

## 耐候性鋼保護性さび生成促進処理上に生成したさび層の解析<sup>†</sup>

上 村 隆 之\* 土 井 教 史\* 鹿 島 和 幸\*  
和 暮 憲 夫\* 原 修 一\*\* 中 原 勝 也\*\*\*  
安 藤 隆 一\*\*\*\* 幸 英 昭\*\*\*\*\*

### Investigation of Rust Layer Formed on Weathering Steel Coated with a Surface Treatment Promoting Protective Rust Formation

by

Takayuki KAMIMURA\*, Takashi DOI\*, Kazuyuki KASHIMA\*, Norio WAGURE\*, Shuichi HARA\*\*  
Katsuya NAKAHARA\*\*\*, Ryuichi ANDO\*\*\*\* and Hideaki MIYUKI\*\*\*\*\*

The rust layer formed on the weathering steels coated with a surface treatment promoting protective rust formation exposed at a coastal region containing 0.4mg/dm<sup>2</sup>/day of air-borne salt particles for 9 years has been investigated by means of X-ray diffraction, Raman spectroscopy, Electron probe micro-analysis and Mössbauer spectroscopy. In the surface treatment, Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> is contained to form the protective rust layer. Corrosion loss vs. time curve of surface treated weathering steels follows  $Y = AX^B$  type function, where  $X$  is the exposure duration,  $Y$  is the corrosion loss,  $A$  and  $B$  are the constants. The surface of the treated weathering steels were covered with triple layers; outer rust layer, surface treatment film and inner rust layer. The outer rust layer consisted of mainly  $\beta$ -FeOOH, and the inner one mainly  $\alpha$ -FeOOH. Cr enrichment was observed in the inner rust layer. It can be said that the surface treatment works well to promote the formation of Cr-containing  $\alpha$ -FeOOH layer formed on weathering steel.

**Key words:** Weathering steel, Surface treatment, Air-borne salt, Rust layer,  $\alpha$ -FeOOH, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, Mössbauer spectroscopy

#### 1 緒 言

耐候性鋼は Cr, Cu, P, Ni 等の耐候性向上元素を少量添加した低合金鋼であり、長期間の乾湿繰り返しを伴う大気腐食環境下で、その表面に緻密な保護性さびを形成することにより長期の耐食性に優れることが知られている。<sup>1)</sup>この耐候性鋼は、鋼橋に適用されて以来約 30 年が経過しており、無塗装化によるライフサイクルコスト抑制を図るため、近年使用実績が顕著に増加してきている。一方、耐候性鋼を裸使用した場合、保護性さびが生成するまでの初期段階では普通鋼と同様に赤さびを生成し、流れさびが周辺のコンクリートを汚染し、景観上問題となる場合があること、また飛来塩分環境では保護性さび層が生成しない場合があることから使用できる環境が NaCl として 0.05mdd (mg/dm<sup>2</sup>/day) 以下に制限される<sup>2)</sup>等、その問題点が認識されてきている。

我々は、既に長期間暴露した耐候性鋼に生成したさび層を解析した結果、耐候性鋼上の保護性さびが、緻密な Cr を含有する  $\alpha$ -FeOOH 構造型さび (クロム含有ゲ-

タイト)であることを解明した。<sup>3)~6)</sup>このクロム含有ゲタイトはナノメートルサイズの極めて微細で緻密なさび物質であるため、腐食因子である水と酸素を通しにくいことに加え、塩化物イオンを透過しにくい機能 (カチオン選択性)があり、環境遮断性に優れるという防食効果が得られることを解明した。<sup>7)</sup>また硫酸イオンの共存により  $\alpha$ -FeOOH が生成しやすく、結晶子サイズを微細化することが判明した。<sup>8)</sup>これら知見に基づき、耐候性鋼の保護性さびであるクロム含有ゲタイト層を早期に鋼材上に生成する表面処理を開発した。<sup>9)</sup>すなわち透水性ポリビニルブチラル樹脂中に硫酸クロム (Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) を添加した表面処理であり、三価の Cr イオン (Cr<sup>3+</sup>) と硫酸イオン (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) により保護性さび層を早期に生成させる処理である。しかしながら、大気腐食環境において鋼材の腐食は飛来塩分のみならず、暴露姿勢、濡れ時間等に大きく左右され、且つ実橋梁に適用した場合にはその橋梁の構造や形状効果により、様々な環境に曝されることが予想される。さらに腐食の進行とともに保護性さび層が

<sup>†</sup> 原稿受理 平成 19 年 2 月 23 日 Received Feb. 23, 2007 ©2007 The Society of Materials Science, Japan

\* 住友金属工業(株)総合技術研究所 〒660-0891 尼崎市扶桑町, Corporate R & D Labs. Sumitomo Metal Industries, Ltd., Fuso-cho, Amagasaki 660-0891

\*\* 住友金属テクノロジー(株)受託研究事業部 〒660-0891 尼崎市扶桑町, Investigation & Res. Div., Sumitomo Metal Tech. Inc., Fuso-cho, Amagasaki, 660-0891

\*\*\* 住友金属工業(株)エンジニアリングカンパニー 〒104-6111 東京都中央区, Eng. Company, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Chuo-ku, Tokyo, 104-6111

\*\*\*\* 住友金属工業(株)鋼板・建材カンパニー 〒104-6111 東京都中央区, Steel Sheet, Plate, Titanium & Structural Steel Company, Sumitomo Metal Industries, Ltd., Chuo-ku, Tokyo, 104-6111

\*\*\*\*\* 正 会 員 住友金属工業(株)総合技術研究所 〒660-0891 尼崎市扶桑町, Corporate R & D Labs. Sumitomo Metal Industries, Ltd., Fuso-cho, Amagasaki, 660-0891

