社会資本の維持管理技術確立のための腐食環境評価

押 川 渡^a^a琉球大学 工学部(〒 903-0213 沖縄県中頭郡西原町千原 1)

Corrosion Environment Evaluation for Maintenance Management of Infrastructure

Wataru OSHIKAWA^a^a Faculty of Engineering, University of the Ryukyus(1, Senbaru, Nishihara-cho, Nakagami-gun, Okinawa 903-0213)

Keywords : ACM Sensor, Relative Humidity, Sea Salt, Corrosion Rate

1. はじめに

鋼構造物は、橋梁、港湾、建築物などの社会資本が主体をなしている。高度経済成長期に建設されたこれらの社会資本も 2020 年代には 50 代を迎え、劣化損傷が多発する危険性が高まってきており、老朽化改修や更新の時期を迎えつつある¹⁾。現在の我が国の財政状況を考慮すると、新設ではなく、補修・補強による延命化によって対処することになりそうである。そのためには、個々の社会資本の劣化状況の把握とその寿命予測および、劣化状況に対応した補修・補強が必要である。鋼構造物の主な劣化要因として、腐食と疲労が挙げられるが、腐食は大きなウェイトを占めている。本稿では、社会資本の維持管理に関して腐食環境評価の観点から概説する。

2. 大気腐食の水膜厚さによる分類

鋼構造物の大気腐食は、水と酸素(溶存酸素)の供給により進行する。水溶液中での腐食では水は十分に存在しているのに対し、溶存酸素の供給が制限される。大気中での腐食はその逆で、酸素は十分あるが水の供給が限られる。大気中で水

分を与えるのは、降雨、結露、および大気中の湿分による目に見えない薄い水膜であり、これに大気中の成分(O_2 , CO_2)および汚染物質(SO_2 , NH_3 , 海塩など)が溶解して電解質溶液を形成する(図 1)。金属表面では気象条件に応じて“乾燥”と“濡れ”が繰り返されるので、水膜としての電解質溶液の量および濃度が気象条件に対応して激しく常に変化するのが特徴であり、それに対応して、腐食の進行と停止が繰り返されることになる。

Tomashov²⁾は図 2 に示すように、大気腐食を金属表面に存在する水膜厚さにより、乾き大気腐食(Dry Atmospheric Corrosion)、湿り大気腐食(Moist Atmospheric Corrosion)、濡れ大気腐食(Wet Atmospheric Corrosion)に分類した。すなわち、乾き大気腐食(水膜厚さ: 10 nm 以下)では、水膜が薄く電解質として働かず腐食は起きない。湿り大気腐食の領域(水膜厚さ: 10 nm ~ 1 μ m)では、水膜が厚くなるにつれ、これが電解質として作用するようになり、電気化学的な腐食が進行し腐食速度が増加する。しかし、濡れ大気腐食(水膜厚さ:

図 1 水膜形成

図 2 Tomashov による水膜厚さと腐食速度の関係

1 μm ~1 mm)の領域になると、水膜を介しての酸素の拡散が必要になるため、水膜厚さの増加につれ腐食速度が小さくなる。そして、酸素の拡散層の厚さに相当する水膜厚さ(1 mm)以上になると、腐食速度は一定となり水膜厚さに依存しなくなるというものである。Tomashov は、湿り大気腐食と濡れ大気腐食の境界である水膜厚さが約 1 μm で腐食速度が極大になると報告した。これに対し、インピーダンス法や Kelvin 法を利用した測定結果から、数 10 μm から約 100 μm で最大になるとの報告もある^{3)~6)}。乾き大気腐食の領域では、腐食はあまり進行しないことから、実質的に、大気腐食は湿り大気腐食と濡れ大気腐食の領域で起こる現象であると推察される。

