

無塗装使用可能な海浜耐候性鋼

Weathering Steel Usable Near the Coast without Any Painting

伊藤 実⁽¹⁾
Minoru ITOU

都築 岳史⁽⁴⁾
Takeshi TUZUKI

宇佐見 明⁽²⁾
Akira USAMI

楠 隆⁽⁵⁾
Takashi KUSUNOKI

田辺 康児⁽³⁾
Kouji TANABE

富田 幸男⁽⁶⁾
Yukio TOMITA

抄録

従来の重塗装仕様でかつ10年ごとに塗り替える環境負荷の大きな方式から環境に優しい方式に変えるべく、全ライフサイクル中無塗装で使用でき、かつトータルメンテナンスコストも低減した海浜耐候性鋼を開発した。本開発鋼は従来の耐候性鋼の適用限界(飛来塩分0.05mdd(mg/dm²/day)以下)を超えた高飛来塩粒子環境でも安定さびが形成し、無塗装使用可能な橋梁用鋼であり、海浜耐候性に有害なCrを無添加とし、Niを3%含有することにより高飛来塩粒子環境でも保護性さびを形成して優れた耐候性を示す。飛来塩分1.3mddの海浜環境における9年間の大気曝露環境の結果、保護性さびの形成と十分な腐食速度低下が確認され、9年間の平均腐食量は従来耐候性鋼の約1/10の0.15mmと極めて少なかった。Niはさび層に濃縮してCl⁻の進入を抑制し、保護性さび形成に寄与するとともに乾湿繰返し環境での腐食速度を低減することで海浜耐候性を向上すると考えられる。

Abstract

New weathering steel, which is used as bridges without any painting even in such a high air-born chloride area (max than 0.05 mg/dm²/day) was developed. The developed steel has high weathering resistance by removing Cr, which is harmful under a high air-born chloride condition, and addition of 3% of Ni, which effectively produces a protective rust layer on the surface of the steel. Through the result of the 9-year-weathering test, where air-born chloride is 1.3 mdd, the formation of a protective rust layer on the surface of the developed steel and an effective decrease in the rate of corrosion have been confirmed. The average corrosion loss is 0.15 mm for 9 years, which is 1/10 of ordinary weathering steel. It is presumed that Ni segregates at the inner layer of rust, inhibits invasion of Cl⁻ and enables the formation of a protective rust layer and Ni itself has the effect of reducing the corrosion rate of steel under wet or dry conditions.

1. 緒言

橋梁を中心とする大型構造物には鋼材が広く使用されているが、その多くが鋼板のさび発生を防ぐため重塗装がなされている。しかし、重塗装をした場合は塗料が劣化するために10年に1回は塗り替えが必要だといわれている。また、塗装作業では吹き付け塗装による塗料の飛散により周囲環境の汚染が問題であり、さらに塗装の補修作業においては、劣化した旧塗膜やさびの除去により周囲にこれら粉塵が飛散する恐れがある。したがってコストの面においても、塗装作業にもかなりの費用がかかるほか、周囲環境を汚さないようにするためにかなりの費用がかかるものと考えられる。このようしたことから、鋼橋の分野においてはメンテナンス低減によるトータルライフサイクルコストミニマム化が要求されている。

ライフサイクルコスト低減には、無塗装で使用が可能な耐候性鋼(JIS G 3114溶接構造用熱間圧延耐候性鋼材)が有効である。耐候

性鋼は自らの腐食により生成したさびが緻密なさび層を形成し、以後の腐食を抑制する、いわゆる“さびでさびを制する”経済的に優れた鋼材であり、塗装、再塗装による経費を削減する事が可能な鋼材である。またその色調も数年の経過により初期の赤さび色から落ち着いた濃い焦げ茶色へと変化し、環境に溶け込む優れた景観材料ともいえる。しかし従来の耐候性鋼においては、海からの飛来塩分により緻密なさび層の形成が阻害され腐食が進行する場合があり、1993年には建設省土木研究所、日本橋梁建設協会、鋼材俱乐部の9年間に及ぶ三者共同研究の結果、耐候性鋼の適用基準(図1参照)が下記のように提案されている¹⁾。

1) 飛来塩分量 $\leq 0.05\text{mdd}(\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day})$

