

(解説)

# インフラ鋼材の耐食性評価解析技術

## Advanced Techniques for Analyzing Corrosion Resistance of Steels for Infrastructure



中山武典<sup>\*1</sup> (工博)  
Dr. Takenori NAKAYAMA

This paper reviews methods for quantitatively measuring the composition of steel rust by X-ray diffraction using internal standards. Also introduced is a method for evaluating the size of rust particles on the basis of molecular adsorption. Experiments with artificially synthesized rust described here suggest new approaches to improve the corrosion resistance of steels. The atmospheric corrosion phenomena of steels used for infrastructures have been analyzed using the ultra-bright synchrotron radiation generated by SPring-8 and the neutron beam generated by a compact neutron source by RIKEN.

まえがき = 近年、インフラ鋼構造物においては、ライフサイクルコスト低減や長寿命化が要求されており、耐候性鋼材に代表される耐食性を高めた鋼材が重要度を増しつつある<sup>1)</sup>。鋼材の耐食性は、生成さびの構造や性質に大きく支配されることから、当社ではかねてより、耐食性改善の手段として独自の生成さび制御技術を構築してきており、塩化物耐食性を高めた橋梁用ニッケル系高耐候性鋼板や塗装用鋼板など、特長あるインフラ用耐食鋼材を開発実用化している<sup>2)</sup>。並行して、学官との共同研究や学協会活動などを通して、X線回折法、分子吸着法、高輝度放射光などによるさび評価や人工合成さび実験によるアプローチ、中性子線による鋼材内部腐食の可視化など、インフラ鋼材の腐食防食研究を側面から支える独自の新たな評価解析技術についても取り組んでおり、耐食性発現機構の裏付けや材料開発の指針に役立っている。以下に、これら技術の概要と応用例を紹介する。

部標準物質”とよばれる一定量の既知物質を混合添加し、同物質と個々のさび成分の回折線の強度比を求め、それを両者の（あらかじめ作成しておいた）検量線に照合することで定量が可能であるが、これまで本手法について詳しく述べた報告はなかった。そこで、当社では、(株)コベルコ科研と共同で、内部標準物質やさび試料の調整方法、XRD計測条件、データ解析方法などについて基礎検討を行い、とくに内部標準物質としてZnOを用いることを特徴とするさび定量XRD法を開発した<sup>3)</sup>。ZnOが好ましいのは、従来用いられてきたCaF<sub>2</sub>などに比べて、粒径が細かく、かつ均一であり、さび試料との混合性に優れるためである。図1に実験手順の概略を示す。本定量法は、さらに、(社)腐食防食協会（現在、(公社)腐食防食学会）のさびサイエンス研究会の活動を通して、ラウンドロビンテストでの精度の検証や利用技術

### 1. 耐候性鋼材のさび評価技術

#### 1.1 内部標準X線回折法によるさび成分の定量分析

耐候性鋼材は、俗に“さびでさびを防ぐ”鋼材といわれるように、添加元素の効果によって、大気中において緻密な保護性さび層が形成され、優れた大気耐食性を発現すると考えられている。よって、その耐食性機能を理解するためには、さび層がどのような物質で構成されているかを知ることが第一歩である。鋼材の生成さびは、 $\alpha$ -FeOOH、 $\beta$ -FeOOH、 $\gamma$ -FeOOH、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>などの結晶性成分とX線の非晶質成分から構成されるといわれており、これらを判別する分析方法として、X線回折法(X-ray Diffraction, 以下XRDという)が一般に用いられている。XRD法では、分析対象とするさび試料に“内

