

吊橋ケーブルの腐食機構に関する研究

古家 和彦¹・北川 信²・中村 俊一³・鈴木 恵太⁴・聖生 守雄⁵

¹正会員 広島県道路公社 事業部 技術専門監 (〒730-0015 広島市中区橋本町 7-14)

²正会員 本州四国連絡橋公団 長大橋技術センター長 (〒651-0088 神戸市中央区小野柄通 4-1-22)

³正会員 Ph. D. 東海大学教授 工学部土木工学科 (〒259-1292 平塚市北金目 1117)

⁴正会員 新日本製鐵株式会社 開発推進部 マネージャー (〒229-0006 相模原市西橋本 5-9-1)

⁵正会員 工修 新日本製鐵株式会社 開発推進部 担当部長 (〒100-8071 東京都千代田区大手町 2-6-3)

近年実施された因島大橋や大鳴門橋等の現地調査により、吊橋ケーブルが腐食していることが発見された。そこで、ケーブル内部の腐食機構を推定するため、模擬ケーブルおよび実橋ケーブルを用いた腐食環境の調査、濡れ状態にある亜鉛めっき鋼線の腐食シミュレート試験、劣化ペースト中の亜鉛めっき鋼線の腐食シミュレート試験を実施した。その結果、ケーブル内の滞留水がケーブル内部を高湿度化し温度変化の大きい表層部では結露による腐食環境を形成すること、濡れ状態にある亜鉛めっき鋼線は腐食しやすいこと、劣化した鉛酸カルシウム含有高分子有機鉛ペーストが亜鉛めっき鋼線の腐食を促進する可能性があることを見出した。

Key Words: suspension bridges, cable corrosion, galvanized wires, corrosion protection, corrosion simulation tests, wire protection paste

1. 緒言

近年、我が国においては世界最大の明石海峡大橋をはじめとする長大吊橋が多数建設されている。吊橋に作用する鉛直荷重はすべて主ケーブルで支えられているため、ケーブルは吊橋の命綱とも言え、ケーブルの長期的な耐久性が吊橋の寿命を決定することになる。20世紀初頭に数多くの吊橋を建設してきた米国では、ケーブルの腐食調査や腐食ケーブルのリハビリテーションが盛んに行われている^{1), 2), 3), 4), 5)}。とくに、ケーブルワイヤに亜鉛めっきが施されていなかったウイリアムズバーク橋では腐食が激しく、大規模な調査と補修が実施された^{2), 3), 4), 5)}。

我が国においても、1989-1991年に因島大橋および大鳴門橋のケーブル内部の腐食状況の調査が実施された^{6), 7), 8)}。この調査により、ケーブル内部には滞留水が存在し、ケーブル表面に局部的な鉄錆発生が認められた。とくにケーブル側面部の腐食が大きく、ペーストの劣化も認められた。ケーブル素線には亜鉛めっきを 350g/m² 施し、さらに防食被覆により外界の腐食環境からの遮断を行っていたにもかかわらず、建設後 10 年以内のケーブル表層に腐食が発生し

たことは予想外であった。

ケーブルを構成する亜鉛めっき鋼線に関しては、以下に示す数種類の腐食機構が実際に生じていることが報告されている¹⁾。最も一般的な腐食機構は、水および酸素の存在下で生じる金属が全面的に均一に減っていく全面腐食である。大気中や水中など自然環境に曝されたときの腐食も原則的には均一腐食であり、海浜大気暴露環境では 7-98g/m²/年と報告されている。つぎに、異種金属接触や腐食生成物などの付着物下での通気差腐食などが原因で局部腐食あるいは孔食が生じる場合もある。また、亜鉛めっき鋼線に加わった高張力と局部腐食の共同作用により応力腐食割れが生じる場合もある。さらに、現在のワイヤは水素を取り込まない製造方法が行われているものの、とくに高強度鋼では水素が関与した遅れ破壊すなわち水素脆化を生じる場合もある。

このように亜鉛めっき鋼線そのものの腐食に関しては既往の研究がなされてはいるが、ケーブルは多くの亜鉛めっき鋼線が束ねられたものであり、外面には複合的な防食がなされ、さらにケーブル内部の腐食環境は未知である。したがって、吊橋ケーブルの腐食機構に関しては世界的にも未解明の領域であ

る。本四架橋で発見されたケーブル腐食についても、腐食原因としてはケーブル内に進入した水が関与していることは推定されるが、なぜ側面部での腐食が大きかったのか、なぜ防錆ペーストが塗布されているにもかかわらず短期間で腐食が生じたのか解明されていない。

本論文では、因島大橋や大鳴門橋で用いられたケーブル防食仕様を対象とし、その腐食原因を究明するために、模擬ケーブルおよび大鳴門橋ケーブルを用いたケーブル内の腐食環境の調査、濡れ状態をシミュレートした亜鉛めっき鋼線の腐食試験、ペースト劣化時の亜鉛めっき鋼線の腐食試験、および大鳴門橋の実際に腐食したラッピングワイヤのペースト塗布面の分析を実施し、吊橋ケーブルの腐食機構について研究した。

2. ケーブル防食方法および腐食状況の概要

(1) ケーブル防食方法の概要

従来から用いられている吊橋ケーブルの防食構造を図-1に示す。ケーブルは5.2mm径の高張力ワイヤ⁹⁾で構成されており、ワイヤには350g/m²(50μm)の熔融亜鉛めっきが施され、さらにその上に架設期間中の防錆を目的とする数μm厚の一次防錆処理が行われている。ケーブル架設後には、ケーブルを外界の腐食環境から遮断するためにケーブル表面に防錆ペーストを塗布し、その上を亜鉛めっきした約4mm径の軟鋼線でラッピングし、さらに防食塗装が行われている。防錆ペーストは、防錆顔料と乾性油を混合したペースト状の防錆材料で、結露しやすいケーブル表面の凹凸を埋めてケーブル内部への水侵入を防止することを目的としている¹⁰⁾。高性能な防食材料へと変遷しているものの、基本的な防食方法は100年以上前に建設されたブルックリン橋から大きくは変わっていない^{1), 5), 11), 12), 13)}。

国内外のケーブル防食仕様の変遷を表-1に示す。海外の一次防錆処理としては、亜鉛の防錆顔料を含む油を塗布する方法が報告されているのに対し^{1), 5)}、国内では亜鉛めっき鋼線に樹脂を焼き付け塗装している。関門橋までは防食性能に優れていたクロメート処理が用いられていたが、環境への影響から使用が控えられ、以来、水溶性アクリル樹脂塗装¹⁴⁾などのノンクロメート処理の一次防錆処理が行われている。明石大橋では、架設期間が延長されることから、密着性や防食性能に優れた熱硬化型エポキシ樹脂塗装が行われている。ペーストに関しては、海外では主として鉛丹ペーストが用いられているのに対し、

