

北陸日本海海岸に 10 年間暴露した耐候性鋼保護性さび 生成促進処理橋梁模擬試験体のさび性状

(独) 土木研究所 守屋 進 (株) 横河住金ブリッジ 前島 稔
(株) 横河住金ブリッジ 中原 勝也 ○ (株) 横河住金ブリッジ 正会員 岩橋 正佳
住友金属工業 (株) 正会員 西尾 大 住友金属工業 (株) 正会員 上村 隆之

1. 目的

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¹⁾。一方、耐候性鋼を無塗装で使用した場合、保護性さびが生成するまでの初期段階では流れさびにより景観上問題となる場合があること、また使用できる飛来塩分環境がNaClとして0.05 mdd (mg/dm²/day)以下に制限される²⁾等、その問題点が認識されてきている。従来まで長期間暴露した耐候性鋼に生成したさび層に関して数多くの研究がなされ、耐候性鋼上の保護性さびが、緻密なCrを含有する α -FeOOH構造型さび(クロム含有ゲータイト)であること^{3)・6)}、このクロム含有ゲータイトはナノメーターサイズの極めて微細で緻密なさび物質であり、塩化物イオンを透過しにくい機能(カチオン選択透過性)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が報告されている⁸⁾。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ータイト層を早期(確実)に鋼材上に生成する処理が開発された^{9)・10)}。本報では、耐候性鋼の限界飛来塩分量を遙かに超えた厳しい環境において、耐候性鋼保護性さび生成促進処理を施した試験体の10年後のさび形成状況とさび層の性状を調査した結果を報告する。

2. 実験方法

図1に示す耐候性鋼保護性さび生成促進処理を施したJIS耐候性鋼橋梁模擬暴露試験体を土木研究所北陸暴露試験場(新潟県糸魚川市親不知海岸)で10年暴露した。試験場は日本海沿岸部Iに分類され²⁾、年間平均飛来塩分量('02. 6.13~'03. 5.22)は、海側 29.1 mdd、陸(山)側 2.9 mddであり、極めて厳しい環境であるといえる。さび層の詳細な調査を目的に、試験体から専用ドリル冶具を用いて約60mm径のコアサンプルを採取した。採取位置は、海側ウェブ、海側下フランジ、山側ウェブ、山側下フランジの4カ所とし、山側ウェブは、海側と同じ高さ位置で均一にさびを形成しているレベル5相当の部分(山側ウェブ下部)と、上フランジ下の部分で逆三角形に他部位に比べて腐食が進行しているが、レベル3相当のさび層を形成している部分(山側ウェブ上部)との2点とし、合計5点のサンプルを採取した(図2)。コアサンプル調査は①外観観察、②断面光学顕微鏡観察およびEPMAによる元素分布、④樹脂層を含むさび層のX線回折[XRD]分析(ZnO粉末を内部標準物質として定量)を行った¹¹⁾。

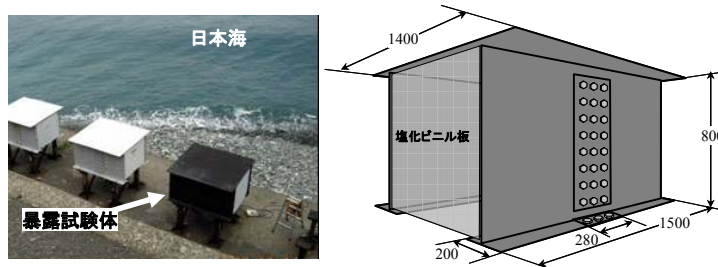


図1 橋梁模擬暴露試験の概要

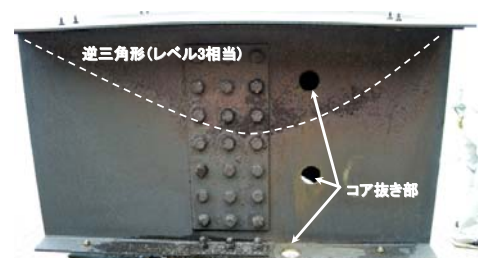


図2 橋梁模擬暴露試験体(山側)外観

3. 結果

3.1 外観観察

山側ウェブ面に関しては、雨が当たらない軒下の環境になると考えられる上フランジ下部(山側ウェブ上部)において、他の部位に比べて腐食が進行し逆三角形に厚いさびが形成する状況が認められた。ただし、10年後においても層状剥離さびには至っていない状況である。その他試験体天板、試験体内外部ともに、比較的均一にさびが形成されており10年暴露後においても特にさびコブ等の局所的な顕著な腐食は認められなかった。従って山側の雨が掛かりが無い軒下環境である山側ウェブ上部以外においては、非常に厳しい飛来塩分環境においても比較的均一にさびが形成されたといえる。

キーワード 耐候性鋼 表面処理 保護性さび 飛来塩分

連絡先 〒273-0026 千葉県船橋市山野町27 横河テクノビル3階 株式会社住金ブリッジ TEL 047-413-7910

3.2 断面光学顕微鏡観察およびEPMAによる元素分布

外観上は比較的均一に見えたが、断面観察からは処理膜の下で、さびは層状ではなく部分的に形成されている部分もあり、一部ではさびが繋がり、層としてさびが形成している部分も観察された。図3に暴露10年後のさび中元素分布(Fe, Cr, O, P, Na, Cl)のカラーマッピング画像を示す(処理剤の主要含有成分は硫酸クロム(III)、リン酸¹⁰⁾。処理に含有するPの分布から残存処理膜の範囲が確認され、さび層はFe, Oの分布から皮膜下かつ鋼に接する位置に生成している。処理膜外層側にもFe, Oが観察され、外層さび/処理膜/内層さびの三層構造を有している¹⁰⁾。Crは処理層だけでなく地の鋼に接するさび層中にも濃化傾向を示しており、界面から離れた部分のさびにも部分的に明確なCrの濃化が観察され、本処理の機能であるさび層へのCr濃化を促進する作用が確認された。また、外層さびは反応プロセスにおいて微量のFeイオンが処理層外に溶出し、酸化により形成したものと考えられる。さび層中にはNa, Clともに明瞭に観察され、処理層、さび層に侵入していた。しかし、さび層中にはNaの存在が確認されるが、Clは相対的に外層側への分布が多く、Clの透過を抑制する傾向があるといえる。処理膜中にもFeが観察されることから、さび粒子と処理膜が一体となって保護性を発揮したと考えられる。

