

放射光・中性子を用いた耐候性鋼のさびの構造解析

(株) 神戸製鋼所 技術開発本部 材料研究所 中山武典

1. はじめに (耐候性鋼について) ¹⁻¹²⁾

耐候性鋼は、普通鋼に Cu、Cr、Ni などの元素を少量添加した低合金鋼であり、大気環境において、緻密な保護性さび層を生成し、それが水や酸素などの腐食因子の侵入を防ぎ、以後のさびの進行を抑制する性質を持つ。それゆえ、大気環境中で裸使用がなされている。そのルーツは塗装寿命を延長する鋼として 1930 年代に US-Steel 社により開発された Cor-Ten 鋼にさかのぼり、その後、日本国内にも導入され、橋梁をはじめとする実構造物に適用がなされているが、最近、橋梁分野を中心に、初期建設コストの縮減や維持管理コストの軽減が従来よりも増して求められており、建設省からは最小限の維持管理で最大限の長寿命化をめざす「ミニマムメンテナンス橋」の構想が示され、「ライフサイクルコスト」の概念が浸透しつつある。このため、保護性さび層の生成により無塗装（裸）使用を可能とする耐候性鋼が見直されており、その需要は図 1 に示すように年々増加の一途をたどっている。全鋼橋に対する比率は 2005 年には 20%に超えるまでに至っている。

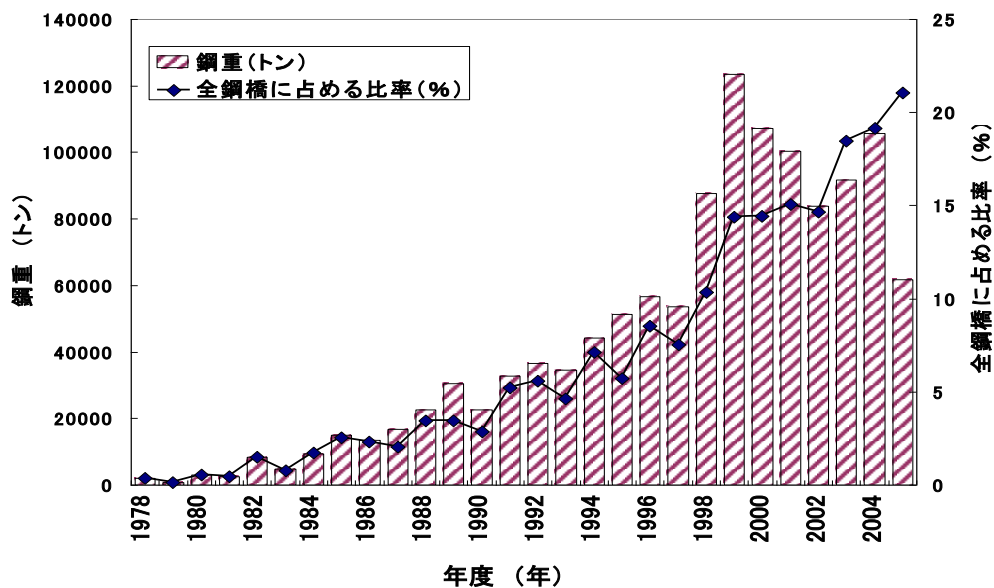


図 1 我が国における JIS 耐候性鋼橋梁の鋼材重量と適用比率の経年変化

しかるに、従来の JIS 耐候性鋼では、大気環境中に塩化物イオン (Cl⁻) が存在すると、保護性さび層の形成が阻害されて腐食が進行しやすくなる。もとよりわが国は四方海に囲まれていることから、海岸線に近いところに位置する道路橋や鉄道橋は少なくないことに加えて、1991 年にスパイクタイヤが禁止されて以降、高速道路を中心に、凍結防止剤の散布量が飛躍的に増大し、その結果、山間部橋梁などでも腐食環境が厳しくなっている。このため、1990 年代後半以降、JIS

