

1. はじめに

大気中に置かれた鋼構造物は時間の経過と共に腐食し、鋼材の板厚は減っていく。しかし、板厚減少量の時間経過は暴露試験の実測値に基づく回帰直線がほとんどであり、それを数理的に予測する手法は提案されていない。また、このような実験式からは腐食速度の傾向を知ることはできるが、今後の環境の変化による進展を予測できないことが問題になる。そこで、本研究では大気腐食を対象とし、反応物質が鋼材、水、酸素のみであると仮定して鋼材の腐食の物理化学的メカニズムに基づいて鋼材の板厚減少量と錆厚の経時変化を概略的に算定することを試みる。

2. 鋼材の腐食メカニズム

鋼材の腐食は主成分である鉄がイオン化し、液層へ溶解することから始まる。鋼材の腐食における電気化学的反応式は次式で表される¹⁾。



鉄のイオン化と同時に水中に溶存している酸素が還元され、 OH^- イオンが発生する。反応が進むと、溶解しきれなくなった Fe^{2+} 、 OH^- イオンがイオン結合し塩となり $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が鋼材表面上に析出される。これを錆と呼び、その後の酸化や乾燥により $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 FeOOH へと変化する。

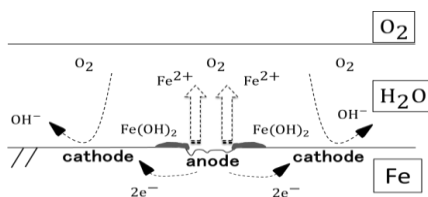


図 1 鋼材の腐食メカニズム

3. 本研究モデル

本研究では、図1に示すように鋼材表面の単位面積あたりの板厚減少量 $t_s(\text{mm})$ 、錆厚 $t_r(\text{mm})$ を経時的に求める。鋼材の板厚減少量と錆厚を(2-1)、(2-2)式に準じて算定するため、算定に使用する元素は鉄(Fe)、酸素(O_2)、水(H_2O)である。このモデルでは気層、水膜、鉄層に大別し、各層がそれらの元素の供給や化学反応の役割を担う。鉄層からは鉄イオンが水膜中へ溶解し、気層からは水膜中へ酸素が溶解する。気層と水膜の境界で酸素は水膜中へ溶解すると考えることができるが、この酸素がどのように気層と水膜の境界を越えるのか、また、酸素の水膜中での拡散の様子が現段階ではわかっていないため、今回は酸素が水膜中に溶解度まで溶けており、水膜中の酸素の濃度が一定と仮定した((3),(4)式)。また、水膜は気層から溶解する酸素、鋼材の表面から溶解する鉄イオン、水膜中の溶存酸素が化学反応によって還元されて発生する水酸化イオンの溶媒となる。水膜の量は、水蒸気が凝結するかどうかの判定及び鋼材表面への付着量を算定するにあたって、熱伝導解析などを用いた気層の温度分布及び湿度分布を調べることが必要である(図3)。また、図4に示すように、気層の範囲を予め $a(\text{cm})$ と決め、気温が露点温度を下回る時、その範囲内に含まれる水蒸気が凝結し、すべて鋼材表面上に付着すると考えその水蒸気量を算定し水膜厚 $t_w(\text{mm})$ に換算する((5),(6),(7)式)。鉄イオンと水酸化物イオンのモル濃度積が溶解度以上となったとき、溶解度積を超えた分だけ鋼材表面上に錆の塩が析出される。なお、これらの元素の量や鋼材の板厚減少量、錆厚は物質質量(mol)で計算した後、SI単位系(mm)に換算する。

$$x_{\text{O}_2} = \exp \left(-66.73538 + \frac{87.47547}{(T_w + 273.15)/100} + 24.45264 \ln \left(\frac{T_w + 273.15}{100} \right) \right) \quad (3)$$

$$n_{O_2} = \frac{x_{O_2}}{1 - x_{O_2}} n_{H_2O} \quad (\text{mol}) \quad (4)$$

x_{O_2} : 酸素のモル分率, T_w : 水膜の温度

n_{O_2} : 水膜中の溶存酸素の物質質量, n_{H_2O} : 水膜の物質質量

$$m_w = a \times \left(\frac{217}{Ta + 273.15} \times 6.11 \times 10^{7.5Ta/(2373+Ta)} \right) \times \frac{\omega}{100} \times 10^{-6} \quad (\text{g}) \quad (5)$$

$$n_{H_2O} = m_w / M_w \quad (6)$$

$$t_w = \frac{m_w}{\rho_w \times 1 \times 1} \times 10 \quad (\text{mm}) \quad (7)$$

