



展 TENBO 望

世界初, 小型中性子源システムを用いて 鉄鋼材料における内部腐食を 非破壊的に可視化 — 鋼材塗膜下腐食状態の非破壊観察 —



大竹 淑恵
Otake Yoshie



山田 雅子
Yamada Masako



竹谷 篤
Taketani Atsushi

((独)理化学研究所)



須長 秀行
Sunaga Hideyuki



中山 武典
Nakayama Takenori
(株)神戸製鋼所

1 はじめに

鋼材は、埋蔵量が豊富かつ大量生産が可能であり、更に安価で強く、加工性などにも優れた材料であり、特に橋梁等をはじめとする社会インフラでは鋼材は重要な構造材料として使用されている。大変安価で便利な材料である鋼材の最大の弱点はさびやすいこと、すなわち腐食することである。防食手段として塗装が最も広く用いられているが、塗装した構造物は時間経過に伴って塗膜の欠陥部などから水が塗膜下に侵入し腐食が進行する。こうした過程を経て鋼材は劣化を生じるため、定期的な塗り替えが必要となっている¹⁾。この塗り替えの周期を延長することができれば、ライフサイクルコストの低減が可能となる。現在、さび進行を遅らせる塗装法や合金鋼などの開発が行われているが、さ

らに開発を進めるためには内部腐食のメカニズムの解明が不可欠である。これまでX線等を利用した解析では、透過力等が不足していることから非破壊で十分な情報を得ることができていない。そこで、(独)理化学研究所が現在整備・高度化を進めているRANS (RIKEN Accelerator-driven compact neutron source)²⁾を用いて一般的な鋼材である炭素鋼(普通鋼)と塗装用鋼として橋梁に実使用されている合金鋼を対象に、塗膜下腐食の観察を行った。その結果、普通鋼と合金鋼の塗膜下のさび層の広がりや浸入した水の挙動について詳細な可視化に成功した³⁾。これにより、異種鋼材塗膜下における腐食の進行の違いが明らかとなり、普通鋼に比べて合金鋼は、塗膜下腐食が進行しにくく、塗装による耐食性に優れることが明らかになった。本成果は、鋼材塗膜下の腐食のメカニズム

究明や塗装を長持ちさせることで、インフラ構造物の長寿命化に結びつくものとして期待されている。

2 小型中性子源 RANS による塗膜下腐食と水の出入り観察

中性子を利用したイメージング法は、X線に比べて透過力が格段に高く、また H や Li といった軽元素に高感度である。一方、中性子イメージングを行うための中性子源は、大強度陽子加速器施設 J-PARC などに大型装置はあるものの、数が少ないことからリソース不足であるといった難点があり、近年の中性子高感度検出器の小型中性子源の開発に期待が高まっている。理研では、“手で使え、役に立つプローブ”として産業利用や人材育成を主目的とした小型中性子源システム RANS を開発しており、2013 年 1 月に中性子線の取り出しに成功した²⁾。同年 3 月より鉄鋼業界における中性子線の有用性を評価研究する日本鉄鋼協会“コンパクト中性子源を利用した新組織解析法 FS 研究会”（1 型 FS 研究会）が発足し、その活動として RANS を利用した種々の鉄系試料の中性子イメージングを用いた研究を行っている⁴⁾。

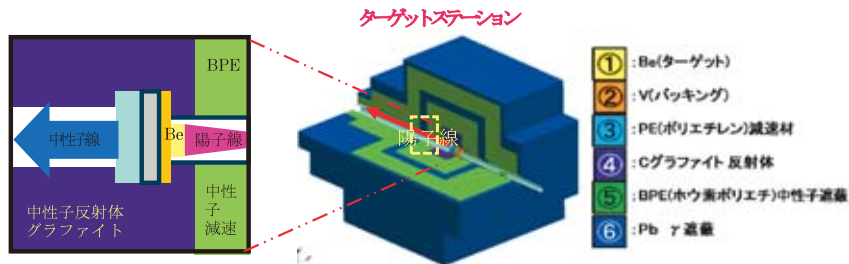
理研小型中性子源装置 RANS の外観を図 1 (a) に示す。ターゲットより約 5 m 下流に設置されたサンプルカメラボックス内に計測サンプルと中性子カメラを設置してイメージング画像を得る。塗膜下腐食撮影に利用した中性子カメラは、中性子シンチレータ (${}^6\text{LiF}/\text{ZnS}(\text{Ag})$) $100\times 150\times$ 厚さ 0.4 (mm) と冷却 CCD カメラ (1,100 万画素) の組み合わせである。RANS 運転開始直後のため、まずビーム強度を重視し減速材の下段にスリットを設けていない。光源は $\phi 130$ mm でありビーム平行度は低いが、イメージング測定位置での熱中性子数は加速器最大平均電流 $100\ \mu\text{A}$ 条件下で $10^4\ \text{n}/\text{cm}^2/\text{s}$ 強を予測しており (図 1 (c))、加速器平均電流 $10\ \mu\text{A}$ 程度でも数分の撮影で実用的な画像が得られている。