耐候性鋼では使用困難な高塩化物環境下においても、保護性さびの形成が阻害されず、無塗装の裸使用を可能とする新しい耐候性鋼が鉄鋼各社より開発実用化された。後述するように、ニッケルを多く添加（1～3%）させていることから、「ニッケル系高耐候性鋼」と呼称されている。これらのニッケル系高耐候性鋼は、飛来塩分の多い沿岸地域を中心に利用されている。

耐候性鋼は、“さびをもってさびを抑える”鋼材であることから、従来より、さび構成成分やその性状と関連で防食メカニズムが研究されてきた。鋼の大気さびには、 α -FeOOH（ゲーサイト）、 β -FeOOH（アカガネアイト）、 γ -FeOOH（レプトクロサイト）、 Fe_3O_4 （マグネタイト）などの結晶性成分と非晶質成分からなるといわれているが、歴史的成果として、岡田らが1969年に報告した非晶質さびモデルがあげられる。同研究では、偏向顕微鏡やEPMAのさび層の分析結果より、外層にFeOOH層、地鉄面上の内層にCu, Cr, Pなどが濃化した非晶質さび層の2層構造をとることが明らかにされ、この内層の非晶質さび層が環境との遮断機能を発揮し、地鉄の腐食反応を抑制するものと考えられてきた。また、当時、増子らがコロイド化学をベースに人工さび実験を行ない、微量のCuやPの存在は Fe_3O_4 結晶の成長を抑制してX線的に Fe_3O_4 を非晶質化するとともに、さびの凝縮性を高める作用があることを示している。これに対して、1990年代初期に三澤らが四半世紀曝露した耐候性鋼のさび層を詳細に調べ、Crが数%含有された α -FeOOHを主体とするさび層が耐候性鋼の最終安定さび層であり、岡田モデルの非晶質さび層はその過渡段階に形成されるものであるとの新たなモデルを提唱した。その後のさび研究においても、新モデルの正当性が実証されつつある。また、山下らは、最近、長期曝露耐候性鋼のX線的非晶質さびの多くは、粒径15nm以下の超微細 α -FeOOHであることをメスバウア分光解析などで明らかにしている。こうしたこれまでの知見の多くは、田園地帯や工業地帯など、塩化物環境の少ない地域で得られた生成さびの解析結果に基づくものであることに注意を要する。ちなみに、全国41橋曝露試験調査にて、塩化物環境下で17、18年間曝露されたサンプルの腐食速度とさび構成成分との対比がなされており、塩化物環境では、 α -FeOOHに加えて、特に β -FeOOHとの相関性が確認され、前者が多く、後者が少ないほど塩化物耐候性に優れることが確かめられている。また、同調査などで、石川らが窒素吸着法によりさびの比表面積（SA）との関連を調べており、塩化物イオンの多いところではさび粒子が粗大化し、腐食が進行しやすくなるとの知見を得ている（図2）。事実、JIS耐候性鋼の実曝露試験結果で、さび比表面積の低減するほど耐食性が劣化することが確かめられている。さび層はさび粒子の集合体であることから、さび粒子が微細であるほど環境遮断性・保護性（イオン、分子の透過を抑制）が高まり、耐候性向上をもたらすことは考えやすい。ここで、さび粒子は、一般に、非晶質部分や細孔をもつ多結晶粒子であるとともに、形態が不均一で凝集しているため、X線回折やメスバウア分光、透過電子顕微鏡などの手法でさび粒子サイズを求めるのは限界がある。一方、分子吸着による比表面積測定では、分子が到達できる粒子表面の面積を求めるので、さび粒子の大きさをより正確に見積もることができる。石川らは、さび層の細孔（その大きさはさび粒子の形とサイズに依存）に水の毛細管凝縮が生ずると、分子やイオンの侵入が妨害されて腐食抑制されるとのモデルより、相対湿度の関連にて、さび層の保護性の比表面積（さび粒子サイズ、細孔の大きさ）依存性を説明している（図3）。こうした観点から、石川らは各種さび成分のさび粒子サイズへの各種イオンの添加効果を系統的に調べ、表1の結果を得て、ニッケル系耐候性鋼も含めた生成さびの観点での耐候性鋼の防食メカニズムを明らかにしている。これより、塩化物フリー環境下で生成する α -FeOOHや γ -FeOOHに対し

