

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 9 月 9 日現在

機関番号：55201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K06481

研究課題名(和文) 耐候性鋼橋梁の表面処理皮膜の劣化状況とCr(VI)溶出量の関係解明

研究課題名(英文) Elution of Cr6+ from corrosion product on weathering steel bridges

研究代表者

武邊 勝道 (Takebe, Masamichi)

松江工業高等専門学校・環境・建設工学科・教授

研究者番号：40390489

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：腐食劣化が進行した耐候性鋼橋梁の内、特に、表面処理が施されたものの、腐食の進行が著しい部位から六価クロムが検出されることが確認された。橋梁の桁内で曝露された表面処理仕様試験片の調査からは、表面処理剤の劣化や鋼材の腐食の進行がCr(VI)の溶出と関連していることが示唆されたことから、表面処理剤の劣化や鋼材の腐食の進行がCr(VI)の溶出と関連していると考えられる。橋梁の場合、振とう溶液中のpHが高いとCr(VI)の溶出濃度が高く、振とう溶液が高いpHを示す腐食生成物には、Naと無機炭酸が含まれている。このことから、無機炭酸の供給が六価クロムの濃集や溶出に関連していることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

厚生労働省から、構造物補修における鉛やクロムを含む塗料の剥離や掻き落とし作業に関わる労働者の健康障害防止に関する通達が出されている。しかし、耐候性鋼橋梁の補修時の作業者の健康障害や環境負荷について不明であるため、対処方針も明確でない。

本研究で、表面処理皮膜を含む耐候性鋼橋梁の腐食生成物からCr(VI)が溶出すること、その溶出は腐食状況に関連することが明らかとなった。この結果を補修時の予備調査に活かし、部位ごとに細やかに対処方針を選定することで、補修作業者の健康障害防止や環境負荷の低減、加えて、補修コストの最適化が可能になる。以上の点で、本研究の成果は環境配慮型社会の構築に貢献できると言える。

研究成果の概要(英文)：Cr6+ is eluted from corrosion product on weathering steel bridges with surface treatment agent. On the basis of analysis of exposure test for test pieces, deterioration of surface treatment agent and corrosion of weathering steels are probably related to the elution of Cr6+. The elution of Cr6+ is detected from corrosion product of the bridges, in the case that shaking solution of the corrosion product and deionized water shows high pH. The corrosion product showing the high pH contains Na+ and inorganic carbon, which are composed of sodium hydrogen carbonate.

研究分野：土木工学，地球化学

キーワード：耐候性鋼橋梁 維持管理 六価クロム

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

持続可能な環境配慮型社会の構築を目標として、長寿命化のために補修される鋼橋の数は増加している。こうした社会ストックの補修は、持続可能な社会の構築する上では、欠かすことができない。その一方で、増大する補修作業に伴う作業者の健康障害防止や環境負荷を検討することも不可欠である。鋼橋の補修では、腐食劣化部のケレン、プラスト、水洗が行われ、この時、塗膜片およびさび片が発生する。平成 26 年の 5 月には、厚生労働省から鉛やクロムを含む塗料の剥離や掻き落とし作業に関わる労働者の健康障害防止に関する通達¹⁾が出されている。

近年、広く供用されている橋梁に耐候性鋼橋梁がある。この橋梁は、適切な環境で用いられ、表面に生じる緻密な保護性さびが防蝕塗装の代わりにするため、維持管理としての塗装の塗り替えを必要とせず、維持管理コストを縮減することができる。ただし、腐食環境の厳しい場所では保護性さびが生成されず、こうした場合には、腐食劣化部のさびを取除き、防蝕塗装することが必要となる。申請者は、これまでに、耐候性鋼橋梁の劣化塗膜片・さび片を分析し、いくつかの試料より、六価クロム (Cr(VI)) が溶出することを報告している²⁾(図 1)。

