

耐候性鋼さび安定化評価技術の体系化

紀平 寛¹・塩谷和彦²・幸 英昭³・中山武典⁴・竹村誠洋⁵・渡辺祐一⁶

社団法人日本鉄鋼連盟・橋梁研究会・耐候性鋼防食設計WG・評価技術検討TF

¹正会員 Ph.D. 新日本製鐵株式会社 鉄鋼研究所 鋼材第一研究部(〒293-8511 富津市新富 20-1)
E-mail:h-kihira@re.nsc.co.jp

²正会員 JFEスチール株式会社 スチール研究所 厚板・形鋼研究部
(〒712-8511 倉敷市水島川崎通 1丁目)

³正会員 工博 住友金属工業株式会社 総合技術研究所 厚板建材研究開発部
(〒660-0991 尼崎市扶桑町 1-8)

⁴工博 株式会社神戸製鋼所 材料研究所 表面制御研究室(〒651-2271 神戸市西区高塚台 1-5-5)

⁵正会員 工修 JFEスチール株式会社 スチール研究所 耐食・防食研究部
(〒721-8510 福山市鋼管町 1番地)

⁶正会員 住友金属工業株式会社 鋼板・建材事業部 厚板技術部(〒104-6111 中央区晴海一丁目 8番 11号)

これまで耐候性鋼のさび安定化に関わる評価技術群が必ずしも体系的ではなかったことに鑑み、長期耐久化の観点から耐候性鋼材の腐食挙動とさびの状態や種類との関係を工学的に整理し、それぞれが提案してきたさび安定化評価技術の位置づけと活用方法を再検討した。さび外観、さび厚、イオン透過抵抗、フェロキシル斑点、電気化学的電位、さびの定量X線回折結果をセンサーとして、耐候性鋼の腐食状態を把握する考え方と方法、さらには評価基準について見直しをおこなった。得られた知見を提言として報告する。

Key Words: rust evaluation, weathering steel, visual inspection, thickness of rust, ion transfer resistance, electrochemical potential, X-ray diffraction, ferroxyl test

1. はじめに

耐候性鋼は、さびでさびを制するという特性¹⁾ゆえに橋梁をはじめとする多くの実構造物に適用されてきた。その機能を生かしてこの鋼材を適用し、維持管理コスト低減に成功している事例が多い一方、飛来塩分の多い海浜地域や凍結防止剤散布の影響を受ける部位などに不用意に適用した場合に問題を生じることもあった。

今後橋梁をはじめとした構造物においては、建設省土木研究所より提唱されたミニマムメンテナンス橋構想²⁾に代表されるように、更なる維持・管理コストの縮減をしつつも超長期にわたり安心して実使用が可能となる耐候性鋼材、表面処理技術、構造設計法などが求められており、21世紀型インフラストラクチャーの一形態として、安全で安心なLCCミニマム構造物を実現しうる耐候性鋼の利用技術開発に大きな期待が寄せられている。

このような状況の中、当該技術の発展を促すため、(社)日本鉄鋼連盟・橋梁研究会・防食設計ワーキンググループ(主査:渡辺祐一)、腐食防食協会さびサイエンス研究会(主査:室蘭工業大学教授 三澤俊平)、において、耐候性鋼の腐食現象についての検討がなされ、平成13年6月25日に開催された第132回腐食防食シンポジウム³⁾にて「さ

び安定化」の定義が提案された。また、東京工業大学創造プロジェクト「都市基盤施設研究体」においても耐候性鋼適用に関する議論が進められ、平成13年4月に市川⁴⁾により耐候性鋼適用に関する基本認識も提案された。これらの一連の議論が反映され、平成14年3月に道路橋示方書・同解説⁵⁾が改訂された。第5章耐久性の検討が加わり、ライフサイクルコストの半永久橋梁実現へ向け、部材の経年劣化を考慮した設計をすることができるようになった。

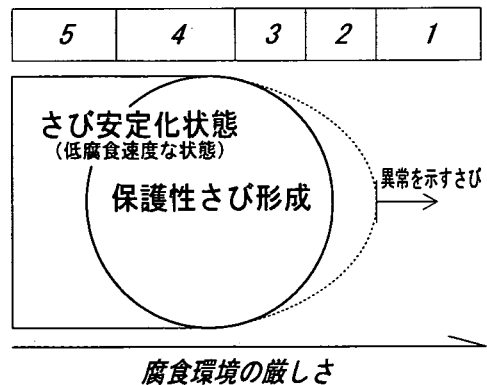


図-1 さび安定化概念のイメージと対応する目視外観評点

また、橋梁の長期耐久性は材料と設計だけで実現できるものではない。改訂された道路橋示方書・同解説⁹⁾には、防せい防食措置が適切に機能しているかを点検し、不具合が生ずれば補修するなど、適切な対応が必要、と明記されている。本論文では、耐候性鋼のさび形成挙動に基づき、さび安定化評価法の体系化を試みたので、得られた知見を点検法の提言として報告する。

2. 耐候性鋼のさび安定化

本論文では『さび安定化』という用語を、異常や要観察を示すさび発生が起きない程度に腐食速度が低減している状態、と定義する。ここで異常を示すさびとは層状さびであり、要観察を示すさびとはうろこ状さびである。これらを鋼材の腐食速度が高くなっていることを示す信号として扱う。JIS G 3114 に記載の SMA 耐候性鋼は、建設省土木研究所、(社) 日本橋梁建設協会、(社) 鋼材倶楽部で行った全国 41 橋梁露試験結果^{6), 7)}に基づき、50 年で片側 0.3mm 以内の腐食減耗に収まると予測される環境条件で使用可能と判断された。この環境条件は、飛来塩分量 0.05 mg/dm²/day 以下の環境に相当する^{5)~7)}。この範囲内で用いれば耐候性鋼の腐食速度は十分小さく、上述の異常を示すさび発生は起きないと考える。最近では設計供用期間を 100 年とすることが示されている⁵⁾ので、その期間に対応する適用環境限界内での片側累積腐食量を予測すると 0.5mm となる⁵⁾ことが知られている。道路橋示方書・同解説⁹⁾のとおり、腐食環境や製作及び輸送中の取り扱い等を考慮して定める最小板厚規定に従った設計がなされていけば、長期にその程度の表面減耗が起きたとしても構造物の耐荷力性能上の寿命には至らない。耐候性鋼がさび安定化すれば、腐食速度が十分低減しているため、さびが風化していく量に対し、新たに生成するさび量がそれと同等以下となって、さびは厚くならない³⁾。

