

(論文)

ニッケル系耐候性鋼の腐食量予測技術

Corrosion Prediction Method for Ni-added High-performance Weathering Steel



阪下真司*1(工博)
Dr. Shinji SAKASHITA



巽 明彦*1
Akihiko TATSUMI



今村弘樹*2
Hiroki IMAMURA



淵田保司*3
Yasushi FUCHITA



松下政弘*4
Masahiro MATSUSHITA

The use of weathering steel in bridges has been increasing with a view to maintenance reduction. It is important to accurately predict corrosion in order to select the optimum steel for the environment. Kobe Steel has researched and developed a method of corrosion prediction for weathering steels, considering the effect of environmental factors such as air-borne salt and annual mean temperature on corrosion behavior in atmospheric exposure testing. Based on the developed method, a proposal will be advanced for reducing life-cycle costs by applying the use of weathering steel to steel structures.

ま え が き＝社会資本としての鋼構造物においてはライフサイクルコストの低減が重要課題となっている。そうしたなか、一般的な防食塗装を施す必要がなく、無塗装で使用できる耐候性鋼の適用が橋梁を中心として広がっている¹⁾。耐候性鋼は、銅やニッケルなどの微量添加元素の作用により、使用環境で生成する錆(さび)層による保護性を向上させて腐食の進行を遅らせる鋼材²⁾である。JIS G 3114に規定されている従来の耐候性鋼(以下、JIS 耐候性鋼という)は、飛来塩分量の目安を0.05mg/dm²/day以下とする腐食性が比較的低い環境で用いられている。

当社は、鋼構造物のミニマムメンテナンスのさらなる進展に寄与する鋼材として、JIS 耐候性鋼の常用環境よりも腐食性の厳しい環境でも適用できるニッケル系高耐候性鋼スーパータイコールW[®]を商品化し^{3)~5)}、実橋への適用を進めてきた⁶⁾。

耐候性鋼の適用においては、設計使用期間中に進む腐食による板厚の減耗が構造物の耐荷重性能に影響がない

範囲にとどめるばかりでなく、使用環境における腐食性に対して必要十分な耐候性を有する適切な鋼材を選定することが初期コスト低減の観点から望まれている。このため、使用環境における鋼材の腐食量を精度良く予測する技術が必要である。そこで当社は、腐食に影響する環境因子および鋼材の耐候性にかかわる材料因子を用いて、任意の使用環境における各種耐候性鋼、とくにJIS 耐候性鋼およびニッケル系耐候性鋼を対象とする腐食量予測技術を構築した。本稿でその概要を紹介する。

1. 実験方法

当社のニッケル系耐候性鋼スーパータイコールWおよびJIS 耐候性鋼を用いて大気暴露試験を実施した。1%Ni-Ti鋼(以下、1Nという)と、より高耐食仕様の2.7%Ni-Ti鋼(以下、2.7Nという)の2鋼種のスーパータイコールWおよびJIS 耐候性鋼を供試材として用いた。スーパータイコールWの化学成分は表1に示すとおりである。暴露地点は表2に示す4箇所である。暴露

表1 スーパータイコールWの化学成分の例
Table 1 Examples of chemical composition of Super-ticor W

	C	Si	Mn	Cu	Ni	Ti	C_{eq}	P_{cm}
1N	0.06	0.25	1.09	1.00	1.02	0.047	0.35	0.19
2.7N	0.05	0.32	0.50	0.47	2.71	0.037	0.21	0.15

$$C_{eq} = C + Si/24 + Mn/6 + Ni/40 + Cr/5 + Mo/4 + V/14 + Cu/13$$

(Cu: applied when Cu ≥ 0.50mass%)

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

表2 大気暴露試験 Test i の概要
Table 2 Environmental condition of exposure test site

Site No.	Name	D (km)	C (mg/dm ² /day)	T (K)	Period (Year)
1	Miki	10	0.004	288.1	7
2	Tottori	0.6	0.053	287.8	7
3	Tokushima	0.5	0.223	289.4	3
4	Sasebo	0.2	0.488	289.7	1

