インフラ設備に適用されている表面処理技術

野田 和彦^a, 市川 大樹^a, 白鳥 遥^a, 鈴木 貴文^a, 八木 雄太^b

^a 芝浦工業大学 工学部 (〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5)

^b (株)ナカボーテック 技術開発センター (〒362-0052 埼玉県上尾市中新井 417-16)

Surface Treatment Applied to Infrastructure Equipment

Kazuhiko NODA^a, Hiroki ICHIKAWA^a, Haruka SHIRATORI^a, Takafumi SUZUKI^a and Yuta YAGI^b

^a Faculty of Engineering, Shibaura Institute of Technology (3-7-5, Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548)

^b Innovation and Technology Center, NAKABOHEC CORROSION PROTECTING CO., LTD.
(417-16, Nakaarai, Ageo-shi, Saitama 362-0052)

Keywords : Infrastructure, Surface Treatment, Corrosion

1. はじめに

本小特集においては、「インフラ設備の防食と表面処理技術」という最先端かつ最重要課題のひとつを取り上げての企画であると理解できる。これは、換言すると生活や社会に密着した防食や表面処理の重要な役割を示すものであり、身近あるいは容易に理解できるものであるが、その本質は難解であり幅広い命題である。表面技術者の多くのかたがすでに理解しているように、インフラあるいはインフラストラクチャー(以下、インフラと表現する)と一言で表現しても、これらは生活、社会、産業を支える基盤であり、公共的な設備・備品等とはもとより、私的、企業的な施設の側面をも合わせ持つ社会基盤の総称であるとも言える。最近では、リモートワークや在宅勤務を強いられる状況でも、オンラインなどの設備を「インフラ」(通信に関わるインフラ)と表現されることも珍しくない。災害後の復旧等でも表現されるように、安定なインフラの実現(復旧等)が生活や社会を守るという観点では、「必要不可欠な設備」と言うこともできる。まさに Infra (下) Structure (構造)→下の構造→下支えする機関→基盤の設備となり、ある意味、「必須」を超えて「存在して(守られて)当然」との概念さえ感じてしまう。このように考えると、想定外の事案は別として、インフラ設備が破壊する、あるいは機能しなくなることは、考え得る範囲においては技術レベルとして決して生じてはならないことになる。最近では特に、持続可能な社会の実現という命題もあり、インフラ設備技術とも相重なる課題が多く含まれている。材料工学、防食技術、表面処理、腐食科学などは、インフラに限らず社会基盤となる技術・学問であり、インフラ設備を防衛する技術としても適用、活躍されている。本小特集では、交通、エネルギー、配管、通信の各産業分野、そして、環境条件としての鉄筋コンクリート、大気、土壌、高温、海洋、海浜、海岸という多くの専門家の解説がラインナップされており、各論としてはこれら

ぐれた解説にお任せし、ここではインフラ設備の表面処理について、腐食コストと表面処理鋼板、大気腐食の評価法に焦点を当て、簡単に解説することにする。

「インフラ設備の防食と表面処理技術」は、「下支えする社会基盤を守る技術」ということになり、極めて重要な技術のひとつであり、これら最高の技術や優れた研究報告を提供している読者に敬意をはらう拙文であると理解いただきたい。また、上述したように、「インフラ設備に適用される表面処理技術」は「インフラ設備」「その表面処理技術」とともに広範であり、すべてを網羅できないどころか、ほとんど説明されていないと感じる読者も多いと拝察するが、筆者の経験不足、勉強不足であるとお許しいただきたい。

2. 腐食コスト調査からみた表面処理

50年以上前に米国、英国で行われた腐食コストの調査が基になり、腐食による損失や防食に係る費用が膨大であることが国家レベルで議論され、日本でもこれらの算出を行い「腐食コスト」として表現されている(腐食防食協会(現 腐食防食学会)、日本防錆技術協会が中心に調査委員会を設立)。腐食コストの調査法(算出)には考慮すべき点も多く、いくつかの調査方法が提唱、実践されているが、完全に確立された調査方法ということとはできない。代表的な方法では、Battelle方式(Battelle Columbus Laboratories)、Hoar方式(Thomas Percy Hoar 博士)、Uhlig方式(Herbert Henry Uhlig 博士)などがある。

Battelle方式では、各産業間の金銭のフローをもとに、腐食が生じる社会と腐食のない社会、腐食を抑制できる社会として算出し、腐食損失や回避できる腐食損失を推計できるものである。Hoar方式は、使用分野ごとに腐食による直接的な損失と腐食対策費を算出するもの、Uhlig方式は、直接的な腐食対策費(材料の製造や表面処理など)を加算するものである。上述のとおり、いずれの方法においても調査法としての解はなく、ここでもその議論は行わず、腐食現象や産業の