試料は神戸製鋼所のものであり、厚さ 6 mm \times 幅 70 mm \times 長さ 150 mm 寸法の普通鋼板 (JIS-SM400 相当) と $0.8\text{Cu}-0.4\text{Ni}-0.05\text{Ti}$ (mass%) を主成分とする塗装用合金鋼板⁶⁾を用いた。両鋼板について、市販の変性エポキシ樹脂塗料を用いて、膜厚 240 μm の塗装を施し、養生後に JIS-K-5600-7-9:2006 (塗料一般試験方法) 7.5b (切り込みきずの付け方) に準じ中央に単刃の切り込み具を用いて鋼板に達するカット (人工塗膜欠陥) を 1 本付与した。塗装耐食性試験は、実環境での屋外曝露試験との相関が公表されている促進試験⁷⁾として、JIS-K-5600-7-9:2006 附属書 1 (規定) サイクル D に準拠した複合サイクル (CCT) 試験 (塩水噴霧 5% NaCl, 30 $^{\circ}\text{C}$, 0.5 h \Rightarrow 湿潤 95% RH, 30 $^{\circ}\text{C}$, 1.5 h \Rightarrow 熱風乾燥 20% RH, 50 $^{\circ}\text{C}$, 2.0 h \Rightarrow 湿風乾燥 20% RH, 30 $^{\circ}\text{C}$, 2.0 h の繰り返し) を、720 サイクル (6 か月) すなわち、東京なら 11 年間、北陸地方の海浜部なら 6 年間、塗装後鋼材を自然暴露相当を行った。このようにして、両鋼ともに、人工塗膜欠陥部を起点に、塗膜下でのさびを進行させて、塗膜ふくれを生じさせた (図 2 (a))。左 (E16) が合金鋼、右 (S18) が普通鋼、後者は前者に比べて、塗膜ふくれの程度が大きいことが明らかである。

実験は写真 (図 2 (b)) のように中性子シンチレータより約 30 mm 上流に両試料を並べて設置し、中性子線による撮像を行った。この試料は、前述の CCT 試験後 1 か月室内環境で保管されていたものである。次に両試料を蒸留水に 110 分浸漬し、蒸留水から取り出した直後の状態と、その後ファンでエアブロー 30 分乾燥させた状態それぞれにおいて中性子イメージング撮像を実施し、異種鋼材塗膜下腐食における水の出入りについて比較した。いずれの測定も RANS 最高性能のおよそ 1/10 のビーム強度で、10 分間露光である。



(a)



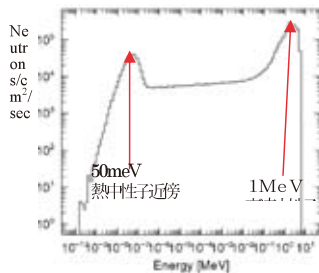
(b)

図1 (a) 理研小型中性子源システム RANS 全貌

右側が陽子線ライナック 7 MeV, 中央の青い部分が中性子発生ターゲットステーション

(b) ターゲット回り配置図 (左) 並びにターゲットステーション断面図 (中央) と色説明

金属 Be ターゲット (黄色) は水素脆化を避けた厚さに調整されており, 水素は V (バナジウム) のバックングで拡散される。水冷却は放射化を避けたチタニウムキャビティーが用いられ, 中性子の減速材にはポリエチレン, 中性子反射体にはグラファイトを用いている。遮蔽は複層構造になっており, ホウ素入りポリエチレン (BPE) はターゲットから発生される高速中性子を減速させボロンが減速した中性子を吸収している。ボロンが中性子を吸収する際に発生する γ 線は鉛層 (濃い青色) のレイヤーにより吸収される。ターゲットステーションは約 2 m^3



