

交流インピーダンス法を用いた 屋外環境における鋼の腐食速度の連続測定

山本正弘 片山英樹 小玉俊明

金属材料技術研究所フロンティア構造材料研究センター(現在:独立行政法人「物質・材料研究機構」)

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 6 (2001), pp. 465-469
© 2001 The Japan Institute of Metals

Continuous Corrosion Rate Measurement of Carbon Steel in Outdoor Environment Using AC-Impedance Method

Masahiro Yamamoto, Hideki Katayama and Toshiaki Kodama

Frontier Research Center for Structural Materials, National Research Institute for Metals, Tsukuba 305-0047

A new type of corrosion sensor was successfully applied for the monitoring of the atmospheric corrosion rate of steels. The sensor consisted of a steel ring and a pin located concentrically with a narrow gap of plastic insulator. Both high frequency (10 kHz) and low frequency (10 mHz) AC impedance data were retrieved to obtain solution resistance and polarization resistance, respectively. Corrosion rate was estimated from the polarization resistance data. The monitored data indicated that the corrosion rate of steel was higher at night and rainfall than in the sunny condition of daytime. The data suggested the corrosion rate of steel was strongly affected by dewing and relative humidity (RH). As for the effect of sea salt deposition, somewhat complicated corrosion tendency was obtained. In the case when the salt deposition was small, the corrosion rate increased with increasing amount of deposited salt. At higher deposition levels of the salt of 0.1 and 0.01 kg/m², however, different trend in corrosion was observed. At low RH a steel sample with higher salt deposition (0.1 kg/m²) showed higher corrosion rate, while under higher RH conditions the sample with lower deposition (0.01 kg/m²) gave higher value. The contradictory phenomena can be interpreted on the bases that the water film thickness changes with the salt deposition density and that the corrosion rate is influenced by the water film thickness. By thermodynamical calculation, it is estimated that the film thickness having maximum corrosion rate ranges from several tens to one hundred μm.

The corrosion loss estimated by the surface roughness using a laser microscope was compared with the cumulative values of impedance measured on the sensors. A linear relationship was observed between two values. It indicates that the monitoring system by means of the concentric-ring sensor is effective in the estimation of atmospheric corrosion rate of steels.

(Received December 22, 2000; Accepted March 26, 2001)

Keywords: atmospheric corrosion, mild steel, corrosion monitor, alternating current impedance method, corrosion rate, water absorption

1. 緒 言

屋外環境で耐食性を持つ材料の開発は主として暴露試験で行われてきた。暴露試験で結果を得るためには数年以上の期間が必要であり、さらに、得られた結果も長期間にわたる腐食現象の総和としてのものであり、長い期間に起こる変化に関する情報を得ることができない。例えば、30年以上経過した耐候性鋼のさび層を詳細に解析すると、気象の時間的変動により形成されたと考えられる複数の層から成り立っているのが観察される¹⁾。また、大気腐食が試料表面に形成された液膜により進行することを考えれば、1日の中でも腐食速度は異なっていることが推定でき、このような変化を正確に把握することは大気腐食の機構を解明するには必須の事項である。しかしながら、これまで大気腐食速度の時間的な変化を正確にとらえ、気象因子との関係を解析した例は極めて少ない。このような過渡的現象を把握するためには、時間的な変化を追跡するモニタリング手法が必要である。

大気腐食のモニタリングに関しては、元田らが ACM (At-

mospheric Corrosion Monitor) を用いて大気腐食性に関して報告をしている²⁾。彼らはこのセンサーを用いて、海塩粒子の付着量の推定やそれによる結露時間を求めている。さらに、ACM センサーの測定結果と近隣の気象庁観測データを組み合わせ、ステンレス鋼製の屋根の発錆現象と海塩を運ぶ風の強さに関して考察し、海からの風の強い特定の日が海塩の飛来が多く、腐食しやすいことを示した³⁾。