複雑さも含め、不確かさ、算出漏れ、誤見積などの可能性があることは承知いただきたい(調査結果は、極めて厳密・精緻でありその結果に誤り等があるという意味ではない)。

日本における腐食コストの調査は、1974年、1997年と今回刊行された2015年に調査が行われている。Hoar方式としてエネルギー、運輸、化学、金属、機械、建設、通信(通信に関しては今回から)の各分野に分類されており、まさに、インフラ設備の多くに関わる産業分野であるといえる。Uhlig方式では、材料の生産・製造面からの算出であり、表面塗装、金属の表面処理、耐食材料、防錆油、インヒビター、電気防食、腐食研究費、腐食調査費に分類されている。表面塗装や金属の表面処理など表面技術に関わる要素が調査対象になっている。今回の調査結果の詳細は、調査報告書をご覧ください¹⁾。

Hoar方式による腐食対策費は総額でおよそ6兆5千億円であり国民総所得(GNI)の1.25%であり、Uhlig方式では、4兆3千億円である。したがって、極めて膨大な腐食対策費が使われており、これを見るだけでも、防食を含めた腐食対策が構造材料を保守している、維持していることがわかる。Hoar方式における分野別の腐食対策費は、機械分野、化学分野、建設分野が20%を超えており(3分野で全対策費の7割)、ついで、エネルギー分野、運輸分野が10%前後となる。通信分野でも4%であるのに対し、金属分野は1%程度であるため、素材、金属創製に関する腐食対策に比べ、表面処理や防食による対策費が高額となっていることがわかった。Uhlig方式では、表面塗装項目が58%、表面処理項目が27%となっており、塗装、めっきを含めた表面処理が腐食対策費には大きく反映されていることが示された。いずれの結果から、インフラ設備の防食、あるいはインフラに用いられる構造材料の表面処理(塗装を含む)が、社会基盤を維持する上で重要であるといえる。

Uhlig方式においては、過去2回の調査に比べ腐食対策費の総額が増加しているが(1974年の1.9倍)、項目別の順番、割合はおおよそ変化していない。したがって、今回の調査は、直接的な腐食対策費およびその割合を的確に表しているといえる。Uhlig方式では初期コストが中心に積算されるが、Hoar方式ではメンテナンス費も積算対象になる。Hoar方式とUhlig方式の算出額の比(Hoar方式/Uhlig方式)は、1974年0.46、1997年1.32、今回(2015年)1.51となり、時間経過により腐食対策としてメンテナンスの比重が高くなっていることが考えられる。したがって、インフラ設備の防食、あるいは、表面処理においても、初期対策が重要であることには変わらないが、メンテナンスが重要な役割を果たすことも注視しなければならない。また、1997年から2015年にかけて、経済規模(GNI)はほとんど変化しないが、Uhlig方式では対策費総額はほとんど変わらず、Hoar方式では微増となっている。この結果を単純に評価すると、腐食コストは経済規模を考慮しても変化していないことが推測される。しかし、実態は異なっており、塗装を含む表面処理などにおいても、同じ費用でより高耐食性の状況を得られる技術革新があり、インフラに関わる構造材料、装置・機器、設備の長寿命化がなされている、腐食コストパフォーマンスの向上が果たされていることになる。

3. 大気腐食の評価法

インフラ設備の実用環境として、高温環境、土壌環境、海中の環境など多くの環境条件が存在する。たとえば、最近のエネルギー関係インフラ設備としては、洋上風力発電なども、海面上にて風力発電を行うとはいえ、その基盤、土台は海中に存在することになる。海中での大型構造物に見られるマクロセル形成や、表面処理部材の処理部劣化によるミクロセル形成など、腐食と表面処理においても多くの課題が挙げられる。また、直接の腐食劣化ではなくとも、防食関連としては、発電設備からの振動による防食機器(犠牲防食金属など)の脱落などを抑制する取り組みなどが要求されるが、方法論も含めた防食のための工夫も必要となる。橋梁や栈橋、メガフロートを含む洋上、海中防食においても、チタンを鋼材に巻き付ける(クラッド等も含む)など、安全な機能発現(発電や交通、運輸など用途は様々である)には表面処理の技術は不可欠なものである。「1. はじめに」においても述べた通り、これらの詳細は他の秀逸な解説にお願いするとして、ここでは、多くのインフラ設備が直面する環境として大気環境を想定し、大気腐食環境における環境や腐食のモニタリングを中心に耐食性評価法を解説する。

