

# 耐候性鋼材の腐食損傷部での緻密なさび層の自己再生を促す環境遮断材料を用いた補修工法の開発

Development of a repair method using environmental barrier materials for corroded area of weathering steel utilizing the self-healing capability of protective rust layers

岐阜大学工学部社会基盤工学科 准教授 木下幸治

## (研究計画ないし研究手法の概略)

### 1. 研究の背景

申請者らは2019年度より、ラマン分光顕微鏡を用いたラマンイメージングによる41年間大気暴露した耐候性鋼材の緻密なさび層の詳細分析を行い、四半世紀以上長期暴露された耐候性鋼材に見られる地鉄付近にCrを含有した緻密な $\alpha$ -FeOOH層、その層からさび表面までは $\gamma$ -FeOOH層が分布するという緻密なさび層構造・組成分布のイメージ化に成功し、従来の研究で述べられていた仮説を裏づけた(図-1)。その上で、塩化物環境下で異常腐食さびが生成された耐候性鋼材のラマンイメージングに成功し、従来の研究では明らかとされてこなかった $\beta$ -FeOOH層の生成箇所について、鋼地鉄付近の局部的に腐食減耗が大きく、Clが濃化している箇所に $\beta$ -FeOOH層が存在していることを明らかとした。このように蓄積されたさび組成分析結果を基に、環境遮断材料(テープ/シート)下の緻密なさび層の自己再生挙動を明らかとする。

本研究では、異常腐食が生成した耐候性鋼橋梁を対象に、耐候性鋼材のSEM画像解析等を併用したさび層構造・組成分布のEPMA分析による正確な評価に基づき、異常腐食への環境遮断材料(テープやシート)の貼付により環境遮断材料下の緻密なさび層の自己再生を促す新しい補修方法の開発を目指す。

### 2. 試験方法

試験体には、耐候性鋼材であるJIS-SMA, 1%Ni高耐候性鋼(以降, 1%Ni), 3%Ni高耐候性鋼(以降, 3%Ni)の三種類と、比較検討用として普通鋼材であるSM490Aの計四種類を用いた。環境遮断材には、接着剤によりさびと密着することで、さびを密閉する環境遮断シ-

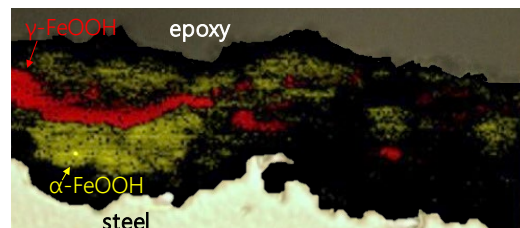


図-1 41年間暴露した耐候性鋼材試験片の地鉄付近のさび組成分布

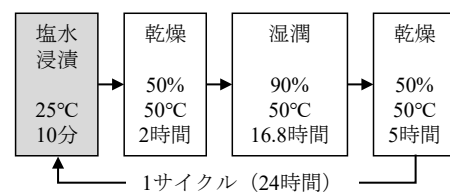


図-2 乾湿繰返し腐食促進試験サイクル



(a) 環境遮断シート



(b) 環境遮断テープ

図-3 環境遮断材貼り付け手順

トと、ガス透過性を有し、伸び率 600%と酸素および水分の供給，膨れさびを許容する環境遮断テープの二種類を用い，比較検討を行った．これらと塗膜について，酸素透過性，水蒸気透過性を比較すると，環境遮断シートが最も小さく，次いで塗膜，環境遮断テープとなる．試験体サイズは 50×50×12 mm とした．試験体数は各鋼種で環境遮断シートに 6 体，環境遮断テープに 6 体，比較検討用の裸仕様に 2 体ずつの計 56 体とし，質量増加量計測および断面分析に供した．

はじめに，塩化物環境下での異常腐食なさを生成させるため，図-2 に示す乾湿繰り返し腐食促進試験を 36 サイクル行った．36 サイクル経過後，異常なさびの生成を確認し，各鋼種の 1 試験体を比較のため裸仕様のままとし，残りの試験体は環境遮断シートを貼付した上で促進試験を継続した．図-3 に各環境遮断材の貼り付け手順を示す．環境遮断材は試験体との密着性を高めるために，容易に落ちるさびをワイヤブラシによって除去したのちに貼り付けた．環境遮断シートは変性シリコン系接着剤を用いて貼付し，環境遮断テープは直接貼付した．なお，環境遮断シートでは 104~276 サイクル経過時に，環境遮断テープ試験体において，140 サイクル前後に，写真-1，写真-2 に示すように一部試験体の環境遮断材に破損が生じた．環境遮断シート試験体では，腐食の進行に伴うシート下の腐食生成物の膨れによりシートの追従性が限界に達し，シートが変性シリコン系接着剤から剥離した．これは，1%Ni 高耐候性鋼の試験体 1 体を除くすべての試験体にて確認され，試験体によっては環境遮断シート下の変性シリコン系接着剤に破損が生じた．剥離および破損が生じた試験体について，補修は行わず試験を継続した．環境遮断テープ試験体では，一部試験体の角部に破れが発見されたため，142 サイクル経過時に全ての環境遮断テープ試験体の補強を行った．



