

大気の腐食雰囲気の測定に鉄の薄膜を 使用する方法について* —第1報—

根 本 修** 神 山 恵 三**

はし が き

最近、地域による大気中の金属の腐食が各方面で急に取上げられているが、われわれは過去5ヶ年間にわたって、気象条件が金属の腐食にどのように影響をおよぼすかを全国の数ヶ所に金属ブロックの試験片を暴露し調査を行ってきた。その結果、各気象要素と金属（特にキルド鋼）との関係は、次式のとおり亜硫酸ガス、湿度、気温の順序に正相関を示し、さらに降水量は負相関となることが示された¹⁾。

$$Y = -52.67 + 0.4835X_1 + 0.7009X_2 - 0.0215X_3 \\ + 0.0754X_4 + 0.8202X_5$$

X_1 : 気温 (°C) X_2 : 湿度 (%)

X_3 : 降水量 (mm) X_4 : 海塩粒子 (ppm)

X_5 : SO₂ 濃度 (mg/dm²/day)

Y: 腐食量 (mg/dm²/day)

しかし、この調査で使用された腐食量の量的測定には、腐食によって生ずる重量変化で表示する重量法²⁾が使用されている。即ち均一な材質の金属ブロックを大気中に暴露して、一定期間に生成された腐食生成物を除去したあとの重量減少量をもってその期間の腐食量とする重量減少法による。この方法は同一試験片で繰返して腐食試験を行えず、長期間にわたる“時間—腐食量”曲線を書いて腐食度を求めには、多数の試験片を必要とするほか、短期間の小さな腐食量や腐食の初期条件の判定などについては、種々の問題点を含んでいる。そこで腐食生成物を除去せずに、しかも腐食環境内の試験片の腐食状態を連続的に迅速に測定することができる腐食量を電気抵抗値の変化として表示する蒸着膜を用いた電気抵抗法³⁾を採用することによって、長期大気暴露試験の不備な個所を補足検討する目的で予備的実験を試みた。

この蒸着膜を用いた電気抵抗法は、金属の腐食雰囲気の測定として、1956年 Roller^{4),5)}が包装中の金属の腐食雰囲気の判定に適用した。また1962年 Lodge 等^{6),7)}が、各種の金属蒸着膜を用いて大気中の金属腐食雰囲気の測定を行っている。しかしいずれも試料のパラッキが大きくよい結果が得られなかったほか、金属蒸着膜という特殊な形体の金属構造が、金属ブロックと幾つかの異った性質をもっていることから、ほとんどかえりみられないままに今日におよんでいる。

これらの観点を十分考慮してわれわれは、薄膜の性質を取入れながら、この方法がどの程度腐食雰囲気を表示し得るものを検討したところ、不十分ではあるが、おおよそその見通しがついたので、その内容を記載する。

実験方法

金属蒸着膜、特に導電体薄膜の電気伝導度⁸⁾についての性質をみると、直流に対する比抵抗の特長は、バルク金属に比べてかなり大きく、膜厚が薄くなるとその差は急に大きくなる。そして比抵抗の膜厚による変化は蒸着時の多数の因子（真空度、蒸着速度 A°/s、基板の温度、基板表面処理、蒸発源など）によって左右されるが、その値のばらつきは大きく薄膜一般にいえることであるが再現性はあまりよくない。

また薄膜の構造^{9),10)}についても、例えば非結晶構造を有するものか、あるいは結晶転位、空格子点または異常斑点などの格子不整がどの程度含まれているかは、基板の性質、基板の温度、真空度、蒸着温度、蒸着速度、残留ガスや加熱方式などに極めて敏感に影響されるものであるので、一定の構造の薄膜を作成することは非常にむづかしい。

以上のように、比抵抗の一定値の薄膜や一定の構造を有する薄膜を作成することは非常にむづかしいので、今回は薄膜作成時の電気抵抗値の変化過程を測定し、(第3図、第1表)その薄膜の構造から来る電気的特性と考えることにした。さらに腐食に対する特性は乾燥空気中に約9日間暴露して、その電気抵抗値の経時変化をもつ