形成されることにより防食性を発揮する耐候性鋼においては加速試験による評価は容易ではない。そのため長期の耐候性・耐食性を正確に把握・その性能を確認するためには屋外暴露試験ならびに実橋梁に適用した場合の詳細な解析が必要である。

本報告では、0.05mdd を越える飛来塩分環境下において長期間暴露した保護性さび生成促進処理を施した耐候性鋼試験片、さらには実橋梁よりさびを採取・解析し、保護性さび生成促進効果について検討したので報告する。

## 2 実験方法

### 2・1 試験片・屋外暴露試験ならびに耐候性鋼表面処理実橋梁からのさびサンプルの採取

用いた耐候性鋼材 (SMA490AW) の化学成分を Table 1 に、また用いた処理被膜の主な成分を Table 2 に示す。本処理は、鋼材側第一層に硫酸クロムを含む処理 (P 処理)、第二層には硫酸クロムを含まない処理 (F 処理) から構成されており、F 処理は P 処理の硫酸クロム ( $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ) の溶出・逃散を抑制し、添加した硫酸クロムが効率的に保護性さび形成反応に寄与させることを目的としている。各層の膜厚は各々  $15\mu\text{m}$  であった。試験片は、 $60 \times 100 \times 4.0\text{mm}^3$  のショットブラストした耐候性鋼板を用いた。試験片は実橋梁を模擬した雨がかりの無い軒下環境 (Sheltered condition) において陶製の碍子により水平に固定し、各試験片同士、さらに暴露架台として用いたステンレス鋼材には表裏ともに接触することのないように設置した。軒下水平暴露では、飛来塩分の蓄積および軒下の高湿度等の橋梁環境を模擬することができる。また比較として裸耐候性鋼材を南面  $30^\circ$  の雨が直接当たる環境 (Open condition) と軒下水平環境に暴露した。暴露期間は 9 年、裸耐候性鋼材南面  $30^\circ$  暴露は約 20 年である。これら鋼材を新潟県上越市 (日本海より離岸距離約 800m) に暴露した。暴露地において土木研究所方式<sup>2)</sup>に準拠し

Table 1 Chemical composition of steel tested. (mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr
Weathering steel JIS SMA 490AW	0.11	0.24	0.75	0.014	0.005	0.33	0.12	0.49

Table 2 Main composition of surface treatment promoting the protective rust layer formation used in this study.

Components of P treatment*	mass %
Resin (polyvinyl butyral, etc)	35 ~ 55
Pigments ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , carbon black, $\text{BaSO}_4$ , talc, etc)	10 ~ 30
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	10 ~ 40
$\text{H}_3\text{PO}_4$	2 ~ 10
Components of F treatment*	mass %
Resin (polyvinyl butyral, etc)	35 ~ 55
Pigments ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , carbon black, $\text{BaSO}_4$ , talc, etc)	30 ~ 50
$\text{H}_3\text{PO}_4$	2 ~ 10

\* P treatment: Inner coating, F treatment: Outer Top coating

て飛来塩分量を 1996 年 4 月から 1997 年 3 月にかけて測定した結果、平均飛来塩分量は 0.4mdd であり、裸耐候性鋼の使用限界である 0.05mdd を越えた環境である。<sup>2)</sup>暴露後の試験片に生成したさび層をカッターナイフにより除去し、その後 10% クエン酸水素二アンモニウム + 0.3% インヒビター (朝日化学工業(株)製酸洗腐食抑制剤イビット No.30AR) 水溶液を用いた化学洗浄法により除去し、暴露試験前後の鋼重量を測定し、重量減少量を求め、板厚減少量に換算した。

本耐候性鋼表面処理は既に 200 を越える耐候性鋼 (SMA: JIS 3114) 実橋梁への適用実績があり、本報告では北海道の橋梁 K を選定し、橋梁外桁ウェブの表面から現地にて処理膜とともに処理下に生成したさびを採取した。

### 2・2 さび層の解析

暴露後の試験片対空面側あるいは実橋梁上に生成したさび層をカッターナイフにより除去し、採取したさび試料をデシケーター内で一週間以上乾燥後、ZnO 粉末 (和光純薬製、粒径  $\sim 5\mu\text{m}$ ) を内部標準物質として粉末 X 線回折法 (XRD) によりさび構成物質の定量分析を行った。<sup>10)</sup>粉末 X 線回折用試料は予め採取したさび重量に対して一定重量比 (本報では 30%) の ZnO を混ぜ、めのう乳鉢によりさびと ZnO が均一に分散するように混合した。X 線回折測定は理学電気(株)製 RINT-2500HL を用い、Co ターゲット、電圧-電流は 30kV-100mA として、走査速度  $2^\circ\text{min}^{-1}$  で測定を行った。予め標準試薬である  $\alpha$ -FeOOH、 $\alpha$ -FeOOH (レアメタリック社製)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (高純度化学製) および  $\text{FeCl}_3$  水溶液を  $100^\circ\text{C}$  において加水分解することにより合成した  $\beta$ -FeOOH<sup>11)</sup> を用いて作成した検量線を用い、得られた X 線回折パターンの強度と ZnO の強度との比較により定量分析を行った。なお、さび採取時に混入する母材鋼材も、予め腐食していない鋼材を、さび採取時と同様にカッターナイフで鋼材を削りだし、鋼材粉末を用いた検量線を用いて定量を行った。X 線の非晶質物質の定量は、全さび質量 100% から各結晶性のさびの総質量 % を減じることにより求めた。用いた各成分の回折面は、 $\alpha$ -FeOOH [(011) 反射]、 $\gamma$ -FeOOH [(020) 反射]  $\beta$ -FeOOH [(110) 反射]、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [(220) 反射]、Fe [(110) 反射] である。<sup>12)</sup>なお  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は、 $\alpha$ -、 $\beta$ -、 $\gamma$ -FeOOH が混在するため汎用の XRD では容易に区別することができない。従って本論文では  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と記述する。

