



特集記事・6

安全性確保のための構造材料寿命評価・予測技術の最前線

腐食寿命予測の現状と展望

Present Situation and Outlook for Life-time Prediction of Corrosion Damage

篠原 正

Tadashi Shinohara

独立行政法人物質・材料研究機構
材料信頼性センター 腐食研究グループ
グループリーダー

1 はじめに

腐食反応には水が必要となるが、その環境は、大きく、材料表面が十分な量の水溶液に接している環境（以下、没水環境と記す）と、大気中で薄い水膜に覆われている環境（以下、非没水環境と記す）とに分類される。本稿では、没水環境で起こる代表的な腐食形態としてすきま腐食や応力腐食割れ（Stress Corrosion Cracking：SCC）などの局部腐食、非没水環境で生じる腐食形態として大気腐食を取り上げ、それぞれの寿命評価法の現状について紹介する。

2 局部腐食に関する寿命評価法

2.1 再不動態化法

ステンレス鋼は代表的な耐食金属材料であるが、塩化物を含む水溶液中では、孔食、すきま腐食などの局部腐食と呼ばれる腐食損傷を生じることがある。とくにすきま腐食は塩化物濃度が低い環境においても発生・進展できるため、実機では大きな問題となっている。このすきま腐食が起こる条件を見出すのに再不動態化法¹⁻³⁾が用いられている。これは、いったん腐食環境を厳しくしてすきま腐食を起こした後、環境を温和化してすきま腐食が停止する（再不動態化する）条件を決定する、というものである。電位（E）、温度（T）およびCl⁻濃度（C）について求めた臨界値をそれぞれ再不動態化電位（E_R）、再不動態化温度（T_R）、および再不動態化濃度（C_R）、という。これより温和な条件（E < E_R、T < T_RあるいはC < C_R）に持っていけば、すきま腐食を停止させることができる。すなわちすきま腐食やSCCの心配をせずに材料を使うことができる。E_R測定法については、2002年にJIS G 0592として規格化された。

ジェット水流で緯糸を挿入する方式の織機において、ヘルドと呼ばれる13Crステンレス鋼製部品で腐食が生じたことが

報告されている⁴⁾。ジェット水流には水道水や地下水が用いられている。図1⁴⁾は2枚のヘルドからなる金属/金属-すきままでのE_RとC_Rの測定結果である。水道水の条件は測定結果の右上にあり（E > E_R、C > C_R）、当該腐食損傷は、すきま腐食であることが確認できた。

2.2 すきま腐食の発生と成長

304鋼/ガラス-すきま下でのすきま腐食を観察した⁵⁾。当初、すきま内部に点状の溶解が認められ、その後この溶解部は開口部（試片の縁の部分）付近まで拡大して行く。SEM観察（図2⁵⁾）によると、すきま腐食は、起点となったところで必ずしも深くまで進展するわけではなく、発生と進展とでおのおの機構が異なっていることが確認できた。こうした機構については、現在検討中である。

すきま腐食発生は電位に依存する。比較的早い時間内に発生するすきま腐食についての、保持電位と発生時間（t_{INC}U）

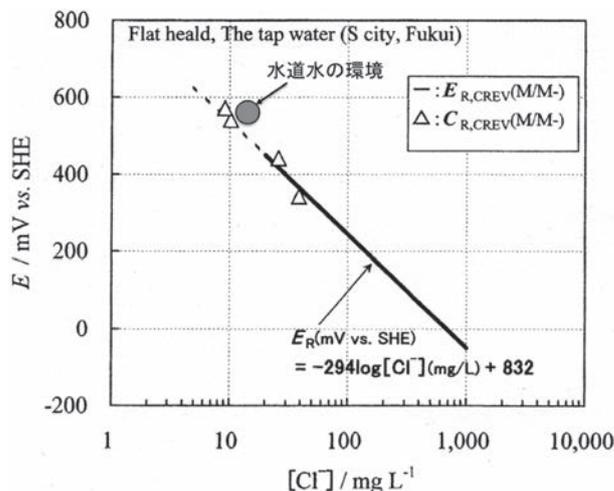


図1 2枚のヘルドからなる金属/金属-すきまにおけるE_RとC_Rの測定結果⁴⁾

の測定例を図3⁶⁾に示す。また、成長性すきま腐食の最大侵食深さと試験時間との関係からすきま腐食の成長挙動の推定も行われるようになってきた(図4⁷⁾)。なお、実環境での電位は E_R に近く実験室的には発生時間を測定しにくいことから、図中の関係が E_R 近くまで延ばせるか否かのなどの検討が必要である。また、こうした発生試験では、ステンレス鋼表面は研磨されており、表面状態が実機と異なっているため、表面状態の効果をどのように見積もるかについても検討が必要である。

