大気腐食環境下における腐食速度解析への電気抵抗法の適用*

面田真孝**, 原田宏紀**, 梶山浩志**, 木村光男***

** JFE スチール株式会社 スチール研究所

*** JFE スチール株式会社 スチール研究所(現: 東京大学 生産技術研究所)

Application of Electrical Resistance Method to Analysis of Corrosion Behavior under Atmospheric Corrosion Environment*

Masataka Omoda*, Hiroki Harada*, Hiroshi Kajiyama* and Mitsuo Kimura**

** Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation

*** Steel Research Laboratory, JFE Steel Corporation (currently Institute of Industrial Science, the University of Tokyo)

Corrosion monitoring using an electrical resistance (ER) technique is considered to be the most suitable method for evaluating change of corrosion rates of a steel due to change of atmospheric conditions. In this study, exposure tests of steels in Okinawa and Kawasaki confirmed that changes of a corrosion rate throughout a year can be evaluated in detail by the ER technique. Furthermore, it was indicated that the relationship between the corrosion rate and environmental factors (temperature, relative humidity, amount of airborne sea salt, etc.) could be analyzed in detail by the ER technique. The accuracy of the technique was confirmed by comparison of the corrosion losses evaluated by the ER technique with those of test specimens. Based on the results, the accuracy of the corrosion rate evaluated by the ER sensor was higher than that by the conventional ACM (Atmospheric Corrosion Monitoring) sensor. The cause of the lower accuracy of ACM sensor is thought to be that the ACM output has very low sensitivity against temperature, notwithstanding that actual corrosion rate has high sensitivity.

Key words : atmospheric corrosion, electrical resistance corrosion technique, atmospheric corrosion monitoring (ACM sensor)

1. 緒 言

大気腐食環境における鋼の腐食挙動を解明するため、従来から大気暴露試験が広く行われている。しかしながら、大気暴露試験期間中の腐食環境は時々刻々と変化するため、環境因子と腐食速度の相関を暴露試験により評価することは困難である。この課題には腐食モニタリング技術が有効と考えられる。

大気腐食環境下における鋼の腐食は、乾燥過程、結露過程、降雨過程の組み合わせにより進行する。大気腐食環境は、乾燥過程を含むため、腐食モニタリングに電気化学的手法の適用することは困難であり、従来からガルバニック対を原理とする ACM (Atmospheric Corrosion Monitor) 型腐食センサが用いられている^{1), 2)}。以下、ACM センサと呼ぶ。Fe-Ag 対からなる ACM センサはこれまでに海浜地域、工業地域など広い範囲の大気腐食環境でのモニタリングに使用されており、出力電流を用いた大気腐食環境における鋼の腐食性評価方法について検討されてきた³⁾⁻⁶⁾。

押川らは、雨が直接掛からない軒下環境について、鋼の腐食速度は、ACM センサ出力から、以下の式で算出可能と報告した³⁾。

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

ここで、CR は腐食速度、Q は 1 日の平均電流量とする。

また、雨のかかる環境についても、降雨時の ACM センサ出力の 20% が腐食に対して有効とし、以下の式で腐食速度を推定できることを示した⁴⁾。

$$\begin{aligned} \log CR [\text{mm} \cdot \text{y}^{-1}] &= 0.682 \log Q_{\text{eff}} [\text{C} \cdot \text{day}^{-1}] - 0.256 \\ Q_{\text{eff}} &= Q_{\text{dew}} + \alpha Q_{\text{rain}} \quad (\alpha = 0.2) \end{aligned} \quad (2)$$

腐食モニタリング技術には、ACM センサのほかに腐食減肉による電気抵抗値の減少を腐食量に換算する電気抵抗法がある。以下、電気抵抗法を用いたセンサを ER (Electrical Resistance) センサと呼ぶ。本手法は、10 年ほど前から電子機器の基盤に使われる銀の腐食挙動の評価⁷⁾、プラントの配管の腐食モニタリング⁸⁾、自動車の腐食性評価⁹⁾に使用されてきたが、鋼の屋外大気腐食環境への適用がなされなかった。しかしながら、近年、French Corrosion Institute により、ER センサおよびロガーが小型化、軽量化、長寿命バッテリー駆動化されたことにより、容易に電気抵抗法の屋外大気腐食環境への適用が可能になった¹⁰⁾⁻¹³⁾。

そこで、本稿では、電気抵抗法を用いた屋外大気腐食環境における鋼の腐食挙動を評価するとともに、従来から広く用いられている ACM センサによる腐食速度の予測値との相関を検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材

