

第 3 章 腐食試験

第 1 節 大気暴露試験の概要と試験データの活用

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 構造材料研究センター
片山英樹

1. はじめに

インフラ構造物に使用される多くの材料は大気環境にさらされており、気温や相対湿度、降雨、日射などの影響を大きく受けている。したがって、これらの材料を使用する・選定する際には、事前に適切な腐食試験によって材料の長期耐食性の調査が行われる。また、さらなる長寿命化やライフサイクルコスト低減のため、高耐食性材料の新規開発においてもその性能評価のために腐食試験が実施される。これらに対応する代表的な腐食試験として、腐食促進試験や大気暴露試験があげられる。腐食促進試験は腐食を加速させることができるため、短時間で結果を得ることができる大きなメリットがあるが、試験条件によっては実環境での腐食挙動や腐食形態と異なることが指摘されている¹⁾。一方、大気暴露試験は自然環境で腐食試験を行うため、結果を得るまでに非常に時間はかかるものの、腐食挙動は実態と対応しており、信頼性の高い腐食試験法として従来から用いられている。大気暴露試験では、試験を行った場所での材料の経時的な劣化情報を得ることができ、近年ではこれらのデータを用いて、種々の研究が進められている。

本稿では、日本産業規格(JIS, Japanese Industrial Standards)で規定されている大気暴露試験について概説するとともに、大気暴露試験で得られるデータの活用例について紹介する。

2. 大気暴露試験

2-1. 試験方法

JIS Z 2381「大気暴露試験方法通則」²⁾に規定されている大気暴露試験方法には、直接暴露試験、遮蔽暴露試験、ガラス越し暴露試験、ブラックボックス暴露試験があり、以下ではそれぞれについて概説するとともに同時に実施する主な評価項目についても説明する。

(1) 直接暴露試験

直接暴露試験は最も一般的に行われている暴露試験で、南面向き・一定の角度に設定された架台に試験片が取り付けられている。直接暴露試験の一例を図 1 に示す。この例では、45° に傾斜させた暴露架台に試験片が取り付けられている。この試験では、設置された試験片が日照、降雨、風などの大気環境因子の影響を直接的に受ける方法である。海浜地域では、さらに海からの飛来塩分の影響も受ける。

(2) 遮蔽暴露試験

遮蔽暴露試験は図 2 に示すように、遮蔽構造物の下に設置した暴露架台に試験片を取り付け、降雨や日光の直接の影響を避けた状態で行う腐食試験である。図 2 では試験片は水平に取り付けられているが、直接暴露試験のように角度をつけて設置する場合もある。遮蔽構造物は南北方向に風が抜ける構造となっており、海浜地域のような海から飛来する海塩粒子の影響がある地域では、試験片表面に海塩が蓄積し、非常に厳しい腐食環境となる。

(3) ガラス越し暴露試験

図3に示すガラス越し暴露試験では、上面を板ガラスで覆った試験箱内に試験片を取り付けて腐食試験を行う。そのため、遮蔽暴露試験と同様に試験片は雨、雪、風などの直接的な影響を受けない。遮蔽暴露試験との大きな違いは、上面が板ガラスであるために太陽光の影響を受ける点である。紫外線や温度の影響を受ける試験片の化学的・物理的性質、性能変化を調査する場合に有効な試験方法といえる。

(4) ブラックボックス暴露試験

ブラックボックス暴露試験では、図4に示すようにすべての面の内側と外側を黒色に処理した底のある金属製試験箱の上面に試験片を取り付けて腐食試験を行う。この試験は、金属試験箱の蓄熱効果に伴う温度上昇による試験片の化学的性質や物理的性質、性能への影響を調査する場合に用いられる方法で、太陽光によって高温になる建物の屋根、自動車などに使用される材料や製品の性能評価に有効とされている。

2-2. 評価項目

所定の期間、大気暴露試験を行った試験片については、JIS Z 2383「大気環境の腐食性を評価するための標準金属試験片及びその腐食度の測定方法」³⁾に従って各種評価を行う。以下では、代表的な項目について示す。

(1) 外観観察

所定の期間、大気暴露試験を行った後に採取された試験片について、デジタルカメラなどにより外観観察を行う。試験片が両面とも大気暴露環境にさらされている場合には、対空面(表)及び対地面(裏)にわけて観察する。図5に大気暴露試験後の試験片の外観観察結果の一例を示す⁴⁾。これは一般財団法人日本ウェザリングテストセンター(以下、JWTTC)・銚子試験場で10年間大気暴露試験を行った炭素鋼(SM490A)の外観写真である。(a)が直接暴露試験、(b)が遮蔽暴露試験の結果であり、2-1で述べたように海浜地域では海からの海塩粒子の影響を大きく受けるため、遮蔽暴露試験での炭素鋼の腐食が大きいことがわかる。

