塩化物飛来環境における耐候性鋼のさびの保護性*

竹村 誠 洋**, 藤田 栄**, 森田 健 治***, 佐藤 馨†, 酒井 潤一†

** NKK 総合材料技術研究所

*** NKK 基盤技術研究所

† 鋼管計測株式会社

Protectiveness of Rust Formed on Weathering Steel in Atmosphere Rich in Air-Born Chloride Particles*

Masahiro Takemura**, Sakae Fujita**, Kenji Morita***, Kaoru Sato*** and Jun-ichi Sakai†

** Materials & Processing Research Center, NKK Corporation

*** Applied Technology Research Center, NKK Corporation

† Kokan Keisoku K.K.

The influence of the chloride deposition on the protectiveness of rust formed on weathering steel in long term exposure was examined. Specimens of weathering steel containing Cu and P were exposed to a rural environment for 41 years. After the exposure, the corrosion behavior of the weathering steel with protective rust in the laboratory corrosion tests simulating coastal environments was observed. In the test, spots of orange rust appeared on the surface of the specimens, which increased in number and size with the increase of the deposited NaCl. Amount of dissolved ferrous ions also was enhanced when the deposited NaCl was over critical amount. Through EPMA inspection of the cross sections of the rust, it was confident that Cl ions penetrated into the rust to reach the rust/steel interface, which suggested that the dissolution of the iron occur at the same interface. From the result of X-ray diffraction analyses and polarized light microscopic observations, change in the structure of the rust was hardly seen. The protectiveness of the rust was found to have a certain limit regarding chloride deposition, although its basic structure was apparently maintained.

Key words : weathering steel, rust, atmospheric corrosion, chloride, exposure test, dry/wet cycle, ion selective property

1. 緒 言

鋼構造物のメンテナンスコストミニマム化の観点から、近年、耐候性鋼が注目されている。耐候性鋼は、長期間の使用により保護性が高いさびが生成し、腐食が抑制されるという特徴をもつ。しかし、Cu, Cr を主たる添加元素とする SMA (JIS G 3114: 溶接構造用耐候性熱間圧延鋼材) など、従来の耐候性鋼の場合、海岸付近または凍結防止剤を散布する地域など、飛来塩分量が多い環境では、うろこ状さびが生成したり、さびが層状剝離を起こしたりするなど、さびの保護性が不十分であり、腐食速度が低減しにくいことが知られている¹⁾。一方、良好な環境に長期間暴露されて安定化した耐候性鋼であっても、塩化物が多い環境にさらされるとさびの保護性が損なわれ、腐食が再活性化することが報告されている^{2),3)}。

耐候性鋼の大気腐食には、塩化物イオンなど、腐食性アニオンのさび中の透過挙動が大きく影響していると考えられる。さびの防食作用を検討すべく、オキシ水酸化鉄のイオン選択透過性が調べられている^{4)~10)}。しかし、

自然環境に長期間暴露されて生成した耐候性鋼のさびにおける塩化物イオン透過のメカニズムは、まだ明らかにされていない。

本研究では、田園地帯において 41 年間暴露されて安定化した耐候性鋼を用い¹¹⁾、塩化物に対するさびの保護性および腐食が再活性化する過程を調べ、そのメカニズムを検討した。

2. 実 験 方 法

2.1 供試材および暴露試験によるさびの生成

供試材は実験室溶解により作製された Cu-P 添加鋼である。その組成を Table 1 に示す。供試材を 100 mm × 150 mm × 5 mm の試験片に加工し、田園地帯である川崎市中原区において南向き 30° に 41 年間暴露した¹¹⁾。

暴露開始から 12 年後までは板厚減少量を測定した。10% クエン酸二アンモニウム水溶液を用いて暴露試験片を脱錆し、重量減少から板厚減少量を算出した。暴露面は試験片全面であり、得られた値は片面板厚減少量の平均値である。

2.2 乾湿繰り返し試験

41 年間暴露した試験片に対して、実験室において海

Table 1 Chemical composition of weathering steel exposed to rural environment for 41 years (wt%).