ER センサとして、Fig.1 に示す French Corrosion Institute が開発した AirCorr-O¹⁰⁾⁻¹³⁾ を用いた。本センサは、防水仕様のため、屋外大気腐食環境での使用が可能

* 材料と環境 2014 (東京, 2014 年) で一部発表

** 〒210-0855 川崎市川崎区南渡田町 1-1 (1-1, Minamiwatarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki, 210-0855 Japan)

*** 〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1 (4-6-1, Komaba, Meguro-ku, Tokyo, 153-8505 Japan)

Fig. 1 Electrical resistance corrosion sensor / AirCorr-O⁽¹⁰⁾⁻⁽¹³⁾

である。さらに、内蔵リチウムイオン電池駆動により、2～3年間の連続測定も可能である。センサは計測部とラバーにより防食された参照部で構成されており、参照部の電気抵抗値を基準として、以下の式で腐食量が算出される。

$$CD = t_{\text{init}} \left(\frac{R_{\text{ref, init}}}{R_{\text{sens, init}}} - \frac{R_{\text{ref}}}{R_{\text{sens}}} \right) \quad (3)$$

ここで、 $CD[\mu\text{m}]$ は腐食量、 $t_{\text{init}}[\mu\text{m}]$ はセンサの初期厚さ、 $R_{\text{ref, init}}[\Omega]$ は参照部の初期抵抗値、 $R_{\text{sens, init}}[\Omega]$ は計測部の初期抵抗値、 $R_{\text{ref}}[\Omega]$ は記録時の参照部の抵抗値、 $R_{\text{sens}}[\Omega]$ は記録時の計測部の抵抗値である。本試験では、大気暴露試験においては厚さ $250\mu\text{m}$ 、ラボ腐食試験においては厚さ $25\mu\text{m}$ の Fe センサを用いた。

ACM センサとして、(公社)腐食防食学会 腐食センターの検定を受けた Fe-Ag センサを用いた。ロガーには、(株)シュリンクス製 SACM-302B を用いた。また比較として、 $150 \times 70 \times 0.8\text{ mm}$ の冷延鋼板 (CRS) の腐食試験片と溶融亜鉛めっき鋼板 (GI) を同時に暴露試験に供した。腐食試験片は端面と裏面をマスキングテープで保護した。暴露試験終了後の腐食試験片は、JIS Z 2371 に規定された塩酸 500ml、ヘキサメチレンテトラミン 3.5g に蒸留水を加え、1000ml にメスアップした酸洗液を用いて腐食生成物のみ除去し、初期重量と酸洗後の重量との差から腐食量を算出した。

2.2 屋外大気暴露試験

大気暴露試験は、沖縄暴露試験場(沖縄県うるま市)と川崎暴露試験場(神奈川県川崎市)の2箇所において雨掛のある環境で行った。沖縄暴露試験場は、東海岸沿いの暴露試験場で離岸距離は約 100m である。川崎暴露試験場は南側に海があり、離岸距離は約 600m である。各種センサおよび腐食試験片は南面 45° 天向きで暴露試験を行った。試験期間は、沖縄暴露試験場においては、2013 年 8 月 6 日から 2014 年 8 月 6 日、川崎暴露試験場においては、2013 年 8 月 27 日から 2014 年 8 月 27 日とした。また、同時に気温、湿度、飛来塩分量の計測を行った。温湿度は、日置電機(株)製 LR5001 を用いた。飛来塩分量は JIS Z 2382 に規定されたドライガーゼ法を用いて計測を行った。各センサの測定間隔は 10 分とし、飛来塩分量測定は 1 か月ごととした。

2.3 ラボ腐食試験

温度を 20、 30°C 一定の 2 水準、付着塩分量を 0.1、

$1\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 一定の 2 水準とし、 $2 \times 2 = 4$ 水準で ER センサおよび ACM センサを湿度サイクルに供した。湿度は、30～98% の範囲において $2\% \text{RH}\cdot\text{h}^{-1}$ で変化させた。温湿度は、日立アプライアンス(株)製 恒温恒湿器 EC-26HHP により制御した。付着塩分として、八洲薬品株式会社製金属腐食試験用アクアマリンを用いた。塩分はエアブラシを用いた噴霧方法により付着させ、付着量は人工海水の濃度と噴霧前後のセンサの重量変化によって制御した。

