解説

J. Jpn. Soc. Colour Mater., 78 [5], 205-210 (2005)

鉄鋼材料の大気腐食系における 交流インピーダンス法の適用

片山 英樹*

1. はじめに

鉄鋼材料の大気腐食に関する研究の歴史は古く、国内では昭和30年代に耐候性鋼が導入されてから盛んに研究されるようになった。特に耐候性鋼のもつ“錆でさびを防ぐ”という特徴は非常に注目され、鋼や耐候性鋼の大気腐食機構の解明を目指して数多くのアプローチがなされた。しかしながら、その多くはさびの詳細解析を行い、そのマイクロ構造から腐食現象に迫る方法によるものであり¹⁻³⁾、この場合、長期間にわたる腐食現象を平均的にとらえていくために、期間内での環境因子の変化に対する腐食挙動の情報を得ることができない。大気腐食は降雨や結露、腐食性物質の吸着などにより表面に形成される薄い水膜下で進行する現象であり、時々刻々と変化するものと考えられる。したがって、大気腐食挙動を正確に把握するためには、薄い水膜下での腐食挙動を連続的に測定する必要がある。

本稿では、電気化学測定を用いた鉄鋼材料の大気腐食研究について概説するとともに、鉄鋼材料の大気腐食研究における交流インピーダンス法の適用性・有用性について著者らの研究を中心に述べる。

2. 大気腐食系における電気化学測定

金属材料の腐食の研究において、電気化学は非常に有効なツールであり、金属の溶解反応やすき間腐食、孔食の研究においては最もポピュラーな方法である。しかしながら、大気腐食のように薄い水膜下で腐食が進行するような系に対して電気化学的手法を適用する場合、溶液抵抗の大きさによる電流線分布の不均一、表面のpHや溶解塩類濃度の時間的な変化などさまざまな問題が生じ、バルク溶液中でのものと比較してその取り扱いが非常に困難となる。近年では、大気腐食の研究が注目されるのにもないこれらの問題点に対して種々の工夫がなされ、薄い水膜下での腐食現象に対しても電気化学的手法が適用されつつある。

Nishikata ら⁴⁾は交流インピーダンス法による腐食速度のモニタリングと同時にキャピラリーにより腐食電位を測定し、乾湿繰り返し環境下での炭素鋼の腐食挙動について報告している。しかしながら、非常に薄い水膜下でのキャピラリーによる電位測定は

参照電極側からの電解液の漏れの影響が少なからずあり、十分な注意を要する。Stratmann ら⁵⁻⁸⁾は、腐食速度に及ぼす水膜厚さの影響を調べるため、ケルビン法による鉄の腐食電位測定とあわせて大気腐食初期過程のカソード反応である酸素還元量をチャンバー内の酸素の圧力差から計測し、水膜厚さが10 μ m程度のときに腐食速度が最大になると報告している。ケルビン法は仕事関数の測定に利用される振動容量法として知られている方法で、被測定物に対して非接触で表面の仕事関数が測定可能であり、液状態を乱すことなく薄い水膜下での金属材料の腐食電位を測定することができる⁹⁾。山下ら¹⁰⁾は腐食速度の電解液膜厚さ依存性についてケルビン法により測定した腐食電位と液膜厚さとの関係式を導出し、腐食速度が10~200 μ mの液膜厚さで増加する現象について詳細に解析している。また、西村ら¹¹⁾は海岸地帯で暴露した鋼について酸素の消費量測定から腐食速度の湿度依存性を検討し、さび層が形成した鋼材の腐食速度は相対湿度が66%から84%の領域では増加し、84%以上では相対湿度依存性は小さくなると報告している。

著者ら¹²⁾は、金属材料の大気腐食挙動を連続的かつ多面的に解析することを目的として大気腐食マルチモニタリングシステムを構築し、制御された環境下で炭素鋼の腐食速度および表面電位のモニタリングを行った。測定システムの概観を図-1に示す。腐食速度の測定は交流インピーダンス法により（詳細は後で述べる）、表面電位は表面反応測定装置（ケルビン法とほぼ同様の原理）¹³⁾により測定した。その結果、図-2に示すように表面電位は平均水膜厚さが薄くなると貴方向に変化し、腐食速度は平均水膜厚さが約80 μ mでピークを示すように変化することがわかった。腐食速度のピークを示す水膜厚さについて、それぞれの研究により少し異なった値が報告されている^{8,10,14)}が、これは水膜形成の際の不均一性や水膜厚さの測定上の誤差による問題と考えられ、基本的な概念はほぼ合致している。