3. 海塩が吸湿して形成する水膜厚さの推定

実際の大気環境において金属表面への水の供給は、降雨と結露が主体となる。それ以外には表面に吸湿性の物質、例えば、海塩が付着している場合であり、相対湿度がある限度を超えると吸湿が生じる。海塩はそのほとんどが風に乗って内陸へ運ばれるが、風向、風速、海岸線からの距離、障害物の有無などによって、飛来する量が決定される。海塩以外に問題となるのが、冬季に路面に散布する凍結防止剤がある。凍結防止剤には、NaCl、CaCl₂ および MgCl₂ などの塩化物系が多用される。しかし、散布後に鋼材の腐食に及ぼす影響が厳しいため、酢酸系も利用されている⁷⁾。

飛来海塩量の測定には JIS Z 2382 に規定されているドライガーゼ法、ウェットキャンドル法や土研式がある。いずれもある一定期間に飛来する量を測定しており、必ずしも実際の鋼板上に付着している海塩量(塩分量)と一致しているとはいえない。飛来量も重要ではあるが、むしろ付着量が腐食量と直接関係しており重要だと考えている。

そこで、海塩が付着した場合に吸湿してできる水膜の組成と水膜厚さを、熱力学的に算出した例について簡単に紹介する⁸⁾。海水の組成は NaCl が約 78 %、MgCl₂ が 9.6 % 含まれ、それ以外に MgSO₄、CaSO₄、KCl などが少量含まれている。今、密閉した容器内に飽和溶液を置くと、容器内の相対湿度(RH)と溶液の活量(濃度)が平衡するように、容器内の水分を吸湿あるいは溶液の蒸発が生じ、相対湿度が一定に保たれる。例えば、NaCl は約 RH76 %、MgCl₂ は約 RH33 % で一定になり、それ以上の相対湿度になると、周囲の水分を吸湿し始める。飽和溶液だけでなく、濃度を種々の値に変化させた場合について、平衡する相対湿度を計算すると、塩化物溶液の種類に関係なく、塩化物イオン(Cl⁻)でほぼ整理することができた。この関係を単独塩から、NaCl と MgCl₂ の混合塩(Mg²⁺/Na⁺=0.11)と仮定した海塩の場合へと拡張した場合についても検討し、計算の妥当性が確認された。詳細は文献⁸⁾を参照して頂くとして、その結果を図 3 に示す。塩化物イオン濃度がわかれば、平衡する相対湿度を求めることができる。逆に、相対湿度を決めれば、塩化物イオン濃度、すなわち、付着した塩が吸湿してできる水膜の濃度が決まることを意味している。海塩が吸湿してできる水膜の密度は、塩化物イオン濃度により整理できるので、密度と組成の関係を用いて、水膜厚さが推定可能となる。水膜厚さは、海塩付着量(Ws)が 0.01 g/

図 3 海塩が付着して形成する水膜濃度と水膜厚さの RH 依存性

m² 以上であれば、Ws に比例して増加する。MgCl₂ が潮解する RH33 % から相対湿度の上昇とともに徐々に水膜厚さは厚くなり、NaCl が潮解する RH75 % を超えると、急激に水膜厚さが増加することとなる。例えば Ws=1 g/m² の場合、NaCl が溶解する RH75 % 以上では 3~30 μm であるのに対し、RH75 % 以下では 0.3~0.7 μm に留まる。

要するに、金属表面には周囲の相対湿度に応じて、目に見えないほどの水膜が存在し、相対湿度が高いと水膜厚さは厚くなる。さらに海塩が付着することで、相対湿度に応じて吸湿量が増加する。相対湿度が同じであれば、吸湿してできる水膜の濃度は一定であるので、海塩量が多いほど、水膜厚さは増加することとなる。

