

無塗装橋梁用鋼材の耐候性合金指標および 耐候性評価方法の提案

三木千壽¹・市川篤司²・鶴飼 真³・竹村誠洋⁴・中山武典⁵・紀平 寛⁶

¹フェロー会員 工博 東京工業大学教授 大学院理工学研究科土木工学専攻
(〒152-8552 目黒区大岡山 2-12-1)

²フェロー会員 工博 東京工業大学客員教授 大学院理工学研究科土木工学専攻 (同)

³学生会員 東京工業大学大学院総合理工学研究科 (同)

⁴正会員 工修 日本鋼管株式会社 総合材料研究所 マテリアルズソリューション研究センター
腐食・防食チーム (〒721-8510 広島県福山市鋼管町1)

⁵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)

⁶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 耐食鋼材グループ
(〒293-8511 富津市新富 20-1)
E-mail:h-kihira@re.nsc.co.jp

1970年代以降、耐候性鋼材を用いた無塗装橋梁が数多く利用されている。最近凍結防止剤等の影響で無塗装橋梁に安定したさびが生成されないといった問題も発生している。このような問題を解決し、建設後に不具合を発生させないためには、無塗装橋梁の設計において、設置環境を吟味してそれに合った耐候性を有する鋼材を選定する材料選定手法、および湿潤状態などの腐食環境を構造的に造らないための構造設計手法が必要である。本論文では、このうちの材料選定手法に関し、設計段階で鋼材の耐候性を評価し、効率よく選定するに有用と考えられる耐候性合金指標、および各種耐候性鋼材等の耐候性を短期間で評価する促進腐食試験法を提案する。

Key Words: weathering steel, bridge, design, alloy index, cyclic corrosion test.

1. はじめに

鋼橋をはじめとする鋼構造物の防食は、以前はそのほとんどが塗装で行われていた。近年、溶融亜鉛めっきや金属溶射などの金属被膜による防食が行われるようになった他、塗装や金属被膜とは異なった防食方法として耐候性鋼材を無塗装仕様で用いる方法が増加している。

耐候性鋼材は、通常の鋼材に銅(Cu)、リン(P)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)などを添加することによって、自然環境の中で発生するさびを強固なものとし、無塗装で使用した場合にもさびの進行を遅らせる性質を持った構造用鋼材である。耐候性鋼材は鋼構造物のメンテナンスコストの縮減に大きく寄与する鋼材として橋梁へ適用されてきた。最近では、JISに制定されている耐候性鋼材に比べさらに耐候性を高めた新しい耐候性鋼材の開発も進んでおり、注目を集めている。その結果、無塗装橋梁に適用できる耐候性鋼材の種類も増加している。

しかし一方で、一部の無塗装橋梁に層状さびが発生するなど、さびの保護性に関して当初の期待と異なる現象がみられるようになってきた。その原因の一つとして、耐候性鋼材の耐候性を評価する基準が定まっていないことがあげられる。すなわち、使用する環境条件に対して

どの程度の耐候性を有する鋼材が必要かが明確でないために、耐候性鋼材が必ずしも適切に使用されているとは限らないことが問題の原因と考えられる。

米国では、既に成分系から耐候性を評価する指標である Weathering Index が規格化¹⁾されている。しかし、この指標を我が国で適用するためには、後述するように新しく我が国で開発されたニッケルを 0.4mass%を超えて添加した耐候性鋼材²⁾ (以下、ニッケル系高耐候性鋼材) に適用できないといった問題がある。ニッケル系高耐候性鋼材は、それを用いることで、海塩粒子が飛来したり凍結防止剤が散布される比較的厳しい環境においても無塗装で利用できる可能性を持つ魅力的な材料である。このような背景の基、鋼材を選定する段階で、数ある耐候性鋼材の中からどの鋼材を選ぶのかを示すことのできる統一的な指標の必要性が強く望まれている。

また、我が国では、これまで暴露試験あるいは促進腐食試験により、その板厚減少量から鋼材の耐候性を評価してきた。しかし、暴露試験においては、試験地と建設地の環境の相違にともなう結果の再現性が必ずしも確保できず、試験時間にも難点がある。促進腐食試験については、長期暴露試験結果と相関のある手法が長年検討されているものの確立されるには至っていない。しかし、

促進腐食試験は短期間で耐候性を評価できるため、鋼材の選定に非常に有用であり、試験方法の確立が望まれている。

このように、耐候性鋼材においては、その性能を評価するための指標や試験方法が未整備であり、100年と想定される設計供用期間中、無塗装橋梁の耐久性を満足させるためには、塩害性を考慮した信頼性の高い耐候性合金指標や、各種鋼材の耐候性を短期間で評価する促進腐食試験法が必要になっている。本論文は、これらの指標および試験法を提案するものである。

2. 橋梁用鋼材の耐候性合金指標

(1) ASTM Weathering Index

米国では、鋼材の耐候性を評価する指標として、Weathering Index が ASTM G101¹⁾ に規格化されている。この Weathering Index は、鋼材の耐候性を成分系で評価する指標であり、以下の式により示されている。

$$\begin{aligned} \text{Weathering Index} = & 26.01 \cdot [\text{Cu}] + 3.88 \cdot [\text{Ni}] \\ & + 1.2 \cdot [\text{Cr}] + 1.49 \cdot [\text{Si}] + 17.28 \cdot [\text{P}] \\ & - 7.29 \cdot [\text{Cu}] \cdot [\text{Ni}] - 9.1[\text{Ni}] \cdot [\text{P}] \\ & - 33.39 \cdot [\text{Cu}] \cdot [\text{Cu}] \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、それぞれの記号は、元素記号を表し、[x]は成分xのmass%を表す。

この指標は、限定された成分範囲での米国各地における曝露試験結果から統計的に求められたものであり、[Cu] ≤ 0.51, [Ni] ≤ 1.1, [Cr] ≤ 1.2, [Si] ≤ 0.64, [P] ≤ 0.12 で成立するとされている。米国では上式により鋼材の耐候性を成分保証している。しかしこの成分範囲では、ニッケル系高耐候性鋼材の成分系は全て適用範囲外になるといった問題がある。また、上記 Weathering Index は、合金元素が鋼材の耐食性に及ぼす効果（以下、鋼材固有の耐候性）と環境条件が鋼材腐食に及ぼす影響（以下、環境腐食性）が分離されないまま統計的に得られた指標であるため、必ずしも鋼材固有の耐候性を表していないといった問題がある。

(2) 耐候性合金指標の位置づけ

本研究では、ニッケル系高耐候性鋼材にも適用でき、鋼材固有の耐候性を表す指標について検討を行った。鋼材固有の耐候性は、合金成分によって変化するため、Weathering Index のように成分系のみで表すことが可能である。これを耐候性合金指標(Weathering Alloy Index)と表記する。一方、橋梁部材の耐久性に着目した場合、上述した鋼材固有の耐候性のほか、環境腐食性をも包含した設計供用期間後の予測腐食量が重要になる。この予測