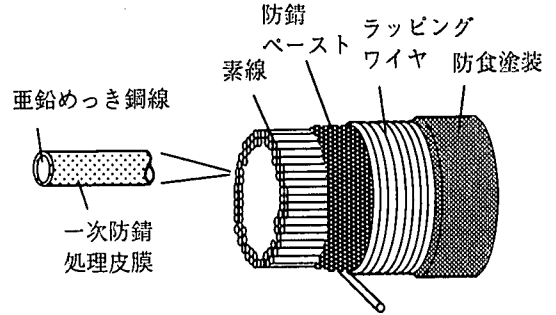


図-1 吊橋ケーブルの防食構造

国内では独自の研究により開発されたペーストが用いられているのが特徴である^{5), 10)}。

ケーブル防食被覆は、ペースト塗布面にワイヤラッピングし、さらに塗装を行うのが一般的であるが、ワイヤラッピングせずに繊維強化プラスチックラッピングやネオプレンゴムラッピングによる被覆を施す方法もある¹⁾。プラスチックラッピング¹⁵⁾は1970~1980年頃に国内外で適用され、ニューポート橋などの吊橋、石狩川河口橋や荒川大橋などの斜張橋等に適用されている。ゴムラッピング¹⁶⁾は従来のワイヤラッピングに塗装を施す被覆よりも遮断性に富む被覆で、第2チェザビーク橋やウィリアムズバーグ橋の補修など米国で多くの適用例がある。また、明石大橋においてもこのゴムラッピングは採用された^{6), 7), 8), 9)}。

(2) 実橋における腐食状況

1989~1991年に、因島大橋および大鳴門橋等のケーブル被覆を取り外し、ケーブル内部の腐食環境および腐食状況の調査が行われた^{6), 7), 8)}。大鳴門橋と因島大橋の防食仕様は、表-1に示すように塗装を除き同一防食仕様である。

調査の結果、表面の防食塗装の状態は、因島大橋ではふくれが、大鳴門橋ではわれが多く見られた。両橋とも、防食被覆を除去した直後はケーブル下面には滞留水が認められた。ケーブル側面の亜鉛めっき鋼線にも濡れが認められた。以後、濡れとは、目視や触手レベルで水滴の付着が確認できる状態と定義する。採取した滞留水の塩素イオン濃度は数10ppmと高い値は示していなかった。

また、防錆ペーストは固化し、pH 10付近の高アルカリ性を示していた。用いられていた鉛酸カルシウム含有高分子有機鉛ペーストの成分を表-2に示す

表-1 ケーブル防食仕様の変遷

(国内)

主要橋梁	一次防錆	ペースト	ワイラッピング	被覆/塗装
若戸 (1962)	クロム	ジンクロム	4mm 径亜鉛めっき線	7μ酸系塗料
東大橋 (1975)	クロム	ジンクロム	3.2mm 径亜鉛めっき線	塩化ゴム系塗料
関門 (1973)	クロム	高分子有機鉛	4mm 径亜鉛めっき線	7μ酸系塗料
平戸 (1977)	クロム	高分子有機鉛	4mm 径亜鉛めっき線	塩化ゴム系塗料
因島 (1983)	TG ¹⁾ , K ²⁾ , NS ³⁾	鉛酸 Ca 高分子有機鉛	4mm 径亜鉛めっき線	塩化ゴム系塗料
大鳴門 (1985)	TG ¹⁾ , K ²⁾ , NS ³⁾	鉛酸 Ca 高分子有機鉛	3.5mm 径亜鉛めっき線	エポキシポリアン樹脂系塗料
北・南備讃 (1988)	TG ¹⁾ , K ²⁾ , NS ³⁾	鉛酸 Ca 高分子有機鉛	4mm 径亜鉛めっき線	エポキシポリアン樹脂系塗料
レインボウ (1994)	TG ¹⁾ , K ²⁾ , NS ³⁾ エポキシ樹脂塗装	リン酸アルミ	4mm 径亜鉛めっき線	ネオレンゴム巻+ハイパロン塗料
白鳥 (1998)	エポキシ樹脂塗装	リン酸アルミ	Sワイ ⁴⁾	柔軟型エポキシ系樹脂塗料
明石 ⁵⁾ (1998)	エポキシ樹脂塗装	なし	4mm 径亜鉛めっき線	ネオレンゴム巻+ハイパロン塗料
来島 ⁵⁾ (1999)	エポキシ樹脂塗装	なし	Sワイ ⁴⁾	柔軟型エポキシ系樹脂塗料

(海外)

主要橋梁	一次防錆	ペースト	ワイラッピング	被覆/塗装
ブルックリン (1883)	不明	鉛丹	亜鉛めっき線	油性ペイント ⁶⁾
ウイリアムズバーク (1903)	あまに油	鉛丹	裸鋼線	油性ペイント ⁶⁾
ベアマウンテン (1924)	不明	鉛丹	亜鉛めっき線	油性ペイント ⁶⁾
ゴルドンゲート (1937)	不明	鉛丹	亜鉛めっき線	油性ペイント ⁶⁾
第一チザビーク (1952)	不明	ジンクロム	不明	不明
ニューポート (1968)	不明	なし	なし	プラスチックラッピング (FRP)
第二チザビーク (1973)	不明	なし	なし	ネオレンゴム巻+ハイパロン塗料
第一ボスボラス橋 (1973)	不明	鉛丹	亜鉛めっき線	下塗+M I O塗料
ハンパ橋 (1979)	不明	鉛丹	亜鉛めっき線	下塗+M I O塗料

1)タン酸処理, 2)水ガラス処理, 3)水溶性アクリル樹脂塗装, 4)断面が略S字型の亜鉛めっきしたラッピングワイ

5)明石大橋, 来島大橋では、ケーブル内送気乾燥システム併用。6)最近の補修にはネオレンゴム巻+ハイパロン塗装を用いる傾向あり。

表-2 鉛酸カルシウム含有高分子有機鉛の成分

成分	重量 (%)
鉛酸カルシウム	30
高分子有機鉛	25
炭酸カルシウム	43
あまに油	2

が、pH が約 12 のアルカリ下で亜鉛を不動態化させる作用を有する鉛酸カルシウム防錆剤と、鉄・亜鉛の防錆に優れた防錆剤である高分子有機鉛を含んでいる。なお、高分子有機鉛は鉛系の防錆顔料をあまに油などの乾性油で処理した防錆剤である。

ペーストを除去した後のケーブル表面の腐食は部位により差があり、側面部の腐食が比較的大きかった。腐食の小さい部分では亜鉛めっき鋼線の腐食がほとんど認められないのに対し、腐食部では鉄錆の発生が認められた。くさびをケーブル表面から十数層内部まで打ち込み、ケーブル表層内部の腐食を観察したところ、亜鉛めっき鋼線は腐食生成物に覆われ所々に鉄錆の発生が認められた。内部腐食も側面

部で大きく、内部ほど小さくなる傾向が認められた。

3. ケーブル内の腐食環境の調査

ケーブル内の腐食環境を調査するため、小型温度湿度センサーを組み込んだ模擬ケーブル試験体を製作し、ケーブル内の温度・湿度変化を明らかにした。さらに、大鳴門橋の実際のケーブルでも同様の調査を実施した。

(1) 模擬ケーブルおよび温湿度測定要件

模擬ケーブル試験体を写真-1に示すが、直径650mm、長さ2mとした。防食仕様は、因島大橋と同一（鉛酸カルシウム含有高分子有機鉛+ワイラッピング+塩化ゴム系塗料3層塗り）とした。

直径8mmの小型温度湿度センサーをケーブル表層から約3層目の上面、東面、西面、下面、およびケーブル中心部に設置した。試験体は神奈川県相模原市の新日本製鉄技術センター構内（内陸部）に暴露し、温度・湿度の経時変化を測定した。ケーブル内