D: Distance from coast, C: Air-borne salt, T: Annual mean temperature

*1 技術開発本部 材料研究所 *2 鉄鋼事業部門 技術開発センター 厚板開発部 *3 鉄鋼事業部門 加古川製鉄所 厚板部 *4 鉄鋼事業部門 厚板商品技術部

試験片のサイズはすべて150×70×9 mmである。橋梁において腐食が最も厳しい部位を想定した評価を行うため、降雨による洗い流し作用を受けることなく塩分が蓄積しやすい桁内の水平方向に試験片を設置した。

また、これまでに、北海道から沖縄までの日本全国41箇所におよぶJIS耐候性鋼の大気暴露試験が独立行政法人土木研究所、(社)鋼材倶楽部および(社)日本橋梁建設協会の三者共同により実施されている⁷⁾(以下、三者共研という)。腐食量予測式の検討にあたっては、三者共研の水平方向暴露材の試験結果も用いたため、次章以降では、当社が実施した大気暴露試験をTest i、三者共研の大気暴露試験をTest iiとした。

2. 鋼の大気腐食挙動

耐候性鋼の防食機能は、使用環境において表面に形成される錆の保護性によって発現される。腐食性が比較的マイルドであり、安定な保護性のある錆が鋼表面に形成される大気環境の場合、錆の保護性は経時的に向上する^{8), 9)}。したがって、この場合の腐食速度は徐々に低下し、腐食量の経時変化は模式的に図1のType Iのようになる。

また、使用環境の腐食性が厳しいために安定な錆が形成されず、不定期的な錆層の剥離を伴いながら腐食が進行する場合、錆成長による腐食速度の低下と新生面露出が繰返されるため、腐食量の経時変化は模式的に図1のType IIのようになると想定される。

腐食量の経時変化はType IとType IIの双方とも式(1)でよく表されることが三者共研でも確認されている¹⁰⁾。

$$Y = AX^B \dots \dots \dots (1)$$

ここに、Y:腐食量(mm)、X:使用期間(年)、AおよびB:定数である。鋼材の使用環境におけるAおよびBを求めることによりX年経過時点でのYを把握することができる。

式(1)において、Aは大気環境の腐食性を定量的に示す指標であり、局部環境腐食性指標と呼ばれる¹¹⁾。また、Bの逆数は錆の保護性により腐食速度が経時的に低減してゆく度合いを示す指標であり、保護性錆形成効果指標と呼ばれる¹¹⁾。(社)日本鋼構造協会のテクニカルレ

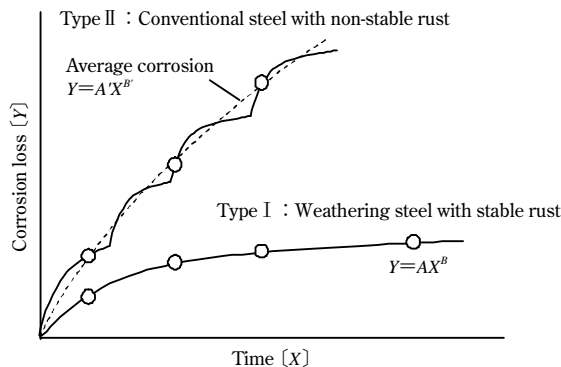


図1 大気腐食環境における耐候性鋼の腐食挙動 (模式図)

Fig. 1 Schematics of corrosion behavior in atmospheric corrosive environment

ポート¹¹⁾には、鋼材の使用環境における気温や飛来塩分量などの環境因子の関数としてAを求め、さらにAとBとの相関関係に基づいてAからBを求めて耐候性鋼の腐食量を予測する方法が提示されている。

3. 腐食量予測式の基本的な考え方

三者共研においては、式(1)のAとBには相関関係が認められている¹²⁾が、与えられた環境条件における電気化学反応性であるAと生成錆の構造やイオン透過性などの物性で決定されるBとでは環境因子依存性が異なる可能性が想定される。そこでここでは、AおよびBをそれぞれ独立に環境因子から求めることにより精度の高い腐食量予測が可能であると考えた。AおよびBは後述する式(6)および式(7)のように腐食速度の関数として表されることに着目して、まず腐食速度を環境因子によって関数化し、得られる腐食速度からAおよびBをそれぞれ求めた。