2) 図1の地域については飛来塩分量の測定を省略しても良い。

上記適用基準によれば、広い地域にわたって耐候性鋼が使用できることとなる。

*⁽¹⁾ 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部 研究員

千葉県富津市新富20-1 ☎ 0439)80-2862

*⁽²⁾ 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部 主任研究員

*⁽³⁾ (株)日鉄テクノリサーチ 研究開発部 技術主管

*⁽⁴⁾ 名古屋製鉄所 厚板工場 マネジャー

*⁽⁵⁾ 厚板営業部 マネジャー

*⁽⁶⁾ 鉄鋼研究所 鋼材第二研究部 主幹研究員 工博

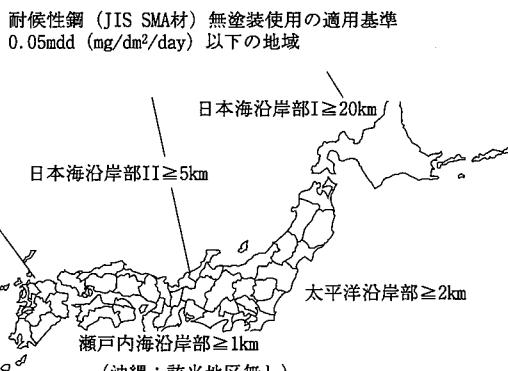


図1 耐候性鋼無塗装使用の適用基準 (0.05 mdd以下)
(建設省、鋼材倶楽部、日本橋梁建設協会)

また近年、スパイクタイヤが禁止されることになって冬季凍結防止剤の適用地域とその散布量が飛躍的に増大し、凍結防止剤使用が増加してから数年経過した最近になって橋梁等の構造物にも腐食等の悪影響が現れてきており、山間部においても従来の耐候性鋼の使用に制限が生じている。そこで、飛来塩分が高い地域でも使用でき、また融雪塩の散布にも強い新耐候性鋼の開発を行った。

2. 海浜耐候性向上指針の確立

2.1 促進試験による有効元素の導出

P, Cu, Ni, Cr等は、従来耐候性を向上する元素といわれているが²⁾、添加量もせいぜい1%止まりで、耐候性鋼に及ぼす影響を数%の添加範囲まで系統的に検討した例は少ない。そこで、これら耐候性に有効な元素を従来にない多量添加することでCl⁻存在下での耐候性向上が可能かどうか明らかにするために、Si-Mn鋼を基本成分としてP, Cu, Ni, Crを各々数~10数%単独添加した小型溶解材の塩水散布大気曝露試験を行い、これら元素の効果を検討した。

2.1.1 供試材

0.05mass%C-0.25mass%Si-1.50mass%MnをベースにP, Cu, Cr及びNiをそれぞれ0.005~0.5mass%, 0~1.5mass%, 0~15mass%, 0~20mass%, 4~5水準変化させた成分系を10kg大

気溶解で溶製後、板厚8mmに熱間圧延したものを供試材とし、板厚の中心部から3(厚さ)×50(幅)×150(長さ)mmの試験片を採取した。表面状態は、研削加工(全面▽▽▽仕上げ)とし、アセトンにより超音波洗浄し試験に供した。

2.1.2 模擬海浜大気曝露試験

耐候性評価は、高飛来海塩粒子環境の促進試験として、1日1回5%NaCl水溶液を試験片の表裏面に散布する模擬海浜大気曝露試験を1年間行った。曝露試験は相模原市の旧第二技術研究所で、南向き55°の傾斜架台に試験片を設置し曝露させた。

2.1.3 試験結果

結果を図2に示す。Pは添加量に応じて平均腐食量が減少する。Cuも添加量に応じて平均腐食量は減少するが、0.5%以上の添加では効果が飽和する。Crは5%以上の添加では添加量に応じ平均腐食量は顕著に減少するが、5%未満では逆に増加する場合もある。Niは5%までの添加では添加量に応じて腐食量が顕著に減少しており減少量もCrより大きい。またCrとは異なり、数%以下の添加でも添加量に応じて耐食性を向上できる。