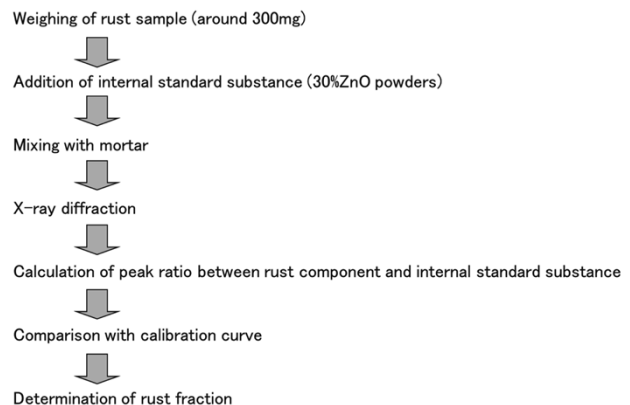


図1 さび定量X線回折法の実験手順  
Fig. 1 Experimental procedure of quantitative analysis by XRD of rust composition

\*1 技術開発本部 材料研究所

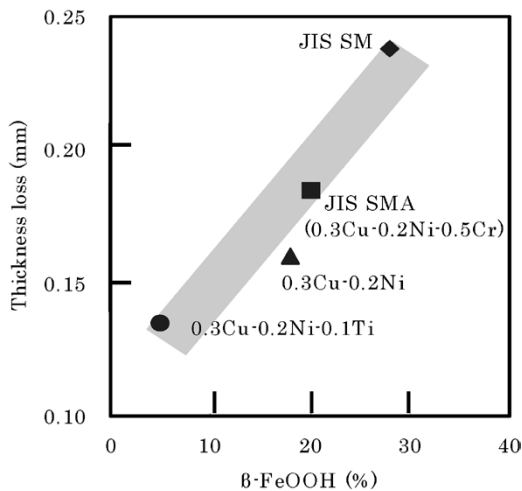


図2 加古川製鉄所岸壁にて1年暴露した各種鋼材の板厚減少率と $\beta$ -FeOOHさび分率の関係

Fig. 2 Relationship between thickness loss and  $\beta$ -FeOOH rust fraction of various steels exposed at Kakogawa work's quay for 1 years

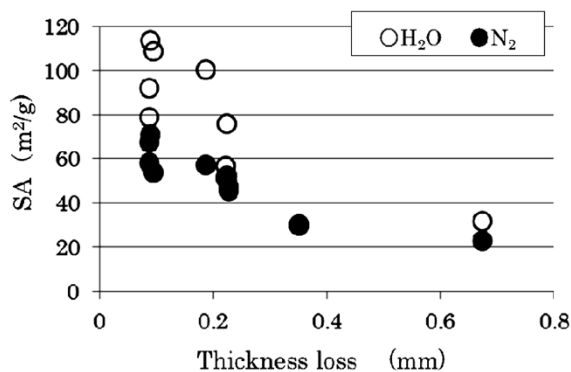


図3 複合サイクル腐食試験で得られた各種鋼材さびの比表面積(SA)と板厚減少量との関係

Fig. 3 Plots of specific surface area (SA) of the steel rusts formed by cyclic corrosion test against the decrease in thickness

の向上がはかられ、業界標準法として定着している<sup>4)</sup>。

本定量法の利用例として、各種鋼材の塩化物環境中での板厚減少量(耐食性)とさび成分の関係を調べた結果を図2に示す<sup>5)</sup>。板厚減少量は $\beta$ -FeOOHさび量と相関が見られ、Cu、Ni、Tiなどの適量添加は有害さびと分類されている $\beta$ -FeOOHの生成を抑制し、塩化物耐食性を高めることを示唆している。

### 1.2 分子吸着法によるさび比表面積評価

鋼材のさび層は、個々のさび成分の微粒子が集合した多孔体とみなすことができ、さび粒子が微細なほど、保護性の緻密なさび層を形成して耐食性を発現すると考えられる。しかるに、実さびの粒子は、様々な形状をしているだけでなく、互いに強く集合していることから、さび粒子サイズを電子顕微鏡観察や粒度分布計などで定量化することは困難である。一方、分子吸着法では、気体分子をプローブにしているため、さびが集合状態であっても分子レベルのサイズ情報が得られる。このことから、当社では大阪教育大学や島根大学と共同で、様々な大気腐食さびを対象に、窒素(N<sub>2</sub>)や水(H<sub>2</sub>O)分子を用いた吸着実験により、さび粒子サイズを反映すると考えられる比表面積(Specific Surface Area, 以下SAと