写真-1 環境遮断シート剥離箇所

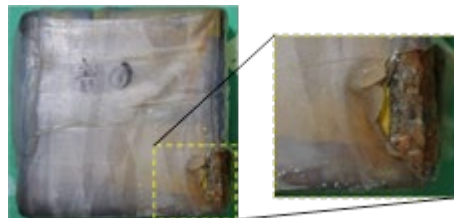
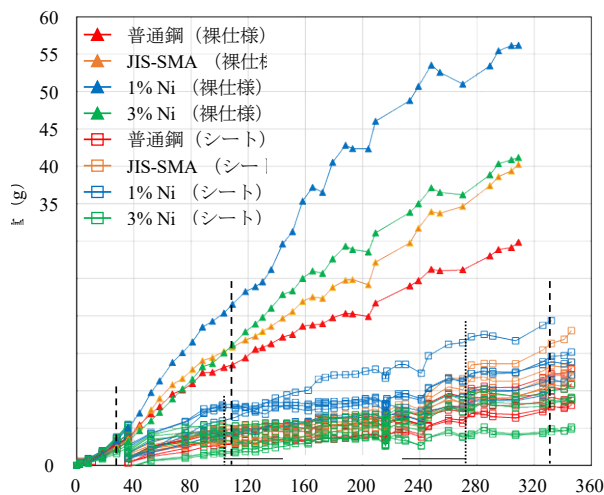
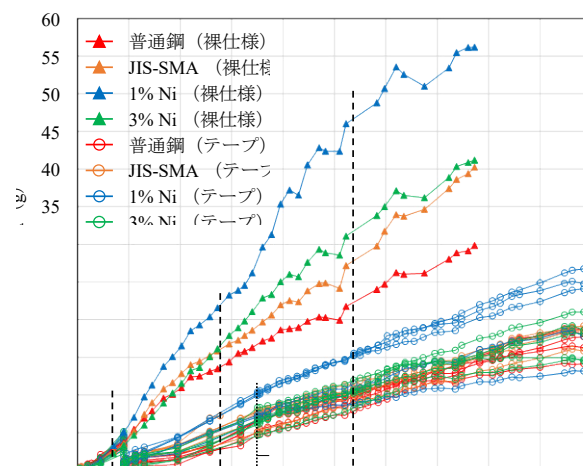


写真-2 環境遮断テープ破れ箇所



(a) 環境遮断シート



(b) 環境遮断テープ

図-4 質量増加量

## (実験調査によって得られた新しい知見)

### 3. 試験結果

図-4 に各環境遮断材と裸仕様試験体のサイクル毎の質量増加量を示す。前述の通り、環境遮断材貼付試験体は 36 サイクル時点で表面の容易に落ちるさびをワイヤブラシによって除去しているため、質量増加量が一度減少していることに留意されたい。また、断面分析を実施したサイクル、環境遮断シートに剥離、破損が確認された期間および環境遮断テープを補強したサイクルも併せて記載している。環境遮断材が質量増加量に与えた影響を確認するため、環境遮断シートで最初に剥離が確認された 104 サイクル、環境遮断材を補強した 142 サイクルの各サイクル以前、以降の質量増加量の近似曲線の傾きを図-4 に示す。なお、図中括弧内には、各鋼種の裸仕様の傾きに対する倍率を示しており、裸鋼材はそれぞれ 104 サイクル以前、以降で傾きを算出した。