まず、腐食量の経時変化の基本式である式(1)をXで微分すると下記の式(2)が得られるが、Y'は腐食が定常的に進行すると考えた場合のXにおける腐食速度を表す。ここでは、式(3)の初期の腐食速度CR₀および式(4)の1年経過時点、すなわちX=1における腐食速度CR₁を用いて、解析を行った。なお、CR₀は図2の斜線部の面積がAとなるように定めた腐食速度である。

$$Y' = ABX^{B-1} \dots \dots \dots (2)$$

$$CR_0 = 2A - AB \dots \dots \dots (3)$$

$$CR_1 = AB \dots \dots \dots (4)$$

当社の暴露試験Test iおよび三者共研の暴露試験Test iiで得られたJIS耐候性鋼のAおよびBを用いてCR₁とCR₀を計算すると、CR₁とCR₀との関係は図3のようになっている。CR₀がおおむね0.01~0.1mm/yの範囲において、CR₁はCR₀よりも小さくなる傾向が認められ、錆の保護性により腐食速度が経時的に低下したために現れる挙動と考えられる。また、CR₀が約0.03mm/yを超えると生成する錆が安定ではなくなり、錆層の剥離が認められる領域である。この領域ではCR₀の増大に伴って錆による腐食速度の経時的低下が得られなくなり、CR₀とCR₁はほぼ同じ値に近づくと考えられる。

以上のように、CR₀とCR₁とは安定な錆層が形成され

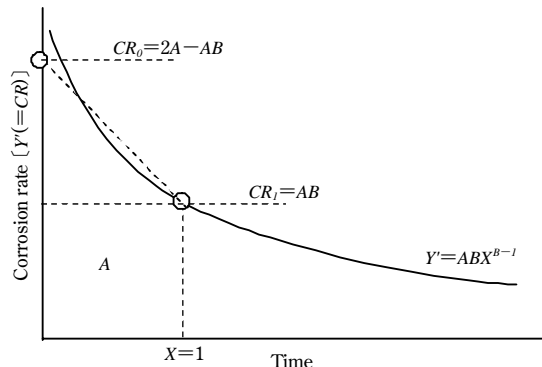


図2 大気腐食環境における腐食速度の経時変化 (模式図)

Fig. 2 Schematics of corrosion behavior in atmospheric corrosive environment

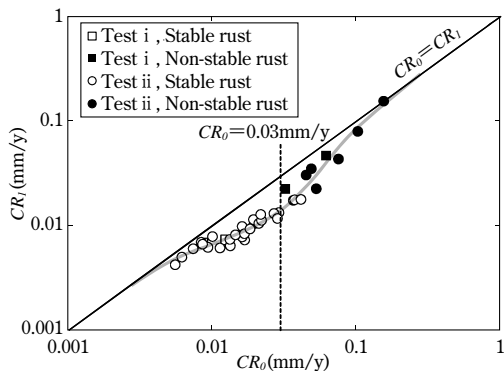


図3 大気暴露試験より得られた CR_0 と CR_i との関係
Fig. 3 Correlation between CR_0 and CR_i obtained by exposure test

る場合、および錆が剥離する場合の双方を含めて相関性が認められ、 CR_0 と CR_i は耐候性鋼の腐食挙動をよく表している。

4. 環境因子の影響

環境因子としてここでは、飛来塩分量 C ($\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}$)、硫酸化物量 S ($\text{mg}/\text{dm}^2/\text{day}$)、年平均湿度 H (%RH)、年平均風速 W (m/s) および年平均気温 T (K) を用いた。

鋼の大気腐食は湿潤時に進行し、湿潤時の腐食は基本的には薄水膜下での電気化学反応として進行すると考えられる¹³⁾。飛来塩分は、水膜の電導度を増大させて電気化学反応を促進する作用に加えて錆の保護性を低下させる作用があり、腐食性を増大させると考えられる。三者共研において、飛来塩分は C の累乗に比例して腐食量を増大させる結果となっており⁷⁾、当社でも飛来塩分の影響は C の累乗で腐食量を促進すると考えた。