* Evaporated Iron Film as Indicators of Atmospheric Corrosion -I-

** Osamu Nemoto, Keizō Kamiyama (気象研究所)

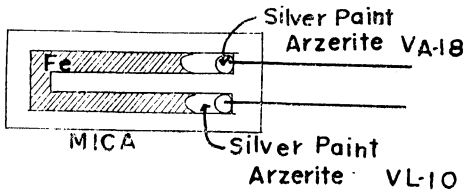
—1966年2月1日受理—

て、腐食に対する特性と考えることにして、このようにして求められた二つの特性を考慮しながら種々の腐食試験を試みることにした。

第1表

試片 No.	蒸着速度 mV/s	蒸着後3分間抵抗変化	空気導入による変化	Day Air 中の9日間変化 $\Delta R/R_0$	蒸着時抵抗 (R_0)
No. 12	4.2	+13.9%	-23.6%	0.23	240Ω
No. 15	2.8	+24.2%	-8.3%	0.03	93Ω
No. 22	10.0	+3.8%	-3.1%	0.04	115Ω
No. 10	1.05	-20.0%	-20.0%	1.00	2800Ω
No. 13	1.2	0.0%	-43.0%	1.38	2100Ω
No. 14	3.4	-0.1%	-38.0%	0.46	240Ω

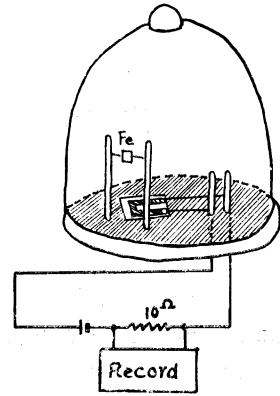
(注) 蒸着時抵抗 R_0 とは蒸着後3分間を経過し、空気を導入し抵抗が安定したときの値とする。



第1図 試験片の形状

薄膜試験片は2cm×3cmの雲母の壁開面上に、第1図のとおり“コ”字形に蒸着を行った。蒸着前にあらかじめ、低温用アルゼライトで電極と抵抗測定用のリード線を接着しておき、蒸着用マスクで蔽って適当に蒸着膜を電極と接触させた。蒸着する鉄は真空溶解法¹¹⁾によって精製された純度約99.97%の純鉄を用いた。

蒸着時の真空度はおおよそ 1×10^{-5} mmHg で、約 20 mg の純鉄をタングステンヘリカルコイル内で加熱し蒸発させた。



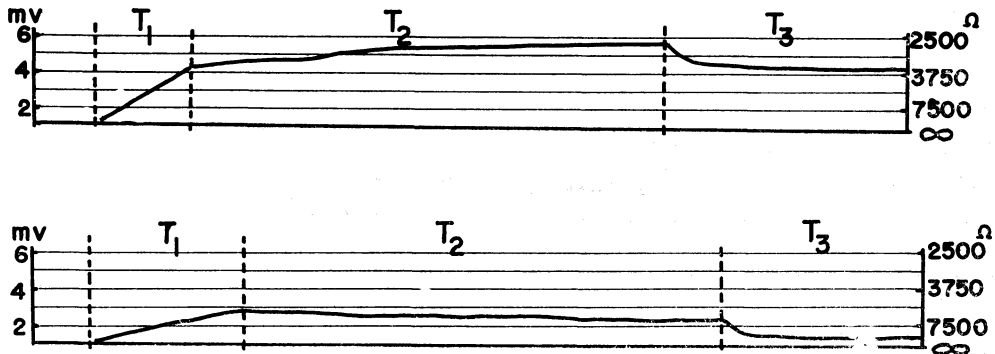
第2図 蒸着過程の測定

また第2図のような方法で蒸着過程の電気抵抗値の変化を測定した。このようにして作成された蒸着薄膜は、デシケーター内で約9日間 aging され、その抵抗値の変化率を求めたあとで、種々の実験に使用された。