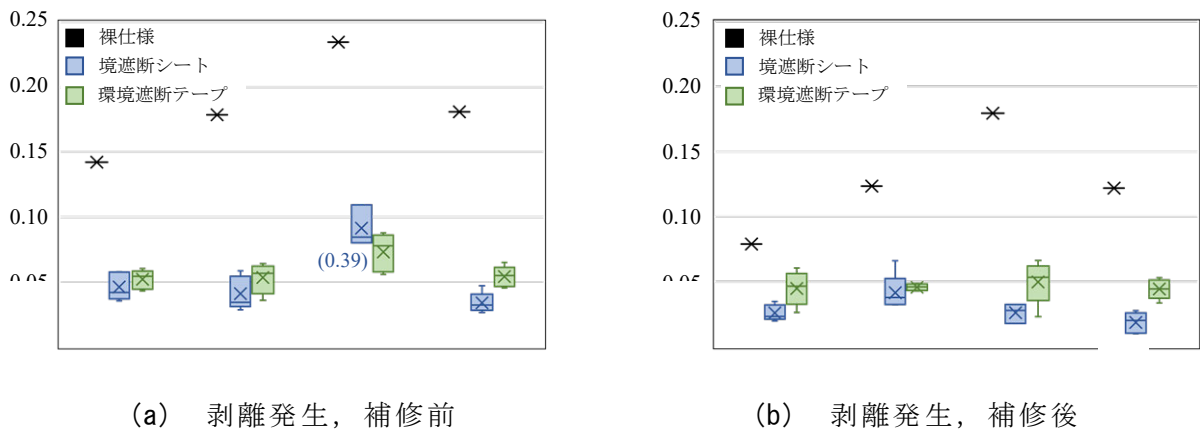


図-5 質量増加量の近似曲線の傾き

図-4 および図-5 より、裸仕様試験体において普通鋼で最も傾きが小さく、次いで JIS-SMA, 3%Ni, 1%Ni 試験体となっており、1%Ni 試験体で最も腐食の進行が速いことが分かる。図-4 より、裸仕様試験体において試験サイクル数の増加に伴い、鋼種によらず質量増加が緩やかになっていることが分かる。環境遮断シート試験体において、シート剥離発生前後を比較すると、剥離後に傾きが大きく増加した鋼種は無く、サイクル数の増加に伴い質量増加が緩やかになっていた。特に 1% Ni, 3% Ni においては、剥離後の裸仕様と比較した傾きが 0.15 倍と最も抑制されていた。環境遮断テープ試験体について、テープ補強前後を比較すると、普通鋼材を除き概ね同程度の傾きを示しており、補修前後でその抑制効果は保持されていた。また、裸仕様に対する低減倍率を鋼種ごとに比較すると、環境遮断シートでは剥離発生前は 3% Ni, 剥離後は 1% Ni および 3% Ni 試験体において、環境遮断テープでは補修前は JIS-SMA および 3%Ni, 補修後は 1% Ni 試験体において最も腐食進行速度が低減していた。

以上より、環境遮断材の貼付により腐食速度を低減することが可能であり、特に 1% Ni, 3% Ni 高耐候性鋼に対しその効果は大きくなっていた。

### 4. さび層断面分析

図-6 に環境遮断材貼付前の 31 サイクル経過時点のさび層断面分析結果を示す。全鋼種について反射電子組成像（以降、COMPO 像）および Cl 元素分布を示し、JIS-SMA ではこれに加えて添加量の多い Cr 元素分布、1% Ni, 3% Ni では Ni 元素分布を併せて示す。ここでは各鋼種 1 体を分析に供した。図中点線で囲まれた範囲は、切断の際に流れ出たさび汁が付着