3.3 さび層のXRD分析

図4に海側ウェブ面のXRDチャート(暴露6年, 10年)及び表1にさび構成物質の定量結果を示す。比較のため同じ場所にて5年暴露された本報告と同じ形状の無塗装耐候性試験体の海側ウェブ面から採取したさび層のXRDを示している。本報の耐候性鋼保護性さび生成促進処理を施した試験体においてはさび構成物質である γ -FeOOH, β -FeOOHの生成抑制, α -FeOOHの優先的な生成促進効果が顕著に観察された。暴露10年後の海側の結果より、その効果は継続して発揮されており、外観上均一なさびが形成され、10年経過後も外観上大きな変化が観察されなかった結果と一致するものである。山側雨かかりの無いウェブ上部においては、処理膜も消失し、XRDの結果からも γ -FeOOHと β -FeOOHの生成が確認され、その効果も失われたことが確認された。

表1 XRDによるさび構成物質の定量結果(mass%)

海側ウェブ外側	暴露期間	α -FeOOH	β -FeOOH	γ -FeOOH	$\text{Fe}_{3-8}\text{O}_4$	XRA
無塗装耐候性鋼	5年	7	10	18	2	63
耐候性鋼保護性 さび生成促進処理	6年	10	1	0	4	85
	10年	10	3	0	4	83

XRA: X線の非晶質物質+処理剤樹脂

4. 結論

29 mdd という耐候性鋼の限界飛来塩分量を遙かに超えた高飛来塩分環境において10年経過してもなお、耐候性鋼保護性さび生成促進処理により α -FeOOHの優先生成、さび層へのCrの濃化が認められ、保護性さびの生成が確認された。

参考文献

1) 三澤俊平: ふえらむ, **6** (2001) 325-331.
2) 日本道路協会: 道路橋示方書・同解説 II 鋼橋編, 平成14年3月.
3) 三澤俊平, 山下正人, 松田恭司, 幸英昭, 長野博夫: 鉄と鋼 **79** (1993) 69-75.
4) M. Yamashita, H. Miyuki, H. Nagano and T. Misawa: Corros. Sci., **36** (1994) 283-299.
5) 山下正人, 幸英昭, 長野博夫, 三澤俊平: 材料と環境 **43** (1994) 26-32.
6) 山下正人, 幸英昭, 長野博夫, 三澤俊平: 鉄と鋼, **83** (1997) 448-453.
7) T. Kamimura, S. Nasu, T. Tazaki, K. Kuzushita and S. Morimoto: Mater. Trans., **43** (2002) 694-703.
8) 幸英昭, 山下正人, 藤原幹男, 三澤俊平: 材料と環境, **47** (1998) 186-192.
9) 幸英昭, 上村隆之, 土井教史, 山下正人, 三澤俊平: まてりあ, **41** (2002) 39-41.
10) 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: 材料 **56** (2007), 1035-1041.
11) T. Kamimura, S. Hara, H. Miyuki, M. Yamashita and H. Uchida: Corros. Sci., **48** (2006). 2799-2812

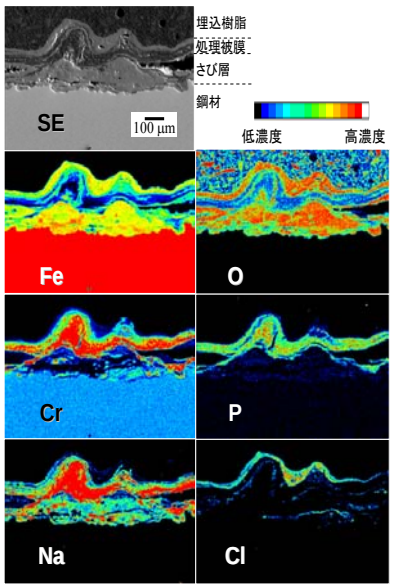


図3 コア抜きサンプルの断面EPMA分析結果(海側ウェブ外面)

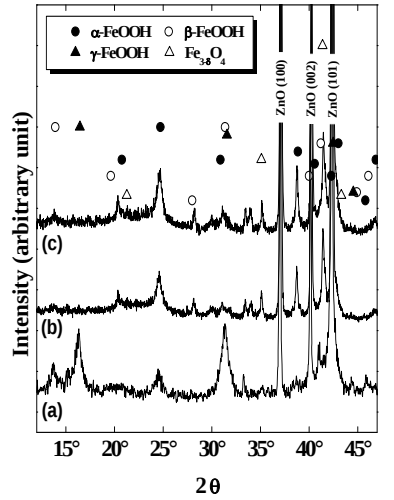


図4 海側ウェブ外面さび層のXRDパターン。(a)無塗装耐候性鋼5年暴露(レベル1), (b)耐候性鋼保護性さび生成促進処理6年暴露, (c)耐候性鋼保護性さび生成促進処理10年暴露