C	Si	Mn	P	S	Cu
0.04	0.16	0.45	0.163	0.018	0.42

* 第 46 回材料と環境討論会 (福岡, 1999 年) で発表

** 〒721-8510 福山市鋼管町 1 番地 (1, Kokan-cho, Fukuyama, Hiroshima, 721-8510 Japan)

*** 〒210-0855 川崎市川崎区南渡田町 1-1 (1-1, Minamiwatarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki, Kanagawa, 210-0855 Japan)

† 〒210-0855 川崎市川崎区南渡田町 1-1 (1-1, Minamiwatarida-cho, Kawasaki-ku, Kawasaki, Kanagawa, 210-0855 Japan)

(a) Dry/wet cycle

(b) Relationship between water vapor pressure and temperature

Fig. 1 Corrosion test simulating coastal environment.

岸付近の腐食環境を模擬した腐食試験を行った。その手順を以下に示す。

41年間暴露した試験片を30 mm×40 mmの大きさに乾式切断し、暴露試験時の対空面（上面）以外の面をすべてタールエポキシによりシールし、試験片とした。試験片表面を軽く純水で洗浄した後、さび露出面全体にメスピペットを用いて試験開始時と1週間後にNaCl水溶液を滴下した。この際、試験片露出面積1 cm²あたりのNaCl水溶液滴下量を40 μL一定とし、水溶液の濃度によりNaCl付着量を制御した。NaCl水溶液の濃度は0.03, 0.12, 0.48 wt%であり、これらを付着NaCl量に換算すると0.017, 0.069, 0.274 g・m⁻²・day⁻¹となる。NaCl水溶液を付着後、恒温恒湿槽（ADVANTEC製AGX-325）に入れてFig. 1(a)に示す乾湿サイクルを与えた。この乾湿サイクルはFig. 1(b)に示すように、露点一定で乾燥-結露を繰り返すものであり、日本の標準的な温度-湿度変化の特徴を模擬した^{12), 13)}。

2.3 湿潤試験

2.2で述べた乾湿繰り返し試験では、溶出したFe²⁺がさらに酸化され、さびとして沈殿しやすいことから、以下に示す湿潤環境における腐食試験を行い、Fe²⁺の定量を試みた。

供試材を約25 mm×25 mmに切断し、2.2と同様に試験片の暴露試験時の対空面以外をシール処理し、NaClをさび露出面に付着させた。付着NaCl量は

0~4.0 g・m⁻²である。NaCl付着後、恒温恒湿槽に入れて13°C-RH 95%に保持した。試験時間は1, 5, 24時間である。5時間保持した試験片については、純水で洗浄して溶出したFe²⁺を捕集し、その洗浄水を原子吸光法（日立製作所製Z-8100）により、Fe²⁺を定量した。

2.4 さびの構造解析

さびの構造およびさび中のCl⁻透過について調べるために、以下のさび断面解析を行った。

試験片の一部を、長さ1 cm以上の断面観察可能な形状に切断し、粘性の低い常温硬化型エポキシ樹脂にて埋め込み、研磨して断面観察用とした。研磨はさびの剝離や傷の発生を回避するよう十分注意して行った。研磨した試料は偏光顕微鏡（カルツァイス製Axiotron）を用いてさび中の偏光層、消光層の分布を観察・写真撮影した。その後、偏光顕微鏡写真撮影と同一視野を、電子線マイクロアナライザー（日本電子製JXA-8600 MX, 以下EPMAと記す）を用いて走査型電子顕微鏡（以下SEMと記す）写真撮影およびさび中Clの面分析を行った。

また残りの切片から、カッターナイフなどを用いて一定条件で機械的に表面のさびを剝離・粉碎してさび粉末を採取し、CaF₂結晶を内部標準物質とするX線回折内部標準法（理学電機製LINT 2100）により、さび組成比を定量した。X線源にはCr管球を用い、40 kV-50 mAで動作させた。また、さびとCaF₂の質量配合比は5 : 1であり、定量には以下のピークを用いた。

α-FeOOH ; (101)面 (2θ=31.6°)
β-FeOOH ; (220)面 (2θ=17.6°)
γ-FeOOH ; (020)面 (2θ=21.3°)
Fe₃O₄ ; (220)面 (2θ=45.4°)
CaF₂ ; (111)面 (2θ=42.5°)

3. 結果および考察

3.1 暴露試験結果

暴露試験における板厚減少量の経時変化をFig. 2に示す。12年間のデータから外挿して41年後の板厚減少量は0.12 mmという小さい値が推測される。建設省土木研究所¹⁾の共同研究では、耐候性鋼が無塗装で適用

Fig. 2 Change in thickness loss of weathering steel exposed to rural environment.

