

## 論文の内容の要旨

論文題目 鉄鋼材料の大気腐食挙動と寿命予測に関する研究  
氏名 押川 渡

鉄鋼材料の大気腐食に及ぼす因子には、気温、相対湿度、降雨量等の気象因子と海塩、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>等の大気汚染因子が挙げられる。前者は金属表面に水膜を形成する要素であり、後者は水膜に溶解しその水膜特性を左右し、結果として、金属表面の濡れ時間に大いに関与する。

通常の大気腐食試験では雨に濡れやすい屋外での試験が一般的である。屋外において降雨は直接、表面に水分を供給して濡れを生じさせる作用と同時に、表面に付着している海塩等の汚染物質を洗浄する作用の2つが指摘されている。しかしながら、実際の鋼構造物では雨に濡れやすい部位や濡れにくい部位もあり、構造部位別に環境が異なるので、一般的な屋外大気腐食試験では十分に評価されない場合もある。

大気腐食では水溶液環境と異なり薄い水膜下での腐食挙動のため、通常の大気腐食試験の手法を適用することが難しい。雨に濡れにくい環境では、さらに水膜厚さが薄くなり測定手法も極めて限定される状況にある。しかし、最近、このような薄い水膜下において、時々刻々変化する腐食挙動をモニタリング可能なFe-Ag対からなるACMセンサが開発された。

本研究では、雨に濡れにくい環境下における炭素鋼の腐食挙動を明らかにすることが目的である。まず、金属表面に形成される水膜特性を熱力学的に検討し、水膜組成と水膜厚さを算出する手法を検討した。また、実際の屋外および雨のかかりにくい環境下において長期の大気腐食試験を行なうとともに、ACMセンサを利用したモニタリングにより炭素鋼の腐食挙動を検討したものである。

第 1 章では、大気腐食の概要について本研究の目的について述べた。

第 2 章では、大気腐食を最も特徴づける水膜特性について検討し、水膜の組成と水膜厚さを熱力学的に算出する手法を提案した。大気腐食と水膜厚さに関しては、Tomashov が提案したモデル、すなわち水膜厚さが厚くなるにしたがい、「乾き大気腐食」「湿り大気腐食」「濡れ大気腐食」「浸漬腐食」と分類されるモデルがよく知られており、腐食速度が最大になる水膜厚さは  $1\ \mu\text{m}$  と報告されているが、その根拠は示されていない。

実環境下では、降雨以外に海塩等の強電解質が表面に付着することで、周囲の相対湿度に応じて吸湿や乾燥を繰り返し、水膜厚さが変化し、それに伴い濃度も変化することとなる。そこで、海塩の主成分である塩化物イオンを含む種々の単独の水溶液と平衡する大気の相対湿度を平均活量係数から算出した。塩化物水溶液の種類に関係なく、大気と平衡する相対湿度は塩化物イオン濃度が決定すれば求まることがわかった。この手法は、海塩を NaCl-MgCl<sub>2</sub>系とみなし、海塩中の塩化物イオン濃度と相対湿度の関係を求めることで、海塩のような多成分系にも適用可能であることを示した。

また、吸水してできる水溶液の密度と組成の関係をを用いて水膜厚さを推定した。海塩が付着してできる水膜厚さは、海塩付着量 ( $W_s$ ) が  $10^{-2}\text{g/m}^2$  以上であれば、 $W_s$  に比例して増加する。例えば  $W_s=1\text{g/m}^2$  の場合、NaCl が溶解する RH75% 以上では、 $3\sim 30\ \mu\text{m}$  であるのに対し、RH75% 以下では  $0.3\sim 0.7\ \mu\text{m}$  に留まる。さらに、腐食速度と水膜厚さについても検討した結果、Tomashov モデルと全体的な傾向は一致していたが、腐食速度が最大になる水膜厚さは、Tomashov の約  $1\ \mu\text{m}$  に対し、水膜厚さ約  $56\ \mu\text{m}$  で  $0.28\text{mm/y}$  になることを示した。それ以上の水膜厚さでは約  $0.16\text{mm/y}$  とほぼ一定であり、浸漬腐食状態と同程度の腐食速度になることを明らかにした。