腐食量は、無塗装橋梁部材の耐候性指標(Weathering Performance Index)として、材料選定に用いることが可能になる。

耐候性鋼材の予測腐食量は、 Y を累積腐食減耗量(mm)とすると、曝露環境および合金成分から決まる腐食速度パラメータ A および B 、曝露される期間 X (年) を用いて、次式で示されることが広く知られている³⁾⁴⁾。なお、 A 値は初年1年間の腐食量に相当する。

$$Y = AX^B \quad (2)$$

道路橋の場合、耐候性鋼材は上式に基づいて50年で腐食減耗量が0.3mm以内に入ると予測される環境条件で適用が可能とされ、JIS G 3114に規定される耐候性鋼材（以下、SMA材）の場合は、飛来塩分量が0.05mg/dm²/day以下となる地域での使用に限定されている³⁾⁵⁾。この判断は全国41橋の曝露試験結果³⁾⁵⁾に基づいており、層状さびやうろこ状さびが発生しない程度の比較的緩やかな腐食速度となる環境条件において耐候性鋼材の無塗装使用が可能であることを意味している。なお上記の環境条件では、設計供用期間100年を目安に片側腐食量を予測すると、その間に予測される累積腐食減耗量は最大で0.5mmとなることが知られている²⁾。道路橋示方書⁹⁾に従って建設され、このような状態で用いられる無塗装橋梁は、100年を超えて使用できると考えられており、一般に腐食代は不要とされている。

ニッケル系高耐候性鋼材²⁾⁶⁾の適用においても同様の考え方が適用できると考えられ、本論文では、耐候性指標として $Y_{(X=50)} \leq 0.3\text{mm}$ または $Y_{(X=100)} \leq 0.5\text{mm}$ を目安に架設環境に応じて材料選定することを提案する。ただし、将来累積する腐食減耗量を予測できれば、例えば積極的に腐食代を設定するなど別のコンセプトで長期耐久性を検討することも可能になる。その場合、 $Y_{(X=50)}$ や $Y_{(X=100)}$ に示される目安値についても併せて検討されることになる。したがって、本論文で提案する耐候性合金指標についても、式(2)の A 値および B 値との関係を明確にすることが重要になる。

(3) 耐候性合金指標 V の導出

これまで合金元素の耐候性改善に関わる化学的研究は数多く行われており、文献9)などに解説されている。最近の進歩として、鋼材中へのニッケル増量添加が、内層さびを陽イオン交換型に改質するため付着塩分に含まれるナトリウムイオンの内層さびへの濃化が促され、湿潤時にNaOHを形成し、地鉄界面での低pH化を抑制して腐食速度が低減されることが見出された⁹⁾。ニッケル系高耐候性鋼材²⁾はその実証を経て開発されたものである。ニッケル系高耐候性鋼材にはその他、モリブデン添加で

さびのイオン選択性を制御し、塩化物イオンの侵入を抑制するモリブデン添加型中 Ni 高耐候性鋼材¹⁰⁾や、塩化物イオン下で形成される β -FeOOH がチタンイオンにより微細に安定化され、腐食を加速するさび中の可溶性塩分を捕獲して不活性化させる¹¹⁾¹²⁾、チタン添加型中 Ni 中 Cu 高耐候性鋼材¹³⁾が開発されている。

これらの進歩は無塗装橋梁の発展に望ましいことであるが、一方でこれらの鋼材がどの程度耐候性があるかが定量的に表現されていないため、選択の際に混乱が生じている。腐食は化学的プロセスであることから環境条件の微妙な差異により効果の程度に変化が生ずる可能性は否めない。ここでは多少のバラツキを許容しながら、環境条件に対し耐候性鋼材をより合理的に選定にできるように、耐候性合金指標 V を導出する。

ASTM-Weathering Index¹⁾ を求めたように多重回帰法に頼ると、合金成分の範囲に偏りがあったり、元来の非線形性の高い一部分の領域の挙動に大きな影響を受けたりして、それぞれの合金成分の耐候改善効果を正当に評価できなくなることが考えられる。そこで本研究では、基本となる鋼材成分を一定とし、単一元素のみを系統的に変化させ、ベース鋼に対する腐食量比を求めることにより、耐候性に及ぼす各成分の影響について定式化を行った。

各種合金元素の耐候性に及ぼす影響を図-1に示す。図中の■は、純鉄をベースに各種成分を変化させた純鉄基二元系合金を、千葉県君津市の岸壁から 10m の位置に、岸壁に向かって仰角 30 度で曝露試験を行って 1 年間の腐食量を求め⁶⁾、純鉄基準の Y 比として得たデータである。一方モリブデンやチタンに関する二元系合金の系統的曝露試験データが不足していたため、次に示す促進試験および曝露試験を実施し、これら 2 元素の耐候性に及ぼす影響を Y 比として求めた。図中の●は、純鉄基二元系合金を、人工海水(八洲薬品製金属腐食試験用) 2h 浸漬一室内 10h 乾燥からなる Dip&Dry 腐食試験を 120 回繰り返して得たデータ、▲は 0.07mass%C - 0.25mass%Si - 0.70mass%Mn - 0.015mass%P - 0.004mass%S 鋼をベースとし、モリブデン含有量を変化させ、20°C-65%RH で 11h / 移行 1h / 13°C-95%RH で 11h / 移行 1h となる Wet&Dry 腐食試験を行いながら、0.48mass%NaCl 水溶液を単位試験面あたり 40 μ L/cm² だけ週 1 回まんべんなく塗布することを 16 週間行って得たデータである。また、図中の◆および▽は、0.09mass%C - 0.2mass%Si - 0.6mass%Mn - 0.02 mass% P - 0.35 mass% Cu - 0.20 mass% Ni - 0.002 mass% Al をベースにチタン含有量を変化させた鋼材を、兵庫県内の製鉄所構内にて南面 30 度に曝露し、5mass%NaCl 溶液(◆)および 0.1mass%NaCl 溶液(▽)を週一回散布して得た 1 年間の腐食量をもとにしたデータである。なお、これらのデータは試験条件が必ずしも同

一ではないが、求めた Y 比は近似的には A 比を与えるものと考えている。

これらデータを直線近似することによって単一合金成分の腐食抑制指標 u を求めた。その結果を下式に示す。

$$u(\text{C}) = 1 - 0.16[\text{C}] \quad (3a)$$

$$\text{ここで、} 0 \leq [\text{C}] < 1.5$$

$$u(\text{Si}) = 1.05 - 0.05[\text{Si}] \quad (3b)$$

$$\text{ここで、} 0.1 < [\text{Si}] < 5$$

$$u(\text{Mn}) = 1.04 - 0.016[\text{Mn}] \quad (3c)$$

$$\text{ここで、} 0.1 < [\text{Mn}] < 10$$

$$u(\text{P}) = 1 - 0.5[\text{P}] \quad (3d)$$

$$\text{ここで、} 0 \leq [\text{P}] < 0.15$$

$$u(\text{C}) = 1 + 1.9[\text{S}] \quad (3e)$$

$$\text{ここで、} 0 \leq [\text{S}] < 0.03$$

$$u(\text{Cu}) = 1 - 0.10[\text{Cu}] \quad (3f)$$

$$\text{ここで、} 0 \leq [\text{Cu}] < 1.1$$

$$u(\text{Ni}) = 1 - 0.12[\text{Ni}] \quad (3g)$$

$$\text{ここで、} 0 \leq [\text{Ni}] < 5$$

$$u(\text{Mo}) = 1 - 0.3[\text{Mo}] \quad (3h)$$

$$\text{ここで、} 0 \leq [\text{Mo}] < 0.6$$

$$u(\text{Ti}) = 1 - 1.7[\text{Ti}] \quad (3i)$$

$$\text{ここで、} 0 \leq [\text{Ti}] < 0.12$$

上記の式(3a)から(3i)は、ベース鋼に対する各合金成分の腐食抑制効果を表しており、これらの合金成分が複合添加される実際の鋼材における腐食抑制効果は、それぞれの成分による効果 u の相乗作用として現れると考えると、複合合金鋼の腐食抑制指標 U は式(4a)により表現することができる。

