



# さびサイエンスと耐候性鋼さび層研究の進歩

Research Progress on SABI [rust] Chemistry and Protective Rust Layer on Weathering Steel

三澤俊平  
Toshihei Misawa

室蘭工業大学 材料物性工学科 教授

## 1 はじめに

近年、耐候性(大気腐食抵抗性)にすぐれた“さびをもってさびを抑える”耐候性鋼は、橋梁に代表される無塗装で鋼構造物の維持管理費縮減を実現させるミニマムメンテナンス低合金耐食鋼として、再認識され脚光を浴びている。金属材料表面の80%近くが大気環境に曝され使用されており、質量比較では鉄鋼構造物がその大部分を占める。新世紀の少子高齢化の鋼構造物社会資本を支え、無塗装使用を可能にする耐候性鋼は、自然環境調和型構造材料(エコスチール)として期待されている。

すぐれた強度-延性(韌性)バランス機能を有する金属結合状態にある組織制御された鉄は、水と酸素、そしてその他の腐食性環境因子からなるわれわれの生息環境中で腐食(空酸化)して、再び自由エネルギーの安定な鉄酸化物となって地に還る地球にやさしい金属である。さびるという鉄のこの負の基本的特性をプラスに活用し、鋼を無塗装状態で用いる自然湿潤環境との界面で形成される有効合金元素を添加した鋼/大気腐食環境系の相互作用による保護性沈殿皮膜(腐食反応生成物)に防食機能を発現させた“さびでさびを防ぐ”ホメオパシー<sup>1)</sup>(毒をもって毒を制す同毒療法; homeopathy)の発想が、耐候性鋼さび層である。

今日の耐候性鋼さびサイエンスに関する盛んな研究と新しい耐候性鋼開発動向の背景には、最近10年間における産学官連携による「耐候性鋼とさび層の現状と課題」委員会<sup>2)</sup>と「21世紀のインフラストラクチャーを支えるさびサイエンス研究会」<sup>3,4)</sup>の地道な活動がある。

ここでは、鉄および耐候性鋼の大気腐食さび研究の最近の進歩を取り入れた20世紀の総括を試み、新しい世紀への課題を展望してみる。

## 2 20世紀における大気腐食さびと耐候性鋼さび層の研究発展史—歴史的展望—

表1に、過去100年にわたる鉄の大気腐食さびと耐候性鋼保護性さび層の研究の発展を、3つの世代に大別してまとめた。近代腐蝕科学の幕開け、すなわち腐食科学のdisciplineの確立と米国における1933年の耐候性鋼の誕生を第I世代[創始期]、続く1960年代後半から70年代の盛んな基礎的さび研究と耐候性鋼の開発研究を第II世代[発展期]、そして近年を第III世代[展開期]と位置づけ、主要な項目をリスト・アップしてみた。

表中に掲げた研究者らの成果の主要文献のほとんどは、筆者らのこれまでの解説<sup>1,2,5-11)</sup>と本文末尾の参考文献から引用できる。耐候性鋼の発展の歴史と研究開発の経緯は、松島の著書<sup>12)</sup>に詳細にまとめられており役立つ。第III世代のごく最近の個別成果は、振り返って年表に取捨するには身近過ぎるので、近刊の解説<sup>13,14)</sup>、論文特集号<sup>15)</sup>を掲げるにとどめた。我が国鋼材メーカーによる近年の新しいコンセプトに基づく海浜耐候性鋼や保護性さび表面処理法を含む新耐候性鋼(第2期または第2世代の耐候性鋼)開発の動向は、山本と小玉<sup>13)</sup>の解説に詳しい。いずれ、時を経て評価を願わす。

さび(腐食生成物)および鉄鉱石の主構成成分である各種鉄酸化物を、土壌、鉱物、地質、工業・利用、生物など広い関連分野にわたって百科事典的に集録したSchwertmannとCornellによる成書<sup>16,17)</sup>が、1990年代に出版された。鉄酸化物の合成・調整とキャラクターゼーション(1991年)<sup>16)</sup>、構造・特性・反応・存在・用途(1996年)<sup>17)</sup>の2冊から成り、21世紀に引き継がれる歴史的かつ役立つ著書である。

なお、表1には記載していないが、我が国における特許第1号は、明治政府が専売特許条例を施行した1885年(明治18年)年の7月1日に、東京府平民堀田瑞松より出願された「堀田鏽止塗料及ビ其塗法」である。さびとの戦い(防錆管