耐候性鋼には保護性さびの成長を促す目的で安定化補助処理剤が塗布されることがあり、その一部に Cr(VI)を含むものがある。表面処理皮膜は時とともに劣化し、最終的には耐候性鋼のさびと置き換わる³⁾。この過程で、表面処理剤中の Cr(VI)は Cr(III)に変化しつつ、加えて、さびで希釈されていくと考えられるが、その過程で、どのような溶出傾向を示すかは明らかになっていない。異常腐食した耐候性鋼橋梁に防蝕塗装をする場合には、塗装前に多量の腐食生成物を掻き落とす作業が必要となる。腐食生成物に混入した表面処理剤が、厚生労働省の平成 26 年 5 月の通達¹⁾の「塗料」に含まれるか否かが明確でないものの、どのような場合に、どの程度の Cr(VI)が溶出しうるのかを明らかにすることは、補修作業に伴う作業者の健康障害防止や環境負荷を低減するために欠かせない知見である。

2. 研究の目的

これまでの研究で、表面処理仕様の耐候性鋼橋梁のさび片からの Cr(VI)の溶出量が、表面処理皮膜の劣化状況や腐食状況で異なることが分かっている³⁾。申請研究では、耐候性鋼橋梁の表面処理皮膜の劣化状況や腐食状況と Cr(VI)溶出量の関係を明らかにする。また、一般的に、耐候性鋼橋梁では、路面や桁端部からの漏水部分で腐食が進行しやすく、こうした部分で高い Cr(VI)の溶出量が検出される例がある。本研究では、膜厚、Cr(VI)と主要溶存イオン濃度などの関係から、Cr(VI)の溶出する条件について調べた。

3. 研究の方法

経過年数および架設環境が異なる耐候性鋼橋梁を対象に、様々な構造部位から腐食生成物を、ピニルブラシを用いて回収して、分析試料とした。また、中山間地域に架橋されている橋梁桁内において、27 年間曝露された裸仕様と表面処理仕様の曝露試験片の腐食生成物をタングステンのクスレーパーを用いて回収して分析試料とした。加えて、耐候性鋼橋梁の水抜き穴周辺の腐食部で Cr(VI)の溶出が確認された試料については、雨天時に水抜き穴から得られる漏水を採取し、分析試料とした。腐食生成物はイオン交換水を重量体積比 10%で混合し、振とう回数 200 回/分、振とう幅 4 cm で、6 時間連続で振とうを行う。その振とう溶液を対象に、総 Cr 濃度と Cr(VI)濃度を ICP-MS で、主要イオン濃度をイオンクロマトグラフィーで分析した。

4. 研究成果

図 1 と図 2 に裸仕様耐候性鋼橋梁と表面処理仕様耐候性鋼橋梁の腐食生成物の振とう溶液から溶出した Cr(VI)濃度を示した。表面処理仕様耐候性鋼橋梁からは、0.5 mg/l を超える Cr(VI)濃度が検出されることがあることがわかる。その一方で、表面処理仕様であっても、Cr(VI)がほとんど検出されない場合もある。なお、裸仕様耐候性鋼橋梁の図 1 で示した W-N 橋梁から W-U 橋梁の腐食生成物は、明らかに漏水の影響が確認される腐食部から得られた腐食生成物の分析結果である。なお、試料は裸仕様部分から採取したものの、そこに含まれる成分には、漏水でもたらされたものが含まれている可能性もある。このため、これらの部位で確認された Cr(VI)には、表面処理仕様部位や床板などに由来する可能性もあることに注意が必要である。図 3 に、塗膜厚(さび厚)と Cr(VI)量の関係を示した。膜厚・さび厚が数 100 μm を下回る、比較的健全な部からは、Cr(VI)の溶出が確認されない。その一方で、膜厚・さび厚が厚い部位で Cr(VI)の溶出が確認されるただし、膜厚・さび厚が厚いからといって、必ずしも Cr(VI)の溶出するわけではないことが明らかとなった。