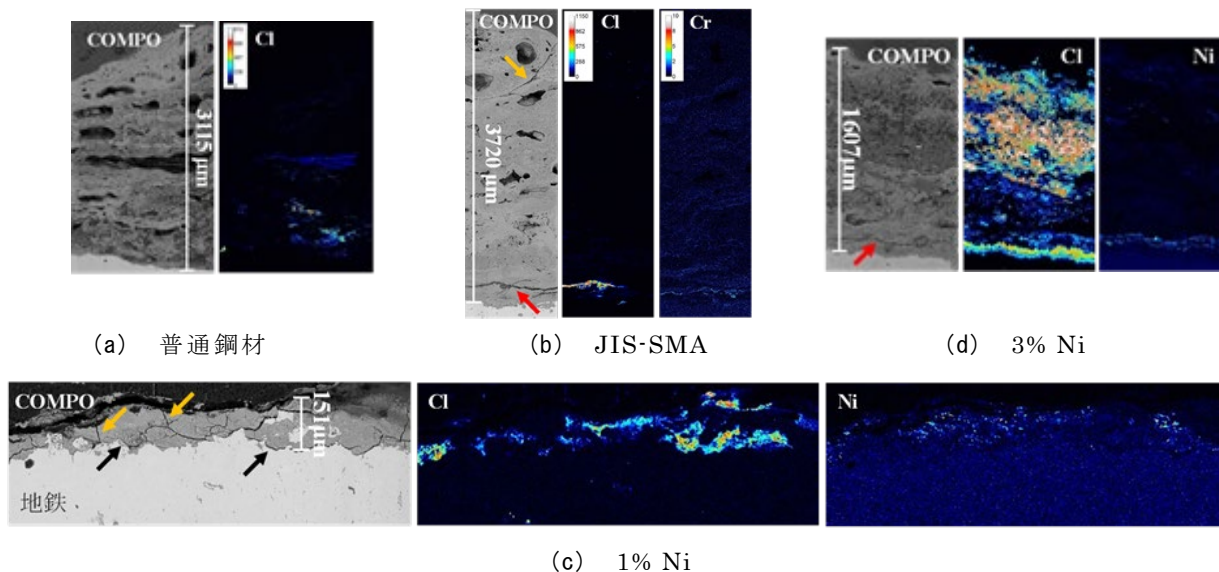


図-6 環境遮断シート貼付後のさび層断面 COMPO 像および元素分布 (111 サ

した箇所を示している。COMPO 像より、全ての鋼種に共通して、地鉄とさび層の界面に約  $2\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$  の水平方向のひび割れが生じていることがわかる (図中黒矢印)。さらに、さび下層で亀甲状のひび割れ (図中青矢印) と縦断方向のひび割れ (図中黄矢印) が入っており、さび上層部は空隙の多い構造であった。また、COMPO 像内に最大さび厚を記載しているが、JIS-SMA で最も大きく、1% Ni、3% Ni、普通鋼の順に小さい結果となった。Cl 元素分布より、全ての鋼種で地鉄界面に Cl が濃縮しており、特に 3% Ni では地鉄界面のひび割れに沿って Cl が濃縮していた。普通鋼、JIS-SMA では、地鉄界面のみならず、流出したさび汁付着箇所、およびさび層中の空隙の多い箇所に Cl が分布していた。図-6 (b) より JIS-SMA において、Cr は地鉄界面およびその上部、かつ Cl とは異なる箇所に濃縮していることが分かる。また、図-6 (c)、(d) より 1% Ni では Ni の分布は検出されなかった一方、3% Ni では地鉄界面およびその上部に層状にわずかに濃縮していた。このように、異常なさびの特徴を示した既往文献と同様に、緻密でないさび層の生成、耐候性鋼材における  $800\mu\text{m}$  以上のさび厚、ならびに Cl の地鉄界面およびさび層全体への分布が確認された。以上より、環境遮断材の貼付前には、すべての鋼種において異常なさびが生成していた。

図-6 に環境遮断シート試験体の 111 サイクル、332 サイクル経過時のさび層断面分析結果を示す。ここでは、シート貼付後である 111 サイクルで各鋼種 1 体、シート破損後である 332 サイクルで 1% Ni 試験体を 2 体分析に供した。111 サイクルにおいて、全鋼種について COMPO 像および Cl 元素分布を示し、JIS-SMA ではこれに加えて Cr 元素分布、3% Ni では Ni 元素分布を併せて示す。332 サイクルにおいては、切断時の試験体外観、COMPO 像および Cl 元素分布を示す。111 サイクル経過時 (図-6) において、COMPO 像より、普通鋼のさび層は同サイクル時の他鋼種、31 サイクル時の普通鋼と比べても空隙の多い構造となっていた。JIS-SMA、3% Ni では、地鉄界面ではなくその上部にさび層横断方向にひび割れ (図-6 (b)、(d) 中赤矢印) が発生しており、JIS-SMA ではこの横断ひび割れ下の地鉄界面に緻密なさび層が分布していた。一方、1% Ni では地鉄界面にひび割れが入っており (図-6 (c) 中黒矢印)、さび表層からの縦断方向のひび割れ (図中黄矢印) と繋がり連続したひび割れを形成していた。最大さび厚は JIS-SMA で最も大きく、普通鋼、3% Ni、1% Ni の順に小さくなっ

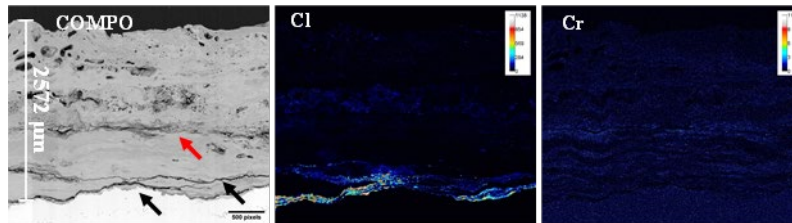


図-7 環境遮断テープ貼付後のさび層断面 COMPO 像および元素分布  
(111 サイクル経過時, JIS-SMA)

ており, 1% Ni では特に小さい  $151\mu\text{m}$  となった.