表1 20世紀における大気腐食さびと耐候性鋼さび層の研究の発展史

年代	第I世代【創始期】 (近代腐蝕科学の幕開け)	第II世代【発展期】 (1960年代後半~1970年代)	第III世代【展開期】 (1980~2000年) 地球環境調和型耐候性鋼の開発再認識と用途 拡大・長寿命化を支えるさびサイエンス
基礎	<p>『金属腐食因子発見の時代』</p> <p>19世紀後半</p> <p>『学説混迷とステンレス鋼発明の時代』</p> <p>20世紀初頭</p> <p>腐食科学の成立</p> <p>Evans (1923) 腐食の通気差説,(1925) 局部電池実験,(1927) 不動態の酸化皮膜説の実証</p> <p>Hoar, Evans (1932) 電気化学説の実証</p> <p>Whitman, Russell (1924) 酸素消費型腐食とpH</p> <p>遠藤彦造 (1927) 酸素濃淡電池実験</p> <p>Pourbaix (1938) 電位-pH図,(49,63) その出版</p> <p>Tammann (1920,22) 酸化の放物線則・対数則</p> <p>Wagner (1926,33,38) 電気化学説の実証, 酸化理論, 混成電位理論</p> <p>Uhlig (1939) 不動態のd-電子理論</p> <p>Deiss, Schikorr (1928), 吉岡, 阿部(1948, 49) 緑さびを含む大気腐食さび成分の構造変態図</p> <p>Buck(1913) 耐候性のCu添加効果, 耐候性鋼の誕生[USスチール社コルテン鋼](33), Copson(48)</p>	<p>さび層の電気化学的挙動の関与</p> <p>さび還元(濡れ)と還元さびFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>再酸化(乾き)</p> <p>Evansモデル提唱: Evans, Taylor(1969,72)</p> <p>松島, 上野(68,71), 鈴木, 増子, 久松(74,80)</p> <p>FeOOH, Green Rustを考慮した電位-pH図の作成</p> <p>Charlot(57), 三澤(73), Refaitら(93,97,98)</p> <p>初期大気腐食速度の水膜厚依存モデル</p> <p>Tomashow(1964)</p> <p>耐候性鋼のX線の非晶質内層 / FeOOH外層二層構造の発見; 岡田, 細井, 湯川, 内藤(1969)</p> <p>β-FeOOH 天然鉱石発見(1956)とAkaganeite (アカガネアイト)の命名(1960); 南部松夫</p> <p>大気腐食さび層構成成分の解析</p> <p>Schwarz, Hiller, Keller(1965)</p> <p>McEnancy (1978), Keiserら(1982), 他</p> <p>さび成分の生成過程図の系統化</p> <p>Mackayら(1957), 三澤, 橋本, 下平(1973)</p> <p>McEnancy (1978), Kassim (1982)</p> <p>さび凝集体・沈殿物膜の反応性状</p> <p>増子, 久松(1968), 井上, 石川(1970)</p> <p>坂下, 佐藤(1979), 他</p> <p>耐候性鋼合金元素の系統的な大気暴露実証試験</p> <p>Larrabee &amp; Coburn(1959), 第一回国際金属腐食会議(62)にて公表発表</p>	<p>水薄膜下の乾燥繰返し/酸化還元さび挙動その場測定開発</p> <p>・Kelvinプローブ, メスバウアー分光; Stratmannら (1983,87,89,90,94), 山下, 長野, Oriani(98)</p> <p>・交流インピーダンス法; 西方, 水流(94)</p> <p>・ラマン分光法; Keiserら (83), 大塚, 佐藤(86), 他</p> <p>・ACM型腐食センサーの開発; 篠原, 辻川(94)</p> <p>発展Evansモデル-還元生成物同定</p> <p>{Fe·OH·OH} or 'Fe(OH)<sub>2</sub>'; Stratmannら(83)</p> <p>長期暴露耐候性鋼内層のCr置換微細ゲージサイト同定とさび経年相変化三元図; 三澤, 山下, 幸, 長野(93,94)</p> <p>『さびに関する書物』</p> <p>井上(1979), 増子(90), Schwertmann &amp; Cornell (91,96)-Iron Oxides, 松島(95)-低合金耐食鋼, 他</p> <p>さび・耐候性鋼に関する解説・集録・論文特集号</p> <p>三澤(1983,85,88,94), 三澤, 山下, 長野(96)</p> <p>山本, 小玉(99), 小玉(2000), 他</p> <p>材料と環境; Vol. 49(2000), No. 1 &amp; No. 2</p> <p>耐候性鋼技術小委員会報告書, 「耐候性鋼とさび層の現状と課題」 [1992~94年, 腐食防食協会]</p> <p>21世紀のインフラストラクチャーを支えるさびサイエンス研究会 [1997~2000年, 腐食防食協会]</p> <p>全国無塗装適地地図 [1994年3月] 共同研究 [1981~91年]の成果 建設省土研, 鋼材倶楽部, 日本橋建協</p>
実用	<p>大量かつ良質の鉄鋼の本格的生産時代の幕開け</p> <p>ベッセマー転炉法の発明(1856)</p> <p>パリ万国博エッフェル塔(1889)</p> <p>鉄鋼材料の多用化に伴う水溶液腐食, 大気腐食さび現象への関心の高まりと腐食防食工学創成の時代</p>	<p>さび難い低合金耐食鋼-耐候性鋼-の実用化</p> <p>○耐候性鋼材のJIS制定(1968, 1971) → + 新耐候性鋼・保護性さび層表面処理技術の第2期開発</p> <p>各種耐候性鋼・表面処理の第1期開発とその大気暴露試験の開始</p> <p>○長期大気暴露試験材を用いた耐候性鋼さび層の評価技術進歩とそのキャラクタリゼーションから学ぶ防食作用機構と新耐候性鋼開発</p> <p>○耐候性鋼保護性さび層の評価法とさび安定化の工学的定義の新展開 - イオン透過抵抗法, 定量XRD分析法統一化。</p>	

理)は、近代の知的所有権の関心事でもあった。

### 3 鉄鋼腐食生成物(鉄酸化物)とさびキャラクタリゼーションの進歩

#### 3.1 大気腐食さびの種類と物性

鉄、低合金鋼の大気腐食生成物(固相さび構成成分)の種類と物性をまとめて、表2に示す。主要な結晶性さび成分は、 $\gamma$ -FeOOH(レピドロクロサイト)、 $\alpha$ -FeOOH(ゲーサイト)、 $\beta$ -FeOOH(アカガネアイト)の3種類のオキシ水酸化鉄(FeOOH)の同質多形と酸化鉄Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(マグネタイト)である場合がほとんどである。これら結晶性さび成分といっしょにかなりの量(20~75mass%)のX線の非晶質さび成分の混在が、大気腐食さびの大きな特色であり、この非晶質さび物質の解明とその防食機能との関わりは第II世代も、そして現在も重要な関心もたれている。