西方らは2電極の埋め込みセンサーを用い、交流インピーダンス法による腐食速度のモニタリングを行っている⁴⁾。彼らは、伝送線モデルの解析により、このセンサーのインピーダンス特性を予測し、銅の大気腐食速度の検討を行っている。その中で、交流インピーダンス法を用い、電極の形状を工夫することで、1 μm 程度の薄い水膜厚さにおいても腐食速度の測定が可能であることを示している。

本報では、西方らの結果を参考に、実際の屋外で長期間測定可能なセンサーを作製し、実際の屋外環境における大気腐食速度と気象因子との関係に関して解析した結果を示す。

2. 実験方法

今回用いたセンサーは、2電極の同心円タイプである。用いたモニタリングセンサーの形状は既報と同一で同心円状の形状にした⁵⁾。同心円状の形状にしたのは、吸湿によりセンサー表面に水膜が生成した際に形状による異方性をなくすためである。また、電極間のギャップは均一に製造可能でかつセンサー毎の特性のばらつきを少なくするために、いくつかの試作を重ねた後、100 μm に決定した。センサーの製作は、SS400 鋼を外側のリングと内側のピンの形状にギャップが100 μm になるように機械加工し、均一な幅のギャップを確保して挿入した。そのために、ピンの外周にポリフッ化エチレン製(厚み 50 μm)のテープを巻き、エポキシ樹脂を真空中デシケータ中で充填することにより作製した。センサー表面は湿式研磨により2000番まで研磨した。研磨後、2電極間の絶縁が取れていることと、ピンがリングの中央部に挿入されていることを確認し、試験に供した。

海塩粒子は、人工海水を希釈し、モニタリングセンサー上に1600 mm^3 滴下し、これを乾燥させることで、それぞれ0.1, 0.01, 0.001, 0.0001 kg/m^2 (NaCl 換算)になるように付着させた。センサーの設置状況を Fig. 1 に模式的に示す。試験箇所は、つくば市内の金属材料技術研究所構内の暴露試験場で、降雨による海塩粒子の洗い流しの影響を除外するため、並びに海塩の付着が腐食に最も厳しく影響する環境として、屋根を設けた架台の中に設置した⁶⁾。測定期間は約1ヶ月である。

海塩粒子を付着させたセンサーは液滴の流れを防ぐために地面に対して水平になるように設置し、センサーから約15 m のケーブルを延長して理研電子製腐食モニター(CT-5)により交流インピーダンスを測定した。測定は、周波数が10 mHz および10 kHz の時の交流インピーダンスを計測し、それぞれ分極抵抗、溶液抵抗とした。2電極間の印可電圧は10 mV である。測定時のノイズやケーブルの抵抗の影響を検討するために、同じ場所に1 k Ω , 200 Ω の抵抗、並びに20 μF のコンデンサーを用いて模擬セルを作製し、シリカゲルを充填したボックス中に設置し、センサーと合わせて測定した。測定は、約30分間隔で連続して行った。この結果と合わせて、気温、湿度、日照、雨量などの気象因子を5分間隔で測定した。

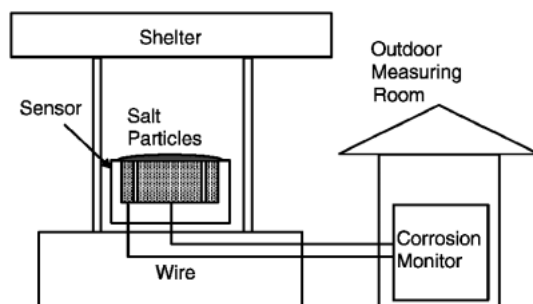


Fig. 1 Schematic illustration of the outdoor monitoring system.

