

(技術資料)

海浜・海岸耐候性鋼板および長曝型塗装用鋼板の開発

中山武典(工博)*・湯瀬文雄*・川野晴称**・大江憲一**・安部研吾***・堺 雅彦***

*技術開発本部・材料研究所 **鉄鋼部門・加古川製鉄所・技術研究センター ***鉄鋼部門・厚板商品技術部

Development of Atmospheric Corrosion-resistant Steel Plates for Unpaint or Paint Use in Chloride Environments

Dr. Takenori Nakayama・Fumio Yuse・Haruya Kawano・Kenichi Ooe・Kengo Abe・Masahiko Sakai

Reduced initial construction and maintenance costs for steel bridges have been widely called for. As a result, new steel plates for bridges are required to have higher weldability levels and better atmospheric corrosion resistance in chloride environments. To these ends, Kobe Steel has researched and developed new steel plates for unpaint or paint use containing Cu, Ni, and Ti (Cr-free), which can be welded with low temperature preheating and/or high heat-input. These new plates, painted or left unpaint, have excellent chloride corrosion resistance characteristics. The effects of Ti addition and Cr removal on the increased corrosion resistance are discussed in greater detail in this paper.

まえがき = 近年、橋梁分野においては、初期建設コストの縮減や維持管理コストの軽減が求められており、最小限の維持管理で最大限の長寿命化をめざす「ミニマムメンテナンス橋」が指向されている¹⁾。このような状況下で、従来の JIS 耐候性鋼板が使用できない海浜・海岸部や凍結防止剤を散布する高塩化物環境でも無塗装(裸)使用が可能な高耐食性鋼板が求められているとともに、塗装が不可欠である腐食性の厳しい環境や都市部などの景観が重視される地域ではトータルライフサイクルコストの低減のため塗装寿命の延長が望まれている。

当社では、ミニマムメンテナンス橋の実現に向けて、従来 JIS 耐候性鋼板の適用指針よりも厳しい腐食環境で無塗装使用あるいは塗装寿命の長期化を実現する新商品の開発に取組み、高溶接性と塩化物環境での高耐食性を兼ね備えた無塗装型海浜・海岸耐候性鋼板(スーパータイコールW)と塗装塗り替え周期の長期化が可能な長曝型塗装用鋼板(スーパータイコールP)を開発・実用化している。以下に、両鋼板の開発の背景を述べるとともに、基本成分設計の考え方と諸特性を紹介する。

1. 開発の背景

ミニマムメンテナンス橋を実現する鋼材として、近年、緻密な保護的さび層の生成により無塗装(裸)使用を可能とする耐候性鋼板が見直されており、その需要は年々増加の一途をたどっている。従来の耐候性鋼板(JIS-SMA)は、普通鋼にCu, Cr, Niなどを微量添加したものであり、そのルーツは塗装寿命を延長する鋼板として1930年代にUS-Steel社により開発されたCor-Ten鋼にさかのぼり、その後、日本国内にも導入され、橋梁をはじめとする実構造物に適用が進んだ。

JIS 耐候性鋼板は前述の添加元素の作用により、鋼材表面に保護的なさび層が経年的に形成され、高耐候性を発現するものであるが、海塩粒子や凍結防止剤などに含まれる塩化物イオン(Cl⁻)が存在すると、緻密な保護性さびの形成が阻害されて腐食が進行する。このため、JIS 耐候性鋼板の無塗装橋梁適用地域には制約があり、建設省土木研究所、(株)鋼材倶楽部、(株)日本橋梁建設協会

の三者共同研究として実施された全国41カ所の道路橋での長期暴露試験評価により、現在、飛来塩分量がNaClに換算したCl量として0.05mdd(mg/dm²/day)以下であることが適用可否の判断基準になっている²⁾。

しかるに、もとよりわが国は四方海に囲まれていることから海岸線に近いところに位置する道路橋や鉄道橋は少なくないことに加えて、1991年にスパイクタイヤが禁止されて以降、高速道路を中心に、凍結防止剤の散布量が飛躍的に増大し、その結果、山間部橋梁などでも腐食環境が厳しくなっている。このため、高塩化物環境下においても、保護性さびの形成が阻害されず、無塗装(裸)使用が可能な耐候性鋼板の出現が望まれている。