また一部の実橋梁に初期段階に生成した微量なさびについては XRD では定量的なデータが得られないため、メスbauer分光による解析を行った。<sup>13)~16)</sup>メスbauer分光分析は、 $^{57}\text{Co}$  を線源として、室温、78K、5K の各温度で粉末試料を用いて透過スペクトルを測定した。

暴露後のサンプルについて腐食生成物層の断面観察を行った。暴露試験片を  $15 \times 10 \times 4\text{mm}^3$  に切断し腐食生成物の保護のため試験片両面を特殊高強度接着剤を介して鋼板ではさんだ後、常温硬化型エポキシ樹脂に埋め込み断面の研磨を施した。さび層の構成化合物の分布を知るために、顕微レーザーラマン分光測定により分析を行った。ラマン散乱分光測定は、HORIBA-JY 製 HR-800 を用い、励起波長 532nm の LD レーザーを用い、ビーム径は

約2 $\mu$ mであった。この時、入射出力は試料の温度上昇をさけるため、出力は試料表面で0.3mW以下に設定した。さらにさび層断面の断面主要元素分布状態を日本電子(株)製JXA-8100型の波長分散型電子線マイクロアナライザー(EPMA)により調査した。加速電圧を15kVとし、試料電流は0.1 $\mu$ Aで測定を行った。

### 3 実験結果と考察

#### 3・1 保護性さび生成促進処理の腐食減量の時間依存性

一般に大気腐食環境において鋼材の腐食減量と暴露期間は式(1)で与えられることが知られている。<sup>17)</sup>

$$Y = AX^B \quad (1)$$

ここで、Yは腐食による片側平均板厚減少量(mm)、Xは暴露期間(年)、A、Bは定数であり、Aは暴露1年目の板厚減少量に相当し、Bはさびの生成後の腐食成長を抑制するさびの保護性指標であり、鋼材種ならびに暴露環境により変化する。さびの生成により、Cl<sup>-</sup>やO<sub>2</sub>等の拡散障壁としてのバリアー効果により腐食速度が低下するものと考えられる。耐候性鋼においても式(1)が適用でき、この関係から近年、50年、100年後の板厚減少量を予測する手法が提案されている。<sup>18), 19)</sup>今回上越市において暴露を実施した裸耐候性鋼材の場合には、南面30°ならびに軒下水平暴露においてFig. 1(a)に示すように式(1)が成立することがわかった。暴露初期段階では軒下水平暴露よりも降雨が直接かかる南面30°暴露の方が腐食量としては大きい、その後の腐食量の増加が小さく、すなわちさびの保護性指標であるグラフの傾き(式(1)中のB値に相当)が小さいため、長期の暴露では軒下水平暴露試験の方が腐食量として大きくなるものと

考えられる。これは橋梁部材を模擬した軒下水平暴露環境が、塩分の蓄積ならびに軒下内の高湿度環境により、より厳しい腐食環境であることを意味する。

表面処理を施した耐候性鋼の寿命推定方法も議論されはじめており、<sup>18), 19)</sup>耐候性鋼表面処理層が塗膜と同様環境遮断による防食機能を発揮する期間を経て、その後式(1)で示された腐食減量となるというモデルが提案されている。一般に耐候性鋼表面処理膜が塗膜として防食機能を果たしている期間(X<sub>T</sub>)は、腐食量はほぼ0と見なすことが出来るほど小さく、塗膜寿命を越えれば腐食が進行するものと考えられる。X<sub>T</sub>は、塗膜の性能、すなわち塗膜自体の透水性、透酸素性、腐食促進因子のバリアー性その他、膜厚にも大きく依存し、さらに鋼材の暴露された環境によっても影響されるため、実質上X<sub>T</sub>を計算等で求めることは極めて困難である。すなわち腐食減量を予測するに当たっては、汎用の防食塗膜と同様、X<sub>T</sub>の期間が大きい場合には大きく寿命を左右するためその取り扱いが大きな課題であり、X<sub>T</sub>の見積もりが腐食減量予測には重要課題となる。一方、本報告で用いた耐候性鋼保護性さび生成促進処理の場合、汎用の塗膜とは異なり暴露初期からさびの形成が生じるためFig. 1(b)に示すように裸鋼材と同様、暴露期間内において式(1)を満たすことが判明した。すなわち本処理は汎用の防食塗膜とは全く機能が異なり、腐食初期段階よりP処理中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>ならびにF処理による処理剤の封じ込め効果により腐食が進行し、さらにP処理中のCr<sup>3+</sup>ならびにSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の作用により保護性さび層が形成し、その保護性(バリアー効果)により腐食速度が低下したものと推定される。これは上述したように防食塗膜とは異なる点であり、式(1)の関係が軒下水平暴露という塩分蓄積環境下でも裸耐候性鋼材と同様、耐候性鋼保護性さび生成促進処理においても観察されたことは興味深く、寿命を推定する上でも重要な知見である。式(1)より求められる計算上の100年後の板厚減少は、裸耐候性鋼では1.12mm程度に対し、耐候性鋼保護性さび生成促進処理を施した耐候性鋼は0.06mm程度であった。今後さらに超長期の暴露において式(1)が成立するかは、表面処理鋼材のみならず裸耐候性鋼材についても検証が必要であろう。