$$U = (1.0 - 0.16[\text{C}]) \cdot (1.05 - 0.05[\text{Si}]) \cdot (1.04 - 0.016[\text{Mn}]) \cdot (1.0 - 0.5[\text{P}]) \cdot (1.0 + 1.9[\text{S}]) \cdot (1.0 - 0.10[\text{Cu}]) \cdot (1.0 - 0.12[\text{Ni}]) \cdot (1.0 - 0.3[\text{Mo}]) \cdot (1.0 - 1.7[\text{Ti}]) \quad (4a)$$

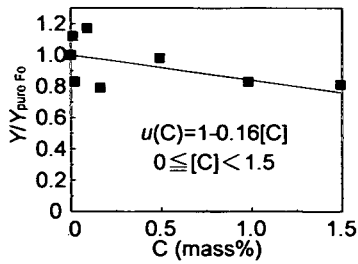
ただし、 $0.4 \leq U \leq 1.1$

ここで、高い指標値が高い耐候性を示すように、耐候性合金指標 V を $V=1/U$ と定義すると、次式が得られる。

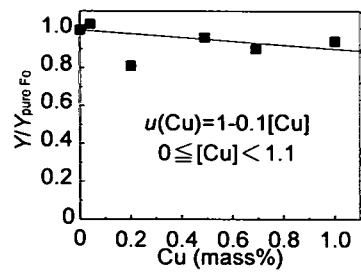
$$V = 1/U = 1 / \{ (1.0 - 0.16[\text{C}]) \cdot (1.05 - 0.05[\text{Si}]) \cdot (1.04 - 0.016[\text{Mn}]) \cdot (1.0 - 0.5[\text{P}]) \cdot (1.0 + 1.9[\text{S}]) \cdot (1.0 - 0.10[\text{Cu}]) \cdot (1.0 - 0.12[\text{Ni}]) \cdot (1.0 - 0.3[\text{Mo}]) \cdot (1.0 - 1.7[\text{Ti}]) \} \quad (4b)$$

ただし、 $0.9 \leq V \leq 2.5$

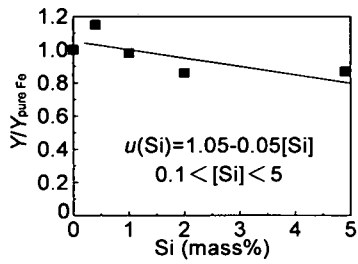
鋼材中へのクロム添加に関しては、短期的には保護性



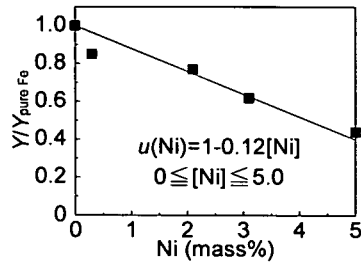
(a) 耐候性に及ぼす C の影響



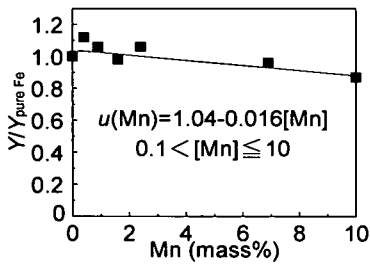
(f) 耐候性に及ぼす Cu の影響



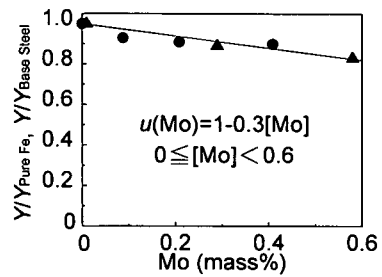
(b) 耐候性に及ぼす Si の影響



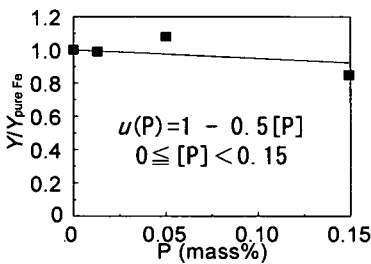
(g) 耐候性に及ぼす Ni の影響



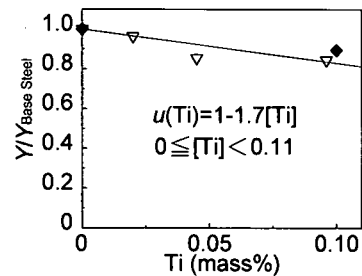
(c) 耐候性に及ぼす Mn の影響



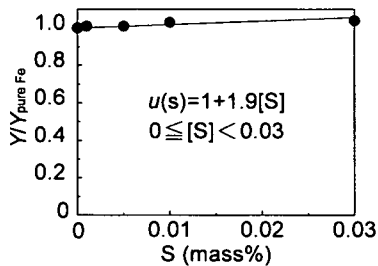
(h) 耐候性に及ぼす Mo の影響



(d) 耐候性に及ぼす P の影響



(i) 耐候性に及ぼす Ti の影響



(e) 耐候性に及ぼす S の影響

- : 純鉄基 2 元系合金の海岸曝露試験結果
- : 純鉄基 2 元系合金の Dip&Dry 試験結果
- ▲ : 炭素鋼ベース Mo 合金の Wet&Dry 試験結果
- ◆ : 0.2Ni-0.35Cu 鋼ベース Ti 添加鋼の 5%塩水散布曝露試験結果
- ▽ : 0.2Ni-0.35Cu 鋼ベース Ti 添加鋼の 0.1%塩水散布曝露試験結果

図-1 各種合金元素の耐候性改善効果

さび皮膜形成作用による腐食抑制効果が期待できるものの、塩害下で腐食界面の低pH化を促すため短期的に大気腐食が加速される報告がある^{9), 9), 14)}。その他、海水浸漬条件下で短期には低腐食速度でも長期的にある時点から急速に腐食を加速するとの報告もある¹⁵⁾。一方、中程度の塩害環境で効果があるとの指摘もあるなど¹⁶⁾、塩害と数%以下のCr添加の功罪については十分議論が尽くされていない¹⁵⁾。

このような状況の中、これまで開発されたニッケル系高耐候性鋼材は、塩害に対する制御不能な不確定要素を排除するため、一般にCr無添加を基本としている。したがって耐候性合金指標 V の評価式はCr無添加鋼への適用を原則とする。ただし、不可避免的に混入する不純物Crや、SMA材に含まれる程度のCr量であれば、その含有を許容しても大きな誤差にはならないと思われる。図-2に、検討に用いた純鉄基二元系合金の短期曝露試験および人工海水Dip&Dry腐食試験の結果を、式(4b)により求めた $1/V$ 値で整理した結果を示す。その相関係数は0.922であった。なお、図中の破線は、99%信頼区間である。