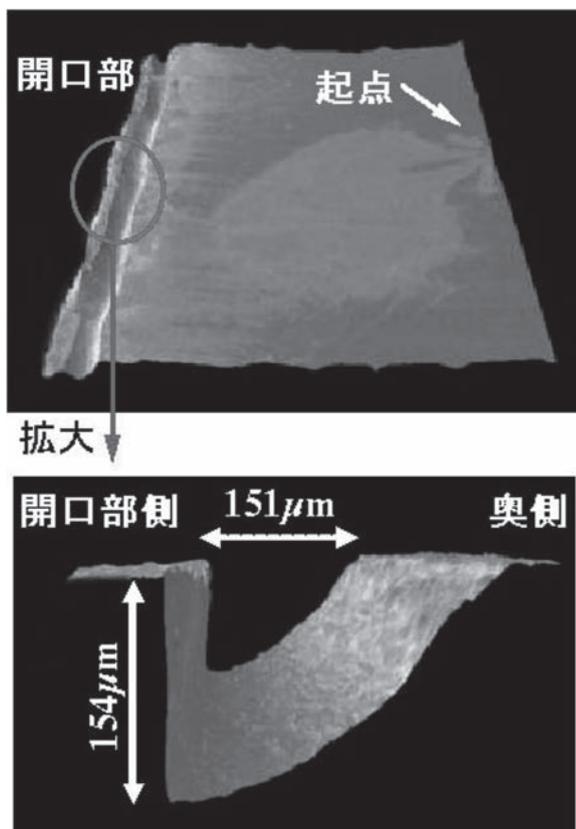


図2 すきま腐食部のSEM観察結果⁵⁾ (25°C 3%NaCl中、304鋼/ガラスすきま、0.2V vs. SCE。60分浸漬後)

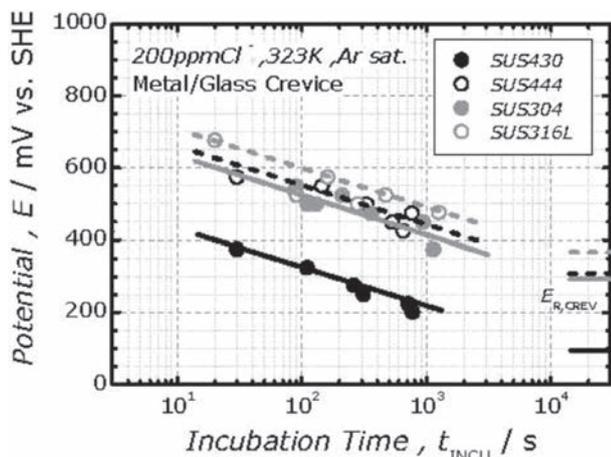


図3 保持電位と発生時間 (t_{INCU}) の測定例⁶⁾

2.3 すきま腐食のモデル化

すきま腐食部でのpH低下は金属イオンの加水分解によるされるが、それらは Cl^- と錯イオンを生成する⁸⁾。この錯イオン生成と物質移動を考慮した、すきま腐食が定常的に進展する過程での数値モデル化が行われている(図5⁹⁾)。システムの能力が向上し、イオン濃度分布の経時変化を計算することが可能となれば、すきま腐食の発生から成長の過程における各種イオン濃度あるいは電位の分布を推定できるようになる。