またいっぽうで、都市部などの景観が重視される橋梁では普通鋼に塗装が施されるのが一般であるが、塗膜下腐食によるさびの広がりや色あせによる景観劣化のため定期的な塗り替えがおこなわれており、この塗り替え費用がライフサイクルコストを押し上げる要因とされている。ここで、飛来塩分量が0.05mddを超えるような高塩化物環境下でも無塗装(裸)使用に耐える新たな耐候性鋼板や塗装塗り替え周期の長期化を実現する塗装用鋼板が求められ、当社では、従来鋼板との対比で、第1表に位置づけられる海浜・海岸耐候性無塗装用鋼板と長曝型塗装用鋼板の開発をおこなった。

2. 塩化物耐食性向上の考え方

2.1 新成分系設計思想

従来の JIS 耐候性鋼板(SMA)はCu-Ni-Crを基本成分とするが、当社で開発した海浜・海岸耐候性鋼板および塗装用鋼板はいずれも、高塩化物環境下での腐食先端部の腐食性緩和および生成さびの緻密化の観点より、Cu-Ni-高Ti(Crフリー)を特徴成分としている。すなわち、開発鋼板では、一般耐食性確保のためにCu, Niを必須成分としており、塩化物耐食性向上のために、Crをフリー化すると同時にTiを添加している。

予備実験で検証したこれらの作用効果の一例を第1図に示す。第1図は普通鋼(SM400)、従来耐候性鋼(Cu-Ni-Cr)、Cu-Ni-高Ti(Crフリー)鋼について、海浜地区

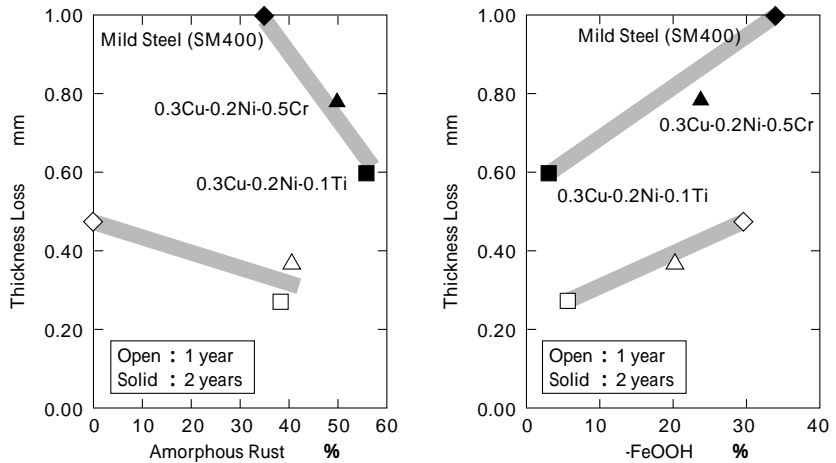
第1表 新鋼板と従来鋼板の適用環境条件比較

Table 1 Comparison of applicable environmental conditions of newly developed steel plates and conventional steel plates

Steels	Environments			Problems
	Rural Regions	Urban Regions	Coastal Regions	
JIS-SM (Mild Steel)	Poor	Chloride Ions	Rich	Repaint Cost
JIS-SMA (Conventional Weathering Steel)	Unpaint Use			Chloride Corrosion
Developed Steel for Paint Use (SUPER TAICOR P)				Paint Use
Developed Steel for Unpaint Use (SUPER TAICOR W)				Unpaint Use

第1図 加古川製鉄所岸壁にて1年および2年間暴露した無塗装(裸)鋼板の板厚減少量と非晶質さびおよび -FeOOH さび分率の関係(週1回5%食塩水散布)

Fig. 1 Relationship between thickness loss and fraction of amorphous rust and -FeOOH of unpainted steels exposed at Kakogawa Work's quay for 1 and 2 years (added 5% NaCl spray once a week)