上述の考え方や性質を利用し、「鋼材の腐食を防止または一定の限度内に抑制する⁵⁾」べく、適用環境に応じた材料選定、構造設計、さらには維持・管理を遂行すれば、無塗装耐候性橋梁の半永久寿命を実現することができる。図-1 に上述のさび安定化の概念図と、後述する外観評点の対応イメージを示す。耐候性鋼の腐食速度は、腐食環境の厳しさに依存して変化する。腐食環境がマイルドである場合、腐食速度がきわめて小さいため、さび発生も遅く、その保護機能の高まりは起こりにくい。ただし構造物の長期安定性を考えた場合、鋼材の減耗が僅小なので全く問題の無い状態である。腐食環境の厳しさが中程度の場合には、耐候性鋼に含まれる合金元素の作用により保護機能の高いさびが形成し、腐食速度が経年的に低減して、長期の腐食減耗が構造物の安定性に影響しない状態となる。さらに腐食環境条件の厳しさが高い場合、保護機能のあるさびは

生成せず、腐食速度が高まって、構造物として期待される状態をはずれ、異常を示すさびが形成する。耐候性鋼の合金成分設計は、保護性さび形成領域を拡大する方向で検討されるため、適用環境限界は合金成分に応じて異なる⁵⁾。本論文では、図-1 の基本概念に基づき、さび外観などをセンサーとした、耐候性鋼の腐食状態を見極めるさび安定化評価技術群を、体系的に検討する。

3. 外観観察による評価法

(1) さび外観の変化機構

耐候性鋼は、普通鋼に比べ緻密なさびが形成しやすく、腐食速度がより低減することを特徴とする鋼材である⁵⁾。さび安定化状態にあっても完全に腐食が停止しているわけではなく、長期には僅かの腐食減耗も累積していく。耐候性橋梁はこのことを考慮に入れて設計されるため、超長期の構造安定性が維持される⁵⁾。供用期間中に行う目視外観観察は、耐候性鋼材の腐食減耗速度が設計時に想定された範囲内にあることを定期的に確認するために行う。つまり、さびをセンサーとして腐食状態を見極める作業を行うことになる。仮に異常を示すさびが発生していても、橋梁の耐荷力上の問題にすぐには至らない。原因を究明し、それを排除したり、適切な補修を行うことで対応がとれる。無機系素材とは異なり、大気環境では鋼材内部の化学的劣化は起きないので、鋼橋は、その表面だけを管理すれば半永久的な防食寿命を実現することができる。

図-2 に、耐候性鋼の腐食状態とさび発生状況の対応イメージを示す。鋼材の腐食に伴ってさびが形成されるので、速度 C でさび厚は増大する。一方、さび自体も環境からの作用を受け、速度 W で風化減耗する。仮に環境条件がマイルドで腐食速度が十分小さい場合、 $C=0$ となるので表面は薄いさびで覆われた状態になる。環境条件が中程度であれば、初期は腐食速度が高めで $C > W$ となってさび厚は増大するが、その後保護性さびの形成にともない腐食速度

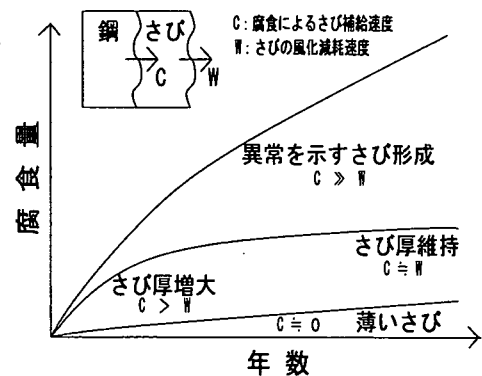


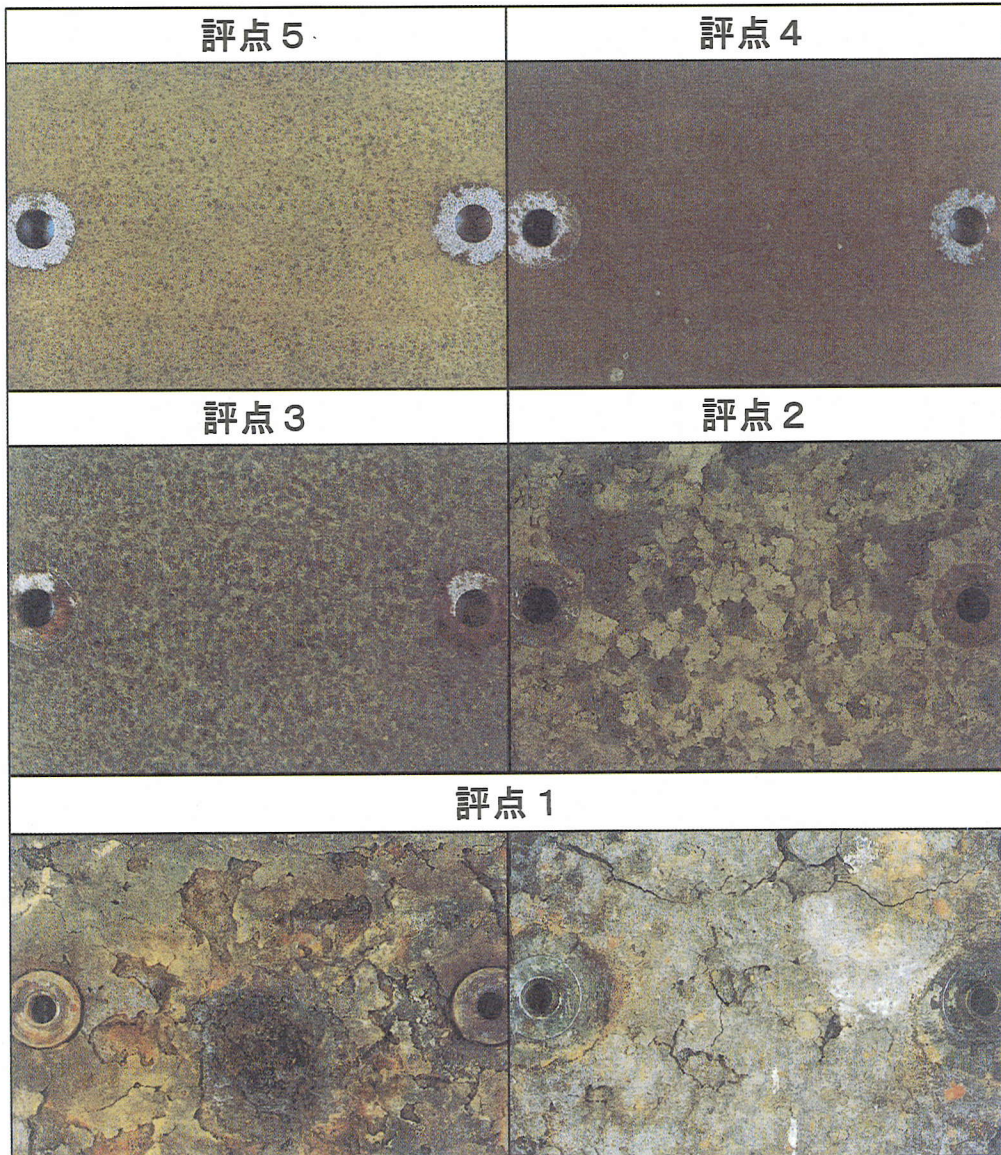
図-2 鋼材の腐食状態とさび発生状況の対応模式図。

表-1 目視外観観察法とさび厚測定法による評点付け基準とその解釈法 (案)

状態	評点	目視外観	さび厚
正常	5	腐食が進まず、さびも薄い	200 μ m程度未満
	4	平均外観粒径1mm程度以下で均一なさび.	400 μ m程度未満
	3	平均外観粒径1~5mm程度のさび.	
要観察	2	外観粒径5~25mm程度のうろこ状剥離があるさび.	400 μ m程度以上 800 μ m程度未満
異常	1	層状剥離がおきているさび.	800 μ m程度以上

注) 異常とは、耐候性構造物として期待された状態ではないことを表す。

注) 正常の判定は、層状剥離の痕跡が無いことを前提に、9年目以降において可能。



注) 試験面寸法 = 150mm X 100mm, 9年目の外観

写真-1 さび評価の目安を示す耐候性鋼曝露試験片の外観例[文献11]より選択].