〔氏名〕 かたやま ひでき
〔現職〕 独立行政法人 物質・材料研究機構
材料研究所 腐食解析グループ 主任研究員
〔趣味〕 野球・テニス・ドライブ
〔経歴〕 1996年 東京工業大学大学院理工学研究科博士課程（金属工学専攻）修了。同年、東京工業大学工学部助手。同年9月、科学技術庁 金属材料技術研究所入所。2001年4月より、独立行政法人化に伴い名称が変わり現職。博士（工学）。

平成 17.3.2 受理
Application of AC Impedance Method for Atmospheric Corrosion of Steel Materials
Hideki KATAYAMA
*独立行政法人 物質・材料研究機構 材料研究所 腐食解析グループ
茨城県つくば市千現 1-2-1 (〒305-0047)

図-1 大気腐食マルチモニタリングシステムの概観

図-2 平均水膜厚さに対する炭素鋼の表面電位および $1/R_p$ の変化
(I), (II) および (III) は腐食挙動の異なる領域を示す

3. 交流インピーダンス法による大気腐食の研究

3.1 交流インピーダンス法の有用性と問題点

電気化学的手法の一つである交流インピーダンス法は、正弦波交流信号に対する電極の応答から、電極反応機構を解析する非定常解析法の一つであり、これにより固/液界面の反応抵抗や電気二重層容量を簡便に求めることが可能である。図-3に0.1M Na_2SO_4 溶液中における炭素鋼のインピーダンス特性を示す。得られたインピーダンス特性は典型的な金属/水溶液界面のインピーダンスを示しており、高周波数側および低周波数側で周波数に依存しないインピーダンスの領域が見られる。これは、図-4に示した分極抵抗 R_p 、電気二重層容量 C_{dl} および溶液抵抗 R_s から

図-3 0.1 M Na_2SO_4 水溶液中における炭素鋼のインピーダンス特性

図-4 最も単純な水溶液系における等価回路

なる集中定数型の等価回路により表すことができ、系全体のインピーダンス Z は(1)式ようになる。

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

このとき、高周波数側 ($\omega \rightarrow \infty$) からは溶液抵抗 R_s 、低周波数側 ($\omega \rightarrow 0$) からは溶液抵抗と分極抵抗の和 $R_s + R_p$ を求めることができる。ここで、分極抵抗の逆数 ($1/R_p$) と腐食速度 i_{corr} の間には Stern-Geary¹⁵⁾ の(2)式が成り立つことが示されており、高周波数と低周波数の2周波数でインピーダンスを連続的に測定することで、金属材料の腐食速度のモニタリングが可能である¹⁶⁾。

$$i_{\text{corr}} = k / R_p \quad (2)$$

一方、大気腐食環境下でのインピーダンス特性は形成される水膜厚さに依存し、場合によってはバルク溶液中でのインピーダンス特性(図-3)とは異なることが知られている。西方ら¹⁷⁾は図-5に示すような1対の平板銅電極を樹脂に埋め込み作製したプローブ電極を用いて、薄い水膜下での交流インピーダンス測定を行

図-5 2枚の同一平板金属を埋め込むタイプの大気腐食モニタリングプローブ
左；上から見た図、右；断面図

い、金属／水薄膜界面のインピーダンス特性を調査した。彼らは、水膜が薄くなると2電極間に電流線分布の影響が生じ、上記のような2周波数での連続測定から正確な腐食速度を求めることができなくなること示した。さらに彼らはインピーダンス特性を分布定数型の等価回路である伝送線回路モデルにより詳細に検討し、大気腐食系への交流インピーダンス法適用の際における電流線分布の対策やプローブ電極の最適サイズについて報告している。たとえば、図-5において0.1mm/yearの腐食速度の金属であれば、電極幅 $W=0.1\text{cm}$ で $1\mu\text{m}$ 程度までの水膜厚さまで電流線分布に影響されず腐食速度の測定が可能である。