これまで筆者の解説<sup>5-9)</sup>で掲げてきた表2は、本稿において2点が新しい。一つは、近年の盛んなメスバウアー効果測定による鉄酸化物の同定で重要となるネール点<sup>16,17)</sup>を、磁性の欄に加筆した。二つ目は、 $\beta$ -FeOOH(akaganeite)の鉱物名のカタカナ語を、1956年春、この天然鉱物を岩手県

赤金鉱から世界で初めて発見しX線回折から $\beta$ -FeOOHと確認した南部松夫<sup>18)</sup>先生の指摘<sup>19)</sup>により、従来の通称「アカガナイト」を「アカガネアイト」に書き改めた。先生は、新鉱物を産地にちなんで赤金鉱(akaganeite)と命名し、講演と和文要旨で発表した<sup>18)</sup>。その後、1961年に仙台の東北大選研を訪れたロンドン大学A. L. Mackay博士は、先生からこの新鉱物試料の一部を譲り受け電子回折により $\beta$ -FeOOHを再確認して、1962年単名で論文発表<sup>20)</sup>しIMAの新鉱物および鉱物名委員会の承認を得た<sup>18,19)</sup>。先生は一言、「英国紳士らしくないですね」。 $\beta$ -オキシ水酸化鉄さびは、Cl<sup>-</sup>を含有することにより結晶構造が安定となり海岸地帯や融雪剤散布陸橋など塩化物イオン環境を特徴づける鉄鋼腐食生成物であり、保護性さび層形成を阻害するのでその生成抑制が重要である。いま注目されているさびの天然鉱物の発見と学名の業績を挙げた日本人“Prof. Matsuo Nambu”の紹介と論文引用を、国際的に広めることは後に続くわれわれの務めであろう。

Goethite(ゲーサイト)は、ドイツの文学者J. W. von Goetheが鉱物学者でもあったことにちなんで、 $\alpha$ -オキシ水酸化鉄に名付<sup>17)</sup>けられた天然鉱物名である。

表2 鉄の腐食生成物（鉄酸化物）とその性質

鉄酸化物 (鉱物名)	Fe <sup>3+</sup>	色	結晶形	磁性(室温) (ネール点 :K)	電気伝導	密度 g・cm <sup>-3</sup>	加熱に伴う相変態
	Fe <sup>2+</sup> +Fe <sup>3+</sup>						
Fe(OH) <sub>2</sub>	0	白	CdI <sub>2</sub> 六方晶系	常磁性 (T <sub>N</sub> =35)	絶縁体	3.40	約370KでFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> とH <sub>2</sub> に分解 (Schikorr反応)
FeO (wüstite) ウスタイト	0	黒	NaCl 立方晶系	常磁性 (T <sub>N</sub> =250 ~211)	半導体	5.9 ~5.99	843K以上で存在
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetite) 磁鉄鉱 マグネタイト	0.67	黒	逆スピネル 立方晶系	フェリ磁性 (T <sub>N</sub> =850)	導体	4.87	
α-FeOOH (goethite) 針鉄鉱 ゲーサイト	1.0	黄	α-FeOOH 斜方晶系	反強磁性 (T <sub>N</sub> =400)	絶縁体	4.26	約470Kで脱水して α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
β-FeOOH(akaganeite)赤金鉱 アカガネイト[M.Nambu]	1.0	淡褐色 ~白	α-MnO <sub>2</sub> 正方晶系	(反強磁性) (T <sub>N</sub> =290)	絶縁体	3.56	約570Kで脱水して α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (またはγ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
γ-FeOOH (lepidocrocite) 鱗鉄鉱 レピドクロサイト	1.0	オレンジ	γ-FeOOH 斜方晶系	常磁性 (T <sub>N</sub> =77)	絶縁体	4.09	約470Kで脱水して γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
δ-FeOOH (Feroxyhyte)	1.0	褐色	乱れたCdI <sub>2</sub> 六方晶系	フェリ磁性 (T <sub>N</sub> =450)		4.20	約470Kでα-FeOOHに変態 約570Kで脱水してα-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (hematite) 赤鉄鉱 ヘマタイト	1.0	赤~黒	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 三方晶系	弱い強磁性 弱い反強磁性 (T <sub>N</sub> =955)	絶縁体	5.26	
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (maghemite) 磁赤鉄鉱 マーゲマイト	1.0	褐色	スピネル 立方晶系	フェリ磁性 (T <sub>N</sub> ≥850)	半導体 ~絶縁体	4.87	約670Kでα-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
緑さび I 緑さび II	(0.33) (0.5)	緑 緑	六方晶系 六方晶系				緑さび I (green rust I)の生成にはCl <sup>-</sup> 共存が必要 緑さび II (green rust II)の生成にはSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 共存が必要
X線的非晶質さび物質 X-ray amorphous substance	(1.0)	(褐色)					大気腐食さび層に含まれ、X線的にブロードな回折図形を与える鉄酸化物。 X線回折法では困難な約15nm以下の微細粒子径にはメスbauer効果同定 が有力で、非晶質オキシ水酸化鉄、超微細ゲーサイトであると推定される。

