



ACMセンサによる大気環境の腐食性評価

Evaluation of Corrosivity of Atmospheric Environment by ACM Type Corrosion Sensor

篠原 正
Tadashi Shinohara

(独) 物質・材料研究機構
材料基盤情報ステーション 腐食研究グループ
ディレクター

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、大気腐食挙動は、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。このような非没水環境下での腐食に対しては、通常の電気化学的手法が適用できず、従来からガルバニック対が適用されてきた。これらは、Dew Detector¹⁾、ACM²⁾ (Atmospheric Corrosion Monitor)、Time-of-Wetness Meter³⁾ あるいは Moisture Sensor⁴⁾ などと呼ばれてきたが、一般的にはACMと呼ばれる⁵⁾ので、以下ではこの種のセンサをACM型腐食センサと呼ぶ。

著者らはこれまで、Fe-Ag対からなるACM型腐食センサを開発し、これを海洋性大気環境から工業化住宅内環境までの広い範囲の環境に暴露し、付着物を中心に、各々の環境の腐食性評価を試みてきた⁶⁻⁹⁾。これらの成果については別途解説¹⁰⁾をしているので、そちらを参考にしていただきたい。本稿では、水の役割を中心に大気腐食の特徴を解説するとともに、ACMセンサに関する最近の成果について紹介する。

2 大気腐食における水の役割

水膜厚さは湿度と付着物の種類およびその量とに依存する。海に囲まれている日本においては、そうした水膜生成に寄与する付着物は「海塩」である。海塩をNaCl-MgCl₂系とし、この水溶液と平衡する相対湿度 (RH) を熱力学的に計算した結果を実測値¹¹⁾と併せてFig.1¹²⁾に示す。図中の濃度 (m) - RHの関係が水膜中でも成り立つかを確かめるため、種々の海塩付着量 (Ws) 条件下での吸着水量 (W_{ab}) を水晶微量天秤法 (Quartz Crystal Microbalance, QCM) (Ws ≤ 10⁻² g/m²) あるいは電子天秤 (Ws ≥ 1 g/m²) で測定した。

(W_{ab}/Ws) をRHで整理してFig.2に示す。図中には熱力学的に計算した結果¹²⁾も併せて示した。Ws ≥ 10⁻² g/m²であれば (W_{ab}/Ws) はWsによらず、すなわち水膜の組成はRHのみで決まりWsにはよらない。以上の結果をもとに、種々のWs条件における水膜厚さ (d) とRHとの関係をFig.3に

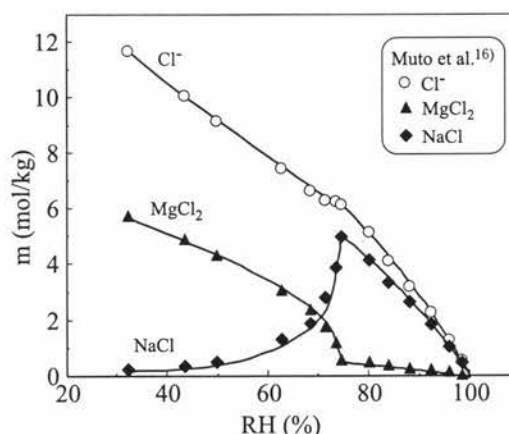


Fig.1 NaCl-MgCl₂水溶液の組成とこれと平衡する相対湿度 (RH) との関係

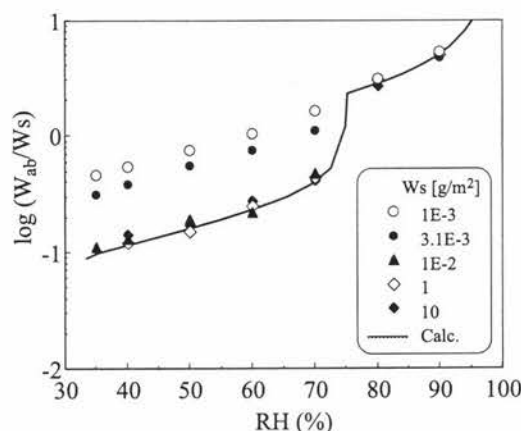


Fig.2 (W_{ab}/Ws) とRHとの関係

示す。例えば、 $W_s = 1 \text{ g/m}^2$ の場合、 NaCl が溶解する $\text{RH} > 75\%$ では d が $3 \sim 30 \text{ }\mu\text{m}$ であるのに対して、 NaCl が析出する $\text{RH} < 75\%$ でのそれは $0.7 \text{ }\mu\text{m}$ 以下に留まる。