試験後のセンサーは、腐食量を測定するために、インヒビターを添加した硫酸により除錆後、レーザー顕微鏡による深さの検出を行い、腐食量を測定した。レーザー顕微鏡による腐食量の計測は Fig. 2 で示したように、センサーの一部をギャップの樹脂層を挟んで約600 μm 幅で測定し、樹脂層は研磨したセンサーの初期高さのままであると仮定し、この部分と地鉄層の平均的な高さの差より腐食量を求めた。

3. 実験結果と考察

3.1 腐食速度測定結果

模擬セルの測定値は、暴露期間中全く変動せず、また測定値も用いた基準の抵抗とコンデンサーの値を示していた。このことより、屋外の交流インピーダンス測定において、ノイズやケーブル長さの影響が無いことが分かり、本測定システムで長期間の腐食速度のモニタリングが可能であることが確認できた。

Fig. 3 は、海塩を0.01 kg/m^2 付着させたセンサーの約15日経過後の測定値を気象因子と合わせて示したものである。この日は晴れた日で、夜間は湿度が100%近くで温度は10 $^{\circ}\text{C}$ 位になっており、日の出と共に温度が徐々に上昇し、湿度が減少している。12時近傍では温度が25 $^{\circ}\text{C}$ 、湿度が40%にまで変化している。これらの変化と対応するように、溶液抵抗(R_s)と分極抵抗(R_p)も変化し、夜間の湿度の高いときには両抵抗とも低い値を示し、センサー表面が濡れていて、腐食が進行していることが示されている。昼間の湿度の低下に伴

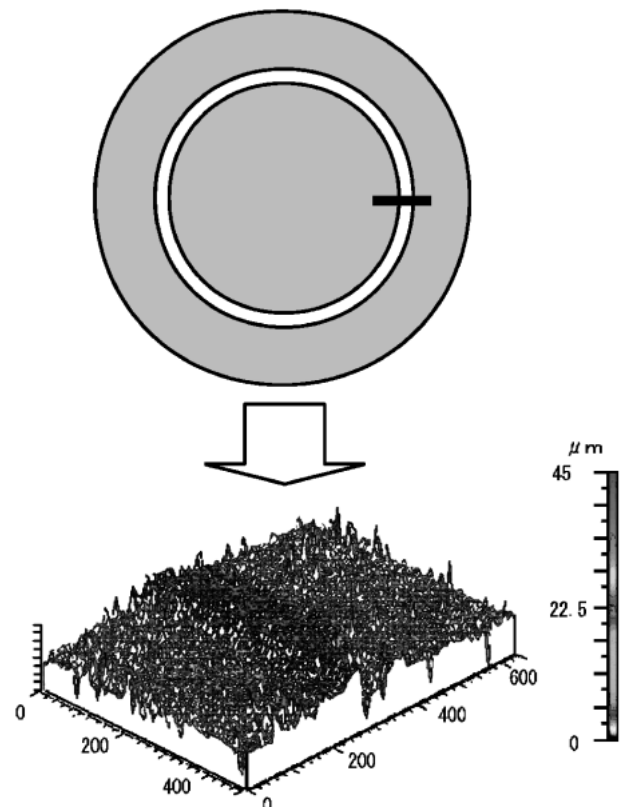


Fig. 2 Method for measuring average corrosion depth of a sensor using a laser microscope.

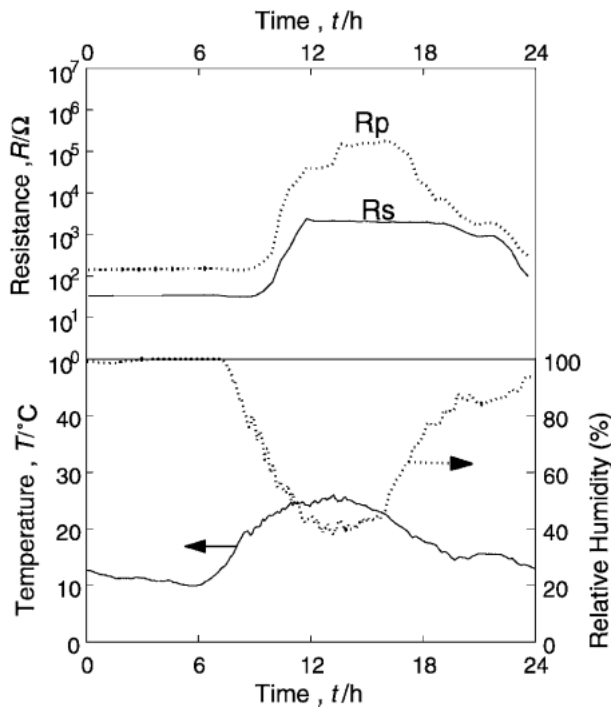


Fig. 3 Change in polarization resistance and solution resistance (a), and change in relative humidity and temperature (b) in a sunny day.