3.2 さびと保護性さび層のキャラクタリゼーション

大気腐食さび層や鉄鋼腐食生成物のキャラクタリゼーションは、耐候性鋼保護性さび層のその評価と防食機構のみならず鋼構造物の腐食による損傷・劣化を解明する観点からも重要となる。近年のさびキャラクタリゼーションを支える状態分析・解析技術の進歩は著しい。図1に、さびのキャラクタリゼーション系統図を示す。材料とそれを用いる環境との相互作用反応生成物であるさび層が、耐候性鋼材表面でその機能を維持したまま (in situ) の状態分析が最も望ましい。次善には、大気暴露現場から採取したさび層付きバルク試料であり、採取粉末試料および人工育成さび試料を用いた分析や解析も有効である。

前出のさびサイエンス研究会における中山ら<sup>21)</sup>を中心にしたラウンド・ロビン・テストの活動成果に、内部標準物質にZnOを用いたX線回折法(XRD)による5種類(α-, β-, γ-FeOOH, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, X線的非晶質)のさび成分の高精度定量分析法の確立がある。一方、鉄化合物の原子核情報をもたらすメスbauer効果の室温、低温および超常磁性(微細粒径)効果の測定から、さび内層のX線的非晶質さびの主体は微細なゲーサイト形さびと同定されている<sup>22, 23)</sup>。近年のさびキャラクタリゼーションの進歩事例である。

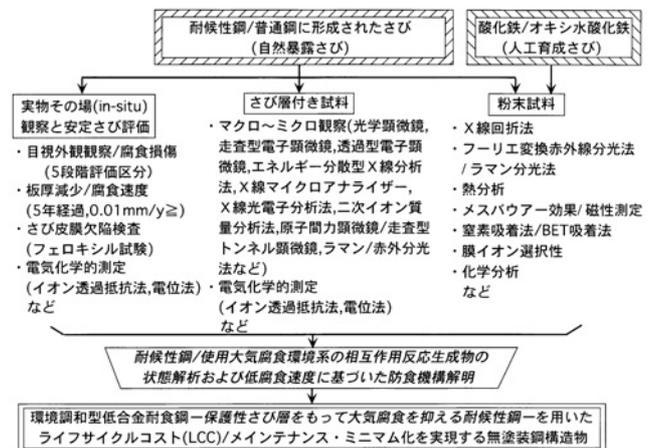


図1 大気腐食さびと耐候性鋼保護性さび層評価のためのキャラクタリゼーション系統図

防食機能を発現し耐候性を担っている保護性さび層の評価解析にあたって、まずは腐食速度を基本に据えて、単にさび構成成分の種類・量比率のみならず、マクロとミクロの構造、緻密性、皮膜欠陥と局所化、さび化学反応の活性/不活性、さび皮膜のイオン透過抵抗/イオン透過性、乾湿下のさび層-鋼電極系の電気化学的酸化還元進行の難易や電位の経時変化、そして鋼材施工状況と使用局所環境などの知見をでき

るだけ取り入れたアプローチが最も望ましい。

## 4 さび生成過程系統図と さび層長期経年相変化

鉄鋼の大気腐食さび生成過程は、乾湿繰り返しを伴う水膜下において局部電池機構で進行する湿食反応であるゆえに、(1) 溶出した第一鉄イオン水溶液の空気酸化から出発する各種さび成分の生成過程を観察した研究<sup>5-9, 24)</sup>と、(2) さび層をもつ鋼電極の電気化学的酸化還元挙動の研究<sup>25-36)</sup>がなされてきた。双方のアプローチによる知見を融合させることにより、さびの生成機構と保護性機能の全貌がしだいに明らかになりつつある。この観点から筆者がまとめた大気腐食さび生成過程系統図を、図2に示す。今後は、乾湿繰り返しに伴うさび層の電気化学的変態挙動の実証的な知見が盛り込まれたダイアグラムの充実が期待される。

我が国における耐候性鋼の使用実績は四半世紀を越え、長年月にわたるさび層構成成分の構造経年変化を解明できるようになった。塩化物イオン濃度が少ない工業地帯、田園地帯の大気暴露耐候性鋼さび層は、主要な結晶性成分としてレピドクロサイト ( $\gamma$ -FeOOH) さび、Cr含有耐候性鋼の長期暴露さび内層で見出されるCr置換ゲーサイト [ $\alpha$ -(Fe<sub>1-x</sub>, Cr<sub>x</sub>)OOH]<sup>9-11, 40-42)</sup>を含めたゲーサイト構造さびの2種類である場合が多いことから、山下、三澤らはレピドクロサイト、ゲ

ーサイト、そして残りのX線的非晶質さびの3成分系の質量割合のプロットにより、さび相経年変化を表現できる図<sup>3<sup>10-11, 37)</sup></sup>を提案した。すなわち、暴露初期(1~2年)にはレピドクロサイトが多く(領域I)、5年以上の数年にはX線的非晶質さびの量が多くなり(領域II)、10~30年の長期暴露によりゲーサイトが主成分となる(領域III) さび相変化傾向が明らかとなった。1970年代から筆者が提案してきた「レピドクロサイトさび⇒X線的非晶質さび⇒ゲーサイト形さび」な

