $E_{C-steel}$)をケルビンプローブによって測定し,比較したものである. W_s が少ないほど,あるいはRHが低いほど, TiO_2 被覆の電位のほうが低く($E_{TiO_2} < E_{C-steel}$)なり,照射下での TiO_2 被覆による炭素鋼のカソード防食¹⁰⁾⁻¹²⁾が確認された.

また,プローブ先端径を細くし,これを金属表面上で走査することによって電位分布測定が可能となる.さらに,原子間力顕微鏡(AFM)を応用したケルビンプローブフォース顕微鏡(KPFM)¹³⁾ではnmオーダーの分解能での金属面の凹凸と電位の分布の測定が可能となる.

2.1.4 電気抵抗法

金属が腐食すると,その腐食生成物の抵抗が金属の抵抗より大きくなっていくので,断面積の減少に伴い電気抵抗が増加する.試験片に交流あるいは直流の定電流を流し,この腐食に伴う電気抵抗の増加による電位差の変動を測定するのが,電気抵抗法¹⁴⁾⁻¹⁶⁾であり(ERセンサー:Electrical Resistance type corrosion sensor, Fig. 5¹⁵⁾),電極に対象となる金属の薄膜を採用することにより,その金属が均一に腐食した場合の挙動を実時的に測定できる.ここで,腐食量(CD)は次式で求められる¹⁶⁾:

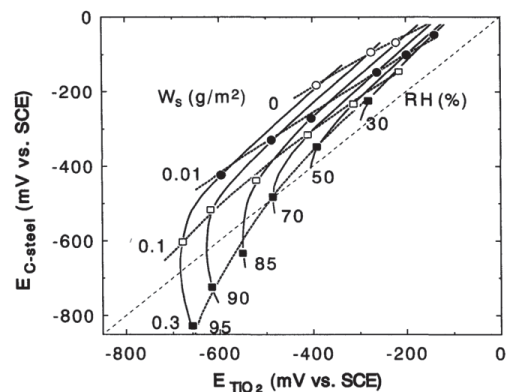


Fig. 4 Comparison of photo-potential of TiO_2 coating, E_{TiO_2} , with corrosion potential of C-steel, $E_{C-steel}$, under various conditions of W_s and RH measured by Kelvin probe¹⁰⁾.

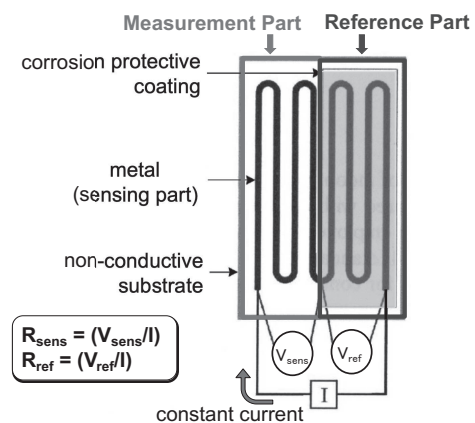


Fig. 5 Schematic representation of electrical resistance type corrosion sensor (ER sensor: edited from Ref. (15)).

$$CD = t_{init} [(R_{ref,init} / R_{sens,init}) - (R_{ref} / R_{sens})] \quad (2)$$

ここで, t_{init} は初期のセンサの厚さ, R は抵抗値(ref:参照部,sens:計測部,init:初期)である.金属部分を箔あるいは板材にすれば腐食量(腐食速度)が大きい場合にも適用可能で,鉄や亜鉛めっきの大気腐食挙動をモニタリングした例も報告されている^{15),16)}.しかし,センサの計測部に局所的な腐食が発生すると,その部分で電気

抵抗が大きくなって全体の電気抵抗を支配するため、腐食量が大きく算出されてしまう。これへの対策として、局所的な腐食が発生しても、その箇所の電気抵抗の増加が全体の電気抵抗に影響をおよぼさないよう、センサの幅を広げセンサ断面積を大きくした¹⁶⁾。また、センサ断面積拡大に伴う電気抵抗の減少に対処するためにロガーの測定感度を向上させたり、計測部と参照部を積層構造化してサイズ拡大を最小限に留めるなどの工夫により、測定の高精度化に成功している¹⁶⁾。炭素鋼試験片(腐食試験片)、従来型センサおよび改良型センサを沖縄で約1年間暴露した結果¹⁶⁾を Fig. 6 に示す。従来型センサにおいては、腐食試験片に対して約40~90%腐食量が乖離したのに対して、改良型センサでは5~15%の乖離に抑制できている。

2.1.5 水晶振動微量天秤法

QCM(Quartz Crystal Microbalance)は水晶振動子の共振周波数とその表面での質量変化によって変化することを利用したもので、 $1\sim 10\text{ ng/cm}^2$ の検出感度をもち、暴露試験片では検出できないような微小の腐食速度を測定できる¹⁷⁾。QCMによる質量変化には腐食反応以外に、腐食生成物を含めた付着物の離脱やそれらの吸湿が含まれるので、それらの影響をいかに取り除くかが重要である。実験室的には、付着量と湿度を一定に保った環境下での試験は容易であり、鉄の腐食挙動におよぼす海塩およびRHの影響¹⁸⁾を Fig. 7 に示す。図中の矢印は、設定湿度を10%低下させたところを示している。(a)においてRH60%→50%あるいはRH50%→40%に変化させたとき、数分で質量が減少するのは湿度の低下に伴う海塩水溶液の濃縮化—海塩水溶液に吸収された水の離脱—に対応するものである。こうした水分蒸発による質量減少の後に、Feの腐食に伴う質量増加が表れる。

本実験でQCMの共振周波数に影響を与えるのは、その電極上に付着しているもの、すなわち、海塩(W_s)、海塩に吸収された水分(W_{H_2O})、金属Fe(W_{Fe})、Feの腐食生成物(W_{cp})の総質量(W)である：

$$W = W_s + W_{H_2O} + W_{Fe} + W_{cp}$$

ここで、 W_s は一定であり、定湿度環境下では W_{H_2O} も一定に保たれることを考慮し、

$$\Delta W = \Delta W_{Fe} + \Delta W_{cp} \quad (3)$$

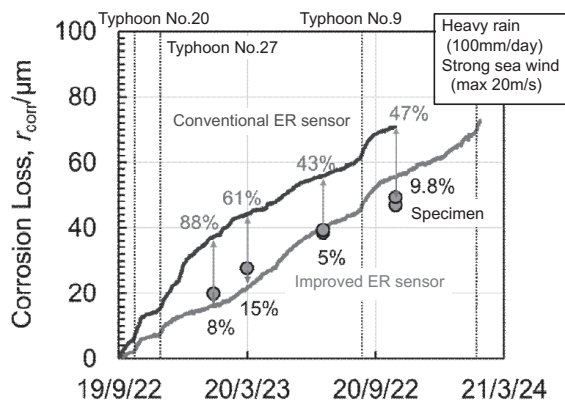


Fig. 6 Comparison of performance of conventional and improved ER sensors in Okinawa exposure test site. (edited from Ref. (16))

