② 橋梁用耐候性鋼材*

清 水 義 明**

Weathering Steel for Bridge Use*

by Yoshiaki SHIMIZU**

キーワード：耐候性鋼材，橋梁，さび層，安定化处理

1. は じ め に

ASTM が実施した大規模な暴露試験研究成果を背景とし、低合金系耐候性鋼が商品として世に出たのは、U. S. Steel 社（米）が 1933 年に開発した「COR-TEN」を嚆矢とする。耐候性鋼は、橋梁や車両など構造部材の軽量化および高張力化のニーズに基づき米国において誕生した。

我が国において最初に市販された耐候性鋼は、堀川の解説¹⁾によると、1957 年の Cu-P 系低合金鋼「Cuploy」であると言う。その後、耐候性鋼は、車両、建材、容器、産業機械など各種工業分野に適用された来だが、今日、耐候性鋼材に対する最大の販路は、橋梁用途にある。

図 1 は、国内の橋梁建設に使用された耐候性鋼材重量の経年変化を示す²⁾。橋梁向け耐候性鋼材は、年々増加傾向にある。ところで、コンクリート橋を含む全橋梁に使用される鋼材重量は、年間およそ 150~160 万 t に達する。他方、鋼製橋梁に使用される鋼材重量は年間 80 万 t 程度であり、これに占める耐候性鋼材の割合は 5% 程度である。使用量に比べて耐候性鋼材が着目される理由は、橋梁建設などインフラ投資に対する社会情勢の変化によるところが大きい。すなわち、橋梁寿命を 50 年程度と考えると、図 2 に見られるように戦後建設された橋梁の多くは、来世紀初めに更新時期を迎える。一方、低経済成長期を迎え公共事業投資は、飽和から減少に向かうと予想されている。さらに、高齢化社会の到来および 3K 忌避の風潮など橋梁建設に関わる労働需給は逼迫す

ると思われる。従って、橋梁設計は、LCC (Life Cycle Cost) ミニマムの立場から見直さざるをえない状況にある。最近、建設省土木研究所が提案した「ミニマムメンテナンス橋梁」のコンセプト³⁾は、この間の事情を良く説明している。

耐候性鋼の JIS は、1960 年代末に制定されたが、数次の改正を経て表 1 に示す内容に整備された。国内に流通する耐候性鋼材は、2 種類の成分系に分かれる。1 種類は耐候性を重視した高 P 系の材料であり、適用板厚に規制がある。他方は鋼材の溶接性に配慮し P 含量を低下させた成分系である。溶接構造用耐候性鋼は、さらに裸使用の W 系と塗装使用の P 系とに区分され、Cr, Cu, Ni など耐食成分に種々の上限値が設けられている。少し込み入るが、W 系は安定化处理を含むと記載されている。安定化处理とは、見かけは塗料であるが、緻密なさび層（言うところの安定さび）形成の暁には消滅を期待されているため、塗装に区分されない耐候性鋼特有の表面処理のことである。一般に、耐候性鋼の耐食性は、供用後数年を経て形成される緻密なさび層の作用によると考えられている。供用期間が短く、まだ緻密なさび層が形成されていない耐候性鋼は、さび汁の飛散による周辺の汚染が懸念される。安定化处理の主な目的は、緻密なさび層が形成されるまでの期間、さび汁飛散を防止することにある。後に触れるが、安定化处理は、耐候性鋼の緻密なさび層形成を促進するとの考え方もある。

尚、耐候性鋼の開発および耐食性研究の経緯は、最近刊行された叢書³⁾に詳びらかであるので参照されたい。

2. 耐候性鋼の耐食性

図 3 は、鋼の腐食量と暴露期間との関係を模式的示し

*原稿受付 平成 10 年 9 月 7 日

** (株)ジャパンテクノメイト JTM

図1 鋼橋に使用された耐候性鋼材重量の経年変化

図2 老朽化橋梁数の推移

たものである⁵⁾。炭素鋼の腐食量は、暴露経過時間に対し放物線状に増加する。これは、炭素鋼表面に形成されるさび層にも腐食環境を遮断する多少の機能が備わっており、若干ではあるが腐食抑制作用を示すためである。一方、ある期間の暴露を経た耐候性鋼の腐食速度（腐食量/時間）は、ほぼ無視しうる程度にまで低下する。すなわち、図のB'点以降における炭素鋼の腐食速度 α' は、経時的に減少するが無視しうるほど小さくなら

ない。これに対しB点以降における耐候性鋼の腐食速度 α は、限りなくゼロに近い。数年の助走期間を経てゼロに近い腐食速度 α を示すことが耐候性鋼の際だつ特徴である。