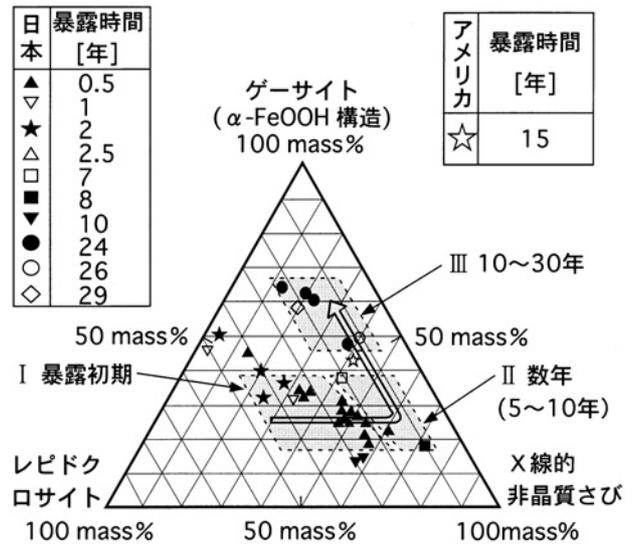


図3 大気暴露耐候性鋼さび成分の3元系長期経年変化図

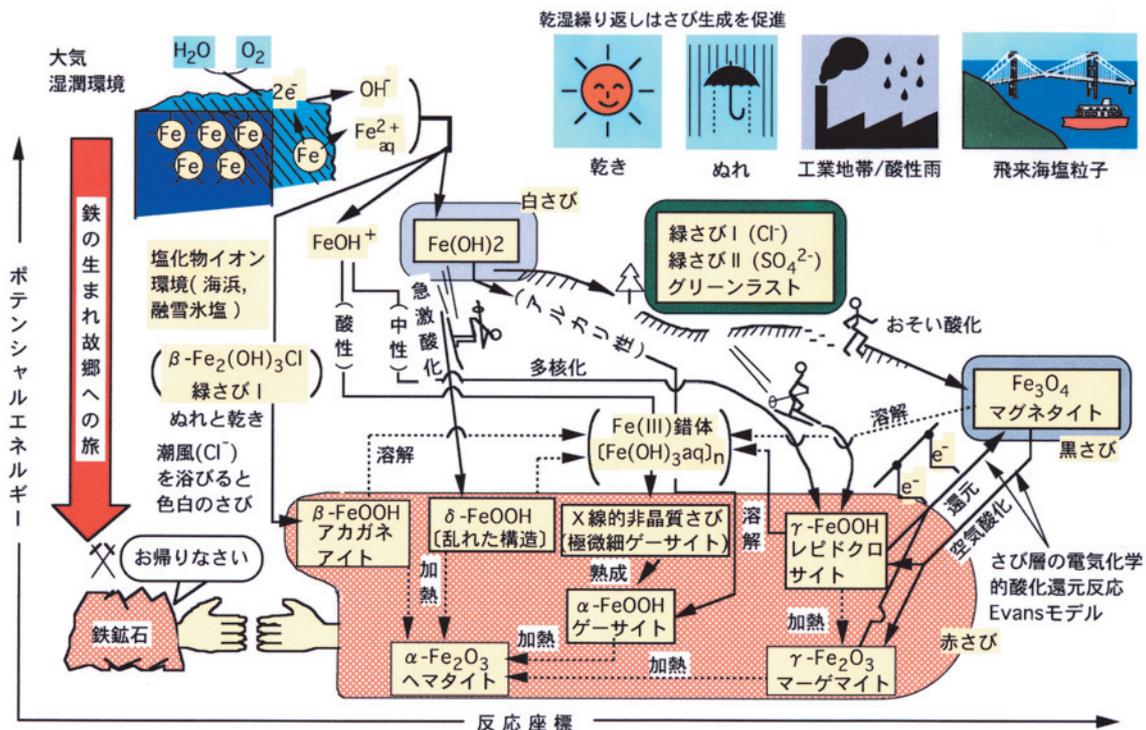


図2 大気腐食さび(鉄酸化物)の生成過程系統図 [MISAWA ダイアグラム]

る大気腐食さびの一連の経年生成過程モデル<sup>5)</sup>は、常温で長年月暴露された自然さび試料の入手が可能となった近年、実証されつつある。

この3成分系表示図は、保護性に乏しいとされる他の2つの結晶性さび構成成分である $\text{Fe}_3\text{O}_4$ および飛来海塩粒子・塩化物イオンの影響をうけて生成する $\beta\text{-FeOOH}$ をレピドクロサイト( $\gamma\text{-FeOOH}$ )量に加えた $\gamma^*$ 表示<sup>38)</sup>や、保護性さび成分量(ゲーサイト形さび+X線的非晶質さび= $\alpha + \text{am}$ )<sup>39)</sup>に置き換えたゲーサイト成分軸の修正提案、さび層の電位変化<sup>38)</sup>や保護性さび層に直接対応する腐食速度<sup>3,4)</sup>との相関に着目した活発な議論に発展している。

筆者らの26年間工業地帯に暴露した耐候性鋼さび層解析<sup>40-42)</sup>と図3のさび成分経年変化の知見から、飛来海塩粒子の影響をうけない工業地帯での耐候性鋼の保護性さび層形成経年過程の模式図を、図4<sup>10,37,41)</sup>に示す。すなわち、レピドクロサイトさびを主体とする1~2年の初期大気腐食[第I段階]から、数年後には有効合金元素の濃縮効果により内層に熱力学的準安定相であるX線的非晶質さびが主体に形成され[第II段階]、10年以上を経てX線的非晶質さびは熱力学的安定相となるゲーサイト形微細さびに経年熟成する[第III段階]