これらの結果から、海浜耐候性鋼の基本成分系として従来の耐候性鋼の成分系(JIS SMA : Cu-Cr-Ni系)に対して、CrフリーとしてNiの添加量を1~5%程度増やすことが有望であると結論した。Crフリーとしたのは1~2%の添加では無添加に比べむしろ特性が低下し、多量添加でないと安定的な効果が得られず、また多量の添加では孔食の問題や溶接性、加工性等が悪くなり実用的でないと判断されたためである。

2.2 Ni系鋼の長期海浜耐候性と最適Ni添加量

次に、前述の結果をもとにNi添加量を変えた試験片を用意し、実際の環境においてNi添加が海浜耐候性に有効か否かの検証と最適Ni添加量の検討を行った。

2.2.1 供試材

2.1での結果をもとに、0.05%C-0.05Si-1.0Mn-0.08P-0.4Cuを基本成分とし、Niを0~5%の間で6水準変化させた。30kg真空溶解で溶製後、板厚8mmに熱間圧延し、板厚の中心部から6×40×120mmの試験片を採取した。表面状態は研削加工(全面▽▽▽仕上げ)とし、アセトンにより超音波洗浄して試験に供した。また、同

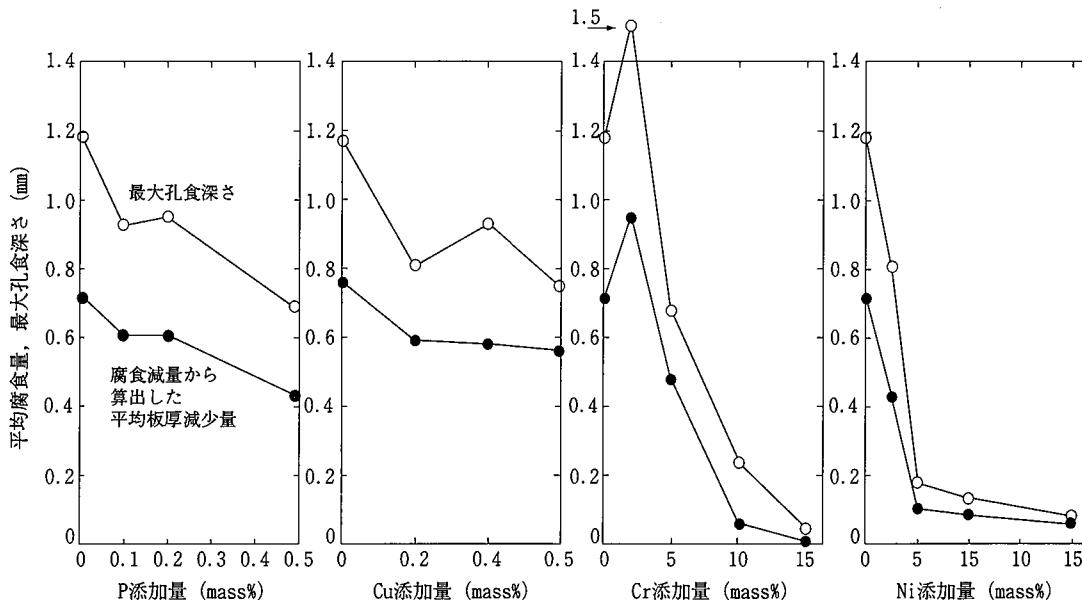


図2 腐食挙動に及ぼす塩水散布曝露試験(1年)における各種合金元素添加の影響

様に加工した耐候性鋼(JIS SMA490)を比較材として用いた。

2.2.2 曝露試験方法

曝露場所は、飛来塩分量が耐候性鋼の適用基準(0.05mdd)の26倍に達する千葉県君津市臨海部(飛来海塩粒子1.3mdd、離岸距離約10m)である。試験片は垂直南向きに設置した。曝露期間6年及び9年後に試験片を取り出し腐食減量の測定を行った。また、9年後の試験片については表面に形成されたさびの観察も行った。