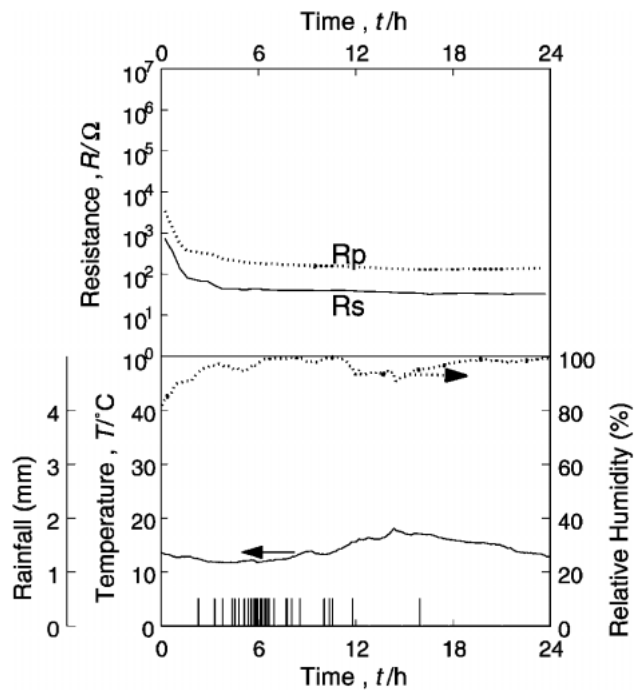


Fig. 4 Change in polarization resistance and solution resistance (a), and change in relative humidity, rainfall and temperature (b) in a rainy day.

って、両抵抗共に上昇し、表面が乾き、腐食の進行がほぼ止まっていることが示されている。さらに、日没後、再度湿度が上昇するにつれ、両抵抗とも低下し始め、表面が結露により濡れ始めて腐食が進行し始めていることが示される。

ところで、これまで鋼の大気腐食過程を実験室的に検討するために、塩を含んだ液滴を滴下し、乾燥していく過程が検討されている。西方らは交流インピーダンス法を用いて⁷⁾、StratmannらはKelvin法と酸素分圧の変化で測定している⁸⁾。両者の結果共に、表面が濡れた状態から乾いた状態へ変化するとき腐食速度の極大が検出されている。

しかしながら、今回行った実際の屋外環境での測定結果では、Fig. 3に示すように乾燥に向かって腐食速度は徐々に減少していくことが検出された。この結果は海塩粒子の付着量には影響されず、実験室的に行われた液滴滴下と乾燥の繰り返しは、実際の環境で起こっている現象とは異なっていることが分かる。実際の屋外環境、特に雨に濡れない場合には結露による液滴形成とその乾燥が起こり、その際には最大腐食速度を持つ状態までは水膜が厚くならないことが推定される。

Fig. 4は、海塩を0.01 kg/m²付着させたセンサーの約15日経過後で雨が降った1日の測定結果を示す。グラフ(b)の棒グラフは降水量を示す。この日は明け方を中心に雨が降り続いていた。そのため、気温は1日中約15°C近傍であり、相対湿度は80%を越えていた。この時のR_sはグラフ(a)で示すように約100 Ωで低いままであり、分極抵抗も数百 Ωではほぼ一定値を示していた。このことは、1日中表面が濡れており、腐食が進行していることを示している。

