

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-200538
(P2015-200538A)

(43) 公開日 平成27年11月12日(2015.11.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
GO 1 N 17/00 (2006.01)	GO 1 N 17/00	2 G O 5 0
GO 1 N 17/04 (2006.01)	GO 1 N 17/04	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2014-78512 (P2014-78512)
(22) 出願日 平成26年4月7日 (2014.4.7)

(71) 出願人 000006655
新日鐵住金株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(74) 代理人 100134980
弁理士 千原 清誠
(74) 代理人 100093469
弁理士 杉岡 幹二
(72) 発明者 小東 勇亮
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内
(72) 発明者 西原 克浩
東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内

最終頁に続く

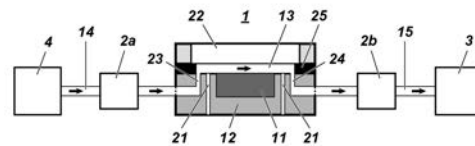
(54) 【発明の名称】 腐食試験装置および腐食試験方法

(57) 【要約】

【課題】 制御された腐食環境での腐食の進行に伴う金属材料からの元素の溶出量を、高精度で定量分析することが可能な腐食試験装置および腐食試験方法を提供する。

【解決手段】 試料 1 1 を設置することのできる設置部 1 2 および試料表面を腐食流体が流れる試験流路 1 3 を有する装置本体部 1 と、腐食流体を、導入流路 1 4 を介して装置本体部 1 に導入するに際し、試料表面との境界において層流になるよう整流する整流部 2 と、試料表面を流れた後の腐食流体を、排出流路 1 5 を介して回収する回収部 3 とを備える、腐食試験装置。

【選択図】 図 3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

試料を設置することのできる設置部および試料表面を腐食流体が流れる試験流路を有する装置本体部と、

腐食流体を、導入流路を介して装置本体部に導入するに際し、試料表面との境界において層流になるよう整流する整流部と、

試料表面を流れた後の腐食流体を、排出流路を介して回収する回収部とを備える、腐食試験装置。

【請求項 2】

前記装置本体部が、電気化学測定用電極をさらに有する、請求項 1 に記載の腐食試験装置。 10

【請求項 3】

前記整流部が、腐食流体の動粘性係数および試験流路の幅に応じて、下記 (i) 式を満足する条件で試験流路内を流れるように腐食流体の体積流量を調整可能な 1 つ以上の送流ポンプを含む、請求項 1 または請求項 2 に記載の腐食試験装置。

$$2 F / w < 1 0 0 0 \quad \cdot \cdot \cdot (i)$$

但し、式中の各記号の意味は以下のとおりである。

F : 腐食流体の体積流量 (m^3 / s)

 : 腐食流体の動粘性係数 (m^2 / s)

w : 試験流路の幅 (m) 20

【請求項 4】

前記送流ポンプが、前記導入流路上および前記排出流路上のそれぞれに少なくとも 1 つずつ配置される、請求項 3 に記載の腐食試験装置。

【請求項 5】

前記装置本体部が、試料表面を装置本体部の外部から観察するための観察窓をさらに有する、請求項 1 から請求項 4 までのいずれかに記載の腐食試験装置。

【請求項 6】

前記整流部が、前記導入流路および前記排出流路の上方に前記試験流路が配置され、前記試験流路と前記導入流路および前記排出流路との間に、それぞれ、上昇流路および下降流路が設けられる機構を含む、請求項 1 から請求項 5 までのいずれかに記載の腐食試験装置。 30

【請求項 7】

2 種類以上の流体を切り替えながら装置本体部に導入することが可能な切替部をさらに備える、請求項 1 から請求項 6 までのいずれかに記載の腐食試験装置。

【請求項 8】

試料の表面を含む平面上に腐食流体が流れる試験流路を設け、該試験流路に腐食流体を連続的に流し、その後、該腐食流体を回収して分析を行い、腐食に伴う元素の溶出量を測定するに際し、腐食流体が試料表面との境界において層流になるよう整流する、腐食試験方法。