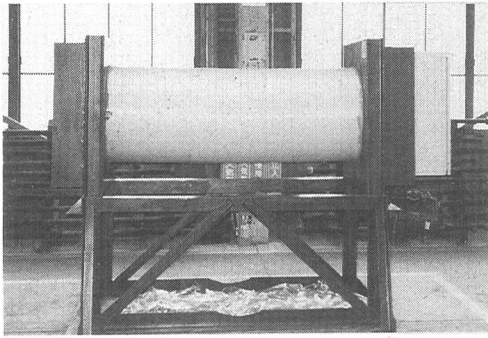


写真-1 模擬ケーブル試験体

の温度湿度測定は、ケーブル内に注水を行う前と注水後について行った。注水は下面から行い、注水量は約 10 リットル、すなわちケーブル下面から約 1/3 が水で満たされる量とした。

(2) ケーブル試験体の温度・湿度測定結果

ケーブル試験体の温度の変化を図-2(a)に示した。上面では日中の温度が高く、西側では夕方の温度が高く、日射の影響の小さい下面やケーブル中心部での温度変化は小さかった¹⁷⁾。したがって、ケーブル内の温度は外気温と日射の影響を受けて変化すると考えられる。

ケーブル試験体の注水前の湿度変化を図-2(b)に、注水後の結果を図-2(c)に示した。ケーブル内の湿度は外気には追従せず、注水前には 75%RH 付近であった湿度が注水後には 100%RH 付近に上昇した。この結果から、ケーブル内は遮断された閉じた系であり、滞留水が多く存在する場合には、ケーブル内の湿度は常にほぼ 100%RH 付近の高湿度を示すと考えられる。

大鳴門橋の実際のケーブルにおいても同様の調査を実施した。支間中央部ケーブルのラッピングワイヤを外した後、ケーブルの側面と天頂部に上記の小型温度湿度センサーを設置後、もと通りケーブル被覆を修復し、温度湿度変化を測定した。その結果を図-2(d)に示した。この図より、南と北側の湿度は一日中 100%RH 付近で、上面のみ日中 80%RH 付近まで湿度の低下が認められた。したがって、滞留水の影響によりケーブル内部が 100%RH 付近の高湿度を示していると考えられる。

(3) ケーブル内腐食環境の推定

以上の調査結果より、ケーブル内の腐食環境は図-3のように推定できる。すなわち、ケーブル下面に

は工事中に侵入したかあるいは防食被覆後に侵入した水を閉じ込めた密封環境で、気温や日射の影響を受けケーブルの方位や深さに応じ温度が変化する。ケーブル下面は滞留水に浸漬された状態に近い。ケーブル上面は夜間には結露するが日中は温度が上昇するため、比較的乾燥しやすい。なお、乾燥とは目視・触手で水滴の付着が認められない状態と定義した。側面では、夜間には結露し、日中も温度は上昇するものの、乾燥まで至らず、濡れが保持される。ケーブル中心部では、温度変化が小さいため結露しにくく、高湿度であるが濡れない状態である。

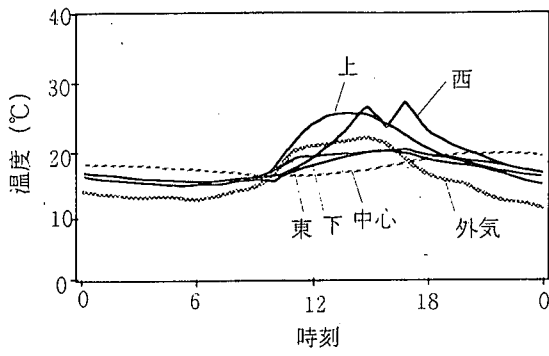
4. ケーブル内の腐食環境シミュレートした亜鉛めっき鋼線の腐食試験

前章の調査により、ケーブル内の亜鉛めっき鋼線は、高湿度または濡れ状態にあると推定される。そこで、各種の高湿度または濡れ状態をシミュレートした亜鉛めっき鋼線の腐食試験を行った。

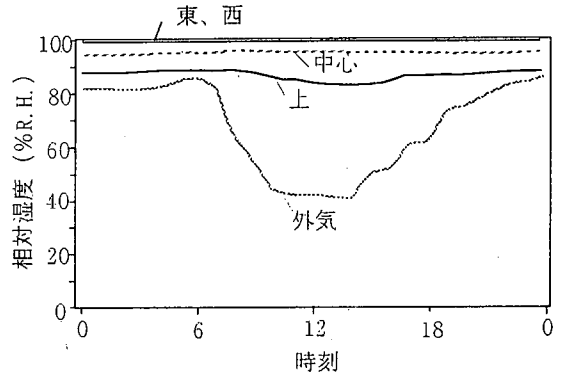
(1) 供試材および腐食シミュレート方法

供試材は径 5.2mm、長さ 100mm の亜鉛めっき鋼線（亜鉛めっき付着量 350g/m²）とした。試験前にアセトンによる脱脂を行い、端面はシリコンコーキング材でシールした。

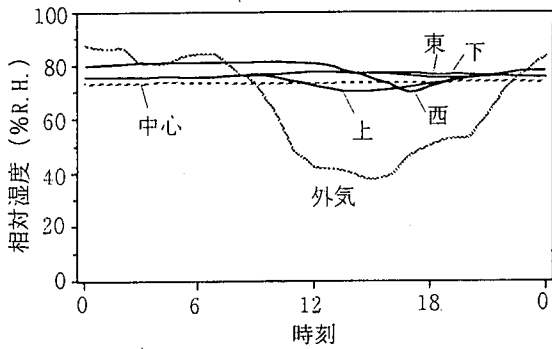
図-4(a)-(e)に示す 5 種類の異なる高湿度または濡れ状態をシミュレートした。(a)はケーブル側面の濡れが保持される状態の再現を試みたもので、水を含んだガーゼで供試材を包み水分が蒸発しないように密封容器内に設置した。この状態は、水中浸漬よりも腐食に必要な酸素供給が大きいと考えられる。(b)はケーブル上面の濡れと乾燥が繰り返される状態の再現を試みたもので、水を含んだガーゼで包んだ供試材を半密封容器に設置し、初回のみ 0.01%NaCl 水溶液を与え、次回からは 1 日 1 回 10ml の蒸留水を与え、濡れと乾燥を繰り返させた。半密封容器は 40℃の恒温器内に設置し、ほぼ 3~4 時間で乾燥した。(c)はケーブル下面の状態の再現を試みたもので、0.01%NaCl 水溶液に浸漬した。(d)(e)はケーブル中心部の再現を試みたものである。(d)では密封容器の中に供試材と水を入れた容器を設置し（湿度はほぼ 100%RH と考えられる）、(e)では 85%RH の恒温恒湿器に設置した。(e)で 85%RH を選定したのは、相対湿度と亜鉛の腐食速度の測定結果では 85%RH で最大を示すことが報告されていたためである¹²⁾。(a)~(d)のいずれも、試験温度は 40℃とした。