m_w : 気層領域中の全水蒸気量, M_w : 水のモル質量

t_w : 水膜厚

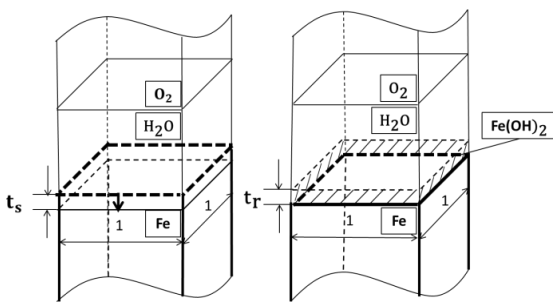


図 2 本研究モデル

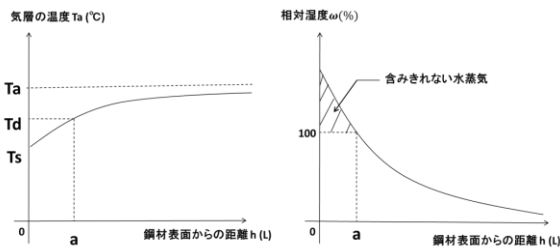


図 3 鋼材表面からの気温と湿度の分布

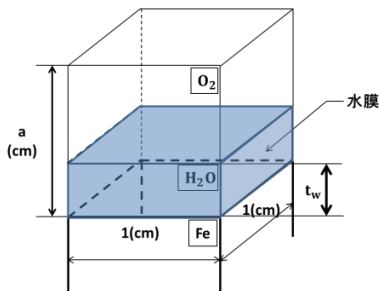


図 4 気層範囲 a と水膜厚 t_w

4. 算定方法

本研究では、図 5 に示すフローチャートに沿って計算する。鋼材表面に水蒸気が凝結して水膜を形成することから鋼材が腐食すると考えるので、まずブロック 1

では鋼材表面に気層中の水蒸気が凝結するかどうかの判定をし、凝結するときは凝結する水蒸気量を算定して水膜厚に換算する。次にブロック 2 では水膜中の溶存酸素量の算定を行い、錆層の有無によってブロック 3 とブロック 4 に分かれて計算を進める。錆層の形成前まではブロック 3 で鋼材の板厚減少量を算定し、錆層形成後はブロック 4 で鋼材の板厚減少量と錆厚の算定を行う。一般に鋼材表面上に錆層が形成されると、錆層により鋼材表面上への酸素と水の供給が阻害され腐食速度は小さくなると考えられるためである。

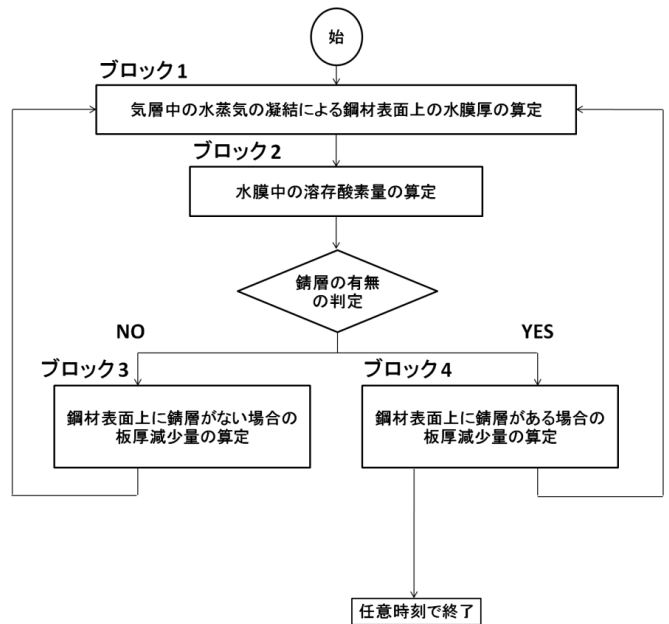


図 5 本研究の算定フローチャート

本研究では、気象庁過去の気象データより鳥取県鳥取市の 1 時間毎のデータ(気温(℃), 露点温度(℃), 湿度(%))を用い空気中の水蒸気の凝結の判断を行い、凝結水蒸気量や溶存酸素量を決定する。また、錆層の形成前までは Fe^{2+} の溶解速度 $V_{Fe^{2+}}$ が一定で、錆層が形成された後は錆厚が増加するたびに Fe^{2+} の溶解速度 $V_{Fe^{2+}}$ が一定の割合で小さくなるように考慮して鋼材の板厚減少量と錆厚の算定を行う。なお、次式に示すように Fe^{2+} の溶解速度 $V_{Fe^{2+}}$ は単位時間(hour)あたりに水膜中に溶解する鋼材の物質質量(mol)を任意に与える速度定数 $k(\text{mol}/\text{hour})$ を用いて計算する。

$$V_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{dn_{\text{Fe}^{2+}}}{dt} = k \quad (\text{mol/ hour}) \quad (8)$$

(8)式より鉄イオンの溶解量は次式で示される.

$$\Delta n_{\text{Fe}^{2+}} = k\Delta t \quad (\text{mol}) \quad (9)$$

水膜が存在するときのみ鉄がイオン化して水膜中に溶解することに留意して任意時刻の鉄イオンの溶解量を次式から求める.

$$n_{\text{Fe}^{2+}} = \sum \Delta n_{\text{Fe}^{2+}} \quad (\text{mol})$$

($\Delta n_{\text{Fe}^{2+}}$ は水膜形成時 $k\Delta t$ (mol), 水膜不形成時0(mol)) (10)