が低減し、 $C \approx W$ となってさび厚は維持される。腐食速度が大幅に低減した場合には、 $C < W$ となることもあり得るため、さび厚が減少することもある。条件が予想外に厳しく腐食速度が大きくなった場合は、 $C \gg W$ となるのでさび厚は増大し、異常を示すさびが形成される。このような機構に従い、さびの外観も、鋼材の腐食状態に応じた様相を呈する。

(2) さび外観評価手法の提言

上述のさび外観変化機構を考慮しながら、著者ら（社）日本鉄鋼連盟・橋梁研究会・耐候性鋼防食設計ワーキンググループを中心に研究を進め、表-1 に示す目視外観観察法およびさび厚測定法による評点付け基準とその解釈法（案）¹⁰ を策定した。これに基づいて全国 41 橋曝露試験の 9 年目の結果¹² から抜粋したさび評価の目安を示す耐候性鋼曝露試験片の外観写真例を写真-1 に示す。また各評点とさび安定化概念との関係は図-1 に示してある。外観を補足する手段としてさび厚計測を提案する。さび厚の測定を現場で行うには、市販の電磁誘導計を用いることができる。測定データは、さびが不均一であることに対応しバラツキも大きいので、直径 10cm 程度の領域で 10 点程度

の測定を行い、平均した値を用いることが望ましい。また、センサー形状に依存して、さび面の凹部に当たった場合、厚めに計測されてしまうことがあるので測定時に注意する。正常な範囲を $400 \mu\text{m}$ 程度未満としたのは、これまでに蓄積されたさび膜のイオン透過抵抗値とさび厚の関係図（図-7）¹³ において、厚さ約 $400 \mu\text{m}$ を上限に保護性さびが分布することを参考にした。他の境界さび厚に関しては、実際の耐候性橋梁（耐候性鋼で作製された橋梁）や曝露試験材の実態を考慮して、目安として倍半分の値を設定した。なお、層状さびが剥離した後、短時間しか経過していないと、さび厚が薄く残留する場合がある。目視でよく観察し、層状さびの剥離痕跡がある場合 $800 \mu\text{m}$ を加算補正し評点 1 と評価するのがよい。初期に軽微な浮きさびや堆積した塵埃の風化剥離が起きることがある。この場合は残留付着さびの外観やさび厚を用いてそのまま評価すればよく、補正は不要である。

(3) 外観評点の経年推移

上述の評価基準（案）を元に、全国 41 橋曝露試験材の外観評点付けを行って、その経年推移を調査した。3 年目および 5 年目のデータは文献(11)、(12)に掲載された試験片

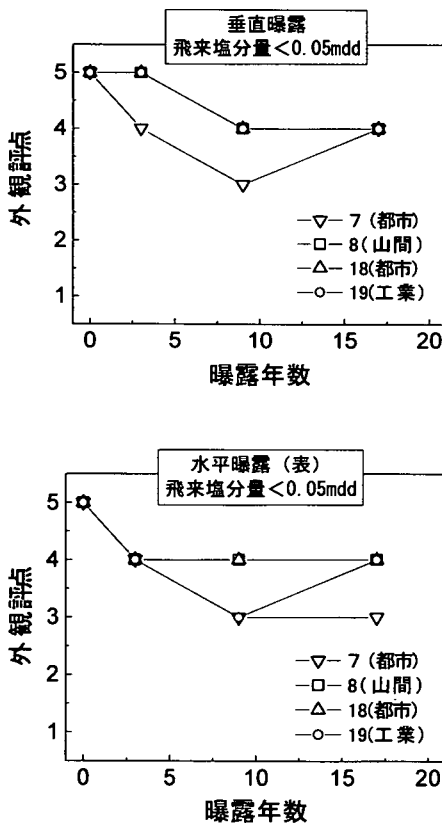


図-3 適用環境境界内における耐候性鋼曝露材外観評点の経年推移例。

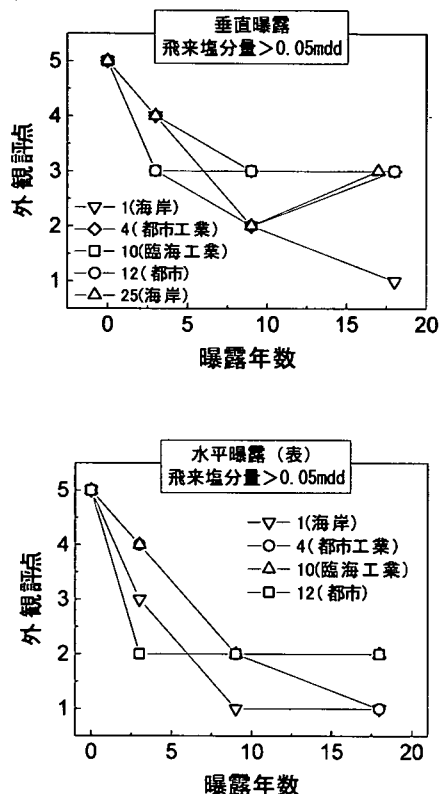


図-4 適用環境境界外における耐候性鋼曝露材外観評点の経年推移例。

外観写真を実物大に拡大し、17年目および18年目の曝露試験片は、新たに回収した時の外観写真を実物大に拡大して、(社)日本鉄鋼連盟・橋梁研究会・耐候性鋼防食設計ワーキンググループ委員全員による写真判定を行い、評点付けた。

適用環境限界内におかれた耐候性鋼の外観評点経年推移は、図-3に示す通りとなった。9年目で評点3であったものが、17年目には評点4になるものが見られた。これは前述の通り、保護性さびの形成により腐食速度が低減した結果と考えられる。また全般に適用環境限界以内におかれていれば、評点3未満には移行しないことが理解できる。

一方、適用環境限界を超える条件におかれた試験片の外観評点は、図-4に示すとおり、経年的に低下していく挙動を示すものがあった。これは前述のとおり、環境条件が厳しく、腐食速度が低減していないことを意味している。一方飛来塩分量が規定を超える環境でも、外観評点が上昇または維持される挙動を示したものがある。保護性さび形成により腐食速度が低減していると理解される。