(2) 質量測定

大気暴露試験前後での試験片について、1mgの単位で質量測定を行い、その質量差から暴露試験期間での腐食量を測定する。試験片の個体差の影響を減らすため、一般的に質量測定は複数枚の試験片の平均値をとる。大気暴露試験後の試験片の質量測定は、JIS Z 2383³⁾及びISO 8407「Corrosion of metals and alloys - Removal of corrosion products from corrosion test specimens」⁵⁾に記載の方法で腐食生成物の除去処理を行った後に実施する。腐食度 r_{corr} を算出する場合は、大気暴露試験前後での試験片の質量差(腐食量)から、以下の式に従う。

$$r_{\text{corr}}(\text{mm/y}) = D_m / (A \cdot \rho \cdot t) \cdot 10$$

ここで、 D_m : 腐食量 (mg)、 A : 試験片の表面積 (cm^2)、 ρ : 試験片の材料密度 (g/cm^3)、 t : 暴露期間 (year) である。

(3) 断面観察

大気暴露試験片に対し、さらに詳細解析を行う場合、サンプリングした試験片を用いて断面観察などを行う。代表的な解析としては、金属の場合、金属顕微鏡による断面観察やラマン分光による腐食生成物の分析、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA, Electron Probe Micro Analyzer)による断面の元素分布測定などが実施される。

(4) 気象因子及び環境汚染因子の測定

大気暴露試験は、数年間実施するのが通例であり、また、大気腐食は屋外の多くの気象因子の影響を受けるため、各暴露試験場所での気象因子(気温や相対湿度、日射量、降雨(雪)量など)及び環境汚染因子の調査も行う。環境汚染因子としては、JIS Z 2382⁶⁾「大気環境の腐食性を評価するための環境汚染因子の測定」に従って大気中の二酸化硫黄および海塩粒子量の測定が実施される。

3. 大気暴露試験データの活用

3-1. 耐食性評価

大気暴露試験は一般に数年以上行うため、試験環境における試験片の腐食量の経時的なデータを得ることができる。したがって、時間に対する腐食量のグラフから暴露した材料の長期耐食性評価を行うことができる。また、同時期に同じ環境下で数種類の材料の暴露試験を開始することにより、それぞれの材料の耐食性の比較や添加した合金元素の効果などの情報も得ることができる。図 6 に JWTC・宮古島試験場で電解鉄(Fe)をベースに Ni を 1、3、5wt%添加した Fe-Ni 合金の直接暴露試験の結果⁷⁾を示す。Ni 添加により腐食量は大きく抑制され、その効果は Ni 添加量に比例して増大している。また、図 7 に同じ試験場で同時期に開始した Fe-3wt%Cr、Fe-5wt%Cr、Fe-3wt%Ni、Fe-5wt%Ni の直接暴露試験の結果を示す。Fe-Cr合金に比べて、Fe-Ni 合金の耐食性の方が高いことを示しており、宮古島の直接暴露環境では耐食性を向上させる元素として Ni の方が適していることを示唆している。

3-2. 腐食量予測

大気腐食挙動と環境因子との関係は古くから研究されており、大気暴露試験で得られた腐食量データと環境データから大気腐食レベルや腐食速度を予測する技術の提案がされている。例えば、ISO9225⁸⁾では ISO9223⁹⁾で規定された環境因子(温度、相対湿度、濡れ時間、付着塩分量、SO_x)をもとに大気腐食性を推定する腐食予測式(Dose Response Function)が提案されている。ただし、この腐食予測式は太平洋地域よりも欧州地域での暴露試験データを多く反映しているため、海塩粒子の影響が強く、SO₂の影響が比較的低い日本を含むアジア地域や豪州では合わないことが指摘されている¹⁰⁾。

紀平ら¹¹⁾は、堀川ら¹²⁾の経験式をもとに提案された腐食予測式のパラメータに対し、濡れ時間(TOW)×飛来海塩量×化学反応におけるアレニウスの温度効果の掛け算に、濡れ時間に対する風による乾燥効果、硫酸化物の高飛来塩分環境での抑制効果を導入して定式化し、耐候性鋼橋梁の内桁の腐食量の予測モデル式を提案している。