また, 化学反応式(1)の係数から鉄の減少量が次式より求まる.

$$n_{\text{Fe}} = n_{\text{Fe}^{2+}} = \sum \Delta n_{\text{Fe}^{2+}} \quad (\text{mol}) \quad (11)$$

さらに, 次式より鉄の減少量を鋼材の板厚減少量に換算する.

$$t_s = \frac{n_{\text{Fe}} \cdot M_s}{\rho_s} \times 10 \quad (\text{mm}) \quad (12)$$

モル質量 M_s : 55.845 (g/mol)

鉄の密度 ρ_s : 7.874 (g/cm³)

水膜中の溶存酸素量は化学反応式(2)の係数を比較すると次式を用いて求めることができる.

$$n_{\text{OH}^-} = 2n_{\text{Fe}} = 2 \sum \Delta n_{\text{Fe}^{2+}}$$

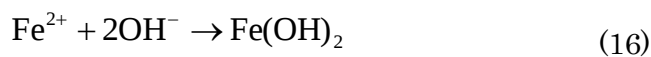
($\Delta n_{\text{Fe}^{2+}}$ は水膜形成時 $k\Delta t$ (mol), 水膜不形成時0(mol)) (13)

ただし, 溶存酸素量が少なく(14)式を満たさない場合は, (15)式を用いて算定する.

$$n_{\text{O}_2} \geq \frac{1}{4} n_{\text{OH}^-} \quad (14)$$

$$n_{\text{OH}^-} = \sum \Delta n_{\text{OH}^-} = \sum 4n_{\text{O}_2} \quad (15)$$

錆の化学反応式は次式で示される.



(16)式より発生する錆の物質量は次式により算定できる.

$$\Delta n_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = \frac{1}{2} \Delta n_{\text{OH}^-} \quad (17)$$

$$n_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = \sum \Delta n_{\text{Fe}(\text{OH})_2} \quad (18)$$

ただし, 発生する水酸化物イオンの物質量が少なく, (16)式を満たすことができない場合は(17)式の代わりに次式を用いる.

$$\Delta n_{\text{Fe}(\text{OH})_2} = \Delta n_{\text{Fe}^{2+}} \quad (19)$$

また, 発生する錆の種類は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ に限定して考え, 次式より発生した錆の物質量を錆厚に換算する.

$$t_r = \frac{n_{\text{Fe}(\text{OH})_2} \cdot M_{\text{Fe}(\text{OH})_2}}{\rho_{\text{Fe}(\text{OH})_2}} \times 10 \quad (20)$$

$M_{\text{Fe}(\text{OH})_2}$: 錆のモル質量

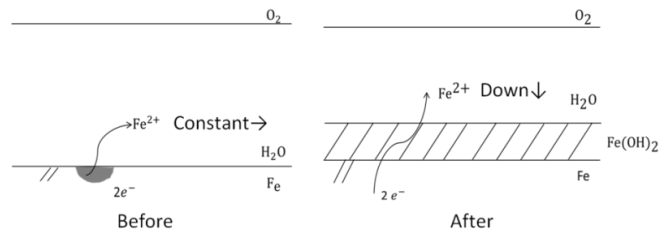


図 6 錆層形成前後の鋼材のイオン化イメージ

5. 算定結果

鋼材の板厚減少量 t_s (mm), 錆厚 t_r (mm)の算定結果は図7, 図8のようになった. なお, 気層範囲 a は0.5(cm), 速度定数 k は 4.7×10^{-7} (mol/hour)とし, 錆層の形成後は錆厚の増加の度に速度定数 k の値を0.1%ずつ小さくしていった.

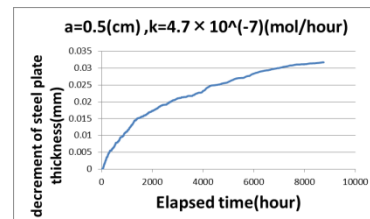


図 7 板厚減少量 t_s の算定結果例

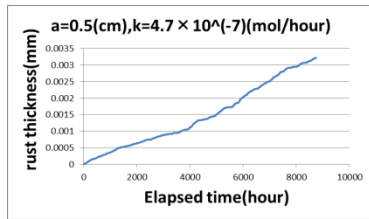


図 8 錆厚 t_r の算定結果例

6. まとめ

本研究では腐食による鋼材の板厚減少量と錆厚を数理的に算定する方法を確立することが目標であるが、現段階では気層範囲や鋼材の溶解速度に用いる速度定数などの未知な要素が多く存在するため、今回の算定ではそれらの定数は任意で与えた。そのため、今後はこの未知な要素を一つひとつ解明して鋼材の板厚減少量と錆厚の算定手順に取り入れていく必要があると考えられる。また、算定結果からわかるように、鋼材の板厚減少量に対して錆厚の算定結果の値が大きく異なるため、計算手順の見直しが必要であると考えられる。

参考文献

- 1) 三浦健蔵：腐食メカニズムと余寿命予測，（コロナ社，2007），p.2