2.2.3 試験結果

図3にNi添加量を変えた各試験片の9年後の腐食量を示す。Ni添加量が1%以下の試験片では腐食が顕著に進行しており、6mmの板厚を貫通していた。しかしNi添加量が2%になると片面腐食量は0.6mmであり、さらにNi添加量が3%以上になると腐食量は0.15mm以下まで低下しており、3%以上のNi添加が耐候性に極めて有効であることが判明した。また、生成したさびを観察してみたところ、Ni添加量が2%以下の試験片では層状剥離さびとなっており、3%以上の試験片では密着さびとなっていたことからも、Niの添加量が3%で十分な耐候性を示すことが推察される。

図4に耐候性鋼(SMA490)とNiを3%添加した試験片(3Ni系鋼)の腐食量の経年変化を示す。耐候性鋼は6年目で試験片に孔が空き、9年後にはすべてさびとなってしまっていたが、3Ni系鋼は9年後も腐食量が6年目とほとんど変わらず、このことから3Ni系鋼ではさびの成長が抑制されていることが分かる。写真1に9年後のSMA490と3Ni系鋼の板厚断面の外観写真を示す。SMA490はすべて層状のさびになっており、体積もほぼ4倍になっているのに対し、3Ni系鋼は表面のみさびで覆われていて優れた耐候性を有していることが分かる。

3. さびの構造分析

高Cl⁻環境下においても優れた耐候性を示すNi系耐候性鋼の耐候性機構を検討するため、鋼板表面に形成されたさびの構造分析を行った。分析方法としては、(1)さび層断面の偏光顕微鏡観察、(2)さび層断面の局部レーザーラマン分光分析、(3)さび粒子のTEM(透過型電子顕微鏡)観察及び(4)さび断面のEPMA(電子線プローブ微小分析法)による元素分布分析を行った。

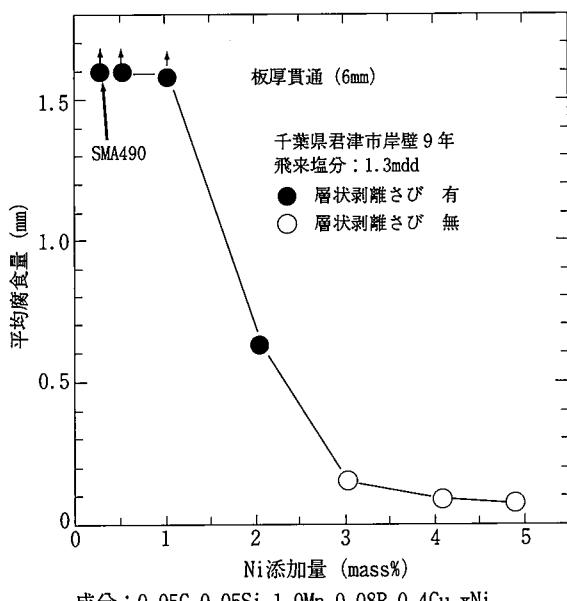


図3 大気腐食挙動に及ぼす高Cl⁻実環境下におけるNi添加量の影響

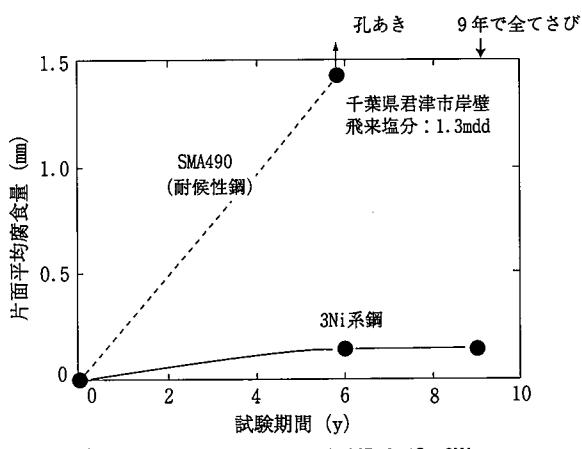


図4 3Ni系鋼の高Cl⁻実環境下における腐食量の経年変化

SMA490 (耐候性鋼)