【請求項 9】 40

腐食試験後に試料を取り出し、試料表面に析出した腐食生成物を採取してその分析を行う、請求項 8 に記載の腐食試験方法。

【請求項 10】

前記試験流路内に電気化学測定用電極を設置し、腐食試験中に試料の電気化学測定を行う、請求項 8 または請求項 9 に記載の腐食試験方法。

【請求項 11】

腐食流体の動粘性係数および試験流路の幅に応じて、下記 (i) 式を満足する条件で試験流路内を流れるように腐食流体の体積流量を調整することで腐食流体が試験表面との境界において層流になるよう整流する、請求項 8 から請求項 10 までのいずれかに記載の腐食試験方法。 50

$$2F / w < 1000 \dots (i)$$

但し、式中の各記号の意味は以下のとおりである。

F：腐食流体の体積流量 (m^3 / s)

：腐食流体の動粘性係数 (m^2 / s)

w：試験流路の幅 (m)

【請求項 12】

試料表面を観察するための観察窓を設け、腐食試験中に試料表面の腐食生成物の解析を行う、請求項 8 から請求項 11 までのいずれかに記載の腐食試験方法。

【請求項 13】

2 種類以上の流体を切り替えながら前記試験流路に流す、請求項 8 から請求項 12 までのいずれかに記載の腐食試験方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、腐食に伴い金属材料から溶出する元素の量を高精度で分析することが可能な腐食試験装置および腐食試験方法に関する。

【背景技術】

【0002】

大気中で使用される金属材料の表面では腐食が生じることがあり、腐食の態様および進行度合いは、使用環境によって様々である。そのため、使用環境に応じた最適な金属材料を選別するためにも、それぞれの環境において、金属材料表面でどのような腐食反応が生じるか明らかにすることは重要な課題といえる。

20

【0003】

腐食試験としては、実環境における曝露試験のほか、塩水噴霧試験等の腐食促進試験（例えば、特許文献 1 を参照。）または電気化学試験（例えば、特許文献 2 を参照。）等が従来用いられてきた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2003 - 149198 号公報

30

【特許文献 2】特開 2011 - 174859 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、従来の腐食試験方法では、実環境での腐食反応に伴う材料からの元素の溶出量を正確に測定することは極めて困難であった。すなわち、実環境曝露試験および腐食促進試験では、試験後の材料を評価することで腐食の程度を解析するため、腐食に伴う元素の溶出量を測定することはできない。また、電気化学試験では腐食挙動を間接的に評価することは可能であるが、元素の溶出量を定量的に測定することはできないという問題がある。

40

【0006】

本発明は、上記の問題点を解決し、制御された腐食環境での腐食の進行に伴う金属材料からの元素の溶出量を、高精度で定量分析することが可能な腐食試験装置および腐食試験方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、特定の腐食環境に曝された金属材料表面から溶出する元素の量を定量的に分析する方法について鋭意検討した結果、以下の知見を得るに至った。

【0008】

成分を調製した腐食流体を試料表面に流して腐食反応を生じさせた後、腐食流体を回収

50

し分析を行うことで、元素の溶出量を定量的に分析することが可能となる。

【0009】

その際、試料表面を通過する腐食流体の流れに乱れが生じると、腐食反応の再現性が低下し、高精度な溶出量の測定が困難となる。そのため、腐食流体が試料表面において層流となるように整流する必要がある。

【0010】

本発明は、上記の知見に基づいて完成されたものであり、下記の腐食試験装置および腐食試験方法を要旨とする。

【0011】

(1) 試料を設置することのできる設置部および試料表面を腐食流体が流れる試験流路を有する装置本体部と、

腐食流体を、導入流路を介して装置本体部に導入するに際し、試料表面との境界において層流になるよう整流する整流部と、

試料表面を流れた後の腐食流体を、排出流路を介して回収する回収部とを備える、腐食試験装置。

【0012】

(2) 前記装置本体部が、電気化学測定用電極をさらに有する、上記(1)に記載の腐食試験装置。

【0013】

(3) 前記整流部が、腐食流体の動粘性係数および試験流路の幅に応じて、下記(i)式を満足する条件で試験流路内を流れるように腐食流体の体積流量を調整可能な1つ以上の送流ポンプを含む、上記(1)または(2)に記載の腐食試験装置。

$$2F/w < 1000 \quad \dots (i)$$

但し、式中の各記号の意味は以下のとおりである。

F：腐食流体の体積流量 (m^3/s)

：腐食流体の動粘性係数 (m^2/s)

w：試験流路の幅 (m)