て、Cr,Cu 及び Ni の添加により、緻密なさびの形成をもたらす一方で、 β -FeOOH が生成する塩化物イオンが存在する環境では、Ti の添加により、 β -FeOOH の成長が抑制されることなどが説明されている。また一方で、ニッケル系高耐候性鋼の基本添加成分である Ni については、有害さびに分類される Fe_3O_4 さび (マグネタイト) や γ -FeOOH さび (レピトクロサイト) を微細化、安定化するとともに、内層さびを陽イオン交換型に改質する作用があり、その結果、塩分に含まれる Na イオンが内層さびに濃化され、NaOH を形成して、地鉄界面をアルカリ化し、腐食速度を低減することが見出されている。また、Mo については、さびのイオン選択性を発揮し、塩化物イオンの侵入を抑制するものと考えられている。

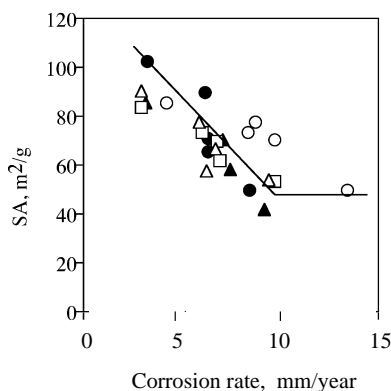


図2 三者共研 41 橋曝露試験 17 年目材の腐食速度とさび比表面積 (SA) の関係 ;
○ : SM50、△ : SMA50AW 中央値、
□ : SMA50AW 下限値、● : P-Cu-Cr-Ni
▲ : P-Cu

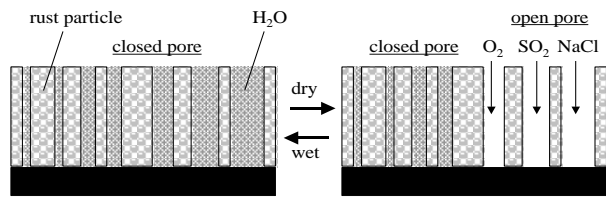


図3 さび層の保護性のさび比表面積依存性の説明図 (細孔への水の毛細管凝縮モデル)

表1 鉄さびの粒子サイズに及ぼす添加元素の効果 (人工さび実験)

さび	Cu	Cr	Ni	Ti
α -FeOOH	◎	○	○	○
β -FeOOH	●	△	△	◎
γ -FeOOH	○	○	○	△
Fe_3O_4	○	◎	◎	○
X線の非晶質	△	●	△	△

●粗大化、△変化なし、○微細化、◎顕著に微細化

2. 放射光による耐候性鋼さびの解析 (微量 Ti 添加 β -FeOOH さびの XAFS 測定) ¹³⁾

以上述べたように、耐候性鋼は塩化物イオンが存在すると、保護性さび層の形成が阻害されて腐食が進行しやすくなる。著者らは、鋼材の塩化物耐食性は β -FeOOH さびが関与しており、耐候性鋼に Ti を微量添加することで、 β -FeOOH さびの生成が抑制されて、塩化物耐食性が向上することを見出している。また一方で、人工合成さび実験においても、XRD や分子吸着法による解析から、Ti の作用を支持する知見を得ている。局所構造、化学状態の情報が得られる X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定による調査も系統的に行っており、これまでに、Fe 周りの動径分布関数 (RDF) の変化から、Ti は Fe-O 八面体の配列を乱す知見を得ているが、Ti 周りの局所情報は十分に得られていない。これは、Ti -K 吸収端のエネルギーは約 4.9 keV 前後と低いために空気によって X 線強度が大きく減衰されるとともに、検出機器の感度の課題もあったためと思われる。本報告では、新型の大面積半導体検出器を用いた蛍光法 XAFS 測定により、これまで測定困難であった微量