実験結果

まず蒸着過程の電気抵抗値の変化を連続記録したものの一例は第3図のとおりになる。図の T_1 は蒸着によって蒸着膜が形成され抵抗値が“∞”から減少してゆく過程を示し、その勾配は蒸着速度 mV/s を表す。 T_2 は蒸着終了後の真空中での3分間の抵抗値の変動を示すもので、蒸着時の潜熱によって、膜の内部で格子間の調整が行れたために生じた抵抗値の変動を表すもので、膜の内部構造がある程度表しているものと考えられる過程である。

T_3 は真空中 (1×10^{-5} mmHg) に空気を導入したことによって、膜の表面が酸化¹²⁾されたことを、また膜面が疎面の場合には表面にガス吸着¹²⁾が行なわれたために電圧が減少したことを示し、そのための抵抗値の増加を意味するものと考えられる過程である。



第3図

これらの連続記録について、代表的な6例を表示すれば、第1表のとおりになる。

上部3例は比較的平滑な膜面をもつ薄膜の場合で、下部3例は粗悪な膜面をもつ薄膜の場合の資料を示す。すなわち上部3例は蒸着者の3分間の過程で膜の内部の格子不整が調整されて抵抗値の減少をみたのに対して、下部3例は、膜面と内部で凝集^{13),14)}が行なわれたために、膜面に細かいしわを生じ、電気抵抗値が増加し電圧が降下したことを示す。この粗悪な膜面をもつ薄膜は、そのために空気の導入に対しても抵抗値の増大し、作製時の電気抵抗値も高く、また乾燥空気中の約9日間暴露による電気抵抗値の増加も上部3例に比べて、大きくなっている。この凝集現象は蒸着速度が早いほど、基板の温度が低いほど原子の表面移動が妨げられて凝集が少いものである。

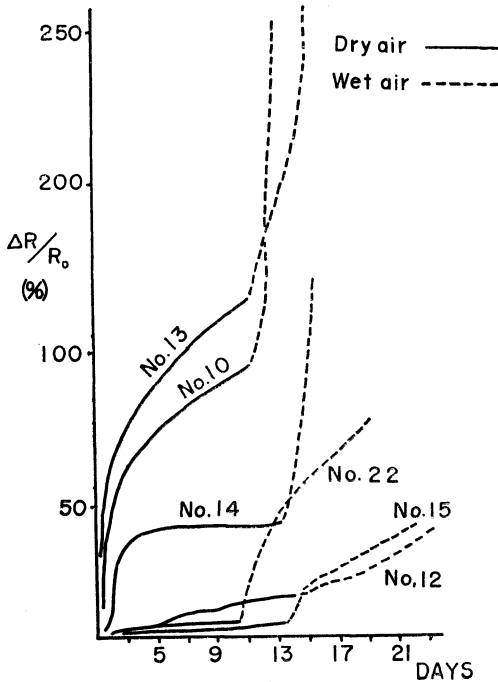
次にこのようにして調べられた薄膜を完全密閉された湿度100%に保たれる恒温槽内(17°C)に、封入して、その電気抵抗値の経時変化を測定した結果を図示すれば、第4図のとおりになる。

No.10, No.13のように蒸着速度も遅く、膜面に凝集が起ったと思われる膜は、乾燥空気中、湿潤空気中ともに電気抵抗値の変化は著しく大きい。乾燥空気中では抛

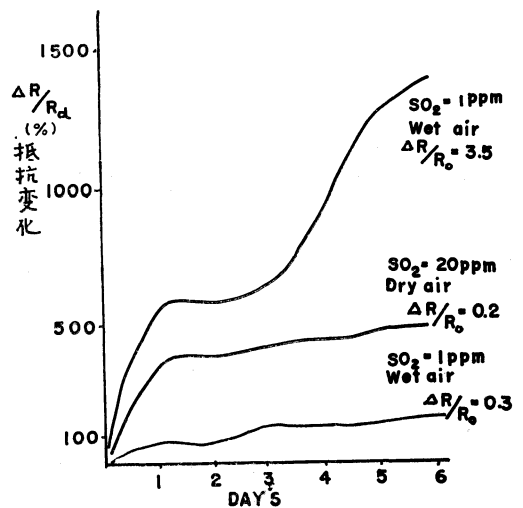
物線的に、湿潤空気中では指数函数的に抵抗値が増大しているように見受けられた。No.12, No.15のように膜面が平滑に出来上ったと思われる膜は、乾燥空気中では、抵抗変化曲線は飽和してflatになり、湿潤空気中では、ゆるやかなカーブを示している。これらのことから、約9日間の乾燥空気中の抵抗値の変化率と蒸着後の真空中の3分間の抵抗値の変動などによって、高湿度腐食雰囲気における膜の電気抵抗値の変化をある程度予測することができるものといえる。