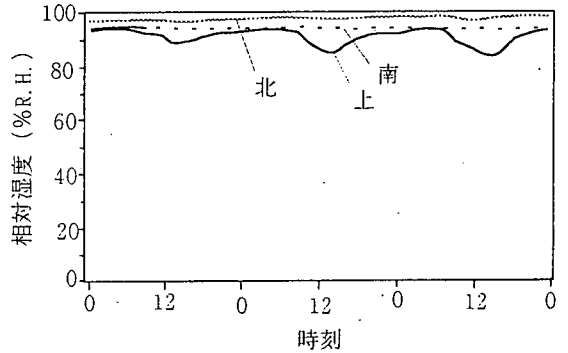
(a) ケーブル試験体温度変化
(測定日 1990/10/10)



(c) ケーブル試験体湿度変化 (注水後)
(注水日 1990/10/16 測定日 10/29)



(b) ケーブル試験体の湿度変化 (注水前)
(測定日 1990/10/10)



(d) 実橋ケーブルの湿度変化 (大鳴門橋)
(測定日 1991/8/6-8)

図-2 ケーブル内の温度湿度変化

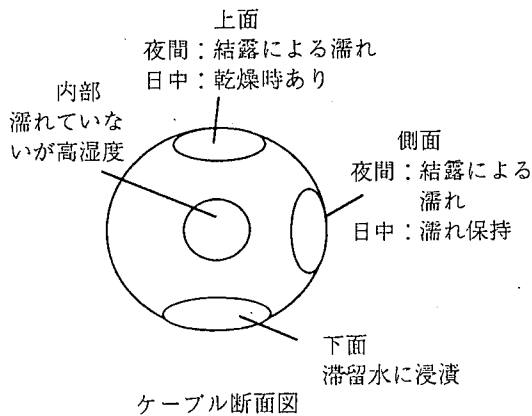


図-3 ケーブル内の推定腐食環境

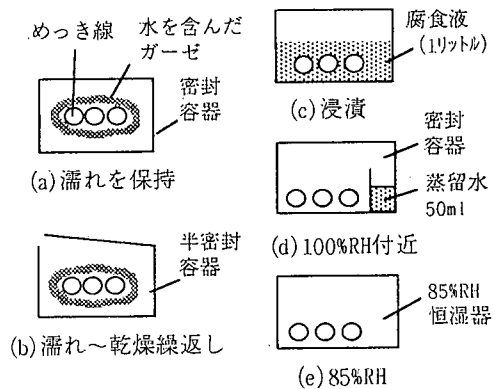


図-4 腐食シミュレート試験法

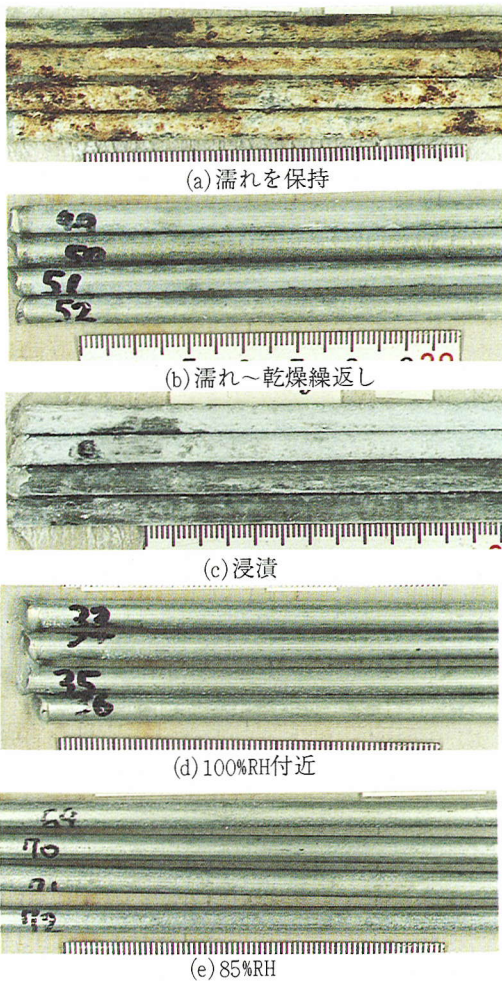


写真-2 腐食シミュレート試験後の
亜鉛めっき鋼線外観

(2) シミュレート試験結果および考察

調査項目は、目視による腐食外観変化の観察、腐食減量の測定および平均侵食深さの推定、腐食生成物のX線回折を行った。腐食生成物は、70℃、30%CrO₃水溶液により除去した。

試験42日後の亜鉛めっき鋼線の外観を写真-2に示す。(a)では、局所的な腐食を示し、鉄錆も認められた。(b)では、表面全体に緻密な薄い亜鉛の腐食生成物が認められる程度で腐食は小さかった。(c)では、粉状で附着性の弱い亜鉛の腐食生成物に全面が覆われた。(d)(e)では、いずれも腐食の進行はほとんど認められなかった。平均侵食深さを図-5に示すが、(a)の腐食が大きいことがわかる。

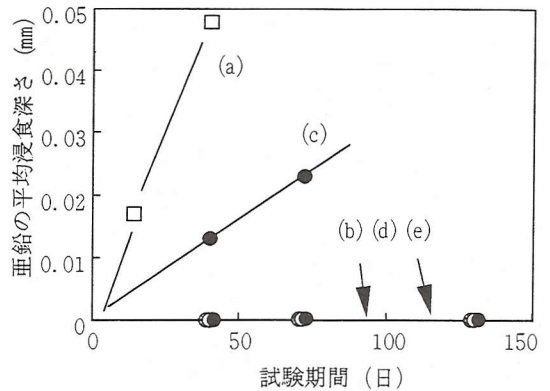


図-5 腐食シミュレート試験における
亜鉛めっき鋼線の平均侵食深さ

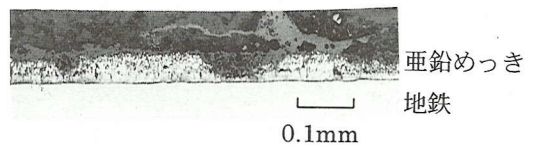


写真-3 腐食部断面の光学顕微鏡写真

腐食生成物のX線回折では、(a)(c)において ZnO が主として認められたのに対し、(b)は ZnO と炭酸塩を含む $Zn_4CO_3(OH)_6 \cdot 2H_2O$ の増加が認められた。

一般的に、亜鉛の腐食は水濡れの状況に大きく左右され^{18), 19)}、また臨界湿度以上では亜鉛表面に附着した水分により腐食を生じる¹⁹⁾。本実験では、亜鉛めっき鋼線が、(a)や(c)のように濡れた状態、すなわち目視や触手で水滴が確認できるような環境が保たれる場合には、生成する腐食生成物は防食性が乏しく、腐食速度が大きいことがわかった。一方、(b)のように乾燥時がある場合、あるいは(d)や(e)のように濡れが認められない場合には、緻密で附着性がよい塩基性炭酸亜鉛皮膜が生成し、この皮膜が防食性に優れているため¹⁸⁾、腐食速度が小さいことが判明した。また、(a)と(c)は同じようにめっき表面が濡れていても、腐食に必要な酸素供給が大きいため、(a)の方が(c)に比べ腐食速度が大きかったと考えられる。

(a)の腐食部の断面光学顕微鏡写真を写真-3に示すが、地鉄露出部の近傍にめっき層がまだ残存していたにもかかわらず、鉄錆が認められた。一般的に、

亜鉛めっき鋼線は導電性のある水溶液中では、亜鉛の犠牲防食効果により近傍に亜鉛が残存している間は鉄の腐食は生じないとされている。しかし、(a)のように表面の付着した水が薄い場合には、水の導電性も低いため、亜鉛めっき層が残存していても犠牲防食が作用せず、早期に鉄錆の発生が認められたと考えられる。