4. 環境評価手法

鋼橋の防食技術の一つとして耐候性鋼材を用いる方法がある。耐候性鋼材は、表面に緻密なさび層(保護性さび)を生成することで、腐食を次第に抑制する特性を有している。鋼橋用として JIS G 3114 規格の耐候性鋼(SMA)の無塗装用が一般に広く使用されている。しかし、厳しい腐食環境によっては保護性を十分発揮しない場合もあり、その適用範囲は、海からの飛来塩分量が少ない地域(0.05 mdd 以下)に限定されている⁹⁾。あるいは、離岸距離を提示し、それ以上であれば飛来塩分量測定を実施せずに適用可としている。飛来塩分量の測定期間は、1 ヶ月間とされており、測定場所や方位、季節変動が無視できないことから 1 年間(12 回)測定を行うことを考慮すると、かなりの手間がかかる。一方、新たな現地環境評価手法として耐候性鋼材の腐食減耗量の予測に基づく

検討がなされてきている^{10)~13)}。

耐候性鋼材の腐食減耗予測式は次式で示されている。

$$Y = A \cdot X^B$$

ここで、A 値は $X = 1$ (年)とした時の腐食減耗量 Y 値に相当し、局部環境腐食性指標と呼ばれる。B 値はさびの保護性の上昇に伴う腐食速度低減の度合いの逆数に相当することから、 $1/B$ 値を保護性さび形成効果指数と呼んでいる。全国 41 橋の桁下暴露試験データ^{14,15)}より、A 値と B 値の関係が定式化され、A 値がわかれば、B 値の推定が可能となった。1 年間の腐食減耗量を測定すれば、A 値から B 値が推定でき、経年腐食減耗量が予測できるわけである。したがって、より精度の高い A 値を求めることが要求される。実際上は、ワッペン試験片と称する、40~70 mm の耐候性鋼試験片を原則 1 年以上、実橋梁に直接貼り付ける、あるいは仮設の簡易暴露架台の専用装着板に接着するワッペン式暴露試験で求められている。

5. ACM (Atmospheric Corrosion Monitor) 型腐食センサ

大気環境における鋼構造物の多くは、部材や部位によって腐食環境が異なる場合が少なくない。例えば、鋼 I 桁橋では、外桁や内桁、さらにはスパン中央部や桁端部などの構造部位により腐食環境が異なる。したがって、鋼構造物を適切に維持管理するためには、構造物の架設地点における温湿度、飛来塩分量や風向・風速などのマクロ腐食環境のみではなく、構造部材・部位レベルのミクロ腐食環境を精度良く評価することが重要であると言える。

その方法の一つが前述のワッペン式暴露であるが、腐食状況をモニタリングすることが可能な ACM 型腐食センサ^{16,17)}(以下、ACM センサ)を併用することが多い。

ACM センサの概観を図 4 に示す。基板 Fe (あるいは Zn) 上に絶縁層となる BN ペーストをスクリーン印刷により塗布後、焼成硬化させる。その後、導電性 Ag ペーストを基板との絶縁が保たれるように絶縁層の上に積層印刷し、焼成硬化させる。2 種類の金属が互いに絶縁状態にあるが、ACM センサ上に雨水や結露などの薄い水膜が形成されると、基板 Fe (あるいは Zn) をアノード、Ag をカソードとしたガルバニック電流が生じることとなる。

図 4 ACM センサの概略

ACM センサを大気環境に曝しておく、一般的には、夜間の結露に伴い ACM センサ出力が増大し、日中は気温の上昇および相対湿度の低下により ACM センサ出力も低下する傾向を示す。降雨時には、結露時に比較して 1~2 桁大きな出力となることから、降雨と結露を区別して判定することが可能である。また、得られた ACM センサ出力と腐食速度との間の関係式も提案されている^{18)~20)}。

