

安定さび生成促進処理技術の耐候性鋼橋への適用に関する研究(その1)

-安定さびの構造と生成促進法およびさび安定化度評価指標について-

姫路工業大学工学部

正会員 山下 正人

住友金属工業総合技術研究所

正会員 長野 博夫, 幸 英昭

住友金属工業東京本社(現:サマル)

非会員 中村 厚

室蘭工業大学工学部

非会員 三沢 俊平

1. まえがき

耐候性鋼は、安定さび層により耐大気腐食性に優れた低合金鋼としてよく知られている。1970年代以降、安定さび層の最終構造は非晶質さび層^{1)~3)}であると考えられてきた。しかしながら、四半世紀以上の長期大気暴露試験に基づいた最近の研究成果により、最終安定さび層はCr置換微細ゲーサイトにより構成されることが新しく見出された^{4), 5), 6)}。ゲーサイトが最終安定相であることは、その後日本最古の耐候性鋼裸仕様橋梁の調査⁷⁾や米国における長期暴露試験⁸⁾により追認されている。

一方、21世紀に向けた社会資本の充実が叫ばれる一方で、急速に進む社会の高齢化・労働力不足・財政の逼迫により、社会資本の保守管理がますます困難になりつつある。このような背景をもとに、耐候性鋼はメンテナンスフリー構造用材料として注目されてきているが、最終安定さび層の自然形成に長期間を要することや塩分飛来環境では安定化しないこと¹⁰⁾が実用上の問題である。これらを解決し耐候性鋼のメリットを生かすためには、最終安定さび層に関する上記新知見を活用し、促進的に最終安定さび層を生成する技術の確立が望まれる。本報では、最終安定さび層の促進育成を目的に、基礎的検討を行った結果について報告する。

2. 安定さび層の長期生成過程とさび安定化度の評価指標

耐候性鋼さび層を構成する α - γ - δ -水酸化鉄(ゲーサイト), γ - δ -水酸化鉄(レピドロサイト)と非晶質さびについて、それぞれの質量割合の経年変化⁵⁾が明らかとなった。すなわち、暴露初期にはレピドロサイトが多く、数年~10年の暴露期間では非晶質さびの量が多くなり、さらに10~20年以上の長期暴露によりゲーサイトが主成分となる。このようなさび層の長期相変化により、図1¹⁾に示すように、メゾスコピック構造体である微細なさび結晶が密に凝集したCr置換微細ゲーサイト(α -(Fe_{1-x}Cr_x)OOH)からなる最終安定さび層が生成し、鋼の耐候性が向上する。ゲーサイト構造の増加時期に入るとCr置換微細ゲーサイトが鋼表面を覆い始めると考えられ、この時期をさび安定化時期と考えることができる。このことから、簡便なさび安定化度の評価指標として、ゲーサイト構造さびと初期さび(主としてレピドロサイト構造)の質量比(α/γ)が考えられる。 α/γ と腐食速度の関係の例を、図2に示す。 α/γ がある値以上になると腐食速度は低下する。これはCr置換微細ゲーサイトの増加に対応していると考えられる。このように、 α/γ が耐候性鋼のさび安定化度を評価する指標として有効であると考えられ、実橋梁の評価¹⁰⁾からは、 $\alpha/\gamma > 2$ がさび安定化のおおよその目安となる。

3. Cr置換微細ゲーサイトからなる最終安定さび層の促進育成

最終安定さび層のCr置換微細ゲーサイトを促進育成するためには、Cr³⁺およびSO₄²⁻が重要な役割を果たすことが明らかとなった。SO₄²⁻は鋼の腐食を促進することにより、その後さびを形成するFe²⁺の供給を活化する。Cr³⁺は、Fe²⁺が水酸化物として析出し空気酸化される過程において、ゲーサイト結晶の生成サイトとしての役割を担うと考えられる。すなわち、Cr³⁺およびSO₄²⁻を供給するCr₂(SO₄)₃を用いることにより、Cr置換微細ゲーサイトからなる最終安定さび層の促進育成が可能である。