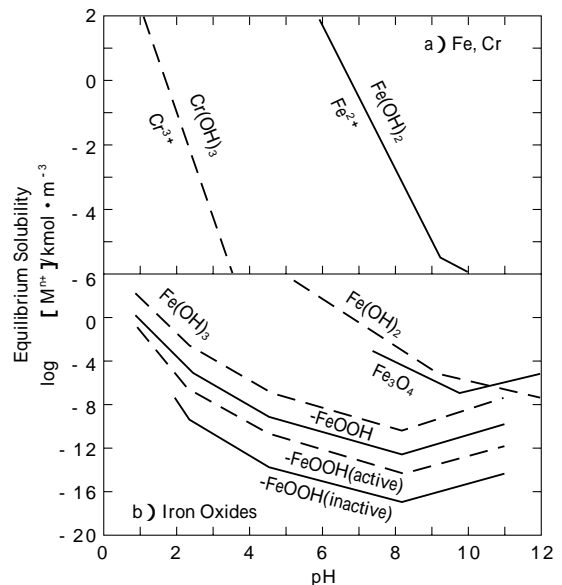
(加古川製鉄所岸壁)で実施した促進暴露試験結果を生成さび(非晶質さび, -FeOOH さび)で整理したものである。板厚減少量は生成さびと相関があり, Cu, Ni は非晶質さびの形成作用, Ti は安定性に劣るといわれる -FeOOH さびの形成抑制作用があることが示唆され, 3者のなかで Cu-Ni-高Ti (Crフリー)鋼がもっとも塩化物耐食性にすぐれている。以下に特徴成分元素である Crフリー化と Ti添加の作用機構について述べる。

2.2 Crフリー化効果

Crは塩化物のない田園部などでの生成さびの緻密化を促進する有効元素として知られているが, Crの作用には二面性があり, 塩化物環境下では必ずしもこのような効果が発揮されないことが実験的に判明している³⁾。いっぽう, 化学平衡論的にも, 第2図a)⁴⁾に示されているように, CrはFeにくらべて加水分解時の平衡pHが低下しやすいとされており⁵⁾, その結果, 腐食先端において電気的中性を保つために塩化物イオン(Cl⁻)存在下ではHClが形成されやすく, 腐食性を高めるものと考えられる。

腐食先端のpHが低下すると, 第2図b)⁴⁾に示されているように, 鉄さび成分であるオキシ水酸化鉄やマグネタイトの溶解度も上昇し, さびの保護的作用も弱まると考えられる。ここで, 筆者らは, 川端, 三澤らと共同で, Fe-Cr合金の腐食溶出にともなう腐食先端のpH変化を微小pH電極をもちいて調べており, CrによるpH低下作用を示唆する知見をえている⁴⁾。

これより, Crフリーとすることにより, 有害作用である腐食先端のpH低下が回避され, 鋼材の塩化物耐食性が向上するものと思われる。

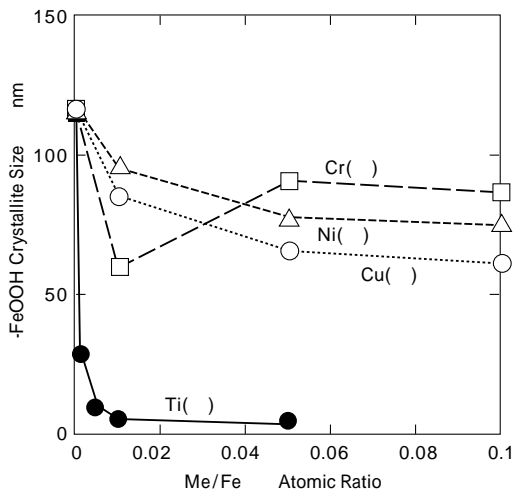


第2図 鉄, クロムの水酸化物の平衡溶解度とpHの関係 a), および各種のオキシ水酸化鉄, 水酸化鉄, 酸化鉄の平衡溶解度とpHの関係 b)

Fig. 2 Relationship between equilibrium solubility(precipitation border line) of Fe and Cr hydroxides, iron oxyhydroxides and iron oxides and pH