図 5 は大気環境でのモニタリングにより得られた ACM センサ出力をその時の相対湿度 RH に対してプロットすることで、海塩付着量が推定できることを示した図である。あらかじめ一定量の海塩 ($W_s = 0.0001 \sim 10 \text{ g/m}^2$) を付着させた ACM センサを、30%RH に保持し、5% ずつ上昇させ、90%RH まで上昇後、同様に 30%RH まで下降させた。その際の ACM センサ出力を図 5 の破線で示す(校正曲線)。海塩が付着していない場合、ACM センサ出力は 90%RH でも検出されないが、海塩が付着すると、その量に応じて ACM センサ出力が増大する。図中のプロットは、5 日目までは $W_s = 0.01 \text{ g/m}^2$ 上に分布しているが、期間の経過とともに増加し、 $W_s = 1 \text{ g/m}^2$ まで増加していることがわかる。すなわち、ACM センサ出力と相対湿度から、海塩付着量を推定できることとなる。

以下では、実橋梁における ACM センサによる腐食環境評価を行った例を示す。

図 5 ACM センサ出力から推定した海塩付着量 (W_s) の推移

図 6 センサの設置箇所と設置状況

6. 実橋梁における ACM センサによる腐食環境評価

海岸から約 1 km の距離にある那覇市の実橋梁において、ACM センサを用いた部位別の環境モニタリングを行った。図 6 に示すように、雨に濡れない内桁 G3 桁および外桁 G4 桁を対象とした。G3 桁では、山側(G3M)と海側(G3S)のウェブ面、および下フランジ下面(G3U)にセットした。下フランジ上面海側(G3SF)は上向きにセットした。G4 桁では雨のかかる海側ウェブ面(G4S)を選定した。それぞれの部位に ACM センサ、温湿度センサと鋼板試験片、海塩付着試験片を取り付けた。ACM センサには Fe および Zn めっきを基板とする 2 種類を用い、毎月交換および最長 1 年の長期連続モニタリングした。温度・湿度はセンサ出力とともに 10 分間隔で記録した。また、鋼板試験片は毎月および長期暴露し、回収後の重量減から腐食速度を求めた。毎月および長期の海塩付着量を計測するために、ステンレス鋼板を暴露し、回収後、イオン分析計にて塩化物イオン量を測定し海塩付着量を算出した。

6. 1 海塩付着量と腐食減耗量

毎月の部位別の海塩付着量は、雨に濡れない内桁の G3S, G3M, G3U は非常に小さく、約 20 mg/m^2 程度であった。G3SF は G3 桁下フランジ上面に設置している影響もあり、毎月 100 mg/m^2 を超えていた。それに対し、雨のかかる外桁の G4S では 9 月の台風時には 100 mg/m^2 を超えたが、それ

以外の月では 40 mg/m^2 以下と多くなかった。降雨の洗浄作用を受けるためである。長期の付着量は、図 7 (a) に示すように内桁(G3U, G3M, G3S)では暴露期間とともに増加する傾向にあり、海側、山側の影響は小さい。これは設置環境が周囲をビルに囲まれているためと考えられる。下フランジ上面 G3SF では、最も多く付着しており、約 $500 \sim 800 \text{ mg/m}^2$ と高い値を維持している。外桁の G4S は、ほとんど変化がなく、 100 mg/m^2 でほぼ一定であり、この値は中田らの報告ともほぼ一致している²¹⁾。鋼板の腐食減耗量は、月ごとに異なっており、台風の通過した月は G4S の腐食量が大きい、それ以外の月では、下フランジ上面の G3SF が大きかった。内桁であるのでほとんど雨に濡れないことを考慮すると、海塩付着量の影響が大きいといえよう。温度と湿度を各部位で計測したが、外桁と内桁での違いはあるものの、内桁の位置による違いはほとんどなかった。外桁の G4S の腐食量が内桁とさほど変わらないのは、海塩付着量が多いものの、風の影響を受けて乾燥しやすいことや、日中の気温の上昇およびそれに伴う湿度の低下などが関与しているものと考えられる。