著者ら¹³⁾は炭素鋼あるいは鉄を蒸着させたQCMに種々の量の海塩を付着させ、腐食速度 (Corrosion Rate, CR) におよぼす水膜の組成あるいは厚さの影響を検討した (Fig.4)。このときの水膜の組成および d は、上述の熱力学的手法¹²⁾により推定した。CRは、 $d = 56 \text{ }\mu\text{m}$ までは d が大きくなるにつれて大きくなり、 $d = 56 \text{ }\mu\text{m}$ で最大 ($\text{CR} = 0.28 \text{ mm/y}$) となったのち、 $d \geq 170 \text{ }\mu\text{m}$ では d によらず $\text{CR} \approx 0.16 \text{ mm/y}$ となった。この値は、水溶液中での鉄の腐食速度¹⁴⁾にほぼ等しい。なお、CRが $d = \text{数十} \sim 100 \text{ }\mu\text{m}$ で最大になることは山本ら¹⁵⁾によっても報告されている。4.2節で述べるように、通常的环境では $W_s \leq 1 \text{ g/m}^2$ であるので、 $d \leq 30 \text{ }\mu\text{m}$ (Fig.3) となり、 d が大きいほどCRが大きくなると考えてよい。

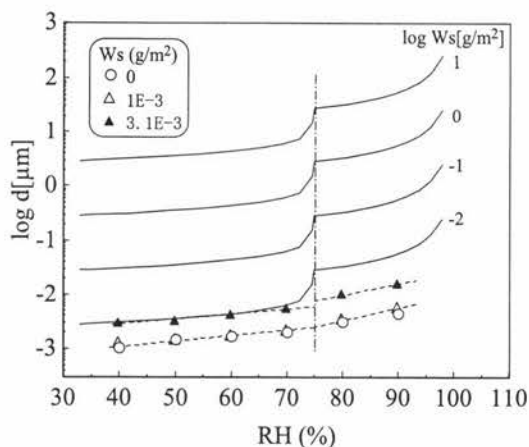


Fig.3 種々の W_s , RH 条件下における水膜厚さ (d)

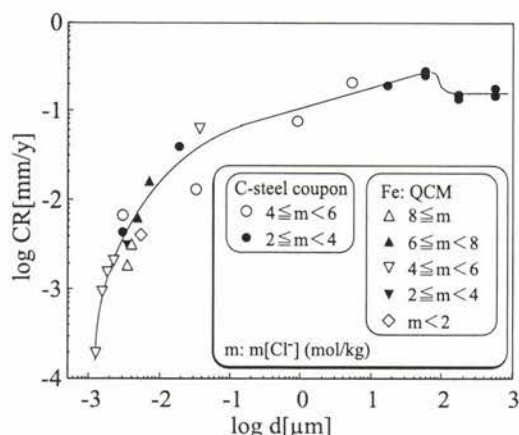


Fig.4 鉄の腐食速度におよぼす水膜厚さの影響

3 Fe/Ag-対ACMセンサ

著者らが開発したFe/Ag-対ACMセンサ (対象金属を炭素鋼としたもので、以下ではこれを単にACMセンサとよぶ) の構成をFig.5⁶⁾に示す。これは、腐食情報を長期にわたって採取できる一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一ことを目的とし、量産性および再現性に留意したものである。このセンサの基板 (炭素鋼: Fe電極) とAg電極の間に電流計をつなぎ、センサを所定の腐食環境に置くと、両電極間にガルバニック電流 (センサ出力, I) が流れ、これを電流計で測定する。一般的には、環境の腐食性が厳しいほど炭素鋼 (Fe電極) の腐食速度が大きく、 I が大きくなるので、 I の大きさや経時変化を解析することによって、環境腐食性に関する因子 (ぬれ状況や海塩付着量など) の推定・評価が行える。

新規に作製したセンサ表面に所定の量 ($10^{-4} \sim 100 \text{ g/m}^2$) 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5.6⁶⁾に示す。海塩付着量 (W_s) が 10^{-4} g/m^2 の場合には、 $\text{RH} = 90\%$ においても、 0.1 nA を越える出力は検出されなかった。以後は、 I およびRHの実測値とこの校正曲線を用いて、海塩相当付着量 (以下、「海塩」付着量と記す) を推定した。