#### 3・2 さび層のキャラクタリゼーション

##### 3・2・1 XRDによるさび構成物質の同定と定量

新潟県上越市において9年間軒下水平状態で暴露した保護性さび生成促進処理を施した耐候性鋼は、外観上、汎用塗装とは異なり、均一なさび外観を示した。そこで、裸耐候性鋼ならびに保護性さび生成促進処理を施した耐候性鋼上から生成したさびを採取し、XRDによる解析を行った。XRDパターンをFig. 2に示す。裸耐候性鋼上のさびは、 $\alpha$ -FeOOH、 $\beta$ -FeOOH、 $\gamma$ -FeOOH並びにFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のピークが観察された。保護性さび生成促進処理を施した場合には、裸耐候性鋼材と同様、 $\alpha$ -FeOOH、 $\beta$ -FeOOH、 $\gamma$ -FeOOH並びにFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>のピークが観察されたが、その強度に差が観察された。すなわち $\gamma$ -FeOOHのピーク強度が顕著に低下している。これらのピーク強度より定量を行った結果、裸耐候性鋼の場合、 $\alpha$ -FeOOH：15mass%、 $\beta$ -FeOOH：10mass%、 $\gamma$ -FeOOH：7.5mass%、

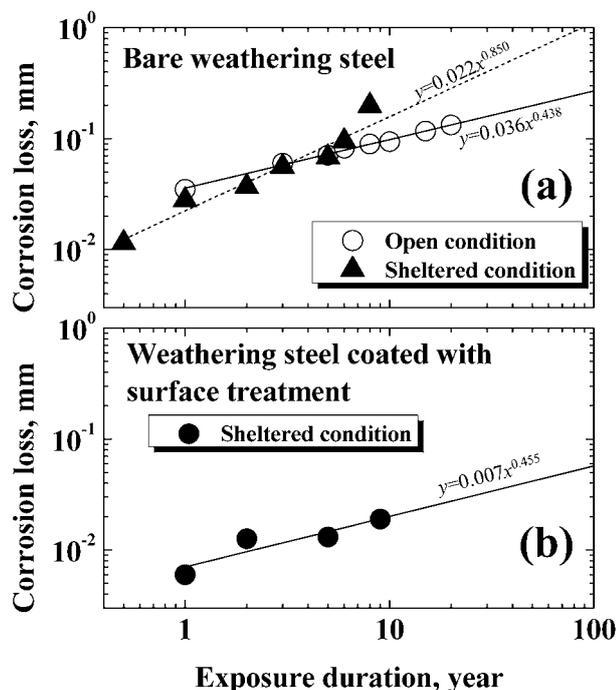


Fig. 1 Corrosion loss curves of weathering steel (a) and weathering steel coated with surface treatment (b). The exposure tests were carried out at Joetsu-city, Niigata Pref.. [Amount of air-borne salt particles : 0.4mdd]

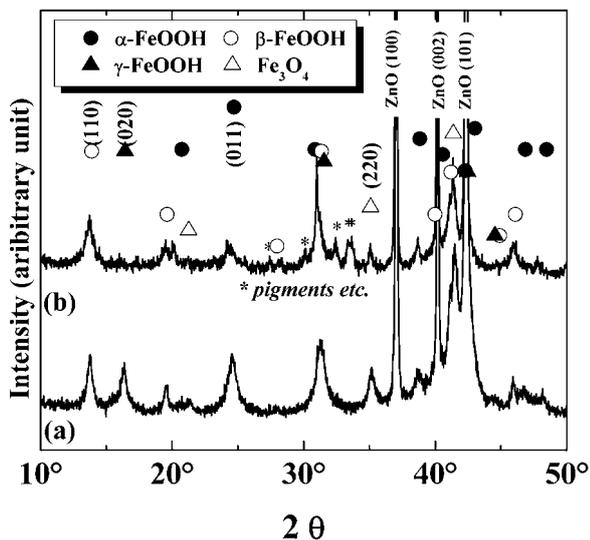


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the rust formed on weathering steel (a) and weathering steel coated with a surface treatment (b) exposed at Joetsu city, Niigata pref.. [amounts of air-borne salts : 0.4mdd]

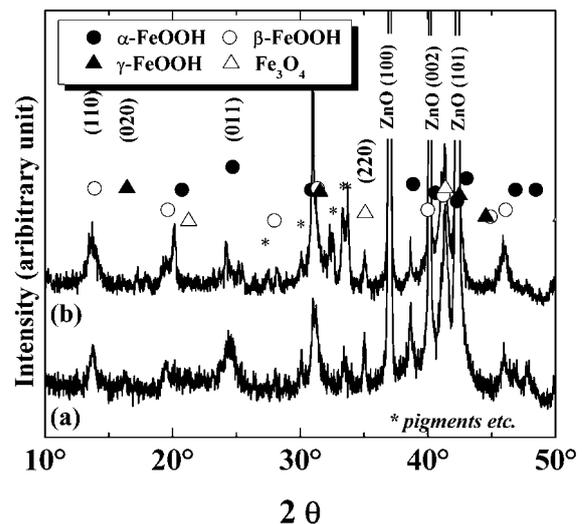


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the inner rust layer (a) and outer rust layer (b) formed on weathering steel coated with a surface treatment exposed at Joetsu city, Niigata pref.. [amounts of air-borne salts : 0.4mdd]

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> : 10mass%, X線の非晶質物質 (XRA) : 57.5mass%, 同様に保護性さび生成促進処理を施した場合, 各々 5mass%, 15mass%, 0mass%, 5mass%, 80mass% となった. なお促進処理のさび中の XRA には処理膜のブチラル樹脂, 添加顔料も混在している. さらにさび内外層のさび構成物質を調査するために, 保護性さび生成促進処理上に生成したさびを外層, 内層に分けて採取した. すなわち, 表層から樹脂層を含む部分までを外層, その下を内層として採取した. 本採取法では, 鋼表面が腐食により粗くなっていることから, 正確に内外層を定義することはできないが, その傾向は把握することができる. 内外層別の XRD パターンを Fig. 3 に示す. 傾向として, 相対的に内層側では α-FeOOH のピーク強度が高く, β-FeOOH の強度が小さい傾向が観察された. これらの結果は, 外層に β-FeOOH が, 内層に α-FeOOH が相対的に多く形成していることを示唆するものである.