このように大気腐食は定常的に進行するのではなく、夜間の湿度の高い時や雨の日などで大きな腐食速度を持っていることが分かった。とりわけ湿度との関係は強く、相対湿度が

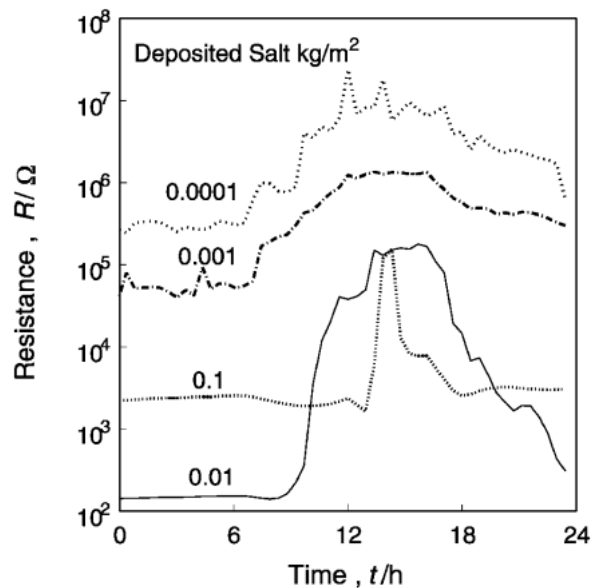


Fig. 5 Change in polarization resistance in a day with deposited sea salt.

70%を越える時の腐食速度が大きい。

Fig. 5はFig. 3と同じ日の海塩付着量の違うセンサーの出力(分極抵抗値)を示したものである。海塩の付着量の違いにより分極抵抗値が大きく異なっていることが分かる。0.01, 0.001, 0.0001 kg/m²の付着量のものは付着量の増加に伴い分極抵抗値が低下している。鋼の大気腐食速度は海塩付着量の増加と共に増すことは一般的に知られており、この結果はそのことと対応がある。

しかしながら、0.01と0.1 kg/m²の付着量の場合には傾向が異なっている。すなわち夜間の湿度の高い時間帯には

0.01 kg/m²の付着量で腐食速度が大きくなっており、昼間になって乾燥し始めると0.01 kg/m²のものは分極抵抗が大きくなるが0.1 kg/m²のものはほとんど変化がなく、14時近くに分極抵抗の上昇がみられた。両者の分極抵抗値に逆転が起こる時間は、乾いていく過程で10時近傍、濡れていく過程で20時近傍であった。この時の相対湿度は、乾いていく過程で約70%、濡れていく過程で約80%であった。両者の差は、乾燥していく過程と湿潤していく過程における気液平衡反応の速度の違い、もしくは湿度センサーの感応速度の違いによるものと考えられる。誤差を考慮すると、相対湿度約75%において、海塩付着量0.1 kg/m²のセンサーと0.01 kg/m²のセンサーの分極抵抗値に逆転が起こると考えられる。

3.2 連続測定結果

1ヶ月間の連続測定の結果を腐食速度に比例する値として、分極抵抗の逆数を計算し、プロットしたものがFig. 6である。海塩の付着量が0.1 kg/m²のセンサーは、小さな値を示す時もあるが、ほぼ $10^{-4} \Omega^{-1}$ から $10^{-3} \Omega^{-1}$ の値で推移している。これに対して海塩付着量が0.01 kg/m²のセンサーは、変化が大きく、0.1 kg/m²より大きくなる時間もあった。このことは、Fig. 5で示した夜間の結露による分極抵抗の逆転と対応している。