4 屋外での環境腐食性

4.1 ぬれ時間

ACM型腐食センサを、Table 1中の清水、隼人、西原、宮古島およびつくばの5箇所に暴露した。

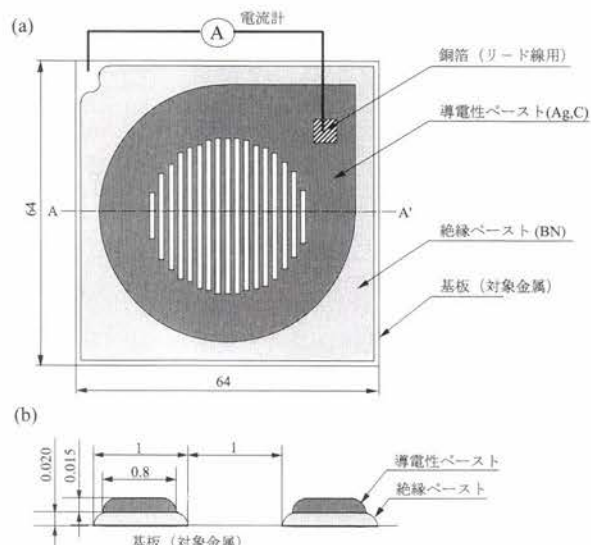


Fig.5 Fe/Ag-対ACM型腐食センサの構成

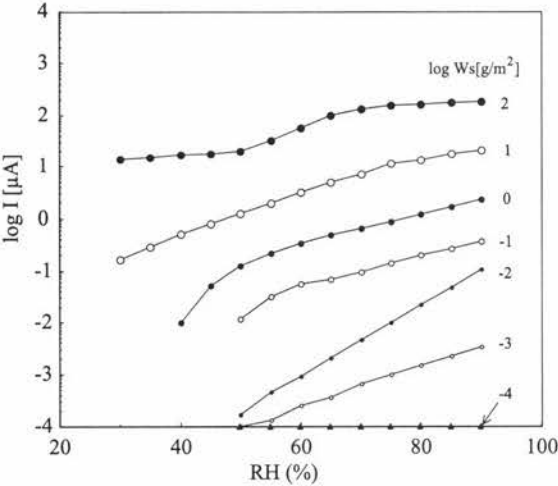


Fig.6 種々の量の海塩を付着させた場合のACMセンサ出力 (I) と RH との関係

Table1 ACMセンサの暴露箇所

名称	暴露地	分類
つくば	(独) 物質・材料研究機構 (茨城県つくば市)	田園地帯
清水	東京海洋大学 清水臨海実験実習所 (静岡県静岡市清水区)	海洋性大気環境 (比較的穏やか)
西原	琉球大学工学部 (沖縄県西原町)	海洋性大気環境 (海塩によって腐食が加速)
宮古島	(財) 日本ウェザリング テストセンター 宮古島暴露試験場 (沖縄県宮古郡上野村)	海洋性大気環境 (海塩によって腐食が加速)
隼人	鹿児島県工業技術センター (鹿児島県隼人町) 海洋性大気環境	(火山灰によって腐食が加速)
銚子	(財) 日本ウェザリング テストセンター 銚子暴露試験場 (千葉県銚子市)	田園地帯/海洋性大気環境

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⁶⁾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Fig.7に示す。1年(8760h)について見積ると、各暴露地でのぬれ時間 (Time of wetness, $TOW = T_{\text{dew}} + T_{\text{rain}}$) は、清水: 6140h (70.1%)、隼人: 5530h (63.1%)、宮古: 7550h (86.2%)、西原: 7200h (82.2%)、およびつくば: 5230h (59.7%)、である。

4.2 付着海塩量

海塩はいったん雨で洗い流されても、数日で回復する⁶⁾。そこで、種々の暴露地において3日以上雨が降らなかった期間を検出し、その3日目以降の定常的付着海塩量 (W_s) を求めた結果をTable 2に示す。直接雨がかかる条件下(屋根上)での W_s は、『海塩によって腐食が加速される海洋性大気環