次にSO₂は湿度と共に金属腐食に対して高い腐食係数を持っているので、SO₂を含んだ二三の腐食雰囲気を設定して、乾燥空気中での9日間の電気抵抗値の変化率(ΔR/R₀)が求められている薄膜をこのなかに暴露してその経時変化を測定することを試みた結果は、第5図のとおりになる。

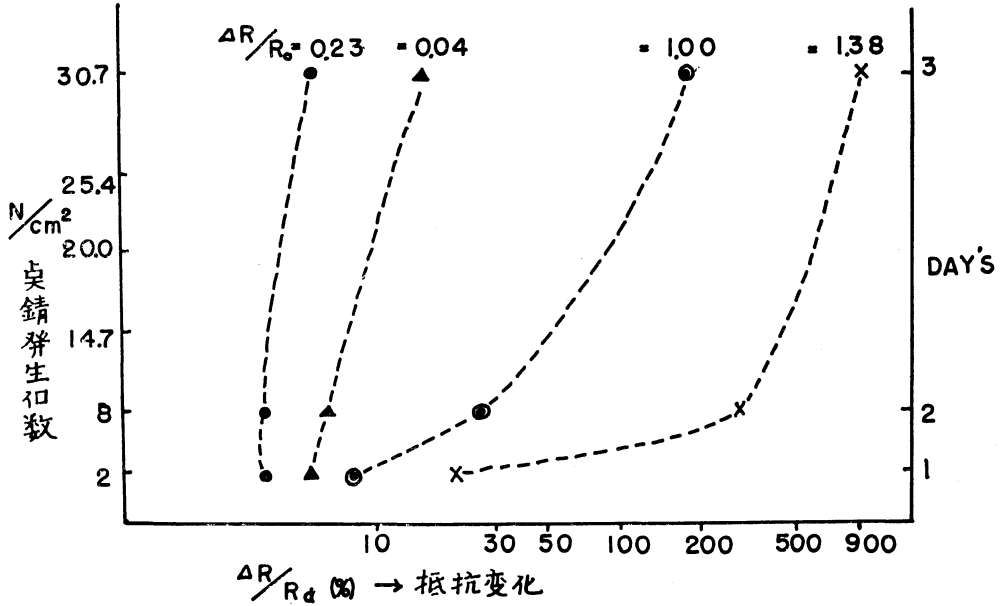
試験片の乾燥空気中の電気抵抗値の変化率 ΔR/R₀ の値が、0.2, 0.3 と 3.5 のものを使用した。0.3 と 3.5 とは同一環境(SO₂-1ppm湿潤空気)に暴露し、0.2はそれと異なった環境(SO₂-20ppm湿潤空気)に暴露して、0.3の試験片との比較を試みた。SO₂の濃度測定は北川式検知管によって測定した。第5図から次のようなことがいえる。すなわち乾燥空気中の9日間の電気抵抗値の変化率 ΔR/R₀ の高いものは低いものよりも、SO₂を含む腐食雰囲気においても、やはり高い電気抵抗値の増加率(ΔR/R_d, R_d:乾燥空気9日間暴露の最終抵抗値)を示す。またほぼ ΔR/R₀ が等しい膜について、SO₂を含んだ湿潤空気の場合と SO₂を含まない湿潤空気中



第4図



第5図



第6図

(第4図参照)の場合を比較してみると、SO₂を含んだ湿潤空気中の方がはるかに高い電気抵抗値の増加率が認められる。これらのことは金属ブロックの大気暴露試験の結果と一致する。