Fig. 3 Cross sections of rust formed on weathering steel exposed to rural environment for 41 years.

可能と判断できる板厚減少量を、50年で0.3 mm以下としている。このことから、供試材のさびは十分に安定化したとみなすことができる。

3.2 暴露試験により生成したさびの構造

41年暴露材のさび厚を電磁膜厚計（ケット研究所製 LE-200 C）により測定したところ、その平均値はおよそ120 μm であった。さび表面にはくぼみが約1.5個 $\cdot\text{cm}^{-2}$ の密度で均一に分布しており、その深さは約100 μm 、上から見たときの平均径は約2 mmであった。暴露試験から回収したままのさび断面の偏光顕微鏡写真をFig. 3(a)に、SEM写真をFig. 3(b)に示す。Fig. 3(a)のように、さびの大气側では偏光部の割合が高かった。一方、鋼側、特にさび/鋼界面では消光部の割合が高かった。消光部はFig. 3(b)に見られる亀裂または欠陥の少ない、緻密化した部分とほぼ一致していた^{14),15)}。Fig.

Fig. 4 EPMA analysis for cross section of rust formed on weathering steel exposed to rural environment for 41 years : distribution of Cl.

4に腐食試験前のEPMAによる元素分析結果を示す。Clはさび中にはほとんど検出されなかった。

3.3 乾湿繰り返し試験による新たなさびの生成

乾湿繰り返し試験後の腐食試験片の外観をFig. 5に示す。試験時間は2週間である。付着NaCl量が最も多い0.274 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ の試験片には、橙色の点状のさびが新たに発生していることが、肉眼で確認できた。付着NaCl量が0.069 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ の試験片においても、0.274 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ に比べて発生密度は小さいが、同様の点状のさびが確認された。これに対して付着NaCl量が最も少ない0.017 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$ の試験片の外観は、試験前とほとんど変わらなかった。点状さびは試験片表面に均一に発生しており、暴露試験により生成したさびのくぼみの部分から優先的に発生することはなかった。

このような新たなさびの発生は宇佐見ら³⁾も確認している。彼らは23年暴露した耐候性鋼に対して塩水噴霧試験を行い、新たなさびの発生と、そのさびが $\gamma\text{-FeOOH}$ であることをX線回折により確認した。本実験の腐食環境は海岸付近の暴露環境に近く、塩水噴霧ほど厳しくないため、X線回折により同定できるほどの量の点状のさびは発生しなかった。

3.4 Fe^{2+} 溶出とさび/鋼界面のCl濃度の関係

NaClを付着させて13°C-RH 95%に5時間保持した

Fig. 5 Appearances of rust formed on 41 years exposed weathering steel after laboratory corrosion test.

Fig. 6 Relationship between dissolved Fe^{2+} and deposition of NaCl.

試験片について、溶出した Fe^{2+} を原子吸光法により定量した。その結果を Fig. 6 に示す。付着 NaCl 量の増加に伴い、溶出 Fe^{2+} 量は増加した。その増加傾向は付着 NaCl 量に対して、約 $0.5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 付近を超えると急激に増加した。安定化したさび^{14),15)}であっても、ある一定量以上の NaCl の付着に対しては保護性が不十分であることを確認した。

耐候性鋼表面に保護性の高いさびが生成しうる限界の付着塩分量と、いったん生成したさびがより厳しい環境にさらされたときの、保護性を維持しうる限界の付着塩化物量の関係については、明らかにされてはいない。しかし、本実験により得られた溶出 Fe^{2+} 量と付着 NaCl 量の関係は、建設省土木研究所¹⁾が行った 41 橋における暴露試験結果に見られる、SMA の腐食量が飛来塩分量 0.1 mdd ($\text{mg}\cdot\text{NaCl}\cdot\text{dm}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$) を超えると急激に大きくなる傾向と類似している。

さび中の Cl^- 透過の様子を、EPMA 元素分析により調べた結果を Fig. 7, Fig. 8 (カラーページ) に示す。まず Fig. 7 は最も付着 NaCl 量が多い ($4.0 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) 試験片について、 Cl^- 透過の時間変化を調べたものである。Fig. 7(a) は試験開始後 1 時間経過したもので、ここではさび中に Cl^- はほとんど見られなかった。しかし 5 時間経過したときには Fig. 7(b) のように、 Cl^- はさび/鋼界面にまで到達していた。さらに 24 時間経過すると、Fig. 7(c) のように、さび/鋼界面における Cl^- 濃化はさらに顕著になった。