耐候性鋼の腐食速度 α がゼロに近い値を示す理由については、多くの研究者が挑戦したにも関わらず未だ定説をみるに至らない。これまで耐候性鋼の耐食性は、緻密なさび層の性状に関し二通りの方向から検討が試みら

表1 耐候性鋼の JIS 規格

溶接構造用耐候性熱間鋼材 (G3114-88)

単位 %

規格記号	適用板厚	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	備考
SMA 400 W	6.0~50mm	≦0.18	0.15/0.65	≦1.25	≦0.035	≦0.035	0.30/0.50	0.45/0.75	0.05/0.30	Mo, Nb, Ti, V Zr などを含 計 0.1%以下 の範囲にて 添加しても 良い。
SMA 400 P	6.0~50mm	≦0.18	≦0.55	≦1.25	≦0.035	≦0.035	0.20/0.50	0.30/0.55	-	
SMA 490 W	6.0~50mm	≦0.18	0.15/0.65	≦1.25	≦0.035	≦0.035	0.30/0.50	0.45/0.75	0.05/0.30	
SMA 490 P	6.0~50mm	≦0.18	≦0.55	≦1.25	≦0.035	≦0.035	0.20/0.50	0.30/0.55	-	
SMA 570 W	6.0~50mm	≦0.18	0.15/0.65	≦1.25	≦0.035	≦0.035	0.30/0.50	0.45/0.75	0.05/0.30	
SMA 570 P	6.0~50mm	≦0.18	≦0.55	≦1.25	≦0.035	≦0.035	0.20/0.50	0.30/0.55	-	

W：裸使用またはさび安定化処理使用、P：塗装使用

高耐候性圧延鋼材 (G3125-87)

単位 %

規格記号	適用板厚	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Ni	備考
SPA-H	≦16 mm	≦0.12	0.25/0.75	0.20/0.50	0.07/0.15	≦0.04	0.25/0.60	0.30/1.25	≦0.65	板厚 6mm 超、Mn≦0.6
SPA-C	0.6~3.2 mm	≦0.12	0.25/0.75	0.20/0.50	0.07/0.15	≦0.04	0.25/0.60	0.30/1.25	≦0.65	

SPA-H：熱延鋼板、鋼帯および形鋼、SPA-C：冷延鋼板

図3 耐候性鋼の腐食量経年変化 (模式図)

図4 耐候性鋼さび層結晶構造の経年変化

れている。一つは、連続するさび層の性状に着目するものであり、他の一つは、さび層の不連続部に着目した検討である。連続するさび層の性状については、さびの結晶構造、合成した人工さびの解析など膨大な研究の蓄積があり、現在もなお研究が進められている。他方、さび層の不連続部に着目した報文は余り多くない。さび層の不連続部あるいは欠陥は、ネストに対応していることが多い。以下、これら2方向の研究をそれぞれ「さび層のサイエンス」および「ネストの研究」として簡単に紹介する。

2.1 さび層のサイエンス

「さびサイエンス」は、室蘭工業大学の三澤による造語である。この造語には、鉄鋼が酷使の果て最後にたどり着く「さび」と言う状態を雑巾で扱わず、絹とは言わぬがせめて木綿で扱おうとの心意気が伺え、筆者は気に入っている。

四半世紀前、岡田らは XRD を使い、その後の「安定さび」の議論に大きな影響を与えた研究結果を発表した。すなわち、5 年間の大気暴露により生成した耐候性鋼のさび層を偏光顕微鏡で観察すると内外2層に別れ、消光して見える内層は、定電流還元の手動と合わせ X 線の

に非晶質なスピネル型酸化物であると考察した⁶⁾。さらに、この内層は炭素鋼のそれに比較すると連続性に富み耐候性鋼合金成分である Cu, P, Cr などを多く含むことから、これら非晶質層の存在が耐候性鋼の腐食反応を抑制していると推論した。最近、三澤らは、顕微レーザーラマン分光分析を用い、大気暴露 26 年を経た耐候性鋼のさび層を解析し、耐候性鋼の緻密なさび層の本質をなす構造は、サイズが数 nm の微細なクロム置換ゲーサイト { $\alpha-(\text{Fe}_{1-x}, \text{Cr}_x)\text{OOH}$ } であると結論した⁷⁾。さらに、緻密なさび層の形成過程を3段階に分け、図4に示すさび安定化チャートを発表した。オキシ水酸化鉄の生成自由エネルギー変化に対応させながら緻密なさび層の主構造が、最も化学的に安定なクロム置換ゲーサイトに落ち着くとの説明は説得力がある。しかし、クロム置換ゲーサイトが形成される以前に発現する耐候性鋼の腐食速度低下現象、とりわけ Cr 以外の主要添加元素である Cu や P などの役割が、十分に説明されている訳ではない。