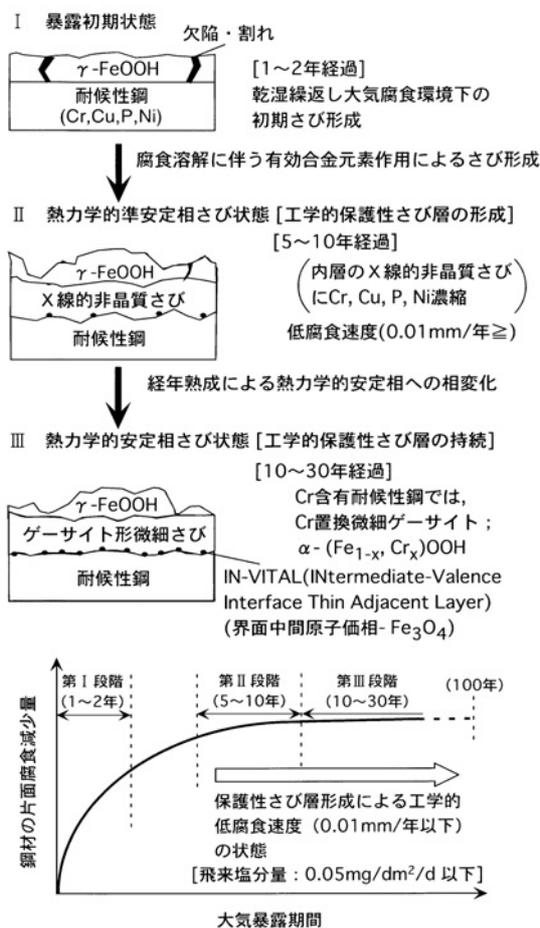


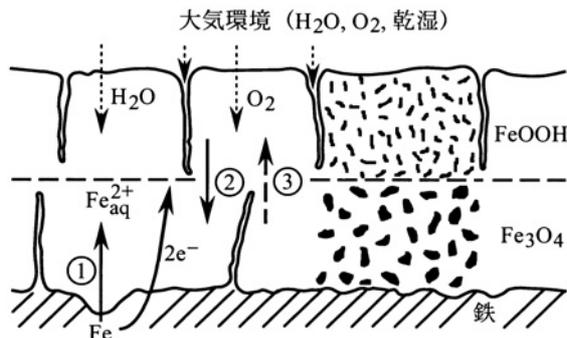
図4 耐候性鋼保護性さび層の経年形成過程モデル

階]。第II段階のX線的非晶質内層さびの存在は、5年間の大気暴露耐候性鋼さび層観察から2層[外層/内層]構造モデルを提案した岡田ら<sup>43)</sup>により、最初に発見されている(表1)。その後、X線的非晶質さびを、三澤らは赤外分光法から非晶質オキシ水酸化鉄<sup>24)</sup> $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ 、また山下・三澤らはメスバウアー効果からCr含有耐候性鋼内層さびについて極微細Cr置換ゲーサイト<sup>10,22)</sup>であろうと、それぞれ推定している。内層/鋼界面にIN-VITAL薄層<sup>1,42)</sup>が電子回折から同定された。

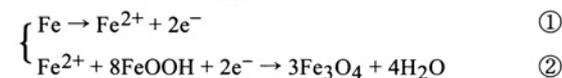
前述の耐候性鋼保護性さび層の経年形成過程モデル(図4)は、化学熱力学的平衡論<sup>6,10)</sup>とさび相変態機構に基づいた常温で長年月をかけて進行するプロセスであることに注意すべきである。耐候性鋼さび機能を用いる実用と防食工学からすれば、保護性のX線的非晶質さび層の形成[第II段階]を以て、図4下段の腐食減少量経年変化曲線にみるように大気腐食抵抗性の増大が現れてくる。この立場から“耐候性鋼の工学的さび安定化とその評価”について、現在、腐食防食協会・さびサイエンス研究会<sup>3,4)</sup>ならびに鋼材倶楽部・橋梁委員会耐候性鋼WG<sup>4)</sup>において、紀平らを中心にして活発な調査研究をまとめた提言の準備が行われている。現時点の定義(案)を引用すれば、『腐食速度の低減(目安として0.01mm/y以下)により、構造物耐荷重性能の経年劣化が工学的に問題にならない状態となること。十分な期間(5年以上)が経過しているにもかかわらずさびが厚く成長していないこと(ただし、剥離さびの痕跡がある場合を除く)』である。下地の鋼材がさび層により保護され安定化した状態をさす。近年の盛んなさび研究の成果を背景に、ライフ・サイクル・コスト(LCC)の大幅な縮減を可能とする耐候性鋼橋梁の超長期実用技術へ向けた産学官さび研究者の説明責任である。

## 5 さび層Evansモデルの耐候性鋼さび層酸化還元抑制への展開

大気腐食環境の基本的特色であるぬれ(しめり)と乾きを受けながら進行する初期さび層をもつ鋼の大気腐食機構に、最初に電気化学的酸化還元概念を1960年代に提唱したのは、近代腐食科学の始祖の一人である英国ケンブリッジ大学のEvansである。EvansとTaylor<sup>25,26)</sup>が仮定した反応式を書き入れたぬれ時、さび層内の外層オキシ水酸化鉄 $\text{FeOOH}$ ( $\gamma\text{-FeOOH}$ が妥当と推定される)さびのカソード還元と乾き時、内層還元さびの再酸化のサイクルによる普通鋼の大気腐食Evansモデルを、図式化して図5に示す。その後、Evans説に啓発されて、さび層をもつ鉄電極やさび膜の電気化学的アプローチの大きな流れができ多数の追試研究<sup>5,12,29,31-36)</sup>が報告されたが、新しい視野を拓いたEvansの歴史的な