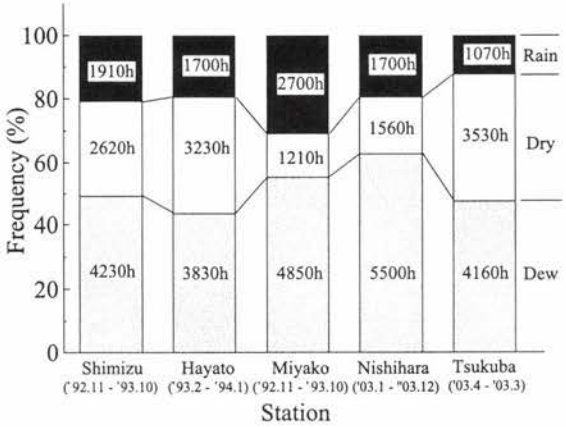
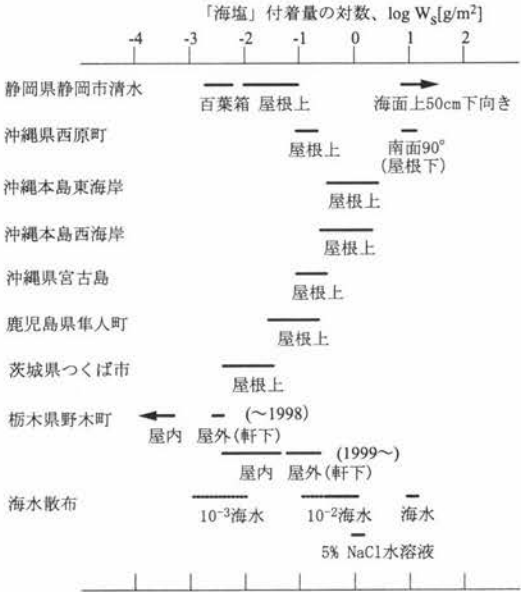


Fig.7 各暴露地における結露時間 (T_{dew})・乾燥時間 (T_{dry}) および降雨時間 (T_{rain})

Table2 種々の環境での「海塩」付着量



境』である沖縄県内で $10^{-1} \sim 3 \times 10^0 \text{ g/m}^2$ 、『比較的穏やかな海洋性大気環境』である清水で $10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ g/m}^2$ 、『田園地域』にあるつくばで $3 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2} \text{ g/m}^2$ 、である。清水においても、洗浄作用が生じないよう、内海の海面上50 cmの高さに下向き(海面向き)におくと、沖縄での屋根下に匹敵する 10^1 g/m^2 以上にもなることがある。

5 直接雨が当たらない環境での腐食性評価

5.1 ACMセンサ出力と鉄の腐食速度との関係¹⁶⁾

炭素鋼試片とACMセンサとを、清水および西原の雨が直接当たらない所に1~12箇月間暴露した(シェルター暴露試験)。また、海水を種々の濃度に希釈したものを炭素鋼試片およびACMセンサに噴霧して、所定の量の海塩を付着させ

た後、これらを恒湿槽中に1箇月暴露した（恒湿槽内暴露試験）。また、上述と同様にして所定の量の海塩を付着させたQCMおよびACMセンサを恒湿槽中に暴露し、QCMによって求められる微小な鉄の腐食速度とACMセンサ出力とを比較した。これらの暴露試験で得られた腐食速度と日平均電気量（Q）との関係をFig.8に示す。QCMの適用を必要とするような穏和な環境から、西原のような厳しい環境まで、腐食速度と日平均電気量（Q）との関係はほぼ1本の直線；

$$\log CR [\text{mm/y}] = 0.378 \log Q [\text{C/day}] - 0.636 \quad \dots\dots\dots (1)$$

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。なお、ACMセンサの検出限界 $2 \mu\text{m/y}$ はQCMのそれ $0.4 \mu\text{m/y}$ には及ばないものの、かなり高い感度をもっていることが注目される。

5.2 水膜厚さとACMセンサ出力との関係¹⁷⁾

ACMセンサ出力の校正曲線（Fig.6）をもとに、センサ出力（I [μA]）と水膜厚さ（d [μm]）との関係を調べると、

$$I [\mu\text{A}] = 1.4 d^{4/3} [\mu\text{m}] \quad \dots\dots\dots (2)$$

という式で表され、全てのデータがその1/4倍から4倍の範囲内に入った。この中で、全ての塩が溶液中に溶解している $\text{RH} \geq 75\%$ のデータは、式（2）によってよく表現できる（Fig. 9 (a)）。実際にデータが1/4倍から4倍にまたがって