また、鹿毛ら¹³⁾も、2種類のニッケル系高耐候性鋼について全国で3～5年間覆い付

き暴露試験を行った結果および温度、湿度、塩分量を調節した実験室での再現腐食試験の結果から、堀川ら¹²⁾の経験式をベースとした腐食量予測式を作成している。

3-3. 機械学習を活用した腐食量予測

大気腐食は種々の環境因子の影響を受けながら進行する現象であるため、環境データから腐食を予測することができれば、腐食劣化の程度や速度を低コストかつ簡便に予測することが可能となる。しかしながら、大気腐食速度に対する各環境因子の影響は非常に複雑で環境データから単純に腐食速度を表現することが難しい。このような場合、アルゴリズムが公開されて使いやすくなってきた機械学習の利用が有用であることが知られている。機械学習を活用する場合、環境データと腐食量を関連づけて予測モデルを構築する必要があるが、大気暴露試験は、一般的に年単位で試験片をサンプリングするため、腐食量データも環境データも年平均のデータとなる。環境データを年平均にした場合、地域による差が小さくなり特徴が出にくくなるため、年平均の環境データから構築した腐食予測モデルの精度は十分でないと考えられる。したがって、より精度を高めるには短い時間間隔での腐食量データと環境データが必要となるが、腐食量はさびを除去した後の試験片重量から求めるため、暴露試験時間が短すぎると場所によっては腐食量が少なく、さびの除去方法や除去状況に腐食量が大きく左右される可能性が出てくる。そこで、大気暴露試験を1か月間として、得られる腐食量のデータと環境データに機械学習を適用して、環境データから腐食環境を予測するモデルを提案する。

3-3-1. 腐食予測モデルの構築

腐食量データには、炭素鋼を全国6か所で月ごとに一年間暴露試験を行った結果を用い¹⁴⁾、環境データは、それぞれの地域の気象台の気温、降水量、日照、風向・風速、相対湿度などの11種類の月別気象データおよび暴露試験と同時に測定した飛来海塩量、SO₂濃度を用いた。図8に月ごとの腐食量のグラフを示す。腐食量は地域や季節によって大きく変動し、夏期に腐食量が大きい傾向が見られる。また、沖縄県の西原町と宮古島市では、2013年10月と2014年7月に非常に大きい腐食速度を示しているが、これは台風の影響によるものである。台風時は海水が巻き上げられ、塩を多く含んだ雨や風の影響が広範囲に広がる。

機械学習には、飛来海塩量のデータが欠損した1データを除く71データを用い、そのうち63データを訓練データ、残りの8データをテストデータとした。機械学習のモデルには、線形モデルのLasso、決定木モデルのDecision Tree、アンサンブルモデルのRandom Forest、Gradient Boostingを用いた。訓練データを用いてそれぞれの学習モデルで腐食予測モデルを構築し、その後、テストデータで構築した腐食予測モデルの検証を行った。その結果、本研究でのデータセットに対してはアンサンブルモデルのRandom Forestが最も適した機械学習モデルであると判断した¹⁵⁾。Random Forestによる予測残差プロットを図9に示す。このプロットは、横軸に実測値(目的変数)、縦軸に予測値をプロットしたものであり、実測値と予測値の相関が非常に高いことがわかる。

3-3-2. 腐食予測モデルの検証

構築した腐食予測モデルを検証するため、実際の屋外環境で炭素鋼の大気暴露試験を1ヶ月間行った。検証は、大気暴露試験を行った場所での環境データの1ヶ月平均値を用いて、腐食予測モデルにより予測した腐食量と実際の大気暴露試験による腐食量とを比較することにより行った。

大気暴露試験は、千葉県銚子市内の3つの橋梁(銚子大橋、西水道橋、50147-1号橋)で行った。試験片は図10に示すように、降雨の影響を受ける橋梁のウェブに3枚ずつ設置した。暴露試験後にすべて回収し、腐食生成物を除去後、重量測定を行った。暴露試験で得られた腐食量は、50147-1号橋、銚子大橋、西水道橋の順に高くなっており、これは、同期間でドライガーズ法により測定した飛来海塩量の順番とよく対応していた。