3Ni系鋼
試験片: 40×120×6(厚)mm
初期試験片板厚(両鋼種とも): 6mm

写真1 君津市臨海部で9年間曝露した3Ni系鋼及び耐候性鋼(SMA490)の板厚方向外観

3.1 供試材

偏光顕微鏡観察、局部レーザーラマン分光分析の供試材として、前述の君津市臨海部で9年間曝露させた3Ni系鋼及び相模原市で35年曝露させた耐候性鋼³⁾を用いた。なお、偏光顕微鏡観察には比較として君津市臨海部で9年間曝露させたSMA490を用いた。3Ni系鋼についてはさらにEPMA元素分析も実施し、NiとClの分布状況も調査した。さび粒子のTEM観察には、Ni量の違いによるさび構造の相違を明確にするために、沖縄に1年間曝露させた5%Ni鋼とNiを含まない普通鋼(SM490B)を用いた。

3.2 試験方法

さび層断面の偏光顕微鏡観察、レーザーラマン分光分析、EPMA元素分析については、供試材を元厚のままで20×10mmの大きさに切断し、さび切断面が観察面になるように樹脂で埋め込んで鏡面仕上げしたものを試料とした。

またさび粒子のTEM観察については、供試材に形成された外層さび及び内層さびをそれぞれ金ブラシと電動彫刻刀により採取し、めのう鉢で蒸留水を加え粉碎、酢酸水溶液によりさび粒子を分散させ、コロジオン膜を張った金メッシュで吸い上げ、乾燥後TEM観察を行った。

3.3 観察結果

3.3.1 さび断面の偏光顕微鏡観察結果

君津市臨海部に9年間曝露腐食させた3Ni系鋼、SMA490及び相模原市で35年曝露させた耐候性鋼に形成されたさび層断面の偏光顕微鏡写真をそれぞれ写真2a)～c)に示す。3Ni系鋼は、典型的には地鉄直上に色偏光を示さない消光層と、その上に橙色偏光を示す偏

光層からなる2層構造を示している。このようなさび構造は、写真2c)に示す飛来塩分量の少ない(0.025mdd)相模原市で35年曝露させた耐候性鋼に形成されたさびの構造と極めて似ている。一方、3Ni系鋼と同じ条件で曝露した耐候性鋼に形成されるさびを偏光顕微鏡で観察すると、写真2b)に示すようにさび全体が橙色偏光を示している。

のことから3Ni系鋼は、飛来塩分量が多い環境においても、マイルドな環境において耐候性鋼に形成される内層が消光する2層構造のさびと同じ構造のさびを形成しているものと推察される。

3.3.2 レーザーラマン分光の分析結果

形成されたさびの結晶構造を見るために、レーザーラマン分光装置を用いて、君津市臨海部で9年間曝露させた3Ni系鋼及び相模原市で35年曝露させた耐候性鋼に形成されたさびの分析を行った結果を図5、図6に示す。また、各図にはラマン分光分析測定箇所の偏光顕微鏡写真を併記した。

図5に示すように3Ni系鋼では、橙色偏光層の外層は α -FeOOH等のピークが見られるのに対して、消光している内層はこのような結晶構造を示すピークは認められない。

一方図6に示すように、相模原市で35年曝露した耐候性鋼のレーザーラマン分光分析の場合も、外層の橙色偏光部では結晶性のピークが見られたが、消光している内層では結晶構造を示すピークは認

められない。

このように、3Ni系鋼、耐候性鋼いずれの保護性さびも内層さびにははっきりしたピークは認められず、全体的に結晶性は低いと見なされる。

3.3.3 TEM結果

沖縄で1年間大気曝露させた5%Ni鋼とSM490Bに形成されたさび粒子のTEM観察を写真3に示す。写真3の上段は外層さびから採取したさび粒子、下段は内層さびから採取したさび粒子である。

外層さびから採取したさび粒子には、5%Ni鋼、SM490Bとともに大きく成長した針状のさび粒子が認められる。一方、内層さびから採取したさび粒子については、SM490Bの場合は大きく成長した針状のさび粒子が数多く認められるのに対し、5%Ni鋼の場合はこのような針状の粗大なさび粒子の数は極めて少なく、全体的にさび粒子は細かく、これらのさび粒子が凝集していた。このことから、Ni添加により、さび内層のさび粒子の粗大化が抑制されているものと推察される。

3.3.4 EPMA分析結果

3Ni系鋼に形成されるさび層の元素分布状態を見るために、君津市臨海部で9年間大気曝露腐食させた3Ni系鋼に形成されたさびを用い、EPMAによりさび断面の元素分析を行った。