(4) 腐食環境条件とさび外観

腐食環境条件を支配する因子は飛来塩分量のみではなく、湿度、気温、濡れ時間、硫酸化物量、など多くの気

象因子に依存する¹⁴⁾。したがって一つの気象パラメータで腐食環境条件を表現することには無理がある。その最も正確な表現法は、その鋼材の腐食量である。そこで、ここでは曝露試験で得られた腐食減耗量を Y 、経過年数を X として $Y=A \cdot X^B$ 式⁶⁾に回帰し、定数 A および B を求め、100年後の腐食量を推定した回帰腐食量を環境の腐食性指標と考えて、外観評点経年推移の全体像を解析することにした。

全国41橋曝露試験材で得られた外観評点の全体像を図-5に示す。図より、3年目で評点が3または4であっても、100年後の回帰腐食量は必ずしも0.5mm以内になるとは言い切れない反面、9年目で評点3以上であればほぼ確実にその条件を満たすことがわかる。そこで9年目以降の外観評点が3, 4, 5であれば正常状態にあると一次判断する方法を提言する。また、評点1の場合、ほぼ全数において100年後の回帰腐食量が0.5mmを超えるのに対し、評点2の場合、境界を跨ぐ分布を示している。これらデータを元に、評点2は要観察、評点1は異常を示すさびと解釈する方法を提案する。参考までに、外観評点の経年推移と飛来塩分量との関係を図-6に示す。図より、飛来塩分量が0.05mg/dm²/day以下の領域では最低評点が3となっており、長期の評点低下も見られていない。経済性に配慮する

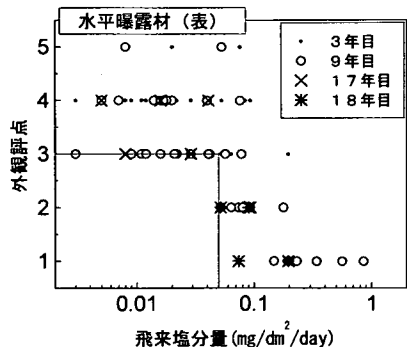
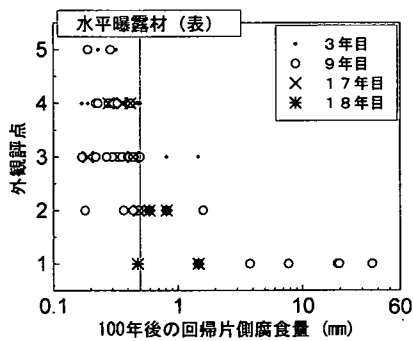
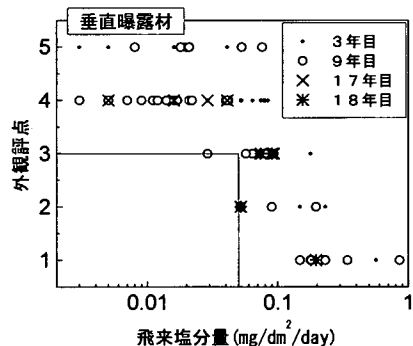
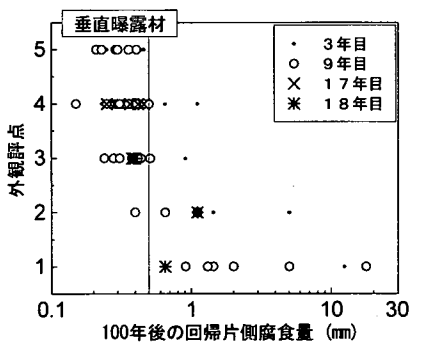


図-5 耐候性鋼曝露材における外観評点経年推移と100年後の回帰片側腐食量との関係。

図-6 飛来塩分量と外観評点推移の関係。

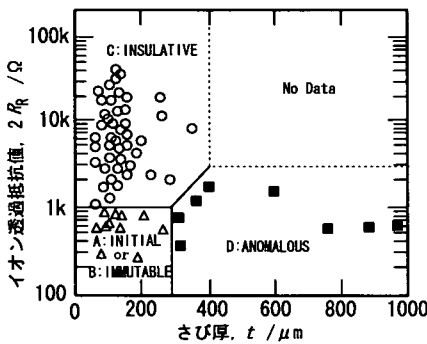
と、この状態で要補修とするのは損失と思える。

今回用いた桁下環境における水平曝露材の場合、表側（上向き）外観評点 \leq 裏側（下向き）外観評点となる傾向があったため、表側の外観評点と表裏平均腐食量との相関性について解析を行った。実橋梁調査に適用する際は、状況により腐食条件が逆転している可能性もあるため、同一部位の表裏面を観察し、より低評点となった面の外観観察結果を用いて腐食状況の判定を行うことが原則となる。なお、塵埃の堆積により評点2に見える場合もあるので、環境側の条件をよく見極めながら腐食状態を正確に反映する評点付けを行う。

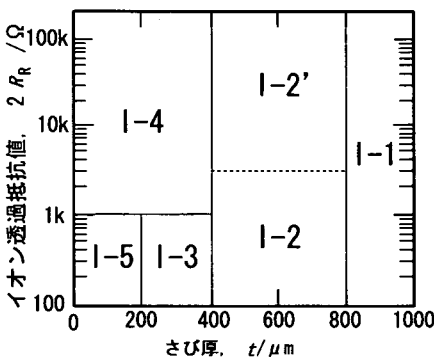
4. さびの状態や機能の定量化

(1) 各種定量化手法の位置づけ

さびの状態や機能を定量的に把握することも耐候性橋梁の実際の防食機構を正確に把握する上で有用である。とくに要観察状態を示すさびが出た場合には、対応要否判定が必要になる。異常を示すさびとなった場合には、補修範



(改訂前の判定目安図)



(改訂後の評点付け目安図)

図-7 イオン透過抵抗法によるさびの環境遮断機能判定目安図の改訂。改訂前：さび断面顕微鏡観察結果を元に策定^{13), 20), 21)}。改訂後：腐食速度対応性を考慮した外観観察評価基準に整合させて策定。

囲の見極めと適切な工法選定が必要となる。そのような場合、正常な理由や、異常発生原因の把握を的確におこなうことが求められるために、現場適用可能な定量評価技術も開発されている。これらは詳細調査で正常なさびがどのような状態にあるか、またそれと相対しながら異常を示すさびの発生原因の究明や、今後のさび状態の推移を推定する時に用いる専門的な手法と言える。ここに紹介するいくつかの測定値や指標が腐食速度に相関するという報告もあるが^{13), 15)-19)}、その判定には背景となる環境の腐食性条件や相関成立前提、さらには化学平衡論、反応速度論、反応量論、電気化学などを基本にした腐食機構を考慮に入れた総合的かつ高度な理論的洞察が必要不可欠となる。公表されている腐食速度との相関図は、単一種の測定値のみで腐食速度がわかることを意味するものではないので解釈に注意が必須である。日常点検時には必要ないが、さび安定化診断を行う専門家からの報告を受けるための概略知識は必要と思われるので、その体系的な説明を加える。尚、前述の考え方や基準（案）ができたことを反映し、これまで個々に提案されてきた各種判定の目安について全体の整合性を高めるべく見直しを行い、本論文にて改訂提言をする。