【0014】

(4) 前記送流ポンプが、前記導入流路上および前記排出流路上のそれぞれに少なくとも1つずつ配置される、上記(3)に記載の腐食試験装置。

【0015】

(5) 前記装置本体部が、試料表面を装置本体部の外部から観察するための観察窓をさらに有する、上記(1)から(4)までのいずれかに記載の腐食試験装置。

【0016】

(6) 前記整流部が、前記導入流路および前記排出流路の上方に前記試験流路が配置され、前記試験流路と前記導入流路および前記排出流路との間に、それぞれ、上昇流路および下降流路が設けられる機構を含む、上記(1)から(5)までのいずれかに記載の腐食試験装置。

【0017】

(7) 2種類以上の流体を切り替えながら装置本体部に導入することが可能な切替部をさらに備える、上記(1)から(6)までのいずれかに記載の腐食試験装置。

【0018】

(8) 試料の表面を含む平面上に腐食流体が流れる試験流路を設け、該試験流路に腐食流体を連続的に流し、その後、該腐食流体を回収して分析を行い、腐食に伴う元素の溶出量を測定するに際し、腐食流体が試料表面との境界において層流になるよう整流する、腐食試験方法。

【0019】

(9) 腐食試験後に試料を取り出し、試料表面に析出した腐食生成物を採取してその分析を行う、上記(8)に記載の腐食試験方法。

【0020】

10

20

30

40

50

(10) 前記試験流路内に電気化学測定用電極を設置し、腐食試験中に試料の電気化学測定を行う、上記(8)または(9)に記載の腐食試験方法。

【0021】

(11) 腐食流体の動粘性係数および試験流路の幅に応じて、下記(i)式を満足する条件で試験流路内を流れるように腐食流体の体積流量を調整することで腐食流体が試験表面との境界において層流になるよう整流する、上記(8)から(10)までのいずれかに記載の腐食試験方法。

$$2F/w < 1000 \quad \dots (i)$$

但し、式中の各記号の意味は以下のとおりである。

F：腐食流体の体積流量 (m^3/s)

：腐食流体の動粘性係数 (m^2/s)

w：試験流路の幅 (m)

10

【0022】

(12) 試料表面を観察するための観察窓を設け、腐食試験中に試料表面の腐食生成物の解析を行う、上記(8)から(11)までのいずれかに記載の腐食試験方法。

【0023】

(13) 2種類以上の流体を切り替えながら前記試験流路に流す、上記(8)から(12)までのいずれかに記載の腐食試験方法。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、制御された腐食環境において、金属材料表面から溶出する元素量を簡易かつ正確に測定することが可能である。したがって、金属材料表面における腐食反応の解明につながり、使用環境に最適な金属材料の選択に大きく貢献することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】本発明に係る腐食試験装置の一例を説明するための模式図である。

【図2】本発明に係る腐食試験装置の他の一例を説明するための模式図である。

【図3】本発明に係る腐食試験装置の他の一例を説明するための模式図である。

【図4】本発明に装置本体部の一例を上面側から見た模式図である。

【図5】本発明に装置本体部の他の一例を上面側から見た模式図である。

30

【図6】本発明に装置本体部の他の一例を上面側から見た模式図である。

【図7】実施例における溶出量および反応量の経時変化を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

図1～3は、本発明に係る腐食試験装置の一例を模式的に示した図である。本発明の腐食試験装置には、装置本体部1、整流部2および回収部3が含まれる。各構成要素について、以下に詳細を示す。ただし、本発明は下記の実施形態に限定されるものではない。

【0027】

1. 装置本体部

図1～3には、側面から見た装置本体部1の断面図が示されている。装置本体部1は、試料11を設置することのできる設置部12および試験流路13を有する。試料11の表面に腐食流体を連続的に流すことによって、常に制御された腐食環境下において試料と腐食流体との間で腐食反応を生じさせることが可能となる。なお、腐食流体は液体であっても気体であっても良い。

40

【0028】

設置部12は、試料11の有する1つの面のみが腐食流体に曝される構成となっていることが望ましい。また、設置部12の材質については特に制限は設けないが、例えば、フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の腐食流体と反応が生じない材質のものを選択することが望ましい。

【0029】

50

試験流路 1 3 の厚さについて制限は設けないが、薄すぎると試料表面における腐食流体の流れに乱れが生じ得る。一方、厚すぎると流れる腐食流体の量に対して試験表面に接触する流体の割合が小さくなるため、反応後における腐食流体中に溶出した元素の濃度が減少し、分析精度が低下するおそれがある。また、溶出した元素の厚さ方向への拡散が大きくなり、試験の再現性が低下するおそれがある。したがって、腐食流体の動粘性係数等に応じて適宜調整することが好ましく、腐食流体が液体である場合、試験流路 1 3 の厚さは数 10 μm ~ 3 mm 程度とするのが好ましい。