図7にさび層断面のNi、Cl元素の分布像を示す。Niは内層に濃

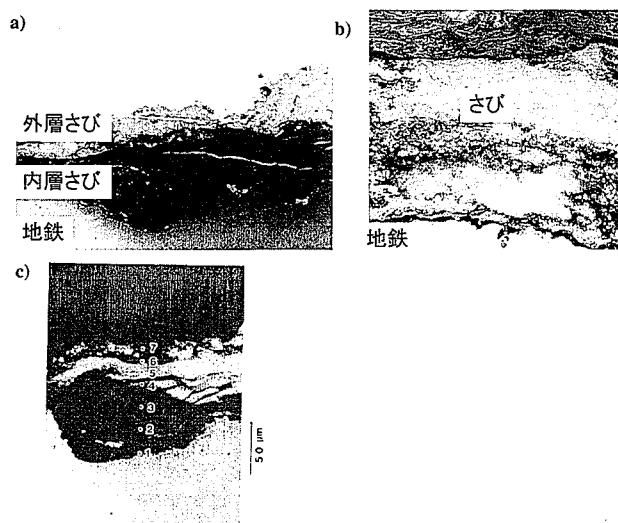


写真2 さび断面の偏光顕微鏡写真

- a) 君津市臨海部に9年間曝露腐食させた3Ni系鋼
- b) 君津市臨海部に9年間曝露腐食させた耐候性鋼
- c) 相模原市で35年間曝露腐食させた耐候性鋼

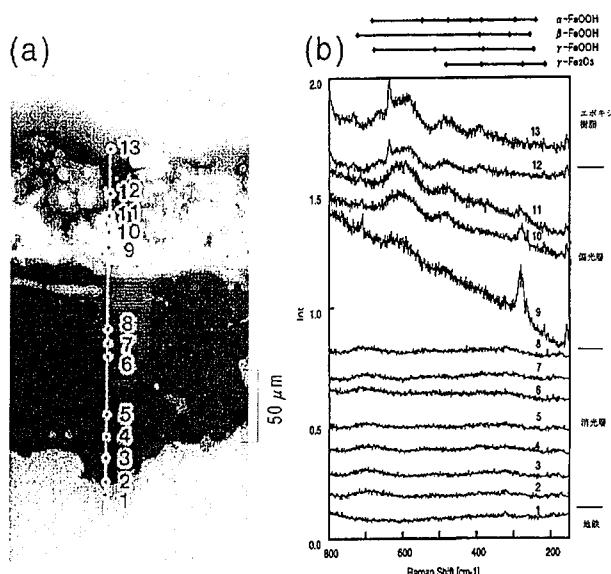


図5 君津市臨海部で9年間曝露腐食させた3Ni系鋼に形成されたさび断面のレーザーラマン分光分析結果

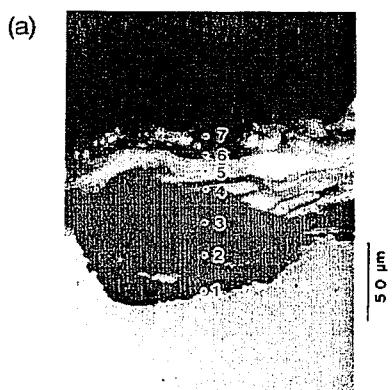


図6 相模原市で35年曝露腐食させた耐候性鋼に形成されたさび断面のレーザーラマン分光分析結果

縮しており、地鉄より濃度が高くなっていることが分かる。一方、Cl⁻は外層からは検出されるが、内層にはほとんど認められない。Niが濃化した内層さびへのCl⁻の侵入が抑制されている可能性が示唆される。

3.4 3Ni系鋼のさび構造とその耐食性機構

3Ni系鋼に形成されるさびは、従来耐候性鋼をマイルドな環境に曝露させた際に形成されるさび構造と同じく、偏光顕微鏡において消光する内層部と橙色に偏光する外層部の2層構造となっていた。さび内層は、レーザーラマン分光分析でははっきりとしたピークが認められず、非晶質もしくは結晶性の低いさび粒子で構成されているものと考えられる。ピークが認められなかったことについては、個々のさび粒子が非常に微細であることも考えられ、さび粒子が非晶質かどうかについては、今後他の解析手法等によりさらに検討する必要があるが、TEM観察において微細粒子が凝集していたことから、いずれにしても緻密で密着したさびが形成されているものと推察される。