3. 1 構造材料の大気腐食および環境モニタリング²⁾

インフラ設備が大気環境に存在して用いられていることが多いため、継続的、場合によっては永続的に用いることを考えると、時間経過による腐食劣化をモニターすることが重要となる。一般に、材料の大気腐食は身近な金属製品、精密な電子部品、インフラ設備を含めた大型の構造物に至るまで、材料や製品の大小や粗密、生活への疎密に関わらず常に我々が直面している大きな問題である。そのため大気腐食を精度良くあるいは正確に、そして短時間に本質的に評価できるかどうかが重要な課題である。しかし、材料の耐食性評価において有効な電気化学的手法は、溶液系への適用が一般的であり、非常に薄い水膜下での腐食にはほとんど適用できない。また、実際の腐食速度(溶解速度)が遅いことが多い大気腐食では、実環境での実地試験も長い年月を要することになる。このような背景を受けて、多くの研究者により材料の大気腐食性評価も含め、新たな大気腐食評価法が提唱されておりこれまで多くの議論がなされている。そこで、ここでは大気環境および大気腐食の評価法として、その場(*in-situ*)測定できるモニタリングに関する手法の一部を解説する。モニタリングには多くの手法があり、全てを網羅することはできないため、ここでは、主に筆者が関わったことのある鋼材の大気腐食モニタリング法を中心に記することとする。物資の輸送や都市/地域開発・発展などの理由から、海浜、海岸など腐食にとって厳しい大気環境に曝される地域にインフラ設備を含めた化学プラント、電力設備、貯蔵容器、橋梁など大型構造物が建設されることが多い。このような環境では、比較的マイルドな環境とは異なり、環境条件そのものが腐食を大きく左右することから、環境条件を測定し把握することが重要となる。そこで環境条件を観測し続けるための環境モニタリング、また、環境条件に対応して変化する腐食状況を大気環境中で追跡するための大気腐食モニタリングについて概観する。

3. 2 大気暴露試験

インフラ設備の構造材料においても、大気暴露試験は材料の耐大気腐食性を調べる最も一般的な方法である。暴露試験には大気暴露に限らず海中や特殊環境中に暴露する暴露試験も行われているが、いずれの試験もある環境条件に材料を暴露し、その腐食状況を調べるという点では共通である。環境条件に長期間暴露するため、設置や管理は大がかりなものも多いが、評価法としての観点では、一般には自然状態での腐食評価という考え方も含め、簡便な方法であるといえる。暴露時間に対する腐食状況を調べることで、一般には長い時間経過後の評価ではあるものの、期間ごとの腐食速度あるいは腐食状況を調べることになるため、腐食モニタリングのひとつとすることができる。取り付けた試料を一定期間ごとにそのまま観察する(材料表面の観察を続ける)こともできるが、一定期間後に試料を取り外してさびを解析することや、さび除去後の重量変化から腐食速度を決定できる。また、材料の断面観察から腐食形態を調べることや、表面粗さ計により表面の凹凸を調べることで、腐食速度以外の情報を得ることも可能である。低合金鋼(純鉄, Ni 添加鋼, Cr 添加鋼)の暴露試験後の断面観察を行うと³⁾, Ni 添加鋼の腐食量が少ないこと、また、Cr 添加鋼では局部的に腐食が進行している箇所が存在することがわかる。いずれの試料も表面はさびで覆われているが、断面観察により腐食速度の違いや腐食形態の違いをみることができる。最近では装置の改善、開発が進み、たとえば、超高精度レーザ変位計により腐食後の表面の粗さを測定することで、位置による腐食量の差を高精度に検知し、腐食機構や耐食性に対する知見を得ることができる。さらにこれらの腐食データと、ガーゼ法やウェットキャンドルなどによる海塩付着量計測、気温、湿度測定、風速、風力測定、雨量や日照計測など暴露試験における環境条件とを対応させることで、環境変化と腐食との関係を調べるために有効な情報が得られる。

構造物中の位置(部位)により日照条件、海塩付着条件などが異なることから、最近では日照や風雨を直接受けることのない部位を想定した覆い付き暴露試験も行われている³⁾。大気暴露試験は実用の材料を実際利用する環境条件で試験できること、比較材料を同一環境に同時に試験することができるため、耐食性評価としては確度の高い方法であるが、試験に長期間(長い年月)を要するため迅速な結果を要求される場合の方法としてはあまり有効とは言えない。また、期間ごとの評価であるため、腐食速度などの評価がその期間での平均的な情報であることに注意しなければならない。

3. 3 ACM センサ⁴⁾によるモニタリング

インフラ設備の腐食・環境モニタリングには、簡便かつ信頼性が求められるが、ACM センサ(Atmospheric Corrosion Monitor: ACM 型腐食センサ)は腐食・環境モニタリングに適用できる技術ともいえる。ACM センサは既に多くの環境条件に対し用いられ、モニタリングの結果が議論されているばかりか、ACM センサに関する報告、解説も多いため、詳しい内容はここでは省略し他稿へとゆずることにするが、信頼性という意味では実績、実用化とも充分である。ACM センサはギャップを隔てた異種金属(例えば Fe/Ag)を貼り合わ