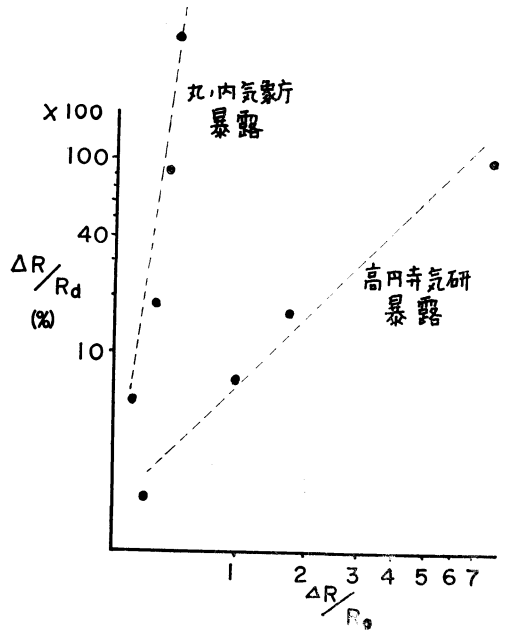
前述したとおり、薄膜は普通の金属ブロックとは結晶構造も性質も異なっているため、これらの薄膜の電抵抗値の変化率が大気腐食試験に一般に使用されている金属ブロック試験片の腐食度と、どのような関係にあるかをおおざっぱに求めてみると次の第6図に示される。この図は乾燥空気中に9日間暴露した膜の電気抵抗値の変化率 $\Delta R/R_0$ が求められた薄膜を、100%、17°Cの湿潤空気中に暴露して、その電気抵抗値の変化率を測定したものと、キルド鋼の冷間圧延鋼板を同じ条件の湿潤空気中に暴露して、その点錆発生個数(3枚の裏表の平均個数)をJIS-2912 錆発生度測定法¹⁾によって求めたものを示す。

17°Cの湿潤空気中における金属ブロックの点錆発生個数は2日目で約8個/cm²の値となっている。これを薄膜の抵抗変化率でみると、耐食性のよい膜では、2.6%位、耐食性の悪い膜では、29.2%以上の抵抗増加に相当するといえる。

また $\Delta R/R_0$ が小さい耐食性のよい膜は比較的長時間の腐食試験あるいは高い腐食雰囲気中の試験に、 $\Delta R/R_0$ が大きく耐食性の悪い膜は短時間の腐食試験あるいは低

い腐食雰囲気中の試験に対して有効であるということがいえる。

以上はすべて室内実験の結果を示すが、これらの結果から、薄膜の野外暴露実験を次のような方法で試みてみた。



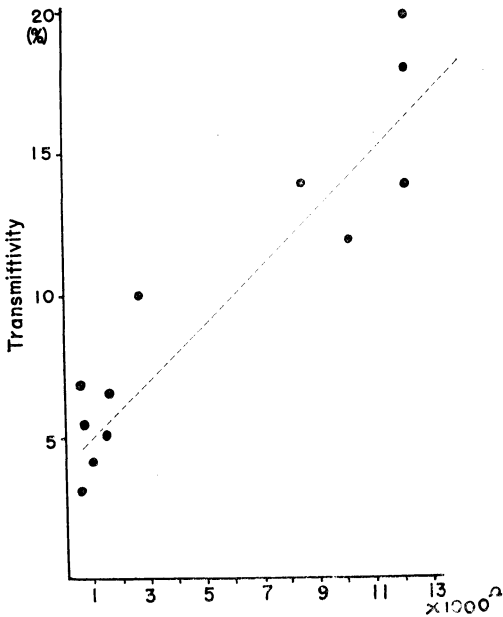
第7図

第7図は都心部腐食雰囲気として気象庁を、都市郊外腐食雰囲気として高円寺気象研究所を設定して、種々異なる耐食性をもつ薄膜を11日間百葉箱内に暴露して、その電気抵抗値の変化率を測定したものを示し、横軸に各々の薄膜の耐食性の指数ともいべき乾燥空気中の9日間の電気抵抗値の変化率 $\Delta R/R_0$ をとり、縦軸に暴露終了後の電気抵抗値の11日間変化率をとったもので、耐食性指数 $\Delta R/R_0$ と電気抵抗値の変化率の相関図を表している。