またNi含有鋼の特徴として、内層さびにNiが濃化すること、内層さび粒子の粗大化が抑制されること、Cl⁻のさび内層部への侵入が

抑制されることがTEM観察やEPMAによる元素分布分析より明らかになった。内層さび粒子の粗大化抑制及びCl⁻のさび内層部への侵入抑制については、ともに内層に濃化したNiによる効果であると考えられるが、さび粒子の粗大化抑制については、Niの直接的な効果によるのか、あるいは例えば、NiがCl⁻の内層さびへの侵入を抑制しているためにさび内層ではCl⁻の影響を受けず、さび粒子の粗大化が抑制されたためか等、様々な機構が考えられる。

さび形成機構及び耐食性発現機構については、今後さらに各種分析、解析により検討していく必要があると考えられる。いずれにしても3Ni系鋼は、高Cl⁻環境下においてもさび内層部に緻密な密着したさびを形成し、大気から地鉄を保護するため優れた耐候性を示すものと考えられる。

4. 使用性能

以上の基礎検討にもとづいて海浜耐候性鋼の基本組成をC-Si-Mn-0.4%Cu-3%Ni-Cr-free系とし、SMA490CW相当鋼及びSMA570WQ相当鋼を工場試作した。工場試作では、転炉出鋼、二次精錬、鋳造、スラブ精製、再加熱、厚板圧延、熱処理(SMA570WQ)のプロセスにより、9、25、40mmの厚板を試作し、各種特性評価を行った。

表1に開発鋼の化学組成を、表2に開発鋼の母材の機械的性質を示す。いずれもSMA490CWとSMA570WQのJIS規格値を満足している。特に母材韌性はNi含有量が多いことにより、従来の耐候性に比較して良好である。継手性能評価の例として、SMA570WQ級の本開発鋼についてのサブマージアーク溶接(SAW)で、入熱5kJ/mmの場合の継手試験結果を表3に示す。継手強度、韌性とともにSMA570WQとして十分である。また、炭酸ガス溶接、手溶接でも良好な継手性能を示している。これは、本鋼材が低C化して溶接割れ感受性指数(Pcm)を低く抑えているためである。なお溶接材料は、継手部の海浜耐候性を考慮して3Ni-0.3Cu-0.02Cr系とし、母材とほぼ同等の成分とした。以上の使用性能結果により、本開発鋼は橋梁用鋼材として十分使用可能なものであると結論できる。

