

41年間大気暴露された耐候性鋼保護性さび層断面の組成分布の可視化

岐阜大学 学生会員 ○馬場 梨瑛, 正会員 木下 幸治,
岐阜大学 正会員 宮地 一裕

1. はじめに

耐候性鋼は表面に緻密な保護性さびを形成し、腐食の進行を抑制する効果があることから、我が国では約50年前から無塗装で使用可能な鋼材として橋梁に用いられてきた。今後も供用されている耐候性鋼橋梁が長期的に使用されることから、長期間に渡り腐食の抑制が可能な保護性さびの状態が保たれているのか評価することが必要となる。近年では、イオン透過抵抗法や電位法を用いた防食性能評価やX線回析分析等を利用したさび組成評価における研究が行われてきている¹⁾。しかし、それら手法では、経年変化に伴い耐候性鋼地鉄界面に分布する非晶質主体のさび層が α -FeOOHを主体とした保護性のさび構造へと変化¹⁾しているか否か直接的に明らかにすることはできない。このため、長期間使用された耐候性鋼であっても、そのさび構造・組成分布が保たれていることを証明するデータ自体が不足している。

そこで、本研究では、41年間大気暴露された貴重な耐候性鋼試験体を用いて、その保護性のさび構造・組成分布が保たれていることを証明することを目的とし、電子線マイクロアナライザ(EPMA)及びラマンイメージングを用いた元素及びさび組成の分布状態の可視化を実施した。

2. 41年間大気暴露された耐候性鋼試験体

試験体の使用鋼材はSMA50の耐候性鋼材で、JISG3114の規格に相当するものである。使用鋼材の化学成分を表-1に示す。この試験体は、名古屋大学の山田健太郎名誉教授から岐阜大学が譲りうけたものであり、昭和52年から41年間工業地帯で大気暴露が行われてきており²⁾、現在も場所を変えて暴露試験を継続中である。曝露した試験の一部を図-1に示すように、 $20 \times 10 \times 10$ の薄片を、エポキシ樹脂に埋め込んだ。その後、耐水研磨紙による研磨やダイヤモンド懸濁液を用いたバフ研磨により断面試料を仕上げた。また、さび層表面の電気伝導性を高めるために、白金による蒸着を行った。

3. EPMA・ラマンイメージングによる組成分析

EPMA分析法では、日本電子株式会社製のJXA-8530Fを用いて、曝露試験時上面のさび層断面を約7万点元素

表-1 供試体の化学成分

鋼材	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	V
SMA 50A	0.17	0.25	1.04	0.18	0.009	0.28	0.44	0.03

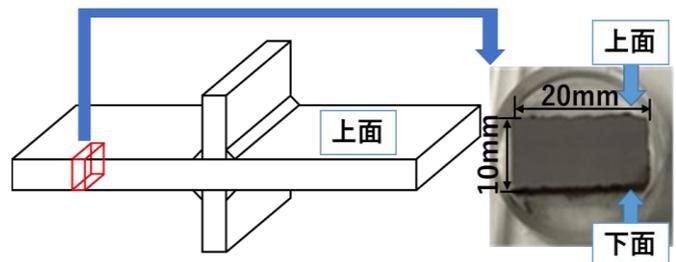


図-1 試験片断面

マッピング測定により実施した。加速電圧を15kV、サンプリング時間を10.0ms、検出信号を反射電子、Fe、O、P、Ni、Cr、Cu、Clとした。

ラマンイメージング分析法では、RENISHAW製の顕微ラマン分光装置InViaを用いて、EPMAと同箇所のさび層断面においてマッピング測定を行った。マッピング測定の際、レーザ波長532nmのグリーンレーザをライン状に照射することで、測定を実施した。マッピングデータの解析によるラマンイメージの作成は、多変量解析の一種であるDCLS(Direct Classical Least Squares)法を用いて行った。各測定点のラマンスペクトルに対して、鉄の典型的なFe水酸化物(α -FeOOH、 γ -FeOOH)のラマンスペクトル(モデルスペクトル)の寄与度を算出し、 α -FeOOH、 γ -FeOOHのさび組成分布を可視化する。モデルスペクトルは既往の文献³⁾を参考にマッピングデータから選定した。

4. さび断面元素分析・可視化結果

EPMA分析の結果を図-2に示す。反射電子像より、外層側と比べて、内層側の地鉄に接しているさびはクラックやさびの脱落している箇所が少なく、比較的緻密であることが分かる。また、図-2に示すそれぞれの元素分布図より、さび層の地鉄界面にCrの濃縮、さび層中にO、P、Clの濃縮が認められた。

次に、ラマンイメージングによりさび層断面の α -FeOOHと γ -FeOOHの分布を可視化した結果を図-2に示す。地鉄付近に α -FeOOHが分布し、また、 α 層上に γ -