5. 長期間供用したペーストが亜鉛めっき鋼線に及ぼす影響

現地腐食調査では、ペーストが塗布された部分にも鉄錆の発生を伴う局部腐食が認められた。ペーストには、アルカリ性の鉛酸カルシウム顔料が含まれ、亜鉛を不動化させる防食設計であったが、その効果が十分に発揮されていなかった。現地のペーストは pH12 付近のアルカリ性を示していたが、初期の柔軟な状態とは異なり固化が認められた。おそらくケーブル内の濡れた環境に長期間保持され劣化したものと考えられた。そこで、劣化したペーストが亜鉛めっき鋼線に及ぼす影響について検討した。

(1) ペーストの劣化処理方法および劣化したペーストの亜鉛めっき線への影響

ケーブル内は濡れやすく、かつ、夏季には 40℃ 近くまで温度が上昇する。ペーストは、そのような環境に長期間保持されると防錆顔料が溶け出し、pH12 付近のアルカリ性を示すとともに、油分が酸化あるいは加水分解され固化すると考えられる。

このような長期間の供用で劣化したペーストを実験的に作製するため、pH が 12 付近になるまでペーストを湯水で抽出した。さらに、劣化したペーストの亜鉛めっき鋼線への影響を調べるために、この抽出液中に亜鉛めっき鋼線を浸漬し、その腐食挙動を観察した。

鉛酸カルシウム高分子有機鉛ペースト 50g に対し蒸留水 1 リットルを加え、温度 20, 50, 70℃ で保持したのち、上澄み液の pH を測定した結果を図-6 に示す。これにより、70℃、10 日間の条件下でペーストの防錆顔料が溶けだして pH12 付近を示したため、この条件が長期供用時の状況をシミュレートしていると考えた。抽出液の成分分析値を表-3 に示すが、抽出液には鉛やカルシウムの溶出が認められた。

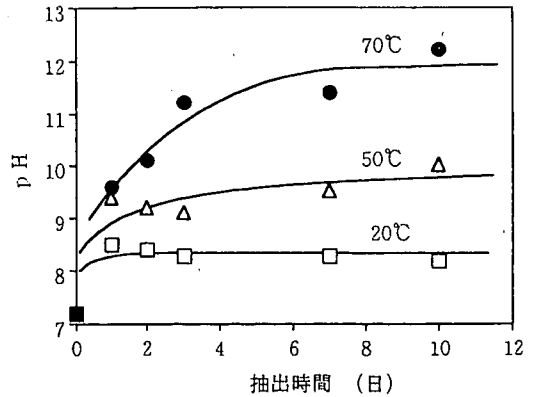


図-6 鉛酸カルシウム含有高分子有機鉛ペーストの抽出条件と抽出液の pH

表-3 ペーストの水抽出液の分析結果

		70℃・10日	50℃・10日
PH		12.3	10.0
電気伝導度 (10^{-6} S/cm)		10,000	2,300
濃度 (10^{-3} g/l)	Ca	1,300	322
	Cl	< 0.1 ¹⁾	< 0.1 ¹⁾
	Pb	588	11
	SO ₄ ²⁻	< 0.1 ¹⁾	< 0.1 ¹⁾

1) 濃度の検出限界は、 10^{-4} g/l

この亜鉛めっき鋼線の浸漬試験では腐食液に 0.006% の NaCl を添加した。これは、ケーブル内では濡れと乾きが繰り返されるために、ケーブル内に侵入した水の塩分は濃縮され高濃度を示す場合があると予想したからである。亜鉛めっき鋼線は径 5.2mm、長さ 11cm、めっき量 350g/m² を用いた。試験温度は 50℃、腐食液は 800ml とした。

(2) 浸漬試験結果

浸漬試験後の亜鉛めっき鋼線の外観を写真-4 に示す。亜鉛めっき鋼線は局部的な腐食を示し、金属光沢を保つ健全部と、金属と思われる針状析出を伴う腐食部が認められた。中性の水溶液 (例えば NaCl 水溶液) 中で、亜鉛は全面が腐食生成物に覆われる全面腐食を示すのに対し (写真-2)、pH12 付近の本試験では明らかに腐食の形態がこれとは異なっており、不動態が何らかの原因で壊れた部分で局部腐食が生じていると考えられた。

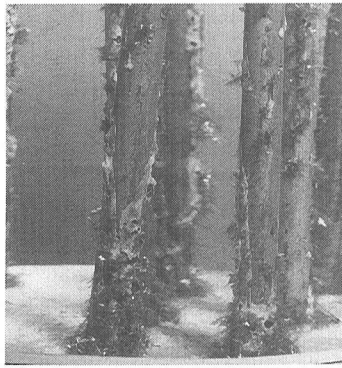


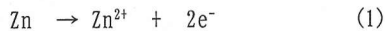
写真-4 ペースト抽出液中での亜鉛めっき鋼線の腐食状況

(3) 電気化学測定による不動態化の調査

前記浸漬試験から、亜鉛はアルカリ環境下で不動態化するが、何らかの原因で不動態が破壊され、局部腐食を示していることが予想された^{20), 21), 22)}。

そこで、劣化ペースト抽出液 (pH12 付近) 中での亜鉛めっき鋼線の不動態化の破壊現象を電気化学測定によりとらえることを目的とし、表-4 に示す溶液中において、亜鉛めっき鋼線のアノード分極測定を行った。試験方法を図-7 に示した。

液1は中性のNaCl水溶液であり、不動態化していない亜鉛の挙動をとらえることをねらいとした。液2はアルカリ環境で不動態化した亜鉛の挙動をとらえることをねらいとした。液3は、液2に塩素イオンを添加しアニオンによる不動態破壊現象をとらえることをねらいとした。液4、5はペースト抽出液で、液5には塩素イオンを添加した。亜鉛めっき鋼線の試料の表面積は3.14cm²とし、Ag/AgClを参照極にし、室温(25℃)中で走査速度50mV/minで開回路電位から貴な電位へ分極を行った。アノード反応は次式(1)で記した亜鉛の溶出反応であり、貴な電位ほど、反応は右へ進みやすくなる。



試験結果を図-8 に示す。中性の液1では、亜鉛めっきが不動態化しないため、電位走査開始からすぐに電流密度が10⁻⁴A/cm²付近の大きい値を示し、その後、Zn²⁺の拡散律速となり電流密度は横ばいとなる。一方、アルカリ性の液2では亜鉛めっきが不動態化し、電流密度が10⁻⁴-10⁻⁵A/cm²の低い値を示している。また、-100mVの貴な電位まで走査しても不動態の破壊は認められなかった。