いう)の測定を行っており、SAが耐候性鋼材の耐食性評価指標になることを見出している。

一例として、複合サイクル腐食試験(CCT)で得られた各種耐候性鋼材さびのSAと耐食性(板厚減少量)の関係をプロットした結果を図3に示す<sup>6)</sup>。板厚減少量の減少とともに、SAが増大しており、さび粒子の微細化に伴ってさびが緻密化し耐食性が向上することが示されている。さらに、SA変化の度合いは、窒素よりも水分子が大きく、水分子吸着がより敏感にさびの緻密性を評価できることも示唆される。

## 2. 人工合成さび実験によるアプローチ

鋼材のさび層を緻密化して耐食性を向上させる合金元素として、Cr、Cu、Ni、Tiなどが知られているが、上述のように、さび層は、個々のさび成分の粒子が集合したものであるとともに、塩化物イオンや溶存酸素、pHなどの環境因子も関与する。このため、実条件における鋼材のさび生成は、諸因子が絡み合って複雑であり、いずれの合金元素がいずれのさび成分に作用して、さびを緻密化するのが不明であった。しかしながら、抜本的に耐食性改善をはかるためには、環境因子とも関連させて、個々のさび成分の生成と構造に及ぼす合金元素の影響を一つ一つ明らかにすることが必要である。これを実現するための新たなアプローチとして、当社では、大阪教育大学及び島根大学と共同で、人工合成さび実験に取り組んでおり、所望の環境条件において、所望のさび成分を、所望の合金元素存在下で、人工的に合成する技術を構築し、さび層構成成分に及ぼす合金元素や環境因子の作用を体系化しつつある。

一例として、代表的なさび生成条件下で、各々のさび成分の結晶性と粒子サイズに及ぼす代表的な金属イオンの影響を調べた結果を表1に示す<sup>7)</sup>。これより、Cu(II)は、 $\beta$ -FeOOH以外のさび成分の緻密化に寄与することがわかる。Cr(III)は、 $\alpha$ -FeOOH、 $\beta$ -FeOOHへの影響は少ないが、 $\gamma$ -FeOOHの微細化は顕著である。一方、Ni(II)は、 $\beta$ -FeOOHの微細化にはほとんど影響しないが、それ以外のさびを微細化し、とくに $\gamma$ -FeOOHで微

表1 鉄さびの結晶性と粒子サイズに及ぼす金属イオンの影響比較  
Table 1 Comparison of effects of metal ions on crystallinity and particle size of iron rusts

| Rusts                          |               | Cu(II) | Cr(III) | Ni(II) | Ti(IV) |
|--------------------------------|---------------|--------|---------|--------|--------|
| $\alpha$ -FeOOH                | crystallinity | ⊙      | ●       | ○      | *      |
|                                | particle size | ○      | ○       | ○      | ○      |
| $\beta$ -FeOOH                 | crystallinity | △      | ○       | ○      | ⊙      |
|                                | particle size | ●      | ○       | △      | ⊙      |
| $\gamma$ -FeOOH                | crystallinity | ○      | ○       | ○      | ●      |
|                                | particle size | ○      | ⊙       | ⊙      | ○      |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | crystallinity | ○      | ○       | ○      | ○      |
|                                | Particle size | ○      | ○       | ○      | ○      |
| X-ray amorphous                | crystallinity | ○      | ○       | ○      | ○      |
|                                | particle size | △      | ●       | △      | △      |

● : rise, △ : unchanged, ○ : fall, ⊙ : marked fall  
\* : double domain particles consisting of an  $\alpha$ -FeOOH core and a poorly crystalline shell