27 年間曝露された裸仕様と表面処理仕様の曝露試験片の調査では、劣化が進んだ表面処理仕様の曝露試験片から得られる腐食生成物の振とう溶液から、1000 mg/l を超える Cr(VI)が確認された。このことは、古いタイプの表面処理剤には Cr(VI)が含まれることと整合的である。その一方で、表面処理剤の劣化や腐食が大きく進んでいない試験片からは、Cr(VI)の溶出が確認されず、表面処理剤の劣化の程度や腐食状況が Cr(VI)の溶出と関連していると考えられる。

図 5 に表面処理仕様の橋梁のりん濃度と Cr(VI)濃度の関係を示した。りんは表面処理剤に含まれる代表的な元素である。このため、表面処理剤が残存している部位から採取された試料ほど、りん濃度が高くなると考えられる。逆に、りん濃度が低い試料採取部位では、表面処理塗膜から耐候性鋼のサビへの置きかわりが進んでいると考えられる。りん濃度と Cr(VI)濃度は逆相関関係

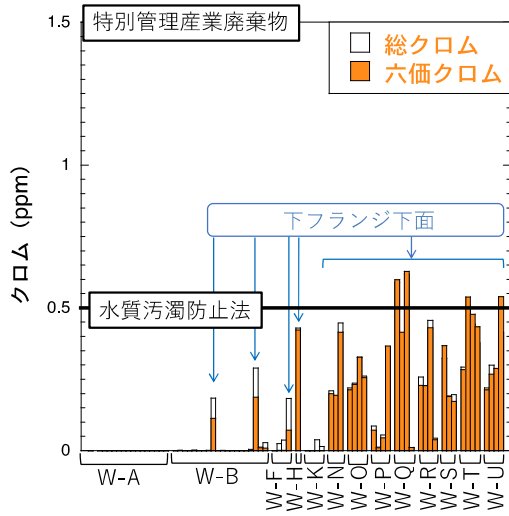


図1 裸仕様耐候性鋼橋梁のクロム溶出量。W-N～W-U 橋梁では、漏水周辺部の腐食生成物からの濃度

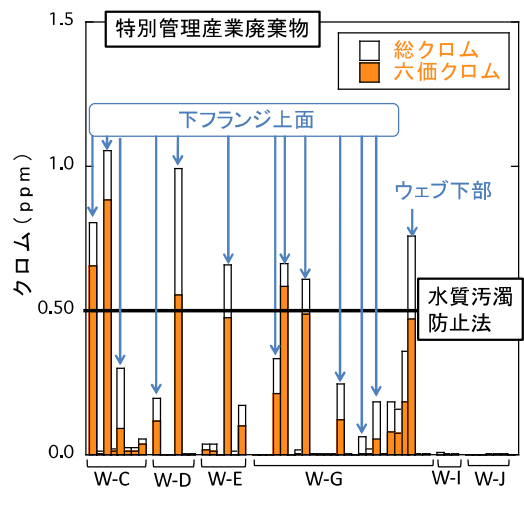


図2 表面処理使用耐候性鋼橋梁の腐食生成物の振とう溶液のクロム溶出量。

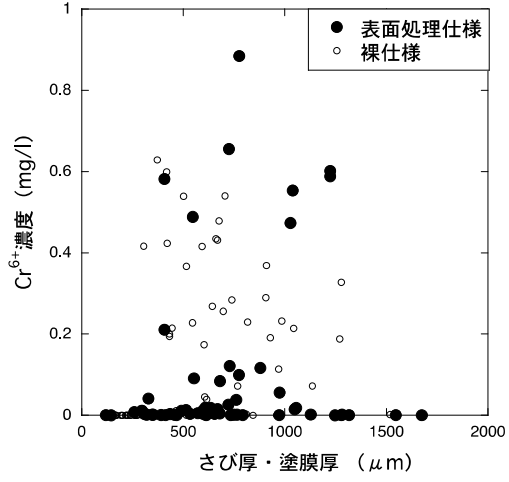


図3 膜厚とCr溶出量の関係

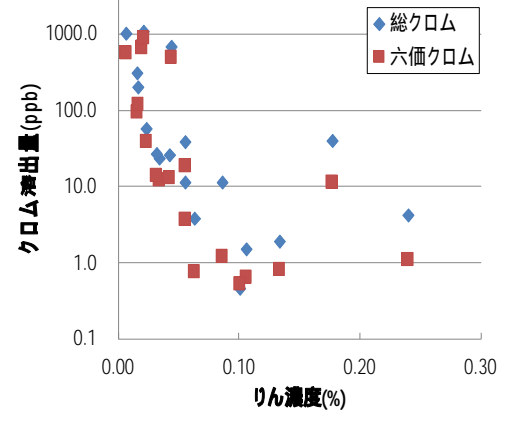


図4 振とう溶液のりん濃度とCr6+濃度の関係

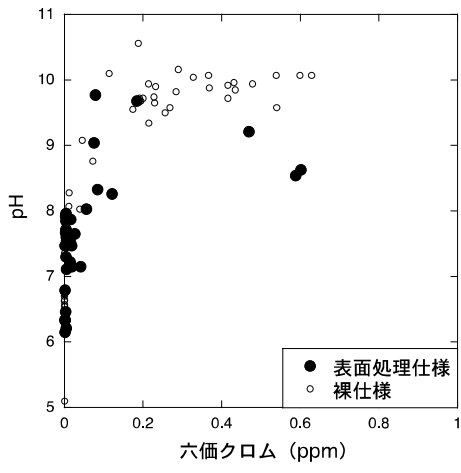


図5 Cr6+濃度とpHの関係