3.2 交流インピーダンス法による大気腐食モニタリング

すでに述べたように、大気腐食はさまざまな環境因子の影響を常に受けながら進行する複雑な現象である。したがって、1日の中でも腐食速度は常に変化していると考えられ、大気腐食を考えるうえにおいてそれらの変化を連続的かつ継続的に把握できる手法（モニタリング）が非常に重要になる。大気環境下での腐食のモニタリングに関して、元田らはFe-Ag対の電極（ACMセンサー）を用いて鉄の大気腐食速度や環境の腐食性を連続的に評価する方法を考案し、両電極間に流れる電流測定により屋外環境での海塩粒子の付着量やそれによる結露時間を推定した^{18,19)}。しかしながら、この手法では降雨や結露などによる濡れ時間の情報を得ることはできるが、腐食速度に関する定量的な情報を直接得ることは困難である。

交流インピーダンス法では、3.1で述べたように単純な測定系において、高周波数域のインピーダンスと低周波数域のインピーダンスを測定することでダイレクトに腐食速度を求めることができ、これを連続的に測定することで腐食速度のモニタリングが可能となる。西方ら²⁰⁾は1対の平板電極を樹脂に埋め込み作製したプローブ電極を用いて、交流インピーダンス法により乾湿繰り返し環境下での鋼の大気腐食モニタリングを行った。浸漬状態と乾燥過程での腐食速度や腐食電位の変化を詳細に調査し、交流インピーダンス法が大気腐食モニタリングおよびその腐食機構解明に有用であることを報告している。最近では、従来の平板2電極式のプローブ電極を改良した楕円形プローブ電極を作製し^{21,22)}、海浜大気環境で種々の低合金鋼の腐食モニタリング測定を行っている²³⁾。これらの結果は、海浜大気環境での暴露試験結果とよく一

図-6 同心リング型腐食センサー
左；上から見た図、右；断面図

致し、鋼種間における腐食量の差が顕著に認められることが報告されている。

著者ら^{24,25)}は図-6に示す同心リング型腐食センサー（以下、腐食センサー）を作製し、屋外環境下で炭素鋼の腐食モニタリングを行った。この腐食センサーは西方らの平板2電極式プローブと比較して、2電極の対向長さが長く、また同心円状に2電極を配置することで電極形状による測定の異方性が低減される。

この腐食センサーを用いて本機構内（つくば市）の屋外腐食試験場において、あらかじめ海塩を付着させ覆い付き環境下²⁶⁾で約1カ月間腐食モニタリングを行ったときの測定結果を図-7および図-8に示す。図-7は1.0mg/cm²の海塩を付着させた腐食センサーについて、晴れの日における腐食速度 ($1/R_p$) と溶液抵抗 (R_s) の変化であり、図-8は同腐食センサーで約1カ月間連続測定した $1/R_p$ の結果である。図-7において、低い気温でかつ高い相対湿度を示す夜間では、溶液抵抗は小さくなり、大きな腐食速度を示した。これは夜間に腐食センサー表面が濡れて腐食が進行することを示唆している。さらに、昼間になって気温の上昇および相対湿度の低下が起こると、溶液抵抗は徐々に高くなり、腐食速度は低下した。すなわち、晴れの日々間ではほとんど腐食が進行しないことがわかる。図-8において腐食速度の大きな変動がみられるが、これはほぼ1日のサイクルに対応しており、実際の環境において夜間と昼間で腐食速度に大きな変化があることがわかる。このように大気腐食は定常的に進行し続けるのではなく、雨の日や夜間の相対湿度の高いときなどに大きな腐食速度を示すことがわかる。