(2) イオン透過抵抗法

耐候性鋼は、普通鋼に比べ環境遮断機能の高い保護性さびが形成しやすいよう成分設計されている。したがって、形成されたさび機能のうち、環境遮断機能についての評価が有用となる。交流インピーダンス法を用いたさび層のイオン透過抵抗測定（ITR）法^{13), 20)}が現場で使用可能なセンサーとして開発され、さび厚-イオン透過抵抗プロットを目安に、実構造物のさび評価に活用されている。一般にRST法と呼ばれている手法である。今回、前述の外観評価法が確立したのを機会に、イオン透過抵抗値の評価目安を改訂する。図-7に改訂前後の目安図を示す。改訂目安図にはそれぞれの領域分類を、さび外観評点分類に整合させI-1からI-5に仕分けした。さび厚400 μ m未満の場合、このセンサーでの測定値が1k Ω 以上であるさびは「環境遮断性さび」、それ以下は「未成長さび」とキャラクターズ^{20), 21)}される。I-3領域の一部は、断面顕微鏡観察結果からこれまで異常さび^{13), 20), 21)}と提案されてきた。しかしながら、前述のとおり、このさび厚領域では、必ずしも大きな腐食速度を呈するわけではない。そこで評点3相当に位置づけ直した。未成長さびは、曝露初期か長期経過しても環境の腐食性がマイルドな場合に見られるので、供用期間を考慮にいたした考察により、適用環境状態の正確な把握に有用な知見となる。さび厚が400 μ m以上で800 μ m未満の場合「要観察状態を示すさびさび」に相当しI-2、800 μ m以上は「異常を示すさび」に相当しI-1となる。I-2領域においては、改訂前のデータ分布を参考に、3k Ω

を目安として E-2' 域を設けた。要観察状態において、密着さびのイオン透過抵抗値が十分高まっていればさび安定化している可能性もあることに配慮した。

I 評点は、さび膜による環境遮断性を軸にした評価であり、目視外観評点とはセンサーが異なるので必ずしも両者の評価ランクが一致しなくて良い。むしろその差異から現象の本質に迫るヒントを得ることができる。

(3) 電位法

コンクリート中の鉄筋の腐食状況を電位測定により定性的に判定する手法が使われている。また、保護性の高いさびが形成すれば、鋼材の活性溶解が抑制され、腐食電位が貴化することは 1990 年以前から知られている²⁰⁾。この現象に着目した簡便な評価技術が国内鉄鋼メーカーから提案されている¹⁹⁾。鋼材の電位が貴(より+側)な場合は良好なさび、卑(より-側)な場合はまだマイクロな腐食活性点が内在しているさびと判定できよう。さび厚値が大きい場合や層状剥離した痕跡がある場合は要観察あるいは異常を示すさびと整理した上で、安定化したさびの状態を定量的に把握する手段として有効である。電位が卑であったからといって、初期さびや長期未成長さびの場合もあり、必ずしも異常を示すさびではないので、外観観察その他の評価と併せ、総合的に評価するのがよい。図中にプロットした大塚^{20), 21)}の測定結果によると、腐食速度がさび安定化の目安である 0.01mm/年以下となった 5 橋 17 年桁下曝露材¹⁰⁾において、さび厚は 400 μm 以下となり、電位は 0.1M-Na₂SO₄ 水溶液接触後 60 秒値で飽和銀塩化銀電極基準 -250mV より貴の領域に分布した。この領域では擬似不動態化による腐食速度低減が実現していると考え、イオン透過抵抗法同様、判定目安図を図-8 の如くした。E-2 領域に

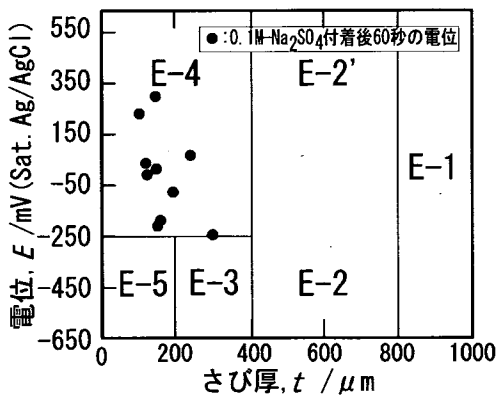


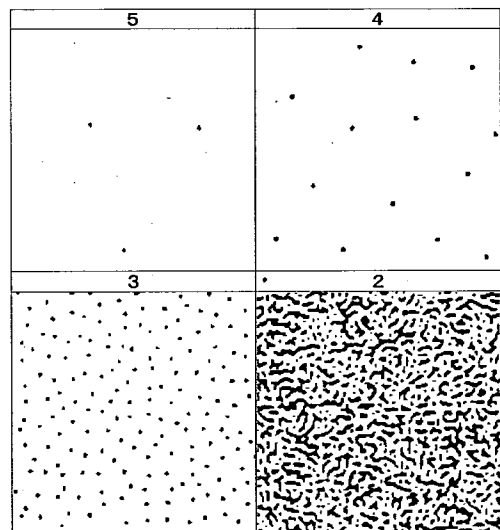
図-8 電位法による評点付け目安図。データ(●)は、腐食速度によりさび安定化を確認した桁下 17 年曝露試験材における測定結果である。E-2/E-2'の境界設定は今後の課題である。

は図-7 と同様に E-2' 領域を設けることができると考えられるが、現時点で境界目安は明らかではなく、その設定は今後の課題とする。E 評点はセンサーに電位計を用いるため、目視外観評点や、上述の I 評点と必ずしも一致しなくて良い。イオン透過抵抗値と電位測定値を相補的に使うことで、そのさび膜の防食機構を電気化学的に特性付けすることができる。擬似不動態化状態は比較的短時間で回復しうる現象のため、桁洗浄など維持施策の効果を高感度にモニターする上で有用と思われる。

(4) さびの表面被覆率

保護性さびが形成してもその皮膜には欠陥が存在する。この欠陥を検出する方法として古くよりフェロキシル試験法が使われてきた。松島ら²²⁾によるとネストと表現される腐食活性点の存在が指摘されているが、塩化物を含有するフェロキシル試験液に曝されて 2 価の鉄イオンを溶出する皮膜欠陥と合致するの否か、学術的な議論に終止符は打たれていない。異常腐食してさびが厚くなった場合には、さび/鋼界面まで試薬が到達しなかったり、溶出する鉄イオンをさびの外表面にて検出できにくくなったりするため、一見皮膜欠陥密度が低いと誤判断される不具合が指摘されている。そこで上述に従ってさびが厚くない正常な状態の場合に限定して適用すれば、欠陥密度の高低に