細化効果を発現する。Ti(IV)は、他の金属イオンと異なり、 $\beta$ -FeOOHへの微細化効果が顕著であることがわかる。また、さび層を緻密化し耐食性を向上させるには、合金元素を単独添加するよりは、合金元素の作用効果と腐食環境を考慮した複合添加が有効であることも示唆される。たとえば、塩化物フリー環境で生成される大気さびには、主として、 $\alpha$ -FeOOHと $\gamma$ -FeOOHが含まれていることから、Cr、Cu、及びNiの添加を必須とした従来のJIS耐候性鋼材は理にかなっている。一方、塩化物環境では、有害さびといわれる $\beta$ -FeOOHと $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が多く生成されるようになるが、 $\beta$ -FeOOHの生成を妨害し、塩化物耐食性を向上させる元素として、Tiが有効であることが強く支持される。さらに、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ や $\alpha$ -FeOOH、 $\gamma$ -FeOOHを緻密化するNiやCuを添加すれば、より耐食性が向上することが予想される。

### 3. 高輝度放射光の利用

近年、高分解能、高S/N比などの分析情報をもたらす新しいX線源として、高輝度で波長範囲が広く、指向性や安定性にも優れた放射光が注目されている。なかでも、兵庫県西播磨で稼働中のSPring-8 (Super Photon ring, 8 GeV) は世界最高性能を持つ大型放射光施設であり、従来のX線管の1億倍以上の輝度を持っている。このことから、当社では、SPring-8の産業利用を進めており、鋼材の腐食進行過程解明や生成さびの構造解析などにも活用している。

図4に、SPring-8兵庫県ビームライン (BL24XU) のXRD装置を利用して、乾湿繰り返し条件下での鉄の極初期の腐食進行過程を追跡した例を示す<sup>8)</sup>。本実験では、高純度鉄表面を乾式研磨後、表面に飽和食塩水を60分に1度の頻度で供給しながら、低入射角でXRD強度をその場測定した。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ とFeOOH ( $\alpha$ -FeOOHと推定) が検出され、塩水供給直後は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の割合が高いが、水溶液が徐々に自然乾燥するにつれて、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の割合が低くなっていくことがわかる。さらに、60分後に塩水を再供給すると再び $\text{Fe}_3\text{O}_4$ の割合が高くなり、以降、同様の挙動を繰り返している。これらの挙動は、濡れ過程でFeOOHが $\text{Fe}_3\text{O}_4$ にカソード還元し、それが酸化剤として作用して鉄の腐食を促進するとともに、乾き過程で $\text{Fe}_3\text{O}_4$ が空気酸化されてFeOOHに戻り、これらが繰り返されて大気腐食が進行するとする電気化学的酸化還元Evansモデルを支持するものと思われる。

図5に、SPring-8産業界専用ビームライン (BL16B2) のX線吸収微細構造法 (X-ray Absorption Fine Structure, 以下XAFSという) 装置を利用して、Ti添加 $\beta$ -FeOOHさび中のTiの状態を解析した例 (Ti周りの動径分布関数) を示す<sup>9)</sup>。当社では、最近、Tiを微量添加することで、 $\beta$ -FeOOHさびの生成を抑制し、塩化物耐食性を向上させたニッケル系高耐候性鋼材を開発したことから、高分解能TEM観察なども併用して、本実験を行ったものである。これらの解析から、Tiを微量添加したニッケル系高耐候性鋼では、nmサイズのanatase型 $\text{TiO}_2$ 微細粒子の形成が $\beta$ -FeOOHさびの微細化を促し、優れた塩化

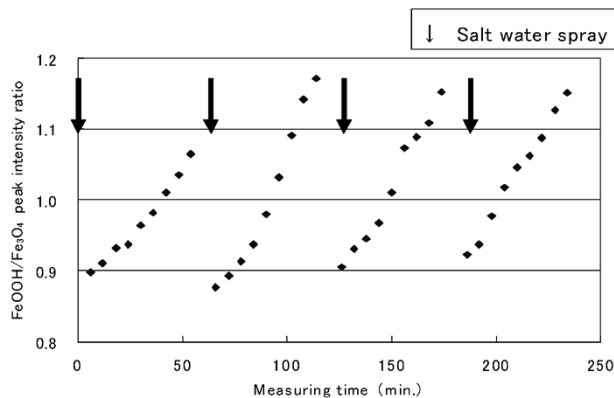


図4 放射光XRDでその場観察された乾湿に伴う鉄さび形成過程のFeOOH/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ピーク比の変化  
Fig. 4 Time change of FeOOH/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  peak intensity ratio during the iron rust formation process by wet/dry cycle using in-situ SR-XRD observation