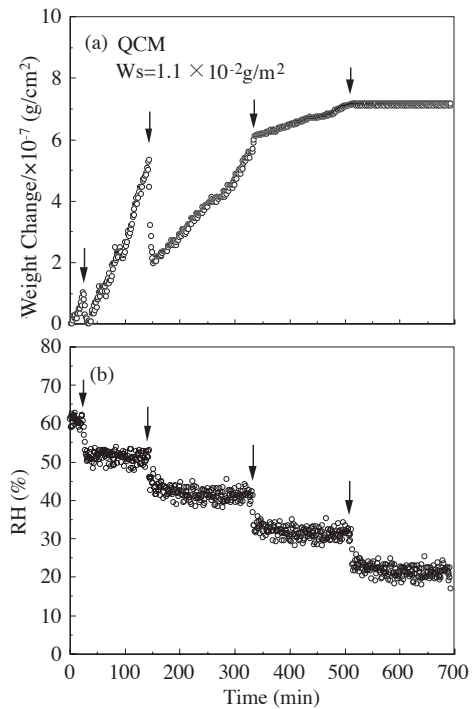
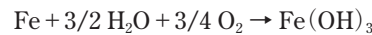
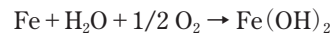


Fig. 7 Time variations of (a) mass gain for Fe-coated QCM with sea salt with (b) stepwise decrease in relative humidity, RH¹⁸⁾.

となる。ここではFeの腐食生成物として $Fe(OH)_2$ あるいは $Fe(OH)_3$ を考え、



それらの混合物($Fe(OH)_x$, $x=2\sim 3$)がQCMでの質量変化に寄与すると仮定した。すなわち、

$$\Delta W_{cp} = \Delta W_{cp}[Fe] + \Delta W_{cp}[(OH)_x]$$

より、式(3)は

$$\Delta W = \Delta W_{Fe} + \Delta W_{cp}[Fe] + \Delta W_{cp}[(OH)_x]$$

となる。全てのFeの質量変化分はQCM上にとどまっているので、

$$\Delta W_{Fe} + \Delta W_{cp}[Fe] = 0$$

となり、結局、

$$\Delta W = \Delta W_{cp}[(OH)_x]$$

となる。

以上のように、質量増加($\Delta m/\Delta t$)は腐食反応でFeと反応した $(OH)_x$ 分に相当すると考えられるので、Feの腐食速度(侵食深さの経時変化： $\Delta L/\Delta t$)は、

$$(\Delta L/\Delta t) = (1/\rho_{Fe}) (M_{Fe}/M_{(OH)_x}) (\Delta m/\Delta t) \quad (4)$$

で表される。ここで、 M_{Fe} および $M_{(OH)_x}$ はFeおよび $(OH)_x$ の式量、 ρ_{Fe} は鉄の密度、 $\rho_{Fe} = 7.86\text{ g/cm}^3$ 、である。

2.1.6 ひずみ測定法

曲げた試験片の板厚(h)が変化した場合、表面に発生するひずみ変化($\Delta \epsilon$)は、曲率半径(R)を一定と見なせば、

$$\Delta \epsilon = -\Delta h/2R \quad (5)$$

で表わせる。曲げた試験片の内面側にひずみゲージを取り付け、外面側を腐食環境に暴露すると、外面側からの腐食による板厚減少(Δh)に伴い、内面側のひずみが上式にしたがって変化する。ひずみ測定法¹⁹⁾は、このひずみ変化から外面側での腐食挙動をモニタリングする手法である(Fig. 8)。

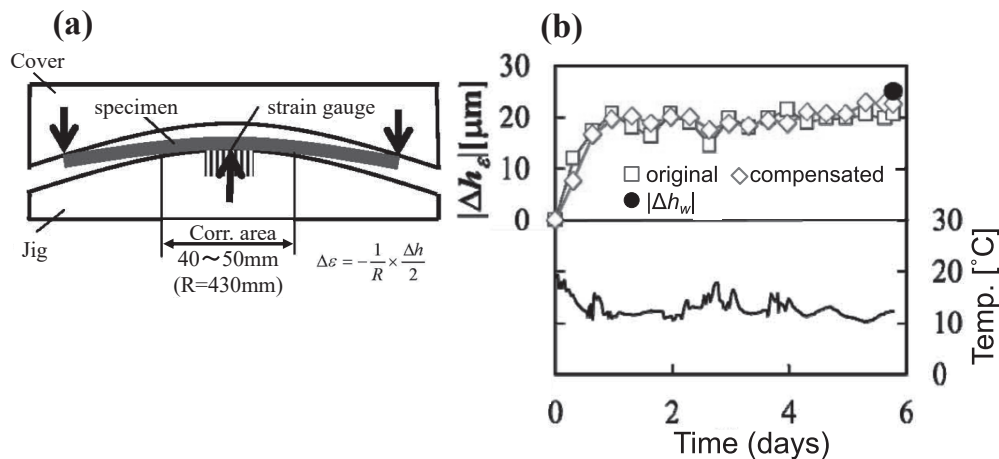


Fig. 8 Schematic representation of (a) strain measurement and (b) example of measured result. (edited from Ref. (19))

2.1.7 直接観察法

透明基板とその基板の上に、段階的に膜厚が異なるように対象金属の薄膜を形成させ、これを所定の環境に暴露すると、金属薄膜は暴露面側(透明基板の反対側)から腐食する。このように金属薄膜と腐食皮膜の色調の違いを目視で判断することにより、金属薄膜(例えばAg薄膜¹⁴⁾の腐食厚さレベルや腐食速度を測定できる(Fig. 9¹⁴⁾。

2.2 環境因子のモニタリング

2.2.1 気象因子

大気汚染は大きな社会問題になっているだけでなく、酸性雨のように金属材料に対して有害なものがある。所定の期間の雨水あるいは降塵を回収(集積回収法: 降塵の場合は平板に附着させる)し、後でこれらのpHおよび各種イオン濃度を化学分析する。とくに、短時間における値あるいはその経時変化を知りたい場合には、雨水を一定量(例えば1 mL)ずつ何回かに分けて回収(定量回収法)し、上述と同様の方法で測定する。

一方、ロートで集めた雨水を、ガラス電極を入れた小型セル中に雨水を導き、そのpH測定することで、雨水のpH測定が行える。降雨開始直後にpHが低下し、pH4に達することもあった(Fig. 10²⁰⁾。

2.2.2 付着物

(1)化学分析

海塩は付着塩の代表的なものであり、飛来海塩粒子量は従来からガーゼ法(JIS法)あるいはウェットキャンド

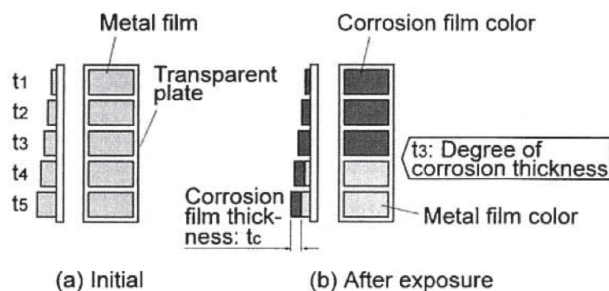


Fig. 9 Schematic representation of in-situ measurement type corrosion sensor¹⁴⁾ (direct observation). Front and side views of the sensor (a) in initial state and (b) after exposure.