せて作製され、異種金属間のガルバニック電流を検出することで、ぬれ(濡れ)などの環境をモニタリングする方法である。市販されているセンサは安価で、測定系、記録系、解析系が確立されており、このセンサを用いて多くの実環境モニタリングがすでになされている。センサ出力と腐食速度や海塩付着に関する情報をもとに検量することで、このセンサの適用は環境モニタリングにとどまらず、腐食モニタリングにも発展、適用できるため、ACM 型腐食センサとよばれている。また、最近ではセンサの利用環境を広げるため多くの研究報告^{5), 6)}もなされており、今後も従来のモニタリングに加え、インフラ設備の腐食モニタリングに用いられることが期待されている。

3. 4 交流インピーダンス法による腐食モニタリング

電気化学の分野では多くの研究、技術場面で用いられている交流インピーダンス法(電気化学インピーダンス法)であるが、耐食性評価^{7)~9)}についても、多くの環境条件について議論されている。その適用範囲は水溶液系に限らず、有機溶媒系、熔融塩系と幅広く、耐食性評価の有効な手段といえる。その応用展開として、大気腐食のモニタリングにまで用いられている^{10), 11)}ため、インフラ設備の腐食劣化モニタリングとしても実用化している技術である。モニタリング手法は、通常の電気化学セルによるインピーダンス測定と原理的には同様であるが、大気環境を想定した工夫が電極等に施されている¹²⁾。

一般的な交流インピーダンス法による耐食性評価について簡単に説明する。交流インピーダンス法は、種々の電極反応、腐食評価にすでに適用されている手法であるが、その適用範囲は大気腐食系にまでおよんでいる^{13)~16)}。インフラ設備に関しても、構造材料の耐食性評価手法としての適用性は高い。水溶液中におけるもっとも単純な系として、例えば裸の金属電極が水溶液中に存在する場合のインピーダンス解析を模式図である図 1 により説明する。直流成分である溶液抵抗、電荷移動抵抗に加え、電気二重層容量成分が存在する。通常の電気化学測定(直流、定常)に比べると、情報量は多く腐食速度に加え、劣化挙動や機構解析にまで適用できる。この系におけるインピーダンス挙動を解析するための等価回路は、図 1 (a) のような電荷移動抵抗と二重層容量の並列回路によ

図 1 単純な水溶液系における(a)等価回路および(b)ナイキスト線図, R_s : 溶液抵抗, R_t : 電荷移動抵抗, C_{dl} : 電気二重層容量

り表わされる。このとき、系全体のインピーダンスは

$$Z = R_s + R_t / (1 + j\omega C_{dl} R_t) \quad (1)$$

ここで Z は系全体のインピーダンス、 R_s は溶液抵抗、 R_t は電荷移動抵抗、 C_{dl} は電気二重層容量である。このインピーダンスを実数部 (Z_{Re}) と虚数部 (Z_{Im}) に分けると、

$$Z = Z_{Re} + jZ_{Im} \quad (2)$$

となる。(1)式より ω を消去すると

$$(Z_{Re} - R_s - R_t/2)^2 + Z_{Im}^2 = (R_t/2)^2 \quad (3)$$

となり円の方程式で表せることがわかる(半径: $R_t/2$, 中心: $(R_s + R_t/2, 0)$)。これは、電気学で表されるインピーダンスの計算と数学的な処理を簡単に理解することで、電気化学反応に持ち込める手法である。したがって、インピーダンス挙動は図1(b)のような一つの半円で表示される。半円の大きさ(直径)が反応の抵抗に相当するので、腐食速度、反応速度を解析する手立てとなり得る。半円の大きさを比較することが、反応を理解する単純な方法になり得るが、交流インピーダンス法は、さらに別の情報を得ることができることが特徴である。このように、交流インピーダンス法により電極反応を解析すると、抵抗成分から溶液抵抗と直接の反応抵抗に分離できるばかりか、容量成分を解析することが可能であり、直流分極あるいは分極抵抗法により得られる情報に付加的な電極反応に関する情報を導くものであるといえる。溶液抵抗も単純な溶液環境では単なる溶液の電導度を示すものであるが、大気環境においては、これが溶出イオンやpH変化、液膜(水膜)状態などに起因するため、情報量は飛躍的に増加することをわかっていただきたい。交流インピーダンス法の原理、解析法、適用範囲に関しては、多くのすぐれた解説や著書、総説があるので^{17)~22)}、こちらを参照されたい。交流インピーダンス法は腐食モニタリングにも応用されているが^{10)~12)}、防食や表面処理という観点においては、塗装鋼板の耐食性評価に交流インピーダンス法が適用されている例が多く^{23)~24)}、塗膜の劣化過程の評価に有効であることが知られている。具体的な解析例は文献等で示されているが、概観的には金属電極の表面にさらに一層インピーダンス挙動を担う層が存在すると考えられる(場合によっては、さらに複雑な等価回路が必要である)。したがって、電極近傍の状況は図2のようになり、複雑なインピーダンス挙動が予測される。塗膜下腐食によるインピーダンス挙動は図1の溶液抵抗、電荷移動抵抗、電気二重層容量成分以外に、塗膜の抵抗、容量成分が存在するため、コール-コールプロット^{38),39)}(ナイキスト線図)は図3のように二つの半円を有する形となり、この結