Cl 元素分布より, 普通鋼では地鉄界面ではなく, 界面より  $350\mu\text{m}$  程度上部と, さび層中部の大きな空隙部分に濃縮して分布していた. JIS-SMA ではひび割れ部にのみ濃化していた一方で, 1% Ni ではひび割れおよびその周辺のさび層中に, 3% Ni では横断ひび割れ下部の地鉄界面と, さび層上部に広く分布していた. 図-6(b)より JIS-SMA において, Cr は横断ひび割れ部ではなくその下部に層状に濃縮しており, さび層内の空隙の無い箇所にも薄く分布していることが分かる. また, 図-6(c)より 1% Ni において, 31 サイクル時点では検出されなかった Ni がさび層表面に, 図-6(d)より 3% Ni では地鉄界面上部の横断ひび割れに沿って層状に濃縮していた.

図-7 に環境遮断テープ試験体の, 111 サイクル, 215 サイクル経過時のさび層断面分析結果を示す. ここでは, テープ貼付後である 111 サイクルで JIS-SMA 試験体 1 体, テープ補強後である 215 サイクルで各鋼種 1 体を分析に供した. 111 サイクルの JIS-SMA について, COMPO 像, Cl および Cr 元素分布を示す. 215 サイクルにおいて, 全鋼種について COMPO 像および Cl 元素分布を示し, JIS-SMA ではこれに加えて Cr 元素分布, 1% Ni, 3% Ni では Ni 元素分布を併せて示す. 図-7 より, 111 サイクル経過時の JIS-SMA のさび層は, 31 サイクル経過時と同様に, 地鉄界面およびその上部に厚さ  $15\mu\text{m}$  程度の水平方向のひび割れ (図中黒矢印) が発生していた. これらの上部には, 厚さ  $570\mu\text{m}$  程度の緻密なさび層が生成していた. 緻密なさび層上部には, さび層横断方向のひび割れ (図中赤矢印) があり, その上部は厚さ約  $1500\mu\text{m}$  の空隙の多い密度の低いさび層が生成していた. これより, 横断方向のクラックより上層の低密度さび層は環境遮断テープ貼付前に生成されたさび層であり, 下層の緻密なさび層は環境遮断テープ貼付後に生成されたさび層であると考えられる. また, Cl は地鉄界面のひび割れに沿って濃化しており, Cr はさび層中部の横断ひび割れに沿って濃化していた.

## 5. 本研究の成果

以下に本研究で得られたこれまでの成果を示す.

- 1) 質量増加量の計測結果より, 環境遮断材の貼付により裸仕様と比較して, 環境遮断シートで  $0.15\sim 0.39$  倍, 環境遮断テープで  $0.28\sim 0.57$  倍に質量増加の傾き, すなわち腐食速度を低減することが可能であった. 特に 1% Ni, 3% Ni 高耐候性鋼において, その効果は高くなった.
- 2) さび層断面分析の結果, 環境遮断シート貼付後も Cl の地鉄界面への濃縮, および破損分からのさび層全体への侵入が確認された. 一方で, Cl が濃縮しているにも関わらず, 耐候性鋼材試験体において, さび厚の増加が抑制された上で緻密なさびの再生成が確認さ

れた。

- 3) 環境遮断テープ貼付および補強により、Clのさび層全体への侵入は確認されず、地鉄付近への濃縮のみ観測された。貼付後も5000 $\mu\text{m}$ を越える大きなさび厚となった一方、地鉄から約2100 $\mu\text{m}$ ～4000 $\mu\text{m}$ は緻密なさび層が生成されており、緻密なさびの再生成が確認された。
- 4) 以上より、環境遮断シートでは腐食速度を低減させさびの成長を抑制することにより、環境遮断テープではClの侵入を防ぎながらある程度腐食を進行させることにより、緻密なさび層の再生成を可能としたと考えられる。

なお、本試験において各サイクルにつき一試験体の分析と数が限られていること、および試験途中での環境遮断材の破損が発生したことから、更なる分析結果の蓄積が望まれる。

#### ( 発 表 論 文 )

- 木下幸治，蓮池里菜，馬場梨瑛，他：環境遮断材貼付による耐候性鋼材異常腐食部の緻密なさび層の再生成を促す補修法の提案，査読付き論文集に投稿予定。