Fig. 6で示した分極抵抗の逆数から腐食速度を概算した。式(1)に示す関係式の k をアノード反応が鉄の溶解反応、カソード反応が酸素の還元反応と仮定し、25 mVを採用した⁸⁾。実際の測定データには、さびの還元やその他の反応も含まれ、また交流インピーダンス法により測定されている面積も水膜の影響を受けており、この値で正確に腐食速度を得られるわけではないが、モニタリング結果を積分した腐食量として検討するための粗い近似として考えた。

$$i_{\text{corr}} = k \cdot R_p \quad (1)$$

これより求めた i_{corr} を1ヶ月の測定期間で積分し、海塩粒子付着量に対してプロットしたのが、Fig. 7である。

積分した電気量は0.01 kg/m²場合が最も多く、その次が、

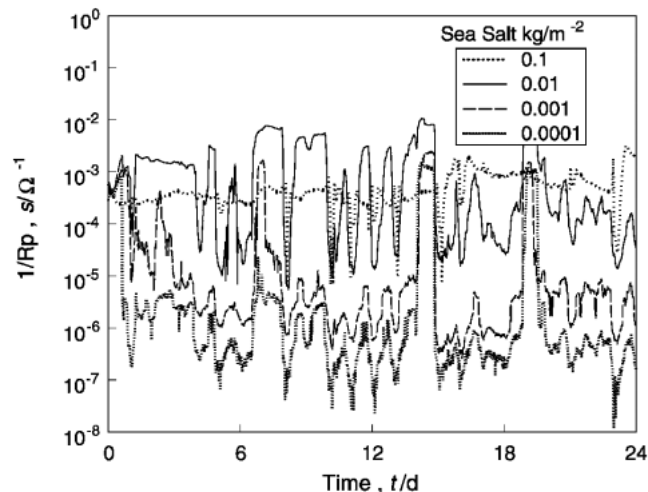


Fig. 6 Change in reciprocal of polarization resistance in a month with deposited sea salt.

0.1 kg/m²、そして0.001, 0.0001 kg/m²の順になっている。海塩の付着量が少ない場合は、塩化物イオンが少なくなることによる効果と考えられるが、0.1と0.01 kg/m²の場合は、既に述べてきたような逆転現象が現れた。

Fig. 8は、モニタリングを行った期間における5分毎の相対湿度をヒストグラムと累積確率でプロットしたものである。この結果より、相対湿度が高い時間の比率がかなり大きいことが分かる。前述したように相対湿度約75%で海塩付着量0.1 kg/m²と0.01 kg/m²逆転するが、この75%を越える相対湿度が現れる確率は図中矢印で示したところにあたり、累積確率の結果から全体の約70%以上を占めていることになる。このことと、Fig. 7で示した海塩付着量0.01 kg/m²のセンサーと0.1 kg/m²の積分した腐食量の値とは対応があり、0.01 kg/m²の付着量の腐食速度が大きい時間帯が長いために積分した腐食電流値が大きくなったことが分かる。

そこで、測定途中のセンサーの外観を観察した結果をFig. 9に示す。撮影は、Fig. 5で示した日の結果である。明け方6時と昼間12時に撮影した写真をそれぞれ示す。明け方には両者共に表面が吸湿して濡れていたが、昼間には0.01 kg/m²のセンサーは乾いており、0.1 kg/m²のセンサーはまだ乾いていない。また、夜明けの水膜厚みは目視で観察

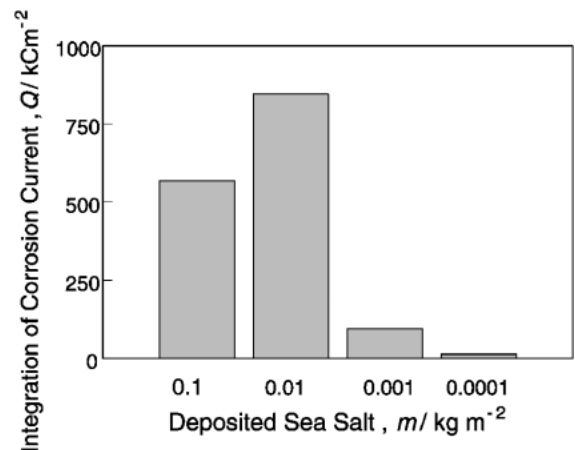


Fig. 7 Difference in integrated value of corrosion current with deposited sea salt.