図2 塗膜存在下での電極近傍の状態模式図
およびインピーダンスパラメータ

果から解析される等価回路は図4となることが予測される。

図3および図4は模式的に表わしたインピーダンス挙動および対応する等価回路であり、実際の塗膜下においては、さらに複雑な系が存在する。特に、電流線分布が不均一な分布定数型を有する場合などでは²²⁾、その解析はさらに複雑なものとなる。これらの解析法からわかるように、インフラ設備に表面処理が施された場合においても、交流インピーダンス法は多層系の情報を得ることができるため有効に耐食性評価あるいは腐食挙動評価に用いることができる。ただし、交流インピーダンス法から得られる情報量は極めて多く、複雑な系にも対応できると考えられるが、情報の氾濫は本質的な議論を見失うことにもなりうるので、現象と対応したインピーダンス挙動を理解することが重要であることは言うまでもない。

大気環境あるいは大気腐食をモニタリングする場合には、電極を次のように作製する必要がある。対向する平板電極を樹脂に埋め込み、対極間でのインピーダンス測定を連続的に行うことで、腐食状況をモニタリングできる^{11),12)}。電極材料として耐食性を調べたい材料を選択することで、直接的に腐食速度をモニタリングすることができる。最近では、2電極をリング-ディスク型(リング型電極-ピン型電極)に改良し、対向長さを長くすることで信号強度を上げ、より精度の高い測定が行えるようになっている¹²⁾。インピーダンスを測定するための周波数を2周波数とすることで、広周波数領域を多点測定することに比べ短時間にモニタリングでき、市販の小型腐食モニターとしても実用されている。たとえば乾湿繰り返し環境下で周波数10 mHzおよび10 kHzにおけるインピーダンス測定を行い、それぞれのインピーダンスを解析することで、大気腐食モニターとして重要な情報を得ることができる。高周波数(10 kHz)でのインピーダンスから溶液抵抗が得られ、このインピーダンス値から乾燥-湿潤状態を把握できるため、実環境における大気腐食にとって重要な因

図3 電極表面に異相を有する系などで
予想されるナイキスト線図

図4 塗膜下腐食で予想される等価回路と物理的
イメージ図

R_s : 溶液抵抗, R_t : 電荷移動抵抗, C_{dl} : 電気二重層容量, R_f : 塗膜抵抗, C_f : 塗膜容量

子である水膜厚さ、ぬれ時間を求めることができる。また、低周波数(10 mHz)におけるインピーダンスは分極抵抗に対応し、分極抵抗の逆数が腐食速度に比例するため、この値の連続的な変化から腐食速度の経時変化をモニターできる。このように、交流インピーダンス法を用いた大気腐食モニタリングは、乾燥/湿潤(水膜厚さ)、海塩の吸湿、腐食速度などを連続的に検知できること、大気腐食にとって適用し難い電気化学的な詳細な解析が適用できることなどから、大気腐食環境下での耐食性評価に有効であるといえる。溶液環境、大気環境の耐食性を評価できることから、インフラ設備にとって重要な腐食モニタリングが可能となる。

3. 5 QCM を用いた環境および腐食モニタリング

水晶のずれ振動の周波数が安定であり、水晶上の質量変化が周波数変化に対応するため、水晶が微小(微小)な量的変化を検出する手段に用いられる。溶液中(液体中)においても用いることができるため(溶液の粘度等を考慮すればその利用はさらに拡大する)、多くの研究、産業に利用されてきた。ドライプロセスによる表面処理においても、薄膜の量(厚さ等)を検出するデバイスとしての利用も一般的である。電気化学分野においても、生体、生物分野との融合領域においても広く用いられている。インフラ設備の腐食モニタリングには、非破壊で、高精度な測定ができるために、実際のモニタリングに用いることも可能であると考えられる。腐食あるいは耐食性に適用する水晶振動子微量天秤法(QCM)は、水晶の共振周波数変化が質量変化に比例する²⁷⁾ことを利用して、微量な腐食量を検出することのできる方法である^{28), 29)}。そのため、大気腐食のように一般に腐食速度が遅く、腐食速度が計測困難な腐食系における測定には適しており、すでに大気腐食研究に適用されている³⁰⁾。特にインフラ設備のシステムや回路系など電子部品などの微量な腐食が問題になるような場合、その材料の大気腐食評価には著しく微量な検知が求められるため、QCMの適用は有効である。しかし、海塩環境では海塩付着による塩の乾燥/吸湿を考慮すると、液の粘性変化などによる周波数変化が質量変化に加えられるため、単純な質量変化測定に対応できなくなることが指摘されている³¹⁾。逆に機械的等価回路による解析を用い、液性状変化に起因する周波数変化を積極的に利用することも報告されている^{32), 33)}。QCMは極めて微量な質量変化に追従できるため、相対湿度変化による吸湿など、大気環境モニタリングへの適用がなされており、今後の発展への期待も大きい手法のひとつである。測定された周波数変化を、吸水、吸湿など水分の

