

腐食促進試験の歴史と発展(2)

前号より続く

—大気腐食の主な影響因子と大気暴露試験・腐食促進試験—

3. 大気腐食のメカニズムと主な影響因子

大気中の腐食は水分と酸素の作用により金属表面において電気化学的に進行する。大気腐食における水分の供給源は、降雨、霧、結露、および大気中の湿分である。材料表面に形成する水膜の厚みとその水膜に溶け込む大気中のガス成分および表面に付着した海塩粒子・エアロゾル粒子が腐食速度に影響する。水膜と金属表面で起こる電気化学反応は、(3)式に示す金属 M が M^{n+} に酸化され、水膜中に溶解するとともに n 個の電子 e^- を発生するアノード反応と、(4)式に示す水膜中の溶存酸素 O_2 が金属表面に拡散し、アノード反応で発生した電子により還元されるカソード反応を伴って進行する。

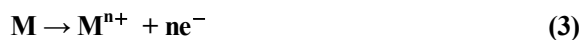


図 11 に水膜と金属界面で起こる電気化学反応を、炭素鋼を例にとり模式的に示す。(3)式の M は Fe 、また n は 2 となる。この反応により腐食が進行すると金属界面に腐食生成物粒子が形成し、その後粒子の成長、凝集が起こり、皮膜状の腐食生成物として成長する。

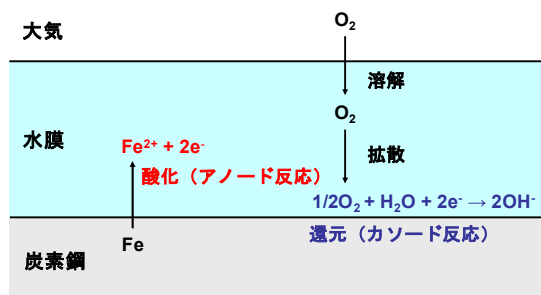


図 11 水膜/金属界面での炭素鋼の大気腐食反応

ここではこれら大気腐食プロセスに影響する因子である気象因子ならびに大気汚染因子について説明するとともに、大気暴露試験・腐食促進試験について述べる。

3.1 気象因子

気象因子で腐食プロセスに影響する因子としては、気温、湿度・結露、降雨の期間・量・頻度、風の速度・向きなどが挙げられる。

1) 気温

気温については、低温側は配管内部などに氷結さえ起こらなければ腐食に対する問題はない。一方高温側では、温度が高くなると、(3)式のアノード反応における金属の溶解速度は上昇するものの、水膜の形成を支配する相対湿度が温度の上昇とともに低下し、表面に形成する水膜の状況（厚さや分布）が変化し、金属の溶解が抑制される。また(4)式のカソード反応の主な因子である酸素の水膜中への溶解度も、温度の上昇とともに低下して腐食反応を起こりにくくする。

一般的に化学反応の速度定数は Arrhenius の式に従うことが知られている。Arrhenius の式は反応速度定数(kc)の温度依存性を表現する式で、(5)式で与えられる。

$$\ln kc = -E/RT + \ln A \quad (5)$$

ここで E は反応の活性化エネルギー(kJ/mol)、 R は気体定数(8.314 J/mol・K)、 T は絶対温度(K)、 A は定数である。この式は、すべての化学反応では種々の温度における kc の自然対数($\ln kc$)と絶対温度の逆数($1/T$)の間には直線関係が成立し、その勾配から活性化エネルギー E が求められることを示している。図 12 にその求め方を示す。○印が各温度の逆数における $\ln kc$ を示し、これらのデータ点を内挿した直線の勾配が E を与える。

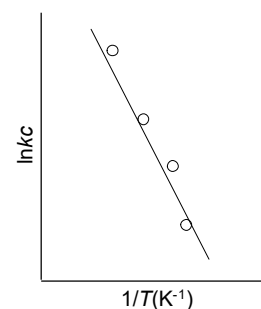


図 12 腐食速度と温度の逆数の関係

炭素鋼の腐食反応が一次反応で、腐食速度が炭素鋼の質量(V)減少の時間変化、すなわち $(-dV/dt)$ は反応速度定数を kc とすれば、(6)式に示す一次反応式で与えられる⁸⁾。