【 0 0 3 0 】

また、試験流路 1 3 の幅についても試料の大きさに合わせて適宜選択することが可能であるが、分析精度を高めるためには、20 ~ 30 mm 程度とするのが好ましい。図 4 に示すように、試験流路 1 3 の幅 w は、ゴム等の材質でできたスペーサー 2 5 を用いて腐食流体の流れを制限することで変更することが可能である。

10

【 0 0 3 1 】

図 2 および 3 に示すように、装置本体部 1 は電気化学測定用電極 2 1 をさらに有していても良い。電気化学測定用電極 2 1 (具体的には、対電極および参照電極) は試験流路 1 3 の試料近くに、腐食流体の流路を阻害しないように設置される。電気化学測定用電極 2 1 を設けることによって、腐食電流密度の測定および試料の電位を変化させた際の腐食挙動の変化が電気化学的に解析可能となる。

【 0 0 3 2 】

さらに、図 2 および 3 に示すように、装置本体部 1 は観察窓 2 2 をさらに有していても良い。腐食試験においては、試料表面から元素が腐食流体中に溶出するだけでなく、溶出した元素が試料表面に二次的に析出し腐食生成物を生じ得る。装置本体部 1 に観察窓 2 2 を設けることによって、試料表面を外部から視認することができるようになり、腐食試験による元素の溶出または腐食生成物の析出の様子を常時観察することが可能となる。また、観察窓 2 2 を通してレーザー光、X 線等を照射することで、腐食生成物のその場分析を実施することが可能となる。

20

【 0 0 3 3 】

2 . 整流部

図 1 ~ 3 に示すように、本発明に係る腐食試験装置においては、腐食流体を、導入流路 1 4 を介して前記の装置本体部 1 に導入する。その際、上述のように、試料表面において腐食流体の流れに乱れが生じると、腐食反応の再現性が低下し、高精度な溶出量の測定が困難となる。そのため、腐食流体が試料表面において層流となるように整流する必要がある。したがって、本発明に係る腐食試験装置は、試料表面との境界において、腐食流体が層流となるように整流する整流部 2 を備える。

30

【 0 0 3 4 】

整流部 2 の構成については、試料表面において腐食流体が層流になるように調整可能なものであれば特に制限はないが、例えば、腐食流体の動粘性係数および試験流路の幅に応じて、下記 (i) 式を満足する条件で試験流路内を流れるように腐食流体の体積流量を調整可能な 1 つ以上の送流ポンプを含む構成とすることが望ましい。

$$2 F / w < 1 0 0 0 \quad \cdot \cdot \cdot (i)$$

40

但し、式中の各記号の意味は以下のとおりである。

- F : 腐食流体の体積流量 (m^3 / s)
 : 腐食流体の動粘性係数 (m^2 / s)
 w : 試験流路の幅 (m)

【 0 0 3 5 】

また、上記の送流ポンプは、図 2 に示すように、前述の導入流路 1 4 の途中および後述の排出流路 1 5 の途中のそれぞれに少なくとも 1 つずつ配置されることが望ましい (図 2 における 2 a および 2 b 。)。このような構成にすることで、装置本体部の流路における腐食流体の圧力を静水圧にすることができるため、気泡の混入等を防止し、より精度の高い腐食試験を行うことが可能となる。

50

【0036】

また、整流部の構成は、図3に示すように、試験流路13を導入流路14および排出流路15の上方に配置し、試験流路13と導入流路14との間に上昇流路23を設け、試験流路13と排出流路15との間に、下降流路24を設ける機構をさらに含むものとしても良い。

【0037】

試験流路13を導入流路14および排出流路15より上方に設けることにより、上昇流路23および下降流路24が緩衝効果を発揮し、送流ポンプの脈動の影響を緩和させることができ、試料表面を流れる腐食流体の流れをより確実に層流にすることができ、腐食試験の精度を向上させることができる。