評点	観察内容	JIS H 8613
1	層状剥離さびがあり	対象外
2	青色斑点が大きく、多い	1, 2, 3
3	同上よりやや小さく、やや少ない	4, 5, 6
4	同上より小さく、少ない	7, 8, 9
5	最も青色斑点が小さく、少ない	9.3以上



*現時点で評価点と板厚減少量との直接的相関はない。
*JIS H 8613のR.N.を4段階分類して決めた(土研法)。

図-9 フェロキシル試験の評価基準²⁰⁾。さび厚が 400 μm 以下であることを確認して実施する。

表-2 X線回折法で同定されるさびの構成成分と耐候性鋼の腐食反応との関係 17-23, 26-28

さびの構成成分	反応活性	摘要
α -FeOOH goethite (略号: α)	不活性	一般の大気環境で耐候性鋼上に形成するさび組成の中で、最も化学的に安定で溶解度が低く、酸化性の Fe ³⁺ イオン等を溶出しにくいいため、腐食を加速する可能性が低い不活性さびである。均一かつ緻密に密着するさび層の主成分が α の場合、その防食保護能は高い。一方、さび構造において不均一分布する場合、保護性が高まらないことがある。一時的に α 主体のさび内であっても、飛来塩分や凍結防止剤の影響を強く受けると保護性が低下して腐食し、新たに生成する β , γ , magなどの構成比が高まる。
X線の非晶質さび X-ray amorphous rust (略号: am)	不活性	大気中で耐候性鋼上に形成するさびのうち、一次粒径が小さくX線回折法では結晶物質として同定できないさびの総称。最近の議論によると、保護性さびを構成するX線の非晶質さび内は超微細 α が主体であると認識され、一般には、溶解度が低く、腐食を加速する可能性が低い不活性さびと言える。地鉄界面に均一かつ緻密に密着して生成すると、高い防食保護機能を発現する。一時的にam主体のさび内であっても、飛来塩分や凍結防止剤の影響を強く受けると保護性は低下する。尚、X線回折法で検知可能な結晶粒径に至っていないためX線の非晶質と表現されることを鑑みると、異常を示すさびや初期さびなどにおいて、 α 以外の超微細さびが構成物質となることがありうる。
β -FeOOH akaganéite (略号: β)	活性	塩化物イオン存在下で酸性化したときに形成するさび。溶解度が高く、酸化性の Fe ³⁺ イオン等を溶出しやすいため、腐食反応を駆動できる活性さびである。一般にその結晶構造内に塩化物を含有するため、耐候性鋼に対する塩害の影響があったことの物証になる。 β 生成の背景にある可溶性塩分の多量な存在や地鉄界面の酸性化が腐食加速に及ぼす影響は絶大であるが、 β 自身の腐食加速への影響度は十分解明されていない。
γ -FeOOH lepidocrocite (略号: γ)	活性	大気中で耐候性鋼上に形成するさびの内、溶解度が β に次いで高く、酸化性の Fe ³⁺ イオン等を溶出しうるため、鋼材の腐食反応を駆動しうる活性さびと言える。さび安定化過程では、初期の腐食に伴って生成し、徐々に風化するが、またはamや α に変化する。 γ が多く残留しているも擬似不働態化すると腐食速度が低くなるので、腐食への影響度は、電位やさび中の可溶性塩分量等、別因子も併せて判定する必要がある。
Fe ₃ O ₄ magnetite (略号: mag)	β や γ と混在するとそれらの活性を助長する。	大気中で形成する相対的に価数の低いさびであり、酸化力が弱く腐食反応の駆動力は上記4種のさびより弱い。電気伝導性があるため β や γ と混在するとカソード還元サイトを増やして、鋼材の腐食を加速しうる。腐食に伴い β や γ が還元されて生成することもありうる。緻密かつ均一に密着形成すれば高い保護性を呈することもあるので、腐食への影響度は、さび層構造や界面 pH 等、別因子も併せて判定する必要がある。

よりさびの有効被覆率を近似的に評価できると考える。さび安定化していてもマイルドな環境条件なら被覆率が低くなるケースもあれば、相対的に厳しめな環境では被覆率は高くなる傾向となろう。後者であればあるほど腐食活性点の少ないさびと評価できる。まずは外観観察やさび厚測定により正常さびであることを確認してからフェロキシル試験を行い、JIS H 8613 の Rating Number で4以上、土木研究所法評点(図-9)で3以上なら全面積の95%以上がさびで覆われているので、「高被覆率さび」としてキャラクタライズすることを提案する²⁰⁾。前述の通りフェロキシル試験液には多量の塩化物イオンも含有されているため、実構造物にて適用する場合にはその残留がないよう、試験後に蒸留水洗浄し塩分を除去する必要がある。

(5) 定量X線によるさび組成分析とその解釈

さびはそれ自身が腐食のカソード反応に関与するため、形成した腐食生成物の反応活性がどの程度低くなっているかを評価することは有益である。X線によるさび組成定量法は、(社)腐食防食協会・さびサイエンス研究会活動の一環としてラウンドロビンを繰り返し、岩田らの方法²⁶⁾が最も高精度であることを確認した。その後中山らにより精度向上が図られ^{27), 28)}、さらに塩谷を中心に腐

食防食協会・さびサイエンス研究会および鋼材倶楽部・橋梁研究会・耐候性鋼評価検討タスクフォース合同で定量X線分析結果を用いた指標の検証と利用指針に関する見解がまとめられた²⁹⁾。

まず、X線回折法で同定しうる耐候性鋼上に形成するさび組成とその性質を表-2に示す。三澤のさび分類表³⁰⁾が物質科学的視点で整理されているのに対し、この表ではそれぞれのさび構成成分が腐食に及ぼす影響を工学的視点から簡潔にまとめている。表より、単純にさび組成とさび安定化を相関づけることはできず、環境条件や、さび中の可溶性塩分量、pHなどの情報も併せて、総合的に判断することが必須とわかる。その中で、以下に示す定量X線指標が解釈を助ける目安として抽出された。以下、さび構成成分の略号は表-2の記述に従う。

a) さびの不活性度と(α +am)

表-2に示すさび種の化学反応性や腐食反応の加速性に着目して整理すると、 α およびamは一般に化学反応活性が低く、腐食を加速しないさびであることが理解できる。このことから、目安として(α +am)値が60mass%を超えていれば不活性さびとキャラクタライズする²⁰⁾ことができる。ただし(α +am)指標による手法も、外観観察やさび厚測定などを併用し、さび安定化を確認してからその状態