腐食予測モデルで用いた環境データについて、飛来海塩量はドライガーズにより得られた値を用いた。しかしながら、気温や相対湿度などのそれ以外の環境データについては、それぞれの橋梁での測定が難しかったため、国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構が提供しているメッシュ農業気象データシステム¹⁶⁾のデータを用いた。これは、国内約1500か所の気象観測地点での気象データをもとに、標高の違いなどを考慮して気象データを空間補間できるシステムで、これにより、およそ1km四方のエリアを基準地域メッシュとして、緯度と経度から全国の所定の地点の環境データを得ることができる。得られる環境要素としては、日平均気温、日積算降水量、日照時間などをはじめとして13種類あり、気象観測地点で観測されない日平均相対湿度などの情報も含まれている。大気暴露試験を行った期間の環境データを用いて、腐食予測モデルから作成した銚子市の腐食予測マップを図11に示す。暴露試験を行った3つの橋梁があるエリアの環境データから予測した腐食量と実際の橋梁での暴露試験による腐食量とを比較した結果、飛来海塩量の影響の大きい50147-1号橋や銚子大橋では実測値と推定値とが比較的近い値を示した。しかしながら、内陸部の西水道橋では推定値の方が倍以上の値となっており、今回構築した腐食モデルでは過大評価してしまうことがわかった¹⁵⁾。内陸での推定値と実測値との差が大きくなった要因としては、腐食予測モデルの構築に用いた腐食データの暴露試験場所が海浜地域に偏っている点、機械学習に用いたデータ数が少ない点などがあげられる。この点については、腐食予測モデルの精度を上げるために必要な課題である。

4. おわりに

本稿では、JISで規定されている大気暴露試験方法について概説するとともに、大気暴露試験で得られるデータを活用した研究例を紹介した。

大気暴露試験は材料の劣化試験を行う上で、非常に確実で、適切に評価すれば信頼性の高いデータを得ることができる。しかしながら、結果を得るまでに試験時間を要するため、大量のデータを収集することは容易ではない。最近では、スパースモデリングやベイズモデリングといった少量のデータでも機械学習の適用を可能とする手法が出てきており、大気暴露試験データの活用に対して新たな展開が期待される。

参考文献

- 1) 梶山浩志ら: *Zairyo-To-Kankyo*, 55(8), 356 (2006).

- 2) JIS Z 2381:「大気暴露試験方法通則」, (2017).
- 3) JIS Z 2383:「気環境の腐食性を評価するための標準金属試験片及びその腐食度の測定方法」, (1998).
- 4) 物質・材料研究機構: 腐食データシート, No.3C (2014).
- 5) ISO 8407: 「Corrosion of metals and alloys - Removal of corrosion products from corrosion test specimens」, (2021).
- 6) JIS Z 2382:「大気環境の腐食性を評価するための環境汚染因子の測定」, (1998).
- 7) 物質・材料研究機構: 腐食データシート, No.1C (2010).
- 8) ISO 9225: 「Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Measurement of environmental parameters affecting corrosivity of atmospheres」, (2012).
- 9) ISO 9223: 「Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Classification, determination and estimation」, (2012).
- 10) 須賀茂雄: 表面技術, 62(1), 30 (2011).
- 11) 紀平 寛ら: 土木学会論文集, 780(I-70), 71 (2005).
- 12) 堀川一男ら: 防蝕技術, 16(4), 153 (1967).
- 13) 鹿毛 勇ら: *Zairyo-To-Kankyo*, 55(4), 152 (2006).
- 14) 篠原 正: 防錆管理, 61(7), 245 (2017).
- 15) 松波成行ら: 土木学会論文集 A1(構造・地震工学), 75(2), 141 (2019).
- 16) 大野宏之ら: 生物と気象, 16, 71 (2016).



図1 直接暴露試験.



図2 遮蔽暴露試験.



図3 ガラス越し暴露試験(日本ウェザリングテストセンターより写真提供).



図4 ブラックボックス暴露試験(日本ウェザリングテストセンターより写真提供).