10

【0038】

図5および6は、上昇流路23および下降流路24を備えた本発明に係る腐食試験装置の装置本体部1を上側から見た模式図である。図5に示すように、上昇流路23および下降流路24は円状としても良いが、図5に示すように、試験流路13の幅に近い幅を有する長方形の形状とすれば、試料表面上を腐食流体が平行に流れ、より均一な流れとなるため、試験の再現性向上のためには望ましい。

【0039】

さらに、上昇流路23および下降流路24の付近では多少の上下方向への拡散が生じ、流れが平行でないため、上昇流路23および下降流路24と試料との距離は10mm以上程度とすることが望ましい。

20

【0040】

3. 回収部

図1~3に示すように、試料表面を流れた後の腐食流体は、排出流路15を介して回収部3において回収される。回収された腐食流体を分析することによって、試料から溶出した元素量を定量的に測定することが可能となる。回収した腐食流体を分析するための装置については特に制限はなく、公知の分析装置を用いれば良い。

【0041】

腐食流体が溶液である場合、溶液中の元素の濃度は微量であることが多いため、分析装置として、ICP-MSを用いるのが望ましい。回収した溶液は、そのままインラインで分析装置に供給することでリアルタイム分析を行っても良いし、例えば一定時間ごとに容器に回収した後、個別に分析を行っても良い。また、得られた溶液を直接分析に供しても良いし、濃縮、希釈、または試薬の追加等の処理を施した後、分析に供しても良い。

30

【0042】

なお、上述のように、腐食試験においては、試料表面から元素が腐食流体中に溶出するだけでなく、溶出した元素が試料表面に二次的に析出し腐食生成物を生じ得る。そのため、腐食溶液の分析だけでなく、腐食試験後に試料を取り出し、試料表面に析出した腐食生成物を採取してその分析を行うこともできる。

【0043】

制御された腐食環境において、腐食による腐食生成物の種類、成分および析出量を明らかにすることによって、所定の腐食環境における腐食生成物の析出過程を明らかにするとともに、腐食生成物による腐食抑制効果の定量的な評価も行うことができるようになる。

40

【0044】

析出物の分析方法については特に制限はなく、例えば、腐食生成物の重量測定、XRDによる腐食生成物の種類の特定、XRF、EPMA、ICP-OES、ICP-MS等による成分分析を行うことができる。

【0045】

4. 調製部

図1~3に示しているように、本発明における腐食試験装置は、調製部4をさらに備えており、調製部4で調製した腐食流体を装置本体部1に供給する構成とすることができる。調製部4を備えることで、所定の腐食環境を再現するための腐食溶液を正確に調製する

50

ことが可能となる。

【0046】

5. 切替部

本発明に係る腐食試験装置は、図2に示すように、2種以上の腐食流体を切り替えながら装置本体部1に導入することが可能な切替部5をさらに備えていても良い。切替部5を備えることによって、2種類以上の流体を交互に試料表面に流すことが可能となるため、異なる腐食環境を連続的に再現することができるようになる。また、例えば、液体と気体とを交互に装置本体部1に導入することで、湿潤工程と乾燥工程とを繰り返すことが可能となる。

【0047】

10

以下、実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【実施例1】

【0048】

図3に示す腐食試験装置を用いて腐食試験を行った。試料としては25mm四方の純亜鉛を用い、腐食流体としては酸素飽和状態の0.5質量%NaCl溶液を用いた。回収した溶液中のZn濃度をICP-MSを用いて一定時間ごとに分析し、Zn溶出量の経時変化を求めた。また、試験後に試料を取り出し、試料表面に析出した腐食生成物だけをニクロム酸アンモニウム水溶液を用いて選択的に溶解させ、その溶液中のZn濃度をICP-OESを用いて分析し、Zn析出量を測定した。結果を図7に示す。なお、図中の反応量は溶出量に析出量を足した値である。

20

【0049】

図7からも分かるように、反応量と時間との間に極めて良好な正の相関関係が認められた。このことから腐食環境下における腐食反応を極めて正確に再現し、それに伴う元素の挙動を定量的に評価できていることが明らかである。また、元素の溶出量は、わずかではあるが時間の変化と共に上に凸の曲線を描いている。この結果は、析出物の生成による腐食抑制効果の結果、溶出が時間とともに抑制されていることを反映しているものと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0050】

30

本発明によれば、制御された腐食環境において、金属材料表面から溶出する元素量を簡易かつ正確に測定することが可能である。したがって、金属材料表面における腐食反応の解明につながり、使用環境に最適な金属材料の選択に大きく貢献することができる。