2.3 Ti添加効果

Tiは一般にSやCなどの耐食性有害元素を固定化し, 鋼を清浄化することにより耐食性を向上させるといわれている。この作用に加えて, 前述したように, 塩化物環境にて特徴的に生成し, しかも, 安定性・緻密性に劣るといわれている -FeOOH さびの生成を抑制する効果を発揮することが筆者らの実さび調査⁶⁾や人工さび実験⁷⁾より明らかにされている。



第3図 -FeOOH さびの結晶子サイズと各種金属イオン添加量の関係

Fig. 3 Relationship between crystallite size of -FeOOH rust and varied metal/Fe ratios of metal ions

ちなみに、第3図にXRDで求めた -FeOOH さびの結晶子サイズと各種金属添加量の間係を示す⁷⁾。Ni, Cu 添加により結晶子サイズの微細化傾向が見られるが、Ti ではきわめて少量添加にてその顕著な作用が認められる。また、これら金属のさび中含有量とさび合成溶液中の金属含有量の間係を第4図に示す⁷⁾が、第4図より、Ti は他の金属とくらべてさび中への取込み含有量が桁違いに多く、さびの生成と構造への影響度がきわめて大きいことが示唆される。

また、Spring-8 の EXAFS 測定で求めた Ti 添加/無添加 -FeOOH さびの動径分布関数を第5図に示す⁸⁾が、両者の Fe-Fe ピークの比較より、Ti は -FeOOH 構造をいちじるしく崩す作用があることが示唆される。こうした作用は -FeOOH さび中の Ti 量がわずか0.1%でも認めており、また、Ti 系の微細粒子でも同様の効果をもたらすことを別途確認している。

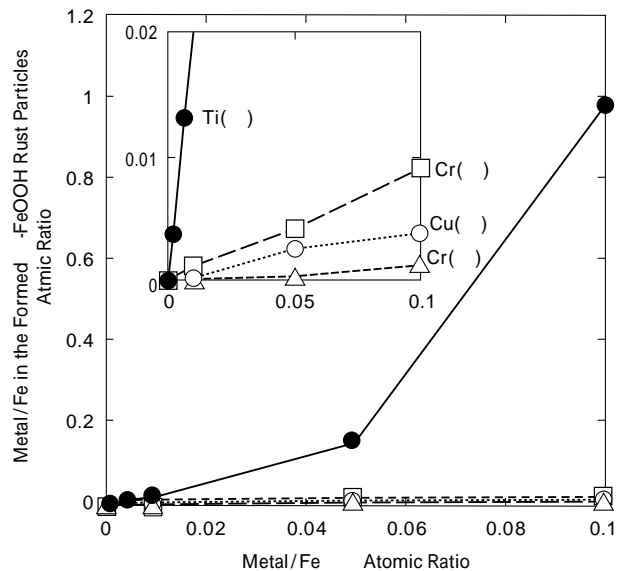
3. 開発鋼板とその特性

3.1 海浜・海岸耐候性鋼板

1) 開発コンセプト

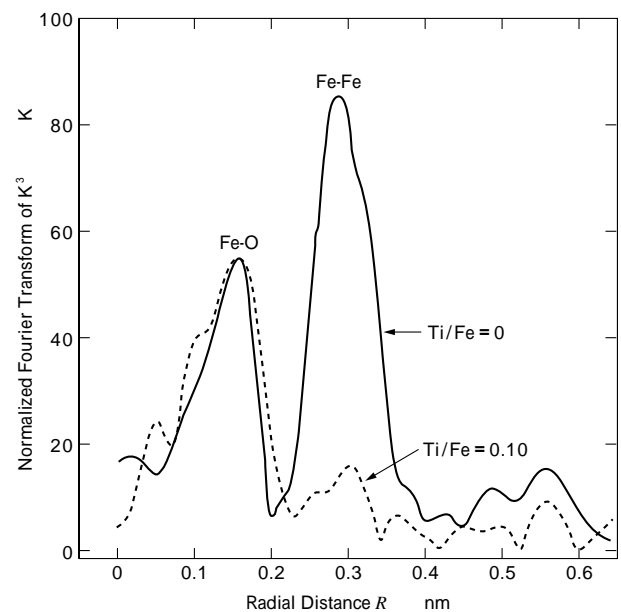
前述のように、本鋼板では、Cu, Ni に加えて Ti を添加し、Cr を無添加とすることにより生成さびの緻密化促進と腐食先端の pH 低下を抑制し、塩化物環境における裸耐食性を向上させたものである。成分最終決定のために鋼中の Cu, Ni, Ti 量を変化させた鋼板をもちいて、促進暴露試験を1年間実施した結果を第6図に示す。鋼中の Cu + Ni 量が増加するにつれて裸耐食性が向上するとともに、Ti 添加により耐食性がさらに向上し、高価な Ni の節約が可能であることが示唆される。