液3では、-300mV(矢印A)の電位で不動態が破壊

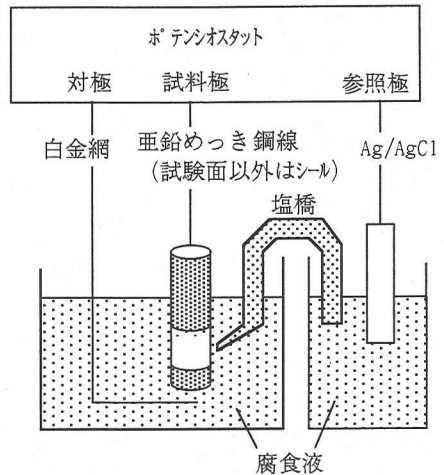


図-7 アノード分極測定方法

表-4 亜鉛めっき鋼線の分極試験用溶液

No	溶液名	NaCl ×10 ⁻³ (g/l)	電気 伝導度 ×10 ⁻⁶ (S/cm)	pH
1	NaCl 水溶液	1,000	6,000	6.3
2	飽和 Ca(OH) ₂ 水溶液	0	11,000	12.4
3	飽和 Ca(OH) ₂ 水溶液 NaCl 添加	1,000	16,500	12.4
4	ペースト抽出液	0	8,000	12.3
5	ペースト抽出液 NaCl 添加	1,000	14,000	12.3

し、電流密度の大幅な増加が認められた。液2と液3の試験結果より、不動態を破壊した物質は塩素イオンと考えられる^{20), 21), 22)}。

ペースト抽出した液4では、はじめは電流密度が10⁻⁴-10⁻⁵A/cm²と比較的小さい値を示し、不動態化が認められるが、-520mV(矢印B)において電流密度が大幅に増加した。試料極の亜鉛めっき鋼線を観察すると、矢印Bの電位から局部腐食の発生が認められ、この電位で不動態が壊れたことがわかる。一方、液5でははじめから不動態化は認められず、添加した塩素イオンの影響と考えられる。

液4では塩素イオンが含まれていないことから、ペースト成分から不動態を破壊する物質が溶け出した可能性が考えられる。そこで、この物質を特定するため、ペースト成分ごとの抽出液を作成し、その中に亜鉛めっき鋼線を70℃・10日の条件で浸漬し、その腐食形態を観察した。表-5がその結果であり、あまに油中の有機酸が不動態を破壊した可能性が高いと考えられた。

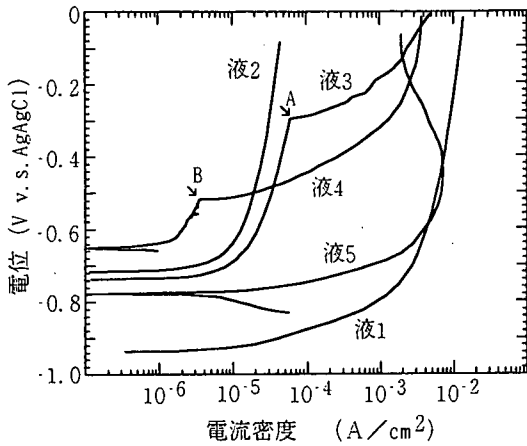


図-8 亜鉛めっき鋼線の分極測定結果

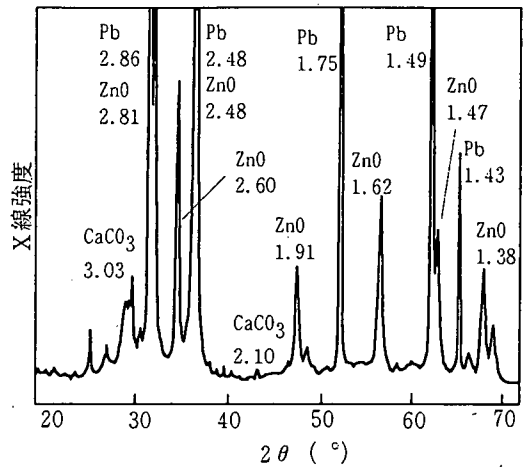


図-9 腐食生成物のX線回折結果

表-5 各種腐食液中の亜鉛めっき鋼線浸漬結果

腐食液	pH	浸漬試験結果 (40℃・4日)
鉛酸カルシウム顔料 飽和水溶液	12.4	局部腐食なし
高分子有機鉛抽出液 + NaOH水溶液(0.01mol)	12.0	外観変化なし
あまに油抽出液 + NaOH水溶液(0.01mol)	12.0	局部腐食あり
NaOH水溶液(0.01mol)	12.2	外観変化なし
飽和 Ca(OH) ₂ 水溶液	12.4	局部腐食なし

以上の結果から、長期供用したペーストはpH12付近のアルカリ性を示し、はじめは亜鉛めっき鋼線を不動態化するものの、ペースト成分の有機酸により不動態が破壊し、不動態の壊れた部分が局部腐食することがわかった。

(4) 腐食生成物の解析

写真-4に示したペースト抽出液を用いた浸漬試験後の亜鉛めっき鋼線の腐食部には、金属と思われる針状析出が認められたため、腐食生成物を採取し、X線回折を行った。さらに、腐食したワイヤを樹脂に埋め込み研磨した腐食部の断面のSEM観察、およびZn, Fe, Pb, Ca, O元素の分布のEPMA面分析を実施した。

X線回折では、金属鉛、ZnO、CaCO₃が検出され(図-9)、析出物が金属鉛であることがわかった。さらに、腐食部のSEMとEPMA分析結果から、亜鉛めっき表面に鉛が析出し、その析出層の下で亜鉛が腐食している様子が認められた(写真-5)。なお、写真中央部分のすき間は腐食生成物間ではがれたものと思われる。

(5) 推定される腐食機構

上述した試験結果より推定される腐食機構を図-10に示す。亜鉛はペースト成分が溶けだした高アルカリの溶液中ではじめは不動態化するが、その不動態皮膜はあまに油に含まれる有機酸イオンにより壊され局部的に腐食が生じる。一方、カソード反応で析出した金属鉛は亜鉛とカップリングを起こし、亜鉛の腐食を促進する。本実験での厳しい抽出条件が実橋のペースト劣化を再現しているかどうか詳細な検討は必要であるものの、この結果はペースト劣化時に亜鉛めっき鋼線の腐食を促進させる危険性があることを示している。

さらに、実際に腐食した大鳴門橋ケーブル中央径間部からラッピングワイヤを採取し、ペーストとワイヤ接触面のSEMおよびEPMA分析を行った。EPMA分析結果を写真-6に示すが、鉛と酸素が共存していない金属鉛と推定される部分が矢印Aに、さらにAの近傍に亜鉛と酸素が共存している亜鉛の腐食生成物と推定される部分が矢印Bに確認された。したがって実橋においても図-10に示した機構が生じている可能性があると考えられる。

6. ケーブル内腐食機構の推定

以上の実験結果および実橋での調査結果に基づいて推定されるケーブル内腐食機構は以下となる。

ケーブルが架設されてから防食作業が終了するまでには、少なくとも一年以上を要する。この間に、ケーブル内に雨水が侵入し、排水されずに滞留している可能性がある。あるいは、防食された後でも、塗装表面の微少なひび割れもしくはケーブルバンド