$$-dV/dt = kcV \quad (6)$$

炭素鋼の腐食速度(溶解速度)は(6)式から kc に比例し、(7)式で与えられる。温度 T_1 と T_2 における反応速度定数を k_1 と k_2 とすると

$$\ln(k_1/k_2) = E(T_2 - T_1) / (RT_1T_2) \quad (7)$$

(5)式の E が 50 kJ/mol であるとき、 k_1/k_2 は2、すなわち年間平均気温が2倍になると腐食速度は2倍になることを示唆する。増子が示した炭素鋼の大気腐食の日本国内の等腐食地図では⁹⁾、九州南部での炭素鋼の腐食速度は北海道南部での炭素鋼の腐食速度の約2倍である。なお九州南部と北海道南部の年間平均気温比は約2倍で、大気腐食の反応速度の活性化エネルギーが 50 kJ/mol であることを示唆する。ただし、これは日本国内での比較であり、世界の寒冷地域と温暖・熱帯地域での炭素鋼の腐食速度を調べた結果¹⁰⁾では、単純な関係は得られていない。これは他の腐食要因が気温よりも強く影響しているためである。

2) 湿度・結露¹¹⁾

湿度と結露は金属表面への水の供給源である。相対湿度(Relative Humidity: RH)は大気気温 $t^\circ\text{C}$ で含む水蒸気圧 $p_1(t)$ と、その気温で含む得る水蒸気圧(飽和水蒸気圧と呼ぶ) $p_1^0(t)$ との比 $p_1(t) / p_1^0(t)$ を%表示にしたものである。例えば 20°C では、飽和水蒸気圧 $p_1^0(20)$ は 2338 Pa であり、水蒸気圧が 1403 Pa であるとき相対湿度は 60% となる。昼間にこの $20^\circ\text{C}60\%RH$ の大気を箱に密閉し、夜間にその箱の気温が 10°C まで低下したとすると、 10°C での飽和水蒸気圧 $p_1^0(10)$ は 1237 Pa であるから、この箱内の相対湿度は $RH = (1403/1237) \times 100 = 113\%$ になるはずである。しかし相対湿度は 100% 以上になれないので、 1237 Pa 以上の水蒸気は液体の水、凝縮水となる。この現象が結露であり、 10°C の飽和水蒸気圧から超過した 166 Pa 分の水蒸気 1.3 g/m^3 が凝縮

水として箱の壁面に結露する。この結露による水膜形成とその分布状況を図13に模式的に示す。腐食には結露の継続期間、量、頻度、分布状態が問題となる。結露現象においては温度の絶対値よりも温度変化・変動、そして温度差がポイントとなる。

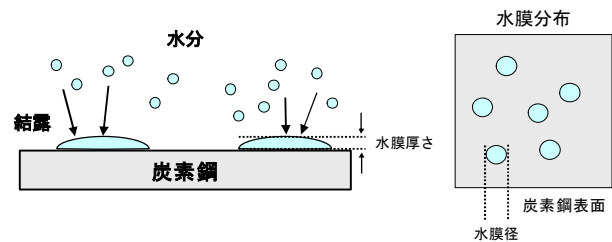


図13 結露による水膜形成と水膜分布の模式図

3) 降雨と風

降雨は湿度・結露現象とともに重要な水の供給源である。降雨期間と結露期間の和は金属表面における水膜形成時間、すなわち濡れ時間を決定し、その長さは腐食プロセスに重要な影響を与える。一方降雨は金属表面に付着した海塩粒子・エアロゾル粒子、そして表面に形成した金属の腐食生成物の一部を洗い流し、表面に起きた腐食プロセスを緩和するというプラスの効果も有している。

風は金属表面に海塩粒子・エアロゾル粒子ならびに大気汚染ガス成分を供給し、金属の腐食プロセスを促進する効果を有している。特に風向きと流れの乱れが問題となる。

3.2 大気汚染因子

大気汚染因子で腐食プロセスに影響する因子としては、海塩粒子、エアロゾル粒子、大気汚染ガス成分などが挙げられる。

1) 海塩粒子

海塩粒子の起源は、海上(特に海岸付近)で波頭に発生する泡が破裂して形成される海水の液滴である。発生した海塩粒子のほとんどが風に乗って運ばれることから、風向、風力、海岸線からの距離(離岸距離)、海面からの高さ、障害物の有無によってある地点に飛来する量が決定される。海塩粒子の粒径は $5\sim 20 \mu\text{m}$ が主

