

44 年経過した耐候性鋼材のさび層の解析

新日鐵住金(株) 鉄鋼研究所 正会員 ○長澤 慎 *

正会員 原田 佳幸 **

厚板技術部 正会員 田中 睦人 ***

1.はじめに

耐候性鋼は Cu, Ni, Cr, P 等の合金元素を微量添加することで鋼板表面に緻密な保護性のさび層を形成し、大気環境中で優れた耐食性を発揮する低合金耐食鋼であり¹⁾、日本国内で耐候性鋼材が使用されてから 50 年以上経過している。

従来、耐候性鋼材に関する研究は岡田らによる工業地帯(弊社戸畑製造所内)での 5 年曝露材のさび層解析²⁾や三沢らによる 26 年間工業地帯で長期曝露した試験片³⁾から、経年変化に伴い非晶質主体のさび層から結晶性の α -FeOOH 主体のさび層に変化していくことが報告されている。

また長期経過した鋼材の評価は、三沢らの 26 年曝露材や塩谷らによる臨海工業地帯での 27 年間曝露した実橋裸仕様耐候性鋼のさび層の構造解析⁴⁾があり、近年では、当社曝露場の相模原にて 32 年曝露試験を実施した耐候性鋼製の試験鉄塔では、裸支柱材(Cr-Cu 系)の外面で保護性さびが形成され、その腐食減耗量は 0.11~0.13mm/32 年であることなど、が報告されている^{5,6)}。本報告では、試験鉄塔と同じ相模原にて、更に長期となる 44 年経過後の曝露材を解析したので、その結果を報告する。

2.試験概要

2.1 供試鋼および曝露試験

供試材の化学組成を表 1 に示す。Cr-Cu-Ni-P 系(以下、高 P 系)および Cr-Cu 系(以下、低 P 系)の 2 種類の耐候性鋼材で実施した。曝露試験は相模原で垂直(約 3mmt×1500×1000)にて 44 年間(1966 年~2010 年)実施した(写真 1)。なお、44 年間のうち、34 年間は相模原市淵野辺(1966~2000.6)、その後、10 年間は、直線距離 2km 程度離れた相模原市磯辺(〜2010)に移設し、曝露した。淵野辺の飛来塩分量は 0.025mg/dm²/day(ガーゼ法)であり、磯辺も同様である。

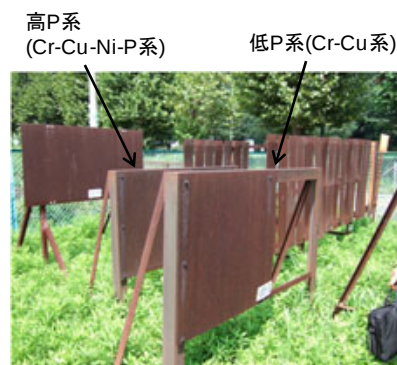


写真1 相模原での耐候性鋼材の曝露風景

表 1 供試験材の化学成分値(mass%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu	Ni
高P系	0.10	0.44	0.35	0.110	0.015	0.88	0.40	0.54
低P系	0.14	0.26	0.97	0.023	0.016	0.55	0.35	0.02

2.2 試験評価

回収後サンプルを外観評価、さび厚測定、イオン透過抵抗測定、断面光学顕微鏡観察、断面偏光顕微鏡観察、ZnO 内部標準法によるさびの X 線定量分析、断面顕微ラマン分光測定によるさびの内層・外層分析をおこなった。電磁膜厚計による 12 点平均値をさび厚とし、イオン透過抵抗測定は RST(日鉄住金防蝕(株)製: Rust State Tester)を用いて各 1 点測定した。断面光学顕微鏡観察、偏光顕微鏡観察、断面 EPMA 分析は曝露材より 20×10×板厚ままのサンプルを切り出し、埋め込み後、アルコール研磨したサンプルの断面観察をおこなった。ZnO による X 線定量分析は、採取したさびに ZnO 粉末を加え 25mass%ZnO に調整した後、乳鉢にて均一に粉碎・混合したものを用いた。顕微ラマン分光測定は、断面観察した埋め込み試料を用い、日本分光(株)製 NRS-7100 型を用い、Ar レーザにて励起波長 532nm、レーザーパワー:0.6mW、スポット径:4μmφ、露光時間:10sec、積算回数:2 回、観察波長:1400~145cm⁻¹の条件で実施した。