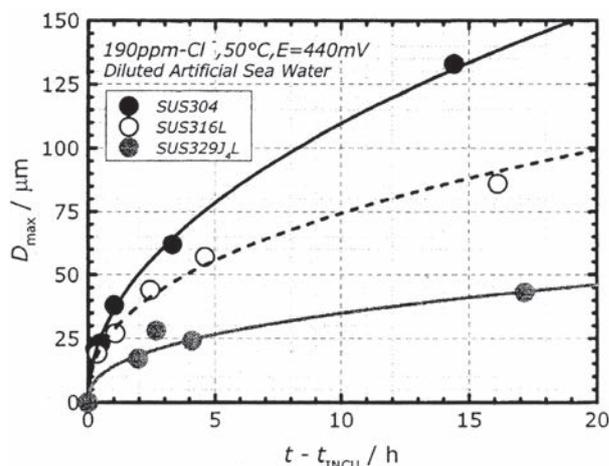


図4 成長性すきま腐食の最大侵食深さと試験時間との関係⁷⁾

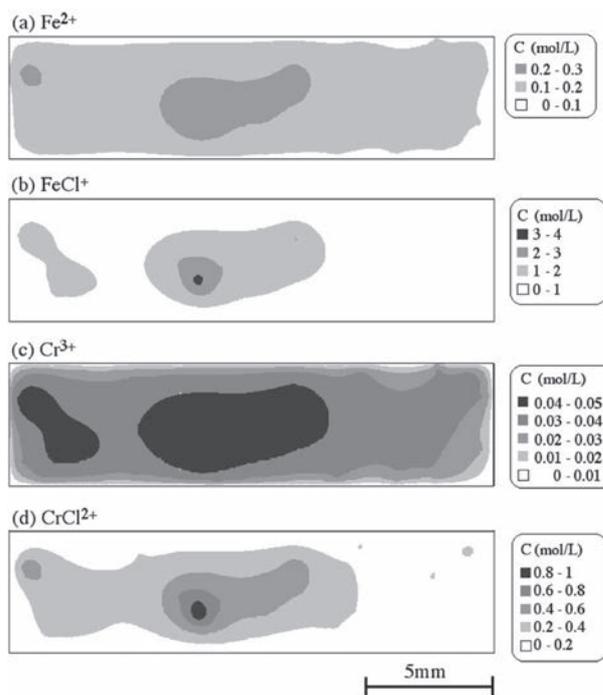


図5 すきま腐食が定常的に進展する過程での、イオン濃度分布に関する数値モデル計算結果 (80°C 3%NaCl水溶液中、316鋼/ガラスすきま、0V vs. SCE⁹⁾)

2.4 ステンレス鋼/中性塩化物水溶液環境系での SCC の発生と進展

辻川¹⁰⁾によると、SCC 発生起点は、直接貫入型と局部腐食経由型（食孔経由型、すきま腐食経由型）に分類される。実験室加速試験液として用いられてきた沸騰、濃厚 MgCl₂ 試験液環境におけるオーステナイト系ステンレス鋼のき裂発生状況は直接貫入型であるが、このような酸性環境は、本来ステンレス鋼が使用されるべき環境ではない。実環境で経験される SCC 事例のほとんどは局部腐食経由型、特にすきま腐食経由型のものである。著者らによれば、割れ速度 (L) は、温度には依存するが、発生形態だけでなく、電位あるいは Cl⁻濃度にも依存しない¹¹⁾。また、SCC は、「金属が溶解し、かつそこでの割れ速度 (L) が溶解速度 (*i_w*) より大きいときに限り」発生する。すなわち、SCC 発生電位域は

$$E_R < E < E^V$$

となる。ここで E^V は溶解速度と割れ速度が等しくなる電位である。これを SCC 発生に関する溶解・割れ両速度競合概念¹¹⁾ という。

Cl⁻濃度や温度の低下に伴い E_R が上昇し、*i_w* の下限値も大きくなる。このため、SCC 発生条件 (*i_w* < L) を満たす電位域がなくなり、SCC が発生しなくなる。また、すきま腐食はその高い閉塞性のために E_R が低く、SCC を起こしやすい。これを応用し、すきま構造と応力条件 (残留応力) の双方を有するスポット溶接試片が、SCC 試験に適用されている^{12,13)}。

このように、再不動態化法や SCC 試験結果をもとに、すきま腐食や SCC の発生を検討できるようになった。しかし、海水程度の塩化物濃度環境でも、再不動態化法による評価によると、すきま腐食を起こさないうで使える材料は一部の高耐食性材料に限られることになる。例えば、304 鋼 (18Cr-18Ni 鋼) は、10ppm 以上の Cl⁻を含む環境では 50℃以上の温度ですきま腐食を起点として SCC を起こすと言われている¹¹⁾。実際には 50℃以上の塩化物環境で 304 鋼にすきま腐食も SCC も起らないこともあり、海水中においても汎用ステンレス鋼が使われている場合もある。このようなことから、すきま腐食や SCC の機構解明を含め、それらが『いつ、どこで、どのように』発生し成長して行くかの推定ができる手法の検討が必要となっている。