体である¹²⁾。その主成分は、塩化ナトリウム NaCl と塩化マグネシウム MgCl₂ で、少量成分として硫酸カリウム K₂SO₄、塩化カルシウム CaCl₂ などがある。結露は清浄な表面では相対湿度が 100% 以上になったときに起こる現象であるが、NaCl が付着した表面では NaCl の飽和水溶液の水蒸気圧 (20°C で 1775 Pa) になったとき、すなわち相対湿度が 76% になったとき結露が起こる。この現象が化学凝縮による水膜形成であり、潮解とも呼ぶ。そして MgCl₂ ではこの化学凝縮が起こる相対湿度は 34% である。このように海塩粒子が付着すると、相対湿度が 100% にならなくとも結露が起こり、腐食が始まるので注意が必要である。図 14 に海塩粒子の付着により起こる化学凝縮による水膜形成を模式的に示す。また表 1 に代表的塩粒子が化学凝縮を起こす相対湿度をまとめる¹³⁾。

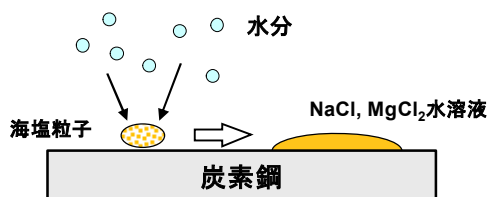


図 14 化学凝縮による水膜形成の模式図

表 1 塩の飽和水溶液と平衡する空气中相対湿度¹³⁾
(化学凝縮を起こす相対湿度)

塩粒子	相対湿度 (%)	備考
塩化ナトリウム	76	海塩粒子主成分
塩化マグネシウム	34	海塩粒子成分
塩化カルシウム	32	海塩粒子少量成分
硫酸アンモニウム	81	エアロゾル微粒子

2) エアロゾル粒子

大気中のエアロゾル粒子は粒径 2 μm 以下の微粒子 (平均径 0.5 μm) と 2 μm 以上の粗粒子 (平均径 7 μm) に分類される。一般に粗粒子はカルシウム分の多い土壌や鉱物が発生源の比較的腐食性の低い粒子なのに対し、微粒子は人間活動が発生源となる親水性の塩基性硫酸塩が主であり、水分の吸着量を増大させる。疎水性のエアロゾル粒子でも表面に付着すると水分の凝結核と

して作用し、低い相対湿度でも水分の凝縮が起こることがある。金属表面にすき間が形成されたとき起こる水分の凝縮を毛管凝縮と呼ぶ。エアロゾル粒子と金属表面のすき間に起こる毛管凝縮による水膜形成を模式的に図 15 に示す。

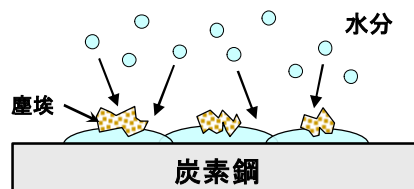


図 15 毛管凝縮による水膜形成の模式図

3) 大気汚染ガス成分

大気汚染の原因となるガス成分で、腐食を促進すると考えられるものとして、硫黄酸化物 SO₂、窒素酸化物 NO_x、オゾン O₃、塩酸ミスト HCl、塩素 Cl₂、アンモニア NH₃ が挙げられる。この中で、大気腐食で最も問題となるのは SO₂ であり、水膜中に溶解込み、硫酸を生成し、水膜を酸性化する作用がある。第 2 章図 8 で述べた水素イオンの還元反応の源となり、カソード反応を活性化し腐食を促進する。図 16 にこのカソード反応を主体とする腐食プロセスを図示する。

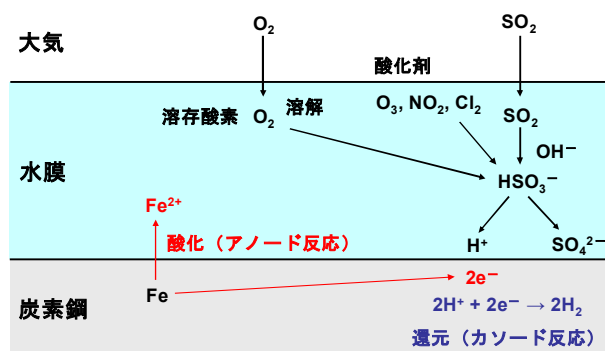


図 16 酸性水膜/炭素鋼界面で起こる腐食反応の模式図

3.3 腐食因子の腐食反応への総合的影響

このように大気腐食は温度、湿度などの気象条件により支配される材料表面の濡れ状態に加えて、大気中に存在する海塩粒子やエアロゾル粒子、硫黄酸化物ガスなどの大気汚染ガス成分により促進される。気象条件および汚染物質濃度は場所により異なるので、大気腐食の速度も世界各地で異なる。例えば、海岸地域では