3. 試験結果

3.1 外観評価、さび厚測定およびイオン透過抵抗測定

図 1 に試験後の外観評価結果⁷⁾を示す。両鋼種とも色調は暗褐色、さび粒子も細かく均一であり、外観評点は「4」と判定された。高 P 系のさび厚とイオン透過抵抗値は 175μm, 47.7kΩ、低 P 系では 166μm, 6.7kΩ となった。さび厚は 2 鋼種ともにほぼ同じであったが、イオン透過抵抗値は低 P 系に比べ、高 P 系の方が高い値を示した。なお、さび厚とイオン透過抵抗値の関係は両鋼種ともに保護性さびと判定される I-4 領域⁸⁾に位置した(図 2)。

キーワード: 橋梁、耐候性鋼、曝露試験、さび解析、

* 〒293-8511 千葉県富津市新富 20 番 1

Tel 080-4602-1336

** 〒293-8511 兵庫県尼崎市扶桑町 1 番 8 号

Tel 06-7670-8761

*** 〒100-8071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号

Tel 03-6867-6401

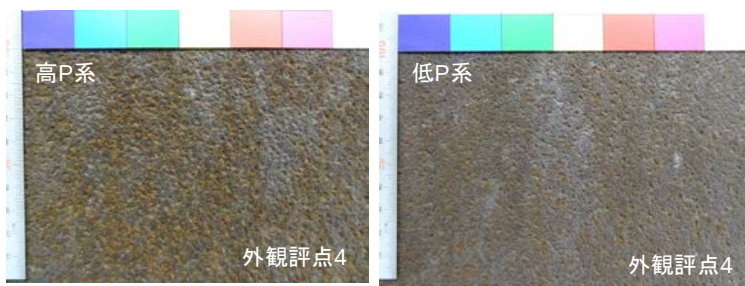


図1 44年曝露後の各種鋼材の外観観察結果

3.2 断面観察結果およびさび層の解析

断面観察を実施した結果、両鋼種ともにクラックの少ないさび層で地鉄側に連続的な消光層が認められ（図3,4）、その厚みは厚い部分で約100 μm 程度であり、保護性さびの形成が認められ、32年経過時と同様の様相であった。したがって腐食減耗量は32年経過材^{5a)}の延長線上で推移することが予測でき、本曝露材の低P系の腐食減耗量は0.14mm(44年経過)と推定される。