次に、付着 NaCl 量が Cl^- 透過に及ぼす影響を Fig. 8 に示す。試験片は塩分付着後、 13°C -RH 95% で 24 時間保持したものである。Fig. 8(a) は付着 NaCl 量が少ない ($0.12 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$) 場合であり、さび中の Cl^- 透過はほとんど見られなかった。このとき溶出した Fe^{2+} も微量

であった。付着 NaCl 量が増加すると、Fig. 8(b), Fig. 8(c) のようにさび/鋼界面における Cl^- 濃化が確認された。さび/鋼界面に Cl^- が到達した場合、いずれの場合も、 Cl^- 濃度はさび表面を除けばさび/鋼界面において最も高かった。Fig. 6 と Fig. 8 から、溶出 Fe^{2+} 量とさび中の Cl^- 透過量との間には正の相関があることがわかった。

さびを消光部中心の内層（鋼側）と偏光部中心の外層（大気側）に分けると、両者における Cl^- 濃度分布には大きな差異が見られた。内層では Cl^- 濃度が比較的均一に分布しており、厚さ方向の濃度勾配は見られなかった。一方、外層では Cl^- 濃度の高い部分がネットワーク状に分布していた。平均的な Cl^- 濃度は内層の方が高かった。これらの傾向は付着 NaCl 量が多いほど、試験時間が長時間ほど顕著であった。

Cl^- に対する長期さびの安定性については、紀平らがインピーダンス測定を行い、 Cl^- の存在によりさび層中の腐食反応に関与する物質の移動が容易になり、アノード活性が高まったと報告している²⁾。また宇佐見らは、長期に安定化したさびを塩水散布試験及び塩水噴霧試験に供することにより、一度安定化したさびが生成しても海塩粒子の多い環境にさらされると、 Cl^- がさび層界面にまで到達し、アモルファス相の一部が $\gamma\text{-FeOOH}$ に変化して、イオン透過抵抗が約 1/10 に低下して、安定さびとしての機能を果たさなくなるものと推定している³⁾。いずれも Cl^- によりさびが変質し、腐食のアノード反応により Fe^{2+} が溶出したと考えられている。

筆者らの実験結果では Fig. 8 から明らかなように、 Cl^- はさびの非晶質部（内層）に濃化しており、外層の Cl^- 濃度は低かった。このことから、鋼表面のアノード溶解により電気的中性を満たすために、 Cl^- が外部からさび/鋼界面近傍に泳動したのと考えられる。

NaCl 付着による Fe^{2+} の溶出前後において、X 線回折内部標準法により、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 、 $\beta\text{-FeOOH}$ 、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 Fe_3O_4 を定量した。その結果、Table 2 に示すように、さび組成の変化は確認されなかった。さらに偏光顕微鏡観察からも、非晶質部が存在を維持し、そこに Cl^- が濃化していたことがわかった。以上のことから、さびの内層は Cl^- に対して透過抑制作用を有していなかったと推定する。

3.5 さび中の Cl^- 透過

Cl^- 濃度分布から、さび中の Cl^- 透過のメカニズムは内層と外層とで大きく異なると考えられる。内層はアニオン選択透過性を有し、 Cl^- 透過がそれに支配されると推測される。

これに対してさびの外層は、付着 NaCl 量がある一定

Table 2 Composition of rust on weathering steel before and after laboratory corrosion test (wt%).

Deposition of NaCl	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\beta\text{-FeOOH}$	$\gamma\text{-FeOOH}$	Fe_3O_4	Amorphous
Before test	20.1	0.0	9.0	0.9	70.0
$0.12 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$	21.3	0.0	8.2	0.0	70.5
$4.0 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$	18.3	0.0	10.5	1.4	69.8

Fig. 7 EPMA analyses and polarized light image to observe process of chloride penetration through rust formed on 41 year exposed weathering steel. Deposition of NaCl: $4.0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$.

Fig. 8 EPMA analyses and polarized light images to observe influence of deposition of NaCl on chloride penetration through rust formed on 41 year exposed weathering steel. Test condition: 13°C -RH 95%, 5 hours.