(4) 腐食速度パラメータ推定法のモデル化

次に V 値と A 値および B 値の関係について検討する。腐食は化学反応であることから、その速度を規定する式(2)の A 値および B 値についてはいずれも鋼材固有の耐候性と環境腐食性との関数になるはずである。すなわち、合金添加により鋼材の耐候性を高めれば速度定数 A 値および B 値は小さくなり、また環境腐食性が高まれば A 値および B 値は大きくなる。環境中で起こる全ての化学反応を明らかにして数式を立てることは困難であるので、ここでは無塗装橋梁の架橋箇所環境条件に応じた鋼材選定を誤ることが無いと考えられる程度の精度を持つ指標の策定を目的に、上記の関係を式(5)でモデル化した。すなわち、 A 値および B 値はそれぞれ合金関数 G_A 、 G_B と環境関数 F_A 、 F_B の関数積と考えた。

$$\begin{aligned} A &= G_A(V) \cdot F_A(Z) \\ B &= G_B(V) \cdot F_B(Z) \end{aligned} \quad (5)$$

上式において、合金関数 G_A および G_B は合金元素と耐候性速度パラメータとを関連づける関数であり、 F_A および F_B は環境腐食性と腐食速度パラメータを関連づける関数である。また、 V は耐候性合金指標、 Z は建設地での環境腐食性を示す耐候性環境指標(Weathering Environment Index)である。

ここで、環境の影響を受けにくい指標を得ることを目的に、様々な環境下でのSMA材の曝露試験データが豊富であることを考慮し、式(5)における環境関数 F_A およ

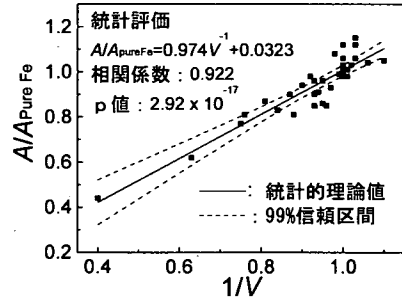


図-2 純鉄基二元系合金の年間腐食量比と耐候性合金指標 V の関係を用いた統計評価

び F_B を消去する。すなわち、ある環境条件における任意成分鋼材の耐候性は、SMA材を基準として、式(6)の比率指標により表現した。

$$\frac{A}{A_{SMA}} = \frac{G_A(V)}{G_A(V_{SMA})} = H_A(V) \quad (6)$$

$$\frac{B}{B_{SMA}} = \frac{G_B(V)}{G_B(V_{SMA})} = H_B(V)$$

上式において、 H_A と H_B はそれぞれ A 比および B 比に及ぼす V 値の効果を関連づける関数である。 A_{SMA} および B_{SMA} は既存の曝露データを利用すればよく、また検討されている推定方法^{7,8)}を使うこともできる。すなわち、関数 H_A および H_B の表現方法を確立すれば、建設地環境に応じた無塗装橋梁用鋼材の耐候性指標 $Y_{(X=30)}$ または $Y_{(X=100)}$ を体系的に計算できることになる。

(5) 関数 $H_A(V)$ および $H_B(V)$ の算出

ここでは、式(6)に示した A 比および B 比を V 値から計算できるように、関数 H_A および H_B の算出を行う。検討に用いたのは、千葉県君津市岸壁から10mの位置に設置した覆い付き曝露台に取付けた水平曝露試験材の9年間の腐食データである。その成分と式(6)により計算される V 値の一覧を表-1に示す。

最初に各鋼材の A 値および B 値を、腐食減量-曝露期間の両対数紙にプロットすることにより推定し、 $A/A_{EXPD-SMA}$ および $B/B_{EXPD-SMA}$ を算出した。ここで、 $A_{EXPD-SMA}$ および $B_{EXPD-SMA}$ は、実曝露試験に用いたSMA材の A 値および B 値であることを示す。これを基に A_{SMA} および B_{SMA} を求めるが、その際、下記に示す補正を行った。すなわち、 A_{SMA} および B_{SMA} を求める際に、基準を $V_{Standard-SMA}=1.010$ と設定した。これは、表-1に記載の通りSMA材成分の中間値^{3,4)}に対応する V 値であり、以降の関数形を策定する上で考えやすい $U=1/V$ 値は0.990と

表-1 本研究に用いた鋼材成分とV値の一覧

目的	記号	V値	化学成分 (mass%)										摘要		
			C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Ti	Mo			
関数検討用 君津9年 覆下曝露材	N1	0.945	0.09	0.51	1.56	0.003	0.018								普通鋼
	N2	1.035	0.10	0.45	1.52	0.004	0.004	0.32	0.28	0.52				JIS-SMA相当	
	N3	1.041	0.05	0.04	1.01	0.008	0.003	0.39	0.25		0.022			試作鋼	
	N4	1.357	0.05	0.04	1.03	0.008	0.003	0.41	2.07		0.024			試作鋼	
	N5	1.601	0.05	0.04	1.02	0.008	0.003	0.40	3.03		0.024			試作鋼	
	N6	2.032	0.05	0.04	1.02	0.008	0.003	0.41	4.14		0.025			試作鋼	
	N7	2.510	0.05	0.05	1.02	0.007	0.003	0.41	4.94		0.025			試作鋼	
検証曝露試験	E1	1.553	0.10	0.20	0.60	0.005	0.001	0.38	3.04	0.02			0.29	Ni系高耐候性鋼	
	E2	1.402	0.02	0.28	1.32	0.095	0.006	1.01	1.19					試作鋼	
	E3	1.012	0.11	0.32	1.00	0.008	0.002	0.35	0.13	0.47				JIS-SMA鋼	
	E4	0.989	0.02	0.27	1.02	0.010	0.006	0.33	0.15	0.50				試作鋼	
	E5	0.960	0.16	0.26	0.52	0.016	0.004							普通鋼	
促進試験開発	A1	1.563	0.10	0.20	0.61	0.006	0.002	0.40	3.07	0.02				Ni系高耐候性鋼	
	A2	1.482	0.02	0.30	0.94	0.004	0.004	0.35	2.76	0.01	0.010			Ni系高耐候性鋼	
	A3	1.445	0.05	0.18	0.82	0.010	0.002	0.32	2.09	0.43	0.015	0.25		Ni系高耐候性鋼	
	A4	1.302	0.05	0.30	1.11	0.009	0.003	1.03	1.01	0.02	0.043			Ni系高耐候性鋼	
	A5	1.270	0.07	0.29	0.71	0.017	0.003	0.00	1.47			0.30		Ni系高耐候性鋼	
	A6	1.018	0.14	0.36	0.10	0.010	0.005	0.30	0.10	0.50	0.015			JIS-SMA鋼	
基準値検討	S0	1.010	0.11	0.20	0.68	0.010	0.014	0.30	0.22	0.51	0.014			JIS-SMA中間値	