図5 共振周波数 110 kHz の水晶振動子の模式図

増減と腐食量とに正確に分離できれば、腐食量をモニターすることが可能である。腐食モニタリングの観点からは、共振周波数の高い水晶を用いることで、より微量な質量変化を検出できるが、このような水晶を用いると大きな質量変化が測定できなくなるばかりか、測定対象材料に制約が生じることになる。つまり、水晶上の材料には電析や蒸着、スパッタリングにより作製した質量の小さい薄膜を用いることになる。これらの薄膜とバルク材との違いはもとより、限られた材料(たとえば純金属など)の耐食性評価のみしか行えない。そこで、最近では共振周波数の小さい水晶(図5)を用いたQCMが提案されている³⁴⁾。共振周波数 110 kHz の水晶を用いることで、水晶上に実用材料を貼付し材料表面の吸湿状態、液性状変化、腐食状況をモニタリングする試みがなされている³⁵⁾。通常用いられる水晶の共振周波数は5~10 MHz程度であり、さらに共振周波数を高くして(たとえば30 MHzの水晶も用いられている)高感度に微量量を検出しようとする考え方もあるが、ここでは感度を下げる(共振周波数を下げる)ことで、大きな質量変化、評価したい材料ままに適用しようとするものである。図6に水晶上に純鉄を貼りつけて、模擬海塩を付着、乾燥後の相対湿度を変化させた際の相対湿度と共振周波数の変化を示す。この図より、海塩の吸水に対応する共振周波数の減少と、海塩の固体結晶から液体への性状変遷による周波数の急増、表面の乾燥に起因する周波数の微増が検出できることがわかった。このように、QCMは液性状変化に対する考慮が必要であるが、環境モニタリング、大気腐食モニタリングに有効な手法であり、インフラ設備の構造材料のモニタリングにも適用できるといえる。

3. 6 環境模擬試験

大気暴露試験は実環境に暴露するため、実環境条件に即した試験法であると言えるが、現場での測定が強いられること、長期間の管理が必要であることなどから、暴露試験に対応する試験が実験室レベルで行えることが望まれている。インフラ設備においても、実際の構造物等をモニタリングすることは重要であるが、同種の材料を実環境に近い環境に設置する試験ができれば、上述の困難は回避することができる。加速試験という意味も含め、SSTやCCTなどの多様な試験は、基準化(規格化)などの指標作成においても重要な試験法では

図6 水晶上の純鉄に模擬海塩を滴下した後の共振周波数と相対湿度の変化

あるが、適用を間違えると材料の耐食性の序列が入れ代わったり、寿命予測に誤差が生じる危険性があることはここで指摘するまでもない。実際、2種の材料の腐食挙動において、初期とその後では腐食速度が逆転するような事例は珍しくない。大気腐食を精度良く評価するためには、環境を正確に再現できる試験法、実験法を確立することが重要である。海塩付着、乾湿繰り返し、温湿度制御を簡略化する簡易な試験も実施されているが、ここではひとつの方法として大気腐食マルチモニタリングシステム³⁶⁾を紹介する。ビルトインチャンバーは温度(−30〜80℃)、湿度(相対湿度10〜95%RH)がプログラミングでき、模擬環境を自在に制御できる恒温恒湿室である。恒温恒湿槽としては大型であるため、m(メートル)オーダーの試験片を用いることができるばかりか、直接室内に測定機器を導入することができる。測定機器の中心部、測定用プローブのスキャンや記録用機器はコントローラも含めて室外に設置され、室内外をケーブルにて接続することで遠隔(室外)にて操作できるようになっているため、各種環境/材料の系に汎用できるばかりか、測定機器の増設など拡張範囲の広いチャンバーである。試料表面がその場観察できるよう、室内にはデジタルマイクロスコープ(レンズの結露を防ぐケーシングシステム付)が設置されている。また、静電容量型表面電位計と小型腐食モニター(上述の交流インピーダンス法)により、材料表面の電位およびインピーダンスがその場測定できる。模擬海塩付着装置³⁷⁾と組み合わせることで、海浜環境を完全に再現でき、実験室内にて実環境模擬試験ができる方法として注目されている。インフラ設備に表面処理などを施す場合、同種の材料/表面処理で構成される試料を作製し、設備・機器等の環境をチャンバー内にて設定すれば、モニタリングと同様の腐食モニターを行うことができる。

3. 7 腐食生成物の膜電位測定³⁸⁾

多くの場合、インフラ設備の表面処理技術は優れており、環境あるいは腐食モニタリングを反映して適切な対応を行えば、甚大なる破壊や劣化に至ることは考えにくい、場合によっては大きな腐食損傷ではなくとも防食効果が充分ではなく、腐食が進行する場合がある。したがって、構造材料が選定された場合、材料の腐食・防食に関する関心は高く、中でもいかに材料の寿命を延長できるか、どのような防食方法が適切かなど、材料選定や製造コストとも関連し多くの課題が検討されている。防食や長寿命化の観点からは、電気防食や