Ti 添加 β -FeOOH さびの Ti 周りの情報を得たものである。

0.033mol/dm³の FeCl₃水溶液 2dm³に Ti(SO₄)₂を Ti 原子と Fe 原子の比として Ti/Fe = 0, 0.005, 0.1 を満たすように添加した。それら溶液をポリプロピレン製密閉容器中で 1 年間室温熟成した⁴⁾。その後、セルロースチューブで 3 日間透析し、沈殿炉別、水洗した後、乾燥し、実験に供した。XAFS 実験は SPring-8 サンビーム BL16B2 において行なった。さび試料はすべて、透過法によって、Fe-K 吸収端測定を実施した。また、Ti/Fe = 0.005, 0.1 人工さびについて、蛍光法によって Ti-K 吸収端測定を行った。XAFS 実験では 2 結晶単色器として Si (111) を使用し、集光及び高調波除去のため Rh コーティングされた石英シリンドリカルミラーを用いた。蛍光測定では (株)X 線技術研究所製の大面积高分解能半導体 X 線検出器 (型番 Super SDD) を用いた。この検出器は通常の半導体検出器より受光有感面積が大きく、軽量である。供試さびについては、XRD、TEM、窒素吸着法などによる調査も行った。

図 4 に Ti 添加 (Ti/Fe=0.005, 0.1) 及び無添加 β -FeOOH さびの Fe 周りの動径分布関数 (RDF) を示す。いずれも 1~2 Å と 2~4 Å 付近にピークが現れる。前者のファーストピークは正八面体配位した O 原子分布、後者のセカンドピークは隣接した Fe 原子の分布に相当する。Ti/Fe=0 のピークと比較すると、これまでの報告と同様に、Ti/Fe=0.1 ではファーストピークが低下しており、八面体配列の乱れが示唆されるが、Ti/Fe=0.005 では変化は小さい。Fe-K 吸収端の XANES 及びプリエッジは試料間で顕著な差異は見られなかった。次に、図 5 に蛍光法で得た Ti 添加 β -FeOOH さび (Ti/Fe=0.005, 0.1) 及び比較試料として用いた anatase 型 TiO₂ の Ti 周りの動径分布関数を示す。いずれも 1~2 Å に現れるファーストピーク位置は一致しているが、2 Å を超える領域では特に Ti/Fe=0.1 の形状が異なるとともにピーク強度も相対的に低下している。XANES スペクトルにおいても、Ti/Fe=0.1 の形状に違いが見られた。一方、Ti/Fe=0.005 では RDF、XANES ともに anatase 型 TiO₂ のスペクトルと類似していた。