把握する目安として使用されるべきとされ、敷居付近傍にプロットされるケースなどの性状判断には別の視点からの詳細検討も必要と指摘されている²⁰⁾。異常を示すさびの場合は腐食生成物の総量が増えるため、採取さび全量をもちいた比率指標はその値の意味が不明確となる。今後はさび採取法を内層と外層に仕分けするなどして、 $(\alpha+am)$ 値によりその反応活性とさび構造との関係解明などへ発展することが期待される。

b) さびの熟成度と $100\alpha / (\alpha+am)$

保護性の高いさびの内層はX線の非晶質で構成され、その主成分は超微細ゲーサイトであることが報告されている¹⁷⁾。これら超微細粒子はさらなる長期の時間経過に伴い、石鹸の微細泡が段々大きくなっていくが如く、または内部歪の緩和が起り、ちみつなX線の結晶質の微細ゲーサイトに变化するものと理解できる³¹⁾。つまり保護性の高いさび形成後に熟成が進むとX線の結晶質のゲーサイト構成比が増大し、その割合は定量X線分析結果から得られる $100\alpha / (\alpha+am)$ とする指標に表れる。上述の $\alpha+am$ 値が60mass%を超えていることを確認した後、 $100\alpha / (\alpha+am)$ 値が50mass%を超えていれば「熟成さび」になったと評価すること²²⁾ができる。この指標は、外観評点3以上のさびにのみ有効である。ただし、 α 、 γ^* ($=\gamma+\beta+mag$)、 am からなる三元組成図は図-10のとおり2次元図面であるので、2軸評価することで組成値の位置と1:1関係を保つことができる。その意味で $(\alpha+am)$ 値と $100\alpha / (\alpha+am)$ 値を併記して取り扱う²³⁾のが望ましい。

c) 腐食状態と α/γ^*

塩谷らの定量X線分析指標に関する見解²⁹⁾を総括し、その後の議論で明らかとなったことについて述べる。まず α/γ については、 β さびが検出されるような厳しい環境では、 $\alpha/\gamma > 2$ でもさび安定化の目安である 0.01mm/y を

超える腐食速度が観測される場合が認められ、次に述べる β を考慮に入れた α/γ^* 法が提案された¹⁸⁾。

α/γ^* については、 γ^* を分母とする指標にすると、さほどさび組成に差異が無い場合でも大きな変化として表現されてしまう場合があるので、得られる値の意味をよく考え、注意して解釈する必要がある。さび組成はその保護性発現への一要因ではあるが、前述の通りさび構造や状態に起因する機能についても十分配慮した検討を行う必要がある。他のさび状態や機能判定法(手順を踏まえた外観観察、フェロキシルテスト、イオン透過抵抗法、電位測定法など)とも併用した上での活用が必須である。共同見解公表²⁹⁾後に再提案された α/γ^* と腐食速度との相関^{18), 19)} に関しては、著者らで更なる改善を検討した。それに基づき全国41橋曝露17年18年目回収材のさびを定量X線分析し、得られた結果を整理して図-11に示すゾーン別表示法に改訂提案することとした。図より、低腐食速度となる環境では α/γ^* が広い範囲に分布し相関が無いことがわかる。高い腐食速度となる環境では α/γ^* が1以上になるさびは見いだされておらず、裸使用の耐候性鋼のさびにおいて長期経過後に α/γ^* が1以上なら腐食速度は高くない¹⁸⁾ とする経験則が成立しうる。これは、高腐食速度となる環境中では γ^* を構成する活性さびが生成するため、結果的に α/γ^* が低下したと解釈できる。即ち、初期に $\alpha/\gamma > 2$ または $\alpha/\gamma^* > 1$ にすれば適用環境限界を超えてその後の低腐食速度を維持できるという仮説は実証されていないのが実情である。

(6) ラボ分析技術群

上述以外にも、異常を示すさび発生原因を究明していく

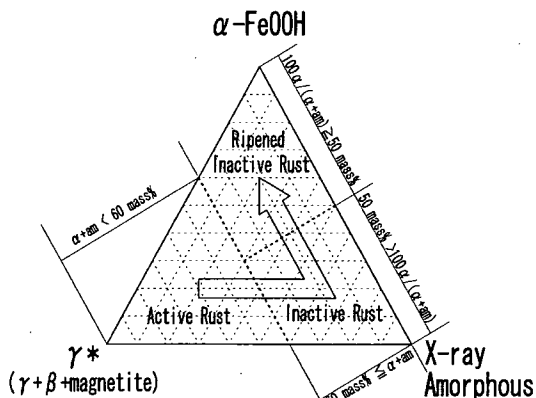


図-10 定量X線回折法で得られるさび組成指標の解釈法。さび厚測定にて腐食状態を整理後に、さびの化学的反応性に関する第一近似的把握に用いる。

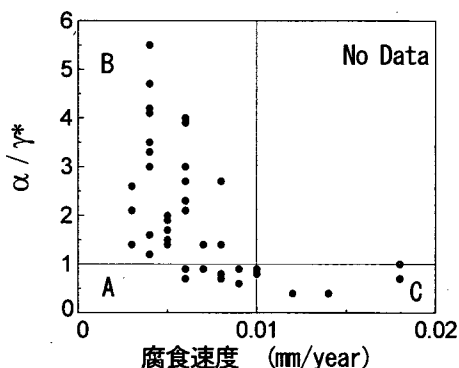


図-11 改訂された α/γ^* 指標の表示法。17 あるいは 18 年間種々の大気環境での曝露データのまとめ。A領域：低腐食速度状態； B領域：低腐食速度になっていない状態； C領域：低腐食速度になっていない状態； No Data 領域：この中に入るデータは見出されていない。

上で種々の有効なさび分析技術がある。さび中の可溶性塩分測定によりさび中残留塩分量の把握、さび断面偏光顕微鏡観察や断面 EPMA によるさび構造や元素分布の把握¹⁾、レーザーラマン分光分析法¹⁰⁾、赤外分光分析法¹¹⁾によりさび中の分子結合状態解析などを駆使して、異常なさび発生原因究明への証拠データを収集・解析し、適切な異常原因の排除や補修技術へ結びつけて行くことができる。直近では、さび中の可溶性塩分量や不溶性塩分量の測定が、腐食環境の厳しさを示す指標として維持・管理指針策定に重要とする提言も公表されている³⁰⁾。これらは専門家を有する分析機関に依頼することができる。

5. 結 論

耐候性鋼の腐食挙動をさび安定化の考え方にに基づき整理し、工学的視点から各種さび安定化評価技術の位置づけを検討した。さび外観、さび厚、イオン透過抵抗、フェロキシル斑点、電気化学的電位、さびの X 線分析結果をセンサーとして、環境条件に支配されている耐候性鋼の腐食状態を見極める考え方と具体的方法論を体系化し、さび安定化評価技術群を提言した。

謝辞：さび安定化評価法の体系化研究は、(社)腐食防食協会・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 (Phase I, II 主査：三澤俊平, Phase III 主査：大塚俊明) において議論された。全国 41 橋曝露試験における 17 年目、18 年目の回収材は、建設省 (現、独立行政法人) 土木研究所、(社)鋼材倶楽部 (現、(社)日本鉄鋼連盟)、(社)日本橋梁建設協会より提供された。