犠牲防食のように電気化学的作用により防食を施すこと、塗装やめっき、溶射のように材料表面をコーティングすることで外界からの腐食因子を遮断すること、また、インヒビターのように環境条件を付加的にコントロールする方法など、すでに適用されている技術も含め多くの防食技術、表面処理技術がインフラ用の材料においても社会的貢献を果たしている。しかし、その一方で、物質的、経済的な損失を見直し、省資源、省エネルギー、低コスト化という最近の経済負荷、環境負荷を低減する方向性が実用材料に課せられていることも見のがせない事実である。したがって耐候性鋼に代表されるような、腐食は進行し表面に腐食生成物が生成するが、その後の腐食挙動は、いわば自然発生的に耐食性を良好にするミニマムメンテナンス化に適した材料を期待することも事実である。構造材料の中でも鉄鋼材料の腐食生成物、いわゆるさびの研究は非常に多く、それらをまとめた優れた解説も存在する^{39)~41)}。しかし、さびの存在による防食効果については、いまだに議論されており、今後検討する課題が残されているのが現状である^{2), 42)}。したがって、材料が腐食し表面に腐食生成物が生成した後の耐食性を評価することが役に立つと考えられる。

図7に膜電位測定装置を示す。膜の両側の室には、それぞれ電位測定を行うための塩橋を腐食生成物膜試料近傍に設置してあり、試料両側が対称的な装置設定となる。インフラ設備の実機等から腐食生成物を採取するか、図8の腐食サイクル試験などにより作製した腐食生成物膜試料を図7のように膜の両面が種々の濃度のKCl溶液に接するよう挟み込み、両側の参照電極(Ag/AgCl/飽和KCl)間の電位差をエレクトロメータあるいはポテンシオスタットにて測定することで両腐食生成物面間の膜電位測定を行う。測定に用いたKCl溶液の濃度は、片側の溶液濃度 a_1 (a_2)を固定し(たとえば0.1 kmol/m³)、もう一方(a_1)を a_2 と同一の濃度を含み数桁異なる濃度の範囲(たとえば0.001~1 kmol/m³)に変化し、 a_1 の種々の溶液濃度についての膜電位を測定する。測定される電位(V_{measure})は図9の電位ダイアグラムでわかるように膜電位(V_{membrane})に相当し、カチオン、アニオンの輸率をそれぞれ t_+ ,

図7 腐食生成物(さび)膜を用いた膜電位測定模式図

図8 例として低合金鋼の腐食サイクル試験(サイクル腐食試験)による腐食生成物作製過程を示す図

図9 膜電位測定系における電位ダイアグラム

図 10 KCl 濃度比に対する膜電位の表現方法と
アニオン/カチオン選択透過性との関係

t_- とすると式(4)であらわされる。

$$V_{\text{measure}} = V_{\text{membrane}} = -(t_+ - t_-) (RT/F) \ln(a_2/a_1) \\ = (1 - 2t_+) (RT/F) \ln(a_2/a_1) \dots\dots\dots (4)$$

ここで R は気体定数, T は温度, F はファラデー定数である。両 KCl 濃度がわかっていれば式(4)を用いることで, 膜電位の値から輪率, すなわちイオン選択性を求められる。図 10 に KCl 濃度比に対する膜電位の表現方法とアニオン/カチオン選択透過性との関係を模式的に示す。膜電位の測定結果が図 10 (a)のように傾きがマイナスであれば, アニオン選択透過性を示し, 図 10 (b)のように傾きがプラスであればカチオン選択透過性ということになる(a_1 , a_2 を逆に取り扱えば逆傾向となる)。式(4)からわかるように, 完全な(理想的な)イオン選択透過性を有する場合, 溶液濃度が一桁異なると膜電位は 298 K において 59 mV 変化する。膜電位測定は, 仮に表面処理を施したインフラ用材料に腐食が進行し, 大気環境の多くで見られる腐食生成物が存在するような場合, 生成物のイオン選択性を評価できることになる。アニオンによる腐食進行が著しい場合(たとえば海浜環境などの塩化物イオンの効果), 腐食生成物がアニオンを選択的に透過させないことがわかれば, 腐食の進行状況に考察を加えることができる。

4. おわりに

腐食・防食の観点で, インフラ設備の表面処理を概観した。持続可能な社会の実現においては, インフラ設備の防食, 表面処理は極めて重要であり, 不可欠といえる。多くの技術分野, 研究分野のかたにご理解いただくために, できるだけ平易で客観的な表現をこころがけたが, 筆者の研究を中心に紹介したため, ご異論も多々あると思う。今後, 筆者がご指摘・ご指導いただくことも含め, この拙稿から議論を発展し, インフラ(設備)を守る防食, 表面処理が発展することを願っている。