計算される。検討に用いた君津覆下曝露材の SMA 材の $1/V_{EXPD-SMA}$ 値は 0.966 であり、基準値とは異なっていたため、 $1/V=0.990$ 近傍における直線の傾きを求め (1.517 および 0.450)、それをもとに次式により補正した。

$$\begin{aligned} A_{EXPD-SMA} / A_{SMA} &= 1 + 1.517(1/V_{EXPD-SMA} - 0.99) \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} B_{EXPD-SMA} / B_{SMA} &= 1 + 0.450(1/V_{EXPD-SMA} - 0.99) \end{aligned}$$

このようにして求めた A_{SMA} および B_{SMA} と V 値との関係を図-3 及び図-4 に示す。 $H_A(V)$ および $H_B(V)$ は、これらのデータをもとに多項式近似を行うことによって算出した (式(8)および式(9))。

$$\begin{aligned} A / A_{SMA} &= H_A(V) \\ &= -0.144 + 4.95V^{-1} - 13.37V^{-2} \\ &\quad + 15.03V^{-3} - 5.45V^{-4} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} B / B_{SMA} &= H_B(V) \\ &= 0.5545 + 0.45V^{-1} \end{aligned} \quad (9)$$

(6) 耐候性合金指標 V および関数 $H_A(V)$ および $H_B(V)$ の検証

上述のように算出した耐候性鋼材の耐候性合金指標 V および腐食速度パラメータとの関係式を検証するために、カセサート大学 (タイ, バンコク) および東京工業大学

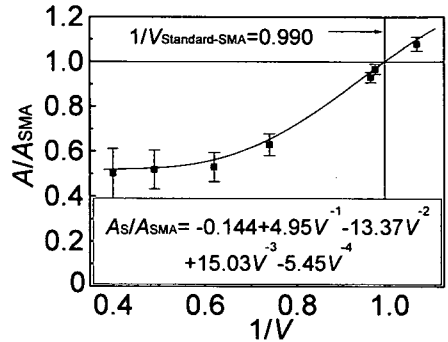


図-3 覆い下曝露条件における SMA 材の中間値基準 A 比と $1/V$ 値の関係 (君津市岸壁 9 年。エラーバーは図-2 の 99% 信頼区間を参考にして設定した。)

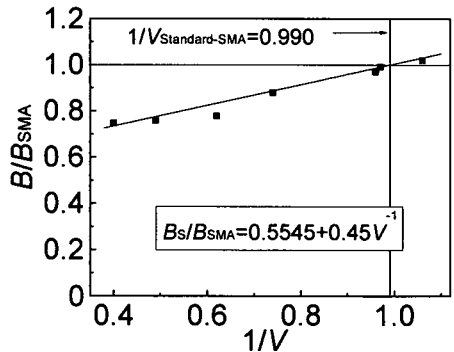


図-4 覆い下曝露条件における SMA 材中間値基準の B 比と $1/V$ 値の関係 (君津市岸壁 9 年)

(東京都目黒区)において実施されている曝露試験結果との比較を行った。この曝露試験では表-1に示した国内鉄鋼会社より提供された普通鋼と SMA 材を含む4種類の耐候性鋼材や試作鋼材が用いられている。曝露試験は、覆いなしで南面30度であり、降雨洗浄効果が期待できる条件で3年間行われた。

図-5および図-6に今回得られた曝露試験結果と、上述の耐候性合金指標を用いて式(2)から計算される鋼材の累積腐食減耗量の計算結果を線形および両対数プロットにして示した。計算に用いた耐候性合金指標 V 値はそれぞれ 0.960, 1.012, 1.553 である。カセサート大学における A_{SMA} および B_{SMA} の測定値は、それぞれ 0.016mm および 0.56 であり、東京工業大学における A_{SMA} および B_{SMA} の測定値は、それぞれ 0.012mm および 0.50 である。これらの図より、本曝露試験は、 $V=0.960$ の普通鋼でも100年で片側腐食量が 0.5mm を越えない、きわめてマイルドな環境条件にあったことがわかる。パラツキはあるものの、腐食減量の序列は、ほぼ耐候性合金指標 V 値に従った順番にあり、性能差においても腐食量の測定誤差を考慮するとほぼ一致した傾向を示している。このように、環境条件が比較的厳しい条件下でのデータを基に算出した耐候性合金指標 V 、関数 $H_A(V)$ および $H_B(V)$ は、環境条件が良好な場所でも比較的良好に一致する。

なお、他に高耐候性鋼材の曝露試験のデータがないため、様々な条件下での検証ができていない。今後様々な条件下で検証を行い、さらに精度を高めていく必要があると考えられるが、その点は今後の課題としたい。

3. 耐候性鋼材の短期性能評価法

2章に述べた耐候性指標および耐候性合金指標のほか、それを補完し、短期間に耐候性を評価するものとして促進腐食試験法がある。ここでは、鋼材間の耐候性の差を短期間に評価するための促進腐食試験法について述べる。

(1) 促進腐食試験法に関わる最近の研究

これまで、耐候性鋼材は安定さび形成による腐食ゼロの実現という誤った認識もあったため、安定さびが形成されない促進腐食試験法は意味が無いと思われてきた。しかしながら、耐候性鋼材は合金成分の効果により保護機能の高いさびが形成し、鋼/さび界面の腐食環境を緩和することにより腐食速度を低下させるものである。すなわち腐食挙動の鍵となるのは鋼/さび界面の腐食条件である。したがって、必ずしも保護性さびを短期に形成させる必要はなく、さび下の地鉄界面の腐食条件緩和過程を再現できれば、鋼材間の腐食挙動の差をシミュレーションすることが可能と考えられる。

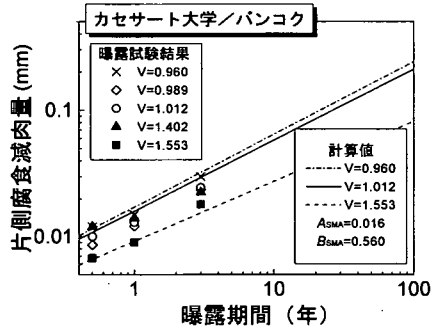
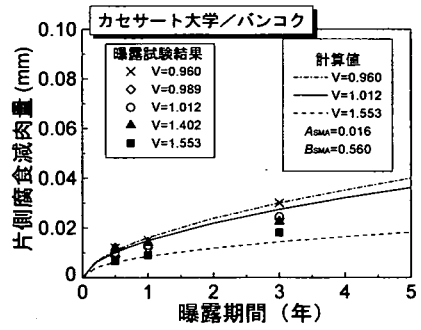


図-5 タイ/カセサート大学における各種耐候性鋼の曝露試験結果と計算値の比較 (同一データの線形および両対数プロット)