海に近くなるにつれて、大気中の海塩粒子量が大きくなる。また工業地帯では一般的に SO_2 などの大気汚染ガスの濃度が高い。日本では大気汚染防止対策が進み、多くの工業地帯における SO_2 濃度は低減しているが、ヨーロッパでは未だ対策が進んでいない地域の影響が残っている。また最近では都市地域において、自動車などの排ガスによる SO_2 、 NO_x の腐食への影響が強くなっている。このように大気の種類により、金属材料の腐食挙動が異なるので、大気を次のように区分することがある。主なものとしては、臨海大気(marine)、工業大気(industrial)、都市大気(urban)、田園大気(rural)などがある。世界各国で行われた大気暴露試験結果では、腐食の厳しさは地域によって大きく異なるが、炭素鋼の腐食速度は大気の種類により表 2 のようにまとめられる¹⁴⁾。

表 2 炭素鋼の腐食速度と大気の種類との関係¹⁴⁾

大気の種類	腐食速度	
	腐食減肉量 ($\mu\text{m}/\text{year}$)	腐食減量 ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{year})$)
田園大気	4 - 6.5	31 - 51
都市大気	23 - 71	179 - 554
工業大気	26 - 175	203 - 1370
臨海大気	26 - 104	203 - 811

4. 大気暴露試験と腐食促進試験

4.1 大気暴露試験

標準的な大気暴露試験は、はがき大の大きさの試験片を、南向き、地上 70 cm 以上で、水平から $30^\circ \sim 45^\circ$ の傾斜を持つ暴露試験台に取り付けて実施する。スガ試験機本社ビル屋上にある暴露試験場での大気暴露試験の状況を図 17 に示す。



図 17 スガ試験機本社ビル屋上暴露試験場での大気暴露試験の状況

暴露試験後、試験片に生成した腐食生成物を機械的方法や化学的方法で除去し、質量を測定し、試験前との質量損失を求める。腐食速度は年間の表面積当たりの腐食減量($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{year})$)として表示するか、腐食減肉量($\mu\text{m}/\text{year}$)の形で求める。

4.2 腐食促進試験

大気暴露試験では、炭素鋼の腐食速度が暴露 1 年目の質量減少測定で $100 \sim 200 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{year})$ ¹⁵⁾と遅いために、結果を得るのに長時間かかる。そこでなるべく短時間で金属材料の大気中での耐食性を評価するため、あるいは表面処理材では腐食速度がさらに遅くなるためその効果を裸の金属材料または異なる表面処理と比較することを目的とした腐食促進試験が用いられる。腐食促進試験は、腐食環境を構成する物質の濃度、温度、相対湿度などの腐食因子を強めて、短時間で再現性もよく腐食データを得ることを目的として利用することが多い。主として材料間の優劣の比較や材料の確性試験、施した表面処理の品質管理等に用いることが多い。大気中での使用を目的として、めっき、塗装などを施した鋼材の相対的耐食性を求めるには有効である。次章では世界的に最も広く利用されている腐食促進試験であり、日本産業規格(JIS)を始め世界各国の規格に採用されている塩水噴霧試験について紹介する。

【参考文献】

- 8) 腐食防食協会腐食センター編、「Short Note 1 鋼の腐食速度と平均気温の関係」、腐食センターニュース No.043 (2007), 7p.
- 9) 増子昇、「さびのおはなし」、日本規格協会, (1995), 73 p.
- 10) スガウェザリング技術振興財団腐食研究委員会編、「グローバル大気腐食データベースの構築 (1.炭素鋼)」, スガウェザリング技術振興財団 (2011), 57p.
- 11) 腐食防食協会腐食センター編、「Q&A Half Time 結露」、腐食センターニュース No.026 (2003), 5p.
- 12) C. Leygraf, T. E. Graedel, Atmospheric Corrosion, Wiley Interscience (2000), 61p.
- 13) 腐食防食協会編、「金属の腐食・防食 Q&A 電気化学入門編」、丸善 (2002), 199p.
- 14) 参考文献 12), 282 p.
- 15) 参考文献 10), 77 p.