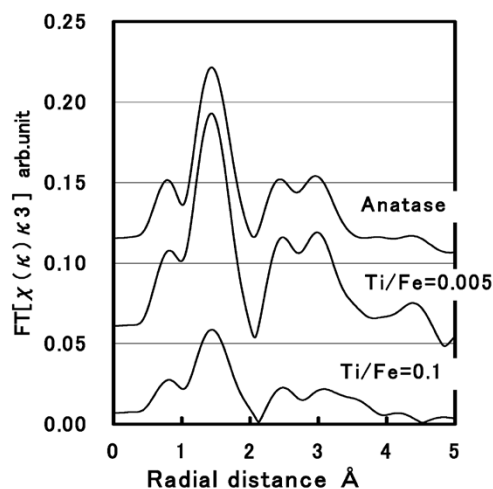


図5 放射光XAFS測定より得たTi添加 $\beta$ -FeOOHさびとanatase型 $\text{TiO}_2$ のTi周りの動径分布関数  
Fig. 5 Radial distribution functions of Ti of Ti containing  $\beta$ -FeOOH rusts and anatase type  $\text{TiO}_2$  obtained from SR-XAFS measurement

物耐食性を発現することが推察された。放射光XAFSでは、固体や液体などの状態を問わずに、特定元素の周囲の局所構造や電子状態の情報を高感度に検出できることから、腐食過程の添加元素の作用機構の研究なども進めている。

### 4. 中性子線の利用

インフラ鋼構造物の防食手段として塗装が広く用いられているが、時間経過に伴い、塗膜の欠陥部などから塗膜下に水が浸入し腐食進行ひいては塗膜ふくれが生ずる。このため、塗装鋼構造物においては、塗装の定期的な塗り替えが必要で維持管理コストが増大する要因となっており、塗装寿命を延長する重防食塗装の開発などが行われている。当社では、さび緻密化と腐食先端の液性制御などの観点で、塗膜下腐食の進行を遅らせる独自の塗装用合金鋼を開発している。こうした開発をさらに進めるには、塗膜下腐食メカニズムの究明が不可欠であるが、従来のX線を利用した解析ツールでは、水に対する感度が低く、鋼材に対して透過能が不足しており、内部腐食の解析には限界がある。一方、中性子線は、原理的