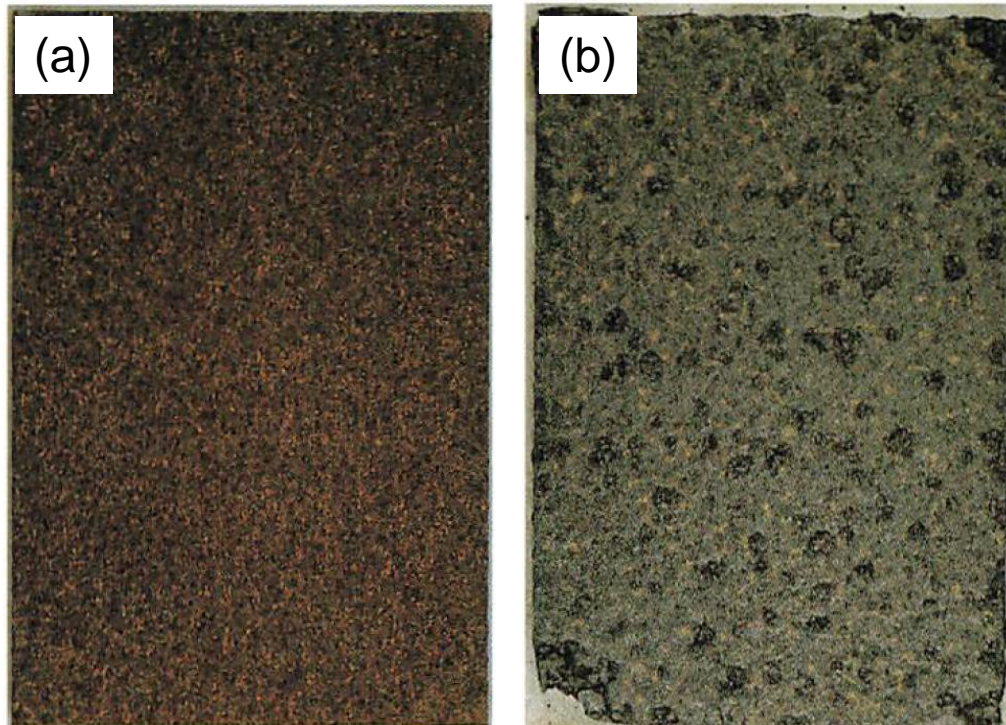


図5 日本ウェザリングテストセンター・銚子試験場で10年間大気暴露試験を行った炭素鋼(SM490A)の外観写真: (a)直接暴露試験, (b)遮蔽暴露試験.

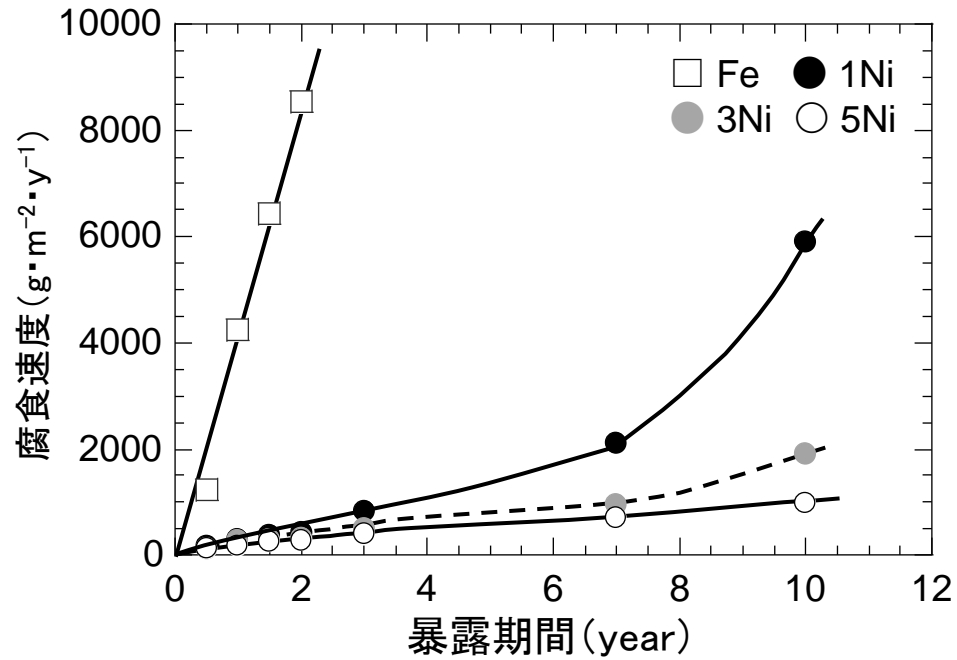


図6 日本ウェザリングテストセンター・宮古島試験場におけるFe-Ni合金の暴露試験結果.