(Received December 14, 2020)

文 献

- 腐食コスト調査委員会; 我が国における腐食コスト(調査報告書)(腐食防食学会, 日本防錆技術協会, 2020)。
- 野田和彦, 片山英樹, 升田博之, 小野孝也, 田原 晃; 材料と環境, **54**, 368 (2005)。
- A. Tahara, H. Katayama, M. Yamamoto, T. Kodama; Proc. 123rd Symposium, p.81 (JSCE, 1999)。
- たとえば, 篠原 正; ふえらむ, **11**, 27 (2006)。
- 鈴木智康, 小野孝也, 高橋 賢, 野田和彦; 材料と環境, **68**, 112 (2019)。
- 鈴木智康, 小野孝也, 高橋 賢, 野田和彦; 材料と環境, **68**, 201 (2019)。
- K. Sugimoto, K. Sawada; *Bosyoku-Gijutsu (presently Zairyo-to-Kankyo)*, **24**, 665 (1975)。
- 水流 徹; 電気化学, **62**, 308 (1994)。
- 西方 篤; 電気化学, **62**, 582 (1994)。
- H. Kihira, S. Ito, T. Murata; *Corrosion*, **45**, 347 (1989)。
- 西方 篤, 熊谷草平, 水流 徹; 材料と環境, **43**, 82 (1994)。
- 片山英樹, 野田和彦, 山本正弘, 小玉俊明; 日本金属学会誌, **65**, 298 (2001)。
- J. R. Park, D. D. Macdonald; *Corros. Sci.*, **23**, 295 (1983)。
- 西方 篤; 電気化学, **66**, 498 (1998)。
- H. Katayama, Y. C. Tay, A. S. Vilorio, A. Nishikata, T. Tsuru; *Materials Transactions, JIM*, **38**, 1089 (1997)。
- T. Nishimura, H. Katayama, K. Noda, T. Kodama; *Corros. Sci.*, **42**, 1611 (2000)。
- 水流 徹, 春山志郎; 防食技術, **28**, 134 (1979)。
- 藤嶋 昭, 相澤益男, 井上 徹; 電気化学測定法(上)(技報堂出版, 1984)。
- D. D. Macdonald; *Transient Techniques in Electrochemistry* (Plenum Press, 1991)。
- 雨宮 隆, 藤嶋 昭; 電気化学, **61**, 290 (1993)。
- 板垣昌幸; *Electrochemistry*, **67**, 934 (1999)。
- 竹内 尚; *Electrochemistry*, **67**, 1062 (1999)。
- たとえば, H. Katayama, K. Yagi, A. Nishikata, T. Tsuru; *Electrochimica Acta*, **41**, 1093 (1996)。
- たとえば, 片山英樹, 西方 篤, 水流 徹; 材料と環境, **45**, 292 (1996)。
- K. Cole, R. Cole; *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941)。
- 野田和彦; ふえらむ, **6**, 20 (2001)。
- G. Sauerbrey; *Z. Phys.*, **155**, 206 (1959)。
- M. Seo, K. Yoshida, K. Noda; *Materials Science Forum*, **192-194**, 755 (1995)。
- M. Seo, K. Yoshida, K. Noda; *Mat. Sci. Eng.*, **A198**, 197 (1995)。
- M. Seo, I. Sawamura, L. Grasjo, Y. Haga, N. Sato; *J. Soc. Mat. Sci.*, **39**, 357 (1990)。
- M. Seo; Proc. JSCE Materials and Environments 1999, p.1 (JSCE, 1999)。
- M. Seo; *Zairyo-to-Kankyo*, **49**, 610 (2000)。
- H. Matsumura, E. Tamiya, I. Karube; *Anal. Chem.*, **60**, 2142 (1988)。
- K. Noda, J. Park, A. Nishikata, T. Tsuru; *J. Electrochem. Soc., Proc.* Vol. 97-41, p.172 (1997)。
- K. Noda, M. Yamamoto, H. Masuda, T. Kodama; Proc. 2nd ESCCD, p.214 (2001)。
- 片山英樹, 野田和彦, 升田博之; 表面技術, **54**, 1022 (2003)。
- M. Nagasawa, M. Itagaki, K. Watanabe, H. Katayama, K. Noda, H. Masuda; Proc. Japan-China Joint Seminar on Marine Corrosion, p.144 (2002)。
- 花井哲也; 膜とイオン, p.285 (化学同人, 1978)。
- 三澤俊平; 防食技術, **32**, 657 (1983)。
- 山本正弘, 小玉俊明; ふえらむ, **4**, 155 (1999)。
- 小玉俊明; 材料と環境, **49**, 3 (2000)。
- 野田和彦, 片山英樹, 升田博之; 第144回腐食防食シンポジウム資料(2004)。