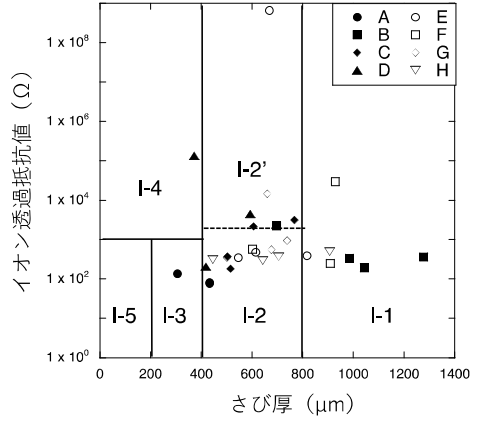


図6 床板ドレーン周辺の腐食状況の、イオン透過抵抗法による分類。

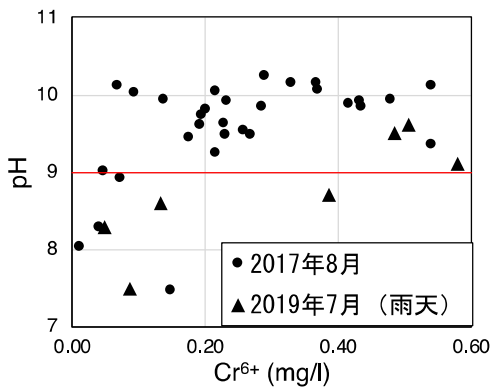


図7 振とう溶液の pH と Cr⁶⁺濃度の関係

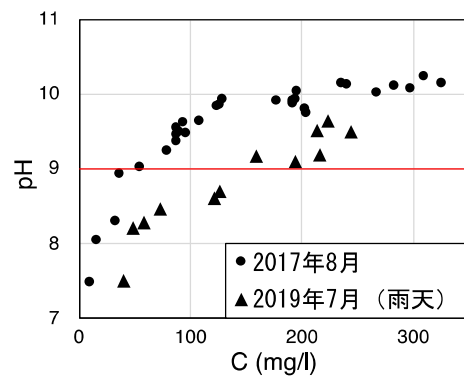


図8 振とう溶液の pH と無機 C 濃度の関係

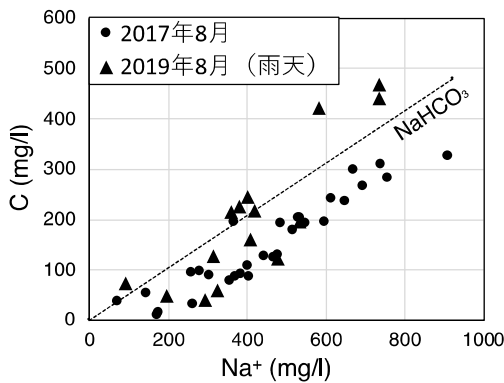


図9 振とう溶液の Na⁺と無機 C 濃度の関係

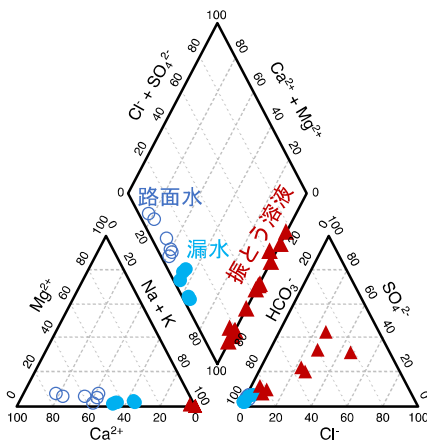


図10 振とう溶液と漏水と路面水のトリリニ
アダイアグラム。

係を示した。このことは、表面処理剤が残存している部位で Cr(VI)の溶出が起きていることを示しており、Cr(VI)が表面処理剤由来していることを反映していると考えられる。つまり、表面処理皮膜の劣化の程度の影響をこの図から読み取することは難しい。一方で、表面処理仕様橋梁と裸仕様橋梁から得られる腐食生成物に共通する傾向として、振とう溶液の pH が高いものは、相対的に高い Cr(VI)濃度を示すことが明らかとなった(図5)。

振とう溶液の pH が高くなる条件を明らかにするため、裸仕様の床板下面で、漏水に関連する腐食が進行している部分の腐食生成物、排水マスと水抜き穴から流出水の組成について分析を行った。なお、流出水は雨天時に採取された。腐食生成物を採取した部位は、さび厚が 400~1000 μm まで厚くなり、イオン透過抵抗法の評価で I-2 や I-1 に区分される状況にある(図6)。