参考文献

- 岡田秀弥, 細井祐三, 内藤浩光: 耐候性鋼のさび層構造, 鉄と鋼, Vol. 55, pp. 355-365, 1970.
- 建設省土木研究所構造橋梁部橋梁研究室: ミニマムメンテナンス橋 鋼橋編, (パンフレット).
- 大塚俊明, 三澤俊平: ご提案(さび安定化の定義), 第 132 回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会, p. 3, 平成 13 年 6 月 25 日.
- 市川篤司: 無塗装橋梁の耐久性, 耐候性鋼材の橋梁への適用に関するシンポジウム論文等報告集, 東京工業大学創造プロジェクト「都市基盤施設研究体」, 東京工業大学土木工学専攻「鋼橋梁設計工学講座」pp. 40-47, 平成 13 年 4 月.
- 道路橋示方書・解説, I 共通編, II 鋼橋編, (社)日本道路協会, 平成 14 年 3 月.
- 建設省土木研究所, (社)鋼材倶楽部, (社)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) 整理番号第 88 号, 平成 5 年 3 月.
- 建設省土木研究所, (社)鋼材倶楽部, (社)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 (XV) 整理番号第 71 号, 平成 4 年 3 月.
- 加藤内勇, 渡辺祐一: 橋梁用新耐候性鋼, 土木学会誌, Vol. 87, April, pp. 5-8, 2002.

- 市川篤司, 三木千壽, 鞆銅真, 竹村誠洋, 紀平寛: 無塗装橋梁用鋼材の耐候性合金指標および耐候性評価法の提案, 土木学会論文集, No. 738/I-64, pp. 271-281, 2003.
- (社)鋼材倶楽部, (社)日本橋梁建設協会: 耐候性鋼の橋梁への適用, (パンフレット), 2000. 8.
- 建設省土木研究所, (社)鋼材倶楽部, (社)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 (XVII), 整理番号第 85 号, 平成 5 年 3 月.
- 建設省土木研究所, (社)鋼材倶楽部, (社)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 (XIII), 整理番号第 35 号, 平成元年 12 月.
- Kihira, H., Ito, S., Murata, T.: Quantitative Classification of Patina Condition for Weathering Steel, *Corrosion*, Vol. 45, pp. 347-352, 1989.
- Kihira, H.: A Concept toward Durable Bridge Design by Use of Weathering Steel, *Proc. 17th US-Japan Bridge Engineering Workshop*, Public Works Research Institute, Tsukuba Japan, pp. 337-350, 2001. 11.
- 鹿島和幸, 岸川浩史, 幸英昭, 原修一, 神谷光昭: 耐候性鋼さび層の安定化評価法とその実構造物への適用, 材料と環境 '99, A-107, pp. 25-28, 1999.
- (社)腐食防食協会, (社)鋼材倶楽部: 17 年曝露材を用いた耐候性鋼さびの評価技術とキャラクターゼーション - さびサイエンス研究会活動報告書 -, 1999. 11. 2.
- 山下正人, 幸英昭, 長野博夫, 三澤俊平: 長期大気腐食による耐候性鋼さび層の安定化構造, 材料と環境, Vol. 43, pp. 26-32, 1994.
- 上村隆之, 山下正人, 内田仁, 幸英昭: 耐候性鋼上に生成した結晶性さびの組成と腐食速度との相関, 日本金属学会誌, Vol. 65, No. 10, pp. 922-928, 2001.
- 山下正人, 前田暁, 内田仁, 上村隆之, 幸英昭: 全国 17 年大気曝露材の結晶性さび組成と耐候性, 日本金属学会誌, Vol. 65, No. 11, pp. 967-971, 2001.
- 紀平寛: 耐候性鋼上の安定さび形成状況評価と診断, 材料と環境, Vol. 48, pp. 697-700, 1999.
- 紀平寛, 宇佐見明: 安定さびの工学的定義と耐候性鋼橋超長期耐久化への展開, 材料と環境, Vol. 49, pp. 10-14, 2000.
- 松島巖: さびの耐食特性をどう捉えるか, 腐食防食協会, 第 5 回さびサイエンス研究会資料, pp. 1-5, 1998.
- 紀平寛: さび安定化の定義と評価法の提言, 第 132 回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会, pp. 27-36, 平成 13 年 6 月 25 日.
- Ayllon, E.S., Granese, S.L., Rosales, B.M.: Electro-chemical Response of Weathering and Plain C Steel in Different Environment, *Corros. Rev.*, Vol. 9, pp. 245-267, 1990.
- 北海道大学大塚俊明教授との私信.
- 岩田多加志, 中山武典, 泊里治夫, 竹内俊二郎, 横井利雄, 森一弘: 腐食防食 '95, C-306, pp. 341-344, 1995.
- 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: 第 123 回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会, p. 74, 1999.
- 中山武典, 紀平寛, 塩谷和彦, 幸英昭, 竹村誠洋, 山下正人, 西村俊弥: さび定量 XRD の RRT による精度向上, 第 132 回腐食防食シンポジウム資料, 腐食防食協会, pp. 65-82, 平成 13 年 6 月 25 日.
- 塩谷和彦, 中山武典, 紀平寛, 幸英昭, 竹村誠洋, 川端文丸, 安部研吾, 楠隆, 渡辺祐一, 松井和幸: 定量 XRD 指標の検証と利用指針, 第 132 回腐食防食シンポジウム資料, pp. 73-82, 平成 13 年 6 月 25 日.
- 三澤俊平: さびサイエンスと耐候性鋼さび層研究の進歩,

ふえらむ, Vol. 6, No. 5, pp. 325-331, 2001.

- 31) 紀平寛, 三澤俊平, 楠隆, 田辺康児, 斎藤隆徳: 耐候性鋼のさび定量 X 線分析から算出した成分比率指標活用法に関する考察, 材料と環境, Vol. 48, pp. 727-732, 1999.
- 32) 嵯峨正信, 倉本修, 三浦正純, 内海靖, 原修一: 凍結防止剤が散布される耐候性鋼橋梁の水洗試験結果 (その1), 材料

と環境 2002 講演集, B-302S, pp. 194-196, 2002.

- 33) Cornell, R. M., Schwertmann, U.: *"The Iron Oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses,"* VCH, Weinheim, 1996.

(2002. 11. 26. 受付)

SYSTEMATIC INTERPRETATION OF RUST EVALUATION METHODS FOR WEATHERING STEELS

Hiroshi KIHIRA, Kazuhiko SHIOTANI, Hideaki MIYUKI, Takenori NAKAYAMA,
Masahiro TAKEMURA and Yuichi WATANABE

Separately proposed rust evaluation techniques, such as visual inspection, thickness measurement, ion transfer resistance measurement, electrochemical potential measurement, ferroxyl spot rating test, X-ray diffraction analysis, are systematically studied based upon corrosion nature of weathering steels. Criteria for these techniques are revised according to the recently established durable state concept.