3. 実験結果

3.1 暴露試験場の環境

沖縄および川崎暴露試験場において、腐食モニタリング期間中に気温、相対湿度、飛来塩分量の測定を行った結果を Fig.2 に示す。沖縄の年間の平均気温は、川崎と比べて 6.3°C 高かった。また、月ごとの気温の変化は、夏における沖縄と川崎の気温は数度の差であったが、秋から春にかけてその差は広がり、1 月と 2 月には 10°C 以

Fig. 2 Result of environmental measurement in Okinawa and Kawasaki
a) Temperature, b) Relative Humidity, c) Airborne Sea Salt

上もの気温差があった。沖縄の年間の平均相対湿度は、川崎と比べて12.8%高かった。月ごとの変化は、沖縄では1年間通して80%前後であったのに対し、川崎では夏は約80%と沖縄同等であったが、秋から春にかけては約60%まで低下した。沖縄の年間の飛来塩分量の平均は、 $0.898\text{mdd}(\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{day}^{-1})$ と川崎より一桁大きかった。月ごとの変化を見ると1年間を通して沖縄の飛来塩分量は常に川崎よりも高かった。また、沖縄の2013年8~10月や川崎の2013年9月など、それぞれの暴露試験場において、ほかの月と比較して飛来塩分量が多い月は、気象台のデータとの比較から、台風などの影響により海側から強風が吹いた期間のある月であった。

3.2 ER センサによる腐食モニタリング結果

沖縄および川崎暴露試験場において、1年間腐食量の変化をモニタリングした結果を Fig.3 に示す。沖縄および川崎の腐食モニタリングの結果ともに1年間にわたり $\pm$ 数 μm のスパイクが見られた。このスパイクは Fig.4 に示すように日中に計測されていた。この原因は、日中にERセンサが直射日光を浴びることで、計測部で急激な温度上昇が生じたが、ラバーにより防食された参照部では、計測部ほどの急激な温度変化は起きにくく、計測部と参照部に温度差が生じたことにより、参照部による補正が正確に行われなかったためと考えられる。以後の

解析はこの直射日光によるスパイクの影響を反映させないために温度変化の少ない午前0時 $\pm$ 3時間の平均の腐食量をその日の腐食量として取り扱うものとした。

沖縄の年間の腐食量は川崎の約3倍であった。また沖縄、川崎ともに夏から初秋にかけての腐食速度は大きく冬から春先までは腐食の進行が急激に遅くなっていることが確認された。沖縄における13年の8月下旬と10月上旬、14年7月上旬と8月上旬の腐食量の急増は、気象台のデータから台風の上陸や強風豪雨の日と一致していた。

これらの結果から、ERセンサは日ごとの腐食量の経時変化を詳細に追うことが可能であり、地域による腐食挙動の差異や環境因子と腐食速度の関係を詳細に解析評価できることが示唆された。

3.3 ACM 測定結果

Fig.5 に沖縄および川崎において、ACM の出力電流から算出した日平均電気量の経時変化を示す。沖縄の日平均電気量は川崎と比較して1年間を通して大きかった。また、夏から初秋にかけての日平均電気量は、常に $0.02\text{C} \cdot \text{day}^{-1}$ 以上であり、ほかの季節と比べて高い領域での変化であった。また沖縄において、日平均電気量が $1\text{C} \cdot \text{day}^{-1}$ を越える日が13年の8月下旬と10月上旬、14年7月上旬と8月上旬に見られるが、これはERセン

Fig. 3 Result of corrosion monitoring by ER sensor in Okinawa and Kawasaki

Fig. 4 Enlarged graph of a part of corrosion monitoring in Okinawa

Fig. 5 Daily mean of electrical charge from ACM output current in a) Okinawa and b) Kawasaki

サにおいて腐食量が急増した日と一致していた。一方で、川崎においては、日平均電気量は季節による大きな変化は見られなかった。

3.4 ラボ腐食試験

ER センサを用いて、温度および付着塩分量一定のもと、相対湿度を変化させて腐食速度との関係を算出した結果を Fig.6 に示す。各湿度における腐食速度は、腐食量-時間の曲線の傾きから算出した。温度について、各相対湿度および付着塩分量で若干のばらつきが見られるが、20℃と30℃で数倍程度の腐食速度の差が見られた。相対湿度について、各温度および付着塩分量で相対湿度の増加に伴い、腐食速度の増加が確認された。また、相対湿度の増加に伴う腐食速度の増加の傾向は、相対湿度50%前後で異なり、50%以上の相対湿度では、相対湿度上昇に伴う腐食速度の増加の程度が小さかった。付着塩分量について、各温度および相対湿度で若干のばらつきが見られるが、 $0.1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ と $1 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ で数倍程度の腐食速度の差が見られた。