一方、交流インピーダンス法では腐食速度に対応する $1/R_p$ を連続的に測定できるため、図-8のデータから(2)式を用いて概算した腐食電流を暴露試験時間で積分することにより腐食量を推定できる。ここで、腐食量は得られた電気量のすべてがFeの2価イオンとして溶解する反応に使われると仮定し、平均の板厚減少量として求められる。図-9に、インピーダンスのデータから計算した腐食量と実際の腐食量を比較した結果を示す。ここで、(2)式の定数 k は鉄の溶解反応をアノード反応、酸素の還元反応をカソード反応と仮定した場合の値、25mVを用いた¹⁵⁾。また、実際の腐食量については、約1カ月間暴露試験した後の腐食センサーについて、表面のさび層を除去した後、レーザー顕微鏡により表面の凹凸を測定することで決定した。図中の破線は、両者が1対1に対応する場合の関係であり、両者に良い対応があること

図-7 1.0 mg/cm² の海塩を付着させた腐食センサーの晴れの日における腐食速度 ($1/R_p$) と溶液抵抗の変化

図-8 1.0 mg/cm² の海塩を付着させた腐食センサーについて約1カ月間モニタリング測定した結果

図-9 インピーダンスのデータから計算される腐食量と実際の腐食量との関係

がわかる。

3.3 大気腐食モニタリングによる鋼構造物の耐食性評価

金属材料の大気腐食の研究は、これまで平板試験片の大気暴露による検討が主体であったが、構造物ではすべての部位が暴露試験と同様の環境になっているわけではない。宇佐見ら²⁷⁾は、海岸線近くに架設され10年以上経過した無塗装耐候性鉄道トラス橋について、保護的なさび層の生成状況と構造詳細との関係を調査し、部位や構造の違いによって腐食状況が異なることを指摘している。すなわち、構造物の場合、たとえ同じ材料であっても形状や部位などによって腐食環境が異なると考えられ、平板試験片の暴露試験だけでは構造物としての腐食挙動を把握することはできないと言える。3.2で示したように、交流インピーダンス法を用いた屋外環境下での腐食モニタリングは環境因子の変化に対する大気腐食挙動のモニターが可能であり、さらにインピーダンス応答の連続データから腐食量を推定できることから、大気腐食研究に非常に有用である。そこで、著者ら²⁸⁾は交流インピーダンス法による大気腐食モニタリングを鋼構造物に適用し、部位別の大気腐食挙動や腐食量を検討した。

腐食センサーを設置した普通鋼 (SM 490) 製の構造物模擬試験体 (以下、模擬試験体) の外観写真および腐食センサー埋め込み部分の拡大図を図-10に示す。ここでは、腐食センサーとして図-6のピン型電極を各部位に埋め込み、模擬試験体とピン型電

図-10 構造物模擬試験体の外観写真およびセンサー埋め込み部(写真枠内)の拡大図

図-11 構造物模擬試験体各部位の1日における $1/R_p$ の変化

極間で2電極間で腐食速度をモニターした。

模擬試験体各部位の1日における腐食速度の変化を降雨量のデータとあわせて図-11に示す。夜間の降雨時における部位ごとの腐食速度を比較すると、地面に対して垂直な面の腐食速度は、水平面である天井部やフランジ部より低い値を示していた。これは、垂直部分では降雨があっても雨が流れてしまうため、その表面が十分に濡れないことに起因すると考えられる。また、夜間から昼間にかけての腐食速度のモニタリングから、フランジ部対空面のほうが天井部対空面と比較して乾きにくく腐食が進行している時間が長いことがわかった。一方、天井部およびフランジ部の対地面については、それぞれの対空面と比較して夜間の腐食速度は高く、また、濡れている時間も長くなっていた。

3.2と同様にして約1年間の腐食速度のモニタリングデータから模擬試験体各部位の板厚減少量を計算した結果を図-12に示す。水平面の板厚減少量は、垂直面の板厚減少量よりも大きく、また、天井部よりフランジ部、対空面よりも対地面の板厚減少量のほうが大きくなることがわかった。このように構造物の場合、たとえ同じ材料であっても部位によっては腐食環境が異なることを示しており、とりわけ乾きにくい部位や濡れている時間が長い部位は腐食量が大きくなることがわかった。

4. おわりに

鉄鋼材料の大気腐食系における交流インピーダンス法の適用について、筆者らの行ってきた同心リング型腐食センサーによる大気腐食モニタリング測定結果および鋼構造物への適用例を中心にまとめた。