これらの結果と溶接施工性を考慮して、1.0%Cu-1.0%Ni-0.05%Ti (Cr フリー) 系をベース成分とし、溶接割れ感受性 (P_{CM}) を0.20%以下に抑えるため低C化 (0.05% C) をはかるとともに、大入熱溶接継手靱性向上のため、脆化原因である島状マルテンサイトの低減をねらって、炭素当量 (C_{eq}) を極力抑制した。さらに、本成分で400N/mm²級 (~板厚50mm)、490N/mm²級 (~板



第4図 -FeOOH さび中の各種金属含有量とさび合成溶液中の金属含有量との関係

Fig. 4 Relationship between metal/Fe ratios of the formed -FeOOH rust particles and those of the starting solutions



第5図 Spring-8 の EXAFS 測定よりえた Ti 添加/無添加 -FeOOH さびの動径分布関数

Fig. 5 Radial distribution functions of -FeOOH rust at Ti/Fe = 0 (solid line) and 0.10 (dashed line) obtained from EXAFS measurement by Spring-8

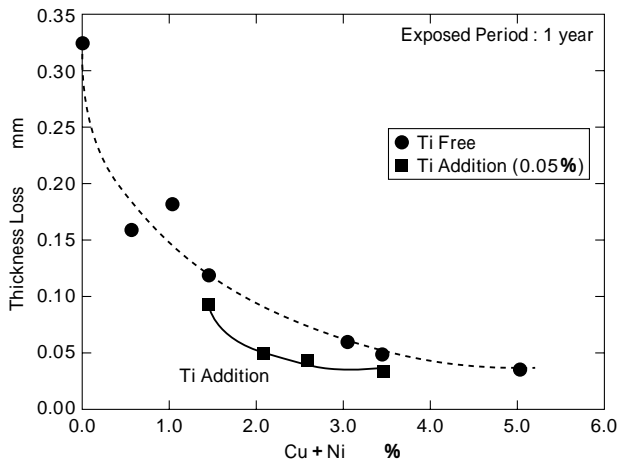
厚100mm)、570N/mm²級 (~板厚100mm) の厚肉化対応のため、製造プロセスとして、Ti の焼き入れ性向上効果を発現する上で有効な TMCP を活用した。

各強度クラスに対応する化学成分および機械的性質の例をそれぞれ第2表および第3表に示す。

2) 開発鋼板の特性

第7図に、海岸地域の高塩分環境 (飛来塩分量: 0.3 ~ 0.8mdd 相当) を想定して実施した2年間の促進暴露試験結果を示す。普通鋼板や JIS 耐候性鋼板では層状剥離さびが生成し、時間経過とともに板厚減少量が増大しているが、海浜・海岸耐候性鋼板では層状剥離さびが生成せず、きわめてすぐれた裸耐食性を有している。