温度、付着塩分量一定のもと、相対湿度を変化させて ACM から出力電流との関係を算出した結果を Fig.7 に示す。ACM から出力電流の相対湿度および付着塩分量に対する傾向は、腐食速度と相対湿度および付着塩分量の関係と類似していた。しかしながら、ACM から出力電流は温度には依存しなかった。大気腐食環境にお

Fig. 6 Relation between corrosion rate and each environmental factor

Fig. 7 Relation between ACM current and each environmental factor

けるガルバニック電流 (ACM センサの出力電流) は、溶存酸素の拡散限界電流密度 $i_{L,O_2} = 4FD_{O_2}C_{O_2}/\delta$ にほぼ相当すると考えられる。ここで、 F はファラデー定数、 D_{O_2} は水中の酸素の拡散係数、 C_{O_2} は溶存酸素濃度、 δ は拡散層厚さとする。温度に依存する変数は拡散係数 D_{O_2} と溶存酸素濃度 C_{O_2} であり、20℃における拡散係数は30℃の約0.7倍、20℃における溶存酸素濃度は30℃の約1.2倍である。このことから、温度の影響は Fig.7 に示す付着塩分量や相対湿度の影響と比較して非常に小さいため、ACM から出力電流は20℃と30℃の場合ではほぼ同じであったと考えられる。

4. 考 察

腐食試験片の腐食量、ER センサの腐食量および ACM センサから予測される腐食量の経時変化の比較を行った。センサ間の腐食量の経時変化の比較にあたり、ACM センサは直接腐食量を算出するセンサではないため、腐食量の予測には、押川らによって提案された雨掛環境に対応した(2)式を用いた⁴⁾。(2)式は日平均電気量により腐食速度を算出する式であるので、もっとも短い期間として日ごとの腐食速度が算出可能である。今回の ACM センサからの腐食量の経時変化の結果は、日ごとの腐食速度から1日ごとの腐食量を算出したものである。(2)式において、 Q_{dew} の閾値は ACM センサの出力電流が $0.1 \sim 10 \mu\text{A}$ 、 Q_{rain} は $10 \mu\text{A}$ とした。また、 Q_{rain} の腐食に対して有効な割合は、押川らが推奨する20%に加え、2%、0.2%においても計算を行った。

沖縄および京浜暴露試験場における比較を Fig.8 に示す。また、センサ間の比較と併せて腐食試験片の腐食量の比較も行った。

沖縄暴露試験場における腐食量の経時変化について、ER センサの腐食量の経時変化は腐食試験片の腐食量の変化とほぼ一致した。ACM センサから予測される腐食量の変化は降雨時の電気量の寄与率 α を0.02、0.002とすることで腐食試験片の腐食量の変化に近くなるが、 $\alpha=0.2$ では一致しなかった。川崎暴露試験場の腐食量の経時変化を見ると、沖縄暴露試験場同様に ER センサと腐食試験片の腐食量の経時変化はほぼ一致した。一方で、ACM センサから予測される腐食量の変化は α を変化させても腐食試験片と一致することはなかった。

ここで、 $\alpha=0.2$ の場合の ER センサおよび ACM センサから予測される各月の腐食速度の関係を Fig.9 に示す。この結果から ACM センサから予測される腐食速度が実際の腐食量とよく一致する環境と予測値のほうが大きくなる環境が存在した。特に腐食速度が小さい領域で乖離が大きいことが分かる。この腐食速度が小さい期間は冬場であり、Fig.2の腐食環境の経時変化の結果から、冬場に大きく変化する環境因子は気温であった。そこで、Fig.10に示す気温と ER センサおよび ACM センサにより予測される腐食速度の関係をみると、ER センサの腐食速度に対する気温の影響に比べて、ACM センサから予測される腐食速度に対する気温の影響が小さいことがわかった。Fig.10における腐食速度は、ER センサで計測した月ごとの腐食量の変化を期間で除することにより算出した。Fig.7の結果からも分かるように ACM セ

Fig. 8 Comparison of corrosion loss changing with time among sensors and test specimens in a) Okinawa and b) Kawasaki

Fig. 9 Relation between corrosion rate by ER sensor and that predicted by ACM

Fig. 10 Temperature dependence of corrosion rate by ER sensor and predicted by ACM sensor