ル法(ISO法)などによって測定されてきた(Photo.)。ただし、この量は空気中に浮遊し金属に付着する可能性のある塩量であって、実際の付着量との相関は定かではない。実際の各部位における付着物量は、所定の面積部分から拭き取って(拭き取り法²¹⁾)から分析する。

(2)QCM

QCMに腐食しない金属(例えば金)を蒸着し、これを電極とする。QCMの共振周波数変化が海塩付着量と湿度の関数(質量変化=海塩付着量+吸着水量)で表わされる^{22),23)}ことを利用して、共振周波数変化と湿度との実測値から海塩付着量(Ws)が実時間測定されている^{22),23)}(Fig. 11)。ここで、QCMは東京海洋大学清水臨海実験実習所(静岡県静岡市清水区)の海岸近くにある構造物の軒天に、海方向を向けて鉛直に設置されている。ACMセンサによる実測^{1),3),4)}と同様、Wsは日数の経過とともに増加し、定常値に達する²²⁾。

3. 大気腐食研究へのACMセンサの適用

3.1 環境因子のモニタリング

3.1.1 暴露試験

ACMセンサを、物質・材料研究機構(茨城県つくば市: 以下、つくば)、東京大学富士演習林(山梨県南都留郡山中湖村: 以下、山中湖)、東京海洋大学清水臨海実験実習所(静岡県静岡市清水区: 以下、清水)、日本ウェザリングテストセンター銚子暴露場(千葉県銚子市: 以下、銚子)、琉球大学工学部(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暴露場(沖縄県宮古島市: 以下、宮古島)の6箇所に暴露し(Fig. 12)、ACMセンサ出力と併せて、気温および相対湿度(RH)を10分ごとに測定した。

3.1.2 めれ時間

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(Fig. 13⁴⁾)、結露・乾燥および降雨の各期間を検出し、各々の時間を求めることができる^{1),3),4)}。

まず、センサ出力の(I)が降雨判定のしきい値($I_H = 1 \mu A$)を超えた時点からさかのぼり、その変化率(所定の時刻でのIと10 min後のそれとの比)が2以上になる最も早い時刻を降雨開始時刻とした。また、Iがほぼ定常になっ

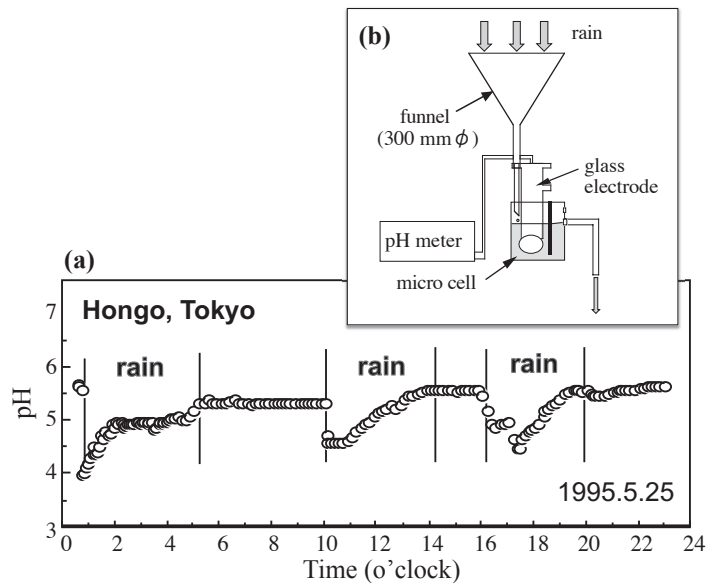


Fig. 10 In-situ measurement result of pH of rain (a) measured by rain-collecting cell with glass electrode (b). (edited from Ref. (20))

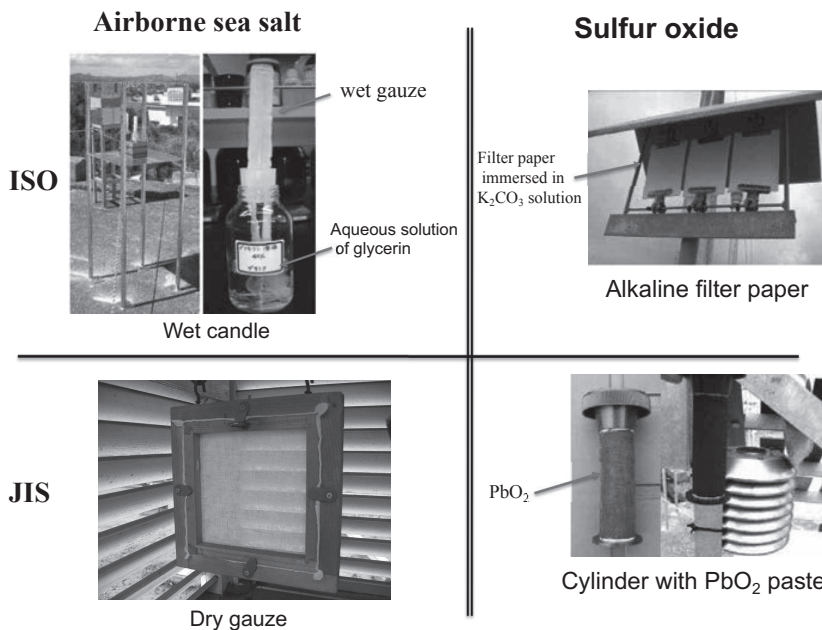


Photo. Methods for environmental monitoring (left : Cl⁻ deposition, right : SO₂ deposition/ upper : ISO, lower : JIS)

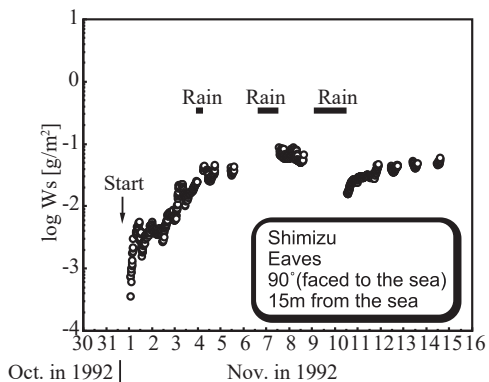


Fig. 11 Time variation of deposited sea salt (Ws) measured by QCM. (edited from Ref. (22), (23))

た後、極大値をとるかあるいは、I の変化率が 1/2 以下になった時点で降雨が終了したとした。さらに、降雨終了後、I が極小値をとった時点あるいは 10 nA より小さくなった時点までを雨滴が存在しその影響が残っている期間(遷移期間、T_r)とし、降雨開始時刻から遷移期間終了時刻までを降雨期間とした。

また、降雨期間以外で結露/乾燥を判定するセンサ出力のしきい値(I_{th})を I_{th} = 10 nA とし、I ≥ I_{th} となった期間を結露期間、それ以外を乾燥期間とした。なお、この I_{th} = 10 nA は炭素鋼において 16 μm/y に相当する(3.4.1 の式(8)参照)。

こうして、各暴露地におけるそれぞれの期間の時間、すなわち結露時間(T_{dew})・乾燥時間(T_{dry})および降雨時間(T_{rain})を求め、結果を Fig. 14¹⁾に示す。