3 大気腐食の測定法・評価法

大気腐食の測定法・評価法を表 1 にまとめた。

3.1 腐食挙動のモニタリング

3.1.1 電気化学的モニタリング

大気腐食は、薄い水膜下で進行するため、通常の電気化学的手法が適用できない。二つの異種金属あるいは同種金属を互いに絶縁した状態で環境へ露出し、その間を流れる腐食電流を測定するという ACM (Atmospheric Corrosion Monitor) 型腐食センサは、こうした非没水環境中にも適用でき、降雨の影響を直接受けない環境での炭素鋼の腐食速度を推定できる^{14,15)} (図 6¹⁵⁾)。また、非没水系では困難とされたインピーダンス測定も、センサ構造の工夫と伝送線回路モ

表 1 大気腐食の測定法・評価法

測定対象	手法	測定・評価法	測定・評価項目	
腐食挙動	電気化学的モニタリング	ACM 型腐食センサ	腐食速度、ぬれ時間、降雨時間、攻撃性ガス濃度、付着物量	
		インピーダンス	腐食速度、ぬれ時間	
		ケルビンプローブ	電極電位 (非接触照合電極)	
	電気・機械的モニタリング	電位差法	断面減少	
		QCM	重量変化 (検出限界 1~10ng/cm ²)	
	光学的手法	直接観察法	断面減少	
環境因子	気象因子	機器測定	気象観測機器	温度、湿度、降水量、風向、風速
		化学分析	集積回収法・定量回収法	大気汚染物質、雨水の pH
		電気化学的モニタリング	ACM 型腐食センサ	降雨時間、雨水の pH
	付着物	化学分析	ガラス電極 pH 計	雨水の pH
			ガーゼ法 (JIS 法) / フォトリソ法 (ISO 法) / 拭き取り法	飛来海塩粒子量 / 付着物量・組成
		電気化学的モニタリング	ACM 型腐食センサ	「海塩」相当付着量
電気・機械的モニタリング	QCM	「海塩」相当付着量		

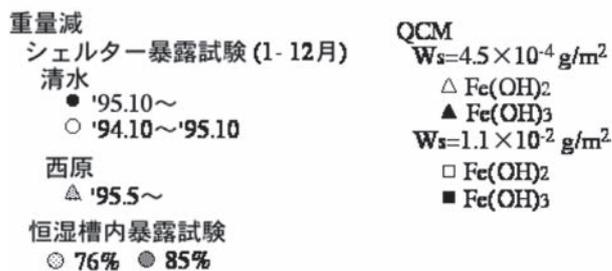
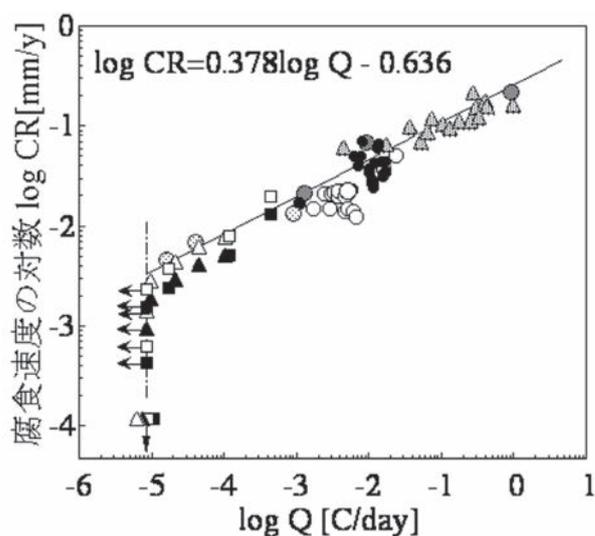


図 6 種々の環境での腐食速度と ACM センサ出力の日平均電気量 (Q) との関係¹⁵⁾

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ている¹⁶⁾。さらに、非接触型参照電極であるケルビンプローブを用いることにより、大気環境中においても電極電位が測定できるようになった。ステンレス鋼は、低湿度ほど発錆しやすいが、これは低湿度ほど塩濃度が高くなるだけでなく、電位が高くなるためであることが確認できた(図7¹⁷⁾)。