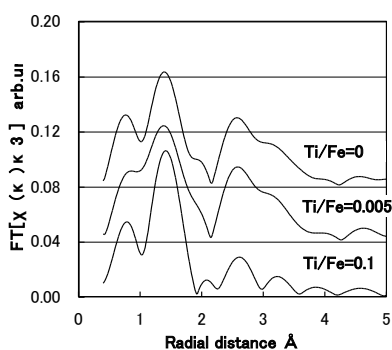


図 4 Ti 添加及び無添加 β -FeOOH さびの Fe 周りの RDF

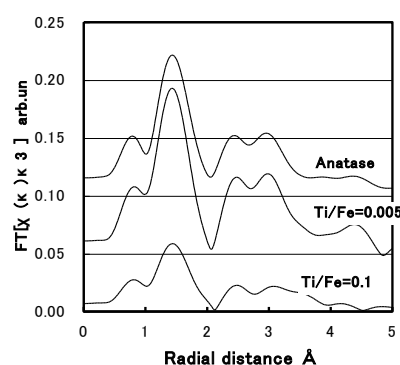


図 5 Ti 添加 β -FeOOH さび及び anatase 型 TiO₂ の Ti 周りの RDF

3. 中性子による耐候性鋼さびの解析（微量 Ti 添加 β -FeOOH さびの SANS 測定）¹⁴⁾

耐候性鋼のさび層の保護性機能は、さびの組成やさび粒子の寸法・形状、あるいはさび層中のボイドや欠陥などが関係するとともに、濡れ乾きの影響が考えられる。一方、小角散乱法は、原理的に、ナノからミクロン領域の微細粒子や材料構造の評価に適した手法であり、さらに中性子ビームでは、透過力が高く、軽元素の検出能に優れるなどの特長がある。よって、さび層の評価や保護性機能の究明のためのツールの一つとして、中性子小角散乱法（SANS）が期待される。そこで、放射光 XAFS に続けて、人工さびを用いて、水濡れとの関連にて、SANS 測定を行った。

供試材として用いた Ti 添加 β -FeOOH さびは、2 と同様に準備したさび粉末であり、Ti/Fe = 0、0.001、0.05 の試料を用いた。中性子小角散乱実験では、これら試料を、石英セルに挿入し、真空乾燥処理（6 時間以上保持）と湿潤処理（重水飽和蒸気中で 6 時間以上保持）を行い、原子力機構の研究用原子炉施設（JRR-3）の集光型偏極中性子小角散乱装置（SANS-J-II）を用いて散乱プロファイル形状の変化を調べた。測定に用いた中性子の波長は 0.65nm である。測定中は、セル上部をシールしてセル内の湿度変化を最小化した。測定時間は 1 試料当たり 3 時間とした。

図 6 に、Ti 量の異なる人工 β -FeOOH さびの乾燥状態および湿潤状態（重水処理）での小角散乱プロファイルを示す。散乱プロファイル形状は Ti/Fe=0 では円柱状粒子からの散乱の特徴である q^{-1} の強度依存性が出現する。円柱粒子の形状因子を用いたフィッティングから求めた粒子サイズ（ $L \sim 130\text{nm}$ 、 $D \sim 26\text{nm}$ ）は TEM 観察結果とよく一致する。Ti 量の増加に伴い、形状は等方的形状に向かい、Ti/Fe=0.05 では直径 10nm 程度の球状粒子でフィッティングできる。いずれの試料も湿潤処理すると、ギニエ領域の出現位置と形状は変わらないが、その強度は低下する一方で、ギニエ領域より low- q 側の強度は上昇する。その傾向は Ti 量が高いほど大きい。この含水による強度変化は、①さび粒子サイズ変化と②コントラスト変化の可能性が考えられるが、並行して検討している実さびでの実験で、軽水（ H_2O ）と重水（ D_2O ）で強度変化の向きが逆転傾向を示したことなどから、②の可能性が高い。さらに、放射光 XAFS 結果などを併せて、Ti 添加 β -FeOOH さび、さらには耐候性鋼の耐食性発現機構について、考察した。