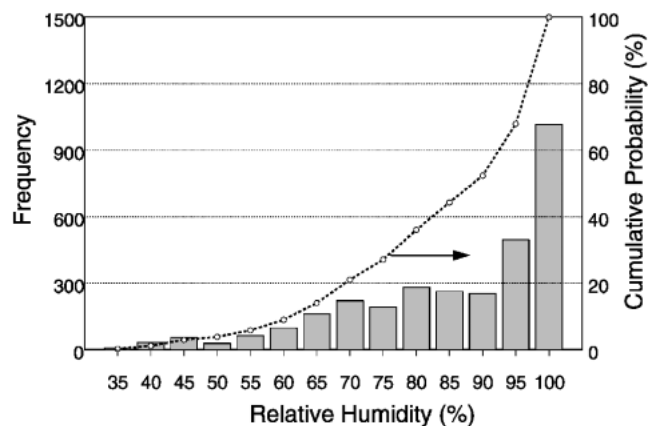


Fig. 8 Histogram and cumulative probability plot of relative humidity during a measuring period.

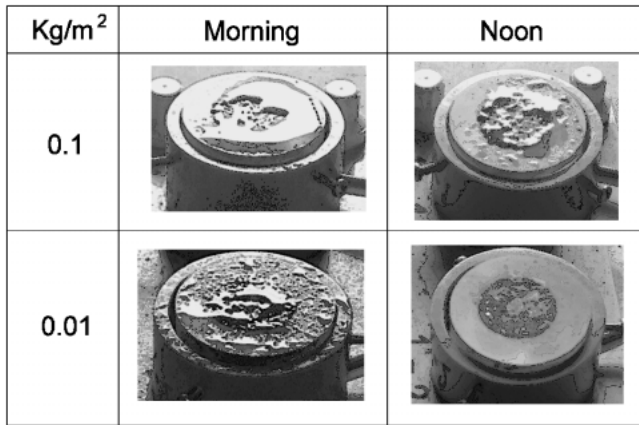


Fig. 9 Photographs showed the sensors surface at morning and noon.

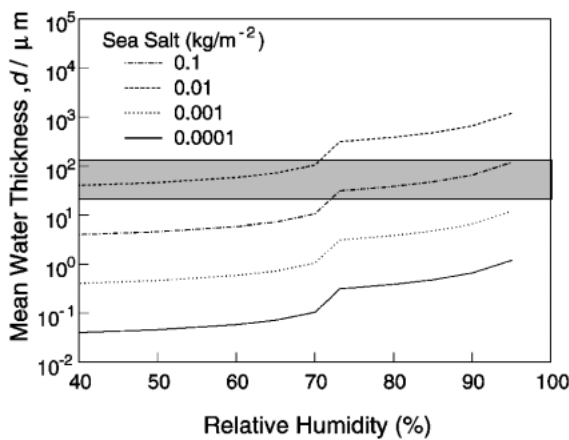


Fig. 10 Relations between calculated mean water thickness and relative humidity with deposited sea salt.

する限り、0.1 kg/m²の方が厚くなっていた。外観の結果と分極抵抗の測定結果を合わせて考えると、水膜の厚い場合よりも、比較的薄い水膜が形成されている時に大きな腐食速度が計測されていることが分かる。

塩の吸湿過程は、空気中の水の活量と溶液中の水の活量が一致するように進行する。これは熱力学的に考察でき、Na-Mg-Cl 3成分系の湿度と濃度の関係が計算できる^{5,10,11}。この結果から、海塩粒子の付着量に対して、湿度変化と吸湿量が計算できる。これをプロットしたものが Fig. 10 である。相対湿度約75%を境に、高いときには0.01 kg/m²の方が、低いときには0.1 kg/m²の方が、腐食速度が大きいことを考えると、図でハッチングした領域、すなわち、平均水膜厚みが数10 μm から約100 μmの間において、腐食速度が最大になることが示される。