図 7 (b) に腐食減耗量の推移を示すが、短期の腐食減耗量の順列とはほぼ同様であった。下フランジ上面の G3SF が初期から大きく、外桁の G4S は 11 月から 3 月の冬場には増加傾向が小さいが、それ以降、急激に増加して、 0.025 mm となった。試験片には炭素鋼を用いたので、耐酸性鋼であれば、さらに腐食減耗量は小さくなることが予想される。以上のように、海塩付着量が多い部位で腐食減耗量も大きくなるのがわかる。

6. 2 ACM センサ出力

基板が Fe の ACM センサは、耐久性が低下するため、毎月新品と交換が必要とされているが、内桁では濡れにくいことから長期間の連続モニタリングも行った。その結果を図 8 に示す。海塩付着量および腐食減耗量が小さかった内桁(a)では、ほぼ同じ出力傾向にあり、 $0.1 \mu\text{A}$ を超えることがわずかしかなかった。得られた ACM センサ出力から計算された腐食速度は 0.016 mm/y であり、実測値とほとんど一致した。また、海塩付着量および腐食減耗量の大きかった下フランジ上面 G3SF (b) のセンサ出力はかなり変動が大きいことがわかる。同様に降雨の影響をうける G4S (c) の ACM センサ出力も大きい。G4S は降雨の影響を受けて、センサ櫛部の劣化が激しく、期間の経過とともに不安定となった。ただし、基板が Zn の ACM センサ出力は 1 年の継続したモニタリングにも有効であった。G3SF の ACM センサ出力から得られた腐食速度は 0.056 mm/y であり、実測値 0.024 mm/y よりも 2 倍程度大きな値を示した。ACM センサ出力から腐食速度を推定することは可能ではあるが、精度に関してはまだ検討の余地がある。

1 年間の腐食減耗量はワッペン試験片で実測できるのであるから、むしろ、その測定期間中の腐食環境の変化をモニタリングする点に重点を置く方が望ましい。腐食減耗量の値だけでは、腐食減耗量が多い(小さい)のは、降雨、海塩(塩分)のどちらの影響なのか不明になりやすい。腐食環境が突然、変化していないかなど、原因究明の点からも ACM センサによるモニタリングは有効となるであろう。そのためには、特

図 7 実橋梁における海塩付着量(a)と腐食減耗量(b)の推移

図8 ACM センサ出力

に Zn 基板の ACM センサの DATA の蓄積および解析が望まれる。

6. 3 海塩付着恒湿腐食試験

図9に実験室において、一定量の海塩を付着させた普通鋼板を相対湿度を一定に保持した恒湿容器内に1年間保持した場合の腐食減耗量を示す²²⁾。超音波霧化装置を用いて海塩を均一散布し乾燥させ、重量変化により海塩量が既定の値になった試料のみを選別して実験に供した。密閉容器内の相対湿度は飽和塩水溶液を用いることで58%RH, 75%RH, 84%RH, 94%RHにほぼ保持できていた。相対湿度が60%RH以下であれば、海塩付着量の影響はあまり受けず、1年間の腐食減耗量は0.012～0.014mmであった。相対湿度が高く、海塩付着量が多いほど、腐食減耗量は増大し、海塩付着量1g/m²で94%RHに保持した場合、0.065mmで最大となった。3.で述べたように、海塩付着量が多く、相対湿度が高いと水膜厚さは厚くなることから、水膜厚さ関係していると考えられる。海塩量と相対湿度との関係より計算される水膜厚さは約10μmとなる⁸⁾。

耐候性鋼橋梁の腐食減耗量が0.5mm/100年以下を目標とする耐腐食性能レベルIにおいては、局部腐食環境性指標Aのしきい値が0.030mmと提案されている¹¹⁾。本実験では鋼材が普通鋼であること、実環境では温度および湿度の変動があること、水平上向きでの試験のため、腐食生成物の堆積があることなどを考慮すると、直接、比較することはできない。しかし、今後の橋梁の維持管理において海塩付着量の管理レベルをいくりにするのかなど、参考になると考えている。現在、耐候性鋼で同実験を計画中であり、根拠のあるデータの蓄積が必要と考えられる。