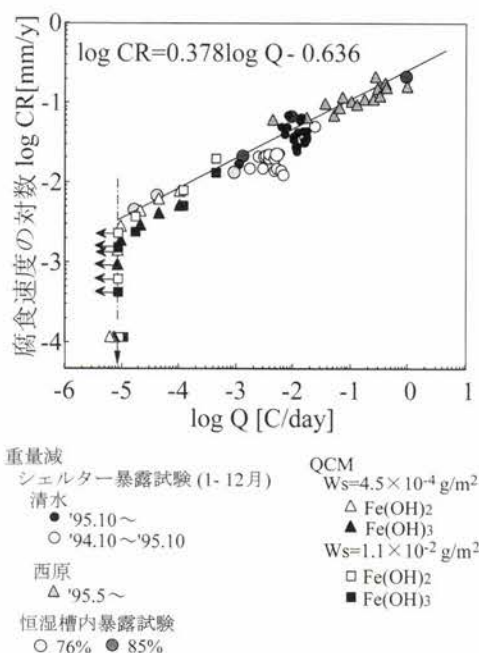


Fig.8 種々の環境での腐食速度とACMセンサ出力の日平均電気量（Q）との関係

いるのは低湿度側のデータであり、このとき問題となるのが、析出している海塩粒子（この場合はNaCl）の存在である。水膜がNaClの表面形状に沿う格好で存在し、海塩の総表面積が $Ws^{2/3}$ に比例するとすると、水膜厚さは $dWs^{-2/3}$ に比例することになる。NaClがほとんど析出する $\text{RH} \leq 65\%$ でのセンサ出力（I）を $dWs^{-2/3}$ で整理し直し、Fig. 9 (b)に示す。 $I - dWs^{-2/3}$ の関係は一本の線上に乗り、本モデルの妥当性が示された。 $65\% < \text{RH} < 75\%$ の場合には、NaClが溶解しその形状が変化してしまう。このNaClの形状変化を考慮に入れた水膜厚さおよびこれとIとの関係については、現在検討を行っている。このようにRHによって分類すれば、実際の水膜厚さの推定が可能となり、これとIとの関係を定式化できる可能性が見いだされた。

NaClが溶解する $\text{RH} \geq 75\%$ におけるACMセンサ出力（Fig.6）を式（1）を用いて腐食速度（CR [mm/y]）に換算し、これをdで整理してFig.10に示す。図中にはCRの実測値

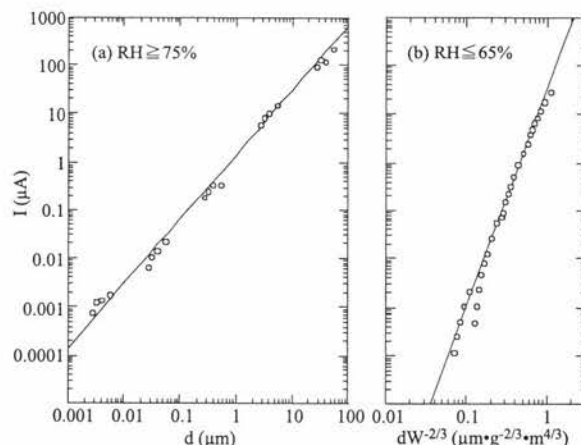


Fig.9 高湿度環境（ $\text{RH} \geq 75\%$ ）におけるACMセンサ出力（I）と水膜厚（d）との関係（a）、および低湿度環境（ $\text{RH} \leq 65\%$ ）におけるIと $dWs^{-2/3}$ との関係（b）

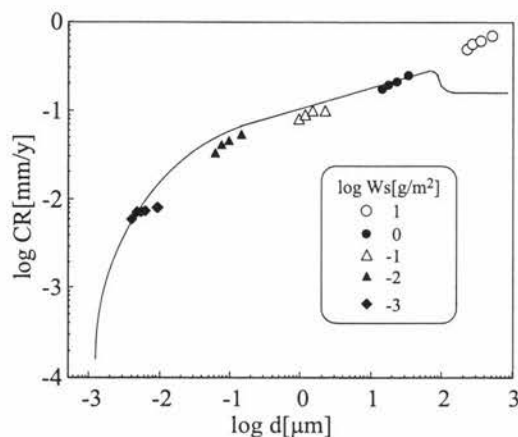


Fig.10 ACMセンサ出力から求められる腐食速度（CR [mm/y]）とdとの関係（ $\text{RH} \geq 75\%$ ）

(Fig.4) も併せて示した。Wsが 1 g/m^2 まではACMセンサ出力からのCRの推定値と実測値はよくあうが、Ws= 10 g/m^2 では推定値が実測値よりもかなり大きくなっている。これは、 $100\text{ }\mu\text{m}$ を越えるような厚い水膜中では水溶液でのFe/Ag-対の挙動に近くなり、Agによる分極の影響が大きくなるためと考えられる。

6 屋外環境におけるACMセンサ出力と腐食速度との関係

6.1 暴露試験

暴露地は、Table 1中のつくば、清水、西原、宮古島および銚子の5箇所である。

4.1節で述べたように、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⁶⁾。そこで、腐食速度(CR)を推定するのに有効なセンサ出力(Q_{eff})が以下のように求められると考えた：

$$Q_{\text{eff}} = Q_{\text{eff}}[\text{dew}] + Q_{\text{eff}}[\text{rain}] = Q_{\text{dew}} + \alpha Q_{\text{rain}} \quad \cdots (3)$$