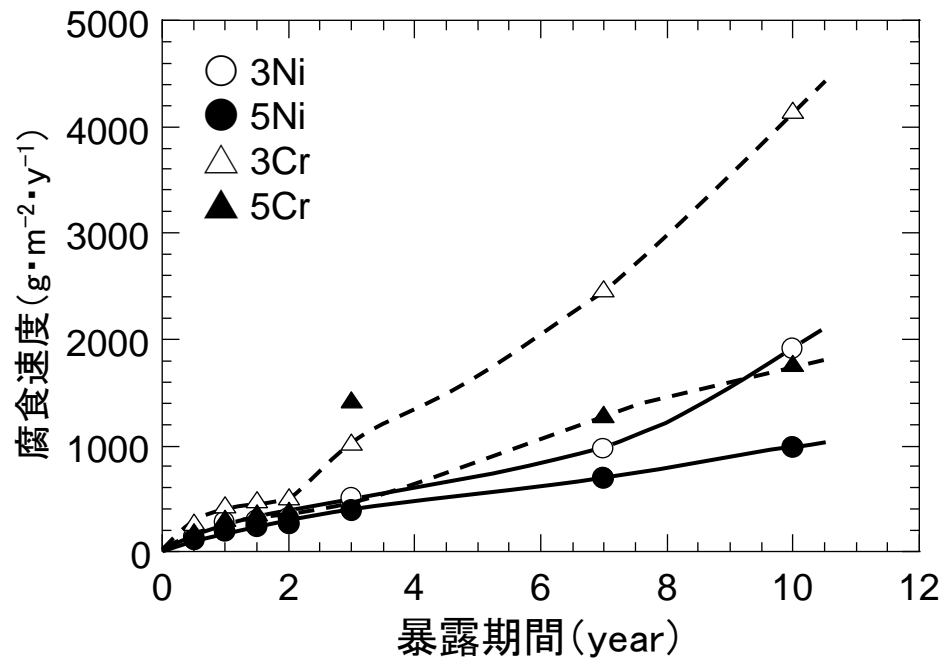


図7 日本ウェザリングテストセンター・宮古島試験場におけるFe-3wt%Cr、Fe-5wt%Cr、Fe-3wt%Ni、Fe-5wt%Niの暴露試験結果.

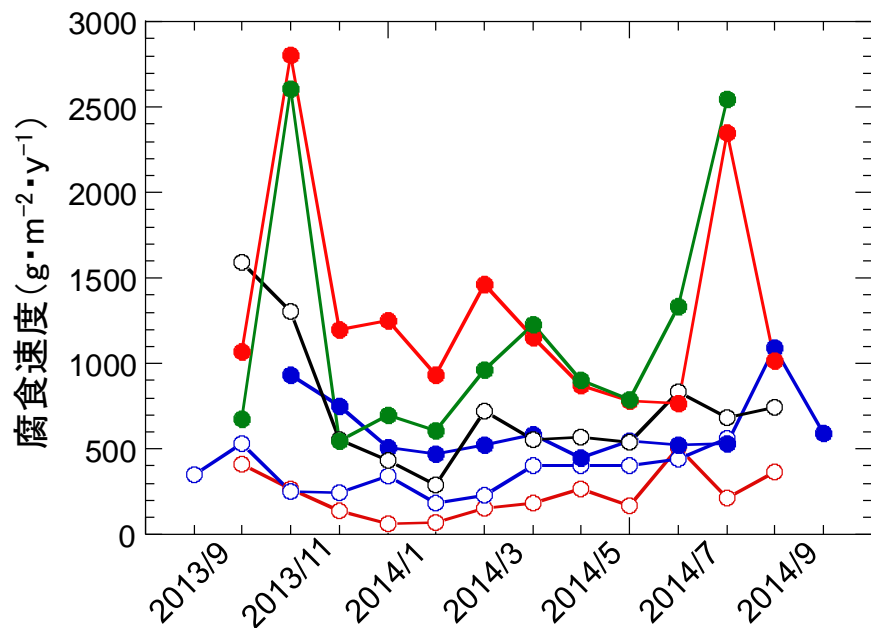


図8 国内6か所で月ごとの暴露試験を行った時の各地域での月別腐食量: ○つくば, ○銚子, ○清水, ●福岡, ●西原, ●宮古島.