- 1) University Forest at Yamanakako, University of Tokyo, Yamanakako as a rural atmosphere in the mountain
- 2) National Institute for Materials Science, Tsukuba as a rural atmosphere
- 3) Shimizu Sub-station, Tokyo University of Marine Science and Technology, Shimizu in Shizuoka city as a mild marine atmosphere
- 4) Choshi Exposure Laboratory, Japan Weathering Test Center, Choshi as a rural/marine atmosphere
- 5) College of Engineering, University of the Ryukyus, Nishihara in Okinawa prefecture as a severe marine atmosphere with large amount of airborne sea salt
- 6) Miyakojima Exposure Laboratory, Japan Weathering Test Center, Miyakojima as a severe marine atmosphere with large amount of airborne sea salt

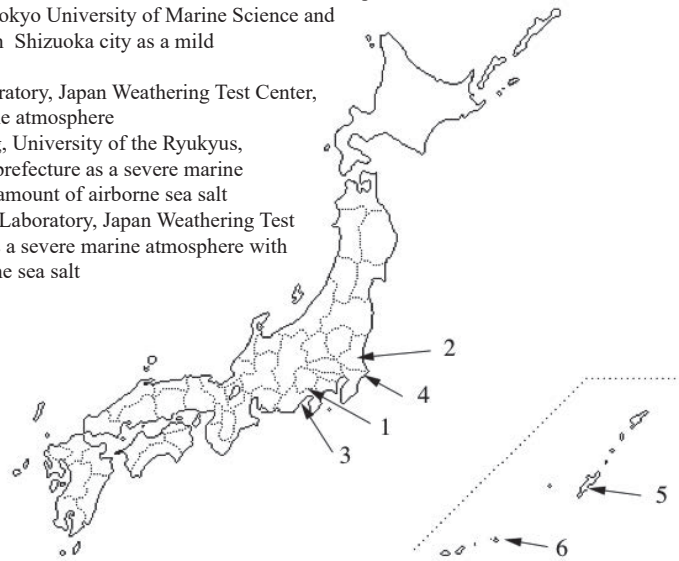


Fig. 12 Exposure test sites.

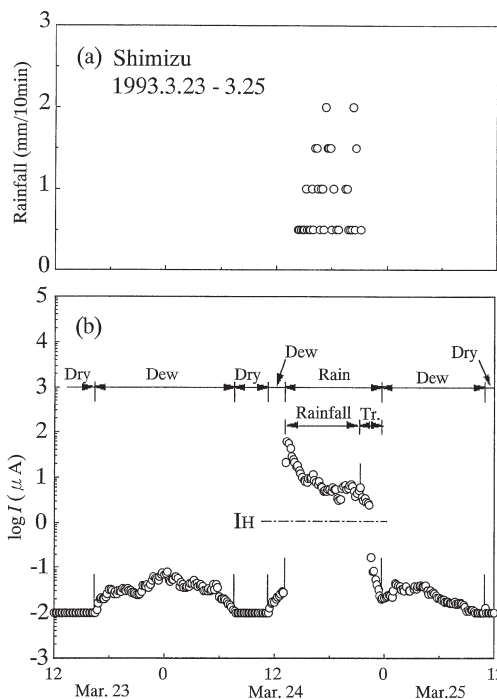


Fig. 13 Examples of time variations of (a) rain fall and (b) ACM sensor output at Shimizu⁴⁾.

3.1.3 海塩付着量

ACM センサに種々の量の海塩を付着させ、これを恒湿槽に入れて測定したセンサ出力 (I) と RH の関係を Fig. 15 (較正曲線^{1),3),4)}) に示す。海塩付着量が多いほど、あるいは RH が高いほど I は大きくなる。

ぬれ期間における実測の I と RH を較正曲線 (Fig. 15) と比較することによって、海塩付着量が実時間的に測定できる。海塩付着量の定常値 (W_s) を暴露地ごとに求めた結果を、Table 2^{1),3),4)} にまとめた。

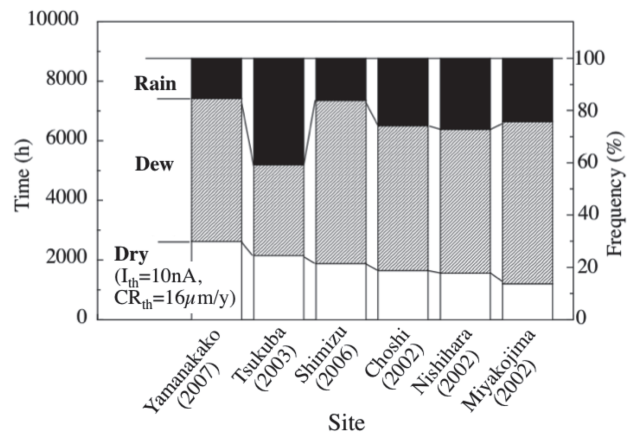


Fig. 14 Ratios of duration of rain, dew and dry periods (T_{rain} , T_{dew} and T_{dry})¹⁾.

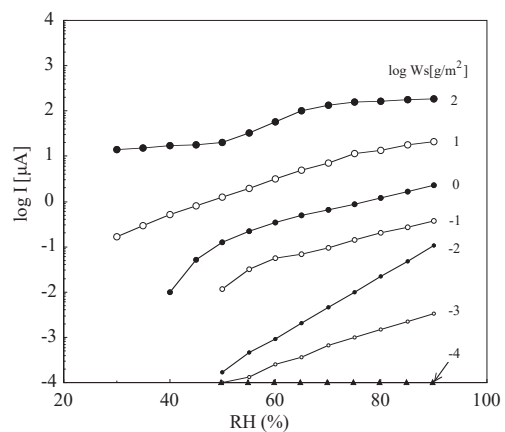


Fig. 15 Calibration curve^{1),3),4)}: the sensor output, I , vs. amount of deposited sea salt, W_s , for various RH .

3.2 気象条件の影響

3.2.1 降雨と結露

降雨は腐食過程において二つの役割を演ずる。第一は金属表面上への水の供給を増大させることであり、この場合は腐食を促進させる。第二は降雨前に表面に付着した海塩や粉塵などの汚染物質や腐食生成物を洗い流す作用であり、この場合には腐食を減速させる。Fig. 16はACM センサ出力(I)とRHとの関係の経時変化例を示した例である。Fig. 16(a)においては、 I -RHの関係は降雨前後で変化はなく、この時の雨は「水を供給する」腐食促進効果を有する。一方、Fig. 16(b)においては、降雨後の I -RHの関係は降雨前のそれより下にあり、この時の降雨によって海塩が流されたことがわかる。

3.2.2 ぬれ時間

大気腐食は水膜下で進行するので、水膜が形成されている時間、すなわち「ぬれ時間」は環境腐食性を評価する上で重要な因子といえる。ところで、ISO 9223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：

$$TOW(ISO) = T_{dew}(ISO) + T_{rain}(ISO) \quad (6)$$

ACM センサで測定した場合のそれを

$$TOW(ACM) = T_{dew}(ACM) + T_{rain}(ACM) \quad (7)$$

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、雨以外の期間($T_{dew+dry} = T_{dew}(ACM) + T_{dry}(ACM)$)で湿度がしきい値($RH_{th} = 80\%$)より高い期間

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

と $T_{dew}(ACM)$ との差となる⁴⁾。Fig. 17は清水および宮古島の1年間におけるぬれ・乾燥期間(dew+dry:○)での湿度分布と、結露期間(dew:●)での湿度分布を表わしたものである。図中には、ISOで規定されている $RH_{th} = 80\%$ を実線で示した。ここで、 $T_{dew}(ACM)$ は、図中の結露期間(●)全体の面積であり、 $T_{dew+dry}(RH \geq 80\%)$ はぬれ・乾燥期間(○)で $RH \geq 80\%$ の面積である。清水(Fig. 17(a))においては、 $T_{dew}(ACM) = T_{dew+dry}(RH \geq RH_c)$ となる湿度 RH_c は $RH_c = 78\%$ (図中の破線)であり、 $RH_{th} = 80\%$ とほぼ等しい。しかし、宮古島では $RH_c = 62\%$ とかなり低い(Fig. 17(b))。このように、ぬれが始まる最低湿度(RH_c)、すなわちぬれ時間を求める際の湿度のしきい値(RH_{th})は海塩付着量によって決まるの

Table 2 Amount of deposits under various environments.