**3・2・2 ラマン分光, EPMA によるさび層断面の解析** 新潟県上越市において 9 年間軒下水平状態で暴露した保護性さび生成促進処理を施した耐候性鋼の断面観察結果を Fig. 4 左に示す. 保護性さび生成処理膜の内層, すなわち鋼材側にさびの生成が確認されるとともに, 外観より観察される最表層すなわち処理膜の外層にもさびの形成が認められた. したがって保護性さび生成促進処理を施した耐候性鋼上には, 外層さび/処理膜/内層さびの三層構造を有していることがわかった.

Fig. 4 右にラマン分光分析結果を示す. 内層側には α-FeOOH (Fig. 4 中, 位置: 1, 6, 7) ならびにアモルファスライクな構造のスペクトル<sup>6)</sup>が得られた (Fig. 4 中, 位置: 2~5). 合成された Cr を含む α-FeOOH に酷似しており, 微細な α-FeOOH のスペクトルと考えられる. 一方, 処理膜よりも外層側には, 上述の内層側のスペクトルとは異なり, 主に β-FeOOH に起因するスペ

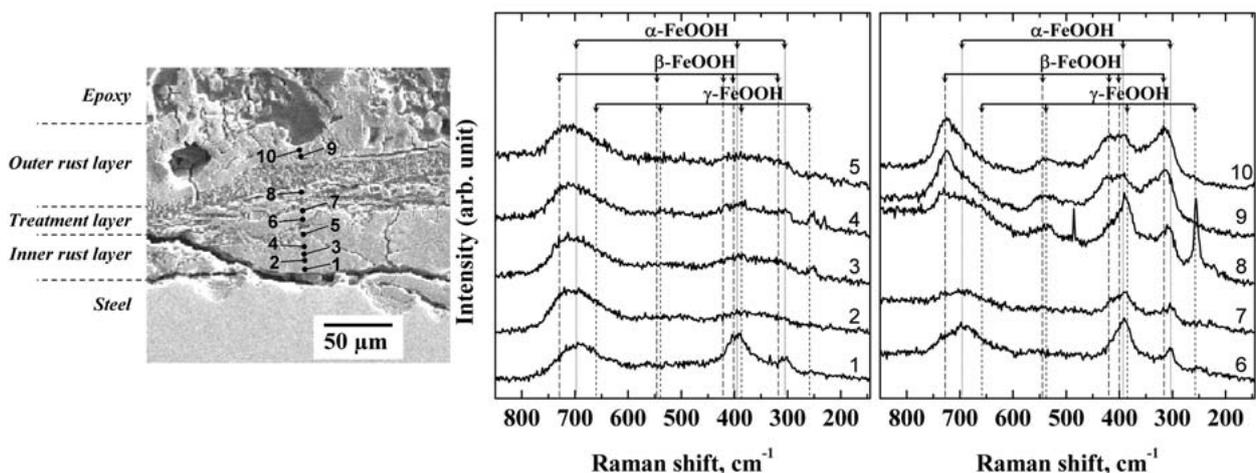


Fig. 4 Raman spectra of the cross-section of the rust formed on weathering steel coated with surface treatment exposed at Joetsu city, Niigata pref.. [amounts of air-borne salts : 0.4mdd]  
The spectra of 1-10 correspond to that at the positions of 1-10 in the left photo.

クトルが観察された。この傾向はさび内層、外層で分けて実施したXRDの結果と一致するものである、すなわち、内層側には $\alpha$ -FeOOHが、外層に $\beta$ -FeOOHが主に形成しているものと考えられる。

Fig. 5にEMPAによる元素分布を示す。FeおよびOの分布よりさび層部位が特定できる。なお、鋼材部を除くFeとOの存在位置が一致しないO分布部分は特殊高強度接着剤中の顔料に起因する。Pの分布より処理膜位置が特定できる。さびは、処理膜の外層側および内層側に生成していることがわかる。特徴的な点としてCrが内層側のさび層に存在し、且つ母材に比べて濃化傾向を示した。ラマン分光にも観られたようにCrを含有する微細な $\alpha$ -FeOOHが形成されたものと考えられる。さらに軒下水平暴露条件において、飛来塩分の堆積にともなうClが外層側に強く観察された。このことはXRDならびにラマン分光により観測されたように外層側に $\beta$ -FeOOHが存在する結果に一致する。 $\beta$ -FeOOHはトンネルを形成するホランダイト構造をとり、このトンネルを形成するためには塩化物イオンが必要であり、塩化物がトンネル位置に存在する必要がある。したがって処理膜の外層側において、Clが分布し、 $\beta$ -FeOOHが主構成物質であることは容易に理解できる。またClは処理膜内層側にも存在していた。これはもはや9年暴露後の処理