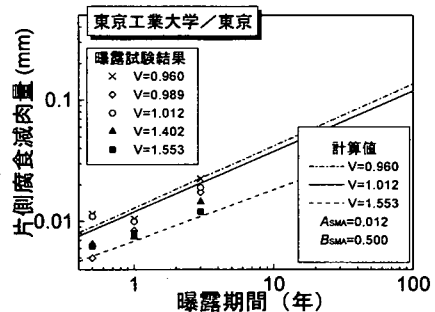
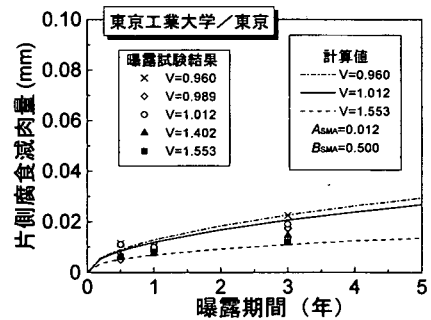


図-6 東京工業大学における各種耐候性鋼の曝露試験結果と計算値の比較 (同一データの線形および両対数プロット)

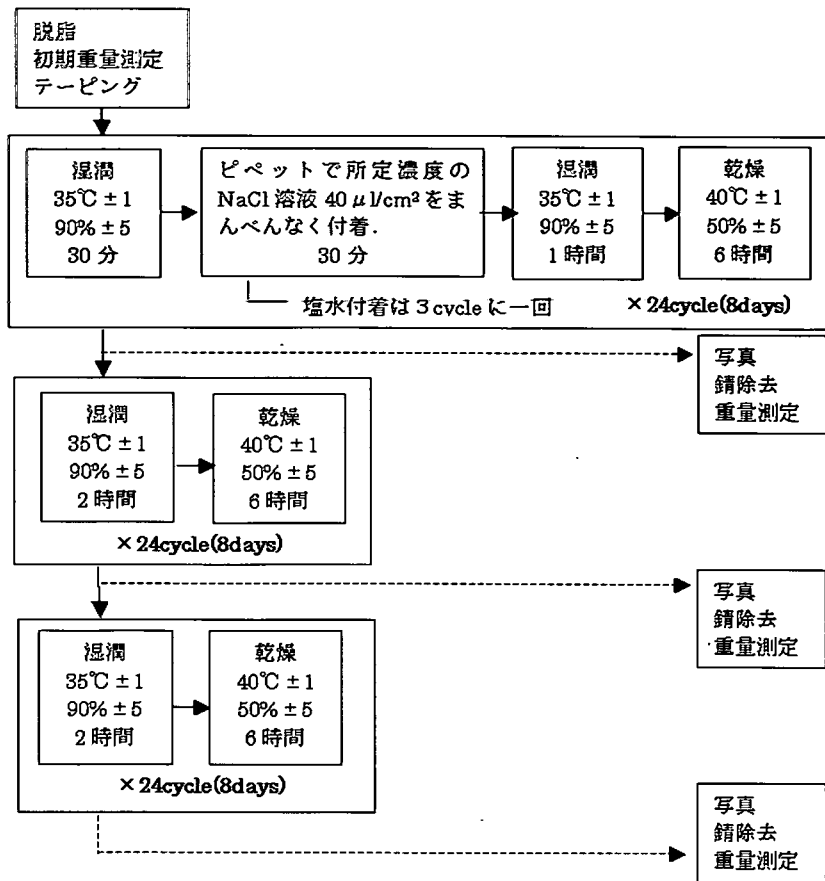


図-7 耐候性鋼材の短期性能評価用に開発した促進腐食試験サイクル条件

通産省工業技術院（現経済産業省）委託の新発電システムの標準化に関する調査研究・金属系分科会（分科会長：外川靖人）において鉄鋼の大気腐食速度が相対評価可能な促進腐食試験法が研究され¹⁷⁾、黒沢らによりその成果が公表されている¹⁸⁾。その中で、初期に塩分供給複合サイクルを施し、その後乾湿サイクルに切り替える方法を見出し、鋼材の耐食機能の差異を評価する方法が提案された^{17)、18)}。しかし、この方法の問題点は、塩水噴霧条件等種々の環境条件がチャンパー内ではばらつくため、試験結果に相応の大きな誤差が含まれることであり、その改善が課題になっている。

(2) 試験方法の提案

上記の促進腐食試験^{17)、18)}を基に、再現性がよく大気暴露試験との相関に優れた試験方法の確立を目指し、耐候性鋼材の促進腐食試験法の改良を行った。その内容を下記に示す。

①黒沢¹⁸⁾らの報告を参考に、結果のバラツキをできる限

り抑えるために、塩分の付着工程に塩水噴霧装置を用いずに、一定量をピペットにより手作業で塗布する¹⁹⁾。

②乾湿サイクルは、温度と湿度の調整が可能な恒温恒湿槽を用いる。複合腐食試験サイクルのフローを図-7に示す。

③恒温恒湿槽の中での試験片の配置により腐食挙動にバラツキが生ずることが報告されているため¹⁷⁾、試験片をサイクル進展に応じて再配置するよう配慮する。また、付着させた塩分が流失しない様に考慮し、試験片は恒温恒湿槽内に水平置きする。これは、桁内の水平部材上向き面の状態に相当するものと考えられる。

④試験手順の詳細を下記に示す。

a. 脱脂・初期重量測定・テーピング

- ・ウェスで油を拭き取る。
- ・トルエン5，エタノール1の割合の混合液(1L)に浸漬し，超音波洗浄を行う（10分）。
- ・トルエン(1L)に浸漬し超音波洗浄を行う（5分）。
- ・1mg単位で試験片の質量を測定する。

- ・所定の試験面積を残しポリエステルテープでテーピングする。
- ・恒温恒湿槽へ試験片を配置する。

b. 塩水付着作業

- ・恒温恒湿槽から試験片を取り出す。
- ・マイクロピペットで試験片表面に所定濃度の水溶液を $40 \mu\text{L}/\text{cm}^2$ (1 試験片につき $1560 \mu\text{L}$) をまんべんなく塗布する。

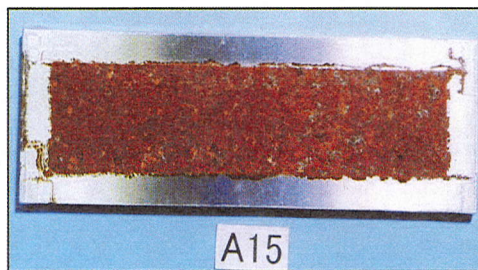
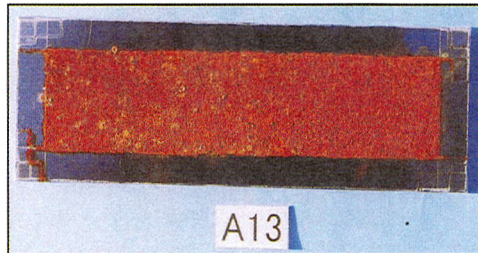
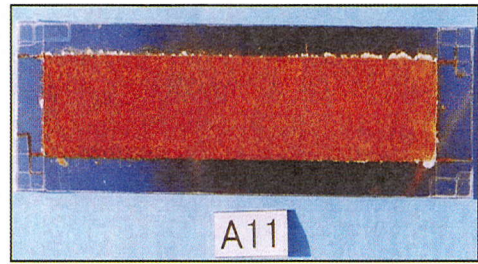
c. 写真・さび除去・重量測定