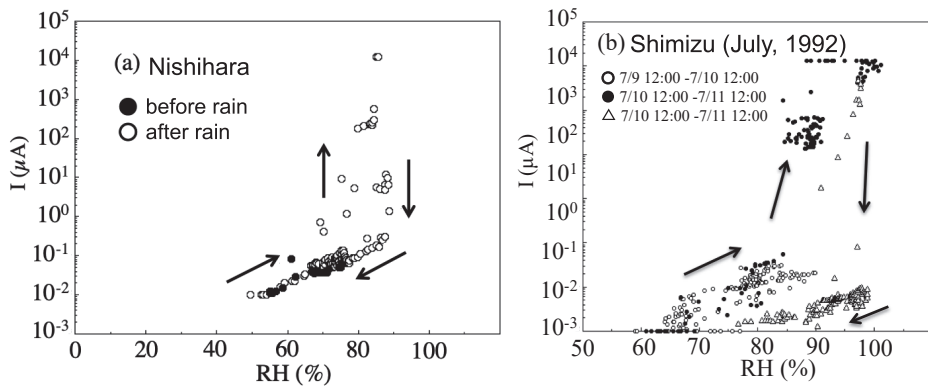
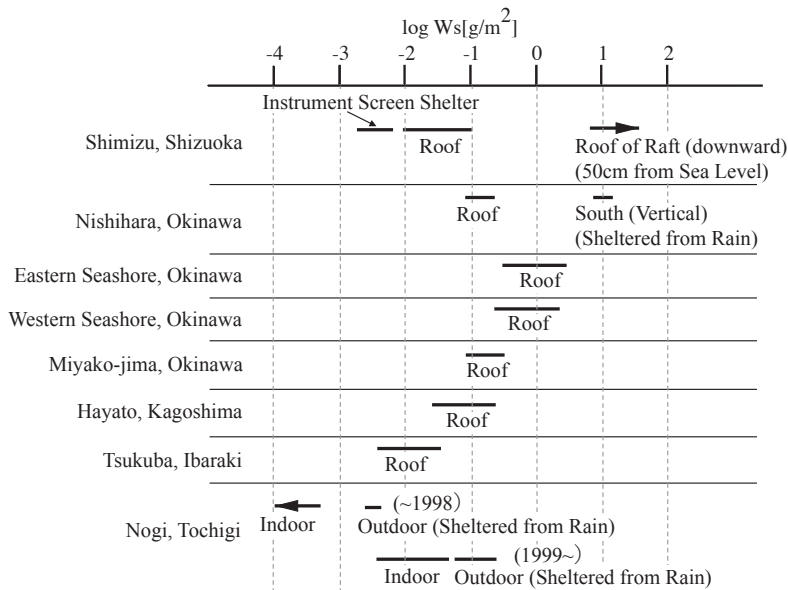


Fig. 16 Examples of time variations of I-RH relationships.
 (a) Sea salt was not washed away by rain
 (b) Sea salt was washed away by rain

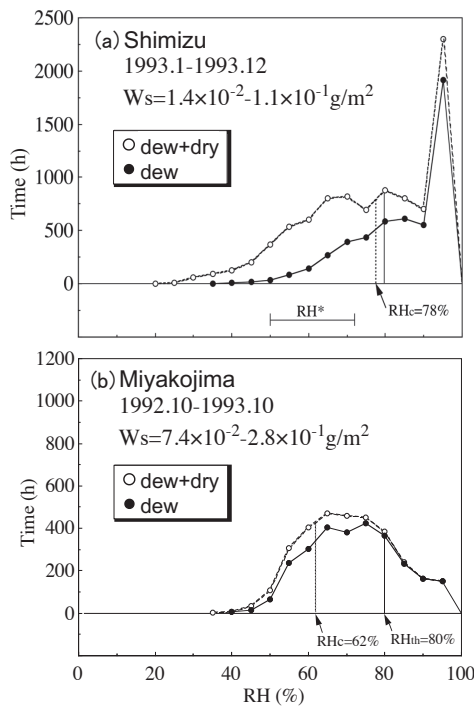


Fig. 17 Frequencies of dew period (T_{dew} : ●) and dry+dew period ($T_{dew+dry}$: ○) against RH at Shimizu (a) and Miyakojima (b) in one year.

で、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⁴⁾。

3.3 海塩付着量

3.3.1 風による海塩粒子の輸送と付着

海塩粒子は海面上を吹く風によって生成され、海面上には定常的に粒径 $0.1 \sim 40 \mu m$ の粒子が浮遊している^{24), 25)}。その分布は対数正規分布に従い²⁵⁾、風速が速いほど平均粒径が大きくなる。こうした海塩粒子が風で運ばれ、空気移動と同じ速さで輸送される²⁵⁾。ガーゼを用いる JIS 法あるいは ISO 法 (Photo. 1) ではこのような海塩粒子が捕捉される。しかしながら、これらの方法で求めた飛来海塩粒子量は空気中に浮遊し金属に付着する可能性のある塩量である。

3.3.2 風が非常に強い時の海塩付着量

風が非常に強い時には、海塩粒子が風の力によって押しながされる。粒径 $30 \sim 40 \mu m$ のものが最も風に動かされやすい²⁵⁾とされ、この大きさは浮遊している海塩粒子の上限に近い。すなわち、この粒径範囲の粒子は、通常の風ではほとんど輸送されないが、非常に強い風によって海面に落下する前にごく海岸に近い範囲の陸地まで到達する。この時の風の力はベルヌーイの式で表され、風速の 2 乗に比例し、所定の時間内では風力エネルギー比例数²⁶⁾ (風速の 2 乗の総和) に比例する。実際に海塩を輸送するのは海方向からの風であるので、風力エネルギー比例数の海方向成分 (海風エネルギー比例数: α^*_D)²⁶⁾ が有効となる:

$$\alpha^*_D = \sum_{k=1}^N (V_k^2 \cdot A_k)$$

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

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

ここで、 N は所定の期間でのデータ数、 V_k は風速、 θ_k

は海方向と風向とのなす角度である。

Fig. 18 は、ACM センサを用いて測定した、千葉市の構造物²⁷⁾ (海から 500 m) および静岡市清水で折戸湾に面した構造物²⁸⁾ (海から 3 m) の軒天における海塩付着量 (W_s) と α^*_D との関係を示したものである。 $W_s > 0.1 \text{ g/m}^2$ の場合には W_s と α^*_D とには良い相関があり、千葉での $W_s - \alpha^*_D$ 関係は清水でのそれを高 α^*_D 側に平行移動したものとなっている。これらの結果と異なり、西原での構造物 (海から 4 km) においては、 W_s は $0.3 \sim 2 \text{ g/m}^2$ であるにもかかわらず、明瞭な $W_s - \alpha^*_D$ の相関は見られなかった。これは、西原の海からの距離 (4 km) が大きすぎて、巨大な海塩粒子が届かなかったためと考えられる。ここでの大きな W_s は、上述した風で輸送された海塩粒子が付着したものである。