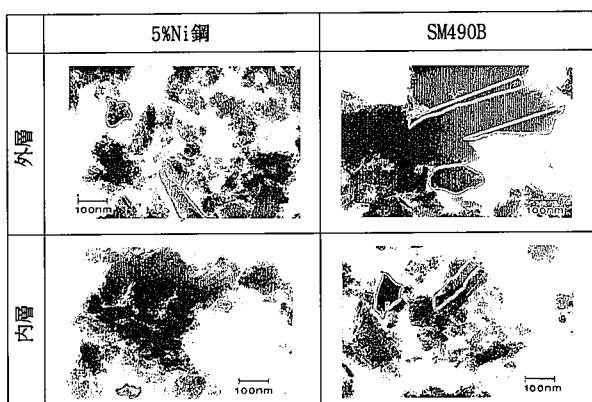


写真3 沖縄で1年間曝露させた5%Ni鋼とSM490Bに形成されたさび粒子のTEM観察

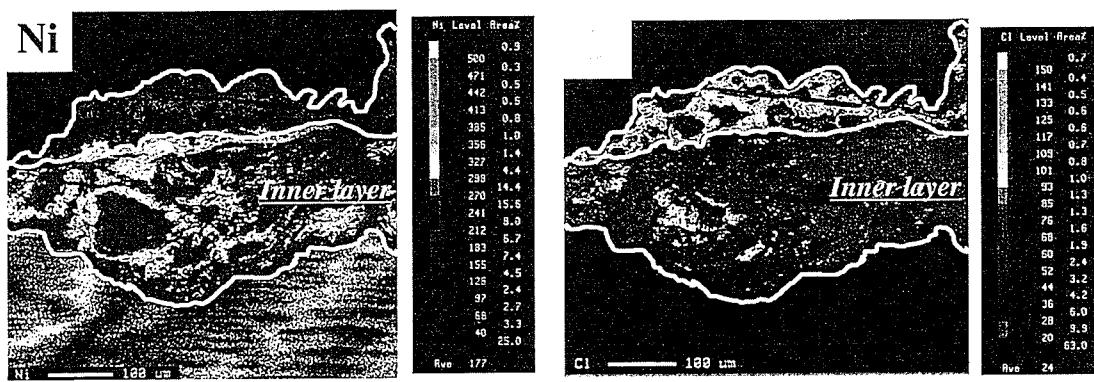


図7 君津市臨海部で9年間曝露腐食させた3Ni系鋼に形成されたさび断面のEPMAによる元素分布分析

表1 開発鋼の化学組成

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	V	Cr	Pcm*
SMA490CW相当	0.10	0.20	0.61	0.006	0.002	0.40	3.07	—	0.02	0.21
SMA570WQ相当	0.09	0.19	1.33	0.004	0.002	0.38	2.97	0.02	0.02	0.33
JIS G 3114	≤0.18	0.15/0.65	≤1.40	≤0.035	≤0.035	0.30/0.50	0.05/0.30	—	0.45/0.75	

* : Pcm=C+Si/30+Mn/20+Cu/20+Ni/60+Cr/20+Mo/15+V/15+5B

表2 開発鋼の機械的性質

規格	板厚 (mm)	引張試験			シャルピー衝撃試験	
		降伏点 (N/mm ²)	引張強度 (N/mm ²)	伸び (%)	試験温度 (°C)	吸収エネルギー (J)
SMA490CW	開発鋼 9	439	531	28	0°C	163*
	25	405	512	26	0°C	230
	規格 ≤16	≥365	490-610	≥15	0°C	≥47
	≤40	≥355	490-610	≥19	0°C	≥47
SMA570WQ	開発鋼 25	590	670	29	-5°C	279
	40	599	666	29	-5°C	310
	規格 >20	≥450	570-720	≥20	-5°C	≥47

*: 5mm厚サブサイズ

表3 溶接条件及び継手試験結果(SMA570WQ相当鋼)

板厚	溶接条件					継手引張強度 (JIS 1A)	溶接金属強度 (N/mm ²)	継手シャルピー衝撃試験			
	開先	溶接法	溶接 材料	電流 (A)	電圧 (V)			降伏強度 (N/mm ²)	引張強度 (N/mm ²)	試験温度 (°C)	吸収エネルギー 溶接金属溶融線 1mm 3mm
40mm	X開先	潜弧溶接	Y-3Ni	850	36	50	672	526	664	-5	148 156 306 317

5. 結 言

従来の重塗装仕様でかつ10年ごとに塗り替える環境負荷の大きな方式から環境に優しい方式に変えるべく、全ライフサイクル中無塗装で使用でき、かつトータルメンテナンスコストの低減を図り、耐候性鋼の適用限界を超える高飛来塩分環境でも緻密な密着したさびを形成し無塗装使用可能な鋼材を開発した。海浜耐候性向上には3%程度のNi添加とCrを無添加とすることが有効であることが9年間の長期曝露試験で確認された。開発した海浜耐候性鋼の使用性能を評価した結果、橋梁用鋼材として十分な特性を有していることが明らかとなった。本鋼材はすでに実橋梁への適用が開始されており今後海浜耐候性鋼の適用限界の明確化や海浜耐候性鋼の特性を生かした構造の検討等、利用技術がさらに進むものと考えられる。

参考文献

- 建設省土木研究所、鋼材倶楽部、日本橋梁建設協会：耐候性鋼の橋梁への適用に関する共同研究報告書(XX). 88号, 1993, p.1
- 宇佐見, 田辺, 山本, 間渕, 井上: 第41回腐食防食討論会講演集, 松山, 1994-10, 腐食防食協会, p.349-352
- 宇佐見, 富田, 田辺, 斎藤, 増田: 材料とプロセス, 11, 452(1998)