#### FeOOHのカソード還元反応



#### 酸素による再酸化反応

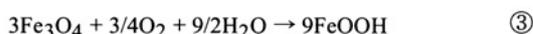


図5 さび層内の電気化学的酸化還元Evansモデル

価値は変わらない。最大の関心は、化学的に安定ゆえ再酸化を生じ難い $\text{Fe}_3\text{O}_4$ とは異なる還元中間体であり、Stratmannらは一連の研究<sup>31-36)</sup>から還元生成物に $[\text{Fe} \cdot \text{OH} \cdot \text{OH}]$ を取り入れた修正Evansモデルを報告している。

普通鋼に比べ、緻密な保護性内層さび層を形成して大気腐食を抑制する耐候性鋼は、その有効合金元素の添加がもたらす生成さび性状の違いによって、Evansが提唱する電気化学腐食サイクルのどこの素反応に差異を生じて耐候性防食機能を発現しているかの研究は、たいへん重要となる。

この観点から、Cu添加効果については、鈴木ら<sup>30)</sup>、乾湿条件下のStratmannら<sup>34)</sup>、別な修正EvansモデルのDünwaldら<sup>44)</sup>の報告がある。他の有効合金元素(Cr、P、Niなど)についての報告は少ない。各種オキシ水酸化鉄さび膜のカソード還元を行うと、 $\gamma$ -、 $\delta$ -、非晶質-FeOOHは $\text{Fe}_3\text{O}_4$ に還元されるが、 $\alpha$ -FeOOHは変化しないことが報告<sup>47)</sup>されており、電気化学的不活性(inactive)さび物質であるゲーサイトは興味深い。

今後、普通鋼と耐候性鋼の乾湿下のさび層電気化学的挙動の違いを明らかにする研究展開において、以下の2つの観点が重要となる。(1) 佐藤<sup>45, 46)</sup>は、腐食金属の電子準位は通常、2~6eVのバンドギャップをもつ半導体である金属酸化物のバンドギャップ内に位置することから、半導体酸化物(さび)／金属混合電極におけるさびの電子・イオン移転挙動の見方を説いている。(2) 保護性さび機能を阻害する塩化物イオン環境下のさび層電気化学腐食機構、いわば“海浜さび層Evansモデル”の解明と $\beta$ -FeOOHさび生成抑制による海浜さび層電気化学反応性の低減である。

なお、さび皮膜を定電流カソード還元すると、鉄中への水

素透過量と透過速度が増す興味ある現象が見出されている<sup>48)</sup>。乾湿繰り返しを伴う大気腐食さび反応に伴う高強度鋼中への水素侵入<sup>49)</sup>は、引き続き水素環境脆化・遅れ破壊と関連して重要となる。耐候性有効元素と保護性さび層に関するこれまでの豊富な知見は、今後、“初期さび生成と水素侵入”の視点から高強度鋼材中への水素侵入抑制に貢献する。

## 6 おわりに一さらなる進歩と貢献へ

金属系構造材料における鉄鋼の優位性と高い信頼性は変わらぬゆえに、鉄がさびるという基本的かつ実用的現象のさらなる解明とさびでさびを制する耐食性高張力低合金鋼(HSLA)の研究は、地味だが根気よく続けるべきであろう。

今日、塩化物イオン濃度があまり高くないマイルドな(飛来塩分量 $\text{NaCl } 0.05\text{mg}/\text{dm}^2/\text{d}$ 以下)大気環境下の無塗装耐候性鋼の腐食速度は、 $0.01\text{mm}/\text{y}$ 以下となり不動態によるステンレス鋼のそれに並ぶまでになった。今後は、耐候性鋼材を海浜部でも用いたいという社会的要請に応えるべきである。適度の乾湿繰り返しと四方を豊かな海浜に恵まれた我が国の気候風土に適した耐塩化物イオン(耐海浜)環境用耐候性鋼保護性さび層の研究開発の推進は、我が国固有の特色を世界に打ち出した環境調和型インフラストラクチャーを支えるライフ・サイクル・コスト(LCC)低減化エコスタイルに繋がる。くわえて、“鋼材中の銅の材料科学と特性の両立調和”は、重要な研究課題となっている。20世紀の初頭、Buck(1913年)<sup>12)</sup>が報告した鋼の耐候性向上の最初の有効添加元素Cu(含銅鋼)は、今日ではリサイクル鋼材中の濃縮トランプエレメントとなり表面赤熱脆性の起因元素としての側面を呈し、功罪相半ばするからである。

新世紀の前半が、20世紀後期の盛んな第Ⅲ世代の大気さび研究を引継いで、さび難い低合金耐食鋼—環境調和型耐候性鋼—を中心に据えた鉄鋼材料とそれを用いる環境の相互作用を扱う複雑系学問領域である腐食科学の主要な分野“さびサイエンス(SABI chemistry)”の新たな時代となる充実期[第Ⅳ世代]へ進展することを期待したい。故久松敬弘先生が退官時に遺されたという言葉「ステンレス鋼のあとは普通鋼に取り組むように、難しいから先にはやれなかったのだよ」<sup>50)</sup>を、かみしめたい今日である。“隗より始めよ”。