3.4 直接雨がかりのない環境での腐食挙動

3.4.1 腐食速度と ACM センサ出力との関係

雨が直接当たらない種々の環境中で、鉄試験片および QCM から求めた鉄の腐食速度と ACM センサ出力の日平均電気量 (Q) との関係調べたところ、

$$\log CR [\text{mm/y}] = 0.378 \log Q [\text{C/day}] - 0.636 \quad (8)$$

で表されることが確認された (Fig. 19^{1), 3), 4)}。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。なお、ACM センサの測定限界 (0.1 nA) に対応する腐食速度としての検出限界は $2 \mu\text{m/y}$ である。

3.4.2 屋内環境の腐食挙動

実際の工業化 (プレハブ) 住宅内の種々の部位に ACM センサを設置しそこでの腐食性調査を行った (Fig. 20²⁹⁾)。ACM センサ出力から見積もった屋内の鉄および Zn の腐食速度はそれぞれ $3 \sim 5 \mu\text{m/y}$ および $0.3 \sim 0.4 \mu\text{m/y}$ 程度であり、鉄のそれは屋外 (部位 10: $20 \mu\text{m/y}$) の 1/5 程度である。このように、閉鎖的な環境において、付着物量が少ないことに由来して腐食速度が小さくなることは橋梁の箱桁でも観察されており、沖縄の港湾にかかる橋梁の箱桁内部では、2 年間たってもほとんど腐食がみられ

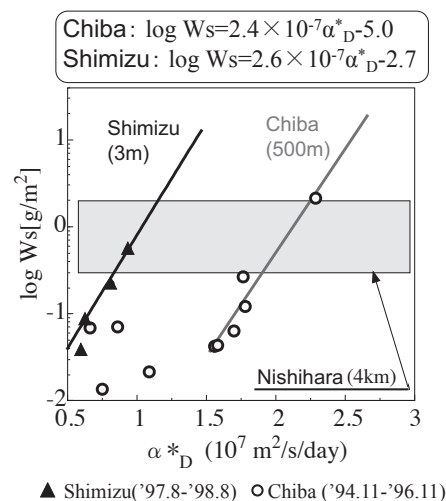


Fig. 18 Relationship between amount of deposited sea salt (W_s) and estimated value of effective coefficient of wind-force energy (α^*_D) at eaves of actual structures at different distances from the sea.

なかった³⁰⁾。

屋内で使われる装置材料においては、わずかな腐食でも問題となる場合がある。その評価のためにもセンサや測定法・評価法の高感度化あるいは再現性の向上が望まれている。

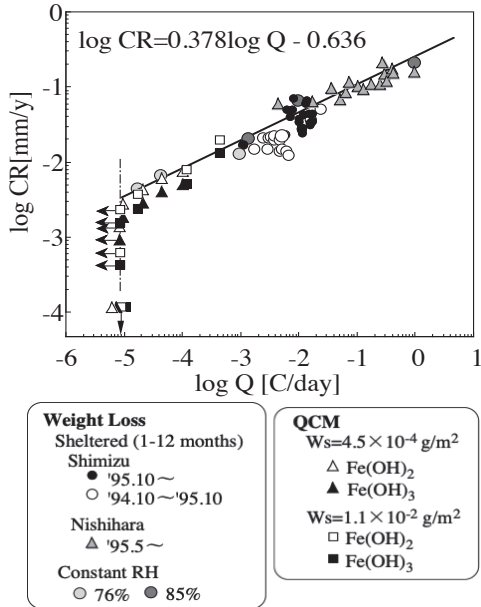


Fig. 19 Relationship between corrosion rate, CR(Fe), of carbon steel and daily average electricity, Q, of ACM sensor, summarized results under various conditions^{1), 3), 4)} (edited from Ref. (4))

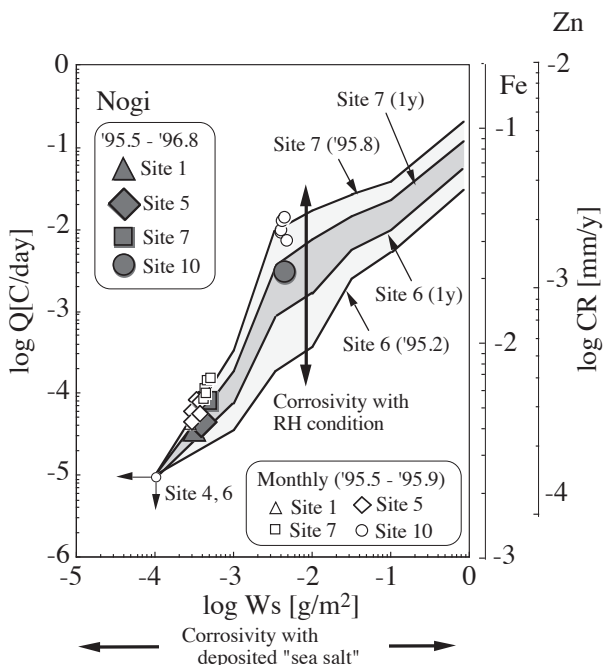


Fig. 20 Corrosivity of indoor and outdoor sites for a residential house in terms of daily electricity of ACM sensor output (Q) and amount of deposited sea salt (Ws)²⁸⁾. The Q value corresponds to the corrosion rates (CR) of carbon steel (Fe) and zinc (Zn) on the right ordinates. Site 1: wall cavity of bathroom, Site 5: kitchen floor, Site 7: floor of Japanese room, Site 10: eaves of measurement box, outside the house

3.5 屋外暴露における炭素鋼の腐食量の推定

押川ら³¹⁾によると、『海塩によって腐食が加速される海洋性大気環境』である銚子, 西原, および宮古島における屋外環境の腐食速度 (CR) は, 塩水噴霧試験の結果も含めて, 有効な ACM センサ出力 (Q_{eff}) を用いて以下の式で与えられる (Fig. 21) :

$$\log CR [\text{mm/y}] = 0.682 \log Q_{\text{eff}} [\text{C/day}] - 0.256 \quad (9)$$

$$Q_{\text{eff}} = Q_{\text{eff}}[\text{dew}] + Q_{\text{eff}}[\text{rain}]$$

$$= Q_{\text{dew}} + 0.2Q_{\text{rain}}$$

すなわち, 海塩によって腐食が加速される環境においては, Q_{rain} のうち, ある一定の割合 ($0.2 Q_{\text{rain}}$) だけが腐食速度 (CR) を推定するのに有効である。