3.3 腐食量との対応

センサーを酸洗後、レーザー顕微鏡により腐食量を測定した結果と、Fig. 8の電流量から、電流がFeの2価イオンとして溶解した反応に対応すると考えて計算した平均的腐食量とを Fig. 11 にプロットした。図中の破線は、両者が1対1に対応する場合の関係である。レーザー顕微鏡で測定した値の方が少し大きい、両者に良い対応があることが分かる。

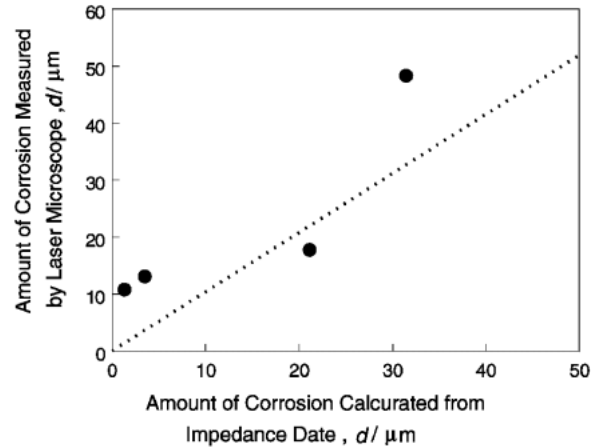


Fig. 11 Relation of the amounts of corrosion between measured by a laser microscope and calculated from the impedance data.

従って、本方法によりFeの腐食速度のモニタリングが可能であることが分かる。

4. 結 言

同心円タイプの2電極腐食センサーを用い、海塩を付着させた状態で1ヶ月間の腐食速度のモニタリングを行った。

その結果、腐食速度は相対湿度と関係が強く、夜間や雨の日の相対湿度が高い時に大きくなり、晴れた日中の相対湿度が下がるときには腐食が進行しなくなる。

海塩の付着量が0.1 kg/m²の場合には、晴れた昼間でも乾くことが少なく、腐食が進行する。海塩付着量が0.01 kg/m²の場合には、相対湿度が高くなると、付着量の多い0.1 kg/m²よりも腐食速度が大きくなる。これは海塩付着量と相対湿度で計算される平均水膜厚みと関係があり、平均水膜厚みが数10～約100 μmの時に腐食速度が最大になる。

モニタリングにより得られた分極抵抗から求めた腐食量と実際のセンサーを除錆して測定した腐食量とは対応があり、本方法により鋼の大気腐食速度のモニタリングが可能であることが分かった。

文 献

- 1) M. Yamamoto, H. Katayama and T. Kodama: *Tetsu TO Hagane* **86**(2000) 578-583.
- 2) S. Motoda, Y. Suzuki, T. Shinohara, Y. Kojima, S. Tsujikawa, W. Oshikawa, S. Itomura, T. Fukushima and S. Izumo: *Zairyo-to-Kankyo* **43**(1994) 550-556.
- 3) T. Shinohara, S. Motoda, K. Nabeshima, Y. Suzuki and S. Tsujikawa: *Zairyo-to-Kankyo* **48**(1999) 796-806
- 4) A. Nishikata, S. Kumagai and T. Tsuru: *Zairyo-to-Kankyo* **43**(1994) 82-88.
- 5) H. Katayama, K. Noda, M. Yamamoto and T. Kodama: *J. Japan Inst. Metals* (in print).
- 6) M. Yamamoto: *Rust Prevention & Control* **43**(1999) 343-347.
- 7) A. Nishikata, T. Takahashi H. Bao-Rong and T. Tsuru: *Zairyo-to-Kankyo* **43**(1994) 188-193.
- 8) M. Stratmann and H. Streckel: *Corr. Sci.* **30**(1990) 681-689.
- 9) M. Stern and L. Geary: *J. Electrochem. Soc.* **104**(1957) 56-63.
- 10) M. Yamamoto, H. Masuda and T. Kodama: *Zairyo-to-Kankyo* **48**(1999) 633-638.
- 11) I. Mutoh and K. Sugimoto: *Zairyo-to-Kankyo* **47**(1998) 519-527.