【符号の説明】

【0051】

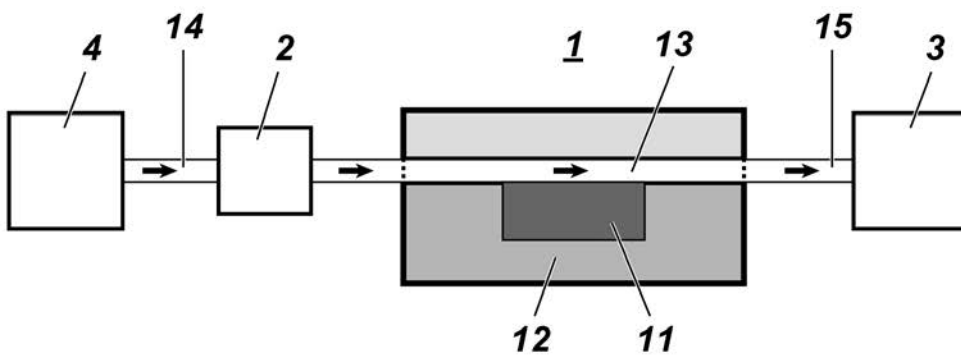
1. 装置本体部
2. 整流部
 - 2a, b. 送流ポンプ
3. 回収部
4. 調製部
5. 切替部
 11. 試料
 12. 設置部
 13. 試験流路
 14. 導入流路
 15. 排出流路
 21. 電気化学測定用電極
 22. 観察窓
 23. 上昇流路
 24. 下降流路