このほか、良好な溶接性 (板厚40mm材で予熱軽減



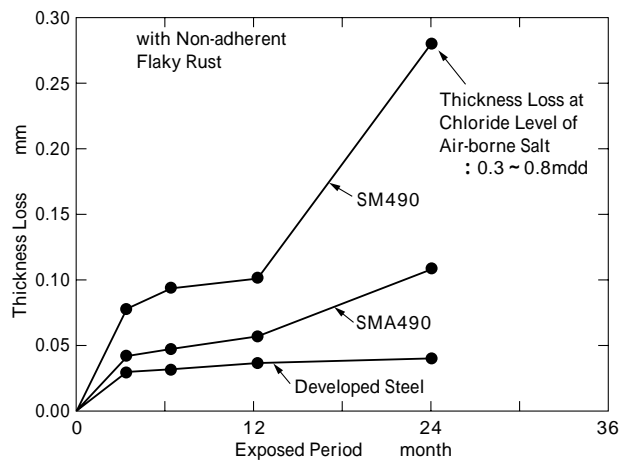
第6図 鋼の塩化物耐食性に及ぼすCu, Ni, Tiの影響
(加古川製鉄所岸壁, 週1回3%NaCl散布)
Fig. 6 Effect of Cu, Ni, and Ti on the chloride corrosion resistance of steel (3%NaCl aq. sol. spray once a week at Kakogawa Work's quay for 1 year)

を達成)や溶接継手性(エレクトロガス溶接などの大入熱溶接も適用可能)を有するとともに、溶接継手の疲労特性やガス切断性、冷間曲げ加工性がJIS耐候性鋼と同等レベルであることを確認している。さらに、ガルバニック腐食抑制を考慮した専用の溶接材料やボルト類も商品メニュー化している。

3.2 塗装用鋼板

1) 開発コンセプト

塗装用鋼板は塩化物環境での塗り替え周期の長期化には、腐食先端のpH緩和と生成さびの緻密化による塗膜下腐食抑制が有効との考えにもとづき、海浜・海岸耐候性鋼板と同様に、Cu-Ni-高Ti(Crフリー)系とした。その後、促進曝露試験により、普通鋼板の2倍以上の塗



第7図 開発鋼(海浜・海岸耐食性鋼)の促進曝露試験結果
(加古川製鉄所岸壁, 週1回3%NaCl散布)
Fig. 7 Result of accelerated exposure test of developed steel for unpaint use (3%NaCl aq. sol. spray once a week at Kakogawa Work's quay)

装寿命を有するベース成分として、0.8%Cu-0.4%Ni-0.05%Ti(Crフリー)を決定し、高溶接性を考慮して、 P_{CM} を0.20%以下に抑えるため低C化(0.05%C)をはかるとともに、大入熱溶接継手靱性向上のため、Bを微量添加した。さらに、本成分で、400N/mm²級(板厚50mm)、490N/mm²級(板厚100mm)、570N/mm²級(板厚100mm)の厚肉化対応のため、TMCPを活用した。

各強度クラスに対応する化学成分および機械的性質の例をそれぞれ第4表および第5表に示す。

2) 開発鋼板の特性

写真1に、JH403-1997に準拠した複合サイクル試験を720サイクル(6カ月)おこなった後の試料外観写真の一例を示す。塗装用鋼板は普通鋼板にくらべてすぐれ

第2表 海浜・海岸耐候性鋼の化学成分の例

Table 2 Examples of chemical compositions of developed steel plate for unpaint use in coastal regions

Strength Level	Plate Thickness mm	Chemical Composition mass%						Ceq ^{*1} %	P _{CM} ^{*2} %
		C	Si	Mn	Cu	Ni	Ti		
400N/mm ² Class	25	0.05	0.32	0.49	0.99	1.02	0.043	0.25	0.15
490N/mm ² Class	25	0.06	0.25	1.09	1.00	1.02	0.047	0.36	0.19
	100	0.05	0.32	1.45	0.99	0.97	0.056	0.41	0.20
570N/mm ² Class	25,100	0.05	0.32	1.44	0.96	0.95	0.047	0.40	0.20

*1 Ceq = C + Si/24 + Mn/6 + Ni/40 + Cr/5 + Mo/4 + V/14 (+ Cu/13) (Cu 0.5%)

*2 P_{CM} = C + Si/30 + Mn/20 + Cu/20 + Ni/60 + Cr/20 + Mo/15 + V/10 + 5B

第3表 海浜・海岸耐候性鋼の機械的性質の例

Table 3 Examples of mechanical properties of developed steel plate for unpaint use in coastal regions