2.2 ネストの研究

Chandler ら⁸⁾は、英国の工業地帯に暴露した軟鋼の密着さびの下に可溶性硫酸第一鉄の集団 (ネスト) を認めた。ネストの下は鋼は、酸化物に覆われておらず腐食の

図5 オートラジオグラフを用いた炭素鋼および耐候性鋼のネスト分布の経時変化(×4.25, 黒変した部分がネストを示す)

アノード反応が進行する⁹⁾。松島ら¹⁰⁾は放射性 SO_4^{2-} を用い、腐食反応の進行につれて硫酸根 (SO_4^{2-}) がネスト部に移動すること、また硫酸根を含むネストの分布は経時的に変化し、耐候性鋼におけるネスト分布密度の減少程度は、炭素鋼より大きいことを図5の如く示した。さび層の欠陥に対応するネストの活性減少が耐候性鋼の腐食速度の低減に対応しているとの考えは、暴露数年を経た耐候性鋼の腐食反応をアノード支配であると見るが、さび層の保護性の議論と必ずしも矛盾するものではない。

鋼材の大気腐食を考えるにあたり重要な問題は、腐食のカソード反応の特定である。カソード反応の候補は、酸素および Evans ら¹¹⁾により提唱され鋼の大気腐食の理解を深めたIII価のさびの還元反応である。特にさびの還元反応は、さび層の構造にも影響を及ぼす筈であり、この方面における研究成果の発表が待たれる。最近、水膜下での腐食反応が種々の新しい手法を用い検討されている¹²⁾。さび層の中あるいはさび層/鋼界面のように水が少ない部分における腐食反応の解析は、耐候性鋼の腐食を理解するために有効な情報を与えてくれると期待される。

耐候性鋼の耐食性が、鋼とさび層との境界に存在する緻密なさび層の存在に多くを依拠しているとしても、休火山を思わせる緻密なさび層下のネストは、3節に述べる塩化物環境に耐える低合金鋼の成分系の影響を含め検討する必要がある。

2.3 さび層の安定化

筆者の知る限りさび層の安定化について、明確な定義はなく、一部の規格などローカルに流通している概念があるのみである。例えば「さび層が安定化すると耐候性鋼の腐食はとまり、構造物は防食に関しメンテナンスフ

図6 9年間暴露した耐候性鋼の板厚減少量と飛来塩分量との関係

リーの状況になる」などの文脈において使用されている。さびの色、さび粒子の粗さ、さびの形態、さび層のインピーダンス測定、さびの結晶構造など種々のカテゴリーおよび計測手段を駆使して安定さびを定量的に捕らえようとする試みも行われているが、定義の明確ではない現象について万人を納得させる説明を行うことは、なかなか難しい。ところが、橋梁など構造物管理者の立場に立つと、ことは実に深刻である。極端なことを言うと、耐候性鋼を用いて建造された構造物の管理者は、さび層の安定化を確認しない限り、その構造物との縁を切ることが出来ないのである。日本道路公団が建設した耐候性橋梁が未だ試験橋に区分されているのも理由のないことではないのである。一方、ある暴露期間を経た耐候性鋼の腐食速度がほぼゼロと見なしうことは、経験的にほぼ間違いのない事実である。従って、耐候性鋼材をより広範に用いるためには、従来の経緯に顧慮することなく「さび層の安定化」について分かりやすいエンジニアリング的定義を下す必要があると考える。

3. 耐候性鋼と塩分

耐候性鋼は、本来、亜硫酸ガスなど SOX を含む大気環境において耐食性を発揮する鋼材である。昭和40年代後半から、国内の SOX 汚染は、目に見えて改善された。その結果、用途が橋梁に集中するにつれて耐候性鋼に耐食性を期待される環境は、SOX から塩化物に変わった。1980年、建設省土木研究所は、鋼材倶楽部および日本橋梁建設協会と共同し、全国41箇所の橋梁を選び、耐候性鋼の暴露試験を開始した。暴露試験の解析結果に基づき環境の飛来塩分量が 0.05mdd ($\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}$) より小さければ、耐候性鋼材は、留保なく使用できることになった¹³⁾。図6は、暴露9年目を経過した耐候性鋼の腐食量(板厚減少量)と飛来塩分量との関係である。飛来塩分量が 0.05mdd を越えると、層状剥離さびの形成が認められる。層状剥離さびは、さび結晶成分中にマグネタイトが増えると典型的に認められる現象であり、緻密な