(c)

(c) ターゲットから 5 m 距離での中性子スペクトル (シミュレーション結果) 横軸エネルギー

縦軸は 1 平方センチ, 1 秒あたりの中性子数。右ピークが中心エネルギー 1 MeV 高速中性子。左側ピーク中心エネルギー 50 meV (波長 1.27 Å) 熱中性子近傍

3 異種鋼材塗膜下腐食及び水の出入り観察結果と考察

透過画像における各ピクセルの輝度は到着する中性子数に比例しており, 暗い場所は物質により散乱または吸収され中性子数の減衰が大き

いことを意味する。ここで, 塗膜ふくれは塗膜下腐食によってさび生成が進行し, その体積膨張で塗膜が押し上げられて形成すると考えられている⁶⁾。また, 鋼材さびは, α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH, Fe_3O_4 などから構成される⁸⁾とともに, さび層中には, クラックや空隙などの欠陥が存在することが知られている^{9,10)}。一方で, 塗膜ふくれによる塗膜押し上げ作用によって, ふくれ周辺では塗膜剥離を生じ, 塗膜/鋼板界面に隙間が形成する可能性も

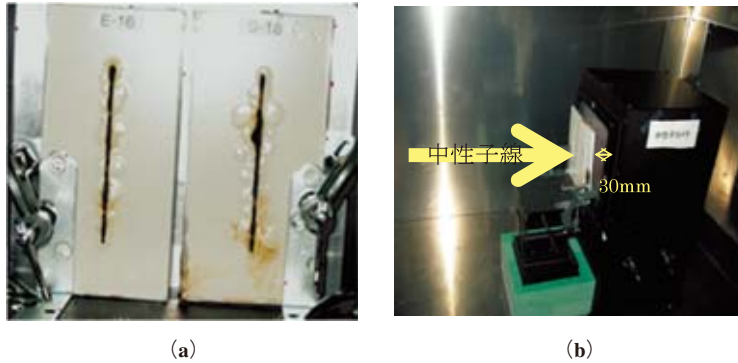


図2 (a) 塗膜鋼材の塗膜下腐食の様子
 左側が合金鋼 (E16), 右側は普通鋼 (S18)
 (b) サンプルカメラボックス内の様子
 左側の黒い箱がカメラ用案箱。真ん中に見える白い板が2枚の塗装異種鋼。写真左から中性子線入射し試料に照射する。試料から30mm下流に中性子カメラがある

考えられる。CCT試験後1か月室内保管された試料の中性子撮画像において、両鋼ともに、それぞれの中央の暗色位置は、図2(a)に観察される塗膜ふくれの位置と一致しており、腐食部分の可視化成功を示している。中性子は水素に対する反応断面積が大きいことから、両鋼ともに塗膜ふくれ内に生成した含水さび成分であるFeOOHや、さび層中の欠陥あるいは塗膜/鋼板界面の隙間部の残存水の存在及び量を反映した暗色像が得られたと考えられる。次に、水浸漬処理試料とその後に乾燥処理した試料の中性子透過像をそれぞれ図3(a), (b)に示す。両画像ともに水浸漬処理前よりも塗膜ふくれ位置がより暗くなっているが、その程度は水浸漬処理直後に著しく、乾燥後弱くなっている。この輝度の変化は、塗膜内への水出入りによる水分の存在量の変化を反映したものであるが、水が出入りすれば新たな腐食反応やさび層内の電気化学的酸化還元反応に伴うさびの含水状態の変化が生じ得る⁹⁾ので、それらの変化も重畳していると考えられる。さらに、水浸漬処理後と乾燥処理後で測定したピクセルごとの輝度の比を求めその変化の空間分布を定量的に評価した。すなわちピクセルごとの透過率を人工塗膜欠陥長にわたり積分して水平軸に射影し、

合金鋼及び普通鋼とも水浸漬後の乾燥処理前後で比を算出し、さらに水平軸に沿って24chごとに移動平均した結果を図3(c)に示す。合金鋼の場合、強度比は人工塗膜欠陥を中心として線幅の狭いピークを示し、水による包括的な変化が局在化していることが分かる。一方で、普通鋼での変化はより広範囲に散漫的に分布しており、さらに普通鋼では右下の大きなふくれ部分での変化が顕著という結果が得られた。