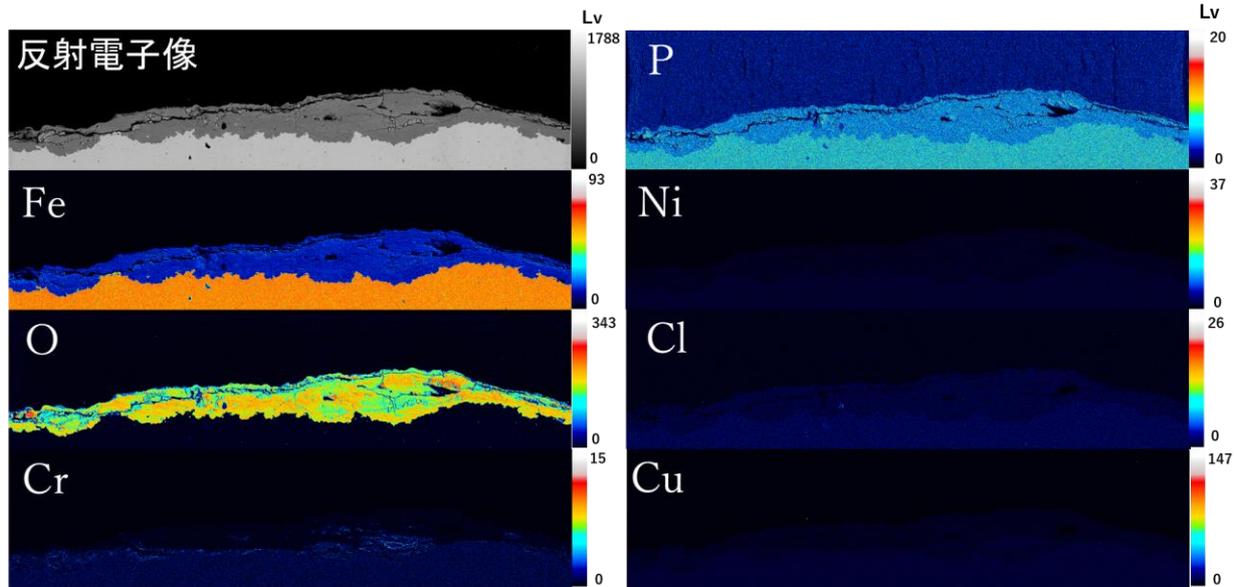
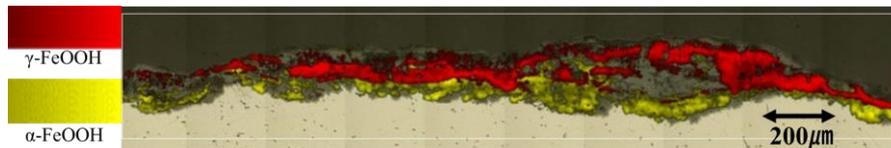


図-2 元素分布図

図-3 α -FeOOH 及び γ -FeOOH のさび組成分布図

FeOOH が分布していることが確認できる。耐候性鋼の地層上に、 α 層、 γ 層の順に層をなしていることは、三沢ら⁴⁾の四半世紀暴露した耐候性鋼の安定さび層についての報告とよく一致した。一方、 α -FeOOH と γ -FeOOH とともに判定されていない箇所があり、他の腐食生成物であると考えられる。 α -FeOOH や γ -FeOOH 以外の腐食生成物のラマンイメージングについては現在進めており、今後の課題である。しかし、少なくとも、図-2 の O が濃縮している箇所と図-3 の α -FeOOH と γ -FeOOH が見られた箇所がほぼ一致していることが認められたことから、今後は、耐候性鋼材の経年変化に伴い α -FeOOH を主体とした保護性のさび構造への変化が O の濃縮に着目することで明らかにできる可能性があると言える。また、 α -FeOOH、 γ -FeOOH と組成的に類似している β -FeOOH の存在の有無の予測にも利用可能と考えられる。

5. まとめ

41 年間大気暴露された耐候性鋼材さび層断面を EPMA 及びラマンイメージングによって元素・さび組成を分析・可視化した結果、以下のことを明らかとした。

- (1) 地鉄界面のさび層はクラックやさびの脱落している箇所が少ない緻密な層である。
- (2) 地鉄界面に Cr が濃縮しており、さび層中には O、

P、Cl の濃縮がみられるとともに、 α -FeOOH と γ -FeOOH がそれぞれ層をなし、かつ既往の研究と同様に α 層が地鉄付近に、 γ 層が α 層上に分布するという保護性さび構造を呈している。

(3) さび層断面における、 α -FeOOH と γ -FeOOH の分布と O の濃縮に高い相関がある。これより、O が濃縮している箇所に着目することで、 α -FeOOH を主体とした保護性のさび構造への変化を明らかにできる可能性があり、かつ α -FeOOH、 γ -FeOOH と組成的に類似している β -FeOOH の存在の有無も予測可能と考えられる。

謝辞

41 年間大気暴露された試験体をご提供いただいた名古屋大学名誉教授の山田健太郎教授、並びに試験片作成及び分析にご協力いただいた岐阜県産業技術総合センターの山口貴嗣氏に厚く御礼申し上げます。

参考文献：

- 1) 紀平ら：耐候性鋼さび安定化評価技術の体系化，土木学会論文集，No. 745，I-65，pp.77-87，2003.
- 2) 山田ら：大気暴露された無塗装の耐候性鋼および普通鋼溶接継手の疲れ強さ，土木学会論文報告集，第 337 号，pp.67-74，1983.9.
- 3) 吉岡ら：ラマンイメージングによる塗膜下腐食挙動の解析，材料と環境，Vol.64，pp.251-258，2015.
- 4) 三沢ら：四半世紀暴露した耐候性鋼の安定さび層，鉄と鋼，Vol. 79，pp.69，1993.