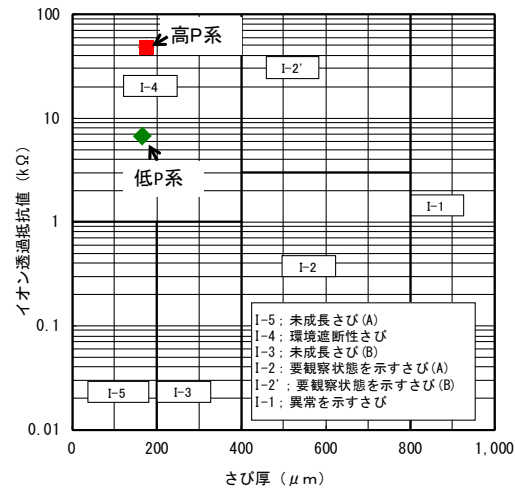


図2 さび厚とイオン透過抵抗の関係

本曝露材の低P系の腐食減耗量は0.14mm(44年経過)と推定される。

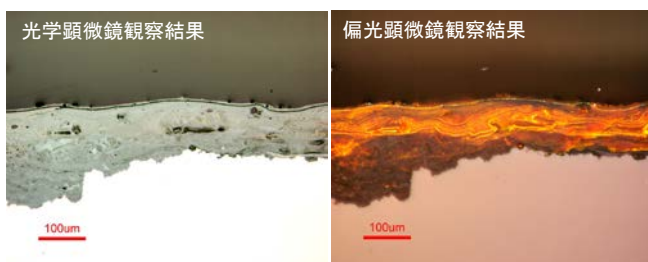


図3 高P系の断面観察結果

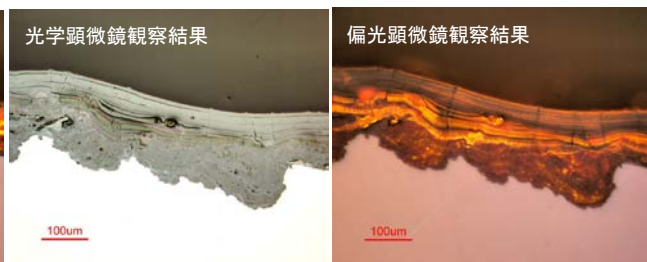


図4 低P系の断面観察結果

表2にZnO内部標準法によるさびのX線定量分析結果を示す。鋼種の違いによらず同様のさび組成であり、32年後のさび組成に比べ、若干であるが $\alpha\text{-FeOOH}$ の割合が多く Fe_3O_4 や非晶質さびの割合が小さくなっており、熟成さびの領域に向かっていることがわかった。

低P系のラマン散乱分光測定結果を図5に示す。偏光層側(図5中位置1~5)で、 $\gamma\text{-FeOOH}$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ と帰属されるピーク、消光層側では $\alpha\text{-FeOOH}$ のピークのみ観察された。消光層内では、位置8, 10で結晶性の $\alpha\text{-FeOOH}$ 、位置6, 7, 9でアモルファスに近い構造と想定されるブロードなピークの $\alpha\text{-FeOOH}$ が認められた。すなわち、長期曝露した鋼材の保護性さびでは $\alpha\text{-FeOOH}$ のみ観察され、結晶性のものとアモルファスに近い構造のものが混在している状態であった。

表2. ZnO内部標準法によるさびの定量X線分析(mass%)

サンプル名	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\beta\text{-FeOOH}$	$\gamma\text{-FeOOH}$	Fe_3O_4	amorphous substance
高P系	33.5	0.0	14.8	1.5	49.0
低P系	32.0	0.0	13.1	1.3	54.0

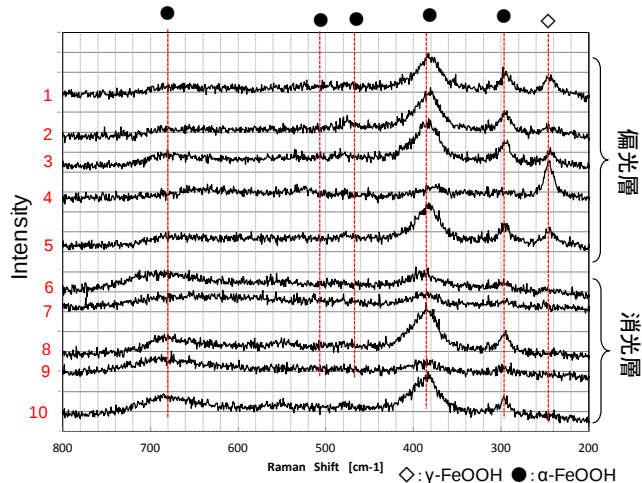


図5 ラマン散乱分光測定結果(低P系, 44年経過後)

4. まとめ

本報告では、相模原にて従来よりも長期となる44年経過した耐候性鋼材のさび層の解析を行った結果、低P系、高P系ともに外観評点「4」で地鉄側に連続的な消光層が形成されていた。また、32年経過後の耐候性鋼材と比較すると、 $\alpha\text{-FeOOH}$ の割合が若干増加し、 Fe_3O_4 や非晶質さびの割合が少なくなる傾向が認められ、熟成さびの領域に向かっていることがわかった。また、ラマン散乱分光測定より、地鉄界面近傍の消光層では、結晶性およびアモルファスに近い構造の $\alpha\text{-FeOOH}$ が混在している状態であった。

参考文献

- 1) 松島 巖 低合金耐食鋼 (1995) P139-154
- 2) 岡田, 細井, 湯川, 内藤: 鉄と鋼, 5, 11-21(1969)
- 3) 三沢, 山下, 松田, 幸, 長野: 鉄と鋼, 79, 69(1993)
- 4) 塩谷, 谷本, 前田, 川端, 天野: 材料と環境, 49, 67-71(2000)
- 5) 原田, 高田, 石田: 防錆防食技術発表大会 110(2014)
- 6) 高田, 石田, 原田: (一社) 日本鉄塔協会, 鉄塔 123(2014)
- 7) 日本鋼構造協会: No.73 耐候性鋼橋梁の可能性と新しい技術(2006)
- 8) 紀平, 塩谷, 幸, 中山, 竹村, 渡辺: 土木学会論文集 No.745/ I -65, 77-87(2003)