3.1.2 電氣的・機械的モニタリング

試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、電位差法である(図8¹⁸⁾)。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間的に測定できる。一方、水晶振動子の共振周波数とその表面での重量変化によって変化することを利用したQCM(Quartz Crystal Microbalance)は、1~10ng/cm²の検出感度を持ち、暴露試験片では検出できないような微小の腐

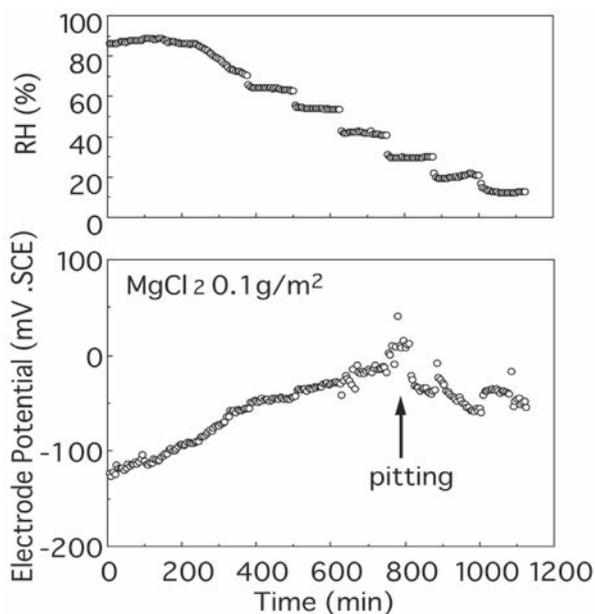


図7 ケルビンプローブによる、大気環境中におけるステンレス鋼の電位測定例(304鋼¹⁷⁾)

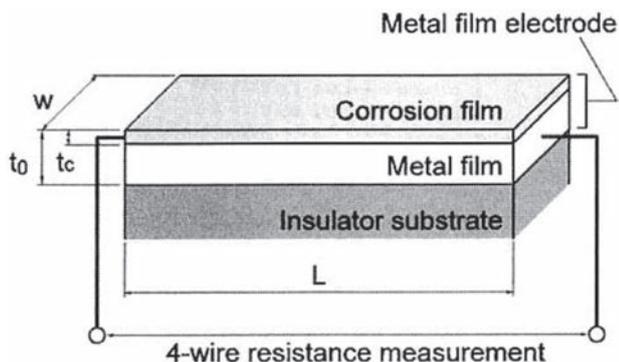


図8 電位差法センサの概略¹⁸⁾

食速度を測定できる。鉄の腐食挙動におよぼす海塩およびRHの影響¹⁹⁾を図9に示す。

3.1.3 直接観察法

透明な基板上に、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、金属薄膜の腐食厚さレベルや腐食速度を測定できる(図10¹⁸⁾)。

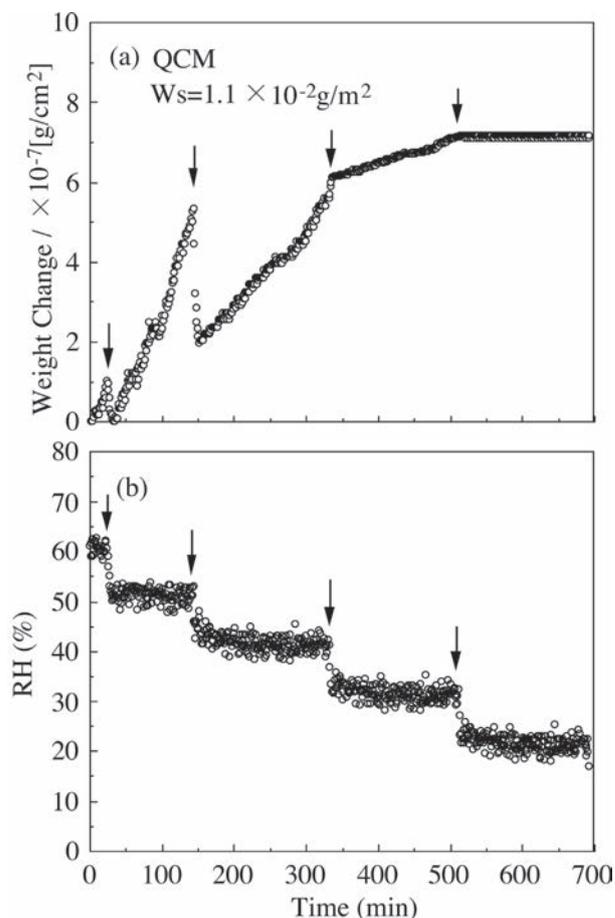


図9 鉄の腐食挙動におよぼす海塩およびRHの影響(QCMによる測定)(文献19をもとに描き直した)