ンサの出力電流は温度の影響をほとんど受けない。以上のことから、腐食速度は温度の依存性を持つが、ACMセンサの出力電流は温度依存性をほとんど持たない特性が、ACMセンサから予測される腐食速度とERセンサの腐食速度の差異を生んでいると考えられる。また、現在のACMセンサによる腐食速度予測式は、気温が25～30℃の気温帯によく適応した予測式となっており、従来から数多く計測されてきたACMセンサのデータを有効に活用し、より精度良く腐食速度を予測する場合は、例えば、気温帯ごとの腐食速度予測式を今後提案する必要があると考えられる。

5. 結 言

- 1) 雨掛の大気腐食環境において、ERセンサによって計測される腐食量と腐食試験片の腐食量とよく一致した。
- 2) ERセンサを用いることで、大気腐食環境下における鉄鋼材料の腐食量を連続的に非破壊で計測できると考えられる。
- 3) 雨掛の大気腐食環境において、ACMセンサにより予測される腐食速度は、腐食量の経時変化を精度よく測定するERセンサによるものと必ずしも一致はしなかった。

- 4) ERセンサの腐食量とACMセンサから予測される腐食量の経時変化の乖離は、腐食速度は温度に依存するが、ACMセンサの出力電流が温度にほとんど依存しないためと推定される。

注：本文に掲載の商品の名称は各社が商標として使用している場合があります。

参 考 文 献

- 1) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara, Y. Kojima, S. Tsujikawa, W. Oshikawa, S. Itomura, T. Fukushima and S. Izumo, *Zairyo-to-Kankyo*, **43**, 550 (1994).
- 2) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara, Y. Kojima, S. Tsujikawa, W. Oshikawa, S. Itomura, T. Fukushima and S. Izumo, *Zairyo-to-Kankyo*, **44**, 218 (1994).
- 3) W. Oshikawa, S. Itomura, T. Shinohara and S. Tsujikawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **51**, 398 (2002).
- 4) T. Shinohara, S. Motoda and W. Oshikawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **54**, 375 (2005).
- 5) W. Oshikawa, Y. Sasaki and T. Shinohara, Proc. 52rd Jpn. Conf. Materials and Environments, p.53, JSCE (2005).
- 6) S. Kainuma, Y. Yamamoto, Y. Itoh and W. Oshikawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **60**, 497 (2011).
- 7) S. Tomoura, *Plant Engineering*, **40**, 7 (2008).
- 8) R. Minamitani, T. Amanuma and K. Matsui, *Zairyo-to-Kankyo*, **54**, 476 (2005).
- 9) Daisuke Mizuno, Sachiko Suzuki and Sakae Fujita, Nobuyoshi Hara, *Corrosion Science*, **83**, 217 (2014).

- 10) T. Prosek, M. Kouril, L. R. Hilbert, Y. Degres, V. Blazek, D. Thierry and M. Ø. Hansen, *Corrosion Engineering Science and Technology*, **43** [2] 129 (2008).
- 11) T. Prosek, D. Thierry, M. Kouril, Y. Degres, CORROSION 2008, NACE, Paper 08296 (2008).
- 12) T. Prosek, F. Dubois, M. Kouril, B. Scheffel, Y. Degres, M. Jouannic, M. Taube, M. Dubus, V. Hubert and D. Thierry, 18th ICC, Paper 436 (2011).
- 13) T. Prosek, N. Le Bozec and D. Thierry, *Materials and Corrosion*, **65**, 5, 448 (2014).

(Manuscript received October 21, 2015;
in final form January 30, 2016)

要 旨

暴露試験中の環境の変化に起因する実環境における鋼の腐食速度の変化を評価するためには、電気抵抗法を用いた腐食モニタリングがもっとも有効であると考えられる。本研究では、沖縄と川崎における暴露試験において、年間を通した詳細な腐食速度変化を計測することができた。また、腐食速度と同時に計測した温度、相対湿度、飛来塩分量などの環境因子の関係を詳細に解析可能であることが示唆された。加えて、本手法の腐食速度の計測精度を腐食試験片と比較することで検討した結果、その精度は、従来のACM センサから予測されるものより高かった。ACM センサから予測される腐食速度の精度が電気抵抗法より低かったのは、腐食速度が高い温度依存性を有するのに対して、ACM の出力は温度依存性が非常に小さいためであると考えられる。

キーワード 大気腐食, 電気抵抗法, 大気腐食モニタリング (ACM センサ)