キーワード: 耐候性鋼, 橋梁, 安定さび促進, 大気腐食, 耐海塩粒子性

〒671-22姫路市書写2167, 姫路工業大学工学部機械工学科, TEL/FAX:0792-67-4837

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 水和物を、溶剤を含んだブチラール樹脂と顔料の混合物に対し1～数mass%添加し、これを耐候性鋼 (SMA:JIS G 3114) 表面に厚さ約 $15\mu\text{m}$ 塗布し乾燥後、兵庫県尼崎市の海岸から5kmの工業地帯および新潟県上越市直江津の海岸より100mの大気中に南向き 30° 傾斜で暴露した。直江津の暴露場所は飛来塩分量の多い極めて厳しい環境である⁹⁾。図3に、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 表面処理材と比較材として暴露した裸材の腐食減量および α/γ の経時変化を示す。表面処理材の値は約8mass%の $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ を添加したものの代表値を示しているが、腐食減量および α/γ いずれも $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 添加量にはほとんど依存しなかった。裸仕様の耐候性鋼に比べて表面処理材では非常に低い腐食減量と2以上の α/γ を示している。これは早期にCr置換微細ゲーサイトからなる最終安定さび層が形成されたためであると考えられる。2年間暴露後に $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 表面処理材に生成したさび層の透過型分析電子顕微鏡観察例を図4に示す。電子線回折パターンとCr含有量の分析から、最終安定さび層であるCr置換微細ゲーサイトが生成していることが確認された。このように $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ を利用することにより、塩分が多量に飛来する環境においても最終安定さび層を早期に育成することが可能である。一旦最終安定さび層が鋼を覆うと、その緻密に凝集した微細結晶の物理的保護作用と塩化物イオンをはじめとする腐食性アニオンの透過を抑制するカチオン選択性¹⁾により、海塩粒子飛来環境においても優れた耐候性を示す。

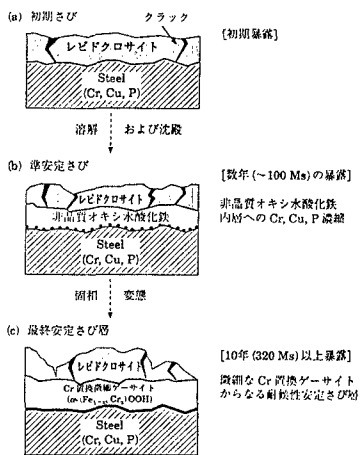


図1 最終安定さび層の生成^{ア) トレ⁵⁾}

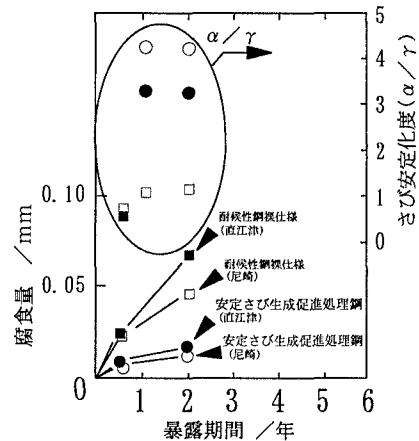


図3 安定さび生成促進処理耐候性鋼と裸仕様耐候性鋼の腐食減量と α/γ の経時変化。

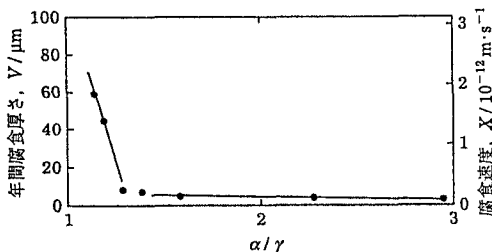


図2 尼崎市における裸仕様耐候性鋼の α/γ と腐食速度の関係の一例。

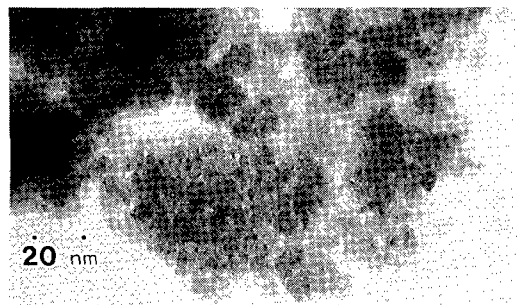


図4 直江津に2年間暴露した $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 表面処理材さび層の透過型電子顕微鏡観察。

- 1) 三沢俊平, 山下正人, 長野博夫: までりあ, **35**, (1996) 783.
- 2) 岡田秀弥, 細井祐三, 湯川憲一, 内藤浩光: 鉄と鋼, **55**, (1969) 355.
- 3) 三沢俊平, 橋本功二, 下平三郎: 防食技術, **23**, (1974) 17.
- 4) 三沢俊平, 山下正人, 松田恭司, 幸英昭, 長野博夫: 鉄と鋼, **79**, (1993) 69.
- 5) 山下正人, 幸英昭, 長野博夫, 三沢俊平: 材料と環境, **43**, (1994) 26.
- 6) M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano and T. Misawa: Corros. Sci., **36**, (1994) 283.
- 7) 塩田和彦, 木村光男, 片岡義弘, 谷本亘, 山本公, 栗栖孝雄: 腐食防食'95講演集, (1995) 391.
- 8) M. Yamashita, H. Nagano, T. Misawa and H. E. Townsend: Proc. 13th Int. Corros. Cong., Melbourne, (1996) 265.
- 9) 共同研究報告書第88号, 耐候性鋼の橋梁への適用に関する共同研究報告書 (XX), 建設省土木研究所, (社)鋼材倶楽部, (社)日本橋梁建設協会, (1993).
- 10) 山下正人, 幸英昭, 長野博夫: 材料とプロセス, **10**, (1997) 556.