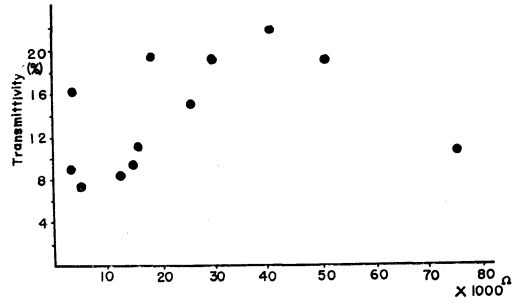
少数例ではあるが、図から次のことがわかる。気象庁暴露と気象研究所暴露の電気抵抗値の変化率の間には、はっきりした開きが現われている。この腐食雰囲気による電気抵抗値の増加率 ($\Delta R/R_d$) の開きは都心部と都市郊外部の腐食雰囲気の相違を示すものといえる。

次に蒸着金属薄膜は腐食過程で電気抵抗が大きく変化するほか、その色も激しく変化するので、透明な台の上に薄膜をつければ、その変化を観察でき、光電比色計などでその透過率を測れば腐食量を容易に現わすことができるものであることがいわれているので、薄膜の電気抵抗値と光の透過率との相関を試みてみた。

第8図は大気中に暴露する前の各薄膜の電気抵抗値とその 900μ の透過率との関係を示すもので、第9図は大気中に暴露した後の電気抵抗値とその 900μ の透過率との関係を図示したもので、大気中に暴露したあとの



第8図



第9図

相関は一層悪くなっている。このことは暴露前は膜厚、表面状態などがある程度電気抵抗値と光の透過率との相関をよくしているが、暴露後は Dust、腐食生成物の色、形状などによって乱れて、相関をより悪いものにしていくと考えられる。また数枚の薄膜を大気中に6日間暴露して、波長 $700\mu\text{m} \sim 900\mu\text{m}$ にわたった透過率の経時変化を測定した結果も、透過率と暴露日数とに比例関係が認められなかった。しかし、 2.5μ 以上の赤外線吸収スペクトルを試みたところ、腐食による選択吸収個所は見当らなかったが、 $2.5 \sim 13.2\mu$ にわたる透過率は経時的に増大した(第10図)。よって赤外部の透過率と腐食量の相関はよいように思われる。

結語

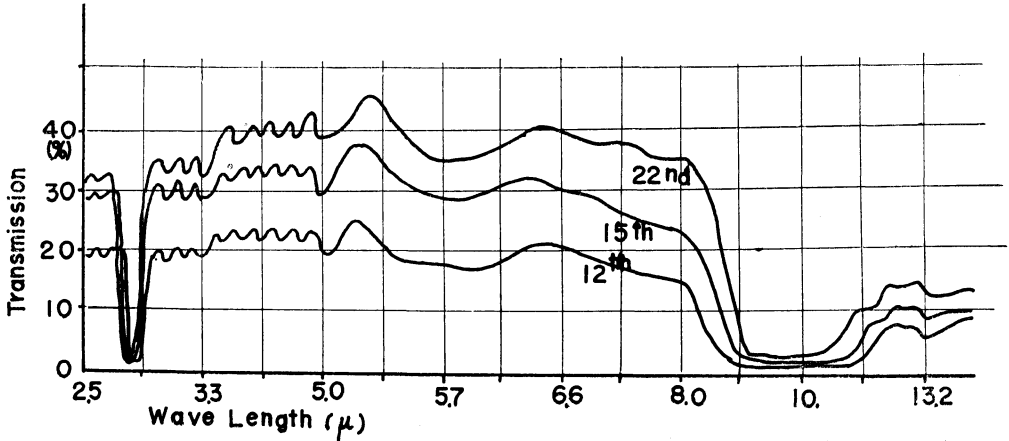
われわれは薄膜を用いて、その電気抵抗値の変化率を測定することによって、腐食雰囲気を測定する場合に、再現性に乏しい薄膜を、どのように応用してゆけばよいかを検討してきた結果、次のようなことがわかった。