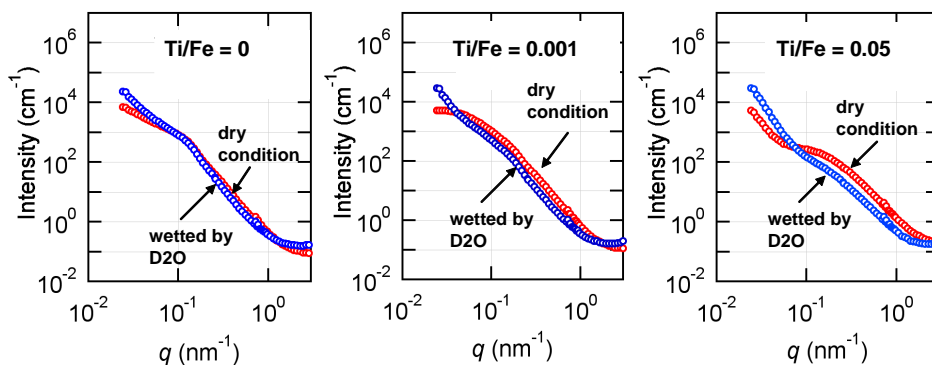


図 6 Ti 量の異なる人工 β -FeOOH さびの乾燥状態と湿潤状態の中性子小角散乱スペクトル

4. おわりに（今後の展望）

耐候性鋼は、ステンレス鋼やチタンなどと同じく、“さびをもってさびを抑える”自然環境調和型金属材料の代表例である。わが国で使用され始めてから、すでに40年以上が経過し、実績も着実に増えている。近年、社会資本の充実とその長期耐久性の確保がこれまでも増して重要課題と認識される一方で、急速に進む社会の高齢化・労働力不足・財政の逼迫などにより、橋梁などの鋼構造物の保守管理がますます困難となりつつあり、本稿で紹介したように、その有用性が見直され、需要が増大している。しかしながら、耐候性鋼の適用可否の検証方法やニッケル系高耐候性鋼の性能規定の策定、凍結防止剤の影響評価と対策規定の整備、経過観察を要する異常さびの判定診断技術と経年腐食量の予測技術などの課題が残されている。これらの課題解決には、耐候性鋼研究を側面から支える基盤技術や分析解析技術が欠かせない。これまで、ACMセンサーや電気化学インピーダンスによる環境評価・大気腐食モニタリング技術、飛来塩分の数値シミュレーション、あるいは生成さび組成のX線回折による定量化技術、メスバウア分光などが利用され、さらに、近年では放射光を利用したさびサイエンス研究が取り組まれてきた。今後、透過力が高く、軽元素の検出能に優れるなどの特長があり、放射光と相補関係にある中性子ビームによる分析解析技術が進展し、利用技術も整備されることで、耐候性鋼の耐食性発現機構の解明とそれをベースにした新しい耐食鋼材開発がより進むことが期待される。

参考文献

- 1) 岡田秀弥, 細井祐三, 内藤浩光: 鉄と鋼, 55 (1970), 355.
- 2) 中山武典: 材料, 50 (2001), 452.
- 3) 中山武典: 第36回技術セミナー資料, (社) 腐食防食協会, (2005), 1.
- 4) 中山武典, 湯瀬文雄, 川野晴弥, 大江憲一, 安部研吾, 塚雅彦: R&D 神戸製鋼技報, 51, (Apr. 2001), 29.
- 5) 石川達雄, 中山武典: 材料と環境, 52, (2003), 140.
- 6) T. Ishikawa, R. Katoh, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Nakayama, and F. Yuse: Corrosion Sci, 43 (2001) 1727.
- 7) T. Nakayama, F. Yuse and T. Ishikawa: ESCCD 2001, (2001), 201.
- 8) T. Ishikawa, H. Yamashita, A. Yasukawa, K. Kandori, T. Nakayama and F. Yuse: J. Mater. Chem., 10, (2000), 543.
- 9) T. Ishikawa, T. Yoshida, K. Kandori, T. Nakayama and S. Hara: Corrosion. Sci., 49, (2007), 1468.
- 10) 中山武典, 藤井康盛, 福本博光: ふえらむ, 10, (2005), 932.
- 11) 中山武典: 金属, 73, (2003), 89.
- 12) 中山武典: 日本材料学会腐食防食部門委員会 第290回例会資料, 52, (2013), 49.
- 13) 中山武典, 石川達雄, 世木隆, 稲葉雅之, 渡部孝: 材料と環境 2006, A311, p.119(2006).
- 14) 中山武典, 大沼正人, 大場洋次郎, 鈴木淳市, 若林琢巳, 笹川 薫, 石川達雄: 材料と環境討論会, B102, p.90(2011).