- ・所定のサイクルで恒温恒湿槽から試験片を採取し、写真撮影する。
- ・腐食減量測定のため酸洗液を以下の通り配合する (量を変えても比率は維持。混合時の発熱に留意し、純水に塩酸を加えること)。

純水 500mL
濃塩酸 500mL
ヘキサメチレンテトラミン 3.5g
ヒピロン 1mL

- ・上記の溶液(1L)に試験片を浸漬する (15分)。
- ・さびを機械的に除去して浸漬し、ブラッシングを併用してさびを除去する。
- ・湯洗い、温風乾燥機で試験片を乾燥させる。
- ・電子天秤を用い、1 mg 単位で試験片の質量を測定する。
- ・試験面積および鋼材比重と上記で測定した重量減少量から板厚変化量に換算し、腐食量を mm 単位で求める。

- d. 留意点：除錆工程では、ブランク減量と呼ばれる酸液中で母材の腐食も起こりうる。短期試験では腐食量が小さいので、ブランク減量が大きな誤差要因になりうる。したがって、ブランク減量についてのデ



A11：鋼材A-24 サイクル
A13：鋼材A-48 サイクル
A15：鋼材A-72 サイクル
試験片形状：50mm×150mm×15mm
腐食評価面積：30mm×130mm

写真-1 促進腐食試験中の典型的な試験片外観変化例

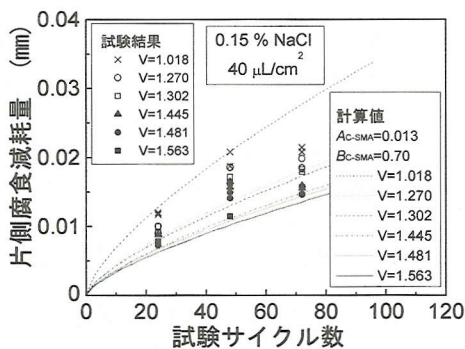


図-8 推定した各種耐候性鋼材の腐食減量と提案した試験方法によって得られた腐食減量の関係 (付着塩水濃度 0.15mass%)

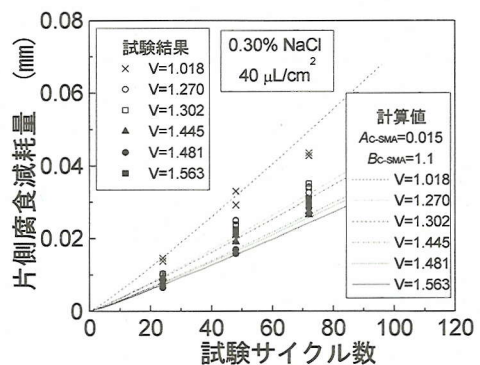


図-9 推定した各種耐候性鋼材の腐食減量と提案した試験方法によって得られた腐食減量の関係 (付着塩水濃度 0.30mass%)

一タをとっておく必要がある。また、酸洗液中の鉄イオン濃度が高まると除錆工程での腐食速度が増大するので、酸洗前にとれるさびは機械的に除去し、さらには鉄イオンで汚染されていない新鮮な酸洗液を使用する。過酸洗による誤差を最小化するため、試験片の腐食減耗量に対し誤差範囲内と判断される程度のわずかな量であれば、点状に残る固着さびを残留させてもよい。

(3) 提案した方法による試験概要

本研究では、上記に提案した試験方法を用いて促進腐食試験を実施した。試験では、腐食環境条件の影響を見るため、付着させる塩化ナトリウム水溶液の濃度を 0.3 mass%、および 0.15 mass% の 2 水準とし、各種鋼材の腐食挙動を追跡した。試験材は前章で述べた東工大一カセサート大学曝露試験等のために鉄鋼各社から提供された耐塩害性を高めた耐候性鋼材、および比較のために SMA 材を用いた。表-1 に、鋼材の成分分析値および式(4b)を用いて計算した耐候性合金指標 V 値を示す。試験片形状は、50mm×150mm×5mm で表面粗さは $Ra=0.4\sim 0.6\mu\text{m}$ である。試験片は端面から 10mm および側面、裏面をマスキングシートでシールしたため、腐食評価面積は表面の 30mm×130mm とした。なお、試験は、それぞれの供試体で 72 サイクル実施した。

(4) 試験結果および考察

(3) で述べた試験を行った試験片の外観は、いずれも 24 サイクル後および 48 サイクル後では橙色のさびで覆われており、72 サイクル後には暗褐色に変化した。典型的なサンプルの外観推移の様子を写真-1 に示す。さびは厚くは成長しておらず、うるこ状さびや層状剥離さびは観察されなかった²⁰⁾。腐食減量測定結果は、バラツキが完全に解消しているとは言えないものの、ほぼ前述の耐候性合金指標 V の序列に従った傾向を示した。腐食試験を行うと、同じ条件のつもりでも塩分付着量等のチャンパー内でのバラツキなど腐食条件の微妙な差異や、除錆作業時における酸洗エッチング量の差異などがでて、結果の解釈が難しくなることが多い。そこで、前述の耐候性合金指標と A 値や B 値との関係式を用い、腐食減耗曲線を予測した上で上述の促進試験結果をプロットしてみることを試みた。複合サイクル試験用の腐食減耗の速度式は式(2)を、24 サイクルを基準にして式(10)のように変形した。

$$Y_C = A_C \cdot \left(\frac{C}{24}\right)^{B_C} \quad (10)$$

ここで C は促進腐食試験のサイクル数に相当し、

$X=C/24$ と置き換えれば式(2)と相似関係にある。添え字の C は促進試験での値であることを示す。SMA 材の A_C 値および B_C 値については、腐食量とサイクル数の両対数プロットをして算定した。塩水濃度 0.15mass% の場合、 $A_{C\text{-SMA}}=0.013\text{mm}$ 、 $B_{C\text{-SMA}}=0.70$ 、塩水濃度 0.3mass% の場合、 $A_{C\text{-SMA}}=0.015\text{mm}$ 、 $B_{C\text{-SMA}}=1.1$ である。このようにして計算された予測腐食曲線に対し、今回の促進腐食試験で得られた各種鋼材の腐食量をあわせてプロットしたものが図-8 および図-9 である。試験期間が短いので保護機能の高いさび形成までは再現できておらず、本来の鋼材間の差異が促進試験では小さめにでてしまうことが考えられる。ばらつきもあるが、鋼材間の耐候性の差異を評価できていると考えられる。なお、腐食量測定や環境条件制御の精度をさらに向上させることが課題である。また、付着させる塩水濃度を変化させることで、環境別の鋼材の性能差を迅速に評価できる発展性も考えられるが、この点も今後の課題としたい。

4. 結論

無塗装橋梁設計の信頼性向上へ向け、設置する環境条件に応じて鋼材選定を誤ることが無いと考えられる程度の精度を有する耐候性合金指標 V の導出とその検証、および開発鋼材の短期性能評価に用いる促進腐食試験法の検討を行い、以下の結論を得た。