図9 海塩付着恒湿腐食試験における腐食速度

7. おわりに

社会資本、主に鋼橋の維持管理技術としての腐食環境評価について概説した。鋼橋の防食方法として最も多いのは、塗装、耐候性鋼および溶融亜鉛めっきである。また、Zn-Al溶射やAl-Mg5%溶射などの金属溶射も採用され、さらに塗装を施す場合もある。いずれも海塩あるいは凍結防止剤の塩分が付着すると劣化が促進される。塩分の管理として、それらの付着量の検出精度向上やガーゼ法に代わる簡単で精度の高い塩分測定方法が求められる。それらが環境評価につながり、維持管理に生かされるものと考えている。また劣化を予測する技術、診断する技術、劣化した材料の補修技術の向上も今後の課題となるであろう。

(Received December 28, 2012)

文 献

- 1) 坂野昌弘 ; 土木学会誌, **95**, (12), 36 (2010).
- 2) N. D. Tomashov ; Atmospheric Corrosion of Metals, p.367 (MacMillan, 1966).
- 3) 細矢雄司, 篠原 正, 押川 渡, 元田慎一 ; 材料と環境, **54**, 391 (2005).
- 4) 西方 篤, 高橋岳彦, 候 保栄, 水流 徹 ; 材料と環境, **43**, 188 (1994).
- 5) 山本正弘, 片山英樹, 小玉俊明 ; 日本金属学会誌, **65**, 465 (2001).
- 6) 山下正人, 土井教史, 長野博夫 ; 材料と環境, **47**, 384 (1998).
- 7) 木村恵子, 曾根真理, 並河良治, 桑原正明, 角湯克典 ; 国土技術政策総合研究所資料 No.412, 8 (2007).
- 8) 押川 渡, 篠原 正, 元田慎一 ; 材料と環境, **52**, 293 (2003).
- 9) (社)日本道路協会 ; 道路橋示方書・同解説, I共通編, II鋼橋編(平成14年3月)
- 10) 三木千壽, 市川篤司, 鵜飼 真, 竹村誠洋, 中山武典, 紀平 寛 ; 土木学会論文集, No.738/I-64, 271 (2003).
- 11) (社)日本鋼構造協会 ; 耐候性橋梁の可能性と新しい技術, テクニカルレポートNo.73 (2006).
- 12) 紀平 寛, 田辺康児, 楠 隆, 竹澤 博, 安波博道, 田中睦人, 松岡和巳, 原田佳幸 ; 土木学会論文集, No.780/I-70, 71 (2005).
- 13) 鹿毛 勇, 塩谷和彦, 竹村誠洋, 小森 務, 古田彰彦, 京野一章 ; 材料と環境, **55**, 152 (2006).
- 14) 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), 第71号(平成4年3月).
- 15) 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), 第88号(平成5年3月).
- 16) 元田慎一, 鈴木揚之助, 篠原 正, 兒島洋一, 辻川茂男, 押川 渡, 糸村昌祐, 福島敏郎, 出雲茂人 ; 材料と環境, **44**, 218 (1995).
- 17) 篠原 正, 元田慎一, 押川 渡 ; 材料と環境, **54**, 375 (2005).
- 18) 押川 渡, 糸村昌祐, 篠原 正, 辻川茂男 ; 材料と環境, **51**, 398 (2002).
- 19) 押川 渡, 佐々木裕也, 篠原 正 ; 第52回材料と環境討論会, 53 (2005).
- 20) 貝沼重信, 山本悠哉, 伊藤義浩, 押川 渡 ; 材料と環境, **60**, 497 (2011).
- 21) 中田潮雄, 森田 大, 辻川茂男 ; 第47回材料と環境討論会, 17 (2000).
- 22) 押川 渡, 山田 学, 中野 敦 ; 材料と環境, **59**, 390 (2010).