Strength Level	Plate Thickness mm	YP N/mm ²	TS N/mm ²	vTrs
400N/mm ² Class	25	468 (235)	497 (400 ~ 540)	- 75
490N/mm ² Class	25	513 (355)	545 (490 ~ 610)	- 80
	100	445 (335)	533 (490 ~ 610)	- 60
570N/mm ² Class	25	488 (450)	648 (570 ~ 720)	- 70
	100	569 (450)	628 (570 ~ 720)	- 45

Note : () shows specifications of JIS G3106

Note : Values of steel with 100mm in thickness were obtained from t/4 position

第4表 塗装用鋼板の化学成分の例

Table 4 Examples of chemical compositions of developed steel plate for paint use

Strength Level	Chemical Composition mass%						Ceq ^{*1} %	P _{CM} ^{*2} %
	C	Si	Mn	Cu	Ni	Ti		
400N/mm ² Class	0.05	0.30	1.24	0.81	0.38	0.047	0.33	0.17
490N/mm ² Class	0.05	0.35	1.46	0.80	0.41	0.043	0.38	0.18
570N/mm ² Class	0.06	0.29	1.48	0.78	0.40	0.050	0.39	0.19

*1 Ceq = C + Si/24 + Mn/6 + Ni/40 + Cr/5 + Mo/4 (+ Cu/13) (Cu 0.5%)

*2 P_{CM} = C + Si/30 + Mn/20 + Cu/20 + Ni/60 + Cr/20 + Mo/15 + V/10 + 5B

第5表 塗装用鋼板の機械的性質の例

Table 5 Examples of mechanical properties of developed steel plate for paint use

Strength Level	Plate Thickness mm	YP N/mm ²	TS N/mm ²	vTrs
400N/mm ² Class	25	377 (235)	465 (400 ~ 510)	- 70
490N/mm ² Class	25	444 (355)	565 (490 ~ 610)	- 70
	80	460 (355)	550 (490 ~ 610)	- 70
570N/mm ² Class	25	517 (450)	630 (570 ~ 720)	- 70
	50	491 (450)	610 (570 ~ 720)	- 50

Note : () shows specifications of JIS G3106

た塗装耐食性を有することが明らかである。

このほか、塗装用鋼板は、海浜・海岸耐候性鋼板と同様に、予熱低減、エレクトロガス溶接が適用可能であるなど、良好な溶接性や溶接継手靱性を有することを確認している。さらに、塗装耐食性を確保するために、専用の溶接材料およびボルト類を商品メニュー化している。

むすび=以上、ミニマムメンテナンス橋の実現に向けて、当社が最近独自に開発した高溶接性と塩化物環境での高耐食性を兼備した無塗装型海浜・海岸耐候性鋼板と塗装塗り替え周期の長期化が可能な長曝型塗装用鋼板について、成分設計の考え方と特性を紹介した。前者の一部の新商品は、すでに実橋に採用され、高い評価を受けており、今後、無塗装橋梁の適用範囲の拡大により、維持管理コストの低減が期待される。後者は、とくに腐食環境の厳しい地域や景観重視の橋梁に最適であり、すぐれた塗装耐食性により、塗り替え周期を長期化し、トータルライフサイクルコストの低減が期待される。

参考文献

- 1) 西川和廣：橋梁と基礎，Vol.97, No.8 (1997) p.64 .
- 2) 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)無塗装耐候性鋼の設計・施工要領(改訂案)(1993)。
- 3) 中山武典ほか：鉄と鋼，Vol.76, No.8 (1990) p.1333 .
- 4) 川端智義ほか：第47回材料と環境討論会，C-211S (2000) p.313 .



a) Mild Steel



b) Developed Steel for Paint Use

写真1 複合サイクル試験(JHS403-1997)720サイクル後の試験料外観

Photo 1 Appearance of painted steel panels after cyclic corrosion test (JHS403-1997) for 720 cycles

- 5) A. Sedricks : Corrosion of Stainless Steel, John Wiley & Sons, Inc., New York (1979) .
- 6) 中山武典ほか：CAMP-ISIJ, Vol.11 (1998) p.1110 .
- 7) T. Ishikawa et al. : Corrosion Science, in press .
- 8) 中山武典ほか：日本金属学会秋期(第127回)大会(2000) p.93 .