(1) 個々の薄膜の耐食性を決めるために、乾燥空気中に9日間agingすることによって得られた電気抵抗値の変化を指数とすることによって、ある程度薄膜を大気腐食雰囲気の測定に応用することができること。

(2) 薄膜の暴露試験の方法として、1枚の薄膜の電気抵抗値の変化を連続的に記録する方法の外に、従来の暴露腐食試験のように数枚の薄膜を同時暴露する、第7図のような方法もまた可能であること。

(3) 光の透過率で腐食量を表す場合は、電気抵抗値の変化で表す場合よりも種々の条件が重複するので、透過率だけで腐食量を表すことは不適當であるが、赤外部の透過率はある程度腐食量を表すように思われた。

以上、これらの実験結果は少数例で予備的段階であり、さらに追試されねばならないものである。また電極と薄膜の接触部の異金属間の腐食電流の影響、蒸着台である雲母の湿気吸収、基礎的には薄膜の膜厚の測定など



第10図

測定上に大きな影響を与えるとおもわれる要素はまだまだ未解決であり、電気抵抗値の連続測定などをあわせて大気腐食試験測定器として今後に残されているものが多い。さらに本研究の主目的である気象要因と腐食環境の相関については第2報で報告するつもりである。

文 献

- 1) 神山恵三・根本修：気象研究ノート，15巻4号，p 57 (1965)
- 2) 神山恵三・根本修：気象研究ノート，15巻4号，p 58 (1965)
- 3) 神山恵三・根本修：気象研究ノート，15巻4号，p 59 (1965)
- 4) D, Roller et al: Corrosion 16, 399t (1960)
- 5) D, Roller: PB—12089 (1955)
- 6) Lodge J.P. Jr. Frank E.R.: Int. J. Air. Poll. Vol 3, 249-52
- 7) Lodge J.P. Jr. Frank E.R.: Int. Wat. Air. Poll. Vol 6, 215-221
- 8) 日本学振薄膜第131委員会編：薄膜工学ハンドブック，オーム社 II-32 (1964)
- 9) 飼沼芳郎：物性物理学講座 10, 5, p 115 (1963)
- 10) 日本学振薄膜第131委員会編：薄膜工学ハンドブック，オーム社 II-1 (1964)
- 11) 橋口隆吉：金属学ハンドブック，p 628 (1962)
- 12) W.E. Garner: Chemistry of the Solid State, Butter Worths. Sci. Publ. London. (1963)
- 13) H. Levinstein: J. Appl. Phys. 20, 306 (1949)
- 14) R.S. Sennett and G.D. Scott: J. Opt. Soc. Am. 40, 203 (1954)

【正 誤 表】

1. 本誌13巻4号に掲載した「通風しない乾湿計の水蒸気圧算出公式」の部分の次のように訂正して下さい。

153頁 右下から6行目「参考までに」を削除					
154頁 表の第1行 乾球と湿球との差3.3は3.5と訂正					
154頁の表	乾球	乾球と湿球との差	湿度 (誤)	湿度 (正)	
	33	1.8	89	87	
	29	0.2	58	98	
	23	2.4	81	79	
	〃	2.6	79	78	
	15	5.0	84	48	
	- 2	0.2	96	95	

	〃	1.2	68	73
	〃	1.4	66	68
	- 3	0.6	85	86
	〃	0.8	80	81
	〃	2.2	53	48
	- 4	0.6	35	85
155頁の表	乾球	乾球と湿球との差	湿度 (誤)	湿度 (正)
	38	9.0	43	49
	14	6.0	34	37
	10	8.0	9	5

2. 13巻6号，221頁，昭和41年度予算書，支出之部の表，4行目気象研究ノート，1,400,000を1,300,000と訂正