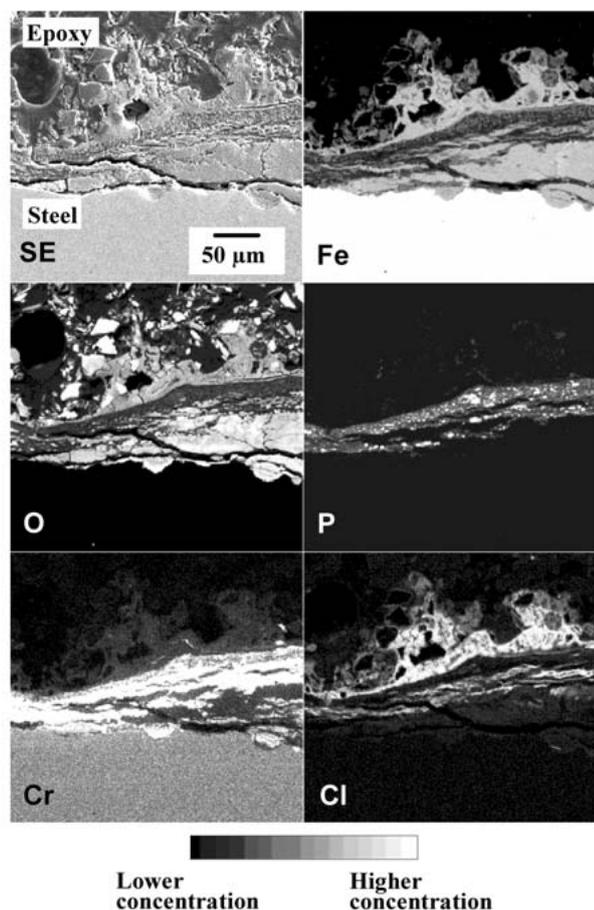


Fig. 5 The distributions of Fe, O, P, Cr, Cl in the rust formed on weathering steel coated with surface treatment exposed at Joetsu city, Niigata pref.. [amounts of air-borne salts : 0.4mdd]

膜は汎用防食塗膜のように、大きな環境遮断性が期待できないことを示しているが、鋼面近傍の内層側のさびにはClの分布が確認されない。このことは、上記で述べたように、内層側にCrを含む微細な $\alpha$ -FeOOHが生成することにより、カチオン選択透過性のさび層となり、Clの透過を抑制しているものと考えられる。<sup>7)</sup>このように耐候性鋼保護性さび生成促進処理により、高飛来塩分環境においても内層側にCrを含有する $\alpha$ -FeOOHが生成し、その保護性により防食機能を発揮しているものと推察される。

### 3・3 保護性さび生成促進処理を施した実橋梁における初期腐食生成物の解析

北海道の実橋梁K(約4年)より採取したさびのXRDパターンをFig. 6に示す。本橋梁は暴露期間が短く、且つ低温環境にある橋梁であり、Fig. 2で示した軒下水平暴露試験後の裸耐候性鋼ならびに保護性さび生成処理を施した耐候性鋼上に生成したXRDパターンと異なり、ピーク強度が低く、生成したさび量が極めて少ないことが示唆される。これら微量のさび成分を解析するためメスパウアー分光分析を行った。Fig. 7に示すように、5Kでのスペクトルは極めて鋭い磁気分裂した3種類の6本線のスペクトルが重畳したものであり、非晶質が示す幅広く超微細磁場や電場勾配の分布したスペクトルではなく、結晶によるスペクトルである。このうち2種類は、さび採取時に鋼材表面から削り取った $\alpha$ -Feと保護性さび生成促進処理中に顔料として添加されている $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>である。 $\alpha$ -Fe、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以外のスペクトルから得られた超微細磁場(内部磁場)の大きさは50T(テスラ)と45Tであり、それぞれ $\alpha$ -FeOOHと $\gamma$ -FeOOHである。室温(RT)のスペクトルをみると、ほとんどが常磁性の2本線であり、室温以上のネール温度を示す $\alpha$ -FeOOHではないように考えられるが、 $\gamma$ -FeOOHのネール温度以上である78Kでのスペクトルでは磁気分裂した6本のスペクトルが観察されるため、室温では常磁性の2本線を示す成分の多くは、結晶子サイズが極めて小さく、反強磁性状態を保ちながら、全体の磁化が熱エネルギーで揺らいでいて、その緩和時間が超微細磁場によるラモア歳差

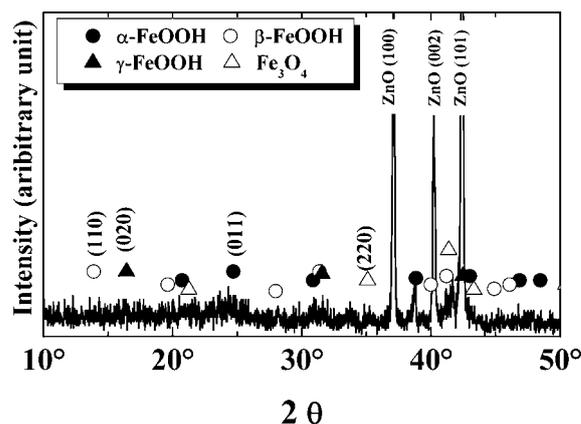


Fig. 6 X-ray diffraction pattern of the rust formed on weathering steel bridge (K-bridge) coated with a surface treatment.

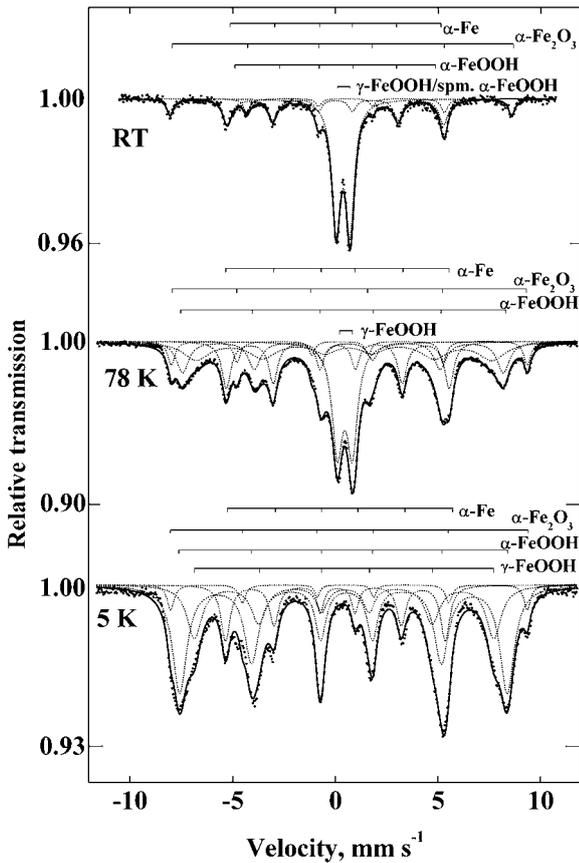


Fig. 7 Mössbauer spectra of the rust formed on the weathering steel bridge (K-bridge) coated with a surface pretreatment promoting protective rust formation exposed for 4 years. The velocity is relative to  $\alpha$ -Fe at room temperature.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is not rust but pigment in the treatment.