すなわち、 Q_{rain} の内、ある一定の割合(αQ_{rain})だけがCRを推定するのに有効であるとした。西原、銚子、宮古島でのデータに関しては、塩水噴霧試験結果も含めて、 $\alpha = 0.2$ の場合、最も相関係数が高くなり、下記の関係式が得られた(Fig.11¹⁸⁾)：

$$\log \text{CR} [\text{mm/y}] = 0.682 \log Q_{\text{eff}} [\text{C/day}] - 0.256 \quad \cdots (4)$$

ただし、 $Q_{\text{eff}} = Q_{\text{dew}} + 0.2Q_{\text{rain}}$

一方、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 α を設定しても式(4)のようなCRを推定する式は得られなかった。そこ

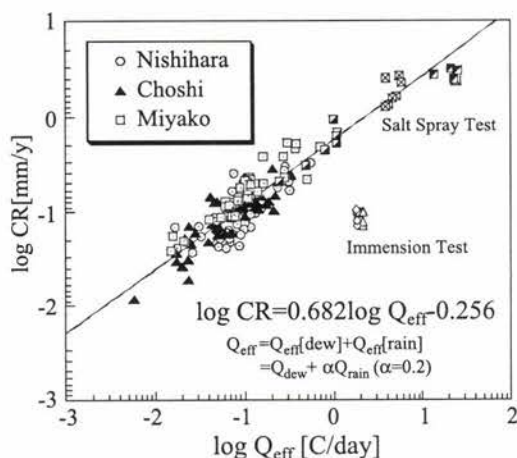


Fig.11 腐食速度(CR [mm/y])と Q_{eff} との関係
ただし、 $Q_{\text{eff}} = Q_{\text{dew}} + 0.2Q_{\text{rain}}$

で、以下のように腐食量(L)の推定を行った。

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(1)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片について、実際の腐食量(L)と L_{dew} との差($\Delta L = L - L_{\text{dew}}$)を T_{rain} に対してプロットしたものがFig.12である。 ΔL と T_{rain} との関係は図中に示した式で与えられ、Lは CR_{dew} 、 T_{dew} および T_{rain} を用いて、以下のように推定できる：

$$L = CR_{\text{dew}} T_{\text{dew}} + 0.0612 T_{\text{rain}} - 6.00, \quad (82\text{h} < T_{\text{rain}}) \quad \cdots (5-1)$$

$$L = CR_{\text{dew}} T_{\text{dew}} - 1.00, \quad (T_{\text{rain}} < 82\text{h}) \quad \cdots (5-2)$$

Fig.12によると、 $T_{\text{rain}} > 100\text{h}$ の場合には $\Delta L > 0$ となり降雨時間が長いほど腐食量が大きくなり、 $T_{\text{rain}} < 100\text{h}$ の場合には $\Delta L < 0$ となり降雨時間が長いほど腐食量が小さくなる。すなわち、降雨は、 $T_{\text{rain}} > 100\text{h}$ の場合には水分を与えると言う意味で腐食を加速する因子となるが、 $T_{\text{rain}} < 100\text{h}$ の場合には付着海塩を流してしまうということで腐食抑制因子となる。

このように、屋外環境についても、限られた大気環境においては腐食量推定が可能となりつつある。現在、気象因子やACMセンサ出力解析結果を用いて、いずれの環境においても腐食量推定が可能な手法の検討がなされている。

7 亜鉛めっき鋼板を基板としたACMセンサ¹⁹⁾

本ACMセンサの特徴は、絶縁層およびカソード(Agペースト)を後から印刷・付与させるので、基板であるアノード

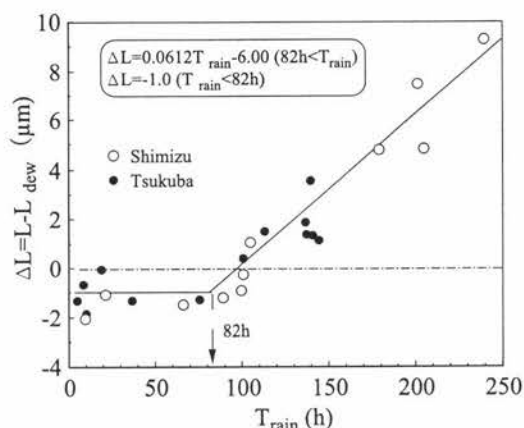


Fig.12 実際の腐食量(L)と L_{dew} との差($\Delta L = L_{\text{dew}} - L$)と T_{rain} との関係

を種々選択できることである。ここではセンサ基板に亜鉛めっき鋼板を用いたZn/Ag-対センサ（センサ基板：クロメート処理なしの亜鉛めっき鋼板（Z27, $t=0.8\text{ mm}$ ））について紹介する。