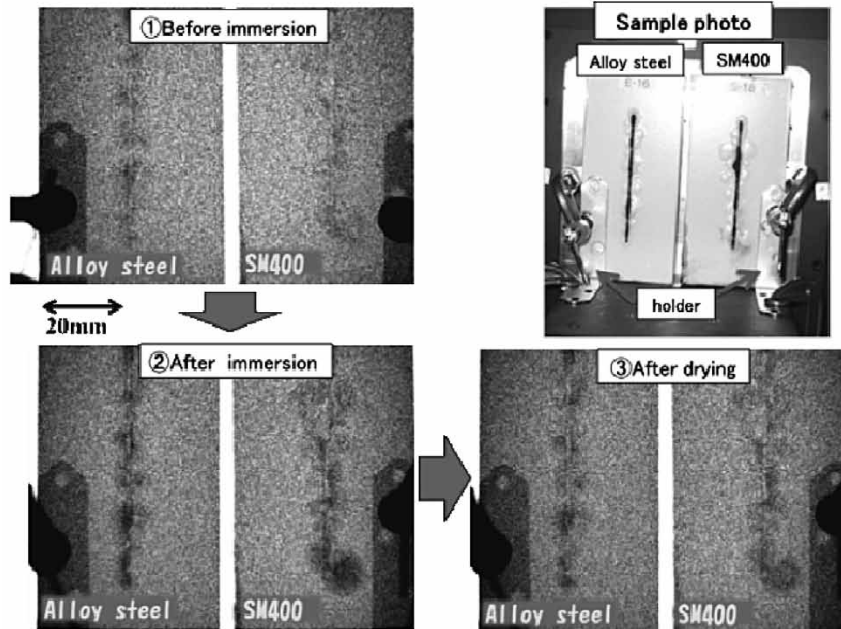


図6 塗膜下腐食させた普通鋼 (AM400) と合金鋼 (0.8Cu-0.4Ni-0.05Ti) の含水乾燥過程の中性子イメージング画像  
 Fig. 6 Neutron imaging pictures of under-film corroded normal steel (SM400) and alloy steel (0.8Cu-0.4Ni-0.05Ti) during water immersion and drying process

に、X線に比べて透過力が格段に高く、腐食に関係する水の検出能力に極めて優れている。そこで、当社では、(一社)日本鉄鋼協会研究会活動の一環として、(独)理化学研究所と共同で、同所が整備・高度化している小型中性子源システムRANS (RIKEN Accelerator-driven Neutron Source) を用いて、中性子イメージングによる塗装鋼材の耐食性を支配する塗膜下腐食ふくれ内部の“水の動き”の可視化に取り組んでいる。

その結果の一例を図6に示す<sup>10)</sup>。変性エポキシ塗装後、人工塗膜欠陥を付与し、CCT試験により塗膜下腐食ふくれを生じさせた普通鋼 (SM400) 及び合金鋼 (0.8Cu-0.4Ni-0.05Ti) について、①CCT試験後1箇月間室内保管、②蒸留水に110分浸漬後、③②の後にファンでエアブロー30分乾燥の3状態を比較したものである。まず、自然乾燥状態において(①)、塗膜下で生成したさび成分 (FeOOH) のほか、さび層の欠陥あるいは塗膜や鋼材界面の残存水に由来するコントラスト (中性子透過率の減衰) が観察された。このコントラストは、両鋼ともに、水に浸す(②)と強まり、逆に、乾燥させる(③)と弱まることわかった。これらのコントラストの変化は、塗膜下の水の動き (水分量の変化) を反映したものと考えられた。また、普通鋼に比べて、合金鋼は、含水領域が局在化し、速やかに水が消えやすく、腐

食の直接原因になる水を保有しにくい性質があり、塗装耐食性に優れることも示唆された。

むすび=以上、当社が取り組んできたインフラ鋼材の耐食性評価解析技術の一端について紹介した。なかでも、中性子線は、透過力が高く、腐食現象に関わる水や水素の検出能に優れており、放射光との相補利用などが期待される。インフラにおいては、今後さらに、ライフサイクルコスト低減や長寿命化を実現する耐食鋼材の重要性が増していくものと思われ、それを側面から支える耐食性評価解析技術についても高度化していく必要がある。今後とも、取り組みを継続して、顧客の幅広い、高度な要望にこたえていきたい。

#### 参考文献

- 1) 中山武典ほか. ふえらむ. 2005, Vol.10, p.932.
- 2) 中山武典ほか. R&D 神戸製鋼技報. 2001, Vol.51, No.1, p.29.
- 3) 岩田多加志ほか. 腐食防食95. 1995, C-306, p.341.
- 4) 中山武典ほか. 第132回腐食防食シンポジウム資料. 2001, p.65.
- 5) T. Nakayama et al. ESCCD2001. 2001, p.201.
- 6) T. Ishikawa et al. Corrosion. Sci., to be published.
- 7) 中山武典ほか. R&D 神戸製鋼技報. 2009, Vol.59, No.1, p.13.
- 8) 安永龍哉ほか. 第49回材料と環境討論会, A-104. 2002, p.11.
- 9) 世木 隆ほか. X線分析の進歩37. 2006, p.325.
- 10) 山田雅子ほか. 鉄と鋼. 2014, Vol.100, p.99.