こうした両鋼における水の空間分布変化の違いは、両鋼のさび緻密性の違いによる塗装耐食性の差異を反映していると思われる。すなわち、合金鋼では合金元素の作用で塗膜下のさびが緻密化する⁶⁾ために、水濡れしてもさびがバリアとなって拡散し難いが、普通鋼では塗膜下のさびの緻密性(遮断性)が劣るため塗膜ふくれ全域で濡れ乾きのプロセスが起りやすいと思われる。その結果、両鋼において塗膜ふくれの程度に違いが出たものと考えられる。人工塗膜欠陥を起点に塗膜ふくれを成長させた合金鋼及び普通鋼について、中性子イメージング実験を行った結果、両鋼ともに塗膜ふくれ位置に含水さび層由来と思われる暗色画像が観測された。その明暗比(コントラスト)は水浸漬処理後に強まり、その後乾燥処理することで弱

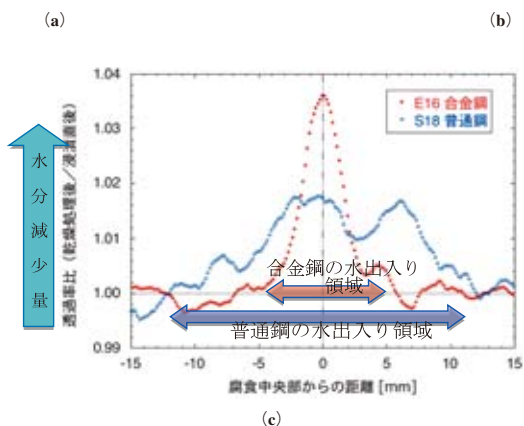
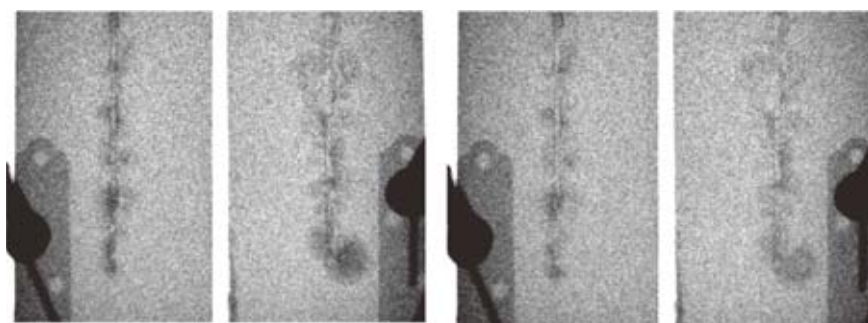


図3 (a) 合金鋼(左)と普通鋼(右) 110 分水浸漬処理直後の中性子透過画像
 (b) 試料は (a) の状態のままエアブローにて 30 分乾燥処理後の中性子画像 (左側合金鋼, 右側普通鋼)
 (c) 両鋼の入口傷を中心とした腐食中心部からの距離と中性子透過率比(輝度比)の関係
 赤丸が合金鋼。青丸は普通鋼。乾燥処理により水分減少が中性子透過率比として現れている

まった。その変化の度合いは、合金鋼に比べて普通鋼において顕著であり、両鋼の水浸入挙動の違いによる塗装耐食性の差異が示唆された。

ここまでが第1回目の異種鋼の塗膜下腐食及び水の出入りの可視化に成功した実験結果である。この実験は前述の日本鉄鋼協会1型FS研究会の活動として行われ、RANSのサイトに30名強の鉄鋼関係研究者が集まり、実験結果をその場で見ながら、水浸漬処理や、エアブローによる乾燥処理などを議論しつつ実験を進めた。小型中性子源の高いポテンシャルを示した実験と言える。

さらに筆者らは、塗膜下腐食のメカニズム解明へ向けた実験研究を進めており、含水量と中性子透過率の同時測定による相関の解析を行っ

た。まず、普通鋼と合金鋼それぞれを水浸させその後時間経過とともに変化する重量を計測し、塗膜下腐食を飽和まで含水させた。その後、飽和状態から乾燥に至るまでの普通鋼と合金鋼の乾燥過程の違いを重量変化及び中性子透過率の違いにより観察した。またレーザー形状計測機による外形形状変化の観察並びにX線イメージング計測による鋼材形状の変化など複合的な解析を行っている。これら一連の実験は大型施設ではなく、小型でかつ運転を開始したばかりの設備で行われたものであり、これからの小型装置での中性子プローブを用いた測定に期待が寄せられている。現在、中性子イメージングとX線等の既存のイメージング方法によって得られる情報を複合的に解析することによ