Zn/Ag-対、Fe/Ag-対両センサをつくばに暴露し、それらセンサ出力の経時変化をFig.13に示す。ここで、Zn/Ag-対センサは2003年4月から連続的に暴露し、Fe/Ag-対センサは1箇月ごとに更新した。暴露当初（Fig.13 (a)）にはZn/Ag-対センサの方が出力が大きくなっているが、これは新品のセンサの特徴といえる。しかしながら暴露から1箇月程度たつと、Zn/Ag-対センサ出力が低下して、高出力側では両センサの出力はほぼ同程度になり、低出力側ではZn/Ag-対センサの方が出力が小さくなっている（Fig.13 (b)）。Fe/Ag-対センサについては1箇月後も特性が変化しないことが確認されており⁶⁾、Fig.13 (b) に示したZn/Ag-対センサの特徴はZnの腐食生成物の影響と考えられる。

雨がかりのある屋外における従来のFe/Ag-対センサの寿命は、およそ2ヶ月程度と言われている⁶⁾のに対し、Zn/Ag-対センサにおいては1年後においても新規のFe/Ag-対センサと同様の出力が検出された（Fig.13 (c)）。このZn/Ag-対センサを長寿命型ACMセンサとして実用化させる検討がはじまっている。なお、Fig.13 (c) においては低出力側ではZn/Ag-対センサの方が出力が大きくなっているが、これは1年間の暴露の間に蓄積された塩分の影響—塩

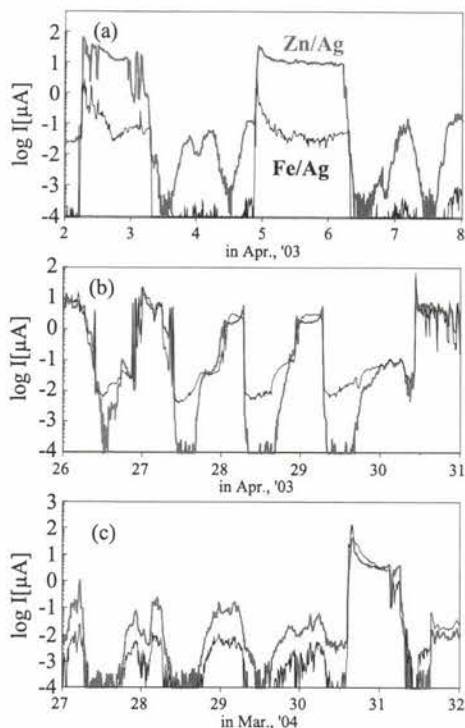


Fig.13 つくばに暴露したZn/Ag-対、Fe/Ag-対両センサにおける、センサ出力の経時変化

分蓄積のために、WsはZn/Ag-対センサの方が多い—と考えられる。こうした、塩分蓄積の影響を含めた、センサ出力解析手法の開発を進めている。

8 ACM型腐食センサの小型化²⁰⁾

従来のACMセンサでは家電製品内部や配管などの閉鎖空間においては設置が難しい場合があり、センサの小型化を検討する必要が出てきた。そこで、センサ基板を面積比で約14%（26 mm×22 mm）に小型化したFe/Ag-対ACM型腐食センサを試作した。ここで、炭素鋼がFe電極として作用する部分をできるだけ大きくし、この部分の面積を従来センサの面積の34%とした。センサ上に所定の量の海塩を付着させ、恒湿度槽中でFig.6と同様のI-RH関係を求めたところ、小型センサの出力は従来型センサ出力とほぼ同程度であり、小型化による出力の低下はほとんど見られなかった。

従来型のセンサおよび小型センサを清水に暴露し、それらセンサ出力の経時変化をFig.14に示す。小型センサ出力は図中に破線で示したRHの変動によく追従しており、実環境の暴露試験においても、小型センサの応答性は従来型のそれと同等であると言える。

9 おわりに

大気腐食のセンサとしてACMセンサが開発されたのは1990年のことである。この間、センサの構造的改良や測定器の高精度化・高性能化が進められるとともに、種々の大気環境の腐食性評価法の検討がなされ、この成果は、市販されているACMセンサや解析ソフトなどにいかされている。一方、非没水系では困難とされたインピーダンス測定も、セン