飛来塩分と同様に硫酸化物も大気腐食を促進することが知られている¹⁴⁾。JIS 耐候性鋼の大気暴露試験結果においては、硫酸化物が多い環境では C の腐食促進度を低下させる傾向が認められた。このため、硫酸化物は S の累乗に比例して腐食量を増大させ、見かけの C を低下させると考えられる。

一方、湿度は腐食が進行する濡れ時間を増大させて腐食を促進する。 T と H から年間濡れ時間を求める Kucera の式¹⁵⁾ によると、年間濡れ時間は H の累乗で近似できる。そこでここでは、湿度は H の累乗に比例して腐食量を増大させると考えた。

また、風速が大きい場合は、鋼材表面に形成された水膜の乾燥速度が増大し、濡れ時間が短くなると考えられる。このため、風速は Kucera の式における湿度を見かけ上下させると考えて関数化した。さらに、大気暴露試験結果においては、風速が大きいほど CR_0 および CR_i が大きくなる傾向が見られた。このことから、風速は濡れ時間を短縮して腐食を抑制する反面、腐食を促進する効果もあることが示唆される。そこでここでは、風速は見かけの H を低下させることに加えて、 W の累乗に比例して腐食速度を増大させると考えた。

また、上述のように耐候性鋼の腐食は水膜下での電気化学反応により進行すると考えられるが、電気化学反応

は Butler-Volmer の式に従うため温度は $\exp\left(-\frac{anF}{RT}E^e\right)$ の形で腐食速度に影響すると考えられる。ただし、 a は対称因子、 n は反応にかかわる電子数、 F はファラデー定数、 R は気体定数、 E^e は平衡電位である。また、温度上昇に伴う溶存酸素濃度の低下を考慮すると、温度の影響には q を定数として $\exp(-qT)$ の項を追加しておくことが好ましいと考えられる。

以上の検討・知見より、耐候性鋼の腐食速度 CR_0 および CR_i は、 C 、 S 、 T 、 H および W の関数として、式 (5) で表すことができると考えた。

$$CR_k = \alpha_k \left(C \frac{1}{1+mS} \right)^{\beta_k} \left(H \frac{1}{1+pW} \right)^{\delta_k} W^{\epsilon_k} \exp\left(-\frac{anF}{RT}E^e - qT\right) \quad (k=0,1) \dots (5)$$

ここに、 α_k 、 β_k 、 γ_k 、 δ_k 、 ϵ_k 、 m 、 p 、 q は定数である。Test i および Test ii の結果の回帰分析を行い、JIS 耐候性鋼に対するそれぞれの値を決定した。任意の使用環境における JIS 耐候性鋼の A を A_{SMA} 、 B を B_{SMA} とすると、式 (3) および式 (4) より A_{SMA} および B_{SMA} は CR_0 と CR_i を用いて式 (6) および式 (7) から求めることができる。

$$A_{SMA} = (CR_0 + CR_i) / 2 \dots \dots \dots (6)$$

$$B_{SMA} = 2CR_i / (CR_0 + CR_i) \dots \dots \dots (7)$$

5. 材料因子の影響

各種耐候性鋼の耐候性能は耐候性合金指標 V により評価できることが三木らによって示されている¹⁶⁾。また、(社)日本鋼構造協会のテクニカルレポート¹¹⁾にも V による腐食量予測方法が提示されている。当社においても三木らの耐候性合金指標 V を用いてスーパータイコール W の腐食量を予測した。すなわち、スーパータイコール W の A_Z および B_Z は下記の式 (8) および式 (9) より求めた。

$$A_Z = H_A(V) A_{SMA} \quad (Z: 1N, 2.7N) \dots \dots \dots (8)$$

$$B_Z = H_B(V) B_{SMA} \quad (Z: 1N, 2.7N) \dots \dots \dots (9)$$

ここに、 $H_A(V)$ および $H_B(V)$ は V の効果を A_{SMA} および B_{SMA} との比として関連づける関数である。

以上のように、使用環境における環境因子および材料因子によりスーパータイコール W の腐食量 Y_Z が予測できる。

$$Y_Z = A_Z X^{B_Z} \quad (Z: 1N, 2.7N) \dots \dots \dots (10)$$

6. 腐食量予測式の妥当性

図4は Test i および Test ii の環境条件から予測された JIS 耐候性鋼の CR_0 と CR_i の関係を示す。なお、図4における×印は仮想環境条件を入力して得られた計算結果