- (1) 無塗装橋梁用鋼材の耐候性を示す指標として、下式で示す耐候性合金指標 V を提案した。

$$\begin{aligned} V &= 1/V \\ &= 1/\{(1.0-0.16[C]) \cdot (1.05-0.05[\text{Si}]) \\ &\quad \cdot (1.04-0.016[\text{Mn}]) \cdot (1.0-0.5[\text{P}]) \\ &\quad \cdot (1.0+1.9[\text{S}]) \cdot (1.0-0.10[\text{Cu}]) \\ &\quad \cdot (1.0-0.12[\text{Ni}]) \cdot (1.0-0.3[\text{Mo}]) \\ &\quad \cdot (1.0-1.7[\text{Ti}])\} \\ &\text{ただし、} 0.9 \leq V \leq 2.5 \end{aligned} \quad (4b)$$

また、鋼材の耐候性が、 V 値および式(8)~(9)により算定される腐食速度パラメータを用いて評価できることを、普通鋼、SMA 材、および各種高耐候性鋼材の曝露試験結果により確認した。

- (2) 鋼材固有の耐候性の程度を示す耐候性合金指標 V および SMA 材のデータを用いて腐食速度パラメータ A, B を算定することにより、 $Y=AX^B$ により任意の経過年数 X における任意成分の耐候性鋼の長期腐食減耗量 Y を計算する方法を提案した。このように算出した Y を用いて、 $Y_{(X=50)} \leq 0.3\text{mm}$ または $Y_{(X=100)} \leq 0.5\text{mm}$ を目安に架設環境に応じて材料選定することが可能である。

(3) 黒沢ら¹⁸⁾の方法に付着塩分量を定量的に制御し、塩水噴霧条件のチャンバー内でのバラツキによる影響を小さくすることにより、鋼材間の耐候性の差異を把握することが可能な腐食促進試験方法を提案した。

謝辞：本研究は、「東京工業大学創造プロジェクト研究体 SIG1 (高性能鋼材の橋梁への適用に関する研究会)」の研究として実施されたものである。

また、曝露試験の実行において、タイ国力セサート大学にご協力を頂いた。耐候性合金指標および腐食試験法の検討においては、試験用の各種耐候性鋼材を鉄鋼各社より提供頂いた。(社)鉄鋼連盟・橋梁研究会・耐候性鋼防食設計WGからは種々の情報提供や助言を頂いた。ここに、感謝の意を表します。

参考文献

- 1) Estimating the Atmospheric Corrosion Resistance of Low Alloy Steel; *ASTM Standard, G101*, ASTM, Philadelphia, PA, 1995.
- 2) 加納勇, 渡辺祐一: 橋梁用新耐候性鋼, 土木学会誌, Vol.87, April, 特集 pp.5-8, 2002.
- 3) 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.
- 4) 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.
- 5) 道路橋示方書・同解説, I 共通編, II 鋼橋編, (社) 日本道路協会, 平成 14 年 3 月.
- 6) 紀平寛, 伊藤毅, 溝口茂, 村田朋美, 宇佐見明, 田辺康児: 海浜耐候性鋼の成分設計コンセプト創出, 材料と環境, Vol.49, pp.30-40, 2000.
- 7) Kihira, H.: A Concept toward Durable Bridge Design by Use of Weathering Steel, *Proc. 17th US-Japan Bridge Engineering Workshop*, pp.337-350, Public Works Research Institute, Tsukuba Japan, 2001.11
- 8) Kihira, H.: Computer Aided Corrosion Prediction for

- Durability Design of Weathering Steel Structures, *Proc. First International Conference on Advanced Structural Steel (ICASS2002)*, pp.291-292, National Institute of Materials Science, Tsukuba, Japan, 2002.
- 9) 腐食防食協会編, 腐食防食ハンドブック: 丸善, 平成 12 年 2 月 29 日.
- 10) 竹村誠洋, 田中賢逸, 鈴木伸一, 森田健治, 藤田栄: 海浜海岸耐候性鋼の開発, までりあ, Vol.40, No3 pp.289- 291, 2001.
- 11) Ishikawa, T., Ueno, T., Yasukawa, A., Kandori, K., Nakayama and T., Tsubota, T.: Structure of Nanosized Fe-Ti Mixed Oxide Particles Produced by Freezing Method, *J. Materials Chemistry*, Vol.12, pp.2416-2420, 2002.
- 12) Ishikawa, T., Motoki, T., Yasukawa, A., Kandori, K., Nakayama and T., Yuse, F.: Structure of β -FeOOH Particles Formed in the Presence of Ti(IV), Cr(III), and Cu(II) Ions, *J. Colloid and Interface Science*, Vol.250, pp.74-81, 2002.
- 13) 川野晴弥, 岡野重雄, 堺雅彦, 中山武典, 湯瀬文雄, 長谷薫: 海浜・海岸耐候性鋼板と溶接材料, 神戸製鋼技報, Vol.52, No.1, pp.25-28, 2002.
- 14) 財前孝, 佐藤誠, 渡辺常案, 土師利昭, 岡本健太郎, 大野恭秀, 金谷研: 低 C-Cu-P 系溶接用高耐候性鋼, 製鐵研究, Vol.309, pp.98-109, 1982.
- 15) Southwell, C. R. and Alexthander, A. L.: Corrosion of Metals in Tropical Waters Structural Ferrous Metals, *Mat.Prot.*, Vol.9, pp.14-23, 1970.
- 16) 鹿島和幸, 幸英昭, 渡辺祐一, 勝元弘: 耐塩分性に優れた新耐候性鋼の開発, 第 4 8 回材料と環境討論会, A-113, pp.41-44, 2001.
- 17) (財)日本ウェザリングテストセンター: 通産省工業技術院委託・新発電システムの標準化に関する調査研究・成果報告書, 金属系分科会, 平成 11 年 3 月.
- 18) 黒沢勝登志, 伊藤哲司, 外川靖人, 紀平寛, 梅原博行: 鉄鋼の大気腐食速度が相対評価可能な複合腐食試験方法の一提案, 防錆管理, Vol.46, No.5, pp.1-7, 2002.
- 19) 竹村誠洋, 藤田栄, 森田健治, 佐藤肇: 従来耐候性鋼のさびの保護性, NKK 技報, Vol.171, pp.27-32, 2000.9.
- 20) 鵜飼真: 耐候性鋼材の性能評価に関する研究, 東京工業大学工学部土木工学科卒業論文, 平成 14 年 2 月 8 日.

(2002. 12. 26 受付)

PROPOSAL FOR WEATHERING ALLOY INDEX AND ACCELERATED CORROSION TEST METHOD TO SELECT WEATHERING STEELS

Chitoshi MIKI, Atsushi ICHIKAWA, Makoto UKAI,
Masahiro TAKEMURA, Takenori NAKAYAMA and Hiroshi KIHIRA

Systematic study to derive alloy indices related to anti-corrosion performances of weathering steels at any given construction site, was carried out. Also, an accelerated corrosion test method was developed to evaluate the relative weathering quality of recently developed Ni added high performance weathering steels. To avoid any anomalous corrosion to occur on existing unpainted steel structures in future, it is very important to confirm at design stage, if $Y_{(Y=50)} \leq 0.3\text{mm}$ or $Y_{(Y=100)} \leq 0.5\text{mm}$ is established or not, referring environmental corrosiveness as well as anti-corrosion properties of weathering steels. Such assessing processes will be much facilitated than ever, by the methods described in this paper