田園地帯であるつくばおよび『比較的穏やかな海洋性大気環境』である清水においては, いかなる割合を設定しても上式のような CR を推定する式は得られなかった。

そこで, 以下のように降雨期間の腐食量の推定を行った²⁾。すなわち, 結露期間 (T_{dew}) における腐食速度 (CR_{dew}) が, 1日 (T_d) あたりの電気量 $Q = Q_{\text{dew}} (T_d / T_{\text{dew}})$ を式 (8) (3.4.1 参照) に代用することにより求められるとすると, この期間の腐食量 (L_{dew}) は $L_{\text{dew}} = CR_{\text{dew}} T_{\text{dew}}$ として与えられる。1か月暴露した各暴露試験片について, 実際の腐食量 (L) と L_{dew} との差 ($\Delta L = L - L_{\text{dew}}$) が降雨期間の腐食量であるとして, これを T_{rain} に対してプロットしたものが Fig. 22 である。 $T_{\text{rain}} > 82 \text{ h}$ の場合には ΔL は T_{rain} の一次式で表された。このことは, 降雨時間が短い場合 ($T_{\text{rain}} < 82 \text{ h}$) には降

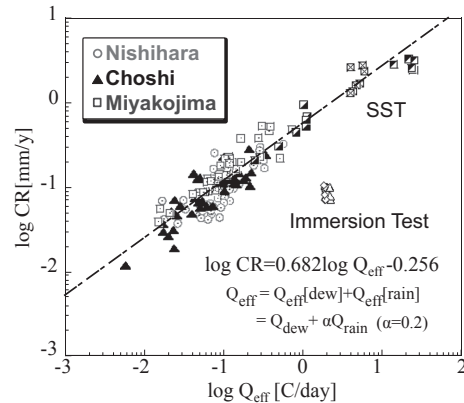


Fig. 21 Relationship between corrosion rate, CR, and effective sensor output, Q_{eff} at sites in severe atmosphere with large amount of sea salt. (edited from Ref. (30))

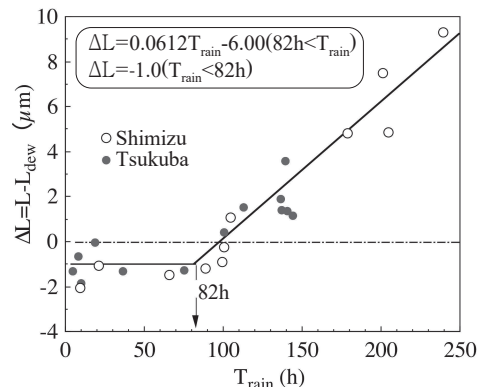


Fig. 22 Relationship between $\Delta L = L - L_{\text{dew}}$ and T_{rain} at sites in relatively mild atmosphere.

雨の影響はなく、降雨時間が長い場合($T_{rain} > 82$ h)には降雨の状況に関係なく腐食速度が一定($0.061 \mu\text{m/h}$)であることを示している。

海洋性大気環境も含め、降雨の影響をより詳しく調べることにより、実際の環境因子に則した腐食挙動の推定が行えるようにならう。

3.6 ステンレス鋼の発錆

3.6.1 ステンレス鋼の発錆に及ぼす水膜の影響

鉄の大気腐食については、相対湿度(RH)が高いほど水膜厚さが増し、腐食性が厳しくなる¹⁾。これに対して、ステンレス鋼においては、RHが30~50%で孔食が発生し、RH \geq 70%ではむしろ孔食が発生しない³²⁾。これは、低湿度ほど水膜が薄くなって、Cl⁻濃度が上昇するとともに、電位が高くなるためである^{1), 33)}(Fig. 23¹⁾。

ACM センサを用いて検討した、各種ステンレス鋼の発錆域を Fig. 24¹⁾⁻⁴⁾に示す。鋼種ごとに発錆に必要な海塩付着量の下限界値があり、海塩付着量が多い環境ほどその下限界値の高い鋼種を用いればよい。また、海塩付着量が多くなった時点でステンレス鋼を洗浄し、海塩付着量を下限界値以下にしてやれば、より低級な鋼種でも発錆を免れる。

3.6.2 実構造物軒天部の発錆状況調査

千葉市内にあるステンレス鋼製構造物(東京湾岸から約500m)の軒天パネルにACM センサおよびステンレス鋼試験片を設置し、2年間(1994年11月~1996年10月)にわたって海塩付着量の実時間測定および発錆状況の調査を行った²⁷⁾。Wsの実測例を Fig. 25に示す。図中破線はACM センサを交換した日である。

海側(南西: SW)の部位(Site1)では、'95.4.18~6.22の暴

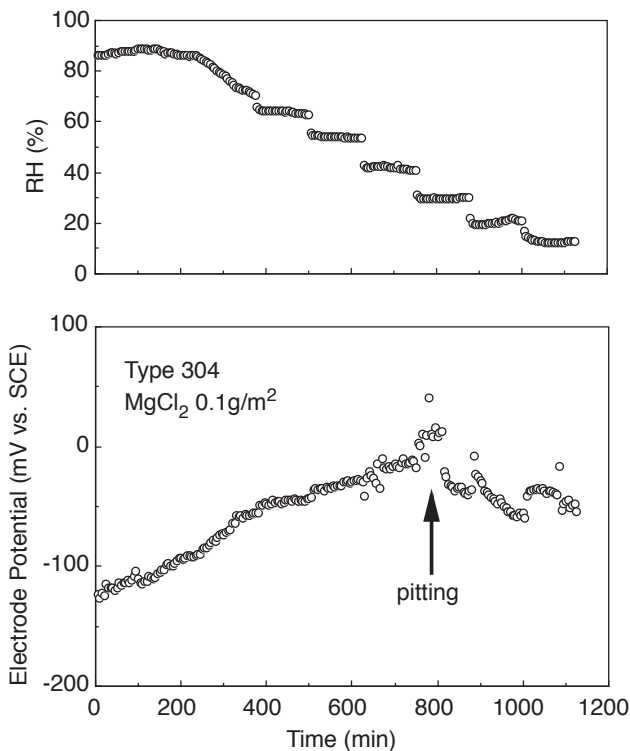


Fig. 23 Time variations of RH and electrode potential of Type 304 stainless steel with 0.1 g/m^2 of MgCl_2 . Electrode potential was measured by Kelvin probe¹⁾.

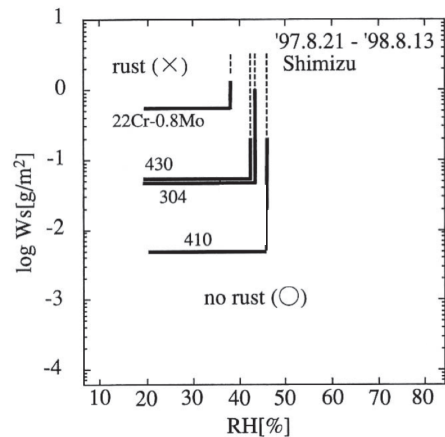


Fig. 24 Corrosion conditions for stainless steels in terms of amount of deposited sea salt, W_s , and RH¹⁾⁻⁴⁾.

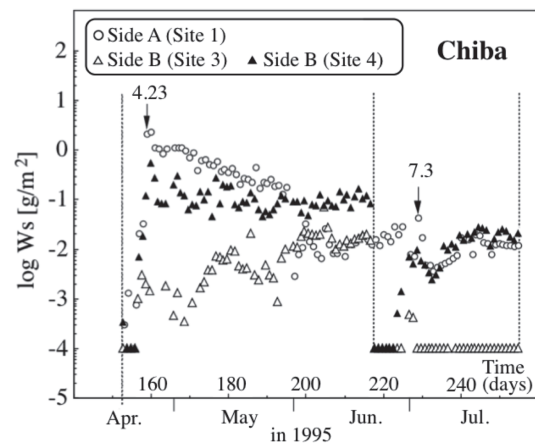


Fig. 25 Examples of time variations of amount of deposited sea salt (W_s) at various sites in the structure near the seashore²⁷⁾.