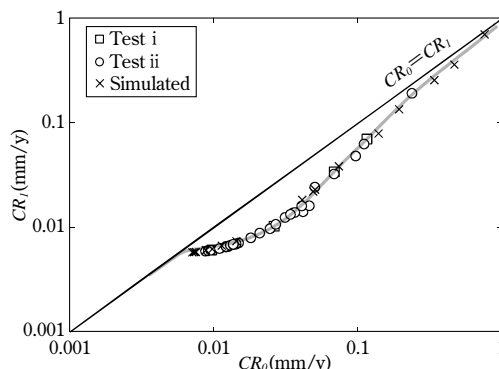


図4 計算により得られた CR_0 と CR_i との関係
Fig. 4 Correlation between CR_0 and CR_i obtained by prediction

である。本予測式により得られる CR_0 と CR_1 の関係は、図3に示した大気暴露試験結果と同様の傾向を示しており、耐候性鋼の腐食挙動をよく再現しているものと考えられる。

図5はTest i および Test ii における腐食量の実測値と本予測式による予測値との関係を示す。図5で用いたデータの暴露期間はTest i では1~7年間、Test ii では9年間である。腐食量の実測値と予測値はよく一致しており、安定錆が形成される環境条件および錆の層状剥離が生じる環境条件のいずれにおいてもJIS 耐候性鋼の腐食量を精度良く予測できることがわかる。なお、本予測式による腐食量の予測誤差率の標準偏差 σ は22.9%であった。

図6および図7はTest i によるスーパータイコール W の腐食量の実測値と予測値を示す。ただし、腐食量の予測値に記したエラーバーは $\pm 2\sigma$ の範囲を示す。腐食量が実測値よりやや大きく予測される傾向もあるが、1N および 2.7N 両鋼とも腐食量の実測値と予測値はよく一致しており、予測式の妥当性が示唆される。

以上のように、使用場所の環境因子 C , S , H , W , T の関数として CR_0 と CR_1 を求め、耐候性合金指標 V を適用して CR_0 と CR_1 より A および B をそれぞれ独立に求めることにより、スーパータイコール W の高精度腐食量予測式を構築した。本予測式を用いることにより、任意の期間における腐食量予測が可能である。また、予測された腐食量から適切な鋼材の選定あるいは適用可否の判定が可能と考えられる。腐食量予測の一例として、Test i の暴露サイト No.1 における 1N の腐食量の予測結果を

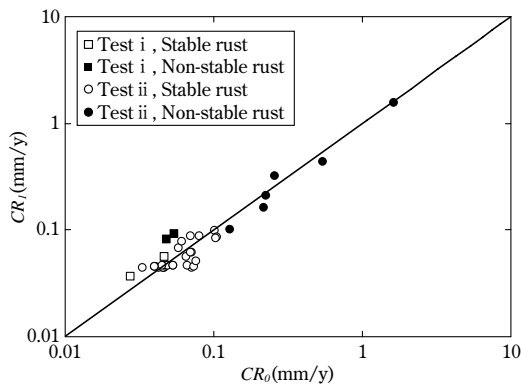


図5 大気暴露試験における腐食量の実測値と予測値との関係
Fig. 5 Correlation between predicted value and experimental value of corrosion loss

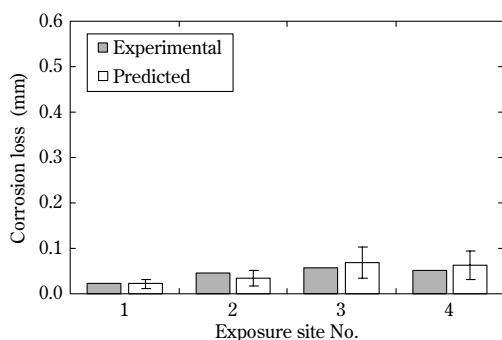


図6 スーパータイコール W の腐食量の実測値と予測値 (1N)
Fig. 6 Measured value and predicted value of corrosion loss of Super-ticor W(1N)