40

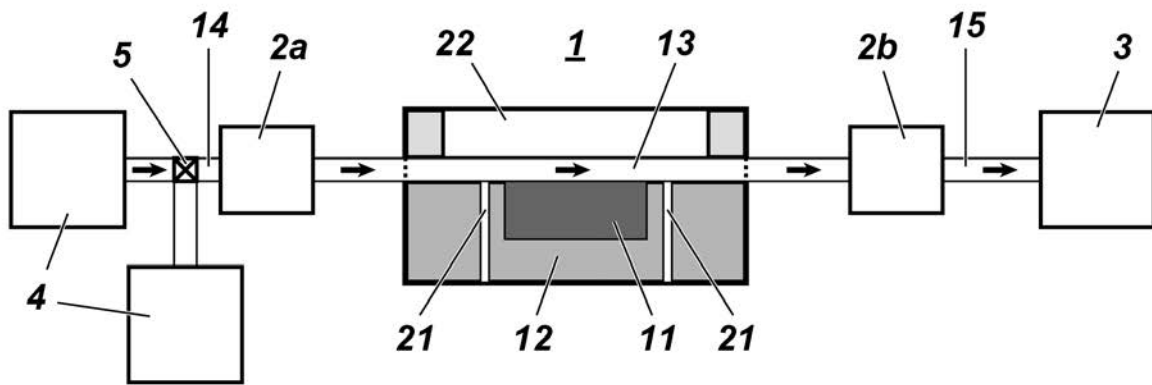
50

25 . スペースー

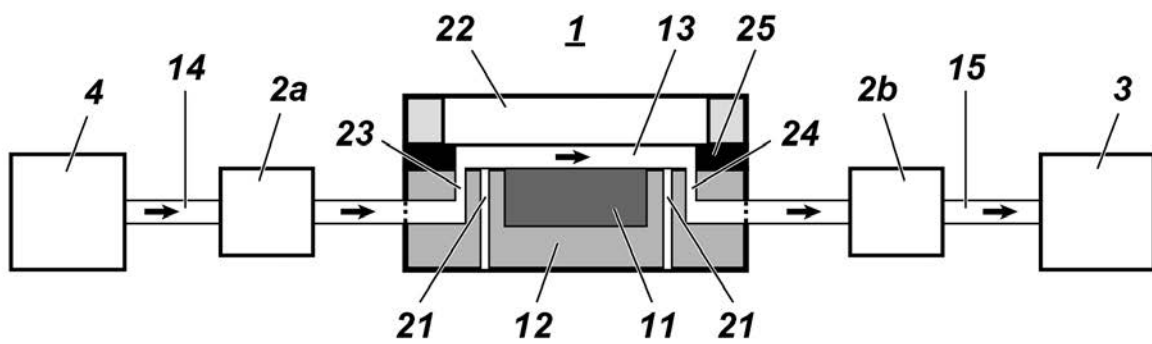
【 図 1 】



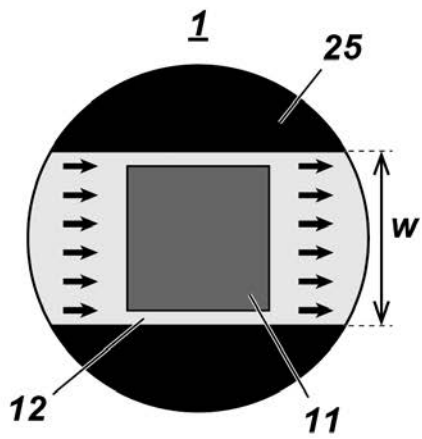
【 図 2 】



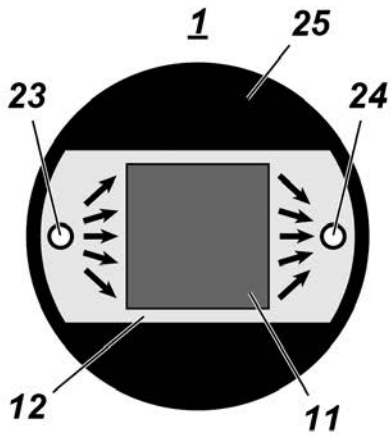
【 図 3 】



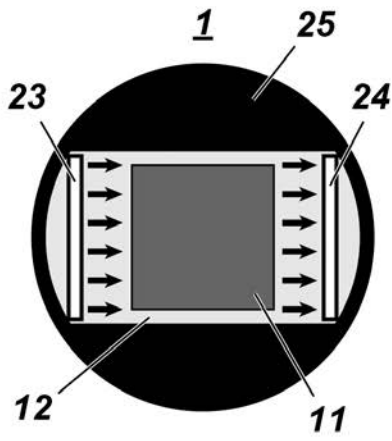
【 図 4 】



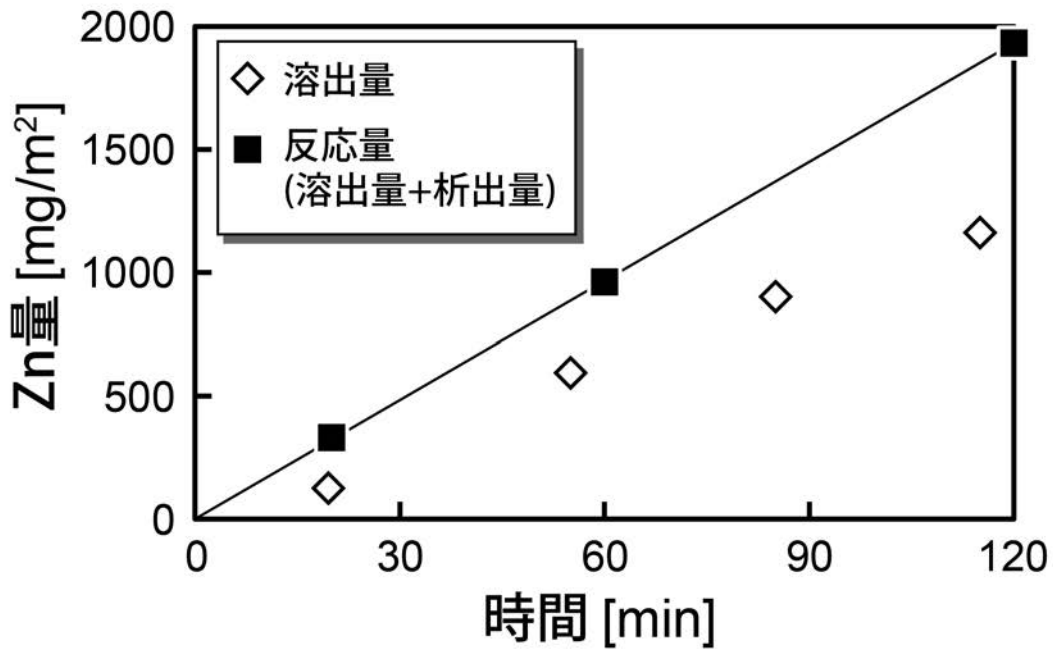
【 図 5 】



【 図 6 】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 桑野 大介

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内

Fターム(参考) 2G050 AA01 BA01 BA04 CA02 EB03