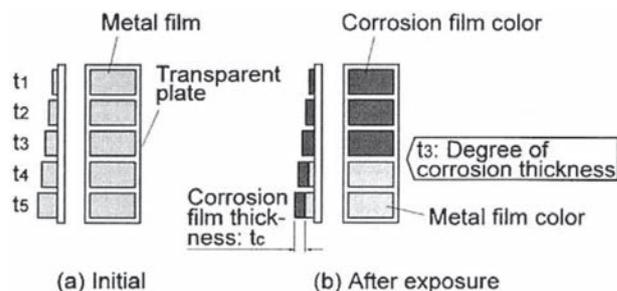


図10 直接観察法センサの概略¹⁸⁾

3.2 環境因子のモニタリング

3.2.1 電気化学的モニタリング

ACM型腐食センサの出力の大きさおよび経時変化が降雨時と結露時とで異なることを利用して、降雨開始・終了時刻および降雨時間の推定が行える(図11^{14,15})。また、ガラス電極を入れた小型セル中に雨水を導き、そのpH測定も行われている²⁰。降雨開始直後にpHが低下し、pH4に達することもある。

3.2.2 付着物

3.2.2.1 電気化学的モニタリング

ACMセンサ出力が海塩付着量と湿度の関数で表わされることを利用して、ACMセンサ出力と湿度とを実測することにより、海塩付着量を実時間測定できる^{14,15}。測定結果をもとに各地の海塩付着量の範囲を表2にまとめた。

3.2.2.2 電気・機械的モニタリング

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で表わされることを利用して、共振周波数変化と湿度とを実測することにより、海塩付着量を実時間測定できる(図12²¹)。

4 おわりに

局部腐食の発生条件の検討は可能となってきたが、それでは必要以上の高耐食性材料を選定してしまうこともありうる。最適な材料選定のためにも、各腐食形態の機構解明を含め、それらが『いつ、どこで、どのように』発生・成長して行くかを推定できる手法の検討が進められるようになってきている。一方、非没水系では困難とされた電気化学的手法が、

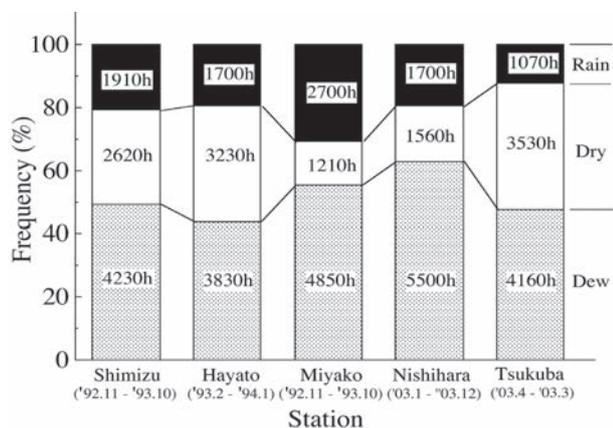


図11 各暴露地における結露時間(T_{dew})・乾燥時間(T_{dry})および降雨時間(T_{rain})^{14,15}

センサ構造の工夫などによって、大気環境中でも行われるようになってきた。さらに、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) 辻川茂男, 久松敬弘: 防食技術(現, 材料と環境), 29 (1980), 37.
- 2) 壺岐史章, 辻川茂男: 鉄と鋼, 72 (1986), 292.
- 3) 貴堂高德, 辻川茂男: 鉄と鋼, 75 (1989), 1332.
- 4) 中津美智代, 野村光司, 深谷祐一, 篠原正: 材料と環境, 56 (2007), 309.