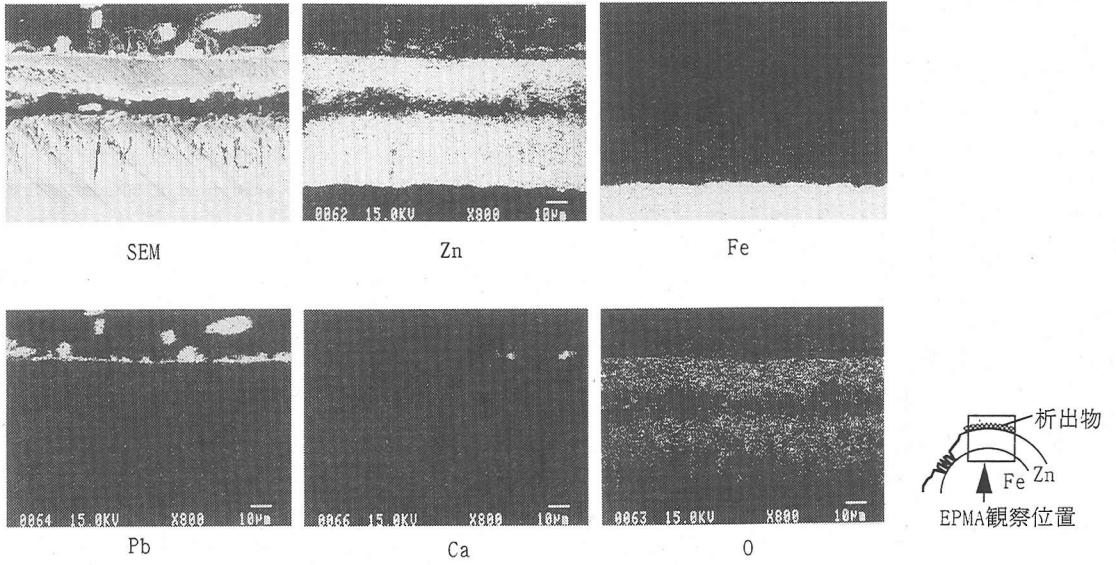


写真-5 腐食部のEPMA面分析

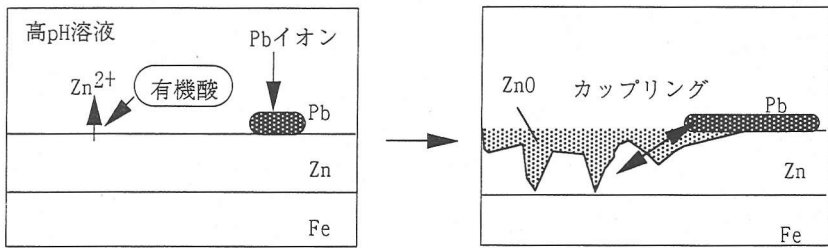


図-10 劣化ペーストに接した亜鉛めっき鋼線の推定腐食機構

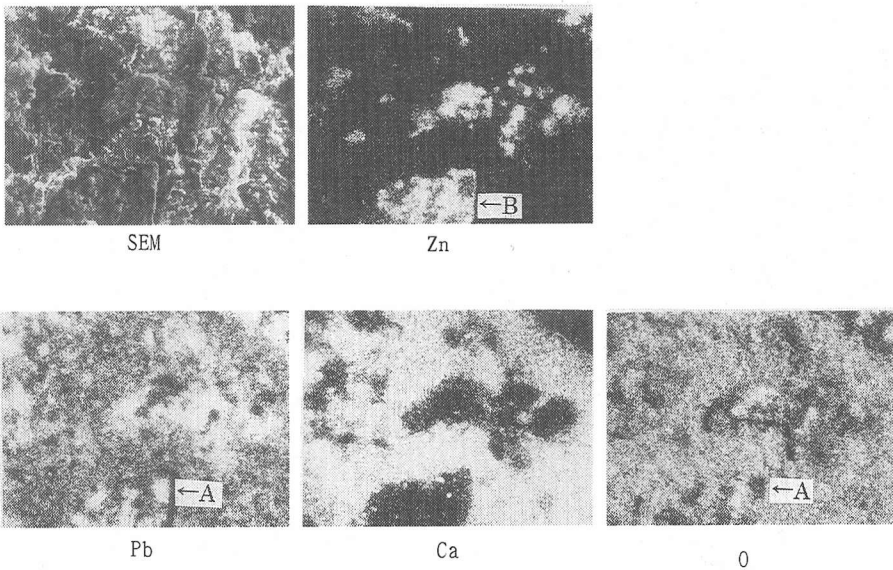


写真-6 ペーストと亜鉛メッキ鋼線のEPMA面分析

側面のコーキング部から水が侵入する可能性もある。いずれの原因によるかは断言できないが、実橋ケーブル内部には滞留水が存在していた。

この滞留水がケーブル内部を高湿度化し、温度変化の大きいケーブル表層部で結露による濡れを生じ、亜鉛めっき鋼線の腐食環境を形成する。しかし、ケーブルの腐食環境はケーブル部位により差がある。ケーブル上面では、日中は温度上昇により乾燥し、緻密な亜鉛の腐食生成物ができるため腐食速度は小さい。側面部では、日中の温度上昇はやや小さく、乾燥するまで至らず濡れた状態が保持するため、亜鉛の腐食生成物の防食性が低く腐食速度は大きい。下面は、浸水に近い状態のため酸素供給が小さく腐食は比較的小さい。ケーブル中心部は100%付近の高湿度と考えられるが、温度変化が小さく結露による水濡れを生じていないため腐食は小さい。

ペースト付着面にも早期に腐食が発生した原因は次のように考えられる。鉛酸カルシウム含有高分子有機鉛ペーストは、結露水あるいは塗膜の欠陥部より侵入した水により濡れた状態となり、さらに高温度下で長期間保持されたため劣化した。ペーストは高アルカリを呈し、はじめは亜鉛を不動態化するものの、ペーストから溶出した有機酸が不動態を破壊し金属鉛の析出を伴う局部腐食を生じ、亜鉛めっき鋼線の腐食を促進したと考えられる。

このような腐食機構の発生を防ぐためには次のような基本的な対策が考えられる²³⁾。第一は、従来の鉛酸カルシウム含有高分子有機鉛ペーストは劣化時に亜鉛めっき鋼線の腐食を促進する可能性があるため、劣化しにくく、かつある程度劣化しても腐食促進させないペーストを選定すべきである。

第二は、従来のワイヤラッピングに塗装したものは、ケーブルの温度変化によりわれ等の欠陥を生じやすくケーブル内に水が侵入する可能性がある。したがって、より可とう性に富む塗膜や、白鳥大橋で用いられたS字ラッピングワイヤ^{24), 25), 26)}のような遮水性に優れたラッピングワイヤ断面形状が望ましい。

第三は、ケーブル内部は密封された系に近い場合、いったんケーブル内部に水が入ると抜けにくいいため、架設工事期間中および防食被覆後に水が侵入しないようにな防止対策を行うことが必要である。あるいは、明石海峡大橋で用いられたように、ケーブル内部に乾燥空気を送り込み、内部水を排出することも非常に有効である^{6), 7), 8), 10), 27)}。

7. 結言

ケーブルの防食機構を推定するため、模擬ケーブルおよび大鳴門橋ケーブルを用いたケーブル内の腐食環境の調査、濡れ状態をシミュレートした亜鉛めっき鋼線の腐食試験、劣化ペーストの亜鉛めっき鋼線への影響を調べるための腐食試験および大鳴門橋の腐食したラッピングワイヤのペースト塗布面の分析を実施した。本研究で得られた主な知見を以下に述べる。