鋼構造物の多くが海浜大気環境にさらされているわが国において、腐食をモニタリングするという技術は腐食対策の一つとして非常に重要であり、これによりミニマムメンテナンス化などが期待される。とくに本稿で紹介した交流インピーダンス法による大気腐食モニタリングは、腐食速度に関する定量的な情報を直接得ることができるという利点があり、腐食の状況を常に把握することができる。さらに大気腐食に対する気象因子の影響を明らかにすることで、的確な腐食対策も可能になると考えられる。現状では、腐食センサーが劣化していく過程で、測定している反応の変化や導電率変化にともなう測定面積の変化なども生じるため、正確な腐食速度を長期間にわたり計測し続けるまでには至っていない。

図-12 北向き面の腐食量を1としたときの構造物模擬試験体各部位の腐食量(約1年間)の比

1; 天井部対空面, 2; 天井部対地面, 3; 北向き面
4; 南向き面, 5; フランジ部対空面, 6; フランジ部対地面

いが、今後、測定方法や腐食センサーの改良を重ねることでそれらも解決していくものと期待される。

文 献

- 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).
- 三澤俊平: ふえらむ, **6**, 325 (2001).
- A. Nishikata, Y. Yamashita, H. Katayama, T. Tsuru, A. Usami, K. Tanabe and H. Mabuchi: *Corros. Sci.*, **37**, 2059 (1995).
- M. Stratmann and H. Streckel: *Corros. Sci.*, **30**, 681 (1990).
- M. Stratmann and H. Streckel: *Corros. Sci.*, **30**, 697 (1990).
- M. Stratmann, H. Streckel, K. T. Kim and S. Crockett: *Corros. Sci.*, **30**, 715 (1990).
- M. Stratmann and H. Streckel: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **92**, 1244 (1988).
- 長野博夫, 土井教史, 山下正人: 電気化学, **66**, 493 (1998).
- 山下正人, 長野博夫: 日本金属学会誌, **61**, 721 (1997).
- 西村公宏, 塩谷和彦: 材料と環境2001講演集, 363 (2001).
- 片山英樹, 野田和彦, 升田博之: 表面技術, **54**, 12 (2003).
- 升田博之: 表面技術, **54**, 957 (2003).
- A. Nishikata, Y. Ichihara and T. Tsuru: *Corros. Sci.*, **37**, 897 (1995).
- M. Stern and L. Geary: *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 56 (1957).
- 水流 徹, 春山志郎: 防食技術, **28**, 134 (1979).
- 西方 篤, 熊谷草平, 水流 徹: 材料と環境, **43**, 82 (1994).
- 元田慎一, 鈴木揚之助, 篠原 正, 兒島洋一, 辻川茂男, 押川 渡, 糸村昌祐, 福島敏郎, 出雲茂人: 材料と環境, **43**, 550 (1994).
- 篠原 正, 元田慎一, 鍋島宏司, 鈴木揚之助, 辻川茂男: 材料と環境, **48**, 796 (1999).

- 20) 西方 篤, 高橋岳彦, 侯 保栄, 水流 徹: 材料と環境, **43**, 188 (1994).
- 21) 西條康彦, 西方 篤, 水流 徹: 材料と環境 '99 講演集, **9** (1999).
- 22) 西條康彦, 西方 篤, 水流 徹: 第 47 回材料と環境討論会講演集, **47** (2000).
- 23) 児嶋岳志, 西方 篤, 水流 徹, 宇佐見 明: 材料と環境 2004 講演集, **25** (2004).
- 24) 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).
- 25) 山本正弘, 片山英樹, 小玉俊明: 日本金属学会誌, **65**, 465 (2001).
- 26) 山本正弘, 山口伸一, 紀平 寛, 宇佐見 明, 田辺康児, 増田一広, 井上尚志, 溝口 茂, 都築岳史: 材料とプロセス, **9**, 1289 (1996).
- 27) 宇佐見 明, 富田幸男, 楠 隆, 田辺康児, 市川篤志: 材料とプロセス, **10**, 1238 (1997).
- 28) 片山英樹, 升田博之, 野田和彦, 山本正弘: 鉄と鋼, **90**, 562 (2004).
-