第 3 章では、大気腐食モニタリング用の各種センサに関して現状を簡単に解説した。大気腐食のモニタリングには少なくとも 1 年以上の測定が必要であり、使用する装置も長期間の使用に耐えられるものでなければならない。現在、比較的良く使用されているセンサは ACM センサと交流インピーダンス法である。ACM センサは、対象とする金属をアノードとし、カソードには異なる種類の金属を採用し、両極間に流れるガルバニック電流をモニタリングするタイプである。それに対し、交流インピーダンス法は同種対の 2 枚の金属間に  $10\text{mV}$  程度の交流電圧を印加し、その時のインピーダンスと位相差を測定するものであり、低周波数側で腐食速度、高周波数側で溶液抵抗を求めることができる。いずれのセンサにおいても、環境のモニタリングは可能であるが、実際の腐食量との相関に関する定量的な検討が必要である。今後は、腐食速度、濡れ時間だけでなく、飛来海塩粒子量、海塩付着量、水膜の pH 等の環境因子のモニタリングを含めた総合的なモニタリングシステムの確立が望まれる。

第 4 章では、降雨がかかりにくく水膜厚さが薄い屋内と降雨の影響のある屋外における炭素鋼の腐食挙動を検討した。水溶液腐食と異なり大気腐食では水膜厚さが薄いため、測定手法も限定される中、Fe と Ag の異種金属からなる ACM センサおよび微小重量変化を測定可能な QCM センサを利用した。

屋内では、一般的に腐食速度は小さいが、これは雨がかからないことおよび外部からの海塩等の付着物の侵入が少ないことによるものである。そのような環境下では特に高性能のセンサが重要である。ACM センサと QCM センサを同時に利用することで、RH と海塩付着量 ( $W_s$ ) の影響について検討した。RH が高いほど、 $W_s$  が多いほど腐食量が大きくなることを示した。また海塩付着量や湿度条件などの環境条件に依らず、ACM センサ出力の平均日電気量が求まれば、炭素鋼の腐食速度を推定できることがわかった。これらの関係は、スチールハウス等の屋内環境に使用される部材の寿命予測にも適用されている。

屋外においては、地理的および季節の影響のため、気温、相対湿度、飛来海塩量等の環境因子の変動が大きく、降雨の影響も大きい。かつ、1 日の間でも夜間と日中では大きく異なるなど、時々刻々変化しているのが常であり、それに伴い、表面の濡れ状態も変化している。環境因子のうちで最も腐食に影響を与える海塩粒子の測定において、飛来量が同じでも降雨による洗浄作用が少ない箇所の付着量は最大  $0.3\text{g/m}^2$  に達するのに対し、降雨の当たる箇所では 1 日あたり  $0.01\text{g/m}^2$  程度である。これら種々の環境因子の影響を ACM センサで利用することで評価した。ACM センサを利用することで、時々刻々変化する腐食状況のモニタリングに有効なこと、および海塩付着量を推定できること、さらにセンサ出力を解析することで降雨・結露・乾燥時間が求められることを示した。また ACM センサ出力は降雨の影響を多少受けるが、降雨時のセンサ出力を 20% と仮定すると、海洋環境であればセンサ出力から炭素鋼の腐食速度が推定できることを示した。

第 5 章では、長期の腐食量を短期間の腐食量から予測する手法について検討した。暴露期間が長期になると一般に腐食速度は低下する傾向にあるが、これは表面に生成する腐食生成物 (さび) の影響である。そこで、実際の長期暴露試験の腐食量を短期暴露試験の腐食量の積算量と比較することで、腐食生成物の抑制効果について検討した。環境の厳しい場合は腐食生成物の抑制効果がみられないが、抑制効果がある場合は、長期間の腐食量は、短期間の腐食量の積算値の平方根で予測可能であることが明らかとなった。したがって、実験室試験あるいは ACM センサによる短期間の腐食量を積算することで、長期の腐食量の予測が可能である。

以上のように、大気環境中での薄い水膜は、金属表面に海塩が付着し、周囲の相対湿度に応じて吸湿して形成される。SO<sub>x</sub> 等の汚染物質はその水膜に溶解することで水膜の組成に影響を及ぼすものの、腐食速度は水膜厚さに依存することが判明した。すなわち、海塩が支配因子であり、飛来量ではなく、付着量が重要であることを明らかにした。海塩の付着量には、飛来量も関係するが、降雨による洗浄も影響を及ぼす。また構造物の部位にも依存して付着量は変化する。本研究では、海塩付着量の経時変化を ACM センサで追跡したが、その精度は充分とは言い難い。海塩付着量の経時変化、飛来量との関係、降雨の影響等を検討できる新センサの開発は今後の課題である。