振とう溶液の pH が 9 以上の試料で、Cr(VI)濃度が 0.2~0.4 mg/l を示した。振とう溶液中の pH は、無機 C 濃度や Na⁺濃度と正の相関関係を示し(図8, 9)、無機炭素濃度と Na⁺濃度の相関直線の傾きは、NaHCO₃ の C/Na 比と類似する。これらのことから、腐食生成物中に NaHCO₃ が存在することが振とう溶液の高い pH と関連している可能性が考えられる。路面水と漏水を分析したところ、その pH は 7.5~8 と中性に近く、Cr(VI)は測定されなかった。図10には、漏水と腐食生成物の振とう溶液の主要溶存成分組成を比較するために、トリリニアダイアグラムに各水質をプロットしたものを示した。なお、陰イオンの相対濃度の計算においては、分析試

料の pH が 7~10.5 の範囲であることを考慮して、水溶液中の無機炭素のほぼ全てが HCO₃⁻として存在するとした。陰イオンに着目すると、路面水と漏水は Cl⁻と SO₄²⁻に乏しく、HCO₃⁻の相対濃度は 100%に近い。一方で、腐食生成物の振とう溶液の HCO₃⁻の相対濃度は、試料によって数 10~90%までばらつきがある。陽イオンに着目すると、腐食生成物の振とう溶液は Na⁺の相対濃度が 100%近くを示し、Ca²⁺と Mg²⁺に乏しい。その一方で、路面水と漏水は Ca²⁺を含んでおり、路面水でより高い相対濃度を示す。以上のことから、漏水と腐食生成物では水溶性成分の組成に違いがあることが分かる。

HCO₃⁻濃度が路面水と漏水で高いことから、腐食生成物中の HCO₃⁻は漏水からもたらされた可能性が高いと考えられる。ただし、路面水と漏水の無機炭素濃度と Na⁺濃度は正の相関関係を示すものの、モル濃度での無機炭素濃度は Na⁺濃度の数倍高い。このため、漏水は NaHCO₃水溶液のみからなるとは考えられず、そのことを反映して pH も中性に近い値を示している。したがっ