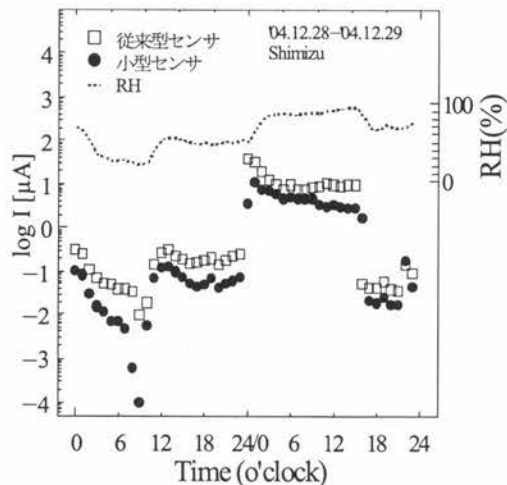


Fig.14 清水の屋外環境に暴露した従来型のセンサと小型ACMセンサにおける、センサ出力の経時変化

サ構造の工夫と伝送線回路モデルの適用によって、大気環境中でも行われるようになってきたのをはじめ、非接触に電位測定が可能な Kelvin プローブ法、あるいは微小な質量変化の測定が可能な QCM など新しい測定手法が提案されてきており、これらを駆使することによって、大気腐食分野の研究がさらに進展するものと期待している。

参考文献

- 1) P. J. Sereda : ASTM Bulletin, 228, (1958), 53 ;
ibid., 238, (1958), 61 ; ibid., 246, (1960), 47.
- 2) F. Mansfeld and J. V. Kenkel : Corrosion Science,
16, (1976), 111.
- 3) P. R. Grossman : Atmospheric Factors Affecting the
Corrosion of Engineering Metals, ed. by S. K. Con-
burn, ASTM STP 66 (1978), 5.
- 4) P. J. Sereda, S. G. Croll and H. F. Slade : Atmospher-
ic Corrosion of Metals, ed. by S. W. Dean, Jr. and E.
C. Rhea, ASTM STP, 767 (1982), 267.
- 5) I. Suzuki : Boshoku-Gijutsu (presently Zairyo-to-
Kankyo), 30, (1981), 639.
- 6) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara, Y. Kojima, S.
TsujiKawa, W. Oshikawa, S. Itomura, T. Fukushima
and S. Izumo : Zairyo-to-Kankyo, 43, (1994),
550.
- 7) T. Shinohara, S. Tsujikawa, S. Motoda, Y. Suzuki,
W. Oshikawa, S. Itomura, T. Fukushima and S.
Izumo : Proc. 41 st Jpn Conf. Materials and Environ-
ments, JSCE (1994), 345.
- 8) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara, S. Tsujikawa,
W. Oshikawa, S. Itomura, T. Fukushima and S.
Izumo : Zairyo-to-Kankyo, 44, (1995), 218.
- 9) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara, S. Tsu-
jikawa : Zairyo-to-Kankyo, 47, (1998), 651.
- 10) T. Shinohara, S. Motoda and W. Oshikawa : Zairyo-
to-Kankyo, 54, (2005), 375.
- 11) I. Muto and K. Sugimoto : Zairyo-to-Kankyo, 47,
(1998), 519.
- 12) W. Oshikawa, T. Shinohara and S. Motoda : Zairyo-
to-Kankyo, 52, (2003), 293.
- 13) T. Shinohara, Y. Hosoya, W. Oshikawa and S. Moto-
da : Corrosion in Marine and Saltwater Environ-
ment, ed. By D. Ashifler, T. Tsuru, P. M. Natishan
and S. Ito, ECS, (2005), 121.
- 14) 例えば, 材料環境学入門, 腐食防食協会編, (1993),
274.
- 15) 山本正弘, 片山英樹, 小玉俊明 : 日本金属学会誌, 65,
(2001), 465.
- 16) W. Oshikawa, S. Itomura, T. Shinohara and S. Tsu-
jikawa : Zairyo-to-Kankyo, 51, (2002), 398.
- 17) 細矢雄司, 篠原 正, 元田慎一, 押川 渡 : 第51回材
料と環境討論会, (2004), 143.
- 18) 押川 渡, 佐々木裕也, 篠原 正 : 第52回材料と環境
討論会, (2005), 53.
- 19) 元田慎一 : 第144回腐食防食シンポジウム資料, (2004),
19.
- 20) 山中将平, 元田慎一, 篠原 正 : 第52回材料と環境討
論会, (2005), 49.

(2005年12月27日受付)