露期間での W_s が多く、中でも '95.4.23~4.24 にかけて $2.1 \sim 2.4 \text{ g/m}^2$ に達した。気象庁監修の1996年版 気象年鑑によると、'95.4.23には「千葉で最大瞬間風速 37.5 m/s (SW)の突風が吹き、隣接する千葉マリスタジアムで予定されていたプロ野球が中止になった」という。この強風により多量 of 海塩粒子が飛来し、 W_s が 1 g/m^2 以上になったものと考えられる。2年間で22Cr-0.8Mo 鋼試験片が発錆したのは、 W_s がこの鋼の臨界 W_s (0.5 g/m^2 , Fig. 25)を越えた、上記暴露期間の海側の部位だけであった。また、連続暴露試験片においても、この発錆は拡大せず、また新たな発錆が生じることもなかった。

このように、 W_s の経時間変化を調べることによって、海塩が多く付着し、ステンレス鋼が発錆する可能性が大きい日を特定できる。

4. ま と め

電流経路を確保することが難しく、従来のような電気化学的手法の適用が困難であるとされてきた大気腐食に対して、これを克服するための多くのセンサや測定手法が提案されてきた。それらによって、水や付着物の役割やそれらを生供給する環境因子の影響などが解明されつつある。種々の環境因子の影響を把握することによって、

実際に則した腐食挙動の推定や促進試験が行えるようになることを期待する。

参 考 文 献

- 1) T. Shinohara: *Zairyo-to-Kankyo*, **64** (2015) 26.
- 2) T. Shinohara: *Zairyo-to-Kankyo*, **63** (2014) 116.
- 3) T. Shinohara: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **11** (2006) 215.
- 4) T. Shinohara, S. Motoda and W. Oshikawa: *Zairyo-to-Kankyo*, **54** (2005) 375.
- 5) T. Kojima, A. Nishikata, T. Tsuru and A. Usami, *Proc. JSCE Materials and Environments*, (JSCE, 2005) pp.189-192.
- 6) Gamal A. EL-Mahdy: *Corros. Sci.*, **47** (2005) 1370-1383.
- 7) Gamal A. EL-Mahdy and K. B. Kim: *Corrosion*, **61** (2005) 420-427.
- 8) H. Katayama : *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **78** (2005) 205-210.
- 9) M. Stratmann and H. Streckel: *Corros. Sci.*, **30** (1990) 681-696, 697-714, 715-734.
- 10) J. Huang, T. Shinohara and S. Tsujikawa : *Zairyo-to-Kankyo*, **48** (1999) 575.
- 11) Tadashi Shinohara: *Boseikannri*, **49** (2005) 390-396.
- 12) Tadashi Shinohara: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **78** (2005) 514-519.
- 13) H. Masuda: *Zairyo-to-Kankyo*, **52** (2003) 516.
- 14) R. Minamidani, T. Amanuma and K. Matsui: *Zairyo-to-Kankyo*, **54** (2005) 476.
- 15) M. Omoda, H. Harada, T. Kawano, H. Kajiyama and M. Kimura, *Proc. JSCE Materials and Environments* (JSCE, 2014) p.149-152.
- 16) M. Omoda, S. Ohtsuka, S. Takagi, the 68th Japan Conference on Materials and Environments, (JSCE, 2021) p.105-108.
- 17) M. Seo, Y. Ishikawa and T. Honda: *Boshoku-Gijutu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **39** (1990) 697.
- 18) W. Oshikawa, S. Itomura, T. Shinohara and S. Tsujikawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **51** (2002) 398.
- 19) K. Hiroki, N. Kasai, H. Kihira, K. Matsuoka, K. Sekine and M. Takahashi: *Proc. JSCE Materials and Environments* 2011, (JSCE, 2011) p.15-16.
- 20) J. Yu, M. Song, T. Shinohara and S. Tsujikawa: *Proc. the 44th Japan Conference on Materials and Environments*, (JSCE, 1997) p.153-156.
- 21) H. Nomura, K. Honda and R. Nishioka: *CAMP-ISIJ*, (1997) p.602.
- 22) T. Konishi, T. Shinohara and S. Tsujikawa: *Proc. 41st Jpn. Conf. Materials and Environments*, (JSCE, 1994) p.353-356.
- 23) T. Shinohara: *J. Material Testing Research Association*, **42**, (1997) p.181.
- 24) 日本化学会編, 季刊 化学総説, **10** 「大気」の化学」, (2000) p.132.
- 25) 海洋科学基礎講座編集委員会編, 「海洋物理 I, 海洋科学基礎講座 I」, 東海大学出版会, (1990) p.212.
- 26) M. Tanaka, H. Machida, T. Enari and S. Endo, *Proc. JSCE Materials and Environments* 1996, (JSCE, 1996) p.417-418.
- 27) T. Shinohara, S. Motoda, K. Nabeshima, Y. Suzuki and S. Tsujikawa: *Zairyo-to-Kankyo*, **48** (1999) 796.
- 28) S. Motoda, T. Shinohara, Y. Suzuki and S. Tsujikawa: *Zairyo-to-Kankyo*, **50** (2001) 162.
- 29) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara and S. Tsujikawa: *Zairyo-to-Kankyo*, **47** (1998) 651.
- 30) J. Liao, S. Matsui, M. Kushida, T. Shinohara and Y. Fujino: *Zairyo-to-Kankyo*, **54** (2005) 383.
- 31) W. Oshikawa, Y. Sasaki and T. Shinohara: *Proc. 52nd Jpn. Conf. Materials and Environments*, (JSCE, 2005) p.53-56.
- 32) W. Oshikawa, S. Itomura, T. Shinohara and S. Tsujikawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **49** (2000) 690.
- 33) T. Mitani, T. Shinohara and S. Tsujikawa: *Proc. 42nd Jpn. Conf. Materials and Environments*, (JSCE, 1995) p.141-144.

(2023年10月25日受理)

要 旨

従来の電気化学的手法は、電流経路を確保することが困難なため、大気腐食への適用は困難とされてきた。近年、大気環境下での腐食モニタリングにおいて、その問題を克服するために多くのセンサや測定方法が提案されている。本レビューでは、著者らによって開発されたACM(Atmospheric Corrosion Monitor)センサを含む、大気環境の腐食性をモニタリングし評価するための手法や技術を紹介する。ACMセンサについては、センサ出力(I)の大きさと経時変化を解析することによって、結露・乾燥・降雨の各期間の検出およびそれらの時間(T_{rain} , T_{dew} , T_{dry})を測定ができることを示した。また、予め求めておいたI-RH校正曲線を用いて、海塩付着量(Ws)を推定できることも示した。それら環境因子(RH, Ws , T_{rain} , T_{dew} , T_{dry} など)の炭素鋼、亜鉛めっき鋼板およびステンレス鋼の腐食挙動におよぼす影響について述べた。さらに、それらの環境因子とACMセンサ出力とから、炭素鋼の腐食速度を推定する式を提案した。

キーワード 大気腐食, モニタリング, ACMセンサ, 環境因子, 腐食速度