て、腐食生成物の振とう溶液の高い pH に漏水が直接に関与しているとは考えられず、 NaHCO_3 は床版下面の腐食生成物中で生成した可能性がある。腐食生成物の振とう溶液では、 Cl^- と SO_4^{2-} 濃度は正の相関関係を示し、 Cl^- と SO_4^{2-} の比率は海水組成に類似する試料が多い。このため、橋梁の床版下面へは海塩粒子に由来する Cl^- と Na^+ が供給されていると考えられる。床版下面での乾湿の繰り返しの過程で、漏水由来の HCO_3^- と海塩粒子由来の Na^+ から NaHCO_3 が生成され、その結果、振とう溶液の pH が上昇して、 Cr(VI) が溶出しやすい状況となった可能性があると考えられる。表面処理仕様の橋梁においても、 Cr(VI) が部分的に集積する過程またはその後の過程で、 NaHCO_3 などが加わるにより、浸透溶液中に Cr(VI) が溶出しやすい状況が生じた可能性がある。今後、 NaHCO_3 がどのように生成され、腐食生成物からの Cr(VI) の溶出にどう関連するのかを詳しく分析する必要があると考えられる。

【まとめ】

表面処理仕様耐候性鋼橋梁に用いられる古いタイプの表面処理剤には、 Cr(VI) を含むものが存在しており、その腐食生成物からは、 Cr(VI) が溶出する可能性があることが明らかとなった。ただし、全ての表面処理仕様橋梁の表面から Cr(VI) が溶出するのではなく、特に、表面処理皮膜の劣化や腐食の進行が著しい部位から、 Cr(VI) が溶出しやすい傾向があることが明らかとなった。 Cr(VI) が溶出する場合の浸透溶液は pH が高く、同様の傾向は裸仕様橋梁でも確認された。pH の高さ、C および Na^+ の含有量の関係から、腐食生成物中の NaHCO_3 含有量が、浸透溶液の pH や Cr^{6+} の溶出しやすさに影響しているものと考えられる。今後、今後、 NaHCO_3 がどのように生成され、腐食生成物からの Cr(VI) の溶出にどのように関連するのかを詳しく分析する必要があると考えられる。

文献

- 1) 厚生労働省労働基準局安全衛生部，基安労発 0530 第 1 号。
- 2) 長谷川ほか（武邊），土木学会第 68 回年次学術講演会，2013。
- 3) 今井ほか（武邊），土木学会論文集 A1（構造・橋梁工学），69，283-294，2013。
- 4) 磯ほか，土木学会論文集 F，66，220-236，2010。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 武邊勝道, 大屋誠, 広瀬望, 福島直人	4. 巻 66
2. 論文標題 中山間地域で27年間曝露された耐候性鋼試験片の腐食状況について	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 材料と環境	6. 最初と最後の頁 395-400
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 武邊勝道, 大屋誠, 広瀬望
2. 発表標題 中山間地域で27年間曝露された耐候性鋼試験片の腐食状況について
3. 学会等名 材料と環境2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 武邊勝道, 大屋誠, 広瀬望
2. 発表標題 中山間地域で27年間曝露された耐候性鋼試験片のさびと表面処理皮膜の性状
3. 学会等名 土木学会第72回年次学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 武邊勝道
2. 発表標題 表面処理仕様の耐候性鋼橋梁の腐食生成物から溶出する環境負荷成分について
3. 学会等名 2017年材料と環境研究発表会（中・四国支部）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 武邊勝道, 大屋誠, 都田静樹
2. 発表標題 耐候性鋼橋梁の床板下面の漏水周辺部の腐食生成物からの六価クロムの溶出
3. 学会等名 令和2年度土木学会中国支部研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 武邊勝道, 大屋誠, 都田静樹
2. 発表標題 耐候性鋼橋梁の漏水の水質と腐食生成物からの六価クロムの溶出量
3. 学会等名 令和2年度土木学会全国大会第75回年次学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----