量以下のときは Cl^- の透過を抑制していた。このことから、外層さびはカチオン選択透過性を有している可能性がある。一定の付着 NaCl 量を超えると急激な Cl^- の透過が認められる現象は、このさびのイオン選択透過性が

関連していると考えられる。すなわち固体電荷理論^{6)~8)}によれば、さび細孔内の固定電荷の濃度より細孔内溶液中の Cl^- 濃度が高くなると、さびのカチオン選択透過性は弱まる。このとき、負の固定電荷の濃度が相対的に小

さい部分が Cl^- 透過の経路となりやすいと考えられる。 Cl^- は選択的にこれらの経路を介して、内層のアニオン選択透過性のさび中に達したものと推測される¹⁶⁾。

4. 結 言

田園地帯に 41 年間暴露した Cu-P 添加型耐候性鋼について、付着塩化物に対するさびの保護性および腐食の再活性化について調べた。NaCl を付着させて乾湿繰り返し試験を行った結果、新たなさびが点状に発生し、その発生量は付着 NaCl 量に応じて増加した。初期過程で溶出した Fe^{2+} の定量により、付着 NaCl 量がある一定量を超えると Fe^{2+} の溶出量は急激に増加することを見出した。このとき Cl はさび/鋼界面に最も濃化しており、腐食試験前後でのさびの変質は認められなかった。したがって Fe^{2+} の溶出は鋼の Fe 溶解反応により生じたものと推測される。長期に安定化したさびの構造を維持していても、その保護性は付着塩化物に対して限界を有していた。

参 考 文 献

- 1) 建設省土木研究所, (株)鋼材倶楽部, (株)日本橋梁建設協会: 耐候性鋼材の橋梁への適用に関する共同研究報告書 (XX), (1993).
- 2) 紀平 寛, 伊藤 勲, 村田朋美 (H. Kihira, S. ITO and T. Murata): 「'84 春季学術講演大会講演予稿集」, p. 308, 腐食防食協会 (1984).
- 3) 宇佐見 明, 田辺康児, 井上尚志, 増田一広 (A. Usami, K. Tanabe, H. Inoue and K. Masuda): 腐食防食 '92 講演集 (Proc. Fushoku Boshoku '92), p.107, 腐食防食協会 (JSCE) (1992).
- 4) 鈴木一郎, 増子 昇, 久松敬弘 (I. Suzuki, N. Masuko and Y. Hisamatsu): 防食技術 [*Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)*], 20, 319 (1971).
- 5) 鈴木一郎, 増子 昇, 久松敬弘 (I. Suzuki, N. Masuko and Y. Hisamatsu): 防食技術 [*Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)*]: 防食技術, 23, 141 (1974).
- 6) 坂下雅雄, 余村吉則, 佐藤教男: 電気化学, 45, 165 (1977).
- 7) 坂下雅雄, 佐藤教男: 電気化学, 45, 238 (1977).
- 8) 余村吉則, 坂下雅雄, 佐藤教男 (Y. Yomura, M. Sakashita and N. Sato): 防食技術 [*Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)*], 28, 64 (1979).
- 9) 幸 英昭, 山下正人, 藤原幹男, 三澤俊平 (H. Miyuki, M. Yamashita, M. Fujiwara and T. Misawa): 材料と環境 [*Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)*], 47, 186 (1998).
- 10) 幸 英昭, 山下正人, 藤原幹男, 三澤俊平 (H. Miyuki, M. Yamashita, M. Fujiwara and T. Misawa): 材料と環境 '98 講演集 (Proc. JSCE Materials and Environments 1998), p.47, 腐食防食協会 (JSCE) (1998).
- 11) 玉田明宏 (A. Tamada): 防食技術 [*Boshoku-Gijutsu (Corros. Eng.)*], 27, 309 (1972).
- 12) 武藤 泉, 杉本克久 (I. Muto and K. Sugimoto): 材料と環境 [*Zairyo-to-Kankyo (Corros. Eng.)*], 47, 519 (1998).
- 13) 竹村誠洋, 山村知之, 鹿毛 勇, 藤田 栄: 第 19 回防錆防食技術発表大会講演予稿集, p.63, 日本防錆技術協会 (1999).
- 14) 岡田秀弥, 細井祐三, 湯川憲一, 内藤浩光: 鉄と鋼, 55, 355 (1969).
- 15) 三澤俊平, 山下正人, 松田恭司, 幸 英昭, 長野博夫: 鉄と鋼, 79, 69 (1993).
- 16) 松島 巖, 上野忠之: 日本鋼管技報, 41, 147 (1967).

(Manuscript received October 12, 1999 ;
in final form December 16, 1999)