時間よりも短い超常磁性 (superparamagnetism: 図中では spm. と略す) 状態にある  $\alpha$ -FeOOH であると解釈することができる。これらの結果は、耐候性鋼で観察された結果と一致する<sup>13), 14)</sup>したがって、本処理を適用した実橋梁大気環境暴露初期状態において、微量のさび成分をメスbauer分光により分析した結果、汎用のXRDでは明瞭なピークを示さない微細なゲーサイトが生成していることが明らかになった。5Kのスペクトル面積より、無反跳分率を考慮し<sup>20)</sup>定量分析を行った結果、 $\alpha$ -FeOOHの質量比が70%程度存在することが判明した。工業地帯である尾崎に1ヶ月から32年間暴露した耐候性鋼上に生成したさびのメスbauer分光による $\alpha$ -FeOOHの質量比変化<sup>16)</sup>を調査した図上に、今回得られた保護性さび生成促進処理を施した耐候性鋼のさび組成をプロットしFig. 8に示す。裸耐候性鋼の場合、暴露初期(～1年)では $\gamma$ -FeOOHが60%程度でありさび組成としては大きな変化がみられない。これは暴露初期ではさび層も薄く腐食速度も高いため、溶出したFe<sup>2+</sup>イオンが比較的速く酸化するため $\gamma$ -FeOOHが優先的に生成するためであると考えられる<sup>21), 22)</sup>暴露期間が1年を越えてくると、鋼材表面に厚く、緻密なさび層が形成されることにより腐食速度が低下し、その結果、 $\gamma$ -FeOOHの溶解、さらには熱力学的に安定な $\alpha$ -FeOOHに固相変態が主となり、

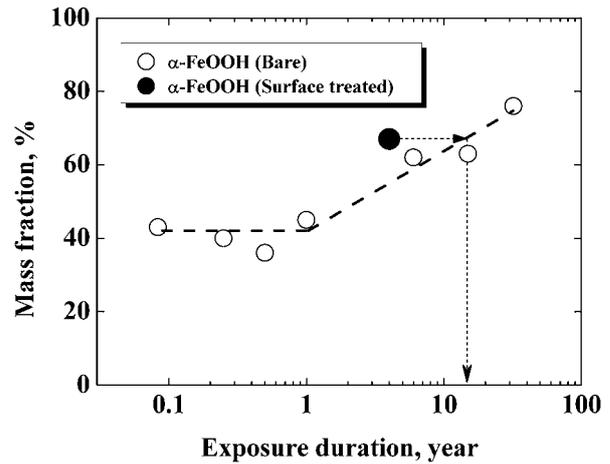


Fig. 8 The change in the mass fraction of  $\alpha$ -FeOOH in the rust formed on the weathering steels exposed at Amagasaki, Hyogo as a function of the exposure duration (Open circle). The solid circle indicates the mass fraction of  $\alpha$ -FeOOH in the rust formed on the surface treated weathering steel taken from the K-Bridge in Hokkaido.

$\alpha$ -FeOOHの比率が増大してくるものと推察される。これらの傾向はXRDにより得られた結果と一致する<sup>5)</sup>本処理上に生成したさびは、図から明らかなように初期に生成したさびにも拘わらず、裸耐候性鋼上のさびに比べて $\alpha$ -FeOOHが多く生成しており、裸耐候性鋼の場合の10数年に相当するさび組成であることが判明した。このことは、本処理により暴露初期より保護性さびの構成物質であるCrを含有する $\alpha$ -FeOOHが優先的に生成していることを意味するものである。

#### 4 結 論

飛来塩分環境下において約10年間暴露した保護性さび生成促進処理を施した耐候性鋼試験片ならびに実橋梁(4年使用)より採取したさびを解析し、以下の結論を得た。

(1) 透水性ビニルブチラール樹脂中に硫酸クロム(Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)を添加した耐候性鋼表面処理は、汎用防食塗膜とは異なり、初期よりさびの生成が生じ、裸耐候性鋼と同様に腐食減量曲線が、 $Y = AX^B$ で表されることが判明した。ここで、Yは腐食による片側平均板厚減少量(mm)、Xは暴露期間(年)、A、Bは定数。

(2) 飛来塩分量0.4mdd (mg/dm<sup>2</sup>/day)の軒下水平環境における100年後の腐食減量は0.06mm程度と予測された。

(3) 耐候性鋼表面処理は、外層さび/処理膜/内層さびの三層構造を有し、外層さびは主に $\beta$ -FeOOH、内層さびは主に $\alpha$ -FeOOHで構成されていた。また内層さびにはCrの濃化が観察された。

(4) Clは、処理膜層の内側まで侵入しているが、鋼界面までは到達せず、内層側にCrの濃化した $\alpha$ -FeOOHが生成することによりClの透過を抑制しているものと考えられる。

(5) 耐候性鋼表面処理を施した実橋梁より採取した微量生成さびをメスbauer分光を用いて解析し、 $\alpha$ -FeOOHが初期より優先的に生成していることが判明した。