って、塗膜下腐食メカニズムに迫るための情報を取り出す実験を計画している。

4 小型中性子源システムと腐食メカニズム解明への期待

透過能が高く飛行時間法による画像の鮮明化が可能な高速中性子線は厚さ数十 cm 以上のコンクリート内部を非破壊で観察する新たな非破壊検査手法として期待されている。筆者らは、RANS から得られる高速中性子成分 (図 1 (c) の右側高速中性子成分) を利用して、橋梁などの分厚いコンクリート内の鋼材破断や内部に保持されている水分に起因する劣化の非破壊検査用高速中性子イメージング検出器の開発、さらには 3 次元内部データに基づく画像解析、構造解析による構造物の寿命や健全性を診断するソフトウェア開発も行っている。

高速中性子検出器は、シンチレータと光センサーにより構成され、従来は高圧電源を必要とする光電子増倍管と可燃性の液体シンチレータが広く採用されている。しかし、筆者らは低電圧で安定的に動作する MPPC とプラスチックシンチレータの組み合わせを採用し、屋外で安全に使用できる検出器を開発しており¹²⁾、16 チャンネル検出器では 30 cm 厚のコンクリート内の鋼材本数の違いの観察、水のありなしの検出に成功している¹³⁾。効果的な橋梁の予防保全を実現するには、小型中性子源等による内部劣化情報の取得に併せて、観察されたコンクリート亀裂、鉄筋や PC 鋼材の断面積減少や破断、空洞、錆等の存在が橋梁構造全体にどのような影響を及ぼすかを的確に診断できるシステム構築が必要不可欠であり、鋼材腐食のメカニズム解明はこの診断システムへの適用も期待されている。

本研究開発は、大変多くの方々のご協力により推進されております。特に小型中性子源及び

パルス中性子イメージング法を長年開発高度化されている鬼柳善明先生はじめ北海道大学小型中性子源 HUNS 関係者、中性子学会の皆様、また本研究を推進してくださっている日本鉄鋼協会の皆様、特に評価・分析・解析部会の皆様、1 型 FS 研究会の皆様、また本研究の場を与えてくださった理研仁科加速器センターの皆様、理研光量子工学研究領域、光量子基盤技術開発グループの皆様、特に和田 GD、山形 TL に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 腐食コスト調査委員会, わが国の腐食コスト, 材料と環境, **50**, 490-512 (2001)
- 2) 広田克也, 大竹淑恵, 山形豊, 王盛, *Isotope News*, No.717, 36-38 (2014)
- 3) 山田雅子, 大竹淑恵, 竹谷篤, 須長秀行, 山形豊, 若林琢己, 河野研二, 中山武典, 鉄と鋼, **100**(3), 429-431 (2014)
- 4) 日本鉄鋼協会の 1 型 FS 研究会 (2013 年 3 月~2014 年 2 月) は Feasibility Study により小型中性子源の高い利用性が評価され 2014 年 3 月より「小型中性子源を利用した鉄鋼組織解析法」1 型研究会 (2014 年 3 月~2017 年 2 月) へと発展している。
- 5) 社団法人鋼構造協会編, 鋼橋の長寿命化のための方策 (塗装からの取り組み), JSSC テクニカルレポート, No.57 (2002)
- 6) 中山武典, 湯瀬文雄, 川野晴称, 大江憲一, 安部研吾, 堺雅彦, R&D 神戸製鋼技報, **51**(1), 29 (1999)
- 7) 藤原博, 土木学会論文集, No.570, 129 (1997)
- 8) Ishikawa, T. and Nakayama, T., *Zairyo-to-Kankyo*, **52**, 140 (2003)
- 9) 中山武典, 第 36 回技術セミナー資料, 社団法人腐食防食協会, p.1 (2005)
- 10) Watanabe, T. and Masuda, K., *Bosei Kanri*, **33**, 386-392 (1989)
- 11) 三沢俊平, 材料と環境, **50**, 538 (2001)
- 12) 竹谷篤, 他, 理研シンポジウム (稼働を開始した理研小型中性子源システム「RANS」要旨集, pp.32-46 (2013))
- 13) 関義親, 他, 日本物理学会大 69 回年次会 (2014)