- (1) 模擬ケーブルおよび大鳴門橋ケーブルを用いてケーブル内部の環境を調査した。その結果、ケーブル上面では日中に温度が高く、西側面では夕方に温度が高く、下面や中心部での温度変化は小さい。このように、ケーブル内の温度は外気温と日射の影響を受けて変化することがわかった。また、ケーブル内の湿度は外気と追従しない閉じた系であり、滞留水によりケーブル全体が100%RH付近の高湿度を示すことがわかった。
- (2) 現地調査により、ケーブル下面には工事中あるいは防食被覆後に侵入した滞留水があり、亜鉛めっき鋼線はこれに浸かっている。ケーブル表層部では温度変化が大きく、上面では夜間には結露し、日中では乾燥する。側面では、夜間には結露し、日中でも濡れが保持されている。ケーブル中心部では、高湿度ではあるが、温度変化が小さいため水濡れがないと推定された。
- (3) ケーブル部位に応じた腐食環境を模擬した実験を行った結果、常に濡れが保持されるケーブル側面が最も激しい腐食を示した。濡れ状態と乾燥状態を繰り返すケーブル上面の状態は、めっき面に緻密な薄い亜鉛の腐食生成物が認められる程度で腐食は小さかった。浸漬に近いケーブル下面は、腐食に必要な酸素の供給が比較的小さいため、側面部に比べ腐食が小さかった。100%近い高湿度であるが濡れの認められないケーブル中心部の腐食は小さかった。
- (4) 劣化した鉛酸カルシウム含有高分子有機鉛ペーストの亜鉛めっき鋼線への影響を、腐食試験および実橋のペースト付着したラッピングワイヤ裏面の分析により調査した。その結果、亜鉛は高アルカリのペースト抽出液中ではじめは不動態化するが、その不動態はあまに油に含まれる有機酸イオンにより壊され局部的に腐食が生じ、さらにカソード反応で析出した金属鉛が亜鉛と局部電池を形成し、亜鉛の腐食を促進したと考えられた。

今後は、本論文で推定した腐食機構をより詳細な現地調査および大規模な暴露腐食により確認し、新しい吊橋ケーブル防食方法の確立を目指したいと考えている。最後に、本論文は10年に及ぶ長期間の研究成果をまとめたものであり、この間に多くの方より協力や助言をいただいた。ここに謝意を表する次第である。

参考文献

- 1) Stahl, F.L. and Gagnon, C.P. : Cable Corrosion, ASCE Press, 1996.
- 2) 土木学会鋼構造委員会, 鋼構造進歩調査小委員会: 吊橋-技術とその変遷-, 土木学会, 1996.
- 3) Preserving Williamsburg's Cables, *Civil Engineering*, pp.36-39, March, 1996.
- 4) Matteo, J. and Billington, D.: Safety Analysis of Suspension-Bridge Cables: Williamsburg Bridge, *J. Structural Engineering*, Vol.120, pp.3197-3211, 1994.
- 5) 保田雅彦, 鈴木周一, 木村一也: 吊橋ケーブルの防食技術の検討, 本四技報, Vol.16, No.61, pp.10-20, 1992.
- 6) 古家和彦: 送気乾燥による吊橋ケーブル防食試験, 本四技報, Vol. 21, No.84, pp.12-18, 1997.
- 7) 奥川淳志: 明石大橋のケーブル防錆, ワイヤー束に空気を通す, メンテナンス, pp.24-27, Mar., 1997.
- 8) 佐伯彰一, 河藤千尋: 送気による吊橋ケーブルの防食, 土木学会誌, Vol.83, January, pp.11-13, 1998.
- 9) 高橋稔彦, 今野信一: 橋梁ケーブル用高強度亜鉛めっき鋼線の開発, 製鉄研究, 第332号, pp53-58, 1989.
- 10) 橋本定明: 長大つり橋のケーブル防錆法, 塗料の研究, Vol. 107, pp. 34-39, 1983.
- 11) 秦 健作, 伊香賀 信文: 瀬戸大橋吊橋メインケーブルの防食, 防錆管理, Vol.10, pp.343-347, 1998.
- 12) 岡野 哲: 防食技術の変遷, 橋梁と基礎, No.8, pp.107-110, 1998.
- 13) 音川庫三, 和泉公比古, 吉嶋征三: 首都高速 11 号台場線塗装工事報告, 塗装技術, Vol. 22, No.1, pp.26-36.
- 14) 三代沢 良明: 自動車用防錆鋼板の最近の動向とシリカ有機樹脂複合皮膜による防食システムの開発, 塗料の研究, No.116, Mar, 1989.
- 15) 山田光二, 茅根道生: 長大橋ケーブルの防食, 製鉄研究, 第 285 号, pp.88-96, 1975.
- 16) Thomas, J. and Mcfarland, T. N. : Neoprene Elastomeric Cable Wrap System for Suspension and Cable-Stay Bridges, *Materials Performance*, vol.29, pp.38-40, 1990.
- 17) 俵矢与文, 杉田卓男, 矢野守俊: 長大吊橋ケーブルの温度応答特性に関する研究, 製鉄研究, 第 296 号, pp. 45-55, 1979.
- 18) 日本鉛亜鉛需要研究会: 亜鉛とその耐食性, 1975.
- 19) ユーリック H.H., レヴィー R.W. : 腐食反応とその制御 (第3版), 産業図書, 1994.
- 20) 鷺山 勝, 平谷 晃, 渡辺 勉: 電気 Zn-Fe 合金めっき皮膜のアルカリ性水溶液中における電気化学的挙動, 鉄と鋼, 第 77 号, pp.65-71, 1991.
- 21) 山下嗣人, 新田修一: 亜鉛のアルカリ水溶液における耐食性, 金属表面技術協会 第 68 回学術講演大会要旨集, pp.41-42, 1984.
- 22) National Association of Corrosion of Engineers: Pitting Corrosion of Metals, 1986.
- 23) 古家和彦, 北川 信, 中村俊一, 鈴木恵太, 豊生守雄: 暴露試験による吊橋ケーブル防食法の防食性能評価, 土木学会論文集, 1999.
- 24) 坂本良文, 鈴木恵太: 白鳥大橋ケーブル防食構造に関する検討, 土木学会北海道支部年次技術研究発表会, 1-81, 1997.
- 25) 高田 敦, 渋谷 元, 山地 健二, 坂本 良文: 白鳥大橋ケーブルラッピング施工, 第 52 回土木学会年次学術講演会, pp.384-385, 1998.
- 26) 高田 敦, 坂本良文: 白鳥大橋ケーブルカバー部の防食について, 土木学会北海道支部 論文報告集 第 54 号 pp.698-703, 1998.
- 27) 藤野陽三, 上田雅俊, 延藤 遵: 鋼ボックス内部の腐食環境と防錆について, 土木学会構造工学論文集, vol.36A, pp.1-11, 1990.

(1998. 12. 7 受付)

A STUDY ON THE CORROSION MECHANISMS OF SUSPENSION BRIDGE CABLES

Kazuhiko FURUYA, Makoto KITAGAWA, Shun-ichi NAKAMURA,
Keita SUZUMURA and Morio SEIRYU

It was found by the field survey recently conducted on the Innoshima and Onaruto Bridges that suspension bridge main cables were partly corroded. In order to study the cause of this problem, wide and thorough investigation on corrosion environments of model cables and actual cables, corrosion simulation tests of galvanized wires in wet and dry cycle conditions and tests on galvanized wires in the decayed wire protection paste were carried out. It is found by these researches that the water remained inside the cable plays a crucial role, wet galvanized wires are easily corrode, and the decayed paste used on Onaruto Bridge may accelerate the wire corrosion.