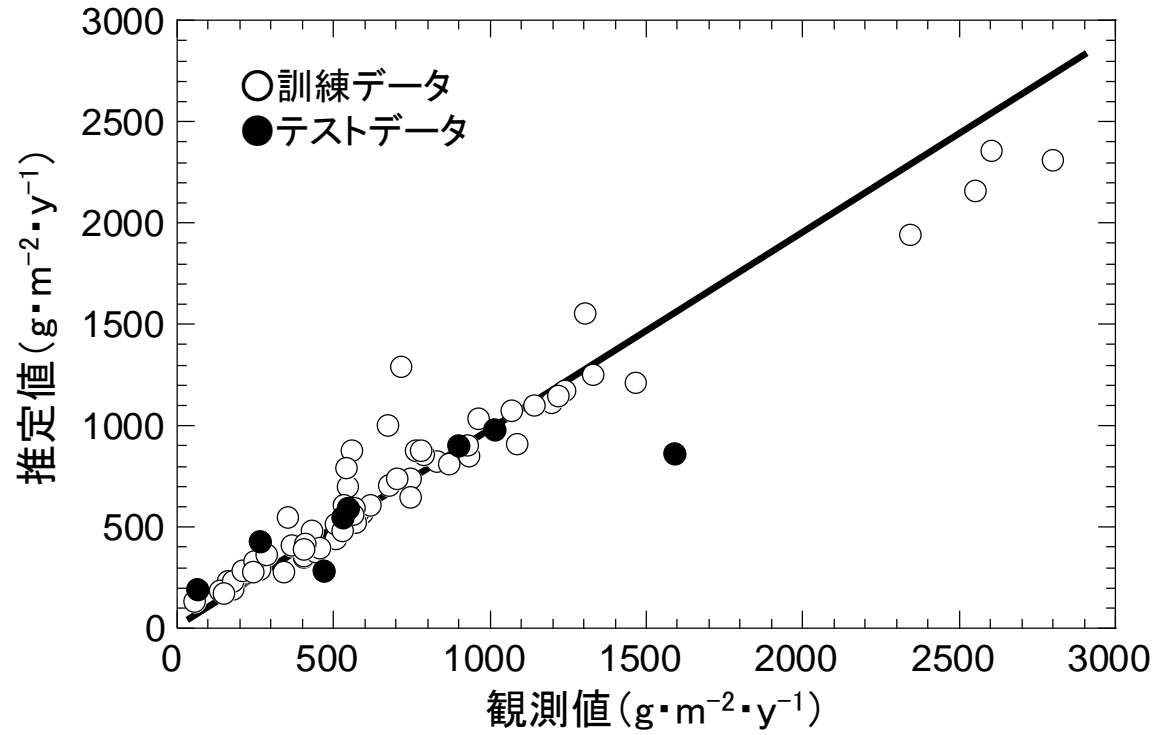


図9 Random Forestによって構築した腐食予測モデルの予測残差プロット.

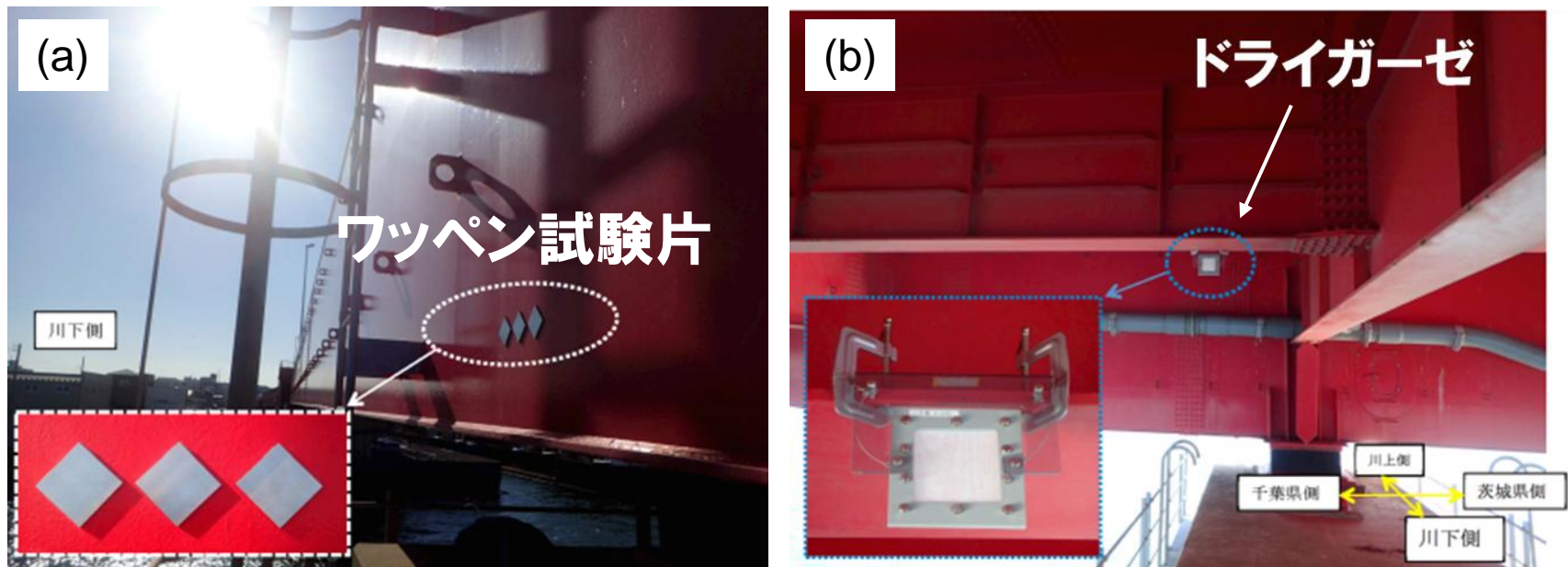


図10 千葉県銚子市内の橋梁での暴露試験状況.