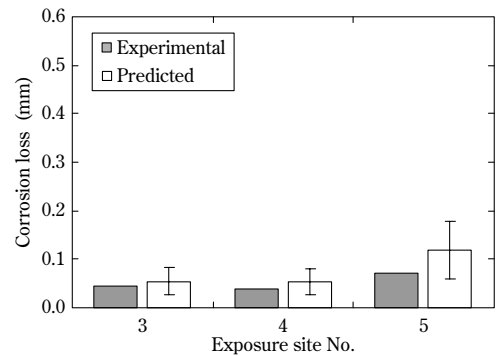


図7 スーパータイコール W の腐食量の実測値と予測値 (2.7N)
Fig. 7 Measured value and predicted value of corrosion loss of Super-ticor W(2.7N)

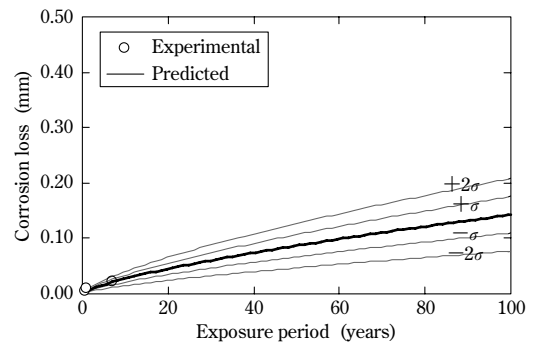


図8 スーパータイコール W の腐食量予測の一例
Fig. 8 Example of corrosion loss prediction result of Super-ticor W(1N)

図8に示す。本予測結果は7年目までは腐食量の実測値とよく一致しており、1Nの100年間の腐食量は0.12mm程度と予測される。

むすび=任意の使用場所における当社ニッケル系耐候性鋼スーパータイコール W およびJIS 耐候性鋼の腐食量を予測する技術を構築した。本技術により最適な鋼材選定が可能であり、橋梁をはじめとした鋼構造物に対して耐候性鋼適用によるライフサイクルコスト低減の提案を進めてゆく。

参考文献

- 1) 紀平 寛：配管技術, Vol.52, No.14 (2010), pp.42-48.
- 2) 松島 巖：低合金耐食鋼—開発, 発展, そして研究, 地人書館, 1995.
- 3) 川野晴弥ほか：R&D 神戸製鋼技報, Vol.52, No.1(2002), pp.25-28.
- 4) 並村裕一ほか：R&D 神戸製鋼技報, Vol.52, No.1(2002), pp.29-33.
- 5) 岡野重雄ほか：R&D 神戸製鋼技報, Vol.52, No.1(2002), pp.39-43.
- 6) 古川直宏ほか：R&D 神戸製鋼技報, Vol.53, No.1(2003), pp.47-52.
- 7) 建設省土木研究所ほか：耐候性鋼の橋梁への適用に関する共同研究報告書 (XVIII), (1993).
- 8) 三澤俊平：材料と環境, Vol.50, No.12 (2001), pp.538-545.
- 9) 三澤俊平：ふえらむ, Vol.6, No.5 (2001), pp.325-331.
- 10) 西田俊一ほか：第123回腐食防食シンポジウム資料, (社)腐食防食協会, (1999), pp.39-44.
- 11) (社)日本鋼構造協会：耐候性鋼橋梁の可能性と新しい技術, テクニカルレポート No.73 (2006), pp.118-143.
- 12) 紀平 寛ほか：土木学会論文集, No.780/I-70 (2005), pp.71-86.
- 13) 西方 篤ほか：材料と環境, Vol.43, No.4 (1994), pp.188-193.
- 14) T. Komeiji et al.：材料と環境, Vol.43, No.5 (1994), pp.250-257.
- 15) V. Kucera et al.：ISO/TC156/WG4-N314, Annex A (1999).
- 16) 三木千壽ほか：土木学会論文集, No.738/I-64 (2003), pp.271-281.