さび層の形成を著しく阻害する。

耐候性鋼を使用しうる限界塩分量が決まったため、新しい鋼材開発ニーズが生じた。すなわち、0.05mddより飛来塩分量の大きい環境において使用しうる耐候性鋼である。現在、二通りのアプローチが試みられている。一つは、鋼成分を変えて、飛来塩分量に耐える鋼材を開発しようとするものであり、3%Ni系の海浜耐候性鋼¹⁴⁾と1.2Ni-0.3Mo-0.06P系の海岸耐候性鋼¹⁵⁾の2種類が販売されている。他の一つは、鋼材として従来のJIS材料を用いるがCr₂(SO₄)₃を用いた表面処理を施すことにより、塩化物環境において緻密なさび層を迅速に形成させようとする¹⁶⁾。前者は、これまで開発された耐食性低合金鋼と同様に、使用できる限界塩分濃度などが明確になれば、やがてマーケットによる評価が行われると思われる。後者は、極く短期間に微細なクロムゲートサイトを形成させる表面処理である。これが従来の安定化処理と大きく異なる点は、本処理が緻密なさび層の主体であるクロムゲートサイトの形成を促進させる点にある。市販されている従来の安定化処理は、イオン透過抑制に関するバイポーラーメカニズム¹⁷⁾を用いた説明はあるものの、緻密なさび層の形成促進を謳ったものはない。これに対し件の表面処理は、長時間を要するのが常識である鉄水和物の転移や熟成を短時間に行うメカニズム、緻密なさび層の形成を示すパラメーター、人工的とは言え腐食反応の結果として欠陥の少ないさびを生成する機構など未解明の点は多いが、鋼材表面処理として新しい概念を含むため、注目を集めている。

本節に紹介した塩化物環境において耐食性を示す鋼材および表面処理は、まだ評価が確立しておらず、今後の使用実績に待つところが多い。

4. おわりに

LCC ミニマムの観点から、橋梁用材料として見直されている耐候性鋼について簡単な紹介を試みた。本文中では、釈迦に説法を恐れ敢えて触れなかったが、耐候性

鋼溶接については、JISに規定があり、格別に技術上の問題のないことを付記する。

耐候性鋼材は、飛来塩分や融雪塩などをソースとする塩化物環境における耐食限界の把握、「さび安定化」のエンジニアリングの再定義、さび安定化新技術の評価などを中心に議論が続くと思われる。経済性および安全性を見越した耐食材料の選定は、さびサイエンスを含む多くの分野の人が関わり、共通解に落とし込む作業である。行きずまりの見える「さび安定化」の考え方が、広い立場から再整理されることを希望する。

参 考 文 献

- 1) 堀川一男：金属表面技術，34，529（1983）
- 2) （社）日本橋梁建設協会無塗装橋梁部会提供資料
- 3) 建設省土木研究所構造橋梁部刊：ミニマムメンテナンス橋（1995）
- 4) 例えば，（社）腐食防食教会編：第4回 技術セミナー 資料「耐候性鋼のさび層の現状と課題」（1994），松島 巖：低合金耐食鋼，他人書館（1995）
- 5) B. Brauns & U. Kalla: Stahl & Eisen: 85, 406 (1965)
- 6) 岡田秀弥，細井祐三，湯川憲一，内藤浩光：鉄と鋼，55, 355 (1969)
- 7) 三澤俊平，山下正人，松田恭司，幸英昭，長野博夫：鉄と鋼，79, 69 (1993)
- 8) 久松敏弘：朝倉書店刊：「鉄鋼腐食科学」第3章大気腐食，（1972）p 148～161
- 9) H. Schwarz: Werks&Korr., 16, 208 (1965)
- 10) I. Matsushima & T. Ueno: Corrs. Sci., 11, 129 (1971)
- 11) U. R. Evans: Corrs. Sci., 9, 813 (1969)
- 12) 例えば，西方篤，R. P. VeraCruz，水流徹：第135回春季鉄鋼協会（1997. 10）CCTを用いたステンレス鋼の耐候性試験」シンポジウム予稿，および升田博之，山本正弘：ibid.
- 13) 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）」，平成5年3月
- 14) 宇佐見明，富田幸男，紀平寛，都築岳史，田辺康児：材料と環境／98 予稿集，p 65 B-114 (1998)
- 15) 田中賢逸，西村俊弥，鈴木伸一：材料とプロセス，vol. 10 No. 6 329 (1997)
- 16) 幸英昭，岸川浩史，長野博夫：材料とプロセス，vol. 10 No. 6 330 (1997)
- 17) 村尾篤彦，府賀豊文，木田昭夫，松島巖：塗装工学，18 (1983) 246