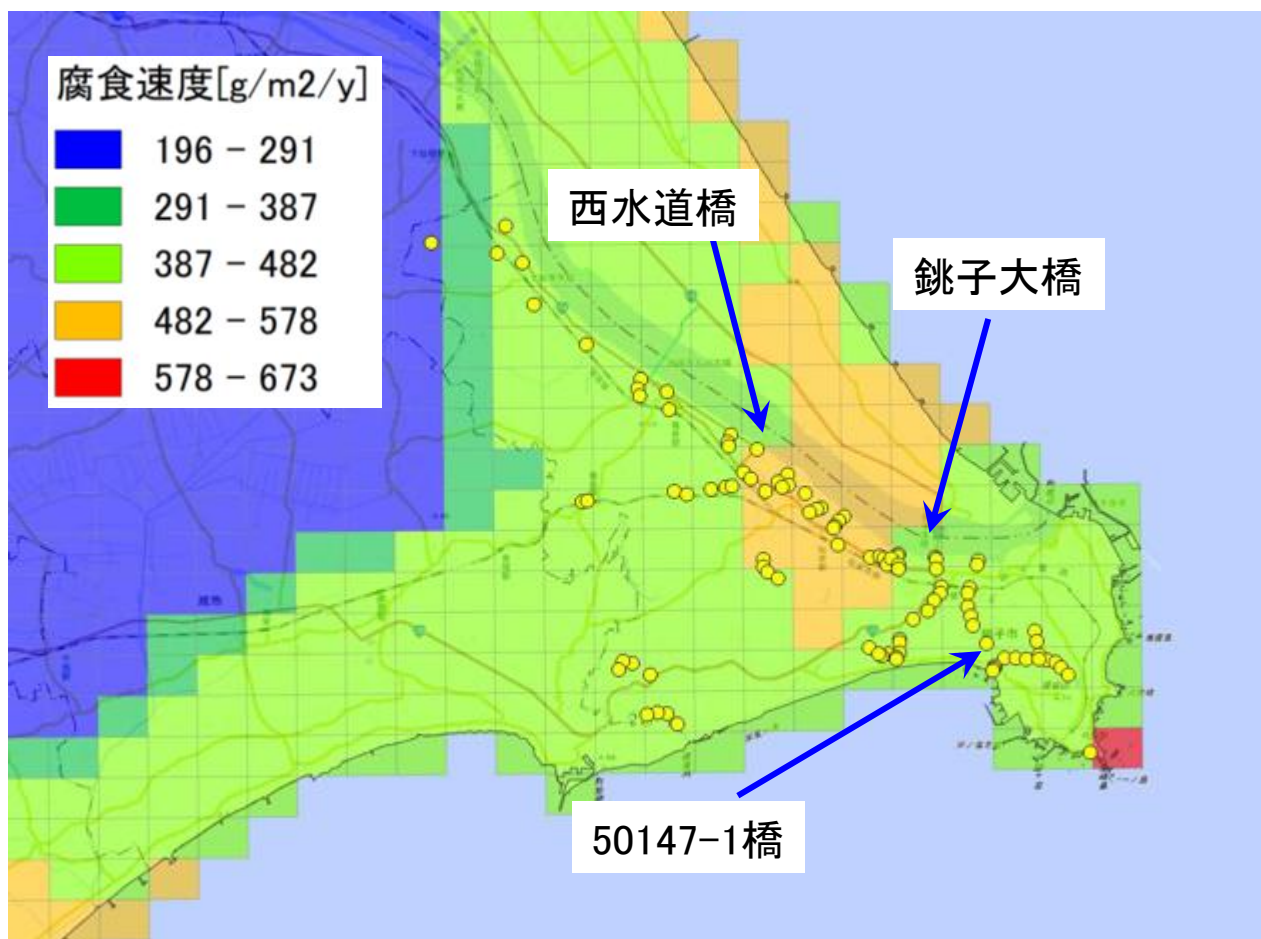


図11 2018年1月10日から2018年2月9日までの環境データを用いて作成した銚子市の腐食予測マップ。