表2 種々の環境での「海塩」付着量^{14,15}

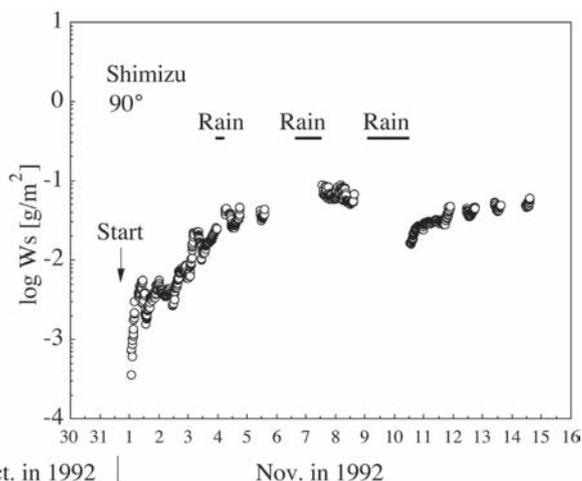
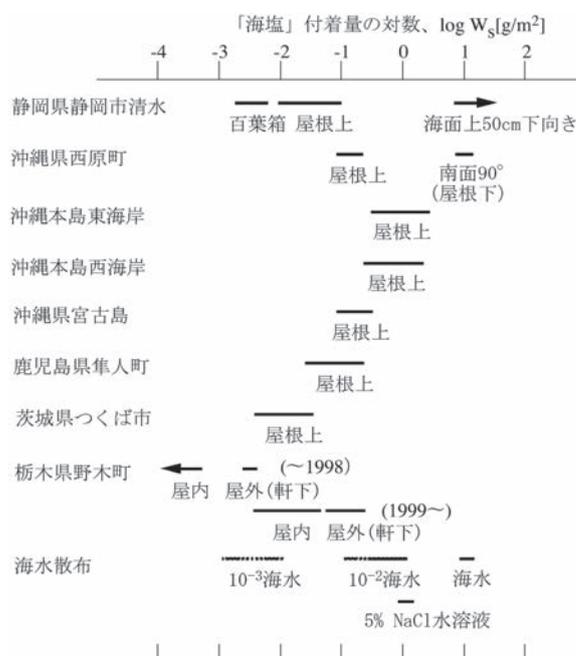


図12 QCMによる海塩付着量の実時間測定例²¹

- 5) 深谷祐一, 篠原正: 第 52 回材料と環境討論会講演集, (2005), 403.
- 6) 崎谷美茶, 松橋透, 高橋明彦, 松橋亮: CAMP-ISIJ, 12 (2008), 609.
- 7) 松橋亮, 松岡和巳, 金子道郎: 材料と環境, 56 (2007), 62.
- 8) 深谷祐一, 篠原正: 第 55 回材料と環境討論会講演集, (2008), 153.
- 9) T. Shinohara, Y. Fukaya, A. Tahara and Y. Hosoya: ECS Transactions, 11 (2008), 45.
- 10) 辻川茂男: 鉄鋼材料の環境強度とその評価, 第 78, 79 回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会, (1981), 247.
- 11) 篠原正, 新谷嘉弘, 辻川茂男: 材料と環境, 46 (1997), 695.
- 12) S. Tsujikawa, T. Shinohara and Wen Lichang: Application of Accelerated Corrosion Tests to Service Life Prediction of Materials, ASTM STP1194, ed. by G. Cragolino and N. Sridhar, ASTM (1994)
- 13) 溝口太一郎: シンポジウム資料「ステンレス鋼の耐食性に及ぼす合金元素の影響と省資源化鋼の開発動向」, 日本鉄鋼協会, (2008), 33.
- 14) 篠原正, 元田慎一, 押川渡: 材料と環境, 54 (2005), 375.
- 15) 篠原正: ふえらむ, 11 (2006), 215.
- 16) A. Nishikata, I. Ichihara, Y. Hayashi and T. Tsuru: J. Electrochem. Soc., 144 (1997), 1244.
- 17) 三谷貴俊, 篠原正, 辻川茂男: 第 42 回腐食防食討論会講演集, (1995), 141.
- 18) 南谷林太郎, 天沼武宏, 松井清: Zairyo-to-Kankyo, 54 (2005), 476.
- 19) 押川渡, 糸村昌祐, 篠原正, 辻川茂男: 材料と環境, 51 (2002), 398.
- 20) J. Yu, M. Song, 篠原正, 辻川茂男: 第 44 回材料と環境討論会講演集, (1997), 153.
- 21) 篠原正: 材料試験技術, 42 (1997), 181.

(2008 年 9 月 22 日受付)