本稿をまとめるにあたりさびサイエンス研究会のメンバー、とりわけ新日鐵鉄鋼研・紀平 寛博士、住金総研・幸 英昭博士に、有益な助言をいただいた。記して感謝する。

#### 参考文献

- 1) 山下正人, 三澤俊平: 表面科学, 20 (1999), 235.
- 2) 耐候性鋼とさび層の現状と課題報告書, 腐食防食協

- 会・耐候性鋼技術小委員会(委員長 三澤俊平), (1994)
- 3) 第123回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会さびサイエンス研究会(主査 三澤俊平), (1999)
- 4) 17年曝露試験材を用いた耐候性鋼さびの評価技術とキャラクター化, さびサイエンス研究会活動報告書, 腐食防食協会・鋼材倶楽部, (1999)
- 5) 三澤俊平: 防食技術, 32 (1983), 657.
- 6) 三澤俊平: 日本金属学会会報, 24 (1985)
- 7) 三澤俊平: 電気化学, 54 (1986), 392.
- 8) 三澤俊平: 防食技術, 37 (1988), 501.
- 9) 三澤俊平: 防錆管理, 38 (1994), 408.
- 10) 三澤俊平, 山下正人, 長野博夫: まてりあ, 35 (1996), 783.
- 11) 三澤俊平: 21世紀の新素材—産業界を活性化させる傾斜機能材料, 第14回「大学と科学」公開シンポジウム組織委員会, クバプロ, (2000), 81.
- 12) 松島 巖: 低合金耐食鋼—開発, 発展, そして研究, 叢書 鉄鋼技術の流れ①, 日本鉄鋼協会監修, 地人書館, (1995)
- 13) 山本正弘, 小玉俊明: ふえらむ, 4 (1999), 155.
- 14) 小玉俊明: 材料と環境, 49 (2000), 3.
- 15) 特集号 鋼の大気さび研究と耐候性向上技術の進歩, 材料と環境, 49 (2000), No. 1, No. 2.
- 16) U. Schwertmann and R. M. Cornell: *Iron Oxides in the Laboratory*, VCH, Weinheim, (1991)
- 17) R. M. Cornell and U. Schwertmann: *The Iron Oxides*, VCH, Weinheim, (1996)
- 18) 南部松夫: 岩石鉱物鉱床学会誌, 59 (1968), 144.
- 19) 三澤俊平: まてりあ, 39 (2000), 710.
- 20) A. L. Mackay: *Mineral. Mag.*, 33 (1962), 270.
- 21) 中山武典, 竹村誠洋, 幸 英昭, 紀平 寛, 塩谷和彦, 西村俊弥, 山下正人: 文献3) のp.74
- 22) 山下正人, 三澤俊平, S. J. Oh, R. Balasubramanian and D. C. Cook: 材料と環境, 49 (2000), 82.
- 23) T. Kamimura and S. Nasu: *Mater. Trans., JIM*, 41 (2000), 1208.
- 24) 三澤俊平, 橋本功二, 下平三郎: 防食技術, 23 (1974), 17.
- 25) U. R. Evans: *Corros. Sci.*, 9 (1969), 813.
- 26) U. R. Evans and C. A. J. Taylor: *Corros. Sci.*, 12 (1972), 227.
- 27) 松島 巖, 上野忠之: 防食技術, 17 (1968), 458.
- 28) I. Matsushima and T. Ueno: *Corros. Sci.*, 11 (1971), 129.
- 29) 鈴木一郎, 増子 昇, 久松敬弘: 防食技術, 23 (1974), 141.
- 30) I. Suzuki, Y. Hisamatsu and N. Masuko: *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980), 2211.
- 31) M. Stratmann, K. Bohnenkamp and H.-J. Engell: *Corros. Sci.*, 23 (1983), 969.
- 32) M. Stratmann, K. Bohnenkamp and T. Ramchandran: *Corros. Sci.*, 27 (1987), 905.
- 33) M. Stratmann and K. Hoffmann: *Corros. Sci.*, 29 (1989), 1329.
- 34) M. Stratmann and H. Streckel: *Corros. Sci.*, 30 (1990), 681, 697.
- 35) M. Stratmann, H. Streckel, K. T. Kim and S. Crockett: *Corros. Sci.*, 30 (1990), 715.
- 36) M. Stratmann and J. Muller: *Corros. Sci.*, 36 (1994), 327.
- 37) M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano and T. Misawa: *Corros. Sci.*, 36 (1994), 283.
- 38) 鹿島和幸, 原 修一, 岸川浩史, 幸 英昭: 材料と環境, 49 (2000), 15.
- 39) 紀平 寛, 三澤俊平, 楠 隆, 田辺康児, 斎藤隆穂: 材料と環境, 48 (1999), 727.
- 40) 三澤俊平, 山下正人, 松田恭司, 幸 英昭, 長野博夫: 鉄と鋼, 79 (1993), 69.
- 41) 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 三澤俊平: 材料と環境, 43 (1994), 26.
- 42) 山下正人, 幸 英昭, 長野博夫, 三澤俊平: 鉄と鋼, 83 (1997), 448.
- 43) 岡田秀弥, 細井祐三, 湯川憲一, 内藤浩光: 鉄と鋼, 55 (1969), 355.
- 44) J. Dünwald and A. Otto: *Corros. Sci.*, 29 (1989), 1167.
- 45) N. Sato: *Corros. Sci.*, 42 (2000), 1957.
- 46) 佐藤教男: 材料と環境, 48 (1999), 182 および 49 (2000), 404.
- 47) J. T. Keiser, C. W. Brown and R. H. Heiderbach: *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982), 2686.
- 48) 中島 朗, 西方 篤, 水流 徹: *CAMP-ISIJ*, 13 (2000), 1382.
- 49) 山川宏二, 三澤俊平, 櫛田隆弘: 遅れ破壊解明の新展開, 日本鉄鋼協会編, (1997), 77, 82, 145.
- 50) まてりあ, 36 (1997), 975.

(2000年12月7日受付)