耐候性鋼保護性さび生成促進処理は、神東塗料(株)と共同で開発したものであり、神東塗料(株)関係者各位に感謝いたします。

XRDによる解析は、兵庫県立大学教授 内田 仁博士、助教授 山下正人博士にご指導いただいた。メスバウアー分光による解析は、大阪大学名誉教授 那須三郎博士、助手 森本正太郎博士に測定・ご指導いただいた。記して謝意を表します。

耐候性表面処理開発にあたり暴露試験ならびに実橋梁調査は、住友金属工業(株) 渡邊祐一氏(現 住友金属テクノロジー(株))、柳本泰伴氏、櫻井啓治氏、岸川浩史氏、神谷光昭氏、森本功彦氏ならびに住友金属テクノロジー(株)星野信也氏、永井英夫氏、野田靖介氏、田畑裕介氏の協力により行ったものであり、感謝の意を表します。

### 参 考 文 献

- 1) T. Misawa, "Research progress on SABI [rust] chemistry and protective rust layer on weathering steel", *Bulletin of The Iron and Steel Institute of Japan (Ferrum)*, Vol.6, No.5, pp.325-331 (2001).
- 2) Public Work Research Institute-Ministry of Construction, Kozai Club, Japan Bridge Association, "Report on application of weathering steel for bridge (XV)" (1992).
- 3) T. Misawa, M. Yamashita, K. Matsuda, H. Miyuki and H. Nagano, "Protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion for a quarter of a century", *Tetsu-to-Hagane*, Vol.79, No.1, pp.69-75 (1993).
- 4) M. Yamashita, H. Miyuki, H. Nagano and T. Misawa, "The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century", *Corrosion Science*, Vol.36, No.2, pp.283-299 (1994).
- 5) M. Yamashita, H. Miyuki, H. Nagano and T. Misawa, "Stabilizing process of rust layer formed on weathering steels by atmospheric corrosion for a long period", *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.43, pp.26-32 (1994).
- 6) M. Yamashita, H. Miyuki, H. Nagano and T. Misawa, "Compositional gradient and ion selectivity of Cr-substituted fine goethite as the final protective rust layer on weathering steel", *Tetsu-to-Hagane*, Vol.83, No.7, pp.448-453 (1997).
- 7) H. Miyuki, M. Yamashita, M. Fujiwara and T. Misawa, "Ion selective properties of rust membranes and protective effect of stable rust layer formed on weathering steel", *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.47, No.3, pp.186-192 (1998).
- 8) T. Doi, "Effects of chemical factors under thin layer of solution on the atmospheric corrosion", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.48, No.11, pp.1234-1238 (1999).
- 9) H. Miyuki, T. Kamimura, T. Doi, M. Yamashita and T. Misawa, "Development of surface treatment promoting protective rust formation "Weather-act" for weathering steels", *Materia Japan*, Vol.41, No.1, pp.39-41 (2002).
- 10) T. Iwata, T. Nakayama, H. Tomari, S. Takeuchi, T. Yokoi and K. Mori, *Proceedings of JSCE Materials and Environments C-306*, pp.341-344 (1995).
- 11) T. Kamimura, S. Nasu, T. Tazaki, T. Segi, H. Miyuki, S. Morimoto and T. Kudo, "Effect of cations and anions on the formation of  $\beta$ -FeOOH", *Corrosion Science*, Vol.47, No.10, pp.2531-2542 (2005).
- 12) T. Kamimura, S. Hara, H. Miyuki, M. Yamashita and H. Uchida, "Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments", *Corrosion Science*, Vol.48, pp.2799-2812 (2006).
- 13) T. Kamimura and S. Nasu, "Mössbauer spectroscopic study of rust formed on a weathering steel exposed for 15 years in an industrial environment", *Materials Transactions, JIM*, Vol.41, No.9, pp.1208-1215 (2000).
- 14) T. Kamimura, S. Nasu, T. Tazaki, K. Kuzushita and S. Morimoto, "Mössbauer spectroscopic study of rust formed on a weathering steel and a mild steel exposed for a long term in an industrial environment", *Materials Transactions*, Vol.43, No.4, pp.694-703 (2002).
- 15) T. Kamimura and S. Nasu, "Chapter 12 Mössbauer spectroscopic study on rust formed on steel surfaces", *Characterization of Corrosion Products on Steel Surface*, Y. Waseda, S. Suzuki (eds.), pp.273-290 (2006) Springer, Berlin Heidelberg.
- 16) T. Kamimura, S. Nasu, T. Segi and S. Morimoto, "Corrosion products formed on steel surfaces exposed to an industrial environment", *Proceedings of 13th Asian-Pacific Corrosion Control Conference CD-ROM, CD086* (2003) Japan Society of Corrosion Engineering.
- 17) ASTM G 101-97, "Standard guide for estimating the atmospheric corrosion resistance of low-alloy steels" (1997) ASTM International.
- 18) H. Kihira, T. Senuma, M. Tanaka, K. Nishioka, Y. Fujii and Y. Sakata, "A corrosion prediction method for weathering steels", *Corrosion Science*, Vol.47, No.10, pp.2377-2390 (2005).
- 19) I. Kage, K. Shiotani, M. Takemura, T. Komori, A. Furuta and K. Kyono, "Estimation of corrosion loss for Ni-added high corrosion resistant weathering steel based on field exposure test", *Zairyo-to-Kankyo*, Vol.55, No.4, pp.152-158 (2006).
- 20) S. J. Oh and D. C. Cook, "Mössbauer effect determination of relative recoilless fractions for iron oxides", *Journal of Applied Physics*, Vol.85, No.1, pp.329-332 (1999).
- 21) T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira, "The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel", *Corrosion Science*, Vol.14, No.4, pp.279-289 (1974).
- 22) T. Misawa, K. Hashimoto and S. Shimodaira, "The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature", *Corrosion Science*, Vol.14, No.2, pp.131-149 (1974).